

4 樹脂ガラスの超硬化・UV カット表面コーティング技術の開発 (第3報) 耐摩耗性能向上のためのプラズマ CVD 製膜条件の最適化

羽原雄太, 小島洋治, 下原伊智朗, 谷口勝得*, 磯部義興**

Improvement of Abrasion-resistant and UV-screening Treatment for Polycarbonate(3rd Report)
Optimization of plasma CVD process for improvement of abrasion-resistance

HABARA Yuta, KOJIMA Hiroharu, SHIMOHARA Ichirou, TANIGUCHI Katsunori* and YOSHIOKI Isobe**

The plastics are a promising replacement for the glass window in terms of weight reduction of automobile. In particular, polycarbonate (PC) has well impact-resistant property that meets the safety standard, while it is easy to scratch physically and tarnish by UV rays. Therefore, the products on a market are coated with the thermosetting resin or UV curing resin. But, these products do not have enough abrasion-resistance for automotive standard.

In this study, Plasma CVD was used for the improvement of the abrasion-resistant of PC products. Furthermore, the deposition conditions were optimized by quality engineering. As a result, the best PC sample satisfied the automotive standard of abrasion-resistance, $\Delta H \leq 2\%$.

キーワード: プラズマCVD, ポリカーボネート, 耐傷付性

1 緒 言

近年, 環境問題への社会の意識は高まりつつある。工業製品において多少高価であっても環境に配慮したエコ製品の需要が高まってきている。自動車業界においてもその傾向は同じであり, ハイブリット自動車や電気自動車等が各メーカーから市場へと送り出されている。環境負荷の少ない自動車を作るにあたって, 燃費向上のための軽量化は各社共通のテーマである。車窓用の無機ガラスを樹脂化することは自動車の軽量化に大きな貢献が期待できる。また, バックドアモジュール等と一体成型できれば, 製作コストの削減や樹脂化によって意匠性に富んだ自動車のデザインが可能になる利点もある。そのため各方面において無機ガラスに替わる樹脂ガラスの開発が行われている。

車窓用の樹脂ガラスの素材の候補として, 優れた耐衝撃性と透明性から最も有力視されているのはポリカーボネート(以下, PC)である。しかし, ①表面の耐傷つき性能の向上(耐摩耗性), ②紫外線劣化の克服(耐候性)といった2つの課題をクリアしなければならない。これらの対策として, PC表面を保護する塗料及び塗料を塗布した樹脂ガラス製品が上市されている。しかし, これらは車窓用の耐摩耗性能を十分に満足しているとは言えない。当センターのプラズマCVD法を用いて上記製品に表面処理を施し, 更なる耐摩耗性の向上を試み

てきた。その結果, 自動車ガラス安全規格である JIS R3211 で規定されているテーバー摩耗試験 1000 回転, $\Delta H \leq 2\%$ の耐摩耗性をもつ樹脂ガラスの開発に成功し¹⁾, 自動車用バックドア用途への展開も検討してきた²⁾。一方, 実用化には製造コストの改善も重要な課題である。

そこで, これらの課題解決のために光硬化型塗料に注目した。光硬化型の塗料は, 熱硬化型に比べて耐摩耗性能は劣るものの, PCへの塗布工程での時間が熱硬化型に比べて短く, 製造コストの改善に期待できる。そのため, PC板に光硬化型塗料を塗布し, その上にプラズマCVDによる表面処理を施すことにより, 耐摩耗性能の高い試料をつくる検討を行った。また本報では, より幅広い製膜条件の中から耐摩耗性の高い最適な製膜条件を見出すために品質工学を用いた。それらの検討内容と結果について報告する。

2 試料の評価方法

耐摩耗性能の評価は, 自動車ガラスの規格である JIS R3211 で規定されているテーバー摩耗試験に準じて行った。図1はテーバー摩耗試験の模式図である。テーバー摩耗試験前後の曇り度(H)をヘーズメータ(NDH2000, 日本電色(株)製)により, 試料に光を照射した時の透過光に対する散乱光の割合(%)で測定し, その増加量 ΔH によって耐摩耗性を定量的に評価した。

