

# ナノロッドバッファ層導入による実用的可視光透過率を 実現するスマートウィンドウ開発

東海大学 工学部電気電子工学科 沖村邦雄

Development of Smart Windows with Practical Visible Light Transmittance by Introducing  
Nano-rod Buffer Layers

Kunio Okimura

School of Engineering, Tokai University

夏季等に温度上昇の要因となる赤外光の透過を温度上昇時に自動的に抑制する窓材であるスマートウィンドウは省エネルギーに貢献する技術として開発が進んでいる。本研究では温度上昇に伴い 68°C 付近で絶縁体から金属へと電気的特性が大きく変化する相転移酸化物である二酸化バナジウム ( $\text{VO}_2$ ) をコーティングしたスマートウィンドウに対して酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) ナノロッドバッファ層を適用して赤外光に対する高いスイッチング比実現と同時に可視光透過率の向上を目指した。ZnO ナノロッドバッファ層によって  $\text{VO}_2$  の結晶性が改善され、スマートウィンドウの性能評価指標である  $T_{\text{lum}}$ ,  $T_{\text{sol}}$  及び  $\Delta T_{\text{sol}}$  について 22.1, 30.6 及び 14.5% を達成した。更に、 $\text{VO}_2$  膜厚が 20nm と薄い場合も  $\text{VO}_2$  結晶成長し、60% 以上の高い  $T_{\text{lum}}$ ,  $T_{\text{sol}}$  と同時に、 $\Delta T_{\text{sol}}$  として 6.0% を同時に達成した。これらの値は世界トップレベルの値であり、今後の実用化が期待される成果である。

Smart window which enables automatic reduction of incident infrared light due to ambient temperature rise has been developing rapidly with expectation of energy-savings. Vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ) film which shows insulator-to-metal transition with temperature at around 68°C is promising material for such smart window. In this study, we introduced zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) nano-rod buffer layers for succeeding  $\text{VO}_2$  growth in order to realize superior crystalline growth of  $\text{VO}_2$ . Due to high crystalline ZnO nanorod, ultra-thin crystalline  $\text{VO}_2$  film was achieved. As the results, we achieved high index values of  $T_{\text{lum}}$ ,  $T_{\text{sol}}$  and  $\Delta T_{\text{sol}}$  of 22.1, 30.6, and 14.5%, for thick  $\text{VO}_2$  film. Further, simultaneous realization of quite high  $T_{\text{lum}}$  and  $T_{\text{sol}}$  around 60% together with certain  $\Delta T_{\text{sol}}$  of 6.0% was achieved. These values are top ranking data in the world, arising high expectation to this smart window technology as hopeful candidate for energy-savings.

## 1. はじめに

遷移金属酸化物である二酸化バナジウム ( $\text{VO}_2$ ) は比較的室温に近い 68°C 程度で 4~5 桁に及ぶ抵抗変化を発現する絶縁体-金属相転移 (Insulator-Metal Transition; IMT) を示す物質である<sup>1-3)</sup>。この IMT は温度上昇に伴い低温相である単斜晶型 ( $P2_1/c$ ) から高温相である正方晶型 ( $P4_2/mnm$ ) へと構造相転移することに拠る。IMT に伴って光学的な特性も大きく変化し、赤外光の透過率は温度上昇に伴い大きく低下する。近年、 $\text{VO}_2$  薄膜の IMT

に基づく光学的スイッチングを利用するスマートウィンドウの研究が活発になっている。<sup>4-6)</sup> ガラス上にVO<sub>2</sub>薄膜をコーティングすることで波長900nm程度以上の赤外光透過率が温度上昇に伴い自動的に抑制されることから、夏季の室内温度上昇を抑制することができる。窓を通してのエネルギー散逸は非常に大きくその効率的制御は省エネルギーに貢献する技術として期待が高い。<sup>7)</sup>

