

透明酸化物半導体プラズモニクナノ粒子に立脚した熱線遮断技術の開発

研究代表者 東京大学大学院工学系研究科 松井裕章

1. はじめに

近年、省エネルギー・持続社会構築に向けて、熱線遮蔽技術が注視されている。熱線である近赤外光を遮断することで、室温上昇を効果的に抑制し、節電・エネルギー対策に寄与することで、地球温暖化の防止に貢献できる。特に、太陽光の 48%は赤外光であり、 $1 - 3\mu\text{m}$ の近赤外光を効率良く遮断及び制御可能なスマートウインドウの開発が社会的課題として要求されている。更に、熱線遮蔽が光吸収による光透過遮断の場合、吸収した熱の一部が室内に再放射されて熱遮断の効率が低い。実用化に際しては、球面追従性や電波(マイクロ波: $0.8 - 3\text{ GHz}$)帯域の透過性等の課題も存在する。故に、近赤外光を選択的に高反射可能な熱線遮断技術の開発が必要である。

本研究では、安価・低環境負荷な透明酸化物半導体ナノ粒子を基盤としたプラズモニクマテリアルを用い、近赤外域において選択的に高反射性能を示す新規な熱線遮蔽シートを開発する。特に、ナノ粒子表面上に局在励起された電子のコヒーレントな集団運動(局在表面プラズモン)は、ナノ粒子表面に強い電場増強を誘起し、近赤外域で強いプラズモン共鳴を引き起こす。更に、ナノ粒子間の間隙(ナノ空間)における極めて強い近接場効果(プラズモンの混成効果)が、近赤外域で高い反射性能の実現に向けての重要な要因となる。これまでに、透明酸化物半導体材料は、電子デバイスや透明導電膜として既に産業化されており、本課題は既存材料の効率的・循環的な材料利用に資する研究としても位置づけられる。著者らはこれまでに、酸化物半導体材料における表面プラズモン共鳴に関する研究成果を薄膜試料の観点から実施した経緯も有する[1, 2]。従って、本研究の目的は、既存の透明酸化物半導体ナノ粒子の新しい光学的性質(プラズモン効果)を上手く活用した近赤外光熱線遮断技術の開発を目指す点にある。

2. 実験

2.1 ナノ粒子の合成

透明酸化物半導体のナノ粒子合成は、脂肪酸から成る有機金属の中間体を用いて、有機金属分解法(Metal organic decomposition: MOD)により作製された。 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (ITO ナノ粒子の場合、 $\text{In}(\text{OCOC}_n\text{H}_{2n+2})_3$ と $\text{Sn}(\text{OCOC}_n\text{H}_{2n+2})_4$ の金属錯体を用いる。不活性雰囲気下において 350°C で加熱し原料を溶かし、青色溶液に呈色するまで反応を起こす。その後、エタノールを注入しナノ粒子を沈殿させて生成させる。更に、エタノール洗浄を繰り返してナノ粒子溶液を高純度化させ、ITO ナノ粒子を得た。

2.2 局所結晶構造解析

ITO ナノ粒子の結晶学的性質を走査透過電子顕微鏡 (STEM) 及び電子線エネルギー損失分光 (EELS) を用いて分析した (図 1)。ナノ粒子の平均粒径は約 20 nm 程度を有し、In と Sn 成分は粒子内で均一な空間分布を示した。更に、EELS 測定から、ナノ粒子表面近傍に 0.7 eV の損失ピークが観測された。これは、ナノ粒子表面に局在表面プラズモン励起の存在を意味し、それは近赤外域の分光スペクトルとも一致した。故に、ITO ナノ粒子は、 $h\nu = 0.7 \text{ eV}$ ($\lambda_p: 1.77\mu\text{m}$) の近赤外領域に局在表面プラズモン共鳴を示す[3, 4]。

