

公益財団法人パナック財団 成果報告書

完了

2025年 6月 9日

公益財団法人パナック財団
代表理事 伊藤 義治 殿

パナック財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 東京大学

氏 名 松井 裕章



【提出書類】

(1) 成果報告書(本紙)

添付書類: 研究状況を示す論文や写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書や請求書等

(※原本が望ましいですが、やむを得ない場合には写しでも認めます。)

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

(1) 研究題目

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

酸化物半導体ナノ粒子薄膜の光熱制御による低熱放射フィルムの開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2024年 4月 ～ 2025年 3月

(3) 本研究の成果と今後の課題

1. はじめに

近年、中赤外域の熱放射制御が社会的に必要とされ、中でも、住宅の窓から輻射熱を抑制して室内への再熱放射を低減させる技術が期待されている。従来のガラス窓にはAl金属を用いた低熱放射 (low emissivity: Low-E) フィルムが利用されてきたが、ガラス窓を通しての電波透過性や可視透明性の低下などの課題がある。更に、 $\lambda/4$ 干渉法を用いた金属・無機多層膜も中赤外域への適用が難しい現状である。これ等の社会的課題から、「可視透明」及び「低熱放射」を併せ持つ新しいLow-Eフィルムの開発が必要とされる。

一般的に、中赤外域での光反射は低熱放射率に関係する。本応募者は、酸化物半導体ナノ粒子薄膜の光学的及び熱的特性を理解して、新しい低熱放射材料の創出を目指す。特に、光メタマテリアルの観点から、酸化物半導体ナノ粒子薄膜の光熱特性をマクロな熱物性への関連性から、ガラス窓からの熱放射 (輻射熱) の低減を目指す。本研究は、透明酸化物半導体 (In_2O_3 : Sn, ITO) ナノ粒子に着目する。ITOナノ粒子が3次元的に集積化された薄膜試料で光メタマテリアルとして機能化され、既存物質の光学特性を凌駕する光物性を発現する。特に、中赤外域で特異な周波数分散や高い屈折率 (誘電率) 応答が観測され、中赤外域に興味ある光学特性及び熱学的制御が期待される。本課題では、以下の研究項目を実施した。①ITOナノ粒子薄膜をメタマテリアル材料へと光機能化させて高い共鳴反射性能を実現。②ナノ粒子間界面の光熱動態の理解し、ガラス窓での光熱変換と再熱放射過程を調査。③ITOナノ粒子薄膜の熱放射率制御し、低い熱放射率を持ったガラス窓用フィルムに関する光学的条件を解明。本内容は、ITOナノ粒子の光メタマテリアル的性質を用い、ナノ粒子界面の光熱動態を理解して、「光透明性」と「低熱放射」を併せ持つ新しいLow-Eフィルムの開拓を行う。

2. 研究結果

ITO ナノ粒子薄膜の光学応答を調査に向けて、有限差分時間領域 (FDTD) 法を用いた理論的解析を行った。ITO ナノ粒子薄膜の計算評価に向けて、異なった積層構造 (六方細密構造 (h) 及び単純立方構造 (sc)) 及び粒子形状 (立方体 (nanocube: NC 及び nanosphere: NS) を採用した。 h -ITO NC film は、立方体 ITO ナノ粒子を六方細密充填したモデル構造を示す。一方、 h -ITO NS film は、球状 ITO ナノ粒子を六方細密充填したモデル構造を与える。更に、 sc -ITO NS film は球状 ITO ナノ粒子を単純立方充填した構造モデルとなる。図 1(a)に、異なる粒子形状から持つ積層構造モデルにおける ITO ナノ粒子薄膜の屈折率 ($\text{Re}[N_{\text{eff}}]$) スペクトルを示す。立方体 ITO ナノ粒子を持つ薄膜試料は、中赤外領域 (波長: 5 - 20 μm) 高い屈折率応答が得られ、全波長領域において、明瞭なローレンツ共鳴型の光学分散を与えた。それに対して、単純立方構造へ充填した ITO ナノ粒子から構成される試料は低い屈折率分散となった。その結果として、熱放射率を決める重要な指標である中赤外域の反射率は、屈折率応答の最も高い h -ITO NC film において実現し、その反射率は 80%を超えた。更に、 h -ITO NC film が中赤外域で高い屈折率や反射率を得られた原因を明らかにするために、誘電率 ($\text{Re}[\epsilon_{\text{eff}}]$) 及び透磁率 ($\text{Re}[\mu_{\text{eff}}]$) スペクトルを計算した。 h -ITO NC film は、従来の化合物半導体を超える高い誘電率 (> 30) を示す一方、透磁率は 0.8 程度の非常に小さい値を示した。一般的に、屈折率は誘電率と透磁率の積に比例する ($N_{\text{eff}} = (\epsilon_{\text{eff}} \times \mu_{\text{eff}})^{1/2}$)。つまり、透磁率が 1 に近い値を持つために、実効屈折率の値が大きく取れる結果となった。これは従来の金属材料とは大きく異なる光学的性質である (金属材料は透磁率が高いため、実効屈折率は低い)。

