(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2014-145678
(P2014-145678A)
(43)公開日　平成26年8月14日(2014.8.14)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
G01S 7/03	(2006.01)	G01S	7/03	M	3D024
B60R 13/00	(2006.01)	B60R	13/00		5J070
G01S 13/93	(2006.01)	G01S	13/93	Z	

審査請求 未請求　請求項の数 2　OL　（全 10 頁）

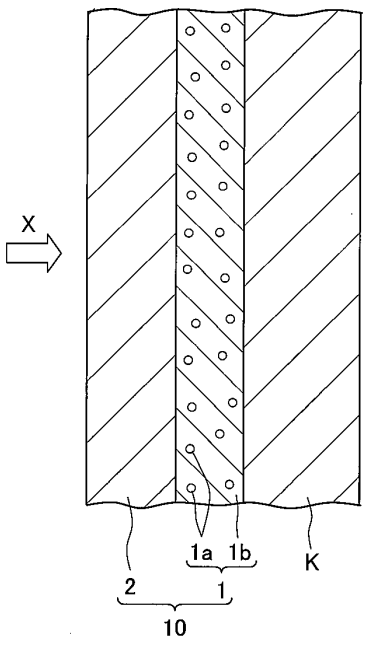
(21)出願番号　特願2013-14712(P2013-14712)
(22)出願日　平成25年1月29日(2013.1.29)

(71)出願人　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(74)代理人　100091096
弁理士　平木　祐輔
(74)代理人　100105463
弁理士　関谷　三男
(74)代理人　100129861
弁理士　石川　滝治
(72)発明者　吉永　文隆
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　柳本　博
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】装飾被膜

(57)【要約】
【課題】銀合金の微粒子が有機物内に分散して形成された装飾被膜に関し、銀合金の微粒子が凝集し、粗大化して変色し易いといった課題を効果的に解消することのできる装飾被膜を提供する。
【解決手段】レーダ装置経路内に位置する樹脂基材の表面に形成される装飾被膜１０であって、装飾被膜１０は、銀合金の微粒子１ａが有機物１ｂ内に分散して形成された層１を有し、銀合金は、ビスマスを合金組成比（Bi/Ag）として2質量%～10質量%の範囲で有している。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
レーダ装置経路内に位置する樹脂基材の表面に形成される装飾被膜であって、
前記装飾被膜は、銀合金の微粒子が有機物内に分散して形成されたものであり、
銀合金は、ビスマスを合金組成比（Bi/Ag）として2質量%～10質量%の範囲で有している装飾被膜。
【請求項２】
前記銀合金の微粒子の平均粒径が200nm以下である請求項１に記載の装飾被膜。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、樹脂基材表面上であって、レーダ装置経路内に形成される装飾被膜に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
通信機器やレーダなどの電波を送受信するアンテナは、その機能が優先されることから、アンテナ本体やその周囲の構造が意匠面で制約を受けることは少なく、たとえば、車両用のラジオなどのアンテナにはその形状をむき出しにしたロッドアンテナが使用されている。ところで、アンテナの取り付け位置によっては、アンテナを視認できない状態としたい場合もあり、たとえば、車両前方の障害物との距離や、前方車両との車間距離を測定するレーダなどにおいては、その性能を発揮するために車両前部の中心位置に設けるのが好ましい。このような場合には、たとえば車両のフロントグリル近傍にアンテナを取り付けることとなるが、意匠面からアンテナはなるべく外部から視認不可とするのが望ましい。
【０００３】
ところで、オートクルーズシステムは、車両前方に搭載されているセンサによって前方車両と自車との車間距離や相対速度を測定し、この情報に基づいてスロットルやブレーキを制御し、自車を加減速しながら車間距離をコントロールする技術であり、近年の渋滞緩和や事故減少を目指す高度道路交通システム（ＩＴＳ）の技術の一つとして注目を集めている。そして、このオートクルーズシステムに使用されるセンサとしては一般に、ミリ波レーダなどの電波送受信装置が使用されている。
【０００４】
車両ボディの前方に装備されるレーダ装置は一般にフロントグリルの背後に配置されることとなるが、このフロントグリルの表面には、車両製造会社のエンブレムや該車両に特有な装飾品が装着されるのが一般的である。レーダ装置から照射されるミリ波はフロントグリルやエンブレムを介して前方に放射され、前方車両や前方障害物などの対象物で反射され、この反射波がフロントグリル等を介してレーダ装置に戻るようになっている。したがって、フロントグリルやエンブレムなどのレーダ装置のビーム経路に配置される箇所には、電波透過損失が少なく、しかも所望の美観を付与できる材料や塗料が用いられることが望ましい。
【０００５】
以上の理由から、電波送受信装置が配置される箇所に対応するフロントグリル箇所には電波が透過可能な窓部を設けることが一般的であり、この窓部を通して電波の出入りを可能としているが、その一方で、窓部が設けられることでフロントグリルの外観が連続性を失うこととなってしまい、この窓部から車両の内側の電波送受信装置やエンジンルームなどが視認可能となって車両の外観が損なわれる危険性が高くなってしまう。そのため、従来は、たとえば特許文献１に開示されるような電波透過カバー（装飾被膜）をフロントグリルの窓部に挿入して、窓部とフロントグリル本体に一体感を持たせることがおこなわれている。
【０００６】
これを図４，５を参照して説明する。図４で示すように、車両ボディＡの前方に装備さ

