

# 自己組織化周期構造による 熱心く射特性制御

九州工業大学

大学院生命体工学研究科 生体機能専攻

木原 正裕

平成 19 年 12 月

## 目次

第1章 序論	1
1-1 熱ふく射特性	3
1-2 熱ふく射反射・遮蔽技術の必要性和熱ふく射特性の制御	4
1-3 表面微細構造による熱ふく射特性制御	5
1-4 生物の構造色に学ぶ熱ふく射の反射	6
1-5 フォトニック結晶	10
1-6 コロイド結晶	11
1-7 断熱材に関する技術動向とコロイド結晶の 熱ふく射反射材料への応用	12
1-8 本論文の目的と概要	13
第2章 FIB-CVDによるフォトニック結晶の作製	15
2-1 はじめに	17
2-2 数値解析	18
2-2-1 数値解析の条件	18
2-2-2 数値解析の結果	19
2-2-3 指向反射率	19
2-3 フォトニック結晶の作製	24
2-3-1 FIB-CVD	24
2-3-2 FIB-CVDによるフォトニック結晶の作製	26
2-4 反射スペクトルの測定と考察	28
2-5 まとめ	32

## 目次

第3章 自己組織化周期構造の反射特性	33
3-1 はじめに	35
3-2 結晶設計	38
3-3 作製手法	42
3-4 顕微観察	48
3-5 粒子直径計測	51
3-6 垂直反射	59
3-6-1 測定方法	59
3-6-2 測定結果と考察	59
3-7 指向鏡面反射	64
3-7-1 測定方法	64
3-7-2 測定結果と考察	66
3-8 シリカマイクロ粒子最密構造の光学特性	69
3-8-1 スネルの屈折の法則を適用したブラッグの法則	69
3-8-2 スカラー波近似法	69
3-8-3 多重反射	71
3-8-4 考察	72
3-9 積層構造の反射特性	81
3-10 基板の影響	84
3-11 まとめ	86
第4章 自己組織化周期構造の拡散反射特性	89
4-1 はじめに	91
4-2 実験装置	92

## 目次

4-3	測定値の妥当性の検証 -----	98
4-3-1	外乱の影響	98
4-3-2	シリコンウエハの垂直反射， アルミナの垂直反射および拡散反射の測定	99
4-3-2-1	垂直反射	99
4-3-2-2	拡散反射	101
4-4	測定結果と考察 -----	104
4-4-1	垂直反射	104
4-4-2	拡散反射	107
4-5	まとめ -----	110
第5章	自己組織化周期構造の透過特性-----	111
5-1	はじめに -----	113
5-2	垂直透過 -----	113
5-2-1	測定方法	113
5-2-2	測定結果と考察	114
5-3	指向透過 -----	118
5-3-1	測定方法	118
5-3-2	測定結果と考察	119
5-4	まとめ -----	124
第6章	自己組織化周期構造の透過ふく射流束測定 -----	125
6-1	はじめに -----	127
6-2	実験装置 -----	128

## 目次

6-3	測定結果と考察	130
6-4	透過ふく射流束の計算	135
6-5	まとめ	147
第7章	自己組織化周期構造の放射特性	149
7-1	はじめに	151
7-2	放射測定装置	152
7-3	測定結果と考察	154
7-3-1	垂直放射	154
7-3-2	指向放射	157
7-3-3	放射強度分布	157
7-4	まとめ	163
第8章	結論	165
8-1	結論	167
8-2	今後の課題	171
	謝辞	173
	記号と添字	175
	参考文献	175
	業績リスト	189
	付録	192

# 第 1 章

## 序 論

## 第 1 章 序論

### 1-1 熱ふく射特性

熱ふく射は物質を構成する原子や分子の熱運動にともなう振動や回転に付随する電子の動きにより放射され、電磁波の形態で空間を輸送されるエネルギーである。熱源から放射される熱ふく射は広い波長域にわたる。黒体の単色放射エネルギー $E_{b,\lambda}$ はプランクの式

$$E_{b,\lambda} = \frac{C_1}{\lambda^5 (\exp[C_2/(\lambda T)] - 1)}$$

$$C_1 = 2\pi hc_0^2 = 3.7413 \times 10^8 \text{ [W}(\mu\text{m})^4/\text{m}^2\text{]} \quad (1-1)$$

$$C_2 = \frac{hc_0}{k} = 1.4388 \times 10^4 \text{ [\mu m} \cdot \text{K]}$$

で表される。工学において一般的に対象とされる温度は 20 から 1000 程度である。プランクの式により計算される波長 $\lambda$ と黒体の単色放射エネルギー $E_{b,\lambda}$ の関係を図 1-1 に示す。放射エネルギーのほとんどが赤外領域に分布していることがわかる。

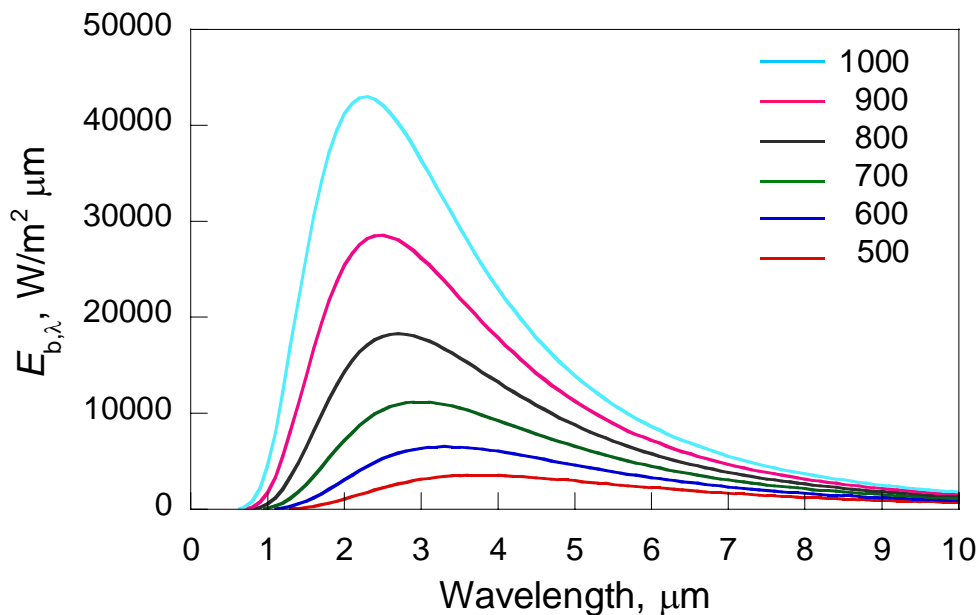


Fig. 1-1 Emission power of black body



実在面の単色放射エネルギー $E_\lambda$ は単色放射率 $\varepsilon_\lambda$ を用いて $E_\lambda = \varepsilon_\lambda E_{b,\lambda}$ で表される。物体表面に熱ふく射が入射すると、表面はそのエネルギーを吸収、反射あるいは透過する。入射強度に対する吸収、反射および透過強度の割合は単色吸収率 $\alpha_\lambda$ 、単色反射率 $\rho_\lambda$ および単色透過率 $\tau_\lambda$ で表される。これら $\varepsilon_\lambda$ 、 $\alpha_\lambda$ 、 $\rho_\lambda$ 、 $\tau_\lambda$ は総称して熱ふく射特性と呼ばれる。熱ふく射特性には波長依存性があり、それは物体表面を構成する物質の性質や表面形状に依存する<sup>[1]</sup>。材料の熱ふく射特性は熱ふく射を取り扱う際に重要となる熱物性である。熱ふく射特性は、従来、物質固有であるとされてきた。しかし近年、微細加工技術の進歩にともない、光の波長と同程度のマイクロ/ナノ構造による極めて人工的な熱ふく射特性の制御技術の研究が進められている。

### 1-2 熱ふく射反射・遮蔽技術の必要性和熱ふく射特性の制御

近年、省エネルギーやCO<sub>2</sub>排出規制などの観点から、熱輸送を極限まで抑える超断熱技術が必要とされている。例えば液晶やプラズマディスプレイのガラス薄板の熱処理に使用される大型の電気加熱炉において、熱エネルギーの損失は重大な問題である。断熱技術の研究において低熱伝導率の断熱材の開発が考えられるが、さらなる断熱性能の向上のための技術に熱ふく射の反射・遮蔽が考えられる<sup>[2-4]</sup>。従来、熱ふく射を反射する方法として、アルミや金、ステンレスなど、物質が本来持つ性質のみに頼る手段が採られてきた。しかし、熱処理用電気加熱炉のように高温かつ空気中に曝される環境では、金属表面の酸化による赤外線反射特性の劣化が激しいことが報告されている。金属が利用できない高温・酸化雰囲気中の環境では、酸化物を代表とする耐熱性断熱材料の利用が考慮されるが、酸化物の赤外領域における反射特性は、その物性からほとんど期待できない問題があり、物性に頼る熱ふく射遮蔽技術の限界が顕在化してい

る．そこで物性に頼らない熱ふく射の制御が求められる．近年，マイクロ/ナノ構造による熱ふく射特性の新しい制御方法が脚光を浴びている．放射表面に放射波長と同程度の周期構造を設け，特定波長の放射強度を強める，または周期構造によりふく射の伝播を抑制する技術である．このような技術の応用例としてふく射熱を電気に変換する熱光起電力発電のための波長選択エミッター<sup>[5,6]</sup>やふく射性ガスや高分子の赤外吸収帯に合わせた波長選択加熱<sup>[7]</sup>，白熱電球の光放射における赤外波長の遮蔽<sup>[8]</sup>などが挙げられる．このようにマイクロ/ナノ構造を利用して人工的に熱ふく射特性を制御する技術が盛んに研究されている．

### 1-3 表面微細構造による熱ふく射特性制御

この20年ほどの間，ミクロな周期構造をもつ表面からの熱ふく射特性が明らかにされてきた<sup>[9-11]</sup>．Heskethらは熱ふく射の波長オーダーの周期的な格子構造からの放射波の干渉を示した<sup>[12,13]</sup>．Greffetらは格子構造における表面フォノンポラリトンの回折による放射の指向性を示した<sup>[14]</sup>．Maruyamaらは高いアスペクト比をもつクロムコートされたマイクロキャビティアレイをシリコン基板表面に作製，赤外波長域の放射率の上昇を実現し，空洞共振モデルにより放射率の上昇がマイクロキャビティにおける空洞共振によるものであることを示した<sup>[15]</sup>．Kusunokiらはタンタルの表面に設けたキャビティアレイからの放射スペクトルを測定，アパーチャー比が小さいと表面プラズモンポラリトン，大きいと空洞共振が支配的であることを示した<sup>[16]</sup>．

昨年より国内で京都大学牧野俊郎教授を代表とするふく射研究会が発足，我々も参加させていただいた．プロジェクト名は「スペクトル機能性ふく射の制御技術の開発をめざす分光熱工学のアプローチ（科学研究費補助金，基盤研究(A)一般，代表：牧野俊郎）」である．牧野，若林らは独自に開発したふく射診

断装置を用いて熱ふく射の波長オーダーの矩形表面と酸化皮膜をもつ表面からの放射の干渉を明らかにした<sup>[17-29]</sup>。花村ら（東京工業大学）は石英多層構造からの波長選択放射やキャビティ構造からの波長選択放射を実験的に実現，さらに CIP 法を用いた数値解析から放射波の干渉メカニズムを調べた<sup>[30-40]</sup>。山田ら（芝浦工業大学）は有限要素法によりモルフォチョウのもつ微細構造の反射特性やミクロな格子からの放射解析を行った<sup>[41-44]</sup>。また人の肌のふく射特性について「美しさ」とふく射輸送現象の関連性の解明に取り組んでいる<sup>[45-48]</sup>。

以上に述べたように，ミクロ周期構造による波長選択的な熱ふく射特性制御への関心が高まり，国内外で盛んに研究が行われている。微細加工技術の発展にともない，光の波長オーダーの構造の熱ふく射特性を明らかにすることおよび熱ふく射特性を制御することがより重要となりつつある。しかしマイクロ/ナノ構造による熱ふく射特性制御に関する研究は，微細加工技術の範疇から出ない。微細加工技術ではマイクロ/ナノ構造を大面積に作製することは困難であり，熱工学への応用を考慮すると大面積化は必須の課題である。

### 1-4 生物の構造色に学ぶ熱ふく射の反射

物性に頼らない電磁波制御に生物の構造色が挙げられる。美しい色を放つモルフォチョウやタマムシ，クジャク，ネオンテトラなどは，物質が本来もつ色，つまり色素とは異なる“構造色”と呼ばれる色を発している。それらの生物は体の表面もしくは内部に光の波長オーダーの周期構造をもち，その構造と光の相互作用により構造色を放っている<sup>[49-53]</sup>。

モルフォチョウ（図 1-2: 表）は鮮やかな青い色をしている。モルフォチョウの本来の色は茶色である（図 1-3: 裏）。モルフォチョウの翅を共焦点顕微鏡により観察すると，翅の表面に燐粉が配列していることがわかる（図 1-4）。さらに

## 第1章 序論

走査型イオン顕微鏡で燐粉を観察すると、燐粉表面に縦縞が見られる(図 1-5)。この縦縞を集束イオンビームにて切断、断面を観察すると、縦縞の一つ一つに層状の構造が確認できる(図 1-6)。モルフォチョウの燐粉はクチクラという屈折率が約 1.6 の物質でできており、層状構造は空気とクチクラが 200 nm オーダーの周期で交互になっている。この層状構造に光が入射すると多層膜干渉が引き起こされ、青い光を選択的に反射、構造色が放たれている。

さらにモルフォチョウの翅は見る角度を変えても青い(図 1-7)。もし層状構造が完全に規則的な多層膜構造であれば、見る角度が変われば色も変わるだろう。しかし実際には広い角度で青く、これは層状構造が切れ切れ、高さがずれているといったモルフォチョウの微細構造のもつ不規則性の影響であると考えられている。

またモルフォチョウの構造色を再現する取り組みも盛んに行われている。Watanabe らは集束イオンビームを用いた化学蒸着法(FIB-CVD)によりモルフォチョウの層状構造を再現、ひとつの構造が構造色を発していることを確認した<sup>[54]</sup>。吉岡らはモルフォチョウの構造色再現基板を作製、構造に不規則性を取り入れることで、指向性がゆるくなり、広い角度で青い色を放つことを実現した<sup>[55]</sup>。このようにモルフォチョウの規則性と不規則性をあわせもつ構造が熱ふく射特性制御技術に新たなヒントを与えてくれる。

モルフォチョウは可視光を構造により反射、構造色を発しており、構造周期を赤外オーダーまで拡張することで熱ふく射を反射、つまり赤外色を発色させることも可能である。

構造色の学術的なアプローチとしてフォトニック結晶の概念が、構造色の理解に極めて有効である<sup>[56]</sup>。フォトニック結晶の知見を得ることにより、より高度な電磁波伝播の制御が達成される。

第 1 章 序論



Fig. 1-2 *Morpho* butterfly (*Morpho menelous*, male, obverse side)



Fig. 1-3 *Morpho* butterfly (*Morpho menelous*, male, reverse side)

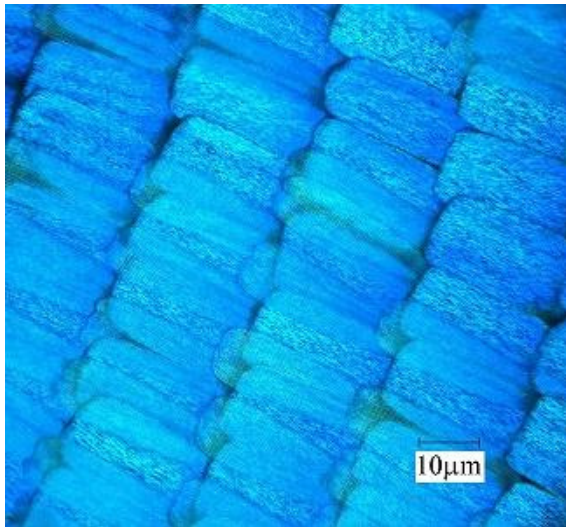


Fig. 1-4 Confocal microscopic image of wing surface of *Morpho menelous*

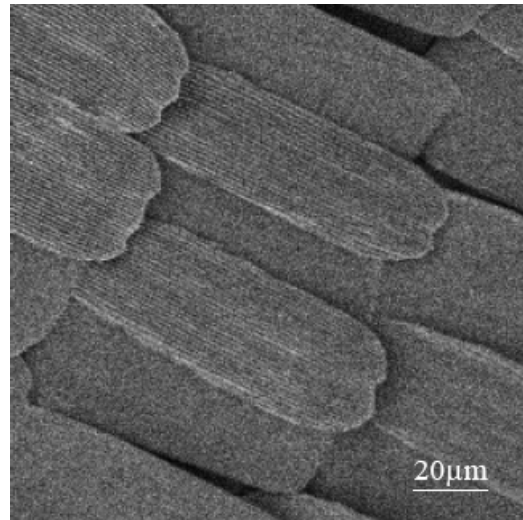


Fig. 1-5 Scanning ion microscopic image of vertical stripes over the scales

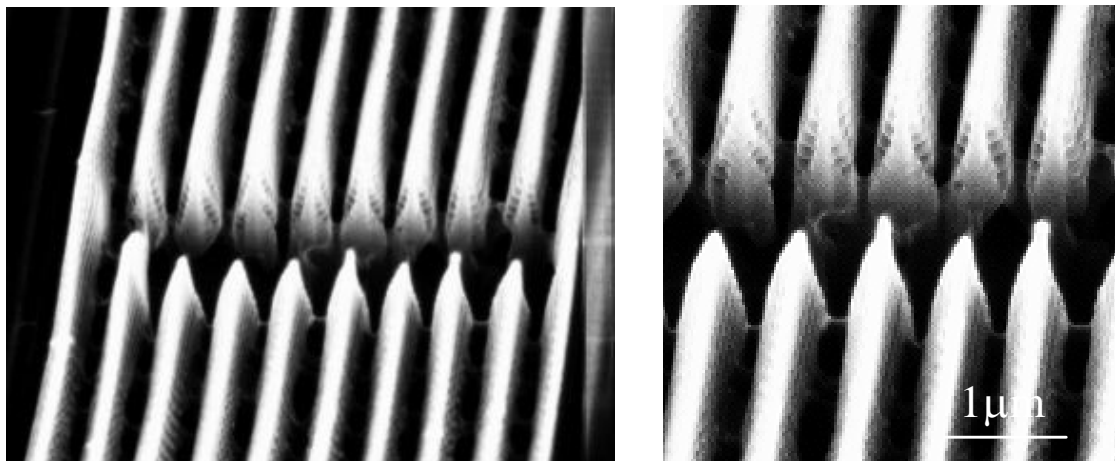


Fig. 1-6 Scanning ion microscopic image of cross-section of a scale of *Morpho menelous*

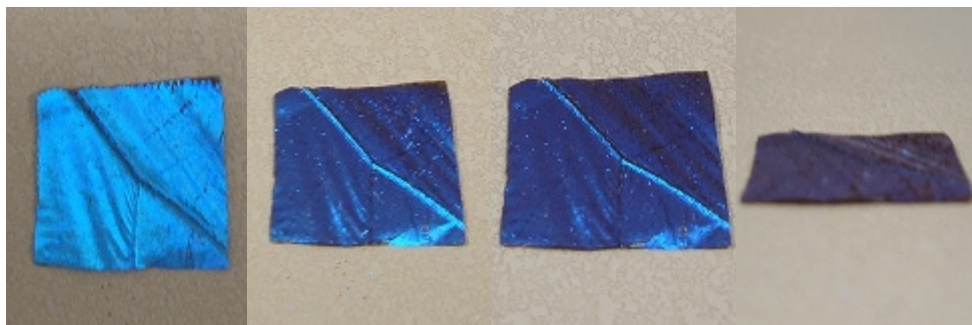


Fig. 1-7 Tilted wing of *Morpho menelous*

### 1-5 フォトニック結晶

フォトニック結晶とは光の波長オーダーの周期をもつ誘電体周期構造で、ある周波数をもち、ある方向に伝播する電磁波の通過を禁止する禁制帯（フォトニックバンドギャップ）をもつ<sup>[57,58]</sup>。1987年に Yablonovitch により 3次元誘電体周期構造からの自発放射が抑制されることが報告されてから<sup>[59-61]</sup>、微細加工技術の発展も手伝い、フォトニック結晶に関する研究が盛んに行われ、光共振器や光導波路、偏光子、スーパープリズム、バンドパスフィルター、低閾値レーザーなどへの応用が期待されている。

現在では実用化に至っている例もある<sup>[62,63]</sup>。フォトニック結晶の重要な特徴は、完全に光を閉じ込めたり反射したりできることである。条件によっては反射率 1 を実現でき、高度な熱ふく射特性制御への応用が期待される。

フォトニック結晶の熱ふく射特性制御への応用が研究されている。Narayanaswamy と Chen は数値解析によりタングステン-アルミナのナノ多層膜構造が近赤外での放射率の上昇の可能性を示した<sup>[64,65]</sup>。Lin と Fleming は“ウッドパイル”型と呼ばれる擬似的にダイヤモンド格子をもつ 3次元フォトニック結晶により近赤外波長選択放射を実現した。タングステンで作製された自立膜型の 3次元フォトニック結晶をジュール加熱すると、フォトニック結晶からの放射は、普通赤外領域は完全フォトニックバンドギャップにより抑制され、バンド端の近赤外領域で黒体放射強度まで上昇することを実験的に明らかにした。これを熱光起電力発電のための波長選択エミッターに応用、高効率な発電を実現した<sup>[66-69]</sup>。さらに正確な放射率の測定<sup>[70]</sup>やフォトニック結晶からの放射の計算の理論的アプローチ<sup>[71]</sup>を報告している。

微細加工技術を駆使して作製されるフォトニック結晶は幅広い周波帯で完全フォトニックバンドギャップをもつなど、高性能な熱ふく射特性制御が可能で

ある．しかし，微細加工技術では，大面積にフォトニック結晶を作製することは困難である．さらに金属では高温かつ空気中での使用は，酸化によるふく射性質の劣化や変形の問題があり難しい．これらの問題を解決するために，コロイド結晶に着目した．

### 1-6 コロイド結晶

コロイド結晶は，粒子直径のほぼ均一な誘電媒質の真球微粒子もしくは誘電媒質内に組み込まれた空孔の周期構造である<sup>[例えば 72-74]</sup>．コロイド結晶は溶剤に分散されたコロイド粒子に働く自由エネルギーを操作し，結晶構造を自己組織化させることにより作製される．これまでに様々なコロイド結晶の作製手法が報告されている．コロイド結晶の作製手法には，基板表面で気液界面を利用した2次元配列<sup>[75,76]</sup>や沈殿<sup>[77-80]</sup>，自然対流による気液界面での結晶化<sup>[73,81-84]</sup>，電気泳動<sup>[85, 86]</sup>，Langmuir-Blodgett 膜のディップコーティング<sup>[87]</sup>，インクジェット<sup>[88]</sup>，粒子流動層での表面修飾面への選択的結晶化<sup>[89]</sup>，フィルタリング<sup>[90]</sup>，テンプレート基板を使ったエピタキシャル結晶化<sup>[91,92]</sup>など，実に様々である．またコロイド結晶のバンド構造や光学特性についても理論的に明らかにされている<sup>[例えば 93,94]</sup>．

誘電体球の巨視的な周期構造は入射する光に対してブラッグ反射を引き起こすことから，熱ふく射の反射に応用できる．さらにコロイド結晶は，一般的な耐熱材料である酸化物により作製することができることから，熱ふく射特性の制御に有効である．断熱材に使用される酸化物の多くは赤外線に対して透明であり，その物性から熱ふく射の反射は期待できないが，生物の構造色のように，コロイド粒子の周期構造により熱ふく射の反射を実現することが可能である．

コロイド結晶の光学特性に関する報告は可視光域 - 近赤外を対象としたもの



は多いが、普通赤外域を対象とした研究はない。熱ふく射特性制御への応用を考えた場合、波長  $1\ \mu\text{m}$  から  $10\ \mu\text{m}$  程度の普通赤外域を制御することが重要となる。さらに定性的な反射率もしくは透過率の報告が多く、適切に反射率を示した報告は少ないのが現状である。熱ふく射特性の制御技術として導入するにあたり、まずコロイド結晶の赤外域での基礎的な熱ふく射特性を明らかにすることが先決である。

### 1-7 断熱材に関する技術動向とコロイド結晶の熱ふく射反射材料への応用

超断熱は熱エネルギーの輸送を極限まで抑えることにより実現される。熱エネルギーは熱伝導、対流熱伝達、ふく射伝熱により輸送され、微粒子系はこれらを複合的に抑制できる可能性がある。工業炉設計や断熱材の研究は歴史が深く、研究分野は多岐にわたる<sup>[95-97]</sup>。近年の報告に、熱伝導率の抑制に関して、Miyazaki らによりフォノンの平均自由行程以下の孔によりフォノン輸送が急激に抑制されうることが示された<sup>[98]</sup>。微粒子を用いることにより自動的に多孔構造となり、熱伝導も抑制できるかもしれない。微粒子を用いて開発された高性能な断熱材にマイクロサームがある<sup>[99]</sup>。“マイクロサーム”は静止空気の熱伝導率を下回る断熱性能をもつ。熱ふく射に対しては赤外線透過を抑制するために赤外吸収材料が使用されている。また NASA の開発した微粒子を用いた高性能断熱ペイント“スーパーサーム”がある<sup>[100]</sup>。このように微粒子を用いて高度な断熱性能が実現しうることが経験的に示されている。断熱材に使用されるような高密度粒子層におけるふく射輸送に関する研究も盛んに行われている<sup>[101-112]</sup>。しかしコロイド結晶のような粒子の規則配列に対するふく射特性は未だ明らかにされていない。

以上の断熱材における研究背景から、コロイド結晶による熱ふく射反射技術

はかつてない新しい技術であり，高温・酸化雰囲気での熱ふく射を反射することにより，さらなる断熱性能の向上が期待できる．

### 1-8 本論文の目的と概要

これまでに述べたように，熱ふく射の反射・遮蔽により断熱性能の向上が期待でき，それは材料表面のミクロな周期構造により熱ふく射特性を制御することにより実現可能である．そこで本研究では，生物のもつ構造色にヒントを得て，フォトリック結晶の知見を利用しながら，本来，赤外色をもたない酸化物でミクロ周期構造を生成，赤外線を反射する研究を行った．

第1章では，まず熱ふく射特性について概説した後，熱ふく射反射・遮蔽技術の必要性と，それに対するマイクロ/ナノ表面構造による熱ふく射特性制御の可能性と問題点を指摘した．次に熱工学分野における表面ミクロ周期構造による熱ふく射特性制御に関する研究の現状について述べ，表面ミクロ周期構造の大面積化の必要性を示した．一方，生物界に見られる微細構造によるふく射制御技術としてモルフォチョウの構造色を挙げた．その学術的アプローチとしてフォトリック結晶について概説，フォトリック結晶による熱ふく射特性制御の研究について説明した．そこでマイクロ/ナノ構造の大面積化と耐熱・耐酸化性に関する問題を解決できる技術がコロイド結晶であり，コロイド結晶の熱ふく射特性制御への応用の可能性と研究の現状について述べた．

第2章では，フォトリック結晶の熱ふく射特性制御への有効性を確かめるため，FIB-CVD を用いたフォトリック結晶の作製について述べる．まず数値解析によりフォトリック結晶の光学特性を予測，設計した後，FIB-CVD により3次元フォトリック結晶の作製とその赤外反射特性について述べる．

第3章ではシリカマイクロ粒子自己組織化周期構造の赤外反射特性について

## 第 1 章 序論

述べる．まず数値解析によりシリカマイクロ粒子自己組織化周期構造のフォトリックバンド構造を計算，結晶設計を行う．次にシリカマイクロ粒子自己組織化周期構造の作製とその顕微観察，および粒子直径の計測について説明する．FT-IR により垂直反射特性を測定，さらに周期構造の特性が鏡面反射方向にのみ現れることから指向鏡面反射特性を示す．コロイド結晶の光学特性を，スネルの法則を適用したブラッグの法則とスカラー波近似法，粒子層および基板内部における多重反射を考慮したふく射特性の計算を行い，測定結果との比較，考察を行う．また熱ふく射制御の機能性の向上のために作製した二層構造の反射特性や基板の影響についても述べる．

第 4 章ではシリカマイクロ粒子自己組織化周期構造の拡散反射特性について述べる．標準の FT-IR では拡散反射は測定できないため，拡散反射を測定するための開発した装置について説明する．垂直入射 - 半球反射の測定からシリカマイクロ粒子自己組織化周期構造の拡散反射特性を明らかにする．

第 5 章ではシリカマイクロ粒子自己組織化周期構造の透過特性について述べ，反射特性との関係を示す．

第 6 章では透過ふく射流束の測定からシリカマイクロ粒子自己組織化周期構造の熱ふく射反射効果について述べる．簡単なふく射伝熱の計算を行い，実験値との比較からシリカマイクロ粒子自己組織化周期構造による熱ふく射反射のメカニズムを明らかにする．

第 7 章ではシリカマイクロ粒子自己組織化周期構造の放射特性について述べる．放射測定のための装置を開発，シリカマイクロ粒子自己組織化周期構造の指向放射特性と放射強度分布を示す．

第 8 章では本論文の各章を総括する．

## 第 2 章

### FIB-CVD によるフォトリック結晶の作製

## 第2章 FIB-CVDによるフォトニック結晶の作製

## 2-1 はじめに

フォトニック結晶は光の伝播を禁止する周波数の禁制帯（フォトニックバンドギャップ）をもち、光導波路、光共振器、偏光子、スーパープリズムなど光デバイスに多大な興味注がれている。一方、赤外領域への応用も魅力的であり、波長選択的な放射の制御から、波長選択加熱、熱光起電力発電など、またフォトニックバンドギャップを利用した熱ふく射の閉じ込めなどへの応用が期待される。

熱工学ではこれまでにマイクログルーブやマイクロキャビティといった2次元周期構造からの放射がよく議論されてきた。サンディア国立研究所のLinのグループはウッドパイル型の3次元フォトニック結晶を熱ふく射特性制御に応用、高度な波長選択放射を実現した<sup>[5]</sup>。しかし赤外域を対象としたフォトニック結晶の研究はまだ少ないのが現状である。それには、微細加工技術による3次元フォトニック結晶の作製が困難であることが挙げられる。

これまでに様々な3次元フォトニック結晶の作製手法が提案されてきた。フォトニック結晶の研究初期にはドリル加工<sup>[113]</sup>で作製され、擬似的に面心立方格子をもつYablonoviteと呼ばれるフォトニック結晶が提案された。微細加工技術の進歩とともに、シリコンマイクロマシニングプロセス<sup>[114]</sup>やウエハ接合<sup>[115]</sup>、リソグラフィ技術<sup>[116]</sup>などにより作製されるようになった。微細加工技術は、小さいまでも精巧なフォトニック結晶が作製することができる。

本研究ではフォトニック結晶の熱ふく射特性制御への有効性を確かめるため、まず集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)を用いた化学蒸着法(Chemical Vapor Deposition: CVD)によりフォトニック結晶の作製を試みた。FIB-CVDは任意領域に選択的に蒸着できるため、任意の結晶構造を作製できる。

まずフォトニック結晶の周期性（格子定数と充填密度）と光学特性の関係を

数値解析により予測した．次に設計されたフォトニック結晶を FIB-CVD により作製，顕微 FT-IR を用いて反射スペクトルを測定した．

## 2-2 数値解析

### 2-2-1 数値解析の条件

フォトニック結晶のフォトニックバンド構造と光学特性を，伝達マトリクスを用いた解析プログラム<sup>[117]</sup>により計算した．計算対象の概念図を図 2-1 に示す．計算対象はカーボンを下地として，直径  $d \mu\text{m}$  の真空の球が格子定数  $L \mu\text{m}$  で単純格子状に配列したフォトニック結晶である．計算では低エネルギー電磁波に対するカーボンの誘電定数  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  ( $\varepsilon' = 5.636$ ,  $\varepsilon'' = 4.748 \times 10^{-5}$ ) を使用した<sup>[118,119]</sup>．簡単のため誘電率の周波数依存は無視してある．フォトンの分散関係の計算において，強い吸収はバンド構造の計算ができなくなるため，誘電率は実部のみを使用した．この近似がフォトニック結晶の光学特性の評価における妥当性は文献[57]においても確認されている．

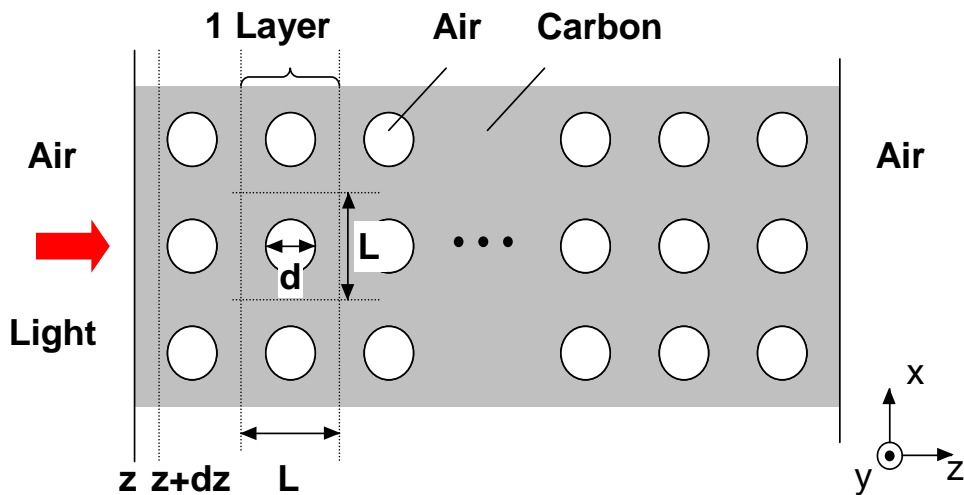


Fig. 2-1 Numerical simulation model

### 2-2-2 数値解析の結果

いくつかの条件におけるフォトニック結晶の分散関係を計算した。電磁波の入射方向は図 2-1 に示すように  $z$  方向とする。まずフォトニックバンド構造における充填密度と格子定数の影響を調べた。格子定数  $L$  を  $5 \mu\text{m}$  で一定として、充填密度  $d/L$  を  $0.1, 0.5, 0.9, 1.0$  としたときの計算結果を図 2-2 に示す。 $L=5 \mu\text{m}$ ,  $d/L=0.1$  のとき、 $E=0.5 \text{ eV}$  あたりにミニギャップが現れる。ミニギャップは  $d/L=1.0$  あたりで著しく広がる。充填密度を  $d/L=0.5$  で一定として格子定数  $L$  を  $2, 3, 5, 10 \mu\text{m}$  としたときの計算結果を図 2-3 に示す。最初のミニギャップが起こったところのエネルギーは格子定数に反比例する。ミニギャップの位置を制御することにより、フォトニック結晶のふく射特性も制御することができる。さらに文献[120]からグラファイト (C) の誘電定数の実部は赤外域で  $6 \sim 9$  程度である。誘電定数が  $6, 7, 8, 9$  のときの計算結果を図 2-4 に示す。誘電率が大きくなるとバンドギャップの位置はエネルギーの低い方へシフトする。しかしながら、バンドギャップ位置は誘電率の変化に対してほとんど変化せず、反射スペクトルへの影響は小さい。

### 2-2-3 指向反射率

反射率の計算結果を分散曲線とともに図 2-5 に示す。格子定数  $L$  と充填密度  $d/L$  はそれぞれ  $L=5 \mu\text{m}$  と  $d/L=0.4$  とした。反射率はミニギャップの周波数で上昇する。なぜなら電磁波はフォトニック結晶を通過できないためである。したがってカーボンの指向ふく射特性は媒質中の周期的な構造のため変化されていることがわかる。周期の層数が増加すれば、周期構造の特徴も強調され、反射率は上昇する。



第2章 FIB-CVDによるフォトニック結晶の作製

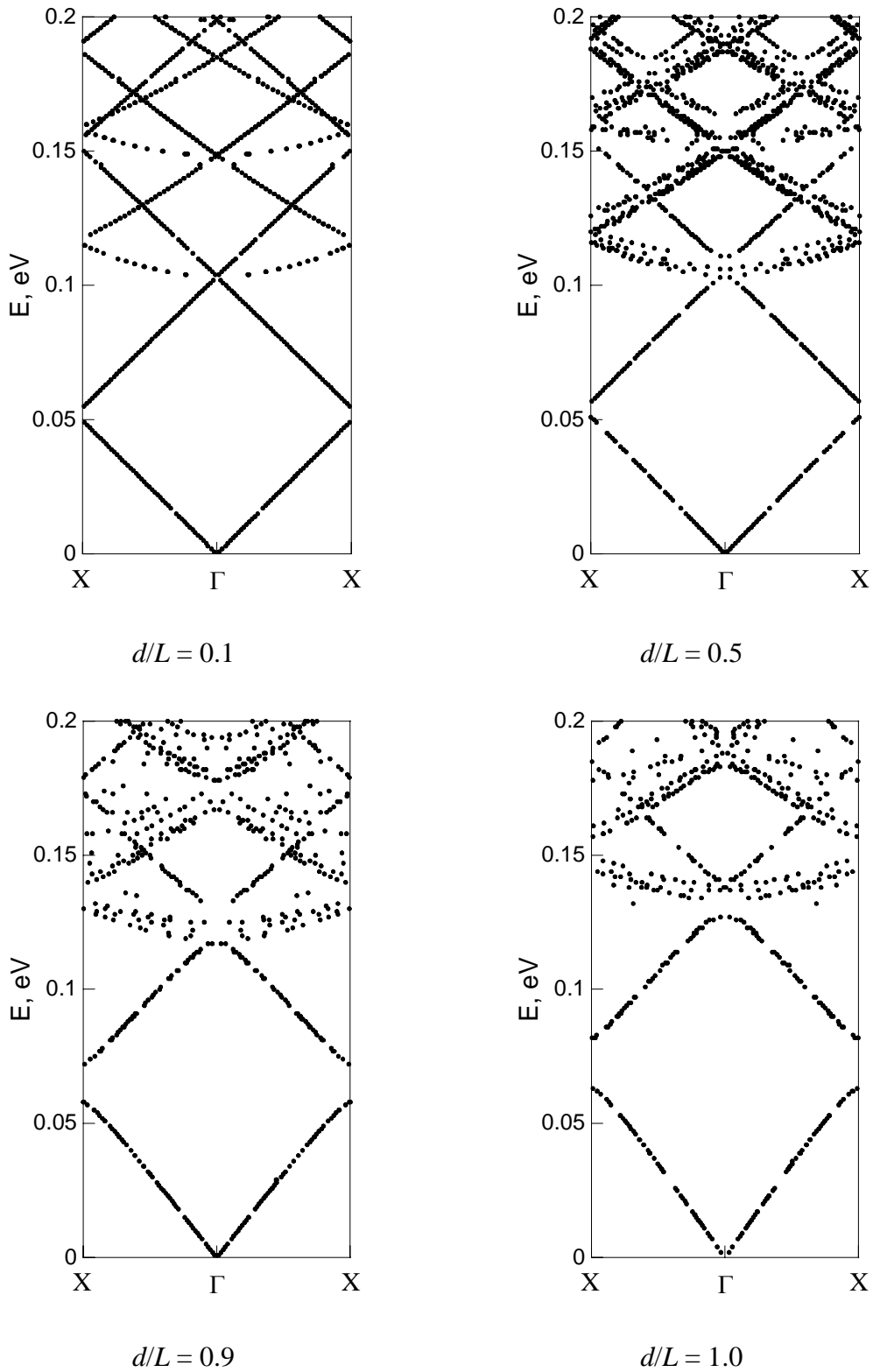
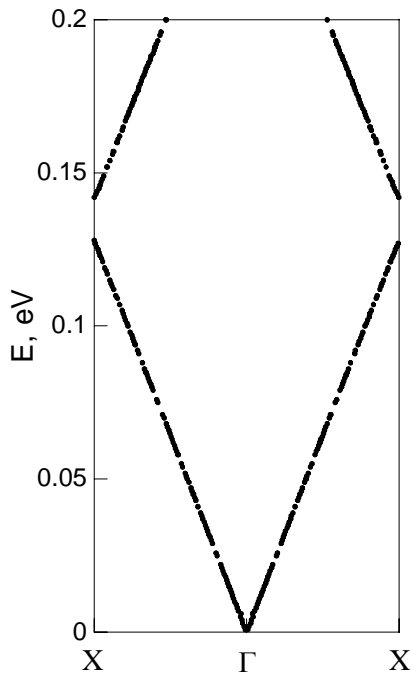
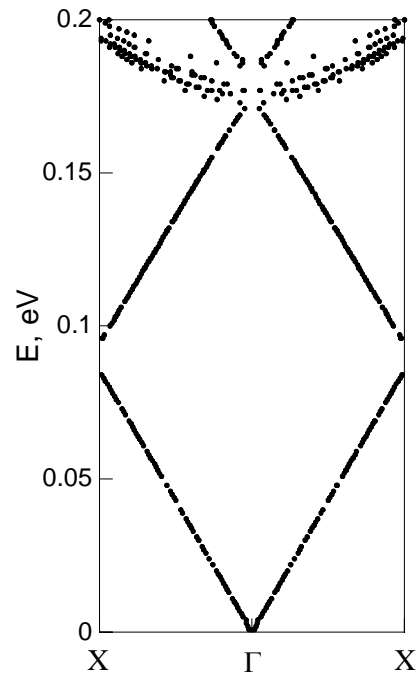


Fig. 2-2 Effect of packing density ( $L = 5 \mu\text{m}$ ,  $[001]$ )

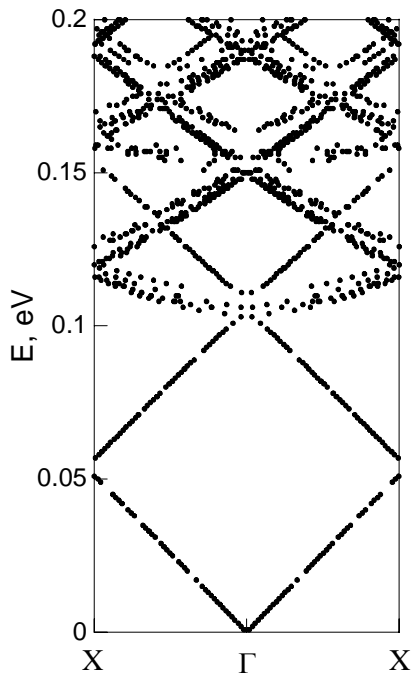
第2章 FIB-CVDによるフォトニック結晶の作製



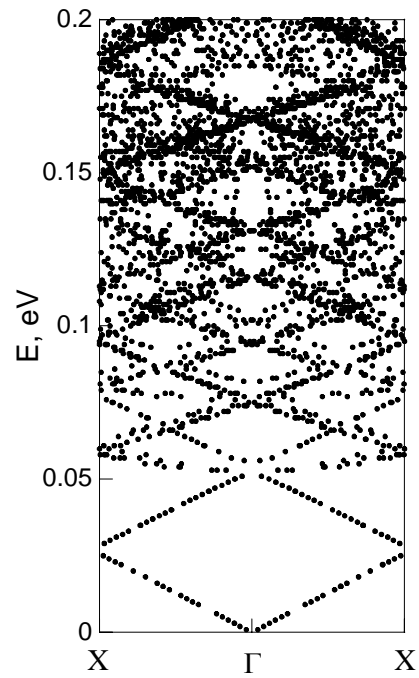
$L = 2 \mu\text{m}$



$L = 3 \mu\text{m}$



$L = 5 \mu\text{m}$



$L = 10 \mu\text{m}$

Fig. 2-3 Effect of lattice constants ( $d/L = 0.5$ , [001])

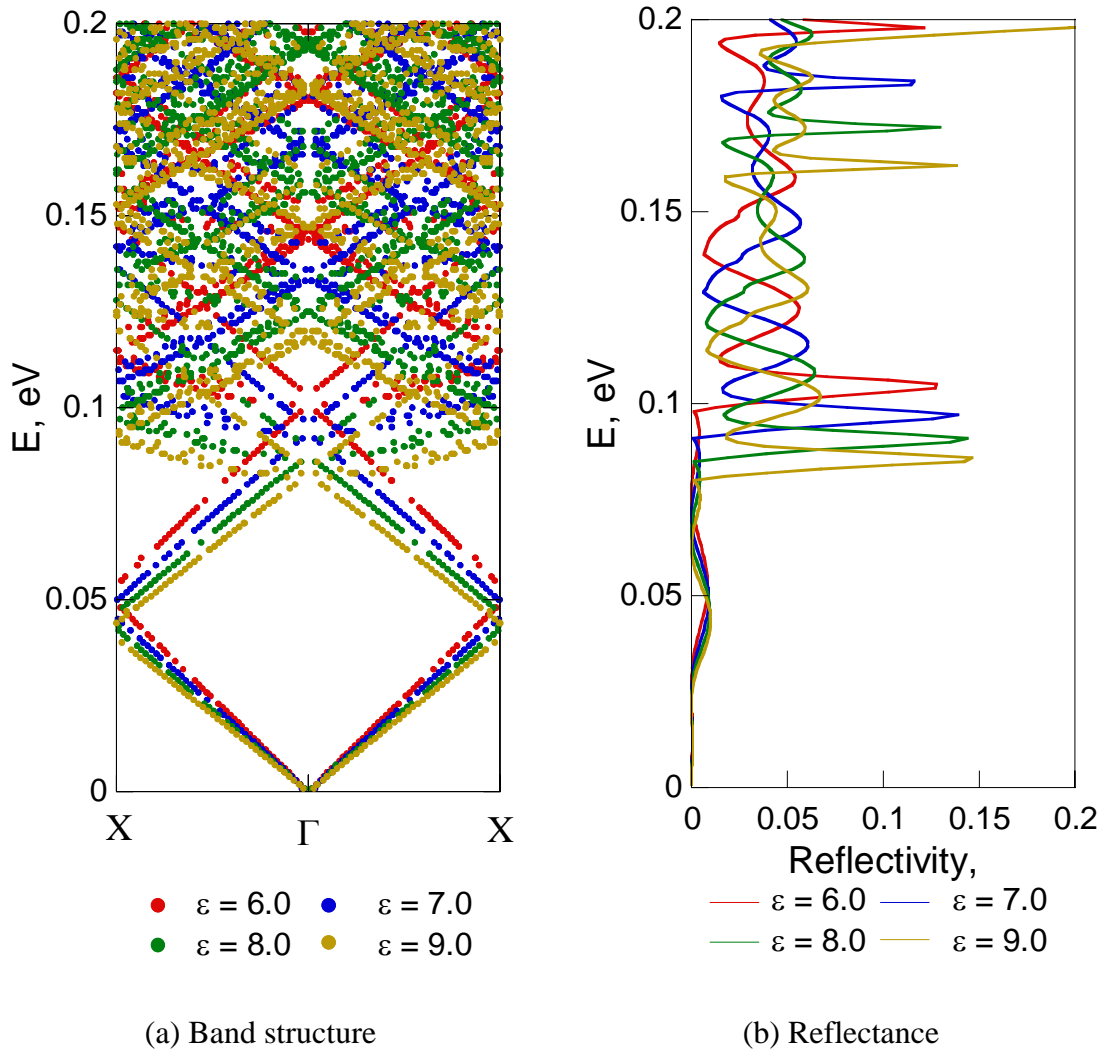


Fig. 2-4 Effect of dielectric constants

第2章 FIB-CVDによるフォトニック結晶の作製

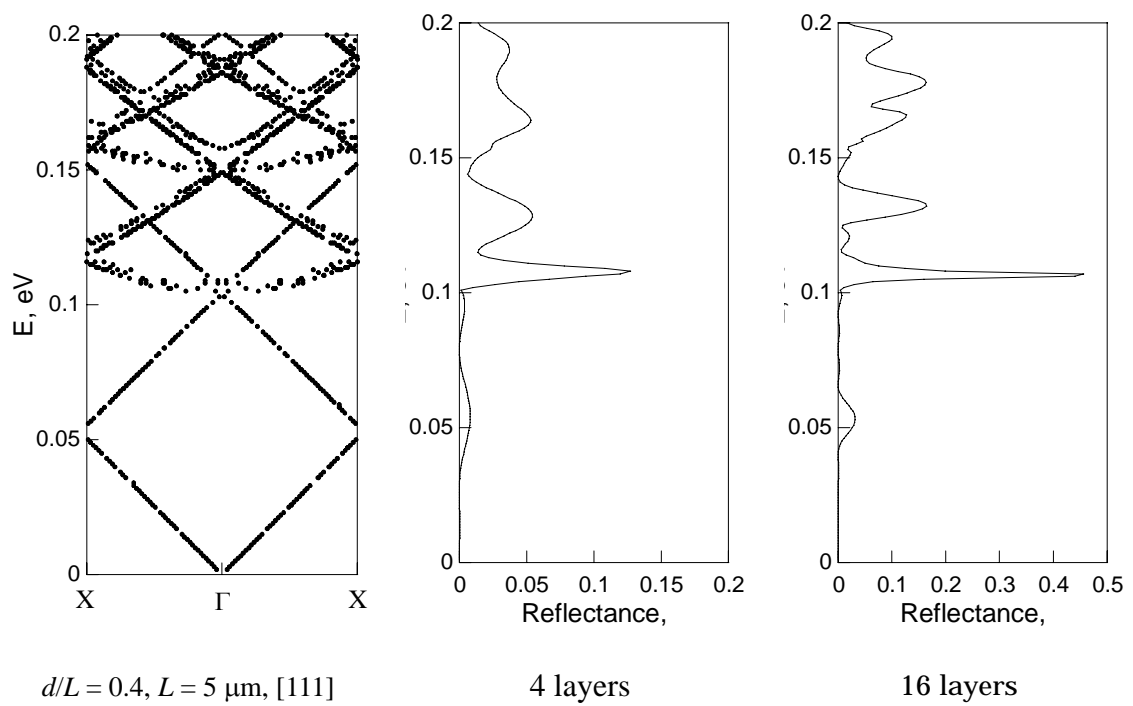


Fig. 2-5 Band structure for  $d/L = 0.4, L = 5 \mu\text{m}$  in  $[001]$  direction and the corresponding reflectance of 4 and 8 layered photonic crystals

### 2-3 フォトニック結晶の作製

#### 2-3-1 FIB-CVD

集束イオンビーム ( Focused Ion Beam: FIB ) ( JFIB-2300, SII ) 装置 ( 図 2-6 ) を用いて化学蒸着法 ( Chemical Vapor Deposition: CVD ) によりフォトニック結晶を作製した。本装置において蒸着材料は二種類、タンゲステン ( W ) もしくはカーボン ( C ) が選択できる。原料はそれぞれタンゲステンカルボニル (  $W(CO)_6$  ) とフェナントレン (  $C_{14}H_{10}$  ) である。原料の化合物ガスをガス銃先端から試料表面に吹き付け、任意の選択領域に成膜を行うことができる。一次イオンを試料に照射すると二次電子が発生、これが化合物ガスの分解に寄与し、化合物ガスが気体成分と固体成分に分離、固体成分は試料表面に堆積する ( 図 2-7 ) <sup>[121]</sup>。FIB-CVD を使用する利点は、任意の結晶構造を作製できることである。

第2章 FIB-CVDによるフォトニック結晶の作製



Fig. 2-6 Scanning ion microscope

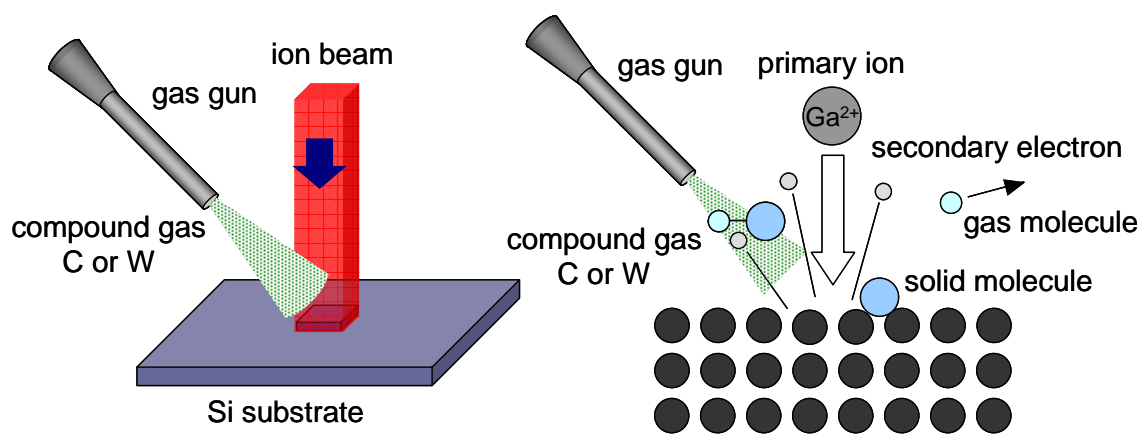


Fig. 2-7 Schematic of chemical vapor deposition

### 2-3-2 FIB-CVDによるフォトニック結晶の作製

作製するフォトニック結晶を図 2-8 に示す。結晶構造は数値解析モデルではカーボン膜の中に空孔の単純格子をもつ構造であったが、作製の簡単化のため、カーボンを下地としてタングステンの単純立方格子をもつ構造を作製した。FIB-CVD では四角形の加工枠のみ設定可能であるため、原子形状はほぼ立方体となる。原子サイズは  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 、格子定数  $d/L$  は 0.4、原子数は  $10 \times 10$  を 3 層の 300 とした。

まずシリコン基板表面の  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$  の領域にカーボンを  $1.5\ \mu\text{m}$  の厚さで蒸着、その上に  $10 \times 10$  個のタングステン原子をひとつずつ作製した。次に再びカーボンを  $3\ \mu\text{m}$  の厚さで蒸着、その上にタングステン原子配列を作製、これをもう 1 回同じ工程を繰り返し、最後にカーボンを  $1.5\ \mu\text{m}$  の厚さで蒸着した。層と層の間の原子位置は、サンプル周辺に設けた穴をターゲットとして合わせた。最後のカーボン層の蒸着前のサンプルを図 2-9(a)、完成したフォトニック結晶を図 2-9(b)に示す。

数値解析結果から格子定数  $d/L=0.5$  のときミニギャップが最大となることがわかったが、 $d/L=0.5$  でタングステン原子を作製すると、原子の作製中に隣の原子に影響を及ぼし原子形状が変形してしまうという問題が生じたため、 $d/L=0.4$  でフォトニック結晶を作製した。

第2章 FIB-CVDによるフォトニック結晶の作製

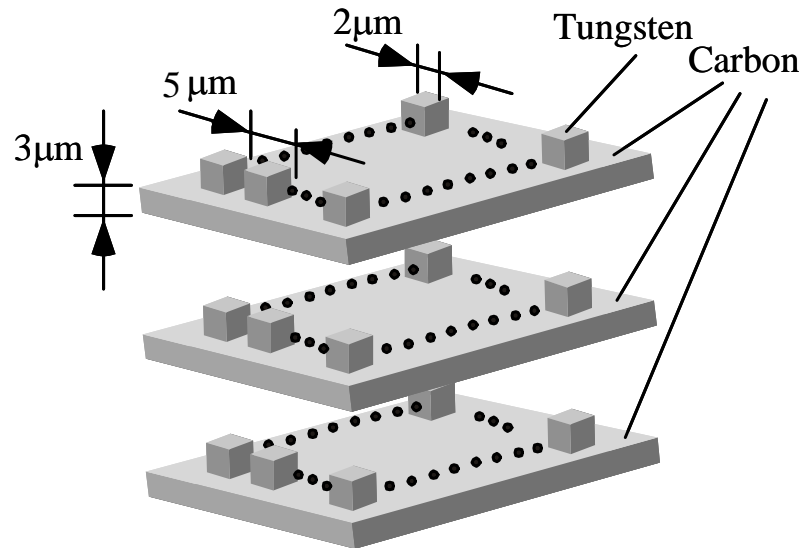


Fig. 2-8 Fabrication process of photonic crystal

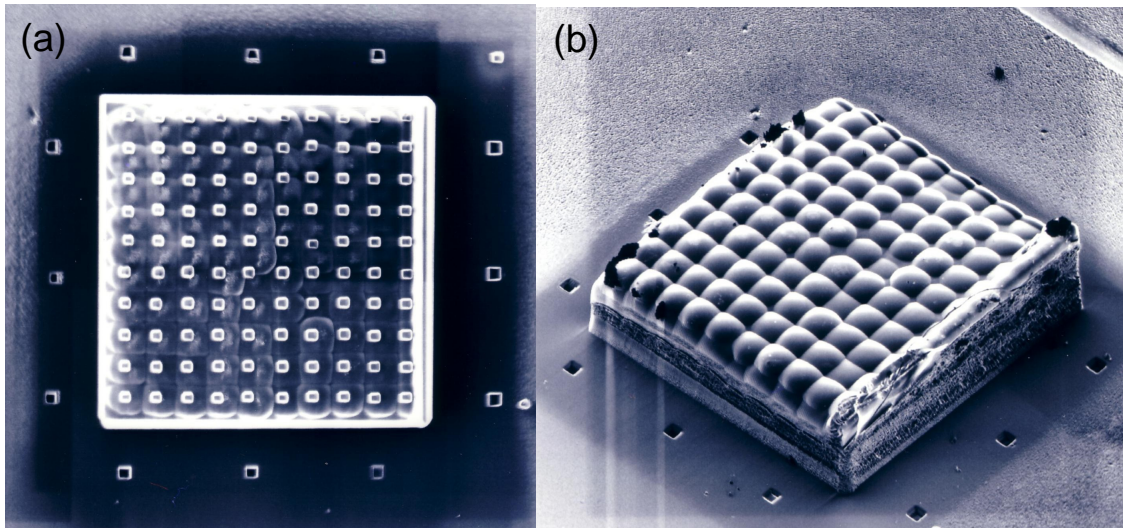


Fig. 2-9 The 3D photonic crystals fabricated by FIB-CVD



#### 2-4 反射スペクトルの測定と考察

サンプルの反射スペクトルを顕微 FT-IR( Micro FT/IR-300, 日本分光 ) ( 図 2-10 ) により測定した。装置の光学系の概略図を図 2-11 と図 2-12 に示す。まず焦点位置を基板表面に合わせる。CCD カメラを通して顕微画像を直接観察できる。基板表面の傷などを目印にして、目印がクリアに見えるステージ高さに調節する。光源から放射された光は、カセグレン鏡を介して入射角度  $20^\circ$  ( 方位角  $20^\circ$  , 天頂角  $360^\circ$  ) でサンプルに入射する。反射した光は再びカセグレン鏡を介して検出器に導かれる。サンプルはサンプルステージの貫通孔状に置かれ、透過光は貫通孔を通過して下に抜けるため、サンプルステージとの光の相互作用は考慮しなくてよい。反射測定の場合、透過光は測定されない。放射源は特殊ニクロム線、検出器は MCT ( Mercury Cadmium Tellurium ) で、測定可能波数 ( 波長 ) 域は  $5000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  (  $2\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$  ) である。横軸の分解能は  $4\text{ cm}^{-1}$  である。照射領域はアパーチャーを絞り、サンプルの作製領域である  $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$  に合わせた。測定は空気中で行われる。測定波数域には水蒸気 (  $3000\text{ cm}^{-1}$  台,  $2000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  ) と二酸化炭素 (  $2350\text{ cm}^{-1}$  および  $670\text{ cm}^{-1}$  付近 ) の吸収帯が存在する<sup>[122]</sup>。それらの影響をキャンセルするため、サンプルの反射率  $R(\lambda)$  はシリコン基板の反射強度  $I_{\text{sub}}(\lambda)$  に対するサンプルの反射強度  $I_{\text{smp}}(\lambda)$  の相対反射率で示す。

