

エラストマーナノシートを用いた伸縮性  
プラズモニックメタマテリアル  
**(Stretchable Plasmonic Metamaterial using an  
Elastomer Nanosheet)**

2020 年 1 月

博士(工学)

熊谷 隼人

豊橋技術科学大学



# 要旨

## エラストマーナノシートを用いた伸縮性プラズモニックメタマテリアル

近年、表面プラズモン共鳴を利用したプラズモニックメタマテリアルを多機能化する技術として、透過/反射スペクトルを動的に制御する技術が注目を集めている。その多くは、ゴム弾性を有するエラストマーの伸縮動作を利用し、Al サブ波長格子の構造周期に依存する分光スペクトル特性を機械的に変調している。伸縮性プラズモニックメタマテリアルは、様々な形状の構造物に貼り付けることでひずみの検出・視覚化を可能にする。また今後、微小電気機械システム(MEMS)との一体化により可変カラーフィルタが実現されることで、環境光を利用した超低消費電力な貼り付け型ディスプレイに向けた基盤技術として期待される。しかしながら、先行研究では膜厚 1 mm 以上のエラストマーを用いているため、MEMS の発生力では駆動が困難である。本論文では、動的変調機能を持つ MEMS 可変カラーフィルタに向けて、MEMS アクチュエータで駆動可能なサブミクロン厚の伸縮性プラズモニックメタマテリアルを製作し、表面プラズモンによる異常透過光を動的に変調することを目的とした。

基板から自立した高分子ナノ薄膜中にプラズモニックメタサーフェスを埋め込む構造を検討するため、半導体プロセスに成熟した poly(para xylylene) (parylene N) を用いて、基板貫通孔上に自立した 800 nm のプラズモニックカラーシートを試作した。parylene N に埋め込まれた Al サブ波長格子は 400-600 nm の格子周期で作分けられ、各周期に依存する五色の透過光の観測に成功した。

伸縮動作により透過光を変調するため、エラストマー材料の polystyrene-polybutadiene-polystyrene (SBS) をナノ薄膜化したシートを基板材料に用いることを検討した。SBS ナノシートの弾性変形を利用してスペクトル変調するため、光学機械特性より弾性変形の指標となるポアソン比を評価した。印加ひずみ 38% 以下で算出された SBS ナノシートのポアソン比は、理想的なエラストマーに相当する 0.5 におよそ近い値が得られたため、ナノシート化された SBS においてもゴム弾性特性が実証された。

半導体プロセスに親和性のない SBS ナノシート上への金属微細構造の形成では、化学薬品やエッチングガスによる破断、超薄膜特有の高い凝着力による基板への

貼り付き等が課題となる。本研究では、水溶性の poly(vinyl alcohol)犠牲層を介してバルク基板へ SBS ナノシートを一度貼り付け、集束イオンビームによる金属の微細加工後にシートを剥離することで、自立膜状の膜厚 400 nm の伸縮性プラズモニックカラーシートを製作することに成功した。均一な格子周期変化を想定して作り分けたピクセルは格子周期 300-600 nm で製作し、可視光帯域の 439 nm-641 nm に及ぶピーク変化を示した。一方、シートの収縮評価では、ピーク波長シフトが 660 nm から 550 nm, 495 nm に及ぶ動的色変調を実証した。製作したシートの駆動力は、先行研究より 2-3 桁小さく、一般的な MEMS アクチュエータの発生力で十分に駆動可能であることが示唆された。

# Abstract

## Stretchable Plasmonic Metamaterial using an Elastomer Nanosheet

Dynamic color tuning of transmission/reflection spectra has recently attracted attention as a multifunctional technology for plasmonic metamaterials using extraordinary optical transmission phenomena excited by surface plasmon resonance. Spectral characteristics depended on the structural period of metal subwavelength gratings are mechanically modulated by elastic deformation of an elastomer with rubber elasticity. Stretchable plasmonic metamaterials can be applied to structures of various shapes to enable strain detection/visualization. Besides, tunable color filters are realized by integration into micro-electro-mechanical-systems (MEMS), which are expected to be the fundamental technology of ultra-low power skin displays using ambient light. However, dynamic color tuning cannot be driven by a MEMS because of using an elastomer substrate with film thickness of more than 1 mm in previous works. In this study, a stretchable plasmonic metamaterial with a submicron film thickness was fabricated to demonstrate dynamic color tuning of extraordinary optical transmission by surface plasmon for a MEMS tunable color filter.

In order to realize a plasmonic color sheet embedded with plasmonic metasurfaces in a freestanding polymer nanosheet, an 800-nm-thick freestanding plasmonic color sheet above the substrate through-hole was fabricated using a poly(para xylylene) (parylene N) with compatibility with semiconductor process. Al subwavelength gratings embedded in parylene N were separately fabricated with a grating period of 400-600 nm, and transmitted spectra of five colors depending on each period were successfully observed.

For demonstration of dynamic color tuning by sheet stretching, a nanometer-thick elastomer sheet using polystyrene-polybutadiene-polystyrene (SBS) with rubber elasticity was used as a substrate. In this study, the Poisson's ratio, which is an index of the elastic deformation, was evaluated from the opto-mechanical characteristics because the spectrum was modulated using the elastic deformation of the SBS nanosheet. The calculated Poisson's ratio of SBS nanosheets in the range of applied strain of up to 38% was approximately 0.5, which is equivalent to an ideal elastomer. Therefore, the rubber

elasticity of SBS was demonstrated even for nanosheets.

The formation of metal nanostructures on the SBS nanosheet which is not compatible with semiconductor process involves problems such as breaking by chemicals or etching gas, and sticking to the substrate due to the high adhesive force inherent to ultrathin elastomer sheets. To solve them, the SBS nanosheet was once transferred to the bulk substrate via a poly(vinyl alcohol) sacrificial layer, and peeling off after focused ion beam milling. As a result, freestanding plasmonic color sheet with a thickness of only 400 nm was successfully formed. Color pixels with a grating period of 300 to 600 nm were separately fabricated assuming a uniform change in the grating period during expansion and contraction, and showed peak changes ranging from 439 nm to 641 nm in the visible light band. On the other hand, in the shrinkage evaluation of the sheet fixed to the movable stages, dynamic color tuning with a peak wavelength shift from 660 nm to 550 nm and 495 nm was demonstrated. The driving force of the plasmonic color sheet is two to three orders of magnitude smaller than that of previous work, which was suggested that typical MEMS actuator could be driven sufficiently.

# 目次

<b>第1章 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 貼り付け型表示素子 .....	1
1.1.1 電子皮膚の動向 .....	1
1.1.2 貼り付け型表示素子の実現可能性 .....	3
1.2 プラズモニックメタマテリアルによるカラーフィルタ .....	7
1.2.1 プラズモニックメタマテリアル .....	7
1.2.2 表面プラズモン共鳴 .....	8
1.2.3 光の異常透過現象 .....	9
1.2.4 プラズモニックカラーフィルタの現状 .....	10
1.3 動的色変調 .....	17
1.3.1 有用性 .....	17
1.3.2 制御方法 .....	17
1.3.3 中空ナノヒンジ構造を利用した周期制御 .....	24
1.3.4 バルクエラストマーを利用した周期制御 .....	28
1.4 MEMS 可変カラーフィルタに向けた課題 .....	35
1.5 本研究の目的および意義 .....	37
<b>第2章 高分子ナノ薄膜を用いたプラズモニックカラーシート</b> .....	<b>41</b>
2.1 デバイス構造 .....	42
2.2 光学設計 .....	44
2.3 製作プロセス .....	46
2.4 製作結果 .....	49
2.4.1 Al サブ波長格子の SEM 観察 .....	49
2.4.2 カラーフィルタ自立薄膜の反り .....	55
2.4.3 透過特性 .....	59
<b>第3章 伸縮性高分子ナノ薄膜のデバイス応用に向けた検討</b> .....	<b>67</b>

3.1	ナノシート技術 .....	68
3.2	poly(styrene-butadiene-styrene)(SBS)ナノシート .....	69
3.2.1	構造および物性 .....	69
3.2.2	調製方法 .....	70
3.3	光学・機械特性評価 .....	72
3.3.1	屈折率測定 .....	72
3.3.2	自立薄膜の反り .....	74
3.3.3	弾性ひずみ .....	77
<b>第4章</b>	<b>AIパターン転写技術による伸縮性プラズモニクカラーシート .....</b>	<b>87</b>
4.1	AIパターン転写技術の考案 .....	88
4.1.1	シャドウマスクの製作 .....	88
4.1.2	自立ナノシートへのAIパターン転写 .....	91
4.2	伸縮性プラズモニクカラーシートの製作 .....	93
4.2.1	光の異常低透過現象 .....	93
4.2.2	光学設計 .....	95
4.2.3	製作プロセス .....	99
4.2.4	製作結果 .....	102
<b>第5章</b>	<b>埋め込み構造による伸縮性プラズモニクカラーシート .....</b>	<b>107</b>
5.1	デバイス構造 .....	108
5.2	光学設計 .....	109
5.3	製作プロセス .....	111
5.4	製作結果 .....	115
5.4.1	製作構造 .....	115
5.4.2	AIサブ波長格子のSEM観察 .....	118
5.4.3	マルチピクセルの透過特性 .....	119
5.4.4	動的色変調の透過特性 .....	124
5.5	動的色変調に要する駆動力の概算 .....	138
<b>第6章</b>	<b>結論 .....</b>	<b>141</b>
	<b>参考文献 .....</b>	<b>145</b>



謝辞.....	159
付録 A 高分子ナノ薄膜を用いたプラズモニックカラーシートの製作チャート .....	161
付録 B シャドウマスクの製作チャート .....	167
付録 C 埋め込み構造による伸縮性プラズモニックカラーシートの製作チャート ...	171
発表文献.....	173



# 第 1 章 序論

## 1.1 貼り付け型表示素子

### 1.1.1 電子皮膚の動向

近年の材料開発や印刷技術の発展に伴い、電子デバイスは電子回路の Si 基板に制限されながらも小型・薄型化が進められている。このパラダイムシフトは、据え置き型(stationary)、携帯型(portable)、着用型(wearable)へと変化を遂げている。柔軟な有機材料を用いて電子デバイスを実現するフレキシブルエレクトロニクスは、身体に装着するウェアラブルシステムを実現するための重要な技術であり、すでにウェアラブル化を意識したフレキシブル磁気抵抗センサ[1]や、生体挿入型吸着ゲルシート[2]などが報告されている。さらに、衣服への実装という概念から飛躍し、皮膚や臓器に電子回路を直接貼ることを目的とした高い生体適合性、皮膚へのなじみ性を特徴とした電子皮膚(e-skin)デバイスが注目を集めている。e-skin システムのさきがけとなる研究で、有機エレクトロニクス材料で製作された柔軟かつ大面積の能動素子を集積化した電子回路が報告された[3-5]。東京大学の染谷氏は、図 1.1.1 に示すように厚さ 1  $\mu\text{m}$  のポリパラキシリレン(poly-para-xylylene)と呼ばれるパリレン(parylene)薄膜に被覆された電界効果トランジスタ(field effect transistor, FET)を製作し、高い形態自由度を有しつつ実用レベルの電気特性を実証した[6]。大面積で柔軟なデバイス駆動回路が実現されたことで、フレキシブルセンサや超薄膜の高周波回路等への応用が期待されている。

実用レベルで実現された薄膜駆動回路が端を欲し、最新の研究では発光素子や光検出器を一体化した e-skin システムが報告されている[7]。図 1.1.2 は、三色のポリマー発光ダイオード(light emitting diode, LED)と有機光検出器を組み合わせた、皮膚に貼ることのできるインジケータ、アナログ/デジタルディスプレイ、パルスオキシメータが原理実証された。

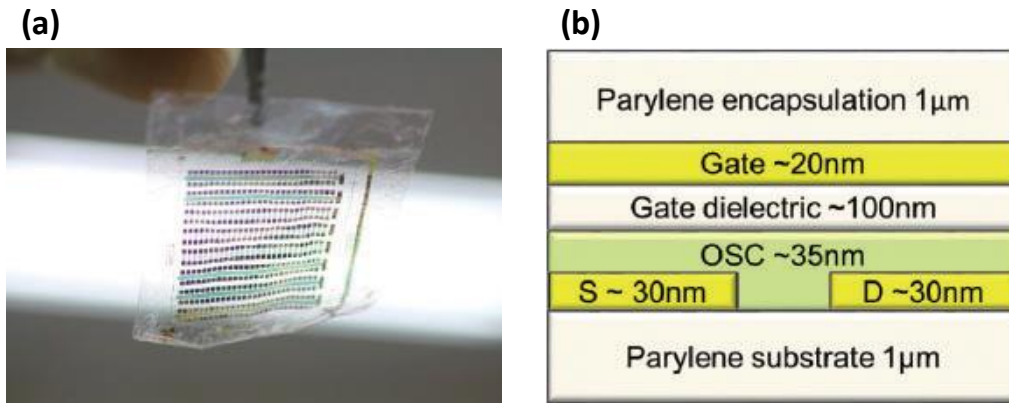


図 1.1.1. (a) 自立薄膜状のトランジスタアレイの写真, (b) 被包構造の断面模式図[6].

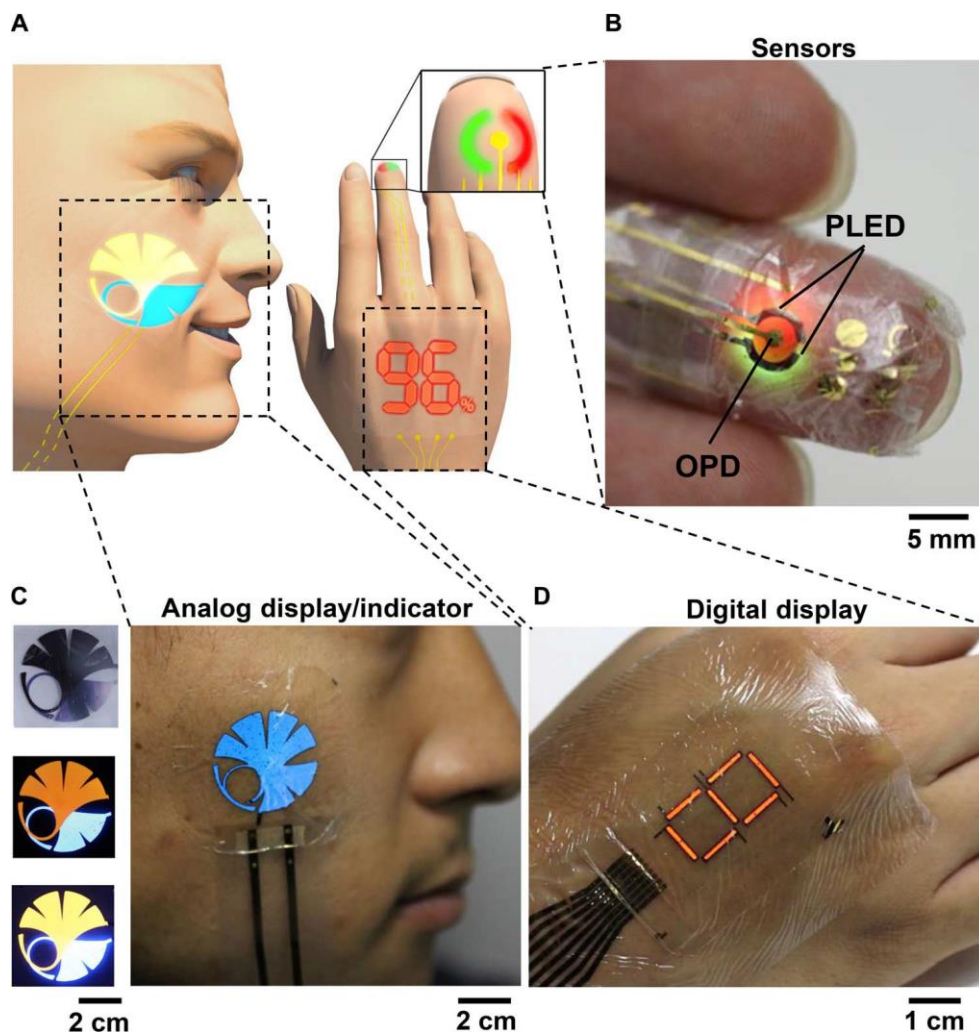


図 1.1.2. 超薄膜ポリマーLED, ディスプレイ, ヘルスモニタリングセンサで構成された e-skin システム[7].

e-skin デバイスの実現に伴い、デバイス側と使用者とのインターフェイスを担う動画像表示素子の需要が自ずと高まっていく。しかしながら、その仕様が人間の感覚に依存するためにセンサや発光素子などと比較して難易度が高く、実現に至っていないのが現状である。故に、貼り付け型表示素子の実現には新たな原理や既存技術の融合による参入余地が残されている。次節では、貼り付け型表示素子を実現するための競合技術について五つ述べる。

### 1.1.2 貼り付け型表示素子の実現可能性

一つは、レッド・グリーン・ブルー(RGB)のポリマーLED画素をアレイ化し、従来の有機LED (organic LED, OLED)ディスプレイのような三原色の加法混色でフルカラーを表示することができる。しかしながら、ポリマーLEDは電流駆動式のためにe-skinに大きな電流が流れる。超薄膜ポリマーLED(緑色)のライフタイム試験において、発光機構の劣化により動作開始時の50%の輝度となるハーフライフを測定した結果、室温20℃、湿度60%の下で最大29時間であった。この試験において、ポリマーLEDは12.5 mA/cm<sup>2</sup>の定格電流で稼働していた。ポリマーLEDの画素アレイによる動画像表示素子を考えると、手の甲に貼ることのできるサイズではおよそ5×5 cm<sup>2</sup>とすると駆動電流は312.5 mAとなる。貼り付け型デバイスでは従来電子デバイスよりも高いパッシベーション技術が要求される。そのため、超薄膜デバイスに流れる電流値は低い方が望ましい。しかし、OLEDのような自発光素子は輝度と消費電力にトレードオフの関係があり、飛躍的な改善は根本的に困難である。

二つ目に、貼り付け型ディスプレイへの応用が期待される対抗技術として、電気泳動方式の電子ペーパーディスプレイ(electronic paper display, EPD) [8]が挙げられる。動画像表示は、バックライトを必要とせず自然光の反射で可能なため非常に低消費電力である。Good Display社のGDE021A1は、2.1インチの表示面積で消費電力が24 mWである[9]。すなわち、電力密度はおよそ2 mW/cm<sup>2</sup>となるためOLEDディスプレイよりはるかに少ない。図1.1.3にあらゆるディスプレイにおける電力密度を示す[10]。これより、EPDは貼り付け型ディスプレイの競合技術であるアクティブ・マトリクス型

OLED(AM-OLED)やパッシブ・マトリクス型 OLED(PM-OLED)の 1/7 以下の電力密度であることが分かる。

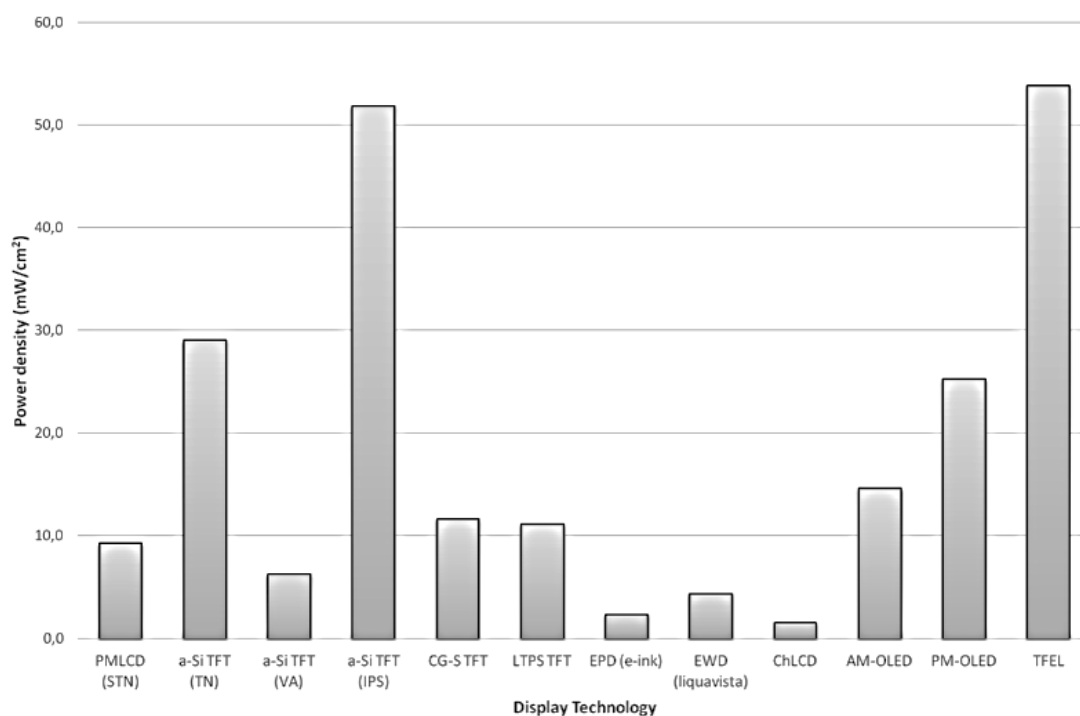


図 1.1.3. ディスプレイ技術の電力密度[10]

しかしながら、電子ペーパーのカラー化には技術的な課題があり実用化に至っていない。検討されている方式のひとつはカラーフィルタを併用する方法だが、色素顔料による波長吸収のために光量が 1/3 まで減少してしまう。これは環境光を利用する反射型の場合は画面が暗くなるため致命的な問題となる。

三つ目に、従来の液晶ディスプレイ(liquid crystal display, LCD)が挙げられる。ここ数年では、株式会社ジャパンディスプレイ(JDI)がスマートウォッチ等で反射型液晶ディスプレイを実用化している。従来の透過型は図 1.1.4 に示す通りだが、反射型へ応用する場合は電子ペーパーと同様、環境光のみでは光量不足となる。JDI はこれを、光散乱を正面方向へ絞る層の追加、高反射率の Ag 電極の使用、RGBW(red, green, blue, white)のフィルタ等により反射率を向上させることに成功した[11]。しかしながら、有機 LED と対照的に

液晶層，偏光板，駆動電極，マイクロ反射電極等の積層構造から成るため，かねてより高い形態自由度を有するディスプレイへの応用展開は困難であった。

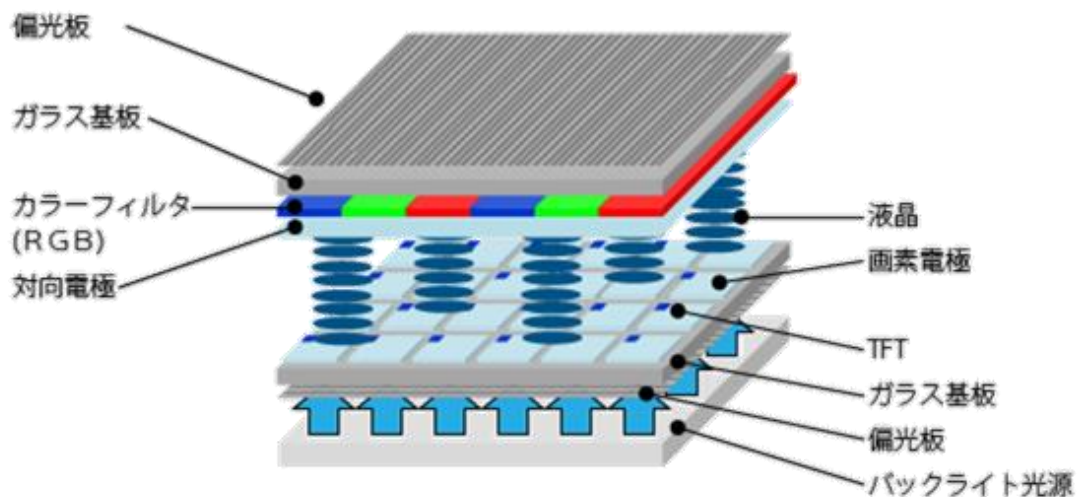


図 1.1.4. 液晶ディスプレイの構造.

(<https://www.j-display.com/technology/lcdbasic.html>)

四つ目に，MEMS ディスプレイの中でも環境光を利用する単一ミラー干渉 (single mirror interferometric, SMI) ディスプレイ (Qualcomm MEMS Technologies)が挙げられる [12]. これは図 1.1.5 に示すように，可動ミラーを MEMS アクチュエータで駆動することで干渉する光路長を制御し，低消費電力な反射型かつカラー化を実現した．しかしながら，製造コスト，歩留まりに解決困難な問題が生じ，2014 年頃に技術譲渡もされずに凍結された．

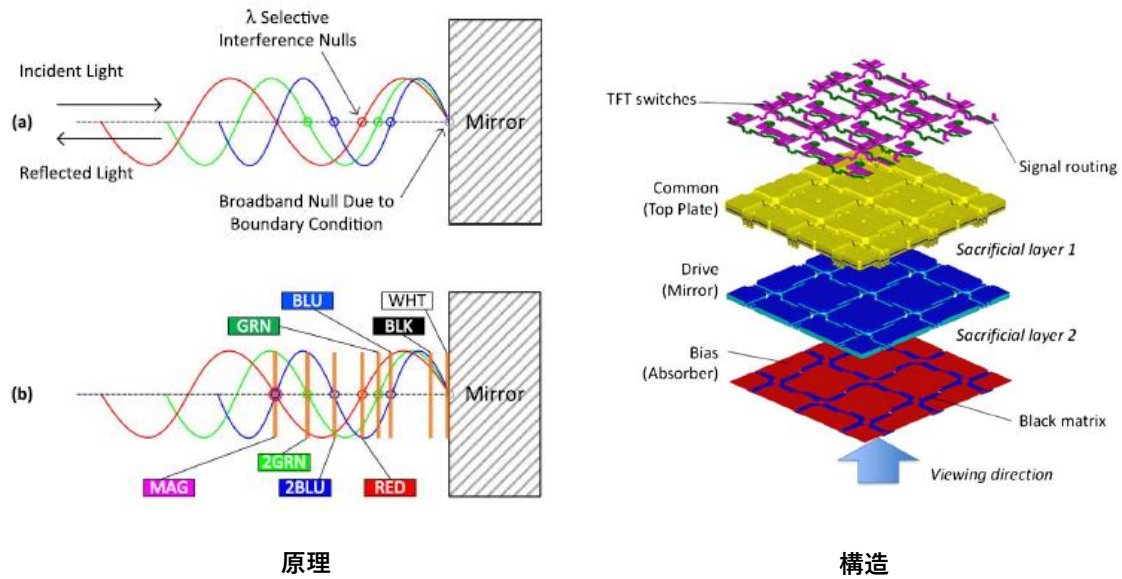


図 1.1.5. SMI ディスプレイの原理および構造[12].

五つ目に、図 1.1.6 に示す相変化材料(phase change material, PCM)を利用した SRD<sup>®</sup>(solid-state reflective displays<sup>®</sup>)の研究が行われている[13–16]. これはキャビティ干渉を利用しており、挟まれた PCM が熱や電氣的にアモルファス状態、結晶状態と変化する性質等を利用して色変調することができる。しかし、PCM を制御するマイクロホットプレートやパルス源等の外部コンポーネントが必要になる。これまで表示素子として利用された実績のない技術のため、駆動に要する消費電力、安全性、製造コスト、歩留まり、耐久性のような潜在的な課題が挙げられ、実用化はさらに年月を要すると思われる。



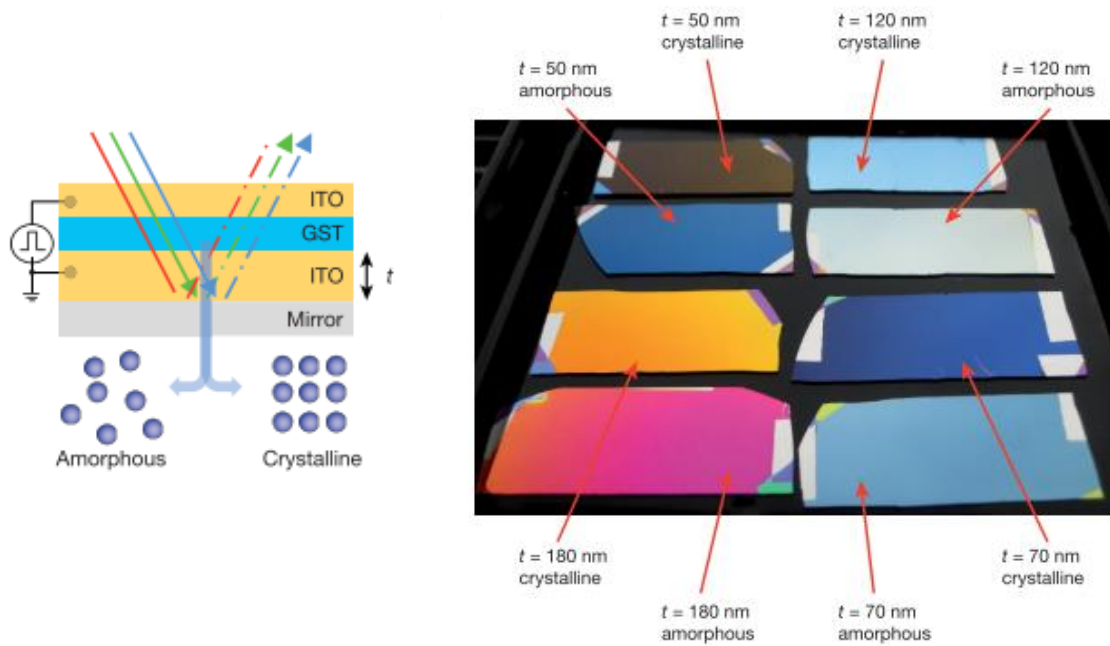


図 1.1.6. SRD の構造および反射色[15].

## 1.2 プラズモニックメタマテリアルによるカラーフィルタ

貼り付け型表示素子に向けては、実現可能性を有する様々な競合技術が報告されている。しかしながら、一長一短であり低消費電力、反射型、およびカラー化機能を兼ね備える技術に乏しい。そこで本研究では、新たなアプローチとしてプラズモニックメタマテリアルに着目した。

### 1.2.1 プラズモニックメタマテリアル

メタマテリアルとは、サブ波長スケールの金属のナノ構造体で形成される人工光学物質である。自然界に存在する物質は光の磁場に応答することができないため、その比透磁率は真空と同じ 1.0 であるが、ナノ構造体の共振現象を利用することで誘電率および透磁率を制御することができる。この結果として、負の屈折率をはじめとする様々な新奇の電磁気学特性を発現させることが可能である[17, 18]。一方、負の誘電率を示す金属に周期的な穴を配置することで、表面プラズモンと呼ばれる表面波が伝播することが知られている[19]。これを利用することで、負の誘電率をマイクロ波帯域で生じさせ

ることができる。このような物質は自然界に存在しないことから、微細周期構造を持つ金属は広義にプラズモニックメタマテリアルと呼ばれている[20]。プラズモニックメタマテリアルと外部電磁場とのエネルギー結合については次節で述べる。

### 1.2.2 表面プラズモン共鳴

多数の自由電子による金属結合で構成されたバルクの金属内部は、一種のプラズマ状態と見做すことができるが、図 1.2.1 に示すように外部電磁場の影響を受けた金属内部では多数の自由電子による粗密波(縦波)が生じる。これをプラズモンと呼ぶ。自由空間の伝播光は、横波であるために金属内部へ侵入することができず、縦波のプラズモンと伝播光とが結合しない。これは、プラズマ周波数以下においてイオン核が静電遮蔽され、分極できないためである。身近な例では、光が金属を透過することができずに反射する際の金属光沢として観察される。しかしながら、金属-誘電体(空気を含む)界面においては、プラズモンが指数関数的に減少するエバネッセント波として存在する。これを表面プラズモンと呼ぶ。表面プラズモンは光の波長(サブ波長)程度の領域でしみ出た電子の集団振動であるが、伝播光と同様に横波の性質を持つ。そのため、両者は結合することができ、光の回折限界以下の領域へ光を閉じ込めることが可能になる[21]。通常、表面プラズモンの波数は自由空間を伝搬する光の波数より高いためエネルギーが授受されない。表面プラズモンを励起する方法としては、プリズムを用いた Otto 配置や Kretschmann 配置からなる全反射減衰法(Attenuated Total Reflection, ATR)、回折格子結合法が挙げられる[22]。両者いずれの場合も、伝搬光より波数が高いエバネッセント光(場)を生じさせることで表面プラズモンを励起することができる。

プラズモンの挙動が初めて観測されたのは 1930 年である。E. Rudberg らは、金・銀・銅に電子を照射して反射スペクトルの光強度損失を観測した[23, 24]。当時は電子エネルギーの損失として発見され、のちにプラズモンと名づけられた。表面プラズモンは、1957 年に R. H. Ritchie らにより、バルクプラズモンとは別に表面由来のプラズマ振動による損失として理論的に示された[25]。表面プラズモン現象を利用したアプリケーションとしては、1983

年に免疫学的検定(イノムアッセイ)で始めて応用された[26].

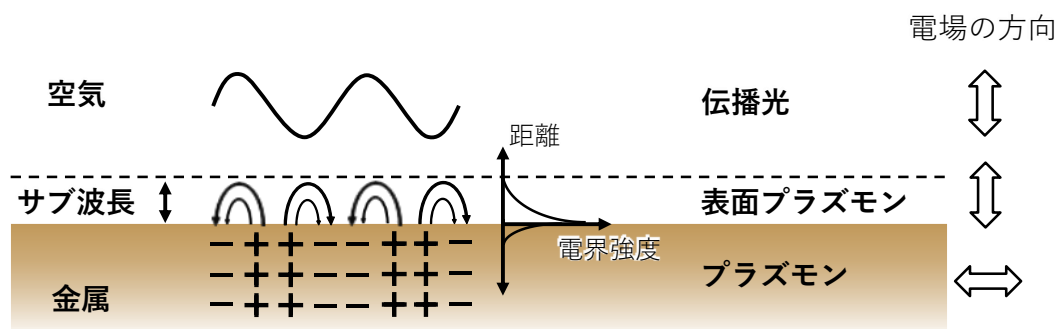


図 1.2.1. 表面プラズモンの原理.

次節では, 表面プラズモン共鳴を利用したカラーフィルタの基本原理について述べる.

### 1.2.3 光の異常透過現象

T. W. Ebbesen らは 1998 年に, 光の波長以下の周期的な貫通孔の空いた銀薄膜に透過した光が, Bethe の微小開口面積に照射された光の透過率に関する理論[27]の 10 倍以上の値を示すことを発見した[28, 29]. この現象は光の異常透過(extraordinary optical transmission, EOT)と呼ばれ, プラズモニックメタマテリアルを利用したカラーフィルタにおいて支配的な原理となっている. 図 1.2.2 に概念図を示す. 金属回折格子に伝搬光が入射すると, 回折光によるエバネッセント場が金属表面に発生するが, このとき金属格子周期および金属/誘電体の誘電率に依存した波長共鳴が生じる. 以下に表面プラズモン共鳴波長  $\lambda_{SPR}$  の理論式を示す.

$$\lambda_{SPR} = \frac{\Lambda}{m} \sqrt{\frac{Re[\epsilon_m] \epsilon_d}{Re[\epsilon_m] + \epsilon_d}} \quad (1.1)$$

ここで,  $\Lambda$  は金属格子のパターン周期,  $m$  は回折次数,  $\epsilon_m$  と  $\epsilon_d$  はそれぞれ金属の比誘電率と誘電体の比誘電率である. 表面プラズモン共鳴により吸収

されたエネルギーは、回折格子のギャップを経て反対側界面で再び伝播光へ変換され、異常透過光として放出される。(1.1)式より、表面プラズモン励起波長のパラメータでは金属格子周期が支配的で、励起波長制御に有効であることが分かる。また、金属から誘電体側への電界のしみ出し長が数十-数百 nm になる[30]。そのため、光の回折限界より微細な金属周期構造でも光を局在させることができる。

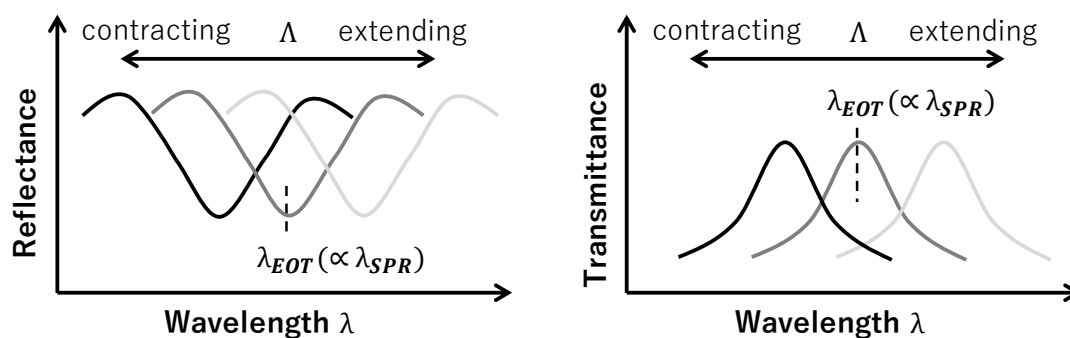
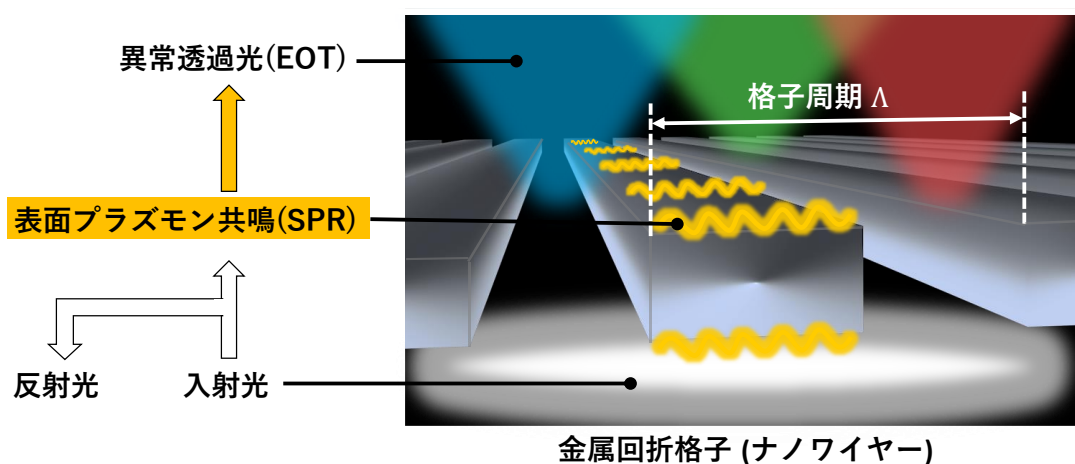


図 1.2.2. 光の異常透過現象.

次節では、光の異常透過現象を利用したカラーフィルタの先行研究を紹介する。

#### 1.2.4 プラズモニックカラーフィルタの現状

図 1.2.3 に K. Kumar らによって製作されたプラズモニックカラーフィルタを示す[31]。構造はバルク基板に周期的な金属を配列するだけである。こ

のプラズモニクサブ波長格子を形成するバルク基板材料は共鳴波長に影響しないため、石英透明基板[32–35]、 $\text{MgF}_2$ [36]、 $\text{InP}$ [37]、 $\text{Si}$ [31]など様々な材料で報告されている。さらに、フレキシブルなカラーフィルタを形成するために poly(ethylene terephthalate) (PET) フィルム[38–40]でも報告されている。金属は膜厚が数十-百 nm でパターン周期は光の回折限界より小さい。図 1.2.3 (a)は実際のデバイス構造で、金属構造パラメータに依存した特定波長を反射する。図 1.2.3 (b)では領域ごとに金属構造周期を設計することで一枚絵を表示している。図 1.2.3 (c)は拡大した画素で、 $3\times 3$  および  $2\times 2$  ドットでの色表示に成功している。

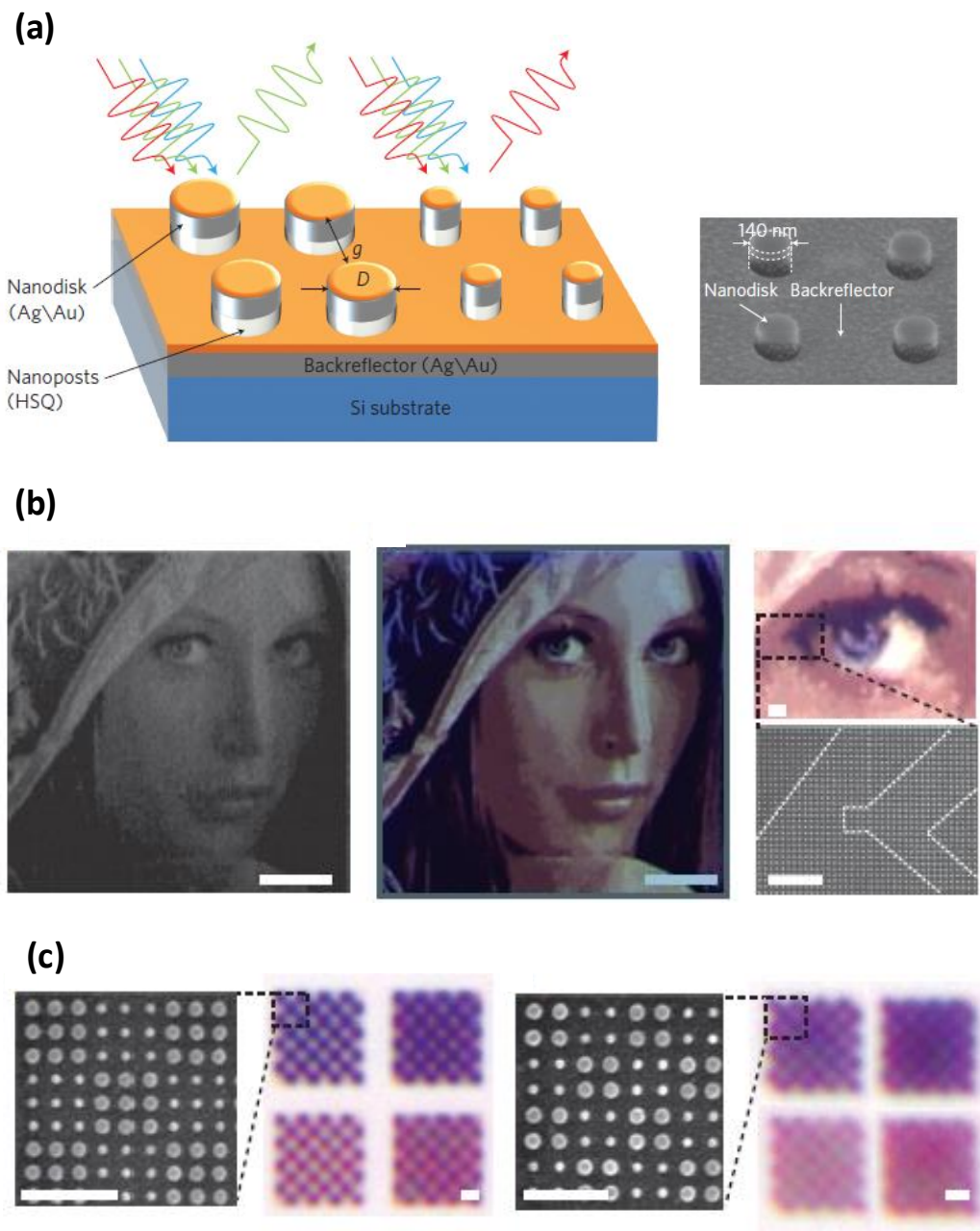


図 1.2.3. 反射型のプラズモニックカラーフィルタ. (a) デバイス構造, (b) 白色光を入射したときの光学顕微鏡画像, および(c) 画素の拡大図[31].

図 1.2.4 は豊田中央研究所と国立研究開発法人物質・材料開発機構(NIMS)によって製作されたプラズモニックカラーフィルタである[41]. 図 1.2.4 (a)のようにガラス基板の上に Al ホールアレイを形成し,  $\text{SiO}_2$  薄膜で覆っている. 図 1.2.4 (b)は白色光を入射したときに観測された光学顕微鏡画像で, Al ホールアレイの構造と色を可視化する.

ールパターンおよび構造周期に依存した様々な透過色の表示に成功している．図 1.2.4 (c)は透過光の分光スペクトルで，可視光領域をカバーするようにシフトしており，最大で 30%程度の透過率を示している．

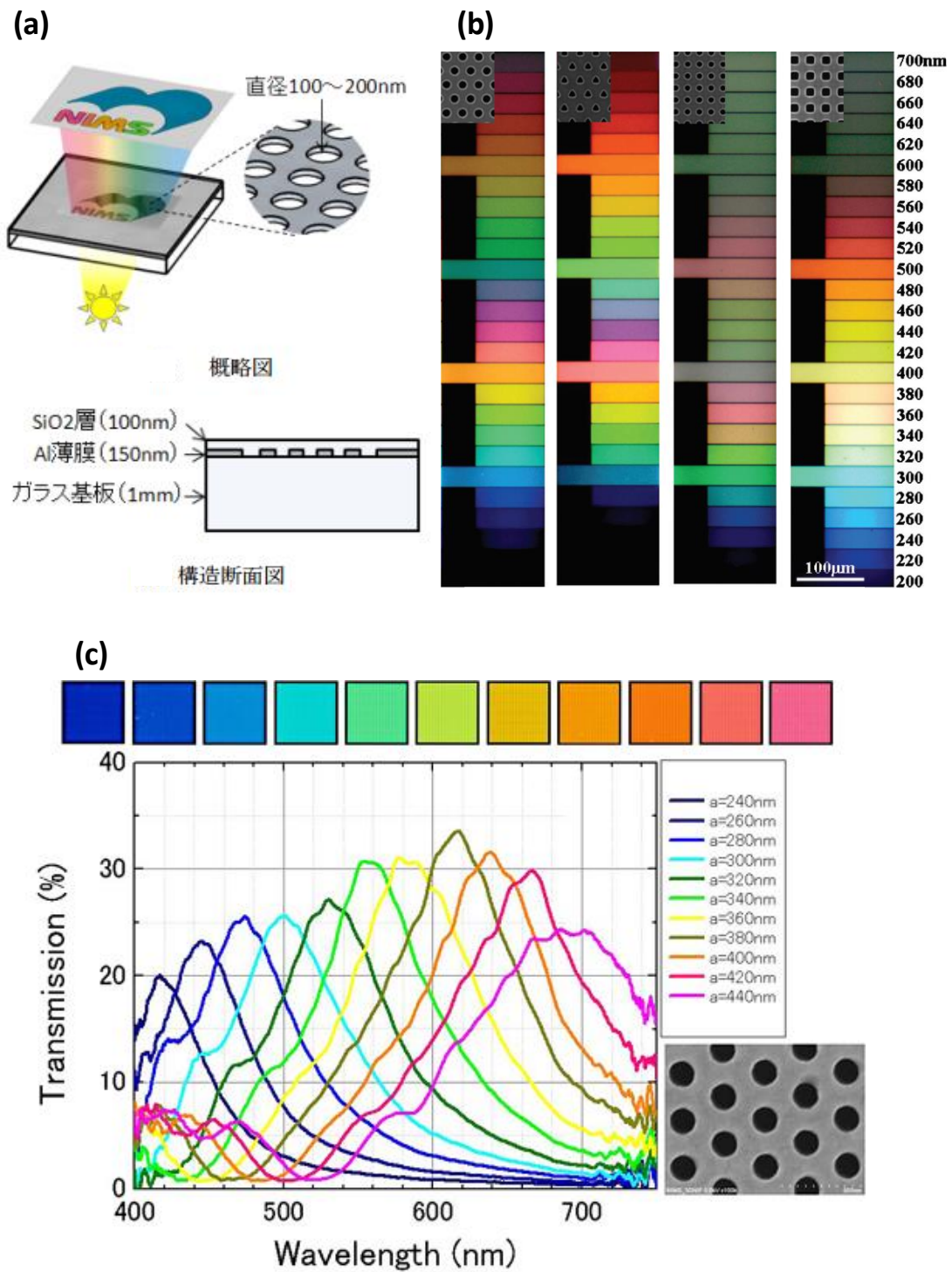


図 1.2.4. 透過型のプラズモニックカラーフィルタ. (a) デバイス構造, (b) 白色光を入射したときの光学顕微鏡画像, および(c) 測定された透過光スペクトル[41].

典型的なプラズモニックカラーフィルタについて表 1.2.1 にまとめた[41–



45]. 金属材料は様々であるが、基本的にバルク基板上に金属周期構造が形成された単純な構造である。波長制御方法は光入射角や屈折率変化等が挙げられるが、金属パターンの周期変化が表面プラズモン共鳴に最も支配的な要素であり、構造的にも簡単である。これらの金属一層構造では透過率/反射率は最大で 60%程度で、半値幅(full width at half maximum, FWHM)は良特性で 100 nm 以下である。これらの特性は、金属-誘電体-金属(Metal-Insulator-Metal, MIM)構造[36, 46-51]や導波モード共鳴(Guided-Mode Resonance, GMR)[52-58]等を利用することで、光強度は 60%以上、半値幅は 20 nm 程度まで改善可能である。波長帯域は、可視光帯域のカラーフィルタやマイクロ波帯域の無線通信デバイス等の用途に合わせて設計することができる。フィルタのアクティブ領域にはサブ波長格子を形成することからフォトリソグラフィの分解能では足りないため、スループットに課題がある。しかしながら、レーザー干渉リソグラフィ[43, 59]やナノインプリント技術[52, 60]を用いて微細構造を製作することで大面積化が可能であり、プラズモニックカラーフィルタでも検討されている。

また、実用化に向けてはプラズモニックカラーフィルタを CMOS イメージセンサと一体化した成果が報告された[32, 61]。既報では、 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の画素を Al ホールアレイで製作し、クロストークの少ない高解像度のイメージセンサのための原理実証を行っている[32]。

表 1.2.1 プラズモニックカラーフィルタの性能比較。

filter type	materials	shape	control parameter	light intensity [%]	FWHM [nm]	range [nm]	area [ $\mu\text{m}^2$ ]	
transmissive	SiO <sub>2</sub> /Al/glass	hole	grating period	35	~150	450-650	150 × 150	[41]
reflective	Ag/glass	rod	grating period	~60	>100	800-1200	8 × 8	[42]
transmissive	LiF/Al/LiF/glass	hole	grating period	23	>100	450-650	2500 × 2500	[43]
reflective	Al/PMMA/Si	line	light angle	<50	<40	520-750	-	[44]
transmissive	SiO <sub>2</sub> /Al/glass	hole	grating period	<40	~150	450-680	50 × 50	[45]

プラズモニックカラーフィルタを表示素子として用いる場合、フィルタ部とは別に光量調整を行うための機構が必要である。文献[39]では電気化学的な方法で、90%以上の反射率かつ  $0.5 \text{ mW/cm}^2$  以下の超低消費電力でマルチカラーの ON/OFF に成功している。図 1.2.5 (a)は、ポリピロールを Au のプラズモニックサブ波長格子表面に電解重合して形成されたメタサーフェスである。この状態では、ポリピロールが光を吸収するため表面プラズモンは励起されない。図 1.2.5 (b)に示すように、電解質に電圧を印加することでポリピロールに酸化還元反応が生じ、可視光領域の光を吸収しなくなるため Au に到達した光による表面プラズモン共鳴が起こる。フレキシブル電子ペーパーをターゲットとしているが、電解質や対向電極からなる積層構造が課題となる。また、RGB の加法混色法によるため、サブ画素ごとに光の ON/OFF および光量を制御しなければならない。

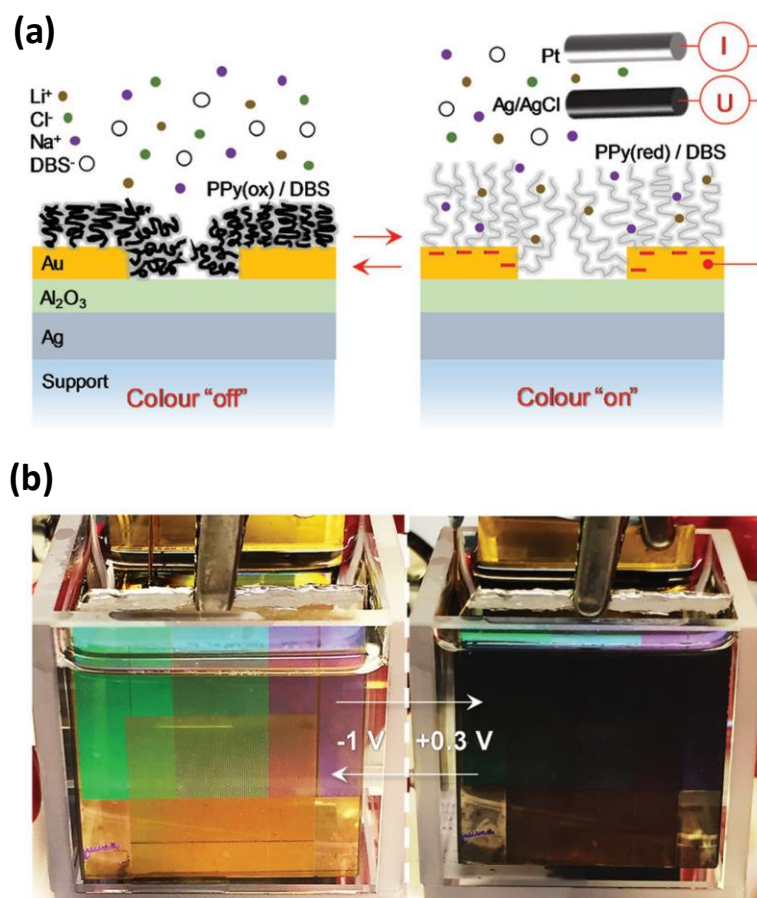


図 1.2.5. プラズモニックサブ波長格子[39]. (a) 光制御の断面原理図，および(b) 電圧印加時の反射光の様子。

## 1.3 動的色変調

表面プラズモンを介して発現する現象の中でも、光の回折限界を超えた光閉じ込め効果および光学スペクトルの高い制御性は特異な現象であり、これらの潜在的な可能性を応用する研究に注目が集まっている。近年のカラーフィルタ応用では、スペクトル制御性を生かした動的色変調と呼ばれる機能が研究され始めている。

### 1.3.1 有用性

動的色変調とは、表面プラズモン共鳴波長に依存するパラメータを制御することで動的かつ可逆的に表示する色を制御する技術である。色表示は、RGB サブ画素を要さず単一面に入射する光を直接制御するため、環境光を利用した反射型カラーフィルタを可能にする。また、サブ画素による光損失を低減できる。その他に、単一構造による連続的な入出力変位の検出、新たに機械変位の検出に対応できるようになり、高解像度ディスプレイ、ハイパースペクトルイメージング、ひずみ応力イメージング・センシングが期待される。特に、バックライトを用いずに低消費電力を達成する反射型かつカラー表示を可能にする超低消費電力なディスプレイを実現するためには、前述のバルク基板に固定されたプラズモニックカラーフィルタでは本質的に困難である。なぜなら、反射型では透過型のようにシャッターや液晶で RGB サブ画素の各々に入射する光量の調整が困難なためである。電子ペーパーのフルカラー表示が実用化されていないように、実現するためには光量減少等の潜在的な課題が生じる。そのため、単一画素で入射光を中間色へ変調する動的色変調が有用な技術と考えられる。次節では、表面プラズモン共鳴に依存する物性値を制御することで動的かつ可逆的に色変調するための方法を述べる。

### 1.3.2 制御方法

動的色変調においては、(1.1)式で示した表面プラズモン共鳴に關与するパラメータを制御する。基本的には、カラーフィルタ以外に機械駆動する機構、液晶、電解液等の外部コンポーネントを要する。既報では、回折格子周期[62-

68], 誘電体基板の屈折率[69–71], 光の入射角[72–74], 偏光方向[75–79], 化学的手法[38, 39, 80–83]による制御で実現されている. 図 1.3.1 は, これまでのディスプレイ技術で主流だった液晶構造とプラズモニック構造の相互作用により誘電体層の屈折率を制御し, 動的色変調を実現している. 図 1.3.1 (a)は, 液晶層を二次元プラズモニック構造上に形成している[71]. 電圧印加により液晶の配向が変化するために, 入射光の感じる屈折率が変化することで表面プラズモン共鳴波長が変化する. プラズモニクスを利用した動的色変調の中では, 構造の安定性およびカラーチューニングの再現性に優れている. さらに, 応答速度がミリ秒オーダーで高時間分解能に向けたアプリケーションに適している. しかしながら, 図 1.3.1 (b)の最大印加電圧が  $13.6 \text{ V}/\mu\text{m}$  と高い. また, カラーパレットに示されたように電圧変化による色の変位は小さく, その波長スペクトルシフトは最大で  $95 \text{ nm}$  であったため, 電圧制御のみでは可視光波長領域の  $200 \text{ nm}$  をカバーすることが困難である. この場合, 周期の異なる構造の作り分けが必要となる. 屈折率は共鳴波長に平方根で影響するため, その変調による波長変位は小さい.

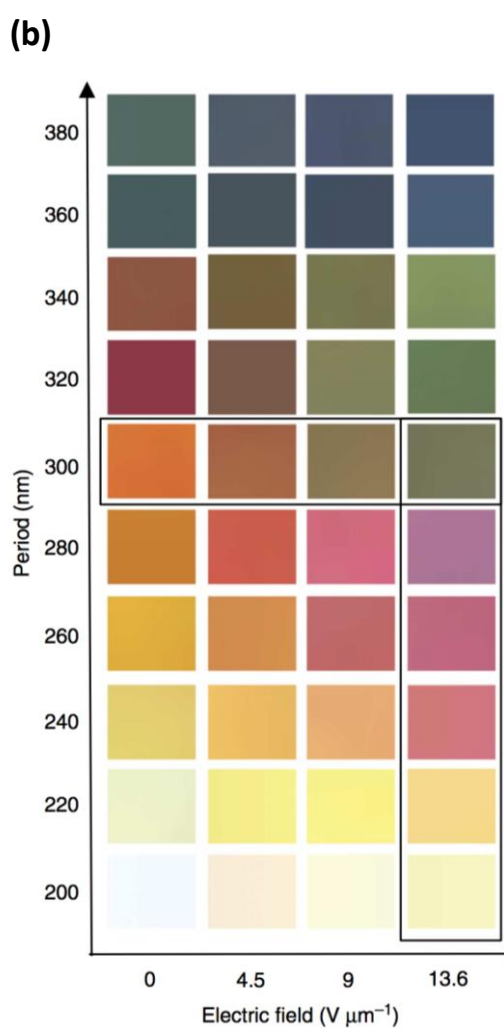
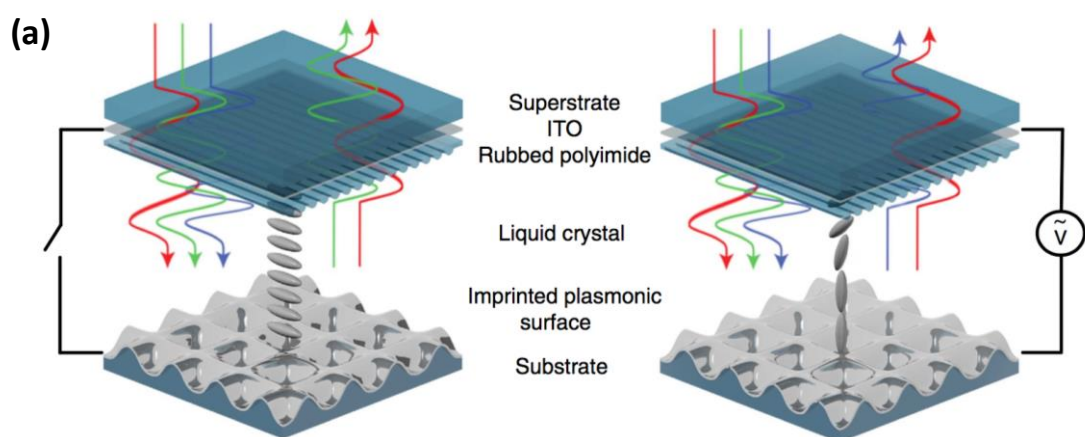


図 1.3.1. 液晶配向に依存する屈折率変化を利用したプラズモニックカラーフィルタ. (a) デバイス構造および変調原理, および(b) 印加電圧と構造周期の違いにより得られるカラーパレット [71].

