



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112005135 B

(45) 授权公告日 2022. 02. 08

(21) 申请号 201980022239.X

(22) 申请日 2019.03.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112005135 A

(43) 申请公布日 2020.11.27

(30) 优先权数据
2018-065524 2018.03.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.09.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/013285 2019.03.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/189418 JA 2019.10.03

(73) 专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 安田英纪

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 张志楠 褚瑶杨

(51) Int.Cl.
G02B 5/22 (2006.01)
G02B 5/26 (2006.01)

(56) 对比文件
JP H0713018 A, 1995.01.17
US 2015338175 A1, 2015.11.26
US 2015338175 A1, 2015.11.26
WO 2011152147 A1, 2011.12.08
CN 102050584 A, 2011.05.11
CN 103814310 A, 2014.05.21

审查员 张苗

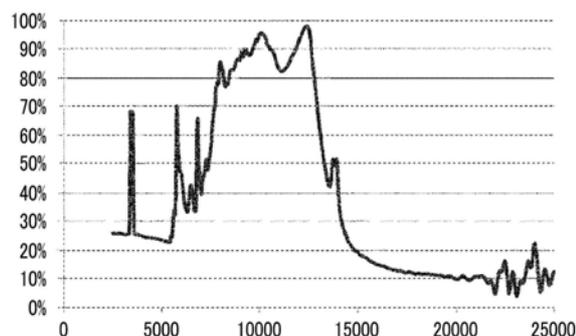
权利要求书1页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

波长选择吸收材料、红外传感器、波长选择光源及辐射冷却系统

(57) 摘要

本发明提供一种波长选择吸收材料,其依次具备:基材;反射层;高折射率层,相对于波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的红外光的折射率 n 为3.0以上,并且厚度 d 为 $30\text{nm}\sim 1,000\text{nm}$,包含粘合剂及扁平状金属粒子;及红外吸收层,在波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 处具有极大吸收波长,上述折射率 n 与上述厚度 d 的乘积 $n\times d$ 超过1000且小于4875。



1. 一种波长选择吸收材料,其依次具备:
基材;
反射层;
高折射率层,该高折射率层相对于波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的红外光的折射率 n 为3.0以上,并且厚度 d 为 $30\text{nm}\sim 1,000\text{nm}$,包含粘合剂及扁平状金属粒子;及
红外吸收层,在波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 处具有极大吸收波长,
所述折射率 n 与所述厚度 d 的乘积 $n\times d$ 超过1000且小于4875,
其中,所述“乘积 $n\times d$ ”中的厚度 d 的单位为 nm 。
2. 根据权利要求1所述的波长选择吸收材料,其中,
所述红外吸收层包含在波长 $8\mu\text{m}\sim$ 波长 $13\mu\text{m}$ 处具有极大吸收波长的粒子。
3. 根据权利要求2所述的波长选择吸收材料,其中,
所述粒子在波长 $8\mu\text{m}\sim$ 波长 $13\mu\text{m}$ 的范围具有因声子振动而产生的剩余射线带。
4. 根据权利要求2或3所述的波长选择吸收材料,其中,
所述粒子包含 SiO_2 粒子、 SiC 粒子或 SiN 粒子。
5. 根据权利要求2或3所述的波长选择吸收材料,其中,
所述粒子的体积含量相对于整个所述红外吸收层为1体积%~50体积%。
6. 根据权利要求1至3中任一项所述的波长选择吸收材料,其中,
所述扁平状金属粒子的平均粒径除以平均厚度而得的值为5以上,
所述扁平状金属粒子的主平面相对于所述高折射率层的表面在 $0^\circ\sim 30^\circ$ 的范围内面取向,
所述扁平状金属粒子在所述高折射率层中的体积分数为30体积%以上,
所述扁平状金属粒子层叠有2层以上。
7. 根据权利要求1至3中任一项所述的波长选择吸收材料,其中,
所述扁平状金属粒子至少包含银。
8. 根据权利要求1至3中任一项所述的波长选择吸收材料,其中,
所述扁平状金属粒子的主平面的形状为六边形以上的多边形或圆形状。
9. 一种红外传感器,其具备权利要求1至8中任一项所述的波长选择吸收材料。
10. 一种波长选择光源,其具备权利要求1至8中任一项所述的波长选择吸收材料。
11. 一种辐射冷却系统,其具备权利要求1至8中任一项所述的波长选择吸收材料。

波长选择吸收材料、红外传感器、波长选择光源及辐射冷却系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种波长选择吸收材料、红外传感器、波长选择光源及辐射冷却系统。

背景技术

[0002] 近年来,在红外传感器、波长选择光源或辐射冷却系统等的用途中,需要具有波长选择吸收性的波长选择吸收材料。

[0003] 例如,在日本特开昭58-083168号公报中记载有一种辐射冷却器,其特征在于,包括:隔热容器,导入有被冷却体并除了一部分以外对被冷却体从外部进行隔热;及热辐射体,覆盖上述隔热容器的露出部,上述热辐射体由传导层和选择辐射层形成,所述传导层由与被冷却体电接触并且反射率及导热率高的金属构成,所述选择辐射层由被上述传导层包覆并包含在外光中的光能小的波长区域中具有高的辐射率并且在其他被波长区域中具有高的透射率的 $\text{CoCr}_2\text{O}_7/\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Bi}_3\text{N}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{K}_2\text{BO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ 等2层结构的无机材料或氟乙烯-偏二氟乙烯共聚物、聚氧丙烯、偏二氟乙烯、聚丙烯或四氟化共聚物等单层结构的有机材料构成,在上述特定波长区域中进行外光的光能吸收及进行从被冷却体的热辐射,并且在除特定波长区域以外的波长区域反射外光并冷却被冷却体。

[0004] 并且,在“Aaswath P.Raman,Marc Abou Anoma,Linxiao Zhu,Eden Rephaeli and Shanhui Fan,Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight,Nature,515,540-544,2014”中记载有在硅基板上层叠钛、银、 SiO_2 及 HfO_2 而成的波长选择吸收膜。

发明内容

[0005] 发明要解决的技术课题

[0006] 本发明人等在日本特开昭58-083168号公报中所记载的辐射冷却器及“Aaswath P.Raman,Marc Abou Anoma,Linxiao Zhu,Eden Rephaeli and Shanhui Fan,Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight,Nature,515,540-544,2014”中所记载的波长选择吸收膜中,发现了尤其长波长侧(比 $13\mu\text{m}$ 长波长侧)的吸收率高,波长的选择性低。

[0007] 本发明所涉及的实施方式所要解决的课题为提供一种波长选择吸收性优异的波长选择吸收材料、具备上述波长选择吸收材料的红外传感器、波长选择光源及辐射冷却系统。

[0008] 用于解决技术课题的手段

[0009] 用于解决上述课题的手段包括以下方式。

[0010] <1>一种波长选择吸收材料,其依次具备:

[0011] 基材;

[0012] 反射层;

- [0013] 高折射率层,相对于波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的红外光的折射率 n 为3.0以上,并且厚度 d 为 $30\text{nm}\sim 1,000\text{nm}$,包含粘合剂及扁平状金属粒子;及
- [0014] 红外吸收层,在波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 处具有极大吸收波长,
- [0015] 上述折射率 n 与上述厚度 d 的乘积 $n\times d$ 超过1000且小于4875。
- [0016] <2>根据上述<1>所述的波长选择吸收材料,其中,
- [0017] 上述红外吸收层包含在波长 $8\mu\text{m}\sim$ 波长 $13\mu\text{m}$ 处具有极大吸收波长的粒子。
- [0018] <3>根据上述<2>所述的波长选择吸收材料,其中,
- [0019] 上述粒子在波长 $8\mu\text{m}\sim$ 波长 $13\mu\text{m}$ 的范围具有因声子振动而产生的剩余射线带(reststrahlen band)。
- [0020] <4>根据上述<2>或<3>所述的波长选择吸收材料,其中,
- [0021] 上述粒子包含 SiO_2 粒子、 SiC 粒子或 SiN 粒子。
- [0022] <5>根据上述<2>至<4>中任一项所述的波长选择吸收材料,其中,
- [0023] 上述粒子的体积含量相对于整个上述红外吸收层为1体积%~50体积%。
- [0024] <6>根据上述<1>至<5>中任一项所述的波长选择吸收材料,其中,
- [0025] 上述扁平状金属粒子的平均粒径除以平均厚度而得的值为5以上,上述扁平状金属粒子的主平面相对于上述高折射率层的表面在 $0^\circ\sim 30^\circ$ 的范围内面取向,上述扁平状金属粒子的上述高折射率层中的体积分数为30体积%以上,上述扁平状金属粒子层叠有2层以上。
- [0026] <7>根据上述<1>至<6>中任一项所述的波长选择吸收材料,其中,
- [0027] 上述扁平状金属粒子至少包含银。
- [0028] <8>根据上述<1>至<7>中任一项所述的波长选择吸收材料,其中,
- [0029] 上述扁平状金属粒子的主平面的形状为六边形以上的多边形或圆形状。
- [0030] <9>一种红外传感器,其具备上述<1>至<8>中任一项所述的波长选择吸收材料。
- [0031] <10>一种波长选择光源,其具备上述<1>至<8>中任一项所述的波长选择吸收材料。
- [0032] <11>一种辐射冷却系统,其具备上述<1>至<8>中任一项所述的波长选择吸收材料。
- [0033] 发明效果
- [0034] 根据本发明所涉及的实施方式,提供一种波长选择吸收性优异的波长选择吸收材料、具备上述波长选择吸收材料的红外传感器、波长选择光源及辐射冷却系统。