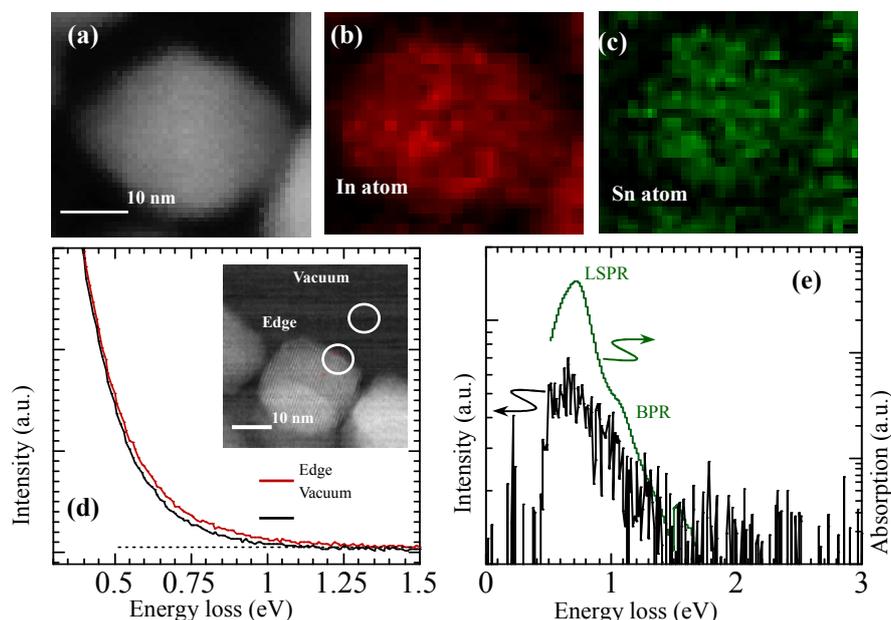


図 1. ITO ナノ粒子の STEM-EELS 観察結果
(a)ナノ粒子のトポ像
(b)In の空間分布像
(c)Sn の空間分布像
(d)ITO ナノ粒子の表面近傍の EELS スペクトル
(e)EELS 及び近赤外分光スペクトルの比較

図 2a に、ITO ナノ粒子試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。ナノ粒子内の Sn 濃度の増大に伴い格子定数は徐々に増大を確認し、粒子母体内への Sn ドーパントの添加を実証した。更に、電子線分散エネルギー分光 (EDX) から、粒子内の Sn 濃度は、ナノ粒子の中心及び端近傍において、約 5%程度であった (図 2b)。図 1 及び図 2 における局所構造解析から、ITO ナノ粒子の結晶学的性質を詳細に同定した。

