

真空紫外光を用いた軽量・耐衝撃性
プラスチック窓材の実用化に関する研究

防衛大学校理工学研究科後期課程

電子情報工学系専攻 エレクトロニクス工学教育研究分野

野尻 秀智

平成29年12月

目 次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 本研究の目的	4
1.3 論文の構成	7
第2章 F₂レーザーによるポリカーボネート上シリコン樹脂の表面改質と内部応力の低減	9
2.1 序言	9
2.2 実験方法	9
2.3 SiO ₂ 改質層の内部応力とクラック	12
2.3.1 F ₂ レーザー照射と改質層に生ずるクラック	12
2.3.2 SiO ₂ 改質層の形成条件および収縮率	15
2.4 改質層中の内部応力の計算と測定	16
2.4.1 応力計算方法	16
2.4.2 SiO ₂ 改質層の応力計算結果	18
2.4.3 SiO ₂ 改質層の応力測定方法および測定結果	20
2.5 SiO ₂ 改質層を有するPCのテーバー摩耗試験	24
2.5.1 テーバー摩耗とその試験方法	24
2.5.2 光化学改質を施したPCのテーバー摩耗試験結果	26
2.6 結言	28
第3章 ポリカーボネート上シリコン樹脂表面に形成されたSiO₂改質層の耐熱性・耐候性の向上	29
3.1 序言	29
3.2 実験方法	29
3.3 SiO ₂ 改質層の耐熱性試験	30
3.3.1 耐熱性試験の結果	30
3.3.2 クラック発生メカニズム	33
3.3.3 耐熱性試験におけるクラック抑制方法	36
3.4 改質表面の応力緩和および耐熱性向上	37

3.4.1	ラビング処理によるクラック抑制	37
3.4.2	サンドブラストおよびショットピーニング法	50
3.5	超促進耐候性試験による耐紫外線性の評価	53
3.6	結言	57

第4章 Xe エキシマランプによる表面改質と量産化のためのプロセスの検討 58

4.1	序言	58
4.2	シリコン樹脂の光学特性	58
4.2.1	実験方法	58
4.2.2	シリコン樹脂の分光透過率および吸収係数の測定結果	60
4.2.3	紫外線吸収性粒子添加による分光透過率の制御	61
4.3	Xe エキシマランプによるシリコン樹脂の表面改質	63
4.3.1	実験方法	63
4.3.2	光改質条件と SiO ₂ 改質層の物性	65
4.3.3	F ₂ レーザーと Xe エキシマランプの処理速度の比較	69
4.4	結言	71

第5章 PC 窓材のスマート化のための機能付与

—超撥水性の発現— 72

5.1	序言	72
5.2	SiO ₂ 微小球を用いた ArF レーザーによる微細構造の形成	73
5.2.1	実験方法	73
5.2.2	ArF レーザー照射条件とシリコンゴムの隆起	75
5.2.3	シリコンゴムの隆起メカニズム	78
5.2.4	周期的微細構造の水滴接触角測定	82
5.3	超撥水・高硬度プロセスの PC 上シリコン樹脂への適用	85
5.3.1	実験方法	85
5.3.2	シリコン樹脂への SiO ₂ 微小球配列と ArF レーザー照射	86
5.3.3	シリコンゴム薄膜の塗布と周期的微細構造の形成	89
5.3.4	光プロセスのみによる超撥水・高硬度 PC 表面の形成	93
5.4	結言	95

第6章 結論	96
謝辞	98
参考文献	100
研究発表実績	109

第1章 序論

1.1 研究の背景

気候変動枠組条約は、1992年リオ・デ・ジャネイロで開催された「環境と開発に関する国際連合会議」にて採択され、155か国が署名し1994年に発効した。削減対象の温室効果ガスは、二酸化炭素 (CO₂)、メタン (CH₄)、亜酸化窒素 (N₂O)、フロンガス類 (HFCs, PFCs, SF₆) であり、この中でCO₂は温室効果ガスの全排出量の76%を占めている^[1]。CO₂排出量の65%は化石燃料の消費に起因するものであり、残り11%は森林減少や山火事等によるものである。すなわち産業の発展に伴う化石燃料の消費が、気温や海面の上昇と、これに伴う気候変化などの環境阻害につながっている。気候変動枠組条約の締約国は、2015年3月現在195か国であり、国連加盟国193か国を上回る国々が参加している。条約発効以来20年余りの間、1997年の京都議定書、2015年のパリ協定を経て、現在の目標は、産業革命前からの世界の平均気温上昇を2°C未満に抑え、かつ平均気温上昇1.5度未満を目指したものとなっている^[2]。そして2017年現在、2020年以降の各国の目標値について批准が進んでいる。

ここで、CO₂の全排出量の20%は自動車を中心とした車両によるものである^[3]。この他、家庭など生活分野における排出が40%、工場や発電などの産業分野における排出が40%となっている。このような状況下において、自動車におけるCO₂の排出規制が年々厳しくなっている^[4,5]。CO₂排出規制は、燃費規制に置き換えて我々の生活に大きく影響してきた。燃費向上による経済的な恩恵や、NO_xや粒子状物質 (particulate matter; PM) の低減による生活環境の清浄化などである。燃費10 km/Lのガソリン車からは、約230 g/kmのCO₂が排出される。従来、米国では企業別平均燃費 (corporate average fuel efficiency; CAFÉ) 方式を取り入れ、大型ガソリン車を販売する場合は、小型低燃費車やハイブリッド車 (hybrid vehicle; HV) や電気自動車 (electric vehicle; EV) も販売し、企業当たりの平均燃費効率を高める必要があった。日本もこれに追随する動きがあり、これらの延長線上で、2020年には115 g/km (20 km/L)程度に低減する規制値が設定されている。さらに、2025年には90 g/km (26 km/L)が設定され、低排出車の開発や生産の比率を増していくことが強く要請されている。特に欧州では、2030年以降ガソリン車やディーゼル車の販売を禁止するための法整備の検討に入っている^[6,9]。以上のように、これからの技術開発や自動車販売の中心は無排出車 (zero emission vehicle; ZEV) を目指したものになってい

くと思われる^[10,11].

一方、これまでの内燃機関の効率改善や、HVの普及、EVや燃料電池車（fuel cell vehicle; FCV）の開発など、動力機構における革新的な研究開発の成果が、温室効果ガスの低減に寄与することはもちろんであるが、車体の軽量化もまた排出量低減に大きく寄与する。すなわち、従来一般的に用いられてきた鉄板を超高張力鋼板^[12,13]による薄板化を進めることによりボディの軽量化を図ることや、さらに鉄を樹脂やアルミやマグネシウムに置換することも進められてきた^[14]。炭素繊維強化プラスチック（carbon fiber reinforced plastic; CFRP）もその技術の一つである^[15]。自動車用窓においては、1994年の運輸省保安技術審議会で策定された自動車窓ガラスの保安基準において、ポリカーボネート（polycarbonate; PC）^[16]の採用が認められた^[17]。それまでPCは、光ディスク基板や事務用品用途が主であったが、これを機に従来一般的な無機ガラス（ソーダ石灰ガラス）を、PC等の有機ガラスに置換することにより、軽く割れにくい窓を実現するための検討がなされるようになった^[18,19]。PCは耐衝撃性に優れ、可視光域での透過率が高く、かつ比重がガラス比1/2の軽量性を有する。また、他のプラスチック材料と同様、射出成形や熱加工、機械加工等の製造プロセスが使用でき、加工性に優れるという特徴もある。さらに、製造プロセスの低温下によるエネルギー消費の低減など、産業分野における環境負荷が抑えられるという点でも注目される。このようなPCの優れた特性を活かして、1993年頃から建設機械の窓や透明ルーフにPCが採用されている。建設現場や採掘場、森林伐採などの過酷な環境下における乗員保護の規格^[20]を、PCの利用により運転視界の確保と両立して満たすことが、軽量化に先駆けて採用されるきっかけとなった。また、PCの優れた耐衝撃性や透明性は、透明道路壁^[21]や防護盾にも活かされている。

以上、PCの優れた特徴と車両窓に適用する場合の利点について述べたが、PCには応用上以下の課題がある。

1) 耐摩耗性、2) 耐薬品性、3) 耐候性、4) コスト

すなわち上記1)は、PCの硬度が低いため傷付きに弱く、長期の使用においてヘイズ（曇価）の上昇が起こるといった問題である。また、2)耐薬品性に関しては、洗浄用のケミカル剤や酸性雨、ガソリンなどの燃料油にも侵されるという問題である^[22]。3)の耐候性は、紫外線劣化が起こり黄色く変色するという問題である。そして

4)は、PCは石油由来の加工製品のため、原油価格の影響を受けやすいという問題である。将来、自動車のZEV化が進み原油が燃料目的で利用されなくなると、PCの価格は下がる方向で推移するものと期待されるが、透明窓材すなわち風防としての機能のみならず、撥水や遮熱、調光や表示、反射防止、音響、センサーなど、複数の機能を集約したスマートウィンドウ^[23-30]を実現することにより、等価的なコスト低減が図れるものと期待される。

上記1)~3)の問題を解決するために、一般的にはハードコートと称する透明で硬質の樹脂膜がコーティングされ、実用に供されている。建設機械や道路壁、防護盾としての応用においても、PC上にはハードコートが塗布されている。屋外で使用する耐久性に優れたハードコートの材質としては、シリコン樹脂が用いられる。また、シリコン樹脂に紫外線吸収剤 (UV absorber; UVA) を添加することにより、PCの紫外線劣化を防ぎ耐候性の向上がもたらされる^[31,32]。シリコン樹脂をハードコートとしてコーティングする際に、PCとの密着性を保持するため、また耐候性をさらに向上させるためにUVAを含有するプライマー層が形成される。プライマー層の材質として、一般にアクリル樹脂が用いられる。しかしながら、このようなシリコンハードコートにおいても耐摩耗性が不足するという問題があった^[33]。すなわち、車両認証に必要な基準、特に運転視界の確保に必要なPC窓材の耐摩耗性の基準が満たせず、使用できる部位に制限が生じた。この制限を回避するためには耐摩耗性の向上が不可欠であり、車両用PC窓の実用化の阻害要因になっている。これまで化学気相成長法 (chemical vapor deposition; CVD) により、PC窓材上に形成したシリコン樹脂に、さらにもう一層追加して硬質のSiO₂薄膜を形成する方法が、多くのグループにより検討されてきた^[34-37]。耐摩耗性を評価する方法としては、テーバー摩耗試験^[38]が用いられる。特に運転視界にかかる部位に使用される窓材には、試験用摩耗輪の回転が1000 cycleのときの初期値に対するヘイズの変化 (デルタヘイズ; ΔH) を測定し、数値2%以下であることが規定されている^[39,40]。この数値を得るために、アクリル樹脂、シリコン樹脂、SiO₂の3層の膜がハードコートとして形成されるが、層数が増すに従い密着性の低下やクラック発生などの問題が生じやすくなる。また、各層の硬度や組成の違いにより、各層界面にストレスが生じやすくなるため、特に硬質のSiO₂膜を形成する際には、成膜条件の設定とその安定化が極めて重要となる。

そこで著者らは、ハードコートの耐摩耗性向上のために、CVDのみならずスパッタリングに代表される物理的気相成長 (physical vapor deposition; PVD) により、

SiO₂やSiOC薄膜を形成するための検討を行った。CVDは操作パラメータが多く、これらパラメータの最適化により使用目的に合わせて膜質を自在に制御できる反面、意に反した成膜条件の変化や反応生成物の影響等の不安定性が問題となった。特に、大面積のPC上に均一な成膜を行うためには、より高真空が必要とされるが、反面、成膜速度の低下とともに原料ガスが無駄に排気されることによる被着効率の低下が顕著になった。これは、実用化時のランニングコストに大きく影響する。PVDについては、内部応力が大きく、成膜条件を変えても耐摩耗性が改善しないという問題が顕在化した。これらの真空成膜法は、大型の窓材が収容できる大きな真空チャンバーを必要とし、PCから排出されるアウトガスや水蒸気等の影響による、真空度や膜質の安定化の課題が、実用化を阻害する要因になることがわかった。CVDもPVDも、半導体製造プロセスを中心として使用されており、大面積半導体基板への適用もなされてきた成熟した技術である。しかしながら、PC窓材への適用に当たっては、大型の真空チャンバーと高い排気速度を実現する大容量の真空ポンプ、原料ガスの被着効率向上、反応生成物の除去や残留排気ガスの除害化、多段の予備排気室の設置など、装置設計や運用面そしてコストの問題がある。以上のように、真空成膜法は、大きさ2×2 m²、厚さが数mm以上の曲面形状を有するPC窓材に対する成膜方法として、その実用性に大きな懸念があることは明白である。そして今現在、CVDやPVDに代わるPC窓材のための硬質膜形成に適した新しい成膜方法の創出が、産業界より強く望まれている。

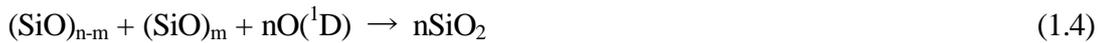
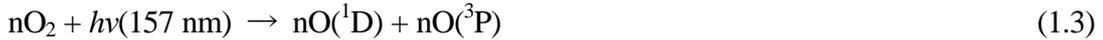
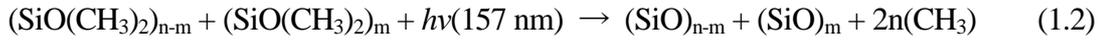
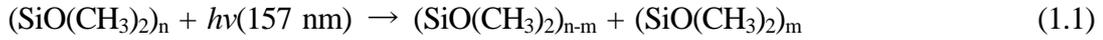
1.2 本研究の目的

耐久性の高い硬質膜の新しい形成方法として、著者は以下の4点を考慮し、光化学改質に着目するに至った。

- 1) ハードコートとSiO₂膜との界面に強固な密着性を確保する。
- 2) ハードコートとSiO₂膜との界面に傾斜組成領域を形成して界面の応力を緩和する。
- 3) 膜厚の制御性をよくする。
- 4) シンプルなプロセスを確立する。

著者らの研究グループでは、低エネルギー密度の真空紫外パルスレーザーを用いた、光化学改質に基づく薄膜形成法を報告している^[41-43]。これは、著者らの研究

グループが、シリコーン（有機ポリシロキサン）に低エネルギー密度（単一パルスフルエンス14 mJ/cm²）のF₂レーザーを照射することにより、露光部分がカーボンフリーのSiO₂に改質されることを見出したことによる。このときの光化学反応は、以下の通りである。



式(1.1)はシロキサン結合の開裂による低分子量化、式(1.2)は側鎖官能基の解離、式(1.3)は酸素分子の解離による一重項と三重項酸素原子の生成、そして式(1.4)の低分子量シロキサンと一重項活性酸素原子の再結合によるSiO₂の生成である。上記はポリジメチルシロキサン（polydimethylsiloxane; PDMS）、いわゆるシリコーンゴムの光化学改質過程であるが、ハードコートとして使用されるシリコーン樹脂は、側鎖官能基としてメチル基(-CH₃)以外に、フェニル基(-C₆H₅)やビニル基(-HC=CH₂)なども使用される。また、周辺のシロキサン鎖との間に、架橋結合が多数存在する。架橋結合は、樹脂としての硬度を発現させるために必要であり、側鎖官能基は剛性や可撓性、耐候性を付与するために適切に選択される。なお、波長193 nmのArFレーザーを使用した場合は、式(1.3)の反応が進まないために、SiO₂は形成されることがわかっている。シリコーンゴムの場合は、式(1.1)および(1.2)に起因する低分子量（low molecular weight; LMW）シロキサンの生成により、基材表面が膨張することが報告されている^[44,45]。すなわち、ArFレーザーを使用した場合はシリコーンの組成のまま照射した表面が隆起し、F₂レーザーの場合はSiO₂に改質された隆起表面を得ることができる。これらは、物質表面に光子エネルギーを供給することにより、光が照射された表面の化学反応を誘起するものである。物質が光の波長に対し一定の透過性を有する場合、光化学反応は表面のみならず深さ方向にも誘起させることができ、深さ方向に漸次組成変化をもたらす傾斜組成を発現できる可能性がある。生成されるSiO₂が光の波長に対し透過性を有する場合は、深さ方向にSiO₂を成長させることができ、光の強さと時間の関数により、SiO₂の膜厚が決まる。以上のように、光化学改質によるSiO₂の成膜は、真空を用いないシンプルでかつ制御性のよい成膜技術として、自動車のPC窓表面の硬質化プロセスに適用

できると考えた。

具体的には、PC表面の保護層として形成されるシリコンハードコートは、上記PDMSと同様の組成を有するシリコン樹脂であり、これにF₂レーザーを照射し、シリコンハードコートの表面をSiO₂に改質することにより、耐摩耗性を高めるといものである^[46]。そしてこの手法に基づき、F₂レーザーを使用しシリコンハードコートの光化学改質により試作したPC窓材は、欧州ECE認証No.43「安全ガラス材および車両への取り付けの認可に関する統一規定」^[47]のLクラスを取得し、慶應義塾大学発のベンチャー企業であったシムドライブ社が開発したEV試作車のフロントサイドとリアゲートウィンドウに提供された。

今後、この技術を量産車へ適用するに当たり、以下の課題が顕在化している。

- 1) SiO₂改質層の内部応力の低減
- 2) 耐熱性（屋外使用のための高温耐性）
- 3) 耐候性（耐紫外線性）
- 4) 生産性（処理速度1 min/m²の量産可能性）
- 5) 窓材への機能付与（スマートウィンドウ）

すなわち、SiO₂改質層の厚みが増した場合でもクラックが生じにくいハードコートシステムとするために、改質層中の内部応力の低減が必要である。また、グローバルで使用される量産車の耐熱性に対する要求は益々高くなり、従来の自動車部材に必要な温度範囲-35~80°Cを超えるスペックが自動車メーカーの社内基準として設定されていることを鑑みれば、100°Cを超える耐熱性や500 hを超える超促進耐候性（Super-UV; SUV）が必要となることは容易に想定される。さらに、自動車部品としての量産性を考慮すると、1 min/m²の処理速度に目途が得られるかどうか、窓材の機能や技術とともに、産業化の重要な判断基準となる。そして、スマートウィンドウは、機能や利便性とコストを両立し得る究極的な窓材の形態である。

以上述べてきたように、車両窓の軽量化ニーズに応え得る技術的シーズが光化学改質であり、軽量・耐衝撃性プラスチック窓材の実用化における本研究を通して得た成果を、以下の章にまとめる。

本研究は、波長 200 nm 以下の真空紫外光により誘起される光化学改質により、内部応力が低く、耐熱性や耐紫外線性を有した、軽量・耐衝撃性プラスチック窓材を開発するとともに、それを実用化するためのプロセスを確立する。また、そ

の実用化の先にある先端的スマートウィンドウを開発するための基礎的成果を得ることを目的としている。

1.3 論文の構成

本論文は、第 1 章の序論、第 2 章から第 5 章までの本論、および第 6 章の結論から構成されている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章「序論」では、本研究の背景である、地球温暖化防止のためのグローバルな取り組みの中で、CO₂ 排出量削減と自動車のゼロエミッション化の流れについて述べている。CO₂ の全排出量の 20% が自動車を中心とした車両に起因し、これを削減するための厳しい排出規制が敷かれ、車体の軽量化が一層のニーズとして顕在化している。窓の軽量化も例外ではなく、無機ガラスから樹脂ガラスへの置換において検討されてきた CVD 法の課題を解決し、より簡便に SiO₂ 膜を形成する手法として、真空紫外光による光化学改質に着目した経緯を明らかにしている。また、光化学改質における先行研究を示し、真空紫外光が、超撥水を発現させるための隆起形状をもたらすことを示唆した。さらにここで、本研究の目的を示し、本論文の構成を概説している。

第 2 章「F₂ レーザーによるポリカーボネート上シリコン樹脂の表面改質と内部応力の低減」では、ポリカーボネート上に湿式コーティング法により形成したシリコン樹脂膜の表面に F₂ レーザーを照射し SiO₂ 改質層を形成した場合の、レーザー照射時間に依存して増加する SiO₂ 改質層の厚みと、それに伴い発生するクラックの関係を調べている。膜厚増加に伴って生ずるクラックを抑制するために、メッシュマスクを使用してレーザーを照射することを提示し、さらに SiO₂ 改質層に生ずる応力の計算結果を示し、メッシュマスクの有効性を明らかにしている。

第 3 章「ポリカーボネート上シリコン樹脂表面に形成された SiO₂ 改質層の耐熱性・耐候性の向上」では、第 2 章のメッシュマスクを使用した表面改質法で得られた SiO₂ 改質試料について、耐熱性試験を行った結果を示している。メッシュマスクを使用することにより成膜時のクラックは抑制できたが、耐熱性試験においてクラックが生じた。このクラック発生メカニズムを推定し、クラック抑制の方法を検討した結果、スチールウールによるラビング処理が、加熱時のクラック抑制に効果的であることを見出した。スチールウールによるラビング処理に代えて、サンドブラストやショットピーニング等、改質表面に何らかのテクスチャ構造を形成することも検討している。これらの検討の結果、スチールウールラビ

ング処理の有効性を示している。また、AFMによる表面観察の結果、表面には微細な一次元状のテクスチャ構造が形成されたことを明らかにしている。さらに、耐候性評価として、超促進耐候性試験（SUV）による耐紫外線性試験の結果も示している。

第4章「Xeエキシマランプによる表面改質と量産化のためのプロセスの検討」では、波長157 nmのF₂レーザーと波長172 nmのXeエキシマランプの両光源によるSiO₂改質層の形成条件や物性を比較し、その特性を示している。また、両光源を用いた場合の処理速度を比較し、それぞれの特徴を明らかにしている。これらは、プラスチック製の窓ガラスを実際に量産する場合を想定した試算であり、産業応用における設備投資の判断にもなるものである。

第5章「PC窓材のスマート化のための機能付与 ―超撥水性の発現―」では、先端的スマートウィンドウの開発のための基礎的検討として、SiO₂微小球の2次元配列と波長193 nmのArFレーザーを利用したシリコーンゴムの表面隆起による周期的微細構造の形成について述べている。SiO₂微小球の2次元単層配列法やレーザー光の照射条件を示し、レーザー光の軌道解析から微細構造形成のメカニズムを示している。また、微細構造の高さや直径と水滴接触角の関係を明らかにしている。さらに、シリコーンハードコート上にシリコーンゴム層を形成し、ArFレーザーの照射により周期的微細隆起構造を形成し、さらにF₂レーザーにより表面をSiO₂に改質する2段階の光プロセスにより、高硬度と超撥水性を発現する方法を提案している。

第6章「結論」では、本論文の総括を行い、本研究で得られた成果を整理するとともに、今後の展望を示している。

第2章 F₂レーザーによるポリカーボネート上シリコン樹脂の表面改質と内部応力の低減

2.1 序言

本章では、F₂レーザー誘起光化学改質により、シリコン樹脂表面の所定の深さをSiO₂に改質し、PC窓材の硬質保護層として機能させる際の、クラック耐性の向上について述べる。特にレーザー照射時間を長くしSiO₂改質層の膜厚を増加させたとき、SiO₂改質層に内在する応力に着目し、実験と計算からクラック発生の原因とその抑制法について言及している。一般に薄膜の内部応力は、成膜方法やその条件、下地基板表面のラフネスなど様々なパラメータが関係するとされている。ウェット状態でコーティングし、その後、光重合や熱化学反応により硬化を行う場合、硬化時の体積収縮が応力生成の原因になる^[48]。また、下地のラフネスがクラックの起点、すなわちノッチ効果をもたらす場合もある^[49]。さらに、液体の浸透が溶剤クラックと呼ばれる亀裂のきっかけを作る場合がある^[50]。本研究で扱う、光化学改質によるSiO₂改質層に生ずる内部応力は、改質反応に伴う膜の収縮に起因すると考えられる。ここで、収縮の範囲を制限することにより、内部応力の及ぶ範囲を狭めクラック耐性を向上することができるかどうかを確認するために、メッシュマスクを用いたレーザー照射について、実験方法とその結果について述べる。またこの実験結果を基に、レーザーの照射条件がSiO₂への改質時の収縮率にどのように影響するかを調べた結果について述べる。さらに、SiO₂改質層に生ずる応力を計算により求める方法とその結果について言及し、SiO₂改質層の膜厚を増加させたときに生ずるクラックの、生成条件とその抑制方法について明らかにする。

2.2 実験方法

図 2.1 にエキシマレーザー装置のビームサイズ中のエネルギー密度分布を示す^[51]。このエキシマレーザーは、Lambdaphysik (現 Coherent 社) 製のもので、F₂, ArF, KrF, XeCl 等を媒質として用い、それぞれの紫外波長を高効率で発振するが、装置構成はすべて同一であり、同様のビームプロファイルを有している。ビームの横方向がフラットトップで縦方向がガウス分布を示す。実験では、レーザー射出口に、開口サイズが10×10 mm²のステンレス製マスクを装着し、均一性のよい中心付近のレーザー光のみに制限した。すなわち横方向の強度分布はほぼ一定で、

縦方向は半値全幅 (full width at half maximum; FWHM) が、マスクの開口幅に相当する範囲となる。従って、レーザー光を走査する場合は、縦方向に走査することにより、ビームサイズ ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) 内の平均フルエンスを一定に保持した。レーザー光のフルエンスの測定は、レーザーパワー・エネルギーメーター (Coherent, Field MaxII-TOP) を用いて測定し、平均フルエンスが所望の値になるように電極印加電圧を調整した。

図 2.2 に実験方法を示す。まず、透明ポリカーボネート基板 (大きさ $100 \times 100 \text{ mm}^2$, 厚さ 3 mm) に、プライマー層としてアクリル樹脂 (帝人, DMT250 プライマー) をディップコーター (SDI, MD-0408-S5) により塗布し、 125°C 60 min の熱硬化処理を熱風式乾燥炉 (ONDO, TD15-12M) により行った。その後、同様にディップコーターによりシリコン樹脂 (帝人, DMT250) を塗布し、 120°C 60 min の熱硬化処理を行った。プライマー層、およびシリコン樹脂層の熱硬化後の厚さは、干渉式膜厚計 (マミヤ OP, MSPA1000) により測定し各々約 $4 \mu\text{m}$ であった。この試料の表面にステンレス製のメッシュマスクを密着させ、波長 157 nm の F_2 レーザー (Coherent, LPF pro 205) を照射した。そのときの単一パルスのレーザーフルエンスは $4, 7$ および 14 mJ/cm^2 , パルス繰り返し周波数は 10 Hz , 照射時間は $15 \sim 180 \text{ s}$ とした。また、レーザーのパルス幅は 20 ns であった。レーザー照射は室温 ($20 \sim 23^\circ\text{C}$), 大気圧中にて行った。先に述べたように、レーザーの出射口にはビームサイズを制限するための $10 \times 10 \text{ mm}^2$ のステンレスマスクを設置した。また、レーザー出射口と試料表面の距離は 5 mm とし、光路に窒素ガスを 5 L/min の流量で流し酸素をパージした。ここで、メッシュマスクとして、その公称サイズが $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ と $3 \times 3 \text{ mm}^2$ の 2 種類を用いた。公称サイズとは、メッシュの開口サイズと格子幅を含む繰り返しサイズを意味する。したがって、両メッシュマスクの実際の開口サイズは、 $32 \times 32 \mu\text{m}^2$ と $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$ で、格子部分の幅は $18 \mu\text{m}$ および 0.5 mm であった。本論文では、便宜上メッシュの公称サイズを開口サイズとして表記する。レーザー照射に際し、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、ステージを一定速度で動かすことにより、試料表面全体が所定の光子投入エネルギーになるようステージの移動速度を調整した。X-Y ステージの移動速度は次の式により求めた。

$$v = \frac{10FP}{E} \quad (2.1)$$

$$T = \frac{10A}{\nu} \quad (2.2)$$

ここで、 ν は移動速度 (mm/s)、 F は単一パルスのフルエンス (mJ/cm^2)、 P はパルス繰り返し周波数 (Hz)、 E は所定の光子投入エネルギー (mJ/cm^2)、 T はトータル処理時間 (s)、 A は全照射面積 (cm^2) である。ちなみに、 $F = 10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、 $P = 10 \text{ Hz}$ 、 $E = 3000 \text{ mJ}$ の場合、X-Y ステージの移動速度は 0.33 mm/s であり、 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ の面積の照射には 50 min 程度の照射時間が必要である。

F_2 レーザー照射後には、光学顕微鏡 (Nikon, ECLIPSE VL100) にて、試料表面に生ずるクラックの様子を観察した。図 2.3 に試料表面近傍シリコン樹脂断面の模式図を示す。試料表面上に密着して設置したメッシュマスクの開口部に F_2 レーザーが照射され、シリコン樹脂が SiO_2 に改質する。このときシリコン樹脂が収縮して SiO_2 が生成するため、この収縮に伴う段差が生ずる。これを収縮 S と定義した。また、 F_2 レーザーの単一パルスのフルエンスやパルス繰り返し周波数、あるいは照射時間の増加などにより、 SiO_2 改質層は深さ方向に成長する。この SiO_2 改質層の厚さを t とし、これをフッ化水素酸 (HF) の 1% 水溶液にてエッチングし、その後に生ずる段差を d とした。ここで、 $t = d - S$ により SiO_2 改質層の厚さを求めた。 d と S の測定には、触針式表面形状測定装置 (Veeco, DEKTAK³) を使用した。以上の測定値より、収縮率 $RS (= t/d)$ を求めた。

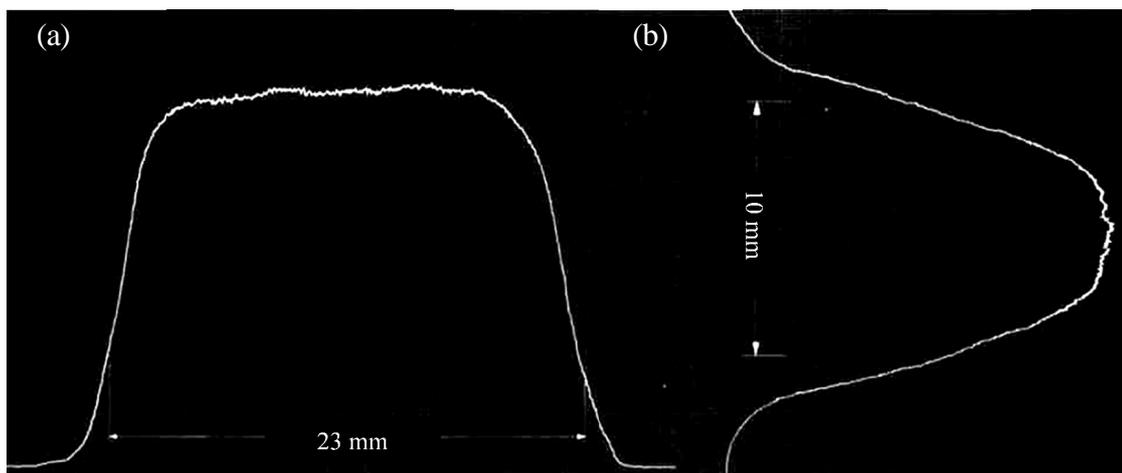


図 2.1 エキシマレーザー装置のビームサイズ中のエネルギー密度分布^[51] : (a) 横方向, (b) 縦方向

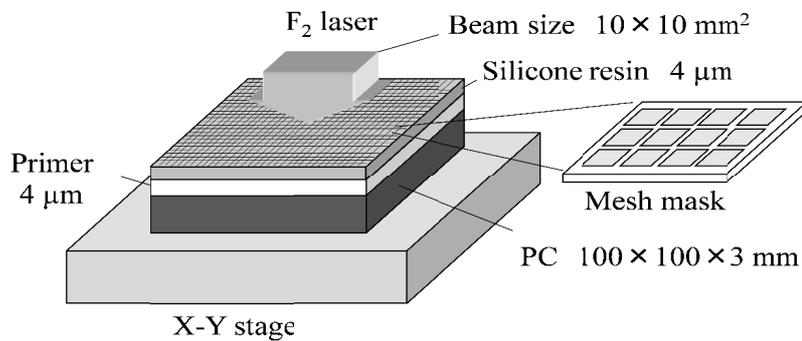


図 2.2 実験方法

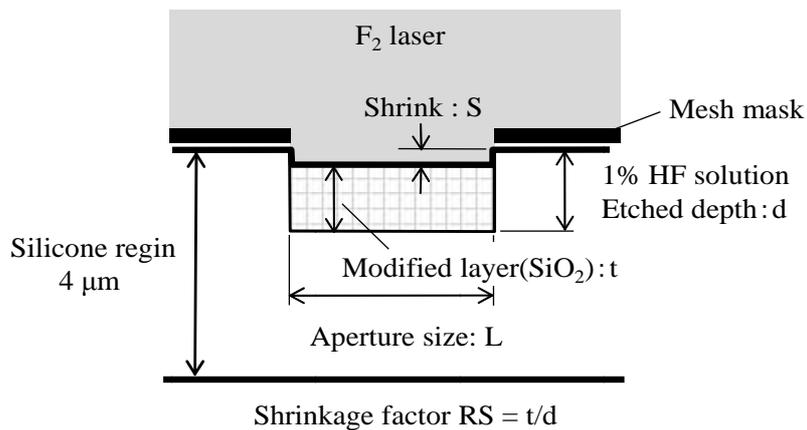


図 2.3 試料表面近傍シリコン樹脂断面の模式図

2.3 SiO₂改質層の内部応力とクラック

2.3.1 F₂レーザー照射とSiO₂改質層に生ずるクラック

図 2.4 に、F₂レーザーの照射時間に対する、SiO₂改質層の厚さ t および収縮 S の関係を示す。レーザーの単一パルスのフルエンスは 14 mJ/cm^2 ，パルス繰り返し周波数は 10 Hz である。レーザー照射時間の増加と共に、膜厚 t ，収縮 S ともに増加した。これらは、若干のばらつきはあるものの、メッシュマスクの種類によらずほぼ同じ曲線上にプロットされている。 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ のメッシュマスクを使用した場合

は、60 s 以上のレーザー照射においてクラックが認められた。照射時間 60 s における SiO₂ 改質層の厚さは、約 0.75 μm であった。メッシュマスクを使用しない場合も、同様に 60 s 以上の照射においてクラックが生じた。これに対し、50×50 μm² のメッシュマスクを使用した場合には、180 s のレーザー照射においてもクラックは認められなかった。図 2.5 に、F₂ レーザーの照射時間 60 s および 180 s 後の、光学顕微鏡による試料表面の観察結果を示す。レーザーの照射時間が、60 s の場合はメッシュマスクを使用しない場合と 3×3 mm² のメッシュマスクを使用した場合の両方でクラックが認められた。クラックの本数は、60 s に比較し照射時間が長い 180 s のほうが顕著に増加した。以上の結果から、レーザー照射時間が長いほど、すなわち SiO₂ 改質層が厚いほどクラックの発生が顕著となることが明らかである。また、メッシュマスクの開口サイズを小さくすると、クラックが抑制されることが明らかとなった。

図 2.6 にシリコン樹脂 (図 2.6(a)) および SiO₂ 改質層 (図 2.6(b)) の模式的な構造を示す。シロキサン結合鎖 (-Si-O-) に、R で示された側鎖官能基が結合し、近傍のシロキサン結合鎖との間には架橋結合が存在する。R としては、メチル基 (-CH₃) やフェニル基 (-C₆H₅)、ビニル基 (-HC=CH₂) などが使用される。架橋結合は樹脂の硬度を発現させるために必要であり、側鎖官能基は剛性や可撓性、耐候性を付与するために使用される。また、硬度を高めるために、コロイダルシリカ等の硬質粒子を配合する場合もある^[52]。

これに、F₂ レーザーが照射されると、シロキサンプレームが局所的に切断し、低分子量化が起こる。続いて R が解離する。F₂ レーザーの光子エネルギーは酸素の結合をも解離するため^[53,54]、酸素の解離により生じた一重項酸素原子がシロキサンプレームを酸化し、SiO₂ の生成に寄与する。また、R は CO₂ や H₂O の形で系外に脱離する。このとき、R に比較し、酸素原子のサイズが若干小さいために改質に伴う収縮が生ずることになる^[55]。この収縮がひずみとなり内部応力を誘起し、膜厚の増加とともに増大する。その結果、改質層の厚さが 0.75 μm に達すると、内部応力が SiO₂ の破壊強度を超え、クラックが生ずるようになるものと考えられる。以上説明したように、シリコン樹脂が SiO₂ に改質する際に収縮が起こるため、改質層内部には引っ張り応力が生じているものと考えられる。

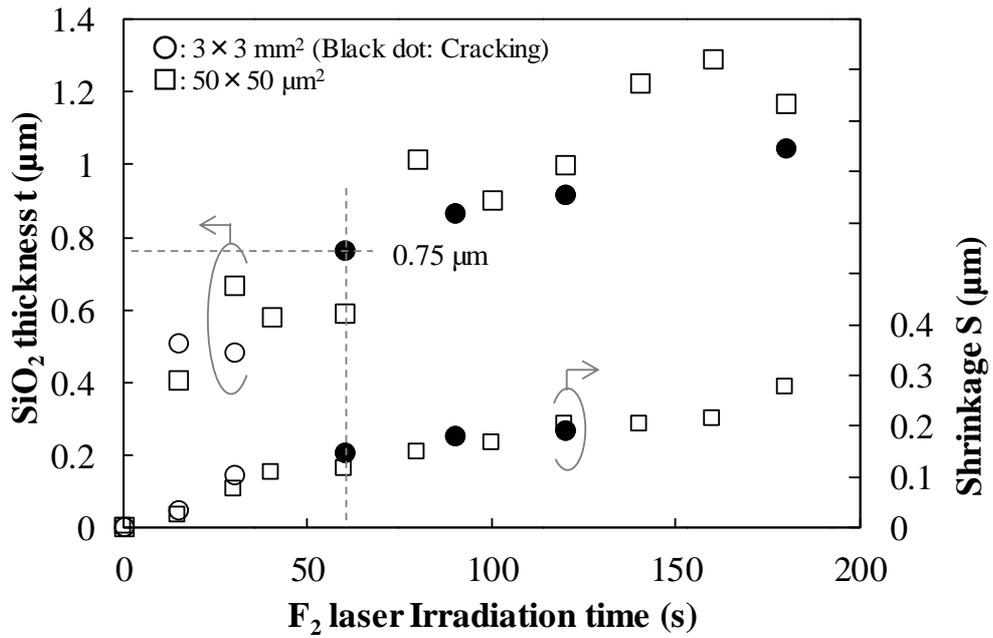


図 2.4 F₂ レーザーの照射時間に対する SiO₂ 改質層の厚さ t と収縮 S の関係

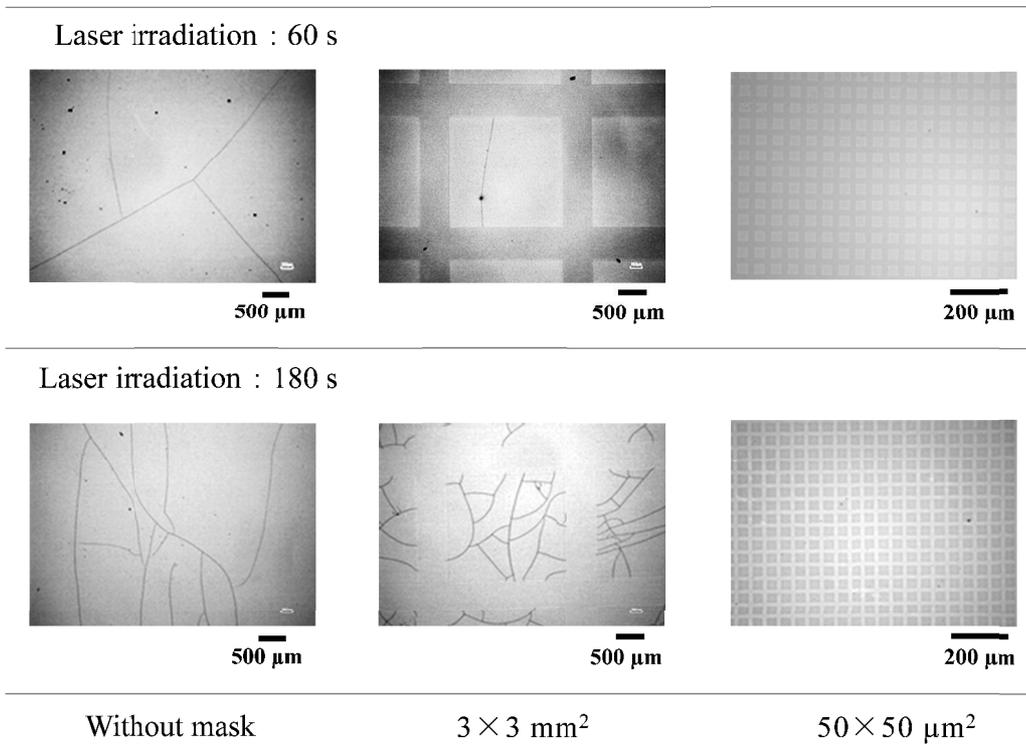


図 2.5 F₂ レーザーの照射時間 60 s および 180 s 後の光学顕微鏡による試料表面の観察結果

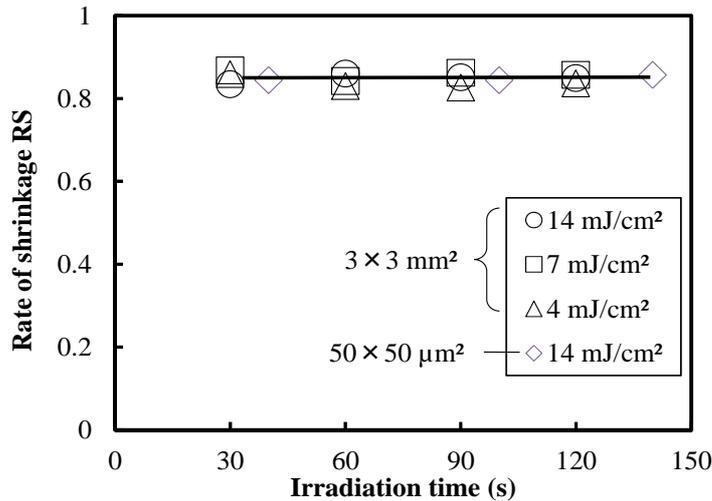


図 2.7 収縮率 RS のレーザー照射時間, 単一パルスのフルエンスおよびメッシュマスクの種類 ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$, $3 \times 3 \text{mm}^2$) に対する依存性

