(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6715849号
(P6715849)
(45)発行日　令和2年7月1日(2020.7.1)　(24)登録日　令和2年6月11日(2020.6.11)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 9/00	(2006.01)	B32B	9/00	A
C23C 16/40	(2006.01)	C23C	16/40	
C23C 16/50	(2006.01)	C23C	16/50	

請求項の数 9　(全 87 頁)

(21)出願番号　特願2017-540939(P2017-540939)
(86)(22)出願日　平成28年9月23日(2016.9.23)
(86)国際出願番号　PCT/JP2016/078127
(87)国際公開番号　WO2017/051914
(87)国際公開日　平成29年3月30日(2017.3.30)
審査請求日　平成31年4月15日(2019.4.15)
(31)優先権主張番号　特願2015-189003(P2015-189003)
(32)優先日　平成27年9月25日(2015.9.25)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号
(73)特許権者　000165273
月島機械株式会社
東京都中央区晴海三丁目５番１号
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100123582
弁理士　三橋　真二
(74)代理人　100117019
弁理士　渡辺　陽一
(74)代理人　100141977
弁理士　中島　勝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ハードコート層付高分子基板およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
厚み１～２０ｍｍの高分子基板、およびその表面上のハードコート層を具備しているハードコート層付高分子基板であって、
上記ハードコート層が、
上記高分子基板の表面上に積層されており、多官能アクリレート１０～９０重量部、無機酸化物微粒子および／または珪素化合物加水分解縮合物９０～１０重量部を含み、かつ厚みが１～２０μｍである、下地硬化層と、
上記高分子基板と反対側で上記下地硬化層に直接に接しており、有機珪素化合物を原料として用いたＰＥ－ＣＶＤ法によって形成され、かつ下記（ａ）～（ｅ）のすべての要件を満たす、酸化珪素層と
を具備してなる、ハードコート層付高分子基板：
（ａ）上記酸化珪素層の膜厚が３．５～９．０μｍの範囲にあること、
（ｂ）最大荷重１ｍＮ条件でのナノインデンテーション測定による上記酸化珪素層の表面の最大押し込み深さが、１５０ｎｍ以下であること、
（ｃ）上記酸化珪素層が積層されている面が凹となる押し込み変位を与える上記ハードコート層付高分子基板の３点曲げ試験において、下記式（１）で定義される上記酸化珪素層の限界圧縮率Ｋの値が０．９７５以下であること：
Ｋ＝（Ｒ－Ｄ／２）／Ｒ－（０．００２１５×ｄ）　　…式（１）
（ここで、

Ｄは、ハードコート層付高分子基板の全体厚み（ｍｍ）、
ｄは、酸化珪素層の膜厚（μｍ）、
Ｒは、３点曲げ試験中に加重印加の中心支点位置に予め引いた切り込み線（剥離開始線）から上記酸化珪素層が剥離を開始する時の、上記ハードコート層付高分子基板の曲率半径（ｍｍ））、
（ｄ）酸化珪素層の波数９３０ｃｍ$^{-1}$と１０２０ｃｍ$^{-1}$の赤外線吸光度の比（$\alpha_{930}/\alpha_{1020}$）が、０．３０以下であること、
（ｅ）酸化珪素層の波数１２８０ｃｍ$^{-1}$と１０２０ｃｍ$^{-1}$の赤外線吸光度の比（$\alpha_{1280}/\alpha_{1020}$）が、０．００２～０．０２０の範囲にあること。

【請求項２】
最大荷重１ｍＮ条件でのナノインデンテーション測定において、上記酸化珪素層の表面の押し込み硬度が３．０ＧＰａ以上である、請求項１に記載のハードコート層付高分子基板。

【請求項３】
走査型プローブ顕微鏡のダイナミックフォースモード（ＤＦＭ）を用いて５μｍ四方の観察条件で測定したときに、上記酸化珪素層の表面粗さ（Ｒａ）が５．０ｎｍ以下である、請求項１又は２に記載のハードコート層付高分子基板。

【請求項４】
上記下地硬化層に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基もしくはアルコキシシリル基、またはそれらの組合せを化合物中に０．１～５ｍｏｌ／ｋｇ含む（メタ）アクリル樹脂を含有する、請求項１～３のいずれか一項に記載のハードコート層付高分子基板。

【請求項５】
多官能アクリレート１０～９０重量部、無機酸化物微粒子および／または珪素化合物加水分解縮合物９０～１０重量部を含む前駆材料組成物を、上記高分子基板に塗布、乾燥、熱硬化又は活性エネルギー線硬化することにより、上記下地硬化層を形成することを含む、請求項１～４のいずれか一項に記載のハードコート層付高分子基板の製造方法。

【請求項６】
上記下地硬化層の表面を、プラズマ励起もしくはイオン化された不活性ガスを上記下地硬化層の表面に衝突させる事により調整する、請求項５に記載のハードコート層付高分子基板の製造方法。

【請求項７】
上記酸化珪素層を、堆積開始から開始３０秒後までの平均堆積レート（ｎｍ／ｓｅｃ）を１ｎｍ／ｓｅｃ以下として形成する、請求項５または６に記載のハードコート層付高分子基板の製造方法。

【請求項８】
上記酸化珪素層を、堆積開始から開始３０秒後以降の平均堆積レート（ｎｍ／ｓｅｃ）を２ｎｍ／ｓｅｃ以上として形成する、請求項７に記載のハードコート層付高分子基板の製造方法。

【請求項９】
上記酸化珪素層の堆積のレートを、２又はそれよりも多くの段階に分けて段階的に、又は連続的に、増加させる、請求項８に記載のハードコート層付高分子基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ハードコート層付高分子基板およびその製造方法に関するものである。特に本発明は、耐磨耗性および耐熱性に優れ、厳しい使用環境下でも長期的に使用する事のできるハードコート層付高分子基板およびその製造方法に関するものである。このハードコート層付高分子基板は例えば、自動車窓材、建築部材、太陽電池の表面保護板等に利用する事ができる。

【背景技術】

【０００２】
例えば、ポリカーボネート樹脂やアクリル樹脂等の透明性の高い樹脂成形材は、無機ガラスに比べて、軽量性、耐衝撃性、加工性、周囲部品との一体形成性、デザイン性等に優れているため、これらの長所を生かして各種用途において、無機ガラスに代えて広く用いられるようになってきている。
【０００３】
ただし、これらの樹脂は無機ガラスに比べ、表面の耐摩耗性や硬度に劣る事から、傷付き防止の為のハードコート層を積層した形で、ハードコート層付高分子基板として用いられる場合が多い。
【０００４】
特に自動車窓向けのハードコート層付高分子基板（一般に樹脂グレージング材と呼ばれる）では、窓材として必要な機械的強度とともに、運転安全上の視認性の確保の為に無機ガラス同等の耐摩耗性が必要であり、また長期の屋外暴露に耐え得る耐環境性能が必要である。耐環境性能については、雨天時を初めとする水分との直接接触、高湿度／乾燥環境での使用、高温／低温の温度条件、強い紫外線の暴露等を想定した各種試験に合格する性能を有する必要がある。これらすべての要求性能を安定実現できる樹脂グレージング材としては、先の諸提案はまだ不十分であると言える。
【０００５】
無機ガラス同等の耐摩耗性に関しては、例えば、北米の安全規格ＦＭＶＳＳ２０５や欧州の安全規格ＥＣＥ　Ｒ４３等の規格を参考とすれば、運転時の視認性を必要とする部位に使われる窓に対する耐摩耗性要求は、ＡＳＴＭ　Ｄ１０４４規定の１０００回転のテーバー磨耗試験による曇値上昇（△Ｈ）が２％未満もしくは２％以下である事とされている。
【０００６】
このように高い耐摩耗性と屋外耐候性を両立させる必要のある用途向けの樹脂グレージング材として、これまで有機珪素化合物（オルガノシロキサン、オルガノシランまたはシラザン等）を原料として用いたプラズマ誘起の化学気相成長法（ＰＥ－ＣＶＤ法）により樹脂基板上に有機珪素系の酸化重合物を堆積したハードコート層付高分子基板（例えば、特許文献１～６）が提案されているが、一般に、最表面にＰＥ－ＣＶＤ法により形成した高硬度ハードコート層を設けた場合、本高硬度ハードコート層と、層が積層される下地層との間に大きな界面応力が発生する為、層の耐久性、信頼性の確保が難しくなる。使用環境下における水分との直接接触や高湿度環境下の長期放置に関する促進試験である沸水試験への耐性（以下、耐沸水性という）、使用環境下における温度変化に関する促進試験である高温耐久性試験への耐性（以下、耐熱性という）が不十分となる事が多く、高硬度ハードコート層の密着性不良、剥離現象やクラック発生等の不良が観察される場合が多かった。
【０００７】
例えば、前記特許文献１においては、プラスチック基板の少なくとも片面上にアクリル樹脂熱硬化膜、オルガノシロキサン系樹脂の熱硬化膜、および有機珪素化合物を原料として用いたＰＥ－ＣＶＤ膜を順次積層して成り、前記ＰＥ－ＣＶＤ膜が、酸素原子と珪素原子との存在比（Ｏ／Ｓｉ比）が前記オルガノシロキサン系樹脂の熱硬化膜との界面から傾斜的に増加する傾斜ゾーンとそれに続くほぼ一定のフラットゾーンとから成るプラスチック積層体が提案され、実施例１、２には、本発明で目標としている２．０％以下のテーバー摩耗性能と、２時間の沸騰水浸せき試験による耐沸水性能、１１０℃で１０００時間の耐熱性を両立した積層体が開示されている。
【０００８】
本例示文献は本出願人らにより為されたものであるが、耐沸水性能の評価方法に関し、例示特許出願後の本出願人らの検討を通じ、幾分の問題点がある事が判明した。すなわち沸騰水への浸せき時間を２時間としているが、耐水性、耐湿性等の長期信頼性を十分確保する上では、沸騰水への浸せき時間を少なくとも３時間、より好ましくは４時間以上とす

る事が好ましい事がわかった。また沸騰水浸せき後の密着性試験の評価方法に関し、碁盤目テープ法による試験直後の評価のみでは不十分で、少なくとも試験実施７日後の評価確認が必要である事がわかった。これはＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層には層形成時に生じた内部応力（多くの場合、圧縮力）が残存している場合が多く、この作用によって、経時的に層の剥離が発生する場合が観られる事が判明したためである。

【０００９】

これら知見に基づき、本発明における沸水試験における密着性評価方法を以下の要領で行う事とした。

【００１０】

すなわちハードコート層付高分子基板を１００℃の沸騰水中に浸せきし、３時間保持の後に沸騰水中より取り出し、付着した水分を取り除いて、２時間室温環境にて放置の後、ＪＩＳ　Ｋ５４００に準拠した碁盤目テープ法により密着性試験を行う。碁盤目テープ試験はカッターナイフで１ｍｍ間隔で１０×１０の切れ目の入ったマスを碁盤目状に形成した後、所定の粘着力を有するテープ（例えばニチバン製セロテープ（商標））を貼り付け固着した後に引き剥がす形で行う。碁盤目テープ試験実施直後の密着性結果（層の剥離やウキの状態）を「初期結果」、碁盤目テープ試験実施より７日間経過後の結果を「経時結果」とし、「初期結果」のみならず、「経時結果」も良好である場合のみ、密着性能とその信頼性が良好と判定した。

【００１１】

本評価方法により、前記特許文献１の積層体の沸水性能を再評価すると、「初期結果」は良好（１００／１００）であったが、「経時結果」において、碁盤目カット部位にてＰＥ－ＣＶＤ法によるハードコート層の剥離が発生した。すなわち実施例１の場合では評価結果７０／１００（１００マス中３０マスで層の剥離発生）、実施例２の場合で０／１００（１００マスすべてで層の剥離発生）の結果であり、ともに満足できる結果ではなく、性能向上が必要な状況であった。

【００１２】

さらに、自動車窓などの分野では、日射の差込による車内温度の上昇を抑制するために赤外線をカットする技術が求められている。

【００１３】

赤外線をカットする技術としては、赤外線反射技術および赤外線吸収技術があるが、このうち赤外線吸収技術で赤外線カットを行った場合、車内温度の上昇を抑制できる反面、窓自身は非常に高温になってしまう。

【００１４】

そのような高温環境下において上記技術で作成した樹脂窓を使用した場合、下地硬化層の線膨張率と有機珪素系化合物の酸化重合物を堆積したハードコート層の線膨張率の違いから下地硬化層に波状の模様が出るか、有機珪素系化合物の酸化重合物を堆積したハードコート層にクラックが発生するという問題があった。

【００１５】

現に前記特許文献１の積層体の耐熱性を再評価すると１１０℃の温度では１０００時間の試験後も試験片に異常は見られなかったが、１３０℃の温度では試験時間５００時間経過段階でハードコート層およびＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層にクラックが生じた。

【００１６】

また前記特許文献２では、有機樹脂基材上に、有機珪素化合物をプラズマ重合してなる最表層（Ｉ）と、複合酸化物微粒子分散物、シリコーン樹脂、硬化触媒、溶剤を含むシリコーンコーティング組成物の下層（II）と、任意にアクリル樹脂の下層（III ）を含む複数のコーティング層を有する積層体が提案され、実施例２、４、５、７において、本発明で目標としている２％以下のテーバー摩耗性能を有する積層体が開示されている。また積層体を構成する各層の個別物性と性能との相関についても開示されている。

【００１７】

しかしながら、これら実施例では、積層体の曇値が２．７～３．０％と高く、積層体の

透過像が不鮮明になる問題があり、視認性要求のある用途への利用は困難である為、本出願人らの目的とするハードコート層付高分子基板は実現されていない。更に、これら実施例では、耐水性能（６５℃３日間の試験条件）や促進耐候性試験結果の開示はあるものの、沸水性能や耐熱性能の開示が無く、本出願人らの目的とする高度な耐候性能を併せ持つハードコート層付高分子基板は実現されているとは言えない。

【００１８】

また前記特許文献３では、基材と、オルガノシロキサンの部分縮合物による第一の層と、プラズマ重合有機珪素を含み、過剰の酸素下で10^{6}～10^{8}Ｊ／Ｋｇのパワーレベルで堆積した第二の層からなる多層品等が提案され、実施例２では米国フロリダでの１年間の屋外暴露試験後の外観良好（微小クラック無し）、密着性良好の結果が開示されており、実施例４、５では輻射線の積算照射量６８７５ＫＪ／m^{2}のキセノンウエザー促進耐候性試験後の外観良好（微小クラック無し）、密着性良好の結果が開示されている。

【００１９】

しかしながら、これら実施例では、促進耐候性試験結果の開示はあるものの、沸水性能や耐熱性能の開示が無く、本出願人らの目的とする高度な耐候性能を併せ持つハードコート層付高分子基板が実現されているとは言えない。

【００２０】

一方、樹脂基材上にシリコーンコーティング層ではなく、紫外線硬化型もしくは熱硬化型のアクリル樹脂コーティング層を形成し、その上に有機珪素化合物をプラズマ重合した層を形成する構成も提案されている。

【００２１】

例えば前記特許文献４では、樹脂基材に活性エネルギー線硬化型プライマー組成物による硬化塗膜層（Ｉ）、及び無機物質層（ＩＩ）が順次積層されてなる積層体であって、該活性エネルギー線硬化型プライマー組成物が、（Ａ）ケイ素原子に直接に結合した有機基を有するシルセスキオキサン化合物であって、該有機基の少なくとも１つが（メタ）アクリロイルオキシ基を有する有機基であるシルセスキオキサン化合物及び、（Ｂ）光重合開始剤を含有するものであり、該無機物質層（ＩＩ）が乾式成膜工法によって形成された構成体が開示されている。

【００２２】

しかしながら、これら実施例では促進耐候性試験結果の開示はあるものの、沸水性能や耐熱性能の開示が無く、本出願人らの目的とする高度な耐候性能を併せ持つハードコート層付高分子基板が実現されているとは言えない。

【００２３】

また前記特許文献５では、基材フィルムに紫外線硬化型樹脂よりなる第１ハードコート層と、有機無機ハイブリッド樹脂よりなるアンカーコート層と、化学蒸着実行時に有機珪素系又は有機アルミニウム系の反応ガスを用いて成膜して得られる高耐擦傷性を有する第２ハードコート層と、を備えた構成を有する高耐擦傷性ハードコートフィルムが開示されている。

【００２４】

しかしながら、これら実施例では耐摩耗性の開示はあるものの沸水性能や耐熱性能の開示が無く、本出願人らの目的とする高度な耐候性能を併せ持つハードコート層付高分子基板が実現されているとは言えない。

【００２５】

また前記特許文献６では、有機樹脂基材とこの基材の表面上の多層コーティング層とを有し、多層コーティング層が、有機珪素化合物をプラズマ重合することによって得られた硬質被膜の最表層（Ｉ）と、複合コーティング組成物（２）から形成される硬化被膜の中間層（ＩＩ）とを含み、中間層（ＩＩ）の一面が最表層と接し、他方の面が有機樹脂基材に接するように配され、複合コーティング組成物（２）が、（２－Ａ）シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、及びこれらの少なくとも一つを含む組み合わせから選ばれるものを含む無機酸化物ナノ粒子、（２－Ｂ）有機系紫外線吸収性基、及びアルコキシシ

リル基、水酸基、エポキシ基、カルボン酸基、アミノ基から選ばれる反応性基を有するビニル系共重合体、及び（２－Ｃ）溶剤を含有する、耐候性及び耐擦傷性を有する有機樹脂積層体が開示されている。

【００２６】

しかしながら、これら実施例でも促進耐候性試験結果の開示はあるものの、沸水性能や耐熱性能の開示が無く、本出願人らの目的とする高度な耐候性能を併せ持つハードコート層付高分子基板が実現されているとは言えない。

【００２７】

従って、これまで耐磨耗性および耐熱性に優れ、厳しい使用環境下でも長期的に使用する事のできるハードコート層付高分子基板は実現されていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００２８】

【特許文献１】特開２０１０－２５３６８３号公報
【特許文献２】特開２０１２－２２４０７７号公報
【特許文献３】特開２０１２－２３２５９１号公報
【特許文献４】特開２０１３－０３５２７４号公報
【特許文献５】特開２０１３－１０７３８２号公報
【特許文献６】特表２０１４－５３１３３４号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００２９】

これらの状況を踏まえ、本発明では、表層にプラズマ誘起の化学気相成長法（ＰＥ－ＣＶＤ法）による高硬度ハードコート層を積層してなるハードコート層付高分子基板に関し、無機ガラス並みの高度な耐摩耗性と、耐環境性の代表特性としての耐沸水性（密着性の「経時結果」も含む）と、耐熱性に優れ、これら３つの特性を両立できる構成体を得る事を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００３０】

本発明者らの鋭意努力により、ハードコート層付高分子基板におけるＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚、ナノインデント押し込み深さ、限界圧縮率を所定範囲とする要件を満たす事により、前記課題を解決できる事が見出され、本発明に至った。

【００３１】

前記要件を満たすためには、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚、機械物性、化学物性を所定範囲とする事に加えて、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層と基板表面との密着強度をできる限り高める必要があり、これを以下の手段により実現する。

【００３２】

（１）多官能アクリレート１０～９０重量部、一次粒径が１～２００ｎｍの無機酸化物微粒子および／または珪素化合物加水分解縮合物９０～１０重量部からなる下地硬化層を形成する。

【００３３】

（２）ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成前に、下地硬化層の表面物性が所定範囲となるようにプラズマ処理（大気圧、真空）、フレーム処理、コロナ処理、ＵＶ（１５０～４００ｎｍ）（オゾン）処理、化学薬品処理等の表面処理を行う。

【００３４】

（３）ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を、下地硬化層の界面付近（初期成長過程）では所定範囲の低い堆積レートで形成する。

【００３５】

これら３点により、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層と下地硬化層の層間の密着強度が大きく向上し、本発明の目的の耐摩耗性、耐環境性（耐沸水性（経時密着性））および耐

熱性を実現する事ができる。

【００３６】

すなわち前記課題の解決に関し、本発明は次記のとおりである。

【００３７】

〈１〉厚み１～２０ｍｍの高分子基板、およびその表面上のハードコート層を具備しているハードコート層付高分子基板であって、

上記ハードコート層が、

上記高分子基板の表面上に積層されており、多官能アクリレート１０～９０重量部、無機酸化物微粒子および／または珪素化合物加水分解縮合物９０～１０重量部を含み、かつ厚みが１～２０μｍである、下地硬化層と、

上記高分子基板と反対側で上記下地硬化層に直接に接しており、有機珪素化合物を原料として用いたＰＥ－ＣＶＤ法によって形成され、かつ下記（ａ）～（ｃ）のすべての要件を満たす、酸化珪素層と

