(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5688246号
(P5688246)

(45)発行日　平成27年3月25日(2015.3.25)　(24)登録日　平成27年1月30日(2015.1.30)

(51)Int.Cl.			F I		
G02B	5/22	(2006.01)	G02B	5/22	
B32B	9/00	(2006.01)	B32B	9/00	A
G02B	1/10	(2015.01)	G02B	1/10	Z
C23C	16/40	(2006.01)	C23C	16/40	

請求項の数 5　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2010-176558(P2010-176558)
(22)出願日　平成22年8月5日(2010.8.5)
(65)公開番号　特開2012-37667(P2012-37667A)
(43)公開日　平成24年2月23日(2012.2.23)
審査請求日　平成25年7月10日(2013.7.10)

(73)特許権者　000002303
スタンレー電気株式会社
東京都目黒区中目黒２丁目９番１３号
(74)代理人　110000888
特許業務法人　山王坂特許事務所
(72)発明者　新野　史
東京都目黒区中目黒２－９－１３　スタンレー電気株式会社内
(72)発明者　吉田　誠
東京都目黒区中目黒２－９－１３　スタンレー電気株式会社内

審査官　横川　美穂

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明体およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

透明基材と、該基材上に順に配置された、紫外線吸収層とハードコート層とを有し、

前記ハードコート層は、膜厚５０００オングストローム以上１０μｍ以下であり、

前記紫外線吸収層は、光触媒性を有さないアモルファスなＴｉＯ$_x$膜であり、該アモルファスなＴｉＯ$_x$膜は、膜厚２０００オングストローム以下で、ＴｉとＯの組成比Ｔｉ：Ｏが１：１．８以上、１：２．０以下であることを特徴とする透明体。

【請求項２】

請求項１に記載の透明体において、前記透明基材は、ポリカーボネート製であり、

前記ＴｉとＯの組成比Ｔｉ：Ｏは、１：２であることを特徴とする透明体。

【請求項３】

請求項１または２に記載の透明体において、前記アモルファスなＴｉＯ$_x$膜は、微結晶を含まないことを特徴とする透明体。

【請求項４】

プラズマガンが発生した直流プラズマにＴｉ化合物ガスと酸素ガスとを導入し、化学反応により生じたＴｉＯ$_x$を透明基材上に堆積させることにより、膜厚２０００オングストローム以下で、光触媒性を有さないアモルファスなＴｉＯ$_x$膜を成膜し、

さらにヘキサメチルジシロキサンを導入し、重合反応により生じたハードコート材料をＴｉＯ$_x$膜の上に堆積させることにより、膜厚５０００オングストローム以上１０μｍ以下のハードコート層を成膜する工程を有することを特徴とする透明体の製造方法。

【請求項５】
請求項４に記載の透明体の製造方法において、前記透明基材は、ポリカーボネート製であり、
前記成膜工程では、前記透明基材を１５０℃以下の温度に維持することを特徴とする透明体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、基材上にハードコート構造を備えた透明体に関し、特に、紫外線遮蔽機能をもつハードコート構造を備えた透明体に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、レンズ等の透明部材は、表面の傷や割れを防止するためにハードコート層が設けられる。ハードコート層としては、一般的に酸化珪素（ＳｉＯｘ）薄膜が用いられる。
【０００３】
また、透明部材の基材がポリカーボネート（以下ＰＣと記す）からなる場合、ＰＣが波長２５０～３６０ｎｍの紫外線によって黄変する性質があるため、ハードコート層とは別に、紫外線を遮蔽する層を設け、黄変を防止する必要がある。紫外線を遮蔽する層としては、酸化亜鉛（ＺｎＯ）等の金属酸化物薄膜からなる紫外線吸収層が用いられる。ＺｎＯは、約３．３eVのバンドギャップを持つ半導体で３８０ｎｍ付近以下の紫外線を吸収し、数千オングストロームの膜厚でＰＣの黄変を防止できる。他にＩＴＯ（酸化インジウム・スズ）膜やＴｉＯ$_2$膜等を用いることができる。ＺｎＯ膜はイオンプレーティングやスパッタ等の真空蒸着又は塗布によって成膜する。
【０００４】
紫外線吸収層とハードコート層とを組み合わせて用いる場合、透明基材上に紫外線吸収層を配置し、最上層にハードコート層を設ける。このような二層構造で紫外線遮蔽機能を持つハードコートは、例えば特許文献１に開示されている。しかし、紫外線吸収層（ＺｎＯ膜）とハードコート層の２層からなるハードコート構造をＰＣ基材上に設けた場合、ＰＣ基材とＺｎＯ膜との界面からハードコート構造が剥離しやすい。そこで、特許文献２には、ＰＣ基材とＺｎＯ膜との間にバッファ層を挿入し、ハードコート構造を３層にすることが提案されている。バッファ層としては、例えば酸化珪素（ＳｉＯｘ）膜が開示されている。
【０００５】
また、特許文献３には、所定の割合で炭素を含有する酸化チタン層を保護膜として透明基材上に形成することにより、透明で紫外線を遮断し、かつ、耐候性の高い透光性積層体が提供できると開示されている。特許文献３において、酸化チタン層に所定割合で炭素を含有させているのは、酸化チタンに備わる光触媒能により基材が変質し、基材の透明性が劣化したり、酸化チタン層が剥離しやすくなるのを防止するためである。
【０００６】
紫外線吸収層とハードコート層の２層からなるハードコート構造は、例えば自動車用ヘッドランプに用いられる。ヘッドランプの構造は、特許文献４に記載されているようにランプが固定されたハウジングの前面にＰＣ製のレンズが密封接着されている。レンズの内壁への入射光はランプからの光に限られ、ＰＣ製のレンズを黄変させる波長は含まれないため、レンズの内壁には紫外線吸収層は不要である。そこで、太陽光等が入射するレンズの外壁には、紫外線吸収層とハードコート層の積層構造を設けることにより、レンズ基材がＰＣであっても傷や損傷を防止でき、しかも黄変を防止することができる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開平７－２６７６８３号公報