附图说明

- [0035] 图1是表示扁平状金属粒子的一例的示意图。
- [0036] 图2是表示扁平状金属粒子的另一例的示意图。
- [0037] 图3是表示包含扁平状金属粒子20的高折射率层12的一例的概略剖视图。
- [0038] 图4是表示实施例中的波长选择吸收材料E2的吸收光谱的曲线图。

具体实施方式

[0039] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下所记载的构成要件的说明有时会基于本发明的代表性实施方式而进行,但本发明并不限于这种实施方式。

[0040] 一边参考附图一边进行说明,但有时省略符号。

[0041] 在本发明中,使用“~”表示的数值范围是指包括“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0042] 在本发明中阶段性地记载的数值范围中,以一个数值范围记载的上限值或下限值可以置换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本发明中所记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值可以置换为实施例所示的值。

[0043] 在本发明中,“工序”这一用语不仅是独立的工序,即使在与其它工序不能明确区分的情况下,若能实现工序的预期目的,则也包含在本用语中。

[0044] 在本发明中,当层中存在与各成分对应的多种物质时,除非另有说明,否则红外线吸收层等层中的各成分的量是指存在于层中的上述多种物质的合计量。

[0045] 在本发明中,除非另有说明,否则聚合物成分中的分子量是将四氢呋喃(THF)作为溶剂时通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)或数均分子量(Mn)。

[0046] 另外,在本发明中,优选方式的组合是更优选的方式。

[0047] (波长选择吸收材料)

[0048] 本发明所涉及的波长选择吸收材料依次具备:基材;反射层;高折射率层,相对于波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的红外光的折射率 n 为3.0以上,并且厚度 d 为 $30\text{nm}\sim 1,000\text{nm}$,包含粘合剂及扁平状金属粒子;及红外吸收层,在波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 处具有极大吸收波长,上述折射率 n 与上述厚度 d 的乘积 $n\times d$ 超过1000且小于4875。

[0049] 如上所述,作为表示以往的波长选择吸收性的波长选择吸收材料而已知的、由 $\text{CoCr}_2\text{O}_7/\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Bi}_3\text{N}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{K}_2\text{BO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ 等2层结构的无机材料或氟乙烯-偏二氟乙烯共聚物、聚氧丙烯、偏二氟乙烯、聚丙烯或四氟化共聚物等的单层结构的有机材料构成的选择辐射层、或在硅基材上层叠共计9层的分别由钛、银、二氧化硅、氧化铪产生的层而成的波长选择吸收材料中,存在波长选择吸收性低的问题点。

[0050] 因此,本发明人等进行了深入研究的结果,发现了本发明所涉及的波长选择吸收材料的波长选择吸收性优异。

[0051] 在本发明中,波长选择吸收性优异是指波长 $8\mu\text{m}\sim$ 波长 $13\mu\text{m}$ 处的平均吸收率为70%以上,波长 $5\mu\text{m}\sim$ 波长 $8\mu\text{m}$ 及波长 $13\mu\text{m}\sim$ 波长 $25\mu\text{m}$ 处的平均吸收率为40%以下。

[0052] 在本发明所涉及的波长选择吸收材料中,波长选择吸收性优异的原因如下推测。

[0053] 通过具备相对于波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的红外光的折射率 n 为3.0以上的高折射率层及在波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 处具有极大吸收波长的红外吸收层,在与高折射率层的反射层相反的一侧的高折射率层与红外吸收层的界面,由于折射率差引起的表面反射变大。认为在基于上述反射的反射光与位于高折射率层的一个面上的反射层之间产生法布里-珀罗共振。即,认为高折射率层本身成为法布里-珀罗共振器。

[0054] 并且,通过将高折射率层的厚度 d 设为 $30\text{nm}\sim 1,000\text{nm}$,并且将折射率 n 与厚度 d 的乘积 $n\times d$ 设为超过1,000且小于4,875nm,包括在 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的波长范围内的红外光中,在特

定的波长中产生法布里-珀罗共振,因此在 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的波长范围中能够选择性地吸收特定波长的红外光,并且认为波长选择吸收性优异。

[0055] 并且,本发明所涉及的波长选择吸收材料具有上述红外吸收层,因此吸收波长光谱的矩形度容易上升,并且容易获得波长选择吸收性优异的波长选择吸收材料。

[0056] 通过具有红外吸收层来提高上述矩形度的机理尚不清楚,但是可以认为是由于层间的干涉及近场相互作用的协同作用所致。

[0057] 此外,本发明所涉及的波长选择吸收材料由于高折射率层的折射率大为3.0以上,因此能够缩短法布里-珀罗共振的共振器长度,容易获得角度依赖性小的波长选择吸收材料。

[0058] 波长选择吸收材料的角度依赖性小是指相对于入射到波长选择吸收材料的红外光的角度的变化,所吸收的红外光的波长的变化小。

[0059] 并且,本发明所涉及的波长选择吸收材料能够构成反射层、高折射率层及红外吸收层这3层和极其单纯的结构且表示波长选择吸收性的波长选择吸收材料,因此认为生产率优异。

[0060] <高折射率层>

[0061] 本发明所涉及的波长选择吸收材料包括相对于波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的红外光的折射率为3.0以上且厚度为 $30\text{nm}\sim 1,000\text{nm}$ 的高折射率层。

[0062] (折射率)

[0063] 相对于高折射率层的波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的红外光的折射率为3.0以上,从红外线吸收能的观点考虑,优选为5.0以上,更优选为7.0以上。

[0064] 折射率的上限并无特别限定,优选为50以下,更优选为30以下。

[0065] 关于上述折射率,使用傅里叶变换红外分光光度计(FTIR)测定光谱反射率及光谱透射率,并根据多重反射理论及菲涅耳干涉理论来计算。折射率作为在波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的波长范围内每隔 $1\mu\text{m}$ 进行了测定的结果的算数平均值来求出。并且,在 25°C 下进行测定。

[0066] (厚度)

[0067] 高折射率层的厚度(膜厚)为 $30\text{nm}\sim 1,000\text{nm}$ 。

[0068] 并且,本发明所涉及的波长选择吸收材料形成与高折射率层的厚度相应的法布里-珀罗共振器,并引起波长选择吸收。因此,为了通过本发明所涉及的波长选择吸收材料吸收特定波长的红外线,需要根据波长来测定高折射率层的厚度。

[0069] 当欲吸收波长 λ 的红外线时,将成为高折射率层的厚度 d 与折射率 n 的乘积的光路长度 $n\times d$ 优选设为满足下述式1的值,更优选设为满足下述式2的值。

[0070] [数式1]

$$[0071] \quad \frac{1}{8}\lambda < n \times d < \frac{3}{8}\lambda \quad \text{式1}$$

[0072] 式1中, λ 表示要吸收的红外线的波长,并且为 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 中特定的波长。 λ 及 d 的单位为 nm 。并且,折射率 n 为波长 λ 处的高折射率层的折射率,使用傅里叶变换红外分光光度计(FTIR)测定光谱反射率及光谱透射率,并根据多重反射理论及菲涅耳干涉理论来计算。

[0073] 例如,折射率 n 为5.0、要吸收的红外线的波长为 $10\mu\text{m}$ ($10,000\text{nm}$)时,高折射率层的厚度 d 优选设为 250nm 以上且 750nm 以下。

[0074] 从波长选择吸收性的观点考虑,本发明所涉及的波长选择吸收材料需要在波长 $8\mu\text{m}$ ~波长 $13\mu\text{m}$ 中的任一波长中满足上述式1,因此 $n \times d$ 超过1,000 ($8,000\text{nm} \times 1/8$)且小于4,875 ($13,000 \times 3/8$)。

[0075] [数式2]

$$[0076] \quad \frac{3}{16}\lambda < n \times d < \frac{5}{16}\lambda \quad \text{式2}$$

[0077] 式2中, λ 、 d 及 n 与式1中的 λ 、 d 及 n 含义相同,优选方式也具有相同含义。

[0078] 本发明所涉及的波长选择吸收材料优选在波长 $8\mu\text{m}$ ~波长 $13\mu\text{m}$ 中的任一波长处满足上述式2。即, $n \times d$ 优选超过1,500 ($8,000\text{nm} \times 3/16$)且小于4062.5 ($13,000\text{nm} \times 5/16$)。

