

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6042156号
(P6042156)

(45) 発行日 平成28年12月14日(2016.12.14)

(24) 登録日 平成28年11月18日(2016.11.18)

(51) Int. Cl.		F I			
B 3 2 B	9/00	(2006.01)	B 3 2 B	9/00	A
B 3 2 B	5/14	(2006.01)	B 3 2 B	5/14	
C 2 3 C	16/42	(2006.01)	C 2 3 C	16/42	

請求項の数 14 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2012-214125 (P2012-214125)	(73) 特許権者	899000079
(22) 出願日	平成24年9月27日 (2012.9.27)		学校法人慶應義塾
(65) 公開番号	特開2014-65281 (P2014-65281A)		東京都港区三田2丁目15番45号
(43) 公開日	平成26年4月17日 (2014.4.17)	(74) 代理人	100122954
審査請求日	平成27年9月25日 (2015.9.25)		弁理士 長谷部 善太郎
		(74) 代理人	100162396
			弁理士 山田 泰之
		(74) 代理人	100105061
			弁理士 児玉 喜博
		(72) 発明者	鈴木 哲也
			神奈川県横浜市港北区日吉3丁目14番1号 慶應義塾大学 理工学部内
		(72) 発明者	白倉 昌
			神奈川県横浜市港北区日吉3丁目14番1号 慶應義塾大学 理工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラスチック基材、中間層として光硬化樹脂からなる樹脂硬化膜、最外層として酸化ケイ素膜を有してなる積層体であって、
 該酸化ケイ素膜は2層以上の単位酸化ケイ素膜が積層してなり、且つ0.2~1μmの厚みを有しており、
 前記単位酸化ケイ素膜は、2層以上の単位酸化ケイ素膜が積層してなり、且つ前記単位酸化ケイ素膜の各層毎に、基材に対して外側方向の該単位酸化ケイ素膜の外表面から深さ10~50nmの低密度層と、該低密度層を除いた残りの高密度層からなり、
前記高密度層の密度が2.4~2.8g/cm³の範囲であり、
 上記低密度層は、上記高密度層との境界から上記単位酸化ケイ素膜の外表面に向けて密度が傾斜的に0.2~0.8g/cm³の範囲で減少することを
 特徴とする積層体。

【請求項2】

単位酸化ケイ素膜は、少なくとも最外層に位置する1層の単位酸化ケイ素膜を除いて、最外表面から深さ方向に10~50nmの範囲の厚みを有する低密度層と、残りの厚みが高密度層からなることを特徴とする請求項1の積層体。

【請求項3】

上記単位酸化ケイ素膜は、20~100nmの厚みであることを特徴とする請求項1又は2の積層体。

【請求項 4】

上記単位酸化ケイ素膜は、25 ~ 250 nmの厚みであることを特徴とする請求項 1 又は 2 の積層体。

【請求項 5】

上記高密度層は、水素原子を 0.3 ~ 0.8 原子%の範囲で含有し、上記低密度層は上記高密度層との境界から外面に向けて水素原子濃度が連続的に増加し、最外面において水素原子を 1 ~ 1.5 原子%含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一から選ばれた積層体。

【請求項 6】

上記樹脂硬化膜の厚みが 2 ~ 10 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 5のいずれか一から選ばれた積層体。

10

【請求項 7】

上記酸化ケイ素膜は、ケイ素と酸素からなる非晶質の網目構造中に平均粒径 2 ~ 10 nmの酸化ケイ素結晶が均一に分散していることを特徴とする請求項 1 ~ 6のいずれか一から選ばれた積層体。

【請求項 8】

JIS K 7204 によるテーパー摩耗試験における加重 500 g、CS 10F ホイール、1000 回転時において試験前後のヘイズ値の変化率が 2%以下であり、且つ JIS K 5600-5-4 による鉛筆硬度試験における鉛筆硬度が 5H 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 7のいずれか一から選ばれた積層体。

20

【請求項 9】

上記樹脂硬化膜、酸化ケイ素膜がプラスチック基材の少なくとも一方の面に配置されていることを特徴とする請求項 1 ~ 8のいずれか一から選ばれた積層体。

【請求項 10】

上記プラスチック基材がポリカーボネート樹脂 (PC) 又はポリメチルメタクリレート (PMMA) であることを特徴とする請求項 1 ~ 9のいずれか一から選ばれた積層体。

【請求項 11】

プラスチック基材の表面に光硬化性樹脂を塗布し、樹脂を硬化させて樹脂硬化膜とする工程、不活性ガス又は窒素ガスからなる希釈ガスと蒸気化された有機ケイ素化合物とを混合し、さらに酸素ガスとを混合して原料ガスとし、常圧下において高周波電圧を印加して放電プラズマ化する工程、当該放電プラズマ化された原料ガスを上記樹脂硬化膜に接触させて、上記樹脂硬化膜の表面に単位酸化ケイ素膜を形成する工程、その後形成した単位酸化ケイ素膜をプラズマから取り出し、以下の A 工程及び B 工程の組合せを少なくとも 1 回以上回繰り返すことによって単位酸化ケイ素膜を 2 層以上形成する工程からなることを特徴とする積層体の製造方法。

30

A 工程：1 ~ 10 ppm の水分濃度を有する窒素ガスまた不活性ガスの常圧の雰囲気下で単位酸化ケイ素膜表面に水分を吸着させる工程、

B 工程：A 工程のつぎに水分が吸着した単位酸化ケイ素膜を再度プラズマ中に投入し、プラズマ化した原料ガスを単位酸化ケイ素膜に接触させて単位酸化ケイ素膜の表面から 10 ~ 50 nm の深さの範囲で水素含有量を増加させ、さらに単位酸化ケイ素膜の表面に重ねて新たに単位酸化ケイ素膜を形成する工程

40

【請求項 12】

上記 A 工程及び B 工程の組合せを 1 ~ 19 回行い、単位酸化ケイ素膜を 2 ~ 20 層形成することを特徴とする請求項 11 の積層体の製造方法。

【請求項 13】

最初に厚み 12 ~ 100 μm の透明 PC シート基材の上に上記の方法で積層体を形成させ、その後積層体シートを数 mm の透明 PC プレートに張り付けることを特徴とする請求項 11 又は 12 の積層体の製造方法。

【請求項 14】

上記有機ケイ素化合物が、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン及びヘキサメ

50

チルジシロキサンから選ばれたものであることを特徴とする請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか一から選ばれた積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチック材料の基材の表面に酸化ケイ素の多層が形成された積層体及びその製造方法に関する。

さらに詳しくは、透明プラスチック材料の表面に透明性に優れ、耐摩耗性及び耐擦傷性に優れた酸化ケイ素の膜を多数積層した積層体で、ガラスに代わる自動車、鉄道、航空機等の車両類の窓用材料として使用性の高い材料とその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

自動車、鉄道、航空機等の車両用窓ガラス（以下、「グレーディング材料」という）は、燃費向上、安全性向上を目的とした軽量化のために樹脂化が進められており、これまでにプラスチックを原材料とするグレーディング材料の開発が行われている。

原材料をガラスからプラスチックに替える際の大きな課題は、高い透明性を維持しながらガラス同様の耐擦傷性や耐摩耗性を付与することであった。

従来、ガラスにかわる透明材料としてポリカーボネート等のプラスチック基材表面にシリコン系樹脂を被覆することは広く知られており、プラスチック基材にコーティングするシリコン系樹脂としてトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランの部分縮合物にシリカ微粒子を配合したもの（引用文献 1；特開平 1 - 3 0 6 4 7 6 号公報 / 触媒化成）が知られている。また、シリカ層の耐擦傷性や耐摩耗性を改良するためにその下層のシリカ層に接する表面の耐摩耗性に影響されることに着目し、プライマー層に少なくともその一部が 3 官能以上の多官能性化合物を含む多官能性化合物を、最外層にポリシラザンを含む硬化性組成物からなる被覆材を用いること（引用文献 2；特開平 1 1 - 2 4 0 1 0 3 号公報 / 旭硝子）、さらにプライマー層に少なくとも 5 0 重量 % のアクリル樹脂組成物を、外側層としてコロイダルシリカ、トリアルコキシシランの加水分解物及びテトラアルコキシシランの加水分解物からなるオルガノシロキサン樹脂塗膜層を有する製品（引用文献 3；特開 2 0 0 2 - 3 6 8 7 0 号公報 / 帝人化成）も公知であったが、いずれもグレーディング材料として耐摩耗性や耐擦傷性が満足すべきものではなかった。

20

30

また、ポリカーボネート素材として特定の MW / Mn 範囲及び特定の粘度平均分子量範囲をそれぞれ有するポリカーボネート樹脂を使用すること（特許文献 4；特開 2 0 0 1 - 3 5 4 7 8 1 号公報 / 帝人化成）、活性エネルギー線硬化型のアクリル樹脂中間層の膜厚を限定し、外層のシリカ樹脂の特定範囲の肉厚と組み合わせ耐擦傷性を改善したのも公知である（特許文献 5；特開 2 0 0 9 - 6 7 0 4 9 号公報 / 日立化成）が、内層と外層の配置に工夫をこらした技術も開発され、プラズマ重合を利用して、第一段階で光学的に透明なケイ素含有化合物の層を、ケイ素含有試薬と酸化剤を含むガス状混合物をグロー放電蒸着した後、第二段階としてポリマーシロキサン又は酸化ケイ素化合物の実質的に均一な層を、酸化剤とケイ素含有試薬を含むガス状混合物をグロー放電蒸着させることによ

