

薄膜コーティングガラスの断熱機構

セントラル硝子(株)テクニカルセンター 中嶋 弘

Mechanism of Radiation Energy Control, by Films Coated on Sheet Glass

Hiroshi Nakashima

Technical center, Central Glass Co., Ltd.

1. はじめに

人間の労働に対する究極の姿は「仕事を楽しみながら成就する喜び」を感じることである。仕事を楽しみながら成就するためには、効率的で、安全、健康、快適な環境が必要である。このような人間性豊かな環境を創り出すことに貢献できるインテリジェントガラス¹⁾の一つに、熱源からの放射エネルギーを遮蔽するガラスがある。遮蔽は板ガラス表面に被覆した薄膜によるエネルギーの反射によるものである。本稿では、薄膜がどのような機構でエネルギーを反射するかについて論じる。

2. 反射率と消衰係数

電磁波の媒質中の伝播特性はMaxwellの電磁方程式と分布定数回路理論を組み合わせることにより求めることができる。

すなわち、図1の等価回路で表現できる $n-1$ 個の縦続媒質を通過する電磁波の入射電界強度 (E_1)、磁界強度 (H_1) と出射電界強度 (E_n)、磁界強度 (H_n) の関係は、式(1)の四端子行列式で与えられる²⁾。

$$\begin{vmatrix} E_1 \\ H_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cosh \delta_1 & Z_1 \sinh \delta_1 \\ \frac{\sinh \delta_1}{Z_1} & \cosh \delta_1 \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \cosh \delta_2 & Z_2 \sinh \delta_2 \\ \frac{\sinh \delta_2}{Z_2} & \cosh \delta_2 \end{vmatrix} \cdots \begin{vmatrix} \cosh \delta_{n-1} & Z_{n-1} \sinh \delta_{n-1} \\ \frac{\sinh \delta_{n-1}}{Z_{n-1}} & \cosh \delta_{n-1} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E_n \\ H_n \end{vmatrix} \quad (1)$$

ここで、 Z は媒質の特性インピーダンス、 δ は位相で、各媒質の伝搬定数 (γ) と厚み (l) の積である。また、媒質 $n-1$ の終端におけるインピーダンス $Z_0 = E_n/H_n$ となる。なお、電磁波の入射媒質、出射媒質とも空気であるから、 Z_0 は空気の特徴インピーダンスに等しい。

当然のことながら、媒質が固体薄膜のとき、多層膜の伝播特性は式(1)から求まる。

多層膜系への入射電磁波の入力インピーダンスを Z_i で表現すると、Fig. 1 は単層膜系の Fig. 2 と

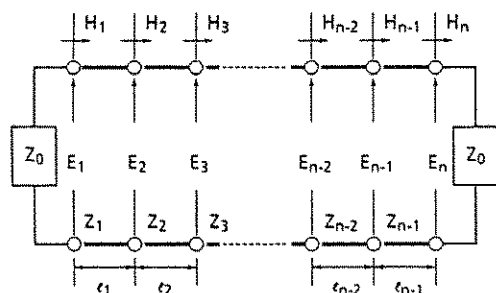


Fig. 1 Transmission circuit of multilayer system

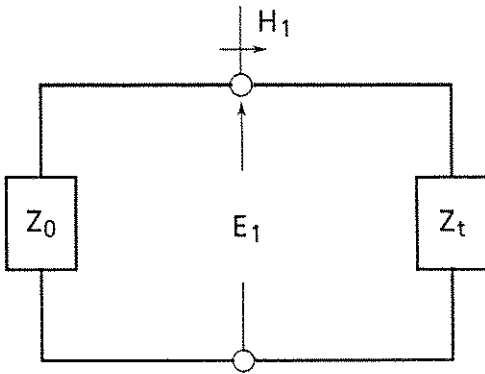


Fig. 2 Equivalent circuit for Fig. 1.