を具備してなる、ハードコート層付高分子基板：

（ａ）上記酸化珪素層の膜厚が３．５～９．０μｍの範囲にあること、

（ｂ）最大荷重１ｍＮ条件でのナノインデンテーション測定による上記酸化珪素層の表面の最大押し込み深さが、１５０ｎｍ以下であること、

（ｃ）上記酸化珪素層が積層されている面が凹となる押し込み変位を与える上記ハードコート層付高分子基板の３点曲げ試験において、下記式（１）で定義される上記酸化珪素層の限界圧縮率Ｋの値が０．９７５以下であること：

Ｋ＝（Ｒ－Ｄ／２）／Ｒ－（０．００２１５×ｄ）　　…式（１）

（ここで、

Ｄは、ハードコート層付高分子基板の全体厚み（ｍｍ）、

ｄは、酸化珪素層の膜厚（μｍ）、

Ｇは、３点曲げ試験装置における端部２支点間距離（ｍｍ）、

δＬは、３点曲げ試験中に加重印加の中心支点位置に予め引いた切り込み線（剥離開始線）から上記酸化珪素層が剥離を開始する時の、押し込み変位量（ｍｍ）

Ｒは、３点曲げ試験中に加重印加の中心支点位置に予め引いた切り込み線（剥離開始線）から上記酸化珪素層が剥離を開始する時の、上記ハードコート層付高分子基板の曲率半径（ｍｍ））。

〈２〉上記酸化珪素層の波数９３０ｃｍ$^{-1}$と１０２０ｃｍ$^{-1}$の赤外線吸光度の比（$\alpha_{930}/\alpha_{1020}$）が、０．３０以下である、上記〈１〉項に記載のハードコート層付高分子基板。

〈３〉上記酸化珪素層の波数１２８０ｃｍ$^{-1}$と１０２０ｃｍ$^{-1}$の赤外線吸光度の比（$\alpha_{1280}/\alpha_{1020}$）が、０．００２～０．０２０の範囲にある、上記〈１〉または〈２〉項に記載のハードコート層付高分子基板。

〈４〉最大荷重１ｍＮ条件でのナノインデンテーション測定において、上記酸化珪素層の表面の押し込み硬度が３．０ＧＰａ以上である、上記〈１〉～〈３〉項のいずれかに記載のハードコート層付高分子基板。

〈５〉走査型プローブ顕微鏡のダイナミックフォースモード（ＤＦＭ）を用いて５μｍ四方の観察条件で測定したときに、上記酸化珪素層の表面粗さ（Ｒａ）が５．０ｎｍ以下である、上記〈１〉～〈４〉項のいずれかに記載のハードコート層付高分子基板。

〈６〉上記下地硬化層に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基もしくはアルコキシシリル基、またはそれらの組合せを化合物中に０．１～５．０ｍｏｌ／ｋｇ含む（メタ）アクリル樹脂を含有する、上記〈１〉～〈５〉項のいずれかに記載のハードコート層付高分子基板。

〈７〉多官能アクリレート１０～９０重量部、無機酸化物微粒子および／または珪素化合物加水分解縮合物９０～１０重量部を含む前駆材料組成物を、上記高分子基板に塗布、乾燥、熱硬化又は活性エネルギー線硬化することにより、上記下地硬化層を形成することを含む、上記〈１〉～〈６〉のいずれかに記載のハードコート層付高分子基板の製造方法

。
〈８〉上記下地硬化層の表面を、プラズマ励起もしくはイオン化された不活性ガスを上記下地硬化層の表面に衝突させる事により調整する、上記〈７〉に記載のハードコート層付高分子基板の製造方法。
〈９〉上記酸化珪素層を、堆積開始から開始３０秒後までの平均堆積レート（ｎｍ／ｓｅｃ）を１ｎｍ／ｓｅｃ以下として形成する、上記〈７〉又は〈８〉項に記載のハードコート層付高分子基板の製造方法。
〈１０〉上記酸化珪素層を、堆積開始から開始３０秒後以降の平均堆積レート（ｎｍ／ｓｅｃ）を２ｎｍ／ｓｅｃ以上として形成する、上記〈９〉に記載のハードコート層付高分子基板の製造方法。
〈１１〉上記酸化珪素層の堆積のレートを、２又はそれよりも多くの段階に分けて段階的に、又は連続的に、増加させる、上記〈１０〉に記載のハードコート層付高分子基板の製造方法。
【発明の効果】
【００３８】
本発明によれば、無機ガラス同等の高度な耐摩耗性と屋外使用に対応した厳しい耐環境性（耐沸水性（経時密着性））、および耐熱性を兼ね備えたハードコート層付高分子基板を得る事ができるため、自動車窓等向けの高性能な樹脂グレージング材として、広く利用する事ができる。
【図面の簡単な説明】
【００３９】
【図１】本発明のＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成に利用できる容量結合型のＰＥ－ＣＶＤ装置の一例の概略図である。
【図２】本発明のＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成に利用できる容量結合型のＰＥ－ＣＶＤ装置の他の一例の概略図である。
【図３】本発明のＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成に利用できる容量結合型のＰＥ－ＣＶＤ装置における電極上に設けられた反応ガスの導入ヘッドの一例であり、（ａ）は水平断面図、（ｂ）は被処理基板に相対する側の面に多数設けられたガス噴き出し孔の配置（一例）を示すものである。
【図４】本発明の一実施形態に適用されるハードコート層付高分子基板の断面模式図である。
【図５】本発明の他の一実施形態に適用されるハードコート層付高分子基板の断面模式図である。
【図６】本発明のハードコート層付高分子基板に対する３点曲げ試験（サンプルセッティング段階、曲げ変位発生前）の模式図である。
【図７】本発明のハードコート層付高分子基板に対する３点曲げ試験（試験実施状態、曲げ変位発生時）の模式図である。
【図８】３点曲げ試験の切り込み線（剥離開始線）の説明である。
【図９】３点曲げ試験からの限界圧縮率の算出に関わる説明図である。
【発明を実施するための形態】
【００４０】
本発明においては、図４及び５に示すように、高分子基板５０の少なくとも片面に、下地硬化層７０、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層８０がこの順に積層されている事が必須要件であるが、他方の片面への層積層は必ずしも必須ではなく、用途や必要に応じて、好ましい構成が選定される。例えば、図４に示すように、高分子基板５０の他方の面には他の層が存在しなくてもよい。また、例えば、図５に示すように、高分子基板５０の他方の面には、接着層６０、下地硬化層７０、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層８０以外の層（例えば紫外線硬化型樹脂層等）を積層形成する等の選択も可能である。
【００４１】
以下、本発明に係るハードコート層付高分子基板を構成する各成分、調整方法について

、順次具体的に説明する。

【００４２】

〈高分子基板５０〉

高分子基板５０の材料としては、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ（エチレン－２，６－ナフタレート）等のポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ＡＢＳ樹脂、ポリ乳酸樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は単独でまたは２種以上混合して使用することができる。これらの中でも自動車窓用途への利用を考えた場合には、透明性、耐熱性、耐衝撃性等に優れるポリカーボネート樹脂が特に好ましい。高分子基板は、ポリカーボネート樹脂と共に表面を被覆するアクリル樹脂を共押し出したアクリル被覆ポリカーボネート基板であることが、より特に好ましい。

【００４３】

尚、樹脂の耐熱性に関しては、熱変形温度（ＨＤＴ）として、１００℃以上である事が好ましく、より好ましくは１２０℃以上、更に好ましくは１３０℃以上である事が好ましい。

【００４４】

ポリカーボネート樹脂は、一例として、二価フェノールとカーボネート前駆体とを界面重縮合法または溶融法等で反応させて得られるポリカーボネート樹脂である。二価フェノールの代表的な例としては、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（通称ビスフェノールＡ）、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３－メチルブタン、９，９－ビス｛（４－ヒドロキシ－３－メチル）フェニル｝フルオレン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３－ジメチルブタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－４－メチルペンタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサンおよびα，α′－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｍ－ジイソプロピルベンゼン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）サルファイド、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン等が挙げられ、なかでもビスフェノールＡが好ましい。これらの二価フェノールは単独または２種以上を混合して使用できる。

【００４５】

またカーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

【００４６】

二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重縮合法または溶融法によって反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールの酸化防止剤等を使用してもよい。またポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、芳香族または脂肪族の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよく、また、得られたポリカーボネート樹脂の２種以上を混合した混合物であってもよい。

【００４７】

ポリカーボネート樹脂の分子量は、粘度平均分子量（Ｍ）で１０，０００～５０，０００が好ましく、１５，０００～３５，０００がより好ましい。かかる粘度平均分子量を有するポリカーボネート樹脂は、十分な強度が得られ、また、成形時の溶融流動性も良好であり好ましい。

【００４８】

本発明でいう粘度平均分子量は、塩化メチレン１００ｍｌにポリカーボネート樹脂０．

７ｇを２０℃で溶解した溶液から求めた比粘度（η_{sp}）を次式に挿入して求めたものである。

$\eta_{sp}/c=[\eta]+0.45\times[\eta]^{2}c$（但し［η］は極限粘度）

$[\eta]=1.23\times10^{-4}M^{0.83}$

ｃ＝０．７

【００４９】

またこの他、ポリカーボネート樹脂としては、イソソルビドと脂肪族ジオールとの共重合によるポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体等の各種の共重合ポリカーボネートも好ましく例示することができる。

【００５０】

かかるポリカーボネート樹脂には、必要に応じて亜燐酸エステル、燐酸エステル、ホスホン酸エステル等の安定剤、テトラブロムビスフェノールＡ、テトラブロムビスフェノールＡの低分子量ポリカーボネート、デカブロモジフェノール等の難燃剤、ベンゾトリアゾール類、ベンゾフェノン類、トリアジン類、サリチレート類等の有機系紫外線吸収剤、酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛等の無機系紫外線吸収剤、シアニン系化合物、スクワリリウム系化合物、チオールニッケル錯塩系化合物、フタロシアニン系化合物、トリアリルメタン系化合物、ナフトキノン系化合物、アントラキノン系化合物、カーボンブラック、酸化アンチモン、酸化インジウムをドープした酸化錫、ホウ化ランタン等の赤外線遮蔽剤、着色剤、滑剤等を添加、混合して用いることができる。

【００５１】

尚、高分子基板の厚みは１～２０ｍｍの範囲にある事が好ましい。厚みが１ｍｍ未満では自動車窓材等で必要な機械的強度の保持が難しく、またＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層に伴い、基板の撓み変形が大きくなり、寸法安定性や外観に問題を生ずる場合が多く、好ましくない。一方、厚みが２０ｍｍ超であると、窓材として必要な表面平滑性を有し、光学的歪（透視歪等）の少ない成形基板を得る事が難しくなり、また基板重量が増加する点からも好ましくない。

【００５２】

高分子基板の厚みはより好ましくは２～１０ｍｍ、更に好ましくは３～７ｍｍである。

【００５３】

〈下地硬化層７０〉

下地硬化層７０は、高分子基板の表面上に積層されており、有機珪素化合物の加水分解縮合物を主成分として含み多官能アクリレート１０～９０重量部、無機酸化物微粒子および／または珪素化合物加水分解縮合物９０～１０重量部を含み、かつ厚みが１～２０μｍである。この厚みは例えば、１μｍ以上、３μｍ以上、５μｍ以上であってよく、また２０μｍ以下、１５μｍ以下、又は１０μｍ以下であってよい。

【００５４】

この下地硬化層（７０）は、１分子中に２つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能アクリレート１０～９０重量部、無機酸化物微粒子および／または珪素化合物加水分解縮合物９０～１０重量部を含む前駆組成物(以下、前駆組成物という)を、熱硬化又は活性エネルギー線硬化して得られる層であること、特に活性エネルギー線硬化して得られる層であることが好ましい。

【００５５】

なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートの一方又は両方をいい、「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基とメタクリロイル基の一方又は両方をいう。

【００５６】

このような多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ヒ

ドロキシエチルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【００５７】

これらの（メタ）アクリレート１種を用いることもできるが２種以上を併用し、硬度と柔軟性のバランスを取ることが好ましく行われる。また、これらの（メタ）アクリレートの中でも、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートは、耐擦傷性を向上できるため一定量配合されていることが好ましい。

【００５８】

無機酸化物微粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化ケイ素等が挙げられる。

【００５９】

珪素化合物加水分解縮合物としては、例えば、アルコキシシラン化合物、具体的にはメチルトメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン；３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等の３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリアルコキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルトリアルコキシシラン等、アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、２－アミノエチルトリメトキシシラン、２－アミノエチルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン等の加水分解縮合物が挙げられる。

【００６０】

加水分解縮合反応では、加水分解と共に縮合反応が進行し、加水分解性シランの加水分解性基の大部分、好ましくは１００％がヒドロキシル基（ＯＨ基）に加水分解され、更にそのＯＨ基の大部分、好ましくは８０％以上、より好ましくは８５％以上、特に好ましくは９０％以上を縮合させることが液安定性の点から好ましい。

【００６１】

加水分解反応はアルコキシシラン単独で行っても構わないし、無機酸化物微粒子の存在下で行うことも無機酸化物微粒子の分散性の向上のため好ましく行われる。

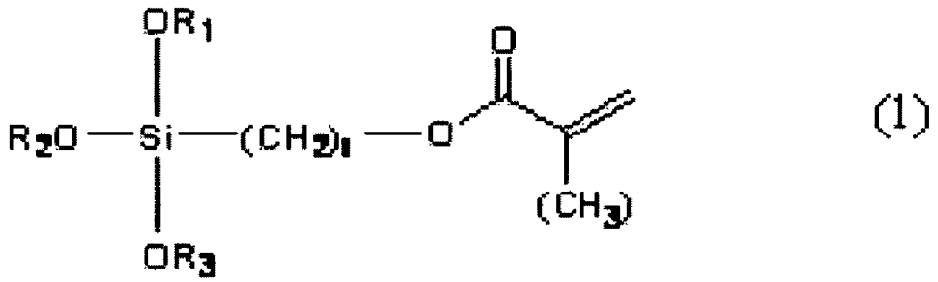
【００６２】

また、無機微粒子の分散性の向上のため、側鎖にアルコキシシリル基を持つ（メタ）アクリル樹脂や側鎖に極性の高い水酸基、アミン基、カルボキシル基を持つ（メタ）アクリル樹脂と無機酸化物微粒子および／または珪素化合物加水分解縮合物をもつ化合物を反応させて用いることも好ましく行われる。

【００６３】

これら側鎖にアルコキシシリル基を持つ（メタ）アクリル樹脂としては一般式（１）

【化１】



(1)

（式中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３は、各々独立に炭素数１～４のアルキル基であり、ｎは１～

６の整数である。）で表されるアルコキシシリル基を持つ（メタ）アクリルモノマーと他の（メタ）アクリルモノマーとの共重合体が挙げられる。

【００６４】

ここで他のモノマーとしては、下記の（１）～（５）で示されているものが挙げられる。

【００６５】

（１）（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸‐ｎ‐ブチル、（メタ）アクリル酸‐ｔ‐ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸ドコシル等の炭素数１～２２のアルキル基を持つ（メタ）アクリル酸エステル類；

【００６６】

（２）（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボロニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル等の脂環式のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル類；

【００６７】

（３）（メタ）アクリル酸ベンゾイルオキシエチル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニルエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、（メタ）アクリル酸２‐ヒドロキシ‐３‐フェノシプロピル等の芳香環を有する（メタ）アクリル酸エステル類；

【００６８】

（４）（メタ）アクリル酸ヒドロキエチル；（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸グリセロール；ラクトン変性（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール基を有する（メタ）アクリル酸エステル等のヒドロキシアルキル基を有するアクリル酸エステル類；

【００６９】

（５）フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、フマル酸メチルエチル、フマル酸メチルブチル、イタコン酸メチルエチル等の不飽和ジカルボン酸エステル類。

【００７０】

また、側鎖に極性の高い水酸基、アミン基、カルボキシル基を持つ（メタ）アクリル樹脂としては、（メタ）アクリロイル基及びエポキシ基を有する重合性モノマーと、他のモノマーを共重合した後、エポキシ基を開環反応させて極性基を発現させる方法や、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アミノプロピル（メタ）アクリレートや（メタ）アクリル酸等の極性基を持つアクリルモノマーとその他アクリルモノマーの共重合体が挙げられる。

【００７１】

その他モノマーとしては、前述の（メタ）アクリル酸エステルを挙げることができる。

【００７２】

これら（メタ）アクリル樹脂は化合物中に水酸基、アミノ基、カルボキシル基もしくはアルコキシシリル基、またはそれらの組合せを、０．１～５．０ｍｏｌ／ｋｇ、例えば３．０～４．０ｍｏｌ／ｋｇ含む事が望ましい。水酸基、アミノ基、カルボキシル基もしくはアルコキシシリル基、またはそれらの組合せの含有量は、（メタ）アクリル樹脂の重合の際に使用した各モノマーの重量をその分子量で割って、配合した物質当量を計算し、その数値と使用した各モノマー１分子中に含まれる水酸基、アミノ基、カルボキシル基、もしくはアルコキシシリル基の数の積を合計し、使用したモノマーの総重量で割った商とする。

【００７３】
これらアクリル樹脂とコロイダルシリカおよび／または珪素化合物加水分解縮合物を反応させることで反応物中でアクリル樹脂等の有機成分とコロイダルシリカ等の無機成分が均質に分散し、さらにこれら反応物は有機成分とも無機成分とも良好に分散する事ができるため、これら反応物の存在により、有機成分と無機成分が相溶しやすくなり、コート層中での有機成分と無機成分の均質性が高まる。
【００７４】
（メタ）アクリル樹脂化合物中に含まれる水酸基、アミノ基、カルボキシル基、もしくはアルコキシシリル基、またはそれらの組合せの量が下限以上では、無機成分を相溶させる能力が十分となり好ましく、またこの量が上限以下では、下地硬化層の耐水性が低下せずに沸水試験でコート層が剥離やクラックが入りづらく好ましい。
【００７５】
このようにして調製された下地硬化層は続くプラズマ処理（大気圧、真空）、フレーム処理、コロナ処理、ＵＶ（１５０～４００ｎｍ）（オゾン）処理、化学薬品処理等の表面処理で層中の有機成分の一部が分解、消失し、表面に向かって傾斜的に無機成分の割合が増加する事になりＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層との密着性を確保するために極めて良好な表面を実現できる。
【００７６】
また更に、本発明の優れた耐環境性もしくは沸水性能を得る上で、下地硬化層の表面は水接触角３５°以下であり、ＤＦＭ法で５μｍ四方の観察条件で測定した場合の表面粗さ（Ｒａ）が０．７～１０．０ｎｍの範囲にある事が好ましい。下地硬化層も電気絶縁性となる場合が多い事から、後述のように、その表面観察にＤＦＭ法が有効である。
【００７７】
ここで水接触角は高分子基板表面の極性物質との分子間力の大きさを反映する。すなわち、固体表面で水等の液体は表面との分子間力が存在しなければ表面積を減らすため球体となるが、固体表面と水の間で分子間力（表面エネルギー）が働けば、水はより多くの表面エネルギーを得て安定化するために固体表面に拡がるようになり、接触角が低下する。このような状態の水を固体から除去するためには水と固体表面との分子間力に打ち勝つ必要があるので多くのエネルギーが必要になる（すなわち水を除去しにくい）。ＰＥ－ＣＶＤ法で形成される酸化珪素層も極性の高い層なので、水接触角の低い固体表面からは多くの表面エネルギーを得て安定化する。
【００７８】
本発明の基板表面の水接触角は３５°以下では酸化珪素層との十分な密着力を得ることができ好ましい。
【００７９】
また、ＤＦＭ法で測定される表面粗さは、下地硬化層表面のナノサイズレベルの表面平滑性を反映するが、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層との密着力を高める上では、表面粗さの好適範囲で規定される適度な表面凹凸の形状が存在する事が好ましい。表面凹凸形状はＤＦＭ法により単独もしくは相互に繋がった孔状および／または突起状の形状として観察されるものを指し、これら表面凹凸形状の存在により密着力向上に関するアンカー効果（楔効果）が強化されるものと考えられる。
【００８０】
本発明の、下地硬化層表面の表面粗さ（Ｒａ）は０．７ｎｍ未満では密着力の向上効果が得られ難く、１０．０ｎｍを超えると下地硬化層表面の機械的強度が低下し、結果的に密着力の低下に繋がる場合がある為、好ましくない。より好ましくは下地硬化層表面の表面粗さ（Ｒａ）は１．０～５．０ｎｍの範囲である。
【００８１】
尚、前述同様にＤＦＭ法による測定は、５μｍ四方の観察面積、２５６×２５６の測定ポイントの条件で実施する事が好ましく、測定は複数の領域で行い、その平均値を取る事が好ましい。