2.4 改質層中の内部応力の計算と測定

2.4.1 応力計算方法

前項で述べたように, シリコン樹脂が F_2 レーザー照射により SiO_2 に改質する際の体積収縮が膜中のひずみを生じさせる原因であり, ひずみは内部応力として, SiO_2 改質層の厚みに依存して増大することがわかった. そしてその内部応力は引張応力で, SiO_2 の引張強度を超えた場合に, クラックが生じたものと考えられる. SiO_2 の引張強度は 48MPa である^[59]. また, 前項で明らかになったように, レーザー照射の際に使用するメッシュマスクの開口サイズを小さくした場合に, クラックが抑制されることもわかった. そこで, SiO_2 改質層に生ずる内部応力の計算を試みた. 応力 σ は, 下記式により与えられる^[60].

$$\sigma = \frac{E}{(1-\nu)} \frac{V - V_0}{2V_0} \quad (2.3)$$

ここで, E は弾性係数, ν はポアソン比, V_0 は改質前の体積, V は改質後の体積である. また, ひずみは改質前後の体積変化より得られるが, ここで k , η の 2 種類の係数を定義した. すなわち, ひずみ ε は下記式で与えられる.

$$\varepsilon = k\eta \frac{V - V_0}{2V_0} \quad (2.4)$$

k は、マスクの開口サイズの単位セルに対する比である。開口サイズに相当する領域がレーザー照射により SiO_2 に改質され、いわゆるメッシュの格子部分はマスクによりレーザー光が遮蔽される。遮蔽された領域は改質されないために、ひずみが生ずることはない。 k の値は、 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ のメッシュマスクの場合 0.39、 $3 \times 3 \text{mm}^2$ のメッシュマスクの場合 0.36 が、メッシュ形状の測定により得られた。また、レーザーが照射されたメッシュの開口部は、 SiO_2 改質層が生成し収縮するが、この収縮をメッシュの格子部分のシリコン樹脂が伸びて引張応力を緩和するように働く。この応力緩和係数を η と定義した。 η は、メッシュサイズと、改質層の厚みに依存するため、レーザー照射条件により個々に決まる。図 2.8 に係数 k と η の効果について模式的に示す。なお、 k と η は下記式により与えられる。

$$k = \left(\frac{L}{L_c}\right)^2 \quad (2.5)$$

$$\eta = 1 + \frac{W l}{A E_s 2L} \quad (2.6)$$

ここで、 L は改質領域の一辺の長さ（メッシュマスク開口部の一片の長さ）、 L_c はメッシュマスクの 1 セル（開口部の一片の長さ+格子部の長さ）、 W は SiO_2 改質層の断面にかかる荷重、 A はその断面積、 l は格子部の長さ、 E_s はシリコン樹脂の弾性係数（10 GPa）である。以上より、 SiO_2 改質層に生ずる応力は、以下のようによまとめられる。

$$\sigma = \frac{\varepsilon E}{(1 - \nu)} = \frac{E}{(1 - \nu)} \frac{V - V_0}{2V_0} k\eta \quad (2.7)$$

したがって、この式に数値を代入し、応力を求めた。

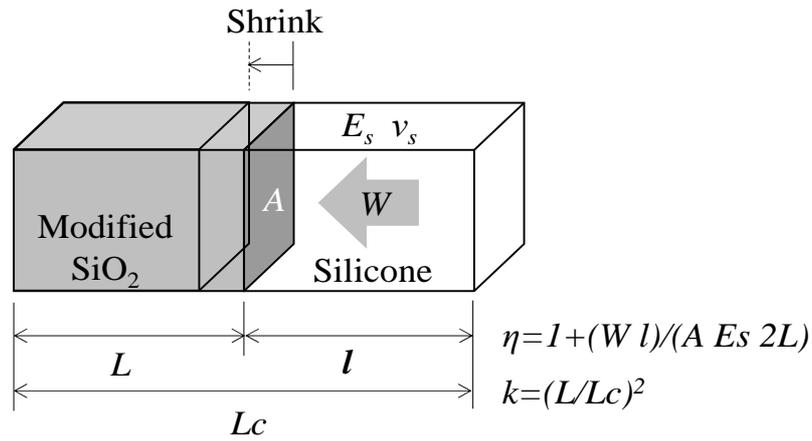


図 2.8 係数 k と η の効果についての模式図

2.4.2 SiO_2 改質層の応力計算結果

図 2.9 にメッシュマスクを使用し F_2 レーザー照射を行った場合の、 SiO_2 改質層に生ずる応力の計算結果を示す。レーザー照射時間の増加に伴い、改質層中の引張応力が増加する。特に、 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ のメッシュマスクを使用した場合、 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ のメッシュマスクを使用したときと比較し、顕著に増加するという結果を得た。また、 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ のメッシュマスクを使用した場合、60 s のレーザー照射において、 SiO_2 の引張強度 48 MPa を超えるという結果も得た。これに対し、 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ のメッシュマスクを使用した場合は、レーザー照射時間の増大に伴う引張応力の増加は緩やかで、200 s の照射時間においても、1.5~2 MPa 程度にとどまるという結果となった。以上の結果は、改質層に生ずる水平方向の引っ張りによる応力関係を明らかにしたものである。改質層底部に生ずる下地シリコン樹脂とのせん断応力については考慮していない。ここで改質層が深さ方向に傾斜組成を有していれば、せん断応力がある程度緩和されている可能性がある。また、この結果はあくまでも計算結果であるが、60 s 以上の照射時間において、内部応力が SiO_2 の引張強度を超えクラックが生ずること、および開口サイズの小さなメッシュマスクを使用するとクラックが抑制できるという 2 点の事象を裏付ける結果となった。

図 2.10 に正方形の改質領域の一辺の長さやと臨界膜厚の関係を示す。これは、内部応力の計算結果から求めたものである。臨界膜厚とは、これ以上膜厚が増すとクラックが生ずる限界の膜厚を意味する。グラフに示すとおり、改質層の厚さ

が $0.5 \mu\text{m}$, 改質領域の一辺の長さが $350 \mu\text{m}$ 程度を漸近線とする双曲線状をなす。すなわち, メッシュマスクの開口サイズを大きくすると, クラックが生ずる臨界膜厚は薄くなり, 逆に開口サイズが小さくなると, 臨界膜厚が厚くなるという傾向が認められる。能島ら^[46]は, F_2 レーザーの照射時間を増しても, SiO_2 改質層の厚さは, $1.3 \mu\text{m}$ 以上に増えないことを報告している。図 2.10 において, 臨界膜厚が $1.3 \mu\text{m}$ となるときの改質領域の一片の長さは 1.4mm であるので, メッシュマスクの開口サイズを 1.4mm 未満とすれば, レーザー照射時間に関わらず, クラックフリーの SiO_2 改質層が得られると推測される。上記能島らの報告は, SiO_2 改質層の波長 157nm における侵入長が $1.3 \mu\text{m}$ 程度であることを示している。したがって, ランベルト・ベールの法則^[61]による以下の式(2.8)および式(2.9)により, 透過率 37%, 吸収係数 7690cm^{-1} 程度と推測される。これは, シリコーン樹脂の吸収係数と同等かそれ以下になっている可能性を示唆している (4.2.3 参照)。

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.8)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.9)$$

I は薄膜透過後の光強度, I_0 は薄膜透過前の光強度, α は吸収係数, x は薄膜表面からの深さ方向の距離, λ は波長, n は波長 λ における屈折率で, κ は消光係数を示す。ここで, x が薄膜の膜厚 t としたとき, 薄膜の透過率 $T(\%) = I/I_0 \times 100$ なので, 式(2.10)と式(2.11)より, 吸収係数 $\alpha(\text{cm}^{-1})$ および光の侵入長 $d(\mu\text{m})$ は, 膜厚 $t(\mu\text{m})$ および透過率 $T(\%)$ を用いて, 以下のように表される。

$$\alpha = \frac{1}{-t} \log_2 \left(\frac{T}{100} \right) \quad (2.10)$$

$$d = \left(\frac{1}{\alpha} \right) 10^4 \quad (2.11)$$

これらの式より, 所望の波長における改質層の厚さ t と透過率 T を測定すれば, 吸収係数 α や侵入長 d を求めることができる。

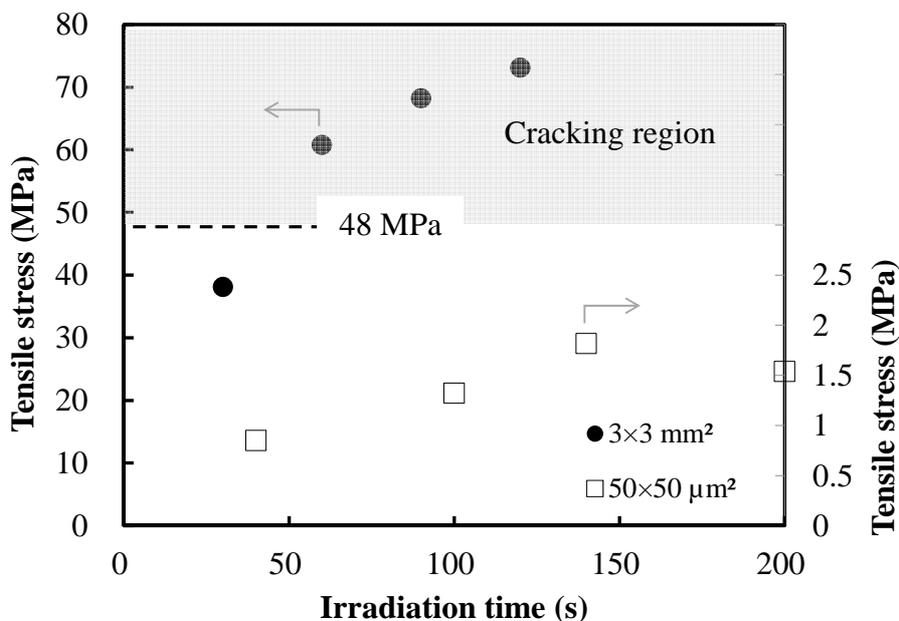


図 2.9 SiO₂ 改質層に生ずる応力の計算結果

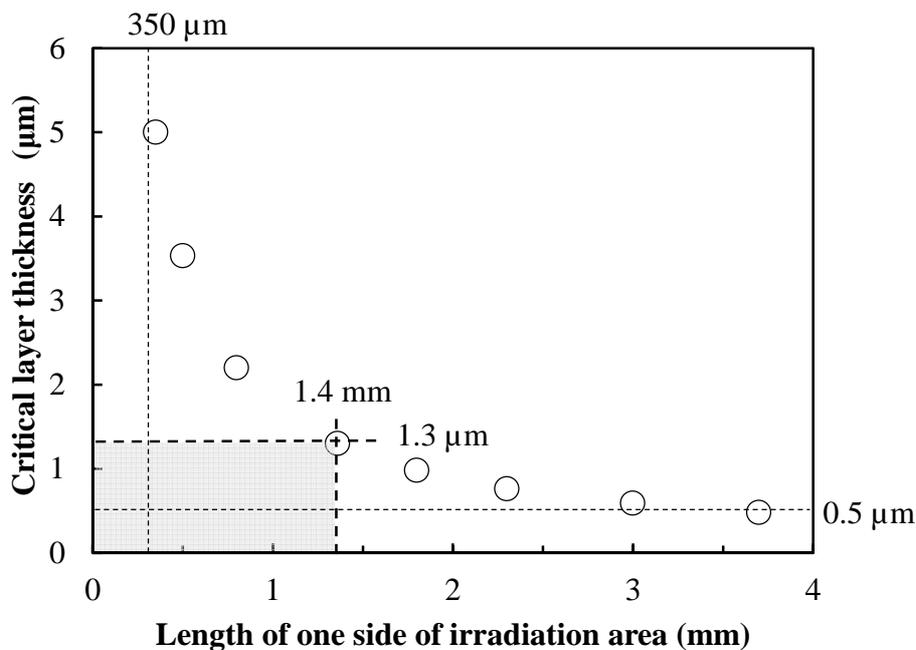


図 2.10 正形状の改質領域の一辺の長さ と 臨界膜厚の関係

2.4.3 SiO₂ 改質層の応力測定方法および測定結果

前項では、PC 基板の上に形成したシリコーン樹脂に、メッシュマスクを使用して F₂ レーザーを照射した場合に形成された、SiO₂ 改質層に生ずる内部応力を計算により求めた。そこで、本項では SiO₂ 改質層の形成に伴う応力変化を直接測定することを試みた。薄膜に生ずる応力、あるいは薄膜の形成時に生ずる応力の変化を、

基板の反りの変化を測定することにより求める方法が知られている^[62,63]. シリコン半導体基板（シリコンウエハ）のような残留応力や反りの少ない基板上に、一定の厚さで薄膜を形成する際に、薄膜形成の前後における基板の反りを測定し、これをストーニー式に代入することにより薄膜の応力を求める方法である. ストーニー式を式(2.12)および(2.13)に示す.

$$\frac{1}{R} = \frac{6d(1 - \nu_s)}{E_s D^2} \quad (2.12)$$

$$\sigma = \frac{E_s D^2}{6d(1 - \nu_s)} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (2.13)$$

ここで、 R は基板の反りの曲率半径である. R_0 および R_1 は薄膜の形成前および後の基板の曲率半径, d は薄膜の厚さ, D は基板の厚さ, E_s は基板の弾性係数, ν_s は基板のポアソン比である. 実際, 薄膜形成の前後のシリコンウエハの反りは非常に小さな値になるため, レーザー変位計等により精度良く求める方法が用いられる. 本研究では, F_2 レーザーによりシリコン樹脂を SiO_2 に改質する際の, 改質前後のシリコンウエハの反りの変化を測定することにより, 光改質に伴う応力変化を測定した. その概要を, 図 2.11 に示す. シリコン樹脂を塗布したシリコンウエハの反りの曲率半径 R_0 からシリコン樹脂を含む基板の応力 σ_0 を求める. 次にシリコン樹脂をすべて SiO_2 に改質し, 改質後の反りの曲率半径 R_1 から SiO_2 改質層を含む基板全体の応力 σ_1 を求める. そして σ_0 と σ_1 の差が求める応力変化である. シリコンウエハとして直径が 4 インチの P 型 (100) の同一引き上げロットの単結晶基板を用いた. シリコンウエハは, 片面鏡面研磨が施された一般的なデバイス作製用であり, 厚さは $500 \mu\text{m}$ である. 反りの測定は, シリコンウエハ上のシリコン樹脂形成面の中心付近の長さ 20 mm の直線上を, 触針式の表面形状測定装置 (Veeco, DEKTAK³) にて針を走査することにより行った. また, 測定はシリコンウエハのオリエンテーション・フラットに対し同一方向と直角方向の両方を測定し, 両者より求めた応力の平均値を求めた.

試料の作製方法を以下に示す. シリコン樹脂液 (帝人, DMT250) をイソプロピルアルコール (IPA) にて 4 倍に希釈した. これをシリコンウエハ (ケイ・エス・ティ, P(100) 6.5 Ωcm 4in) に, スピンコート法により塗布した. スピンコートの回転条件は 3000 rpm 30 s で, 前後の加速および減速時間は各々 10 s とした. 続いて,

熱風式乾燥炉（タバイエスペック，RCOF-2230）により， 120°C 1 h の熱硬化を行った．室温に戻したのち，先に示した表面形状測定装置にてシリコンウエハの中心付近の反りを測定した．その後，シリコン樹脂の成膜面に F_2 レーザーを照射した． F_2 レーザーの出射口に開口サイズが $10\times 10\text{ mm}^2$ のステンレス製のマスクを設置し，レーザービームの形状を制限した．レーザービーム中の強度は，垂直方向がフラットトップで水平方向がガウス分布であるため，ガウス分布方向にビームが走査されるよう，モーター駆動の X-Y ステージ上にシリコンウエハを設置し一定速度で走査した．図 2.12 に，このときの F_2 レーザーのビーム走査の様子を示す．レーザーの照射条件として，単一パルスのフルエンス 10 mJ/cm^2 ，パルス繰り返し周波数 10 Hz ，レーザー照射時間が 30 s/cm^2 となるよう式(2.1)に従い，図 2.12 における縦方向の X-Y ステージの移動速度 v は 0.33 mm/s とした．レーザー照射前のシリコン樹脂の厚さおよびレーザー照射後の SiO_2 改質層の厚さは，エリプソメーター（溝尻光学，DVA-36L3）による測定の結果，レーザー照射前が約 390 nm ，レーザー照射後は約 330 nm であった．また，屈折率はレーザー照射前が 1.43 ，照射後は 1.46 であった．シリコン樹脂が十分に厚い場合，図 2.4 に示したように，レーザー照射時間 30 s において厚さ約 600 nm の SiO_2 が形成されるため，この場合，シリコンウエハ上のすべてのシリコン樹脂が SiO_2 に改質したと考えられる．ここで，レーザー照射後のシリコンウエハの反りを再度測定した．図 2.13 に反りの測定結果の一例を示す．図 2.13(a)は改質前後の反りの方向が同一の場合で，図 2.13(b)は反り方向が反転した例である．これらの測定結果よりシリコンウエハの反りの曲率半径を求めた．このとき反りの曲線上の 3 点を通る円の半径を求め，近似的に曲率半径とした．これを，シリコンウエハおよび SiO_2 改質層の物性とともにより，式(2.13)に代入し応力を求めた．図 2.14 に，メッシュマスクを使用しない場合に対する，メッシュマスクを使用して SiO_2 改質層を形成した場合の応力差の測定結果を示す．メッシュの開口を小さくするに従い引張応力が低減され， $150\text{ }\mu\text{m}$ のメッシュを使用したときに，メッシュを使用しない場合に比較し最も大きな約 30 MPa の引張応力が低減できることを示している．この結果によれば， $150\text{ }\mu\text{m}$ よりさらに小さな $50\text{ }\mu\text{m}$ のメッシュマスクでは，引張応力の低減効果は $150\text{ }\mu\text{m}$ に比較し，やや低下することになる．以上の応力緩和効果は，主に改質層の底面に生じ，基板の湾曲をもたらすものである．実際には，先に計算で示した水平方向の引張による応力がこれに加わり複合的な応力構造になっているものと考えられる．特に加熱時には，熱膨張差に起因する引張応力が発生する．

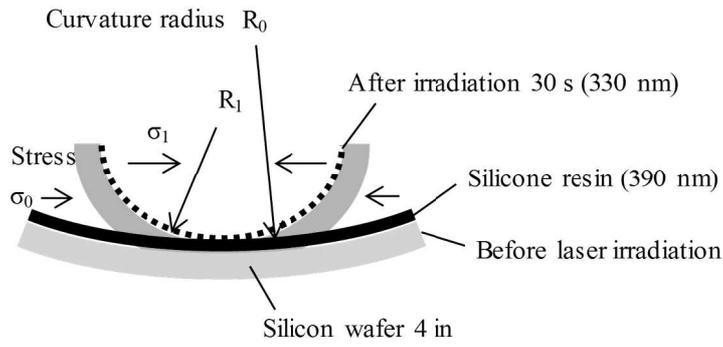


図 2.11 改質前後の基板の反りの変化より SiO_2 改質層の応力を求める方法

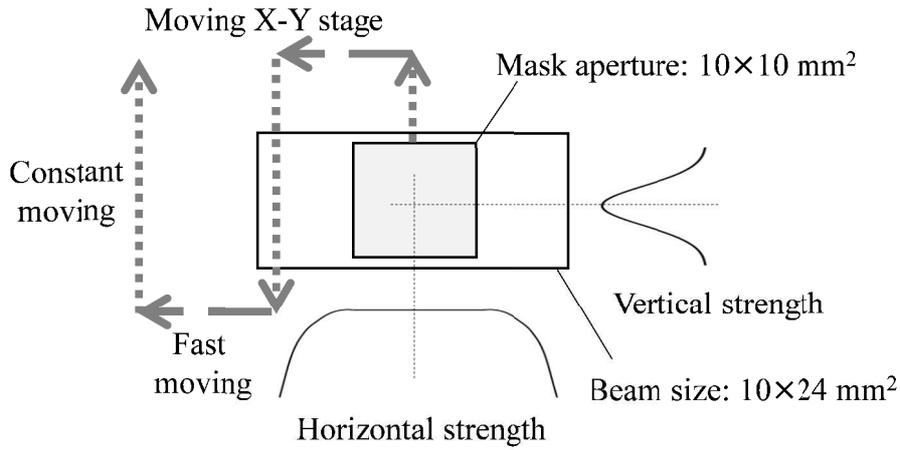


図 2.12 F_2 レーザーのビーム走査による均一改質

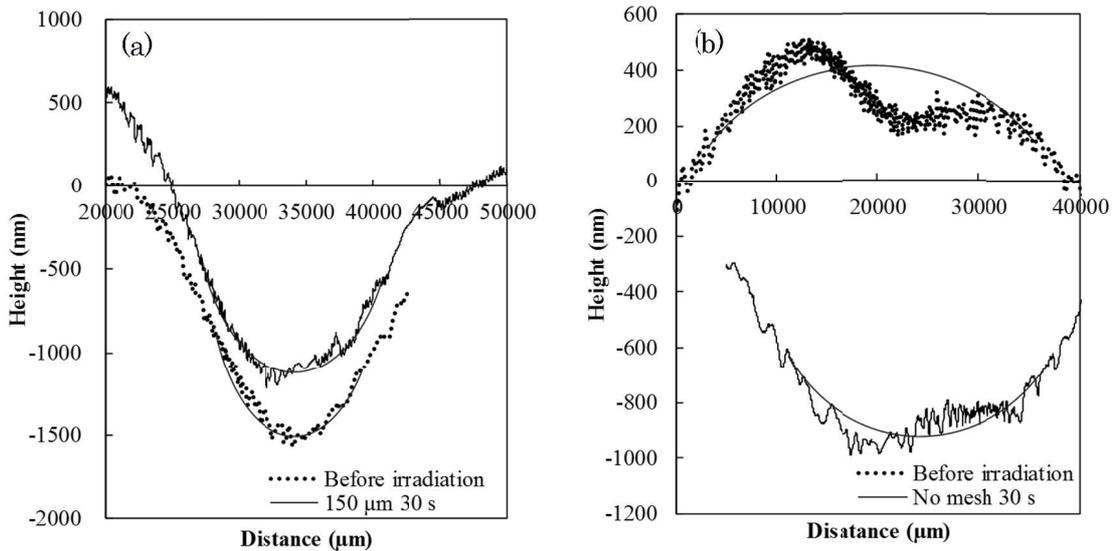


図 2.13 シリコンウエハの反り測定結果の一例

(a) レーザー照射前後で反り方向が同一の場合, (b) レーザー照射前後で反り方向が反転する場合

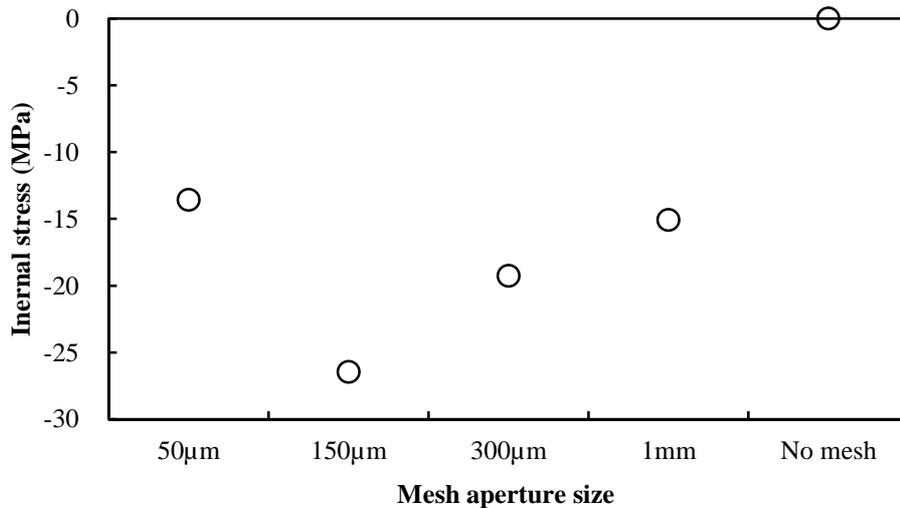


図 2.14 メッシュマスクを使用して SiO₂ 改質層を形成した場合の、メッシュマスクを使用しない場合に対する応力差の測定結果

2.5 SiO₂ 改質層を有する PC のテーバー摩耗試験

2.5.1 テーバー摩耗とその試験方法

テーバー摩耗試験は、JIS^[38]や ASTM^[64]に規定される試験体表面の耐擦傷性や耐摩耗性の試験方法である。米テーバー社が提供する摩耗輪、およびこの摩耗輪を用いた試験方法を規格化したもので、樹脂やガラス、金属表面等の傷つきに対する耐性を評価するために用いられる。摩耗輪は、アルミナや炭化ケイ素等の研磨粒子を、ゴム車輪中に練りこんだもので、試験体の種類に応じて規格化されている。また、PC 等の樹脂材料の試験には CS-10F type IV とよばれる型式の摩耗輪を用いるよう規定されている。テーバー摩耗試験の概要を図 2.15 に示す。PC 基板等の試験体を回転テーブル上に固定する。試験体上に規定の距離で平行に離れた 2 個一対の摩耗輪を、各摩耗輪あたり 250 g (合計 500 g) の荷重をかけながら試験体表面に接地させる。この状態で、所定の回転数のみ回転テーブルを回転させる。回転中は、試験体表面上方に設けられた 2 か所の吸引口より、規定の吸引圧で摩耗輪により発生する削り粉を吸い取る。評価は、試験体が透明の場合は、試験前

後のヘイズの差をヘイズメーターにて測定し、 ΔH で表す。ここで、ヘイズは曇価とも呼ばれ、光の拡散度合いを数値化した指標である。式(2.14)にヘイズの定義式を示す。

$$H(\%) = \frac{D_t}{T_t} \times 100 \quad (2.14)$$

Hはヘイズ(%)で、 D_t は拡散透過率、 T_t は全光線透過率である。全光線とはCIE(国際照明委員会)が定める標準光で、相関色温度 6504 K の昼光である。透明PCやシリコン樹脂には低いながらも固有のヘイズを有するため、これを初期値として摩耗試験後の数値より差し引くことによりデルタヘイズ (ΔH) を求める。本論文では、回転数 500 cycle の場合を ΔH_{500} 、回転数 1000 cycle の場合は ΔH_{1000} と表すこととする。本測定においては、テーバー摩耗試験器(東洋精機, TS型)、ヘイズメータ(日本電色, NDH4000)を用いた。

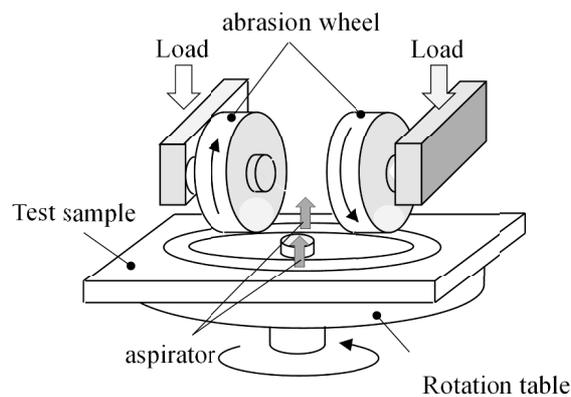


図 2.15 テーバー摩耗試験の概要

2.5.2 光化学改質を施した PC のテーバー摩耗試験結果

ここで、メッシュマスクの種類を増やして、テーバー摩耗試験を行うこととした。使用したメッシュマスクは、開口サイズが 50, 150, 300 μm および 1 mm, 5.5 mm の 5 種類で、これにメッシュマスクを使用しない場合、およびレーザー照射を行わない場合の計 7 種類の試料を作製した。図 2.16 にテーバー摩耗試験の結果を示す。試験規格として ASTM D1044 を用いた。図 2.16(a) は、試験体回転数が 500 cycle の結果で、図 2.16(b) は、1000 cycle の結果である。試験前に初期ヘイズを測定し、次いで 500 cycle のテーバー摩耗試験後のヘイズを測定した後に、追加で 500 cycle の試験を行い 1000 cycle とした。F₂ レーザー照射前、すなわち改質を行わない場合と比較し、レーザーを照射していくとともに、 ΔH_{500} , ΔH_{1000} ともに一旦低下するが、さらに照射時間が長くなると、 ΔH_{500} , ΔH_{1000} ともに上昇する傾向が認められた。この傾向は、メッシュマスクを使用しない場合が顕著であり、メッシュマスクを使用した場合は緩やかな上昇を示した。特に 5.5 mm のメッシュマスクを使用した場合は、レーザー照射時間が長い 90 s のときに、1 mm 以下のメッシュマスクを使用した場合とメッシュマスクを使用しない場合の中間の ΔH を示した。 $\Delta H_{1000} \leq 2\%$ の車両認証に必要な条件は、レーザー照射時間が 15~30 s の範囲で得られた。レーザー照射時間の増加とともに、SiO₂ 改質層の厚さは増加するものの、反面、内部応力が膜厚の増加とともに増大するために、耐摩耗性の劣化が起こったものと考えられる。図 2.17 に、横軸にメッシュマスクの開口サイズをとり、縦軸を ΔH_{1000} としたグラフを示す。レーザー照射時間が 15~30 s の場合は、メッシュ開口サイズに関わらず ΔH は低い値を示したが、レーザー照射時間を長くしていくとともに、 ΔH は高い値を示すようになった。そして、レーザー照射時間が 90 s の場合、メッシュの開口サイズが 300 μm 付近で極小値を示した。以上の結果から、F₂ レーザーの照射時間は 15~30 s とし、メッシュの開口サイズは 150~300 μm とするのが、耐摩耗性とクラック耐性を両立するために望ましい条件と考えられる。今回使用したメッシュの開口率は 40~50% であり、メッシュマスクを使用しない全面照射に比較し、半分程度の照射面積になっている。メッシュマスクを使用する限り、メッシュの格子部分がレーザーの照射を妨げるため、格子部の狭いメッシュを使用することで、耐摩耗性向上の可能性を有する。しかし、図 2.17 に示したように、少なくとも 15~30 s のレーザー照射時間においては、メッシュの有無による ΔH に差異はなかった。ただし、メッシュマスクを使用したプロットが、全体的に ΔH が低い方向にシフトすれば、 $\Delta H_{1000} \leq 2\%$ を満たす照射時間の範囲が広がるため、実

用面で好ましいことである。

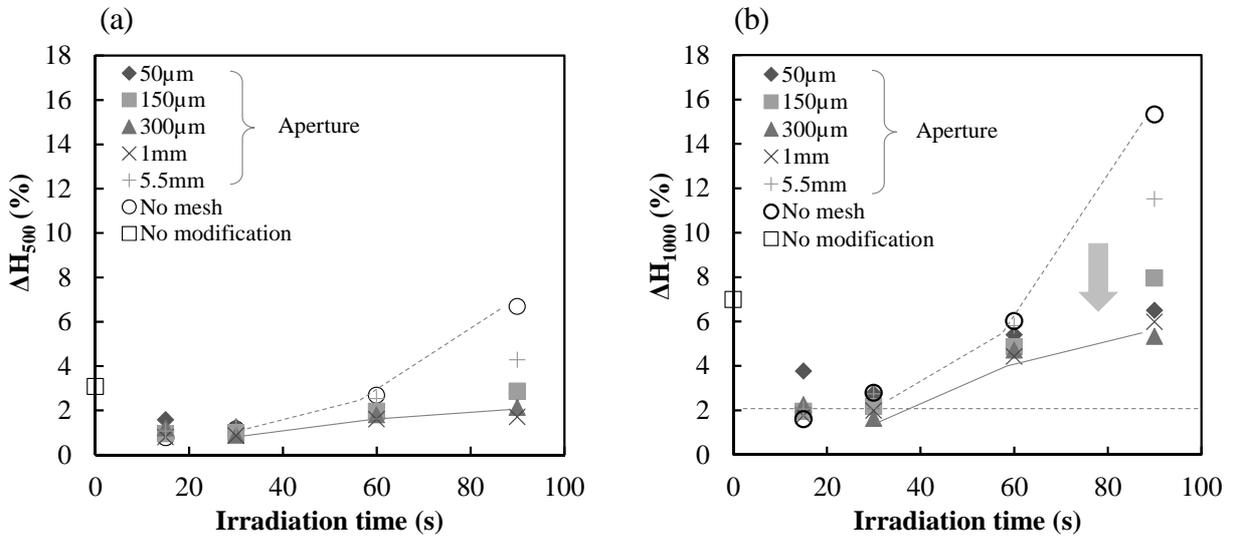


図 2.16 テーバー摩耗試験結果：

(a) 500 cycle における ΔH , (b) 1000 cycle における ΔH

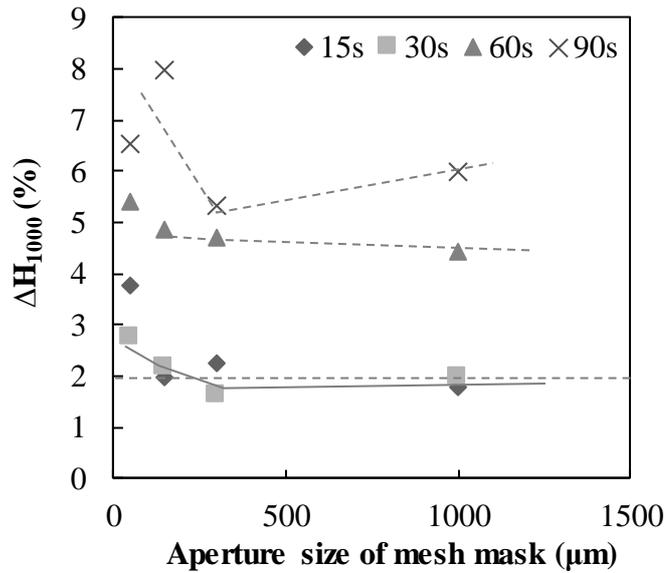


図 2.17 ΔH のメッシュマスク開口サイズ依存性

2.6 結言

波長 157 nm の F₂ レーザーを PC 上に形成したシリコン樹脂に照射し、シリコン樹脂表面を SiO₂ に光化学的に改質した。この改質された PC 表面の耐摩耗性は大きく改善され、車両認証に必要な $\Delta H_{1000} \leq 2\%$ を達成したが、SiO₂ 改質層の厚みを増すとクラックが生ずるという問題が明らかになった。これに対し、レーザー照射の際にメッシュマスクを使用することが、クラックの抑制に有効であることを見出した。そこで、2 種類のメッシュマスクを用い、レーザーのフルエンスや照射時間を変化させたときの SiO₂ 改質層の収縮や膜厚を測定し、クラックの様子を観察した。その結果、シリコン樹脂が SiO₂ に光化学的に改質される際に、SiO₂ とシリコン樹脂の密度比に相当する 15% 程度の収縮が発生することがわかった。そしてこの収縮は、レーザーの照射条件やメッシュマスクの種類に関わらず一定であった。また、SiO₂ 改質層に生ずる応力を計算した結果、膜厚の増加に伴い SiO₂ 改質層に内在する引張応力が増大し、これが SiO₂ の引張強度を超えたときに、クラックが生ずることを見出した。この結果より、メッシュマスクの開口サイズを $1.4 \times 1.4 \text{ mm}^2$ 未満とすることにより、クラックフリーの SiO₂ 改質層が得られることが示唆された。また、基板の反りの変化の測定結果から、150 μm の開口サイズのメッシュマスクを用いた場合に、メッシュマスクを使用しない場合に比較し、約 30 MPa の応力低減効果を見出した。さらに、メッシュマスクの種類を増やしてテーパー摩耗試験を行った。 $\Delta H_{1000} \leq 2\%$ の車両認証で求められる規格を満たすためには、メッシュマスクの開口サイズが 150~300 μm 、F₂ レーザーの照射時間を 15~30 s とすることが望ましいことを明らかにした。

第3章 ポリカーボネート上シリコン樹脂表面に形成された SiO₂ 改質層の耐熱性・耐候性の向上

3.1 序言

第2章において、F₂レーザーの照射時間を長くし SiO₂ 改質層の厚さを増加させたときに生ずるクラックは、改質層に内在する引張応力が SiO₂ の引張強度を超えた場合に生じ、メッシュマスクを用いてレーザー照射を行うことにより抑制できることを述べた。また耐摩耗性について、車両への適用に必要な $\Delta H_{1000} \leq 2\%$ を満たす改質条件を見出した。本手法を市販の自動車窓に用いる場合、耐熱性および耐候性について、車両認証規格、さらには自動車メーカーが求めるそれぞれの基準を満たさなければならない。すなわち、車両認証における耐熱性と耐候性の要求基準は、いわば最低限の基準である。具体的には、耐熱性は 80~100°C 程度、耐候性は屋外暴露で 2 年程度に相当する促進試験が課せられる^[65]。樹脂窓の開発を目指す研究では、これよりも厳しい試験条件が設定され検討されてきた^[66]。

本章では、前章で得たメッシュマスクを用いて改質した PC 窓材の耐熱性および耐候性について試験を行い、高い耐熱性・耐候性をもたせるための方法を調べた。それらを評価するために、100 および 120°C での耐熱性試験と、メタルハライドランプによる超促進耐候性試験 (SUV) を行った。そして、耐熱性試験により生ずるクラックの抑制方法として、スチールウールによるラビング処理の有効性を見出した。また、SUV において 672 h の長期間試験を実施し、上記ラビング処理の耐候性への影響を調べた。

3.2 実験方法

第2章の図 2.2 に示した実験方法により、PC 上のシリコン樹脂表面に SiO₂ 改質層を形成した。前章における応力計算の結果、クラックが生ずる臨界膜厚が 1.3 μm となるメッシュマスクの開口サイズは 1.4 mm と想定されたので、ここで使用するメッシュマスクの開口サイズは、1.4 mm に対し余裕をもって最大 1 mm とし、その他 3 種類のメッシュマスク (50, 150, 300 μm) も用いた。比較のため、メッシュマスクを使用しない実験も行った。F₂ レーザーの照射時間は、15, 30, 60, 90 および 120 s とした。これは、前章において、耐摩耗性をもたせるための最適なメッシュサイズが 150~300 μm 付近であること、およびレーザー照射時間 90 s における SiO₂ 改質層の厚さはすでに 1 μm を超えており、これ以上長くレーザーを照射

しても、照射時間の増加に対して膜厚増加が緩慢になるため、実用上非効率になると考えたためである。また、 F_2 レーザーの単一パルスのフルエンスは 10 mJ/cm^2 、パルス繰り返し周波数は 10 Hz 一定とした。

図 3.1 に試料表面でのレーザー照射領域と照射時間を示す。試料は PC 上にプライマーおよびシリコン樹脂をディップコーティングにより形成したもので、構成は図 2.2 に示したものと同一である。ただし、試料の大きさは $50 \times 50 \text{ mm}^2$ で、この中にレーザー照射条件を変えた 9 か所の照射エリアを設けた。個々の照射エリアの大きさは $10 \times 10 \text{ mm}^2$ である。これを X-Y ステージのステップ移動により作製した。X-Y ステージを照射エリア上で所定の時間 (15~120 s) 停止することで、 F_2 レーザーの各照射時間を得た。そして、 F_2 レーザー照射の後に、後に述べるスチールロールによるラビング処理を試料全面に行った。その後、試料を熱風式乾燥炉 (タバイエスペック, RCOF-2230) 中に設置して耐熱性試験を行った。試験条件は、 100°C 3 h、および 120°C 3 h とした。

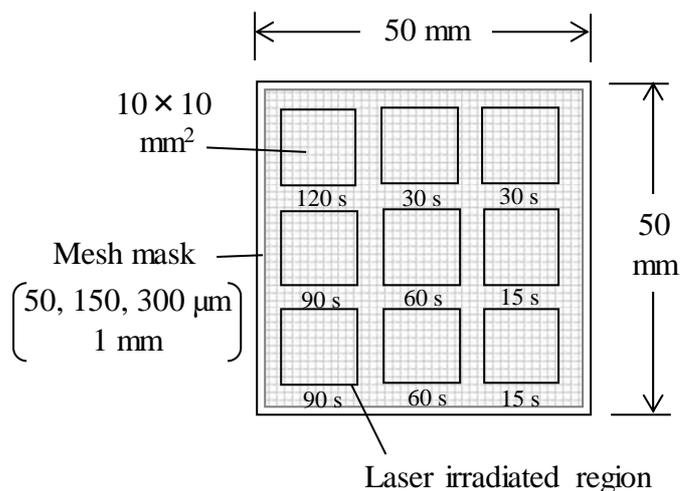


図 3.1 試料表面でのレーザー照射領域と照射時間

3.3 SiO_2 改質層の耐熱性試験

3.3.1 耐熱性試験の結果

図 3.2 に、 F_2 レーザー照射を行った際の、 SiO_2 改質層の収縮および膜厚のレーザー照射時間依存性を示す。収縮および膜厚は、ともにほぼ同じ曲線上にプロットでき、メッシュマスクの種類に依存性はないことが明らかである。そして、レーザー照射時間の増加とともに、改質層の膜厚の増加は徐々に緩やかになっている様子が認められる。メッシュマスクを用いて形成した SiO_2 改質層の全てのレーザ

