

平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業
「窓材軽量化を目指したポリカーボネートへの
強化ガラス密着強化熱処理技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成23年9月

委託者 近畿経済産業局

委託先 財団法人 京都高度技術研究所

目 次

第 1 章 研究開発の概要	2
1 - 1 研究開発の背景・研究目的及び目標	2
1 - 2 研究体制	5
1 - 3 成果概要	9
1 - 4 当該研究開発の連絡窓口	9
第 2 章 本論	10
最終章 全体総括	21

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

【時代の要請】

これまで車の窓はガラスを用いたものが一般的であった。しかし、さらなるエコ技術を推進するためには、図 1-1-1.に示す通り比重の重いガラスではなく、安価でより軽量のポリカーボネートを用いることが選択肢の一つと検討されている。

ポリカーボネートは、比重がガラスの約半分であるにも関わらず機械的に高い衝撃強さを誇り、また、熱的に車の仕様に耐えうる耐熱性を持つ。さらに、光学的にガラスと同等の透明度である。このような特徴から、新幹線では先行してポリカーボネートをウインドウとして一部採用しており、車産業でも採用の方向で各社検討を始めている。

【窓の軽量化効果】

一般的なセダンタイプの乗用車は、窓の重量が 28kg であることから、ポリカーボネートに置き換えることによって 14kg 軽減する。14kg の重量軽減は、おおよそ 1.0% のガソリン節減につながり、鳩山内閣で掲げている 25% の削減目標に対して、車産業の 25% の内 4.0% 相当に貢献する。

【ポリカーボネートの強化】

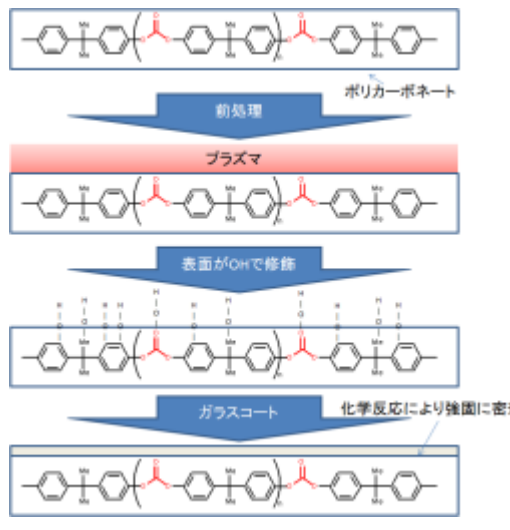
ポリカーボネートは傷がつきやすいため強化ガラスでコートする必要がある。ガラスのコート法には製膜速度が遅いプラズマ CVD を用いた手法等があるが生産性に問題がある。また、ガラスフィルムを張り合わせることも考えられるが、ハンドリングの観点から問題外である。このことから、ガラスコートは塗布法以外に検討の余地がない。しかし、塗布法を用いる場合は塗布液とポリカーボネートの密着性を向上させる必要がある。そのためには、ポリカーボネートの表面を活性化し材料親和性を向上させることが必要である。表面を活性化するには、



軽量化のために、
ガラスからポリカーボネートへ

フロントガラスの重量半減
↓ガラスをポリカーボネートに置き換え
車産業のCO₂削減目標の4%を達成！
しかし、ポリカーボネートは傷がつきやすい
↓強化ガラスでコート
コートの前処理が必要
↓ウェットプロセスorドライプロセス
生産性に優れた前処理技術
本プロジェクトの大気圧プラズマ

図 1-1-1. 本プロジェクトの背景



ポリカーボネート

前処理

プラズマ

表面がOHで修飾

ガラスコート

化学反応により強固に密着

図 1-1-2. 表面改質工程

図 1-1-2.に示すように材料表面を OH 基で修飾し、異種材料との化学反応性を高める。

【表面の活性化】

プライマリー液を用いて表面を活性化するのが一般的である。この場合、プライマリーが液体であるため、排液処理や環境問題がある。また、フットプリントが大きいことも問題である。

【環境対策】

最近ではドライプロセスによる表面改質が産業に用いられつつある。このドライプロセスとは、UVやプラズマによる表面改質である。UVは表面改質効果が弱く、所望の効果が得られにくい。それに対してプラズマは表面改質効果が高く有効である。

【大気圧プラズマへ】

プラズマは、真空状態によって安定に生成することを実現していたため近年までは真空プラズマが主流であった。しかし、真空状態を作り出すための設備が大掛かりになり、また、真空状態を作り出す時間の分、生産性を落としていた。そこで、近年は真空設備が不要な大気圧プラズマの開発がなされてきた。

【大気圧プラズマの課題】

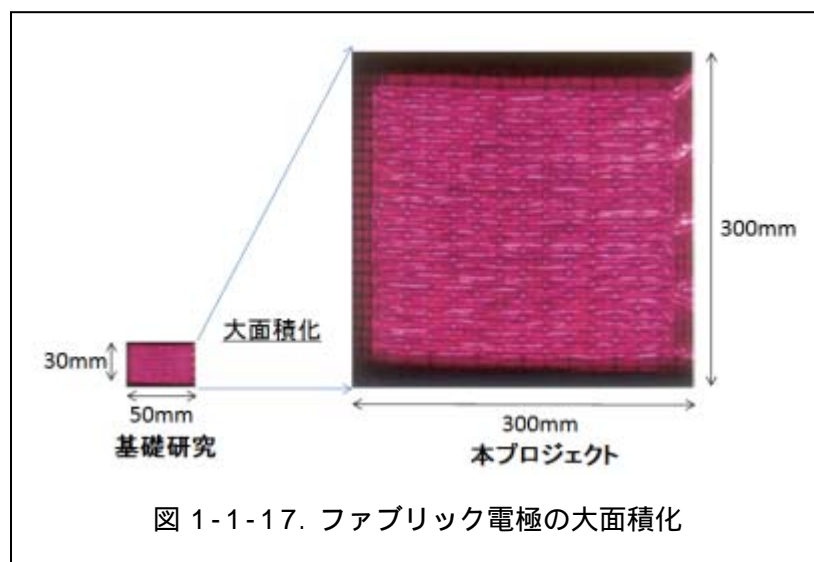
近年実用化されている大気圧プラズマは、国内P社・S社・海外S社を含め細長いスリット状のものが多く、処理面をスキャンすることによって大面積処理を実現しており、タクトタイムの向上が難しい。また、使用ガスもAirで生成できるものが少なく、ランニングコストの面でも問題があった。

	処理面積	処理方法	使用ガス	フットプリント	ランニングコスト
P社	スリット	30mm/secでスキャン	窒素	中	並
S社	スリット	30mm/secでスキャン	窒素	中	並
米国S社	スリット	30mm/secでスキャン	He or Ar	中	×高い
独国P社	ポイント	30mm/secで走査	Air	×広	安い
本プロジェクト (ファブリック電極)	面	スキャン不要	Air	小	一番安い