次に、入射角度に依存する表面プラズモン共鳴波長の変位を利用したスペクトル制御を示す。対称な回折格子では、伝播型表面プラズモンと結合する回折光の波数が入射角度で異なるために依存性を持つ。中でも図 1.3.2 の L. Duempelmann らは、発展形として非対称構造を利用して入射角度によるスペクトル制御に成功している[74]。非対称構造はナノインプリントを用いて凹凸形状を形成し、Al 蒸着時に角度を持たせることで形成している。図 1.3.2 (a)に示すように、レイリー・ウッドの回折異常に起因する伝播型表面プラズモン(実線)を入射角度で制御し、入射角度に依存しない局在型表面プラズモン(破線)との結合強度を制御することで非対称なファノ形状の透過スペクトルを形成している。結果として、図 1.3.2 (b)のガラス基板上に形成された構造が  $\theta$  および  $\phi$  方向の角度に依存した異なるカラーレンダリングに成功している。

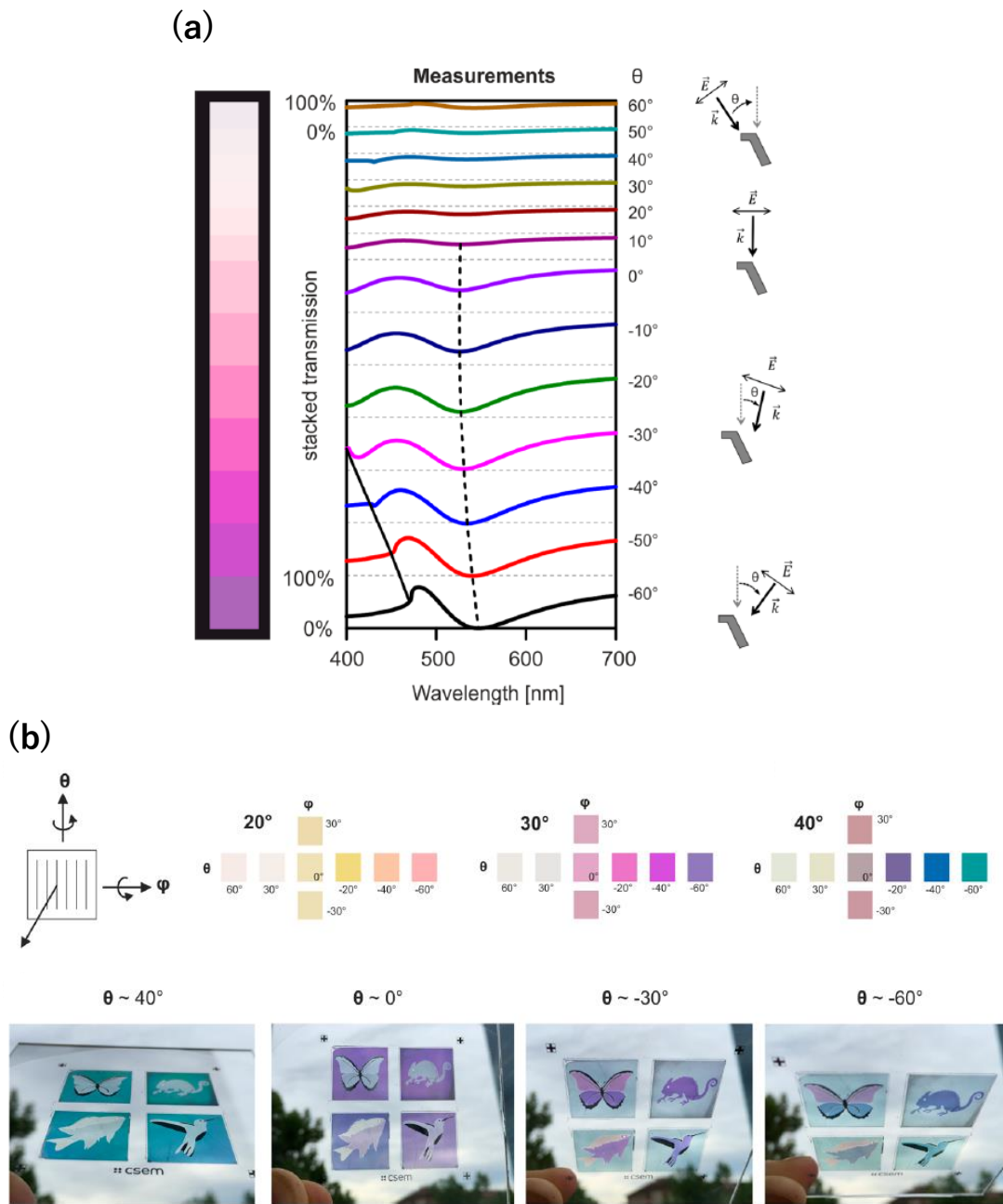


図 1.3.2. 入射角度による表面プラズモン共鳴波長の違いを利用した非対称周期構造のプラズモニックカラーフィルタ. (a) 入射角度に依存する(a) 透過スペクトルおよび(b) カラーレンダリング[74].

表面プラズモンの励起は回折光を介するため、入射光が回折格子の周期性を感じる偏光方向で電場が振動(TM 偏光)していなくてはならない. これを利用するため、二次元周期構造において二種類の異なる格子周期を有するプラズモニックサブ波長格子が報告されている. これは、偏光方向を  $90^\circ$ 制御

することで全く異なるカラー表示が可能である．図 1.3.3 は偏光依存性を利用して立体画像を表示する応用研究である [77]．同一基板の上に二次元平面のそれぞれで異なる格子周期を持つ Al の正方形を形成することで，偏光方向の変化に伴い表示画像を変更することに成功している．さらに，同一領域に僅かにずれた二重の画像をエンコードすることにより，左右の目に異なる偏光像を結像させると画像に奥行きを持つ三次元の立体画像を表示可能となる．

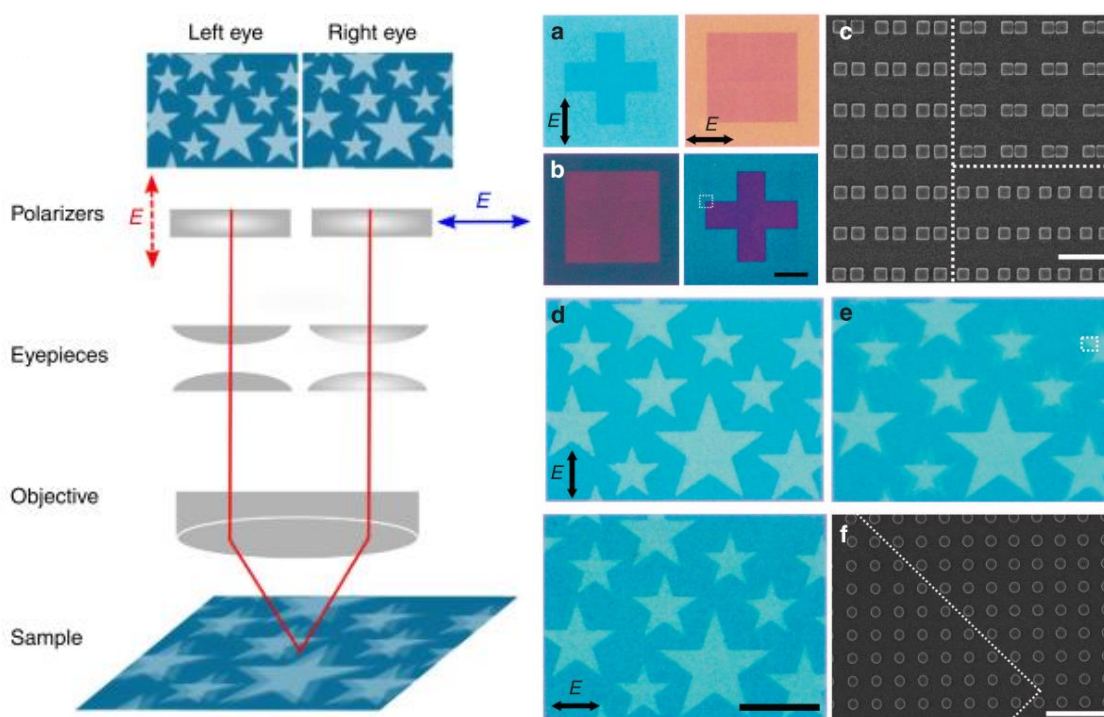


図 1.3.3. 表面プラズモン共鳴波長の偏光依存性を利用した二種類の周期性を有するプラズモニックカラーフィルタ [77].

前述したようなプラズモニックメタマテリアル以外の要素で共鳴波長を制御する方法とは異なり，化学的手法を用いてメタマテリアルそのものを変化させた報告がある．これにより，出力カラーの彩度，光量，光の ON/OFF の調整が可能になる他，動的色変調も実現できる．図 1.3.4 (a) のようにゲル状の電解物を電解重合し，Au コアに Ag シェルを堆積させることでスペクトルを変調している．図 1.3.4 (b) のデモンストレーションでは，カメレオン



の筐体にプラズモニックセルを設置し、センサで検出した周囲環境の色を再現している。実験では、背景色でカモフラージュすることに成功している。しかしながら、電解液やガス等の大掛かりなコンポーネントを要するため、製作コストおよび小型化/薄型化の課題が残る。

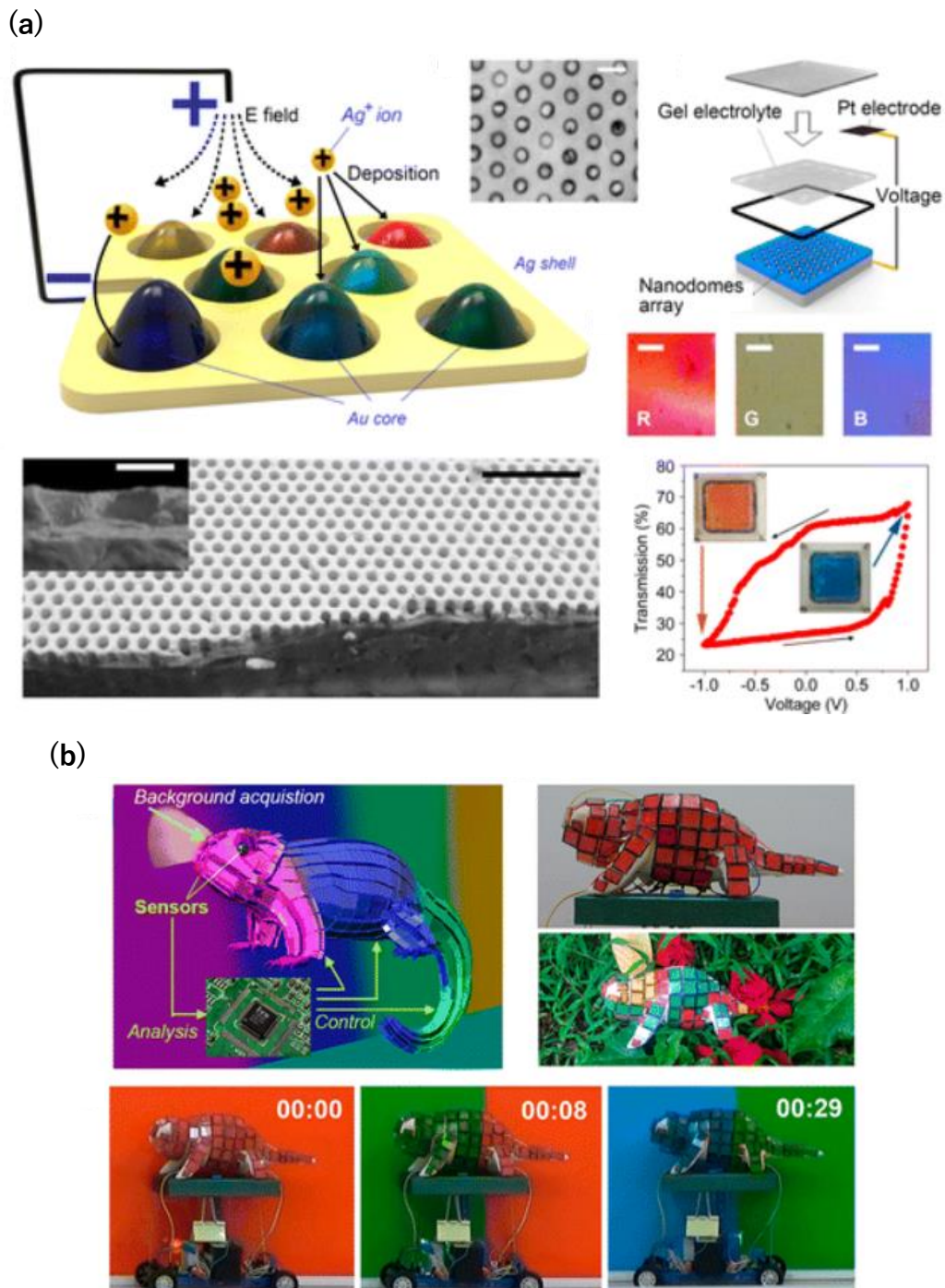


図 1.3.4. 電界重合反応を利用したプラズモニックカラーフィルタ [77].

一方で、回折格子の構造周期による波長制御は、(1.1)式から自明なように入力量に対して得られる変位量が比較的大きく、他手法のように回転機構や溶液を用いないために比較的製造が容易かつ小型/薄型化するデバイスに適している。また、MEMS 可変カラーフィルタへの利点だけでなく、格子周期が屈折率より制御範囲が広く容易なことから、可視光以外の波長帯域に対しても設計可能である。これより、動的色変調においては、回折格子の周期制御が実用的なアプローチとなる。格子周期の制御方法として、これまで本研究室から報告してきた中空構造の Al サブ波長格子について以下に述べる。

### 1.3.3 中空ナノヒンジ構造を利用した周期制御

本研究室ではこれまでに、表面プラズモン共鳴を励起する波長を決定するうえで最も支配的なパラメータである金属格子配列の周期を制御することで、光の異常透過現象を制御する研究に取り組んできた[84–86]。デバイスは、図 1.3.5 に示すコンセプト図のように中空の Al ナノワイヤー格子配列と静電櫛歯型 MEMS アクチュエータとが一体化された構造である。この構造より、電圧駆動で格子周期を制御でき、それに伴う異常透過光のスペクトルを制御することが可能である。

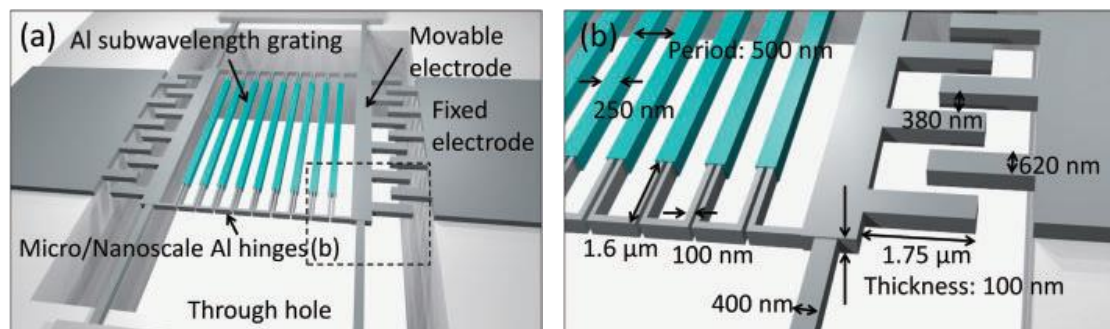


図 1.3.5. 静電櫛歯アクチュエータと一体化された Al ナノワイヤーサブ波長格子. (a) 1 画素の構造, および(b) 拡大図[84].

図 1.3.6 は実際に製作された表面プラズモン可変カラーフィルタの SEM 画像である。製作方法は、第 2 章で後述する犠牲層エッチングプロセスを行い、基板から自立した Al ナノワイヤー配列を形成することに成功している。格子には最小幅 100 nm のヒンジが設けられており、格子を駆動するための

バネの役割をしている． 図 1.3.7 は製作された表面プラズモン可変カラーフイルタである． Si 基板に製作されており，各画素には光を透過させるための基板貫通孔が設けられている． 図 1.3.7 (b) は裏面から白色光を入射したときの透過光学顕微鏡画像， 図 1.3.7 (c)は対応する Al 格子の SEM 画像である． これより， Al 格子周期に付随した青・緑・黄色・赤の透過色が観測されている．

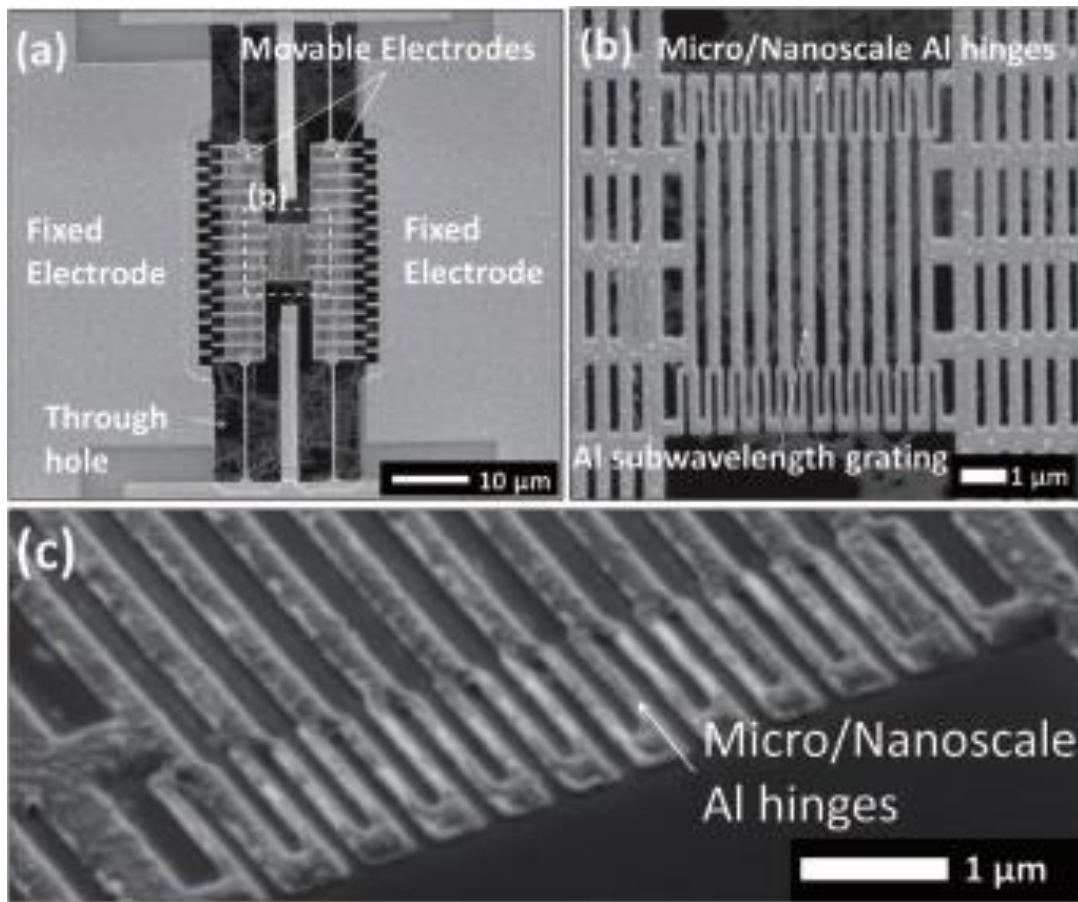


図 1.3.6. 製作された静電楯歯アクチュエータおよび一体化された Al ナノワイヤーサブ波長格子の SEM 画像． (a) 全体図， (b) フィルタ領域， および(c) ヒンジ部分[84]．

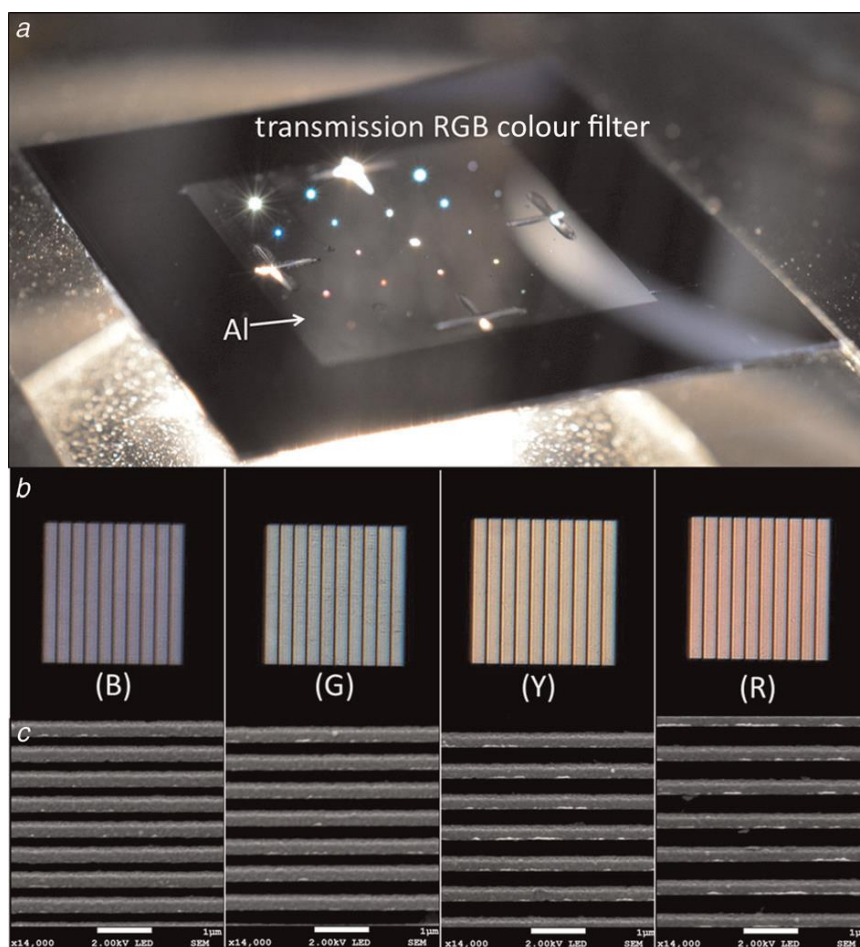


図 1.3.7. 製作された表面プラズモン可変カラーフィルタ. (a) チップ写真, (b) 透過顕微鏡画像, および(c) Al 格子の SEM 画像[85].

図 1.3.8 は静電櫛歯型アクチュエータを電圧駆動し, Al ナノワイヤー格子の周期を変更したときの透過光スペクトルである. 60 V まで印加することで 550 nm から 670 nm 程度までピーク波長シフトしており, 図 1.3.8 (b) の SEM 画像からも格子周期が電圧増加に伴い拡大している様子が分かる. 以上より, 可視光領域に渡り透過色の制御が可能であることを実証している. サブ画素を要さず単画素で実現するカラーフィルタは, ハイパースペクトルイメージングや高解像度ディスプレイに向けて魅力的なシステムである.

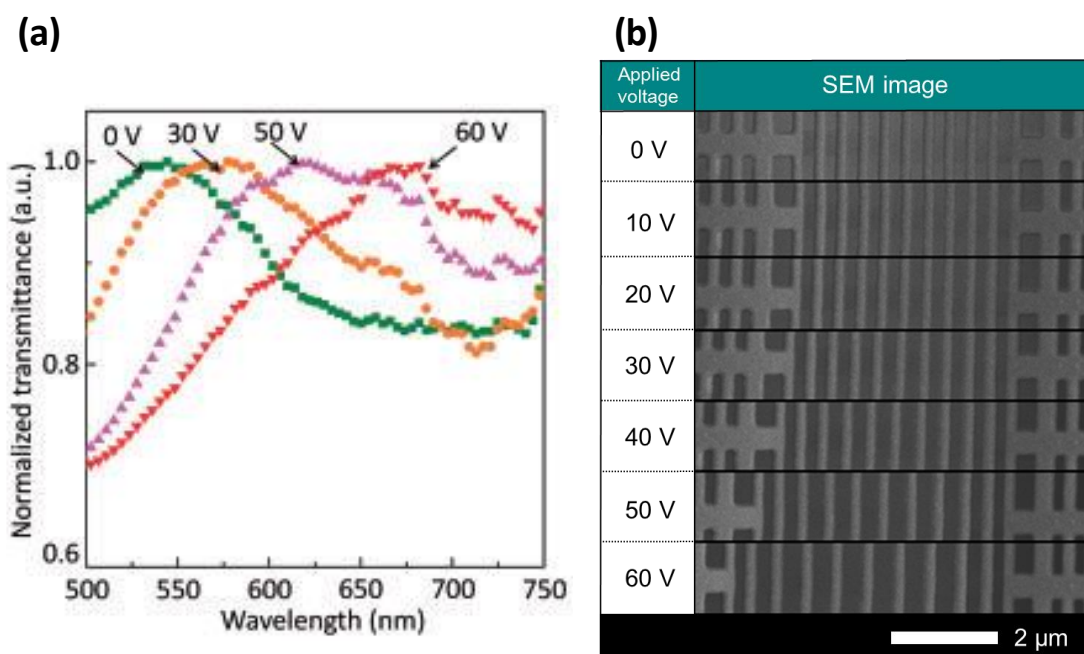


図 1.3.8. 電圧制御による透過光スペクトルのシフト，および(b) 電圧印加時の Al サブ波長格子の SEM 画像[86].

プラズモニックカラーフィルタでは，金属微小構造を透過する光がエバネッセント場による電場増強効果のため，開口面積に入射する光の強度の 2 倍の光の強度が透過することから異常透過現象と呼ばれている[21]．これは，従来の色素粒子による波長吸収でカラー化するカラーレジストと比較して光利用効率が高く，自然反射光を利用するウェアラブルディスプレイに適している．また，プラズモニックカラーフィルタはバックライトを用いない反射型として製作可能だが，1.2 節に示した先行研究のプラズモニックカラーフィルタでは，バルク基板にサブ波長格子が固定されるために RGB 加法混色でフルカラーを表示することになる．すなわち，RGB のサブ画素に入射する光量を制御するためのシャッター構造や ON/OFF 機構が必要になり，デバイス構造が複雑になる．特に e-skin 等の超薄膜システムに応用する場合には課題となる．そのため，本研究室で検討してきた静電型の MEMS 可変カラーフィルタが適していると思われる．可変構造ならば，格子周期を拡大・縮小して ON(白色)/OFF(肌の色に近い薄橙色)や，混色で表示する色を光量調整することなく直接中間色として出力可能である．しかしながら，本研究

グループで製作した可変カラーフィルタは静電櫛歯アクチュエータやヒンジで形成しているため、CMOS イメージセンサとの一体化や高速動作に適しているが、構造的にフレキシブル性を有していないためウェアラブル素子への応用が困難である。よって、新たなアクチュエーション方法を検討する必要がある。次節では、ほとんどの先行研究で着手されているバルクエラストマーの弾性変形を利用した動的色変調法について述べる。

#### 1.3.4 バルクエラストマーを利用した周期制御

構造基板や駆動部分にフレキシブル要素(広義に柔軟性や伸縮性)を持つ MEMS デバイスは、ウェアラブルシステムに大きな波及効果を与える。例として、薬液輸送可能な包帯[87]、センサやディスプレイを備える電子皮膚[88]、温度・湿度センサ[89]、ひずみセンサ[90]、圧力センサ[91]等がある。柔軟性を持つフレキシブル MEMS デバイスは、基板としてポリジメチルシロキサン(poly(dimethyl siloxane), PDMS)や parylene 薄膜を使用している。しかしながら、伸縮駆動部を持つような MEMS デバイスを考えると、parylene は弾性ひずみが 2-3%であるため伸縮材料としての使用は困難である[92]。一方で、ゴム弾性を示す高分子(エラストマー)材料はヤング率が 1-100 MPa、弾性ひずみが 10-100%に達するため、伸縮駆動デバイスに適した材料である。PDMS はこのような MEMS デバイスに広く使用されるエラストマーである[93, 94]。PDMS 薄膜の弾性ひずみは 40%程度を示す[95]。

近年、これらのフレキシブル MEMS デバイスに使われているエラストマーは、表面プラズモン共鳴を利用した光学デバイスにも利用され始めた。主に、構造周期を制御するための基板材料として報告されている。既報では、局在表面プラズモン共鳴をサポートするナノパーティクル[62-64]、伝播型表面プラズモン共鳴をサポートする透過型[65]、反射型[66-68]、フォトニッククープラズモニック複合型[96]で成功している。また、表面プラズモンと相互作用しない誘電体材料の回折格子でも報告されている[97-99]。

図 1.3.9 はナノディスクを形成した膜厚 2.5 nm の PDMS を、図 1.3.9 (a)のように治具に固定して伸長させた報告である。引張ひずみ 31.6%まで印加することで、反射光が緑色から紫色へ動的に変化させることに成功しており、

図 1.3.9 (b)のように反射スペクトルも 150 nm ほどレッドシフトし，ナノディスクの周期も横方向に拡大されていることが分かる．現状では分厚い PDMS ため，フィルムを伸長するために大掛かりな治具を用いなければならない．

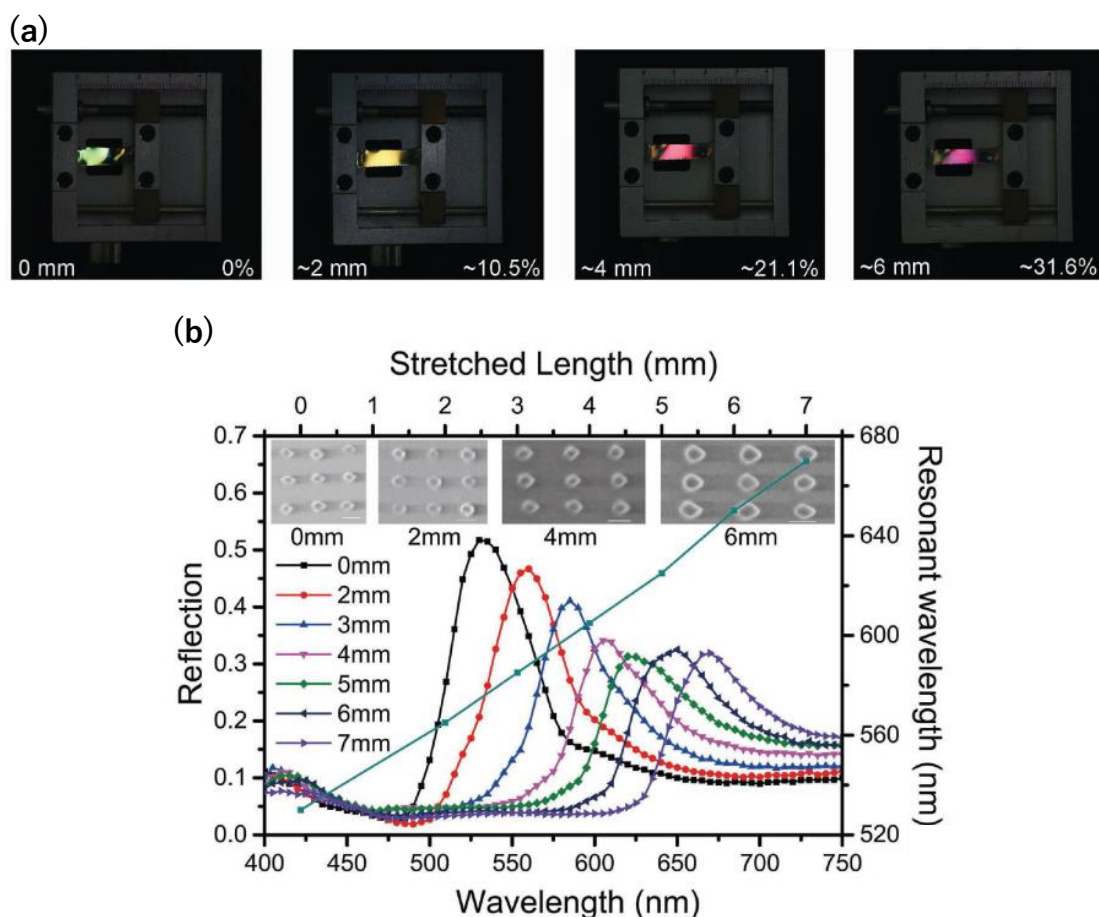


図 1.3.9. PDMS 基板に形成したナノディスクアレイの周期制御．(a) 引張りひずみ印加の様子．(b) 反射スペクトルシフトとナノディスクの SEM 画像[66]．

図 1.3.10 に示す構造は，PDMS 基板の上に  $\text{SiO}_2$  粒子を形成し，Au ナノ粒子を付着させることで金属周期構造を製作している．光が入射したとき，Au 粒子に局在する表面プラズモンにより図 1.3.10 (c)のような散乱強度のピークが生じる．PDMS 基板を 30%伸長することで図 1.3.10 (b)に示す Au 粒子の周期変化とともに，散乱波長を 47 nm シフトさせることに成功している[62]．

用途としては、表面増強ラマンスペクトルデバイスである。

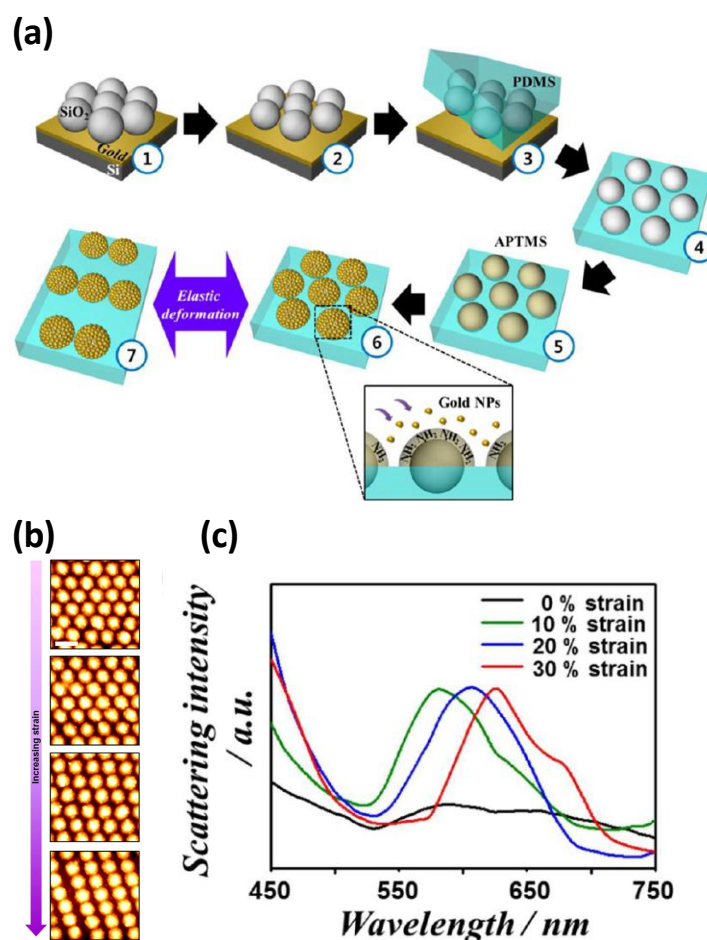


図 1.3.10. PDMS 基板に形成した Au ナノキャップアレイの周期制御. (a) 製作工程, (b) Au 粒子の周期変化の様子, および(c) 基板伸長による散乱ピークシフト [62].

図 1.3.11 は、PDMS 基板にナノグループを形成し、55 nm の Ag 薄膜を蒸着した構造である。図 1.3.11 (a)より、フィルムの伸長で金属格子周期が線形的に変化していることが分かる。図 1.3.11 (b)では、23%のフィルム伸長で金属格子周期が変化し、表面プラズモン共鳴に関連した反射スペクトルのディップを 80 nm 長波長側へシフトさせることに成功している [67]。しかしながら、Ag 薄膜がつながっているため、ひずみ率が高くなると他の構造に比べて崩壊しやすいと考えられる。



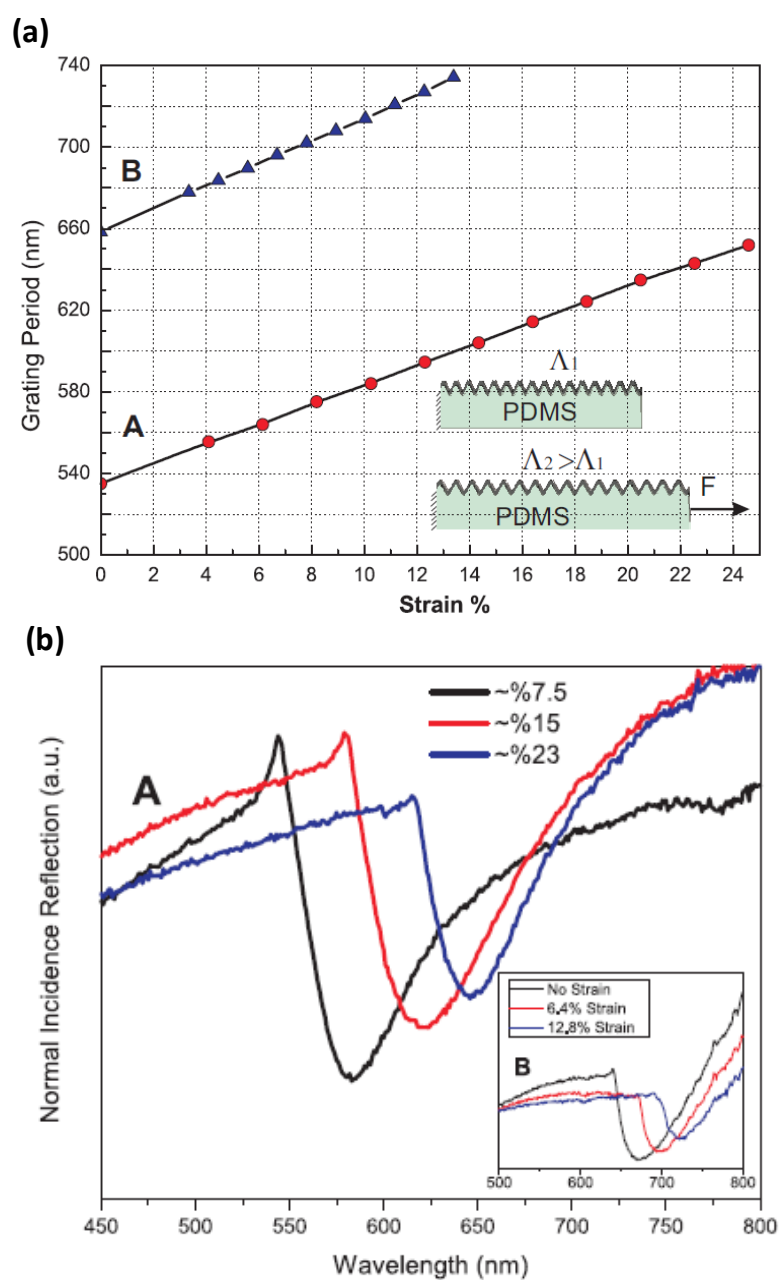


図 1.3.11. PDMS 基板に形成したナノグループによる周期制御．引張ひずみに伴う (a) 格子周期の変化，および (b) 反射スペクトルのディップシフト [67]．

図 1.3.12 は PDMS 中に Au ナノホールアレイを埋め込んだ構造である [65]．図 1.3.12 (b) の透過スペクトルでは，x 方向に 10% の引張ひずみを印加すると x 偏光では周期拡大に伴い 6 nm レッドシフトし，ひずみに垂直方向の y 偏光では 7 nm ブルーシフトしている．製作方法は図 1.3.12 (a) のように簡便

で生産性が高いが、図 1.3.11 と同様に引張りずみを印加する構造に適していない。

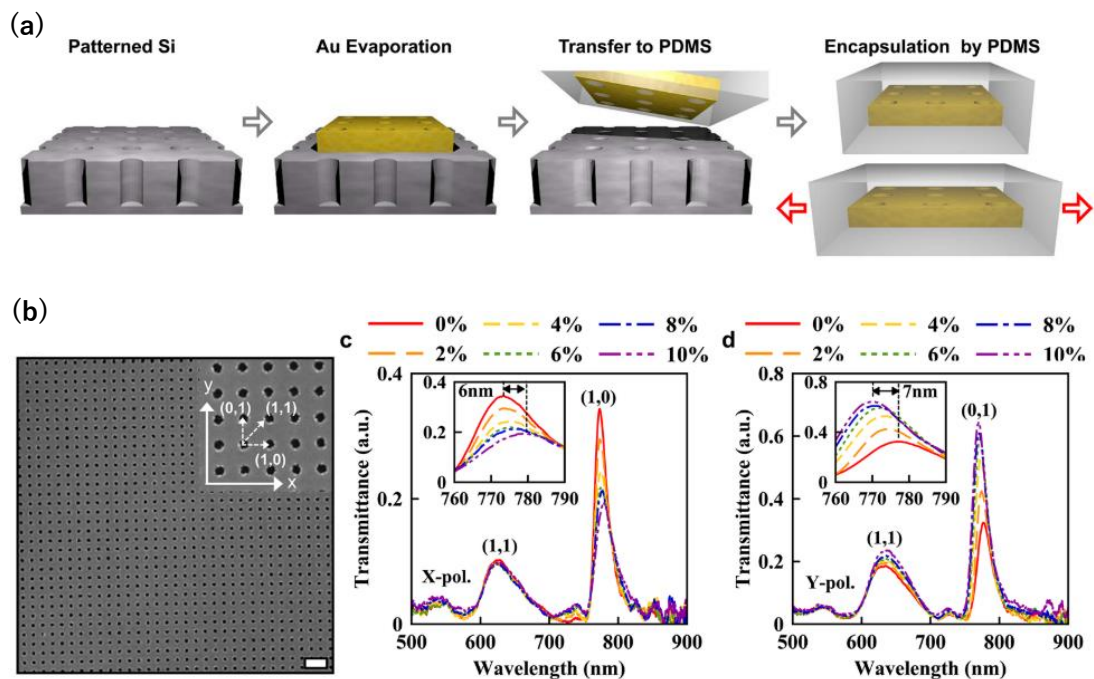
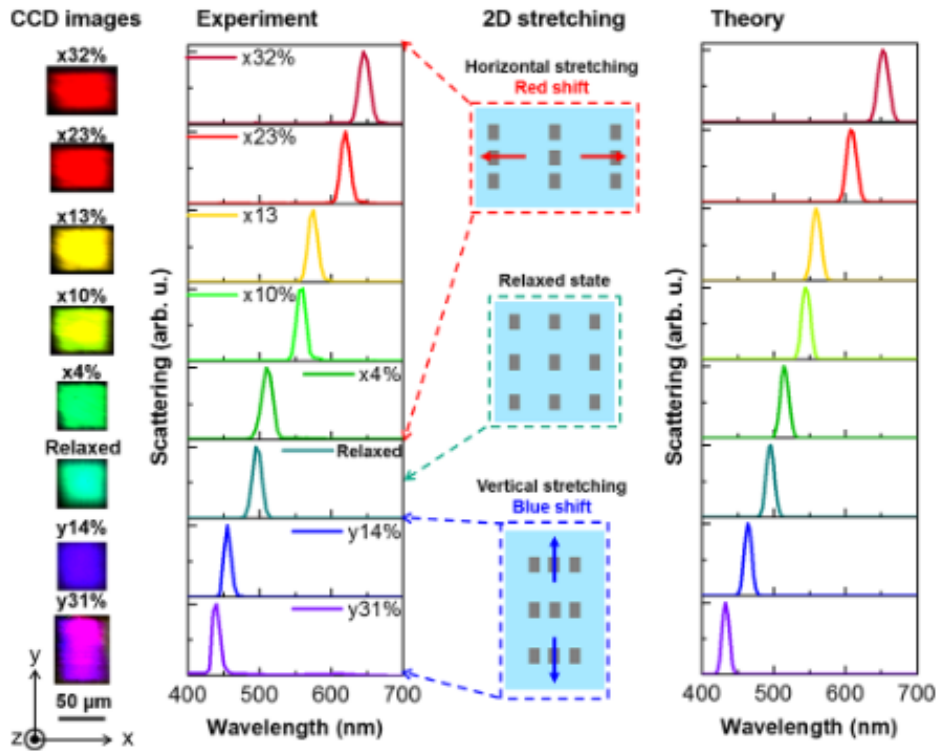


図 1.3.12. PDMS 基板中に埋め込まれた Au ナノホールアレイによる周期制御. (a) 製作方法. (b) SEM 画像と透過スペクトルシフト [65].

図 1.3.13 は PDMS 上に形成したナノスクエアアレイを二次元方向に伸縮させている [68]. 図 1.3.13 (a)において初期状態では緑色が表示されており、x 方向に伸長すると周期が拡大し、散乱ピークがレッドシフトして赤色が表示されている。また、y 方向に伸長すると x 方向の周期は縮小するため、ブルーシフトして紫色が表示されている。図 1.3.13 (b)のデモンストレーションでは、465 nm-505 nm の波長を持つシアン光源を使用して、周期の異なる三文字を伸縮させることで入射波長に対応する周期の文字のみ発光させることに成功している。

(a)



(b)

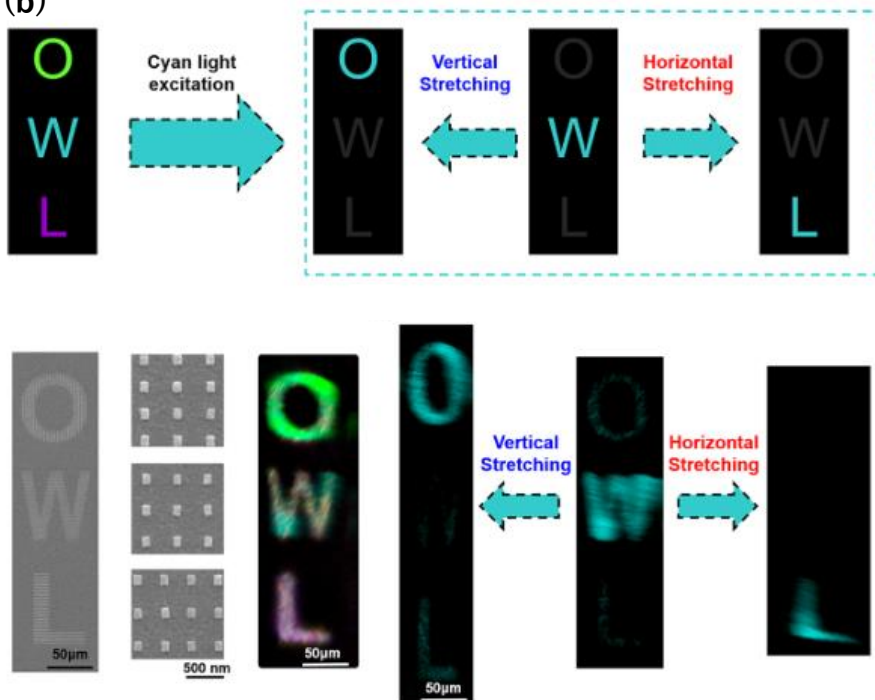


図 1.3.13. PDMS 基板に形成された Al ナノスクエアアレイによる二次元方向の周期制御. (a) 散乱スペクトルシフト. (b) SEM 画像と伸縮に伴う発光文字の変化[68].

図 1.3.14 は、プラズモニック構造を形成した PDMS 基板を静電櫛歯型アクチュエータと一体化した構造である[100]. 図 1.3.14 (a)のように、四方向から PDMS 基板を 200 V の印加電圧で伸長することで Al ディスクの周期を調整している. 図 1.3.14 (b)は製作フローを示しており, Si のモールド内に電子ビーム(electron beam, EB)リソグラフィによりプラズモニック構造を製作後, PDMS を 20  $\mu\text{m}$  の膜厚で形成して離型する. アクチュエータは PDMS とは別に製作し, 最終的に接合する. 図 1.3.14 (c)に示されたように, シミュレーションでは視認可能な程度の RGB を出力できている.

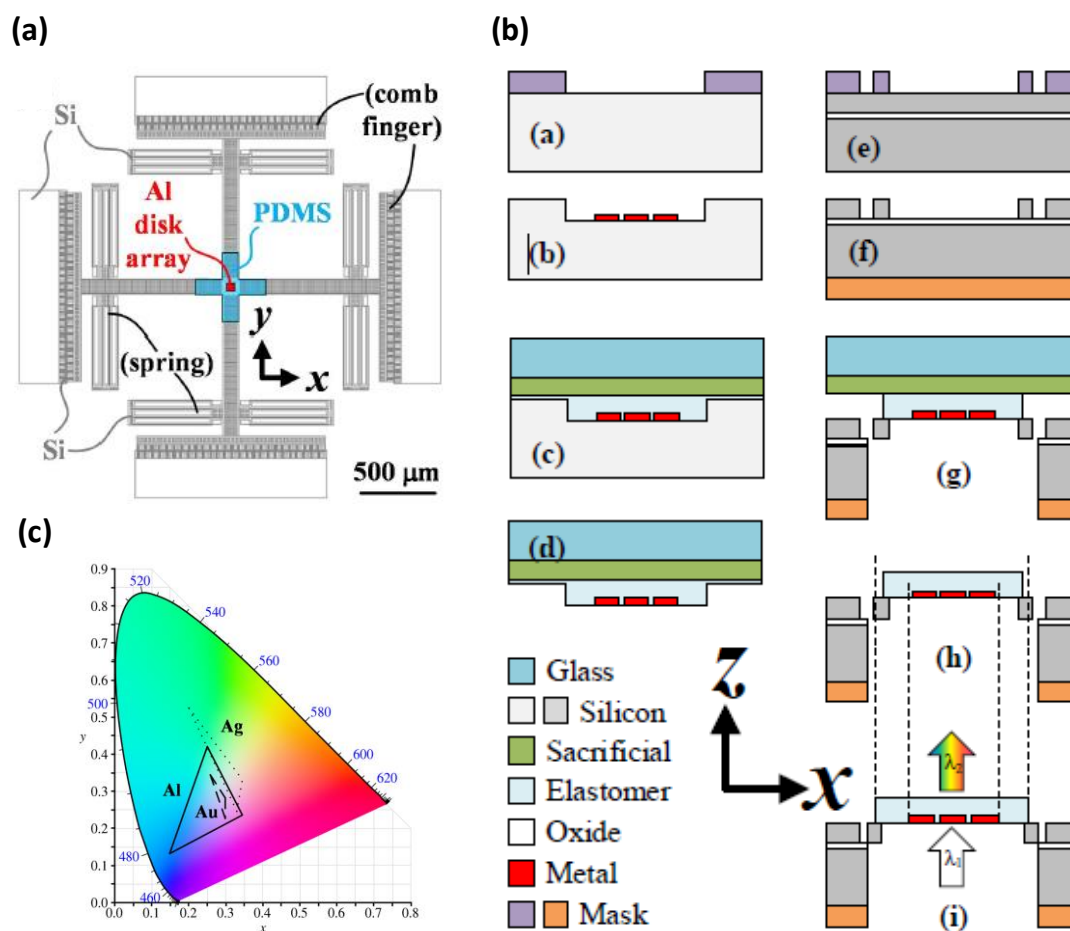


図 1.3.14. MEMS アクチュエータと一体化したチューナブルカラーフィルタ. (a) デバイス構造の上面図, (b) プラズモニック構造部分の拡大図, および(c) 櫛歯のモデル図[100].

これまで紹介してきたほとんどの先行研究は, エラストマーの膜厚がミリ

ーダーであり，デバイス応用を考慮したときに MEMS との一体化が困難である．また，数十  $\mu\text{m}$  でも MEMS アクチュエータの駆動力で伸長することが困難である．次節では，これらのデバイス応用に向けた課題について述べる．

## 1.4 MEMS 可変カラーフィルタに向けた課題

1.3.4 節で述べたバルクエラストマーを基板としたデバイスを MEMS アクチュエータに一体化することで，伸縮駆動としてのフレキシブル MEMS デバイスが実現し，表面プラズモン共鳴による光学特性をリアルタイムに制御することができる．しかしながら，PDMS で製作されたプラズモニック構造は，膜厚が数十  $\mu\text{m}$ -数  $\text{mm}$  にもなるため，駆動機構となるマイクロアクチュエータが大型化するか，一体化そのものが困難になることが予想される．アクチュエータと PDMS シートが一体化されたデバイスの先行研究では，これまでのところ膜厚が数百  $\mu\text{m}$  以上になり[93, 94]，非常に分厚い構造であった．要因の一つとしては，高分子ナノシートを使用したデバイス製作がハンドリング，材料強度，基板への密着性，製作(有機溶剤処理，ウェット・ドライエッチング，微細加工等)の面で高分子バルク材料と全く異なり，従来の製作プロセスが通用しないことにあると考えられる．また，熱架橋時に PDMS が収縮するため，PDMS 薄膜の自己支持性を保ちながら剥離することが困難である．

基板シートを伸縮する駆動力は，次式に示すようにシート膜厚に依存するため，先行研究の厚膜デバイスでは駆動電圧が増加する．

$$F = E\epsilon tw \quad (1.2)$$

$E$ ， $\epsilon$ ， $t$ ，および  $w$  は，それぞれヤング率，ひずみ量，基板シートの厚さ，および伸張方向に垂直な方向のシート幅である．ここで，一般的な MEMS アクチュエータの発生力による先行研究フィルタの駆動を検証する．アクチュエータ方式は，比較的発生力が大きくシート伸縮に適した静電型と圧電型に

着目すると，発生力は最大で  $10^{-3}$  N である[101]．ひずみ率は，仮に先行研究[66]を参照すると，ヤング率 6.7 MPa の PDMS (一般的に 1-10 MPa)上に形成された格子周期 322 nm，格子幅 151 nm の二次元ドット構造において，ひずみ 0.39 を印加したときに 240 nm のスペクトルシフトが得られている．これより，可視光帯域を 400 nm-700 nm とすると最大レンジは 300 nm となり，このときに予想されるひずみは 0.49 となる．画素幅を  $40\ \mu\text{m}$  とすると，(1.2)式より駆動可能な最大シート膜厚は以下の通りである．

$$t = \frac{F}{E\epsilon w} = \frac{10^{-3}}{(6.7 \times 10^6) \times 0.49 \times (40 \times 10^{-6})} \approx 7.6\ \mu\text{m} \quad (1.3)$$

概算結果より，アクチュエータで駆動するためには  $7.6\ \mu\text{m}$  以下の膜厚が要求され，先行研究のフィルタでは困難であることが分かる．

これらの課題を改善するために，スチレン系の熱可塑性エラストマーの一種である poly(styrene-butadiene-styrene) (SBS)トリブロック共重合体を，グラビアコーティング法でナノ膜厚に調製した SBS ナノシートに着目した[102, 103]．SBS ナノシートの詳細および光学・機械特性の評価については第 3 章で述べる．SBS ナノシートは数百 nm の膜厚で数十%以上の弾性変形領域を示すため，(1.2)式から予想されるように低消費電力でのシート伸縮駆動が可能になる．また，自立ナノシートとして扱うことができるため，簡便に自己支持膜がキャビティを持つ基板に固定された中空構造を形成できる．ヤング率 45 MPa の SBS ナノシートを用いる場合，(1.3)式よりアクチュエータで駆動可能な膜厚は以下の通りである．

$$t = \frac{F}{E\epsilon w} = \frac{10^{-3}}{(45 \times 10^6) \times 0.49 \times (40 \times 10^{-6})} \approx 1.1\ \mu\text{m} \quad (1.4)$$

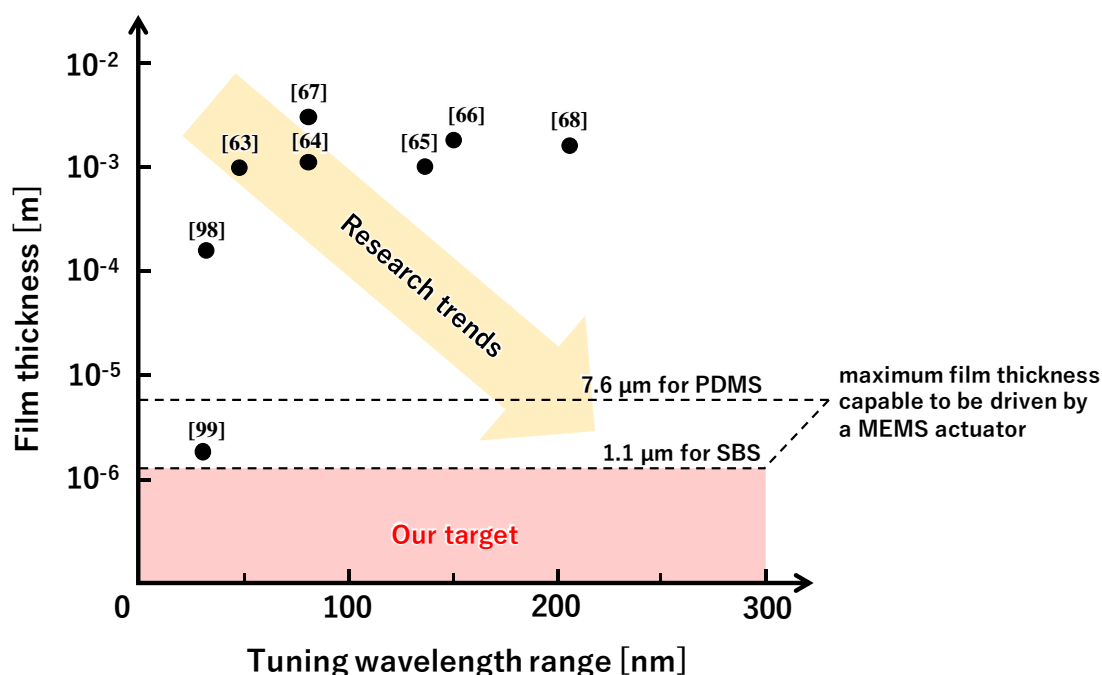
これより，本研究では最終的に膜厚  $1.1\ \mu\text{m}$  以下の SBS ナノシートを用いて伸縮性プラズモニックメタ材料を製作する必要がある．

## 1.5 本研究の目的および意義

e-skin システムの研究では、従来の電子駆動回路にはじまり、センサ、発光素子、発電素子等が組み込まれてきた。今後、貼り付け型表示素子の開発進展に伴い重要となる課題は、形態自由度の高いデバイスを成す薄膜かつ簡素構造、エネルギーハーベスティングにより自立給電可能な超低消費電力、電子ペーパーとすみ分けるためのカラー表示機能だと思われる。しかしながら、現状では既存技術の更なる進歩または新たな技術の原理実証を要する段階である。本研究では、表示素子に応用可能な新たな技術として表面プラズモン共鳴を利用したカラーフィルタに着目した。先行研究では、膜厚が数 mm のバルクエラストマーを伸縮させ、プラズモニックサブ波長格子の構造周期を変えることでスペクトル特性を動的に制御する動的色変調を原理実証してきた。しかしながら、伸縮駆動エネルギーが膜厚に比例することから、ミリ膜厚のシート基板は一般的なアクチュエータ発生力での駆動が困難となる見積もりが得られている。図 1.5.1 に動的色変調特性を有する先行研究について膜厚および色変調帯域幅をまとめた。先行研究は PDMS を用いているため、駆動可能な膜厚は(1.3)式より  $7.6 \mu\text{m}$  以下となる。また、PDMS は薄膜形成時に熱架橋による収縮で自立薄膜の形成が難しい。

本研究では、自立薄膜の中空構造の形成が簡便でセンチメートルスケールの大面積で調製可能な SBS ナノシートを用いて伸縮性プラズモニックメタマテリアルを製作する。MEMS アクチュエータで駆動可能な最大膜厚は(1.4)式の概算結果より  $1.1 \mu\text{m}$  以下となることから、デバイスはサブミクロン以下の膜厚で製作する。光学特性は、格子周期の異なる画素を作り分けるまたは基板シートの伸縮で格子周期を制御することで、可視光の波長帯域  $400 \text{ nm} - 700 \text{ nm}$  で透過/反射スペクトルをシフトさせる動的色変調を原理実証する。本研究の完成により、伸縮性プラズモニックメタマテリアルと MEMS アクチュエータとが一体化された MEMS 可変カラーフィルタの実現が期待される。図 1.5.1 において、本研究の目標は赤い領域で示した色変調帯域幅  $300 \text{ nm}$ 、デバイス膜厚  $1.1 \mu\text{m}$  以下となる。これより本研究の伸縮性プラズモニックメタマテリアルは、動的色変調機能を有するマイクロデバイスの実現に

向けた研究を大いに進展させるものとなる。



[63] X. Zhu, et al., <i>Nano Res.</i> <b>2010</b> , 3.	[67] S. Olcum, et al., <i>Opt. Express</i> <b>2010</b> , 17.
[64] U. Cataldi, et al., <i>J. Mater. Chem.</i> <b>2014</b> , 2.	[68] M. L. Tseng, et al., <i>Nano Lett.</i> <b>2017</b> , 17.
[65] D. Yoo, et al., <i>ACS Nano</i> <b>2015</b> , 9.	[98] Y. Shen, et al., <i>ACS Photonics</i> <b>2015</b> , 2.
[66] S. Song, et al., <i>Adv. Opt. Mater.</i> <b>2017</b> , 5.	[99] P. Gutruf, et al., <i>ACS Nano</i> <b>2016</b> , 10.

