

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-207207  
(P2019-207207A)

(43) 公開日 令和1年12月5日(2019.12.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 21/41 (2006.01)	GO 1 N 21/41 1 0 2	2 G 0 5 9
GO 1 N 21/359 (2014.01)	GO 1 N 21/359	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2018-103988 (P2018-103988)  
(22) 出願日 平成30年5月30日 (2018. 5. 30)

特許法第30条第2項適用申請有り 1. 公益社団法人応用物理学会、第65回応用物理学会 春季学術講演会講演予稿集、講演番号: 17p-A402-16、発行年月日: 平成30年3月5日 2. 公益社団法人応用物理学会、第65回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集、講演番号: 17p-A402-17、発行年月日: 平成30年3月5日 3. 公益社団法人応用物理学会、第65回応用物理学会春季学術講演会 早稲田大学西早稲田キャンパス、開催日 平成30年3月17日 4. 公益社団法人応用物理学会、第65回応用物理学会春季学術講演会 早稲田大学西早稲田キャンパス、開催日 平成30年3月17日

(71) 出願人 304021417  
国立大学法人東京工業大学  
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号  
(74) 代理人 110001807  
特許業務法人磯野国際特許商標事務所  
(72) 発明者 雨宮 智宏  
東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大学法人東京工業大学内  
(72) 発明者 各務 響  
東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大学法人東京工業大学内  
(72) 発明者 荒井 滋久  
東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大学法人東京工業大学内

最終頁に続く

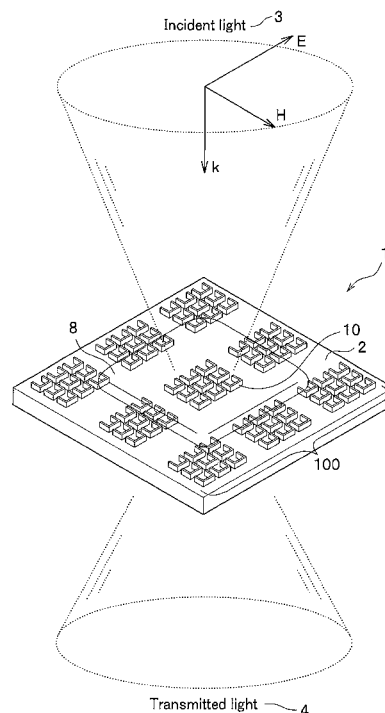
(54) 【発明の名称】 屈折率測定装置、ナノアンテナ装着基板、屈折率測定方法およびプログラム

(57) 【要約】

【課題】極微小量のサンプルの複素屈折率を広帯域かつ高精度に測定する屈折率測定装置、ナノアンテナ装着基板、屈折率測定方法およびプログラムを提供する。

【解決手段】屈折率測定装置1は、少なくとも中近赤外領域で透明な基板2と、基板2上に、特定の周波数で共振する光アンテナ10を複数個配置した光アンテナレイ100と、入射光を光アンテナ10の周囲に照射し、光アンテナ10の共振周波数を求め、その結果から光アンテナ10の特性曲線を計算して、光アンテナ10の周囲の屈折率を測定する測定手段4と、を備える。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも中近赤外領域で透明な基板と、

前記基板上に、特定の周波数で共振する光アンテナを複数個配置した光アンテナアレイと、

入射光を前記光アンテナの周囲に照射し、前記光アンテナの共振周波数を求め、その結果から前記光アンテナの特性曲線を計算して、前記光アンテナの周囲の屈折率を測定する測定手段と、

を備えることを特徴とする屈折率測定装置。

## 【請求項 2】

前記測定手段は、前記光アンテナの周囲にサンプルを置いた場合の前記光アンテナの共振周波数と、前記光アンテナの周囲に前記サンプルを置かない場合の前記光アンテナの共振周波数との共振周波数シフトをもとに、前記サンプルの屈折率を測定する

ことを特徴とする請求項 1 に記載の屈折率測定装置。

## 【請求項 3】

前記測定手段は、前記光アンテナアレイに対して、サンプルの屈折率を広帯域に測定する

ことを特徴とする請求項 1 に記載の屈折率測定装置。

## 【請求項 4】

前記測定手段は、広帯域に測定した前記サンプルの屈折率をもとに、クラマース・クローニッヒの関係式に従って前記サンプルの吸収定数を求める

ことを特徴とする請求項 3 に記載の屈折率測定装置。

## 【請求項 5】

前記光アンテナの周囲の屈折率を記憶する記憶手段を備え、

前記記憶手段は、前記光アンテナの周囲にサンプルを置かないで測定した前記光アンテナの周囲の屈折率を初期値として格納する

ことを特徴とする請求項 1 に記載の屈折率測定装置。

## 【請求項 6】

前記測定手段は、前記光アンテナの周囲に前記サンプルを置いて測定した前記光アンテナの周囲の屈折率を、前記記憶手段に格納された該当光アンテナの前記初期値で初期化して、前記サンプルの屈折率を測定する

ことを特徴とする請求項 5 に記載の屈折率測定装置。

## 【請求項 7】

前記光アンテナは、金属で構成されたナノスケールの R L C 回路である

ことを特徴とする請求項 1 に記載の屈折率測定装置。

## 【請求項 8】

中近赤外領域で透明な基板上に、特定の周波数で共振する光アンテナを複数個配置した光アンテナアレイを装着したことを特徴とするナノアンテナ装着基板。

## 【請求項 9】

少なくとも中近赤外領域で透明な基板と、

前記基板上に、特定の周波数で共振する光アンテナを複数個配置した光アンテナアレイと、を用いる屈折率測定方法であって、

入射光を前記光アンテナの周囲に照射し、前記光アンテナの共振周波数を求めるステップと、

求めた前記光アンテナの共振周波数から前記光アンテナの特性曲線を計算して、前記光アンテナの周囲の屈折率を測定するステップと、

を有することを特徴とする屈折率測定方法。

## 【請求項 10】

さらに、広帯域に測定したサンプルの屈折率をもとに、クラマース・クローニッヒの関係式に従ってサンプルの吸収定数を求めるステップを有する

10

20

30

40

50

を備えることを特徴とする請求項 9 に記載の屈折率測定方法。

【請求項 11】

少なくとも中近赤外領域で透明な基板と、

前記基板上に、特定の周波数で共振する光アンテナを複数個配置した光アンテナアレイと、を備える屈折率測定装置としてのコンピュータを、

入射光を前記光アンテナの周囲に照射して得られたデータから前記光アンテナの共振周波数を求め、その結果から前記光アンテナの特性曲線を計算して、前記光アンテナの周囲の屈折率を演算する測定手段、

として機能させるプログラム。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、屈折率測定装置、ナノアンテナ装着基板、屈折率測定方法およびプログラムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、物質の屈折率を測定する手法としては、様々な方法がある。例えば固体試料の屈折率を測定する方法としては、異なる屈折率を持つ誘電体の平坦な界面での屈折角を測定する最小偏角法や臨界角法などといった方法、エリプソメータのような薄膜試料の干渉効果による反射特性を測定する方法、などが知られている。また、流体（気体及び液体）試料の屈折率を測定する方法としては、マイケルソンモーレー型干渉計や、吸収スペクトル分光法など、試料を伝播する光の吸収を測定するものが一般的である。

20

【0003】

実用化されている屈折率測定法には、図 30 に示すものがある。例えば、プリズムを用いる最小偏角法、臨界角法および V ブロック法は、屈折率のみが測定できる。また、分光エリプソメータは、複素屈折率や膜厚等が測定できる。なお、複素屈折率は、様々な物質の内部での光の挙動を表すパラメータの 1 つであり、実部は屈折率を表し、虚部は吸収特性を表す。

【0004】

特許文献 1 には、光照射に対する導波モード共鳴格子からの反射光を受けてその波長を変化させたときの波長スペクトルまたは照射光の入射角度を変化させたときの角度スペクトルを測定するスペクトル測定手段と、前記スペクトル測定手段の測定結果に基づいてピークの強度から試料への複素屈折率の虚部を計算する演算手段と、を備える屈折率計が記載されている。特許文献 1 に記載の屈折計は、様々な形態やサイズの試料の複素屈折率（実部および虚部）を高い精度で測定する。

30

【0005】

特許文献 2 には、試料への光照射に対する反射光を受け、照射光の入射角度を変化させたときの角度スペクトルまたは照射光の波長を変化させたときの波長スペクトルを測定し、異なる 2 つの導波モードの共鳴放射角を求めるスペクトル測定手段を備える導波モード共鳴格子を用いた屈折率測定装置が記載されている。特許文献 2 に記載の装置は、導波モード共鳴格子の構造が設計通りでない場合や配置がずれた場合でも、試料の屈折率の絶対値を容易に且つ高い精度で算出する。

40

【0006】

特許文献 3 には、半導体または誘電体からなる基板と、プリズム構造を有し、支持台上に設けられる蓋体部と、支持台の上部と蓋体部の下端のいずれか 1 つに形成される微細流路とを備える微細流路構造体を備えるプリズム入射型シリコン基盤の液浸微細流路測定装置が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

50

【特許文献1】特開2009-92569号公報  
 【特許文献2】特開2012-58218号公報  
 【特許文献3】特表2018-503810号公報  
 【非特許文献】  
 【0008】

【非特許文献1】R. Soref et al., Nature Photon. 4, 495 (2010).  
 【非特許文献2】B. Jalali, Nature Photon.4, 506 (2010).  
 【非特許文献3】G.Beadie et al.,Applied Optics54,31(2015)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

「赤外屈折率」は、様々な分野に必須のパラメータ（非特許文献1, 2参照）であるが、現在までに中近赤外領域（900nm - 10μm程度）における精度の高い屈折率測定法は存在しない。

【0010】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、極微量のサンプルの複素屈折率を広帯域かつ高精度に測定する屈折率測定装置、ナノアンテナ装着基板、屈折率測定方法およびプログラムを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

20

前記した課題を解決するため、本発明による請求項1に係る屈折率測定装置は、少なくとも中近赤外領域で透明な基板と、前記基板上に、特定の周波数で共振する光アンテナを複数個配置した光アンテナアレイと、入射光を前記光アンテナの周囲に照射し、前記光アンテナの共振周波数を求め、その結果から前記光アンテナの特性曲線を計算して、前記光アンテナの周囲の屈折率を測定する測定手段と、を備えることを特徴とする。

その他の手段については、発明を実施するための形態のなかで説明する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、極微量のサンプルの複素屈折率を広帯域かつ高精度に測定する屈折率測定装置、ナノアンテナ装着基板、屈折率測定方法およびプログラムを提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の実施形態に係る屈折率測定装置の構成を示す図である。

【図2】本実施形態に係る屈折率測定装置の屈折率測定方法の概要を示す図である。

【図3A】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナアレイの配置例を示す図である。

【図3B】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナのナノ構造を示す斜視図である。

【図4A】本実施形態に係る屈折率測定装置のBaF<sub>2</sub>基板上に装着された光アンテナアレイのアレイ状配置を示す図である。

40

【図4B】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナアレイの配置の状態を示す図である。

【図4C】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナアレイ中の光アンテナの配置を示す図である。

【図5A】本実施形態に係る屈折率測定装置のアンテナアレイの作製例を示す図である。

【図5B】図5Aの拡大図である。

【図5C】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナの拡大図である。

【図6A】本実施形態に係る屈折率測定装置の変形例の光アンテナアレイの配置例を示す図である。

50

【図 6 B】本実施形態に係る屈折率測定装置の変形例の光アンテナのナノ構造を示す斜視図である。

【図 7 A】本実施形態に係る屈折率測定装置の屈折率測定装置の作製方法を示す斜視図である。

【図 7 B】図 7 A の基板にサンプル ( P M M A ) を塗布して作製した実証用基板を示す斜視図である。

【図 8】本実施形態に係る屈折率測定装置の作製した実証用基板を用いた測定の概要を説明する図である。

【図 9】本実施形態に係る屈折率測定装置の実証用基板を用いて、サンプルの複素屈折率を測定する Infrared ray from Cassegrain mirror を示す図である。

10

【図 10】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナが Incident light の照射で共振回路になることを説明する図である。

【図 11】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナが共振回路を形成した場合の共振特性を示す図である。