等価になる。薄膜表面の境界条件より、電界の振幅反射係数 (Γ) は式(2)となる。

$$\Gamma = \frac{Z_t - Z_0}{Z_t + Z_0} \quad (2)$$

なお、 Z_t は薄膜表面における値であるから、 $Z_t = E_1/H_1$ である。従って、多層膜のエネルギー反射率は式(2)に Γ の共役複素数を掛けることによって求まる。

一方、行列式(式(1))の伝搬定数、特性インピーダンスと複素屈折率($\tilde{n}$)の間に、次式の関係がある。なお、 $\tilde{\epsilon}_r$ は複素比誘電率、 $\tilde{\mu}_r$ は複素比透磁率、 n は屈折率、 k は消衰係数、 λ は入射波の波長である。

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\mu}_r \tilde{\epsilon}_r \quad (3-1)$$

$$Z = (\tilde{\mu}/\tilde{\epsilon})^{1/2} = Z_0/\tilde{n} \quad (3-2)$$

$$\gamma = j2\pi\tilde{n}/\lambda = j2\pi(n - jk)/\lambda \quad (3-3)$$

よって、式(3)を式(1)に代入することにより、複素屈折率からエネルギー反射率が求まる。逆に、単層膜の各波長における透過率と反射率の測定値から薄膜の屈折率、および消衰係数を算出することもできる³⁾。しかし、マトリックス計算では詳細な電磁波の反射機構は理解できない。

そこで、本報では、電界による電子の運動モデルから算出した消衰係数の値と、マトリックス計算から得た値を比較して、誘電体膜および、導電性膜による放射エネルギーの反射機構を考察する。

3. 誘電体膜の消衰係数

誘電体膜に電磁波の電界が作用すると、束縛電子から成る電子雲は電界を阻止する方向に移動し、電子分極が生じる。この時、電子雲は原子核の引力による復元力を受ける。さらに、速度に比例する制動力を周囲の電荷から受ける。従って、質量 m 、電荷 q の束縛電子の運動は式(4)で表現できる⁴⁾。なお、電子雲の中心が原子核からずれた距離を x 、制動係数を ξ 、共振角周波数を ω_0 、および照射電磁波の角周波数を ω と置く。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m \xi \frac{dx}{dt} + m \omega_0^2 x = q E_0 \exp(j \omega t) \quad (4)$$

式(4)を分極ベクトルの方程式に書き換え、複素誘電率を導入することにより式(5)が得られ、この式から消衰係数(k)の波長依存性が求まる。なお、電子双極子の単位体積中の数を N 、周波数無限大での誘電率を ϵ_L ⁵⁾、比誘電率を ϵ_{r1} 、比誘電損率を ϵ_{r2} と置く。

$$\epsilon_{r1} - \epsilon_L = n^2 - k^2 - \epsilon_L = \frac{N q^2}{m \epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \xi^2 \omega^2} \quad (5-1)$$

$$\epsilon_{r2} = 2nk = \frac{N q^2}{m \epsilon_0} \frac{\xi \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \xi^2 \omega^2} \quad (5-2)$$

$\omega < \omega_0$ での k は式(5)より非常に小さくなる。これは、電界による電子双極子の強制振動に対する制動係数は一般に $\omega_0/1000$ 程度と小さいので、時間平均として、双極子の反転運動にはエネルギー損失がないことに起因している。

$\omega = \omega_0$ で、式(5-2)より ϵ_{r2} と k は極大となる。すなわち、共鳴振動が起こり、双極子の内部エネルギーは最大値に達する。

$\omega > \omega_0$ での k は再び小さな値となる。そして、式(5-1)の右辺は負になる。すなわち、電子分極が電界の極性変化に追従できなくなり、電子分極が消失する。この時、電子は単独で電界励起を受け、より高いエネルギーまたは解離状態に遷移するようになる。

酸化チタン単層膜の各波長における透過率、および反射率の測定値に適合する k をマトリックス計算(式(1))から求めた。この値を実験値と

して Fig. 3 に示す。

$\omega < \omega_0$ 領域では、 k の実験値は零であるが、酸化チタンのバンドギャップ約 3 eV より高エネルギー側では、 k の実験値は急増した。また、式(5)の定数 ω_0 , ϵ , τ , および N を最適化することにより、 k の波長存在性を実験値に一致させることができた。これらの結果は束縛電子モデルの妥当性を示している。なお、バンドギャップエネルギーは波長 330~380 nm の k の実験値から光学的な方法⁶⁾で算出した。

以上のことから、酸化チタン等の誘電体膜の消衰係数は束縛電子の運動状態に支配されることが理解できる。

4. 導電体膜の消衰係数

自由電子は原子核に束縛されていないので、式(4)において、 $\omega_0 = 0$ となり、自由電子の運動方程式は式(6)となる⁴⁾。

$$m \frac{d\langle v \rangle}{dt} + m \frac{\langle v \rangle}{\tau} = qE_0 \exp(j\omega t) \quad (6)$$

