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

野尻 秀智^{1,2}, 大越 昌幸¹¹防衛大学校 電気情報学群電気電子工学科(〒239-8686 神奈川県横須賀市走水1-10-20)²株式会社レニアス(〒729-0473 広島県三原市沼田西町小原200-76)

Improvement of Abrasion Resistance of Automotive Resin Window Fabricated by Means of Photochemical Surface Modification

Hidetoshi NOJIRI^{1,2} and Masayuki OKOSHI¹¹Department of Electrical and Electronic Engineering, National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa 239-8686²Renias, Co., Ltd., 200-76 Obara, Nutanishi, Mihara, Hiroshima 729-0473

(Received March 22, 2018)

Silicone-coated polycarbonate was photochemically modified into SiO₂ by a 157-nm fluorine laser for developing an automotive resin window to satisfy United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) regulations for the abrasion resistance of $\Delta H_{1000} \leq 2\%$. We considered a mesh mask. With it, we improved the abrasion resistance by increasing the laser irradiation time to less than 30 s; by increasing the laser irradiation, the abrasion resistance decreased. We revealed that abrasion resistance can be suppressed by lowering the opening length of the mesh mask using laser irradiation through it. By suppressing the stress caused by the photochemical modification by setting the distance between the mesh mask and the sample surface, good abrasion resistance less than 2% was obtained for any laser irradiation time at 20 mm.

Key Words: F₂ laser, Silicone, SiO₂, Abrasion resistance, Automotive window

1. はじめに

ケイ素は地球上に豊富に存在する物質であり、その化合物の利用は多岐にわたっている。特に酸化物であるシリカ(SiO₂)は光学的透明性が高く¹⁾、化学的にも安定であり²⁾、電氣的・機械的特性にも優れている³⁾。このため、半導体応用から医療分野に至るまで、様々な形態で利用されている。また、有機ケイ素化合物もシリコンを代表として、生体材料⁴⁾や化粧品など、生活と密着している。

一方、環境保全の見地から、CO₂を中心とした温室効果ガスの削減が世界的に取り組まれ、自動車のゼロエミッション化が急務の問題となっている⁵⁾。このため、自動車からの排出ガス低減のみならず、個々の部品の製造工程における無排出化やプロセスの低温化などのニーズが高まっている。ポリカーボネート(Polycarbonate: PC)は、ゼロエミッション化を実現するための有用な材料の1つと考えられており、それはPCの有する軽量性や耐衝撃性、加工性に因る^{6,7)}。しかし一般にPCは、耐摩耗性や耐薬品性、耐候性に乏しく、その表面をケイ素化合物、すなわちシリコンやシリカで被覆し保護膜とする方法が検討され^{8,9)}、これをハードコートと称している。

ところで、PCが自動車用樹脂窓として利用できるようになったのは、1994年に自動車窓ガラスの保安基準が策

定されてからである¹⁰⁾。そして2017年6月の道路運送法の保安基準の改定において、樹脂製フロントガラスの使用が認められ、すべての部位の窓ガラスに樹脂の使用が可能となった。このように、PCを自動車用窓材に使用するための環境が整った。しかしながら、実際の使用においては、国連経済委員会(UNECE)が定めた規格を満たす必要があるが、従来の一般的なハードコートは、特に運転視界に係るフロントや、フロントサイドおよびリアウィンドウに使用される用途において耐摩耗性が不足する。加えて、自動車のフロントガラスとしての使用では、頭部衝撃値が所定値未満であることも必要となる。

著者らは、シリコンの真空紫外レーザーによる光化学表面改質法に着目し^{11,12)}、シリコンの組成改質のみならず、シリコン表面の形状制御にまでその応用範囲を広げた¹³⁻¹⁵⁾。そして、耐摩耗性、耐熱性、耐候性および耐薬品性を有する自動車用PC樹脂窓を開発するために、波長157 nmのF₂レーザーをシリコンハードコート表面に照射し、光化学的に形成されるSiO₂改質膜を、自動車用樹脂窓に適用するための検討を行った¹⁶⁻¹⁸⁾。しかし、SiO₂改質膜には応力が内在しやすく、膜厚の増加、および耐熱性や耐候性の試験において、クラックが生じやすいことが明らかとなり、その改善方法を検討し報告した¹⁹⁻²¹⁾。