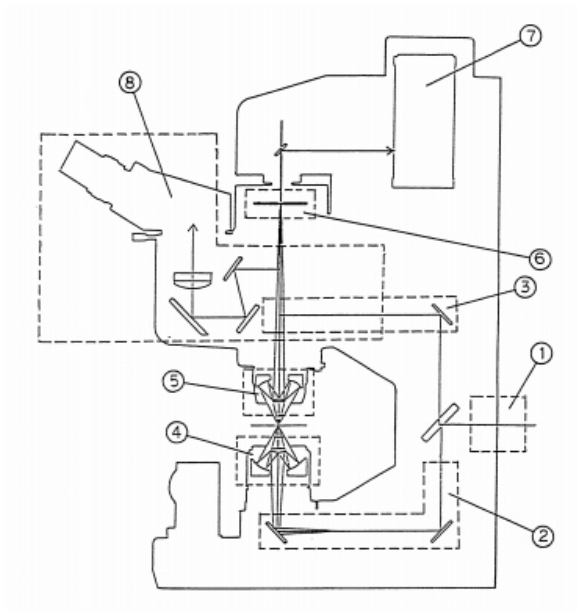
$$R(\lambda) = \frac{I_r(\lambda)}{I_{\text{sub}}(\lambda)} \quad (2-1)$$

まずシリコン基板の反射強度  $I_{\text{sub}}(\lambda)$  を測定、次にサンプルの反射強度  $I_{\text{smp}}(\lambda)$  を測定する。

## 第2章 FIB-CVDによるフォトニック結晶の作製



Fig. 2-10 Microscopic FT-IR spectrometer (Micro FT/IR-300, JASCO)



干渉計からの干渉光の導入光学系  
透過測定のための光学系  
反射測定のための光学系  
試料に干渉光を集めるための鏡  
試料を透過または反射した光束をアパーチャに導く対物鏡  
試料の測定部位を選択するアパーチャ機構  
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  
測定部位を観察するための機構

Fig. 2-11 Optical system of Micro FT/IR-300

## 第2章 FIB-CVD によるフォトニック結晶の作製

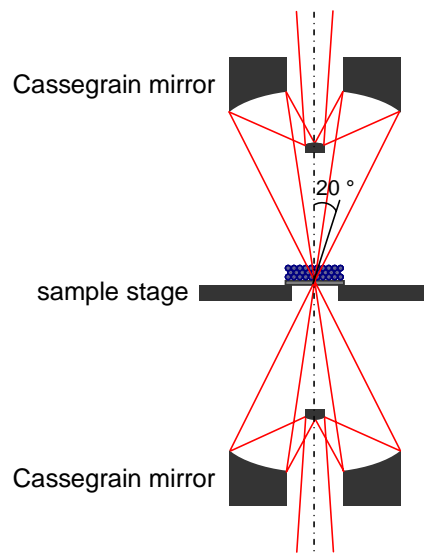


Fig. 2-12 Optical system of the measurement of reflection or transmission

計算結果との比較のため，波数  $k$  からエネルギー  $E$  に換算する．

$$E = h\nu = h \frac{c_0}{\lambda} = hc_0 k \quad (2-2)$$

ここで  $h$  はプランク定数， $c_0$  は真空中の光速である．

顕微 FT-IR により測定されたサンプルの反射スペクトルと数値解析による計算結果を図 2-13 に示す．赤外波長域に反射率の振幅が現れ，測定結果と計算結果は設計された波数約  $900 \text{ cm}^{-1}$  で反射スペクトルのピークがおおよそ一致，フォトニック結晶により反射率が上昇していることが確認された．

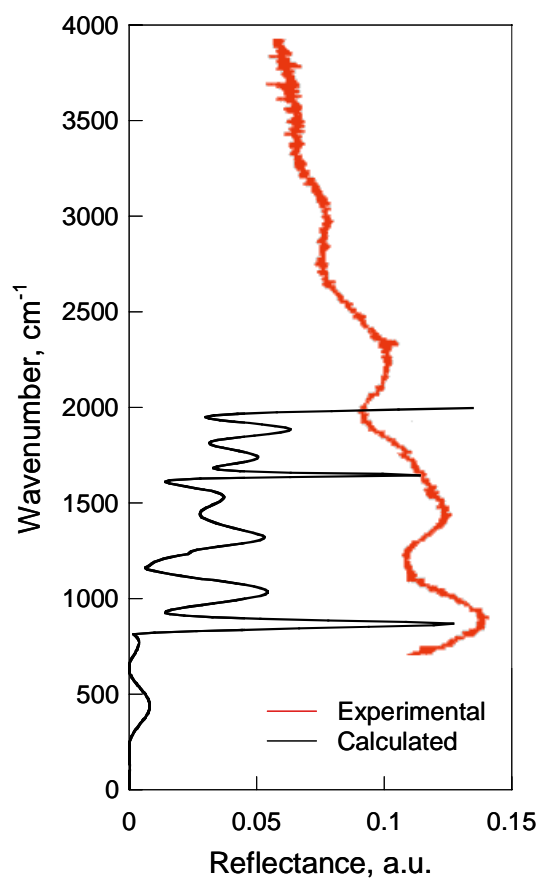


Fig. 2-13 Comparison of experimental and simulated result

### 2-5 まとめ

カーボン内に周期的に組み込まれた真空の球の単純格子をもつフォトニック結晶の数値解析を行い、カーボンのふく射特性において周期性の影響を調べた。格子定数  $L$  を一定として充填率  $d/L$  を変化させた場合、 $d/L$  の値が 1.0 のときエネルギーのギャップは最も広くなる。充填密度  $d/L$  を一定として格子定数  $L$  を変化させた場合、ギャップの位置は格子定数  $L$  に反比例する。また誘電定数が大きくなるとギャップの位置はエネルギーの低いほうへシフトするが、その位置はほとんど変わらず光学特性への影響は小さい。集束イオンビーム装置を用いて化学蒸着法によりカーボン薄膜中にタングステンの単純立方格子をもつフォトニック結晶を作製した。顕微 FT-IR を用いてフォトニック結晶の反射スペクトルを測定した結果、数値解析結果と定性的に一致、フォトニック結晶が熱ふく射特性制御に有効であることがわかった。

## 第 3 章

# 自己組織化周期構造の 反射特性

### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

#### 3-1 はじめに

第2章では数値解析による結晶設計から FIB-CVD を用いてフォトニック結晶を作製、赤外反射スペクトルを測定したところ、ほぼ設計通りの反射特性が得られ、フォトニック結晶の熱ふく射特性制御への応用の有効性を確認した。しかし、FIB-CVD では  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$  という極めて小さなフォトニック結晶を作製するにも多大な時間を要し、大面積にフォトニック結晶を作製することは非常に困難である。フォトニック結晶を熱ふく射特性制御に応用するためには大面積に周期構造を作製することが必須である。そこで本研究では、この問題を解決するために、微細加工技術を用いず、自己組織化により作製されるコロイド結晶に着目した。コロイド結晶は誘電体の巨視的な周期構造で、コロイド粒子の自由エネルギーを奪う処理による結晶構造の自己組織化を利用して大面積に微細な周期構造を作製することができる。コロイド結晶の研究は人工オパールの研究に始まり、可視-近赤外域における研究例は数多く存在する<sup>[例えば 72-74]</sup>。それに対して普通赤外域 ( $2.5\text{-}25\ \mu\text{m}$ <sup>[123]</sup>) を対象とした研究報告は存在しないのが現状である。さらに自己組織化周期構造の定量的な反射率を示した報告も少ない。熱工学では近赤外から普通赤外域 (波長にして  $1\ \mu\text{m}$  から  $10\ \mu\text{m}$ ) を取り扱うことが多く、さらに定量的な熱ふく射特性が要求される。自己組織化周期構造を熱ふく射特性の制御技術として確立するために、結晶設計や作製手法、熱ふく射特性の評価方法が要求される。

そこでこの章では、コロイド結晶による熱ふく射特性制御技術を確立するため、熱ふく射を制御するためのコロイド結晶の結晶設計から作製手法、FT-IR を用いた赤外反射率の測定と数値計算による光学特性について述べる。

まず解析ソフト MIT Photonic Band (MPB) を用いて解析したフォトニックバンド構造から結晶設計を行う。解析におけるパラメータや光学定数について詳し



く述べる．解析結果から，制御する波長域を考慮し，シリカ粒子の粒子直径を選定する．次に自己組織化周期構造の作製手法について述べる．本研究ではシリカマイクロ粒子を用い，粒子の最密単層膜を1層ずつ重ねる積層プロセスにより作製する．作製したサンプルを走査型イオン顕微鏡もしくは電子顕微鏡により観察，サンプルの特徴について述べる．また電子顕微鏡による粒子の観察画像から画像解析ソフトを用いた粒子直径計測について述べる．次にシリカマイクロ粒子最密構造の垂直反射スペクトルについて述べる．顕微 FT-IR (Micro FT/IR-300, 日本分光) を用いてほぼ垂直入射における鏡面反射スペクトルを測定，粒子直径と層数に応じた反射スペクトルの変化を示す．熱ふく射は実在面に半球状に入射し，半球状に反射されることから，サンプルのふく射特性の指向性を把握することは重要である．さらに周期構造の特徴は鏡面反射方向のみ表れることから，シリカマイクロ粒子最密構造の指向鏡面反射スペクトルについて述べる．入射角度可変装置を用いてさまざまな入射角度における鏡面反射スペクトルを示す．

コロイド結晶の光学特性を計算により導く．コロイド結晶においては，周期構造によるブラッグ反射，基板の影響による多重反射，粒子による光の散乱など，複雑な光学現象をともなう．これらを統一的に計算することは極めて困難である．そこで本研究では，周期構造による反射波長の特定と周期構造の層数に応じた反射スペクトルの変化，多重反射を考慮したふく射特性の数値計算により明らかにした．また単一粒径のシリカマイクロ粒子最密構造では反射波長範囲が狭いことが問題である．異径粒子層の積層構造<sup>[124]</sup>，異径粒子層のランダムな積層<sup>[87]</sup>，格子状に形成された粒子層<sup>[125]</sup>といった研究例があり，それぞれの構造の特徴をあわせもった光学特性が報告されている．そこで本研究では反射波長域を拡大するために，粒子直系の異なる単一粒径の層を積層した二層構造

の反射特性を示す．

最後に基板の反射スペクトルに与える影響について述べる．本研究において，シリカマイクロ粒子最密構造はシリコン基板上に作製しているが，シリカとシリコンの屈折率は異なるため，多重反射の影響が考えられる．そこで，基板をシリカとほぼ同じ屈折率であるガラスの薄板にした場合の反射スペクトルを示す．また多重反射を考慮した計算値と比較，測定される反射スペクトルについて考察を行う．

### 3-2 結晶設計

誘電体周期構造におけるマクスウェル方程式の有限周波数固有状態を計算するためのソフトウェア MIT Photonic Bands (MPB)<sup>[126]</sup>よりシリカマイクロ粒子最密構造の設計を行った。

計算対象は誘電体球の面心立方 (fcc) 格子の最密構造とした。本研究において、シリカマイクロ粒子最密構造はコロイド結晶の作製技術を用いて作製される。最密構造は、面心立方 (fcc) 格子 (ABCABC...), 六方最密 (hcp) 格子 (ABABAB...), その両方の混合の3つの積層構造を取り得る。実験的観察から fcc のほうが hcp より安定である<sup>[127,128]</sup>ことから fcc 格子を計算対象とした。

設定パラメータは球の無次元半径  $r/a$  と誘電率  $\varepsilon$  である。 $r$  は球の半径,  $a$  は fcc 格子の格子定数である。粒子の中心間距離を  $D$  とおくと、最密であることから  $D = 2r$ 。格子定数  $a = \sqrt{2}D = \sqrt{2} \cdot 2r$  となり、無次元半径  $r/a$  は 0.354 と計算される。シリカの誘電率  $\varepsilon$  は  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = (n^2 - k^2) + i(2nk)$  により表される。ここで物質の垂直反射率  $R_n$  は次式で与えられる<sup>[129]</sup>。

$$R_n = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2} \quad (3-1)$$

物質1を空気、物質2をシリカとする。空気の屈折率と消衰係数はそれぞれ  $n_1=1.0$ ,  $k_1=0$  とする。文献[130]からシリカの屈折率と消衰係数を図 3-1 に示す。式(3-1)により計算された垂直反射率  $R_n$  を図 3-2 に示す。図 3-2 から反射率の低い波長 8  $\mu\text{m}$  以下に着目すると、この領域におけるシリカの屈折率は約 1.4 である。消衰係数は  $10^{-2}$  から  $10^{-5}$  オーダーである。したがって屈折率を 1.4 とすると誘電率は 1.96 と計算される。

第3章 自己組織化周期構造の反射特性

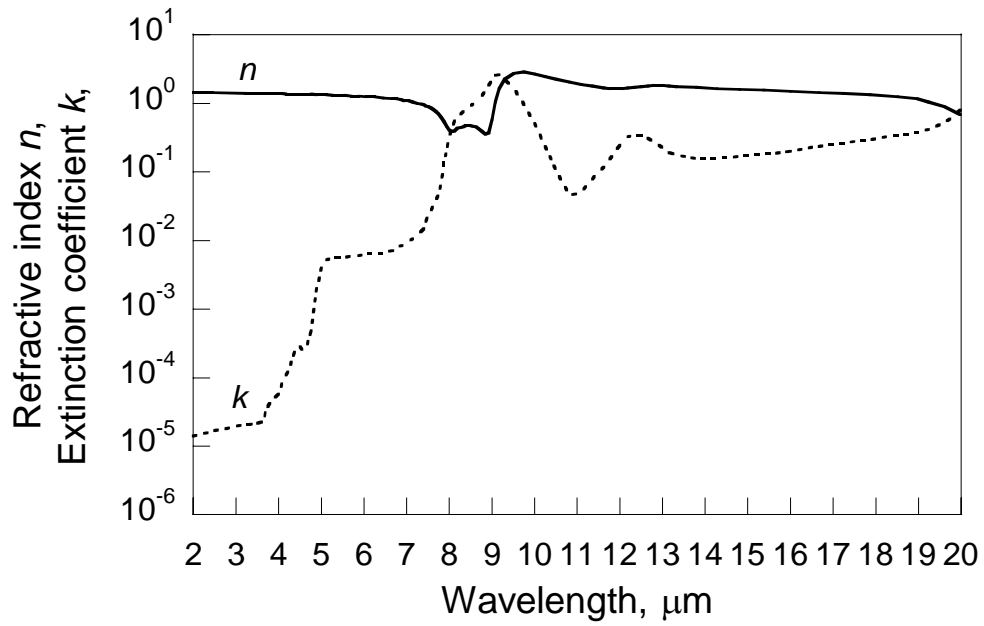


Fig. 3-1 Optical constants of SiO<sub>2</sub> (Glass)

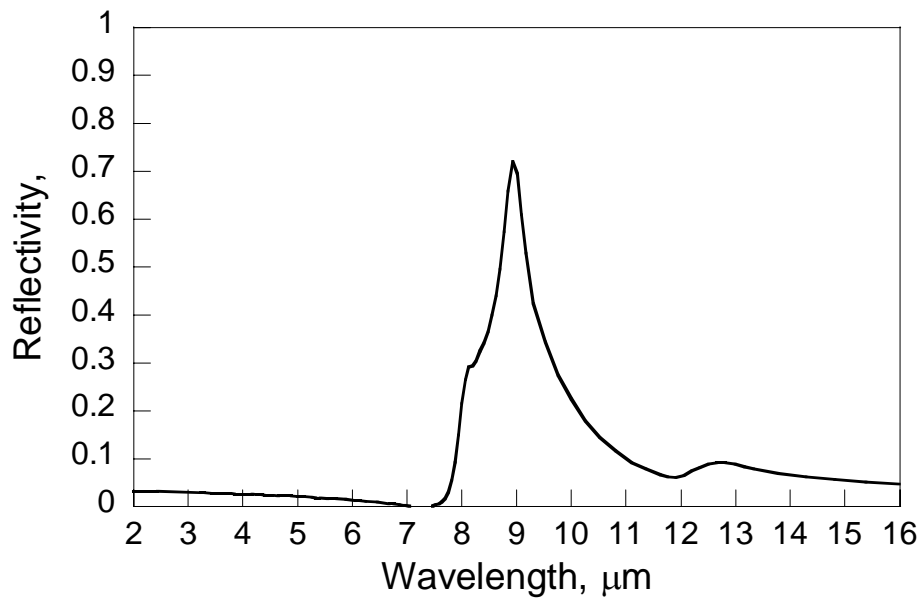


Fig. 3-2 The calculated reflectivity of SiO<sub>2</sub> glass

### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

MPBの解析結果を図3-3に示す。縦軸は無次元周波数 $\omega a/2\pi c$ 、横軸はfcc格子のブリルアンゾーンにおける $k$ 点である。fcc構造のブリルアンゾーンを図3-4に示す。実線と点線はそれぞれTM波とTE波を示している。図3-4から $\Gamma$ -L方向がfcc格子の[111]方向と一致する。計算結果から $\Gamma$ -L方向において、一次に $\omega a/2\pi c = 0.67$  ( $0.65 < \omega a/2\pi c < 0.69$ )と二次に $\omega a/2\pi c = 1.245$  ( $1.22 < \omega a/2\pi c < 1.27$ )にフォニックギャップが現れていることがわかる。 $\Gamma$ -L方向に現れたフォニックギャップにおける電磁波はfcc格子の[111]方向への伝播を抑制される。抑制される電磁波の波長 $\lambda$ と無次元周波数 $\omega a/2\pi c$ との関係は次式で与えられる。

$$\lambda = a / (\omega a / 2\pi c) = \sqrt{2} D / (\omega a / 2\pi c) \quad (3-2)$$

ここで $D$ は粒子中心間距離であり、最密構造であるので $D=d$ となる。

ここで一般的に使用される20 から1000 の熱源からの放射エネルギー分布(図1-1)を考慮すると、そのほとんどは波長1から10 $\mu\text{m}$ に存在する。そこでこの辺りの波長の熱ふく射を反射することを考慮、一次のフォニックギャップから、使用するシリカ粒子直径は1, 2, 3 $\mu\text{m}$ と決定した。

第3章 自己組織化周期構造の反射特性

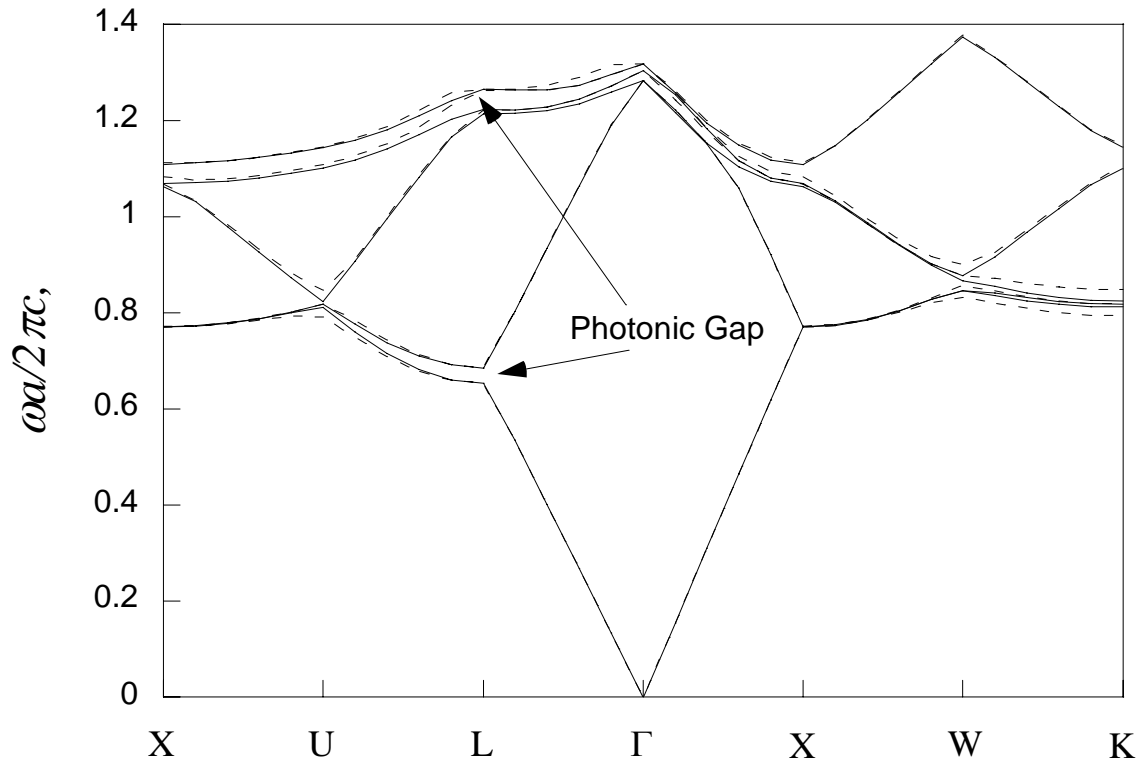


Fig. 3-3 Band structure of fcc lattice of spheres

( $\epsilon=1.96, r/a=0.354$ )

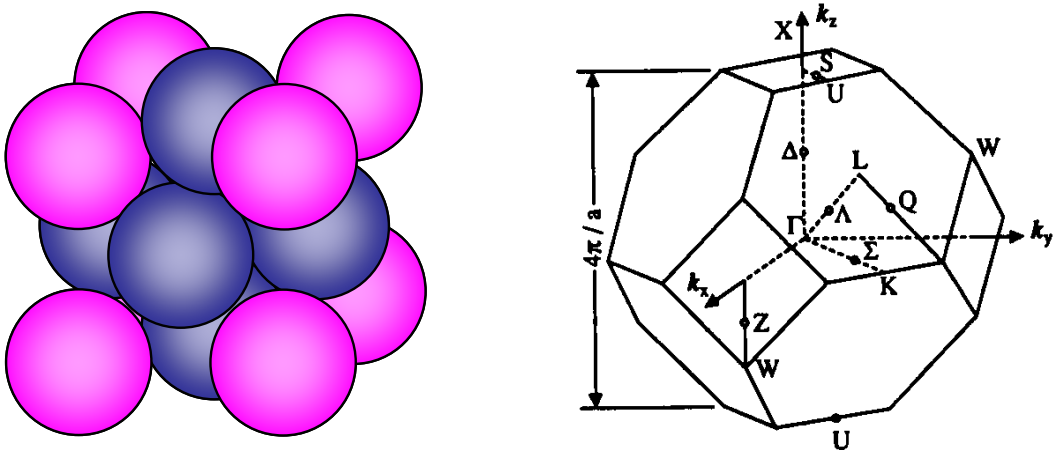


Fig. 3-4 The fcc lattice and Brillouin zone of fcc lattice

### 3-3 作製手法

シリカマイクロ粒子の単分散液と自己組織化周期構造の作製手法<sup>[131]</sup>は触媒化成工業より提供していただいた。作製装置の概略図を図 3-5 に示す。まず容器をよく洗って純水を満たす。水面は表面張力により盛り上がったりくぼんだりせずフラットになるように調節する。容器は廃液が少量で済むように小型のものを作製した。マイクロシリンジにより分散液を水面に滴下する。マイクロ粒子は沈殿しやすく、濃度や粒度分布に影響を与える。したがって使用前に単分散液を超音波にかけてシリカ粒子をよく分散させ、すばやく取り扱う。有機溶剤の蒸発とともに水面に徐々に単層膜が形成される。気液界面における粒子の2次元結晶化に関しては Denkov らの報告がある<sup>[75]</sup>。ハロゲンランプにより水面を照らすと単層膜が薄膜干渉により虹色に見えるので、膜の状態を注意深く確認しながら分散液を滴下する。白熱電球により溶剤の乾燥を調節する。単層膜が一面に形成されると、しばらく放置し有機溶剤を完全に蒸発させる。容器の底には排水口があり、コックを少し開き、ゆっくり水を抜いく。急速に抜くと単層膜が割れるので注意する。容器内にはわずかに傾けた台が設置してあり、そこに基板をあらかじめ置いておく。水を抜くことで単層膜が徐々に基板表面にプリントされる。しばらく放置して乾燥させた後、100 程度に加熱されたホットプレートの上で乾燥させる。容器をよく洗い、同じ操作を繰り返すことで、任意の層数の最密構造を作製することができる。サンプルの色は、1層のときオパールのような虹色をしている(図 3-6)。2層以上は白い。直径 5 cm のシリコンウエハに作製したサンプルを図 3-7 に示す。溶剤の MIBK は人体に有害であるため、防毒マスクと防護メガネ、耐薬性ゴム手袋を必ず着用する。廃液は適切に処理する。

作製したサンプルについて使用している粒子の種類や粒子直径、基板が異な

るので大きく3つに分類する．まず Sample A として粒子直径 1, 2, 3  $\mu\text{m}$  のシリカ粒子により 1, 2, 3 層のもの．基板はシリコンウエハ(片面鏡面, 直径 10 cm, 厚さ 0.5 mm) を使用している．次に Sample B として粒子直径 2, 3  $\mu\text{m}$  のシリカ粒子により 3, 5, 8, 10, 16 層のもの, 基板は約 10 mm  $\times$  10 mm にカットしたシリコンウエハ(両面鏡面, 厚さ 0.3 mm) を使用している．最後に Sample C として粒子直径 2  $\mu\text{m}$  と 3  $\mu\text{m}$  のシリカ粒子で 5, 10, 20 層のもの．基板はシリコンウエハ(直径 5 cm, 両鏡面, 厚さ 0.3 mm) のものを使用している．また二層構造として粒子直径 2  $\mu\text{m}$  のシリカ粒子層の上に粒子直径 3  $\mu\text{m}$  のシリカ粒子層をそれぞれ 4, 5, 8, 10, 16 層ずつもつサンプルを作製した．基板として使用するシリコンの光学定数を図 3-8 に示す．半透明な平行平板の反射率  $R$  と透過率  $T$  は次式から求められる<sup>[132]</sup>．

$$R = r \left[ 1 + \frac{(1-r)\tau}{1-r^2\tau^2} \right], \quad T = \frac{(1-r)^2\tau}{1-r^2\tau^2} \quad (3-3)$$

ここで  $r$  は界面の反射率で, 垂直入射の場合, 式(3-1)により与えられる． $\tau$  は減衰係数で, 垂直入射の場合, 次式により与えられる．

$$\tau = \exp(-4\pi kh/\lambda) \quad (3-4)$$

ここで  $k$  は消衰係数,  $h$  は平板の膜厚,  $\lambda$  は入射波長である．シリコン基板の反射および透過率を図 3-9 に示す．シリコンのシリコンは普通赤外域において反射率 0.46, 透過率 0.55 程度でほぼ一定であり, さらに吸収もほとんどなく測定スペクトルに強い影響を及ぼさない．さらにフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) やサファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ジンクセレン ( $\text{ZnSe}$ ) といった光学材料より安価であることからシリコンウエハを採用した．しかし屈折率が 3.42 程度とシリカの屈折率 1.4 と差があることから, 界面での多重反射の影響が予想される．そこで基板によるスペクトルの違いを調べるため, シリカとほぼ同じ屈折率と考えられるガラ



### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

ス薄板表面に粒子直径  $2\ \mu\text{m}$ -10 層と粒子直径  $3\ \mu\text{m}$ -10 層のものを作製した。作製したサンプルの一覧を表 3-1 に示す。

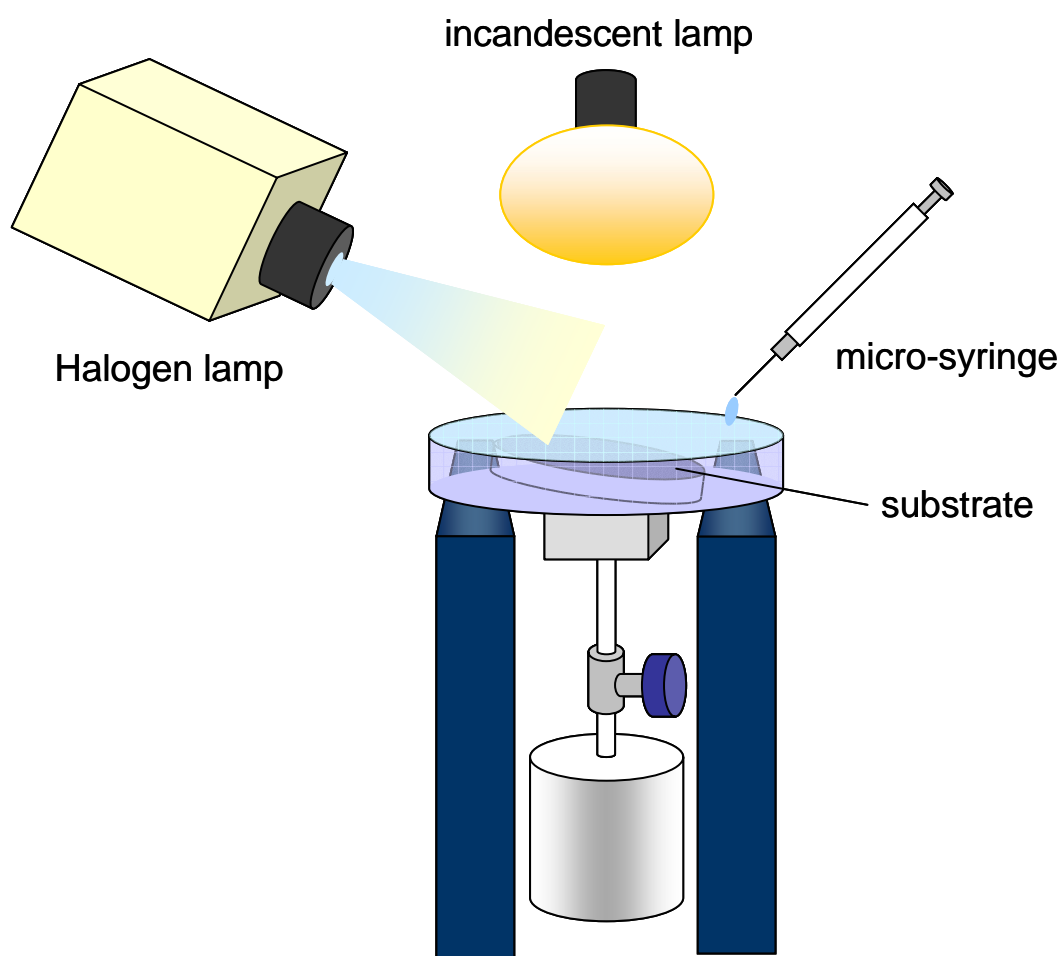


Fig. 3-5 Schematic of apparatus for the fabrication of samples

第3章 自己組織化周期構造の反射特性

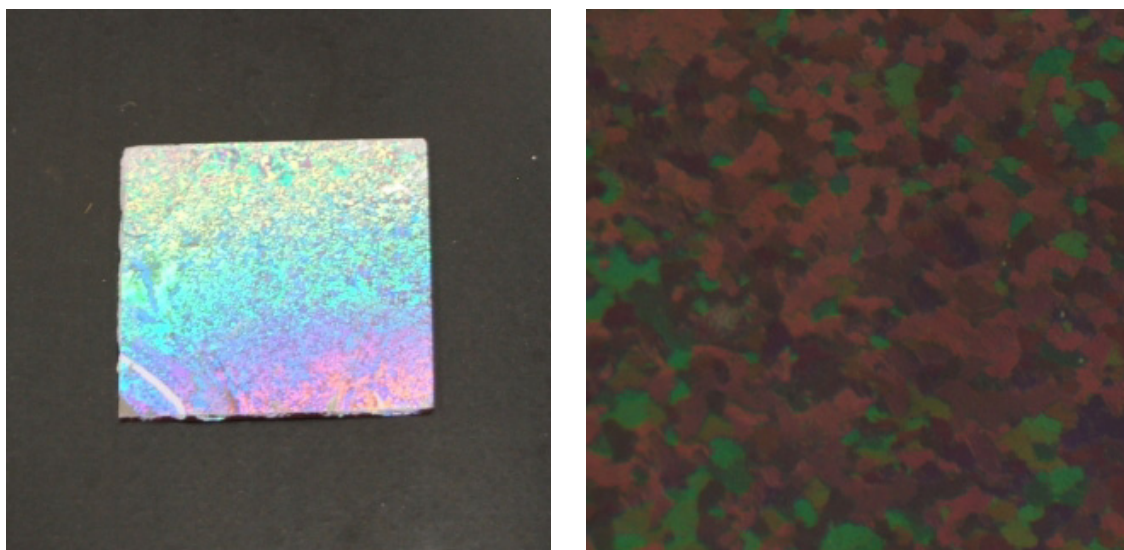


Fig. 3-6 Opal color of 1 layered close-packed structure of silica micro-spheres

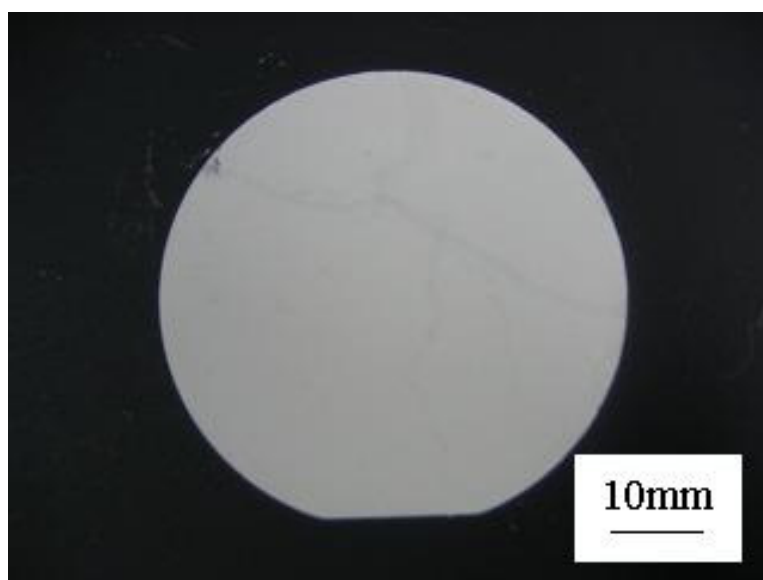


Fig. 3-7 Full image of a sample

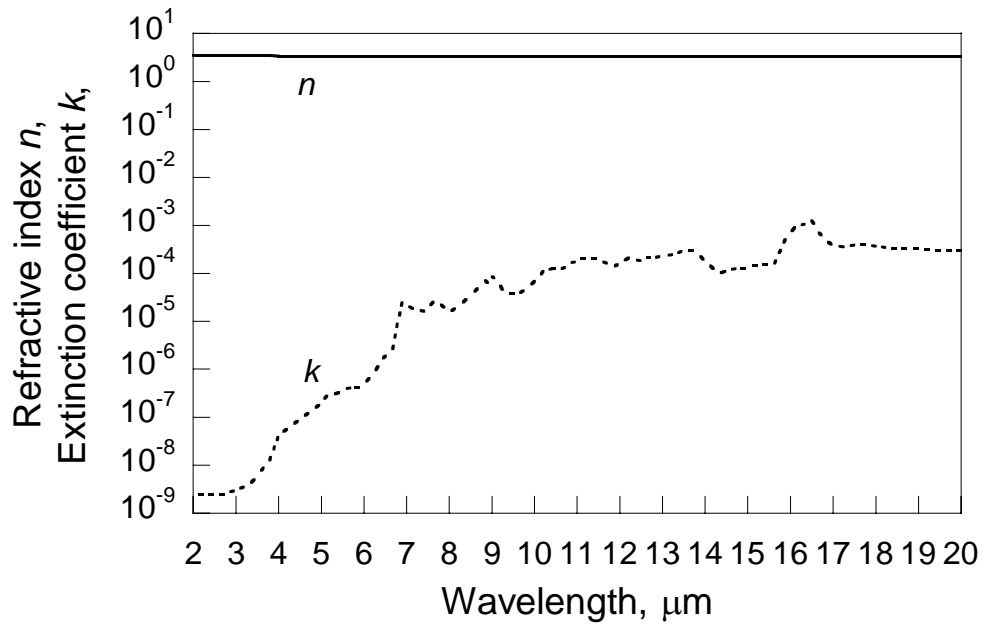


Fig. 3-8 Optical constants of silicon

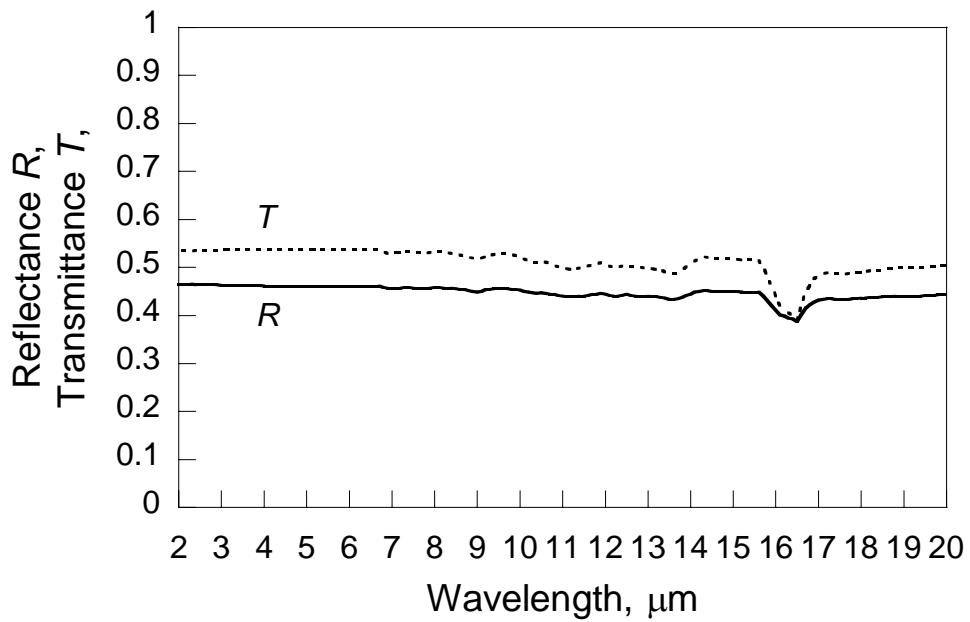


Fig. 3-9 The calculated spectral reflectance and transmittance of silicon wafer with 0.3  $\mu\text{m}$  thickness

### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

Table 3-1 Samples list

#### Sample A

Sphere size [ $\mu\text{m}$ ]	1	2	3
Number of layers	1, 2, 3	1, 2, 3	1, 2, 3

#### Sample B

Sphere size [ $\mu\text{m}$ ]	2	3
Number of layers	3, 5, 8, 10, 16	3, 5, 8, 10, 16

#### Sample C

Sphere size [ $\mu\text{m}$ ]	2	3
Number of layers	5, 10, 20	5, 10, 20

#### Double-layered structures

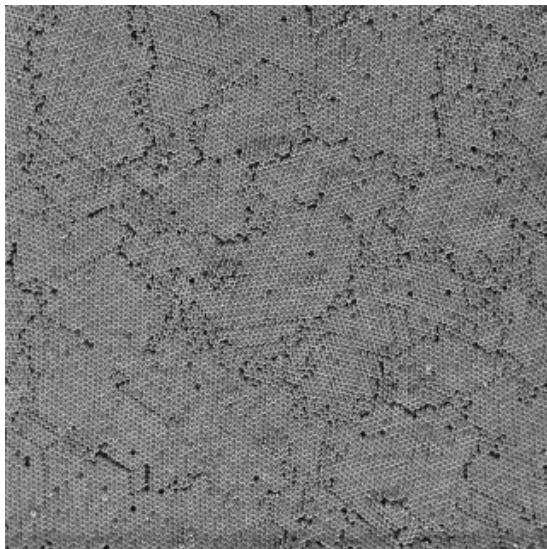
	Number of layers				
topside Sphere size: 3 $\mu\text{m}$	4	5	8	10	16
topside Sphere size: 2 $\mu\text{m}$	4	5	8	10	16

#### Glass substrate

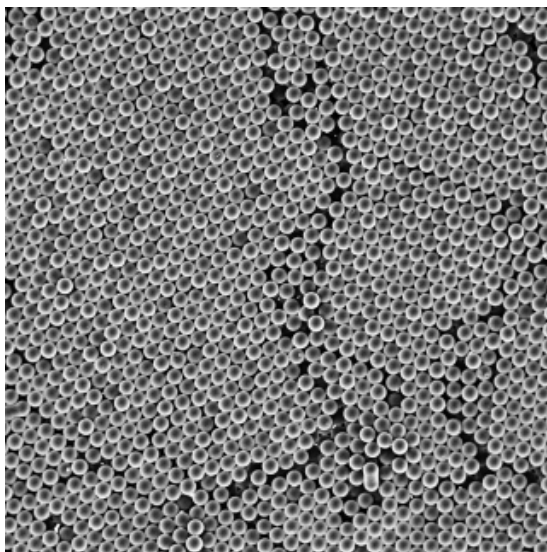
Sphere size [ $\mu\text{m}$ ]	2	3
Number of layers	10	4, 8, 9, 10

### 3-4 顕微観察

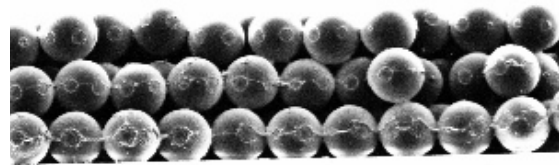
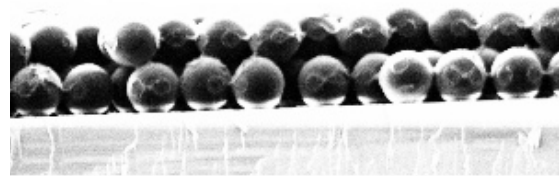
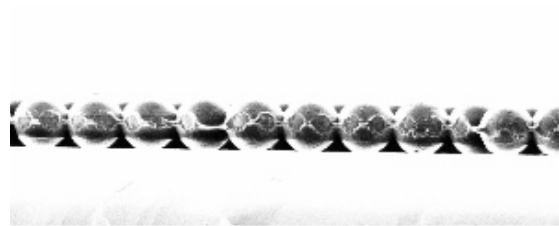
サンプルの表面および断面を走査型イオン顕微鏡 (Scanning Ion Microscope: SIM) (JFIB-2300, SII)により観察した。サンプルの SIM 画像を図 3-10 に示す。サンプルには格子欠陥や転移が見られるが、ほとんどの領域で最密構造を形成していることがわかる。断面観察から、層を重ねるごとに基板に垂直な結晶構造の[111]方向に結晶が成長している。形成された最密構造は、fcc と hcp が混ざった構造をしていると考えられる。積層数 10 層のサンプルの SIM 画像を図 3-11, 12 に示す。サンプル表面には多少うねりが見られるが、ほぼ均一な膜厚で作製されている。粒子直径により結晶構造に違いは見られない。積層構造の SIM 画像を図 3-13 に示す。写真は 2  $\mu\text{m}$ -10 層の上に 3  $\mu\text{m}$ -10 層を積層したサンプルである。断面画像から粒子直径 2  $\mu\text{m}$  の粒子層の上に粒子直径 3  $\mu\text{m}$  の粒子層が形成されている。



(a) 300  $\mu\text{m}$   $\times$  300  $\mu\text{m}$



(b) 100  $\mu\text{m}$   $\times$  100  $\mu\text{m}$



10 $\mu\text{m}$

(c) cross-section

Fig. 3-10 Scanning ion microscopic images

第3章 自己組織化周期構造の反射特性

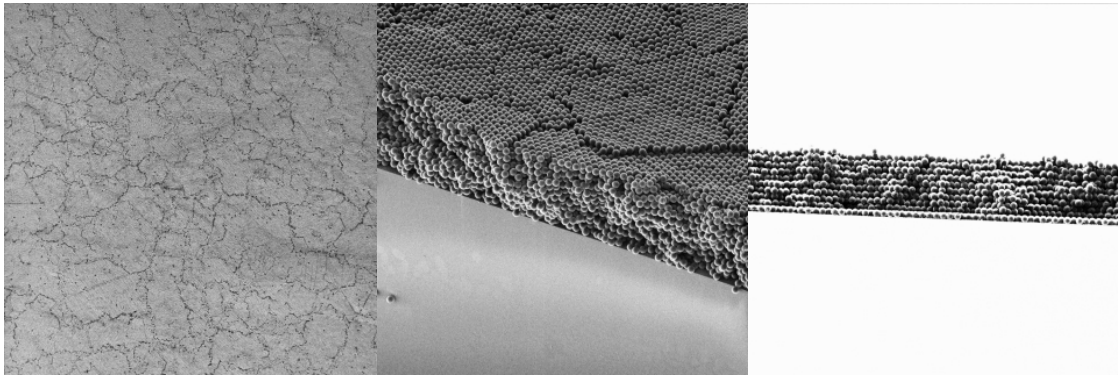


Fig. 3-11 SIM images of multi-layered structure;  $d: 2 \mu\text{m}$

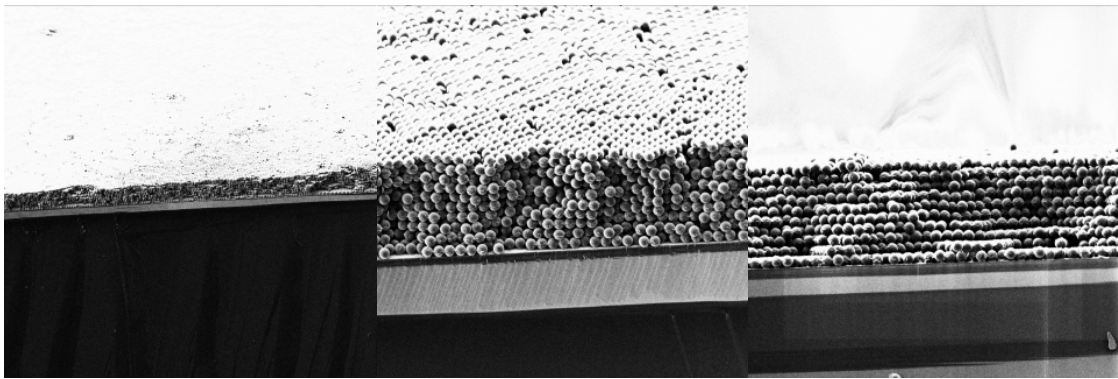


Fig. 3-12 SIM images of multi-layered structure;  $d: 3 \mu\text{m}$

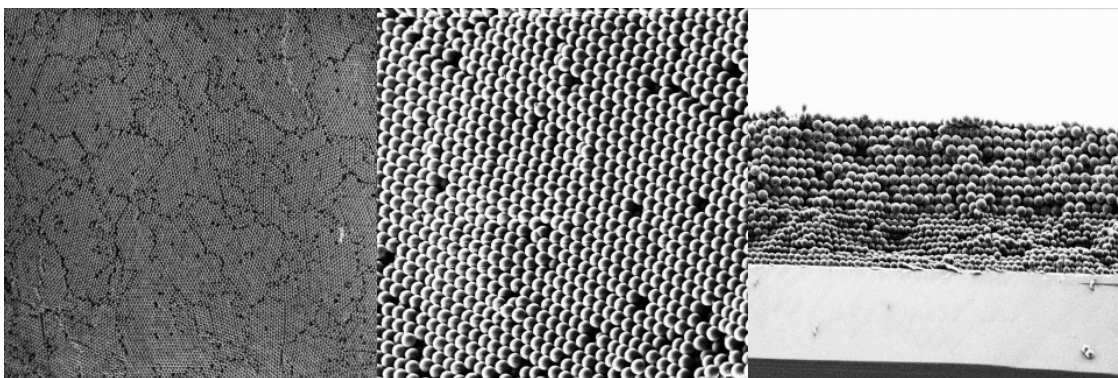


Fig. 3-13 SIM images of double-layered structure;  $3 \mu\text{m}$ -10 layers on  $2 \mu\text{m}$ -10 layers

### 3-5 粒子直径計測

走査型イオン顕微鏡画像 (SIM) もしくは電子顕微鏡 (SEM) によりサンプル表面を観察, 観察画像から画像解析ソフト (A 像くん, 旭化成エンジニアリング) を用いて粒子直径を計測した。粒子直径計測は 3-3 で述べた 3 つのサンプルの分類に則して述べる。SIM と SEM の観察装置の違いによる計測される粒子直径への影響はない。サンプルは表面観察をしやすいように, 表面にイオンスパッタ装置 (E101, HITACHI) (図 3-14) により金を蒸着, SIM (JFIB-2300, SII) もしくは SEM (S-3500N, HITACHI) (図 3-15) にて観察した。

まず Sample A は周期構造の SIM もしくは SEM 表面画像から測定した。計測した画像と粒度分布を図 3-16, 17, 18 に示す。粒子直径 1  $\mu\text{m}$  に対して, 計測粒子数 753 個で平均粒子直径は 1.14  $\mu\text{m}$  であった。粒子直径 2  $\mu\text{m}$  に対して, 計測粒子数 772 個で平均粒子直径は 2.07  $\mu\text{m}$  であった。粒子直径 3  $\mu\text{m}$  に対して, 計測粒子数は 983 個で平均粒子直径は 2.80  $\mu\text{m}$  であった。

次に Sample B も周期構造の SEM 表面画像から測定した。Sample B の粒子直径 3  $\mu\text{m}$  と Sample A の粒子直径 3  $\mu\text{m}$  は同一である。Sample B の粒子直径 2  $\mu\text{m}$  の SEM 画像と粒度分布を図 3-19 に示す。計測粒子数は 815 個で平均粒子直径は 2.08  $\mu\text{m}$  であった。

Sample C は分散液から抽出して計測した。まず分散液を超音波にかけてよく分散させた後, シリコン基板に 1 滴落とし自然乾燥させた。前述と同様に金を蒸着, SEM で観察した。画像は測定箇所が一ヶ所に集中しないように, 基板の上のさまざまな場所で撮影した。粒子直径計測において数枚の SEM 画像を計測, すべての計測結果を集計した。観察画像と計測結果を図 3-20, 21 に示す。粒子直径 2  $\mu\text{m}$  と粒子直径 3  $\mu\text{m}$  に対して計測個数はそれぞれ 3543 個と 2831 個, 平均粒子直径はそれぞれ 1.99  $\mu\text{m}$  と 2.99  $\mu\text{m}$  であった。



第3章 自己組織化周期構造の反射特性



Fig. 3-14 Ion sputter (E101, HITACHI)



Fig. 3-15 Scanning electron microscope (S-3500N, HITACHI)

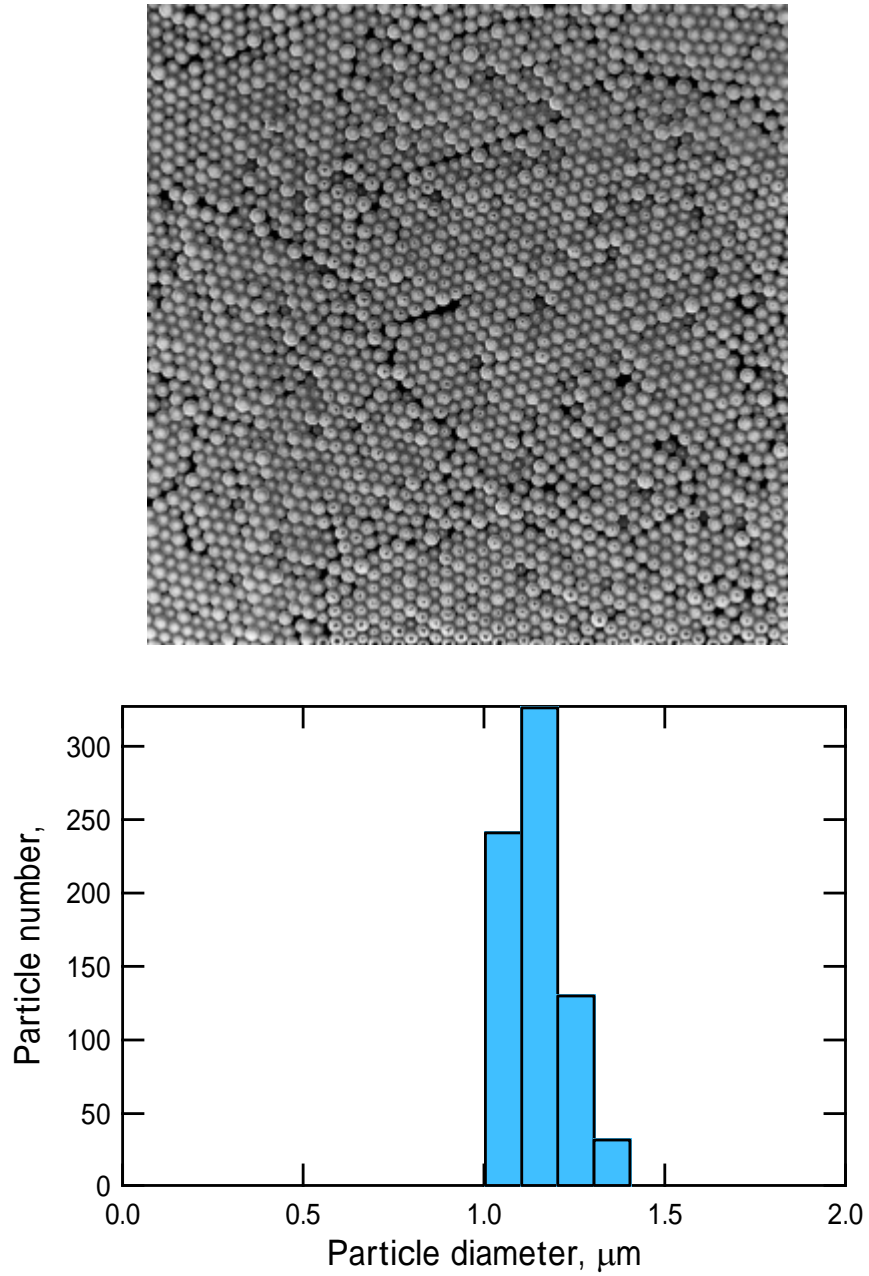


Fig. 3-16 SIM image of sample surface (Sample A,  $d$ :  $1\mu\text{m}$ ) and measured particle-size distribution

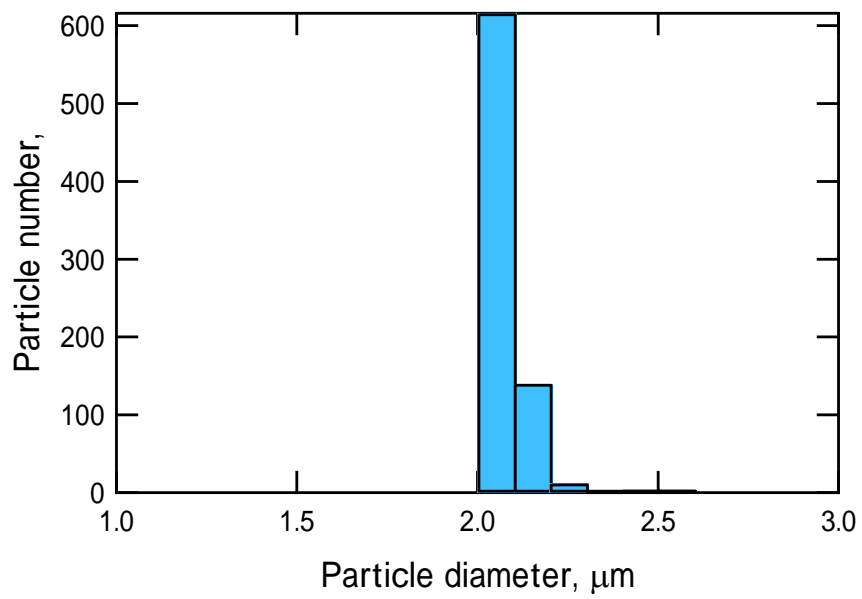
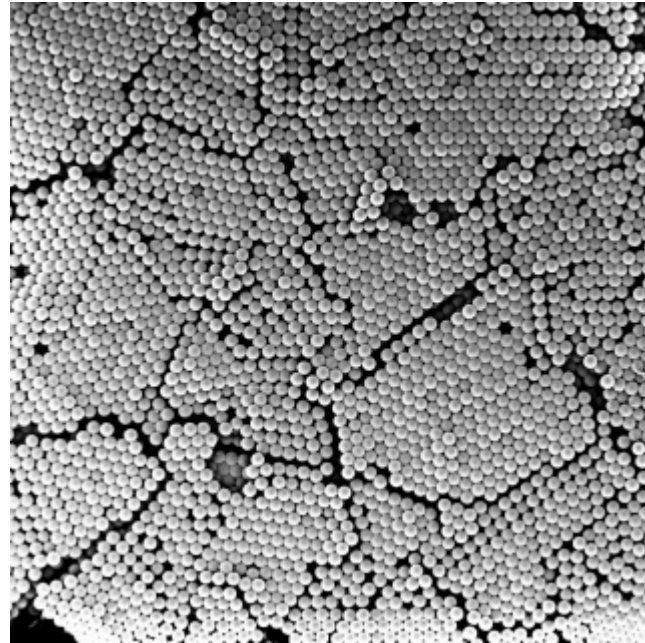


Fig. 3-17 SIM image of sample surface (Sample A,  $d$ :  $2\mu\text{m}$ ) and measured particle-size distribution

### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

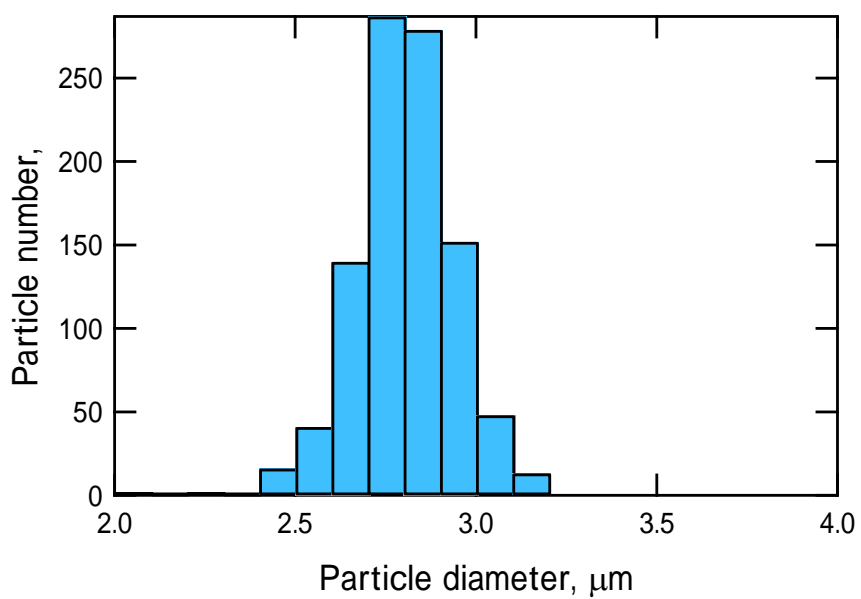
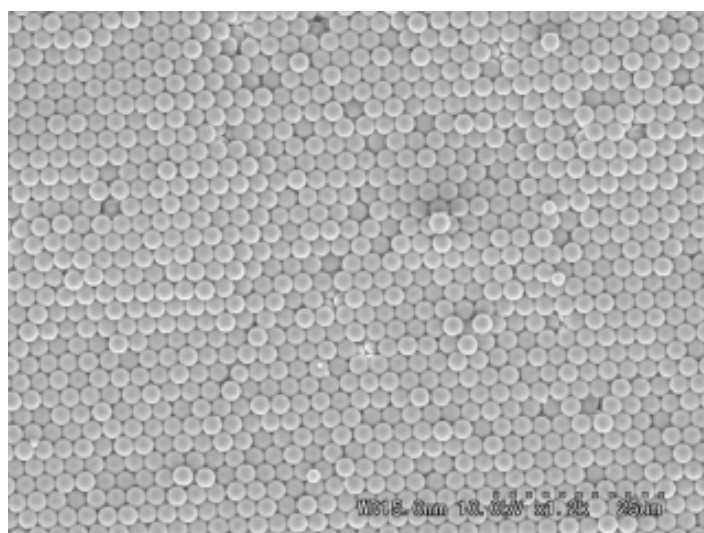