図 1.5.1. 動的色変調デバイスの膜厚および色変調帯域幅[63–68, 98, 99].

本研究の意義は以下に列挙し，図 1.5.2 にまとめた。

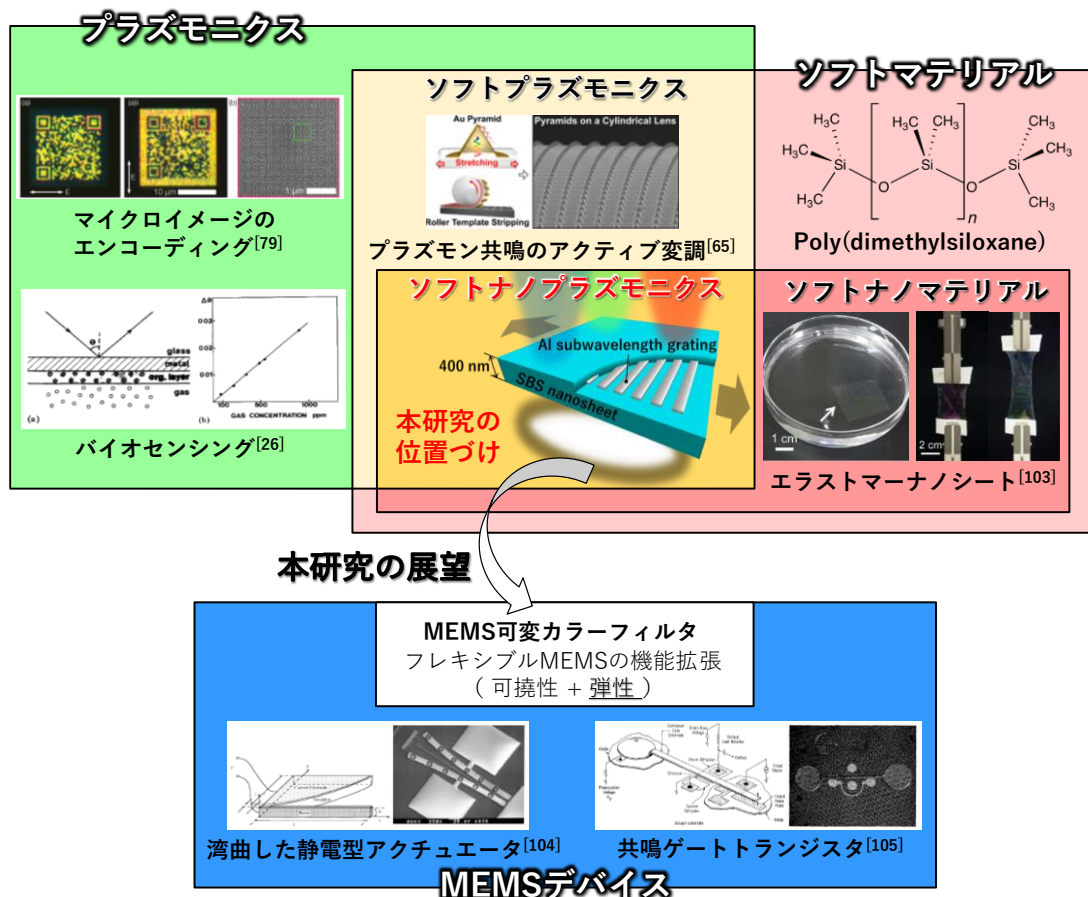
### 1. ソフトナノプラズモニクス分野の開拓

表面プラズモン共鳴を利用するプラズモニクスデバイスは，屈折率や光の入射角に応答するバイオセンサで実用化されており，その他の光学デバイスでも応用研究が行われている。ソフトマテリアルの研究領域では，エラストマーである PDMS の弾性変形を利用して表面プラズモンに依存する光学特性のアクティブ変調に着手されている。中でも本研究では，ソフトナノマテリアルに属する膜厚数百 nm のエラストマーナノシートを利用し，プラズモニクスへ一体化した初めての異分野融合デバイスとなる。



## 2. フレキシブル MEMS の機能拡張

本研究は、MEMS デバイス化に向けた伸縮性プラズモニックメタマテリアルを製作するものである。展望として、本研究のデバイスを MEMS アクチュエータの駆動機構とした MEMS 可変カラーフィルタの実現が期待される。従来のフレキシブル MEMS デバイスは、バルクエラストマーをフレキシブル基板、ダイアフラムとして使用したときの柔軟性(可撓性, flexibility)を意味していた。故に本研究は、フレキシブル MEMS デバイスに伸縮性(弾性, elasticity)の要素を付与し、広義の“フレキシブル”へ機能を拡張させ、分野の発展に貢献する後続研究の基盤技術となるだろう。



[26] B. Liedberg, et al., *Sens. Actuators* **1983**, 4.

[65] D. Yoo, et al., *ACS Nano* **2015**, 9, 11.

[79] E. Heydari, et al., *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 35.

[103] N. Sato, et al., *Soft Matter* **2016**, 12, 45.

[104] R. Legtenberg, et al., *J. Microelectromech. Syst.* **1997**, 6, 3.

[105] H. C. Nathanson, et al., *IEEE Trans. Electron Devices* **1967**, 14, 3.

図 1.5.2. 本研究の意義[26, 65, 79, 103–105].

第 2 章では，原理検証として膜厚を数百 nm オーダーに形成可能な既存の非伸縮高分子材料を使用したプラズモニックカラーシートの製作について述べる．第 3 章では，伸縮性プラズモニックカラーシートの製作に向けた予備検討として，エラストマーナノシートの光学・機械特性を評価することでデバイスへの適用可能性を述べる．第 4 章では，エラストマーナノシートへの AI パターン転写手法を新たに考案し，転写によるプラズモニックカラーシートの製作について述べる．第 5 章では，埋め込み構造による伸縮性プラズモニックカラーシートの製作およびシート駆動力について述べる．

## 第 2 章 高分子ナノ薄膜を用いたプラズモニックカラーシート

エラストマーをプラズモニックメタマテリアルへ応用した先行研究では、膜厚が数 mm 程度のバルク基板で製作されていた。そのため、伸縮駆動機構との一体化が困難であり、駆動に要するエネルギーも増加する。デバイス化のためには、自立薄膜かつ伸縮性の両要素を実現する必要がある。先ず本章では、伸縮性と自立薄膜形状を有するプラズモニックメタマテリアルに向けた基礎段階として、自立薄膜での実現に着目した。膜厚が数百 nm オーダーの高分子ナノ薄膜を基板としたプラズモニックメタマテリアルの試作では parylene を用いた。parylene はプラスチック材料であるため伸縮性に乏しいが、半導体製造プロセスに成熟しており薄膜形成が容易である。本検討によって、支持基板に高分子ナノ薄膜を用いたプラズモニックメタマテリアルの光学特性を原理実証した。また、自立膜の反りが光学特性へ与える影響を考察した。

## 2.1 デバイス構造

図 2.1.1 に本研究で提案するプラズモニックカラーシートの模式図を示す。従来と同様に、材料の誘電率と金属パターンの形状パラメータを適切に設計することで、フレキシブル構造においても EOT による透過/反射スペクトルを得ることができる。金属回折格子の材料には資源が豊富で加工性に優れた Al を使用した。また Al は、表面プラズモンの励起エネルギーであるプラズマ周波数が、プラズモニックカラーフィルタでよく利用される貴金属である金・銀より高く、紫外波長領域においても表面プラズモンを励起することができ、CMOS 製造プロセスとも互換性を持つ。プラズマ周波数  $f_p$  は以下の式で与えられる[21]。

$$f_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}} \quad (2.1)$$

ここで、 $N$  は金属における単位体積当たりの自由電子の数、 $e$  は素電荷、 $m$  は電子の質量である。(2.1)式より Al のプラズマ周波数は  $3.82 \times 10^{15}$  Hz、銀の場合は  $2.17 \times 10^{15}$  Hz となり Al の方が高いことが分かる。高分子ナノ薄膜としては、容易に数百 nm オーダーの薄膜を形成可能な parylene を選択した。一般的な半導体材料は自立膜をリリースしたときに熱残留応力による反りが生じる[106, 107]。一方で、parylene は常温 CVD(Chemical Vapor Deposition) で成膜されるため自立膜をリリースしたときの熱残留応力による反りが生じない。カラーフィルタが入射光に対して反っている場合、回折格子に入射角依存性があるためにフィルタ面内で透過光スペクトルに不均一性を持つと考えられる。また、半導体プロセスとの整合性が良くカバレッジ特性にも優れている。試作では、金属周期ごとに別々の画素を作り分けた。周期は 400 nm から 600 nm まで 50 nm 刻みで設計した。Al サブ波長格子の幅は全て 250 nm で統一している。伸縮性シートの伸縮により金属周期を変更してプラズモニックカラーシートを機能させるため、格子幅は常に一定としなければならない。Al サブ波長格子の高さは 50 nm である。底面の parylene と上面の

parylene の膜厚は、それぞれ 500 nm, 300 nm とした. Al サブ波長格子アレイは parylene に埋め込んだ構造になっている. 全体のシート膜厚は 800 nm である. 理論上, 異常透過現象は単一スリットのプラズモニックカラーフィルタでも生じる. 画素の最適化に関する検討では,  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  サイズでの実現が報告されている[108]. 本研究グループでは,  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  のフィルタエリアが基板から自立した構造を持つプラズモニックカラーフィルタを報告し, さらに  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  のフィルタ製作に成功している[85]. 画素ピッチは原理検証のために最適化を考慮せず, 十分な光強度による測定で S/N 比が低減される  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  サイズで設計した. 最小画素サイズの最適化は今後の検討課題である.

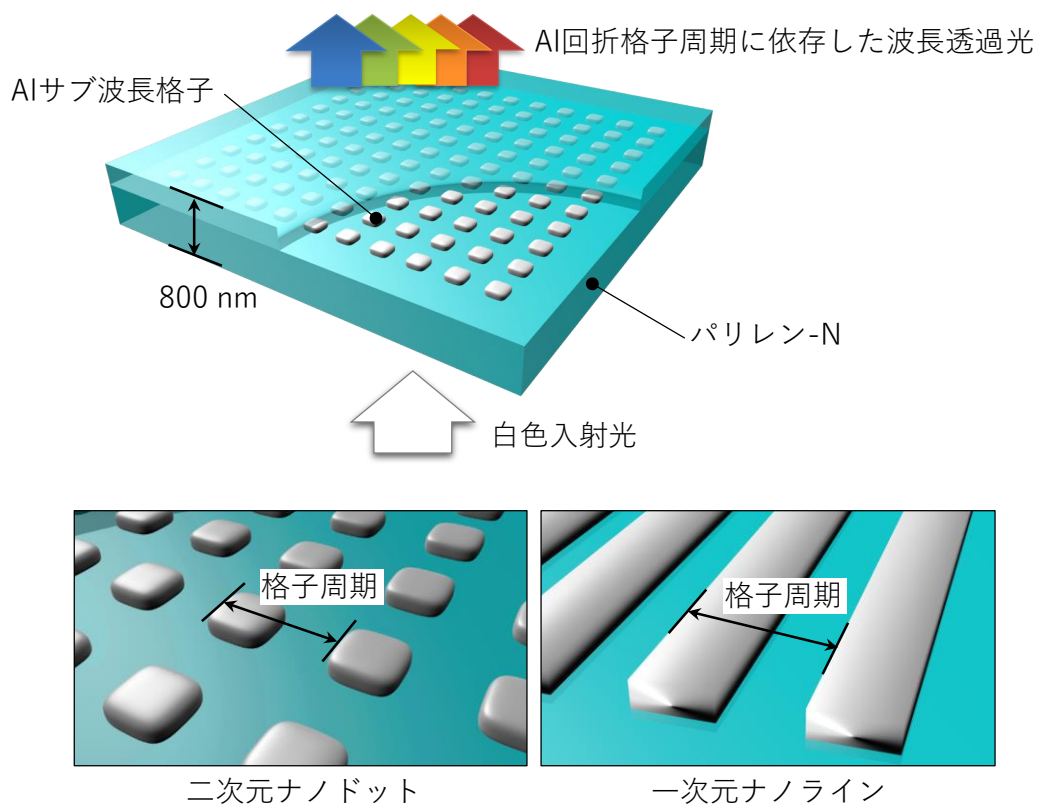


図 2.1.1. 高分子ナノ薄膜を用いたプラズモニックカラーシートの模式図.

## 2.2 光学設計

図 2.2.1 に parylene を用いたプラズモニックカラーシートの解析モデルを示す．解析ではカラーシートの裏面から TM 偏光を入射している．Al は設定波長 500 nm の無損失 Drude モデルを採用した．parylene の誘電率は 1.661 である．入射パルス波源は強度 1000 V/m，パルス幅 0.05 fs とした．解析領域は，解析の便宜を図るために Al サブ波長格子の周期方向(x)と格子の方向(y)に周期境界条件(PBC)を設定して回折格子配列を再現した．波源入射方向(z)は Mur の吸収境界条件(ABC)を設定して解析領域境界面での反射を抑制した．Mur の吸収境界条件とは，精度より簡便さのために広く用いられてきた手法である[109]．離散化した Yee 格子のセルサイズは，10 nm ( $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ ) とした．FDTD 法では，解析する最大周波数に対してセルの一边を 1/10 波長程度以下にすることで十分な解析精度が得られる[110]．透過/反射係数を計算するときの波長分解能は 1.11 nm と設定した．

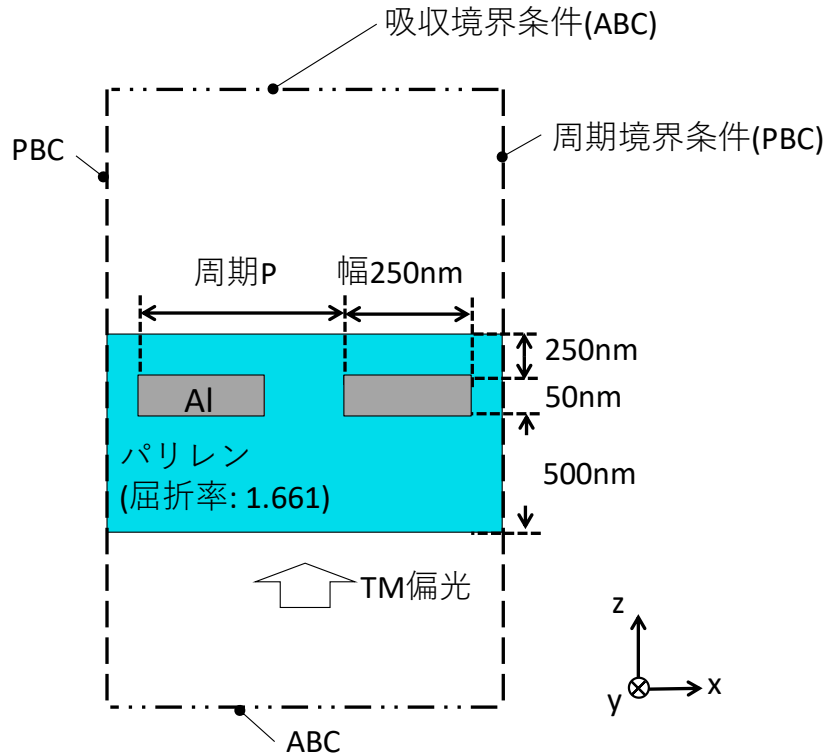


図 2.2.1. 提案構造の FDTD 解析モデル断面図.

図 2.2.2 に時間領域差分法(Finite-Difference Time-Domain, FDTD)によって解析した透過光スペクトルを示す. 図 2.2.2 より, 解析した透過光スペクトルの透過率は二次元ナノドットおよび一次元ナノストライプにおいて 60%以上を示し, 従来のプラズモニックカラーフィルタより高い. 金属パターン周期を 400 nm から 600 nm まで拡大すると, 100 nm-150 nm 程度の長波長側への波長シフトが得られた. 周期をさらに小さくすることで青色波長 500 nm 付近も表示することが可能である. 解析結果より, バルク基板に固定されたプラズモニックカラーフィルタに対して parylene に Al サブ波長格子を埋め込んだ構造においてもカラーフィルタ性能が得られることが示唆された. Si 基板の撮像素子にこれらの自立構造をもつカラーフィルタを一体化した場合, 解析より透過ピーク波長はおおよそ同様になる.

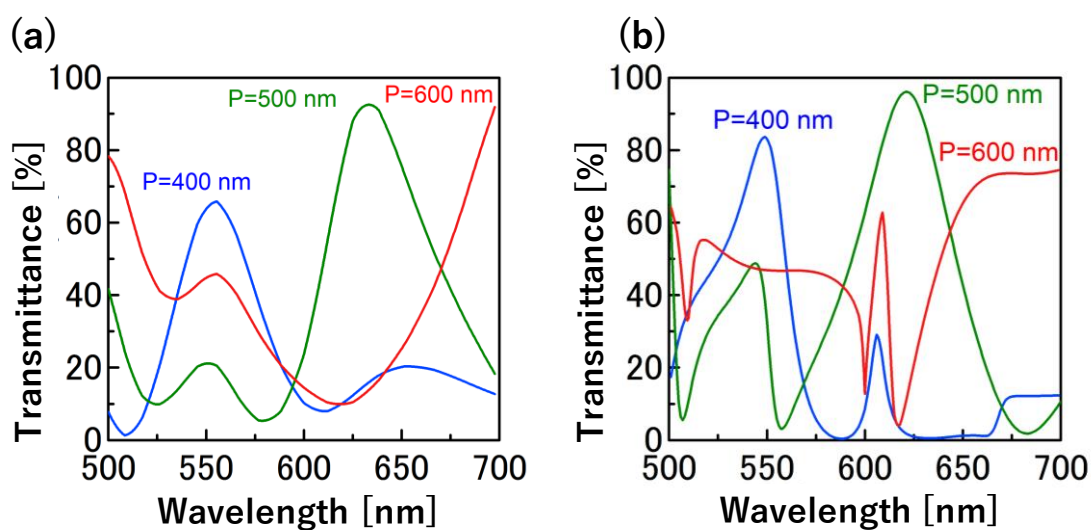


図 2.2.2. parylene を用いたプラズモニックカラーフィルタの透過光スペクトル解析結果. (a) 二次元 Al ナノドット構造, および(b) 一次元 Al ナノストライプ構造. (P: 格子周期)

表面プラズモンによる光の異常透過は, 最小で金属格子 2 本からなる画素サイズ  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  の回折格子において確認された[111]. parylene を用いたプラズモニックカラーシートの画素縮小化による影響を確認するため, 格子

周期 450 nm における Al サブ波長格子 10 本(画素サイズは $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ )の場合と、無限格子の場合を解析し比較した結果を図 2.2.3 に示す。これより、共鳴ピーク波長の透過率が Al サブ波長格子 10 本では減少しているが、共鳴ピーク波長は変わらないことが分かる。すなわち色彩に影響はなく、デバイス設計時に要求される透過率の範囲で開口率(一画素あたりに光出力部の占める面積の割合)を小さく設計することが求められる。解析結果では  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  の画素面積で 50%以上の十分な透過率を示しているため、1000 ppi の高解像度画素アレイが期待される。

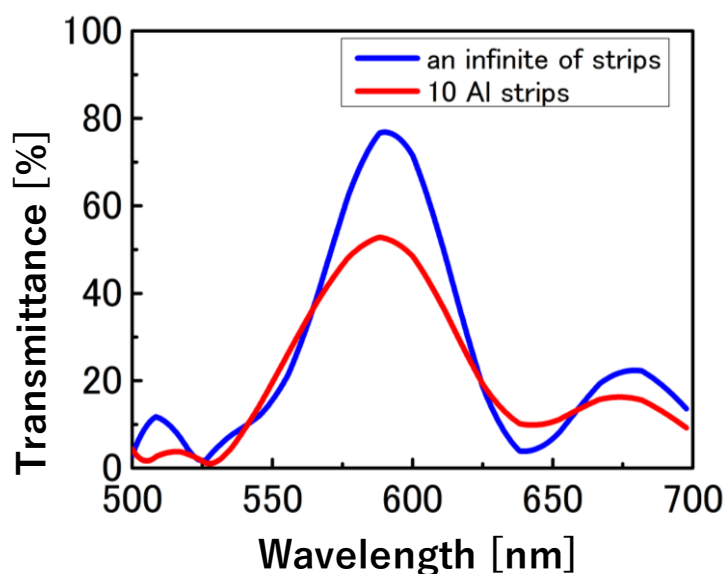


図 2.2.3. Al サブ波長格子 10 本および無限格子における透過光スペクトルの比較。

## 2.3 製作プロセス

parylene を用いたフレキシブルカラーシートの製作プロセス断面図を図 2.3.1 に示す。以下に製作工程を列挙する。

- (a) Si ウェハは膜厚  $280 \mu\text{m}$  を使用した。薄い Si 基板を使用することで基板貫通孔の形成を容易にした。



- (b) 酸化前洗浄として RCA 洗浄を行い，エッチングマスクとして膜厚 1  $\mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  薄膜をウェット酸化により形成した．表面の  $\text{SiO}_2$  薄膜は，電子線描画 (EB) 用マークの形成を容易にするため裏面に保護レジスト (OFPR8600 52 cp: 東京応化) を塗布した状態で BHF によりエッチングした．
- (c) EB 直接描画時にアライメントをとるため，表面に EB アライメントマークのレジストパターンを形成した．マークは Si 系 RIE(L-451D-L: ANELVA) による異方性エッチングで Si 基板に形成した．
- (d) 裏面プロセスのため表面に保護レジストを塗布した．両面アライナー (MA6/BA6: ズースマイクロテック株式会社) を使用して裏面基板開口部のフォトリソグラフィを行い，BHF により開口部の  $\text{SiO}_2$  薄膜をエッチングした．開口面積は設計画素面積と同じ  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  とした．次におよそ 30  $\mu\text{m}$  の犠牲層を形成するため， $\text{SiO}_2$  薄膜をマスクとして ICP-RIE(MUC21-RD: 住友精密工業) により Si 基板裏面からおよそ 250  $\mu\text{m}$  垂直にハーフエッチングした．この際，エッチングガスとして  $\text{SF}_6$ ，側面を保護するパッシベーションガスとして  $\text{C}_4\text{F}_8$  を使用した微細ボッシュプロセスを用いる Deep-RIE を行った．その後，両面のレジストを除去した．このとき犠牲層が壊れやすい状態にあるため，SPM による有機物除去で発生する気泡が構造を破壊する恐れがある．通常 SPM は  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$  の混合比で 150  $^\circ\text{C}$  に加熱した状態で使用するが，本工程に限り， $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$  の混合比で加熱せずに使用することで，反応時の気泡発生を抑制した状態でレジストを除去した．
- (e) parylene 蒸着装置 (PDS2010: 日本 parylene 株式会社) によりカラーシートの基板となる parylene-N を 500 nm 成膜した．この際，無機物の Si 基板と有機物の parylene との密着性を向上するため，IPA: 超純水 : A-174 (シランカップリング剤: 日本ユニカー株式会社) = 100 : 100 : 1 で混合したプロモーション A-174 溶液を作製して Si 基板に浸透させた．
- (f) EB レジスト (ZEP520A-7: 日本ゼオン) を parylene 表面に 270 nm 塗布した．絶縁膜である parylene は描画時にチャージアップする恐れがある．チャージアップが発生すると電子線が曲がるため正確に描画できない

ことが知られている．このため，炭素を含んだ溶液であるエスペイサー (300Z: 昭和電工株式会社) を電子線レジスト上に塗布した．EB 描画装置では，サンプル表面の導電を取るためプローブが取り付けられており，エスペイサーと通電することで表面のチャージアップを防いでいる．EB 直接描画(ショットピッチ: 40nm, ドーズ: 40  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )での露光後，現像することで Al サブ波長格子の逆パターンを電子線レジストで形成した．

- (g) EB 蒸着装置(ED-1600: SANVAC)により純 Al(99.999%)を 50 nm 蒸着(80 mA, 6 kV)した．表面プラズモン共鳴は金属微細格子に大きく影響を受けるため，蒸着レートは 1.0  $\text{\AA}/\text{s}$  以下とした[30]．次に ZEP レジストの剥離液 ZDMAC に浸すことでリフトオフした．その後，超臨界乾燥することで Al サブ波長格子アレイを形成した．
- (h) (e)と同様に parylene 蒸着装置により，Al 格子を覆うように膜厚 250 nm の parylene を成膜した．これにより，parylene の合計膜厚はおよそ 800 nm となった．
- (i) 最後に犠牲層として残していた Si メンブレンを，XeF<sub>2</sub> エッチング(e1- $\beta$ : XACTIX)により基板裏面からエッチング(1.5 Torr, 60s)することでプラズマのチャージアップの影響を受けることなく parylene シートをリリースした．

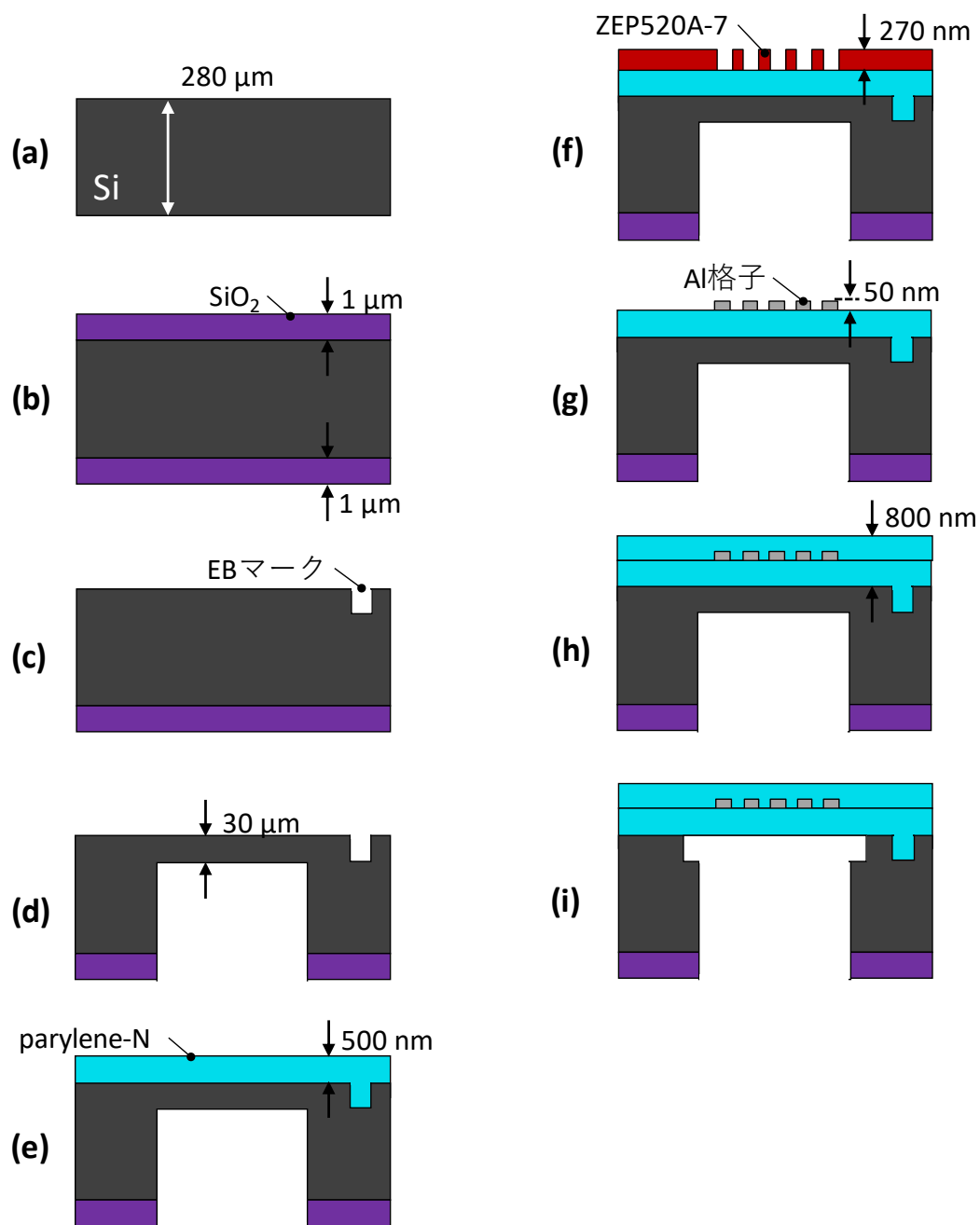


図 2.3.1. 高分子ナノ薄膜を用いたプラズモニックカラーフィルタの製作プロセス断面図.

## 2.4 製作結果

### 2.4.1 Alサブ波長格子のSEM観察

製作した Al サブ波長格子の SEM 画像を図 2.4.1, 図 2.4.2 に示す. 図 2.4.1

の一次元ナノストライプ形状の Al 格子は parylene 上に製作されたもので、parylene は Si 基板からリリースされていない状態である。格子周期は 400 nm から 600 nm まで 50 nm 刻みで設計されたもので、製作誤差は SEM による測定では最大で 20 nm 程度であった。ナノストライプ形状の Al 格子幅は最大で 20 nm 程度の製作誤差が生じ、250 nm の設計値から 270 nm に広がった。これらの原因としては、Al サブ波長格子を形成するとき、リフトオフレジスト用パターンの EB レジストが過現像により設計値より細くなったため、格子幅が広がったと考えられる。格子幅は表面プラズモン共鳴に直接関係するパラメータではないため、共鳴ピーク波長が著しく変化することは考えられない。一方で、格子幅の変化は共鳴ピークの半値幅に影響することが実験的に示されている[28]。しかしながら、従来の金属格子一層ではなく誘電体-金属-誘電体(MIM)とする構造でスペクトルの半値幅減少が期待できることが既に報告されている[36, 46–51]。本研究グループでは並行して、ナノインプリント技術を用いた MIM 構造の製作を検討している[60]。今回の試作では高分子ナノ薄膜を用いたプラズモニックカラーシートの原理検証を目的としており、今後の製作で特性改善に向けて MIM 構造を応用することによって光学特性は改善できると考えられる。

図 2.4.2 は、原理検証のために Al サブ波長格子の二次元ナノドット構造を一次元方向に拡大した場合を想定して格子周期を作り分けたものである。サブ波長構造を二次元に拡張することにより偏光依存性のないカラーフィルタを作製することができる。そのため縦方向の周期は 400 nm で固定し、横方向に周期を 400 nm から 600 nm まで拡大している。製作結果より、縦および横方向の周期が同じ 400 nm では形成に成功しているが、縦および横方向の周期が異なるパターンでは Al ナノドットが parylene から剥離した。原因としては、図 2.3.1 (g)の製作プロセス工程でリフトオフを行った際、図 2.4.3 の断面図に示すようにリンス液を乾燥するときに Al ナノドット間に表面張力が生じたためにパターンが崩れたと考えられる。剥離したナノドット形状はナノストライプ形状より表面張力の影響が大きい。また、縦および横方向で周期が異なるため距離に依存する表面張力が不均一に働き剥離し易くなっていたと考えられる。

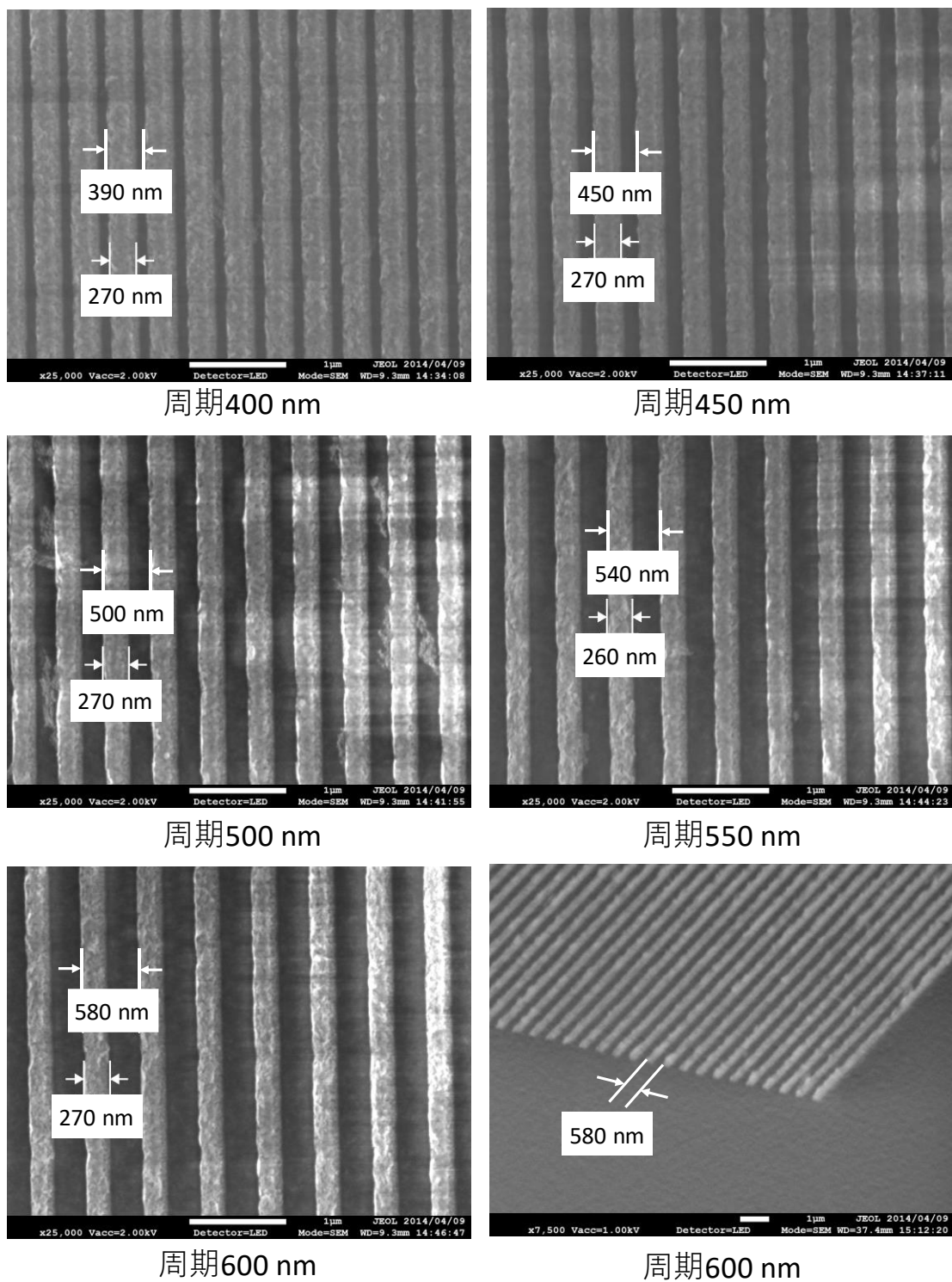
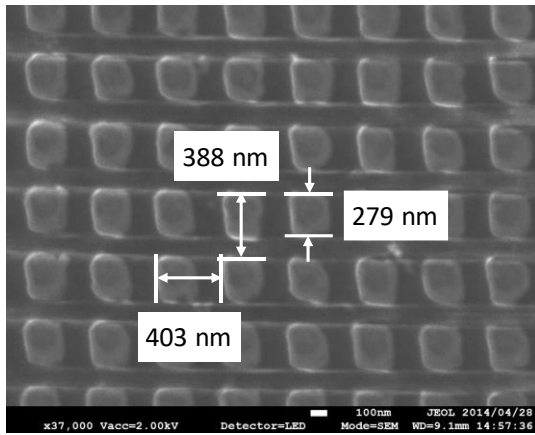
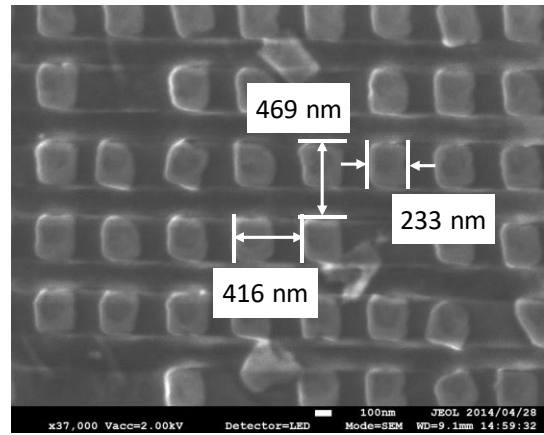


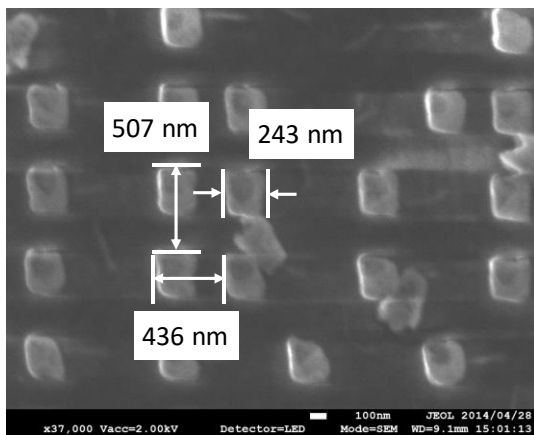
図 2.4.1. parylene 上に形成された Al ナノストライプの SEM 画像.



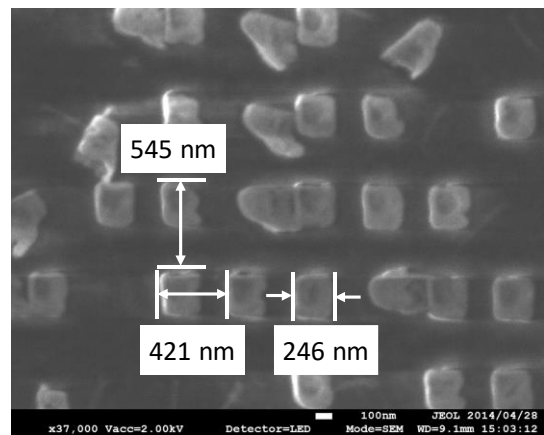
周期400 nm



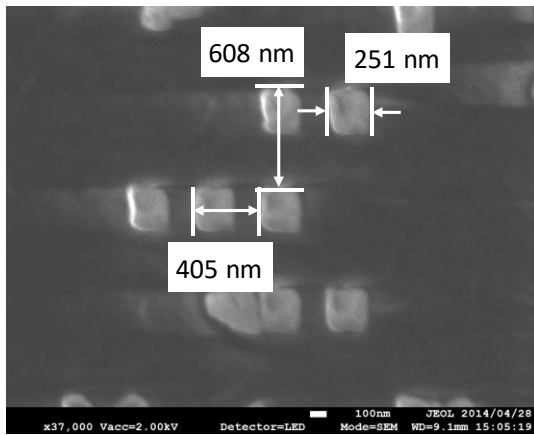
周期450 nm



周期500 nm



周期550 nm



周期600 nm

図 2.4.2. parylene シート上に形成された Al ナノドットの SEM 画像.

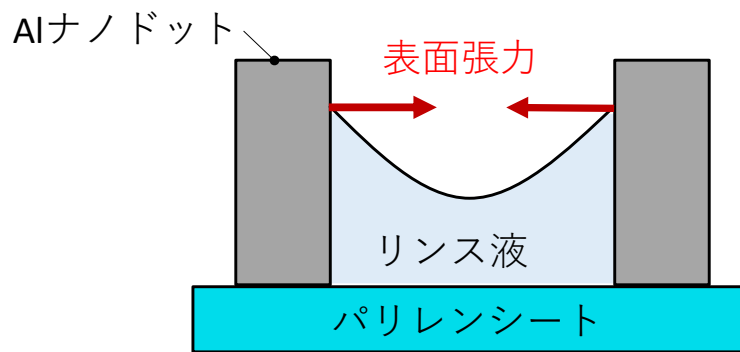


図 2.4.3. リフトオフプロセス時に生じる Al ナノドット間の表面張力の断面模式図.

ナノドットのパターン崩れ防止のため、リフトオフ後に超臨界乾燥を施した。超臨界乾燥は、超臨界流体を用いることで表面張力を発生させずにリンス液を乾燥させることができる。超臨界乾燥を行い形成した Al ナノドット格子の SEM 画像を図 2.4.4 に示す。図 2.4.4 より、製作歩留まりが 100% 近くまで改善できたことが分かる。以上の結果より、リフトオフ後のリンス液を乾燥させる際に縦および横方向に異なる表面張力が働くことで Al ナノドットが剥離しやすくなるが、超臨界乾燥により歩留まりを改善できることが実証できた。

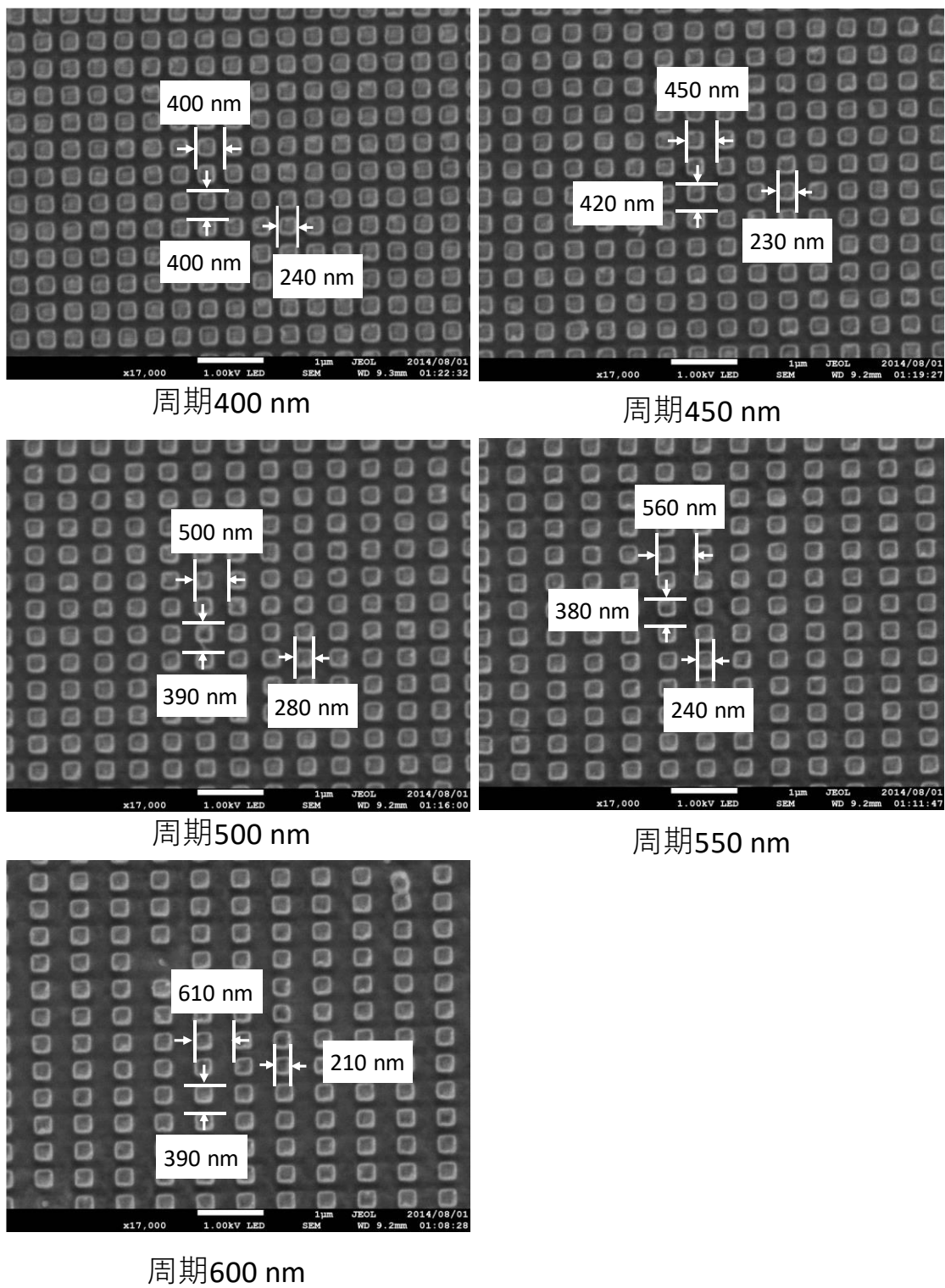


図 2.4.4. リフトオフ後に超臨界乾燥を施した Al ナノドットの SEM 画像.



### 2.4.2 カラーフィルタ自立薄膜の反り

製作したプラズモニクカラーシートを図 2.4.5 に示す．図 2.4.5 (a)は製作したカラーシートのチップ写真，(b)は格子周期 600 nm の画素に対する白色干渉顕微鏡(ContourGT-K: Bruker AXS)による表面形状測定結果，(c)は白色干渉顕微鏡画像で観察した画素の断面模式図である．チップサイズは 2 cm 四方で格子周期の異なる五つの画素を二列製作した．各画素は Si 基板の貫通孔上に製作しており，Al サブ波長格子アレイが埋め込まれた parylene が基板から自立して形成されている．図 2.4.5 (b)の干渉顕微鏡画像より，青い円を描いた基板貫通孔上に Al サブ波長格子アレイが赤く盛り上がっていることが分かる．Al 格子アレイの幅はおよそ 100  $\mu\text{m}$  で，基板貫通孔径はおよそ 90  $\mu\text{m}$  である．図 2.4.5 (a)のチップ写真より，目視で Al 回折格子による五色の色が確認された．本研究のフィルタは透過型で設計しているが，プラズモニクカラーフィルタは設計次第で反射型の波長フィルタ機能を発現する．チップ写真でも同様に，自然光が反射したことによる構造色が確認できる．

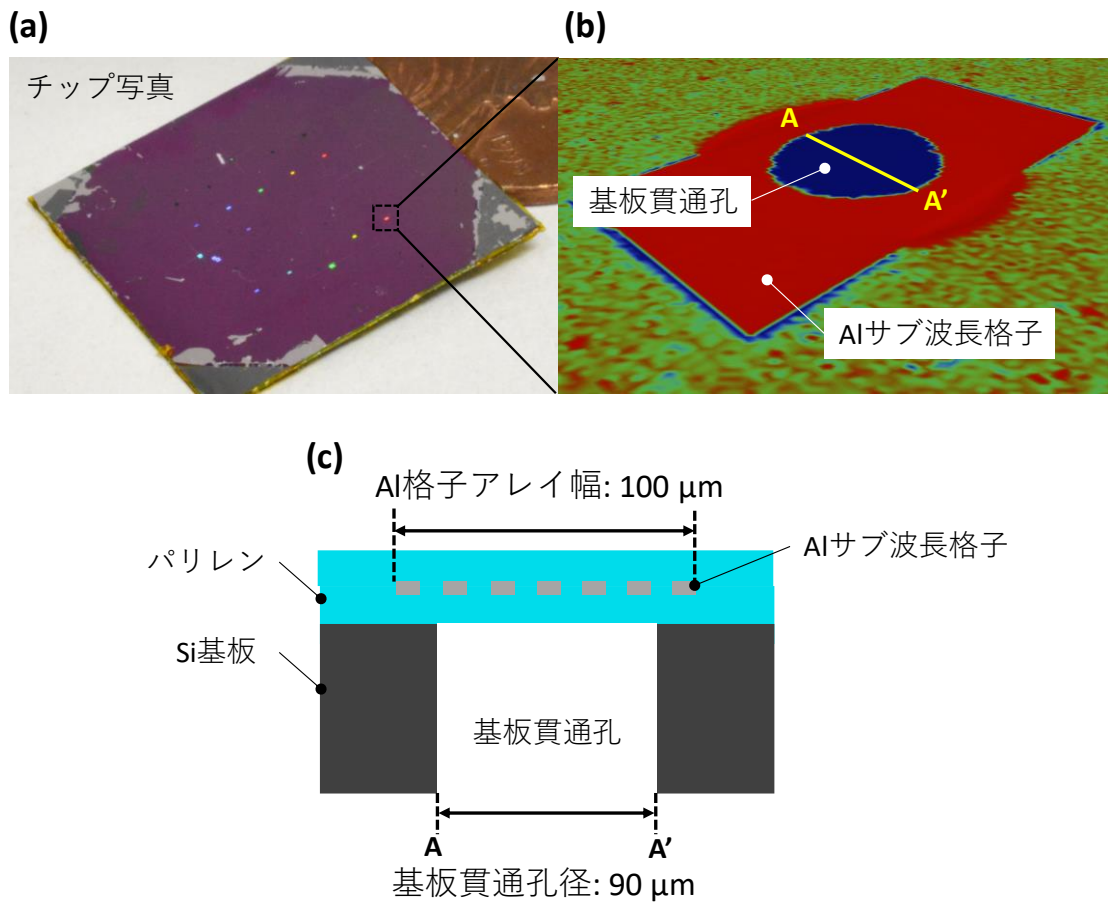


図 2.4.5. 製作したプラズモニックカラーシートの(a) チップ写真, (b) 一画素の白色干渉顕微鏡画像, および(c) 断面模式図.

図 2.4.6 に白色干渉顕微鏡により測定した自立薄膜状のプラズモニックカラーシートの断面プロファイルを示す. 断面プロファイルは, プラズモニックカラーシートの基板貫通孔上の自立薄膜部分を測定した. Al サブ波長格子の画素幅 90  $\mu\text{m}$  に対して parylene シートの反りはおよそ 900 nm であり, シート幅の 1/100 程度しか反りが生じていないことが明らかとなった. 通常の半導体材料の場合は, 一般的に薄膜をリリースした段階で薄膜形成時の熱残留応力が解放されて反りが生じてしまう. parylene は常温 CVD で形成されるため応力による反りがなく, また集積回路との一体化も可能となる.

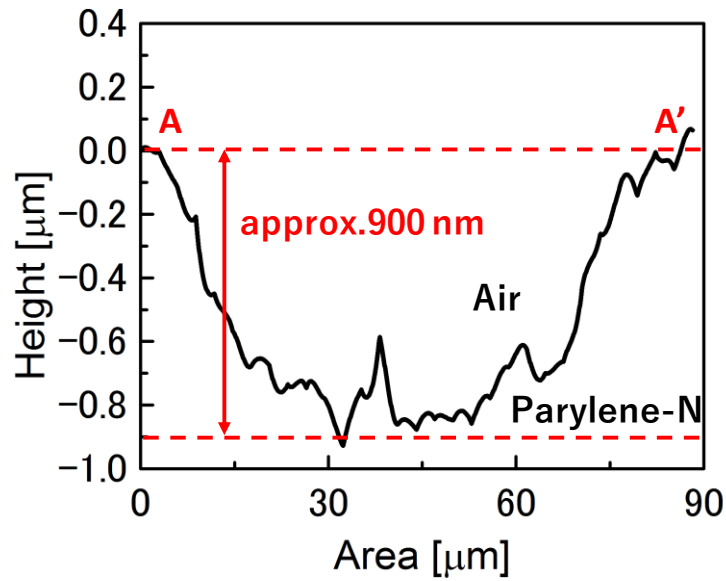


図 2.4.6. 白色干渉顕微鏡により測定したカラーフィルタ自立薄膜の断面プロファイル.

次に、カラーフィルタで生じた 900 nm の反りが光学特性及ぼす影響を評価した。プラズモニックカラーフィルタの透過光スペクトル測定は図 2.4.7 に示すような光学測定系を使用した。カラーフィルタの透過光は、垂直入射のハロゲンランプを光源として透過型光学顕微鏡(BX-51: OLYMPUS)で集光した。光ファイバ径を 200  $\mu\text{m}$ 、5 倍の対物レンズ(NA: 0.15)を使用して測定スポットを 40  $\mu\text{m}$  とした。これは、角度依存性のある回折光の垂直成分を集光するため低倍率とした。このときの視野角は $\pm 8^\circ$ である。スペクトルデータは分光器(USB4000: オーシャン옵ティクス)により検出した。

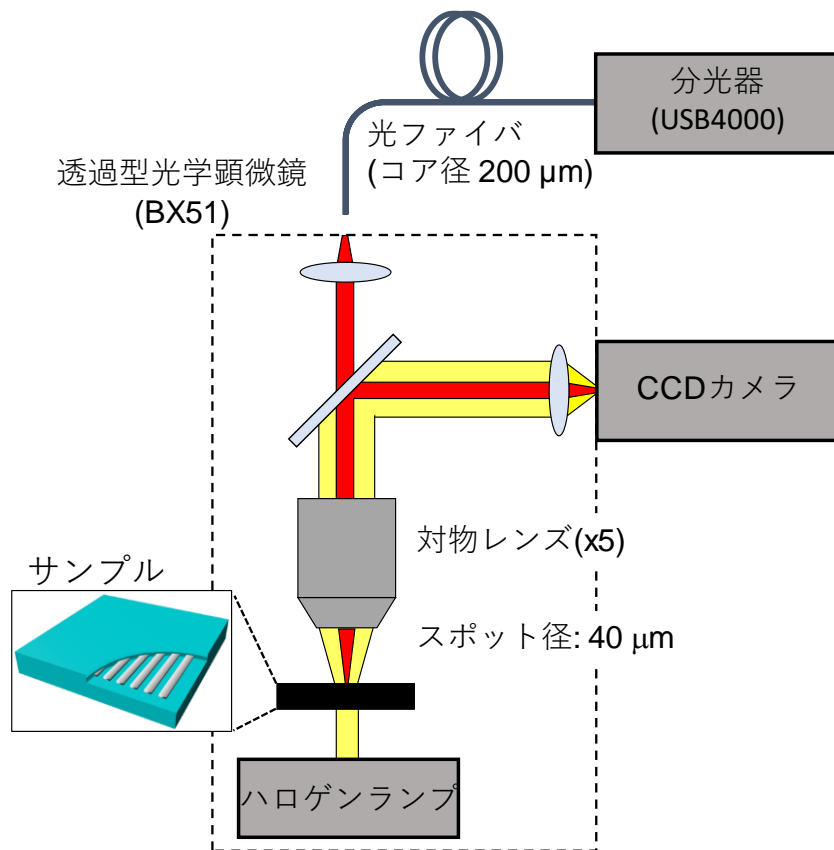


図 2.4.7. フレキシブルプラズモニックカラーフィルタの透過光測定系.

図 2.4.7 の光学測定系より測定したフレキシブルプラズモニックカラーフィルタの透過光スペクトルを図 2.4.8 に示す. スペクトルは格子周期 600 nm の画素中心と基板貫通孔端の 2 点を測定して比較した. 二点のスペクトルはほぼ一致していることから, 透過光スペクトルへの影響として parylene シートの 1% 程度の反りは無視できることが分かった. 以上の結果より, parylene を用いた自立薄膜状のプラズモニックカラーシートの構造製作が十分可能であることが実証された.

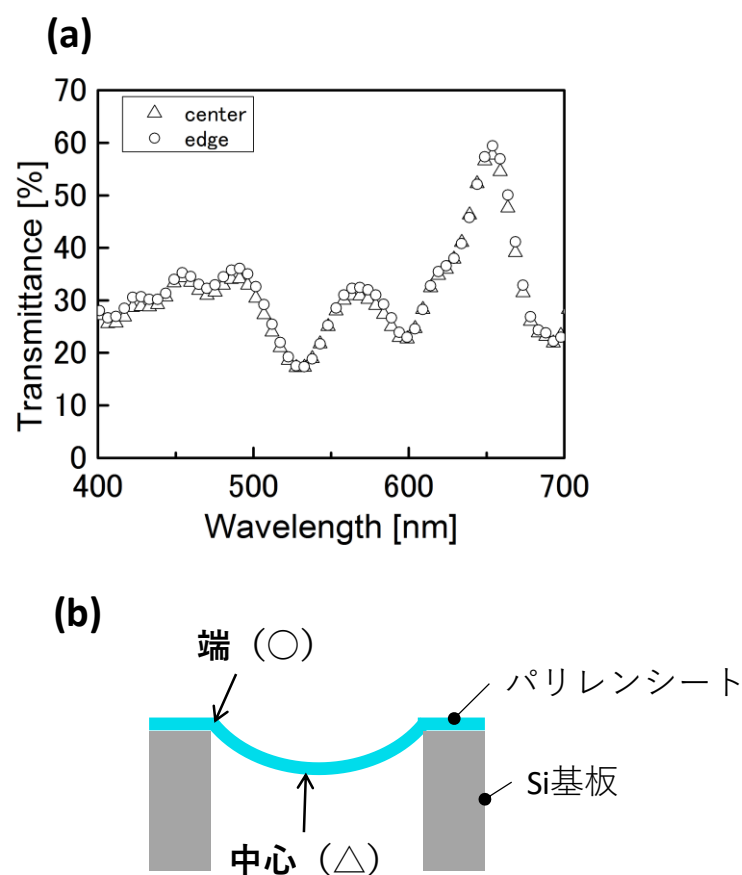


図 2.4.8. 白色干渉顕微鏡により測定したカラーフィルタ自立薄膜の断面プロフィール.