【図 12】図 11 の共振回路の透過スペクトルを示す図である。

【図 13】本実施形態に係る屈折率測定装置の Transmission spectra w/o sample の周波数特性を示す図である。

【図 14】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナが共振周波数シフトした場合の Transmission spectra w/o sample の周波数特性を示す図である。

【図 15】本実施形態に係る屈折率測定装置の対象サンプルの屈折率と吸収を示す図である。

20

【図 16】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナ周囲の屈折率解析結果を示す図である。

【図 17】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナの特性曲線との誤差 Error (%) を示す図である。

【図 18】本実施形態に係る屈折率測定装置の顕微 F T I R を用いて測定した光アンテナアレイの透過スペクトルの一例を示す図である。

【図 19】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナアレイに対して行って得られた P M M A の屈折率の光周波数依存性を示す図である。

【図 20】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナが共振周波数シフトした場合の周波数特性を示す図である。

30

【図 21】本実施形態に係る屈折率測定装置の F E M による数値解析のための解析モデルを示す図である。

【図 22】図 21 の解析モデルを用いた透過スペクトルの屈折率依存性の解析結果を示す図である。

【図 23】図 21 の解析モデルを用いた透過スペクトルの吸収係数依存性の解析結果を示す図である。

【図 24】図 21 の解析モデルを用いて、光アンテナのコ字形リングの一辺のサイズ  $x$  を 600 - 150 nm の範囲で変化させた場合、LC 共振 ( LC Resonance ) における特性曲線の導出を示す図である。

40

【図 25】本実施形態に係る屈折率測定装置の F E M による解析結果と近似曲線との誤差  $n$  を示す図である。

【図 26】本実施形態に係る屈折率測定装置の各 F E M プロット点における特性曲線との誤差  $n$  のカラープロットを行った図である。

【図 27】図 21 の解析モデルを用いて、光アンテナのコ字形リングの一辺のサイズ  $x$  を 600 - 150 nm の範囲で変化させた場合、LC 共振 ( LC Resonance ) における特性曲線の導出を示す図である。

【図 28】本実施形態に係る屈折率測定装置の各 F E M プロット点における特性曲線との誤差  $n$  のカラープロットを行った図である。

【図 29 A】本実施形態に係る屈折率測定装置の光アンテナ装着基板上の光アンテナアレ

50

イの配置を示す平面図である。

【図 29B】図 29A の x 1 領域の光アンテナアレイ内のコ字形リングの光アンテナ 10 のサイズおよび配置を示す図である。

【図 29C】図 29A において Incident light を照射した場合の側面図である。

【図 30】本実施形態に係る屈折率測定装置の屈折率測定方法と実用化されている各屈折率測定法とを対比して示し効果を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。

図 1 は、本発明の一実施形態に係る屈折率測定装置の構成を示す図である。

10

本発明は、メタ材料の共振を用いて、極微量の液状サンプルの複素屈折率を広帯域かつ高精度に測定する屈折率測定装置および屈折率測定方法である。本発明は、新しい屈折率測定装置および屈折率測定方法として、「ナノアンテナ共振を用いた広帯域複素屈折率測定」(Infrared Refractive Index Measurement using Metamaterial Resonance: RIM-MR)と命名する。

図 1 に示すように、屈折率測定装置 1 は、少なくとも中近赤外領域 (900 nm - 10 μm 程度) で透明な基板 2 と、基板 2 上に、特定の周波数で共振する光アンテナ (Optical Nano-antenna) 10 を複数個配置した光アンテナアレイ (Optical Nano-antenna array) 100 と、Incident light (入射光) を基板 2 上の光アンテナ 10 に照射する照射手段 3 (図 9 参照) と、光アンテナ 10 の周囲を透過した Transmitted light の透過強度を測定する顕微 FTIR 4 (測定手段) (図 2 参照) と、を備える。

20

【0015】

<基板 2>

基板 2 は、例えば中近赤外領域 (900 nm - 10 μm 程度) で透明な BaF<sub>2</sub> (フッ化バリウム) 基板 2 である。BaF<sub>2</sub> 基板 2 は、透過波長領域が可視から赤外域まで 95% 以上の平均透過率を有する。なお、BaF<sub>2</sub> 基板に代えて、中近赤外領域 (900 nm - 10 μm 程度) で透明な他の化合物単結晶 (多結晶) 基板、例えば CaF<sub>2</sub> (フッ化カルシウム) 基板を用いてもよい。

【0016】

<光アンテナ 10>

30

光アンテナ 10 は、金属 (例えば、Au, Ag, Cu, Al, Ti) で構成されたナノスケールのメタ材料 (金属アンテナ) である。光アンテナ 10 は、特定の周波数で共振する電気回路、すなわち抵抗 R、コイル L、コンデンサ C を直列または並列に接続した RLC 回路を構成する。光アンテナ 10 は、特定の周波数で共振する電気回路 (RLC 回路) であればどのような構造でもよい。本実施形態では、作製誤差の低減の観点 (後述) から矩形環状の一端を切り欠いてコ字型リングに形成したナノ構造としている。

各光アンテナ 10 は、構成要素となるナノ構造は同一であるが、外形寸法や切欠きの幅を僅かに変えることで、それぞれの光アンテナ 10 は、共振周波数の特性の異なるメタ材料となっている。光アンテナ 10 の集合体が光アンテナアレイ 100 を形成する。なお、詳細は後述するが、光アンテナアレイ 100 の一つ一つが、光アンテナ 10 の共振周波数の特性曲線の 1 プロットに対応する。

40

【0017】

光アンテナ 10 には、プラズモン (plasmon) 励起を起こす近赤外光が照射される。プラズモンは、プラズマ振動の量子であり、金属中の自由電子が集団的に振動して擬似的な粒子として振る舞う状態をいう。光アンテナ 10 の金属表面や金属微粒子の表面プラズモン (Surface Plasmon) が励起されると、表面に局在した強い電磁場が誘起される。本実施形態では、光アンテナ 10 に表面プラズモンを併用する。なお、表面プラズモン共鳴のためには、Au、Ag の貴金属材料が好ましい。

【0018】

図 2 は、屈折率測定方法の概要を示す図である。

50

図 2 に示すように、屈折率測定装置 1 は、顕微 F T I R 4 (測定手段) と、光アンテナ 10 の周囲の屈折率を記憶するテーブル (記憶手段 5) と、顕微 F T I R 4 による、測定結果を解析してサンプル (試料) の複素屈折率 (屈折率  $n$  と吸収係数) を得る紫外可視近赤外分光光度計 6 (測定手段) と、を備える。上記測定手段 4、記憶手段 5 および解析手段 6 の詳細については後記する。

顕微 F T I R 4 は、実証用基板 20 (光アンテナ装着基板) を透過した Transmitted light の透過強度を測定する測定手段としての機能を有する。

顕微 F T I R 4 は、入射光を光アンテナ 10 の周囲に照射し、光アンテナ 10 の共振周波数を求め、その結果から光アンテナ 10 の特性曲線を計算して、光アンテナ 10 の周囲の屈折率を測定する。

顕微 F T I R 4 は、光アンテナ 10 の周囲にサンプル 8 を置いた場合の光アンテナ 10 の共振周波数と、光アンテナ 10 の周囲にサンプル 8 を置かない場合の光アンテナ 10 の共振周波数との共振周波数シフトをもとに、サンプル 8 の屈折率を測定する。

顕微 F T I R 4 は、光アンテナアレイ 100 に対して、サンプル 8 の屈折率を広帯域に測定する。

#### 【0019】

屈折率測定装置 1 の顕微 F T I R 4 は、光アンテナ 10 の周囲の屈折率をテーブルとして記憶する記憶手段 5 を備え、このテーブルは、光アンテナ 10 の周囲にサンプル 8 を置かないで測定した光アンテナ 10 の周囲の屈折率を初期値として格納する。顕微 F T I R 4 は、光アンテナ 10 の周囲にサンプル 8 を置いて測定した光アンテナ 10 の周囲の屈折率を、このテーブルに格納された該当光アンテナの初期値で初期化して、該当サンプルの屈折率を測定する。

#### 【0020】

紫外可視近赤外分光光度計 6 は、顕微 F T I R 4 による、測定結果を解析してサンプル (試料) の複素屈折率 (屈折率と吸収係数) を得る解析手段としての機能を有する。

紫外可視近赤外分光光度計 6 は、広帯域に測定したサンプル 8 の屈折率をもとに、クラマース・クローニッヒの関係式に従ってサンプル 8 の吸収定数を求める。

#### 【0021】

図 3 A - B は、光アンテナ 10 および光アンテナアレイ 100 の構成を示す図であり、図 3 A は、光アンテナアレイ 100 の配置例を示す図、図 3 B は、光アンテナ 10 のナノ構造を示す斜視図である。

図 1 および図 3 A - B に示すように、光アンテナ 10 は、矩形環状体の幅が、例えば 50 nm である。また、高さ (厚さ) は、例えば 50 nm である。コ字型 (円形環状で構成する場合は C 字型) の金属のメタマテリアルである。図 3 B に示すように、光アンテナ 10 は、矩形環状体の縦横比が、例えば 1 : 1 ( $x : x$ ) であり、矩形環状体の幅が、例えば 50 nm である。また、高さ (厚さ) は、例えば 50 nm である。矩形環状体の幅と高さ (厚さ) と金属の材質は、光アンテナ 10 の共振周波数の特性に大きな影響を及ぼさない。これに対して、矩形環状体の縦横の長さ、すなわち光アンテナ 10 の大きさ (外形寸法) と矩形環状体の切欠き (図 3 B では一辺) の長さは、光アンテナ 10 の共振周波数の特性に影響を及ぼす。この点に着目して、各光アンテナ 10 の外形寸法や切欠きの幅を僅かに変えることで、光アンテナアレイ 100 の共振周波数の特性曲線のプロットを多数測定可能にする。

#### 【0022】

また、光アンテナ 10 は、作製誤差により設計上の寸法通りに作製することは難しい。例えば、E B (electron beam) で掃引した場合、一番最後のエッジの部分の形状が変わる、またリフトオフ時の剥がした時の弱さによりコ字形リング (またはバー形状) のエッジが丸まったり拡がったりする。

ちなみに、後記する図 6 A - B に示す C 字型の光アンテナ 10 A では、設計上の寸法通りに作製することはより難しい。そこで、本実施形態では、光アンテナアレイ 100 を形成後に、一旦空気中で測定し、光アンテナ 10 の周囲の屈折率を初期値として格納する。

10

20

30

40

50

光アンテナ10の周囲にサンプル8を置いて測定した光アンテナ10の周囲の屈折率を、テーブルに格納された該当光アンテナ10の初期値で初期化して、サンプル8(図1参照)の屈折率を測定することで、各光アンテナ10の作製時の誤差を吸収する方法をとる。

#### 【0023】

<光アンテナアレイ100>

光アンテナアレイ100は、光アンテナ10をアレイ状に配置した光アンテナ10の集合体である。

例えば、図1および図3Aに示すように、光アンテナアレイ100は、光アンテナ10をアレイ状に配置した領域1~9を有する。光アンテナアレイ100の具体的な配置は下記の通りである。

#### 【0024】

図4A-Cは、光アンテナアレイ100の配置を示す平面図であり、図4AはBaF<sub>2</sub>基板2上に装着された光アンテナアレイ100のアレイ状配置を示す図、図4Bは光アンテナアレイ100の配置の状態を示す図、図4Cは光アンテナアレイ100中の光アンテナ10の配置を示す図である。

図4Aに示すように、BaF<sub>2</sub>基板2上に、特定の周波数で共振する光アンテナアレイ100を複数個配置する。光アンテナアレイ100は、a×aの領域に、図4Bに示す光アンテナ10をアレイ状に配置する。上記領域サイズaは、例えば100μmである。また、隣接する光アンテナアレイ100同士の間隔は、上記領域サイズaと同じとする。なお、光アンテナアレイ100の配置は一例であり、隣接する光アンテナアレイ100同士の間隔は、上記領域サイズaとは異なるサイズであってもよい。

#### 【0025】

図4Cに示すように、光アンテナアレイ100内の光アンテナ10の形状は、コ字形リングであり、1つの光アンテナアレイ100内の形状はすべて同じである。光アンテナ10は、一辺の長さx、隣接する光アンテナ10間距離x、リングの幅50nmである。

