

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390093

研究課題名(和文) 硬質・超撥水性を呈する電気自動車用プラスチック窓材の開発

研究課題名(英文) Development of Hard and Superhydrophobic Plastic Window Material for Electric Vehicle

研究代表者

大越 昌幸 (Okoshi, Masayuki)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工・電気情報学群・教授)

研究者番号：70283497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：波長157 nmのF2レーザーを用い、ポリカーボネート上に形成されたシリコンを光化学的にSiO₂に改質する際、ミクロンサイズのメッシュマスクを試料表面に設置することにより、SiO₂改質層を細分化した。その結果、改質層のクラック発生を抑制しながら、膜厚を約1.3ミクロンまで厚くでき、表面硬度を約2.8 GPaまで高くすることができた。

またシリコン表面に、直径2.5ミクロンのシリカ微小球を単層で整列させ、波長193 nmのArFレーザーを照射することにより、微細隆起構造を2.5ミクロン間隔で均一に形成できることを見出した。その結果、水との接触角は155度以上を示し超撥水性の発現に成功した。

研究成果の概要(英文)：Transparent, hard SiO₂ layer was formed on a protective coat made of silicone on a polycarbonate plate by the 157 nm F2 laser-induced photochemical modification of silicone into SiO₂. Long exposure of the laser to the sample produced cracks on the surface; a metallic mesh mask was set on the sample during laser irradiation to suppress the cracks successfully. As a result, the thickness of the formed SiO₂ layer could increase to approximately 1.3 micron without any crack, showing the hardness of 2.8 GPa.

To obtain superhydrophobicity, periodic microswelling structures were photochemically induced on a silicone rubber surface using a 193 nm ArF excimer laser. Microspheres made of SiO₂ of 2.5 micron diameter were aligned on the silicone rubber surface during laser irradiation; the laser beam was focused on the silicone surface underneath each microsphere. The contact angles of water on the microstructured silicone were measured to be 155°, indicating superhydrophobicity.

研究分野：レーザー応用工学

キーワード：フッ素レーザー シリカガラス アルゴンフッ素エキシマレーザー クラック抑制 超撥水性 シリコン ポリカーボネート 光化学表面改質

1. 研究開始当初の背景

ポリカーボネート(PC)は、軽量、透明で、高い耐衝撃性を有する。このため、電気電子工学のみならず建築、航空、鉄道、自動車工学など様々な分野で期待されているエンジニアリングプラスチックの一つである。しかしその表面は傷付きやすく、また耐薬品性に欠ける。そこで現在、PCの表面保護には、シリコン系、アクリル系あるいはメラミン系などの高分子ハードコートが施されている。しかし、現状の高分子ハードコートでは、耐薬品性は得られているものの、その表面硬度は十分とは言えない。もし、高分子ハードコートが施されたPCに、シリカガラス(SiO₂)と同程度の表面硬度を付与し、かつ超撥水性も発現させることができれば、軽量、透明で、高い耐衝撃性を有し、しかも「傷の付き難い」「ワイパーの要らない」理想的な電気自動車用ガラス代替プラスチック窓材を開発することができる。

そこで、申請者らがこれまで見出してきた光化学表面改質法を基に、シリコン系ハードコートが施されたPC表面に、レーザー光を照射することにより、サブミクロンサイズの周期的な光強度分布を均一に与えて、試料表面をSiO₂化するとともに、SiO₂改質層のナノ周期構造も同時に形成する。このことにより、軽量、透明で、高い衝撃性を有し、しかも「傷の付き難い」「超撥水性を呈する」次世代型の電気自動車用プラスチック窓材が開発できるとの発想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、シリコン系ハードコートが施されたPC表面に、フッ素(F₂)レーザー光を照射することにより、その表面をSiO₂化すると同時に、SiO₂改質層のナノ周期構造を形成させることによって、軽量、透明で、高い耐衝撃性を有し、しかも「傷の付き難い」「超撥水性を呈する」次世代型の電気自動車用ガラス代替プラスチック窓材を開発して、安全、安心で環境にやさしい自動車社会の実現に資することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) SiO₂改質層の高硬化化