Fig. 3-18 SEM image of sample surface (Sample A and B,  $d$ :  $3\mu\text{m}$ ) and measured particle-size distribution

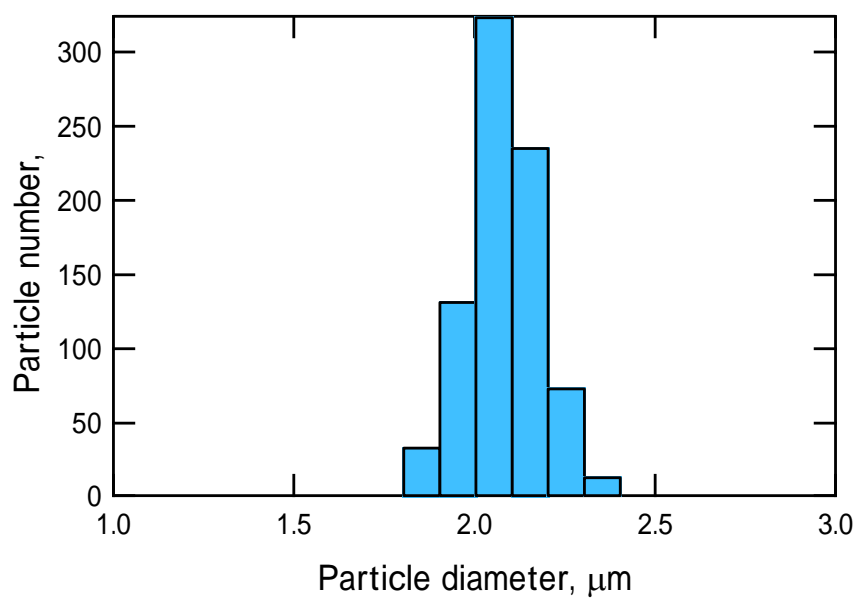
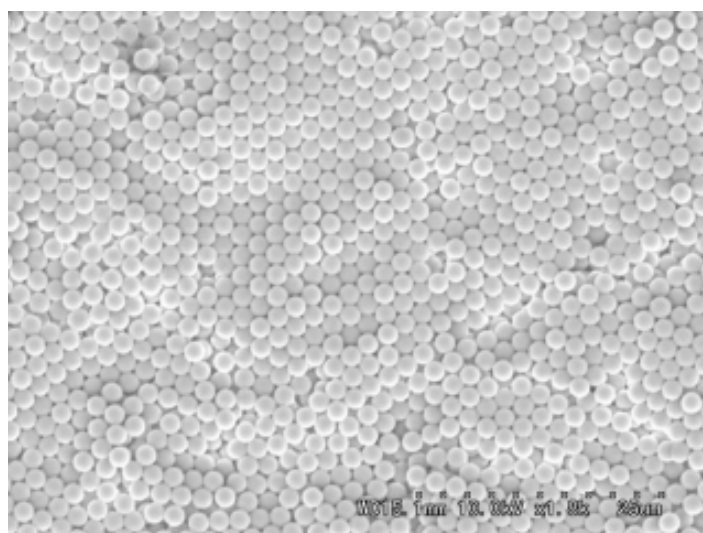


Fig. 3-19 SEM image of sample surface (Sample B,  $d$ : 2μm) and measured particle-size distribution

### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

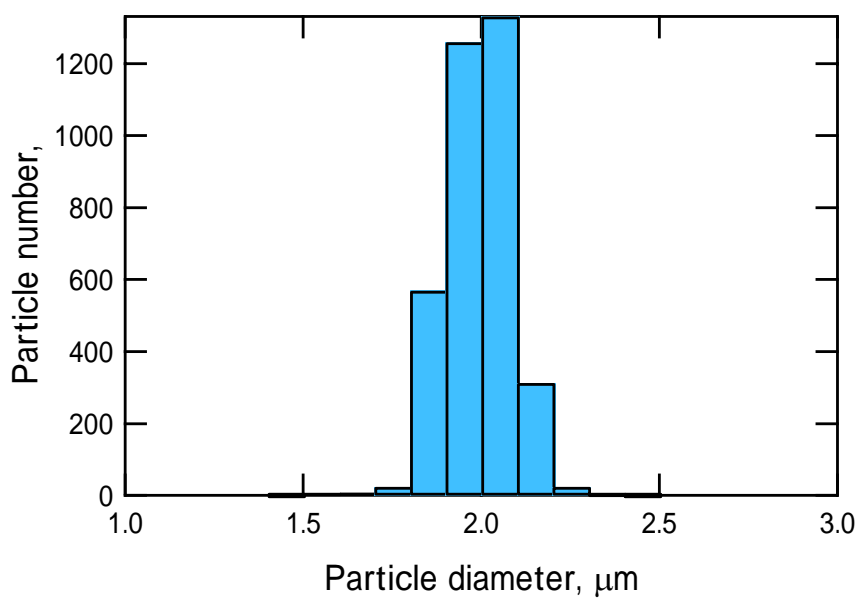
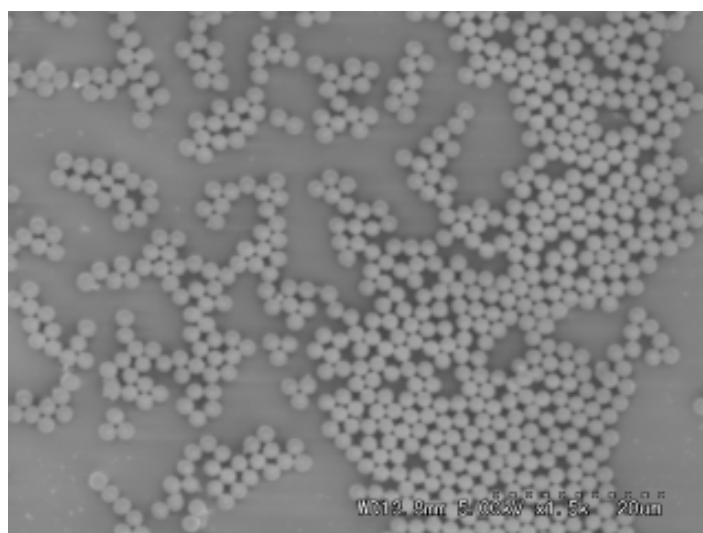


Fig. 3-20 The one of SEM image of sample surface (Sample C,  $d$ : 2 μm) and measured particle-size distribution

### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

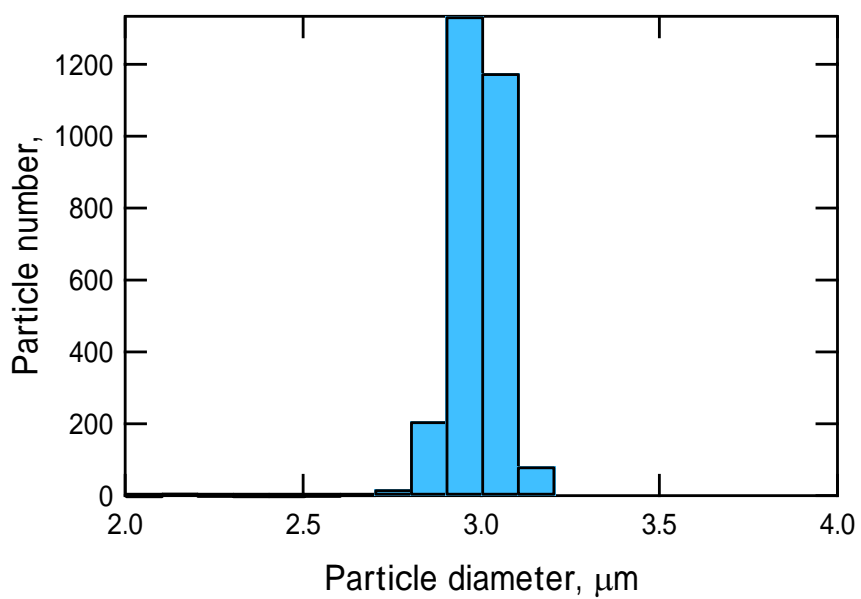
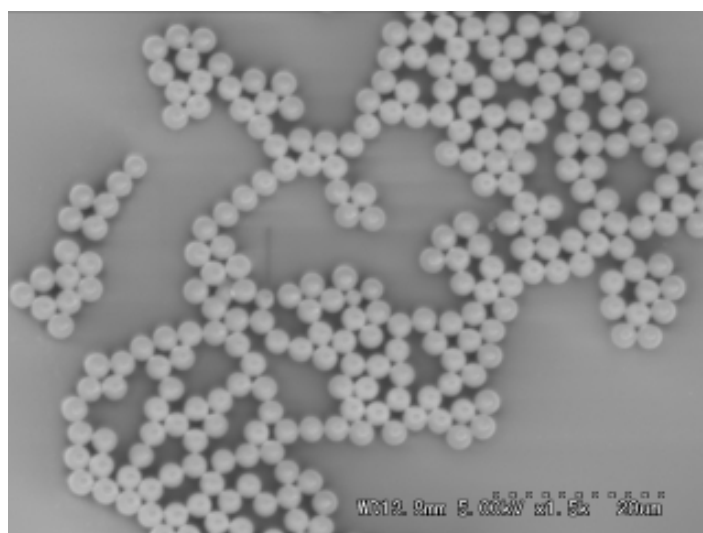


Fig. 3-21 The one of SEM image of sample surface (Sample C,  $d$ : 3  $\mu\text{m}$ ) and measured particle-size distribution

### 3-6 垂直反射

#### 3-6-1 測定方法

顕微 FT-IR ( Micro FT/IR-300, 日本分光 ) により垂直反射率  $R_n(\lambda)$  を測定した . 照射領域は本装置において最大の  $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$  である . 反射率  $R(\lambda)$  は測定赤外波長で反射率 0.98 以上の金ミラー ( シグマ光機 ) の反射強度  $I_{\text{Au}}(\lambda)$  に対するサンプルの反射強度  $I_{r,\text{smp}}(\lambda)$  の相対反射率で示す .

$$R(\lambda) = \frac{I_{r,\text{smp}}(\lambda)}{I_{r,\text{Au}}(\lambda)} \quad (3-5)$$

#### 3-6-2 測定結果と考察

まず材料であるシリカガラスの反射スペクトルを図 3-22 に示す . シリカガラスの厚さは 10 mm 程度である . 反射スペクトルには波長約  $9 \mu\text{m}$  にシリカの物性値である特徴的な強い反射のピークが現れる . 一方 , 波長  $8 \mu\text{m}$  以下では反射率は 0.05 以下となりほとんど反射しない .

粒子直径 1, 2, 3  $\mu\text{m}$  で層数が 1, 2, 3 層のサンプル ( Sample A ) の反射スペクトル測定結果を図 3-23 に示す . 本来シリカの反射率が低い波長  $8 \mu\text{m}$  以下において明らかに反射率が上昇していることがわかる . 1 層のサンプルでは周期の大きい振幅が現れるが , 層数の増加にともなって粒子直径に応じて特定波長にピークが顕著に現れてくる . 反射のピーク位置は粒子直径によって異なる . 3 層のサンプルにおけるピーク波長は , 粒子直径  $1 \mu\text{m}$  のサンプルで  $2.14 \mu\text{m}$  , 粒子直径  $2 \mu\text{m}$  のサンプルで  $4.27 \mu\text{m}$  , 粒子直径  $3 \mu\text{m}$  のサンプルで  $5.71 \mu\text{m}$  であった . 波長  $9 \mu\text{m}$  に見られる反射の上昇は , 大きさは一致しないが , 図 3-22 との比較からシリカの物性によるものであることが推測される . 測定結果には , シリカ以外の物性の影響も見られる . 粒子直径  $2 \mu\text{m}$  のサンプルにおいては , シリカの物



性による反射の上昇は見られず,さらに波長  $3.4\ \mu\text{m}$  と  $7.9\ \mu\text{m}$  に鋭い吸収線も見られる. 粒子直径  $3\ \mu\text{m}$  のサンプルにおいては, 波長  $10.1\ \mu\text{m}$  に鋭い反射のピークが見られる. これらはシリカ以外の物質が粒子の製造者(触媒化成工業)により混入されているのであり, 知ることはできない.

次に粒子直径  $2, 3\ \mu\text{m}$  で層数が  $3, 5, 8, 10, 16$  層のサンプル (Sample B) の垂直反射スペクトルを図 3-24, 25 に示す. 周期構造により現れた反射ピークにさらなる変化が見られた. 層数の増加にともない反射ピークの大きさは次第に鋭く強くなった. しかし反射ピークは  $10$  層で最大となり, それ以上大きくなるない. 反射ピークの幅は, 層数の増加にともない狭くなった. 反射ピーク的位置は層数の増加にともない波長の長い方へわずかにシフトした.  $10$  層におけるピーク波長は粒子直径  $2\ \mu\text{m}$  のサンプルで  $4.27\ \mu\text{m}$  粒子直径  $3\ \mu\text{m}$  のサンプルで  $5.85\ \mu\text{m}$  であった. 波長  $8\ \mu\text{m}$  以下において反射ピークの下にブロードな反射率の上昇が見られ, 層数の増加にともないその大きさは小さくなった.

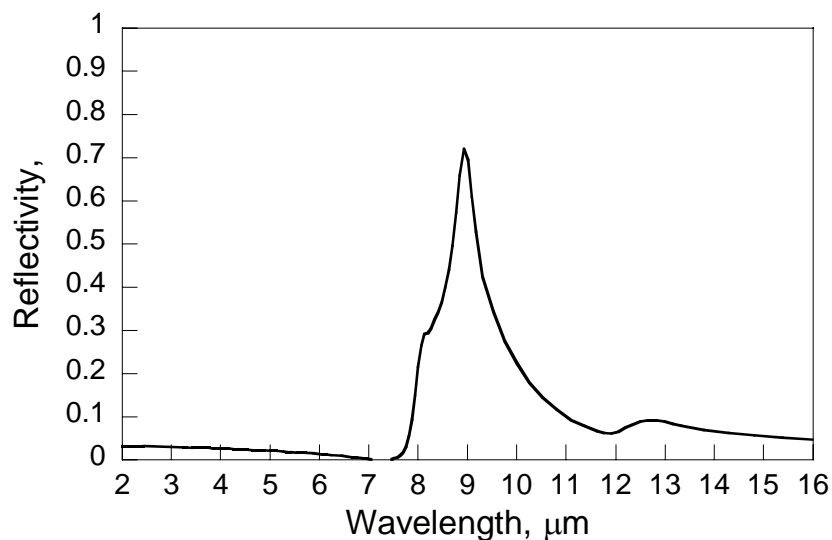
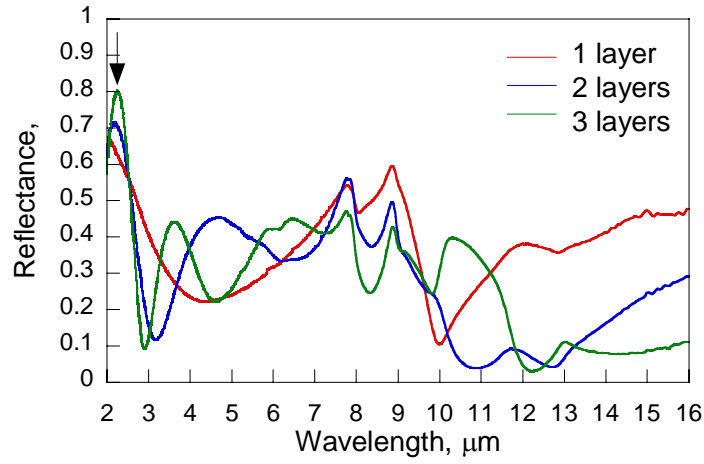
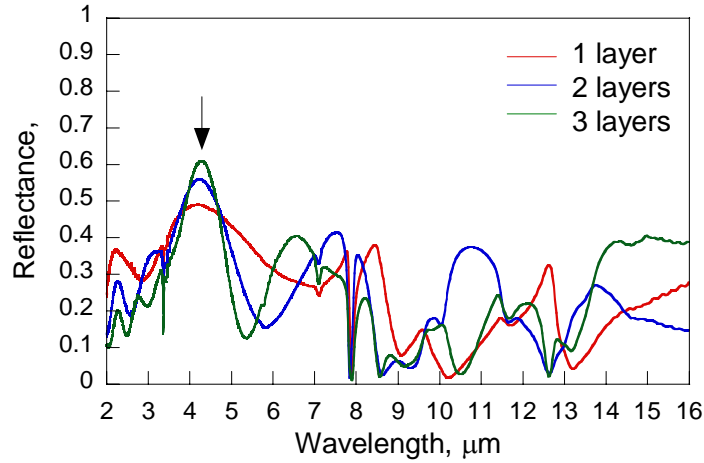


Fig. 3-22 Spectral reflectivity of silica glass

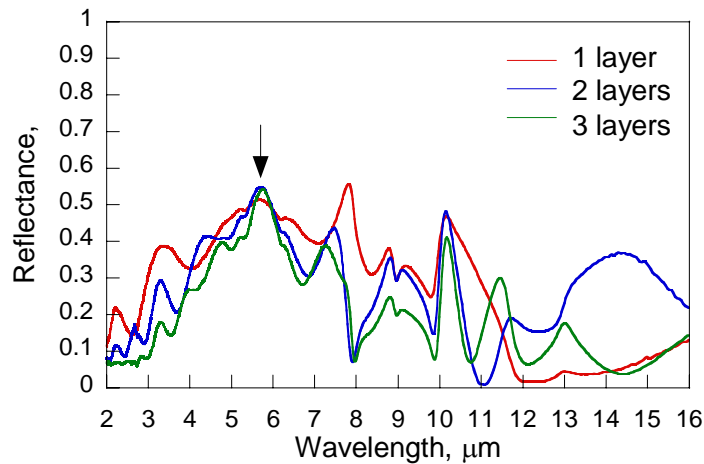
第3章 自己組織化周期構造の反射特性



(a) Spectral reflectance of close-packed 1 μm silica spheres



(b) Spectral reflectance of close-packed silica 2 μm spheres



(c) Spectral reflectance of close-packed 3 μm silica spheres

Fig. 3-23 Spectral reflectance of close-packed silica micro-spheres

### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

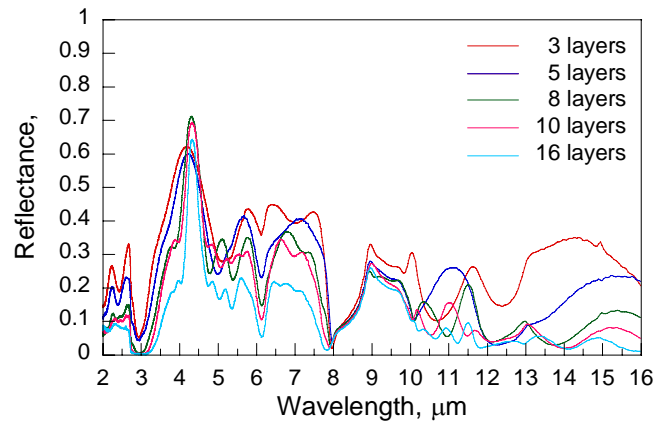
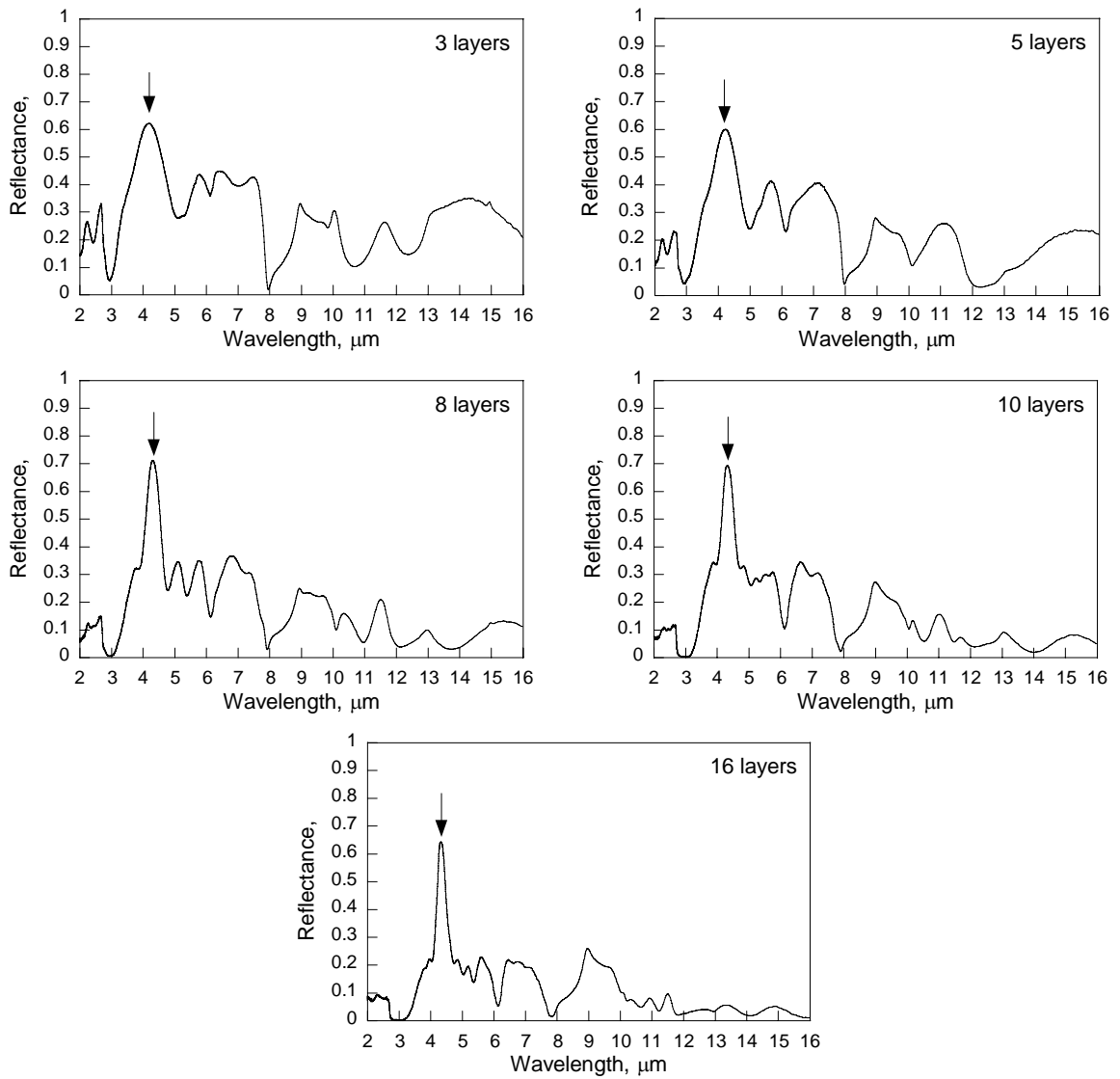


Fig. 3-24 Spectral reflectance of close-packed structure of 2 μm silica particles; (a) 3, (b) 5, (c) 8, (d) 10, (e) 16 layers



### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

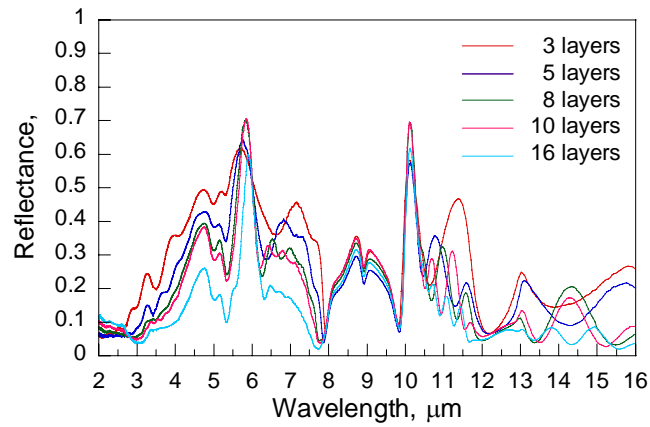
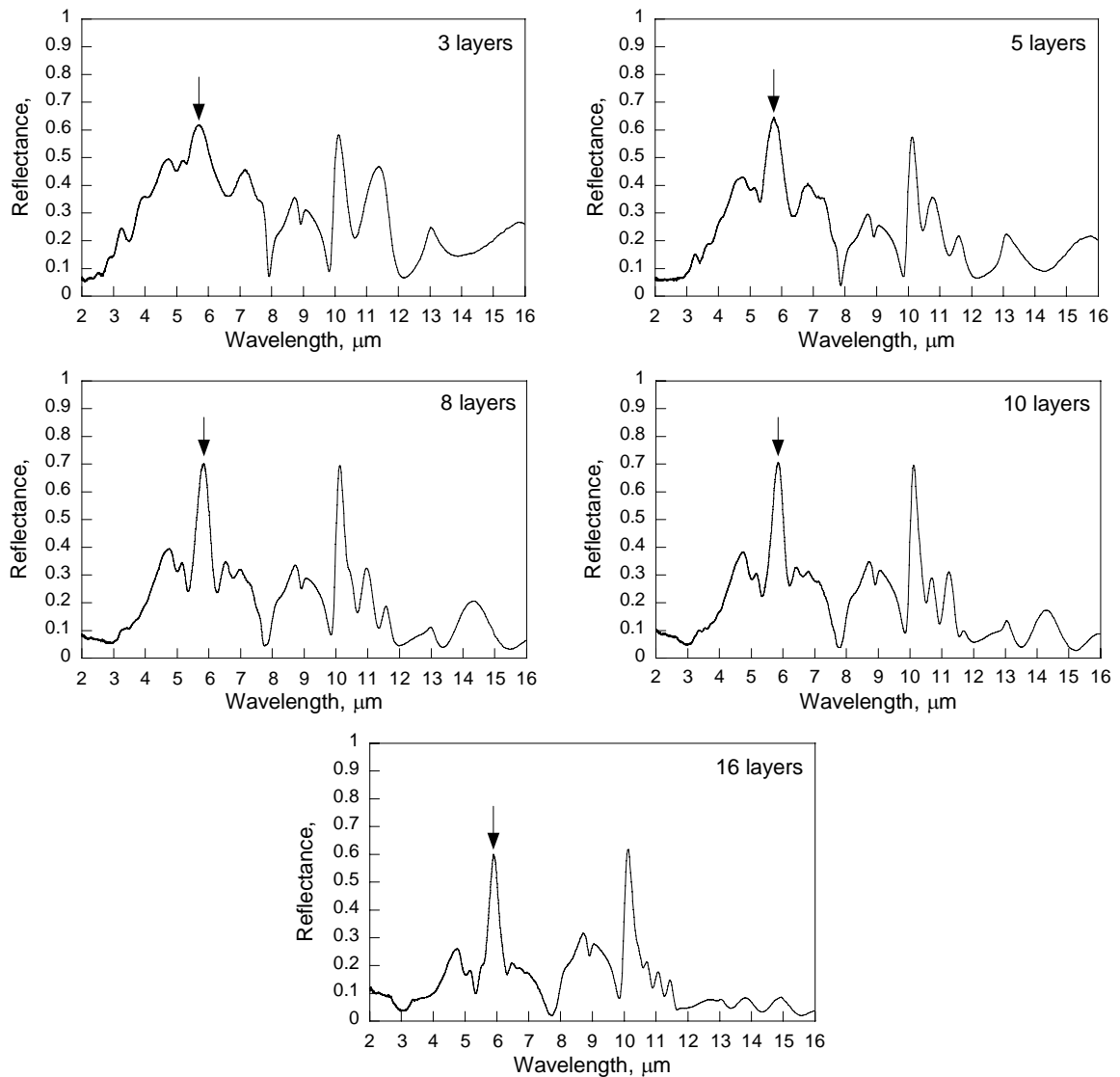


Fig. 3-25 Spectral reflectance of close-packed structure of 3 μm silica particles; (a) 3, (b) 5, (c) 8, (d) 10, (e) 16 layers



### 3-7 指向鏡面反射

#### 3-7-1 測定方法

FT-IR (Magna-IR 760, Nicolet) (図 3-26) により指向鏡面反射スペクトルを測定した。指向鏡面反射スペクトルの測定に使用した入射角度可変鏡面反射測定用アクセサリ(M-500, Spectratech)を図 3-27 に示す。入射光は図 3-27 に示すような光路をたどってサンプルに入射，鏡面反射した光が反対側の検出器側に導かれる。アクセサリは図 3-28 のように設置される。使用したサンプルホルダーを図 3-29 に示す。サンプルはサンプルホルダーに両面テープで固定される。サンプルホルダーは，入射光がサンプル表面に入射するようにサンプルの厚さ (0.3 mm) と両面テープの厚さ (0.2 mm 程度) をあわせた分の 0.5 mm 段差をつけている。透過光はサンプルの後方に貫通，測定に影響はない。赤外光の照射位置は He-Ne レーザー光の照射位置により把握できる。測定角度範囲は 20-60°，測定波長域は 2-20 μm (5000-500 cm<sup>-1</sup>) である。照射面積は直径 7 mm 程度である。

測定方法は顕微 FT-IR による測定と同様で，反射率  $R(\lambda, \theta)$  は，参照スペクトルとしてアルミミラーの反射強度  $I_{r,Al}(\lambda, \theta)$  に対するサンプルの反射強度  $I_{r,smp}(\lambda, \theta)$  の相対反射率で示す。

$$R(\lambda, \theta) = \frac{I_{r,smp}(\lambda, \theta)}{I_{r,Al}(\lambda, \theta)} \quad (3-6)$$

測定したサンプルは Sample B の粒子直径 2 μm-10 層と 3 μm-10 層である。

第3章 自己組織化周期構造の反射特性



Fig. 3-26 FT-IR (Magna-IR 760, Nicolet)

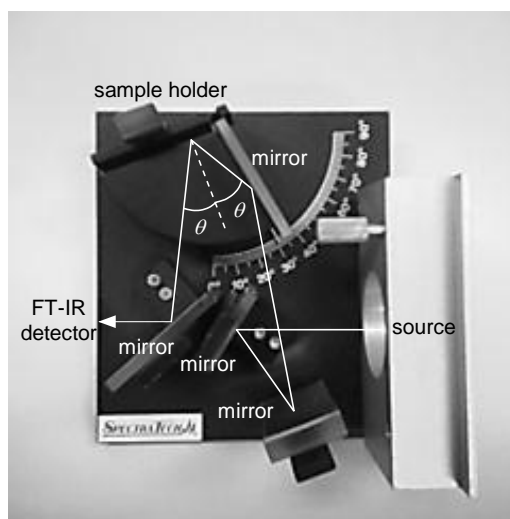


Fig. 3-27 Accessory for the measurement of directional spectral specular reflectance



Fig. 3-28 A experimental setup



Fig. 3-29 Sample holder

### 3-7-2 測定結果と考察

指向鏡面反射スペクトルの測定結果を図 3-30, 31 に示す。入射角度  $20^\circ$  において、顕微 FT-IR での測定結果と同様に特定波長にブラッグ反射によるピークが現れた。ブラッグ反射のピークは入射角度が傾くにつれて波長の短いほうへシフト、ピーク強度は減衰した。ピーク波長は、粒子直径  $2\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$  層のサンプルで、入射角度が  $20^\circ$  のとき  $4.45\ \mu\text{m}$ ,  $30^\circ$  のとき  $4.27\ \mu\text{m}$ ,  $40^\circ$  のとき  $4.02\ \mu\text{m}$ ,  $50^\circ$  のとき  $3.75\ \mu\text{m}$ ,  $60^\circ$  のとき  $3.57\ \mu\text{m}$ , 粒子直径  $3\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$  層のサンプルで  $20^\circ$  のとき  $6.00\ \mu\text{m}$ ,  $30^\circ$  のとき  $5.78\ \mu\text{m}$ ,  $40^\circ$  のとき  $5.53\ \mu\text{m}$ ,  $50^\circ$  のとき  $5.13\ \mu\text{m}$ ,  $60^\circ$  のとき  $4.82\ \mu\text{m}$  であった。波長  $8$  から  $10\ \mu\text{m}$  に現れているシリカの物性である反射スペクトルは入射角度に応じて特徴的な変化を見せる。波長  $5$  から  $8\ \mu\text{m}$  に見られるブロードな反射率の上昇において、入射角度が傾くにつれて若干強度が減衰した。

第3章 自己組織化周期構造の反射特性

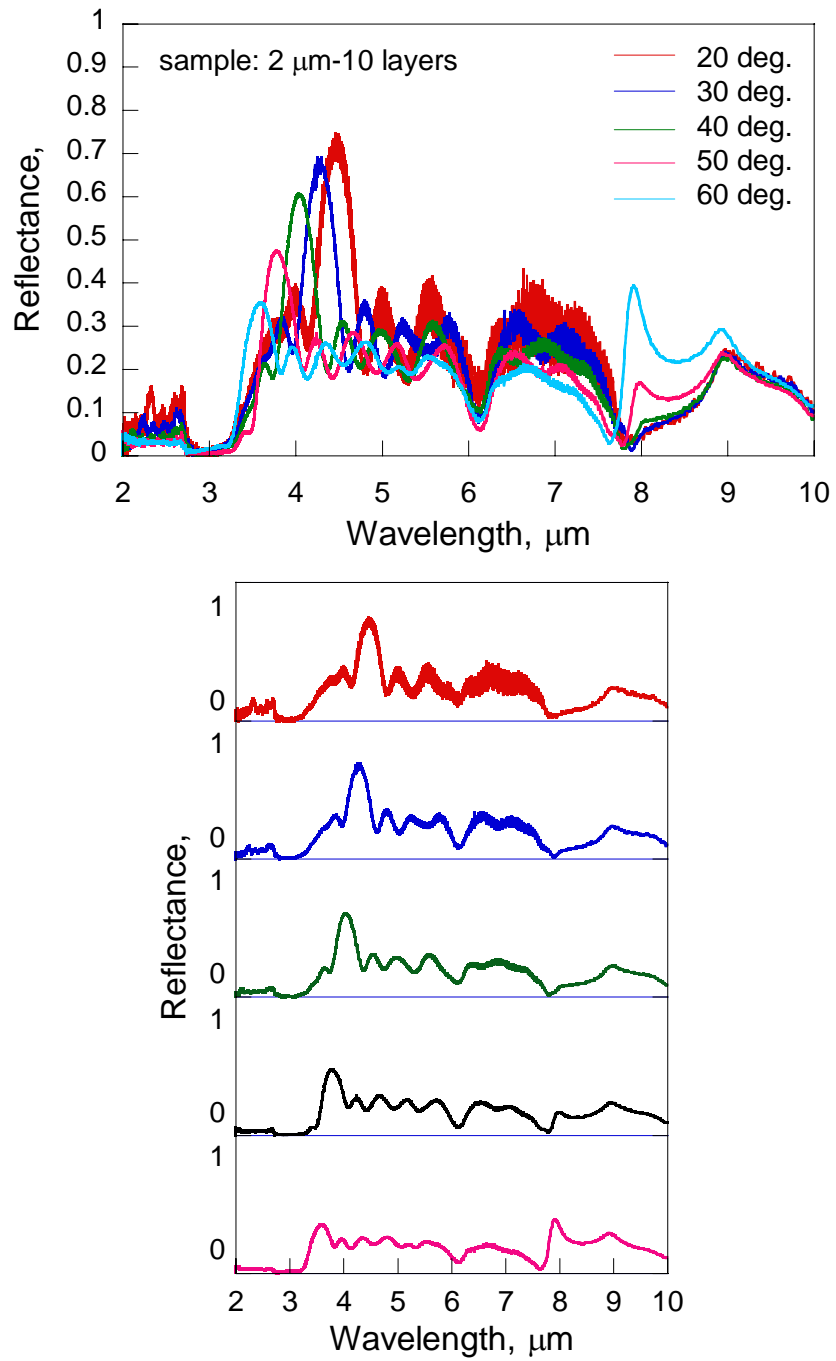


Fig. 3-30 Directional spectral specular reflectance of a 10 layered sample assembled with 2  $\mu\text{m}$  silica particles



第3章 自己組織化周期構造の反射特性

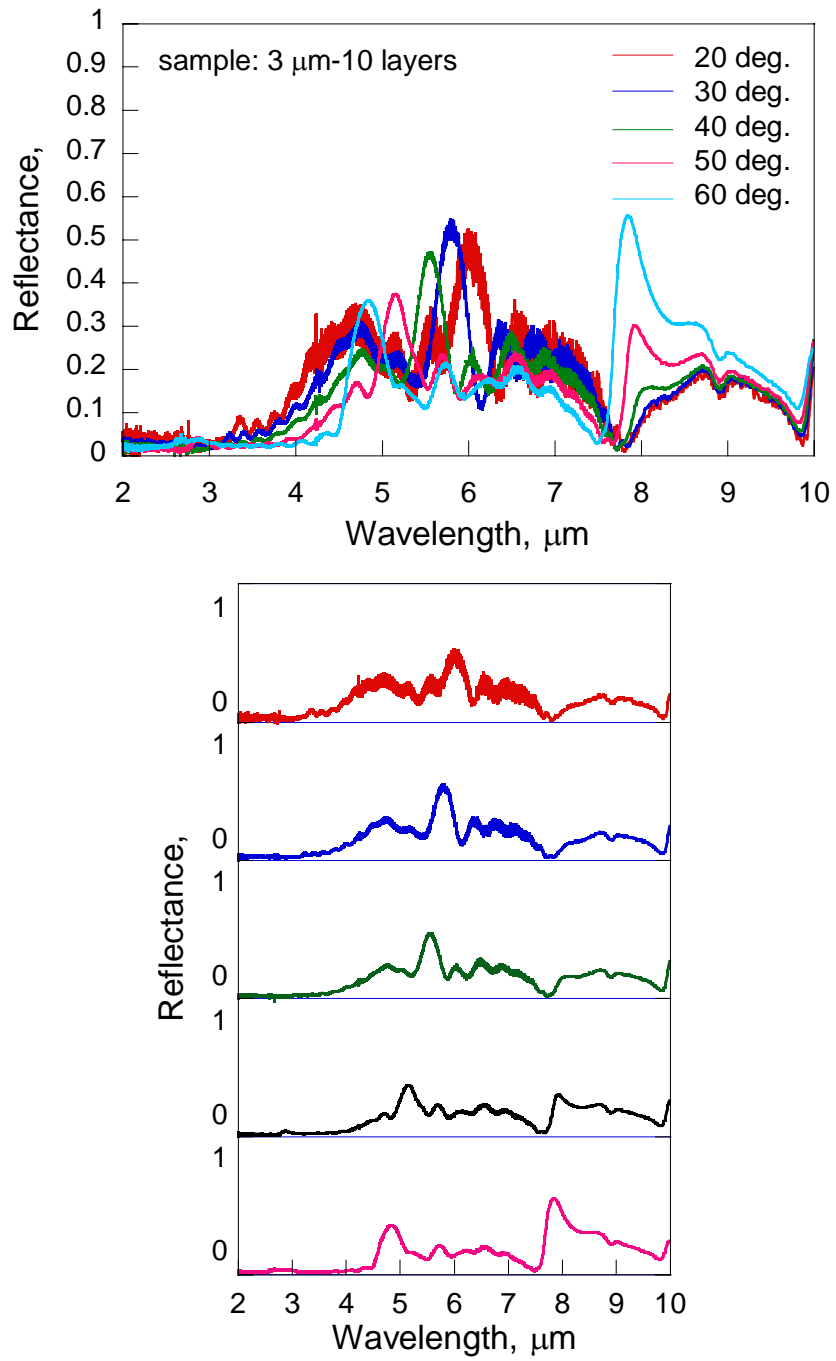


Fig. 3-31 Directional spectral specular reflectance of a 10 layered sample assembled with 3  $\mu\text{m}$  silica particles

### 3-8 シリカマイクロ粒子最密構造の光学特性

#### 3-8-1 スネルの屈折の法則を適用したブラッグの法則

フォトニックギャップによる反射のピークは，誘電体球の周期的な配列によって引き起こされるブラッグ反射とよく一致することが知られている<sup>[134]</sup>．任意の入射角度 $\theta$ におけるブラッグ反射のピーク波長 $\lambda_B$ は，スネルの屈折の法則により修正されたブラッグの法則<sup>[134-137]</sup>で表される．

$$\lambda_B = 2 \frac{d_{111}}{m} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta} \quad (m=1, 2, 3, \dots) \quad (3-7)$$

ここで $d_{111}$ はfcc格子の(111)面の格子面間距離で， $d_{111} = \sqrt{2/3}D$ で表される． $n_{\text{eff}}$ は有効屈折率であり，体積平均法により次式で表される<sup>[例えば 77,78,83,87]</sup>．

$$n_{\text{eff}}^2 = \phi n_{\text{silica}}^2 + (1 - \phi) n_{\text{air}}^2 \quad (3-8)$$

ここで $\phi$ は粒子の体積充填率で，最密構造であるので0.74である． $n_{\text{silica}}$ と $n_{\text{air}}$ はそれぞれシリカと空気の屈折率である．シリカの屈折率は文献[130]から1.4と仮定，空気の屈折率は1.0として計算を行った．式(3-5)により $n_{\text{eff}}$ は1.31と計算される．

#### 3-8-2 スカラー波近似法

コロイド結晶の光学特性はスカラー波近似法により定量的な値が理論的に示されている<sup>[94]</sup>．スカラー波近似 (Scalar Wave Approximation: SWA) を用いて導かれた波動ベクトルは次式で表される．

### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

$$k_{SWA} = k_0 \sqrt{\varepsilon_0} \left( 1 + \Lambda \pm \sqrt{(1 + \Lambda)^2 + 1 - \sqrt{4 \cdot (1 + \Lambda)^2 + \frac{U_G^2}{\varepsilon_0^2}}} \right) \quad (3-9)$$

ここで  $k_0$  は自由空間の波動ベクトルで、

$$k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda c \quad (3-10)$$

で与えられる。 $\Lambda$ は無次元波長変数で、

$$\Lambda = \lambda/\lambda_B - 1 \quad (3-11)$$

で与えられる。 $\lambda_B$  はブラッグの条件に対応する波長で、垂直入射の場合、次式で表される。

$$\lambda_B = 2d_{111}\sqrt{\varepsilon_0} \quad (3-12)$$

$\varepsilon_0$  は有効誘電率で、誘電体球の誘電率を  $\varepsilon_s$ 、その周囲媒体の誘電率を  $\varepsilon_c$ 、誘電体球の体積充填率を  $\phi$  とすると、

$$\varepsilon_0 = \phi\varepsilon_s + (1 - \phi)\varepsilon_c \quad (3-13)$$

と表される。 $\varepsilon_s$  はシリカの消衰係数が小さいことから、

$$\varepsilon_s = n_s^2 \quad (3-14)$$

で与える。シリカの光学定数は波長 7.5 mm 以上は大きくなり計算に不適切であるため、計算では波長 7.5  $\mu\text{m}$  以下で行うことにした。 $U_G$  はフーリエ係数で、Rayleigh-Gans の式により

$$U_G = \frac{3\phi}{(GR)^2} (\varepsilon_s - \varepsilon_c) [\sin(GR) - GR \cos(GR)] \quad (3-15)$$

ここで  $G$  は  $U_G$  に関連した逆格子ベクトルの大きさで、

$$G = 2\pi/d_{111} \quad (3-16)$$

と表される。

垂直入射の場合のコロイド結晶の透過係数  $T_{SWA}$  は次式で与えられる。

$$T_{SWA} = \frac{2\beta_0 \exp(-ik_0Nd_{111})}{2\beta_0 \cos(kNd_{111}) - i(1 + \beta_0^2)\sin(kNd_{111})} \quad (3-17)$$

ここで $\beta_0$ は次式で与えられる．

$$\beta_0 = \frac{k_0(1-\Sigma)}{k(1-\Sigma) + G\Sigma} \quad (3-18)$$

パラメータ $\Sigma$ は，入射した波の振幅と結晶内で回折した波の振幅の比で，SWA に対して次式で与えられる．

$$\Sigma = \frac{k^2 - \varepsilon_0 k_0^2}{U_G k_0^2} \quad (3-19)$$

反射係数  $R_{SWA}$  は次式から得られる．

$$R_{SWA} = 1 - T_{SWA} \quad (3-20)$$

### 3-8-3 多重反射

粒子材料であるシリカの屈折率は 1.4，基板材料であるシリコンの屈折率は 3.42 であり，このような大きな屈折率の差は，多重反射 (Multiple Reflections: MRs) を引き起こす．平行平面薄膜のふく射特性は幾何光学とレイトレーシングにより表すことができる<sup>[132]</sup>．粒子薄膜と基板での多重反射を考慮した反射係数は次式で示される．

$$R_{MRs} = r_{12} + \frac{r_{23}(1-r_{12})^2 \tau_2^2}{1-r_{12}r_{23}\tau_2^2} + \frac{r_{34}(1-r_{12})^2(1-r_{23})^2 \tau_2^2 \tau_3^2}{1-r_{23}r_{34}\tau_3^2} \quad (3-21)$$

$r_{ij}$  は界面の反射係数で，垂直入射の場合，式(3-1)により得ることができる． $\tau_i$  は透過係数である．サンプルの膜厚  $h_{smp}$  は次式で表される．

$$h_{smp} = [(N-1)d_{111} + 1]d \quad (3-22)$$

#### 3-8-4 考察

まず垂直反射スペクトル測定において，Sample A として粒子直径 1, 2, 3  $\mu\text{m}$ -3 層のサンプルと Sample B として粒子直径 2, 3  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルの反射スペクトルのピーク波長の測定値と計算値の比較をそれぞれ図 3-32, 33 に示す．どちらにおいても測定値と計算値はよく一致していることがわかる．次に指向鏡面反射スペクトル測定において，粒子直径 2, 3  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルの入射角度に対するピーク波長の測定値と計算値の比較を図 3-34 に示す．測定値は計算値より一定して若干大きいですが，ほぼ一致していることがわかる．よって我々のサンプルに対してスネルの屈折の法則により修正されたブラッグの法則による計算は有効であることが示された．

波長 7.5 から 10  $\mu\text{m}$  の反射率の上昇はシリカの物性によるものである．シリカの光学定数<sup>[130]</sup>からフレネルの式により計算した結果を図 3-35 に示す．角度が 30 度を超えると次第に波長 8  $\mu\text{m}$  にピークがもうひとつ発生するという特徴的なスペクトルの変化はこの計算結果と定性的に一致する．

波長 7.5  $\mu\text{m}$  以下における周期構造の層数に応じた反射スペクトルの変化は，SWA と多重反射の計算を通して理解することができる．粒子直径 2  $\mu\text{m}$  および 3  $\mu\text{m}$  で層数が 3, 5, 8, 10 層のときの SWA と多重反射の計算結果を図 3-36, 37 に示す．まず，多重反射の計算結果から，波長 7.5  $\mu\text{m}$  以下に反射率の上昇がみられ，さらに反射率は層数の増加にともない低下することがわかる．この傾向は実験結果と一致する．次に SWA の計算結果から，層数の変化にともなうブラッグ反射による反射ピークの位置と幅が変化することがわかる．ピーク位置とピーク幅の実験値と計算値の比較を図 3-38, 39 に示す．SWA の計算において，層数を十分に増加していくと次第にピーク位置は一定の値に収束する．その値をブラッグ波長 $\lambda_B$ とし，ピーク位置やピーク幅は $\lambda_B$ で標準化してある． $\lambda_B$ は粒子直径

### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

2  $\mu\text{m}$  で 4.35  $\mu\text{m}$  , 粒子直径 3  $\mu\text{m}$  で 5.65  $\mu\text{m}$  である . 実験結果と計算結果はピーク位置のアプローチの方向は逆であるが , 層数の増加にともなってどちらもブラッグ波長 $\lambda_B$  に収束していく . 粒子直径 3  $\mu\text{m}$  の実験結果は , ブラッグ波長を少しオーバーラップしている . これは粒子直径 3  $\mu\text{m}$  のサンプルのブラッグ反射の現れている波長域は , 光学定数が変化しているところで , シリカの光学定数が文献値と異なるかもしれない . ピーク幅は 10 層でよく一致した .

粒子直径 2  $\mu\text{m}$  と 3  $\mu\text{m}$  の層数 10 層における実験結果と SWA および多重反射の計算結果の比較を図 3-40, 41 に示す . 波長 7.5  $\mu\text{m}$  以下での多重反射のため上昇した反射率の大きさは , 実験結果のほうが少し大きい , ほぼ同じオーダーである . 波長 5  $\mu\text{m}$  以下では計算結果は反射率が約 0.4 で一定となり実験結果と全く一致しない . これは粒子による散乱の影響が強くなるためと考えられる . 幾何光学と構造周期の関係はこの結果からはわかりにくい , 波長 5 から 7.5  $\mu\text{m}$  では , 粒子層はガラスのような振る舞いをするのがわかった . SWA による計算の結果との比較では , ブラッグ反射のピークの大きさは , 粒子直径 2  $\mu\text{m}$  のサンプルで 0.27 , 粒子直径 3  $\mu\text{m}$  のサンプルで 0.20 であった . 実験結果において , ブラッグ反射のピークの両端の極小点を結ぶ線とピーク点からの垂線の交点からピーク点までの距離をピーク高さとする , ピーク高さは粒子直径 2  $\mu\text{m}$  のサンプルで 0.36 , 粒子直径 3  $\mu\text{m}$  のサンプルで 0.46 となり , 計算結果よりかなり大きな値となった .

次に顕微 FT-IR ( Micro FT/IR 300, 日本分光 ) と FT-IR ( Magna-IR 760, Nicolet ) の測定データの比較を図 3-42, 43 に示す . 粒子直径 2  $\mu\text{m}$  のサンプルにおいては大きな違いは見られなかったが , 粒子直径 3  $\mu\text{m}$  のサンプルにおいては違いが見られ , 顕微 FT-IR のデータのほうが大きい . 多重反射を考慮した反射率の計算結果に近いのは FT-IR のデータのほうである . 誤差の少ないふく射性質の測定のため

めには、ふく射の入射は試料の十分に広い面積に対して行い、照射部の中央から反射を測定する必要がある<sup>[133]</sup>。測定領域は顕微 FT-IR が  $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ 、FT-IR が直径 7 mm 程度と FT-IR のほうがかなり広い面積となっている。さらに顕微 FT-IR は焦点位置が少しでも変わるとデータが大きく変化する。よって誤差の少ないデータは FT-IR (Magna-IR 760, Nicolet) の方であると言える。さらにこの比較から、ブラッグ反射のピーク位置が異なることに気がつく。粒子直径 2 mm のサンプルを参考にしてみると、Magna-IR 760 での測定結果においてピーク位置は 20 度するとき  $4.45\ \mu\text{m}$ 、30 度するとき  $4.27\ \mu\text{m}$  である。そこで Micro FT/IR 300 での測定結果におけるピーク位置は  $4.31\ \mu\text{m}$  と、実際には 30 度に近いことが判明した。多重反射を考慮した反射率の計算結果は Magna-IR 760 の測定結果とよく一致していることから、Magna-IR 760 の測定結果のほうが、誤差の小さいふく射性質の測定系に近いことからしても、正確な反射率の測定が行われていると考えられる。

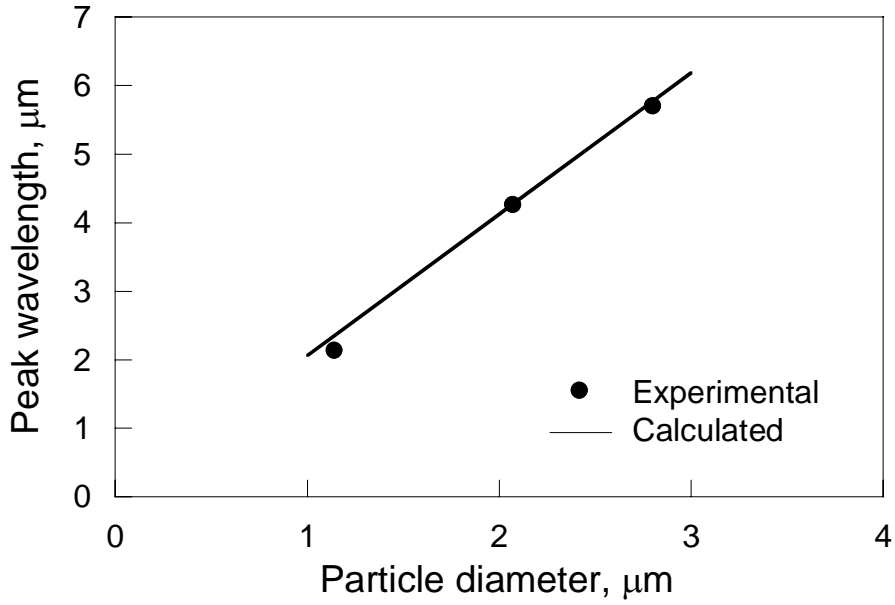


Fig. 3-32 Comparison of measured Bragg reflection peak wavelength of Sample A with calculated value by Bragg's law taking into account Snell's law

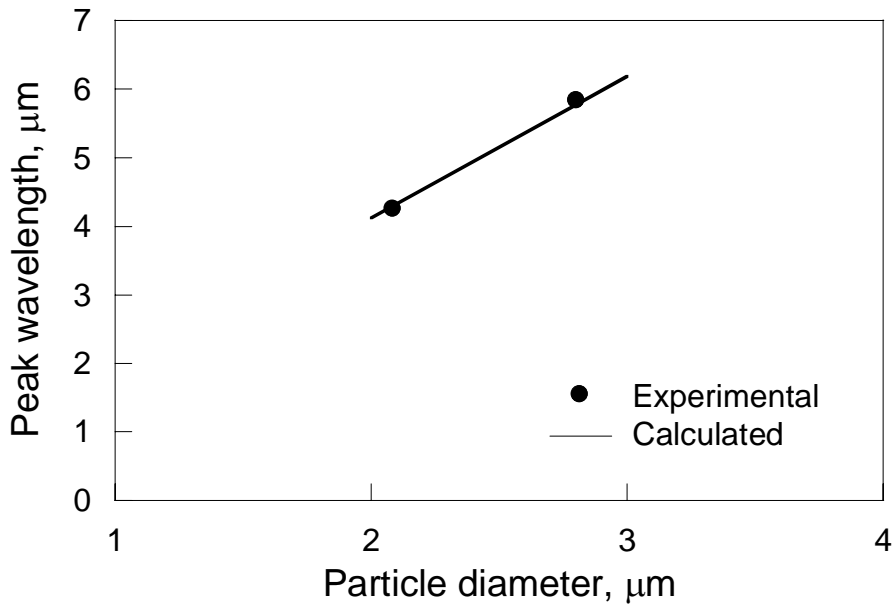


Fig. 3-33 Comparison of measured Bragg reflection peak wavelength of Sample B with calculated value by Bragg's law taking into account Snell's law



第3章 自己組織化周期構造の反射特性

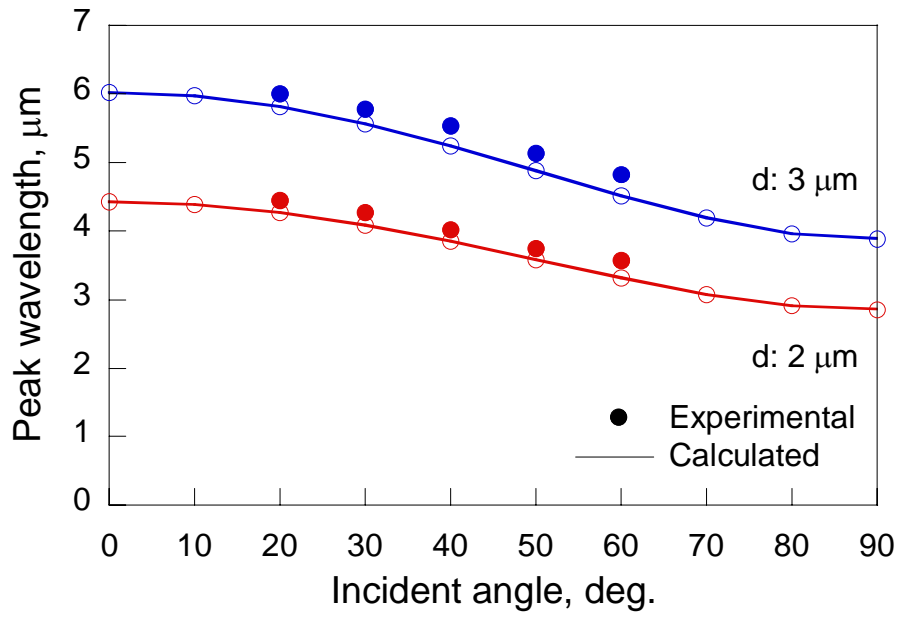


Fig. 3-34 Comparison of experimental with calculated result of 10 layered samples

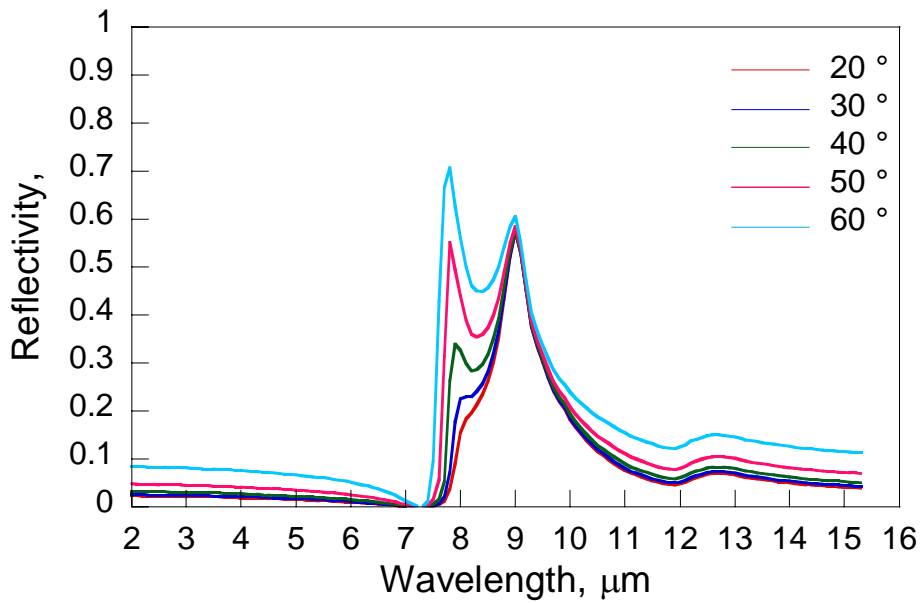


Fig. 3-35 Variation of reflection spectra of silica (glass) calculated by Fresnel equation as a function of incident angles