[0079] 并且,从提高角度依赖性的观点考虑,厚度 d 优选较薄。即,通过将折射率 n 设计得高,而厚度 d 设计得薄,可获得角度依赖性优异的波长选择吸收材料。

[0080] 并且,本发明中的高折射率层中,只要相对于波长 $8\mu\text{m}$ ~ $13\mu\text{m}$ 的红外光的折射率为3.0以上,则并无特别限定,但是优选为将上述扁平状金属粒子的平均粒径除以平均厚度而得的值为5以上,上述扁平状金属粒子的主平面相对于上述高折射率层的表面在 $0^\circ \sim 30^\circ$ 的范围内面取向,上述扁平状金属粒子在高折射率层中的体积分数为30体积%以上,上述扁平状金属粒子层叠2层以上。以下,将上述方式中的高折射率层也称为“特定高折射率层”。

[0081] 特定高折射率层能够通过液相成膜而成膜,因此认为当本发明所涉及的波长选择吸收材料包括特定高折射率层时,生产率更优异。

[0082] 特定高折射率层包含粘合剂及扁平状金属粒子。当扁平状金属粒子的粒径及厚度比红外光充分小时,能够将特定高折射率层中的折射率通过有效介质近似替换为实际有效的均质膜来进行考虑。

[0083] 认为上述均质膜的折射率依赖于特定高折射率层中所包含的扁平状金属粒子的极化。即,认为通过加大扁平状金属粒子的极化,能够加大均质膜的折射率。

[0084] 在此,本结构中所使用的扁平状金属粒子中存在大量的自由电子,因此因入射电场而容易在自由电子的分布中产生大的偏差,与使用了非金属粒子的情况相比极化增大。

[0085] 此外,在本结构中,将上述扁平状金属粒子的平均粒径除以平均厚度而得的值为5以上,上述扁平状金属粒子的主平面相对于特定高折射率层的表面在 $0^\circ \sim 30^\circ$ 的范围进行面取向。认为通过该扁平状粒子的面取向,对入射光显示更大的极化。

[0086] 另外,通过这种扁平状金属粒子在高折射率层中的体积分数为30体积%以上,能够进一步加大折射率。

[0087] 并且,认为通过层叠有2层以上的扁平状金属粒子,在膜内的光路长度增大,容易产生入射光与高折射率层的相互作用,因此容易形成折射率高的特定高折射率层。

[0088] (扁平状金属粒子)

[0089] 高折射率层含有扁平状金属粒子。

[0090] -形状-

[0091] 扁平状金属粒子为具备对置的2个主平面的粒子,作为该主平面的形状,并无特别限定,例如可列举八边形、六边形、三角形、圆形等。在这些之中,从提高红外线的透射率的观点考虑,优选主平面的形状为六边形以上的多边形或圆形。

[0092] 本发明中,圆形是指具有后述的扁平状金属粒子的平均圆当量直径的50%以上的

长度的边的个数在每1个扁平状金属粒子中为0个的形状。作为圆形的扁平状金属粒子,只要为使用透射型电子显微镜(TEM)从主平面的上方观察扁平状金属粒子时无角且为圆形,则并无特别限制。

[0093] 本说明书中,六边形是指具有后述的扁平状金属粒子的平均圆当量直径的20%以上的长度的边的个数在每1个扁平状金属粒子中为6个的形状。另外,关于其他多边形也相同,每1个扁平状金属粒子中,通过具有扁平状金属粒子的平均圆当量直径的20%以上的长度的边的个数来限定形状。作为六边形的扁平状金属粒子,只要为使用透射型电子显微镜(TEM)从主平面的上方观察扁平状金属粒子时为六边形,则并无特别限制,能够根据目的适当选择,例如可以为六边形的角为锐角的形状,也可以为钝角的形状,但是从能够减少可见光区域的吸收的观点而言,优选为具有至少1个钝角的形状,更优选为6个所有的角为钝角。作为钝角的角度并无特别限制,能够根据目的适当选择。

[0094] 并且,关于六边形的角,角也可以钝。角钝是指角的顶点呈带圆的形状的状态,而不是角由2个直线形成。作为角钝的程度并无特别限制,能够根据目的适当选择。

[0095] -平均粒径(平均圆当量直径) -

[0096] 圆当量直径以具有与各个粒子的投影面积相等的面积的圆的直径来表示。各个粒子的投影面积能够通过测定在电子显微镜照片上的面积并以摄影倍率进行校正的公知的方法来获得。例如,如图1及图2所示,扁平状金属粒子20的圆当量直径D根据从主平面的上方观察扁平状金属粒子时的投影面积求出。并且,平均粒径(平均圆当量直径)通过获得200个扁平状金属粒子的圆当量直径D的粒径分布(粒度分布)并计算算术平均来获得。

[0097] 上述平均粒径并无特别限制,优选为50nm~2,000nm,更优选为70nm~1,500nm,进一步优选为100nm~1,000nm。

[0098] -平均厚度及纵横比 -

[0099] 扁平状金属粒子的平均厚度优选为50nm以下,更优选为2nm~25nm,尤其优选为4nm~15nm。

[0100] 粒子厚度T相当于扁平状金属粒子的主平面间距离,例如如图1及图2所示。粒子厚度T能够利用透射型电子显微镜(TEM)来进行测定。

[0101] 作为基于TEM的平均粒子厚度的测定方法,可列举如下方法等:对包含扁平状金属粒子的膜实施基于碳蒸镀、金属蒸镀的涂覆处理,通过聚焦离子束(FIB)加工来制作截面切片,使用TEM观察该截面,由此进行粒子的厚度测定。扁平状金属粒子的平均厚度通过计算200个扁平状金属粒子的厚度的算术平均来获得。

[0102] 将扁平状金属粒子的平均粒径D除以平均厚度T而得的值D/T(也称为“纵横比”。)优选为5以上。纵横比的优选范围只要为5以上,则并无特别限制,能够根据目的适当选择,但从高折射率与入射光的散射损失的权衡的观点考虑,优选为5~100,更优选为5~60。

[0103] 若纵横比为5以上,则能够获得高折射率,若在100以内,则还能够抑制入射光的散射损失。

[0104] 关于从上方向观察粒子时的主平面上的最大长度与最小长度之比并无特别限制,能够根据目的适当选择,但是从抑制折射率的各向异性的观点考虑,优选为10以下。

[0105] -面取向 -

[0106] 在特定高折射率层中,扁平状金属粒子的主平面相对于特定高折射率层的表面在

0°~30°的范围进行面取向。

[0107] 以下,使用图3进行说明。

[0108] 图3是表示在本发明所涉及的特定高折射率层中包含扁平状金属粒子20的高折射率层12的一例的概略剖视图。图3中的波长选择吸收材料30具有高折射率层12及反射层10。并且,高折射率层12的、与具有反射层10的面相反的一侧的面上形成有红外吸收层22。以下,使用图3对反射层10与扁平状金属粒子20的主平面(确定圆当量直径D的面)所成的角度 θ 进行说明。

[0109] 在图3中,高折射率层12的表面(与反射层10的界面)与扁平状金属粒子20的主平面(确定圆当量直径D的面)或主平面的延长线所成的角度(角度 θ 的绝对值)为0°~30°。另外,角度 θ 是指高折射率层12的表面与扁平状金属粒子20的主平面(确定圆当量直径D的面)或主平面的延长线所成的角度中偏小的角度。

[0110] 本发明中,扁平状金属粒子的主平面相对于高折射率层的表面在0°~30°的范围进行面取向是指对任意100个粒子测定出的上述 θ 的绝对值的算术平均值为0°~30°。另外,将上述算术平均值也称为“面取向度”。

[0111] 关于上述 θ 的绝对值,通过制作高折射率层的截面切片且观察该切片中的高折射率层及扁平状金属粒子进行评价的方法来进行测定。

[0112] 具体而言,可列举如下方法:使用聚焦离子束(FIB)制作高折射率层的截面切片样品,根据将其使用透射型电子显微镜(TEM)观察而获得的图像进行评价。

[0113] 作为如上所述制作的截面切片样品的观察方法,只要能够确认在样品中扁平状金属粒子的主平面相对于高折射率层的表面是否进行面取向,则并无特别限制,例如可列举使用TEM等的方法。

[0114] 扁平状金属粒子的主平面相对于高折射率层的表面在0°~30°的范围进行面取向,优选在0°~20°的范围进行面取向,更优选在0°~10°的范围进行面取向。在观察高折射率层的截面时,扁平状金属粒子20更优选以图3所示的角度($\pm\theta$)小的状态取向。若 θ 超过30°,则在扁平状金属粒子内产生的极化的大小增大,容易获得高折射率(例如,波长8 μm ~13 μm 的折射率为5.0以上等)。

[0115] -材料-

[0116] 作为扁平状金属粒子的材料并无特别限制,能够根据目的适当选择,但是从对红外线的吸收率低观点考虑,优选为银、金、铝、铜、铯、镍、铂、钛或它们的合金等,其中更优选至少包含银。

