

産経新聞社賞

プラズモン共鳴の制御による
遮熱材料の開発と量産化

富士フイルム株式会社 R&D 統括本部先端コア技術研究所

清都 尚治 白田 真也 温井 克行 濱 威史 都丸 雄一

1. 緒 言

近年高まっている省エネ需要に答えるため、遮熱フィルムが注目されている。遮熱フィルムとは、窓ガラスに貼り付け、可視光を透過しつつ、赤外光を反射・吸収で遮断するフィルムである(図1)。太陽から地上に到達するエネルギーの約半分は赤外光である(図2)。窓ガラスに、遮熱フィルムを貼り付けることで、赤外光の建物内への侵入を防ぐことができ、室内の温度上昇を抑制し、エアコンの消費電力を低減することができる。

我々は遮熱フィルムに求められる様々な要求に応えるため、従来とは全く異なる発想で、新しい波長選択反射フィルムを開発し、日射調整用の遮熱材料として量産化に成功した。我々が提案する方式は銀ナノ平板粒子の局在プラズモン共鳴を利用した波長選択反射方式である。これは光の波長よりも短い、ナノメートル領域で銀粒子の形状や配列を制御するという今までにない斬新な方式である。

遮熱フィルムの要件としては、窓用のフィルムであることから、クリアな視界を確保することが求められる。フィルムの光散乱が大きいと、ガラスの曇りとして視認され、外観上好ましくない。また、太陽光の赤外光の中でも近赤外領域(波長800nm~1100nm)のエネルギーが高く、市場からは近赤外光を遮蔽する材料が求められている。さらには、フィルムで吸収された熱の室内への再放射を防ぐため、なるべく赤外反射を高くすることが望ましい。他にも携帯電話などの使用を妨げないため、高い電波透過性を持つこと、角度依存性が小さいことなども必要である。また、工業的観点から、大面積で作成可能であること、耐久性の確保なども必要である。

遮熱フィルムの従来の方式としては、材料そのものの反射・吸収特性を利用する方式や、多層膜の干渉を利用する方式などが、広く用いられている。しかし近赤外領域に反射を持つ材料はほとんどなく、唯一多層膜の干渉を利用する方式があるが、この方式では角度依存性や色味を改善することが困難であった。

そこで我々は銀ナノ平板粒子の局在プラズモン共鳴を利用した波長選択反射方式で上記要求に応えることを試みた。

銀ナノ平板粒子作製にあたっては当社で長年培ってきた写真フィルムの技術が活かせると思った。写真フィルムの技術の中には、平板状のハロゲン化銀粒子を形成する技術がある。ハロゲン化銀も銀も同じ結晶系であることから、銀ナノ平板粒子作製でハロゲン化銀平板粒子作製と同様な精密添加制御が活用できると考えた。

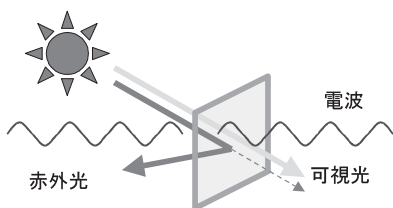


図1 遮熱フィルム概念図

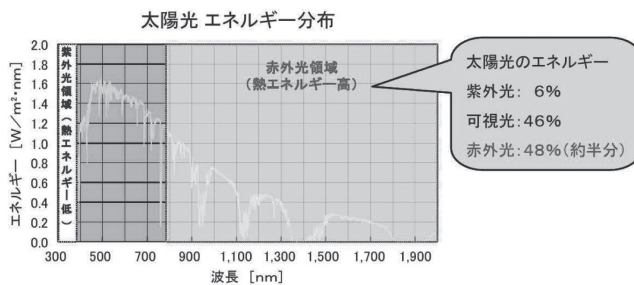


図2 地表での太陽光スペクトル

2. 局在プラズモン共鳴による波長選択反射のコンセプト

局在プラズモン共鳴は、金属微粒子中の自由電子が、光の振動電場に対して集団的に共鳴する現象である。共鳴波長付近では、金属微粒子と光との相互作用が増大し、光を強く吸収、散乱する。近年は、金属周辺の光電場の増強効果を利用し、表面増強ラマンなどのセンシング用途や、光化学反応促進などへの応用が盛んに研究されている [1]。また、局在プラズモン共鳴の吸収スペクトルの特性は、古くからステンドグラスの色材として利用されてきた。