れるレーダ装置Ｄはフロントグリルの背後に配置され、レーダ装置Ｄから照射されるミリ波は、図５で示すようにフロントグリルＦとその表面のエンブレムＥを介して前方に放射され（ミリ波Ｌ１）、前方車両や前方障害物などの対象物で反射され、この反射波（ミリ波Ｌ２）がエンブレムＥおよびフロントグリルＦを介してレーダ装置Ｄに戻るようになっている。

【０００７】

ここで、エンブレムＥは、図６ａ、図６ｂで示すような装飾被膜Ｍ，Ｍ’から構成されている。図６ａで示す装飾被膜Ｍは、たとえば銀ナノ粒子Ｐが有機物層Ｙの内部に分散して形成されたものである。一方、図６ｂで示す装飾被膜Ｍ’は、特許文献１に開示される形態を模擬したものであり、フロントグリルＦの表面にたとえば銀ナノ粒子Ｐ’を不連続に蒸着し、この上に有機物層Ｙが被覆された構成となっている。このように、金属ナノ粒子の分散形態は異なるものの、いずれの形態もミリ波が透過できるように金属ナノ粒子が不連続に分散したものとなっている。

【０００８】

ところで、これらの装飾被膜において金属ナノ粒子として銀微粒子が適用される場合に、キセノン促進耐候光試験のような耐候性試験によって数nm程度の平均粒径の銀微粒子が凝集し、粗大化して変色し易いという課題を有している。数nm程度の平均粒径の銀微粒子は活性が高く、不安定なために、耐候性試験の際に熱や光で金属ナノ粒子が励起され、イオン化して層内を移動すること（膜の状態が変化する）によって金属色調が変化し易い（もしくは色目が変化し易い）というのがその理由である。

【０００９】

ここで、特許文献２には、還元反応することで着色されるエレクトロクロミック膜と、エレクトロクロミック膜の厚さ方向一方の側に形成されて銀を含む導電性反射膜と、導電性反射膜の厚さ方向一方の側でエレクトロクロミック膜とは反対側に設けられてビスマスを含む保護層とから構成されたエレクトロクロミックミラーが開示されている。このエレクトロクロミックミラーによれば、このような層構成によって、エレクトロクロミック膜への銀の拡散が抑制され、エレクトロクロミック膜の黄変を抑制することができるとしている。しかしながら、このエレクトロクロミックミラーを適用した場合でも、光エネルギーによって銀微粒子が凝集し、粗大化して色調変化を示すといった課題を効果的に解消するには至らない。

【００１０】

また、特許文献３には、たとえばビスマスを0.01～10at%含有する電磁波シールド用銀合金膜が開示されている。この電磁波シールド用銀合金膜によれば、銀の凝集が生じ難く、ひいては、銀の凝集に起因した導電性の消失による電磁波シールド特性の低下や白点の発生等が起こり難いとしている。しかしながら、このような数値範囲のビスマスを含有する銀合金膜であっても、耐候性試験の際に熱や光で金属ナノ粒子が励起され、イオン化して層内を移動することによって金属色調が変化し易いという課題を解消できるか否かは不明である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【特許文献１】特開２０００－１５９０３９号公報
【特許文献２】特開２０１１－０９５４０６号公報
【特許文献３】特開２００４－２６３２９０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

