

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656424

研究課題名(和文)VO<sub>2</sub>マイクロフレーク創製と熱応答型表面熱伝達制御素子の開発研究課題名(英文)Formation of VO<sub>2</sub> micrometer-scale flaky films and development of thermo-operated surface heat-transfer control devices

研究代表者

垣内田 洋(Kakiuchida, Hiroshi)

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・主任研究員

研究者番号：40343660

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：メゾスケール(ここではサブミクロンから数ミクロンスケール)のフレーク形状を有する酸化バナジウム膜を、一種の自己組織化的プロセスである、液相成膜法により形成した。その光透過特性は、従来の緻密なVO<sub>2</sub>膜で見られるサーモクロミック挙動では説明ができない熱応答性を示すことを見出した。この機構の光学的な解析によれば、サーモクロミズムに起因する屈折率変化が要因である可能性が高い。すなわち、屈折率の影響が大きい光散乱特性の変化が、この開放的な構造で強く現れた結果であると考えられる。本研究では、さらに、応用上重要となる大面積化を見据えた技術と、その熱伝達特性の評価技術の開発に取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：Vanadium oxide films with meso-scale (submicron- to micron-scale) flaky structures were formed using liquid phase deposition method, which is a sort of self-assembling process. Then, the optical transmittance property was discovered having a peculiar thermo-response. This is unexplainable only with an idea of conventional thermochromic behavior which has been observed in closely-packed vanadium dioxide. According to optical analysis of this thermo-response, the refractive-index change due to thermochromism may be a primary origin of this phenomenon. That is, the change in optical scattering property, which is strongly connected to refractive index, is considered to contribute this thermo-response. Furthermore, our study focused on the techniques for large-area deposition and for examination of heat transfer property.

研究分野：光機能材料

 キーワード：酸化バナジウム メゾフレーク 三次元ネットワーク 液相成膜法 自己組織化 サーモクロミック  
光散乱 熱伝達特性

### 1. 研究開始当初の背景

二酸化バナジウム( $\text{VO}_2$ )は、70 近傍で相転移し、様々な特性が温度ともが変わることが知られている。とくに近赤外波長域の光透過性の可逆的变化、いわゆるサーモクロミック挙動は、熱光学制御素子への応用で注目されている。我々は、これまで日射制御窓ガラスに向けた応用開発を中心に取り組んできたが、近年、さらに幅広い応用展開を狙った研究開発を進めている。

$\text{VO}_2$ の半導体 - 金属相転移では、結晶格子が僅かに歪み、電子バンド構造については屈折率と消衰係数が大きく変化する。本材料において、メソスケール(ここではサブから数マイクロメートル範囲の光波長程度のスケールと定義)で、光学構造を作り込むことによって、従来にない光熱制御素子の実現できると期待される。

我々は、これまでスパッタによる物理的成膜法で、緻密な  $\text{VO}_2$  を安定に作ることに専念し、常温近傍で動作するサーモクロミック材料の開発に取り組んできた。そして近年、作製の簡便化かつ大面積化への手法として、液相成膜法という化学的手法を取り入れた膜形成の技術に取り組んでいる。そしてその中で、条件によりフレーク状の開放的な構造を有する膜が成長することを見出し、この特徴的な構造を用いて、従来にない光学特性の発現の可能性を探っている。

### 2. 研究の目的

フレーク(薄片)形状を含む、メソスケールの開放的構造を持った様々な酸化バナジウム( $\text{VO}_x$ )膜を作製し、光学的・熱的特性において、相転移による従来にない挙動を見出し、その機構を解明する。また、その応用技術の可能性を探る。

### 3. 研究の方法

液相成膜法を用いた膜形成は、原料溶液の温度、pH 等を調整し、基板を一定時間、液中で静置することで成膜するという工程を基本とする。水溶液中でのバナジウムイオンあるいはその化合物イオンは、濃度、温度、pH 等によって、様々な状態を取り、これらの条件を組み合わせることで、反応析出過程が変わる。本研究では、自己組織化的に様々な形状のメゾフレーク  $\text{VO}_x$  膜を探索的に創製する。そして、得られた膜で生じる光学的・熱的特性を温度によって自律制御する構造を見出し、従来にない熱応答型の機能部材を開発する。

実験では、酸化硫酸バナジウム( $\text{VOSO}_4$ )水和物を主原料とした水溶液を用い、濃度、温度、pH、成膜時間等を調整し、さらに必要に応じ成膜の前・後処理をすることで、膜質の向上等を図った。

