

令和 4 年度 防衛装備庁  
安全保障技術研究推進制度

# 研究成果報告書

## ナノ構造デザインによる 赤外輻射スペクトル制御

令和 5 年 5 月

一般財団法人ファインセラミックスセンター

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、一般財団法人ファインセラミックスセンターが実施した令和4年度「ナノ構造デザインによる赤外輻射スペクトル制御」の成果を取りまとめたものです。

## 1. 委託業務の目的

### 1. 1 研究課題の最終目標

本研究では、プラズモン共鳴をコントロールできるナノ粒子構造デザインによる「①世界最高レベルの高い赤外屈折率」を達成し、それを基盤材料とした薄膜構造デザインにより熱マネジメント分野等に貢献できる「②赤外輻射スペクトル制御」を実現する、という2つの目標を達成すべく研究開発を推進する。

#### ① ナノ粒子プラズモン共鳴による赤外光物性のコントロール

##### (1-1) ナノ粒子形態とプラズモン共鳴現象の相関把握および高屈折率化の指針確立

これまでにプラズマ共鳴の発現実績がある「赤外高屈折率膜：半導体シリサイド  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+Ag ナノ粒子分散」を中心として、ナノ粒子形態（サイズや扁平率等）を制御しその構造解析を進めるとともに光物性（屈折率  $n$  および消衰係数  $k$ ）との相関性を把握することで、赤外屈折率を高めるために有効なナノ構造組織の最適化を目指す。

##### (1-2) 赤外域 2,000 nm 以上での屈折率 $n = 8$ 以上、消衰係数 $k = 1$ 以下の達成

従来の GeTe などの赤外屈折率  $n = 4$ （波長 2,000 nm 以上）に対して、これまで受託者が達成してきた  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ( $n = 5$ ) への Ag ナノ粒子分散による  $n = 6$  を基準として、ナノ粒子形態の最適化によって得られる組織設計指針をもとに  $n = 7$  以上の達成を目指し、さらに半導体マトリックスとして MnSi<sub>1.7</sub> や CrSi<sub>2</sub> 等のより高い屈折率が期待できる組成の展開も図ることで世界最高レベルの赤外屈折率  $n = 8$  以上の達成を目指す。この赤外屈折率の達成とともに、輻射率ピークの選択性を高められるよう消衰係数  $k$  を 1 以下に留めることを目指す。

##### (1-3) 温度範囲 700°C 以下の耐熱性確保および赤外 $n k$ スペクトルの温度依存性実測

本研究ではこの赤外高屈折率膜を高温輻射のコントロールに活用することを目指すため、高温下での耐熱性が必須となる。特に Ag は融点以下でも凝集や蒸発しやすくナノ粒子分散という形態も構造的に不安定であるため、この Ag ナノ粒子の高温安定化を目指す。さらに、これまでに実証されているプラズモン共鳴は全て室温での評価に留まっており、高温 in-situ において  $n k$  スペクトルの実測を目指す。狙うべき温度帯は高温であるほど応用範囲を拡大できるものの、Ag の耐熱限界を考慮して本研究では 700°C 以下に設定する。

#### ② 赤外高屈折率膜による赤外輻射制御

##### (2-1) 波長選択性を有するピーク輻射率 80% 以上の達成

「半導体シリサイド+ナノ粒子分散」により得られる赤外高屈折率膜を基盤材料として、積層構造の光学設計により波長選択性をもつ輻射スペクトルのピーク輻射率 80% 以上を達成できる膜構成の導出を目指す。その積層設計をもとに「選択輻射積層膜」を成膜し、その光学特性評価を通じて実測する輻射スペクトルでもそのピーク輻射率 80% 以上の達成を目指す。その光学設計では、赤外域における輻射率ピーク発現波長の制御性についても知見を得るとともに、その赤外高屈折率膜と組み合わせる各バリア層や赤外低輻射層の  $n k$  スペクトルとのバランスにより可視～赤外域の輻射スペクトルの制御性について検討する。さらに、この選択輻射積層膜についても 700°C 以下の高温環境下における耐熱性の確保を目指す。

##### (2-2) 高温 700°C 環境下における波長選択性を有する輻射スペクトルの実測

選択輻射積層膜を 700°C 以下の高温環境下においてその膜表面から放射される輻射スペクトルを観測し、その波長選択的な輻射機能の実証を目指す。その輻射スペクトルの観測では、半球状に放射される平均的な測定だけでなく、その角度依存性についても計測を試みることで光学計算との整合性についても実証を目指す。