厚さ3mmのPC板上に、厚さ4μmのアクリルプライマーをコーティングした後、シリコン樹脂製ハードコートを膜厚10μmでコーティングした。本構成から成る試料は、レニアス社製 RENIGUARD として市販されている。その後、50×50 μm²の開口を有するステンレス製メッシュマスクを、シリコンハードコート表面に密着させ、上方より波長157 nmのF₂レーザーを照射した。そのときの単一パルスのフルエンスは14 mJ/cm²、パルス繰り返し周波数は10 Hz、照射時間は0~180 sとした。

(2) 周期的微細構造形成と超撥水性の発現

直径2.5 μmのシリカガラス製微小球をエタノールに分散させ、それを厚さ2 mmのシリコンゴム表面に滴下した。その後、自然乾燥をさせることにより、微小球がシリコンゴム表面に単層で整列した。その試料に、波長193 nmのArFエキシマレーザーを、単一パルスのフルエンス10~50 mJ/cm²、パルス繰り返し周波1 Hz、ショット数900~3600(照射時間15~60 min)の範囲で照射した。また改質雰囲気はArガスとした。レーザー照射後、試料を1 wt%のHF水溶液中で90 s浸漬し、さらにエタノール中での超音波洗浄を10 min行って微小球を除去した。

4. 研究成果

(1) SiO₂改質層の高硬化化

レーザー照射領域を3×3 mm²と比較的大きくして、照射時間を90 sと比較的長くしたとき、従来の著者らの照射時間30 sと比べ、改質層の厚さは厚くなるが、クラック発生が顕著になることがわかった。

クラックが発生した試料表面を、レーザー顕微鏡で観察してみると、試料内部ではなく、改質層表面にクラックが発生していることがわかった。さらには、改質層下のシリコンハードコート層にまで、クラックが進展しているように見える。レーザー顕微鏡で測定したクラックの幅とレーザー照射時間との関係を調べた結果、レーザー照射時間が120 s以上では、その幅が概ね飽和し、約1.6 μmとなった。これは後述するように、120 s以上の照射時間において、改質層の厚さは概ね1 μm程度以上となり、飽和の傾向にあるためである。したがって、クラックの発生は、シリコン(密度約1.9 g/cm³)がSiO₂(密度約2.2 g/cm³)に改質されたことによる体積変化に起因するものと考えられる。

図1は、レーザー照射時間を変化させたときの、SiO₂改質層の厚さを示している。改質層の厚さは、試料を濃度1 wt%のフッ酸に浸漬し、化学的にエッチングされた深さを、触針式段差計により測定した。○印は、レーザー照射領域が3×3 mm²、印は、50×50 μm²の場合である。また印は、3×3 mm²の照射領域において、改質層にクラックが発生した場合を示している。照射領域が比較的大きい3×3 mm²の場合、照射時間30 sまではクラックが発生しないが、60 sではクラック発生が顕著になることがわかった。一方、照射領域を50×50 μm²とした場合、照射時間180 sにおいても、クラックは全く発生しなかった。したがって、照射領域をミクロンオーダーに細分化することにより、クラックフリーの改質層の厚さを、従来の0.44 μmから、約1.3 μmまで厚くできることが判明した。図中、照射時間180 sで、改質層の厚さにわずかな減少が見られるが、レーザー照射時間とともに改質層は概ね1.3 μmの厚さで飽和しているものと考えられる。

