

反応性マグネトロンスパッター法による VO₂ サーモクロミック調光ガラス

名古屋工業技術研究所融合材料部

種 村 榮・金 平

VO₂ Thermochromic Optical Switchable Glazing by Reactive Magnetron Sputtering

Sakae Tanemura · Ping Jin

Multifunctional Material Science Dept.

National Industrial Research Institute of
Nagoya/AIST/MITI,

Abstract

Thermochromic VO₂ and metal doped V_{1-x}M_xO₂ (M=W, Mo) films were fabricated on silicon and Pyrex glass substrates by rf reactive magnetron sputtering. Crystallographic structure, stoichiometry, surface morphology, directional-hemispherical transmittance and reflectance of films depending on temperature were characterized by thin-film X-ray diffraction, Rutherford backscattering spectrometry (RBS), atomic force microscopy and spectrophotometry respectively.

In metal doped V_{1-x}M_xO₂ (M=W, Mo) polycrystalline films with single VO₂ phase, metal-semiconductor transition temperature τ_c was decreased linearly as the increase of atomic % of the dopant. The gradient of it was -23°C/at% of W and -11°C/at% of Mo respectively.

From obtained thermochromic behavior, we can conclude that metal doped V_{1-x}M_xO₂ (M=W, Mo) polycrystalline films with single VO₂ phase has the great potentiality for optical switchable windows for the control of thermal environment of indoors of building and/or housing as well as automobile.

1. はじめに

最近欧米や日本で太陽・自然冷熱エネルギー利用の新しい考え方の一つの潮流として、最近の先端材料技術の進歩による⁽¹⁾“パッシブソーラー素子”(建築物の窓、壁、床、天井等の部材に組み込んで、積極的に太陽エネルギーの透過

量をコントロールしたり過剰な加熱を防ぐことも含め、室内からの熱放出を促進したり、あるいは抑制することを行わせる機能材料の総称)の利用によって、冷暖房や照明に費やすエネルギーを軽減しながら、最高の自然エネルギーである太陽エネルギーや自然冷熱エネルギーを効率的に利用する“太陽エネルギーのパッシブ利用”を積極的に高める可能性が注目されている。

〒462 名古屋市北区平手町1-1
Tel. 052-911-2111

通常の窓ガラスは室内からの熱損失や室外からの熱流入の最も大きい建築部位の一つであるので、パッシブソーラー素子の中でも、調光素子や低放射率素子等の窓材料は重要となる。窓から入射する太陽光（可視領域以外に一部紫外線や近赤外線を含む領域）や可視光に対する透過率を変化させることによって室内の暖房、冷房、照明の負荷を制御したり、太陽集熱や昼光照明コンポーネントの過熱防止を目的とする調光材料の中で、外界の温度によって構造を変える物質であるサーモトロピック材料は以下の点で注目されている。

他のエレクトロクロミック材料⁽²⁾やポリマー分散型液晶材料⁽³⁾等の調光材料では、設定された温度或いは設定された入射太陽光に応じて手動或いはコンピュータ制御ができる。しかし、制御のアルゴリズムを精巧にするために、機械的及び電氣的に複雑なものを用意することが必要となり、結果的には価格を高くする。しかしながら、サーモトロピック材料は制御パラメータである外界温度に自動的に反応するので、それらが旨く配置されている限り、コンポーネントそれぞれに要求される温度に対応して過熱を防ぐことが簡単でかつ直接的に実現できる。もし、スパッターやポリマー材料の積層化といった、ガラス基板上での被膜プロセス技術が確立されれば、こうした材料は材料自身が低価格であることや、もし高価なものを使うとしても僅かな分量使用するだけであるため低価格化できる。

サーモトロピカル材料には、温度によってゲル構造を変えることにより有効屈折率を変化させる（透明時には屈折率マッチングを有し、不透明時には屈折率ミスマッチを起し光散乱体を形成）水和ゲルやポリマー調整混合ゲル系材料と、金属・半導体転移を起こすことにより、分光透過率、分光反射率、さらには分光吸収率を変化させ、材料の“色”を変える無機材料のサーモクロミック材料と、が含まれる。前者が一般には、便宜上”サーモトロピック”と呼ば

れる。その理由は吸収率の変化が小さいので、材料の“色”が変化するには見えないので、こうした物質は“サーモクロミック”とは呼ばれない。

前者は歴史的に言えば、光の散乱で温度に応じて透過率を変化させるという意味では Christiansen フィルター⁽⁴⁾に始まるが、これは、液体と液中に分散された粒子から成り、液体の分光屈折率と粒子の分光屈折率がある波長に於いて交差するもので、透過率変化は極めて狭い波長領域でしか実現できなかった。1974年に米国のアルバカーキに在る Suntech社の高分子の水和ゲル⁽⁵⁾によって幅広い波長領域で透過率変化が実現されるようになり、最近ドイツの Wilson等⁽⁶⁾によるポリマー混合調整によるものも実現されている。

