

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月17日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06754

研究課題名(和文) 導電性・汚濁性を有する高硬度プラスチック窓材の開発

研究課題名(英文) Development of high hardness plastic window with conductivity and stain resistance

研究代表者

野尻 秀智 (NOJIRI, HIDETOSHI)

神奈川大学・付置研究所・客員教授

研究者番号：70546233

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ポリカーボネート(PC)を車両用樹脂窓に利用し車両の軽量化を図ることがCO<sub>2</sub>排出量の低減のために注目される。本研究では、表面硬度と耐久性を両立して向上するための光化学改質法を検討した。その結果、真空紫外光の照射時にメッシュマスクを使用し光の照射領域を細分化することや、スチールウールラッピング処理を行うことにより、表面硬度と耐熱性を同時に改善できることを見出した。

さらに、表面の付加機能として超撥水性と帯電防止性の付与を検討した。その結果、光プロセスのみにより、テーパー摩耗試験で H1000 2%、耐熱性120 3 h、水滴接触角150°以上の超撥水性と無機ガラスと同等の帯電防止性を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来一般的な真空成膜法に替えて、真空紫外光の照射によるシリコン樹脂の光化学改質の実用性を高めたことへの意義、および、光照射のみの簡便かつ低コスト・低温汎用プロセスとして樹脂窓以外の分野への波及が期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to use polycarbonate (PC) for resin windows for vehicles, the surface hardness and the durability were improved through the formation of SiO<sub>2</sub> by photochemical modification method. The water repellency and the antistatic property were examined as additional functions. As a result, by only photochemical process, Taber abrasion test of H1000 2%, heat resistance for 120 °C 3 h, super water repellency with a water droplet contact angle of 150 ° or more, and antistatic resistance equivalent to inorganic glass were obtained.

研究分野：光化学改質

キーワード：ポリカーボネート 光化学改質 真空紫外光 撥水性 耐熱性 帯電防止

## 1. 研究開始当初の背景

軽量で透明性に優れたポリカーボネート (PC) は、高い耐衝撃性を有するため、自動車や鉄道、航空機、建設や農業機械などの車両の窓材、および透明遮音壁などの公共建材としての利用が期待されている。PC 表面は柔らかく紫外線劣化の問題があり、表面保護と硬度付与のため、シリコンハードコート (シリコン樹脂膜) が形成されるのが一般的である。しかしながら、シリコンハードコートを施しても、表面の耐擦傷性や耐摩耗性が、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) を主成分とした無機ガラスに及ばないという問題があった。シリコンハードコートが施された表面が、シリカガラスと同等の硬さと耐候性を有し、かつ防汚性、防曇性、および帯電防止性をも付与した、軽量で透明な割れないプラスチック窓材が得られれば、自動車だけでなくあらゆる移動体や建設資材へと波及する。

これまで、PC 表面のシリコンハードコート上に CVD (化学気相成長法) により  $\text{SiO}_2$  膜を形成する方法が検討されてきた。また、真空紫外光を照射しシリコンハードコートの表面を  $\text{SiO}_2$  に改質できることが示されてきた。これらは、表面硬度を付与するためのものであったが、実用化を考慮すると、硬度だけでなく耐久性や付加機能も併せて求められるようになっている。

## 2. 研究の目的

環境にやさしい自動車社会の実現のために、軽量かつ透明で高い耐衝撃性を有し、しかも「傷が付きにくい」「帯電を防止する」「曇らない」「汚れを落とす」等の特徴を併せ持ったプラスチック窓材を開発する。これらの表面機能は光化学改質のみで実現する。また、車両窓としての耐久性を担保し、実用レベルの樹脂窓材の創出を目的とする。

