

研究報告書

「金属膜を持つ表面微細構造による放射エネルギーの波長制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 戸谷 剛

1. 研究のねらい

本研究のねらいは、波長制御加熱方式加熱炉や乾燥炉で発生する大きな熱損失を減らすことである。各種高機能フィルムや高性能電池の電極などの乾燥プロセスにおいて、可燃性のある溶剤を低温で乾燥させたいというニーズが高まっている。これまで乾燥炉で広く用いられてきた熱風加熱方式の加熱炉や乾燥炉だと、熱風の温度を下げる必要があり、乾燥時間の増加や製品価格の上昇につながっていた。足りない熱を放射で補う波長制御加熱方式の加熱炉や乾燥炉が考案されたが、ヒーター自身は全波長域で放射し、フィルターを用いて、溶剤の吸収する波長域のみを透過させて利用していた。したがって、溶剤の吸収する波長帯以外の放射は使われず、大きな熱損失につながっていた。そこで、ヒーター自身が溶剤の吸収する波長帯のみで放射を行えば、大きな熱損失を防げると考えた。この波長制御赤外線ヒーターを実現するために、表面微細構造による放射・吸収における波長選択メカニズムを解明し、溶剤が吸収する波長帯に放射を制御することを実現し、低価格、大面積、大量生産可能な波長選択性を持つヒーターの開発を目指すことを目標にした。具体的には、表面微細構造による電磁波の放射・吸収における波長選択メカニズムの研究、生産性を考慮した表面微細構造の作成方法の研究、表面微細構造を持つヒーターによる選択放射加熱効果の検証を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

「エネルギー高効率利用」として目指す課題は、溶剤の赤外線吸収帯にヒーターからの放射の波長を合わせることで、波長制御加熱方式乾燥炉で発生していた大きな熱損失を減らすことである。その中で本さきがけ研究として目指す課題は、溶剤の一つであるトルエンの 6.7 μm の吸収帯に放射の波長を合わせることで、ヒーターとして実用に耐える 10 cm \times 10 cm 以上の面積に微細構造を、低価格、大面積、大量生産可能な手法で開発をすること、波長制御赤外線ヒーターによる上記熱損失の低減効果を明らかにすること、である。

Au-Al₂O₃-Au のメタマテリアル構造(MIM 構造)によって、トルエンの 6.7 μm の吸収帯に放射率 0.8 以上のピークを持つ放射を合わせることができると示した。また、MIM 構造の放射のピークの位置は、改良した LC 回路モデルで予測される共振波長とよく一致することを実験によって示した。この成果により、改良した LC 回路モデルを使えば、材質、ピッチや金属体の直径、厚みと絶縁体の厚みを変えることで、溶剤の赤外線吸収帯の波長に放射の波長を合わせることが可能になった。

CREST エネルギー高効率利用のための相界面科学の長尾チームにより、コロイドリソグラフィ法で、数 cm 角の面積に、金属部に Al を用いた MIM 構造を作成し、波長制御放射ができることが、2014 年の前半から示されている。この成果をもとに、旭化成イーマテリアルズ株

式会社の山木様に、金属をAlにしたMIM構造の大面积化を相談したところ、フォトリソグラフィ法とウェットエッチング法を組み合わせるという生産性の良い方法で、15 cm 角のAl-Al₂O₃-AlのMIM構造を作成することに成功した。この大きさは、乾燥炉メーカーがヒーターとして使うために必要な10 cm 角以上の条件をクリアしている。

波長制御加熱方式乾燥炉と似た境界条件を作成し、ゾーン法による波長別の射度解析を行ったところ、放射率のピークが0.8である波長制御赤外線ヒーターを用いて加熱した方が、既存の放射率0.75の波長制御していない赤外線ヒーターで加熱するよりも、ヒーターへの入力電力を25%削減できることが分った。また、ヒーターへの印加電力をほぼ同じにした加熱実験を行ったところ、Al-Al₂O₃-AlのMIM構造を持つヒーター+全透過窓(CaF₂窓)の組み合わせが、黒色塗装ヒーター+6-8 μm透過フィルターよりも、トルエンを約40%早く乾燥できることが分った。