光アンテナアレイ100の一つ一つが、光アンテナ10の共振周波数の特性曲線の1プロットに対応する。

#### 【0026】

<光アンテナアレイ100および光アンテナ10の作製例>

図5A-Cは、光アンテナアレイ100および光アンテナ10の作製例を示す図であり、図5Aは光アンテナアレイ100の作製例を示す図、図5Bは図5Aの拡大図、図5Cは光アンテナ10の拡大図である。

図5A-Cに示すように、後記する実証用基板作製プロセス(図7A参照)によって光アンテナアレイ100および光アンテナ10を作製した。

#### 【0027】

<光アンテナの変形例>

図6A-Bは、変形例の光アンテナ10Aおよび光アンテナアレイ100Aの構成を示す図であり、図6Aは、光アンテナアレイ100Aの配置例を示す図、図6Bは、光アンテナ10Aのナノ構造を示す斜視図である。

図6Bに示すように、光アンテナ10Aは、図3A-Bの光アンテナ10に比べよりリング状となっている。光アンテナ10Aは、矩形環状体の幅が、例えば50nmである。また、高さ(厚さ)は、例えば50nmである。図6Bに示すように、光アンテナ10は、矩形環状体の縦横比が、例えば1:1(x:x)であり、矩形環状体の幅が、例えば50nmである。また、高さ(厚さ)は、例えば50nmである。

#### 【0028】

<実証用基板作製プロセス>

実証用基板作製プロセスについて説明する。

図7A-Bは、実証用基板作製プロセスを説明する図であり、図7Aは、屈折率測定装置の作製方法を示す斜視図、図7Bは、図7Aの基板にサンプル8(例えばPMA)を塗布して作製した実証用基板を示す斜視図である。

10

20

30

40

50



図7Aに示すように、透明な基板2を準備する。基板2は、例えばBaF<sub>2</sub>基板であるが、どのような基板でもよい。本実施形態では、中近赤外領域(900nm - 10μm程度)における精度の高い屈折率測定法であるので、この中近赤外領域で透明な他の化合物単結晶(多結晶)基板を用いる。

#### 【0029】

##### 1. EB描画

BaF<sub>2</sub>基板2の表面にレジストを塗布し、EB7により光アンテナ10の形状を描画する。光アンテナ10の形状は、EB7照射側から見た場合、例えば図6Bに示すコ字形リングであり、一辺のサイズx、幅50nmである。なお、この光アンテナ10は、後記図29Bに示すようにアレイ状に配置され、光アンテナアレイ100を構成する。

10

##### 2. 現像

EB描画されたBaF<sub>2</sub>基板2の表面のレジストを現像により除去する

##### 3. 金属蒸着

BaF<sub>2</sub>基板2の表面に、メタマテリアルとなる金属材料(例えばAu、またはTi/Au:40/10nm)を蒸着する。

##### 4. リフトオフ(lift-off)

リフトオフによりBaF<sub>2</sub>基板2上に、ナノスケールのメタマテリアルとなる光アンテナ10を形成する。

#### 【0030】

このように、電子ビーム描画およびリフトオフプロセスを用いて、BaF<sub>2</sub>基板2上に前記図5Cに示す光アンテナ10が形成される。光アンテナ10は、前記図5A-Bに示すようにアレイ状に配置され、各領域が1つの光アンテナアレイ100を構成する。BaF<sub>2</sub>基板2上に異なる共振周波数をもつ光アンテナアレイ100が複数個配置される。光アンテナアレイ100同士の間隔は、例えば100μmである。

20

#### 【0031】

本実施形態では、光アンテナ10を、100×100μmの光ナノアンテナ100領域に配置した。また、光アンテナ10は、コ字形リングのメタマテリアルとし、一辺のサイズx=150-600nmをEBで描画した。

#### 【0032】

次に、上記実証用基板へのサンプルの導入について述べる。以下、サンプルとして、PMMMAの複素屈折率を測定する例について述べる。

30

図7Aに示す光アンテナ10(光アンテナアレイ100)が装着(装荷)された実証用基板20(光アンテナ装着基板)に、屈折率測定の対象となるサンプル8を塗布または滴下する。

図7Bに示すように、実証用基板20上に、スピンコート法(例えば1:1スピンコート法)でサンプル8を塗付して、サンプル8を有する実証用基板20が完成した。サンプル8は、液状サンプルであり、例えばPMMMA(Polyethyl methacrylate:ポリメタクリル酸メチル樹脂)の屈折率を測定する。

#### 【0033】

##### <作製した基板の概要>

40

作製した基板の概要について説明する。

図8は、作製した実証用基板20(光アンテナ装着基板)を用いた測定の概要を説明する図である。

図8に示すように、作実証用基板20(光アンテナ装着基板)は、測定用基板9に載置され、屈折率測定にあたり測定用基板9として取り扱われる。測定用基板9は、例えば金属板であり、円形の開口部9a~9cが開口している。図8では、実証用基板20は、測定用基板9の開口部9aを上面から覆うように載置される。実証用基板20は、指でつまんで移動できる。

#### 【0034】

図9は、実証用基板20を用いて、サンプル8の複素屈折率を測定するInfrared ray f

50

rom Cassegrain mirrorを示す図である。

図 9 に示すように、屈折率測定装置 1 ( 図 1 参照 ) は、Incident light を作実証用基板 20 上の光アンテナ 10 に照射する Infrared ray from Cassegrain mirror 3 ( 図 1 の照射手段 ) を備える。

Infrared ray from Cassegrain mirror 3 は、実証用基板 20 上の光アンテナ 10 に Incident light ( 入射光 ) を照射する。

#### 【 0035 】

以下、上述のように構成されたる屈折率測定装置の屈折率測定方法について説明する。

#### [ 原理説明 ]

まず、本発明の屈折率測定装置および屈折率測定方法の原理について説明する。

本発明は、メタ材料の共振を用いて、極微量の液状サンプルの複素屈折率を広帯域かつ高精度に測定する。

本発明者は、入射光の周波数がメタ材料の共振周波数に一致すると、内部に強い自由電子の振動が現れ、それに伴ってエネルギーの減衰が起きることに着目した。このとき、メタ材料の周囲を測定対象のサンプル材料で埋めた場合、その材料の複素屈折率によって L および C の値が変化し、メタ材料の共振に伴うエネルギー減衰周波数のシフトが確認される。特に、エネルギー減衰周波数のシフトは、サンプル材料の屈折率に支配的となる。

#### 【 0036 】

図 10 は、光アンテナ 10 が Incident light の照射で共振回路になることを説明する図である。

図 10 に示すように、光アンテナ 10 は、Incident light の照射で Induced current が生起し、RLC 回路は共振回路を形成する。

図 11 は、光アンテナ 10 が共振回路を形成した場合の共振特性を示す図である。図 12 は、図 11 の共振回路の透過スペクトルを示す図である。

図 11 の円矢印に示すように、光アンテナ 10 が共振回路を形成した場合、コ字形リング全周に、LC 共振 ( LC Resonance ) が発生すると共に、図 11 の直線矢印に示すように、コ字形リングの一辺に Mie 共振 ( Mie Resonance ) が発生する。

解析結果の図 12 に示すように、透過スペクトルには、2 つの共振周波数の LC Resonance と Mie Resonance とが発生している。

#### 【 0037 】

また、上記光アンテナ 10 は、光アンテナ 10 の近傍のサンプル 8 の有無によって共振周波数がシフトする。

すなわち、サンプル 8 を塗布していない場合の透過スペクトルに対してサンプル 8 を塗布した場合には、屈折率変化に伴う光アンテナ 10 の共振周波数シフトが確認される ( 図 14 で後記 ) 。

以下、上記原理説明についてより詳細に述べる。

#### 【 0038 】

< 光アンテナを用いた屈折率測定方法の手順 >

( 準備 )

まず、図 1 に示すように、可視から中近赤外領域まで透明な BaF<sub>2</sub> 基板 2 上に、特定の周波数で共振する光アンテナアレイ 100 を複数個配置したチップ ( 光アンテナ装着基板 ) を用意する。

#### 【 0039 】

< 手順 ( 1 ) >

顕微赤外分光を用いて、サンプル 8 を塗布していない状態、すなわち空気の場合の光アンテナ 10 の共振周波数 ( 透過強度が最小となる周波数 ) を求める。そして、その結果から光アンテナ 10 の特性曲線 ( 共振周波数対アンテナ周囲の屈折率 ) を計算する ( 後述 ) 。

図 13 は、Transmission spectra w/o sample の周波数特性を示す図であり、上段はそ

の透過率 (Transmittance) を示し、下段はその屈折率 (Refractive index) を示す。

図 1 3 の上段に示すように、光アンテナ 1 0 の共振周波数 (Resonance frequency) を求める。次に、図 1 3 の下段に示すように、光アンテナ 1 0 の特性曲線 (Characteristic curve) 上における該当共振周波数を屈折率 (Refractive index) 1 とする。

【 0 0 4 0 】

<手順 ( 2 ) >

前記チップ (光アンテナ装着基板) 上に対象の液状サンプル 8 (P M M A) を滴下し、上記手順 ( 1 ) と同様の測定を行うことで光アンテナ 1 0 0 の共振周波数を求め、先ほどの特性曲線と合わせることで特定の周波数における屈折率を得る。

図 1 4 は、光アンテナ 1 0 が共振周波数シフトした場合の Transmission spectra w/o s ample の周波数特性を示す図であり、上段はその透過率 (Transmittance) を示し、下段はその屈折率 (Refractive index) を示す。 10

図 1 4 の上段の破線に示すように、光アンテナ 1 0 が共振周波数シフトした場合の共振周波数を求める。次に、図 1 4 の下段に示すように、光アンテナ 1 0 の特性曲線上における共振周波数シフトした場合の共振周波数を屈折率 (Refractive index)  $n$  とする。

【 0 0 4 1 】

<手順 ( 3 ) >

以上の操作を全ての光アンテナアレイ 1 0 0 に対して行うことで、最終的に対象サンプルの屈折率  $n$  を広帯域に得ることが可能となる。

図 1 5 は、対象サンプルの屈折率 (図 1 5 の左縦軸) と吸収 (図 1 5 の右縦軸) を示す図である。図 1 5 に示すように、対象サンプルの屈折率  $n$  を広帯域に得ることができる。図 1 5 中、K.K relation は、クラマース・クローニツヒの関係式 (Kramers-Kronig relation) により吸収定数 を求めることを示す (後記)。クラマース・クローニツヒの関係式を用いることで周波数応答関数の実部か虚部の一方から他方を計算で求めることができる。ここでは、ブロードバンドで測定した対象サンプルの屈折率  $n$  からクラマース・クローニツヒの関係式を用いることで対象サンプルの吸収定数 を計算で求める。 20

【 0 0 4 2 】

上記手順 ( 1 ) において、光アンテナ 1 0 の特性曲線 (Characteristic curve) を近似解で求めることが必須となる。

そこで本実施形態では、光アンテナ 1 0 の特性曲線の導出を下記の方法で行う。 30

まず有限要素法により B a F<sub>2</sub> 基板 2 上の光アンテナ 1 0 の透過特性を解析することで、共振周波数を求める。

解析に用いた光アンテナ 1 0 の形状は、図 3 B に示す通りである。図 3 B において、光アンテナ 1 0 のリングの一辺のサイズ  $x$  を 2 0 0 - 6 0 0 n m の範囲で変化させた解析結果を図 1 6 に示す。

図 1 6 は、光アンテナ 1 0 周囲の屈折率 (Refractive index near antenna) の解析結果を示す図である。図 1 6 中、プロット点は F E M シミュレーション (FEM simulation) 、破線は近似解 (Approximate solution) である。

なお、図 1 6 の縦軸の光アンテナ 1 0 周囲の屈折率は、滴下する対象サンプルの屈折率と同義である。 40

【 0 0 4 3 】

上記手順 ( 1 ) では、 $n = 1$  における共振周波数  $f_1$  のみで、図 1 6 に示すプロット点の全てを通るような近似解を求める。

上記近似解、すなわち光アンテナ 1 0 の特性曲線は、次式 ( 1 ) - ( 3 ) で示される。

【 0 0 4 4 】

$$n^2 = 1 / ( f_1 ( f_1 ) n^2 + f_2 ( f_1 ) ) \quad \dots ( 1 )$$

$$f_1 ( f_1 ) = 0 . 0 1 2 2 \cdot 10^{-1} \cdot 8 \cdot 8 \cdot 7 \quad \dots ( 2 )$$

$$f_2 ( f_1 ) = 1 4 . 6 9 5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 0 \cdot 3 \quad \dots ( 3 )$$