【００８２】
本発明の下地硬化層用コート剤には光重合開始剤を加え、紫外線を照射する事により、コート層を硬化する事が好ましく行われる。
【００８３】
これら光重合開始剤としては。該光重合開始剤は、例えば、下記（ａ）～（ｄ）で示されているものが挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用してもよい。
【００８４】
（ａ）ベンゾフェノン、３，３′－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン、４，４′－ビスジメチルアミノベンゾフェノン、４，４′－ビスジエチルアミノベンゾフェノン、４，４′－ジクロロベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、３，３′，４，４′-テトラ（ｔ-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンなど各種のベンゾフェノン；
【００８５】
（ｂ）キサントン、チオキサントン、２－メチルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントンなどのキサントン、チオキサントン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなど各種のアシロインエーテル；
【００８６】
（ｃ）ベンジル、ジアセチルなどのα-ジケトン類；テトラメチルチウラムジスルフィド、ｐ－トリルジスルフィドなどのスルフィド類；４－ジメチルアミノ安息香酸、４－ジメチルアミノ安息香酸エチルなど各種の安息香酸；
【００８７】
（ｄ）３，３′-カルボニル-ビス（７-ジエチルアミノ）クマリン、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－メチル－１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルホリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタン－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、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、１－〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル〕－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、１－（４－ドデシルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、４－ベンゾイル－４′－メチルジメチルスルフィド、２，２′－ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル－β－メトキシエチルアセタール、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、ビス（４－ジメチルアミノフェニル）ケトン、ｐ－ジメチルアミノアセトフェノン、α，α－ジクロロ－４－フェノキシアセトフェノン、ペンチル－４－ジメチルアミノベンゾエート、２－（ｏ－クロロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾリルニ量体、２，４－ビス－トリクロロメチル－６－［ジ－（エトキシカルボニルメチル）アミノ］フェニル－Ｓ－トリアジン、２，４－ビス－トリクロロメチル－６－（４－エトキシ）フェニル－S－トリアジン、２，４－ビス－トリクロロメチル－６－（３－ブロモ－４－エトキシ）フェニル－Ｓ－トリアジンアントラキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、２－アミルアントラキノン、β－クロルアントラキノン。
【００８８】
前記光重合開始剤の中でも、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル〕－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、チオキサントン及びチオキサントン誘導体、２，２′－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノ－１－プロパノン、２－ベンジル－２－ジ

メチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタン－１－オンの群から選ばれる１種または２種類以上の混合系を用いることにより、より広範囲の波長の光に対して活性を示し、硬化性の高い塗料が得られるため好ましい。

【００８９】

前記光重合開始剤の使用量は、光重合開始剤としての機能を十分に発揮しうる量であり、かつ、結晶の析出や塗膜物性の劣化が生じない範囲が好ましく、具体的には、樹脂組成物１００質量部に対して０．０５～２０質量部の範囲で用いることが好ましく、なかでも０．１～１０質量部の範囲で用いることが特に好ましい。

【００９０】

本発明の樹脂組成物は、さらに、前記光重合開始剤と併せて、種々の光増感剤を使用しても良い。光増感剤は、例えば、アミン類、尿素類、含硫黄化合物、含燐化合物、含塩素化合物またはニトリル類もしくはその他の含窒素化合物等が挙げられる。

【００９１】

本発明の下地硬化層用コート剤にはさらに、必要に応じて紫外線吸収剤、溶媒等が加えられる。前記紫外線吸収剤は、有機、無機いずれのものも使用可能であり、有機系紫外線吸収剤としては、例えば、２－［４－｛（２－ヒドロキシ－３－ドデシルオキシプロピル）オキシ｝－２－ヒドロキシフェニル］－４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－１，３，５－トリアジン、２－［４－｛（２－ヒドロキシ－３－トリデシルオキシプロピル）オキシ｝－２－ヒドロキシフェニル］－４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－１，３，５－トリアジン等のトリアジン誘導体、２－（２’－キサンテンカルボキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ｏ－ニトロベンジロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－キサンテンカルボキシ－４－ドデシロキシベンゾフェノン、２－ｏ－ニトロベンジロキシ－４－ドデシロキシベンゾフェノン等が挙げられる。また、無機系紫外線吸収剤としては酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム等の金属酸化物微粒子が挙げられる。これら紫外線吸収剤の中でもトリアジン系紫外線吸収剤が紫外線吸収の強度・波長、分解のされにくさ、溶出のしにくさの点で特に好ましく使用される。

【００９２】

溶媒についてもコート剤中の（メタ）アクリル樹脂、無機微粒子の双方と親和性がある溶媒なら特に制限はなく、下記の溶媒が挙げられる。

【００９３】

アセトン、メチルエチルケトン、メチル－ｎ－プロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチル－ｎ－ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル－ｎ－アミルケトン、メチル－ｎ－ヘキシルケトン、ジエチルケトン、エチル－ｎ－ブチルケトン、ジ－ｎ－プロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系溶媒。

【００９４】

エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ｎ－ブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒。

【００９５】

ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸－ｎ－ブチル、酢酸エチル、酢酸－ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸－ｎ－アミル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート等のエステル系溶媒。

【００９６】

メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチ

ルアルコール、ジアセトンアルコール、３－メトキシ－１－プロパノール、３－メトキシ－１－ブタノール、３－メチル－３－メトキシブタノール等のアルコール系溶媒；

【００９７】

トルエン、キシレン、ソルベッソ１００、ソルベッソ１５０、スワゾール１８００、スワゾール３１０、アイソパーＥ、アイソパーＧ、エクソンナフサ５号、エクソンナフサ６号等の炭化水素系溶媒。

【００９８】

これらの溶媒は単独で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。

【００９９】

下地硬化層を形成する場合は該硬化層の厚みは、１～２０μｍの範囲が好ましく、より好ましくは２～１５μｍ、さらに好ましくは３～１０μｍ、最も好ましくは４～１０μｍである。厚みが１μｍ未満では、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層との線膨張率の差を吸収するのに不十分な厚みであり耐熱試験での密着性不足や、熱応力によるクラックが発生する。また厚みが２０μｍを超えると、層の硬化収縮に伴う応力に起因して層にクラックが発生したり、下地層と酸化珪素層との線膨張率の差に起因して、温度上昇時に下地層の膨張を酸化珪素層が協力に抑制するため下地層が波打った痕が残ったりする。

【０１００】

本発明においては、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成開始前に、下地硬化層の表面状態を好適範囲に制御調整する事が好ましい。

【０１０１】

すなわちＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層直前の、下地硬化層表面を水接触角が３５°以下にし、かつアトミックフォースマイクロスコピーのダイナミックモード（ＤＦＭ）で５μｍ四方の観察条件で測定した場合の表面粗さ（Ｒａ）が０．７～１０ｎｍの範囲に調整する事が好ましく、その具体的の方法の一つとして、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を積層する直前に、下地硬化層の表面にプラズマ処理を施す方法が例示される。

【０１０２】

プラズマ処理は、プラズマ励起により高い運動エネルギーを付与されたガス種および電子を下地硬化層表面に衝突させる処理を言い、下地硬化層表面の活性化（化学結合や架橋構造の切断による活性基の発現）や表層部の架橋密度の低い部分のエッチング処理等を為す事ができる。

【０１０３】

具体的方法としては、例えば平行平板電極を用いた容量結合型プラズマ装置を用い、一方の電極上に基板をセットした状態で、槽内の真空排気を行った後に、処理用のガスを流入させ、高周波電磁場（１３．５６ＭＨｚ等）を印加してプラズマを発生させる。

【０１０４】

プラズマ処理の主な制御パラメータは、ガス種、ガス圧力もしくは流量（直接的には基板近傍でのガス濃度）、高周波電磁場の印加電力（以下、高周波印加電力という）、電極間距離、処理時間等であり、これらパラメータとして、処理強度の制御が可能である。

【０１０５】

ガス種としては、アルゴン、ヘリウム、クリプトン等の不活性ガスや、プラズマ励起条件によって処理対象物内に化学結合状態で取り込まれる場合のある酸素、窒素、水、二酸化炭素等の活性ガスの利用がともに可能であるが、本発明の目的においては下地硬化層の表面制御のやり易さより、不活性ガスを主成分として用いる事が好ましく、特に制御性に優れたアルゴンガスが好ましく用いられる。

【０１０６】

ガス流量、高周波印加電力、電極間距離は、基板や電極の面積や真空槽の体積、基板形状等にも拠るので、一概に好適範囲を指定することは難しいが、例えば、平板状形状の基板で、平方メートルサイズの基板面積に換算した場合において、ガス流量は概ね１０００～５０００ｓｃｃｍ前後の範囲、高周波印加電力は２～７ＫＷ前後、より好ましくは３～５ＫＷの範囲で制御する事が好ましい。

【０１０７】
処理時間は大よそ１～２０分の範囲、より好ましくは２～１５分、更に好ましくは３～１０分程度とする事が好ましい。
【０１０８】
このような処理パラメータの制御により、前述のＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成開始前に、下地硬化層の表面状態を好適範囲に制御調整する事が好ましい。
【０１０９】
尚、プラズマ処理は、前記平行平板電極を用いた容量結合型ＣＶＤ装置以外の装置によっても可能であり、例えば、基板の周りに配した電磁コイルにより高周波電磁場を発生させ、基板周囲にプラズマを発生させる誘導結合型ＣＶＤ装置、主に誘導結合型のプラズマガンを用い、プラズマ場により高エネルギーが付与されたガス粒子を噴射圧や電磁場により加速して基板表面に衝突させる方法（この一種である大気圧プラズマ法も含む）等が挙げられる。
【０１１０】
〈酸化珪素層８０〉
本発明のハードコート層付高分子基板に関し、無機ガラス並みの高度な耐摩耗性と、耐沸水（密着性を含む）と、耐熱性との３つの特性を両立するためにＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層に求められる構成要件としては、酸化珪素の膜厚、機械的物性（弾性率、硬度）、酸化珪素層の微細構造に関する緻密性の高さ等が、挙げられる。
【０１１１】
（膜厚）
本発明のＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は３．５～９．０μｍである。
【０１１２】
テーバー磨耗試験では膜厚が大きい方が良好になる傾向があり、３．５μｍ未満であると、前記試験条件での曇値上昇（△Ｈ）が２％を超える場合が多くなり、好ましくない。より良い性能（より小さい曇値）を得る上では、膜厚は好ましくは４μｍ以上、更に好ましくは４．５μｍ以上である。一方、膜厚の増加に伴い、酸化珪素層の堆積時間（製造コストに関わる）や層の内部応力（層間の熱膨張率差や酸化珪素層の反応収縮等により発生）の増加等を伴い、系のマイナス要素となる為、膜厚の上限は大よそ９．０μｍとする事が好ましい。
【０１１３】
（ナノインデンテーションによる最大押し込み深さ）
ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層は、良好なテーバー磨耗性を得るために、最大試験荷重１ｍＮ条件でのナノインデンテーション測定において、最大押し込み深さが１５０ｎｍ以下である。最大押し込み深さが１５０ｎｍよりも大きいと、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層との摩耗粒子との接触摩耗の際に、摩耗粒子による酸化珪素層表面の押し込み深さが相対的に増加し、その結果、傷（摩耗により発生する凹部）の深さが深くなり、層の破壊が進行する為である。
【０１１４】
尚、本条件でのナノインデンテーション測定による最大押し込み深さは、より好ましくは１３０ｎｍ以下、更に好ましくは１１０ｎｍ以下、最も好ましくは１００ｎｍ以下である。尚、本条件で市販のシリコンウエハ表面の最大押し込み深さを測定した場合は５５ｎｍ前後の値となり、市販の溶融石英板表面を測定した場合は７５～８０ｎｍ前後の値になる。
【０１１５】
（３点曲げ試験における限界圧縮率Ｋ）
ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層は、酸化珪素層が積層されている面が凹となる押し込み変位を与える３点曲げ試験において、下記式（１）で定義される限界圧縮率Ｋの値が０．９７５以下である：
Ｋ＝（Ｒ－Ｄ／２）／Ｒ－（０．００２１５×ｄ）　　…式（１）

【０１１６】
ここで、図６および７に例示する３点曲げ試験の模式図に示すように、Ｄはハードコート層付高分子基板の全体厚み（ｍｍ）、ｄは酸化珪素層の膜厚（μｍ）、Ｇは３点曲げ試験装置における端部２支点間距離（ｍｍ）、δＬとＲはそれぞれ３点曲げ試験中に、中心支点位置に予め引いた切り込み線（剥離開始線）から酸化珪素層が剥離を開始する時の押し込み変位量（ｍｍ）と３点曲げ変形を受けたハードコート層付高分子基板の曲率半径（ｍｍ）を示す。
【０１１７】
この限界圧縮率は、酸化珪素層の、圧縮応力への耐性を示す値であり、図６、７および９に例示する３点曲げ試験装置を用いて、酸化珪素層が積層されている面が凹となる向きに曲げ変形を起こし、その変形量を時間的に増加させていった場合に、酸化珪素層が圧縮変形に耐え切れずに、下地層との界面で酸化珪素層が単独で自然剥離を起こすときの寸法圧縮率（長手方向の剥離開始時寸法／初期寸法の比）に基づき、それに酸化珪素層の厚みに関する補正項（０．００２１５×ｄ）を差し引いた値として定義される。尚、本限界圧縮率は本発明のハードコート付高分子基板の物質、物性に関する新規な特徴点を表現、規定する目的において、本発明者らが独自に定義を行い、導入したものである。
【０１１８】
具体的には、剥離開始時の押し込み変位（δＬ）を測定し、式（１）より圧縮限界圧縮率を計算する。尚、測定値安定化の為、図８に例示のように、酸化珪素層には事前に破壊開始のきっかけとなる切れ目線をカッター等で入れておく。
【０１１９】
尚、式（１）には、ハードコート層付高分子基板の全体厚み（Ｄ）と酸化珪素層の厚み（ｄ）が含まれているが、本試験の主要測定値となる押し込み変位（δＬ）は、これら２要素への依存性を有しているからである。逆にＤとｄを一定値で測定を行った場合にはδＬの相対値だけでも良好な性能相関を得る事ができる。
【０１２０】
すなわち本発明者らは、この限界圧縮率Ｋの値が０．９７５以下であると、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層されたハードコート層付高分子基板の耐環境性能の代表試験としての沸水試験において優れた性能を示すことを見出した。限界圧縮率Ｋの値が０．９７５を超える値である場合には、沸水性能の悪化（主に酸化珪素層の剥離やウキ等の発生）が観られる場合が多くなるので好ましくない。尚、限界圧縮率Ｋの値はより好ましくは０．９７３以下、更に好ましくは０．９７２以下である。
【０１２１】
（赤外線吸光度の比）
また、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層は、波数９３０ｃｍ$^{-1}$と１０２０ｃｍ$^{-1}$の赤外線吸光度の比（α_{930}／α_{1020}）が０．３０以下であることが好ましい。ここで赤外線吸光度αは、α＝－ＬｏｇＴ／１００（Ｔはサンプルの赤外線透過率）で表すものとする。
【０１２２】
吸光度の算出に関しては、ハードコート層付高分子基板の酸化珪素層が形成された表面を６５０ｃｍ$^{-1}$から１５００ｃｍ$^{-1}$の波数領域でＡＴＲ法による吸収スペクトル測定を行う事が好ましい。ただし各波数の赤外線吸光度α_Kは、この６５０ｃｍ$^{-1}$から１５００ｃｍ$^{-1}$の吸収スペクトル上の値から、それぞれ以下のベースライン値α_Bを差し引く補正を行うものとする。
【０１２３】
波数９３０ｃｍ$^{-1}$のベースラインα_{B930}
＝α_{B930}＝α_{1330}＋（α_{1330}－α_{1430}）／１００×（１３３０－９３０）
＝α_{1330}＋（α_{1330}－α_{1430}）×４
【０１２４】

波数１０２０ｃｍ$^{-1}$のベースラインα_{B1020}
＝α_{1330}＋（α_{1330}－α_{1430}）／１００×（１３３０－１０２０）
＝α_{1330}＋（α_{1330}－α_{1430}）×３．１

【０１２５】

ここで波数９３０ｃｍ$^{-1}$の赤外線吸光度はＳｉ－ＯＨ基の相対含有量を反映し、大きい値を示すほど、ＰＥ－ＣＶＤ成膜時の原料有機珪素化合物の酸化分解によるＳｉ－ＯＨ基生成後にその脱水縮合反応ならびにＳｉ－Ｏ－Ｓｉの三次元網目構造形成への架橋進行が不十分な状態であり、熱的安定性が相対的に低い事を示す。

【０１２６】

ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の赤外線吸収スペクトル測定による波数９３０ｃｍ$^{-1}$と１０２０ｃｍ$^{-1}$の赤外線吸光度の比（α_{930}／α_{1020}）が０．３０以下であると優れた耐熱性（高温放置の耐熱試験）を示すので好ましい。これに対して、この比（α_{930}／α_{1020}）が０．３０を超える場合には耐熱性の低下が観られ、熱的安定性が低い状態となり、好ましくない。また好適範囲の下限値は特に存在しない。尚、より実際的には、本発明のハードコート付き高分子基板の各種用途毎の耐熱性の要求水準（耐熱性試験の実施条件）によっても好適比（α_{930}／α_{1020}）は幾分異なり、より高い要求水準に耐え得る為には、より好ましくは０．２８以下、更に好ましくは０．２６以下、最も好ましくは０．２４以下である。

【０１２７】

本発明のＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層は、層の赤外線吸収スペクトル測定に基づく波数１２８０ｃｍ$^{-1}$と１０２０ｃｍ$^{-1}$の赤外線吸光度の比（α_{1280}／α_{1020}）が０．００２～０．０２０の範囲にある事が好ましい。ここで波数１０２０ｃｍ$^{-1}$の赤外線吸光度は、Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉの三次元網目構造の形成度合いを示し、波数１２８０ｃｍ$^{-1}$の赤外線吸光度は、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層内の$Si-CH_3$基の相対的な含有率を反映する。

【０１２８】

ここで赤外線吸光度αは、α＝－ＬｏｇＴ／１００（Ｔはサンプルの赤外線透過率）で表すものとする。

【０１２９】

吸光度の算出に関しては、ハードコート層付高分子基板のＰＥ－ＣＶＤ層が形成された表面を６５０ｃｍ$^{-1}$から１５００ｃｍ$^{-1}$の波数領域でＡＴＲ法による吸収スペクトル測定を行う事が好ましい。ただし各波数の赤外線吸光度α_Kは、この６５０ｃｍ$^{-1}$から１５００ｃｍ$^{-1}$の吸収スペクトル上の値から、それぞれ以下のベースライン値α_Bを差し引く補正を行うものとする。

【０１３０】

波数１０２０ｃｍ$^{-1}$のベースラインα_{B1020}
＝α_{1330}＋（α_{1330}－α_{1430}）／１００×（１３３０－１０２０）
＝α_{1330}＋（α_{1330}－α_{1430}）×３．１

【０１３１】

波数１２８０ｃｍ$^{-1}$のベースラインα_{B1280}
＝（α_{1260}＋α_{1300}）／２

【０１３２】

前記範囲で沸水性能が良好となる理由については、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層において、層中に$Si-CH_3$基を少量含有する事により、適度な可撓性が発現し、層内の応力集中を抑制する効果を発する為と推定される。波数１２８０ｃｍ$^{-1}$と１０２０ｃｍ$^{-1}$の赤外線吸光度の比（α_{1280}／α_{1020}）が０．００２未満の場合には、沸水性能が低下するので好ましくなく、またこの比（α_{1280}／α_{1020}）が０．０２０を超える場合には耐摩耗性の低下等が観られる場合があり、好ましくない。尚、この比（α_{1280}／α_{1020}）は、より好ましくは０．００３～０．０１６、更に好ましくは０．００４～０．０１４、最も好ましくは０．００５～０．０１２の範囲である。

