

自己組織化微細構造を用いた

熱物性制御

九州工業大学大学院工学府

柏木 誠

目次

第1章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	自己組織化による微細構造体の作製	4
1.3	ナノ・マイクロ周期構造体と熱物性制御	5
1.3.1	ナノ・マイクロ周期構造体による熱伝導特性制御	5
1.3.2	ナノ・マイクロ周期構造体による熱ふく射特性制御	6
1.4	研究目的と本論文の構成	7
第2章	自己組織化による微細構造作製手法	9
2.1	はじめに	9
2.2	呼気像法によるナノ・マイクロ周期構造体の作製	11
2.2.1	作製方法	13
2.2.2	作製したポーラス膜の観察及び周期性評価	15
2.2.3	温湿度条件の検討	18
2.2.4	成膜過程での水滴形成および成長の観察	21
2.2.5	水滴生成過程の数値解析	24
2.2.6	ナノポーラス膜の作製	28
2.3	アルミニウムの陽極酸化によるナノ周期構造体の作製	30
2.3.1	作製方法	32
2.3.2	電流密度の孔構造への影響	35
2.4	移流集積法によるマイクロ周期構造体の作製	37
2.4.1	作製方法	37
2.4.2	作製した周期構造体の観察	39
2.4.3	二次元フーリエ解析による周期性評価	41
2.5	まとめ	46
第3章	自己組織化微細構造による熱伝導特性制御	47
3.1	はじめに	47
3.2	フォノン気体モデルによる数値解析	47
3.3	ナノ・マイクロ周期構造を有する熱電半導体薄膜の作製方法	51
3.4	呼気像法により作製したポーラス膜による熱物性制御	55

3.5	二段階陽極酸化法により作製したポーラス構造体による熱物性制御 . . .	58
3.6	まとめ	61
第4章	自己組織化微細構造による熱ふく射特性制御	63
4.1	はじめに	63
4.2	熱ふく射特性の測定手法	64
4.2.1	垂直入射-垂直反射スペクトルおよび垂直吸収スペクトルの測定 方法	64
4.2.2	垂直入射-半球反射スペクトル測定方法	66
4.2.3	半球放射スペクトル測定方法	68
4.2.4	指向放射スペクトル測定方法	70
4.3	マイクロ周期構造体の熱ふく射特性	72
4.3.1	測定結果	72
4.4	金属コーティングしたマイクロ周期構造体の熱ふく射特性	79
4.4.1	サンプルの作製手法および評価	79
4.4.2	垂直放射スペクトルの測定結果および数値解析結果	83
4.4.3	指向放射スペクトルの測定結果および数値解析結果	90
4.5	まとめ	93
第5章	結論	95
付録A		109
A.1	熱ふく射特性測定装置の測定結果の妥当性評価	109
A.2	表面の拡散性が赤外領域の電磁波に与える影響の考察	112

目次

1.1	先行研究におけるナノ構造材料 (a) ナノコンポジット, (b) ナノ結晶, (c) ナノワイヤ . . .	3
2.1	呼気像法による周期構造膜の形成過程概略図	12
2.2	構造体作製装置概略図	14
2.3	光学顕微鏡による構造体観察画像	16
2.4	AFM のよる表面形状測定結果	16
2.5	干渉実験による光学模様	17
2.6	孔径に対する雰囲気湿度の影響	20
2.7	孔径に対する雰囲気温度と成膜溶液温度との温度差の影響	20
2.8	水滴形成過程観察実験装置概略図	22
2.9	水滴の形成過程の観察結果 (A:高温時 (9 °C), B:低温時 (8 °C))	22
2.10	水滴同士の合体過程の観察結果	23
2.11	水滴生成モデル	26
2.12	クラスタ分布図	27
2.13	クラスタの成長予測	27
2.14	冷却時間制御により作製したポーラス膜の AFM 測定結果	29
2.15	アルミニウムの陽極酸化における酸化皮膜形成モデル	31
2.16	実験装置概略図	33
2.17	二段階陽極酸化法のナノ構造体作製プロセス	33
2.18	二段階陽極酸化法のナノ構造体形成過程の SEM 観察画像	34
2.19	電流密度の孔径への影響	36
2.20	サンプル作製装置概略図	38
2.21	サンプル作製プロセスの概略図	38
2.22	作製サンプルの SIM 観察画像	40
2.23	周期性評価結果 (範囲: 75 μ m \times 75 μ m)	43
2.24	周期性評価結果 (範囲: 188 μ m \times 188 μ m)	44
2.25	周期性評価結果 (範囲: 500 μ m \times 500 μ m)	45
3.1	フォノン気体モデルによる累積格子熱伝導率計算結果	50
3.2	フラッシュ蒸着概略図	53
3.3	フラッシュ蒸着装置	53
3.4	SEM による原料粉体観察画像	54
3.5	SEM による表面観察画像	56
3.6	SEM による断面観察画像	56
3.7	SEM による断面観察画像	56
3.8	熱伝導の様子	57
3.9	時間経過に対する低温部における温度変化	57
3.10	ナノポーラス構造基板の SEM 観察画像	60
3.11	ナノポーラス熱電半導体薄膜の SEM 観察画像	60
4.1	FT/IR300 の光学系概略図	65
4.2	積分球を用いた半球反射スペクトル測定の光学系概略図	67
4.3	半球放射スペクトル測定装置概略図	69
4.4	指向放射スペクトル測定装置概略図	71
4.5	垂直入射-垂直反射スペクトルおよび垂直吸収スペクトル測定結果 (2 μ m)	74
4.6	垂直入射-垂直反射スペクトルおよび垂直吸収スペクトル測定結果 (3 μ m)	74

4.7	半球放射スペクトルおよび半球反射スペクトル測定結果 ($2\mu\text{m}$)	75
4.8	半球放射スペクトルおよび半球反射スペクトル測定結果 ($3\mu\text{m}$)	75
4.9	数値解析結果	76
4.10	完全周期モデル	77
4.11	欠陥含有モデル	77
4.12	数値解析結果	78
4.13	作製したサンプルの SEM 観察画像	81
4.14	計算モデル	82
4.15	垂直放射スペクトルの測定結果および計算結果	85
4.16	周期構造金薄膜モデル	86
4.17	周期構造金薄膜モデルの計算結果	86
4.18	金属コーティング微粒子配列構造モデルの表面電場解析結果	87
4.19	周期構造金薄膜モデルの表面電場解析結果	88
4.20	金属コーティング微粒子配列構造モデルの電場解析結果	89
4.21	指向放射スペクトル測定結果	91
4.22	指向放射スペクトル数値解析結果	92
A.1	垂直放射率および垂直入射-半球反射率の測定結果の比較	111
A.2	垂直入射-垂直反射率と垂直入射-半球反射率との比較結果 ($2\mu\text{m}$)	113
A.3	垂直入射-垂直反射率と垂直入射-半球反射率との比較結果 ($3\mu\text{m}$)	113

表 目 次

3.1 熱電半導体材料の計算パラメータ	50
-------------------------------	----

第1章 序論

1.1 はじめに

近年、微細加工技術が発達したことで、ナノ・マイクロスケールでの加工が可能となった。これらの発達した微細加工技術によれば、図 1.1 に示すようなナノコンポジット、ナノ結晶およびナノワイヤ [1-3] といった微細構造体を作製することが可能である。これらの微細構造体を利用すれば、電気、光学または熱物性を変化させることが可能であることが、近年の研究により示されている [4, 5]。また、これらの研究成果を応用し、微細構造体による物性制御技術の確立のための応用研究がなされている。この微細構造体を用いた物性制御技術は、太陽電池 [6, 7]、熱光起電力発電 [8-11] および熱電発電 [4, 5, 12, 13] や、各種センサ [14-16]、ナノ・マイクロレーザ [17, 18] 等をはじめとし、さまざまな技術応用が広がっている。これらの研究によれば、従来と同じ材料を用いたとしても、物性の壁を超えた高効率化または高感度化が可能となる。したがって、研究レベルに留まらず、産業界からも高い期待を注目を集めている。

制御対象となる物性には、上記のように電気物性、光学物性、熱物性等さまざまあるが、その中でも、近年、特に熱物性の制御技術が注目を集めている [1, 12, 19-22]。熱とはいわばエネルギーであるため、熱輸送に関わる熱物性を制御することが可能となれば、さまざまなエネルギー変換デバイスの超高効率化や省エネルギー化が可能となる。したがって、産業界のみならず、さまざまな分野から、熱輸送を制御可能とする熱物性制御技術が求められている。しかしながら、ナノ・マイクロ構造体における構造と熱輸送との関係は未だ明らかとなっていない点が多い。したがって、熱物性制御技術を確立するためにも、それらの関係を明らかとすることが求められている。

一方で、物性制御のためのナノ・マイクロ構造体の作製手法についても問題がある。一般に、ナノ・マイクロ構造体の作製は、リソグラフィやエッチングに代表されるトップダウン型プロセスにより作製されている [23, 24]。このトップダウン型プロセスは、非常に制御性に優れ、再現性高くナノ・マイクロスケールの構造体を作製することが可能である。しかしながら、このトップダウン型プロセスには、真空装置等の非常に高価な装置や原材料が必要、工程数が多いために構造体の作製に長い時間が必要、使

第 1 章 序論

用できる原材料が限られているといった欠点がある。このため、製品化に必要不可欠である大量生産が非常に難しく、産業応用が進んでいないという問題がある。したがって、大量生産が可能なよう、容易かつ大面積にナノ・マイクロ構造体を作製可能な手法が求められている。

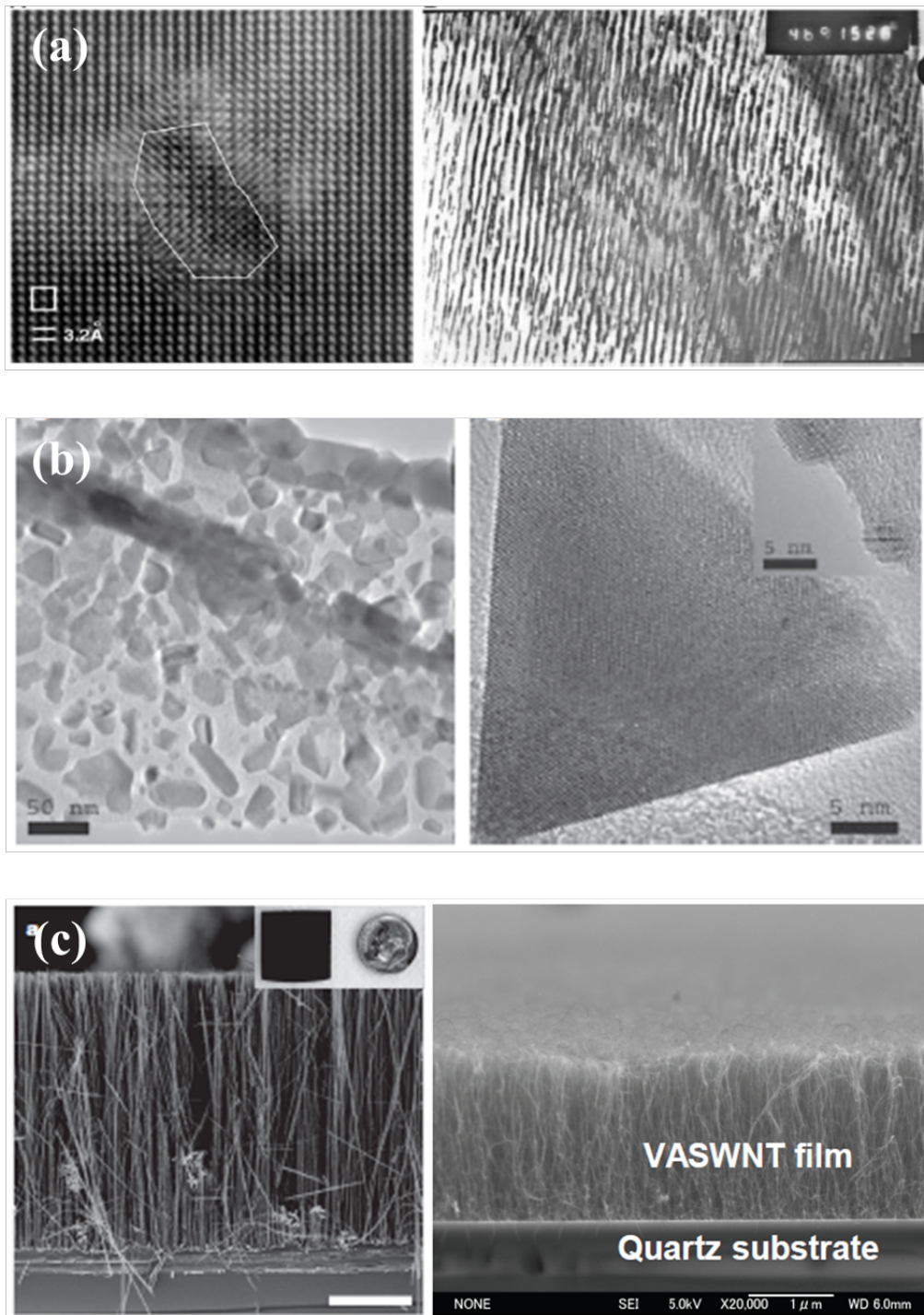


Fig. 1.1 先行研究におけるナノ構造材料 (a) ナノコンポジット, (b) ナノ結晶, (c) ナノワイヤ

1.2 自己組織化による微細構造体の作製

前述のとおり，これまでのナノ・マイクロ構造体による物性制御の研究においては，ナノ・マイクロ構造体の作製には，リソグラフィやエッチングに代表されるトップダウン型プロセスが用いられてきた。しかしながら，トップダウン型プロセスには，高コスト，作製に長い時間が必要等の欠点があり，大量生産が難しく，製品化に向かないという問題がある。そこで近年，ボトムアップ型プロセスの一つである自己組織化が注目されている [25-28]。自己組織化とは，ボトムアップ型プロセスの一つであり，原子や分子，粒子等の間に働く相互間力を利用し，外力をほとんど加えることなく，原子等が自発的に高次周期構造を形成する手法である。この自己組織化手法によれば，外力をほとんど必要としないため省エネルギーかつ低コストでナノ・マイクロ周期構造体を作製可能，単純な工程によりナノ・マイクロ周期構造体を作製できることから短時間で大面積にナノ・マイクロ周期構造体を作製することが可能，原子等の相互間力を利用するために原材料を問わないといった利点から，トップダウン型プロセスの欠点を解消することができる。このため，大量生産等の産業界の要望に答えることができるナノ・マイクロ周期構造体作製手法として注目が集まっている。ここで，自己組織化手法にはさまざまな手法が提案されているが，どの手法においても外力をほとんど加えず，微細構造体を自発的に構築するため，制御性に劣り，再現性に欠けるといった欠点がある。したがって，任意の微細構造体を得るために，採用する自己組織化手法ごとに，構造へ影響する条件を検討し，それらの作製条件を厳密に制御する必要がある。

1.3 ナノ・マイクロ周期構造体と熱物性制御

熱の輸送には、物質内の熱輸送である『熱伝導』、個体-流体間での熱輸送である『熱伝達』、電磁波として伝わる熱輸送である『熱ふく射』の三態がある。熱伝導は、物質内での熱の輸送に関わる物性である。この熱伝導は、『フォノン』をキャリアとする熱の輸送形態である。このフォノンとは、物質内の格子振動を量子化したものであり、波の特性を有している。熱ふく射は、電磁波による熱輸送形態であることから、波の特性を有している。波は『干渉』と呼ばれる性質を有しており、相関性の高い周期の構造体を用いることで増強または減衰させることが可能である。したがって、これら熱伝導および熱ふく射は、ナノ・マイクロスケールの周期構造体を用いることで、その輸送を容易に変化、制御することが可能である。このことから、熱伝導および熱ふく射特性は、ナノ・マイクロ周期構造体による特性制御に適していると言える。以上を踏まえ、本研究では熱伝導特性および熱ふく射特性を制御対象の物性とした。

1.3.1 ナノ・マイクロ周期構造体による熱伝導特性制御

物質内での熱輸送は、電子をキャリアとする電子熱輸送と、フォノンをキャリアとする格子熱輸送とに分けられる。本研究では、この格子熱輸送に着目した。格子熱輸送とは、前述のとおり、フォノンをキャリアとする熱輸送形態である。フォノンとは、物質内部の格子振動を量子化したものである。近年、微細加工技術の向上により、フォノンの平均自由行程と同程度またはそれ以下のサイズの構造体が作製されるようになってきている。このようなサイズの構造体においては、フォノンの輸送は構造の影響を受け、熱伝導率が大幅に変化するという報告が多くなされている [29–35]。この他にも、ある周波数のフォノンは通常の輸送形態をとるが、それ以外の周波数のフォノンは構造により分散され、弾道輸送または準弾道輸送となり、その輸送を阻害するといったような構造によるフォノン輸送制御を可能とする『サーモクリスタル』といった技術も提案されている [19, 22, 36, 37]。このサーモクリスタルを利用することで、近年では、一方からは熱を流すが他方からは熱を流さない『熱ダイオード』や、熱を特定の方向に導く『熱導波路』、この他、『熱イメージング』や『熱格子』といったような光などでは実現されているが、熱では実現されていなかったような新たなデバイスも提案されている [21]。

1.3.2 ナノ・マイクロ周期構造体による熱ふく射特性制御

近年、省エネルギーやエネルギーの有効利用の観点から、加熱炉などの高温場におけるふく射熱損失を低減させる断熱材料や建物の屋上などに塗装される遮熱塗料 [38–41]、TPV 発電によるふく射エネルギーの電力への変換 [8, 11, 42–44] など、熱ふく射エネルギーの取り扱いが注目を集めている。このため、熱ふく射エネルギーの輸送に関わる物性である熱ふく射特性についても注目が高まっている。特に近年では、フォトニック結晶といった表面微細周期構造を用いることで、極めて人工的な物性による熱ふく射特性を制御が提案されており、さまざまな研究が行われている [45–49]。例えば、TPV 発電においては、エミッター表面にフォトニック結晶を設けることで熱電素子の非吸収波長域の放射を強めるといった研究 [11, 42, 50] が盛んに行われている。一方で、これらの研究においては、前述のとおり、微細構造体の作製にはトップダウン型プロセスが用いられている。これは、フォトニック結晶等の光学特性制御のための構造体には、高い周期性が求められるためである。ボトムアップ型プロセスのひとつである自己組織化手法を用いた場合には、作製される周期構造体には欠陥が含まれてしまう。一般に、フォトニック結晶等の電磁波特性制御のための構造体においては、このような意図しない構造欠陥は異物であり、特性制御にはできる限り排除すべきものである。これらの構造欠陥は、自己組織化手法を採用するにあたっては完全に排除することは不可能である。したがって、熱ふく射特性制御の分野においては、自己組織化手法により作製した構造体はほとんど採用されてこなかった。しかしながら、大量生産等のための大面積化のためには、自己組織化手法は非常に適した手法であり、自己組織化手法を用いた熱ふく射特性制御技術への要望も高まっている [26]。

1.4 研究目的と本論文の構成

前項までで概観したように、ナノ・マイクロ周期構造体により熱物性制御技術の確立は要望は高く、さまざまな応用が考えられることから、その有用性も高い。また、実用化等を考慮した場合、ナノ・マイクロ周期構造体の作製には自己組織化手法のような大面積化が可能な技術は必要不可欠であり、これらの手法を用いた熱物性制御技術の確立はさまざまな既存デバイスの性能向上だけでなく、新規の熱デバイスの研究においても非常に有用である。これらを踏まえ、本研究では、任意のスケールおよび周期性を有するナノ・マイクロ周期構造体を作製するために、自己組織化手法における作製パラメータの検討を行った。また、数値解析および実験の両手法から、作製したナノ・マイクロ周期構造体を用いた熱伝導特性制御および熱ふく射特性制御技術の確立を図った。

以下、本論文の構成について説明する。本論文は全5章から構成されており、第1章では、近年のナノ構造体による物性制御に関する現状について述べ、本研究において対象とする物性及び構造体の作製手法について概説した。

第2章では、本研究で用いたナノ・マイクロ周期構造体作製のための自己組織化手法について説明する。本研究では、ナノ・マイクロ周期構造体作製のための自己組織化手法として、呼気像法、二段階陽極酸化法および移流集積法を用いた。自己組織化手法においては、前述したように、作製条件を厳密に検討しなければ任意の構造を得ることは難しく、再現性も非常に低くなってしまう。そこで、本研究では、それぞれの手法について、再現性高く任意の周期構造を得るための作製条件について検討を行った。また、作製したナノ・マイクロ周期構造体の周期性等を評価し、これらの手法により作製したナノ・マイクロ周期構造体が物性制御に用いることが可能であるかについても検討した。

第3章では、第2章で作製したナノ・マイクロ周期構造体を用いて、熱伝導特性制御技術の確立を図った。まず、熱伝導率と構造体の周期との関係性をフォノン気体モデルを用いた数値解析により明らかとした。半導体や絶縁体の熱伝導はフォノンの拡散輸送で説明でき、その輸送は気体分子運動論でモデル化することができる。ここで、本研究では、熱伝導制御技術を用いて熱電半導体性能向上を図ることとした。このため、計算対象には Bi_2Te_3 系の材料を用いた。 Bi_2Te_3 系材料は室温付近で最も性能が高いため、室温における条件に基づいて数値解析を行った。フォノン気体モデルで格子熱伝導率は $\kappa_l = C v_g L_p / 3$ で表される。ここで、 C は単位体積当たりの比熱容量、 v_g はフォノン群速度、 L_p はフォノン自由行程である。これらは全て角周波数依存性があり、 C は Debye モデル、 v_g は正弦波モデル用い、 L_p は不純

第 1 章 序論

物散乱とウムクラップ過程を考慮した。これらのモデルを角周波数 ω 依存のものからフォノン自由行程 L_p 依存のものに変数変換することで、ナノ構造の結晶粒サイズから格子熱伝導率を見積もった。これらの結果を用いて構造設計を行い、その設計指針に基づいてナノ・マイクロ周期構造体を作製し、その熱伝導特性を評価することにより、ナノ・マイクロ周期構造体による熱伝導特性制御技術の確立が可能であるか否かを検討した。

第 4 章では、第 2 章で作製したナノ・マイクロ周期構造体を用いて、熱ふく射特性制御技術の確立を図った。本研究では、実験と数値解析により、熱ふく射特性と構造体の周期との関係性を明らかとした。また、一般に、熱ふく射特性制御においては構造欠陥は阻害する要素であると考えられているが、自己組織化手法によれば、その構造体中に構造欠陥が含まれてしまうため、本研究では、構造欠陥が熱ふく射特性に与える影響を実験および数値解析により明らかとすることで、構造欠陥を含み、それを考慮した熱ふく射特性制御技術の確立が可能であるか否かについても検討した。

第 5 章では本論文の各章を総括し、自己組織化手法により作製したナノ・マイクロ周期構造体により熱伝導特性および熱ふく射特性の制御が可能であることを述べた。

第2章 自己組織化による微細構造作製手法

2.1 はじめに

本章では、熱物性制御に用いるナノ・マイクロ周期構造体を作製するための自己組織化手法について述べる。

自己組織化とは、ボトムアップ型プロセスのひとつであり、原子や分子、粒子等の間に働くファンデルワールス力等の相互間力によって、原子等が自発的に高次微細構造体を形成する手法である。従来のトップダウン型プロセスでは、一度のプロセスで作製できるナノ・マイクロ周期構造体の面積に限界があることから、近年、安価かつ容易に大面積にナノ・マイクロ周期構造体の作製手法として自己組織化が着目されている。自己組織化手法には、自己組織化単分子膜、コロイド結晶、ミセル結晶、ブロックコポリマー等、さまざまな手法があり、非常に複雑なナノ・マイクロ周期構造体の作製も可能であることから、現在主流であるトップダウン型プロセスに代わる新たなナノデバイスの大量生産技術としてだけでなく、ナノ・マイクロマシンの作製手法としても期待されている。一方で、自己組織化手法は、原子等の間に働く相互間力を利用し、外力をほとんど加えることなく高次周期構造体を形成する手法であるため、制御性や再現性が非常に低く、任意の周期構造体の作製が難しいという欠点がある。しかしながら、ナノ・マイクロ周期構造体を用いた物性制御技術においては、周期性の高い構造体が求められる。したがって、自己組織化手法により物性制御のためのナノ・マイクロ周期構造体を作製するには、任意の周期構造体を得るための作製条件等を詳細に検討しなければならない。

ここで、前述のように、ナノ・マイクロ周期構造体を作製する自己組織化手法にはさまざまあるが、本研究では、作製コスト、作製時間および作製したナノ・マイクロ周期構造体の取り扱いの容易さを考慮し、呼気像法 (Breath Figure Method)[51–54]、アルミニウムの二段階陽極酸化法 [55–60] およびコロイド溶液を用いた移流集積法 [38, 39, 61–64] の三つの方法を採用した。

以上を踏まえ、本章では、呼気像法、二段階陽極酸化法および移流集積法の三手法それぞれについて、

第 2 章 自己組織化による微細構造作製手法

任意の構造体を得るために作製条件を検討した結果を述べる.

2.2 呼気像法によるナノ・マイクロ周期構造体の作製

本研究では、ナノ・マイクロ周期構造体を作製する手法のひとつとして、呼気像法（Breath Figure Meshod）を用いた [51-54]。呼気像法とは、高分子材料を疎水性有機溶媒に溶かした成膜溶液を高湿度雰囲気下で基板上に塗布することで、ナノ・マイクロポーラス構造高分子薄膜を得る手法である。本手法における構造体形成のメカニズムを以下に説明する（参照：図 2.1）。高湿度雰囲気下で成膜溶液を基板上に塗布すると、溶液中の溶媒が揮発しはじめる。この溶媒の揮発によって溶液表面の潜熱が奪われ、溶液表面および表面付近の雰囲気が冷却される。この冷却によって、雰囲気中の水分が溶液表面で凝集し、水滴を形成する。溶液表面に形成された水滴は、水滴自身と溶液との間で生じる表面張力や溶液中で生じる対流によって自発的に集合し、周期配列を形成する。最期にサンプルを加熱することで、膜表面の水滴および高分子膜中の残留溶媒を蒸発させ、ナノ・マイクロポーラス構造薄膜が得られる。本手法は、高湿度雰囲気中で成膜溶液を塗布するという非常に単純な手法であるため、大面積化が容易かつ短時間での構造体作製が可能である。また、材料選択の幅も広く、さまざまな用途に応じたナノ・マイクロポーラス構造薄膜を作製することが可能である。以上の利点から、本手法は、1994年に提案された後、盛んに研究されている。これらの先行研究においては、さまざまな高分子材料を用いて、成膜素材や溶媒、成膜溶液濃度等の成膜条件を検討し、任意のナノ・マイクロポーラス構造薄膜が得られる条件を探索している。一方で、これらの先行研究では、構造体の形成において最も影響する成膜溶液表面での水滴の成長および凝集に関する考察はほとんどされておらず、溶液表面で生じる水凝縮による自己組織化のメカニズムは未だ明らかとはされていない。したがって、本手法で任意のナノ・マイクロポーラス構造薄膜を得るためには、実験的に条件を探索する必要がある。これらを踏まえ、本研究では、呼気像法による任意のナノ・マイクロポーラス構造薄膜作製条件を探索するとともに、呼気像法の構造体形成メカニズムを明らかとすることを試みた。

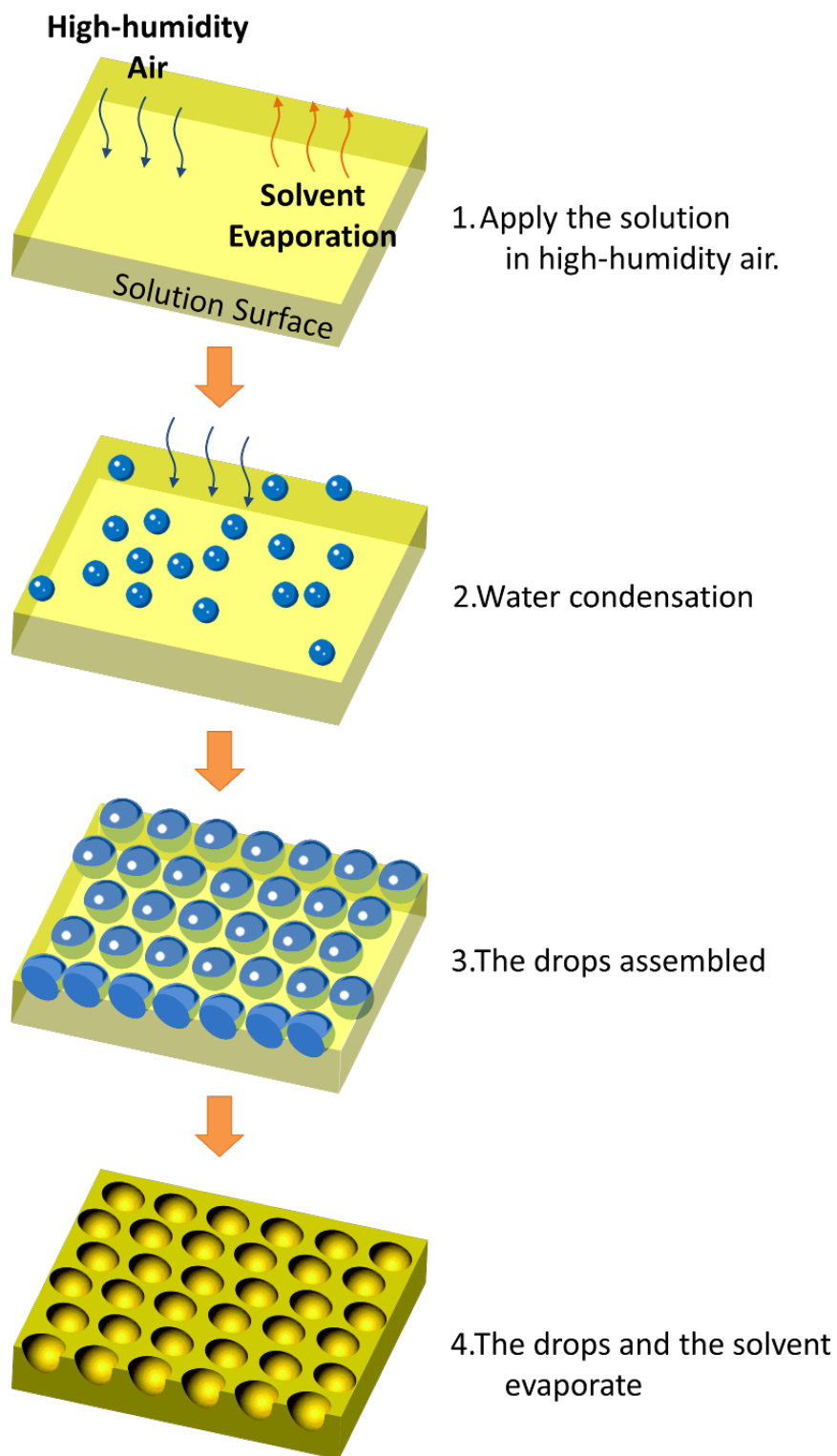


Fig. 2.1 呼吸像法による周期構造膜の形成過程概略図

2.2.1 作製方法

本実験で用いた構造体作製装置の概略図を図 2.2 に示す。本装置は、完全に密封されたグローブボックスを用いており、これにより雰囲気湿度制御を可能としている。このグローブボックスには、高湿度雰囲気を生成する湿度雰囲気生成機、乾燥空気ポンプおよび真空ポンプが接続されている。本装置では、真空ポンプによりグローブボックス内の雰囲気を一旦排出し、その後、乾燥空気及び高湿度雰囲気を任意の割合で導入することで、グローブボックス内の雰囲気を任意の湿度を保つことが可能である。また、本装置では、熱電素子を用いて基板温度を制御することで、雰囲気温度と成膜溶液温度との温度差を制御可能とした。なお、雰囲気湿度はグローブボックス内に設置した温湿度ロガーによって計測、監視している。

上記のような装置を用いて、構造体作製実験を行った。本実験では、雰囲気制御されたグローブボックス内で、ドロップキャスト法を用いてガラス基板上に成膜溶液を塗布し、高分子薄膜を生成した。また、本実験では高分子材料はポリスチレンを、溶媒はクロロホルムを用い、溶液濃度を 1.0wt% 成膜溶液のキャスト量を $60\mu\text{l}$ に統一し、検討条件以外の条件を一定とした。

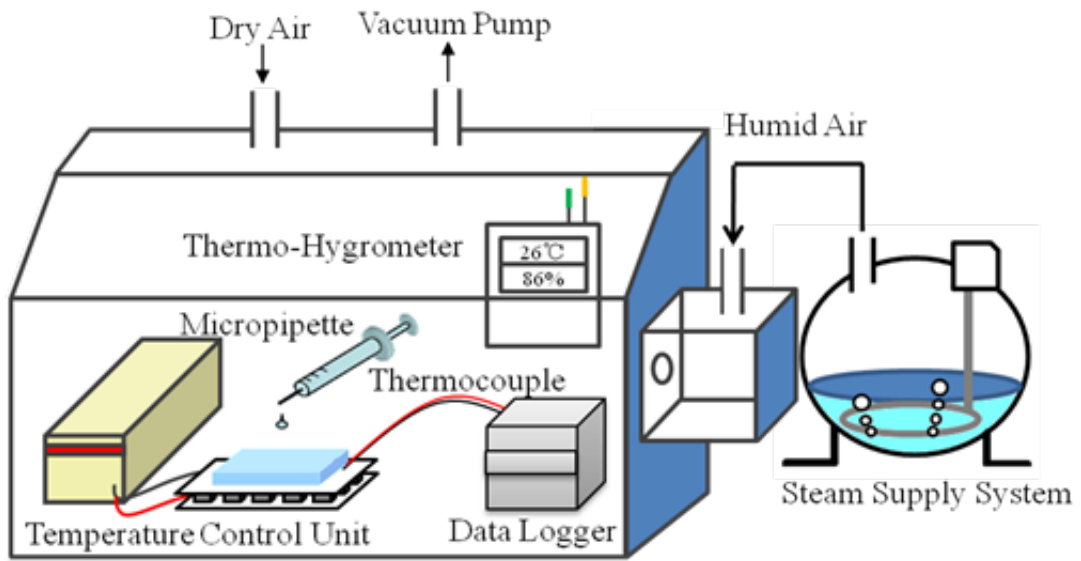


Fig. 2.2 構造体作製装置概略図

2.2.2 作製したポーラス膜の観察及び周期性評価

前述の手法により作製したポーラス膜の全体および光学顕微鏡による観察画像を図 2.3 に示す。これらの観察画像から、作製したポーラス膜は極めて高い周期性を有しており、かつその構造体が広い面積に形成されていることがわかる。また、作製したポーラス膜の表面形状を原子間力顕微鏡（AFM: Atomic Force Microscope）により測定した。表面形状測定結果を図 2.4 に示す。この表面形状測定結果より、形成された孔は直径が約 $3\mu\text{m}$ 、深さが約 $1\mu\text{m}$ であることがわかる。溶媒に用いたクロロホルムは、水よりも比重が重い。したがって、溶液表面で形成された水滴は液膜表面に浮くこととなる。表面形状測定結果において孔深さが孔半径よりも小さくなっているのは、水滴が液膜表面に浮いて形成されるためであると考えられる。