## 1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

### ① ナノ粒子プラズモン共鳴による赤外光物性のコントロール

#### 要素課題 (1-1) 分散ナノ粒子形態とプラズモン共鳴現象の相関性解明

半導体 (a-Si) マトリックス中の Ag ナノ粒子分散による吸収端の長波長シフトなど、プラズモン共鳴による効果そのものはすでに知られており、マトリックスの高い屈折率と分散粒子の形状 (扁平状) が重要とされている。受託者らは、赤外域にて高屈折率な半導体  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> マトリックス ( $n=5$ ) 中へ Ag ナノ粒子を分散させた薄膜にて吸収端の長波長シフトを得ており、そのプラズモン共鳴の結果として赤外域での高い屈折率 ( $n=6$ ) を得ている。しかしながら、そのナノ複合組織における分散粒子の形態 (サイズ・形状等) が赤外屈折率等の光物性に及ぼす影響については明らかとされていない。さらなる赤外屈折率の向上に向けて、この分散ナノ粒子の形態を制御する成膜プロセスを構築するとともに、そのナノ複合組織の構造観察と赤外域  $nk$  スペクトルの実測を通じて両者の相関性を明らかにすることが課題となる。

#### 要素課題 (1-2) 赤外屈折率を最大化する組成・組織の最適化

半導体マトリックス+金属ナノ粒子分散の複合膜において、マトリックスの材質・組成が赤外屈折率に及ぼす影響が明らかとされておらず、赤外屈折率の向上に向けてマトリックス組成の最適化を図ることが課題となる。この半導体マトリックスとして、これまでの  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の他にも半導体的性質を示すシリサイドが存在し、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> よりもバンドギャップの狭い MnSi<sub>1.7</sub> や CrSi<sub>2</sub> など赤外領域における屈折率をさらに高められる可能性をもつ素材がある。そこで、これら MnSi<sub>1.7</sub> もしくは CrSi<sub>2</sub> 等の半導体マトリックスへのナノ粒子分散によるプラズモン共鳴の発現と  $nk$  スペクトルに及ぼす効果の評価を通じて、赤外屈折率を  $n=8$  以上へと最大化する最適な組成およびナノ粒子分散組織を見出すことが課題となる。

#### 要素課題 (1-3) ナノ粒子分散の耐熱性確保および高温光物性の把握

赤外高屈折率膜は高温環境下での活用を想定しており、分散 Ag ナノ粒子の高温下における凝集や蒸発・昇華などの形態不安定性が懸念されるものの、そのナノ複合組織の劣化がプラズモン共鳴および赤外光物性へ及ぼす影響が明らかとなっていない。そこで、まずシリサイドマトリックス中の分散ナノ粒子について高温環境下での挙動を的確に捉えて耐熱温度帯を把握することが課題となる。さらに、Ag の高温安定化に関する材料技術・知見を駆使して、最終目標である 700°C という高温環境下での耐熱性の確保が課題となる。さらに、その高温安定化を図った「半導体マトリックス+ナノ粒子分散」の赤外高屈折率膜について、実際の高温環境下での  $nk$  スペクトルの評価を通じて、高温 in-situ でのプラズモン共鳴の発現および赤外高屈折率の温度依存性を把握することが課題である。

### ② 赤外高屈折率膜による赤外輻射制御

#### 要素課題 (2-1) 選択輻射積層膜の光学設計と輻射スペクトルの実証

「半導体シリサイド+ナノ粒子分散」赤外高屈折率膜の  $nk$  スペクトルをもとに、積層構造の光学設計および膜作製を通じて、波長選択的な輻射スペクトルの実現性を証明していくことが課題となる。その実証プロセスでは、赤外高屈折率層だけでなく、ベースとなる赤外低輻射層なども含めた積層構造の各層における  $nk$  スペクトルのバランスや膜厚等のコントロールにより、波長選択的な輻射スペクトルのピーク輻射率 (80%以上) の達成、ピーク波長の制御性についても明らかとしていくことが課題となる。さらに、その選択輻射積層膜では 700°C 以下の高温熱輻射を想定するため、その温度域での耐熱性を確保していくことも課題となる。

#### 要素課題 (2-2) 高温 in-situ での輻射スペクトル実証

一般的な分光測定にて計測される輻射スペクトル (=吸収スペクトル=100%-反射スペクトル) はある角度での入射光 (主に 8 度) に対する吸収スペクトルであるのに対して、実際の高温熱源表面からは半球状に輻射スペクトルが放射され、そのスペクトル分布には角度依存性も含まれる。そこで、この吸収スペクトルの測定から輻射スペクトルを推定するだけでなく、成膜した選択輻射積層膜を高温環境下に晒して実際にその表面から赤外放射される輻射スペクトルを実測し、その波長選択的な輻射機能を実証していくことが課題となる。

### 1. 3 要素課題に対する実施項目及び体制

#### ① ナノ粒子プラズモン共鳴による赤外光物性のコントロール

##### (1-1) 分散ナノ粒子の形態制御・解析とプラズモン共鳴現象の相関性評価

(要素課題 (1-1) に対応)