図2は、50×50 μm²のメッシュマスクを試

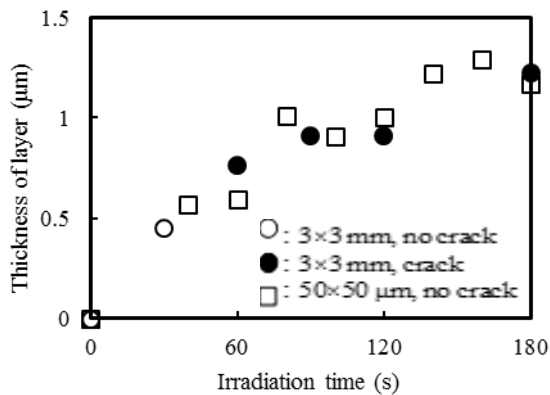


図1 SiO₂ 改質層の膜厚のレーザー照射時間依存性

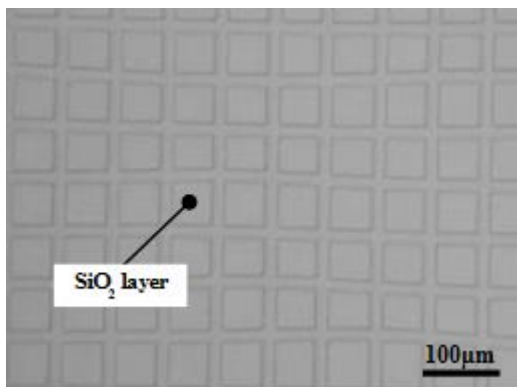


図2 50×50 μm² のメッシュマスクを用いて90 s のレーザー照射を行ったときの試料表面の光学顕微鏡写真

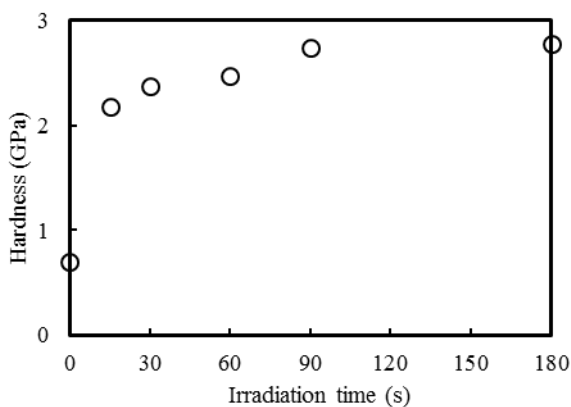


図3 SiO₂ 改質層の表面硬度のレーザー照射時間依存性

料表面に設置し、F₂ レーザーを照射した後の光学顕微鏡写真である。照射時間は90 sとした。メッシュマスクが、試料表面に均一に密着しなかったため、改質領域の大きさや形状が均一とはなっていないが、改質層を細分化することにより、クラックフリーで、かつ改質層の厚さを厚くできることが実証された。

次に、50×50 μm² のメッシュマスクを試料表面に設置し、F₂ レーザーを照射した後の触

針式段差計による測定結果を示している(○印)。また、レーザー照射後の試料を濃度1 wt%のフッ酸に浸漬し、化学エッチングした後の触針式段差計による深さ測定の結果も併せて示した(□印)。レーザー照射時間は0~180 sまで変化させた。レーザー照射時間を増加させるとともに、未改質層と改質層との段差は大きくなることがわかった。そして、照射時間180 sで、その段差は約0.2 μmと判明した。一方、化学エッチング後、SiO₂ 改質層の膜厚も、レーザー照射時間とともに厚くなった。すなわち、SiO₂ 改質層の膜厚が厚くなるにつれて、シリコンがSiO₂ に改質されることに伴う体積変化により、レーザー照射部分が窪んだものと考えられる。

SiO₂ 改質層を細分化することにより、レーザー照射時間の増加によって改質層の膜厚を厚くでき、かつクラック発生も抑制される。このことにより、試料の硬度が向上するものと期待できる。そこで、ナノインデントを用いて、細分化されたSiO₂ 改質領域の表面硬度を測定した。その結果を図3に示す。レーザー未照射のとき、表面硬度は約0.7 GPaであったが、従来のレーザー照射時間30 sにおいて、約2.4 GPaと著しく高くなっていることがわかった。さらに、改質層の細分化により、クラックフリーでかつ改質層を約1.3 μmまで厚くできることによって、表面硬度は約2.8 GPaまで高くなった。このように、試料の表面硬度は、約20%の更なる向上が認められた。著者らはこれまで、レーザー照射時間30 sにおいて形成した試料が、すでに自動車用窓材として適用可能であることを実証しているが、本研究の成果は、さらに厳しい条件下での使用の可能性を示すものと考えられる。