なお、 $\langle v \rangle$ は平均速度、 τ は電界により加速された電子が格子との衝突に要する時間である。

一方、固体中の電子密度は熱的なゆらぎのため、疎な部分が生じ、分布を均一な状態に戻そうとする電界が発生する。この電界により電子は密度の小さいところへ移動するが、慣性により行き過ぎ、

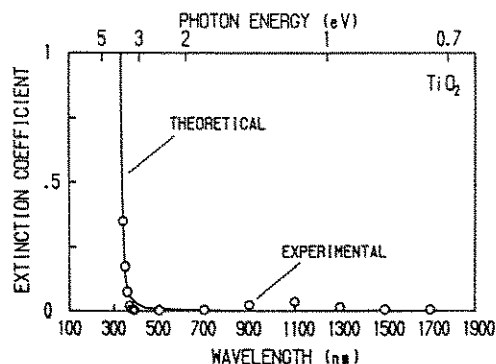


Fig. 3 Extinction coefficient of TiO_x film as a function of wavelength. The curve shows the theoretical one based on Eq. 5. The circles show the calculation from transmittance and reflectance data using Eq. 1~3.

その結果、電子の振動が生じる。この振動をプラズマ振動と呼び、プラズマ周波数 ω_p を式(7)で定義すると、消衰係数の波長依存性が計算できる。なお、伝導帯における自由電子の有効質量を m^* 、自由電子濃度を N_f 、移動度 η と置く。

$$\omega_p = \left(\frac{N_f q^2}{m^* \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (7)$$

$$n^2 - k^2 = \epsilon_L - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (8-1)$$

$$2nk = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (8-2)$$

$$\tau = \frac{m^* \eta}{q} \quad (8-3)$$

Fig. 4 は銀薄膜の消衰係数の実験値と理論値がよく一致し、かつ消衰係数は波長の増大に伴って増大することを示している。消衰係数の増大は、電界で誘起された電子の移動距離が長くなり、格子との衝突回数が増大するためである。なお、実験値は膜厚 160 Å の銀単層膜の透過率、および反射率の測定値を式(1)に代入して求めた。理論値は、銀のホール係数の文献値⁷⁾と銀のバルクの比抵抗値から自由電子濃度⁸⁾、および電子の移動度⁷⁾を求め、この値を式(7)、(8)に代入して求めた。

膜表面での電磁波の挙動を巨視的な波動現象で表現した式(1)~(3)から求めた消衰係数と、微視的な粒子の運動として表現した式(6)~(8)から求めた消衰係数とが一致した。この結果は、上記自由電子モデルの妥当性を示している。また、導電膜の消衰係数は自由電子濃度、電子の移動度、

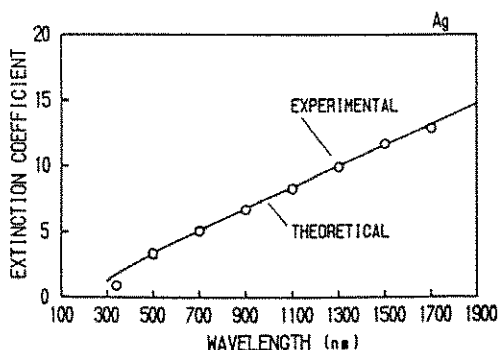


Fig. 4 Extinction coefficient of Ag film as a function of wavelength. The curve shows the theoretical one based on Eq. 8. The circles show the calculation from transmittance and reflectance data using Eq. 1~3.

および ω_p で決まることが明らかとなった。

また、膜厚 160 Å の膜の比抵抗はバルクの約 10 倍であるにもかかわらず、バルクの自由電子濃度を代入して求めた消衰係数の理論値が実験値と一致した。このことは、可視光線の電界で誘起される電子の移動距離は銀粒子のサイズより短いので、自由電子の薄膜中での運動はバルク中の運動と等価であるためと考えられる。

窒化チタン膜の消衰係数の波長依存性を Fig. 5 に示した。なお、実験値は窒化チタン単層膜の透過率、および反射率の測定値を式 (1) に代入して求めた。理論値は、窒化チタン単層膜のホール係数の測定値 $0.0013 \text{ cm}^3/\text{C}$ 、および波長 1800 nm における消衰係数の実験値から求めた自由電子濃度を式 (7)、(8) に代入して求めた。なお、消衰係数の実験値は波長 1800 nm においてバルク⁹⁾ の約 2/3 である。