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

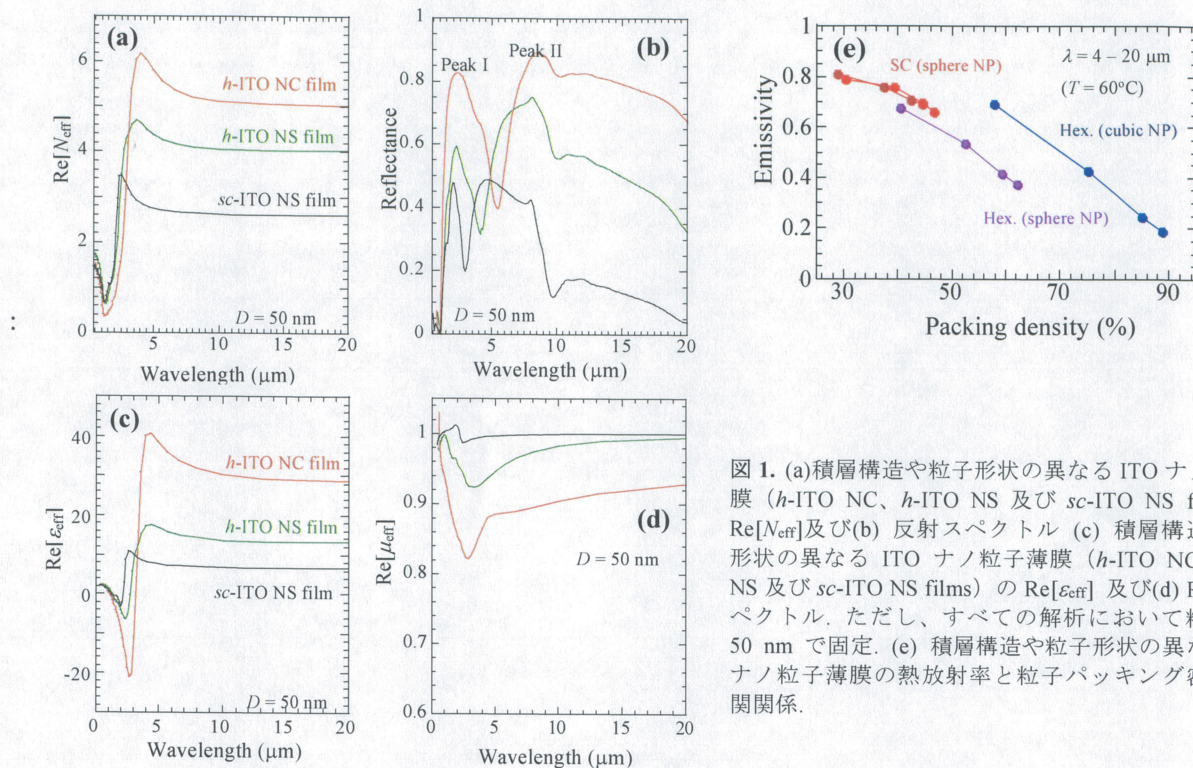


図 1. (a)積層構造や粒子形状の異なる ITO ナノ粒子薄膜 (*h*-ITO NC、*h*-ITO NS 及び *sc*-ITO NS films) の $\text{Re}[N_{\text{eff}}]$ 及び (b) 反射スペクトル (c) 積層構造や粒子形状の異なる ITO ナノ粒子薄膜 (*h*-ITO NC、*h*-ITO NS 及び *sc*-ITO NS films) の $\text{Re}[\epsilon_{\text{eff}}]$ 及び (d) $\text{Re}[\mu_{\text{eff}}]$ スペクトル. ただし、すべての解析において粒子径は 50 nm で固定. (e) 積層構造や粒子形状の異なる ITO ナノ粒子薄膜の熱放射率と粒子パッキング密度の相関関係.