これに対し我々は、プラズモン共鳴の散乱をうまく制御すれば、共鳴波長において、吸収ではなく反射光を増強できるのではないかと考えた [2-6]。図3に示すように、プラズモン共鳴からずれた波長では、光との相互作用が小さく、入射光がそのまま素通りする。これに対し、局在プラズモン共鳴の状態では、吸収、散乱が増強される。個々の粒子の増強された散乱光を足し合わせることで、反射光を増強できるのではないかと考えた。

シミュレーションによる検討を重ねた結果、粒径の揃った平板状の銀ナノ粒子(銀ナノ平板粒子)を、単層で、高密度に分散させた石畳状の構造を作成できれば、遮熱フィルムとして期待される特性を実現できることが分かった。

3. シミュレーション方法

本検討では、上記のコンセプトに基づき、計算シミュレーションで局在プラズモン共鳴による反射膜の実現可能性ならびに、構造最適化を検討した。シミュレーションの手法としては、任意の粒子形状、配置を取り扱うのに適した、FDTD法を用いた。

単一粒子の局在プラズモン共鳴の特性は、1個の孤立粒子をモデルとして計算できる。これに対し、フィルムの状態の特性を正確に予測するためには、粒子が高密度に分散し、近接した状態の粒子間の相互作用まで考慮する必要がある。金属微粒子が、フィルム中にランダムに分布している状態を形状モデルとして直接設定し、その光学特性を計算した。図4に計算の一例を示す。

粒子を配置する位置は、乱数によって決定し、粒子同士が重ならないように、粒子間の距離を調整している。乱数系列によるバラツキは、ある程度の大きな領域を設定することで、

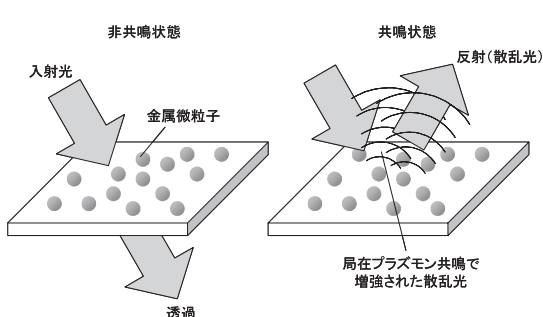


図3 局在プラズモン共鳴を用いた波長選択反射膜の概念図

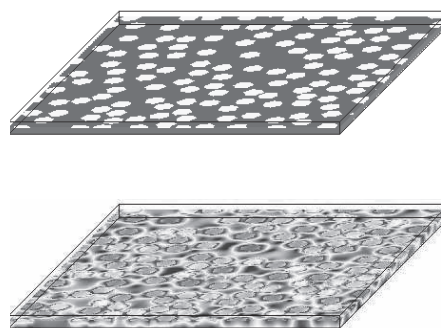


図4 FDTD 計算例
上：計算モデル、下：計算結果(電場強度分布)

空間的に平均化される。

本構造に対する、透過率、反射率、吸収率ならびに、散乱光の光量、角度分布などの特性を、可視から、赤外にかけてスペクトル情報として、得ることができる。

4. 構造検討

①粒子形状

局在プラズモンの共鳴波長は、金属種、周辺材料の屈折率、粒子形状、粒子サイズなどにより変化する。金属種に関しては、局在プラズモン共鳴が最も強く起こる銀を採用した。粒子形状は、共鳴波長を制御するうえで、重要なパラメータである。球形の銀粒子が可視域に共鳴を持つのに対し、平板状の粒子は、アスペクト比を変えることで、可視から赤外まで、共鳴波長を比較的大きく変化させることができる [7]。図5に、平板粒子形状の銀粒子に対し、アスペクト比(直径/厚み)を変えて、消失断面積を計算した例を示す。銀の厚みは10nmに固定し、平板粒子の直径を変化させている。周辺材料の屈折率は1.5で、平板粒子の平面に垂直な方向からの光入射としている。

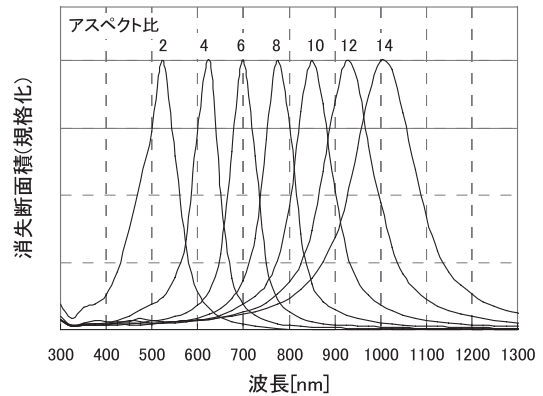


図5 平板粒子のアスペクト比変化による共鳴波長変化

この結果、アスペクト比10程度の平板粒子を用いれば、共鳴波長を近赤外領域に調整することができることが分かる。実際には、フィルムの状態では、近接する粒子間の相互作用の影響を受けて、共鳴波長がシフトするが、本結果から、凡その反射波長の狙いをつけることが可能である。