【０１３３】
（ナノインデンテーションによる最大押し込み硬度）
本発明のＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の硬度（耐摩耗性）に関して、優れたテーバー磨耗性を得る上で、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層は硬度の高い層である事が好ましく、最大試験荷重１ｍＮ条件でのナノインデンテーション測定による押し込み硬度が３．０ＧＰａ以上である事がより好ましい。層の硬度が高い場合には、磨耗粒子等による傷付きの大きさが小さくなる為である。
【０１３４】
また、前記の最大押し込み深さの測定と同様に、ナノインデンテーションの測定は好ましくはエリオニクス社超微小押し込み硬さ試験機ＥＮＴ－２１００を用いて実施するものとする。尚、本条件でのナノインデンテーション測定による押し込み硬度は更に好ましくは４．０ＧＰａ以上、最も好ましくは５．０ＧＰａ以上である。
【０１３５】
（表面粗さ（Ｒａ））
本発明のＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の緻密性に関して、更に、優れたテーバー磨耗性を得る上で、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層は緻密な微細構造を有する事が好ましく、酸化珪素層表面の走査型プローブ顕微鏡のダイナミックフォースモード（ＤＦＭ）で、５μｍ四方の観察条件で測定した表面粗さ（Ｒａ）が５．０ｎｍ以下である事が好ましい。
【０１３６】
ＤＦＭ法は振動モード（ダイナミックフォースモード）で測定を行う走査型プローブ顕微鏡による測定方法であり、サンプル表面との磨耗や、表面帯電による測定影響が少ない為、電気絶縁性である場合の多いＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の表面観察に有効である。
【０１３７】
ＤＦＭ法による表面観察によれば、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層はナノメートルサイズの微粒子状に気相成長し、それらが相互に積み重なる形で層を形成している。層表面の表面粗さと表面積率はＰＥ－ＣＶＤ成膜条件に依存するが、５μｍ四方の観察条件で測定した表面粗さが５．０ｎｍ以下である酸化珪素層は、層の緻密性が高く、構造的に安定しており、表面磨耗に対し、強い耐性を示す。表面粗さが５．０ｎｍを超えると、気相成長の微粒子サイズが大きく、層の緻密性も低くなり、相対的に疎な構造となる為、表面磨耗に対する耐性が低くなり、前記テーバー磨耗試験条件による曇値上昇（△Ｈ）が２％を超える場合が多くなるので好ましくない。より強い耐磨耗性を得るには、表面粗さはより好ましくは４．０ｎｍ以下、更に好ましくは３．０ｎｍ以下である。
【０１３８】
尚、ＤＦＭ法による表面粗さ（Ｒａ）、表面積率の測定に関しては、測定装置やカンチレバー、測定条件により、相違を生じる場合がある為、好ましくは、装置は日立ハイテクサイエンス社製走査型プローブ顕微鏡ＳＰＩ３８００Ｎ、カンチレバーはＮＴ－ＭＤＴ社製ＮＳＧ１０、観察面積５μｍ角、測定ポイント数２５６×２５６の条件で測定を行う事が好ましい。測定は複数の領域で行い、その平均値を取る事が好ましく、本発明では１０点以上で測定するものとする。
【０１３９】
（平均堆積レート）
ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層は、堆積開始初期、例えば堆積開始から開始３０秒後、又は開始６０秒後までの平均堆積レート（ｎｍ／ｓｅｃ）を小さくして形成される事がより好ましい。
【０１４０】
本堆積レートを小さくする事により、下地硬化層との界面近傍に形成される（初期堆積時の）ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の粒子サイズを小さくする事ができ、これによって緻密性の高い層が得られる。またＰＥ－ＣＶＤ法による反応分解物が下地硬化層の内部

に浸透する時間を得る事もでき、層間へのＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合の導入率を高めたり、前記のアンカー効果（楔効果）を高める作用も得られる。

【０１４１】

本堆積レートが大きすぎると、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の粒子サイズが相対的に大きくなり、層の緻密性が低下して、下地硬化層との密着力が低下する傾向となるので好ましくない。本堆積レートは、好ましくは１ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．８ｎｍ／ｓｅｃ以下であり、更に好ましくは０．６ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

【０１４２】

尚、小さい堆積レートで層を堆積する時間は堆積開始後３０～１８０秒間の範囲にある事が好ましい。これは層の緻密性が高く、弾性率が高い為に、堆積時間の増加、すなわち層の厚み増加に伴い、下地硬化層との界面応力が増大し、密着力を減じる場合が出てくる為である。堆積時間はより好ましくは３０～１２０秒間の範囲、更に好ましくは３０～９０秒間の範囲である。

【０１４３】

下地硬化層との界面応力の増大を抑制し下地硬化層と酸化珪素層との密着性を確保するため、および熱膨張率の違いによる圧縮応力や引っ張り応力の影響を緩和するため、所定時間にわたって小さい堆積レートで酸化珪素層を堆積させた後で、堆積レートを大きくすることが好ましい。堆積レートを大きくすることで酸化珪素層成膜の生産性を高めることもできる。この場合の大きい堆積レートは、例えば２ｎｍ／ｓｅｃ以上、３ｎｍ／ｓｅｃ以上、４ｎｍ／ｓｅｃ以上、５ｎｍ／ｓｅｃ以上、７ｎｍ／ｓｅｃ以上、又は１０ｎｍ／ｓｅｃ以上であってよい。

【０１４４】

小さい堆積レートから大きい堆積レートへの切り替えは、堆積レートを、２又はそれよりも多くの段階に分けて段階的に、又は連続的に、変化させて行うことが、小さい堆積レートで得られた層と大きい堆積レートで得られた層との間の連続性を維持し、剥離を抑制するために好ましい。

【０１４５】

（プラズマ発生方法）

本発明のＰＥ－ＣＶＤ法において、原料有機珪素化合物の分解縮合反応の励起に用いるプラズマ発生方法としては、例えば、相対する平行平板電極を用いて、平行平板内の空間にプラズマを発生させる容量結合型プラズマ装置による方法、電磁コイルを用いて、コイル内部の空間にプラズマを発生させる誘導結合型プラズマ装置による方法、主に誘導結合型のプラズマガンを用い、プラズマ場により高エネルギーが付与されたガス粒子を噴射圧や電磁場により加速して基板表面に衝突させる装置（この一種である大気圧プラズマ装置も含む）等が挙げられる。

【０１４６】

この中で、プラズマ密度の均一制御や安定性に優れた容量結合型プラズマ装置を用いる方法が好ましい。特に電極内部に水その他の冷媒の配管等による冷却機構を有し、基板を保持固定する電極がヒートシンクの機能を兼ねるようにした装置が好ましく、高分子基板を平行平板電極の一方に面的接触した状態で保持固定する事によって、高エネルギーのプラズマとの接触表面からの熱流入等により、温度上昇する基板の冷却（放熱）を効果的に行う事ができ、好ましい。

【０１４７】

また高分子基板が２次元、３次元の立体形状や曲面形状である場合には、前記ヒートシンク機能を有する電極は、高分子基板と面的密着が図れるように、基板形状に合わせた形状に予め加工されている事が好ましい。また多種の基板形状に適応できるよう、各基板の形状に合わせた多種の形状の金属製アタッチメントを加工、準備しておき、基板形状に応じて、着脱可能とする事も好ましい。

【０１４８】

尚、電極に用いる金属は腐食やプラズマによる劣化侵食を受けにくい素材を選定する事

が好ましく、ステンレス（ＳＵＳ）、アルミニウム等が例示される。

【０１４９】

容量結合型プラズマ装置においては、高周波電極が真空槽（反応容器）外に設置された外部電極方式および高周波電極が真空槽（反応容器）内に設置された内部電極方式のいずれをも使用することができる。

【０１５０】

高周波電力投入には高周波電源が使用されるが、その周波数は、電波法で工業用周波数帯として指定されている周波数であればよく、例えば、１３．５６ＭＨｚ、２７．１２ＭＨｚ、４０．６８ＭＨｚ、８５ＭＨｚ、２．４５ＧＨｚ、５．８ＧＨｚ、２２．１２５ＧＨｚ等が例示されるが、１３．５６ＭＨｚのものが最も汎用的に使用できる。

【０１５１】

高周波電力投入における印加電力（以下、高周波印加電力という）は使用される原料の種類やＰＥ－ＣＶＤ装置の大きさ（基板の大きさ）等によって異なるが、概ね５０～１０００Ｗ程度である。ただし市販されており、汎用的に使用可能な電源は５０００Ｗ以下のものが多く、好ましくは５０００Ｗ以下に投入電力をコントロールする事が好ましい。

【０１５２】

尚、高周波印加電力は連続的に印加される事が好ましいが、必要に応じ、一部、断続パルス状の電力印加を行っても良い。

【０１５３】

真空槽（反応容器）の真空度は、各工程実施前の真空槽（反応容器）の真空排気の到達真空度として、10^{-2}Ｐａ以下である事が好ましく、より好ましくは10^{-3}Ｐａ以下である。またＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成時、もしくはプラズマ処理時の真空度についてはプラズマの安定継続、均一性確保等の観点より、２０Ｐａ以下、より好ましくは１０Ｐａ以下とする事が好ましく、一方、1×10^{-2}Ｐａ以上とする事が一般的に好ましい。

【０１５４】

（成膜原料及び条件）

ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層形成における原料の有機珪素化合物としては、炭素原子を含む有機珪素化合物または、炭素原子と酸素原子または窒素原子を含む有機珪素化合物等が好適であり、より具体的には、オルガノシロキサン、オルガノシラン、または（オルガノ）シラザン等を好ましく用いることができる。

【０１５５】

より具体的には、例えば、テトラメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、テトラメチルシラン、１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，１，３，３－テトラメチルジシラザン、ペンタメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、１，３－ジメトキシテトラメチルジシロキサン、１，３－ジエトキシテトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、１，１，３，３，５，５，－ヘキサメチルトリシロキサン、１，１，１，３，５，５，５－ヘプタメチルトリシロキサン、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，１，１，３，５，７，７，７－オクタメチルテトラシロキサン、１，１，３，３，５，５，７，７－オクタメチルシクロテトラシラザン、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、トリス（トリメチルシロキシ）シラン、デカメチルテトラシロキサン等を使用できる。

【０１５６】

これらの有機珪素化合物は１種類だけで使用することができるが、２種類以上を併用することもできる。また、これらの有機珪素化合物のプラズマ気相空間中での分解、縮合を促進させ、また形成される酸化珪素層の化学組成（例えばＳｉＯｘＣｙＨｚ等で示される）等をコントロールする目的で、酸素、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素等のガス（以下

、これらをキャリアガスという）が好ましく併用される。これら有機珪素化合物とキャリアガスとは、プラズマ重合装置の真空反応容器へ、予め混合して供給されてもよく、また、別々にこの真空反応容器に供給して該真空反応容器中で互いに混合させることもできる。

【０１５７】

キャリアガスとして酸素を用いる場合、有機珪素化合物に対する酸素の割合は、使用される有機珪素化合物の種類および所望とする酸化珪素層の化学組成、膜質等によって異なり、一概に特定し得ないが、有機珪素化合物の蒸気に対して概ね５～５００容量倍程度、より好ましくは１０～１００容量倍の範囲から適宜選択される。

【０１５８】

成膜時のガス流量、高周波印加電力、電極間距離は、基板や電極の面積や真空槽の体積、基板形状等にも拠るので、一概に好適範囲を指定することは難しいが、例えば、平板状形状の基板で、平方メートルサイズの基板面積に換算した場合において、原料の有機珪素化合物とキャリアガスを合わせたガスの総流量は概ね１０００～５０００ｓｃｃｍ前後の範囲、高周波印加電力は２～７ＫＷ前後、より好ましくは３～５ＫＷの範囲、電極間距離は８０～３００ｍｍ前後の範囲で制御する事が好ましい。

【０１５９】

酸化珪素層の成膜時間は大よそ１～３０分の範囲、より好ましくは２～２０分、更に好ましくは３～１０分程度とする事が好ましい。尚、必要に応じて、成膜は時間分割して行う事も可能であり、また隔壁で相互に区切られ、インライン方式等により相互接続可能な複数の真空槽で成膜を分割実施しても良い。

【０１６０】

また酸化珪素層の成膜工程においては、原料の有機珪素化合物、キャリアガスの流量、および／または高周波印加電力や周波数等は、必要に応じ、時間的に変化させる事も好ましく行われる。各流量、高周波印加電力、周波数等は単独で変化させても、同時に変化させても良い。

【０１６１】

図１に、本発明のハードコート層付高分子基板の形成に好適に用いる事のできる容量結合型ＣＶＤ装置に関する一例を示す。なお本図例において、第１電極１０、第２電極２０および被処理基板３０および導入ヘッド４０は、上下方向に並んでいるが、左右方向に並置することも可能である。

【０１６２】

本図例では、真空容器１内に対向して、第１電極（カソード電極）１０および第２電極（アノード電極）２０が配置されている。第１電極１０の表面には、被処理基板である高分子基板３０が配置され、ホルダー１２によって支持される。真空容器１内は、排気口４から真空ポンプ５によって、減圧状態とされ、真空容器１内に外部から反応ガス７を導入ヘッド４０を通じて導入しながら、その反応ガスのプラズマを第１電極（カソード電極）１０と第２電極（アノード電極）２０との間に形成するようにしてある。

【０１６３】

第１電極（カソード電極）１０はマッチングボックス３を介して電源２に接続されている。真空容器１との間は絶縁シール６によって絶縁されている。また、詳細は図示していないが、第１電極（カソード電極）１０内には冷却媒体６Ａが流通され、第１電極１０と高分子基板３０との界面を通じての冷却熱伝達により、高分子基板３０の冷却が図られている。さらに第１電極（カソード電極）１０の、第２電極（アノード電極）２０対向面を除く外周面には、若干の間隔をおいて、シールド部材１４が設けられている。また第２電極（アノード電極）２０はアース接地してある。

【０１６４】

本図例においては、被処理基板の高分子基板３０と第２電極（アノード電極）２０との間に、箱状形状の反応ガス７の導入ヘッド４０が設けられている。導入ヘッド４０は図３に形態の一例を示すように、第１電極（カソード電極）１０と相対する側の壁面に多数の

ガス噴き出し孔４０Ａを有しており、また反応ガス７は導入ヘッド流入口４０Ｂを通じて、導入ヘッド４０内に導入されるようになっている。導入ヘッド４０内に導入された反応ガス７は、噴き出し孔４０Ａから第１電極（カソード電極）１０側、すなわち第１電極（カソード電極）１０表面に保持されている高分子基板３０に向け噴出されるように構成されている。

【０１６５】

導入ヘッド４０は、扁平な箱状である事が好ましいが、その仕様は図示に限定されず、被処理基板の高分子基板３０の形状および寸法により、箱の形状や噴き出し孔４０Ａの形状、サイズ、形成密度、間隔、分布等を自由に調整する事ができる。ただし噴き出し孔４０Ａの多くの場合には直径が大よそ２～７ｍｍの円形である事が好ましく、孔と孔との間隔（ピッチ）は大よそ４～２０ｍｍ前後である事が好ましい。

【０１６６】

さて高分子基板が２次元ないし３次元の立体形状、曲面形状を有している場合、高分子基板と高分子基板が保持固定される電極との間は、できる限り面的密着を確保する事が好ましく、両者の間に空隙が発生しないようにする事が好ましい。これは高分子基板の冷却や、プラズマの均一性、安定性に関わる必要からであり、顕著な空隙が発生すると、高分子基板の著しい温度上昇や、プラズマ空間での異常放電の発生等の問題が顕在化してくる場合が多く、好ましくない。従って、少なくとも高分子基板が保持固定される側の電極の形状は、高分子基板の形状に合わせて、同様の形状で作られる事が好ましい。

【０１６７】

図２は、本発明のハードコート層付高分子基板の形成に好適に用いる事のできる容量結合型ＣＶＤ装置に関する他の一例であり、被処理基板の高分子基板３１が曲面形状を有している場合に好適な装置の仕様例を示すものである。

【０１６８】

本図例では第１電極（カソード電極）１０および第２電極（アノード電極）２０、導入ヘッド４１はそれぞれ、高分子基板３１の曲面形状と同様の曲面形状を有している。このような方法を取った場合、第１電極（カソード電極）１０上の高分子基板３０と、第２電極（アノード電極）２０上の導入ヘッド４１とに挟持されたプラズマ反応空間において、反応ガス７の密度分布や高周波電力（空間電界、空間電流）の分布の均一性を高める上で好ましい。

【０１６９】

〈機能層の積層〉

本発明のハードコート層付高分子基板では、必要に応じ、その片面もしくは両面の表層、導電層、赤外線吸収／反射層に形成されたＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層に更に積層して、汚れ防止層、帯電防止層等の機能層が積層されていても良い。

【０１７０】

汚れ防止層はＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層への指紋や汚れの付着、屋外環境での長期使用に基づく水垢の発生等を抑制する機能を有する層であり、目的に応じて、表面の撥水性、撥油性、親水性、親油性等を長期継続的に高める効果を有する層である。これらの層は好適には数ｎｍ～数１００ｎｍの薄膜で形成される事が好ましく、具体的には、例えばアルキルフッ素基を有する珪素化合物を分解縮合してなる層による撥水および／または撥油層、酸化チタン層、酸化亜鉛層、酸化ニオブ層、酸化セリウム層等による親水および／または親油層等が挙げられる。特に後者の親水および／または親油層に関し、紫外線もしくは可視波長域の光線により励起を受けた際、酸化還元の触媒として働く光触媒機能を有する層とした場合、屋外環境下の太陽光や雨等の複合作用により、最表面に付着した汚れを分解し、洗い落とすセルフクリーニング効果が得られ、好ましい。

【０１７１】

また帯電防止層（電気伝導性を有する層）としては、酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛等を主成分とする金属酸化物による透明導電層（ＩＴＯ、ＩＺＯ等）や、金属、金属酸化物、カーボン系等の導電材料を有機珪素化合物の加水分解縮合物による層等に分散して

なる透明導電層等が挙げられる。

【０１７２】

また導電層としては、前記の透明導電層や、銀、銅等の導電性に優れた金属微粒子を樹脂バインダ中に分散してなる導電ペーストを印刷してなる層、金属薄板もしくは金属箔を機械的に打ち抜いたり、薬液エッチングにより導電パターンとして形成した層等が挙げられ、導電層の通電に基づくヒーティング層（積層体表面に凝結した水蒸気による曇りや霜等の除去）や電波送受信用のアンテナ、もしくは電磁波遮蔽層等として利用する事ができる。

【０１７３】

尚、帯電防止層、導電層については、必ずしも最表面に形成されなくても良く、高分子基板や接着層、下地硬化層等の上に形成され、形成の後、更に接着層および／または下地硬化層および／またはＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層されても構わない。また導電層は、高分子基板の成形時に、インサート成形、インモールド転写等の方法により、高分子基板と一体化成形しても良い。

【０１７４】

〈ハードコート層付高分子基板のアニーリング〉

更に本発明のハードコート層付高分子基板は、必要に応じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層された後、内在する歪の緩和や、積層した各層の架橋硬化を更に進める等の目的で、必要に応じ、熱的なアニーリング処理を施しても良い。アニーリング処理は真空圧力下で行っても、常圧下で行っても良いが、概ね６０～１３０℃の範囲で行う事が好ましい。処理時間は処理温度にも拠るが、大よそ１０分から４８時間程度が好ましい。

【０１７５】

〈ハードコート層付高分子基板の調整方法〉

本発明のハードコート層付高分子基板では、前述の目的用途より、ＡＳＴＭ　Ｄ１０４４の試験規格に準拠した磨耗輪ＣＳ－１０Ｆ、荷重４．９Ｎ、試験回転数１０００回転のテーバー磨耗試験におけるハードコート層積層表面の曇値上昇（△Ｈ）が２％以下となるように、無機ガラスに近い高硬度のハードコート層を形成可能なＰＥ－ＣＶＤ法を用いて、片面もしくは両面の表層に酸化珪素層を形成する。

【０１７６】

〈ハードコート層付高分子基板の曇値（ヘイズ値）〉

本発明のハードコート層付高分子基板の初期（耐摩耗性試験、耐環境性試験等の実施前を意味する）の曇値（ヘイズ値）は、自動車窓等の視認性要求の高い用途に用いる場合には、１．０％以下とする事が好ましく、より好ましくは０．８％以下、更に好ましくは０．６％以下である。ヘイズ値が１．０％を超えると、透視像が不鮮明になって、運転安全上の問題となる場合がある為である（国によっては、自動車窓材の安全規格上、曇値が１．０％以下である事が要求される場合もある）。

【０１７７】

〈ハードコート層付高分子基板の可視光線透過率〉

本発明のハードコート層付高分子基板の可視光線透過率は、自動車窓等の視認性要求の高い用途に用いる場合には、７０．０％以上とする事が好ましい。ここで可視光線透過率はＣ光源もしくはＤ６５光源に対する可視波長域の全光線透過率とし、用途にも拠るが、一般的に、より好ましくは７５％以上、更に好ましくは８０％以上、最も好ましくは８５％以上である。

【０１７８】

尚、本発明のハードコート層付高分子基板は、必要に応じ、着色が為されていても良く、グリーン、グレー、その他、各種の着色が可能である。これら着色は一般に顔料、染料等の適量の混合に拠るが、高分子基板中に混合されても良いし、高分子基板に積層されるコーティング層に混合されても良い。