### 2.4.3 透過特性

製作したプラズモニックカラーシートの格子周期に依存した透過色の画像と透過光スペクトルをそれぞれ図 2.4.9 (a)および図 2.4.9 (b)に示す. 測定に際しては, カラーシート裏面よりランダム偏光の白色光を入射している. 透過型光学顕微鏡にマウントされた CCD カメラで, 格子周期 400 nm から 600 nm の画素を取得した結果, それぞれ青色・緑色・黄色・橙色・赤色の五色として明確に確認できた. 図 2.4.5 のチップ写真は異なる視野角からカメラで撮影された反射光であり, CCD カメラで取得された図 2.4.9 (a)の透過色とは異なる. CCD カメラでは, 対物レンズ, 撮像レンズ, ビームスプリッター等によりおよそ 20 dB の光損失が生じる. そのため, 図 2.4.9 (a)の透過色は直接撮影された写真より暗く見える. フィルタエリア上に見られる黒い影は, リフトオフ後の残存レジスト, 剥離した Al パターン, 基板裏面からの

犠牲層エッチング後の残存 Si 等が考えられる．図 2.4.9 (b)の透過光スペクトルでは，格子周期 400 nm で 465 nm にピークを持っており，格子周期を 600 nm まで拡大することでレッドシフトするピーク波長は 655 nm まで達した．すなわち，200 nm の格子周期変化で 190 nm のピークシフトが得られたことになる．最大透過率は格子周期 600 nm のときで 60%であり，先行研究のプラズモニックカラーフィルタで得られていた 20%-30%より高く，これは高屈折率の **parylene** 層による干渉に起因していると思われる．一方でサイドバンドピークが発生している．図 2.4.9 (c)は，図 2.4.9 (b)の透過光スペクトルの実測値より刺激値を算出して色度図上にプロットしたものである．五点のプロットはそれぞれ重なることはなく，青から赤までの別々の色と認識できることが分かる．しかし，全てのプロットは中心の白色点に近いことから波長選択性が低いことが分かる．原因のひとつとしては，Al 格子の膜厚が蒸着時の密度設定の違いやリフトオフプロセスによる形崩れ等により設計値の 50 nm より薄く形成されたことが挙げられる．Al が数十 nm と薄くなると入射光が透過すると考えられる．Al 蒸着後には水晶振動子および段差計で膜厚計測を行ったが，ナノオーダーの測定において信頼性が十分とは言えない．しかしながら，バルク基板の上に MIM 構造を製作することで波長選択性の向上および透過率を増加したことが報告されている [36, 46–51]．MIM 構造では，金属格子間のギャップで表面プラズモンによる電場増強が起こるとされている．増強された電場では，フォトンとプラズモンとのエネルギー伝搬効率が增加する．よって，**parylene** シート中に MIM 構造を形成することで図 2.4.9 (b)のようなリーク光を抑制可能である．

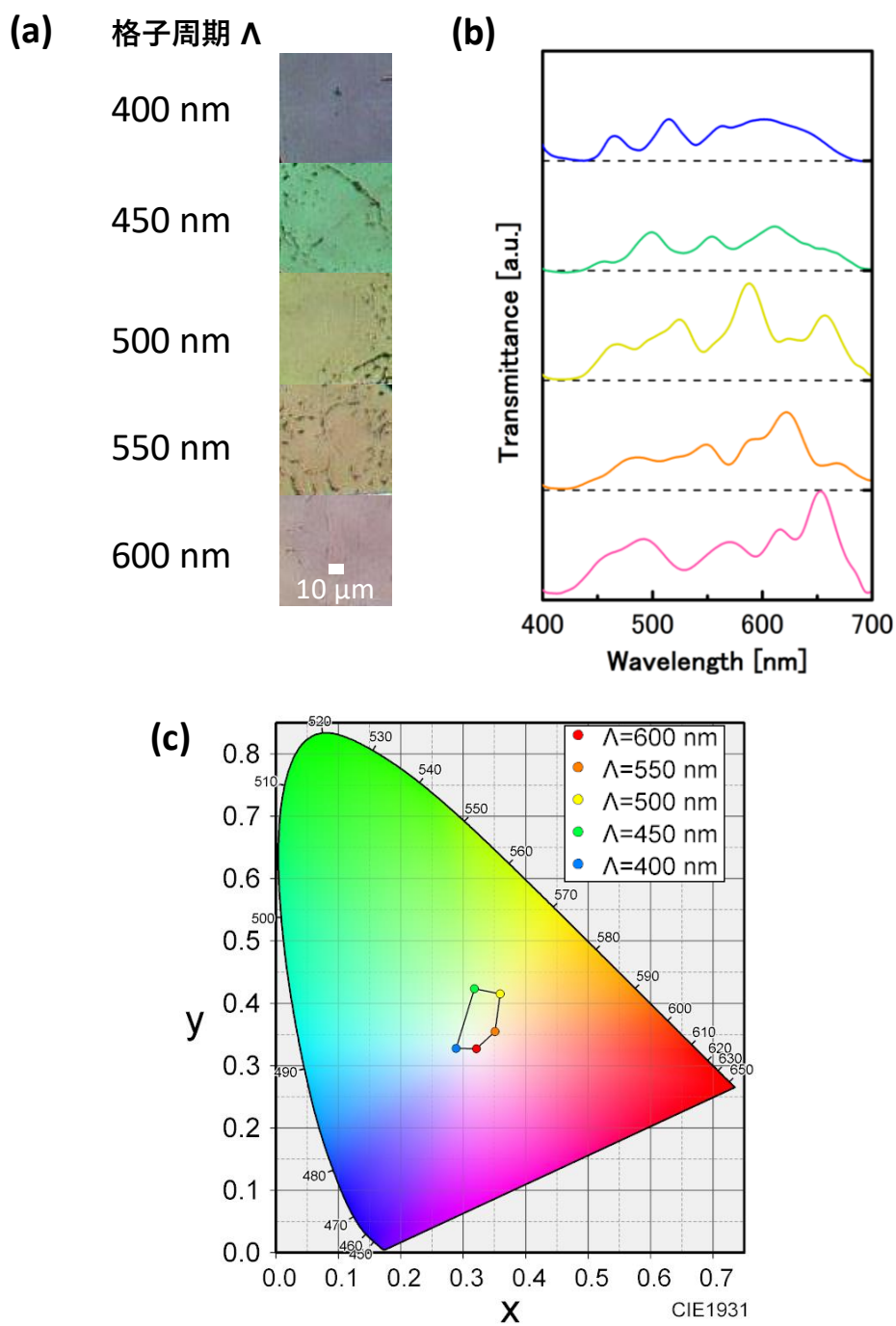


図 2.4.9. 製作したフレキシブルプラズモニックカラーフィルタの格子周期に依存した(a) 透過顕微鏡写真, (b) 透過光スペクトル, および(c) 色度図.

透過光スペクトルの実測値は解析値に対して誤差が生じた. 表面プラズモン共鳴現象を利用したカラーフィルタでは, 理論上は金属格子に対して垂直

な偏波である TM 偏光と反応する．TE 偏光は回折格子が回折限界より微細なために反射する．図 2.2.2 に示した FDTD 解析は TM 偏光を入射した結果である．製作したカラーフィルタでは偏光板を用いずにランダム偏光を入射して透過光スペクトルを測定したが，先行研究で報告されているようなバルク基板に固定された金属回折格子では TM 偏光を入射した解析結果と一致するはずである．しかしながら，解析結果と実測結果とで誤差が生じた．そこで，FDTD 解析において疑似的にランダム偏光を再現して実測結果と比較した．図 2.4.10 に周期 400 nm，500 nm，および 600 nm の透過光スペクトルを比較した結果を示す．疑似ランダム偏光は，TM 偏光を入射した解析結果および TE 偏光を入射した解析結果の平均値で表現した．疑似ランダム偏光を入射した解析結果は，ランダム偏光を入射した実測値スペクトルとピーク的位置と透過率が非常に近い値を示した．この結果から，製作したカラーフィルタに入射した表面プラズモンに寄与しない TE 偏光成分が，表面プラズモンに直接寄与する TM 成分と並んで支配的に影響することが示唆された．今回設計されたカラーフィルタを改善するためには，偏光板を併用するまたは偏光依存性のない二次元方向の金属周期構造を形成する必要がある．



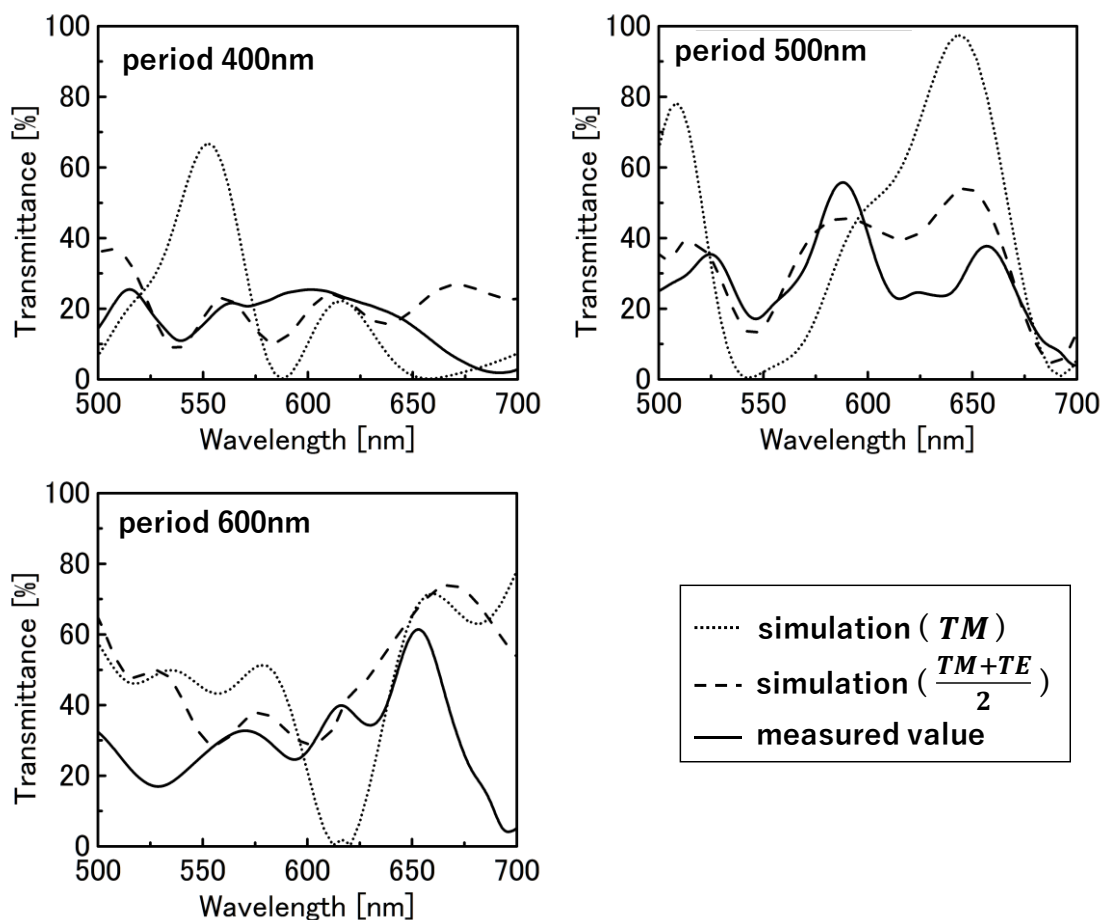


図 2.4.10. 透過光スペクトルの実測値, 疑似ランダム偏光を入射した解析値, および TM 偏光を入射した解析値の比較結果.

製作の観点から誤差の原因を考えると, parylene と Al サブ波長格子の境界面の状態が挙げられる. 表面プラズモン共鳴は金属と誘電体の誘電率に敏感であるため, 形成された層が劣化していると実効的な誘電率が変化し, 共鳴波長も変化すると考えられる. そのため, (1.1)式の表面プラズモン共鳴波長の理論式において parylene の誘電率(2.65)を調整して, 実測ピーク波長とのフィッティングを試みた. 図 2.4.11 にフィッティング理論曲線と実測ピーク波長をプロットしたグラフを示す. 算出結果では parylene の誘電率が 1.00-1.40 となるような状態において理論値が実測ピーク波長に近くなる. また, 実測値に最も近似できる誘電率は 1.14 であった. これより, Al サブ波長格子近傍を覆う parylene の充填率が低下したことが原因の一つとして示唆さ

れた．表面プラズモン共鳴は，媒質境界の 100 nm 程度の極めて限られた領域で生じるため，製作において parylene の成膜および Al 蒸着後の境界面の状態によっては十分誤差要因になり得る．図 2.4.12 は誘電体材料の誘電率を 1.14 と設定したときに，各格子周期における実測ピーク波長を入射したときの電磁界解析結果である．中心 250 nm は Al 領域で電場が生じなく，Al 間のギャップ領域も電場がないことから通常の伝搬光は透過していない．しかしながら，parylene との境界面( $\pm 150$  nm)を中心に Al 側と parylene 側に数十 nm の範囲で局所的に強い電場が生じていることが分かる．この電界強度分布は表面プラズモンによるエバネッセント場を表している．すなわち，誘電率 1.14 とした構造にすることで実測ピーク波長において表面プラズモン共鳴が確認された．よって，parylene の充填率低下が誤差に寄与する可能性が示された．

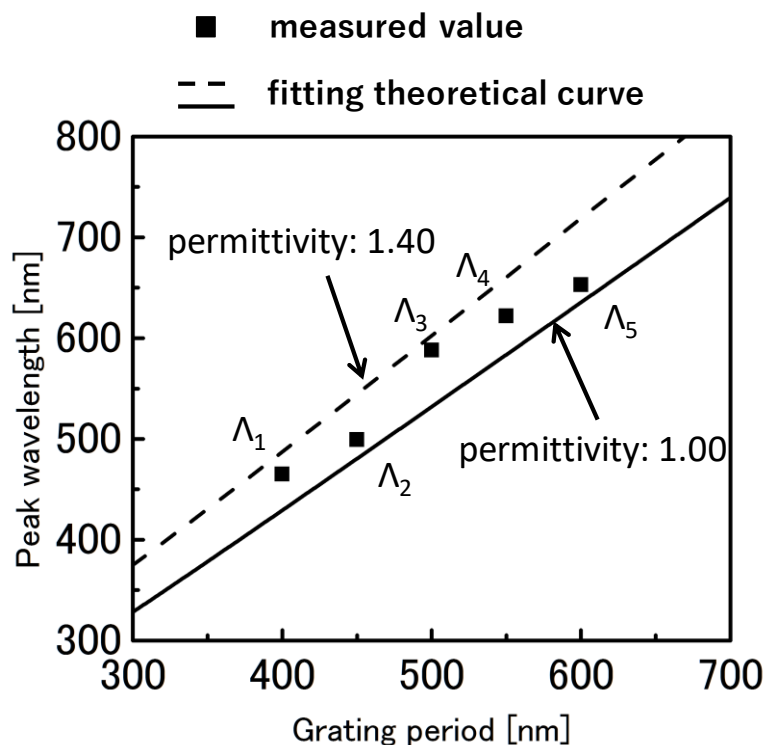


図 2.4.11. 各金属格子周期における実測ピーク波長とフィッティング理論曲線．

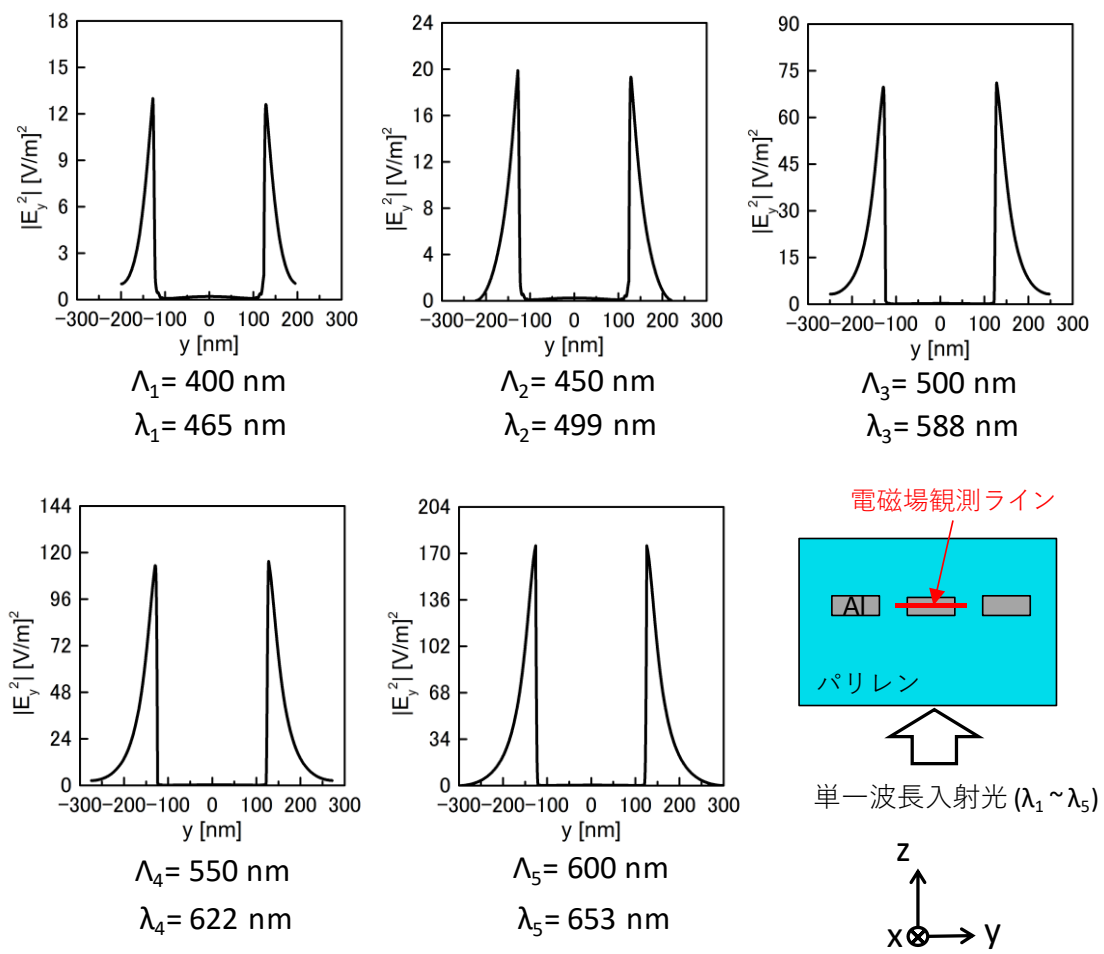


図 2.4.12. 誘電率 1.14 としたときの各格子周期における電界強度分布.



### 第3章 伸縮性高分子ナノ薄膜のデバイス応用に向けた検討

第2章では、これまで報告の無かったサブミクロン膜厚の高分子材料を用いたプラズモニクカラーシートを製作し、表面プラズモンの異常透過による透過スペクトルおよび透過色の観測したことで原理を実証した。製作したシート膜厚は 800 nm であり、MEMS アクチュエータの発生力で伸縮可能である。また、駆動電圧が減少するため、薄型／小型で低消費電力化が求められる貼り付け型ウェアラブルデバイスに大いに優位性を持つことになる。しかしながら、試作したプラズモニクカラーシートに用いた parylene は容易に薄膜を形成できるポリマーであるが、エラストマーではないため伸縮させることができない。parylene の弾性ひずみは 2-3% であり [92]、本研究の目的である MEMS 可変カラーフィルタの伸縮駆動に適さない。そこで本章では、提案デバイスに要求される数十%以上のゴム弾性を有し、かつ数百 nm オーダーの超薄膜で形成可能な新規高分子材料を検討した。

### 3.1 ナノシート技術

近年のナノテクノロジーの発展に伴い、様々なポリマー(アモルファス/半結晶性ポリマー,高分子電解質,天然ポリマー,導電性ポリマー)からなる、「ナノシート」と呼ばれる自立超薄膜が開発されてきた[112–116]. ナノシートは、面方向に 1 cm 程度の幅を持ちながら最小膜厚は数十 nm であり、アスペクト比は  $10^6$  にも及ぶ. そのため、数十 nm-数百 nm の極薄い領域において柔軟性や物理吸着性などの特異的な物理特性を示す[117]. また、可視光領域においても高い透過性を示している. これらの優れた特性のため、創傷被覆、組織工学、ヘルスケア等への応用が期待されている[118–120].

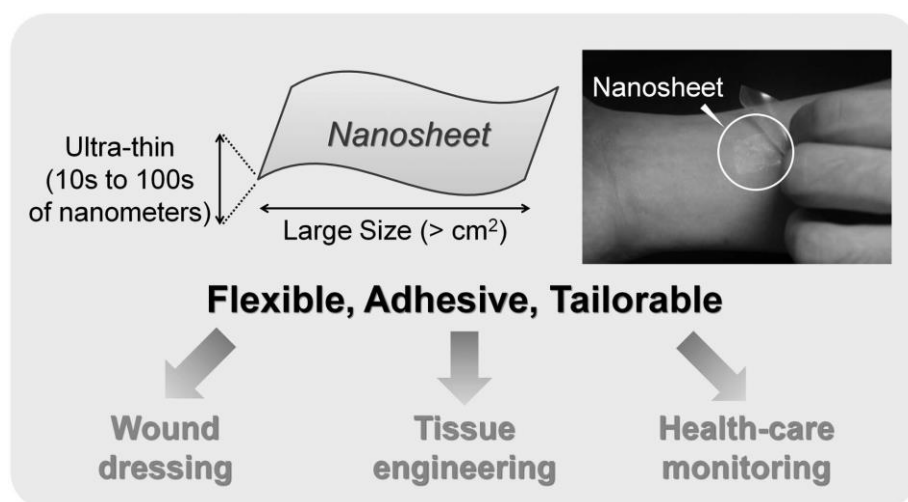
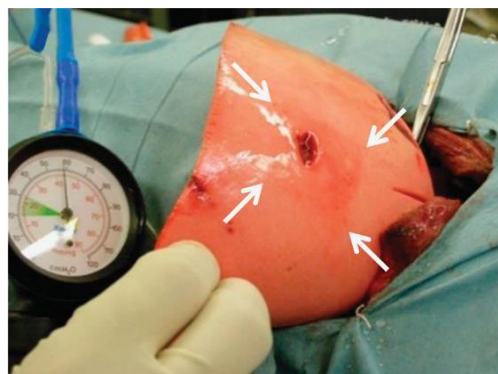
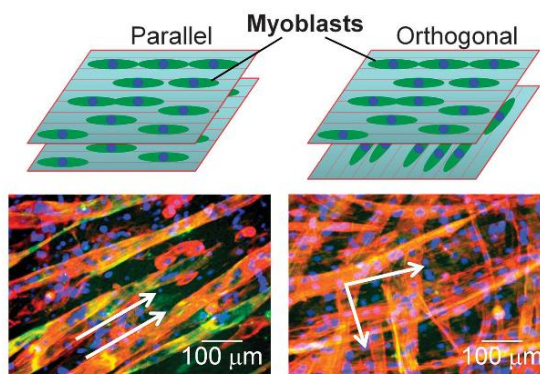


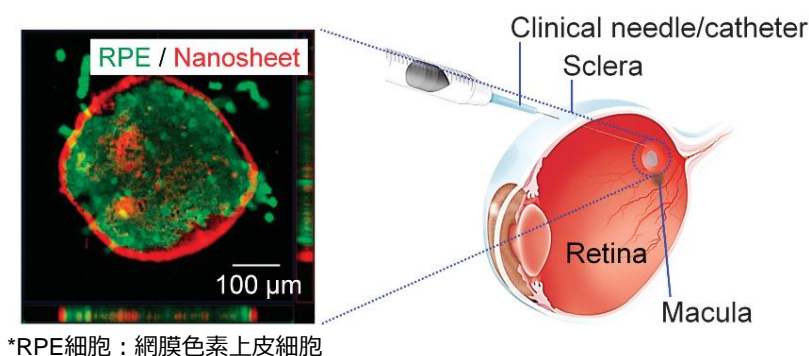
図 3.1.1. ナノシートの特性と応用分野[117].



(a) 臓側胸膜の欠陥修復 [118].



(b) 筋芽細胞の配列・圧縮 [119].



\*RPE細胞：網膜色素上皮細胞

(c) 網膜下への\*RPE細胞移植 [120].

図 3.1.2. ナノシートの応用研究[118–120].

## 3.2 poly(styrene-butadiene-styrene)(SBS)ナノシート

### 3.2.1 構造および物性

これまでに本研究で提案してきた可変カラーフィルタの AI サブ波長格子を駆動するための高分子ナノ薄膜としては、薄膜干渉による狭帯域ピークと低電圧駆動が期待できる膜厚数百 nm の超薄膜で、弾性ひずみ 50%程度を有する材料が求められる。このようなゴム弾性を示す高分子材料はエラストマー(elastomer = elastic (弾性) + polymer (高分子))と呼ばれる。主要なエラストマー材料であるスチレン-ブタジエンゴム(styrene-butadiene-styrene, SBR)は自動車タイヤ等の産業用ゴムとして使われており、一般的に MEMS デバイス応用に用いられている PDMS と同じく厚膜として使用されている[121].

早稲田大学の生体分子集合科学／ナノ医工学研究室では、主に医療応用の

ために研究してきたナノシート技術をエラストマー材料へと応用することで、これまでに報告がなかったエラストマーナノシートの製作に着手した。その結果、2016年にポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体(poly(styrene-butadiene-styrene), SBS)から組成され、無ひずみ状態でおよそ 40 MPa のヤング率を示すナノシートの作製に成功している[103]。

エラストマー材料であるバルクの SBS ブロック共重合体は、エントロピー弾性に起因する低弾性を有する。PDMS 薄膜と異なる点として、SBS は構造エントロピーを増加させる相分離構造を持ち、ポリスチレン鎖・ポリブタジエン鎖がそれぞれのドメインを形成する。SBS を伸長するとポリスチレン鎖が核の役割をするのに対して、ポリブタジエン鎖は伸長されるためにエントロピーが減少する。外力を開放すると伸長されたポリブタジエン鎖が弾性的に収縮し、著しいエントロピーの増加とともに安定状態に戻る。このエントロピーによる弾性は、一般的に半導体や parylene のようなエネルギー弾性由来の材料の 2 桁以上も大きな変形を生じさせる。このことから、膜厚が数百 nm のエラストマーナノシートによってフレキシブルエレクトロニクス・MEMS デバイスの薄膜伸縮による制御機能の実現が期待できる。

PDMS 薄膜としては、希釈することで数百 nm オーダーの膜厚で形成した報告がある[122]。しかしながら、熱架橋時に PDMS が収縮するため、PDMS 薄膜の自己支持性を保ちながら剥離することが困難である。一方で、SBS ナノシートはブロック共重合体であるため熱架橋を必要としない。このため濃度調節のみで膜厚を制御でき、簡便に自己支持性薄膜を調製することができる。よって、自立膜として MEMS アクチュエータに一体化可能な材料としては、PDMS 薄膜ではなく SBS ナノシートに優位性がある。

### 3.2.2 調製方法

SBS ナノシートの断面模式図を図 3.2.1 に示す。SBS ナノシートは従来のスピンコート法ではなく、図 3.2.2 に示すようなマイクログラビアコーターによりロール to ロール法で製作された[102]。そのため、膜厚は最小で 100 nm まで容易に制御可能である。膜厚の制御により高分子薄膜の機械物性は主に制御することが可能であり、膜厚を薄くすることで薄膜のヤング率は小



さくることが知られている[123]. ヤング率を小さくすることで, ウェアラブルデバイスとしての密着力向上および低消費電力駆動が可能となる.

SBS ナノシートは, キャリアシート上に犠牲層を介して成膜されたナノシート層を剥離することで自立膜を形成する. 犠牲層には水溶性のポリビニルアルコール(poly(vinyl alcohol), PVA)を使用した. PVA は水にのみ特異的に溶解するため, 水中で支持膜からナノシートを剥離することが可能となる. PVA 上への SBS ナノシート層の塗布においては溶媒の選定が重要であり, 本研究で使用するナノシートではテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran, THF)を使用している. PVA 層は親水性のため, より高い極性を示す SBS 溶媒(例としてトルエン, クロロホルム, ヘキサン, THF)を選択する必要がある[124]. SBS を極性溶媒中に溶解させて使用することで, 犠牲層となる PVA 層に均一に塗布が可能である. そのため, MEMS 部材の性質に求められる伸縮性に富んだエラストマーの均一な薄膜を調整することが可能になる.

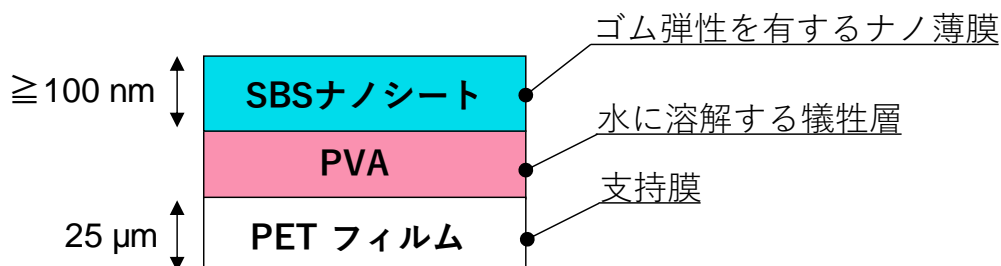


図 3.2.1. SBS ナノシートの断面模式図.

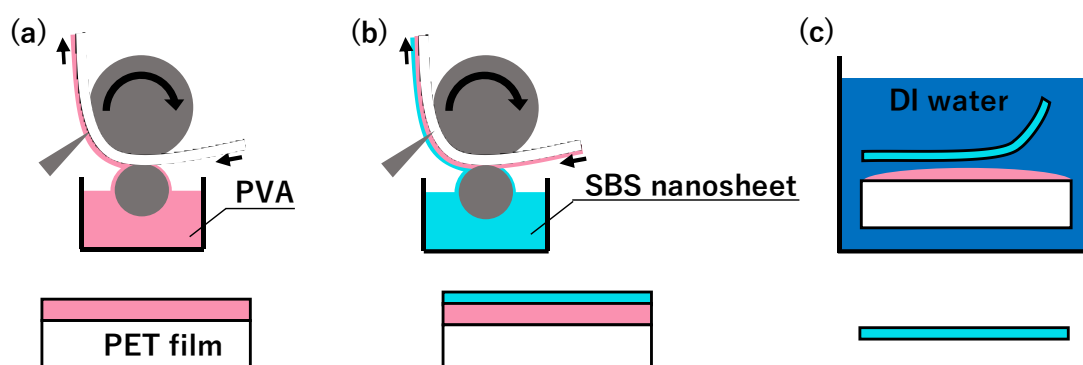


図 3.2.2. マイクログラビアコーターおよび SBS ナノシートの形成方法.

### 3.3 光学・機械特性評価

#### 3.3.1 屈折率測定

SBS ナノシートの光学・機械特性評価のため、薄膜干渉による反射スペクトルを測定してナノシート伸縮時の膜厚変化を算出する。はじめに、計算に必要な物性値である屈折率を測定した。SBS ナノシートは、 $20 \times 20 \text{ mm}^2$  の Si チップ上に転写した状態でエリプソメータにより測定した。エリプソメータでは膜厚と屈折率が測定可能であるため、事前に原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) を用いて膜厚測定を行い、エリプソメータで測定され

た膜厚と比較することで実測屈折率の確証性を得ることができる。AFM 測定結果よりナノシート膜厚は 212 nm であった。図 3.3.1 に Si チップ上に転写された SBS ナノシートの写真およびエリプソメータで測定した三点の光学顕微鏡画像を示す。三点測定の平均値は、膜厚が 226.1 nm, 屈折率が 1.499 であった。バルクの SBS の屈折率は 1.52 であることから[125], 測定した SBS ナノシートの屈折率と近い値である。一方で、エリプソメータによる膜厚測定結果は AFM での値とほとんど一致した。エリプソメータ測定は、測定が正確に行われなかった場合に膜厚値が大きく異なる。また AFM は接触測定のため、非接触測定のエリプソメータによる膜厚測定値より小さくなることは妥当であると思われる。よって屈折率測定は正しく行われたと考えられる。

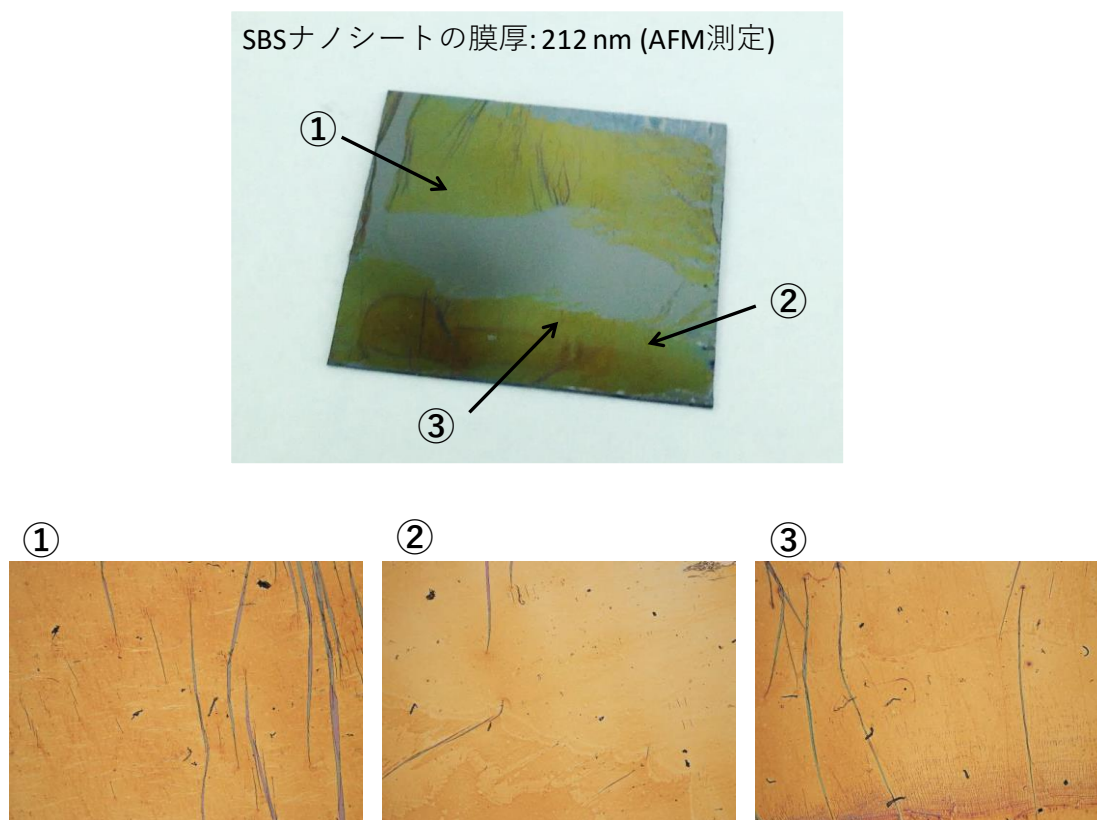


図 3.3.1. Si チップ上に転写した SBS ナノシートの屈折率測定.

表 3.3.1. Si 基板に転写した SBS ナノシートの屈折率測定結果.

	①	②	③	average
film thickness [nm]	220.5	233.4	224.5	226.1
refractive index	1.516	1.49	1.491	1.499

### 3.3.2 自立薄膜の反り

SBS ナノシートの支持膜としてはポリエチレンテレフタレート (poly(ethylene terephthalate), PET) フィルム(ルミラー® T60, 幅 12cm, 膜厚 25  $\mu\text{m}$ : 東レ株式会社 )を使用した. グラビアロールにより, PET フィルム上に PVA(重量平均分子量 Mw: 22000, 加水分解: 86.5-89%)を塗布した(回転速度: 30 rpm, ライン速度: 1.3 m/min, 乾燥温度: 100  $^{\circ}\text{C}$ )[102]. THF に溶解した SBS ポリマーは, シリンジフィルタ(スーラピュア®, 0.2  $\mu\text{m}$ : リーセンテック)で濾過した後, 同様にマイクログラビアコート技術(回転速度: 30 rpm, ライン速度: 1.3 m/min, 乾燥温度: 80  $^{\circ}\text{C}$ )で PVA/PET フィルム上に塗布した.

製造した SBS ナノシートを用いて弾性変形特性評価のための自立膜を製作した. 図 3.3.2 に製作工程を示す. SBS ナノシートの外周をキャリアテープ(スコッチテープ® 256, 膜厚 0.17 mm: スリーエムジャパン株式会社)で固定した. キャリアテープで固定する理由は, 自立膜となったナノシートを PDMS 基板上に転写するためである. 次に, 温水中(60 $^{\circ}\text{C}$ )で PVA 犠牲層を溶解することでナノシートを PET フィルムから剥離した. 剥離後は, PVA 層が完全に溶解するまで新しい水に数回程度浸した. 剥離した SBS ナノシートは, 中心に 6.9 $\times$ 6.9  $\text{mm}^2$  の基板貫通孔が空いた 20 $\times$ 20  $\text{mm}^2$  の厚い PDMS シート上に転写した. ナノシートは自立した状態となることで密着力が向上する. そのため, 一旦ナノシートを PET フィルムからリリースすることで, ドライ状態で PDMS 上に転写することができた. 一日以上乾燥させた後, SBS ナノシート自立膜を形成することに成功した. さらに, 二層の SBS ナノシートを積層させた自立膜を形成した. ナノシートの自立膜形状は, フレキシブルエレクトロニクスやシート伸縮による調整機能を持つ MEMS デバイスの開発に大いに有用であると期待される.

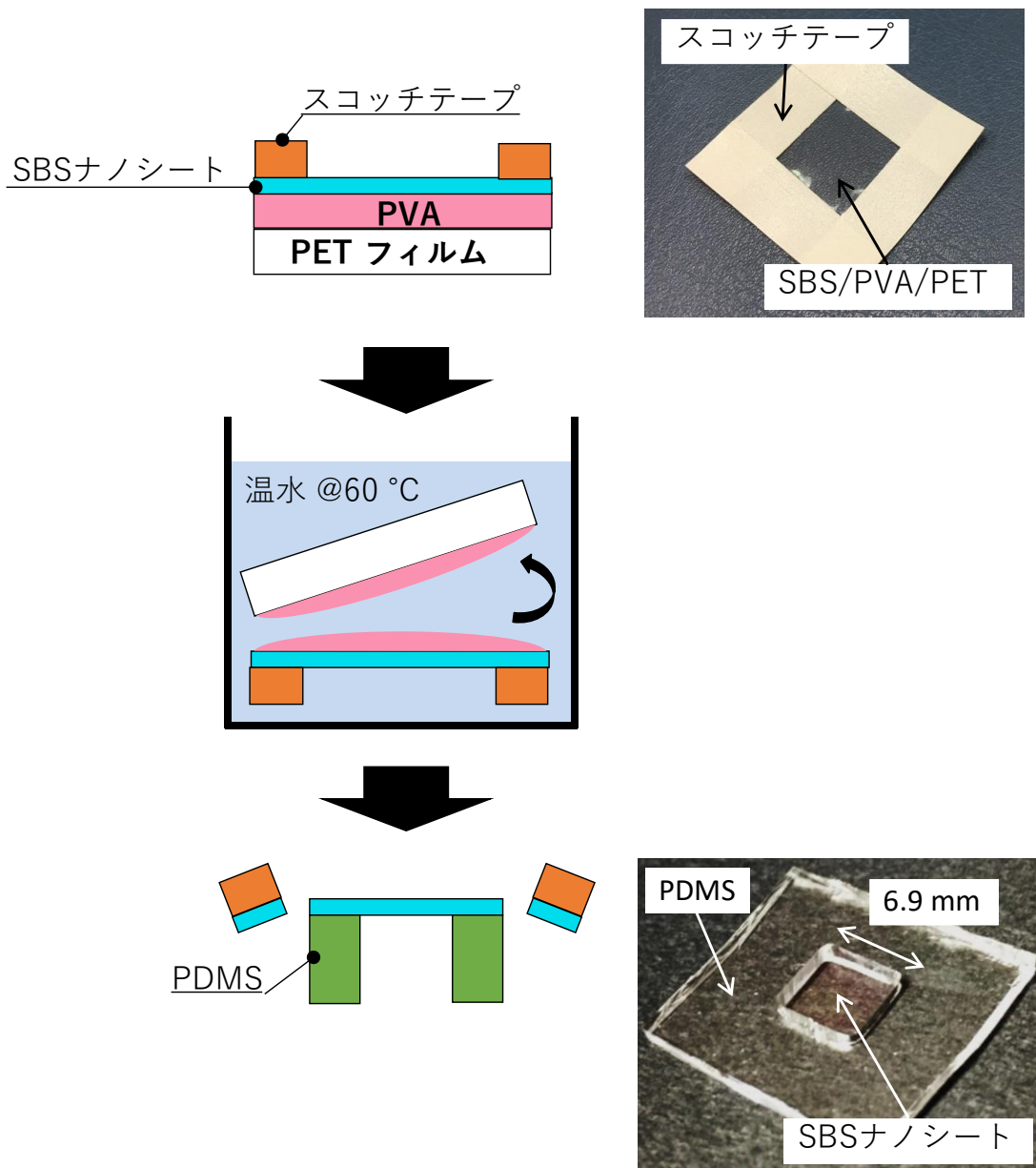


図 3.3.2. SBS ナノシート自立薄膜の製作プロセス.

一般的に半導体材料や金属からなる自立膜は、熱蒸着プロセスに起因する残留応力によって反りが発生する．一方で、エラストマーシートは低温で形成できるため反りの少ない形状が期待される．SBS ナノシート自立膜の平坦性を評価するため、白色干渉顕微鏡(ContourGT-K: BRUKER)を使用して表面プロファイルを取得した．図 3.3.3 (a), (b)はそれぞれ単層，二層の SBS ナノシートの表面形状である．SBS ナノシート一層の膜厚は 610 nm とした． $600 \times 600 \mu\text{m}^2$  の広範囲における単層 SBS ナノシートのたわみは、パーティク

ルを除いて 60 nm 程度であった。すなわち、膜の反りは 1/10000 という反りの少ない自立膜が形成されていることが示された。また、二層ナノシートのしわはパーティクルの増加とともに悪化した。積層の応力による変形は観測されなかった。周期的な表面形状は、マイクログラビアコーターでシートを形成した際の機械振動によるものと考えられる。表面粗さについては、SBS ナノシートをクリーンルーム外で扱っていたため、付着したパーティクルによる凹凸が見られた。以上より、メンブレンを用いた MEMS デバイスにも使用可能な反りの少ない自立膜が得られた。

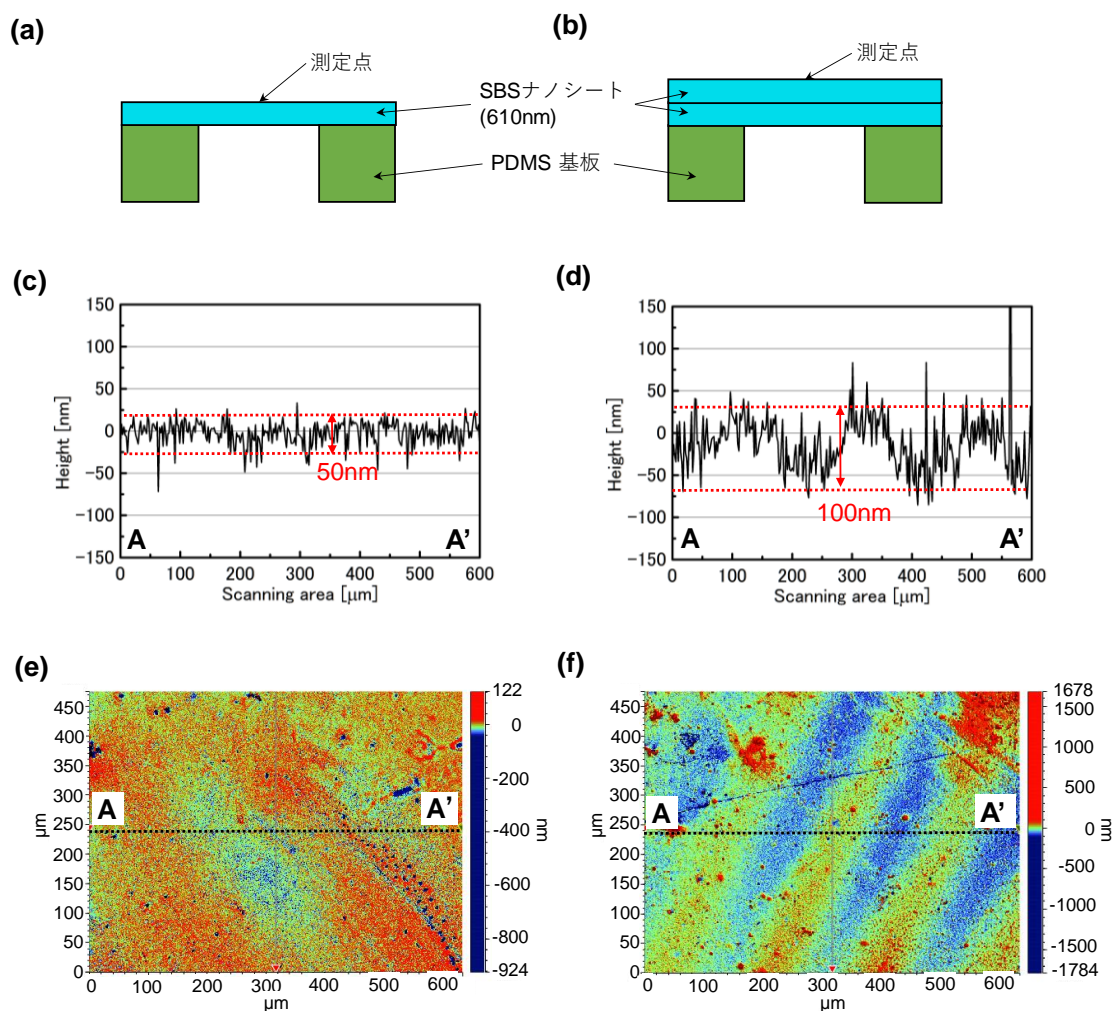
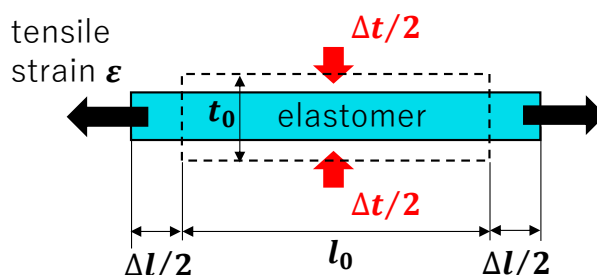


図 3.3.3. (a) 一層および(b) 二層に形成した SBS ナノシート自立薄膜の断面模式図. (c) 一層および(d) 二層の断面プロファイル, (e) 一層および(f) 二層の表面形状測定結果.

### 3.3.3 弾性ひずみ

SBS ナノシート自立膜の光学機械特性を測定するため、弾性変形の評価指標のひとつであるポアソン比(Poisson's ratio)を算出した。ポアソン比は、図 3.3.4 に示すように面方向のひずみ率に対する膜厚方向のひずみ率である。理想的なエラストマーならば、面方向引張ひずみにより伸長した分の体積が膜厚方向の収縮で減少するため常に体積が一定となり、そのポアソン比は最大値の 0.5 となる。



$$\text{Poisson's ratio } \nu = \frac{\text{膜厚方向のひずみ率 } \Delta t/t_0}{\text{面方向のひずみ率 } \Delta l/l_0}$$

		$\nu$
エントロピー弾性を示す材料	<ul style="list-style-type: none"> <li>┌ 理想ゴム</li> <li>└ 天然ゴム</li> </ul>	0.5
		0.49
エネルギー弾性を示す材料	<ul style="list-style-type: none"> <li>┌ ガラス</li> <li>└ アルミニウム</li> </ul>	0.27
		0.34

図 3.3.4. 薄膜干渉による反射スペクトル測定の原理。

図 3.3.5 にポアソン比を算出するための測定方法を示す。ナノシートに面方向ひずみを印加すると、膜厚収縮に伴い薄膜干渉スペクトルがレッドシフトする。シート伸長時のピークシフトが線形であれば弾性変形領域であることが明らかになり、印加ひずみとの比からポアソン比を算出することができる。実験的に得られた薄膜干渉スペクトルからシート膜厚を算出するため、3.3.1 節で測定した SBS ナノシートの屈折率(1.499)を用いた。

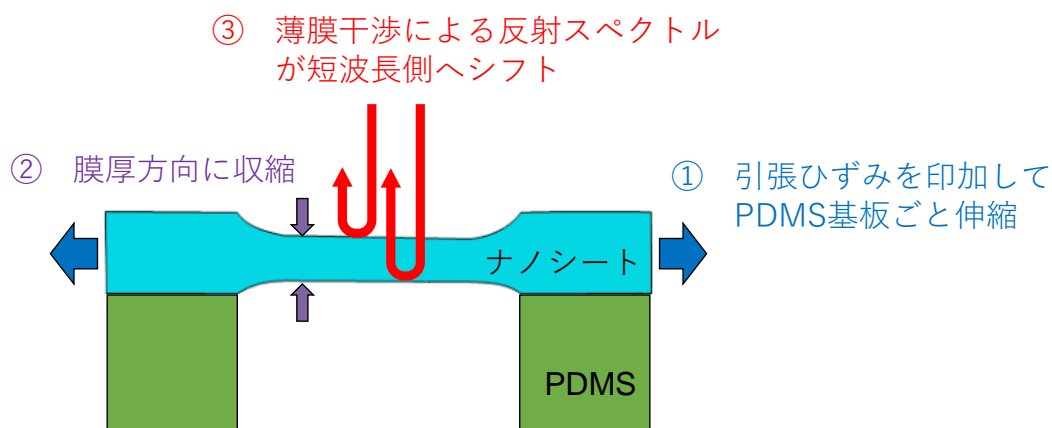


図 3.3.5. 薄膜干渉による反射スペクトル測定の実験系.

図 3.3.6 は SBS ナノシート自立膜の光学機械特性を解析するための実験系である。反射光測定では、ビデオマイクロスコープ (VMU-LB: Mitsutoyo), CCD カメラ (DP22: OLYMPUS), 分光器 (USB2000TR: オーシャンオプティクス), キセノン光源 (LAX-C100, 100 W: ASAHI SPECTRA) を使用した。対物レンズ倍率は 2 倍 (NA: 0.055) で、測定スポット径は  $100\ \mu\text{m}$  とした。SBS ナノシートの伸縮は一軸自動ステージ (MTS25/M-Z8: THORLABS) で行った。伸縮度は、初期状態での PDMS 基板貫通孔幅を測定し、初期状態の幅に対して一軸自動ステージにより伸長した距離の割合を算出している。自動ステージによる駆動距離はマイクロオーダーで制御可能である。SBS ナノシートを転写した PDMS 基板はカプトンテープで固定しているため、自動ステージを使用して一次元ひずみ方向に平行に駆動することができる。サンプルの固定方法に関して、繰り返し伸縮させてひずみを開放するごとにスペクトルを測定し一致することを確認しているため、カプトンテープで固定した PDMS 基板のズレの影響がないと判断した。また、周囲が PDMS 等で拘束されず自由端を持つようなナノシートの形状では、固定時にねじりが加わってしまうため 1 軸歪みの印加が困難になる。



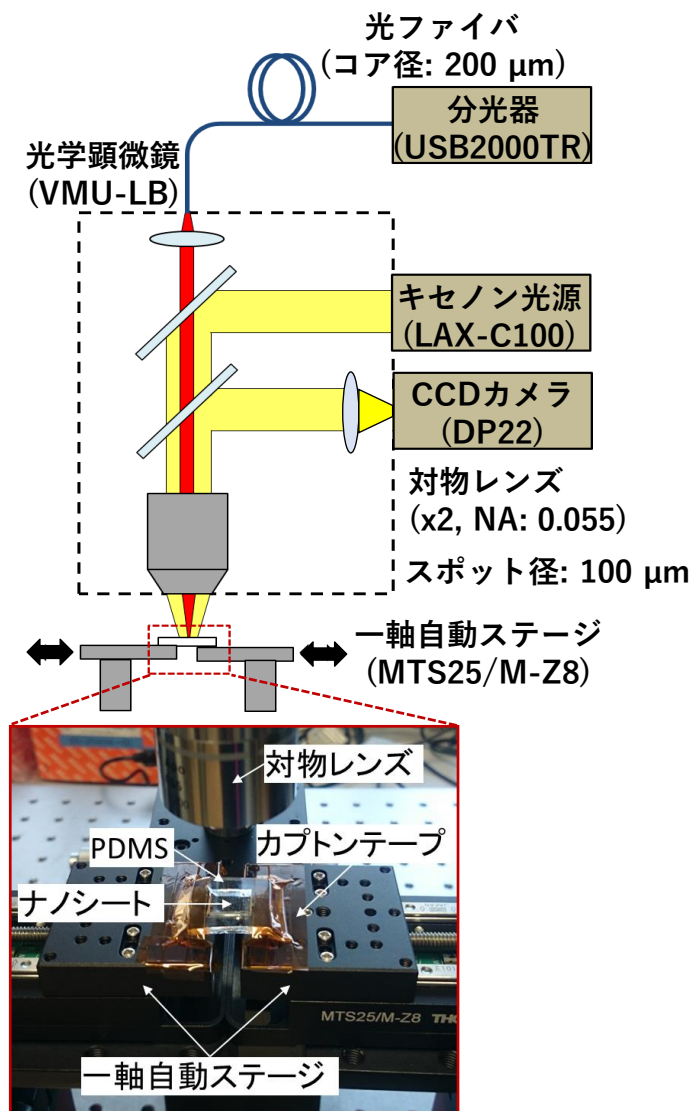


図 3.3.6. 弾性変形評価の測定系．挿入図は PDMS 基板を固定した様子．

図 3.3.7 (a), (b)は、それぞれナノシート伸長時の単層および二層 SBS ナノシートの反射スペクトルである．ひずみ印加試験においては、各ひずみを印加する度に一度初期状態になるまでシートを開放した．初期状態において単層ナノシートの反射ピーク波長は 525 nm であった．30.1%のひずみを印加すると、525 nm のピーク波長が 450 nm までブルーシフトした．この実験での最大印加ひずみは、図 3.3.8 の写真のような PDMS 基板の破断に制限されており、SBS ナノシート自体にひずみによる欠陥はなく自立膜形状を維持していた．これより、SBS ナノシートは PDMS シート以上に弾性変形することが示唆された．図 3.3.7 (b)に示すように、二層ナノシートも同様に最大

19.7%のひずみを印加して弾性変形特性を実証した．積層構造による膜厚の増加のため，薄膜干渉の初期ピークは可視光領域に三点観測された．これより積層された SBS ナノシート自立膜は，シート同士の優れた密着力によって均一な膜として振る舞うことが示された．

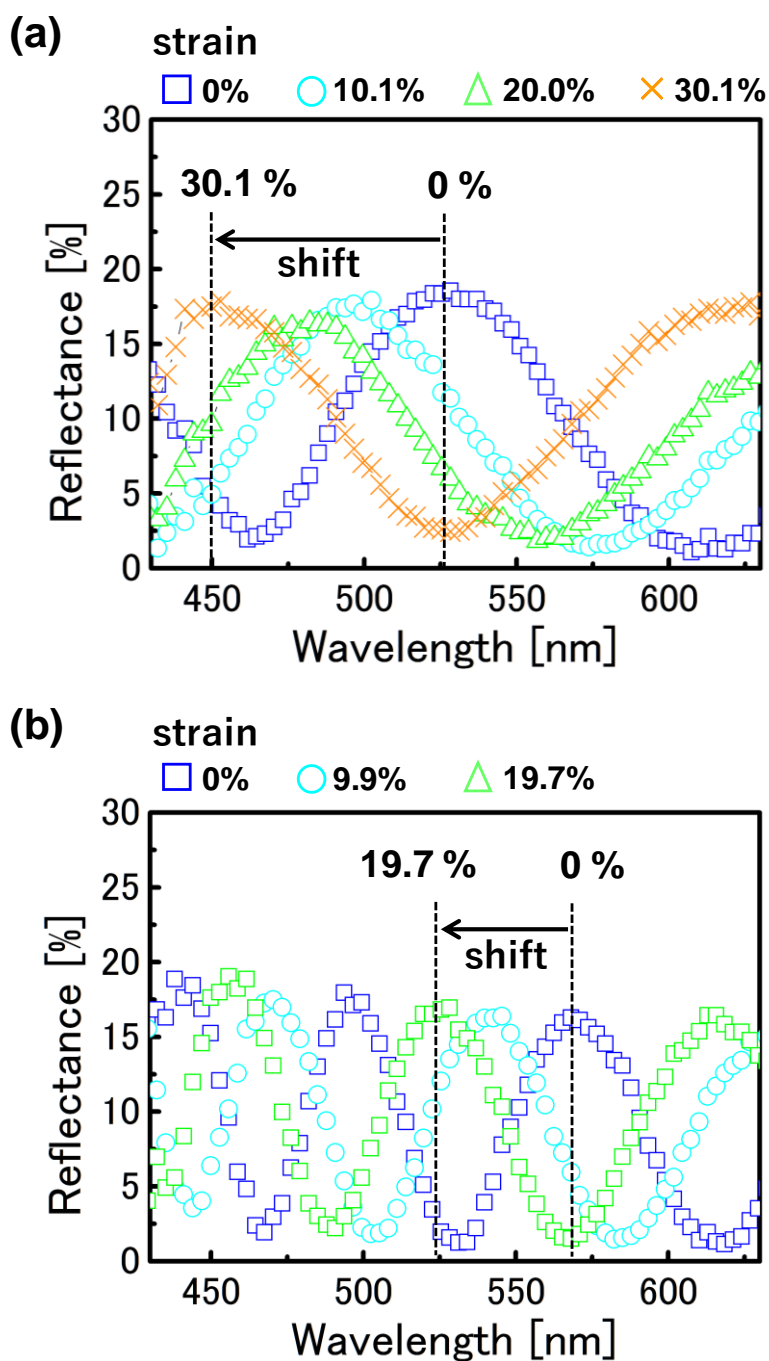


図 3.3.7. (a) 単層および(b) 二層ナノシートの引張ひずみ印加時の薄膜干渉による反射スペクトルシフト．

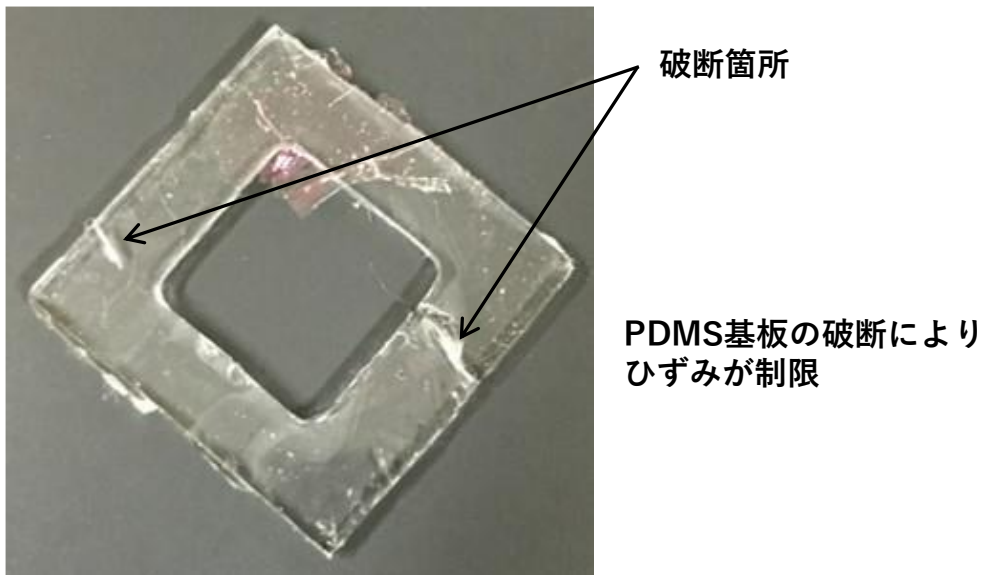


図 3.3.8. ひずみ印加による PDMS 基板の破断.