本論文では、PCを自動車用樹脂窓として実用化するこ

とを目的に、F₂レーザーを試料に照射する際、メッシュマスクと試料との距離を変化させることにより、耐摩耗性が向上できることを見出した結果について紹介する。

2. 実験

2.1 試料の調製およびレーザー照射

大きさ100 × 150 mm²、厚さ3 mmの透明PC板に、アクリル樹脂ならびにシリコン樹脂(帝人, DMT250)を、ディップコーター(Aiden, DC4300)により順次塗布した。アクリル樹脂の塗布後には125°C 60 min、またシリコン樹脂の塗布後には120°C 60 minの硬化を、熱風乾燥炉(ONDO, TD15-12M)中にて行った。以上により、アクリル樹脂とシリコン樹脂を、ともに膜厚4 μmでPC上に積層した。さらに、これを100 × 100 mm²の大きさに切断し試料とした。

ここでアクリル樹脂層は、シリコン樹脂とPCの中間的な硬度を有し、各層間の応力緩和や、シリコン樹脂とPCとの密着性を確保するために塗布した。

Fig. 1に、実験の構成を示す。試料を、モーター駆動のX-Yステージ(シグマ光機, SGSP26-100XY)上に設置し、上方よりF₂レーザー(Coherent, LPF pro205)を照射した。レーザーの出射口には、開口サイズが10 × 10 mm²のステンレス製のマスクを設け、レーザー光を、均一性の高い出射口の中心付近のみに制限した。また、出射口と試料との間にステンレス製のメッシュマスクを設置した。出射口とステンレスマスクの距離 d_1 は5 mmとし、メッシュマスクと試料表面の距離 d_2 は0-20 mmで変化させた。このとき、出射口と試料間の距離は d_2 の設定により変化することになる。メッシュマスクは、試料端4か所の角部に設けたスペーサーに固定した。また、スペーサー先端とステンレスマスクの距離は2 mmとし、図示していないが、スペーサーと同じ高さの囲いを設けた。これにより、光路中に導入するN₂ガスの酸素パージ効果を高めた。レーザーの照射条件は、単一パルスのフルエンス10 mJ/cm²、パルス繰り返し周波数10 Hz、照射時間15-90 sとした。N₂ガス流量が5 L/minの場合、 d_2 が20 mmのときにおけるエネルギー密度の低下は、 d_2 が0 mmの場合に比較し10%程度と測定された。Table 1に、使用したメッシュマスクの種類を示す。メッシュの公称名と開口長は厳密には一致しないが、以下、

Fig. 1 Illustration of the experimental apparatus for F₂ laser irradiation with mesh mask.

Table 1 Types of the mesh mask.

Mesh (Nominal)	Aperture length	Lattice width	Mesh number	Aperture ratio
50 μm	30 μm	18 μm	400	0.39
150 μm	156 μm	87 μm	100	0.4
300 μm	250 μm	130 μm	60	0.43
1 mm	940 μm	275 μm	20	0.59
5.5 mm	5.5 mm	0.8 mm	4	0.76

本論文では公称名を使用する。

Fig. 2にF₂レーザーのビーム走査方法を示す。F₂レーザーの元のビームサイズは約10 × 24 mm²で水平方向に長い長方形となっており、水平方向がフラットトップ、垂直方向がガウス関数の強度分布を有している。ここで、10 × 10 mm²のステンレスマスクを使用することにより、水平方向はほぼフラットで、垂直方向には半値全幅(Full Width at Half Maximum: FWHM)が、マスクの開口幅に相当する範囲とした。従って、レーザー光を走査する場合は、垂直方向に一定速度で走査することにより、ビームサイズ(10 × 10 mm²)内の平均フルエンスを一定値に保持した。レーザー光の走査は、X-Y電動ステージの駆動により行った。10 mm幅のライン走査後、隣のラインへの移動は30 mm/s以上の速度で素早く行うことにより過照射を防いだ。以上により、100 × 100 mm²の試料表面全体に均一にレーザー光を照射した。

なお、使用したメッシュマスクはTable 1に示したものとしたが、比較のためにメッシュマスクを使用しない場合、およびレーザー光の照射を行わない試料も作製した。

2.2 テーパー摩耗試験

試料表面の耐摩耗性を評価するために、テーパー摩耗試験を行った。この試験は、ASTM D1044やJIS K7204等の工業規格で規定された、透明部材の傷付きに対する耐性を評価するための試験方法である。米国テーパー社製の摩耗輪を使用することが規定されており、テーパー摩耗試験と呼ばれる。本試験では、摩耗試験器(東洋精機, TS型)の回転テーブル上に試験用試料を固定し、さらに試料表面上に2個一対の摩耗輪(テーパー社, CS-10F type IV)を500 gの荷重をかけて設置した。この状態で、回転

Fig. 2 Method of laser scanning by moving of the X-Y motorized stage.