【０１７９】

〈ハードコート層付高分子基板の促進耐候性〉

本発明のハードコート層付高分子基板は、屋外環境（紫外線、温度変化、湿度変化等）での長期利用への耐性に関し、促進耐候性試験で所定以上の性能を有する事が好ましい。具体的には、例えば、スガ試験機株式会社製スーパーキセノンウェザーメーターＳＸ－７５を用いて、ＵＶ照射強度１８０Ｗ／ｍ^2、ブラックパネル温度６３℃、１２０分中１８分降雨条件下で８０００時間の暴露試験を行った場合に外観や密着性の低下が観られない事であり、より好ましくは１００００時間以上である。

【０１８０】

〈ハードコート層付高分子基板の耐摩耗性〉

無機ガラス同等の耐摩耗性に関しては、例えば、北米の安全規格ＦＭＶＳＳ２０５や欧州の安全規格ＥＣＥ　Ｒ４３等の規格を参考とすれば、運転時の視認性を必要とする部位に使われる窓に対する耐摩耗性要求は、ＡＳＴＭ　Ｄ１０４４規定の１０００回転のテーバー磨耗試験による曇値上昇（△Ｈ）が２％未満ないし２％以下である。

【０１８１】

〈ハードコート層付高分子基板の耐沸水性・密着性〉

ハードコート層付高分子基板を１００℃の沸騰水中に浸せきし、３時間保持の後に沸騰水中より取り出し、付着した水分を取り除いて、２時間室温環境にて放置の後、ＪＩＳＫ５４００に準拠した碁盤目テープ法により密着性試験を行う。碁盤目テープ試験はカッターナイフで１ｍｍ間隔で１０×１０の切れ目の入ったマスを碁盤目状に形成した後、所定の粘着力を有するテープ（例えばニチバン製セロテープ（商標））を貼り付け固着した後に引き剥がす形で行う。碁盤目テープ試験実施直後の密着性結果（層の剥離やウキの状態）を「初期結果」、碁盤目テープ試験実施より７日間経過後の結果を「経時結果」とし、「初期結果」のみならず、「経時結果」も良好である場合のみ、密着性能とその信頼性が良好と判定する。

【０１８２】

（これはＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層には層形成時に生じた内部応力（多くの場合、圧縮力）が残存している場合が多く、この作用によって、経時的に層の剥離が発生する場合が観られる為である。これを踏まえ、本発明のハードコート層付高分子基板では耐環境性の長期信頼性確保の上で、「初期結果」のみならず、「経時結果」も良好である事を要求事項としている。）

【実施例】

【０１８３】

以下では、実施例および比較例を示しながら、本発明の効果を明らかにする。

【０１８４】

尚、本実施例、比較例ではＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が表層の片面のみに積層された例を例示するが、このような酸化珪素層が両面に積層した構成を取る事も問題なく、好ましく実施される。

【０１８５】

［評価方法］

実施例、比較例における各種評価は以下の方法により行った。

【０１８６】

〈ナノインデンテーションによる最大押し込み深さ、押し込み硬度、押し込み弾性率の測定〉

株式会社エリオニクス製超微小押し込み硬さ試験機ＥＮＴ－２１００を用い、頂角６５度（稜間隔１１５度）の三角錐圧子を用い、最大荷重１ｍＮ、荷重ステップ４μＮ、ステップ分割数２５０、負荷時間２０ｓｅｃ、除荷時間２０ｓｅｃ、最大荷重保持時間０．４ｓｅｃの条件で負荷除荷曲線（フォースカーブ）を測定し、ＩＳＯ１４５７７－１　２００２－１０－０１　Ｐａｒｔ１に準拠した計算（装置内蔵ソフトによる計算）により、最大押し込み深さ（ｈｍａｘ）、押し込み硬度（H_{IT}）、押し込み弾性率（E_{IT}）を求めた。尚、測定は測定場所を変えて１０点で行い、平均値を取るものとする。

【０１８７】

尚、三角錘圧子は、その加工バラツキや使用による摩耗等により先端形状が変化して、測定値のバラツキ、不確かさが発生する場合がある為、サンプルの測定前に、確認作業もしくは補正作業のいずれかを行う事が好ましい。

【０１８８】

確認作業は、前記試験条件で市販のシリコンウエハを測定して、最大押し込み深さが５５±３ｎｍの範囲にある事を確認し、本範囲を外れていた場合には三角錐圧子を新品に交換して実施する形で行う（同社試験機ＥＮＴ－１１００を用いて測定の場合は本方法を採る）。

【０１８９】

また補正作業は標準試料としての溶融石英板の測定と前記試験機の内蔵ソフトに拠り行う事ができる（内蔵ソフトの関係上、本方法は同社試験機ＥＮＴ－２１００を用いた測定の場合のみ可能である）。

【０１９０】

〈走査型プローブ顕微鏡のダイナミックフォースモード（ＤＦＭ）による表面粗さ（Ｒａ）および比表面積の測定〉

エスアイアイナノテクノロジー製（現株式会社日立ハイテクサイエンス取り扱い）走査型プローブ顕微鏡ＳＰＩ３８００Ｎを用い、カンチレバーにはＮＴ－μＤＴ社製シリコンカンチレバーＮＳＧ１０（チップ先端曲率半径１０ｎｍ前後）を用い、測定範囲縦横５μｍ×５μｍ、測定ポイント縦横２５６×２５６、走査周波数１ＫＨｚの条件で測定を行い、装置内蔵ソフトによる自動計算にて、表面粗さ（Ｒａ）と表面積率を求めた。尚、測定は測定場所を変えて１０点で行い、平均値を取るものとする。

【０１９１】

ここで表面粗さ（平均面粗さ、Ｒａ）は、基準面から指定面までの高さ（Ｚ座標）の偏差の絶対値を平均した値である。ここで基準面は全測定ポイントのＺ座標の平均値を有する面、指定面は全測定ポイントのＺ座標を繋いでなる面（最近接３点を繋いでできる三角形を単位面とする）である。

【０１９２】

また表面積率は、基準面の面積（Ｚ座標一定のフラットな平面）に対する指定面（測定面）の面積の比率である。

【０１９３】

〈膜厚の測定〉

各層の膜厚は、例えば４５０～６５０ｎｍの波長範囲で測定した透過スペクトルもしくは反射スペクトルに現れる光学干渉パターンと各層の屈折率に基づき、公知の光学干渉法により測定される事が好ましい。ただし、各層の屈折率の相違が少ない場合や層界面の乱れ（凹凸）等に起因して光学干渉パターンが不明瞭となり、測定が困難な場合には、代替として、走査型電子顕微鏡によるハードコート層付高分子基板断面の観察に基づき、測定を行っても良い。いずれの場合にも場所を変えて、５点以上で測定を行い、平均値を取る事とする。尚、各層の屈折率はアッベ屈折率計等により測定を行う。

【０１９４】

〈限界圧縮率の測定〉

以下の要領で酸化珪素層が積層されている面が凹となる押し込み変位を与える３点曲げ試験を行い、下記式（１）で定義される酸化珪素層の限界圧縮率Ｋの値を求める。

Ｋ＝（Ｒ－Ｄ／２）／Ｒ－（０．０００２１５×ｄ）　　…式（１）

【０１９５】

図６、７および９に示した３点曲げ試験の模式図において、Ｄはハードコート層付高分子基板の全体厚み（ｍｍ）、ｄは酸化珪素層の膜厚（μｍ）、Ｇは３点曲げ試験装置における端部２点間距離（ｍｍ）、δＬとＲはそれぞれ、３点曲げ試験中に、中心支点位置にカッターナイフ等により予め引いた切り込み線（剥離開始線）から酸化珪素層が剥離を開始する時の押し込み変位量（ｍｍ）と３点曲げ変形を受けたハードコート層付高分子基板の曲率半径（ｍｍ）を示す。

【０１９６】
試験寸法に関しては、一例として、試験片サイズを短辺２５ｍｍ、長辺１３０ｍｍとし、３点曲げ試験装置の端部２支点間距離を１００ｍｍとする形が好適に挙げられるが、これに限定されるものではない。
【０１９７】
３点曲げ試験を行う前には、図８のような要領で、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層表面に、長辺に対してほぼ中心の位置に、長辺に垂直な方向にカッターナイフ等で切り込み線を形成しておく。
【０１９８】
３点曲げ試験により、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層に圧縮力が外的に付加される（増加する）向きで、かつ前記切り込み線が３点曲げの中心支点（中心線）に一致するよう試験片の位置を調節して、試験片を３点曲げ試験装置にセットする。
【０１９９】
中心支点を固定した状態で、端部２支点に外力を加え、試験片を一定スピードで押し込む事により、試験片の３点曲げ試験を行う。ある一定の押し込み点に達した際（圧縮率が一定値に達した際）、前記切り込み線を剥離の開始線として、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の剥離が開始される。尚、本実施例では、試験片サイズを短辺２５ｍｍ、長辺１３０ｍｍとし、３点曲げ試験装置の端部２点間距離を１００ｍｍ、端部２点への外力印加による押し込みスピードを０．５ｍｍ／秒とした。
【０２００】
前記の剥離開始時の押し込み変位量（δＬ）を基に、式（１）を用いて限界圧縮率Ｋの値を計算で求める。図９に計算方法の説明の為の模式図を示す。
【０２０１】
押し込み荷重の印加後に、曲げ変位前のＡ０点が曲げ変位後にＡ１点に移動するとした場合、中心支点とＡ０の距離はＧ／２であり、中心支点とＡ１の距離はＫ×Ｇ／２と近似でき、図９に示す２つの三角形の相似関係より、Ｇ／２：Ｋ×Ｇ／２＝Ｒ：Ｒ－Ｄ／２となる。これよりＫ＝（Ｒ－Ｄ／２）／Ｒで示される。
【０２０２】
また一方、直角三角形の三平方の定理より、$R^2=(G/2)^2+(R-\delta L)^2$となる。
【０２０３】
尚、式（１）において、（０．００２１５×ｄ）はＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚に係る補正項である。
【０２０４】
押し込み変位量（δＬ）の測定は、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚が同一で、相異なる位置からサンプリングした５枚以上の試験片で行い、その平均値を取るものとする。
【０２０５】
〈外観評価〉
ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を有するハードコート層付高分子基板の表面を、目視にて観察し、クラックの有無、を確認した。
【０２０６】
〈密着性〉
ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を有するハードコート層付高分子基板の表面にカッターナイフで１ｍｍ間隔の１００個の碁盤目を作り、ニチバン製粘着テープ（商品名“セロテープ”）を圧着し、垂直に強く引き剥がす操作を３回繰り返した後、基材上に残った碁盤目の数で評価した。（ＪＩＳ　Ｋ５４００準拠）
【０２０７】
〈全光線透過率および曇値（ヘイズ値）の測定〉
日本電色工業株式会社製のヘイズメーターＮＤＨ２０００を用いて測定した。尚、曇値

（Ｈ）は、Ｈ＝Ｔｄ／Ｔｔ×１００（Ｔｄ：散乱光線透過率、Ｔｔ：全光線透過率）で示される。

【０２０８】

〈耐摩耗性〉

ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を有するハードコート層付高分子基板の表面をＴａｂｅｒ社製ＣＳ－１０Ｆの摩耗輪を用い、試験前にＴａｂｅｒ社製ＳＴ－１１研磨石で２５回転摩耗輪表面を研磨した後に、荷重５００ｇで１０００回転テーバー摩耗試験を行い、テーバー摩耗試験前後の曇値（ヘイズ値）の変化（△Ｈ）を測定して評価した（ＡＳＴＭＤ１０４４準拠）。

【０２０９】

測定は同一仕様の３つの試験片について行い、その平均値を持ってサンプルの性能値とした。尚、試験に用いる摩耗輪は市販のフロートガラス（板ガラス）を前記同様の方法で１０００回転のテーバー摩耗試験を行った場合の曇値の変化（△Ｈ）が０．６～１．０％の範囲にある事を確認の後、実施するものとし、当該範囲を外れる摩耗輪は試験には用いないものとする。

【０２１０】

〈耐沸水性〉

６０ｍｍ×１２０ｍｍのサイズに切断したハードコート層付高分子基板の試験片を１００℃の沸騰水中に浸せきし、３時間保持の後に沸騰水中より取り出し、付着した水分を取り除いて、２時間室温環境にて放置の後、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を有するハードコート層付高分子基板の表面の外観の確認と密着性のテストを行う。

【０２１１】

外観については、層の剥離やクラックの発生、色相、曇度（ヘイズ）の変化等の有無を確認する。

【０２１２】

密着性については、ＪＩＳ　Ｋ５４００に準拠した碁盤目テープ法により試験を行い、カッターナイフで１ｍｍ間隔で１０×１０の切れ目の入ったマスを碁盤目状に形成した後、所定の粘着力を有するテープ（例えばニチバン製セロテープ（商標））を貼り付け固着した後に引き剥がす形で行う。

【０２１３】

尚、試験実施直後（試験片を沸騰水中より取り出し、付着した水分を取り除いて、２時間室温環境にて放置の後）の外観（層の剥離やウキの状態）を「外観」、密着性を「密着」試験実施より７日間経過後の結果を「経時結果」とする。尚経時結果の判定は試験実施直後と変化がないものを良（Ａ）、主に密着性の評価のためカッターナイフで傷をつけた部分を起点にしてハードコート層が一部基板から自然剥離した状態になった場合を不良（Ｄ）とするものとする。本発明のハードコート層付高分子基板では、「外観」、「密着」、「経時結果」が全て良好である事を要求事項とする。尚、試験片のサイズは前記以外でも実施可能である。

【０２１４】

〈耐熱性〉

６０ｍｍ×１２０ｍｍのサイズに切断したハードコート層付高分子基板の試験片を恒温槽にて１１０℃もしくは１３０℃に保持し、１０００時間後のＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を有するハードコート層付高分子基板の表面の外観及び密着性を評価した。

また、耐沸水性と同様に試験実施より７日間経過後の結果を「経時結果」とする。

【０２１５】

〈促進耐候性〉

スガ試験機株式会社製スーパーキセノンウェザーメーターＳＸ－７５を用いて、ＵＶ照射強度１８０Ｗ／ｍ^2、ブラックパネル温度６３℃、１２０分中１８分降雨条件下で２０００、４０００、８０００時間暴露試験し、試験片を取出して、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を有するハードコート層付高分子基板の表面を中性洗剤を染み込ませたスポンジ

で軽く擦り洗浄した後、外観および密着性、試験前後の色差（ΔＥ）を評価した。

【０２１６】

〈下地硬化層の前駆材料液の調製方法〉

＜表面被覆コロイダルシリカ分散液（Ａ‘）調製法＞

水分散型コロイダルシリカ分散液（触媒化成工業株式会社製 カタロイドＳＮ－３０、粒子径約１７ｎｍ、固形分濃度３０重量％）８１．２重量部に酢酸１２重量部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン１２８．８重量部を加えた。この混合液を３０℃で１時間半攪拌後、６０℃で８時間攪拌した反応液を氷水冷却し、これに、硬化触媒として酢酸ナトリウム２重量部を氷水冷却下で混合し、表面被覆コロイダルシリカ分散液（Ａ‘）を得た。

【０２１７】

＜下地硬化層原料（Ａ１）調製法＞

反応容器にメトキシプロパノール１６４重量部を加え８０度まで昇温し、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）４０重量部、ブチルメタクリレート（ＢＭＡ）８重量部、ブチルアクリレート（ＢＡ）３６重量部、アクリル酸（ＡＡ）２４重量部、３－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（ＭＰＴＳ）４重量部、及びｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート（ＴＢＰＥＨ）６重量部を含有する混合物を、前記反応容器中へ４時間で滴下した後、更に同温度で２時間反応させることによって、カルボキシル基と加水分解性シリル基とを有する数平均分子量が１０２００のアクリル重合体有機溶剤溶液（Ａ１“）を得た。Ａ１“中の水酸基、アミノ基、カルボキシル基、およびアルコキシシリル基の組合せ（特定官能基）の含有量は、３．１３ｍｏｌ／ｋｇであった（下記の表１－１参照）。

【０２１８】

更に同温度で前記表面被覆コロイダルシリカ分散液（Ａ‘）２２４部を加えて１時間攪拌し、次いでグリシジルアクリレート５０部、メトキノン０．０７部を加えて１時間攪拌することで重合体有機溶剤溶液（Ａ“）中の加水分解性シリル基と表面被覆コロイダルシリカが結合した下地硬化層原料（Ａ１）を得た。

【０２１９】

＜下地硬化層原料（Ａ２）調製法＞

反応容器にメトキシプロパノール１９８重量部を加え８０度まで昇温し、エチルメタクリレート（ＥＭＡ）６０重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）１６重量部、ブチルアクリレート（ＢＡ）３０重量部、アクリル酸（ＡＡ）２４重量部、３－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（ＭＰＴＳ）４重量部、ＰｎＰ　５４重量部及びｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート（ＴＢＰＥＨ）６重量部を含有する混合物を、前記反応容器中へ４時間で滴下した後、更に同温度で２時間反応させることによって、カルボキシル基と加水分解性シリル基とを有する数平均分子量が１０２００のアクリル重合体有機溶剤溶液（Ａ２“）を得た。Ａ２“中の水酸基、アミノ基、カルボキシル基、およびアルコキシシリル基の組合せ（特定官能基）の含有量は、３．５３ｍｏｌ／ｋｇであった（下記の表１－１参照）。

【０２２０】

更に同温度で前記表面被覆コロイダルシリカ分散液（Ａ‘）２２４部を加えて１時間攪拌し、次いでグリシジルアクリレート５０部、メトキノン０．０７部を加えて１時間攪拌することで重合体有機溶剤溶液（Ａ“）中の加水分解性シリル基と表面被覆コロイダルシリカが結合した下地硬化層原料（Ａ２）を得た。

【０２２１】

【表１】

表１－１

（メタ）アクリル樹脂	モノマー					単位重量当りの特定官能基*の物質当量
	種類	分子量	1分子中の特定官能基*の数	配合量	特定官能基*の物質当量	
A1	MMA	100.1	0	40	0.00	3.13
	BMA	142.2	0	8	0.00	
	BA	128.2	0	36	0.00	
	AA	72.1	1	24	0.33	
	MPTS	228.3	1	4	0.02	
A2	EMA	114.1	0	60	0.00	3.53
	HEMA	130.1	1	16	0.12	
	BA	128.2	0	30	0.00	
	AA	72.1	1	24	0.33	
	MPTS	228.3	1	4	0.02	

特定官能基*：アミノ基、カルボキシル基、およびアルコキシシリル基

【０２２２】

＜下地硬化層用コート剤（Ｉ）の調製＞

ペンタエリスリトールテトラアクリレート（東亜合成（株）製アロニックスＭ－４５０）４０重量部、トリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート（東亜合成（株）製アロニックスＭ－３５０）２０重量部、前記下地硬化層原料（Ａ１）５０重量部、有機溶剤分散型表面修飾コロイダルシリカ（日産化学（株）製ＭＥＫ－ＡＣ－２１４０Ｚ　固形分濃度４０％）５０重量部、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤チヌビン４００（ＢＡＳＦ（株）製）１０重量部、フェニル１－ヒドロキシエチルケトン（ＢＡＳＦ（株）製イルガキュア１８４）１０重量部、メチルエチルケトン２０重量部、メトキシプロパノール１００重量部、イソプロパノール４０重量部を加え、下地硬化層用コート剤（Ｉ）を調製した。下地硬化層用コート剤（Ｉ）の原料組成について、下記の表１