本実施項目では、半導体シリサイドマトリックス中に Ag ナノ粒子を分散させる赤外高屈折率膜の成膜プロセスを構築するとともに、そのナノ複合組織の構造観察と赤外域の  $nk$  スペクトルの実測を通じて両者の相関性を明らかにする。その成膜プロセスとして、これまでに  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+Ag ナノ粒子の薄膜にてプラズモン共鳴が得られているスパッタリング法を想定し、その成膜方式・条件をコントロールすることで、ナノ粒子の均質分散性の制御、レイヤー構造に近い複合組織の制御など様々なナノ複合組織を形成した赤外高屈折率膜を得ていく。

それらの赤外高屈折率膜について、シリサイドマトリックス中に分散する Ag ナノ粒子の形態を観察する。これまでの Ar イオンミリング断面に対する走査型電子顕微鏡 (SEM) での観察に加えて、より低ダメージで精密な断面加工が可能な集束イオンビーム (FIB) を適用し、高倍率での原子レベル観察も可能な透過型電子顕微鏡 (TEM) でも Ag ナノ粒子の分散状態観測や形状分布解析等を試みる。

さらに、それら赤外高屈折率膜の赤外  $nk$  スペクトルを実測し、膜組織と光物性の相関性を把握することでプラズモン共鳴の発現および赤外領域での屈折率向上のメカニズムの解明を進めるとともに、波長 2,000nm 以上の赤外域にて屈折率を  $n = 7$  以上へと向上させつつ消衰係数を低いレベル ( $k = 1$  以下) に抑えるナノ複合組織と、その最適組織をもたらすスパッタリング成膜プロセスを見出していく。

##### (1-2) 組成・組織の最適化による屈折率向上

(要素課題 (1-2) に対応)

実施項目(1-1)におけるナノ粒子分散の組織制御に加えて赤外高屈折率膜全体の組成の最適化を推進することで、さらなる赤外屈折率の向上を目指す。ナノ粒子側の組成としては、プラズモン共鳴を発現させるために光の波長と強いカップリングを示すよう金属ナノ粒子表面の自由電子が振動しやすい性質が重要であり、導電率の最も高い Ag が最適であると判断している。一方のマトリックス側の組成最適化として、これまでの  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> に加えて、よりバンドギャップの狭い MnSi<sub>1.7</sub> や CrSi<sub>2</sub> など赤外域にてより高い屈折率を期待できるマトリックスからなるナノ複合組織の成膜を試みる。MnSi<sub>1.7</sub> や CrSi<sub>2</sub> では融点などの熱物性や結晶構造なども  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> と異なるため、Ag とシリサイドの同時スパッタリング成長過程や、成膜後アニール処理におけるシリサイド結晶成長時に Ag ナノ粒子の分散状態に差異を生じる可能性がある。そこで、MnSi<sub>1.7</sub> や CrSi<sub>2</sub> をマトリックスとする成膜プロセスの最適化においても実施項目(1-1)にて進めるナノ粒子分散組織制御の知見・手法を展開する。様々なスパッタリング成膜方式・条件下にて制御されたナノ複合組織を高分解能にて観察し、それらの  $nk$  スペクトルの実測結果との相関性評価を通じて、赤外領域における屈折率をさらに高いレベル ( $n = 8$  以上) へと向上させる最適なマトリックス組成およびナノ複合組織の組み合わせを見出していく。

##### (1-3) ナノ粒子分散の耐熱性確保および高温光物性の評価

(要素課題 (1-3) に対応)

実施項目(1-1)および(1-2)にて検討する赤外高屈折率膜において、高温下での Ag ナノ粒子の凝集や蒸発 (昇華) による光物性劣化を抑制し耐熱性を確保する。まず、赤外高屈折率膜の高温暴露後における Ag ナノ粒子の構造変化を観測することで耐熱温度帯を明らかとする。さらに、その耐熱温度を 700°C 以上に高めるべく、これまでの高温安定化に関する知見 (Ag 薄膜への微量金属添加による凝集抑制など) をその分散 Ag ナノ粒子に適用していく。具体的には、シリサイドと Ag の同時スパッタリングや積層スパッタリングの際に、安定化のための金属元素成分も同時に添加する 3 元スパッタリングプロセスなどにより赤外高屈折率膜を成膜する。その複合膜について、加速劣化できる高温環境下において  $nk$  スペクトルの劣化挙動を観測し、アレニウスプロット等を駆使して耐熱寿命を評価するとともに、分散 Ag ナノ粒子の構造観察から安定化効果を検証する。Ag の蒸発については、複合膜の表面近傍の Ag ナノ粒子で発生し、マトリックス中に内包された Ag ナノ粒子で