【特許文献２】特開２００８－１０５３１３号公報
【特許文献３】特開２００８－４５１６０号公報
【特許文献４】特開２０００－２０７９０８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
自動車用ヘッドランプは酸性雨に曝される可能性があるため、レンズには耐酸性が求められる。しかしながら、紫外線吸収層として用いられる酸化亜鉛（ＺｎＯ）膜は酸に弱いという性質がある。紫外線吸収層は、その上をハードコート層である酸化珪素（ＳｉＯｘ）膜に覆われてはいるが、酸化珪素膜には若干の水浸透性があり、酸の一部は酸化亜鉛膜まで達することがある。この場合、酸が到達した部分は、酸化亜鉛膜が溶解して消失し、ＰＣ基材の黄変防止能力を失ってしまう。一方、酸化亜鉛膜に酸が到達しないように水浸透性のない透明ハードコート層を形成することは現時点の技術では非常に困難である。
【０００９】
また、特許文献３のように所定の割合で炭素を含有する酸化チタン層を形成するためには、高価な有機チタン化合物を原料としてプラズマＣＶＤ法で成膜する必要がある。そのため、低コストなハードコート構造を実現することが困難である。
【００１０】
また、自動車用ヘッドランプ等自動車灯体のハードコートには、所定の冷熱サイクルを繰り返しても膜剥がれ等を生じない特性が要求される。
【００１１】
本発明の目的は、紫外線遮蔽機能をもち、酸性雨に対する耐性が高く、かつ、冷熱サイクル特性に優れたハードコート構造を備えた透明体を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
上記目的を達成するために、本発明の第１の態様によれば、以下のような透明体が提供される。透明基材と、基材上に順に配置された、紫外線吸収層とハードコート層とを有する透明体であって、紫外線吸収層として、アモルファスなＴｉＯ$_2$膜を用いる。アモルファスなＴｉＯ$_2$膜は、膜厚５０００オングストローム以下で、ＴｉとＯの組成比Ｔｉ：Ｏが１：１．８以上、１：２．０以下である。
【００１３】
例えば、ＴｉとＯの組成比Ｔｉ：Ｏは、ほぼ１：２であることが望ましい。
【００１４】
アモルファスなＴｉＯ$_2$膜は、微結晶を含まないことが望ましい。
【００１５】
本発明の第２の態様によれば、以下のような透明体の製造方法が提供される。すなわち、プラズマガンが発生した直流プラズマにＴｉ化合物ガスと酸素ガスとを導入し、化学反応により生じたＴｉＯ$_2$を透明基材上に堆積させることにより、膜厚５０００オングストローム以下のアモルファスなＴｉＯ$_2$膜を成膜する工程を有する透明体の製造方法である。このように、直流プラズマを用いてＴｉＯ$_2$膜を形成することにより、容易にアモルファスなＴｉＯ$_2$膜を成膜することができる。
【００１６】
上記成膜工程では、透明基材を１５０℃以下の温度に維持することが望ましい。
【発明の効果】
【００１７】
本発明によれば、アモルファスなＴｉＯ$_2$膜を紫外線吸収層として用いることにより、酸性雨や紫外線に対する耐性の高く、かつ、冷熱サイクル性に優れたハードコート構造を備えた透明体を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１８】