光硬化型塗料を塗布したPC板試料に対してプラズマCVD製膜を行う際には, 試料表面の一部にフィルムを

*東部工業技術センター, **ダイキョーニシカワ株式会社

被覆して、非製膜面とし、比較対象とした。図2はプラズマCVD製膜後のPC板試料の模式図である。影の部分は非製膜面を表しており、図中の番号は曇り度の測定点を表している。測定点①は非製膜面であるので、1試料あたり非製膜面の曇り度を1点、プラズマCVD製膜面を3点測定している。今回は、ひとつの製膜条件について試料を2枚ずつ作成したため、各製膜条件について非製膜面で計2点、プラズマ製膜面で計6点の測定データを用いて評価を行った。

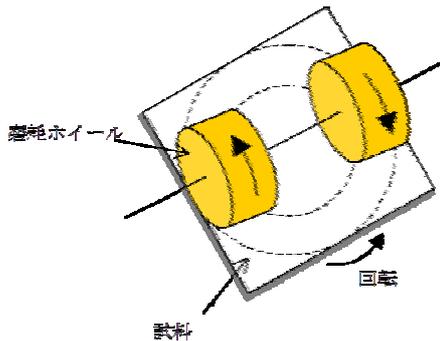


図1 テーバー摩耗試験の模式図

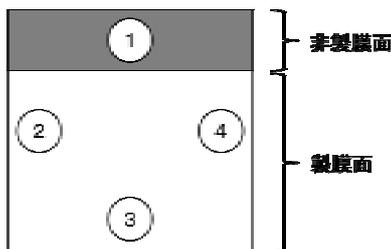


図2 100mm角PC板試料の模式図

3 実験計画

3.1 基本機能

図3に今回採用した基本機能の概要を示す。テーバー摩耗試験の回転数が増えるとき、非製膜面(図2の①)の曇り度の増加量 ΔH をM、製膜面(図2の②, ③, ④)における曇り度の増加量 ΔH をyとすると、 $y = \beta M$ は右肩上がりの関係になると考えられる。耐摩耗性の高いプラズマCVD膜であれば、テーバー摩耗試験の回転数が増加し、非製膜面の曇り度の増加量が増加しても、製膜面の曇り度の増加量 ΔH は少ないことが理想である。そのため上記 β はより小さな値であることが好ましい。

3.2 誤差因子と制御因子

誤差因子は試料の測定点の違いとした。今回は同条件にて評価試料を2枚(A, B)ずつ作成したため、プラズマCVD製膜面の耐摩耗性能の測定点は計6点ある。

そこで誤差因子は6条件として評価した。

制御因子はプラズマCVD製膜の電源の出力、製膜ガス装置内圧、製膜用ガスの種類等の製膜条件の中から8つのパラメータを選択した。これらの制御因子の水準を2つ、もしくは3つに振り、直交表L18に割り付けて18通りの実験条件を決定した。

これらの直交表によって決定された制御因子の組み合わせにおける18通りの実験条件により製膜を行った。また、それぞれの試料についてテーバー摩耗試験200回転、400回転、600回転における曇り度の増加量 ΔH を非製膜面、製膜面について測定し実験データを得た。その例を表1に示す。

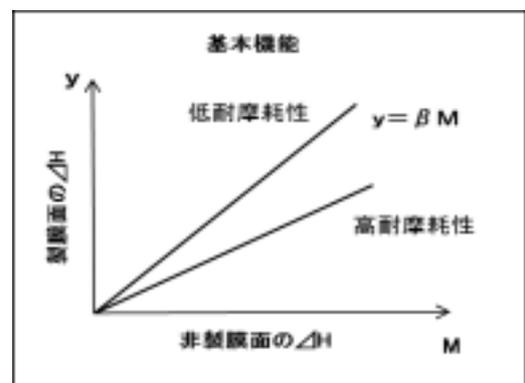


図3 基本機能

表1 実験条件17における ΔH の測定データ

実験条件17-A			
回転数	200	400	600
①非製膜面	4.39	9.09	13.55
②製膜面	1.80	4.95	8.65
③製膜面	1.53	4.33	8.70
④製膜面	1.80	4.83	8.87

実験条件17-B			
回転数	200	400	600
①非製膜面	6.38	12.66	16.21
②製膜面	3.15	7.21	11.01
③製膜面	2.64	6.98	10.47
④製膜面	2.82	7.81	10.63

4 SN比と感度解析

直交表L18によって決定された実験条件に従って、18通りの製膜条件において2枚ずつ試料を作成し、テーバー摩耗試験を行うことによって、18の条件それぞれにおいて表1のようなデータを得た。これらのデータをもとに下に記す計算式を用いてSN比 η 、と感度Sを以下の手順で求めた。