－２にまとめている。
【０２２３】
＜下地硬化層用コート剤（ＩＩ）～（ＶＩＩＩ）の調製＞
下記の表１－２に記載の組成で、下地硬化層用コート剤（Ｉ）と同様の方法で調整した。
【０２２４】
＜下地硬化層用コート剤（ＩＸ）の調製＞
酸化チタンスラリー（住友大阪セメント株式会社製ＰＣＴＲ－２０２０、固形分濃度２０重量％）５６ｇを２－プロパノール８４８ｇで希釈した。該スラリーをビーズミルを用いて分散処理を行った。この分散処理を施したスラリーのレーザー回折法粒度分布測定における累積５０％粒径と累積９０％粒径はそれぞれ４４ｎｍと７５ｎｍであった。
【０２２５】
次に、水分散型コロイダルシリカ分散液（触媒化成工業株式会社製カタロイドＳＮ－３０、粒子径約１７ｎｍ、固形分濃度３０重量％）１００重量部に濃塩酸（１２Ｍ）０．１重量部を加えよく攪拌した。この分散液を１０℃まで冷却し、その中にメチルトリメトキシシラン１６１重量部を滴下した。メチルトリメトキシシラン添加直後から反応熱で反応液の温度は上昇を開始し、メチルトリメトキシシラン添加開始から数分後に６０℃まで昇温した。６０℃に到達後、氷水浴で冷却しながら徐々に反応液温度を低下させた。反応液の温度が３５℃になった段階でこの温度を維持するようにして５時間攪拌し、これに、硬化触媒としてコリンの４５重量％メタノール溶液０．８重量部、ｐＨ調整剤として酢酸５重量部を混合した後、均一に攪拌して、有機珪素化合物の加水分解縮合物の溶液を調整した。
【０２２６】
前記分散処理を施した酸化チタンスラリー１８１重量部に、有機珪素化合物の部分縮合物の溶液２６７重量部を、滴下法により、ゆっくりと混合し、十分に撹拌して、有機珪素化合物の加水分解縮合物を主成分として含む下地硬化層用コート剤（ＩＸ）を得た。
【０２２７】
〈接着層コート剤の調製方法〉
還流冷却器および撹拌装置を備え、窒素置換したフラスコ中にエチルメタクリレート（以下ＥＭＡと記す）７９．９重量部、シクロヘキシルメタクリレート（以下ＣＨＭＡと記す）３３．６重量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（以下ＨＥＭＡと記す）１３．０重量部、メチルイソブチルケトン１２６．６重量部（以下ＭＩＢＫと記す）および２－ブタノール（以下２－ＢｕＯＨと記す）６３．３重量部を添加混合した。混合物に窒素ガスを１５分間通気して脱酸素した後、窒素ガス気流下にて７０℃に昇温し、アゾビスイソブチロニトリル（以下ＡＩＢＮと記す）０．３３重量部を加え、窒素ガス気流中、７０℃で５時間攪拌下に反応させた。さらにＡＩＢＮ０．０８重量部を加えて８０℃に昇温し３時間反応させ、不揮発分濃度が３９．６重量％のアクリル共重合体溶液を得た。アクリル共重合体の重量平均分子量はＧＰＣの測定（カラム；Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣＡ－８０４、溶離液；クロロホルム）からポリスチレン換算で１２５，０００であった。
【０２２８】
続いて、前記アクリル共重合体溶液１００重量部に、ＭＩＢＫ４３．２重量部、２－ＢｕＯＨ２１．６重量部、１－メトキシ－２－プロパノール８３．５重量部を加えて混合し、チヌビン４００（チバ・スペシャルティー・ケミカルズ株式会社製トリアジン系紫外線吸収剤）５．３重量部、更にアクリル樹脂溶液中のアクリル共重合体のヒドロキシ基１当量に対してイソシアネート基が１．０当量になるようにＶＥＳＴＡＮＡＴ　Ｂ１３５８／１００（デグサ・ジャパン株式会社製ポリイソシアネート化合物前駆体）１０．６重量部を添加し、さらにジメチルジネオデカノエート錫（ＤＭＤＮＴ）０．０１５重量部を加えて２５℃で１時間攪拌し、アクリル共重合樹脂を主成分とする接着層コート剤を調整した。
【０２２９】

【表２】

表１－２

コート剤	多官能アクリレート		有機-無機ハイブリッド型 側鎖アクリル基(メタ)アクリル樹脂		表面修飾 コロイダルシリカ	紫外線吸収剤
	M450 4官能アクリレート (重量部)	M350 3官能アクリレート (重量部)	A1 固形分濃度：40% 無機酸化物 微粒子比率：44% (重量部)	A2 固形分濃度：40% 無機酸化物 微粒子比率：33% (重量部)	MEK-AC-2140Z 固形分 濃度：40% (重量部)	チヌビン400 (重量部)
(I)	40	20	50	-	50	10
(II)	50	10	-	50	50	10
(III)	40	20	50	-	50	-
(IV)	-	12	20	-	200	-
(V)	60	20	30	-	20	-
(VI)	40	30	-	-	75	-
(VII)	60	40	-	-	-	-
(VIII)	-	4	20	-	220	-
(IX)	明細書本文参照					

【０２３０】

［ハードコート層付高分子基板の作成］

〈実施例１〉

ポリカーボネート樹脂（帝人株式会社パンライトＬ１２５０Ｚ）を射出プレス成形装置投入し、４mm厚み、６００mm四方の透明なポリカーボネート樹脂板を得た。

【０２３１】
本ポリカーボネート樹脂板を基板として、その両面に、前記下地硬化層コート剤（Ｉ）をディップコーティングし、風乾の後、両面から高圧水銀ランプで１０００ｍＪ/ｃｍ２の紫外線を照射し、膜厚約８μｍの下地硬化層をポリカーボネート基板の両面に形成した。

【０２３２】
下地硬化層が両面に形成された６０×６０ｃｍのサイズのポリカーボネート樹脂基板を、図１に示す容量結合型のＰＥ－ＣＶＤ装置の平行平板電極の高周波電力印加側の電極面に隙間なく密着させた状態でセットし（図中３０）、１時間真空排気した。到達真空圧力は０．０３Ｐａであった。

【０２３３】
次にマスフローコントローラーの付いた配管を通して、系内にアルゴンガス（純度９９．９％以上）を１２００ｓｃｃｍにて導入し、１３．５６ＭＨｚ、１．０ＫＷの高周波電力を内部に冷却配管を有した平行平板電極間に印加して、平行平板電極間の空間にプラズマを発生させた。この状態で高周波電力を計２００秒間印加して、下地硬化層の片面にプラズマ処理を施した。

【０２３４】
前記プラズマ処理後、アルゴンガスの導入を停止し、引き続いて、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成工程を行った。

【０２３５】
具体的には、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン（純度９９．９９％以上。以下、Ｄ４Ｈと記す）１０ｓｃｃｍと、酸素（純度９９．９％以上）３００ｓｃｃｍを、マスフローコントローラーの付いた別々の配管を通して系内に導入し、１３．５６ＭＨｚ、１．５ＫＷの高周波電力をマッチングボックスを介して、平行平板電極間に印加し、平行平板電極間の空間にプラズマを発生させた。

【０２３６】
Ｄ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を１３５０ｓｃｃｍに連続的に（「連続的に」とは時間一定割合でとの意味である）増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。

【０２３７】
ここでＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成開始から開始３０秒後までの平均堆積レートは０．８ｎｍ／ｓｅｃであった。

【０２３８】
Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量１３５０ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計７２０秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで１３５０ｓｃｃｍで固定した。Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量１３５０ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を印加した７２０秒間の平均堆積レートは９．５ｎｍ／ｓｅｃであった。

【０２３９】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。

【０２４０】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約６．６μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は約１１０℃であった。

【０２４１】
本ハードコート層付高分子基板の性能評価結果及びその各層の物性を、表２－１に示す

。以下の実施例、参考例及び比較例についても、実施例１と同様に、それぞれの例で得られたハードコート層付高分子基板の性能評価結果およびその各層の物性を、表２－２～３１に示す。尚、表中の下地硬化層の物性値は、同層にプラズマ処理を施した後、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層形成される直前の段階の物性値である。

【０２４２】

〈実施例２〉

実施例１において、下地硬化層コート剤（Ｉ）の代わりに、下地硬化層コート剤（ＩＩ）を用いた以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２４３】

〈実施例３〉

実施例１において、下地硬化層コート剤（Ｉ）の代わりに、下地硬化層コート剤（ＩＩＩ）を用いた以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２４４】

〈実施例４〉

実施例１において、下地硬化層コート剤（Ｉ）の代わりに、下地硬化層コート剤（ＩＶ）を用いた以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２４５】

〈実施例５〉

実施例４において、プラズマ処理の処理時間を４００秒間とした以外は、実施例４と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２４６】

〈実施例６〉

実施例１において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を以下要領で形成した以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２４７】

すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を１７００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。

【０２４８】

Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量１７００ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計８４０秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで１７００ｓｃｃｍで固定した。

【０２４９】

こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。

【０２５０】

尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約８．３μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は約１１５℃であった。

【０２５１】

〈実施例７〉

実施例１において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を以下要領で形成した以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２５２】

すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を７０ｓｃｃｍに、酸素流量を１５００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。

【０２５３】

Ｄ４Ｈ流量７０ｓｃｃｍ、酸素流量１５００ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計８００秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで１５００ｓｃｃｍで固定した。

【０２５４】

こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。

【０２５５】

尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約５．５μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は約１１５℃であった。

【０２５６】

〈実施例８〉

実施例１において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を以下要領で形成した以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２５７】

すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を１７００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。

【０２５８】

Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量１７００ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計５００秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま６０秒間でＤ４Ｈ流量を７０ｓｃｃｍに、酸素流量を１２５０ｓｃｃｍに連続的に低下させた。

【０２５９】

Ｄ４Ｈ流量７０ｓｃｃｍ、酸素流量１２５０ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を１６０秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで１２５０ｓｃｃｍで固定した。

【０２６０】

こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。

【０２６１】

尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約６．３μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は約１１０℃であった。

【０２６２】

〈実施例９〉

実施例８において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を以下要領で形成した以外は、実施例８と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２６３】

すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を１７００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．１ＫＷに連続的に低下させた。

【０２６４】

Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量１７００ｓｃｃｍにて１．１ＫＷの高周波電力を計４５０秒間印加した後、１．１ＫＷの高周波電力を保ったまま６０秒間でＤ４Ｈ流量を７０ｓｃｃｍに、酸素流量を１２５０ｓｃｃｍに連続的に低下させた。

【０２６５】

Ｄ４Ｈ流量７０ｓｃｃｍ、酸素流量１２５０ｓｃｃｍにて１．１ＫＷの高周波電力を１６０秒間印加した後、１．１ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで１２５０ｓｃｃｍで固定した。

【０２６６】

こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。

【０２６７】

尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約６．２μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は約１１５℃であった。

【０２６８】

〈実施例１０〉

実施例８において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を以下要領で形成した以外は、実施例８と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２６９】

すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を１７００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は０．８ＫＷに連続的に低下させた。

【０２７０】

Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量１７００ｓｃｃｍにて０．８ＫＷの高周波電力を計５００秒間印加した後、０．８ＫＷの高周波電力を保ったまま６０秒間でＤ４Ｈ流量を７０ｓｃｃｍに、酸素流量を１２５０ｓｃｃｍに連続的に低下させた。

【０２７１】

Ｄ４Ｈ流量７０ｓｃｃｍ、酸素流量１２５０ｓｃｃｍにて０．８ＫＷの高周波電力を１６０秒間印加した後、０．８ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで１２５０ｓｃｃｍで固定した。

【０２７２】

こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。

【０２７３】

尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約６．５μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は約１００℃であった。

【０２７４】

〈実施例１１〉

実施例８において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を以下要領で形成した以外は、実施例８と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２７５】

すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を１７００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．１ＫＷに連続的に低下させた。

【０２７６】

Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量１７００ｓｃｃｍにて１．１ＫＷの高周波電力を計２９０秒間印加した後、１．１ＫＷの高周波電力を保ったまま６０秒間でＤ４Ｈ流量を７０ｓｃｃｍに、酸素流量を１２５０ｓｃｃｍに連続的に低下させた。

【０２７７】

Ｄ４Ｈ流量７０ｓｃｃｍ、酸素流量１２５０ｓｃｃｍにて１．１ＫＷの高周波電力を１６０秒間印加した後、１．１ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで１２５０ｓｃｃｍで固定した。

【０２７８】

こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。

【０２７９】

尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約４．３μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は約１０５℃であった。

【０２８０】

〈実施例１２〉

実施例１において、下地硬化層コート剤（Ｉ）の代わりに、下地硬化層コート剤（Ｖ）を用いた以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２８１】

〈実施例１３〉

実施例１において、下地硬化層コート剤（Ｉ）の代わりに、下地硬化層コート剤（ＶＩ）を用いた以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２８２】

〈実施例１４〉

実施例１において、基材樹脂にポリカーボネート樹脂（商品名：帝人株式会社パンライトＬ１２５０Ｚ）とアクリル樹脂（商品名：三菱レイヨン製アクリペットＶＨ００１、ＰＭＭＡ中紫外線吸収剤（ＬＡ－３１）１ｗｔ％添加）の共押シート（ポリカーボネート樹脂層厚み３．８ｍｍ、アクリル樹脂層厚み０．２ｍｍ）を用いた以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２８３】

〈参考例１〉

実施例４において、プラズマ処理時の処理時間を２０００秒間とした以外は、実施例４と同様にして、ハードコート層付高分子基板を作成した。

【０２８４】

しかしながら、本ハードコート層付高分子基板ではプラズマ処理中に基板表面温度が１５０℃を超え、熱変形による大きな形状歪みが観られ、外観が不良となった為、不良結果と判定し、ハードコート層付高分子基板の性能評価を実施しなかった。

【０２８５】

〈比較例１〉

実施例１において、下地硬化層コート剤（Ｉ）の代わりに、下地硬化層コート剤（ＶＩＩ）を用いた以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成しようとした。

【０２８６】

しかしながら、本ハードコート層付高分子基板ではプラズマ処理中に下地硬化層が分解・劣化して表面粗さが２０ｎｍを超え、その後の酸化珪素層形成で外観が白濁し、酸化珪素層が自然剥離していた為、不良結果と判定し、ハードコート層付高分子基板の性能評価を実施しなかった。

【０２８７】

〈比較例２〉

実施例１において、下地硬化層コート剤（Ｉ）の代わりに、下地硬化層コート剤（ＶＩＩＩ）を用いた以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。

【０２８８】
〈比較例３〉
実施例１において、プラズマ処理を施さず、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成を行った以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を作成した。
【０２８９】
〈比較例４〉
実施例１において、プラズマ処理を高周波投入電力０．１ＫＷで、処理時間を１００秒間とした以外は、実施例４と同様にして、ハードコート層付高分子基板を作成した。
【０２９０】
〈比較例５〉
実施例１において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成を以下の要領で行った以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を作成した。
【０２９１】
すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を４７ｓｃｃｍに、酸素流量を６７０ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。
【０２９２】
Ｄ４Ｈ流量４７ｓｃｃｍ、酸素流量６７０ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計１４００秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで６７０ｓｃｃｍで固定した。
【０２９３】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。
【０２９４】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約５．９μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は約１２５℃であった。
【０２９５】
〈比較例６〉
実施例１において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成を以下の要領で行った以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を作成した。
【０２９６】
すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を４７ｓｃｃｍに、酸素流量を１３３０ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。
【０２９７】
Ｄ４Ｈ流量４７ｓｃｃｍ、酸素流量１３３０ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計１２５０秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで１３３０ｓｃｃｍで固定した。
【０２９８】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。
【０２９９】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約５．９μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は１２０℃であった。

【０３００】
〈比較例７〉
実施例１において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成を以下の要領で行った以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を作成した。
【０３０１】
すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を４７ｓｃｃｍに、酸素流量を２０００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。
【０３０２】
Ｄ４Ｈ流量４７ｓｃｃｍ、酸素流量２０００ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計１２００秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで２０００ｓｃｃｍで固定した。
【０３０３】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。
【０３０４】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約５．９μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は１１０℃であった。
【０３０５】
〈比較例８〉
実施例１において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成を以下の要領で行った以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を作成した。
【０３０６】
すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を７０ｓｃｃｍに、酸素流量を９００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。
【０３０７】
Ｄ４Ｈ流量７０ｓｃｃｍ、酸素流量９００ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計１０５０秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで９００ｓｃｃｍで固定した。
【０３０８】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。
【０３０９】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約６．３μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は約１２５℃であった。
【０３１０】
〈比較例９〉
実施例１において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成を以下の要領で行った以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を作成した。
【０３１１】
すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を７０ｓｃｃｍに、酸素流量を３０００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。

【０３１２】
Ｄ４Ｈ流量７０ｓｃｃｍ、酸素流量３０００ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計８００秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで３０００ｓｃｃｍで固定した。
【０３１３】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。
【０３１４】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約６．１μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は９５℃であった。
【０３１５】
〈比較例１０〉
実施例１において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成を以下の要領で行った以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を作成した。
【０３１６】
すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を２７００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。
【０３１７】
Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量２７００ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計５５０秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで２７００ｓｃｃｍで固定した。
【０３１８】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。
【０３１９】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約５．８μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は１００℃であった。
【０３２０】
〈比較例１１〉
実施例８において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を以下要領で形成した以外は、実施例８と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。
【０３２１】
すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を１７００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は０．６ＫＷに連続的に低下させた。
【０３２２】
Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量１７００ｓｃｃｍにて０．６ＫＷの高周波電力を計５００秒間印加した後、０．６ＫＷの高周波電力を保ったまま６０秒間でＤ４Ｈ流量を７０ｓｃｃｍに、酸素流量を１２５０ｓｃｃｍに連続的に低下させた。
【０３２３】
Ｄ４Ｈ流量７０ｓｃｃｍ、酸素流量１２５０ｓｃｃｍにて０．６ＫＷの高周波電力を１６０秒間印加した後、０．６ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については

高周波電力印加停止まで１２５０ｓｃｃｍで固定した。
【０３２４】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。
【０３２５】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約６．５μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は９５℃であった。
【０３２６】
〈比較例１２〉
実施例８において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を以下要領で形成した以外は、実施例８と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。
【０３２７】
すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を１７００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．３ＫＷに連続的に低下させた。
【０３２８】
Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量１７００ｓｃｃｍにて１．３ＫＷの高周波電力を計５００秒間印加した後、１．３ＫＷの高周波電力を保ったまま６０秒間でＤ４Ｈ流量を７０ｓｃｃｍに、酸素流量を１２５０ｓｃｃｍに連続的に低下させた。
【０３２９】
Ｄ４Ｈ流量７０ｓｃｃｍ、酸素流量１２５０ｓｃｃｍにて１．３ＫＷの高周波電力を１６０秒間印加した後、１．３ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで１２５０ｓｃｃｍで固定した。
【０３３０】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。
【０３３１】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約６．３μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は１３５℃であった。
【０３３２】
〈比較例１３〉
実施例８において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を以下要領で形成した以外は、実施例８と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。
【０３３３】
すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を１７００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。
【０３３４】
Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量１７００ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計１１０秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま６０秒間でＤ４Ｈ流量を７０ｓｃｃｍに、酸素流量を１２５０ｓｃｃｍに連続的に低下させた。
【０３３５】
Ｄ４Ｈ流量７０ｓｃｃｍ、酸素流量１２５０ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を１６０秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については

高周波電力印加停止まで１２５０ｓｃｃｍで固定した。
【０３３６】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。
【０３３７】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約２．８μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は約９０℃であった。
【０３３８】
〈比較例１４〉
実施例８において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を以下要領で形成した以外は、実施例８と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。
【０３３９】
すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を１７００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。
【０３４０】
Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量１７００ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計９００秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま６０秒間でＤ４Ｈ流量を７０ｓｃｃｍに、酸素流量を１２５０ｓｃｃｍに連続的に低下させた。
【０３４１】
Ｄ４Ｈ流量７０ｓｃｃｍ、酸素流量１２５０ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を１６０秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで１２５０ｓｃｃｍで固定した。
【０３４２】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。
【０３４３】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約９．２μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は約１４０℃であった。
【０３４４】
〈比較例１５〉
実施例１において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を以下要領で形成した以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を形成した。
【０３４５】
すなわちＤ４Ｈ流量２０ｓｃｃｍ、酸素流量６００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を３０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を１７００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。
【０３４６】
ここでＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成開始から開始３０秒後までの平均堆積レートは１．７ｎｍ／ｓｅｃであった。
【０３４７】
Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量１３５０ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計７２０秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで１３５０ｓｃｃｍで固定した。

【０３４８】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。
【０３４９】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約６．６μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は約１１０℃であった。
【０３５０】
〈比較例１６〉
実施例１において、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成を以下の要領で行った以外は、実施例１と同様にして、ハードコート層付高分子基板を作成した。
【０３５１】
すなわちＤ４Ｈ流量１０ｓｃｃｍ、酸素流量３００ｓｃｃｍにて１．５ＫＷの高周波電力を６０秒間印加した後、そのまま４０秒間でＤ４Ｈ流量を９５ｓｃｃｍに、酸素流量を２７００ｓｃｃｍに連続的に増加させ、高周波電力は１．０ＫＷに連続的に低下させた。
【０３５２】
Ｄ４Ｈ流量９５ｓｃｃｍ、酸素流量２７００ｓｃｃｍにて１．０ＫＷの高周波電力を計３７０秒間印加した後、１．０ＫＷの高周波電力を保ったまま３０秒間でＤ４Ｈ流量を０ｓｃｃｍに連続的に低下させた後、高周波電力の印加を停止した。尚、酸素流量については高周波電力印加停止まで２７００ｓｃｃｍで固定した。
【０３５３】
こうしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成が完了した基板を、平行平板電極上で５分間冷却し、装置内を大気圧に戻した上で装置外に取り出し、目的とするハードコート層付高分子基板を得た。
【０３５４】
尚、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は約４．１μｍであった。またプラズマ処理工程とＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の積層工程を通じ、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層が積層される側の基板表面の最高温度は９０℃であった。
【０３５５】
〈比較例１７〉
ポリカーボネート樹脂（帝人株式会社パンライトＬ１２５０Ｚ）を射出プレス成形装置に投入し、４ｍｍ厚み、５５０ｍｍ四方の透明なポリカーボネート樹脂板を得た。
【０３５６】
本ポリカーボネート樹脂板を基板として、その両面に、前記接着層の前駆材料液をディップコーティングし、風乾の後、１２０℃で１時間熱硬化を行い、膜厚約８μｍの接着層をポリカーボネート基板の両面に形成した。
【０３５７】
更に続いて、前記下地硬化層の前駆材料組成物（ＩＸ）をディップコーティングし、風乾の後、１２０℃で１時間熱硬化を行い、膜厚約４μｍの下地硬化層を両面に積層形成した。
【０３５８】
以下プラズマ処理の処理時間を６００秒とした以外は実施例１と同様にしてＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層を形成しハードコート層付高分子基板を得た。
【０３５９】
〈比較例１８〉
特許文献４の実施例１でのようにしてハードコート層付高分子基板を得た。
【０３６０】
すなわち、ポリカーボネート樹脂板に、活性エネルギー線硬化型プライマー組成物を乾燥膜厚が８μｍとなるようエアスプレー塗装した。続いて、８０℃で１０分間プレヒート