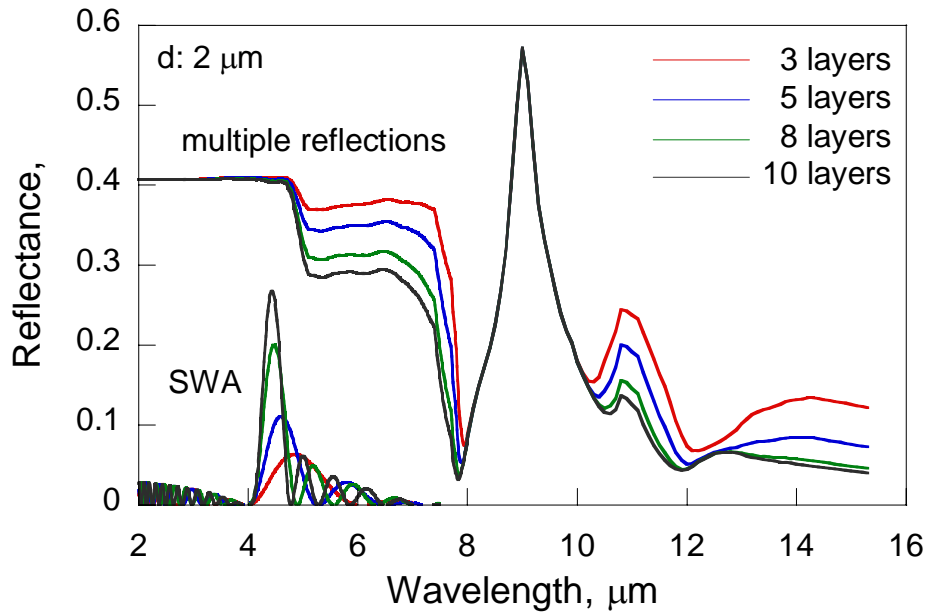


Fig. 3-36 Variation of spectral reflectance as a function of the number of layers for close-packed 2 μm silica spheres

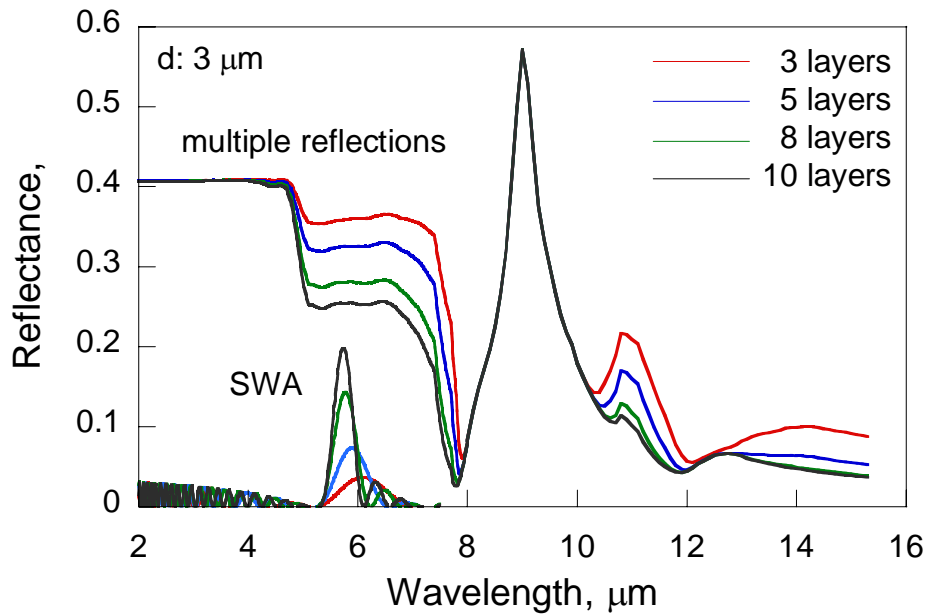


Fig. 3-37 Variation of spectral reflectance as a function of the number of layers for close-packed 3 μm silica spheres

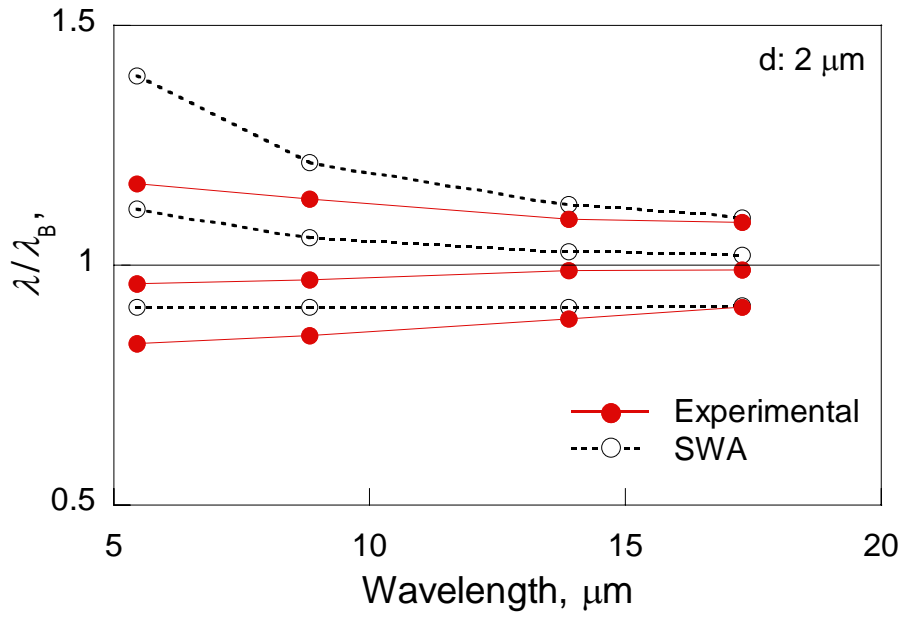


Fig. 3-38 The variation of peak position and width as a function of the number of layers for close-packed 2  $\mu\text{m}$  silica spheres

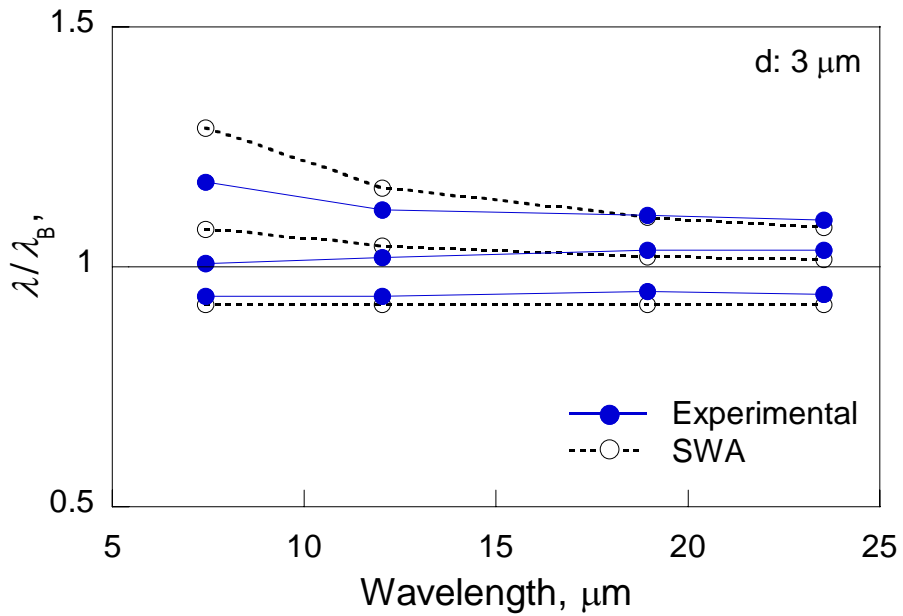


Fig. 3-39 The variation of peak position and width as a function of the number of layers for close-packed 3  $\mu\text{m}$  silica spheres

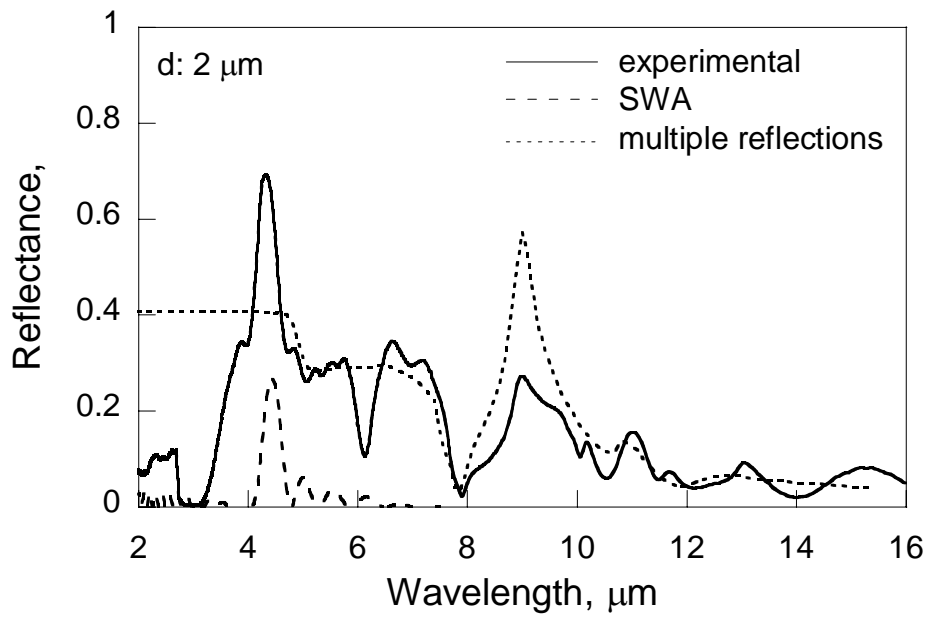


Fig. 3-40 Comparison of experimental and calculated spectral reflectance for close-packed 2  $\mu\text{m}$  silica spheres of 10 layers

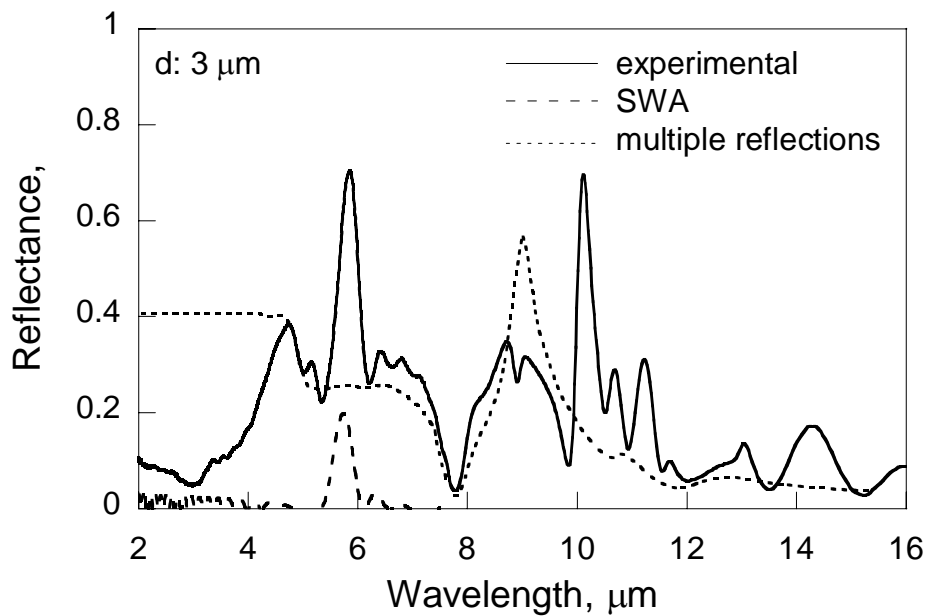


Fig. 3-41 Comparison of experimental and calculated spectral reflectance for close-packed 3  $\mu\text{m}$  silica spheres of 10 layers

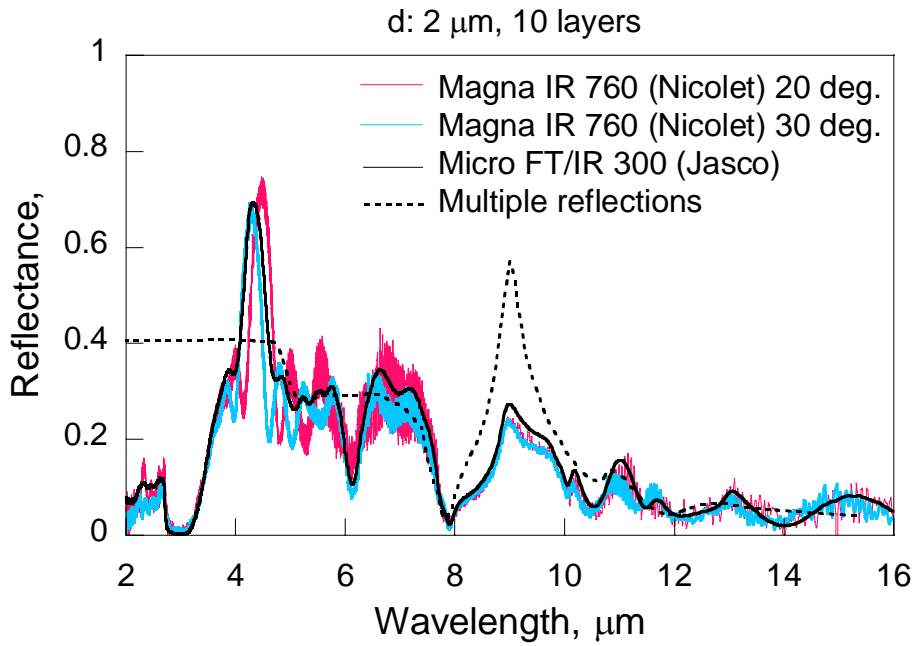


Fig. 3-42 Comparison between experimental results from Micro-FT/IR 300 (Jasco) and Magna-IR 760 (Nicolet) for close-packed 2  $\mu\text{m}$  silica spheres of 10 layers

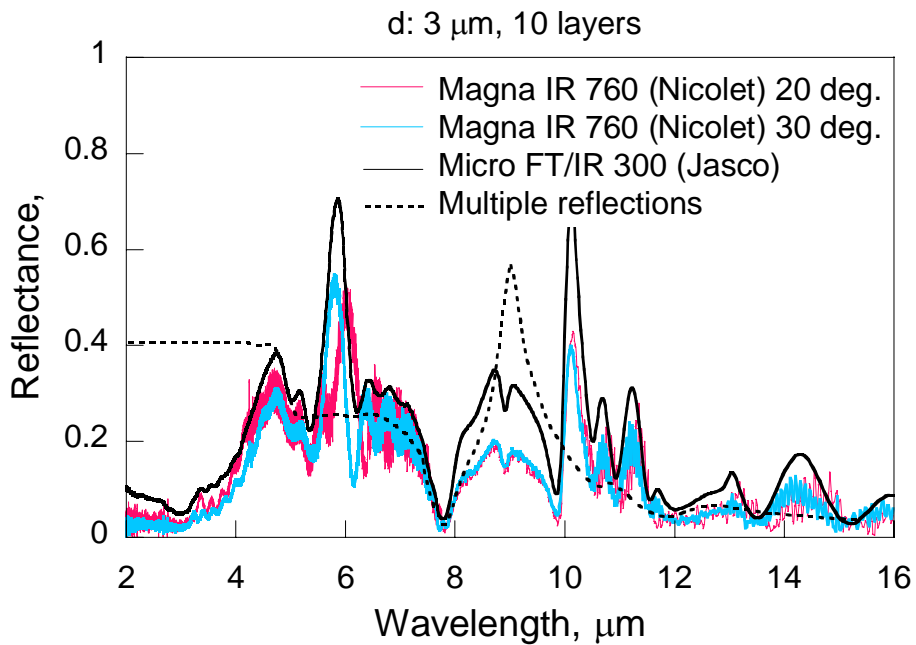


Fig. 3-43 Comparison between experimental results from Micro-FT/IR 300 (Jasco) and Magna-IR 760 (Nicolet) for close-packed 3  $\mu\text{m}$  silica spheres of 10 layers

### 3-9 積層構造の反射特性

積層構造の垂直反射スペクトルを図 3-44 に示す．層数の変化にともなってスペクトルは複雑に変化するが，10 層になるとピークが 2 つ現れるようになり，16 層では完全に 2 つのピークとなる．ここで図 3-45 に粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10 層と 3  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルの反射スペクトルとそれら二つのスペクトルを足し合わせたスペクトルと 2  $\mu\text{m}$ -10 層+3  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルの反射スペクトルを示す．ブラッグ反射によるピーク波長がよく一致する．よって積層構造はそれぞれの層の特徴をあわせもつ反射スペクトルを示すことがわかった．このことから積層構造にすることによって幅広い波長域での熱ふく射反射が可能となる．

### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

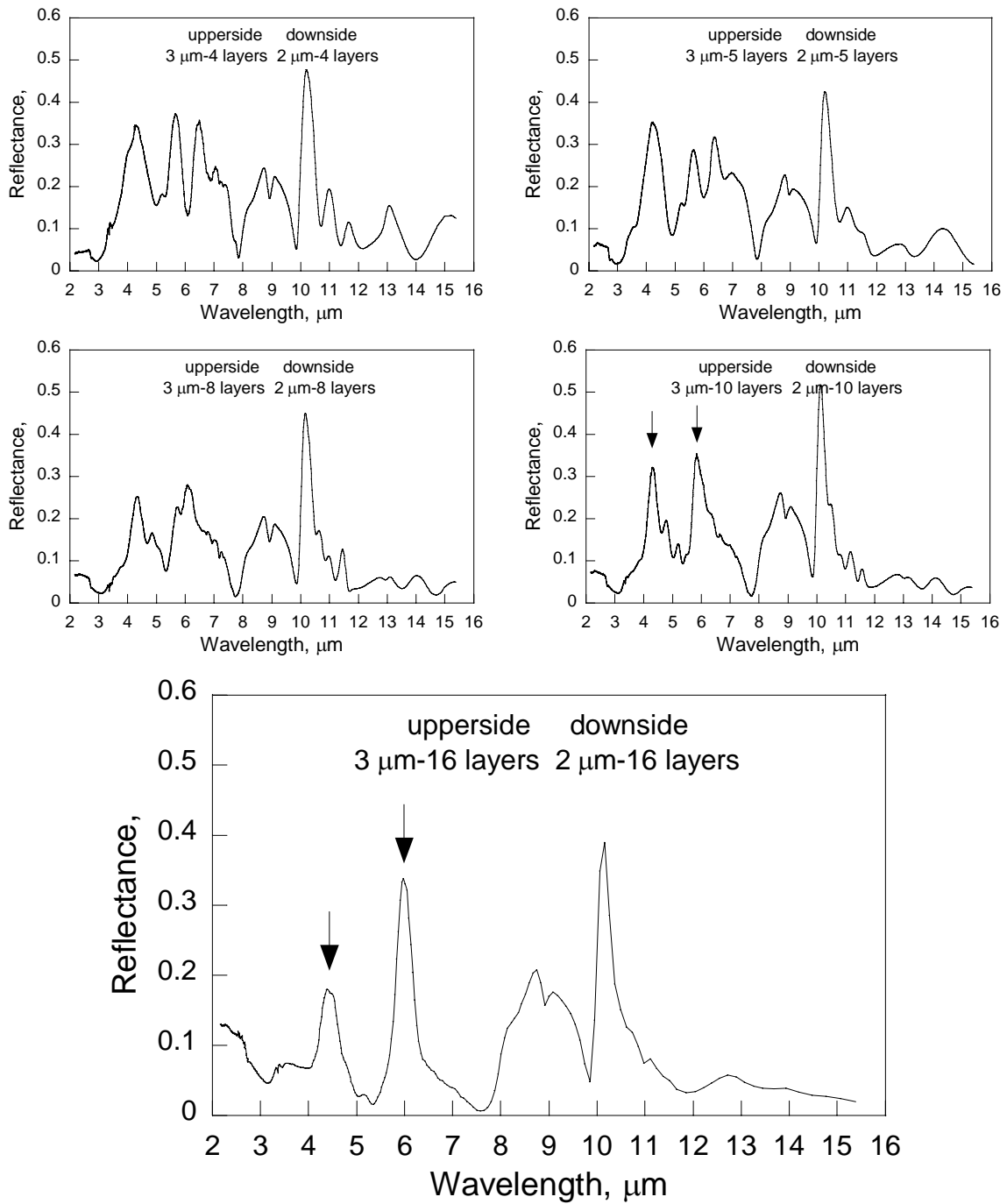


Fig. 3-44 Spectral reflectance of double-layered close-packed structures having layers of 3  $\mu\text{m}$  silica particles on layers of 2  $\mu\text{m}$ ; (a) 4, (b) 5, (c) 8, (d) 10, (e) 16 layers

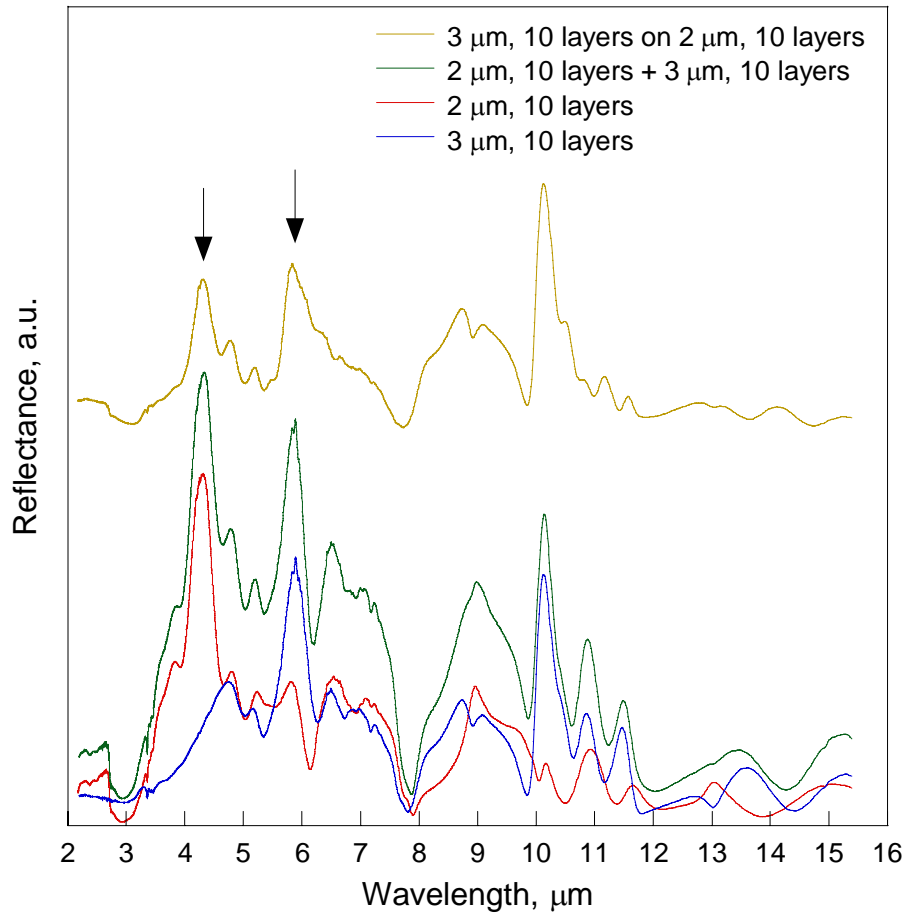


Fig. 3-45 Comparison of spectral reflectance of the double-layered close-packed structure having 3  $\mu\text{m}$ -10 layers on 2  $\mu\text{m}$ -10 layers with that of 2  $\mu\text{m}$ -10 layers, 3  $\mu\text{m}$ -10 layers, and that of 2  $\mu\text{m}$ -10 layers and 3  $\mu\text{m}$ -10 layers



### 3-10 基板の影響

次にシリカとほぼ同等の屈折率をもつガラスを基板に用いれば多重反射の影響のないシリカマイクロ粒子最密構造のみの反射スペクトルが得られると考えられる。そこでガラス薄板の上に作製した粒子直径  $2\ \mu\text{m}$ -10 層と  $3\ \mu\text{m}$ -10 層のサンプルの垂直反射スペクトルを図 3-46, 47 に示す。反射スペクトルには多重反射の影響による反射の上昇はみられず、ブラッグ反射による反射のピークのみが得られた。

第3章 自己組織化周期構造の反射特性

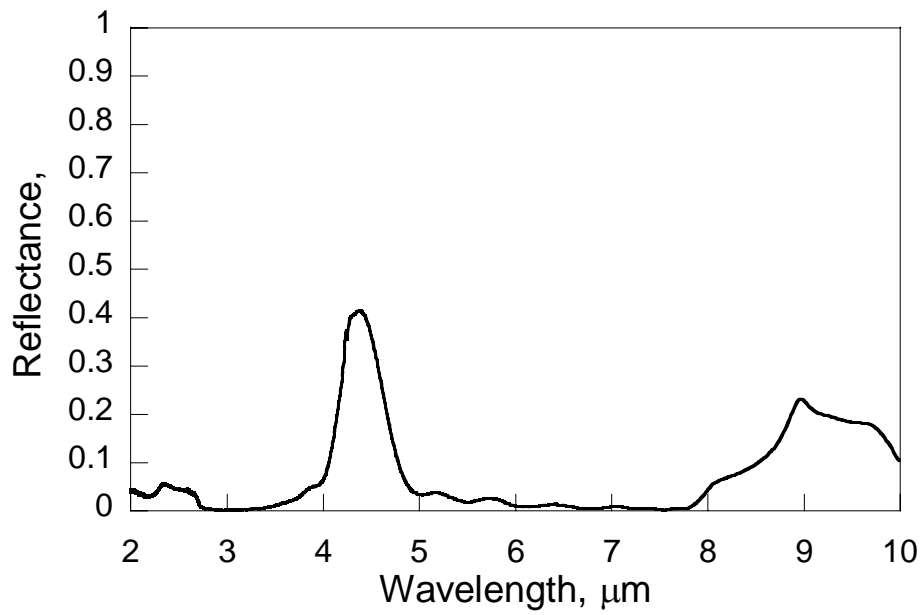


Fig. 3-46 Spectral reflectance of a close-packed 2 μm silica spheres of 10 layers fabricated over a thin glass plate.

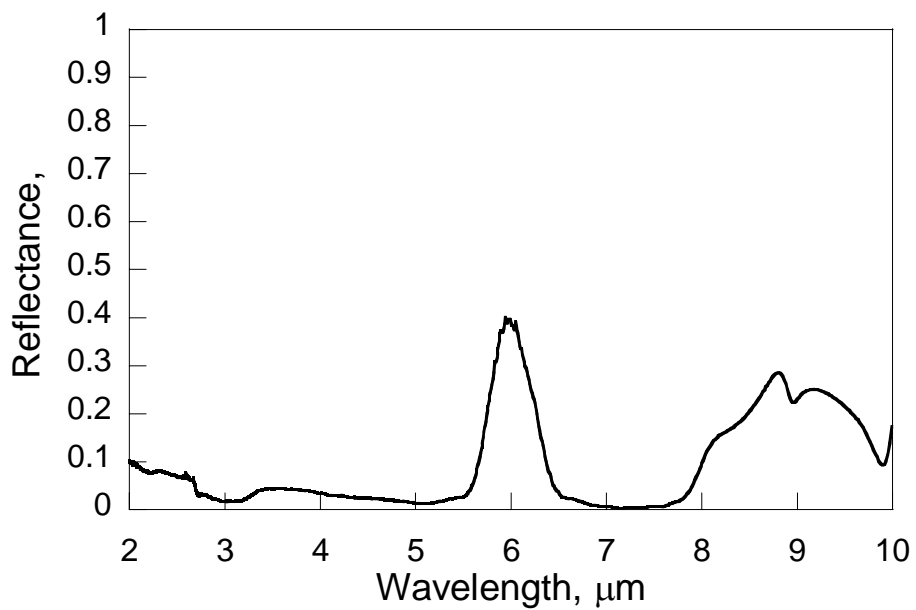


Fig. 3-47 Spectral reflectance of 3 μm-10 layered sample fabricated over a thin glass plate

### 3-11 まとめ

シリカ粒子最密構造のフォトニックバンド構造を解析，面心立方格子の[111]方向において $\omega a/2\pi c = 0.67$ にフォトニックギャップが現れること確認した．解析結果から赤外線反射を考慮，シリカ粒子の粒子直径を選定した．

気液界面を利用して，シリカ粒子最密単層膜を積層することによりシリカマイクロ粒子最密構造を作製した．走査型イオン顕微鏡もしくは電子顕微鏡によりサンプルを観察，結晶構造を確認した．サンプル表面には結晶粒界や格子欠陥が見られるが，ほとんどの領域で粒子は最密構造を形成していた．断面観察からサンプルはほぼ均一な膜厚で作製されていることを確認した．

顕微観察画像から画像解析ソフトを用いてシリカ粒子の粒子直径を計測した．

垂直反射スペクトルを顕微 FT-IR により測定した．シリカの物性では反射率が低い波長  $8\ \mu\text{m}$  以下で，粒子直径に応じて特定波長で反射率が上昇を示す反射スペクトルのピークが現れた．数値解析との比較からフォトニックギャップの位置で反射率が上昇することを確認した．層数が増加するとともに周期構造の特徴が強くなり，反射スペクトルのピークは鋭く強くなる．層数が 10 層ほどで反射率は最大，反射幅も最小になる．

指向鏡面反射スペクトルの測定から，垂直反射スペクトルにおいて現れた反射スペクトルのピークは，入射角度が傾くにつれて波長の短い方へシフトする．

入射角度と反射スペクトルのピーク波長の関係はスネルの屈折の法則を取り入れたブラッグの法則とよい一致を示した．層数の変化にともなうブラッグ反射のピーク位置とピーク幅の変化について，SWA による計算結果と実験結果を比較した．層数の増加にともないブラッグ反射のピーク位置はシフト，ピーク幅は狭くなった．計算結果と実験結果においてブラッグ反射のピーク位置の移動方向は逆であったが，ブラッグ反射波長に漸近的に近づく傾向は一致，さら

### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

にピーク幅は層数の増加にともない狭くなり，10層で実験結果と計算結果はよく一致した．多重反射を考慮した反射率の計算と測定結果を比較，ほぼ同じオーダーの大きさとなった．

粒子直径  $2\ \mu\text{m}$  の層の上に粒子直径  $3\ \mu\text{m}$  の層を積層した二層構造は，それぞれの層の特徴をあわせもつ反射スペクトルを示した．

シリカと同程度の屈折率をもつガラス薄板を基板にした場合，反射スペクトルにはブラッグ反射による反射ピークのみが現れ，シリカマイクロ粒子最密構造のみの反射スペクトルが得られた．

### 第3章 自己組織化周期構造の反射特性

## 第 4 章

自己組織化周期構造の

拡散反射特性

## 第 4 章 自己組織化周期構造の拡散反射特性

#### 4-1 はじめに

シリカマイクロ粒子最密構造の見た目の色は白い。つまり雲が可視光を散乱して白く見えるように、シリカマイクロ粒子最密構造も可視光を散乱していることが予想される。一般的に熱ふく射は材料表面に半球状に入射、半球状に反射されることから、熱ふく射の反射特性を制御する上で拡散反射特性を評価することも重要である。

光は粒子により散乱を受け、その散乱特性は粒子の光学特性と幾何学的形状、入射波長との関係によって決まる。それらの限定される場合においては近似的な取り扱いができる<sup>[129]</sup>。小さな粒子に対してはレイリー散乱が適用できる。任意の入射波長と粒子直径の場合は、ミー理論を解析して位相関数を得ることになる<sup>[129, 132, 134]</sup>。

熱工学の分野において、高密度粒子系の散乱特性に関してはよく研究されている<sup>[101-109]</sup>。Brewster の従属散乱および独立散乱領域マップ<sup>[129]</sup>からすると、普通赤外域におけるシリカマイクロ粒子最密構造は従属散乱と独立散乱領域の境界にあたり、理論的に単純な取り扱いが難しい。さらに入射波長と粒子径が同程度の場合および粒子最密構造の場合の散乱特性については過去に報告がない。またコロイド結晶に関する研究においてもブラッグ回折に関する報告は多いが、散乱特性に関する報告はないのが現状である。

そこで本研究では、シリカマイクロ粒子最密構造の拡散反射特性を実験的に明らかにする。標準の FT-IR では拡散反射の測定はできないため、拡散反射を測定するため装置を作製したので、その詳細について述べる。次に開発した装置による測定結果の妥当性をシリコンウエハとアルミナ基板により検証した。その後、シリカマイクロ粒子最密構造の垂直反射および拡散反射を測定した。



## 4-2 実験装置

開発した装置の概観写真と光学系の概略図を図 4-1 と図 4-2 に示す。放射源は直径 2 mm のアルミナ絶縁管に直径 0.1 mm のニクロム線を 5 mm ほど巻いたものである(図 4-3)。電気抵抗は 50  $\Omega$  程度である。放射源は可変抵抗を介して通電され、ジュール加熱により加熱される。放射源温度はアルミナ絶縁管内の放射源の位置で測定される。拡散反射測定において、測定される拡散反射エネルギーは非常に小さいため、放射源温度はできる限り高温であることが望ましい。ニクロムの融点は 1400 程度である。放射源温度は 1000 程度で測定を行った。放射源を凹面鏡の焦点に設置する。放射光はまず凹面鏡により平行化、軸外放物面鏡により集光され、2 つのミラーを介してサンプルに照射される。軸外放物面鏡およびミラーには金コーティングミラーを採用した。サンプルステージは X 軸ステージによりサンプルの厚さに合わせて調節できる。照射位置の微調整はミラーの下部に取り付けられた XY ステージとサンプルステージ下部に取り付けられた Z 軸ステージにより可能である。照射面積は垂直入射で直径 10 mm 程度である。装置は水準器を用いて各パーツの平行をとりながら厳密に組み立てられる。FT-IR (FT/IR-670 plus, 日本分光) は外部光源を用いて測定できるように改造された。反射光は凹面ミラーを介して FT-IR 光学系に導かれる。測定可能波長域は 2 から 20  $\mu\text{m}$  である。迷光は測定に影響がないように除外される。測定は空気中で行われた。

測定源を使用した場合と比較して手順を図 4-4 に示す。まずサンプルステージの角度を調節して、ステージに対して垂直方向を  $0^\circ$  として、入射角度  $15^\circ$  にセットされる。入射角度  $15^\circ$  の鏡面反射はフレネルの関係式から垂直反射としてもかまわない。したがってこの章において以降は  $15^\circ$  入射 -  $15^\circ$  反射を垂直反射と呼ぶことにする。次に金ミラーを用いて垂直反射を測定、これを参照

#### 第4章 自己組織化周期構造の拡散反射特性

スペクトル  $I_0(\lambda)$  とする。測定された参照スペクトルを図 4-5 に示す。内部光検出強度はかなり低く、水蒸気と二酸化炭素による吸収も大きい。次に角度はそのまま、サンプルの垂直反射スペクトル  $I_{r,s}(\lambda, \theta)$  を測定する。次にサンプル角度を調節、サンプルに対して垂直入射に切り替え、 $30^\circ$  方向の拡散反射を測定する。続いてサンプル以下の光学系は全体が回転できるようになっており、 $10^\circ$  ごとに回転させ、方位角方向  $40, 50, 60^\circ$  の拡散反射スペクトル  $I_{r,d}(\lambda, \theta)$  を測定した。拡散反射スペクトルを  $I_d(\lambda, \theta)$  で表すと、垂直反射率  $R_s(\lambda, \theta)$  および拡散反射率  $R_d(\lambda, \theta)$  は次の式で表される。

$$\begin{aligned} R_s(\lambda, \theta) &= I_{r,s}(\lambda, \theta) / I_{r,Au}(\lambda) \\ R_d(\lambda, \theta) &= I_{r,d}(\lambda, \theta) / I_{r,Au}(\lambda) \end{aligned} \quad (4-1)$$

FT-IR に外設してある凹面ミラーによる検出面積の概念図を図 4-6 に示す。検出面は凹面ミラーの焦点から 120 mm のところで直径 20 mm の円の範囲を測定している。

第 4 章 自己組織化周期構造の拡散反射特性

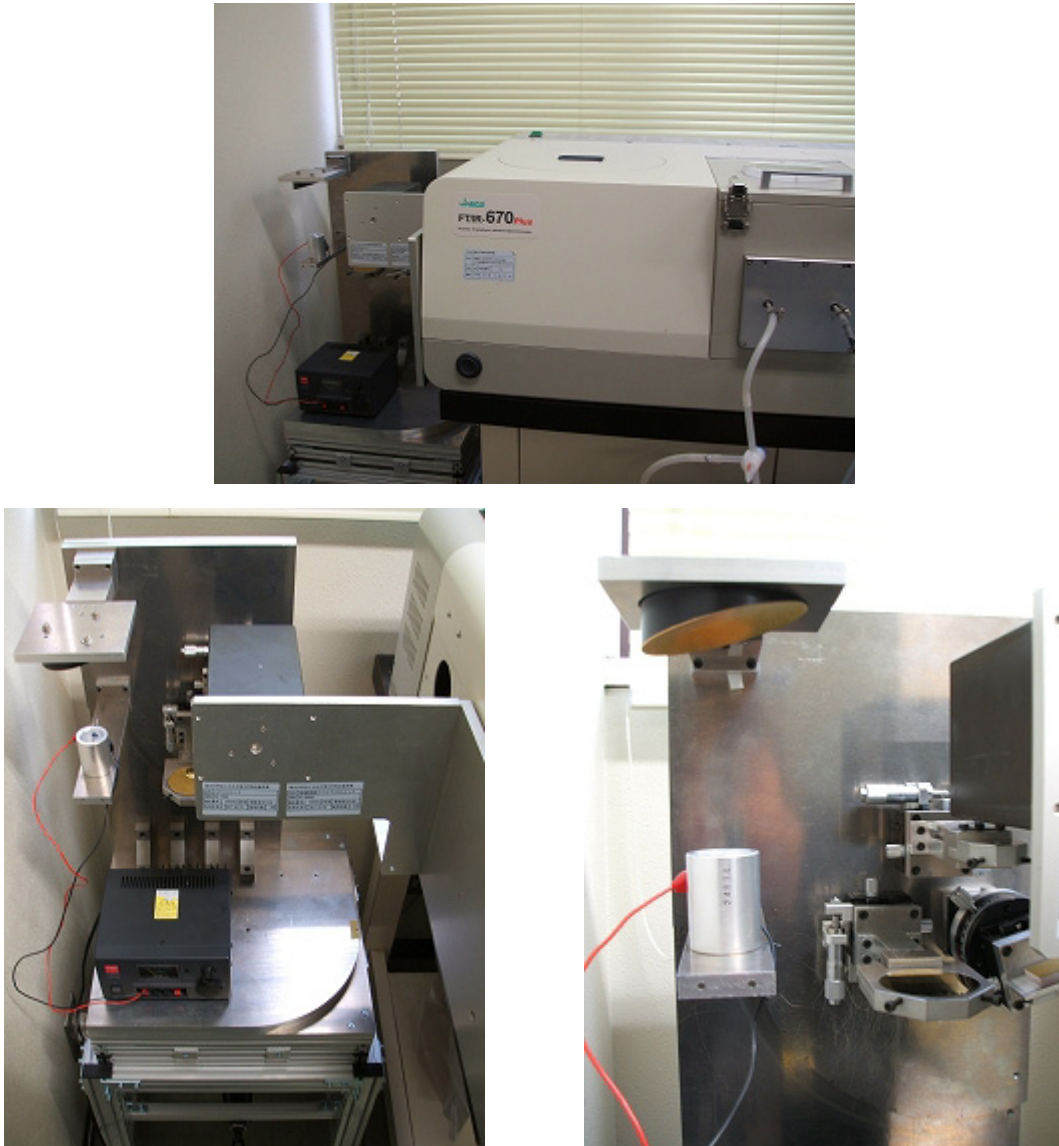


Fig. 4-1 Developed experimental setup for the measurement of bi-directional spectral reflectance

第 4 章 自己組織化周期構造の拡散反射特性

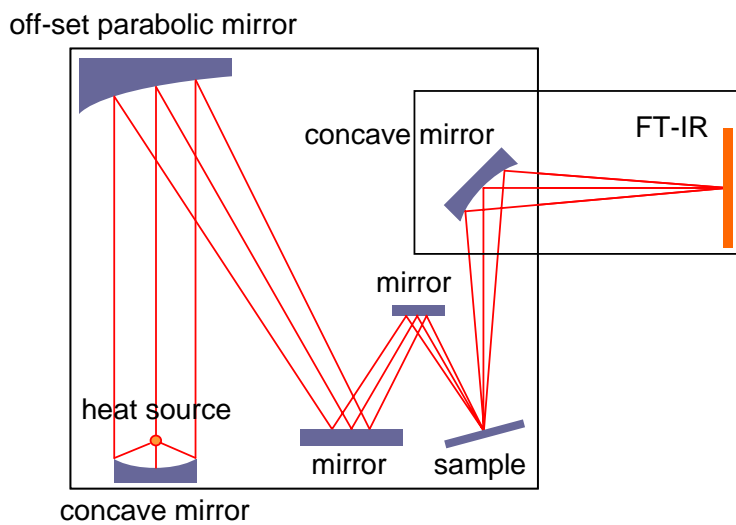


Fig. 4-2 Optical system of developed experimental setup

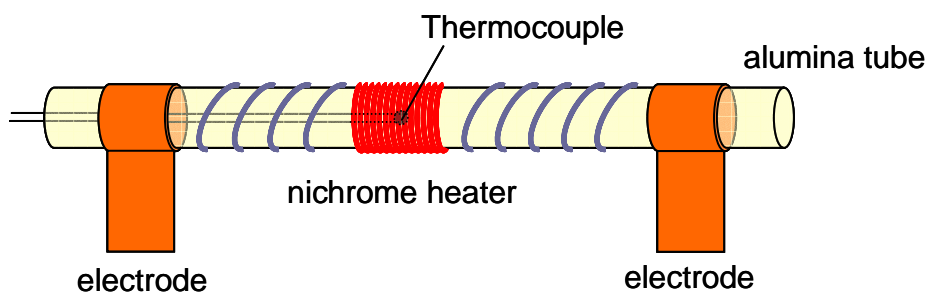


Fig. 4-3 Radiation source

第 4 章 自己組織化周期構造の拡散反射特性

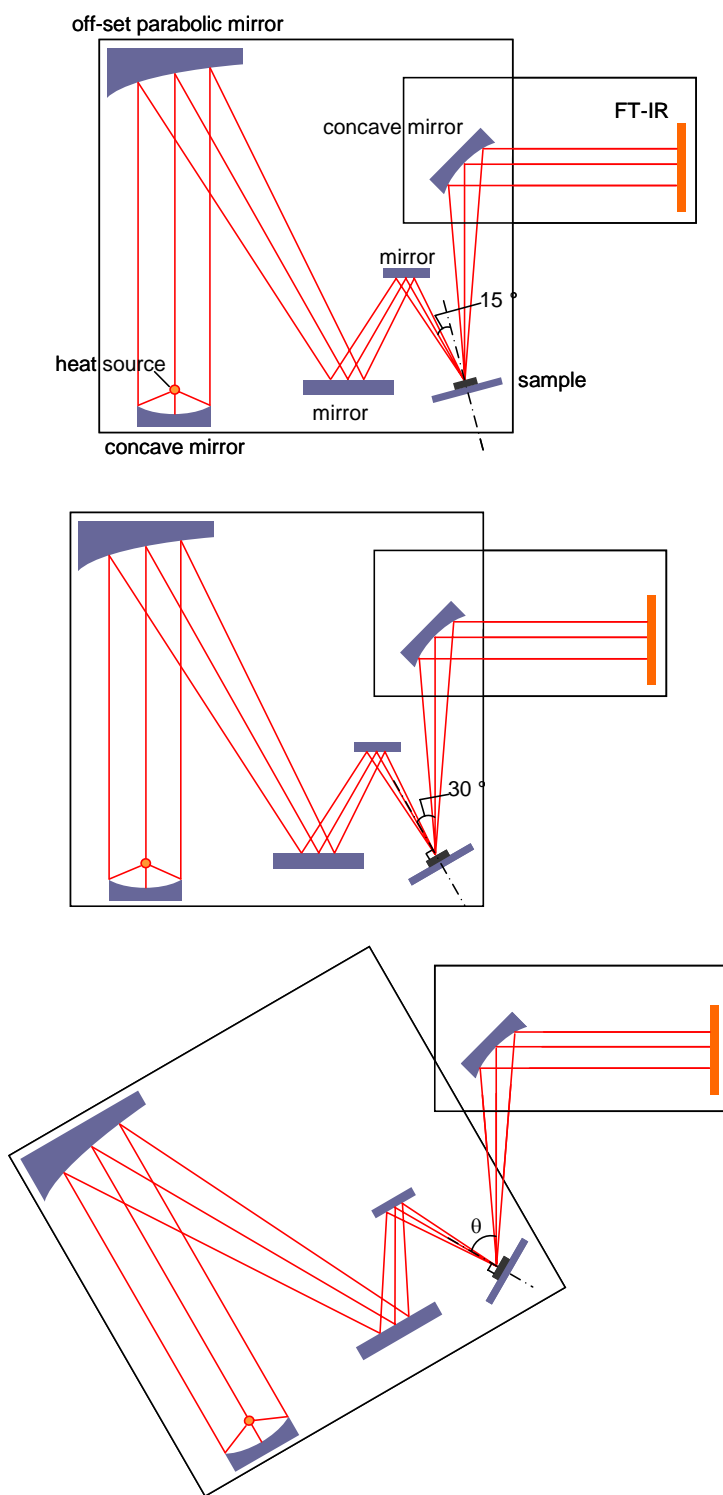


Fig. 4-4 Operation of the measurement of diffuse reflection

第4章 自己組織化周期構造の拡散反射特性

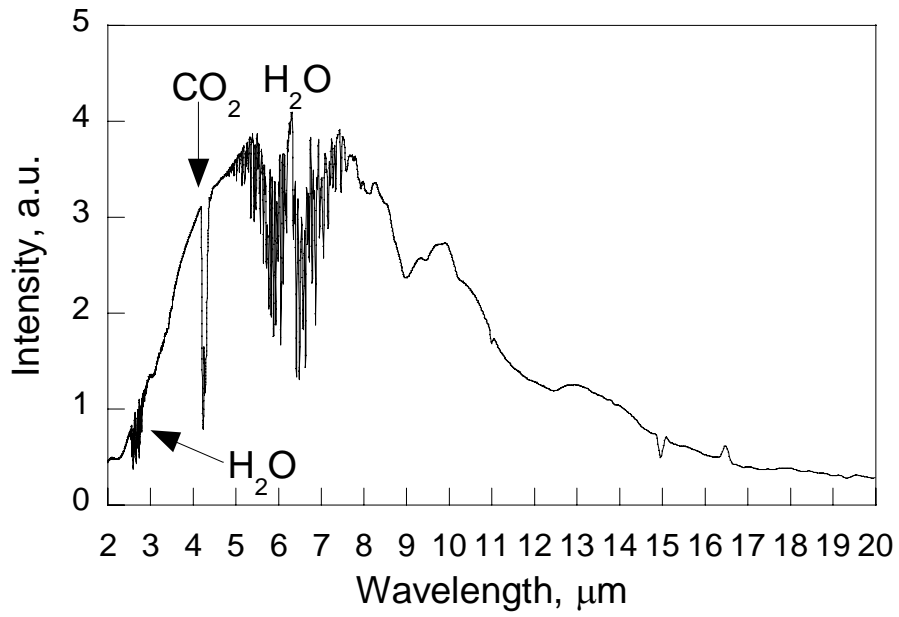


Fig. 4-5 Spectral intensity of incident light

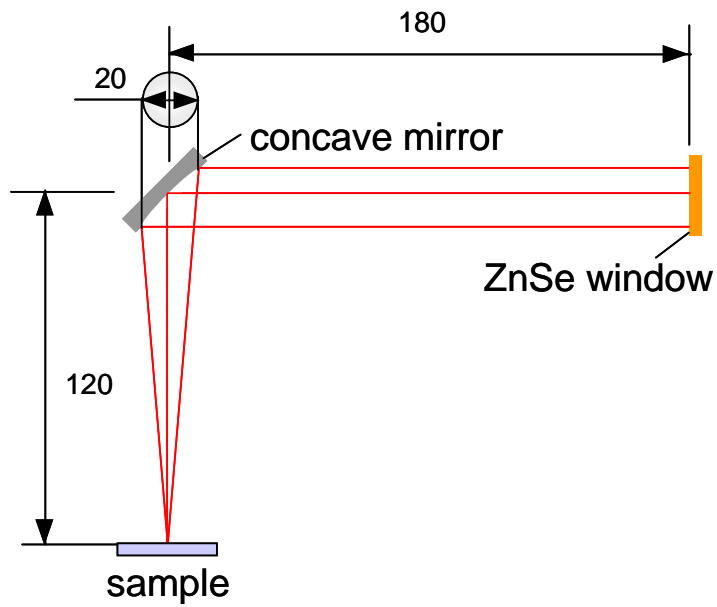


Fig. 4-6 Detecting area

### 4-3 測定値の妥当性の検証

#### 4-3-1 外乱の影響

拡散反射測定は非常に微弱な光の測定を行うため、外乱を受けやすい。そこで外乱の影響を検証した。ここで考える外乱とは常温における周囲からの放射の影響である。サンプルホルダーにサンプルを置かず、放射源が OFF のときの測定結果を図 4-7 に示す。波長  $5\ \mu\text{m}$  以上で何かしらのスペクトルが現れた。また波長  $3\ \mu\text{m}$  以下でノイズの影響が顕著である。

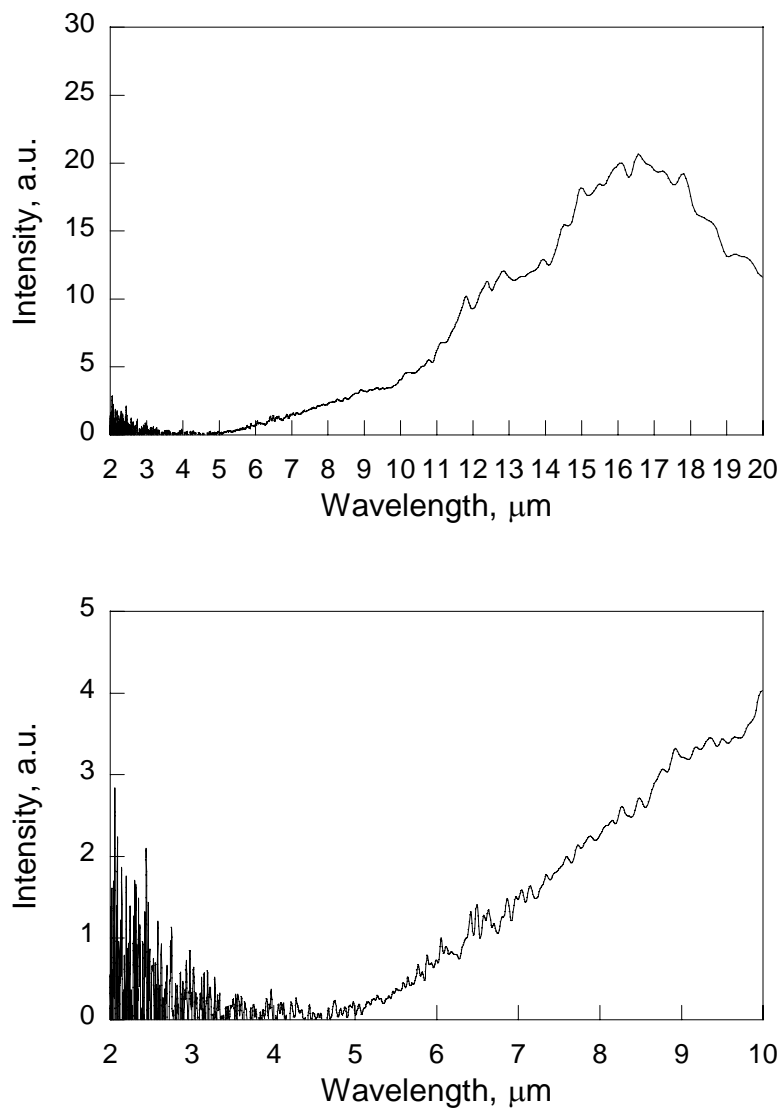


Fig. 4-7 Spectral intensity when the radiation source is off

### 4-3-2 シリコンウエハの垂直反射, アルミナの垂直反射および拡散反射の測定

#### 4-3-2-1 垂直反射

まずシリコンウエハの垂直反射を測定した。シリコンウエハは厚さ 0.3 mm , 両側鏡面である。垂直反射率の測定結果と光学定数<sup>[130]</sup>多重反射を考慮した式 (D-8) による反射率の計算結果を図 4-8 に示す。長波長側において測定値は計算値より小さくなるが、ほぼ測定値と計算値は一致しており、本装置で測定される垂直反射率は妥当な値であることが確認された。

次にアルミナ基板の垂直反射率を測定した。アルミナ基板とその SEM 画像を図 4-9 に示す。見た目は白い。SEM 画像から粒度の粗い非球形の微粒子が焼結されていることがわかる。アルミナ基板の厚さは 0.7 mm である。アルミナ基板の垂直反射スペクトルの測定結果とアルミナの光学定数<sup>[120]</sup>から計算された垂直反射率を図 4-10 に示す。波長 10 から 20  $\mu\text{m}$  にかけて高い反射率を示し、これは計算と一致する。強度が一致しないのは、アルミナ基板が完全な結晶ではなく、構成粒子が粒子形を保つほどの焼結体であるからであると考えられる。波長 10  $\mu\text{m}$  以下で反射率は極めて低い。

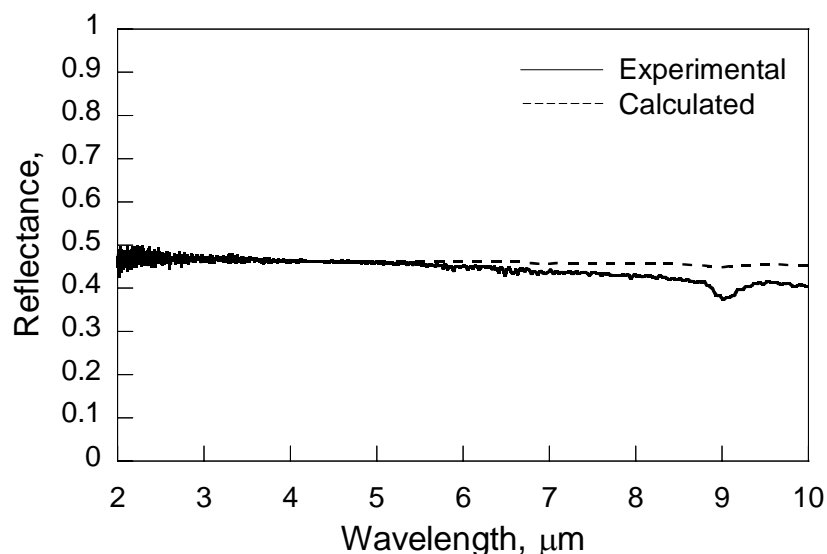


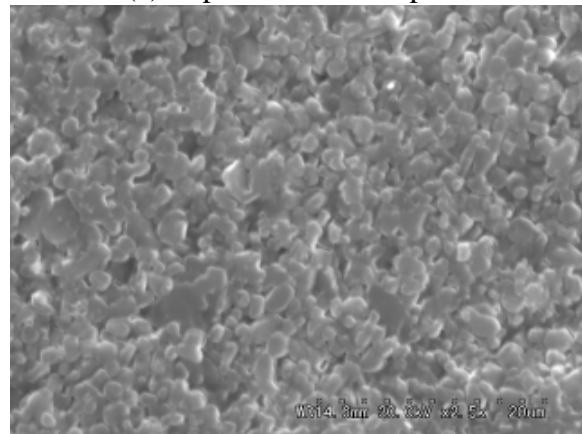
Fig. 4-8 Reflectance of silicon wafer



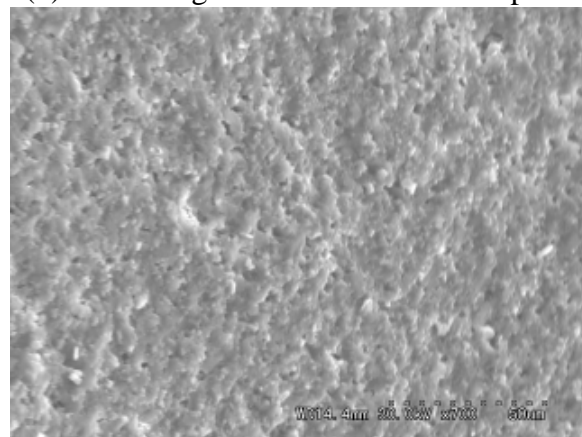
第 4 章 自己組織化周期構造の拡散反射特性



(a) Aspect of alumina plate



(b) SEM image of surface of alumina plate



(c) SEM image of cross section of alumina plate

Fig. 4-9 Alumina plate

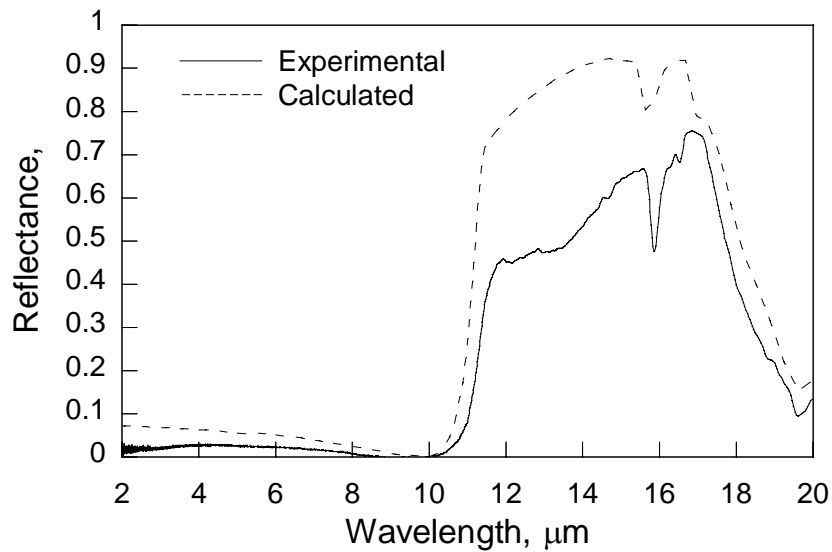


Fig. 4-10 Spectral specular reflectance of alumina

#### 4-3-2-2 拡散反射

拡散反射スペクトルの測定結果を図4-11に示す。波長6 μm以下に反射の上昇が確認できる。この領域において垂直反射率は極めて低かったので、拡散光が測定できていると考えられる。

ここで拡散反射は天頂角方向に等強度であると仮定すると、任意方位角で測定された値を面積倍して足し合わせて半球反射率を概算する。計算結果を図4-12に示す。反射率は明らかに1を超えてしまった。波長6 μmで反射は極小となる。波長3 μmにおいて反射の低下が見られる。牧野らの測定したアルミナの反射率<sup>[138]</sup>と比較すると、傾向はよく似ているが、我々の試料の反射スペクトルはどちらかというTouloukianらの報告に近い。従って拡散反射測定において、拡散反射の角度ごとの定性的な測定は可能となったが、定量的な測定には検討が必要である。

第4章 自己組織化周期構造の拡散反射特性

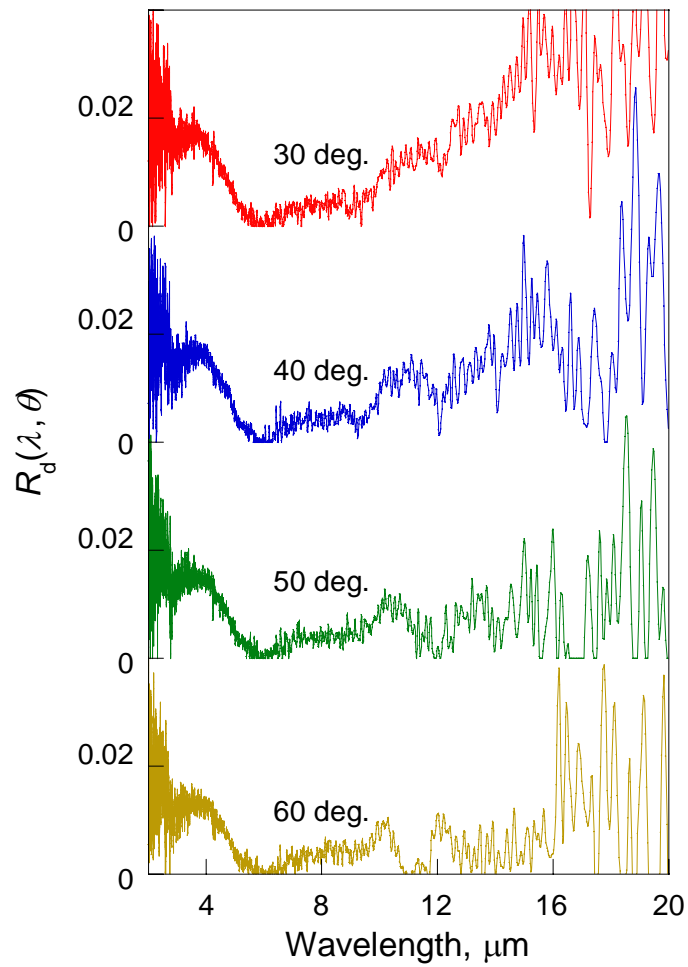
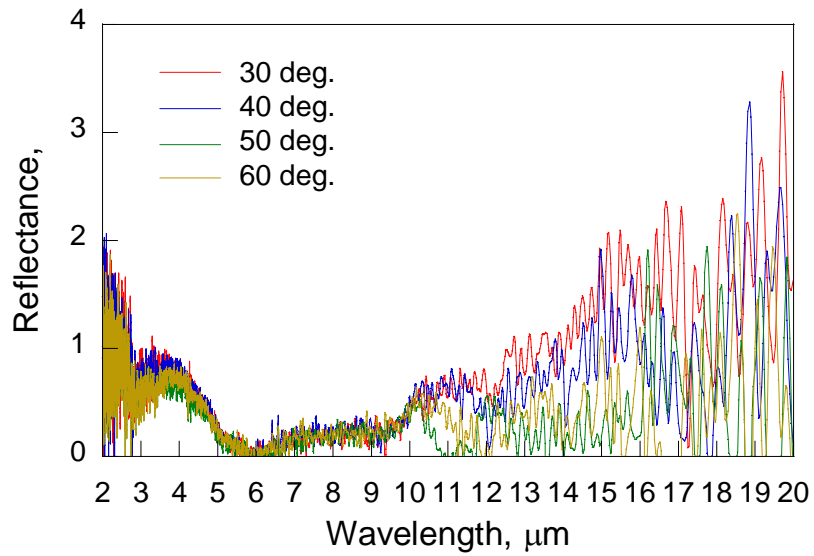


Fig. 4-12 Diffuse reflection of alumina substrate

第4章 自己組織化周期構造の拡散反射特性

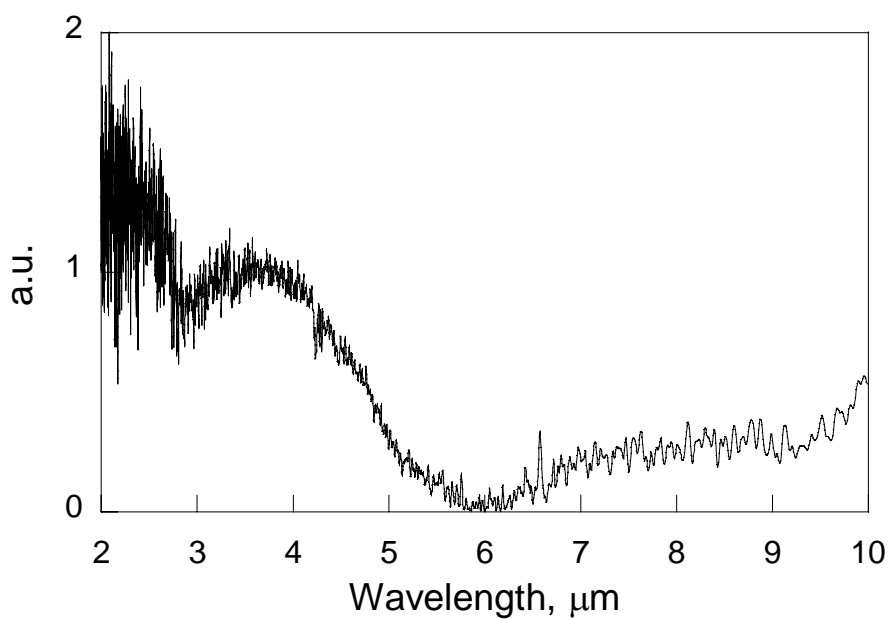


Fig. 4-13 Hemi-spherical spectral reflectance

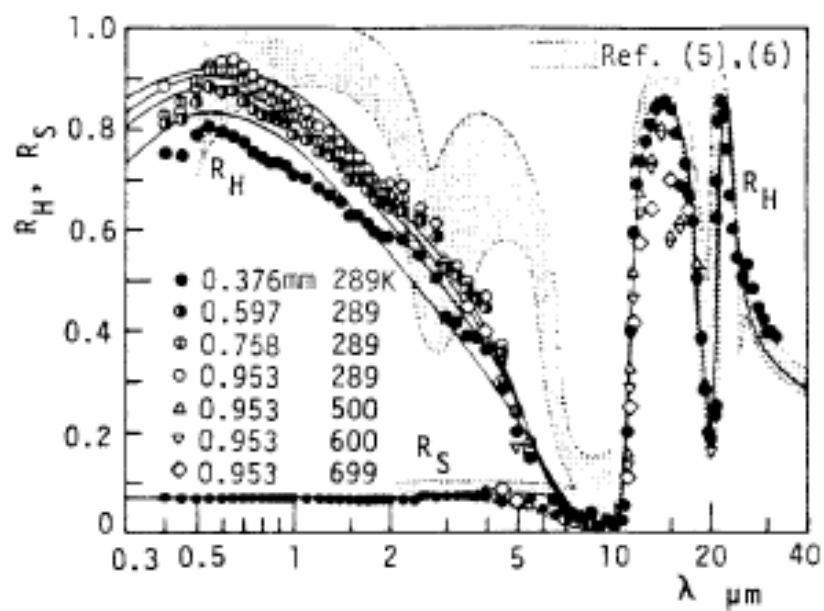


Fig. 4-14 Reflectivity of alumina<sup>[133]</sup>

#### 4-4 測定結果と考察

##### 4-4-1 垂直反射

本装置で測定されたシリカマイクロ粒子最密構造の垂直反射スペクトルおよび FT-IR (Magna-IR 760, Nicolet) により測定された入射角度  $20^\circ$  の鏡面反射スペクトル, 多重反射を考慮して計算された反射スペクトルを図 4-15, 16 に示す. 粒子直径  $2\ \mu\text{m}$ -10 層のサンプルにおいては波長  $4.41\ \mu\text{m}$ , 粒子直径  $3\ \mu\text{m}$ -10 層のサンプルにおいては波長  $5.99\ \mu\text{m}$  にブラッグ反射による反射のピークが現れた. 本装置により測定された反射率は FT-IR により測定された反射率とよく一致, さらに計算値ともよく一致することから定量的な値であることが確認された. ピーク波長が若干ずれているのは, 入射角度が FT-IR では  $20^\circ$ , 本装置では  $15^\circ$  であり, ピーク波長は入射角度が浅いほど波長の長いほうに位置する. ブラッグ反射によるピーク波長の測定結果とスネルの屈折の法則により修正したブラッグの法則による計算結果との比較を図 4-17 に示す. 測定結果と計算結果はよく一致している.