## 3. 研究の方法

波長 157 nm の  $\text{F}_2$  レーザー、および波長 172 nm の  $\text{Xe}_2$  エキシマランプ、また波長 193 nm の ArF レーザー、および波長 222 nm の KrCl エキシマランプをシリコンハードコート表面に照射し、光化学改質による  $\text{SiO}_2$  の形成方法を検討した。 $\text{SiO}_2$  形成による耐摩耗性向上、および耐熱性や耐候性等、車両用樹脂窓材としての機能を評価した。以下の手順にて行った。

(1)  $\text{F}_2$  レーザーと  $\text{Xe}_2$  エキシマランプによる  $\text{SiO}_2$  改質膜の物性を、樹脂窓としての実用性の観点で評価する。

(2) 耐熱性や耐候性等の低下をもたらすクラック耐性を改善するために、メッシュマスクの使用、およびスチールルールによるラビング処理法を検討する。

(3) 樹脂窓材としての付加価値向上のため、撥水性や導電性 (帯電防止性) の付与について検討し、その可能性を評価する。

## 4. 研究成果

(1)  $\text{F}_2$  レーザーと  $\text{Xe}_2$  エキシマランプの光化学改質による  $\text{SiO}_2$  の形成

$\text{F}_2$  レーザーあるいは  $\text{Xe}_2$  エキシマランプをポリカーボネート基板上に形成したシリコン樹脂膜 (厚さ約 4  $\mu\text{m}$ ) に照射した。このとき、光路中に窒素ガスを導入することにより酸素をパージした。試料表面における単位面積当たりの光子エネルギー (フルエンス) を測定し、これに照射パルス数や照射時間を乗ずることにより光子投入エネルギーを求めた。光化学改質により、シリコン樹脂膜表面に  $\text{SiO}_2$  改質層が形成され、その  $\text{SiO}_2$  は、光子投入エネルギーの増加とともに厚膜化した。図 1 に光子投入エネルギーに対する膜厚の関係を示す。光源の種類に関わらず、ほぼ同じ曲線の上にプロットされ、光子投入エネルギーと膜厚には正の相関が認められた。

図 2 に光子投入エネルギーとナノインデンテーション硬度の関係を示す。 $\text{SiO}_2$  改質層の厚さが増すに従い表面硬度が増し、約 2.5 GPa を超えて一定値となった。 $\text{F}_2$  レーザーにおいては、2  $\text{J}/\text{cm}^2$  以上の照射により 2 GPa 以上の硬度が得られたが、 $\text{Xe}_2$  ランプにおいてはこれより低い硬度となり、3  $\text{J}/\text{cm}^2$  以上の照射により、ナノインデンテーション硬度が 2 GPa を超える結果となった。これは、 $\text{SiO}_2$  改質層の波長 157 nm と 172 nm における光吸収係数が異なることに起因しているものと考えられ