本プロジェクトでは、上記表で示すファブリック電極に注目し、その実用化を目指す。

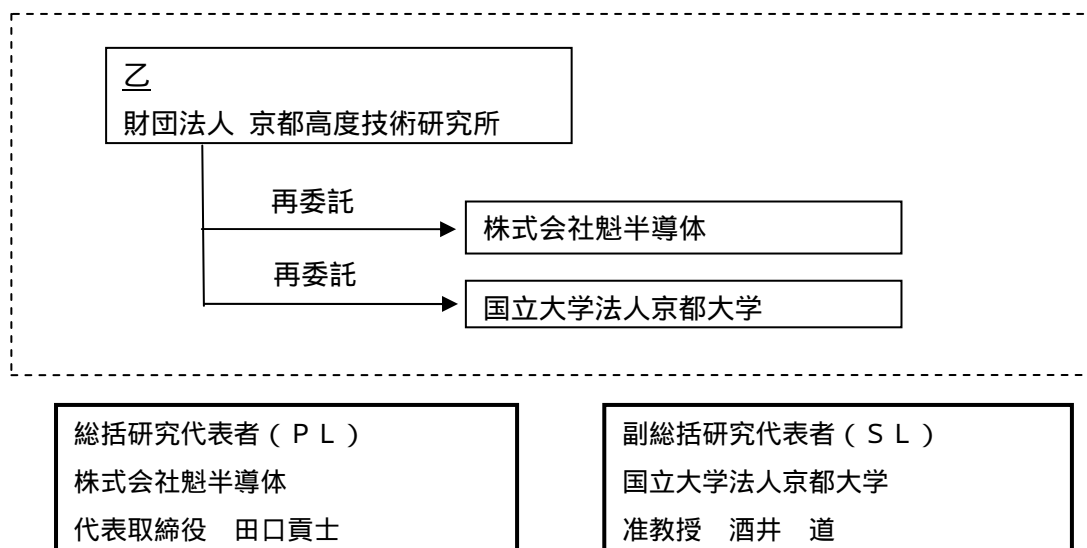
【本プロジェクトの目的】

基礎研究では 30×50mm の面に大気圧プラズマの生成を成功させたが、本プロジェクトでは評価システムとして図 1-1-17.に示す通り、300×300mm の面に大気圧プラズマの生成し、ポリカーボネート上への強化ガラスの密着性を向上する事を目的とする。



1 - 2 研究体制

1) 研究組織 (全体)



【事業管理機関】 財団法人 京都高度技術研究所

管理員

氏 名	所属・役職
孝本 浩基	新事業創出支援部 部長
湯浅 直子	新事業創出支援部 主任

【再委託先】

株式会社 魁半導体

氏 名	所属・役職
田口 貢士	技術部 管理部 代表取締役
山崎 光生	新規事業本部 本部長
曾根 裕一	新規事業本部 研究員
山本 幸一	石英事業部 執行役
高山 卓之	企画部 指導役
三間 皓司	技術部 研究員
土田 智史	技術部 研究員

国立大学法人 京都大学

氏名	所属・役職
酒井 道	工学研究科 准教授

経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

財団法人京都高度技術研究所

(経理担当者)	新事業創出支援部	主任	湯浅 直子
(業務管理者)	新事業創出支援部	部長	孝本 浩基

(再委託先)

株式会社魁半導体

(経理担当者)	管理部	代表取締役	田口 貢士
(業務管理者)	管理部	代表取締役	田口 貢士

国立大学法人 京都大学

(経理担当者)	工学研究科学術協力課産学連携掛長	當麻 公子
(業務管理者)	工学研究科長	小森 悟

アドバイザー

氏名	所属部署・役職	指導・協力事項
岩出 卓	東レエンジニアリング株式会社 取締役	開発・販路開拓指導(エレクトロニクス産業担当)
宮地 俊哉	株式会社 FEBACS 取締役	販路開拓指導(車産業担当)
中原 基博	株式会社中原光電子研究所 代表取締役	開発・販路開拓指導(光デバイス担当)
藤井 隆満	藤井隆満技術士事務所 所長	販路開拓指導(バイオ産業担当)

委員会メンバー

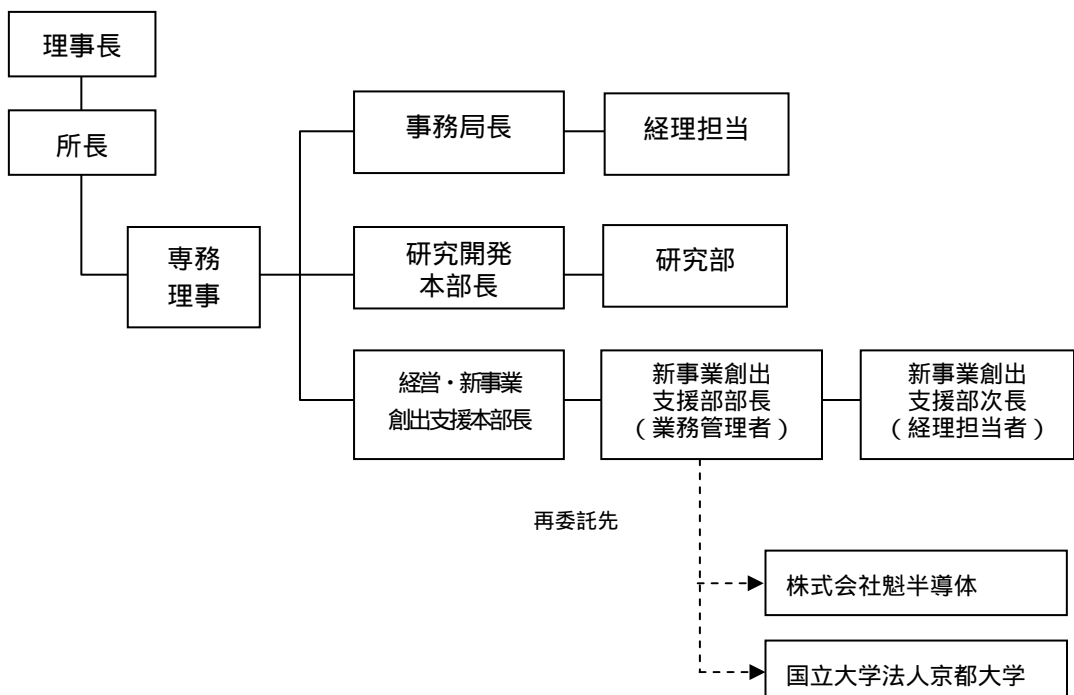
氏名	所属部署・役職
田口貢士	株式会社魁半導体 代表取締役
酒井 道	国立大学法人 京都大学 工学研究科 准教授
山崎光生	株式会社魁半導体 新規事業本部長

曾根裕一	株式会社魁半導体	新規事業本部	研究員
山本幸一	株式会社魁半導体	石英事業	執行役
高山卓之	株式会社魁半導体	指導役	
三間皓司	株式会社魁半導体	技術部	研究員
土田智史	株式会社魁半導体	技術部	研究員
岩出 卓	東レエンジニアリング株式会社	理事	
宮地 俊哉	株式会社 FEBACS	取締役	
中原 基博	株式会社中原光電子研究所	代表取締役	
藤井 隆満	藤井隆満技術士事務所	所長	