さらに、作製したポーラス膜の周期性の評価を行った。本実験では、ヤングの干渉実験を応用することで周期性を評価した。周期性の高い孔構造体に波長の揃ったレーザ等の光を照射すると、孔がスリットの役割を果たし、干渉縞または干渉点が生じる。この干渉縞または干渉点の発現を確認することで、孔構造体の周期性を確認および評価することができる。干渉実験により生じた光学模様を図 2.5 に示す。この光学模様において、干渉縞および干渉点を確認できる。この結果から、本手法により作製されるポーラス膜は高い周期性を有していることが確認できた。

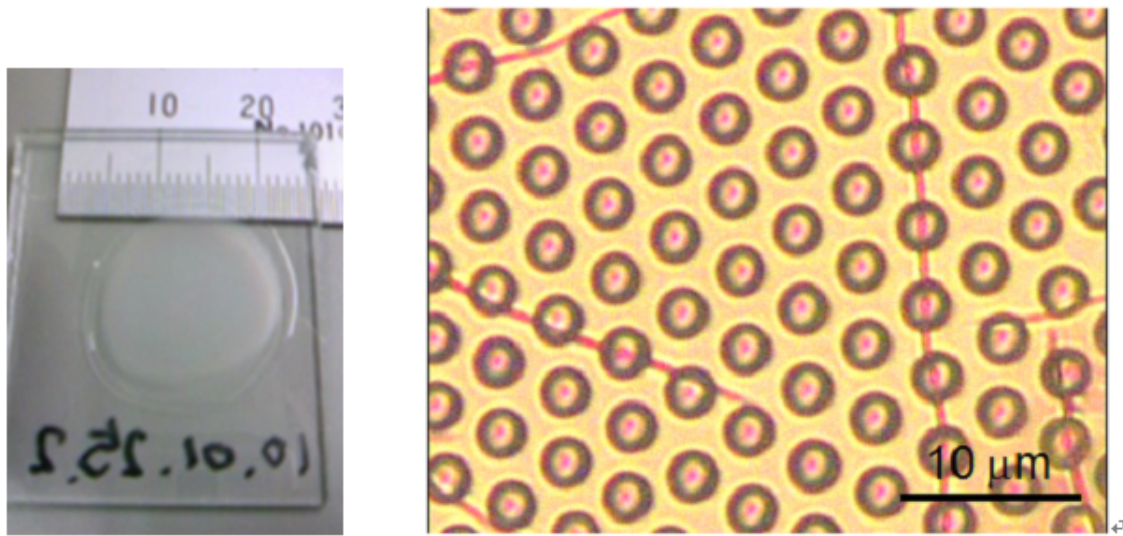


Fig. 2.3 光学顕微鏡による構造体観察画像

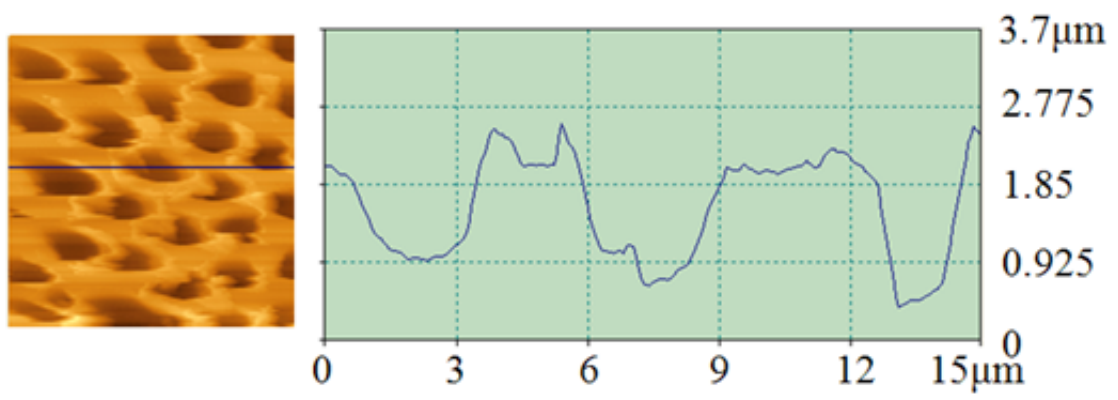


Fig. 2.4 AFM による表面形状測定結果

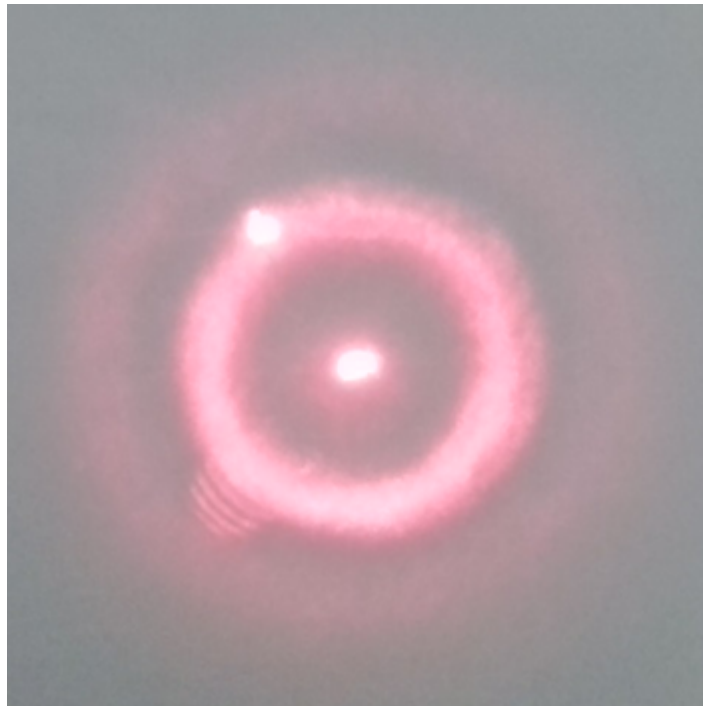


Fig. 2.5 干渉実験による光学模様

2.2.3 温湿度条件の検討

本項では、雰囲気湿度、雰囲気温度と成膜溶液温度との温度差および成膜溶液濃度が作製されるナノ・マイクロポーラス構造にどのように影響するかを検討した。以下、実験方法および得られた結果について述べる。

雰囲気湿度の構造への影響

雰囲気湿度については、相対湿度を 67.0% から 89.7% の間で変化させ、雰囲気湿度が構造にどのように影響するかを調べた。本実験では、雰囲気温度に対して成膜溶液温度を -5°C として実験を行った。なお、成膜溶液温度は基板温度とほぼ同一となると仮定し、実験を行った。本実験の実験結果を図 2.6 に示す。このグラフは、横軸は雰囲気湿度、縦軸はポーラス構造体の平均孔直径を示しており、雰囲気湿度による構造体中の孔直径の変化を示している。この実験結果より、雰囲気湿度が上がると平均孔直径が大きくなるのがわかる。ここで、雰囲気湿度が約 85% 程度までは、平均孔直径が雰囲気湿度と比例して線形に大きくなり、孔径の均一性が保たれている。一方で、雰囲気湿度が約 85% を超えると、平均孔直径が急激に拡大し、孔径の均一性が大きく低下した。このように平均孔直径が急激に拡大したのは、雰囲気中の水蒸気量が飽和水蒸気量に近づいたことで、露点温度が上昇し、液膜表面の温度を超えたためであると考えられる。露点温度が液膜表面の温度を超えると、液膜表面での水の凝集が急激に促進される。このため、平均孔直径が急激に増大したのと考えられる。

雰囲気温度と成膜溶液温度との温度差の構造への影響

雰囲気温度と成膜溶液温度との温度差については、雰囲気温度に対して成膜溶液温度を -3°C から -7°C の間で変化させ、この温度差が構造にどのように影響するかを調べた。なお、成膜溶液温度については、前述の実験と同様に、基板温度を成膜溶液温度として実験を行った。本実験では、雰囲気湿度を 75% として実験を行った。本実験の実験結果を図 2.7 に示す。このグラフは、横軸は温度差、縦軸は平均孔直径を示しており、温度差による構造体中の孔直径の変化を示している。この実験結果より、成膜溶液温度が低下することで孔直径が拡大することがわかる。これは、成膜溶液温度が低下することで、雰囲気中に含まれる水分が液膜表面で凝集する量が増加したためであると考えられる。また、孔の均一性に関しては、本実験の温度差の範囲内ではそれほど変化しないことがわかる。これは、雰囲気湿度が低く、露

2.2 呼気像法によるナノ・マイクロ周期構造体の作製

点温度が高くなっており、成膜溶液温度が露点温度よりも高い範囲での変化に収まっていたためであると考えられる。

以上の結果から、雰囲気湿度および成膜溶液温度を制御することにより、孔直径の制御が可能であることがわかる。また、孔径の均一性は、露点温度と成膜溶液温度の関係が強く影響していることがわかった。しかしながら、以上の実験においては、孔径がマイクロオーダーのものが限界であり、ナノオーダーの構造体の作製にはさらなる検討が必要である。

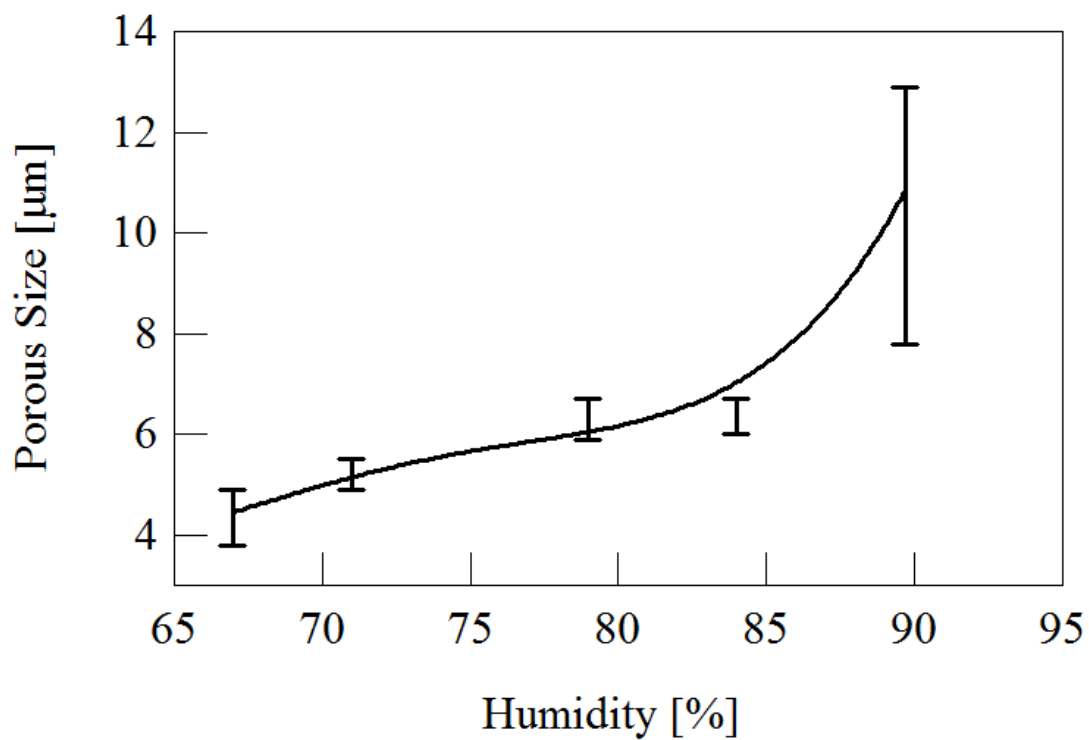


Fig. 2.6 孔径に対する雰囲気湿度の影響

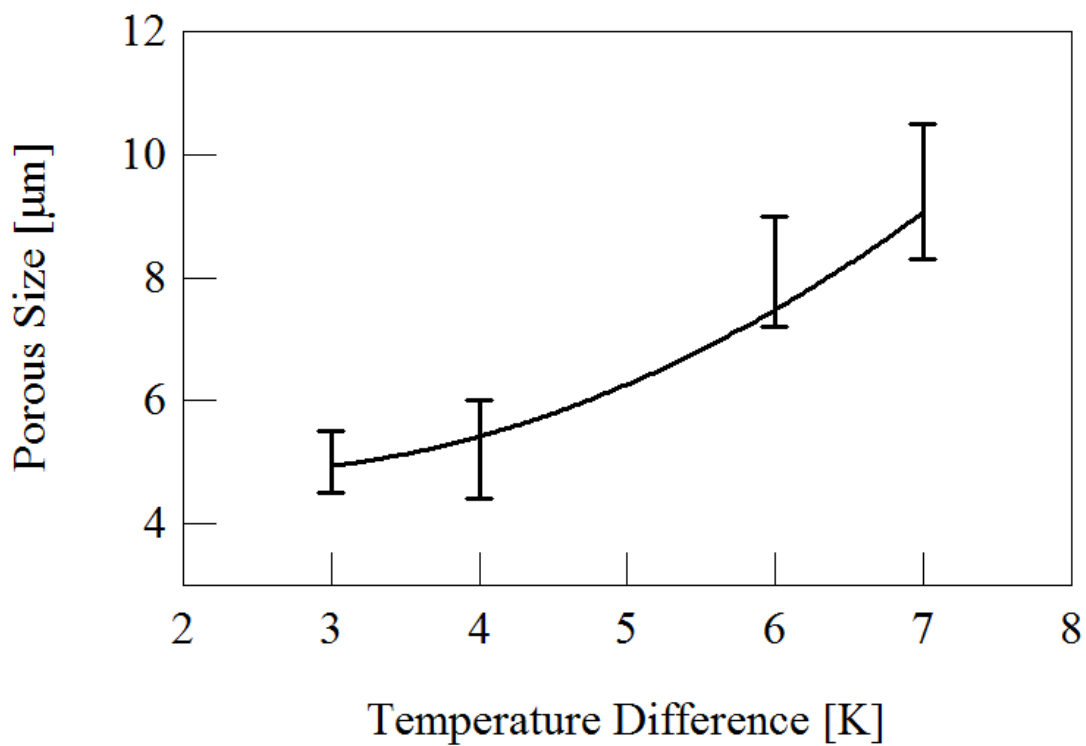


Fig. 2.7 孔径に対する雰囲気湿度と成膜溶液温度との温度差の影響

2.2.4 成膜過程での水滴形成および成長の観察

前項の実験ではナノオーダの構造体の作製ができなかった。そこで、本項では、ナノオーダの構造体を得るための条件探索のために、成膜過程における成膜溶液表面での水滴形成および成長の過程を観察し、構造体形成メカニズムを明らかとすることを目的とした。本実験の概略図を図 2.8 に示す。本実験では、冷却した金属ステージ上にガラス基板を置き、その基板に成膜溶液を滴下することで成膜を行った。この成膜過程を光学顕微鏡により観察し、水滴形成および成長の様子を観察した。

図 2.9 に水滴の形成および成長過程の観察結果を示す。図 2.9A は成膜溶液温度を 9°C とした場合（以下、高温の場合）、図 2.9B は成膜溶液温度を 8°C とした場合（以下、低温の場合）の観察結果である。水滴形成初期段階においては、低温の場合と比べて、高温の場合のほうが水滴の形成数が少ない。これは、溶液温度が高いことで、液膜表面で結露する水分の量が低下するためと考えられる。また、時間が経過すると、初期段階で形成された水滴が徐々に成長する様子が確認できる。ここで、各水滴の成長速度は、ほぼ同一であることが観察された。しかしながら、水滴のサイズに着目すると、高温の場合はほぼ均一であるのに対し、低温の場合は均一性が大きく低下している。これは、数密度が高いことが強く影響していると考えられる。低温の場合、初期段階で形成される水滴の数密度が高い。したがって、水滴が成長する過程において、水滴同士の合体が生じる。図 2.10 に水滴の合体の様子の観察結果を示す。この観察結果から、水滴が合体することで水滴のサイズが急激に拡大し、水滴サイズの均一性が大きく崩れていることがわかる。つまり、初期段階で形成される水滴の数密度が高くなると、水滴の成長過程において水滴同士の合体が生じ、水滴サイズの均一性が大きく崩れると考えられる。これらの結果から、本手法によるポーラス構造体の孔径の均一性は、初期段階で形成される水滴の数密度が重要であることがわかった。

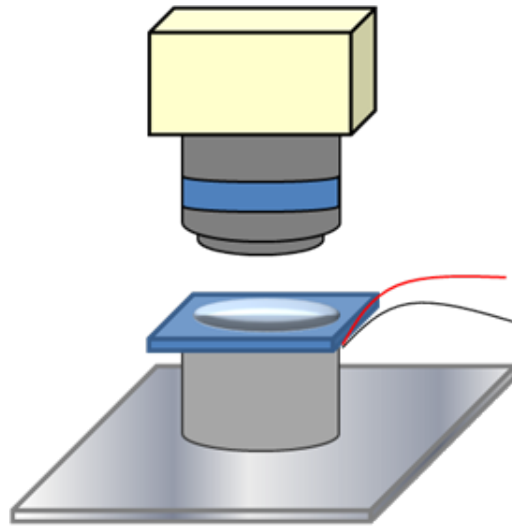


Fig. 2.8 水滴形成過程観察実験装置概略図

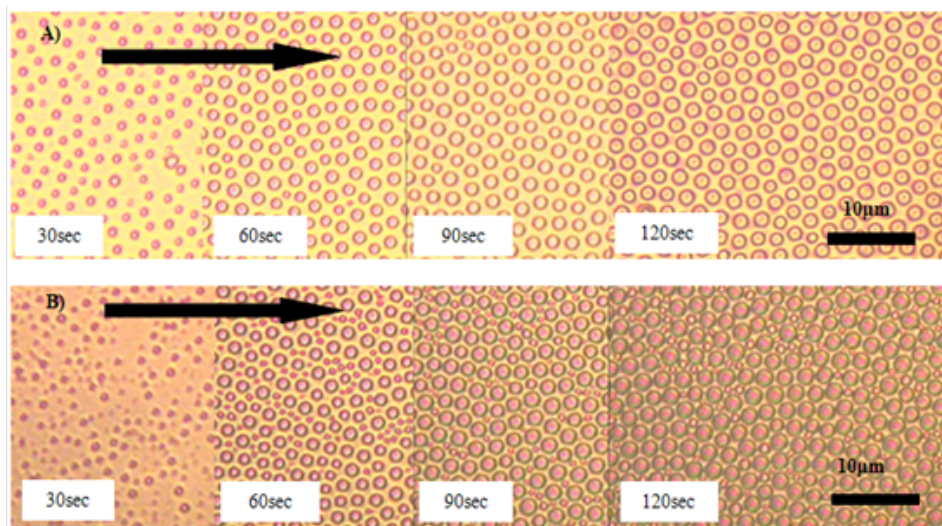


Fig. 2.9 水滴の形成過程の観察結果 (A:高温時 (9 °C), B:低温時 (8 °C))

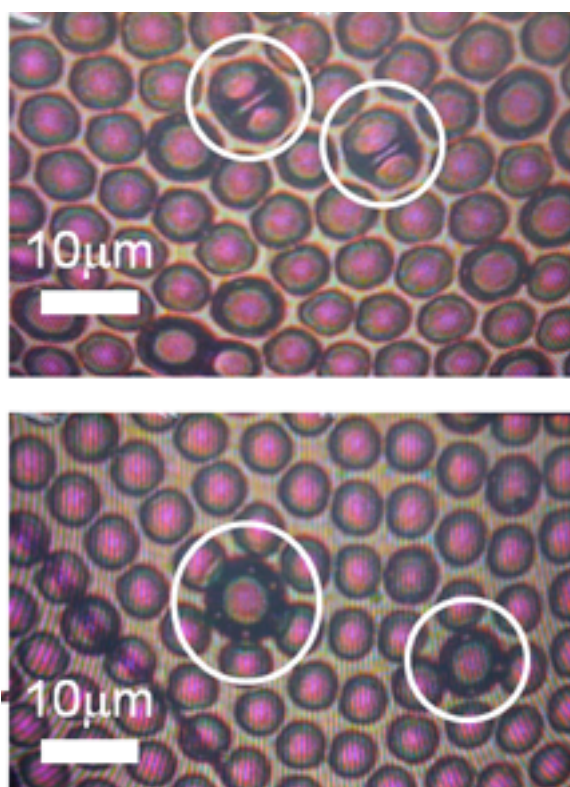


Fig. 2.10 水滴同士の合体過程の観察結果

2.2.5 水滴生成過程の数値解析

これまでの実験により、孔径に関わるパラメータを明らかとしてきた。しかしながら、ナノスケールのポーラス構造体の作製には初期段階での液滴形成のメカニズム等の解明が必要不可欠である。前述の水滴の成長過程の観察結果をみても、初期段階の水滴生成は非常に短時間で終わることがわかった。しかしながら、極初期で形成されるナノスケールの液滴に関しては、光学顕微鏡では観察することができず、その発生過程を観察することはできなかった。そこで、極初期段階における水滴形成および成長の過程を動力学に基づいて核生成モデル [65, 66] を用いて数値解析を行った。

本計算で用いたモデルの概略図を図 2.11 に示す。本計算モデルにおいて水滴の成長は、液膜表面に飛来した水の単分子が表面拡散し合体することによるものと、水滴に直接水単分子が飛来する直接凝縮によるものとを仮定し、液膜表面に形成されるクラスタの数密度を計算した。これらを踏まえて作成したモデル式を以下に示す。

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = (1 - Z)Q - 2\sigma_1 D n_1^2 - \frac{n_1}{\tau_{eva}} - \sum_{i=1}^{i=\infty} \sigma_i D n_1 n_i \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = 2\sigma_1 D n_1^2 - \sigma_2 D n_1 n_2 - A_2 Q n_2 \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \sigma_{i-1} D n_1 n_{i-1} - \sigma_i D n_1 n_i + A_{i-1} Q n_{i-1} - A_i Q n_i \quad (2.3)$$

$$Z = \sum_{i=2}^{i=\infty} \pi R_i^2 n_i \quad (2.4)$$

本モデル式では、水分子数が i の球状水クラスタを考え、 R はクラスタ半径、 n_i は単位面積当たりのクラスタの数密度、 Z は全クラスタによる溶液表面被覆率、 Q は液膜表面に飛来する水分子の数、 D は液膜表面に凝集した水分子の拡散係数、 A_i は水分子数が i 個のクラスタ 1 個が被覆する面積、 σ は表面で拡散する水分子の捕獲されやすさを示す係数、 τ_{eva} は再蒸発に係る時定数を示している。本計算においては、表面で拡散する水分子がクラスタに接触すると全て捕獲されるものと仮定し、 $\sigma_i = 1$ とした。また、本計算においては、成膜溶液表面の温度が低く、再蒸発はないものとして、 τ_{eva} が含まれる項は無視した。ここで、式 (2.1) は単分子クラスタの数密度をモデル化したものであり、第 1 項は成膜溶液表面に飛来する単分子クラスタの数の増加を、第 2 項は表面拡散する単分子クラスタ同士が合体することによるクラスタ数の減少を、第 3 項は再蒸発によるクラスタ数の減少を、第 4 項は表面拡散により多分子クラスタへ捕獲されることによるクラスタ数の減少をそれぞれ示している。式 (2.2) は 2 分子クラスタの数密度をモデル化したものであり、第 1 項は表面拡散する単分子クラスタ同士が合体することによ

2.2 呼気像法によるナノ・マイクロ周期構造体の作製

るクラスタ数の増加を、第2項は表面拡散する単分子クラスタを捕獲することによるクラスタ数の減少を、第3項は2分子クラスタに直接水分子が飛来する直接凝縮によるクラスタ数の減少をそれぞれ示している。式(2.3)は*i*個の水分子を有する多分子クラスタの数密度をモデル化したものであり、第1項は表面拡散する単分子クラスタを捕獲することによるクラスタ数の増加を、第2項は表面拡散する単分子クラスタを捕獲することによるクラスタ数の減少を、第3項は多分子クラスタへの直接凝縮によるクラスタの増加を、第4項は多分子クラスタへの直接凝縮によるクラスタの減少をそれぞれ示している。また、これらのモデル式を計算し得られた各クラスタの個数を、式(2.4)に代入することで水滴による成膜溶液表面の被覆率を計算した。

上記のモデル式による計算結果を図2.12に示す。本計算結果は、水分子の拡散係数 D を $10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$ 、飛来数 Q を 3×10^{20} 個/sec とした。なお、この拡散係数は高分子膜に対する水の拡散係数 [67] を参考とした。また、飛来数はみずほ情報総合研究所によるシミュレーションに基づいて設定した。図2.12は成膜溶液を塗布後の経過時間が5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 および30.0msec の場合のクラスタ密度分布を示している。なお、このグラフにおいては、前記の観察結果との比較することを考え、各クラスタの数密度にそれぞれのクラスタ面積を乗じた各クラスタ毎の被覆面積を縦軸とした。つまり、本グラフは、各経過時間における各クラスタサイズ毎の被覆面積を示している。本計算結果において、時間が経過するにしたがって、最大クラスタサイズが増大していることがわかる。また、大きなクラスタの被覆面積が増加し、小さなクラスタの被覆面積が減少している。これらの結果は、クラスタが成長しながら被覆面積が拡大することを示しており、実験と同様の傾向を示している。さらに、水クラスタの成長速度は極めて速く、30.0msec で最大クラスタサイズが約50nm まで成長している。

以上の計算では、各クラスタサイズの増減をそれぞれ計算しているため、マイクロオーダーのサイズの水クラスタの計算や秒スケールでの計算は非常に困難である。そこで、図2.12で得られたクラスタ分布より最大クラスタサイズの時間変化をプロットし、近似曲線を求めることで、秒スケールでの最大クラスタサイズを計算し、水クラスタの成長の予測を行った。予測結果を図2.13に示す。この結果から、直径約100nm 程度のポーラス構造体を得るには、クラスタの成長時間をおよそ1sec 未満とする必要があることがわかる。また、100nm オーダーのポーラス構造体を得るには、10秒オーダーでクラスタの成長時間を制御する必要があることがわかる。

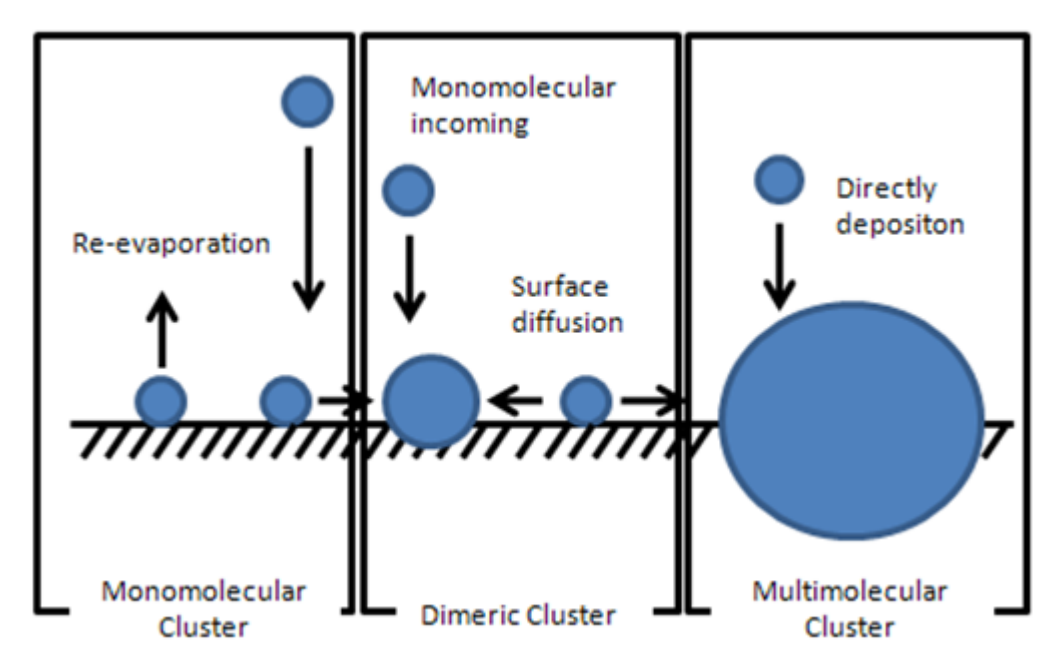


Fig. 2.11 水滴生成モデル

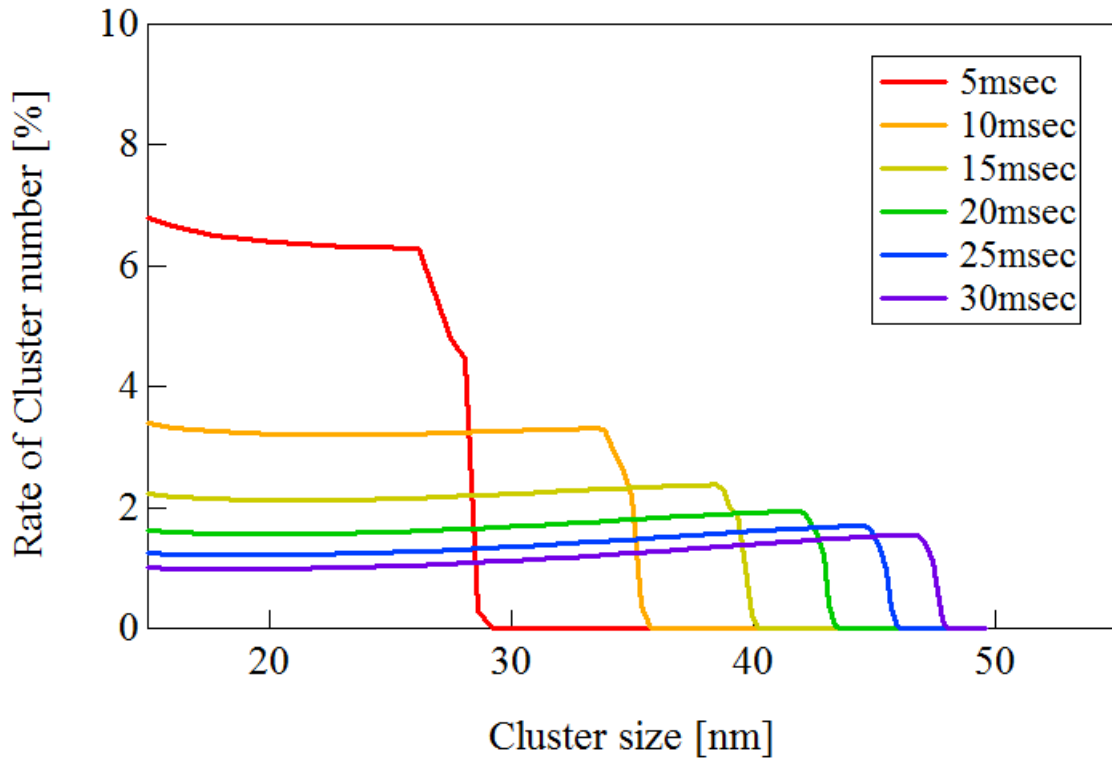


Fig. 2.12 クラスタ分布図

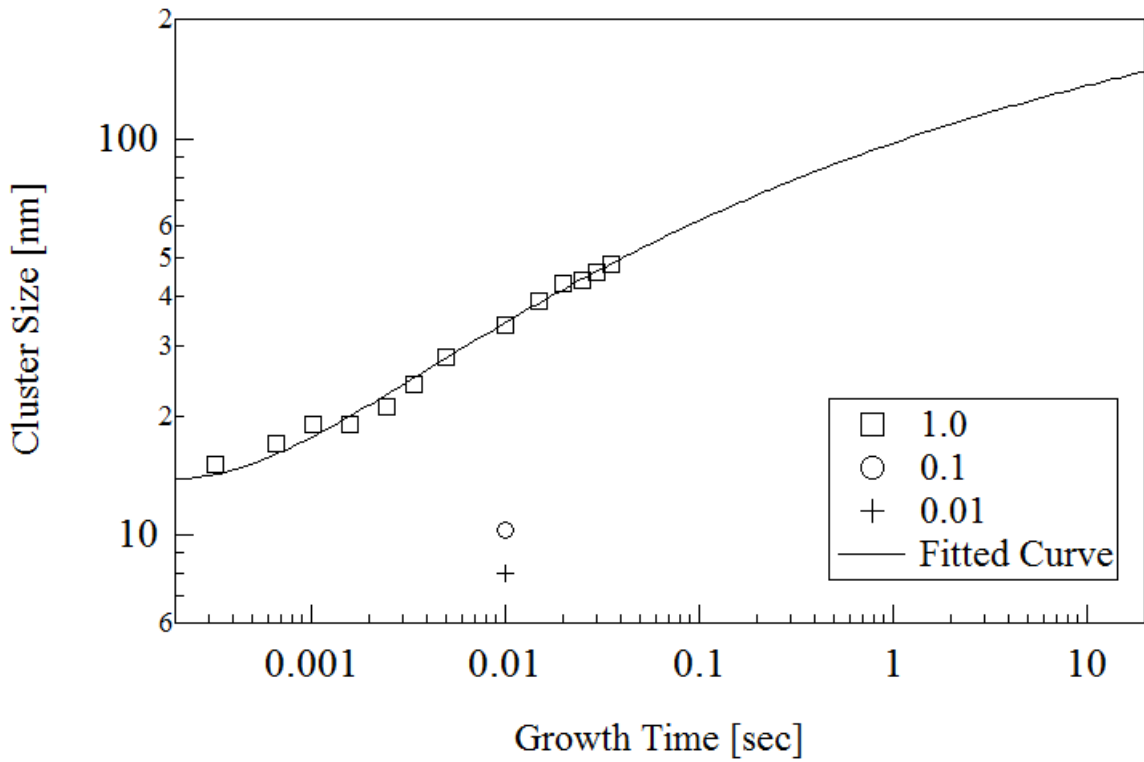


Fig. 2.13 クラスタの成長予測

2.2.6 ナノポーラス膜の作製

前項の数値解析の結果から、水滴の成長時間を 10 秒オーダで止めることで 100nm オーダの直径のポーラス膜を作製することができることがわかった。水滴の成長時間は成膜溶液の溶媒が揮発するまでの時間とほぼ一致する。したがって、溶媒を強制的に揮発させることで制御することが可能である。そこで、基板上に溶液を滴下後、熱電半導体素子に印加する電流を逆転することで基板を加熱し、溶媒を強制的に揮発させることで水滴の成長時間を制御した。本実験では水滴成長時間を 10, 20, 30 および 40 sec としたときのポーラス膜の表面形状の AFM による測定結果を図 2.14 に示す。この結果から、水滴成長時間が増加するにしたがって孔径が増大していることがわかる。また、全てのサンプルで孔径が 100nm オーダとなっている。これらの傾向は計算結果の傾向とよく一致しており、核生成モデルを用いた計算により、得られるポーラス構造体の設計指針を得ることができるものと考えられる。