【図１】本実施形態のヘッドランプの構成を示す説明図。
【図２】本実施形態の透明体の構造を示す断面図。
【図３】本実施形態の透明体の製造に用いる成膜装置のブロック図。
【図４】実施例で形成したアモルファスなＴｉＯ$_2$膜のＸ線回折測定結果を示すグラフ。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
本発明の一実施の形態について図面を用いて説明する。
本実施形態では、透明体を備えたヘッドランプを例に説明する。図１に示すように、本実施形態のヘッドランプは、光出射方向側に配置されたレンズ（透明体）１４０と、背面側に配置されたランプボディ１５０とを備え、レンズ１４０とランプボディ１５０により形成された灯室１６０内には、光源１３０とリフレクタ１２０とエクステンションリフレクタ１１０が配置されている。レンズ１４０はランプボディ１５０に密封接着されている。
【００２０】
光源１３０から出射された光は、直接、または、リフレクタ１２０によって反射されて、レンズ１４０を通過し、前方に照射される。
【００２１】
レンズ（透明体）１４０の構造について図２を用いて説明する。本実施の形態のレンズ１４０は、ポリカーボネート（以下、ＰＣと称す）製の基材１と、これを傷や損傷から保護するためのハードコート構造５とを備えるものであり、ハードコート構造５は、ＰＣ製基材１を黄変させる紫外線を遮蔽する機能を備える。レンズ１４０は、外部から紫外線を含んだ太陽光等が入射するヘッドランプの外部側の面にのみハードコート構造５を備えている。レンズ１４０の内部側の面には、紫外線を含まない光源１３０からの光が入射するのみであるので、ハードコート構造５は備えられていない。
【００２２】
ハードコート構造５は、図２に示したように基材１の上に形成された紫外線吸収層２、およびハードコート層３の２層構造である。紫外線吸収層２の材質は、アモルファスなＴｉＯ$_2$である。アモルファスなＴｉＯ$_2$は、微結晶を含まないことが望ましい。このようにアモルファスなＴｉＯ$_2$膜を紫外線吸収層２として用いることにより、ＴｉＯ$_2$膜は光触媒性能を備えないため、ＰＣ基材１に対する密着性が高く、しかも、光触媒性能によりＰＣ基材１を劣化させるおそれもない。
【００２３】
また、アモルファスなＴｉＯ$_2$膜の組成比は、Ｔｉ：Ｏ＝１：１．６以上、１：２以下であることが望ましく、特に１：１．８以上、１：２以下であることが望ましい。組成Ｔｉ：Ｏが１：２に近い場合、紫外線吸収能力が高いＴｉＯ$_2$膜となり、紫外線吸収層（アモルファスなＴｉＯ$_2$膜）の膜厚を薄くすることができるためである。
【００２４】
紫外線吸収層（アモルファスなＴｉＯ$_2$膜）２の膜厚は、５０００オングストローム以下であることが望ましく、３０００オングストローム以下であることがより望ましく、特に２０００オングストローム以下であることが望ましい。紫外線吸収層（アモルファスなＴｉＯ$_2$膜）２の膜厚を薄くすることにより、膜の残留内部応力を小さくすることができるため、ハードコート層３に冷熱サイクルが加わった場合にも膜剥がれが生じにくくなるためである。
【００２５】
また、ＰＣ基材１にＴｉＯ$_2$膜を紫外線吸収層２として備えた場合に、ＰＣ基材１に黄変を生じさせないための紫外線吸収層２の透過率を予め測定した結果、波長３５０ｎｍにおける透過率が３０％より小さいと黄変が生じないことを目視にて確認している。本実施形態のアモルファスなＴｉＯ$_2$膜は、組成Ｔｉ：Ｏが１：２に近い上記組成に設定することにより、上記膜厚で波長３５０ｎｍの透過率を３０％より小さくすることができる。
【００２６】

また、本実施形態のアモルファスなＴｉＯ$_2$膜は、組成Ｔｉ：Ｏが１：２に近い上記組成に設定することにより、化学的安定性にも優れており、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、耐湿性、耐有機薬品性等に関しても耐久性能が高い。