(2) 周期的微細構造形成と超撥水性の発現

ArF エキシマレーザーのパルス繰り返し周波数を1 Hz、照射時間30 min(ショット数1800)、また改質雰囲気としてのArガスの流量を10 L/minとし、単一パルスのフルエンスを10~50 mJ/cm²まで変化させた場合の試料表面のSEM像を図4に示す。この図のように、微小球除去後の試料表面には、微細な隆起構造が約2.5 μmの間隔で周期的に形成していることがわかった。これは、レーザー光が微小球のレンズ効果によりシリコンゴム表面付近に集光され、主鎖構造の光開裂に伴う隆起が誘起されたものと考えられる。また、レーザーフルエンスを高くしていくことにより、微細隆起構造の直径が大きくなることも判明した。

次に、シリコンゴム上に形成する微細隆起構造のレーザー照射時間依存性を調べた。単一パルスのフルエンスは10 mJ/cm²、Arガスの流量は10 L/minとした。照射時間を15~60 minまで変化させたいずれの場合も、図4と同様の周期的な微細隆起構造が形成していた。微細隆起構造の高さおよび直径と、レ

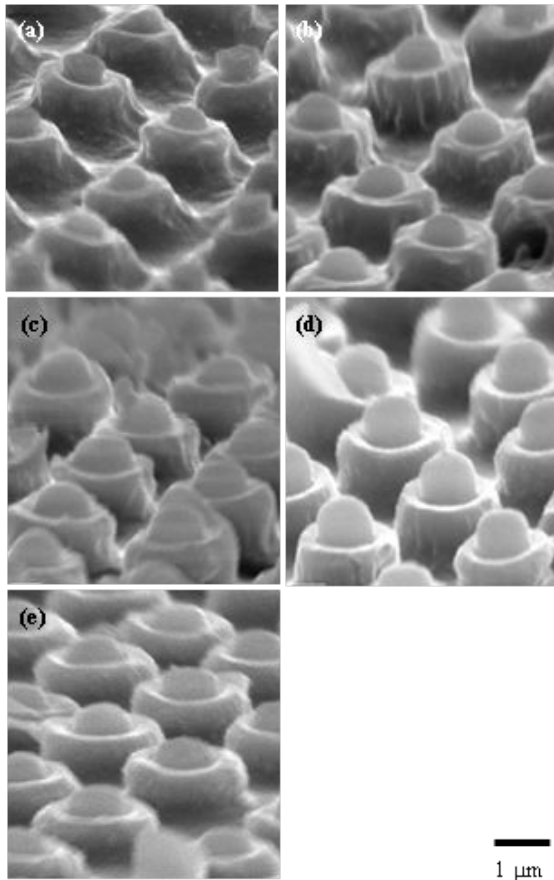


図4 形成した周期的微細隆起構造のSEM像 (レーザーフルエンスは(a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 and (e) 50 mJ/cm²)

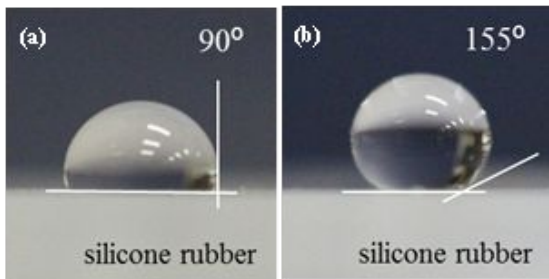


図5 水との接触角測定 ((a)未照射表面、(b) 周期的微細隆起構造が形成した表面)

レーザー照射時間との関係を調べた結果、レーザー照射時間の変化により、微細隆起構造の高さが変化することがわかった。

微細隆起構造が形成したシリコンゴム表面の化学結合状態を調べるために、レーザー照射前後の試料表面の X 線光電子分光 (XPS) 分析を行った。その結果、未照射のシリコンゴムからの Si 2p 光電子スペクトルのピーク位置は 102.1 eV であったが、単一パルスのフルエンス 10 mJ/cm²、照射時間 30 min の条件でレーザー照射を行うと、その位置は 102.3 eV となった。このように、わずかな化学シフトは認められたが、いずれのピー

