

車両等に装備するためのポリカーボネート窓の 表面改質に関する研究 (4)

新中 新二* 井上 成美** 大越 昌幸** 野尻 秀智**

植田 博臣*** 岩井 和史*** 中村 先男***

Study on Surface modification of Polycarbonate Windows for Vehicles (4)

Shinji SHINNAKA* Narumi INOUE** Masayuki OKOSHI** Hidetoshi NOJIRI**

Hiroomi UEDA*** Kazufumi IWAI*** Sakio NAKAMURA***

1. 緒言

石油や天然ガスなどのエネルギー資源の枯渇が憂慮され、脱化石燃料が掲げられて久しいが、将来の資源エネルギーの中心は、化石燃料から水素に移っていくと言われている。現在、水素は化石燃料やメタノールの改質により作られるが、将来は太陽光などの自然エネルギーを用いた電気分解で作ることにより、水素製造時の無排出化が実現される。燃料電池はこの水素と酸素（空気）から電力を取り出すもので、クリーンで高効率のエネルギー変換デバイスとして、その汎用化が待たれる。この電力をEV（電気自動車）の動力源に用いることにより、エネルギーの生産から消費までの全工程での無排出化を実現することができる。

我々はEVの軽量化による走行効率の向上のため、車両窓の軽量化に取り組んできた^{1,2)}。無機ガラスをポリカーボネート樹脂(PC)に置き換えることを目的とし、樹脂の耐傷性を向上するために光化学改質という手法でシリコン樹脂表面の一定の深さを選択的にSiO₂に改質するものである³⁻⁵⁾。ここで使用するシリコン樹脂は、PC表面に液体の状態で塗布し、加熱硬化により硬度を有する保護膜として使用されるものであり、一般にハードコートと称されている。

光化学改質の光源としては、F₂レーザーやエキシマランプなどが用いられるが、いずれの場合も、シリコン樹脂がSiO₂に改質される際に収縮を伴うため、引張応力が生ずる。膜厚の増加とともに応力が増大し、SiO₂引張強度に達するとクラックが発生する。また、加熱などにより基材が膨張すると、さらにクラックが生じやすくな

るという問題があった。これらは本プロセス固有の問題ともとれるが、本報告では、メッシュマスクを使用してF₂レーザー光を照射することによりクラックの発生が抑制できたので、得られた知見を述べる。

2. 実験方法

2.1 PC基板上へのシリコン樹脂の塗布

厚さ3 mm、大きさ10 cm×15 cmの透明なPC基板上にディップコーティング装置(SDI, MD-0408-S5)により、アクリル樹脂およびシリコン樹脂を塗布した。アクリル樹脂とシリコン樹脂の塗布後には、熱風乾燥炉(ONDO, TD15-12M)により各々125°C 60 min、120°C 60 minの硬化処理を行った。さらに上記PC基板の長手方向の一部を切断し、10×10 cm²の正方形の試料を得た。硬化後の各層の厚さは、光学干渉式膜厚計(マミヤOP, MSPA1000)により測定し、各々約4 μmであった。

2.2 メッシュマスクを使用した光化学改質

図1に実験の概要を示す。X-Y電動ステージ(シグマ光機, SGSP26-100XY)上に試料を設置し、さらに試料上にステンレス製のメッシュマスクを密着させ、その上方5 mmの位置よりF₂レーザーを照射した。このときレーザー射出口には、開口が10×10 mm²のステンレスマスクを装着し、レーザー光を制限した。光路にはN₂ガスを5 L/minの流量で流し、酸素をパージした。F₂レーザーの単一パルスフルエンスは14 mJ/cm²、パルス繰り返し周波数は10 Hzとした。メッシュマスクの1辺の開口サイズは、50 μm, 300 μm, 1 mm, 3 mm, 5.5 mmの5種類とした。また、比較のためメッシュマスクを使用せず、試料表面全体にレーザー照射を行った試料も作製した。