後者は固体あるいは液体状態にある無機物や多くの有機物でよく知られた現象であり⁽⁷⁾⁽⁸⁾、特に遷移金属の酸化物において1966-67年くらいから光学特性の測定が詳細に行われ多数が知られるようになった⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。Adler⁽¹⁰⁾によりいくつかの遷移金属化合物について、その電気伝導率と温度の逆数の関係が図1のように発表されている。図中には、建築物の窓材としての調光機能を要する温度領域を塗りつぶした帯状部分に示した。もしこうした材料を太陽集熱器の風防窓材として用い空焚き防止などの機能を発揮するためには、必要温度域は 1.3-1.8 [1000/K] の範囲になる（図中に細線でその領域を示している）。前者と後者の範囲に転移温度を持つものは、VO₂、及びTi₂O₃に限られる。Ti₂O₃は、転移温度が 145℃～225℃と広範囲に広がりシャープな転移を示さない。VO₂は68℃で極めてシャープな転移を示し（後述）、薄膜の場合、近赤外-赤外領域で調光される。転移温度がやや高いことから金属添加により転移温度を引き下げる必要があることや、反射（20%）や大きな吸収によって可視光の透過率が低いなどの欠点もあるが、ここに考えている調光窓材料の対象としては最も興味を

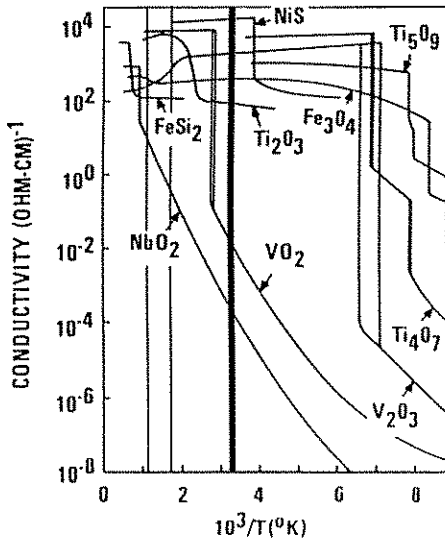


Fig. 1: Electric conductivity vs inverse of temperature for various thermochromic materials after Adler. The temperature range for an optical switchable building and/or housing window is shown by the bold vertical line and that for prevention of over heating of solar collector being also confined into the region indicated by two narrow lines.

引く材料であり⁽¹²⁾、これについて本稿で最近の筆者の研究室での反応性マグネトスパッタリングによる作製プロセスとクロミック特性についての研究成果⁽¹³⁾を紹介する。

2. 実験

2.1 VO₂ TC 薄膜の作製

太陽光透過率変化を着色時と漂白時で数%以上の比較的大きな巾にできること、太陽光透過率変化の可逆性がよいこと、消色・着色サイクルが $10^5 - 10^6$ 程度の耐久性を有すること、耐久温度が $-20 - 100^\circ\text{C}$ 程度であること、及び金属を添加により半導体・金属転移の温度を室温レベルに低下させることを目的にRF反応性マグネトロンスパッタリング法によりVO₂ 薄膜をガラス又はシリコン(100面) 基板上に作製し、薄膜条件とクロミック特性の相関について研究を進めている。特に、後者の基板を用いるのは、

基板温度と膜の結晶構造を研究するためである。但し、用いるシリコン表面は特に清浄化したものではない。

図2に概略を示したように、VO₂ 薄膜単体を作製する場合には水で冷却した99.9%の純度の直系50mmのVターゲットのみ用い、金属添加する場合には、W(99.99%)又はMo(99.9%)のターゲットをVターゲットとともに dual-targetとして用いる。

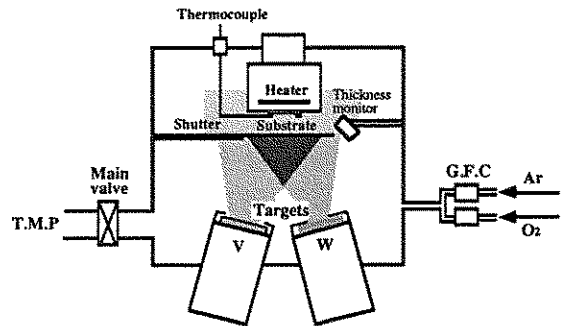


Fig. 2: The schematics of the present RF dual-target magnetron sputtering apparatus. For reactive sputtering, oxygen flow is controlled precisely and being mixed to Ar. Metal target (indicated as W) is masked by the same metal cover with a central hole as shown to reduce the sputtered mass flux effectively. The substrate is radiatively heated by the installed SiC heater up to 800°C . Quartz oscillator is used for the film thickness monitor *in situ*.