は保持される可能性もある。また、選択輻射積層膜の積層構造ではこの赤外高屈折率膜の上下面にバリア層を設けることを想定しており、それらバリア膜との界面にて Ag ナノ粒子の蒸発を抑制できる可能性もあり、その効果も明らかとしていく。これらの対策によっても Ag ナノ粒子の高温安定化が困難と判断された場合には、異種金属によるナノ粒子分散によるプラズモン共鳴の発現も検討に加える。

これらの高温安定化を施した複合膜においても、プラズモン共鳴が発現し赤外高屈折率 ( $n=8$  以上) を達成できることを  $nk$  スペクトルの評価を通じて実証する。さらに、本研究で目指す波長選択的な輻射スペクトルは高温下での黒体輻射を起源とするため、この Ag ナノ粒子複合膜の構造安定化だけでなくプラズモン共鳴そのものを高温環境下にて維持させる必要がある。そこで、赤外分光エリプソメータに温度制御ユニットを組み合わせた評価システムにより、この高温安定化を図った赤外高屈折率膜の  $nk$  スペクトルを高温 in-situ で実測し、高温下でも世界最高レベルの赤外屈折率  $n=8$  以上を発揮できる機能の実証を目指す。

## ② 赤外高屈折率膜による赤外輻射制御

### (2-1) 選択輻射積層構造の光学設計および成膜による輻射スペクトルの実証

(要素課題 (2-1) に対応)

実施項目①にて得られる赤外高屈折率膜の  $nk$  スペクトルをもとに、ピーク輻射率 80%以上の波長選択的な輻射スペクトルをもたらす「選択輻射積層膜」を光学設計するとともに、その積層構造を実際に成膜して吸収スペクトルの測定を通じてその波長選択性 (ピーク輻射率 80%以上) の実証を目指す。さらに、その光学設計において、積層する各層の  $nk$  スペクトルのバランスや膜厚のコントロールによって選択輻射のピーク値だけでなく、波長帯の調整範囲・制御性についても明らかとしていく。この選択輻射積層膜のベースとなる赤外低輻射層 (金属シリサイドや Ag など) の  $nk$  スペクトルの波長依存性が選択輻射性に及ぼす影響なども検討し、輻射スペクトルの光学設計を通じて様々なニーズに対応できる選択輻射の制御性をもたらす積層構成を探求する。

作製する選択輻射積層膜について、700℃以下の高温環境下における長期耐熱性を評価する。加速劣化させる高温環境下における光物性 ( $nk$  スペクトル) の経時変化データをアレニウスプロットに展開して耐熱寿命を導出するとともに、断面組織観察などを通じて各層の相互拡散や表面酸化などの劣化機構を明らかとしていくことで、長寿命化のための積層構造の改良 (バリア層の最適化、赤外低輻射 Ag 層の高温安定化など) を施していく。

### (2-2) 高温 in-situ での輻射スペクトル実証と応用展開の検討

(要素課題 (2-2) に対応)

実施項目(2-1)にて成膜する選択輻射積層膜について、吸収スペクトルの室温測定から輻射スペクトルを推測するだけでなく、その膜表面を実際の高温とすることで半球状に放射される輻射スペクトルを実測する。まず、赤外分光光度計 (FT-IR) に加熱機構をもつ積分球ユニットを組み合わせた評価システムにおいて、選択輻射積層膜を 700℃以下に加熱した高温環境下で半球輻射スペクトルを実測し、波長選択性発現の実証を目指す。さらに、半球状に平均化された輻射スペクトルだけでなく、ゴニオ機構と光ファイバ分光器を組み合わせたシステムを活用し、輻射スペクトルの角度依存性についても評価する。この光ファイバ分光器の波長範囲を赤外領域 (~12,000nm) まで拡張するための「赤外ファイバ分光器」を本研究にて導入する予定である。

## ③ プロジェクトの総合的推進

各要素課題に関する研究の進捗を管理し、最終目標の達成に向けた各実施項目の機能的な連携、効率的な研究リソースの活用などに努める。本委託業務の実施により得られた成果について、知的財産権を確保した上で、国内外の学会等において積極的に発表し、本研究のさらなる進展に努める。なお、研究成果の発表にあたっては、委託契約書の定めに従い事前に発表内容等を通知する。