本発明は上記する問題に鑑みてなされたものであり、銀合金の微粒子が有機物内に分散して形成された装飾被膜に関し、銀合金の微粒子が凝集し、粗大化して変色し易いといった課題を効果的に解消することのできる装飾被膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】
【００１３】
前記目的を達成すべく、本発明による装飾被膜は、レーダ装置経路内に位置する樹脂基材の表面に形成される装飾被膜であって、前記装飾被膜は、銀合金の微粒子が有機物内に分散して形成されたものであり、銀合金は、ビスマスを合金組成比（Bi/Ag）として2質量%～10質量%の範囲で有しているものである。
【００１４】
本発明の装飾被膜は、その適用用途がレーダ装置経路内に位置する樹脂基材（たとえばフロントグリル）の表面であることから、外観上は金属光沢を持ちつつ、電波透過性（電気的絶縁性）を有する被膜である。この装飾被膜は、金属光沢を有することから本来的には通電被膜となり得るが、金属ナノ粒子が層内で不連続に分散され、金属ナノ粒子であることから粒子間距離が極めて短いこと、そのために粒子が緻密に集合していることから、人間の視覚には金属光沢を提供する一方で、一つ一つのナノ粒子を電波が通過する際には電波のミリ波減衰が極めて少なく、結果として、外観上は金属光沢を持ちつつも、電気的絶縁性を有する被膜となり得るものである。なお、ここで、「ミリ波」とは、電磁波の中でもその周波数帯域が30GHz～300GHz程度の電波のことであり、たとえば、該周波数帯域の76GHz程度を特定することができる。
【００１５】
また、ここでいう「装飾被膜」は、既述する車両製造会社のエンブレムや該車両に特有な装飾品などを構成する構成要素であり、この装飾被膜からなる、もしくは装飾被膜を一部として含むエンブレム等が樹脂基材であるフロントグリルの表面に形成されるものである。
【００１６】
本発明の装飾被膜は、銀合金の微粒子が有機物内に分散して形成されたものにおいて、銀合金は、ビスマスを合金組成比（Bi/Ag）として2質量%～10質量%の範囲で有しているものであり、このような数値範囲のビスマスを組成比として含む銀合金の微粒子を具備することで、光エネルギーによる銀微粒子の凝集と粗大化を抑制でき、色調変化を抑制することができる。
【００１７】
なお、銀微粒子自体は青色を呈しているが、ビスマスを含有した銀合金は黄色もしくは黄色に近い色を呈する。そのため、仮に銀合金が凝集し、粗大化して色調が黄色に変化した場合であっても、青色から黄色に色調変化する場合に比して色調変化量は格段に小さい。
【００１８】
ここで、銀合金の「微粒子」とは「ナノ粒子」のことを示称しており、「ナノ粒子」とは、その平均粒径がナノオーダーの粒子のことであり、ナノ粒子の粒径測定方法としては、銀合金の微粒子のSEM画像やTEM画像の一定範囲内にある金属粒子を画像上で抽出し、その平均値を求めて平均粒径とする方法などを挙げることができる。
【００１９】
本発明者等による、銀合金におけるビスマスの合金組成比を種々変化させて色差変化を求めた検証によれば、ビスマスの合金組成比（Bi/Ag）が2質量%で色差変化に関する曲線の変曲点を迎え、2質量%以上で色差変化が低い一定値に至ることが分かっている。一方、本発明者等によれば、ビスマスの合金組成比が10質量%以下の場合に銀光沢の低下を抑制できることが分っている。これらの検証結果より、銀合金におけるビスマスの合金組成比の下限値として2質量%、上限値として10質量%をそれぞれ規定した。
【００２０】
装飾被膜を構成する層内における銀合金の微粒子の分散形態は、層を構成する有機物（バインダー樹脂）内で緻密に分散する図６ａで示す形態や、図６ｂで示すように他方の層に対して銀合金の微粒子が不連続に蒸着して分散する分散形態を挙げることができる。前者の形態は、エタノール等を溶媒とする銀合金の微粒子の分散液を樹脂基材の表面に塗工

（スプレー塗布やバーコート法塗布などとその後の乾燥）することにより、銀合金の微粒子が有機物からなる層内に分散された装飾被膜を形成することができる。

【００２１】

一方、後者の形態は、銀合金の微粒子をPVD法に包含される真空蒸着やスパッタリング、イオンプレーティングや、CVD法に包含される熱CVD、プラズマCVD、レーザCVDなどによって樹脂基材の表面に不連続に付着させ、溶剤をこの上に塗工することにより、銀合金の微粒子が樹脂基材の表面に不連続に蒸着等され、この上に有機物からなる層が形成された装飾被膜を形成することができる。

