

Low- E 技術に向けた酸化物半導体ナノ粒子薄膜の輻射熱制御

東京大学大学院工学系研究科
松井 裕章

1. はじめに

近年、近赤外域(0.8 - 2.5 μm)の太陽熱(日射熱)制御に加えて、中赤外域(5 - 15 μm)の輻射熱(熱放射)制御が社会的に要求されている^{1,2}。特に、ガラス窓から室内への再熱放射の低減、及び冷暖房等のエネルギー消費の低下などに期待される。それは二酸化炭素排出の低下、地球温暖化防止などの環境・エネルギー分野に貢献する。故に、ウインドウ応用(特に、熱を止める)に向けて、「可視透明」と「低熱放射(Low- E)材料」が住居・自動車などに必要とされている。しかし、従来の高断熱住宅に向けたガラス窓フィルムには金属を用いたLow- E 技術が用いられ、窓を通しての電波透過性の低下(5G等の情報通信の障害)や可視透明性が低いなどの難しい課題がある。また、 $\lambda/4$ 干渉法を用いた金属・無機多層膜も中赤外域への適用が困難である(現在の2次元への積層制御は、波長:3 μm 以下に限定される)³。故に、中赤外域($\lambda = 6 - 15 \mu\text{m}$)を選択的に反射可能な光学技術が要求される。上記の社会的課題から、「可視透明」及び「低熱放射材料」を併せ持つ新しいLow- E フィルムの研究開発が必要である。

本研究では、可視透明性を維持するためにワイドギャップを持つ酸化物半導体(Sn添加 In_2O_3)ナノ粒子に着目する。ナノ粒子が3次的に配列制御した薄膜試料は光メタマテリアル(人工物質)として機能化され、既存物質の光学特性を凌駕する光物性を発現する⁴。特に、赤外域で特異な周波数分散や高い誘電率応答が発現するために中赤外域に興味ある光学特性、及びそれに伴う熱学的制御が期待される。本課題では、酸化物半導体ナノ粒子薄膜を赤外メタマテリアル材料へと光機能化させ、赤外域で既存材料の光学応答を超える光物性を発現させ、高い共鳴反射性能を実現することである。特に、酸化物半導体ナノ粒子のメタマテリアル的性質を基盤として、ナノ粒子界面の光熱動態をスペクトル学的に理解して、「光透明性」と「低熱放射材料」を併せ持つ新しい熱制御基盤フィルムの開拓を目的とする。本研究は、従来酸化物半導体材料を異分野であるナノフォトニクスや熱分野に発展させ、現在の社会的課題を突破する革新的な素材技術に関する研究となる。

2. 研究方法と成果

2.1 ITO ナノ粒子の結晶学的及び光学的特性

ITO(Sn 添加 In_2O_3)ナノ粒子は、In 及び Sn の有機金属物質を出発原料として、高温熱分解(Metal organic decomposition)法を用いて化学的手法で作製された。出発原料を化学量論比で混合し、3 ロフラスコを 350°C まで昇温させて 4 時間程度保持した後、室温に向けて徐々に冷却し、ITO ナノ粒子粉末を得た(Sn 濃度は 5%とする)^{5,6}。得られた ITO ナノ粒子表面は脂肪酸から構成される有機リガンド分子($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$)によって終端されており、トルエン溶液内でコロイド的な分散を可能にした。ITO ナノ粒子の X 線回折(XRD)の結果は、ITO ナノ粒子はピクサブイト構造を持った立方晶系の In_2O_3 の単一相を示し、2 次的な生成物は観測されていない。また、高分解能透過電子顕微鏡の観察から、ITO ナノ粒子は単結晶構造を有し、ナノ粒子はそれぞれ孤立して存在していた。更に、X 線エネルギー分散(EDX)から、ITO ナノ粒子内の Sn 原子は均一に母体内に分散され、凝集等は見られなかった。

2.2 ITO ナノ粒子薄膜の構造的解析

ITO ナノ粒子薄膜は、一般的なスピンドコーティング法(1600 rpm)を用いて作製された。得られた ITO ナノ粒子薄膜の構造的解析は、ラザフォード後方散乱(Rutherford Back-Scattering Spectroscopy: RBS)及び小角 X 線散乱(Small angle X-ray scattering: SAXS)を用いて実施した。RBS 測定はナノ粒子薄膜内に占める ITO ナノ粒子の体積占有率(ρ)を抽出ことが可能である。求めた結果は、 ρ 値は 55 から 60%程度であった [図 1(a)]。また、SAXS 測定によって、ナノ粒子薄膜内のナノ粒子の局所配列について検討した [図 1(b)]。SAXS パターンにおける干渉フリッジからナノ粒子間隔は 20 nm と見積もられ、それはナノ粒子径に近い値を示した。更に、走査型電子顕微鏡(SEM)の断面観察から、ITO ナノ粒子は不規則な局所配列構造を示した。一般的に、粒子の細密充填(六方構造や面心立方構造)における体積占有率は 72%である。故に、60%程度の低い粒子の体積占有率は、ナノ粒子の局所配列構造の乱れに起因する。