ク位置もシリコンの Si 2p スペクトルの範囲であることがわかった。したがって、周期的な微細隆起構造が形成した試料表面も、シリコンの化学結合状態を維持していることが明らかとなった。

試料の撥水性を評価するために、水との接触角を測定した。その結果を図 5 に示す。接触角の測定では、試料表面に超純水 10 μL を滴下し、その真横から写真撮影をした。図 5(a) に示すように、未照射のシリコンゴム表面では、接触角は約 90 度であることがわかる。一方、単一パルスのフルエンス 10 mJ/cm²、照射時間 30 min でレーザー照射を行うと、図 5(b)のように、接触角が約 155 度となることがわかった。またこの接触角は、概ね Cassie-Baxter の式で説明できることも判明した。このように、本手法によりシリコン表面に超撥水性を発現させることが可能となった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

H. Nojiri and M. Okoshi, Surface texturing effect on crack suppression of SiO₂ film formed by F₂ laser-induced photochemical surface modification of silicone on polycarbonate under heat resistance test, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, 56, 2017, (in press)

H. Nojiri, W.S. Pambudi and M. Okoshi, Formation of periodic micro-swelling structures on silicone rubber surface by ArF excimer laser to realize superhydrophobic property, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, 56, 2017, (in press)

野尻秀智、ウイヌ セイオ パンブディ、大越昌幸、ArF エキシマレーザーによりシリコンゴム上に形成された周期的微細隆起構造の形状制御、日本赤外線学会誌、査読有、27、2017、(掲載決定)

H. Nojiri and M. Okoshi, Crack suppression of silica glass formed by zoned F₂ laser-induced photochemical surface modification of hard silicone thin film coating on polycarbonate, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, 55, 2016, 122701/1-6

M. Okoshi and W.S. Pambudi, Fabrication of superhydrophobic silicone rubber by ArF-excimer-laser-induced microstructuring for repelling water in water, Appl. Phys. Express, 査読有, 9, 2016, 112701/1-3

大越昌幸、フッ素レーザにより形成されたポリカーボネート上の透明硬質膜のクラック抑制、電気学会論文誌 C、査読有、135、2015、1071-1074

〔学会発表〕(計 3 3 件)

H. Nojiri and M. Okoshi: "Formation of crack-free SiO₂ thin film by F₂ laser induced

photochemical modification of hard silicone coating film on polycarbonate”, The 18th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2017) (Toyama, Japan), P-10 (Jun. 2017)

大越昌幸:「撥水技術の応用事例(1)」日本テクノセンター 技術セミナー (2017年5月)

大越昌幸:「真空紫外レーザー誘起光化学表面改質と周期的微細隆起構造形成」株式会社オプトロニクス OPIE '17 特別セミナー「紫外線技術の応用～加工、水殺菌、医療への応用」(神奈川, 横浜市) UI-6-1 (2017年4月)

大越昌幸, ウィズ ティオ パンブディ, 野尻秀智:「真空紫外レーザーによるシリコン表面への周期的微細隆起構造の形成と超撥水性の発現(2)」第11回真空紫外光源およびレーザーアブレーションに関するワークショップ(福岡, 福岡市), 7 (2017年3月)

野尻秀智, 大越昌幸:「ポリカーボネート上シリコン膜表面に形成したF₂レーザー誘起 SiO₂ 改質膜のクラック抑制(2)」第64回応用物理学会春季学術講演会(神奈川, 横浜市), 14a-512-10 (2017年3月)

大越昌幸, ウィズ ティオ パンブディ, 野尻秀智:「超撥水性発現のためのシリコンゴム表面への微細隆起構造のレーザー形成」電気学会 光・量子デバイス研究会(三重, 伊勢市), OQD-17-019 (2017年3月)