②層内分布

銀ナノ平板粒子の、フィルム中での好ましい分布状態を検討するため、同一量の銀ナノ平板粒子を、異なる厚みのフィルム中に分散させ、特性を比較した(図6)。計算の結果、全ての銀ナノ平板粒子が、同一平面上に存在する条件が、最も反射光が増強されることが分かった。

局在プラズモン共鳴の状態での、単一の銀ナノ平板粒子からの光散乱は、双極子的な放射であり、指向性が低い。銀ナノ平板粒子が、厚膜中に疎に分散する場

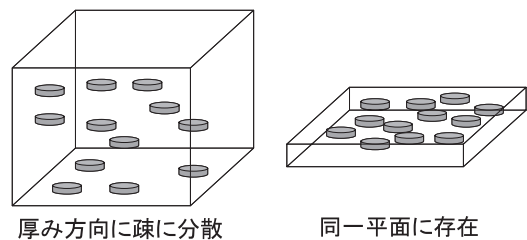


図6 銀ナノ平板粒子の層内分布

合、個々の粒子からの散乱が単純に重畳され、フィルムの散乱光は単一粒子の散乱分布と同等になる。これに対し、銀ナノ平板粒子が、同一平面上に存在する場合、各粒子からの散乱光の位相整合の条件から、正反射成分がコヒーレントに加算されるのに対し、正反射からずれた角度では、位相ずれにより散乱光が打ち消しあい低減する。

反射光を増強するためには、全ての銀ナノ平板粒子が、単一平面内に存在することが理想である。

③面密度

銀ナノ平板粒子が、単一平面上に分散した状態で、銀ナノ平板粒子の面密度を変化させたときの特性を調べた。

図7に厚み10nm、直径120nmの銀ナノ平板粒子が、面密度10,30,50%で存在する条件で、反射、吸収スペクトルを計算した結果を示す。900nm付近に局在プラズモン共鳴による反射、吸収のピークを持っている。面密度の増加に伴い、反射率が単調増加しているのに対し、吸収率は面密度の増加に対し、頭打ちとなっていることが分かる。面密度を高めることで、反射/吸収 比率を高め反射優位な特性を実現できることが分かる。

図8に、ヘイズの面密度依存性の計算結果を示す。ヘイズとは、フィルムなどの曇りの指標であり、可視光の全光線透過率に占める、拡散光の割合で定義される。窓用フィルムとして、クリアな視界を確保するためには、ヘイズを一定レベル以下に抑えることが必要である。

破線は、空間中に孤立して存在する1個の銀ナノ平板粒子の散乱特性を計算し、銀ナノ平板粒子の個数密度から換算して予測したフィルムのヘイズである。本計算では、銀量の増加に伴い、単調にヘイズが増加することが予測される。

これに対し、実際のフィルム上に、単層に銀ナノ平板粒子が分散されたモデルを計算すると、全く異なる結果が得られる。低密度の領域では、孤立粒子の特性に漸近するが、面密度の増加に対し、ヘイズの増加の傾きが低減し、面密度20%

