

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月14日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560048

 研究課題名（和文）フッ素レーザーによるポリカーボネート表面のガラス化と
次世代型自動車用窓材の開発

 研究課題名（英文）Formation of SiO₂ protective layer onto polycarbonate surface by
fluorine laser for development of next generation type automobile
window material

研究代表者

大越 昌幸 (OKOSHI MASAYUKI)

防衛大学校・電気情報学群・教授

研究者番号：70283497

研究成果の概要（和文）：波長 157 nm のフッ素レーザーにより誘起されたシリコンのシリカガラスへの光化学改質を基にして、ポリカーボネート上に施されたシリコン系ハードコート表面を、透明で硬質なシリカガラス層に改質することができた。形成したシリカガラス改質層は、レーザー照射条件の最適化によりクラックフリーとすることができた。また、試料の可視透過性は、レーザー照射前後で変化は認められず、シリカガラス改質層が形成した試料も高い可視透過性を呈することが判明した。テーバー摩耗試験により、試料の耐摩耗性を評価し、そのときのヘイズ値（1.2 %）から、従来のシリカガラス製自動車用窓材（0.9%）に匹敵する高い耐摩耗性が発現していることも明らかとなった。形成したシリカガラス改質層の厚さは、フッ酸を用いた化学エッチングにより調べ、その値は約 0.44 μm であることがわかった。

研究成果の概要（英文）：A transparent, hard silica glass (SiO₂) layer was formed on a conventional protective coat made of silicone ([SiO(CH₃)₂]_n) on a polycarbonate plate by the 157 nm F₂ laser-induced photochemical modification of silicone into SiO₂. An optimum laser irradiation time of the F₂ laser was found to form a crack-free SiO₂ layer. The high optical transparency of the samples in the visible light region remained unchanged after the F₂ laser irradiation. In the Taber abrasion test, the SiO₂ layer markedly reduced the number of scratches, resulting in a low haze value. The haze values of the samples also depend on the thickness of the silicone protective coat underneath the SiO₂ protective layer. As a result, the difference of haze value was successfully reduced to 1.2%, compared with these of the nonirradiated sample and a bare polycarbonate plate of approximately 3.5 and 46%, respectively, which is comparable to the case of a bare silica glass of approximately 0.9%. In addition, the thickness of the SiO₂ protective layer was estimated to be approximately 0.44 μm for the 30-s laser irradiation by immersing the samples in 1 wt % hydrogen fluoride aqueous solution and measuring the depth using a surface profilometer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	0	1,800,000
2011年度	1,000,000	0	1,000,000
2012年度	600,000	0	600,000
総計	3,400,000	0	3,400,000

研究分野：総合理工

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用光学・量子光工学

キーワード：光プロセッシング

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、温室効果ガス削減や省エネルギーなどの環境問題を背景に、グリーンイノベーションに関する研究が盛んに行われている。自動車のHV化やEV化はその一例であり、安全・安心な自動車社会と、車体の軽量化による低燃費化を同時に実現することが、持続可能な社会に向けての急務の1つと考えられている。自動車の軽量化の方法論は枚挙にいとまがないが、車体を炭素繊維強化プラスチックに、窓材をポリカーボネート(PC)に置き換えることが有効な手法の1つとされている。PCは、シリカガラス(SiO_2)窓材と比べて、同程度の高い可視光透過性を有し、しかも比重は半分である。その上、PCの耐衝撃性はシリカガラスの200倍程度であり、他のプラスチックと比べても卓越している。したがって、PCをシリカガラス代替窓材として用いれば、軽量かつ安全な自動車の開発が実現できることになる。しかし、PCは耐摩耗性に劣るため、一般にハードコートと呼ばれる表面処理を施さなければ窓材としては利用できない。

(2) 現在、PCの耐摩耗性を向上させるためのハードコートの1つとして、シリコン($[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_n$)樹脂を、アクリルプライマーを介してコーティングすることが行われている。このようなハードコート処理を施したPCは、現在すでに自動車のクォーター窓や、フロントおよびリアのランプカバーなどに実用されている。しかし、ハードコート処理されたPCでも、より耐摩耗性が求められる自動車のサイド窓やリア窓などには現状では利用できない。したがって、より高い耐摩耗性を有するPCの開発が強く要請されている。

