

スイッチング繰り返し耐久性と光学特性を向上させた反射型調光材料「調光ミラー」の開発

国立研究所開発法人産業技術総合研究所

山田 保 誠

1. テーマ設定の背景

現在、室内の快適性を維持するために多くのエネルギーが投入されているが、室外に放出されるエネルギーの多くは「窓」を通じてである。そのため、省エネで快適な居住空間の実現には、窓の性能向上が必須である。このような観点から、外気温や日射の強さに応じて光や熱の出入りを制御することができる窓ガラス：「スマートウィンドウ」の研究開発が進められ、米国等では既に市販されている。しかし、非常に高価であることが市場の拡大の大きな足枷となっている。そこで、本研究開発では、より大きな省エネ効果と低コスト化が期待される鏡⇄透明間でスイッチングする反射型調光材料「調光ミラー」に着目し、その実用化を目指して①スイッチングに対する繰り返し耐久性の向上、②透明状態における光学特性の向上を目的とした研究開発を行った。

2. 素形材分野との関連性

窓ガラスに調光機能を付与し、省エネで快適な居住空間の実現するための、スパッタリング法を用いたガラスやプラスチック基材上にナノメートルの膜厚で制御した金属多層膜の新素材の開発に位置づけられる。

3. 研究開発の成果

反射型調光材料「調光ミラー」の基本構造は50nm程度のマグネシウム (Mg) 合金の調光層と5nm程度のパラジウム (Pd) の触媒層からなる。PdはMg合金の酸化を防止する保護層としての役割も有する。成膜直後はMg合金、Pdともに金属のため銀白色の鏡状態だが、薄い水素を含む雰囲気にとさらすとMg合金が水素化して水素化物を生成し透明化する。この透明状態の調光ミラーに空

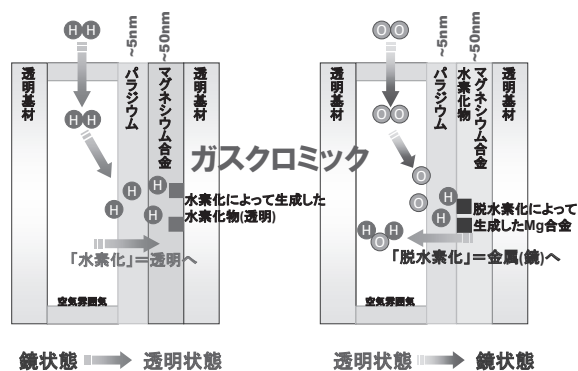


図1 調光ミラーのスイッチング原理

気をさらすと空気中の酸素により、水素化したMg合金が脱水素化して鏡状態に戻る（ガスを用いて光学特性を変化させるため、この方式による調光を「ガスクロミック」と呼ぶ）(図1)。筆者らは日本で最初にこの調光ミラー薄膜に着目し、これを省エネルギー用の窓として実用化するための研究に取り組んできた。しかし、①従来のマグネシウム-ニッケル (Mg-Ni) 合金を用いた調光ミラー薄膜は、鏡⇄透明間のスイッチングを繰り返すと、100回程度のスイッチングでほとんど変化しなくなるという問題点があった。さらに②透明化した際の可視光透過率が40%程度しかないという欠点もあり、窓材として実用化するためには、スイッチング繰り返し耐久性と可視光透過率の向上が必須であった。

①の原因は、スイッチングによる水素化・脱水素化によってMg-Ni合金層が20%程度膨張・収縮し、それに伴いPd触媒層に穴が空き、Mg-Ni合金が酸化するためであると解明した¹⁾。そこで、スイッチングによって膨張・収縮量の小さい調光層に適した合金材料を探索し、イットリウム (Y) との合金を見出した。Mg_{0.4}Y_{0.6}の合金を用いた調光ミラーでは、スイッチングに伴う膨張・収縮が2%程度に減少することを確認し、本組成の合