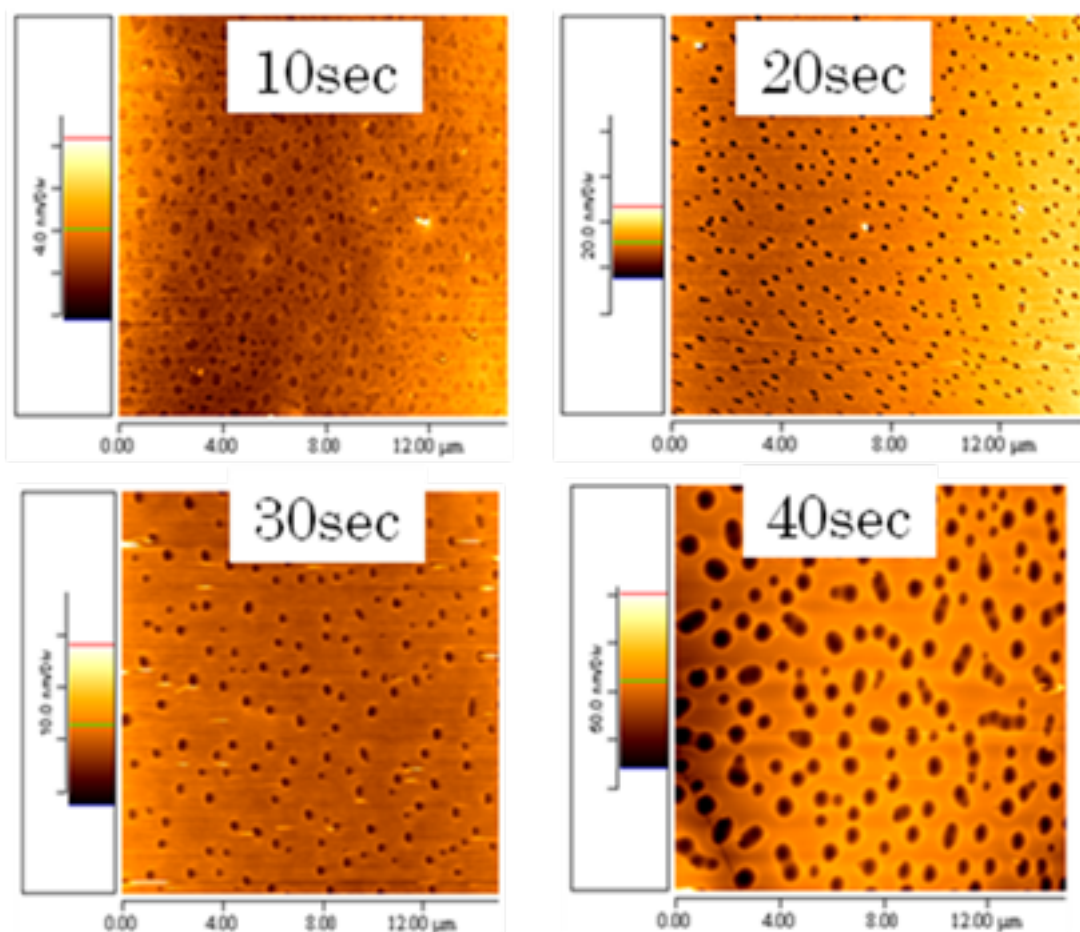


Fig. 2.14 冷却時間制御により作製したポーラス膜の AFM 測定結果

2.3 アルミニウムの陽極酸化によるナノ周期構造体の作製

本研究では、ナノ・マイクロ周期構造体を作製する手法のひとつとして、アルミニウムの二段階陽極酸化法 [55–60] を用いた。この二段階陽極酸化法とは、アルミニウムを一度陽極酸化し、形成された酸化皮膜を一度除去した後、再度陽極酸化することで周期性の高いナノポーラス構造体を得られる手法である。陽極酸化とは、金属を陽極として電解溶液中で通電することにより、金属表面に酸化皮膜が形成される表面処理手法である。本来、この陽極酸化処理は、電気絶縁や材料の耐食性、耐摩耗性の向上、または表面装飾を目的として行われるが、この陽極酸化をアルミニウムで行うと、アルミニウムの表面に 10nm オーダの直径を有する孔が周期的に配列することがよく知られている。

アルミニウムを硫酸浴中で一定の電圧を印加し電解したときに、表面に形成される酸化皮膜の形成過程を以下に説明する [55, 68, 69] (参照：図 2.15)。陽極酸化初期段階においては、アルミニウム表面に均一な薄い酸化皮膜が形成される。さらに処理を続けると、酸化皮膜が成長していく。この成長過程において酸化皮膜は均一には成長せず、その表面に凹凸構造が形成される。このように表面に凹凸が形成されると、電流密度が均一でなくなる。すなわち、凸部においては電流密度の低下により酸化反応が弱くなり、凹部においては電流密度が上昇し酸化反応が促進される。すなわち、凹部においては電場作用と電解浴の溶解作用が促進され、ナノポーラスが生じる。ここで生じたナノポーラスは全てが成長するわけではなく、一部のナノポーラスは成長をやめ、他のナノポーラスは成長し、より大きなポーラスを形成する。さらに酸化処理を続けると、孔径および孔深さが成長していく。以上のような過程により、ポーラス構造体が形成される。

陽極酸化によるアルミニウム表面でのポーラス構造体の形成過程は上述のとおりであるが、一度の陽極酸化処理では孔の周期性が高く、孔深さが浅いものしか得られない。ここで、一度陽極酸化を行い、表面のポーラス構造酸化皮膜を除去すると、形成されたポーラス構造に応じた凹凸構造がアルミニウム表面に残る。したがって、再度陽極酸化処理を行うことで、アルミニウム表面に残る凹凸構造に応じてポーラス構造が形成されるため、二段階陽極酸化法によれば非常に周期性の高い構造体を得ることができる [55, 57]。以上を踏まえ、本研究では、アルミニウムの二段階陽極酸化法による任意のナノポーラス構造体の作製条件を探索した。

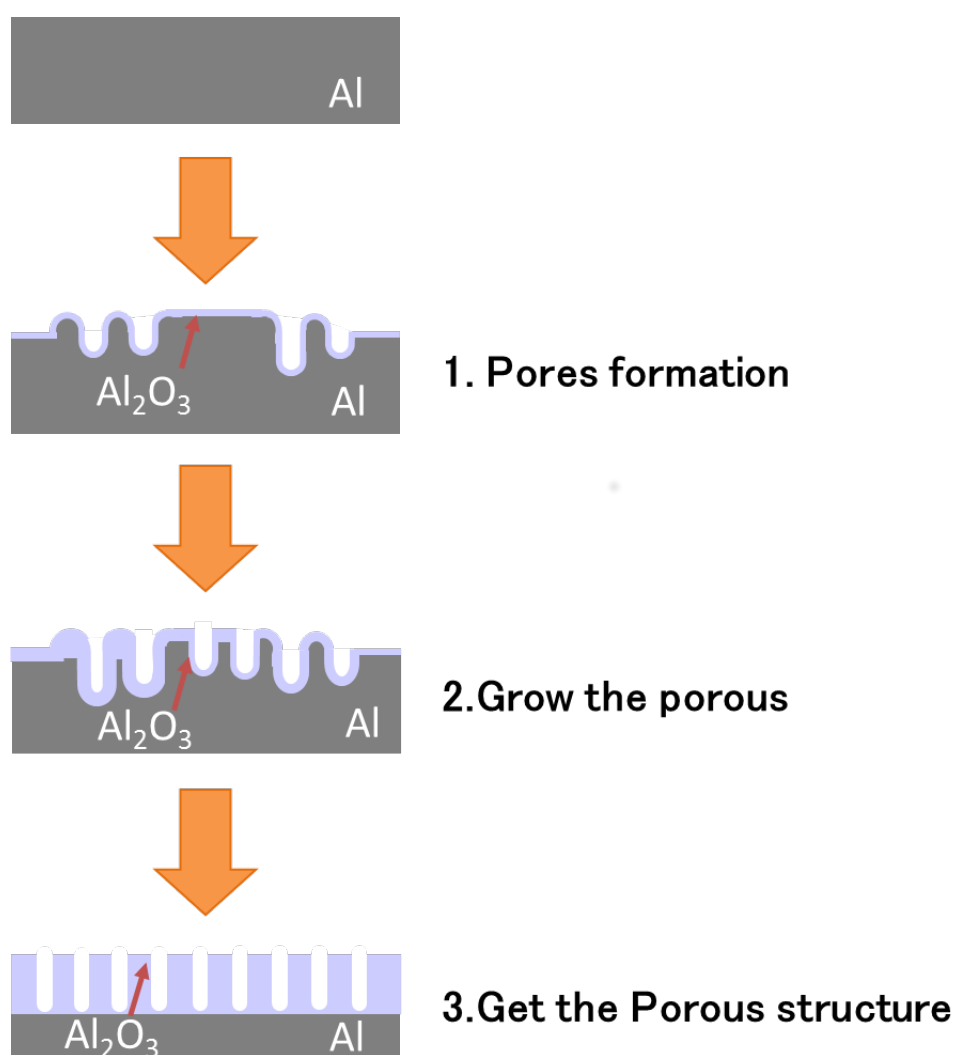


Fig. 2.15 アルミニウムの陽極酸化における酸化皮膜形成モデル

2.3.1 作製方法

本実験で使用した構造体作製装置の概略図を図 2.16 に示す。陽極には厚さ 0.5mm の高純度アルミニウム板（純度 99%），陰極には直径 5mm の炭素棒を用いた。電極間距離は 30mm とし，各電極の液浸長さは 55mm とした。また，陽極酸化処理中は反応熱により電解溶液の温度が上昇していくため，循環式冷却装置を用いた水冷プール中にトールビーカーを置き，その中で陽極酸化処理を行った。

次に，具体的な実験手順について説明する。図 2.17 は本プロセスの手順を示す概略図である。まずはじめに，陽極に用いるアルミニウム板を過塩素酸とエタノールを体積比 1 : 4 で混合した溶液中で，溶液温度 20°C，印加電圧 10V の条件で 5 分間処理を行い，表面の酸化皮膜を除去した。次に，一回目の陽極酸化処理を行った。一回目の陽極酸化処理においては，溶液温度を 20°C，溶液濃度を 5wt% として処理を行った。また，処理時間を 2 時間とした。次に，陽極酸化したサンプルをクロム酸（1.8wt%）とリン酸（6.0wt%）の混合溶液中に浸すことで酸化膜を除去した。本処理において，溶液温度は 60°C，液浸時間は 14 時間とした。その後，二回目の陽極酸化処理を行った。本処理の溶液温度および溶液濃度は，一回目の陽極酸化処理と同じとした。また，処理時間は 5 分とした。この以上の処理で得られたサンプルを，さらにリン酸水溶液（5.0wt%）の溶液中でエッチングすることで，酸化構造体皮膜の表面を除去することで，孔径および孔深さを成長させ，かつ周期性の向上を図った。各工程毎のサンプルの SEM 観察画像を図 2.18 に示す。これらの観察結果より，ほぼ均一な孔径の孔がハニカム状に配列していることが見てとれる。また，二回目の陽極酸化処理後にエッチングを行うことで，孔径が拡大され，エッチング処理前にはおぼろげにしか確認できなかった孔構造が，はっきりと確認できる。

以上のように，本手法によれば，非常に周期性の高い孔構造が得られることが確認できた。ここで，本手法では，その酸化皮膜の形成には，電流密度が強く影響することが知られている。したがって，孔サイズ等の構造にも，電流密度が強く影響する。これを踏まえ，本実験では，電流密度の変化によるポーラス構造体への影響を調べることで，任意のポーラス構造体を得られる条件を検討した。また，電解溶液にはシュウ酸水溶液と硫酸水溶液とを用いた。

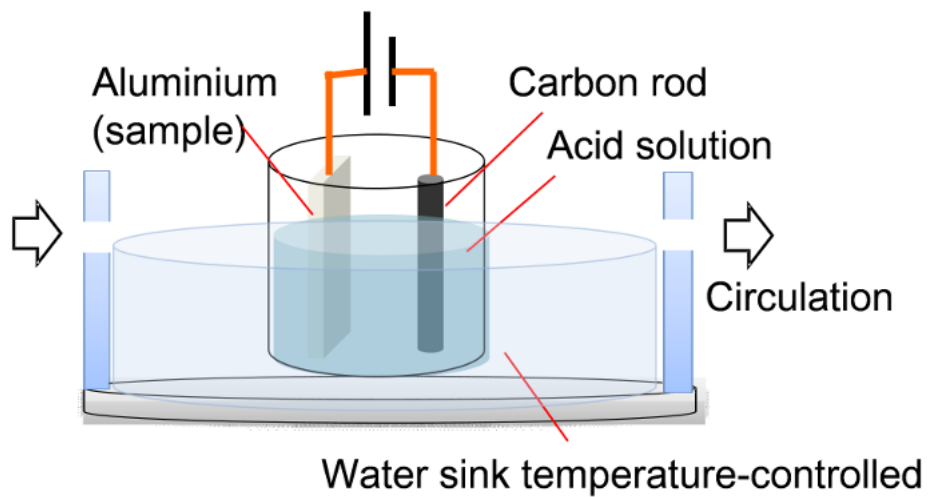


Fig. 2.16 実験装置概略図

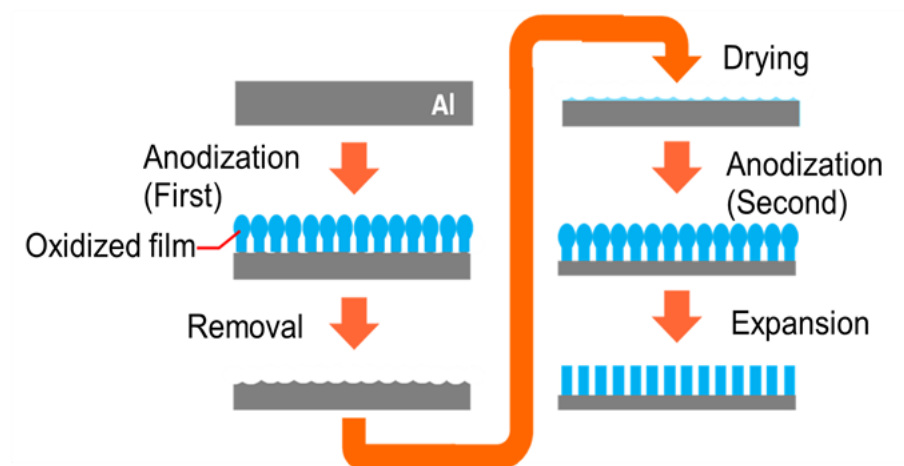


Fig. 2.17 二段階陽極酸化法のナノ構造体作製プロセス

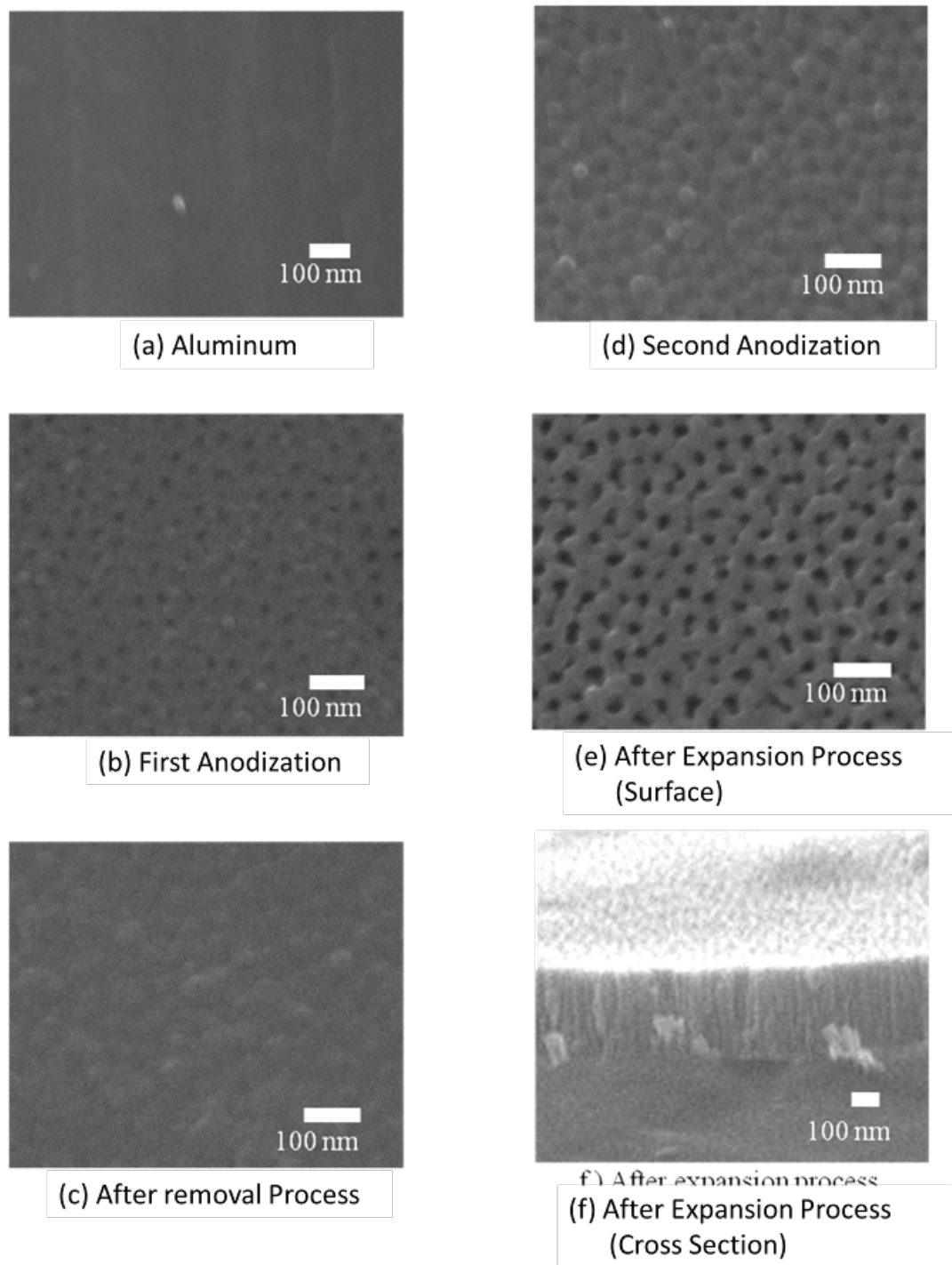


Fig. 2.18 二段階陽極酸化法のナノ構造体形成過程の SEM 観察画像

2.3.2 電流密度の孔構造への影響

前述のとおり、陽極酸化における酸化皮膜の形成には、電流密度が非常に強く影響する。したがって、任意の孔径の構造体を得るためには、電流密度によって構造体がどのように変化するかを把握することが必要不可欠である。そこで、本研究では、電流密度を変化させてサンプルを作製し、その構造を観察することで、電流密度と構造との関係を明らかとした。以下、本実験により得られた結果について述べる。本実験では、電極間に印加する電圧を変化させることで電流密度の制御を行った。本実験により得られた実験結果を図 2.19 に示す。本実験結果から、電流密度が増加するにしたがって、孔径も拡大することがわかる。これは、印加電圧が増え、電流密度が増加することで、溶液中での化学反応が促進されたためであると考えられる。一方で、電流密度が増加すると、孔径の均一性やその配置が崩れてしまい、周期性が低下してしまっていた。また、電流密度がある一定の値を超えると、溶解反応が非常に活発となり、溶融等のような損壊が生じた。

以上の実験結果から、電流密度と孔径およびその周期性との関係を明らかとすることができた。また、本実験結果においては、電解溶液にはシュウ酸を用いたほうが、より孔径が小さく、孔の数密度が高い構造体を得られることが確認できた。

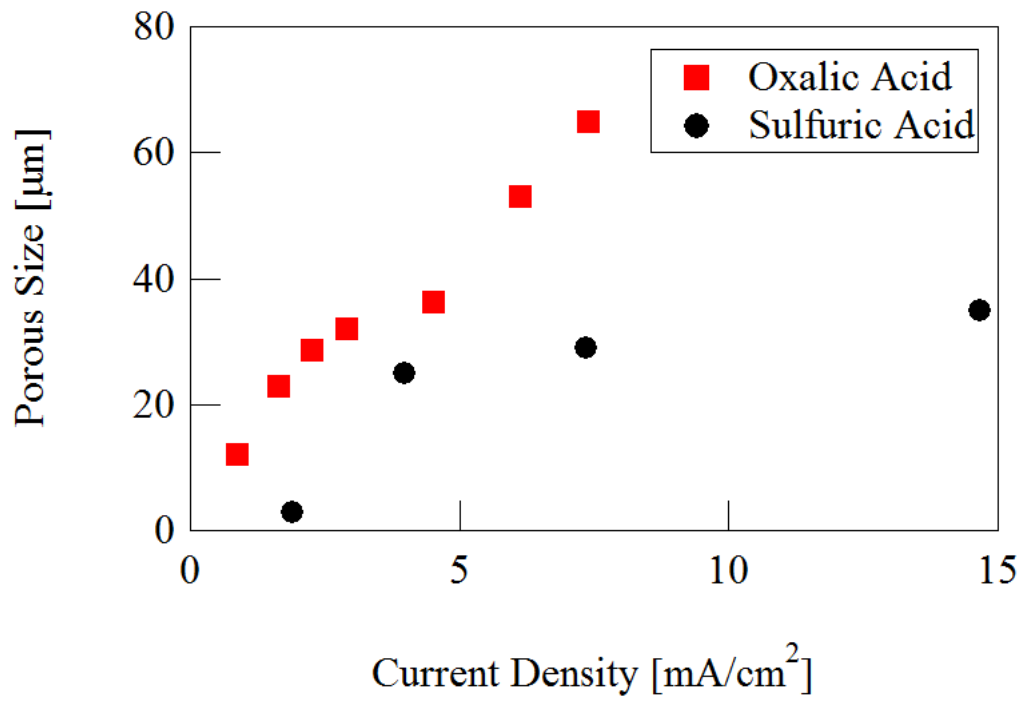


Fig. 2.19 電流密度の孔径への影響

2.4 移流集積法によるマイクロ周期構造体の作製

本研究では、ナノ・マイクロ周期構造体を作製する手法のひとつとして、移流集積法 [38, 39, 61–64] を用いた。移流集積法とは、粒子を分散させたコロイド溶液を用いて、溶液中のコロイド粒子の移流集積を利用して単粒子膜を得る手法である。本実験では、触媒化性より提供していただいたシリカマイクロ粒子を用い、マイクロ周期構造体を作製した。本項では、本手法によるマイクロ周期構造体の具体的な作製手法および作製したサンプルの周期性等の評価について述べる。

2.4.1 作製方法

本実験に用いた作製装置の概略図を図 2.20 に、サンプル作製プロセスの模式図を図 2.21 に示す。本装置は、水で満たされたガラス容器と、基板を設置するサンプルステージと、ガラス容器を上下稼働させることが可能な駆動ステージとからなる。本装置を用いた具体的な構造体の作製方法を以下に説明する。

ガラス容器を純水で満たし、サンプルステージごとアルミナ基板をガラス容器中に沈める。マイクロシリンジをメチルイソブチルケトン (MIBK: Methyl Isobutyl Ketone) で洗浄し、MIBK にシリカ微粒を単分散させたコロイド溶液を注入する。このマイクロシリンジから、ガラス容器中の水面にコロイド溶液を滴下し、水面をコロイド溶液で満たす。コロイド溶液が水面に滴下されると、溶媒である MIBK が揮発する。この揮発に伴って、溶液中のシリカ微粒間に毛管力が働き、粒子が移流集積し、単粒子膜を形成する。単粒子膜が形成されたら、MIBK が完全に揮発するまで待ち、駆動ステージを操作し、ガラス容器をゆっくりと下へと降ろす。ガラス容器の移動に伴ってサンプルステージが水中から出るときに、水面に形成された単粒子膜はアルミナ基板上に転写される。単粒子膜が転写されたアルミナ基板をホットプレートで加熱し、乾燥させる。これにより、基板上にシリカ微粒の単粒子膜が形成される。以上の工程を繰り返し行うことで、多層微粒積層構造を形成することも可能である。また、本手法により作製した周期構造体の構造周期は、構造作製に用いたシリカ微粒の直径とほぼ同じとなる。したがって、容易に構造周期制御することが可能である。なお、本実験では、直径が $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ および $5\mu\text{m}$ のシリカ微粒を用いてマイクロ周期構造体を作製した。

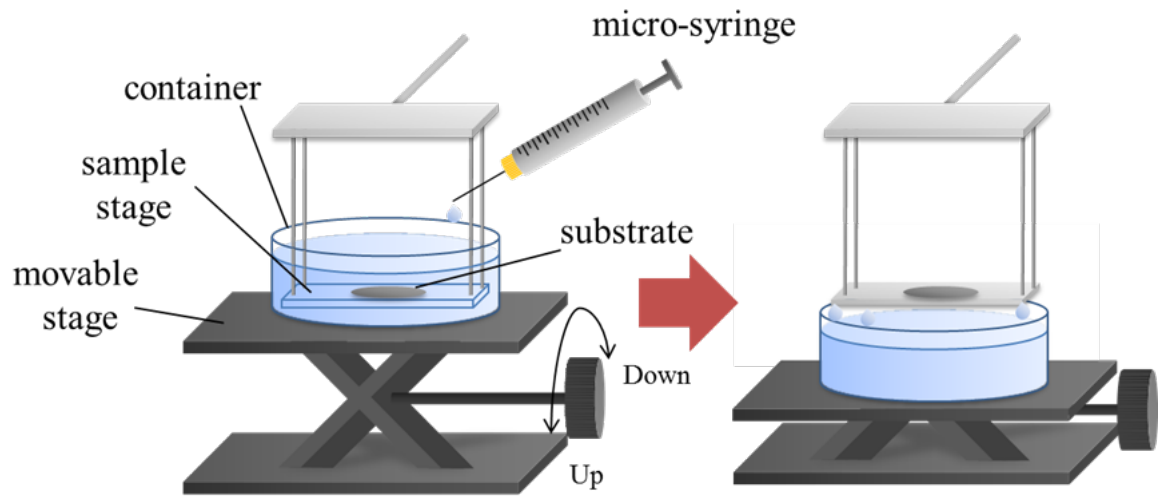


Fig. 2.20 サンプル作製装置概略図

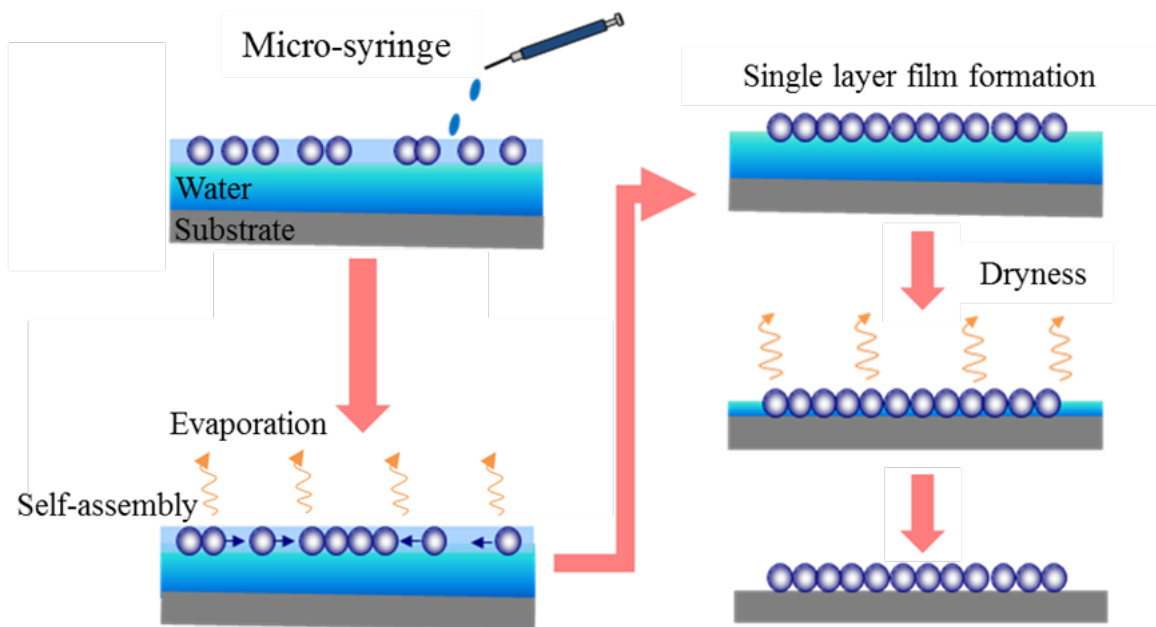


Fig. 2.21 サンプル作製プロセスの概略図

2.4.2 作製した周期構造体の観察

前項で説明した手法により作製した周期構造体の表面を走査型イオン顕微鏡（SIM：Scanning Ion Microscope）により観察した。観察結果を図 2.22 に示す。この観察画像は粒子直径 $2\mu\text{m}$ のシリカ微粒子を 10 層積層させたサンプルの観察結果である。この観察結果から、本サンプルには線欠陥や点欠陥が見られるが、ほとんどの領域で最密構造を形成していることがわかる。ここで、最密構造は面心立方格子構造（fcc：face-centered cubic）と六方最密充填構造（hcp：hexagonal close-packed）とが混ざった構造となっていた。また、サンプル表面は多少のうねりがあり、若干の高低が見られる。しかし、全体としては膜厚はほぼ均一となっている。なお、粒子の大きさが変化したとしても、構造体に違いは見られなかった。

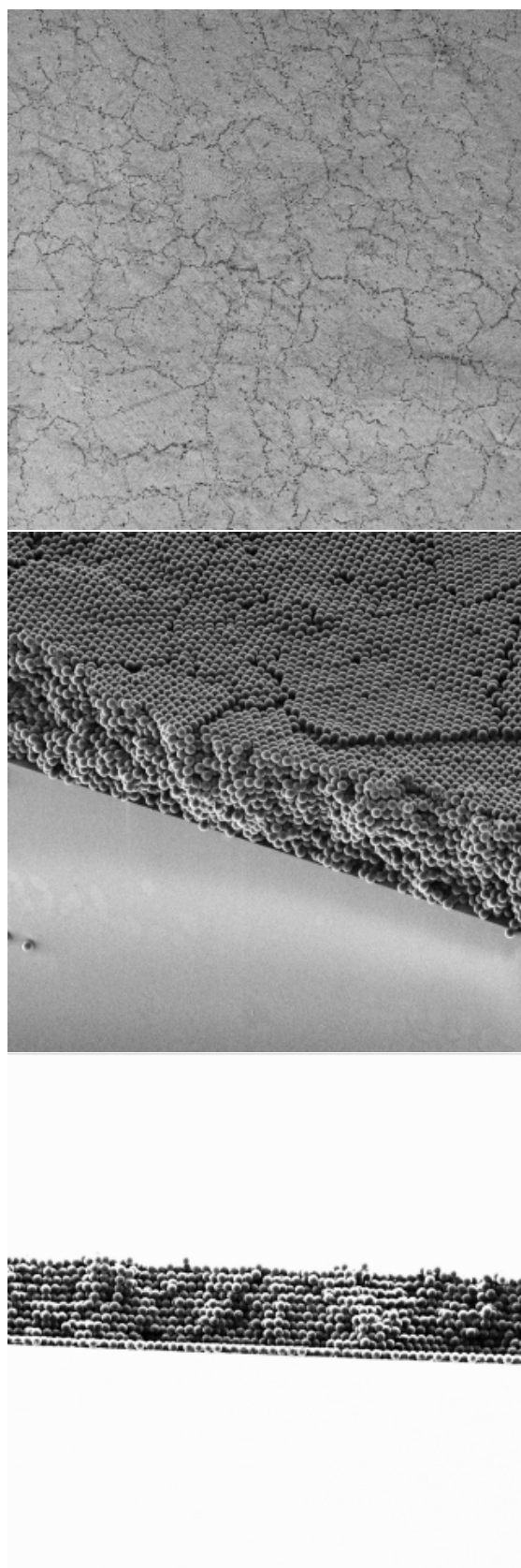


Fig. 2.22 作製サンプルの SIM 観察画像

2.4.3 二次元フーリエ解析による周期性評価

作製したサンプルの周期性の評価のために二次元フーリエ変換解析をおこなった。本研究において二次元フーリエ変換解析に用いた式をいかに示す。

$$F(u, v) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) e^{-2\pi i (ux + vy)} dx dy \quad (2.5)$$

この式において、画像データ $f(x, y)$ の情報は、 (u, v) 領域における波動に分解され、 $F(u, v)$ として周波数成分の分布となる。これを離散化すると次式が得られる。

$$F(u, v) = \sum_{x=0}^{M-1} \sum_{y=0}^{N-1} f(x, y) e^{-2\pi i (\frac{ux}{M} + \frac{vy}{N})} \quad (2.6)$$

これが二次元離散フーリエ変換の式である。フーリエ変換後の次元は元となる画像データの次元の逆数となり、波数（単位： μm^{-1} ）へと変換される。本研究では MATLAB を用いて顕微観察画像を二次元フーリエ変換し、パワースペクトルを濃淡で表した。このフーリエ変換画像においては、その画像中心が波数 0 となり、元画像データが周期性を有する場合、画像の中心点を対称点とする輝点が現れる。この点は元画像データの周期に対応する点であり、中心からの輝点の距離が波数を示している。したがって、画像中に発現する輝点パターンより、元画像データの周期性を評価することが可能となる。

上記の変換を利用した周期性評価の結果を次に示す。図 2.23, 図 2.24, 図 2.25 は全て粒子直径 $2\mu\text{m}$ のシリカ微粒子を用いて作製したサンプルの周期性評価結果である。各結果において、左側が表面の観察画像、右側にフーリエ変換結果を示している。また、図 2.23 は縦横 $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の範囲の観察画像およびフーリエ変換結果を示している。図 2.23(a) の観察領域においては、大きな欠陥が見られず、周期性が非常に高い。実際にフーリエ変換結果である図 2.23(b) を見ると、輝点がはっきりと現れており、各輝点が波数 0 の点を中心として等角度で六方向に輝点が並んでいる。この結果から、この観察領域においては、非常に高い周期構造が形成されていることがわかる。図 2.23(c) の観察領域においては、大きな構造欠陥がいくつか見られ、この構造欠陥により周期性が崩れているように見える。しかしながら、実際にフーリエ変換結果である図 2.23(d) を見ると、波数 0 の点を中心として同心円状に輝点が並んでいる。この結果から、観察画像からは大きな構造欠陥を有し、周期性が崩れているように見えるものの、周期性は大きく崩れておらず、ある程度の周期性を保っていることがわかる。図 2.24 は、図 2.23 よりも観察領域を広げた場合の評価結果であり、縦横 $188\mu\text{m} \times 188\mu\text{m}$ の範囲の観察画像およびフーリエ変換結果を示している。この観察結果においては、図 2.24(a) よりも図 2.24(c) の観察領域のほうが、より構造

第 2 章 自己組織化による微細構造作製手法

欠陥を多く含んだ領域となっている。図 2.24(b) を見ると、輝点が波数 0 の点を中心に等角度で六方向に輝点が並んでいる。この結果から、この観察領域においては、非常に高い周期構造が形成されていることがわかる。図 2.24(d) のフーリエ変換結果を見ると、波数 0 の点を中心として同心円状に輝点が並んでいる。この結果から、周期性は大きく崩れておらず、ある程度の周期性を保っていることがわかる。図 2.25 はさらに観察領域を広げ、縦横 $500\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ という広範囲の観察画像およびフーリエ変換結果を示している。ここまで観察領域を広げると、構造欠陥が広く分布していることが確認できる。このように構造欠陥が含まれているために、周期性が崩れているとも考えられる。しかしながら、図 2.25(b) のフーリエ変換結果を見ると、波数 0 の点を中心とした同心円状の輝線が確認できる。この結果より、ある程度の周期性が保たれていることがわかる。以上の結果から、本手法により作製されるサンプルは構造欠陥を有しているものの、非常に広い範囲である程度の周期性を保っていることがわかった。

