

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「エネルギー高効率利用のための相界面  
科学」  
研究課題「セラミックスヘテロ層における界面電磁  
場制御と熱エネルギー利用」

## 研究終了報告書

研究期間 2013年10月～2019年3月

研究代表者：長尾 忠昭  
(物質・材料研究機構 グループリーダー  
・MANA主任研究者)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究では、物質内部の性質に由来する光・熱物性と、物質の相界面におけるナノ構造制御による電磁場制御の二つの側面とをリンクさせ、光エネルギーを完全に熱エネルギーに変換する、あるいはその逆過程を実現するための方法論とその利用方法の開拓を進めた。NIMS 光機能創発グループでは、ベースメタルや耐熱性の金属・合金、金属性セラミックス、ドープ半導体のなかからプラズモニック材料として適した材料の探索と開発を行い、そして、それらの材料の相界面での分極や、そこに局在した電磁波に起因する高効率な光熱変換現象や光電変換現象を探索した。具体的には、中赤外帯域で特定波長のみに応答する、非冷却型の分光型赤外線センサーの開発を推進し、焦電型、熱電型、ボロメーター型センサーで  $0.5\mu\text{m}$  波長分解能を実現した。また、Gires-Tournois 型波長選択素を持つ焦電型センサーでは、世界最高分解能である波長分解能  $0.02\mu\text{m}$  を持つ非冷却赤外線センサーを実現した。これら試作したセンサーは、世界トップレベルの波長分解能を持ち、検出感度も  $D^* \sim 10^7 [\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}]$  以上に達し、産業応用が十分射程距離に入るセンサーである。今後熱マネジメントを入れた最適設計を行い、真空封止を行い、ボロメーター検知器の性能を高めることで、イメージングが可能となる  $D^* \sim 10^9 [\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}]$  台の達成が見込まれる。そして、これらの成果を、社会・産業における真温度センシングと熱エネルギー制御・省エネルギー化へとつなげる事を目指す。また、この赤外分光センサーは、非接触物質検知の可能性も持つため、工場ラインの品質モニタリング、薬品や爆発物の化学センサー、微量ガスモニターや毒ガス検知システム、燃焼診断、LiDAR、医療における呼気診断や秘話通信など、個々の用途に合わせた最適化を行うことで、今後の展開が期待できる。

28 年度からは、北大・セラミックスメーカー加熱炉グループが参画し、波長制御型の赤外線エミッターエレメントの加熱炉への組み込み試験と伝熱解析を行った。金属-絶縁体-金属構造 (Metal-Insulator-Metal: MIM 構造) をふく射構造として用いた、低温かつ高効率な赤外線乾燥炉用のヒーターエレメントの試作を進め、このエレメントを真空封止し組み込んだ省エネ低温乾燥炉をセラミックスメーカーに設置した。試作した乾燥炉を用いてトルエン、イソプロピルアルコールなどの溶剤の乾燥を実施し、解析した結果、乾燥室温度の低減、乾燥速度の向上等が確認できた。これにより、ヒーターのふく射エネルギーの高効率利用と共に、電池材料や精密プラスチック製品など、高付加価値製品の精密加工に向けた応用への可能性を拓いた。

本プロジェクトでは、当初は材料探索を起点とするボトムアップ型の研究を提案したが、次年度に大幅に軌道修正を行い、赤外線真温度センシングと省エネ・低温乾燥をメインの出口として設定し、そのための狭帯域波長選択性を持つ赤外デバイス開発とその実証研究を、全力投球して進めた。これらの開発研究が軌道に乗り成果が出始めた 29 年度からは、それまでペンディングとしていた、ボトムアップ型のセラミック系プラズモニック材料の材料探索研究を再開し、その実証研究に着手した。具体的には、窒化物ナノ粒子を担持した透明セラミックウールや多孔体による光熱変換の実証、高結晶性酸化物プラズモニック薄膜の合成、高配向性ホウ化物によるプラズモニック薄膜を用いた高耐熱性エミッターの実証、など、当 CREST 発のオリジナルなプラズモン材料を提案した。これらの材料は赤外帯域の光物性自体が基礎科学的にも興味深く、今後の研究対象として大きな可能性を持つ。本研究では、これらの材料を、電磁界解析によるデバイス設計を通して取捨選択と合成の最適化を行い、その上で製作に用いることで、本プロジェクトの出口にマッチした性能を持つデバイスを実現した。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