一照射時間において、クラックの発生は認められなかった。ただし、メッシュマスクを使用しない場合に、60 s 以上の照射時間においてクラックが認められた。図 3.3(a)~(d)に耐熱性試験後の試料表面の光学顕微鏡写真を示す。100°C、120°C いずれの試験温度においても、メッシュマスクの種類やレーザー照射時間に関わらず、すべての試料にクラックが発生した。F₂ レーザーの照射時間が 15 s の短い場合においてもクラックが認められたが、このときのクラックはレーザー照射領域とともに未照射領域にも認められた。これに対し、レーザー照射時間が 90s の図 3.3(d)においては、主にレーザー照射部を取り囲むようにクラックが生じた。すなわち、SiO₂ 改質層にはクラックはあまり認められず、主に改質部と未改質部の境界に沿ってクラックが生じた。メッシュマスクの開口サイズが 1 mm のような大きな改質領域では、改質部内にもクラックが生じている。このような改質領域を取り囲むようなパターンを描くクラックの生じ方は、レーザー照射時間が長いほど顕著に認められた。以上の結果から、改質領域と未改質領域の界面は、加熱時の熱応力に弱いと考えられる。また、SiO₂ の引張強度 48 MPa^[59]に対し、シリコーン樹脂の引張強度は 10 MPa 程度^[67]と SiO₂ に対し小さな値であることも、クラックのパターンに影響しているものと思われる。以上のように、耐熱性試験においては、膜厚増加時に生ずるクラックとは異なる様相のクラックが認められた。

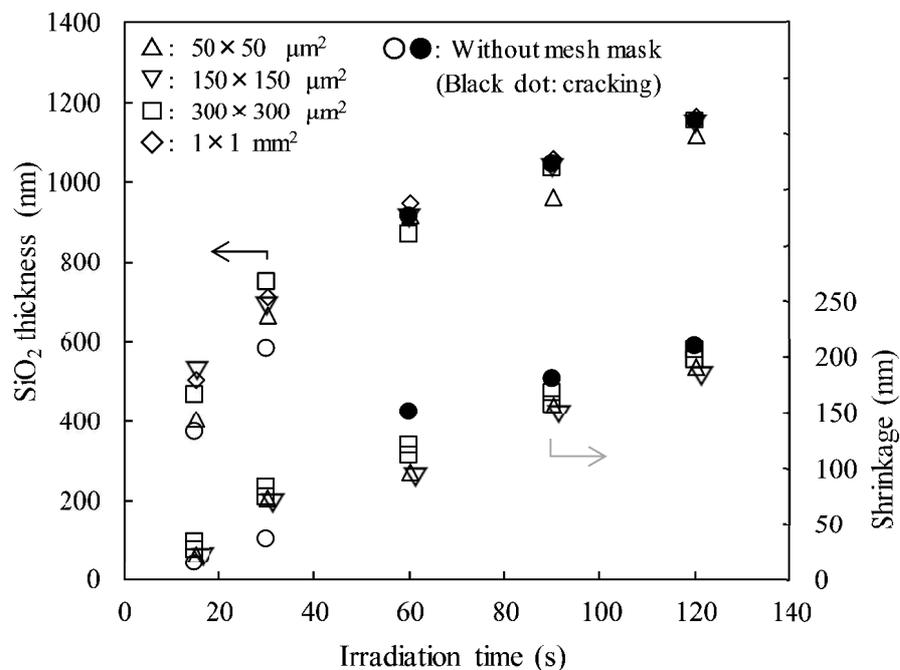


図 3.2 F₂ レーザー照射における SiO₂ 改質層の収縮および膜厚のレーザー照射時間依存性

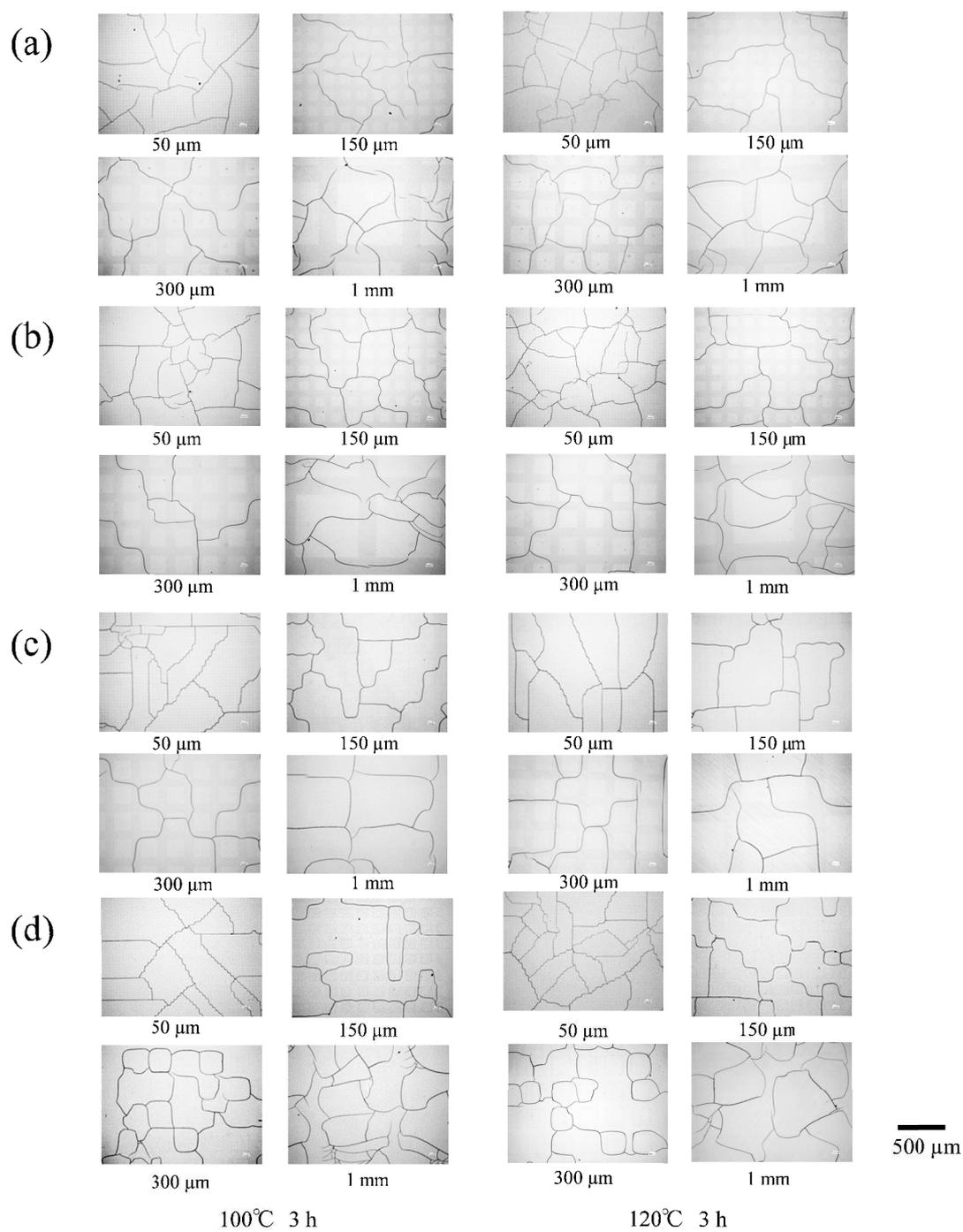


図 3.3 耐熱性試験後の試料表面の光学顕微鏡写真：
 F₂ レーザー照射時間 (a) 15 s, (b) 30 s, (c) 60 s, (d) 90 s

3.3.2 クラック発生メカニズム

第 2 章で述べたように、 SiO_2 改質層の膜厚増加によって生ずるクラックは、メッシュマスクの使用により抑制できた。これは、メッシュマスクの使用により内部応力の増大が抑制できたためと考えられる。一方、加熱時には SiO_2 改質層の厚みやレーザー照射時間に関わらずクラックが生じた。これは、温度が高くなることにより別の応力が生じ、これによりクラックが生じたのではないかと考えられる。そこで、クラック周辺の起伏の状態をレーザー顕微鏡（オリンパス、OLS4000）により観察した。図 3.4(a)~(d)にその結果を示す。図 3.4(a)は試料表面の光学顕微鏡モードでの写真で、白くぼやけた領域がレーザー照射部（ SiO_2 改質層）である。このレーザー照射部と、隣のレーザー照射部との間、すなわち未改質のシリコン樹脂領域にクラックが生じ、そのクラックは別のレーザー照射部の内部に達している。図中の a-a'および b-b'ラインに沿った起伏プロファイルが、図 3.4(b)および図 3.4(c)である。どちらのクラックも、クラックを頂部とした隆起形状を示しており、他に生じた複数のクラックにおいても同様の形状を有していることが認められた。このようなレーザー照射部において発生したクラックは、いずれも $1\ \mu\text{m}$ 以上の深さであり、 SiO_2 改質層を貫いていることが明らかとなった。図 3.4(d)は、同じ観察領域の三次元表示画像である。レーザー照射領域が収縮により凹み、クラックを頂部として隆起している様子が俯瞰的に確認できる。図 3.5 は、レーザー照射領域に生じた同一試料上の複数のクラックについて、その深さを測定した結果である。いずれのクラックも数 μm 以上の深さを有しており、一旦クラックが発生すると、そのまま SiO_2 改質層を貫き、プライマー層あるいは PC 基板にまで到達したものと考えられる。

以上の知見を基に、図 3.6(a)~(d)にクラックの発生メカニズムをまとめた。メッシュマスクを介して F_2 レーザーがシリコン樹脂に照射されると、 SiO_2 に改質され、レーザーの照射時間とともに SiO_2 の膜厚は増加する。このときの改質反応に伴う収縮により、 SiO_2 改質層には引張応力が生ずる。これにより、 SiO_2 改質層は図 3.6(a)に示すように U 字状に湾曲する。この引張応力は、改質層底部のシリコン樹脂との界面に、より強く生ずる。図 3.6(a)'は、シリコンゴム表面に F_2 レーザーを照射し SiO_2 改質層を形成した時の形状を撮影した写真である。シリコンゴムは弾性率が低く柔らかいため実際に U 字状に湾曲するが、シリコン樹脂の場合は、シリコン樹脂や PC の剛性がゴムに比較し高いために、 SiO_2 改質層は、図 3.6(b)に示すように平面に矯正される。この状態では、最表面に強い引張応力が

生ずることとなる。また、表面に近い改質部と未改質部の境界にも強い引張応力が生ずる。この状態で、表面にわずかなスクラッチや荷重が加わり、また、加熱によるシリコン樹脂やPCの熱膨張が起これると、図3.6(c)に示すように、 SiO_2 改質層の表面にはマイクロクラックが生ずるようになる。また改質部と未改質部の界面上部にもマイクロクラックが生じやすい状態となる。一旦生じたマイクロクラックは、常に生じている引張応力や加熱時の熱膨張により、図3.6(d)に示すように SiO_2 改質層を貫き、クラック周辺の応力が解放される。この応力開放により、クラックを頂部とする隆起が起これると考えられる。

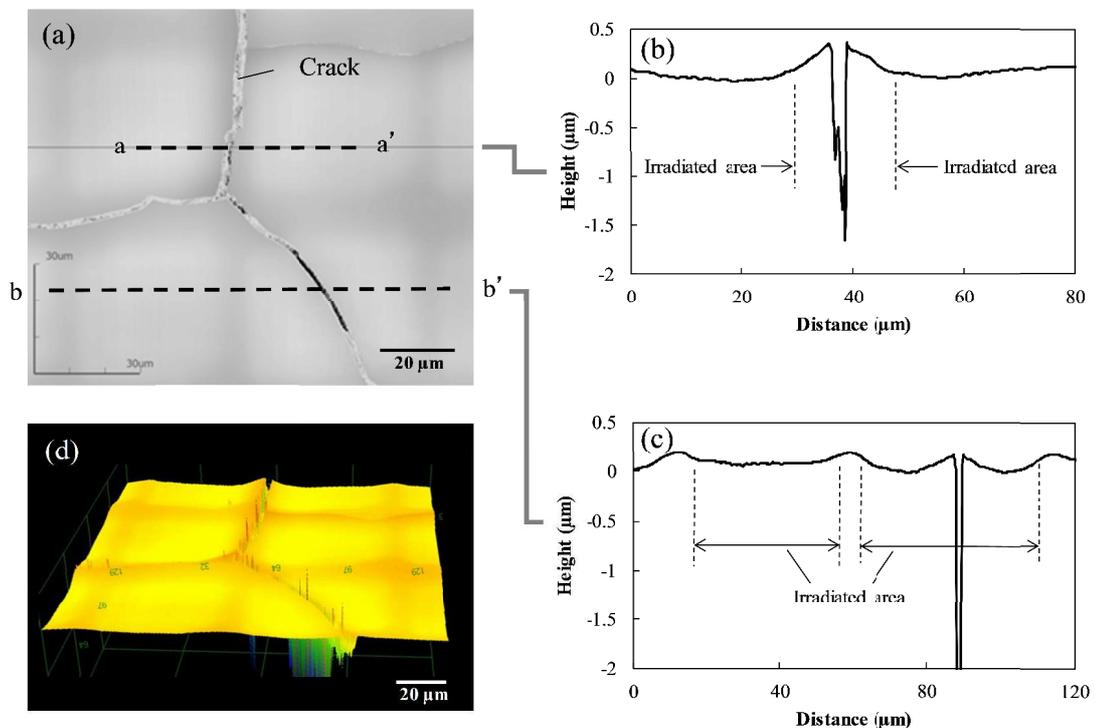


図3.4 レーザー顕微鏡によるクラック周辺の起伏観察：

(a) 試料表面の光学顕微鏡モードでの写真, (b) a-a'ラインに沿った起伏プロファイル, (c) b-b'ラインに沿った起伏プロファイル, (d) 同一観察領域の三次元画像

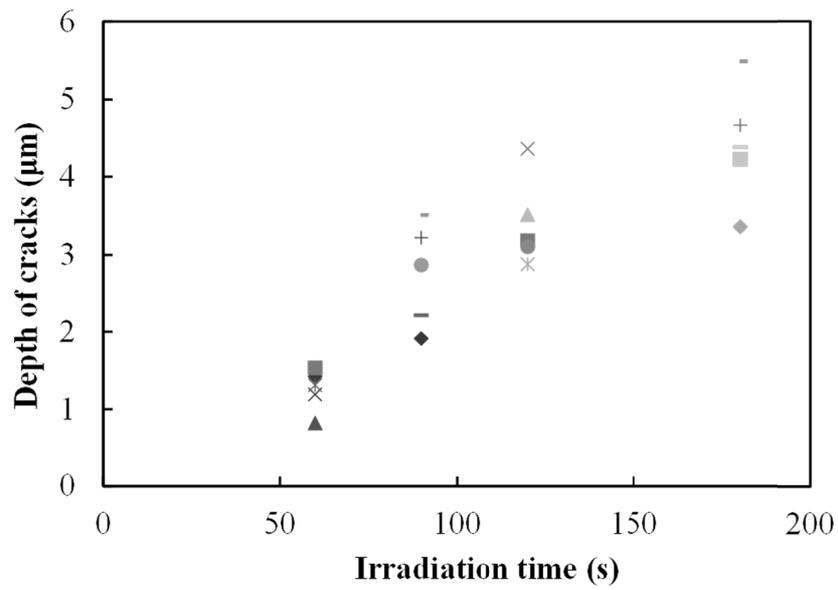


図 3.5 同一試料上の複数のクラックの深さ測定結果

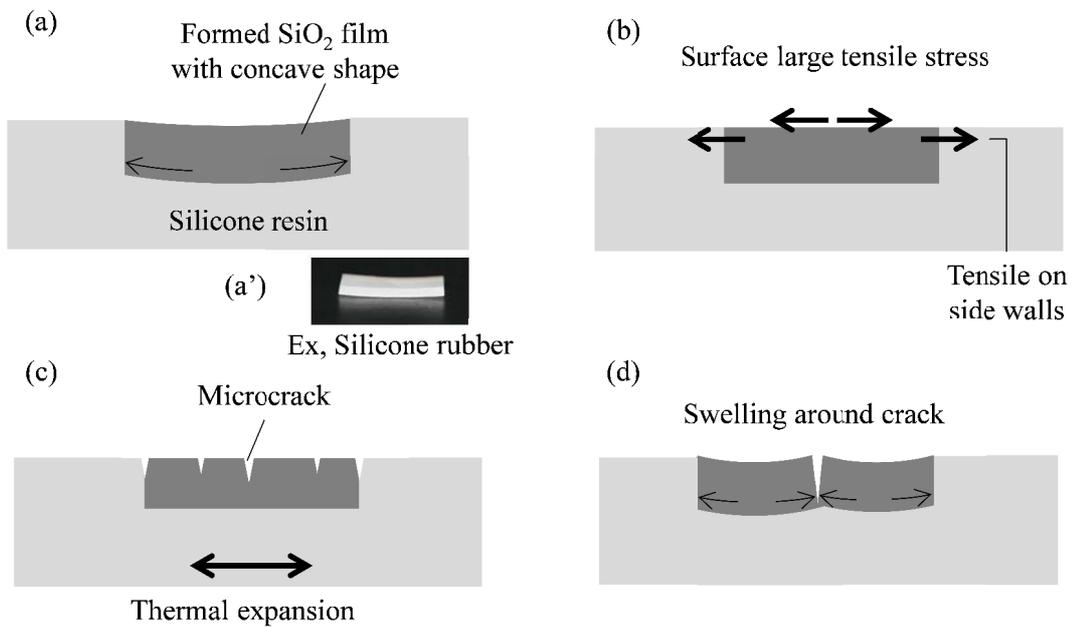


図 3.6 クラックの発生メカニズム：

(a) F₂ レーザー照射後の断面形状, (a') F₂ レーザーを照射したシリコーンゴムの写真, (b) 平面に矯正時の最表面の引張応力, (c) マイクロクラックの生成, (d) クラックの成長と表面の隆起

3.3.3 耐熱性試験におけるクラック抑制方法

表 3.1 にハードコート各層を構成する材料の線膨張率を示す。シリコン樹脂の線膨張率は約 $30 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ ^[68]で、アクリル樹脂や PC の $70 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ ^[69]と、それほど差異のない数値である。これに対し、 SiO_2 は $0.5 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ で^[69]あり、その値は 2 桁小さい。PC、アクリル樹脂層およびシリコン樹脂層は、温度変化に対して、共に同程度の伸縮が起こるため、それぞれの界面に生ずる熱応力はわずかであると考えられる。一方、 SiO_2 改質層とシリコン樹脂層の界面には、より大きな熱応力が生ずると考えられる。特に耐熱性試験の際には、この 2 桁異なる線膨張率の差が、クラックの発生原因になる。そこで、シリコン樹脂上に SiO_2 改質層が形成されたとき、温度上昇によるこれら層構造の反りと界面に生ずる熱応力を計算した。表 3.1 に示したように、シリコン樹脂、アクリル樹脂、PC は同じオーダーの線膨張率を有しており、計算を容易にするため、PC 上に SiO_2 が形成された 2 層構造を仮定した。以下に、計算式^[70,71]を示す。

$$\frac{1}{R} = \frac{L^2(\alpha_1 - \alpha_2)T}{h} \frac{6E_1E_2}{(E_1 + E_2)^2 + 12E_1E_2} \quad (3.1)$$

ここで、 R は曲率半径、 α_1 と α_2 は PC および SiO_2 の線膨張率、 E_1 、 E_2 は PC と SiO_2 の弾性係数、 T は温度変化、 h は膜の厚さである。 α_1 と α_2 に、各々 5×10^{-7} 、 3×10^{-5} 、 E_1 、 E_2 にはそれぞれ 71 GPa、10 GPa、 T は室温 20°C としたときの温度変化で $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、 L は改質層の 1 辺の長さ $50 \text{ }\mu\text{m}$ 、 h は SiO_2 改質層の厚さ $1 \text{ }\mu\text{m}$ とし、 R を求めた。さらに、これを式(2.13)に代入し応力を求めた。PC のポアソン比 ν_s は 0.39 とした。

図 3.7 に温度と引張応力の関係についての計算結果を示す。温度が高くなるに従い、熱応力すなわち加熱に起因する内部応力が直線的に増大する。実際の SiO_2 改質層の場合は、基板の剛性により平面に矯正されるため、この応力は最表面に生ずると考えられる。耐熱性試験において生ずるクラックを抑制するためには、図 3.6(b)に示した最表面に生ずる引張応力を低減することが重要であると考えられる。そこで、 SiO_2 のような低い線膨張率であっても最表面に何らかのテクスチャ構造を作製することにより、加熱環境下においてより大きく膨張させ、最表面の応力を緩和できるものと考えた。

表 3.1 ハードコートの各層を構成する材料の線膨張率

Material	linear expansion coefficient (ppm/°C)
PC	67.5
Acrylic resin	71.5
Silicone resin	32.1
SiO ₂ (synthetic silica)	0.55

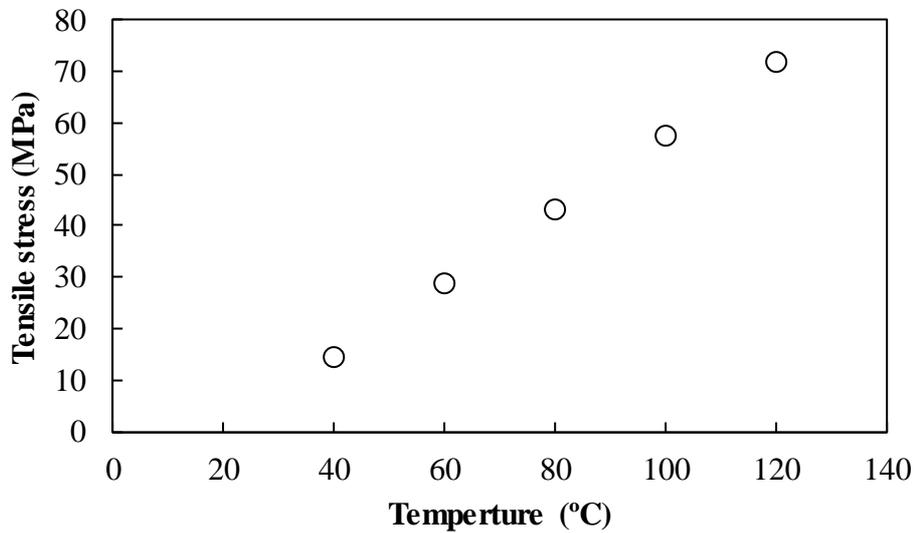


図 3.7 温度と引張応力の関係についての計算結果

3.4 改質表面の応力緩和および耐熱性向上

3.4.1 ラビング処理によるクラック抑制

図 3.8 に、SiO₂ 改質層の最表面を長くした模式的な形状を示す。表面に形成するテクスチャ構造は、凹凸が深くピッチが短いほど表面を長くでき、応力緩和に効果的と期待されるが、凹凸の深さ、ピッチともに可視光波長の 1/2 を超えるとヘイズが増大し、可視光透過率に影響するようになる。したがって、概ね深さとピッ

チが 200 nm 以下となるようなテクスチャ構造が得られるよう作製する必要がある。そこで、このような形状を簡便に作る方法として、スチールウールを用いたラビング処理法を検討した。図 3.9 に、スチールウールを用いたラビング処理法を示す。3.1 節で示した、大きさ $50 \times 50 \text{ mm}^2$ の試料を電子天秤(A&D, FG-30 KBM)上に固定し、その後約 10 g のスチールウール(日本スチールウール, スーパーファイン#0000)を試料と同程度の大きさに広げて置いた。この上から荷重をかけながらスチールウールを左右に動かし 300 往復させた。このとき、電子天秤の読みが所定の値になるよう一定の荷重をかけた。荷重は 0 N/cm^2 (ラビング処理なし), 0.1, 0.5, 1 および 2 N/cm^2 とした。以上のラビング処理後に、 100°C または 120°C 3 h の耐熱性試験を行った。比較のため、ラビング処理を F_2 レーザー照射前に行う場合についても実験した。

図 3.10(a)~(e)に F_2 レーザー照射後にラビング処理を行った場合の、耐熱性試験後の試料表面の光学顕微鏡写真を示す。レーザー照射時間は、15 s (図 3.1(a)), 30 s (図 3.1(b)), 60 s (図 3.1(c)), 90 s (図 3.1(d)), 120 s (図 3.1(e)) である。また、メッシュマスクは $50 \mu\text{m}$ と $150 \mu\text{m}$ で、比較のためメッシュマスクを使用しない場合およびラビング処理を行わなかったときの結果を併せて示す。ラビング処理を行わない試料には、耐熱性試験の温度に関わらずクラックが認められたが、ラビング処理を施した試料では、 100°C , 120°C いずれの耐熱性試験においてもクラックの発生が抑制された。この傾向は、レーザー照射時間が変化しても同じであった。また、メッシュマスクの開口サイズが異なる場合においても、同様の効果が認められた。図 3.11 に、大きさ $50 \times 50 \text{ mm}^2$ の試料表面全体に F_2 レーザーを照射した場合のクラック抑制効果について示す。メッシュマスクを使用せずに、30 s のレーザー照射を行った後に、荷重 1 N/cm^2 にて表面全体にスチールウールラビング処理を行った場合と、ラビング処理を行わなかった場合の比較である。メッシュマスクを使用せずとも、比較的広い面積にてラビング処理の効果が認められた。

表 3.2 にラビング処理によるクラック抑制効果をまとめた。メッシュマスクの開口サイズが $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ と $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ のときの結果を記載している。また、比較のため、メッシュマスクを使用しない場合の結果も示した。メッシュの開口サイズが大きいほど、あるいはレーザー照射時間が長いほど、より強い荷重をかけてラビング処理を行う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。ここで、 2 N/cm^2 よりも大きな荷重でラビング処理を行うと、微細な傷が生じやすいことがわかった。図 3.12 にラビング処理により生ずる傷の様子を示す。このときの

メッシュサイズは $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ である。図 3.12(a)は改質領域の傷の様子を示した写真で、図 3.12 (b)はレーザー照射部と未照射部の境界部分を拡大した顕微鏡写真である。レーザー照射時間が短い 15 s や 30 s では、 2 N/cm^2 の荷重でラビング処理により傷が生じている。すなわち、 SiO_2 改質層の膜厚が薄い場合は、ラビング処理により傷が生じやすいことが明らかである。また、図 3.12(b)に示すように、ラビング処理により未改質のシリコーン樹脂領域に傷が生じている。この傷は、光学的なヘイズの増大をもたらす懸念があるため、メッシュマスクの格子部分は極力狭くすることが望ましいものと考えられる。図 3.13 に F_2 レーザー照射前にラビング処理を行った場合の、耐熱性試験後の試料表面の光学顕微鏡写真を示す。レーザー照射時間 30 および 90 s、メッシュマスクの開口サイズ 50×50 および $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ で、ラビング処理の荷重は 1 N/cm^2 、耐熱性試験が 100°C 、3 h のときの結果である。レーザー照射時間、メッシュマスクの開口サイズに関わらず、耐熱性試験後にクラックが認められた。このクラックは改質部と未改質部に関係なく無数に発生した。以上の結果から、スチールウールラビング処理を F_2 レーザー照射の後に行うことにより、耐熱性試験時のクラック発生を抑制できることが明らかとなった。

図 3.14(a)~(c)に原子間力顕微鏡 (atomic force microscope; AFM, Digital Instruments, Nanoscope III) による試料表面の観察像を示す。図 3.14(a)は、未照射のシリコーン樹脂表面であり、図 3.14 (b) は、 F_2 レーザーを 30 s 照射後の改質表面である。図 3.14 (c)は、(b)にスチールウールラビング処理を 1 N/cm^2 の荷重にて行った表面である。また、図 3.14 (a') (b') (c')は、図 3.14 (a) (b) (c)中の枠内の拡大像である。さらに、表面のラフネスの最大高さ (R_{max}) およびヘイズ (Haze) を併せて示した。シリコーン樹脂表面は、 R_{max} が 2 nm 程度で良好な平坦性を有し、ヘイズ 0.02%と極めて低い値を示した。レーザー照射後は、細かな凹凸が生じ R_{max} は 6 nm 程度に増加した。そして、ヘイズは若干増加するものの 0.12%と低い値を示した。これに対し、ラビング処理後の R_{max} は 50 nm と一桁増加した。表面には一次元的なテクスチャ構造が生じており、スチールウールの擦れにより形成したものである。このときのヘイズは 0.13%であり、その上昇はほとんど認められなかった。一般にヘイズが 1%を超えると、目視でわずかに白濁が認められるようになる。したがって、ラビング処理後のヘイズ 0.13%は、十分実用化できる値と判断できる。なお、図 3.14(c')に示すように、ラビング処理により形成されたテクスチャ表面には数 nm 程度の細かな凹凸も存在し、ラビング処理後の表面は複合的な表面形態を有してい

ることが明らかとなった。表 3.3 にスチールウールラビング処理時の荷重と R_{\max} およびヘイズの関係を示す。荷重が 0.5 N/cm^2 では、ラビング処理を行わない場合と差異は認められないが、 1 N/cm^2 を超えると R_{\max} は顕著に増加した。また、 2 N/cm^2 では R_{\max} が 100 nm を超え、さらに荷重を増すと R_{\max} は 150 nm に達し、ヘイズが 1% を超えるものと考えられる。したがって、窓材として実用化できる値を保持するためには、ラビング処理時の荷重を 2 N/cm^2 以下にする必要があると結論できる。

ここで、ラビング処理の方向を、これまでの単一方向から直交方向に変えた場合のクラック抑制効果を調べた。図 3.15 にその結果を示す。図 3.15(a)は、メッシュマスクを使用せずに F_2 レーザーにより改質した表面に、直交方向に 0.5 N/cm^2 の荷重で各々 150 往復のスチールウールラビング処理を行い、 120°C 3 h の耐熱性試験を行った表面の顕微鏡観察結果である。また、図 3.15(b)は比較のために一方向に 300 往復ラビング処理を行った試料で、その他の条件は(a)と同一である。直交方向にラビング処理を行った試料では、レーザー照射時間が 30 s 以下の場合、クラックが顕著に抑制されている様子が確認された。これに対し一方向にラビング処理を行った試料においては、レーザー照射時間が短い場合に若干クラックの発生密度が減少したが、完全には抑制できなかった。以上の結果より、直交方向にラビング処理を行うことにより、クラックの抑制効果を高めることができた。これは、ラビング処理により生ずる直交方向の二次元的なテクスチャ構造が、加熱時に両方向に伸びることにより、両方向に生ずる熱応力が緩和された結果と考えられる。図 3.16 は、図 3.15 の結果において、レーザー照射時間が 30 s の試料表面に生じたクラックを拡大した写真である。図 3.16(a)は直交方向にラビング処理を行った試料で、図 3.16 (b)は一方向（写真の横方向）にラビング処理を行った試料である。(a)はクラックの密度が両方向ともに低いのに対し、(b)においては写真の縦方向のクラックはいずれも短く明瞭ではなく、横方向には明瞭で長いクラックが認められる。縦横双方にラビングを行うと両方向にクラック抑制効果が発現し、結果的にクラックの発生密度が低下するが、横方向にのみラビング処理を行うとラビング処理の方向に直交する縦方向のクラックは抑制され、あるいはクラックが生じても長く成長せず短く抑えられたものと考えられる。

図 3.17 にスチールウールの走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope; SEM) による観察像を示す。この図に示すように、スチールウールは径が数 μm ~ $100 \mu\text{m}$ 程度（公称 $12 \mu\text{m}$ ）で、断面が不定形の繊維であり、表面にサブミクロン~数 μm の微細な溝を有する。スチールウールは、ブロック状の鋼材を鋭利な刃物で切削

し^[72], 得られた細い繊維を集めたものである. スチールウールには, 切削刃の振動やびびりにより, 切削方向に対し直角の溝が生じており, 表面積が大きく研磨性に優れた表面が形成されている. ラビング処理により形成される一次元的なテクスチャ構造は, スチールウール表面の微細な溝と同程度の幅や深さになっている. SiO_2 の硬度は 8.6 GPa ^[73]であり, 鉄は 2 GPa ^[74]程度とされている. したがって, SiO_2 と鉄が接触しあっても, SiO_2 表面に傷が生ずることはないと考えられる. しかし, SiO_2 改質層にはスチールウール (鉄) のラビング処理により微小なテクスチャ構造が形成された. これは, SiO_2 改質層がシリコーン樹脂 (0.7 GPa), アクリル樹脂 (0.5 GPa), PC (0.3 GPa) の比較的硬度が低い基材上に形成され, また, SiO_2 改質層の厚さが最大でも $1 \mu\text{m}$ 程度と薄いため, ラビング処理時の荷重による SiO_2 改質層の機械的たわみが, 微小テクスチャ構造の形成に寄与したものと考えられる. また, 改質表面に生じた微小な凹凸 (R_{max} 約 6 nm) が, ラビング処理時の引っかかりを誘発し, テクスチャ構造形成に寄与したとも考えられる. このように, 微小テクスチャ構造の形成により, SiO_2 改質層表面の残留応力を解放したものと考えられる. なお, 硬度が約 7.7 GPa の合成石英ガラス基板 (信越石英, VIOSIL-SQ-3W525WR, 厚さ 0.5 mm)^[75]上にシリコーン樹脂を約 500 nm の厚さで直接塗布し, これに F_2 レーザーを 90 s 照射し, すべてのシリコーン樹脂を SiO_2 に改質した試料に, スチールウールラビング処理を 2 N/cm^2 の荷重にて行っても, このようなテクスチャ構造は形成できなかった.

ここで, スチールウールとの比較のため, SiO_2 改質層と同程度の硬度を有すると思われる石英ウールによるラビング処理を行った. 使用した石英ウールは直径が $2\sim 6 \mu\text{m}$ の, 図 3.18 に示すような形状の繊維であり, 滑らかで平坦な表面を有している. スチールウールの場合と同様の方法により, 2 N/cm^2 の荷重でラビング処理を行ったが, 接触面が滑りテクスチャ構造は形成できなかった. 耐熱性試験においても, ラビング処理を行わない場合と同様, クラックが発生した. また, 5 N/cm^2 程度の荷重にてラビング処理を行うと, 石英ウールが試料表面に直ちに引っかかり, SiO_2 改質層の表面に激しく傷が発生した. 以上のように, 石英ウールではスチールウールを用いたときのような有効なクラック抑制効果は得られなかった.

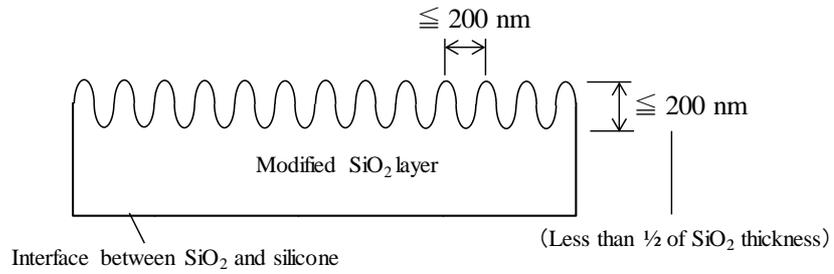


図 3.8 ラビング処理により SiO₂ 改質層の表面を長くしたときの模式的形状

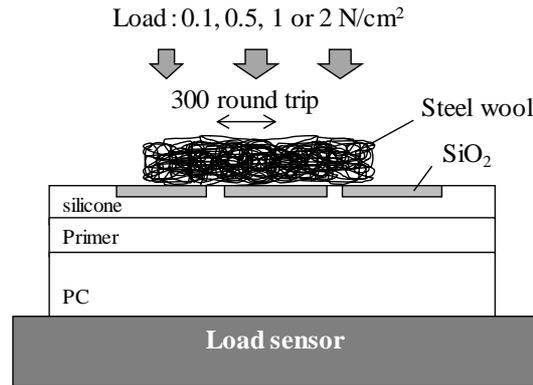


図 3.9 スチールウールを用いたラビング処理法

(a)

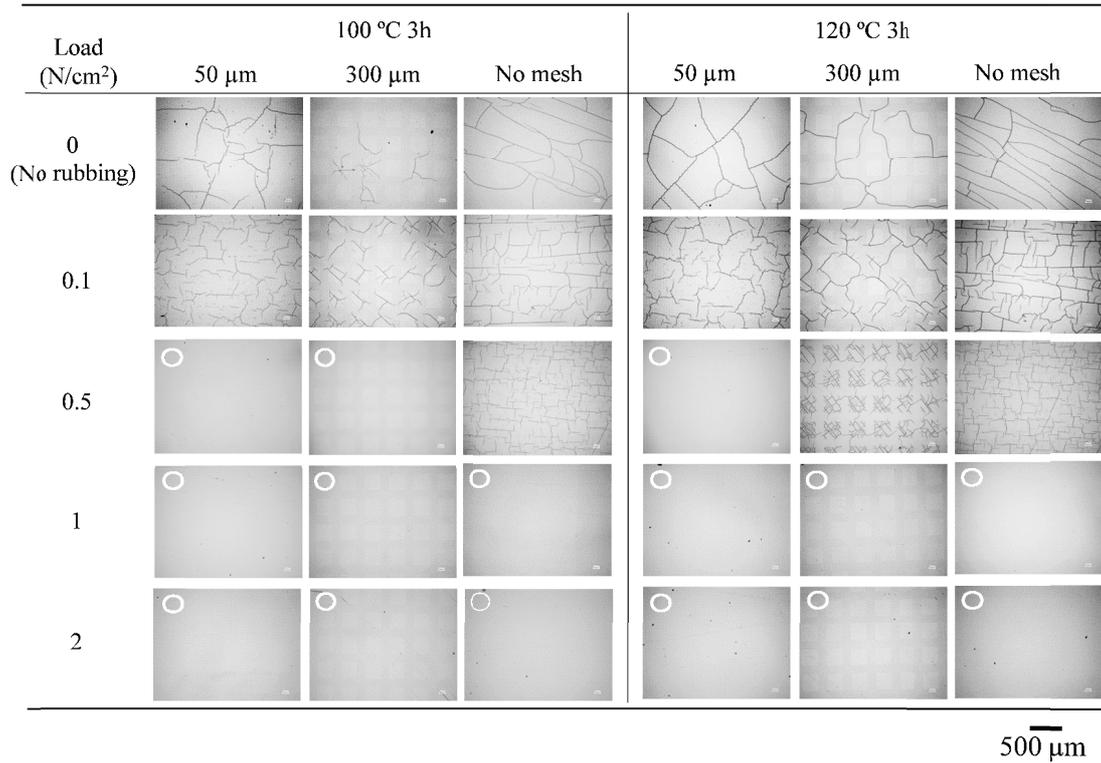
Load (N/cm ²)	100 °C 3h			120 °C 3h		
	50 μm	300 μm	No mesh	50 μm	300 μm	No mesh
0 (No rubbing)						
0.1						
0.5						
1						
2						

500 μm

図 3.10-1 F₂ レーザー照射後にラビング処理を行った場合の耐熱性試験後の試料表面の光学顕微鏡写真 (○はクラック発生のない条件) :

(a) 15 s

(b)



(c)

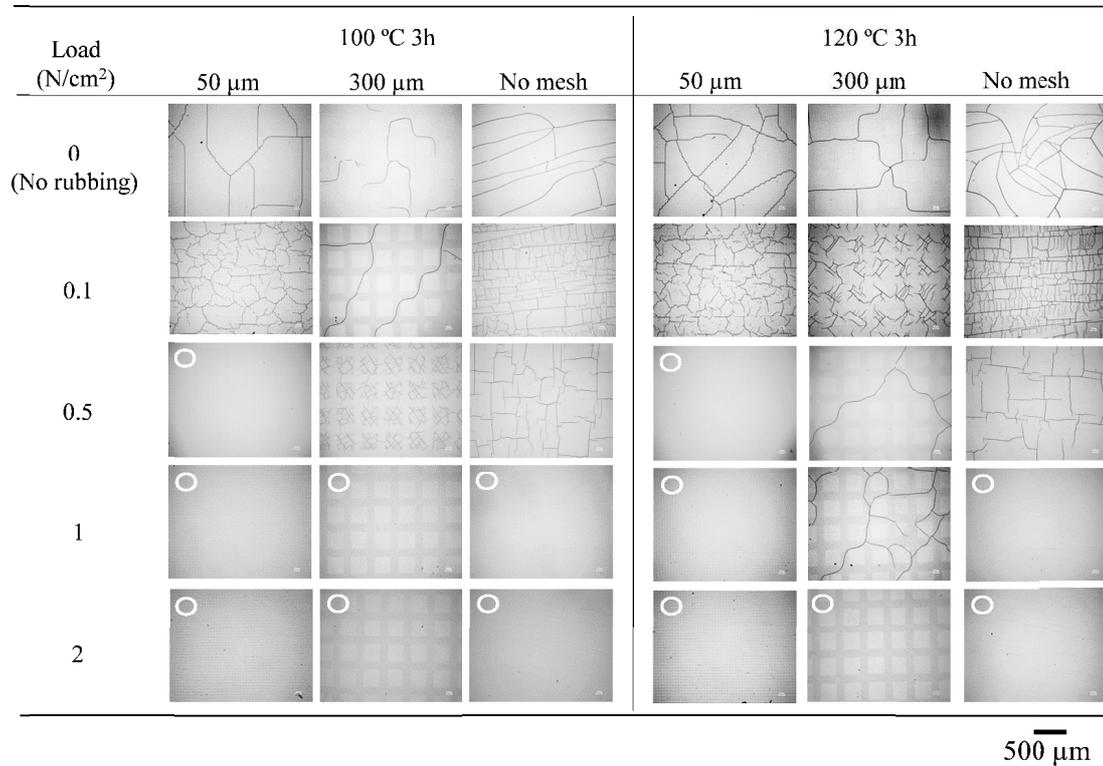
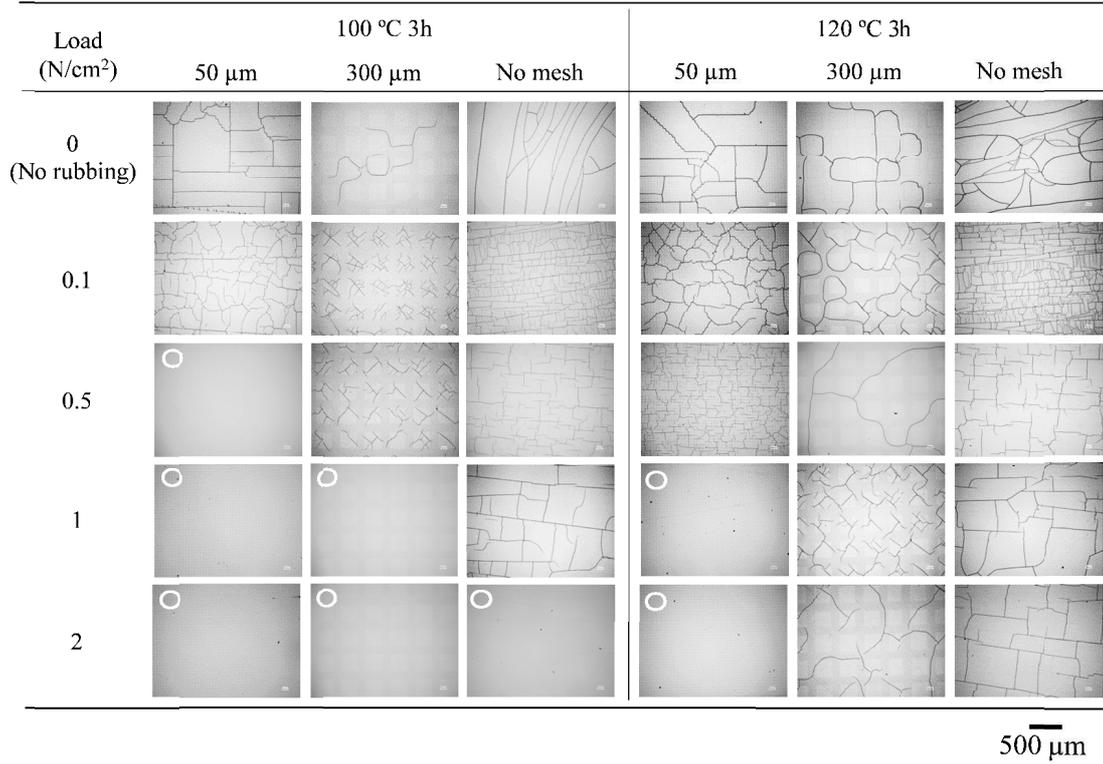