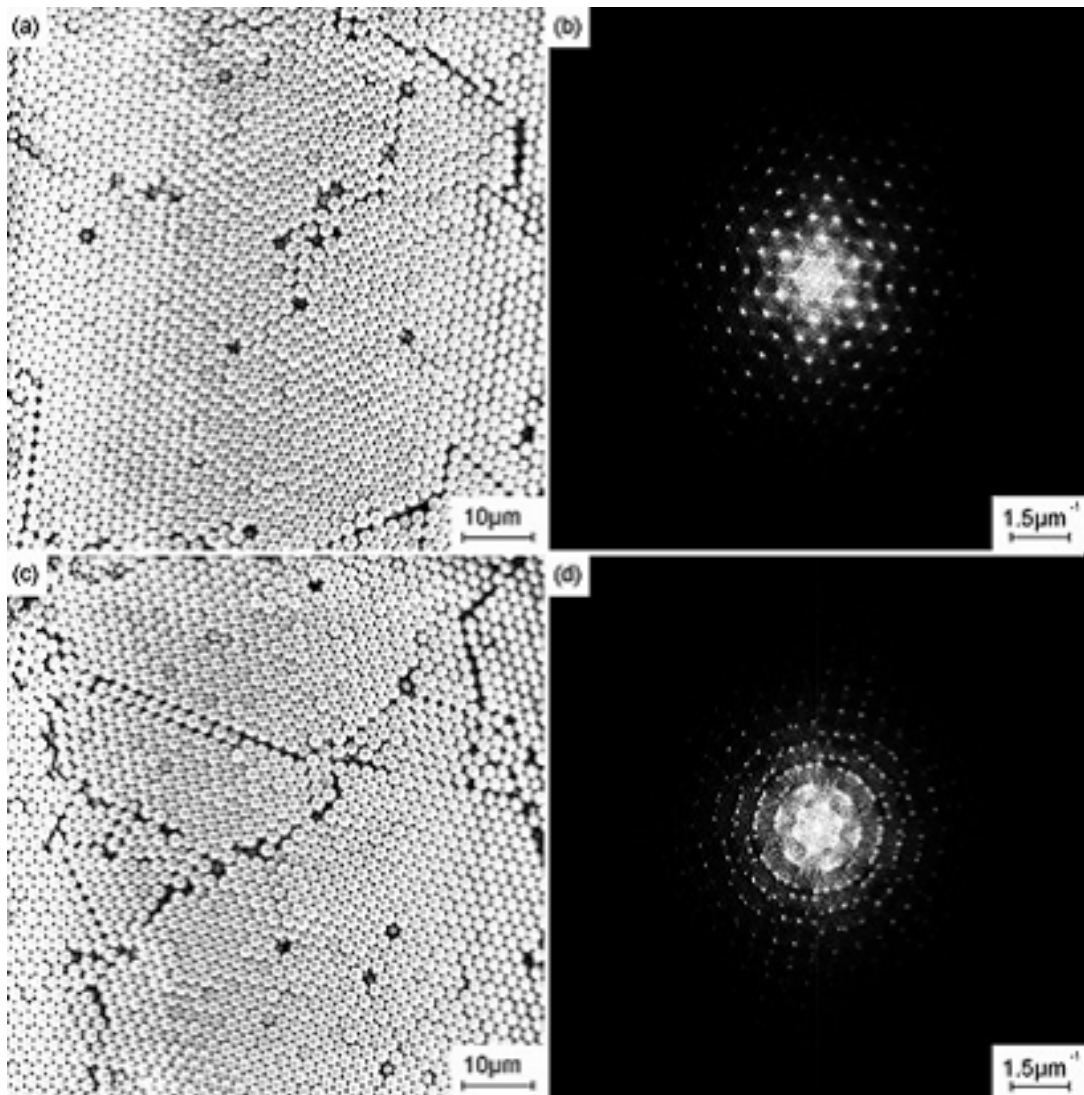


Fig. 2.23 周期性評価結果（範囲：75µm×75µm）

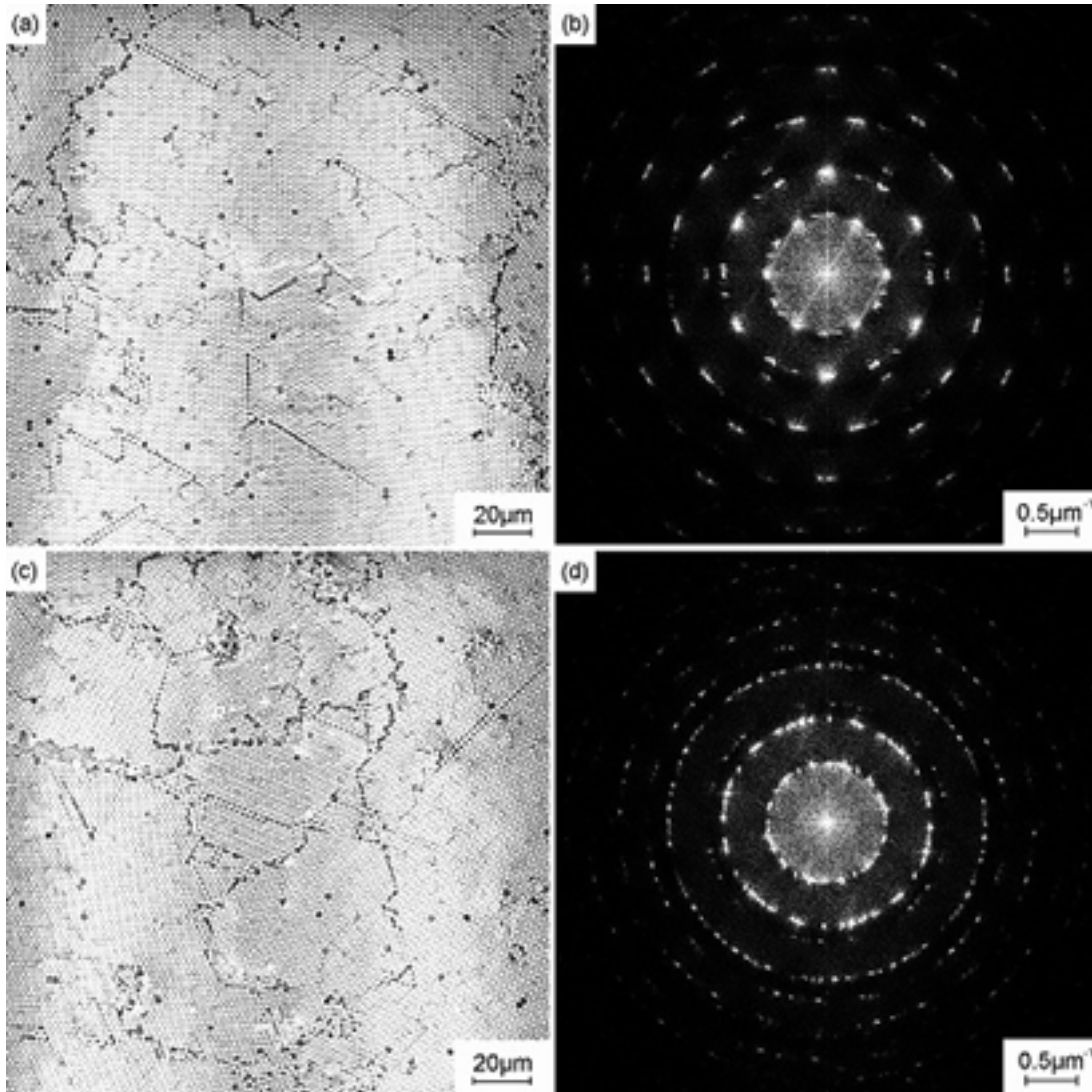


Fig. 2.24 周期性評価結果（範囲：188 μm × 188 μm）

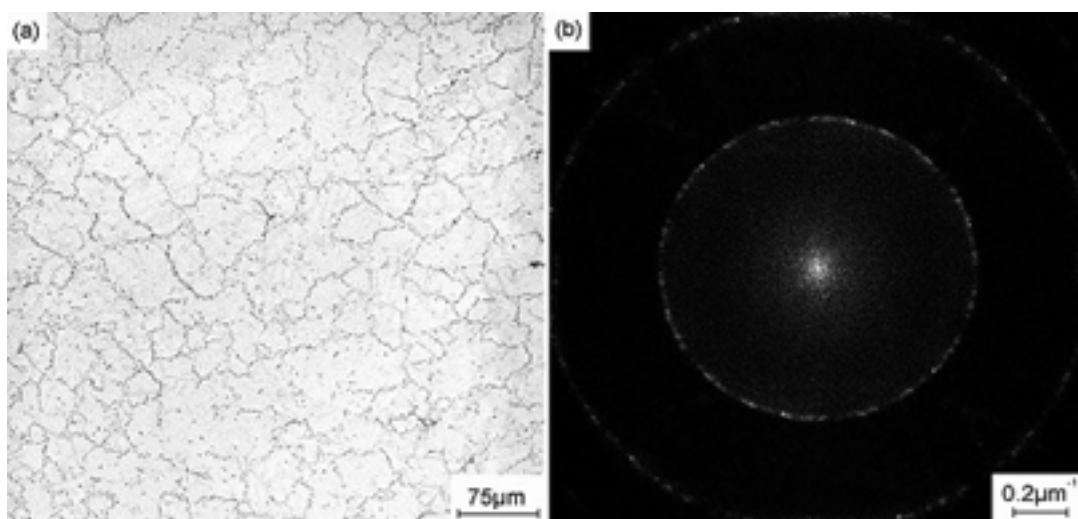


Fig. 2.25 周期性評価結果（範囲：500μm×500μm）

2.5 まとめ

本章では、呼気像法、アルミニウムの二段階陽極酸化法および移流集積法の三手法について、それぞれの手法における作製条件の検討を行い、周期性の高い任意のスケールの構造体を得られる条件を探索した。これらの実験により得られた成果を以下に述べる。

呼気像法については、雰囲気湿度および成膜溶液温度を制御することで、マイクロスケールの任意のポーラス構造体を得られることを明らかとした。また、核生成モデルを用いた数値解析により、水滴成長のメカニズムを明らかとすることができた。その結果、水滴の成長時間を制御することで、ナノスケールのポーラス構造体を得られることを明らかとした。より具体的には、ナノスケールのポーラス構造体は、水滴の成長時間を 10 秒オーダーの範囲で制御することで得ることができることがわかる。

アルミニウムの二段階陽極酸化法については、電流密度と孔径およびその周期性との関係を明らかとすることができた。また、本実験結果においては、電解溶液にはシュウ酸を用いたほうが、より孔径が小さく、孔の数密度が高い構造体を得られることが確認できた。

移流集積法については、本手法により作製できるサンプルは原料としたシリカ微粒子の直径を構造周期とする周期構造体を得られることがわかった。また、本手法により作製したサンプルの周期性を評価した結果、本サンプルには構造欠陥が多数含まれているが、ある程度の周期性が保たれていることがわかった。

第3章 自己組織化微細構造による熱伝導特性制御

3.1 はじめに

本章では、前章において作製したナノ・マイクロ周期構造体を用いた熱伝導特性制御技術について述べる。

本章ではまず、ナノ・マイクロ周期構造体を用いた熱伝導特性制御技術を確立するために、格子熱伝導率について数値解析を行い、構造体中の構造周期と熱輸送との関係性を明らかとし、ナノ構造材料中の熱伝導メカニズムの解明を図った。また、これらの解析結果を用いて、任意の熱伝導率が得られる構造体のサイズを設計し、前章で示した手法により実際にナノ周期構造体を作製し、その構造体を利用して、熱電半導体の性能向上を測った。以下、詳細について述べる。

3.2 フォノン気体モデルによる数値解析

一般に、格子熱伝導率を精密に数値解析するためには、対象となる材料の特性を考慮した多数のパラメータが必要となる。また、それらのパラメータを用いた非常に複雑な計算を行わなければならない、非常に膨大な計算能力を有する計算機が必要となる。このような複雑な計算ではたとえ構造周期と熱伝導との関係を明らかとできたとしても、設計指針として用いることができない。そこで、本研究では、格子熱伝導のキャリアであるフォノンの自由行程に着目した計算を利用した。この計算では、ナノ構造体の周期サイズがフォノン自由行程に相当していると仮定した。さらに、計算対象材料を単結晶バルクとして取り扱い、その物性値を用いることでナノ構造を作製する前の状態で格子熱伝導率が予測可能となり、熱設計の指針として取り扱えると考えた。

序論でも述べたとおり、本研究では熱輸送制御を確立し、その熱輸送制御技術の応用技術として熱電半導体の性能向上を図ることを目標としている。したがって、本研究では、熱電半導体材料を数値解析の

対象とした。半導体および絶縁体の格子熱伝導は、フォノンの拡散輸送で説明することができる [70–73]。その輸送減少は気体分子運動論を用いることでモデル化することが可能である。このモデル計算を用いて、フォノン自由行程と格子熱伝導率について検討した [74–77]。気体分子運動論によりモデル化した格子熱伝導率は次式のように表される。

$$\kappa_{lattice} = \frac{1}{3} \int C v_g L_{eff} d\omega \quad (3.1)$$

ここで、 C はフォノンの比熱容量、 v_g はフォノンの群速度、 L_{eff} はフォノン自由行程である。フォノン自由行程に関しては解析温度ごとに異なったモデルが提案されている [78, 79]。本研究では、比較的高温領域である室温付近での格子熱伝導率解析を行うために、散乱項のモデルを採用した。ここで、不純物散乱を $L_{impurity}$ 、ウムクラップ散乱を $L_{umklapp}$ とすると、フォノン自由行程 L_{eff} は次式で表される。

$$L_{eff}^{-1}(\omega, T) = L_{impurity}^{-1}(\omega) + L_{umklapp}^{-1}(\omega, T) \quad (3.2)$$

さらに、不純物散乱を $L_{impurity}$ とウムクラップ散乱を $L_{umklapp}$ は、それぞれ次式のように表される。

$$L_{impurity}^{-1} = \frac{A_1 \omega^4}{v_s} \quad (3.3)$$

$$L_{umklapp}^{-1} = \frac{B_1 \omega^2 T \exp(-B_2/T)}{v_s} \quad (3.4)$$

ここで、 A_1 、 B_1 、 B_2 は単結晶バルク材料の物性から得られるフィッティングパラメータ [70, 71] であり、 v_s は音速を示している。これらの値には、文献より参照した値を用いた [77, 78, 80, 81]。実際の用いた文献値を表 3.1 に示す。ここで、角周波数の関数である式 (3.1) をフォノン自由行程 L の関数に変数変換すると、次式が得られる。

$$\kappa_{lattice} = \int_0^\infty \kappa_\omega d\omega \Rightarrow \kappa_{lattice} = \int_0^\infty \kappa_L dL \quad (3.5)$$

さらに、格子熱伝導率の分布関数を積分することにより、任意の自由行程のフォノンによる格子熱伝導率が求められる。ここで、単結晶バルクの格子熱伝導率 $\kappa_{lattice}$ を基準として規格化した累積格子熱伝導率 $\kappa^*(l)$ は次式により求められる。

$$\kappa^*(l) = \frac{\int_0^l \kappa_L dL}{\kappa_l} \quad (3.6)$$

ここで、 l はカットオフ自由行程、つまり、構造周期を表している。

単結晶 Bi_2Te_3 および Sb_2Te_3 の値を用いて 300K での累積格子熱伝導率を上記計算モデルから計算した計算結果を図 3.1 に示す。この結果は縦軸が累積格子熱伝導率、横軸が構造周期を表している。この

結果から、構造周期を約 50nm 程度とすることで、格子熱伝導率をバルク材料の約 1/5 にまで低減できることがわかる。この値を基準として、熱電半導体の性能向上実験を行った。

Table 3.1 熱電半導体材料の計算パラメータ

Property	Unit	Symbol	Bi ₂ Te ₃	Sb ₂ Te ₃
Impurity scattering	[s ³]	A ₁	1.3×10 ⁻¹²	1.2×10 ⁻¹¹
Umklapp scattering	[s/K]	B ₁	1.1×10 ⁻¹¹	4.4×10 ⁻¹⁹
	[K]	B ₂	120	120
Specific heat	[J/(m ³ ·K)]	C	1.24×10 ⁶	1.34×10 ⁶
Phonon sound velocity	[m/s]	v _s	3058	2888
Lattice thermal conductivity	[W/(m·K)]	λ _{lattice}	1.5	1.5
Phonon mean free path	[m]	λ _L	1.19×10 ⁻⁹	1.16×10 ⁻⁹

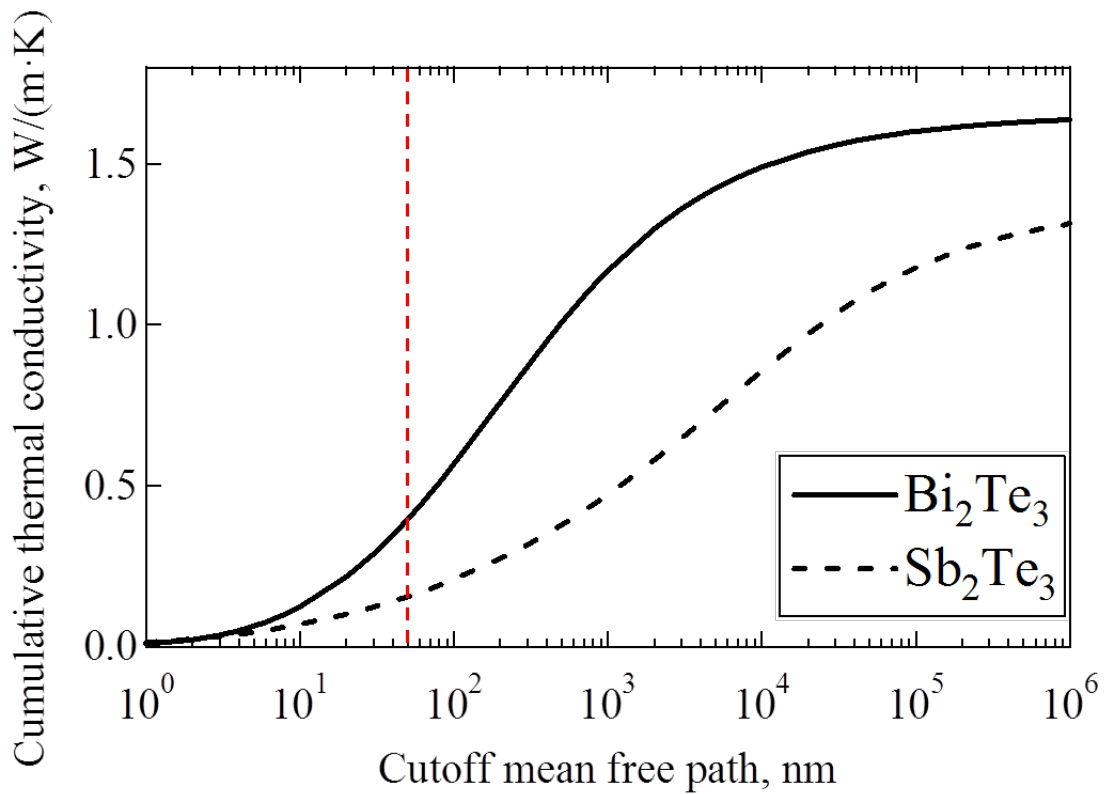


Fig. 3.1 フォノン気体モデルによる累積格子熱伝導率計算結果

3.3 ナノ・マイクロ周期構造を有する熱電半導体薄膜の作製方法

本研究では、ナノ・マイクロ周期構造を有する熱電半導体薄膜の作製するために第2章において作製したナノ・マイクロ周期構造体を利用して、ナノ・マイクロ周期構造を有する熱電半導体薄膜を作製した。本実験では、呼吸像法により作製したマイクロポーラス構造膜と、二段階陽極酸化法により作製したナノポーラス構造体を用いて、ナノ・マイクロ周期構造熱電半導体薄膜を作製した。より具体的には、各手法を用いて作製した周期構造体上に、熱電半導体材料を蒸着することで、自己組織化周期構造体の有する構造が転写された熱電半導体薄膜を生成し、その熱輸送特性を評価した。

ここで、熱電半導体材料の蒸着には、フラッシュ蒸着法 [82–85] を用いた。フラッシュ蒸着法の概略図を図 3.2 に示す。フラッシュ蒸着法とは、粉体化した成膜材料を、あらかじめ加熱しておいたポートに少量ずつ落とし込むことで、瞬時に蒸発させ、基板上に蒸着する方法である。本手法によれば、ターゲット材料を瞬時に蒸発させるために、合金系の材料であってもその組成を変化させることなく蒸着することが可能であり、合金と類似した特性を有する Bi_2Te_3 系材料の蒸着には適した方法である。

本研究で用いたフラッシュ蒸着装置 (ULVAC VPC-260) の装置内部の写真を図 3.3 に示す。チャンバ内部は基板支持台、タングステンポート、粉体導入のためのガイドおよび電磁フィーダから構成される。タングステンポート–基板間の距離は可変である。タングステンポートには粉体がこぼれおちないように、中心部に幅 50mm × 10mm、深さ 2mm の窪み部が加工されている。ガイドはステンレス製で、粉体が滑り落ちやすいよう、表面にテフロンコーティングが施されている。チャンバの真空排気には、ロータリポンプおよび窒素トラップ付油拡散ポンプを用いた。

蒸着に用いる原料粉体は遠心力アトマイズ法により作製した [86, 87]。この方法によれば真球に近い形状の粉体が得られるため、スムーズに材料がガイド状を滑っていく。したがって、均一かつ制御性高く原料粉体をポートに落とすことが可能となるため、成膜レートを制御が容易となる。原料粉体は、 Bi_2Te_3 を 20%、 Sb_2Te_3 を 80% の割合で含有する $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ を用いた。図 3.4 に原料粉体の SEM による観察画像を示す。この観察画像からもわかるとおり、原料粉体は真球に近い形状をしている。また、その表面に溝状の線が観察された。この線は粉体が多結晶体であることを示している。粉体の大きさは、遠心力アトマイズ法におけるディスクの回転数に依存しており、ディスクの回転数を高めることで、得られる粉体のサイズを小さくすることができる。本研究では、平均粒径 $100\mu\text{m}$ の粉体を作製した。

第 3 章 自己組織化微細構造による熱伝導特性制御

ビスマステルライド系薄膜の成膜は、次のような手順で行った。まず、原料粉体をチャンバ内の電磁フィーダ上に適量を入れる。蒸着基板（周期構造体）およびタングステンポートを設置し、チャンバを閉じて真空引きを開始する。チャンバ内の真空度が 3×10^{-3} Pa に到達した後、タングステンポートに 80A の電流を印加し、ポートを赤熱化させる。その後、電磁フィーダを動作させ、少量ずつ原料粉体を落とし込むと、原料粉体はガイドを通じてタングステンポート上に流しこまれる。すると、原料粉体は瞬間的に蒸発し、基板上に薄膜が形成される。

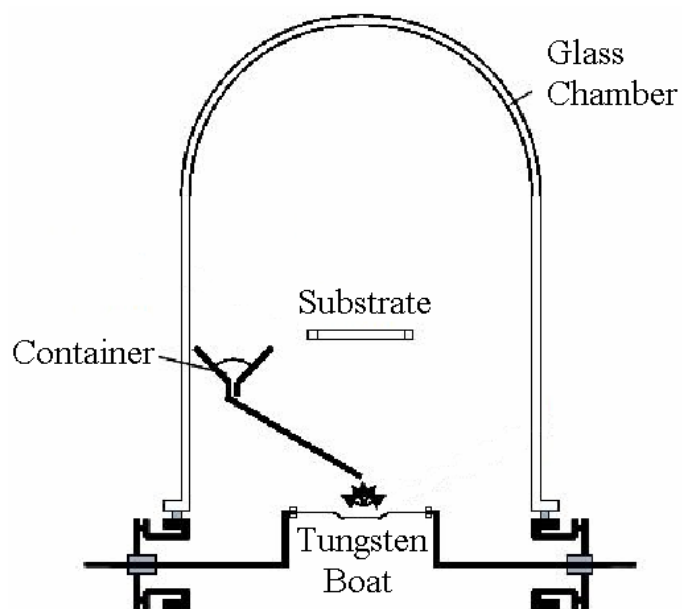


Fig. 3.2 フラッシュ蒸着概略図

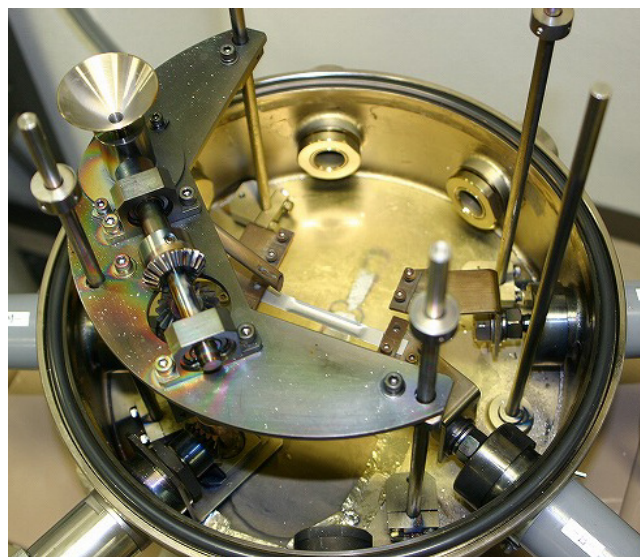


Fig. 3.3 フラッシュ蒸着装置



Fig. 3.4 SEM による原料粉体観察画像

3.4 呼気像法により作製したポーラス膜による熱物性制御

本項では、2.2 で述べた呼気像法により作製したポーラス膜を用いて、熱電半導体薄膜の熱伝導率低減を図った。なお、本実験では、マイクロスケールのポーラス膜を用いて周期構造熱電半導体薄膜を作製し、その熱伝導特性を評価した。これは呼気像法によるナノスケールのポーラス膜では、その構造におけるアスペクト比が非常に低く、孔深さが浅すぎるために、ナノスケールのポーラス膜を用いた場合には、そのポーラス膜の構造が蒸着される熱電半導体薄膜に転写されないと考えたためである。

本実験で得られたサンプルの SEM による構造観察結果を図 3.5 および図 3.6 に示す。図 3.5 は表面構造の観察結果、図 3.6 は断面構造の観察結果である。これらの観察結果から、基板に用いたポーラス膜の構造が表面に蒸着された熱電半導体薄膜に転写されていることが確認できる。図 3.7 はサンプル断面の孔壁面を拡大した図である。この図からは、孔壁面にはビスマステルライド薄膜は形成されず、島状の成長にとどまっていることが確認できる。以上の観察結果から、有機薄膜の構造が熱電半導体薄膜に転写されていることが確認できた。

作製した周期構造熱電半導体薄膜の熱輸送特性の評価を行った。本実験では、サンプルの片側を加熱し、反対側を冷却することにより生じるサンプル内部での熱輸送を赤外線カメラにより観察することで、サンプルの熱輸送特性の評価を行った。その結果を図 3.8 に示す。ここで、図中左のサンプルがポーラス熱電半導体サンプル、右がリファレンスである。

これにより得られた結果から、両試料の低温部における温度上昇を比較した。この結果を図 3.9 に示す。この図から明らかなように、リファレンスと比較して、サンプルの方が時間経過による低温部の温度上昇が低いことがわかる。よって、サンプルの方が熱伝導率が低いと考えられる。具体的にどの程度、熱伝導率が低下しているかに関しては、加熱後の両サンプルの同じ位置における高温部および低温部の温度を測定し、以下の式を用いて計算を行った。

$$\lambda_{sample} = \lambda_{ref} \frac{\Delta T_{ref}}{\Delta T_{sample}} \quad (3.7)$$

その結果、リファレンスと比べてサンプルの熱伝導率約は 86% に低減できていることがわかった。なお、この低減は、ポーラス構造化による体積の低下による熱伝導率の低下の理論値とよく一致しており、フォノンの散乱よりも体積の低下が強く影響していることがわかった。

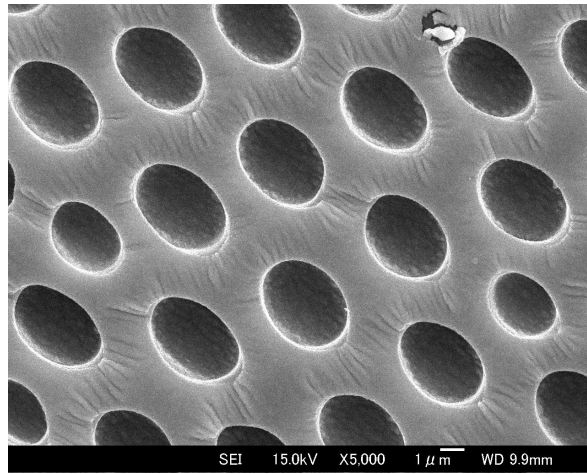


Fig. 3.5 SEM による表面観察画像

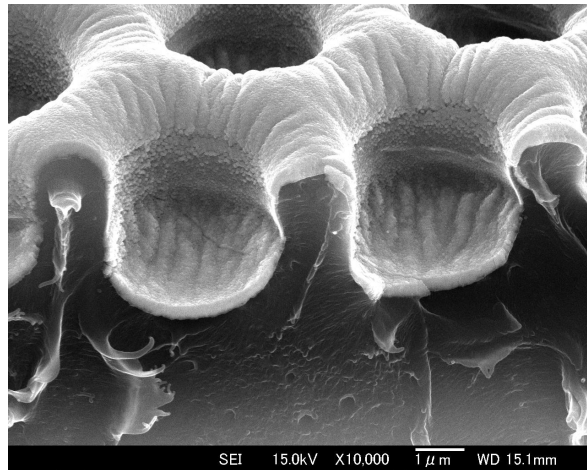


Fig. 3.6 SEM による断面観察画像

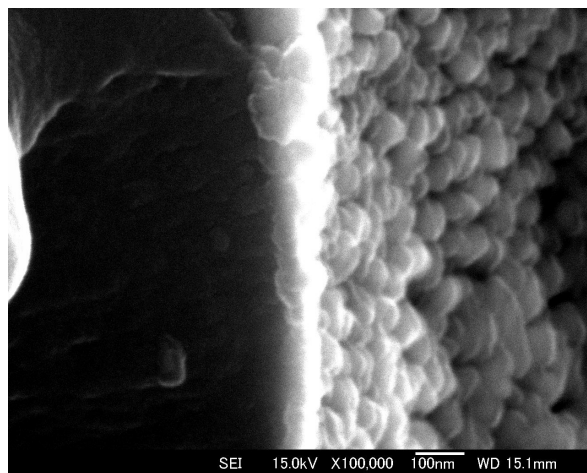


Fig. 3.7 SEM による断面観察画像

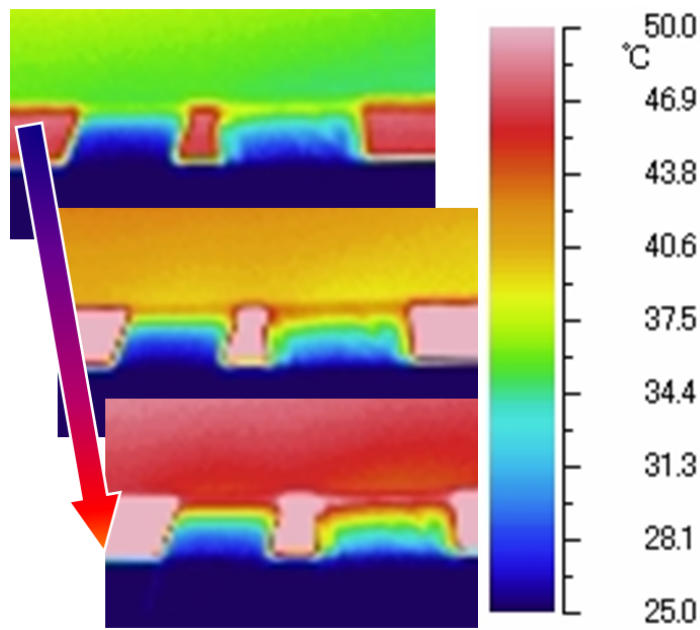


Fig. 3.8 熱伝導の様子

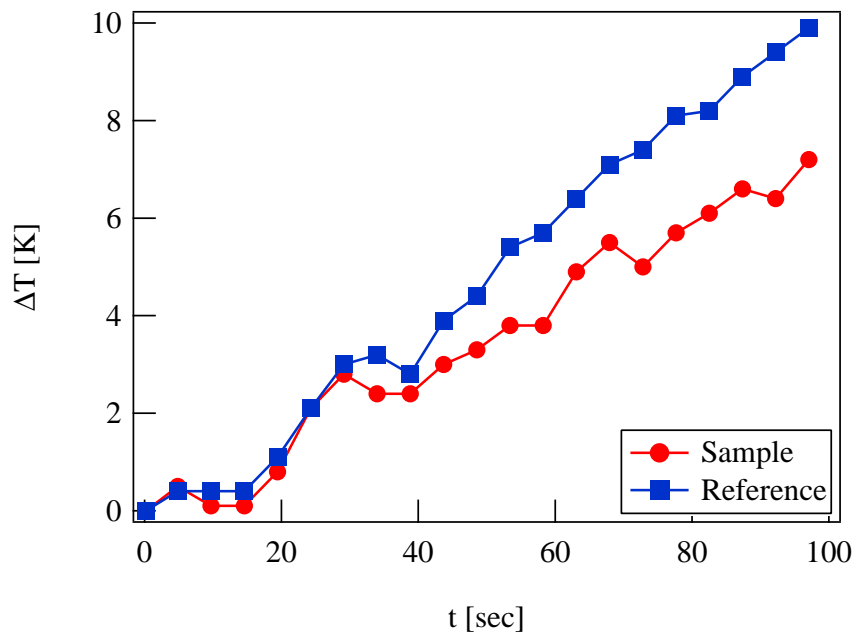


Fig. 3.9 時間経過に対する低温部における温度変化

3.5 二段階陽極酸化法により作製したポーラス構造体による熱物性制御

本項では、2.3 で述べた二段階陽極酸化法により作製したポーラス構造体を用いて、熱電半導体薄膜の熱伝導率低減を図った。

本実験で蒸着基板に用いたポーラス構造体の SEM 観察画像を図 3.10 に示す。この観察画像から、孔径がおよそ 30nm の孔がハニカム状に配置していることがわかる。また、これらの孔は約 50nm の間隔で並んでいる。さらに、この観察画像より空隙率を求めた結果、本構造体の空隙率は約 25% であった。このポーラス構造体上に、フラッシュ蒸着法を用いて $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ を蒸着した。作製したサンプルの SEM 観察画像を図 3.11 に示す。図 3.11(a) および図 3.11(b) はそれぞれサンプルの表面観察画像、図 3.11(c) は断面観察画像である。図 3.11(b) からは、表面に蒸着された熱電半導体薄膜には基板に用いたポーラス構造体の構造が転写されていることが確認できる。また、この観察画像より、この熱電半導体薄膜は、直径 20nm の孔が約 50nm の間隔でハニカム状に配列していることがわかる。さらに、この画像から空隙率を算出した結果、本サンプルの空隙率は約 22% であった。図 3.11(a) からは、本サンプルにおいては、孔構造が広い範囲に広がっていることが確認できた。図 3.11(c) の断面観察画像からは、本サンプルの膜厚はおよそ 100nm 程度であることが確認できた。また、この断面観察画像から、孔が貫通していることが確認できる。以上の観察結果から、本サンプルは基板としたポーラス構造体の周期構造が転写されることで、非常に周期性の高い構造体が形成されていることが確認できた。したがって、本サンプルによれば、熱伝導率が周期構造により低減できているものと考えられる。これを踏まえ、本実験で作製した周期構造熱電半導体薄膜の熱伝導率について評価した。