[0117] -扁平状金属粒子的含有率-

[0118] 在本发明中,扁平状金属粒子可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0119] 从提高折射率观点考虑,扁平状金属粒子在高折射率层中的体积分数优选为30体积%以上,更优选为35体积%以上,进一步优选为40体积%以上。

[0120] 扁平状金属粒子在高折射率层中的体积分数例如能够采用制作适当的截面切片,并观察该切片中的扁平状金属粒子的存在比例来进行评价的方法。截面切片的观察方法与上述面取向时的测定 θ 的绝对值时的截面切片的观察方法相同。

[0121] -扁平状金属粒子的层叠状态-

[0122] 扁平状金属粒子在特定高折射率层内层叠有2层以上,优选层叠有3层以上。上限

并无特别限定,但优选为50层以下。

[0123] 在此,能够通过制作截面切片,并观察该切片中的扁平状金属粒子的层叠状态来确认层叠有2层以上。具体而言,使用聚焦离子束(FIB)等制作特定高折射率层的截面切片样品,将其使用各种显微镜(例如,TEM等)进行观察时,在与膜面垂直的方向上以平均粒径的间隔画出100条线时,75条以上横跨2个以上的扁平状金属粒子的情况下,定义为扁平状金属粒子层叠有2层以上。

[0124] 并且,同样地,75条以上横跨3个以上的扁平状金属粒子的情况下,定义为扁平状金属粒子层叠有3层以上。以下,对于4层以上也相同。

[0125] -扁平状金属粒子的排列状态-

[0126] 上述扁平状金属粒子沿高折射率层的表面方向随机地排列。

[0127] 扁平状金属粒子沿高折射率层的表面方向随机地排列是指与高折射率层的表面水平的方向的粒子坐标是随机的。在此,随机是指在对与高折射率层水平的方向的粒子坐标进行傅里叶变换而得的空间频率的功率谱中,在原点以外没有产生显著的极大点。在此,通过粒子彼此的排斥而产生的空间频率 $1/R$ (R 是指平均粒径)的峰值不视为极大点。

[0128] 具体而言,使用聚焦离子束(FIB)制作高折射率层的截面样品或截面切片样品,并将其使用各种显微镜(透射型电子显微镜(TEM)等)观察时,对扁平状金属粒子100个求出高折射率层的表面方向及与上述方向水平的方向的中心坐标,根据该坐标的进行了傅里叶变换的空间频率的功率谱能够评价随机性。

[0129] -等离子体激元共振-

[0130] 上述扁平状金属粒子优选显示出局部表面等离子体激元共振,更优选在 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的波长区域具有等离子体激元共振波长,进一步优选在 $0.8\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的波长区域具有等离子体激元共振波长。

[0131] 并且,上述扁平状金属粒子通过显示出局部表面等离子体激元共振而产生例如可见光(波长 400nm 以上且小于 780nm 的光)的吸收,还能够降低可见光的透射率。

[0132] 扁平状金属粒子的等离子体激元共振波长能够通过扁平状金属粒子的材质及后述的粘合剂的折射率来进行调整。

[0133] 上述等离子体激元共振波长通过使用傅里叶变换红外分光光度计(FTIR)或分光光度计测定光谱反射率并计算光谱反射率的极大点来进行测定。当在 $0.8\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ 处具有等离子体激元共振波长时,优选使用分光光度计,当在 $2.5\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ 处具有等离子体激元共振波长时,优选使用傅里叶变换红外分光光度计。

[0134] -扁平状金属粒子的合成方法-

[0135] 作为扁平状金属粒子的合成方法并无特别限制,能够根据目的适当选择,作为能够合成扁平状金属粒子(尤其是六边形以上的多边形或圆形的扁平状金属粒子)的方法,例如可列举化学还原法、光化学还原法、电化学还原法等液相法等。在这些之中,在形状和尺寸控制性的观点上,尤其优选化学还原法、光化学还原法等液相法。可以在合成六边形~三角形的扁平状金属粒子之后,例如进行基于硝酸、亚硫酸钠等溶解银的溶解物种的蚀刻处理、基于加热的蚀刻处理等,由此使六边形~三角形的扁平状金属粒子的角变钝从而获得六边形至圆形的扁平状金属粒子。

[0136] 作为扁平状金属粒子的合成方法,除此以外,也可以预先在后述的反射层的表面

固定晶种之后,使金属粒子(例如Ag)结晶生长为扁平状。

[0137] 在本发明中的高折射率层中,为了赋予所期望的特性,扁平状金属粒子可以实施进一步的处理。作为进一步的处理,例如可列举形成高折射率壳层、添加分散剂、抗氧化剂等各种添加剂等。

[0138] (粘合剂)

[0139] 本发明中的高折射率层含有粘合剂。

[0140] 作为粘合剂并无特别限制,但优选为能够将扁平状金属粒子以分散的状态保持的材料。并且,从生产率的观点考虑,优选为能够在液相中制膜的材料。

[0141] 含有金属粒子的层中的粘合剂优选包含聚合物、橡胶或通过溶胶凝胶法形成的无机物,更优选包含聚合物。

[0142] 作为优选的聚合物的例子,例如可列举聚烯烃树脂、环状聚烯烃树脂、聚乙烯醇缩乙醛树脂、聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚丙烯酸酯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氯乙烯树脂、(饱和)聚酯树脂、聚氨酯树脂、明胶或纤维素等天然高分子等高分子等。

[0143] 其中,从相对于红外光的透明性的观点考虑,优选主聚合物为聚烯烃树脂、环状聚烯烃树脂。

[0144] 作为聚合物,也能够优选使用能够商业上获得的聚合物,例如能够列举UnitikaLtd.制造的作为改性聚烯烃树脂的ARROWBASE(注册商标)、Mitsui Chemicals, Inc.制造的作为聚烯烃水性分散物的Chemipearl(注册商标)、TOYOBO CO.,LTD.制造的作为改性聚烯烃树脂的HARDLEN(注册商标)、Toho Chemical Industry Co.,Ltd.制造的高科技(HIGH-TECH(注册商标)等。

[0145] 并且,在本发明中,主聚合物是指占据高折射率层中所包含的聚合物的50质量%以上的聚合物成分。

[0146] 作为橡胶,能够使用已知的橡胶,但从相对于红外光的透射性的观点考虑,优选使用丁腈橡胶或乙烯-丙烯橡胶、丁基橡胶等。

[0147] 作为通过溶胶凝胶法形成的无机物,能够使用已知的无机物。作为这种材料,例如能够列举二氧化硅、氧化钛等氧化物、氟化镁等氟化物。

[0148] 并且,本发明中的粘合剂优选相对于红外光为透明。在本发明中,“相对于红外光为透明”是指 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的范围中的任一波长的红外光的透射率为20%以上,优选为30%以上,更优选为50%以上。透射率的上限并无特别限定,只要为100%以下即可。上述透射率使用傅里叶变换红外分光光度计(FTIR)或分光光度计并使用光谱反射率来进行测定。

[0149] -折射率-

[0150] 本发明中所使用的粘合剂的折射率优选为1.3以上,更优选为1.4以上,进一步优选为1.5以上。若粘合剂的折射率在上述范围内,则能够进一步提高高折射率层的折射率。