【００２７】

ハードコート層３の材質は、ＳｉＯｘである。ｘは、１．５＜ｘ＜２．０であることが望ましい。

【００２８】

ハードコート層（ＳｉＯｘ膜）３の膜厚は、ハードコートとして機能しうる硬度を生じさせるために１０００オングストローム以上であることが望ましく、５０００オングストローム以上１０μｍ以下であることがより望ましい。

【００２９】

つぎに、ハードコート構造５の各層の機能について説明する。ハードコート層３は、基材１に傷や割れが生じるのを防止するために最表層に配置されている。紫外線吸収層２を構成するアモルファスなＴｉＯ$_2$膜は、３．０～３．３eVのバンドギャップを有し、３８０ｎｍ付近以下の紫外線を吸収する性質を有する。よって、アモルファスなＴｉＯ$_2$膜を紫外線吸収層２としてハードコート層３と基材１との間に配置したことにより、ＰＣ基材１に黄変を生じさせる波長２５０～３６０ｎｍの紫外線を紫外線吸収層２に吸収させることができる。

【００３０】

本実施の形態では、微結晶を含まないアモルファスなＴｉＯ$_2$膜は、光触媒性能を有さないため、ＰＣ基材１の上に直接配置しても、高い密着性を得ることができ、ハードコード構造５を基材１上に強固に配置することができる。また、光触媒性能を有していないため、光触媒性能によりＰＣ基材を劣化させることもない。

【００３１】

また、アモルファスなＴｉＯ$_2$膜は、ＳｉＯｘ膜とも密着性が高い。よって、紫外線吸収層（ＴｉＯ$_2$）２とハードコート層（ＳｉＯｘ膜）３との界面における密着性も高い。

【００３２】

また、ＴｉＯ$_2$膜は、耐酸性が高いことが知られている。この性質は、アモルファスなＴｉＯ$_2$膜であっても変わらない。特に、アモルファスなＴｉＯ$_2$膜の組成Ｔｉ：Ｏを、１：２に近い上記組成に設定することにより、化学的安定性に優れるため耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、耐湿性、耐有機薬品性が高い。よって、ハードコート層（ＳｉＯｘ膜）３に酸性雨が浸透した場合であっても、紫外線吸収層（アモルファスなＴｉＯ$_2$膜）２が溶解して消失することがなく、ＰＣ基材の黄変防止能力を継続して発揮することができる。

【００３３】

つぎに、本実施の形態の透明体（レンズ１４０）の製造方法について説明する。ここでは、直流プラズマを用いる図３の成膜装置を用いて、直流プラズマを用いた化学的気相成長（ＣＶＤ）法により紫外線吸収層（ＴｉＯ$_2$）２とハードコート層（ＳｉＯｘ膜）３を連続して形成する。

【００３４】

図３の成膜装置は、プラズマガン３１と成膜室７とを備えている。成膜室７内には、アノード電極３７が配置されている。プラズマガン３１が形成する直流プラズマ３５は、成膜室７内に引き出される。成膜室７には、材料ガスを導入するための材料ガス導入管２３、および、反応ガスを導入するための反応ガス導入管２６が備えられ、材料ガス導入管２３および反応ガス導入管２６と向かい合う位置に基材１を保持する基材ホルダー３６が備えられている。これらの構成により、ＣＶＤ法により成膜を行うことができる。プラズマガン３１とアノード電極３７には、電源１０が接続されている。プラズマガン３１の外側、ならびに、成膜室７の外側にはそれぞれ中心軸が一致するように電磁石１２が配置されている。電磁石１２は、プラズマガン３１が発生したプラズマ３５をビーム状に収束する作用をする。