全二乗和、 S_T は

$$S_T = \sum_{i=1}^6 (y_{i1}^2 + y_{i2}^2 + y_{i3}^2) \quad (1)$$

有効除数, r_1, r_2 は

$$r_1 = \sum_{i=1}^3 M_i^2 \quad (2) \quad , \quad r_2 = \sum_{i=4}^6 M_i^2 \quad (3)$$

線形式, L_j は

$$L_j = \sum_{i=1}^3 M_i y_{ji} \quad (j = 1, 2, 3) \quad (4)$$

$$L_j = \sum_{i=4}^6 M_i y_{ji} \quad (j = 4, 5, 6) \quad (5)$$

比例項の変動, $S_\beta, S_{N \times \beta}$ は

$$S_\beta = \frac{\left(\sum_{i=1}^6 L_i \right)^2}{3r_1 r_2} \quad (6)$$

$$S_{N \times \beta} = \frac{\sum_{i=1}^3 L_i^2}{r_1} + \frac{\sum_{j=4}^6 L_j^2}{r_2} - S_\beta \quad (7)$$

誤差変動, S_e は

$$S_e = S_T - S_\beta - S_{N \times \beta} \quad (8)$$

誤差分散, V_e と調合誤差分散, V_N は

$$V_e = \frac{S_e}{12} \quad (9) \quad , \quad V_N = \frac{S_{N \times \beta} + S_e}{17} \quad (10)$$

SN比, η は

$$\eta = 10 \times \log \left(\frac{S_\beta - V_e}{3(r_1 + r_2)V_N} \right) \quad (11)$$

感度, S は

$$S = 10 \times \log \left(\frac{S_\beta - V_e}{3(r_1 + r_2)} \right) \quad (12)$$

尚, M及びyの添え字については, 各製膜条件による実験データを表2のように置き換えた。

ここでSN比とは実験結果の安定性を示す値であり, この値が大きいほど外乱に対してロバストであるといえる。また感度とは基本機能の傾き β を反映する値となっており, 今回の基本機能の設定より, この値が小さいほど耐摩耗性が高いといえる。実験データより18の各製膜条件でのSN比と感度を計算した。その結果を表3に示す。

この計算結果をもとに制御因子として与えた, 8つの製膜条件がどのようにSN比と感度に影響を与えているかを解析し, 示したのが表4である。各制御因子においてSN比は最も高い水準に, 感度については低い水準に影をつけて示してある。影を付けた水準をす

べて選択した製膜条件が品質工学によって導かれた最適条件となる。

表2 実験データの置き換え

実験条件-A			
回転数	200	400	600
①非製膜面	M ₁	M ₂	M ₃
②製膜面	Y ₁₁	Y ₁₂	Y ₁₃
③製膜面	Y ₂₁	Y ₂₂	Y ₂₃
④製膜面	Y ₃₁	Y ₃₂	Y ₃₃
実験条件-B			
回転数	200	400	600
①非製膜面	M ₄	M ₅	M ₆
②製膜面	Y ₄₄	Y ₄₅	Y ₄₆
③製膜面	Y ₅₄	Y ₅₅	Y ₅₆
④製膜面	Y ₆₄	Y ₆₅	Y ₆₆

表3 SN比と感度の結果

NO.	SN比	感度
1	1.931856	-2.63805
2	-2.69895	-4.96965
3	-4.27018	-6.04567
4	-2.96206	-2.30773
5	1.385576	-4.00872
6	-10.2942	-7.57952
7	-2.88623	-4.36904
8	-0.37575	-4.91814
9	-3.38979	-2.40547
10	-4.61486	-2.5846
11	-3.87726	-4.11363
12	-10.2678	-8.71801
13	1.167014	-4.95209
14	-8.90453	-7.96665
15	-3.4611	-4.32163
16	-0.7098	-5.08123
17	-12.6243	-6.93525
18	-6.77369	-4.87162