[0151] 关于粘合剂的折射率,使用傅里叶变换红外分光光度计(FTIR)测定光谱反射率及光谱透射率,并根据多重反射理论及菲涅耳干涉理论来计算。

[0152] -含有率-

[0153] 本发明中的高折射率层优选含有10体积%~70体积%的粘合剂,更优选含有15体积%~70体积%,进一步优选含有25体积%~60体积%。

- [0154] 上述粘合剂的含有率通过与上述扁平状金属粒子的含有率相同的方法来计算。
- [0155] (其他成分)
- [0156] 本发明中的高折射率层除了扁平状金属粒子和粘合剂以外,还可以含有其他成分。作为其他成分,可列举空气、公知的添加剂等。
- [0157] <红外吸收层>
- [0158] 本发明所涉及的波长选择吸收材料具有红外吸收层。
- [0159] 在本发明中,红外吸收层是至少在波长 $8\mu\text{m}$ ~ $13\mu\text{m}$ 处具有极大吸收波长的层。
- [0160] 上述极大吸收波长中的吸收率优选为50%~100%,更优选为70%~100%。
- [0161] 关于红外吸收层中的极大吸收波长及上述吸收率,利用傅里叶变换红外分光光度计(FTIR)测定光谱反射率及光谱透射率,并且通过在波长 $8\mu\text{m}$ ~ $13\mu\text{m}$ 的波长范围内每隔 $0.1\mu\text{m}$ 进行测定而求出。上述吸收率作为测定红外吸收层中的任意5个点的结果的算术平均值而获得。
- [0162] 红外吸收层优选与高折射率层接触。
- [0163] 并且,在红外吸收层中,波长 $5\mu\text{m}$ ~波长 $8\mu\text{m}$ 及波长 $13\mu\text{m}$ ~波长 $25\mu\text{m}$ 中的平均吸收率优选为40%以下。下限并无特别限定,只要为0%以上即可。
- [0164] (厚度)
- [0165] 红外吸收层的厚度(膜厚)并无特别限定,但优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$,更优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。
- [0166] 若上述厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上,则能够获得足够的红外线的吸收。
- [0167] 若上述厚度为 $20\mu\text{m}$ 以下,则容易获得特定波长的红外光以外的红外光的透射率变高,波长选择吸收性优异的波长选择吸收材料。
- [0168] <粒子>
- [0169] 上述红外吸收层优选包含在波长 $8\mu\text{m}$ ~波长 $13\mu\text{m}$ 处具有极大吸收波长的粒子。
- [0170] 上述粒子优选在波长 $8\mu\text{m}$ ~波长 $13\mu\text{m}$ 的范围具有因声子振动引起的剩余射线带。
- [0171] 剩余射线带为L0(Longitudinal Optical:纵向光学)声子和T0(Transverse Optical:横向光学)声子之间的波长区域,可知在该波长区域中,块状材料的情况下产生反射,粒子材料的情况下产生吸收。
- [0172] (粒子的材料)
- [0173] 并且,上述粒子优选为无机粒子。在无机粒子中,从粒子的稳定性的观点考虑,优选为由碳化物、氮化物、氧化物等材料构成的粒子。
- [0174] 并且,在本发明中,上述粒子优选包含碳化硅(SiC)粒子、氮化硅(SiN)粒子、氧化硅(SiO_2)粒子、或氮化硼(BN)粒子,更优选包含 SiO_2 粒子、SiC粒子或SiN粒子。
- [0175] 在此,SiC在 $10\mu\text{m}$ ~ $13\mu\text{m}$ 、氮化硅在 $10\mu\text{m}$ ~ $13\mu\text{m}$ 、氧化硅在 $8\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 、BN在 $8\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 的范围显示出剩余射线带。
- [0176] (粒子的形状及粒径)
- [0177] 关于上述粒子的形状并无特别限制,能够从球状、椭圆状、平板状、针状等中根据用途来使用。
- [0178] 上述粒子的体积平均粒径为 50nm ~ 2000nm ,进一步优选为 100nm ~ 1000nm 。
- [0179] 若上述体积平均粒径为 50nm 以上,则可抑制表面缺陷或表面上的分子的吸附等的

影响,并且波长选择吸收性优异。并且,若为2000nm以下,则基于粒子的8 μm ~13 μm 的光的散射变小,波长选择吸收性优异。

[0180] 上述体积平均粒径使用激光散射衍射法粒度分布测定装置并通过激光散射法来测定。

[0181] (粒子的体积含量)

[0182] 上述粒子的体积含量相对于整个上述红外吸收层优选为1体积%~50体积%,更优选为3体积%~20体积%。

[0183] 若上述体积含量为1%以上,则相对于波长8 μm ~波长13 μm 的光的吸收率容易变高。并且,若为50%以下,则不易产生波长8 μm ~波长13 μm 的光的反射,容易提高波长选择吸收性。

[0184] 在本发明中,上述体积含量通过聚集离子束(FIB)加工等制作与红外吸收层的表面垂直的方向的截面,并通过用TEM观察上述断面来计算。

[0185] (粘合剂)

[0186] 本发明中的红外吸收层优选含有粘合剂。

[0187] 作为粘合剂,能够使用与上述高折射率层中的粘合剂相同的粘合剂,优选方式也相同。

[0188] 从耐热性等观点考虑,优选红外吸收层中所含有的粘合剂和高折射率层中所含有的粘合剂是相对于温度变化的膨胀性近的组合。

[0189] 并且,从相对于弯曲的耐性的观点考虑,优选为杨氏模量为相同程度的组合。

[0190] (其他成分)

[0191] 本发明中的红外吸收层除了上述粒子和上述粘合剂以外,还可以包含其他成分,以赋予所期望的特性。作为其他成分,例如可列举空气、分散剂、抗氧化剂等公知的添加剂等。

[0192] <反射层>

[0193] 本发明所涉及的波长选择吸收材料具有反射层。

[0194] 本发明中,反射层为至少反射波长8 μm ~13 μm 的红外光的层,波长8 μm ~13 μm 的红外光的反射率优选为50%~100%。

[0195] 关于反射层中的上述反射率,利用傅里叶变换红外分光光度计(FTIR)测定光谱反射率及光谱透射率,并且作为在波长8 μm ~13 μm 的波长范围内每隔1 μm 进行测定的结果的算数平均值而求出。

[0196] 反射层优选与高折射率层接触。

[0197] 作为反射层,优选为布拉格镜层或金属层,更优选为金属层。

[0198] 作为布拉格镜层,可举出层叠有介电层的布拉格镜,具体而言,例如可使用使低折射率层与高折射率层交替地层叠的公知的布拉格镜等。

[0199] 作为金属层,可举出包含铝、银、金、铜、铂、铬、镍、钨、钛等金属材料的层,优选包含铝、银、金或铜。

[0200] 为了在与高折射率层的界面上产生反射,作为反射层的膜厚,优选为3nm以上,尤其优选设为10nm以上的膜厚。膜厚的上限并无特别限定,例如为1 μm 以下即可。

[0201] 作为反射层的制造方法并无特别限制,能够从已知的液相法、气相法的制造方法

中选择。其中,优选通过高品质且在能够与高折射率层的界面上产生强反射的气相法来制造。作为基于这种气相法的制造方法,能够举出蒸镀法、溅射法等。

[0202] <基材>

[0203] 并且,本发明所涉及的波长选择吸收材料在反射层的与高折射率层相反的一侧具有基材。

[0204] 本发明所涉及的波长选择吸收材料还可以在红外吸收层的与高折射率层相反的一侧具有基材。

[0205] 作为基材并无特别限制,优选使用相对于红外线的透射率高的基材。

[0206] 作为相对于红外线的透射率高的基材,例如可举出 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的范围内的任一个波长的红外光的透射率为50%以上的基材。

[0207] 作为相对于红外线的透射率高的基材,作为无机材料可举出硅、锗、硫属化物玻璃、石英玻璃、蓝宝石、氟化钙、氟化钡、氟化镁、硒化锌、硫化锌、金刚石等。

[0208] 尤其优选使用红外线透射率高且耐环境性能也优异的硅、锗、硫属化物玻璃、石英玻璃等。

[0209] 并且,作为相对于红外线的透射率高的基材,作为有机材料可举出由聚烯烃类树脂、环状聚烯烃类树脂、聚(4-甲基戊烯-1)、聚丁烯-1等聚烯烃类树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯类树脂;聚碳酸酯类树脂、聚氯乙烯类树脂、聚苯硫醚类树脂、聚醚砜类树脂、聚乙烯硫醚类树脂、聚苯醚类树脂、苯乙烯类树脂、丙烯酸类树脂、聚酰胺类树脂、聚酰亚胺类树脂、乙酸纤维素等纤维素类树脂等构成的薄膜或它们的层叠膜。它们之中,优选聚烯烃类树脂膜、环状聚烯烃类树脂膜。也能够优选使用具体的商业上能够获得的膜,例如作为具体例能够举出JSR Corporation制造的ARTON、Zeon Corporation制造的ZEONEX、Polyplastics Co.,Ltd.制造的TOPAS等。

[0210] <其他层>

[0211] 本发明所涉及的波长选择吸收材料可以具有其他层。

[0212] 作为其他层,例如可举出日本特开2015-129909号公报的0075段~0080段中所记载的粘合剂层、硬涂层、背涂层等。并且,作为其他层,例如可举出紫外线吸收层、防污层等。

[0213] <波长选择吸收材料的制造方法>

[0214] 本发明所涉及的波长选择吸收材料例如能够通过如下来制作:通过气相法在基材上形成反射层,并且通过液相法在反射层上形成高折射率层(优选为特定高折射率层)及红外吸收层。

[0215] 作为一实施方式,例如可举出包括在基材上形成反射层的工序(反射层形成工序)、在反射层上涂布高折射率层形成用涂布液的工序(高折射率层涂布工序)及涂布红外吸收层形成用涂布液的工序(红外吸收层涂布工序)的方法。

[0216] 并且,还可以根据需要包括对已涂布的高折射率层形成用涂布液进行干燥的工序(高折射率层干燥工序)及对已涂布的红外吸收层形成用涂布液进行干燥的工序(红外吸收层干燥工序)。

[0217] (反射层形成工序)

[0218] 反射层形成工序中,优选在基材上形成反射层。

[0219] 作为反射层的形成方法,并无特别限定,通过上述液相法或气相法来进行,能够举

出蒸镀法、溅射法等。

[0220] (高折射率层涂布工序)

[0221] 涂布工序中的涂布方法并无特别限制,能够使用公知的方法。

[0222] 作为涂布方法,例如可举出通过旋涂机、浸渍涂布机、模涂机、狭缝涂布机、棒涂机、凹板涂布机等进行涂布的方法、通过LB(朗缪尔-布洛杰特)膜法、自组织化法、喷涂等方法使其面取向的方法等。

