

〈技術レポート〉

## 赤外線反射による断熱特性向上の基礎研究 —高温・赤外線領域での屈折率の測定方法の研究—

浜松研究所 研究部門 無機 小野 寺 正 剛

### 1. はじめに

無機系断熱材はニチアスの主力製品の1つである。断熱特性を向上することで、加熱機器自体の小型化、省エネルギー化が可能と考えられる。繊維質断熱材のような多孔体は、1000℃以上の高温で、固体伝熱、放射伝熱、気体伝熱の3つの伝熱形態の中で、放射伝熱が支配的である<sup>1)</sup>。しかし、これまで放射伝熱を低減させる効果的な手段が少なかった。松村ら<sup>2) 3)</sup>は、光の干渉の原理を赤外線領域に応用し、基板上に施した多層コーティングによって反射率を調節し、材料への赤外線の浸透の制御を検討している。放射伝熱の媒体である赤外線の反射率を高め、材料内に浸透させなければ材料の裏側へ伝わる熱量が低減し、断熱効果が得られる。そこで無機系断

熱材が使用される高温領域に焦点を当てて、赤外線の反射率を調節し、断熱特性を向上させるための検討を始めた。

光の伝播を制御するための干渉は基板とコーティング層のそれぞれの屈折率と厚さで決定される。そこで、材料を設計するためには高温でのコーティング層の屈折率を入手することが重要となる。

ここで、断熱材が使用される温度を1000℃と設定すると、1000℃の黒体の放射スペクトルから判断して、波長1～10μmの赤外線は、全体の93%のエネルギーをカバーできる(図1参照)。すなわちこの波長領域の屈折率を検討対象とすれば良い。

ところが、1000℃付近で赤外線領域における屈折率を必要とする用途が少ないためか、検討例が少なく、測定値が乏しいばかりか、測定方法に関する知見も少ない。

そこで本稿では高温用FTIR(25～1000℃)<sup>4)</sup>を用いて測定した反射率から、コーティング層の高温での屈折率を求める方法と、反射率から推定される熱エネルギー効率について報告する。

### 2. 屈折率の定義と測定方法

ここで、屈折率という特性値を概説する。

材料中に光(赤外線)が入射すると、入射波の電場成分の振幅によって材料中の分子やイオンが回転したり、内部の電荷が移動することで、分極し、共振が生じる。この共振が抵抗となり、赤外線の伝播速度が低下する。この遅れ具合が屈折率

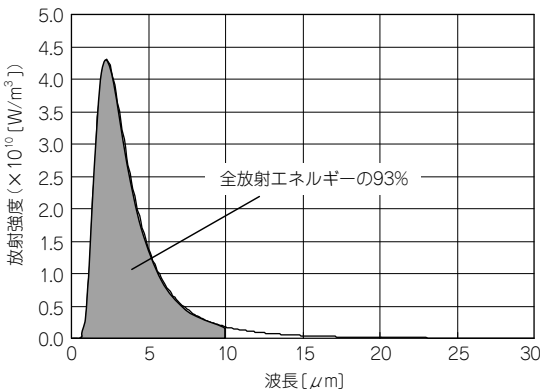


図1 1000℃の黒体放射強度

に相当する。真空中の赤外線速度を  $C_0$ 、材料中の光速度を  $C$  とすると屈折率  $n$  は

$$n = C_0 / C \dots\dots\dots (1)$$

と表される。

電磁波は波長によってエネルギーが異なるので、支配的に分極するドメインのサイズが異なる(例：配向分極、イオン分極、電子分極)。支配的に分極するドメインのサイズが変化すると屈折率が大きく変化する。赤外領域では材料によってイオン分極、配向分極が混在する場合があります、屈折率が急激に変化することがある<sup>5)</sup>(図2参照)。従って、材料設計を行うために必要な屈折率は目的の波長における値である。

また、コーティング層の場合、成膜プロセスにより結晶性が異なるなどしてドメインのサイズが異なる可能性があるため、コーティング材料の屈折率というよりも基板上に施したコーティング層としての屈折率を知る必要がある。