1. 波長選択型の狭帯域赤外線完全吸収を実現する、相界面アプローチを提案した。そのための材料選択指針も含めて、デバイスを提案・製作し、実証を進めた。具体的には、①局在プラズモン共鳴と相界面での鏡像効果の利用、②相界面を伝搬するプラズモンポラリトンの表面波共鳴の利用、③Gires-Tournois 型エタロンにおける金属との相界面での損失効果の利用、の3方式を、出口の形態に応じて提案し、超狭帯域(0.02 $\mu\text{m}$ )波長分解能や完全吸収(吸収率98%)を実現した。
2. 赤外線、太陽熱によるエネルギー変換現象について、以下の新しい知見を見出した。①波長制御赤外線ヒーターにより、特定分子の振動モードに加熱波長が一致する場合、低温・高効率乾燥が実現できることを証明した。②ナノ粒子の太陽光光熱変換と局所ナノ加熱効果により、太陽光 $\Rightarrow$ 水の蒸発のエネルギー変換効率が90%に達することを見出した。③波長選択型光熱変換メタマテリアルを用いることで、スピン流の波長選択励起が可能であることを見出した。
3. 波長選択型赤外線デバイスの性能を高めるため、あるいは高温で使える高耐温プラズモニック材料の開発のための指針を提案し、本CREST発のオリジナル材料を開発した。具体的には、① $\mu\text{m}$ スケールの巨大ドメインサイズで、[001]方向に配向する高品質酸化チタン超薄膜を合成し、これに重金属をドーブすることで中赤外帯域で良好なプラズモニック特性を示すことを見出した。②ウエハスケールで結晶方位が正確にそろい、[001]配向する高品質六ホウ化ランタンの成膜法の開発に成功し、高耐温かつ、近赤外帯域で高いプラズモニック特性を持つ材料を実現した。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 0.1 $\mu\text{m}$ より高い波長分解能を持つ分光型赤外線センサーを用い、マルチバンド計測を行うことにより、放射率の影響を考慮した真温度計測の方法を提案した。例えば、0.05 $\mu\text{m}$ の波長分解能を持つ場合、室温から700 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度範囲において、1-5Kレベルの精度で真温度計測や、材料の種類状態などを判別できることを提案した。温度と放射率の同時決定が可能なフィッティング法を提案し、多数の材料に対してフィージビリティスタディを行い、建材で使われる多くの実用材料においてこの方法が適用可能であることを見出した。
2. 狭帯域な赤外線波長選択性の実現のための相界面電磁場制御法とそのための最適なセラミックス材料を提案し、材料とデバイスを実際開発した。Auを用いた3-4 $\mu\text{m}$ の中赤外線センサーにおいて0.02 $\mu\text{m}$ の波長分解を達成した。この分解能は赤外バンドパスフィルターを用いない小型なオンチップ型波長識別赤外線素子として、世界最高性能である。また、高耐温セラミックスを用いた波長制御赤外線ヒーター素子の開発においても、1200 $^{\circ}\text{C}$ の超高温における安定動作と、波長分解能0.07 $\mu\text{m}$ をもつヒーター素子を実現した。
3. 数 $\mu\text{m}$ スケールのサイズのドメインを持ち[001]配向する平坦なTiO<sub>2</sub>膜を製作し、これにNbをドーブすることで良好な赤外プラズモニック特性をもつ材料にできることを見出した。続いて、cmスケールにわたって[001]方向に配向した高品質六ホウ化ランタン薄膜の合成法を見出し、これを用いて3.1 $\mu\text{m}$ の波長で64nmの半値幅を持つ狭帯域赤外完全吸収構造を開発した。このエミッターは、共同先企業の生産ラインの条件である、窒素雰囲気中700 $^{\circ}\text{C}$ での安定動作をクリアした。

< 代表的な論文 >

M. Kumar, N. Umezawa, S. Ishii, T. Nagao, “Examining the Performance of Refractory Conductive Ceramics as Plasmonic Materials: A Theoretical Approach”, ACS PHOTONICS, vol.3, No.1, pp.43-50, 2016

T. Yokoyama, T. D. Dao, K. Chen, S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, M. Kitajima, T. Nagao, “Spectrally Selective Mid-Infrared Thermal Emission from Molybdenum Plasmonic Metamaterial Operated up to 1000°C ”, Advanced Optical Materials, Vol.4, No.12, pp.1987-1992, 2016

