

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14114

研究課題名（和文）耐火物メタマテリアルのためのプロセス開発と中～遠赤外応用

研究課題名（英文）Development of refractory metamaterial processing and infrared application

研究代表者

島田 敏宏（Shimada, Toshihiro）

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：10262148

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では中～遠赤外線に対応した波長程度の微細構造を持つメタマテリアルを耐火性材料を用いて作製するプロセスを開発し、作製した構造の物性を評価することを目的とした。大気中高温に耐える耐火性材料の利用により高温における熱の制御、赤外線光学部品などへの応用が可能となる。さまざまな高融点材料の薄膜を作製し微細加工と透明薄膜でのコーティングによる高温大気安定性を検討した。その結果、MoSi₂を主成分とする薄膜の作製とμmスケールの微細加工プロセスを開発することができ、赤外発光特性を評価してほぼ所定の結果を得た。

研究成果の概要（英文）：In this project we have developed processes to fabricate microscopic structures of refractory ceramic materials for mid-far infrared metamaterials. It becomes possible to control thermal radiation and develop novel infrared optics. We attempted to make thin films with various materials with high melting temperatures and coating by infrared-transparent materials. We have successfully developed the process to make microstructures of MoSi₂ films as designed. The infrared emission properties have been evaluated and the result was satisfactory.

研究分野：固体化学

キーワード：メタマテリアル 耐火性材料 赤外線

1. 研究開始当初の背景

熱機関の効率を高めるためには高温側の温度を上げることが重要であることは、熱力学から明らかである。そのため、火力発電ではタービンの動作温度をできるだけ高める方向に技術開発が進んでいる。タービン材料の耐熱温度が動作温度を決めており、温度を正確に測定して材料の耐熱温度未滿にガス温度を制御しなければ最高性能を引き出すことができない。高速で回転するタービンブレードの温度を測るには非接触の方法でなければならないが、通常の放射温度計では精度が足りないとされている。したがって、最高設定温度を低くして安全を見込んで動作させているため、エネルギー効率の面で不満がある。本研究で追究したいのは中～遠赤外の発光スペクトルの測定から温度を測定する方法である。しかし、通常の放射温度計のように黒体放射のいくつかの波長の強度比から温度を求めようとすると、放射率が物質によって、また温度によって変化することが大きな問題になる。これは主に波長程度の大きさを持つ表面の凹凸や内部構造による赤外線散乱や環境(周辺の気体や煙)などによる。特に、耐熱材料表面は多孔質のセラミックスでおおわれている場合が多く、赤外線の不規則な散乱が大きな問題になる。これを避けるために、放射温度計の他に、希土類化合物の蛍光強度の温度変化を利用する方法(Adv.Mater.25,4868(2013)等)が用いられているが、高温では温度依存性が小さくなり1000程度が測定上限であるとされている。より高温で用いるためには異なる原理による測定法の開発が必要である。

2. 研究の目的

提案するアイデアは、特殊な温度測定用の試料をタービンブレードに装着し、この温度領域で強い輻射となる中～遠赤外線のスเปクトルを測定するというものである。タービンブレード全面ではなく一部に装着して、放射率が不確定な背景輻射から区別して測定するには、複数の鋭いピーク(またはディップ)を持つ必要がある。鋭い構造同士の強度比はなだらかな背景の中でも正確に測定することができる。本研究では、鋭い構造を持つ赤外発光源として、波長程度の金属・絶縁物の周期構造を持つメタマテリアルを利用する可能性について追究した。メタマテリアルを用いれば赤外発光ピークを任意の場所に作ることができるため、本用途に適していると考えられる。また、遠赤外領域のメタマテリアルは10 μ m程度のピッチのため作りやすく、材料に耐熱性が必要な本用途でも様々な耐熱セラミックス材料を用いることができる。しかし、耐熱セラミックス材料の薄膜化や微細加工についてはほとんど研究がなく、本研究では加工法の開発と発光特性の測定を行った。