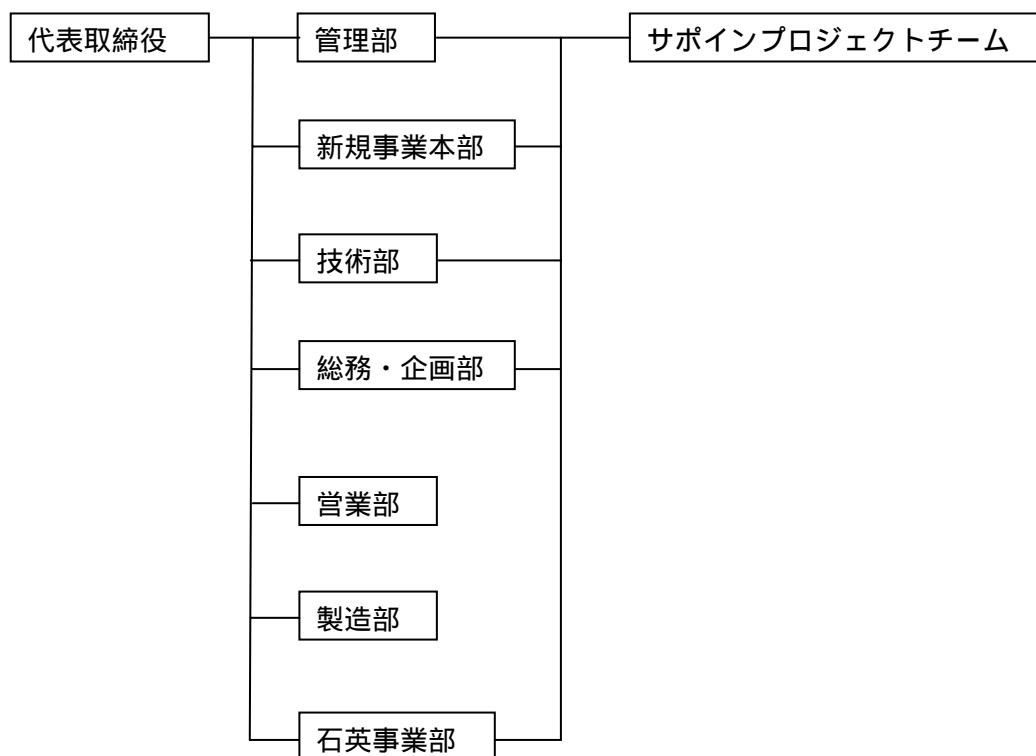
2) 管理体制

事業管理機関

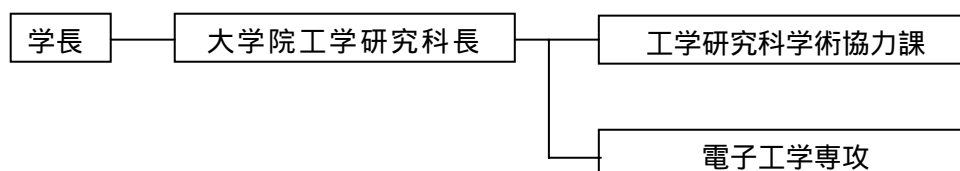
財団法人京都高度技術研究所



(再委託先)
株式会社魁半導体



国立大学法人京都大学



1 - 3 成果概要

300mm の面放電を実現できるファブリック電極を備えた小型評価装置を設計、及び、製造した。100mm/sec の処理速度を実現するプロセスを見出し、既存技術の 3 倍を達成した。また、ポリカーボネートとガラスの密着強度に関して、車産業から要求される値 4.5kg/cm² を上回る 4.9kg/cm² を実現する処理条件を見出した。

1 - 4 当該研究開発の連絡窓口

財団法人 京都高度技術研究所

経営・新事業創出支援本部長 孝本 浩基

〒600-8813

京都市下京区中堂寺南町 1 3 4 番地

Tel : 075-315-3625 (代表) Fax : 075-315-3614

E-mail : komo@astem.or.jp

第2章 本論

<サブテーマ 1> 小型評価装置の設計

小型評価装置の設計(株式会社魁半導体・国立大学法人京都大学)

