

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 6 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19045

研究課題名（和文）透明導電性酸化物を用いた高機能狭帯域熱放射構造の開発

研究課題名（英文）Development of functional wavelength selective thermal emitters

研究代表者

石井 智（ISHII, Satoshi）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：80704725

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：透明導電性酸化物の一つであるITOや遷移金属窒化物の一つである窒化チタンを使って狭帯域熱放射を得られるナノ構造を作製し、加熱した試料の熱放射スペクトルを測定することでそれぞれ狭帯域熱放射を実証した。ITOを使った試料では2次元構造を採用し、窒化チタンを使った構造では光学タムモードを励起している1次元構造を採用した。熱放射を集光することを目指して作製した構造では、緩やかな熱放射の集光は確認するだけにとどまった。より明瞭な集光を実現するには、熱放射を狭帯域化する等ナノ構造を再設計することが必要だと考える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで狭帯域熱放射は金属ナノ構造によって実証されてきたものが多く、他の材料系はほとんど使われてこなかった。今回、透明導電性酸化物や遷移金属窒化物でも狭帯域熱放射ナノ構造に使えることを示せた。透明導電性酸化物は文字通り可視では透明で、遷移金属窒化物は融点の高いセラミックスである。本成果により、透明な狭帯域熱放射構造や耐熱温度の高い安価な狭帯域熱放射構造を実現できる可能性を示せた。熱放射の集光は、今回の成果ではまだ十分とは言えないが、構造の最適化により集光特性が向上する可能性があり、そうなれば熱放射光源としての応用が広がる。

研究成果の概要（英文）：We experimentally demonstrated wavelength-selective thermal emission using ITO nanostructure, where ITO is one of the transparent conductive oxide. We also demonstrated wavelength-selective thermal emission with titanium nitride as well. Both are not metal, however, behave as metal in the mid infrared. While the former structure had 2D period patterns, the latter structure was multilayers which were designed to excite Tamm plasmon modes. Also, an attempt was made to demonstrate the focusing of thermal emission, however, clear focusing was not observed in our experiment. Combining narrow thermal emission structure and focusing structure may lead to better focusing.

研究分野：ナノ光学

キーワード：熱放射 ナノ構造 表面プラズモン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

物体からの熱放射は物体固有の放射率に依存する。近年の研究で、表面構造を制御することで、任意の波長依存性を持った熱放射が実証されてきた。このような研究は 20 年以上前から行われているが、ここ数年はナノ光学の進展及びエネルギーに関連した研究のはやりと相まって、熱放射を制御する研究が非常に盛んに行われている。我々は、大面積化を安価に行うことが可能なナノ球リソグラフィを使った 2 次元の狭帯域熱放射構造や、光学タムモードを使った多層膜の狭帯域熱放射構造を実証していた。研究が急速に進んだ結果、特に金属の微細構造を使った 1 次元、2 次元、3 次元の構造は数多くの構造が提唱され、構造を変えて熱放射の制御や狭帯域熱放射を実現しただけでは真新しさがなくなって来ている。

そこで、研究計画時に熱放射制御の次の方向性として、材料と狭帯域以上の機能の付与と言う点を追求することを考えた。先述の通り、これまでは耐熱性を重視する場合にはタングステンやタンタルなどの高融点金属が用いられ、できる限りの狭帯域化を狙う場合には強いプラズモン共鳴を励起できる金が用いられてきた。しかし、高融点金属より光学損失の小さな金を用いても光学損失は十分小さいとは言えず、狭帯域化の妨げとなってきた。他方、材料的に金属ではないが誘電率が負の値を取り光学的に金属的な振る舞いをする透明導電性酸化物は、光学損失が小さいことが知られている。透明導電性酸化物には、ITO やアルミドープ酸化亜鉛などが含まれる。透明導電性酸化物を熱放射制御に用いることで、更なる熱放射の狭帯域化を狙うとともに付随した特性として透明な熱放射構造という金属では得られない特徴を付与できる。