40

って耐摩耗性を改善することも知られている（引用文献 6；特表 2 0 0 8 - 5 1 8 1 0 9 号公報 / ダウ）（引用文献 7；特開昭 6 4 - 4 3 4 3 号公報 / GE）。

しかしながら、透明性を損なうことなく、耐擦傷性や耐摩耗性が改善されたグレーディング材料は、未だ、開発されていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 0 1 - 3 0 6 4 7 6 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 2 4 0 1 0 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 3 6 8 7 0 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 1 - 3 5 4 7 8 1 号公報

50

【特許文献5】特開2009-67049号公報

【特許文献6】特表2008-518109号公報

【特許文献7】特開昭64-004343号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のシリコン系樹脂硬質膜を外層に有する自動車や車両用として用いられるグレージング材料は、上述するように耐擦傷性、耐摩耗性が十分ではなかった。

このように得られた製品において、耐擦傷性、耐摩耗性において満足するものではなかったが、さらに、従来のプラスチックグレージング材料を製造するためには、表面処理時にプラスチック基材が耐えられる温度の範囲内であっても長時間の加熱硬化が必要であり、しかも表面処理時に、溶媒として使用する炭化水素系溶剤の放出も多いという製法上の問題もあった。

10

さらに、基材とシリコン系樹脂硬質膜との密着性を向上させるためのプライマー素材として主にアクリル系樹脂からなる中間層が基材上に設けられているがグレージング材料としての耐擦傷性、耐摩耗性の向上には結びついていなかった。また、アクリル系樹脂中間層の表面上にプラズマCVD法によってシリカ薄膜を形成させて積層膜を形成した製品もあったが、得られた製品の耐摩耗性、耐擦傷性が十分ではなかったし、プラズマCVD法を適用する場合、被膜形成時に高度の減圧を必要とするために、多大な設備と成膜に時間を必要とする上に、特に定められた曲面構造の自動車用グレージング材料への均一な成膜を減圧チャンバー内で実施することは困難であった。

20

本発明の目的は、透明性及び耐摩耗性が優れ、皮膜形成時に溶媒の放出も少なく、製造プロセスが短時間で、経済性が高く、自動車用、その他、輸送用車両や航空機用プラスチックグレージング材料として好適な積層体及びその製造方法を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、プラスチック基材の表面に中間層として樹脂硬化膜を設けた後、最外層として単位酸化ケイ素膜の多重層を設けた積層構造とすることによって目的とする耐擦傷性、耐摩耗性を有するグレージング材料が得られることを見出した。

30

本発明の上記積層体は、プライマー層又は中間層（以下、「中間層」という）としての光硬化性樹脂の層は、プラスチック基材に中間層を形成する光硬化性樹脂を塗布し、紫外線等のエネルギー線を用いて硬化させて樹脂硬化膜を形成することによって得られる。

【0006】

本発明においては、耐擦傷性及び耐摩耗性の高い被膜を得るため、中間層のアクリル系樹脂を硬化させた後、常圧でのプラズマCVD法で、十分な酸素を与えて有機ケイ素化合物をプラズマ化して単位酸化ケイ素膜の形成工程を多数回繰り返すことによって多層に形成された酸化ケイ素膜とすることによって求める耐擦傷性や耐摩耗性を実現化したものである。

40

【0007】

外層として形成された多数の単位酸化ケイ素膜のそれぞれの酸化ケイ素膜において高密度のコア層と、傾斜特性を有する低密度の層とから構成が繰り返されているために、このような高密度・低密度の構造を有する酸化ケイ素膜が2～20層積層されており、この多数の積層構造によって摩耗の進展速度が抑制されることによって、耐摩耗性や耐擦傷性が従来品に比してさらに向上しているものと考えられる。

【0008】

また、本発明の積層体は、得られた単位酸化ケイ素膜のそれぞれにケイ素/酸化ケイ素系微結晶が均一に分散された状態で存在する場合において、特にこの微結晶の存在によって耐擦傷性や耐摩耗効果が十分に発揮されることもわかった。

50

これは、中間層の硬化樹脂層が摩耗試験時の局所的な加重を分散させるクッション的な機能を果たし、さらに最外層の酸化ケイ素膜中の微結晶酸化ケイ素が集合的に耐擦傷性及び耐摩耗性を発揮することによるものと考えられる。

さらに、中間層の熱硬化性樹脂中に、例えば100nm以下の径の微結晶シリカ（コロイダルシリカ）を分散させると、透明性をそこなわずさらに耐摩耗性が向上することもわかった。

【0009】

本発明の積層体において、この中間層の上に単位酸化ケイ素膜の積層構造を設けるためには、予め不活性ガス又は窒素からなる希釈ガスと蒸気化された有機ケイ素化合物とを混合し、これに酸素ガスを混合して原料ガスとし、常圧下において原料ガスに高周波電圧を印加して放電プラズマ化し、放電プラズマ化された原料ガスを上記樹脂硬化膜に接触させて、樹脂硬化膜の表面に酸化ケイ素膜を形成させるが、この原料ガスの樹脂硬化膜への接触操作を複数回繰り返す必要がある。その後、放電プラズマ域から出て後、水蒸気を含む不活性ガス又は窒素の雰囲気ガス下に冷却することによって得られた酸化ケイ素膜の多層化された積層体は、従来品に比して格段と優れた耐擦傷性と耐摩耗性を有していることがわかった。

本発明の上記積層体は、プラスチック基材の片面にのみプライマー層、有機ケイ素化合物層を設けるのではなく、プラスチック基材の両面側に設ける態様も含まれている。

【0010】

本発明の積層体は、図1で表されるもので、ポリカーボネート（PC）等のプラスチック基材101の表面に、アクリル系等の硬化性樹脂の中間層102、単位酸化ケイ素膜103が処理工程の繰り返しによって多層化された酸化ケイ素膜より構成されたものである。

【0011】

図2に示す積層体は、別例のもので、酸化ケイ素膜104を形成する非晶質の構造からなる単位酸化ケイ素膜103中に、ケイ素/酸化ケイ素系微結晶105が均一に分散されている場合が好ましい。

【0012】

本発明の積層体を製造するにあたっては、上記放電プラズマ域における作業は繰り返すことによって単位酸化ケイ素膜を複層形成することが必須であるが、この酸化ケイ素膜は、2～20層の同一の組成と構造を有する単位酸化ケイ素膜が積層して形成された構造も含まれ、単位酸化ケイ素膜の厚みが20～100nmであり、プラスチック基材に対して外側方向の最外面から深さ10～50nmの外面層を除いた残りであるコア層の密度が $2.4 \sim 2.8 \text{ g/cm}^3$ の範囲であり、特に外面層（以下、低密度層という）ではコア層（以下、高密度層という）との境界から最外面に向けて密度が傾斜的に $0.2 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ の密度範囲で減少する傾斜特性になっていることを特徴とするものである。

なお、図3は単位酸化ケイ素膜103中の低密度層106と高密度層107、及びケイ素/酸化ケイ素系微結晶の酸化ケイ素105が均一に分散して存在している状態を拡大したものである。

上記樹脂硬化膜の厚みは、2～10 μm であり、酸化ケイ素膜の厚みは合計で0.2～1 μm であることが好ましい。

【0013】

本発明の積層体の製造法では、最初に厚み12～100 μm の透明PCシート基材の上に上記の方法で積層体を形成させ、その後積層体シートを数mmの透明PCプレートに張り付けてプラスチックグレーディング材料とすることも含まれる。

また、上記ケイ素膜には、ケイ素と酸素からなる非晶質の網目構造の中に、平均粒径が2～10nmのケイ素/酸化ケイ素系微結晶が分散していることが耐擦傷性と耐摩耗性を飛躍的に改善する大きな要因であることもわかった。上記外面層は、水素原子を1～2原子%の範囲で含み、窒素原子を0.01原子%より少なく含み、炭素原子を0.05原子%より少なく含み、かつ上記高密度層は、水素原子を1原子%より少なく含み、窒素原子

10

20

30

40

50

を0.01~0.5原子%の範囲で含み、炭素原子を0.05~0.5原子%の範囲で含むことが好ましい。

本発明の積層体は、JIS K7204によるテーパー摩耗試験における加重500g、CS-10Fホイール、1000回転時において試験前後のヘイズ値の変化率が4%以下であり、かつJIS K5600-5-4による鉛筆硬度試験における鉛筆硬度が5H以上である。

【0014】

本発明で用いられるプラスチック基材は、任意の形態の有機ポリマー類のプラスチックを含む。基材の例には、熱可塑性プラスチック、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン、プロピレンの共重合混合物等のポリオレフィン、並びにノ又はC4~8 - 10
オレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸、及びポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、及び上記ポリマーで用いられるモノマーのインターポリマー等のフィルム、シート等がある。また、これらの材料からなる曲面等を有する立体構造物も含まれる。