【 0 0 4 5 】

上記近似解を式 ( 1 ) で与えたときの、有限要素法で得られた結果との誤差を図 1 7 に 50

示す。

図 1 7 は、光アンテナ 1 0 の特性曲線 (Refractive index near antenna) との誤差 Error (%) を示す図である。

図 1 7 に示すように、光アンテナ 1 0 のコ字形リングの一辺のサイズ  $x$  を 2 0 0 - 6 0 0 nm の範囲で変化させた場合、有限要素法の結果と比較して誤差 Error (%) 範囲の特性曲線を得ることができた。

【 0 0 4 6 】

[ 実施例 ]

以下、式 ( 1 ) に示す光アンテナ 1 0 の特性曲線を用いた、本屈折率測定方法によるサンプルの実施例について説明する。

10

前記図 1 ~ 図 4 の光アンテナ 1 0 の共振を用いた屈折率測定方法を説明する。

図 4 A - C に示す光アンテナ装着基板を作製する。屈折率測定のサンプル 8 は、P M M A であり、図 7 B の方法で準備した。

【 0 0 4 7 】

まず、電子ビーム描画およびリフトオフプロセスを用いて、B a F <sub>2</sub> 基板 2 上に異なる共振周波数をもつ光アンテナアレイ 1 0 0 を複数個配置した ( 図 4 A 参照 ) 。異なる共振周波数をもつ光アンテナアレイ 1 0 0 は、光アンテナアレイ 1 0 0 を形成する光アンテナ 1 0 のナノスケールのメタマテリアル構造を、光アンテナアレイ 1 0 0 毎に僅かに変化させる。例えば、光アンテナ 1 0 のコ字形リングの一辺のサイズ  $x$  ( 図 3 B 参照 ) を変える。

20

【 0 0 4 8 】

このとき、光アンテナ 1 0 の形状は、図 4 B - C に示すコ字形リングであり、1 光アンテナアレイ 1 0 0 内の形状はすべて同じ ( ただし一辺のサイズ  $x$  は変えている ) である。このコ字形リングを光アンテナアレイ 1 0 0 毎に 1 辺とリング間距離  $x$  を 2 5 0 nm から 6 0 0 nm まで、5 0 nm ずつ変化させた。

また、各光アンテナアレイ 1 0 0 の領域サイズは、F T I R ( Fourier transform infrared spectrometer : 顕微フーリエ変換赤外分光 ) のスポットサイズと同一の 1 0 0  $\mu$ m 角とした。

【 0 0 4 9 】

光アンテナアレイ 1 0 0 の領域サイズと F T I R のスポットサイズとの関係について説明する。

30

光アンテナアレイ 1 0 0 の中心に Incident light があたると、共振点のドロップがより急峻となり、光アンテナアレイ 1 0 0 の中心に Incident light があたらないと共振点のドロップが低下する。しかし、共振周波数自体は変わらない。

【 0 0 5 0 】

また、光アンテナアレイ 1 0 0 内の光アンテナ 1 0 は、光アンテナ 1 0 の周囲の Incident light の照射に反応する。このため、光アンテナ 1 0 は、顕微 F T I R 4 ( 後記図 2 参照 ) の顕微分光のスポットの解像度 ( 何処までスポットを小さくできるか ) の全部にかぶる程度に並べて置いて方がよい。例えば、顕微 F T I R 4 の顕微分光のスポットが、1 0 0  $\times$  1 0 0  $\mu$ m まで小さくできるのであれば、その 1 0 0  $\times$  1 0 0  $\mu$ m の全域に光アンテナ 1 0 を並べて置いて方がよりはっきりと、共振点を知ることができる。また、光アンテナアレイ 1 0 0 内の光アンテナ 1 0 のナノスケールのメタマテリアル構造を変えているので、光アンテナアレイ 1 0 0 の数がプロットの数になる。例えば、プロット点を 1 0 0 0 個採りたい場合は、光アンテナアレイ 1 0 0 を 1 0 0 0 個測ることになる。いま、プロット点を 1 0 0 個採りたい場合、光アンテナアレイ 1 0 0 の領域が 1 0 0  $\times$  1 0 0  $\mu$ m で、隣接する光アンテナアレイ 1 0 0 の領域までの距離が 1 0 0  $\mu$ m の場合には、プロット点の 1 点が 2 0 0  $\mu$ m のサイズを要する。このため、プロット点を 1 0 0 個の場合は、2 0 0  $\mu$ m で 1 0  $\times$  1 0 であるので、2 0 0 0  $\mu$ m = 2 mm となる。2  $\times$  2 mm 角で 1 0 0 点のプロット点が取れることになる。したがって、1 0  $\times$  1 0 mm では、1 0 0 0 点取れることとなり、滴下する対象サンプルは一滴で済む。

40

50

## 【 0 0 5 1 】

図 1 8 は、顕微 F T I R 4（後記図 2 参照）を用いて測定した光アンテナアレイ 1 0 0 の透過スペクトルの一例を示す図である。図 1 8 は、前記図 1 4 の実評価例に対応する。光アンテナ 1 0 のコ字形リングの一辺のサイズ  $x$ （図 3 B 参照）は 3 0 0 nm とした。

図 1 8 に示すように、BaF<sub>2</sub> 基板 2 上に PMMA を塗布していない場合の透過スペクトル  $w/PMMA$  106.9 THz  $n = 1.4035$  に対して、PMMA を塗布した場合の透過スペクトルは  $w/o$  PMMA 129.3 THz  $n = 1.0000$  である。このように、PMMA を塗布していない場合の透過スペクトルに対して、PMMA を塗布した場合には、屈折率変化に伴う光アンテナ 1 0 の共振周波数シフトが確認された。

## 【 0 0 5 2 】

光アンテナ 1 0 の特性曲線は、前記式 ( 1 ) - ( 3 ) で示した。

式 ( 1 ) の  $\omega_1$  に、PMMA を塗布していない場合の光アンテナ 1 0 の共振周波数を代入することで、対象の光アンテナの特性曲線を得ることができる。

ここで、式 ( 1 ) の  $\omega_1$  に、PMMA を塗布した場合の共振周波数を代入した結果、PMMA の屈折率は 1.4035 と算出できた（図 1 8 参照）。

## 【 0 0 5 3 】

以上の測定と操作を作製した全ての光アンテナアレイ 1 0 0 に対して行って得られた PMMA の屈折率の光周波数依存性を図 1 9 に示す。

図 1 9 は、光アンテナアレイ 1 0 0 に対して行って得られた PMMA の屈折率の光周波数依存性 ( Calculated index and transmittance spectrum of PMMA ) を示す図である。左縦軸に屈折率  $n$ 、右縦軸に透過率 ( Transmittance ) (%) をとる。

図 1 9 中のプロット点は、実験値 ( Experimental value ) である。なお、非特許文献 3 に示す値および顕微 F T I R 4（後記図 2 参照）によって得られた分子振動に伴う PMMA の吸収スペクトルも併せて示す。非特許文献 3 に示す値との比較により、本実施形態による感度は 2 5 0 THz 近傍で  $5 \times 10^{-4}$  程度であることが分かった。分子振動に伴う吸収がある領域では、屈折率も大きく変動することが予想される。光アンテナアレイ 1 0 0 の数を増やすことにより周波数分解能を上げることが可能になる。

## 【 0 0 5 4 】

## [ 測定アルゴリズム ]

屈折率測定装置 1 の屈折率測定方法の測定アルゴリズムについて説明する。

図 2 0 は、光アンテナ 1 0 が共振周波数シフトした場合の Transmission spectra  $w/o$  sample の周波数特性を示す図であり、上段はその透過率 ( Transmittance ) を示し、下段はその屈折率 ( Refractive index )（図 2 0 の左縦軸）と吸収（図 2 0 の右縦軸）を示す。

図 2 0 の上段の細実線は、サンプルがない場合の光アンテナ 1 0 の共振周波数（透過強度が最小となる周波数）を示し、図 2 0 の上段の太実線は、サンプルがある場合の光アンテナ 1 0 の共振周波数を示す。

## 【 0 0 5 5 】

屈折率測定方法の測定アルゴリズムは、下記の通りである。

- 1 . 透過率測定 ( サンプルなし )
- 2 . 共振周波数から特性曲線の導出

光アンテナ 1 0 の共振周波数  $\omega_1$  から特性曲線を導出し、屈折率 ( Refractive index )  $n$  とする。

- 3 . 透過率測定 ( サンプルあり )
- 4 . 共振周波数から屈折率導出

光アンテナ 1 0 が共振周波数シフトした場合の共振周波数  $\omega_1$  から特性曲線を導出し、屈折率  $n$  とする。

- 5 . 全光アンテナアレイ 1 0 0 でのプロット

全ての光アンテナアレイ 1 0 0 に対して行うことで、最終的に対象サンプルの屈折率を広帯域に得る。

- 6 . クラマース・クローニッヒの関係式より吸収特性導出

10

20

30

40

50

クラマース・クローニッヒの関係式により吸収定数  $\alpha$  を求める。

【 0 0 5 6 】

[ 共振周波数から特性曲線の導出 ]

図 2 1 ~ 図 2 8 を参照して共振周波数から特性曲線の導出について詳細に説明する。

図 2 1 は、F E M による数値解析のための解析モデルを示す図である。

図 2 1 に示す解析モデルを用いて、F E M により透過スペクトルを解析する。

光アンテナ 1 0 のサイズ  $x$  を変化させる。光アンテナ 1 0 の金属材料は、A u とする。

B a F<sub>2</sub> 基板 2 上部の屈折率をパラメータとする。

前記図 1 1 で示したように、コ字形リング全周に、L C 共振 (LC Resonance) が発生し、コ字形リングの一辺に M i e 共振 (Mie Resonance) が発生する。前記図 1 2 に示すように、透過スペクトルには、2 つの共振周波数の L C 共振・M i e 共振とが発生する。

10

【 0 0 5 7 】

図 2 2 は、図 2 1 の解析モデルを用いた透過スペクトルの屈折率依存性の解析結果を示す図である。

図 2 2 に示すように、光アンテナ 1 0 の周辺屈折率の変化に伴う L C 共振・M i e 共振のシフトを確認できた。

【 0 0 5 8 】

図 2 3 は、図 2 1 の解析モデルを用いた透過スペクトルの吸収係数依存性の解析結果を示す図である。

図 2 2 に示すように、光アンテナ 1 0 の周辺吸収係数の変化に伴う L C 共振・M i e 共振のシフトは微小であることが確認できた。

20

【 0 0 5 9 】

図 2 4 は、図 2 1 の解析モデルを用いて、光アンテナ 1 0 のコ字形リングの一辺のサイズ  $x$  を 6 0 0 - 1 5 0 n m の範囲 (ステップ 5 0 n m) で変化させた場合、L C 共振 (LC Resonance) における特性曲線の導出を示す図である。L C 共振 (LC Resonance) における特性曲線は、光アンテナ 1 0 周囲の屈折率の解析結果を示す。図 2 6 中、プロット点は F E M シミュレーション (FEM simulation)、破線は近似解 (Approximate solution) である。

なお、図 2 4 の縦軸の光アンテナ 1 0 周囲の屈折率は、滴下するサンプルの屈折率と同義である。

30

F E M による精確な解析結果に対して  $n = 1$  (図 2 4 の  $n = 1$  印参照) のときのデータを用いて近似曲線を引く。

【 0 0 6 0 】

具体的には、 $n = 1$  における共振周波数  $\omega_1$  のみで、図 2 4 に示すプロット点の全てを通るような近似曲線を引く。

上記近似曲線、すなわち光アンテナ 1 0 の L C 共振 (LC Resonance) における特性曲線は、次式 (4) - (6) で示される。

【 0 0 6 1 】

【数 1】

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{f_1(\omega_1)n^2 + f_2(\omega_1)}} \quad \dots(4)$$