図 3.10-2 F₂ レーザー照射後にラビング処理を行った場合の耐熱性試験後の試料表面の光学顕微鏡写真 (○はクラック発生のない条件) :

(b) 30 s, (c) 60 s

(d)



(e)

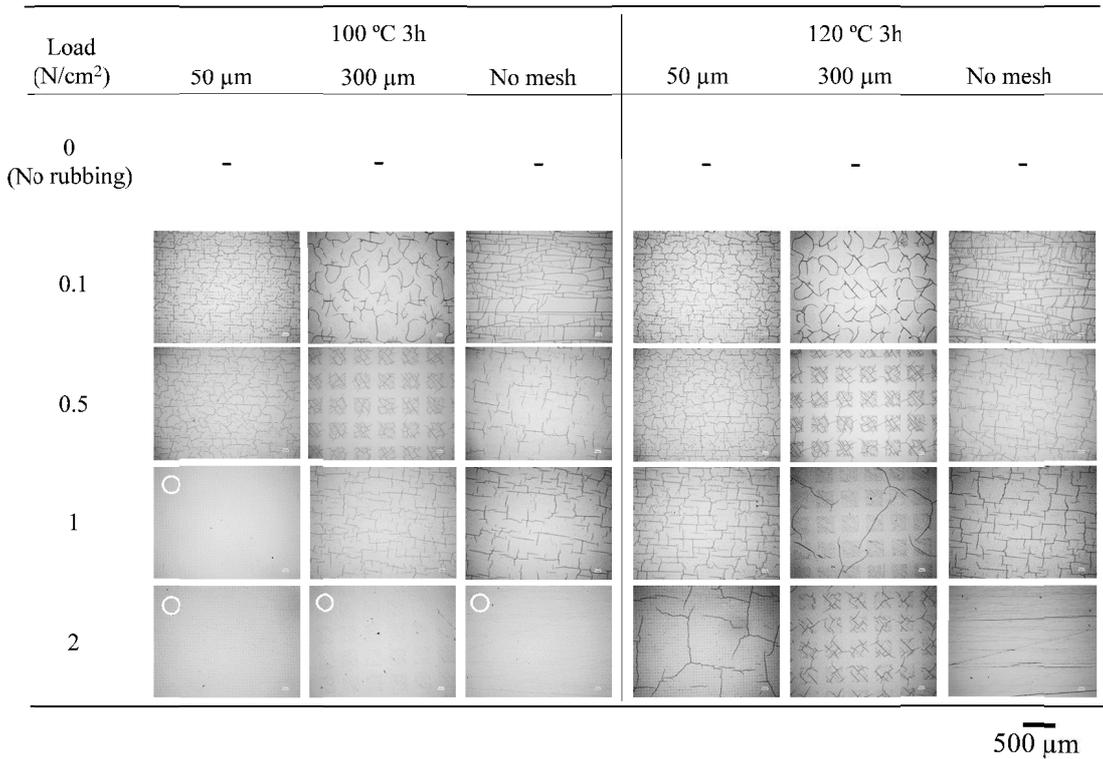


図 3.10-3 F₂ レーザー照射後にラビング処理を行った場合の耐熱性試験後の試料表面の光学顕微鏡写真 (○はクラック発生のない条件) :

(d) 90 s, (e) 120 s

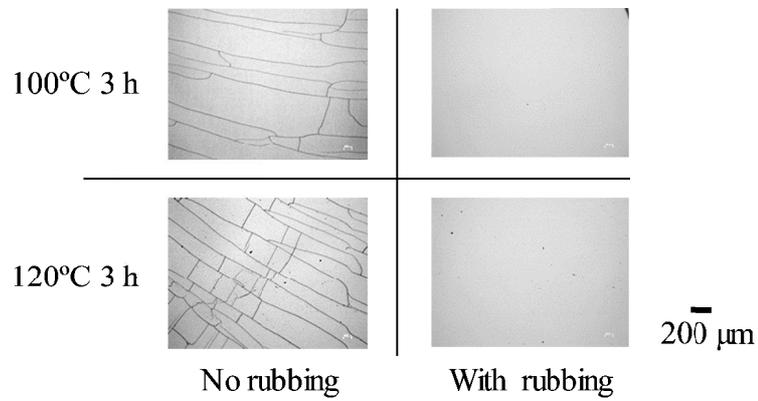


図 3.11 大きさ $50 \times 50 \text{ mm}^2$ の試料表面全体に F2 レーザーを照射した場合のクラック抑制効果

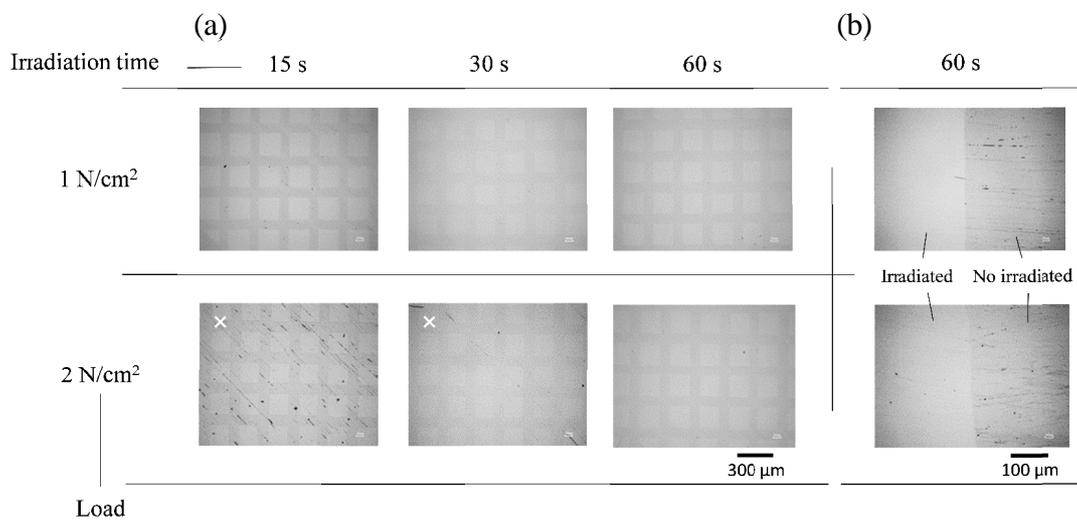


図 3.12 ラビング処理により生ずる傷の様子 (メッシュマスク $300 \mu\text{m}$) : (a) 改質領域に生ずる傷 (×印は傷が認められる条件) , (b) レーザー照射部と未照射部の境界部分の拡大写真

表 3.2 ラビング処理によるクラック抑制効果まとめ

(a) 照射時間 : 15 s SiO₂ 膜厚 : 370 nm

Load (N/cm ²)	100°C			120°C		
	50 μm	300 μm	No mesh	50 μm	300 μm	No mesh
0	○	○	○	×	×	×
0.1	○	○	○	○	×	×
0.5	○	○	○	○	×	×
1	○	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○	○

○ : クラックなし, × : クラック発生

(b) 照射時間 : 30 s SiO₂ 膜厚 : 620 nm

Load (N/cm ²)	100°C			120°C		
	50 μm	300 μm	No mesh	50 μm	300 μm	No mesh
0	×	×	×	×	×	×
0.1	×	×	×	×	×	×
0.5	○	○	×	○	×	×
1	○	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○	○

○ : クラックなし, × : クラック発生

(c) 照射時間 : 60 s SiO₂ 膜厚 : 910 nm

Load (N/cm ²)	100°C			120°C		
	50 μm	300 μm	No mesh	50 μm	300 μm	No mesh
0	×	×	×	×	×	×
0.1	×	×	×	×	×	×
0.5	○	×	×	○	×	×
1	○	○	○	○	×	○
2	○	○	○	○	○	○

○ : クラックなし, × : クラック発生

(d) 照射時間：90 s SiO₂膜厚：1040 nm

Load (N/cm ²)	100°C			120°C		
	50 μm	300 μm	No mesh	50 μm	300 μm	No mesh
0	×	×	×	×	×	×
0.1	×	×	×	×	×	×
0.5	○	×	×	×	×	×
1	○	○	×	○	×	×
2	○	○	○	○	×	×

○：クラックなし，×：クラック発生

(e) 照射時間：120 s SiO₂膜厚：1150 nm

Load (N/cm ²)	100°C			120°C		
	50 μm	300 μm	No mesh	50 μm	300 μm	No mesh
0	-	-	-	-	-	-
0.1	×	×	×	×	×	×
0.5	×	×	×	×	×	×
1	○	×	×	×	×	×
2	○	○	○	×	×	×

○：クラックなし，×：クラック発生，－：未確認

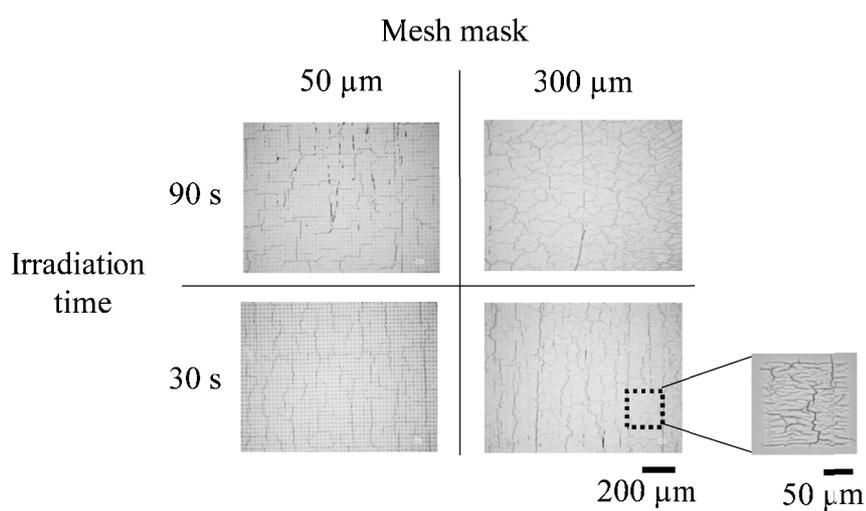


図 3.13 F₂ レーザー照射前にラビング処理を行った場合の耐熱性試験後の試料表面の光学顕微鏡写真

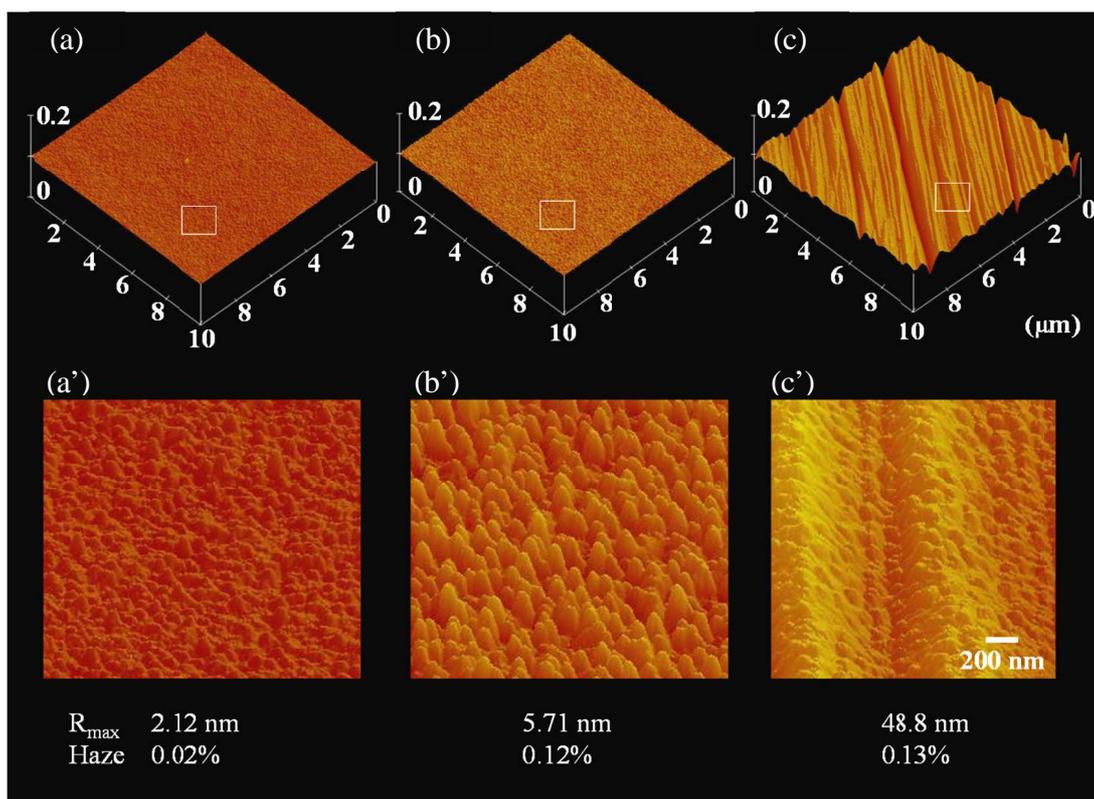


図 3.14 原子間力顕微鏡 (AFM) による試料表面の観察像：
 (a) 改質前のシリコン樹脂表面, (b) F_2 レーザーを 30 s 照射後の改質表面, (c) これにスチールウールラビング処理を 1 N/cm^2 の荷重にて行った表面, (a') (b') (c')は(a) (b) (c)中の枠内の拡大像

表 3.3 スチールウールラビング処理時の荷重と R_{\max} およびヘイズの関係

Load (N/cm^2)	R_{\max} (nm)	Haze (%)
0	12	0.12
0.5	13	0.10
1	49	0.13
2	103	0.38

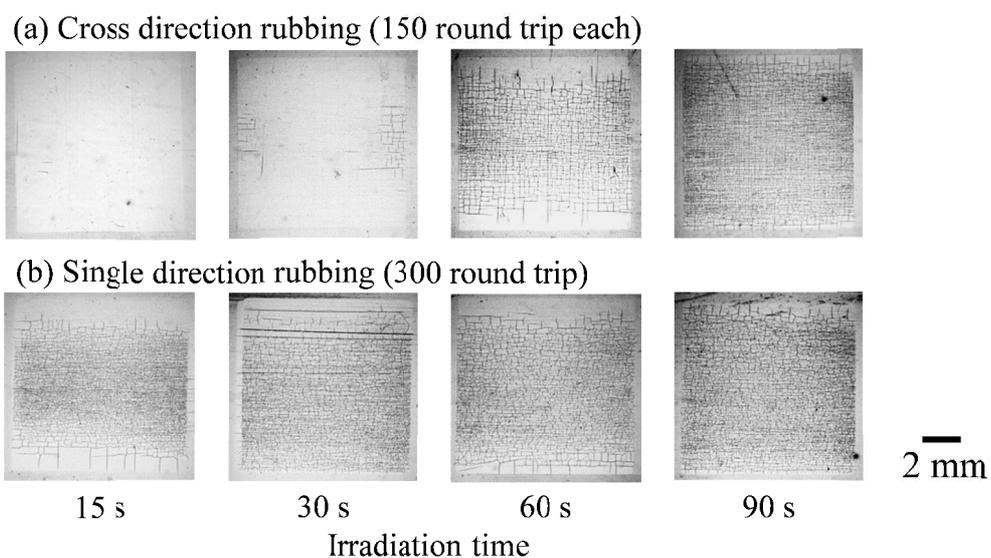


図 3.15 スチールウールラビング処理の方向によるクラック抑制効果(メッシュマスクなし, 荷重 0.5 N/cm^2 , 耐熱性試験 120°C , 3 h) :
 (a) 直交方向に各 150 往復, (b) 単一方向 (図中横方向) に 300 往復

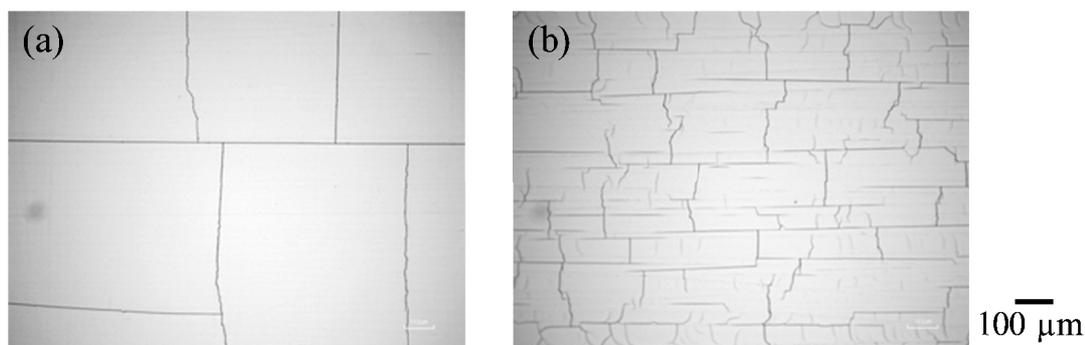


図 3.16 スチールウールラビングの方向によるクラックの状態比較
 (レーザー照射時間 30 s, メッシュマスクなし, 荷重 0.5 N/cm^2 , 耐熱性試験 120°C , 3 h) : (a) 直交方向に各 150 往復, (b) 単一方向 (図中横方向) に 300 往復

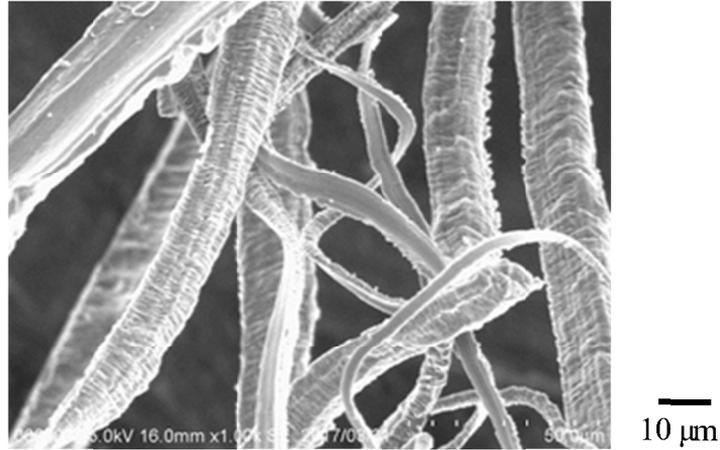


図 3.17 スチールウールの SEM 像

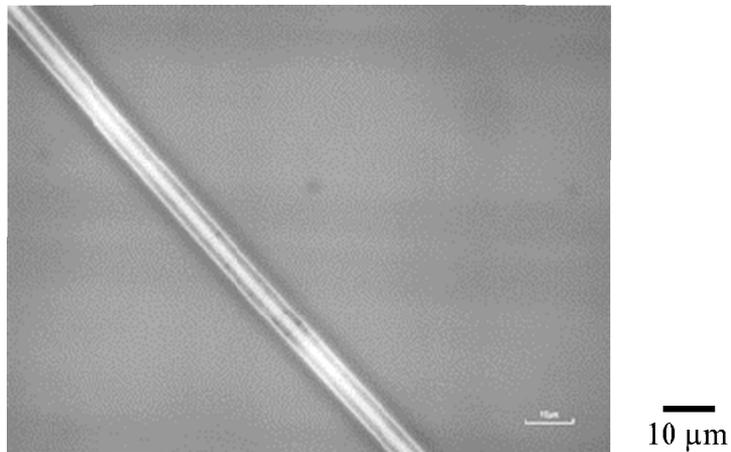


図 3.18 石英ウールの光学顕微鏡写真

3.4.2 サンドブラストおよびショットピーニング法

サンドブラストやショットピーニングは、いずれも粒子を高速で金属表面等の塑性変形材料表面に衝突させ、微細な凹凸構造を形成する方法であるが、サンドブラストとショットピーニングは、基本的にその目的が異なる。サンドブラストは、処理対象物表面の研磨を目的として使用され、研磨に適した不定形の粒子が用いられる。これにより金属表面の光沢を除去し深みのある表面を形成するような装飾目的で使用する場合や、固着物や酸化層の除去などクリーニングを目的として使用される場合がある。これに対しショットピーニングは、真球状の硬質粒

子を金属表面に衝突させ、打痕を形成する際に金属表面に圧縮応力を付与し強度を高めるために用いられる^[76,77]。これらの手法を、スチールウールラビング処理に代えて SiO₂ 改質層表面に適用することにより、表面に形成されたテクスチャ構造が耐熱性向上に寄与するのではないかと期待し、以下の実験を行った。サンドブラストには、メディアン径 (d50) が 30 μm のホワイトアルミナ粒子 (不二見研磨材工業, WA#400)、ショットピーニングには、直径約 50 μm の真球アルミナビーズ (不二機販, FHB-400) を用いた。サンドブラストおよびショットピーニング処理は、同一の装置 (不二製作所, SGK-3) を用いて行い、その際の空気圧は 0.05~0.5 MPa、処理時間は 10~30 s の間で調整した。なお、試料の改質部を一部紙テープにてマスキングし、同一試料内で各処理の有無が比較できるようにした。

図 3.19(a)~(c)に、サンドブラストおよびショットピーニング処理およびスチールウールラビング処理後の試料表面の光学顕微鏡写真と、レーザー顕微鏡で観察した表面プロファイルを示す。図 3.19(a)はサンドブラスト処理、図 3.19 (b)はショットピーニング処理、図 3.19 (c)は荷重 2 N/cm²におけるスチールウールラビング処理の結果である。サンドブラストおよびショットピーニング処理では、ヘイズは 2~40%の値となり、透明性が著しく損なわれた。空気圧を調整し、粒子の衝突速度を低下させると、衝突痕が生じなくなる条件が見出せたが、耐熱性試験下においてクラックを抑制することはできなかった。一方、ラビング処理を施した表面には、シリコン樹脂の SiO₂ への改質に伴う収縮により、メッシュマスクの開口部に対応した 0.2 μm ほどの凹みが認められる以外はほぼ平坦であった。図 3.20 に、サンドブラスト (図 3.20(a)) およびショットピーニング処理 (図 3.20(b))を施した試料の、100°C 3 h の耐熱性試験後の光学顕微鏡写真を示す。衝突痕を起点として、クラックが認められた。図 3.19 に示したように、粒子の衝突痕は、SiO₂ 改質層 (厚さ約 1 μm) を貫きシリコン樹脂に達するほど深く、衝突時に改質層が壊される際に孔の端部に強い歪が生じ、これが残留したものと考えられる。

以上のように、サンドブラストおよびショットピーニング処理は、クラック抑制のために有効ではないことが判明した。なお、いずれの方法においても、粒子の衝突速度が小さなきには、試料表面には全く衝突痕が生じないが、空気圧を増し衝突速度を高めていくと、ある閾値を境に突然衝突痕が激しく生ずるようになる。粒子径をサブミクロンサイズに小さくすることにより、目視で確認できない程度の微細な衝突痕を形成できる可能性はあるが、衝突により生ずる歪は蓄積されるため、やはりクラック抑制には有効でないものと考えられる。

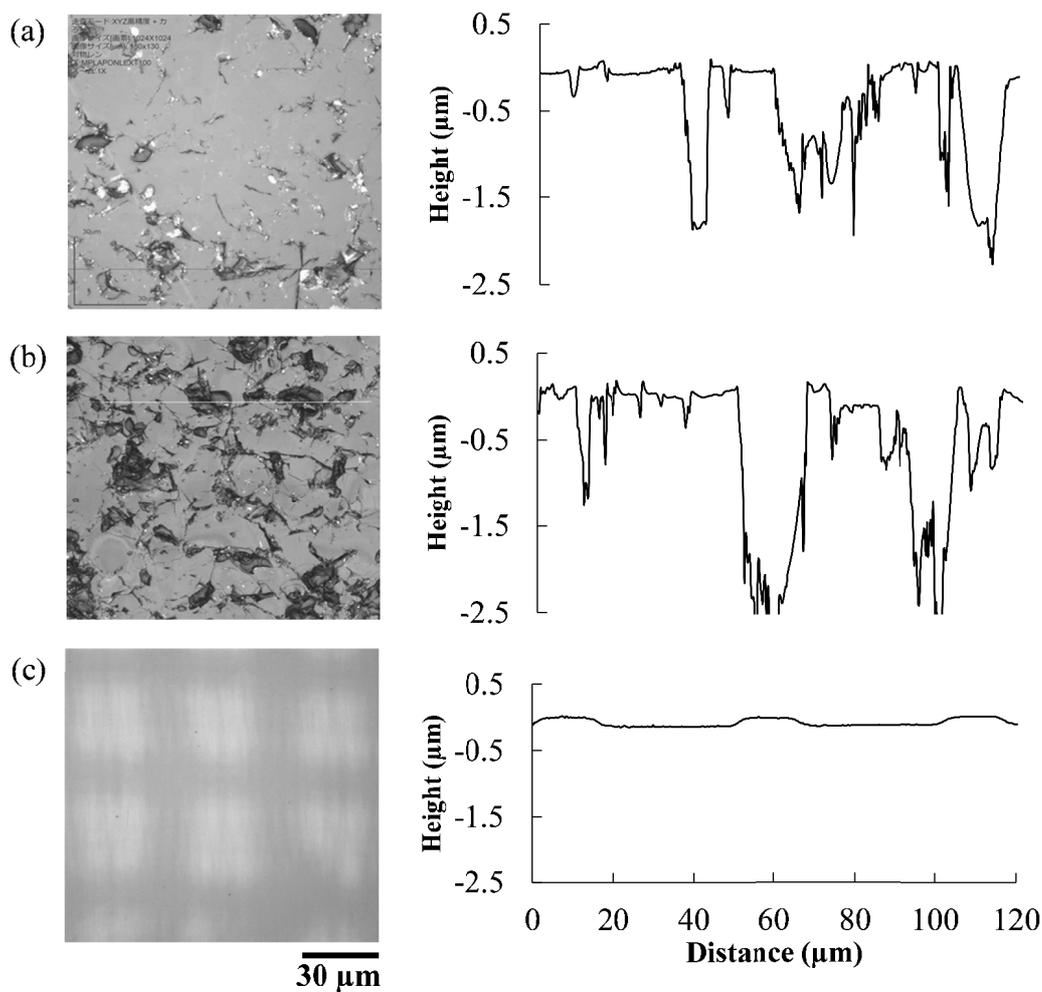


図3.19 サンドブラストおよびショットピーニングおよびスチールウールラビング処理後の試料表面の光学顕微鏡写真と、レーザー顕微鏡にて観察した表面プロファイル：(a) サンドブラスト，(b) ショットピーニング，(c) スチールウール

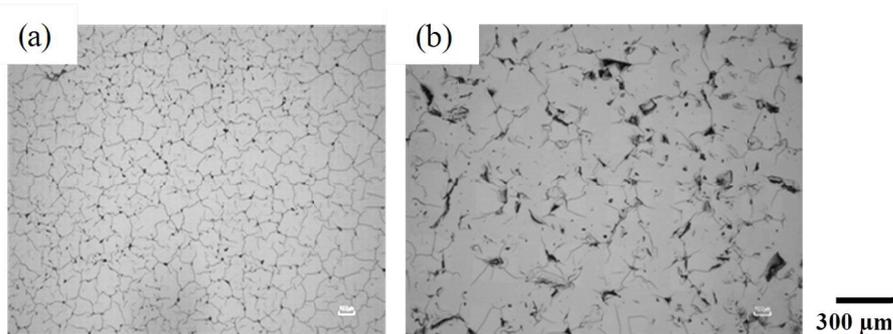


図3.20 サンドブラストおよびショットピーニング処理を施した試料の、100°C 3 h の耐熱性試験後の光学顕微鏡写真：(a) サンドブラスト，(b) ショットピーニング

3.5 超促進耐候性試験による耐紫外線性の評価

第2章で述べたように、シリコーン樹脂膜上に形成された SiO_2 改質層の厚さを増加した場合に生ずるクラックは、メッシュマスクの開口サイズを小さくすることにより解決できることが明らかとなった。また、本章において、耐熱性試験により発生するクラックは、 F_2 レーザーの照射後にスチールウールを用いたラビング処理を行うことにより、低減できることも明らかにした。すなわち、これまでの検討で 100°C を超える耐熱性を付与できる目途を得たが、屋外で使用することを想定した耐久性として、耐紫外線性がある。屋外で使用する場合は、太陽光による紫外線照射のみならず、同時に高温や降雨などの複合的な耐久性が求められ、それらを複合した耐候性試験が行われる。実際の屋外暴露試験では、天候や季節に影響され、また、試験期間が年単位の長期におよぶ等の不都合がある。したがって本検討では、メタルハライドランプを用いた耐候性試験装置（岩崎電気、SUV-W161）を用いて促進率の高い超促進耐候性試験^[78]を実施した。表3.4に超促進耐候性試験の概要を示す。紫外線照射4h、結露4h、休止4hの計12hを1cycleとし、14cycle(168h)ごとに、カラー測定器（日本電色、SA4000）により黄色度および色差を測定し、56cycle(672h)まで行った。また、ヘイズ測定およびクラックの観察も行った。

ここで、黄色度と色差について説明する。PCを含むプラスチック材料は、太陽光など紫外線が当たる場所に長期間放置すると黄色く変色することが知られている。これは、紫外線による化学結合の解離と再結合により光フリース転移と呼ばれる構造変化が起こることによる。このときに可視光の青~紫外光を吸収するようになり、結果的に黄色の着色が生ずるようになる。この光フリース転移は樹脂の表層部で起こるが、紫外線照射の継続により転位密度の増大や転移層の深さ方向への成長により着色が増加する。この黄色の着色の程度を黄色度と称し、カラー測定器を用いて測定されるXYZ表色系の各値から黄色度YIが計算される(JISK7373)。本評価では、耐候性試験前の黄色度に対する変化として ΔYI を用いることとした。また、色差はCIE(国際照明委員会)が定義するLab色度図において、耐候性試験前の座標に対する試験後の位置、すなわち色変化を数値化したもので、色差 ΔE で示す。なお、 ΔYI も ΔE も無次元数である。

図3.21に超促進耐候性試験におけるメッシュマスク $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ およびメッシュマスクなしの場合の、黄色度の変化 ΔYI 、色差 ΔE およびヘイズ ΔH の時間的变化を示す。また、レーザー照射時間は30および90sで、スチールウールラビング処

理の有無の違いについても示した。ΔYI, ΔE とともにラビング処理を行った試料についてわずかな増加は認められたが、車両用樹脂窓材における耐久性^[79] (ΔYI < ±5, ΔE < ±5) に照らして、実用性を阻害するまでの値には至っていない。ヘイズについては、ラビング処理を行った場合は時間とともに高くなった。ΔH の耐摩耗性の規定値が 2%^[40]であり、耐候性劣化においてもこの値が運転視界確保のための基準になるものとする、50×50 μm²のメッシュを用いレーザー照射時間が90 sの場合、168~336 h の耐候試験時間においてこの値を超える結果となった。これに対し、メッシュマスクを使用しない場合は 504 h において 2%に達した。ヘイズ測定は、試料表面に付着した油脂や埃の影響により測定値が変化することが多い。672 h の測定結果が 504 h に比較し小さくなっているのは、この影響もあったかもしれないが、メッシュマスクを使用し、かつラビング処理を行った方が、ヘイズが高くなる傾向があるものと考えられる。50 μm のメッシュマスクを使用し 30 s のレーザー照射を行い、かつ荷重 1 N/cm² のラビング処理を行った試料では、若干ヘイズの上昇は認められたが、672 h 経過後においても 1%以下に抑えられた。

図 3.22 は、超促進耐候性試験 672 h 後におけるラビング処理試料表面の光学顕微鏡写真である。クラックが細いため、一部について拡大した写真も示した。ラビング処理を行わなかった場合には、すべての試料でクラックが認められた。一方ラビング処理を行った場合には、レーザー照射時間が 30 s 以下の試料において、クラックが抑制された。特に、50 μm のメッシュマスクを使用した場合は、60 s 以下のレーザー照射時間においてクラックが認められなかった。以上の結果から、レーザー照射時間が 30 s 以下で、かつラビング処理を行った試料においては、クラックが生じずヘイズも低く、黄色度の変化、色差ともに小さな値を維持できることが明らかとなった。

表 3.4 超促進耐候性試験の条件

Sequence	紫外線照射 → 結露 → 休止
Wavelength	295-450 nm
Illuminance	150 mW/cm ²
Black panel temperature	63°C
Humidification	90%

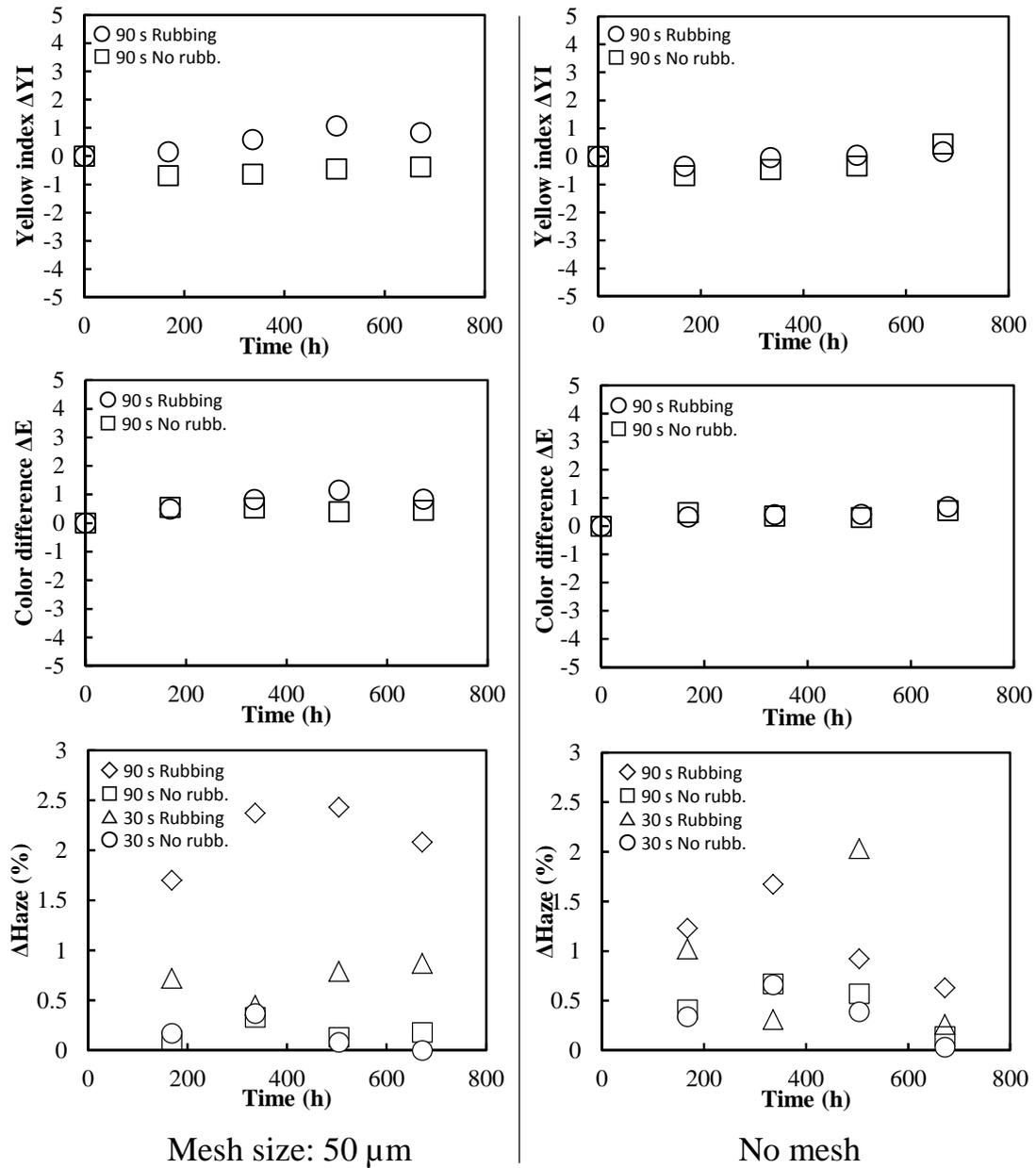


図 3.21 超促進耐候性試験におけるメッシュマスク $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ およびメッシュマスクなしの場合の黄色度の変化 ΔYI 、色差 ΔE およびヘイズ ΔH の時間的変化 (ラビング処理時の荷重: 1 N/cm^2)

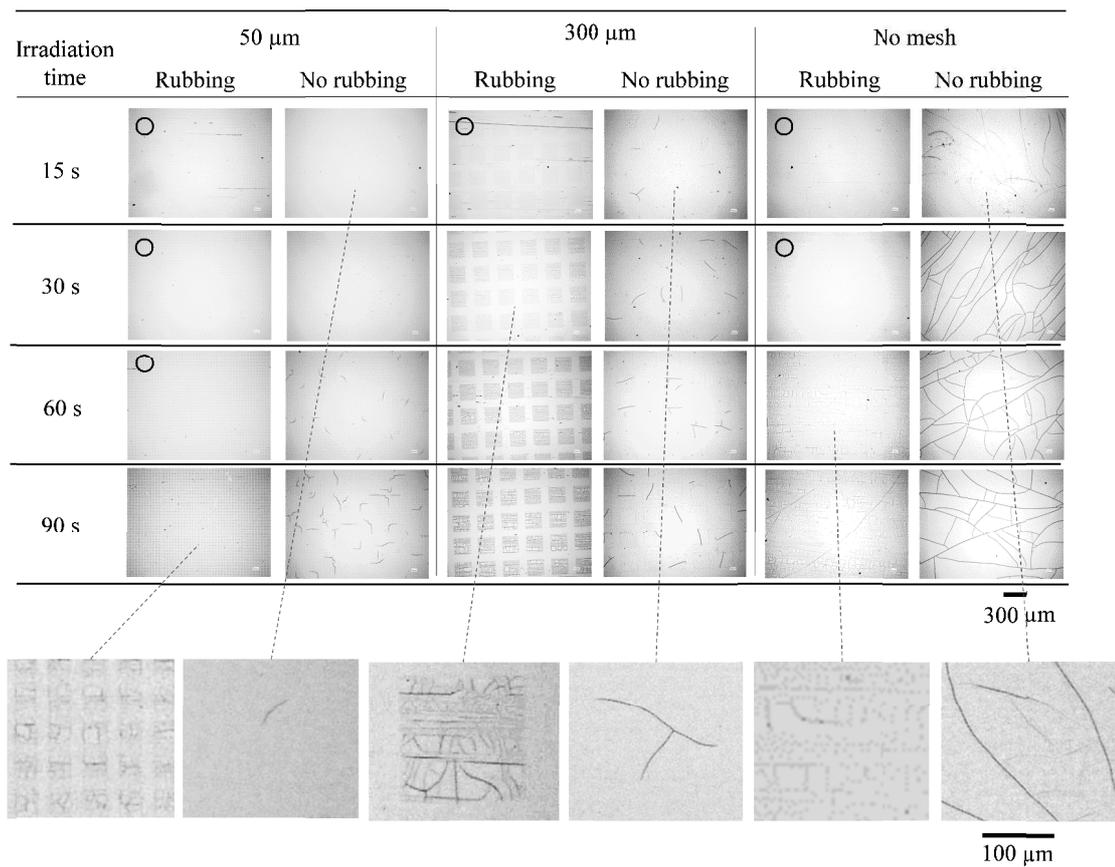


図 3.22 超促進耐候性試験 (SUV) 672 h 後における試料表面の光学顕微鏡写真 (ラビング処理時の荷重: 1 N/cm^2 , ○: クラックなし)