テーブルを一定速度にて1000回転させ、試料表面における光学的なヘイズ変化 ΔH_{1000} (%)を、ヘイズメーター(日本電色, NDH4000)にて測定した。 ΔH_{1000} は、数値が低いほど優れた耐摩耗性を示し、UNECEにおいては、 $\Delta H_{1000} \leq 2\%$ が自動車における運転視界に係る部位における窓の規格とされている²²⁾。

2.3 FT-IRおよびフッ酸エッチングによる評価

90 sのレーザー照射後における、メッシュマスクの開口部の内側および外側を、顕微プリズムを用いたフーリエ変換型赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectrometer: FTIR, Jasco, FT/IR-6600typeA)により測定した。このとき測定のスポート径が約5 μm 、測定間隔2.2 μm にて水平および垂直方向に各32点、計64点の測定を行い、面積が約70 $\times$ 70 μm^2 のマッピング情報を得た。このマッピング情報から波数1020 cm^{-1} 付近のSi-Oの吸収ピークの高さに対する1273 cm^{-1} のSi-CH₃に由来する吸収の高さの比を求めてグレースケールマップを作成するとともに、Si-Oの吸収ピークの組成変化に伴うシフトを測定することにより、メッシュマスクの開口端部における水平方向の組成変化を求めた。

また、試料を濃度1%のフッ酸水溶液(HF)に10 min浸漬し、SiO₂改質層を化学エッチングにより除去し、その後形成された段差を、触針式表面粗さ計(Veeco, DE-TAK³)を用いて測定することによりSiO₂改質層の厚さを求めた。さらに、光学顕微鏡(Nikon, ECLIPSE VL100)により、試料表面の状態を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 耐摩耗性試験の結果

Fig. 3に、メッシュマスクの開口長を変化させたときの、テーパー摩耗試験の ΔH_{1000} のレーザー照射時間依存性を示す。このときFig. 1に示した実験構成図において、メッシュマスクと試料表面の距離 d_2 は0 mmで密着状態とした。レーザーの照射を行わない場合、すなわちレーザー照射時間が0 sの場合、 ΔH_{1000} は7%程度を示したが、レーザー照射時間の増加とともに低下し、レーザー照射時間が15–30 sのときに最小値を示し、以後

Fig. 3 Result of the Taber abrasion test with laser irradiation using mesh mask.

ΔH_{1000} は増加に転じた。特に、メッシュマスクを使用しない場合には、この増加が顕著で、90 sのレーザー照射時間において ΔH_{1000} は約15%を示した。これに対し、メッシュマスクを使用した場合は、レーザー照射時間が30 s以下においては、メッシュマスクを使用しない場合と同様に ΔH_{1000} の低下傾向を示したが、60 s以上における ΔH_{1000} の増加はメッシュマスクを使用しない場合に比較し低い値にとどまった。そしてこの傾向は、特にメッシュマスクの開口長が小さな場合に顕著であった。以上のことから、開口長が小さなメッシュマスクを使用することにより、より低い ΔH_{1000} が得られることが明らかとなった。

しかしながら、以上の結果によれば、自動車の窓として使用できる $\Delta H_{1000} \leq 2\%$ をレーザー照射時間によらず得ることは難しい。本来、レーザー照射時間の増加とともに、SiO₂改質層の厚みが増加するため¹⁹⁾、耐摩耗性は向上するはずであるが、期待したような結果が得られなかった。これは、SiO₂改質層の形成時にシリコンが収縮することにより引張応力が生じ、この応力は膜厚の増加とともに増大するため、これにテーパー摩耗試験時の荷重による応力が加わり、結果的にSiO₂の破壊強度に達したものと推測する。以上のようにテーパー摩耗と内部応力は密接に関係していると考えられる。

Fig. 4は、Fig. 3の結果において、横軸にメッシュマスクの開口長をとって示したグラフである。レーザー照射時間が決まれば、 ΔH_{1000} はメッシュの開口長によらずほぼ一定値を示したが、特に開口長の小さな50 μm のメッシュマスクの場合に若干高い ΔH_{1000} が測定された。これは、50 μm のメッシュマスクにおいて、単位面積当たりのすべての開口部の周辺長の積算値が、150 μm のメッシュの約5倍、1 mmのメッシュの約20倍になっており、その分、開口部の端部に生ずる引張応力が大きいため耐摩耗性が低下したものと考えられる。

3.2 耐摩耗性におけるメッシュマスクと試料表面間の距離の依存性

Fig. 5は、SiO₂改質層の傾斜組成を示す模式図である。Fig. 5(a)はメッシュマスクを試料表面に密着させた場合で、Fig. 5(b)は試料表面より距離 d_2 だけ上方に離し

Fig. 4 Result of the Taber abrasion test with laser irradiation depends on aperture length of mesh mask.