Thang Duy Dao,\* Satoshi Ishii, Anh Tung Doan, Yoshiki Wada, Akihiko Ohi, Toshihide Nabatame, Tadaaki Nagao, “On-Chip Quad-Wavelength Pyroelectric Sensor for Spectroscopic Infrared Sensing,” Advanced Science, 2019 印刷中

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 光機能創発グループ

研究代表者：長尾 忠昭（物質・材料研究機構国際ナノアーキテクニクス研究拠点  
グループリーダー・MANA主任研究者）

研究項目

- ・高耐熱型のプラズモニック材料や誘電体ヘテロ層界面における電磁場制御と  
ふく射スペクトル制御
- ・狭帯域波長選択型赤外線センサーの開発と真温度計測への応用

#### ② 加熱グループ

主たる共同研究者：戸谷剛（北海道大学大学院工学院 教授）

研究項目

- ・界面電磁場制御技術の乾燥炉への適用と実用化

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

相界面領域内において、東芝・萩原剛アドバイザー、電力中研・斎川路之アドバイザー、東北大・圓山Tと、波長識別型赤外線デバイスの出口についての意見交換を行った。領域内連携では、CREST-さきがけ間共同研究として、東北大・内田健一研究員と赤外メタマテリアルによる波長選択型スピネーバック素子の開発を行い APL Photonics 誌に論文発表した。また、CREST内連携として東北大・圓山Tとの赤外線多波長計測による、非接触温度計の検討を進めた。

国外との連携は、インド理科大学院の Prof. K.K. Nanda 研究室と紫外・近赤外光用の波長変換材料の研究を行い（論文投稿中）、ノースウェスタン大学の Prof. R.P.H. Chang 研究室とインジウム酸化錫の赤外プラズモンアンテナの共同を行い、Adv. Func. Mat. 誌に論文を発表した。国内では京都大学・田中勝久研究室と窒化チタンの光熱変換デバイスの研究を進め（NanoCUPAL 若手支援課題に発展）、横浜国立大学・武田淳教授研究室（科研費基盤研究Bに発展）とはラマン顕微鏡により、多層グラフェンのフォノン減衰の位置依存性や、高強度THz分光による半金属ビスマスのフォノンダイナミクスと非線形応答の研究を行った。これらの連携は、CRESTからは派生し分離したが論文発表に結び付き、新たなテーマとして科研費など予算獲得にもつながったため、連携先との共同を今後も強化し進めてゆく予定である。

本CRESTのテーマの一環として、国立台湾大学とは耐熱プラズモニック合金について、また、台湾国立交通大学とはタムプラズモン赤外エミッターの共同研究を行い、論文を発表した。現在、北海道大学、セラミックスメーカー、CREST山梨大・宮武Tとの共同で、高分子固体電解質の波長選択乾燥のテーマで研究を進めている。これらの共同先とは、本CREST修了後も連携を続け、出口に向けた基礎材料研究を行う予定である。また、本CRESTを契機に本領域総括・花村教授の主催のふく射勉強会や熱物性分野の会議などにも参加し、意見交換と情報共有を進めた。この勉強会と本CREST領域の交流を契機として、東大塩見淳一郎教授、新潟大・櫻井篤教授への協力、国内電気炉メーカー等との共同開発がスタートし、論文執筆や、共同研究へと発展した。

企業連携としては、車載部品メーカー、電機メーカー2社、センサーシステムメーカー1社と、赤外線センサーに関する秘密保持契約やフィージビリティスタディ契約、共同研究契約を締結し、化学メーカー、自動車内装部品メーカー、金属材料メーカーとは窒化チタンナノ粒子や酸化物ナノ粒子による太陽熱光熱変換の応用や新たな材料開発について、共同研究契約締結した。プラスチックメーカー、電子顕微鏡部品メーカーとは、派生研究で発見した紫外光用波長変換材料を、プラスチック蛍光体、あるいは電子線検出用シンチレーター材料として共同研究を進めている。電気炉メーカーとはIT機器内プラスチック部材の乾燥用の赤外線乾燥炉用として、当チームで開発

した波長制御型赤外線エミッターの特許を元に、製造ライン導入を目指し、共同研究契約を締結し研究を開始した。これらはすべて国内企業であり、共同の多くは 50－400 万円規模の小規模な共同であるが、フイージビリティスタディー後の契約延長や、A－STEPへの応募を検討中の企業もあり、連携を強化し、さらに発展する可能性を持つものもある。