40

$$f_1(\omega_1) = 0.040\omega_1^{-1.887} \quad \dots(5)$$

$$f_2(\omega_1) = 4.211\omega_1^{-2.063} \quad \dots(6)$$

【 0 0 6 2 】

上記近似曲線を式 (4) で与えたときの、F E M による解析結果と近似曲線との誤差  $n$  を図 2 5 に示す。

図 2 5 は、F E M による解析結果と近似曲線との誤差  $n$  を示す図である。

50

図 2 5 に示すように、近似曲線上の屈折率  $n_{cc}$  は、上記式 ( 4 ) から導かれて式 ( 7 ) で示される。さらに、近似曲線上の屈折率  $n_{cc}$  と F E M による解析結果の屈折率  $n_{FEM}$  との誤差  $\Delta n$  は、次式 ( 8 ) で示される。

【 0 0 6 3 】

【 数 2 】

$$n_{cc} = \sqrt{\left(\frac{1}{\omega^2} - f_2(\omega_1)\right) \frac{1}{f_1(\omega_1)}} \quad \dots(7)$$

10

$$\Delta n = |n_{cc} - n_{FEM}| \quad \dots(8)$$

【 0 0 6 4 】

$n$  の平均は、  $2.649 \times 10^{-3}$  となった。

【 0 0 6 5 】

図 2 6 は、各 F E M プロット点における特性曲線との誤差  $\Delta n$  のカラープロットを行った図である。

【 0 0 6 6 】

図 2 7 は、図 2 1 の解析モデルを用いて、光アンテナ 10 のコ字形リングの一辺のサイズ  $x$  を  $600 - 150 \text{ nm}$  の範囲 (ステップ  $50 \text{ nm}$ ) で変化させた場合、L C 共振 (LC Resonance) における特性曲線の導出を示す図である。M i e 共振 (Mie Resonance) における特性曲線は、光アンテナ 10 周囲の屈折率の解析結果を示す。図 2 6 中、プロット点は F E M シミュレーション、破線は近似解 (Approximate solution) である。

20

なお、図 2 7 の縦軸の光アンテナ 10 周囲の屈折率  $n$  は、滴下するサンプルの屈折率と同義である。

F E M による精確な解析結果に対して  $n = 1$  (図 2 7 の 印参照) のときのデータを用いて近似曲線を引く。

【 0 0 6 7 】

具体的には、 $n = 1$  における共振周波数  $\omega_1$  のみで、図 2 7 に示すプロット点の全てを通るような近似曲線を引く。

30

上記近似曲線、すなわち光アンテナ 10 の M i e 共振 (Mie Resonance) における特性曲線は、次式 ( 9 ) - ( 1 2 ) で示される。

【 0 0 6 8 】

【 数 3 】

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{f_1(\omega_1)n^2 + f_2(\omega_1)n + f_3(\omega_1)}} \quad \dots(9)$$

$$f_1(\omega_1) = 6.132 \times 10^{-3} \omega_1^{-1.861} \quad \dots(10)$$

40

$$f_2(\omega_1) = -3.495 \times 10^{-7} \omega_1^{-1.568} \quad \dots(11)$$

$$f_3(\omega_1) = 2.268 \times 10^{-3} \omega_1^{-1.818} \quad \dots(12)$$

【 0 0 6 9 】

上記近似曲線を式 ( 9 ) で与えたときの、F E M による解析結果と近似曲線との誤差  $\Delta n$  を前記図 2 5 に示す。

前記図 2 5 に示すように、近似曲線上の屈折率  $n_{cc}$  は、上記式 ( 9 ) から導かれて式 ( 1 3 ) で示される。さらに、近似曲線上の屈折率  $n_{cc}$  と F E M による解析結果の屈折率  $n_{FEM}$  との誤差  $\Delta n$  は、次式 ( 1 4 ) で示される。

50

【 0 0 7 0 】

【 数 4 】

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{f_1(\omega_1)n_{cc}^2 + f_2(\omega_1)n_{cc} + f_3(\omega_1)}} \dots(13)$$

$$\Delta n = n_{cc} - n_{FEM} \dots(14)$$

【 0 0 7 1 】

nの平均は、 $1.754 \times 10^{-3}$ となった。

【 0 0 7 2 】

図28は、各FEMプロット点における特性曲線との誤差 nのカラープロットを行った図である。

【 0 0 7 3 】

以上、共振周波数から特性曲線の導出について説明した。

共振周波数から特性曲線の導出についてまとめると、下記の通りである。

(1) 光アンテナ共振を用いた屈折率測定法である。

赤外域の複素屈折率が広帯域に測定可能である。

(2) シミュレーション

光アンテナ10周辺屈折率の変化による共振シフトを確認した。

サンプルの吸収係数による共振シフトは微小である。

(3) 特性曲線導出

LC共振(LC Resonance)は、上記式(4)で導出可能である。

誤差平均は、 $2.649 \times 10^{-3}$ となった。

Mie共振(Mie Resonance)は、上記式(13)で導出可能である。

誤差平均は、 $1.754 \times 10^{-3}$ となった。

【 0 0 7 4 】

[ 屈折率測定方法の具体例 ]

<測定に使用する装置>

前記図2および図29を参照して屈折率測定方法の具体例について詳細に説明する。

前記図2に示すように、ステップS1で光アンテナ装着基板2上に、極少量サンプルを滴下する。

【 0 0 7 5 】

ステップS2で、顕微/紫外可視近赤外分光を行う。測定に使用する装置は、顕微FTIR4(測定手段)と、光アンテナ10の周囲の屈折率を記憶するテーブル(記憶手段5)と、紫外可視近赤外分光光度計6(測定手段)と、を備える。

【 0 0 7 6 】

顕微FTIR4は、実証用基板20(光アンテナ装着基板)を透過したTransmitted lightの透過強度を測定する測定手段としての機能を有する。

顕微FTIR4は、IRTracer-100 & AIM-9000(登録商標)を使用した。顕微FTIR4は、測定範囲が $700 \sim 6500$ ( $\text{cm}^{-1}$ )、 $21 \sim 195$ (THz)、分解能が $2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )、 $50$ (GHz)、constantである。

【 0 0 7 7 】

顕微FTIR4は、CPU等を備え、下記、本屈折率測定方法の解析プログラムを実行する。

顕微FTIR4は、入射光を光アンテナ10の周囲に照射し、光アンテナ10の共振周波数を求め、その結果から光アンテナ10の特性曲線を計算して、光アンテナ10の周囲の屈折率を測定する。

顕微FTIR4は、光アンテナ10の周囲にサンプル8を置いた場合の光アンテナ10

10

20

30

40

50



の共振周波数と、光アンテナ10の周囲にサンプル8を置かない場合の光アンテナ10の共振周波数との共振周波数シフトをもとに、サンプル8の屈折率を測定する。

顕微FTIR4は、光アンテナアレイ100に対して、サンプル8の屈折率を広帯域に測定する。

【0078】

屈折率測定装置1の顕微FTIR4は、光アンテナ10の周囲の屈折率をテーブルとして記憶する記憶手段5を備え、このテーブルは、光アンテナ10の周囲にサンプル8を置かないで測定した光アンテナ10の周囲の屈折率を初期値として格納する。顕微FTIR4は、光アンテナ10の周囲にサンプル8を置いて測定した光アンテナ10の周囲の屈折率を、このテーブルに格納された該当光アンテナの初期値で初期化して、該当サンプルの屈折率を測定する。

10

【0079】

顕微FTIR4は、上述したように、光アンテナ10の周囲の屈折率を記憶するテーブル(記憶手段5)を有する。なお、このテーブル(記憶手段5)は、顕微FTIR4と別体に構成されていてもよい。顕微FTIR4は、このテーブルに格納した光アンテナ10の周囲の屈折率を参照して、屈折率がどのように変化したかを知ることができる。このテーブルには、最初に一回空気中で測定した、光アンテナ10の周囲の屈折率が初期値として格納される。テーブルに空気中で測定した初期値を格納しておくことで、各光アンテナ10に対してどれ位の作製誤差があるかが分かる。すなわち、空気中で測定した誤差分を一回初期化することで、各光アンテナ10の作製誤差(形状誤差)を、測定誤差から除外することができる。

20

【0080】

光アンテナ10の作製誤差が発生する要因としては、EBで掃引した場合、一番最後のエッジの部分の形状が変わることや、マスクなどを剥がした時のメタ材料の弱さが挙げられる。また、実際に作製されたメタ材料(金属アンテナ)には、コ字形リング(またはバー形状)のエッジ部分に丸まりや拡がりがあるバラツキがある。

そこで、本実施形態では、光アンテナ10の周囲の屈折率を記憶するテーブルを備え、このテーブルを使って、空気中で測定した誤差分を初期化することで、各光アンテナ10の作製誤差(形状誤差)の影響をなくすようにしている。

【0081】

紫外可視近赤外分光光度計6は、顕微FTIR4による、測定結果を解析してサンプル(試料)の複素屈折率(屈折率と吸収係数)を得る解析手段としての機能を有する。

紫外可視近赤外分光光度計6は、MSV-5300(登録商標)を使用した。紫外可視近赤外分光光度計6は、測定範囲が1600~200(nm) 187~1500(THz)、分解能が0.5(nm) 50(GHz)(1600nmの場合)~370(GHz)(200nmの場合)である。

紫外可視近赤外分光光度計6は、広帯域に測定したサンプル8の屈折率をもとに、クラマス・クローニッヒの関係式に従ってサンプル8の吸収定数を求める。

【0082】

図2に戻って、ステップS3で、分子振動等の物性情報とともに、可視から中赤外領域まで光学定数の情報をブロードバンドに得る。

40

【0083】

<測定手順>

図29A-Cは、測定手順を説明する図であり、図29Aは実証用基板20(光アンテナ装着基板)上の光アンテナアレイ100の配置を示す平面図、図29Bは図29Aのx1領域の光アンテナアレイ100内のコ字形リングの光アンテナ10のサイズおよび配置を示す図、図29Cは図29AにおいてIncident lightを照射した場合の側面図である。

【0084】

<透過率測定(<w/o sample>)>

1. まず、実証用基板20(光アンテナ装着基板)上に、サンプルを置かない状態、すな

50

わち実証用基板 20 上に空気がある状態で透過率測定 (<w/o sample>) を実行する。

この透過率測定 (<w/o sample>) は、バックグラウンド測定である。この透過率測定 (<w/o sample>) は、サンプルを置かない状態で、Infrared ray from Cassegrain mirror 3 (図 9 参照) を用いて、実証用基板 20 上の光アンテナ 10 に Incident light を照射する。

顕微 F T I R 4 (図 2 参照) は、実証用基板 20 の光アンテナ 10 近傍を透過した Transmitted light の透過強度を 1 つ 1 つ測定する。そして、紫外可視近赤外分光光度計 5 (図 2 参照) は、顕微 F T I R 4 による、サンプルを置かない状態の測定結果を解析してサンプルを置かない状態での透過率データを算出する。

ここで、サンプルを置かない状態で透過率測定 (<w/o sample>) を実行した結果について、すべての光アンテナ 10 についての、光アンテナ 10 の周囲の屈折率をあらかじめテーブル (記憶手段 5 (図 2 参照)) に蓄積しておく。

【0085】

<サンプル塗布>

2. 次に、図 7 B に示すように、実証用基板 20 (光アンテナ装着基板) に、屈折率測定の対象となるサンプル 8 (P M M A) を、1 : 1 スピンコート法で塗付する。

【0086】

<透過率測定 (<w/ sample>)>

3. 次に、実証用基板 20 (光アンテナ装着基板) 上のサンプル 8 (P M M A) の透過率測定 (<w/ sample>) を実行する。すなわち、

この透過率測定 (<w/o sample>) は、バックグラウンド測定である。この透過率測定 (<w/o sample>) は、サンプル塗布した実証用基板 20 上の光アンテナ 10 に、Infrared ray from Cassegrain mirror 3 (図 9 参照) を用いて、Incident light を照射する。

顕微 F T I R 4 (図 2 参照) は、サンプル塗布した実証用基板 20 の光アンテナ 10 近傍を透過した Transmitted light の透過強度を 1 つ 1 つ測定する。そして、紫外可視近赤外分光光度計 5 (図 2 参照) は、顕微 F T I R 4 による、サンプル塗布した実証用基板 20 を透過した Transmitted light の測定結果を解析してサンプルの透過率データを算出する。