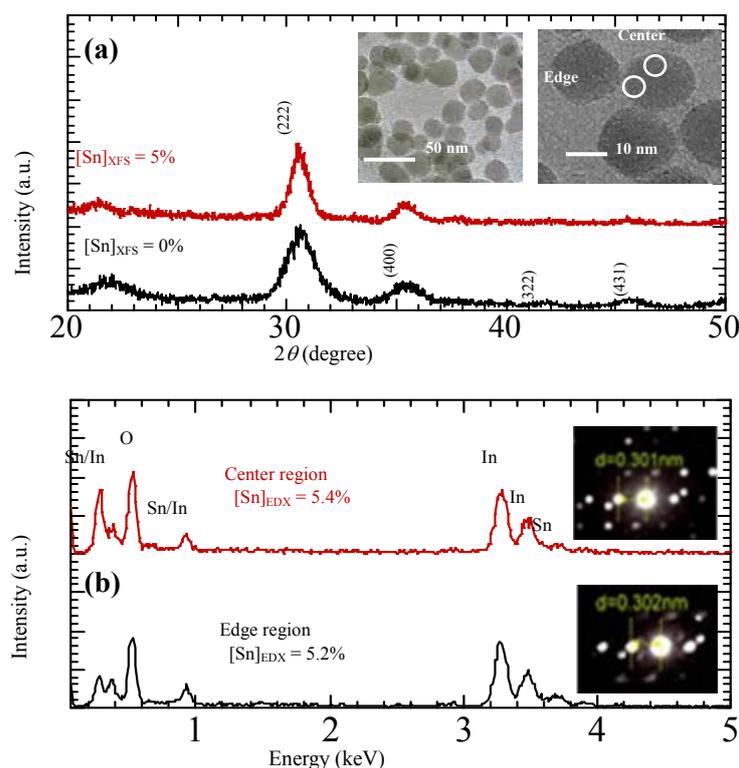


図 2. ITO ナノ粒子試料の X 線解析及び電子線分散エネルギー分光分析結果
 (a) IO 及び ITO ナノ粒子の XRD パターン
 (b) EDX を用いた ITO ナノ粒子内の Sn のドーパント濃度の同定結果
 (挿入図は、電子線回折パターン)

3. 結果と考察

3.1 ITO ナノ粒子の化学的性質

ITO ナノ粒子試料の化学的・光学的性質を調査及び検討した。図 3(a)に、ITO ナノ粒子試料の小角 X 線散乱 (SAXS) パターンを示す。SAXS パターンから得られた試料の粒子径は 19.4 nm 程度であり、この数値は TEM 観察の結果と一致する。更に、ナノ粒子表面は脂肪酸の一種であるカプリル酸 ($C_9H_{19}COO$) 分子で終端され、各ナノ粒子は空間的に分離されている (図 3a 挿入図)。図 3b に、ITO ナノ粒子の光学スペクトルを示す。1.78 μm において強いプラズモン共鳴を示す。溶媒の屈折率変化を利用したプラズモン共鳴ピークの検出感度 S は $S = 563 \text{ nm}/\text{RIU}$ を示した。加えて、プラズモン共鳴ピークの半値幅 (full-width half-maximum: $fwhm$) を用いてプラズモン共鳴の性能指数 (Finger-of-merit: $FoM = S/fwhm$) を評価することも可能である。ITO ナノ粒子における FoM 値は 0.91 を示し、金ナノ粒子と同等の光学的性質を有することが分かった。

ITO ナノ粒子表面の有機リガンド分子は、ナノ粒子間の結合や接触をさけるために有効的な働きを持つ。著者らは、有機リガンド分子の化学的性質を詳細に検討した。図

4a に、熱重量・示差熱分析 (TG-DTA) の結果を示す。ナノ粒子試料を不活性雰囲気中で加熱した場合、室温から 250°C まで徐々に重量が減少する。これは試料内に存在する水分の離脱に相当する。しかし、250°C から 350°C にかけて急激な重量変化が観測され、示差熱の吸収が見られた。本測定では、TG-DTA 装置に飛行時間計質量分析 (TOF-Mass) を装備させ、急激な重量変化の原因を明らかにした (図 4b)。TOF-Mass 分析から、 $m/z = 12, 18, 28$ 及び 44 の質量を有する分子種が観測された。これはナノ粒子表面からの有機リガンド分子の離脱に起因する。本研究で用いたカプリル酸分子の分解温度は 250-300°C に相当し、TG-DTA 分析結果と一致する。更に、加熱処理した ITO ナノ粒子試料のフーリエ中赤外分光 (FT-IR) から上記の結果を示唆する (図 4c 及び図 4d)。150°C 及び 250°C で加熱処理されたナノ粒子試料は、2800 cm^{-1} 近傍に存在する CH_2 (CH_3) に関する分子振動励起や、1500 cm^{-1} 近傍に存在する COO -や CO 等に関する振動励起モードが見出された。加熱温度を 350°C まで上昇させた結果、分子振動励起は急激に弱くなり、450°C で処理した試料において分子振動励起は観測されなかった。上記の結果から、ITO ナノ粒子表面には有機リガンド分子が形成され、その分子種を明らかにした。この有機リガンド分子の存在は、ナノ粒子の空間分離に寄与し、光学特性に強い影響を与える。