金を用いた調光ミラーは、10,000回以上のスイッチングを繰り返しても鏡状態と透明状態の透過率がほぼ同じで、スイッチングによる劣化はほとんど示さなかった²⁾。以上より、Mg-Y合金を調光層に用いることでスイッチングに対する繰り返し耐久性を飛躍的に向上させることに成功した。

②Mg-Y合金を調光層に用いた調光ミラーのスイッチングに対する耐久性は飛躍的に向上したが、透明状態における透過率が35%で鏡状態の透過率との差も20%と実用には不十分であった。そこで、水素化しても透明にならないPd触媒層の膜厚を薄くすることで透明状態における透過率の向上を図った。しかし、Pd触媒層厚を薄くすると、急激にスイッチング繰り返し耐久性が劣化し、3nmの層厚では透明状態に変化すらしなかった³⁾。この原因がPdのMg-Y合金層への拡散であると解明し、2nmのごく薄い、水素の透過性の高いタンタル (Ta) 層をPd層とMg-Y層の間に挿入し、Pdの拡散を防止する(図2)ことで、Pdが3nmの層厚でも10,000回以上のスイッチングを繰り返しても劣化しない調光ミラーの作製に成功した(図3)⁴⁾。Pdの層厚を3nmに薄く出来たことで、透明状態における透過率は45%に向上した。さらなる透過率の向上を目指し、表面に反射防止膜をコーティングすることで可視光透過率の向上を図った。分光エリプソメーターでMg-YおよびPdの水素化物の光学定数を見積もり⁵⁾、シミュレーションにより、適した反射防止膜の屈折率、膜厚を計算したところ、膜厚60nm

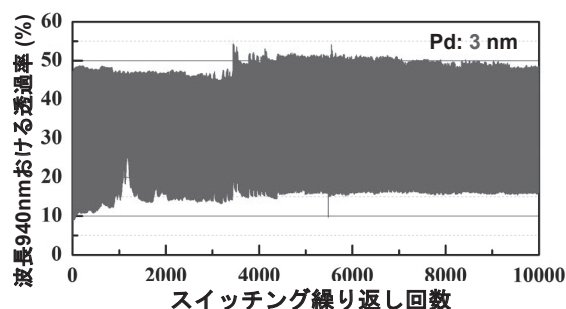


図3 Ta層を挿入したMg-Y調光ミラーのスイッチング原理

程度の酸化チタンが適していると見積もられた。真空蒸着法で調光ミラー表面にコーティングしたところ、作製した調光ミラーの透明状態の透過率が約70%と大幅に向上し、鏡状態と透明状態の可視光透過率の差が60%以上と大きな調光特性を示した。さらに、近赤外域でも40%以上の調光特性を示しており、太陽光スペクトル全範囲で大きな調光を示す実用に十分な性能を有する調光ミラーの作製に成功した(図4)⁶⁾。

さらに、実用化には触媒層に用いているPdの低コスト化が重要である(1m²あたりのコストは100円以下だが、スパッタ用のターゲットが非常に高価になる)。Pd触媒層は、Mg合金層の酸化を防止する役割もある観点から、Pdより安価(約1/10)な貴金属であるルテニウム (Ru) を選択し、Pd-Ru合金を用いた。その結果、触媒層が安価になるだけでなく、Pd触媒層の調光ミラーよりスイッチング繰り返し耐久性が向上することを見出した⁷⁾。