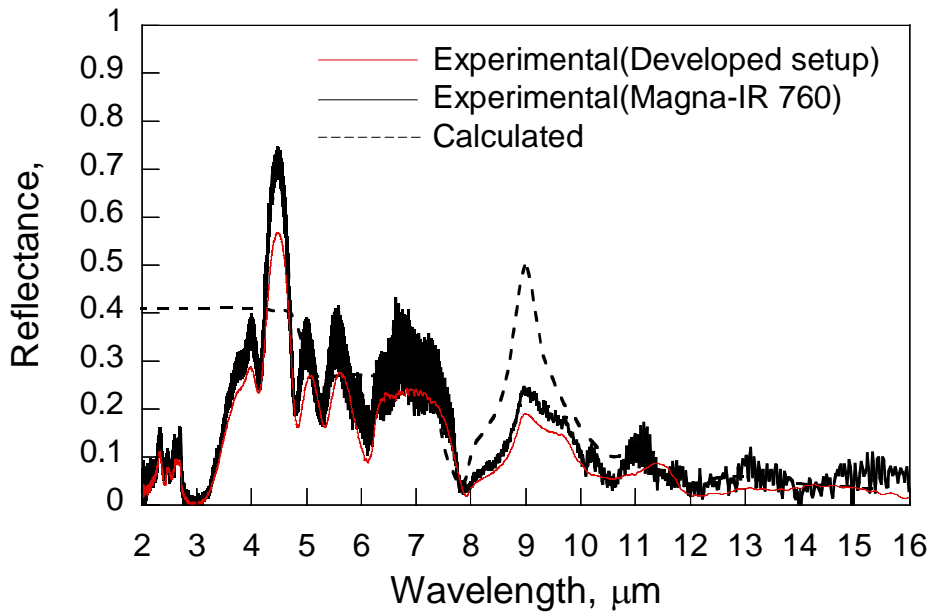


Fig. 4-15 Comparison of measured spectral reflectance in normal incidence of 10 layered close-packed 2 μm silica spheres with calculated

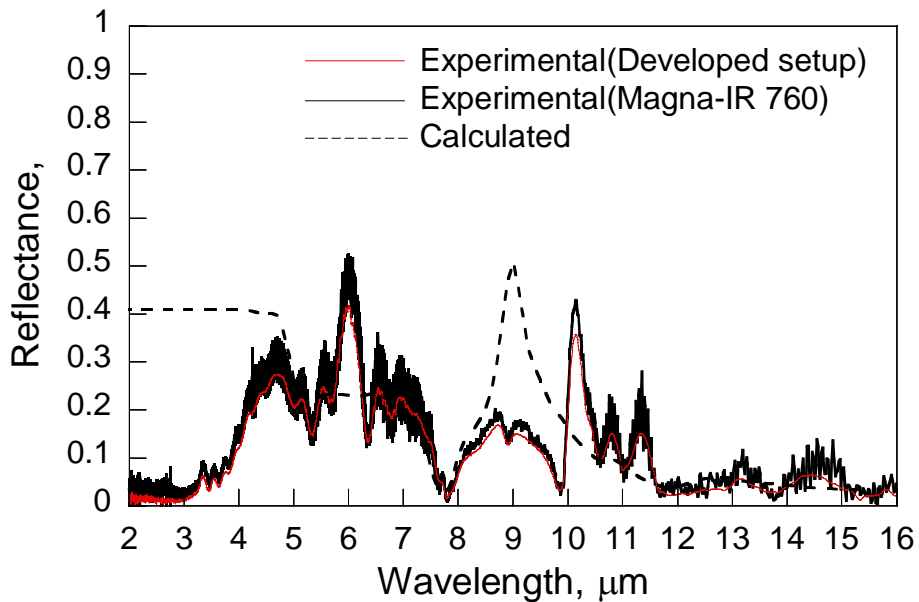


Fig. 4-16 Comparison of measured spectral reflectance in normal incidence of 10 layered close-packed 3 μm silica spheres with calculated

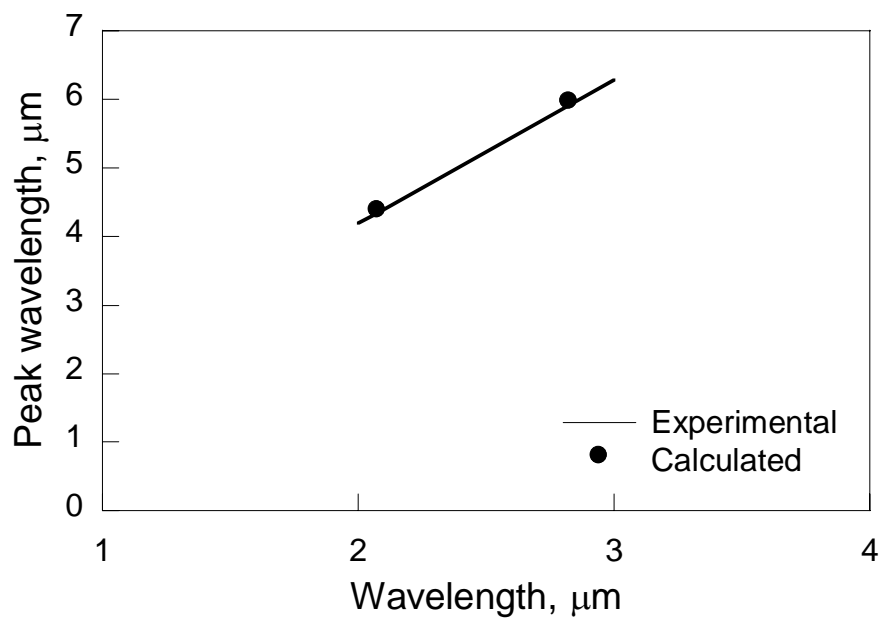


Fig. 4-17 Comparison of measured peak wavelength of Bragg reflection with calculated

#### 4-4-2 拡散反射

周期構造を 10 層もつ粒子直径  $2\ \mu\text{m}$  と  $3\ \mu\text{m}$  のシリカ粒子最密構造の拡散反射スペクトルを図 4-18, 19 に示す . どちらのサンプルにおいてもブラッグ反射波長以下に拡散反射を確認した . 粒子直径  $2\ \mu\text{m}$  のサンプルで波長  $3\ \mu\text{m}$  以下 , 粒子直径  $3\ \mu\text{m}$  のサンプルで  $5\ \mu\text{m}$  以下で拡散反射の上昇が見られる . さらにブラッグ反射波長においても若干の反射の上昇が見られる . これはブラッグ反射波長において反射率は 1 ではないため反射されなかった分が結晶内に侵入 , 結晶内でも直進はできないため垂直方向以外の方向に出てきたと考えられる .



第4章 自己組織化周期構造の拡散反射特性

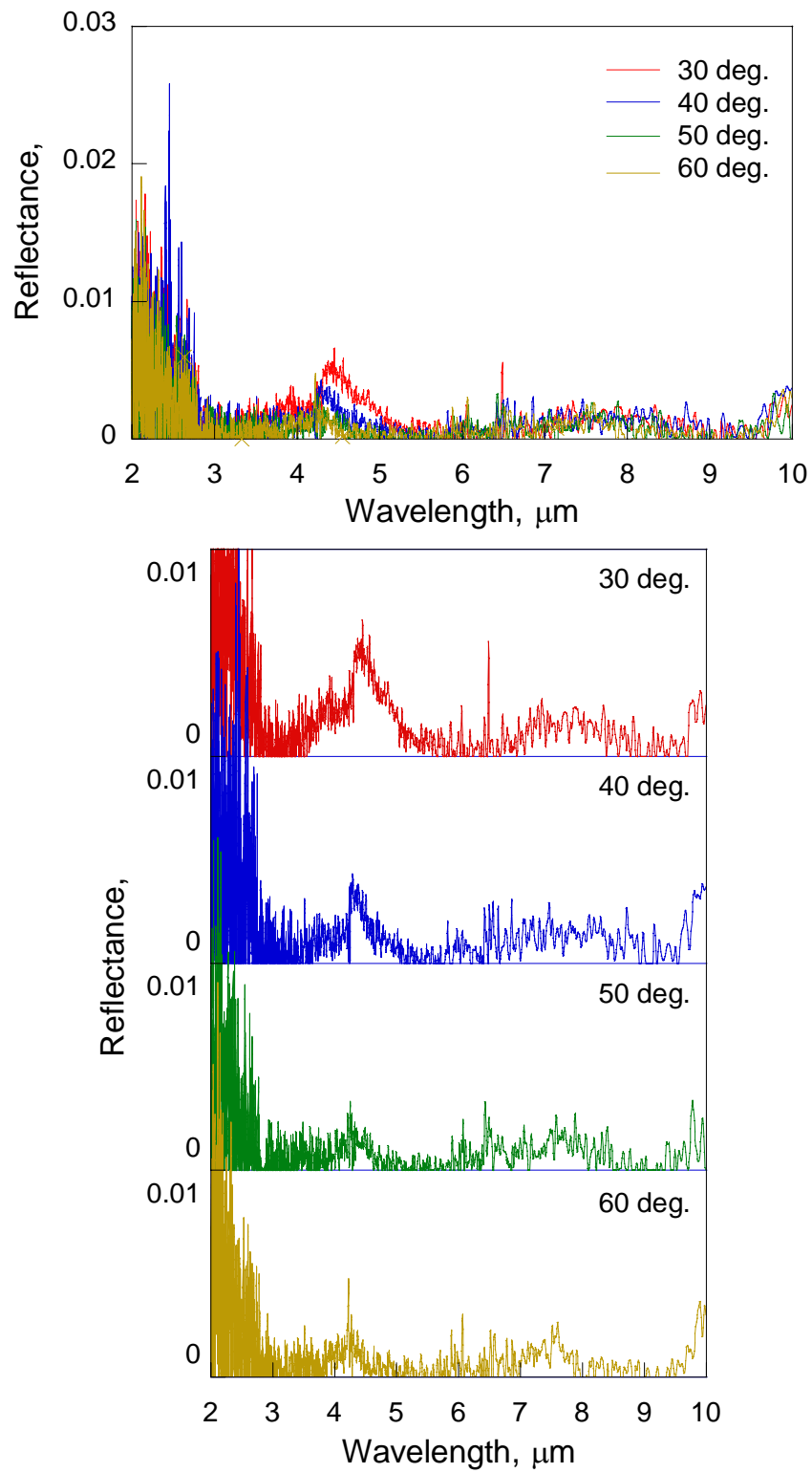


Fig. 4-17 Diffuse reflection spectra of 2 μm-10 layered sample

第4章 自己組織化周期構造の拡散反射特性

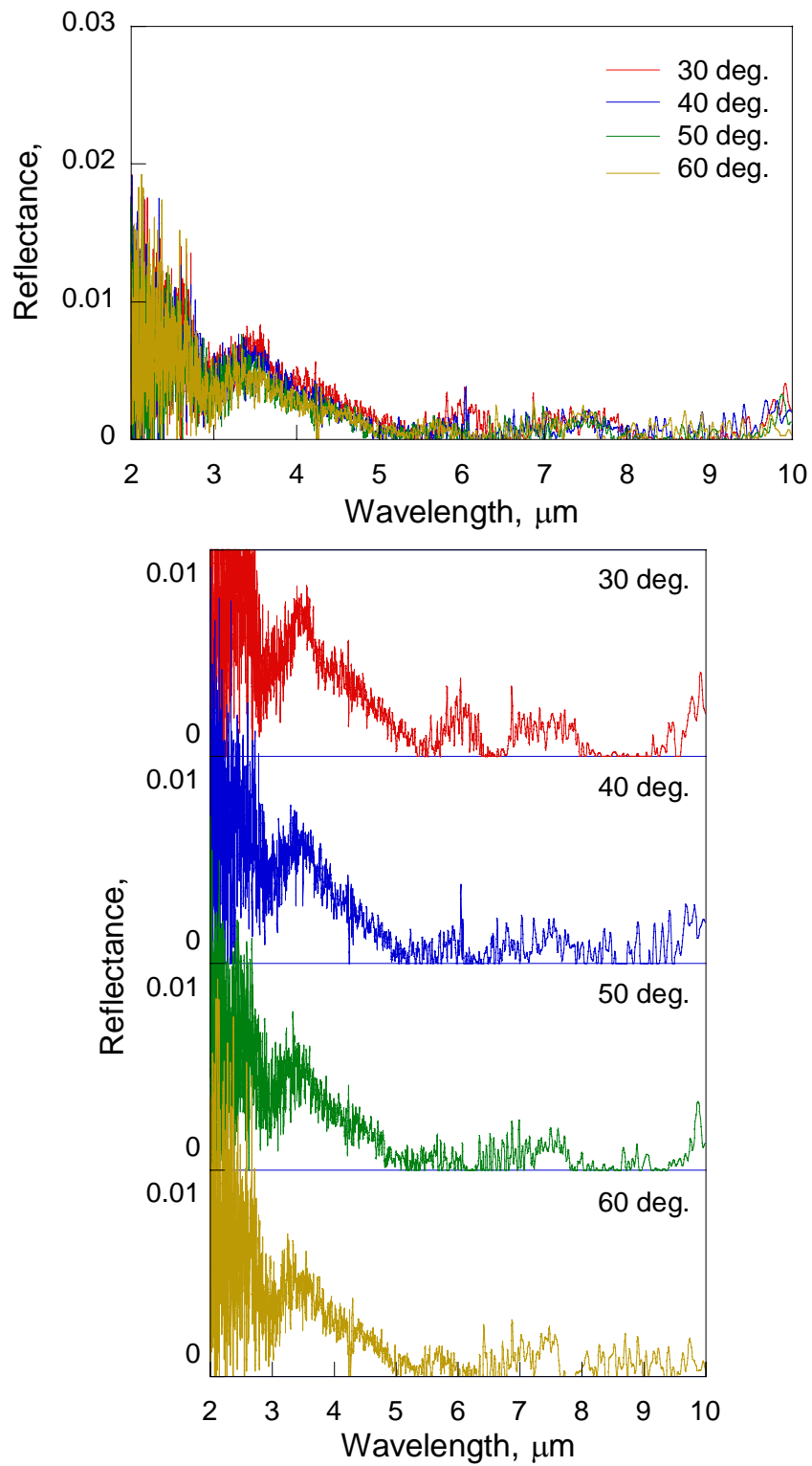


Fig. 4-18 Diffuse reflection spectra of 3  $\mu\text{m}$ -10 layered sample

#### 4-5 まとめ

拡散反射を測定するための装置を開発，シリカマイクロ粒子最密構造の垂直反射および拡散反射を測定した．

シリカマイクロ粒子最密構造の垂直反射スペクトルにおいて，FT-IR（Magna-IR 760, Nicolet）の測定結果とほぼ一致，さらに多重反射を考慮して計算した反射率ともほぼ一致した．このことから本装置により測定される反射率は定量的な値であることが確認された．

拡散反射の測定からブラッグ反射波長以下で拡散反射が確認された．さらにブラッグ反射波長においても若干の反射があることが確認された．

## 第 5 章

自己組織化周期構造の

透過特性

## 第 5 章 自己組織化周期構造の透過特性

## 5-1 はじめに

第 3 章ではシリカ粒子の粒子直径に応じて特定波長でブラッグ反射により反射率が上昇することを示した．さらに第 4 章ではブラッグ反射波長以下での拡散反射を示した．これらブラッグ反射と拡散反射による反射率の上昇にともない，透過率は低下することが予想される．透過特性を調べることにより，シリカマイクロ粒子最密構造による熱ふく射輸送の抑制効果を見積もることができると考えられる．本研究では，シリカマイクロ粒子最密構造の透過特性を明らかにすることを目的とする．

まず垂直透過スペクトルを測定，粒子直径と層数の変化にともなう垂直透過率の変化を調べる．次に指向透過スペクトルを測定，計算値との比較により透過率の妥当性を確認する．

## 5-2 垂直透過

### 5-2-1 測定方法

透過スペクトルの測定には顕微 FT-IR ( Micro FT/IR-300, 日本分光 ) を使用した．装置と光学系は図 2-10 から 2-12 に示した．透過測定の場合，光はカセグレン鏡を介して入射角度  $20^\circ$  でサンプルの下側から入射，上方に透過した光は反対側のカセグレン鏡を介して検出器へ導かれる．サンプルの透過率  $T(\lambda)$  は入射強度  $I_0(\lambda)$  に対するサンプルの透過強度  $I_t(\lambda)$  の比で表される絶対透過率で示す．

$$T(\lambda) = \frac{I_{t,smp}(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (5-1)$$

焦点はサンプルステージの表面，つまりシリコン基板の底面に合わせる．サンプルをのせる金属プレートの表面に焦点を合わせることで，シリコン基板の底面に焦点を合わせる．

### 5-2-2 測定結果と考察

入射光はサンプルの下部，つまり基板側からサンプルに入射する．したがってサンプル内の光の通過経路が反射測定するときとは逆になる．サンプルの損傷を避けるため，サンプルは上向きそのまま測定を行うことが好ましい．そこで，まずサンプルの向きの測定への影響を調べた．測定結果を図 5-1 に示す．測定結果から入射方向の違いによって透過スペクトルに相違がないことを確認した．よってサンプルは上向きで測定を行うことにした．

透過スペクトルの測定結果を図 5-2, 3 に示す．透過率は膜厚の増加にともなうて減衰する．ブラッグ反射により反射率が上昇した位置とほぼ同じ波長で透過率が低下，透過が抑制されていることがわかった．透過の抑制波長の極小点は，反射スペクトルと同様に層数によって若干異なる．透過の抑制波長は，粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルが 4.29  $\mu\text{m}$ ，粒子直径 3  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルが 5.83  $\mu\text{m}$  であった．反射スペクトルにおけるピーク波長は粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルが 4.27  $\mu\text{m}$ ，粒子直径 3  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルが 5.85  $\mu\text{m}$  でほぼ同じである．

また波長 5  $\mu\text{m}$  以下で指数関数的に透過率が低下している．この領域ではシリカの物性である透過率は図 3-1 から極めて高い．第 4 章で拡散反射が確認されたことから，この波長域における透過率の低下は拡散反射によるものであることがわかる．

粒子直径 2  $\mu\text{m}$  のサンプルの透過スペクトルにおける波長約 3  $\mu\text{m}$  と 6  $\mu\text{m}$  の強い吸収は Si-OH 基による吸収であると考えられる<sup>[139,140]</sup>．粒子直径 3  $\mu\text{m}$  のサンプルにおいても 16 層と 20 層で波長約 3  $\mu\text{m}$  に若干の吸収が見られる．波長 8-10  $\mu\text{m}$  および 12-13  $\mu\text{m}$  における透過率の低下はシリカの物性によるものである．

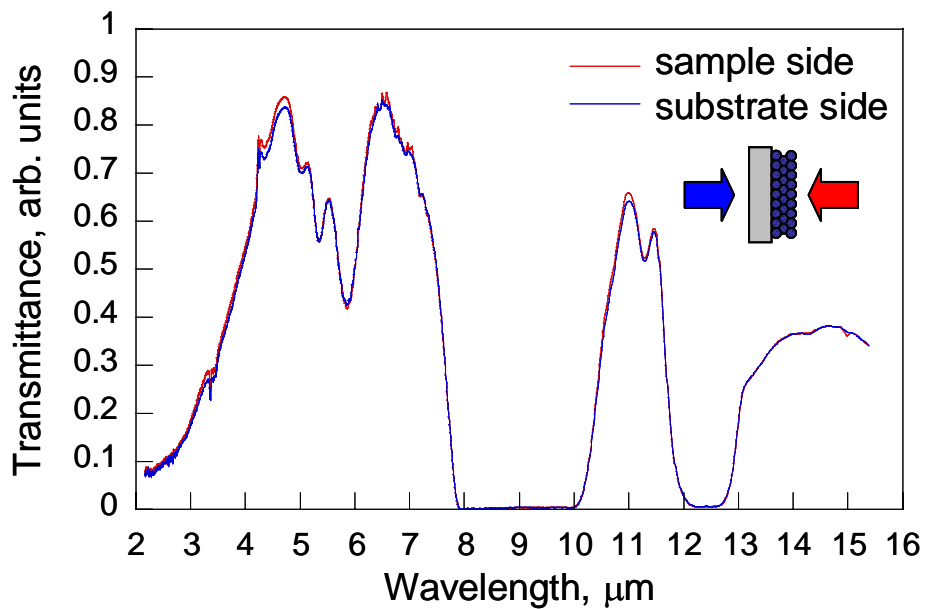


Fig. 5-1 Spectral transmittance for the incident direction



第 5 章 自己組織化周期構造の透過特性

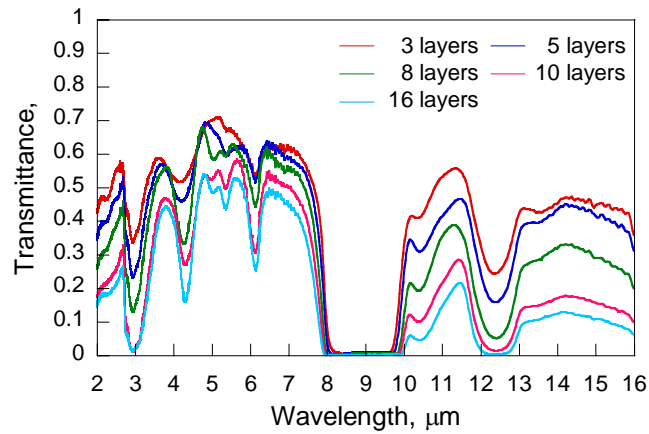
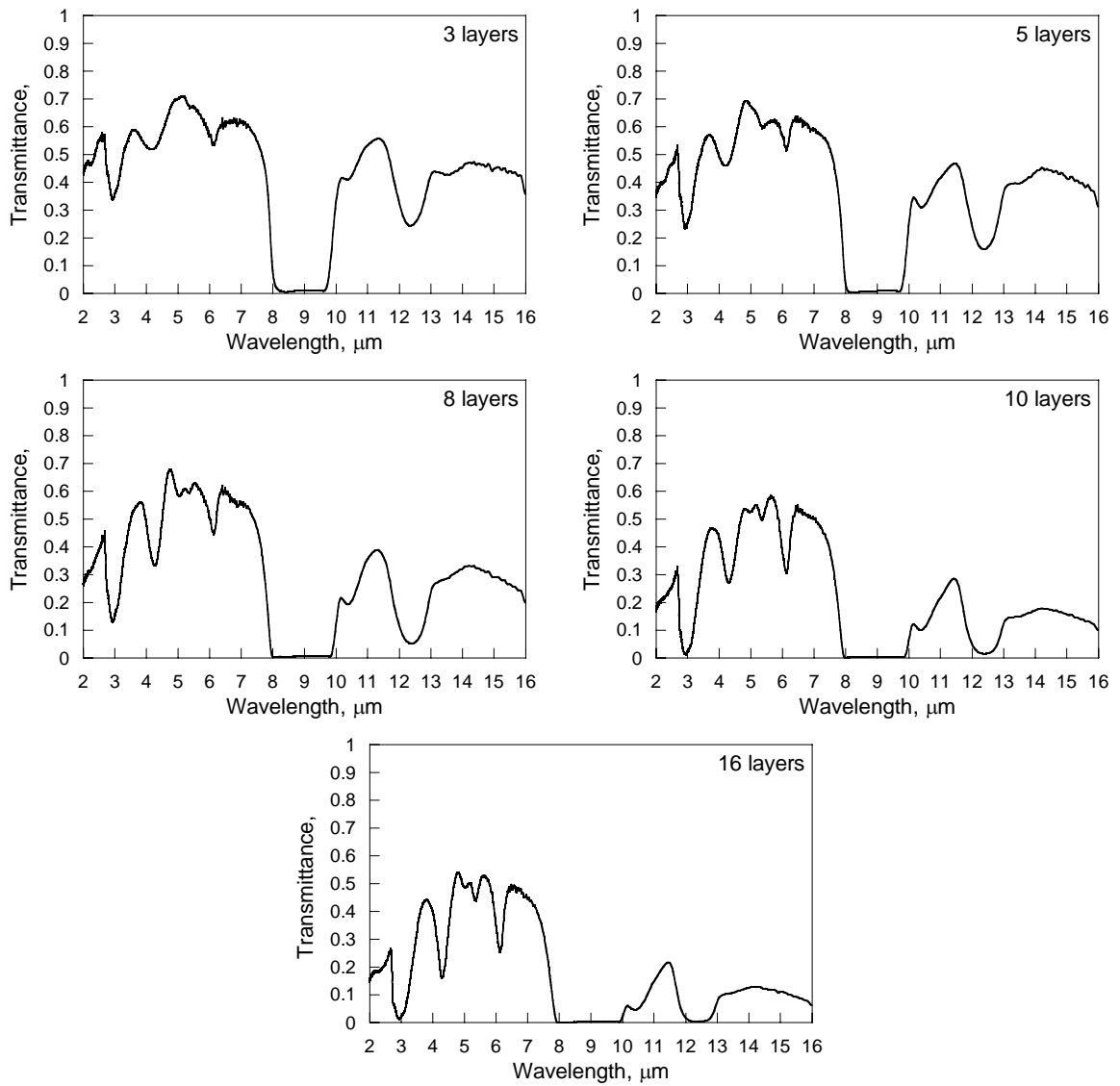


Fig. 5-2 Spectral transmittance of close-packed structure of 2 μm silica particles; (a) 3, (b) 5, (c) 8, (d) 10, (e) 16, (f) 20 layers



第 5 章 自己組織化周期構造の透過特性

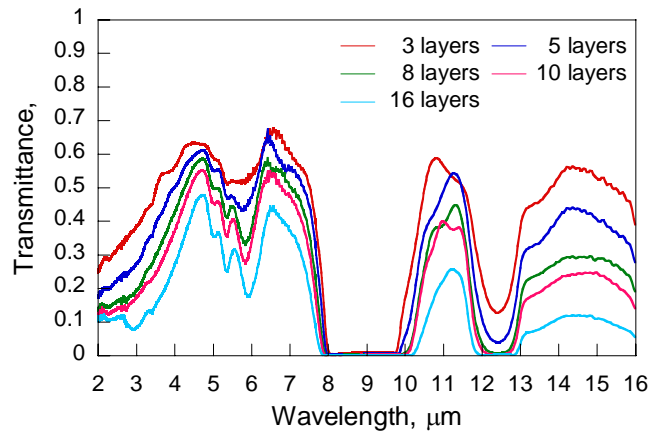
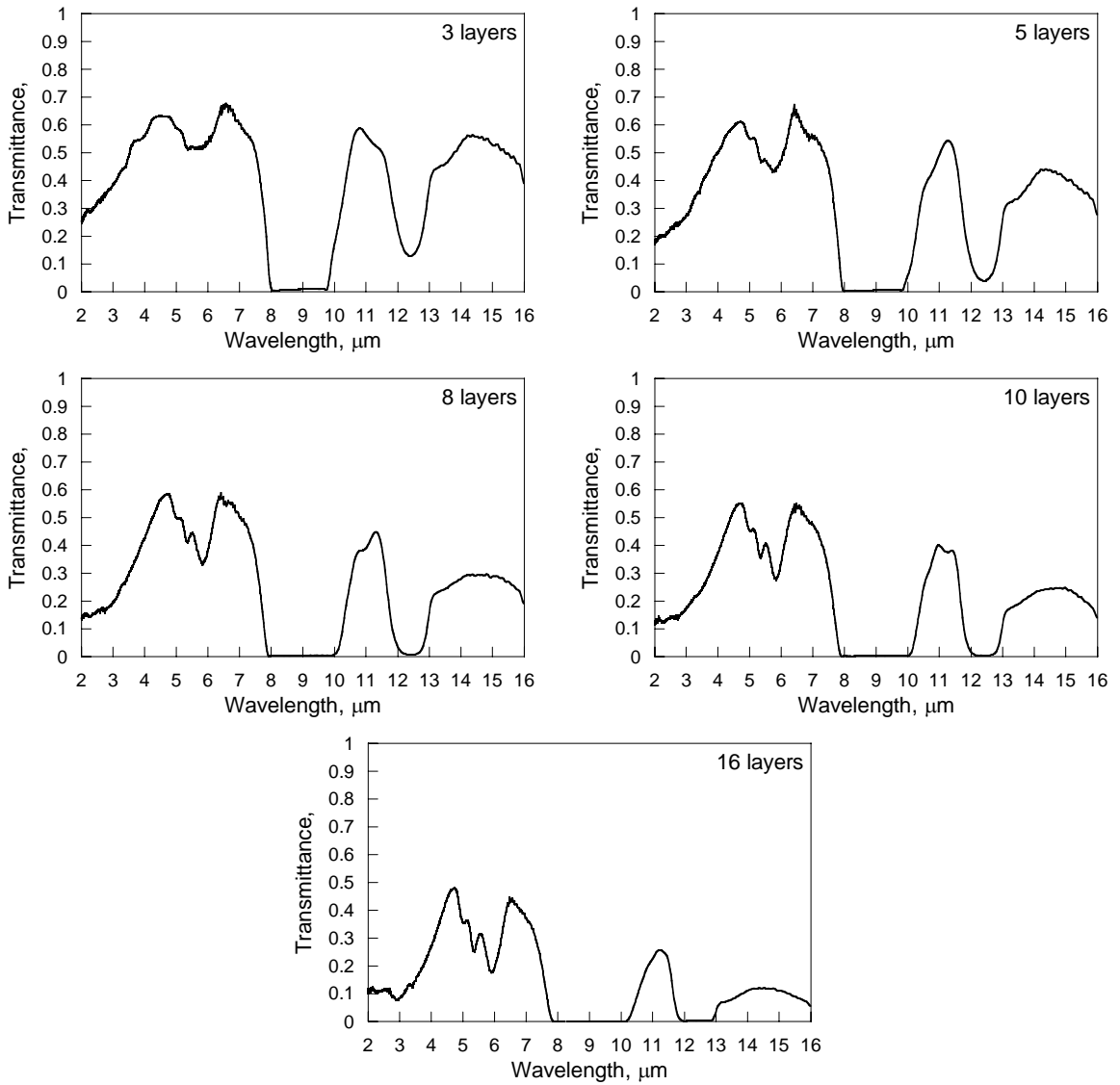


Fig. 5-3 Spectral transmittance of close-packed structure of 2  $\mu\text{m}$  silica particles; (a) 3, (b) 5, (c) 8, (d) 10, (e) 16, (f) 20 layers



### 5-3 指向透過

#### 5-3-1 測定方法

指向透過スペクトルの測定には、FT-IR( Magna-IR 670, Nicolet )を使用した。指向透過スペクトル測定のため開発した装置を図 5-4 に示す。サンプルはホルダーに固定される。θ軸ステージにより入射角度を変えることができる。サンプルを傾けても同じ位置に測定点がくるように X 軸ステージによりサンプル位置を微調節した。測定角度は 0 から 70° まで 10° ごとに測定した。指向透過率  $T(\lambda, \theta)$  は入射強度  $I_0(\lambda)$  に対するサンプルの透過強度  $I_t(\lambda, \theta)$  の絶対透過率で示す。

$$T(\lambda, \theta) = \frac{I_t(\lambda, \theta)}{I_0(\lambda)} \quad (5-2)$$

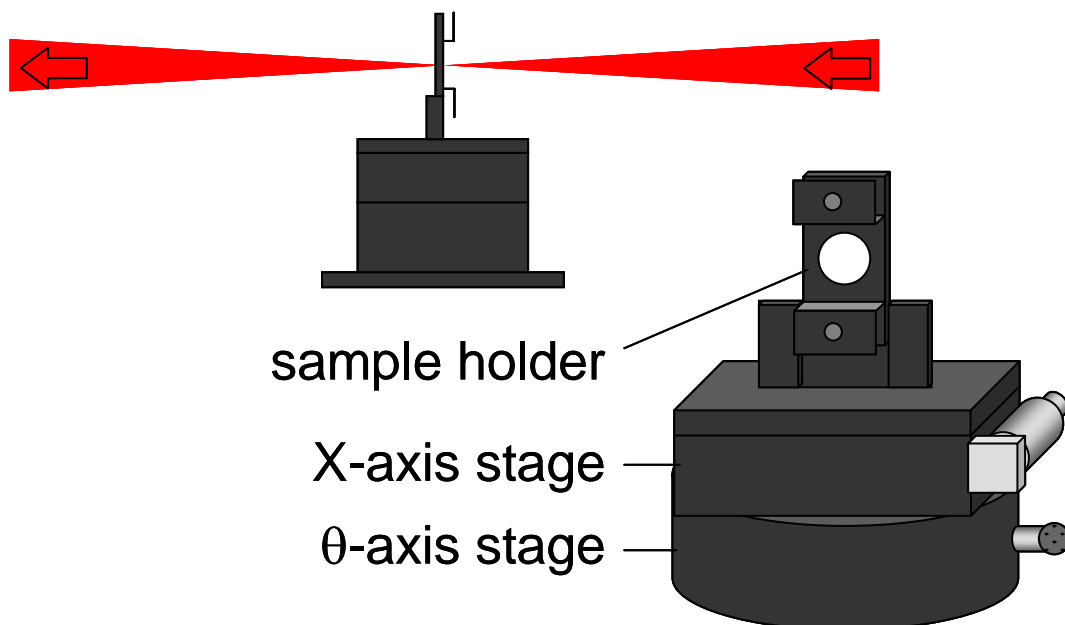


Fig. 5-4 Accessory for the measurement of directional spectral transmittance

### 5-3-2 測定結果と考察

測定結果を図 5-5, 6 に示す . ブラッグ反射にともない抑制された透過スペクトルは、指向鏡面反射スペクトルと同様に、入射角度が傾くにつれて波長の短いほうへシフトした .

粒子直径  $3 \mu\text{m}$  のサンプルの指向透過スペクトルにおいて、入射角度  $40^\circ$  でスペクトルがブロードになり、 $60^\circ$  では 2 つに別れる . これは結晶方向の [111] 以外に現れるフォトリックギャップの影響であると考えられる<sup>[135]</sup> .

入射角度と透過の抑制波長との関係を図 5-7 に示す . 明らかに極小点が判断できるところのみを表示した . 同時に式 (3-4) による計算結果を示す . 測定結果は計算結果とよく一致していることがわかる . よってブラッグ反射の指向性とブラッグ反射により抑制される透過の指向性は一致することがわかった .

垂直透過スペクトルと粒子薄膜と基板での多重反射を考慮した付録 D の式 (D-9) による計算結果との比較を図 5-8, 9 に示す . 波長  $5-8 \mu\text{m}$  においてよい一致を示しており、定量的な値であることがわかった .

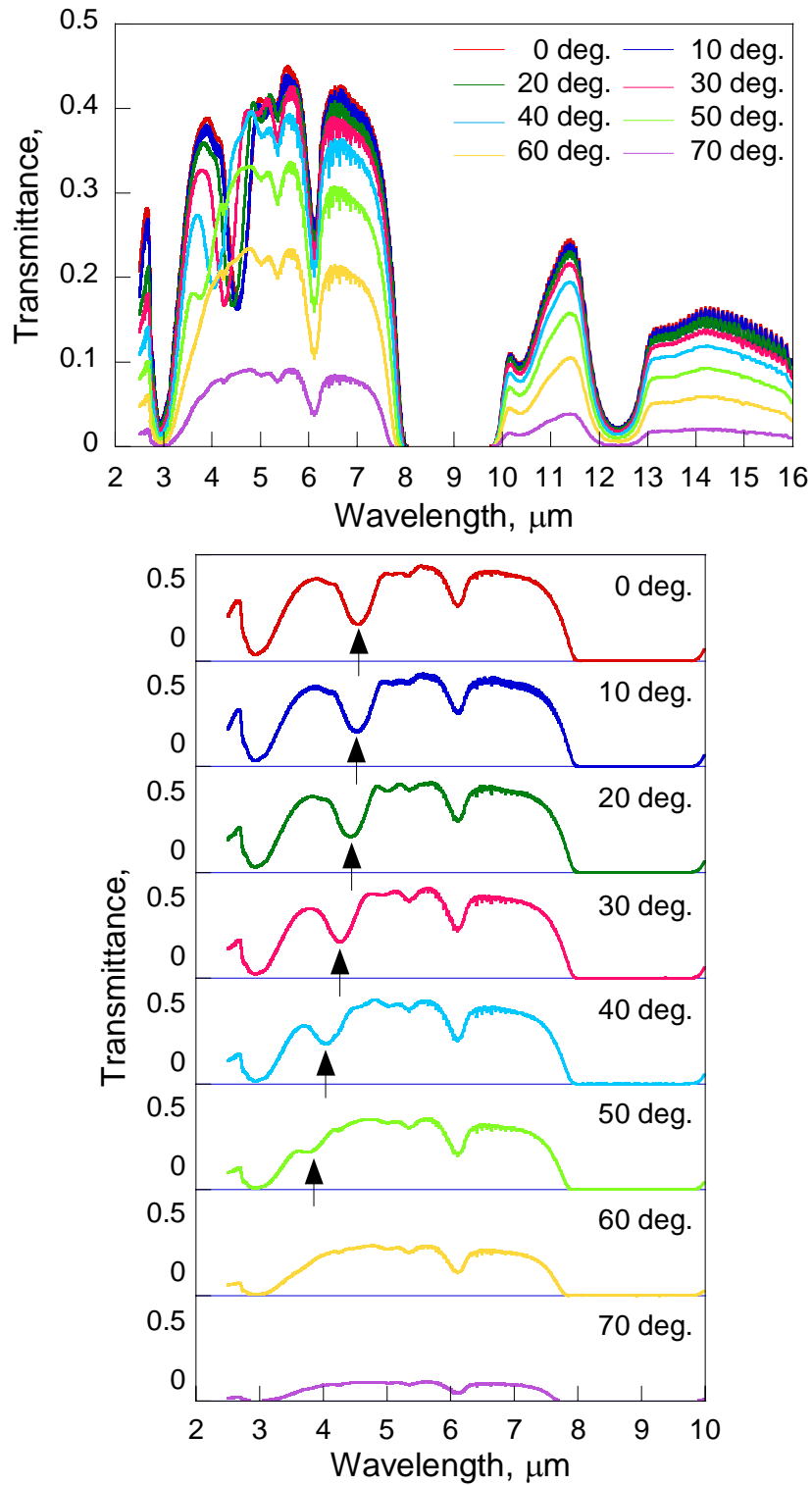


Fig. 5-5 The directional spectral transmittance of close-packed 2  $\mu\text{m}$ -10 layers

第 5 章 自己組織化周期構造の透過特性

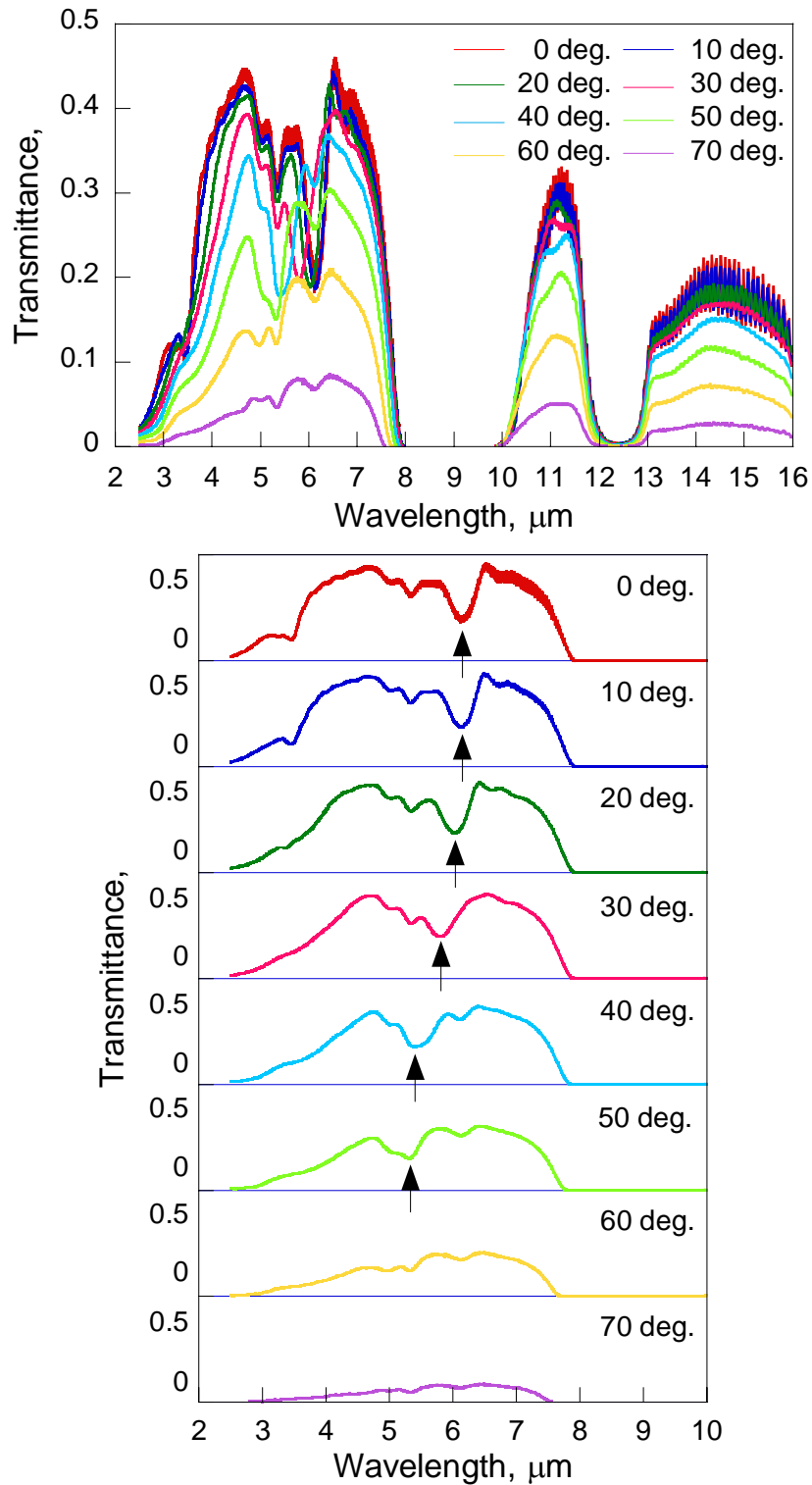


Fig. 5-6 The directional spectral transmittance of close-packed 2  $\mu\text{m}$ -10 layers

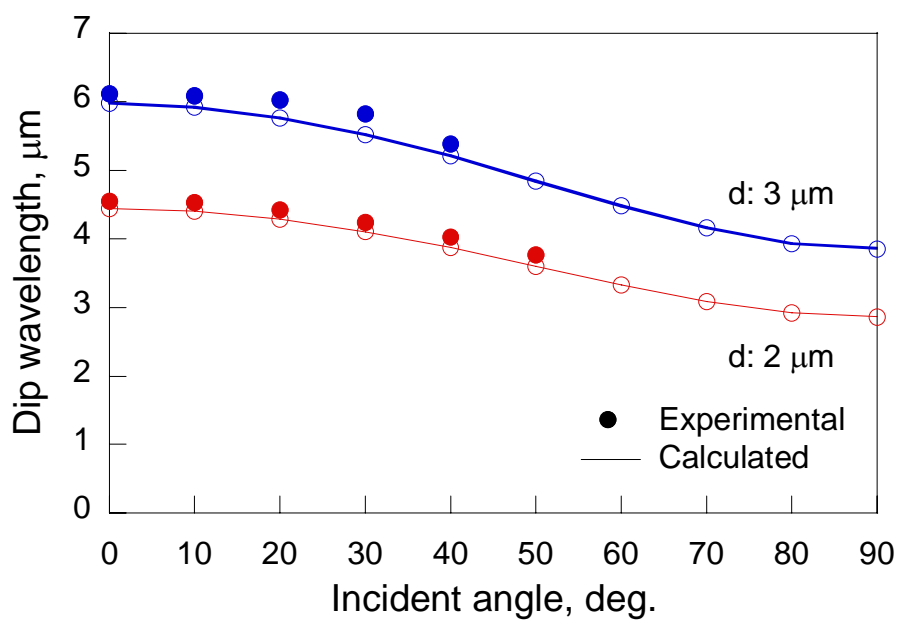


Fig. 5-7 The dip wavelength as a function of incident angles

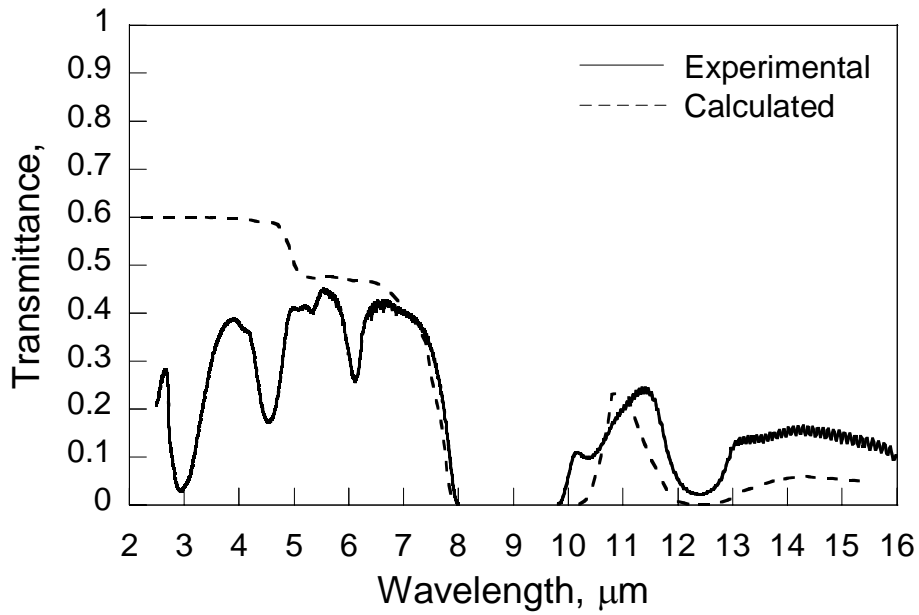


Fig. 5-8 Comparison of experimental and calculated spectral transmittance of 2  $\mu\text{m}$ -10 layered sample in normal direction

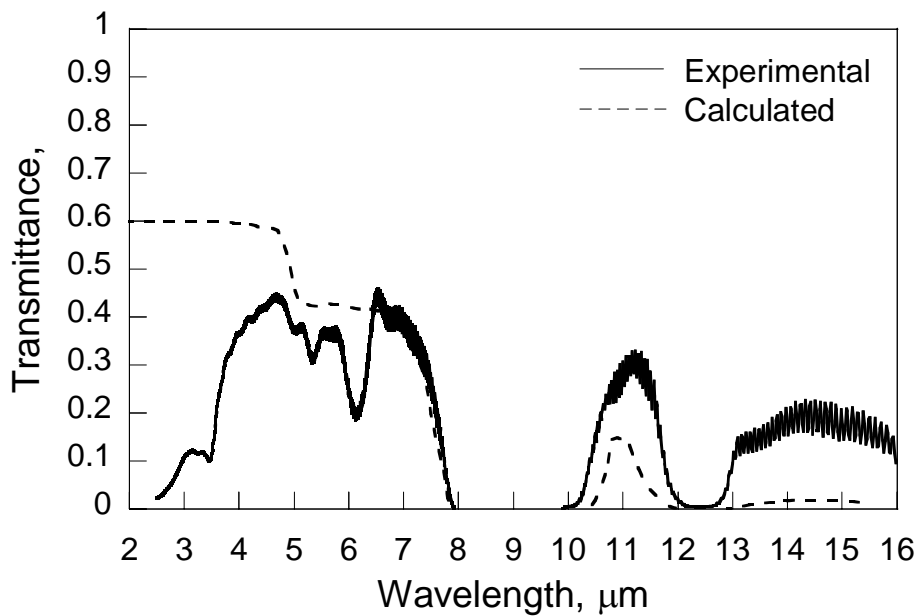


Fig. 5-9 Comparison of experimental and calculated spectral transmittance of 3  $\mu\text{m}$ -10 layered sample in normal direction



#### 5-4 まとめ

シリカマイクロ粒子最密構造の透過特性を測定した。ブラッグ反射による反射率の上昇にともない、同じ波長で透過率は低下、周期構造により熱ふく射の輸送は抑制されることがわかった。指向透過スペクトルを測定、抑制波長の指向性は反射特性とほぼ同じであり、スネルの屈折の法則を取り入れたブラッグの法則の計算結果とよく一致した。垂直透過スペクトルは粒子薄膜と基板での多重反射を考慮した計算結果とよい一致を示し、垂直透過率は定量的な値であることがわかった。

## 第 6 章

### 自己組織化周期構造の 透過ふく射流束測定

## 第 6 章 自己組織化周期構造の透過心く射流束測定

### 6-1 はじめに

この章では、サーモパイルを用いた透過ふく射流束測定と簡単なふく射伝熱の計算からシリカマイクロ粒子最密構造の熱ふく射反射効果を明らかにする。

第5章において、ブラッグ反射および多重反射による反射率の上昇にともない透過率が低下、さらに拡散反射によりブラッグ反射波長以下で透過率が低下することが確認された。したがってシリカマイクロ粒子最密構造に入射するふく射から物性による反射および吸収、ブラッグ反射、多重反射、拡散反射を差し引いた残分が透過ふく射となる。よって透過ふく射流束からシリカマイクロ粒子最密構造の正味の反射流束を見積もることができる。そこでサーモパイルを用いてサンプルを透過するふく射流束の測定を行った。まず透過ふく射流束測定の実験系の説明を行う。単色放射率が既知であるアルミナヒーターから放射されサンプルを通過した熱ふく射を、サーモパイルを用いて測定する。さまざまな膜厚（層数の異なる）のサンプルに対する透過ふく射流束を測定、測定結果をふく射流束と透過率で示す

さらに簡単なふく射伝播の計算から、スペクトル的に反射のメカニズムを解明する。透過エネルギースペクトルから透過ふく射流束を見積もり、測定結果と比較する。

## 6-2 実験装置

透過ふく射流束の測定実験全体の概略図を図 6-1, 測定系の写真と概略図を図 6-2 に示す. 放射源には放射率が既知のアルミナヒーター (八光) を使用した. アルミナヒーターは直径 4 mm の円柱形で, 発熱部は先端 10 mm 程度である. アルミナヒーターの電気抵抗は 120  $\Omega$  である. アルミナヒーターの温度は可変抵抗を用いて調節した. アルミナヒーターの表面温度は, 熱電対をセラミックス接着剤でヒーター表面に固定して計測した. 放射源温度は約 400, 500, 600, 700, 800 で実験を行った. ふく射流束の検出にはサーモパイル (Captech) を用いた. サーモパイルの検出面は 10 mm  $\times$  10 mm, 感度は 0.318  $\mu\text{m}/(\text{W}/\text{m}^2)$  である. サーモパイルの検出信号はデジタルボルトメータに表示される. サーモパイルは冷却機により冷却される. サーモパイルの裏面には熱伝導テープを取り付けた. ヒーターとサーモパイルの距離は 50 mm とした. サンプルはセンサーの両側に設置した厚さ 5 mm の台の上に置いて測定を行った.

まずサンプルを設置せずに放射源のふく射流束  $q_0$  を測定, 次にシリコン基板およびサンプルの透過ふく射流束  $q_t$  の測定を行った. 透過率は絶対透過率  $q_t/q_0$  で表される. サンプルは直径 5 cm のシリコン基板 (両鏡面) の表面に作製したもので, 粒子直径 2  $\mu\text{m}$  と 3  $\mu\text{m}$  のシリカ粒子で, それぞれ層数が 5, 10, 20 層のもの, さらに粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10 層の上に 3  $\mu\text{m}$ -10 層を積層したものの計 7 種類を使用した.