ここで、1 cm²当たりの照射時間が所望の値になるように、X-Y電動ステージを一定速度で走査した。レーザーの照射後は、ASTM

*教授 電気電子情報工学科

Professor, Dept. of Electrical and Electronic Information Engineering

**客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

***客員研究員 工学研究所

Guest Researcher, Research Institute for Engineering

D1044 に従うテーバー摩耗試験, および光学顕微鏡によるクラックの観察を行った。

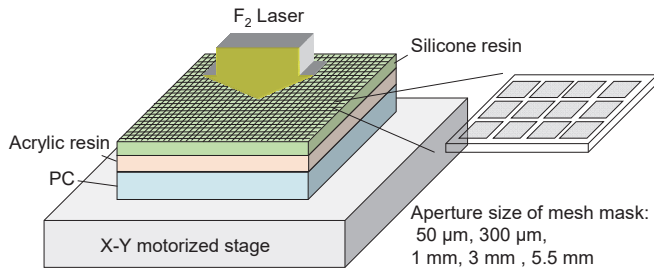


図1 実験の概要

3. 実験結果および考察

3.1 テーバー摩耗試験

図2に, テーバー摩耗試験の結果を示す. 摩耗輪の回転が1000 cycleのときの, 試験前後の光学的なヘイズの変化(ΔH_{1000})を示す. 数値が低いほど, 傷付きによるヘイズ上昇が少なく優れた耐摩耗性を示す. レーザー照射時間がゼロ, すなわちレーザーを照射しない場合の ΔH_{1000} は約7%であったが, レーザー照射時間の増加に伴い ΔH_{1000} は低下した. そして, 15~30 s程度の照射時間において最小値を示し, その後照射時間の増加とともに耐摩耗性が悪くなる傾向を示した. メッシュマスクの開口サイズに関わらず同様の傾向となったが, 特にメッシュマスクを使用しない場合が顕著であり, 次いで5.5mmの開口の場合に ΔH_{1000} の上昇がやや低く, メッシュの開口サイズがさらに小さな場合にはヘイズ上昇は低く抑えられた. 光改質により得られる SiO_2 の膜厚は, レーザー照射時間の増加とともに増すことがわかっており, レーザー照射時間が30 sのときに SiO_2 の膜厚は約600 nmで, 90 sでは1 μm 程度となる. SiO_2 の膜厚の増加とともに, 改質膜中に生ずる引張応力は増大するため, これが耐摩耗性を低下させているものと考えられる. このように, メッシュマスクの開口が大きな条件において生ずる大きな引張応力に起因して改質層にクラックが生じやすくなると考えられる.

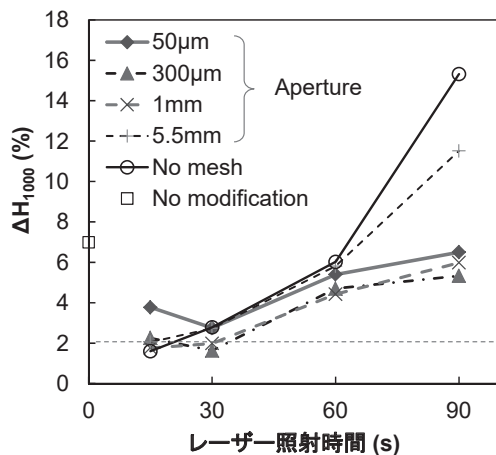


図2 テーバー摩耗試験結果

3.2 メッシュマスクの開口サイズとクラックの関係

図3は, レーザー照射時間が180 sにおいて, 改質層に生ずるク

ラックの様子を示した写真である. メッシュマスクを使用しない場合には, 試料全面にわたり長いクラックが多数生じた. 開口サイズが3 mmのメッシュマスクを用いた場合には, レーザーが照射された開口部の内側に限ってクラックが認められた. これに対し, 50 μm のメッシュマスクを用いた場合には, クラックが認められなかった. 以上のように, メッシュマスクを使用しその開口サイズを小さくすることにより, クラックが抑制できることが明らかとなった. これは, 開口サイズの小さなメッシュマスクを使用すると, 60 s以上のレーザー照射時間におけるテーバー摩耗試験の ΔH_{1000} の上昇が抑えられること, すなわち改質膜中に内在する引張応力の増大を抑えられた結果であると考えられる.

SiO_2 のような硬質膜をシリコーン樹脂上に形成し, その厚みを増すことにより傷付きに対する耐性をさらに向上できることが期待される. それは, 応力を低く抑えながら SiO_2 の膜厚を増すことが前提になる,

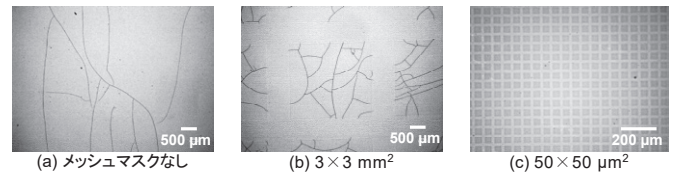


図3 レーザー照射時間180 sにおけるクラックの様子

4. 結言

メッシュマスクを使用して, F_2 レーザーをPC上に形成したシリコーン樹脂に照射することにより, クラック耐性に優れた SiO_2 膜を形成できることを明らかにした. そして, メッシュマスクの開口サイズが小さいほど, クラック耐性が向上することも明らかになった.

また, レーザー照射時間15~30 sにおいて, $\Delta H_{1000} \leq 2\%$ が得られ, 運転視界に係る窓に求められる自動車窓の認証規格⁶⁾を満たすことが明らかとなった. EV等の次世代の自動車に使用する軽量なPC樹脂製窓の開発において, F_2 レーザーを用いた光化学改質の有用性が示され, 本方法の工業生産への適用がますます期待される.

謝辞

本研究はJSPS科研費16K06754の助成を受けてなされたものです.

参考文献

- [1] 新中新二 他, 神奈川大学工学研究所所報 **38**, 79 (2015).
- [2] 新中新二他, 神奈川大学工学研究 **1**, 128 (2017).
- [3] Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri and N. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 072703 (2010).
- [4] 大越昌幸, 電気学会論文誌 **C 135**, 1071 (2015).
- [5] K. Iwai, S. Honda, Y. Nojima, M. Okoshi, N. Inoue and H. Nojiri, Proc. 79th Laser Materials Processing Conf., **133** (2013).
- [6] UNECE regulations No. 43, Uniform provisions concerning the approval of safety glazing materials and their installation on vehicles Rev.3 (2012).