Fig. 5 Schematic structures of laser irradiation through the mesh mask: (a) contact mesh mask (b) under spacing d_2 between mesh mask and sample surface.

て設置した場合である。Fig. 5(a)においては、メッシュマスクの開口端部には改質部と未改質部の明確な境界が生ずるが、深さ方向についてはSiO₂のレーザー波長における透過率が有限の値を有するため、深くなるに従いSiO₂からシリコンの組成に暫時的に変化する傾斜組成が形成される。著者らのこれまでの研究では、F₂レーザーの照射時間を増していくとSiO₂改質層の厚さは1.3 μm 付近で飽和することがわかっており¹⁷⁾、この結果から波長157 nmにおける光吸収係数は7700 cm^{-1} 程度と推測される。以上のことから、深さ方向については傾斜組成により応力が緩和されるが、表面近傍の水平方向の改質部境界には、強い引張応力が発生しているものと考えられる。一方Fig. 5(b)は、距離 d_2 を設けることにより、レーザー光を回折させ、マスクの開口端部に傾斜組成を付与することにより、この部分に生ずる応力を低減するようにしたものである。これにより、SiO₂改質層の厚さが増加しても応力は抑制された状態を保ち、レーザー照射時間によらず良好な耐摩耗性を発現するものと期待した。

そこで次に、150 μm のメッシュマスクを使用し、レーザー照射時間を90 sまで変化させて試料を作製し、テーバー摩耗試験を行った。Fig. 6 は、 d_2 が0 mmと20 mmの場合について、 ΔH_{1000} のレーザー照射時間依存性を示した結果である。 d_2 が20 mmの場合には、レーザー照射時間が90 sにおいても ΔH_{1000} は2%以下の良好な耐摩耗性を示した。

3.3 FT-IR測定結果

Fig. 7 に、メッシュマスクと試料表面の距離 d_2 が、(a)0 mmと(b)20 mmの場合において、試料表面のFT-IR

Fig. 6 Result of Taber abrasion test when changing space d_2 .

Fig. 7 Grayscale maps by FT-IR imaging when changing space of d_2 : (a) $d_2 = 0$ mm, (b) $d_2 = 20$ mm.

のイメージング測定を行った結果を示す。このときのメッシュマスクの開口長は150 μm で、レーザー照射時間は90 sであった。メッシュマスクの開口部が図中の左上にあり、この部分がSiO₂に改質されている。SiO₂は濃色で表示されシリコンの組成に近くなるほど淡色に変化するように表示されている。この結果によれば、 d_2 が0 mmの場合には、メッシュマスクの開口部すなわちSiO₂とシリコンの境界が明確に判別できる。これに対し d_2 が20 mmの場合には境界が不明瞭であり、境界付近の組成が暫時変化していることが明らかである。

Fig. 8 に、Fig. 7 中のa-a' およびb-b' ラインに沿った線分析結果を示す。横軸に距離、縦軸にSi-O結合の吸収ピークの波数を示す。シリコンの吸収ピークが1020 cm^{-1} 付近に現れるのに対し、SiO₂は1055 cm^{-1} 付近に生ずる。 d_2 が0 mmの場合には、距離が37 μm 付近で急峻な組成変化を示しているのに対し、 d_2 が20 mmの場合は、70 μm の測定範囲の全体にわたり、ほぼ直線的に組成が変化していることが明らかとなった。

以上のことは、距離 d_2 を大きくすることにより、レーザー光の回折によるメッシュマスクの格子部直下における試料表面の水平方向の傾斜組成化と、これに伴う引張応力の緩和、および ΔH_{1000} の低下と安定化がもたらされ、これがFT-IRによるイメージング測定において裏付けられた。

3.4 フッ酸エッチングによるSiO2改質層の深さプロフィール

Fig. 9 に、HF水溶液によるSiO₂改質層の化学エッチング後の、メッシュマスクの開口部付近の光学顕微鏡観察

Fig. 8 Si-O absorbance peak changing depends on d_2 .

Fig. 9 Micro photos HF etched surface depend on distance d_2 between mask and sample surface.