**2.1 屈折率の測定法**

屈折率は目的の波長に応じて知る必要があるが、赤外線の波長領域における屈折率を測定する方法は少ない。ここでは一般的な屈折率の測定方法を概説し、高温・赤外線領域での屈折率の測定への適用の可否について述べる。

**(1) 偏光解析法 (エリプソメトリー)**

薄膜を施した基板を試料とする。基板上的薄膜に入射した赤外線はフレネル反射係数によって振

幅と位相が変化して楕円偏光を生じる。この楕円偏光パラメータを測定することで反射面にある薄膜の屈折率や膜厚を算出できる。これは、多層膜への適用も可能である。

**(2) 干渉法**

2光路系の干渉計の一方の光路に試料を挿入すると、2つの系統の光路差が変化し、干渉縞のパターンが変化する。光路差は屈折率と試料の長さによって変化するのだから長さを精度よく測定することで屈折率を高精度に算出できる。

**(3) 最小偏角法 (プリズム法)**

プリズム形状に加工した試料へ光を入射し、入射方向と出射方向の角度を計測する。試料を回転させながら、入射光と出射光のなす角度の最小値と屈折率の関係から屈折率を求める。

**(4) 臨界角法**

平滑な平板試料に屈折率が既知の基準物質を接触させて赤外線を入射する。屈折率が高い材料から低い材料へ光が入射すると、入射角度がある臨界値(ブリュスター角度)を超える場合に全ての光が反射することを利用し、ブリュスター角度と基準物質の屈折率から、試料の屈折率を算出する。例としてプルフリッヒ屈折計やアッペ屈折計がある。

**(5) 浸液法**

粉砕した試料を屈折率が既知の試験液に浸す。試験液の屈折率を変化させていき、試料と等しくなったときに散乱が生じなくなる。試料と試験液に屈折率の差がある場合、顕微鏡内で界面を観察し、ピントがずれると光線(ベッケ線)が生じるのを観察する。

ここで屈折率の測定方法の特徴を (i) 薄膜測定の可能性、(ii) 測定波長範囲、(iii) 高温測定の可能性に注目して表1にまとめる。ここで試料の形状、薄膜測定の可能性波長範囲は市販の機器の一般的な仕様から判断した。また高温測定の可能性は測定原理、市販の機器の仕様などから1000℃程度での測定の可能性を推定した。

既存の屈折率の測定方法の特徴から次のことが言える。

○反射、干渉を利用した測定方法は、薄膜へ

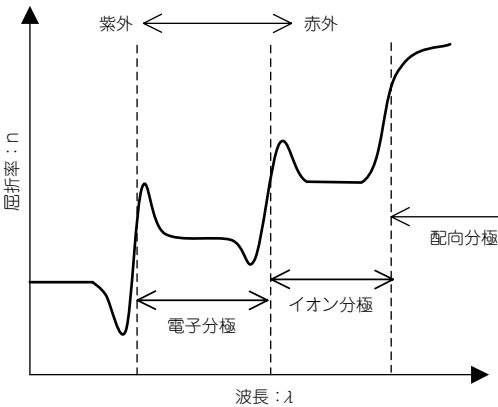


図2 分極による屈折率の波長特性

表1 一般的な屈折率の測定方法

測定方法	利用する現象	一般的な試料の形状	薄膜測定	波長範囲	高温測定の可能性	その他
偏光解析法	反射	平板状	可能	約0.2~2 $\mu$ m	困難	膜厚、吸収係数の測定が可能
干渉法	干渉	平板状	可能	約0.2~2 $\mu$ m	困難	—
最小偏角法	屈折	プリズム状	不可能	約0.2~2 $\mu$ m	困難	—
臨界角法	屈折	平板状	困難	約0.4~0.8 $\mu$ m	困難	—
浸液法	屈折	粉末	不可能	約0.4~0.8 $\mu$ m	不可能	屈折率が既知の試験液が必要