M. Okoshi: "Micro/nanostructuring and surface modification of materials using vacuum ultraviolet laser", Department of Electrical Engineering Seminar, The Hong Kong Polytechnic University (Hong Kong, China) (Mar. 2017)

ウィズ ティオ パンブディ, 大越昌幸, 山下嗣人:「超撥水性発現を目的としたシリコンゴム表面への微細隆起構造のレーザー形成(2)」平成28年度第6回電気学会東京支部神奈川支所研究発表会(神奈川, 横浜市), KNG-17-008 (2017年2月)

M. Okoshi, W.S. Pambudi and T. Yamashita: "Periodic micro/nanostructuring of silicone rubber by 193 nm ArF excimer laser", SPIE Photonics West 2017, LASE2017 (San Francisco, USA), 10091-37 (Jan. 2017)

H. Nojiri and M. Okoshi: "Crack suppression of SiO₂ thin film formed by 157 nm F₂ laser induced photochemical surface modification of hard silicone coating film on polycarbonate", SPIE Photonics West 2017, LASE2017 (San Francisco, USA), 10091-6 (Jan. 2017)

野尻秀智, 大越昌幸:「真空紫外レーザーによるポリカーボネート上シリコン塗布膜表面の光化学改質におけるクラック抑制」レーザー学会学術講演会第37回年次大会(徳島, 徳島市), 09p 6 (2017年

1月)

ウィズ ティオ パンブディ, 野尻秀智, 大越昌幸:「ArFエキシマレーザーによるシリコンゴム表面への周期的微細隆起構造の形成」レーザー学会第500回研究会(大阪, 大阪市), RTM-500-4 (2016年12月)

大越昌幸:「真空紫外レーザー誘起光化学表面改質と微細周期構造形成」宮崎大学光科学プロジェクト第26回光科学セミナー/レーザー学会九州支部 IEEE Fukuoka Section Photonics Chapter 特別講演会(宮崎, 宮崎市) (2016年11月)

M. Okoshi, W.S. Pambudi, H. Nojiri and T. Yamashita: "Micro/nanostructuring and surface modification of silicone rubber by vacuum UV laser", Korea-Japan International Symposium on Materials Science and Technology 2016 (KJMST2016) (Gyeongju, Korea), KJI-4 (Nov. 2016)

M. Okoshi: "Periodic micro/nanostructuring and surface modification of materials using vacuum ultraviolet laser", Department of Materials Science and Engineering Seminar, Inha University (Incheon, Korea) (Nov. 2016)

ウィズ ティオ パンブディ, 野尻秀智, 大越昌幸, 山下嗣人:「真空紫外レーザーによるシリコンゴム表面への微細周期構造の形成(3)」2016年第77回応用物理学会秋季学術講演会(新潟, 新潟市), 14a-C31-10 (2016年9月)

野尻秀智, 大越昌幸:「ポリカーボネート上シリコン膜表面に形成したF₂レーザー誘起 SiO₂ 改質膜のクラック抑制」2016年第77回応用物理学会秋季学術講演会(新潟, 新潟市), 14a-C31-7 (2016年9月)

ウィズ ティオ パンブディ, 野尻秀智, 大越昌幸, 山下嗣人:「ArFエキシマレーザーによるシリコンゴム表面への微細隆起構造の形成と超撥水性の発現」日本材料科学会 第23回材料科学若手研究者討論会(東京, 目黒区), 1 (2016年8月)

M. Okoshi, W.S. Pambudi and T. Yamashita: "ArF excimer laser induced micro/nanostructuring of silicone rubber surface to realize superhydrophobicity", International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2016 (MSST2016) (Yokohama, Japan) (Aug. 2016)

M. Okoshi, W.S. Pambudi, H. Nojiri and T. Yamashita: "Formation of periodic micro/nanostructures on silicone rubber surface by fluorine laser", International Union of Materials-International Conference on Electronic Materials Research Societies (IUMRS-ICEM2016) (Singapore), E-5 ICEM16-A-0170 (July 2016)