高純度のAr(99.999%)と酸素ガスは別々の流量制御器を通った後混合されて、全質量流量100SCCMでスパッター室に導入される。但しV-Oシステムは図3に示すように極めて複雑な相図(Griffith et al⁽¹⁴⁾)を有するので、純粋なVO₂ 薄膜を形成するためには、酸素流量比(=酸素流量/全ガス流量)の正確な制御が要求される。一連の実験ではVへのRFパワーは200W、金属へはその数%程度の極めて僅かなパワー(ターゲット面積を減少させるために図に示すようにアースした同種金属の中空円筒カバーも併せ使用)、スパッターの全圧力は1.5Paに保持された。

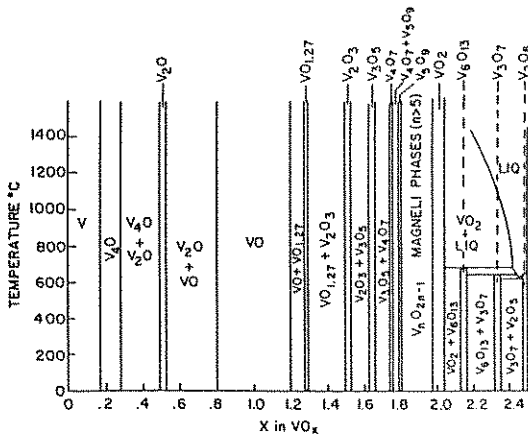


Fig. 3: The phase diagram of vanadium oxide after Griffiths et al. The multi valence of vanadium results in the various oxide phases. VO_2 phase can be appeared at the very narrow stoichiometry of the oxygen(x) centered at 2.0.

基板は電氣的に絶縁され、バイアス電位が実際には-500Vまでかけられる。またSiCのヒーターにより、800°Cまで加熱される。

今回の実験での製膜条件は表1にまとめられた。

Table I: Sputtering conditions.

| | |
|---------------------------|---|
| Target (T) | V (50mmφ, 99.9%) water-cooled |
| Substrate (S) | Pyrex glass, Si(100) (10 x 10 x 0.5mm) |
| T-S distance | 100 mm |
| rf power | 200W |
| Total pressure | 1.5 Pa |
| Ar + O ₂ flow | 100 sccm |
| O ₂ flow ratio | 0 ~ 8% |
| S temperature | 250 ~ 500°C |
| S bias voltage | 0V or -100V |

2.2 薄膜の評価

薄膜の膜厚は非接触表面プロファイルメーターTOPO-3D(WYKO社製)で測定された。

シリコン上の膜に対して、1.8MeVのHeイオンを入射ビームとしたラザフォード後方散乱法(RBS)によってVとOの化学量論比が決定された。RBSスペクトルの解析にはRUMPプログラムが用いられた。

薄膜の結晶構造は薄膜型のX線解析(XRD)によって、入射角1°で測定された。更に、表面の粒子形態は原子間力顕微鏡(AFM)(Topometrix社製)によって測定された。

垂直入射光に対する半球分光透過率は、波長300-2500nmの範囲で、転移温度から十分離れた20及び100°Cに試料温度を制御して内径6cmのBa₂SO₄積分球を有する日立340分光光度計によって測定された。また、入射角12°に対する半球分光反射率は同一の積分球に取り付けた反射率アタッチメントによって測定された。転移温度 τ は、波長2000nmで、分光半球透過率を温度の関数として測定し、透過率の最低と最高の中間点を与える温度と特定した。この測定のために、電気ヒーターを埋め込んだ5×5cmの銅板に光の透過する直系6mmの穴を穿ち、そこに試料を固定化し、銅板の温度を制御する試料加熱装置を自作している。試料の温度は試料の縁に銅板とも接触するように接着した熱電対で検出する。反射率の測定では、試料に入射し試料を透過した光は、上記の穴から抜けて測定系には影響しない。

3. 結果と考察

(1) 図4に酸素流量比と製膜速度の関係を示した。基板温度450°Cで純粋Arの場合の成膜速度は19nm/分であり、酸素流量比が2%になるまでは僅かに減少する。その後、流量比が2.5-3.5%の領域で急激に減少し、3.5%以上では再びほぼ一定となる。これは、酸素流量を増すことにより、ターゲットの酸化が進み、流量比3.5%以上ではVターゲット表面が完全に酸化され、一定のスプッター成膜速度を与えるためと考えられる。基板の温度はこの関係にほとんど影響を与えない。図