の適応が可能である。屈折による測定は材料内部での赤外線の入射方向の変化を検出する必要があるため、薄膜への適応が困難である。

- 測定できる最大波長は通常、約2 $\mu$ mである。光学系の研究などでは約0.2~2 $\mu$ mが対象であることが多く、1~10 $\mu$ mの領域の光源、検出器を併せ持つことが少ない。
- 高温での測定は赤外線が入・出射する方向が特定できる場合に実現できる可能性が高いと思われる。屈折を利用する測定方法は、材料の屈折率によって屈折角度が異なるため、赤外線が入・出射する方向の特定が困難である。しかしながら反射、干渉を利用する測定方法は、赤外線が入・出射する方向を特定しやすいので、高温で測定できる可能性が高い。
- 以上より、断熱効果を検討するために必要な赤外線領域で、しかも高温の屈折率は従来の測定方法では得られない。そこで新規の測定方法を採用することとした。

### 3. 屈折率の算出方法

#### —反射率の算出式—

屈折率を得るための新規の方法として、実測した反射率から屈折率を算出する方法を検討した。Maxwellの電磁波方程式を基に屈折率から反射率を算出する式を導き、得られた式へ反射率の実測値を代入して屈折率を逆算した。基礎

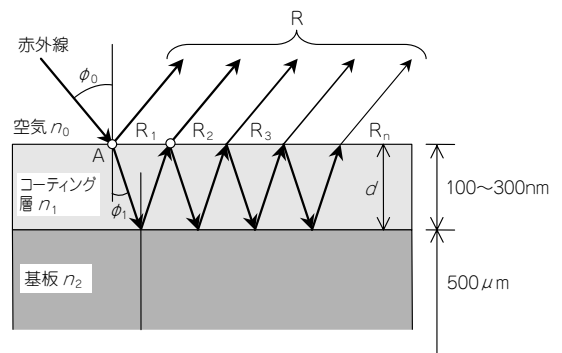


図3 コーティング層における反射

検討として平板上の単層コーティングについて検討することとした。この方法で得られた屈折率を用いることで、成膜プロセスが同様な場合に、異形状や多層コーティングの材料設計や、この形状での反射率の推定が可能となる。

#### 3.1 反射率を算出するためのモデル

まず屈折率から反射率を導く必要がある。そこで、次のような条件のモデルを設定し(図3参照)、反射率を導いた。

- ・基板上にコーティング層があり、表面が空気に曝されている
- ・空気の屈折率を  $n_0$  とする
- ・基板表面は平滑とする
- ・基板の厚さは光学的に十分に厚い；500 $\mu$ m とした
- ・基板の屈折率を  $n_2$  とする

- ・コーティング層を単層とする
- ・コーティング層を平滑とする
- ・コーティング層の厚さを  $d$  とし、赤外線が干渉を生じ易くする；数百 nm
- ・コーティング層の屈折率を  $n_1$  とする
- ・基板-コーティング層の界面は光学的に明確とする
- ・赤外線はコーティング層側から任意の入射角度  $\phi_0$  で入射することとする

ここで、コーティング層、基板の厚さを、それぞれ、数百 nm, 500  $\mu\text{m}$  とした (図3参照)。これは、モデルを模した試料を作成し、実測によって確認を行うことを考慮したためである。

また、基板の厚さが光学的に十分に厚いので、基板裏面からの反射波を考慮する必要がない。従って、計算が簡略化される。

また、コーティング層の厚さは薄いので、材料による吸収の効果を考慮していない。

### 3.2 反射率の算出式

ここでは3.1節で設定したモデルについて Maxwell の電磁波方程式を解いて得られる反射率の算出式について述べる。

光学の原理によれば、赤外線などの電磁波は、異種材料間の界面を通過する際に一部が反射し、一部が屈折して進行する。このとき、界面での電磁波の反射率と屈折波の屈折角度は界面を構成する2つの材料の屈折率によって決まる。

3.1節で設定したモデルについて考えると、入射角度  $\phi_0$  で入射した赤外線は、空気-コーティング層の界面において、一部が反射角度  $\phi_0$  で空気側へ反射する ( $R_1$ )。特に、垂直入射 ( $\phi_0=0^\circ$ ) の場合、反射率を  $\Gamma$  とすると、一般的に式 (2) の関係が成り立つ (フレネルの法則)。

$$|\Gamma| = \left( \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \dots\dots\dots (2)$$