## 2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

表1 本テーマの研究目標達成度

実施項目	目標	達成度	ポイント
(1-1) 分散ナノ粒子の 形態制御・解析と プラズモン共鳴現象 の相関性評価	$n = 8$ 以上 $k = 1$ 以下 の達成	100%	半導体マトリックス ( $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> ) 層と金属 (Ag) 層の多層化成膜と熱処理温度の最適化がAgナノ粒子分散によるプラズモン共鳴の発現に重要であり、 $n$ の向上および $k$ の低減に繋がることを見出した。
(1-2) 組成・組織の最適化 による屈折率向上			シリサイド組成、配向性、Agへの元素添加などを検討した結果、化学量論組成 $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> 層と純Ag層の組み合わせがAgナノ粒子の微細化・均一分散に最適であり、広い赤外波長域にて $n=8$ 以上、 $k=1$ 以下を達成できた。この光物性を超える報告例は見つかっておらず世界最高レベルと考えている。マトリックス相の表面エネルギーの低減がAgナノ粒子の微細化に効果的という知見が得られ、今後のさらなる光物性向上に繋がる。
(1-3) ナノ粒子分散の 耐熱性確保および 高温光物性の評価	700°C以下での $n$ $k$ スペクトル の安定化達成	90%	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub> +Agナノ粒子分散層の表面をSi <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 膜で被覆することで酸化抑制とAgナノ粒子蒸発抑制を可能とし、真空中だけでなく空気中であっても700°C100時間の耐熱性を実証することに成功した。達成度を90%とした理由は、加速劣化温度下でのアレニウスプロットによる寿命評価までには至らなかったためである。
(2-1) 積層構造の光学設計 および成膜による 輻射スペクトルの実証	輻射ピーク 80%以上達成 選択制御性の 実証	100%	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub> +Agナノ粒子分散膜を高屈折率層、Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 膜を低屈折率層として干渉現象をもたらす積層設計によって輻射ピーク90%を超えるシャープな波長選択性をもつ輻射スペクトルの設計、実測に成功した。干渉現象をもたらす各層の膜厚制御によって輻射ピークの波長コントロールも可能である。
(2-2) 高温in-situでの 輻射スペクトル 実証と応用展開の検討	700°C以下の 半球輻射 スペクトル 角度依存性の 実測	90%	高温膜表面から放射される輻射スペクトルを実測する分光システムを構築し、(2-1)で成膜した積層構造についてほぼ設計どおりの輻射ピークの温度依存性、角度依存性を実証することに成功した。達成度を90%とした理由は、装置仕様の制限から上限温度が500°Cに留まったためである。

### 3. 委託業務における研究の方法及び成果

論文発表を予定しているため、

様式第18\_別紙2別冊\_研究成果の詳細(報告書別冊)

にて記載



#### 4. 委託業務全体の成果

##### 4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

###### 当初の研究目標又はそれと同等以上の研究進展

本テーマでは、提案段階からの数値目標として、赤外波長域での屈折率 $n=8$ 以上、消衰係数 $k=1$ 以下の達成を目指してきた。その段階では報告されていなかった新たな論文<sup>3)</sup> (Krishnamoorthy et al., Nat. Commun. 2020公表) が研究実施期間中に見出され、その報告データでは計画当初の想定よりも高い赤外屈折率+低い消衰係数を達成して本テーマの目標値に迫っており、そこで明示されていた $nk$ スペクトルを世界最高水準と認識した。そこで、その $nk$ スペクトルを超えるべき新たな目標として設定し本テーマでの開発を推進した結果、数字上での表記として赤外屈折率 $n=8$ 以上、消衰係数 $k=1$ 以下を達成できただけでなく、その世界最高の $nk$ スペクトル（波長依存性）との直接比較において赤外屈折率の向上、消衰係数の低減という両面にて物性値を凌駕することに成功した。換言すると、この世界最高水準の $nk$ スペクトルを比較基準にすべき状況に置かれたことで、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+Agナノ粒子分散膜の光物性を極限まで高める必要性に迫られ、成膜プロセス・熱処理プロセス・複合組織の組成制御（厳密に $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相を化学量論組成に整合させた上でAg粒子をナノ分散させる）など様々な重要点を見出していくことで、当初計画以上の光物性にまで辿り着くことができた。

###### 研究に取り組む過程で新たな方法論等の創出（副次的成果）

上記の目標達成に向けて半導体マトリックス中の分散Agナノ粒子の微細組織を最適化する研究開発プロセスにおいて、マトリックスのシリサイド種（ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>、MnSi<sub>1.7</sub>、CrSi<sub>2</sub>）、化学量論組成からの微調整（ $\beta$ -FeSi<sub>2-x</sub>のSi過不足）などの検討過程にて、当初計画では想定できていなかった半導体マトリックスの「表面エネルギー」がAgナノ粒子の形態を決める重要なパラメータである可能性を見出した。その表面エネルギーに関する考察は数少ない文献データの比較に基づいており、まだ推察段階の域を出ておらず、今後も表面エネルギーの実測も含めて検証を進める必要がある。それと同時に、表面エネルギーの最も低い $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>結晶面を探りつつ結晶成長プロセスをコントロールするなど、成膜・熱処理プロセスの高度化によってAgナノ粒子の微細化・均一分散を進めることで、さらなる赤外屈折率の向上、消衰係数の低減が期待できる。