3.6 結言

本章では、耐熱性試験において生ずるクラックの抑制方法として、スチールウールによるラビング処理が有効であることを示した。メッシュマスクの開口サイズが小さいほど、クラック抑制に必要なラビング処理の荷重が小さくできることが明らかとなった。また、ラビング処理時の荷重を増すほどクラックの抑制効果は高くなるが、特にレーザー照射時間が短い場合は、ラビング処理に伴い傷が発生しやすいことも判明した。ラビング処理により SiO_2 改質層表面に形成されるテクスチャ構造の最大高さ (R_{max}) は、 2 N/cm^2 のラビング荷重において、 100 nm 程度で目視に影響のない範囲であった。スチールウールに代えて石英ウールによるラビング処理を検討したが、石英ウールの表面の滑りにより、テクスチャ構造を付与することはできなかった。また、ラビング処理に代わる方法として、サンドブラストやショットピーニング法も検討したが、有効なクラック抑制効果が得られなかった。さらに、メタルハライドランプを使用した超促進耐候試験を行った。黄色度の変化や色差は許容範囲内であったが、特に SiO_2 改質層が厚く、ラビング処理を施した試料にマイクロクラックの発生によるヘイズ上昇が認められた。これに対し、 $50 \mu\text{m}$ のメッシュマスクを使用し、レーザー照射時間が 30 s 程度の改質条件においては、良好な表面状態が保持され、高い耐紫外線性が実証された。

第 4 章 Xe エキシマランプによる表面改質と量産化のためのプロセスの検討

4.1 序言

前章までは、F₂ レーザーにより、シリコン樹脂表面に SiO₂ 改質層を形成した場合の 2 種類のクラック、すなわち改質膜厚の増加時および加熱時に生ずるクラックの抑制方法について述べた。波長 157 nm の F₂ レーザーは、一般に理科学実験用の装置が入手可能であるが、車両用窓材のような大きな面積を迅速に処理するためには、フォトリソグラフィで使用される量産機のような、より高出力のレーザーを開発することが効率的である。現在 2017 年において、この波長における入手可能な F₂ レーザー装置の最大出力は、概ね 50 mJ/cm²・pulse、パルス繰り返し周波数 200 Hz である。また、ビームサイズは、最大 10×25 mm² で、垂直方向にガウス分布の強度変化を有する。したがって、大面積で均一に光照射することが、製品品質の安定のために重要であるが、ビームホモジナイザの利用は現実的でない。そこで、より広い面積で光照射を可能にするため、エキシマランプの利用を検討することとし、F₂ レーザーの波長に近く、かつ光出力が比較的高い、波長 172 nm の Xe エキシマランプに着目した。このエキシマランプ光は、Xe ガスの無声放電現象を利用したものであり^[80]、一般にはドライ洗浄用として、蛍光灯様の細長い形状の製品が提供されている。また、PDMS に照射することにより、表面の濡れ性の向上や SiO₂ の形成を確認したとする報告も存在する^[81]。本章では、Xe エキシマランプを用いたシリコン樹脂の表面改質を行い、得られた SiO₂ 改質層の物性を調べた。そして、SiO₂ 改質層を、車両用 PC 窓材の耐摩耗性向上を目的としたハードコートの一部として機能させるため、膜厚と機械物性の評価を、F₂ レーザーを使用した場合と比較して行い、量産化のためのプロセスを見出した。

4.2 シリコン樹脂の光学特性

4.2.1 実験方法

図 4.1 に実験方法の概略を示す。大きさ 50×50 mm²、厚さ 1 mm の合成石英ガラス基板(東ソー, ES 材)に熱硬化型の 2 種類のシリコン樹脂 A (帝人, DMT250)、またはシリコン樹脂 B (モメンティブ, AS4700F) をディップコーティング法により塗布した。その際、片面にポリエチレン製ラミネートフィルムを貼付し、ディップコーティング後にラミネートフィルムを剥がすことにより、片面のみに塗

布した。

また、酸化亜鉛 (ZnO) ナノ粒子 (粒径 $d_{50}=15$ nm) の IPA 分散液を、シリコーン樹脂 A に固形分比で 2% または 5% 添加して得た塗布液も、ディップコーティング法により別の試料として塗布した。

塗布後は、熱風式乾燥炉 (タバイエスペック, RCOF-2230) により硬化した。硬化条件は、 120°C , 60 min とした。シリコーン樹脂塗布膜の厚さは、約 $4\ \mu\text{m}$ になるよう、ディップコーティング時の引き上げ速度を調整した。膜厚の測定は、干渉式膜厚計 (マミヤ OP, MSPA1000) により、透明 PC 板 (帝人, PC-1111) 上に同一条件にて塗布・硬化した試料にて行った。次に、真空紫外分光光度計 (日本分光, VUV-2000) により、波長 $150\sim 300$ nm における透過率を測定した。測定結果より合成石英ガラス基板の透過率をベースラインとして差し引いて、シリコーン樹脂層のみの透過率を得た。

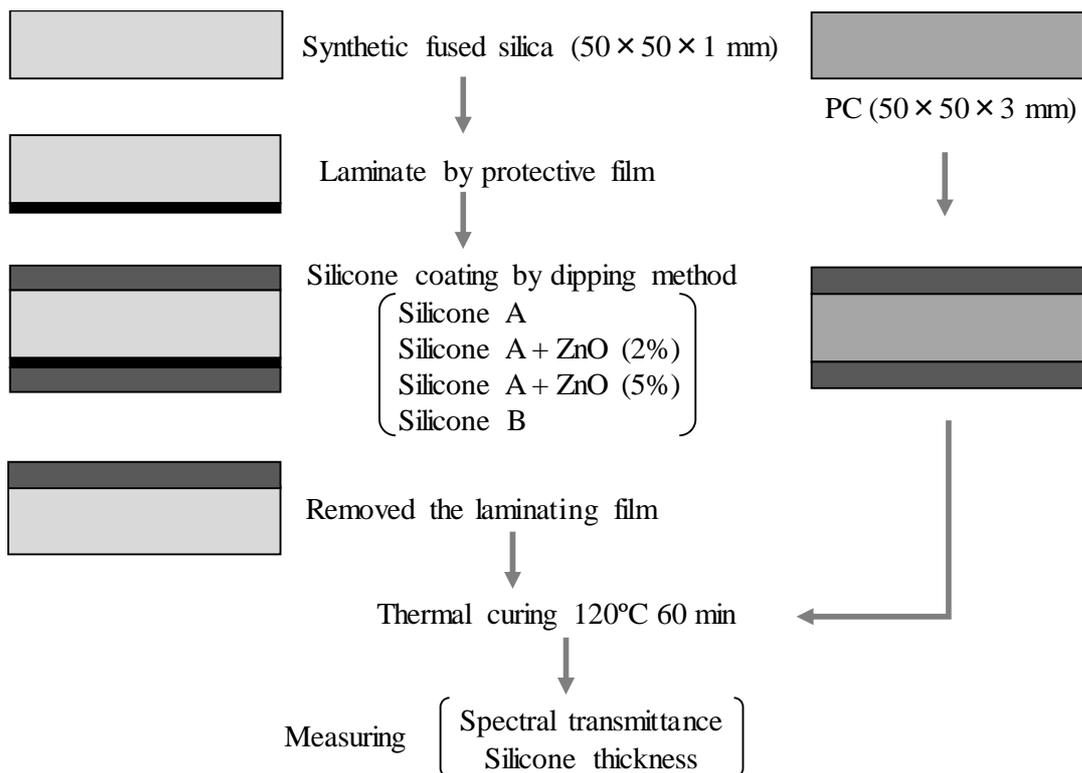


図 4.1 実験方法の概要

4.2.2 シリコーン樹脂の分光透過率および吸収係数の測定結果

図 4.2 に、シリコーン樹脂の紫外線領域における分光透過率特性を示す。厚さ 1 mm の合成石英ガラス基板 (Synthetic fused silica) は、波長 180 nm より長波長の領域においては 90% 以上の透過率を示したが、170 nm 以下では急激に透過率が低下し、150 nm 付近において完全に光吸収された。波長 157 nm の F₂ レーザー光に対して約 18%、172 nm の Xe エキシマランプ光に対して 88% の透過率を示したが、これは基板の厚さが 1 mm の場合であり、SiO₂ 改質層のような 1 μm 程度の厚さにおいては、かなり高い透過率を示すと考えられる。シリコーン樹脂 A は、合成石英ガラス基板に次いで高い透過率を示したが、吸収端は 160 nm 付近であり、F₂ レーザーの波長では透過しなかった。また、172 nm においては約 50% の透過率を示した。一方、シリコーン樹脂 A に ZnO ナノ粒子を添加した試料において、ZnO の添加量の増加とともに透過率は低下し、これに伴い吸収端が長波長側にシフトすることが明らかとなった。すなわち、ZnO 添加量が 2% の場合、波長 157 nm において 0%、172 nm において約 8%、添加量が 5% の場合、157nm、172nm ともに透過率は 0% となった。ZnO は、そのバンドギャップが一般に 3.2 eV^[82] であり、波長 387 nm 付近に吸収端をもつ紫外線吸収能を有し、無機系の耐紫外線性材料^[83]として汎用的に使用される。以上の結果により、ZnO ナノ粒子のシリコーン樹脂への添加は、真空紫外 (vacuum ultra violet; VUV) 領域におけるシリコーン樹脂の透過率を制御するために有効な方法であることが示された。また、シリコーン樹脂 B は、その吸収端波長が 190 nm と、シリコーン樹脂 A に ZnO ナノ粒子を 5% 添加したものと同等の吸収端を示した。しかし、波長 290 nm 付近をピークとするフェニル基の存在を示唆する吸収が認められることから、シリコーン樹脂 B は有機系の紫外線吸収剤を含有しているものと推察される。

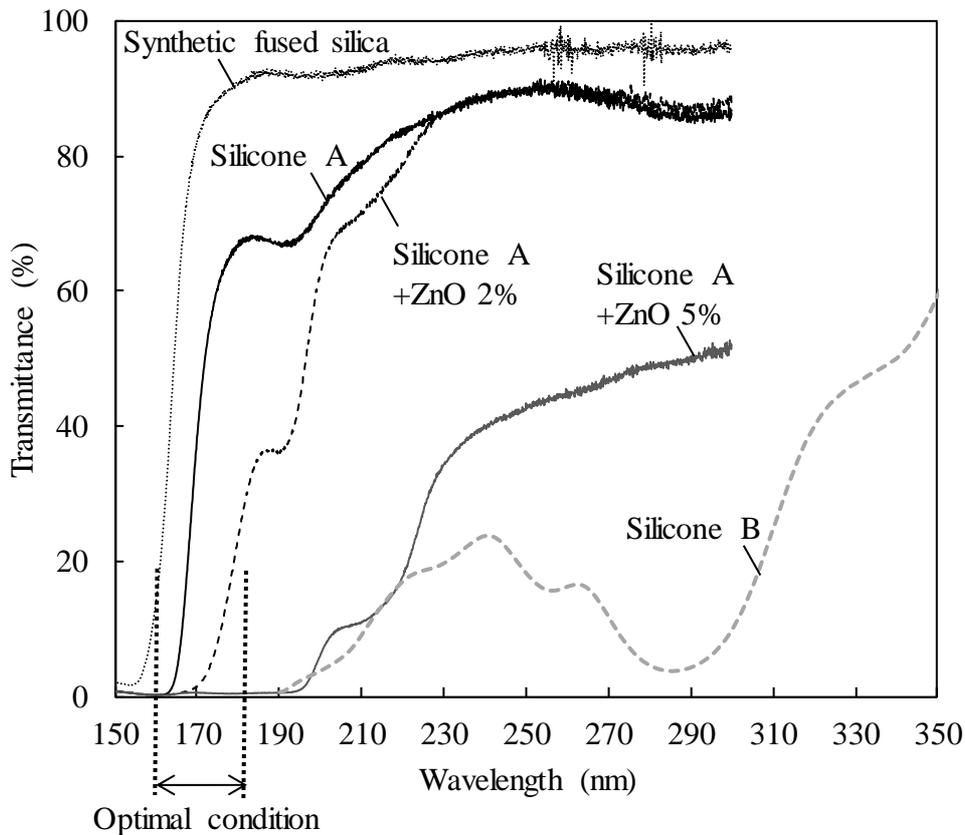


図 4.2 2 種類のシリコン樹脂の紫外線領域における分光透過率特性

4.2.3 紫外線吸収性粒子添加による分光透過率の制御

以上の測定で得られた分光透過率特性より、第 2 章で使用した式(2.8)~(2.10)を用いて、波長 157 nm および 172 nm における吸収係数および侵入長を求めた。表 4.1 にその結果を示す。合成石英ガラスの吸収係数は、両波長において非常に小さく、ほとんど損失なく透過することが明らかである。これに対し、シリコン樹脂 A は、波長 157 nm において、吸収係数が $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 、侵入長が $0.7 \mu\text{m}$ であり、シリコン樹脂 A の厚さ (約 $4 \mu\text{m}$) に対し小さな値であるが、172 nm においては、吸収係数 $1.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 、侵入長 $5.9 \mu\text{m}$ と、シリコン樹脂 A の厚さに対し大きな値になり、エキシマランプ光の一部は、シリコン樹脂 A の直下のプライマー層にまで到達しているものと思われる。実際に、シリコン樹脂 A とプライマー層を

積層した試料に対し、Xe エキシマランプを照射すると、シリコーン樹脂 A の剥離が起こった。これは、シリコーン樹脂を透過した光が、シリコーン樹脂とプライマー（アクリル樹脂層）界面の結合を切断したか、あるいは界面付近のアクリル樹脂層を解離したためと考えられる。これに対し、シリコーン樹脂 B（厚さ約 7 μm ）とプライマー（厚さ約 3 μm ）を積層した試料においては、Xe エキシマランプを照射しても剥離は起こらなかった。エキシマランプの波長 172 nm に対するシリコーン樹脂 B の侵入長（0.5 μm ）が、シリコーン樹脂 B の厚さ（約 7 μm ）に対し十分に小さいため、シリコーン樹脂 B とプライマー層界面に光が到達しなかったものと考えられる。以上のことから、照射光がシリコーン樹脂層を透過しないよう、樹脂の厚さあるいは照射光の透過率を制御することが必要であると考えられる。逆に透過率を制御することにより、シリコーン樹脂中の深さ方向の SiO₂ 改質層を傾斜組成化することができると考えられる。図 4.2 で明らかなように、シリコーン樹脂 A に ZnO ナノ粒子を添加して塗布した試料は、シリコーン樹脂 A とシリコーン樹脂 B の中間の透過率を示したため、ZnO ナノ粒子の添加濃度を適当に選ぶことにより、光がシリコーン樹脂を透過しない範囲で、SiO₂ 改質層の傾斜組成プロファイルを若干変化させられるものと考えられる。

表 4.1 波長 157nm および 172nm における
シリコーン樹脂の吸収係数および侵入長

Wave length λ (nm)	Synthetic fused silica		Silicone A		Silicone B	
	α (cm ⁻¹)	d (μm)	α (cm ⁻¹)	d (μm)	α (cm ⁻¹)	d (μm)
157	3.2×10^1	315.4	1.4×10^4	0.7	4.7×10^4	0.2
172	1.6	6387	1.7×10^3	5.9	1.9×10^4	0.5

α : Light absorption coefficient, d: Penetration depth

4.3 Xe エキシマランプによるシリコーン樹脂の表面改質

4.3.1 実験方法

図 4.3 に試料断面の構成を示す。厚さ 3 mm, 大きさ 100×100 mm² の正方形の透明 PC 板 (帝人, PC-1111) に 2 種類のシリコーン樹脂 A または B をディップコーティング法にて塗布した。シリコーン樹脂 A (帝人, DMT250) およびシリコーン樹脂 B (モメンティブ, AS4700F) は, それぞれ専用のプライマー A (帝人, DMT250 プライマー) およびプライマー B (モメンティブ, SHP470-FT2050) を所定の厚さでディップコーティング法にて形成した。表 4.2 に, シリコーン樹脂, およびプライマーの塗布および硬化条件をまとめた。上記で得た試料に F₂ レーザー, もしくは Xe エキシマランプを照射した。表 4.3 に, 実験に使用した F₂ レーザー (Coherent, LPF pro 205) および Xe エキシマランプ (エムディコム, MEIRH-1-300-S) の照射条件を示す。F₂ レーザーのビームサイズ内の均一性を確保するために, レーザー出射口に 10×10 mm² のステンレス製マスクを設置し, ビームサイズを絞った。したがって, 10×10 mm² のビームサイズにより 100×100 mm² の試料サイズに均等にレーザー光を照射するため, モーター駆動の X-Y ステージ (シグマ光機, SGSP26-100XY) を用いて, 先の第 2 章, 図 2.12 に示したようにビーム走査を行った。図 4.4(a)に F₂ レーザー, 図 4.4(b)に Xe エキシマランプにおける試料周辺の実験構成を示す。メッシュマスクは使用せず, レーザー出射口と試料表面との距離は 5 mm とし, 光路に窒素ガスを 5 L/min の流量で流し, 試料表面近傍の酸素をパージした。一方, Xe エキシマランプ照射については, 長さ 300 mm, 直径 30 mm の Xe エキシマランプ一灯の管面を試料表面より 5 mm 離してモーター駆動の一軸ステージ上に設置し, ランプの直下において一定速度で移動させることにより, 所定の積算エネルギーとなるよう速度を調整した。

試料の評価は, テーバー摩耗試験 (ASTM D1044) による耐摩耗性試験, ナノインデンテーション (Hysitron, TriboScope) による表面硬度の測定, X 線電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS, アルバック・ファイ, Quantera2) による深さ方向の原子濃度分布の測定を行った。ナノインデンテーションは, 表面に微小な圧子 (ベルコビッチ型) を押し込んだときの塑性変形により硬度を求める方法^[84] であるが, 薄膜の場合は, 圧子の押し込みが深いほど, 下地の硬度の影響を受ける。したがって, 圧子の押し込み深さは薄膜の厚さの 1/5~1/10 以下とすることが望ましいとされている^[85]。今回は, 後述するように, 押し込み深さが 50 nm のときの硬度を求めた。XPS に関しては, 深さ方向の精度を得るために, あらかじめ膜

厚が既知のシリコン樹脂膜および SiO₂ 改質層のアルゴンイオンエッチングを行い、エッチレートを求めた。その結果、シリコン樹脂膜のエッチレートは 57.14 nm/min, SiO₂ 改質層については 33.75 nm/min と得られた。今回は SiO₂ 改質層および、その改質層とシリコン樹脂界面付近の組成変化を測定することを目的としているため、SiO₂ 改質層のエッチレート 33.75 nm/min を使用して深さを求めた。

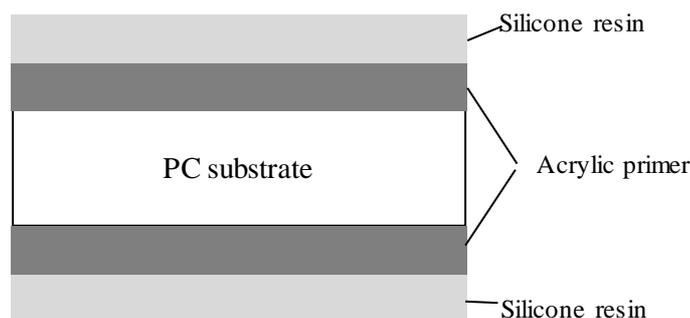


図 4.3 試料断面の構成

表 4.2 シリコン樹脂およびプライマーの塗布・硬化条件

	Silicone A		Silicone B	
	Thickness	Curing	Thickness	Curing
Primer	3-5 μm	125° 60 min	2-4 μm	125° 30 min
Silicone resin	3-5 μm	120° 60 min	5-8 μm	120° 60 min

表 4.3 F₂ レーザーおよび Xe エキシマランプの照射条件

Light source	F ₂ laser	Xe excimer lamp
Wavelength	157 nm	172 nm
Photon energy	10 mJ/cm ²	70 mJ/cm ²
Pulse frequency	10 Hz	Continuous
Irradiation area	10×10 mm ² (with mask)	100×40 mm ²

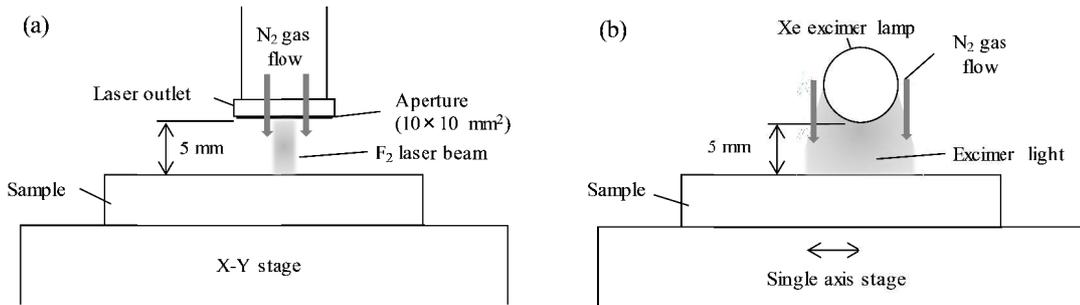


図 4.4 F₂ レーザーと Xe エキシマランプにおける試料周辺の実験構成：
(a) F₂ レーザー， (b) Xe エキシマランプ

4.3.2 光改質条件と SiO₂ 改質層の物性

F₂ レーザーと Xe エキシマランプで得られた SiO₂ 改質層の物性を比較するために、前項にて懸案となったシリコン樹脂層の剥離を回避する方法として、F₂ レーザーについてはシリコン樹脂 A、Xe エキシマランプについてはシリコン樹脂 B を用いた。なお、機械物性を損なう可能性を懸念し、本検討においては、ZnO ナノ粒子の添加は行わないこととした。

図 4.5 に、SiO₂ 改質層の膜厚の光子投入エネルギー依存性を示す。光子投入エネルギーの増加とともに SiO₂ 改質層の膜厚は増加するが、レーザーとランプいずれの場合も、ほぼ同じ曲線上にプロットされ、両者に差異はないことが明らかとなった。光子投入エネルギーは照射時間に相当するため、光のエネルギー密度が高いほど、短時間に、より大きなエネルギーを試料表面に与えることができる。ここで特徴的なことは、SiO₂ 改質層の厚さは、光子投入エネルギーの増加に対し直線的に増加せず、エネルギーの増加とともに次第に緩やかに増加していることである。これは、SiO₂ 改質層の光吸収が合成石英ガラスほど小さくなく、シリコン樹脂とそれほど違いがない 10⁻³~10⁻⁴ オーダーの吸収係数を有している可能性が考えられる。SiO₂ 改質層が 1.3 μm 付近でその成長が飽和するといった従来の報告^[46]を裏付ける結果とも言える。また、157 nm と 172 nm の両波長において、光子投入エネルギーが同じであれば膜厚の等しい SiO₂ が得られることが明らかとなった。

図 4.6 に、ナノインデンテーション硬度の押し込み深さ依存性を示す。図 4.6(a) は F₂ レーザーの場合であり、図 4.6(b)には Xe エキシマランプを用いたときの結果を示す。図中に、テーバー摩耗試験 1000 cycle における ΔH を示した。圧子の押し込みが深いほど、硬度が減少している様子が明らかである。未改質のシリコン

樹脂の硬度は、光子投入エネルギーが 0 J/cm^2 の曲線で示される。未改質のシリコーン樹脂の表面付近の硬度は、押し込み深さ 50 nm における値を読むと、シリコーン樹脂 A が 0.8 GPa で、シリコーン樹脂 B は 0.6 GPa であった。若干シリコーン樹脂 B が A に比較し柔らかいとの結果であるが、これは、シリコーン樹脂 B には耐候性の向上のため有機系の紫外線吸収剤が含まれており、このためにシリコーン樹脂 B は、シリコーン樹脂 A に比較し低い硬度が測定されたものと推測する。いずれにしても、圧子の押し込み深さが増すに従い硬度は緩やかに減少するため、以下、押し込み深さ 50 nm における値を、ナノインデンテーションによる表面硬度とした。図 4.6 において、光子投入エネルギーが高いほど表面硬度が高く、かつテーパー摩耗試験における ΔH も低くなることが示された。また、表面硬度が高いほど、押し込み深さの増加とともに硬度が急激に低下することが明らかである。この硬度低下は、先に述べたような、下地のシリコーン樹脂硬度の影響のみならず、 SiO_2 改質層の光吸収に伴う傾斜組成あるいは傾斜硬度が影響している可能性がある。

図 4.7 に、光子投入エネルギーに対するナノインデンテーションによる表面硬度の関係を示す。 SiO_2 改質層の表面硬度は、 F_2 レーザーの方が Xe エキシマランプに比較し、低い光子投入エネルギーにおいて高い値が得られている。シリコーン樹脂 A の方が B に比べ、特に表面付近で、有機官能基の脱離が進み欠陥の少ない SiO_2 が形成されており、これにより表面硬度が高くなっているものと考えられる。これは、波長 157 nm の方が 172 nm より光が侵入しにくく、表面付近をより強く改質した結果、表面付近の硬度が高くなった可能性がある。これに対し波長 172 nm のランプ光は、表 4.1 に示したように、光がより深くまで侵入するため、深さ方向に緩やかな硬度変化をもたらすものと考えられる。

図 4.8 に、光子投入エネルギーに対するテーパー摩耗試験 1000 cycle のデルタヘイズ (ΔH_{1000}) の関係を示す。 F_2 レーザー、Xe エキシマランプともに、ほぼ同じ曲線上にプロットされた。光子投入エネルギーゼロのときの両者の差異は、シリコーン樹脂の種類や膜厚の影響を受けやすい。先にも述べた紫外線吸収剤の有無などがナノインデンテーションのみならずテーパー摩耗試験の結果にも反映した可能性がある。以上のように、 SiO_2 改質層の膜厚および耐摩耗性について、シリコーン樹脂の種類に関わらず、レーザーとランプに差異はないという結果が得られた。実用性の観点では、耐摩耗性が最も重要であり、次いで表面硬度である。例えば、レーザーによる SiO_2 改質層の鉛筆硬度^[86]が著しく優れているなどの利点

があればランプに優位な特徴となる。表 4.4 に F₂ レーザーと Xe エキシマランプによって形成された SiO₂ 改質層の鉛筆硬度の測定結果を示す。未改質のシリコーン樹脂に比較し、1~2 ポイントの上昇は認められたが、F₂ レーザーがエキシマランプに比較して優位となる結果は得られなかった。

図 4.9 に XPS による SiO₂ 改質層の深さ方向の組成変化を示す。ここでは、O 1s, Si 2p, C 1s の 3 元素に着目し、それらの濃度比を測定した。レーザー、ランプともに投入エネルギーは 2 J/cm² である。F₂ レーザーにおいて、SiO₂ 改質層の厚さは 350 nm 程度であり、この付近を境に C 1s 濃度はゼロ付近から徐々に増加するが、O 1s は逆に減少し、有機官能基を有するシリコーン樹脂組成に変化する。一方 Si 2p 濃度は、深さ方向にほとんど変化はなかった。C 1s と O 1s の変化は、深さ 350~400 nm 付近の 50 nm 幅にて起こっており、この幅が組成傾斜領域と考えられる。これに対し、エキシマランプ試料については、350~700 nm 付近の 350 nm 幅が組成傾斜領域と認められ、レーザーに比較し緩やかに組成が変化していることが判明した。第 2 章にて述べたように、シリコーン樹脂とそれを改質して得た SiO₂ とでは、SiO₂ の線膨張率はシリコーン樹脂に比較し 2 桁小さく、引張強度はシリコーン樹脂が 1 桁程度小さい。したがって、熱や応力に対する耐性を高める目的では、エキシマランプの場合のような緩やかな組成傾斜の方が望ましいと思われる。しかし、現状では耐熱性試験において有意な差異は認められていない。これは、F₂ レーザーにおいても 50 nm 程度の組成傾斜領域が得られているため、界面の応力緩和や密着性向上など、機械物性維持のための機能は十分有しているものと考えられる。

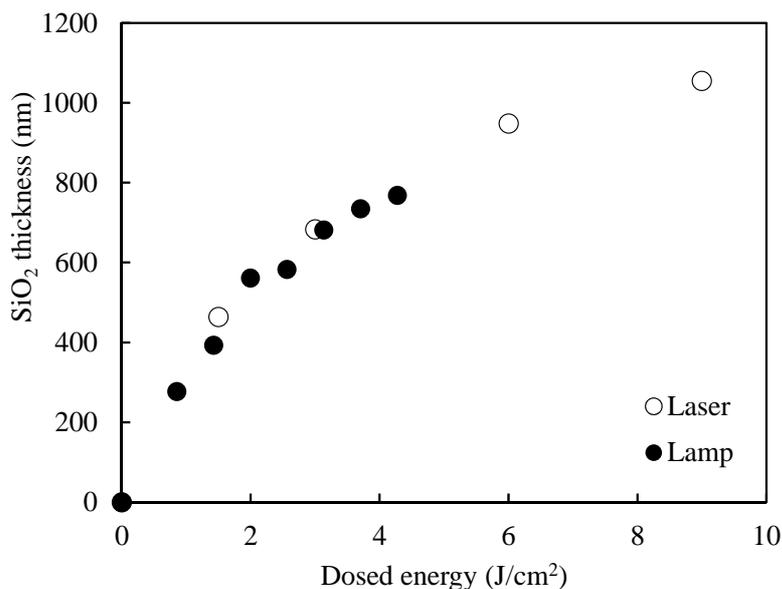


図 4.5 SiO₂ 改質層の膜厚の光子投入エネルギー依存性

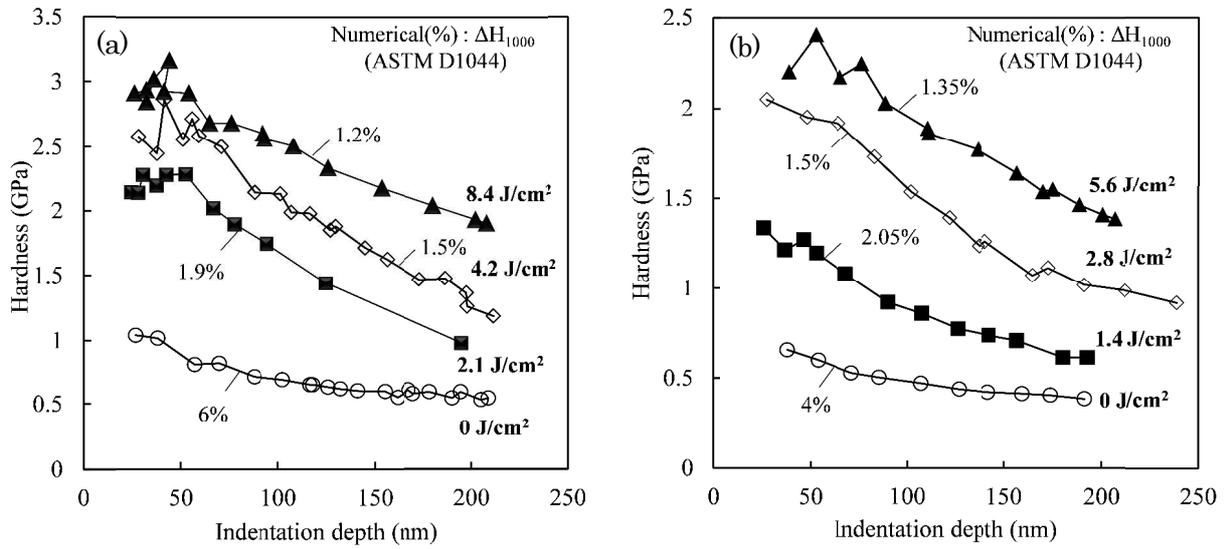


図 4.6 ナノインデンテーション硬度の圧子押し込み深さ依存性：
(a) F₂ レーザー, (b) Xe エキシマランプ

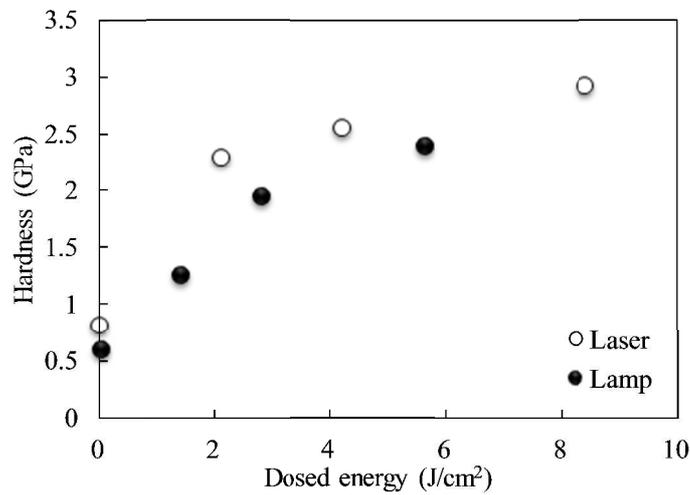


図 4.7 光子投入エネルギーに対するナノインデンテーションによる表面硬度の関係

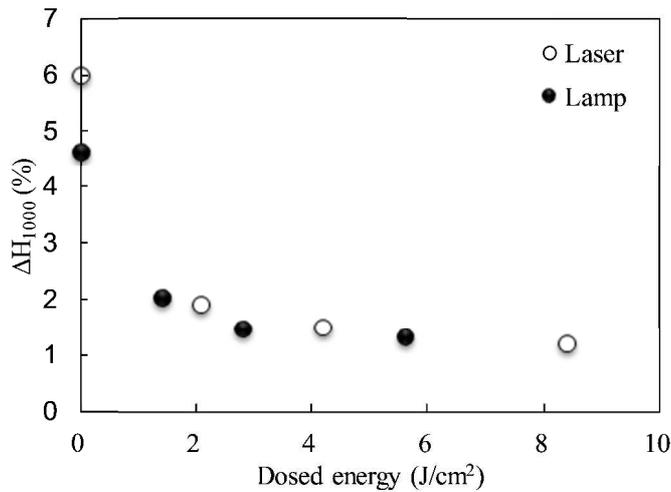


図 4.8 光子投入エネルギーに対するテーバー摩耗試験
1000 cycle におけるデルタヘイズの関係

表 4.4 F₂ レーザーおよび Xe エキシマランプによる SiO₂ 改質層の鉛筆硬度

Light source	Silicone A			Silicone B		
	0 J/cm ²	3 J/cm ²	6 J/cm ²	0 J/cm ²	3 J/cm ²	6 J/cm ²
F ₂ laser	H	H	2H	F	H	H
Excimer lamp	H	-	-	F	H	H

0 J/cm²: No modification

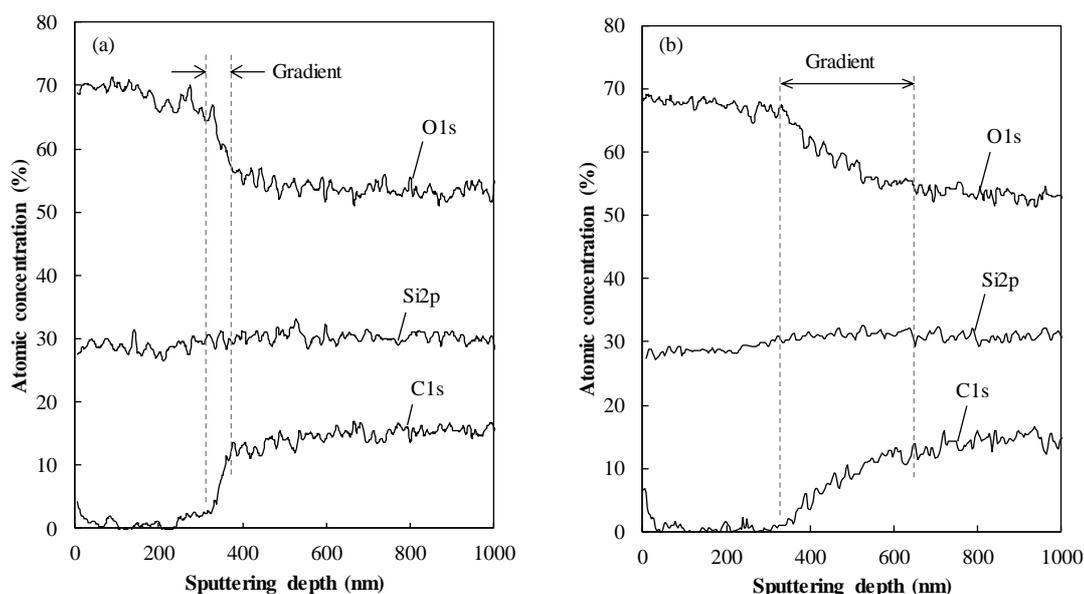


図 4.9 XPS による SiO₂ 改質層の深さ方向の組成変化：

(a) F₂ レーザー，(b) Xe エキシマランプ

4.3.3 F₂ レーザーと Xe エキシマランプの処理速度の比較

F₂ レーザーと Xe エキシマランプの処理速度を比較するに当たり、現時点（2017 年現在）で入手が容易で、かつ最も高出力の装置を選択した。また、1×1 m² の PC 板の全面に、2 J/cm² の光子エネルギーを照射する場合の処理にかかる時間を比較した。レーザーは 10×25 mm² のビームサイズのまま、PC 板表面に照射する場合を想定した。エキシマランプにおいては、有効長 1 m のランプ 4 灯を 40 mm 間隔で平行に配列した場合を想定し、ランプ 1 灯当たり直下の 40 mm 幅の領域を均一に照射できることを条件とした。レーザーは光路中に、ランプは各ランプの間隙に配列したノズルより窒素ガスを導入し、試料表面近傍の酸素を完全にパージし、

酸素分子の光吸収による損失がないものと仮定した。それぞれの光源の仕様および試算した処理速度を表 4.5 に示す。F₂ レーザーはビームサイズと同一の試料表面を 0.2 s で改質できるが、全体の面積が 1×1 m² になると 800 s の処理時間が必要になる。これに対しエキシマランプは、125 s で処理が可能と試算された。エキシマランプは一般の照明用蛍光管と同様の形状であり、管長の大きなランプを容易に製作することができ、工業生産の用途では長さが 2 m を超えるものも製作されている。ロールフィルムの生産ラインにおけるフィルム表面のドライ洗浄や、半導体プロセスにおける有機物質の除去等に利用されている^[87-89]。また、連続光であり、ランプの寿命は 2000 h 程度であるが、メンテナンスが不要でもあることから、本目的での使用に適合するものと考えられる。エキシマランプを 8 灯の配列にすると、さらに半分の時間で処理ができ、自動車の量産に適した処理速度を達成することができる。

表 4.5 F₂ レーザーおよび Xe エキシマランプによる処理速度の比較

Item	Silicone A	Silicone B
Maker,	Coherent	M.D. COM
Model	LPF220	MEIRH-4-1000-RE-M
Wavelength	157 nm	172 nm
Photon energy	50 mJ/cm ² ·pulse	100 mJ/cm ² ·s
Pulse frequency	200 Hz	Continuous
Irradiation area	1×2.5 cm ²	100×4 cm ² ×4
Process time (1×1 m ²)	800 s	125 s

4.4 結言

F₂ レーザーに代えて Xe エキシマランプを用いることにより、PC 上シリコン樹脂の表面改質を行い、SiO₂ 改質層を形成した。F₂ レーザーとは異なり、エキシマランプの場合はシリコン樹脂の種類を適切に選択することにより、傾斜組成の傾斜度が緩やかな SiO₂ 改質層が形成できる可能性を見出した。一方、一重項酸素が生成できる波長以下の真空紫外光であればインコヒーレントな光源であっても光子投入エネルギーを同一にすることにより、所望の厚さの SiO₂ 改質層が形成できることを示した。また、その物性を調べた結果、テーバー摩耗試験において、光子投入エネルギーとテーバー摩耗 1000 cycle の ΔH_{1000} には、いずれの光源でも同じ相関性があり、ほぼ同一の SiO₂ 改質層を形成できることが判明した。さらに、F₂ レーザーと Xe エキシマランプの処理速度を比較した結果、1×1 m² の PC 表面をエキシマランプにおいては、1 min/m² の速度で処理できることが試算でき、本光化学表面改質法を量産車に適用するためのプロセスが示された。

第5章 PC窓材のスマート化のための機能付与 —超撥水性の発現—

5.1 序言

今後 PC 窓材が、自動車の軽量性のみならずデザイン性や機能性においても広くクルマ社会に貢献していくためには、硬質性という単一の機能にとどまらない多機能性が必要である。すなわち、PC 窓材のスマート化が、次世代 EV において求められるプラスチック製窓材開発の方向であると考えられる。これまでスマートウィンドウは、複数の機能を集積した多機能ウィンドウとして待望されてきたが、現時点で実用化されているのは、ヘッドアップディスプレイ^[90]やエレクトロクロミックウィンドウ^[91]等の調光、また、日射遮蔽や防曇、超撥水などの単一の機能である。この中で、電氣的に透過率やヘイズの変化を可能とする調光ウィンドウを、狭義の「スマートガラス」「スマートウィンドウ」と称し、市場において一定の地位を築いてきた。ここでは将来の PC 窓材の究極的な形として、調光を含む「種々の機能を併せ持った窓ガラス」の意味で、スマートウィンドウという言葉を使用する。次世代 EV は、電気で走るのみならず路面状態、混雑状況や天候、搭乗者の意思や予定などの情報を把握し、それらを基に人工知能 (artificial intelligence; AI) が判断し、自動運転で目的地まで安全に走行する。その技術開発においては、単なる軽量化のみで終わらない先端的イノベーションになると予想される。窓は、運転視界の確保のためだけでなく、外界との通信のための伝送デバイス、視界確保のためのセンサーや、警告・アナウンスのための発音デバイス、案内やエンターテイメント表示機能を一体化し、IoT (internet of things) デバイスとして自動運転の支援を担うようになる。電卓用液晶パネルが、画像表示が可能なテレビ画面に進化した際に、ガラス表面に薄膜トランジスタ (thin film transistor; TFT) が形成され、半導体技術の進展とともに高精細・大画面化が進められてきた。将来は、PC 窓材にも半導体技術による IoT デバイスが形成され、センサー、ディスプレイ、雨滴除去やスピーカー、通信アンテナなどの集積化により、スマートウィンドウが実現されていくものと想像する。一方現状では、窓材のアフターマーケットにおいて撥水コーティング剤が販売されて久しいが^[92]、恒久的な機能としての超撥水は未だ実現されていない。そこで本章では、将来のスマート化のための基礎的成果を得る目的で、窓ふき装置 (ワイパー装置) の排除と耐傷付き性の向上を目指し、超撥水性と硬質性を併せ持った車両用 PC 窓材の実現のための基礎検討を行う