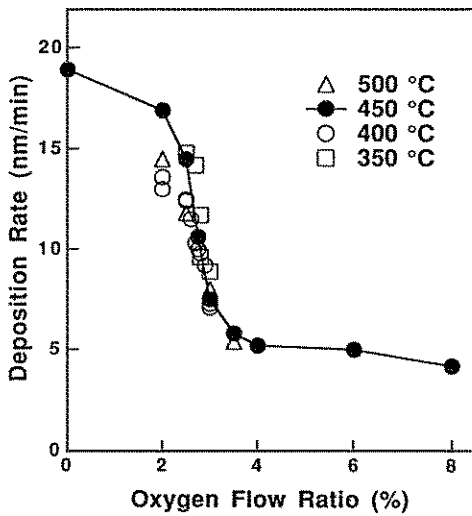


Fig. 4: Deposition rate as a function of oxygen flow ratio and substrate temperature.

に示した関係はスパッター条件を表1のようにした場合にはよく再現される。

(2) 図5に種々の基板温度と酸素流量比で得られるV-O系の結晶相をまとめて示した。酸

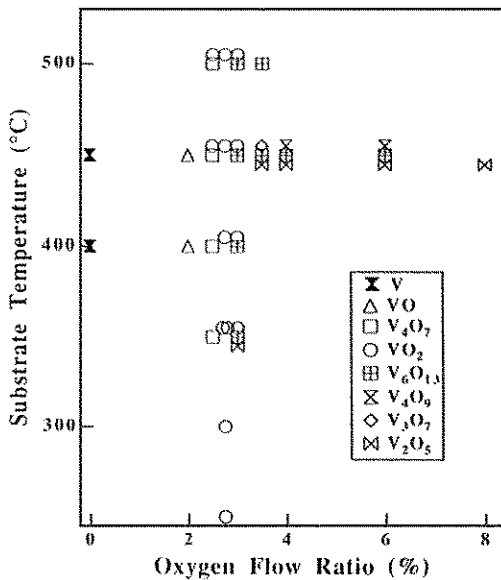


Fig. 5: Major phase identified by XRD in the films deposited on Si under various conditions of substrate temperature and oxygen flow ratio.

素流量比が 2.7%の極めて狭い範囲のみでモノクリニックの VO_2 単相が生成する。Si 基板の場合にはXRDの(001)ピークが強い。その流量比に対応する膜の生成速度は約10nm/分である。酸素流量比が0.1-0.2%変化すると、 VO_2 、 V_4O_7 、 V_6O_{13} 、 V_2O_5 の混合相となる。こうした結果はVが多価金属であることを反映する。基板温度が300-250°Cと低くても、酸素流量比の正確な制御で VO_2 の単相を生成できる。図に示した関係はスパッター条件を表1のようにした場合にはよく再現される。

VO_2 の単相膜のVとOの化学量論比が酸素流量比にいかにか敏感であるかをRBSによる分析から調べた結果、例えば基板温度400°Cの場合酸素流量比2.5%及び2.8%でそれぞれ $VO_{1.1}$ 及び $VO_{2.2}$ となる。

(3) 基板温度が500°Cの場合には、1000-1500nmの粒径の結晶と極めて小さい200-400nmの粒径の結晶双方が緊密にポイドを含むことなく成長している。結晶粒は結晶面で取り囲まれる状態までに成長しており、厚さの4-5倍になっている。400°Cの場合には、100-300nmの粒径で膜厚の数倍である。大きい粒径のものは小さい粒径のものが融合して成長したことを示すような結晶面を一部残しており、いわば板状の結晶晶癖から成長しているように見える。全体に500°Cの場合に比較し、角の取れた上記の粒径の結晶によって緊密にポイドを含むことなく構成されており、表面のASR (Area Surface Roughness)は10nm程度でかなり平滑である。こうした成長機構は、 VO_2 の融点(T_m)は2240K、基板温度400-500°Cであることから、付着原子の表面拡散が支配的になっていることに起因するように、Thorton⁽¹⁵⁾のstructure zone modelから類推される。

(4) 基板温度が300°Cの低温(結晶性の良い比較的大きな結晶粒を有する薄膜が得られるのは400°C程度であることから、この温度を低

温といっている)で高温と同程度の粒形態を有する純粋なVO₂。薄膜を形成するには、金属Vの極めて薄い膜(数nmの膜厚)を先に形成しておくことが必要である。このバッファ層は粒径10nm以下程度の金属V粒子が島状構造をしたもので、VO₂の結晶成長にとりより好ましい条件を提供している。更に低い基板温度(250℃)の場合、-100V程度のバイアス電圧を基板に適用して、イオン衝撃による付着原子の再蒸発を防ぎ付着原子の易動度を高める等が結晶性の良い比較的大きな結晶粒のVO₂の単体薄膜を得るために有効であることが確かめられた。但し、VO₂の(001)回折ピークの積分幅は0.85°で、500-400℃の0.46-0.57°と比較し若干広い。