近年、可視光から赤外光領域に亘って透過率の高いZnOをバッファー層とするVO<sub>2</sub>堆積の研究が進展した。<sup>8,9)</sup>酸化亜鉛(Zinc Oxide: ZnO)は六方晶系であり、ガラス等の非晶質基板上へもc軸配向成長し易いためガラス上へVO<sub>2</sub>薄膜を堆積させる際に有効な結晶テンプレートとして機能するためである。本研究では可視光透過率の向上と良好な結晶性を有するVO<sub>2</sub>薄膜の成長による赤外光スイッチング性能向上を目指してZnOナノロッド層の導入を行った。スマートウィンドウ性能指数であるT<sub>lum</sub>, T<sub>sol</sub>及びΔT<sub>sol</sub>値を評価した。

## 2. 実験方法及びスマートウィンドウの性能評価指標

### 2.1 ZnOシード層及びZnOナノロッドバッファー層の作製及びVO<sub>2</sub>薄膜堆積

ZnOナノロッド成長はZnOシード層を必要とし、ZnOシード層のZnO結晶核密度がナノロッドの径及び林立密度を決める。最初にスパッタ成膜法を用いて市販のイーグルガラス基板(厚さ0.7mm)上へ200nm厚のZnOシード層を形成し、続いて溶液成長法を用いてZnOナノロッド成長を行った。50~100nm径のナノロッドの垂直成長を確認した。亜鉛(Zn)源として硝酸亜鉛六水和物(Zn(OH)<sub>2</sub>:6H<sub>2</sub>O)を用いて合成温度を変えてモフォロジーを制御し、ナノロッド密度を制御するために有機物であるHTMA((CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>)を導入した。HTMA有機物は界面活性効果が高いためナノロッドのc軸配向成長を促す立体障壁効果を有し、径が大きい六方晶成長に適している。<sup>10,11)</sup>更に、シード層の堆積方法としてスピコート法を併用した。溶液からコーティングするスピコート法ではスパッタ法に比べて結晶核密度を低く抑制できるためである。

VO<sub>2</sub>薄膜堆積には反応性マグネトロンスパッタ法を用いた。ZnOナノロッド層上へのVO<sub>2</sub>薄膜成長ではZnO結晶が300℃程度の低温で崩れるため250℃程度で成膜することが必要となる。そこで、基板にバイアス電圧を印加するバイアススパッタ法を適用した。<sup>12)</sup>バイアス印加は基板ステージ上に設置したVプレートに13.56MHz高周波をブロッキングキャパシターを介して印加することで負のバイアス電圧を印加した。直流成分として-100~-150V程度の負バイアスはプラズマ中の正イオンを加速し、低温結晶成長を実現するために極めて有効となる。VO<sub>2</sub>の成膜条件はAr,O<sub>2</sub>流量を60,1sccm,全圧0.5Pa,ターゲットRF電力200Wとした。VO<sub>2</sub>の膜厚は成膜時間を変えて制御した。成膜時間30minでは100nm,5minでは20nmの膜厚であった。

### 2.2 薄膜の特性評価方法及びスマートウィンドウの性能評価指標

ZnO及びVO<sub>2</sub>薄膜の結晶性はラマン分光装置(Horiba, Jovin Yvon, XploRa)及びXRD(Philips, X'pert MRD)によって行った。表面像観察は走査型電子顕微鏡(FE-SEM, Hitachi,S-4800)で行った。VO<sub>2</sub>薄膜の抵抗の温度依存性はベルチエ素子による自動計測システムを用いた。可視光から赤外光(300~3000nm)に亘る光透過率は分光高度計(SHIMADZU, UV-3150)により測定した。光透過率の温度依存性に基づきスマートウィンドウ性能評価指標を以下の式から算出した。<sup>7)</sup>

$$T_{lum} = \frac{\int \Phi_{lum}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int \Phi_{lum}(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

$$T_{sol} = \frac{\int \Phi_{sol}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int \Phi_{sol}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

$$\Delta T_{sol} = T_{sol}|_{30^\circ\text{C}} - T_{sol}|_{90^\circ\text{C}} \quad (3)$$