した後、高圧水銀ランプを用い２，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の照射量で活性エネルギー線を照射して硬化塗膜層を作製した。

【０３６１】

次いでその上に、無機物質層を膜厚が５μｍとなるようプラズマＣＶＤ装置を用いて積層させて、ハードコート層付高分子基板を得た。

【０３６２】

〈比較例１９〉

特許文献５の実施例１でのようにしてハードコート層付高分子基板を得た。

【０３６３】

すなわち、最初に基材フィルムである、厚みが１８８μｍのＰＭＭＡフィルム（商品名「ＲＴ０５０」株式会社クラレ製）の表面に第１ハードコート層としてＵＶ硬化樹脂（商品名「ＵＶＨＣ７８００」モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製）を、厚みが１５μｍとなるように、グラビア印刷法により積層し、積層したら、６０℃の雰囲気下で１分間乾燥させた後、ＵＶを照射してこれを硬化させた。

【０３６４】

その表面にアンカーコート層として、有機無機ハイブリッド樹脂（製品名「ＮＨ－１０００Ｇ」日本曹達株式会社製）をバーコード法により積層させた。この際、原料樹脂にフィラー（商品名「ＮＨ－９１００Ｓ」日本曹達株式会社製）を混合させた。

【０３６５】

そして第２ハードコート層として、ＨＭＤＳＯ（Ｈｅｘａｍｅｔｈｙｌｄｉｓｉｌｏｚａｎｅ）(信越化学工業株式会社製）を材料としたプラズマ蒸着層を積層して、ハードコート層付高分子基板を得た。

【０３６６】

ここで、アンカーコート層の膜厚を７．０μｍとし、フィラーの添加量を２．５％とし、かつ第２ハードコート層の厚みを１５０ｎｍとした。

【０３６７】

〈比較例２０〉

特許文献６の実施例１でのようにしてハードコート層付高分子基板を得た。

【０３６８】

すなわち、複合コーティング組成物を、表面清浄化したレキサン（Ｌｅｘａｎ）ポリカーボネート板（１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×４ｍｍ厚）に硬化塗膜として約９～１４μｍになるようにフローコートし、１２０℃にて６０分加熱硬化させ、中間層を得た。

【０３６９】

更に該塗膜上に、プラズマ重合によりケイ素、酸素、炭素及び水素原子からなる被膜を最表層として積層、積層体を得た。具体的には、まずプラズマ重合の前に、複合コーティング組成物の硬化被膜が形成された基材はイソプロピルアルコール及び脱イオン水を用い、リントを含んでいない布により手によって清浄にした。次いで、真空チャンバー内において、連続的な両サイド膨張熱プラズマプロセスによりプラズマ重合を行った。２つのプラズマコーティング位置は、超音速でアルゴンプラズマジェットを創成する膨張熱プラズマ源列よりなる。プラズマジェットはプラズマコーティング位置で膨張し、チャンバー内に直接注入された有機ケイ素試薬と酸化剤と反応した。この有機ケイ素試薬はオクタメチルシクロテトラシロキサン（Ｇｅｌｅｓｔ社製）であり、酸化剤は工業用グレードの酸素９９％（Ａｉｒｇａｓ社製）であった。基材は連続的にチャンバーを通って移送され、コーティング位置に入る前に約４０～７０℃に加熱された。

【０３７０】

【表３】

表2-1：実施例1

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー(sccm)	10	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒1350	1350	-	-	1350
時間(秒)	60	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	0.8	0.974	145	3.6	2.2	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	89.1	0.5	A(0.5)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.4	A	A(100)	0.9

【０３７１】

【表４】

表2-2: 実施例2

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(II)	8	1000	200	1.5	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500 ⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	10	10 ⇒95	95	-	-	95 ⇒0
酸素（sccm）	300	300 ⇒1350	1350	-	-	1350
時間（秒）	60	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	0.8	0.975	147	3.4	2.4	0.28	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	89.1	0.5	A(0.7)	A	A(100)	A	A

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.4	A	A(100)	1.1

【０３７２】

【表５】

表2-3: 実施例3

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(III)	8	1000	200	1.3	25

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー(sccm)	10	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒1350	1350	-	-	1350
時間(秒)	60	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	0.8	0.973	144	3.6	2.0	0.26	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	89.2	0.4	A(0.5)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.5	A	A(100)	1.4	A	A(100)	3.6

【０３７３】

【表６】

表2-4: 実施例4

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(IV)	8	1000	200	1.1	35

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー(sccm)	10	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒1350	1350	-	-	1350
時間(秒)	60	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	0.8	0.973	145	3.5	2.1	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	88.8	0.6	A(0.5)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性(SX0M180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.4	A	A(100)	1.2	A	D(0)	2.8

【０３７４】

【表７】

表2-5: 実施例5

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(IV)	8	1000	400	3.8	20

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー(sccm)	10	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒1350	1350	-	-	1350
時間(秒)	60	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	0.8	0.974	145	3.6	2.1	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	88.8	0.7	A(0.6)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.4	D	D(0)	1.2	-	-	-

【０３７５】

【表８】

表2-6: 実施例6

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500 ⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	10	10 ⇒95	95	-	-	95 ⇒0
酸素（sccm）	300	300 ⇒1700	1700	-	-	1700
時間（秒）	60	40	900	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
8.3	0.8	0.974	149	3.1	3.0	0.29	0.014

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	89.0	0.6	A(0.5)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.4	A	A(100)	1.1

【０３７６】

【表９】

表2-7: 実施例7

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500 ⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	10	10 ⇒70	70	-	-	70 ⇒0
酸素（sccm）	300	300 ⇒1500	1500	-	-	1500
時間（秒）	60	40	600	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
5.5	0.8	0.975	142	4.1	2.3	0.24	0.011

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	89.0	0.5	A(0.4)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.4	A	A(100)	0.8

【０３７７】

【表１０】

表2-8: 実施例8

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1000	1000	1000	1000	1000
モノマー(sccm)	10	10⇒95	95	95⇒70	70	70⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒1700	1700	1700⇒1250	1250	1250
時間(秒)	60	40	500	60	160	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
6.3	0.8	0.971	137	4.8	2.1	0.23	0.006

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	89.1	0.6	A(0.3)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.4	A	A(100)	0.9

【０３７８】

【表１１】

表2-9：実施例9

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1100	1100	1100	1100	1100
モノマー(sccm)	10	10⇒95	95	95⇒70	70	70⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒1700	1700	1700⇒1250	1250	1250
時間(秒)	60	40	450	60	160	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
6.2	0.8	0.973	135	5.0	2.1	0.22	0.004

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	88.8	0.6	A(1.3)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.4	A	A(100)	0.9

【０３７９】

【表１２】

表2-10: 実施例10

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒800	800	800	800	800
モノマー(sccm)	10	10⇒95	95	95⇒70	70	70⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒1700	1700	1700⇒1250	1250	1250
時間(秒)	60	40	500	60	160	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
6.5	0.8	0.970	146	4.1	2.4	0.26	0.012

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	89.1	0.5	A(0.7)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.4	A	A(100)	0.9

【０３８０】

【表１３】

表2-11：実施例11

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500⇒1100	1100	1100	1100	1100
モノマー（sccm）	10	10⇒95	95	95⇒70	70	95⇒0
酸素（sccm）	300	300⇒1700	1700	1700⇒1250	1250	1250
時間（秒）	60	40	290	60	160	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
4.3	0.8	0.973	134	5.1	1.9	0.22	0.004

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	89.0	0.5	A(1.1)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性（SX0M180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.4	A	A(100)	1.2

【０３８１】

【表１４】

表2-12: 実施例12

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(V)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー(sccm)	10	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒1350	1350	-	-	1350
時間(秒)	60	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	0.8	0.974	145	3.6	2.2	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	89.0	0.8	A(1.8)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.6	C	D(0)	1.8	-	-	-

【０３８２】

【表１５】

表2-13: 実施例13

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(VI)	8	1000	200	2.6	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500 ⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	10	10 ⇒95	95	-	-	95 ⇒0
酸素（sccm）	300	300 ⇒1350	1350	-	-	1350
時間（秒）	60	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	0.8	0.974	145	3.6	2.2	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	89.0	0.5	A(0.7)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.5	A	D(0)	1.1	-	-	-

【０３８３】

【表１６】

表2-13a：実施例14

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー(sccm)	10	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒1350	1350	-	-	1350
時間(秒)	60	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	0.8	0.974	145	3.6	2.2	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	89.1	0.5	A(0.5)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.3

【０３８４】

【表１７】

表2-14: 参考例1

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(IV)	8	1000	2000	-	-

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500 ⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	10	10 ⇒95	95	-	-	95 ⇒0
酸素（sccm）	300	300 ⇒1350	1350	-	-	1350
時間（秒）	60	40	720	-	-	30

CVD層						
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
（外観不良のため評価せず）							

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
（外観不良のため評価せず）				

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
（外観不良のため評価せず）								

耐候性（SX0M180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
（外観不良のため評価せず）								

【０３８５】

【表１８】

表2-15: 比較例1

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(VII)	8	1000		200	78.5

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー(sccm)	10	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒1350	1350	-	-	1350
時間(秒)	60	40	720	-	-	30

CVD層						
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
(基板白濁および酸化珪素層自然剥離のため評価せず)							

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
(基板白濁および酸化珪素層自然剥離のため評価せず)				

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
(基板白濁および酸化珪素層自然剥離のため評価せず)								

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
(基板白濁および酸化珪素層自然剥離のため評価せず)								

【０３８６】

【表１９】

表2-16: 比較例2

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(VIII)	8	1000		200	1.1

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500 ⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	10	10 ⇒95	95	-	-	95 ⇒0
酸素（sccm）	300	300 ⇒1350	1350	-	-	1350
時間（秒）	60	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	0.8	0.986	143	3.8	2.2	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転 ⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	D(0)	89.3	0.4	A(0.8)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
C	D(0)	-	-	-	-	-	-	-

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
-	-	-	-	-	-	-	-	-

【０３８７】

【表２０】

表2-17：比較例3

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(I)	8	処理なし		0.5	80

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー(sccm)	10	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒1350	1350	-	-	1350
時間(秒)	60	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	0.8	0.979	146	3.4	2.2	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	D(70)	89.1	0.4	A(0.8)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	D(0)	-	A	D(70)	-	A	D(70)	-

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
C	D(0)	0.1	-	-	-	-	-	-

【０３８８】

【表２１】

表2-18：比較例4

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	100	100	0.8	55

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	10	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素（sccm）	300	300⇒1350	1350	-	-	1350
時間（秒）	60	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	0.8	0.977	144	3.6	2.2	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	89.3	0.5	A(0.5)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	D(20)	D	A	A(100)	D	A	A(100)	D

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	D(0)	0.1	-	-	-	-	-	-

【０３８９】

【表２２】

表2-19：比較例5

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー(sccm)	10	10⇒47	47	-	-	47⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒670	670	-	-	670
時間(秒)	60	40	1400	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
5.9	0.8	0.982	120	5.7	2.2	0.20	0.000

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	88.9	0.7	A(0.7)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	D(0)	-	A	A(100)	D	A	A(100)	D

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	D(0)	0.6	-	-	-

【０３９０】

【表２３】

表2-20：比較例6

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	10	10⇒47	47	-	-	47⇒0
酸素（sccm）	300	300⇒1330	1330	-	-	1330
時間（秒）	60	40	1250	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
5.9	0.8	0.981	122	5.5	2.2	0.21	0.000

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	88.8	0.6	A(0.4)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	D(60)	-	C	D(0)	-	C	D(0)	-

耐候性（SX0M180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	D(0)	0.7	-	-	-

【０３９１】

【表２４】

表2-21：比較例7

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500 ⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	10	10 ⇒47	47	-	-	47 ⇒0
酸素（sccm）	300	300 ⇒2000	2000	-	-	2000
時間（秒）	60	40	1200	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
5.9	0.8	0.980	128	5.3	2.2	0.22	0.000

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	89.0	0.5	A(0.2)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	D	C	D(0)	-	C	D(0)	-

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	D(0)	0.7	-	-	-

【０３９２】

【表２５】

表2-22：比較例8

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	10	10⇒70	70	-	-	70⇒0
酸素（sccm）	300	300⇒900	900	-	-	900
時間（秒）	60	40	1050	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
6.3	0.8	0.978	130	5.1	2.2	0.24	0.001

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	88.9	0.6	A(0.5)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	D	C	D(0)	-	C	D(0)	-

耐候性（SX0M180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	D(0)	0.6	-	-	-

【０３９３】

【表２６】

表2-23：比較例9

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	10	10⇒70	70	-	-	70⇒0
酸素（sccm）	300	300⇒3000	3000	-	-	3000
時間（秒）	60	40	800	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
6.1	0.8	0.971	168	2.9	2.2	0.32	0.008

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	88.8	0.6	D(2.1)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	B	A(100)	A	B	A(100)	A

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.8	A	D(0)	2.6

【０３９４】

【表２７】

表2-24: 比較例10

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー(sccm)	10	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素(sccm)	300	300⇒2700	2700	-	-	2700
時間(秒)	60	40	550	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
5.8	0.8	0.968	184	2.6	2.2	0.31	0.023

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	89.0	0.5	D(2.1)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	B	A(100)	A	B	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.9	A	D(0)	3.0

【０３９５】

【表２８】

表2-25: 比較例11

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500 ⇒600	600	600	600	600
モノマー（sccm）	10	10 ⇒95	95	95 ⇒70	70	95 ⇒0
酸素（sccm）	300	300 ⇒1700	1700	1700 ⇒1250	1250	1500
時間（秒）	60	40	500	60	160	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
6.5	0.8	0.970	177	2.9	2.2	0.30	0.022

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	88.9	0.6	D(2.1)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	B	A(100)	A	B	A(100)	A

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.7	A	D(0)	2.2

【０３９６】

【表２９】

表2-26：比較例12

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500 ⇒1300	1300	1300	1300	1300
モノマー（sccm）	10	10 ⇒95	95	95 ⇒70	70	95 ⇒0
酸素（sccm）	300	300 ⇒1700	1700	1700 ⇒1250	1250	1500
時間（秒）	60	40	500	60	160	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
6.3	0.8	0.978	132	5.4	2.2	0.21	0.000

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	88.8	0.5	A(0.6)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	D	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.5	A	D(0)	1.3

【０３９７】

【表３０】

表2-27：比較例13

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500⇒1000	1000	1000	1000	1000
モノマー（sccm）	10	10⇒95	95	95⇒70	70	95⇒0
酸素（sccm）	300	300⇒1700	1700	1700⇒1250	1250	1500
時間（秒）	60	40	110	60	160	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
2.8	0.8	0.971	132	4.1	2.2	0.24	0.007

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	89.0	0.6	D(2.7)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.6	A	D(0)	1.5

【０３９８】

【表３１】

表2-28：比較例14

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500⇒1000	1000	1000	1000	1000
モノマー（sccm）	10	10⇒95	95	95⇒70	70	95⇒0
酸素（sccm）	300	300⇒1700	1700	1700⇒1250	1250	1500
時間（秒）	60	40	900	60	160	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
9.2	0.8	0.974	143	4.9	2.2	0.23	0.006

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	89.0	0.5	A(0.2)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	D(50)	D	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	C	D(0)	0.3	-	-	-

【０３９９】

【表３２】

表2-29：比較例15

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	20	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素（sccm）	600	300⇒1700	1700	-	-	1700
時間（秒）	30	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	1.7	0.977	135	3.2	2.2	0.28	0.015

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	89.0	0.5	A(0.5)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	D	A	A(100)	A	A	A(100)	A

耐候性（SX0M180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	D(20)	0.4	C	D(0)	0.9

【０４００】

【表３３】

表2-30：比較例16

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
(I)	8	1000	200	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力(W)	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー(sccm)	20	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素(sccm)	600	300⇒2700	2700	-	-	2700
時間(秒)	30	40	370	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
4.1	0.8	0.967	185	2.5	2.2	0.31	0.024

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	89.0	0.6	D(3.3)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	B	A(100)	A	B	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	D(40)	×	C	D(0)	3.2

【０４０１】

【表３４】

表2-31：比較例17

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ（Ra）（nm）	水接触角（°）
		出力（W）	処理時間（秒）		
(IX)	8	1000	600	1.4	30

CVD成膜プロセス						
制御因子	初期緻密層	傾斜構造形成	バルク層	高硬度層		終了処理
				傾斜部	定常部	
電力（W）	1500	1500⇒1000	1000	-	-	1000
モノマー（sccm）	10	10⇒95	95	-	-	95⇒0
酸素（sccm）	300	300⇒1350	1350	-	-	1350
時間（秒）	60	40	720	-	-	30

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート（nm/sec）	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ（Ra）（nm）	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ（nm）	押込硬度（Gpa）		α930/α1020	α1280/α1020
6.6	0.8	0.974	145	3.6	2.2	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H（%）
		TT（%）	ヘーズ（%）	
A	A(100)	89.1	0.5	A(0.5)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	A	A	A(100)	A	C	A(100)	A

耐候性（SXOM180W/m^2、120分中18分降雨）								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.2	A	A(100)	0.5

【０４０２】

【表３５】

表2-32: 比較例18

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
－	－	－	－	8.0	80

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
5.0	－	0.979	145	3.6	2.2	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	89.1	0.5	A(1.8)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	D	A	A(100)	A	C	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	D(20)	3.1	C	D(0)	7.8

【０４０３】

【表３６】

表2-33:比較例19

アンカーコート層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
－	－	－	－	7.0	70

第２ハードコート層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
0.3	－	0.973	145	3.6	2.2	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	89.1	0.5	D(3.3)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	D	A	A(100)	A	C	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m^2、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.1	A	A(100)	0.2	C	D(0)	2.2

【０４０４】

【表３７】

表2-34：比較例20

下地硬化層					
コート剤種類	厚み（μm）	PB処理		表面粗さ(Ra)(nm)	水接触角(°)
		出力(W)	処理時間(秒)		
－	－	－	－	12.0	70

CVD層							
厚み（μm）	初期平均堆積レート(nm/sec)	限界圧縮率	ナノインデンテーション測定		表面粗さ(Ra)(nm)	赤外線吸収ピーク強度比	
			最大押込深さ(nm)	押込硬度(Gpa)		α930/α1020	α1280/α1020
3.1	－	0.979	145	3.6	2.2	0.27	0.013

初期性能				
外観	密着	光学特性		耐摩耗性テーバー1000回転⊿H(%)
		TT(%)	ヘーズ(%)	
A	A(100)	89.1	0.5	A(0.7)

耐沸水性			耐熱性					
			110℃1000hr			130℃1000hr		
外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果	外観	密着	経時結果
A	A(100)	D	A	A(100)	A	C	A(100)	A

耐候性(SXOM180W/m²、120分中18分降雨)								
2000hr			4000hr			8000hr		
外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E	外観	密着	⊿E
A	A(100)	0.6	A	A(100)	2.8	C	D(0)	6.4

【０４０５】

上記の表２－１～３１において、初期性能、耐沸水性、耐熱性（１１０℃１０００ｈｒ、１３０℃１０００ｈｒ）耐候性（２０００ｈｒ、４０００ｈｒ、８０００ｈｒ）の「外観」の評価について、剥離もクラックも生じかなった場合を「Ａ」とし、剥離は生じなかったがクラックが生じた場合を「Ｂ」とし、部分的な剥離が生じた場合を「Ｃ」とし、クラックが生じ、かつ部分的に剥離が生じた場合を「Ｄ」とした。