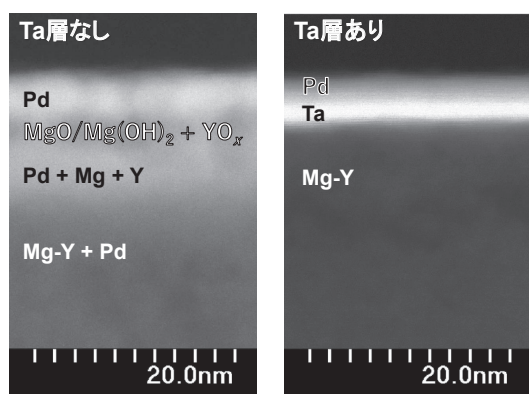


図2 Ta層挿入の効果。Ta層の挿入によってPdのMg-Y合金層への拡散が抑制

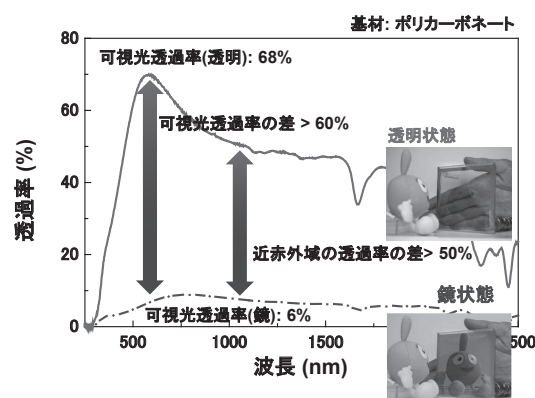


図4 反射防止膜をコーティングした調光ミラーの光学特性

4. 訴求点

本成果により、調光ミラーガラスの実用化に大きく前進した。本ガスクロミック方式の調光ミラーは構造が簡単でスループットの高い金属多層膜のため、市販されている電気を用いて調光するエレクトロクロミック方式の調光ガラスと比較して、価格を1/10程度に抑えることが期待される。さらに、透明電極がないため、エレクトロクロミック調光ガラスでは調光できない近赤外光も調光できるという特長も有する。そのため、本調光ミラーを用いたガラスは、現在使用されているどのガラスと比較しても、非常に優れた冷暖房負荷の低減効果があり、実際の建物を利用した実測実験で通常の透明ガラスと比較して冷房負荷を3割以上低減できることを実証している。そのため、このガラスが実用化されて普及すれば、特に夏季におけるビルの冷房負荷を大きく低減し、電力のピークカットにも大きく貢献することができる。また、自動車に用いることができれば、炎天下に駐車する際にガラスを鏡状態に変えることで、冷房負荷を大幅に低減し、燃費を向上させることができる。現在、民間企業との共同研究で、R to R法による実用サイズのプラスチックシート上への調光ミラーの作製を試みると同時に、ガスを使ったスイッチングシステムの開発を行い、5年以内での実用化を目指し、研究開発を進めている。

参考文献

- 1) Y. Yamada, M. Miura, K. Tajima, M. Okada, K. Yoshimura, Film thickness change of switchable mirrors using Mg-Y alloy thin films due to hydrogenation and dehydrogenation, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 126 p237-240
- 2) Y. Yamada, M. Miura, K. Tajima, M. Okada, K. Yoshimura, Optical switching durability of switchable mirrors based on magnesium-yttrium alloy thin films, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 117 p396-399
- 3) Y. Yamada, M. Miura, K. Tajima, M. Okada, K. Yoshimura, Pd distribution of switchable

- mirrors based on Mg-Y alloy thin films, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 120-B p631-634
- 4) Y. Yamada, M. Miura, K. Tajima, M. Okada, K. Yoshimura, Influence on optical properties and switching durability by introducing Ta intermediate layer in Mg-Y switchable mirrors, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 125 p133-137
 - 5) Y. Yamada, M. Miura, K. Tajima, M. Okada, M. Tazawa, K. Yoshimura, Optical indices of switchable mirrors based on Mg-Y alloy thin films in the transparent state, Thin Solid Films 571 p712-714
 - 6) Y. Yamada, S. Kitamura, M. Miura, K. Yoshimura, Improving the optical properties of switchable mirrors based on Mg-Y alloy using antireflection coatings, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 141 p337-340
 - 7) Y. Yamada, M. Ohura, K. Yoshimura, Switching properties of switchable mirrors using palladium-ruthenium catalytic layers, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 183 p48-51