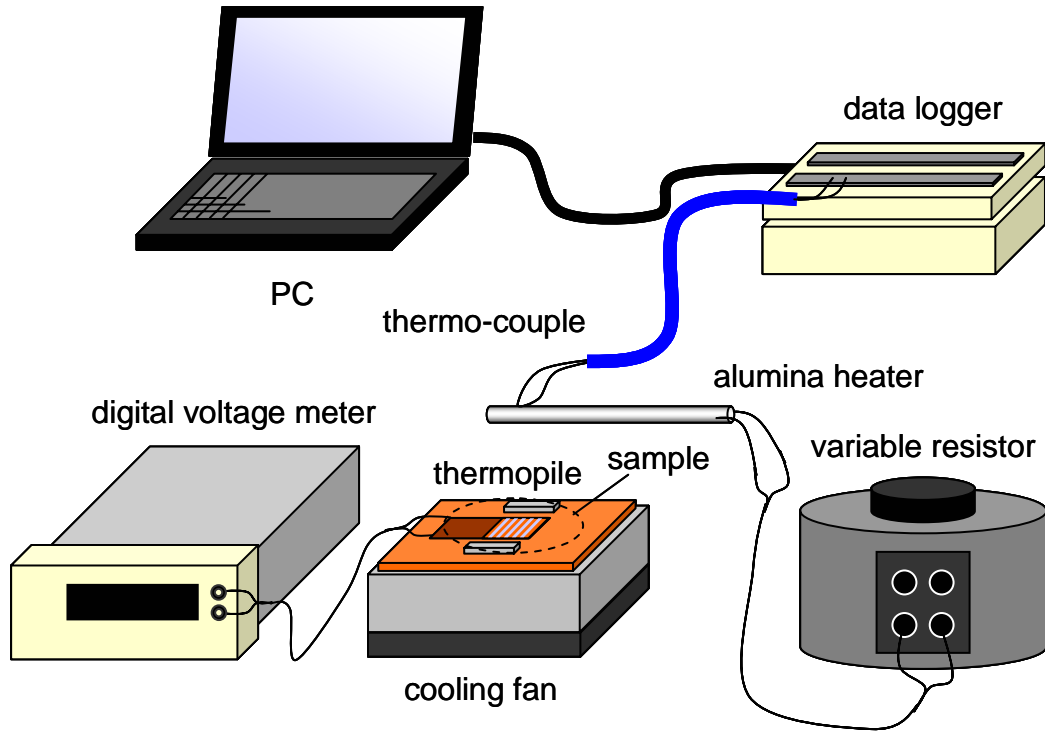


Fig. 6-1 Schematic of experimental setup for the measurement of radiant flux

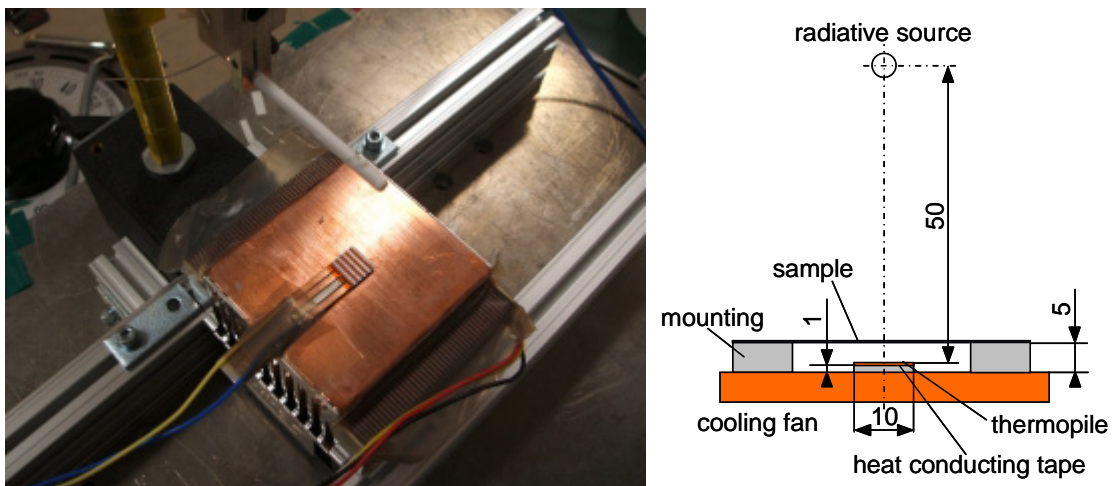


Fig. 6-2 Measurement system

### 6-3 測定結果と考察

透過ふく射流束の測定結果を図 6-3 に示す .測定結果のデータを表 6-1 および 6-2 に示す .入射ふく射流束は放射源温度の上昇にともない大きくなった .サンプルの透過ふく射流束は膜厚の増加にしたがって低下した .粒子直径 3  $\mu\text{m}$  のサンプルより粒子直径 2  $\mu\text{m}$  のサンプルのほうが透過ふく射流束は低くなる傾向にある .この傾向は放射源温度によらず共通しており ,高温で顕著である .二層構造 (粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10 層+粒子直径 3  $\mu\text{m}$ -10 層) は粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10 層と粒子直径 3  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルより低い値を示したが 顕著な抑制効果は見られず ,粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -20 層のサンプルと粒子直径 3  $\mu\text{m}$ -20 層のサンプルの間の値を示した .透過率  $q/q_0$  を図 6-4 に示す .透過率はシリコン基板で 0.65 から 0.67 と ,放射源温度にかかわらずほぼ一定であった .サンプルの透過率は ,放射源温度が高くなるにつれて高くなる .これは放射源温度が高くなると短波長側の放射エネルギーが強くなり ,シリカは波長 5  $\mu\text{m}$  以下の光に対してかなり透明であるので熱ふく射の通過量が大きくなったため透過率が上昇したと考えられる .シリカマイクロ粒子最密構造の透過ふく射流束の抑制率を図 6-5 に示す .抑制率はシリコン基板の透過率  $T_{\text{sub}}$  からサンプルの透過率  $T_{\text{smp}}$  を引いた値とする .シリカマイクロ粒子周期構造の存在により ,放射源温度が 800 のとき ,粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -20 層で 37% ,粒子直径 3  $\mu\text{m}$ -20 層で 29% ,二層構造で 35%抑制できた .

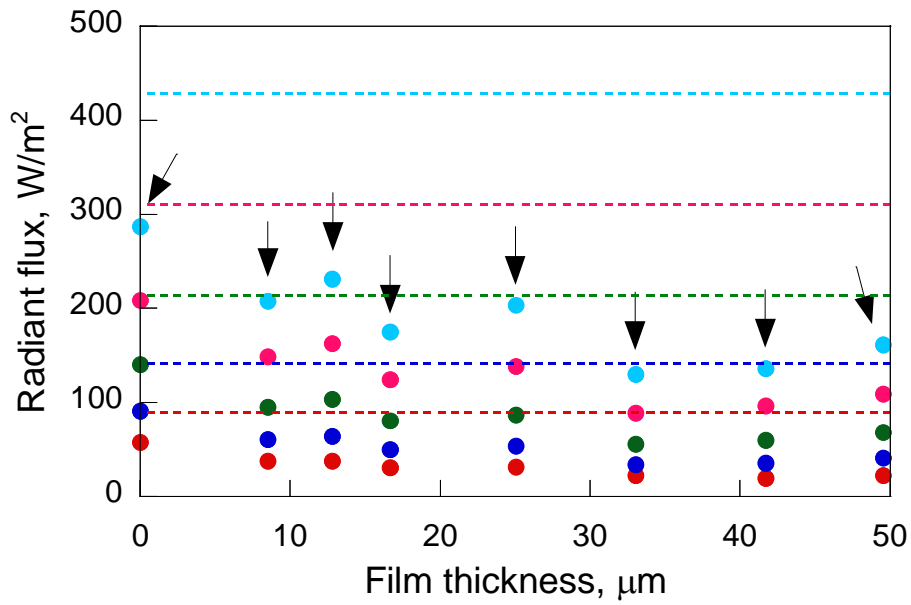


Fig. 6-3 The transmitted radiant flux

---	incident intensity	
●	800	Si substrate
●	700	2 $\mu m$ -20 layers
●	600	2 $\mu m$ - 5 layers
●	500	2 $\mu m$ -10 layers
●	400	3 $\mu m$ - 5 layers
		+ 3 $\mu m$ -10 layers
		3 $\mu m$ -20 layers



表 6-1 The experimental data of radiant flux [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]

Sample	Film thickness [ $\mu\text{m}$ ]	Temperature of radiative source [ $^{\circ}\text{C}$ ]				
		400	500	600	700	800
incident intensity	-	89	142	214	310	429
Si substrate	-	58	91	140	209	287
2 $\mu\text{m}$ - 5 layers	8.5	38	61	95	149	208
3 $\mu\text{m}$ - 5 layers	12.8	38	64	104	162	232
2 $\mu\text{m}$ -10 layers	16.7	80	50	81	125	175
3 $\mu\text{m}$ -10 layers	25.0	31	53	87	138	203
2 $\mu\text{m}$ -20 layers	33.0	22	35	56	89	130
2 $\mu\text{m}$ -10 layers + 3 $\mu\text{m}$ -10 layers	41.7	20	36	60	96	136
3 $\mu\text{m}$ -20 layers	49.5	22	41	68	109	161

表 6-2 The experimental data of transmittance

Sample	Film thickness [ $\mu\text{m}$ ]	Temperature of radiative source [ $^{\circ}\text{C}$ ]				
		400	500	600	700	800
incident intensity	-	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Si substrate	-	0.65	0.64	0.66	0.67	0.67
2 $\mu\text{m}$ - 5 layers	8.5	0.42	0.43	0.45	0.48	0.48
3 $\mu\text{m}$ - 5 layers	12.8	0.42	0.45	0.49	0.52	0.54
2 $\mu\text{m}$ -10 layers	16.7	0.34	0.36	0.38	0.40	0.41
3 $\mu\text{m}$ -10 layers	25.0	0.35	0.38	0.41	0.45	0.47
2 $\mu\text{m}$ -20 layers	33.0	0.25	0.24	0.26	0.29	0.30
2 $\mu\text{m}$ -10 layers + 3 $\mu\text{m}$ -10 layers	41.7	0.22	0.25	0.28	0.31	0.32
3 $\mu\text{m}$ -20 layers	49.5	0.25	0.29	0.32	0.35	0.38

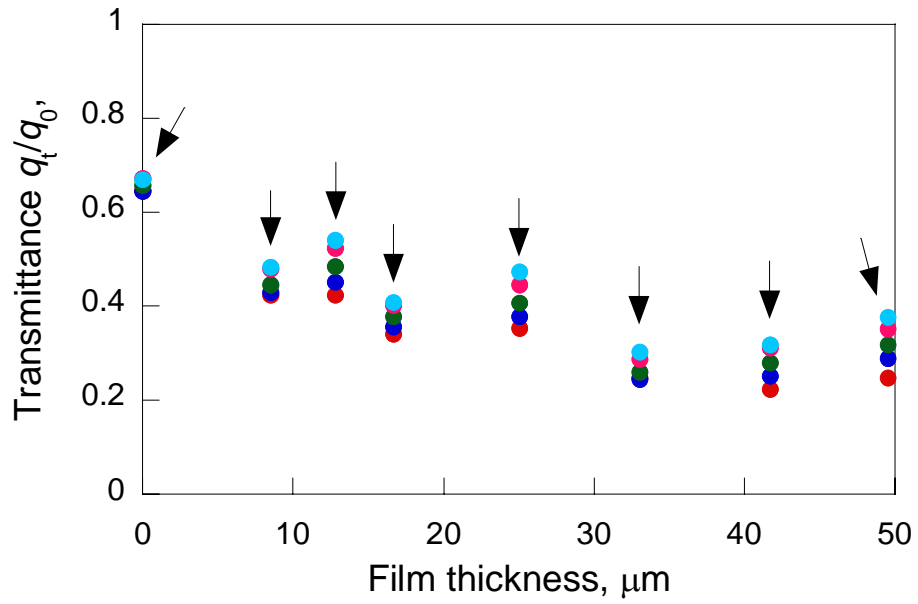


Fig. 6-4 Transmittance

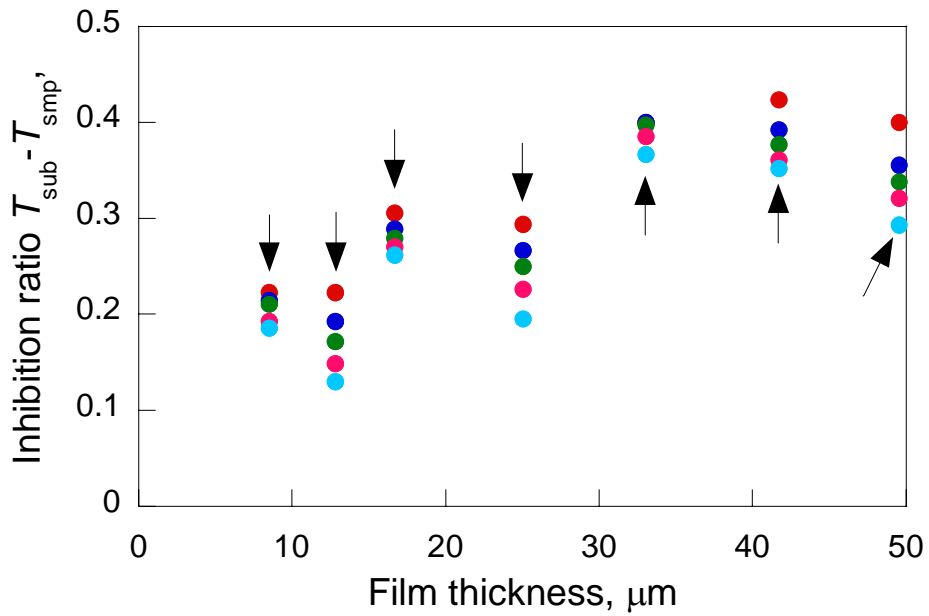


Fig. 6-5 Inhibition ratio

---	incident intensity	
---	Si substrate	2 μm-20 layers
---	2 μm- 5 layers	2 μm-10 layers
---	3 μm- 5 layers	+ 3 μm-10 layers
---	2 μm-10 layers	3 μm-20 layers
---	3 μm-10 layers	

#### 6-4 透過ふく射流束の計算

放射源であるアルミナヒーターの放射率 $\varepsilon_\lambda$ を図6-6に示す．図6-6には同時に分散型熱物性データベース<sup>[141]</sup>から研磨面もしくは粗い面をもつアルミナの放射率を示す．アルミナは波長5から10 $\mu\text{m}$ に0.98程度の強い放射率を示す．ヒーターの放射スペクトルは，粗い面のアルミナの放射スペクトルとよく一致，ヒーターの放射率が妥当であることが示された．

黒体の単色放射エネルギー $E_{b\lambda}$ はプランクの式から求めることができる．

$$E_{b_\lambda}(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 (\exp[C_2/(\lambda T)] - 1)}$$

$$C_1 = 2\pi^5 hc_0^2 = 3.7413 \times 10^8 \quad [\text{W}(\mu\text{m})^4/\text{m}^2] \quad (6-1)$$

$$C_2 = \frac{hc_0}{k} = 1.4388 \times 10^4 \quad [\mu\text{m} \cdot \text{K}]$$

放射源からの単色放射エネルギー $E_\lambda$ は，アルミナヒーターの放射率 $\varepsilon_\lambda$ を用いて次式で表される．

$$E_\lambda = \varepsilon_\lambda E_{b_\lambda} \quad (6-2)$$

図6-7に各放射源温度における黒体放射スペクトルと放射源の放射スペクトルを示す．放射源の放射スペクトルは放射源温度にかかわらず波長約5 $\mu\text{m}$ で放射強度が最大となる．放射源温度が上昇すると，波長約3 $\mu\text{m}$ で放射強度が強くなる．

放射源とサーモパイルの形態係数 $F_{ij}$ を求める．図6-8(a)に示すように，長さ $L$ の平板と半径 $R$ の円管の場合を考える．実際の測定系は図6-8(b)のようになる．このような場合の形態係数は次式により求めることができる．

$$F_{12} = \frac{R}{L} \left[ \tan^{-1} \left( \frac{L+s}{H} \right) - \tan^{-1} \left( \frac{s}{H} \right) \right]$$

$$A_1 F_{12} = A_2 F_{21a}$$

$$F_{21} = F_{21a} + F_{21b} \quad (6-3)$$

## 第6章 自己組織化周期構造の透過ふく射流束測定

ここで  $R=2$  mm,  $L=5$  mm,  $s=0$  mm,  $H=50$  mm である .  $A_1=5$  mm,  $A_2=2\pi R=12.57$  mm である . したがって  $F_{21}$  は 0.0317 と計算される .

本実験においてサーモパイルにより検出されるふく射流束  $q_0$  は次式で表される .

$$q_0 = F_{21} \int_2^{15.3} E_\lambda d\lambda = F_{21} \int_2^{15.3} \varepsilon_\lambda E_{b_\lambda} d\lambda \quad (6-4)$$

積分波長範囲は , FT-IR による透過率の測定結果と比較するため , FT-IR の測定範囲と合わせて  $2 < \lambda < 15.3$  としている . 全波長で積分した値との差は 1% 程度である .

サンプルを通過し , サーモパイルにより検出されるふく射流束  $q_t$  は次式で表される .

$$q_t = F_{21} \int_2^{15.3} \tau_\lambda \varepsilon_\lambda E_{b_\lambda} d\lambda \quad (6-5)$$

ここでサンプルの透過率  $\tau_\lambda$  について , 次の 3 つの場合を考える .

粒子薄膜と基板における吸収による減衰を考慮した透過率

サンプルに入射した光はサンプルを通過する過程で粒子薄膜と基板における吸収により減衰を受ける . 吸収による減衰を考慮した透過率  $\tau_\lambda$  は , 粒子薄膜と基板の厚さをそれぞれ  $h_{\text{smp}}$  と  $h_{\text{sub}}$  とすると , 次式のようになる [129] .

$$\tau_\lambda = \exp(-\kappa_{\lambda,\text{smp}} h_{\text{smp}}) \exp(-\kappa_{\lambda,\text{sub}} h_{\text{sub}}) \quad (6-6)$$

ここで ,  $\kappa_\lambda$  は吸収係数であり次式で表される .

$$\kappa_\lambda = 4\pi k / \lambda \quad (6-7)$$

$h_{\text{sub}}$  は 0.3 mm ,  $h_{\text{smp}}$  は次式により計算される .

$$h_{smp} = \left[ \sqrt{\frac{2}{3}}(N-1) + 1 \right] d \quad (6-8)$$

ここで  $N$  は層数,  $d$  は粒子直径である. 消衰係数  $k$  は文献[130]から使用して計算を行う. サンプルの消衰係数は体積平均法を用いた有効値  $k_{eff}$  で計算する.

粒子薄膜と基板における多重反射と吸収を考慮した透過率

シリカ粒子薄膜と基板における多重反射と吸収による減衰を考慮したときの透過率は付録 D の式(D-9)で計算される.

FT-IR による測定から得られた垂直透過率

第5章において FT-IR (Magna-IR 760, Nicolet) による測定から得られた垂直透過率は, 粒子薄膜と基板における多重反射と吸収およびブラッグ反射と拡散反射により減衰を受けた結果である. 測定値が定量的であることはすでに第5章で示した. よってこの垂直透過率を用いて計算する.

これら , , により計算された粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10 層と粒子直径 3  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルの透過スペクトルをそれぞれ図 6-9, 6-10 に示す. まず吸収による減衰を考慮した の場合, 透過率は波長 5~8  $\mu\text{m}$  と波長 5  $\mu\text{m}$  以下で異なる. 粒子材料のシリカおよび基板材料のシリコンの吸収係数を図 6-11 に示す. シリカの吸収係数は波長 5 から 8  $\mu\text{m}$  で  $10^{-2}$ , 波長 5  $\mu\text{m}$  以下で  $10^{-4}$  と大きく異なる. 多重反射を考慮した の場合, 波長 8  $\mu\text{m}$  以下で全体的に透過率が大きく低下する.

の FT-IR による測定結果から得られた垂直透過率の場合, 多重反射による透過率の低下に加え, 矢印で示したブラッグ反射とブラッグ反射波長以下の拡散反射により透過率が低下していることがわかる. ここで図 6-9 の粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルの垂直透過スペクトルには, 波長約 3  $\mu\text{m}$  と 6  $\mu\text{m}$  に Si-OH による吸収と考えられる透過率の低下が見られ<sup>[139,140]</sup>, もしこれがない場合, 点線で示

すような透過スペクトルになると考えられる。

放射源から放射される単色放射エネルギー  $\varepsilon_\lambda E_{b\lambda}$  に上記の  $\tau_\lambda$  ,  $\rho_\lambda$  ,  $\tau_{\text{diff}}$  の場合の透過率  $\tau_\lambda$  をかけた  $\tau_\lambda \varepsilon_\lambda E_{b\lambda}$  を図 6-12, 6-13 に示す。粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$  層のサンプルのほうが矢印で示すブラッグ反射波長が放射エネルギーの高いところを効率よく抑制していることがわかる。一方で粒子直径 3  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$  層のサンプルは波長 3  $\mu\text{m}$  の強い放射エネルギーを拡散反射により抑制している。

これらの透過エネルギー分布を波長で区切って積分することで、物性による吸収、多重反射、ブラッグ反射、拡散反射、透過に分解することができる。つまりサンプルに入射するふく射エネルギーはこれらのいずれかに区分される。粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$  層のサンプルに関しては、Si-OH による吸収を考慮しない点線の方で考える。入射ふく射エネルギーの物性により吸収および多重反射、ブラッグ反射、拡散反射、透過の割合を表 6-3 に示す。ブラッグ反射による反射割合に注目すると、放射強度のより強い波長域を反射している粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$  層のサンプルのほうが反射割合は高くなっており、放射源の放射強度分布にあわせた反射を行うことによる反射効果が上がることが示された。

透過スペクトルの比較から多重反射を考慮した  $\tau_\lambda$  は FT-IR により測定された垂直透過率の  $\tau_\lambda$  とよく一致していることがわかった。そこで  $\tau_\lambda$  のモデルを使って透過ふく射流束と透過率を計算した。計算結果を図 6-14, 15 に示す。放射源温度の上昇にともない、透過ふく射強度および透過率は上昇する。これは放射源の温度が上昇するにつれて、短波長側の放射エネルギーが強くなり、シリカは波長 5  $\mu\text{m}$  以下はかなり透明であるので、透過するふく射エネルギーが大きくなったためと考えられる。例えば粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$  層のサンプルにおいて、放射源の温度が変化した場合、 $\tau_\lambda$  のモデルで計算された透過エネルギー分布を図 6-16 に示す。やはり波長 5  $\mu\text{m}$  以下、特に波長 3  $\mu\text{m}$  で放射エネルギーが強くな

## 第6章 自己組織化周期構造の透過ふく射流束測定

っており、透過率の上昇に寄与していることがわかる。測定結果では粒子直径 3  $\mu\text{m}$  のサンプルが同様の傾向を示している。粒子直径 2  $\mu\text{m}$  のサンプルは、ちょうど放射強度の強くなる波長 3  $\mu\text{m}$  に Si-OH による吸収によりふく射の貫通が緩やかになっていると考えられる。

透過ふく射流束  $q_t$  と透過率  $q_t/q_0$  について、放射源温度 800 K における、および の場合の式(6-5)により求められた計算値と測定値との比較を図 6-17, 18 に示す。入射ふく射強度は測定値が 429  $\text{W}/\text{m}^2$  に対して計算値が 1104  $\text{W}/\text{m}^2$  と約 2 倍の値となり一致しなかった。透過率を見ると、多重反射を考慮した の値と測定値はよい一致を示した。

以上の実験と計算から、反射効果をさらに向上させるには、反射率の向上と放射源の放射強度分布にあわせた設計が有効であることが示された。

表 6-3 入射ふく射エネルギーの物性による吸収および多重反射、ブラッグ反射、拡散反射、透過の割合

	粒子直径 2 $\mu\text{m}$ , 10 層	粒子直径 3 $\mu\text{m}$ , 10 層
物性による吸収	28%	32%
多重反射	29%	28%
ブラッグ反射	7%	3%
拡散反射	6%	13%
透過	30%	24%



第6章 自己組織化周期構造の透過ふく射流束測定

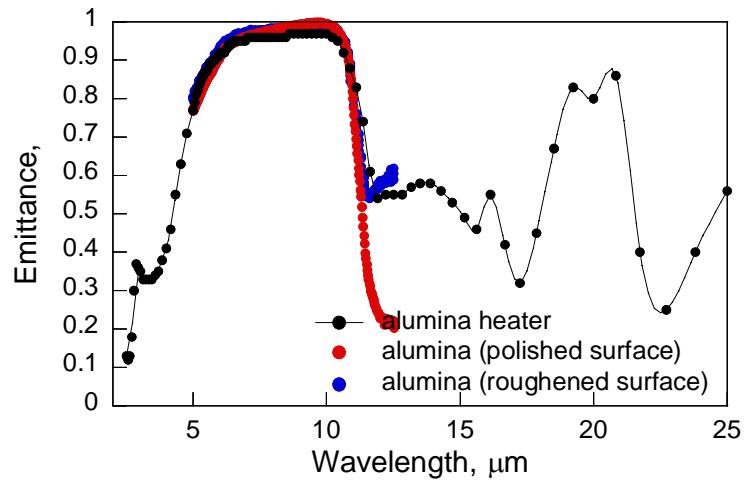


Fig. 6-6 Emittance of alumina heater and alumina with polished or roughened surface

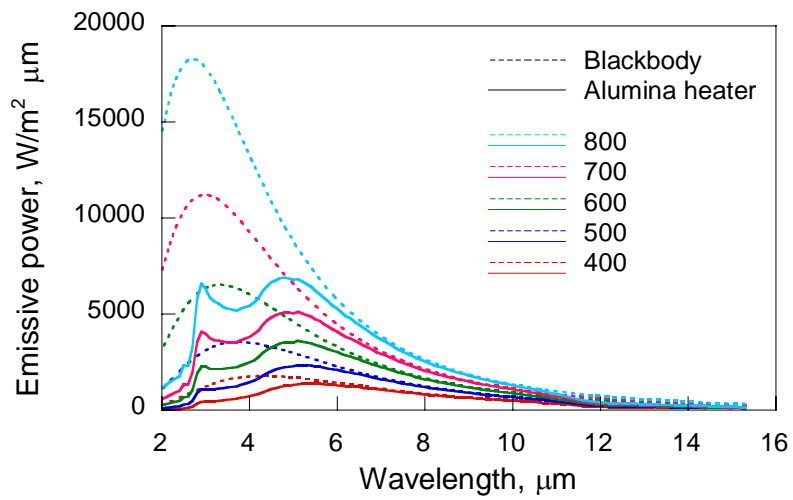
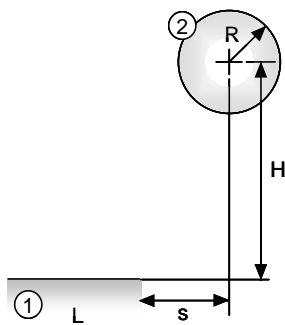


Fig. 6-7 Emissive power of blackbody and alumina heater

(a)



(b)

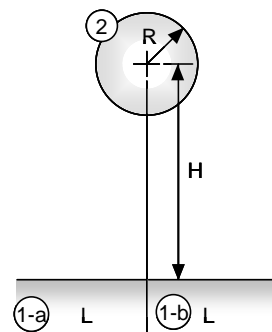


Fig. 6-8 View factor

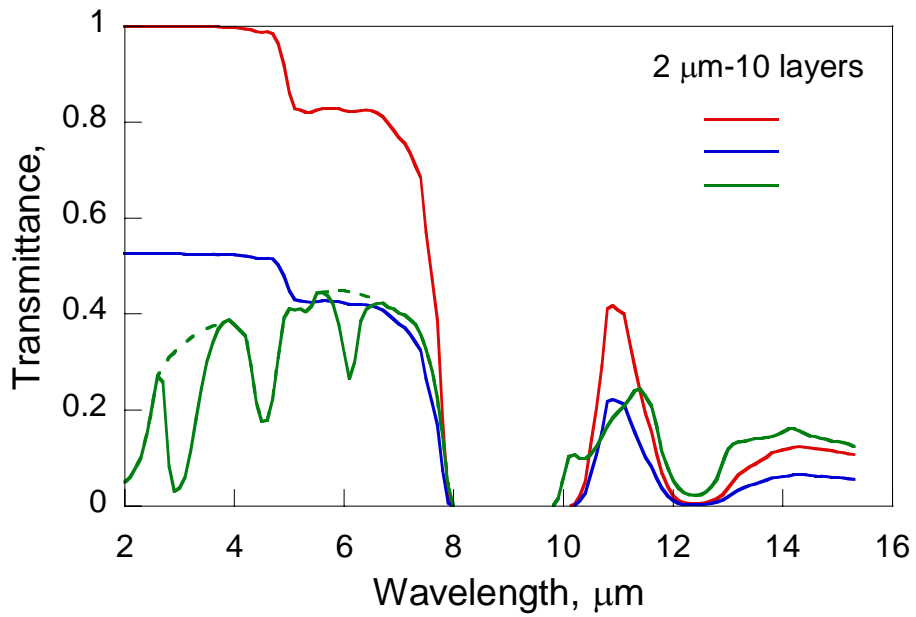


Fig. 6-9 The calculated and measured spectral transmittance of sample of 2 μm-10 layers

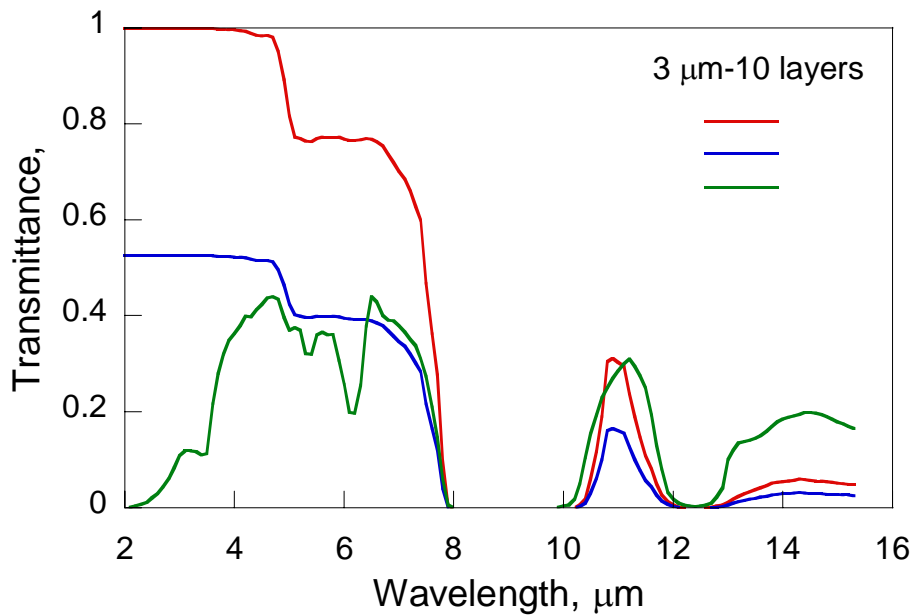


Fig. 6-10 The calculated and measured spectral transmittance of sample of 3 μm-10 layers

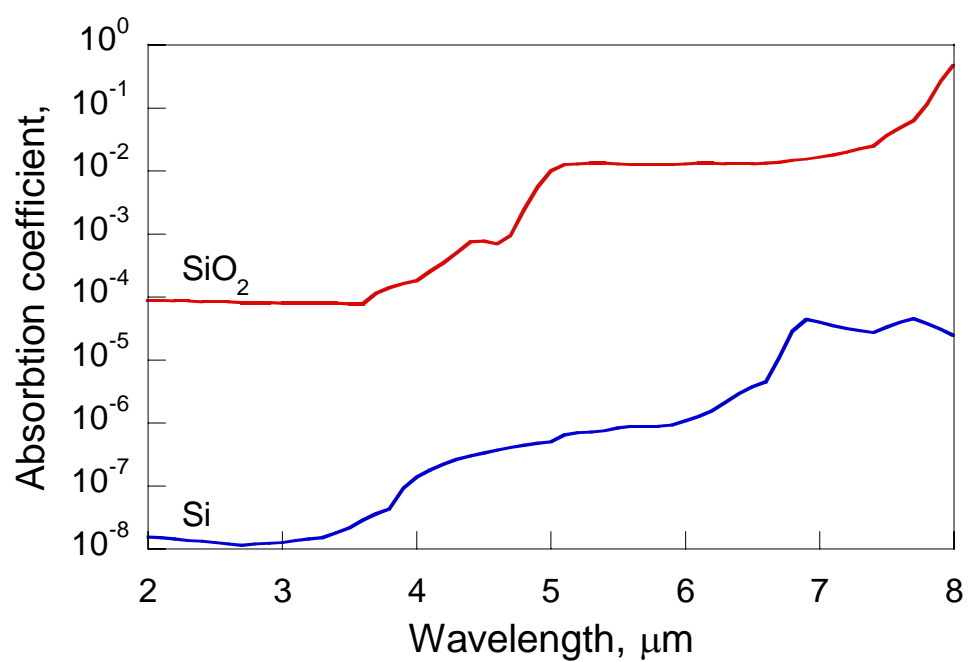


Fig. 6-11 Absorption coefficient of  $\text{SiO}_2$  and Si

第6章 自己組織化周期構造の透過ふく射流束測定

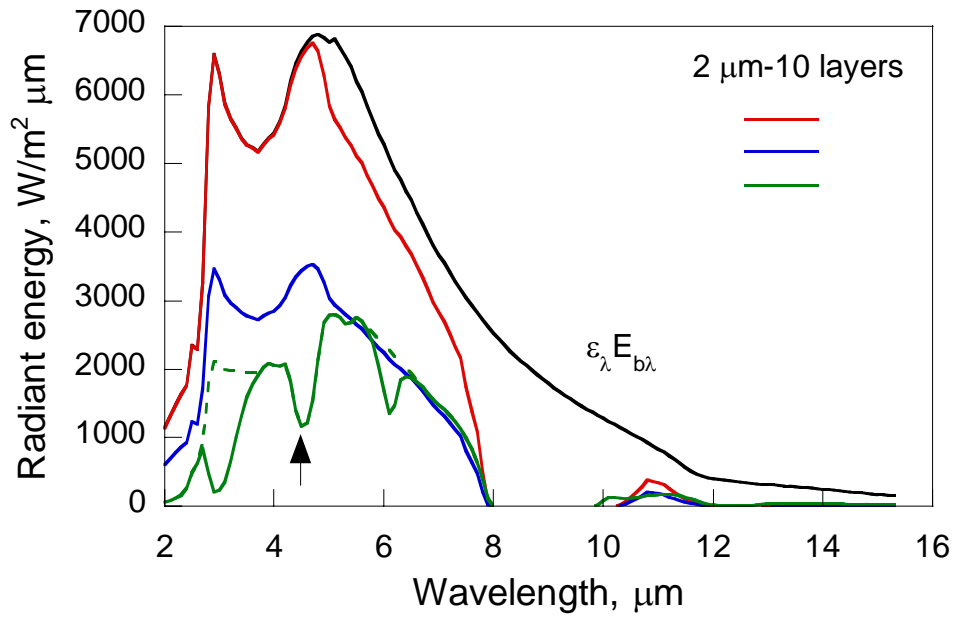


Fig. 6-12 Spectral Radiant energy of sample of 2 μm-10 layers

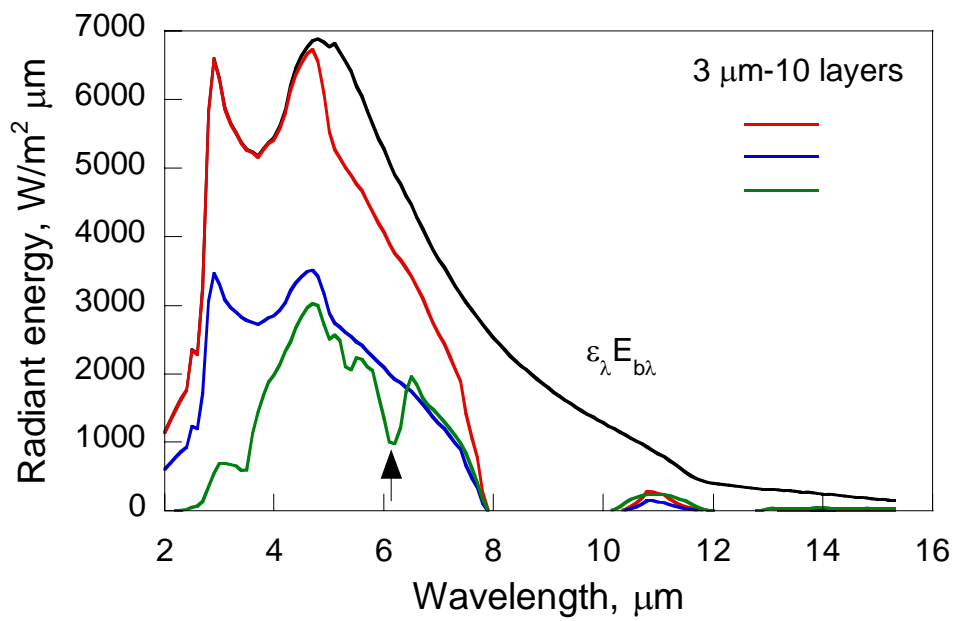


Fig. 6-13 Spectral Radiant energy of sample of 3 μm-10 layers

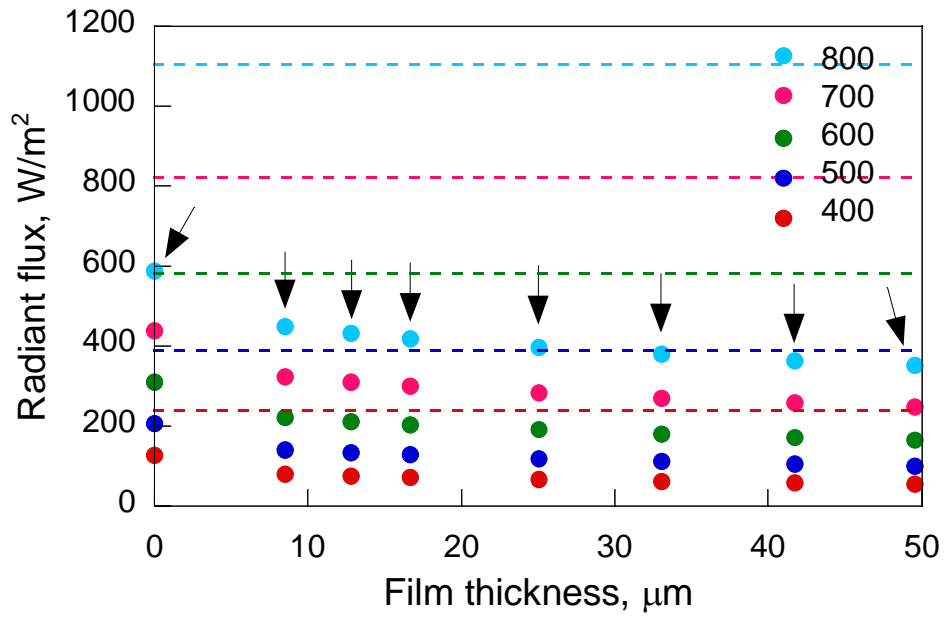


Fig. 6-14 The calculated radiant flux in the case of

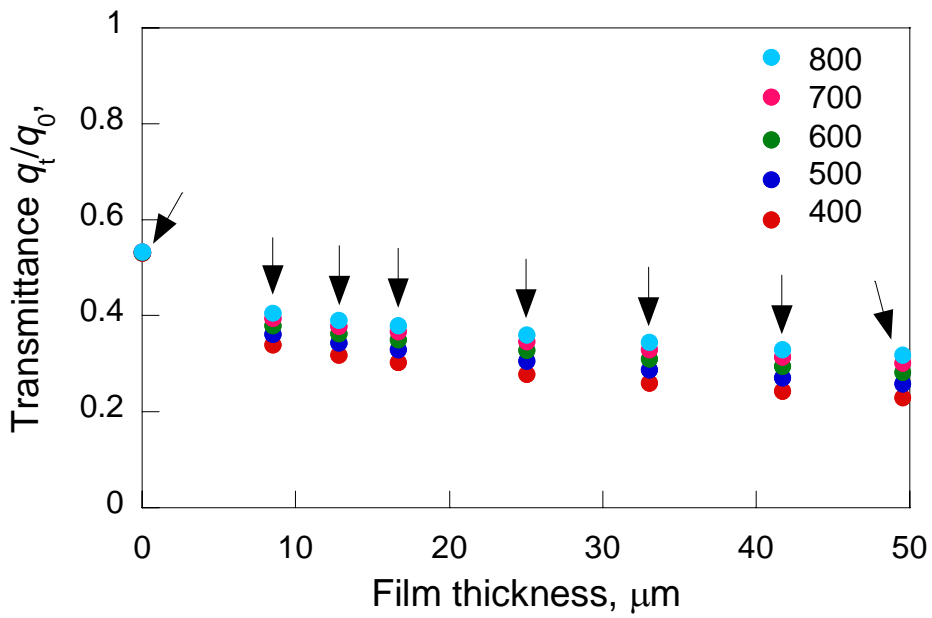


Fig. 6-15 The calculated transmittance in the case of

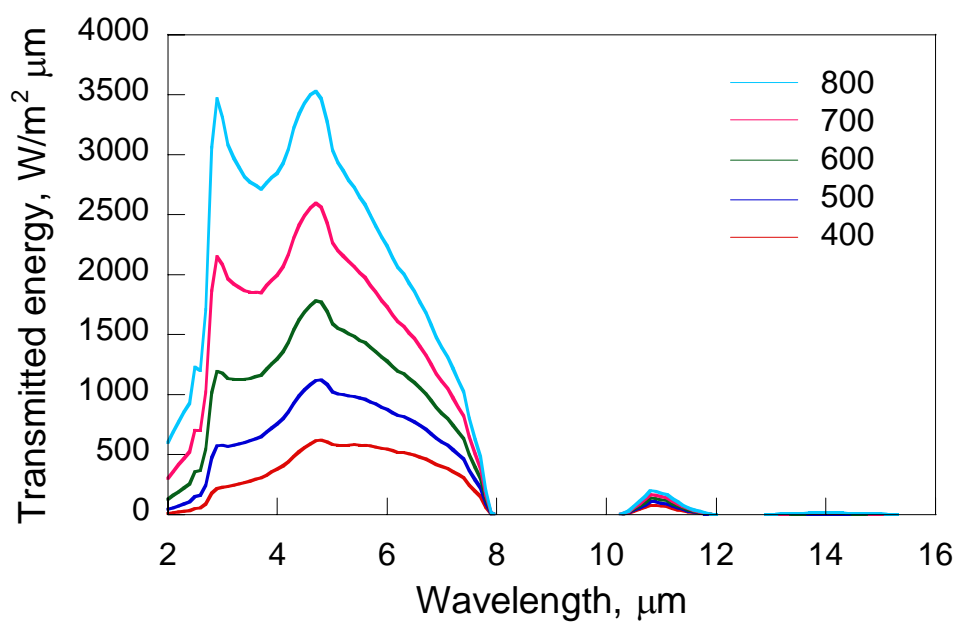


Fig. 6-16 Spectral transmitted power with various temperature of radiative source

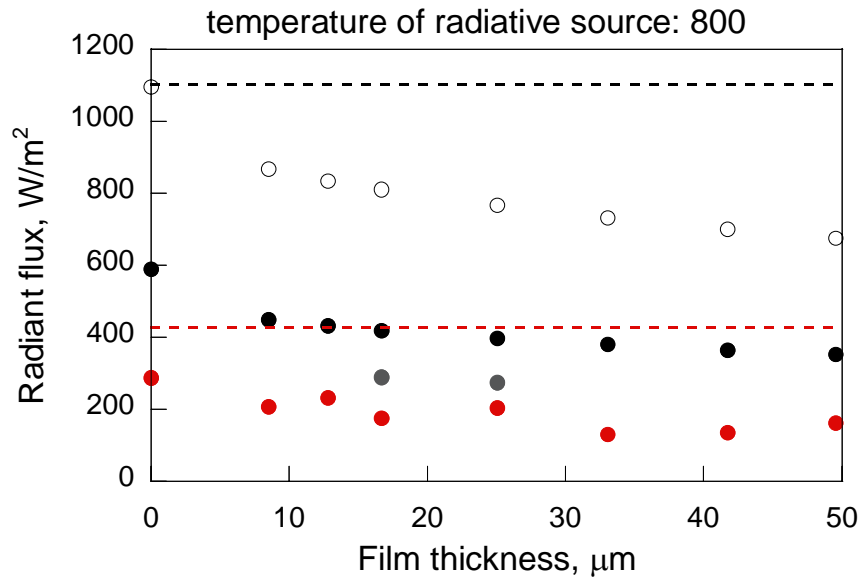


Fig. 6-17 Comparison of calculated and experimental radiant flux

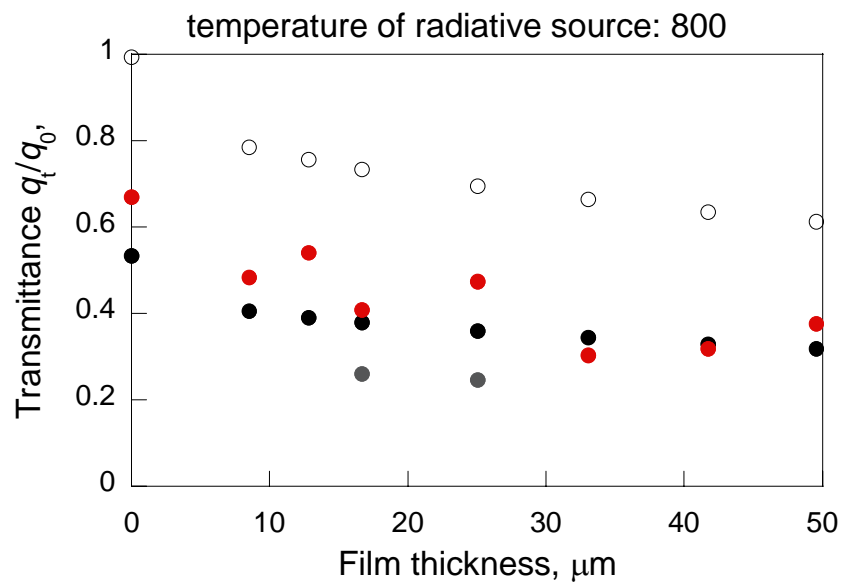


Fig. 6-18 Comparison of calculated and experimental transmittance

- :absorption
- :absorption and multi-reflection
- :FT-IR measurement
- experimental

### 6-5 まとめ

サーモパイルを用いた透過ふく射流束測定から，シリカマイクロ粒子最密構造による反射効果を明らかにした．透過ふく射流束の測定結果から，シリカマイクロ粒子最密構造の存在により，粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -20 層のサンプルで 37%，粒子直径 3  $\mu\text{m}$ -20 層のサンプルで 29%，粒子直径 2  $\mu\text{m}$ -10 層 + 粒子直径 3  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルで 35%の透過ふく射流束が抑制される．さらに 3 つの透過減衰モデルの計算からサンプルの反射効果を物性による吸収，多重反射，ブラッグ反射，拡散反射，透過成分に分解して示した．これにより放射源の放射強度に合わせた反射により反射効果が向上することを明らかにした．



## 第6章 自己組織化周期構造の透過心く射流束測定

## 第 7 章

# 自己組織化周期構造の 放射特性

## 第 7 章 自己組織化周期構造の放射特性

### 7-1 はじめに

フォトニック結晶からの放射は、バンドギャップにより抑制され、パスバンドにおいて放射強度を上昇させることができる<sup>[5]</sup>。しかしコロイド結晶は、完全フォトニックバンドギャップをもたないため、量子的な閉じ込め効果はない。しかし、これまでに述べたようなフォトニックギャップを示すことから、赤外放射に対して抑制効果を示すことは予想される。この効果を利用した様々な応用が考えられる。例えば、放射率は熱平衡状態における放射伝熱を考える場合に重要となるが、コロイド結晶により放射率が低下、つまり熱平衡状態での放射率を上昇させることができる。またコロイド結晶は波長選択放射のためのフィルターとしての応用が期待される<sup>[66,67]</sup>。さらにフォトニック結晶の表面をカットすることにより指向性のある波長選択放射の可能性が理論的にしめされている<sup>[143,144]</sup>。コロイド結晶により、これらの技術が大面積で実現できる可能性があるが、コロイド結晶の赤外放射特性を明らかにした研究報告例はない。

本研究では、シリカマイクロ粒子最密構造の指向放射特性の測定を試みる。まず指向放射特性を測定するために開発した実験装置について説明する。次に測定結果として、垂直放射および指向放射スペクトルについて述べ、放射強度の角度分布について述べる。

## 7-2 放射測定装置

指向放射スペクトル測定のために開発した装置を図 7-1 に示す。サンプルステージはホットプレートとなっている。ホットプレートはステンレスにカートリッジヒーターを 2 本挿入したものである。ホットプレートは周りをガラスウールで囲み断熱される。サンプルはホットプレートの上に置かれる。サンプル表面に熱電対を設置，温調器を用いて PID 制御により温度調節を行う。サンプルステージは X 軸ステージによりサンプルの厚さに応じて調節できる。サンプルステージの角度はθ軸ステージにより調節する。サンプル表面から放射された光は，FT-IR (FT/IR 670 plus, 日本分光) に外設された凹面ミラーにより集光され，FT-IR の内部に導かれる。サンプルは凹面ミラーの焦点に置かれる。焦点の位置は，装置内部から He-Ne レーザー光がポインタとしてきているので，それに合わせる。サンプルステージの高さは，図 7-1 に示す高さに合わせる。測定角度は 0-80°，測定温度は 300, 500, 700 で行う。測定可能波長域は 2-20 μm である。測定は空気中で行われる。測定に使用したサンプルは Sample C の粒子直径 2 μm-10 層と粒子直径 3 μm-10 層のサンプルと粒子直径 2 μm-10 層の上に粒子直径 3 μm-10 層を積層した二層構造のサンプルである。

測定は，まず基板であるシリコンウエハの垂直放射スペクトル  $E_{\text{sub}}(\lambda, 0)$  を測定，これを参照スペクトルとする。次にサンプルの放射スペクトル  $E_{\text{smp}}(\lambda, \theta)$  を測定する。放射率は相対放射率  $E_{\text{smp}}(\lambda, \theta)/E_{\text{sub}}(\lambda, 0)$  で表される。

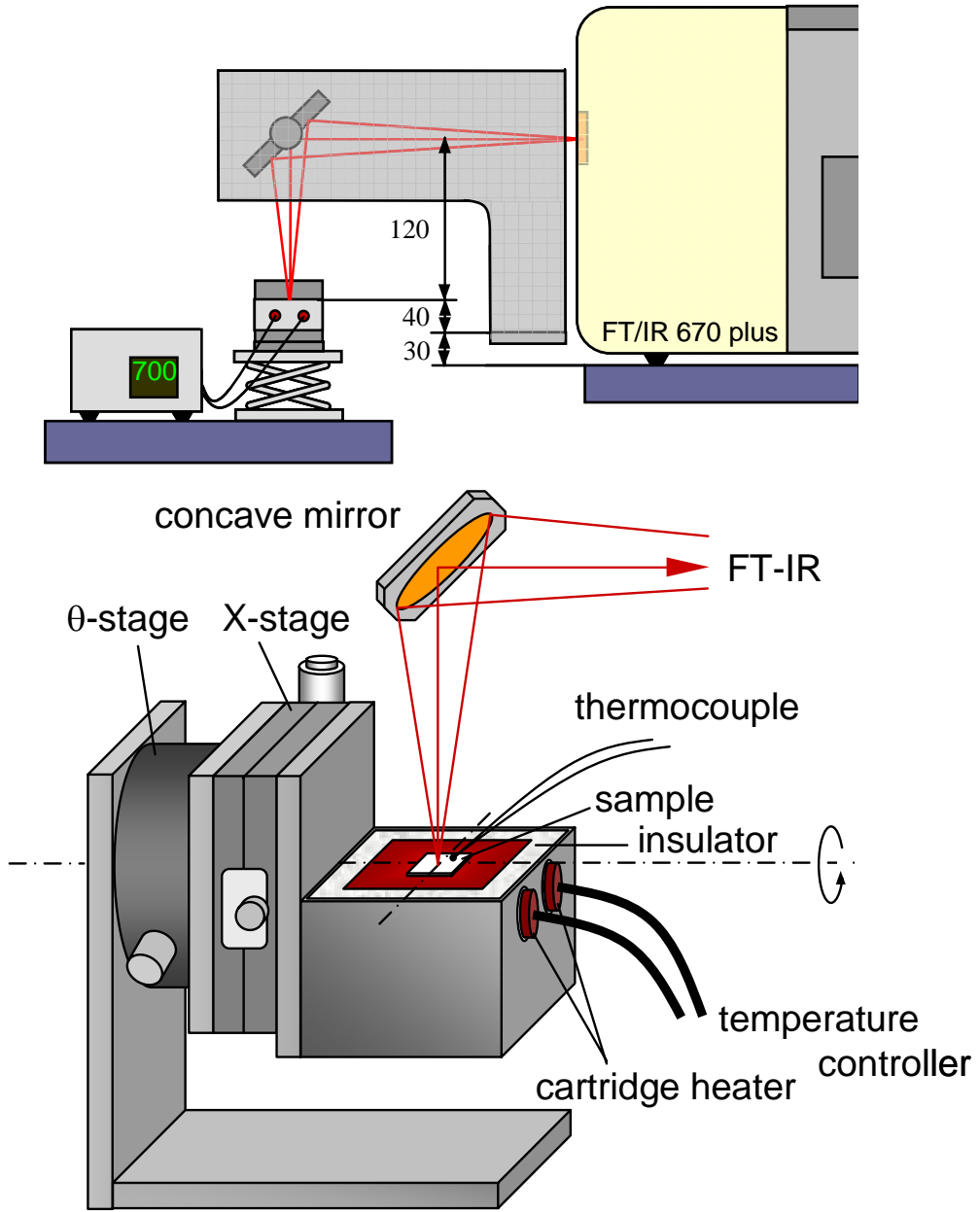


Fig. 7-1 Experimental setup for the measurement of directional spectral emittance

### 7-3 測定結果と考察

#### 7-3-1 垂直放射

垂直放射スペクトルを図 7-2, 3 に示す。サンプルは自立していないため、測定されるデータには、基板からの放射も含まれる。粒子直径  $2\ \mu\text{m}$  のサンプルにおいて波長  $2.28\ \mu\text{m}$  と  $4.34\ \mu\text{m}$ 、粒子直径  $3\ \mu\text{m}$  のサンプルにおいて波長  $3.47\ \mu\text{m}$  と  $6.17\ \mu\text{m}$  で放射率が低下した。

ここで図 3-3 に示した MPB による解析結果と比較してみる。MPB の測定結果から、 $\Gamma$ -L 方向において  $0.65 < \omega a/2\pi c < 0.69$  と  $1.22 < \omega a/2\pi c < 1.27$  の 2 ヶ所に一次と二次のフォトニックギャップが現れていることがわかる。 $\Gamma$ -L 方向は fcc 格子の [111] 方向、サンプルの基板に垂直な方向と一致する。式 (3-2) により波長に換算すると粒子直径  $1.99\ \mu\text{m}$  に対して  $4.08\ \mu\text{m} < \lambda < 4.34\ \mu\text{m}$  と  $2.22\ \mu\text{m} < \lambda < 2.31\ \mu\text{m}$ 、粒子直径  $2.99\ \mu\text{m}$  に対して  $6.13\ \mu\text{m} < \lambda < 6.51\ \mu\text{m}$  と  $3.33\ \mu\text{m} < \lambda < 3.47\ \mu\text{m}$  となる。これら一次と二次のフォトニックギャップを図 7-2, 3 に点線で示すと、測定結果に現れた放射の低下とよく一致する。よってシリカ粒子最密構造のフォトニックギャップにより放射が抑制されることがわかった。

次に二層構造のサンプルの垂直放射スペクトルを図 7-4 に示す。放射が波長  $3.47, 4.26, 6.10\ \mu\text{m}$  で低下した。これらは粒子直径  $2\ \mu\text{m}$ -10 層と粒子直径  $3\ \mu\text{m}$ -10 層の放射抑制波長とほぼ一致、積層構造により複数箇所の波長を同時に抑制できることが示された。

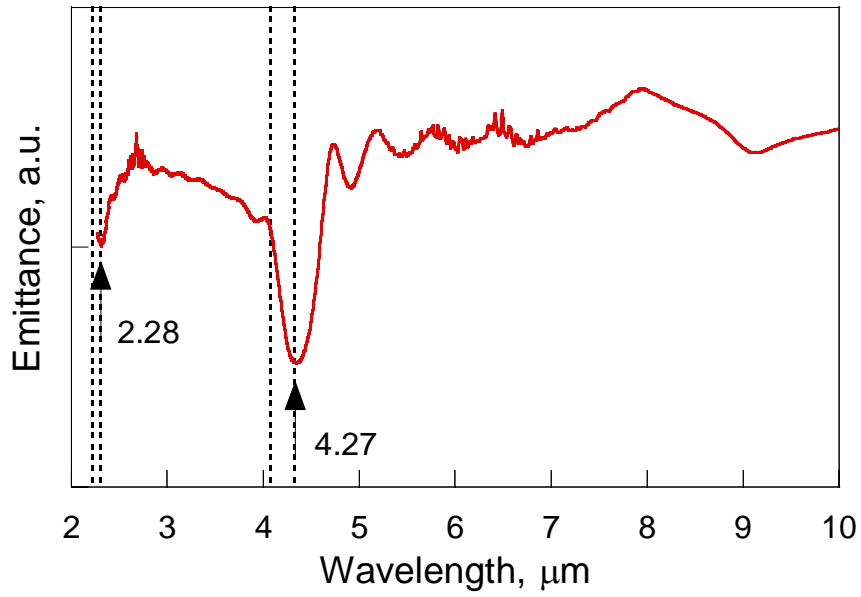


Fig. 7-2 Spectral emittance of 10 layered close-packed 2 μm silica spheres in normal direction

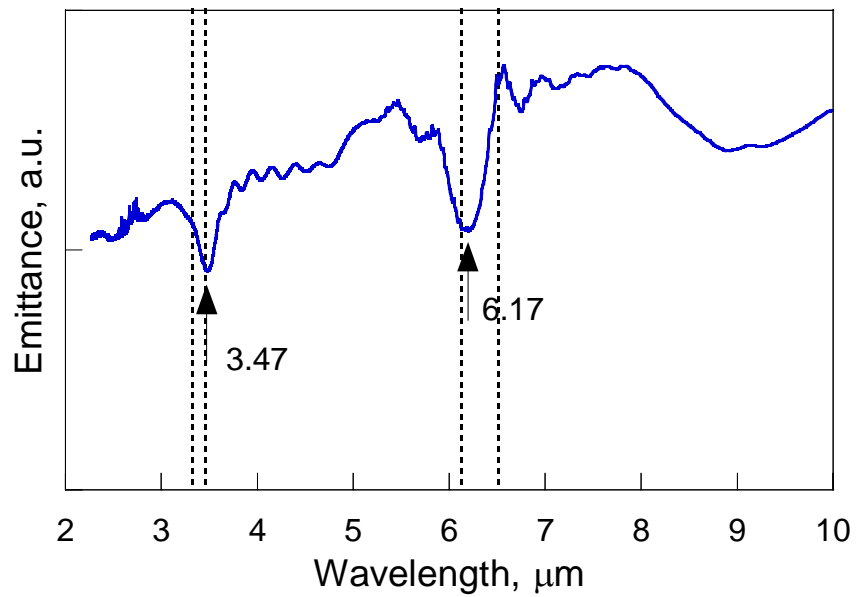


Fig. 7-3 Spectral emittance of 10 layered close-packed 3 μm silica spheres in normal direction



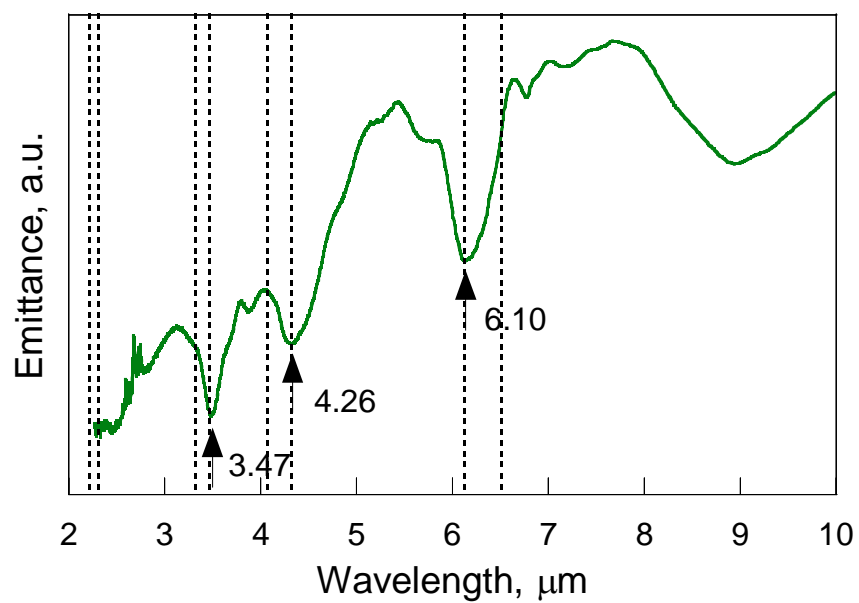


Fig. 7-4 Spectral emittance of double layered sample in normal direction

### 7-3-2 指向放射

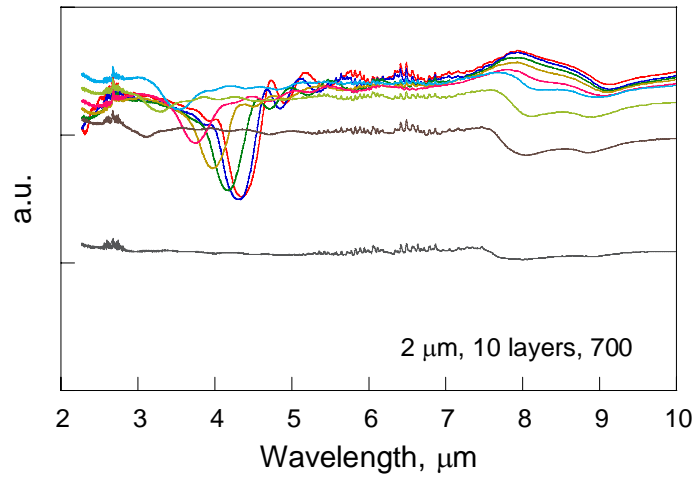
指向放射スペクトルを図 7-5, 6 に示す .放射スペクトルに温度依存性はほとんど現れなかった . 垂直方向において現れた放射の低下は , 角度が傾くにつれて波長の短いほうへシフトする . これは指向反射および指向透過スペクトルの傾向と一致する . そこでスネルの屈折の法則を取り入れたブラッグの法則(式 3-4)による計算値と比較する . 実験値と計算値の比較を図 7-7 に示す . 実験値と計算値はよく一致 , 指向放射特性は指向反射・透過特性と同じ傾向を示すことがわかった .