また、上記プラスチック基材は、一層又は二層以上の層を有することができるし、プラスチック基材の第一及びノ又は第二の表面を被膜することもできる。

なお、上記プラスチック基材は、透明性、経済性を満たす材料として、ポリカーボネート樹脂(PC)が望ましいが、格別この樹脂に限定されるものではない。

【0015】

また、本発明で用いる有機ケイ素化合物は、格別限定されるものではないが、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラメトキシシラン(TMOS)及びヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)よりなる群のうち少なくとも1種であることが好ましい。 20

【0016】

上記酸化ケイ素の成膜工程は、20~100nmの厚みの酸化ケイ素膜を形成し、次に冷却工程を行って単位酸化ケイ素膜を形成する工程を2~20回繰り返す、積層した酸化ケイ素膜を0.2~1μmとすることからなるものであり、上記有機ケイ素化合物に含まれるケイ素原子に対する上記酸素ガスの酸素原子の比率が、原子比で酸素/ケイ素=360~800/1の範囲であり、上記プラスチック基材の表面温度が80~120の範囲であることが好ましい。

上記希釈ガス及び雰囲気ガスは窒素ガスであることが経済的に好ましいが、これに相当するガスであれば、格別限定されるものでもない。 30

【0017】

本発明の積層膜は、PC基材を使用した場合に特に効果的であり、自動車用グレーズング材料として好適である。PC基材の耐摩耗性は、テーパー摩耗試験において、ヘイズ値の変化率が、50%程度であり、ガラス(ヘイズ値変化率 1%)に比べて曇りやすく窓材料としてそのままでは不適である。

グレーズング材料として実用可能な耐摩耗性の目安は、テーパー摩耗試験において、1000回転後のヘイズ値変化率が2%以下(欧州ECE規則 R43号及び ANSI/SAE Z26.1 (2007)における サイドウィンドウの耐摩耗性規定)であることとされている。PC上にアクリル系樹脂を紫外線硬化によって形成させた場合、その耐摩耗性は、25~30%のヘイズ変化率であり、改善効果は不十分である。 40

【0018】

PC上に直接に常圧プラズマCVD法によって酸化ケイ素膜を形成させた場合、その耐摩耗性は、テーパー摩耗試験において、ヘイズ値の変化率が、30~48%程度であり、PC基材と比べて耐摩耗性はほとんど改善されなかった。この原因は、主として酸化ケイ素膜とPC基材との密着性が不十分であること、酸化ケイ素膜は、厚みが薄いため摩耗試験時の加重が局所的にかかり、変形して剪断応力がかかりやすいこと、PC基材と酸化ケイ素膜との熱膨張係数の差が大きいことから亀裂や剥離が生じやすいことによる。また酸化ケイ素膜を厚く形成すると、膜自体の圧縮応力によって亀裂や剥離が発生しやすくなり、また膜の脆性が高いため物理的衝撃によって損傷を受けやすいことがわかった。 50

【0019】

本願の第1の発明は、プラスチック基材、中間層として光硬化樹脂からなる樹脂硬化膜、最外層として酸化ケイ素膜を有してなる積層体であって、該酸化ケイ素膜は2層以上の単位酸化ケイ素膜が積層してなり、且つ0.2~1μmの厚みを有しており、前記単位酸化ケイ素膜は、2層以上の単位酸化ケイ素膜が積層してなり、且つ前記単位酸化ケイ素膜の各層毎に、基材に対して外側方向の該単位酸化ケイ素膜の外表面から深さ10~50nmの低密度層と、該低密度層を除いた残りの高密度層からなり、前記高密度層の密度が2.4~2.8g/cm³の範囲であり、上記低密度層は、上記高密度層との境界から上記単位酸化ケイ素膜の外表面に向けて密度が傾斜的に0.2~0.8g/cm³の範囲で減少することを特徴とする積層体にある。

10

【0020】

本願の第2の発明は、単位酸化ケイ素膜は、少なくとも最外層に位置する1層の単位酸化ケイ素膜を除いて、最外表面から深さ方向に10~50nmの範囲の厚みを有する低密度層と、残りの厚みが高密度層からなることを特徴とする上記第1の発明の積層体にある。

【0021】

本願の第5の発明は、上記高密度層は、水素原子を0.3~0.8原子%含有し、上記低密度層は上記高密度層との境界から外面に向けて水素原子濃度が連続的に増加し、最外面において水素原子を1~1.5原子%含有することを特徴とする上記第1~4のいずれか一から選ばれた積層体にある。

20

【0022】

本願の第6の発明は、上記樹脂硬化膜の厚みが2~10μmであることを特徴とする上記第1~5の発明のいずれか一から選ばれた積層体にある。

【0023】

本願の第7の発明は、上記酸化ケイ素膜は、ケイ素と酸素からなる非晶質の網目構造中に平均粒径2~10nmのケイ素/酸化ケイ素系微結晶が均一に分散していることを特徴とする上記第1~6の発明のいずれか一から選ばれた積層体にある。

【0024】

本願の第8の発明は、JIS K7204によるテーパー摩耗試験における加重500g、CS 10Fオイル、1000回転時において試験前後のヘイズ値の変化率が2%以下であり、且つJIS K5600-5-4による鉛筆硬度試験における鉛筆硬度が5H以上であることを特徴とする上記第1~7の発明のいずれか一から選ばれた積層体にある。

30

【0025】

本願の第9の発明は、上記樹脂硬化膜、酸化ケイ素膜がプラスチック基材の少なくとも一方の面に配置されていることを特徴とする上記第1~8の発明のいずれか一から選ばれた積層体にある。

【0026】

本願の第10の発明は、上記プラスチック基材がポリカーボネート樹脂(PC)又はポリメタクリレート(PMMA)であること特徴とする上記第1~9の発明のいずれか一から選ばれた積層体にある。

40

【0027】

本願の第11の発明は、プラスチック基材の表面に光硬化性樹脂を塗布し、樹脂を硬化させて樹脂硬化膜とする工程、不活性ガス又は窒素ガスからなる希釈ガスと蒸気化された有機ケイ素化合物とを混合し、さらに酸素ガスを混合して原料ガスとし、常圧下において高周波電圧を印加して放電プラズマ化する工程、当該放電プラズマ化された原料ガスを上記樹脂硬化膜に接触させて、上記樹脂硬化膜の表面に単位酸化ケイ素膜を形成する工程、その後形成した単位酸化ケイ素膜をプラズマから取り出し、以下のA工程及びB工程の組合せを少なくとも1回以上回繰り返すことによって単位酸化ケイ素膜を2層以上形成する工程からなることを特徴とする積層体の製造方法にある。

50

A工程：1～10ppmの水分濃度を有する窒素ガスまた不活性ガスの常圧の雰囲気下で単位酸化ケイ素膜表面に水分を吸着させる工程、

B工程：A工程のつぎに水分が吸着した単位酸化ケイ素膜を再度プラズマ中に投入し、プラズマ化した原料ガスを単位酸化ケイ素膜に接触させて単位酸化ケイ素膜の表面から10～50nmの深さの範囲で水素含有量を増加させ、さらに単位酸化ケイ素膜の表面に重ねて新たに単位酸化ケイ素膜を形成する工程

【0028】

本願の第12の発明は、上記A工程及びB工程の組合せを1～19回行い、単位酸化ケイ素膜を2～20層形成することを特徴とする上記第11の発明の積層体の製造方法にある。

10

【0029】

本願の第13の発明は、最初に厚み12～100μmの透明PCシート基材の上に上記の方法で積層体を形成させ、その後積層体シートを数mmの透明PCプレートに張り付けることを特徴とする上記第11又は12の発明の積層体の製造方法にある。

【0030】

本願の第14の発明は、上記有機ケイ素化合物が、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン及びヘキサメチルジシロキサンから選ばれたものであることを特徴とする上記第11～13の発明のいずれか一から選ばれた積層体の製造方法にある。

【発明の効果】

【0031】

20

本発明の積層体は、透明性が高く、耐擦傷性、耐摩耗性ともに自動車用グレージング材料としてガラスに代替し得る性能を有しており、特に透明なポリカーボネート樹脂基材を使用した場合、自動車、航空機、鉄道車両等のプラスチックグレージング材料として好適である。また最外層の酸化ケイ素膜は、耐候性に優れた酸化膜であり、かつその膜厚を従来に比べて薄くできるため、材料コスト、成膜時間の低減が可能である。さらに積層体の最外層の酸化ケイ素膜の成膜は、常圧で行えるため、立体的に湾曲した上記プラスチック基材等への成膜も容易であり、かつ減圧用のチャンバー、真空ポンプ等の設備も必要とせず、低コストでプラスチックグレージング材料の製造が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0032】