【００３５】
成膜手順を説明する。まず、基材１を基材ホルダー３６にセットし、成膜室７を所定の圧力まで排気した後、プラズマガン３１にキャリアガス３２を導入し、プラズマガン３１とアノード３７間に電圧を印加し、プラズマ３５を発生させ、成膜室７内に引き出す。そこに材料ガス導入管２３から材料ガスである四塩化チタン（$TiCl_4$）を、反応ガス導入管２６から反応ガスである酸素（O_2）をそれぞれ導入する。四塩化チタン（$TiCl_4$）および酸素（O_2）は、直流プラズマにより分解・イオン化して化学反応を生じ、これにより基材１上にTiO_2が堆積する。
【００３６】
直流プラズマを用い、基板温度を１５０℃以下に維持することにより、プラズマＣＶＤ法により容易にアモルファスなTiO_2膜を形成できる。他の成膜条件は、例えば、成膜速度１０００オングストローム／ｍｉｎ以下、ＤＣ放電電力５ｋＷ以下に設定する。しかしながら、基板温度を除き成膜条件は、この成膜条件に限定されるものではない。
【００３７】
また、本実施形態では、プラズマＣＶＤ法を用いてTiO_2膜を形成することにより、上述の組成比、すなわちＴｉ：Ｏが１：２に近いアモルファスなTiO_2膜を形成することができる。これは、直流プラズマを用いたプラズマＣＶＤ法では、四塩化チタン（$TiCl_4$）を分解したＴｉイオンにＯラジカルが過不足なく結合するためであると思われる。これにより、紫外線吸収能力が高く、化学的安定性に優れた紫外線吸収層（TiO_2膜）２を形成することができる。
【００３８】
つぎに、アモルファスなTiO_2膜成膜後、成膜室７を開放することなく、プラズマガン３１とアノード電極３７間に電圧を印加しプラズマ３５の発生を維持する。そこに材料ガス導入管２３から材料ガスとしてヘキサメチルジシロキサン（ＭＨＤＳＯ）を導入し、重合反応を生じさせ、基材１にＳｉＯｘを所定の厚さまで堆積させる。これにより、ハードコート層（ＳｉＯｘ層）３を形成する。ただし、ハードコート層３は、ハードコートとして機能を発揮させるために上述した所定の膜厚に成膜する。
【００３９】
以上により、図２のように基材１上に二層構造のハードコート構造５を備えた透明体１４０を連続成膜より効率よく製造できる。
【００４０】
このように本実施の形態の透明体は、紫外線吸収層２として、所定の組成比および膜厚のアモルファスなTiO_2膜を用いることにより、紫外線吸収能力が高く、耐酸性が大きく、かつ、光触媒性能を生じず、ＰＣ基材との密着性を高めることができる。また、ＰＣ基材を光触媒性能により劣化させることもない。したがって、紫外線吸収層２によってＰＣ基材１の黄変を防ぎつつ、ハードコート層３によって基材１の傷や損傷を防ぐことができる。
【００４１】
しかも、本実施の形態では、直流プラズマを用いたＣＶＤ法により、プラズマの維持と、材料ガスおよび反応ガスの流量制御だけで、アモルファスなTiO_2膜（紫外線吸収層２）およびハードコート層３を容易に成膜することができる。真空蒸着等と比較して坩堝等も不要であり、装置の構造も簡単である。
【００４２】
また、四塩化チタン（$TiCl_4$）を用いることにより、高価な材料を用いることなく、紫外線吸収能力および耐酸性に優れた紫外線吸収層２を低コストで形成することができる。なお、高コストが許容される場合には、四塩化チタンに限らず有機Ｔｉを材料ガスとしても用いることも可能である。
【００４３】
なお、ハードコート層３の成膜方法は、本実施形態の成膜方法に限られるものではなく、例えば蒸着法やスパッタ法等の他の成膜方法により形成することが可能である。