二層構造の指向放射スペクトルを図 7-8 に示す . 上の層である粒子直径  $3 \mu\text{m}$  の指向性は顕著に現れたが , 下の層である粒子直径  $2 \mu\text{m}$  の層の指向性はほとんど現れなかった .

### 7-3-3 放射強度分布

フォトリックギャップの影響のない波長  $7 \mu\text{m}$  と垂直方向にフォトリックギャップにより放射の抑制された波長 , 粒子直径  $2 \mu\text{m}$  のサンプルで  $4.34 \mu\text{m}$  , 粒子直径  $3 \mu\text{m}$  のサンプルで  $6.17 \mu\text{m}$  における放射強度分布を図 7-9, 10 に示す . 波長  $7 \mu\text{m}$  において放射強度分布は  $0$  から  $50^\circ$  でほぼ等強度で  $60^\circ$  から急に弱まる . また抑制波長での強度分布から 放射は  $0$  から  $10^\circ$  のほぼ垂直方向で抑制され , 他の角度ではほとんど抑制されなかった .

第 7 章 自己組織化周期構造の放射特性



- 0 deg.    — 10 deg.    — 20 deg.
- 30 deg.    — 40 deg.    — 50 deg.
- 60 deg.    — 70 deg.    — 80 deg.

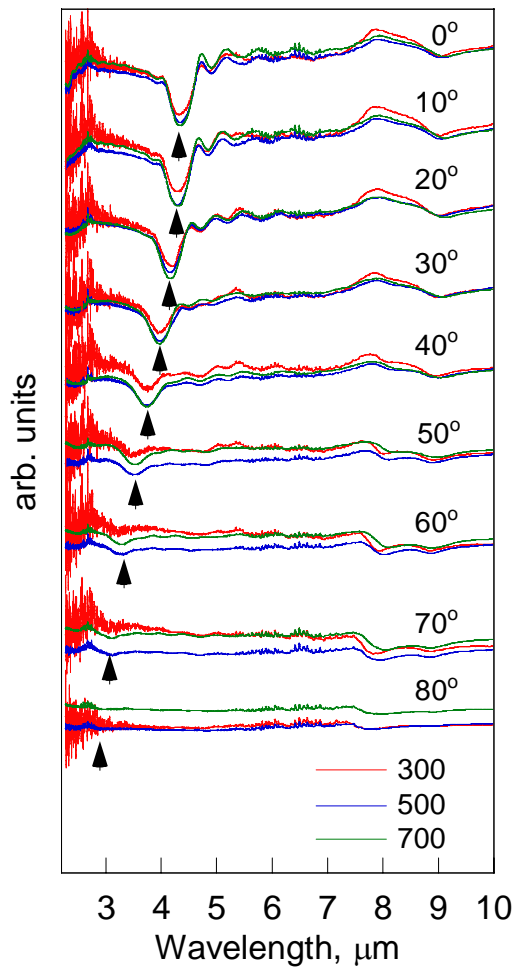


Fig. 7-5 Directional spectral emittance of 10 layered close-packed 2 μm silica spheres

第7章 自己組織化周期構造の放射特性

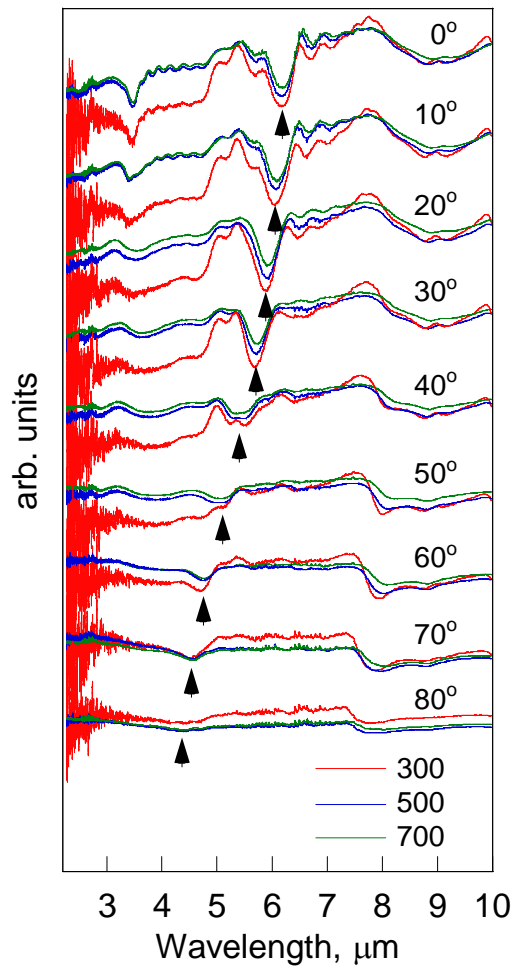
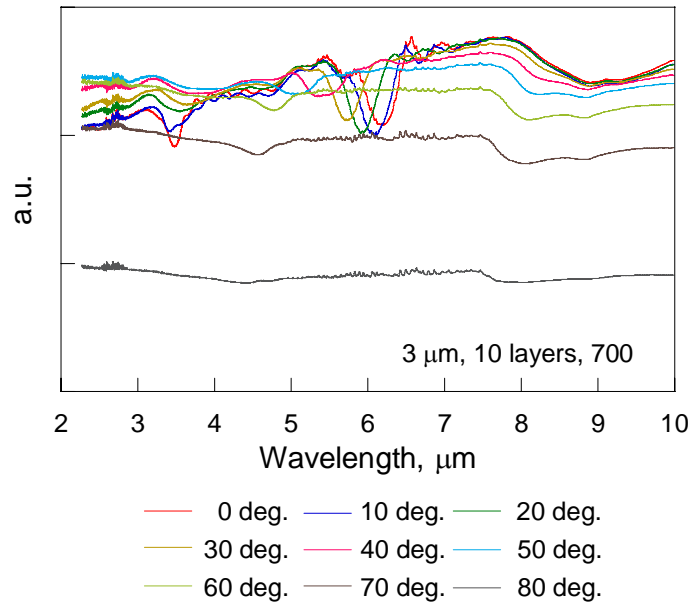


Fig. 7-6 Directional spectral emittance of 10 layered close-packed 3  $\mu\text{m}$  silica spheres

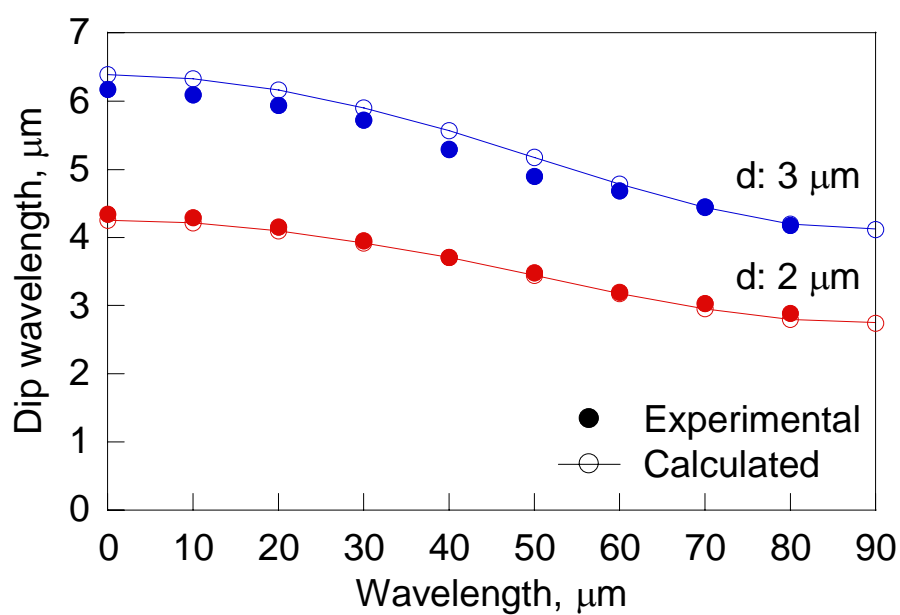


Fig. 7-7 Comparison of inhibited emission wavelength with calculated value by Bragg's equation

第7章 自己組織化周期構造の放射特性

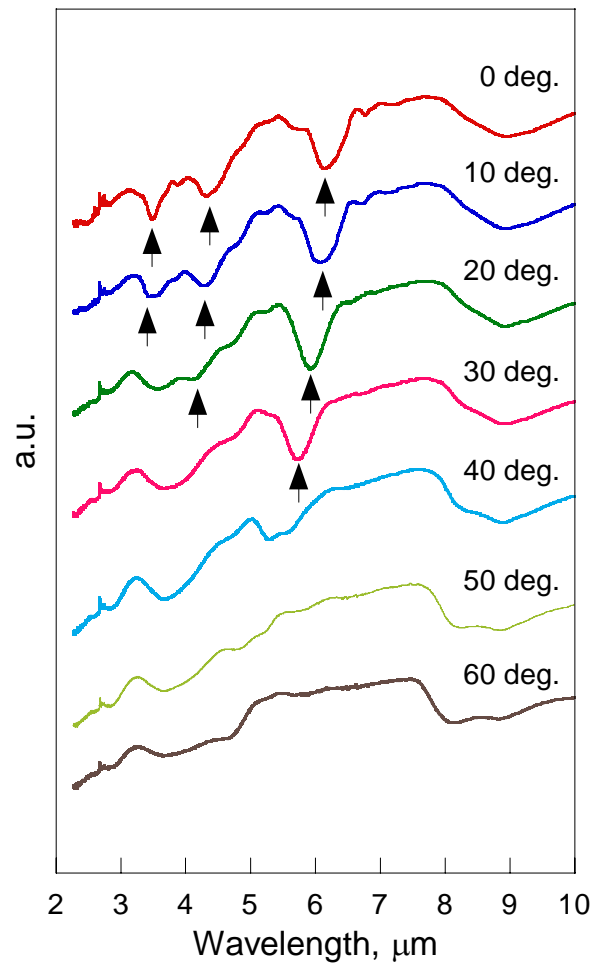
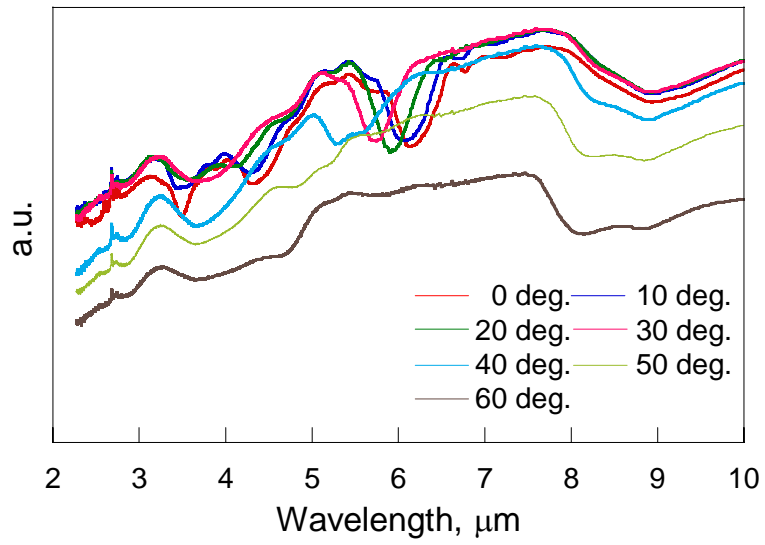


Fig. 7-8 Directional spectral emittance of double layered sample

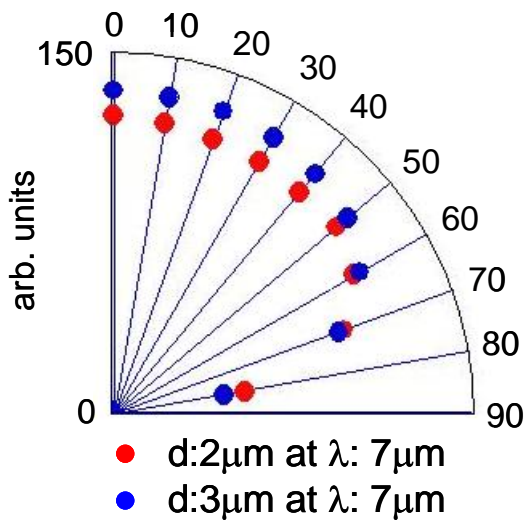


Fig. 7-9 Angular distribution of emittance at 7  $\mu\text{m}$

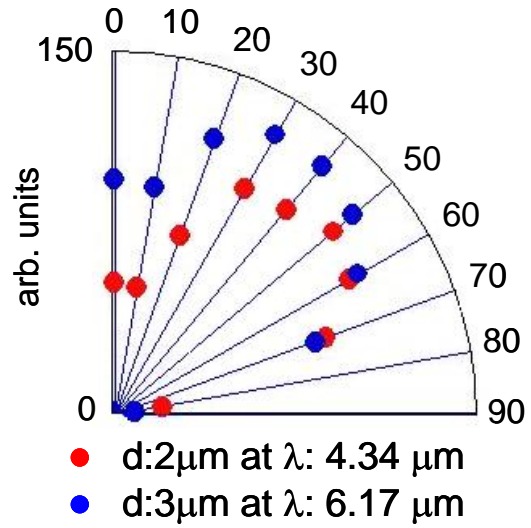


Fig. 7-10 Angular distribution of emittance at photonic gap in normal direction

#### 7-4 まとめ

シリカマイクロ粒子最密構造からの放射はフォトニックギャップにより抑制される．放射特性には反射や透過特性と同様の指向性が現れ，放射角度における抑制波長はブラッグの式とよく一致する．放射強度分布から，フォトニックギャップの影響のない波長域ではほぼ等強度放射，フォトニックギャップにおいて0から10°のほぼ垂直方向でのみ放射は強く抑制されるが，その他の方向では抑制効果は見られない．



## 第 7 章 自己組織化周期構造の放射特性

# 第 8 章

## 結 論

## 第 8 章 結論

## 8-1 結論

熱ふく射特性の制御技術は、近い将来、熱工学においてさらなるエネルギーの高効率化のため必ず必要とされる技術である。材料の熱ふく射特性を制御し、熱ふく射熱エネルギーの取り扱いを改善していくことで、省エネルギーやエネルギーの高効率化が期待される。そこで省エネルギーの観点から熱輸送を極限まで抑える超断熱の実現に向けて、断熱性能を向上させるために熱ふく射の反射・遮蔽技術が有効であると考えられる。ところが一般的に熱ふく射の反射に用いられる金属は、高温・酸化環境では表面の熱ふく射性質の劣化や変形の問題のため難しい。そこで生物の構造色にヒントを得て、フォトニック結晶の知見を利用しながら、本来、赤外色をもたない酸化物で、構造により赤外線を反射する技術に取り組んだ。

まずフォトニック結晶の赤外線反射への有効性を確かめるために、FIB-CVDによりフォトニック結晶を作製、その赤外反射特性を調べた。フォトニック結晶の作製に先立って、数値解析により光学特性を予測、赤外域を反射するようにフォトニック結晶を設計した。FIB-CVDにより、カーボンの内部に  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  のタングステン原子を格子定数  $d/L = 0.4$  の単純立方格子状にもつフォトニック結晶を作製した。原子数は1層あたり100個、層数は3層とし、サンプルのサイズは全体で  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$  となった。サンプルが微小であるため、顕微 FT-IR を用いて、赤外反射特性を測定した。波数  $900\ \text{cm}^{-1}$  に反射のピークが現れ、反射スペクトルは数値解析と定性的に一致、フォトニック結晶の熱ふく射特性制御への有効性を確認した。

しかし、FIB-CVD ではフォトニック結晶の作製に多大な時間を要し、大面積化は非常に困難であったため、結晶構造の自己組織化により微細周期構造の大面積化が容易な自己組織化周期構造に着目した。

まず解析ソフト MIT Photonic Band を用いてフォトニック結晶のバンド構造を解析 , 結晶設計を行った . 解析対象はシリカ球の面心立方格子最密構造とした . シリカの誘電率  $\epsilon = 1.96$  と面心立方格子の最密充填率  $r/a = 0.354$  をパラメータとして解析した結果 , 面心立方格子の [111] 方向を示す  $\Gamma$ -L 方向において無次元周波数  $\omega a/2\pi c = 0.67$  と  $0.125$  にフォトニックギャップが現れた . このフォトニックギャップから普通赤外域を反射するためにシリカ粒子の粒子直径を  $1, 2, 3 \mu\text{m}$  と決定した .

気液界面を利用して粒子最密単層膜を積層する手法により膜厚 ( 積層数 ) のよく制御されたシリカマイクロ粒子最密構造を作製した . サンプルは最大で直径  $10 \text{ cm}$  のシリコンウエハに作製された . サンプルの顕微観察を走査型イオン顕微鏡もしくは電子顕微鏡により行ったところ , サンプル表面には結晶粒界や格子欠陥が見られるが , ほとんどの領域でシリカ粒子は最密構造を形成していることがわかった . 顕微画像から画像解析ソフトを用いてシリカ粒子の粒子直径を計測した .

FT-IR を用いてシリカマイクロ粒子最密構造の赤外反射特性を明らかにした . 材料であるシリカの物性では本来反射しない波長  $8 \mu\text{m}$  以下で , 周期構造による反射の上昇が見られた . 1 層では薄膜干渉のような反射率の振幅が現れたが , 層数の増加にともない周期構造の特徴が強くなり , 3 層にもなると粒径に応じて特定の波長で反射率が上昇した . ピーク波長は , 周期構造 3 層のサンプルにおいて 粒子直径  $1 \mu\text{m}$  のサンプルで  $2.14 \mu\text{m}$  , 粒子直径  $2 \mu\text{m}$  のサンプルで  $4.27 \mu\text{m}$  , 粒子直径  $3 \mu\text{m}$  のサンプルで  $5.17 \mu\text{m}$  であった . さらに層数を増加していくと , ピーク位置は波長の長い方へ若干シフト , ピーク幅は狭くなった . ピークの大きさは層数の増加にともない大きくなり , 10 層程度で最大となった . 特定波長での反射のピークの下には , 波長  $8 \mu\text{m}$  以下においてブロードな反射の上昇が見

られた．このブロードな反射の上昇は，層数の増加にともない低下した．熱ふく射は材料表面に半球状に入射し，半球状に反射されることから広い角度域の情報が必要になる．さらに周期構造の特徴は鏡面反射方向にのみ表れることから指向鏡面反射を測定した．入射角度  $20^\circ$  から  $60^\circ$  において鏡面反射を測定した．入射角度  $20^\circ$  において現れた強い反射のピークは，入射角度が傾くにつれ波長の短いほうへ小さくなりながらシフトした．入射角度とピーク波長の関係はスネルの屈折の法則を適用したブラッグの法則により説明でき，測定結果と計算結果はよく一致した．層数が既知である場合，ブラッグ反射による反射スペクトルはスカラー波近似法 (SWA) により説明できる．ブラッグ反射のピーク波長は層数の増加にともないシフトする．計算結果と実験結果では，そのシフトする方向は逆であったが，ブラッグ反射波長に漸近的にアプローチする傾向は一致した．さらに層数の増加にともないピーク幅は狭くなり，層数が 10 層のとき計算結果と実験結果はよく一致した．粒子層を粒子の充填率により定義された有効光学定数をもつ平行平板として，粒子層および基板内部での多重反射を考慮したふく射特性の計算を行った．この計算により波長  $8\ \mu\text{m}$  以下のブロードな反射の上昇が説明でき，反射率の大きさも測定結果とよく一致した．

基板がシリコンの場合，粒子層と基板の屈折率の違いから多重反射が生じたが，基板を屈折率がシリカと同じ程度であるガラスにすると多重反射が抑えられ，ほとんど周期構造だけの反射スペクトルが得られた．反射率は粒径  $2\ \mu\text{m}$ -10 層および粒径  $3\ \mu\text{m}$ -10 層のサンプルでどちらも約 0.4 であった．

また単一粒径のみのシリカマイクロ粒子最密構造では反射波長域が狭いことが問題であるが，粒径の異なる層を積層することにより反射波長域を拡大することができると考えられる．そこで粒径  $2\ \mu\text{m}$  の層の上に粒径  $3\ \mu\text{m}$  の層を積層した二層構造を作製，その反射特性は，それぞれの層の特徴をあわせもつ反射

特性を示すことがわかった。

次に、粒子による光の散乱も熱ふく射特性として重要な情報である。そこでシリカマイクロ粒子最密構造の拡散反射特性を測定した。二方向反射を測定するための装置を開発、垂直入射における半球拡散反射を測定した。その結果、鏡面反射測定では反射が測定されなかったブラッグ反射波長以下で反射率の上昇を確認した。構造の周期より短い光が粒子により散乱を受けたと考えられる。

ブラッグ反射や拡散反射により反射率が上昇するという事は、それにともない透過率は低下する。そこで反射と透過の関連を確かめるため、シリカマイクロ粒子最密構造の指向透過特性を測定した。ブラッグ反射による反射率の上昇により透過率は低下、入射角度が傾くにつれ反射特性と同様の指向性を示した。また透過率は拡散反射のためブラッグ反射波長以下で指数関数的に低下した。

次にシリカマイクロ粒子最密構造による熱ふく射の反射効果を明らかにするため、サーモパイルを用いて透過ふく射流束測定を行った。放射率が既知の放射源を用いてサンプルを透過する熱ふく射をサーモパイルにより測定した。熱ふく射は粒子層によって減衰を受け、透過ふく射流束は膜厚の増加にともなって指数関数的に低下する。放射源温度が高くなると透過ふく射流束も増大、透過率も上昇、大きな反射効果は見られなかった。既知の放射スペクトルに対し、シリカマイクロ粒子最密構造による透過ふく射の減衰を、物性による吸収と多重反射、ブラッグ反射、拡散反射に分解し、それらの割合を計算により示した。その結果、ブラッグ反射による反射効果は10%に満たなかったが、放射エネルギーのより高い波長を反射している粒子直径 $2\ \mu\text{m}$ のサンプルのほうが粒子直径 $3\ \mu\text{m}$ のサンプルよりブラッグ反射による反射効果は大きかった。一方で、粒子直径 $3\ \mu\text{m}$ のサンプルは拡散反射による反射効果が粒子直径 $2\ \mu\text{m}$ のサンプルよ

り大きかった．放射源の放射エネルギーの高いところを周期構造のフォトニックバンドギャップにより選択的に抑制することで大きな反射効果が得られることと粒子による散乱の反射効果への寄与が示された．

最後に，シリカマイクロ粒子最密構造による放射特性の制御を考慮し，指向放射特性を測定した．放射測定のため外部光源により測定が行えるように FT-IR を改造，さらにサンプルを加熱するための温調装置を開発した．シリカマイクロ粒子最密構造からの放射は，フォトニックバンドギャップで抑制され，放射率は低下した．放射強度分布から，バンドギャップの影響のない波長では 0 から 50° にかけてほぼ等強度放射であった．垂直方向におけるバンドギャップは，粒子直径 2  $\mu\text{m}$  のサンプルで 4.34  $\mu\text{m}$ ，粒子直径 3  $\mu\text{m}$  のサンプルで 6.17  $\mu\text{m}$  で，その波長での放射強度分布から放射は 0 から 10° のほぼ垂直方向で抑制され，他の角度ではほとんど抑制されなかった．

### 8-2 今後の課題

自己組織化周期構造による熱ふく射特性制御技術の確立のための今後の課題を以下に示す．

#### 1. 反射波長域の拡大と反射強度

シリカは誘電率が 2 程度と低く，誘電率の高い材料を用いることにより反射波長域を拡大できる．赤外波長域でシリカより高い材料にアルミナ，ジルコニア，チタニアがある．耐熱材料ではないがシリコンは誘電率が高く，さらに逆オパール構造にすることで高い反射率および広い反射波長域を得ることができる<sup>[145]</sup>．

#### 2. 定量的な拡散反射の測定

第 4 章で述べた二方向反射測定装置は，現状では定性的な拡散反射を測定す



ることはできるが、定量的に測定するためには光学系の改善が必要である。

### 3. 全半球反射率の測定

放物面鏡や積分球を用いて測定されるような、実用的な反射率である全半球反射率を測定する。

### 4. 拡散反射の理論的アプローチ

ミー理論により位相関数を導き、ふく射輸送方程式による散乱の取り扱いや二流束法および四流束法による理論的なアプローチを行う。

### 5. 透過ふく射流束の実験系を改良

透過ふく射流束測定において、拡散成分が検出されている可能性があり、実験結果の適切な予測ができなかった。そこで熱ふく射の伝播経路を明らかにできるような光学系を組む必要がある。

### 6. 定量的な放射率の測定

放射率が既知の標準物質を用いた相対放射率もしくは黒体炉を用いた絶対放射率を測定する必要がある。

## 謝辞

7年間にわたりご指導いただきました九州工業大学大学院生命体工学研究科，宮崎康次准教授に深く感謝いたします。同じく7年間，温かくも厳しくご指導いただきました，同大学院，塚本寛教授に深く感謝いたします。

共同研究を快く受け入れていただき，技術面ならびに試料を提供していただきました触媒化成工業の井上一昭氏ならびに吉田修氏に深く感謝いたします。

本研究を遂行する上で，数々の貴重なご助言を賜りました，京都大学 牧野俊郎教授，同大学 若林英信助教授，東京工業大学 花村克悟教授，芝浦工業大学 山田純教授に感謝の意を表します。さらに学位審査にあたり貴重なご助言を賜りました鶴田隆治教授に深く感謝いたします。

研究を始めた頃，測定装置すらないなか，顕微 FT-IR を使用させていただきました九州工業大学大学院生命体工学研究科 児玉亮教授に深く感謝いたします。また FT-IR 装置の改造を快く受け入れていただき，装置を使用させていただきました九州工業大学機器分析センター次長 下崎敏唯教授に深く感謝いたします。

さらに共に研究に取り組んできた佐々木大介君，時政光利君，鮫島良輔君，奥健太郎君に深く感謝致します。

最後に，10年間もの長い学生生活を支えてくださいました父・實男，母・頌子，妹・聡子に深く感謝いたします。



## 記号

- a : lattice constant [ $\mu\text{m}$ ]
- A : surface area [ $\text{m}^2$ ]
- $c_0$  : speed of light in vacuum [ $\text{m/s}$ ]
- $C_{1,2}$  : blackbody radiation constants
- d : particle diameter [ $\mu\text{m}$ ]
- D : center-to-center distance [ $\mu\text{m}$ ]
- E : energy [eV] (1 [eV]= $1.60217646 \times 10^{-19}$  [J])
- $F_{ij}$  : view factor
- h : film thickness [ $\mu\text{m}$ ]
- h : Planck's constant ( $=6.6261 \times 10^{-34}$  [Js])
- I : intensity
- k : extinction coefficient
- k : wavenumber [ $\text{cm}^{-1}$ ]
- L : lattice constant [ $\mu\text{m}$ ]
- n : refractive index
- q : radiant flux [ $\text{W/m}^2$ ]
- r : radius of a sphere
- R : reflectance
- T : temperature [K]
- T : transmittance
- $\varepsilon$  : dielectric constant
- $\varepsilon$  : emittance

$\phi$  : volume fraction  
 $\kappa$  : absorption coefficient [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]  
 $\lambda$  : wavelength [ $\mu\text{m}$ ]  
 $\theta$  : angle [degree]  
 $\rho$  : reflectance  
 $\tau$  : transmittance  
 $\nu$  : frequency [ $\text{s}^{-1}$ ]  
 $\omega$  : circular frequency

#### 添字

air : air  
Au : gold  
b : blackbody  
C : carbon  
d : diffuse  
eff : effective  
n : normal direction  
r : reflection  
s : specular  
silica : silica  
smp : sample  
t : transmission  
W : tungsten

## 参考文献

### 参考文献

- [1] 庄司正弘, 伝熱工学, 東京大学出版会, 1995.
- [2] K. Matsumura, T. Naganuma, and Y. Kagawa, *Adv. Eng. Mater.*, 5 (2003) 226.
- [3] T. Naganuma and Y. Kagawa, *Acta Materialia*, 52 (2004) 5645.
- [4] 小野寺正剛, 大村高弘, 香川豊, 第 28 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, pp. 49-51, 2007.
- [5] S. Y. Lin, J. Moreno, and J. G. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 380.
- [6] 牧野俊郎, 若林英信, 機論 B, 72 (2006) 2741.
- [7] 特開 2004-238230
- [8] F. Kusunoki, H. Kawabata, T. Hiroshima, J. Takahara, T. Kobayashi, T. Sumida, and S. Yanagida, *Electron. Lett.*, 39 (2003) 622.
- [9] P. J. Hesketh, B. Gebhart, and J. N. Zemel, *Trans. ASME J. Heat Transf.*, 110 (1988) 680.
- [10] J. L. Gall, M. Olivier, and J. -J. Greffet, *Phys. Rev. B*, 55 (1997) 10105.
- [11] R. A. Dimenna and R. O. Buckius, *Therm. Sci. Eng.*, 2 (1993) 166.
- [12] P. J. Hesketh, J. N. Zemel, and B. Gebhart, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 10795.
- [13] P. J. Hesketh, J. N. Zemel, and B. Gebhart, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 10803.
- [14] J. -J. Greffet, R. Carminati, K. Joulain, J. -P. Mulet, S. Mainguy, and Y. Chen, *Nature*, 416 (2002) 61.
- [15] S. Maruyama, T. Kashiwa, H. Yugami, and M. Esashi, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 1393.
- [16] F. Kusunoki, J. Takahara, and T. Kobayashi, *Electron. Lett.*, 39 (2003) 23.
- [17] 牧野俊郎, 若林英信, 機論 B, 72 (2006) 2256.

## 参考文献

- [18] T. Makino, “Spectroscopic Approach to Thermal Radiation Phenomena of Surfaces”, *Proc. 8th Asian Thermophys. Prop. Conf.*, CD-ROM, 2007.
- [19] H. Wakabayashi and T. Makino, “Thermal Radiation Phenomena of Real Surfaces of Transition Metals in a High-temperature Environment”, *Proc. 8th Asian Thermophys. Prop. Conf.*, CD-ROM, 2007.
- [20] H. Wakabayashi, K. Ugai, and T. Makino, “Development of a Wide-spectral-range High-speed Spectrophotometer System for Measuring Hemispherical Reflectance and Directional Emittance of Surfaces Simultaneously”, *Proc. 8th Asian Thermophys. Prop. Conf.*, CD-ROM, 2007.
- [21] 牧野俊郎, 若林英信, 第 44 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2007.
- [22] 若林英信, 鵜飼賢, 牧野俊郎, 第 44 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2007.
- [23] 鵜飼賢, 若林英信, 牧野俊郎, “熱ふく射の半球反射率と放射率のスペクトルの同時測定法”, 第 27 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2006.
- [24] 若林英信, 牧野俊郎, “熱ふく射の半球反射率と放射率のスペクトル同時測定法”, 第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2006.
- [25] 牧野俊郎, 若林英信, “熱ふく射の分光選択放射機能をもつ表面の開発”, 第 42 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2005.
- [26] 若林英信, 牧野俊郎, 苗村尚史, 松本充弘, “熱ふく射の分光選択放射機能をもつ表面の開発(薄膜系により放射される熱ふく射球面波の干渉)”, 第 42 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2005.
- [27] T. Makino, H. Wakabayashi, and M. Matusmoto, “ Interference of Spherical

## 参考文献

- Wave of Thermal Radiation Emitted by a Film System and a Grating System”, *Proc. 1st Int. Forum Heat Transf.*, CD-ROM, 2004.
- [28] 若林英信, 田中洋之, 松本充弘, 牧野俊郎, “薄膜系と格子系により放射された熱ふく射球面波の干渉”, 第 41 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2004.
- [29] 牧野俊郎, 松本充弘, 若林英信, “薄膜・下地系の内部界面で放射される熱ふく射波の干渉”, 第 40 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2003.
- [30] 平島大輔, 花村克悟, “周期的微細構造面から放射される熱ふく射の数値解析”, 第 44 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2007.
- [31] 増原鉄平, 川口卓志, 花村克悟, “放射体表面近傍におけるふく射の電磁分子動力的研究”, 第 44 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2007.
- [32] 熊野智之, 花村克悟, “セラミックスにおける放射率の制御に関する研究”, 第 27 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2006.
- [33] 平島大輔, 亀谷雄樹, 花村克悟, “矩形マイクロキャビティによる放射率の波長制御”, 第 27 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2006.
- [34] 亀谷雄樹, 花村克悟, 和田恭雄, 水野潤, “導体矩形マイクロキャビティの熱ふく射放射特性”, 第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2006.
- [35] T. Kumano and K. Hanamura, “Energy Conversion from Fossil Fuel into Spectral-controlled Radiation for TPV by Super-adiabatic Combustion”, *Proc. 43th National Heat Transf. Sympo. Japan*, CD-ROM, 2006.



## 参考文献

- [36] 熊野智之, 花村克悟, “複層コートフィルターの積層による実在面からのふく射エネルギースペクトル制御, 第 42 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2005.
- [37] 亀谷雄樹, 花村克悟, “矩形マイクロキャビティの熱ふく射に関する数値解析”, 第 42 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2005.
- [38] 熊野智之, 花村克悟, “薄膜コーティング石英ガラスにおける等方半球入射光の選択波長透過”, 第 41 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2004.
- [39] T. Kumano and K. Hanamura, “Study on spectral-control emitter in high temperature”, *Proc. 43th National Heat Transf. Sympo. Japan*, CD-ROM, 2004.
- [40] 熊野智之, 花村克悟, “石英多孔質体内部の超断熱燃焼を用いた選択波長光発電システムの開発”, 第 40 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2003.
- [41] 山田純, 薄膜をもつ表面のふく射の放射性質, 第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2006.
- [42] 山田純, “周期的微細構造を有する表面のふく射性質”, 第 42 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2005.
- [43] J. Yamada, “Creation of Optically Functional Surface by Surface Nano-Structure”, *Proc. 1st Int. Forum Heat Transf.*, CD-ROM, 2004.
- [44] 山田純, 日出島陽介, “ナノスケールの表面構造制御によるふく射機能の創生”, 第 40 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2003.
- [45] J. Yamada, A. Kawamura, Y. Miura, S. Takata, and K. Ogawa, *J. Quant. Spectro. Radi. Transf.*, 93 (2005) 219.

## 参考文献

- [46] 山田純, 有田悠一, 安柄弘, 菊池久美子, 高田定樹, 皮膚のふく射性質に与える水分含有量の影響, 第 28 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2007.
- [47] 山田純, 中村嘉恵, 山路尚孝, 大野和久, 三浦由将, 高田定樹, 皮膚の見え方に与える表面のキメと内部のふく射性質の影響, 第 44 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2007.
- [48] 山田純, 川村歩, 三浦由将, 高田定樹, 小川克基, 人の肌のふく射性質に関する研究, 第 41 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM, 2004.
- [49] S. Kinoshita and S. Yoshioka, *Chem. Phys. Chem.*, 6 (2005) 1442.
- [50] S. Yoshioka and S. Kinoshita, *Forma*, 17 (2002) 169.
- [51] S. Kinoshita, S. Yoshioka, and K. Kawagoe, *Proc. R. Soc. Lond. B*, 269 (2002) 1417.
- [52] S. Yoshioka and S. Kinoshita, *Proc. R. Soc. Lond. B*, 271 (2004) 581.
- [53] S. Yoshioka and S. Kinoshita, *Proc. R. Soc. Lond. B*, 273 (2006) 129.
- [54] K. Watanabe, T. Hoshino, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, *Japanese J. Appl. Phys.*, 44 (2005) L48.
- [55] 吉岡伸也, 木下修一, 齋藤彰, 応用物理学会誌, Vol. 73, No. 7, pp. 939-942, 2004.
- [56] 高分子学会, 光を操る高分子・光が操る高分子 - 次世代材料の可能性を探る -, NTS, 2006.
- [57] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, *Photonic Crystals –Molding the Flow of Light-*, Princeton University Press, 1995.
- [58] 迫田和彰, フォトニック結晶入門, 森北出版, 2004.
- [59] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 2059.

## 参考文献

- [60] E. Yablonovitch and T. J. Gmitter, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989) 1950.
- [61] K. M. Ho, C. T. Chan, and C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.*, 65 (1990) 3152.
- [62] CRYSTAL FIBRE A/S, <http://www.crystal-fibre.com/>
- [63] フォトニックラティス, <http://www.photonic-lattice.com/>
- [64] A. Narayanaswamy and G. Chen, *JQSRT*, 93 (2005) 175.
- [65] A. Narayanaswamy and G. Chen, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 125101.
- [66] S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz, and J. Bur, *Nature*, 394 (1998) 251.
- [67] S. Y. Lin, J. G. Fleming, E. Chow, J. Bur, K. K. Choi, and A. Goldberg, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) R2243.
- [68] J. G. Fleming, S. Y. Lin, I. El-Kady, R. Biswas, and K. M. Ho, *Nature*, 417 (2002) 52.
- [69] S. Y. Lin, J. G. Fleming, and I. El-Kady, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 593.
- [70] C. H. Seager, M. B. Sinclair, and J. G. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 244105.
- [71] I. El-Kady, W. W. Chow, and J. G. Fleming, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 195110.
- [72] S. G. Romanov, T. Maka, C. M. Sotomayor Torres, M. Muller, and R. Zentel, *Synth. Met.*, 116 (2001) 475.
- [73] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Clovin, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2132.
- [74] O. D. Velev and E. W. Kaler, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 531.
- [75] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Nature*, 361 (1993) 26.
- [76] T. Yamasaki and T. Tsutsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 (1999) 5916.

## 参考文献

- [77] H. Fudouzi, *J. Colloid Interf. Sci.*, 275 (2004) 277.
- [78] E. Mine, M. Hirose, D. Nagao, Y. Kobayashi, and M. Konno, *J. Colloid Interf. Sci.*, 291 (2005) 162.
- [79] L. Liu, P. Dong, R. Liu, Q. Zhou, X. Wang, G. Yi, and B. Cheng, *J. Colloid Interf. Sci.*, 288 (2005) 1.
- [80] P. M. Tessier, O. D. Velev, A. T. Kalambur, J. F. Rabolt, A. M. Lenhoff, and E. W. Kaler, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 9554.
- [81] W. Li, T. Fu, and S. He, *Mater. Sci. Eng. A*, 441 (2006) 239.
- [82] S. H. Im, Y. T. Lim, D. J. Suh, and O. O. Park, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 1367.
- [83] S. L. Kuai, X. F. Hu, V. -V. Truong, *J. Crystal Growth*, 259 (2003) 404.
- [84] S. L. Kuai, X. F. Hu, V. -V. Truong, *J. Crystal Growth*, 267 (2004) 317.
- [85] K. Kanamura and J. Hamagami, *Solid State Ionics*, 172 (2004) 303.
- [86] 野上正行, 環境対応型セラミックスの技術と応用, シーエムシー出版, 2006.
- [87] S. Reculosa, P. Masse, and S. Ravaine, *J. Colloid Interf. Sci.*, 279 (2004) 471.
- [88] J. Park, J. Moon, H. Shin, D. Wang, and M. Park, *J. Colloid Interf. Sci.*, 198 (2006) 713.
- [89] Y. A. Vlasov, X. -Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris, *Nature*, 414 (2001) 289.
- [90] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 3597.
- [91] A. van Blaaderen, R. Ruel, and P. Wiltzius, *Nature*, 385 (1997) 321.
- [92] W. Lee and P. V. Braun, *Mater. Sci. Eng. C*, 27 (2007) 961.
- [93] 吉野勝美, 武田寛之, フォトニック結晶の基礎と応用, コロナ社, 2004.
- [94] D. M. Mittleman, J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, J.

## 参考文献

- Chem. Phys., 111 (1999) 345.
- [95] 吉田正彦, 実用熱工学, 栗田出版, 2001.
- [96] 中村哲郎, セラミックスと熱, 技報堂出版, 1984.
- [97] 吉木文平, 耐火物工学, 技報堂, 1975 .
- [98] K. Miyazaki, T. Arashi, D. Makino, and H. Tsukamoto, *IEEE Trans. on Components and Packaging Technologies*, 29 (2006) 247.
- [99] マイクロサーム, <http://www.microtherm.co.jp/>
- [100] Supertherm, 例えば <http://www.eaglecoatings.net/contnt/supertherm.htm/>
- [101] M. Q. Brewster and C. L. Tien, *Trans. ASME J. Heat Transfer*, 104 (1982) 573.
- [102] J. D. Cartigny, Y. Yamada, and C. L. Tien, *Trans. ASME J. Heat Transfer*, 108 (1986) 608.
- [103] Y. Yamada, J. D. Cartigny, and C. L. Tien, *Trans. ASME J. Heat Transfer*, 108 (1986) 614.
- [104] S. Kumar and C. L. Tien, *Trans. ASME J. Heat Transfer*, 112 (1990) 178.
- [105] R. Lopes, L. M. Moura, D. Baillis, and J. -F. Sacadura, *Trans. ASME J. Heat Transfer*, 123 (2001) 240.
- [106] D. Baillis and J. -F. Sacadura, *Trans. ASME J. Heat Transfer*, 124 (2002) 904.
- [107] B. P. Singh and M. Kaviany, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 34 (1991) 2869.
- [108] B. P. Singh and M. Kaviany, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 35 (1992) 1397.
- [109] K. Kamiuto, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 47 (1992) 257.
- [110] 黒崎晏夫, 山田純, 竹内正顯, 機論 B, 57 (1991) 345.
- [111] 山田純, 黒崎晏夫, 機論 B, 58 (1992) 169.
- [112] 山田純, 機論 B, 68 (2002) 176.
- [113] E. Yablonovitch and T. J. Gmitter, *Phys. Rev. Lett.*, 67 (1991) 2295.

## 参考文献

- [114] J. G. Fleming and S. -Y. Lin, *Opt. Lett.*, 24 (1999) 49.
- [115] S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, and A. Chutinan, *Science*, 289 (2000) 604.
- [116] M. Qi, E. Lidorikis, P. T. Rakich, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, E. P. Ippen, and H. I. Smith, *Nature*, 429 (2004) 538.
- [117] P. M. Bell, J. B. Pendry, L. Martin Moreno, A. J. Ward, *Comput. Phys. Commun.*, 85 (1995), 306-322.
- [118] C. Kittel, 固体物理学入門 下, 丸善, 1998.
- [119] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, New York (1993).
- [120] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* , Academic Press, 1991.
- [121] SII, [http://www.siint.com/technology/ion\\_beam\\_descriptions.html](http://www.siint.com/technology/ion_beam_descriptions.html)
- [122] 田隅三生, FT-IR の基礎と実際, 東京化学同人, 1994.
- [123] 赤外線技術研究会, 赤外線工学, オーム社, 1991.
- [124] P. Jiang, G. N. Ostojic, R. Narat, D. M. Mittleman, and V. L. Colvin, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 389.
- [125] J. Xu, E. S. O'Keefe, C. C. Perry, *Mater. Lett.*, 58 (2004) 3419.
- [126] S. G. Johnson, [http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/MIT\\_Photonic\\_Bands](http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/MIT_Photonic_Bands)
- [127] P. N. Pusey, W. V. Megan, P. Bartlett, B. J. Ackerson, J. G. Rarity, and S. M. Underwood, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989), 2753-2756.
- [128] L. V. Woodcock, *Nature*, 385 (1997) 141.
- [129] M. Q. Brewster, *Thermal Radiative Transfer And Properties*, Wiley, 1992.
- [130] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, 1985.
- [131] Y. Ohkura, H. Harada, A. Shimizu, K. Watanabe, A. Nakashima, K. Inoue, K.

## 参考文献

- Ohno, M. Teramoto, and M. Komatsu, A Novel Global Planarization Process Using Gap Filling With Self-Aligned Silica Spacer, *Proc. VMIC Conf.*, (1995), 233-239.
- [132] M. F. Modest, *Radiative Heat Transfer*, 2nd edit., Academic Press, 2003.
- [133] 日本機械学会, 新編 伝熱工学の進展, 養賢堂, pp. 170-250.( 牧野俊郎, 固体の熱ふく射性質の測定法 )
- [134] 円山重直, 光エネルギー工学 , 養賢堂, 2004.
- [135] S. G. Romanov, T. Maka, C. M. Sotomayor Torres, M. Muller, R. Zentel, D. Cassagne, J. Manzanares-Martinez, and C. Jouanin, *Phys. Rev. E.*, 63 (2001), 0566603-1-5.
- [136] A. Richel, N. P. Johnson, and D. W. McComb, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000), 1816-1818.
- [137] R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. Lopez, A. Cintas, H. Miguez, F. Meseguer, L. Vazquez, M. Holgado, A. Blanco, *Adv. Mater.*, 9 (1997), 257-260.
- [138] D. A. B. Filho, C. Hisano, R. Bertholdo, M. G. Schiavetto, C. Santilli, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Colloid and Interf. Sci.*, 291 (2005) 448.
- [139] 牧野俊郎, 阪井一郎, 木下博文, 国友孟, 機論 B, 50 (1984) 1045.
- [140] M. L. Hair, *J. Non-Cryst. Solids*, 19, 299, 1975.
- [141] J. E. Shelby, *J. Appl. Phys.*, 50, 3702, 1979.
- [142] 分散型熱物性データベース;  
<http://www.aist.go.jp/RIODB/TPDB/DBGVsupport/>
- [143] M. Laroche, R. Carminati, and J. -J. Greffet, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006) 123903.
- [144] W. M. Robertson, G. Arjavalingam, R. D. Meade, K. D. Brommer, A. M. Rappe,

## 参考文献

- and J. D. Joannopoulos, *Optics Lett.*, 18 (1993) 528.
- [145] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. van Driel, *Nature*, 405 (2000) 437.



## 参考文献

## 業績リスト

### 発表論文

1. M. Kihara, K. Miyazaki, H. Tsukamoto, K. Inoue, and O. Yoshida, *J. Therm. Sci. Eng.*, 1 (2006) 12.
2. M. Kihara, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, *J. Int. Thermophys. Prop.*, in review.
3. M. Kihara, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, *Experimental Heat Transfer*, in preparation.

### 学会発表（国際学会）

1. Masahiro Kihara, Ryosuke Sameshima, Koji Miyazaki, and Hiroshi Tsukamoto, “Directional Spectral Emittance of Close-packed Silica Micro-spheres“, *Proceedings of the Asian Thermophysical Properties Conference*, CD-ROM, 2007 August.
2. Masahiro Kihara, Koji Miyazaki, and Hiroshi Tsukamoto, “Reflectivity of Micro Periodic Structure with Silica Spheres“, *Proceedings of 17th International Symposium on Transport Phenomena*, CD-ROM, 2006 September.
3. Masahiro Kihara, Koji Miyazaki, and Hiroshi Tsukamoto, “Reflectivity of Micro Periodic Structure Generated with Silica Microspheres“, *Proceedings of the Sixteenth Symposium on Thermophysical Properties*, CD-ROM, 2006 August.
4. M. Kihara, K. Miyazaki, and Hiroshi Tsukamoto, “Reflectivity of Silica Micro Periodic Structures“, *Proc. 2nd Int. Symp. Micro and Nano Technology*, CD-ROM, 2006 March.
5. M. Kihara, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, “Measurement of the

- Spectral Directional Reflectivity of Silica Photonic Crystals“, Proc. 6th World Conf. Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, CD-ROM, 2005 April.
6. M. Kihara, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, “Measurement of the spectral directional reflectivity of silica photonic crystals“, Proc. 6th KSME-JSME Therm. Fluid Eng. Conf., CD-ROM, 2005 March.
  7. M. Kihara, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, “Radiative Properties of Bio-mimetic Photonic Crystals“, Proc. Int. Sympo. Bio-inspired Systems 2004, CD-ROM, 2004 January.

学会発表（国内）

1. 宮崎康次, 木原正裕, 鮫島良輔, 塚本寛, “シリカマイクロ粒子最密構造の赤外線反射特性”, 日本機械学会熱工学カンファレンス 2007 講演論文集, 2007 年 11 月.
2. 木原正裕, 鮫島良輔, 宮崎康次, 塚本寛, “シリカマイクロ粒子最密構造の赤外放射特性”, 第 28 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, 2007 年 10 月.
3. 木原正裕, 宮崎康次, 塚本寛, “シリカマイクロ粒子最密構造の熱ふく射拡散反射特性”, 第 44 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 2007 年 5 月.
4. 木原正裕, 宮崎康次, 塚本寛, “シリカ微粒子周期構造の熱ふく射透過特性”, 第 27 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, 2006 年 10 月.
5. 木原正裕, 宮崎康次, 塚本寛, “大面積微粒子積層構造の熱ふく射特性”, 第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 2006 年 5 月.
6. 木原正裕, 宮崎康次, 塚本寛, “表面微細構造による熱ふく射特性制御”,

- 日本機械学会 2005 年度年次大会講演論文集, Vol. 3, pp. 17-18, 2005 年 9 月.
7. 木原正裕, 宮崎康次, 塚本寛, “大面積フォトリック結晶の熱ふく射特性”, 第 42 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 2005 年 6 月.
  8. 宮崎康次, 木原正裕, 塚本寛, “微粒子配列を利用した熱ふく射特性制御”, 応用物理学会春季講演会講演論文集, p. 242, 2005 年 3 月.
  9. 木原正裕, 宮崎康次, 塚本寛, “フォトリック結晶によるふく射特性制御”, 日本機械学会 2004 年度年次大会講演論文集, 2004 年 9 月.
  10. 木原正裕, 宮崎康次, 塚本寛, “ふく射特性制御のためのフォトリック結晶の作製と評価”, 第 41 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 2004 年 5 月.
  11. 木原正裕, 宮崎康次, 塚本寛, “フォトリッククリスタルによるふく射率制御”, 第 40 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 2003 年 5 月.