30

【図1】本発明の積層体の概念図

【図2】本発明の積層体（別例）の概念図

【図3】図2の拡大図

【図4】本発明の積層体の製造装置

【図5】単位酸化ケイ素膜形成の第一段階の状態の模式図

【図6】プラズマ域外での水分を含む雰囲気ガスにさらされた状態の模式図

【図7】再度プラズマにさらされた状態の模式図

【図8】再度プラズマ域外で水分を含む雰囲気ガスにさらされた状態の模式図

【図9】本発明の10層の積層体のX線反射率角スペクトル

【図10】(A)本発明の10層の積層体の水素密度、及び(B)本発明の10層の積層体の密度プロファイル

40

【図11】本発明の積層体の酸化ケイ素膜のTEM写真

【図12】本発明の積層体の酸化ケイ素膜のTEM写真の一部拡大図

【発明を実施するための形態】

【0033】

本発明の積層体は、プラスチック基材の少なくとも一方の表面に、中間層として樹脂硬化膜、最外層に多層の酸化ケイ素膜を有してなる積層体であるが、プラスチック基材の表面に中間層として樹脂硬化膜を設けた後、最外層として酸化ケイ素膜を多重層設けた積層構造とすることによって従来品に比して格段と優れた耐擦傷性と耐摩耗性を有するグレージング材料とするものであるが、中間層としての光硬化樹脂の層は、プラスチック基材に

50

樹脂硬化膜を形成する光硬化性樹脂を塗布し、紫外線等のエネルギー線を用いて硬化させて樹脂硬化膜を形成することによって形成される。

【0034】

本発明の積層体を得るには、光硬化の樹脂硬化膜の上に非晶質の酸化ケイ素積層膜の多層構造を設けることが必要となるが、多層の非晶質の酸化ケイ素膜を形成するためには予め不活性ガス又は窒素からなる希釈ガスと蒸気化された有機ケイ素化合物とを混合し、これに酸素ガスを混合して原料ガスとし、常圧下において原料ガスに高周波電圧を印加して放電プラズマ化し、放電プラズマ化された原料ガスを上記樹脂硬化膜に接触させて、樹脂硬化膜の表面に酸化ケイ素膜を形成させるが、本発明の最も特徴とするところは放電プラズマ下にこの原料ガスの樹脂硬化膜への接触の操作を複数回繰り返すことを必須とするものであり、多層の酸化ケイ素膜の形成後に放電プラズマ域から出て後、水蒸気を含む不活性ガス又は窒素の雰囲気ガス下に冷却することによって目的とする酸化ケイ素膜が多層化された積層体が得られる。

10

【0035】

本発明の積層体は、プラスチック基材の少なくとも一方の表面に、中間層の光硬化樹脂膜の上に外層として設ける多層の酸化ケイ素膜を設けた積層体であり、さらに好ましい積層体としては多層を構成する単位酸化ケイ素膜の非晶質の網目構造中に平均粒径が1~10nmのケイ素/酸化ケイ素系微結晶が均一に分散して存在しているものである。

【0036】

本発明で用いられるプラスチック基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びエチレン、プロピレンの共重合混合物等のポリオレフィン、C4~8-オレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸、及びポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート等の厚さが0.001~0.1cmまでのフィルム、シート又は立体構造の構造物を挙げることができるが、本発明において、耐久性、強度性、透明性、経済性等を考えると、最も好ましいプラスチック基材は、ポリカーボネートである。

20

【0037】

本発明の積層体における中間層としての樹脂硬化膜は、プライマーとして機能するもので、光硬化性のアクリル樹脂やオルガノシロキサン樹脂等を使用することができるが、プラスチック基材と最外層の酸化ケイ素膜との間に形成されるが、その機能としては、プラスチック基材と最外層の酸化ケイ素膜との密着性を向上させ、さらにプラスチック基材と酸化ケイ素膜との線膨張係数の差を吸収して酸化ケイ素膜の亀裂や剥離を防止することを有するものである。

30

さらには、使用時において酸化ケイ素膜が外部から物理的応力を受けた場合に、中間層がクッションとなって応力を分散させ酸化ケイ素膜が局部的に過大な応力を受けることを防止し、結果的に外部応力に起因する摩耗、損傷を低減することができる。

また、本発明では、例えば100nm以下の径の微結晶シリカ(コロイダルシリカ)を中間層に分散させると、透明性をそこなわずさらに耐摩耗性が向上することもわかった。

【0038】

本発明で使用する光硬化性のアクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル酸の一つのエステルのホモポリマー、(メタ)アクリル酸のエステルのコポリマー、及び一つ又は二つ以上の共重合可能なモノマーの共重合誘導体があるが、(メタ)アクリル酸のきわめて好ましいエステルには、ヒドロカルビルエステル、特にアルキルエステルであって、各エステル基に1~10個の炭素原子、好ましくは1~8個の炭素原子が含まれるものがあり、好ましいエステルには、ブチルアクリレート及びメチルメタアクリレートが含まれる。さらに、これらのポリマーは、共重合可能なモノマーを含むことができるし、架橋ポリ(メタ)アクリレートポリマー等も含むことができる。例えば、ジアルコールのジ(メタ)アクリレートエステル、特にアルキレングリコール及びポリ(アルキレン)グリコールがある。

40

【0039】

50

特に本発明で使用するアクリル樹脂原料としては、アクリル樹脂用のモノマー又はオリゴマーにUV吸収剤、光安定剤、UV重合開始剤等の活性エネルギー線重合開始剤、コロイダルシリカ、界面活性剤等が含有された任意のアクリル樹脂原料を使用するが、適当なものとして、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「UVHC3000」、藤倉化成社製の「フジハード」、モメンティブパフォーマンスマテリアルズ社製の「UVHC3000」等が挙げられる。

【0040】

本発明で用いる重合開始剤としては、光重合開始剤として知られる、アセトフェノン系の1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1-オン、フォスフィンオキシド系の2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド、さらにはベンゾフェノンと重合促進剤のエチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエートといった組み合わせ等の公知のものが使用可能であるが、特に可視領域における透明性を確保するためには、光吸収の最大波長ピークが400nm以下のもの、もしくは光照射によって速やかに吸収強度が減衰するものが望ましい。

【0041】

本発明における中間層形成のための光硬化性樹脂は、その塗工液をポリカーボネート等の透明プラスチック基材へ塗工する手段は特に制限されず、公知又は周知の方法を採用できる。例えば、ディップ法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、スピンコート法、スリットコート法、マイクログラビアコート法等の方法を採用できる。

なお、光硬化性樹脂の塗工液の塗工後、被覆された塗工液素材中に溶剤が含まれている場合は、乾燥して溶剤を除いた後、紫外線等の活性エネルギー線を照射して硬化させ、アクリル樹脂等の中間層を形成する。

【0042】

本発明においては、特に耐擦傷性及び耐摩耗性の高い被膜を得るためには、中間層となる樹脂硬化膜層のアクリル系樹脂を硬化させた後、常圧でのプラズマCVD法で、十分な酸素を与えて有機ケイ素化合物をプラズマ化して酸化ケイ素膜を形成させると、非晶質の酸化ケイ素膜中にケイ素/酸化ケイ素系の微結晶が生成し、生成した微結晶による耐摩耗効果が十分に発揮されることを解明することができた。この理由は、中間層の硬化樹脂層が摩耗試験時の局所的な加重を分散させるクッション的な機能を果たし、最外層の酸化ケイ素膜中のケイ素/酸化ケイ素系微結晶が集合的に耐摩耗性を発揮することが可能になったものと推察される。

【0043】

本発明で外層の酸化ケイ素膜形成のために使用する酸化ケイ素化合物としては、アミノ基、エポキシ基、及びイソシアネート基を含まないオルガノアルコキシシラン化合物である。好ましくは2官能アルコキシシラン、3官能アルコキシシラン及び4官能アルコキシシランである。さらに、これらの化合物がシロキサン結合(Si-O結合)で結合された部分縮合物(即ち、ポリオルガノアルコキシシラン化合物)も使用可能である。尚、これらの化合物は、単独で使用してもよく、複数を組み合わせて使用してもよい。

【0044】

例えば、3官能アルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリプトキシシラン、メチル-トリス(2-メトキシエトキシ)シラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリプトキシシラン、エチル-トリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリプロポキシシラン、ヘキシルトリプトキシシラン、デシルトリメトキ

シシラン、デシルトリエトキシシラン、デシルトリプロポキシシラン、デシルトリプトキシシラン、置換基にフッ素原子を導入したトリフルオロプロピルトリメトキシシラン等のフッ素化アルキル(トリアルコキシ)シラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。また2種類のアルコキシ基を有するメチルジメトキシ(エトキシ)シラン、エチルジエトキシ(メトキシ)シラン等も挙げられる。

【0045】

さらに、2官能アルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビス(2-メトキシエトキシ)ジメチルシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等が挙げられるが、本発明で使用する有機ケイ素化合物としては、例えば、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラメトキシシラン(TMOS)、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)等が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物は、蒸気圧が高く、かつ常圧下で放電プラズマ化しやすいため好ましい。