【0087】

上記サンプルの透過率データを算出では、各光アンテナ 10 について、サンプル 8 を置いた状態で透過率測定 (<w/o sample>) した結果から、上記 1. であらかじめ蓄積したサンプル 8 を置かない状態で透過率測定 (<w/o sample>) した結果を差し引くことで、各光アンテナ 10 の作製誤差の要因を除去する。

【0088】

上記屈折率測定方法により、P M M A 塗布による共振周波数シフトを確認できた。また、アンテナサイズ変化による共振周波数シフトを確認した。さらに、屈折率測定と並行して物性情報を得られることを確認した。

以上のことから、P M M A 屈折率は、80 ~ 250 THz 帯で 1.416 ~ 1.474 であることが得られた。

【0089】

以上説明したように、本実施形態に係る屈折率測定装置 1 (図 1 参照) は、少なくとも中近赤外領域で透明な基板 2 (図 1 参照) と、基板 2 上に、特定の周波数で共振する光アンテナ 10 を複数個配置した光アンテナアレイ 100 (図 1 参照) と、入射光を光アンテナ 10 の周囲に照射し、光アンテナ 10 の共振周波数を求め、その結果から光アンテナ 10 の特性曲線を計算して、光アンテナ 10 の周囲の屈折率を測定する測定手段 4 (図 2 参照) と、を備える。測定手段 4 は、光アンテナ 10 の周囲にサンプル 8 を置いた場合の光アンテナ 10 の共振周波数と、光アンテナ 10 の周囲にサンプル 8 を置かない場合の光アンテナ 10 の共振周波数との共振周波数シフトをもとに、サンプル 8 の屈折率を測定する。測定手段 4 は、広帯域に測定したサンプル 8 の屈折率をもとに、クラマース・クローニツヒの関係式に従ってサンプル 8 の吸収定数を求める。

10

20

30

40

50

## 【0090】

また、本実施形態に係る屈折率測定方法は、入射光を光アンテナ10の周囲に照射し、光アンテナ10の共振周波数を求めるステップと、求めた光アンテナ10の共振周波数から光アンテナ10の特性曲線を計算して、光アンテナ10の周囲の屈折率を測定するステップと、広帯域に測定したサンプル8の屈折率をもとに、クラマース・クローニツヒの関係式に従ってサンプル8の吸収定数を求めるステップと、を実行する。

## 【0091】

これにより、実証用基板20（光アンテナ装着基板）に対象サンプル8を滴下し、既存の顕微分光装置（赤外フーリエ分光・紫外可視分光光度計）で透過強度を測定し、得られたデータを迅速解析することで、サンプルの複素屈折率（屈折率と吸収係数）を得ることができる。このように、メタ材料の共振を用いて、極微量の液状サンプルの複素屈折率を広帯域かつ高精度に測定することができる。

特に、本発明は、既存の顕微分光装置にサンプル滴下用のメタ材料基板および解析プログラムを追加するだけで、広帯域な複素屈折率を得られるという特有の効果がある。また、サンプルも少量で済むことも特筆すべき効果である。

## 【0092】

本実施形態では、光アンテナ10の周囲の屈折率をテーブルとして記憶する記憶手段5を備え、このテーブルは、光アンテナ10の周囲にサンプル8を置かないで測定した光アンテナ10の周囲の屈折率を初期値として格納する。測定手段4は、光アンテナ10の周囲にサンプル8を置いて測定した光アンテナ10の周囲の屈折率を、テーブルに格納された該当光アンテナ10の初期値で初期化して、サンプル8の屈折率を測定する。

## 【0093】

これにより、光アンテナ10の作製誤差（形状誤差）の影響をなくすことができる。

## 【0094】

図30は、本実施形態に係る屈折率測定方法と実用化されている各屈折率測定法とを対比して示して、本実施形態の効果を説明する図である。

図30に示すように、本発明は、現行の実用化されている屈折率測定法に比べて以下に記載する特徴を有している。

A．紫外から中赤外までの超広帯域における複素屈折率（屈折率と吸収係数）を測定可能である。

B．サンプルが極少量であっても精細な測定が可能である。例えば、液状サンプル一滴（ $1 \times 1 \text{ mm}$ 、厚さ $100 \text{ nm}$ 程度）で測定可能である。

C．安価な実装コストで複素屈折率を測定できる。すなわち、既存の顕微分光装置に、メタ材料基板と解析プログラムを追加するだけで、分子振動などの情報とともに複素屈折率の測定が可能となる。

## 【0095】

また、上記した実施形態例は本発明をわかりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施形態例の構成の一部を他の実施形態例の構成に置き換えることが可能であり、また、ある実施形態例の構成に他の実施形態例の構成を加えることも可能である。また、各実施形態例の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

## 【0096】

本発明は上記の実施形態例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した本発明の要旨を逸脱しない限りにおいて、他の変形例、応用例を含む。

## 【0097】

また、上記実施形態において説明した各処理のうち、自動的に行われるものとして説明した処理の全部または一部を手動的に行うこともでき、あるいは、手動的に行われるものとして説明した処理の全部または一部を公知の方法で自動的に行うこともできる。この他、上述文書中や図面中に示した処理手順、制御手順、具体的名称、各種のデータやパラメータを含む情報については、特記する場合を除いて任意に変更することができる。

また、図示した各装置の各構成要素は機能概念的なものであり、必ずしも物理的に図示の如く構成されていることを要しない。すなわち、各装置の分散・統合の具体的な形態は図示のものに限られず、その全部または一部を、各種の負荷や使用状況などに応じて、任意の単位で機能的または物理的に分散・統合して構成することができる。

【0098】

また、上記の各構成、機能、処理部、処理手段等は、それらの一部または全部を、例えば集積回路で設計する等によりハードウェアで実現してもよい。また、上記の各構成、機能等は、プロセッサがそれぞれの機能を実現するプログラムを解釈し、実行するためのソフトウェアで実現してもよい。各機能を実現するプログラム、テーブル、ファイル等の情報は、メモリや、ハードディスク、SSD (Solid State Drive) 等の記録装置、または

10

IC (Integrated Circuit) カード、SD (Secure Digital) カード、光ディスク等の記録媒体に保持することができる。

また、上記実施の形態では、装置は、屈折率測定装置という名称を用いたが、これは説明の便宜上であり、名称は赤外屈折率測定装置、複素屈折率測定装置等であってもよい。また、方法およびプログラムは、屈折率測定方法という名称を用いたが、赤外屈折率測定方法、解析プログラム等であってもよい。

【符号の説明】

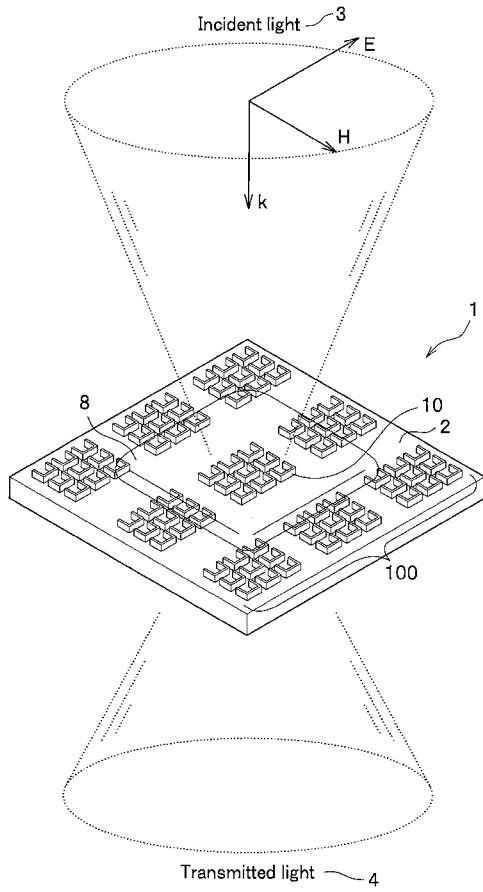
【0099】

- 1 屈折率測定装置
- 2 BaF<sub>2</sub>基板(基板)
- 3 Infrared ray from Cassegrain mirror
- 4 顕微FTIR(測定手段)
- 5 記憶手段
- 6 紫外可視近赤外分光光度計(測定手段)
- 8 サンプル
- 10 光アンテナ(メタマテリアル, RLC回路)
- 20 実証用基板(光アンテナ装着基板)
- 100 光アンテナアレイ
- n 屈折率
- 吸収定数