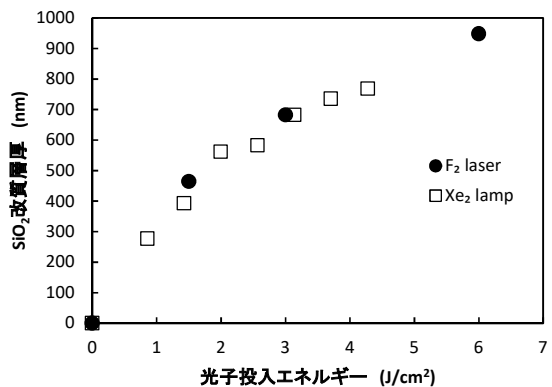


図 1 光子投入エネルギーと膜厚の関係

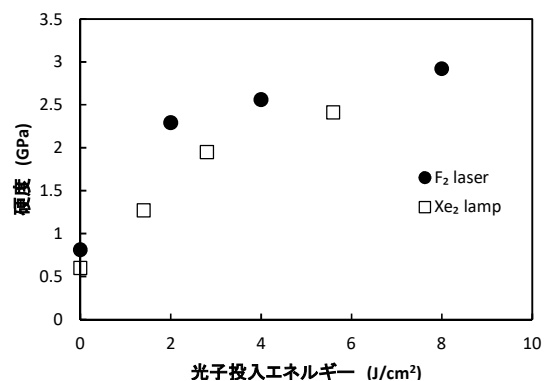


図 2 光子投入エネルギーと硬度の関係

る。SiO<sub>2</sub>改質層の吸収係数の測定結果では、157 nmにおいては10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>程度、172 nmにおいては10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup>程度となり、Xe<sub>2</sub>ランプ光の吸収が弱く、より深くまで光が侵入することが明らかとなった。また、シリコン樹脂の種類によっても変わることも明らかとなった。

以上で得られた、SiO<sub>2</sub>改質層を形成したPC基板のテーパー摩耗試験を行った。テーパー摩耗試験はASTMやJIS等の工業規格で定められた試験方法で、車両用窓材の試験方法として規格化されている。図3に摩耗輪回転が1000 cycle後テーパー摩耗試験の結果(ΔH<sub>1000</sub>)を示す。

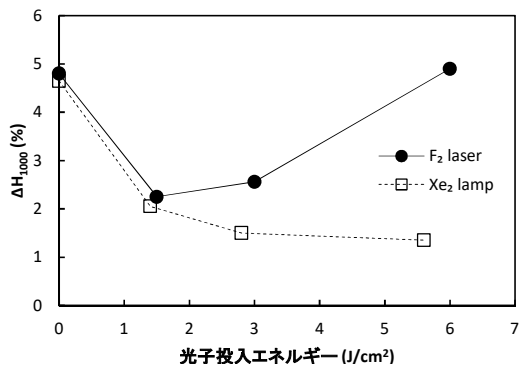


図3 光子投入エネルギーと耐摩耗性の関係

光子投入エネルギーが1.5 J/cm<sup>2</sup>までは、エネルギーの増加とともに摩耗試験前後のヘイズ(曇価)の変化ΔH<sub>1000</sub>が低下する傾向を示した。これは、SiO<sub>2</sub>の形成により耐傷性が改善されたことを示している。しかしながら、3 J/cm<sup>2</sup>以上では、逆にΔH<sub>1000</sub>は増加傾向を示すようになった。この傾向は、特にXe<sub>2</sub>エキシマランプでは認められなかった。SiO<sub>2</sub>改質層の厚さが増すにもかかわらず、耐摩耗性が低下する現象は、SiO<sub>2</sub>膜に内在する引張応力の蓄積に起因するものと考えられる。SiO<sub>2</sub>改質層に生ずる応力蓄積は、SiO<sub>2</sub>改質層の厚さを増しても耐摩耗性向上に寄与しないばかりか、耐熱性や耐候性等耐久性の低下をもたらす。自動車窓材に適用する場合には、テーパー摩耗試験におけるΔH<sub>1000</sub> ≤ 2%、耐熱性90℃以上、耐候性10年が求められる。

## (2) クラック抑制方法の検討

### ① クラック発生メカニズム

シリコン樹脂に真空紫外光を照射しSiO<sub>2</sub>改質層を得る方法は、改質層の形成時にシリコン樹脂中の有機成分が解離し、その後酸化脱離により膜の収縮が起こる。従って、SiO<sub>2</sub>改質層の形成時に生ずる引張応力は、膜厚の増加とともに増大し、やがてSiO<sub>2</sub>の引張強度を超えたときにクラックが生ずる。図4にクラック発生メカニズムを模式的に示す。クラックを抑制するためには、光照射領域を細分化し、応力の及ぶ範囲を限定すること、あるいは熱膨張に起因して生ずるSiO<sub>2</sub>改質層表面の強い引張応力を緩和するために、後述するような微細テクスチャ構造の形成が考えられた。