上式において $\Phi_{lum}$ は人間の視感度の波長依存性であり、 $\Phi_{sol}$ はエアマス1.5の太陽光スペクトルである。上式(1)で与えられる $T_{lum}$ は作製したガラスの可視光透過率を示す指標であり、(2)で与えられる $T_{sol}$ は太陽光スペクトル全域に亘る透過性能指標となる。したがって、(3)で計算される $30^\circ\text{C}$ と $90^\circ\text{C}$ の $T_{sol}$ の差 $\Delta T_{sol}$ は $\text{VO}_2$ のメタル化による赤外光の遮蔽効果を示すことになる。即ち $\Delta T_{sol}$ が大きく同時に $T_{lum}$ が $90^\circ\text{C}$ においても高く維持されることが採光スマートウィンドウとして高い性能を有すると判断される。

### 3. 実験結果と検討

化学合成法によってZnOシード上へ作製したZnOナノロッドのラマンスペクトル及び断面SEM像をFig.1に示す。Fig.1(b)よりZnOナノロッドではZnO特有の $438\text{cm}^{-1}$ の $E_2(\text{High})$ ラマンモードが(a)のZnOシードに比べて非常に鋭く強いピークを示しており、ナノロッドの結晶性が非常に高いことがわかる。(c)の断面SEM像よりZnOナノロッド上に成長した $\text{VO}_2$ 薄膜が(c)では30minの成膜により100nm、(d)では5min成膜により20nmの厚みであることがわかる。(c)の30min成膜時はZnOナノロッド層と $\text{VO}_2$ 層のミキシングが生じ、ZnOナノロッド層の厚みは(d)に比べてやや薄くなっている。 $\text{VO}_2$ の成膜時間30minにおけるXRDパターンの基板バイアス依存性をFig.2に示す。この結果よりバイアス電力が30~40Wのとき $\text{VO}_2$ (020)の回折ピークが明瞭に現れておりバイアス効果が高いことがわかる。バイアス電力が35Wのとき自己バイアス電圧は-154Vであり、この程度の負バイアスが結晶化促進に

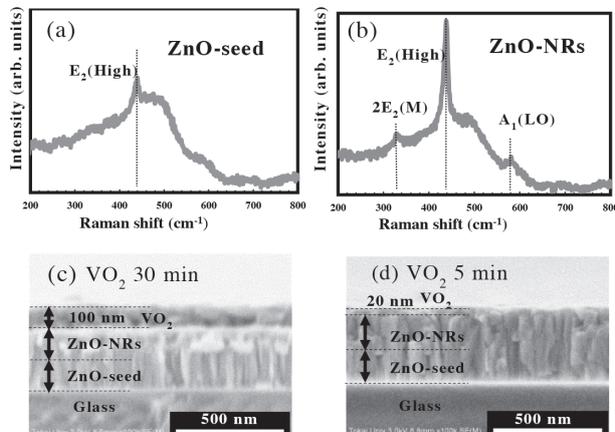


Fig.1 Raman spectra for ZnO-seed (a) and ZnO-nanorod (b). Cross-sectional SEM images for  $\text{VO}_2/\text{ZnO-nanorod}/\text{ZnO-seed}/\text{glass}$ , (c), (d).