本実験では、作製した周期構造熱電半導体薄膜の熱伝導率をピコ秒サーモリフレクタンズ法 [20, 88–90] により測定した。ピコ秒サーモリフレクタンズ法とは、基板上に形成された薄膜サンプルに対してパルスレーザを照射し、瞬間的に加熱することで生じる薄膜内部への熱拡散を、サンプル表面の温度変化を測定することで測定し、薄膜の膜厚方向に対する熱拡散率を測定する手法である。このピコ秒サーモリフレクタンズ法にはサンプルの裏面を加熱し、サンプル裏面の温度上昇速度を測定することで膜厚方向への熱拡散率を測定する『裏面加熱/表面測温方式 (FR 方式: Front-heating-Rear-detection 方式)』と、サンプルの表面を加熱し、サンプル表面の温度低下速度を測定することで膜厚方向への熱拡散率を測定する『表面加熱/表面測温方式 (FF 方式: Front-heating-Fear-detection 方式)』とがある

[20]. 本実験では、基板が不透明のものを用いていることから、FF方式を採用した。本測定によって得られたサンプルの熱伝導率は $0.25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。この値は過去に報告されている薄膜の熱伝導率と比較して約 $1/4$ に、バルク材料の熱伝導率と比較して約 $1/5$ になっている。ここで、3.2において得られた数値解析結果図 3.1 から、構造周期が 50nm である場合、その格子熱伝導率は $0.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と、バルク材料の約 $1/5$ 程度にまで低下することが示されている。これらの結果はよく一致している。つまり、3.2において得られた数値解析結果を用いることで、構造周期と熱伝導率との関係を得ることが可能であり、それらの関係を用いることで、熱伝導率の制御が可能であることが示されたと考えられる。

なお、本サンプルの電気的特性を測定した結果、電気伝導率は 398 S/cm 、ゼーベック係数は $198 \mu\text{V/K}$ であった。ここで、電気伝導率については4端子法、ゼーベック係数についてはサンプル両端に温度差を与えた時に発生する起電圧を測定し、算出した。得られた電気伝導率は古典的な電子拡散輸送モデルから算出される充填率に比例する低下とほぼ同程度の低下に収まっている [91]。このことから、本サンプルの構造周期は電子の平均自由行程よりも長く、電子輸送に関してはほとんど影響を与えない構造となっていることがわかる。ゼーベック係数については、バルク体や構造のない薄膜とほぼ同程度の値であり、周期構造体による大きな影響はないことがわかる。これらの値から、熱電半導体の性能を示す指数である無次元性能指数 ZT を次式を用いて算出したところ、 $ZT = 1.8$ という値が得られた。バルクでは $ZT = 0.8$ 、構造のない薄膜では $ZT = 0.9$ [84, 85]であることを考えると、本サンプルは、それまでに報告されている性能の約2倍以上の性能が得られている。この結果は、周期構造体により熱伝導率を制御することで、熱電半導体の大幅な性能向上が図れることを示している。

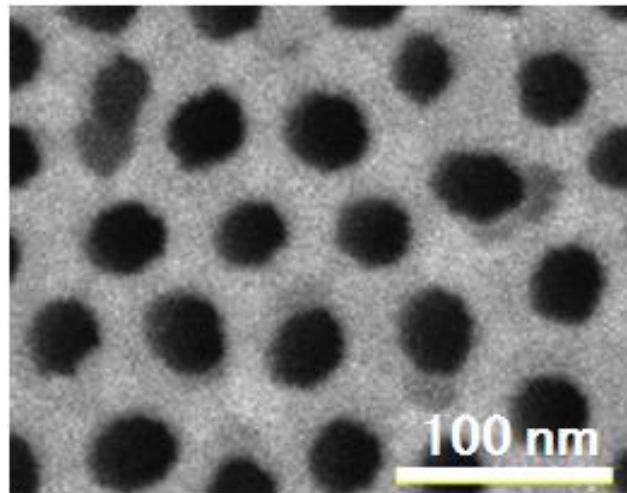


Fig. 3.10 ナノポーラス構造基板の SEM 観察画像

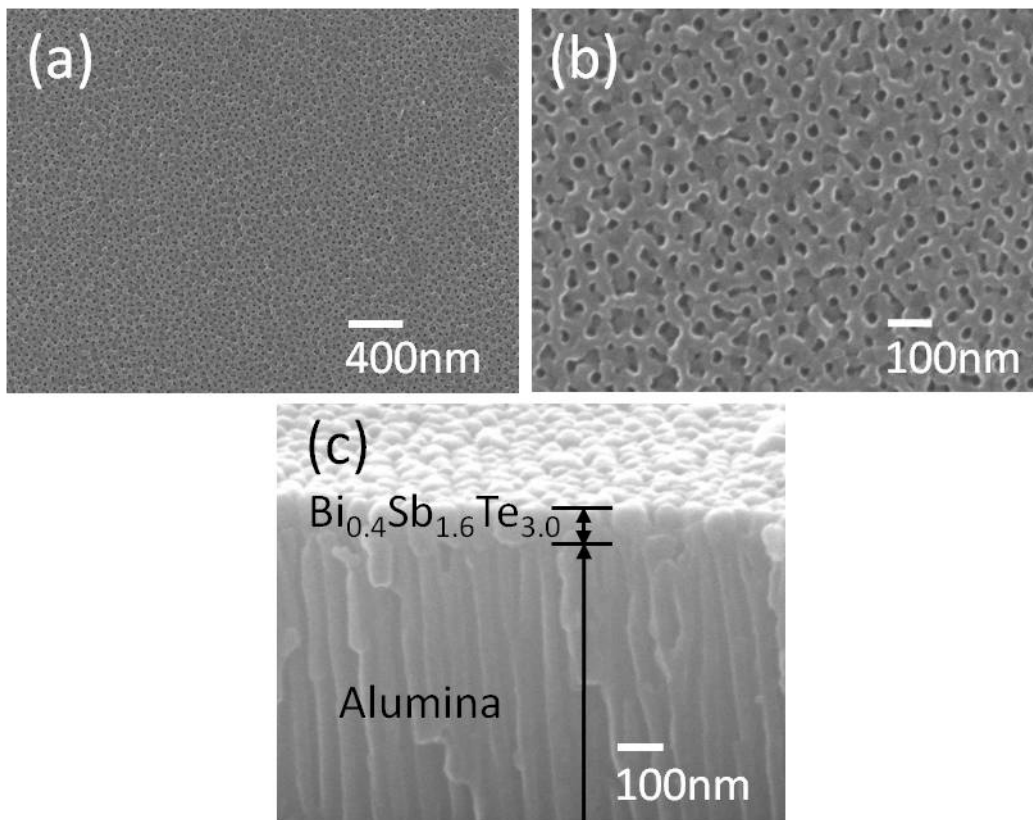


Fig. 3.11 ナノポーラス熱電半導体薄膜の SEM 観察画像

3.6 まとめ

本章では、第2章において作製したナノ・マイクロ周期構造体を用いたナノ・マイクロ周期構造による熱伝導特性の制御技術を確立するために、数値解析による構造周期と熱伝導特性との関係の解明を行い、これらの結果をもちいて、ナノ・マイクロ周期構造を有する熱電半導体薄膜を作製し、その熱伝導特性について評価を行った。これらの数値解析および実験により得られた成果を以下に述べる。

フォノン気体モデルを用いた数値解析においては、格子熱伝導率のキャリアであるフォノンの自由行程の分散関係に着目したモデル計算を行うことで、ナノ・マイクロ周期構造体における構造周期と格子熱伝導率との関係性を明らかとした。また、この関係性を用いることで、任意の熱伝導率が得られる構造周期を知ることが可能となり、熱伝導率制御のための構造周期の設計指針を得ることができた。

呼気像法により作製したポーラス膜を用いた実験においては、ポーラス膜の構造におけるアスペクト比の低さからナノ周期構造体を得ることはできなかった。一方で、作製したポーラス膜を用いて作製したマイクロ周期構造熱電半導体薄膜の熱伝導特性を評価した結果、マイクロスケールの周期構造体であっても、その熱伝導特性を約85%程度、低減することができることがわかった。

二段階陽極酸化法により作製したポーラス構造体を用いた実験においては、非常に周期性の高いナノポーラス構造熱電半導体薄膜を作製することに成功した。このナノポーラス構造熱電半導体薄膜の熱伝導率を測定した結果、 $0.25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ が得られた。この値は前述のフォノン気体モデルを用いた数値解析とよく一致しており、ナノ周期構造体を用いた熱伝導制御が可能であることを示すことができた。また、本実験により、熱伝導制御技術を用いた熱電半導体の大幅な性能向上が可能であることも示された。

第4章 自己組織化微細構造による熱ふく射特性制御

4.1 はじめに

本章では、第2章において作製したナノ・マイクロ周期構造体を用いた熱ふく射特性制御技術について述べる。

本章では、ナノ・マイクロ周期構造体による熱ふく射特性を評価するための熱ふく射特性計測技術を確立した。これらの測定技術を用いて、本研究では、2.4で述べた移流集積法を用いたマイクロ周期構造体による熱ふく射特性を評価した。また、本研究では、厳密結合波解析 [92] (RCWA: Rigorous Coupled-Wave Analysis) を用いた数値解析を行った。RCWA法とは、M.G. Moharam と T.K. Gaylord により提案されたマクスウェル・ヘルムホルツ方程式の境界値問題を解く一つの手法である。本解析法では、計算モデルをその周期方向に分割し、各層毎の誘電率分布を求めることで、各層毎の結合波方程式を導出し、各層毎の固有モードを線形結合することで、電磁波の一般解が得られる。この得られた一般解に対して、電磁波毎の境界条件を与えることにより、全領域にわたりモードの係数間の比が一意的に決まる。これにより、全領域の電磁波の状態を得ることができ、光の強度分布や回折効率、反射率・透過率・吸収率などの計算が可能となる。本研究ではRSOFT社の電磁波解析ソフト DiffRACTMOD を用いて数値解析を行った。

これらの測定結果および数値解析結果より、構造周期と熱ふく射特性との関係性を明らかとし、移流集積法により作製したマイクロ周期構造体による熱ふく射特性制御技術の確立を図った。本章では、これらの研究成果について述べる。

4.2 熱心く射特性の測定手法

本実験では、マイクロ周期構造体の熱ふく射特性を仔細に調べ、評価するために、垂直入射-垂直反射スペクトル測定、垂直吸収スペクトル測定、半球反射スペクトル測定、半球放射スペクトル測定、指向放射スペクトル測定をそれぞれ必要に応じて行い、得られた測定結果からマイクロ周期構造体の熱ふく射特性を評価した。本項では、各測定方法について説明する。

4.2.1 垂直入射-垂直反射スペクトルおよび垂直吸収スペクトルの測定方法

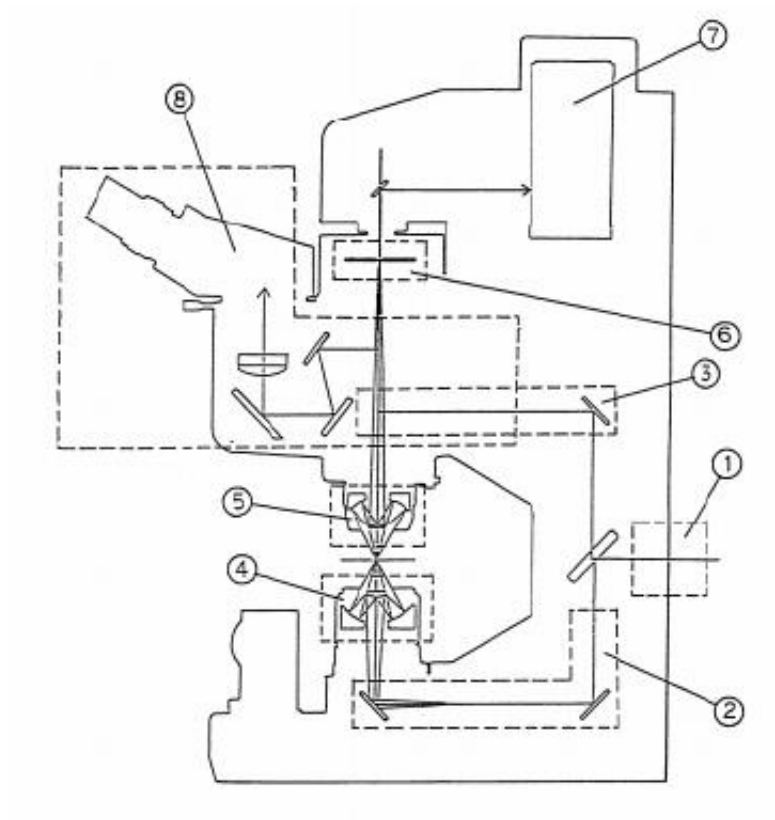
垂直入射-垂直反射スペクトルおよび垂直吸収スペクトルについては、顕微 FI-IR (FT/IR-300) により測定した。測定装置の光学系の概略を図 4.1 に示す。本装置では、光源からの光がカセグレン鏡を介して入射角度 38° (方位角 38° , 立体角 $0.379\pi[\text{sr}]$) でサンプル表面へと入射する。ここで、光源には特殊ニクロム線、検出器には MCT (Mercury Cadmium Tellurium) が用いられており、 $2\sim 20\mu\text{m}$ の波長範囲のスペクトルを測定することができる。サンプル表面で反射した光がカセグレン鏡で拾われ検出器へと導かれることで、反射スペクトル強度が測定される。また、垂直吸収スペクトルは、サンプルは非透過性であることから、反射スペクトル強度に基いて計算される。

本装置で測定された反射スペクトルおよび吸収スペクトルから、次式を用いてサンプルの反射率 $\rho_{\text{sample}}(\lambda)$ および吸収率 $\varepsilon_{\text{sample}}(\lambda)$ を算出した。

$$\rho_{\text{sample}}(\lambda) = \frac{I_{\text{sample},\rho}(\lambda)}{I_{\text{Au},\rho}(\lambda)} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_{\text{sample}}(\lambda) = \frac{I_{\text{sample},\varepsilon}(\lambda)}{I_{\text{CNT},\varepsilon}(\lambda)} \quad (4.2)$$

ここで、 $I_{\text{sample},\rho}(\lambda)$ はサンプルの反射スペクトル強度、 $I_{\text{Au},\rho}(\lambda)$ は反射測定較正試料である金ミラーの反射スペクトル強度、 $I_{\text{sample},\varepsilon}(\lambda)$ はサンプルの吸収スペクトル強度、 $I_{\text{CNT},\varepsilon}(\lambda)$ は吸収測定較正試料であるカーボンナノチューブ (CNT : Carbon Nano Tube) 黒体の吸収スペクトル強度を示している。



- ① 干渉計からの干渉光の導入光学系
- ② 透過測定のための光学系
- ③ 反射測定のための光学系
- ④ 試料に干渉光を集めるための鏡（カセグレン）
- ⑤ 試料を透過または、反射した光をアパーチャに導く対物鏡（カセグレン）
- ⑥ 試料の測定部位を選択するアパーチャ機構
- ⑦ 試料を透過または、反射した微弱な光の検出を行う高感度赤外検知器
（MCT 検知器）
- ⑧ 測定部位を観察するための機構

Fig. 4.1 FT/IR300 の光学系概略図

4.2.2 垂直入射-半球反射スペクトル測定方法

本研究では、垂直入射-半球反射スペクトル測定に積分球を用いた。垂直入射-半球反射スペクトル測定の測定に用いた光学系の概略図を図 4.2 に示す。本測定手法において、測定サンプルと較正サンプルはそれぞれ積分球の内側に設置される。回転ミラーを回転させることで、入射光を入射するサンプルを切り替えることができる。サンプルに入射された光は積分球内で多重反射を繰り返し、ディテクタに入射され、スペクトル強度を検出する。ここで、較正サンプルに入射光を照射することで検出されるスペクトル信号 O_{rD} は次のような関係式で表される。

$$O_{rD} \propto I\rho_{rt} + I\rho_{rt}\rho_{rm} + I\rho_{rt}\rho_{sm} \quad (4.3)$$

ここで I は入射光強度、 ρ_{rt} は較正サンプルの半球反射率、 ρ_{rm} は較正サンプルの多重反射率、 ρ_{sm} は測定サンプルの多重反射率を示している。また、測定サンプルに入射光を照射することで検出されるスペクトル信号 O_{sD} は次のような関係式で表される。

$$O_{sD} \propto I\rho_{st} + I\rho_{st}\rho_{sm} + I\rho_{st}\rho_{rm} \quad (4.4)$$

ここで ρ_{st} は測定サンプルの半球反射率を示している。これらの関係式より、検出されたスペクトル信号 O_{rD} 、 O_{sD} と各サンプルの半球反射率 ρ_{rt} 、 ρ_{st} との関係は次式のように表される。

$$\frac{O_{sD}}{O_{rD}} = \frac{I\rho_{st} + I\rho_{st}\rho_{sm} + I\rho_{st}\rho_{rm}}{I\rho_{rt} + I\rho_{rt}\rho_{rm} + I\rho_{rt}\rho_{sm}} = \frac{\rho_{st}}{\rho_{rt}} \quad (4.5)$$

これらの関係式より、較正サンプルの半球反射率がわかれば、測定サンプルの半球反射率を得ることができる。

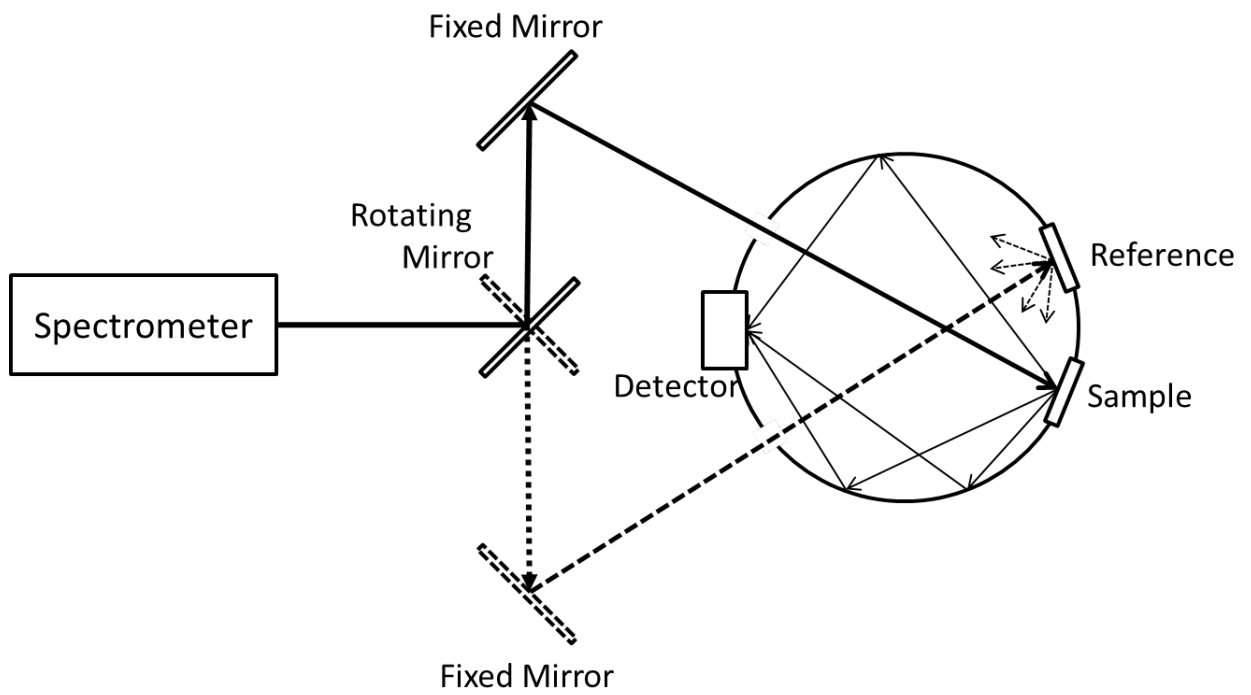


Fig. 4.2 積分球を用いた半球反射スペクトル測定の光学系概略図

4.2.3 半球放射スペクトル測定方法

半球放射スペクトル測定のための測定装置の概略図を図 4.3 に示す。本装置は、向かい合わせに設置された 2 つの回転放物面鏡と、カートリッジヒータが組み込まれたサンプルステージと、凹面鏡とから成る。ここで、サンプルステージと凹面鏡は各放物面鏡の焦点に設置されており、サンプルステージに設置され、加熱されたサンプルから半球方向に放射される放射エネルギーは、放物面鏡を介して凹面鏡に集光される。集光された放射エネルギーは凹面鏡により平行化され、放物面鏡の頂点に開けられた開口部より放物面鏡の外に放出される。放物面鏡の外に放出された放射エネルギーは平面鏡および凹面鏡を通じて FT-IR (FT/IR-670 plus) へと導かれる。これにより、サンプルから半球状に放射される放射スペクトル強度を測定することができる。なお、本測定においては、校正試料として黒体塗料を用い、次の較正式より指向放射率 $\varepsilon_{sample}(\lambda)$ を求めた。

$$\varepsilon_{sample}(\lambda) = \frac{I_{sample,\varepsilon}(\lambda)}{I_{bb,\varepsilon}(\lambda)} \quad (4.6)$$

本式において、 $I_{sample,\varepsilon}(\lambda)$ はサンプルの半球放射スペクトル強度、 $I_{bb,\varepsilon}(\lambda)$ は黒体塗料の半球放射スペクトル強度を示している。

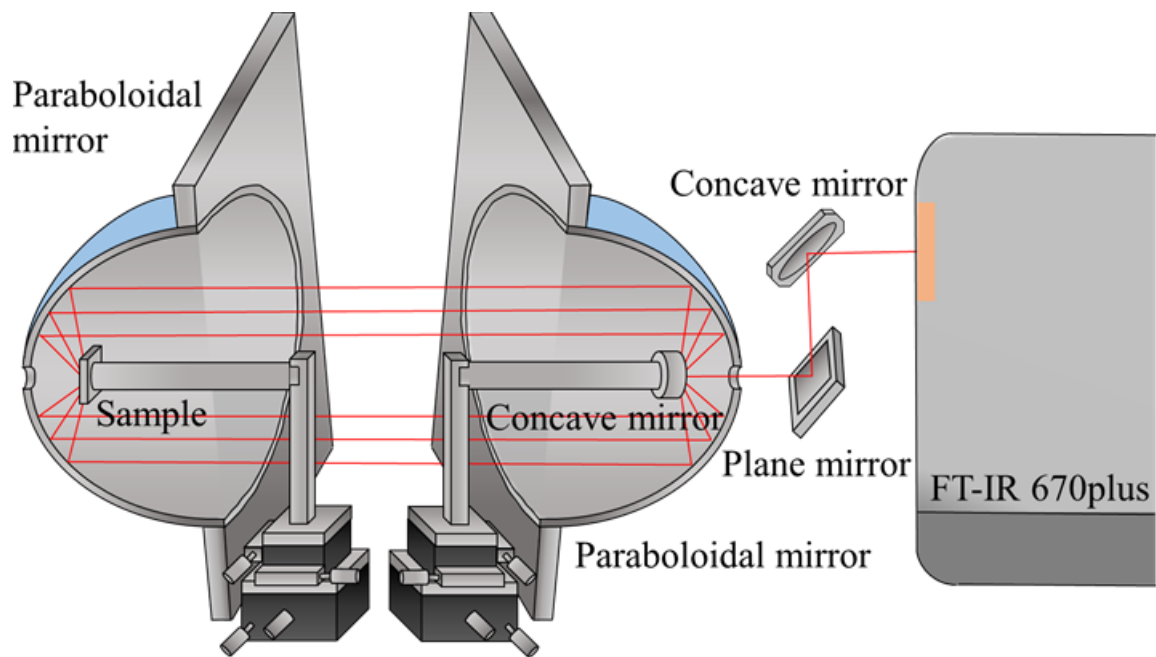


Fig. 4.3 半球放射スペクトル測定装置概略図

4.2.4 指向放射スペクトル測定方法

指向放射スペクトル測定のための測定装置の概略図を図 4.4 に示す。サンプルステージにはカートリッジヒータが埋め込まれている。このサンプルステージは PID 制御により温度制御が可能となっており、サンプルの温度を任意の温度に制御することが可能になっている。加熱されたサンプルから放射された放射エネルギーはサンプルステージ状に設置されたカセグレン鏡を介して FT-IR (FT/IR-670 plus) へと導かれ、放射スペクトルを測定することができる。また、サンプルステージは二次元駆動ステージと回転ステージに固定されており、高さ ϕ 角を調整することができる。これにより、任意の角度成分における放射スペクトル強度を測定することができる。なお、本測定においては、較正試料として黒体塗料を用い、次の較正式より指向放射率 $\varepsilon_{sample}(\lambda, \phi)$ を求めた。

$$\varepsilon_{sample}(\lambda, \phi) = \frac{I_{sample, \varepsilon}(\lambda, \phi)}{I_{bb, \varepsilon}(\lambda, \phi)} \quad (4.7)$$

本式において、 $I_{sample, \varepsilon}(\lambda, \phi)$ はサンプルの指向放射スペクトル強度、 $I_{bb, \varepsilon}(\lambda, \phi)$ は黒体塗料の指向放射スペクトル強度を示している。

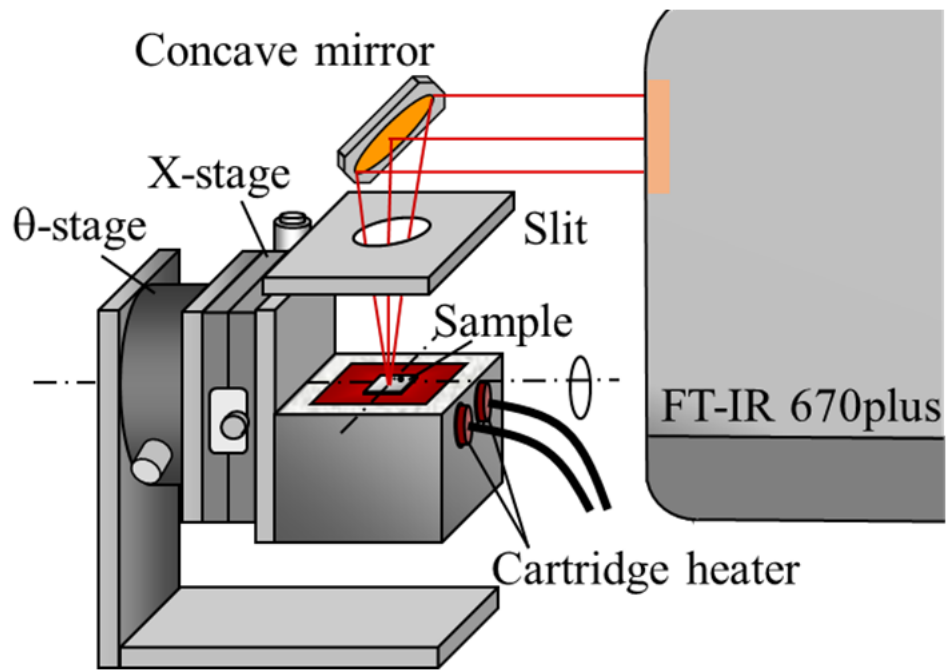


Fig. 4.4 指向放射スペクトル測定装置概略図

4.3 マイクロ周期構造体の熱ふく射特性

4.3.1 測定結果

本項では、移流集積法を用いて、 $2\mu\text{m}$ および $3\mu\text{m}$ のシリカ微粒子の単層膜を 10 層積層したサンプルについて、垂直入射-垂直反射スペクトルおよび垂直吸収スペクトルを測定した。測定結果を図 4.5 および図 4.6 に示す。垂直入射-垂直反射スペクトルの測定結果を見ると、シリカ微粒子の直径の倍の長さの波長において強い反射ピークが現れている。このピークはシリカ微粒子の周期多層構造によって生じるブラッグ反射によるものであることが明らかとなっている [38, 38, 93]。一方で、垂直吸収スペクトル測定結果を見ると、ブラッグ反射による反射ピークが生じる波長の短波長側において吸収率の増強が確認できる。

ここで、本研究における垂直吸収スペクトルには、その測定原理のために、垂直入射-半球反射スペクトルが含まれてしまう。本実験で測定したサンプルは、表面がシリカ微粒子の形状に応じた凹凸構造を有しており、表面拡散が非常に強いサンプルとなっている。したがって、垂直吸収スペクトルに現れた吸収ピークは、表面拡散により垂直反射成分に含まれず、垂直吸収スペクトルとして計測されたものであり、実際の吸収ではない可能性がある。そこで、半球反射スペクトルおよび半球放射スペクトルを測定することで、垂直吸収スペクトル測定結果に現れた吸収ピークが、表面拡散による誤検知が実際に吸収が生じているのかの確認を行った。これらの測定結果をまとめたものを図 4.7 および図 4.8 に示す。これらの測定結果をみると、垂直入射-垂直反射スペクトル測定結果と垂直入射-半球反射スペクトル測定結果とはよく一致していることが確認できる。また、垂直吸収スペクトル測定結果と半球放射スペクトルの測定結果についても同様のことが言える。さらに、垂直入射-半球反射スペクトル測定結果に注目すると、垂直放射ピークが現れた波長域において、反射率の増強は見られなかった。したがって、ブラッグ反射のピークよりも短波長側で確認された吸収ピークは表面拡散によるものではなく、実際に吸収が生じることで発現したものであることがわかった。

この吸収率の増強のメカニズムを考察するために、RCWA 法による数値解析を行った。図 4.9 に数値解析の結果を示す。この数値解析結果は、作製したサンプルと同様に、シリカ微粒子を最密に充填配列した図 4.10 に示す解析モデルについての計算結果を示している。この計算結果においては、実験結果と同様にシリカ微粒子の直径の倍の長さの波長において強い反射ピークが現れている。一方で、実験結果に見られたような吸収率の増強は確認できなかった。これは実際のサンプルと計算モデルとの違いによ

るものであると考えられる。図 4.10 に示すように、本数値解析に用いた計算モデルは、シリカ微粒子が最密に充填配列されたモデルである。しかしながら、実際のサンプルには、構造欠陥が含まれているために、完全な最密充填配列されたモデルとは厳密には異なっている。そこで、サンプルの SEM 観察画像を画像解析し、シリカ微粒子の位置情報を読み取ることで、構造欠陥を含む数値解析モデルを作成し、再度数値解析を行った。作成した構造欠陥を含む数値解析モデルを図 4.11 に、このモデルを用いた数値解析結果を図 4.12 に示す。この計算結果においても、ブラッグ反射による反射ピークが確認できる。また、ブラッグ反射によるピークの短波長側の波長領域において、構造欠陥のないモデルの計算結果には現れなかった吸収ピークが現れている。したがって、ブラッグ反射のピークの短波長領域において発現した吸収ピークは、作製したマイクロ周期構造体に含まれる構造欠陥によるものであることがわかった。

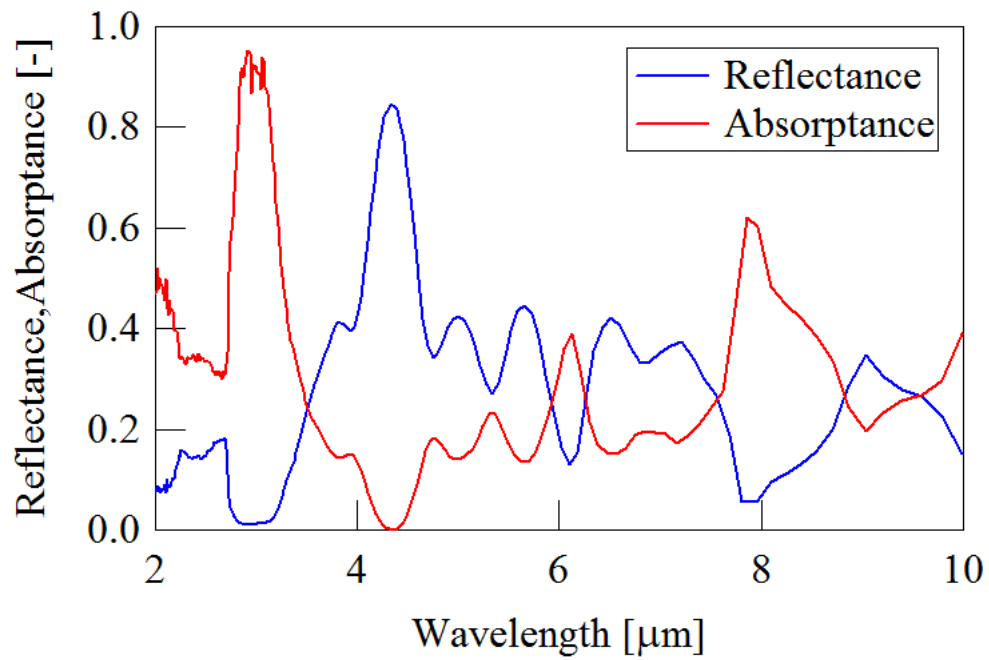


Fig. 4.5 垂直入射-垂直反射スペクトルおよび垂直吸収スペクトル測定結果 (2 μm)

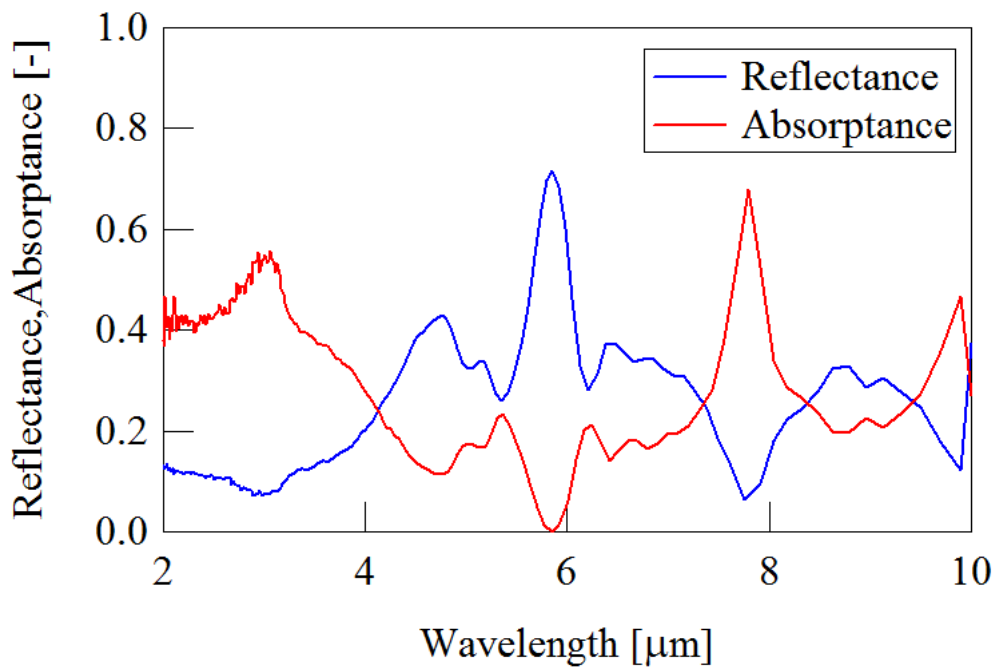


Fig. 4.6 垂直入射-垂直反射スペクトルおよび垂直吸収スペクトル測定結果 (3 μm)