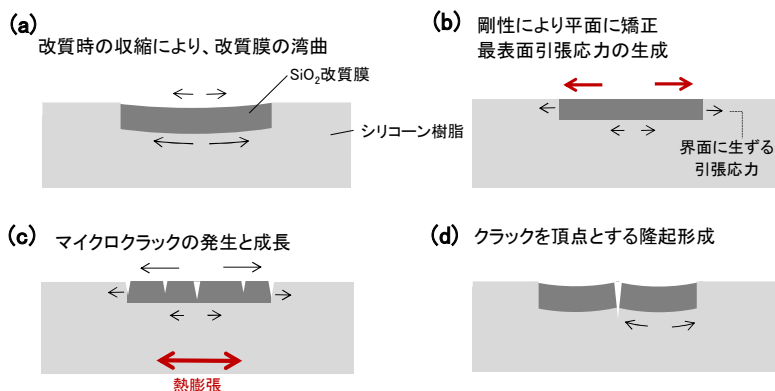


図4 クラック発生メカニズム

### ② メッシュマスクによるクラック抑制

図5に開口長の異なる2種類のメッシュマスクを使用し、F<sub>2</sub>レーザーを照射した場合の試料表面に生じたクラックの様子を、メッシュマスクを使用しない場合に比較して示す。図5(a)は、メッシュマスクを使用しない場合、(b)は開口長3 mm、(c)は開口長50 μmのメッシュマスクを使用して、9 J/cm<sup>2</sup>の光子投入エネルギーで照射した場合である。メッシュマスクを使用しない場合に比較し、3 mmのメッシュマスクを使用した場合はクラックがメッシュ開口部の内部に限

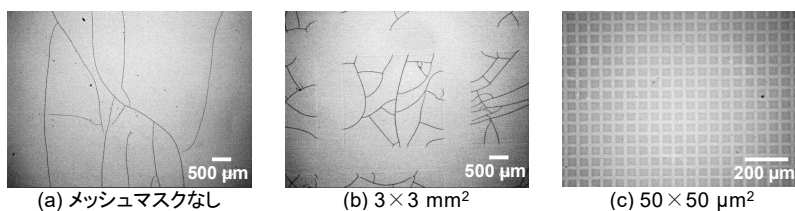


図5 F<sub>2</sub>レーザー照射後のクラックの様子

って生じているが、50  $\mu\text{m}$  のメッシュを使用した場合、クラックが生じないことが明らかである。このことは、エキシマランプを使用した場合でも、同様の効果が期待できるものと考えられる。

図6にメッシュマスクの開口長と臨界膜厚の関係を示す。臨界膜厚は、これ以上  $\text{SiO}_2$  改質層の厚さを増すとクラックが生ずるときの膜厚で、 $\text{SiO}_2$  の引張強度を超えるときの膜厚を示す。

これまでの検討では、 $\text{SiO}_2$  改質層の光吸収係数の関係で、 $\text{F}_2$  レーザーの場合は1.3  $\mu\text{m}$ 、 $\text{Xe}_2$  エキシマランプの場合は1.8  $\mu\text{m}$  以上には膜厚が増やせないことが分かっており、メッシュの開口長が  $\text{F}_2$  レーザーの場合1.4 mm以下、 $\text{Xe}_2$  エキシマランプの場合1 mm以下のマスクを使用すると、クラックフリーの  $\text{SiO}_2$  改質層が得られることが明らかとなった。しかし、これは成膜時におけるクラック抑制のための条件であり、90 $^\circ\text{C}$ 以上の温度で耐熱性試験を行った場合には、基板の伸びに対する追従性の関係で再びクラックが生ずるといった問題が起こった。