(5) 図6及び図7に垂直入射光に対する半球分

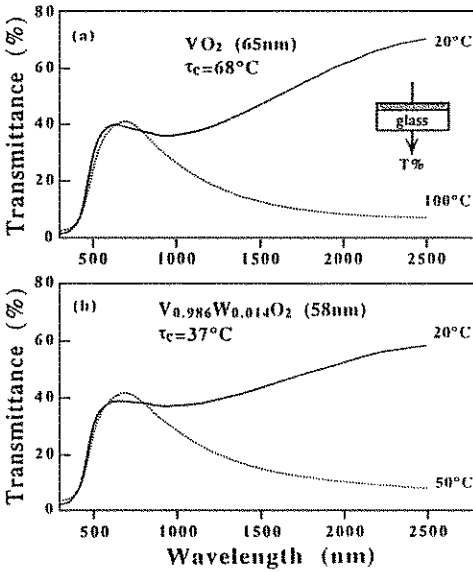


Fig. 6: Hemispherical spectral transmittance of a) VO₂ polycrystalline film deposited on Pyrex glass substrate with 65 nm in thickness, and b) metal doped V_{0.986}W_{0.014}O₂ polycrystalline film with 58nm in thickness enough above (100℃) and/or below (20℃) transition temperature τ_c of 67℃. Incident angle of the light beam is near normal. Significant difference is observed at infrared wavelength region.

光透過率及び12°入射光に対する半球分光反射率の一例を、pyrex ガラス基板温度 400℃で膜厚65nmの場合についてそれぞれ示した。半導体・金属転移に伴う可視光での透過率及び反射率の変化はそれほど大きいものではないが、赤外光領域では特に透過率に於いて大きな変化があり、サーモクロミズムは良好である。この場合の転移温度は68℃で、単結晶に於いて得られた値に極めてよく一致する。基板温度が 300℃以下の場合には、上述したように結晶性が若干低下することから、サーモクロミズムは劣化する(図8参照)。転移温度は基板温度 300℃及び 250℃の場合、それぞれ65℃及び61℃と低下する。

(6) 図8に波長2000nmでの半球分光透過率と温度との関係を、pyrex ガラス基板温度 400、

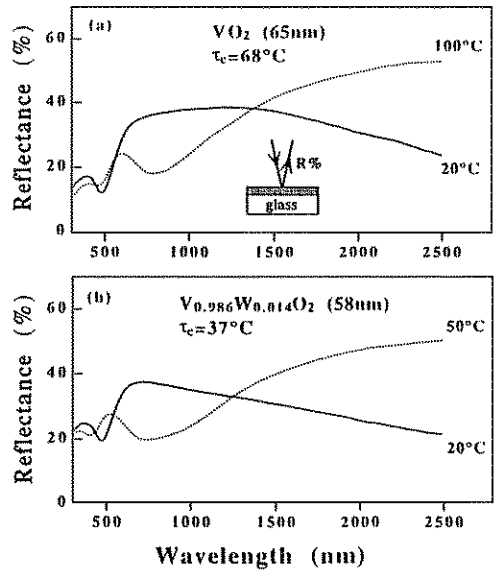


Fig. 7: Directional hemispherical spectral reflectance of a) VO₂ polycrystalline film deposited on Pyrex glass substrate with 65 nm in thickness, and b) metal doped V_{0.986}W_{0.014}O₂ polycrystalline film with 58nm in thickness enough above (100℃) and/or below (20℃) transition temperature τ_c of 37℃. Incident angle of the light beam is about 12 in arc. Difference is observed in near and infrared wavelength range.

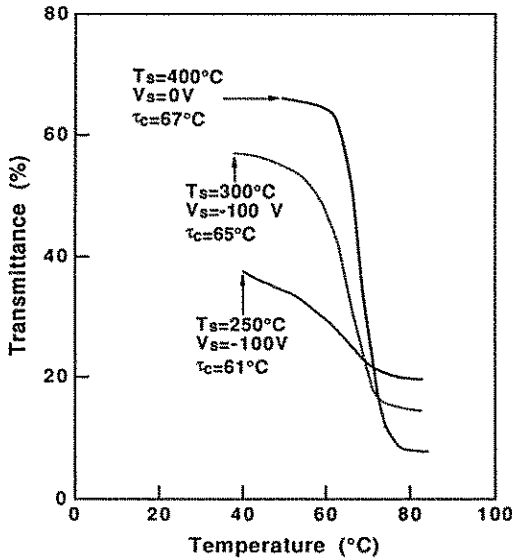


Fig. 8: Transmittance at wavelength 2000nm vs temperature for three VO_2 films. Deposition conditions (substrate temperature T_s and bias V_s) and transition temperature τ_c are shown in the figure.