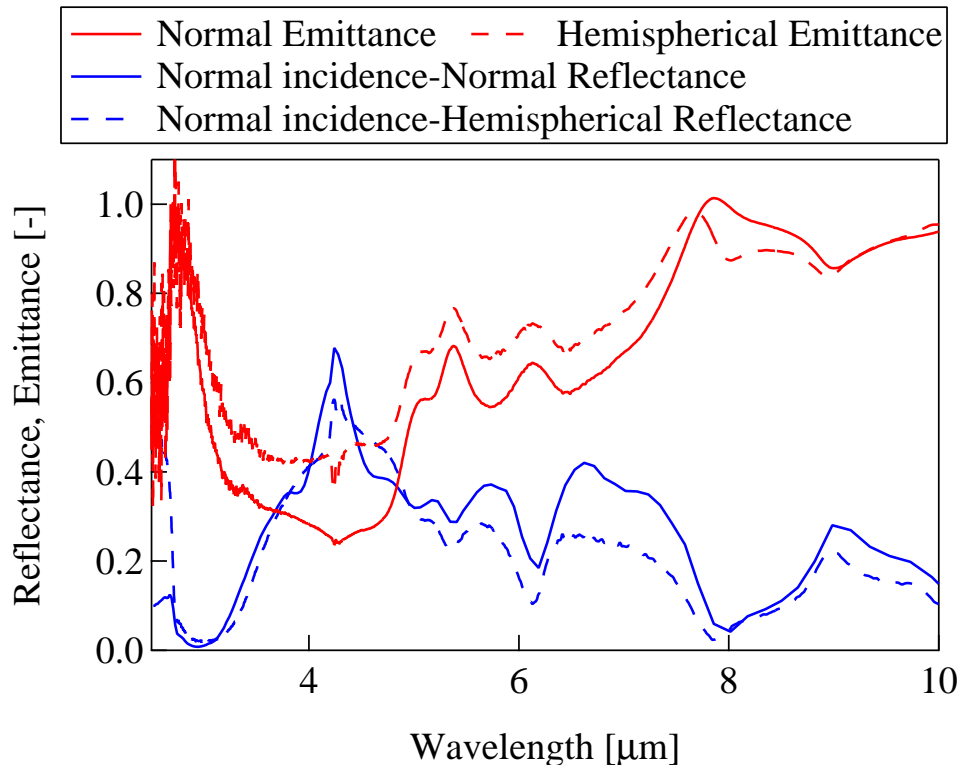


Fig. 4.7 半球放射スペクトルおよび半球反射スペクトル測定結果 (2μm)

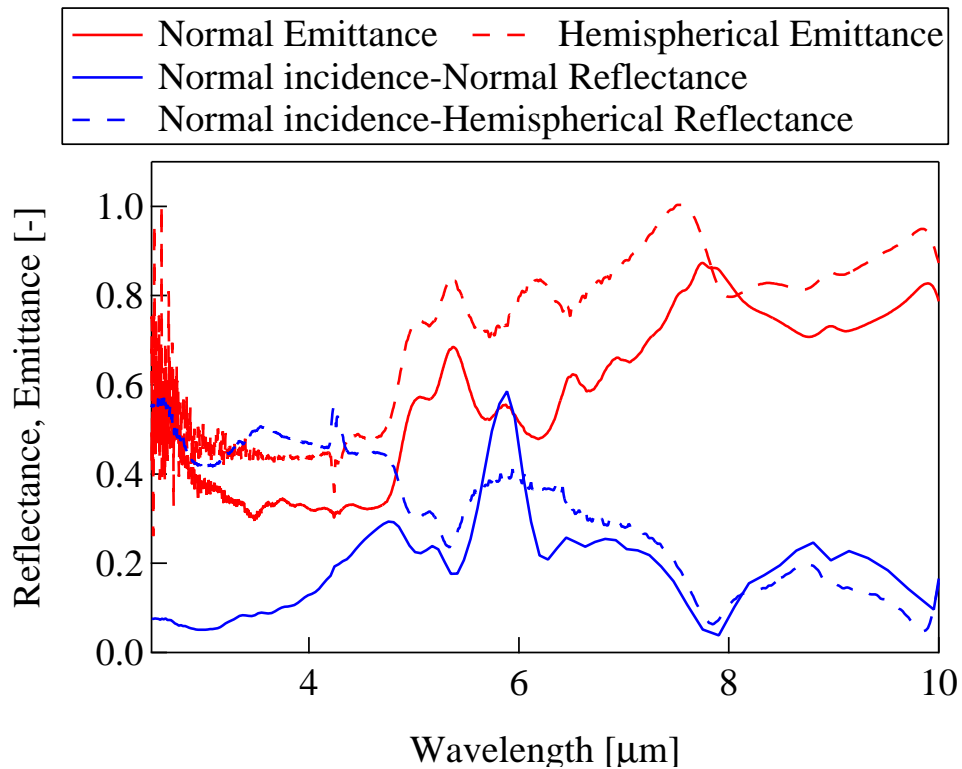


Fig. 4.8 半球放射スペクトルおよび半球反射スペクトル測定結果 (3μm)

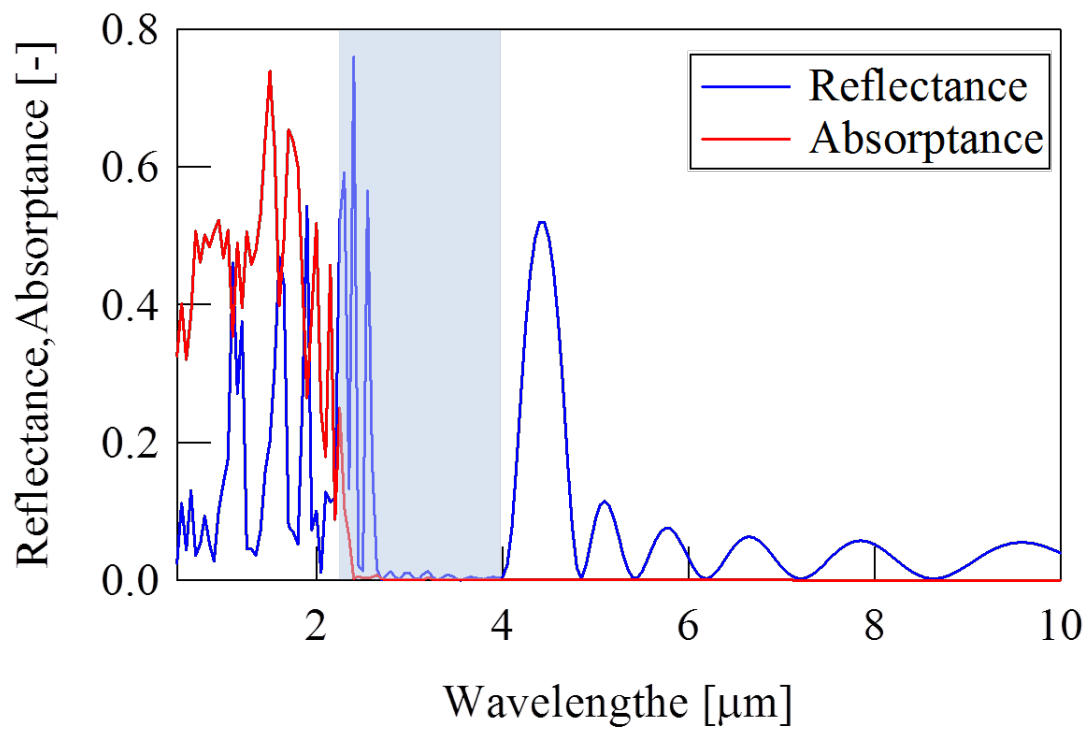


Fig. 4.9 数值解析結果

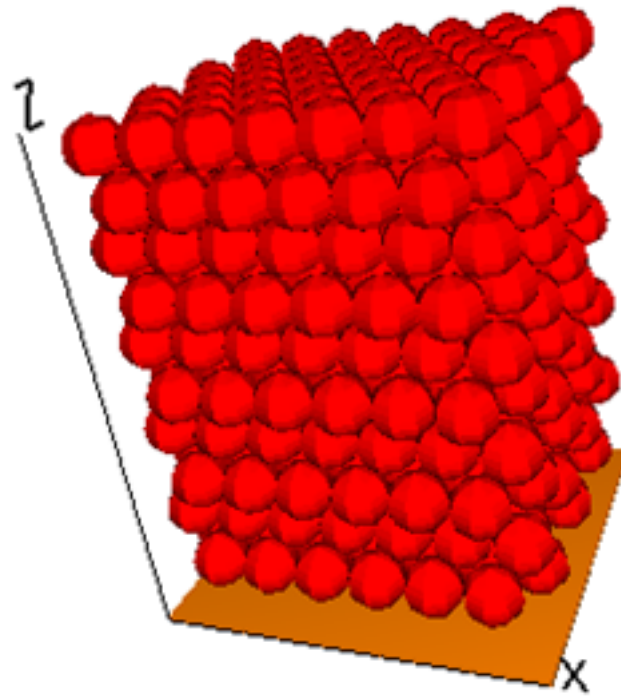


Fig. 4.10 完全周期モデル

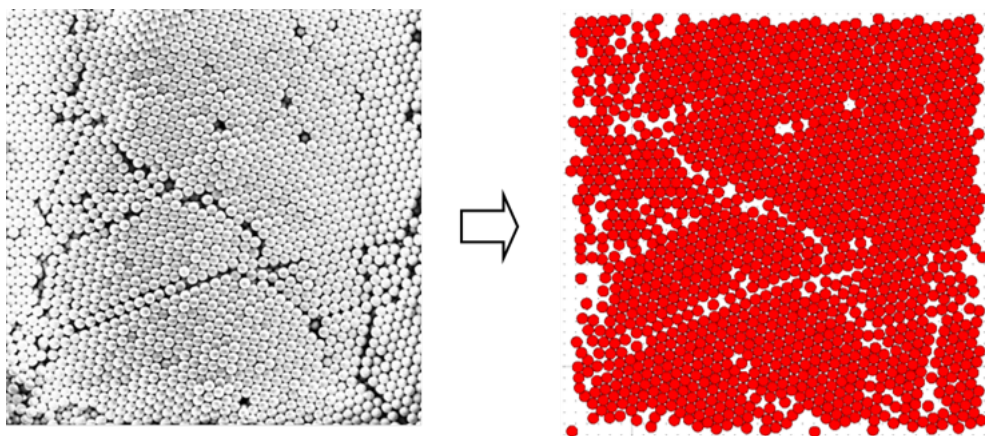


Fig. 4.11 欠陥含有モデル

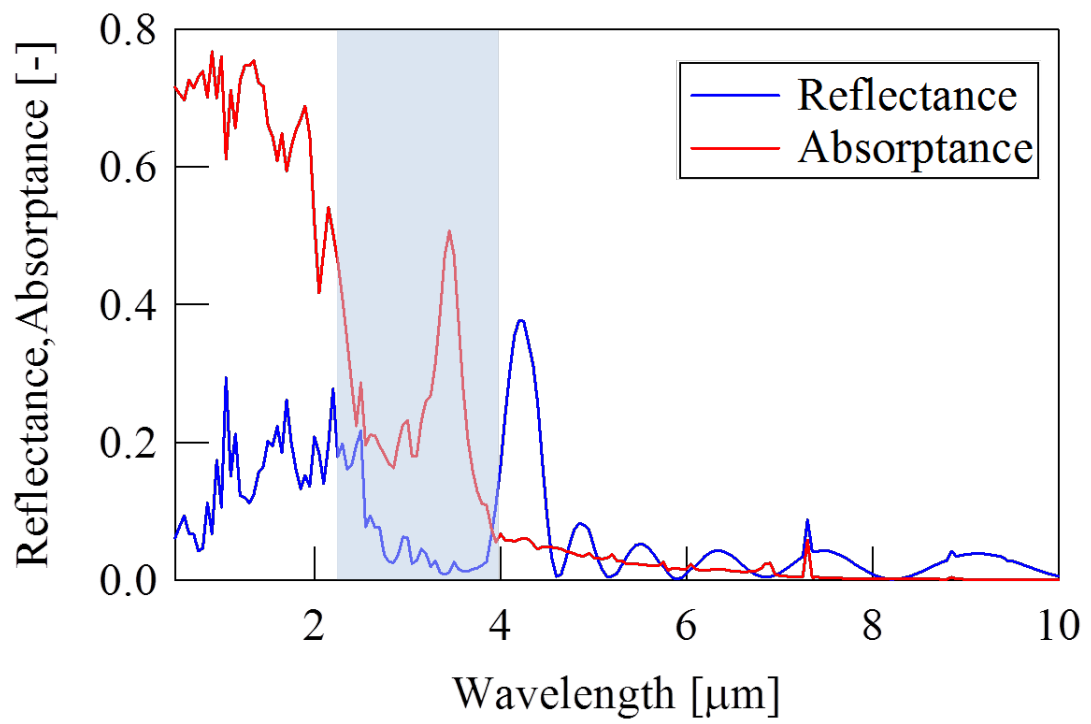


Fig. 4.12 数值解析結果

4.4 金属コーティングしたマイクロ周期構造体の熱ふく射特性

前項においては、シリカ微粒子を用いた多層マイクロ周期構造体の熱ふく射特性について明らかとしてきた。ここで、微粒子の材料であるシリカは赤外領域の波長の電磁波に対して透過性の材料である。したがって、シリカ微粒子の多層マイクロ周期構造体による電磁波の吸収・放射特性への影響は非常に弱く、これらの特性制御は非常に難しい。しかしながら、熱ふく射特性制御技術を利用したアプリケーションにおいては、特に熱放射特性制御が可能な技術が求められており、熱放射特性制御に関する研究が盛んに行われている [10, 11, 42, 50, 94-98]。この分野においては、金属表面に微細加工を施すことで、金属表面にマイクロ周期構造を作製し、その表面構造によって放射特性制御を図る研究が盛んに行われている [10, 11, 50, 95, 96, 99, 100]。そこで、本研究では、作製したマイクロ周期構造体の表面に金薄膜を形成することで、マイクロ周期構造を有する金属表面を形成し、それによる熱放射特性制御技術の確立を図った。以下、本実験の実験手法および得られた結果について述べる。

4.4.1 サンプルの作製手法および評価

本実験では、測定サンプルは移流集積法により作製したマイクロ周期構造体の表面に金薄膜を形成することで作製した。ここで、金薄膜の生成には真空蒸着法を用いた。真空蒸着法とは、薄膜作製方法のなかでも最も簡便であり、広く用いられている蒸着法である。この手法は、真空にしたチャンバ内で成膜材料を加熱し気化または昇華させ、離れた位置に置いた基板表面に付着させることで薄膜を形成する。本実験では、真空蒸着法を用いて、移流集積法により作製したマイクロ周期構造体の表面に金を蒸着することで、マイクロ周期構造体の表面に金薄膜を形成し、マイクロ周期構造を有する金属表面を形成した。なお、本実験においては、マイクロ周期構造体の作製には直径が $5\mu\text{m}$ のシリカ微粒子を用い、3層のシリカ微粒子積層構造を作製し、その表面に金を約 50nm の厚さで蒸着することでサンプルを作製した。実際に作製したサンプルのSEMによる観察画像を図 4.13 に示す。図 4.13(a) は表面の観察画像、図 4.13(b) は側方からの観察画像である。図 4.13(a) を見ると、表面にコントラストの違いは見られない。したがって、マイクロ周期構造体の表面全体が金で覆われていることがわかる。また、図 4.13(b) を見ると、シリカ微粒子の上半分のみが金により覆われていることがわかる。これらの結果から、作製したサンプルにおいては、その表面にシリカ微粒子の形状に応じた凹凸形状を有する金薄膜が形成され

第 4 章 自己組織化微細構造による熱ふく射特性制御

ていることがわかる。本実験では、この作製サンプルの垂直放射スペクトルおよび指向放射スペクトルを測定した。また、比較のために構造を持たない金薄膜の垂直放射スペクトルおよび指向放射スペクトルについても測定した。

また、実験と同時に RCWA 法による数値解析も行った。図 4.14 に数値解析モデルを示す。この解析モデルは実際に作製したサンプルとほぼ同一のモデルとなっており、シリカ球の直径は $5\mu\text{m}$ 、表面の金薄膜の厚さは 50nm となっている。また、実測定と同様に、周期構造を持たない単純な金属薄膜モデルについても計算を行った。

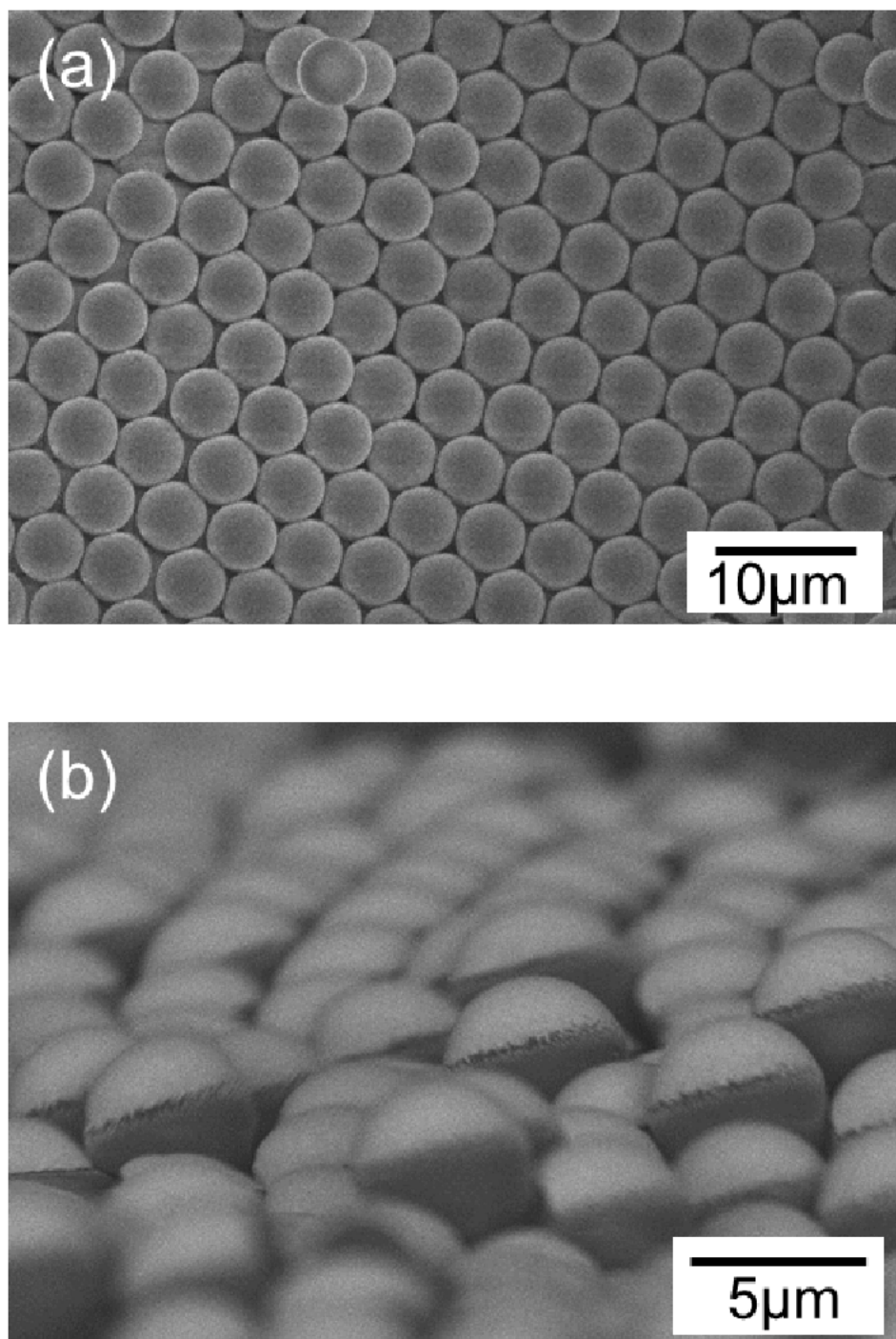


Fig. 4.13 作製したサンプルのSEM 観察画像

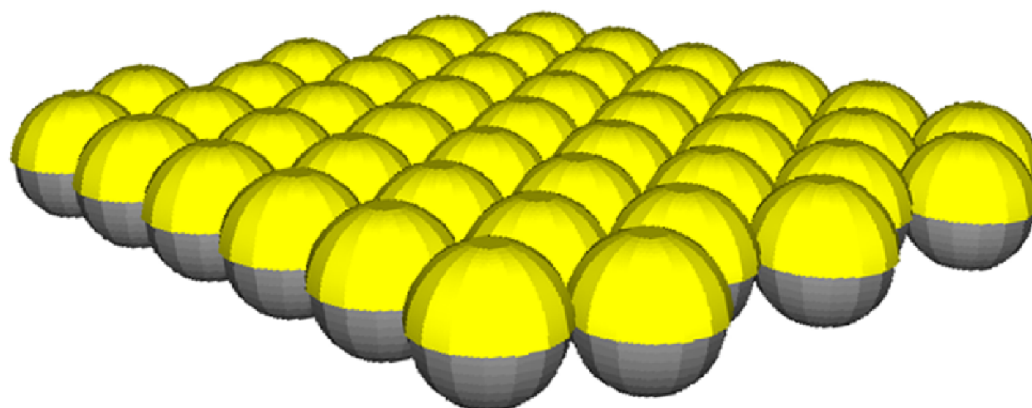


Fig. 4.14 計算モデル

4.4.2 垂直放射スペクトルの測定結果および数値解析結果

垂直放射スペクトルの測定結果および数値解析結果を図 4.15 に示す。この測定結果から、周期構造を有するサンプルにおいて、波長 $5\mu\text{m}$ 付近に複数の放射ピークが確認できた。また、数値解析結果においては、 $4.38\mu\text{m}$ 、 $5.39\mu\text{m}$ および $5.71\mu\text{m}$ の波長において放射ピークが確認できる。これらのピーク的位置および数は、実測定の結果とよく一致している。これらの放射ピークは周期構造を持たない金薄膜では見られない。したがって、これらの放射ピークはサンプルの表面に形成された周期構造金薄膜によるものであると考えられる。これを確認するために、シリカ微粒子を排除した計算モデル（図 4.16）を作製し、数値解析を行った。また、この数値解析において、これらの放射ピークは周期構造体によるものであり、その周期に応じたピークが発現することを確認するために、構造周期を 2μ 、 3μ および 5μ とした計算モデルについてそれぞれ数値解析を行った。この数値解析結果を図 4.17 に示す。この数値解析結果においては、各構造周期とほぼ同一の波長において放射ピークが確認できた。これらの結果は、前述の測定結果および数値解析結果と定性的に一致している。したがって、これらの構造周期とほぼ同一の波長において発現する放射ピークは、表面構造によるものであると考えられる。

次に、これらの放射ピークが発現するメカニズムを解明するために、RCWA 法により、サンプル表面で生じる電場強度分布を計算した。本計算では、放射ピークが得られた波長を入射したときの表面電場強度分布を計算した。計算結果を図 4.18 および図 4.19 に示す。図 4.18 は図 4.14 に示す計算モデルの表面電場強度分布を、図 4.19 は図 4.16 に示す計算モデルの表面電場強度分布についての計算結果を示している。図 4.18(a) は入射波長が $4.38\mu\text{m}$ の場合の表面電場強度分布、図 4.18(b) は入射波長が $5.39\mu\text{m}$ の場合の表面電場強度分布、図 4.18(c) は入射波長が $5.71\mu\text{m}$ の場合の表面電場強度分布をそれぞれ示している。これらの観察結果から、入射波長が $4.38\mu\text{m}$ の場合においては、半球状の金薄膜の頂点で、入射波長が $5.39\mu\text{m}$ と $5.71\mu\text{m}$ の場合においては、金薄膜と自由空間との境界付近で電場強度が集中していることが確認できる。また、図 4.18(a) は構造周期を 2μ とした計算モデル、図 4.18(b) は構造周期を 3μ とした計算モデル、図 4.18(c) は構造周期を 5μ とした計算モデルについて、それぞれの垂直放射スペクトルの計算結果における放射ピークが発現した波長を入射波長としたときの表面電場強度分布をそれぞれ示している。これらの計算結果においては、半球状の金薄膜の頂点で電場強度が集中していることが確認できる。これらの計算により得られた表面電場分散結果は、それぞれの入射波長の電磁波が、各計算結果で得られたような金属薄膜表面に生じる表面電場とカップリングするため、放射ピークが発

第 4 章 自己組織化微細構造による熱ふく射特性制御

現することを示している [101–104]. また, これらの計算結果から, 本サンプルの表面電場強度分布は, 表面構造に沿っており, その分散周期は表面構造の周期によることが確認できる. つまり, 表面構造の周期を変化させることで, 表面電場強度の分散周期を変化させることが可能であることがわかる. したがって, 表面構造の周期を変化させることで, 共鳴する電磁波を変化させることが可能であり, 放射特性を任意に変化させることが可能であることを示している.

一方で, 測定結果においては, 波長 $10\mu\text{m}$ 付近においてブロードな放射バンドが確認できるが, 計算結果においてはこの放射バンドは確認できない. なお, 他の研究報告 [101] においては, この放射バンドと類似の放射バンドが実験結果, 計算結果のどちらにおいても確認されている. この放射バンドが発現する要因を調べるために, 入射波長が $10\mu\text{m}$ の場合の電場強度分布を RCWA 法により計算した. その計算結果を図 4.20 に示す. 図 4.20(a) は入射波長が $10\mu\text{m}$ の場合の表面電場強度分布を, 図 4.20(b) は図 4.20(a) 中に破線で示される位置の断面における電場強度分布を示している. これらの計算結果より, 入射波長が $10\mu\text{m}$ の場合においては, 金薄膜表面ではなくシリカ微粒子間において生じる空間内に電場強度が集中していることがわかる. つまり, $10\mu\text{m}$ 付近において生じる放射バンドは, これらの空間内に生じる電場分散と共鳴することで生じたものと考えられる. ここで, この放射バンドが数値解析結果において発現しなかったのは, この電場強度集中が生じる空間が閉じているか否かが原因であると考えられる. 実サンプルにおいては, シリカ微粒子が多層となっていることから, この電場強度集中が生じる空間が半閉空間となっている. 一方で, 計算モデルにおいては, 計算速度の向上や計算期間の短縮のために, 単層かつ基板を排除しており, 電場強度集中が生じる空間が開空間となっている. したがって, 計算モデルにおいては入射波が透過してしまうために, 電場との共鳴がほとんど生じないのに対して, 実サンプルにおいてはこのような透過がほとんど生じないために, 電場との共鳴による励起が促進され, 放射特性として発現したと考えられる.