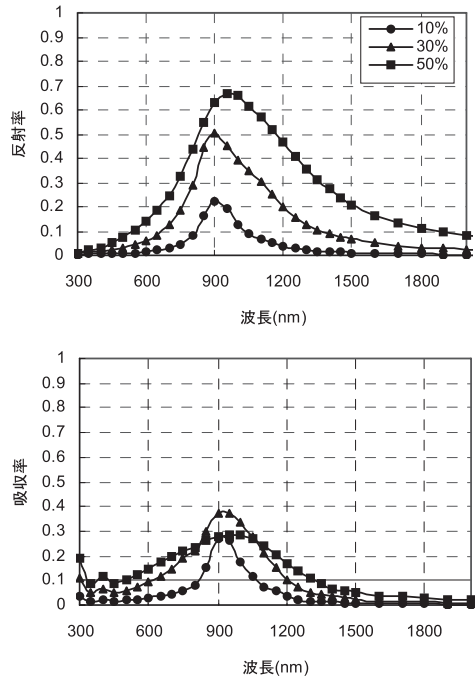


図7 銀ナノ平板粒子面密度依存性

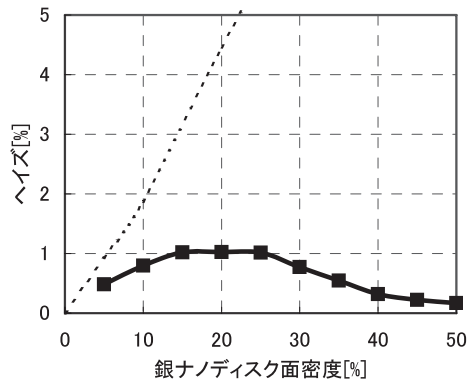


図8 ヘイズの銀ナノディスク面密度依存性

程度でピークを迎えた後、逆に減少に転じる。この結果から、銀量を増やしても、外観上十分に透明なフィルムを実現できることが分かる。

本計算結果は、直径120nmの銀ナノ平板粒子での結果である。この粒子サイズは、可視光の波長以下ではあるが、無視できる大きさではない。局在プラズモン共鳴からずれた波長であっても、可視光の散乱を発生させる要因となる。面密度の増加に対するヘイズの抑圧は、銀ナノ平板粒子の分散状態に依存する特性であると考えられる。粒子同士の重なりがない条件で、面密度が増加していくと、粒子の空間的な配置の自由度が低下する。このような状態では、散乱光の発生する空間的な揺らぎも小さくなると考えられる。可視光の波長サイズの中で、空間的に一様に散乱光が発生し、散乱光がコヒーレントに重畳される結果、位相整合条件から外れる拡散光が抑圧される結果であると考えられる。

このようなシミュレーションによる構造検討の結果、粒径の揃った銀ナノ平板粒子を、石畳状に、単層高密度に分散した膜を作成できれば、波長選択反射膜を実現できることが分かった。

5. 検証実験

シミュレーションから得られた設計指針に基づき、近赤外反射膜を作成した。

まず銀ナノ平板粒子の形成においては、ハロゲン化銀粒子作製技術を活用して高アスペクト比の銀ナノ平板粒子を造り上げることに成功した。銀ナノ平板粒子の粒子形成は核形成工程と成長工程からなる。核形成工程においては、核発生条件を整えて平行多重双晶面を有する双晶粒子核を作製する。双晶粒子は双晶面側面の成長速度が高いため、平板粒子に成長しやすい。成長工程において、異方成長性が高くなる条件を整えて双晶粒子核を拡大成長させることにより銀ナノ平板粒子を作製した。成長条件を検討することにより、目標としている厚み10nm、円相当径120nmの銀ナノ平板粒子を作ることに成功した。

そして、銀ナノ平板粒子の塗布条件を検討することで、目標とした配列の近赤外反射膜を作製できた。図9に、実際に作成した構造のSEM観察写真を示す。銀ナノ平板粒子が重なり無く、単層に高密度で分散していることが分かる。

図10に、作成した膜の透過、反射スペクトルを示す。900nm付近で50%以上の反射を持ち、近赤外光を遮断しつつ、高い可視光透過率を確保している。

作成した構造を元に実際の銀ナノ平板粒子の配列を再現した計算モデルを構築

し、光学シミュレーションを行った。実測結果と比較したプロットを併せて示している。構造から予測されるとおりの光学特性が得られていることが分かる。

図11に、作成した膜の外観写真を示す。曇りのない、透明なフィルムである。

このようにして開発した近赤外反射膜を使用した遮熱フィルムを窓に貼る実験をしたところ、窓辺の温度は最大5℃低くなるという実証結果が得られた。

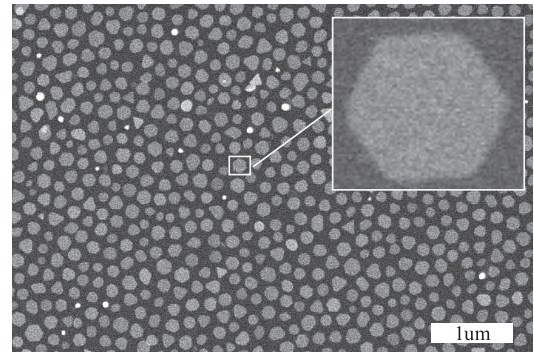


図9 石畳状に配列した銀ナノ平板粒子のSEM観察写真

この近赤外反射膜は、銀粒子が分断されており、導電性を持たないため、高い電波透過性を持つことを確認した。また、プラズモン共鳴を利用しているため、多層膜反射と異なり入射角依存性が小さいなどの、遮熱フィルムとして有用な特性を持つことも確認した。