その結果、波長 700 nm より長波長側では実験値と理論値は一致したが、短波長側では、実験値は理論値より大きな値となった。これは窒化チタン膜中に酸素が混入し、短波長域での消衰係数が増大したためと考えられる。

成膜時、窒素ガスの 1/100 の酸素ガスを添加するだけで、波長 1800 nm の消衰係数はバルクの 1/3 まで減少したことから Fig. 5 の窒化チタン膜は酸化物を含むことが明らかである。

5. 薄膜による電磁波の反射

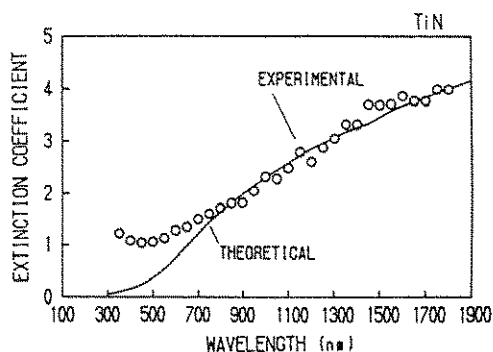


Fig. 5 Extinction coefficient of TiN_x film as a function of wavelength. The curve shows the theoretical one based on Eq. 8. The circles show the calculation from transmittance and reflectance data using Eq. 1 ~ 3.

一般に、散乱体に電磁波が入射すると、電磁波の磁界成分によって、散乱体表面に、磁界に直交する方向に電流が誘起される。この誘起電流が波源となって、誘起電流の周囲に磁界、およびそれに直交する電界が連続して発生する。この電磁波が到来方向に放射される現象が電磁波の反射である。次に、どのような状態の電子が誘起電流の担い手になるのかを導電膜、および誘電体膜について考察する。

5.1 導電性膜による反射

Fig. 6 は銀薄膜の反射率の波長依存性を示している。Fig. 4 に示した消衰係数を含む複素屈折率を式 (1) に代入して反射率を算出した結果、膜厚が 1000 Å の場合、反射率は波長 350 nm で急速に立ち上がり、350 nm より長波長側では完全反射に近づいた。このような波長依存性を示す導電性膜の反射機構を考察する。なお、太陽光が膜表面に照射されてもプラズマ周波数は変化しないと見なす。また、Fig. 6 の銀薄膜の ω_p は 127 nm 付近に存在する。

(1) $\omega > \omega_p$

プラズマ振動の一周期の間に、照射電界の極性が何度も変化する。従って、電磁波を照射しても電界は片寄らないので、誘起電流は発生しない。

(2) $\omega < \omega_p$

プラズマ振動の一周期の間に、照射電界の極性変化は多くとも 1 回である。すなわち、照射電界の周波数に追従して、プラズマ振動電子の一部が一方に加速され、誘起電流となる。その結果、

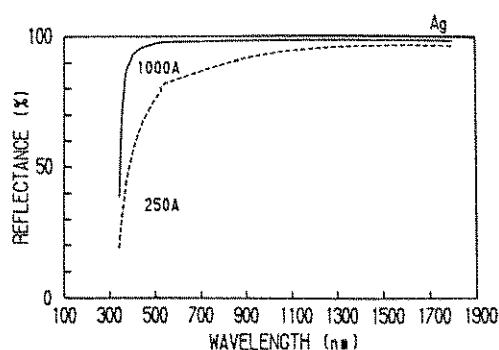


Fig. 6 Effect of wavelength on reflectance of Ag films, calculated using Eq. 1 ~ 3 with k shown in Fig. 4

照射電磁波の周波数に等しい電磁波を放射し、反射波となる。従って、誘起電流の担い手はプラズマ振動電子の一方方向への加速である。

ところが、Fig. 6 に示したように銀の膜厚を 250 Å まで薄くすると、反射率の立ち上がりは緩やかになる。これは、プラズマ振動電子の絶対数が少ないためと考えられる。

Fig. 7 は自由電子濃度が銀膜の 6.9×10^{22} 個/cm³ より小さい 2.2×10^{21} , 2.2×10^{20} 個/cm³ の反射率の計算結果を示している。この計算結果から、自由電子濃度の減少に伴って反射率の立ち上がる波長は長波長側にシフトする¹⁰⁾ ことが明らかである。すなわち、プラズマ周波数を制御することにより、波長選択透過膜の作製が可能である。