##### 4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

###### 研究成果の学術分野への寄与

###### (a) 「界面」の理解による複合組織のコントロール

本テーマで得られた半導体と金属の複合膜において、その微細組織のコントロールには半導体と金属の界面での表面エネルギーバランスが重要な役割を担っていると考察し、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>結晶成長面に応じてAgナノ粒子の分散形態（サイズ・方向性）が異なるなど興味深い現象もみられた。また、Ag膜の凝集プロセスのコントロールに添加物（TaもしくはSiN<sub>x</sub>）が有効という現象もAg相と添加物の界面が支配的な要素となっている。さらに、高温下での酸化抑制・Ag蒸発抑制に貢献したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜も大気やAgとの界面での安定性の議論が重要となる。酸化については、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>界面を形成した場合には高い耐熱性を示したものの、実はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を他の物質と界面を形成させた場合には十分な酸素バリア性を示さないといった結果もある。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜被覆によるAgナノ粒子の安定化については、蒸発抑制だけでなく $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>マトリックス中におけるAgナノ粒子の微細化にもSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜との接触界面が有効であった。

これら「界面」での現象を理解して、複合組織の形成メカニズムや新たな機能の発現メカニズムを追求する学術的なアプローチによって、本成果の基盤を強化することでさらなる組織・機能の向上・コントロールに繋がると期待できる。特に $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+Agナノ粒子分散膜の組織制御をさらに高度化するためには、これまでの多結晶の $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>膜のみを対象とした成膜プロセスから一段階ステージを上げて、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>結晶面を制御したエピタキシャル膜もしくは配向膜へと展開し、各結晶面の表面エネルギーを実測比較しつつAgの凝集挙動をin-situ観察するなどの高度化を図ることで、ナノ粒子分散組織を高い次元で制御しつつ赤外屈折率をさらに高めるブレークスルーのための基盤データとなるであろう。

###### (b) プラズモン共鳴の光物性計算による複合組織の最適化

また、本テーマで得られた $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+Agナノ粒子分散について、その複合組織をモデル化して

理論的にプラズモン共鳴の光物性（ $nk$ スペクトルなど）を計算できるはずであり、こうした学術的なアプローチによって、要求される光物性に対して最適な複合組織（マトリックスの誘電関数、金属ナノ粒子の形態など）を決定するための基盤的な解析法を構築できると期待される。そうした光学計算には、古典的なLorentzモデルだけでなく、有限要素法や第一原理計算も含めた計算も有効であると考えられ、そうした分野に精通した学術機関との連携も重要となるであろう。

### 研究成果の産業分野への寄与

#### (a) 特異な赤外光物性の利活用

本テーマで得られた赤外屈折率 $n=8$ 以上、消衰係数 $k=1$ 以下という特異な光物性を光学系の素材メーカー、部品・デバイスメーカーなどにアピールし、その利用について情報交換を進めるとともに、要求される光物性に合わせた複合組織・材料形態のチューニングの可能性などについて検討したい。また、本テーマで実証できた積層構造の干渉現象による輻射スペクトル制御について、今後の成果発表などのアピールを通じて熱マネジメントや波長変換などへの応用可能性を探る。さらに、この特異な光物性は積層構造の干渉現象だけに留まらず、フォトニック結晶などにおいても貢献できるはずであり、そのベースとなる素材の高屈折率化がその光学設計にどのようなメリット・デメリットをもたらすのか、フォトニック結晶を専門とする機関との連携をスタートしたい。

#### (b) 半導体相での励起現象の利活用

プラズモン共鳴現象は、金属ナノ粒子同士の境界において図4-1のような光電場を顕著に高める増強効果があることが知られている<sup>10)</sup>。本テーマでのプラズモン共鳴は、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+Agナノ粒子分散において発現するため、Agナノ粒子同士の境界にある $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>に大きな光電場が作用することとなり、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>はバンドギャップ0.8eVをもつ半導体であるため、価電子帯から伝導帯への電子の励起現象を伴っているはずである。もしこの励起状態にある電子を外部に取り出すことができれば発電機能に繋がる。しかも、通常の半導体ではそのバンドギャップよりもエネルギーの高い短波長側の光のみを吸収して励起に寄与するのに対して、プラズモン共鳴現象では「二光子吸収現象」を誘起できることも知られており<sup>10)</sup>、バンドギャップよりエネルギーの低い長波長側の光でも二段階の吸収によって励起できる可能性がある。つまり、図1-31(a)に示した $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+Agナノ粒子分散膜の消衰係数スペクトルのうち、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>本来の吸収励起（ $\sim 1,500\text{nm}$ ）に加えてより長波長域（ $\sim 3,000\text{nm}$ ）の高い消衰係数にて二光子吸収による励起が加われば広い波長域での吸収励起が期待できる。課題は、この励起された電子を外部に取り出す機構であり、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+Agナノ粒子分散膜は導電性を有するため太陽電池のような通常のpn接合では発電できないため、別のアプローチが必要となる。現在、実施者ではその励起電子を引き出す別のアプローチについて基礎的な検討から着手しており、それが機能すれば「光電場増強効果」と「二光子吸収効果」を活用した高効率なエネルギー変換に繋がると期待している。