また，引張ひずみ印加試験において留意される点として PDMS 基板の設置方法が挙げられる．自動ステージにより一次元方向に伸長するため，正方形の PDMS 基板を伸長方向に対して平行に固定しなければならない．平行に固定されなかった場合，正方形の SBS ナノシート自立膜が伸長されることで歪んでしまい，図 3.3.9 に示すようなシートにしわが生じてしまう．このことは，スペクトルのシフトとともに反射率の減少を引き起こす．

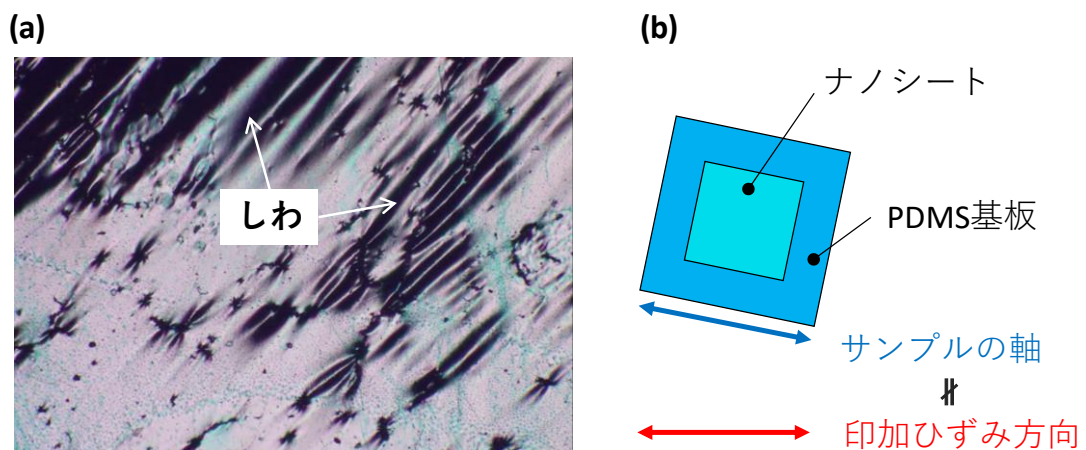


図 3.3.9. SBS ナノシート自立膜上にしわが生じたときの (a) 光学顕微鏡画像，および (b) サンプル上面模式図．

薄膜干渉による反射スペクトルシフトはシートの膜厚方向の収縮によるものである。変化後の膜厚  $t$  は以下の式より算出される。

$$t = \frac{\lambda \left( m + \frac{1}{2} \right)}{2n} \quad (3.1)$$

ここで  $\lambda$  はシフト後のピーク波長， $m$  は次数， $n$  は SBS ナノシートの屈折率である。屈折率は 3.3.1 節で実測した 1.499 を用いた。図 3.3.7 (a) で測定した単層 SBS ナノシートのピークシフトを (3.1) 式に代入して算出した膜厚変化を図 3.3.10 に示す。結果より，ひずみに対してピークシフト(ナノシート膜厚の変化)の線形性が得られた。

次に，ナノシートの弾性変形の評価指標であるポアソン比(Poisson's ratio)を算出した。ポアソン比は，膜厚方向の変化率と面方向の変化率との比で求められる。

$$\text{ポアソン比 } \varepsilon = \frac{\text{膜厚方向の変化率 } \Delta t \%}{\text{面方向の変化率 } \Delta l \%} \quad (3.2)$$

一般的にエネルギー弾性を示す金属やガラス等は，面方向変化が生じて膜厚方向変化はほとんど生じないため，ポアソン比は小さくなる。例として Al は 0.345，ガラスは 0.27 である [126]。一方で，エントロピー弾性を示すエラストマー材料は，面方向変化に伴い膜厚方向変化が生じるためポアソン比は大きくなる。エラストマーの理想モデルは，変化の前後で体積変化が生じないため 0.5 となる。よって，算出したポアソン比が 0.5 に近い値を示すほどゴム弾性を有する材料と評価できる。伸長時の薄膜干渉ピークシフトより算出された SBS ナノシートのポアソン比を図 3.3.10 に膜厚変化と併せて示す。伸長したナノシートのポアソン比は 0.39-0.53 を示した。これはエラストマーの理想値に非常に近い。これより，ナノシート自立膜の弾性変形はバルクのエラストマー材料に相当することが実証された。

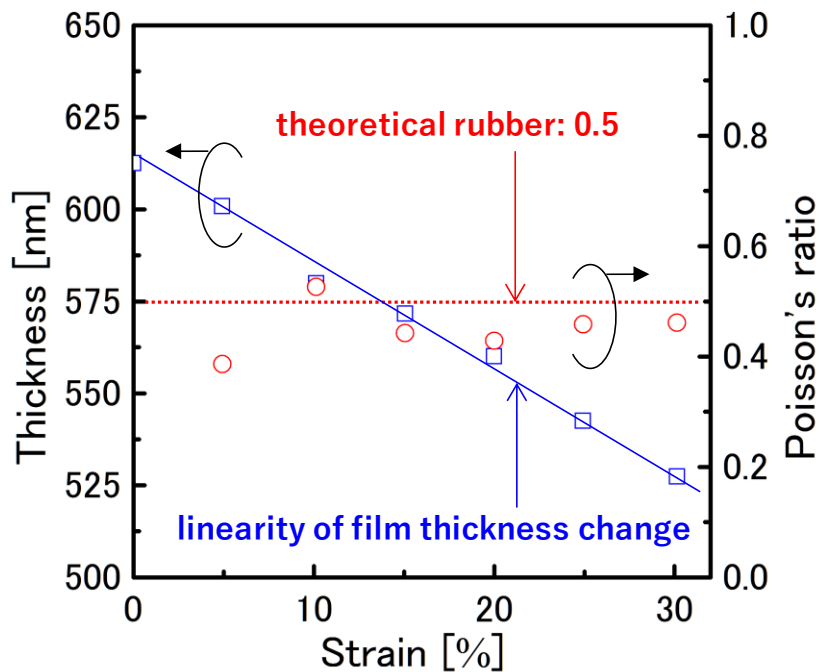


図 3.3.10. SBS ナノシート自立膜に引張ひずみを印加したときの膜厚変化とポアソン比の計算値.

次に、プラスチック材料である parylene-C シートと比較実験を行った。図 3.3.11 は合計膜厚 1360 nm の二層 SBS シートと、膜厚 680 nm の単層 SBS シート両面にそれぞれ膜厚 320 nm の parylene-C を成膜した合計膜厚 1320 nm の三層シートとの、ひずみ印加時の薄膜干渉による反射ピークシフトを比較した結果である。parylene-C/SBS/parylene-C シートは、ひずみ印加によって薄膜干渉スペクトルのシフトがほとんど見られず、13%のひずみを印加するまでにシートに亀裂が生じた。対照的に、二層ナノシートのピークはひずみ印加により線形的に短波長側へシフトした。これらの測定結果は同一系で行われたため、SBS ナノシートの弾性変形が parylene-C シートの弾性変形より一桁以上大きいことが十分に実証できたといえる。また二層ナノシートにおいて、一層目とその上にドライ転写された二層目とが強い密着力によって一体となり伸縮する様子が観察された。

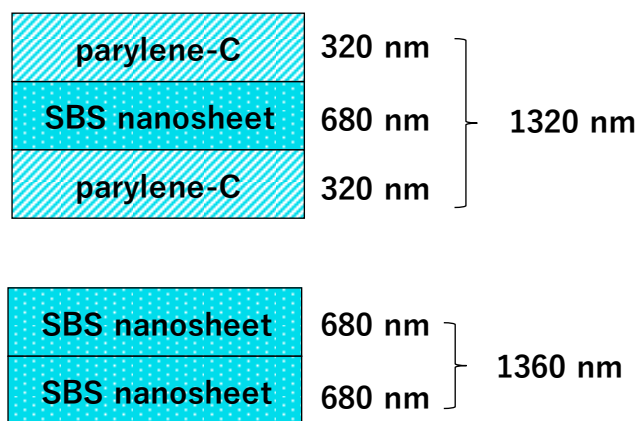
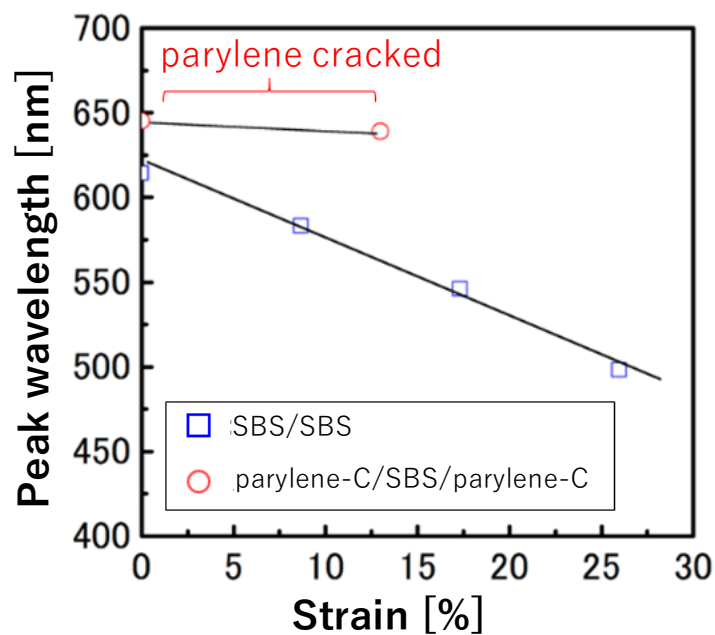


図 3.3.11. parylene および SBS ナノシートの引張ひずみ印加時の薄膜干渉ピークシフトの比較.

図 3.3.7, 図 3.3.10, および図 3.3.11 のひずみ試験結果の優位性は, 膜厚が数百 nm オーダーの SBS ナノシートにおいて, 面方向の引張ひずみ印加による薄膜干渉ピークシフトが得られ, 光学・機械の両特性を評価できたことにある. 同程度の膜厚が形成可能な parylene-C 薄膜等では, 弾性変形限界が 3% 以下のためピークシフトが得られない. 図 3.3.12 に parylene-C/SBS/paryleneC 薄膜の薄膜干渉スペクトルの実測結果を示す. この結果からも, これまでの報告例と同様に parylene-C は弾性ひずみがほとんど得られないことが示されている. また薄膜 PDMS の自立構造を評価した例としては,

バルク基板の貫通孔上にメンブレンを形成し、膜に垂直な方向への機械変位のみを評価している[127]. したがって今回 SBS ナノシートで行ったように、光学機械材料として面内方向への伸縮特性を評価した研究はこれまでに報告がなく、MEMS デバイスの新たな駆動機構としての可能性を示した. 一方、PDMS 等のバルクエラストマーは膜厚が厚いため、薄膜干渉ピークが得られず、これまでは面方向伸縮の機械特性評価のみ報告されてきた[95].

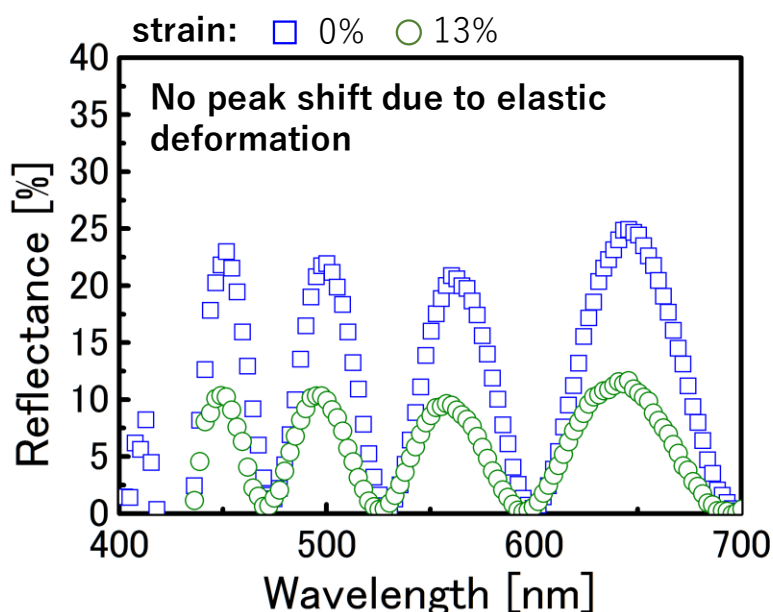


図 3.3.12. parylene-C/SBS/parylene-C 薄膜の引張ひずみ印加時の薄膜干渉スペクトル.

次に波長可変デバイス応用に向けて、繰返しひずみを印加したときの単層 SBS ナノシートの薄膜干渉による反射スペクトルを測定することで、シートの弾性ひずみを評価した. シート伸長後に初期状態に戻るとき、完全に戻らなければ表示できる波長領域が狭くなるだけでなく、塑性変形したシートが収縮することでしわが寄ってしまい、光学特性および MEMS 構造の劣化を招く.

反射スペクトルは、15%のひずみでそれぞれ図 3.3.13 (a), (b)のように伸長・開放を三回繰返して測定した. 伸長後のピーク位置は三回ともにひずみ量に正確に対応していた. これは、シート膜厚が負荷解放後に負荷を与える

前の膜厚に戻ったことを意味している．また，反射率もおよそ等しい値を示したため，シート伸縮による波長可変デバイスへの応用に支障を与えないと考えられる．今後の検討として，MEMS 構造をナノシート上に形成した後に繰り返し伸縮試験を行い，光学特性に影響がないかを評価するとともに，伸縮回数を増やしてシートの伸縮耐性を評価する必要がある．

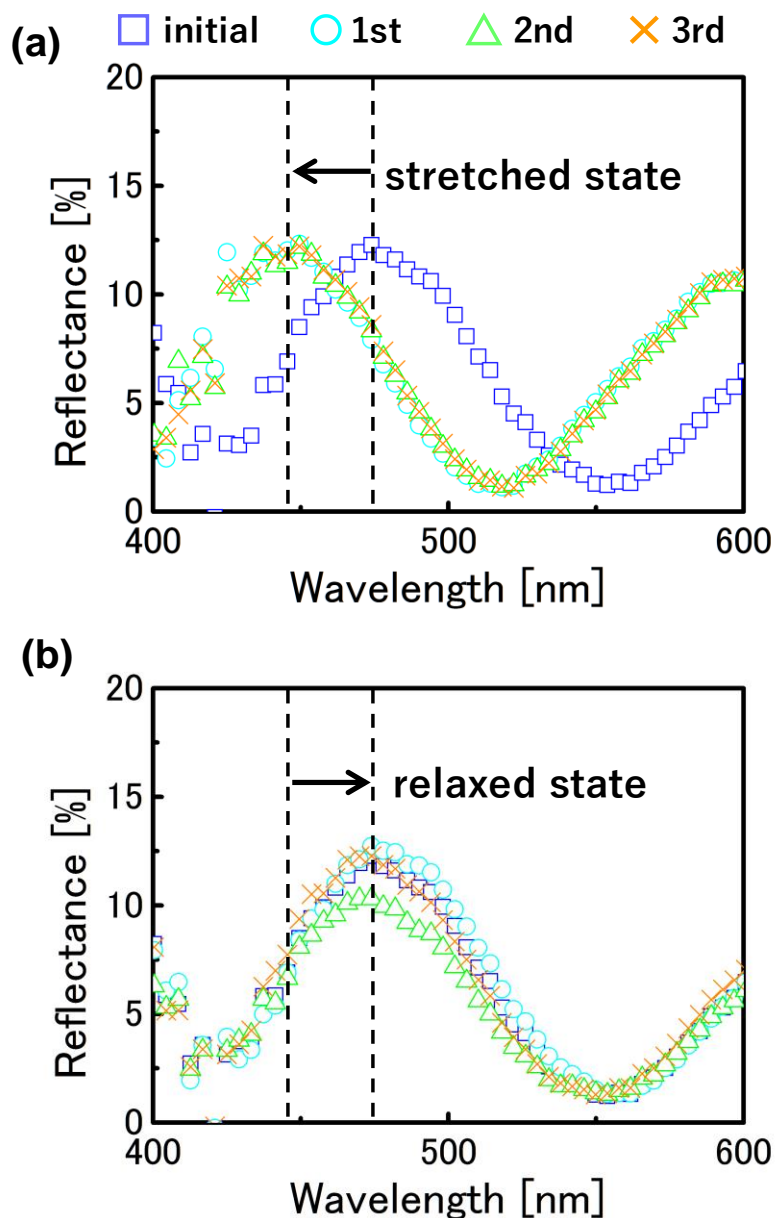


図 3.3.13. SBS ナノシートを繰り返し三回伸縮させた時の薄膜干渉スペクトルシフト．(a) 15%引張ひずみ印加時，および(b) ひずみ開放時．



## 第4章 AIパターン転写技術による伸縮性プラズモニックカラーシート

第3章では、ゴム弾性を持つエラストマーのSBSを膜厚数百nmオーダーで形成したSBSナノシートを評価した。SBSナノシートを支持フィルムから剥離し、膜厚に依存する高い凝着力を利用することで自立膜構造の製作に成功した。さらに、薄膜干渉スペクトルを測定することでポアソン比を算出し、理想エラストマーに近い値が得られたことから、MEMS可変カラーフィルタに要求される弾性特性を実証できた。第4章では、自立ナノシート上にAIパターンを転写する新規プロセスを考案した。これにより、アクチュエータを製作する際にナノシートによる可動電極を容易に形成できる。さらに、転写技術を用いてSBSナノシート上にAIサブ波長格子を形成した伸縮可能なプラズモニックカラーフィルタを製作した。今回のカラーフィルタ設計では新たに考案した“デュアルバンドストップカラーフィルタ”を適用した。これは、MIM構造等の複雑な構造を要せずに、これまで設計してきた単純な金属単層のサブ波長格子のみで波長選択性の改善が可能となる。

## 4.1 Al パターン転写技術の考案

### 4.1.1 シャドウマスクの製作

高分子ナノ薄膜上に金属パターンを形成する方法は、主にインクジェット技術、自己形成技術が用いられている。しかしながら、サブ波長スケールのパターン形成や薄膜材料の耐久性等において課題が残る。そこで本研究では、SBS ナノシート上に可動電極およびサブ波長格子を形成するため、新たに Al パターン転写技術を検討した。ナノシート技術においては、基板に形成した数百 nm 厚のナノシートを自己支持膜としてリリースするために水溶性の PVA 犠牲層を利用した報告がある。本研究ではこの技術より着想を得て、数十-数百 nm 厚の Al パターンを基板からリリースし、SBS ナノシートへ転写形成する方法を考案するに至った。

はじめに、転写する Al をパターン蒸着するためのシャドウマスクを製作した。これは、化学薬品耐性の低い PVA を用いるため、金属膜をパターンニングするフォトリソグラフィ等の手法が適さないためである。図 4.1.1 にシャドウマスクの CAD レイアウトを示す。表面は貫通孔幅を 3-500  $\mu\text{m}$ 、深さを 10  $\mu\text{m}$  程度とし、裏面は蒸着時のシャドウイングを低減するために幅 1 mm、深さ 180  $\mu\text{m}$  とした。ポジマスクによる両面露光を実施するためのアライメントマークおよびウェハ位置確認用の窓に加え、2inch ウェハを 2cm 四方にチップ化するためのダイシングラインを設けた。

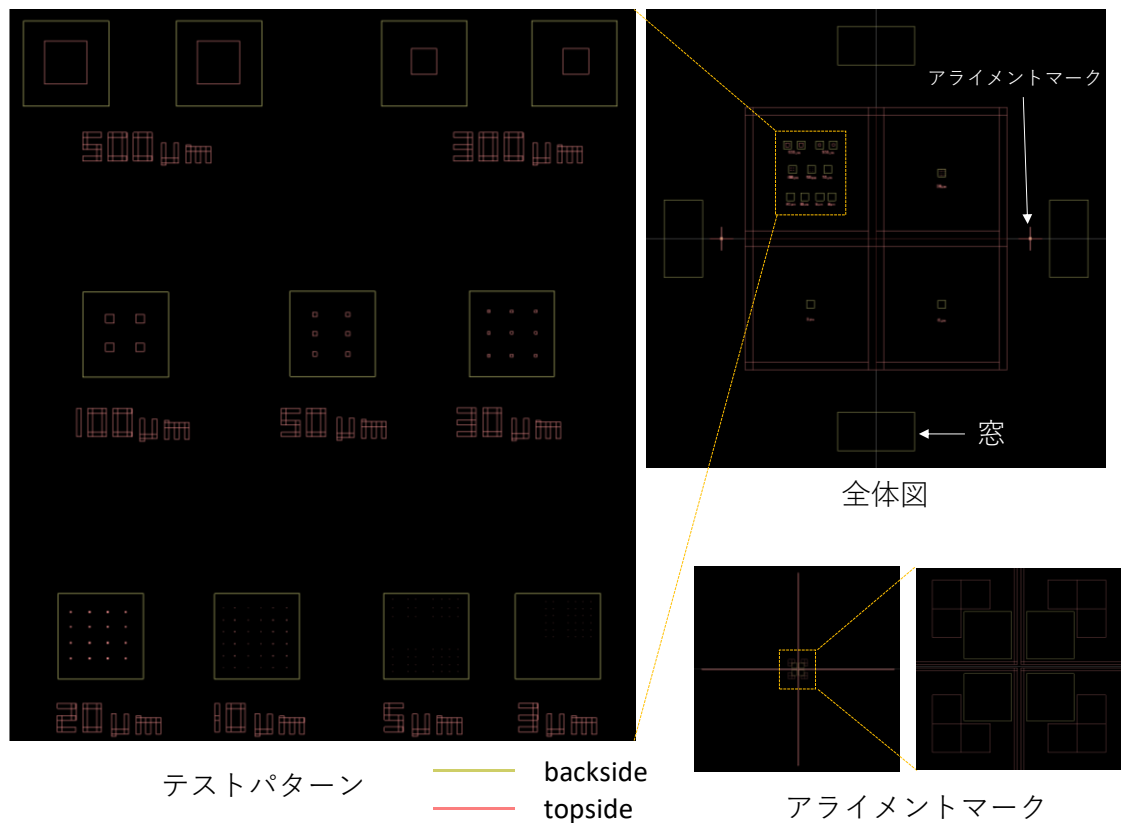


図 4.1.1. シャドウマスクの CAD レイアウト.

図 4.1.2 にシャドウマスクの製作プロセスを示す. また, 以下に製作工程を列挙する.

- (a)  $200 \mu\text{m} \pm 25 \mu\text{m}$  の 2inch Si ウェハを準備し, ウェット酸化で  $800 \text{ nm}$  程度の熱酸化膜を成膜した.
- (b) 裏面に保護用レジストを塗布した.
- (c) 表面にマスク蒸着に要するパターンをフォトリソグラフィにより形成した. このとき, 裏面アライメント用のマークも形成した.
- (d) 深堀エッチング用の  $\text{SiO}_2$  ハードマスクを開口するために BHF エッチングを行なった. 微小開口パターンの場合には残膜除去のため, その後に  $\text{CHF}_3$  ガスによる RIE を行なった.
- (e) Deep-RIE により  $10\text{-}20 \mu\text{m}$  程度深堀エッチングした.
- (f) SPM 洗浄でレジストを除去した.
- (g) 表面に保護レジストを形成した.

- (h) 両面アライナーのバックサイドアライメント機能を用いて，裏面フォトリソグラフィを行なった．
- (i) (d)と同様にハードマスクを開口した．裏面は  $\text{SiO}_2$  が残りやすいため，表面よりエッチング時間を追加した．
- (j) 2 cm 四方にチップ化した後，Deep-RIE で  $180 \mu\text{m}$  程度深堀エッチングした．このとき，エッチングレートの低下を低減するため，土台ウェハとサンプルは真空グリスで接合して冷却効率を向上させた．エッチングは， $150 \mu\text{m}$  程度までエッチングした後に顕微鏡観察しながら徐々に貫通させた．
- (k) 真空グリスを除去した後，SPM 洗浄した．このとき，微細構造が崩壊しないよう， $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$  を 4:1 で調製してボイルせずに行った．
- (l) 最後に BHF エッチングで  $\text{SiO}_2$  を除去した．

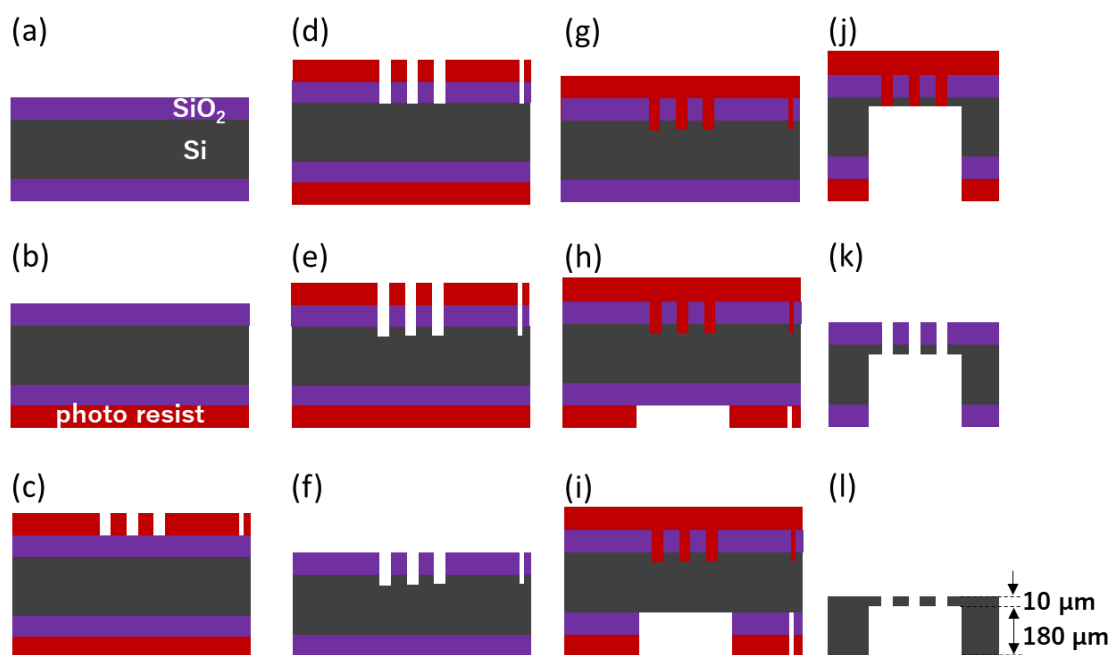


図 4.1.2. シャドウマスクの製作プロセス．

製作したシャドウマスクを図 4.1.3 示す．表面は  $5 \mu\text{m}$  四方パターンまで形成に成功した．光を透過すると貫通していることが確認できた．裏面のパターンは，全ての開口部で位置合わせに成功した．

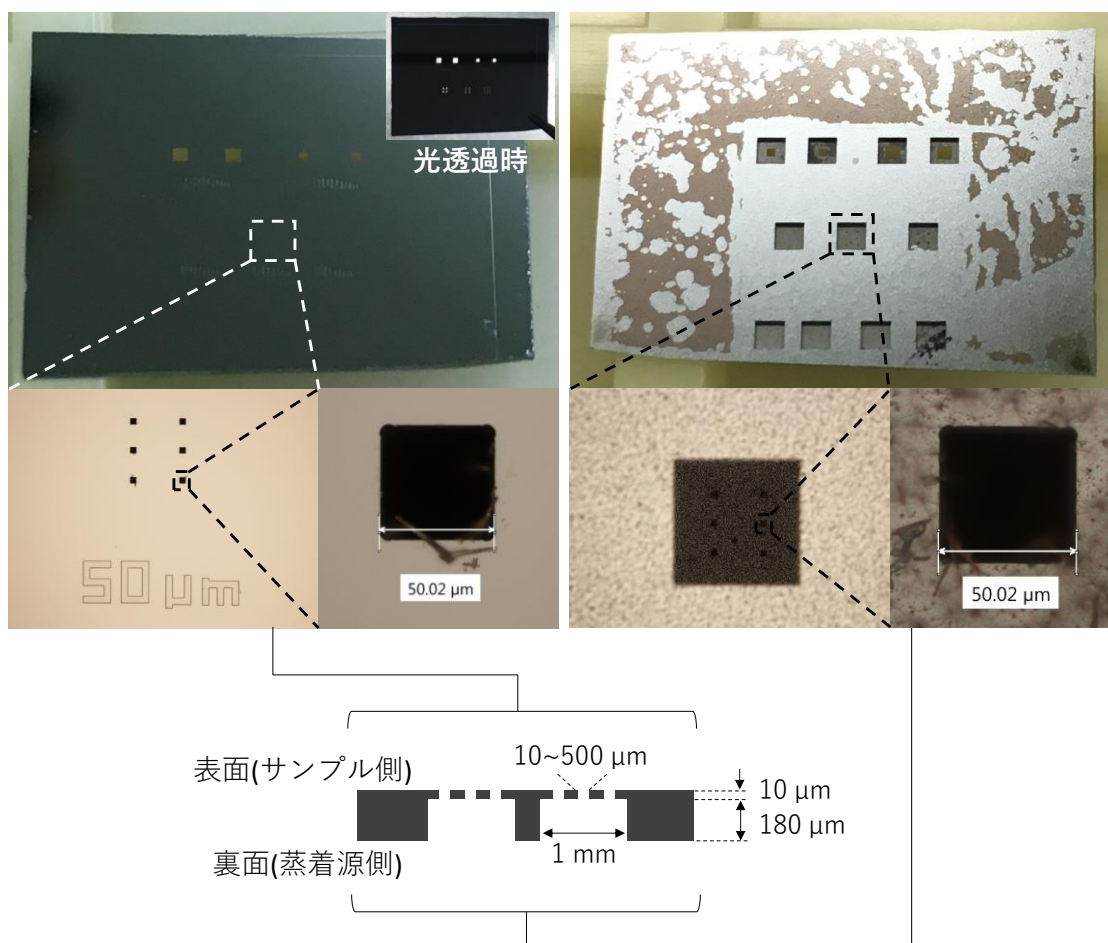


図 4.1.3. 製作したシャドウマスク.

#### 4.1.2 自立ナノシートへの Al パターン転写

図 4.1.4 に SBS ナノシートへの Al パターンの転写プロセスおよび Al パターンの光学顕微鏡画像を示す. はじめに, Si 基板上に PVA 溶液をスピコートして膜厚 200 nm 程度の犠牲層を形成した. 次に 4.1.1 節で製作したシャドウマスクを PVA 上に固定し, EB 蒸着装置で膜厚 50 nm の Al を蒸着した. 図 4.1.4 に示すように, 今回製作したシャドウマスクでは 10-500  $\mu\text{m}$  幅の Al パターンの成膜に成功した. しかしながら, 10  $\mu\text{m}$  ではシャドウイングの影響でマスク貫通孔幅よりやや小さいパターンとなった. その後, SBS ナノシートを貼り付けて一日程度置き, 凝着力を高めた. ナノシート特有の凝着力のために, 接合は表面処理を要さず常温で可能である. 最後に, 温水で自然に剥がれるまで浸漬させることで, 図 4.1.5 に示すように自立ナノシート上に Al パターンを転写形成することに成功した.

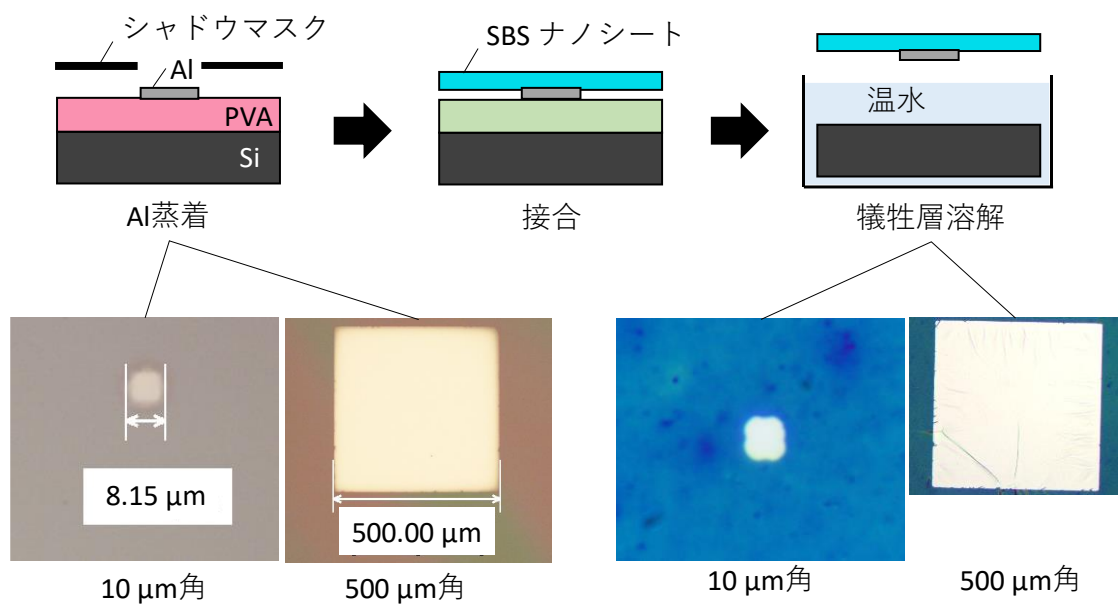


図 4.1.4. Al パターンの転写形成プロセス.

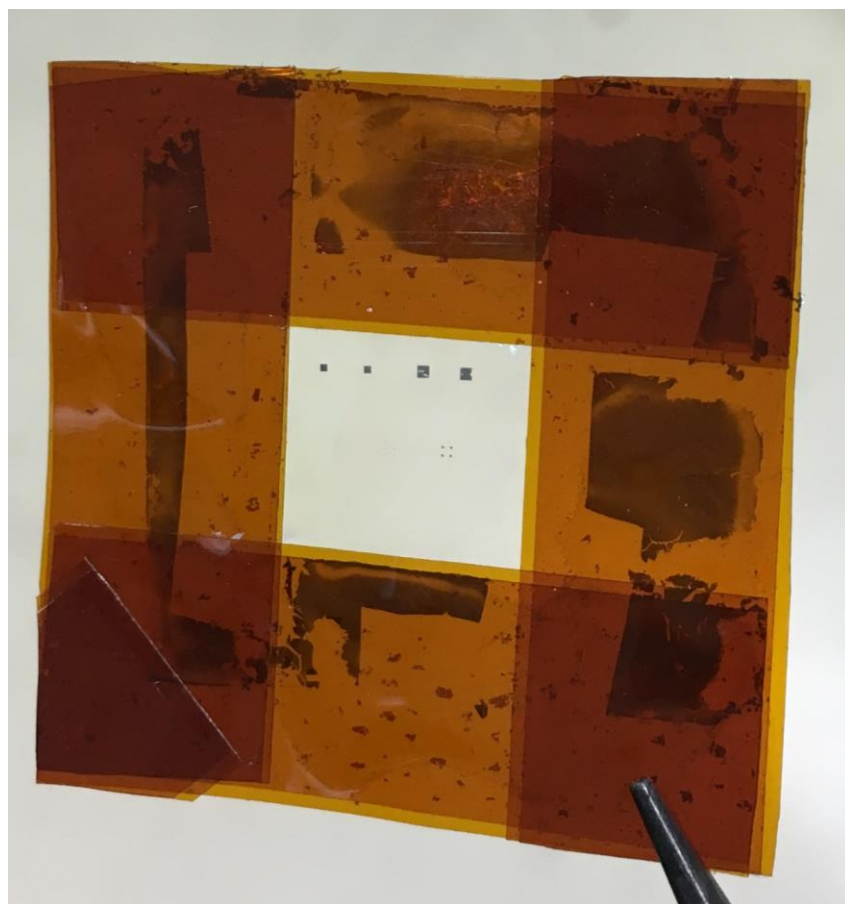


図 4.1.5. 自立ナノシート上へ転写形成した Al パターン.

SBS ナノシートは、フォトリソグラフィによって Al パターンを形成した場合、製作時の現像液、有機溶媒等の影響でナノシート自体が溶解するもしくは伸縮時に弾性変形領域にも関わらず破断してしまうことが実験で確認された。Al パターンの転写技術の有用性を示すため、比較実験として Al 円形パターンを形成した SBS ナノシートの伸縮実験を行なった。その結果、図 4.1.6 に示すように、ナノシートを 150%-200%程度に繰り返し伸縮させても破断しないことが確認された。これは、Al パターンを別基板で作製してナノシートへ転写したために、ナノシートが製作ダメージを受けなかったことに他ならない。すなわち、転写時に水溶性の PVA を犠牲層に用いることが重要であり、独創的な手法といえる。

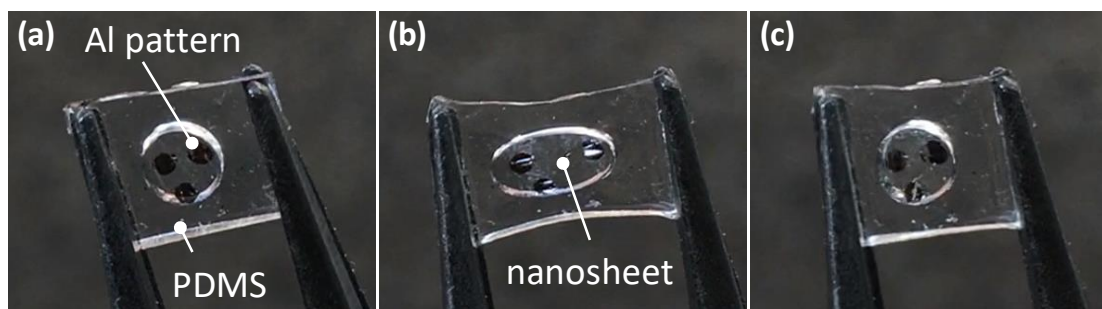


図 4.1.6. Al 円形パターンを形成した SBS ナノシートの伸縮実験.

## 4.2 伸縮性プラズモニックカラーシートの製作

### 4.2.1 光の異常低透過現象

表面プラズモンを利用したカラーフィルタは、金属回折格子による光の異常透過(extraordinary optical transmission, EOT)に因るものと考えられている。この場合、白色入射光のうち表面プラズモン共鳴に関係する特定波長成分が金属表面のエバネッセント場を伝搬し、入射側と反対の界面で再び自由空間の伝搬光として放射されることで透過する。金属回折格子周期は回折限界より小さいため、特定波長を除いて反射光となる。すなわち、特定波長の補色フィルタとなる。ところが近年、EOTとは全く逆の反射/特性を示す光の異

常低透過現象(extraordinary optical low transmission, ELT)が確認され、ELT を利用したプラズモニックカラーフィルタが報告された[111, 128–130]. ELT はプラズモニックカラーフィルタの金属格子膜厚を数十 nm 程度に薄く形成することで発現する. このとき光は広い帯域で漏洩するが、SPR 波長成分は微細構造で局在する. 透過光は SPR 波長付近で透過が妨げられた結果ディップ形状を持つ波長スペクトルが得られる. 相対的に、反射波長スペクトルとしては SPR 波長付近でピークを持つことになる. この結果、透過光は表面プラズモン共鳴由来の特定波長の補色になり、反射光は共鳴波長由来の特定波長成分となる. EOT によるプラズモニックカラーフィルタの透過率は、高く 40-50%程度が限度である[32]. 一方で、透過率を向上するために MIM 構造[36, 46–51]や導波モード共鳴(GMR)[52–58]を応用した研究が報告されており、透過率は 50-80%に及ぶ. しかしながら、構造が複雑となりアクティブ化に向けたデバイスとの一体化や製造コストに課題を持つ. ELT を利用したプラズモニックカラーフィルタは、RGB(レッド・グリーン・ブルー)の補色である CMY(シアン・マゼンタ・イエロー)を透過して表示するため、60-70%の高い透過率が期待できる. なぜなら、RGB は特定波長ピークが透過するのに対して、CMY は白色スペクトルから特定波長ピーク波長を差し引いたブロードパスバンド(すなわち二倍のフォトンをもつ)となるためである. 図 4.2.1 はガラス基板上に製作した銀ナノ格子の周期を変更することで、表面プラズモン共鳴に関する特定波長に谷を持つスペクトルをシフトさせることに成功している. (a)の光学顕微鏡画像では、 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  のフィルタに TM 偏光の白色光を入射している. 格子周期は、220 nm から 360 nm まで 10 nm 刻みで製作している. (b)のスペクトルでは最小透過率を黒い破線で示しており、周期に付随してシフトしている. 解析値および実測値において一致していることから、表面プラズモン共鳴によるバンドストップカラーフィルタが実証されたといえる.



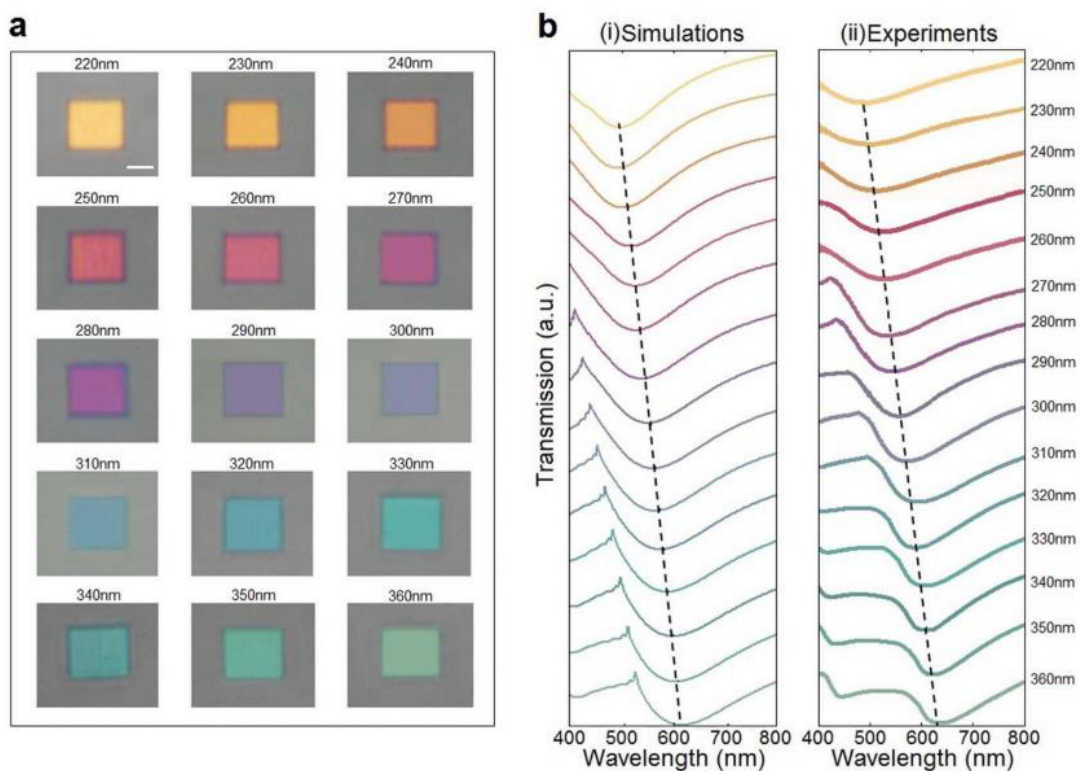


図 4.2.1. 異なる周期を持つ減色法によるプラズモニックカラーフィルタの(a) 光学顕微鏡画像と(b) 透過スペクトル[111].

#### 4.2.2 光学設計

図 4.2.2 にデバイス構造および原理を示す. ELT を利用して共鳴波長付近の光透過を抑制するプラズモニックカラーフィルタは, フォトンのスループットが EOT の二倍以上になる反面, 図 4.2.1 に示すようにブロードバンドとなる. そのため, EOT より波長選択性が低くなる. そこで本検討で着目したのは, 二つの媒質境界面を持つ場合のプラズモニックカラーフィルタのスペクトルを報告した研究である[131, 132]. 金属格子の入射側と透過側で媒質が異なる場合, それぞれの媒質の誘電率に依存した共鳴が起こる(例えばガラス基板上に金属が形成されている場合, ガラス( $\epsilon = 1.5$ )と空気( $\epsilon = 1.0$ )). これより, 二つの媒質境界面を設けることで二つの共鳴波長を発生させ, サイドバンドに共鳴波長による谷を持つ狭帯域ピークが形成されるような構造”デュアルバンドストップカラーフィルタ”を設計する. この構造は単純な金属一層にも関わらず, MIM 構造のような複雑な構造を要せずに波長選択

性の向上が期待できる。

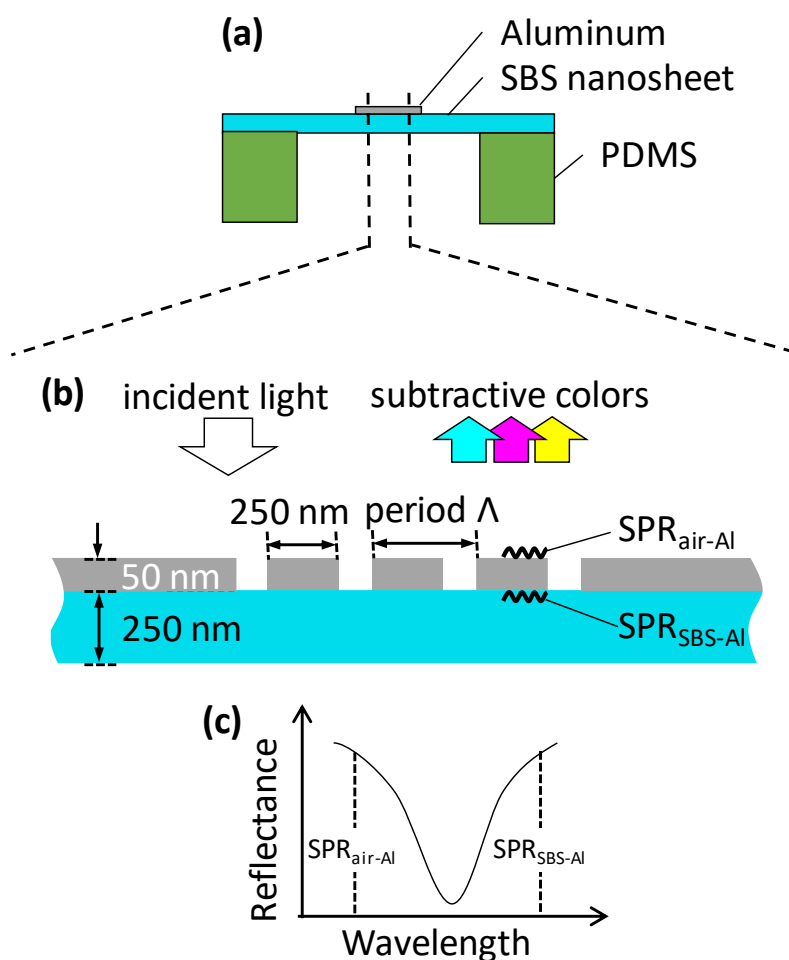


図 4.2.2. SBS ナノシートを用いたストレッチャブルカラーフィルタの (a) 全体図, (b) フィルタ領域, および (c) ELT の原理図.

はじめに表面プラズモン共鳴波長を求める. はじめに Al のプラズマ角周波数  $\omega_p$  は以下の式で算出される [21].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m}} \quad (4.1)$$

ここで,  $n_e$  は金属中の自由電子密度,  $e$  は素電荷,  $\epsilon_0$  は真空の誘電率,  $m$  は電子質量である. Al の密度を  $2.7 \text{ g/cm}^3$ , 原子量を  $26.98 \text{ g/mol}$ , 価電子を 3,

アボガドロ数を  $6.02 \times 10^{23}$  個/mol, プランク定数を  $6.63 \times 10^{-34}$ , 素電荷を  $1.602 \times 10^{-19}$  C, 電子質量を  $9.109 \times 10^{-31}$  kg, 真空の誘電率を  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m とすると, (4.1)式より  $\omega_p$  は,

$$\omega_p = \sqrt{\frac{2.7}{26.98} \times 6.02 \times 10^{23} \times (1.602 \times 10^{-19})^2}{8.854 \times 10^{-12} \times 9.109 \times 10^{-31}} \approx 2.4 \text{ rad/s} \quad (4.2)$$

となる. 次に Al の比誘電率を算出する. 虚数部を考慮しない無損失ドローデモデルを用いると, 角周波数  $\omega$  に対する金属の比誘電率  $\epsilon_m$  は以下の式で算出される[22].

$$\epsilon_m = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \quad (4.3)$$

(4.3)式より算出した Al の誘電率  $\epsilon_m$ , SBS ナノシートの比誘電率  $\epsilon_d = 1.499^2 = 2.247$ , または空気の比誘電率  $\epsilon_d = 1$ , 回折時数  $m = 1$  とすると, 第 1 章の (1.1)式

$$\lambda_{SPP} = \frac{\Lambda}{m} \sqrt{\frac{\text{Re}[\epsilon_m] \epsilon_d}{\text{Re}[\epsilon_m] + \epsilon_d}} \quad (4.4)$$

より, 図 4.2.3 に示すような表面プラズモン共鳴波長の理論曲線が得られる. なお, 金属の誘電率の波長依存性に対して誘電体の誘電率の波長依存性は低いため, 誘電体の誘電率は定数として計算した. これより, 設計した各格子周期における表面プラズモン共鳴波長は, 空気境界面において 457 nm, 556 nm, 655 nm, SBS ナノシート境界面において 700 nm, 844 nm, 991 nm と求めることができる.

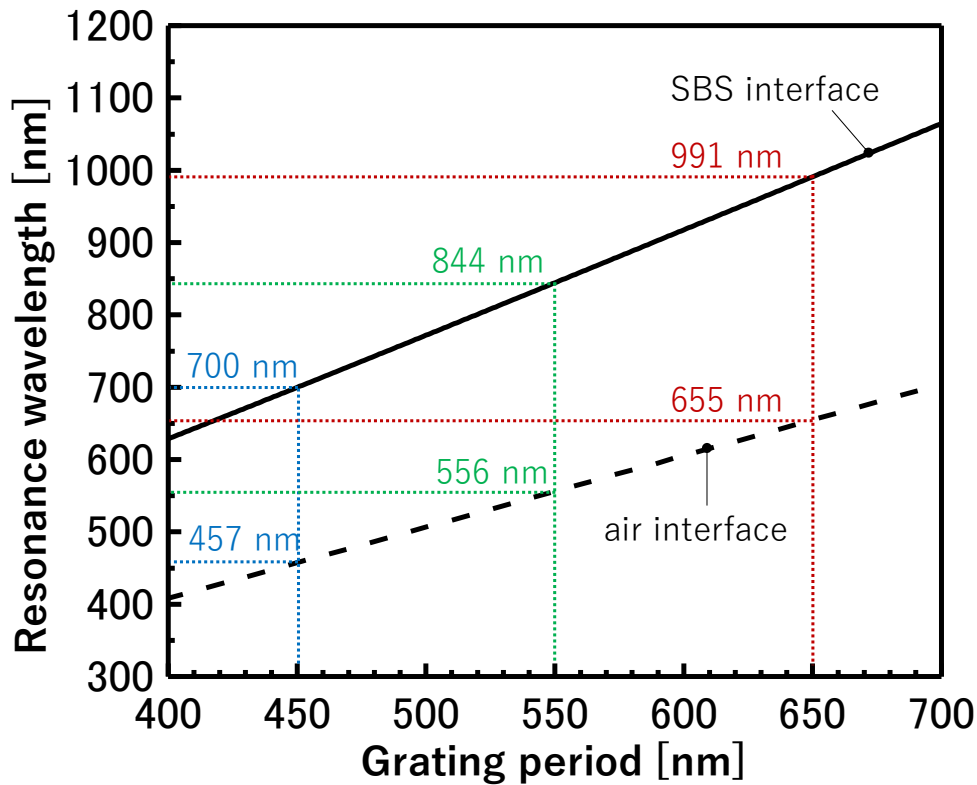


図 4.2.3. SBS ナノシート-AI 格子境界面，および空気-AI 格子境界面における表面プラズモン共鳴波長の理論曲線．点線はそれぞれ格子周期 450 nm，550 nm，650 nm における共鳴波長を表す．

次に，図 4.2.3 の共鳴波長を基にデュアルバンドストップフィルタを設計した．AI サブ波長格子は一般的に知られているプラズモニックカラーフィルタよりも薄い 50 nm で，膜厚 200 nm の SBS ナノシートと空気の媒質境界面を持つ構造とした．SBS ナノシートの屈折率は 3.3.1 節で実測した値を使用した．図 4.2.4 に設計モデルの電磁界解析による反射光スペクトルおよび SPR 共鳴波長を示す．電磁界解析は，厳密結合波理論(rigorous coupled-wave analysis, RCWA)で行った．共鳴波長付近では 4.2.1 節で述べた ELT とと思われるスペクトルの反射ピークが見られた．二つの反射ピークより形成されたディップは補色を表示するスペクトルであり，格子周期  $\Lambda$  を 450-650 nm ままで拡大することで可視光領域をカバーできることが確認された．

以上より，ELT 現象を利用した，二つの媒質境界面による共鳴波長を持つバンドストップカラーフィルタが設計された．

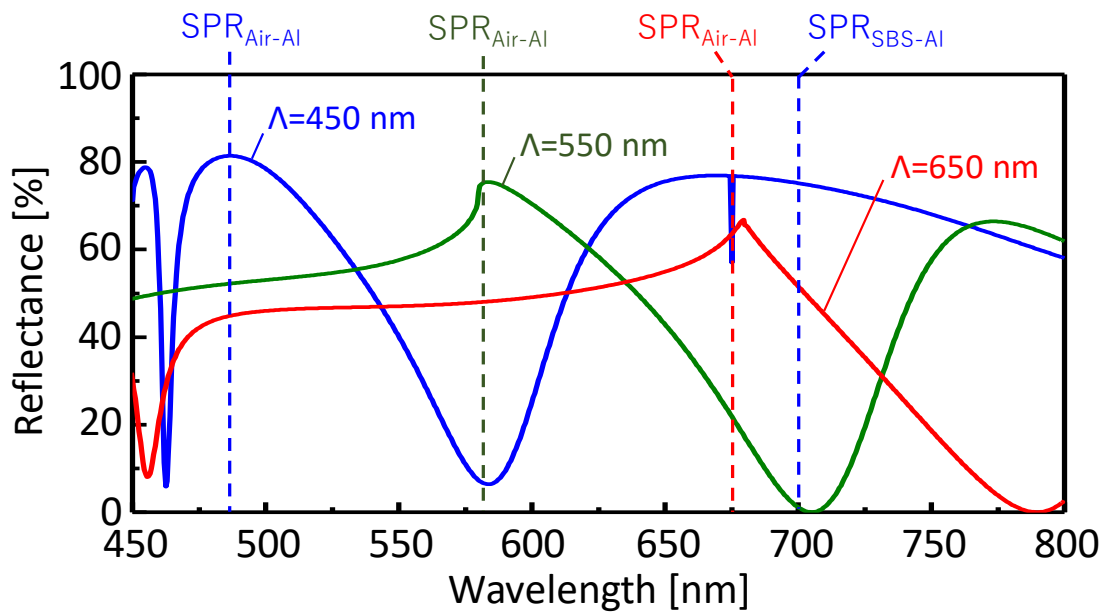


図 4.2.4. SBS ナノシートを用いたストレッチャブルカラーフィルタの透過光スペクトル解析.  $\text{SPR}_{\text{Air-Al}}$  は空気界面での表面プラズモン共鳴,  $\text{SPR}_{\text{SBS-Al}}$  は SBS ナノシート界面での表面プラズモン共鳴を表す.

### 4.2.3 製作プロセス

転写手法により SBS ナノシート上に Al サブ波長格子を形成したストレッチャブルカラーフィルタの製作プロセス断面図を図 4.2.5 に示す. 以下に製作工程を列挙する.

- (a) Si ウェハ上に PVA を膜厚 200 nm 程度になるよう 500 rpm, 20 s でスピコートした.
- (b) 4.1 節で製作したシャドウマスクを PVA 上に固定し, EB 蒸着装置(ED-1600: SANVAC)により Al(99.999%)を 50 nm 蒸着(15 mA, rate: 0.5 Å/s)した. 蒸着のときは, ハースライナ上に W(タングステン)ボートを乗せて行なった.
- (c) FIB(focused ion beam)加工装置(SII SMI3200: エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社)により, Al 薄膜に格子幅 250 nm, 格子周期 450 nm, 550 nm, 650 nm のサブ波長格子を加速電圧 30 kV, 電流値 95 pA, ドーズ量

$85.47 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> で加工した．格子幅は今後のフィルタ伸縮を考慮して全て 250 nm としている．加工領域はサブ波長格子を形成する解像度の限界から最大で  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  エリアとなる．また，イオンビームの走査方向に平行にサブ波長格子を加工することで，より設計値通りに形成できる．

- (a') 膜厚 250 nm の SBS ナノシートは，カプトンテープで四辺を支持した．
- (b') 純水中で PVA 犠牲層を溶解し，PET 支持フィルムから SBS ナノシートのみをリリースした．
- (c') シリコンエラストマーの一種である PDMS シートに 3 mm 径の基板貫通孔を設け，SBS ナノシートを転写して自立膜状に形成した．
- (d) これらを接合させ，凝着力を高めるため一日程度置いた．SBS ナノシートは体積に占める表面積の割合が高く，表面処理を要せずに Al と密着する．
- (e) PVA 犠牲層を溶解するために一日程度浸漬させた．通常，PVA 自体は溶解に時間を要さない．これは，Si 基板と PDMS とが密着して水の侵入を妨げるためであり，時間をかけて自然にリリースさせることで構造が崩壊しにくくなる．
- (f) SBS ナノシートを Si 基板からピールオフし，自然乾燥させることで Al サブ波長格子を自立ナノシート上に転写形成することに成功した．スライドガラスは柔軟な PDMS 基板を安定させるために固定した．

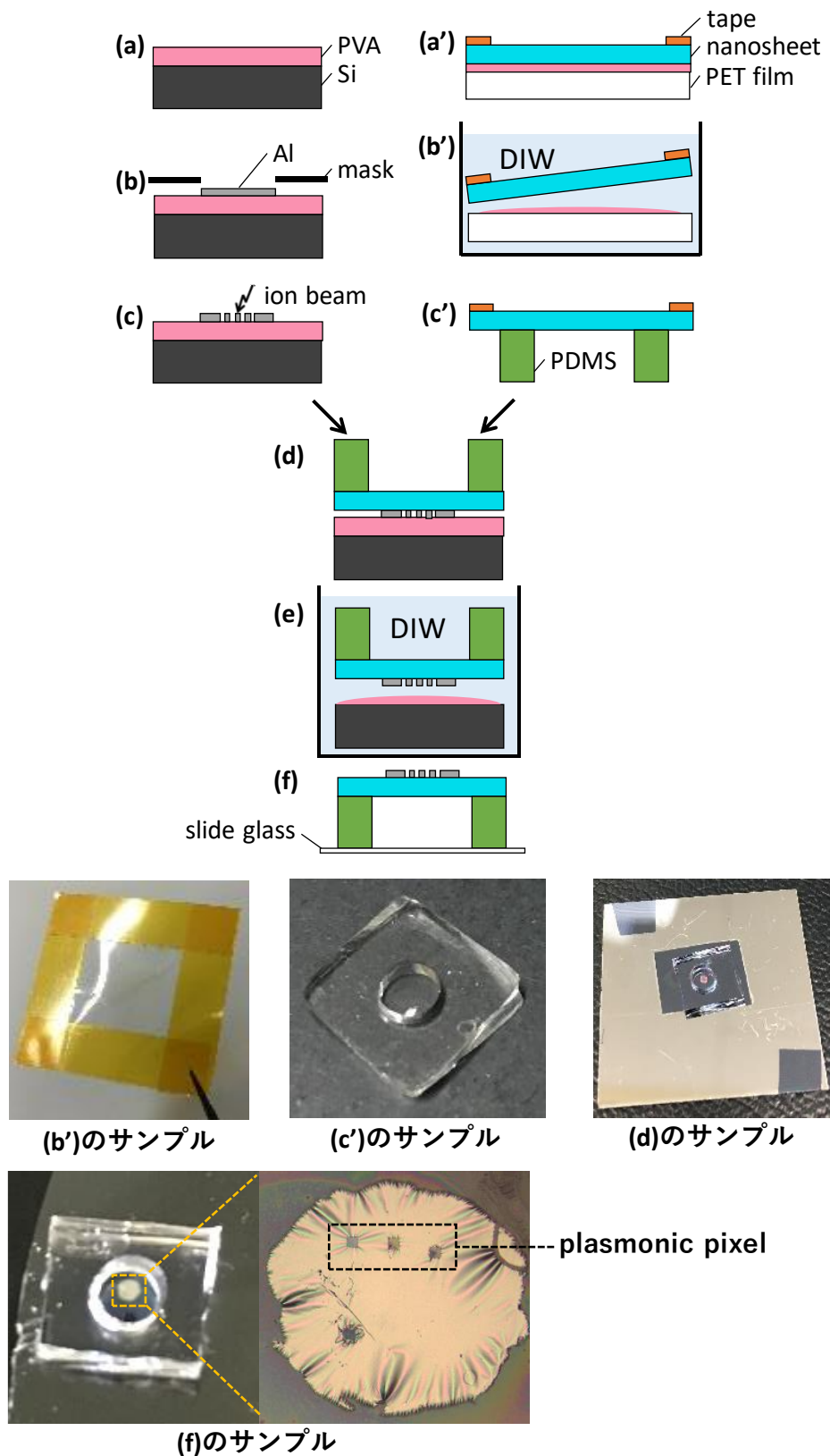


図 4.2.5. 転写手法により SBS ナノシート上に Al サブ波長格子を形成したストレッチャブルカラーフィルタの製作プロセス.