【００２２】

また、本発明による装飾被膜の好ましい実施の形態として、前記銀合金の微粒子の平均粒径が200nm以下である形態を挙げることができる。

【００２３】

本発明者等によれば、銀合金の微粒子の平均粒径が200nmよりも大きな場合に、銀合金の微粒子が凝集し易く、このことに起因して銀光沢が低下し易いことが分っており、この検証結果より、好ましい実施の形態として銀合金の微粒子の平均粒径が200nm以下である装飾被膜としたものである。

【００２４】

銀合金の微粒子の平均粒径を200nm以下とすることで、ビスマスを含有する銀合金の微粒子を歩留まりがほぼ100%にて合成できることも分っている。

【発明の効果】

【００２５】

以上の説明から理解できるように、本発明の装飾被膜によれば、レーダ装置経路内に位置する樹脂基材の表面に形成される装飾被膜に関し、銀合金の微粒子が有機物内に分散して形成されたものにおいて、銀合金がビスマスを合金組成比（Bi/Ag）として2質量%～10質量%の範囲で有していることによって、光エネルギーによる銀微粒子の凝集と粗大化を抑制でき、色調変化を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２６】

【図１】本発明の装飾被膜の実施の形態を説明した模式図である。

【図２】銀合金におけるビスマスの合金組成比の最適範囲を特定する実験結果を示した図であって、（ａ）は銀合金におけるビスマスの合金組成比：Bi/Ag(質量%)と初期ｂ値の関係を示す図であり、（ｂ）は銀合金におけるビスマスの合金組成比：Bi/Ag(質量%)と色差変化(ΔE)の関係を示す図である。

【図３】銀合金におけるビスマスの合金組成比が0質量%、1.0質量%、2.0質量%のTEM像を示した図である。

【図４】車両前方のフロントグリル（樹脂基材）とその表面のエンブレム、樹脂基材後方の車両内部に配されたレーダ装置の関係を示した模式図である。

【図５】レーダ装置から照射されるミリ波が樹脂基材であるフロントグリルとエンブレムを介して前方に放射され、前方対象物で反射された反射光がエンブレムとフロントグリルを介してレーダ装置に戻っている状況を説明した模式図である。

【図６】（ａ）、（ｂ）はいずれも、従来のエンブレムを構成する装飾被膜の内部構成の実施の形態を説明した模式図である。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。

【００２８】

（装飾被膜の実施の形態）

図１は本発明の装飾被膜の実施の形態を説明した模式図である。図１で示す装飾被膜１０は、フロントグリルである樹脂基材Ｋの表面に装着されるエンブレムを構成するものであり、樹脂基材Ｋの裏面にある不図示のレーダ装置から照射されるミリ波が樹脂基材Ｋと

装飾被膜１０（エンブレム）を介して前方に放射され、前方車両や前方障害物などの対象物で反射され、この反射されたミリ波が装飾被膜１０と樹脂基材Ｋを介してレーダ装置に戻るようになっている。

【００２９】

図示する装飾被膜１０は、層１と透明基材２が視認方向（Ｘ方向）に積層して全体が構成されている。なお、層１に接着シール等が貼着してあり、接着シールが樹脂基材Ｋと接着されるような形態であってもよい。

【００３０】

層１は、バインダー樹脂からなる有機物１ｂ内に銀合金の微粒子１ａが分散したものである。

【００３１】

金属には銀合金の他にも、金やその合金などが適用可能であるものの、材料コストや良好な金属光沢等の観点から銀合金からなる微粒子が適用される。また、銀合金を構成する銀以外の金属には、銀よりもイオン化され易い金属である、アルミニウムやチタン、インジウム、マンガン、鉄、銅、すず、鉛、ビスマスなどのうちのいずれか一種を使用できるものの、図示する装飾被膜１０では、イオン化傾向の大きな金属の中でも比較的ナノ粒子を形成し易い金属であるビスマスのナノ粒子を適用する。

【００３２】

ここで、銀合金１ａは、ビスマスを合金組成比（Bi/Ag）として2質量%～10質量%の範囲で有している。以下で説明するように、ビスマスの合金組成比が2質量%で色差変化や初期ｂ値に関する曲線の変曲点を迎え、2質量%以上で色差変化が低い一定値に至り、かつ初期ｂ値が高い一定値に至ることが分かっている。一方、ビスマスの合金組成比が10質量%以下の場合に銀光沢の低下を抑制できることが分っており、これらの結果より、銀合金１ａにおけるビスマスの合金組成比の下限値として2質量%、上限値として10質量%をそれぞれ規定したものである。