また、反射波の余剰分は、屈折角  $\phi_1$  でコーティング層内へ伝播する (図3参照)。このとき、 $\phi_0$  と  $\phi_1$  の間に式 (3) の関係が成り立つ (スネルの法則)。

$$n_0 \sin \phi_0 = n_1 \sin \phi_1 \dots\dots\dots (3)$$

このようにしてコーティング層内へ伝播した赤外線は、コーティング層-基板の界面に達すると、一部が反射し、余剰分が基板内へ伝播する。そしてコーティング層内へ反射した赤外線は、空気-コーティング層の界面において再び一部が反射し、余剰分が空気側へ伝播する ( $R_2$ )。このような界面における反射、屈折は、赤外線のエネルギーが0になるまで繰り返される。

再度、光学の理論によれば、似通った経路を伝播する電磁波はお互いに干渉する。つまり、図3においては、空気側へ反射してくる赤外線 ( $R_1, R_2, R_3 \dots R_n$ ) の全てが干渉し、合成波  $R$  が生成する。この合成波  $R$  のエネルギーを入射波のエネルギーで除したものをエネルギー反射率  $R$  と定義する。

$$\begin{aligned} &[\text{エネルギー反射率}]R \\ &= \frac{[\text{合成波}R\text{のエネルギー}]}{[\text{入射波のエネルギー}]} \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

エネルギー反射率  $R$  は、各界面における反射波の強度を式 (2) に従って計算し、位相を考慮しつつ、順次合成していくことで求めることができる。そして垂直入射 ( $\phi_0=0^\circ$ ) の場合、次の近似式 (5) で表すことができる。式 (5) の導出の詳細は正書を参照して頂きたい。

$$R = 1 - \frac{8n_0 n_1^2 n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta_1} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $2\delta_1$  は反射波  $R_1$  と反射波  $R_2$  の位相差であり、次式 (6) で表される。

$$2\delta_1 = \frac{4\pi}{\lambda} n_1 d \cos \phi_1 \dots\dots\dots (6)$$

入射角を考慮した場合においても、入射角が  $0 \sim 10^\circ$  の範囲内であれば、ほぼ垂直入射と見なすことができ、式 (5) を適用可能である。コーティング層の屈折率を求めるためには、式 (5) の  $R$  へ反射率の実測値を代入し、コーティング層の屈折率  $n_1$  について解けばよい。ここで、基板の

屈折率  $n_2$  が既知である必要がある。基板の屈折率は、空気-基板というモデルを考え、式 (2) において反射率の実測値を代入し、 $n_1$  を求めればよい。

コーティング層の屈折率を求める手順をまとめると次の通りとなる。

- ①基板のみの反射率を測定する
- ②基板単体の反射率を算出する
- ③コーティング層の厚さを測定する
- ④コーティングを施した基板の反射率を測定する
- ⑤コーティングを施した基板の反射率の算出式へ③で測定したコーティング層の厚さと、②で算出した基板単体の屈折率からコーティング層の屈折率を算出する

#### 4. 実測した反射率からの屈折率の算出

基板上にコーティング層を施し、屈折率を算出した。

##### 4.1 試料 ー基板上に施したコーティング層ー

次のような条件で試料を作成した。

- ・成膜方法：高周波イオンプレーティング法
- ・コーティング層の材料：TiO<sub>2</sub>
- ・コーティング層の厚さ：245nm
- ・基板の材料：サファイア基板、ムライト多結晶板(京セラ(株)製)
- ・基板の屈折率：反射率の実測値から算出した(図4参照)

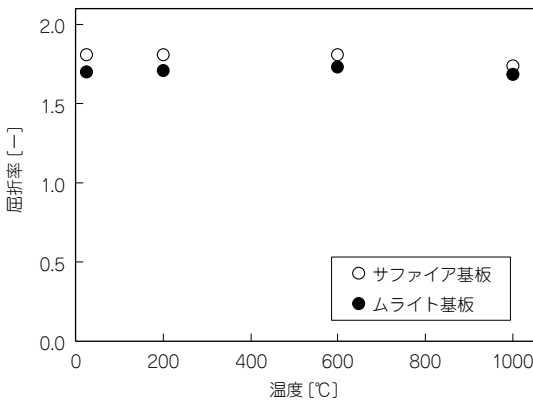


図4 基板の屈折率 (波長2μm)

