

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13696

研究課題名（和文）シリカエアロゲル多層膜フォトニック構造を用いた超断熱スペクトル制御

研究課題名（英文）Controlling of thermal radiation spectrum using super-insulation multilayer photonic crystals composed of silica aerogel

研究代表者

清水 信（Shimizu, Makoto）

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：60706836

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：一般に熱ふく射による熱輸送は温度や放射体の物性によって決定されるが、熱放射強度の波長分布（スペクトル）制御により従来にはない高効率な熱輸送が可能となる。フォトニック構造は周期的多層膜により特定波長域の透過率をほぼゼロにすることが可能であり、本研究では屈折率と熱伝導率が極めて低いシリカエアロゲルを用いたフォトニック構造を実現することで、対流等の表面からの熱輸送は小さく、特定波長域の熱放射のみを抽出し熱輸送する技術を開発した。これによって従来の熱輸送制御技術にはない、有効な熱ふく射のみによる高効率熱輸送が実現可能となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

応用物理学や機械工学の一分野である熱工学では、熱放射を「光」ではなく「熱」として認識し、それを利用する学問的・工学的体系を構築してきた。通常、温度の関数として決定される熱放射強度の波長分布（スペクトル）の形状を「光学」の基盤技術を用い制御することで高効率な熱輸送の実現が可能となる。シリカエアロゲルという特異な低屈折率性と低熱伝導率性を有する材料を応用することで従来にはない熱制御技術基盤を構築したことが本研究の学術的意義である。また、このような先進熱マネジメント技術は熱システムの省エネルギー化や電子デバイスの放熱性能向上に寄与するものとして大きな社会的意義を持つと考えている。

研究成果の概要（英文）： Generally, energy transport of thermal radiation is determined by the temperature and physical properties of the materials, but it is possible to transport energy effectively by controlling the wavelength distribution (spectrum) of the thermal radiation intensity.

The “photonic structure” can be made to have almost zero transmittance in a specific wavelength region by using a periodic multilayer film. In this research, we realize a photonic structure using silica-aerogel with extremely low refractive index and thermal conductivity. This device makes it possible to extract only heat radiation in a specific wavelength range, because heat transfer from the surface is small. This makes it possible to realize highly efficient heat transfer control using only effective heat radiation, which is not possible with conventional technologies.

研究分野：エネルギー変換工学

キーワード：熱ふく射 シリカエアロゲル フォトニック構造

# 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

一般的な熱ふく射光は自然放出光であり、そのスペクトル特性は温度および材料物性によって決定されるが、近年、微細構造などにより熱ふく射光の波動特性を制御することで、特定波長熱ふく射光のみの放射といったスペクトル特性制御が可能となってきた。これにより、必要な波長域の熱ふく射の輸送を向上させ、一方で不必要な波長域の熱ふく射輸送を抑制することが可能となり、従来の熱マネジメント技術と比べ、ふく射熱輸送効率を飛躍的に向上させることが可能となる。これに関連した技術として、熱ふく射を電力へ変換することを可能にする熱光起電力発電[1]や、大気窓を用いた放熱技術であるスカイラジエーター[2]、また我々が提案している電子デバイスからの放熱促進技術[3]等が挙げられる。

熱ふく射のスペクトル特性を制御する方法としては赤外領域で低い放射率を有する金属において周期的微細構造や多層膜構造といった共振器構造を形成する方法が多く報告されている。これによって共振波長における熱ふく射の放射または吸収を向上させ、一方でそれ以外の波長においては金属本来の低い放射率を示すため、高い波長選択熱放射特性に起因する高効率なふく射熱輸送が可能となる。しかし、高温においては金属の赤外放射率が上昇してしまうといった課題が存在する。金属の低い放射率は自由電子の長い平均自由行程に起因しているが、高温になると平均自由行程は短くなってしまい、放射率が上昇することで設計値通りのふく射熱輸送効率が得られない。

これに対し高温でも高い波長選択性を実現するため本研究では金属を用いずに低い放射率を実現することが可能な1次元フォトニック構造に注目した。1次元フォトニック構造とは結晶におけるエネルギーバンドギャップに対応するフォトニックバンドギャップを周期的に変調する屈折率によって実現するものであり、原理的にはフォトニックバンドギャップにおいてほぼ100%の反射率、すなわち非常に低い放射率の実現が可能である。周期的に変調する屈折率の差が大きいほどフォトニックバンドギャップ帯域が広いいため、大きな屈折率差を有するSiO<sub>2</sub>/Siの周期的積層構造がよく用いられる。屈折率は一般に真空の屈折率以下にはならないため、大きな屈折率を有する材料の選択が重要であるが、材料選択においては消衰係数が小さい必要があり、大きな屈折率を有し、且つ小さな消衰係数を有する材料は選択肢が少ない。