### ③ スチールウールラビング処理によるクラック抑制

特に耐熱性試験時のPC基板やシリコン樹脂の伸びが  $\text{SiO}_2$  改質層にクラックを生じさせる大きな要因になる。すなわち、PC基板やシリコン樹脂、あるいはシリコン樹脂とPC基板間の密着性保持のためのプライマーとして使用されるアクリル樹脂は、いずれも数10 ppmで同じオーダーの線膨張係数を有しているのに対し、 $\text{SiO}_2$  は0.5 ppm程度と小さい。従って、図7(a)に示すように表面が長くなるようなテクスチャ構造を形成することにより加熱時に生ずるクラックを抑制できるものと期待される。このテクスチャ構造は、光学特性(透明性や曇価)に影響しない微細なものである必要があり、本検討では図7(b)に示すように、スチールウール(日本スチールウール、#0000)で一定荷重をかけながら試料表面を擦るラビング処理を行った。図8に、ラビング処理後に100 $^\circ\text{C}$ および120 $^\circ\text{C}$  3 hの耐熱性試験を行った結果を示す。ラビング処理の顕著なクラック抑制効果が認められた。以上の検討は  $\text{F}_2$  レーザーで行ったが、 $\text{Xe}_2$  エキシマランプでも同様のクラック抑制効果があるものと期待される。

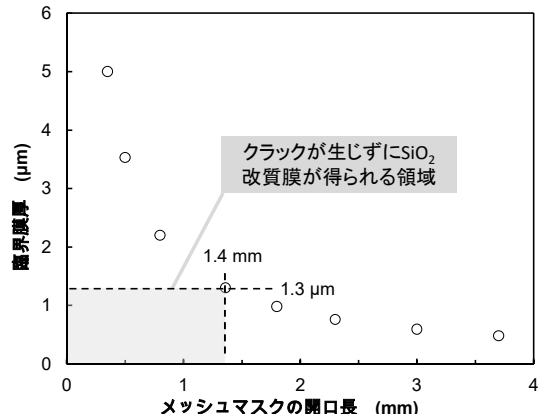


図6 メッシュマスクの開口長と臨界膜厚の関係

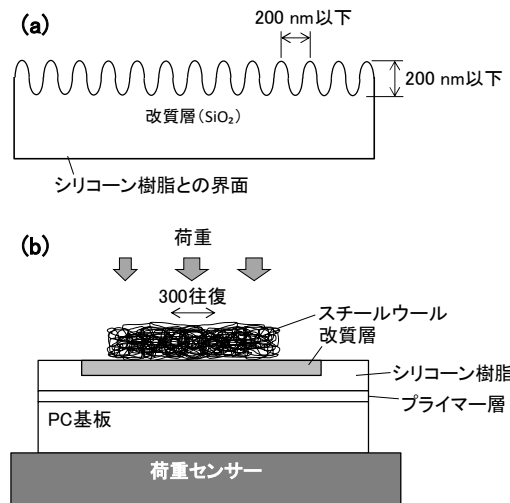


図7 スチールウールラビング処理の概要

### (3) 付加機能の検討

#### ① ArF レーザーによる超撥水性の付与

$\text{F}_2$  レーザーや  $\text{Xe}_2$  エキシマランプのような波長172 nm以下の光はシリコン樹脂の開裂や酸素の解離を誘起し、再結合反応により  $\text{SiO}_2$  を形成することが可能である。これに対し、波長193 nmのArFレーザーや波長222 nmのKrClエキシマランプは、

シリコン樹脂の開裂は誘起するものの酸素の解離は誘起できない。従って  $\text{SiO}_2$  は生成せず、末端を-OH等で終端した低分子量シリコンが生成する。このとき、低分子量シリコンの生成とともに体積膨張が起こり、試料表面が若干隆起する。この傾向は架橋が進んだシリコン樹脂よりも、ゴム状のシリコンのほうが顕著である。今回の検討では、液体状のシリコンをシリコン樹脂上に塗布し、さらにシリカ微小球を単層で配列させ、波長193 nmのArFレーザーを照射することにより、シリカ微小球のレンズ効果を利用し、微小球配列間隔の繰り返し隆起構造を形成した。図9に形成した隆起構造のAFM像を示す。微小球の直径2.5  $\mu\text{m}$ に相当する繰り返し周期で隆起構造が形成されている。

