

# 銀ナノ平板粒子を用いた近赤外反射材料の開発

清都 尚治\*, 白田 真也\*, 谷 武晴\*, 納谷 昌之\*, 鎌田 晃\*

## Development of a Near-infrared Reflective Film Using Disk-shaped Silver Nanoparticles

Naoharu KIYOTO\*, Shinya HAKUTA\*, Takeharu TANI\*,  
Masayuki NAYA\*, and Kou KAMADA\*

### Abstract

FUJIFILM Corporation has developed a novel near-infrared reflective film using disk-shaped silver nanoparticles. We estimated the best shape and arrangement of the silver nanodisks to reflect near-infrared rays by simulation. In order to form an optimum structure, we applied the technology which has been used to form silver halide tabular grains in photographic film. Moreover, we have developed the coating technology to make a uniform layer of silver nanodisks that reflect near-infrared rays effectively.

### 1. はじめに

近年高まっている省エネ需要に応えるため、遮熱フィルムが注目されている。遮熱フィルムは窓に貼って、赤外光をカットし、冷房負荷を下げるができる材料である。われわれは銀ナノ平板粒子を用いて、遮熱フィルムに応用可能な新たな近赤外反射材料を開発した<sup>1)~4)</sup>(Fig. 1)。

遮熱フィルムとして特に最近市場で求められているのは、可視光透過率が高く、赤外光をより多くカットする材料である。Fig. 2に太陽光のエネルギースペクトルを示す。太陽エネルギーの約半分は赤外光である。太陽光が出す赤外光のなかでも特に近赤外領域(波長800~

1,100nm)のエネルギーが大きいため、市場からは近赤外光を遮蔽する材料が求められている。また、赤外光を遮蔽する材料のなかでも吸収材料は吸収した熱の一部が室内に放射されて効率が悪いので、反射材料の方が好ましい。

現在市販されている遮熱フィルムのなかには近赤外反射材料を用いているものがあるが、球面追従性や電波透過性などの問題をかかえていた。そこで、両問題を同時に解決するため、われわれは新たな近赤外反射材料を開発した。

本報告ではシミュレーションから予想した好ましい構造、その構造を作製するために開発した新技術、近赤外反射材料を使用した遮熱フィルムの性能について報告する。

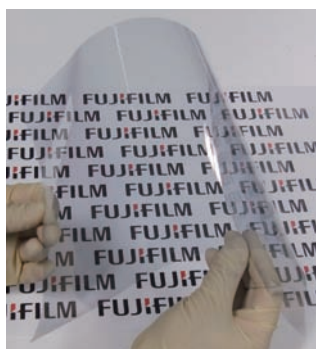


Fig. 1 Near-infrared reflective film using silver nanodisks.

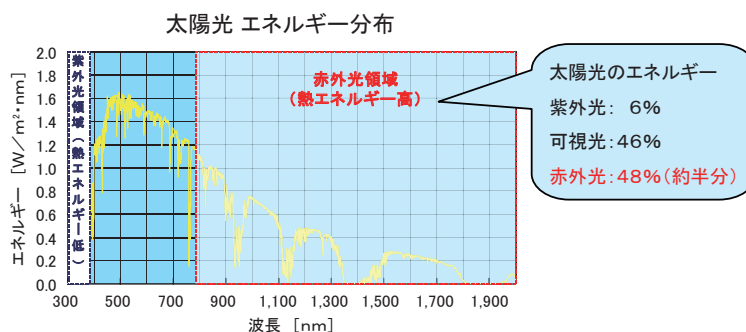


Fig. 2 Solar energy distribution.

本誌投稿論文(受理2012年12月13日)

\*富士フイルム(株)R&D統括本部  
先端コア技術研究所  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*Frontier Core-Technology Laboratories  
Research & Development Management Headquarters  
FUJIFILM Corporation  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193,  
Japan

## 2. 銀ナノ平板粒子配置のメタマテリアルによる近赤外反射構造の設計

所望の特性を発現する構造として、われわれは局在プラズモン共鳴の原理に基づくメタマテリアルに注目した。局在プラズモン共鳴は、金属中の自由電子が、光の電場の振動に共鳴して集団運動する現象である。共鳴周波数の付近では、光が強く吸収、散乱される。局在プラズモン共鳴の周波数や散乱光の特性は、金属微細構造のサイズや形状、そして配列状態によって制御することが可能であるため、ナノ構造によって特異な光特性を人工的に実現するメタマテリアルの中心的技術となっている。プラズモン共鳴は電気抵抗が低い貴金属で生じやすく、なかでも銀は、あらゆる金属のなかで、最も強いプラズモン共鳴を起こす材料として知られている。以上の観点から、われわれは銀のナノ構造を用いて、近赤外光のみを反射し、可視光や電波に対しては透明な性質を持つメタマテリアルの実現を目指した。