10

【0046】

本発明の中間層の樹脂硬化膜には、シリカ粒子を充填してもよい。これは、シリカ粒子が存在することによって中間層がより硬度が高くなり、耐擦傷性が向上する効果がある。シリカの平均粒子径は、透明性、分散性の面から、平均粒子径が1~100nmであるものが好ましく、特に1~50nmであるものが好ましい。

20

使用するシリカ粒子としては、本発明の目的を損なわない限り、シリカ表面が加水分解性ケイ素基やシラノール基により修飾されていてもよいし、シリカ粒子の分散媒は特に限定されるものではないが、分散してコロイド状のコロイダルシリカを使用すればよく、コロイダルシリカの含有量、即ち濃度は任意であるが、15~50質量%であることが好ましい。

【0047】

以下、本発明に係る酸化ケイ素膜の形成のための操作を、図面を用いて説明する。

【0048】

図4は、本発明に係る酸化ケイ素膜の製造方法を実施するための製造装置の一態様を示したものである。

30

製造装置Xは、チャンバー7が配設されて外部と遮断され、チャンバー7の内部には、接地(アース)してある導電体からなる平板状の下部電極1が台座14の上に左右に移動可能に配設されている。平板状の下部電極1の上には、誘電体プレート2が取り付けられており、誘電体プレート2の上方には間隙5を介して、下部電極1と対向するように2つの上部電極3が配設されている。上部電極3も下部電極1と同様に、上部電極3の下面に誘電体プレート4が、下部電極1に対向する面(下面)を覆うように取り付けられる。

【0049】

図4の製造装置Xにあつては、かかる下部電極1と上部電極3の間に形成される間隙5に放電プラズマを発生させることによって、基材13の表面に酸化ケイ素膜を形成するものであり、かかる上部電極3及び下部電極1の構成材料としては、例えば、銅、アルミニウム、亜鉛、銀、金、タングステン等が挙げられる。

40

【0050】

酸化ケイ素膜を効率よく形成させるため、及び基材のプラスチックシートがプラズマガスによって高温になって変形してしまうことを防止するために、基材下の下部電極1は、循環水による恒温冷却配管15によって、基材13の表面温度が60~120の範囲で加熱される。基材13の表面温度が60より低いと気化させた前駆体化合物が再液化してしまい、基材13の表面温度が120より高いと基材のポリカーボネートの耐変形温度より高くなって変形を生じるおそれがある。基材13の表面温度は80~100とすることがさらに好ましい。

【0051】

50

上部電極 3 は、加温した水等により一定温度に保ち、導入される原料ガス（後記）の凝縮を防止することが好ましい。図 4 では、2 本の温水管 1 6 により上部電極及び誘電体プレート 1 7 を保持固定する保持部材 1 7 を介して上部電極の温度が一定温度に保持されている。

なお、2 本の温水管 1 6 は、温水槽 1 8 から送られる温水により、温度が一定とされている。上部電極 3 は、80 ~ 250 に保持されることが好ましく、80 ~ 200 に保持されることがさらに好ましい。

【0052】

誘電体プレート 2, 4 は板状で、発生するプラズマの温度に耐えられる材料を選択することができる固体誘電体であればよく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン等のプラスチックや、ガラス、金属酸化物等を使用することができる。

10

【0053】

放電プラズマを発生させるために配設される上部電極 3 には、交流電圧器 1 9 により高周波電圧が印加される。印加される高周波電圧は、10 ~ 20 kV の範囲内であることが好ましく 10 ~ 15 kV の範囲内、また周波数は 5 ~ 20 kHz の範囲内であることがさらに好ましく、10 ~ 15 kHz の範囲内であることがより好ましい。

【0054】

高周波電圧の波形は特に制限はないが、例えば、矩形波、三角波、正弦波といった従来公知の波形とすることが好ましい。これらの波形はその 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせて使用してもよい。

20

【0055】

高周波電圧は、対向する誘電体プレート 2, 4 の間のプラズマが発生する間隙 5 の距離によって最適に調節することが好ましい。誘電体プレート 2, 4 の間隙 5 の距離は 1 ~ 5 mm が好ましく、1 ~ 2 mm が特に好ましい。上記基材に上部電極 3 が接触しないように間隙 5 の距離を設定すればよい。

【0056】

上部電極 3 を保持する保持部材 1 7 の中央部には図の奥行き方向に向かってガス導入路 6 が広がったスリット状開口部 6 a を設けてあり、蒸気状の前駆体化合物と酸素ガスが混合された原料ガスがガス導入路 6 を経由してかかるスリット状開口部 6 a から、プラズマ放電化が実施される誘電体プレート 2, 4 の間隙 5 に導入されることになる。

30

【0057】

これら多層の酸化ケイ素膜の形成操作において、放電プラズマ化は常圧下で行われる。本発明において、「常圧」とは、大気圧近傍の圧力を含むものであり、具体的には絶対圧で例えば 0.008 ~ 0.012 Pa の範囲を意味する。

空気をロータリーポンプ 2 0 で数秒以内に吸引しながら、窒素等の不活性ガスに雰囲気置換する場合に生じる一般的な圧力範囲を示すものである。

【0058】

図 4 に示した製造装置におけるチャンバー 7 の内部には、雰囲気ガスを空気から常圧の不活性ガス、特に安価な窒素に置き換える窒素ガス導入部 2 1 と連結される導入管 8 と置換を迅速に行うためのロータリーポンプ 2 0 と連結されたロータリーポンプ排気口 9 が配設されており、チャンバーの内部ないしは放電プラズマ化が行われている間隙の周辺を常圧に維持する。

40

【0059】

本発明において、原料化合物の希釈及び蒸気発生に使用する希釈ガスとしては、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスを使用することができ、安価であり、かつ常圧下でのプラズマ放電が安定する効果を有している窒素ガスを使用することが好ましい。また、窒素ガスを希釈ガスとして使用する場合、窒素ガスは水分その他の不純物を含有しない純窒素であることが好ましい。さらに、原料化合物の蒸気圧のみによって原料化合物蒸気を供給するか、酸素ガスと原料化合物を混合することによって蒸気化させてもよい。

50

【 0 0 6 0 】

前駆体化合物は、図示しない定量ポンプによって所定の量が前駆体化合物導入部 2 2 から蒸気発生器（エバポレーター）1 0 に送られ、蒸気発生器 1 0 に、希釈ガス導入部 2 3 から導入される希釈ガスによって希釈されながら加熱されて、希釈ガスと混合した蒸気状の前駆体化合物となる。かかる蒸気状の前駆体化合物が、酸素ガス導入部 2 4 から導入される酸素ガスと混合されて原料ガスとなって、上記したようにプラズマを発生する誘電体プレート 2 , 4 の間隙 5 に導入される。

【 0 0 6 1 】

上記装置を用いて、本発明の目的とする多層の酸化ケイ素膜を所定の面積の基材表面上に形成は、原料ガスのプラズマ範囲に対し基材を載せた下部電極 1 を水平に移動（以下、スキャンという）することによって行う。スキャンは 1 方向に 1 回行ったあと、次にスキャンは逆方向に下部電極 1 が移動することを繰り返すことによって、複数の単位酸化ケイ素膜を形成することができる。例えば、スキャンを 2 ~ 2 0 回の行うことによって単位酸化ケイ素膜を 2 ~ 2 0 層形成することができる。単位ケイ素膜の厚みは、スキャン速度を変えることによって所望の厚み（0 . 2 ~ 1 μ m）に制御できる。

10

【 0 0 6 2 】

最初のスキャンでは中間層の樹脂硬化膜 1 0 2 の上にまず単位酸化ケイ素膜 1 0 3 が形成され、つぎに A 工程として、プラズマガス中から出て、微量の水分を含む不活性ガス雰囲気（窒素雰囲気）下で一定時間保持され、つぎに B 工程として、再度プラズマガス中でスキャンされ、先に形成された単位酸化ケイ素膜 1 0 3 の上にさらに単位酸化ケイ素膜 1 0 3 が形成される、A , B 工程の組み合わせが一定の周期で繰り返されることが必要である。

20

【 0 0 6 3 】

上記単位酸化ケイ素膜の形成の操作を模式化して図 5 ~ 図 8 によって詳細に説明する。図 5 は、プラスチック基材がスリットから吹き出したプラズマによって酸化ケイ素膜が中間の樹脂硬化膜の上に形成される第一段階を、図 6 は、基材がさらに移動し、プラズマから外に出て、水分を含む雰囲気ガス（窒素）にさらされて（A 工程）、膜表面から 1 0 ~ 5 0 nm の深さまで水分子が吸着された状態を、図 7 は、再度、プラズマにさらされ（B 工程）、膜表面に吸着した水分子がプラズマによって活性化して膜表面の酸化ケイ素に水素が結合して水素含有量が増加して、逆に密度が低下した状態、図 8 はプラスチック基材がさらに移動し、次の酸化ケイ素膜が形成される状態をそれぞれ示す模式図である。

30

【 0 0 6 4 】

すなわち、図 5 は単位酸化ケイ素膜の形成の初期段階を示すもので、原料ガスのプラズマを電極間隙に流入させると、プラスチック基材上に中間層として存在する樹脂硬化膜の上にさらに単位酸化ケイ素が形成されるが、この際、プラスチック基材をスキャン（図 5 では右方向）させることによって徐々に単位酸化ケイ素が形成されていく。