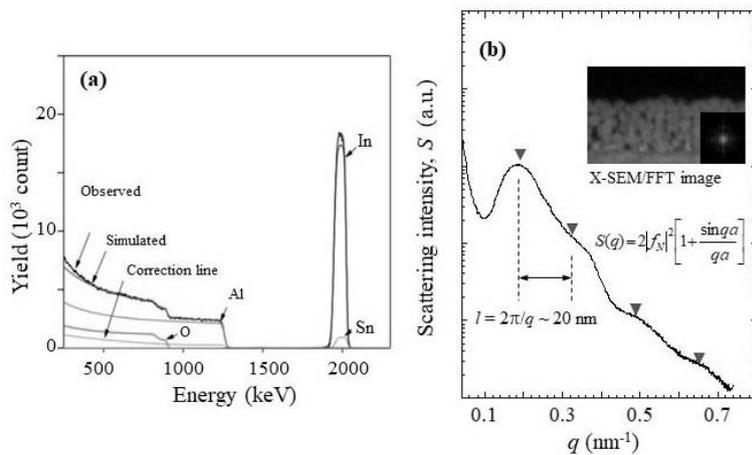


図 1. (a) ITO ナノ粒子薄膜のラザフォード散乱スペクトル. (b) ITO ナノ粒子薄膜の小角 X 線散乱. 挿入図は、断面 SEM 像及びその高速フーリエ変換 (FFT) パターン.

2.3 赤外反射性能と日射熱制御

ITO ナノ粒子薄膜における膜厚($t=22-216$ nm)は、ナノ粒子の溶液濃度(2.5%から 10%)と重ね塗りの手法を適用して系統的に制御した。図 2 に、ITO ナノ粒子薄膜の中赤外域における共鳴反射スペクトルを示す。共鳴反射率の全体強度は明らかに膜厚に良く相関し、ITO ナノ粒子薄膜における膜厚の増加と共に共鳴反射率の強度は徐々に増大した。中でも、216 nm 膜厚の ITO ナノ粒子薄膜は、peak-I 及び peak-II へ共鳴反射のピーク分離が明瞭に観測された。Peak-I 及び peak-II は、それぞれ近赤外及び中赤外域に位置する。現状の結果とし

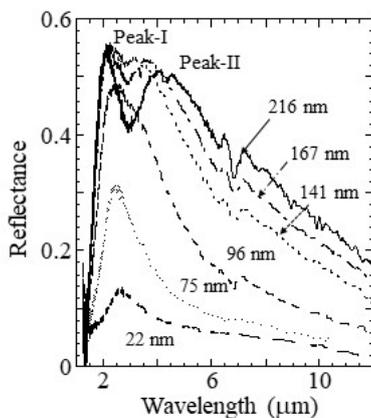


図 2. ITO ナノ粒子薄膜の赤外反射スペクトルの膜厚依存性.

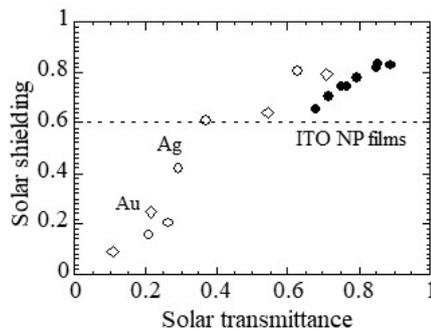


図 3. ITO ナノ粒子薄膜の日射遮蔽係数と日射透過率の関係。

て、最大の反射率強度は 0.6 程度であった。ITO ナノ粒子薄膜の共鳴反射スペクトルとその反射率強度は、3 次元電磁界解析(有限差分時間領域法:FDTD)法を用いて良く再現された。赤外域の高い共鳴反射性能は、太陽熱(日射熱)のウインドウガラスからの侵入を低減させることが可能である。