[0223] -高折射率层形成用涂布液-

[0224] 高折射率层形成用涂布液优选包含上述扁平状金属粒子及上述粘合剂,还可以含有公知的溶剂、公知的添加剂等。

[0225] 优选上述扁平状金属粒子分散在上述涂布液中。

[0226] 并且,高折射率层形成用涂布液可以包含粘合剂的原料。作为粘合剂的原料,例如可举出聚合性化合物及聚合引发剂,尤其能够通过含有聚合性化合物及光聚合引发剂并且通过曝光图案形成高折射率层。

[0227] 在高折射率层形成用涂布液包含上述粘合剂的原料的情况下,优选本发明所涉及的高折射率层的制造方法还包括形成粘合剂的工序。

[0228] 形成上述粘合剂的工序中,例如进行通过曝光或加热等公知的方法来固化已涂布的高折射率层形成用涂布液的至少一部分的方法。

[0229] (红外吸收层涂布工序)

[0230] 涂布工序中的涂布方法并无特别限制,能够使用公知的方法。

[0231] 作为涂布方法,例如可举出通过旋涂机、浸渍涂布机、模涂机、狭缝涂布机、棒涂机、凹板涂布机等进行涂布的方法、通过LB(朗缪尔-布洛杰特)膜法、自组织化法、喷涂等方法使其面取向的方法等。

[0232] -红外吸收层形成用涂布液-

[0233] 红外吸收层形成用涂布液优选包含上述粒子及上述粘合剂,还可以含有公知的溶剂、公知的添加剂等。

[0234] 优选上述粒子分散于上述涂布液中。

[0235] 并且,红外吸收层形成用涂布液可以含有粘合剂的原料。作为粘合剂的原料,例如可举出聚合性化合物及聚合引发剂,尤其能够通过含有聚合性化合物及光聚合引发剂并且通过曝光图案形成红外吸收层。

[0236] 在红外吸收层形成用涂布液包含上述粘合剂的原料的情况下,本发明所涉及的红外吸收层的制造方法还包括形成粘合剂的工序。

[0237] 形成上述粘合剂的工序中,例如进行通过曝光或加热等公知的方法来固化已涂布的红外吸收层形成用涂布液的至少一部分的方法。

[0238] (高折射率层干燥工序、红外吸收层干燥工序)

[0239] 作为高折射率层干燥工序及红外吸收层干燥工序中的干燥方法并无特别限制,可使用公知的干燥方法。例如可举出常压下或减压下的加热干燥、自然干燥等。作为加热干燥中的加热方法也并无特别限定,例如可举出使用热板、烤箱等装置来加热的方法。

[0240] 关于高折射率层干燥工序及红外吸收层干燥工序,可以在涂布各个层之后以其他工序进行,也可以在涂布高折射率层及红外吸收层这两个层之后通过一次干燥来进行。

[0241] (红外传感器)

[0242] 本发明所涉及的红外传感器优选具备本发明所涉及的波长选择吸收材料。

[0243] 作为红外传感器,例如可举出具备固体摄像元件、本发明所涉及的波长选择吸收材料的红外传感器。

[0244] 作为固体摄像元件,可举出红外光电二极管、热辐射计、热电堆等。

[0245] (波长选择光源)

[0246] 本发明所涉及的波长选择光源具备本发明所涉及的波长选择吸收材料。

[0247] 根据与辐射能有关的基尔霍夫定律,物体的吸收率与辐射率相等。即,本发明所涉及的波长选择吸收材料能够用作相对于波长 $8\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的波长的波长选择性红外辐射材料。

[0248] 因此,本发明所涉及的波长选择吸收材料也能够用作波长选择性红外辐射材料,优选用作波长选择光源用辐射材料。

[0249] 例如,根据本发明所涉及的波长选择吸收材料,在用作波长选择光源的情况下,实现辐射与加热的对象的吸收峰值相匹配的波长。

[0250] (辐射冷却系统)

[0251] 本发明所涉及的辐射冷却系统具备本发明所涉及的波长选择吸收材料。

[0252] 根据辐射冷却系统,利用辐射冷却现象来冷却容纳于内部的冷却对象物。即,本发明所涉及的辐射冷却装置具有容纳冷却对象物的内部空间。例如,本发明所涉及的波长选择吸收材料构成用于确定上述内部空间的隔壁的一部分,从内部空间观察时配置于天空侧。

[0253] 作为辐射冷却系统,更具体而言,例如可举出A.P.Raman等著“Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight”Nature,Vol.515,540,2014.中所记载的辐射冷却系统。

[0254] 为了吸收称为大气窗口的波长中所包含的波长 $8\mu\text{m}\sim$ 波长 $13\mu\text{m}$ 的波长区域的红外光并且提高波长选择吸收性,本发明所涉及的波长选择吸收材料优选用于辐射冷却系统。

[0255] 实施例

[0256] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容及处理步骤等在不脱离本发明的实施方式的宗旨的范围内能够适当进行变更。因此,本发明的实施方式的范围并不限定于以下所示的具体例。另外,本实施例中,只要没有特别说明,“份”、“%”是指“质量份”、“质量%”。

[0257] <波长选择吸收材料的评价>

[0258] (高折射率层的制造)

[0259] -扁平状金属粒子分散液A1的制备-

[0260] 在NTKR-4(Nippon Metal Industry Co.,Ltd.制造)的反应容器中称取离子交换水13L,利用具备在SUS316L制造的轴上安装有4片NTKR-4制造的螺旋桨及4片NTKR-4制造的桨叶的搅拌器的腔室来进行搅拌的同时,添加10g/L的柠檬酸三钠(酸酐)水溶液1.0L并且保持 35°C 温度。添加8.0g/L的聚苯乙烯磺酸水溶液0.68L,进而添加了利用0.04mol/L的氢氧化钠水溶液制备成23g/L的硼氢化钠水溶液0.041L。以5.0L/min添加了0.10g/L的硝酸银水溶液13L。

[0261] 添加10g/L的柠檬酸三钠(酸酐)水溶液1.0L及离子交换水11L,进而添加了80g/L的氢醌磺酸钾水溶液0.68L。将搅拌提升到800rpm(revolutions per minute),以0.95L/min添加0.10g/L的硝酸银水溶液8.1L之后,降温到30℃。

[0262] 添加44g/L的甲基氢醌水溶液8.0L,接着全部添加后述的40℃的明胶水溶液。将搅拌速度提升到1,200rpm,全部添加后述的亚硫酸银白色沉淀物混合液。

[0263] 在制备液的pH变化停止的阶段,以0.33L/min添加了1mol/L的NaOH水溶液5.0L。之后,添加了70g/L的1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(利用NaOH将水溶液调节成碱性而溶解)0.078L。如此制备了扁平状金属粒子分散液A1。

[0264] -明胶水溶液的制备-

[0265] 在SUS316L制造的溶解槽中称取离子交换水16.7L。利用SUS316L制造的搅拌器进行低速搅拌的同时,添加了实施了去离子处理的碱处理牛骨明胶(GPC重均分子量20万)1.4kg。另外,添加了实施了去离子处理、蛋白水解酶处理及基于过氧化氢的氧化处理的碱处理牛骨明胶(GPC重均分子量2.1万)0.91kg。之后,升温到40℃,同时进行明胶的溶胀与溶解使其完全溶解。

[0266] -亚硫酸银白色沉淀物混合液的制备-

[0267] 在SUS316L制造的溶解槽中称取离子交换水8.2L,添加了100g/L的硝酸银水溶液8.2L。利用SUS316L制造的搅拌器进行高速搅拌的同时,在短时间内添加140g/L的亚硫酸钠水溶液2.7L,制备了包含亚硫酸银的白色沉淀物的混合液。该混合液在使用之前制备。

[0268] -扁平状金属粒子分散液B1的制备-

[0269] 在离心管中采用800g的上述扁平状金属粒子分散液A1,使用1mol/L的氢氧化钠水溶液在25℃下调节成 $\text{pH}=9.2\pm 0.2$ 的范围内。使用离心分离机(Koki Holdings Co.,Ltd.制造的himacCR22GIII、角转子R9A),设定成35℃进行了9,000rpm60分钟的离心分离操作之后,废弃了784g的上清液。在已沉淀的平板粒子中加入0.2mmol/L的NaOH水溶液,合计为400g,使用搅拌棒进行手动搅拌而获得粗分散液。通过与其相同的操作制备24个离心管的粗分散液,合计为9,600g,添加到SUS316L制造的槽中进行了混合。另外,添加了10ml的Pluronic31R1(BASF公司制造)的10g/L溶液(用甲醇:离子交换水=1:1(体积比)的混合液稀释)。使用PRIMIX Corporation制造的Automixer 20型(搅拌部为均质搅拌机MARKII),对槽中的粗分散液混合物以9,000rpm实施了120分钟的间歇式分散处理。分散时的液温保持在50℃。离心管中再次采用800g如此获得的分散液,使用离心分离机(Koki Holdings Co.,Ltd.制造的himacCR22GIII、角转子R9A),设定成35℃进行了9,000rpm60分钟的离心分离操作之后,废弃了760g的上清液。在已沉淀的平板粒子中加入0.2mmol/L的氢氧化钠水溶液,合计为800g,使用搅拌棒进行手搅拌而获得粗分散液。通过与其相同的操作制备12个离心管的粗分散液,合计为9,600g,添加到SUS316L制造的槽中进行了混合。另外,添加了10mL的Pluronic31R1(BASF公司制造)的10g/L溶液(用甲醇:离子交换水=1:1(体积比)的混合液稀释)。使用PRIMIX Corporation制造的Automixer 20型(搅拌部为均质搅拌机MARKII),对槽中的粗分散液混合物以9,000rpm实施了120分钟的间歇式分散处理。分散时的液温保持在50℃。分散之后,降温到25℃之后,使用配置文件II过滤器(Pall Corporation制造、产品型式MCY1001Y030H13)进行了单次经过的过滤。