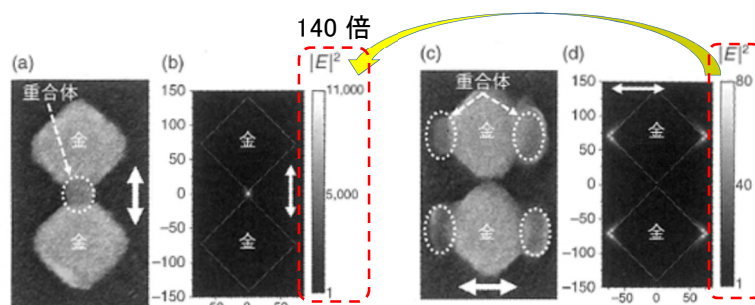


図 4-1 プラズモン共鳴による光電場増強効果<sup>10)</sup>

#### 4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

本プロジェクトの研究期間中においては、目標の達成に向けた取り組みに注力し、対外発表については基盤技術に関する特許1件を出願した上で基本コンセプトを学会にて発表し、さらに世界最高水準を達成した最終成果をもとに特許出願をもう1件加えたところまでに留まっている。研究期間の後になってしまうものの、その世界最高レベルとしてアピールできる光物性（高い赤外屈折率と低い消衰係数の両立）について、論文発表および学会発表を通じてアピールすることでインパクトを与えられる可能性があると期待し準備を進めている。さらに、その特異な光学薄膜の高い耐熱性、積層設計による輻射ピークコントロールなども応用面での重要な知見であり、それらの論文発表等も展開していく予定である。

それらの論文発表を通じてプライオリティーを確保した上で、4. 2でも述べた下記の学術面・応用面での発展を図るための他機関（大学・研究機関・民間企業）との連携ネットワークを構築し、具体的な成果・製品として国民に広く還元できるように努めたい。

#### 学術面の展開：大学・研究機関などとの連携構築

- ・ ナノ分散組織の形成メカニズム
- ・ プラズモン共鳴による光物性発現の理論計算

#### 応用に向けた展開：民間企業などとの連携構築

- ・ 特異な光物性の利活用法の検討
- ・ 製品化、事業化に向けた開発方向性の検討

### 5. プロジェクトの総合的推進

#### 5. 1 研究実施体制とマネジメント

プロジェクト推進にあたっての研究実施・マネジメント体制については、当初の計画に沿った体制にて問題なく遂行でき、研究期間中に特に体制・マネジメント面での変更などに取り組むべき状況は発生しなかった。

#### 5. 2 経費の効率的執行

プロジェクト最終年度の後半に研究遂行上の主要な評価装置（分光エリプソメータ）の故障が発生し、その修理費用を主に人件費から流用するという対策を取った。それ以外については、研究期間中の経費執行について概ね計画通りに推進できた。

### 6. まとめ、今後の予定

#### 本報告書全体のまとめ

本プロジェクトでは、プラズモン共鳴によって世界最高水準にまで赤外屈折率を高めつつ消衰係数を低減する金属ナノ粒子分散系複合膜を新たに開発するとともに、その特異な光物性をもとに高温表面からの輻射ピークをコントロールする機能の実証までを目指した。その成果報告として本書では、目標設定、課題抽出、研究方法・成果、今後の発展性などについて整理した。

各研究項目に関する具体的な成果概要については、「2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度」表1のポイント欄に整理した。

#### 本報告書提出後の研究成果の発展に向けた取り組みの予定

「3. 委託業務における研究の方法及び成果」に示した本プロジェクトの成果、「4. 委託業務全体の成果」に示した副次的成果、研究の発展性、発表活動予定をもとに、今後は下記の流れを想定して研究開発を進展させていく予定である。

- (1) 本プロジェクト成果の論文発表（世界最高水準の赤外高屈折率、耐熱性＋輻射ピーク制御）
- ↓
- (2)-a 表面エネルギーの低い半導体素材・結晶面の調査（連携先の探索）
- (2)-b プラズモン共鳴による $nk$ スペクトルの理論計算（連携先の探索）
- (2)-c 赤外域 $n=8$ 以上、 $k=1$ 以下について関連学会、メーカーへのアピール（連携先の探索）
- (2)-d 半導体の励起電子抽出の新規アイデア実証
- ↓
- (3) プラズモン共鳴のメカニズム解明、光物性制御の高度化および応用展開  
に関する新規テーマ提案・研究促進
- ↓
- (4) 赤外光物性の学術面への貢献および新たな赤外デバイス等の事業化