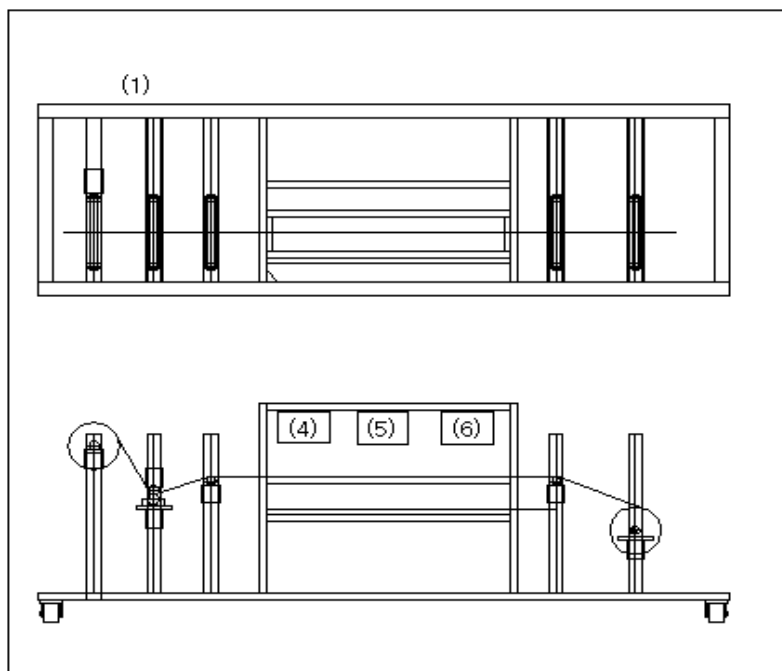


図 2-1-1. 小型評価装置システムの構想図

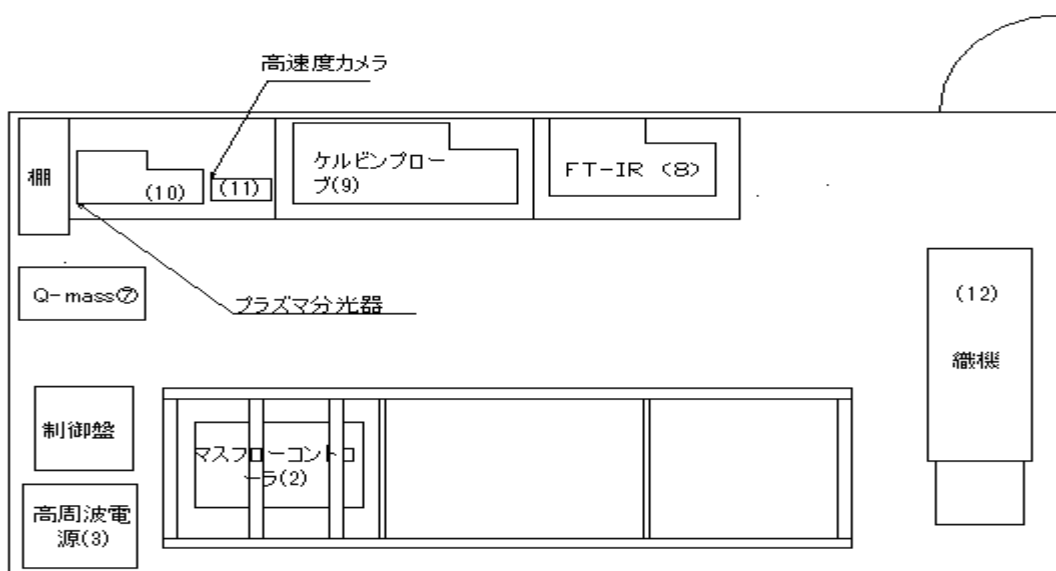


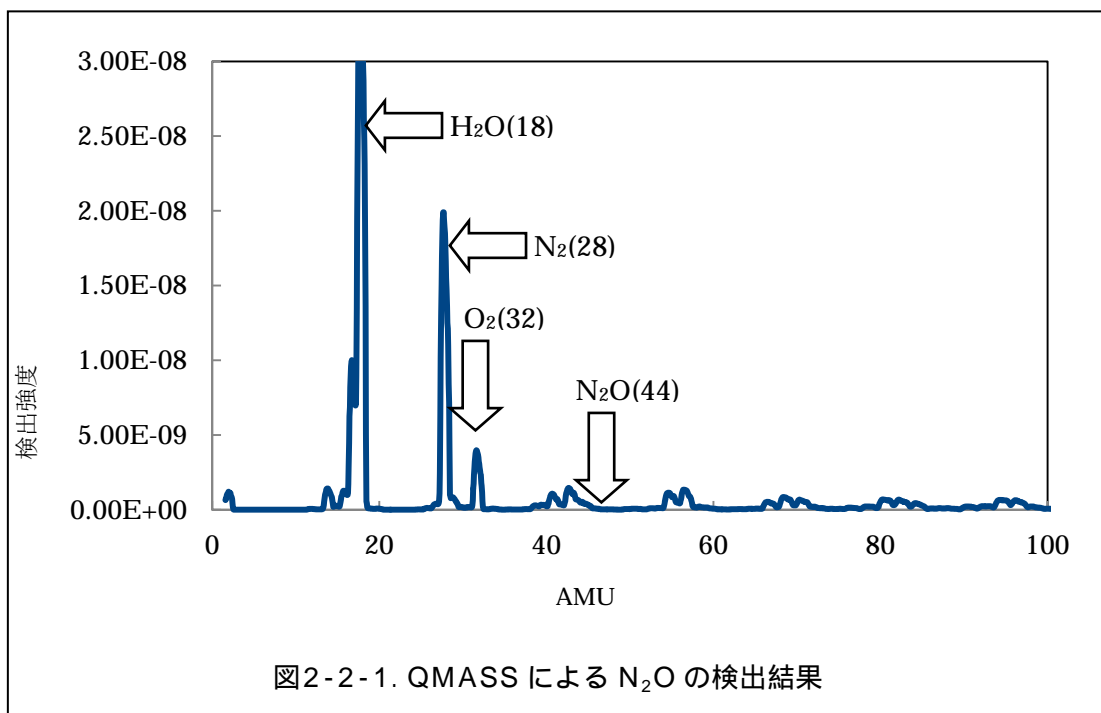
図 2-1-2. 小型評価装置の配置図

上記、小型評価装置の設計を行った。小型評価装置は、以下の機能を備えている。

- (1)搬送機構(搬送速度 0～900000mm/min)
図 2-1-1 内の番号(1)において、R to R を使用した搬送機構である。
- (2)ガスの供給機構(0～1000 ℓ /min 湿度調整機構 30～95%)
図 2-1-2 内の番号(2)において、マスフローコントローラにより、ガスの流量を制御することが出来る機構である。
- (3)プラズマ電力供給機構(0～3kW, 0～100kHz, 3 連式)
図 2-1-2 内の番号(3)により、高周波電源によってプラズマ電力を供給する。
- (4)電極間隔調整機構(0～50mm)
図 2-1-1 内の番号(4)により、電極とワークとの距離を調整する事が出来る。
- (5)塗膜機構(スプレーコーター)
図 2-1-1 内の番号(5)により、常温安定ガラス液を噴霧する。
- (6)加熱機構(赤外線ヒーター：室温～600)
図 2-1-1 内の番号(6)により、赤外線ヒーターを使用して加熱する事が出来る。これにより効率的に噴霧液を乾燥させる。
- (7)質量分析機構(分解される分子、もしくは、生成される分子をモニタ)
図 2-1-2 内の番号(7)により、プラズマ処理により分解・生成されているガスを分析する。
- (8)赤外線吸収分光測定機構(分解される結合、もしくは、生成される結合をモニタ)
図 2-1-2 内の番号(8)により、プラズマ処理により分解・生成されているガスを分析する。
- (9)仕事関数評価機構(表面の仕事関数を評価)
図 2-1-2 内の番号(9)により、プラズマ処理による仕事関数の変化を測定する。
- (10)プラズマ分光測定機構(発光している分子を同定する。)
図 2-1-2 内の番号(10)により、プラズマによる発光強度を測定し、発光強度と処理能力の関係を知ることが出来る。
- (11)高速度カメラによるビジュアル評価機構(プラズマの伸びを観測)
図 2-1-2 内の番号(11)により、プラズマの放電を撮影することにより、肉眼では分からない放電状態を考察する。
- (12)電極製造機構(織機：電極を製造)
図 2-1-2 内の番号(12)により、ファブリック電極を製作する。

プラズマによって生成されるガスの確認(株式会社魁半導体・国立大学法人京都大学)

四重極形質量分析計(Q-mass)を用いて、作業従事者が立つ場所・ワーク位置・プラズマ生成位置において N_2O がプラズマによって生成されるかを確認した。プラズマ生成には、 N_2O が発生しやすいように Air(60ℓ/min)を用いた。その結果、 N_2O に対応する AMU44は図2-2-1.に示す通り検出されなかった。



また、上記と同条件にてガス検知管による N_2O の濃度確認を実施した。測定位置は、上記と同様、作業従事者が立つ場所・ワーク位置・プラズマ生成位置とした。その結果、全ての測定位置において、図 2-2-2.に示す結果であった。なお、吸引回数を増やしたため 0.2ppm の目盛りは 0.04ppm を表す。つまり、全ての測定位置において、0.04ppm 以下である事が確認された。



図 2-2-2. ガス検知管を用いた N_2O 濃度検査

生成ガスの除害設備選定(株式会社魁半導体・国立大学法人京都大学)

前記した通り、ファブリック電極を用いたプラズマ生成による N_2O の発生量は、大気汚染防止法によって定められた環境基準以下であった事から、除害設備は不要とした。

<サブテーマ 2> 小型評価装置の開発、及び評価

小型評価装置の製造・開発(株式会社魁半導体)

<サブテーマ 1> で設計した小型搬送装置は、図 2-4-1.に示す通り製造した。



プラズマ生成条件の最適化(株式会社魁半導体)