従って、理論的解析から、低い熱放射率を持つ ITO ナノ粒子薄膜の構造学的特性を見出すことに成功した。図 1(e)に、積層構造や粒子形状の異なる ITO ナノ粒子薄膜の熱放射率と粒子パッキング密度の相関関係を示す。異なる粒子形状は積層モデルは、すべて粒子パッキング密度に相関を与える。赤外反射率スペクトルから、キルヒホッフ関係を用いて算出された熱放射率は、薄膜試料内の粒子パッキング密度に良い相関を与えた。粒子パッキング密度の増大に伴い熱放射率は徐々に低下し、0.18 程度の低い熱放射率が得られた。この数値は、Low-E フィルムの実用数値 (0.05 ~ 0.15) に迫る結果となる。今後、更なる積層モデルの改良に伴い高い熱放射率が得られる可能性があると思われる。

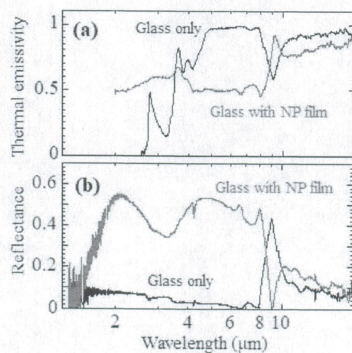


図 2. ITO ナノ粒子薄膜の (a) 熱放射率と (b) 赤外域反射率の波長依存性。

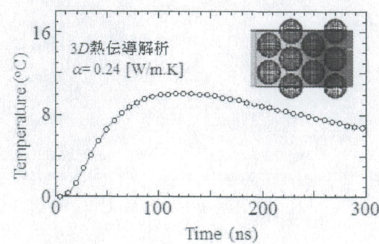


図 3. 熱伝導解析による熱伝搬過程のダイナミクスの可視化。

次に、本報告者は、ITO ナノ粒子薄膜の輻射熱制御に向けた実験を行った。用いた薄膜試料は、窓ガラス (白板硝子) 表面上に ITO ナノ粒子薄膜をスピンドコーティング法によって堆積させた。一般的に、ガラス窓は強い光吸収特性が赤外域に存在し、光熱変換プロセスを通じてガラス表面での温度上昇 (60°C) や $0.5 [10^2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mm}^{-1}]$ 程度の輻射熱がある (図 2(a))。ただし、熱放射率 (ϵ) は、反射率 (R) を用いて、 $\epsilon = 1 - R$ という形で算出することが可能である。つまり、中赤外域での高い反射性能は低い熱放射率の結果となる。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 2(b))。故に、本課題を通じて、ITO ナノ粒子

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

薄膜が低熱放射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を理論的考察も含めて実施する必要がある。

最後に、ITOナノ粒子薄膜の熱学特性を評価した。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。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3)。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にむけて重要な要素となる。

3. 今後の課題

本研究において、ITO ナノ粒子薄膜の Low-*E* フィルムに向けた可能性を評価した。特に、理論学的な解析から、ITO ナノ粒子薄膜が赤外域で高い反射性能を与え、結果として低い熱放射率を示した。それは今後の Low-*E* フィルムの作製に向けた重要な指針を与えた。今後の課題として、これ等の理論的解析の結果を上手く実験的に再現することが必要である。更に、熱放射率が 0.1 以下となるような構造・材料設計も引き続き実施する必要がある。

(4) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

宇都宮大学、准教授、依田秀彦

(5) 本研究の成果の公表先

- 1) 低熱放射 (Low-*E*)窓ガラスに向けた酸化物半導体プラズモニクメタ薄膜の光学的・熱学的制御.
松井裕章, 依田秀彦, 2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 2025 年 3 月 15 日, 東京理科大学(口頭講演)

[注]この報告書を当財団の WEB サイト等に掲載することがありますので、予めご了承ください。

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。