## 7. 研究発表、知的財産権等の状況

### (1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	該当なし
学会発表	1件
展示・講演	該当なし
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他（JFCC成果発表会）	1件

### (2) 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願登録区分	出願番号 (出願日)	出願区分	出願国	登録番号 (登録日)
輻射スペクトル制御用の複合膜とその製造方法およびその複合膜を備えた輻射スペクトル制御デバイス	奥原芳樹、 黒山友宏	出願	特願 2021-195248 (2021/12/01)	国内		
赤外高屈折率層を含む複合膜とその製造方法および輻射スペクトル制御デバイス	奥原芳樹、 黒山友宏、 上出龍星	出願	特願 2023-89974 (2023/5/31)	国内		

### (3) その他特記事項

該当なし

## 参考文献

- 1) M. Anani, C. Mathieu, S. Lebid, Y. Amar, Z. Chama and H. Abid, "Model for calculating the refractive index of a III-V semiconductor", Computational Materials Science 41(4), (2008) 570-575.
- 2) A. Podpirka, W.-K. Lee, J. I. Ziegler, T. H. Brintlinger, J. R. Felts, B. S. Simpkins, N. D. Bassim, A. R. Laracuenta, P. E. Sheehan and L. B. Ruppalt, "Nanopatterning of GeTe Phase Change Films via Heated-Probe Lithography:Supplementary Information", Nanoscale, 9 (25), (2017) 8814-8824.
- 3) H. N. S. Krishnamoorthy, G. Adamo, J. Yin, V. Savinov, N. I. Zheludev and C. Soci, "Infrared dielectric metamaterials from high refractive index chalcogenides", Nature Communications 11, 1692 (2020) 1-6.
- 4) U. Kreibig and M. Vollmer, "Springer Series in Materials Science 25, Optical Properties of Metal Clusters", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1995).
- 5) M.C. Bost and J.E. Mahan, "Optical properties of semiconducting iron disilicide thin films", J. Appl. Phys. 58 (7) (1985) 2696-2703.
- 6) M.C. Bost and J.E. Mahan, 'A clarification of the index of refraction of beta-ion disillside", J. Appl. Phys. 64 (4) (1988) 2034-2037.
- 7) V.B. Borisenko, "Semiconductor Silicides", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2000).
- 8) 前田佳均、「シリサイド系半導体の科学と技術」、裳華房、(2014).
- 9) H. Mertens, J. Verhoeven and A. Polman, "Infrared surface plasmons in two-dimensional silver nanoparticle arrays in silicon", Appl. Phys. Lett., 85(8), (2004) 1317-1319.
- 10) 上野貢夫、三澤弘明、「プラズモンの化学」共立出版 (2019).
- 11) 清水英彦、星陽一、川畑州一、「偏光解析法を用いたAgスパッタ薄膜の初期成長過程の考察」、電学論A、122(8)、(2002) 755-760.
- 12) Y. Okuhara, T. Kuroyama, D. Yokoe, T. Kato, M. Takata, T. Tsutsui, K. Noritake, "Thermal durability of solar selective absorbers consisting of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> with low emissive Ag layers on stainless steel", Solar Energy Mater. Sol. Cells, 206 (2020) 110304 1-8.
- 13) Y. Okuhara, T. Kuroyama, D. Yokoe, T. Kato, M. Takata, T. Tsutsui, K. Noritake, High-temperature solar-thermal conversion by semiconducting  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> absorbers with thermally stabilized silver layers, Solar Energy Mater. Sol. Cells, 174 (2018) 351-358.
- 14) M. Hortamani, P. Kratzer and M. Scheffler, "Density-functional study of Mn monosilicide on the Si(111) surface: Film formation versus island nucleation", Phys. Rev. B, 76, 235426 (2007) 1-6.
- 15) T. Kuznetsova, V. Lapitskaya, J. Solovjov, S. Chizhik, V. Pilipenko and S. Aizikovich, "Properties of CrSi<sub>2</sub> Layers Obtained by Rapid Heat Treatment of Cr Film on Silicon", Nanomaterials, 11, 1734 (2021) 2-11.
- 16) B. M. F. Nunes, Dr. thesis, UNIVERSIDADE DE LISBOA INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO (2015).
- 17) NIMS 物質・材料データベース (MatNavi)、Search phase diagrams、Webページより
- 18) B. Yang, M. Uphoff, Y.-Q. Zhang, J. Reichert, A. P. Seitsonen, A. Bauer, C. Pfleiderer and J. V. Barth, "Atomistic investigation of surface characteristics and electronic features at high-purity FeSi(110) presenting interfacial metallicity", Proc. the National Academy of Sciences, 118 (17) (2021) 1-9.
- 19) NIST Chemistry WebBook, SRD 69  
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Type=IR-SPEC&Index=1>