た。その際、ArF レーザーの光開裂によるシリコンの隆起、および F₂ レーザーの光改質による SiO₂ 形成の両光プロセスに着目した。

5.2 SiO₂ 微小球を用いた ArF レーザーによる微細構造の形成

5.2.1 実験方法

図 5.1 に実験の概要を示す。10 mL のエタノール（純度 99.5%）に、直径 2.5 μm の SiO₂ 微小球（Nippon Shokubai KE-P250）30 mg を混合し、手攪拌にて分散させた。その分散液 20 μL を、マイクロシリンジによりシリコンゴム（厚さ 2 mm, 大きさ 10×10 mm²）上に滴下した。次に、分散媒であるエタノールを、自然乾燥により徐々に蒸発させることにより、エタノールの蒸発過程で、SiO₂ 微小球は自己組織化により最密的に配列し、図 5.1(a) に示すような二次元単層の配列構造を得た。この際、必要に応じてエアブローを行い、局所的に生じた SiO₂ 微小球の重なり部分を除去し単一層を完成した。図 5.2 に、ArF レーザーの照射方法を示す。波長 193 nm の ArF レーザー（Coherent, COMPex pro 110）の出射口には 10×10 mm² を開口サイズとするステンレス製マスクを設置し、レーザー光の照射領域を制限して、面内で比較的均一な光強度分布とした。また、出射口から試料表面までの距離を 80 mm とし、この光路を Ar ガスが導入できる透明樹脂製の密閉室とした。Ar ガスはレーザー出射口側面から導入され、試料の周辺部に設けられた隙間より排出されるよう構成した。

図 5.3 に、シリコンゴム上に形成された SiO₂ 微小球の二次元配列の SEM（Keyence, VE-8800）写真を示す。この試料に対し図 5.1(b) に示すように波長 193 nm の ArF レーザーを照射した。実験条件として、ArF レーザーの照射時間（15~60 min）、単一パルスのフルエンス（10~50 mJ/cm²）、パルス繰り返し周波数（1~20 Hz）、Ar ガス流量（0~30 L/min）を設定した。なお、パルス繰り返し周波数と隆起高さの関係を調べる際には、試料への投入パルス数が 1800 一定となるよう照射時間を調整した。すなわち、パルス繰り返し周波数 1 Hz のとき、レーザー照射時間は 1800 s、20 Hz の場合には 90 s とした。また、すべてのレーザー照射は、パルス幅 20 ns、室温 20~23°C、湿度 50~70% にて行われた。

ArF レーザーの照射後は、図 5.1(c) に示すような隆起構造が形成され、微小球とシリコン表面では弱い光化学結合が起こる^[93]。そこで、試料を 1% の HF 水溶液に 90 s 浸漬し、さらに水洗後にエタノール中の超音波洗浄を行って、SiO₂ 微小球を完全に除去し、図 5.1(d) に示すような構造を得た。微小球が除去された試料表面

を、光学顕微鏡および SEM にて観察した。また、この SEM 像より、形成した隆起構造の高さと直径を計測した。さらに、試料の撥水性を評価するために、試料表面における水滴接触角を測定した。これは JIS R3257「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に従い、1 μL の水滴を水平に設置された試料表面上に落下させ、水滴の形状を水平方向よりカメラで撮影した。このときの試料に接する水滴表面の角度を撮影画像より求めた。隆起形状の計測、および水滴接触角の測定は、試料面内の 5 点以上の場所にて行い、それらの平均値を求めた。

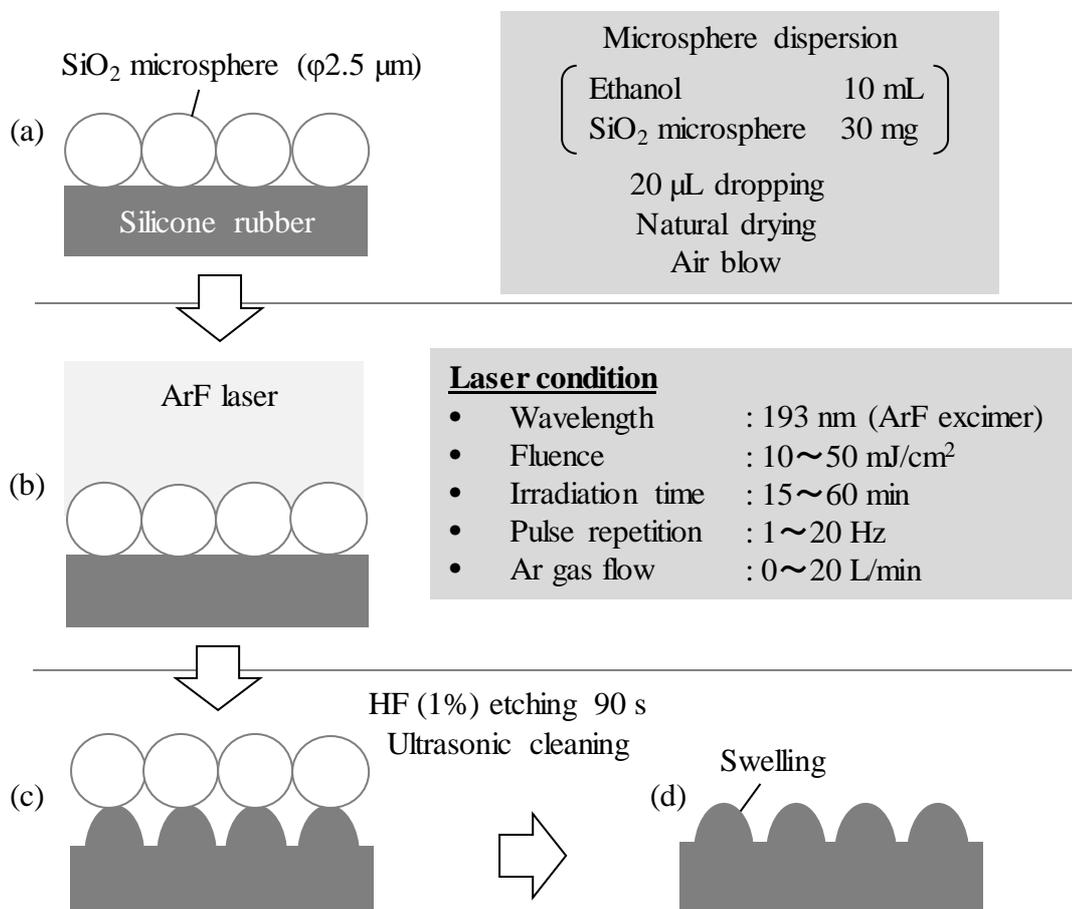


図 5.1 実験の概要：(a) シリコンゴム上に SiO₂ 微小球を配列した状態，(b) ArF レーザー照射とその条件，(c) レーザー照射によりシリコンゴム表面が隆起した状態，(d) 微小球除去後の形状

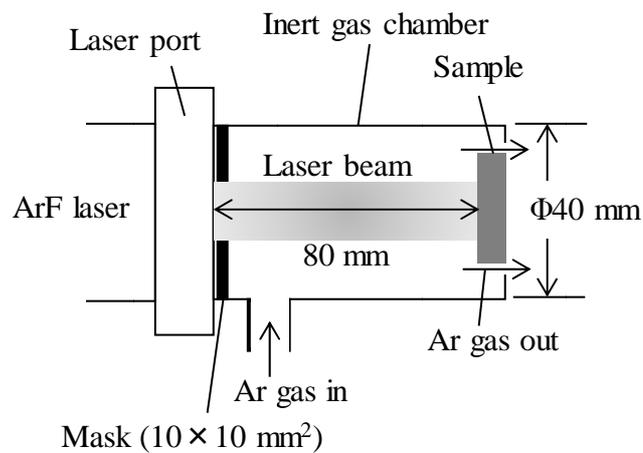


図 5.2 ArF レーザーの照射方法

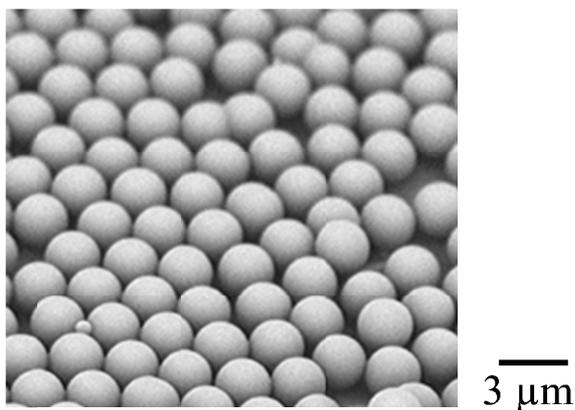
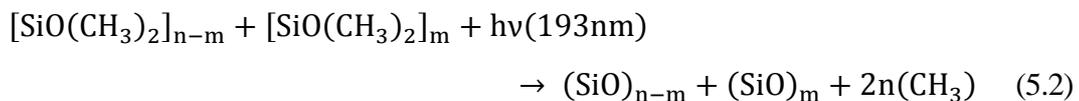


図 5.3 シリコンゴム上に形成された SiO₂ 微小球の二次元配列の SEM 写真

5.2.2 ArF レーザー照射条件とシリコンゴムの隆起

図 5.4 に、シリコンゴム表面に形成された微細構造と ArF レーザー照射条件との関係を SEM 像にて示す^[94]。SiO₂ 微小球直下のシリコンゴム表面が隆起し、円

柱ないし円錐構造上に半球状の突起を有する、複合的な構造体が形成された。隆起の高さや径は、ArF レーザーの照射条件により変化した。Ar ガス流量が 0 L/min の場合を除き、概ね同一形状の隆起を発現した。Ar ガス流量が 0 L/min の場合、形状が不定で不均一な構造体が形成された。この場合、大気中の酸素がパージされずに光路中に存在し、あるいはシリコンゴム内部に溶存する酸素が表面に出てきても、表面より排除できずに留まりやすい。しかし、波長 193 nm における酸素の吸収はあまり大きくなく、むしろ水蒸気や酸素が光解離して生成したオゾンの吸収のほうが大きいとされている^[95-97]。これらが隆起にともなう光化学開裂に影響した可能性がある。また、シリコンゴムの光化学開裂に伴い生成する LMW シロキサンは表面に溶出し空気中に揮散するが^[98,99]、Ar ガス流量が 0 L/min の試料では、LMW シロキサンが表面に吸着し、安定な隆起形状形成を阻害した可能性も考えられる。ArF レーザー照射によるシリコンゴムの開裂反応を式(5.1)および式(5.2)に示す。



式(5.1)は主鎖シロキサン結合の開裂反応を示すが、この反応により生成する 10 量体以下の LMW シロキサンは揮発性を有するとされており^[100,101]、シリコンゴム表面への溶出や表面からの揮発が、連続した開裂反応を保持する上で必要である。また、式(5.2)による側鎖官能基の解離と酸化により生成される CO₂ や H₂O が、シリコンゴムの体積膨張を促すよう影響するものと考えられる。

図 5.5 は、図 5.4 の SEM 写真より読み取った隆起形状の高さと直径の、各レーザー照射条件に対する変化をグラフに示したものである。特徴的な相関性として、以下の 4 項目が明らかとなった。

- 1) レーザー照射時間の増加とともに隆起が高くなるが、直径はあまり変わらない。
- 2) パルス繰り返し周波数が低いほど隆起が高くなる。直径はあまり変わらない。
- 3) 単一パルスのフルエンスは、30 mJ/cm²程度に隆起高さのピークが存在するものの、あまり大きく影響しない。隆起の直径はフルエンスの増加と共に

緩やかに増大する。

4) Ar ガス流量が 5 L/min 付近に隆起高さのピークがあり，これより流量が大きい場合，高さは急激に低くなる．また，直径は Ar ガス流量の影響を受けない．

以上の中で，1)と 2)が隆起メカニズムを推測する上で重要な知見である．すなわち図 5.5(a)に示すように，レーザー照射時間と共に高さは増加するものの，その増加率は，レーザー照射時間の増加と共に小さくなる．これは，やがて隆起高さが飽和し，1.4 μm 付近で隆起が停止する可能性を示唆する．また，図 5.5(b)に示したように，パルス繰り返し周波数が 1 Hz のとき，隆起構造の高さは約 1.2 μm であったが，20 Hz のときには約 0.2 μm と著しく低くなった．この関係は，概ね単調減少であった．これは光化学的な開裂は瞬時に起こるが，その後の構造変化すなわち体積膨張にはある一定の時間を要し，その結果，パルス繰り返し周波数に対する依存性が発現したものと考えられる．

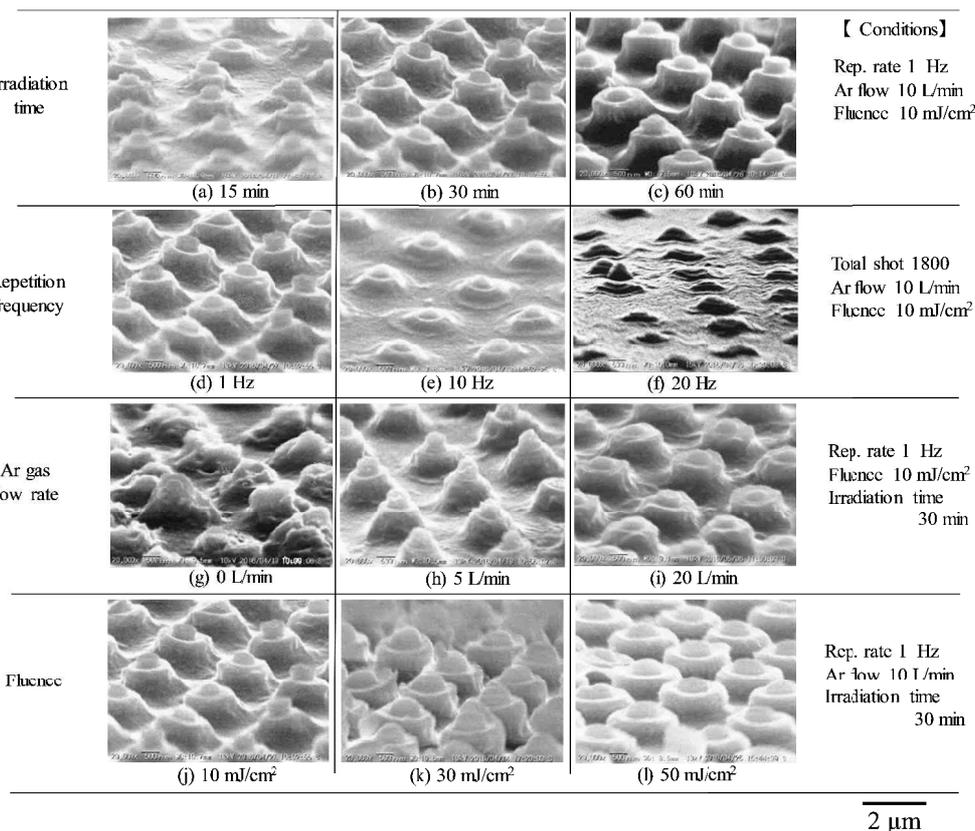


図 5.4 シリコンゴム表面に形成された微細構造と ArF レーザー照射条件との関係^[94] : (a)~(c) レーザー照射時間，(d)~(f) パルス繰り返し周波数，(g)~(i) Ar ガス流量，(j)~(l) 単一パルスのフルエンス

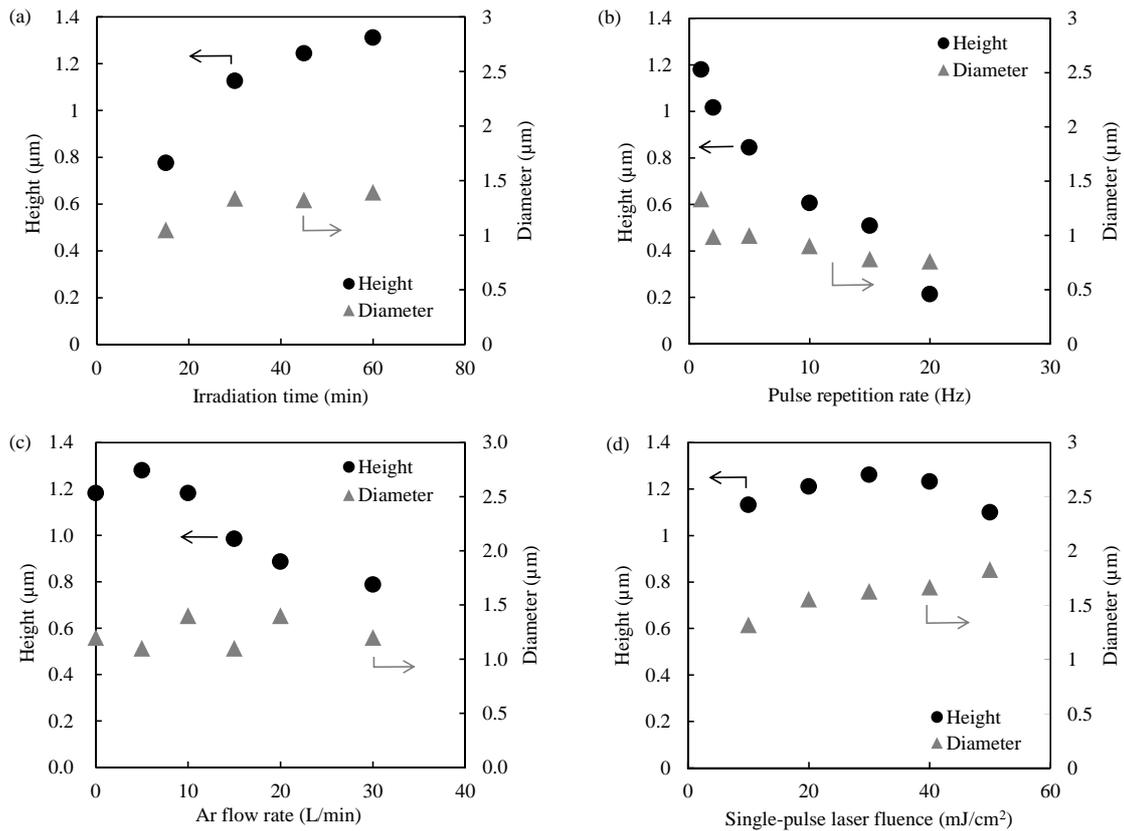


図 5.5 隆起形状の高さと直径の各レーザー照射条件に対する変化：
 (a) レーザー照射時間，(b) パルス繰り返し周波数，(c) Ar ガス流量，
 (d) 単一パルスのフルエンスの各変化

5.2.3 シリコーンゴムの隆起メカニズム

本検討において使用した微小球はアモルファス SiO_2 であり，ArF エキシマレーザーの波長 193 nm に対する吸収は極めて小さいものと考えられる．すなわちアモルファス SiO_2 の VUV 領域における吸収係数は 5 cm^{-1} 以下であり侵入長は 2 mm にも達する^[102,103]．したがって，微小球は球面レンズとして機能する．球面レンズの焦点距離を簡単に求める方法として式(5.3)^[104]がある．この式はレンズメーカーの式と称し，近軸条件における焦点を求める式である．近軸条件は $\sin\theta \doteq \theta$ の近似が成立する範囲で，焦点からみて光軸に対してなす角度 θ が 15° 程度の浅い角度の光を扱う．ちなみに $\theta = 15^\circ$ において約 1% の誤差を伴う．実際は，レンズの周辺部に至るに従い，球面収差が増大するため，焦点距離が短くなる方向にずれる．式(5.3)において， f は焦点距離， d はレンズの厚さ， R_1 ， R_2 は入射側および出射側のレン

ズ半径, n_G はレンズの屈折率である. また, $d = R_1 + R_2$ が成立する. 式(5.3)を, 入射側と出射側の媒質が異なる場合に拡張すると, 式(5.4)が得られる. 式(5.4)において, n_{A1} , n_{A2} は入射側および出射側媒質の屈折率である.

$$\frac{1}{f} = (n_G - 1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} + \frac{(n_G - 1)d}{n_G R_1 R_2} \right) \quad (5.3)$$

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{R_1} \frac{n_G - n_{A1}}{n_{A2}} - \frac{1}{R_2} \frac{n_G - n_{A2}}{n_{A2}} + d \left(\frac{n_G - n_{A1}}{n_{A1}} \right) \left(\frac{n_G - n_{A2}}{n_{A2}} \right) (n_G R_1 R_2)^{-1} \quad (5.4)$$

ここで, n_G として波長 193 nm における SiO_2 の屈折率 1.56^[102], 入射側媒質 (Ar ガス雰囲気) の屈折率 n_{A1} は 1.0, 出射側媒質 (シリコーンゴム) の屈折率 n_{A2} が 1.38, SiO_2 微小球の直径 d が 2.5 μm , R_1, R_2 ともに 1.25 μm を式(5.4)に代入すると, f として 2.82 μm が得られた. したがってレーザー光は SiO_2 微小球下のシリコーンゴム中の深さ約 1.57 μm に集光されることになる. しかし, 厳密には微小球より出射した光は, わずかな距離だけ空間中を進み, その後再びシリコーンゴムに入射するため, 実際にはこれより浅い位置に焦点が生ずるものと思われる. 後述する光線軌道の計算結果によれば, 焦点距離 f として 1.9 μm 程度が得られ, シリコーンゴム表面からの深さ fb は約 0.65 μm と求められた. 図 5.6 に焦点移動による隆起構造の形成過程を模式的に示す. レーザー光は, Ar ガス雰囲気, SiO_2 微小球, およびシリコーンゴムの各界面で屈折しながらシリコーンゴム中において集束する. 図 5.6(a)はレーザー照射の初期段階, すなわち隆起構造が形成し始める直前の模式図である. 直径 2.5 μm の SiO_2 微小球を介して, ArF エキシマレーザーをシリコーンゴム表面に照射した場合, シリコーンゴム表面から深さ約 0.65 μm の位置に焦点 fb が生じる. このとき, 微小球とシリコーンゴムとの界面付近では, レーザー光のスポット径は約 0.85 μm と見積ることができる. すなわち, シリコーンゴム表面の約 0.85 μm 径にレーザーの光子エネルギーが主に投入され, 低分子量化に伴う光化学的な隆起現象が起こるものと考えられる.

その後, 図 5.6(b)に示すように, 隆起構造が徐々に形成することに伴い fb 点は上方に移動し, その結果直径 0.7~0.9 μm のスポット径に相当した中心突起が形成されるものと考えられる. 図 5.6(c)は, 隆起構造が形成している状態で, さらに後続

のレーザーパルスが照射されている場合である。照射領域の密度低下に起因して屈折率の低下が起こり、これにより fb 点はさらに上方に移動する。そして図 5.6(d) に示すように、中心突起の成長とともに、焦点の収差や fb 点の後方に生ずる散乱光により、中心突起より低く外側を取り巻くような、円柱状あるいは円錐状の隆起部が形成されるものと考えられる。前述した式(5.1)および(5.2)の解離反応は、レーザー光の吸収が起こる限り進行する。

以上は、近軸領域において推測される隆起メカニズムに基づいて述べたが、ここで球面収差を考慮することにより、さらに厳密な隆起メカニズムについて議論できると考えられる。レーザー光が通過する各界面について式(5.5)に示すスネルの式を適用し光線軌道を求めた。

$$\frac{\sin\theta_A}{\sin\theta_B} = \frac{v_A}{v_B} = n_{AB} \quad (5.5)$$

式(5.5)において、 θ_A は媒質 A から媒質 B への入射角、 θ_B は媒質 A から媒質 B への屈折角である。また、 v_A は媒質 A における光の速度で v_B は媒質 B における光の速度である。したがって n_{ab} は媒質 A と B の相対屈折率である。

図 5.7 に光線軌道の計算結果を示す。微小球の屈折率 1.56、空間の屈折率 1.0、シリコーンゴムの屈折率 1.38 とした。図 5.7(a)は、レーザー照射の初期段階、図 5.7(b)は隆起に伴う焦点の上方移動と光束の広がりを示す図である。図 5.7(a)において、光軸近傍を通過する光は図中①に焦点 fb を形成するが、光軸より離れ微小球の周辺部に近い領域を通過する光は、球面収差によりシリコーンゴム中の浅い位置 (図中②) に焦点を形成する。したがって、シリコーンゴム中の焦点位置は、fb 点を最深として、縦方向に並ぶように形成され、この領域が一様に改質されるものと考えられる。そして、図 5.7(b)に示すように、隆起の進行とともに焦点位置は上方の③~⑤の位置に順次移動する。また、低分子量化に伴う焦点収差の発生や焦点後方の散乱により、レーザー光が広がって通過するようになる。この現象は特に中心突起の形成後に顕著になり、図 5.7(b)中の④あるいは⑤の位置を通過したレーザー光が、中心突起周辺部のシリコーンゴムを開裂することにより、円柱ないしは円錐状の隆起構造を形成するものと考えられる。なお、微小球の最外周の 50 nm 程度の範囲に入射したレーザー光は、全反射臨界角に達するため内部反射が起こり、シリコーンゴムの側には出射しない。したがって、SiO₂微小球が波長 193 nm

においてレンズ効果を果たすのは、直径 $2.5\ \mu\text{m}$ より $50\ \text{nm}$ 程度小さな範囲となる。

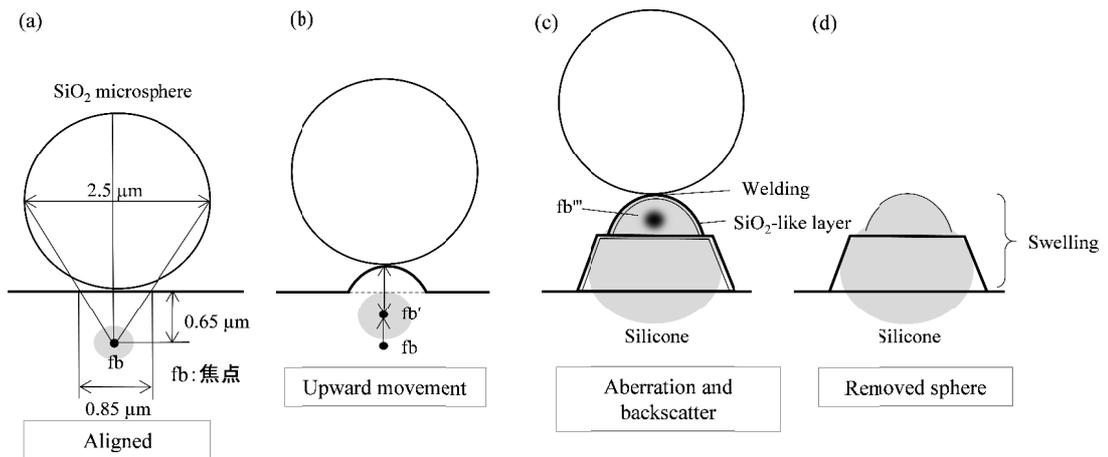


図 5.6 焦点移動による隆起構造の形成過程：

- (a) レーザー照射の初期段階,
- (b) 隆起に伴う焦点の上方移動,
- (c) 収差や後方散乱の影響,
- (d) 微小球除去後の形状

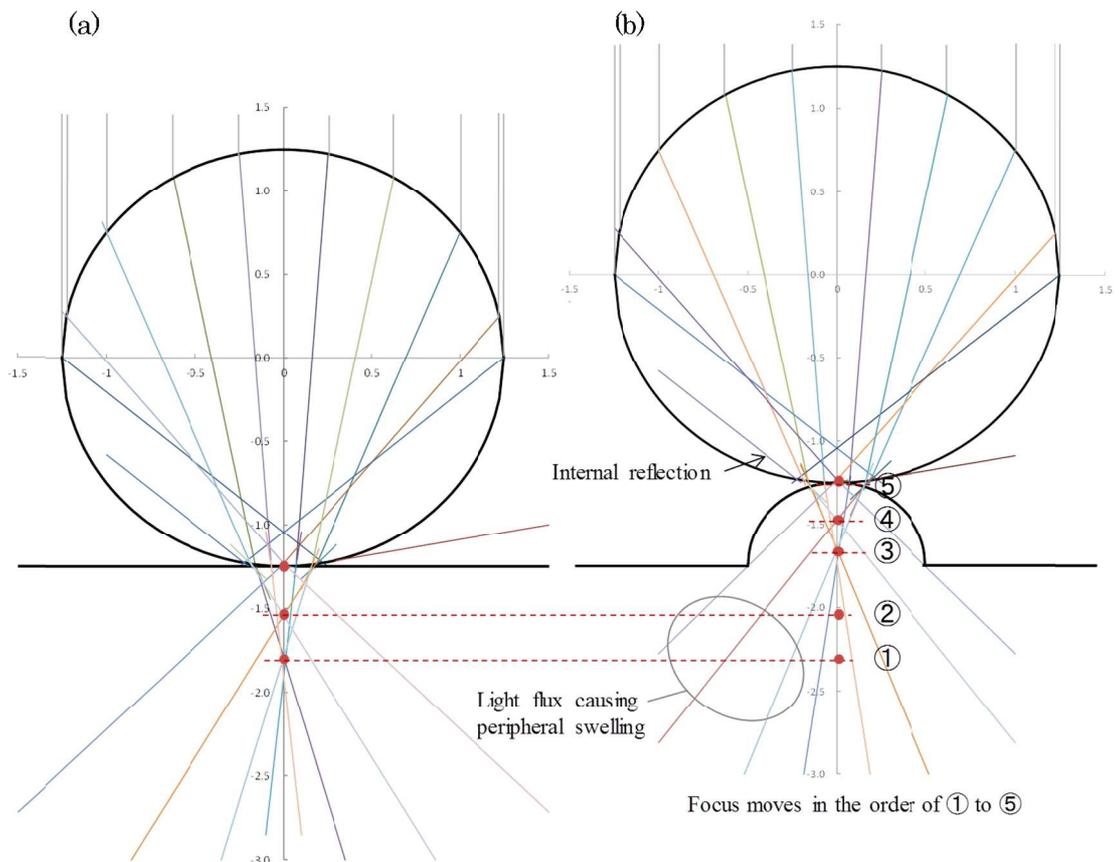


図 5.7 光線軌道の計算結果：

- (a) レーザー照射の初期段階,
- (b) 隆起に伴う焦点の上方移動と
光束の広がり

5.2.4 周期的微細構造の水滴接触角測定

図 5.8 に、レーザーのパルス繰り返し周波数が 1 Hz と 20 Hz の場合の、試料表面の水滴写真を示す^[94]。水滴接触角の測定は、画像から水滴の接地長と高さを測定することにより求めた^[105,106]。水滴接触角はそれぞれ 155° および 120° を得た。ここで、先の図 5.4 および図 5.5 に示した隆起形状に対応して、図 5.9 に ArF レーザー照射条件に対する水滴接触角の変化を示す。レーザー照射の基本条件として、Ar ガス流量 10 L/min, 単一パルスのフルエンス 10 mJ/cm², パルス繰り返し周波数 1 Hz, レーザー照射時間 30 min (総投入パルス数 1800) を用いた。図 5.9(a)は、Ar ガス流量を 10 L/min, フルエンスが 10 mJ/cm², パルス繰り返し周波数を 1 Hz に固定し、レーザー照射時間を変化させたときの、水滴接触角の変化を示したものである。30 min 以上の照射時間において、水滴接触角は 150° を超えてほぼ一定となった。図 5.9(b)に、水滴接触角のレーザーパルス繰り返し周波数依存性を示す。1 Hz の場合が最も大きな 155° の接触角を示し、パルス繰り返し周波数が増加するとともに接触角は急激に減少して、10 Hz 以上ではほぼ 120° となることがわかった。図 5.9(c)および 5.9(d)は、単一パルスのフルエンスおよび Ar ガス流量の、水滴接触角に対する影響を示したものである。接触角が 140~155° の範囲で変化した。より高い接触角を得るためには単一パルスのフルエンスが 10 mJ/cm², Ar ガス流量は 10 L/min とするのがよいと考えられる。図 5.10 に、隆起高さ和水滴接触角の関係を示す。隆起が高くなるほど高い水滴接触角が得られ、接触角 150° 以上の超撥水性を発現させるには、隆起高さは少なくとも 1 μm 以上にすべきであることが明らかである。また、隆起構造の形成のない平坦なシリコーンゴム表面の水滴接触角 90° に対し、0.2 μm 程度のわずかな隆起の形成により 120° 程度に接触角は高くなった。そして、高さが 0.6 μm までは接触角の上昇は認められず、その後高さが 0.6 μm を超えた後は、高さの増加とともに接触角が上昇した。一方、隆起構造の先端の中心突起の直径は、パルス繰り返し周波数によらず 1 μm 程度で一定であった。すなわち、微小球の配列周期 2.5 μm による単位面積 6.25 μm² 中の、直径 1 μm の中心突起の占有面積 0.79 μm² の占有率は 0.12 であり、シリコーンゴムの平滑面上における水滴接触角 90° と空気の接触角 180° を、異種物質で構成される複合表面の接触角を定義した Cassie-Baxter 式^[107] (式(5.8)) に代入すると、複合表面の接触角 152° が得られた。この値は、本実験で得た接触角の最大値 155° にほぼ等しい。本実験において Cassie-Baxter モデルは、隆起高さが約 1 μm を超えることにより成立したものと考えられる。一方、表面粗さと水滴接触角の関係を示した Wenzel モデ

ル^[108,109] (式(5.9)) によれば, 表面粗さの付与により, 接触角が 90° より高い場合はより疎水性に, 90° より低い場合はより親水性にする. すなわち, 表面粗さを付与して, より高い撥水性を発現させるためには, シリコーンゴムの平滑面上における接触角が少なくとも 90° より高い疎水表面が保持できている必要がある. 先に示したように, 隆起構造を有しない平滑面上のシリコーンゴムの接触角は 90° と測定された. したがって Wenzel 効果による接触角の増大は難しいものと考えられる.

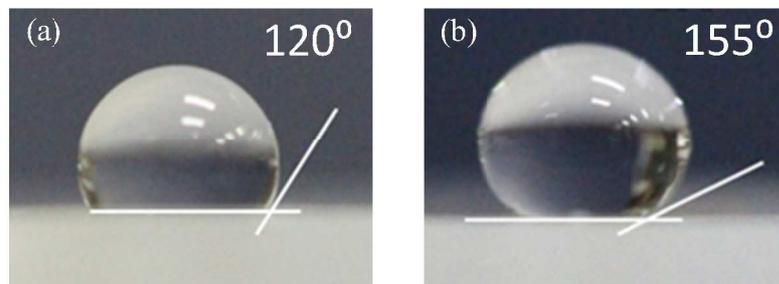


図 5.8 パルス繰り返し周波数が 1 Hz と 20 Hz における試料表面の水滴写真^[94] : (a) 1Hz, (b) 20Hz

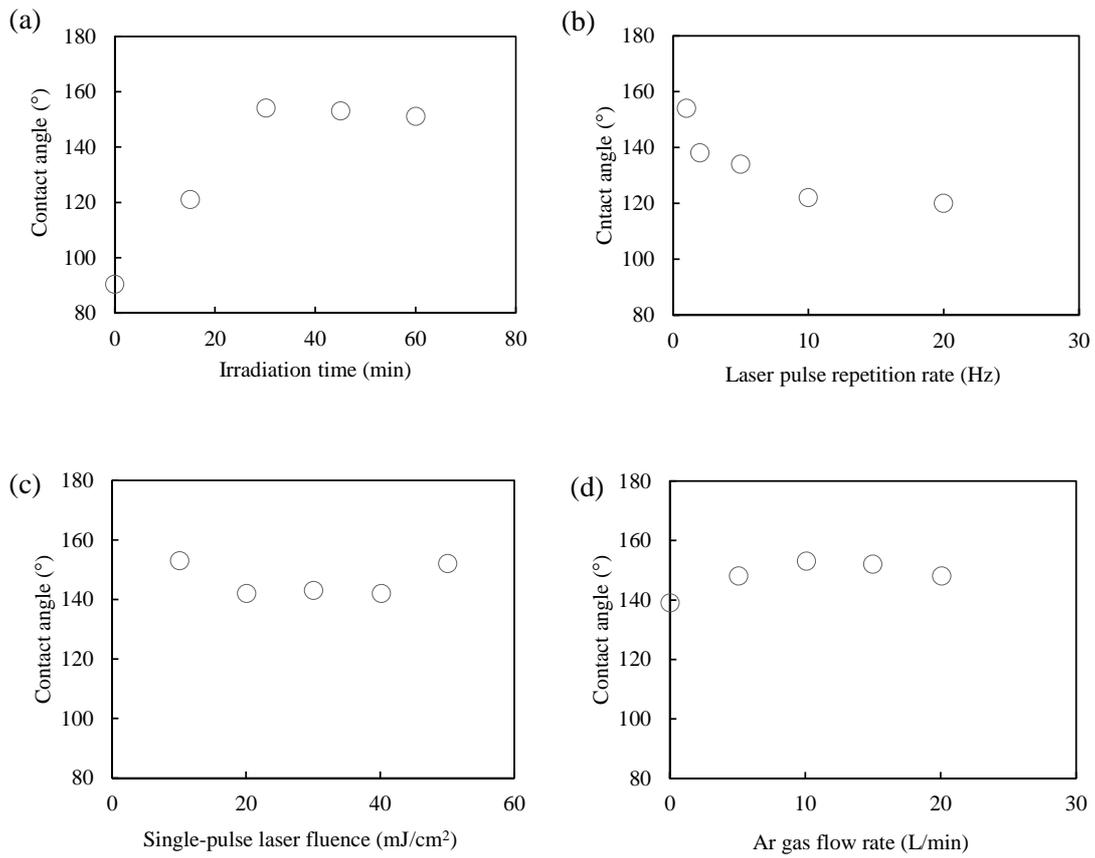


図 5.9 レーザー照射条件に対する水滴接触角の変化：
 (a) レーザー照射時間, (b) パルス繰り返し周波数, (c) 単一パルスのフルエンス, (d) Ar ガス流量を変化させたときの水滴接触角

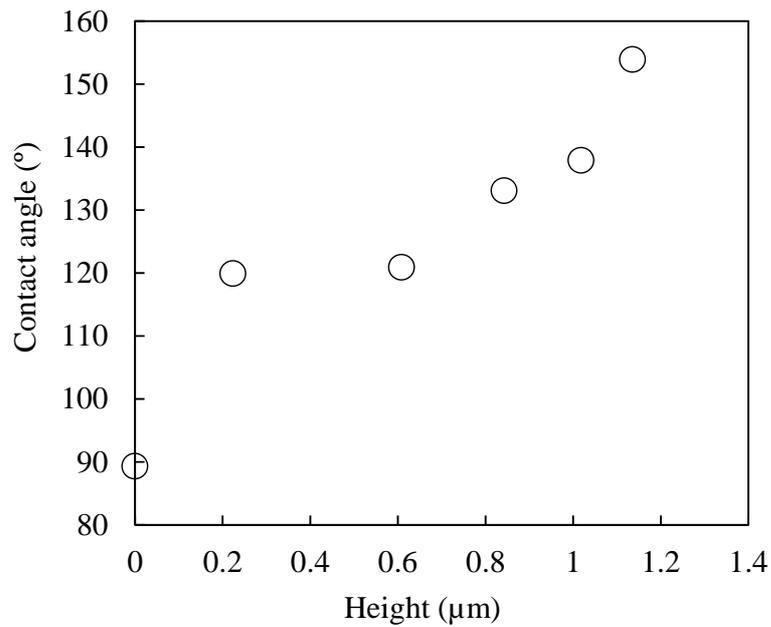


図 5.10 隆起高さ和水滴接触角の関係

5.3 超撥水・高硬度プロセスの PC 上シリコーン樹脂への適用

5.3.1 実験方法

前節において、超撥水性を発現させるために、シリコーンゴム表面に SiO_2 微小球を単層で配列し ArF レーザーを照射することにより、周期的な微細隆起構造の形成実験を行った。そこで、本節では、シリコーン樹脂上に同様の方法で超撥水性を付与するための実験を行った。図 5.11 に実験方法の概要を示す。2 種類の方法を検討した。一つ目は、シリコーン樹脂上に直接 SiO_2 微小球を単層配列し ArF レーザーを照射する方法で、2 つ目は、シリコーン樹脂上に液状シリコーンゴムを塗布し、ゴムの硬化後に SiO_2 微小球を単層配列させる方法である。前者は、プロセスが短いという長所を有する反面、表面性の違いにより微小球の配列が安定しないことが懸念される。また、シリコーンゴムとシリコーン樹脂の物性の違い、例えば架橋密度、添加剤の配合等により、ArF レーザー照射時の隆起が起こらないことも懸念される。これに対し後者は、希釈や塗布方法を適宜選択し、液状シリコーンゴムの硬度や塗布厚を変えることにより、隆起の発現が制御できるという利点を有する。また、超撥水と硬質の各機能を独立した光プロセスで行うことができる反面、作製方法が複雑になるという問題がある。

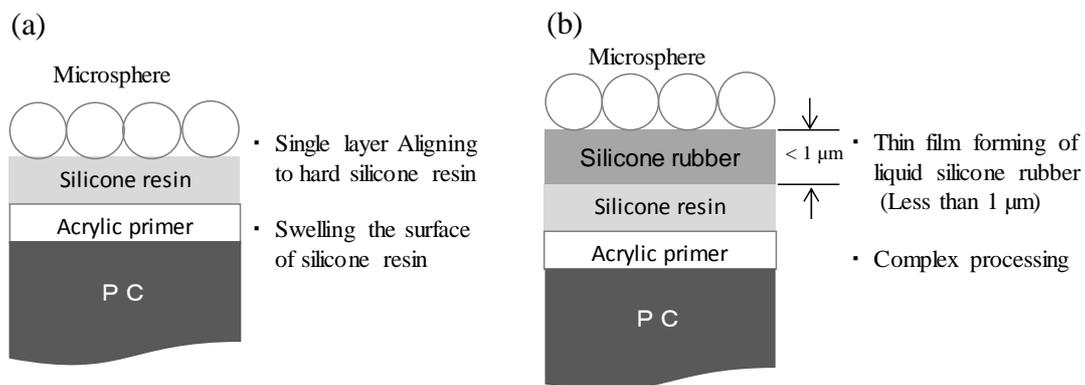


図 5.11 実験方法の概要：

(a) シリコーン樹脂へ直接レーザー照射，(b) シリコーンゴム層の付加的形成とその隆起

5.3.2 シリコン樹脂への SiO₂ 微小球配列と ArF レーザー照射

図 5.1 に示した実験方法に従った。ただし、基板はシリコンゴムから、プライマーおよびシリコン樹脂を塗布した PC (大きさ 10×10 mm², 厚さ 3 mm) に変更した。シリコン樹脂は、第 4 章の実験で使用したシリコン樹脂 B (モメンティブ, AS4700F) を使用した。これは、波長 193 nm の ArF レーザーがシリコン樹脂を透過し、プライマーにダメージを与えないようにするためである。また、シリコン樹脂と微小球分散液の濡れ性を向上するためにコロナ放電処理 (信光電気計装, CFG-500) を 15 s 行い、続いて SiO₂ 微小球の単層配列を行った。以上の方法により作製した試料に、ArF レーザーを照射した。ArF レーザーの照射条件は、単一パルスのフルエンスが 17 mJ/cm², パルス繰り返し周波数 1 Hz, レーザー照射時間 30s とした。レーザー照射時間は当初 5 min としたが、照射開始後 30 s で微小球が脱離したため、照射時間を 30 s に短縮した。また、Ar ガス流量は 10 L/min とした。レーザー照射後は、エアブローにて微小球を除去した。図 5.12 に、微小球配列後、および ArF レーザーを照射し微小球を除去した後の表面の光学顕微鏡写真を示す。図 5.12(b)に示すように、微小球があった位置に黒点が観察されたため、AFM (Hitachi, AFM5100N) により黒点付近を拡大して観察した。図 5.13 に微小球除去後のシリコン樹脂表面の AFM による観察結果を示す。図 5.13(a)は 20×20 μm² の広い領域の AFM 像、図 5.13(b)は窪み部分の拡大像、図 5.13(c)は窪み部分の断面プロファイルである。窪み周辺にはデポ物と思われる盛り上がりが生じ、またレーザーの集光に伴う光束形状を表すようなプロファイルを示している。このような状況から、アブレーションが起こっているのではないかと推測し、アブレーション閾値を計算した。アブレーション閾値の計算式^[110]を式(5.6)および(5.7)に示す。

$$d = \frac{1}{\alpha_\lambda} \log \left(\frac{F}{F_{th}} \right) \quad (5.6)$$

$$F_{th} = \frac{F}{10^{\alpha_\lambda d}} \quad (5.7)$$

ここで、 d はアブレーション深さ、 α_λ は波長 λ における光吸収係数、 F はフルエンス、 F_{th} はアブレーションが起こるときのフルエンス閾値、すなわちアブレーション

ン閾値である. この式に, $d = 1.5 \text{ nm/pulse}$, $\lambda = 193 \text{ nm}$ における光吸収係数 $\alpha_\lambda = 6020 \text{ cm}^{-1}$, $F = 17 \text{ mJ/cm}^2$ を代入し F_{th} を求めると, $F_{th} \doteq 147 \text{ mJ/cm}^2$ が得られた. さらに, SiO_2 微小球のレンズとしての有効直径が $2.4 \mu\text{m}$ とし, スポット径が $0.85 \mu\text{m}$ とすると, レーザー光の集束倍率は 8.7 となり, ArF レーザーの出射光における, アブレーション閾値は 16.9 mJ/cm^2 となり, 閾値と同じかわずかに上回っているものと推測された.