Fig. 8 は Fig. 5 の窒化チタン膜の消衰係数を式 (1) に代入して求めた膜厚の 1000 Å の反射率の

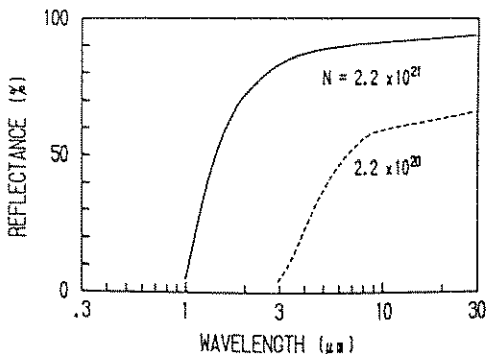


Fig. 7 Effect of wavelength on reflectance of conductive films, calculated using Eq. 1~3 and Eq. 7~8 under the condition that the number of free electrons are 2.2×10^{21} and 2.2×10^{20} /cm³.

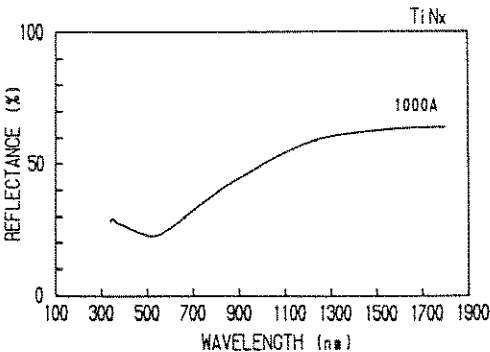


Fig. 8 Effect of wavelength on reflectance of TiNx films, calculated using Eq. 1~3 with k shown in Fig. 5.

計算結果を示している。銀膜と比較すると、反射率の立ち上がりは緩やかで^{11,12)}、完全反射が起こらない。これは、自由電子が窒化チタン膜中に存在する欠陥に捕獲されることにより、照射電磁波の一部が吸収されるためである。

5.2 誘電体膜による反射

可視光線、赤外線に対する誘電体の消衰係数は非常に小さいにもかかわらず、誘電体はそれらの電磁波を反射する。これは、照射電界に抗する方向への電子雲の移動、すなわち変位電流が波源となるためである。従って、誘起電流の担い手は電界の極性変化に追従する電子雲の移動である。

6. 高機能性ガラス

コーティングによる断熱ガラスの設計は、上記の導電膜のプラズマ振動、および誘電体膜の干渉効果を利用する。この応用商品として、低輻射ガラス、および高性能熱線反射ガラスを紹介する。

6.1 低輻射ガラス

ガラス表面に薄膜を被覆した低輻射ガラスの反射率の波長依存性を Fig. 9 に示す¹³⁾。波長 0.55 μm をピークとする日射エネルギー領域での反射率は低く、波長 10 μm をピークとする室内熱放射エネルギー領域での反射率は高い。

このガラスの放射率、すなわち赤外線領域での熱エネルギーが再輻射によって窓ガラスから外界に出ていく割合は、透明ガラスの約 1/9 と非常に小さな値である。

Fig. 10 は複層ガラスの内面に薄膜を被覆した低輻射複層ガラスの断熱機構の概念図である。太

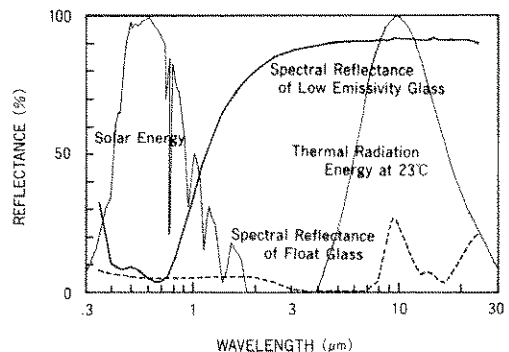


Fig. 9 Reflectance of typical low emissivity film plots of wavelength

陽光は室内に入射するが、屋外の冷気は被覆膜で反射され、冷気の室内への進入は阻止される。そして、室内の暖房器、および室内の熱は被覆膜で反射される。このようなメカニズムにより、寒冷地では単板ガラスと比較して、暖房の燃料使用量は約60%節減可能となる。

6.2 高性能熱線反射ガラス

反射に干渉効果を加えると、直接室内に入射する太陽光の量は、例えば、Fig. 11のTransmission of solar control glassの分光曲線まで、下げられる。その結果、日射エネルギーの遮蔽性能は透明なフロート板ガラスの2~4倍となり¹³⁾、きわめて