(3) これまで著者らは、波長157 nmのフッ素レーザーを用いて、シリコンゴム表面を光化学的にシリカガラスに改質できることを見出してきた。この結果を基に、 SiO_2 光導波路や SiO_2 マイクロレンズをシリコンゴム基板上に形成し、フレキシブル光デバイスの基礎的成果を得てきた。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、シリコン系ハードコートが施されたPC表面を、フッ素レーザー誘起光化学反応によりシリカガラス化することによって、軽量、透明で、高い耐衝撃性を有し、しかも「傷の付き難い」次世代型の自動車用ガラス代替窓材を開発して、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) 厚さ3 mmのPC板上に、厚さ4 μm のアクリルプライマーをコーティングした後、シリコンハードコートを膜厚3.7~10 μm の範囲にてコーティングした。その後、フッ素レーザーを $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の照射面積で試料表面に照射した。そのときのレーザーの単一パルスのエネルギー密度(フルエンス)は 14 mJ/cm^2 、パルス繰り返し周波数10 Hz、照射時間15~160 sとした。

4. 研究成果

(1) 3.7 μm 厚のシリコンハードコートが施されたPC上に、フッ素レーザーを30 s照射した結果、全反射減衰法によるフーリエ変換赤外吸収(ATR-FT-IR)スペクトルより、PC上のシリコンハードコートがシリカガラスに改質されていることが確認できた。そのときの、シリコンハードコート表面に形成したシリカガラス改質層の膜厚を調べるために、フッ酸を用いた化学エッチングと触針式表面段差計との組み合わせによる測定を行った。改質試料を1 wt.%のフッ酸に10~120 sまで浸漬して、そのときの表面段差から改質層の膜厚を測定した。その結果を図1に示す。フッ酸への浸漬時間を長くしていくと、化学エッチングは進行し、80 s以上でエッチング深さが一定となった。このことから、シリカガラス改質膜の膜厚は、約0.44 μm であることが判明した。

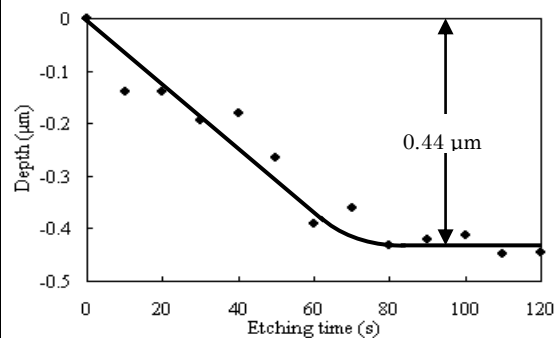


図1 フッ酸中での化学エッチング時間と改質層のエッチング深さとの関係

(2) フッ素レーザーの照射時間が30 sで改質された試料の耐摩耗性を調べるために、テーパー摩耗試験を行った。摩耗試験機は、回転速度60回/分のテーブルと、 $65 \pm 3 \text{ mm}$ の間隔で固定された一対の摩耗輪から構成された。各摩耗輪の試料にかかる荷重は4.90 N一定とした。摩耗輪は研磨材を練り込んだ直径45~50 mm、厚さ12.5 mmのゴム製であり、テーパー形のCS-10Fである。回転テーブルの回転数は500回転とした。試料に対し500回転の摩耗を施す前と後に、ヘイズ値(曇り

度, Hz) を測定し、その差 Δ Hz を以って耐摩耗性を評価した。すなわち、 Δ Hz の値が小さいほど、耐摩耗性が高いことを示す。図 2 にテーバー摩耗試験の結果を示す。PC 板のみの場合 (図 2(a))、摩耗輪の跡がはっきりと見えるときの Δ Hz の値は 46%であった。一方、シリコンハードコートが施された PC では、図 2(b)のように、摩耗輪の跡が薄くなっていることがわかる。このときの Δ Hz の値は 3.5%であった。そしてフッ素レーザーを照射すると、摩耗輪の跡はさらに薄くなって、 Δ Hz の値は 1.9%まで低くなることがわかった (図 2(c))。このように、フッ素レーザーによるシリコンのシリカガラスへの改質により、PC に高い耐摩耗性を発現させることができた。