## 付録

付録 A 顕微FT-IRによる反射スペクトル測定における焦点位置および照射面積によるデータの変化と測定結果の妥当性	194
付録 B スネルの法則を取り入れたブラッグの法則の導出	197
付録 C スネルの屈折の法則を取り入れたブラッグの法則における粒径, 屈折率, 体積充填率の変化による値の変化	199
付録 D 半透明薄膜のふく射特性	202
付録 E ガラス基板に作製したシリカマイクロ粒子の反射スペクトル	205
付録 F ブリルアンゾーンの k 点の方向への変換	207
付録 G 測定結果から計算される有効屈折率	210
付録 H 断熱材の熱伝導率と熱ふく射反射特性の評価	212
付録 I ランダム構造の反射特性	217

## 付録 A 顕微 FT-IR による反射スペクトル測定における焦点位置，照射面積によるデータの変化と測定結果の妥当性

### A-1 焦点位置

シリコン基板は赤外光に対して半透明である。顕微 FT-IR による測定において、焦点は通常、基板表面に合わせられ、反射エネルギーは最大となる。しかしシリコン基板の場合、反射エネルギーは基板表面ではなく基板の厚さ方向の中間で最大となる。さらに若干の焦点位置のズレが測定結果に与える影響は大きい。図 A-1 に示すようなポイントでの反射スペクトルの測定結果を図 A-2 に示す。まず焦点をプレートの表面に合わせる。プレートの表面には微細な傷があり、それを見て焦点を合わせる。シリコン基板の厚さは 0.3 mm であるので、ステージの高さを変えて反射スペクトルを測定した。測定領域は  $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$  である。本研究において顕微 FT-IR による反射スペクトル測定の際の焦点はすべてシリコン基板表面に合わせている。サンプルの膜厚によるデータの変化はあるかもしれないが、数十  $\mu\text{m}$  オーダーでのステージ高さの制御はできない。さらにシリカマイクロ粒子最密構造は表面が白く、可視光を散乱するため明瞭な画像を得ることができない。よってサンプルの膜厚によるデータへの影響は無視される。

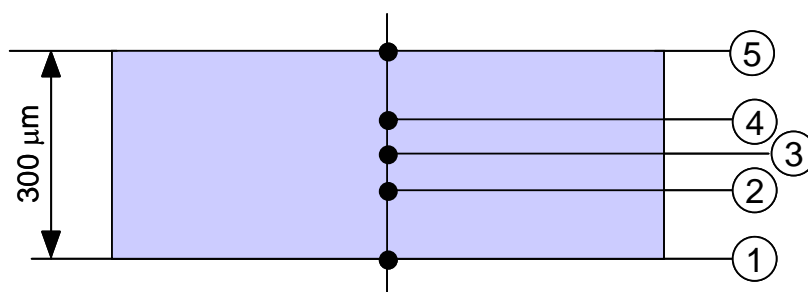


Fig. A-1 Focus point

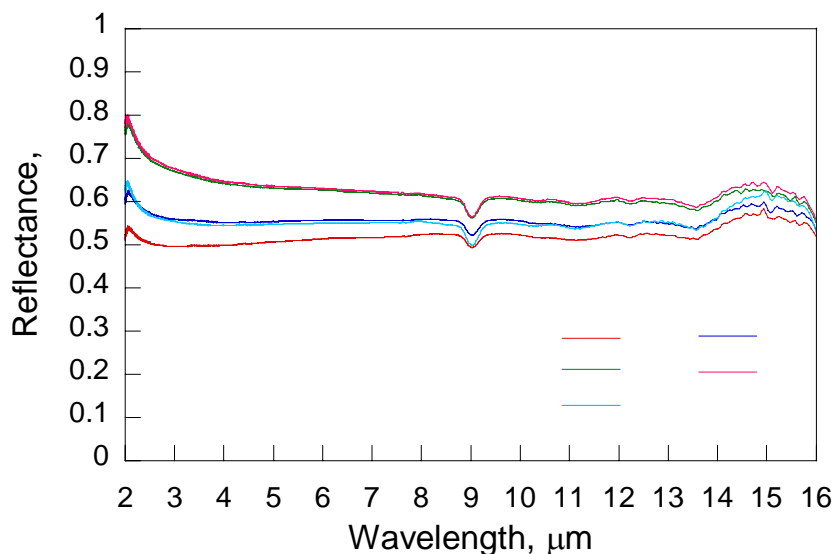


Fig. A-2 Spectral reflectance of silicon substrate when changing the focus point

**A-2 照射面積**

顕微 FT-IR の最大測定領域は  $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$  である。測定領域はアパーチャーにより調節することができるが、測定領域により測定される反射スペクトルは変化する。測定領域が  $300 \times 300$ 、 $200 \times 200$ 、 $100 \times 100$  のときの測定結果を図 A-3 に示す。本研究において顕微 FT-IR による反射スペクトル測定の際の測定領域はすべて  $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$  で行っている。

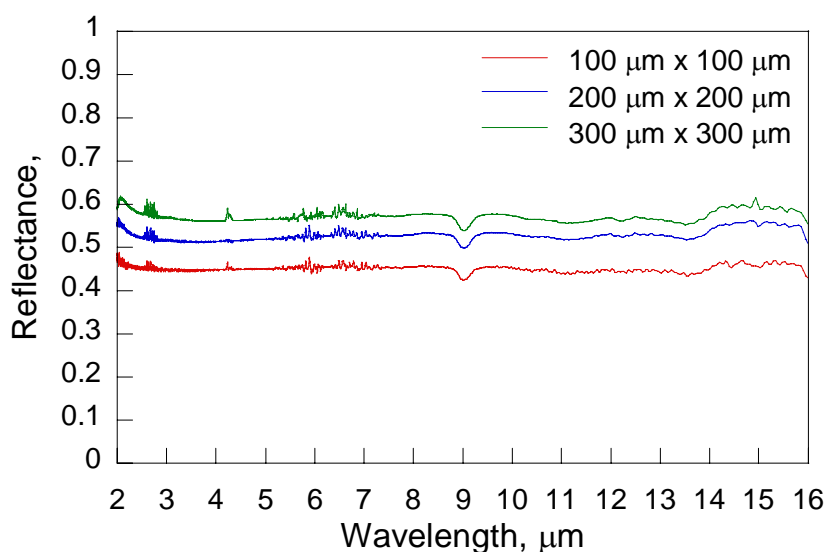


Fig. A-3 Spectral reflectance of silicon substrate when changing the measuring area



### A-3 測定結果の妥当性

顕微 FT-IR による測定において、横軸である波数の分解能は  $4 \text{ cm}^{-1}$  で、正確な測定が行われる。しかし縦軸の反射率に関してはその絶対値の保障はない。そこでシリコン基板の反射スペクトルを計算、測定結果と比較した。計算式はシリコン基板での多重反射を考慮した式(D-7)を用いた。入射光の焦点は計算モデルと同様に基板の表面にあわせる。測定結果と計算結果の比較を図 A-4 に示す。反射スペクトルは定性的には一致するが、反射率は測定結果のほうが大きくなる。よって顕微 FT-IR により測定される反射率は実際より大きくなることが予想される。これは照射面積が小さく、光に対して半透明なふく射性媒質の測定には不向きな光学系であるからと考えられる。

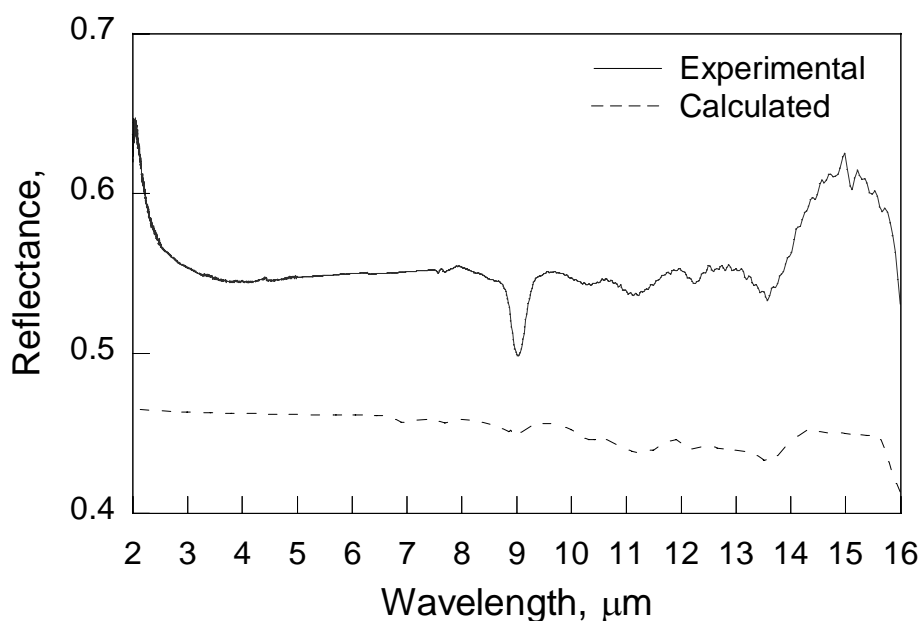


Fig. A-4 Comparison of measured with calculated reflectance of silicon substrate

## 付録

### 付録 B スネルの法則を取り入れたブラッグの法則の導出

サンプルに入射した光が屈折し，屈折光がブラッグの回折現象を起こす．概念図を図 B-1 に示す．

#### スネルの屈折の法則

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} \quad \text{A-1}$$

#### ブラッグの法則

$$m\lambda_2 = 2d_{111} \cos \theta_2 \quad (m=1,2,3,\dots) \quad \text{A-2}$$

$n_1 = 1.0$ ， $n_2 = n_{\text{eff}}$  なので式(A1)より

$$\lambda_2 = \frac{\lambda_1}{n_{\text{eff}}}, \quad \sin \theta_2 = \frac{\sin \theta_1}{n_{\text{eff}}} \quad \text{A-3}$$

これらを式(A2)に代入すると

$$m \frac{\lambda_1}{n_{\text{eff}}} = 2d_{111} \sqrt{1 - \left( \frac{\sin \theta_1}{n_{\text{eff}}} \right)^2} \quad \text{A-4}$$

よって

$$\lambda_1 = \frac{2d_{111}}{m} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta_1} \quad \text{A-5}$$

となる．

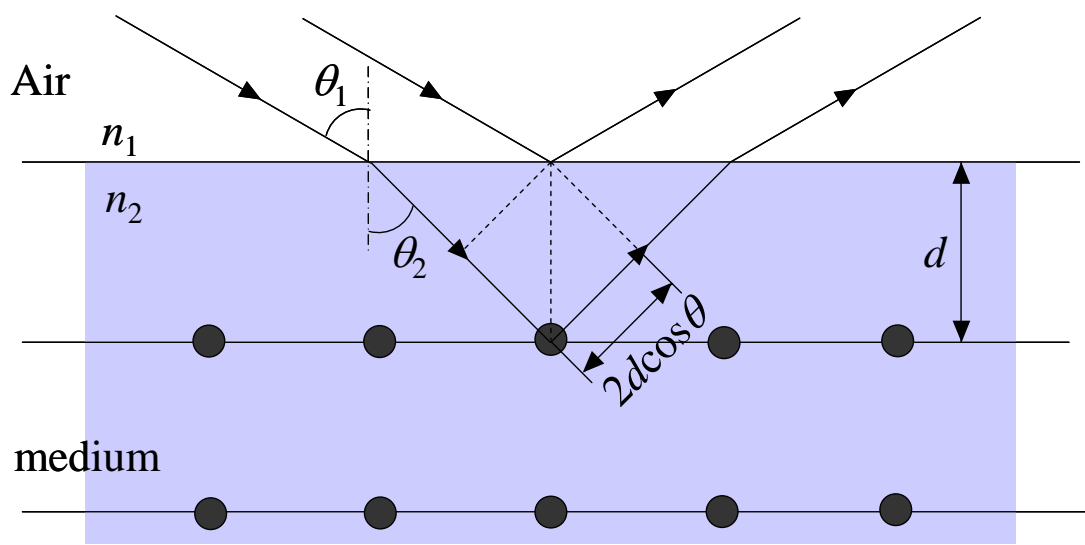


Fig. B-1 Schematic diagram of Bragg's law taking into account Snell's law of refraction

付録 C スネルの屈折の法則を取り入れたブラッグの法則における粒径, 屈折率, 体積充填率の変化による値の変化

計算において, 粒径と屈折率, 体積充填率は一定として計算を行っている。しかし実際には粒径には粒度分布, 屈折率には波長依存性があり, 体積充填率も粒子形状や結晶状態によって変化する。そこでこれらの 3 つのパラメータにおいて取り得る値の変化を予測した。

C-1 粒径の影響

式(A-5)は粒径により顕著に変化する。粒径を 1.8 から 2.2 まで 0.1 ずつ変化させて計算した結果を図 C-1 に示す。有効屈折率  $n_{\text{eff}}$  は次式で表される。

$$n_{\text{eff}}^2 = \phi n_1^2 + (1 - \phi) n_2^2 \tag{C-1}$$

計算は  $n_1=1.4, n_2=1.0, \phi=0.74$  で行った。

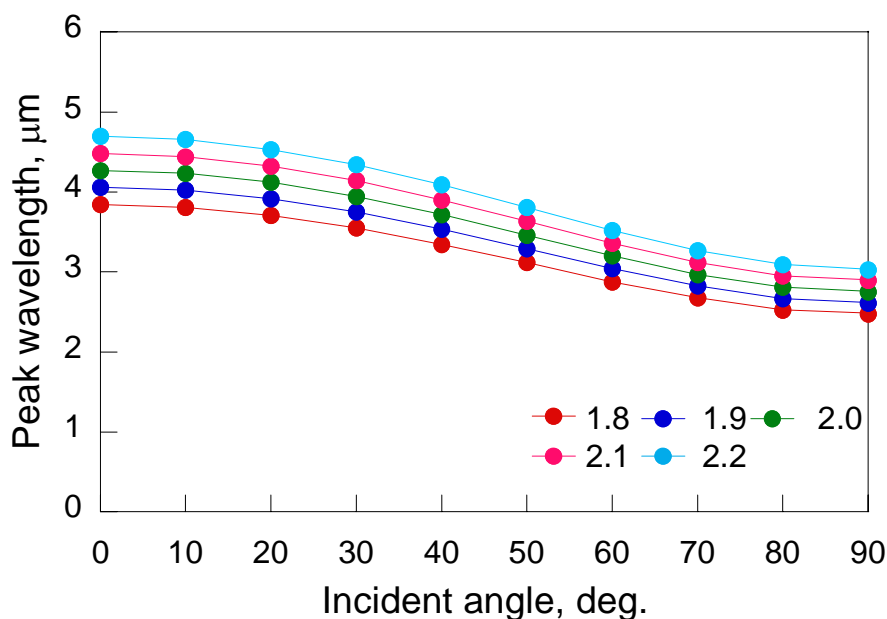


Fig. C-1 Variation of Bragg reflection wavelength with changing particle diameter

粒径が 0.1 違うと，垂直入射においてピーク波長は 0.214  $\mu\text{m}$  大きくなる．粒径はピーク波長の計算値に大きく影響する．

### C-2 屈折率の影響

シリカの屈折率は波長依存性があり，波長 2 から 6  $\mu\text{m}$  で 1.44-1.26 と変化する．屈折率を 1.26-1.44 まで 0.2 ずつ変化させて計算した結果を図 C-2 に示す．計算は  $d=2 \mu\text{m}$ ,  $n_2=1.0$ ,  $\phi=0.74$  で行った．

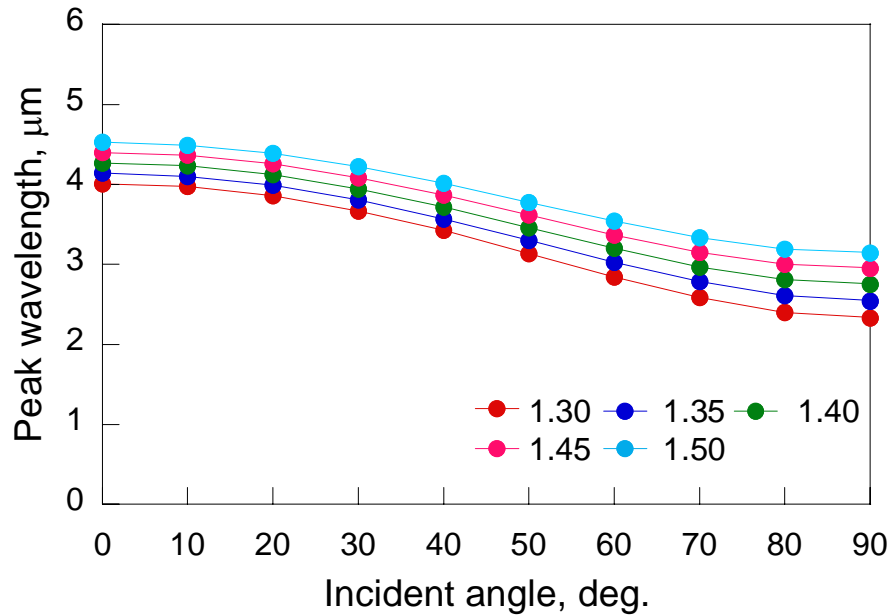


Fig. C-2 Variation of Bragg reflection wavelength with changing effective refractive index

屈折率が 0.05 違うと，垂直入射においてピーク波長は 0.13 程度大きくなる．

### C-3 体積充填率の影響

シリカマイクロ粒子最密構造において、結晶構造の崩れにより体積充填率は小さくなる。体積充填率を単純立方格子の 0.58 から最密構造の 0.74 まで変化させて計算した。計算は  $d=2 \mu\text{m}$ ,  $n_1=1.4$ ,  $n_2=1.0$  で行った。

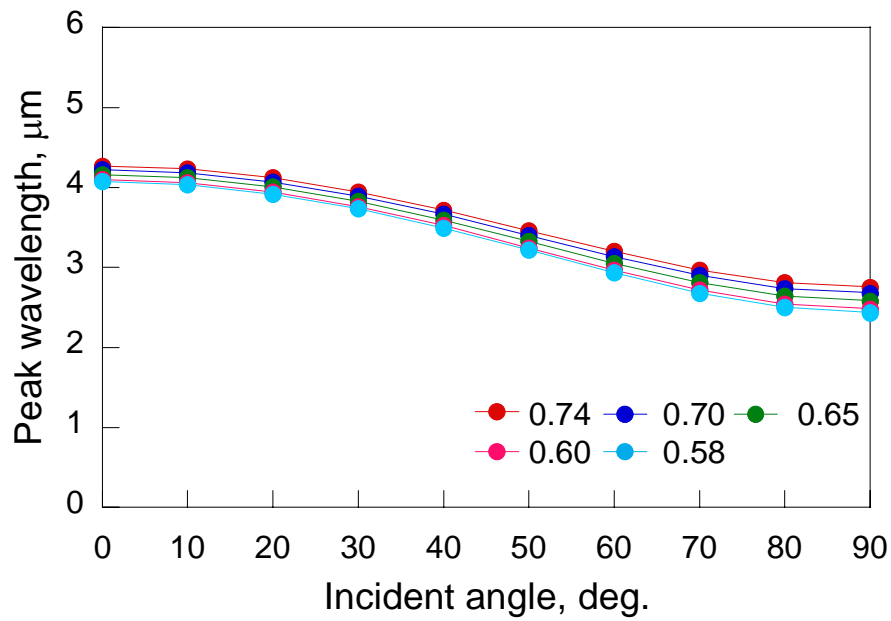


Fig. C-3 Variation of Bragg reflection wavelength with changing effective refractive index

付録 D 半透明薄膜のふく射特性

半透明薄膜のふく射特性を考える．シリカ粒子薄膜を有効屈折率  $n_{\text{eff}}$  と有効消衰係数  $k_{\text{eff}}$  をもつ平行な薄膜として考える． $n_{\text{eff}}$  と  $k_{\text{eff}}$  は体積平均法から次式で表される．

$$\begin{aligned} n_{\text{eff}} &= \phi n_1 + (1-\phi)n_2 \\ k_{\text{eff}} &= \phi k_1 + (1-\phi)k_2 \end{aligned} \quad (\text{D-1})$$

界面での反射率  $r_{ij}$  は，フレネルの式により求められる．

$$\begin{aligned} r_{ij\perp} &= \frac{(n_i \cos \theta_i - u)^2 + v^2}{(n_i \cos \theta_i + u)^2 + v^2} \\ r_{ij\parallel} &= \frac{\left[ (n_j^2 - k_j^2) \cos \theta_i - n_i u \right]^2 + \left[ 2n_j k_j \cos \theta_i - n_i v \right]^2}{\left[ (n_j^2 - k_j^2) \cos \theta_i + n_i u \right]^2 + \left[ 2n_j k_j \cos \theta_i + n_i v \right]^2} \end{aligned} \quad (\text{D-2})$$

ここで

$$\begin{aligned} 2u^2 &= (n_j^2 - k_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i) + \sqrt{(n_j^2 - k_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^2 + 4n_j^2 k_j^2} \\ 2v^2 &= -(n_j^2 - k_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i) + \sqrt{(n_j^2 - k_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^2 + 4n_j^2 k_j^2} \end{aligned} \quad (\text{D-3})$$

図 D-1 に示すようにある媒質 3 の上に媒質 2 の薄膜があるような場合，媒質 2 における多重反射を考慮した反射率と透過率は次式のようになる<sup>[132]</sup>．

$$R = \frac{r_{12} + (1 - 2r_{12})r_{23}\tau_1^2}{1 - r_{12}r_{23}\tau_1^2}, \quad T = \frac{(1 - r_{12})(1 - r_{23})}{1 - r_{12}r_{23}\tau_1} \quad (\text{D-4})$$

ここで  $\tau$  は膜厚にともなう減衰である．

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \exp\left(-\frac{\kappa_1 h}{\cos \theta_2}\right) = \exp\left(-\frac{4\pi k_1 h_1}{\lambda \cos \theta_2}\right) \\ \tau_2 &= \exp\left(-\frac{\kappa_2 h}{\cos \theta_3}\right) = \exp\left(-\frac{4\pi k_2 h_2}{\lambda \cos \theta_3}\right) \end{aligned} \quad (\text{D-5})$$

ここで  $k$  は吸収係数で  $\kappa = 4\pi k / \lambda$ ， $\theta_2$  は屈折角でスネルの屈折の法則により求められる． $k$  は消衰係数， $h$  は膜厚， $\lambda$  は波長である．シリカマイクロ粒子最密構造

付録

の膜厚は次式で表される .

$$h = \left[ \sqrt{\frac{2}{3}}(N-1) + 1 \right] d \quad (\text{D-6})$$

ここで  $N$  は層数 ,  $d$  は粒径である .

吸収率  $A$  は ,  $A=1-R-T$  より

$$A = \frac{(1-r_{12})(1+r_{23}\tau_1)(1-\tau_1)}{1-r_{12}r_{23}\tau_1^2} \quad (\text{D-7})$$

媒質 1 と 3 が空気するとき ,

$$R = r \left[ 1 + \frac{(1-r)^2 \tau}{1-r^2 \tau^2} \right], \quad T = \frac{(1-r)^2 \tau}{1-r^2 \tau^2}, \quad A = \frac{(1-r)(1-\tau)}{1-r\tau} \quad (\text{D-8})$$

さらに図 D-2 で示すような場合 媒質 2 と 3 での多重反射と減衰を考慮すると ,

次式のようになる .

$$\begin{aligned} R &= (R_1 + R_2 + R_3 + \dots) + (R_{1'} + R_{2'} + R_{3'} + \dots) \\ &= \frac{r_{12} + (1-2r_{12})r_{23}\tau_2^2}{1-r_{12}r_{23}\tau_2^2} + \frac{r_{34}(1-r_{12})^2(1-r_{23})^2\tau_2^2\tau_3^2}{1-r_{23}r_{34}\tau_3^2} \end{aligned} \quad (\text{D-9})$$

$$\begin{aligned} T &= (T_1 + T_2 + T_3 + \dots) + (T_{1'} + T_{2'} + T_{3'} + \dots) \\ &= \frac{(1-r_{12})(1-r_{23})(1-r_{34})\tau_2\tau_3}{1-r_{23}r_{34}\tau_3^2} + \frac{r_{12}r_{23}(1-r_{12})(1-r_{23})(1-r_{34})\tau_2^3\tau_3}{1-r_{12}r_{23}\tau_2^2} \end{aligned} \quad (\text{D-10})$$



付録

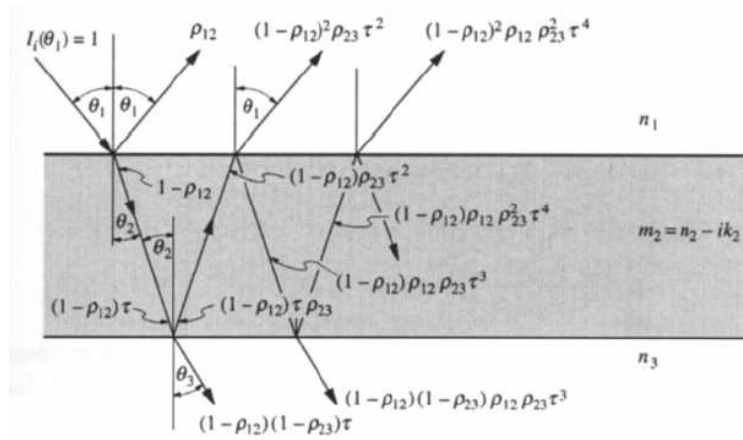


Fig. D-1 Reflectance and transmittance of a semi-transparent sheet <sup>[132]</sup>

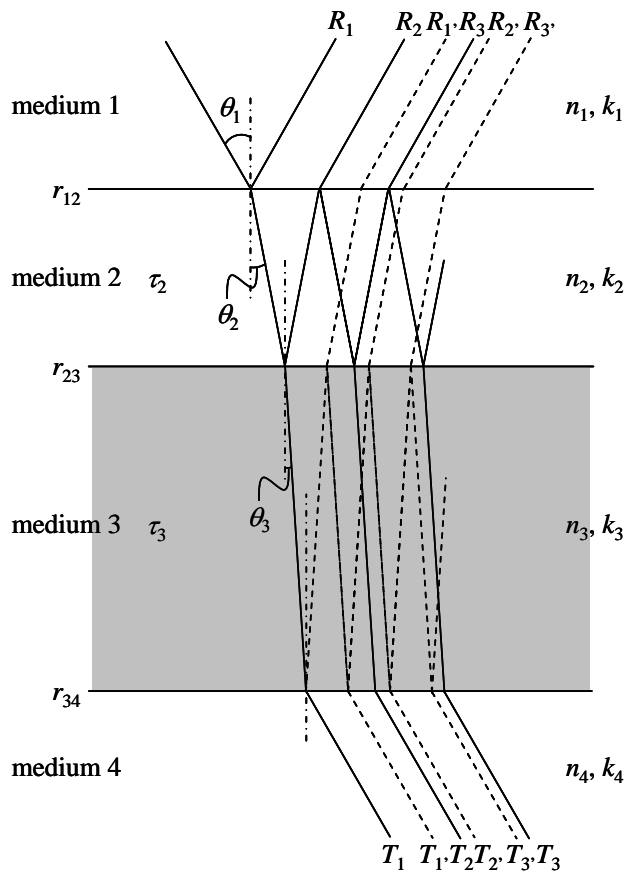


Fig. D-2 Reflectance and transmittance of a semi-transparent sheet and substrate

## 付録 E ガラス基板に作製したシリカマイクロ粒子の反射スペクトル

粒子層と基板の屈折率が異なるために多重反射が起きる．そこで粒子層をなすシリカと同程度の屈折率をもつと考えられるガラスの薄板の表面に周期構造を作製，垂直・透過スペクトルを顕微 FT-IR ( Micro FT/IR-300, 日本分光 ) により測定した．

まず基板であるガラス薄板の反射スペクトルと透過スペクトルを図 E-1 に示す．

ガラス薄板表面に作製した粒径 2  $\mu\text{m}$ -10 層のサンプルの反射スペクトル測定結果を図 E-2 に示す．シリコン基板の場合，波長 5 から 8  $\mu\text{m}$  に多重反射によりブロードな反射の上昇が見られるが，ガラス薄板の場合，ブラッグ反射による反射のピークのみが現れた．さらに粒径 3  $\mu\text{m}$ -4, 8, 9, 10 層のサンプルの反射スペクトルを図 E-3 に示す．

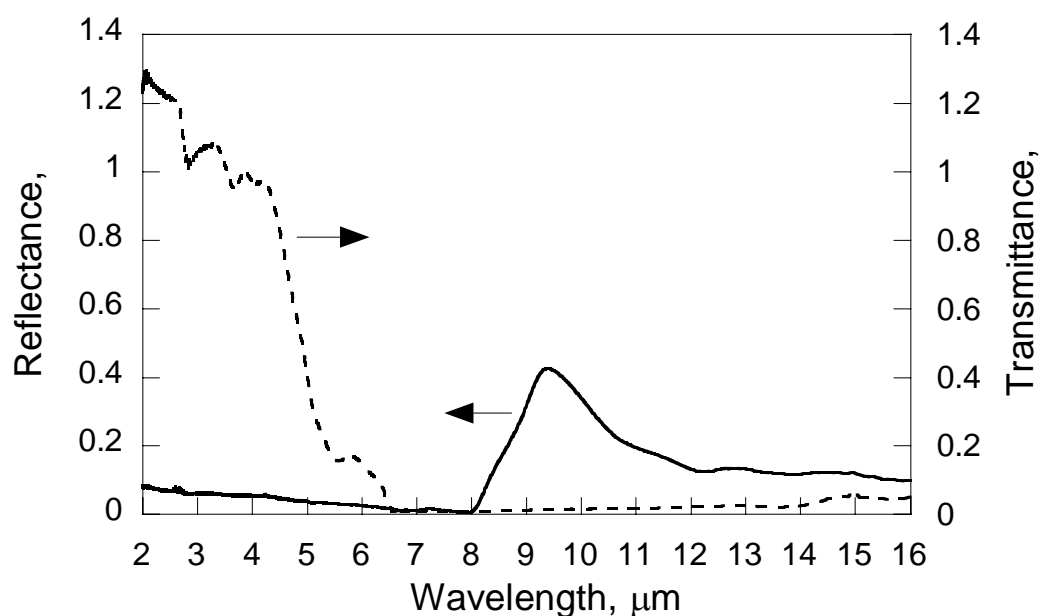


Fig. E-1 Reflectance and transmittance of thin glass plate

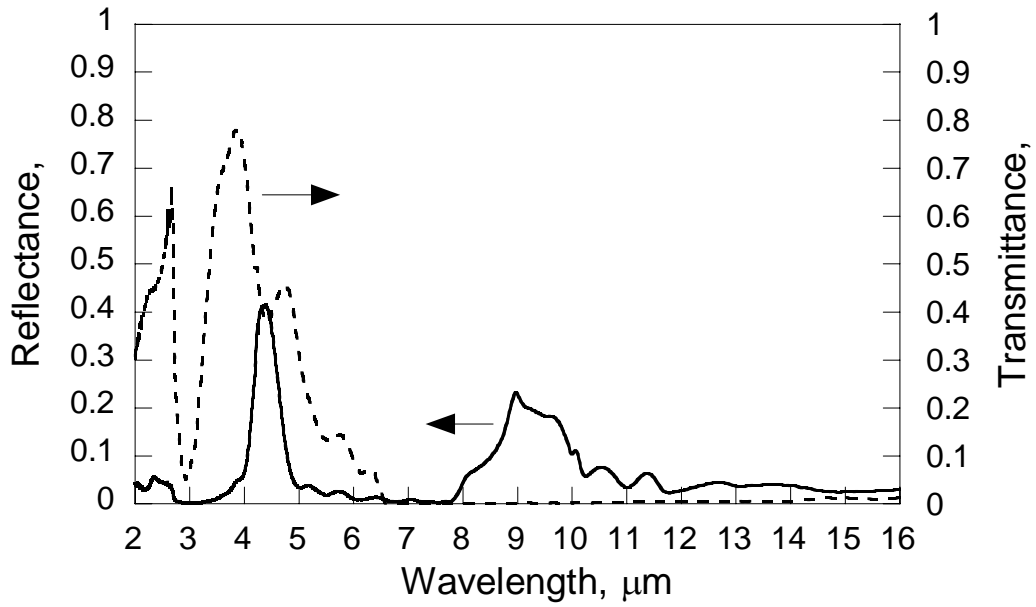


Fig. E-2 Reflectance and transmittance of a close-packed structure of 2  $\mu\text{m}$  silica particles fabricated over a glass plate

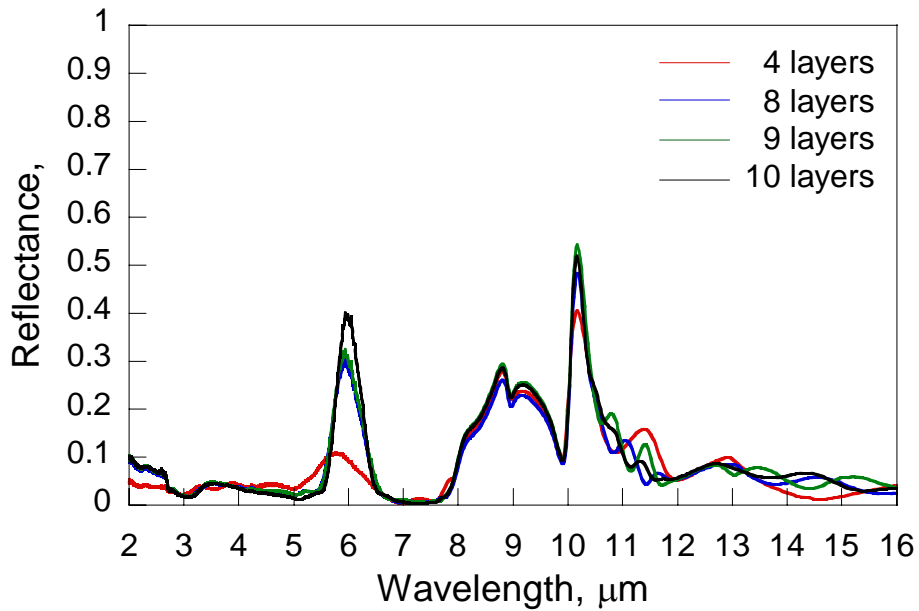


Fig. E-3 Reflectance of close-packed structures of 3  $\mu\text{m}$  silica particles fabricated over a glass plate

付録 F ブリルアンゾーンの k 点の方向への変換

図 3-3 に示す MPB で解析したフォトニックバンド構造において， $\Gamma$ -L 方向は面心立方格子の[111]方向を意味するように，ブリルアンゾーンにおける $\Gamma$ , L, U, X, W, K の k 点（図 F-1）は結晶の方位を表す． $\Gamma$ -L 方向はサンプルにおいて基板に垂直方向を意味するので実際には  $0^\circ$  方向である． $\Gamma$ -U 方向は  $60^\circ$ ， $\Gamma$ -X 方向は  $90^\circ$  方向と一致する．MPB の解析結果は各 k 点の間を 5 点ずつ計算している．バンドギャップは band 2 と band 3 の間に表れている．MPB における解析点と角度の点の関係を図 F-2 に示す．したがって band 2 と band 3 の各点の値から線形補完により各角度におけるバンドギャップの値を求めることができる．計算結果を図 F-3 に示す．指向反射および透過，放射スペクトルにおけるバンドギャップ位置を図 F-4 に示す．

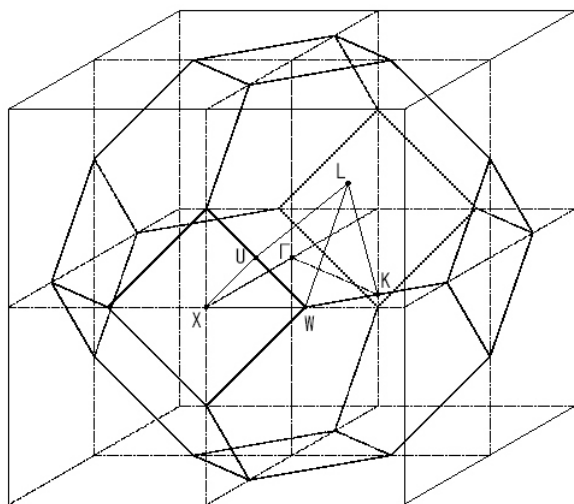


Fig. F-1 Brillouin zone of fcc lattice

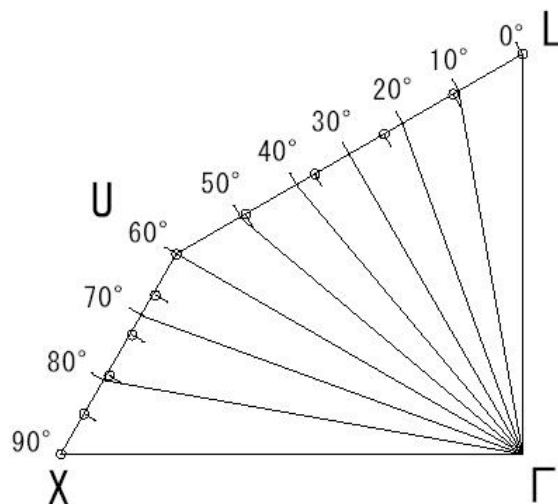


Fig. F-2 The relationship between k-points of Brillouin zone of fcc lattice and direction

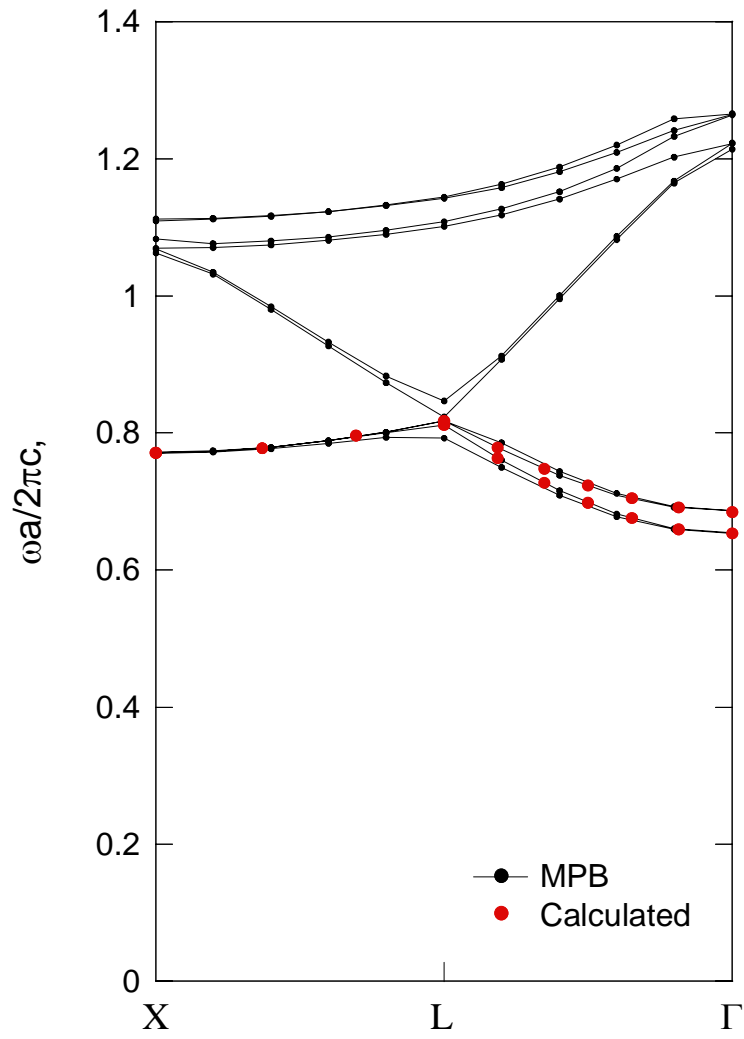


Fig. F-3 The linearly-interpolated value of band

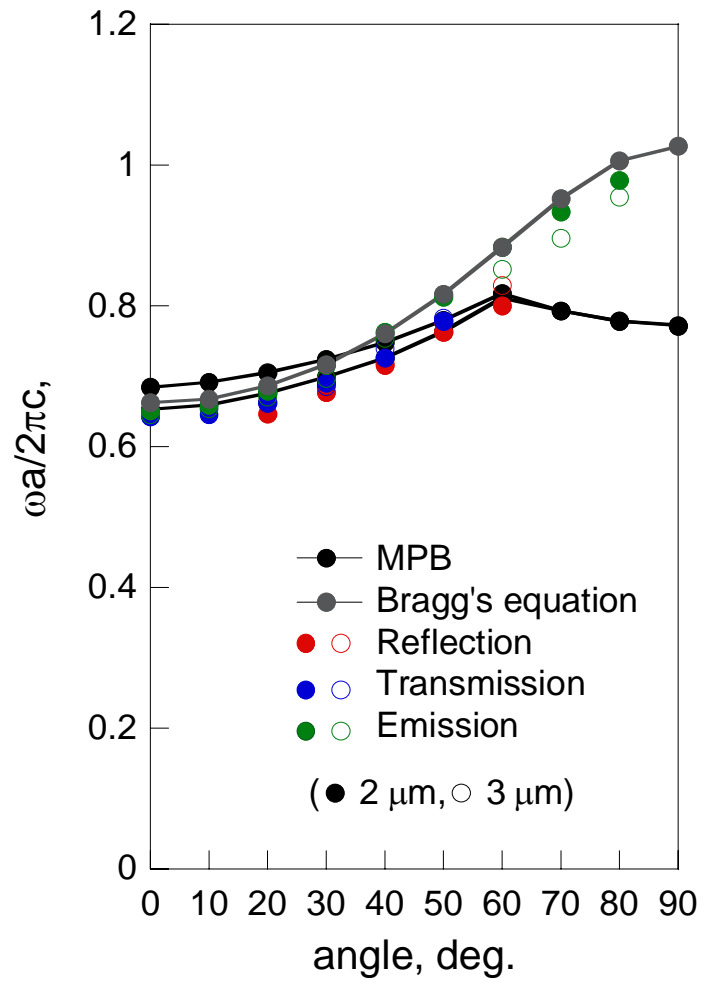


Fig. F-4 Experimental and calculated band gap as a function of angle

付録 G 測定結果から計算される有効屈折率

スネルの屈折の法則を取り入れたブラッグの式 (式 A-5) を変形すると,

$$\sin^2 \theta = -\frac{1}{(2d_{111})^2} \lambda^2 + n_{\text{eff}}^2 \quad (\text{E-1})$$

となり,  $\sin^2 \theta$  と  $\lambda^2$  は線形の関係で表される. その直線の y 切片の平方根が  $n_{\text{eff}}$  となる. この式を用いて, 入射角度とブラッグ反射波長の測定値から有効屈折率を求めることができる. 指向反射, 透過, 放射スペクトルの測定から得られた  $\sin^2 \theta$  と  $\lambda^2$  をプロットした結果を図 E-1 に示す.

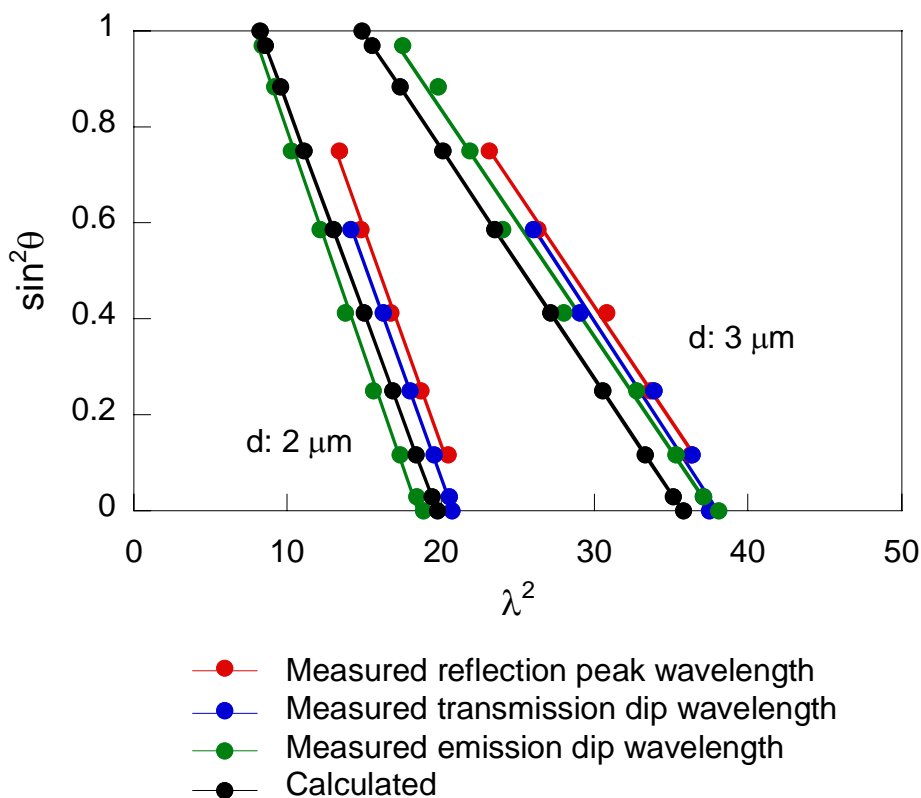


Fig. E-1 Plot of  $\sin^2 \theta$  as a function of  $\lambda^2$  based on Bragg's equation

## 付録

$\sin^2\theta$ に対する $\lambda^2$ のプロットの線形近似式の y 切片の平方根は  $n_{\text{eff}}$  を表す . 指向反射および透過 放射スペクトルから得られた有効屈折率  $n_{\text{eff}}$  はそれぞれ粒径 2  $\mu\text{m}$  のサンプルに対して 1.36, 1.36, 1.31, 粒径 3  $\mu\text{m}$  のサンプルに対して 1.37, 1.38, 1.34 であった .

有効屈折率  $n_{\text{eff}}$  は体積平均法により次式で与えられる .

$$n_{\text{eff}}^2 = \phi n_{\text{d}}^2 + (1 - \phi) n_{\text{c}}^2 \quad (\text{E-2})$$

$n_{\text{d}}$  と  $n_{\text{c}}$  はそれぞれシリカ粒子と空気の屈折率で , 1.4 と 1.0 とすると , 式 (E-2) から  $n_{\text{eff}}$  は 1.31 と計算される . 測定結果から求められた有効屈折率とほぼ同じ値であることから , 式 (E-2) によりシリカマイクロ粒子最密構造の有効屈折率が概算できることがわかった .



## 付録 H 断熱材の熱伝導率と熱ふく射反射特性の評価

## H-1 計算条件

断熱材の反射特性評価を、汎用数値流体工学ソフト CFX を用いて行った。計算対象は、空気（理想気体）で満たされた一辺 10 cm の立方体の中心に熱源（直径 1 cm の球）を置いたものである。立方体壁の熱通過率と放射率を変化させて計算を行った。

計算条件は、熱源の発熱量を 1, 5, 10 W/cm<sup>2</sup>、立方体外部の温度を 300 K とした。境界条件として壁の熱通過率を 10 ~ 0.1 (10, 7.5, 5, 2.5, 1, 0.75, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1) W/m<sup>2</sup>/K と設定した。ふく射特性として、熱源の透過率を 0 とし、ふく射が必ず反射もしくは吸収されるとした。壁の放射率を 0.1 ~ 1.0 (反射率 = 1 - 放射率)、拡散係数を 1 と設定した。熱源の発熱量に対し、熱通過率 10 ~ 0.1、放射率 0.1 ~ 1.0 とした。ある条件での計算結果を図 H-1 に示す。熱源の上方に対流による温度上昇が起きていることがわかる。計算結果の温度分布からは断熱材の熱伝導率と放射率の断熱効果への影響を評価することが難しい。そこで、定常状態における図 H-1 に示すような立方体の中心断面の平均温度を求めた。

## H-2 計算結果と考察

横軸を壁の放射率、縦軸を熱通過率（\*壁の厚みを仮定すれば熱伝導率となる）として、熱源のエネルギーが 1, 5, 10 W/cm<sup>2</sup> のときの立方体内部の平均温度を等温線で表した（図 H-2, H-3, H-4）。熱通過率が 1 W/m<sup>2</sup>/K 以下のときに平均温度に違いが大きく現れるため、それぞれの図において上図は熱通過率の範囲が 10 ~ 0.1 W/(m<sup>2</sup>·K)、下図は 1 ~ 0.1 W/(m<sup>2</sup>·K) を拡大して表示している。

内壁の熱通過率が小さく、放射率が小さいほど立方体内部の平均温度が高く

## 付録

なっていることがわかる．熱通過率が  $1 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  以下では温度が急激に増加，さらに放射率が低い（反射率が高い）ほど内部の平均温度は高くなる．

\*壁の厚さを与えて壁の熱通過率  $k$  を熱伝導率  $\lambda$  に換算する

熱通過率を用いて単位面積当たりの伝熱量（熱流束）を表すと

$$q = k(T_1 - T_2) \quad (\text{H-1})$$

となる．一方，熱伝導率を用いて熱流束を表すと，

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (\text{H-2})$$

上式の熱流束  $q$  は等しいので，

$$k(T_1 - T_2) = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (\text{H-3})$$

よって熱通過率と壁の厚さの積が熱伝導率となる．熱通過率  $1 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  として計算した場合、壁の厚さが  $5 \text{ cm}$  であれば、材質の熱伝導率は  $0.05 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  となる．

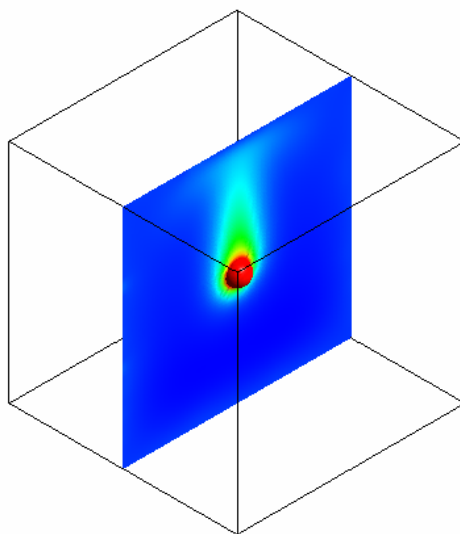


Fig. H-1 Simulated model

付録

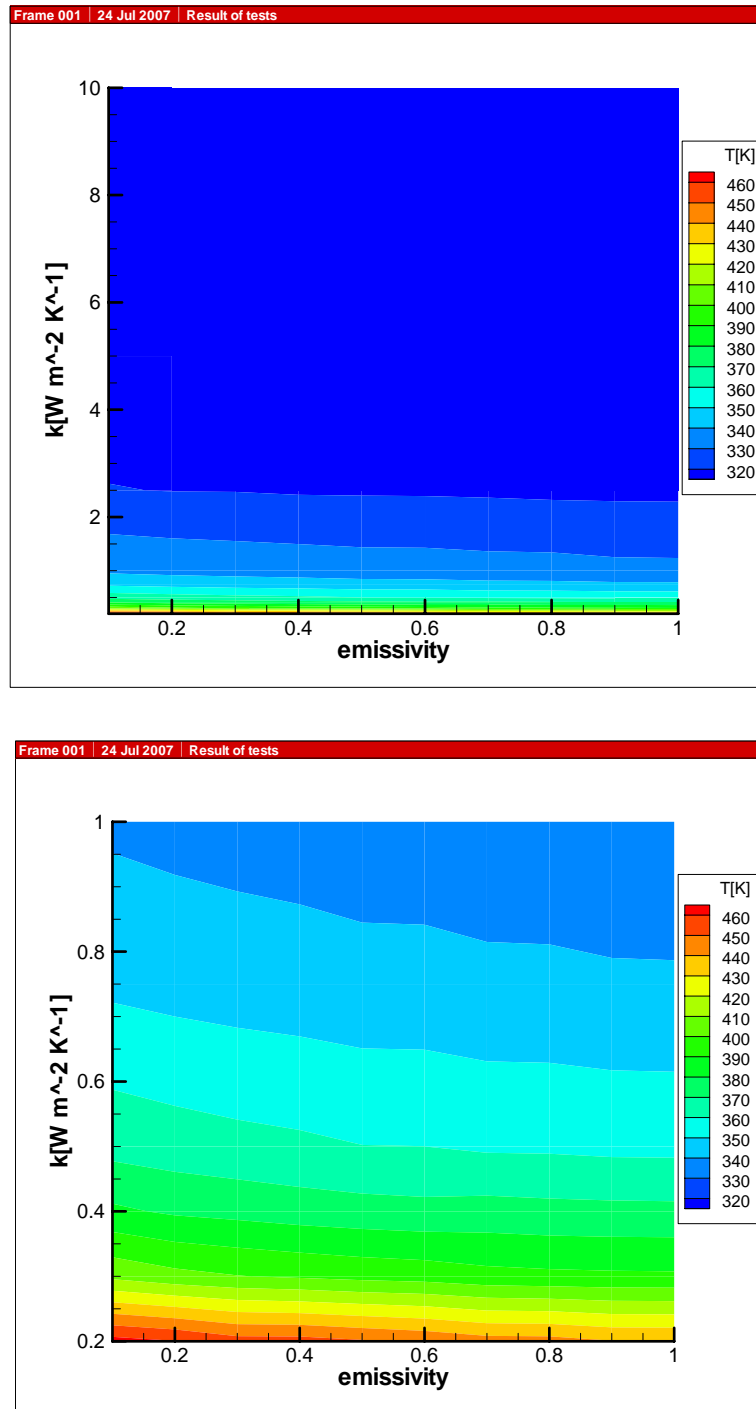


Fig. H-2 The map of heat transfer coefficient versus emissivity in the case that the power of radiative source is  $1 \text{ W/cm}^2$

付録

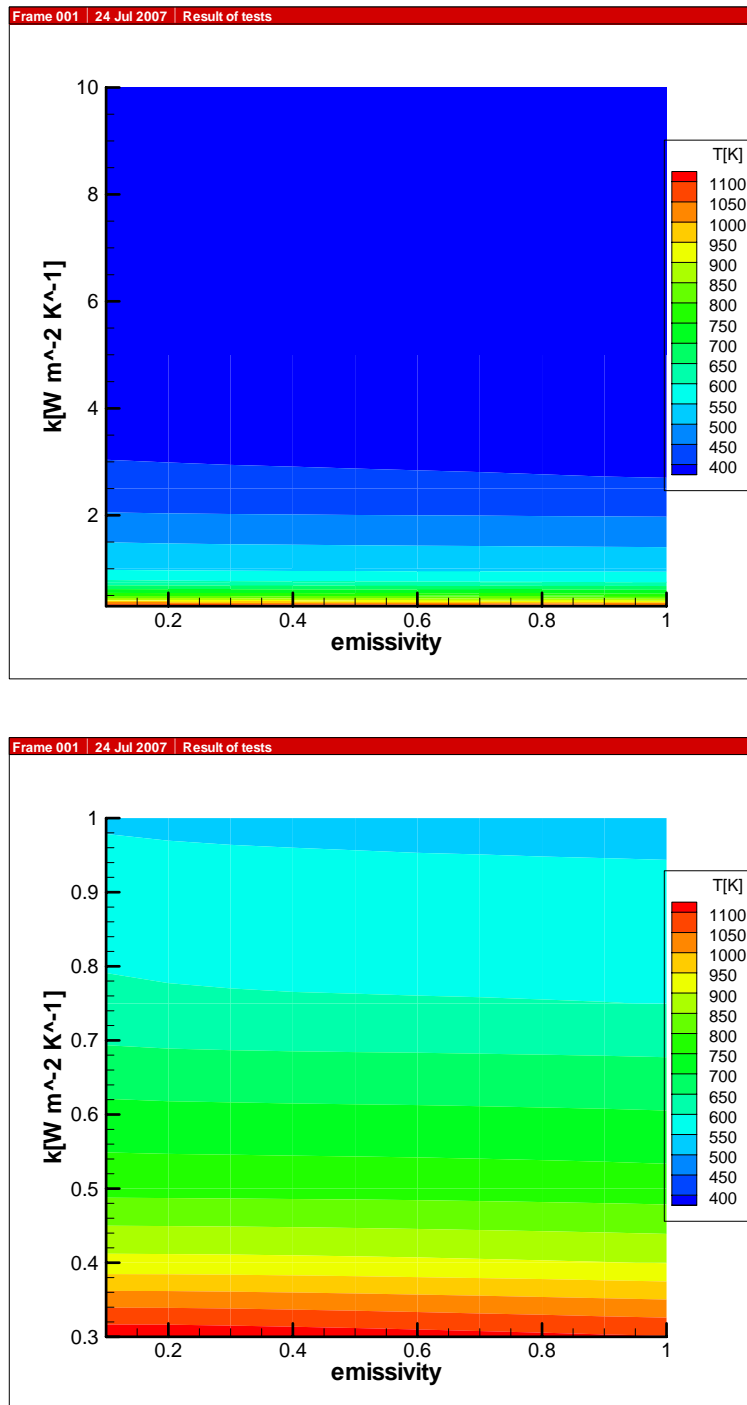


Fig. H-3 The map of heat transfer coefficient versus emissivity in the case that the power of radiative source is  $5 \text{ W/cm}^2$

付録

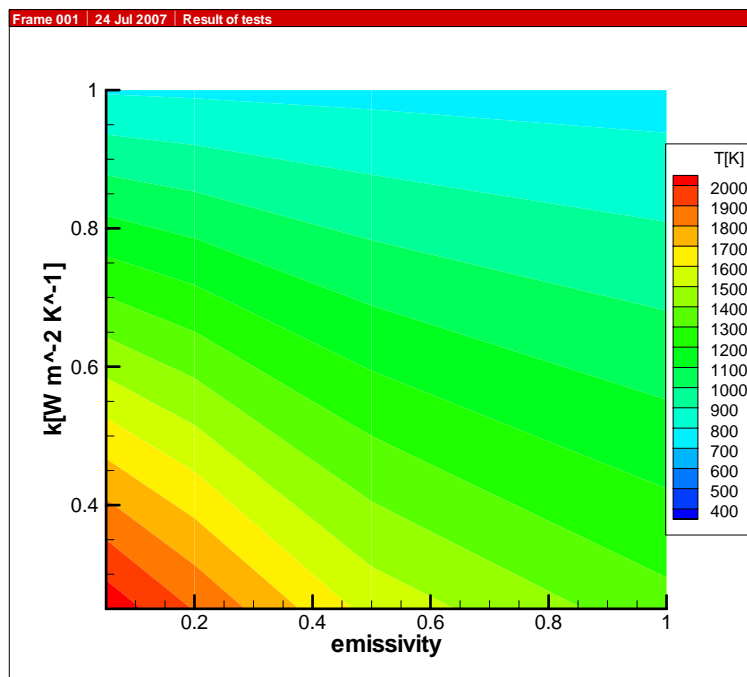
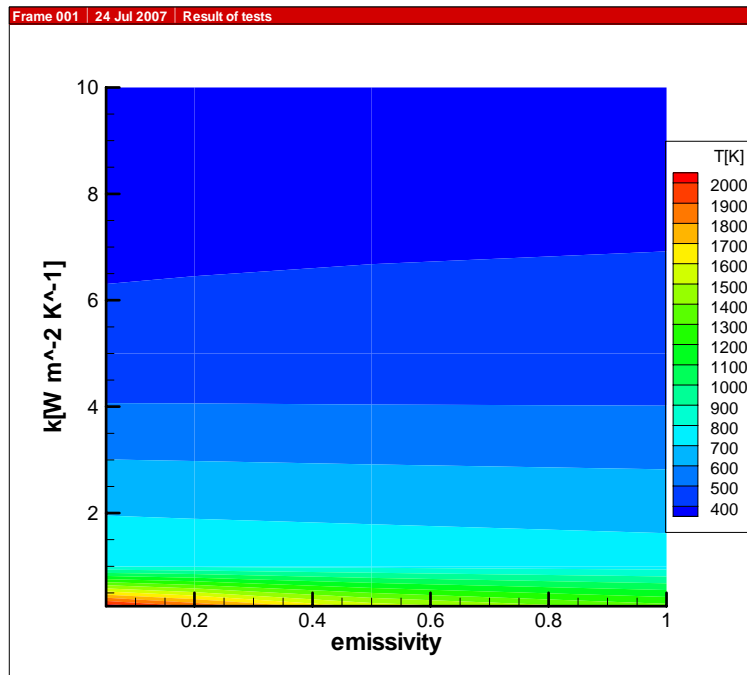


Fig. H-4 The map of heat transfer coefficient versus emissivity in the case that the power of radiative source is  $10 \text{ W/cm}^2$

## 付録 I ランダム構造

## I-1 はじめに

単一粒径のシリカ粒子で作製された最密構造では、反射波長域が狭く、熱ふく射の反射効果が低いことが問題である。そこで第 3 章 3-9 に示したように、粒径の異なる単一粒径の最密構造を積層することで、より広い波長域での反射が実現できる。一方で異なる粒径の粒子がランダムに存在する場合、周期性が崩れて広い波長域での反射が実現できるかもしれない。そこで粒径  $2\ \mu\text{m}$  と  $3\ \mu\text{m}$  のシリカ粒子を用いてランダム構造を作製、反射スペクトルを測定した。

## I-2 ランダム構造の作製と観察

粒径  $2\ \mu\text{m}$  と  $3\ \mu\text{m}$  のシリカ粒子分散液（濃度はそれぞれ 23.2wt% と 22.3wt%）を容積比 1:1 で混合した分散液を作製、第 3 章 3-2 に示した作製手法で 1 層、2 層、3 層のサンプルを作製した。作製したサンプルの SIM 画像を図 I-1 に示す。

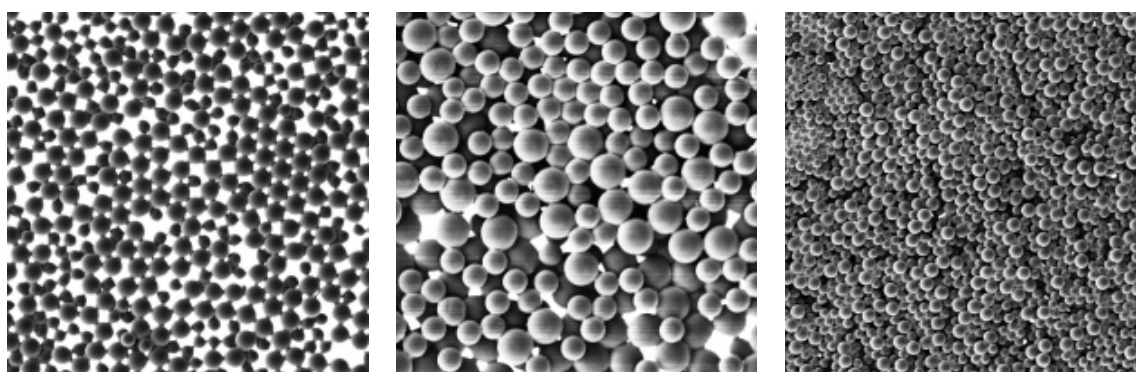
(a) 1 layer ( $50\ \mu\text{m}$ )(b) 2 layers ( $30\ \mu\text{m}$ )(c) 3 layers ( $75\ \mu\text{m}$ )

Fig. I-1 SIM images of samples with random structure consist of  $2\ \mu\text{m}$  and  $3\ \mu\text{m}$  silica particles

全体的に粒径  $2\ \mu\text{m}$  と  $3\ \mu\text{m}$  のシリカ粒子が不規則に存在している中に、それぞれの粒子の塊が散在していることがわかる。つまりある程度の周期性をランダムにもった構造が確認された。

### I-3 ランダム構造の反射スペクトル

顕微 FT-IR (Micro FT/IR 300, 日本分光) により反射スペクトルを測定した。

図 I-1 (c) のサンプルの反射スペクトルの測定結果を図 I-2 に示す。

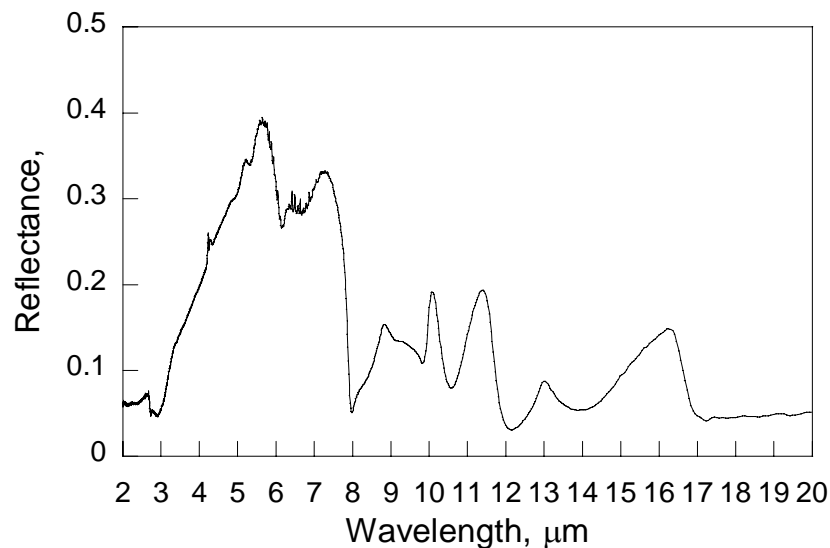


Fig. I-2 Spectral reflectance of 3 layered random structure

波長  $4$  から  $8\ \mu\text{m}$  に反射率の上昇が確認された。しかしこの反射率の上昇は多重反射によるものと考えられる。顕微 FT-IR による測定では  $20^\circ$  入射の鏡面反射を測定しているため、粒子による散乱光は測定されない。ランダム構造は粒子による散乱の影響が強くなることが予想され、反射特性は半球反射測定により評価されることが望ましい。