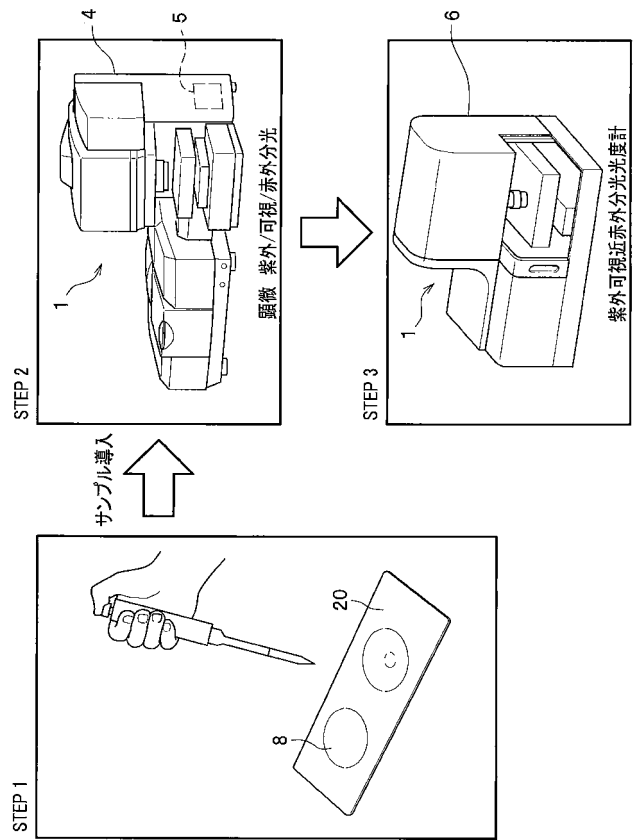
20

30

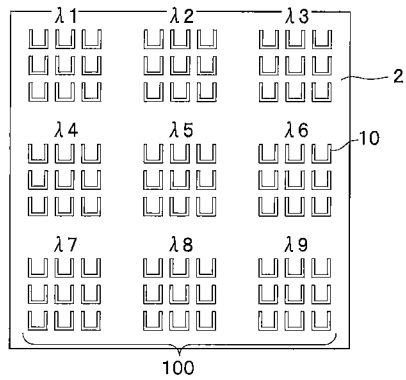
【 図 1 】



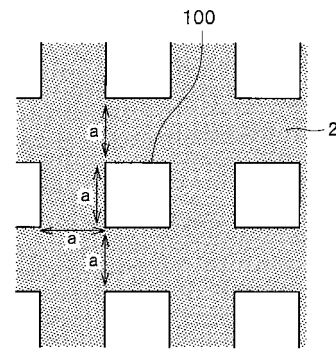
【 図 2 】



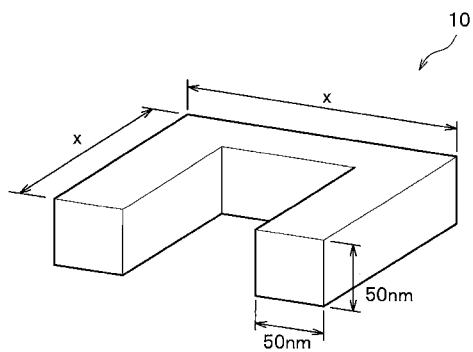
【 図 3 A 】



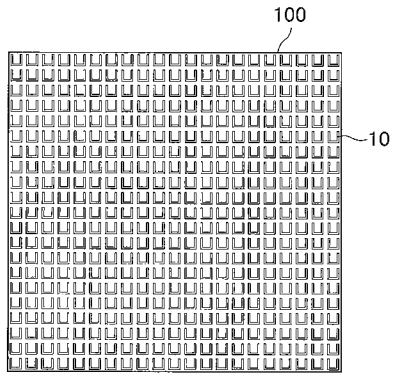
【 図 4 A 】



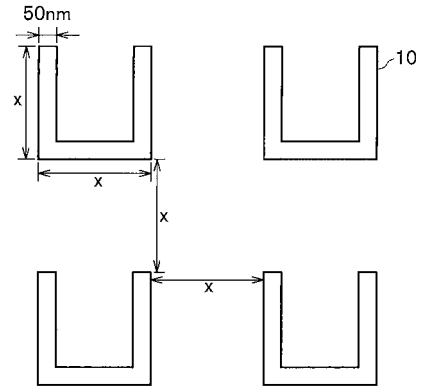
【 図 3 B 】



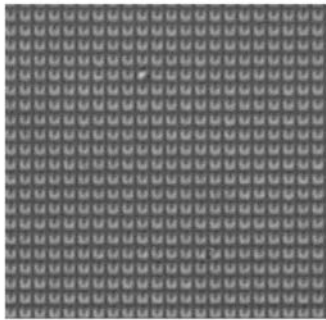
【 図 4 B 】



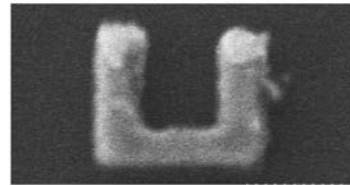
【 図 4 C 】



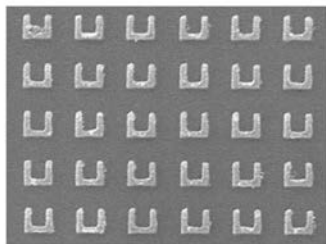
【 図 5 A 】



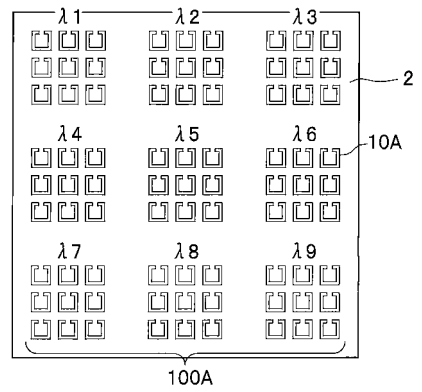
【 図 5 C 】



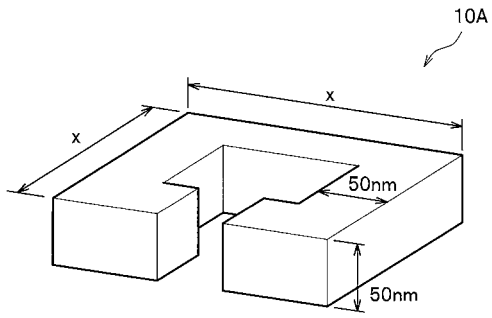
【 図 5 B 】



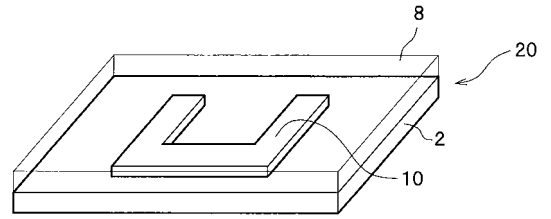
【 図 6 A 】



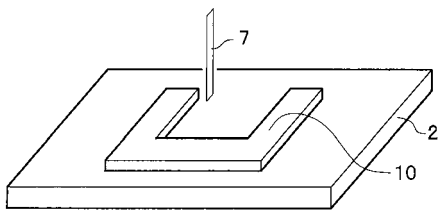
【 図 6 B 】



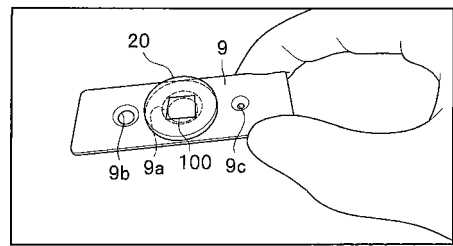
【 図 7 B 】



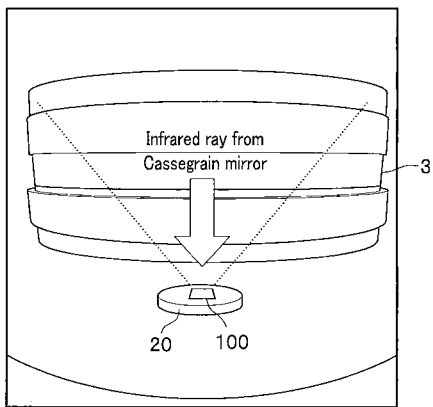
【 図 7 A 】



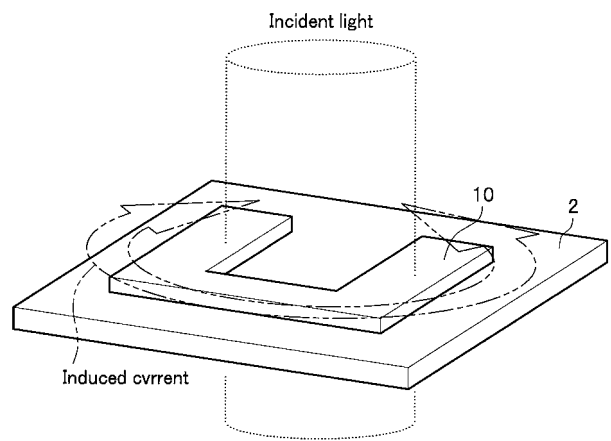
【 図 8 】



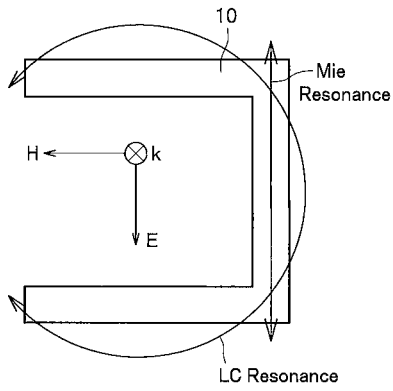
【 図 9 】



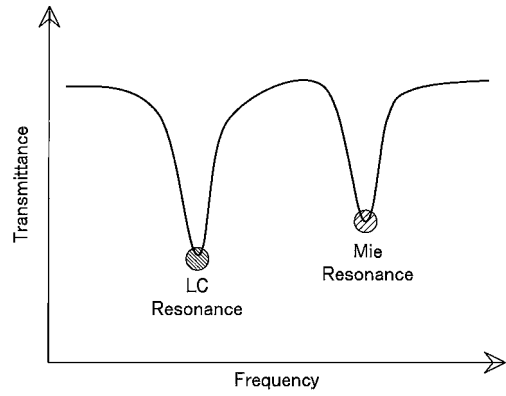
【 図 10 】



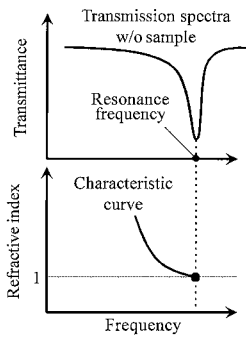
【 図 1 1 】



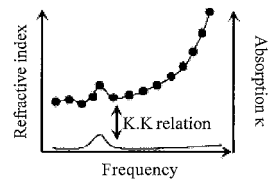
【 図 1 2 】



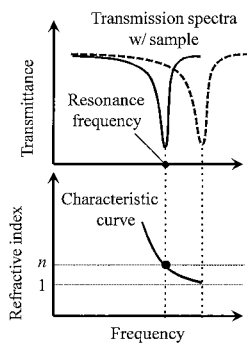
【 図 1 3 】



【 図 1 5 】

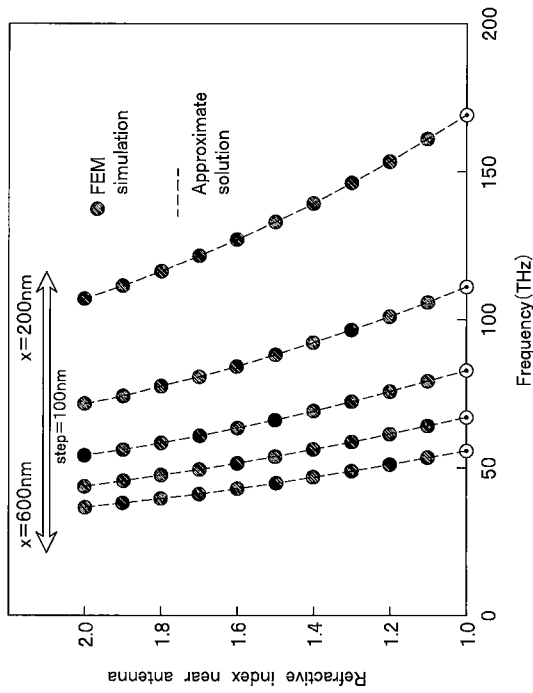


【 図 1 4 】

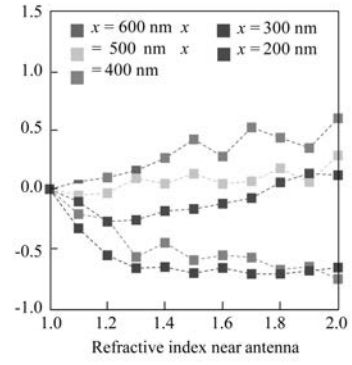




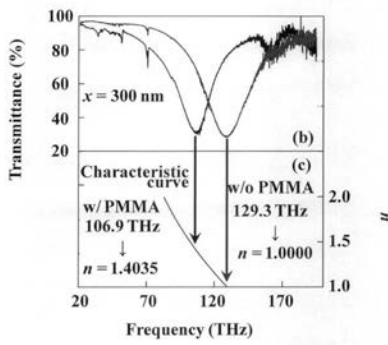
【 図 1 6 】



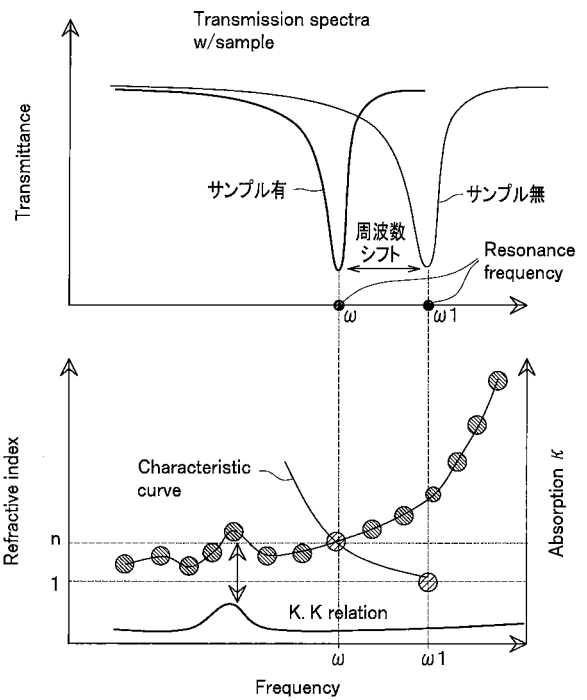
【 図 1 7 】



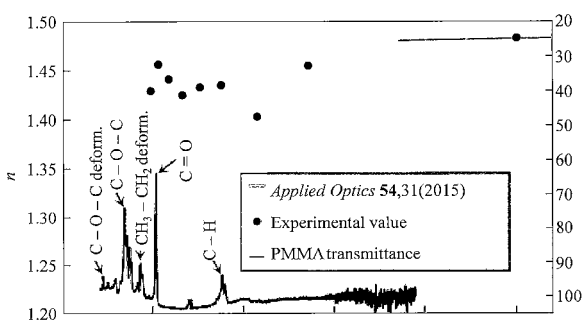
【 図 1 8 】



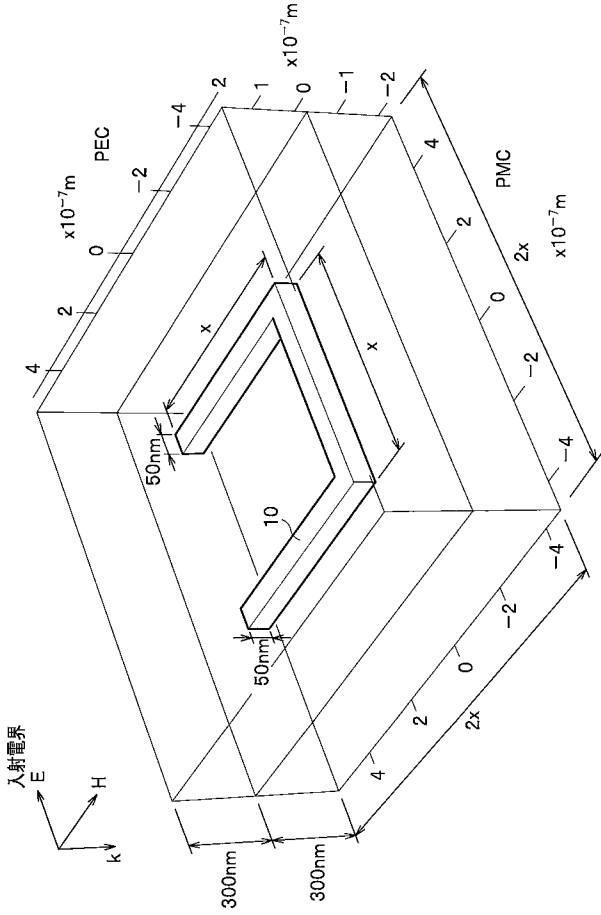
【 図 2 0 】



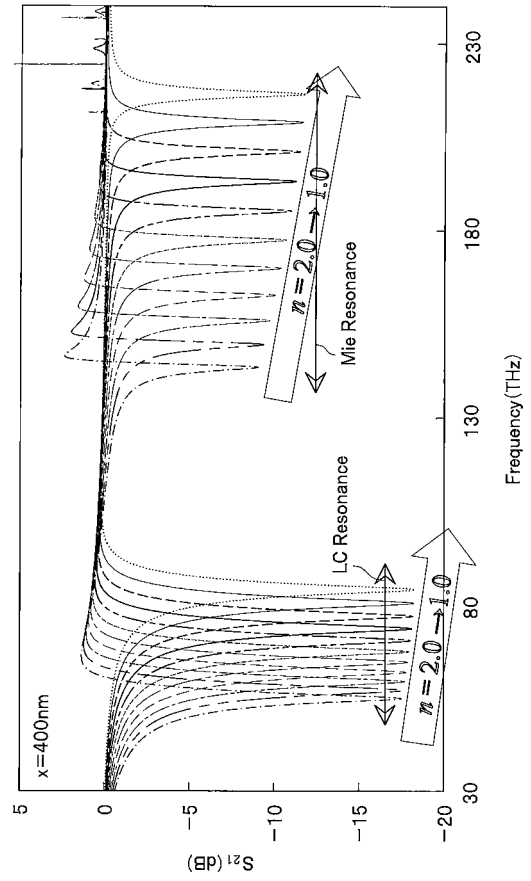
【 図 1 9 】