機能面では、熱放射を集光することを検討した。熱放射は通常指向性を持たず表面から放射される。もし、熱放射を集光できると熱放射を赤外光源として用いる可能性が飛躍的に高まる。熱放射の集光ができると必要とされる熱放射による加熱ができるようになるからである。加えて、熱放射の集光ができると熱放射する表面温度を上げずに強い熱放射を得られるようになるため、熱放射の効率利用及び省エネルギーに貢献できる。

### 2. 研究の目的

研究当初の背景を踏まえ、本研究では狭帯域熱放射特性を持つ構造を透明導電性酸化物で実現することと、熱放射を集光する素子の開発を行うことを目的とした。前者は、透明導電性酸化物の光学的損失が小さい特徴を生かして、熱放射の更なる狭帯域化を狙うものである。後者は、熱放射の単位面積当たりの強度を高めることで熱放射による加熱効率を高めることを志向するものである。

### 3. 研究の方法

#### 3.1. 材料選定

始めに行った材料の選定では、文献値で透明導電性酸化物酸化物の複素屈折率を調べるだけでなく、いくつかの材料については薄膜を製膜して複素誘電率を赤外分光エリプソメータで実測した。その中で、本研究では中赤外で負に大きな誘電率を持つ ITO を用いた。また、材料の検討を進める中で、光学損失は ITO より大きいものの、遷移金属窒化物も中赤外で負に大きな複素誘電率を持つことが分かった。そこで、申請書作成時には計画になかったが、ITO 以外の非金属材料として遷移金属窒化物の一つである窒化チタン(TiN)を使った構造も作製することにした。

#### 3.2. 非金属を用いた狭帯域熱放射構造

ITO を用いた狭帯域熱放射構造の作製では、始めに ITO、アルミナ、ITO の薄膜計 3 層をスパッタ製膜した。それぞれの膜厚は順に、150 nm、400 nm、400 nm である。その後ポリスチレン球を用いたナノ球リソグラフィ法でパターン形成を行い、ドライエッチングによって上部の ITO 膜をディスク状に加工した。

TiN を使った構造では、シリコンとシリカからなる膜と TiN の薄膜が積層した構造をスパッタ成膜によって作製した。SEM での形状観察と FITR での反射率測定を行い、試料の形状と光学測定を確認した。その後の熱放射の評価では、試料を数百度に加熱してそのスペクトルを FTIR で測定した。

#### 3.3. 熱放射集光構造

熱放射を集光する構造は、作製のしやすさから結局本研究期間ではアルミを採用した。今後より集光できる構造が開発されたら、材料に酸化物を使用する予定である。シリコン基板を用い、レーザー描画装置を利用したフォトリソグラフィでパターンを形成後、100 nm のアルミ薄膜のリフトオフによって構造を作製した。パターンは約 4  $\mu\text{m}$  アルミのスリットが一次元に複数配列したもので、シリンドリカルレンズのような一次元の集光を狙った設計である。数十度に加熱した試料を対物レンズ付き赤外線カメラで撮像し、赤外線カメラ画像を独自のコードで画像解析することで試料からの熱放射プロファイルを作成した。なお、画像はレンズと試料の間隔を 10  $\mu\text{m}$  ずつに変えながら、毎回 30 枚程度撮影した。

### 4. 研究成果

#### 4.1. 非金属を用いた狭帯域熱放射構造

Fig. 1(a)に ITO を使って作製した微細構造の SEM 画像を示す。ITO のディスクの大きさの異

なるもの(1.62  $\mu\text{m}$ と2.01  $\mu\text{m}$ )を2つ作製し、小さい方をS1、大きい方をS2とした。今回、ITO ナノ球リソグラフィによってパターンニングした際に用いたポリスチレン球の直径が3  $\mu\text{m}$ ため、周期3  $\mu\text{m}$ の最密充填構造をしているのが分かる。