【００４４】
本実施形態では、透明体としてヘッドランプのＰＣ製のレンズ１４０を例に説明したが、眼鏡のＰＣレンズ、ＰＣを使用した窓等の建材、ならびに、ＰＣを使用した自動車窓等、ＰＣ製の透明体であれば本実施形態のハードコート構造を適用することができる。
【実施例】
【００４５】
以下、本発明の一実施例について説明する。
【００４６】
本実施例では、図２の構造の透明体を製造した。紫外線吸収層２の材質は、微結晶を含まないアモルファスなＴｉＯ$_2$である。ハードコート層３の材質は、ＳｉＯｘ（１．５＜ｘ＜２．０）である。基材１はＰＣであり、厚さ３ｍｍの板状のものを用いた。
【００４７】
紫外線吸収層（アモルファスなＴｉＯ$_2$膜）２の膜厚は、２０００オングストロームとした。ハードコート層（ＳｉＯｘ膜）３の膜厚は、３．０μｍとした。
【００４８】
各層の成膜は、実施の形態で説明した製造手順の通り、図３の成膜装置を用いて行った。紫外線吸収層（アモルファスなＴｉＯ$_2$膜）２の成膜時に、基板１は加熱せず、基材１の温度が１５０℃以下になるように制御した。キャリアガス３２としては、Ａｒを用いた。
【００４９】
本実施例と同じ成膜条件により形成したＴｉＯ$_2$膜の結晶構造をＸ線回折により測定したところ、図４に示すように、ブロードであり、アモルファスであることが確認された。
【００５０】
＜評価＞
（冷熱サイクル性試験）
－４０℃から＋８０℃、湿度９０％の冷熱サイクルを１０回繰り返す試験を実施例の透明体に対して行った。その結果、膜剥がれ等は生じておらず、膜面に変化はなかった。
【００５１】
（耐酸性試験）
実施例の透明体について、耐酸性試験を行った。試験は、実施例のハードコート構造５の上に0.1NのＨ$_2$ＳＯ$_4$溶液０．２ｍｌを滴下し、２４時間放置後水洗いし、さらに１時間放置することにより行った。試験後、目視にて、基板の状態を観察し、評価した。その結果、実施例の試料は、アモルファスなＴｉＯ$_2$膜が消失しなかった。
【００５２】
（紫外線照射試験）
実施例の透明体に、９０ｍＷの紫外線を８０時間照射する試験を行ったが、ハードコート構造には膜剥がれ等は生じず、膜面に変化はなかった。
【符号の説明】
【００５３】
１…ＰＣ基材、２…紫外線防止層、３…ハードコート層、５…ハードコート構造、７…成膜室、８…反応ガス導入管、１０…電源、１２…電磁石、２３…材料ガス導入管、２６…反応ガス導入管、３１…プラズマガン、３５…プラズマ、３６…基板ホルダー、３７…アノード電極。

【図１】

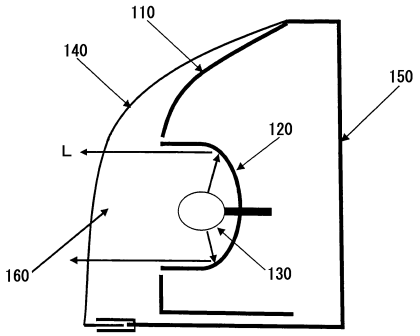
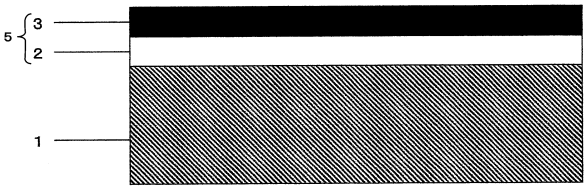


図１

【図２】



1　透明基材
2　紫外線吸収層
3　ハードコート層

図２

【図３】

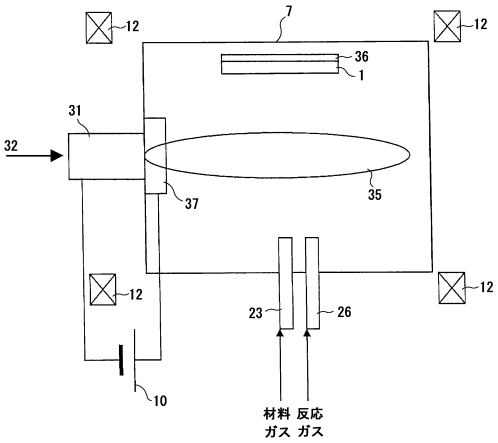


図３

【図４】

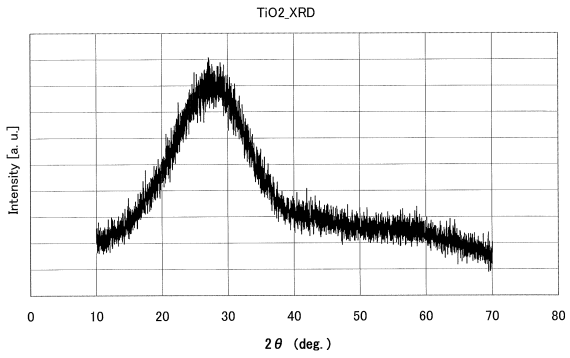


図４

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０９－２５５３６６（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－０４５１６０（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１４３３００（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１５７４９７（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１０５３０３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１０／０１２８４９（WO，Ａ１）
特表２０１１－５２９８０４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２３７３５２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０２Ｂ　　５／２２
Ｂ３２Ｂ　　９／００
Ｃ２３Ｃ　１６／４０
Ｇ０２Ｂ　　１／１０