また、大気中で用いる場合は対流伝熱が存在するため、それによって熱輸送効率が低下してしまうという課題もある。したがって熱ふく射は透過する断熱構造も実現できれば対流・伝導伝熱が存在する環境下においても特定波長域の熱ふく射のみを輸送する超高効率熱輸送制御技術が実現できると考えている。

## 2. 研究の目的

本研究では上記で述べた高温でも変わらない高い波長選択熱放射特性および大気中でもふく射伝熱がメインとなる透明断熱構造を両立させた熱輸送制御デバイスを実現することを目的として、シリカエアロゲル/Siによる1次元フォトニック構造の作製と熱輸送特性評価を目的として研究を行った。このデバイスを実現することでFig. 1に示すように対流や伝熱が存在する大気中であっても特定波長域の熱ふく射のみを輸送する新たな熱輸送制御技術を創製することが最終的な研究の目的である。

本研究では真空の屈折率に匹敵する小さな屈折率を持つシリカエアロゲルに注目し、Si/SiO<sub>2</sub>シリカエアロゲルの1次元フォトニック構造を実現することでバンドギャップ帯域幅を広げ、高い波長選択性熱放射特性を実現する。また、シリカエアロゲルは非常に低い熱伝導率( $k=0.015 \text{ W/mK}$ )を持つことが報告されており、0.1mmの厚さでも約800°Cの温度差(熱流束=10 W/cm<sup>2</sup>想定)が生じる。本構造で熱源をコーティングできれば表面温度は小さくなり、対流伝熱を大幅に抑制することが可能となると考えられる。

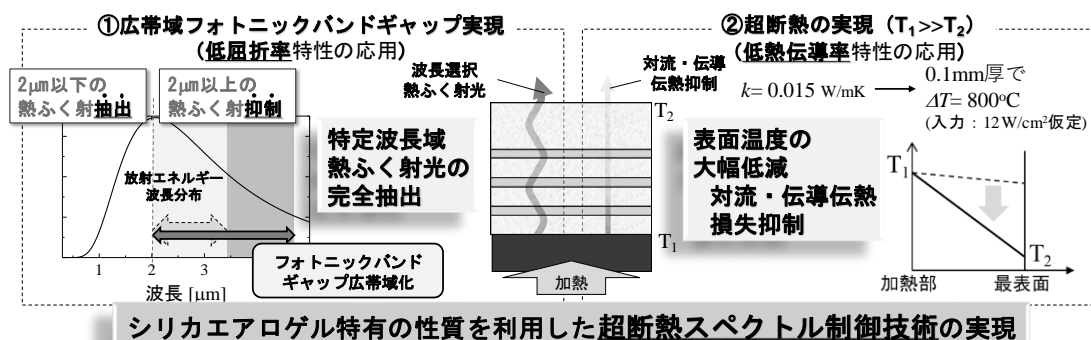


Fig. 1 Concept of this study

### 3. 研究の方法

本研究における研究項目はシリカエアロゲルを用いた 1 次元フォトニック構造の設計と作製および熱輸送特性の評価である。本研究で行った研究を以下に示す。

#### (1) サブミクロン厚のシリカエアロゲル薄膜作製および評価

シリカエアロゲルは以前から、その低熱伝導率特性から断熱材料として注目されており、超臨界乾燥を用いた作製手法に関する多くの報告がなされている[4]。また近年、サブミクロン厚の薄膜作製もいくつか報告されているが[5]、研究開発は途上であり、多層膜構造の実現もなされていない。したがって本研究ではまず 1 次元フォトニック構造実現のために必要なサブミクロン厚の薄膜作製を行った。作製はゾル原料を元にした超臨界乾燥によるエアロゲル薄膜形成法に基づいて行った。作製した膜の密度から気孔率を算出し、膜の光学特性および熱伝導率の推定を行った。