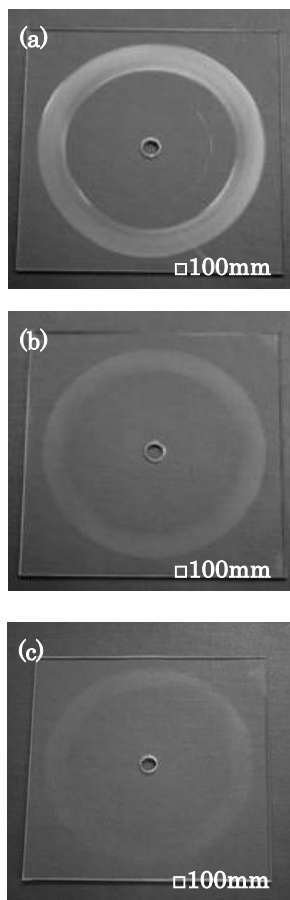


図 2 テーバー摩耗試験

(3) 上記のように、シリコンハードコートの耐摩耗性 (Δ Hz) が、フッ素レーザー照射により 1.9%まで低くなることを示した。しかし、現状のガラス窓材の Δ Hz 値は、同テーバー摩耗試験で測定をすると 0.9%であった。したがって、より耐摩耗性を向上させ、ガラスに匹敵する PC を開発する必要がある。そこで、シリカガラス改質層の膜厚は 0.44 μ m 一定として、その下のハードコートの膜厚を

10 μ m まで増加させたときの Δ Hz 値を測定した。その結果を図 3 に示す。レーザー未照射のときには、ハードコート膜厚を 10 μ m まで増加させても Δ Hz 値に変化は見られなかった。一方、0.44 μ m 厚のシリカガラス改質層を有する場合、ハードコートの膜厚を増加させると、 Δ Hz 値は低下することがわかった。そして 10 μ m の膜厚のとき、 Δ Hz の値は 1.2%まで低下し、ガラス窓材に匹敵する耐摩耗性を得ることができた。

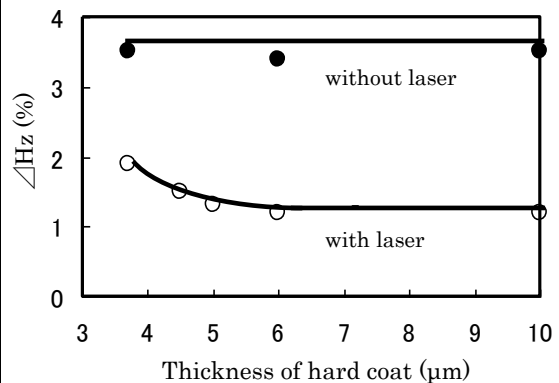


図 3 シリコンハードコートの膜厚とヘイズ値 (Δ Hz) との関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① 大越昌幸、井上成美、フッ素レーザーによる表面改質とその最先端応用、電気学会論文誌 C、査読無、133 巻、3 号、2013、490-493
- ② M. Okoshi, K. Iwai, H. Nojiri, N. Inoue, F₂ laser induced modification of aluminum thin films into transparent aluminum oxide, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol.51, No.12, 2012, 122701-1-122701-5
- ③ 大越昌幸、能島義彦、野尻秀智、井上成美、レーザーによる軽量・耐衝撃性ガラス代替窓材の開発、日本材料科学会誌、査読無、49 巻、2 号、2012、24-27
- ④ 岩井和史、大越昌幸、野尻秀智、井上成美、真空紫外パルスレーザーによるシリ

コーンゴム基板上へのアルミニウム薄膜のパターニング、日本材料科学会誌、査読有、49巻、1号、2012、51-55

- ⑤ S. Sonobe, Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri, N. Inoue, F₂ laser formation of SiO₂ protective layer onto polycarbonate for lightweight vehicle window, Proc. SPIE, 査読無, 7920, 2011, 79201A-1-79201A-7
- ⑥ K. Iwai, M. Okoshi, H. Nojiri, N. Inoue, Laser wavelength dependence on photochemical surface and interface modifications of aluminum thin films on silica glass, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 50, No. 12, 2011, 122702-1-122702-7
- ⑦ K. Iwai, M. Okoshi, H. Nojiri, N. Inoue, Surface and interface modification of aluminum thin films on silica glass substrate using 157 nm F₂ laser for selective metallization, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 50, No. 2, 2011, 022702-1-022702-5
- ⑧ Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri, N. Inoue, Formation of transparent SiO₂ protective layer onto polycarbonate by 157 nm F₂ laser for lightweight automobile window, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 49, No. 7, 2010, 072703-1-072703-4

[学会発表] (計18件)

- ① 大越昌幸、能島義彦、岩井和史、野尻秀智、井上成美、フッ素レーザー誘起表面改質とサステナブル技術応用、第7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 (大阪、茨木市)、2、2013. 3. 18
- ② 大越昌幸、能島義彦、野尻秀智、井上成

美、フッ素レーザーによる耐摩耗性ポリカーボネートの開発、電気学会 光・量子デバイス研究会 (静岡、浜松市)、OQD-12-011、2012. 3. 9、51-53