[0270] 如此,对扁平状金属粒子分散液A1实施脱盐处理及再分散处理,从而制备了扁平

状金属粒子分散液B1。所获得的扁平状金属粒子分散液B1中的扁平状金属粒子包含银。

[0271] -扁平状金属粒子分散液A2及B2的制备-

[0272] 以平均厚度、平均粒径、纵横比、形状成为下述表中所记载的的方式改变反应条件,除此以外,与扁平状金属粒子分散液A1、B1的制备相同地进行了扁平状金属粒子分散液A2及B2的制备。

[0273] [表1]

| | 平均厚度 | 平均粒径 | 纵横比 | 形状 |
|---------|------|-------|-----|-------|
| A1 (B1) | 8nm | 120nm | 15 | 六边形平板 |
| A2 (B2) | 10nm | 300nm | 30 | 六边形平板 |

[0275] <高折射率层形成用涂布液C1的制备>

[0276] 以表2所示的材料的组成比制备了高折射率层形成用涂布液C1。表中的数值表示质量份。

[0277] 在此,对50L的涂布液C1添加2.78L的0.1质量%氯金酸(Wako Pure Chemical, Ltd.制造)水溶液,在60℃下搅拌4小时,制备了高折射率层形成用涂布液C1。

[0278] [表2]

| | 涂布液 C1 |
|--|--------|
| 聚氨酯水溶液: HYDRAN HW-350 (DIC Corporation 制造, 固体成分浓度 30 质量%) | 0.9 |
| 表面活性剂 A: F Ripar 8780P (Lion Corporation 制造, 固体成分 1 质量%) | 2.4 |
| 表面活性剂 B: Aronactee CL-95 (Sanyo Chemical Industries, Ltd. 制造, 固体成分 1 质量%) | 2.4 |
| 表面活性剂 C: (钠=1, 2-{双(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-九氟己基羰基)} 乙磺酸盐)(固体成分 2 质量%) | 1.0 |
| 扁平状金属粒子分散液 B1 | 84.7 |
| 水 | 8.6 |

[0280] <高折射率层形成用涂布液C2的制备>

[0281] 代替扁平状金属粒子分散液B1使用了扁平状金属粒子分散液B2,除此以外,与高折射率层形成用涂布液C1的制备相同地进行了高折射率层形成用涂布液C2的制备。

[0282] <红外吸收层形成用涂布液D1的制备>

[0283] 以TOMOE Engineering Co.,Ltd.制造的碳化硅粒子(α -SiC2500N)1.5质量份、UNITIKA LTD.制造的改性聚烯烃树脂的ARROWBASE (SD-1200) 20质量份的比例混合而进行了制备。另外,碳化硅粒子的粒径为600nm且形状为球形。

[0284] <红外吸收层形成用涂布液D2的制备>

[0285] 以EM Japan Co.,LTD.制造的二氧化硅粒子(NP-SiO₂-1K) 1.5质量份、UNITIKA LTD.制造的改性聚烯烃树脂的ARROWBASE (SD-1200) 20质量份的比例混合而进行了制备。另外,二氧化硅粒子的粒径为400nm且形状为球形。

[0286] <红外吸收层形成用涂布液D3的制备>

[0287] 以EM Japan Co.,LTD.制造的氮化硅粒子(NP-Si₃N₄-2-100) 1.5质量份、UNITIKA LTD.制造的改性聚烯烃树脂的ARROWBASE (SD-1200) 20质量份的比例混合而进行了制备。氮化硅粒子的粒径为800nm且形状为球形。

[0288] <红外吸收层形成用涂布液D4的制备>

[0289] 以EM Japan Co.,LTD.制造的氧化钛粒子(NP-TiO₂-13) 1.5质量份、UNITIKA LTD.制造的改性聚烯烃树脂的ARROWBASE (SD-1200) 20质量份的比例混合而进行了制备。氧化钛粒子的粒径为300nm且形状为球形。

[0290] <波长选择吸收材料E1的制作>

[0291] 使用ULVAC TECHNO,Ltd.制造的电子束蒸镀装置EBX-8C,将厚度200nm的银蒸镀到厚度0.28mm、3英寸的硅晶片上。接着,使用Mikasa Corporation制造的旋涂机,在在已蒸镀的银膜(反射层)上以500rpm的转速对高折射率层形成用涂布液C1进行了旋转涂布。之后,在热板上在110℃下加热1分钟,进行了干燥、固化。重复以上过程,直至膜厚成为450nm。

[0292] 之后,使用Mikasa Corporation制造的旋涂机以1000rpm的转速对红外吸收层形成用涂布液D1进行了旋转涂布。之后,在热板上在110℃下加热1分钟,进行了干燥、固化。

[0293] <波长选择吸收材料E2~E4、比较用波长选择吸收材料E1~E5的制作>

[0294] 按照下述表3的记载变更了高折射率层形成用涂布液的种类、红外吸收层形成用涂布液的种类、高折射率层的膜厚,除此以外,与波长选择吸收材料E1的制作方法相同地进行了波长选择吸收材料E2~E4、比较用波长选择吸收材料E1~E5的制作。

[0295] 比较用波长选择吸收材料E4中未进行红外吸收层的形成,比较用波长选择吸收材料E5中未进行高折射率层的形成。

[0296] [表3]

[0297]

| 波长选择吸收材料 | 反射层 | 高折射率层 | | | | 红外吸收层 | | | | |
|----------|-----|-------|-------|-----|--------------|-------|--------|---------|------------------|------------------|
| | | 涂布液 | 膜厚 | 折射率 | $n \times d$ | 涂布液 | 膜厚 | 粒子的体积含量 | 极大吸收波长 | 粒子种 |
| E1 | 银 | C1 | 450nm | 4.8 | 2160 | D1 | 2500nm | 11% | 11 μm | SiC |
| E2 | 银 | C2 | 240nm | 9.5 | 2280 | D1 | 2500nm | 11% | 11 μm | SiC |
| E3 | 银 | C2 | 270nm | 9.5 | 2565 | D2 | 2500nm | 12% | 9 μm | SiO ₂ |
| E4 | 银 | C2 | 240nm | 9.5 | 2280 | D3 | 2500nm | 10% | 11 μm | SiN |
| 比较用 E1 | 银 | C2 | 100nm | 9.5 | 950 | D1 | 2500nm | 11% | 11 μm | SiC |
| 比较用 E2 | 银 | C2 | 600nm | 9.5 | 5700 | D1 | 2500nm | 11% | 11 μm | SiC |
| 比较用 E3 | 银 | C2 | 240nm | 9.5 | 2280 | D4 | 2500nm | 8% | 16 μm | TiO ₂ |
| 比较用 E4 | 银 | C2 | 240nm | 9.5 | 2280 | - | - | - | - | - |
| 比较用 E5 | 银 | - | - | - | - | D1 | 2500nm | 11% | 11 μm | SiC |

[0298] 关于波长选择吸收材料E1~E4及比较用波长选择吸收材料E1~E5,扁平状金属粒子的粒子倾角(面取向度)均为 $0^\circ \sim 5^\circ$,扁平状金属粒子的层叠的数量为2层以上,扁平状金属粒子的体积分数为30%以上。

[0299] <波长选择吸收特性的评价>

[0300] 各实施例或比较例中,使用JASCO Corporation制造的傅里叶变换红外分光光度计VIR-100,并且使用积分球单元,测定了波长选择吸收材料E1~E4或比较用波长选择吸收材料E1~E5的正面入射时的红外漫反射率R(%)及漫透射率T(%)。在室温(23℃)、相对湿度60%的环境下进行测定,采样间隔设为10nm。从所获得的红外漫反射率及漫透射率,根据下述式计算了红外吸收率A。