その後, ArF レーザーの単一パルスのフルエンスを 10 mJ/cm^2 に変更しても, 微小球直下のシリコーン樹脂に窪みが観察され, 表面の隆起は起こらなかった. 図 5.14 に, 単一パルスのフルエンスを 2.5 mJ/cm^2 へとさらに低下させ, レーザー照射時間を 30 min とした場合の, 微小球除去後のシリコーン樹脂表面の AFM による観察像を示す. 表面の盛り上がりはほとんど観察されなくなったが, 深さ約 25 nm の浅い窪みが観察された. この窪みの深さは, シリコーン樹脂表面に微小球を用いず ArF レーザーを均一に照射した場合の収縮深さに一致した. シリコーン樹脂は, 保護膜としての硬度を得るために, 重合度を高め架橋結合を増やしている. したがって, ArF レーザーの照射によりシリコーン樹脂中のシロキサン結合の開裂が起こっても, 立体的な架橋結合により骨格は維持され, この結果, 形状を変えずに低分子量化が起こったか, あるいは, 有機官能基の脱離に伴い発生する空孔を埋めるように膜が収縮し, これにより窪みが生じたものと考えられる.

以上の結果により, シリコーン樹脂表面に直接 SiO_2 微小球を配列する方法では, 周期的な隆起構造を得ることは困難であった

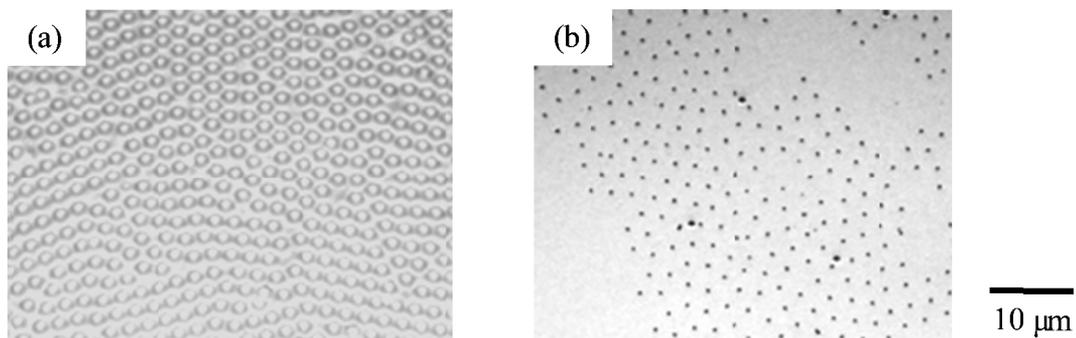


図 5.12 微小球配列後, および ArF レーザー照射後に微小球を除去した表面の光学顕微鏡写真: (a) 微小球配列後, (b) ArF レーザー照射と微小球除去後

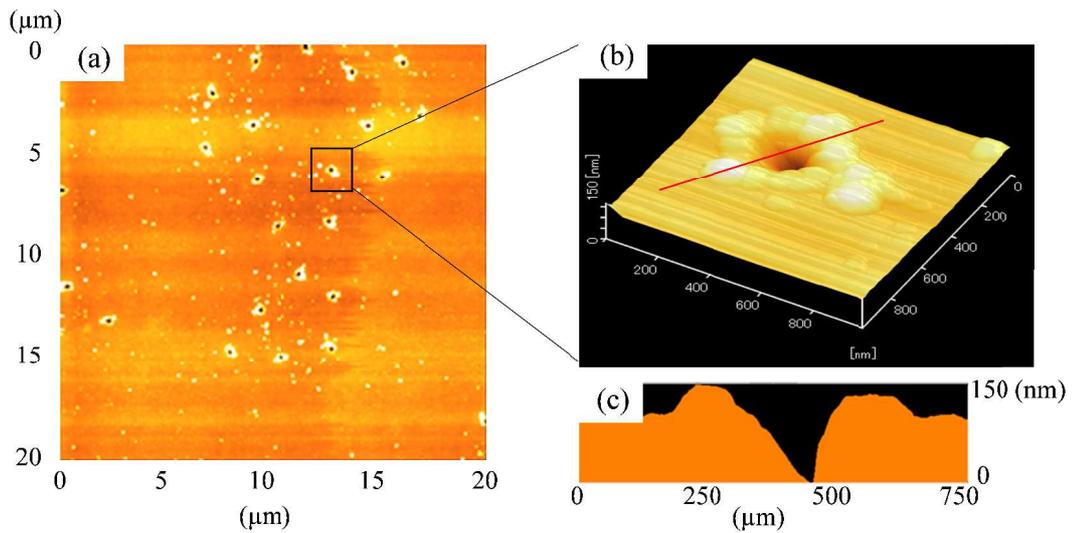


図 5.13 微小球除去後のシリコーン樹脂表面の AFM による観察結果：
 (a) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の領域の観察像，(b) 窪み部分の拡大像，(c) 窪み部分の
 断面プロファイル（フルエンス：17 mJ/cm^2 ，パルス繰り返し周波数：1
 Hz，レーザー照射時間：30 s，Ar ガス流量：10 L/min）

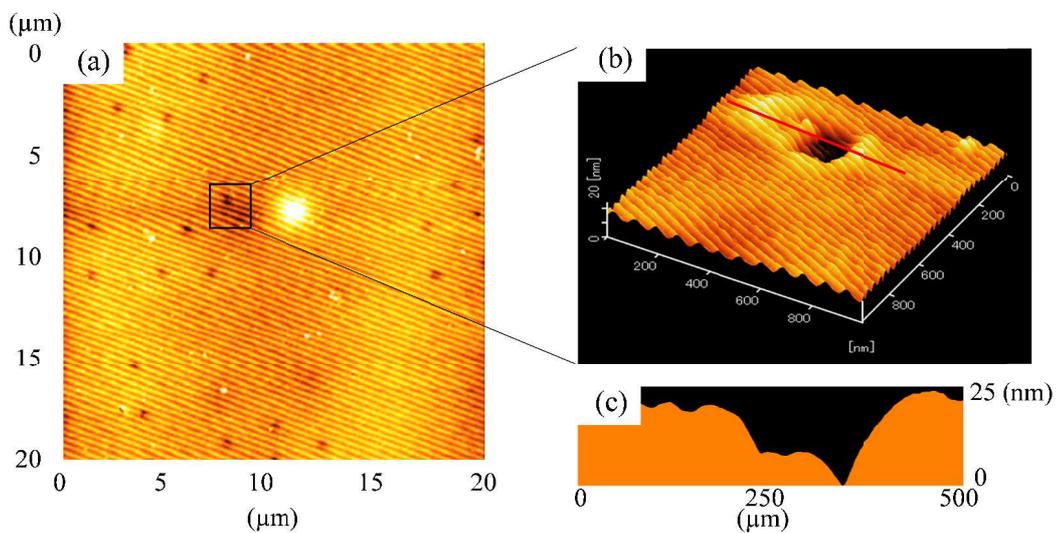


図 5.14 フルエンスを低下させた場合の微小球除去後のシリコーン樹脂
 表面の AFM による観察結果：(a) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の領域の観察像，(b) 窪み部
 分の拡大像，(c) 窪み部分の断面プロファイル（フルエンス：2.5 mJ/cm^2 ，
 パルス繰り返し周波数：1 Hz，レーザー照射時間：30 min，Ar ガス流量：
 10 L/min）

5.3.3 シリコーンゴム薄膜の塗布と周期的微細構造の形成

前項で述べたように、シリコーン樹脂上への直接的な微細隆起構造の形成が困難であったため、シリコーンゴムを薄くシリコーン樹脂上に形成し、微細隆起構造の形成後に、シリコーンゴム層を SiO_2 に改質することにより、構造形成と高硬度を両立する方法を検討することとした。図 5.15 は、そのプロセスの概要を示したものである。シリコーンゴム層は、 SiO_2 微小球の焦点深さ $0.65 \mu\text{m}$ 以上の厚さで、かつ F_2 レーザーにより得られる SiO_2 改質層の最大深さ $1.3 \mu\text{m}$ より薄く形成する。シリコーンゴムとして液状シリコーン（信越化学，KE-106）とその硬化剤（信越化学，CAT-RG）を用い、スピコートにより所望の厚さのシリコーンゴム層が得られるように、液状シリコーンを有機溶剤（和光純薬，キシレン）により希釈した。すなわち塗布液として、液状シリコーン 1 重量部に対し、キシレン 5 重量部、硬化剤 0.1 重量部を混合した。初めにこれをスピコーター（ミカサ，Opticoat MS-B150）により、回転数を数種類変えてシリコンウエハ上に塗布した。このときのスピコートの回転時間は 30 s とした。次に膜厚を測定するために、開口サイズ $1 \times 1 \text{ mm}^2$ のメッシュマスクを使用し、 F_2 レーザーを 3 min 照射しシリコーンゴム層をすべて SiO_2 に改質した。次に試料を濃度 1% の HF 水溶液に 10 min 浸漬し、 SiO_2 改質層をすべてエッチングした。このときメッシュマスクの格子部分はエッチングされないため、 SiO_2 の収縮と膜厚分の段差が生ずる。この段差を触針式の表面形状測定装置により測定しシリコーンゴム層の膜厚を得た。図 5.16 にスピコートの回転数とシリコーンゴムの膜厚の関係を示す。この結果から、概ね 2000 rpm とすることにより、800 nm 程度の厚さのシリコーンゴム層を形成できることがわかった。次に、プライマー（モメンティブ，SHP470FT2050）およびシリコーン樹脂（モメンティブ，AS4700F）を塗布した PC（大きさ $15 \times 15 \text{ mm}^2$ ，厚さ 3 mm）に、液状シリコーンゴムを塗布した。塗布後、室温大気中に 3 日間放置し硬化させた。硬化後のシリコーンゴムには希釈溶媒のキシレンが残存しているため、熱風式乾燥炉中で 100°C 2 h の溶媒揮発を行った。さらに、図 5.1 に示した方法により、直径 $2.5 \mu\text{m}$ の SiO_2 微小球を単層に配列し、ArF レーザーを照射した。また、 SiO_2 微小球の除去も図 5.1 に従った。ArF レーザーの照射条件として、単一パルスのフルエンス $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ，パルス繰り返し周波数 1 Hz，Ar ガス流量 $10 \text{ L}/\text{min}$ ，レーザー照射時間は 3~60 min とした。図 5.17 に、ArF レーザー照射時間が 30 min および 60 min における微小球除去後の試料表面の AFM 像を示す。微量球直下のシリコーンゴム層が隆起することによる、周期的微細構造の形成が確認できた。隆起

の先端に孔の存在を認めた。また、隆起高さが不均一であることも明らかとなった。隆起の最大高さは、スピン回転数が 2000 rpm (シリコーンゴム厚 765 nm) のときに約 800 nm, 3000 rpm (同 415 nm) のときに約 670 nm で、シリコーンゴムの厚みと相関があるように見える。また、レーザー照射時間が 60 min の場合、30 min に比較し、より高く隆起し、最大高さは約 1 μm であった。図 5.18 に ArF レーザー照射時間が 60 min における微小球除去前の試料表面の SEM 写真を示す。局所的に散在する形で高い隆起が発生している様子が確認された。図 5.19 に ArF レーザー照射時間が 60 min における微小球除去後の試料表面の SEM 写真を示す。図 5.19(a) は上方から撮影した写真で、(b)は水平に対し斜め上方 40°より撮影した写真である。隆起高さが均一でない様子が明確に認められる。また、個々の隆起の形状が不均一で安定していないことも明らかとなった。これは、図 5.4(g)に示したシリコーンゴム上の隆起形成において Ar ガス流量が 0 L/min の場合の形状に類似して見える。すなわち、Ar ガス流量の不足により、光開裂に伴い発生する揮発性の LMW シロキサン脱離が不十分になったか、あるいは空間中の酸素パーcentageが不足しレーザー光の照射が不安定になったことが考えられる。また、スピコートで成膜されたシリコーンゴム上にはストライエーションと呼ばれる放射状のテクスチャが生じやすく、シリコーンゴム自体も柔らかく微小球が埋まりやすい。これらの影響により生じた、わずかな微小球の出っ張りやへこみが、隆起の速度に影響した可能性もある。いずれにしても、シリコーンゴム層の形成条件や ArF レーザーの照射条件の最適化により解決できると思われる。

表 5.1 にシリコーンゴム塗布膜上隆起構造表面およびこれに F₂ レーザーを照射した後の水滴接触角を示す。シリコーンゴム層が厚いほど、水滴接触角が大きくなることが明らかとなった。また、ArF レーザーの照射時間の増加とともに、隆起高さが増し、この結果水滴接触角が増加していく様子が認められる。これらの結果は、微小球レンズによるレーザー光の焦点よりも深い位置で開裂が起こり得ることを示唆している。例えば、液状シリコーンの希釈量を減らし、あるいはスピコートの回転数を 1000 rpm 以下とすることで、シリコーンゴムの厚みをさらに増し、結果的に隆起高さを増すことが可能であると考えられる。その場合、ヘイズの抑制や SiO₂ 改質層の深さについて最適化が必要となる。

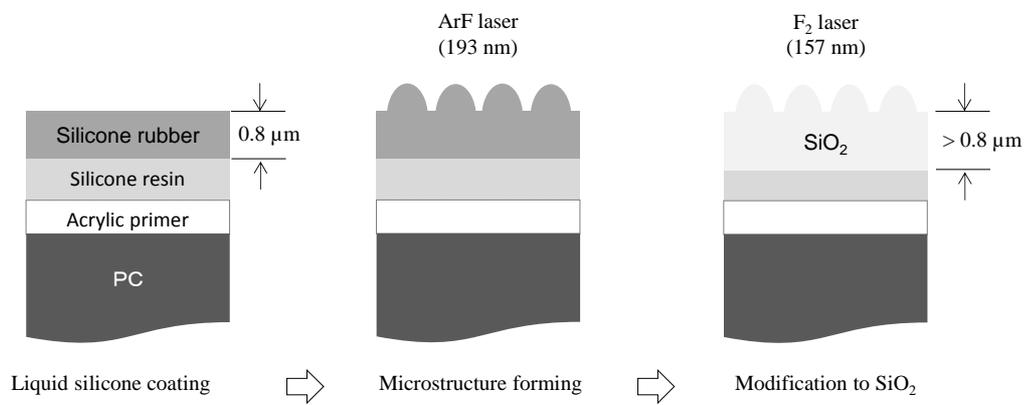


図 5.15 シリコーンゴムの薄膜塗布による
周期的構造形成プロセスの概要

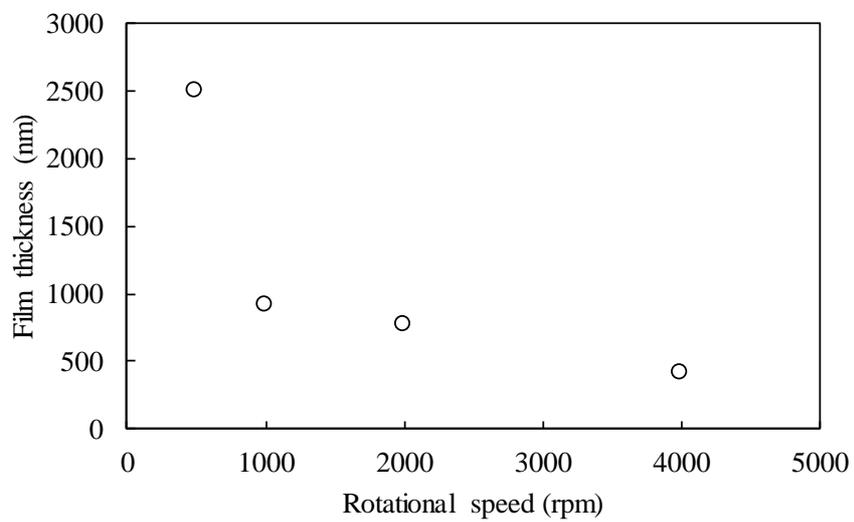


図 5.16 スピンコートの回転数とシリコーンゴムの膜厚の関係

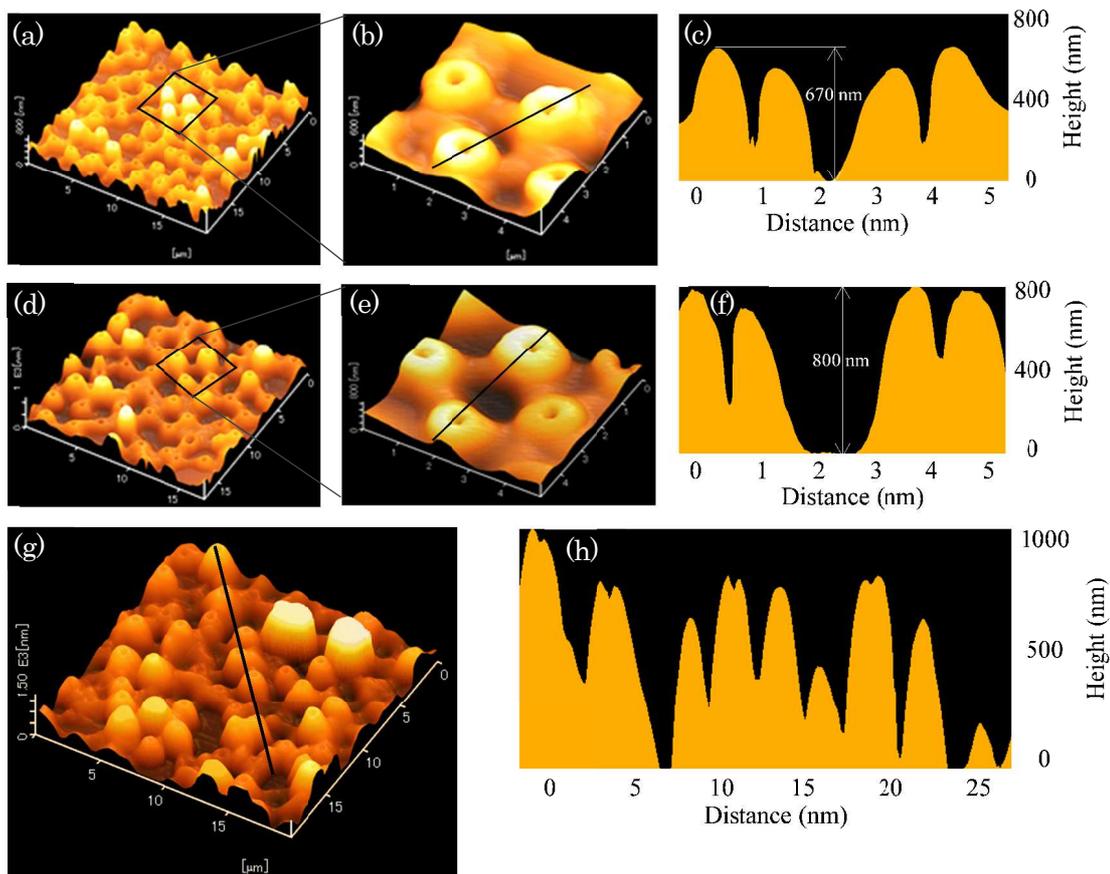


図 5.17 ArF レーザー照射時間 30 min および 60 min における微小球除去後の試料表面の AFM 像 : (a)~(c) スピンコート回転数 3000 rpm, レーザー照射時間 30 min による $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の表面観察像と $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 拡大像, および断面プロファイル, (d)~(f) スピンコート回転数 2000 rpm による同観察像, (g)~(h) スピンコート回転数 2000 rpm, レーザー照射時間 60 min による $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の表面観察像および断面プロファイル

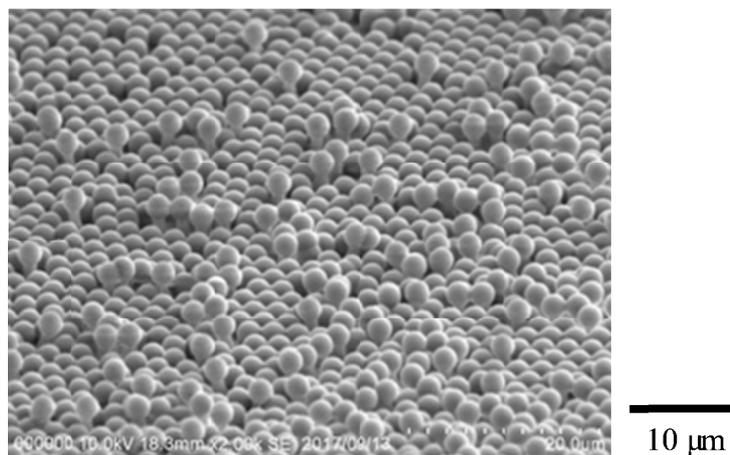


図 5.18 ArF レーザー照射時間 60 min における微小球除去前の試料表面の SEM 像

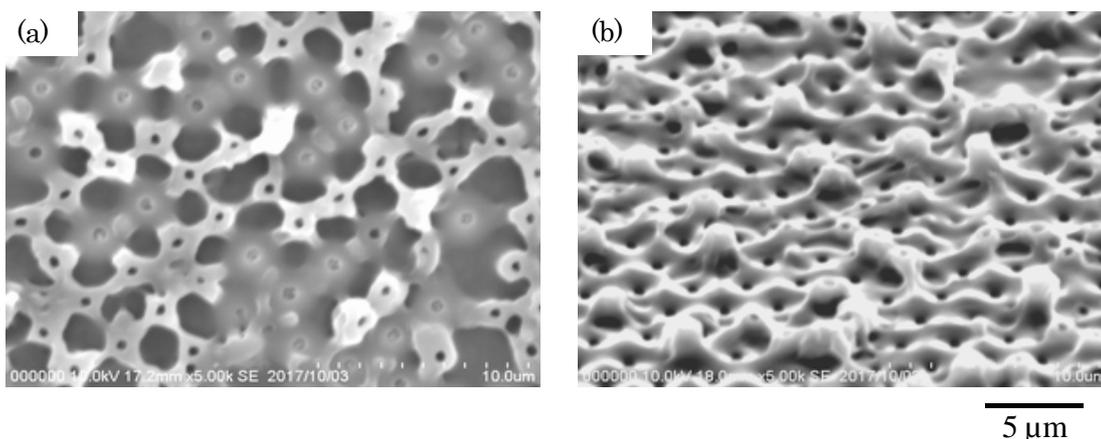


図 5.19 ArF レーザー照射時間 60 min における微小球除後の試料表面の SEM 像 : (a) 試料真上からの観察像, (b) 試料の斜め上方からの観察像

表 5.1 シリコーンゴム塗布膜上隆起構造表面および、
これに F₂ レーザーを照射した後の水滴接触角

Spin rotation (rpm)	Silicone thickness (nm)	ArF laser irradiation time (photon energy)				ArF 6 J/cm ² + F ₂ 3 J/cm ²
		3 min (1.8 J/cm ²)	10 min (6 J/cm ²)	30 min (18 J/cm ²)	60 min (36 J/cm ²)	
1000	910	127	135	-	-	55
2000	765	108	124	145	154	40
3000	415	127	127	140	-	44

Ex. Coated silicone rubber 105°, Silicone resin 94°

5.3.4 光プロセスのみによる超撥水・高硬度 PC 表面の形成

以上のように、シリコーン樹脂上に形成した、シリコーンゴム塗布膜において、微細隆起構造の形成と超撥水性の発現を認めた。これに F₂ レーザーを照射し、シリコーンゴム層を SiO₂ に改質した。シリコーンゴム層の厚さが、1 μm に満たないため、シリコーン樹脂上において 1 μm 以上の SiO₂ 改質層が形成できる F₂ レーザー照射条件を適用した。すなわち、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, レーザー照射時間 90 s とし, $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ のメッシュマスクを使用した. また光路に窒素ガスを 5 L/min にて流した. したがってシリコンゴム層のすべてと, その下のシリコン樹脂層の一部が改質されたものと推測される. 表 5.1 に示したように, ArF レーザーの照射エネルギーが 6 J/cm^2 のとき, 微細構造が形成されたシリコンゴム層表面の水滴接触角は $124 \sim 135^\circ$ と測定された. また, 微細構造が形成されていないシリコンゴム層表面の水滴接触角は 108° と測定された. これらに対し F_2 レーザー照射後には, 水滴接触角が $40 \sim 55^\circ$ の親水性に大きく変化した. 当初の微細構造形成後の 150° を超える水滴接触角は, 先の節 (5.2.4) でも扱ったように Cassie-Baxter モデルに従ったものと考えられる. Cassie-Baxter モデルは, 式(5.8)により与えられる. これは複合表面の接触角を定義したものであり, 表面を構成するシリコンゴムの隆起部と, 空気との面積比で, 接触角が決まるというモデルである.

$$\text{Cos } \theta_c = A_1 \text{Cos } \theta_1 + A_2 \text{Cos } \theta_2 \quad (5.8)$$

ここに, θ_c は複合表面上の接触角で, A_1 および A_2 は, 複合表面を構成する物質 1 と 2 の占有面積であり, $A_1 + A_2 = 1$ の関係がある. また, θ_1 および θ_2 は, 物質 1 と 2 の平滑面上の接触角である. 物質 1 がシリコンゴムとすれば, 物質 2 は空気であり, 空気の平滑面上の接触角 θ_2 は 180° である. Cassie-Baxter モデルによれば, 物質 1 の水滴接触角によらず, 物質 1 の占有面積を極端に小さくすることにより, 150° 以上の超撥水性が得られることを示している. このモデルは水滴がシリコンゴムの隆起形状の先端に接する状態を保持できていることが重要であり, 式では定義されていないが単位面積当たりの隆起の本数 (隆起の密度) も関係するものと考えられる. 上記の結果は, F_2 レーザーの照射により, Cassie-Baxter モデルから Wenzel モデルに移行したものと考えられる. Wenzel モデルは式(5.9)により表され, 粗面化表面の液体接触角を定義した式である.

$$\text{Cos } \theta_w = r \text{cos } \theta \quad (5.9)$$

ここで, θ_w は粗面上の接触角, θ は平滑面上の接触角, r は粗面化率 (実表面

積/投影面積) で $r \geq 1$ である. この Wenzel モデルにおいて, より高い撥水性を
発現させるためには, 平滑面上の接触角が 90° より高くなければならない. 本実験
では, 塗布後のシリコーンゴム表面の水滴接触角は 108° であり, またこの表面に
形成された周期的微細隆起構造の粗面化率 r は, 隆起高さが $1 \mu\text{m}$ のとき 1.75 と計
算された. この状態において Wenzel モデルに従うとすれば θ_w は 123° となるが,
実際はこれより高い接触角が測定された. したがって, Cassie-Baxter モデルに従っ
たものと考えられる. これに対し, F_2 レーザーの照射により, 平滑面上の接触角
 θ が 65° 程度に低下したため, 水滴が隆起先端で保持されず構造内に落ちた結果,
Wenzel モデルに移行したものと考えられる. Wenzel モデルから再び Cassie-Baxter
モデルに移行させられれば, 超撥水性と高硬度を両立できるものと期待する. 親
水性表面であっても, 水滴が入り込めない程度の微細な複合構造とすることによ
り, 撥水性あるいは超撥水性を発現できることを示した報告がある^{[11], [12]}. 本研究
においては, SiO_2 微小球の径を小さくすることによる周期的隆起構造の短周期微
細化のみならず, 疎水性官能基による化学修飾など, 表面エネルギー低下のため
の手法も検討の余地があると考えられる.

5.4 結言

SiO_2 微小球の二次元配列と ArF レーザー照射により, シリコーンゴム表面に周
期的微細隆起構造を形成した. ArF レーザーの照射条件により, 隆起高さや形状が
変化し, 水滴接触角 150° を超える超撥水性を発現する条件を見出した. シリコー
ン樹脂上に直接隆起構造を形成することはできなかったが, シリコーン樹脂上に
スピコートにより塗布したサブミクロン厚のシリコーンゴム層に対して, SiO_2
微小球の単層配列や ArF レーザーによる周期的微細隆起構造の形成が可能である
ことを示した. この場合, 隆起構造の高さが均一でないという課題が生じたもの
の, 水滴接触角が 150° 以上の超撥水性表面を得ることができた. しかしながら,
 F_2 レーザーによる SiO_2 改質後には, 水滴接触角は大きく低下した. 今後, より高
く均一で, かつ周期の短い微細隆起構造の形成, あるいは疎水性官能基の付加に
よる化学的表面改質との併用により, 超撥水性と透明性, そして高硬度が両立で
きるものと考えられる.

第6章 結論

本論文では、波長 157 nm の真空紫外 F₂ レーザー誘起光化学反応を、シリコンハードコートが施された PC 窓材表面に適用し、その表面に SiO₂ 改質層を形成することにより、優れた耐摩耗性を実現するとともに、耐熱性・耐候性も併せ持つ次世代型電気自動車用プラスチック窓の開発を可能とすることを示した。具体的には、レーザー照射時にメッシュマスクを用いることによる SiO₂ 改質層の内部応力低減、スチールウールラビング処理による耐熱性の向上と耐候性の確認、波長 172 nm の真空紫外エキシマランプによる量産化の適用検討、ならびに PC 窓材のスマート化のための超撥水性発現の新規手法の確立について言及した。各章で得られた具体的な結論は以下の通りである。

第2章では、F₂ レーザーによりシリコン樹脂を改質し SiO₂ 改質層を形成する際に、その改質層の膜厚増加に伴いクラックが生じやすくなるという問題について、メッシュマスクを使用することの有効性を示した。すなわち、使用するメッシュマスクの開口サイズにより、改質層内に生ずる内部応力が変化することを実験と計算から明らかにし、テーパー摩耗試験との関係も考察した。その結果、SiO₂ 改質層の膜厚増加に伴い増大する引張応力が SiO₂ の引張強度 48 MPa を超えたときにクラックが生ずること、メッシュマスクを使用しレーザー照射エリアを細分化することにより、この引張応力を低減し、クラック抑制が可能となることを明らかにした。そして内部応力の低減は、耐摩耗性を向上するためにも必要であることを示した。以上により、SiO₂ 改質層内に生ずるクラックの効果的な抑制法を実証した。

第3章では、第2章で得られた SiO₂ 改質層について、耐熱性試験を行うと再びクラックが生ずるという問題が顕在化し、このクラックの発生メカニズムを考察した。その結果、加熱時に生ずる、最表面や、改質部と未改質部界面の引張応力がクラック発生に起因していると考察できた。そこで、スチールウールによるラビング処理が、加熱時に生ずるクラックの抑制のために有効であることを見出し、ラビング処理時の荷重と、SiO₂ 改質層の膜厚や耐熱性試験の温度における、クラック抑制の効果について明らかにした。また比較のため、サンドブラスト処理やショットピーニング法も検討し、スチールウールによるラビング処理が最も有効であることを示した。さらに、メタルハライドランプによる超促進耐候性試験を行い、本手法で作製した PC 窓材が高い耐候性を有すること、ならびにその耐候性

に影響しないラビング処理条件を明らかにした。

第4章では、第2章および第3章で得られた研究成果を、量産車へ適用するために必要な処理速度を、真空紫外 Xe エキシマランプを用いて比較した。エキシマランプの場合、用いるシリコンハードコートの種類を適切に選択すれば、得られた SiO₂ 改質層の機械物性に大きな差異はなく、PC 窓材開発用の光源として使用できることを示した。また、ランプサイズと本数を最適化することにより、1 min/m² の処理速度を達成できることがわかり、真空紫外光を用いた PC 窓材の量産化プロセスの可能性を示すことができた。

第5章では、将来の先端的応用において、PC 窓材のスマート化のための基礎技術として、超撥水性発現の手法を見出した。シリコンゴム上に SiO₂ 微小球を2次元単層にて配列し、ArF レーザーを照射した際の微小球のレンズ効果により、周期的な微細隆起構造を形成できることを示し、ArF レーザーの照射条件と隆起形状の関係を明らかにした。その後、第2章～第4章で用いた、シリコンハードコートが施された PC において、本手法を適用し、液状シリコンの塗布によりシリコン樹脂上に形成されたサブミクロン厚のシリコンゴム層についても、SiO₂ 微小球の単層配列と ArF レーザー照射により、周期的微細隆起構造を形成できることを示した。このとき、水滴接触角はシリコンゴム上と同様の 150° 以上の超撥水性を達成したが、微細隆起構造の形状や高さの不均一性の改善が必要であるという結果となった。また、微細隆起構造が形成された表面に、F₂ レーザーを一樣に照射することによる表面の硬質化を行った結果、撥水性が低下した。今後、車体外側の窓材として利用するためには、微小球径の最適化、疎水性官能基による化学修飾も検討の余地があると考えられる。

本論文で得られた成果により、化学気相成長による薄膜形成プロセスのような真空装置を必要とせず、常温常圧下で耐熱性および耐候性に優れた SiO₂ 透明硬質膜を広い面積で形成可能とした。したがって、ゼロエミッション化が急速に進展している自動車の EV 化を高度に実現するために、PC 窓材による軽量化にとどまらず、超撥水によるワイパー装置の排除、SiO₂ のガスバリア性や電氣的絶縁性を利用した表示装置や各種センサー、および IoT デバイスの基材としても機能し、知能を持った PC 窓材が車両の安全・安心を担う超スマート社会の実現に資するようになるものと期待する。

謝辞

本研究は平成 28 年度から 29 年度までの間、防衛大学校理工学研究科後期課程在学中に電気電子工学科 大越昌幸教授のもとで行われたものです。真空紫外レーザーにより樹脂表面の組成や物性、形態の光化学改質に関する研究に携わることができ、また、ここで得られた知見や発見は、将来の産業応用につながる貴重なシーズとして、著者自身にとって大きな収穫になりました。

大越昌幸教授には、研究の遂行にあたり方向性や実験の進め方、成果のまとめやその発信の重要性など、さまざまに御教示と御指導ならびに御鞭撻を賜りました。衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。実験結果や現象の把握からアイデアにつなぐ洞察力やひらめきなど、まさに想像を創造に結び付ける知識や経験の深さには感嘆の言葉も浮かびません。研究者の模範として、これからの企業における研究開発活動の目標といたく思います。

本論文の内容について、電気電子工学科 内田貴司教授、中野俊樹教授、森武洋教授、機能材料工学科 北沢信章教授にご指導を頂きました。先生方には様々な視点から問題解決に至るための思考方法や行動、他分野からみたときの研究や論文の価値について、本論文のご指導の場のみならずいろいろな場面でご教示いただきました。ここに深く感謝申し上げます。

また、本研究は広島県の「イノベーション人財等育成事業補助金」を得て行われました。広島県商工労働局 産業人材課 人材育成グループの方々には、本研究の主旨や目的についてご理解とご協力を賜りました。ここに謹んで感謝申し上げます。著者の年齢にもかかわらず、受託教育として理工学研究科後期課程進学への理解と支援をしていただいた株式会社レニアス 前田定男相談役、前田導代表取締役、仁井茂樹レニアスアメリカ社長、ならびに植田博臣取締役に深く感謝いたします。また、赤尾太郎執行役員はじめ岩井和史シニアエンジニア、中村先男氏、足立真希氏には、会社の実務を離れ学業に時間を割くことについて理解と協力をいただきました。また、神奈川大学に在籍の井上成美非常勤講師兼客員教授には、株式会社レニアスの技術顧問を引き受けて下さり、本研究のテーマでもある真空紫外光を利用した表面改質の産業応用について、より実際的な場面でご指導をいただきました。井上成美先生や神奈川大学工学部電気電子情報工学科 新中新二教授のご尽力により、神奈川大学工学研究所の樹脂窓開発プロジェクトにも参画する機会を得て、科学研究費補助金を申請することができました。そして、その申

請が採択され、真空紫外光の利用分野を広げるための研究が進められることは、大変喜ばしいことであり大きな責任を感じます。ここに深く感謝申し上げます。

理工学研究科前期課程 54 期 インドネシア空軍ウイスヌ・セティオ・パンブディ氏，理工学研究科前期課程第 55 期 松永亮太 2 等陸尉，本科 61 期 岩崎楓，工藤将人，ゴ・タイン・ロン，本科 62 期 飯田潤哉，三好将照，石井麻里愛の諸氏には，同時期に研究をともにし，並々ならぬサポートや助言そして活力をいただきました。ここに感謝いたします。

また，これまで大越研究室の諸先輩各位から頂いた御厚意と御支援に対して厚く御礼申し上げます。

最後に，著者が研究を遂行するにあたって心の支えとなってくれた妻 栄と息子 幹浩，そして娘 あかりに心から感謝します。

参考文献

- [1] R. K. Pachauri: “Climate Change 2014 Synthesis Report”, Intergovernmental Panel on Climate Change (2014) pp. 39-54.
- [2] A. Sumi: “NIES Annual Report”, National Institute for Environmental Studies (2016) pp. 7-16.
- [3] Y. Nojiri: “National Greenhouse Gas Inventory Report of JAPAN”, Ministry of the Environment Japan (2017) pp. 3/13-3/49.
- [4] 新村光一:「環境課題に対応する電動車開発とリチウムイオンバッテリー技術」本田技術研究所, NEDO TSC Foresight セミナー (2015) pp. 3-7.
- [5] 西野浩介:「世界の燃費規制の進展と自動車産業の対応」三井物産戦略研究所レポート (2017) pp. 4-12.
- [6] 吉沢洋一:「欧州での電気自動車拡大と今後の展望」ドイツ三井物産新産業・技術室 (2016).
- [7] F. Lambert: “Germany pushes for Europe-wide ban on gas-powered cars by 2030, only sales onward” Electrek Oct. 8th (2016).
- [8] A. Mamiit: “Germany Wants Sales Of Gas And Diesel Cars To End By 2030: Will The Rest Of The EU Follow In The Push For Electric Cars?” Tech Times, Oct. 10th (2016).
- [9] 橋爪吉博:「フランスがガソリン車の販売を禁止する真の理由」日経ビジネス (2017. 7. 27).
- [10] 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) pp. 1-6.
- [11] 風間智英, 鈴木一範, 張鼎暉, 吉橋翔太郎:「2030年に向けた電動車市場の展望と周辺業界へのインパクト」知的資産創造 (2017) pp. 8-21.
- [12] 小宮幸久:「自動車用鉄鋼材料の現状と動向」神戸製鋼技報 **52**(3) (2002) pp. 2-5.
- [13] 吉武明英:「自動車軽量化に貢献する高張力鋼板と加工技術, 溶接技術の展望」第2回次世代自動車公開シンポジウム「自動車技術の深化をめざして」(2012. 3. 12) pp. 6-28.
- [14] 大楠恵美:「自動車構造材の軽量化と多様化」三井物産戦略研究所レポート (2014) pp. 5-10.