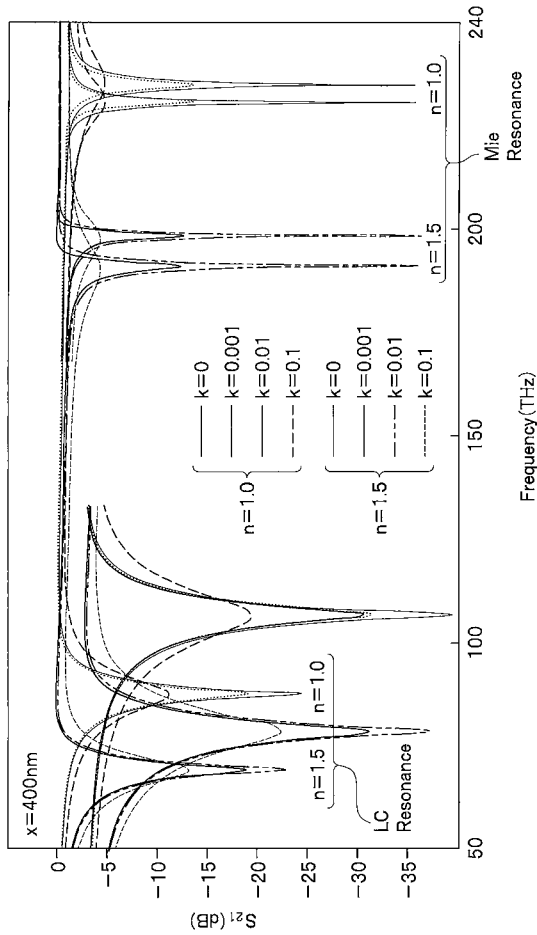
【 図 2 1 】



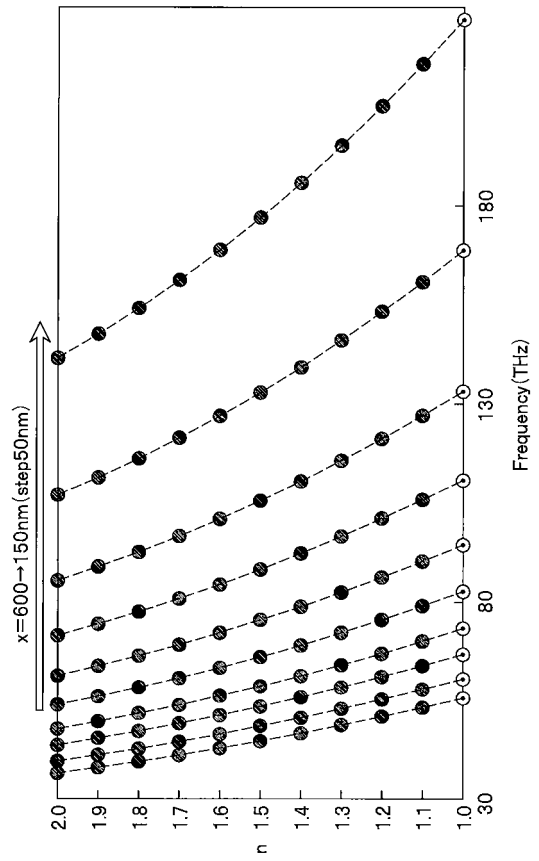
【 図 2 2 】



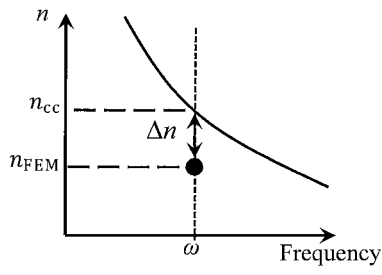
【 図 2 3 】



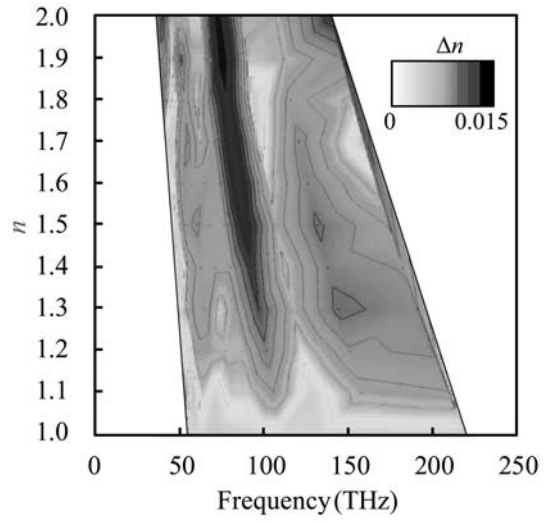
【 図 2 4 】



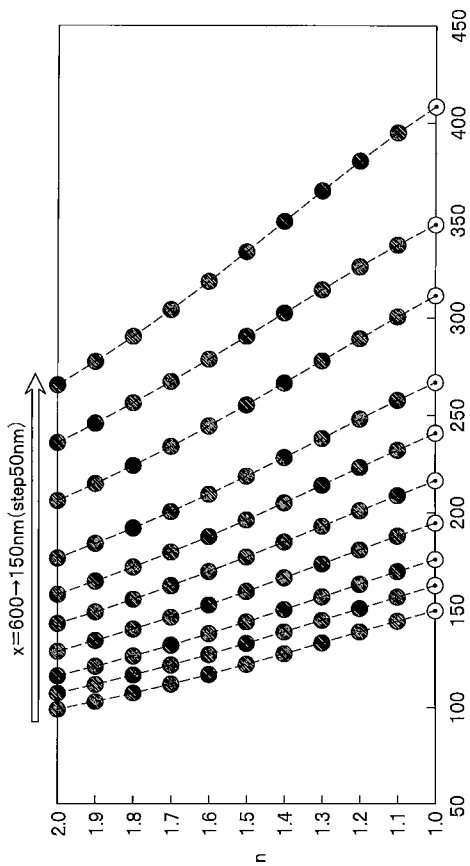
【 図 2 5 】



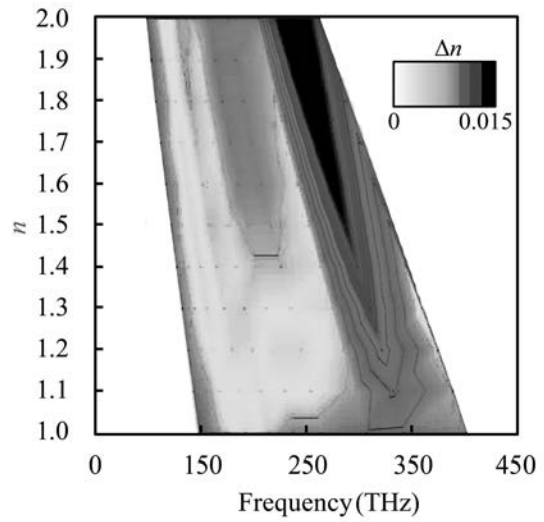
【 図 2 6 】



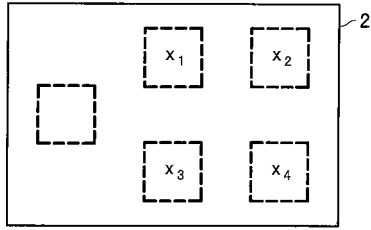
【 図 2 7 】



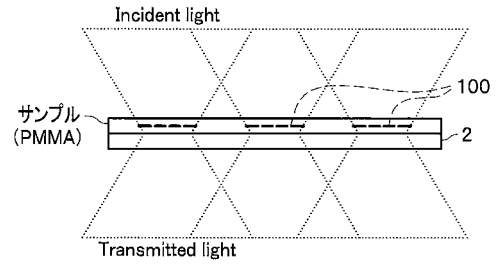
【 図 2 8 】



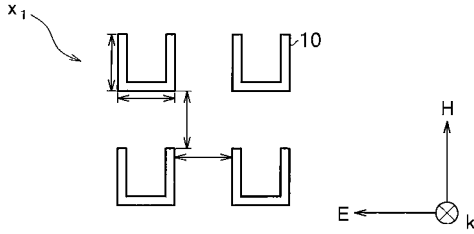
【図 29 A】



【図 29 C】



【図 29 B】



【図 30】

測定波長範囲	最小偏角法		臨界角法		Vブロック法		分光エリプソメータ		本手法	
	狭	△	狭	△	広	○	広	△	超広	◎
404.7 ~706.5nm	404.7 ~706.5nm	△	435.8 ~643.9nm	△	587.6 ~1550nm	○	190 ~2100nm	△	300nm ~20 $\mu$ m	◎
サンプル量	微小 サンプル 不可	△	少量 (厚さ10 $\mu$ m 程度から)	△	少量 (3 $\times$ 3mm 厚さ1mm 程度から)	○	極少量 (50 $\times$ 50 $\mu$ m 厚さ10nm 程度から)	◎	一滴 (1 $\times$ 1mm 厚さ100nm 程度から)	◎
サンプルの種類	固体・液体	△	固体・液体	△	固体・液体	△	固体・液体	△	液体	△
測定精度	~1 $\times$ 10 <sup>-5</sup>	◎	~1 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	△	~2 $\times$ 10 <sup>-5</sup>	○	~5 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	△	~5 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	△
備考	屈折率のみ	△	屈折率のみ	△	屈折率のみ	△	複素屈折率 +膜厚等	◎	複素屈折率 +化学構造等	◎

---

フロントページの続き

(出願人による申告)平成27年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業(CREST)、「新たな光機能や光物性の発現・利活用を基軸とする次世代フォトニクスの基盤技術」、「磁性-金属-半導体異種材料集積による待機電力ゼロ型フォトニックルータの開発」、「待機電力ゼロ型フォトニックルータに向けた各要素デバイスと異種材料チップの開発」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける出願

Fターム(参考) 2G059 AA02 BB04 DD12 EE01 EE04 EE10 FF08 HH01 HH06 KK01  
MM12