### 4. 研究成果

本研究では、(1)相転移に伴う新しい光学挙

動の発現、(2)発現機構に関する知見取得、(3)大面積化に向けた技術の開発、に関して成果を得た。以下、詳細に記述する。

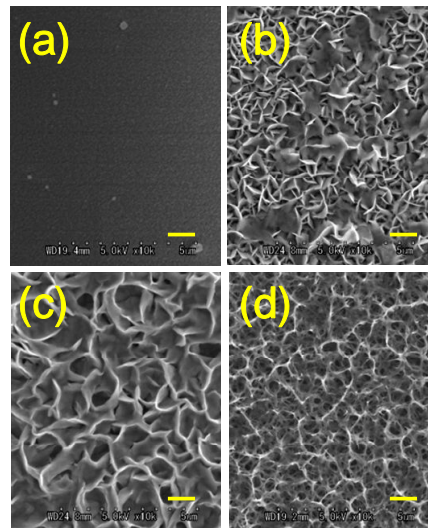


図1 温度と pH の組合せが異なる 4 つの条件下で成膜したメゾフレーク膜の形状の SEM 写真。スケールバー = 1 $\mu\text{m}$ 。

#### (1)相転移に伴う新しい光学挙動の発現

様々な形状のメゾフレーク膜を探索し、従来にない光学特性を見出した。図1は、温度と pH を異なる値に調整し、形成した四タイプのメゾ構造の SEM 顕微像である。作製条件により、フレーク状から三次元ネットワーク状に形状とサイズを作り分けた。図1(a)のように、メゾ構造が形成されない条件があるが、(b)と(c)に示すように、異なるサイズのフレーク膜の作り分けが可能である。さらに、(d)に示すように、三次元網目構造を形成することもできる。このような開放構造の光学特性は、従来得られていた緻密な  $\text{VO}_2$  膜とは異なる。図2は、本研究で作製した  $\text{VO}_x$  メゾフレーク膜の 30 ~ 90 の範囲で異なる温度にして測定した直進透過スペクトルである。温度上昇(あるいは下降)とともに、主に近赤外波長域で透過率が増加(減少)している。これは、緻密な  $\text{VO}_2$  膜で生じるサーモクロミック挙動と反対の温度依存性である。

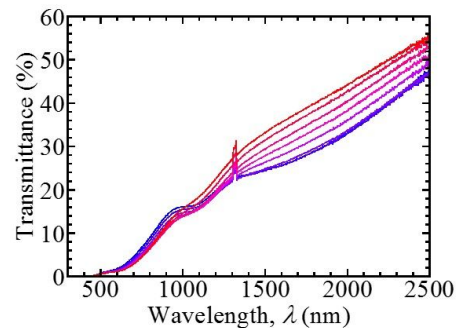


図2 異なる温度で測定したメゾフレーク膜の直進透過スペクトル。測定温度範囲: 30 (青) ~ 90 (赤)。

## (2) 発現機構に関する知見取得

図2に示した温度に対する透過率の変化は、光吸収が支配的な役割を果たす従来のサーモクロミック挙動で説明することはできない。透過スペクトルが、短波長から長波長に掛けてほぼ単調に増加する傾向は、このメゾフレーク膜の光学特性は、光散乱の寄与を強く受けている可能性を示す。本研究では、この温度に対する挙動の機構として、二つの仮説を立てた。それは、温度変化に伴う「メゾフレークの変形」と「屈折率の変化」である。

メゾフレークの変形は、開放的な構造を持つ場合、相転移による結晶格子の異方的な歪みが、メゾ構造の変形を誘起する可能性があるという仮説である。この可能性を見極めるため、変形の直接観察を試みた。その結果、我々が作製した  $\text{VO}_x$  メゾフレークの熱的変形は極めて小さく(但し、これまでの結果では変形ゼロとは言えない)、図2に示す光学挙動への寄与がほとんどないと結論付けられた。

一方、屈折率の変化については、エリプソメトリーによる光学解析と、光学シミュレーションにより調べた。その結果、屈折率変化の寄与の可能性が高いことを突き止めた。緻密な  $\text{VO}_2$  膜の場合、屈折率(波長  $1\mu\text{m}$  とした場合)は、低温で3近傍、高温になると1.8程度まで下がる。一方、消衰係数は低温で約0.5が高温で1.5以上まで上がる。これを踏まえて、メゾ構造と光学特性の関係を考えると、図2で示した挙動を上手く説明できる。すなわち、従来の緻密な膜は、比較的表面积が小さく、膜内部での効果が大きい光吸収が支配的となる。一方、メゾフレークのような開放構造の場合、表面积が大きく、表面での散乱(反射)を支配する屈折率の寄与が大きい。従って、低温では屈折率が高く、フレーク表面で生じた比較的強い光散乱により、直進透過率が下がるのに対し、高温になると屈折率が下がって、散乱光が減少し直進透過率が増加する。