下記 1)～5)の実験により表面改質に最適な処理条件を模索した。

1) 銅線を被覆するガラスサイズの最適化

長さ 300mm の石英管に太さ 0.3mm の銅線を内部に通し、また同じ銅線を外部に 200 回巻いた電極を作製した。作製した電極を電源に接続し、発生したプラズマ発光の強度を分光器で測定を行った。得られた結果の一例を図 2-5-1.に示す。

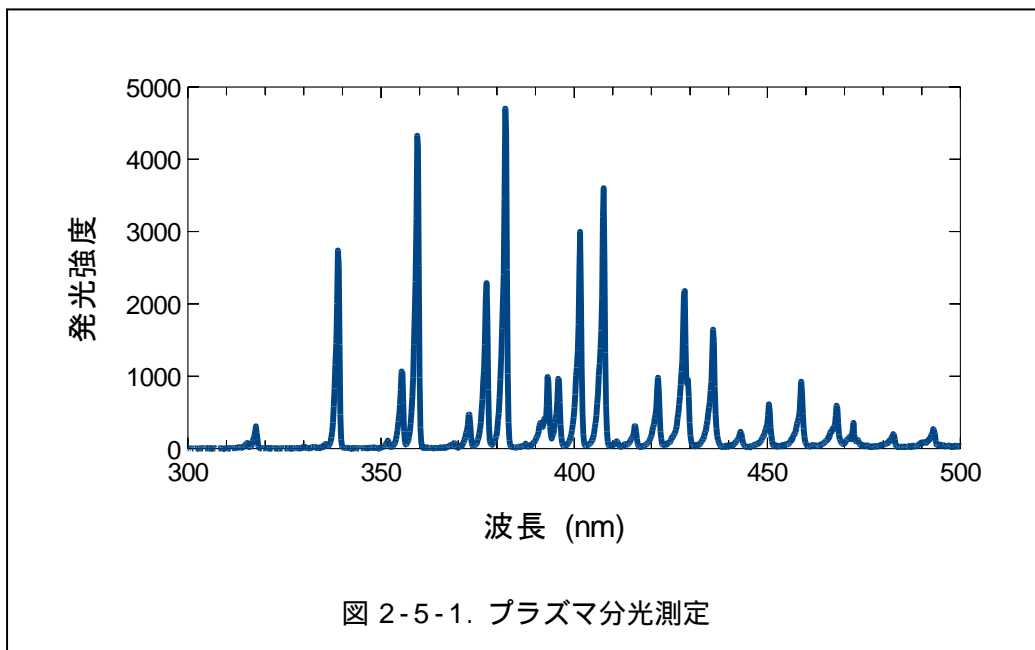


図 2-5-1.より、プラズマ発光はいくつかの波長スペクトルを含んだ発光であることがわかる。例えば 330nm ~ 340nm 付近に見えるスペクトル等いくつかは窒素分子が励起されたことにより発生するスペクトルである。今回はこれらのスペクトルの内、最大値をとっている 380nm ~ 390nm 付近のスペクトルの値を、電極の発光の発光強度とした。この測定を石英管のサイズを変えながら行い、発光強度の石英管サイズへの依存性を測定した。

次に、電極が発光している際の各部の電圧を、オシロスコープを用いて測定を行った。コンデンサにかかる電圧と電源電圧とを合わせてオシロスコープにリサージュ曲線を描かせることができる。コンデンサにかかる電圧を流れた電流の積分値と見なすことで、リサージュ曲線の面積より電極で消費された電力を計算することが出来る。リサージュ曲線の面積はオシロスコープの画面スクリーンショットより画素数で測定した。以上の結果より、消費電力あたりの発光強度が得られた。

図 2-5-2.は石英管の内径を一定にした場合の発光効率をグラフにしたものである。単位消費電力、単位太さに対する発光強度を縦軸にとり、(外径/内径)の値の自然対数の逆数を横軸に取っている。横軸の値は電極を同軸状のコンデンサとみなした場合の静電容量 C が

$$C = \frac{2\pi\epsilon L}{\ln(r_1/r_2)}$$

となる所からとっている。この式中の r_1 、 r_2 がそれぞれ石英管の外径、内径に相当する。グラフより内径一定の場合石英管の外径が細い場合の方がより発光効率が高いことが分かる。

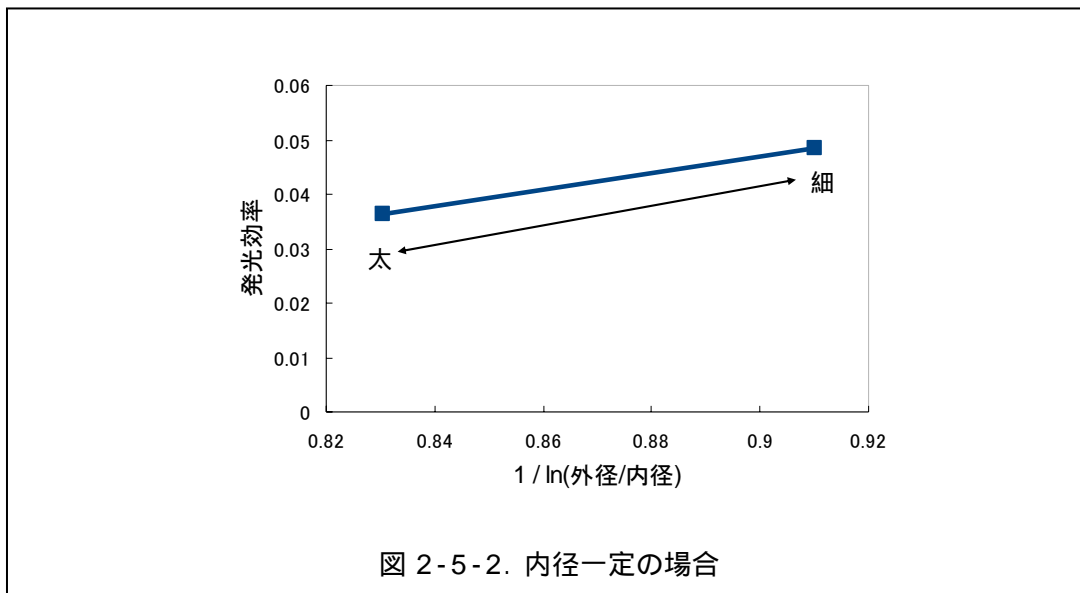


図2-5-3.は石英管の肉厚を一定にした場合の発光強度を示したものである。横軸、縦軸の値は図2-5-2.と同じである。この図より発光効率はおよそ1次関数的に変化しており、石英管の外径が細い方がより発光強度が高いことが分かる。