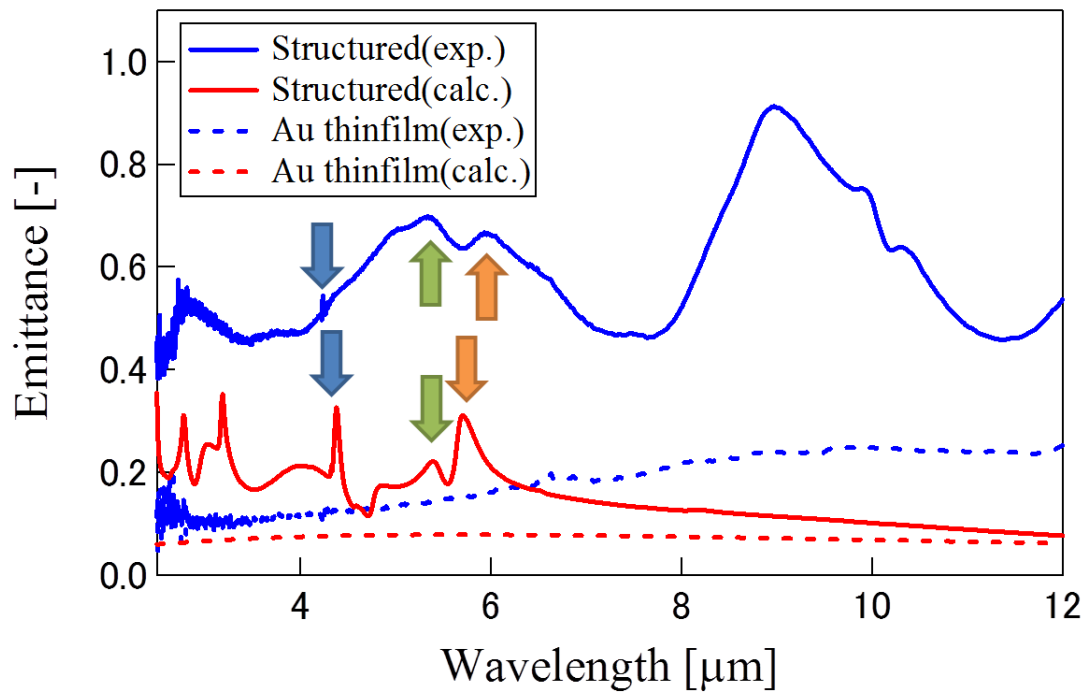


Fig. 4.15 垂直放射スペクトルの測定結果および計算結果

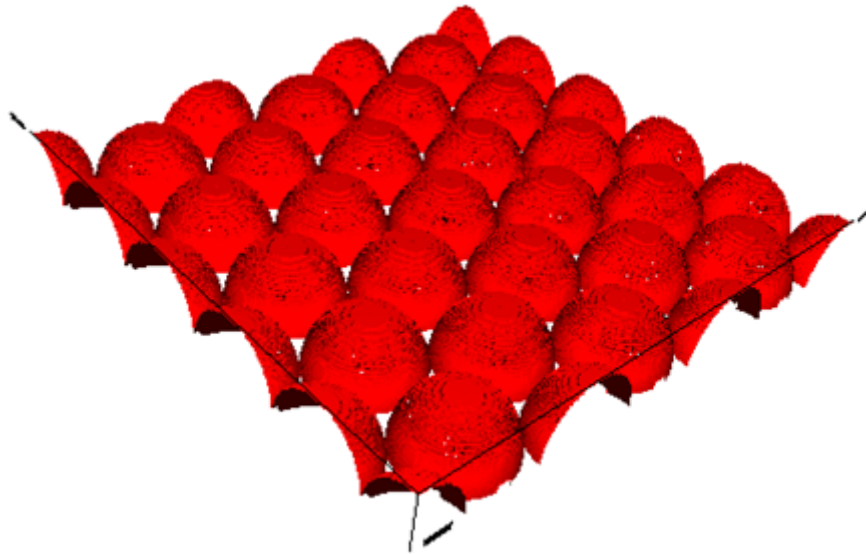


Fig. 4.16 周期構造金薄膜モデル

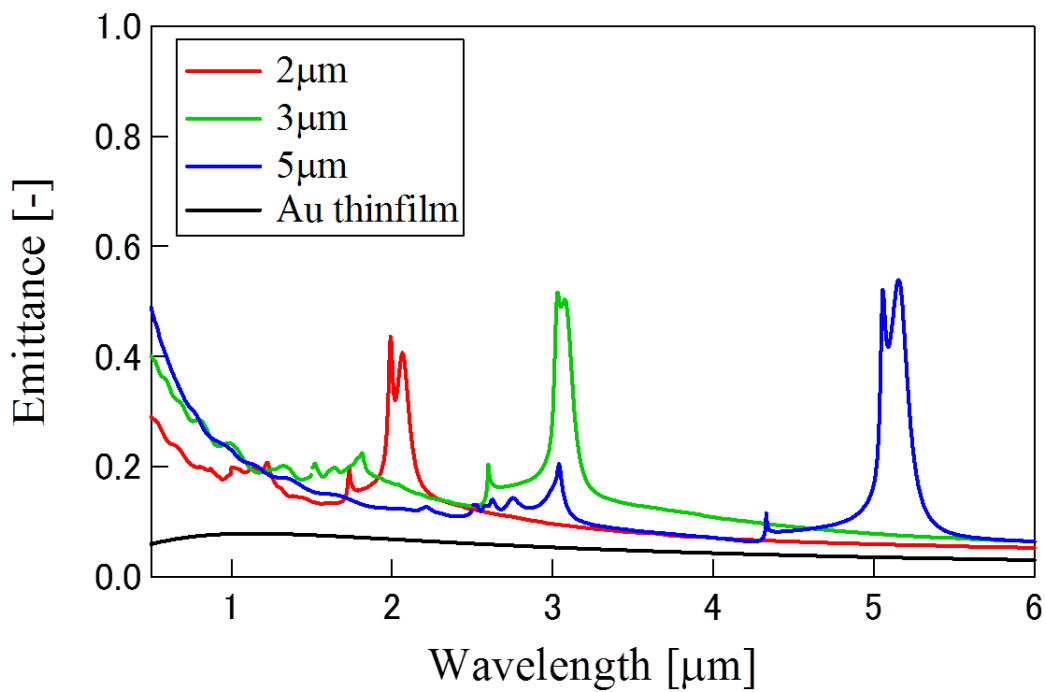


Fig. 4.17 周期構造金薄膜モデルの計算結果

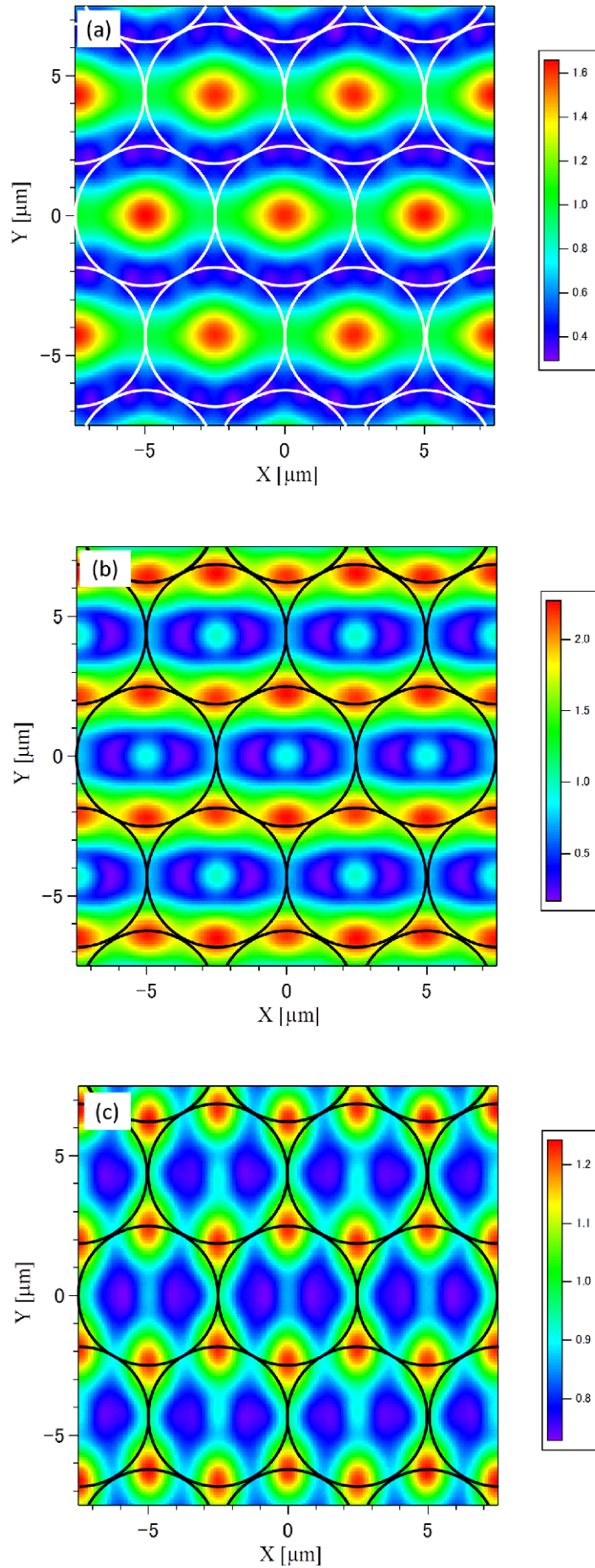


Fig. 4.18 金属コーティング微粒子配列構造モデルの表面電場解析結果

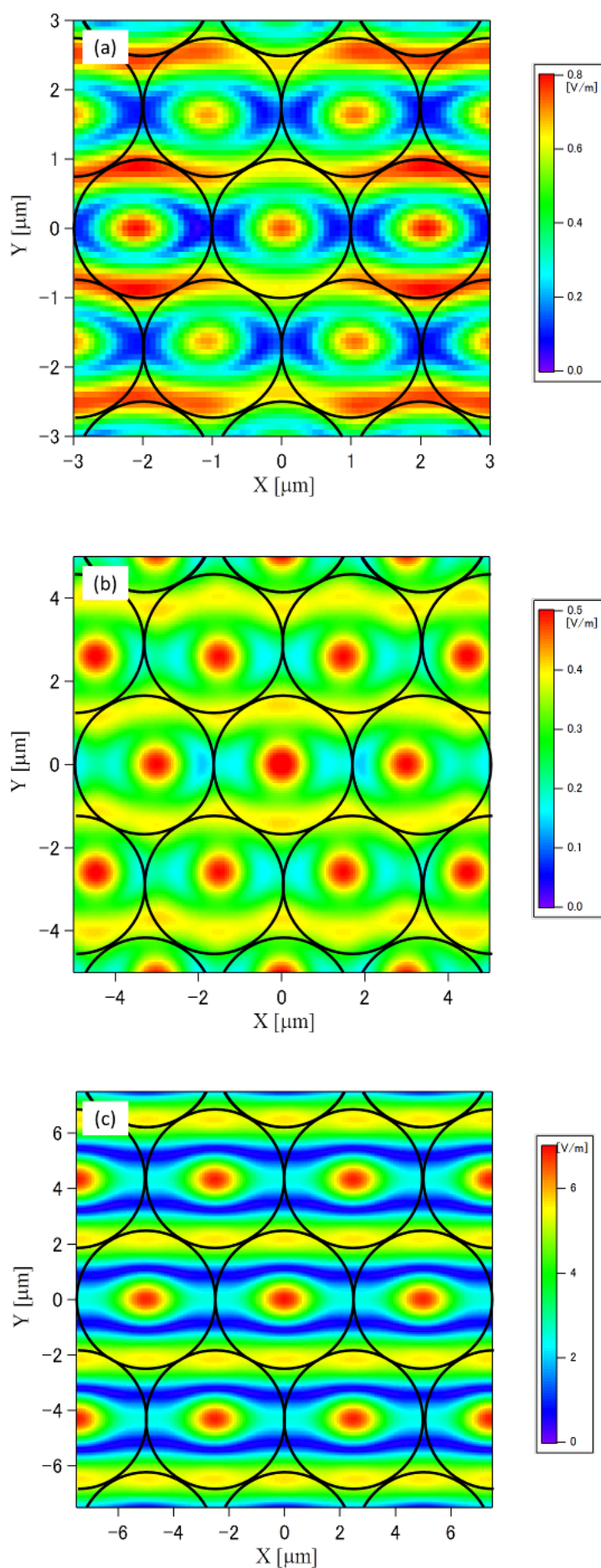


Fig. 4.19 周期構造金薄膜モデルの表面電場解析結果

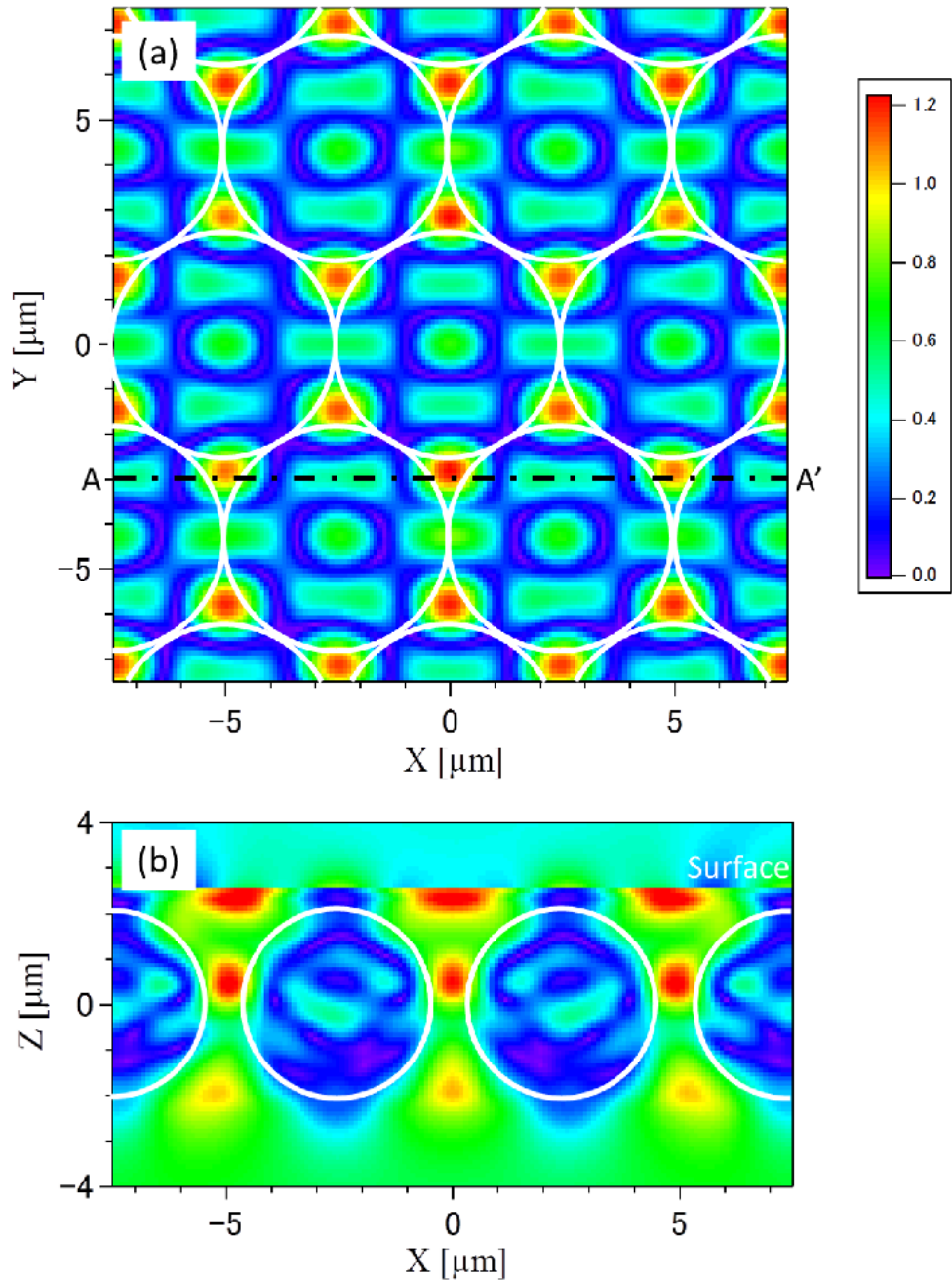


Fig. 4.20 金属コーティング微粒子配列構造モデルの電場解析結果

4.4.3 指向放射スペクトルの測定結果および数値解析結果

ϕ 角を 0° から 60° まで 10° ずつ変化させたときの指向放射スペクトル測定結果を図 4.21 に示す。図中に示すように、全ての測定結果において、構造周期とほぼ同じ値の波長において放射ピークが確認できる。また、同一の条件での指向放射スペクトル計算結果を図 4.22 に示す。これらの計算結果においても、実測定結果と同様に、構造周期とほぼ同じ値の波長において放射ピークが確認できる。つまり、これらの結果から、本サンプルは指向性が低く、等方的な放射特性であることがわかる。

ここで、前項の表面電場強度分布の計算結果からもわかるとおり、周期構造を有する金属表面においては、その表面構造に応じた電場強度分布が形成される。この電場強度分布が電磁波と共鳴することで、電磁波の吸収・放射特性に影響を与える [94, 105–107] のであるが、マイクロキャビティ等の構造体を用いた先行研究報告においては、その吸収・放射特性は指向性が非常に高いことが報告されている [45, 96, 108–111]。しかしながら、前述のとおり、本実験で作製したサンプルにおいては、指向性はほとんど見られず、等方的な放射特性となっていた。

このような放射特性となった要因について、以下に考察する。先に報告されている先行研究においては、マイクロキャビティ等の矩形構造体を利用しているために、その電場強度分布は、本サンプルと比較して非常に急峻な分散関係を形成する [107, 111–117]。本サンプルはシリカ微粒子を配列した周期構造体の表面に金薄膜を形成しており、その表面構造もシリカ微粒子配列構造に沿った形状となっている。したがって、表面に形成された金薄膜も、それに沿った半球が周期配列した形状となっている。このような場合、その電場強度分布もその形状にそった緩やかな分散関係となる [101, 102, 118, 119]。さらに、シリカ微粒子は六方最密に充填しており、角度等が変化したとしても、見かけの周期長さがあまり変化しない。これらの理由から、指向性が低く、等方的な放射特性になったと考えられる。

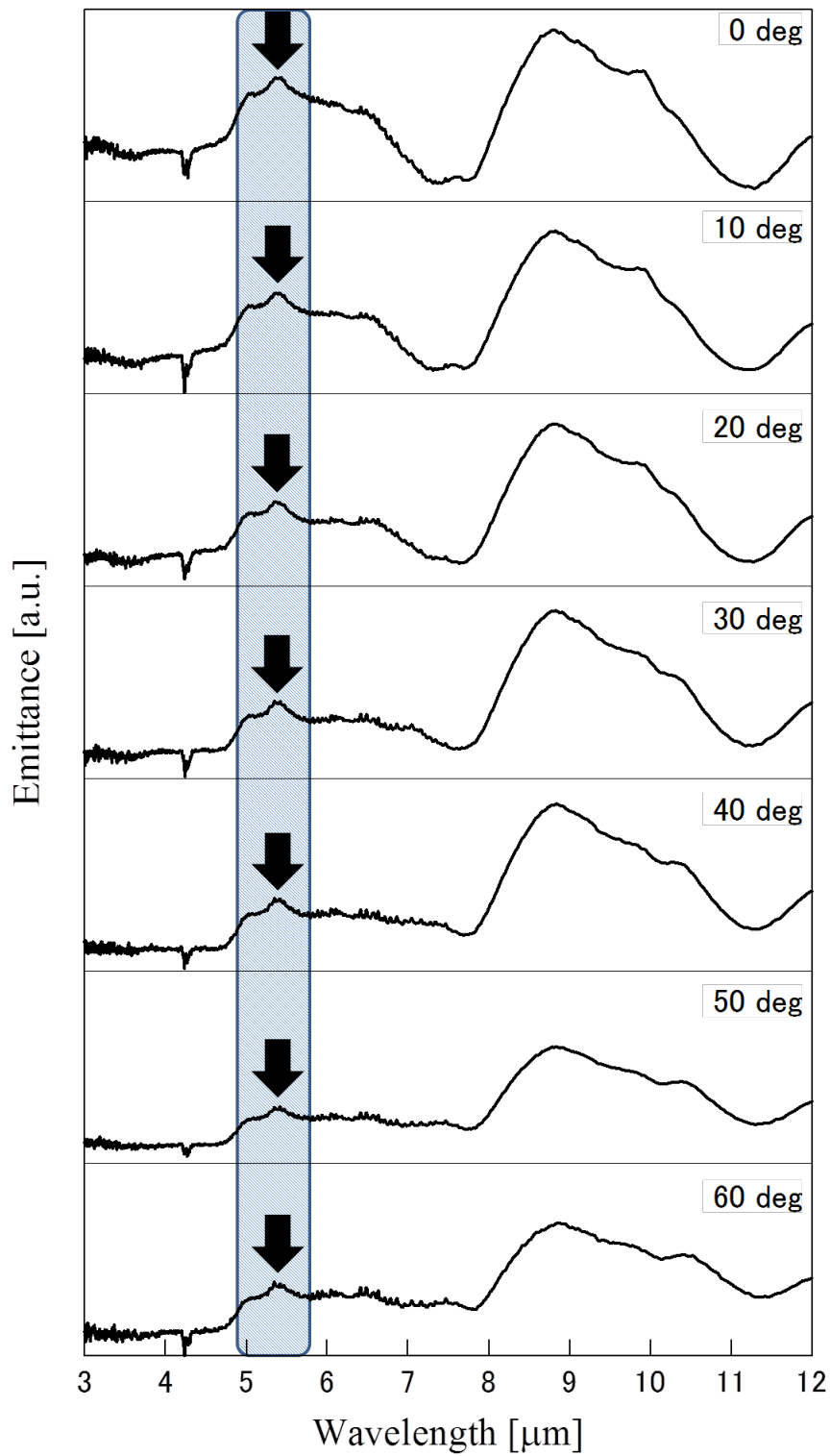


Fig. 4.21 指向放射スペクトル測定結果

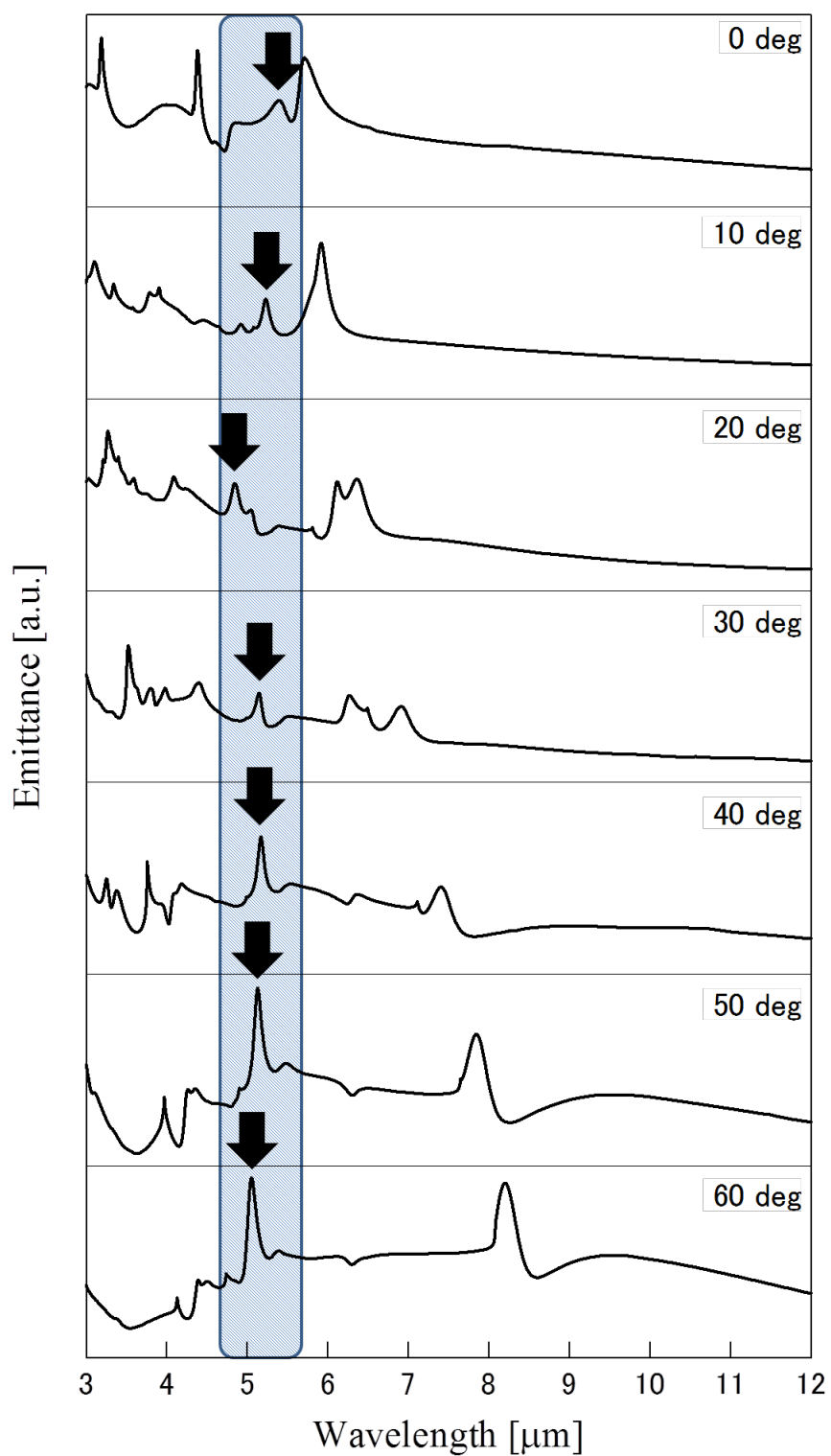


Fig. 4.22 指向放射スペクトル数値解析結果

4.5 まとめ

本章では、第2章において作製したナノ・マイクロ周期構造体を用いた熱ふく射特性制御技術を確立するために、熱ふく射特性の測定及びRCWA法を用いた数値解析を行った。これらの実測定および数値解析によって得られた成果を以下に述べる。

移流集積法を用いたシリカ微粒子の多層配列周期構造体により、ブラッグ反射による反射ピークが確認できた。ここで、このシリカ微粒子多層配列周期構造体の層厚さはシリカ微粒子の直径とほぼ等しく、ブラッグ反射による反射ピークは層厚さに比例してその発現波長が変化する。したがって、シリカ微粒子の直径を変化させることで、熱反射特性の制御が可能であることが示された。

また、シリカ微粒子の多層配列周期構造体の構造欠陥による、熱ふく射特性への影響を明らかとした。その結果、構造欠陥が含まれることで、近赤外領域において熱吸収特性が向上することが明らかとなった。

さらに、シリカ微粒子配列周期構造体の表面に金を蒸着することにより、熱放射特性が変化することを明らかとした。ここで、金コーティングシリカ微粒子配列周期構造体においては、その放射ピークは構造周期とほぼ同値の波長で発現することが確認できた。したがって、シリカ微粒子の直径を変化させることで、熱放射特性の制御が可能であることが示された。

第5章 結論

本論文では、自己組織化手法を用いてナノ・マイクロ周期構造体を作製し、そのナノ・マイクロ周期構造体を用いることで熱伝導特性および熱ふく射特性の制御技術の確立を図った。以下、各章で得られた結果について総括する。

第2章では、自己組織化手法を用いたナノ・マイクロ周期構造体の作製および構造評価を行った。本研究ではナノ・マイクロ周期構造体の作製手法として、呼気像法、二段階陽極酸化法および移流集積法を採用した。呼気像法については、雰囲気湿度および成膜溶液温度を検討することで、周期性の高いマイクロスケールのポーラス構造膜が得られることがわかった。また、核生成モデルを用いた数値解析により、水滴成長のメカニズムを明らかとすることができた。その結果、水滴の成長時間を制御することで、ナノスケールのポーラス構造体を得られることを明らかとした。より具体的には、ナノスケールのポーラス構造体は、水滴の成長時間を10秒オーダーの範囲で制御することで得ることができることがわかる。

アルミニウムの二段階陽極酸化法については、電流密度と孔径およびその周期性との関係を明らかとすることができた。また、本実験結果においては、電解溶液にはシュウ酸を用いたほうが、より孔径が小さく、孔の数密度が高い構造体を得られることが確認できた。

移流集積法については、本手法により作製できるサンプルは原料としたシリカ微粒子の直径を構造周期とする周期構造体を得られることがわかった。また、本手法により作製したサンプルの周期性を評価した結果、本サンプルには構造欠陥が多数含まれているが、ある程度の周期性が保たれていることがわかった。

第3章では、第2章において作製したナノ・マイクロ周期構造体を用いたナノ・マイクロ周期構造による熱伝導特性の制御技術を確立するために、数値解析による構造周期と熱伝導特性との関係の解明を行い、これらの結果をもちいて、ナノ・マイクロ周期構造を有する熱電半導体薄膜を作製し、その熱伝導特性について評価を行った。

フォノン気体モデルを用いた数値解析においては、格子熱伝導率のキャリアであるフォノンの自由行

程の分散関係に着目したモデル計算を行うことで、ナノ・マイクロ周期構造体における構造周期と格子熱伝導率との関係性を明らかとした。また、この関係性を用いることで、任意の熱伝導率が得られる構造周期を知ることが可能となり、熱伝導率制御のための構造周期の設計指針を得ることができた。

呼吸像法により作製したポーラス膜を用いた実験においては、ポーラス膜の構造におけるアスペクト比の低さからナノ周期構造体を得ることはできなかった。一方で、作製したポーラス膜を用いて作製したマイクロ周期構造熱電半導体薄膜の熱伝導特性を評価した結果、マイクロスケールの周期構造体であっても、その熱伝導特性を約 85% 程度、低減することができることがわかった。

二段階陽極酸化法により作製したポーラス構造体を用いた実験においては、非常に周期性の高いナノポーラス構造熱電半導体薄膜を作製することに成功した。このナノポーラス構造熱電半導体薄膜の熱伝導率を測定した結果、 $0.25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ が得られた。この値は前述のフォノン気体モデルを用いた数値解析とよく一致しており、ナノ周期構造体を用いた熱伝導制御が可能であることを示すことができた。また、本実験により、熱伝導制御技術を用いた熱電半導体の大幅な性能向上が可能であることが示された。

第 4 章では、第 2 章において作製したナノ・マイクロ周期構造体を用いた熱ふく射特性制御技術を確立するために、熱ふく射特性の測定及び RCWA 法を用いた数値解析を行った。これらの実測定および数値解析によって得られた成果を以下に述べる。

移流集積法を用いたシリカ微粒子の多層配列周期構造体により、ブラッグ反射による反射ピークが確認できた。ここで、このシリカ微粒子多層配列周期構造体の層厚さはシリカ微粒子の直径とほぼ等しく、ブラッグ反射による反射ピークは層厚さに比例してその発現波長が変化する。したがって、シリカ微粒子の直径を変化させることで、熱反射特性の制御が可能であることが示された。

また、シリカ微粒子の多層配列周期構造体の構造欠陥による、熱ふく射特性への影響を明らかとした。その結果、構造欠陥が含まれることで、近赤外領域において熱吸収特性が向上することが明らかとなった。

さらに、シリカ微粒子配列周期構造体の表面に金を蒸着することにより、熱放射特性が変化することを明らかとした。ここで、金コーティングシリカ微粒子配列周期構造体においては、その放射ピークは構造周期とほぼ同値の波長で発現することが確認できた。したがって、シリカ微粒子の直径を変化させることで、熱放射特性の制御が可能であることが示された。

最期に今後の展望を述べる。本研究では、自己組織化手法により作製したナノ・マイクロ周期構造体を用いて、ある程度の熱伝導特性および熱ふく射特性の制御が可能であることが示された。ここで、本

研究の成果は、熱伝導は任意の熱伝導率へ低減するといった制御、熱輻射は特定波長のふく射熱を反射または吸収・放射するといった制御にそれぞれとどまっている。一方で、近年では、序論でも述べたとおり、より複雑かつ高度な熱物性制御技術が提案され、研究が進められている。これらの研究においては、物性制御のための構造体はトップダウン式プロセスにより作製されているために、大量生産等は難しく、製品化や一般普及は非常に難しい。したがって、これらの問題解決のために、これら高度な熱物性制御技術を自己組織化手法により作製したナノ・マイクロ周期構造体により実現することが今後の課題として挙げられる。このためには、より高次のナノ・マイクロ構造体の作製手法の確立、高度熱物性制御が可能となる構造体の設計指針の確立を行う必要がある。

参考文献

- [1] Allon I. Hochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado, Wenjie Liang, Erik C. Garnett, Mark Najarian, Arun Majumdar, and Peidong Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, Vol. 451, pp. 163–168, 2008.
- [2] Kuei Fang Hsu, Sim Loo, Fu Guo, Wei Chen, Jeffrey S. Dyck, Ctirad Uher, Tim Hogan, E. K. Polychroniadis, and Mercouri G. Kanatzidis. Cubic Ag_3SbTe_2 : Bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, Vol. 303, pp. 818–821, 2004.
- [3] Bed Poudel, Qing Hao, Yi Ma, Yucheng Lan, Austin Minnich, Bo Yu, Xiao Yan, Dezhi Wang, Andrew Muto, Daryoosh Vashaee, Xiaoyuan Chen, Junming Liu, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, and Zhifeng Ren. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, Vol. 320, No. 5876, pp. 634–638, 2008.
- [4] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 47, No. 19, pp. 12727–12731, 1993.
- [5] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, and M. S. Dresselhaus. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 53, No. 16, pp. R10493–R10496, 1996.
- [6] Michael Grätzel. Photoelectrochemical cells. *Nature*, Vol. 414, pp. 338–344, 2001.
- [7] David M. Tex, Itaru Kamiya, and Yoshihiko Kanemitsu. Control of hot-carrier relaxation for realizing ideal quantum-dot intermediate-band solar cells. *Scientific Reports*, Vol. 4, p. 4125, 2014.
- [8] A. Heinzl, V. Boerner, A. Gombert, B Bläsi, V. Wittwer, and J. Luther. Radiation filters and emitters for the NIR based on periodically structured metal surfaces. *Journal of Modern Optics*, Vol. 47, pp. 2399–2419, 2000.
- [9] Katsunori Hanamura and Kazuhiko Mori. Nano-gap TPV generation of electricity through evanescent wave in near-field above emitter surface. *AIP Conference Proceedings*, Vol. 890, p. 291, 2007.
- [10] Katsunori HANAMURA and Yuki KAMEYA. Spectral control of thermal radiation using rectangular micro-cavities on emitter-surface for thermophotovoltaic generation of electricity. *Journal of Thermal Science and Technology*, Vol. 3, pp. 33–34, 2008.
- [11] Bo Zhao, Liping Wang, Yong Shuai, and Zhuomin M. Zhang. Thermophotovoltaic emitters based on a two-dimensional grating/thin-film nanostructure. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 67, pp. 637–645, 2013.

- [12] Y. S. Ju, K. Kurabayashi, and K. E. Goodson. Thermal characterization of anisotropic thin dielectric films using harmonic joule heating. *Thin Solid Films*, Vol. 339, pp. 160–164, 1999.
- [13] Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts, and Brooks O’Quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, Vol. 413, pp. 597–602, 2001.
- [14] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber. Highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, Vol. 293, No. 5533, pp. 1289–1292, 2001.
- [15] Sofia Sotiropoulou and Nikolas A. Chaniotakis. Carbon nanotube array-based biosensor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 375, pp. 103–105, 2003.
- [16] Galina Nemova and Raman Kashyap. Theoretical model of a planar integrated refractive index sensor based on surface plasmon-polariton excitation. *Optics Communications*, Vol. 275, pp. 76–82, 2007.
- [17] Michael H. Huang, Samuel Mao, Henning Feick, Haoquan Yan, Yiyang Wu, Hannes Kind, Eicke Weber, Richard Russo, and Peidong Yang. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, Vol. 292, No. 5523, pp. 1897–1899, 2001.
- [18] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalaev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, and U. Wiesner. Demonstration of a spaser-based nanolaser. *Nature*, Vol. 460, pp. 1110–1112, 2009.
- [19] A. N. Cleland, D. R. Schmidt, and C. S. Yung. Thermal conductance of nanostructured phononic crystals. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 64, p. 172301, 2001.
- [20] M. Kuwahara, O. Suzuki, S. Takada, N. Hata, P. Fons, and J. Tominaga. Thermal conductivity of low- k films of varying porosity and direct measurements on silicon substrate. *Microelectronic Engineering*, Vol. 86, pp. 1009–1012, 2009.
- [21] Martin Maldovan. Sound and heat revolutions in phononics. *Nature*, Vol. 503, pp. 209–217, 2013.
- [22] Martin Maldovan. Narrow low-frequency spectrum and heat management by thermocrystals. *Physical Review Letters*, Vol. 110, p. 025902, 2013.
- [23] Jing-Feng Li, Shuji Tanaka, Toshiya Umeki, Shinya Sugimoto, Msayoshi Esashi, and Ryuzo Watanabe. Microfabrication of thermoelectric materials by silicon molding process. *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 108, No. 1, pp. 97–102, 2003.
- [24] マイクロマシン技術総覧編集委員会. マイクロマシン技術総覧. (株) 産業技術サービスセンター, 2003.
- [25] Klaus-Viktor Peinemann and Mihai Barboiu. *Handbook of Molecular Self-Assembly: Principles, Fabrication and Devices*. Pan Stanford Publishing, 2015.
- [26] Takashi Yatsui. *Nanophotonic Fabrication: Self-Assembly and Deposition Techniques*. Springer, 2012.

- [27] 下村政嗣, 山口智彦. 自己組織化ハンドブック. NTS, 2009.
- [28] 下村政嗣, 藪浩. 自己組織化とナノ・マイクロファブリケーション技術. 表面技術, Vol. 55, pp. 770–774, 2004.
- [29] David G. Cahill, Wayne K. Ford, Kenneth E. Goodson, Gerald D. Mahan, Arun Majumdar, Humphrey J. Maris, Roberto Merlin, and Simon R. Phillpot. Nanoscale thermal transport. *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, No. 2, pp. 793–818, 2003.
- [30] Hilaal Alama and Seeram Ramakrishnan. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano Energy*, Vol. 2, pp. 190–212, 2013.
- [31] G. Chen. *Nanoscale Energy Transport and Conversion*. Oxford University Press, 2005.
- [32] Koji Watari, Kiyoshi Hirao, Motohiro Toriyama, and Kozo Ishizaki. Effect of grain size on the thermal conductivity of Si_3N_4 . *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, pp. 777–779, 1999.
- [33] D. M. Rowe and M. Clee. Preparation of high-density small grain size. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 1, pp. 129–132, 1990.
- [34] A. K. Collins, M. A. Pickering, and R. L. Taylor. Grain size dependence of the thermal conductivity of polycrystalline chemical vapor deposited β -SiC at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, Vol. 68, pp. 6510–6512, 1990.
- [35] H. R. Meddins and J. E. Parrott. The thermal and thermoelectric properties of sintered germanium-silicon alloys. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 9, No. 7, pp. 1263–1276, 1976.
- [36] R. H. Olsson III and I. El-Kady. Microfabricated phononic crystal devices and applications. *Measurement Science and Technology*, Vol. 20, p. 012002, 2009.
- [37] Patrick E. Hopkins, Charles M. Reinke, Mehmet F. Su, Roy H. Olsson III, Eric A. Shaner, Zayd C. Leseman, Justin R. Serrano, Leslie M. Phinney, , and Ihab El-Kady. Reduction in the thermal conductivity of single crystalline silicon by phononic crystal patterning. *Nano Letters*, Vol. 11, pp. 107–112, 2011.
- [38] Masahiro Kihara, Koji Miyazaki, and Hiroshi Tsukamoto. Spectral reflectance of the close-packed structure of silica microspheres. *International Journal of Thermophysics*, Vol. 29, pp. 2136–2148, December 2008.
- [39] Masahiro KIHARA, Koji MIYAZAKI, Hiroshi TSUKAMOTO, Kazuaki INOUE, and Osamu YOSHIDA. Reflectivity of photonic crystals self-assembled with silica spheres. *Journal of Thermal Science and Technology*, Vol. 1, No. 1, pp. 12–19, 2006.
- [40] T. Naganuma and Y. Kagawa. Temperature dependence of thermal energy reflection in layered oxide ceramic for thermal energy window coating. *Acta Materialia*, Vol. 52, pp. 5645–5653, 2004.
- [41] 清都尚治, 白田真也, 温井克行, 濱威史, 都丸雄一. プラズモン共鳴の制御による遮熱材料の開発と量産化. 産経新聞社賞, 富士フイルム株式会社, 2013.

-
- [42] Y.-B. Chen and K.-H. Tan. The profile optimization of periodic nano-structures for wavelength-selective thermophotovoltaic emitters. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 53, pp. 5542–5551, 2010.
- [43] S. Basu, Y.-B. Chen, and Z. M. Zhang. Microscale radiation in thermophotovoltaic devices - a review. *International Journal of Energy Research*, Vol. 31, pp. 689–716, May 2007.
- [44] S. Basu, Z. M. Zhang, and C. J. Fu. Review of near-field thermal radiation and its application to energy conversion. *International Journal of Energy Research*, Vol. 33, pp. 1203–1232, 2009.
- [45] Yosuke Ueba, Junichi Takahara, and Tadao Nagatsuma. Thermal radiation control in the terahertz region using the spoof surface plasmon mode. *Optics Letters*, Vol. 36, No. 6, pp. 909–911, 2011.
- [46] Yosuke Ueba and Junichi Takahara. Spectral control of thermal radiation by metasurface with split-ring resonator. *Applied Physics Express*, Vol. 5, p. 122001, 2012.
- [47] Chiyan Luo, Arvind Narayanaswamy, Gang Chen, and J. D. Joannopoulos. Thermal radiation from photonic crystals: A direct calculation. *Physical Review Letters*, Vol. 93, p. 213905, November 2004.
- [48] S. Maruyama, T. Kashiwa, H. Yugami, and M. Esashi. Thermal radiation from two-dimensionally confined modes in microcavities. *Applied Physics Letters*, Vol. 79, p. 1393, July 2001.
- [49] Hitoshi Sai and Hiroo Yugami. Thermophotovoltaic generation with selective radiators based on tungsten surface gratings. *Applied Physics Letters*, Vol. 85, pp. 3399–3401, 2004.
- [50] S. Y. Lin, J. Moreno, and J. G. Fleming. Three-dimensional photonic-crystal emitter for thermal photovoltaic power generation. *Applied Physics Letters*, Vol. 83, pp. 380–382, 2003.
- [51] Gilles Widawski, Michel Rawiso, and Bernard François. Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films. *Nature*, Vol. 369, pp. 387–389, 1994.
- [52] Hiroshi Yabu, Masaru Tanaka, Kuniharu Ijro, and Masatsugu Shimomura. Preparation of honeycomb-patterned polyimide films by self-organization. *Langmuir*, Vol. 19, pp. 6297–6300, 2003.
- [53] Yanqiong Zheng, Yuki Kubowaki, Makoto Kashiwagi, and Koji Miyazaki. Process optimization of preparing honeycomb-patterned polystyrene films by breath figure method. *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 25, No. 1, pp. 33–36, 2011.
- [54] Masaru Tanaka, Masafumi Takebayashi, Masashi Miyama, Jin Nishida, and Masatsugu Shimomura. Design of novel biointerfaces (ii). fabrication of self-organized porous polymer film with highly uniform pores. *Bio-Medical Materials and Engineering*, Vol. 14, No. 4, pp. 439–446, 2004.