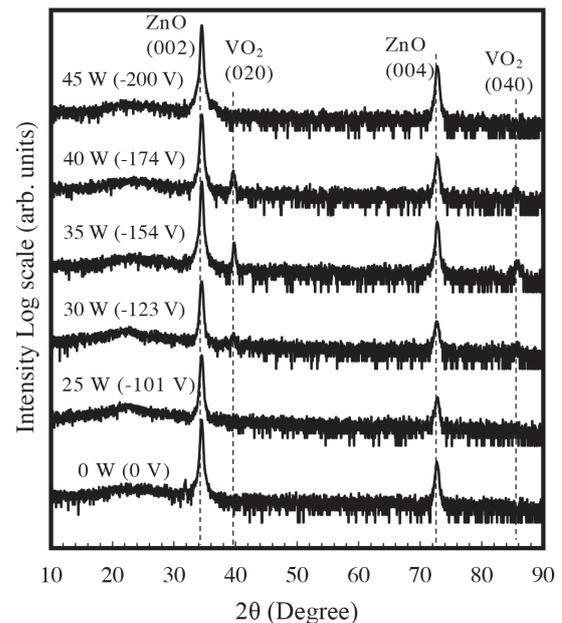


Fig.2 X-ray diffraction patterns for  $\text{VO}_2$  films (30 min-deposition) on ZnO-nanorod buffered glass. Dependence on bias power.

極めて有効であることがわかる。Fig.3は成膜時間30minにおける抵抗-温度特性のバイアス依存性である。Fig.2に対応してバイアス電力が30~40WにおいてIMTが発現しており、特に35Wのとき急峻で3桁に亘る大きな抵抗変化が実現された。40Wでは室温における抵抗値が低く金属的な性質となっており光透過の視点からバイアスが過大であると判断される。

VO<sub>2</sub>成膜時間30min、即ちVO<sub>2</sub>膜厚が100nmにおける積層膜の光学的透過特性をFig.4に示す。Fig.4(a)はZnO-seed上にVO<sub>2</sub>を成膜した構造(VO<sub>2</sub>/ZnO-seed/glass)であり、(b)はZnO-nanorodを介した構造(VO<sub>2</sub>/ZnO-nanorod/ZnO-seed/glass)である。図中の300~2500nmに亘るスペクトルは太陽光スペクトル(Solar spectra)であり、550nmを中心とするスペクトルは人間の視感度曲線(Luminous spectra)である。(a)よりZnOシード上に直接VO<sub>2</sub>薄膜を成長させた場合、90℃では波長900nm以上の赤外光領域において透過率が低下しており、2000nmでは45%程度の透過率低減が見られる。一方、ZnOナノロッド上では2000nmにおいて50%以上の透過率低減が見られ、赤外光領域の低減がZnOシードに比べて大きいことがわかる。加えてZnOナノロッド導入時は500~700nmの可視光域における透過率が30℃では25~35%とZnOシードの20~25%に比べて高く可視光透過率が大きく改善されていることが見て取れる。しかし、挿入した写真から可視光の光透過率は依然として低い。

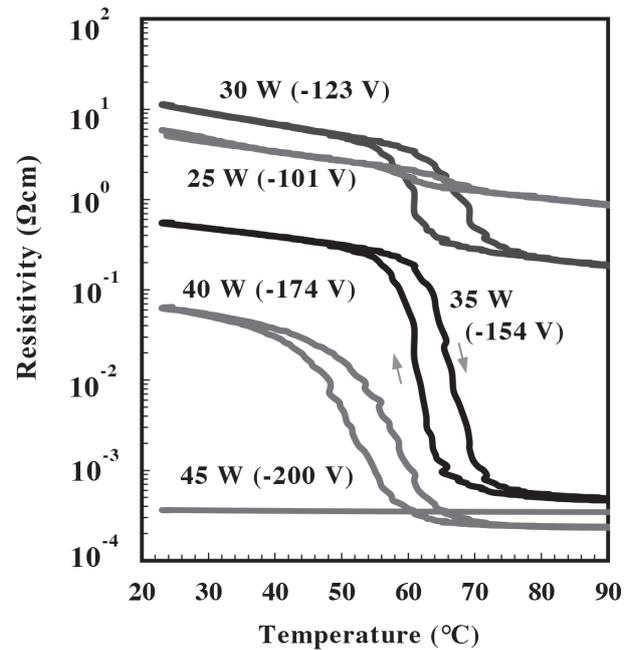


Fig.3 Resistance - temperature characteristics for VO<sub>2</sub> films (30 min-deposition) on ZnO-nanorod buffered glass. Dependence on bias power.