図 6 は、プラスチック基材がプラズマ域の外に出たときの状態を示すもので、形成された単位酸化ケイ素の表面で、水蒸気を含む窒素ガスと接触することによって、単位酸化ケイ素の表面に徐々に窒素ガス中の水蒸気が吸着される状態を示す。

【 0 0 6 5 】

さらに、図 7 は、酸化ケイ素膜形成の元の位置に戻された（図 7 では左方向にスキャン）ときに、単位酸化ケイ素膜とプラズマ化原料ガスが接触して、再度酸化ケイ素膜上に水素が結合した層が形成されるが、この部分は低密度層を形成する。

さらに、この低密度の単位酸化ケイ素膜の形成されたプラスチック基材を右方向にスキャンしていくと、プラズマ化原料ガスとの接触によって新たな単位酸化ケイ素膜が形成される。

本発明の積層体の最外層の酸化ケイ素膜としては、上記工程の繰り返しによって多層構造が形成される。

【 0 0 6 6 】

本発明の積層体は、最外層に単位酸化ケイ素膜が多数積層された状態のものであるが、

40

50

これを確認するためにX線反射率スペクトルを測定したものが図9で、実測した数値(実線)及び各層の密度勾配を計算したシミュレーション(点線)の結果のスペクトルを示したものである。

この図9におけるX線反射率スペクトルは、最外層として形成された酸化ケイ素の薄膜にX線を極く浅い角度で入射させると、各单位ケイ素薄膜の界面で反射したX線が互いに干渉することによって得られたものである。

【0067】

また、図10Aは、本発明の10層構成の積層体の最外層の積層された酸化ケイ素膜を二次イオン質量分析法(SIMS)によって深さ方向の水素含有量のプロファイルを求めたものであり、図10Bは、図9のX線反射率スペクトルからシミュレーションで得られた酸化ケイ素膜の深さ方向の密度プロファイルであり、図10Aに示す水素含量プロファイルと深さ方向で対応させて示したものである。

10

すなわち、図10Bの外層として形成された多数の単位酸化ケイ素膜の存在を示すもの(但し、縦軸と接するグレイ部分の層はプライマーとしての樹脂硬化膜である)で、各層において同程度の高密度のコア層と、傾斜特性を有する低密度の層とから構成されているが、各低密度層における水素含量は表面に向けて傾斜的に増加の構造となっている。

【0068】

図9並びに図10A及び図10Bの結果から、単位酸化ケイ素膜は、外面から深さ方向に10~50nmの範囲の厚みを有する低密度層と、残りの厚みを有する高密度層からなり、該高密度層の密度は $2.4 \sim 2.8 \text{ g/cm}^3$ の範囲であり、上記低密度層は上記高密度層との境界から外面に向けて密度が連続的に $0.2 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ の範囲で減少しており、さらに水素含量のプロファイルからみると、上記高密度層は、水素原子を0.3~0.8原子%の範囲で含有し、上記低密度層は上記高密度層との境界から外面に向けて水素原子濃度が連続的に増加し、最外面において水素原子を1~1.5原子%含有することが認められた。

20

【0069】

なお最外層の単位酸化ケイ素膜は、形成された後にプラズマガスに晒されていないため密度、水素含量の傾斜構造はみとめられなかった。ただし最外層の酸化ケイ素膜の形成後に不活性ガス、酸素、窒素等にプラズマガス雰囲気処理することによって最外層の酸化ケイ素膜に密度、水素含量の傾斜構造を付与させることは可能であり、この場合はさらに耐摩耗性の向上が期待できる。

30

【0070】

上記装置におけるプラズマガス中では、基材の表面に形成された樹脂硬化膜又は酸化ケイ素膜の表面温度は、基材基台(循環恒温水によって80~120に維持されている。)に比べて常圧のプラズマガス(200~300)にさらされる結果、最大で50~100程度、プラズマガス中での酸化ケイ素膜形成中に上昇するが基材の温度は80付近に維持されるため基材の温度による損傷はない。

【0071】

基材がプラズマから出て、微量の水分を含む窒素ガス雰囲気中に于ける冷却工程では、基材表面は熱い状態で水分に接触し基材表面の10~50nmの深さまで水分が浸透するとともに、基台温度が80に下がる。次いで再度プラズマガス中に入ると、高温となり、浸透した水分から水素が単位酸化ケイ素膜に取り込まれて、表面層の密度が表面に向けて傾斜的に $0.2 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ 低下し、外面から深さ方向に10~50nmの範囲の厚みを有する低密度層が形成される。

40

【0072】

さらに、各单位酸化ケイ素膜の断面を透過電子顕微鏡(TEM)によって観測した結果、酸化ケイ素の非晶質膜の中に2~10nmのケイ素/酸化ケイ素系微結晶が分散していることが確認できた。このケイ素/酸化ケイ素系微結晶は、非晶質の酸化ケイ素膜中に約10体積%含有されており、常圧によって形成した酸化ケイ素膜においてのみ得られ、減圧プラズマCVD法では形成されなかった。このケイ素/酸化ケイ素系微結晶の形成によ

50

って耐擦傷性がより向上している。

【0073】

本発明の積層体の作成にあつては、放電プラズマ化により酸化ケイ素膜を合成するために、必要な酸素ガスを原料ガスとして混合するための酸素の量としては、蒸気状の前駆体化合物の蒸気に含まれるケイ素に対して酸素を360～800原子の比率で混合するようにする（原子比として、ケイ素/酸素=1/360～1/800）。かかる範囲で混合することにより、二酸化ケイ素成分が多くなり、必要な硬度を得ることができる。ケイ素と酸素の比率は、原子比として、ケイ素/酸素=1/500～1/800とすることが特に好ましい。

【0074】

間隙5に供給された原料ガスは、上部電極3に高周波電圧が印加されてプラズマ化され、下部電極1の上面を覆う誘電体プレート2の上に載置した基材13の表面に酸化ケイ素膜を形成するとともに、余剰の原料ガスとともに上部電極3の両端に設けられたスリット11から、ブLOWER12によって吸引されて、外部に除去されることになる。

【0075】

なお、間隙5においてプラズマ化した蒸気状の前駆体化合物と酸素の原料ガスにより形成される炭素含有酸化ケイ素膜は、上部電極3を保持する保持部材17に配設したガス導入路6のスリット状開口部6aの直下がもっとも成膜速度が速いため、基材は可動式の下部電極1とともにスリットに直交して前後にスキャンして基材13の表面に均一に膜が形成されるようにすることが好ましい。

【実施例】

【0076】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に何ら限定されるものではない。

下記表1はプロセス条件を、表2は膜構造の状態を、表3は測定結果をそれぞれ示す。

【0077】

図4の装置を用いて本発明の目的とする積層体を作成する例を示す。

(基材13)

炭素含有酸化ケイ素膜を設ける基材としては、ポリカーボネート(PC)(三菱瓦斯化学社製ポリカーボネートシート、商品名ユーピロンシート、型番NF2000、長さ1000mm、幅1000mm、厚み1mm)を使用した。

【0078】

(中間層の形成操作)

上記ポリカーボネート基材13の表面に、光硬化樹脂(UV硬化型アクリル系樹脂、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、UVHC3000)をバーコーター(松尾産業株式会社製、バーコーター)を用いてプラスチック基材に塗布し、中間層の硬化後の膜厚がそれぞれ2μm、5μm、10μm、20μmになるように調整した。60で10分間加熱乾燥後、UVランプ(マリオネットワーク社製、600mW/cm²)を用い、UV-A照射量が膜厚2μm、5μm、10μm、20μmに対しそれぞれ1.2、3、6、9J/cm²となるようにUV照射を施した。

【0079】

(単位酸化ケイ素膜の形成操作)

次いで、上記光硬化樹脂層(中間層)を被覆したポリカーボネート基板の上に図4の製造装置を用いて、下記の操作により、単位酸化ケイ素膜を積層し、積層体を作成した。

【0080】

図4の装置を使用して、表1のプロセス条件(酸化ケイ素膜スキャン回数、搬送速度、窒素ガス中の水分量、酸化ケイ素膜合成圧力)の条件を変更して、下部電極1の上面の誘電体プレート2の上に載置し、誘電体プレート2の表面は、液体温調手段(恒温水循環コイル)15によって温度を80に保持できるようにした。上部電極3は2本の温水管16によって85に加熱し、原料ガスの凝縮を防止した。

10

20

30

40

50

なお、「酸化ケイ素膜スキャン回数」は、最初に樹脂硬化膜への単位酸化ケイ素膜形成のためのスキャン1回とその後（請求項のB工程）のスキャン回数の合計回数を、「搬送速度」は、台座14の移動速度を、「窒素ガス中の水分量」は冷却時の窒素ガス中の水分量を、「酸化ケイ素膜合成圧力」は、チャンパー7及び電極間隙5（プラズマ発生領域）での圧力を示す。