#### 4.2.4 製作結果

図 4.2.6 に SBS ナノシート上に製作した Al サブ波長格子の SEM 画像を示す。PVA 上で加工された直後は、格子幅、格子周期ともにおよそ設計値通りとなった。ドーズ量は FIB が Al 薄膜を突き抜けて PVA 層を溶解しないように条件を検討した。SEM 画像からも PVA が過度に溶解していないことが確認された。

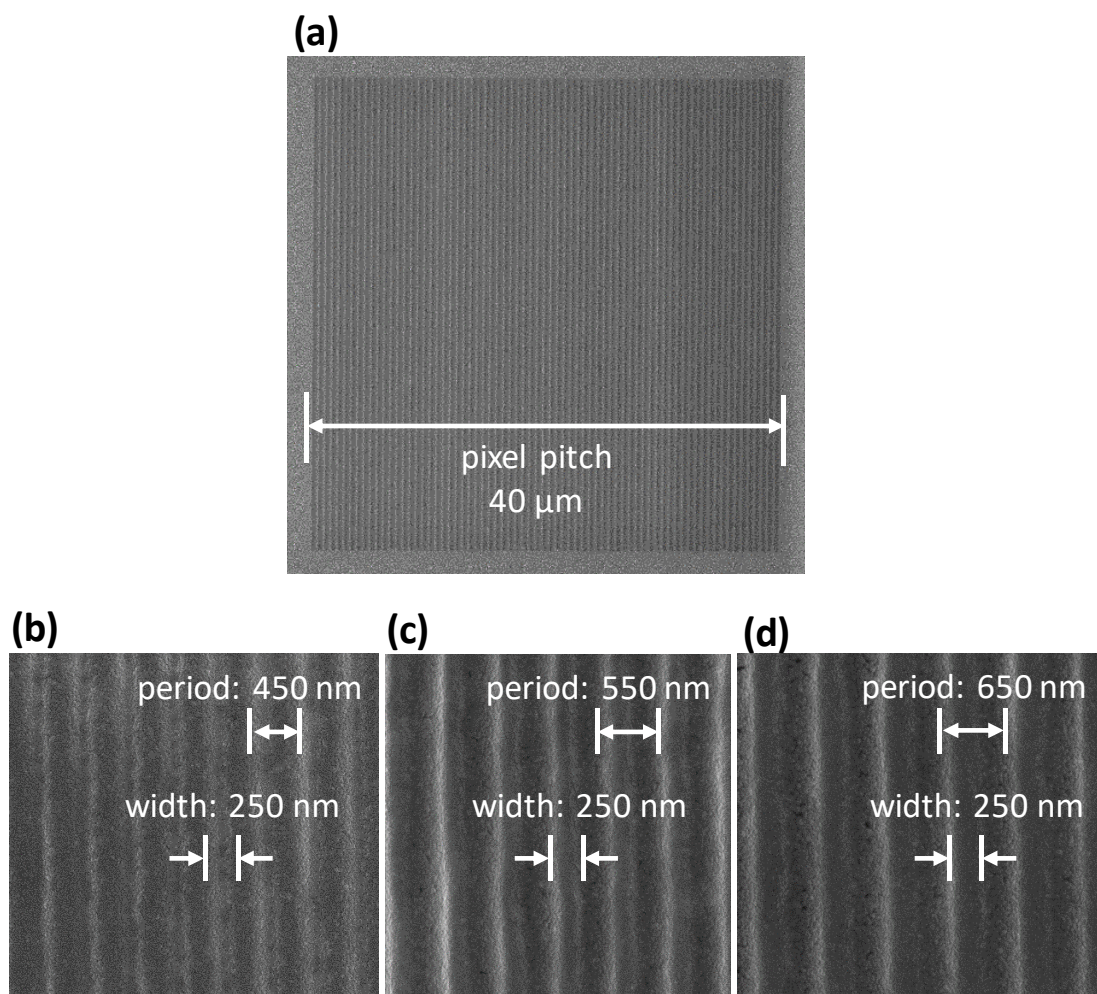


図 4.2.6. FIB で加工された PVA 上の Al サブ波長格子の SEM 画像. (a) 全体図, (b), (c), (d)はそれぞれ周期 450 nm, 550 nm, 650 nm の拡大図.

図 4.2.7 は自立 SBS ナノシート上に転写形成した Al サブ波長格子によるプラズモニック画素から、CCD カメラで取得した反射顕微鏡画像である。



画素ピッチは  $40\ \mu\text{m}$  である．光学測定では，光源に偏光板を挿入して TM(Transverse Magnetic)および TE(Transverse Electric)に偏光させた．また，対物レンズ(x20, NA: 0.25)と光ファイバー(コア径:  $400\ \mu\text{m}$ )を用いて観察エリアを直径  $20\ \mu\text{m}$  として分光測定を行った．図 4.2.7 の反射色より，格子周期に依存した色の違いを確認できた．また，偏光方向によっても明確な色の違いを示すことから，回折格子のナノストライプ形状を形成できたことが示唆された．しかしながら，各画素の右上部分に注目すると，SBS ナノシートが露出しており格子が転写されていない領域を確認できる．また，周期の拡張に伴い転写できなかった面積が増加している．これは，FIB 加工深さの面内分布が反映されており，加工時間増加に伴って面積が増加していることから，PVA 犠牲層深くまで到達したビームにより，部分的に変質した PVA が難溶となったために転写できなかったと推測される．

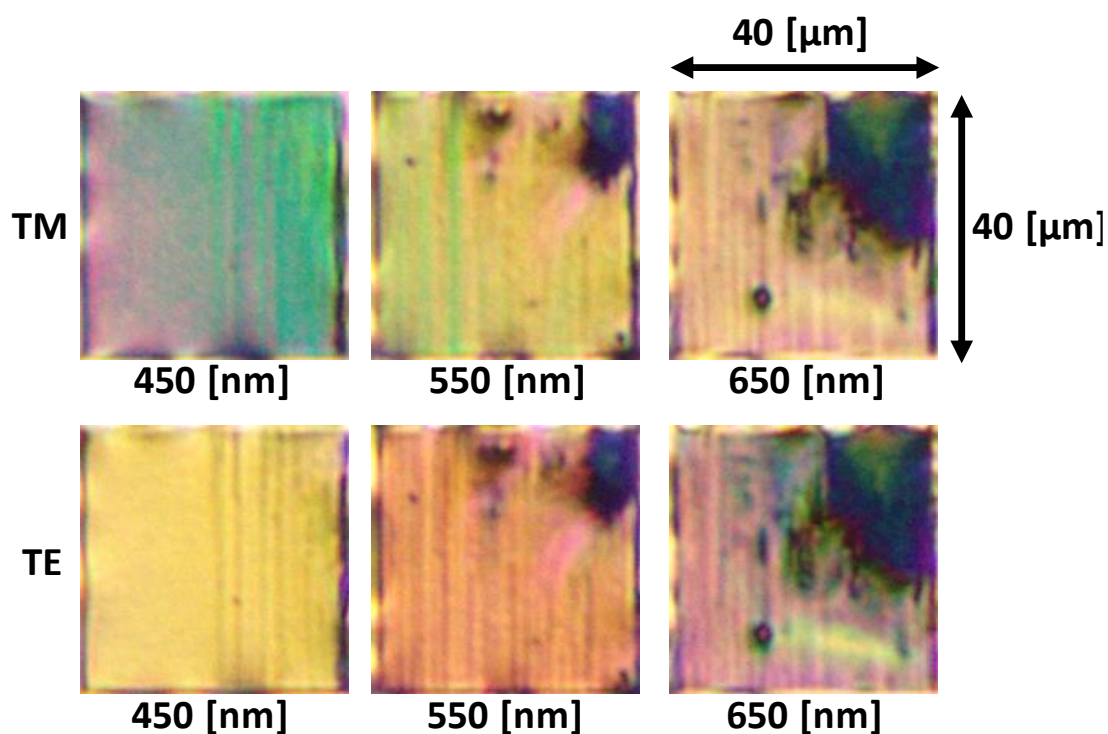


図 4.2.7. 格子周期 450 nm, 550 nm, 650 nm の画素に TE 偏光および TM 偏光を入射したときの反射顕微鏡画像．

図 4.2.8 はナノシートへのパターン後に Si 基板を観察した結果である．Si

基板には、黒く変色した PVA および転写に失敗した格子領域が確認されている。これらは、変質した PVA 領域が Si 基板近くまで及ぶことで基板側に固着したと考えられる。改善策としては、PVA の濃度を高め、犠牲層の膜厚を増加させることで FIB の影響を緩和できる。画素内の色ムラについては、その周囲が Al 薄膜で固定されているため、SBS ナノシートと Al のヤング率差によるバックリングが生じ、画素がひずんだためと考えられる。しかしながら、今後の可変フィルタに向けた検討では、シャドウマスクにより金属膜をパターン蒸着するために画素周囲に金属膜は形成されず、必然的にバックリングは回避できるものと考えられる。

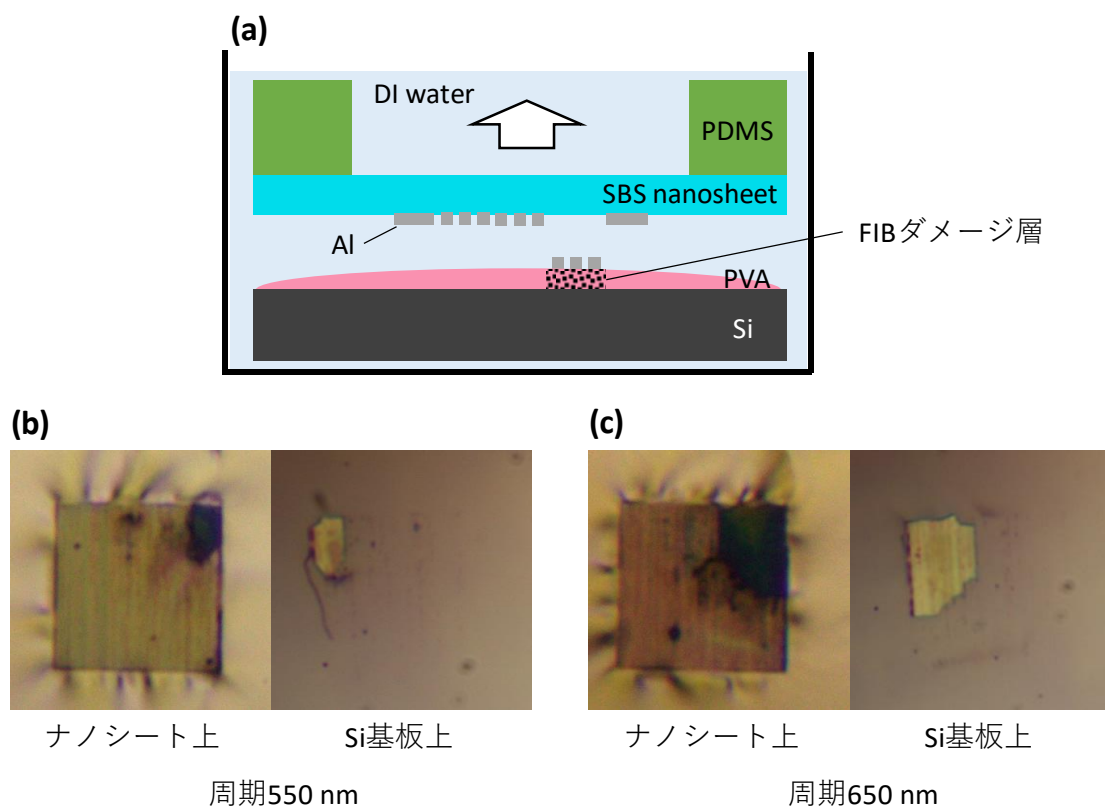


図 4.2.8. (a) 転写に失敗したときのピールオフ断面図. (b) 格子周期 550 nm および(c) 650 nm のカラーシートおよび Si 基板の光学顕微鏡画像.

図 4.2.9 は、格子周期 450 nm, 550 nm, 650 nm の画素に TM 偏光を入射し

たときに得られた反射波長スペクトルと、RCWA(Rigorous Coupled-Wave Analysis)法によりシミュレーションした解析値とを比較した結果である。周期拡大に伴い、反射スペクトルのディップが長波長側へシフトしており、図 4.2.7 の反射色の変化と対応している。ここで、図 4.2.9 中の破線は Air-Al, SBS-Al のそれぞれによる SPR 理論波長を示している。これより、リークモードとして透過した非共鳴成分がディップとなり、その短波長側、長波長側に二種媒質の SPR-ELT による反射ピークがスペクトル全体を形成していると推察される。シミュレーションでフィッティングした格子周期は、最大で 30 nm 程度の誤差が生じた。図 4.2.6 に示す転写前の SEM 画像では誤差が認められなかったため、転写後のバックリングによるひずみで生じた格子周期の不均一性が、測定スペクトルに反映されたためと推察される。しかしながら、可変フィルタとして用いる場合、周期を連続的に制御するために影響は小さい。以上の結果より、Al サブ波長格子を Si バルク基板から自立 SBS ナノシートへ転写形成したプラズモニックカラーシートを、従来のバルク基板上に形成されたプラズモニックカラーフィルタと同様に格子周期に付随した波長選択性を発現させることに成功した。しかしながら、Al サブ波長格子がハーフエッチング状態であり、このままではシート伸縮させることができない。また、画素領域を欠損させることなく転写するためには、FIB の加工条件や PVA 膜厚をシビアに条件出しする必要がある。このため、今回の結果は汎用的な Al サブ波長格子パターン形成プロセスとして適さないと考えられる。FIB を使用しない全く他の手法として、微細構造を形成する手法の一つとして知られるナノインプリント技術[52, 60]を適用することも、これらの課題解決に対して有用である。課題解決のために、第 5 章では本章の製作プロセスを一部改善した新たな方法を試みた。

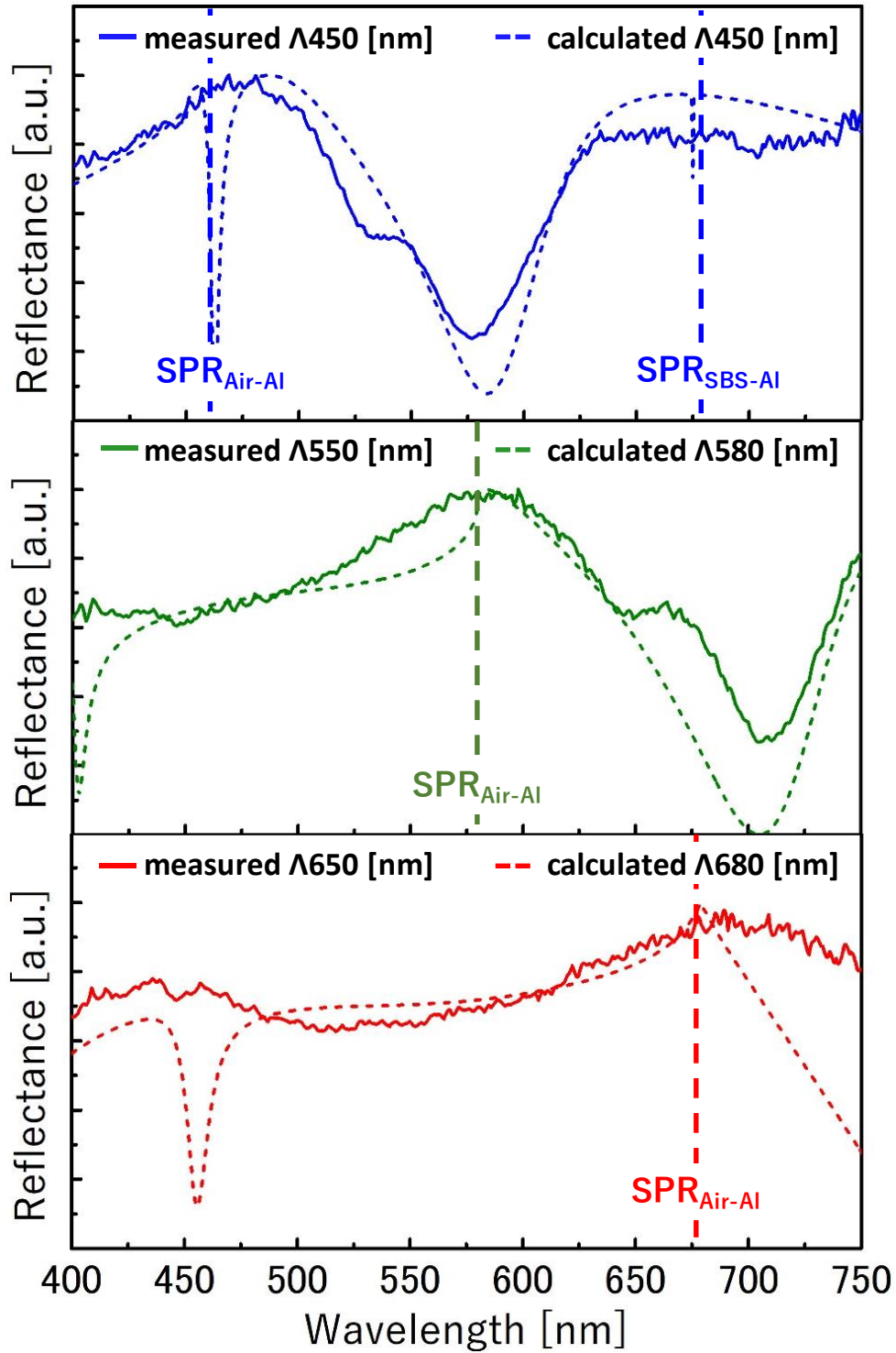


図 4.2.9. 格子周期 450 nm, 550 nm, 650 nm のプラズモニックピクセルに TM 偏光を入射したときの反射波長スペクトルの測定値と解析値の比較.

## 第 5 章 埋め込み構造による伸縮性プラズモニックカラーシート

第 4 章では，新たに PVA 犠牲層を利用した転写プロセスを考案した．MEMS 可変カラーフィルタに向けた予備検討として，転写プロセスにより自立ナノシートへミリスケールの Al パターンを形成することに成功した．転写プロセスで Al パターンを形成した自立ナノシートは，ナノシートと同様に 200%程度に繰り返し伸縮させることができたため，製作によるダメージがほとんどないことを確認できた．ナノシートへ製作ダメージを与えずに Al パターンを形成可能な転写プロセスは，アクチュエータの可動電極を形成する際に有用な技術となった．また，Al サブ波長格子を自立 SBS ナノシートへ転写形成することにも成功した．しかしながら，FIB により犠牲層が変質した影響で完全なパターンの転写に至らず，転写に成功した格子もハーフエッチング状態であると推察され，カラーシートの伸縮動作に向けて課題となっていた．第 5 章では，可変プラズモニックカラーフィルタの実現に向け，波長変調の基幹部となる伸縮性プラズモニックカラーシートの製作方法および透過スペクトル特性について評価した．第 4 章と同様に PVA 犠牲層を利用し，Al サブ波長格子を埋め込んだエラストマーナノシートを自立膜状に剥離する製作方法を試みた．はじめに，動的色変調による理想的な色度特性を明らかにするため，格子周期の異なる複数の画素(マルチピクセル)を製作し，均一に格子周期が変化する伸縮状態を再現した．次に，伸縮可能なプラズモニックカラーシートを製作し，マイクロシステムへ一体化する前の事前検討としてマクロな系による動的色変調を評価した．

## 5.1 デバイス構造

本章では，ゴム弾性を有する高分子ナノ薄膜(エラストマーナノシート)を基板材料に用いて，MEMS アクチュエータの電圧駆動で表面プラズモン共鳴に起因する光の異常透過(EOT)波長を制御可能な伸縮性プラズモニックカラーシートを製作する．プラズモニックサブ波長格子はエラストマーナノシート上に形成され，ナノシートの伸縮駆動により変更される周期に依存した異常透過波長を制御することができる．図 5.1.1 は伸縮性プラズモニックカラーシートの概略図である．基板材料には，スチレン系の熱可塑性エラストマーの一種である poly(styrene-butadiene-styrene)(SBS)を，ロールトゥロール方式で 200 nm 程度の膜厚に成形した SBS ナノシートを使用した[103]．SBS ナノシートは，第 3 章より 38%以上の弾性ひずみ量および理想エラストマーに相当するおよそ 0.5 のポアソン比であることが判明している．先行研究で多く用いられているシリコーンゴムの一種である poly(dimethyl siloxane)(PDMS)は，熱架橋時に収縮するため自己支持性薄膜の形成が容易ではない．一方，SBS はトリブロック共重合体であるために熱架橋を要さず，簡便に数百 nm 厚の自己支持性薄膜を調製することができる．サブ波長格子には Al を使用し，形成が比較的容易で基板との接着面積が広い一次元ナノストライプ構造とした．格子幅は 250 nm，膜厚は 50 nm とし，同一の画素による伸縮駆動のため，格子幅を 250 nm に固定してギャップのみが伸縮されるモデルとした．さらに，製作時のナノ構造の脱離や酸化を防止するため，SBS ナノシートで挟むことによりナノ構造を埋め込んでいる．はじめに，波長変調機能を実証する基礎検討として，格子周期が伸縮駆動時に拡張されることを想定し，異なる格子周期の画素を作り分けたマルチピクセルを製作した．このとき格子周期は 50 nm 刻みで 300-600 nm の範囲で設計した．一画素のサイズは，測定スポットサイズを広げて S/N 比を向上させるため，加工装置の制約範囲で最大の 40  $\mu\text{m}$ ×40  $\mu\text{m}$  とした．なお，本検討では画素サイズの最適化を考慮しないものとする．

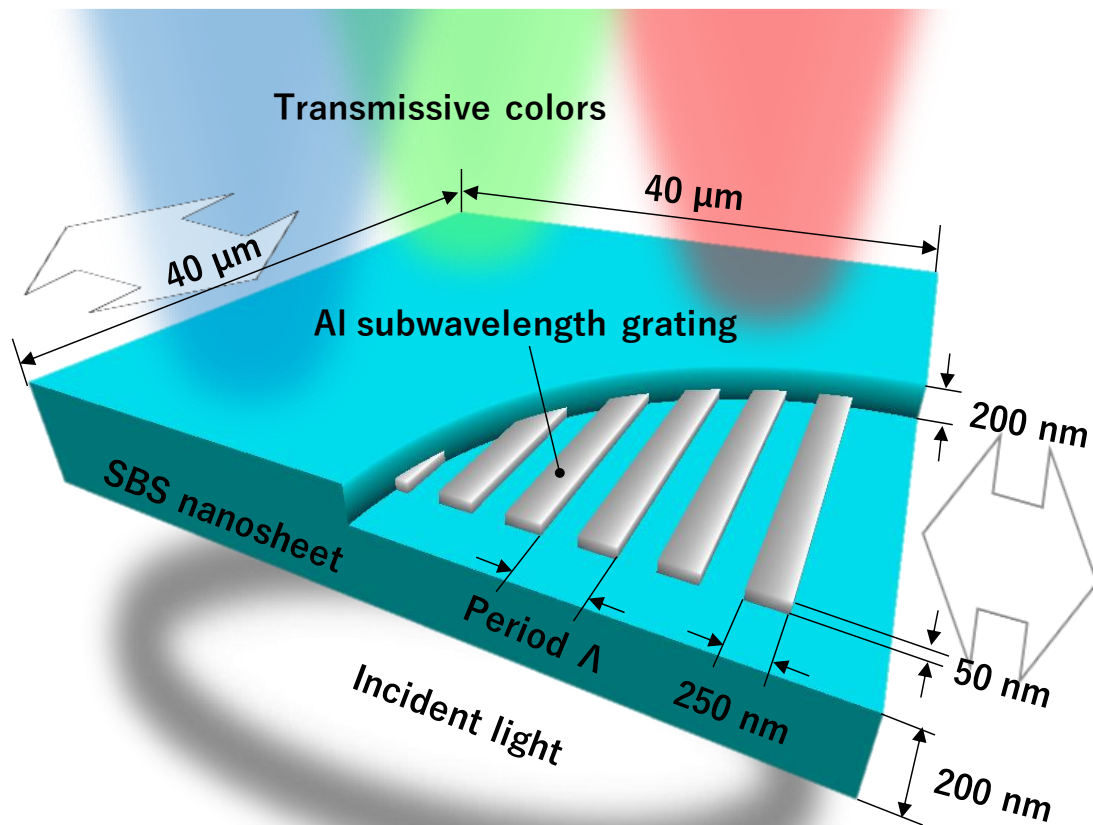


図 5.1.1. 埋め込み構造の伸縮性プラズモニックカラーシート.

## 5.2 光学設計

図 5.2.1 は，厳密結合波解析(Rigorous Coupled-Wave Analysis: RCWA)法の数値シミュレーションソフトウェア(DiffraMOD, Synopsys, Inc.)を用いて算出した透過波長スペクトルのシミュレーション結果である．構造は，5.1 で記述したマルチピクセルのパラメータに基づいている．SBS の屈折率は，3.3.1 節の表 3.3.1 エリプソメータによる測定結果の 1.499 を参照した．RCWA は周期構造解析のために非周期構造には適さないが，マクスウェル方程式を直接差分法で解く FDTD と比較して少ないリソースで解析でき，解析メッシュ，解析時間，境界条件等のパラメータに依存せず複雑にならないため使用した．しかしながら，製作したカラーピクセルの測定では有限の回折格子となる．今回解析モデルとして定義した無限周期の Al サブ波長格子は，

無限周期の影響を受けて波の回折による電磁界の重ね合わせの効果が最大となる。したがって、解析されたメインピークの透過率は理論的に最大となる。そのため、実際に製作された有限格子のデバイスの透過率は、解析されたメインピークの最大透過率によって正規化した。なお、ピーク中心波長は正規化の影響を受けないため、格子周期の変化に伴う波長スペクトルのシフトについては十分に検討できる。解析結果より、格子周期を 300 nm から 600 nm まで拡張することで、半値幅(Full Width at Half Maximum: FWHM)が 100 nm 以下に維持された状態で、透過ピークが可視光波長帯域の 418 nm から 654 nm までシフトすることが確認された。

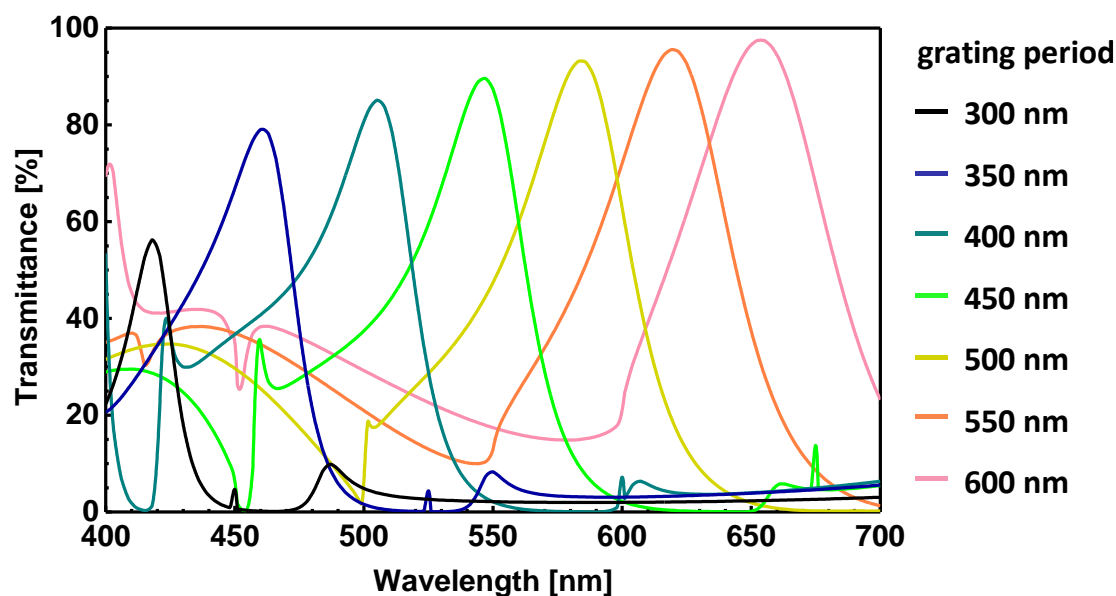


図 5.2.1. RCWA により算出されたマルチピクセルの透過波長スペクトルシフト。

図 5.2.2 は図 5.2.1 の格子周期 450 nm における (a) 透過スペクトル、および (b) ディップ波長、(c) ピーク波長のときの電界分布を定常解析した結果である。  $\lambda_1 = 454 \text{ nm}$  では図下部より入射した光が A1 サブ波長格子付近で強い反射を示している。一方で  $\lambda_2 = 545 \text{ nm}$  では、入射した電場が A1 サブ波長格子間で定常波として形成され、放出側界面で再び x 方向に振動する伝播光となっており、異常透過していることが確認された。



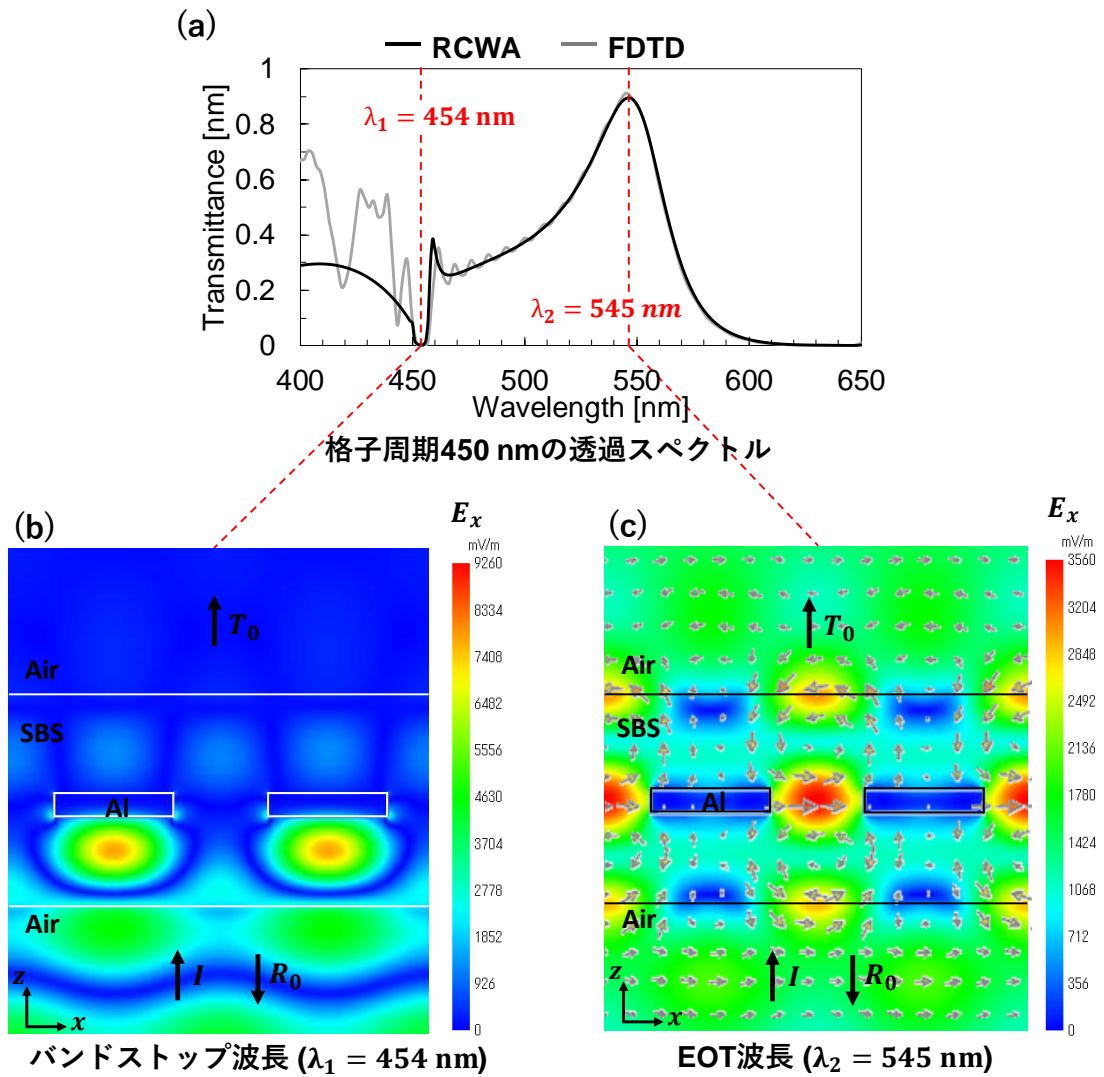


図 5.2.2. 格子周期 450 nm の(a) 透過スペクトル, (b) デイップおよび(c) ピーク波長における電界分布の定常解析.  $I$  は入射光,  $T_0$  および  $R_0$  はそれぞれ 0 次の透過光および反射光を表す.

### 5.3 製作プロセス

SBS ナノシートを使用したプラズモニックカラーシートは, シート作製後の工程で別基板に作製した MEMS アクチュエータ等のマイクロシステムへ転写し, 数百 nm オーダーの高精度な伸縮駆動で動的に EOT による透過光を制御する必要がある. そのため, プラズモニックカラーシートを転写・伸

縮駆動可能なリリースされた状態で製作する必要がある。エラストマーナノシート上のサブ波長格子の形成は、平坦な状態かつ集束イオンビーム(FIB)や電子ビーム(EB)のドリフトを引き起こすチャージアップを引き起こさないよう、バルク導電性基板上の微細加工プロセスが要求されるため、一度シートをバルク基板へ貼り付ける等の工夫が必要となる。しかしながら、SBS ナノシートは薄膜特有の高い凝着力を持つ。これは、数百 nm の膜厚に由来する変形しやすさにより表面凹凸に対する接着面積が広くなり、剥がれる方向に働く復元力より貼り付く力が相対的に増加することに起因する。これまでは、FIB を用いて微細加工する間、ロールトゥロール方式で形成された SBS ナノシート/PVA/poly(ethylene terephthalate) (PET) 支持フィルムから成る積層シートを、Si 基板にカプトンテープで仮留めしていた。最後に、PET フィルムを剥離することでカラーナノシートを伸縮可能な自立膜として形成している[発表文献, 国内学会 4]。しかしながら、誘電体の積層シートが仮留め状態であったため、帯電によるイオンビームのドリフトおよび加工中のシート変動が発生し、加工パターンが著しく制限された。本章では課題解決に向けて、PET フィルムから剥離した SBS ナノシートを、一度犠牲層を介してバルク基板に貼り付けて微細加工を施し、犠牲層エッチングにより再度剥離する手法を検討した。

図 5.3.1 にマルチピクセルの製作プロセスの断面図を示す。以下に製作プロセスの詳細を列挙する。

- (a) SBS ナノシートは半導体プロセスで使われる有機溶剤やフォトレジストに対する化学薬品耐性が低いため、水溶性の PVA を犠牲層に用いた。犠牲層は、PVA 粉末(Polyvinyl Alcohol 2000, KANTO CHEMICAL CO., INC) を 2wt% に調製した溶液を、Si ウェハ上に 1000 rpm/20 s でスピコートして半日以上自然乾燥させた。
- (b) 予め PET フィルムから剥離した膜厚 200 nm の SBS ナノシートを常温で PVA に貼り付けた。ナノシートは高い凝着力を持つため、転写に表面処理や高温を要せずに密着する。転写後の処理として、Al 蒸着の際に設計通りの膜厚を堆積するため、PVA のガラス転移温度 85°C 以下で 5 分程度

ベークし，真空チャンバーで脱気した．この処理により，連続膜の形成を阻害するエラストマーの含有ガスを低減できる．

- (c) Al 層は，EB 蒸着装置でレート  $< 0.5 \text{ \AA/s}$ ，ビーム電流 15-20 mA，設定膜厚 50 nm で堆積した．このとき，Al と反応しにくく使い捨て可能な W ボートをハースライナに乗せ，その上に Al 原料を補充して蒸着した．これにより，不純物の少ない Al を成膜できる．その後，FIB を使用して加速電圧 30 kV，エミッション電流 95 pA，ドーズ量  $142.45 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$  として，幅 250 nm，周期 300 nm-600 nm のナノストライプ形状を加工した．
- (d) 後の犠牲層エッチング工程において，SBS ナノシートが純水を吸収して膨潤するため，Al 薄膜の残留応力によりごく表面の SBS とともに微細構造が脱離しやすくなる．防止策として，膜厚 200 nm の SBS ナノシートを加工した構造を覆うように貼り付けて脱気し，SBS ナノシート同士の凝着力を向上させるために一日程度置いた．この封止構造により，伸縮時の構造安定性も向上する．
- (e) PVA 犠牲層を溶解する際，SBS ナノシートをハンドリングするために形成したカプトンテープ枠が基板に貼り付き，基板-シート間への純水の浸入を妨げるため，できるだけ外力を与えずに剥離できるよう半日程度純水に浸漬させた．
- (f) 剥離後，純水で残留 PVA を除去して自然乾燥させることで，膜厚 400 nm の伸縮性プラズモニクカラーシートを自立膜として製作することに成功した．

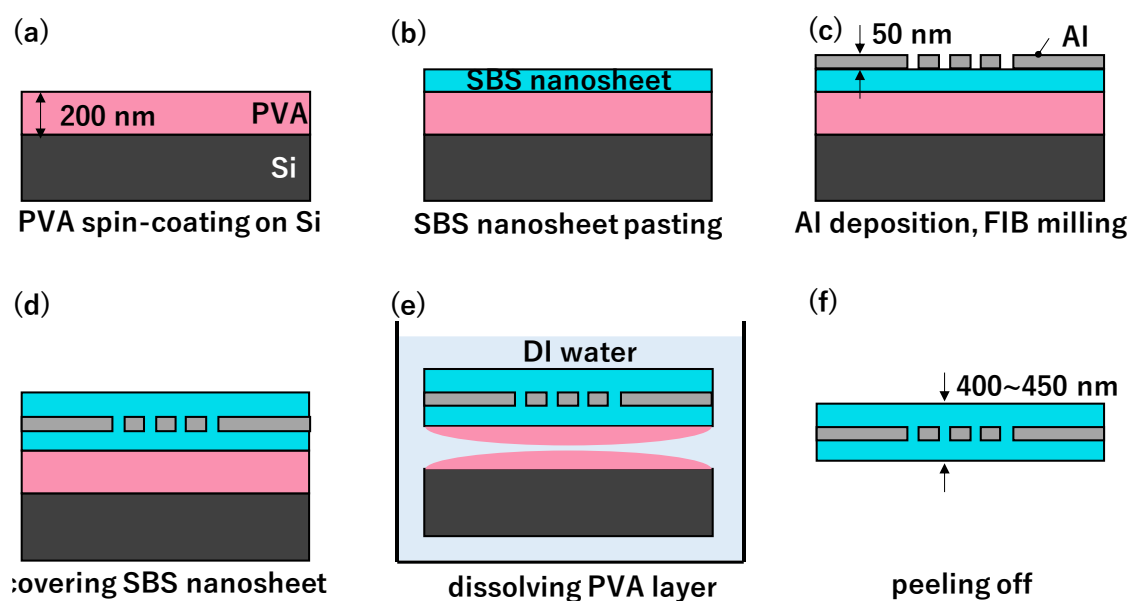


図 5.3.1. 埋め込み構造のマルチピクセルの製作プロセス.

次に、ナノシートの伸縮による動的色変調が可能な伸縮性プラズモニックカラーシートの製作プロセスを図 5.3.2 に示す. ほとんどの製作フローは図 5.3.1 のマルチピクセルと共有するが, 図 5.3.1 (c)の FIB 加工工程において異なる. Al は, 4.1.1 節で製作したシャドウマスクを使用してパターン蒸着した. この時,  $40\ \mu\text{m}$  四方の画素サイズで Al 蒸着する場合はシャドウイングの影響を受けるため膜厚に不均一な分布が生じる. そのため, シャドウイングが十分に無視できる  $100\ \mu\text{m}$  四方のマスクパターンを使用した. その後, FIB により  $40\ \mu\text{m}$  四方の Al サブ波長格子を加工し, 伸縮を阻害する Al 領域を FIB で除去した.

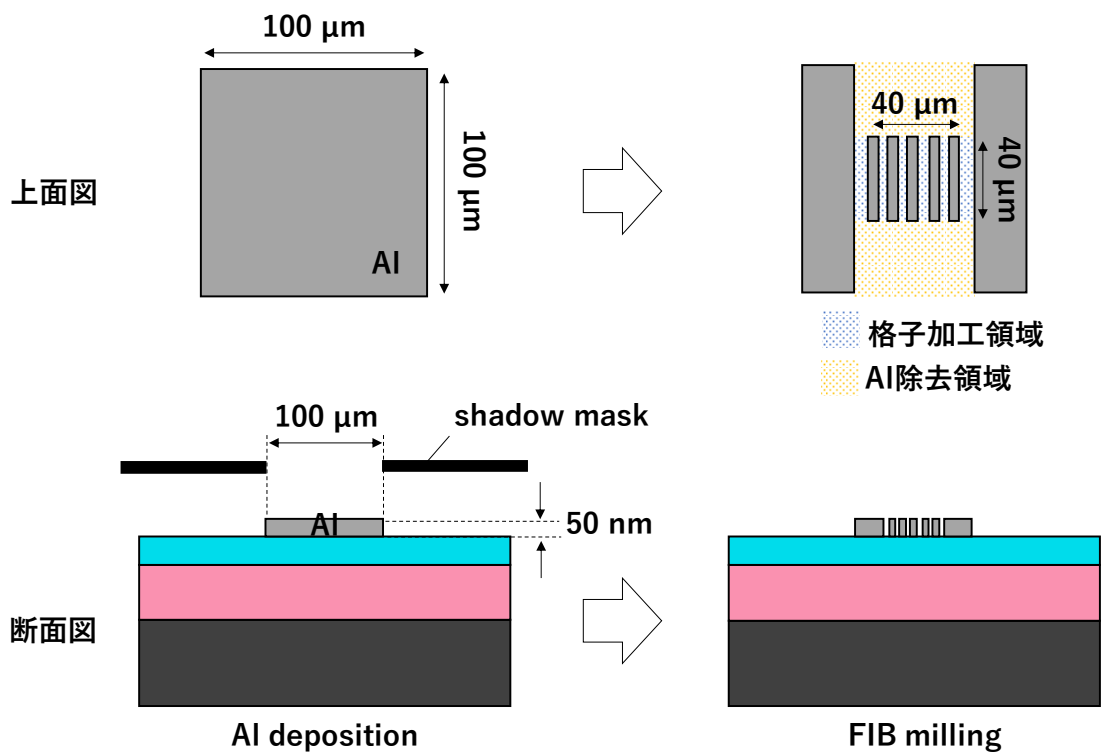


図 5.3.2. 伸縮性プラズモニックカラーシートの画素加工.

## 5.4 製作結果

### 5.4.1 製作構造

図 5.4.1 はマルチピクセルを製作したプラズモニックカラーシートの写真である. 図 5.4.1(a)よりプラズモニックカラーシートは, 4 mm 四方の領域全体で膜厚 50 nm の Al 薄膜が合計膜厚 400 nm の SBS ナノシートに埋め込まれていることを確認できる. さらに, 自立膜として形成することに成功した. 図 5.4.1(b)はバックライトを入射した時に肉眼で確認された透過色である.

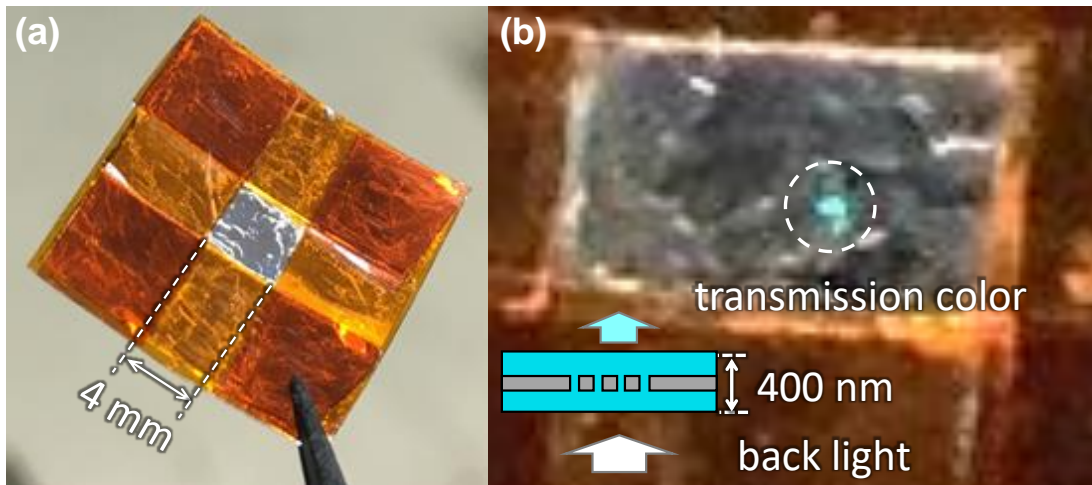


図 5.4.1. 製作したマルチピクセルの(a) 外観，および(b) バックライト入射時の透過色．

図 5.4.2 に伸縮可能な状態で製作したプラズモニックカラーシートの写真を示す．図 5.4.2 (b)の自立状に形成したシートは，膜厚が 400 nm で背景を明確に確認できるほど超薄膜であるにも関わらず，自立膜として容易に扱うことができ，MEMS アクチュエータ等に転写可能である．図 5.4.2 (c)では，僅かな自然光が  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  の画素裏面から入射しており，図 5.4.2 (a)に示す格子周期に依存した 4 色の透過色が肉眼で確認できた．さらに，製作したプラズモニックカラーシートは高い密着性を有するため，図 5.4.2 (d)では室温にも関わらず人間の皮膚に直接接着させることができた．

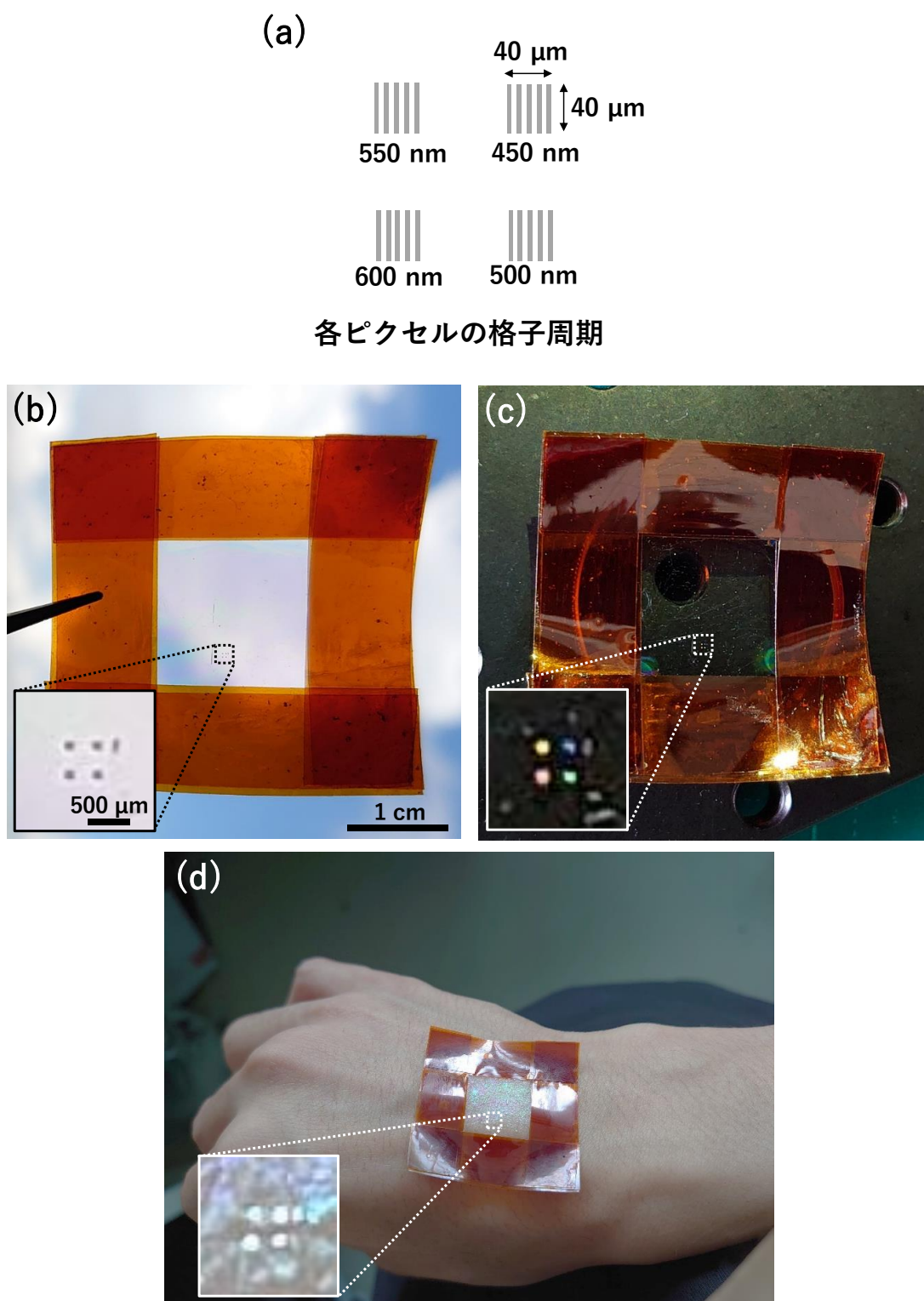


図 5.4.2. 製作した伸縮性プラズモニックカラーシートの (a) 四画素の模式図, (b) ピンセットで持ち上げた時の様子, (c) 自然入射光による透過色, および (d) 人間の皮膚に貼り付けた時の様子.

#### 5.4.2 Al サブ波長格子の SEM 観察

図 5.4.3 は，製作した Al サブ波長格子の走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)画像である．格子周期は(a), (d) 300 nm, (b), (e) 400 nm, (c), (f) 600 nm であり，(a), (b), (c)は図 5.3.1 (c)の FIB 加工後に取得した上面画像である．(d), (e), (f)は，図 5.3.1 (f)で一度リリースしたプラズモニックカラーシートを Si 基板に貼り付け，FIB で断面加工を施し，チルト角度  $60^\circ$ で断面観察した結果である．格子幅および格子周期は，製作した全ての画素でおよそ設計値通りであることが確認された．FIB 断面加工時のスパッタ Al 原子の再付着のため周期 300 nm では確認しづらいが，図 5.4.3 (a), (b), (c)の上面画像と合わせると Al 格子間は分離され，Al 格子全体が二層の SBS ナノシートに挟まれており，設計したシート構造になっていることが確認できた．



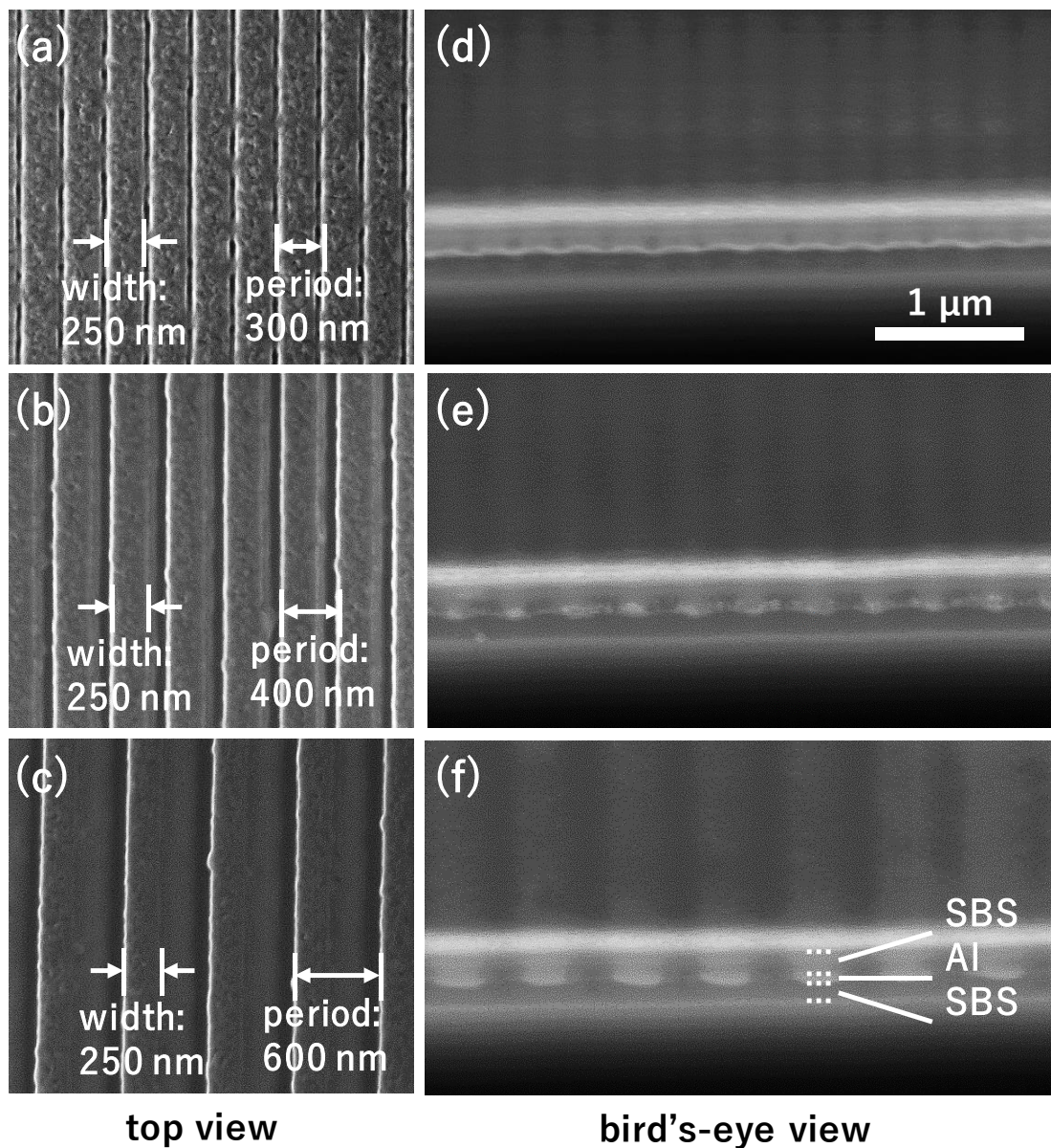


図 5.4.3. 製作した Al サブ波長格子の SEM 画像．格子周期は(a), (d) 300 nm, (b), (e) 400 nm, (c), (f) 600 nm, (a), (b), (c)は上面画像, (d), (e), (f)は FIB 断面加工した部分をチルト 60°でみた鳥瞰画像．

### 5.4.3 マルチピクセルの透過特性

図 5.4.4 は製作したプラズモニックナノシートの透過光スペクトルおよび透過顕微鏡画像である．図 5.4.4 (a)の CCD カメラで取得した透過色は、可視光波長帯域に対応した複数色が観測され、明確に色の違いを認識できるほど高

彩度である．僅かに見られる色ムラは，製作したカラーナノシートを扱う際に生じたひずみによる部分的な構造周期の変化，シートの波打つような傾きなどが影響したと考えられる．赤色の画素に顕著に見られる影は，製作以前にナノシートに入っていた欠陥である．図 5.4.4 (b)の実線で示す実測スペクトルでは，Al ナノストライプ周期の拡大に伴い透過ピーク波長が 439 nm から 641 nm までおよそ線形的に増加している．このため，MEMS アクチュエータによる電圧駆動において波長制御が比較的容易になると考えられる．図 5.2.1 の RCWA 解析結果と比較すると，格子周期が短い画素では透過ピーク波長に実測との誤差が生じた．

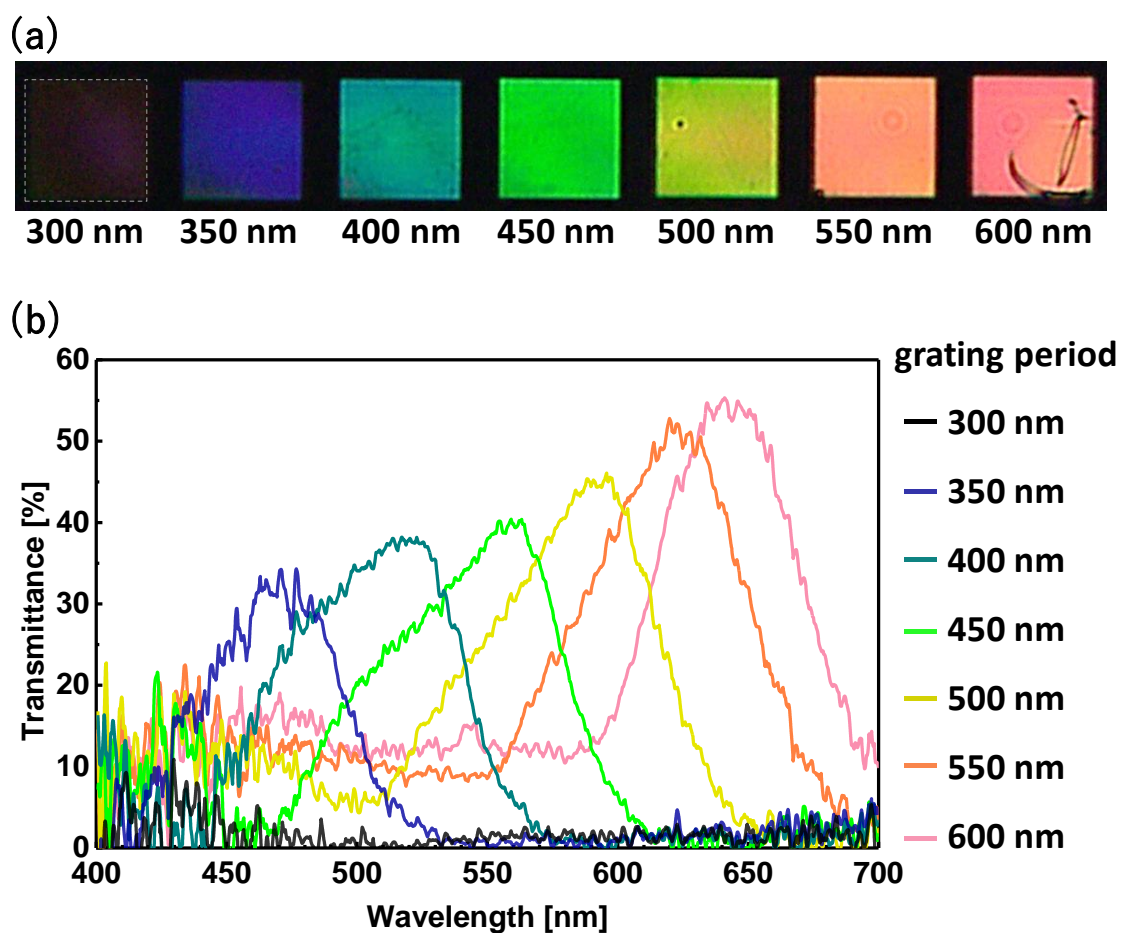
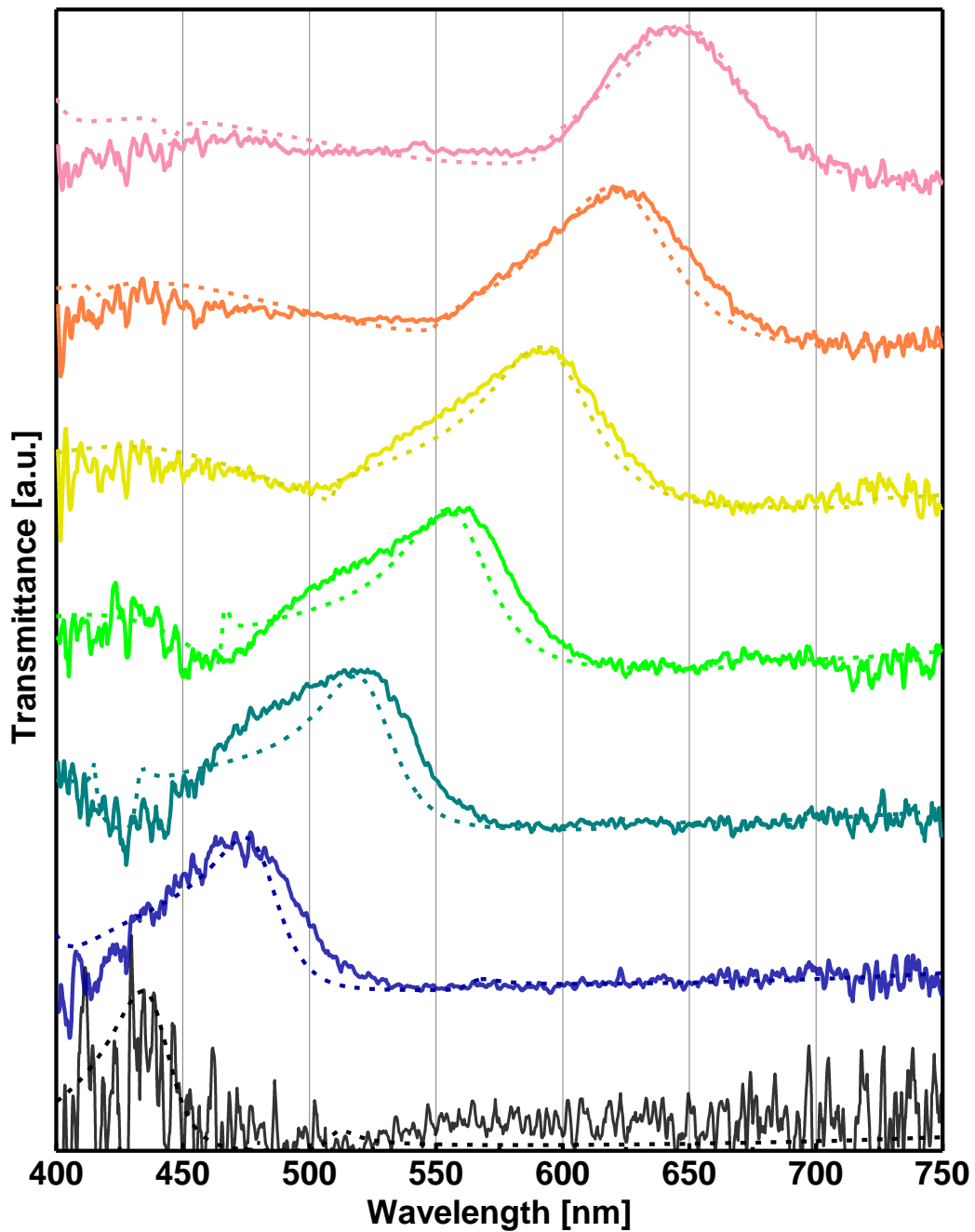


図 5.4.4. マルチピクセルの(a) 透過顕微鏡画像，(b) 透過スペクトルの実測値．

この差異について議論するため，図 5.4.5 に示すように格子周期をフィッ

ティングパラメータとしてフィッティングスペクトルを解析し、実測値と比較した。破線は RCWA による解析値を表している。この結果より、格子周期のフィッティングのみで実測に一致することが判明した。定量的に評価するため、解析値と実測値との格子周期およびピーク中心波長の変位を図 5.4.6 にまとめた。格子周期およびピーク波長の変位は、設計値に対して最大で 6.7%であった。また、格子周期が狭いほど変位が増加する傾向にあることが分かった。原因として、自立膜として形成した際に SBS ナノシートの弾性変形により周期変化が生じたことが挙げられる。また、FIB 加工限界である 50 nm の格子間ギャップを持つ周期 300 nm に近づくほど、ビームの広がりによって格子幅、格子断面形状が設計構造と異なったため、ピーク中心波長が非線形的に変位し、フィッティングに要した格子周期変位が見かけ上増加したと考えられる。

動的色変調は、伸縮により格子周期を連続的に制御する。幸いなことに、シフトするピークの形状は維持されており、変位は僅かな格子周期の調整でフィッティングできた。よって、可変フィルタの動作において変位の影響はほとんど無視できると考えられる。全体的には、サイドバンドを含め解析値と良く一致している。



grating period:

—  $\Lambda = 300$  nm    —  $\Lambda = 350$  nm    —  $\Lambda = 400$  nm    —  $\Lambda = 450$  nm

—  $\Lambda = 500$  nm    —  $\Lambda = 550$  nm    —  $\Lambda = 600$  nm

--- simulated value

— measured value

図 5.4.5. 実測スペクトルおよびフィッティングスペクトル.