(2) 詳細

研究テーマA「表面微細構造による電磁波の放射・吸収における波長選択メカニズムの研究」

この研究テーマで、「エネルギー高効率利用」として目指す課題は、溶剤の赤外線吸収帯にヒーターからの放射の波長を合わせることである。本

さきがけ研究として目指す課題は、溶剤の一つであるトルエンの6.7 μmの吸収帯に放射の波長を合わせることである。

図1に金属-絶縁体-金属のメタマテリアル構造(MIM構造)の概念図を、表1に本研究で作成したMIM構造の諸元を示す。図2は作成したMIM構造の垂直放射率を示す。

図2の赤色の破線がトルエンの吸収帯の一つである6.7 μmを示す。図2より、上部金属部の直径 w が2.16 μmのMIM構造で、垂直放射率が、トルエンの吸収帯の一つである6.7 μmに一致していることが分かる。

高温での垂直放射率は黒体炉を用いて測定された。図3は、100, 200, 300 °Cにおける垂直放射率を示す。この図から放射率のピークがトルエンの6.7 μmの吸収帯にほぼ一致していることが分かる。このことから、300 °C程度の高温でも、MIM構造の放射率のピークはずれないと言える。一方、放射率のピーク以外の波長域で放射率が高い。これは、放物面鏡の焦点の位置と黒体炉の出口の位置がずれていて、バックグラウンドからの放射も測定しているためである。

MIM構造に電磁波が入射し、例えば、上部金属部がプラスになると、下部金属部はマイナ

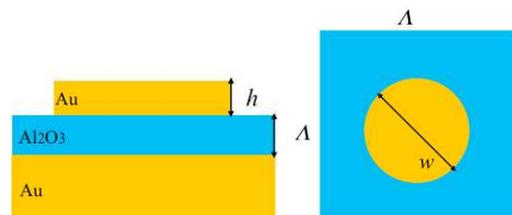


図1 MIM構造の概念図
(左:断面図、右:上面図)

表1 MIM構造の諸元

項目	記号	値
ピッチ	A	4.0 μm
上部金属部の材質		Au
上部金属部の直径	w	2.10, 2.16, 2.22 μm
上部金属部の厚さ	h	50 nm
絶縁体の材質		Al ₂ O ₃
絶縁体の厚さ	d	190 nm
下部金属部の材質		Au
下部金属部の厚さ	f	100 nm

スとなり、上部金属部と下部金属部の間に擬似的な電流ループが形成される。この電流ループと直交する方向に磁場が絶縁体内に形成される。絶縁体内の磁場の振動と上下の金属部の電流ループの振動との共振により、ある波長の磁場が絶縁体内に、電場が上下金属部間に定在する。この現象により、ある波長の電磁波を選択的に強く吸収、放射する。数値解析から良い一致をすることが知られている LC 回路モデル(図 4)を用いると共振波長は、

$$\lambda_{LC} = 2\pi c_0 \left(\frac{C_m + C_g - \sqrt{C_m^2 + C_g^2}}{C_g C_m (L_m + L_g)} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

となる。ただし、

$$C_g = \varepsilon_0 \frac{hw}{\Lambda - w}, \quad C_m = c' \varepsilon_d \varepsilon_0 \frac{w^2}{d},$$

$$L_e = -\frac{1}{\varepsilon_0 \omega^2 \delta} \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)}, \quad L_m = 0.5 \mu_0 d,$$

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi\kappa}$$

である。ここで、 π は円周率、 c_0 は真空中での光速、 ε_0 は真空の誘電率、 c' はキャパシタ表面の電荷分布を表すフィッティング変数(=0.22)、 ε_d は誘電体の誘電率、 ε' 、 ε'' はそれぞれ導電体の誘

電関数の実部と虚部であり、 κ は吸光係数、 μ_0 は真空の透磁率である。この LC 回路モデルから予測される共振波長は、 $7.26 \mu\text{m}$ であり、実験から得られた共振波長とは、 8.9% ずれることが分った。 10% 以下のずれではあるが、図 2 を見ると分かるように、トルエンの吸収ピークか