図 3 に、ITO ナノ粒子薄膜の日射遮蔽係数(thermal shielding)と日射透過率(solar transmittance)の関係を示す。日射遮蔽係数は、可視から近赤外域(波長: 0.4 - 2.5 μm)までの反射率及び透過率について、積分球分光を用いて評価した。日射遮蔽係数の算出は、JIS 規格に基づいて見積もった。図 3 から、日射透過率の減少に伴い日射遮蔽係数は徐々に減少し、日射熱に対する遮蔽効率の向上が見られた。ITO ナノ粒子薄膜の場合、日射透過率は 0.65 程度で日射遮蔽係数は 0.6 を与えた。Au や Ag 金属材料は、遮蔽係数は 0.1 程度まで低減させることが可能であるが、日射透過率が大きく減少し、透明反射遮熱としては不向きであることが分かる。

2.4 ナノ粒子間界面の表面プラズモン励起と熱放射制御

本項目では、ITOナノ粒子界面の表面プラズモン制御を輻射熱(熱放射)制御に応用する。測定試料は、窓ガラス表面上にITOナノ粒子薄膜をロールコーティング法によって塗布する。一般的に、窓ガラスは中赤外域に強い光吸収特性を有し、光熱変換過程を通じてガラス表面の温度上昇(60°C)や0.5 [$10^2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mm}^{-1}$]程度の熱放射を持つことが知られている [図4(a)]。ここで、熱放射率(ϵ)は、反射率(R)を用いて、 $\epsilon = 1 - R$ という形で表記される。つまり、高い反射性能を持つことは低い熱放射率を意味する。ITOナノ粒子薄膜の赤外域における反射率は60%程度あり、それに伴い熱放射率も低い値を示した[図4(b)]。故に、本課題を通じて、ITOナノ粒子薄膜がlow-E材料として有望であることを示した。今後は、熱放射率が0.20以下になるような材料設計や構造設計が必要である。

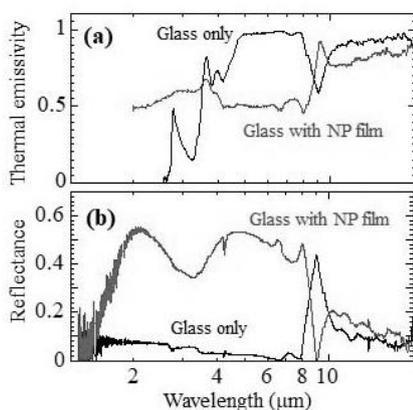


図 4. ITO ナノ粒子薄膜の(a)熱放射率と(b)赤外域反射率の波長依存性。

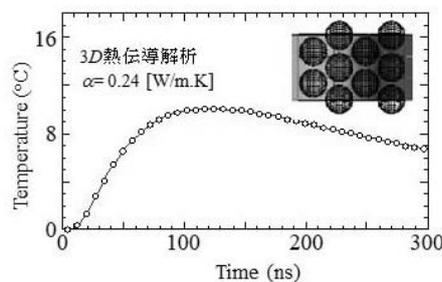


図 5. 熱伝導解析による熱伝搬過程のダイナミクスの可視化。

窓ガラスからの熱流入は薄膜試料内の熱伝導特性に関係する。ITOナノ粒子薄膜の熱拡散率は、ピコ秒パルス光加熱法を用いた時間分解反射計測を用いて評価し、金属とナノ粒子薄膜の3層構造(金属・試料・金属)を適用した。特に、ナノ粒子界面の構造的特性が熱伝導特性に与える影響を明らかにした。図5に、時間分解反射応答の結果を示す(反射率変化を温度変化に修正済み)。100ナノ秒程度の時間領域内で10°C前後の温度変化が観測され、そこから見積もられた熱伝導率(σ)は、0.24 W/m.Kであった。一般的に、ITO薄膜の熱伝導率は4 W/m.Kのため、ITOナノ粒子薄膜における低い熱伝導率の結果は、ナノ粒子構造が重要な役割を果たす。そこで、本課題では、薄膜試料内を伝搬する熱輸送のダイナミクスの解明に向けて、3次元非定常熱伝導解析を用いた(図5)。結果として、ナノ粒子間界面での熱散乱が低い熱伝導率を実現した要因であり、ナノ粒子間界面の熱輸送制御が断熱性能を向上させる必要条件となる。更に、ナノ粒子径や界面制御を適切に選択するとで0.1