#### (2) シリカエアロゲルを用いた一次元フォトニック構造の材料選択

フォトニックバンドギャップ帯域幅は屈折率の周期的変調が大きいほど、すなわち、高屈折率材料の屈折率が大きいほど広がる。一方で材料が不透明では下層に光が到達しないため十分に消衰係数が低いことも求められる。できるだけ帯域幅の広いフォトニックバンドギャップを実現するため、数種類の材料に対して Rigorous Coupled-Wave Analysis 法を用いた光学シミュレーションを行い、最適な材料選択を行った。

#### (3) シリカエアロゲル/Si 多層膜作製

材料選択の結果、最適であると判断した Si を用い、シリカエアロゲル/Si の 1 次元フォトニック構造を作製した。フォトニックバンドギャップは層数が大きいほどブラッグ反射の効率がよく、波長選択性が高い。シミュレーションの結果 3 周期以上の層数で比較的高い波長選択性熱放射特性が得られることがわかり、3 周期の層数を有する 1 次元フォトニック構造の作製を行った。

#### (4) シリカエアロゲル/Si 多層膜の高温熱放射特性評価

作製したシリカエアロゲル/Si の 1 次元フォトニック構造の室温放射率測定と 600℃まで加熱した際の高温熱放射特性評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) サブミクロン厚のシリカエアロゲル薄膜作製および評価

シリカエアロゲル原料のゾルを基板上へスピコートすることでゾル薄膜を形成し、超臨界乾燥させることでシリカエアロゲル薄膜を作製した。作製した薄膜の断面像を Fig. 2 に示す。また放射率スペクトルに現れる光干渉特性によって膜厚を評価すると、スピコートの条件によって約 200nm~700nm の範囲で制御された薄膜を作製することができた。シリカエアロゲルの低屈折率特性および低熱伝導率特性は膜の高い気孔率に起因する。作製した膜の気孔率を評価するため、X 線放射率法によって膜の密度を評価したところ、約 70%の気孔率を有する薄膜が作製できていることがわかった。これより予想される屈折率は約 1.2、熱伝導率は 0.2 W/mK であり十分に低い特性を示している。他の報告例では気孔率が 90%以上のものも報告されていることから作製プロセスを最適化することでさらに気孔率は向上可能であり、低い屈折率および熱伝導率を実現することが可能になる。

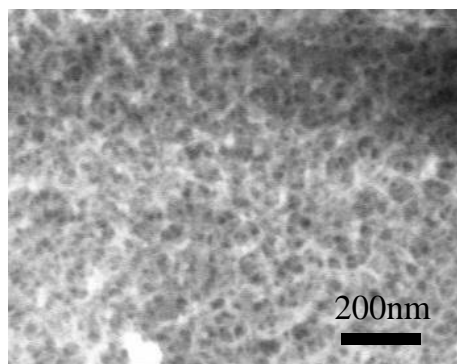


Fig. 2 Cross sectional view of fabricated silica-aerogel

#### (2) シリカエアロゲルを用いた一次元フォトニック構造の材料選択

広いフォトニックバンドギャップ幅を得るためにはできるだけ高い屈折率を有し、且つ消衰係数を有する材料が必要である。それらの条件を満たすものとして Si と  $\beta\text{-FeSi}_2$  を考え光学シミュレーションによって 4 周期の透過率スペクトルを計算した (Fig.3)。どちらの材料を用いた場合も 1.8 $\mu\text{m}$ ~4 $\mu\text{m}$  帯の数百度程度の物体からの主要熱放射波長帯域において広いフォトニックバンドギャップを有することが示された。ただし  $\beta\text{-FeSi}_2$  を用いた場合は熱放射を取り出したい 1.8 $\mu\text{m}$  以下の波長域において平均透過率が小さくなってしまっていることから、本研究では Si を用いることとした。