- [15] 清水信彦:「炭素繊維複合材料(CFRP)の開発状況について」レーザー研究 (2010) pp. 603-608.
- [16] 黒田浩次:「ポリカーボネートについて」繊維工学 **44** (1991) pp. 227-235.
- [17] 中田道生:「ポリカーボネートの現状と将来展望」高分子 **46** (1997) pp. 558-561.
- [18] L. Zajickova, V. Burslkova and J. Janca: “Protection coatings for polycarbonates based on PECVD from organosilicon feeds”, Vacuum **50** (1998) pp. 19-21.
- [19] W. Boentoro, A. Pflug and B. Szyszka: “Scratch resistance analysis of coatings on glass and polycarbonate”, Thin Solid Films **517** (2009) pp. 3121-3125.
- [20] 佐々木隆男:「運転員保護構造 (FOPS, ROPS) の性能試験」建設の施工企画 (2011.7) pp. 82-85.
- [21] J. Zhang, S. Shen, J. Cai, H. Min, K. Yu, Q. Li, F. Chen, H. Wang and W. Li: “Progress review of the structure engineering for road traffic noise barriers in china”, The 21th International Congress on Sound and Vibration, Beijing, China, **13-17** (2014) pp. 1-8.
- [22] 浦部宏:「ポリカーボネート」高分子 **37** (1998) pp. 822-823.
- [23] M. Reidinger, M. Rydzek, C. Scherdel, M. Arduini-Schuster and J. Manara: “Low-emitting transparent coatings based on tin doped indiumoxide applied via a sol-gel routine”, Thin Solid Films **517** (2009) pp. 3096-3099.
- [24] C. Buratti and E. Moretti: “Glazing systems with silica aerogel for energy savings in buildings”, Applied Energy **97** (2012) pp. 396-403.
- [25] C. Buratti and E. Moretti: “Experimental performance evaluation of aerogel glazing systems”, Applied Energy **97** (2012) pp. 430-437.
- [26] 中村正行, 小林憲令, 小林光征:「層数および屈折率と膜厚の同時最適化による斜入射コーティングの最適設計」精密工学会誌 **67**(11) (2001) pp. 1777-1781.
- [27] 田中康弘:「ガラス成形による反射防止構造の作製」NEW GLASS **23**(4) (2008) pp. 32-38.
- [28] C. -C. Hsu, W. -L. Lan, N. -P. Chen and C. -C. Wu: “The hydrophobic and omnidirectional antireflection coating of SiO₂ nanosphere with C₁₈-TEOS”, Optics & Laser Technology **58** (2014) pp. 202-206.
- [29] A. Georg, A. Georg and U. O. Krasovec: “Photoelectromic window with Pt

- catalyst”, *Thin Solid Films* **502** (2006) pp. 246-251.
- [30] G. Walze, P. Nitz, J. Ell, A. Georg, A. Gombert and W. Hossfeld: “Combination of microstructures and optically functional coatings for solar control glazing”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **89** (2005) pp. 233-248.
- [31] M. E. Nichols and C. A. Peters: “The effect of weathering on the fracture energy of hardcoats over polycarbonate”, *Polymer Degradation and Stability* **75** (2002) pp. 439-446.
- [32] J. L. Dupuie, W. H. Weber, D. J. Scholl and J. L. Gerlock: “Clearcoat analysis in isolated and multi-layer paint systems by confocal Raman microscopy”, *Polymer Degradation and Stability* **57** (1997) pp. 339-348.
- [33] 林達彦: 「低コスト化に挑む樹脂製ウィンドー」, 日経オートモーティブテクノロジー, 日経 BP, (2009.5) pp. 82-87
- [34] 小島洋治, 片岡紘子, 縄稚典生, 山本晃, 岡村雅晴, 居蔵毅, 阿波紘志, 菅武春: 「プラズマ CVD 法を利用した車窓用透明樹脂の開発」 広島県立総合技術研究所 西部工業技術センター研究報告 **52** (2009) pp. 9-11.
- [35] T. Schmauder, K. -D. Nauenburg, K. Kruse and G. Iches: “Hard coatings by plasma CVD on polycarbonate for automotive and optical applications”, *Thin Solid Films* **502** (2006) pp. 270-274.
- [36] N. D. Vietro, L. Belforte, V. G. Lambertini and F. Fracassi: “Low pressure plasma modified polycarbonate: A transparent, low reflective and scratch resistant material for automotive applications”, *Applied Surface Science* **307** (2014) pp. 698-703.
- [37] D. Katsamberis, K. Browall, C. Iacovangelo, M. Neumann and H. Morgner: “Highly durable coatings for automotive polycarbonate glazing”, *Progress in Organic Coatings* **34** (1998) pp. 130-134.
- [38] JIS K 7204:1999 プラスチックー摩耗輪による摩耗試験方法 (1999).
- [39] JIS R 3212:2015 自動車用安全ガラス試験方法 (2015).
- [40] 「道路運送車両の保安基準 第 29 条の細目を定める告示 第 39 条, 第 117 条, 第 195 条」国土交通省 (2017. 6. 22).
- [41] H. Takao, M. Okoshi and N. Inoue: “SiO₂ humps formed on silicone rubber by F₂ laser irradiation”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) pp. 1284-1287.
- [42] H. Takao, M. Okoshi, N. Inoue: “Growth of periodic SiO₂ nanostructures using a

- 157 nm F₂ laser”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) pp. 241-242.
- [43] M. Okoshi, T. Kimura, H. Takao, N. Inoue and T. Yamashita: “Photochemical modification of silicone films using F₂ laser for selective chemical etching”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) pp. 3438-3442.
- [44] H. Takao, H. Miyagami, M. Okoshi and N. Inoue: “Microlenses fabrication on silicone rubber using F₂ laser”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) pp. 1808-1811.
- [45] H. Takao, M. Okoshi and N. Inoue: “Swelling and modification of silicone surface by F₂ laser irradiation”, *Appl. Phys. A* **79** (2004) pp. 1571-1574.
- [46] Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri and N. Inoue: “Formation of transparent SiO₂ protective layer on polycarbonate by 157 nm F₂ laser for lightweight automobile window”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) pp. 072703/1-072703/4.
- [47] UNECE regulations No. 43, Uniform provisions concerning the approval of safety glazing materials and their installation on vehicles Rev. 3 (2012).
- [48] C. Yan, J. Zhang, J. Wang, Z. Guan, L. Zhang, C. Liu and C. Shen: “Improvement of environmental stress cracking of polycarbonate by silicone coating”, *Polymer Testing* **60** (2017) pp. 6-11.
- [49] T. Liu, H. Luo, J. Ma, W. Xie, Y. Wang and G. Jing: “Surface roughness induced cracks of the deposition film from drying colloidal suspension”, *European Phys. J. E* **39** (2016) pp. 24-27.
- [50] S. Sun, Z. Pan, F. K. Yang, Y. Huang and B. Zhao: “A transparent silica colloidal crystal/PDMS composite and its application for crack suppression of metallic coatings”, *J. Colloid Interface Sci.* **461** (2016) pp. 136-143.
- [51] 丸文株式会社: 「ラムダ・フィジック社エキシマレーザ・色素レーザ 技術資料」 (1988) pp. 23-24.
- [52] M. Barletta, M. Puopolo, G. Rubino, V. Tagliaferri and S. Vesco: “Hard transparent coating on thermoplastic polycarbonate”, *Progress in Organic Coatings* **90** (2016) pp. 178-186.
- [53] S. Koda and K. Sugimoto: “Pressure effect on the absorption and photodissociation of O₂ near the dissociation threshold”, *J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **4** (2003) pp. 215-226.
- [54] Y. Kim, K. Lee, H. Sano and J. Han: “Surface chemical conversion of organosilane self-assembled monolayers with active oxygen species generated by

- vacuum ultraviolet irradiation of atmospheric oxygen molecules”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) pp. 307-312.
- [55] A. Coals: “Silicones: Preparation, Properties and Performance”, Dow Corning Corp. (2005).
- [56] 岩井和史, 本多総一郎, 能島義彦, 大越昌幸, 井上成美, 野尻秀智: 「真空紫外レーザーによるポリカーボネート上への透明保護膜の作製技術と応用」第79回レーザー加工学会講演論文集 (2013.5) pp. 133-137.
- [57] H. S. Nalwa: “Silicon-based materials and devices”, (Academic press 2001) pp. 67-68.
- [58] 三輪茂雄: 「粉黛材料の基礎的性質の測定(II)」材料 **19** (1970) pp. 476-483.
- [59] 株式会社 MARUWA: 「石英ガラスの特性について」.
- [60] D. Kim, W. D. Nix, M. D. Deal and J. D. Plummer: “Creep-controlled diffusional hillock formation in blanket aluminum thin films as mechanism of stress relaxation”, *J. Mater. Res.* **15** (2000) pp. 1709-1718.
- [61] 次世代レーザープロセッシングとその産業応用調査専門委員会編: 「最新レーザープロセッシングの基礎と産業応用」, 電気学会 (2007) pp. 59-61.
- [62] 岩村栄治: 「薄膜の応力・密着性・剥離トラブルハンドブック」情報機構 (2007) pp. 8-9.
- [63] 山寺秀哉: 「薄膜の熱応力測定と制御」豊田中央研究所 R&D レビュー **34** (1999. 3) pp. 19-24.
- [64] ASTM D 1044 “Standard test method for resistance of transparent plastics to surface abrasion” (2013).
- [65] American National Standards Institute: “American national standard institute for safety glazing Materials for glazing motor vehicles and motor vehicle equipment operating on land highways safety standard”, ANSI/SAE Z 26.1 (2007).
- [66] R. Suriano, R. Ciapponi, G. Griffini, M. Levi and S. Turri: “Fluorinated Zirconia-based sol-gel hybrid coatings on polycarbonate with high durability and improved scratch resistance”, *Surface & Coating Technology* **311** (2017) pp. 80-89.
- [67] 信越シリコーン: 「シリコーンゴムの特性」 (2005) p. 11.
- [68] F. Meng, J. L. David, S. Bollin, M. E. Nichols and M. D. Thouless: “Kinetics of channeling cracks in polymeric coatings”, *International J. of Solid and Structures*,

- 000 (2017) pp. 1-9 (In press).
- [69] P. S. Turner: “Thermal-expansion stress in reinforced plastics”, U. S. Department of Commerce National Bureau of Standards, Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards, (1946) pp. 239-250.
- [70] 道田祥二, 山口敬三, 栗岡紀彦, 各務嘉郎, 西村正一: 「複合アーチばねの研究 (第3報, 単一アーチばねとサーモスイッチ用バイメタルばねの熱変形による飛び移りの解析)」日本機械学会論文集 (第1部) **44** (1978) pp. 1494-1502.
- [71] 株式会社メカニカルデザイン: 「バイメタルの熱によるたわみ」 Mesh & A Technical brief, TB018a.
- [72] 中川威雄, 柳沢章, 鈴木清: 「金属繊維の製造と応用」繊維と工業 **39** (1983) pp. 121-127.
- [73] 信越石英 (株) 編: 「石英ガラス技術ガイド-1 石英ガラスの化学的, 物理的特性」信越石英株式会社 (2011) p. 5.
- [74] 大村孝仁, 津崎兼彰: 「ナノインデンテーションによる材料評価」 *Materia Japan* **46** (2007) pp. 251-258.
- [75] 信越化学工業 (株) 編: 「合成石英ガラス基板」技術資料 C301 (2006) p. 3.
- [76] 中川紀夫: 「神奈川産業技術センターの技術支援事例紹介(3) ～ショットピーニングによるアルミニウム高強度化技術～」金属 **82** (2012) pp. 1060-1061.
- [77] N. Kamikawa, N. Tsuji, X. Huang and N. Hansen: “Quantification of annealed microstructures in ARB processed aluminum, *Acta Materialia* (2006) pp. 3055-3066.
- [78] 飯田眞司, 高柳弘道: 「促進耐候性試験 (その2)」塗料の研究 **146** (2006) pp. 26-39.
- [79] 伊藤幹彌, 梶田吉弘, 山中翔: 「車両用樹脂窓ガラスの黄変度測定による劣化」鉄道総研報告 **30** (2016) pp. 37-42.
- [80] J. -Y. Zhang and L. W. Boyd: “Low temperature photo-oxidation of silicon using a xenon excimer lamp”, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) pp. 2964-2966.
- [81] V. -M. Graubner, R. Jordan, O. Nuyken, R. Kötz, T. Lippert, B. Schnyder and A. Wokaun: “Wettability and surface composition of poly(dimethylsiloxane) irradiated at 172 nm”, *Polymeric Materials: Science & Engineering*, **88** (2003) pp.

488-489.

- [82] 桜井但, 斎藤兼広:「紫外線防御剤としての酸化亜鉛の機能と開発」
Fragrance Journal (1999-5) pp. 79-83.
- [83] M. A. Mitchnick, D. Fairhurst and S. R. Pinnell, “Microfine zinc oxide (Z-Cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent”, *Journal of the American Academy of Dermatology* **40** (1999) pp. 85-90.
- [84] A. C. Fischer-Cripps: “A review of analysis methods for sub-micron indentation testing”, *Vacuum* **58** (2000) pp. 569-585.
- [85] 大塚誠, 徳本哲朗, 板垣乙未生:「ナノインデンテーション法による LaNi₅ スパッタ薄膜の機械的特性の評価」東北大学素材工学研究所報告 **56** (2001) pp. 17-24.
- [86] JIS K 5600-5-4:1999 引っかき硬度 (鉛筆法) (1999).
- [87] K. Tanaka, K. Hamamoto, N. Sakaya, M. Hosoya, T. Watanabe and H. Kinoshita: “Cleaning characteristics of contaminated imaging optics using 172 nm radiation”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) pp. 6150-6154.
- [88] E. Strein and D. Allred: “Eliminating carbon contamination on oxidized Si surfaces using a VUV excimer lamp”, *Thin Solid Film* **517** (2008) pp. 1011-1015.
- [89] U. Kogelschatz, H. Esrom, J. -Y. Zhang and I. W. Boyd: “High-intensity sources of incoherent UV and VUV excimer radiation for low-temperature materials processing”, *Applied Surface Science* **168** (2000) pp. 29-36.
- [90] 藤田広大, 伊藤研治, 米山一也, 馬場智之, 川名正直, 原田恵介, 大島宗之:「自動車用ヘッドアップディスプレイの開発」*Fujifilm research & development* **62** (2017) pp. 51-55.
- [91] M. A. Macědo, L. H. D. Antonia, B. Valla and M. A. Aegerter, “Electrochromic smart windows”, *Journal of Non-Crystalline Solids* **147-148** (1992) pp. 792-798.
- [92] 渡辺健太郎, 山中雅彦:「ウインドガラスのはっ水処理」*表面技術* **49** (1998) pp. 823-825.
- [93] M. Okoshi, M. Iyono, N. Inoue and T. Yamashita: “Photochemical welding of silica microspheres to silicone rubber by ArF excimer laser”, *Applied Surface Science* **255** (2009) pp. 9796-9799.
- [94] ウィスヌ セティオ パンブディ:「ArF エキシマレーザーによるシリコーンゴムへの微細構造形成と超撥水性の発現に関する研究」防衛大学校理工学

研究科前期課程修士論文 (2017) pp. 29-38, p. 60, p. 62.

- [95] K. Watanabe, M. Zelikoff and E. C. Y. Inn: “absorption coefficients of several atmospheric gasses”, AFCRC Technical Report **53-23** (1953).
- [96] D. Wiedner, E. Albrecht, F. Hahn, R. Lindner and L. P. Menezes: “The use of n-perflourcarbons as RICH radiators”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A **595** (2008) pp. 216-219.
- [97] T. C. E. Marcus, M. David, M. Yaacob, M. R. Salim, M. H. Ibrahim, N. H. Ngajikin and A. I. Azmi: “Absorption cross section simulation: a preliminary study of ultraviolet absorption spectroscopy for ozone gas measurement”, Journal Technology **64** (2013) pp. 95-98.
- [98] H. Honma, T. Kuroyagi, K. Izumi, C. L. Mirley, J. Ronzello and S. A. Boggs: “Diffusion of low molecular weight siloxane from bulk to surface”, IEEE Trans. Dielect. Elect. Insulation **6** (1999) pp. 370-375.
- [99] J. Kim, M. K. Chaudhury and M. J. Owen: “Hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane elastomer exposed to partial electrical discharge”, J. Colloid Interface Sci. **226** (2000) pp. 231-236.
- [100] 吉村昇, 熊谷誠治: 「ポリマー碍子における撥水性と複合劣化現象」日本ゴム協会誌 **76** (2003) pp. 119-124.
- [101] 高貫智久: 「低分子シロキサンによる接点障害の解析・評価サービス」OKIテクニカルレビュー **218** (2011) pp. 64-67.
- [102] D. Y. Smith, E. Shiles and M. Inokuti: in *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. E. Palik (Academic Press, New York, 1985) p. 369.
- [103] Y. Fukami, M. Okoshi and N. Inoue: “Ablation of silicone rubber using UV-nanosecond and IR-femtosecond laser”, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) pp. 4240-4241.
- [104] W. Wan, C. Ma and Z. Liu: “Control the dispersive properties of compound plasmonic lenses”, Optics Communication **291** (2013) pp. 390-394.
- [105] D. Y. Kwok and A. W. Neumann: “Contact angle measurement and contact angle interpretation”, Advances in Colloid and Interface Science **81** (1999) pp. 167-249.
- [106] Y. Yuan and T. R. Lee: “Contact angle and wetting properties”, G. Bracco, B. Holst Eds, Surface Science Techniques, Springer Series in Surface Science **51** (2013) pp. 19-29.

- [107] A. Cassie and S. Baxter: “Wettability of porous surfaces”, *Trans. Faraday Soc.* **40** (1944) pp. 546-551.
- [108] R. N. Wenzel: “Resistance of solid surfaces to wetting by water”, *Indust. Eng. Chem.* **28** (1936) pp. 988-994.
- [109] A. Giacomello, S. Meloni, M. Chinappi and C. M. Casciola: “Cassie-Baxter and Wenzel states on a nanostructured surface: phase diagram, metastabilities, and transition mechanism by atomistic free energy calculations”, *Langmuir* **28** (2012) pp. 10764-10772.
- [110] 次世代レーザープロセッシングとその産業応用調査専門委員会編: 「最新レーザープロセッシングの基礎と産業応用」 電気学会 (2007)) pp. 123-125.
- [111] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma and H. Zhou; “Superhydrophobic perpendicular nanopin film by the bottom-up process”, *J. American Chemical Society* **127** (2005) pp. 13458-13459.
- [112] 山口昌樹: 「フェムト秒レーザーによる超撥水表面の創製」 *Form Tech Review* **26** (2016) pp. 154-160.

研究発表実績

1. 学術論文

- [1] 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」, プラスチック成形加工学会誌 **29** (2018.1 掲載決定).
- [2] 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」, レーザー学会誌 **45** (2017) pp. 646-651.
- [3] 野尻秀智, ウイスヌ 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** (2017.8) pp. 50-55.
- [4] 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. **56** (2017) pp. 085502/1-085502/7.
- [5] 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.
- [6] 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. **55** (2016) pp. 122701/1-122701/6.

2. 国際会議

- [1] M. Okoshi, W. S. Pambudi and H. Nojiri: "Fabrication of superhydrophobic silicone rubber by 193 nm ArF excimer laser for repelling water in water", SPIE Photonics West 2018, LASE2018 (San Francisco, USA) (2018. 1. 27-2. 1 発表予定).
- [2] 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 (LPM 2017) (Toyama, Japan), P-10 (2017. 6. 7).
- [3] M. Okoshi, W. S. Pambudi, H. Nojiri and T. Yamashita, "Periodic micro/

- nanostructuring of silicone rubber by 193 nm ArF excimer laser”, SPIE Photonics West 2017, LASE 2017 (San Francisco, USA), 10091-37 (2017. 1. 31).
- [4] H. Nojiri and M. Okoshi, ”Crack suppression of SiO₂ thin film formed by 157 nm F₂ Laser induced surface modification of hard silicon coating film on polycarbonate”, SPIE Photonics West 2017, LASE 2017 (San Francisco, USA), 10091-6 (2017. 1. 30).
- [5] 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 (2016. 11. 16).
- [6] 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 (2016. 7. 6).

3. 国内学会・研究会

- [1] 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 SiO₂ 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 (京都、京都市) (2018 年 1 月発表予定).
- [2] 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(3)」 2017 年第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会 (福岡、福岡市), 7a-S45-6 (2017 年 9 月 7 日).
- [3] 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(3)」 2017 年第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会 (福岡、福岡市), 7a-S45-6 (2017 年 9 月 7 日).
- [4] 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)」 2017 年第 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 14 日).
- [5] 大越昌幸, ウィヌ セイオ パンプティ, 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 10 日).
- [6] 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

- ー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), 09pIII6 (2017年1月9日).
- [7] ウィス セイオ パンプティ, 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2日).
- [8] ウィス セイオ パンプティ, 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周期的微細隆起構造の形成(3)」2017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14日).
- [9] 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(1)」2017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14日).
- [10] ウィス セイオ パンプティ, 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) (2016年8月9日).
- [11] 中村先男, 岩井和文, 野尻秀智, 井上成美, 大越昌幸, 萩原健司, 新中信二: 「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(東京, 江戸川区), E-111 (2016年6月15日).

4. 解説

- [1] 野尻秀智, 大越昌幸: 「EV軽量化に向けた樹脂フロントガラスの真空紫外レーザー表面改質コーティング」月刊オプトロニクス (2018.1 掲載予定).

5. 特許

- [1] 野尻秀智: 「樹脂ガラスおよびその製造方法」国内特許, 特願 2017-45596 (2017年3月10日).

参考業績（防衛大学校入校前の業績）

学術論文

- [1] 大越昌幸, 岩井和史, 野尻秀智, 井上成美: 「真空紫外フッ素レーザーによるアルミニウム薄膜の表面・界面改質」 日本材料科学会誌「材料の科学と工学」 **51**(2) (2014年2月20日) pp. 33-37.
- [2] H. Ishii, S. Honda, and H. Nojiri, "Development of infrared rays shielding hard-coat technology", J. Jpn. Soc. Infrared Science & Technology Vol.22, No.2(2012.12) pp. 65-70.
- [3] M. Okoshi, K. Iwai, H. Nojiri and N. Inoue: "F₂ laser induced modification of aluminum thin films into transparent aluminum oxide", Jpn. J. Appl. Phys. **51**(12) (Nov. 21, 2012) pp. 122701/1-122701/5.
- [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「材料の科学と工学」 **49**(1) (2012年2月20日) pp. 51-55.
- [5] K. Iwai, M. Okoshi, H. Nojiri and N. Inoue: "Laser wavelength dependence on photochemical surface and interface modifications of aluminum thin films on silica glass", Jpn. J. Appl. Phys. **50**(12) (Nov. 17, 2011) pp. 122702/1-122702/7.
- [6] K. Iwai, M. Okoshi, H. Nojiri and N. Inoue: "Patterning of aluminum thin films with 157 nm F₂ laser", Proc. SPIE 7920 (Feb. 21, 2011) pp. 79201B-1-79201B-6.
- [7] S. Sonobe, Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri and N. Inoue: "F₂ laser formation of SiO₂ protective layer onto polycarbonate for lightweight vehicle window", Proc. SPIE 7920 (Feb. 21, 2011) pp. 79201A-1-79201A-7.
- [8] K. Iwai, M. Okoshi, H. Nojiri and 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. **50**(2) (Feb. 21, 2011) pp. 022702/1-022702/5.
- [9] Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri and N. Inoue: "Formation of transparent SiO₂ protective layer onto polycarbonate by 157 nm F₂ laser for lightweight automobile window", Jpn. J. Appl. Phys. **49**(7) (Jul. 20, 2010) pp. 072703/1-072703/4.
- [10] H. Nojiri, and M. Uchiyama: "Bias-dependent etching of silicon in aqueous ammonia", Sensor and Actuators A, **34** (1992) pp. 167-172.

著書

- [1] 野尻秀智：「ハードコート劣化事例と耐候性評価」高分子における劣化・破壊現象の写真・データ事例集（株）技術情報協会（2014）pp. 340-347.
- [2] 野尻秀智：「自動車用PC樹脂グレージングの発熱層付与による防曇技術」工業材料 日刊工業出版プロダクション Vol. 61, No. 1 (2013) pp. 56-59.
- [3] 野尻秀智：「第1部 第4章 第8節 ハードコートによる機能性付与と複合機能化ハードコートの実例～高硬度化 日射遮蔽 防曇性の付加技術～」株式会社技術情報協会「透明性を損なわないフィルム・コーティング剤への機能付与」（2012年11月）pp. 273-290.
- [4] 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「材料の科学と工学」49(2) (2012年4月20日) pp. 24-27.
- [5] 野尻秀智：「防曇コート～窓の曇り防止による視認性確保のために～」月刊マテリアルステージ 11巻11号 (2012年2月) pp. 59-63.
- [6] 野尻秀智：「第2章 第5節 窓ガラス用PCフィルム／コート技術におけるIR/UVカット技術と冷暖房効果向上」透明断熱・遮熱ウィンドウフィルム・素材の最新技術開発動向・機能性向上と将来展望（株）AndTech (2012) pp. 70-80.
- [7] 野尻秀智：「ハードコートを中心としたコーティング膜の評価技術事例集」株式会社技術情報協会（2011年2月），第2章1節 pp. 29-42，第2章4節 pp. 60-72，第6章4節 pp. 218-223，第7章1節 pp. 237-243
- [8] 野尻秀智：「第1部 第4章 第8節ハードコートによる機能性付与と複合機能化ハードコートの実例」"透明性を損なわない" フィルム・コーティング剤への機能性付与（技術情報協会）（2011）pp. 273-290

招待・依頼講演

- [1] 野尻秀智：「ナノ粒子分散によるドコートの機能化・日射遮蔽性付与と遮熱性評価」サイエンスアンドテクノロジー（セミナーNo. S131290「自動車ウィンドウにおける遮熱，断熱材料・技術の開発動向」）(2013年12月11日).
- [2] 野尻秀智：「自動車メーカーからの要求特性・法基準対応に向けた超硬質ハードコート技術による耐摩擦傷性・防曇性・赤外線遮蔽機能の付加技術とその試作事例」サイエンスアンドテクノロジー株式会社（セミナーNo. A130719「自動車樹脂グレージングの開発動向と材料技術」）(2013年7月19日).
- [3] 野尻秀智：「ナノ粒子分散によるハードコートへの日射遮蔽性付与技術と遮熱性評価」株式会社技術情報協会 化学セミナー（セミナーNo. 303215「透明性を損なわないフィルム・コーティング材料への遮熱性付与技術」）(2013年3月29日).
- [4] 野尻秀智：「自動車ウィンドウガラス用ポリカーボネートフィルムコーティングによるIR・UVカット技術」サイエンスアンドテクノロジー株式会社（セミナーNo. B120926「次世代自動車室内における熱マネジメント部材，技術の動向」）(2012年9月26日).
- [5] 野尻秀智：「樹脂グレージングの高機能化」株式会社 技術情報協会 化学セミナー（セミナーNo. 207230「自動車窓材料の高機能化と今後の展開」）(2012年7月31日).
- [6] 野尻秀智：「熱硬化ハードコートとその機能化」株式会社技術情報協会 化学セミナー（セミナーNo. 205204「ハードコート材料の設計技術と機能性の付与」）(2012年5月25日).
- [7] 野尻秀智：「ハードコートの高硬度化と樹脂グレージングへの機能付与技術」サイエンスアンドテクノロジー株式会社（セミナーNo. A120437「自動車用樹脂グレージングの動向・展望と樹脂への要求特性および機能付与技術」）(2012年4月27日).
- [8] 野尻秀智：「窓ガラス用PCフィルム／コーティングによるIR・UVカット技術」株式会社 AndTech（セミナーNo. S20334「断熱/遮熱/日射調整フィルム・コーティングにおける透明性・断熱性の両立と実用評価・適用技術」）(2012年3月30日).
- [9] 野尻秀智：「自動車樹脂窓への日射遮蔽機能の付与」株式会社技術情報協会 化学セミナー（セミナーNo. 201217「自動車樹脂窓の高機能化・物性付与技術」）(2012年1月26日).

- [10] 野尻秀智：「ハードコートによる多機能複合化設計とその評価および今後の展開」
株式会社技術情報協会 化学セミナー (セミナーNo. 111212「ハードコートの多機能複合化における各社最新動向とその特性評価法」)(2011年11月29日).
- [11] 野尻秀智：「グレージングにおける防曇性付与技術と耐摩耗性向上技術」 株式会社技術情報協会 化学セミナー (セミナーNo. 109257「自動車グレージング用樹脂に関する技術トレンド」)(2011年9月29日).
- [12] 野尻秀智：「グレージングにおける防曇性付与技術と高硬度化技術」 株式会社技術情報協会 化学セミナー (セミナーNo. 102216「自動車グレージング樹脂用ハードコートの各種高機能化技術」)(2011年2月24日).
- [13] 野尻秀智：「樹脂グレージングへのハードコートによる高硬度・機能化技術」 株式会社技術情報協会 化学セミナー (セミナーNo. 010212「グレージング樹脂の成型加工技術とハードコートによる高機能化」)(2010年10月25日).
- [14] 野尻秀智：「ポリカーボネート樹脂とハードコートおよびその機能化」 神奈川表面技術研究会 定例研究会 (2010年9月17日).
- [15] 野尻秀智：「ハードコートの硬質化技術とその評価方法」 株式会社技術情報協会 化学セミナー (セミナーNo. 005272「機能性ハードコートの設計による高機能化と定量評価技術」)(2010年5月25日).
- [16] 野尻秀智：「グレージング用ハードコートによる耐摩耗性向上と高機能化」 株式会社技術情報協会 化学セミナー (セミナーNo. 003209「自動車窓の樹脂化」)(2010年3月30日).
- [17] 野尻秀智：「グレージング用ハードコートによる耐摩耗性向上と高機能化」 株式会社技術情報協会 化学セミナー (セミナーNo. 911237「グレージング樹脂の成型加工技術とハードコートによる高機能化」)(2009年11月27日).
- [18] 野尻秀智：「樹脂製ウィンドーの耐摩耗性向上と高機能化」 クルマを軽くする材料・加工技術 日経BP社 (2009年5月22日).

学会・学術会議等での口頭発表

- [1] 中村先男, 岩井和史, 野尻秀智, 植田博臣, 井上成美, 大越昌幸, 新中新二: 「光化学改質による自動車用樹脂窓の硬質化」 プラスチック成形加工学会第26回年次大会(東京, 江戸川区), E-101 (2015年6月3日).
- [2] M. Okoshi, K. Iwai, H. Nojiri and 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. 4-5, 2014).
- [3] M. Okoshi, K. Iwai, H. Nojiri and N. Inoue: “F₂ laser induced surface and interface modifications of aluminum thin films for selective metallization”, SPIE Photonics West 2013, LASE2013 (San Francisco, USA), 8607-4 (Feb. 2-Feb. 7, 2013).
- [4] 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年3月18日~3月19日).
- [5] 大越昌幸, 岩井和史, 野尻秀智, 山下嗣人, 井上成美: 「フッ素レーザーによる Al 薄膜の表面・界面改質」 電気学会 光・量子デバイス研究会 レーザ・マイクロナノプロセッシング(島根, 松江市), OQD-13-026 (2013年3月8日).
- [6] 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), 30aII-1 (2013年1月28日~1月30日).
- [7] 大越昌幸, 岩井和史, 野尻秀智, 井上成美: 「フッ素レーザーによるアルミニウム薄膜の表面・界面改質」 レーザー学会第436回研究会「短波長量子ビーム発生と応用」 (宮崎, 宮崎市), 5 (2012年12月6日).
- [8] M. Okoshi, K. Iwai, H. Nojiri and N. Inoue: “F₂ laser induced surface and interface modifications of aluminum thin films on silica glass for micro-patterning”, International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2012 (MSST2012) (Yokohama, Japan) (Nov. 27, 2012).
- [9] M. Okoshi, K. Iwai, H. Nojiri and N. Inoue: “Photochemical surface and interface modifications of aluminum thin films on silica glass by F₂ laser for micro-patterning”, International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2012) (Yokohama, Japan), C-10-28-003 (Sep. 23-Sep. 28, 2012)

- [10] M. Okoshi, K. Iwai, H. Nojiri and N. Inoue: “Surface and interface modifications of aluminum thin films on silica glass by F₂ laser for micro-patterning”, The 13th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2012) (Washington, D.C., U.S.A.) (Jun. 12-Jun. 15, 2012) p.115.
- [11] 大越昌幸, 岩井和史, 野尻秀智, 井上成美: 「フッ素レーザーによる Al 薄膜の表面/界面改質」 第 6 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(茨城, つくば市), 1 (2012 年 3 月 26 日).
- [12] 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 年 3 月 9 日) pp.51-53.
- [13] 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 年 1 月 31 日~2 月 1 日) pp.319-322.
- [14] M. Okoshi, Y. Nojima, H. Nojiri and N. Inoue: “F₂ laser modification of silicone-coated polycarbonate for lightweight automobile window”, SPIE Photonics West 2012, LASE2012 (San Francisco, USA), 8243-13 (Jan. 22-Jan. 27, 2012).
- [15] K. Iwai, M. Okoshi, H. Nojiri and N. Inoue: “Photochemical modification of aluminum thin films using F₂ laser”, 15th International Conference on Thin Films (Kyoto, Japan), O-S4-O3 (Nov. 8-Nov. 11, 2011).
- [16] Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri and 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 (Jun. 7-Jun. 10, 2011) p.194.
- [17] 岩井和史, 大越昌幸, 野尻秀智, 井上成美: 「F₂ レーザー誘起酸化反応による Al₂O₃ 薄膜の形成」 第 72 回応用物理学会学術講演会(山形, 山形市), 31a-B-2 (2011 年 8 月 29 日~9 月 2 日).
- [18] 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 回応用物理学会学術講演会(山形, 山形市), 31a-B-1 (2011 年 8 月 29 日~9 月 2 日).
- [19] 大越昌幸, 能島義彦, 野尻秀智, 井上成美: 「シリコンのレーザー表面改質とその応用」 第 75 回レーザー加工学会講演会 (大阪, 吹田市)(2011 年 5 月 11 日~5 月 12

日) pp.63-66.

- [20] 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年3月28日).
- [21] 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年3月24日~3月27日).
- [22] 岩井和史, 大越昌幸, 野尻秀智, 井上成美: 「フッ素レーザーによるアルミニウム薄膜のパターニング(III)」 第58回応用物理学関係連合講演会(神奈川, 厚木市), 25a-KH-5 (2011年3月24日~3月27日).
- [23] 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年3月24日).
- [24] 岩井和史, 大越昌幸, 野尻秀智, 井上成美: 「真空紫外レーザーによるアルミニウム薄膜の表面/界面の改質」 第11回レーザー学会東京支部研究会(東京, 港区), P-26 (2011年3月15日).
- [25] 野尻秀智, 石井宏典: 「赤外線遮蔽ハードコート技術の開発」 日本赤外線学会第58回定例研究会(東京, 千代田区) (2011年2月10日).
- [26] K. Iwai, M. Okoshi, H. Nojiri and N. Inoue: “Patterning of aluminum thin films by 157 nm F₂ Laser”, SPIE Photonics West 2011, LASE2011 (San Francisco, USA), 7920-49 (Jan. 22-Jan. 27, 2011).
- [27] S. Sonobe, Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri and N. Inoue: “F₂ Laser formation of SiO₂ protective layer onto polycarbonate for lightweight vehicle window”, SPIE Photonics West 2011, LASE2011 (San Francisco, USA), 7920-48 (Jan. 22-Jan. 27, 2011).
- [28] 岩井和史, 大越昌幸, 野尻秀智, 井上成美: 「真空紫外レーザーを用いたアルミニウム薄膜のパターン形成」 電気学会・電子回路研究会 (東京, 千代田区), ECT-10-105 (2010年11月22日) pp.7-11.
- [29] 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回応用物理学会学術講演会(長崎, 長崎市), 15p-L-8 (2010年9月14日~9月17日).

- [30] 岩井和史, 大越昌幸, 野尻秀智, 井上成美: 「フッ素レーザーによるアルミニウム薄膜のパターニング(II)」 第71回応用物理学会学術講演会(長崎, 長崎市), 15a-L-4 (2010年9月14日~9月17日).
- [31] 藪部 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年9月3日).
- [32] M. Okoshi, Y. Nojima, H. Nojiri and 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) (Jun. 7-Jun. 10, 2010).
- [33] 大越昌幸, 岩井和史, 能島義彦, 野尻秀智, 井上成美: 「アルミニウム薄膜の真空紫外レーザーパターニング」 第4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(神奈川, 横須賀市), 4 (2010年3月25日).
- [34] 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(2)」 第57回応用物理学関係連合講演会(神奈川, 平塚市), 18p-E-9 (2010年3月17日~3月20日).
- [35] 岩井和史, 大越昌幸, 野尻秀智, 井上成美: 「フッ素レーザーによるアルミニウム薄膜のパターニング」 第57回応用物理学関係連合講演会(神奈川, 平塚市), 18p-E-11 (2010年3月17日~3月20日).
- [36] 岩井和史, 大越昌幸, 野尻秀智, 井上成美: 「F₂レーザーを用いたアルミニウム薄膜のパターニング」 第10回レーザー学会東京支部研究会(神奈川, 平塚市), P-9 (2010年3月3日).
- [37] 能島義彦, 大越昌幸, 野尻秀智, 井上成美: 「F₂レーザーによるシリコン/ポリカーボネートの光化学表面改質と透明保護膜の形成」 レーザー学会学術講演会第30回年次大会(大阪, 豊中市), D64a-IV-004 (2010年2月2日~2月4日).
- [38] 岩井和史, 大越昌幸, 野尻秀智, 井上成美: 「F₂レーザーによるアルミニウム膜のパターニング」 レーザー学会学術講演会第30回年次大会(大阪, 豊中市), D64a-IV-003 (2010年2月2日~2月4日).
- [39] 能島義彦, 岩井和史, 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」 第70回応用物理学会学術講演会(富山, 富山市), 9a-V-11 (2009年9月8日~9月11日).
- [40] 奥田大輔, 菱谷佳子, 下井田良雄, 佐藤文紀, 内山誠, 野尻秀智, 石川正司: ウィ

スカーを持つ金属酸化物電極のレドックスキャパシタンス特性, 第48回電池討論会, (福岡, 福岡市), 2C11(2007年11月13日~15日).

[41] H.Nojiri and M.Uchiyama: "Bias-dependent etching of silicon in aqueous ammonia", 6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91), (San Francisco, USA) (June 24-28, 1991).

[42] 野尻秀智, 内山誠: 「塩基性溶液によるシリコンの電解エッチング」 電気化学協会第58回大会 (千葉, 野田市) 3J03 (1991年4月5日~7日).

特許

[1] 菱谷佳子, 野尻秀智, 藤井和典, 大澤康彦, 金子健人, 齋藤崇実, 久光泰成: 「リチウムイオン二次電池用電極およびその製造方法ならびにリチウムイオン二次電池」 特許第547110号 (2013年11月15日).

[2] 菱谷佳子, 野尻秀智, ハム ディディエ, 秦野正治, 内山誠: 「キャパシタ用電極及びその製造方法」 特許第5186830号 (2013年2月1日).

[3] 菱谷佳子, 柴田格, 野尻秀智, 内山誠: 「ウイスカー被覆材料およびその製造方法」 特許第4788878号 (2011年7月29日).

[4] 菱谷佳子, 内山誠, 野尻秀智: 「ウイスカー形成体及びその製造方法」 特許4678200号 (2011年2月10日).

[5] 菱谷佳子, 内山誠, 野尻秀智: 「ウイスカー形成体及びこれを用いた電気化学キャパシタ」 特許4650721号 (2010年12月24日).

[6] 菱谷佳子, 内山誠, 野尻秀智: 「排気ガス浄化用触媒」 特許4626804号 (2010年11月19日).

[7] 菱谷佳子, 内山誠, 野尻秀智: 「排気ガス浄化用触媒」 特許4626803号 (2010年11月19日).

[8] 菱谷佳子, 柴田格, 内山誠, 野尻秀智: 「ウイスカー形成体及びウイスカー形成体の製造方法」 特許4614063号 (2010年10月29日).

- [9] 柴田格, 杉本博美, 山中貢, 内山誠, 菱谷佳子, 野尻秀智 : 「糸状体付き金属基体及びその製造方法」特許 4466179 号 (2010 年 3 月 5 日).
- [10] 森田信一, 廣田正樹, 野尻秀智 : 「運転制御装置」特許 3588666 号 (2004 年 8 月 27 日).
- [11] 内山誠, 岩崎靖和, 野尻秀智 : 「電解エッチング方法」第 3539015 号 (2004 年 4 月 2 日).
- [12] 内山誠, 野尻秀智, 岩崎靖和 : 「半導体基板の電解エッチング方法」特許 3186482 号 (2001 年 5 月 11 日).
- [13] 廣田正樹, 野尻秀智 : 「半導体ミリ波装置」特許 3161068 号 (2001 年 2 月 23 日).
- [14] 金子洋之, 内山誠, 野尻秀智, 桐谷範彦 : 「エッチング方法」特許 3151816 号 (2001 年 1 月 26 日).
- [15] 野尻秀智, 内山誠 : 「電解エッチングされる半導体基板」特許 3143915 号 (2001 年 1 月 5 日).
- [16] 野尻秀智 : 「電解エッチング方法」特許 3127458 号 (2000 年 11 月 10 日).
- [17] 野尻秀智 : 「S i のエッチング方法」特許 3127457 号 (2000 年 11 月 10 日).
- [18] 野尻秀智, 内山誠 : 「半導体基板のエッチング方法」特許 3013377 号 (1999 年 12 月 17 日).
- [19] 野尻秀智, 山村吉典, 石川泰毅 : 「誘導モータ制御装置」特許 2910517 号 (1999 年 4 月 9 日).
- [20] 野尻秀智, 平山竜太 : 「半導体基板のエッチング方法」特許 2514210 号 (1996 年 4 月 30 日).
- [21] 内山誠, 野尻秀智 : 「半導体基板の製造方法」特許 2502135 号 (1996 年 3 月 13 日).