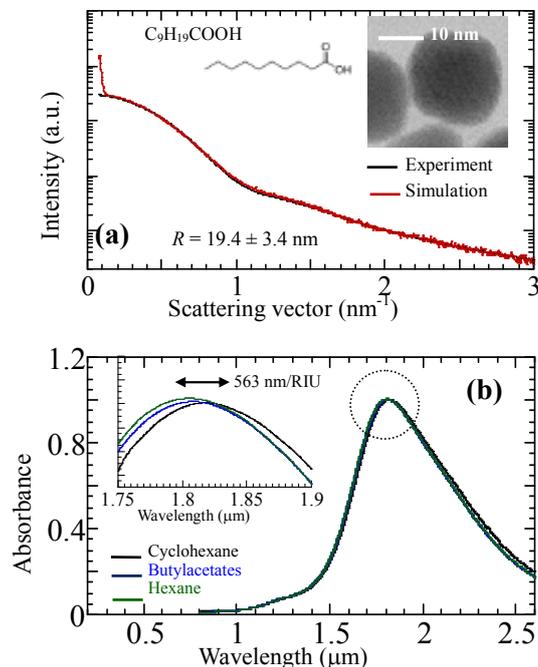


図 3. ITO ナノ粒子試料の化学的・光学的性質
 (a) ITO ナノ粒子の SAXS パターン
 (b) ITO ナノ粒子の吸光度スペクトル

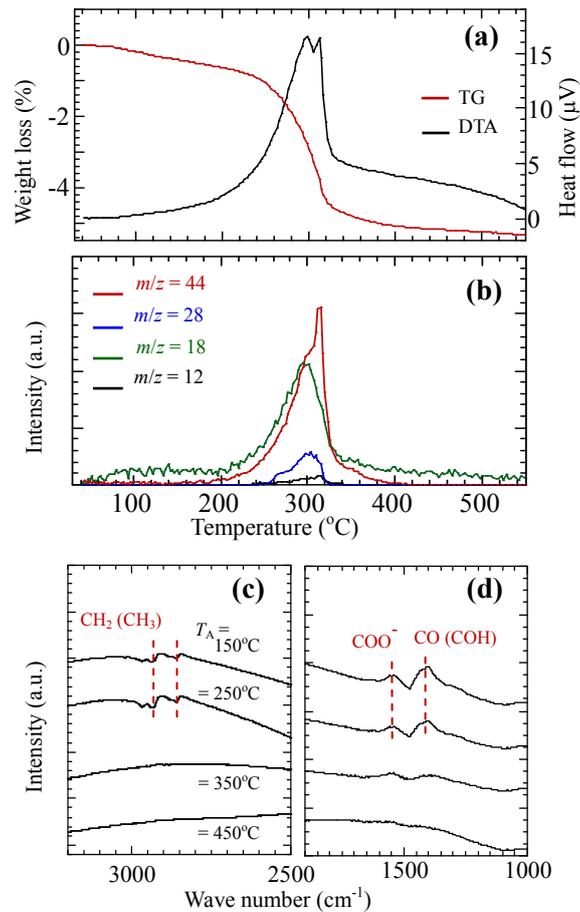


図 4. ITO ナノ粒子表面の熱重量・示差熱分析及び FT-IR 分析結果
 (a)ITO ナノ粒子試料の TG-DTA 分析
 (b)TOF-Mass 分析
 (c) (d)異なる温度で熱処理された ITO ナノ粒子試料の FTIR 分析

3.2 ITO ナノ粒子シートの光学的性質

ITO ナノ粒子シートは、スピコーティング法を用いて実施された。ナノ粒子の担架基板として赤透過性の高い CaF_2 が用いられた。コーティング条件として、2000 rpm で 30 秒間行い、溶媒を飛ばすために 150 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行った。シート層厚は、上記の作製プロセスを繰り返すことで制御された。図 5 に、作製された ITO ナノ粒子シートの光学特性（透過率及び反射率）を示す。透過率は、2.2 μm に急峻なディップ構造を示し、シート層厚の増大（22 - 216 nm）に従い強くなった。一方、反射率はシート層厚の増大に従い向上し、216 nm のシート試料において 55% の高い反射率を示した。