- ・基板の厚さ：500μm
- ・測定温度：25, 200, 600, 1000℃
- ・測定雰囲気：大気

作成したコーティング層の厚さは次のようにして決定した。

断熱特性を向上させるために、式 (5) のエネルギー反射率  $R$  が最大となるように材料設計を行いたい。式 (5) から、エネルギー反射率  $R$  が極大値となる条件は、次の2つの場合が考えられる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{① } 2\delta_1 = 2(m+1)\pi \\ \quad (m=0, 1, 2, \dots, n_0 > n_1 < n_2 \\ \quad \text{あるいは } n_0 < n_1 > n_2 \text{ の場合}) \\ \text{② } 2\delta_1 = 2m\pi \\ \quad (m=0, 1, 2, \dots, n_0 > n_1 > n_2 \\ \quad \text{あるいは } n_0 < n_1 < n_2 \text{ の場合}) \end{array} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

コーティング層としてTiO<sub>2</sub>膜を用いる場合を考えると、可視光の領域におけるTiO<sub>2</sub>の屈折率は2.7、波長2μmにおけるサファイア基板、ムライト基板の実測値からの屈折率がそれぞれ約1.8、1.7であったので①の  $n_0 < n_1 > n_2$  の場合に相当する。赤外線の領域においても同様に  $n_0 < n_1 > n_2$  の場合に相当すると考えられる。この時、エネルギー反射率  $R$  が極大値となる膜厚は式 (6), (7) より

$$d = \frac{(2m+1)\lambda}{4n_1} \quad (m=0, 1, 2, \dots) \dots\dots\dots (8)$$

となる。

作成した試料のコーティング層の厚さ (245nm) は、1000℃の黒体の放射強度のスペクトルの形状を考慮して1~25μmの範囲で各波長における反射率から反射量を計算し、これを積算した値が最大となるように最適化した値である。

##### 4.2 反射率の測定装置

反射率はFTIR(日本分光(株)製FTIR670Plus)と電気炉(ヒロチク(株)製: max 1500℃)を組み合わせた高温FTIR<sup>3)</sup>で測定した(図5)。リフ



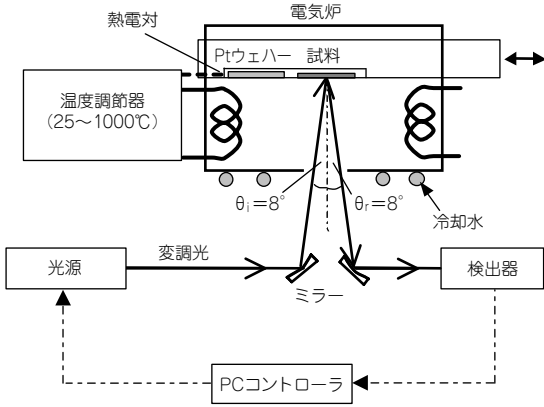


図5 室温～高温までの反射率測定装置

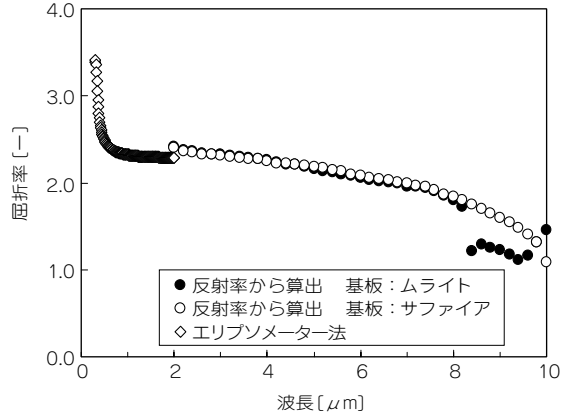


図6 TiO<sub>2</sub>コーティング層の屈折率(室温)

ァレンスにSiウェハー上にPtを成膜したPtウェハーを用いることで、室温～1000℃までの安定した測定が可能である。

装置の仕様を次に示す。

- ・温度：25～1000℃(Ptウェハー使用時)
- ・波長：1.28～25μm
- ・試料サイズ：20mm×20mm×約1mmt
- ・その他：入射，検出信号にパルス変調をかけることで試料の反射波を放射波から分離して検出できる。リファレンスであるPtウェハーと，試料を置くことができる試料台が稼動するので，高温下でリファレンスと，試料を順次測定できる