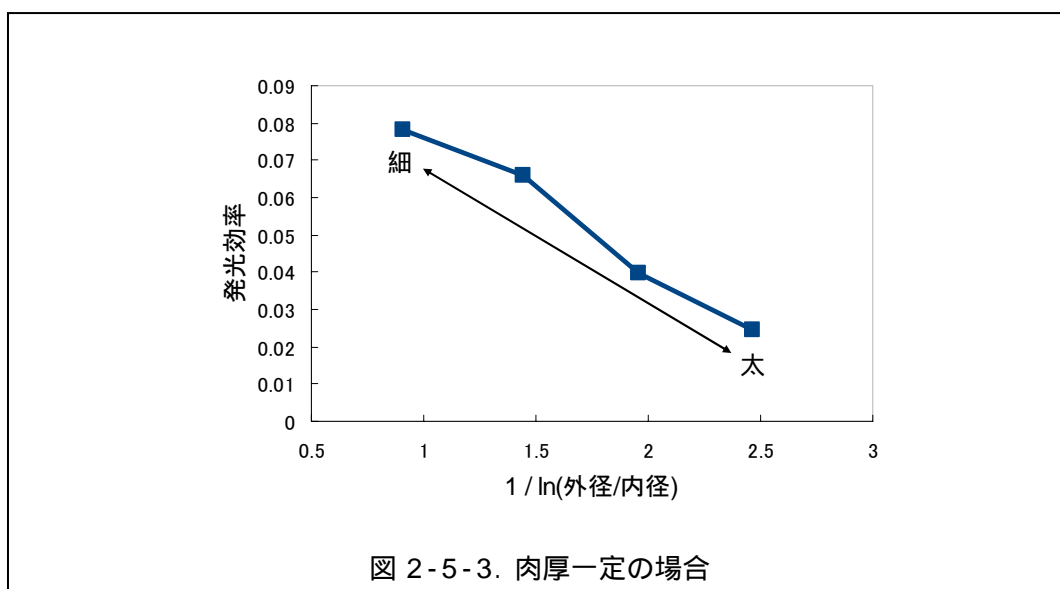
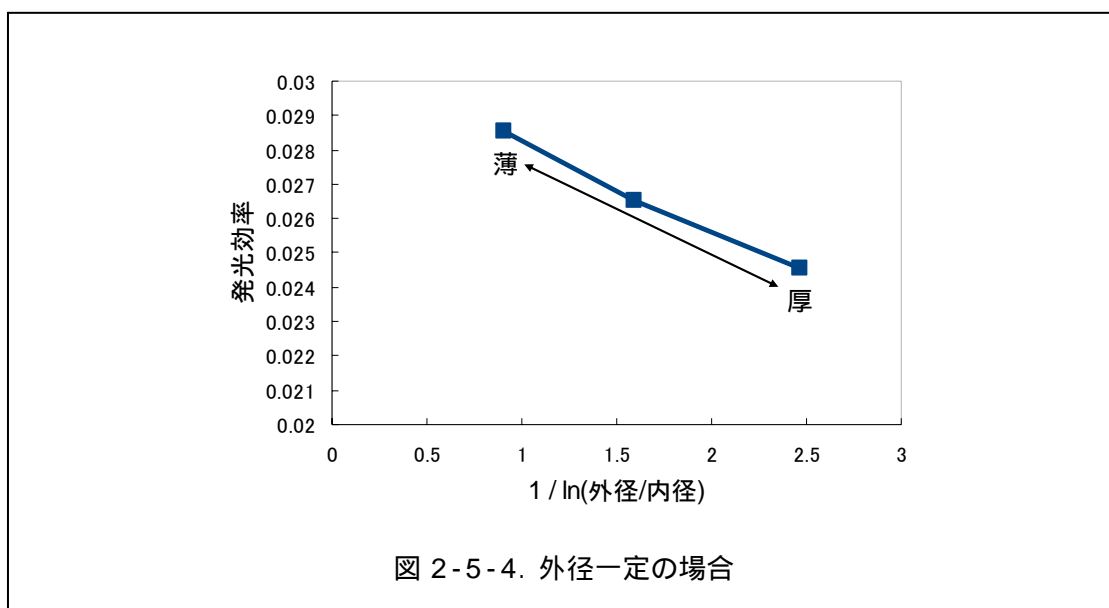


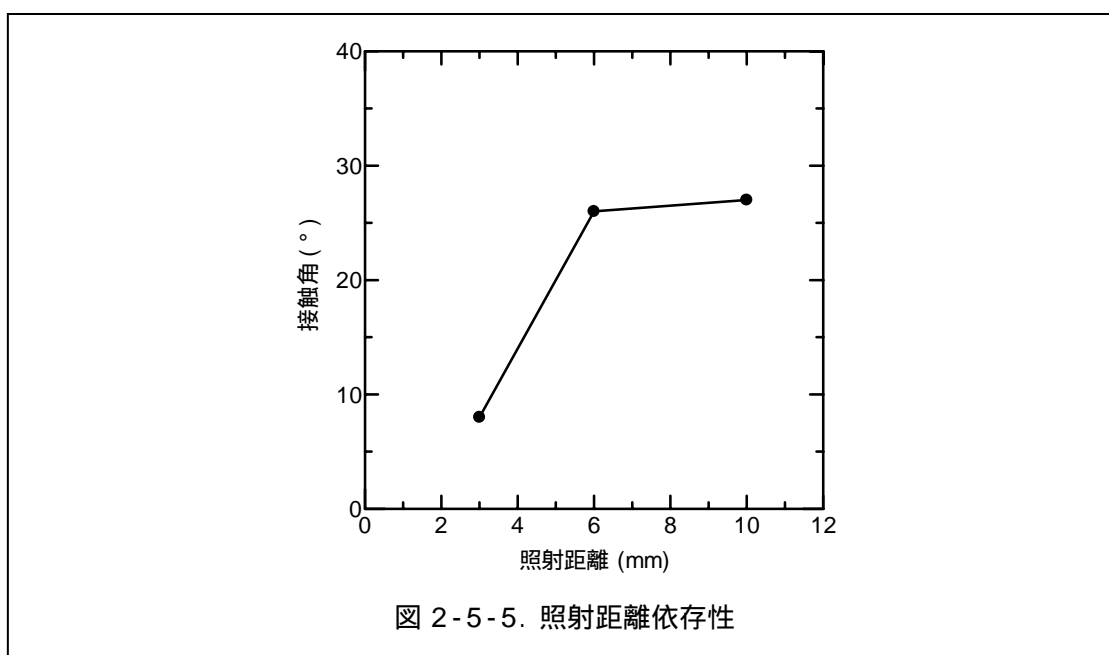
図2-5-4.は石英管の外径を一定にした場合の発光強度をグラフにしたものである。