⑳ 大越昌幸:「真空紫外レーザー誘起光化学表面改質とスマートウィンドウへの応

- 用」神奈川表面技術研究会 定期研究会 (神奈川, 横浜市) (2016年6月)
- ②② M. Okoshi and T. Yamashita: "Laser induced micro/nanostructuring of silicone rubber surface to realize superhydrophobicity", The 4th International Symposium on Highly-Controlled Nano- and Micro-Scale Functional Surface Structures for Frontier Smart Materials 2016 (Yokohama, Japan), OB05 (May 2016)
- ②③ ウィズ ティオ パンプ ディ, 大越昌幸, 山下嗣人: 「真空紫外レーザーによるシリコンゴム表面への微細周期構造の形成(2)」2016年第63回応用物理学会春季学術講演会(東京, 目黒区), 19p-W321-10 (2016年3月)
- ②④ ウィズ ティオ パンプ ディ, 大越昌幸, 山下嗣人: 「超撥水性発現を目的としたシリコンゴム表面への微細隆起構造の ArF レーザー誘起形成」第16回レーザー学会東京支部研究会(東京, 品川区) (2016年3月)
- ②⑤ ウィズ ティオ パンプ ディ, 大越昌幸, 山下嗣人: 「超撥水性発現を目的としたシリコンゴム表面への微細隆起構造のレーザー形成」平成27年度第5回電気学会東京支部神奈川支所研究発表会(神奈川 横浜市), KNG-16-010 (2016年2月)
- ②⑥ W.S. Pambudi, M. Okoshi and T. Yamashita: "Formation of periodic micro/nanostructure onto silicone rubber surface by ArF excimer laser", SPIE Photonics West 2016, LASE2016 (San Francisco, USA), 9735-43 (Feb. 2016)
- ②⑦ ウィズ ティオ パンプ ディ, 大越昌幸, 山下嗣人: 「ArF エキシマレーザーを用いたシリコンゴム表面への微細隆起構造の形成」レーザー学会学術講演会第36回年次大会(愛知, 名古屋市), 11p 10 (2016年1月9日~1月11日)
- ②⑧ ウィズ ティオ パンプ ディ, 大越昌幸, 山下嗣人: 「ArF エキシマレーザーによるシリコンゴム表面への微細周期構造の作製」レーザー学会第485回研究会(東京, 小金井市), RTM-15-69 (2015年12月)
- ②⑨ ウィズ ティオ パンプ ディ, 大越昌幸, 山下嗣人: 「真空紫外レーザーを用いたシリコンゴム表面への微細隆起構造の形成」レーザー学会第483回研究会(広島, 東広島市), RTM-15-46 (2015年12月)
- ③⑩ ウィズ ティオ パンプ ディ, 大越昌幸, 山下嗣人: 「真空紫外レーザーによるシリコンゴム表面への微細周期構造の形成」2015年第76回応用物理学会秋季学術講演会(愛知, 名古屋市), 14a-2F-1 (2015年9月)
- ③⑪ M. Okoshi: "Fluorine laser induced fabrication of transparent protective layer onto polycarbonate for lightweight automobile window", Japan-Korea International Symposium on Materials

- Science and Technology 2015 (JKMST2015) (Sumida, Japan), Invited-J8 (Aug. 2015)
- ③⑫ 大越昌幸: 「レーザーによるシリコン系ハードコートの高機能化とその応用」株式会社 技術情報協会 化学セミナー(セミナーNo.503204 「ハードコートの密着性および耐キズ/耐候性向上, 塗布製膜プロセスの改善, その評価」) (東京, 品川区) (2015年3月)
- ③⑬ M. Okoshi, K. Iwai, H. Nojiri, N. Inoue: "Fluorine laser induced formation of transparent protective layer onto polycarbonate for lightweight automobile window", 6th Tsukuba International Coating Symposium 2014 (TICS2014) (Tsukuba, Japan) (Dec. 2014)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大越 昌幸 (OKOSHI, Masayuki)
防衛大学校・電気情報学群電気電子
工学科・教授

研究者番号: 70283497