高い反射率の起源を明らかにするために、本研究では有限差分時間領域 (Finite-difference time-domain: FDTD) 法を用いた 3 次元電磁界シミュレータを実施した。一般的にスピコーティング法は、六方細密構造 (hexagonal closed-pack: HCP) 的にナノ粒子が配列することが知られている。故に、ITO ナノ粒子を 3 次元的な HCP 構造を採用した (図 5d の挿入図)。実際のナノ粒子シートは、走査電子顕微鏡 (SEM)

の断面像から、ナノ粒子が密に充填されている（図 5c の挿入図）。粒子径及び粒子間距離を実験結果に基づいて、それぞれ 20 nm に設定した。更に、ITO ナノ粒子の誘電関数はバルク（薄膜）の数値を採用し、一方、ナノ粒子間の媒質の誘電関数は、有機リガンド分子の数値を適用させた。図 5c 及び図 5d に、3 次元 FDTD の計算結果を示す。理論的に得られた透過及び反射スペクトルは実験結果と概ね一致し、HCP 構造を仮定したナノ粒子シートの計算結果の妥当性を示唆する。実験的及び理論的結果から、ナノ粒子間がナノスケールで空間的に分離することが、高い反射率を得る重要な観点となる。

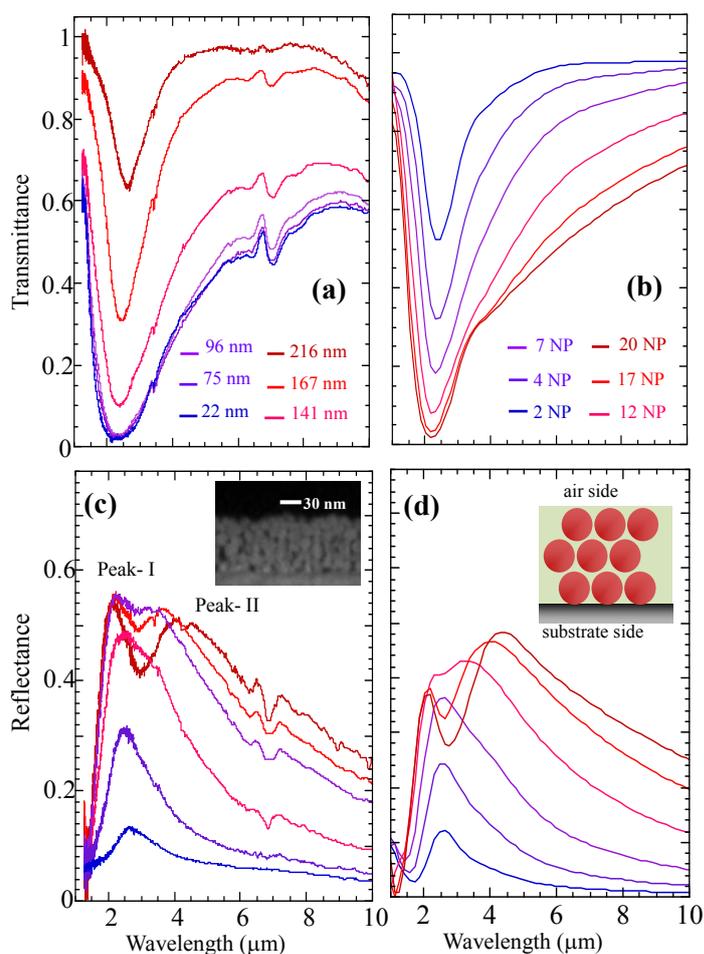


図 5. ITO ナノ粒子シート光学特性
 (a) 実験的に得られた透過スペクトル
 (b) 実験的に得られた反射スペクトル
 (c) 理論的計算から抽出された透過スペクトル
 (d) 理論的計算から抽出された反射スペクトル

ITO ナノ粒子の有機リガンド分子による空間分離が光学特性に与える影響を調査した。図 6a に、反射率の温度依存性を示す。150°C から徐々に測定温度を上昇させた結