結果を示す。 d_2 が 0 mm の場合には明瞭な境界が認められたが、 d_2 が大きくなるに従い境界部は不明瞭になり、さらに光学干渉により SiO_2 改質層の厚さにうねりが生じていることが明らかである。

Fig. 10 に SiO_2 改質層を化学エッチングにより除去した後の段差測定結果を示す。メッシュマスクと試料表面の距離 d_2 が大きいほど、段差部が緩やかな形状に変化している様子が示されている。深さは SiO_2 の膜厚に相当する。ここで、距離 d_2 が大きいほど、 SiO_2 改質層の厚さが減少していることが明らかとなった。これは、回折によりレーザー光がマスク開口部の外側に広がったため、エネルギー密度が低下し、結果として改質層が浅くなったものと考えられる。 d_2 を 20 mm とした場合、 d_1 はメッシュマスクの開口長 $156 \mu\text{m}$ に対し十分に大きな値であるため、フラウンホーファー回折が起こっていると考えられる。このときの回折角は約 0.06° であり、試料表面では約 $20 \mu\text{m}$ の周期でレーザー光が強め合うことになる。これは、Fig. 9 の写真中に認められる干渉縞からも示唆される。

4. まとめ

PC上に湿式法により塗布したシリコン樹脂表面に、波長 157 nm の F_2 レーザーを照射することにより、その表

Fig. 10 Cross sectional profile of etched SiO_2 modified layer.

面を光化学的に改質し SiO_2 膜を得た。 SiO_2 の膜厚増加に伴い耐摩耗性は改善したが、さらにレーザー光を照射し膜厚が増加すると、逆に耐摩耗性が低下した。メッシュマスクを介してレーザー光を照射し、かつメッシュマスクの開口長を小さくすることにより耐摩耗性の低下を抑制できることが明らかとなった。さらに、メッシュマスクと試料表面の距離を大きくすることにより、試料表面上に光学回折による傾斜組成を形成し、試料表面に生ずる光改質に伴う応力を抑制した結果、レーザー照射時間によらず良好な耐摩耗性が得られることを明らかにした。これにより、自動車用の窓材に規定されるテーパー摩耗試験において、安定して $\Delta H_{1000} \leq 2\%$ を達成できることが示された。光化学改質を利用した自動車用窓材のPC化は、車両の軽量化を推進しデザインの自由度向上をもたらしための要素技術として、次世代自動車の開発に大きく貢献するものと期待される。

謝 辞

本研究は、JSPS科研費16K06754の助成を受けて行われました。また、FT-IRのイメージング測定において、広島県立総合技術研究所西部工業技術センターの小島洋治主任研究員に協力をいただきました。厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) E. D. Lipp and A. L. Smith: in *Chemical Analysis*, ed. A. L. Smith (Wiley, New York, 1991) Vol. **112**, p. 305.
- 2) A. T. Wolf: in *Durability of Building Sealants*, ed. A. T. Wolf (RILEM, Bagnaux, 2000) p. 253.
- 3) J. P. Mollie: in *Plastics for Electronics*, ed. M. Goosey (Springer, Dordrecht, 1999) p. 25.
- 4) M. J. Owen: *Chemtech* **11** (1981) 288.
- 5) 堀 洋一: EV・PHV ロードマップ検討会報告書、経済産業省製造産業局自動車課・次世代技術・ITS推進室 (2016).
- 6) 林 達彦: 日経オートモティブテクノロジー (日経BP, 東京, 2009) p. 82.
- 7) 黒田 浩次: *繊維工学* **44** (1991) 227.
- 8) W. Boentoro, A. Pflug, and B. Szyszka: *Thin Solid Films* **517** (2009) 3121.
- 9) E. S. Anand, S. R. Marur, J. Wittbrodt, and R. King: *International Journal of Adhesion & Adhesives* **27** (2007) 338.
- 10) 中田 道生: *高分子* **46** (1997) 558.
- 11) 井上 成美, 大越 昌幸: *材料の科学と工学* **43** (2006) 125.
- 12) H. Takao, M. Okoshi, and N. Inoue: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 1088.
- 13) M. Okoshi and W. S. Pambudi: *Appl. Phys. Express* **9** (2016) 112701.
- 14) H. Nojiri, W. S. Pambudi, and M. Okoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 072002.
- 15) 野尻 秀智, ウイスノ セティオ パンブディ, 大越 昌幸: *日本赤外線学会誌* **27** (2017) 50.
- 16) Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri, and N. Inoue: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 072703.
- 17) 大越 昌幸: *電気学会論文誌C* **135** (2015) 1071.
- 18) 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: *プラスチック成形加工学会誌* **29** (2018) 30.
- 19) H. Nojiri and M. Okoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016) 122701.
- 20) H. Nojiri and M. Okoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 085502.
- 21) 野尻 秀智, 大越 昌幸: *レーザー研究* **45** (2017) 646.
- 22) UNECE regulations No. 43 Rev. 3 (2012).