【０４０６】

また、上記の表２－１～３１において、「外観」以外の評価について、良好であった場合を「Ａ」とし、不良であった場合を「Ｄ」とした。

【０４０７】

〈実施例および比較例の評価〉

上記の表２－１～３１からは、下地硬化層の厚さが１～２０μｍであり、酸化珪素層の膜厚が３．５～９．０μｍの範囲であり、酸化珪素層のナノインデンテーション最大押し込み深さが１５０ｎｍ以下であり、かつ３点曲げ試験における酸化珪素層の限界圧縮率Ｋが０．９７５以下のときに、好ましい結果が得られることが理解される。これに対して、

これらのいずれかを満たさない場合には、好ましい結果は得られなかった。具体的には、表２－１～３１からは下記の点が理解された。

【０４０８】

（１）実施例１～４について

実施例１～４はＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成条件は同一であり、必須の構成要件を満たしている。また、下地硬化層の組成、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の限界圧縮率には幾分の相違を生じているが、これらの各値ともに本願好適範囲内にある為、テーバー摩耗性、沸水性能、耐水性能、耐熱性能とも良好な結果が得られている。また促進耐候性についても良好結果であり、特に実施例１，２は、下地硬化層に無機紫外線吸収剤としてヒドロキシフェニルトリアジン系のチヌビン４００が添加されている事に拠り、高分子基板および接着層の紫外線劣化を主要因とするハードコート層付高分子基板の色差（△Ｅ）が実施例３、４よりも相対的に抑制されている。

【０４０９】

（２）実施例５について

実施例５は、必須の構成要件を満たしており、さらに、下地硬化層のプラズマ処理時間が相対的に長い以外は実施例４と同様に作成しているが、下地硬化層のＤＦＭ法による表面粗さに相違があり、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の限界圧縮率にも幾分の相違を生じている。しかしながら、これらの各値ともに本願好適範囲内にある為、テーバー摩耗性、沸水性能、耐水性能、耐熱性能とも良好な結果が得られ、促進耐候性についても良好な結果が得られている。

【０４１０】

（３）実施例６について

実施例６は、必須の構成要件を満たし、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚が本願好適範囲の上限近くにあるが、下地硬化層およびＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層に関する本願好適範囲のパラメータを満足する為、テーバー摩耗性、沸水性能、耐水性能、耐熱性能とも良好な結果が得られ、促進耐候性についても良好な結果が得られている。

【０４１１】

（４）実施例１１について

実施例１１は、必須の構成要件を満たし、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚が本願好適範囲の下限近くにあるが、下地硬化層およびＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層に関する本願好適範囲のパラメータを満足する為、テーバー摩耗性、沸水性能、耐水性能、耐熱性能とも良好な結果が得られ、促進耐候性についても良好な結果が得られている。

【０４１２】

（５）実施例７～１０について

実施例７～１０は、必須の構成要件を満たしており、さらに、下地硬化層の組成、プラズマ処理条件が本願好適範囲内の同一条件であるが、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の作成条件（成膜条件）が相違しており、限界圧縮率、ナノインデンテーション最大押し込み深さ、押し込み硬度、ＤＦＭ法による表面粗さも相違している。しかしながら、これらの各値ともに本願好適範囲内にある為、テーバー摩耗性、沸水性能、耐水性能、耐熱性能とも良好な結果が得られ、促進耐候性についても良好な結果が得られている。

【０４１３】

（６）実施例１２について

実施例１２は、必須の構成要件を満たし、下地硬化層の無機成分比率が本願好適範囲の下限近くにあるが、下地硬化層およびＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層に関する本願好適範囲のパラメータを満足する為、テーバー摩耗性、沸水性能、耐水性能、耐熱性能とも良好な結果が得られ、促進耐候性についても良好な結果が得られている。

【０４１４】

（７）実施例１３について

実施例１３は、必須の構成要件を満たし、下地硬化層組成に多官能（メタ）アクリレートと無機微粒子の分散性を向上するための有機－無機ハイブリッド型アクリル樹脂が含ま

れていないが、下地硬化層およびＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層に関する本願好適範囲のパラメータを満足する為、テーバー摩耗性、沸水性能、耐水性能、耐熱性能とも良好な結果が得られ、促進耐候性についても良好な結果が得られている。

【０４１５】

（８）実施例１～４、１２，１３と比較例１との対比

実施例１～４、１２，１３と比較例１は、下地硬化層のプラズマ処理条件、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成条件で同一であるにも関わらず実施例１～４は良好結果、比較例１は評価に値する基板を得ることができなかった。比較例１は下地硬化層コート剤の無機成分比率が本願好適範囲を下回っており、必須の構成要件を満たしていない。この結果プラズマ処理により下地硬化層が分解・劣化して表面粗さが急上昇し、評価に値する酸化珪素層を形成できなくなった。

【０４１６】

（９）実施例１～４、１２，１３と比較例２との対比

実施例１～４、１２，１３と比較例２は、下地硬化層のプラズマ処理条件、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成条件で同一であるにも関わらず、沸水性能、耐水性能、促進耐候性能が相違しており、実施例１～４は良好結果、比較例２は不十分な結果であった。ここで実施例１～４，１２，１３は限界圧縮率が本願好適範囲内にあったが、比較例２は外れており、必須の構成要件を満たしていない。また実施例１～４，１２，１３は下地硬化層が好適組成であったが、それに対して、比較例２は無機成分の比率が好適範囲の上限を上回っていた。

【０４１７】

（１０）実施例１と比較例１５との対比

実施例１と比較例１５は、下地硬化層が同一で、プラズマ処理条件、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成条件が同一であるにも関わらず、沸水性能、耐水性能、促進耐候性能が相違しており、実施例１は良好結果、比較例１５は不十分な結果であった。ここで実施例１は限界圧縮率が本願好適範囲内にあったが、比較例１５は外れており、必須の構成要件を満たしていない。また実施例１はＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の初期堆積レートが本願好適範囲内にあったが、それに対して、さらに比較例１５は外れていた。

【０４１８】

（１１）実施例１と比較例３、４との対比

実施例１と比較例３、４とは、下地硬化層の組成、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成条件が同一であるにも関わらず、沸水性能、促進耐候性能が相違しており、実施例１は良好結果、比較例３、４は不十分な結果であった。ここで実施例１は限界圧縮率が本願好適範囲内にあったが、比較例３、４は外れており、必須の構成要件を満たしていない。また実施例１は下地硬化層のＤＦＭ法による表面粗さ、水接触角が本願好適範囲内にあったが、それに対して、さらに比較例３、４は外れていた。これらの相違は下地硬化層のプラズマ処理条件の相違に拠るものである。

【０４１９】

（１２）実施例１および６～１１と比較例５～８および１２との対比

実施例６と比較例５～８および１２とは、下地硬化層の組成、プラズマ処理条件、下地硬化層のＤＦＭ法による表面粗さ、水接触角が同一であるにも関わらず、沸水性能、促進耐候性能が相違しており、実施例４は良好結果、比較例５～８および１２は不十分な結果であった。ここで実施例１および６～１１は限界圧縮率が本願好適範囲内にあったが、比較例５～８および１２は外れており、必須の構成要件を満たしていない。

【０４２０】

（１３）実施例１および６～１１と比較例９～１１との対比

実施例１および６～１１と比較例９～１１および１６は、下地硬化層組成、プラズマ処理条件、下地硬化層のＤＦＭ法による表面粗さ、および水接触角が同一であるにも関わらず、耐摩耗性能が相違しており、実施例１および６～１１は良好結果、比較例９～１１および１６は不十分な結果であった。ここで実施例１および６～１１はナノインデンテーシ

ョン測定による最大押込深さが本願好適範囲内にあったが、比較例９～１１は外れており、必須の構成要件を満たしていない。また実施例１および６～１１はＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の赤外吸収ピーク強度比（$\alpha_{1280}/\alpha_{1020}$）（$\alpha_{930}/\alpha_{1020}$）が本願好適範囲内にあったが、それに対して、さらに比較例９～１１および１６は外れていた。これら相違はＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の成膜条件の相違に拠るものである。

【０４２１】

（１４）実施例８と比較例１３との対比

比較例１３は実施例８と類似条件で作成されたものであるが、実施例８と異なり、テーバー摩耗性が不十分な結果であった。これは比較例１３のＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚は本願好適範囲を下回っており、必須の構成要件を満たしていない事に拠る。

【０４２２】

（１５）実施例８と比較例１４との対比

比較例１４は実施例８と類似条件で作成されたものであるが、実施例８と異なり、沸水性能、促進耐候性能が不十分な結果であった。これは比較例１４のＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚が本願好適範囲を上回っており、必須の構成要件を満たしていない事による。

【０４２３】

（１６）実施例１１と比較例１６との対比

実施例１１と比較例１６はＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の膜厚がほぼ同等であるが、テーバー摩耗性について実施例１１は良好、比較例１６は不十分な結果であった。この相違は、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層のナノインデンテーション最大押し込み深さ、押し込み硬度に関し、実施例１１は本願好適範囲内にあり、比較例１６は、外れており、必須の構成要件を満たしていない事に拠る。

【０４２４】

（１７）実施例１と比較例１７の対比

実施例１と比較例１７は、ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層の形成条件が同一で、プラズマ処理後の下地硬化層表面の表面粗さ・水接触角が共に本願好適範囲内であるだけでなく限界圧縮率についても両者共に本願好適範囲内であるにも関わらず、実施例１は１３０℃１０００時間の耐熱性が良好であるのに対し、比較例１７では同試験でコート層にクラックが入った。これは下地硬化層が本願好適範囲の紫外線硬化型アクリル樹脂層であるのに対し、比較例１７では（線膨張率差の影響での引っ張り応力に対する耐久性の意味で）耐熱性が劣る熱硬化型シロキサン樹脂層となっていることが原因である。

【０４２５】

（１８）実施例１と比較例１８および２０の対比

実施例１と比較例１８および２０は、両者共に初期性能は良好であったが、比較例１８および２０については、耐沸水試験後の経過観察でクラックが生じ、かつ部分的に剥離が生じた。また、１３０℃１０００時間の耐熱性試験で、部分的な剥離が生じた。これは実施例１の限界圧縮率が本願好適範囲内であるが、比較例１８および２０は外れていることが原因である。

【０４２６】

（１９）実施例１と比較例１９の対比

実施例１と比較例１９は、両者共に初期性能は良好であったが、比較例１９については、耐沸水試験後の経過観察でクラックが生じ、かつ部分的に剥離が生じた。また、１３０℃１０００時間の耐熱性試験で、部分的な剥離が生じた。これは実施例１における酸化珪素層の膜厚が本願好適範囲内であるが、比較例１９は外れていることが原因である。

【産業上の利用可能性】

【０４２７】

本発明のハードコート層付高分子基板は、無機ガラス並みの優れた表面耐摩耗性を有し、厳しい使用環境下でも長期的に使用する事のできる高度な耐環境性を併せ持っており、

例えば、自動車窓材、建築部材、太陽電池の表面保護板等に利用する事ができ、極めて有用である。

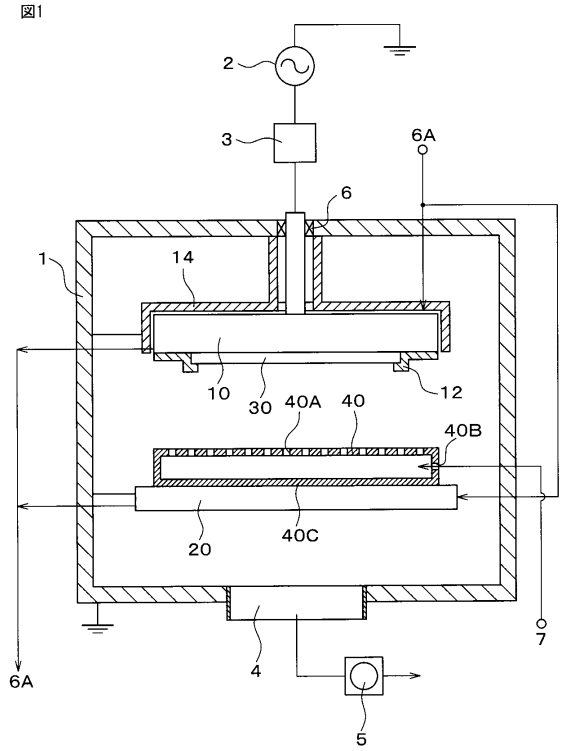
【符号の説明】

【０４２８】

１　真空容器
２　電源
３　マッチングボックス
４　排気口
５　真空ポンプ
６Ａ　冷却媒体
７　反応ガス
１０　カソード電極
１４　シールド部品
２０　アノード電極
３０、３１　被処理基板
４０、４１　ガス導入ヘッド
４０Ａ、４１Ａ　吹き出し孔
４０Ｂ、４１Ｂ　流入孔
５０　高分子基板
６０　接着層
７０　下地硬化層
８０　ＰＥ－ＣＶＤ法による酸化珪素層
８１　切り込み線（剥離開始線）
９０　３点曲げ試験装置（押し込み荷重印加側）
９０Ａ、９０Ｂ　端部支点
１００　３点曲げ試験装置（支点側）
１００Ａ　中心支点
１１０　押し込み荷重の印加方向
１２０　切り込み加工用刃物
１３０　曲率中心

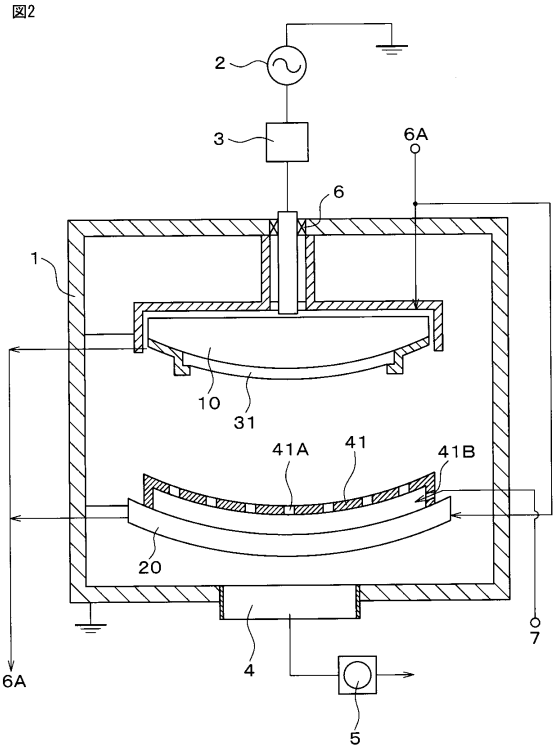
【図１】

図1



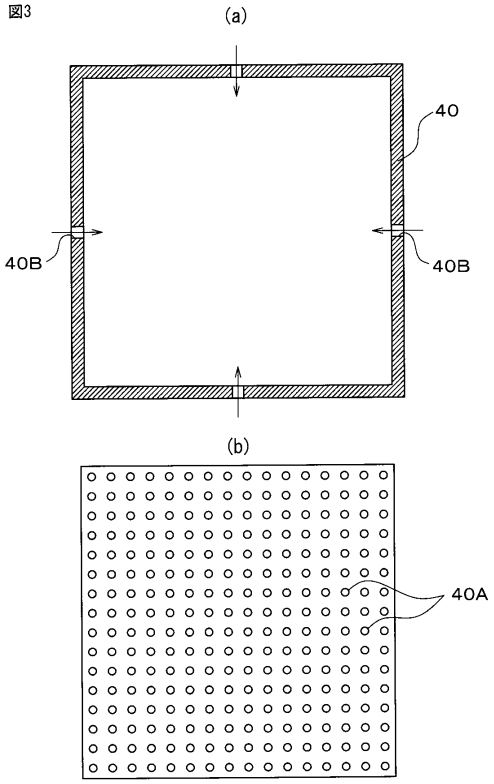
【図２】

図2



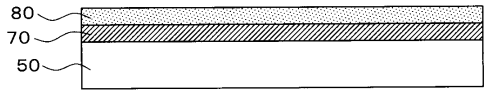
【図３】

図3



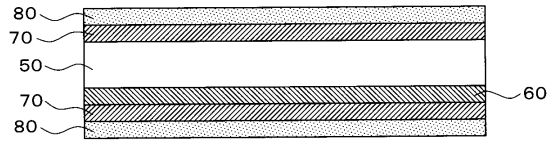
【図４】

図4



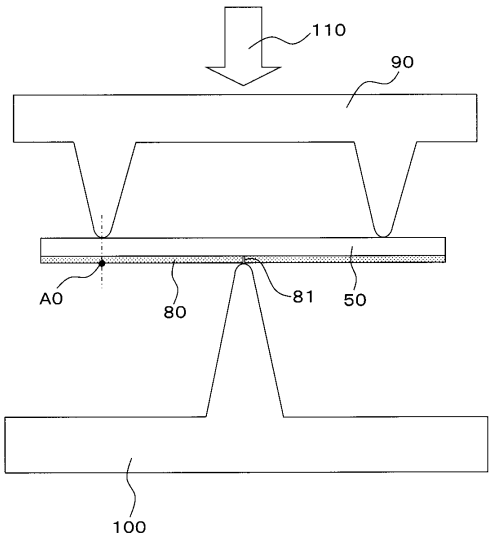
【図５】

図5



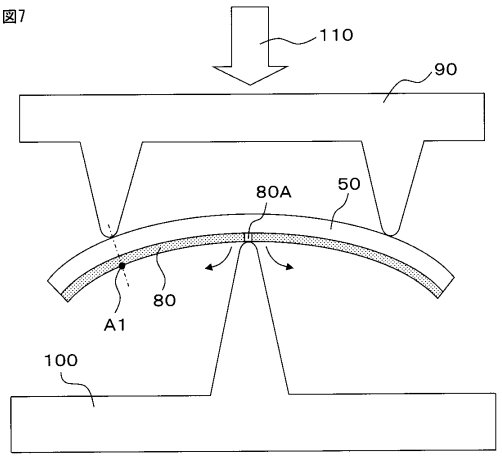
【図６】

図6



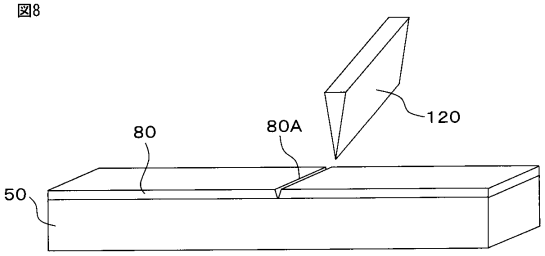
【図７】

図7



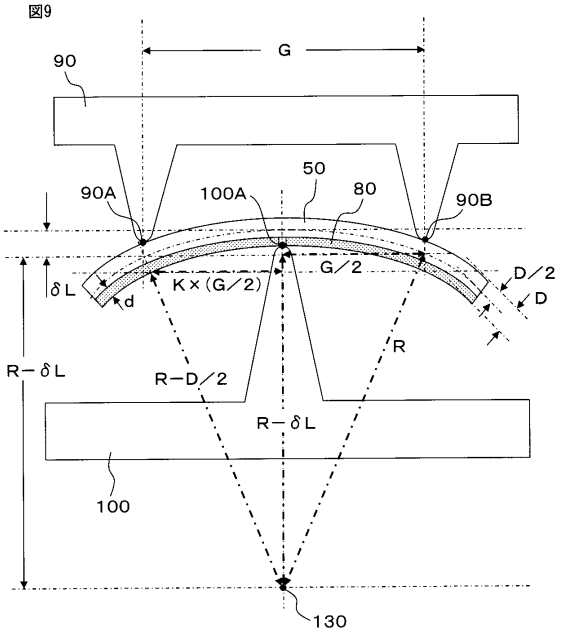
【図８】

図8



【図９】

図9



フロントページの続き

(74)代理人 100150810
弁理士 武居 良太郎
(74)代理人 100170874
弁理士 塩川 和哉
(72)発明者 浴中 達矢
大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号 帝人株式会社内
(72)発明者 金 辰一郎
大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号 帝人株式会社内
(72)発明者 菅 武宏
大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号 帝人株式会社内
(72)発明者 岸本 浩
大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号 帝人株式会社内
(72)発明者 森田 夢
大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号 帝人株式会社内
(72)発明者 尾形 聡
東京都中央区晴海三丁目５番１号 月島機械株式会社内
(72)発明者 中込 真人
東京都中央区晴海三丁目５番１号 月島機械株式会社内

審査官 高崎 久子

(56)参考文献 特開平０１－００４３４３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０３５２７５（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２３７５１３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２５３６８３（ＪＰ，Ａ）
特許第５９４４０６９（ＪＰ，Ｂ２）
特開昭６４－００４３４３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ３２Ｂ
Ｃ０９Ｄ１／００－１０／００；１０１／００－２０１／１０
Ｃ２３Ｃ１６／００－１６／５６