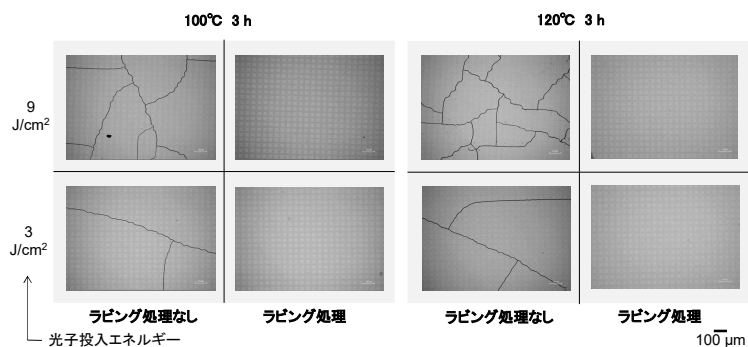


図8 耐熱性試験後の試料表面のクラックの様子

図 10 に ArF レーザーの光子投入エネルギーと水滴接触角の関係を示す。レーザー照射時間の増加とともに、水滴接触角が高くなり、概ね  $30 \text{ J/cm}^2$  以上の照射により水滴接触角が  $150^\circ$  以上の超撥水表面が得られることが明らかとなった。シリカ微小球の配列やレーザー照射時間の短縮等、実用化のための課題があるものの、付加価値としての有用性を示唆する結果が得られた。

## ②導電性付与による帯電防止機能

ポリカーボネートによる樹脂窓は、それ自体の絶縁性のために高速で走行する車両において帯電が生じやすくゴミや埃による汚れが付きやすいという課題がある。さらに、耐摩耗性や耐候性を担保するために塗布されるシリコン樹脂やアクリル樹脂もまた絶縁性であるために、従来の無機ガラス並みの帯電防止性が求められる。一般のソーダ石灰ガラスのような無機ガラスの導電性は  $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$  程度であり、良導電性とは言えないがこの程度の導電性を、樹脂窓においても付与する必要がある。

波長  $172 \text{ nm}$  や  $222 \text{ nm}$  のエキシマ光は、照射表面に  $-OH$  基を導入し水滴接触角を低下させる目的で使用される。また、波長  $157 \text{ nm}$  や  $172 \text{ nm}$  の真空紫外光は石英ガラスに欠陥を誘起することでも知られている。このとき誘起される欠陥は、 $Si-OH$  の生成や酸素欠乏や酸素過剰欠陥として電荷移動の経路となり、特に半導体デバイスではリーク電流や耐圧低下の要因として懸念される。図 11 に波長  $172 \text{ nm}$  の  $Xe_2$  エキシマランプと、波長  $222 \text{ nm}$  の  $KrCl$  エキシマランプ照射による帯電圧の測定結果を示す。 $172 \text{ nm}$  の場合は、窓材として一般に使用されるソーダ石灰ガラスと同等の帯電防止性が得られた。 $222 \text{ nm}$  の場合は、 $SiO_2$  が形成されずシリコン樹脂の開裂のみが起こるため、照射に依存した帯電圧の低下は認められなかった。また、純度の高い合成石英ガラスは、ソーダ石灰ガラスほど帯電防止性がよくない結果となった。しかし、 $Xe_2$  エキシマランプを  $2 \text{ J/cm}^2$  照射することで帯電圧を低下させることができた。波長  $172 \text{ nm}$  の真空紫外光が、石英ガラス表面に  $-OH$  の誘起あるいは欠陥導入に寄与したと考えられる。以上のことから、 $172 \text{ nm}$  のエキシマランプを照射して得た  $SiO_2$  改質層は、表面硬度の付与による耐摩耗性の向上のみならず、帯電防止性も同時に付与できることが明らかになった。