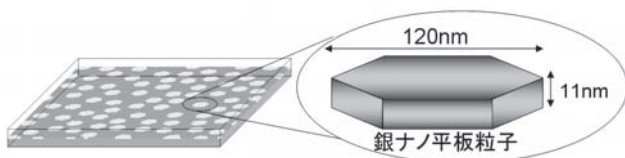


Fig. 3 Best formation and arrangement of silver nanodisks estimated by simulation.

ナノ微粒子の形状や配列によって決まる光散乱などの特性を正確に予測するため、電磁場光学の数値計算手法である、FDTD (Finite Difference Time Domain) 法を用いた。シミュレーションによる検討を行なった結果、Fig. 3に示すような銀ナノ平板粒子を石畳状に並べることができれば、目標とする特性を実現できることを見出した。以下に好ましい構造について詳細に説明する。

銀ナノ平板粒子の形状は共鳴波長を制御する上で重要なパラメーターである。球形の銀粒子が可視光に共鳴を持つのに対して、平板状の粒子とすることで、アスペクト比 (円相当径/厚み) の調整によって、可視から赤外まで、共鳴波長を比較的大きく変えることができる<sup>5)</sup>。Fig. 4に平板状の銀粒子に対してアスペクト比を変えて消失断面積を計算した例を示す。この結果、アスペクト比約10以上の平板粒子を用いれば赤外領域に共鳴を持たせることができることがわかる。

銀ナノ平板粒子の分布状態は反射を制御する上で重要なパラメーターである。Fig. 5に銀ナノ平板粒子が厚み

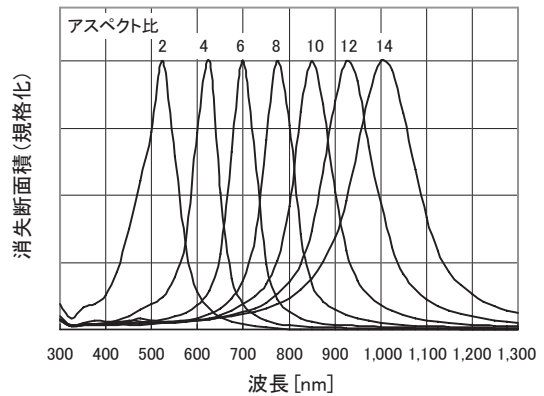


Fig. 4 Resonance wavelength variation according to the aspect ratio of silver nanodisks.