300、250°Cで VO_2 の単体薄膜について示した。400°Cの場合、透過率の極大値と極小値を取る温度幅 $\Delta\tau_c$ は12°Cで、単結晶の値0.1°Cに比較し多結晶であるために大きい。図から、基板温度の高低差は透過率極小にあまり影響せず、透過率の極大を与える温度を高温化する。図9にpyrex基板温度400°Cの VO_2 の単体薄膜に対する2°C/分の速度での温度上昇及び下降時に示される分光透過率のヒステリシスを波長2000nmの場合に示した。ヒステリシスの幅は31°Cで、単結晶の場合の1.4°Cの23倍程度となる。この原因を以下に考察する：

τ_c を減少させる要因には、構造的なものと同組成のもの両方が考えられるが、表面形態観察から分かるように、今回得られた薄膜には、こうした両要因が空間的には不均一に分布していることから試料中で τ_c が不均一となり、結果として $\Delta\tau_c$ を単結晶の場合に比べて広げている。先に指摘したように、パラメーター T/T_m に関して言えば、基板

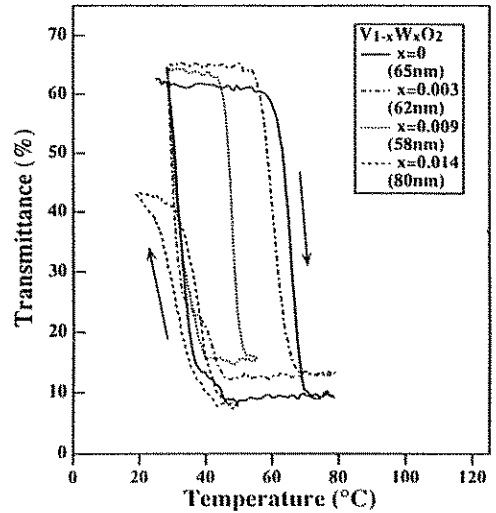


Fig. 9: Transmittance at wavelength 2000nm vs temperature for $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ films on Pyrex glass substrate. The transmittance shows hysteresis behavior for the applied increasing and/or decreasing temperature process. The temperature gradient applied was 2°C/min.

温度を下げることにより、結晶粒径は大きく減少し、結晶の不完全性を増す。例えば、結晶粒界近傍で数多くの原子(VやO)が任意な分布を取ることは、Beghishev等⁽¹⁶⁾の指摘しているように、低温相での半導体に特徴的なモノクリンクな結晶構造の中で整列化したVとVのペアのジグザグな鎖を粒界で壊すことになり、結局半導体相の不安定性を引き起こし、 τ_c の低下の原因となる。さらに、特に低温基板温度の場合には、膜成長の間に付着原子の結晶表面での不十分な易動性によって粒子間で若干組成がずれる可能性もあることから、知られているようなVとOの化学量論比のずれによる τ_c の低下⁽¹⁷⁾に結びつく。いずれにしても、低温基板で作製された膜では構造や組成の不均一性がより起こりやすく、結局低温になればなるほど τ_c は低下する。しかし、この低下は結晶性の低下によるもので、サーモクロミズムの観点から好ましいものではない。従って、低い τ_c を実現するには金属添加などの他の方法を適用

する必要がある。

(7) 基板温度 400°C、酸素流量比 2.7%、スパッター全圧力 1.5Pa、V への RF パワー 200 W、添加金属への RF パワーはその数%以下の条件で W 及び Mo の僅かな添加を行い、 $V_{1-x}M_xO_2$ (M=W, Mo) 薄膜を得た。(001) 面の面間距離を求めると(室温でも、一部の試料の場合には半導体のモノクリニック結晶構造から金属のテトラゴナル結晶構造(ルチル型)に転移しているので、面間距離の計算は若干複雑化する)⁽¹³⁾、表2のような結果になる。金属添加量が増すことにより、面間距離は僅かずつ増大する。

AFMによる表面の形態観察からは、金属添加したものは、先に(3)で述べた金属無添加のものとかかなり異なった形態を有する。即ち、約 200nmのほぼ均一な粒径の結晶から構成されるような均一な成長を示す。表面のASRは6-7nmとより平滑になる。これは、dual target 法によって2方向からスパッターされるために、一方向からのみの場合に比べて、シャドーイング効果を抑え、より平滑で均一な粒子成長をある程度助長するためと考えられる。ほぼ同一の膜厚の薄膜に対して添加金属による差異はほとんど無視できる。