果、250°Cまでは大きな相違は観測されなかったが、一方、350°C以上の測定温度で急激に反射スペクトルの形状が変化した。図2の結果から、有機リガンド分子の粒子表面からの分解及び離脱は、250°Cから350°Cで生じる結果と一致する。それは、ナノ粒子表面の有機リガンド分子の消失に伴う粒子接触（結合）が反射率やそのスペクトル変化に影響を与えると考慮される。図6bに、SAXS パターンの温度依存性を示す。250°C以下の測定温度では、SAXS パターンに大きな形状変化が見られない。しかし、350°C以上の温度域において、SAXS パターンのピーク位置が徐々に高波数側にシフトし、干渉フリンジが不明瞭になる。これは、粒子間の接触や結合に伴い粒子間距離 l が減少したことに起因する ($l = 2\pi/q$, q : wave vector)。故に、近赤外域における高い反射率の起源は、ナノ粒子の3次元的な空間分離に基づくことが分かった。

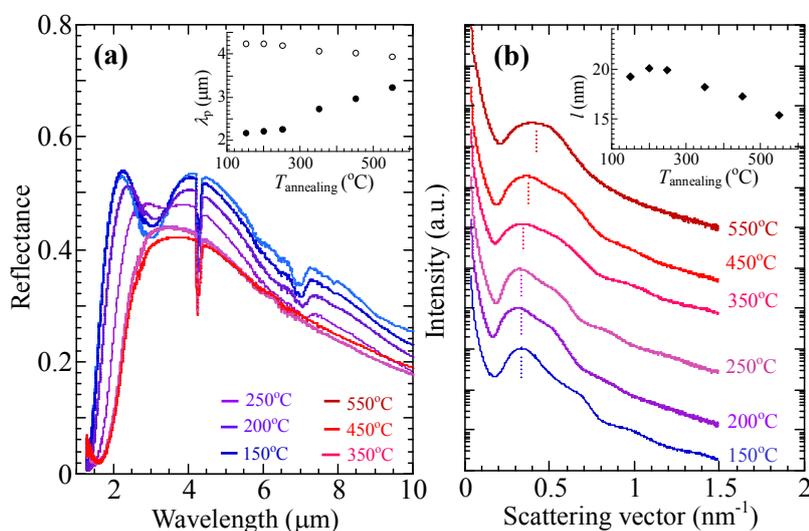


図6. ITO ナノ粒子シートの反射スペクトルと小角 X 線散乱の温度依存性
 (a) 反射スペクトルの温度依存性
 (挿入図は、反射ピークの温度依存性)
 (b) 小角 X 線散乱の温度依存性
 (挿入図は、SAXS ピークから見積もった粒子間 l の温度依存性)

ナノ粒子の空間分離が光学特性に寄与する起源を解明するために、ナノ粒子間の距離と反射特性の関係について3次元 FDTD 計算を用いて調査した (図7a 及び図7b)。ナノ粒子間距離が縮小すると反射率は急激に増大する。更に、反射スペクトル内の peak-I と peak-II において、粒子間距離の依存性が大きく相違する。Peak-I の波長位置は、粒子間距離に大きく依存しない一方、peak-II は、粒子間距離が縮小すると、長波長側にレッドシフトする。また、電磁界及び電荷分布から、peak-I の電磁界分布は3次元 (x, y 及び z) に広がっているのに対して、peak-II は、x 方向のみしか電磁界増強が見られない (図7c 及び図7d)。上記の結果から、peak-I と peak-II の電磁界相互作用の起源は、それぞれ四重極子及び双極子モード励起に依る。故に、近赤外域に高い反射性能は、ITO ナノ粒子シート内の粒子間の四重極子モード励起に基づいた電磁界相互