この近赤外反射材料を用いたフィルムは建材フィルムメーカーに販売を開始しており、建材用遮熱フィルムとして利用されている。

6. おわりに

富士フィルムは長年「写真」の研究開発を行い、さまざまな商品を提供してきた。「写真」というものを科学的にみると「光を記録し、再生する材料」ととらえることができる。つまり我々は「光を操る研究」を深めてきたことになる。今回ターゲットとした遮熱フィルムも「光」で表現するならば「赤外光を遮蔽し、可視光を通す材料」ととらえられる。つまりこの研究もまさに我々が得意としてきた「光を操る研究」になる。そのため長年培ってきた高度な光学シミュレーション技術や高度な材料開発技術を十分に活かすことができた。

そして今回作製した近赤外反射材料のように、光の波長以下の微細構造化により、誘電率、透磁率を人工的に大きく変調させた材料は、近年「メタマテリアル」として注目され、研究が活発化している分野である。

今後本近赤外反射材料の普及を進め、日本を始め世界中の省エネに貢献していくと同時に、新しい機能を付与したメタマテリアルを開発し、世の中に貢献していきたい。

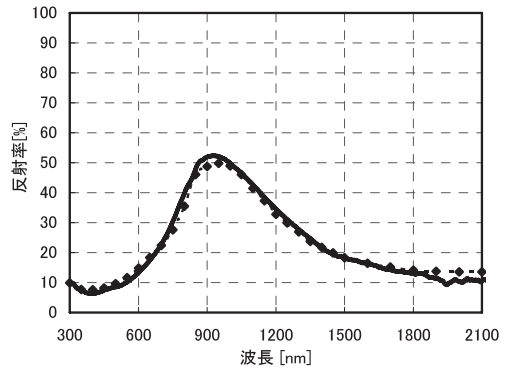
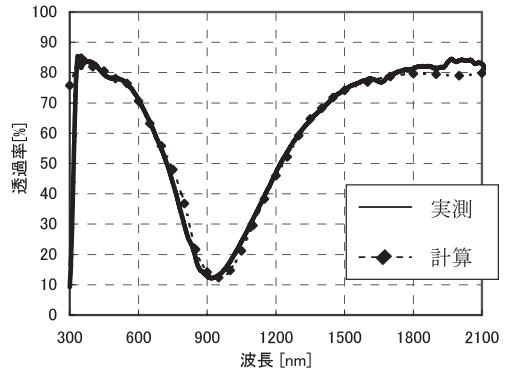


図10 作成フィルムの光学特性
上：透過率、下：反射率

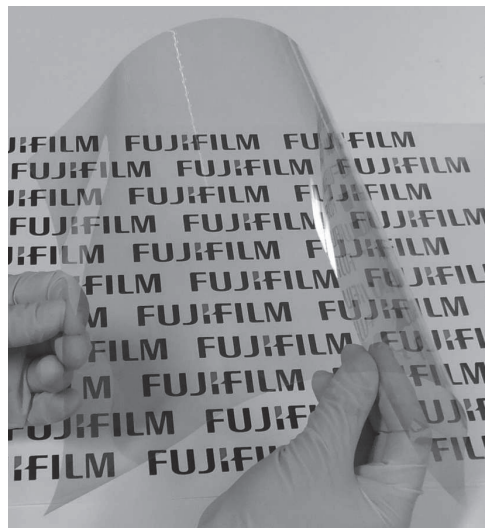


図11 近赤外反射膜の外観写真

参考文献

- [1] K.A.Willets and R.P.Van Duyne, Annu. Rev. Phys. Chem., 58, 267 (2007)
- [2] 富士フイルム(株).Polyfile.Vol49, No.581, p32-33(2012)
- [3] 清都、ファインケミカル, Vol42(2), p32-35(2013)
- [4] 白田、谷、清都、鎌田、納谷、第59回 応用物理学関係連合講演会, 18a-B11-2 (2012)
- [5] 清都、白田、鎌田, 日本写真学会誌 75,158 (2012)
- [6] 都丸、白田、谷、納谷、第73回 応用物理学会学術講演会, 14a-F8-8 (2012)
- [7] R. Jin et. al., Nature, 425, 487 (2003)

本技術に関する特許・学会発表

- ・ 国内特許40件以上出願済
- ・ 第59回 応用物理学関係連合講演会 2012年3月18日
- ・ 日本写真学会2012 2012年5月30日
- ・ 第73回 応用物理学会学術講演会 2012年9月14日
- ・ 光化学討論会2012 2012年9月14日
- ・ 微小光学研究会 2012年10月9日