らは大きくずれてしまう。磁場の増強効果は、

上部金属部の下の絶縁体内で起こることに注目すると、上部金属部が絶縁体と接する面積が強く関係することが推察される。そこで、上記 LC 回路モデルの C_m を下式に変更する。

$$C_m = c' \varepsilon_d \varepsilon_0 \frac{\pi w^2}{4d}$$

この改良した LC 回路モデルを用いると、予測される共振波長は、 $6.68 \mu\text{m}$ で、実験値とのず

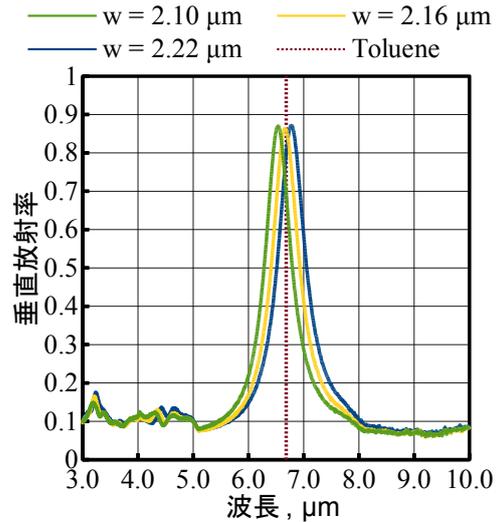


図 2 MIM 構造の垂直放射率

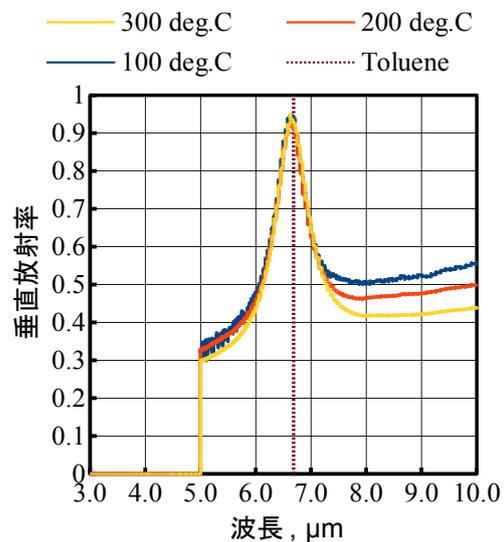


図 3 MIM 構造の高温での垂直放射率

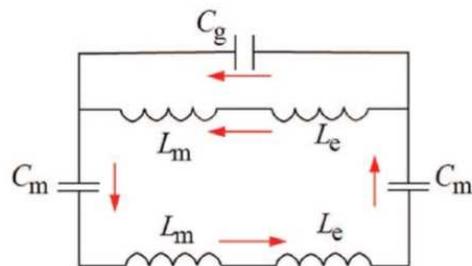


図 4 LC 回路モデル

れは 0.3 % と非常に良く一致することが分った。以上から、改良した LC 回路モデルを用いることにより、材質、ピッチ Λ や金属体の直径 w 、厚み h と絶縁体の厚み d を変えることで、溶剤の赤外線吸収帯の波長に放射の波長を合わせることができる。

研究テーマ B「生産性を考慮した表面微細構造の作成方法の研究」

本さがけ研究で解決を目指す課題は、ヒーターとして実用に耐える 10 cm×10 cm 以上の面積に微細構造を、低価格、大面積、大量生産可能な手法で開発をすることである。図 2 に垂直放射率を示した MIM 構造は、電子線リソグラフィ法で作成されている。電子線描画で 12.8 mm×12.8 mm の範囲に微細構造を作成しようとすると、電子ビーム描画装置 ELS-F125-U で 24 時間かかる。また、金属部に高価な金を用いていることが課題である。

情報交換をしている CREST エネルギー高効率利用のための相界面科学の長尾チームにより、電子線描画を行わないコロイドリソグラフィ法で、数 cm 角の面積に、金属部に Al を用いた MIM 構造を作成し、波長制御放射ができることが示された[1]。さらに、この成果を受け、旭化成イーマテリアルズ株式会社の山木様に、金属を Al にした MIM 構造の大面積化を相談したところ、フォトリソグラフィ法とウェットエッチング法を組み合わせるという生産性の良い方法で、15 cm 角の MIM 構造を作成することに成功した。図 5 は、15 cm 角の MIM 構造パネルを 90 cm 角の範囲に並べたものである。