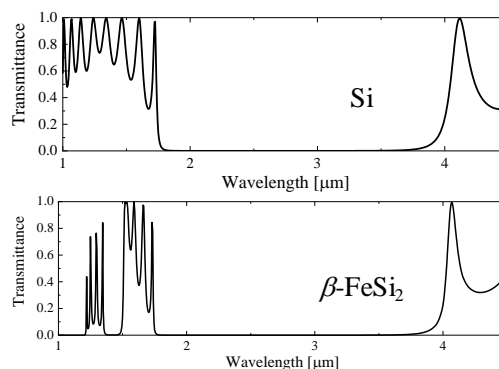


Fig. 3 Simulated transmittance spectra

### (3) シリカエアロゲル/Si 多層膜作製

表面研磨されたシリコン基板上にシリカエアロゲル/Si 多層膜を形成し、1次元フォトニック構造を作製した。まずシリカエアロゲルを形成し、その上にスパッタでSi膜を製膜し、シリカエアロゲルを作製していった。周期毎に測定した反射率スペクトルを Fig. 4 に示す。周期が増える毎にフォトニックバンドギャップが明確になるのが見て取れる。シリカエアロゲル表面はナノメートルオーダーの凹凸があるなど、シミュレーション通りの光学特性が実現できるか不安があったが、凹凸のサイズが十分に小さいためシミュレーション同様の薄膜を作製できており、シリカエアロゲル/Siを用いてもフォトニック構造を実現することができたと考えている。我々が知る限りシリカエアロゲル薄膜を用いた多層膜構造を世界で初めて実現することができ、今後、シリカエアロゲル薄膜の機能性膜としての応用が期待される。

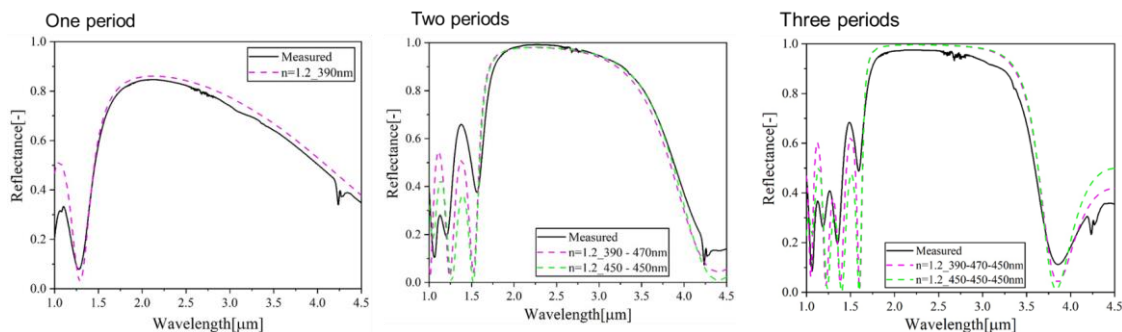


Fig. 4 Reflectance spectrum of each period 1D photonic crystal consist of Silica-aerogel/Si

### (4) シリカエアロゲル/Si 多層膜の高温熱放射特性評価

作製したシリカエアロゲル/Si フォトニック構造の高温熱放射特性を評価した。高温熱放射特性の評価は真空中において試料をカートリッジヒーターで加熱し試料から放射される熱放射をスペクトロメーターによって測定した。試料からの熱放射はピンホール等の光学系を介して制限された立体角成分のみの測定が可能となっており、試料を回転させることで  $0^\circ \sim 60^\circ$  までの放射角度成分に分解して測定することが可能となっている。また、試料温度は  $700^\circ\text{C}$  程度までの加熱が可能となっている。今回の測定結果の一つとして  $600^\circ\text{C}$  まで加熱した際の  $20^\circ$  方向における放射率スペクトルを Fig. 5 に示す。室温時の反射率から計算される放射率スペクトルと測定した高温放射率スペクトルを比較すると非常に近い傾向が得られていることがわかる。

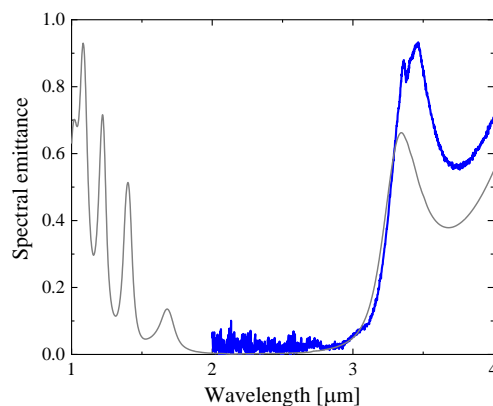


Fig. 5 Measured spectrum at  $600^\circ\text{C}$  (blue) and at room temperature (gray)

まず、フォトニックバンドギャップ域においては  $600^\circ\text{C}$  まで加熱しても非常に小さい放射率となっていることがわかる。スペクトロメーターの光検出感度の問題で短波長側のバンド端は見えていないものの、長波長側のバンド端は室温測定値とほぼ一致している。また、測定後の試料にも亀裂や剥離等見られず、少なくとも  $600^\circ\text{C}$  程度までの耐熱性があることがわかった。これよ本デバイスは  $600^\circ\text{C}$  程度で、高い波長選択熱放射特性を実現することが可能であることがわかった。