- [55] Hideki Masuda and Kenji Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, Vol. 268, No. 5216, pp. 1466–1468, 1995.
- [56] Hideki Masuda, Kenji Kanazawa, Masashi Nakao, Atsushi Yokoo, Toshiaki Tamamura, Takashi Sugiura, Hideki Minoura, and Kazuyuki Nishio. Ordered arrays of nanopillars formed by photoelectrochemical etching on directly imprinted TiO_2 single crystals. *Advanced Materials*, Vol. 15, pp. 159–161, 2003.
- [57] Hideki MASUDA and Masahiro SATOH. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 35, pp. L126–L129, 1996.
- [58] Takashi Yanagishita, Makoto Sasaki, Kazuyuki Nishio, and Hideki Masuda. Carbon nanotube with a triangular cross-section, fabricated using anodic porous alumina as the template. *Advanced Materials*, Vol. 16, pp. 429–432, 2004.
- [59] Kazuyuki NISHIO, Masashi NAKAO, Atsushi YOKOO, and Hideki MASUDA. Ideally ordered metal hole arrays with high aspect ratios prepared from anodic porous alumina. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 42, pp. L83–L85, 2003.
- [60] Hideki Masuda, Akifumi Abe, Masashi Nakao, Atsushi Yokoo, Toshiaki Tamamura, and Kazuyuki Nishio. Ordered mosaic nanocomposites in anodic porous alumina. *Advanced Materials*, Vol. 15, pp. 161–164, 2003.
- [61] Hiroshi Fudouzi. Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 275, pp. 277–283, 2004.
- [62] Sang Hyuk Im, Yong Taik Lim, Duck Jong Suh, and O Ok Park. Three-dimensional self-assembly of colloids at a water-air interface: A novel technique for the fabrication of photonic bandgap crystals. *Advanced Materials*, Vol. 14, pp. 1367–1369, 2002.
- [63] Lixia Liu, Peng Dong, Renxiao Liu, Qian Zhou, Xiaodong Wang, Guiyun Yi, and Bingying Cheng. Preparation and self-assembly of uniform $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite submicrospheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 288, pp. 1–5, 2005.
- [64] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff. Microstructured porous silica obtained via colloidal crystal templates. *Chemistry of Materials*, Vol. 10, pp. 3597–3602, 1998.
- [65] John A. Venables. Atomic processes in crystal growth. *Surface Science*, Vol. 299–300, pp. 798–817, 1994.
- [66] 上羽牧夫. 薄膜結晶成長の基礎. *Crystal Letters*, Vol. 41, pp. 3–14, 2009.
- [67] 藤田英一. 析出の核生成理論の見直し. *軽金属*, Vol. 53, pp. 224–230, 2003.
- [68] 佐藤敏彦, 神長京子. 新アルマイト理論. カロス出版株式会社, 1997.
- [69] 左近清人. 高圧炭酸水を用いるアルミニウムのアノード酸化に関する研究. PhD thesis, 静岡大学, 2006.

- [70] B. Abeles. Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures. *Physical Review*, Vol. 131, pp. 1906–1911, 1963.
- [71] Yong-Jin Han. Intrinsic thermal-resistive process of crystals: Umklapp processes at low and high temperatures. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 54, pp. 8977–8980, 1996.
- [72] J. B. Pendry and A. MacKinnon. Calculation of phonon dispersion relations. *Physical Review Letters*, Vol. 69, No. 19, pp. 2772–2775, 1992.
- [73] Bo Qiu, Hua Bao, Gengqiang Zhang, Yue Wu, and Xiulin Ruan. Molecular dynamics simulations of lattice thermal conductivity and spectral phonon mean free path of pbte: Bulk and nanostructures. *Computational Materials Science*, Vol. 53, pp. 278–285, 2012.
- [74] Joseph Callaway. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Physical Review*, Vol. 113, p. 1046, 1959.
- [75] Cham Kim, Dong Hwan Kim, Yoon Soo Han, Jong Shik Chung, SangHa Park, Soonheum Park, and Hoyoung Kim. Development of bismuth tellurium selenide nanoparticles for thermoelectric applications via a chemical synthetic process. *Materials Research Bulletin*, Vol. 46, pp. 407–412, 2011.
- [76] Masayuki Takashiri, Saburo Tanaka, Harutoshi Hagino, and Koji Miyazaki. Combined effect of nanoscale grain size and porosity on lattice thermal conductivity of bismuth-telluride-based bulk alloys. *Journal of Applied Physics*, Vol. 112, p. 084315, 2012.
- [77] Luciana W. da Silva and Massoud Kaviani. Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 47, pp. 2417–2435, 2004.
- [78] P. G. Klemens. The thermal conductivity of dielectric solids at low temperatures (theoretical). *Proceedings of the Royal Society of London A*, Vol. 208, pp. 108–133, 1951.
- [79] A. Jacquot, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Stölzer, and J. Meusel. Numerical simulation of the 3ω method for measuring the thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, pp. 4733–4738, 2002.
- [80] Č. Drašar, M. Steinhart, P. Lošt'ák, H.-K. Shin, J. S. Dyck, C. Uher. Transport coefficients of titanium-doped sb_2te_3 single crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 178, pp. 1301–1370, 2005.
- [81] J. Navrátil, T. Plecháček, J. Horák, S. Karamazov, P. Lošt'ák, and J. S. Dyck. Transport properties of $\text{bi}_{2-x}\text{in}_x\text{se}_3$ single crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 160, pp. 474–481, 2001.
- [82] A. Foucaran, A. Sackda, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, and A. Boyer. Flash evaporated layers of $(\text{bi}_2\text{te}_3\text{bi}_2\text{se}_3)(\text{n})$ and $(\text{bi}_2\text{te}_3\text{sb}_2\text{te}_3)(\text{p})$. *Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, Vol. 52, pp. 154–161, 1998.
- [83] F. Völklein, V. Baier, U. Dillner, and E. Kessler. Transport properties of flash-evaporated $(\text{bi}_{1-x}\text{sb}_x)_2\text{te}_3$ films i: Optimization of film properties. *Thin Solid Films*, Vol. 187, pp. 253–262, 1990.

- [84] M. Takashiri, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto. Structural and thermoelectric properties of fine-grained $\text{bi}_{0.4}\text{te}_{3.0}\text{sb}_{1.6}$ thin films with preferred orientation deposited by flash evaporation method. *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 6336–6343, 2008.
- [85] M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto. Fabrication and characterization of $\text{bi}_{0.4}\text{te}_{3.0}\text{sb}_{1.6}$ thin films by flash evaporation method. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 441, pp. 246–250, 2007.
- [86] J. W. Xie, Y. Y. Zhao, and J. J. Dunkley. Effects of processing conditions on powder particle size and morphology in centrifugal atomisation of tin. *Powder Metallurgy*, Vol. 47, pp. 168–172, 2004.
- [87] Huajiang Ouyang. Vibration of an atomising disc subjected to a growing distributed mass. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 53, pp. 1000–1014, 2005.
- [88] Naoyuki Taketoshi, Tetsuya Baba, and Akira Ono. Electrical delay technique in the picosecond thermoreflectance method for thermophysical property measurements of thin films. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 76, p. 094903, 2005.
- [89] Naoyuki Taketoshi, Tetsuya Baba, Emmanuel Schaub, and Akira Ono. Homodyne detection technique using spontaneously generated reference signal in picosecond thermoreflectance measurements. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 74, p. 5226, 2003.
- [90] M. Kuwahara, O. Suzuki, Y. Yamakawa, N. Taketoshi, T. Yagi, P. Fons, T. Fukaya, J. Tominaga, and T. Baba. Measurement of the thermal conductivity of nanometer scale thin films by thermoreflectance phenomenon. *Microelectronic Engineering*, Vol. 84, pp. 1792–1796, 2007.
- [91] Z. Hashin and S. Shtrikman. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. *Journal of Applied Physics*, Vol. 33, p. 3125, 1962.
- [92] Nicolas Chateau and Jean-Paul Hugonin. Algorithm for the rigorous coupled-wave analysis of grating diffraction. *Journal of the Optical Society of America A, Optics and Image Science*, Vol. 11, pp. 1321–1331, 1994.
- [93] 木原正裕. 自己組織化周期構造による熱ふく射特性制御. PhD thesis, 九州工業大学 大学院生命体工学研究科, 2008.
- [94] J. G. Fleming, S. Y. Lin, I. El-Kady, R. Biswas, and K. M. Ho. All-metallic three-dimensional photonic crystals with a large infrared bandgap. *Nature*, Vol. 417, pp. 52–55, 2002.
- [95] S. Wedge, A. Giannattasio, and W.L. Barnes. Surface plasmonpolariton mediated emission of light from top-emitting organic light-emitting diode type structures. *Organic Electronics*, Vol. 8, pp. 136–147, 2007.
- [96] Ming-Wei Tsai, Tzu-Hung Chuang, Chao-Yu Meng, Yi-Tsung Chang, and Si-Chen Lee. High performance midinfrared narrow-band plasmonic thermal emitter. *Applied Physics Letters*, Vol. 89, p. 173116, 2006.

- [97] Toshiro Makino, Hidenobu Wakabayashi, and Mitsuhiro Matsumoto. Interference of spherical wave of thermal radiation emitted by a film system and a grating system. In *1st International Forum on Heat Transfer*, 2004.
- [98] Rogério Lopes, Luís M. Moura, Dominique Baillis, and Jean-François Sacadura. Directional spectral emittance of a packed bed: Correlation between theoretical prediction and experimental data. *Journal of Heat Transfer*, Vol. 123, pp. 240–248, 2001.
- [99] Fumiaki Miyamaru, Mototsugu Kamijyo, Naoki Hanaoka, and Mitsuo W. Takeda. Controlling extraordinary transmission characteristics of metal hole arrays with spoof surface plasmons. *Applied Physics Letters*, Vol. 100, p. 081112, 2012.
- [100] W. Andrew Murray and William L. Barnes. Plasmonic materials. *Advanced Materials*, Vol. 19, pp. 3771–3782, 2007.
- [101] Zhengqi Liu, Peng Zhan, Jing Chen, Chaojun Tang, Zhendong Yan, Zhuo Chen, and Zhenlin Wang. Dual broadband near-infrared perfect absorber based on a hybrid plasmonic-photonic microstructure. *Optics Express*, Vol. 21, pp. 3021–3030, 2013.
- [102] Abbas I. Maarroof, Michael B. Cortie, Nadine Harris, and Lech Wiczorek. Mie and bragg plasmons in subwavelength silver semi-shells. *Small*, Vol. 12, pp. 2292–2299, 2008.
- [103] Sergei G. Romanov, Alexander V. Korovin, Alois. Regensburger, and Ulf. Peschel. Hybrid colloidal plasmonic-photonic crystals. *Advanced Materials*, Vol. 23, pp. 2515–2533, 2011.
- [104] Xindi Yu, Lei Shi, Dezhan Han, Jian Zi, and Paul V. Braun. High quality factor metallodielectric hybrid plasmonic-photonic crystals. *Advanced Functional Materials*, Vol. 20, pp. 1910–1916, 2010.
- [105] K. Ikeda, H. T. Miyazaki, T. Kasaya, K. Yamamoto, Y. Inoue, K. Fujimura, T. Kanakugi, M. Okada, K. Hatade, and S. Kitagawa. Controlled thermal emission of polarized infrared waves from arrayed plasmon nanocavities. *Applied Physics Letters*, Vol. 92, p. 021117, 2008.
- [106] B. J. Lee and Z. M. Zhang. Design and fabrication of planar multilayer structures with coherent thermal emission characteristics. *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, p. 063529, 2006.
- [107] Nir Dahan, Avi Niv, Gabriel Biener, Yuri Gorodetski, Vladimir Kleiner, and Erez Hasman. Extraordinary coherent thermal emission from SiC due to coupled resonant cavities. *Journal of Heat Transfer*, Vol. 130, p. 112401, September 2008.
- [108] Gabriel Biener, Nir Dahan, Avi Niv, Vladimir Kleiner, and Erez Hasman. Highly coherent thermal emission obtained by plasmonic bandgap structures. *Applied Physics Letters*, Vol. 92, p. 081913, February 2008.
- [109] M. Laroche, C. Arnold, F. Marquier, R. Carminati, J.-J. Greffet, S. Collin, N. Bardou, and J.-L. Pelouard. Highly directional radiation generated by a tungsten thermal source. *Optics Letters*, Vol. 30, pp. 2623–2625, October 2005.

-
- [110] Hitoshi Sai, Yoshiaki Kanamori, and Hiroo Yugami. High-temperature resistive surface grating for spectral control of thermal radiation. *Applied Physics Letters*, Vol. 82, pp. 1685–1687, 2003.
- [111] William L. Barnes, Alain Dereux, and Thomas W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, Vol. 424, pp. 824–830, 2003.
- [112] Zhanghua Han and Sergey I. Bozhevolnyi. Radiation guiding with surface plasmon polaritons. *Reports on Progress in Physics*, Vol. 76, p. 016402, 2013.
- [113] T. Jiang, L. Shen, X. Zhang, and L. Ran. High-order modes of spoof surface plasmon polaritons on periodically corrugated metal surfaces. *Progress In Electromagnetics Research M*, Vol. 8, pp. 91–102, 2009.
- [114] Kap-Joong Kim, Jae-Eun Kim, Hae Yong Park, Yong-Hee Lee, Seong-Han Kim, Sun-Goo Lee, and Chul-Sik Kee. Propagation of spoof surface plasmon on metallic square lattice: bending and splitting of self-collimated beams. *Optics Express*, Vol. 22, No. 4, pp. 4050–4058, 2014.
- [115] Gagan Kumar, Shanshan Li, Mohammad M. Jadidi, and Thomas E. Murphy. Terahertz surface plasmon waveguide based on a one-dimensional array of silicon pillars. *New Journal of Physics*, Vol. 15, p. 085031, 2013.
- [116] Xiangang Luo and Lianshan Yan. Surface plasmon polaritons and its applications. *IEEE Photonics Journal*, Vol. 4, pp. 590–595, 2012.
- [117] Stefan A. Maier and Steve R. Andrews. Terahertz pulse propagation using plasmon-polariton-like surface modes on structured conductive surfaces. *Applied Physics Letters*, Vol. 88, p. 251120, 2006.
- [118] Armando Giannattasio and William L. Barnes. Direct observation of surface plasmon-polariton dispersion. *Optics Express*, Vol. 13, No. 2, pp. 428–434, 2005.
- [119] Jiunn-Woei Liaw, Chuan-Li Liu, Wei-Min Tu, and Chieh-Sheng Sun. Plasmonic enhancement of coreshell (au@sio₂) on molecularfluorescence. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, Vol. 112, pp. 893–900, 2011.
- [120] Jean M. Bennett and Lars Mattsson. *Introduction to Surface Roughness and Scattering*. Optical Society of America, 1989.

付録 A

A.1 熱ふく射特性測定装置の測定結果の妥当性評価

本研究では、熱ふく射特性の測定装置を自ら構築し、作製サンプルの熱ふく射特性評価を行った。これは、製品化、規格化された熱ふく射特性測定装置は非常に少なく、また高価であるためである。熱ふく射特性の測定は、サンプル表面からの電磁波のエネルギーを測定するのであるが、この電磁波のエネルギーは非常に弱く、その測定は非常に難しく、また、ノイズも乗りやすい。したがって、自ら測定装置を構築する場合、その測定精度がどの程度担保されているかが問題となる。そこで、本項では、自ら構築した指向放射スペクトル測定装置の測定結果の妥当性について議論する。

一般に、測定装置の測定結果の妥当性の議論については、予め特性が明らかとなっている標準試料を用いることが一般的である。放射スペクトル測定の標準試料としては、黒体炉が一般に用いられる。しかしながら、本測定装置ではスペースの問題により、黒体炉を用いることができない。また、他の標準試料として、カーボン黒体を用いられることも多いが、カーボン黒体は空気中では高温に耐えられないという問題がある。そこで、本研究では、同一サンプルにおける垂直入射-半球反射スペクトル測定結果との比較を行うことで、その測定結果の妥当性を評価した。熱ふく射特性は光学特性と同様に、反射率 R 、透過率 T および吸収率 α の三つがある。ここで、これらの特性は次式のような関係がある。

$$R + T + \alpha = 1 \quad (\text{A.1})$$

ここで、サンプルが非透明性の場合、透過率 $T = 0$ となるため、上式は次式のように変換できる。

$$R + \alpha = 1 \quad (\text{A.2})$$

この関係式は、電磁波が非透明性サンプルに入射した場合、一部は反射され、残りは吸収されることを示している。したがって、垂直入射-半球反射スペクトル R_{NH} と垂直吸収スペクトル α_N とを比較することで、その測定結果の妥当性を議論することが可能である。ここで、キルヒホッフの法則から、吸収率 α と放射率 ε との間には次式の関係が成り立つ。

$$\alpha_N = \varepsilon_N \quad (\text{A.3})$$

したがって、本研究において構築した放射スペクトル測定装置の測定結果の妥当性は、同一サンプルの垂直入射-半球反射スペクトル R_{NH} の測定結果と比較することで議論することが可能である。これらを踏まえ、本項では、同一サンプルの垂直放射スペクトル ε_N の測定結果と垂直入射-半球反射スペクトル R_{NH} の測定結果とを比較することで、構築した放射スペクトル測定装置の測定結果の妥当性を評価した。なお、垂直入射-半球反射スペクトル R_{NH} の測定は、本文 4.2.2 において説明した積分球を用いた測定装置により行った。本測定装置は、すでに較正されており、その測定精度は担保されている。

本研究において構築した放射スペクトル測定装置による垂直放射スペクトル測定結果と垂直入射-半球反射スペクトル測定結果とを比較した結果を図 A.1 に示す。本実験においては、直径 $2\mu\text{m}$ および $3\mu\text{m}$ のシリカ微粒子をそれぞれ 10 層積層したサンプルについて、それぞれ垂直放射スペクトルおよび垂直入射-半球反射スペクトルを測定した。この結果から、波長が約 $3\mu\text{m}$ 以下の範囲においては、測定誤差が大きくなっていることがわかる。一方で、波長が約 $4\mu\text{m}$ 以上の範囲においては、垂直放射率と垂直入射-半球反射率とを足しあわせた値が 1 ± 0.2 の範疇に収まっていることがわかる。これらの値からは、垂直放射率および垂直入射-半球反射率をそれぞれ異なる装置で測定したことを考慮すると、精度良く測定できたと考えられる。これらの結果から、本研究において構築した放射スペクトル測定装置は、特に長波長側では非常に精度よく測定可能であることが示された。

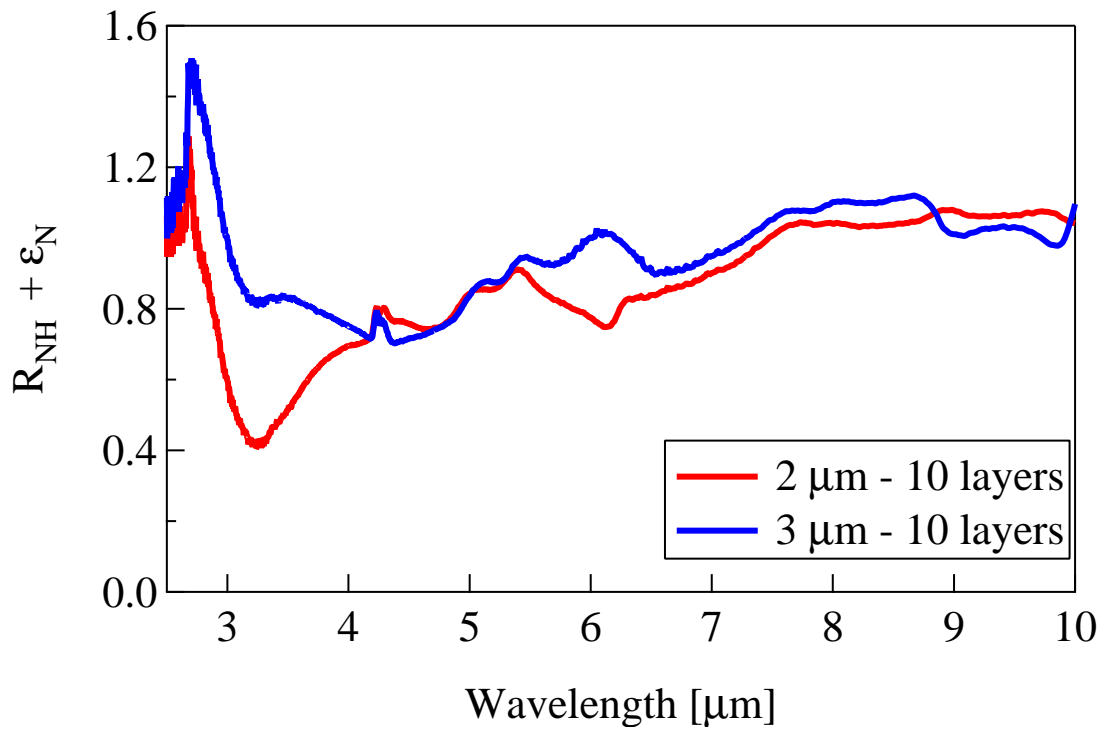


Fig. A.1 垂直放射率および垂直入射-半球反射率の測定結果の比較

A.2 表面の拡散性が赤外領域の電磁波に与える影響の考察

第4章において作製した微粒子配列構造体は、その表面が白濁しており、可視領域においては非常に拡散性が強いサンプルである。本項では、この可視領域における拡散性が、赤外領域においてはどのような影響を与えるかについて考察した。

図 A.2 および図 A.3 は、直径 $2\mu\text{m}$ および $3\mu\text{m}$ のシリカ微粒子をそれぞれ 10 層積層したサンプルの垂直入射-垂直反射率および垂直入射-半球反射率の測定結果を比較したものである。これらの測定結果から、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ どちらの比較においても、長波長領域においては、垂直入射-垂直反射率および垂直入射-半球反射率の測定結果が良く一致していることがわかる。また、 $2\mu\text{m}$ の結果においては、ほぼ全波長域において、垂直入射-垂直反射率および垂直入射-半球反射率の測定結果が良く一致している。したがって、本研究で作製したサンプルは、可視領域においては非常に拡散性が強いサンプルであるが、赤外領域においては拡散性はほとんどなく、鏡面に近い特性を有していることがわかった。これは、その表面の凹凸構造のスケールと波長スケールとが強く影響していると考えられる。

表面の凹凸構造と光の散乱との間には、次式のような関係がある [120]。

$$\text{Scattering} = 1 - \exp(-(4\pi\sigma \cos(\theta)/\lambda)^2) \quad (\text{A.4})$$

ここで、 σ は表面の平均二乗粗さ、 θ は入射角、 λ は波長を表している。この式からも明らかとおり、波長が長くなることで、表面の凹凸構造による散乱の影響が小さくなる。また、表面粗さが大きくなることで、拡散する波長域も広がることもわかる。つまり、本サンプルは、その表面の凹凸構造により可視領域の電磁波を散乱するが、赤外領域においては、その波長が可視光領域と比較して非常に長くなるために散乱することがなく、鏡面的な特性となったものと考えられる。また、 $3\mu\text{m}$ のサンプルにおいて近赤外領域で若干の拡散性が発現したのは、 $3\mu\text{m}$ のサンプルが $2\mu\text{m}$ のサンプルと比較して、その表面粗さが大きくなっており、拡散的となる波長域が広がったためであると考えられる。

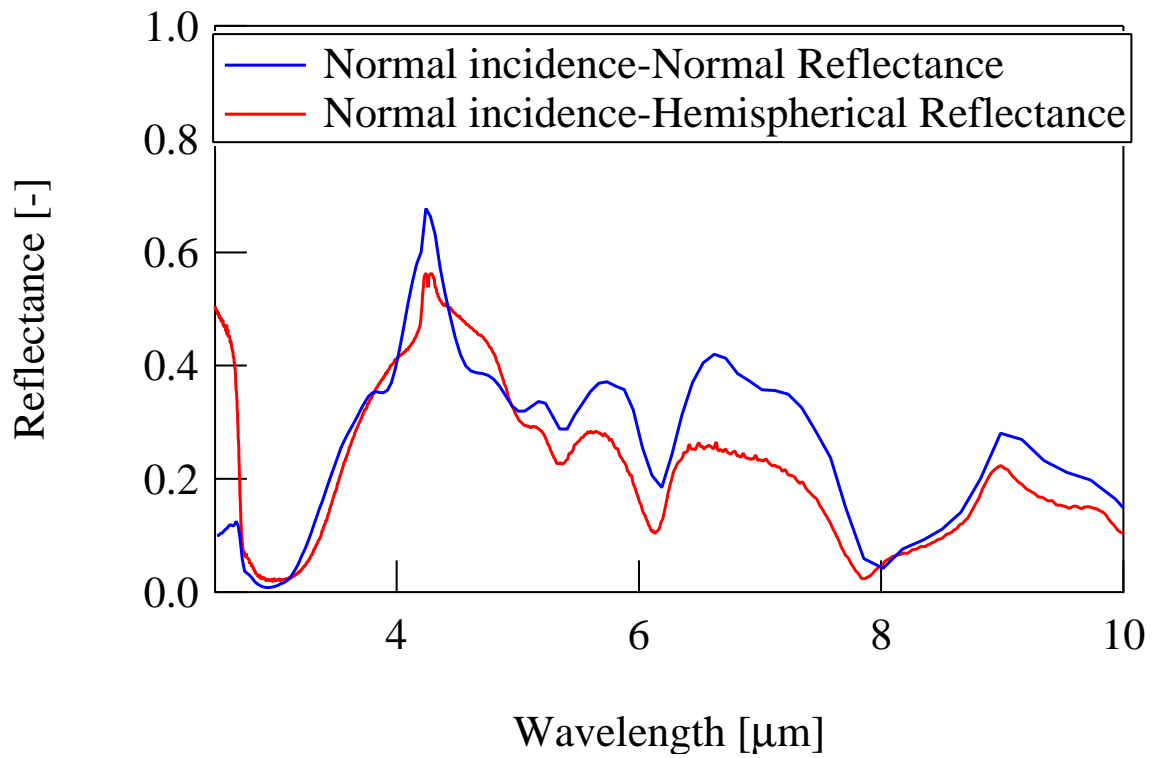


Fig. A.2 垂直入射-垂直反射率と垂直入射-半球反射率との比較結果 (2 μm)

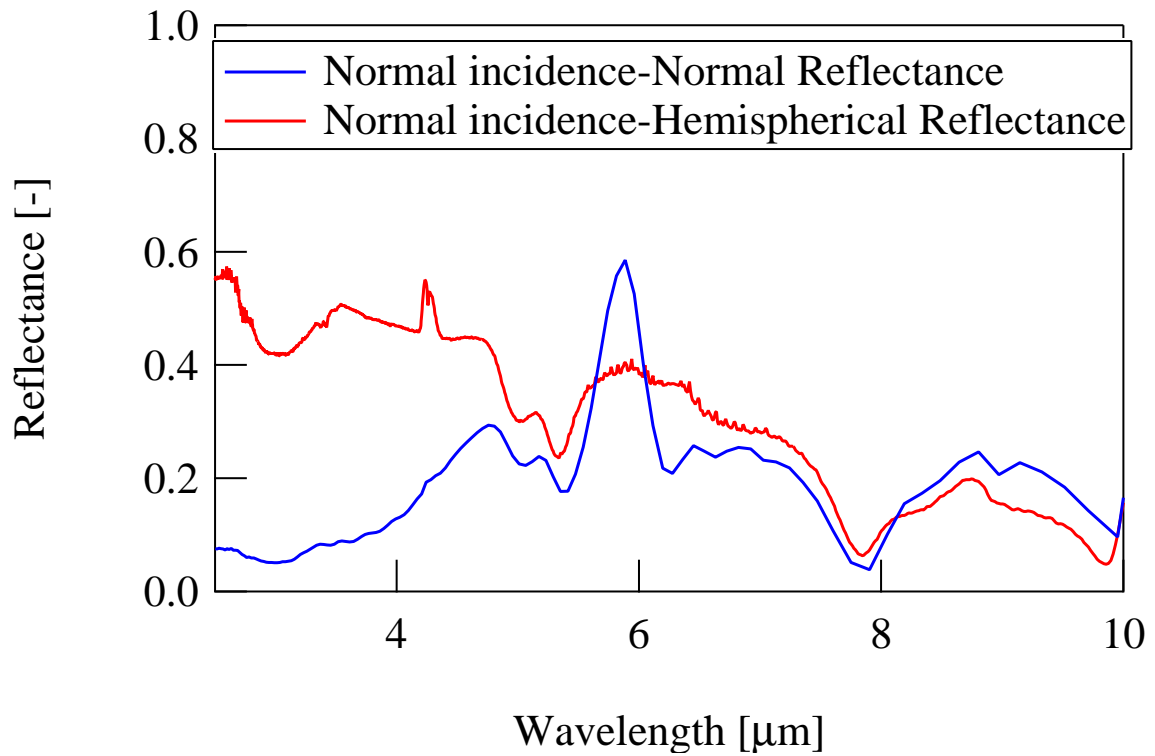


Fig. A.3 垂直入射-垂直反射率と垂直入射-半球反射率との比較結果 (3 μm)

謝辞

本研究は、九州工業大学大学院工学府機械知能工学専攻、宮崎康次教授のご指導のもと、行われたものである。本研究を遂行するにあたって、同先生より賜りましたご指導、ご鞭撻に対し、深く感謝の意を表します。

また、本論文をまとめるにあたって、多くのご助言を賜りました九州工業大学大学院工学府機械知能工学専攻、鶴田隆治教授および長山暁子准教授、九州工業大学大学院工学府物質工学専攻、松本要教授、九州工業大学大学院工学府先端機能システム工学専攻、中尾基教授に深く感謝の意を表します。

さらに、本研究を遂行する上で、多くのご指導、ご助言を賜りました九州工業大学大学院工学府機械知能工学専攻、矢吹智英助教、九州大学大学院工学研究院応用科学部門、安達千波矢教授、東京工業大学大学院理工学研究科機械制御システム専攻、花村克悟教授、リンテック株式会社、加藤邦久博士に深く感謝申し上げます。

試料分析におきましては、株式会社ピコサーム、石川佳寿子様には、多大なるご協力をいただき、深く感謝いたします。

また、これまでに研究室でお世話になりました皆様につきましては、非常に充実した時間を共に過ごせたことをありがたく思います。特に、秘書の三浦さん、先輩の田中誠一さん、田中三郎さん、石松さん、同期の山本君、奥君、萩野君には、公私ともに非常にお世話になりました。

最後に、さまざまな面で支えとなってくれました家族や友人に心より感謝申し上げます。

2015年 柏木 誠

著者の発表論文および学会講演

発表論文

1. Takatoshi Nishio, Makoto Kashiwagi, Koji Miyazaki, Masayuki Yahiro, Chihaya Adachi: “Preparation under High Humidity Conditions of Nanoporous Polymer Film with 80nm Minimum Pore Size”, Applied Physics Express, 3, 025201(2010)
2. Makoto Kashiwagi, Shuzo Hirata, Kentaro Harada, Yanqiong Zheng, Koji Miyazaki, Masayuki Yahiro, Chihaya Adachi: “Enhanced Figure of Merit of a Porous Thin Film of Bismuth Antimony Telluride”, Applied Physics Letters, 98, 023114(2011)
3. Yanqiong Zheng, Yuki Kubowaki, Makoto Kashiwagi, Koji Miyazaki: “Process optimization of preparing honeycomb-patterned polystyrene films by breath figure method”, Journal of Mechanical Science and Technology, 25, 33-36 (2011)
4. Kunihiisa Kato, Yoshika Hatasako, Makoto Kashiwagi, Harutoshi Hagino, Chihaya Adachi, Koji Miyazaki: “Fabrication of a Flexible Bismuth Telluride Power Generation Module Using Microporous Polyimide Films as Substrates”, Journal of Electronic Materials, 43, 1733-1739 (2014)

学会発表

1. Takatoshi Nishio, Makoto Kashiwagi, Koji Miyazaki, Masayuki Yahiro, Chihaya Adachi: “Preparation of Nano-Porous Polymer Films having the Smallest Size of 80nm under High Humidity Conditions”, 2009 MRS Fall Meeting (2009.11)
2. Yanqiong Zheng, Yuki Kubowaki, Makoto Kashiwagi, Koji Miyazaki: “Process Optimization of Preparing Honeycomb-Patterned Polystyrene Films by Breath Figure Method”, 3rd International Symposium of Micro/Nano Technology (2010.3)
3. 柏木誠, 久保脇勇貴, ツェン ヤンキョン, 宮崎康次: “自己組織化ポーラス有機薄膜の作製と数値解析”, 日本機械学会九州支部第 63 期講演会 (2010.3)

4. 柏木誠, 平田修造, 原田健太郎, ツェン ヤンキョン, 宮崎康次, 八尋正幸, 安達千波矢: “陽極酸化アルミナを用いたナノポーラス熱電半導体の生成”, 日本機械学会第2回マイクロ・ナノ工学シンポジウム (2010.6)
5. ツェン ヤンキョン, 柏木誠, 久保脇勇貴, 宮崎康次: “水の凝縮を利用したポーラス有機薄膜生成”, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2010 (2010.10)
6. 宮崎康次, 柏木誠, 武末晋治, 石川佳寿子, 安達千波矢: “ナノポーラス構造を利用した熱電特性の向上”, 第48回日本伝熱シンポジウム (2011.6)
7. Koji Miyazaki, Makoto Kashiwagi, Chihaya Adachi, Shinji Takesue, Kazuko Ishikawa: “Enhanced figure of merit of a nano-porous thin film”, 30th International Conference on Thermoelectrics (2011.7)
8. 柏木誠, 鄭卓亜, 石原公人, 江上誠, 宮崎康次: “微粒子配列構造の表面コーティングによる熱輻射特性への影響”, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2013 (2013.10)
9. 柏木誠, 鄭卓亜, 石原公人, 江上誠, 宮崎康次: “金属コーティングしたフォトニック結晶の熱ふく射特性”, 第51回日本伝熱シンポジウム (2014.5)
10. Makoto Kashiwagi, Zhuoya Zheng, Kimito Ishihara, Makoto Egami, Koji Miyazaki: “Spectral Absorptance Enhancement of a Gold Coated Micro-Particle Array”, 2nd International Workshop on Nano-Micro Thermal Radiation (2014.6)
11. Makoto Kashiwagi, Zhuoya Zheng, Kimito Ishihara, Makoto Egami, Minoru Iwata, Koji Miyazaki: “Thermal Radiation Control by Using Gold Coated Micro-Particle Array”, 8th US & Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena(2014.7)
12. Kimito Ishihara, Makoto Kashiwagi, Tsubasa Matsuo, Minoru Iwata, Koji Miyazaki: “Enhanced Emittance of a Silica Photonic Crystal”, The 25th International Symposium on Transport Phenomena (2014.11)

13. 松尾翼, 柏木誠, 石原公人, 鄭卓亜, 宮崎康次: “欠陥を有するフォトニック結晶の波長選択的熱ふく射特性”, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2014 (2014.11)