3. 研究の方法

以下のように研究を進めた。

(1) 耐火性材料の微細加工プロセス開発

耐火性材料薄膜で数 μ m~10 μ mの周期構造を作るプロセスを開発した。材料としては、空気中で1700まで耐える必要があるため金属としてW、MoとMoSi₂、絶縁物(赤外に透明な材料)としてAl₂O₃について実験した。プロセスの容易さ、大気中加熱での安定性などについて調査した。耐火材料によるメタマテリアルは計算による提案はされているが、実際に作られた例は文献には見つからなかった。プロセスとしては、金属をスパッタ(>1 μ mのかなり厚い膜)リソグラフィによりパターン化、絶縁物をスパッタ製膜という手順で行った。

スパッタについては、スパッタ製膜装置(1インチスパッタ銃1個)に1インチスパッタ銃を増設し、2種類の物質を真空をやらずに製膜できるようにした。

周期構造作製は、学内共通設備のレーザーリソグラフィを用いてフォトレジストにリソグラフィを行い、これをマスクとして反応性イオンエッチング装置を用いてパターン化を行った。W、Mo以外の材料は難エッチング性で、1 μ mを超える深掘りには困難が予想された。

(2) メタマテリアルの設計

設計のためのソフトが種々市販されているので、(1)における最終的な加工精度なども勘案して最適構造の設計を試みた。計算機はワークステーションを購入した。このワークステーションは現有のソフトウェアにより第一原理計算による物質設計や反応プロセスの解析などにも用いた。

(3) 赤外発光スペクトル測定による評価

手持ちのFTIRを改造して発光スペクトルの測定を行った。光学系の汚れやCO₂の吸収などがあつたため、装置をさらに改造した。

(4) 他の中～遠赤外線関連デバイスへの応用

他の関連デバイスへの応用についても試みた。具体的には、赤外輻射熱の閉じ込めによる温度上昇効果の検討、赤外光学素子としての検討である。

4. 研究成果

(1) 耐火性材料のプロセス開発

Wについて、13.56MHz 100WにてArスパッタ成膜を行ったが、成膜レートが低く厚い膜を得るには困難があつた。そこでMo系化合物に切り替えた。また、保護膜Al₂O₃のスパッタ成膜も行った。Al₂O₃をWやMo上に製膜した場合、大気中1000以上の加熱により膜が劣化した。これは、Al₂O₃にクラックなどの隙間が生じ、そこから酸素が侵入して反応し、蒸気圧の高い化合物WO₃やMoO₃が生じたためであると考えられる。そこで、大気中安定なヒーターとして用いられるMoSi₂を成膜した。ターゲットとしてはMoSi₂焼結体のほかにMo板とSi板を組み合わせたものも使用した。

成膜時に基板加熱すると、目的とする -MoSi_2 のほかに Mo_3Si , Mo_5Si_3 , -MoSi_2 , Mo 等さまざまな相が生じた。これは、装置上の問題で基板加熱の制御性が悪く、条件が安定しなかったためだと考えられる。そこで、基板を室温としてスパッタ成膜を行い、アモルファスとして膜を得た後に温度制御して加熱することにした。その結果、 Si が不足すると加熱しても -MoSi_2 ができない (Mo とアモルファスが X 線回折で観察される) ことがわかり、 MoSi_2 ターゲットを用いて成膜したのちアニールする方法により、1000 4 時間のアニールで -MoSi_2 を主成分とする薄膜を得ることができた。

リソグラフィについては、 CF_4 プラズマを用いてフォトレジストを傷めずにエッチングする条件を見出した。3~10 μm のピッチのライン & スペースパターンを再現性良く作製することができた。

(2) メタマテリアルの設計

FTDT 用パッケージソフトである MEEP 等を用いて解析を行い、メタマテリアルを設計した。まだ過去に報告された構造よりも高性能なものが見られているわけではないが、自由なカスタマイズが可能である。今後の精密化に対しては、耐火物の中・遠赤外領域の物質パラメータの波長依存性の精密測定が必要になるが、メタマテリアル試料の赤外光学特性と FTDT シミュレーションを合わせることでより求めることができると考えられる。

(3) 赤外発光スペクトル測定による評価

当初の目的である中・遠赤外発光特性の測定を手持ちの FTIR を改造してスペクトル測定を行った。光学系の汚れや CO_2 の吸収などがあつたため、汚れを除去し、 CO_2 の影響をなくすために光学系を気密化して窒素ガスを流せるようにするなど、装置をさらに改造した。その結果、作製した MoSi_2 メタマテリアルの発光特性を測定し、鋭いピークを確認し、その角度依存性の測定が得られた。角度依存性は现阶段では計算と合っていないが、物質パラメータが違うこと、試料の不均一の効果などが考えられる。また、耐熱温度に関しては 1200 まででは評価し良好であったが、さらに高温に対しては未測定であり今後測定したい。