[1] D.T. dao, K. Chen, S. Ishii, A. Ohi, T. Nabatame, M. Kitajima, T. Nagao : "Infrared Perfect Absorbers Fabricated by Colloidal Mask Etching of Al-Al₂O₃-Al Trilayers", ACS PHOTONICS, 2[7] (2015) 964-970 DOI:10.1021/acsp Photonics.5b00195

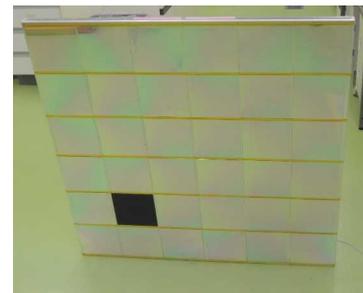


図 5 90 cm 角 MIM 構造パネル

研究テーマ C「表面微細構造を持つヒーターによる選択放射加熱効果の検証」

「エネルギーの高効率利用」で解決を目指す課題は、波長制御加熱方式乾燥炉で発生していた大きな熱損失を減らすことであり、本さがけ研究で解決を目指す課題は、波長制御赤外線ヒーターによる上記熱損失の低減効果を検証することである。

波長制御加熱方式乾燥炉と似た境界条件を作成し、ゾーン法による波長別の射度解析を行ったところ、放射率のピークが 0.8 である波長制御赤外線ヒーターを用いて加熱した方が、既存の放射率 0.75 の波長制御していない赤外線ヒーターで加熱するよりも、ヒーターへの入力電力を 25 % 削減できることが分った。図 6 にトルエンを加熱した加熱実験結果を示す。黒色塗料面に 24.86 W 印加した時の蒸発量は 10 分間で 0.324 g であった。一方、Al-Al₂O₃-Al の MIM 構

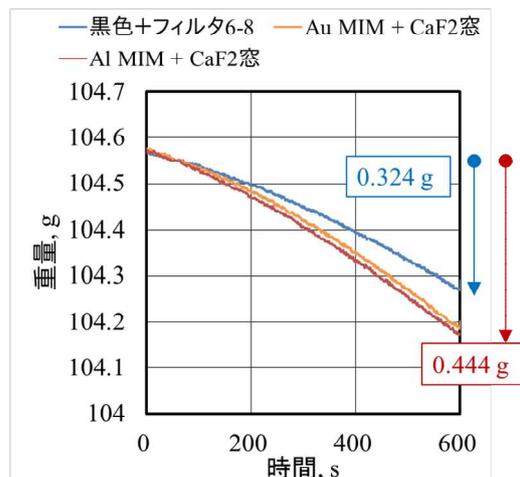


図 6 トルエンの加熱実験結果

造面に、20.23 W 印加した時の蒸発量は 0.444 g であった。この結果より、1 g のトルエンを乾燥させるのに必要な熱量は、黒色塗装面+6-8 μm フィルタでは 40.6 kJ 必要であるのに対し、Al-Al₂O₃-Al の MIM 構造+CaF₂ 窓の組み合わせでは 27.3 kJ で済むことになり、約 40 % の電力削減効果があることが分った。

3. 今後の展開

トルエン単体であれば、波長制御赤外線ヒーターの方が、電力削減効果が大きいことを示すことができたので、次は、トルエンと溶質が混ざった系や異なる溶剤について、電力削減効果を検証したい。最終的には、乾燥の分野で期待されている短時間での低温乾燥を実現したい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

研究目的の達成状況は、研究テーマAとしては、目標としていたトルエンの吸収帯に放射する波長帯を合わせることができたので 100 %達成できたと感じている。研究テーマBとしては、他チームの結果を参考にしつつ、企業の技術を使うことで、大面積化できたので、結果だけを見れば 100 %達成できたと感じている。一方、自己の持つ技術ではないので、さきがけ研究者としては 50 % の達成度に留まるのかもしれない。研究テーマCとしては、波長制御ヒーターによる溶剤を加熱できる事と電力削減効果を検証できたので、達成度は 100 %と感じている。