【0081】

基材13を載置した状態で、窒素ガスからなる希釈ガスと前駆体化合物を蒸気発生器（エバポレーター）10で混合して蒸気状の前駆体化合物とし、かかる蒸気状の前駆体化合物と酸素ガスを混合した原料ガスを、ガス導入部6を介して間隙5に導入して、上部電極3に高周波電圧を印加して放電プラズマ化し、かかる放電プラズマ化した原料ガスを基材13の表面に接触させて、基材13の表面に炭素含有酸化ケイ素膜を形成した。前駆体化合物としては、テトラメトキシシラン（TMOS）を用いた。TMOSの流量は0.3g/分、酸素流量は8L/分である。TMOSを蒸気にするための希釈ガスは純窒素を使用し、TMOS蒸気が所定量発生するように調整した。

なお、プラズマ放電化は実施例においては、常圧条件として、95kPa（0.095MPa）で実施し、チャンパー内部の圧力（間隙5における圧力を含む）も同じ圧力を維持するようにした。

【0082】

上記条件中、比較例1として、最初の樹脂硬化膜への単位酸化ケイ素膜形成のためのスキャン1回のみとし、下部電極1を5mm/分の速度で片道のみで単位酸化ケイ素膜が1層のものを、比較例2として、下部電極1を12mm/分の速度でスキャンを10回させて合計10層の厚みが1μmより厚いものとした。さらに、比較例3として、下部電極を250mm/分の速度でスキャンを10回往復させて合計10層の厚み0.1μmより薄いものとした。さらに、比較例4として、中間層の樹脂硬化膜を形成することなく、酸化ケイ素膜を形成したものとした。

また、比較例5及び6として、プラズマ放電時の圧力を従来の減圧CVD法で通常使用される13Paとしたものを実施した。

さらに、チャンパー内部を常圧に保つための雰囲気ガスとして2.5ppmの水蒸気を含む窒素ガスを使用した。雰囲気ガスとして20ppmの水蒸気を含む窒素ガス（比較例7）及び水分吸着装置を使用して水蒸気含量を0.1ppm以下にした窒素ガス（比較例8）を比較例とした。

【0083】

高周波電圧の印加条件は、14kVの負ピーク電圧で、20kHzでピーク幅10マイクロ秒である。また、製造装置Xのチャンパー7の内部は、95kPaの圧力の窒素ガスに置換した常圧条件とした。上部電極3は、銅製、下部電極1はアルミニウム製であり、それぞれ対向する面は、厚さ1mmのアルミナ製誘電体プレート2,4によって覆うようにした。

【0084】

上部電極3のガス導入のためのスリット状のガス導入部6は長さ120mm、隙間1mm、対向している誘電体プレート2,4の間隔は1.5mmである。成膜中は下部電極1を上部電極3のスリットの間隔方向と垂直に10~100mm/分（比較例において、12mm/分及び250mm/分）の速度で移動距離100mmのスキャンを行うことにより基材13の表面に均一の厚みに成膜できるようにした。一回のスキャンによって一層の単位酸化ケイ素膜が形成される毎に放電プラズマから出て、水分を含む窒素ガスに晒されて最外面に水分が吸着するようにした。

【0085】

10

20

30

40

【表 1】

プロセス条件

	酸化ケイ素膜	搬送速度	窒素ガス中の	酸化ケイ素膜
	スキャン回数(回)	(mm/min)	水分量(ppm)	合成圧力(Pa)
実施例1	2	10	2.5	95k
実施例2	10	50	2.5	95k
実施例3	20	100	2.5	95k
比較例1	1	5	2.5	95k
実施例4	10	25	2.5	95k
実施例5	5	25	2.5	95k
実施例6	2	25	2.5	95k
比較例2	10	12	2.5	95k
比較例3	10	250	2.5	95k
実施例7	10	50	2.5	95k
実施例8	10	50	2.5	95k
比較例4	10	50	2.5	95k
実施例9	10	50	2.5	95k
比較例5*2	—	—	—	13
比較例6*2	—	—	—	13
比較例7	10	50	20	95k
比較例8	10	50	0.1*1	95k

*1 水分吸着フィルターを用いた

*2 減圧プラズマCVD法にて作製した

【0086】

(膜の評価方法)

(透明性)

分光光度計(日立ハイテクノロジーズ社製U-2810によって、波長400~700nmの透過率の平均値を可視光透過率とした。

(耐摩耗性)

JIS K7204に規定するテーバー摩耗試験を実施した。テーバー社製Model503型テーバー摩耗試験機を使用し、荷重500gでCS-10Fホイールを使用し、1000回転時においてテーバー摩耗試験前後のヘイズ値の変化率(H)を測定して評価した。

(鉛筆硬度)

JIS K5600-5-4に規定する鉛筆硬度試験を実施した。

(X線反射率測定)

理学電機社製RTP-300RCによって膜密度、膜厚測定を実施した。

(SIMS測定)

アルバック・ファイ社製PHI ADEPT1010によって深さ方向の元素分析を実施した。

【0087】

10

20

30

40

【表 2】

膜構造

	単位酸化ケイ素膜		酸化ケイ素膜		単位酸化ケイ素膜		酸化ケイ素膜		単位酸化ケイ素膜		酸化ケイ素膜中		高密度層		低密度層最外面	
	層数(層)	膜厚(μm)	膜厚(nm)	膜厚(nm)	膜厚(μm)	膜厚(nm)	膜厚(nm)	膜厚(nm)	膜厚(nm)	膜厚(μm)	中間層膜厚(μm)	酸化ケイ素膜中 微結晶の有無	密度(g/cm^3)	水素濃度(原子%)	密度(g/cm^3)	水素濃度(原子%)
実施例1	2	0.5	250	250	5	50	5	50	5	5	有	2.4	0.4	1.6	1.3	
実施例2	10	0.5	50	50	5	30	5	30	5	5	有	2.5	0.5	2	1.2	
実施例3	20	0.5	25	25	5	10	5	10	5	5	有	2.8	0.7	2.4	1.1	
比較例1	1	0.5	500	500	5	—	5	—	5	5	有	2.1	0.4	—	—	
実施例4	10	1	100	100	5	30	5	30	5	5	有	2.5	0.6	1.9	1.4	
実施例5	5	0.5	100	100	5	40	5	40	5	5	有	2.5	0.5	1.8	1.3	
実施例6	2	0.2	100	100	5	40	5	40	5	5	有	2.4	0.7	1.8	1.3	
比較例2	10	1.5	150	150	5	—	5	—	5	5	有	—	—	—	—	
比較例3	10	0.1	10	10	5	5	5	5	5	5	有	2	0.7	1.8	1.1	
実施例7	10	0.5	50	50	2	30	2	30	2	2	有	2.5	0.5	2.1	1.2	
実施例8	10	0.5	50	50	10	30	10	30	10	10	有	2.5	0.4	2.1	1.1	
比較例4	10	0.5	50	50	0	30	0	30	0	0	有	2.4	0.6	2	1.1	
実施例9	10	0.5	50	50	20	30	20	30	20	20	有	2.4	0.5	2.1	1.2	
比較例5	—	0.2	—	—	5	—	5	—	5	5	無	—	—	—	—	
比較例6	—	0.5	—	—	5	—	5	—	5	5	無	—	—	—	—	
比較例7	10	0.5	50	50	5	50	5	50	5	5	有	2.5	2.2	1.3	2.5	
比較例8	10	0.5	50	50	5	—	5	—	5	5	有	—	—	—	—	

【表 3】

評価結果

	鉛筆硬さ	テーバー摩耗試験	透明性
		1000回転時 Δ Hz(%)	(%)
実施例1	5H	1.9	95
実施例2	6H	1.5	91
実施例3	7H	1.3	93
比較例1	4H	3.2	—
実施例4	6H	1.3	90
実施例5	6H	1.7	92
実施例6	5H	2	96
比較例2	剥離	—	—
比較例3	4H	5.2	—
実施例7	5H	1.7	—
実施例8	6H	1.5	—
比較例4	3H	9.8	—
実施例9	5H	1.5	82
比較例5	4H	3.3	90
比較例6	4H	2.5	—
比較例7	4H	3.5	—
比較例8	剥離	—	—

【0089】

測定結果を表3に示すが、下部電極1を5mm/分の速度のスキャン一回のみで単位酸化ケイ素膜が1層のもの(比較例1)は、膜厚は十分であったが、テーバー摩耗試験及び鉛筆硬度とも不十分であった。この理由は、酸化シリカ膜が単層であり積層構造を取っていないために、膜内の界面がなく、すべり変形や微小クラック成長の妨げになる障壁がなかったために、硬度や耐摩耗性が不十分であったと考えられる。

また、下部電極1を12mm/分の速度で10回スキャンさせて合計10層の厚みが1 μ mより厚いもの(比較例2)は、測定時に10層の酸化ケイ素膜が剥離してしまい、テスト不能となった。

また、下部電極を250mm/分の速度で10回スキャンさせて合計10層の厚みが0.1 μ mより薄いもの(比較例3)は、酸化ケイ素膜の膜厚が十分でなく、鉛筆硬度が低い上に、テーバー摩耗試験を保てなかった。