(4) 他の中・遠赤外線関連デバイスへの応用

他のデバイスへの応用として、赤外輻射熱の閉じ込めによる温度上昇効果の検討と赤外光学素子としての検討を行った。レーザーリソグラフィでは大面積試料を作れないため、赤外輻射熱閉じ込めは現在までのところうまくいっていない。赤外光学素子としての応用は、(3) で述べたように鋭いピークが得られたため、可能だと考えられる。今後は、大面積化や構造の精密化、および新規設計によって関連デバイスへの展開を図りたい。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

N_2 plasma etching processes of microscopic single crystals of cubic boron nitride

Takahiro Tamura, Takuya Takami, Takashi Yanase, Taro Nagahama, Toshihiro Shimada

Jpn. J. Appl. Phys. 56, 06HF01 (2017).

A thermocouple-based remote temperature controller of an electrically-floated sample for plasma CVD of nanocarbons with bias voltage

Toshihiro Shimada, Takuya Miura, Wei Xie, Takashi Yanase, Taro Nagahama

Measurement 102, 244-248 (2017).

Accurate and stable equal-pressure measurements of water vapor transmission rate reaching the $10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ range

Yoichiro Nakano, Takashi Yanase, Taro Nagahama, Hajime Yoshida, Toshihiro Shimada

Scientific Reports 6, 35408 (2016).

Formation of bismuth-core-carbon-shell nanoparticles by bismuth immersion during plasma CVD synthesis of thin diamond films

Takahiro Tamura, Takuya Takami, Sachio Kobayashi, Taro Nagahama, Takashi Yanase, Toshihiro Shimada

Diamond and Related Materials 69, 127-132 (2016)

Chemical Vapor Deposition of NbS_2 from a Chloride Source with H_2 Flow: Orientation Control of Ultrathin Crystals Directly Grown on SiO_2/Si Substrate and Charge Wave Transition

Takashi Yanase, Sho Watanabe Mengting Weng, Makoto Wakeshima, Yukio Hinatsu, Taro Nagahama, Toshihiro Shimada

Crystal Growth & design 16, 4467-4472(2016).

Carbon-Doped Hexagonal Boron Nitride: Analysis as $\text{-Conjugate Molecules Embedded in Two Dimensional Insulator}$

Wei Xie, Takashi Yanase, Taro Nagahama and Toshihiro Shimada

C: Journal of Carbon Research 2, 2(2016); doi:10.3390/c2010002.

Chemical vapor deposition of MoS_2 : Insight into the growth mechanism by separated gas flow experiments

Takashi Yanase, Sho Watanabe, Mengting Weng, Taro Nagahama, Toshihiro Shimada

Journal of Nanoscience and Nanotechnology 16, 3223-3227 (2016).

[学会発表](計 2 件)

中・遠赤外メタマテリアルを目指す耐火物
薄膜微細加工技術の開発 [2R22], 島田敏
宏・高見拓哉・田村貴大・柳瀬隆・長浜太郎
日本セラミックス協会 2016 年秋季シンポジ
ウム(広島大学)2016 年 9 月 8 日

三次元ネットワーク高分子を用いた立方
晶窒化ホウ素結晶上への新規炭素薄膜の合
成 [2P048] 島田敏宏・長谷川幸樹・柳瀬隆・
長浜太郎・山口誠
日本セラミックス協会 2016 年秋季シンポジ
ウム(広島大学)2016 年 9 月 8 日

〔図書〕(計 1 件)

Amorphous Organic Superlattice
Takashi Yanase, Toshihiro Shimada
Horizons in World Physics, vol.291 Ed.by
Albert Reimer, Nova Publishers, ISBN
978-1-53611-020-3, Chapter 3

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/kotai/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島田 敏宏 (SHIMADA, Toshihiro)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：10262148

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

長浜 太郎 (NAGAHAMA, Taro)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：20357651

柳瀬 隆 (YANASE, Takashi)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：00640765

(4) 研究協力者 なし