横軸、縦軸の値は図2-5-2.と同じである。この結果より発光効率はおよそ1次関数的に変化しており、石英管の肉厚が厚い方がより発光強度が高いことが分かる。

これらの結果より今回の測定において最も発光効率が高かった電極は外形 3mm、内径 1mm の石英管を用いた電極であると分かった。

2) プラズマと処理対象物の距離を変化させられる：数値目標 0 ~ 10mm

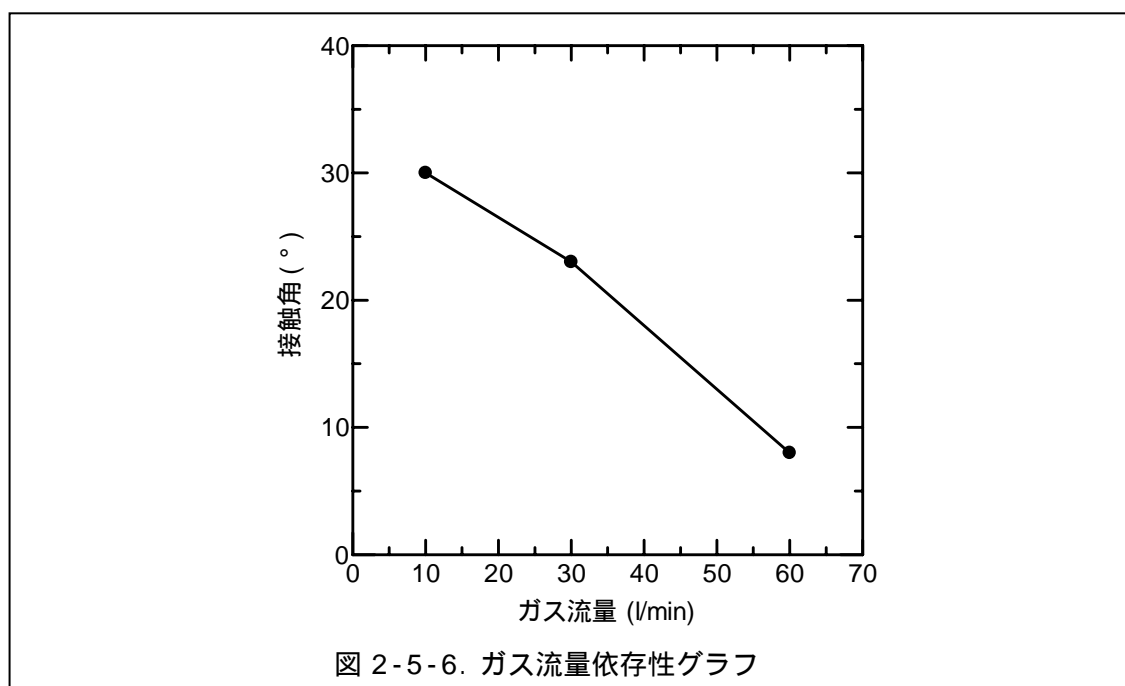


ガス種：空気 60ℓ/min、処理時間：60 秒

図 2-5-5.の通り、プラズマと処理対象物が近いほど、接触角が低くなり、処理効果が高くなる事が判った。これは、表面改質のメカニズムは、プラズマ化された分子・原子が輸送され処理対象物に接触し施されている事を意味する。つまり、輸送距離が長いほど、プラズマ化された分子・原子は隣接する分子・原子と反応し安定化するため、安定化する前に活性な状態で処理対象物へ到達しやすい近距離ほど、処理効果が得られていると推察される。

実際に、プラズマがどの程度伸びているのか、高速度カメラで撮影したが、電極近傍で発光している以外に、ガスの流れる方向に伸びるような発光領域は確認されなかった。接触角測定では照射距離に従って接触角が変化していることから、表面改質処理に関わるプラズマ生成物は発光を伴うような励起状態の分子に限らず、発光を伴わない基底状態の分子も含まれていると考えられる。

3) ガス流量を変えられる：数値目標 0～100 リットル/分



ガス種：空気、照射距離：3mm、処理時間：60 秒

図 2-5-6.の通り、ガス流量が多いほど接触角が低くなり、処理効果が高くなる事が判った。これは、上記したようにプラズマ化された分子・原子が輸送

され処理対象物に接触し施されているためと考えられる。

4) 処理対象物が一定の速度で移動する搬送機構を備える：数値目標 0～100mm
秒

製造した搬送機構は、目標値である 0～100mm/sec の移送が可能である。

また、以下の理由から、処理に関しても、100mm/sec の速度で処理する事が可能である。アルゴンを用いた場合、3秒で接触角が1桁台になることが図 2-5-11.で分かる。接触角が1桁台である事を一つの指標とすると、300mm を 3秒で処理できるので、秒速 100mm を処理できる事となる。つまり、目標としている 100mm/sec での処理速度を達成している事が判る。

5) 処理サンプルの表面分析(表面組成、および、仕事関数)

プラズマ処理による表面組成の変化を見るために EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometer : エネルギー分散形 X 線分光器) を用いた表面組成測定を行った。EDX

とはサンプル表面を電子線で走査し、発生した特性 X 線のエネルギー解析を行いサンプル表面の構成原子を調べる測定器である。今回の測定ではプラズマによる表面処理の親水化の効果が現れやすい石英ガラスをサンプルとして測定を行った。

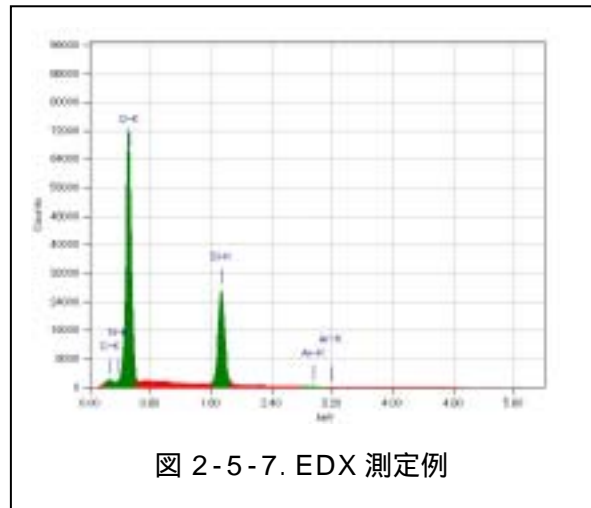


図 2-5-7.はプラズマ処理を施していない石英ガラスを、EDX を用いて測定した結果の例を示している。グラフを見ると O と Si のスペクトルが良く現れており、石英ガラスは SiO_2 のみで構成されていることを考えると、この結果は妥当と言える。微量に C も検出されているが、これは大気中に保管していたために付着した有機物由来のスペクトルであると考えられる。