#### 4.3 コーティング層の屈折率の算出結果

4.2節の測定装置を用いて測定した反射率から式(5)を用いてコーティング層の各波長の屈折率を算出した結果を図6に示す。屈折率は2～10μmの波長範囲の結果を示した。高温FTIRの測定可能波長領域は1.28～25μmであるが，黒体の放射強度スペクトルのカバー率から10μm以下のみを考慮すれば良く，光源の特性および，算出式における近似条件から，2μm以下の値の妥当性に若干の不安があるためである。図6には，4.1節の要領で成膜したTiO<sub>2</sub>コーティング層の実測値(偏光解析法，～2μm)を併記する。

TiO<sub>2</sub>コーティング層について反射率から算出した屈折率は，エリプソメーターによる実測値と測定波長範囲が異なるものの，エリプソメーターによる実測値の延長線上にあるので，整合性が得られている。ムライト基板の場合，波長が8～10μmの範囲において，サファイア基板の場合の屈折率値と若干違いが見られたことを除けば，どちらの基板を用いても屈折率はあまり変化がなかった。基板によって屈折率が異なる波長領域があるのは，ムライト基板が多結晶であることが影響している可能性がある。つまり，結晶粒界による散乱が生じた可能性や，結晶粒子によって分極ドメインのサイズが制限されている可能性が考えられる。

以上のように，他の測定方法による実測値との比較，基板を変えた場合の測定値から判断して，屈折率を求める方法として，反射率から逆算する方法は妥当と言えそうである。

反射率から逆算する方法で求めたコーティング層の屈折率は，波長によって値が異なり，具体的には波長が長くなるほど低減すると言えた。

次に，屈折率の温度による影響を確認するために，ムライト基板に施したTiO<sub>2</sub>コーティング層について，室温(25℃)，200，600，1000℃の反射率から算出した屈折率を図7に示す。

25～600℃の屈折率は，ほとんど変化がなかったが，1000℃の屈折率は600℃以下の値と比較し

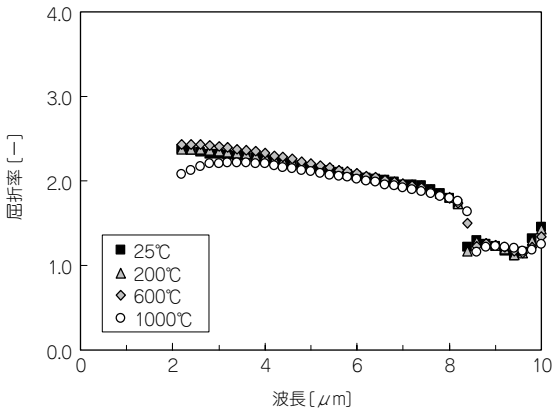


図7 TiO<sub>2</sub>コーティング層の屈折率 (温度依存性)

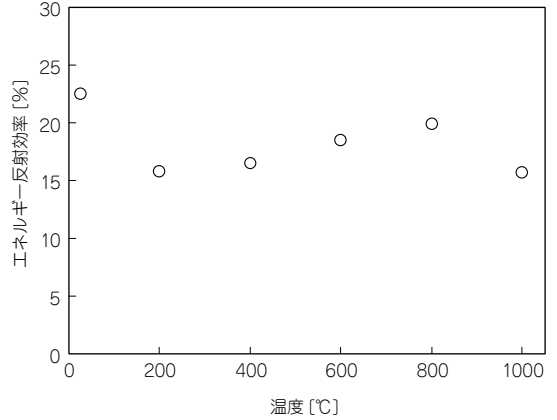


図8 TiO<sub>2</sub> (245nm) をコーティングしたムライト基板のエネルギー反射効率

て、全波長域にわたって低くなる傾向があった。特に2～5μmの短波長側で低下率が大きかった。

つまり、高温の屈折率値は室温の屈折率値と異なると言えそうである。

以上より、コーティング層の屈折率は①測定波長、②測定温度によって異なることが分かったため、赤外線を反射させることを検討するためには、目的の波長、温度における屈折率を知る必要がある。そして、屈折率を得る方法として反射率の実測値から逆算する方法が有効と考えられる。