また、中間層の樹脂硬化膜を形成することなく、酸化ケイ素膜を形成したもの(比較例4)は、鉛筆硬度が低く、テーバー摩耗試験が不良であった。また、プラズマ放電化を13Paの一般的な減圧条件としたもの(比較例5、比較例6)は、テーバー摩耗試験結果は不十分であった。

また、チャンバー内部を常圧に保つための雰囲気ガスとして20ppmの水蒸気を含む窒素ガスを用いたもの(比較例7)は、微結晶の酸化ケイ素は存在するものの、テーバー摩耗試験結果が悪かった。

また、水分吸着装置を使用して水蒸気含量を0.1ppm以下にした窒素ガスを使用したもの(比較例8)は、試験時に膜が剥離してしまった。

なお、実施例7~9の透明性は全然問題なかった。

【0090】

〔総括〕

上記実施例の結果、中間層の上にCVDプラズマによって酸化ケイ素膜は多層の単位酸化ケイ素膜から形成されたものが適当で、かつ、この形成に当たっては、1~10ppm

10

20

30

40

50

の水分濃度を有する窒素ガス又は不活性ガスの常圧の雰囲気下で単位酸化ケイ素膜表面に水分を吸着させ、次に水分が吸着した単位酸化ケイ素膜を再度プラズマ中に投入し、プラズマ化した原料ガスを単位酸化ケイ素膜に接触させて単位酸化ケイ素膜の最外表面から10～50nmの深さの範囲で水素含有量を増加させて単位酸化ケイ素膜の表面に重ねる工程によって多層形成することの必要がわかった。

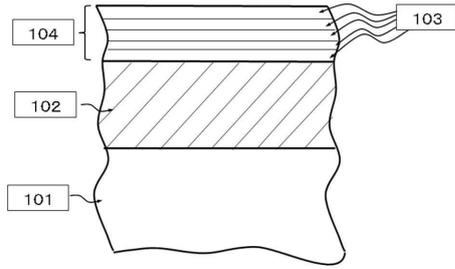
さらに、好ましくは単位酸化ケイ素膜は2～20層形成することが適当であることも確認できた。

【符号の説明】

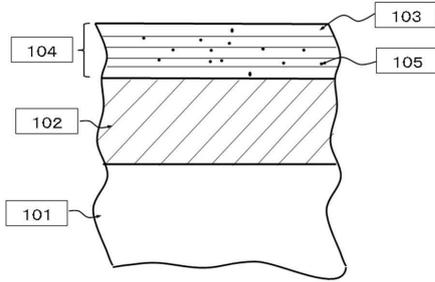
【0091】

X	本発明の酸化ケイ素膜形成装置	10
1	下部電極	
2	誘電体プレート	
3	上部電極	
5	電極間隙	
6	ガス導入路	
6 a	スリット状開口部	
7	チャンバー	
10	蒸気発生器	
13	プラスチック基板	
14	台座	20
16	温水管	
17	上部電極保持部材	
18	温水槽	
19	交流電圧器	
21	窒素ガス導入部	
23	希釈ガス導入部	
101	プラスチック基材	
102	光硬化樹脂	
103	単位酸化ケイ素膜	
104	酸化ケイ素膜	30
105	ケイ素/酸化ケイ素系微結晶	
106	低密度層	
107	高密度層	

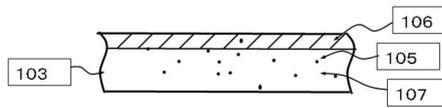
【図1】



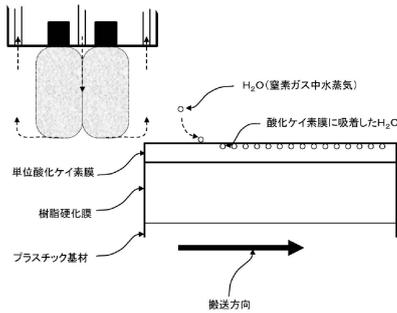
【図2】



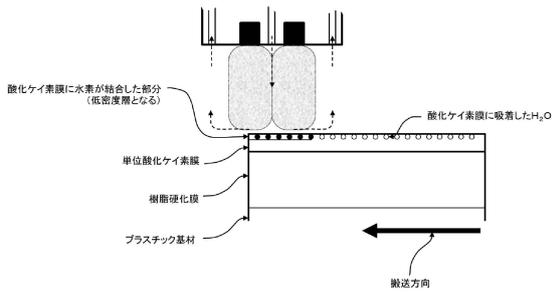
【図3】



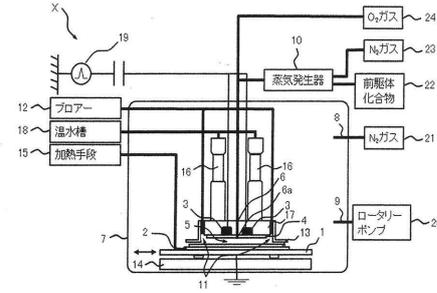
【図6】



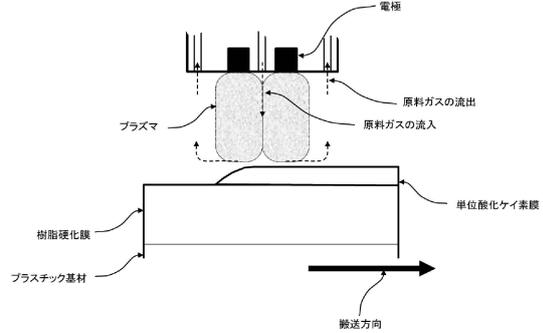
【図7】



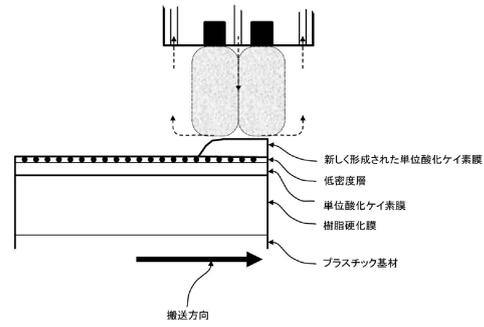
【図4】



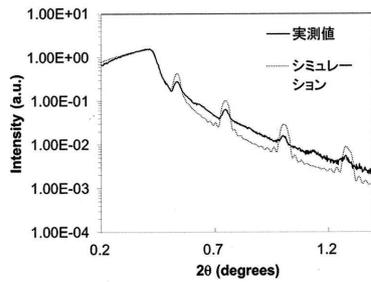
【図5】



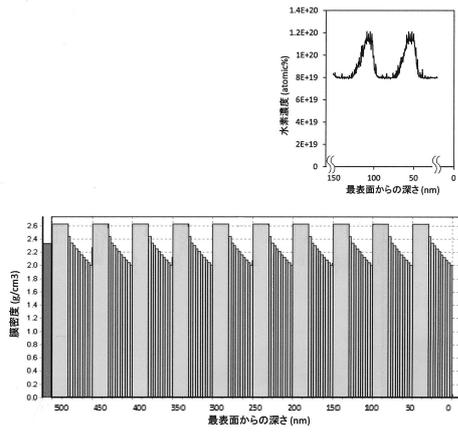
【図8】



【図9】



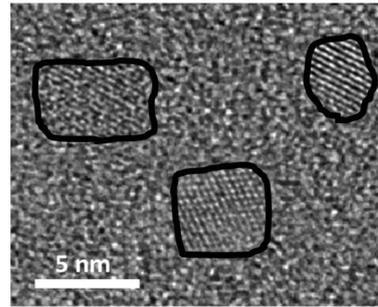
【図10】



(A)

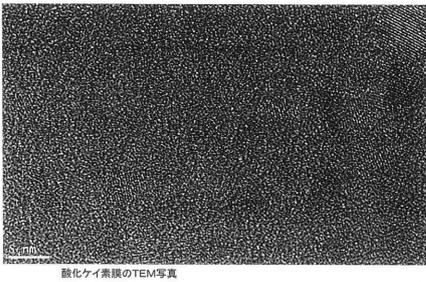
(B)

【図12】



TEM写真部分拡大図

【図11】



酸化ケイ素膜のTEM写真

フロントページの続き

(72)発明者 登坂 万結

神奈川県横浜市港北区日吉3丁目14番1号 慶應義塾大学 理工学部内

審査官 清水 晋治

(56)参考文献 特開2009-095989(JP,A)
特開2007-251710(JP,A)
特開2004-146682(JP,A)
特開2014-003148(JP,A)
特開2001-322197(JP,A)
国際公開第2008/096615(WO,A1)
特開2009-067049(JP,A)
特開平01-004343(JP,A)
特表2008-518109(JP,A)
特開2009-274251(JP,A)
特開2011-100111(JP,A)
特開2007-307784(JP,A)

鈴木哲也、外7名、新しい産学連携システムによる「ものづくり支援ラボ」～大気圧プラズマ法による低コスト・高機能薄膜の大面积化と実用化～、工業材料、2011年 8月 1日、第59巻、第8号、p.80-85

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00
C23C 16/00-16/56
JSTPlus(JDreamIII)