作用が起源であり、プラズモニック混成に由来する。ナノ粒子間がお互いに近接すると、それぞれのナノ粒子のプラズモン共鳴が近接場相互作用を起こし、2種類のプラズモン共鳴励起（四重極子及び双極子モード）を発現した結果である。本研究で観測したITOナノ粒子シートからの高い反射特性は、プラズモン共鳴の高次モード励起が重要な役割を果たしたと示唆される。更なる高い反射性能の実現に向けて、高次なプラズモン共鳴を強く励起するナノ粒子配列を検討する必要がある。

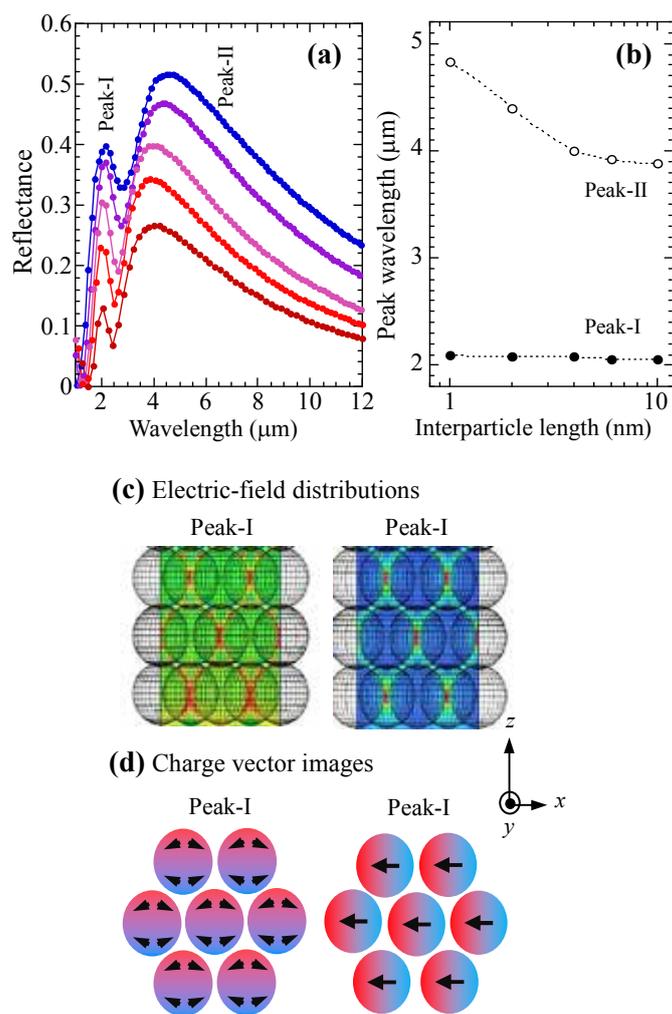


図7. ナノ粒子間の距離と反射特性に関する3次元FDTD計算結果
 (a) 反射スペクトルと粒子間距離の依存性
 (b) 反射ピークと粒子間の相関
 (c) ナノ粒子シート内の電磁界分布のイメージング像
 (d) ナノ粒子シート内の電荷分布のイメージング像

3.3 マイクロ波帯域の電磁特性

ITO ナノ粒子シートにおけるマイクロ波帯域における電磁特性を調査した。近年、

ETC や携帯等の無線電波が多く利用されており、電波透過性は熱線遮蔽シートに必要な特性の一つとして考慮されている。本研究では実用化を検討するために、フレキシブル且つ大面積 (40 cm×40 cm) な PET シート上に ITO ナノ粒子シートの作製を、ロールコーティング技術を用いて実施した。図 8a に PET シート上に作製した ITO ナノ粒子シートの赤外反射スペクトルを示す。55%程度の高い反射率が観測され、CaF₂ 基板上へコーティングした実験室レベルの試料と同等の性能を示した。更に、DFFC 法を用いて計測したマイクロ波帯域の電磁波の透過特性を図 8b に示す。ITO ナノ粒子シートは、電磁波に対するシールド性能が無く、高い透過性を示す一方、スパッタ ITO 薄膜は、高いシールド性能を保持し、電磁波を遮蔽した。故に、本研究で開発した ITO ナノ粒子シートは近赤外光を反射遮蔽する特性を有し、同時に電磁波を透過させる性質を有することを実証した。