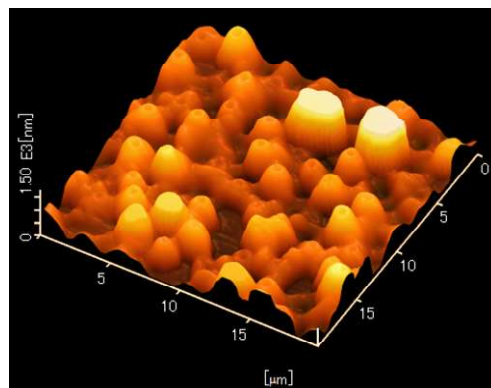


図 9 隆起構造の AFM 像

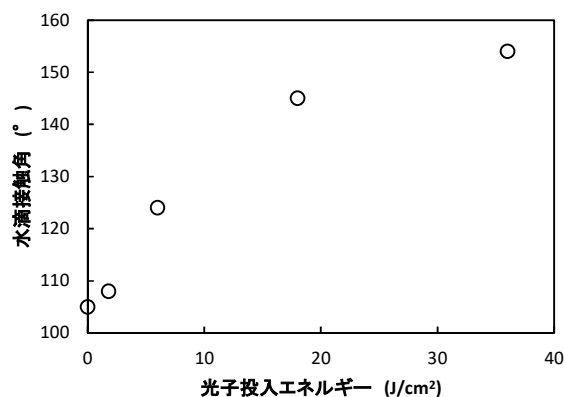


図 10 光子投入エネルギーと水滴接触角の関係

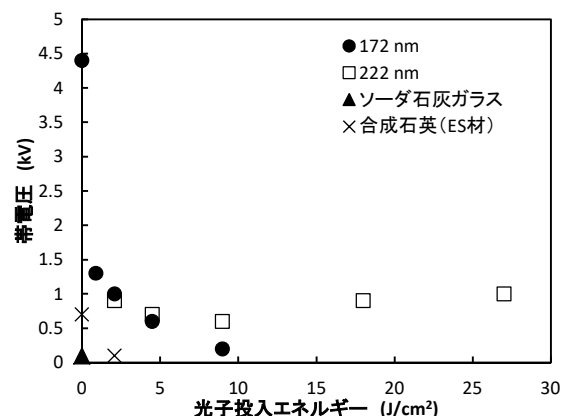


図 11 光子投入エネルギーと帯電圧の関係

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① 野尻秀智、大越昌幸、光化学表面改質法により形成した自動車用樹脂窓の耐摩耗性向上、レーザー研究 46, 2018 pp. 527-531.
- ② 野尻秀智、岩井和史、中村先男、井上成美、大越昌幸、萩原健司、植田博臣、新中新二、光化学表面改質法によるポリカーボネート上ハードコート膜の超硬質化、成形加工 30, 2018, pp. 30-36.
- ③ 野尻秀智、大越昌幸、フッ素レーザーにより形成した自動車用樹脂窓の耐熱試験下でのクラック抑制、レーザー研究 45, 2017, pp. 646-651.
- ④ 野尻秀智、ウイヌ セティオ パンプディ、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 27, 2017, pp. 50-55
- ⑤ H. Nojiri and M. Okoshi, Surface texturing effect on crack suppression of  $SiO_2$  film formed by  $F_2$  laser-induced photochemical surface modification of silicone on polycarbonate under heat resistance test, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 2017, pp. 085502/1-085502/7. DOI:10.7567/JJAP.56.85502
- ⑥ H. Nojiri, W. S. Pambudi and M. Okoshi, Formation of periodic microswelling structures on silicone rubber surface using ArF excimer laser to realize superhydrophobic property, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 2017, pp. 072002/1-072002/6.