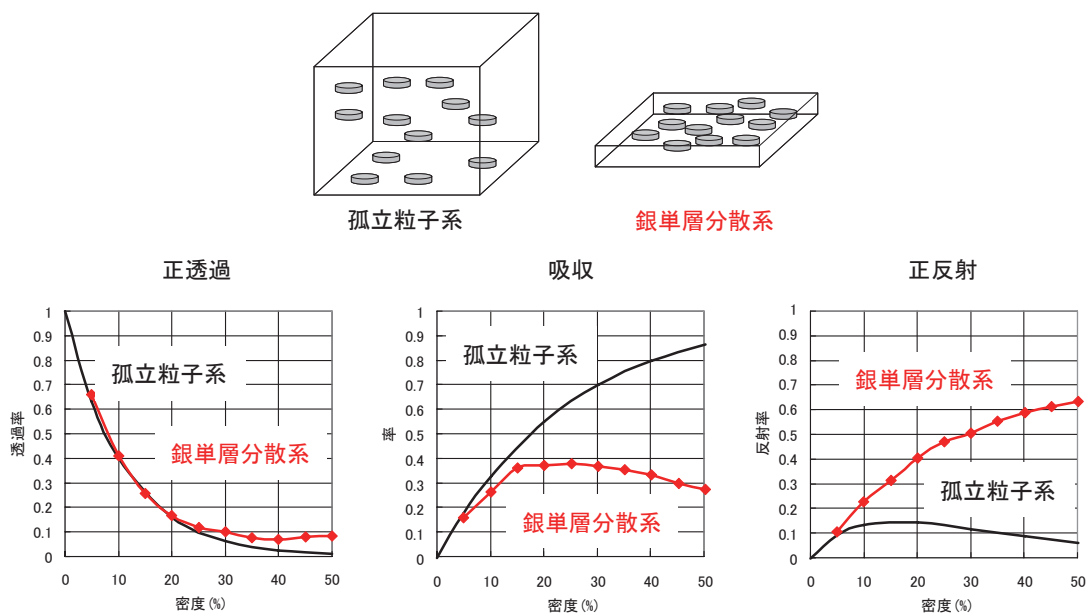


Fig. 5 Spectra of isolated dispersion and monolayer dispersion.

方向に広く分布した「孤立粒子系」と銀ナノ平板粒子が同一平面上に存在する「銀単層分散系」それぞれで発現する光学特性のシミュレーション結果の比較を示す。ここで示す特性は、プラズモン共鳴の中心値として設計した900nmにおけるものである。これらの結果より、「孤立粒子系」の分布状態では、共鳴状態のエネルギーの散逸は吸収が支配的であり、「銀単層分散系」の分布状態では、共鳴時のエネルギー散逸に対して反射の割合が大きくなることがわかる。銀ナノ平板微粒子が同一平面状に密に配置されることにより、プラズモン共鳴が複数のナノ微粒子にまたがる大きな領域の電磁場振動となり、それによって光の電磁波を外に放出しやすくなること、このような現象が生じる原因と考えられる。

これらの、ナノフォトニクスの見解に基づいたシミュレーションの結果より、可視光高透過性と近赤外光高反射の両立を実現するために以下の構造が最適であると結論した。

- ①銀ナノ平板粒子が同一平面上に適切な密度で並んだ膜であること。
- ②銀ナノ平板粒子の形状が、厚み11nm、円相当径120nmであること。
- ③銀の面積充填率が35%であること。

### 3. 近赤外反射材料作製

当初シミュレーションから導き出した最適構造を作り、しかも量産化することは難易度が高いことと考へていた。しかし、写真フィルムの技術を応用することによって目標のフィルムを作ることに成功した。

写真フィルムの技術のなかには、平板状のハロゲン化銀粒子を形成し、その粒子を塗布で面配向させる技術がある。この技術を応用して銀ナノ平板粒子を形成し、適切な密度で平面配向させた構造膜が作れないか検討した。

銀ナノ平板粒子の形成においては、ハロゲン化銀も銀も同じ結晶系であるため、同じような思想で平板粒子を作ることができた。作成方法のフローをFig. 6に示す。

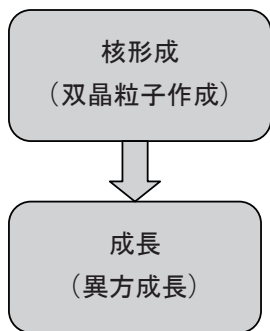


Fig. 6 Flow of silver nanodisk formation.

まず核形成工程条件を整えて銀の双晶粒子を作製する。もともと、双晶粒子は異方成長性があるため、平板粒子に成長しやすい。さらに成長工程についても異方成長性が高い条件で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11nm、円相当径120nmの銀ナノ平板粒子を作製することに成功した。

このようにして得られた銀ナノ平板粒子をただ塗布するだけではFig. 7のように銀ナノ平板粒子が塗布膜中でバラバラの向きになってしまい、塗布膜の反射率が低い。これは銀ナノ平板粒子が厚み方向に広く分布した「孤立粒子系」と同じ状態になっているためと考えられる。塗布を特定の条件で行なうことによって、銀ナノ平板粒子が重なることなく、石畳状に並べることができた (Fig. 8)。

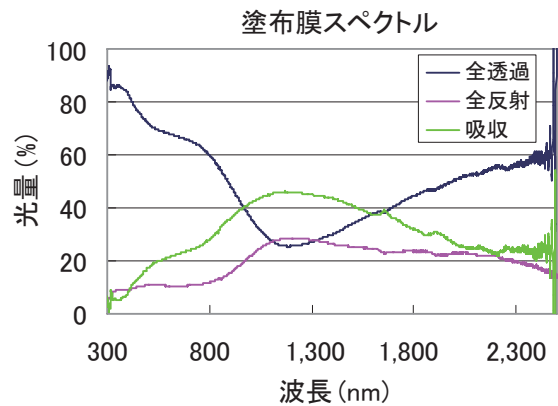
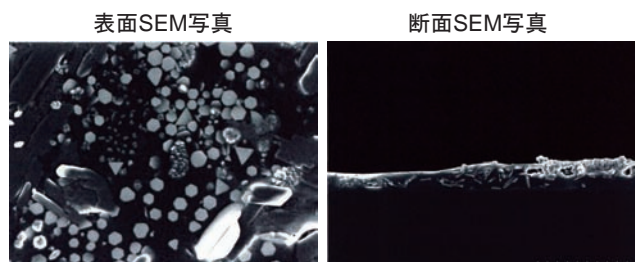