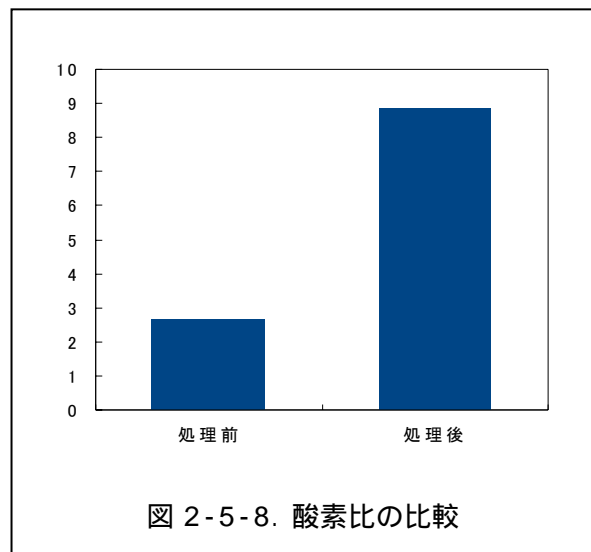


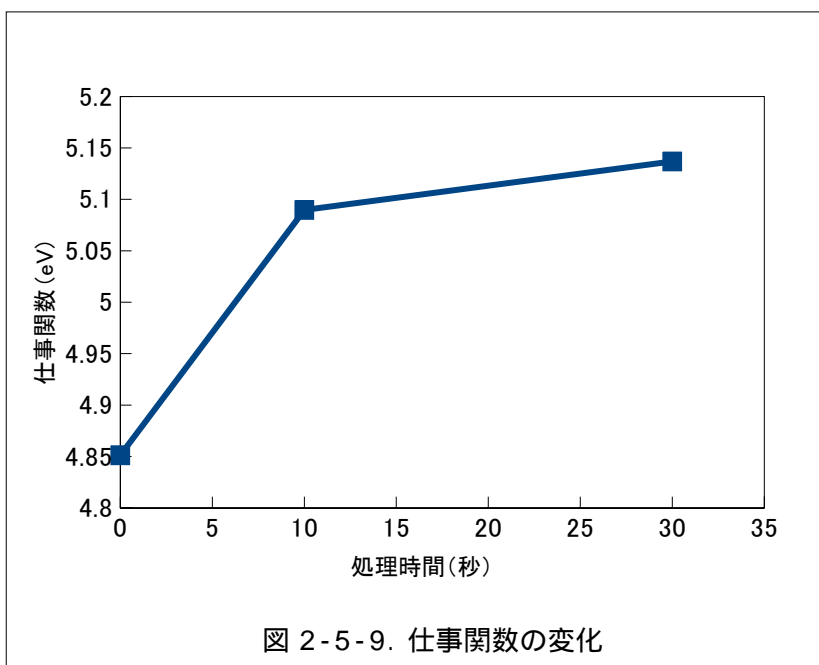
図 2-5-8.は EDX により測定さ

れた Si の検出強度に対する O の検出強度を処理前と処理後で比較したグラフである。このグラフよりプラズマ処理により酸素の比率が大幅に増加したことが分かる。プラズマ処理によりサンプル表面に O を含む親水性の官能基が修飾されていると考えられる。

表面状態を測定するためにケルビンプローブを用いた仕事関数測定を行った。仕事関数はサンプル表面の組成や電荷の状態により変化するのでプラズマ処理による表面状態の変化を示す指標となる。ケルビンプローブは測定対象として絶縁体は使用できないので、今回の測定では導電体である ITO 基板をサンプルとして使用した。ITO 基板に Air によるプラズマ処理を行い、処理時間を 10 秒、30 秒として仕事関数の変化を測定した。次の図 2-5-9. にその結果を示す。

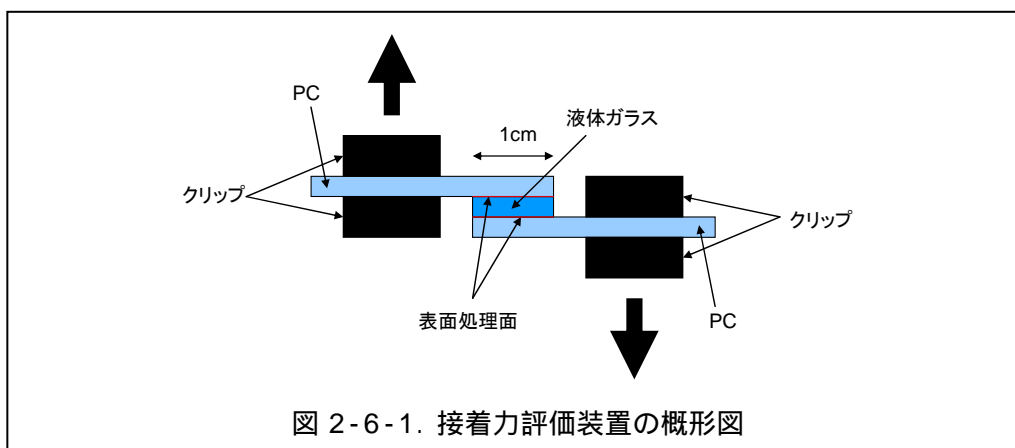
プラズマ処理により仕事関数は増加する方向へと変化している。一般に表面が酸化されると、もしくは表面に酸素が付着すると、その表面の仕事関数は増加することが知られている。今回の測定結果もプラズマ処理により表面に酸素を含む親水性の官能基が修飾されたことを示していると考えられる。

以上の EDX とケルビンプローブでの測定では、いずれも表面に酸素を含む官能基が修飾されたことを示す結果が得られた。サンプル表面の濡れ性向上や、接着剤との接着性の向上にもこれらの修飾された官能基が寄与していると考えられる。



密着性評価(株式会社魁半導体・国立大学法人京都大学)

プラズマ処理後に強化ガラスをコートし、乾燥後の密着性が向上しているかを確認した。自動車産業が必要と考えている密着強度。数値目標 4.5 kg/cm^2



各種ガスを用いて PC 表面にプラズマ処理を施し、 1cm^2 の面積に液体ガラスを塗布し、PC-ガラス-PC の貼りあわせサンプルを作製した。

引っ張り強度測定器を用いて、引っ張り強度を測定した。

測定の結果 $48\text{N}/\text{cm}^2$ という引っ張り強度の値を得た。

単位を換算すると $4.9\text{kg}/\text{cm}^2$ となり、目標数値 $4.5\text{kg}/\text{cm}^2$ を達成した。

最終章 全体総括

300mm の面放電を実現できるファブリック電極を備えた以下の要求仕様を満たす小型評価装置を設計、及び、製造した。

- プラズマによって生成されるガスの質量分析ができる。
- ポリカーボネートのフィルムを自動搬送し、プラズマ処理を行える。
- 各種プラズマ電極を製造できる織機を備えている。
- 処理後のポリカーボネートの接触角を評価する設備を備えている。
- プラズマの発光状態を評価する分光器を備えている。
- プラズマの生成分布を評価するための高速度シャッターを備えたカメラを有する。
- プラズマによって生成されるガスの結合状態を調べる赤外吸収分光装置を有する。
- プラズマに供給するガスの供給機構、及び、配管を備えている。
- プラズマ処理を行ったポリカーボネートの表面電荷を評価する機構を備えている。
- プラズマ電極の電気的な状況を把握するための評価器機を備えている。
- 密着性評価をするためのガラス塗布機構を備えている。
- 密着性評価を行う計測器を備えている。
- 上記設備をクリーンな環境で作業を行える簡易ブースを備えている。
- プラズマ電極の高さ調整を行える昇降機構を備えている。
- プラズマによって生成されるガスを排気するダクトを備えている。

また、ファブリック電極を用いたプラズマ生成による N_2O の生成量は、法定基準以下である事が確認され、除害設備は不要である事が判った。

さらに、100mm/sec の処理速度を実現するプロセスを見出し、既存技術の 3 倍を達成した。また、ポリカーボネートとガラスの密着強度に関して、車産業から要求される値 4.5kg/cm^2 を上回る 4.9kg/cm^2 を実現する処理条件を見出した。