表4 制御因子の各水準における要因効果の分析結果

SN比			
制御因子	1	2	3
A	-2.61775	-5.56292	-
B	-3.96619	-3.84489	-4.45992
C	-1.34568	-4.51586	-6.40946
D	-4.06377	-3.34568	-4.86156
E	-5.13402	-3.41257	-3.72442
F	-5.07719	-4.89065	-2.30317
G	-3.32574	-6.09661	-2.84865
H	-1.98466	-3.3005	-6.98584
感度			
制御因子	1	2	3
A	-4.36022	-5.50497	-
B	-4.84494	-5.18939	-4.76346
C	-3.65546	-5.48534	-5.65699
D	-3.78696	-5.31485	-5.69597
E	-5.25642	-5.05273	-4.48863
F	-5.95684	-4.18429	-4.65665
G	-5.13635	-5.12662	-4.53481
H	-3.89046	-4.85026	-6.05706

5 確認実験

実験結果の信頼性を確認するため、次の通り再現性の確認実験を行った。表5には、表4の感度とSN比の結果より選択したそれぞれの最適条件（影を付けた水準）と、参照条件（任意選択した太枠で囲まれた水準）におけるSN比と感度の推定値を示す。得られた利得（最適条件と参照条件の差）の推定値を、確認実験としてプラズマCVD製膜を実施して得られた実験値と比較することで、実験結果の再現性の確認ができる。

表5 最適条件と参照条件の推定値

	推定値	
	SN比	感度
最適条件	6.929295	-9.92582
参照条件	1.076577	-4.16539
利得	5.852718	-5.76043

次に、実施した確認試験の結果を表6に示す。推定値と確認実験の利得を比較すると、SN比については推定値が5.85に対して確認試験の結果が-3.84となり、再現性を確認できなかった。一方、感度については推定値が-5.76に対して確認試験の結果が-10.46となり、一定の再現性をみることができた。このことから、感度については品質工学によって得られた最適条件にて目標である耐摩耗性能が向上することが示唆された。

表6 確認試験の結果

	確認実験	
	SN比	感度
最適条件	-0.81227	-12.7827
参照条件	3.02889	-2.31842
利得	-3.84116	-10.4643

SN比の利得の再現性が得られなかった原因については流量計など計器の安定性、装置内部吸着成分の影響、微小リークなどの機器に依存する外的要因やテーパー摩耗試験の誤差が目的の性能（ $\Delta H \leq 2\%$ ）に対して大きかったこと、光硬化型塗料を塗布したPC板の性能が安定しないなどが考えられるが、特定までには至らなかった。

感度最適条件によって製膜された試料について自動車ガラス安全規格であるJIS R3211の規定に則り、テーパー摩耗試験1000回転を行ったところ $\Delta H = 4.2\%$ であった。光硬化型塗料を塗布したのみの試料では $\Delta H = 9\%$ 程度であったのに比べると、最適条件でのプラズマCVD製膜によって、一定の耐摩耗性の向上に成功した。ただ、目標とするテーパー摩耗試験1000回転において $\Delta H \leq 2\%$ には到達していなかった。感度最適条件にて製膜した試料の膜厚を光干渉式の膜厚計にて測定したところ、膜厚が薄い傾向がみられた。そのため最適条件より膜厚をさらに厚くするようにプラズマCVD製膜を行ったところ $\Delta H = 1.5\%$ という非常に耐摩耗性の高い試料を作成することに成功した。

6 結 言

車窓用樹脂ガラスの開発において、光硬化型塗料を塗布したPC板をプラズマCVD法で表面処理を施し、品質工学を用い耐摩耗性の高い試料の作成に向け製膜条件の最適化を行った。その結果、自動車ガラス安全規格であるJIS R3211で規定されているテーパー摩耗試験1000回転、 $\Delta H \leq 2\%$ の耐摩耗性をもつ樹脂ガラス試料の開発に成功した。一方で、実験結果の再現性が得られず、その原因については、実験方法や評価方法の見直しなど、今後の検討課題として残った。

今回、実験計画法によって8個のパラメータを変化させながらも18回という少ない検討回数にて最適条件を得ることができた。しかし、これはすべての製膜条件を網羅しているわけではないため、今後の検討にて更なる高性能化の可能性がある。また、樹脂ガラス実用化に向けて、更なる製造コストの削減手法と大面積化への検討も含めて、今後開発を進めていく方針である。

なお、本報における検討は平成24年度ダイキョーニシカワ株式会社からの受託研究内で行った内容であり、同社の了解を得て掲載するものである。

文 献

- 1) 小島他：広島県西部工技研究報告 52(2009),9
- 2) 小島他：広島県西部工技研究報告 55(2012),21
- 3) 田口：品質工学の数理、日本規格協会(1999)