Fig. 7 SEM pictures and spectrum of coating film (before using coating technology).

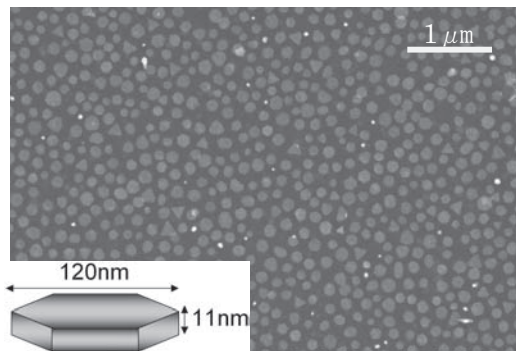


Fig. 8 SEM picture of coating film.

Fig. 9は、この塗布フィルムのスペクトル性能である。光学シミュレーションと実測結果はよい一致をしており、可視光高透過性と近赤外光高反射性を実現している。

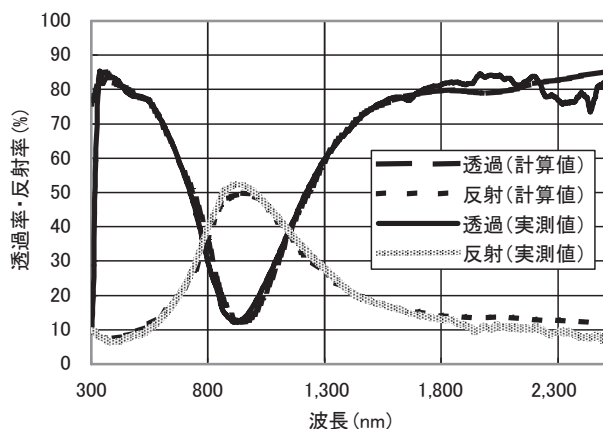


Fig. 9 Experimental and calculated spectra.

#### 4. 近赤外反射材料の特徴

この近赤外反射材料の特徴を下記に示す。

- ① IR 反射：遮蔽ピークには、吸収と同時に反射成分が大きく含まれる
- ② 電波透過性：KEC法測定にて0.2dB未満
- ③ 遮蔽ピークの視野角依存シフトがない
- ④ 曲面追従性良好

#### 5. 建材用遮熱フィルムへの応用

このようにして開発した近赤外反射材料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6.5℃低くなるという実証結果が得られた。また、近赤外反射材料を使用した遮熱フィルムを貼った部屋と貼らなかった部屋を作り、エアコンの消費電力を調べる実験をしたところ、エアコンの消費電力をピーク時で15%カットできることを確認した。

この近赤外反射材料を用いたフィルムは建材用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. まとめ

光学シミュレーションにより、透明で、かつ近赤外領域の選択反射を出せる膜構造を算出した。そしてシミュレーションで求めた最適構造の銀ナノ平板粒子配列膜を実際に塗布で作ることに成功し、その膜はシミュレーションで予想したとおり近赤外に反射する性質を持つことを示した。

#### 参考文献

- 1) 富士フイルム(株). Polyfile. **49** (581), 32-33 (2012).
- 2) 白田真也, 谷武晴, 清都尚治, 鎌田晃, 納谷昌之. 銀ナノディスク単層分散構造による波長選択遮蔽膜. 第59回応用物理学関係連合講演会予稿集. 18a-B11-2 (2012).
- 3) 清都尚治, 白田真也, 鎌田晃. 銀平板粒子を用いた近赤外反射材料の開発. 日本写真学会誌. **75** (2), 158 (2012).
- 4) 富士フイルム(株). 松並由木, 清都尚治, 白田真也, 谷武晴, 納谷昌之, 鎌田晃. 特開2011-118347. 2011-6-16.
- 5) Jin, R. et al. Nature, **425**, 487 (2003).