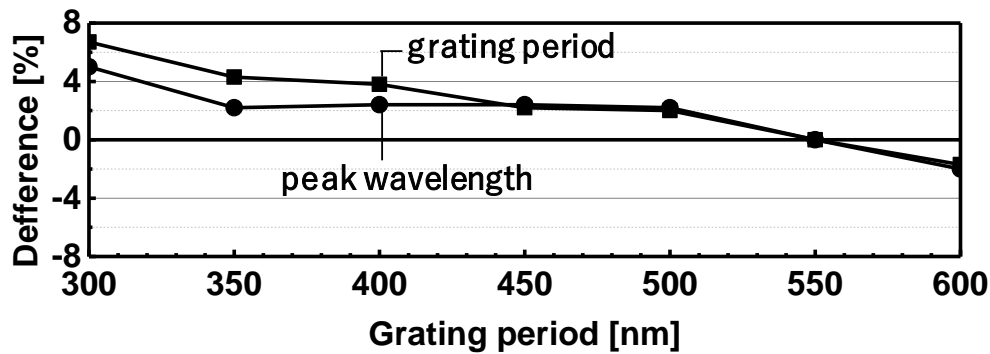


図 5.4.6. 解析値に対する実測値の格子周期およびピーク中心波長の変位.

図 5.4.7 は，図 5.2.1 で示す解析透過スペクトル，図 5.4.4 で示す実測透過スペクトルのそれぞれと等色関数との積分値より刺激値を算出し， $xy$  色度図(CIE 1931)にプロットした結果である．黒丸点は実測値，白抜き丸点は解析値，クロス印が白色点( $x, y = 0.3128, 0.3290$ )を示す．さらに，国際標準規格の色空間である sRGB (Red ( $x, y = 0.6400, 0.3300$ ), Green ( $x, y = 0.3000, 0.6000$ ), Blue ( $x, y = 0.1500, 0.0600$ ))を表示する．これより，製作したプラズモニクカラーシートの色域は，単色光で表現可能な色域を意味する色度図の湾曲部分の”スペクトル軌跡”をほとんど補うことができている．一方で，単一ピークでは表現できない直線部分の“純紫軌跡”にはプロットが及ばず，単一画素でのフルカラー表示に向けては二つ以上の波長ピークを持つよう設計するか，複数画素により混色表示する必要がある．sRGB の色域と比較すると，格子周期 450 nm 程度までは上回っているが，長波長領域において彩度は sRGB の 50%程度まで減少した．これは，動的色変調のために設計した周期格子の幅が常に一定値であり，格子周期の拡大に伴いデューティ比(格子幅／格子周期)が減少したためと推察される．この状態ではリーク光が増加してメインピーク以外のサイドバンドで透過率が増加すると考えられる．その結果として彩度が低下し，色度図上では中心の白色点に近づくことになる．しかしながら，これまで報告がなかった膜厚 400 nm のエラストマーナノシートを使用し，動的色変調を想定した設計にもかかわらず，ほとんどの色域を表示可能なプラズモニクカラーシートを実証することができたため，最終目的である MEMS 可変カラーフィルタに繋がる成果といえる．

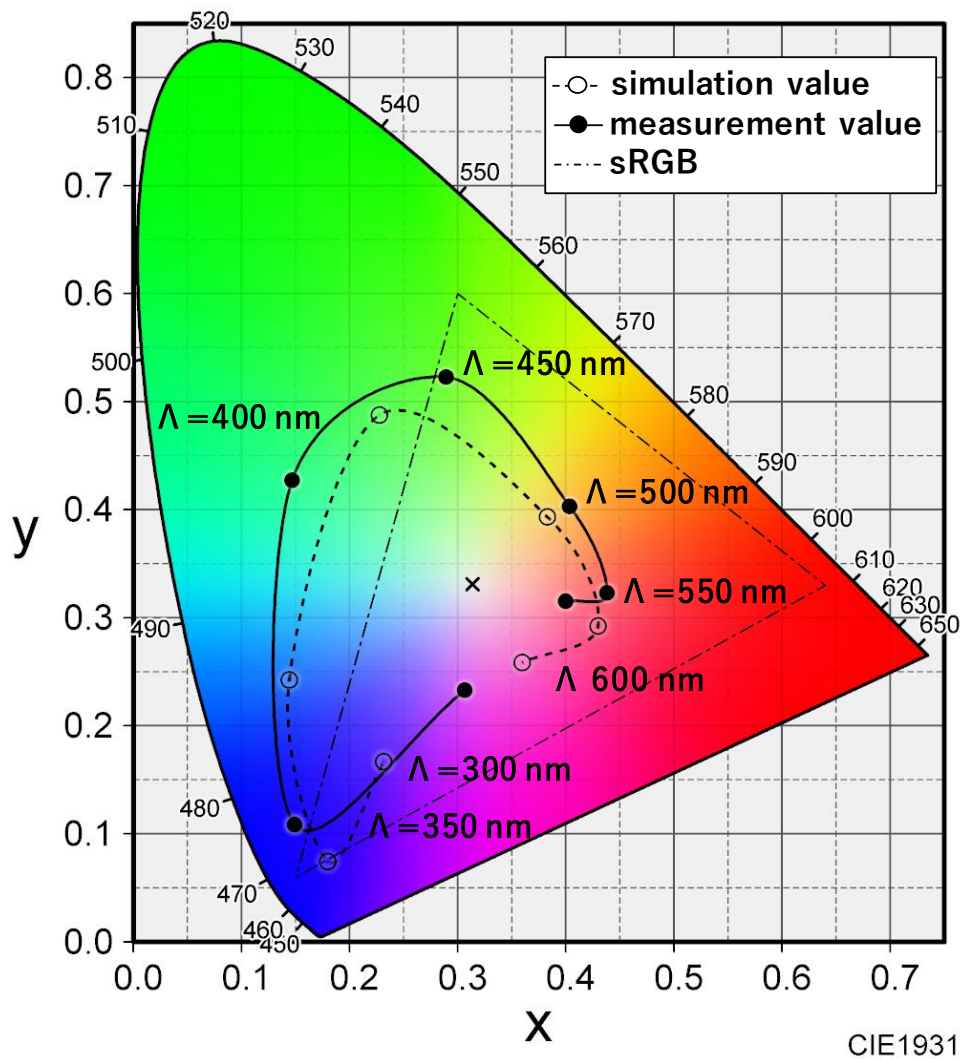


図 5.4.7. 透過スペクトルより算出した xy 色度図(CIE1931).

#### 5.4.4 動的色変調の透過特性

伸縮性プラズモニックカラーシートは、エラストマーナノシートの高い接着性により任意のデバイスに転写/接合することができる。したがって、MEMS アクチュエータ等のアクティブデバイスに統合され、静電引力などの小さな駆動力で制御することで様々な応用が期待できる。本節では、ミリメートルからセンチメートルスケールの伸縮駆動システムを使用して、製作したプラズモニックカラーシートに面方向引張ひずみを印加することで動的色変調を評価した。

図 5.4.8 に構築した測定系を示す。5.4.3 節のマルチピクセルと同様に、光学顕微鏡(BX51WI, オリンパス株式会社)を使用してキセノンランプ(MAX-

350, 300W, 朝日スペクトラ株式会社)より光を入射した. 透過光の顕微鏡画像とスペクトルは, それぞれ電荷結合素子(CCD)カメラ(DP22, オリンパス)と分光器(USB4000, Ocean Insights Ltd.)で取得した. また, 低開口数の対物レンズ(SLMPN, 20x, NA : 0.25, Olympus Corp.)を使用し, コンデンサレンズを最小 NA = 0.05 に縮小して光がシートに垂直に入射するようにした. 測定スポットサイズは, 40  $\mu\text{m}$  の正方形の画素領域に対して直径 20  $\mu\text{m}$  で測定した. ナノシートの伸縮による動的色変調特性は, 上記の光学測定システムに二対の電動 1 軸移動ステージ(MTS25/M-Z8E, Thorlabs Inc.)を組み込むことで測定した.

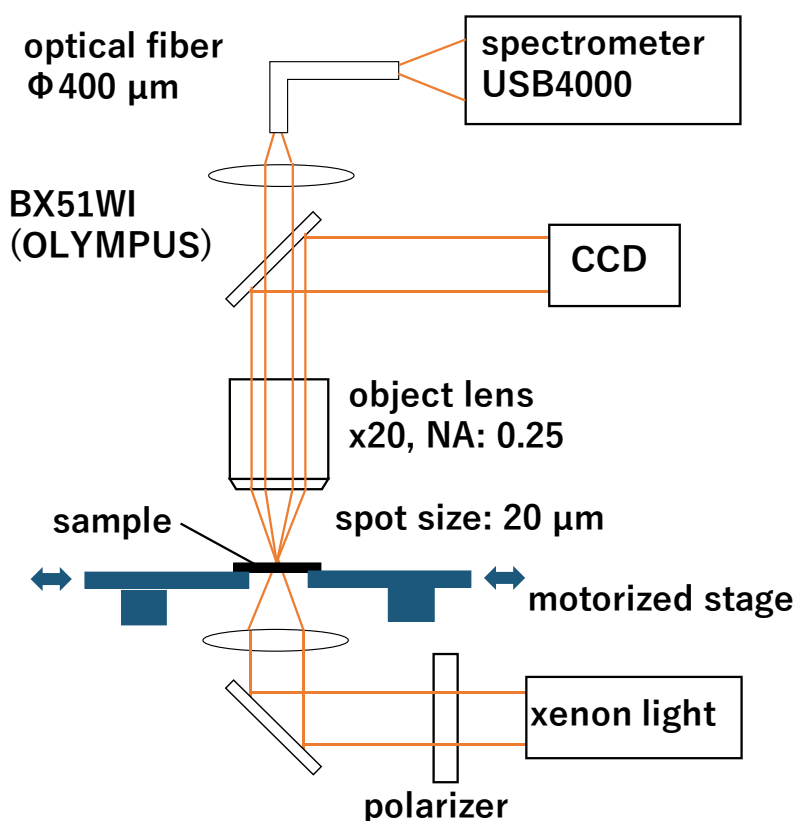


図 5.4.8. 動的色変調の測定系.

図 5.4.9 に示すように, 40  $\mu\text{m}$  四方の Al サブ波長格子で形成される画素を有するナノシートを, PDMS 支持基板に設けた直径 1 mm の貫通孔上に転写することで自立膜状のサンプルを作製した. この PDMS 支持基板は二対の可動ステージに渡してテープで固定した. 可動ステージはマイクロオーダー

で制御可能であり，画素は PDMS 支持基板の弾性変形に伴って伸縮させることができた．ここで，SBS ナノシートよりも小さい弾性変形領域を有するバルク PDMS 基板は，伸長させるとプラズモニックカラーシートより先に破断してしまう．また，1 mm の伸縮領域に対して画素領域が  $40\ \mu\text{m}$  のため，画素に数十%のひずみを印加するために要する PDMS の変形量が大きく，やはり PDMS を破断させずに必要なひずみ量を印加することが困難である．そのため今回の実験では，初期状態の格子周期  $600\ \text{nm}$  を製作して面方向収縮ひずみをシートに印加することとした．

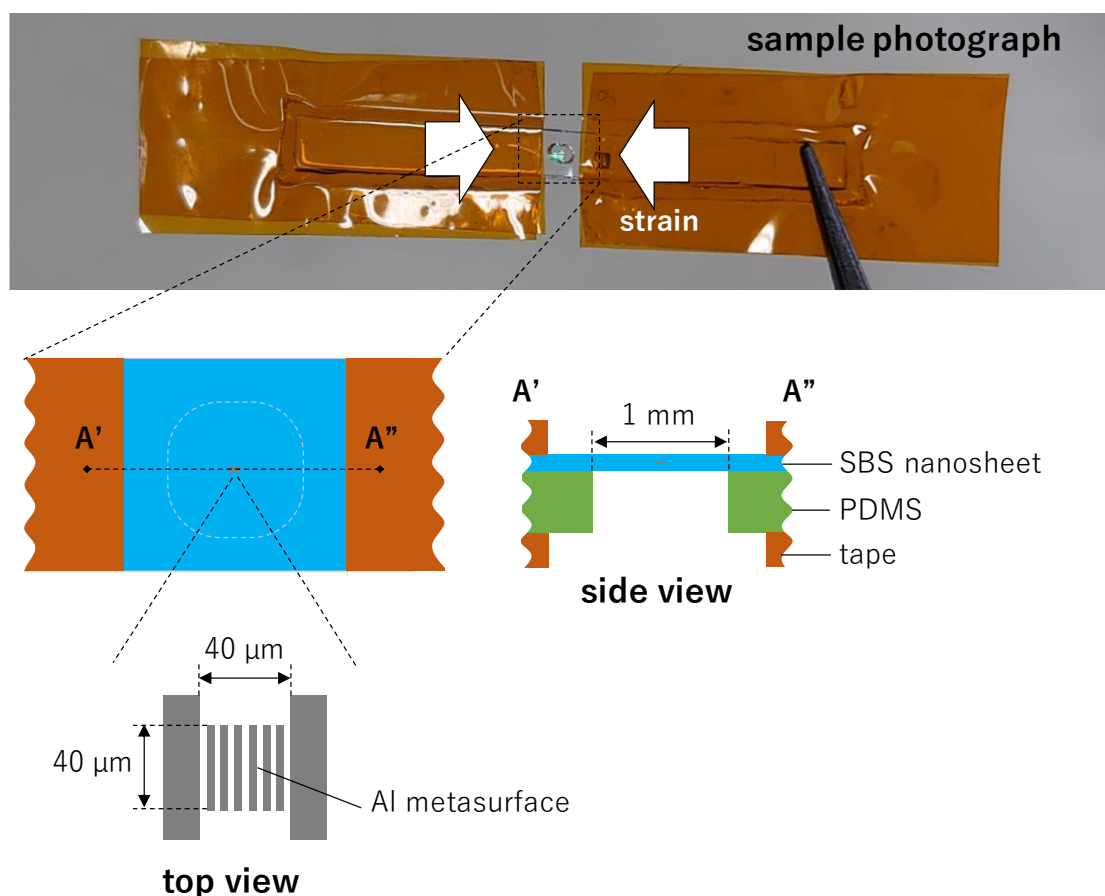


図 5.4.9. 動的色変調測定のためのサンプル構造.

図 5.4.10 は動的色変調特性を測定したときに観察された (a) 透過顕微鏡画像と (b) 透過スペクトルシフトである．図 5.4.10 (a) の初期状態において観察されるわずかな色の不均一性は，プラズモニックカラーシート/PDMS 基板



をマクロ測定系に固定したときに生じた予期しないひずみが原因となり、部分的に構造周期が変化したものと考えられる。また、自立シート領域が 1.5 cm 四方と広すぎるため、40  $\mu\text{m}$  四画面素の堅牢性を低下させたことも原因である。これらは、マクロ系を用いた測定の課題である。色の不均一性は自立領域を約 100  $\mu\text{m}$  四方程度に縮小することで改善できると考えられる。動的色変調による透過色は、600 nm の初期周期を持つ画素が収縮したときに無ひずみ状態の赤色から緑色、青紫色に変化した。図 5.4.10 (b)の透過スペクトルで見ると、660 nm の初期透過ピークはそれぞれ 12.1%および 32.4%の圧縮ひずみを印加することにより、550 nm および 495 nm にブルーシフトしている。しかしながら、ひずみ 32.4%のピーク波長が青色を示す 490 nm にもかかわらず、図 5.4.4 のマルチピクセルで観察されたような青色ではなく青紫色である。これは、図 5.4.10 (b)に示す 32.4%のひずみ印加時に、495 nm のメインピークに加えて 640 nm 付近にサブピークが生じた結果、青色と赤色が混色したと考えられる。原因としては、ナノシートの圧縮により波状のしわ(リップル)が生じ、初期状態の周期部分と集中的な圧縮ひずみを受けた周期部分とが混在したためと推察される。またピーク透過率は、印加ひずみ 0%, 12.1%, 32.4%でそれぞれ 45.1%, 32.9%, 25.4%と徐々に減少した。これは格子周期の縮小に伴い格子間ギャップが減少するためと考えられ、図 5.4.4 のマルチピクセルの実測透過スペクトルでも同様の傾向がみられている。一方、初期状態において動的色変調の透過率がマルチピクセルより低下した原因は、伸縮評価のため画素周囲の AI 領域を除去したことで、サンプルをステージに設置する際にシートたわみ、垂直入射光が散乱することで対物レンズへ集光される光量が減少したためと考えられる。

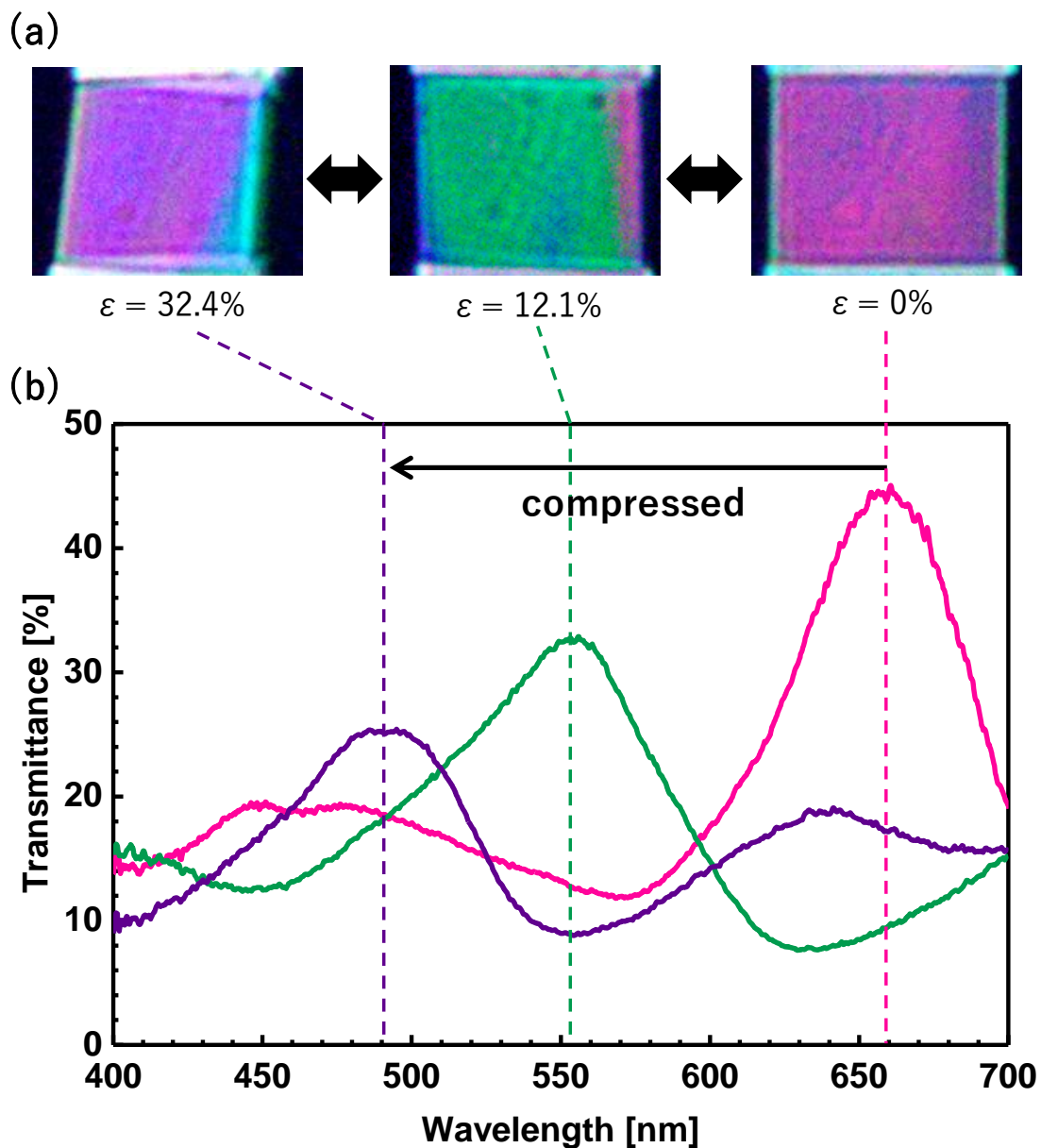


図 5.4.10. 動的色変調における(a) 透過顕微鏡画像, および(b) 透過スペクトルシフト.

次に, 図 5.2.1 および図 5.4.4 (b)で示した異なる格子周期を持つマルチピクセルと図 5.4.10 (b)の動的色変調時の透過スペクトルシフトをまとめた結果を図 5.4.11 に示す. マルチピクセルの結果は, 画素全体の Al ナノ格子間のギャップのみが均一に伸縮するとみなした場合の各格子周期の特性を示している. すなわち, 動的色変調と比較するための理想的な特性を表してい

る．これより図 5.4.10 (b)は，マルチピクセルの格子周期 600 nm から 400 nm に対応するピークシフトが得られたことを意味する．また，印加された圧縮ひずみを関数とする透過スペクトルのピークシフトは，ほぼ線形に応答している．これは，表面プラズモンの異常透過に関する理論式(1.1)と一致している．しかしながら，動的色変調の 660 nm から 495 nm への波長シフトに着目すると，図 5.4.11 に示すようにマルチピクセルの理想的なシフトよりも 27.6%pt 小さい 32.4%のひずみとなった．さらに，32.4%ひずみを印加したとき，640 nm 付近にサブピークが観察された．これらの原因としては，ナノシート の収縮によって生成されたマイクロオーダーのリップルにより，不均一な周期が形成されたことが挙げられる．

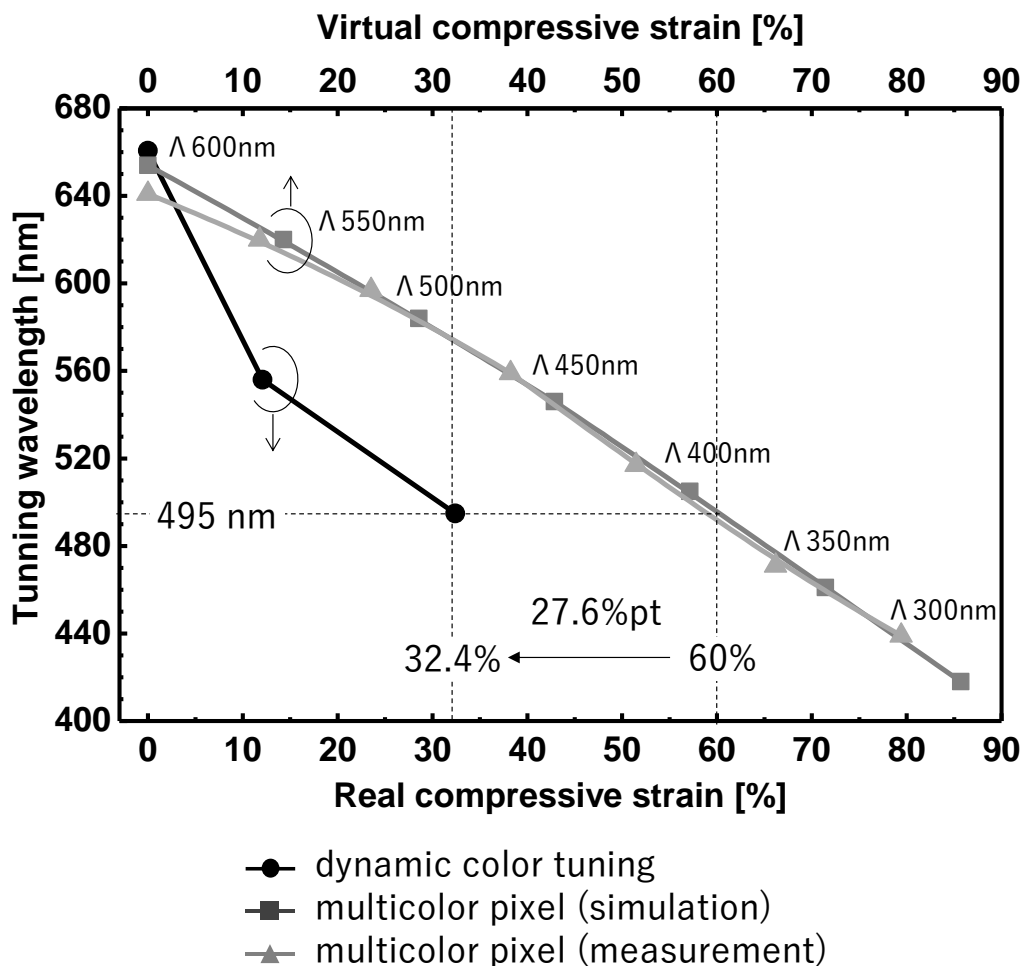


図 5.4.11. マルチピクセルおよび動的色変調における収縮ひずみ印加時のピーク波長シフト． $\Lambda$ は格子周期．

図 5.4.12 にリップルに起因する不均一な周期を持つシートの断面を示す．原因について定量的に考察するため，RCWA で不均一周期モデルを解析し，実測スペクトルと比較する．図 5.4.10 (b)の 32.4%ひずみ印加時のスペクトルとマルチピクセルのシミュレーション結果より，不均一周期モデルは簡略的に，収縮した領域の周期 390 nm と初期状態のまま変化しなかった領域の周期 600 nm とが混在した場合を考える．以下に仮定した条件を列挙する．

- 初期状態の格子周期は全て 600 nm
- 格子幅は 250 nm
- 図 5.4.12 のように格子間ギャップのみが収縮
- 全格子本数のうち，何割かの格子が周期 390 nm まで収縮
- 全体で 32%の収縮率

上記の条件で算出した解析モデルは，32%収縮時に，収縮周期 390 nm の領域および初期状態の周期 600 nm の領域が 8:7 の割合で混在する．図 5.4.13 に(a)不均一周期モデルおよび(b) 解析したフィッティングスペクトルを示す．フィッティングスペクトルは 32.4%ひずみを印加した実測値と同様に 490 nm および 650 nm 付近にピークを持ち，サイドバンドのディップ形状も傾向が一致している．透過率はメインピークで正規化しているが，メインピークとサブピークとで比率が一致した．実際には 390 nm，600 nm 以外の周期も存在すると考えられるが，今回のモデルでも十分にリップルによる不均一周期の影響を示唆する結果が得られた．これらのリップルはナノシートの収縮によるものと考えられ，MEMS アクチュエータによりナノシートを伸長することで回避することができると思われる．

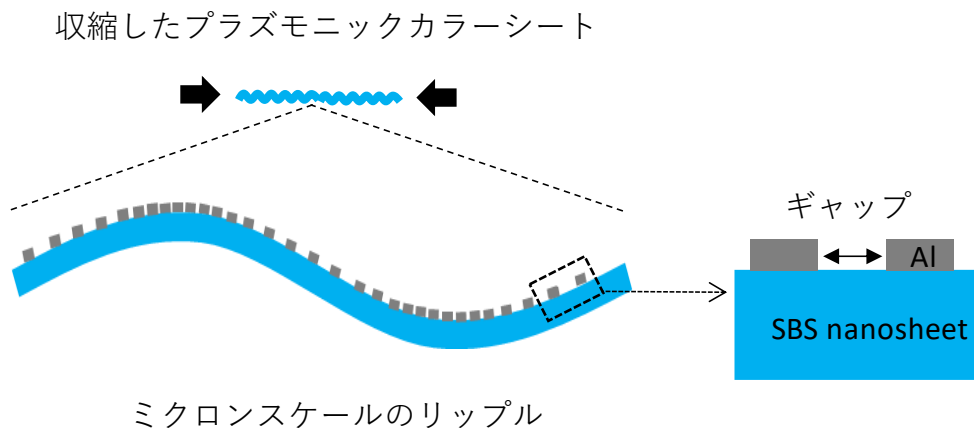


図 5.4.12. リップルに起因する不均一な周期の形成.

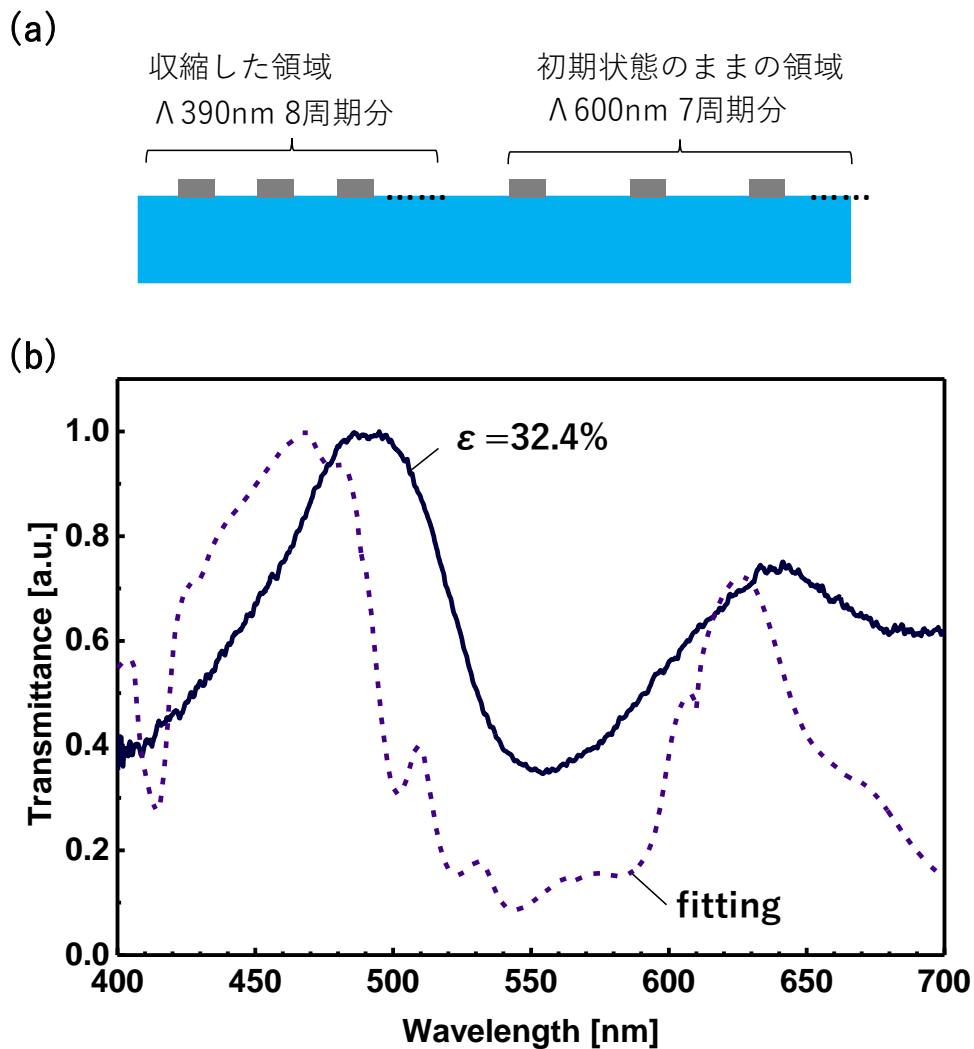


図 5.4.13. (a) 不均一周期によるフィッティングモデルおよび(b) フィッティングスペクトルとの比較.

図 5.4.10 に示す動的色変調の実測した透過スペクトルシフトと等色関数との積分値より刺激値を算出し，xy 色度図(CIE 1931)にプロットした色度特性を図 5.4.14 に示す．マルチピクセルの場合と同様に，白色点を中心として円状にシフトする傾向を示した．しかしながら，彩度はマルチピクセルと比較して低下した．これは，前述のシート圧縮によるリップルで光軸に対してシートが傾斜するため，入射角の変化に伴い表面プラズモン共鳴に依存する回折角が変化し，本来の垂直入射による EOT 波長と異なる放射が発生したためと推察される．この光漏れが集光されることで，メインピーク以外のサイドバンド透過率が全体的に増加して波長選択性が低下する．色度特性の改善に向けては，リップルを抑制するために MEMS アクチュエータと一体化して自立シート領域を 100  $\mu\text{m}$  程度まで小型化する必要があると考えられる．

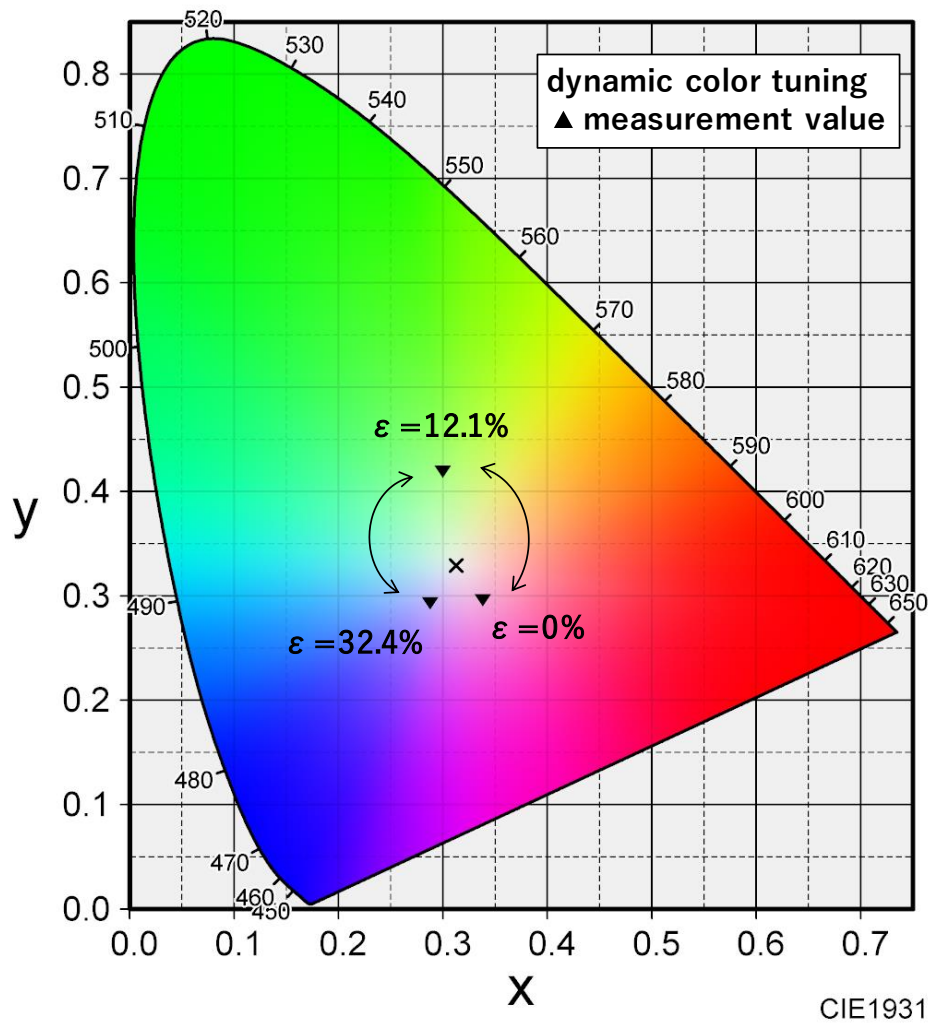


図 5.4.14. 動的色変調によるスペクトルシフト時の色度特性.

図 5.4.15 は、透過スペクトルと透過色について、収縮前と動的色変調の測定で数十回程度収縮した後を比較した結果である。透過スペクトルおよび透過色はそれぞれで良好な一致を示している。以上のことは、製作したプラズモニクカラーシートの動的色変調が弾性変形領域で動作したことを示唆している。

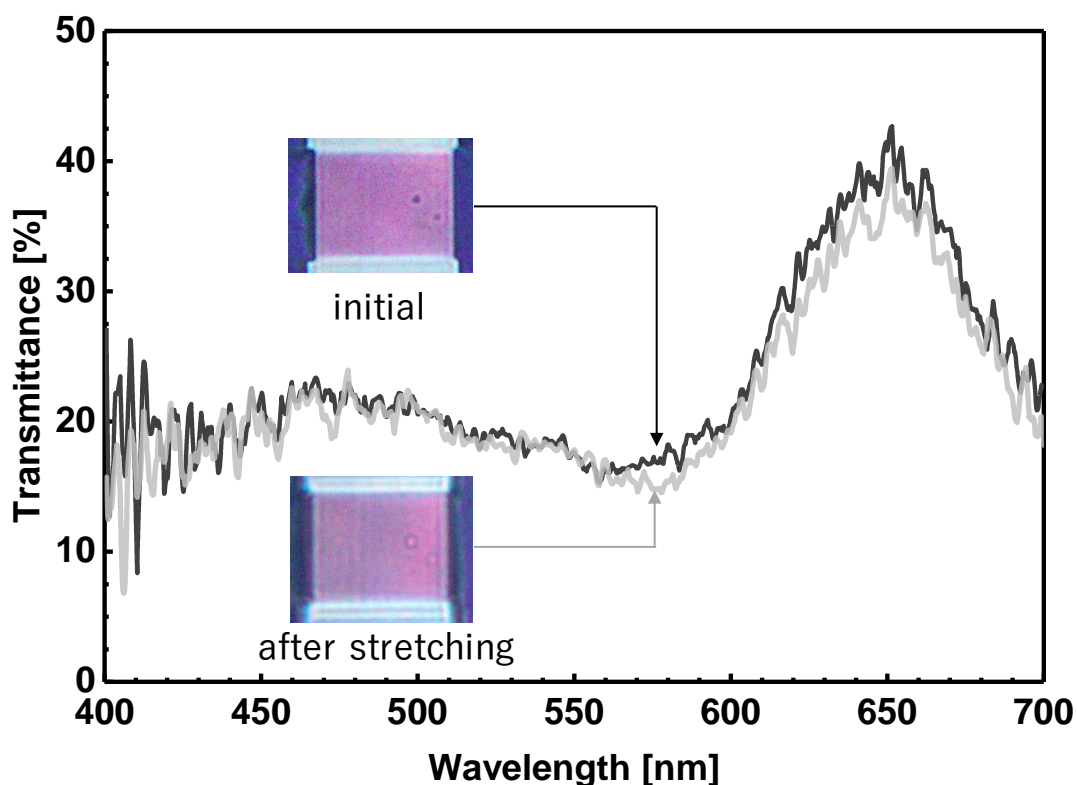


図 5.4.15. 初期状態と動的色変調後との透過スペクトルおよび透過顕微鏡画像の比較.

エラストマーは、3.3.3 節で述べたように弾性変形に伴って膜厚が減少する。そのため、SBS ナノシートで作製したカラーシートも同様に伸縮駆動させた際に膜厚変化が生じることが予想される。面方向の引張ひずみにより収縮する膜厚は以下の式で表される。

$$t = t_0 - \Delta t = t_0 - \nu \varepsilon t_0 = t_0 \times (1 - \nu \varepsilon) \quad (5.1)$$

$t_0$ ,  $\Delta t$ ,  $\nu$ ,  $\varepsilon$  はそれぞれ初期膜厚、膜厚の変化量、ポアソン比、面方向の引張ひずみ率である。初期状態のシートは膜厚  $t_0 = 400 \text{ nm}$ 、格子周期  $\Lambda = 300 \text{ nm}$  とし、格子周期  $\Lambda = 600 \text{ nm}$  まで伸長した場合を想定した。ポアソン比  $\nu$  は図 3.3.10 で算出した 0.45 を引用した。図 5.4.16 (a) は(5.1)式で算出した膜厚である。算出した膜厚を適用して解析した透過スペクトルを図 5.4.16 (b) に示す。実線は膜厚が一定の場合であり、破線は SBS ナノシートのポアソ

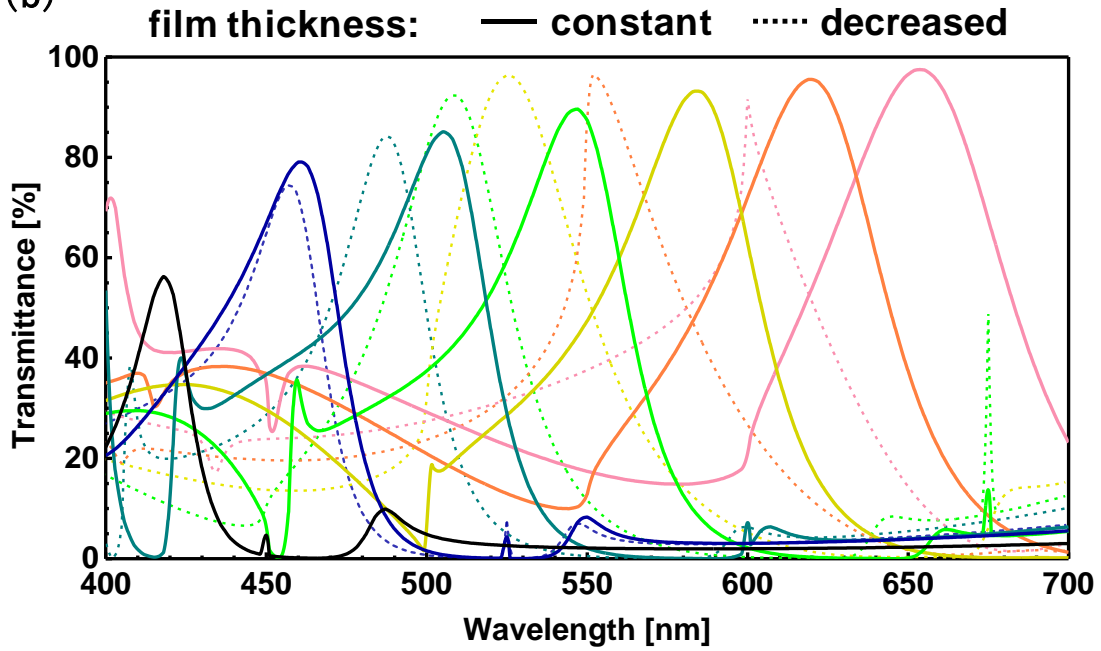


ン比  $\nu$  に従って膜厚が減少する場合である。これより、ひずみが増大して格子周期が拡大されるほど、膜厚が減少して透過スペクトルのピーク波長が短波長側へシフトすることが判明した。図 5.4.16 (c) はピーク中心波長の差と FWHM の差を示している。これよりピークシフト量は最大でも 12% 程度であることが分かる。また、ピーク形状には顕著な変化が生じていない。一方で、FWHM は膜厚収縮により小さくなっており光学特性が向上した。しかしながら、周期 600 nm からはピーク形状が大きく変化している。結果的に図 5.4.16 (c) よりピーク中心波長のシフトは緩和されたように見えるが、更なる格子周期の拡大に伴い半値幅が急激に増加すると予想され、彩度の低下が懸念される。以上より、動的色変調の性能を維持することができる帯域は膜厚収縮の影響のために制限されるが、初期膜厚を 400 nm より厚くすることでこの帯域を拡大可能であることが示唆された。

(a)

格子周期 [nm]	300	350	400	450	500	550	600
膜厚 [nm]	400	370	340	310	280	250	220

(b)



(c)

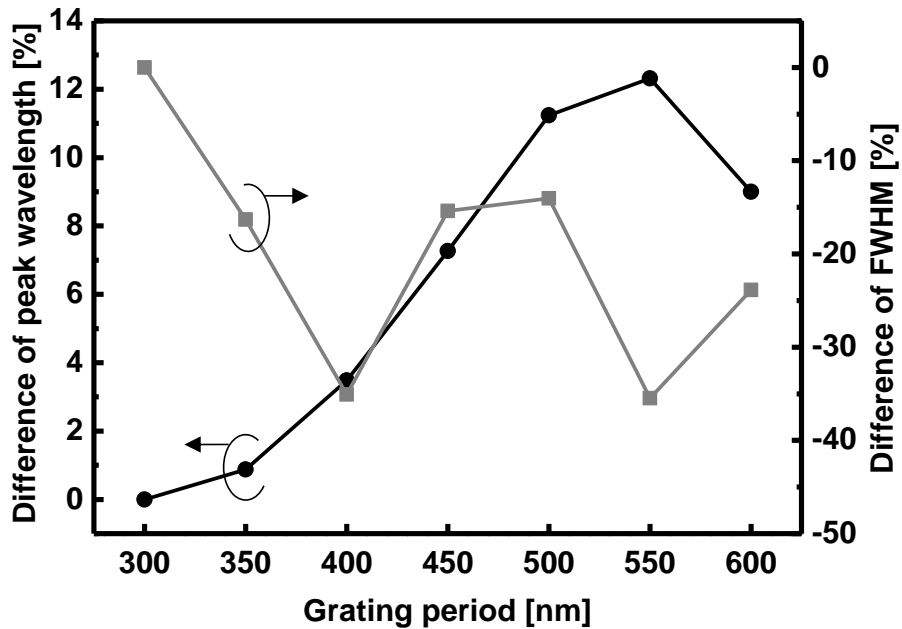


図 5.4.16. 面方向の引張ひずみ印加時の (a) 膜厚収縮, (a) 透過スペクトル, および (b) ピーク中心波長と FWHM の変化.

本章で製作したプラズモニックカラーシートは簡便に転写形成できるため、シート単体でも EOT と相互作用する表面増強ラマン散乱 (surface enhanced Raman scattering, SERS)[133]の流路一体化[134]や波長可変化[62], フレキシブルな光電変換デバイス[135], プラズモニックひずみセンサ[136]の高感度化等への応用が期待できる. また, 40  $\mu\text{m}$  のプラズモニックピクセルは FIB 加工で逐次的に形成してきた. そのため, 実用化を目指すにあたり潜在的な課題が生じる. FIB 加工プロセスでは, 基板材料や加工パターンに最適化したビーム条件を設定する必要があるため製作が容易ではない. 簡便な製作方法としては, 導電性ナノ粒子を含有させたエラストマーナノシートで表面プラズモンを励起可能であるなら, 周期的な凹凸を形成したモールドに流し固めることで FIB を使用せず容易に形成できるだろう. また, モールドで形成するナノインプリント[52, 60], 複数のレーザーを干渉させ周期パターンを感光させるレーザー干渉リソグラフィ[43, 59]等の新たな製造プロセスへ展開することで, アレイ化を据えた大面積化・スループット向上の改善が期待される. 光学素子応用に向けては, 本論文で言及してきた先行研究や本研究の成果が総じて表面プラズモンを利用した回折格子型の光学デバイスであるために本質的な課題が挙げられる. 表面プラズモン共鳴による光学特性は, 回折光の角度にも依存するため, 入射角/視野角特性の面で従来技術に劣るとされている. しかしながら, 微細周期構造に関する表面プラズモンのメカニズム解明に向けた研究の進歩により改善策のヒントが見えた. 本論文の第 4 章でも触れたが, 金属膜厚を数十 nm 以下にすると EOT と異なる ELT モードが生じる. これは角度依存性を有する伝播型 SPR に替わり局在型 SPR が支配的になるためであるが, フィルタ特性としてみるとスペクトル特性が入射角 60°までほとんど変化しないことが報告されている[130, 137, 138]. また, 誘電体層を薄くすることで MIM 構造でも実証されている[139]. フィルタ設計に関しては, 最終的なアプリケーションを考慮すると反射型が有利である. 本章では, 薄膜干渉との相互作用のため設計が複雑となる反射型ではなく, 比較的容易な透過型として設計・製作した. しかしながらマルチピクセルでは, 透過特性には及ばないものの, 同様に格子周期に依存した複数の反射色も確認されていた. このようにプラズモニックフィルタ

は設計自由度が高く汎用性を有しており，既報では同一構造で透過・反射特性に優れ，フルカラー表示を可能とする両型のフィルタも報告されている [140].

## 5.5 動的色変調に要する駆動力の概算

本節で，本研究で製作したプラズモニックカラーシートの有用性を議論するため，シート駆動力についてバルクエラストマーを用いたプラズモニックカラーフィルタの先行研究と比較する．

プラズモニックカラーシートの単位ひずみ  $\epsilon$ ，単位シート幅  $w$  あたりに要する駆動力  $F$  は，1.4 節の(1.2)式より SBS のヤング率  $E = 45 \text{ MPa}$ [103]，膜厚  $t = 400 \text{ nm}$  とすると以下の通りである．

$$\frac{F}{\epsilon w} = Et = (45 \times 10^6) \times (400 \times 10^{-9}) = 9.0 \text{ N/m} \quad (5.2)$$

一方，ほとんどの先行研究が 1 mm 厚のバルク PDMS 基板を使用しているために代表的な論文を引用した．先行研究[66]において PDMS のヤング率  $E = 6.7 \text{ MPa}$ ，膜厚  $t = 2.5 \text{ mm}$  を参照すると以下の通りである．

$$\frac{F}{\epsilon w} = Et = (6.7 \times 10^6) \times (2.5 \times 10^{-3}) = 1.7 \times 10^4 \text{ N/m} \quad (5.3)$$

以上より，先行研究は本研究のおよそ 931 倍の駆動力を要することが判明した．すなわち，本研究は先行研究の 2-3 桁小さい駆動力でシート伸縮可能である．駆動力は消費電力に比例するため，概算結果は e-skin デバイスの実現に重要な項目の一つである低消費電力駆動の観点において本研究の優位性を示す結果といえる．

次に，本研究の伸縮性プラズモニックカラーシートを伸縮させ，動的色変調を動作させるときに要する最大変位量  $D$  および駆動力  $F$  を算出し，一般

的な MEMS アクチュエータの発生力，最大変位量と比較する．1.4 節と同様に二次元構造の伸長評価を行なっている先行研究[66]を参照すると，動的色変調のスペクトルシフトを可視光帯域 400 nm-700 nm としたときに想定されるひずみは  $\varepsilon = 0.49$  となる．製作したシート幅  $w = 40 \mu\text{m}$  を用いると，最大変位量  $D$ ，駆動力  $F$  はそれぞれ以下の通りである．

$$D = (40 \times 10^{-6}) \times 0.49 = 1.96 \times 10^{-5} \text{ m} \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} F &= E\varepsilon wt \\ &= (45 \times 10^6) \times 0.49 \times (40 \times 10^{-6}) \times (400 \times 10^{-9}) \\ &= 3.58 \times 10^{-4} \text{ N} \end{aligned} \quad (5.5)$$

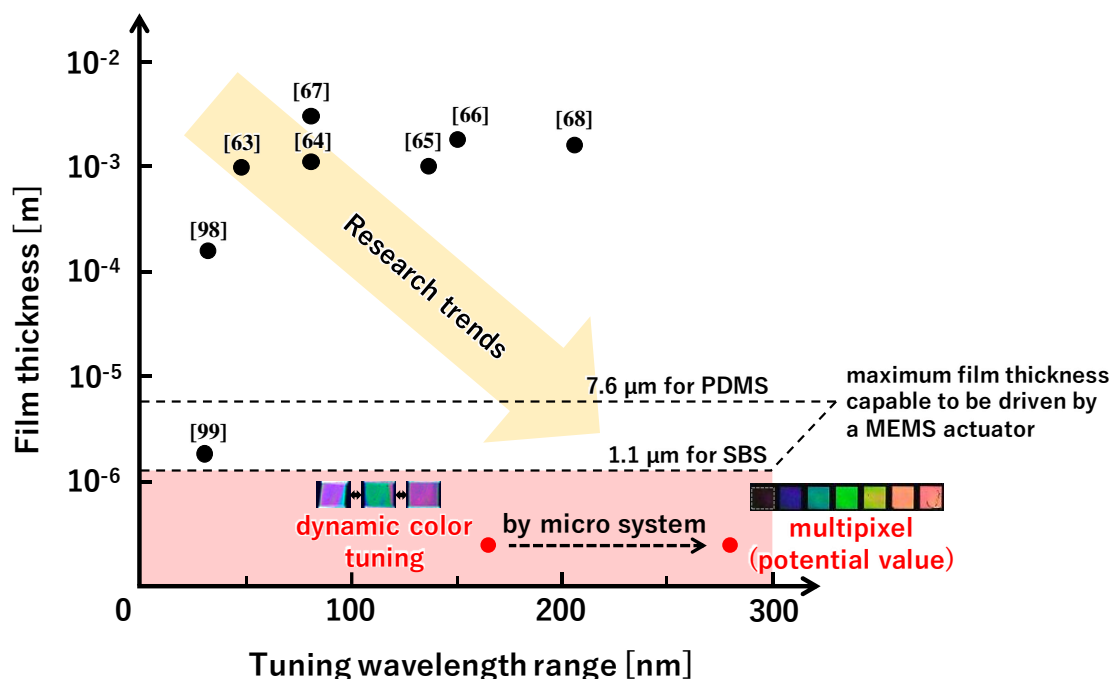
アクチュエータは比較的発生力が大きく，シート伸縮に適した静電型と圧電型について発生力および最大変位量を参照した[101]．表 5.5.1 に本研究の算出結果とアクチュエータの参照値をまとめた．これより，本研究のプラズモニクカラーシートは，一般的な MEMS アクチュエータで駆動可能であることが示唆された．

表 5.5.1. MEMS アクチュエータおよび本研究のデバイス駆動に関するパラメータの比較．

	electrostatic	piezoelectric	our work
force $F$ [N]	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	$10^{-5} \sim 10^{-3}$	$3.58 \times 10^{-4}$ (tensile force)
maximum displacement $D_{max}$ [m]	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.96 \times 10^{-5}$

図 5.5.1 は，1.5 節の図 1.5.1 の動的色変調デバイスの膜厚および色変調帯域幅に本研究をプロットした結果である．これより，デバイス応用を目指している多くの先行研究で達成できなかった非常に小さな駆動力の超薄膜で製作され，比較的良好な波長変調量を示したことが明確となった．また，アクチュエータによる駆動で本来の性能を発揮することができれば，可視光帯域をほとんどカバーすることが可能である．すなわち，本研究の成果は多く

の需要がある可視光帯域を動作範囲とするプラズモニックセンサ, ディスプレイ等のデバイス応用に向けて非常に有用な成果といえる.



- |  |   |
|--|---|
| [63] X. Zhu, et al., <i>Nano Res.</i> <b>2010</b> , 3.           | [67] S. Olcum, et al., <i>Opt. Express</i> <b>2010</b> , 17.  |
| [64] U. Cataldi, et al., <i>J. Mater. Chem.</i> <b>2014</b> , 2. | [68] M. L. Tseng, et al., <i>Nano Lett.</i> <b>2017</b> , 17. |
| [65] D. Yoo, et al., <i>ACS Nano</i> <b>2015</b> , 9.            | [98] Y. Shen, et al., <i>ACS Photonics</i> <b>2015</b> , 2.   |
| [66] S. Song, et al., <i>Adv. Opt. Mater.</i> <b>2017</b> , 5.   | [99] P. Gutruf, et al., <i>ACS Nano</i> <b>2016</b> , 10.     |

図 5.5.1. 本研究のデバイス膜厚および色変調帯域幅[63–68, 98, 99].

本章で評価したプラズモニックカラーシートは, 理想的な特性を示すマルチピクセルの特性には及ばなかったものの, MEMS アクチュエータに転写可能な形状で製作でき, デバイス化を見据えた動的色変調の動作原理を実証した. 製作したカラーシートは, マクロな系で評価することが目的ではなく, MEMS アクチュエータで駆動させることで本来の特性を発揮するものである. ここまで再三言及してきたリップルの影響を回避するためには, MEMS アクチュエータと一体化して伸長評価することが求められる.