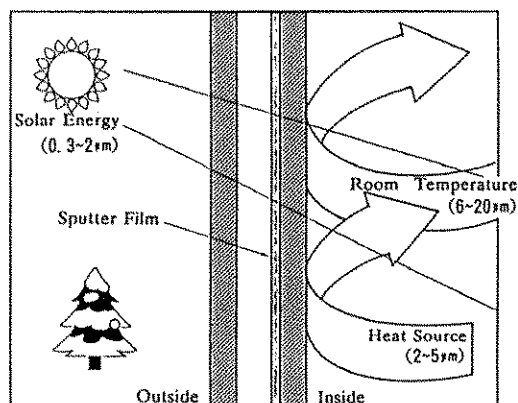


Fig. 10 Schematic diagram of low emissivity pair glass. The arrows show the reflection of far infrared radiation on conductive film and the transmission of sunshine ray through the film.

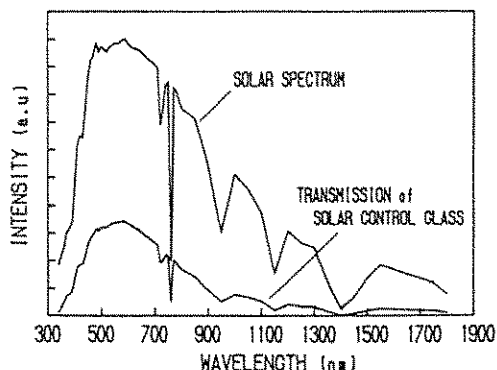


Fig. 11 Transmission of solar control glass against intensity of solar spectrum. The area between two curves shows the reduction of direct transmission of solar radiation.

高い省エネルギー効果が期待できる。

また、干渉による反射光の着色現象を積極的に取り入れた結果、高性能熱線反射ガラスはメタリックで、クールな感覚の色調とミラー効果をもち、かつ周囲の風景を建物の面に映し込み、建物自体がその環境の中に溶け込むように調和させる機能を有している。

7. まとめ

コーティングによる断熱ガラスは、導電膜のプラズマ振動、および誘電体膜の干渉効果を巧みに利用したもので、太陽エネルギーなどの放射熱を効率よく反射させ、省エネルギー効果が高いことを紹介した。

今後、ガラスは熱的性質に加えて、光学・耐熱・音響・機械・化学的特性の向上により、人間性豊かな環境造りに貢献して行く。

参考文献

- 1) ニューガラスフォーラム, 平成2年度 ニューガラス産業対策調査研究報告書 (1991)
- 2) 石黒浩三他, 光学薄膜, 共立出版 (1986) 35-62
- 3) 牧田研介, NEW GLASS, 5, (1990) 186-194
- 4) 川辺和夫, 基礎電子物性工学, コロナ社 (1987) 68-76, 205-210
- 5) 篠木藤敏, 電子技術総合研究所研究報告 806, (1977) 67-82
- 6) 広瀬全孝他, アモルファス半導体の基礎, オーム社 (1982) 89-95
- 7) J. S. Dugdale (野口精一訳), 固体の電気的性質, 丸善 (1979) 5-7
- 8) E. A. Taft et. al., Physical Review 121, (1961) 1100-1103
- 9) Y. Clasesson et. al., Solar Energy Materials 20, (1990) 455-465
- 10) G. Frank et. al., Thin Solid Film 77, (1981) 107-111
- 11) A. G. Spencer et. al., Solar Energy Materials 18, (1988) 87-95
- 12) 滝口勝美他, 大阪府立工業技術研究所報告

82, (1983) 31-35

13) 古屋孝一, ニューセラミックス 5, [4] (1992)
39-42

[筆者紹介]



中嶋 弘 (なかしま ひろし)
1972年 大阪大学大学院理学研究科博士課程専攻無機・物理化学修了
同 年 セントラル硝子(株)入社, 現在テクニカルセンター次長
理学博士

Abstract

Shielding effect of radiation energy from various heat sources by coated films has been studied. It was found that the dependence of extinction coefficient on wavelength, determined by the motion equation of electron in an alternative electric field, agreed with one calculated from transmittance and reflectance data of Ag, TiN_x and TiO_x film for each wavelength. I propose that incident radiation energy is reflected by the surface of coating films, when the electric field of the radiation wave induces a shift of electron cloud in dielectric films, and plasma oscillators in conductive films.