以上の研究より、シリカエアロゲル薄膜を用いた 1次元フォトニック構造を実現することができた。これによって従来の  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  を用いたものと比較して広いバンドギャップを実験的に示すことができた。これによりシリカエアロゲルの低熱伝導率特性を利用することで大気環境中においても特定波長の熱放射による熱輸送のみを実現する新たな熱マネジメント技術に結びつく基盤技術を構築することができた。

### <引用文献>

- [1] A. Kohiyama et al., Unidirectional radiative heat transfer with a spectrally selective planar absorber/emitter for high-efficiency solar thermophotovoltaic systems, *Appl. Phys. Express*, 9, 112302 (2016).
- [2] A.P. Raman et al., Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight, *Nature*, 515, 540-544 (2014).
- [3] S. Tsuda et al., Enhanced thermal transport in polymers with an infrared-selective thermal emitter for electronics cooling, *Appl. Therm. Eng.*, 113, 112-119 (2017).

- [4] J. Fricke, T. Tillotson, Aerogels: production, characterization, and applications, *Thin Solid Films*, 297, 212-223 (1997).
- [5] L. W. Hrubesh and J. F. Poco, Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications, *J. Non Cryst. Solids*, 188, 46-53 (1995).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Matsuura Daisuke, Shimizu Makoto, Yugami Hiroo	4. 巻 9
2. 論文標題 High-current density and high-asymmetry MIIM diode based on oxygen-non-stoichiometry controlled homointerface structure for optical rectenna	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 19639
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-019-55898-x	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 Liu Zhen, Shimizu Makoto, Yugami Hiroo	4. 巻 28
2. 論文標題 Quantitative evaluation of optical properties for defective 2D metamaterials based on diffraction imaging	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 5812-5821
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OE.385100	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 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 3件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Makoto Shimizu, Hiroki Akutsu, Shinichiro Tsuda, Masafumi Kumano and Hiroo Yugami
2. 発表標題 Forming of conformal multilayer on periodic microstructures for solar selective absorption
3. 学会等名 18th International Conference on Atomic Layer Deposition（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Makoto Shimizu, Fumitada Iguchi and Hiroo Yugami
2. 発表標題 Solar selective absorbers using submicron structures formed by spinodal decomposition
3. 学会等名 Progress in Electromagnetics Research Symposium（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Makoto Shimizu, Toshiro Abe, Fumitada Iguchi, Hiroo Yugami
2. 発表標題 Fabrication of Surface Microstructures Based on Spinodal Decomposition for High-Temperature Solar Selective Absorbers
3. 学会等名 16th International Heat Transfer Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Makoto Shimizu, Asaka Kohiyama, Kana Konno and Hiroo Yugami
2. 発表標題 Effective solar energy conversion based on spectral control of thermal radiation via monolithic absorber/emitter
3. 学会等名 Nano-Micro Conference 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水信, 阿部俊郎, 井口史匡, 湯上浩雄
2. 発表標題 透明導電酸化物埋め込み微細構造を用いた太陽光選択吸収材料
3. 学会等名 第55回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水信, 矢部雄斗, 小松山朝華, 井口史匡, 湯上浩雄
2. 発表標題 金属ナノ薄膜を用いた微小共振器構造からの低指向性準単色熱放射
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Asaka Kohiyama, Makoto Shimizu, Hiroo Yugami
2. 発表標題 Effective solar energy conversion via photon management in thermophotovoltaics
3. 学会等名 Applied Energy Symposium (AEAB2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Asaka Kohiyama, Makoto Shimizu, Hiroo Yugami
2. 発表標題 Unidirectional radiative heat transfer using monolithic cube absorber/emitter in solar-thermophotovoltaic systems
3. 学会等名 6th ASME International Conference of Micro/Nanoscale Heat and Mass Transfer (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Shimizu, Hiroo Yugami
2. 発表標題 Microstructure-based spectral shaping of thermal radiation for high-temperature solar selective absorbers
3. 学会等名 APTSE2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水信, 阿久津宏樹, 湯上浩雄
2. 発表標題 ALD法を用いたフォトニック構造の波長選択吸収特性向上
3. 学会等名 第56回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 松浦大輔、清水信、湯上浩雄
2. 発表標題 光レクテナのための酸素不定比性制御に基づくホモ界面MIMダイオード
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 清水信 他57名	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 556
3. 書名 次世代の太陽電池・太陽光発電 その発電効率向上、用途と市場の可能性	

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----