## 第 6 章 結論

本論文では、エラストマーナノシートを用いた伸縮性プラズモニックメタマテリアル、逆ピラミッド型 MEMS アクチュエータ、これらを一体化した MEMS 可変カラーフィルタについて述べてきた。

近年の電子デバイスのパラダイムシフトは、据え置き型、携帯型、着用型と目まぐるしく移り変わり、最先端では肌に貼り付けることのできる e-skin デバイスまで見据えられている。特に表示素子の需要は高いが、重要な性能となるフルカラー表示・超低消費電力を兼ね備えた技術はこれまでになく、現状は既存技術の更なる進歩または新たな技術の原理実証を要する段階にある。そこで本研究では表面プラズモン共鳴を利用したカラーフィルタに着目した。これは環境光を利用する反射型として設計可能で、バックライトを要さないため超低消費電力であり、光吸収型と異なる構造色フィルタのため環境光を利用する反射型で重要な光損失を大幅に低減可能である。また、フィルタは金属薄膜層から成るため簡素であり、フレキシブルデバイスに有用である。本研究の新規性は、表面プラズモン特有の潜在性である金属格子周期に依存する光学特性の変調現象を利用することにより、エラストマーナノ薄膜の伸縮により金属格子の周期を制御する動的色変調機能を実現させることができる。これにより表面プラズモンによるカラーフィルタを反射型として機能させることができる。また、サブ画素を要さず単一構造で構成できるため高解像度の表示素子が期待できる。先行研究の現状は、ミリオーダーのバルクエラストマーによる動的色変調の原理実証に留まり、実用化に向けてマイクロシステムに搭載・駆動可能な超薄膜構造は報告されていなかった。要因の一つは、高分子ナノシートを使用したデバイス製作がハンドリング、材料強度、基板への密着性、製作(有機溶剤処理、ウェット/ドライエッチング、微細加工等)の面で高分子バルク材料と全く異なり、従来の製作プロセスが通用しないことにあった。

以上より本研究では、超薄膜、伸縮性を兼ねるエラストマーナノシートを検討し、これを使用した伸縮性プラズモニックメタマテリアルの製作プロセスの確立を目指した。その後、動的色変調機能を持つ MEMS 可変カラーフィルタに向けて、新規構造となるマイクロアクチュエータの設計・製作を進めてきた。

第 2 章では、伸縮性プラズモニックカラーシートに向けた事前検討として超薄膜構造の実現に着目した。半導体プロセスに成熟した parylene を用いて、先行研究で報告されていなかったサブマイクロ膜厚の高分子ナノ薄膜を使用したカラーフィルタを原理検証した。試作結果より、膜厚 800 nm の立膜形状のカラーフィルタを光学特性劣化がほとんどない反りで形成できた。また、五色の格子周期に依存した色を観測できた。

第 3 章では、新規エラストマーナノシートとして SBS ナノシートを特性評価した。SBS ナノシートを自立膜として形成でき、バルクエラストマーに相当する弾性ひずみが示された。また、シートの弾性ひずみによる膜厚方向の収縮が光学特性に及ぼす影響について解析し、ピーク波長シフトが最大 50 nm 程度でほとんど影響しないことが明らかとなった。これより、可変カラーフィルタの可変機構として応用可能な材料であることが示唆された。

第 4 章では、Al ナノパターンを SBS ナノシートへ形成する転写手法を提案し、ELT モードのデュアルバンドストップカラーフィルタを設計・製作した。転写プロセスでは、シャドウマスクを用いて Al パターンを自立ナノシートへ転写形成することに成功した。これは今後、MEMS 可変カラーフィルタを製作する際、可動電極となる自立 SBS ナノシートへの電極パターン形成に有用である。フィルタ製作では、空気/SBS ナノシートの二つの ELT 共鳴波長を利用し、Al 一層構造で狭帯域ピークを設計可能なバンドストップカラーフィルタを考案した。膜厚数百 nm のシート基板のため従来の微細加工プロセスが適用できなかったが、PVA 犠牲層により別基板に製作した Al サブ波長格子を自立 SBS ナノシートへピールオフすることに成功した。転写した画素の反射スペクトル特性は、電磁界解析結果と良好な一致を示した。しかしながら、同条件で転写した画素は、周期拡大に伴い一部分の転写に失敗した。課題として周期や膜厚等のパターンごとに厳密な条件出しを要する



ことが挙げられた。そのため、汎用性の高い Al サブ波長格子の形成方法を模索する必要があった。

第 5 章では、埋め込み構造による伸縮性プラズモニックカラーシートを製作した。製作では、Al サブ波長格子を SBS ナノシートに埋め込み、PVA 犠牲層を利用してシートごと構造をリリースすることに成功した。この結果、膜厚 400 nm の薄膜、伸縮性、自立形状を有するこれまでにないプラズモニックカラーシートを実現した。格子周期の異なる画素を作り分け、均一に伸縮した状態とみなすことのできるマルチピクセルは、動的色変調の理想的な特性を示すと考えられ、比較対象として評価してきた。測定結果では、超薄膜構造にもかかわらず可視光帯域の 420 nm から 650 nm に及ぶ色度特性を示した。微細構造は本来、MEMS アクチュエータで駆動することで機械変位を与えるものであるが、原理実証を目的とした事前検討としてマクロな系を構築し、圧縮ひずみを印加することで動的色変調特性を評価した。結果として、マルチピクセルと同様の色相を示し、32.4%ひずみで赤色から青紫色まで変化した。一方で圧縮した際のリップルの影響による彩度の低下が示唆された。また、カラーシートのバネ定数は先行研究の 2-3 桁小さい値を示し、一般的な MEMS アクチュエータの発生力で駆動可能であるという見積もりを得た。これは先行研究のデバイスでは成しえなく、動的色変調デバイスの実用化を大いに進展させた結果といえるだろう。本研究の展望として、伸縮性プラズモニックカラーシートの本来の性能を発現させるためにも、MEMS アクチュエータとの一体化、数百 nm オーダーのひずみ制御が要求される。

本論文の成果は、プラズモニクスとソフトナノマテリアルの異分野融合領域となる“ソフトナノプラズモニクス”を新たに開拓した。本研究の展望としては、伸縮性プラズモニックメタマテリアルをデバイス化した MEMS 可変カラーフィルタの実現が期待される。これは、可撓性のみを意味していた狭義のフレキシブル MEMS に弾性の要素を付与することから、フレキシブル MEMS デバイスの機能を拡張させ、産業分野へ貢献する新規デバイスの技術基盤となる。



## 参考文献

- [1] M. Melzer, M. Kaltenbrunner, D. Makarov, D. Karnaushenko, D. Karnaushenko, T. Sekitani, T. Someya, and O. G. Schmidt, “Imperceptible magnetoelectronics,” *Nature Communications*, Vol. 6, 6080, (2015).
- [2] S. Lee, Y. Inoue, D. Kim, A. Reuveny, K. Kuribara, T. Yokota, J. Reeder, M. Sekino, T. Sekitani, Y. Abe, and T. Someya, “A strain-absorbing design for tissue–machine interfaces using a tunable adhesive gel,” *Nature Communications*, Vol. 5, 5898, (2014).
- [3] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödiauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, and T. Someya, “An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics,” *Nature*, Vol. 499, No. 7459, pp. 458-463, (2013).
- [4] K. Fukuda, Y. Takeda, Y. Yoshimura, R. Shiwaku, and L. T. Tran, “Fully-printed high-performance organic thin-film transistors and circuitry on one-micron-thick polymer films,” *Nature Communications*, Vol. 5, 4147, (2014).
- [5] T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya, “Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability,” *Nature materials*, Vol. 9, No. 12, pp. 1015-1022, (2010).
- [6] A. Reuveny, T. Yokota, T. Sekitani, and T. Someya, “Ultra-flexible short-channel organic field-effect transistors,” *Applied Physics Express*, Vol. 8, No. 9, 091601, (2015).
- [7] T. Yokota, P. Zalar, M. Kaltenbrunner, H. Jinno, N. Matsuhisa, H. Kitano, Y. Tachibana, W. Yukita, M. Koizumi, and T. Someya, “Ultraflexible organic photonic skin,” *Science Advances*, Vol. 2, No. 4, e1501856, (2016).
- [8] B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobson, “An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays,” *Nature*, Vol. 394, No. 6690, pp. 253-255, (1998).
- [9] L. Lanxi, J. Yongcheng, and I. Date, *Good Display GDE021A1 Specifications*, No. 17. 2017.
- [10] M. R. Fernandez, E. Z. Casanova, and I. G. Alonso, “Review of display technologies focusing on power consumption,” *Sustainability*, Vol. 7, No. 8, pp. 10854-10875, (2015).

- [11] 株式会社ジャパンディスプレイ, "反射型カラーLCD技術による事業の創出" 2015.
- [12] J. Hong, E. Chan, T. Chang, T.-C. Fung, B. Hong, C. Kim, J. Ma, Y. Pan, R. Van Lier, S. Wang, B. Wen, and L. Zhou, "Continuous color reflective displays using interferometric absorption," *Optica*, Vol. 2, No. 7, pp. 589-597, (2015).
- [13] B. Broughton, L. Bandhu, C. Talagrand, S. Garcia-Castillo, M. Yang, H. Bhaskaran, and P. Hosseini, "Solid-state reflective displays (SRD®) utilizing ultrathin phase-change materials," *Digest of Technical Papers - SID International Symposium*, Vol. 48, No. 1, pp. 546-549, (2017).
- [14] C. Ríos, P. Hosseini, R. A. Taylor, and H. Bhaskaran, "Color Depth Modulation and Resolution in Phase-Change Material Nanodisplays," *Advanced Materials*, Vol. 28, No. 23, pp. 4720-4726, (2016).
- [15] P. Hosseini, C. D. Wright, and H. Bhaskaran, "An optoelectronic framework enabled by low-dimensional phase-change films," *Nature*, Vol. 511, No. 7508, pp. 206-211, (2014).
- [16] C. Talagrand, G. Triggs, L. Bandhu, S. Garcia-Castillo, B. Broughton, H. Bhaskaran, and P. Hosseini, "Solid-state Reflective displays (SRD®) for video-rate, full colour, outdoor readable displays," *Journal of the Society for Information Display*, Vol. 26, No. 10, pp. 619-624, (2018).
- [17] D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser, and S. Schultz, "Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity," *Physical Review Letters*, Vol. 84, No. 18, pp. 4184-4187, (2000).
- [18] R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz, "Experimental verification of a negative index of refraction," *Science*, Vol. 292, No. 5514, pp. 77-79, (2001).
- [19] J. B. Pendry, L. Martín-Moreno, and F. J. Garcia-Vidal, "Mimicking surface plasmons with structured surfaces," *Science*, Vol. 305, No. 5685, pp. 847-848, (2004).
- [20] O. Sakai, "Novel Materials Generated in Harmony between Plasmas and Metamaterials," *Journal of plasma and fusion research*, Vol. 88, No. 5, pp. 251-260, (2012).
- [21] 岡本隆之, 梶川浩太郎, "プラズモニクス: 基礎と応用" 講談社, 2010.
- [22] 梶川浩太郎, 岡本隆之, 高原淳一, 岡本晃一, "アクティブ・プラズモニクス" コロナ社, 2013.

- [23] E. Rudberg, "Energy Losses of Electrons in Carbon Monoxide and Carbon Dioxide," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, Vol. 130, No. 812, pp. 182-196, (1930).
- [24] E. Rudberg, "Inelastic Scattering of Electrons from Solids," *Physical Review*, Vol. 50, No. 2, pp. 138-150, (1936).
- [25] R. H. Ritchie, "Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films," *Physical Review*, Vol. 106, No. 5, pp. 874-881, (1957).
- [26] B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lunström, "Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing," *Sensors and Actuators*, Vol. 4, pp. 299-304, (1983).
- [27] H. A. Bethe, "Theory of Diffraction by Small Holes," *Physical Review B*, Vol. 66, No. 7-8, pp. 163-182, (1944).
- [28] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays," *Nature*, Vol. 391, No. 6668, pp. 667-669, (1998).
- [29] H. F. Ghaemi, T. Thio, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, and H. J. Lezec, "Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes," *Physical Review B*, Vol. 58, No. 11, pp. 6779-6782, (1998).
- [30] "プラズモン基礎理解の徹底と応用展開：実用化への要求仕様と課題/解決策検討" 情報機構, 2011.
- [31] K. Kumar, H. Duan, R. S. Hegde, S. C. W. Koh, J. N. Wei, and J. K. W. Yang, "Printing colour at the optical diffraction limit," *Nature Nanotechnology*, Vol. 7, No. 9, pp. 557-561, (2012).
- [32] S. Yokogawa, S. P. Burgos, and H. A. Atwater, "Plasmonic color filters for CMOS image sensor applications," *Nano Letters*, Vol. 12, No. 8, pp. 4349-4354, (2012).
- [33] H. A. A. Stanley P. Burgos, Sozo Yokogawa, "Color Imaging via Nearest Neighbor Hole Coupling in Plasmonic Color Filters Integrated onto a Complementary Metal-Oxide Semiconductor Image Sensor," *ACS Nano*, Vol. 7, No. 11, pp. 10038-10047, (2013).
- [34] B. Xiao, S. K. Pradhan, K. C. Santiago, G. N. Rutherford, and A. K. Pradhan, "Enhanced optical transmission and Fano resonance through a nanostructured metal thin film," *Scientific Reports*, Vol. 5, 10393, (2015).
- [35] S. U. Lee, and B.-K. Ju, "Wide-gamut plasmonic color filters using a complementary design method," *Scientific Reports*, Vol. 7, 40649, (2017).

- [36] T. Xu, Y.-K. Wu, X. Luo, and L. J. Guo, "Plasmonic nanoresonators for high-resolution colour filtering and spectral imaging," *Nature Communications*, Vol. 1, No. 5, 59, (2010).
- [37] S.-H. Kim, W.-S. Han, T.-Y. Jeong, H.-R. Lee, D.-S. Kim, K.-J. Ahn, and K.-J. Yee, "Strong optical modulation of surface plasmon polaritons in metal/semiconductor nanostructures," *Optics Express*, Vol. 23, No. 16, pp. 21279-21286, (2015).
- [38] K. Xiong, D. Tordera, G. Emilsson, O. Olsson, U. Linderhed, M. P. Jonsson, and A. B. Dahlin, "Switchable Plasmonic Metasurfaces with High Chromaticity Containing Only Abundant Metals," *Nano Letters*, Vol. 17, No. 11, pp. 7033-7039, (2017).
- [39] K. Xiong, G. Emilsson, A. Maziz, X. Yang, L. Shao, E. W. H. Jager, and A. B. Dahlin, "Plasmonic Metasurfaces with Conjugated Polymers for Flexible Electronic Paper in Color," *Advanced Materials*, Vol. 28, No. 45, pp. 9956-9960, (2016).
- [40] H. Jiang, S. Alan, H. Shahbazbegian, J. N. Patel, and B. Kaminska, "Molding Inkjetted Silver on Nanostructured Surfaces for High-Throughput Structural Color Printing," *ACS Nano*, Vol. 10, No. 11, pp. 10544-10554, (2016).
- [41] D. Inoue, A. Miura, T. Nomura, H. Fujikawa, K. Sato, N. Ikeda, D. Tsuya, Y. Sugimoto, and Y. Koide, "Polarization independent visible color filter comprising an aluminum film with surface-plasmon enhanced transmission through a subwavelength array of holes," *Applied Physics Letters*, Vol. 98, No. 9, 093113, (2011).
- [42] G. Si, Y. Zhao, J. Lv, M. Lu, F. Wang, H. Liu, N. Xiang, T. J. Huang, A. J. Danner, J. Teng, and Y. J. Liu, "Reflective plasmonic color filters based on lithographically patterned silver nanorod arrays," *Nanoscale*, Vol. 5, No. 14, pp. 6243-6248, (2013).
- [43] Y. S. Do, J. H. Park, B. Y. Hwang, S. M. Lee, B. K. Ju, and K. C. Choi, "Plasmonic Color Filter and its Fabrication for Large-Area Applications," *Advanced Optical Materials*, Vol. 1, No. 2, pp. 133-138, (2013).
- [44] J. Zheng, Z.-C. Ye, and Z.-M. Sheng, "Reflective low-sideband plasmonic structural colors," *Optical Materials Express*, Vol. 6, No. 2, pp. 381-387, (2016).
- [45] Q. Chen, and D. R. S. Cumming, "High transmission and low color cross-talk plasmonic color filters using triangular-lattice hole arrays in aluminum

- films,” *Optics Express*, Vol. 18, No. 13, pp. 14056-14062, (2010).
- [46] W. Yue, S. Gao, S.-S. Lee, E.-S. Kim, and D.-Y. Choi, “Highly reflective subtractive color filters capitalizing on a silicon metasurface integrated with nanostructured aluminum mirrors,” *Laser & Photonics Reviews*, Vol. 11, No. 3, 1600285, (2017).
- [47] K.-T. Lee, S. Seo, and L. J. Guo, “High-Color-Purity Subtractive Color Filters with a Wide Viewing Angle Based on Plasmonic Perfect Absorbers,” *Advanced Optical Materials*, Vol. 3, No. 3, pp. 347-352, (2015).
- [48] S. J. Tan, L. Zhang, D. Zhu, X. M. Goh, Y. M. Wang, K. Kumar, C.-W. Qiu, and J. K. W. Yang, “Plasmonic Color Palettes for Photorealistic Printing with Aluminum Nanostructures,” *Nano Letters*, Vol. 14, No. 7, pp. 4023-4029, (2014).
- [49] A. S. Roberts, A. Pors, O. Albrektsen, and S. I. Bozhevolnyi, “Subwavelength Plasmonic Color Printing Protected for Ambient Use,” *Nano Letters*, Vol. 14, No. 2, pp. 783-787, (2014).
- [50] F. Cheng, J. Gao, S. T. Luk, and X. Yang, “Structural color printing based on plasmonic metasurfaces of perfect light absorption,” *Scientific Reports*, Vol. 5, 11045, (2015).
- [51] H.-K. Yuan, U. K. Chettiar, W. Cai, A. V Kildishev, A. Boltasseva, V. P. Drachev, and V. M. Shalaev, “A negative permeability material at red light,” *Optics express*, Vol. 15, No. 3, pp. 1076-1083, (2007).
- [52] A. F. Kaplan, T. Xu, and L. Jay Guo, “High efficiency resonance-based spectrum filters with tunable transmission bandwidth fabricated using nanoimprint lithography,” *Applied Physics Letters*, Vol. 99, No. 14, 143111, (2011).
- [53] V. R. Shrestha, C.-S. Park, and S.-S. Lee, “Enhancement of color saturation and color gamut enabled by a dual-band color filter exhibiting an adjustable spectral response,” *Optics Express*, Vol. 22, No. 3, pp. 3691-3704, (2014).
- [54] C.-H. Park, Y.-T. Yoon, V. R. Shrestha, C.-S. Park, S.-S. Lee, and E.-S. Kim, “Electrically tunable color filter based on a polarization-tailored nanophotonic dichroic resonator featuring an asymmetric subwavelength grating,” *Optics Express*, Vol. 21, No. 23, pp. 28783-28793, (2013).
- [55] D. B. Mazulquim, K. J. Lee, J. W. Yoon, L. V. Muniz, B.-H. V. Borges, L. G. Neto, and R. Magnusson, “Efficient band-pass color filters enabled by resonant modes and plasmons near the Rayleigh anomaly,” *Optics Express*,

- Vol. 22, No. 25, pp. 30843-30851, (2014).
- [56] C. H. Yoon, S. S. Park, and Y. T. Lee, "Highly efficient color filter incorporating a thin metal-dielectric resonant structure," *Applied Physics Express*, Vol. 5, No. 2, 022501, (2012).
- [57] C. H. Park, Y. T. Yoon, and S. S. Lee, "Polarization-independent visible wavelength filter incorporating a 2D metal-dielectric resonant structure," *Optics Express*, Vol. 20, No. 21, pp. 857-858, (2012).
- [58] 河田聡, "ナノオプティクス・ナノフォトニクスのすべて —ナノ光技術の基礎から実用まで—" フロンティア出版, 2006.
- [59] X. Luo, and T. Ishihara, "Surface plasmon resonant interference nanolithography technique," *Applied Physics Letters*, Vol. 84, No. 23, 4780, (2004).
- [60] H. Honma, M. Mitsudome, S. Itoh, M. Ishida, K. Sawada, and K. Takahashi, "Fabrication of free-standing subwavelength metal – insulator – metal gratings using high-aspect- ratio nanoimprint techniques," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 55, No. 6S1, 06GP20, (2016).
- [61] Q. Chen, D. Das, D. Chitnis, K. Walls, T. D. Drysdale, S. Collins, and D. R. S. Cumming, "A CMOS Image Sensor Integrated with Plasmonic Colour Filters," *Plasmonics*, Vol. 7, No. 4, pp. 695-699, (2012).
- [62] H. Kang, C. J. Heo, H. C. Jeon, S. Y. Lee, and S. M. Yang, "Durable plasmonic cap arrays on flexible substrate with real-time optical tunability for high-fidelity SERS devices," *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 5, No. 11, pp. 4569-4574, (2013).
- [63] X. Zhu, L. Shi, X. Liu, J. Zi, and Z. Wang, "A mechanically tunable plasmonic structure composed of a monolayer array of metal-capped colloidal spheres on an elastomeric substrate," *Nano Research*, Vol. 3, No. 11, pp. 807-812, (2010).
- [64] U. Cataldi, R. Caputo, Y. Kurylyak, G. Klein, M. Chekini, C. Umeton, and T. Bürgi, "Growing gold nanoparticles on a flexible substrate to enable simple mechanical control of their plasmonic coupling," *J. Mater. Chem. C*, Vol. 2, No. 37, pp. 7927-7933, (2014).
- [65] D. Yoo, T. W. Johnson, S. Cherukulappurath, D. J. Norris, and S.-H. Oh, "Template-Stripped Tunable Plasmonic Devices on Stretchable and Rollable Substrates," *ACS Nano*, Vol. 9, No. 11, pp. 10647-10654, (2015).
- [66] S. Song, X. Ma, M. Pu, X. Li, K. Liu, P. Gao, Z. Zhao, Y. Wang, C. Wang,



- and X. Luo, “Actively Tunable Structural Color Rendering with Tensile Substrate,” *Advanced Optical Materials*, Vol. 5, No. 9, 1600829, (2017).
- [67] S. Olcum, A. Kocabas, G. Ertas, A. Atalar, and A. Aydinli, “Tunable surface plasmon resonance on an elastomeric substrate,” *Optics express*, Vol. 17, No. 10, pp. 8542-8547, (2009).
- [68] M. L. Tseng, J. Yang, M. Semmlinger, C. Zhang, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Two-Dimensional Active Tuning of an Aluminum Plasmonic Array for Full-Spectrum Response,” *Nano Letters*, Vol. 17, No. 10, pp. 6034-6039, (2017).
- [69] R. A. Maniyara, D. Rodrigo, R. Yu, J. Canet-Ferrer, D. S. Ghosh, R. Yongsunthon, D. E. Baker, A. Rezikyan, F. J. García de Abajo, and V. Pruneri, “Tunable plasmons in ultrathin metal films,” *Nature Photonics*, Vol. 13, No. 5, pp. 328-333, (2019).
- [70] Y. J. Liu, G. Y. Si, E. S. P. Leong, N. Xiang, A. J. Danner, and J. H. Teng, “Light-driven plasmonic color filters by overlaying photoresponsive liquid crystals on gold annular aperture arrays,” *Advanced Materials*, Vol. 24, No. 23, pp. OP131-OP135, (2012).
- [71] D. Franklin, Y. Chen, A. Vazquez-Guardado, S. Modak, J. Boroumand, D. Xu, S. T. Wu, and D. Chanda, “Polarization-independent actively tunable colour generation on imprinted plasmonic surfaces,” *Nature Communications*, Vol. 6, 7337, (2015).
- [72] K. L. Lee, C. C. Chang, M. L. You, M. Y. Pan, and P. K. Wei, “Enhancing the Surface Sensitivity of Metallic Nanostructures Using Oblique-Angle-Induced Fano Resonances,” *Scientific Reports*, Vol. 6, No. 33126, (2016).
- [73] G. Si, Y. Zhao, E. S. P. Leong, J. Lv, and Y. J. Liu, “Incident-angle dependent color tuning from a single plasmonic chip,” *Nanotechnology*, Vol. 25, No. 45, 455203, (2014).
- [74] L. Duempelmann, D. Casari, A. Luu-Dinh, B. Gallinet, and L. Novotny, “Color Rendering Plasmonic Aluminum Substrates with Angular Symmetry Breaking,” *ACS Nano*, Vol. 9, No. 12, pp. 12383-12391, (2015).
- [75] E. Balaur, C. Sada, S. S. Kou, J. Lin, and B. Abbey, “Continuously Tunable , Polarization Controlled , Colour Palette Produced from Nanoscale Plasmonic Pixels,” *Scientific Reports*, Vol. 6, 28062, (2016).
- [76] Z. Li, A. W. Clark, and J. M. Cooper, “Dual Color Plasmonic Pixels Create a Polarization Controlled Nano Color Palette,” *ACS Nano*, Vol. 10, No. 1,

- pp. 492-498, (2016).
- [77] X. M. Goh, Y. Zheng, S. J. Tan, L. Zhang, K. Kumar, C. W. Qiu, and J. K. W. Yang, "Three-dimensional plasmonic stereoscopic prints in full colour," *Nature Communications*, Vol. 5, 5361, (2014).
- [78] L. Duempelmann, A. Luu-Dinh, B. Gallinet, and L. Novotny, "Four-Fold Color Filter Based on Plasmonic Phase Retarder," *ACS Photonics*, Vol. 3, No. 2, pp. 190-196, (2016).
- [79] E. Heydari, J. R. Sperling, S. L. Neale, and A. W. Clark, "Plasmonic Color Filters as Dual-State Nanopixels for High-Density Microimage Encoding," *Advanced Functional Materials*, Vol. 27, No. 35, 1701866, (2017).
- [80] X. Duan, S. Kamin, and N. Liu, "Dynamic plasmonic colour display," *Nature Communications*, Vol. 8, 14606, (2017).
- [81] G. Wang, X. Chen, S. Liu, C. Wong, and S. Chu, "Mechanical Chameleon through Dynamic Real-Time Plasmonic Tuning," *ACS Nano*, Vol. 10, No. 2, pp. 1788-1794, (2016).
- [82] Y. Chen, X. Duan, M. Matuschek, Y. Zhou, F. Neubrech, H. Duan, and N. Liu, "Dynamic Color Displays Using Stepwise Cavity Resonators," *Nano Letters*, Vol. 17, No. 9, pp. 5555-5560, (2017).
- [83] T. Xu, E. C. Walter, A. Agrawal, C. Bohn, J. Velmurugan, W. Zhu, H. J. Lezec, and A. A. Talin, "High-contrast and fast electrochromic switching enabled by plasmonics," *Nature Communications*, Vol. 7, 10479, (2016).
- [84] H. Honma, K. Takahashi, M. Ishida, and K. Sawada, "Continuous control of surface-plasmon excitation wavelengths using nanomechanically stretched subwavelength grating," *Applied Physics Express*, Vol. 9, No. 2, 027201, (2016).
- [85] H. Honma, K. Takahashi, M. Fukuhara, M. Ishida, and K. Sawada, "Free-standing aluminium nanowire arrays for high-transmission plasmonic colour filters," *Micro & Nano Letters*, Vol. 9, No. 12, pp. 891-895, (2014).
- [86] H. Honma, M. Mitsudome, M. Ishida, K. Sawada, and K. Takahashi, "Nano-optomechanical characterization of surface-plasmon-based tunable filter integrated with comb-drive actuator," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 27, No. 3, 034001, (2017).
- [87] W. Honda, S. Harada, T. Arie, S. Akita, and K. Takei, "Wearable , Human-Interactive , Health-Monitoring , Wireless Devices Fabricated by Macroscale Printing Techniques," *Advanced Functional Materials*, Vol. 24,

- No. 22, pp. 3299-3304, (2014).
- [88] D.-H. Kim, N. Lu, R. Ma, Y.-S. Kim, R.-H. Kim, S. Wang, J. Wu, S. M. Won, H. Tao, A. Islam, K. J. Yu, T. Kim, R. Chowdhury, M. Ying, L. Xu, M. Li, H.-J. Chung, H. Keum, M. McCormick, *et al.*, “Epidermal Electronics,” *Science*, Vol. 333, No. 6044, pp. 838-843, (2011).
- [89] G. Koley, J. Liu, M. W. Nomani, M. Yim, X. Wen, and T. Y. Hsia, “Miniaturized implantable pressure and oxygen sensors based on polydimethylsiloxane thin films,” *Materials Science and Engineering C*, Vol. 29, No. 3, pp. 685-690, (2009).
- [90] C. Cochrane, V. Koncar, M. Lewandowski, and C. Dufour, “Design and Development of a Flexible Strain Sensor for Textile Structures Based on a Conductive Polymer Composite,” *Sensors*, Vol. 7, No. 4, pp. 473-492, (2007).
- [91] S. C. B. Mannsfeld, B. C.-K. Tee, R. M. Stoltenberg, C. V. H.-H. Chen, S. Barman, B. V. O. Muir, A. N. Sokolov, C. Reese, and Z. Bao, “Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers,” *Nature Materials*, Vol. 9, No. 10, pp. 859-864, (2010).
- [92] C. L. Chen, E. Lopez, Y. J. Jung, S. Müftü, S. Selvarasah, and M. R. Dokmeci, “Mechanical and electrical evaluation of parylene- C encapsulated carbon nanotube networks on a flexible substrate,” *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 9, 093109, (2008).
- [93] M. M. Said, J. Yunas, R. E. Pawinanto, B. Y. Majlis, and B. Bais, “PDMS based electromagnetic actuator membrane with embedded magnetic particles in polymer composite,” *Sensors and Actuators, A: Physical*, Vol. 245, pp. 85-96, (2016).
- [94] S. Yun, S. Park, B. Park, S. Nam, S. K. Park, and K. U. Kyung, “A thin film active-lens with translational control for dynamically programmable optical zoom,” *Applied Physics Letters*, Vol. 107, No. 8, 081907, (2015).
- [95] F. Schneider, J. Draheim, R. Kamberger, and U. Wallrabe, “Process and material properties of polydimethylsiloxane (PDMS) for Optical MEMS,” *Sensors and Actuators, A: Physical*, Vol. 151, No. 2, pp. 95-99, (2009).
- [96] X. Zhang, J. Zhang, H. Liu, X. Su, and L. Wang, “Soft plasmons with stretchable spectroscopic response based on thermally patterned gold nanoparticles,” *Scientific Reports*, Vol. 4, 4182, (2015).
- [97] L. Zhu, J. Kapraun, J. Ferrara, and C. J. Chang-Hasnain, “Flexible photonic

- metastructures for tunable coloration,” *Optica*, Vol. 2, No. 3, pp. 255-258, (2015).
- [98] Y. Shen, V. Rinnerbauer, I. Wang, V. Stelmakh, J. D. Joannopoulos, and M. Soljačić, “Structural colors from fano resonances,” *ACS Photonics*, Vol. 2, No. 1, pp. 27-32, (2015).
- [99] P. Gutruf, C. Zou, W. Withayachumnankul, M. Bhaskaran, S. Sriram, and C. Fumeaux, “Mechanically Tunable Dielectric Resonator Metasurfaces at Visible Frequencies,” *ACS Nano*, Vol. 10, No. 1, pp. 133-141, (2016).
- [100] S. C. Lo, Y. T. Hu, Y. C. Chen, C. L. Pan, and C. Y. Lo, “Isotropically tunable MEMS color filter by surface plasmon resonance,” in *2017 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS)*, pp. 626-629, 2017.
- [101] D. J. Bell, T. J. Lu, N. A. Fleck, and S. M. Spearing, “MEMS actuators and sensors: Observations on their performance and selection for purpose,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 15, No. 7, pp. S153-S164, (2005).
- [102] A. Zucca, K. Yamagishi, T. Fujie, S. Takeoka, V. Mattoli, and F. Greco, “Roll to roll processing of ultraconformable conducting polymer nanosheets,” *J. Mater. Chem. C*, Vol. 3, No. 25, pp. 6539-6548, (2015).
- [103] N. Sato, A. Murata, T. Fujie, and S. Takeoka, “Stretchable, adhesive and ultra-conformable elastomer thin films,” *Soft Matter*, Vol. 12, No. 45, pp. 9202-9209, (2016).
- [104] R. Legtenberg, J. Gilbert, S. D. Senturia, and M. Elwenspoek, “Electrostatic curved electrode actuators,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 6, No. 3, pp. 257-265, (1997).
- [105] H. C. Nathanson, W. E. Newell, R. A. Wickstrom, and J. R. Davis, “The resonant gate transistor,” *IEEE Transactions on Electron Device*, Vol. 14, No. 3, pp. 117-133, (1967).
- [106] W. Liu, Y. Zhu, K. Jia, W. Liao, Y. Tang, B. Wang, and H. Xie, “A tip-tilt-piston micromirror with a double S-shaped unimorph piezoelectric actuator,” *Sensors and Actuators, A: Physical*, Vol. 193, pp. 121-128, (2013).
- [107] L. Liu, S. Pal, and H. Xie, “MEMS mirrors based on a curved concentric electrothermal actuator,” *Sensors and Actuators, A: Physical*, Vol. 188, pp. 349-358, (2012).
- [108] R. Rajasekharan, E. Balaur, A. Minovich, S. Collins, T. D. James, A.

- Djalalian-Assl, K. Ganesan, S. Tomljenovic-Hanic, S. Kandasamy, E. Skafidas, D. N. Neshev, P. Mulvaney, A. Roberts, and S. Praver, "Filling schemes at submicron scale: Development of submicron sized plasmonic colour filters," *Scientific Reports*, Vol. 4, 6435, (2015).
- [109] 脩橋本, "実践 FDTD時間領域差分法" 森北出版, 2006.
- [110] 宇野亨, "FDTD法による電磁界およびアンテナ解析" コロナ社, 1998.
- [111] B. Zeng, Y. Gao, and F. J. Bartoli, "Ultrathin Nanostructured Metals for Highly Transmissive Plasmonic Subtractive Color Filters," *Scientific Reports*, Vol. 3, 2840, (2013).
- [112] C. Jiang, S. Markutsya, Y. Pikus, and V. V Tsukruk, "Freely suspended nanocomposite membranes as highly sensitive sensors," *Nature Materials*, Vol. 3, No. 10, pp. 721-728, (2004).
- [113] C. Jiang, and V. V. Tsukruk, "Freestanding nanostructures via layer-by-layer assembly," *Advanced Materials*, Vol. 18, No. 7, pp. 829-840, (2006).
- [114] S. S. Ono, and G. Decher, "Preparation of Ultrathin Self-Standing Polyelectrolyte Multilayer Membranes at Physiological Conditions Using pH-Responsive Film Segments as Sacrificial Layers," *Nano Letters*, Vol. 6, No. 4, pp. 592-598, (2006).
- [115] R. Vendamme, S.-Y. Onoue, A. Nakao, and T. Kunitake, "Robust free-standing nanomembranes of organic/inorganic interpenetrating networks," *Nature Materials*, Vol. 5, No. 6, pp. 494-501, (2006).
- [116] H. Endo, Y. Kado, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, "Fabrication of Free-Standing Hybrid Nanosheets Organized with Polymer Langmuir-Blodgett Films and Gold Nanoparticles," *Macromolecules*, Vol. 39, No. 16, pp. 5559-5563, (2006).
- [117] T. Fujie, "Development of free-standing polymer nanosheets for advanced medical and health-care applications," *Polymer Journal*, Vol. 48, No. 7, pp. 773-780, (2016).
- [118] T. Fujie, N. Matsutani, M. Kinoshita, Y. Okamura, A. Saito, and S. Takeoka, "Adhesive, flexible, and robust polysaccharide nanosheets integrated for tissue-defect repair," *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, No. 16, pp. 2560-2568, (2009).
- [119] T. Fujie, X. Shi, S. Ostrovidov, X. Liang, K. Nakajima, Y. Chen, H. Wu, and A. Khademhosseini, "Spatial coordination of cell orientation directed by nanoribbon sheets," *Biomaterials*, Vol. 53, pp. 86-94, (2015).

- [120] T. Fujie, Y. Mori, S. Ito, M. Nishizawa, H. Bae, N. Nagai, H. Onami, T. Abe, A. Khademhosseini, and H. Kaji, "Micropatterned Polymeric Nanosheets for Local Delivery of an Engineered Epithelial Monolayer," *Advanced Materials*, Vol. 26, No. 11, pp. 1699-1705, (2014).
- [121] G. Mathew, M. Y. Huh, J. M. Rhee, M. H. Lee, and C. Nah, "Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber composites through plasma surface modification of silica," *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 15, No. 7, pp. 400-408, (2004).
- [122] E. Kang, J. Ryoo, G. S. Jeong, Y. Y. Choi, S. M. Jeong, J. Ju, S. Chung, S. Takayama, and S. Lee, "Large-Scale, Ultrapliable, and Free-Standing Nanomembranes," *Advanced Materials*, Vol. 25, No. 15, pp. 2167-2173, (2013).
- [123] C. M. Stafford, C. Harrison, K. L. Beers, A. Karim, E. J. Amis, M. R. VanLandingham, H.-C. Kim, W. Volksen, R. D. Miller, and E. E. Simonyi, "A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films," *Nature Materials*, Vol. 3, No. 8, pp. 545-550, (2004).
- [124] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, "Solvent Compatibility of Poly ( dimethylsiloxane ) -Based Microfluidic Devices," *analytical chemistry*, Vol. 75, No. 23, pp. 6544-6554, (2003).
- [125] Y. Tsai, J. Wu, C. Li, Y. Wu, and M. Leu, "Optical Transparency , Thermal Resistance , Intermolecular Interaction , and Mechanical Properties of Poly ( styrene- butadiene-styrene ) Copolymer-Based Thermoplastic Elastomers," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, No. 1, pp. 172-178, (2010).
- [126] 小出昭一郎, "物理学 (三訂版)" 株式会社裳華房, 1997.
- [127] A. L. Thangawng, R. S. Ruoff, M. A. Swartz, and M. R. Glucksberg, "An ultra-thin PDMS membrane as a bio/micro-nano interface: Fabrication and characterization," *Biomedical Microdevices*, Vol. 9, No. 4, pp. 587-595, (2007).
- [128] V. R. Shrestha, S.-S. Lee, E.-S. Kim, and D.-Y. Choi, "Aluminum Plasmonics Based Highly Transmissive Polarization-Independent Subtractive Color Filters Exploiting a Nanopatch Array," *Nano Letters*, Vol. 14, No. 11, pp. 6672-6678, (2014).
- [129] L. B. Sun, X. L. Hu, B. Zeng, L. S. Wang, S. M. Yang, R. Z. Tai, H. J. Fecht, D. X. Zhang, and J. Z. Jiang, "Effect of relative nanohole position on colour purity of ultrathin plasmonic subtractive colour filters," *Nanotechnology*,

- Vol. 26, No. 30, 305204, (2015).
- [130] M. Ye, L. Sun, X. Hu, B. Shi, B. Zeng, L. Wang, J. Zhao, S. Yang, R. Tai, H.-J. Fecht, J.-Z. Jiang, and D.-X. Zhang, "Angle-insensitive plasmonic color filters with randomly distributed silver nanodisks," *Optics Letters*, Vol. 40, No. 21, pp. 4979-4982, (2015).
- [131] J. M. McMahon, J. Henzie, T. W. Odom, G. C. Schatz, and S. K. Gray, "Tailoring the sensing capabilities of nanohole arrays in gold films with Rayleigh anomaly-surface plasmon polaritons," *Optics express*, Vol. 15, No. 26, pp. 18119-18129, (2007).
- [132] H. Gao, J. M. McMahon, M. H. Lee, J. Henzie, S. K. Gray, G. C. Schatz, and T. W. Odom, "Rayleigh anomaly-surface plasmon polariton resonances in palladium and gold subwavelength hole arrays," *Optics Express*, Vol. 17, No. 4, pp. 2334-2340, (2009).
- [133] Z.-L. Yang, Q.-H. Li, B. Ren, and Z.-Q. Tian, "Tunable SERS from aluminium nanohole arrays in the ultraviolet region," *Chemical Communications*, Vol. 47, No. 13, pp. 3909-3911, (2011).
- [134] B. Bin Xu, Z. C. Ma, H. Wang, X. Q. Liu, Y. L. Zhang, X. L. Zhang, R. Zhang, H. B. Jiang, and H. B. Sun, "A SERS-active microfluidic device with tunable surface plasmon resonances," *Electrophoresis*, Vol. 32, No. 23, pp. 3378-3384, (2011).
- [135] S. Park, S. W. Heo, W. Lee, D. Inoue, Z. Jiang, K. Yu, H. Jinno, D. Hashizume, M. Sekino, T. Yokota, K. Fukuda, K. Tajima, and T. Someya, "Self-powered ultra-flexible electronics via nano-grating-patterned organic photovoltaics," *Nature*, Vol. 561, No. 7724, pp. 516-521, (2018).
- [136] L. Gao, Y. Zhang, H. Zhang, S. Doshay, X. Xie, H. Luo, D. Shah, Y. Shi, S. Xu, H. Fang, J. A. Fan, P. Nordlander, Y. Huang, and J. A. Rogers, "Optics and Nonlinear Buckling Mechanics in Large-Area, Highly Stretchable Arrays of Plasmonic Nanostructures," *ACS Nano*, Vol. 9, No. 6, pp. 5968-5975, (2015).
- [137] P. C. Li, Y. Zhao, A. Alú, and E. T. Yu, "Experimental realization and modeling of a subwavelength frequency-selective plasmonic metasurface," *Applied Physics Letters*, Vol. 99, No. 22, 221106, (2011).
- [138] C. Yang, W. Shen, J. Zhou, X. Fang, D. Zhao, X. Zhang, C. Ji, B. Fang, Y. Zhang, X. Liu, and L. J. Guo, "Angle Robust Reflection/Transmission Plasmonic Filters Using Ultrathin Metal Patch Array," *Advanced Optical*

- Materials*, Vol. 4, No. 12, pp. 1981-1986, (2016).
- [139] B. Fang, C. Yang, W. Shen, X. Zhang, Y. Zhang, and X. Liu, "Highly efficient omnidirectional structural color tuning method based on dielectric-metal-dielectric structure," *Applied Optics*, Vol. 56, No. 4, pp. C175-C180, (2017).
- [140] H. Wang, X. Wang, C. Yan, H. Zhao, J. Zhang, C. Santschi, and O. J. F. Martin, "Full Color Generation Using Silver Tandem Nanodisks," *ACS Nano*, Vol. 11, No. 5, pp. 4419-4427, (2017).



## 謝辞

本研究を遂行するにあたり懇切丁寧なご指導，ご助言，また，研究の進め方や研究者としてのものの考え方など様々な事項を賜りました豊橋技術科学大学教授 澤田 和明先生，准教授 高橋 一浩先生に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり，研究を行う機会と討論の場における大変有益なご助言を賜りました豊橋技術科学大学特別顧問／名誉教授 石田 誠先生，特任教授 石井 仁先生，准教授 河野 剛士先生，助教 Lee Youna 先生，研究員 Choi Yong Joon 氏，エレクトロニクス先端融合研究所准教授 野田 俊彦先生，静岡理工科大学教授 村上 裕二先生，国立研究開発法人産業技術総合研究所 秋田 一平氏，富山県立大学講師 岩田 達哉先生，横河ソリューションサービス株式会社 丸山 智史氏，東京大学 特任研究員 本間 浩章氏に深く感謝いたします。

本研究はもちろん，実験における有益なご指導，ご助言を賜りました豊橋技術科学大学 特命技術職員 足木 光昭先生，元研究員 高瀬 博行先生，技術専門職員 飛沢 健先生，技術補佐員 瀧 美樹氏，エレクトロニクス先端融合研究所 助教 赤井 大輔先生に深く感謝いたします。

本論文を執筆するにあたり，審査委員としての適切な助言を賜りました豊橋技術科学大学 教授 石川 靖彦先生，内田 裕久先生に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり，共同研究として快く材料を提供頂き，材料化学についてのご指導，ご助言を賜りました早稲田大学 理工学術院(大学院先進理工学研究科) 教授 武岡 真司先生，東京工業大学 生命理工学院 講師 藤枝 俊宣先生および同研究室の皆様にご深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，大変有益なご助言を賜り，また，快く測定機器を貸して頂いた豊橋技術科学大学名誉教授 福田 光男先生に心から感謝いたします。

本研究について，様々な視点からのご助言，有益な議論を交わした集積電

子システムコースの諸先生方，学生諸氏にこの場を借りて深く感謝いたします。

研究室での生活を支えていただき，ときに厳しいお言葉を賜りました澤田研究室秘書の豊田 留美子さん，生田 絢子さんに深く感謝いたします。

研究や学生生活において，共に切磋琢磨し，協力し合い，支えとなっていたいただいた卒業生および在学生の皆様に心から感謝いたします。

本研究について，国際学会の参加にあたり，公共財団法人 東電記念財団より国際技術交流援助費として多大な援助をいただき研究を遂行することができたことに感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり，独立行政法人日本学術振興会に特別研究員として採用いただき，また研究費をご助成いただき円滑に研究を遂行できたことに感謝いたします。

最後に本学への勉学の理解と援助をして頂いた両親，弟妹，祖父母にこの場を借りて深く感謝いたします。

2020年1月

熊谷 隼人

付録 A 高分子ナノ薄膜を用いたプラズモニックカラーフィルタの製作プロセスチャート

STEP	PROCESS	DETAIL	TIME	NOTE
1	ウエハ準備	Si wafer; 2 inch; 280 $\mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$		
2	初期洗浄 (RCA)	APM	10 min	
		$\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 6$ (150°C)		
		DIW over flow	10 min	
		HPM	10 min	
		$\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 6$ (150°C)		
		DIW over flow	10 min	
		DHF	20 sec	
		$\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 50$		
		DIW over flow	5 min	
3	wet 酸化	OX1 1000°C	6-7 hr	裏面 Si エッチングのマスクとするため
				狙い 1 $\mu\text{m}$ 以上, 干渉膜厚計で測定
4	裏面保護 フォトリソ	塗布前バーク 160°C	5 min	
		OAP		
		1st: 1000 rpm	5 sec	
		2nd: 2500 rpm	20 sec	
		OFPR8600 52 cp		
		1st: 500 rpm	5 sec	
		2nd: 4000 rpm	20 sec	

		ポストバーク 160°C	5 min	
5	表面 SiO <sub>2</sub> エッチング	BHF	膜厚次第	エッチングレート確認必須
		DIW over flow	10 min	だいたい 80-100 nm/min
6	表面マーク形成 フォトリソ	OAP		
		1st: 1000 rpm	5 sec	
		2nd: 2500 rpm	20 sec	
		OFPR8600 52 cp		
		1st: 500 rpm	5 sec	
		2nd: 4000 rpm	20 sec	
		プリバーク 110°C	90 sec	
		露光 両面アライナー (SUSS)	3 sec	
		INTENSITY 20 mW/cm <sup>2</sup>		
		LIGHT INTEGRA 200 mJ/cm <sup>2</sup>		
		現像 NMD-3	1 min	
		リンス DIW over flow	2 min	
		ポストバーク 140°C	5 min	
7	バーク	バーク 140°C	5 min	真空装置に入れるため
8	マーク形成 Si エッチング	CMOS F 系 RIE (Anelva) Arank	20 min	
		SF <sub>6</sub> : 10 sccm		
		PRESS: 1.0 Pa		
		RF: 100 W		
		レシピ No. 4		

9	レジスト 除去	SPM	10 min	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 3 : 1 (150°C)		
		DIW over flow	10 min	
10	表面保護 フォトリ ソ	塗布前ベーク 160°C	5 min	
		OAP		
		1st: 1000 rpm	5 sec	
		2nd: 2500 rpm	20 sec	
		OFPR8600 52 cp		
		1st: 500 rpm	5 sec	
		2nd: 4000 rpm	20 sec	
		ポストベーク 160°C	5 min	※次の塗布前ベーク とかねる。
11	裏面開口 フォトリ ソ	OAP		
		1st: 1000 rpm	5 sec	
		2nd: 2500 rpm	20 sec	
		OFPR8600 52 cp		
		1st: 500 rpm	5 sec	
		2nd: 4000 rpm	20 sec	
		プリベーク 110°C	90 sec	
		露光 両面アライナー (SUSS)	3 sec	
		INTENSITY 20 mW/cm <sup>2</sup>		
		LIGHT INTEGRA 200 mJ/cm <sup>2</sup>		
		現像 NMD-3	1 min	
		リンス DIW over flow	2 min	
		ポストベーク 140°C	5 min	

12	SiO <sub>2</sub> エッチング	BHF	膜厚次第	エッチングレート確認必須
		DIW over flow	10 min	だいたい 80-100 nm/min
13	ベーク	ベーク: 140°C	5 min	真空装置に入れるため
14	SiO <sub>2</sub> 残膜エッチング	CMOS F 系 RIE (Anelva) Arank	1 min	裏面の SiO <sub>2</sub> がなかなかウェットエッチングで取れにくいので、ドライエッチングできれいにする。
		CHF <sub>3</sub> : 45 sccm		
		PRESS: 2.0 Pa		
		RF: 100 W		
		レシピ No. 9		
15	Si 基板深堀エッチング	ICP-RIE (STS)		
		レシピ: honma-RIE-O <sub>2</sub>	最初に 20 サイクル	※プロセスコンディションチェック必須
		50 cycle×3		※顕微鏡で確認しながら残り 10μm くらいまで
		数 cycle ずつ追加		エッチングする。
		C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> : 85 sccm		
		SF <sub>6</sub> : 130 sccm; 151 sccm		
		O <sub>2</sub> : 13.0 sccm; 15.0 sccm		
16	レジスト除去	SPM	10 min	※Deep-RIEでレジストが残存した場合に行う
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 3 : 1 (150°C)		
		DIW over flow	10 min	

17	シランカップリング処理	A-174 攪拌	2 hr	
		コーティング	15 min	※狙い 500 nm
		リンス IPA	5 min	
		乾燥 乾燥機	60 min	
18	下部 Parylene 蒸着	Parylene-C		※Alの下層に位置する Parylene-C 層 ※狙い 500 nm ※rate: 1.5 g/μm
19	アルミナノパターン形成リフトオフ用フォトリソ	塗布前バーク 110°C	5 min	
		ZEP520A-7		
		1st: 500 rpm	5 sec	
		2nd: 2000 rpm	1min	
		プリバーク 110°C	3 min	
		エスペイサー		
		1st: 500 rpm	10 sec	
		2nd: 2000 rpm	60 sec	
		バーク 60°C	10 min	
		露光 EB 直描		
		SHOT PITCH 40 nm		
		レジスト感度 40 μC/cm <sup>2</sup>		
		エスペイサーリンス DIW over flow	30-60 sec	※N <sub>2</sub> ブローで乾燥させる。
		現像 ZED-N50	1 min+α	※現像中は絶対に揺らさない。
		リンス MIBK	10 sec-30 sec	
ポストバーク 110°C	5 min			
20	Al 蒸着	EB 蒸着装置		狙い 100 nm

		(SANVAC)		
		Al: 50 nm; <math><0.5\text{\AA}/\text{s}</math>; <math&gt;1\times 10^{-5}\text{="" math&gt;<="" pa}&lt;="" td=""> <td>6 hr</td> <td>※4inch ウェハにカ プトンテープで張り 付ける。</td> </math&gt;1\times>	6 hr	※4inch ウェハにカ プトンテープで張り 付ける。
21	リフトオ フ	ZDMAC	12 hr	スポイトでプッシュ シュする。
		メタノール置換	1min	一度確認する。
		超音波洗浄		
		ZDMAC		
		Power : 50%	1min	
		メタノール置換	1min	
22	超臨界乾 燥	IPA 置換	15 min-	
		超臨界乾燥		
23	シランカ ップリン グ処理	A-174 攪拌	2 hr	
		コーティング	15 min	
		リンス IPA	5 min	
		乾燥 乾燥機	60 min	
24	上部 Parylene 蒸 着	Parylene-C		※Al をカバーする Parylene-C 層 ※狙い 300 nm ※rate: 1.5 g/ $\mu\text{m}$
25	Si 犠牲層 エッチン グ	ゼノンエッチング	60 sec	
		圧力 : 1.5 Torr		



## 付録 B シャドウマスクの製作プロセスチャート

STEP	PROCESS	DETAIL	TIME	NOTE
1	ウェハ準備	Si wafer; 2 inch; 200 $\mu\text{m}$ $\pm 25 \mu\text{m}$		
2	酸化前洗浄	HPM	10 min	
		HCl : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O = 1 : 1 : 6 (150°C)		
		DIW over flow	10 min	
		SPM	5 min	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 3 : 1 (150°C)		
		DIW over flow	10 min	
3	wet 酸化	1050°C	3 hr	ハードマスク用, 膜厚: >800 nm
4	裏面保護レジスト形成	塗布前バーク 160°C	5 min	
		OAP		
		1st: 1000 rpm	5 sec	
		2nd: 2500 rpm	20 sec	
		OPFR8600 52cp		
		1st: 500 rpm	5 sec	
		2nd: 4000 rpm	20 sec	
		ポストバーク 160°C	5 min	
5	表面フォトリソグラフィ	OAP		
		1st: 1000 rpm	5 sec	
		2nd: 2500 rpm	20 sec	
		OPFR8600 52cp		
		1st: 500 rpm	5 sec	

		2nd: 4000 rpm	20 sec	
		プリベーク 90°C	90 sec	
		露光 両面アライナー (SUSS)	7 sec	
		現像 NMD-3	90 sec	
		リンス DIW over flow	2 min	
		ポストベーク 160°C	5 min	
6	O <sub>2</sub> アッシング	150 W	60 sec	親水化, 残存レジスト除去
7	SiO <sub>2</sub> エッチング (ハードマスクパターンニング)	BHF	10 min+α	rate: 80-100 nm/min
		DIW over flow	10 min	
		CMOS F 系 RIE (Anelva) Arank	1 min	rate: 20 nm/min 数十 μm 開口では SiO <sub>2</sub> が残存しやすいためドライエッチングを行なう 干渉膜厚計で要測定
		CHF <sub>3</sub> : 45 sccm		
		RF: 100 W		
PRESS: 2.0 Pa				
8	表面深堀エッチング	ICP-RIE (STS)	2 min 7 sec	rate: 1cycle/μm 5 μm 狙い レジスト除去後, 段差計で要確認
		5 cycle		
		C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> : 85 sccm		
		SF <sub>6</sub> : 130 sccm; 151 sccm		
		O <sub>2</sub> : 13.0 sccm; 15.0 sccm		
9	レジスト除去	SPM	10 min	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 3 : 1 (150°C)		
		DIW over flow	10 min	
10	表面保護レ	塗布前ベーク 160°C	5 min	

	ジスト形成	OAP		
		1st: 1000 rpm	5 sec	
		2nd: 2500 rpm	20 sec	
		OPFR8600 52cp		
		1st: 500 rpm	5 sec	
		2nd: 4000 rpm	20 sec	
		ポストバーク 160°C	5 min	
11	裏面フォト リソグラフィ	OAP		
		1st: 1000 rpm	5 sec	
		2nd: 2500 rpm	20 sec	
		OPFR8600 52cp		
		1st: 500 rpm	5 sec	
		2nd: 4000 rpm	20 sec	
		プリバーク 90°C	90 sec	
		露光 両面アライナー (SUSS)	7 sec	
		現像 NMD-3	1 min 45 sec	
		リンス DIW over flow	2 min	
		ポストバーク 160°C	5 min	
12	O <sub>2</sub> アッシング	150 W	60 sec	親水化, 残存レ ジスト除去
13	SiO <sub>2</sub> エッチ ング (ハードマス クパターン ニング)	BHF	10 min+α	rate: 80-100 nm/min
		DIW over flow	10 min	
		MEMS F 系 RIE (samco) Crank	3 min	rate: 20-25 nm/min
		CHF <sub>3</sub> : 45 sccm		数十 μm 開口で は SiO <sub>2</sub> が残存

				しやすいため ドライエッチ ングを行なう 干渉膜厚計で 要測定
14	チップ化	劈開 20 mm×20 mm 4枚		
15	シリコーン 真空グリス 塗布	土台 4 inch Si 基板と接 合		基板冷却を向 上
16	裏面深堀エ ッチング	ICP-RIE (STS)	60 min+α	rate: 1 cycle/μm 180 μm くらい から段差計で 確認しながら 徐々にエッチ ング
		50 cycle ×3		
		数 cycle ずつ追加		
		C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> : 85 sccm		
		SF <sub>6</sub> : 130 sccm; 151 sccm		
		O <sub>2</sub> : 13.0 sccm; 15.0 sccm		
17	シリコーン 真空グリス 除去	チップを基板から剥が す		
		IPA	10 min	
18	レジスト除 去	SPM	10 min	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 4 : 1 (non boil)		
		DIW over flow	10 min	
19	SiO <sub>2</sub> エッチ ング	BHF	10 min+α	rate: 80-100 nm/min
		DIW over flow	10 min	

付録 C 埋め込み構造による伸縮性プラズモニックカラーシートの製作プロセスチャート

STEP	PROCESS	DETAIL	TIME	NOTE
1	PVA 溶液調製	2 wt% (DIW : PVA powder = 50 ml : 1 g)	2 hr	スターラーで攪拌しながら徐々に粉末投入
2	PVA スピンコート (犠牲層形成)	1st: 500 rpm	5 sec	広がりづらいため 3/4 以上キャスト
		2nd: 1000 rpm	20 sec	
3	自然乾燥		12 hr-	
4	SBS ナノシート準備	カプトンテープで固定	10 min	
		PET フィルムからリリース	30 min	
5	自然乾燥		12 hr-	
6	SBS ナノシート貼り付け		10 min	
7	ベーク	80°C	10 min	
8	脱気		10 min	
9	シャドウマスク取り付け		15 min	カプトンテープ使用
10	EB 蒸着	Al: 50 nm; <0.5Å/s;	6 hr	

		$1 \times 10^{-5}$ Pa		
11	FIB 加工	95 pA; 30 kV;		ビーム調整必須
12	シャドウマ スク取り外 し		10 min	ナノシートを傷つけないよう気を付ける
13	SBS ナノシ ート貼り付 け		10 min	
14	脱気		10 min	
15	放置		12 hr	凝着力を高める
16	浸漬	DIW 常温	4 hr	
17	シートリリ ース		20 min	周囲のテープから剥がす
18	残留 PVA 溶 解		5 min	
19	自然乾燥		24 hr	

## 発表文献

### 学術雑誌等に発表した論文

1. H. Kumagai, H. Honma, M. Ishida, K. Sawada and K. Takahashi, “Fabrication of a Thin Plasmonic Color Sheet Embedded with Al Subwavelength Gratings in Parylene,” *Displays*, Vol. 45, pp. 63-69, (2016).
2. H. Kumagai, N. Sato, S. Takeoka, K. Sawada, T. Fujie and K. Takahashi, “Optomechanical Characterization of Freestanding Stretchable Nanosheet Based on Polystyrene-Polybutadiene-Polystyrene Copolymer,” *Applied Physics Express*, Vol 10, No. 1, 011601, (2017).

### 国際会議における発表

1. H. Kumagai, H. Honma, M. Ishida, K. Sawada and K. Takahashi, “Surface-Plasmon-Based Flexible Color Filter using Al Nanostructure Array on Parylene-N Thin Film,” *International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics 2014 (OMN2014)*, Glasgow, Scotland, UK, August 2014.
2. H. Kumagai, H. Honma, M. Ishida, K. Sawada, and K. Takahashi, “Fabrication of 2D Al Nanodot Array on Thin Polyparaxylylene Film for Surface-Plasmon-Based Flexible Color Sheet,” *International Conference on The Irago Conference 2014*, Ibaraki, Japan, September 2014.
3. H. Kumagai, N. Sato, S. Takeoka, K. Sawada, T. Fujie, and K. Takahashi, “Fabrication and Evaluation of Freestanding Stretchable Nanosheet for Optical MEMS Application,” *International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics 2016 (OMN2016)*, Singapore, August 2016.
4. H. Kumagai, I. Takahashi, S. Takeoka, K. Sawada, T. Fujie, and K. Takahashi, “Plasmonic Color Sheet with Al Nano Periodic Structure Formed by Transfer Technique,” *International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics 2019 (OMN2019)*, Daejeon, Korea, July 2019.
5. A. Hirata, H. Kumagai, M. Mitsudome, K. Sawada, and K. Takahashi,

“Operation Verification of Tunable Plasmonic Color Filter Composed by Metal-insulator-metal Subwavelength Grating and MEMS Actuator,” International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics 2019 (OMN2019), Daejeon, Korea, July 2019.

### 国内学会・シンポジウム等における発表

1. 熊谷隼人, 本間浩章, 高橋一浩, 石田誠, 澤田和明, “Al 微細周期構造による表面プラズモンを利用したフレキシブルカラーフィルムの製作,” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A19-5, 北海道大学(北海道), 2014 年 9 月.
2. 熊谷隼人, 本間浩章, 石田誠, 澤田和明, 高橋一浩, “金属ナノ周期構造を利用したプラズモニックカラーシートの製作,” 電子情報通信学会, 信学技報, Vol.115, No.170, 機械振興会館(東京), 2015 年 8 月.
3. 熊谷隼人, 本間浩章, 石田誠, 澤田和明, 高橋一浩, “parylene 薄膜を用いた Al サブ波長格子によるプラズモニックカラーシートの製作,” 電子情報通信学会, 信学技報, Vol.116, No.50, 静岡大学(静岡), 2016 年 5 月.
4. 熊谷隼人, 佐藤信孝, 武岡真司, 澤田和明, 藤枝俊宣, 高橋一浩, “伸縮性ナノシート自立膜の製作および光学機械特性評価,” 第 33 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 24am2-B-4, 平戸文化センター(長崎), 2016 年 10 月.
5. 熊谷隼人, 高橋功, 武岡真司, 澤田和明, 藤枝俊宣, 高橋一浩, “エラストマーナノシートを用いたプラズモニックカラーフィルタの製作,” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 19a-C101-3, 早稲田大学(東京), 2018 年 3 月.
6. 熊谷隼人, 高橋功, 武岡真司, 澤田和明, 藤枝俊宣, 高橋一浩, “PVA 犠牲層を利用した転写プロセスによる伸縮性プラズモニックカラーフィルタの作製,” 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 9p-W621-4, 東京工業大学(東京), 2019 年 3 月.
7. 熊谷隼人, 高橋功, 武岡真司, 澤田和明, 藤枝俊宣, 高橋一浩, “転写技術により Al ナノ周期構造を形成したプラズモニックカラーシートの作



製,” H31 年度電気学会 E 部門総合研究会, MSS-19-012, 東京工業大学 (神奈川), 2019 年 7 月.

8. 熊谷隼人, 高橋功, 武岡真司, 澤田和明, 藤枝俊宣, 高橋一浩, “Al サブ波長格子を形成したプラズモニックカラーシートの製作,” 第 36 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 21pm1-PS3-15, アクトシティ浜松(静岡), 2019 年 11 月.
9. 平田敦也, 熊谷隼人, 澤田和明, 高橋一浩, “金属-誘電体-金属サブ波長格子を利用した可変プラズモニックフィルタの動作検証,” 第 36 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 21pm1-PS3-18, アクトシティ浜松(静岡), 2019 年 11 月.
10. 遠藤史崇, 熊谷隼人, 藤枝俊宣, 澤田和明, 高橋一浩, “伸縮性プラズモニックナノシートの製作,” 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-B409-15, 上智大学(東京), 2020 年 3 月.