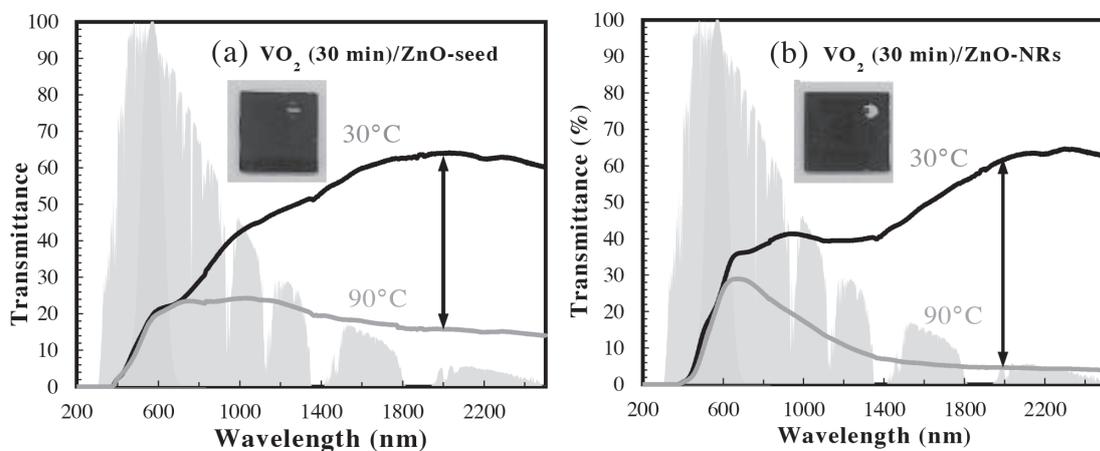


Fig.4 Optical transmittance of VO<sub>2</sub> films (30 min-deposition) on ZnO-seed buffered glass (a) and ZnO-nanorod buffered glass (b). Insets show photographs of samples. Solar and luminous spectra are also shown.

Fig.5はVO<sub>2</sub>成膜時間5min、即ちVO<sub>2</sub>膜厚が20nmにおける積層膜の光学的透過特性である。Fig.5(a)はZnO-seed上にVO<sub>2</sub>を成膜した構造(VO<sub>2</sub>/ZnO-seed/glass)であり、(b)はZnO-nanorodを介した構造(VO<sub>2</sub>/ZnO-nanorod/ZnO-seed/glass)である。この場合、(a)のZnO-seed上ではVO<sub>2</sub>膜厚が20nmと薄いため可視光域から透過率が60%以上あり非常に高いが、90℃に上げて光透過率の低減は全くないことがわかる。これはVO<sub>2</sub>が結晶化していないためである。スパッタ法によるVO<sub>2</sub>薄膜成長では膜厚が非常に薄い段階では結晶格子の形成は難しいとされる。これに対してFig.5(b)のZnOナノロッドを導入した場合は90℃において光透過率の低減が見られ、波長2000nmでは24%の低減が観測された。30min成膜の厚い膜と比べて低減率は低い、60%程度の極めて高い可視光透過を維持しており、ZnOナノロッドの導入によって高い可視光透過と一定の赤外光スイッチングを実現できた点に大きな意義がある。高い可視光透過率は挿入した写真からも明確にわかる。