研究成果の社会・経済への波及効果としては、大きいと考えている。溶剤の吸収帯に放射の波長を合わせる加熱方法で短時間で乾燥できることを示した研究成果は、短時間での低温乾燥に道を開くものであり、短時間の低温乾燥ができれば、各種発光デバイス、電池の正負極材およびセパレータ、セラミックコンデンサ、食品、医薬品の製造工程や、特にプリンタブルエレクトロニクスと呼ばれる塗布乾燥を用いて製造される電子材料全般で、省エネルギーだけでなく、高性能化や低価格化を実現できるので、波及効果は大きいと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さきがけ研究は、金属膜表面の微細構造の設計・実現により、特定波長のみのふく射エネルギー放射を可能とする技術の実用化を目指す課題です。提案当初は、ヒートポンプ等の廃熱放出に適用する方針でしたが、研究会・領域会議での議論・意見交換、また領域アドバイザーの指導により、特殊・省エネ型ヒータへと適用先を転換したものであり、その過程における柔軟性、多様性は評価します。

有効な結果が出つつありますが、残念ながら、現時点での研究は未了であり、エネルギー高効率利用に資するという当領域の目標への寄与は今後に期待します。

一方、現在はサンプルの設計・試作等の実用化研究が中心であり、今後は研究者自身の科学的なオリジナリティを打ち出し、企業との連携を深めること等により、大面積化を含めスピード感を持って、さらなる研究を推進し実装に繋げることを期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Tsuyoshi Totani, Toshio Irokawa, Minoru Iwata, Masashi Wakita, Harunori Nagata, Radiation Enhancement by Metal Film on Micro Cavities in Resin, 2015, Proceeding of the 15th International Heat Transfer Conference, DOI:10.1615/IHTC15.rad.008771.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件

1.

発 明 者: 戸谷 剛、櫻井 篤、近藤 良夫

発明の名称: 赤外線ヒーター

出 願 人: 国立大学法人 北海道大学、国立大学法人 新潟大学、日本碍子株式会社

出 願 日: 2015/9/4

出 願 番 号: 特願 2015-175068

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

[主要な学会発表]

- 戸谷 剛, 櫻井 篤, 近藤 良夫, 脇田 督司, 永田 晴紀, 金属膜を持つ表面微細構造の放射率, C121, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2015, 2015 年 10 月 24 日, 吹田市, 2015.
- 戸谷 剛, 櫻井 篤, 近藤 良夫, 脇田 督司, 永田 晴紀, 表面微細構造と放射波長制御, 「材料シンポジウム」ワークショップ, 719, 2015 年 10 月 14 日, 京都市, 2015.
- 戸谷 剛, 色川俊雄, 脇田 督司, 永田 晴紀, 表面微細構造による放射波長制御に及ぼす形状の効果, 第 52 回日本伝熱シンポジウム, G122, 2015 年 6 月 3 日, 福岡市, 2015.
- Tsuyoshi Totani, Radiation Control by Micro-cavities in Resin with Metal Film, Workshop on Thermal Issues for Hydrogen and Related Energy Systems, 2015 年 2 月 4 日, 福岡市, 2015. (招待講演)
- Tsuyoshi Totani, Toshio Irokawa, Minoru Iwata, Masashi Wakita, Harunori Nagata, Radiation Enhancement by Metal Film on Micro Cavities in Resin, The 15th International Heat Transfer Conference, IHTC15-8771, 12 August 2014, Kyoto, 2014

6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
企業	乾燥炉メーカー	情報交換、意見交換	波長制御加熱方式乾燥炉のニーズの提供、研究成果の紹介
企業	旭化成エーマテリアルズ株式会社 山木 宏 氏	試料提供、意見交換	硬化後、ガラス質材料となるインプリント法による試料の提供

CREST	NIMS 長尾 忠昭 氏	情報交換	MIM 構造の低価格・大面積化に関する情報交換
-------	--------------	------	-------------------------

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について(公開)

当初の研究課題を、ヒートポンプの排熱部から周囲空間への放熱において、対流伝熱に加えて金属膜被覆の表面微細構造を有する伝熱面を採用して放射伝熱を飛躍的に増進させ、ヒートポンプ効率を大幅に向上させることにおいていた。しかし、放射伝熱面を大きく取る必要があることが研究を進めるうちに分かり、実用化が見込めないということで、研究課題を従来の波長制御放射方式乾燥炉で発生していた大きな熱損失を、波長制御赤外線ヒーターを開発することで解決することに修正した。

(3)さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと(公開)

研究を行ってから実用化先を考えるのではなく、実用化先を先に考え、実用化するまでに存在する課題を整理し、その課題を解決するために、研究項目を設定する研究方法を学びました。