W/m.K以下の高断熱性能を得ることも可能である。

2.5 輻射熱の外場制御に向けて

電気化学的手法による静電場誘起に基づいた電子ドーピングに向けて、粒子表面の電荷分布状態の考察に基づいて、表面プラズモン共鳴の外場制御を実施し、ナノ粒子表上の電荷蓄積について検討した。上記におけるナノ粒子の表面プラズモン励起の外場制御に向けて、図6(a)に示す透過型プラズモンクロミックセルを作製した。作用電極層(W.E.)、酸化物半導体ナノ粒子膜(プラズモンクロミック層:NP film)、電解質層(Electrolyte)、及び透明対極電極(TCO)から構成される多層膜構造を準備した。電解質は、非腐食性の非プロトン系電解質(LiClO₄)を用い、高いクロミック性能(CE)を目指した($CE = \Delta T / Q$: ΔT は光学密度変化、 Q は電荷蓄積量)。特に、ナノ粒子薄膜は、固液界面の表面積を増大させ、粒子表面に高い電荷蓄積量を期待した。故に、ナノポーラス構造を持つナノ粒子薄膜を形成し、ラザフォード後方散乱(RBS)測定から膜密度は約55-60%程度で示した。これは理論密度の70-80%程度に相当する(理論密度:72%)。図6(b)に、ITOナノ粒子薄膜における透過スペクトルの電場制御の結果を示す。印加電圧0Vにおいて、近赤外光はすべて透過した。一方、印加電圧の増大に対して、近赤外域の透過率が徐々に減少した。これは明らかに、ナノ粒子薄膜の透過性能の電場制御に成功したことを意味し、ナノ粒子内への電場印加に伴う電子キャリア注入の結果である。更に、可視域の透過率を維持された。しかし、現状のセル構造において、最大の印加電圧は+7V程度であり、高電圧を印加が難しい現状があり、更なる短波長化に挑戦していく必要がある。しかし、ITOナノ粒子薄膜の輻射熱の外場制御に向けた新しい知見をえることが出来た。

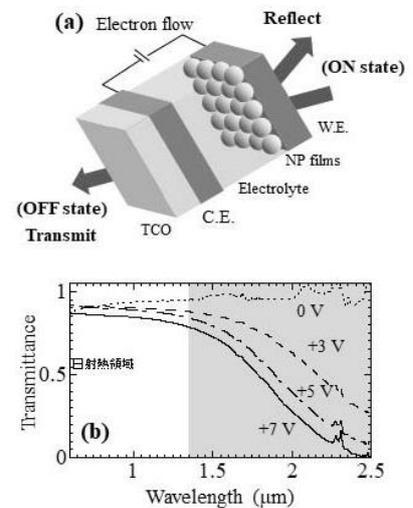


図 6. (a) 電気化学的クロミックデバイス構造図。(b) 電子ドーピングによる電子濃度制御。

3. まとめ

本研究では、ITOナノ粒子の赤外表面プラズモン共鳴を用いた新しい透明反射遮熱について報告した。特に、ITOナノ粒子を「メタ原子」として捉え、ITOナノ粒子薄膜を「メタ薄膜」として機能化させることで、近赤外と中赤外域に2種類の共鳴反射ピークの形成に成功した。特に、近赤外域は太陽光の日射熱に対する遮蔽として働き、中赤外域の反射性能は熱放射の低減に貢献した。現状の熱放射率は0.50程度で実用化の目安である0.20を実現できていないが、今後の材料および構造設計を見直すことで達成したい。更に、ITOナノ粒子薄膜内の熱輸送特性について実験的・理論的に評価した結果、低い熱伝導率を持つことが分かった。これは、ナノ粒子間界面でのフォノン散乱が重要な役割を果たすことを明らかにした。最後に、日射熱及び輻射熱の外気温に応じて外場制御可能なクロミックデバイスへの応用を検討した。電気化学的手法を用いて近赤外域の光学特性を外場変調させることに成功した。これは、今後の輻射熱の外場制御にも寄与する知見となる。

4. 謝辞

本研究の実施において、公益財団法人天野工業技術研究所のご支援に感謝いたします。ここの記して謝意を表します。

5. 参考文献

- 1) Y. Lee, Y. Cai, Y. N. Liang, Y. Song and X. M. Hu, ACS Appl. Mater. Inter. 9, 6054 (2017).
- 2) X. Q. Wang, C. F. Tan, K. H. Chan, K. Xu, M. Hong, S. W. Kim and G. W. Ho, ACS Nano 11, 10568 (2017).
- 3) L. Zheng and N. Chen, IIE Trans. 47, 109 (2015).
- 4) H. Matsui, S. Furuta, T. Hasebe and H. Tabata, ACS Appl. Mater. Inter. 8, 11749 (2016).
- 5) H. Matsui, S. Furuta and H. Tabata, Appl. Phys. Lett. 104, 211903 (2014).
- 6) H. Matsui, W. Badalawa, T. Hasebe, S. Furuta, W. Nomura, T. Yatsui, M. Ohtsu and H. Tabata, Appl. Phys. Lett. 105, 041903 (2014).