[0301] $A=100-T-R$

[0302] 图4是波长选择吸收材料E2的红外吸收光谱,纵轴表示上述红外吸收率A,横轴表示波长(nm)。

[0303] 在所获得的红外吸收率中进行室温(23℃)下的黑体辐射强度的权重,将波长 $8\mu\text{m}$ ~波长 $13\mu\text{m}$ 的平均值设为波长 $8\mu\text{m}$ ~波长 $13\mu\text{m}$ 的吸收率(A_{8-13})、将波长 $5\mu\text{m}$ ~波长 $8\mu\text{m}$ 及波长 $13\mu\text{m}$ ~波长 $25\mu\text{m}$ 的平均值设为除了波长 $8\mu\text{m}$ ~波长 $13\mu\text{m}$ 以外的吸收率($A_{5-8,13-25}$)。

[0304] 在 A_{8-13} 为70%以上、 $A_{5-8,13-25}$ 为40%以下的情况下,设为波长选择吸收性良好(评价A),在 A_{8-13} 小于70%或 $A_{5-8,13-25}$ 超过40%或两者兼有的情况下,设为波长选择吸收性差(评价B)。评价结果记载于表4中。

[0305] <角度依赖性的评价>

[0306] 使用JASCO Corporation制造的傅里叶变换红外分光光度计VIR-100,并且使用积分球单元,分别测定了实施例E1~E5的波长选择吸收材料的正面入射时与 45° 入射时的红外漫反射率R(%)及漫透射率T(%)。在室温(23℃)、相对湿度60%的环境下进行测定,采样间隔设为10nm。从所获得的红外漫反射率及漫透射率,按照以下式计算了红外吸收率A。

[0307] $A=100-T-R$

[0308] 关于正面入射时与45°入射时的红外吸收率,将极大吸收波长之差为500nm以下的情况设为角度依赖性小(评价A),将吸收峰值波长之差大于500nm的情况设为角度依赖性大(评价B)。评价结果记载于表4中。

[0309] <矩形度的评价>

[0310] 将通过下述式获得的值定义为矩形度,对波长选择吸收材料E1~E4、比较用波长选择吸收材料E1~E5进行了评价。

[0311] 矩形度 = $(A_{8-13}) / (A_{5-8,13-25})$

[0312] 作为 A_{8-13} 及 $A_{5-8,13-25}$,使用了上述波长选择吸收特性的评价中所获得的值。

[0313] 上述矩形度越大,光谱越接近矩形。评价结果记载于表4中。

[0314] [表4]

| | 波长选择吸收材料 | 评价 | | | | |
|--------------|----------|------------|-----------------|------|---------|-------|
| | | A_{8-13} | $A_{5-8,13-25}$ | 矩形度 | 波长选择吸收性 | 角度依赖性 |
| 实施例 1 | E1 | 90% | 35% | 2.57 | A | A |
| 实施例 2 | E2 | 87% | 22% | 3.95 | A | A |
| 实施例 3 | E3 | 92% | 32% | 2.88 | A | A |
| [0315] 实施例 4 | E4 | 85% | 30% | 2.83 | A | A |
| 比较例 1 | 比较用 E1 | 62% | 40% | 1.55 | B | A |
| 比较例 2 | 比较用 E2 | 58% | 44% | 1.32 | B | B |
| 比较例 3 | 比较用 E3 | 55% | 46% | 1.20 | B | A |
| 比较例 4 | 比较用 E4 | 45% | 26% | 1.73 | B | A |
| 比较例 5 | 比较用 E5 | 51% | 28% | 1.82 | B | A |

[0316] 确认到与比较用波长选择吸收材料E1~E5相比,在所有波长选择吸收材料E1~E4中获得良好的波长选择吸收性。

[0317] 并且,确认到所有波长选择吸收材料E1~E4中角度依赖性良好。

[0318] 另外,确认到所有波长选择吸收材料E1~E4中矩形度良好。

[0319] 以上,如实施例中所示,确认到根据本发明可获得波长选择吸收性优异的波长选择吸收材料。

[0320] 2018年3月29日申请的日本专利申请2018-065524号的全部公开内容通过参考引入本说明书中。就本说明书中记载的所有文献、专利申请以及技术规格而言,与具体且分别记载通过参照而引入的各个文献、专利申请以及技术规格的情况相同地,被引入本说明书。

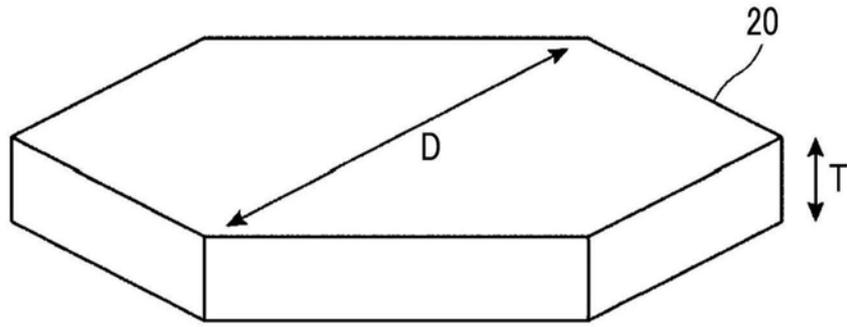


图1

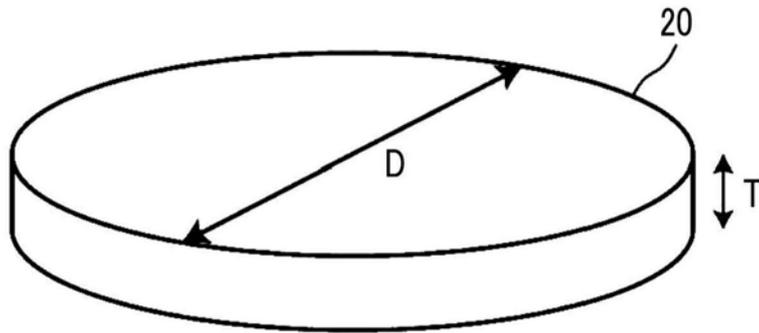


图2

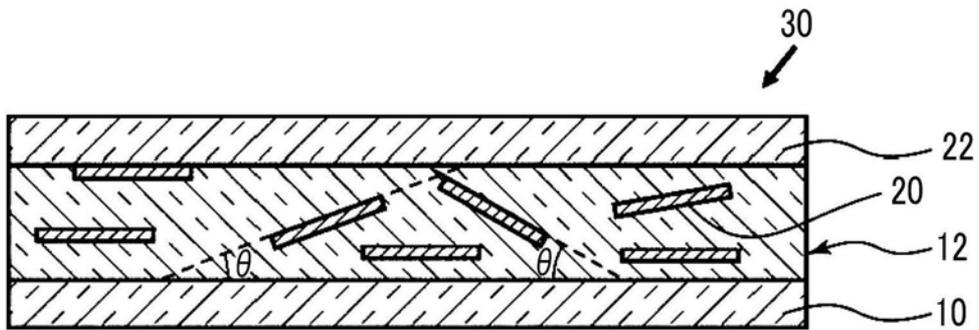


图3

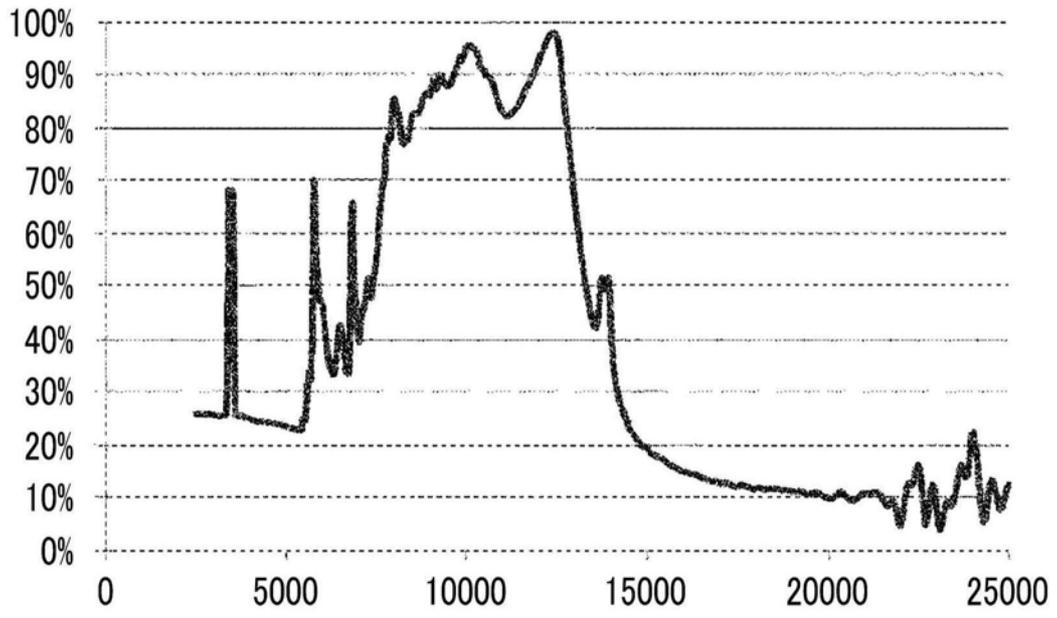


图4