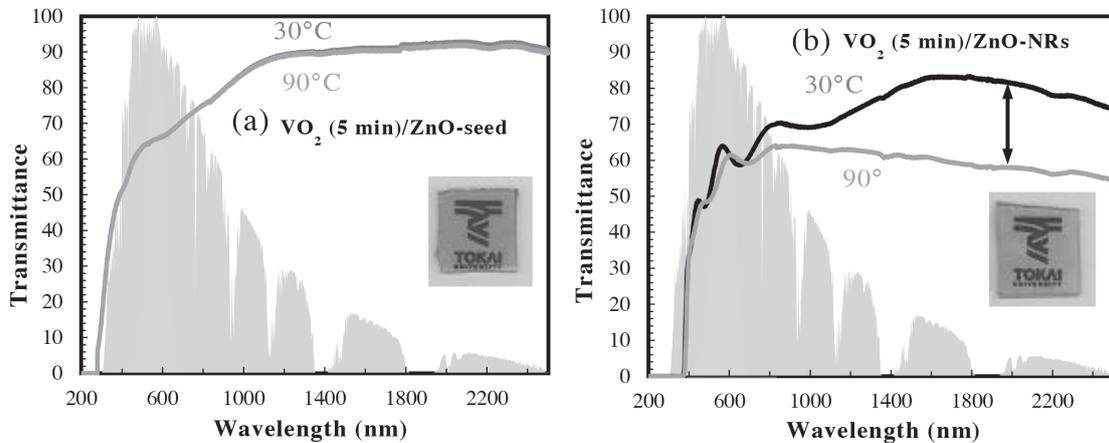


Fig.5 Optical transmittance of VO<sub>2</sub> films (5 min-deposition) on ZnO-seed buffered glass (a) and ZnO-nanorod buffered glass (b). Insets show photographs of samples. Solar and luminous spectra are also shown.

測定した透過率特性からスマートウィンドウ性能指標を式(1)~(3)に従って計算した。その結果をTable 1に示す。ZnO-nanorodをバッファ層として導入した場合、VO<sub>2</sub>膜厚100nm(成膜時間30min)では可視光域の透過性を示すT<sub>lum</sub>は30℃において22.1%、赤外光領域まで含む太陽光全域に亘る透過性を示すT<sub>sol</sub>は室温において30.6%であった。温度を90℃におけるT<sub>sol</sub>は16.1%であり、ΔT<sub>sol</sub>は14.5%となった。この値はTable 1のNo.3に示した本研究室で2018年に発表したZnOシード上に成膜したVO<sub>2</sub>のΔT<sub>sol</sub>の値

Table 1 Values of T<sub>lum</sub>, T<sub>sol</sub>, ΔT<sub>sol</sub> and reduction of IR at 2000 nm obtained in this study, together with results reported by other research groups.

No.	Year	Structures	T <sub>lum</sub> (%)		T <sub>sol</sub> (%)		ΔT <sub>sol</sub> (%)	ΔT% @2000 nm
			T <sub>lum, l</sub>	T <sub>lum, h</sub>	T <sub>sol, l</sub>	T <sub>sol, h</sub>		
1	present work	VO <sub>2</sub> (100 nm)/ZnO_NRs	22.1	20.0	30.6	16.1	14.5	57
2	present work	VO <sub>2</sub> (20 nm)/ZnO_NRs	60.1	56.5	61.7	55.7	6.0	24
3	2018 [13]	VO <sub>2</sub> (120 nm)/ZnO_seed	12.3	10.9	24.9	15.6	9.3	48
4	2011 [14]	VO <sub>2</sub> (95 nm)/Silica	43.4	41.1	47.3	34.1	13.2	~56

9.3%を大きく上回るものであり、ZnO ナノロッド導入が赤外光スイッチングに対して極めて有効であることがわかった。<sup>13)</sup> 2000 nmにおける光透過率低減の値もZnO ナノロッド導入によって48%から57%へと向上した。Table 1には他研究グループによるSilica上の95 nmのVO<sub>2</sub>で報告された値を併記した。<sup>14)</sup> 室温でのT<sub>lum</sub>, T<sub>sol</sub>共に40%以上と高い値であるが、ΔT<sub>sol</sub>は13.2%に留まっている。本研究において達成したVO<sub>2</sub>膜厚が20 nmと薄い場合もFig.5に示したように一定の赤外光スイッチングを示し、ΔT<sub>sol</sub>として6.0%を達成した。この値は小さいが、可視光透過率T<sub>lum</sub>が60.1%と世界最高レベルであることを踏まえると、実用的なスマートウィンドウの実現に近づいた成果と判断できる。<sup>15)</sup> 採光性能を維持しながら一定の赤外光スイッチングを実現したといえる。