DOI:10.7567/JJAP.56.072002

⑦ H. Nojiri and M. Okoshi, Crack suppression of silica glass formed by zoned F<sub>2</sub> laser-induced photochemical surface modification of hard silicone thin film coating on polycarbonate, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 2016, pp. 122701/1-122701/6.  
DOI:10.7567/JJAP.55.122701

[学会発表] (計 11 件)

- ① 野尻秀智, 大越昌幸, 光化学表面改質法により作製した自動車用樹脂窓の耐摩耗性向上, レーザー学会学術講演会 第 39 回年次大会, D813a2, 2019 年 1 月 (東京)
- ② 野尻秀智, 大越昌幸, ポリカーボネート上シリコン塗布膜表面に形成した F<sub>2</sub> レーザー誘起 SiO<sub>2</sub> 改質膜のクラック抑制, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-PA4-5, 2018 年 9 月 (名古屋)
- ③ 野尻秀智, 大越昌幸, 湿式法によりポリカーボネート上に形成したシリコン樹脂膜表面の F<sub>2</sub> レーザー照射による SiO<sub>2</sub> 光改質膜とクラック抑制, 日本ゾル-ゲル学会 第 16 回討論会, 56, 2018 年 7 月 (大阪)
- ④ 野尻秀智, 大越昌幸, 光化学改質により形成したポリカーボネート上シリコン塗布膜表面の SiO<sub>2</sub> 膜とその耐久性, レーザー学会学術講演会 第 38 回年次大会, D8-26aVI7, 2018 年 1 月 (京都)
- ⑤ 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 F<sub>2</sub> レーザー誘起 SiO<sub>2</sub> 改質膜のクラック抑制(3), 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 7a-S45-6, 2017 年 9 月 (福岡)
- ⑥ H. Nojiri, M. Okoshi, "Formation of crack-free SiO<sub>2</sub> thin film by F<sub>2</sub> laser induced photochemical modification of hard silicone coating film on polycarbonate", LPM2017, P-10, 2017. 6 (Toyama Japan)
- ⑦ 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 F<sub>2</sub> レーザー誘起 SiO<sub>2</sub> 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, 14a-512-10, 2017 年 3 月 (横浜)
- ⑧ H. Nojiri, M. Okoshi, Crack suppression of SiO<sub>2</sub> thin film formed by 157 nm F<sub>2</sub> laser induced photochemical surface modification of hard silicone coating film on polycarbonate, SPIE Photonics West 2017, LASE 2017, 10091-6, 2017. 1 (San Francisco, USA)
- ⑨ 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, 09pIII6, 2017 年 1 月 (徳島)
- ⑩ 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 F<sub>2</sub> レーザー誘起 SiO<sub>2</sub> 改質膜のクラック抑制(2), 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14a-C31-10, 2016 年 9 月 (新潟)
- ⑪ 中村先男, 岩井和史, 野尻秀智, 井上成美, 大越昌幸, 萩原健司, 新中新二, 光化学改質による自動車用樹脂窓の硬質化(3), プラスチック成形加工学会 第 27 回年次大会, E-111, 2016 年 6 月 (東京)

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名 : 萩原 健司  
ローマ字氏名 : HAGIWARA Takeshi  
所属研究機関名 : 神奈川大学  
部局名 : 公私立大学の部局等  
職名 : 教務技術職員  
研究者番号 (8 桁) : 60409951

研究分担者氏名 : 中村 先男  
ローマ字氏名 : NAKAMURA Sakio  
所属研究機関名 : 神奈川大学  
部局名 : 付置研究所  
職名 : 客員研究員  
研究者番号 (8 桁) : 60772069

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名 : 新中 新二  
ローマ字氏名 : SHINNAKA Shinji

研究協力者氏名 : 井上 成美  
ローマ字氏名 : INOUE Narumi

研究協力者氏名 : 大越 昌幸  
ローマ字氏名 : OKOSHI Masayuki

研究協力者氏名 : 岩井 和史  
ローマ字氏名 : IWAI Kazufumi

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。