得られた光学特性の内、Wの添加量がVの1.4%のものの垂直入射光に対する半球分光透過率、及び入射角12°での入射光に対する半球分光反射率を、それぞれ図6及び7に与えた。無添加の場合とほとんど遜色のないクロミズムを示している。添加量Xが0.026になると、鋭いクロミズムを示すが、その可視

及び赤外領域での透過率は減少する。この傾向には金属種による差はほとんど無い。

図9に再び金属Wを添加した場合の、波長2000nmでの半球分光透過率ヒステリシスを与えた。ヒステリシスの幅が広いのは、試料が多結晶薄膜であることを反映している。ヒステリシス幅がX=0.014の場合には7°Cに狭まる。これらは、実際の調光ガラスとしての応用には好ましい傾向と考えられる。Mo添加の場合には、適用する温度を減少する場合に、Wの場合より顕著に段階状のヒステリシスを示すことが見られる。この原因はHaidinger等⁽¹⁷⁾によれば、テトラゴナルの(110)組織をもつ $\alpha-V_2O_5$ 、及びテトラゴナルの(210)組織を持つ $\beta-V_2O_5$ が結晶粒の中に存在し、一方が冷却の場合に金属-半導体転移が遅れるためと考えられる。この異常なヒステリシスはXが0.02以上で消失する。これは、金属添加により、結晶粒がより結晶学的に方位を揃えて成長することに関連する。

図10に示すように転移温度を金属添加により低温化できた。低温化の効果はWが、Moより有効である。W及びMoそれぞれの添加量に対する転移温度の減少係数は図中に示されたように、それぞれ-23°C/at. %及び-11°C/at.%である。

(8) 表3に金属無添加と添加した場合のVO₂膜の、高温側と低温側の太陽光透過率、可視光透過率の変化幅、及び反射率の変化幅を同領域それぞれについてまとめて示した。

Table II: Influence of the metal doping x on lattice spacing of (011)m or (110)t of $V_{1-x}M_xO_2$ films which shows strong XRD Peak.

| M | | | |
|----|-------------|----------------|-----------------|
| W | 3.181 (x=0) | 3.186(x=0.014) | 3.202(x=0.026)* |
| Mo | 3.188(x=0) | 3.190(x=0.020) | 3.193(x=0.041) |

Figure being shown in angstrom unit. Subscript m: monoclinic, t: tetragonal, * for tetragonal crystal

Table III: INTEGRATED OPTICAL PROPERTIES FOR VO₂ AND V_{0.988}W_{0.014}O₂ FILMS

| Sample | Thickness (nm) | T _{sol.20°} (%) | T _{sol.80°} (%) | T _{lum.20°} (%) | T _{lum.80°} (%) | R _{sol.20°} (%) | R _{sol.80°} (%) | R _{lum.20°} (%) | R _{lum.80°} (%) |
|-------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| VO ₂ | 60 | 36.9 | 30.1 | 37.6 | 35.5 | 35.5 | 26.8 | 32.0 | 28.5 |
| W-VO ₂ | 80 | 32.7 | 22.7 | 32.7 | 29.5 | 24.2 | 21.9 | 15.1 | 13.3 |

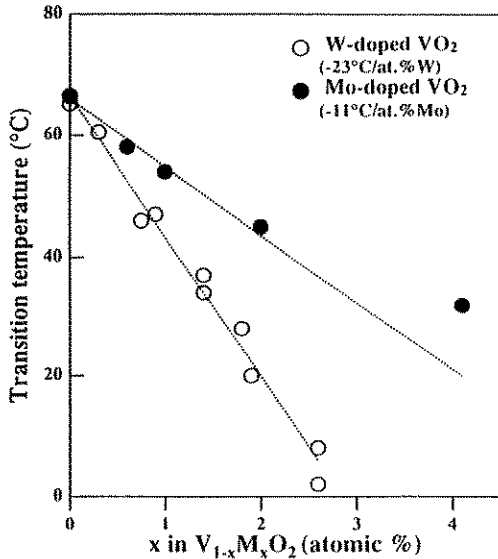


Fig. 10: Transition temperature τ_c vs x in $V_{1-x}M_xO_2$ ($M=W, Mo$) films deposited on Pyrex glass substrate by dual target RF reactive sputtering.