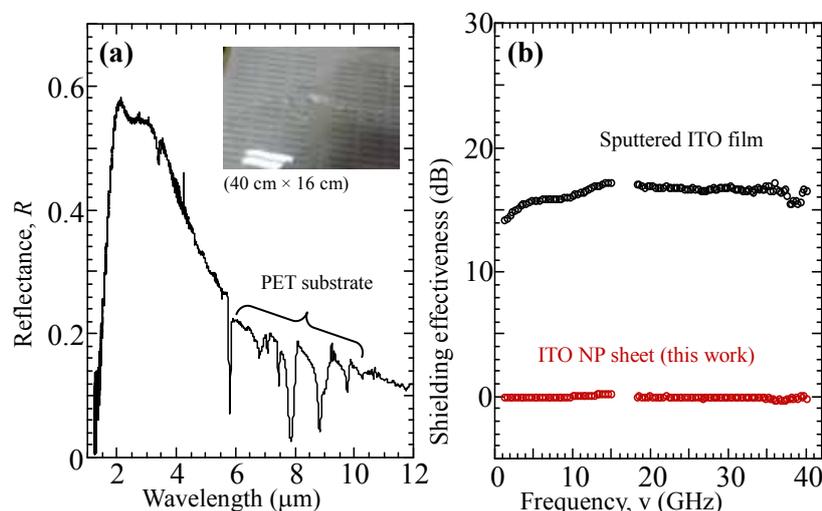


図 8. ITO ナノ粒子シートにおけるマイクロ波帯域における電磁特性
 (a)PET 基板の上にロールコーティングされた ITO ナノ粒子シートの赤外反射スペクトル
 (b)ナノ粒子シートとスパッタ薄膜試料に関するマイクロ波帯域の透過性

4. まとめ

本研究において、近赤外域で高い反射性能を有する ITO ナノ粒子シートの作製を実施した。有機金属分解法を適用して作製された ITO ナノ粒子は、有機リガンド分子を粒子表面に保持したコロイド結晶であり、そのプラズモン性質は *FoM* 及び *Q-factor* で評価された。更に、有機リガンド分子の分解及び離脱温度は、熱重量及び質量分析から同定された。作製された ITO ナノ粒子シートは高い反射性能を有し、それは 3 次元電磁界計算 (FDTD) により再現され、ナノ粒子の密な充填構造が重要な役割を果たすことが分かった。特に、ナノ粒子表面に付与した有機リガンド分子に伴う粒子間の空間分離が、粒子間に強い電磁相互作用を発現させ、高次のプラズモン共鳴をナノ粒子シート

内に実現させた。一方、粒子表面の有機リガンドの消失は、粒子間接触や結合に寄与し、低い反射性能をもたらした。最後に、ITO ナノ粒子シートのマイクロ波帯域の透過特性を評価した結果、高い電波透過性を示すことが確認された。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2014 年度技術研究助成により遂行されました。ここに謝意を表します。

6. 参考文献

- [1] Surface plasmon sensors on ZnO:Ga layer surfaces: Electric field distributions and absorption-sensitive enhancements
H. Matsui, A. Ikehata and H. Tabata, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 019905 (2015).
- [2] Oxide surface plasmons resonance for a new sensing platform in the near-infrared range
H. Matsui, W. Badalawa, A. Ikehata, and H. Tabata, *Advanced Optical Materials* **1**, 397 (2013).
- [3] Role of electron carriers on local surface plasmons in doped oxide semiconductor nanocrystals
H. Matsui, S. Furuta and H. Tabata, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 211903 (2014).
- [4] Coupling of Er light emissions to plasmon modes on In₂O₃: Sn nanoparticle sheets in the near-infrared range
H. Matsui, W. Badalawa, T. Hasebe, S. Furuta, W. Nomura, T. Yatsui, M. Ohtsu and H. Tabata
Appl. Phys. Lett. **105**, 041903 (2014).