- ③ 大越昌幸、能島義彦、野尻秀智、井上成美、シリコンの真空紫外レーザー表面改質とその応用、第18回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム (神奈川、横浜市)、2012. 2. 1、319-322
- ④ 大越昌幸、能島義彦、野尻秀智、井上成美、フッ素レーザーによるポリカーボネート上への透明硬質膜の形成とその応用、レーザー学会学術講演会第33回年次大会 (兵庫、姫路市)、30a II-1、2013. 1. 30
- ⑤ M. Okoshi, Y. Nojima, H. Nojiri, N. Inoue, F₂ laser modification of silicone-coated polycarbonate for lightweight automobile window, SPIE Photonics West 2012 (San Francisco, USA), 8243-13, 2012. 1. 25
- ⑥ 大越昌幸、ハードコートによる耐擦傷性の付与と自動車樹脂窓への応用、技術情報協会 化学セミナー (セミナー No. 109213「自動車窓」) (東京、品川区)、2011. 9. 21
- ⑦ 能島義彦、大越昌幸、野尻秀智、井上成美、F₂ レーザーによるポリカーボネート上への透明保護膜の形成、(V)第72回応用物理学学会学術講演会 (山形、山形市)、31a-B-1、2011. 9. 1
- ⑧ Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri, N. Inoue, Surface modification of silicone-coated polycarbonate by F₂ laser for lightweight window, The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2011) (Takamatsu, Japan), We-P-4, 2011. 6. 9,

- ⑨ 大越昌幸、能島義彦、野尻秀智、井上成美、シリコーンのレーザ表面改質とその応用、第75回レーザ加工学会講演会(大阪、吹田市)、2011.5.11、63-66
- ⑩ 大越昌幸、ポリカーボネート上への透明保護膜の形成とその高機能化、技術情報協会 化学セミナー(セミナーNo. 104224 「ハードコート膜の設計・膜物性向上と硬さ・密着性の評価」)(東京、北区)、2011.4.21
- ⑪ 大越昌幸、能島義彦、野尻秀智、井上成美、真空紫外光によるポリカーボネート上への透明硬質膜の形成、第5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(大阪、東大阪市)、6、2011.3.28
- ⑫ 能島義彦、大越昌幸、野尻秀智、井上成美、F₂レーザーによるポリカーボネート上への透明保護膜の形成(IV)、第58回応用物理学関係連合講演会(神奈川、厚木市)、26p-KH-13、2011.3.24
- ⑬ 大越昌幸、能島義彦、野尻秀智、井上成美、レーザーによる軽量・耐衝撃性ガラス代替窓材の開発、第58回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「グリーンイノベーションを実現するレーザープロセッシング技術」(神奈川、厚木市)、24p-BR-9、2011.3.24
- ⑭ S. Sonobe, Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri, N. Inoue, F₂ Laser formation of SiO₂ protective layer onto polycarbonate for lightweight vehicle window, SPIE Photonics West 2011 (San Francisco, USA), 7920-48, 2011.1.25
- ⑮ 能島義彦、大越昌幸、野尻秀智、井上成美、F₂レーザーによるポリカーボネート上への透明保護膜の形成(III)、第71回応

用物理学学会学術講演会(長崎、長崎市)、15p-L-8、2010.9.15

- ⑯ 菌部伸悟、能島義彦、大越昌幸、野尻秀智、井上成美、フッ素レーザーによるポリカーボネート窓材の硬質保護層形成、日本材料科学会 第17回材料科学若手研究者討論会(千葉、習志野市)、11、2010.9.3
- ⑰ 大越昌幸、ポリカーボネート上への透明保護膜の形成とその耐擦傷性、技術情報協会 化学セミナー(セミナーNo. 006202 「ハードコートの高機能化事例 -材料設計・性能評価から応用事例まで-」)(東京、品川区)、2010.6.30
- ⑱ M. Okoshi, Y. Nojima, H. Nojiri, N. Inoue, F₂-laser formation of transparent protective layer onto polycarbonate for lightweight window, The 11th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2010) (Stuttgart, Germany), 2010.6.8

〔図書〕(計1件)

- ① 大越昌幸、他、技術情報協会出版、樹脂・コーティング剤の“透明性を損なわない”改質・加工技術集、2012、311

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.renias.co.jp/4rad/coat.htm>

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・教授
研究者番号：70283497

(2) 研究分担者

なし

(3)連携研究者
なし