電磁場計算によって求めた試料の分光放射率を Fig. 1(b)に示す。始めに電磁場計算によって試料の吸収率を求め、熱力学のキルヒホッフの法則に従って放射率として求めた値である。波長3  $\mu\text{m}$ 付近のピークは構造の周期によるもので、波長8  $\mu\text{m}$ 付近のピークはITO ディスクと下部の膜との共鳴によるものである。

試料を加熱し測定した放射率を Fig. 1(c)に示す。半値幅が約1  $\mu\text{m}$ と狭帯域な熱放射を実証できたことが分かる。また、多少の差異はあるものの、全体的に計算値とよくあった分光特性を持っていて、実験結果を裏付けている。よって、今回全て酸化物を使った構造で狭帯域熱放射を示すことに成功したと考える。

TiN を使った試料は、FTIR による測定から4  $\mu\text{m}$ 付近に急峻な吸収ピークを持つことが分かった。本構造の場合も電磁場計算によって吸収率を求めたが、実験と計算の一致は良い。ITO を使った試料と同様にこの試料を数百度まで加熱すること、ITO を使った構造と同程度に狭帯域の熱放射が得られることを確認した。今回の構造では、光学タムモードを利用することで、金属-誘電体-金属からなる典型的な一次元構造よりも狭帯域な熱放射が得られることも確認している。その理由は、試料中に占めるTiNの割合が今回の構造の方が少なく済むため、TiNの光学損失の影響を受けにくくなったためである。TiN を使った構造は多層膜のため、従来よく研究されてきた2次元や3次元の構造よりも作製や設計において有利である。

#### 4.2. 熱放射集光構造

続いて、熱放射集光を目指して作製した素子の集光プロファイルを Fig. 2 に示す。一応、シリンドリカルレンズのように中央に向かって集光する熱放射のプロファイルが得られることを確認したが、一般的な可視光用凸レンズの集光と比べると、集光度合いが悪い。その理由として、今回熱放射しているのは下部のシリコン基板であり、熱放射スペクトルが広帯域であることが挙げられる。狭帯域の熱放射構造とスリットあるいはビーム構造を組み合わせることができると、より明瞭な集光が得られる可能性があり、今後検討を進める。

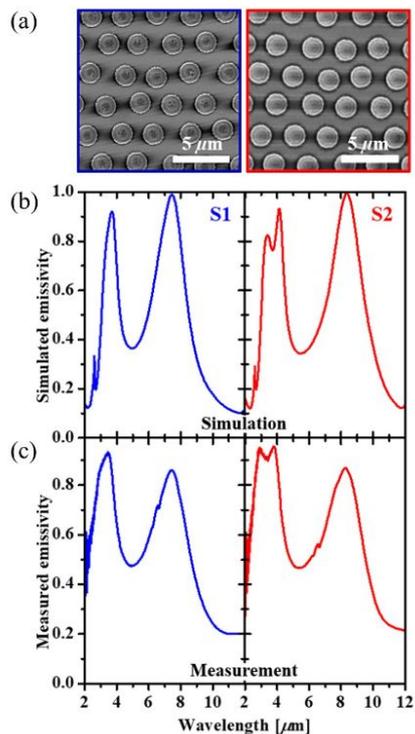


Fig. 1. (a)ITO を用いた微細構造の SEM 画像。試料 S1 と S2 は ITO ディスクの大きさが異なる。(b)電磁場計算によって求めた分光放射率。(c)加熱実験によって得た分光放射率。