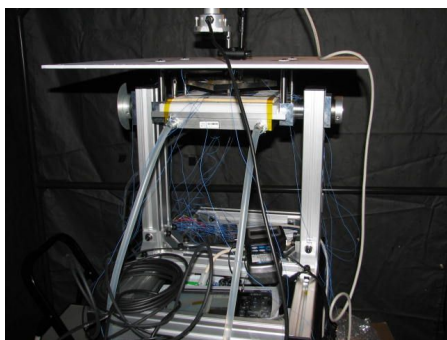


図3 構築した熱伝達率評価装置。表面温度を-20~90程度まで温調制御でき、必要な温度、熱流、気流などの測定が可能。

## (3) 大面積化に向けた技術の開発

大面積化などの実用化を見据え、石英ガラス基板を用いて、メゾフレーク膜の作製を行

った。本研究期間で使用してきたサファイア基板は、メゾフレーク膜を形成し易い利点があるが、価格や技術的に不利なため、これをガラスに代えることは応用上意味がある。本研究では、石英ガラス基板に  $\text{VO}_x$  膜を安定に付けるため、前述の成膜条件の再調整に加え、下地層の形成、成膜前後の追加処理を行って、100mm角の成膜を試みた。とくに、石英ガラス基板に薄い  $\text{TiO}_2$  の下地層を付けたことで、上層のメゾフレーク  $\text{VO}_x$  膜の特性を、サファイア基板上で付けた場合のそれに匹敵する程度に改良した。

大面積化が実現できれば、表面熱伝達率の評価が比較的容易になる。図3に、我々が構築した熱伝達率の評価装置の外観を示す。本装置は、-20~90の範囲で表面温度を一定に維持することができ、定常状態で試料表面、空気、放射制御パネルといった、熱伝達を決めるために必要な部分の温度を計測し解析することで、表面熱伝達率を決定することができる。現在、メゾフレーク  $\text{VO}_x$  膜の放射および対流熱伝達の温度依存性を調べ、相転移に伴う表面熱伝達率の特徴的な変化の有無を探索している。

## <引用文献>

J. B. Goodenough, "The two components of the crystallographic transition in  $\text{VO}_2$ ", J. Solid State Chem. 3, 1971, 490-500.

H. Kakiuchida, P. Jin and M. Tazawa, "Control of optical spectral change due to thermochromism in  $\text{VO}_2$  film by multilayer with amorphous  $\text{SiO}_x$ ", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92, 2008, 1279-1284.

K. Post and R. G. Robins, "Thermodynamic diagrams for the vanadium-water system at 298.15K", Electrochimica Acta 21, 1976, 401-405.

H. Kakiuchida, P. Jin, S. Nakao and M. Tazawa, "Optical Properties of Vanadium Dioxide Film during Semiconductive-Metallic Phase Transition", Jpn. J. Appl. Phys. 46, 2007, L113-L116.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

垣内田洋、吉村和記、田澤真人、「酸化バナジウムで形成されたメゾスケールフレーク膜の熱的・光学的挙動」、日本熱物性シンポジウム講演論文、査読無、Vol134、2013、pp.42 - 44.

〔学会発表〕(計 3件)

垣内田洋、吉村和記、田澤真人、「酸化バナジウムで形成したメゾフレーク膜の光学特性」、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月12日、東海大学湘南キャンパス(平塚市)。

垣内田洋、吉村和記、田澤真人、「酸化バ

ナジウムで形成されたメソスケールフレーク膜の熱的・光学的挙動」第34回日本熱物性シンポジウム、2013年11月20日、富山県民会館(富山市).

垣内田洋、吉村和記、田澤真人、  
"Thermochromic behavior of meso-scale flaky films with vanadium oxide"(招待講演)、E-MRS 2013 FALL MEETING、2013年9月19日、ワルシャワ(ポーランド).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

垣内田 洋 (KAKIUCHIDA, Hiroshi)  
産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・主任研究員  
研究者番号：40343660