4. 結 論

- (1) VO₂ の単相からなる結晶性の良いサーモクロミズムを示す多結晶薄膜が反応性マグネトロンスパッター法を用い、300°C - 500°C の種々の基板温度において酸素流入比を正確に 2.7% に制御することによって得られた。
- (2) 低温度の基板温度の場合には、金属Vの薄膜を事前に形成することが結晶性を改善するためには有効であった。また、基板温度 250°C においては、反応性バイアスパッターが有効であった。
- (3) 最良のサーモクロミズムは基板温度 400°C の試料で得られ、転移温度の上下で赤外領域に於いて分光透過率及び分光反射率が大きく変化した。例えば膜厚60nmの試料では、波長

2000nmでの透過率の変化幅は58%にも達する。ところが、可視光の透過率変化幅及び反射率変化幅は、それぞれ2%及び3.5%と極めて小さい。また、この薄膜の転移温度 τ_c は67°C、その転移の温度幅 $\Delta\tau_c$ は12°C、ヒステリシスの幅は31°Cであった。

- (4) 2連ターゲット (dual target)を用いた反応性マグネトロンスパッター法によって、基板温度 400°C、酸素流量比 2.7%の条件下で、WまたはMoを添加したVO₂の単相からなる結晶性の良いサーモクロミズムを示す多結晶薄膜を作製できた。金属の添加量Xは金属に適用するスパッターパワーで0から0.04までの幅広い範囲で制御できた。添加量により結晶面間隔 (例えば (100) 面) は若干増大する。
- (5) 金属添加によって転移温度 τ_c を低下できた。低下率はW及びMoの場合にそれぞれ23°C/at%及び11°C/at%で、Wの方が効果が大きい。添加量が少ない場合には、そのクロミズムは無添加の場合とほぼ同一であるが、添加量が多くなると (例えば $X > 0.026$)、クロミズムは鋭いが、可視や赤外領域での透過率が減少する。また、金属添加により昇温と減温で透過率が示すヒステリシスの幅は低下する。
- (6) (3)及び(4)で述べたクロミズム特性は薄膜の結晶構造や、観察された薄膜を構成する結晶粒子の形態等から説明できる。
- (7) ここに得られた金属添加のVO₂の単相からなる結晶性の良い多結晶薄膜は、得られたサーモクロミズム特性のみの考慮からも、自動車等乗物用の窓材と通常の窓材の調光材料に応用できると考えられる。

参考文献

- 1) 種村：日本太陽エネルギー学会「'89 デイ
ライティングシンポジウムテキスト(1989)」
日本太陽エネルギー学会関西支部第14回シ
ンポジウム資料集 (1989)
種村、吉村：サンシャインジャーナル11巻、
1号(1990)25-33
S. Tanemura : Proc. of 3rd IUMRS-ICAM
conf (No. K43)(1994)
- 2) C. G. Granquist : Material Science for
Solar Energy Conversion Systems P106-167
(1991)
- 3) H. R. Willaon : cont. Proc. T16, P133-136
(1992)
P. van Konynenburg, et al : Proc. SAE
Meeting P133-136 (1992)
Proc. SPIE Symposium (1989)
Proc. SPIE Conference(1987)
- 4) R. H. Clarke : Appl. Opt Vol. 26, 2164
(1968)
- 5) D. Chahroudi :us Patent 3, 953, 110 Filed
1974
- 6) H. R. Wilson : Proc. SPIE 13th Int' l
Symp (1994)
- 7) C. M. Lampert, et al : SPIE Optical Energ.
Part4, P122-167 (1990)
- 8) K. Sone, et al : Inorganic Concept
Series, Vol. 10 Ch. B-F P13-129 (1987)
- 9) J. B. Goodenough : Prog. in Solid state
chemistry Vol. 5, 145 (1971)
- 10) D. Adler : Solid state phys, Vol. 21
(1968)
DTIC Technical Report(AD 741459)(1972)
Modern Phys, Vol. 40, P714-736 (1968)
- 11) J. Feinleib, et al : Phys Rev. Vol. 155,
P841 (1967)
- 12) G. V. Jorgensen : LBL Report (1984)
Sol. Energy Materials, Vol. 14, P205-214
(1986)
- 13) P. Jing, et al : Proc. 2nd Int' l Symp.
on ISSP' 93 P203-214 (1986)
Proc. Int' l Symp. on New Energy Sts-
tems Conversions, P301-304 (1993)
Proc. ISES Cont, P363-368 (1993)
Proc. 3rd IUMRS-ICAM Conf. (1994)
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33 P1478-1483
(1994)
Proc. SPIE'S 13th Int' l Symp (1994)
Jap. J. Appl. Phys (1994)
- 14) C. H. Griffith, et al : J. Appl. Phys.
Phys. Vol. 2201-2206 (1994)
- 15) J. A. Thornton : J. Vac. Sci. Technol,
Vol. 11 P666-670 (1970)
J. Vac. Sci. Technol, Vol. A45, P3059-
3065 (1986)
- 16) A. R. Begishew et al : Sov. Phy. Solid
State. Vol. 20, P951 (1978)
- 17) W. Hainger et al : Thin Solid Films,
Vol. 12, P433 (1972)