#### 4. 結言

市販ガラス上へ温度上昇に伴い絶縁体-金属転移を示すVO<sub>2</sub> 薄膜をコーティングするスマートウィンドウにおいて、ZnO ナノロッドバッファ層を導入することでVO<sub>2</sub>の結晶性改善及びスマートウィンドウ性能評価指標の向上を目指した。その結果、従前のZnO バッファ層に比べてVO<sub>2</sub> 薄膜の結晶性が改善され、赤外光のスイッチングの指標であるΔT<sub>sol</sub>において14.5%という世界トップレベルの値を実現した。このとき可視光透過率を示すT<sub>lum</sub>も22%と大きく改善された。更にZnO ナノロッド導入の大きな効果として、従前は実現できなかった20 nm程度の薄いVO<sub>2</sub>において結晶性改善が実現でき、明瞭な赤外光スイッチング(ΔT<sub>sol</sub> 6.0%)が達成された。このとき、T<sub>lum</sub>及びT<sub>sol</sub>共に60%という極めて高い値であり、実用的なスマートウィンドウに近づいた成果となった。今後、ZnO ナノロッドとVO<sub>2</sub>膜厚のバランスを考慮することで、可視光透過率と赤外光スイッチング比のバランスを取り実用的なスマートウィンドウ開発に貢献できるものと考えられる。

#### 5. 謝辞

本研究は2019年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

#### 6. 参考文献

- 1) A. Zylbersztejn and N. F. Mott, Phys. Rev. B **11**, 4383 (1975).
- 2) L. Kang, Y. Gao, H. Luo, Z. Chen, J. Du, and Z. Zhang, Appl. Mater. Interfaces, **135**, 135 (2011).
- 3) J. Zhou, Y. gao, Z. Zhang, H. Luo, C. Cao, Z. Chen, L. Dai, and X. Liu, Sci. Rep. **3**, 3029 (2013).
- 4) M. Zhu, H. Qi, C. Li, B. Wang, H. Wang, T. Guan, and D. Zhang, Appl. Surf. Sci. **453**, 23 (2018).
- 5) G. Xu, P. Jin, M. T. Tazawa, and K. Yoshimura, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **83**, 29 (2004).
- 6) S. Wang, M. Liu, L. Kong, Y. Long, X. Jiang, and A. Yu, Progress in Materials Science **81**, 1 (2016).
- 7) F. Xu, X. Cao, H. Luo, and P. Jin, J. Mater. Chem. **C 6**, 1903 (2018).
- 8) K. Kato, P. K. Song, H. Odaka, and Y. Shigesato, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6523 (2003).
- 9) K. Sato, H. Hoshino, Md. Suruz Mian, and K. Okimura, Thin Solid Films, **651**, 91 (2018).
- 10) M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley, and Y. Sun, Thin Solid Films, **515**, 8679 (2007).

- 11) V. Strano, R. Giovanni Urso, M. Scuderi, K. O. Iwu, F. Simone, E. Ciliberto, C. Spinella, and S. Mirabella, *J. Phys. Chem.* **118**, 28189 (2014).
- 12) N. H. Azhan, K. Su, K. Okimura, and J. Sakai, *J. Appl. Phys.* **117**, 185307 (2015).
- 13) H. Hoshino, K. Okimura, I. Yamaguchi, and T. Tsuchiya, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **191**, 9 (2019).
- 14) Z. Chen, Y. Gao, L. Kang, J. Du, Z. Zhang, H. Luo, H. Miao, and G. Tan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 2677 (2011).
- 15) T. Fukuzumi, F. Chen, K. Okimura, I. Yamaguchi, and T. Tsuchiya, *J. Vac. Sci. Technol. A* **38**, 033407 (2020).