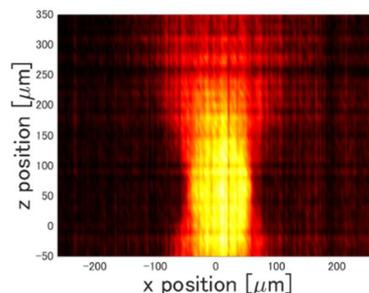


Fig. 2. 熱放射集光素子を 50 に加熱した際の集光プロファイル。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Dao Thang Duy, Doan Anh Tung, Ngo Dang Hai, Chen Kai, Ishii Satoshi, Tamanai Akemi, Nagao Tadaaki	4. 巻 9
2. 論文標題 Selective thermal emitters with infrared plasmonic indium tin oxide working in the atmosphere	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Optical Materials Express	6. 最初と最後の頁 2534 ~ 2534
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OME.9.002534	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yang Zih Ying, Ishii Satoshi, Doan Anh Tung, Shinde Satish Laxman, Dao Thang Duy, Lo Yu Ping, Chen Kuo Ping, Nagao Tadaaki	4. 巻 8
2. 論文標題 Narrow Band Thermal Emitter with Titanium Nitride Thin Film Demonstrating High Temperature Stability	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 1900982 ~ 1900982
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.201900982	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ishii Satoshi, Kamakura Ryosuke, Sakamoto Hiroyuki, Dao Thang D., Shinde Satish L., Nagao Tadaaki, Fujita Koji, Namura Kyoko, Suzuki Motofumi, Murai Shunsuke, Tanaka Katsuhisa	4. 巻 10
2. 論文標題 Demonstration of temperature-plateau superheated liquid by photothermal conversion of plasmonic titanium nitride nanostructures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 18451 ~ 18456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8NR05931D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yang Zih-Ying, Ishii Satoshi, Yokoyama Takahiro, Dao Thang Duy, Sun Mao-Guo, Pankin Pavel S., Timofeev Ivan V., Nagao Tadaaki, Chen Kuo-Ping	4. 巻 4
2. 論文標題 Narrowband Wavelength Selective Thermal Emitters by Confined Tamm Plasmon Polaritons	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 2212 ~ 2219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.7b00408	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 ISHII, Satoshi, YANG Zih-Ying, DAO, Duy Thang, NAGAO, Tadaaki, CHEN Kuo-Ping
2. 発表標題 Wavelength Selective Thermal Emitters with Layered Structures
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ISHII, Satoshi, 楊子鸞, DAO, Duy Thang, DOAN, Anh Tung, SHINDE, Satish Laxman, Kuo-Ping Chen
2. 発表標題 Radiative cooling and wavelength selective thermal emission with layered structures
3. 学会等名 iSPN2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 DOAN, Anh Tung, DAO, Duy Thang, NGO, Hai Dang, HANDEGARD, Sele Orjan, NGO, Duc Thien, ISHII, Satoshi, NAGAO, Tadaaki
2. 発表標題 Spectrally Selective Ultrahigh-Temperature Thermal Emitter with Lanthanum Hexaboride: Operating Temperature Surpassing 1200 °C
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石井智, SHINDE Satish Laxman, RAMU PASUPATHI Sugavaneshwar, MANPREET Kaur, 長尾忠昭
2. 発表標題 Harvesting sunlight with titanium nitride nanostructures
3. 学会等名 PIERS 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石井 智
2. 発表標題 窒化チタンを用いた太陽光エネルギーの利用
3. 学会等名 時代を刷新する会 環境技術委員会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石井智, SHINDE Satish Laxman, RAMU PASUPATHI Sugavaneshwar, MANPREET Kaur, 長尾忠昭
2. 発表標題 導電性セラミックスを用いた光励起電荷の発生と光熱変換
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会 第39回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Zih-Ying Yang, Satoshi Ishii, Takahiro, Duy Thang Dao, Mao-Guo Sun, Tadaaki Nagao, Kuo-Ping Chen
2. 発表標題 Selective thermal emission by Tamm plasmon structures
3. 学会等名 SPP8 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Duy Thang Dao, Tadaaki Nagao, Kai Chen, Satoshi Ishii, Gui Han
2. 発表標題 Nanowire-plasmonic photocatalysts and thermal emitters
3. 学会等名 Nano-Micro Conference 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 発電装置	発明者 石井智、ダオ・デュ イ・タン、長尾忠昭	権利者 国立研究開発法 人物質・材料研 究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-221087	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力 者	長尾 忠昭  (Nagao Tadaaki)  (40267456)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク トニクス研究拠点拠点・グループリーダー    (82108)	