## 5. 反射率の向上によるエネルギー反射効率の向上の推定

4章までの検討で高温、かつ赤外線領域での屈折率の測定方法が妥当であるということがほぼ確認された。この値をもとに赤外線の伝播を制御するための材料を設計し、反射率を確認していくことが可能と考えられる。

### 5.1 エネルギー反射効率の定義

本章ではこのようにして設計した材料によって反射率を向上させた場合のエネルギー反射効率を推定する。例えば特定の温度にある黒体は、波長によって強度が異なる赤外線を放射する(図1参照)。従って、エネルギー反射効率を評価する場合、各波長の反射率を、その波長での黒体の放射強度に掛ける事で反射エネルギー量

を計算し、この波長ごとの値を積算し、全反射エネルギー量を得る。この値を黒体の全放射エネルギー量で除した値をエネルギー反射効率Eと定義して評価する。

$$\begin{aligned}
 \text{[エネルギー反射効率] } E &= \frac{\{\text{[各波長の黒体放射強度]} \times \text{[各波長の反射率]}\} \text{の積算値}}{\text{[各波長の黒体放射強度の積算値]}} \\
 &\dots\dots\dots (9)
 \end{aligned}$$

### 5.2 エネルギー反射効率の計算

エネルギー反射効率の計算は次の場合について行った(図8参照)。

- ・試料：TiO<sub>2</sub> (245nm) でコーティングしたムライト基板
- ・測定(推定)温度：25, 200, 400, 600, 800, 1000℃

図8より、TiO<sub>2</sub>でコーティングしたムライト基板のエネルギー反射効率は約15%以上であった。ムライト基板のみのエネルギー反射効率は約6%であったため、TiO<sub>2</sub>でコーティングすることで9%エネルギー反射効率が向上したと言える。これは400℃の黒体の全放射エネルギーに相当する熱エネルギーが基板裏側へ放散するのを防いだのに相当する。

このようにコーティングによる熱効率の向上が可能と考えられるので、

- ①反射率が高く、高温での安定性が高いコーティング探索とその製造方法の開発
  - ②断熱特性を向上させるためのコーティングの積層構造とその製造方法の開発
  - ③高温用材料の開発のための、1000℃以上の高温での屈折率の測定方法の確立
- を達成することで断熱材の特性を向上させることが可能になると考えられる。

## 6. おわりに

今回、断熱特性を向上させるために熱の伝達媒体である赤外線の影響を、特に反射率の向上に着目して検討を開始したところ、材料設計を行うために高温で、しかも赤外線領域での屈折率を知る必要があることが分かった。しかしながら、現行の測定方法では容易に得られない値であることも分かった。そこで高温で、しかも赤外線領域で反射率を実測し、Maxwellの電磁波方程式を基にした式から屈折率を算出する手法を採用することとした。

今回、検討した結果、実測した反射率から屈折率を逆算する方法に妥当性があることがほぼ確認された。実際にTiO<sub>2</sub>コーティング層の屈折率を算出したところ、目的の波長、温度によって屈折率が異なることが確からしく、材料設計を行うた

めには目的に応じて屈折率を実際に求める必要があることが分かった。

さらに、コーティングを行うことで断熱特性が向上する可能性を示すことができた。

今回の検討では、可能性を示せたに過ぎない。今後、測定数を増やすなどして屈折率の測定方法の信頼性を向上させるとともに、断熱効率を向上させる方法を検討していく予定である。

## 参考文献

- 1) 堀江鋭二監修, “セラミックファイバと断熱施工”, 省エネルギーセンター (1985)
- 2) K. Matsumura et al., Adv. Eng. Mater., 5 (4) 2003, pp. 226-228
- 3) T. Naganuma et al., Acta Mater., 52 (2004), pp. 5645-5653
- 4) Y. Kagawa et al., Am. Ceram. Soc., Bull., 82 (11) 2003, pp. 9301-9305
- 5) 高重正明, “物質構造と誘電体入門”, 裳華房 (2003)
- 6) 松本弘一編, “光測定器ガイド”, オプトロニクス社 (2004)

## 筆者紹介



**小野寺正剛**

浜松研究所 研究部門 (無機)