【００３３】

また、銀合金の平均粒径は200nm以下のものが適用されるのが望ましい。銀合金の微粒子の平均粒径が200nmよりも大きな場合に、銀合金の微粒子が凝集し易く、このことに起因して銀光沢が低下し易いことが分っており、このことより、銀合金の平均粒径の望ましい範囲として200nm以下を規定したものである。

【００３４】

図示する装飾被膜１０によれば、銀合金の微粒子１ａが有機物１ｂ内に分散して形成されたものにおいて、銀合金１ａがビスマスを合金組成比として2質量%～10質量%の範囲で有していることによって、光エネルギーによる銀微粒子の凝集と粗大化を抑制することができ、色調変化を抑制することができる。

【００３５】

[銀合金におけるビスマスの合金組成比の最適範囲を特定する実験とその結果]

本発明者等は、図１で示す装飾被膜を構成する層内の銀合金におけるビスマスの合金組成比の最適範囲を特定する実験をおこなった。具体的には、硝酸銀と硝酸ビスマスを混合し、これをアミノアルコール（還元剤）に添加して加熱混合したものを、UFろ過し、配合剤を混合して塗料調合し、スピンコートにて塗工後、80℃で30分間熱処理して装飾被膜を形成した。この際、Bi/Agを種々変化させて種々の装飾被膜を形成している。それぞれの装飾被膜に対して耐候性試験（キセノン試験）を実施した（100W×500MJ）。

【００３６】

図２ａは銀合金におけるビスマスの合金組成比：Bi/Ag(質量%)と初期ｂ値の関係を示す図であり、図２ｂは銀合金におけるビスマスの合金組成比：Bi/Ag(質量%)と色差変化(ΔE)の関係を示す図である。なお、色相変化の程度をLab色差に基づいて測定した。各図ともに、複数の実測プロット値と、これらを通る近似曲線を示している。

【００３７】

図２ａで示す、銀合金におけるビスマスの合金組成比：Bi/Ag(質量%)と初期ｂ値の関係

を示す曲線グラフより、Bi/Agが2質量%で変曲点を迎え、2質量%未満で急激に初期ｂ値が低下して銀合金は青色を呈しており、2質量%以上の範囲では初期ｂ値が10～12の範囲でサチュレートしていて銀合金は黄色を呈している。

【００３８】

一方、図２ｂで示す、銀合金におけるビスマスの合金組成比：Bi/Ag(質量%)と色差変化(ΔE)の関係を示す曲線グラフより、Bi/Agが同様に2質量%で変曲点を迎え、2質量%未満で急激に色差変化が増加してΔＥ＝14程度を示しており、2質量%以上の範囲では色差変化が2～4程度の低い範囲でサチュレートしている。

【００３９】

この実験結果より、銀合金におけるビスマスの合金組成比：Bi/Ag(質量%)を2質量%以上の範囲に規定することで、銀合金は黄色を呈しており、かつ色差変化が低くなることが分かった。

【００４０】

一方、本発明者等によれば、ビスマスの合金組成比が10質量%以下の場合に銀光沢の低下を抑制できることが分っている。

【００４１】

以上のことより、銀合金におけるビスマスの合金組成比：Bi/Ag(質量%)の下限値として2質量%、上限値として10質量%をそれぞれ規定する。

【００４２】

また、図３は、銀合金におけるビスマスの合金組成比：Bi/Ag(質量%)が0質量%、1.0質量%、2.0質量%のTEM像を示した図である。また、各質量％の銀合金において、上図は銀合金の平均粒径が500nmのものを使用したケースであり、下図は銀合金の平均粒径が200nmのものを使用したケースを示している。図中、黒い点は銀合金の微粒子（ナノ粒子）を示している。

【００４３】

同図より、Bi/Agが0質量%、1.0質量%のケースに比して2.0質量%のケースにおいて、銀合金の凝集が抑制されていることが確認できる。

【００４４】

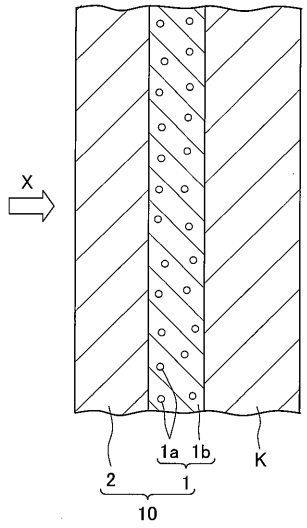
以上、本発明の実施の形態を図面を用いて詳述してきたが、具体的な構成はこの実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲における設計変更等があっても、それらは本発明に含まれるものである。

【符号の説明】

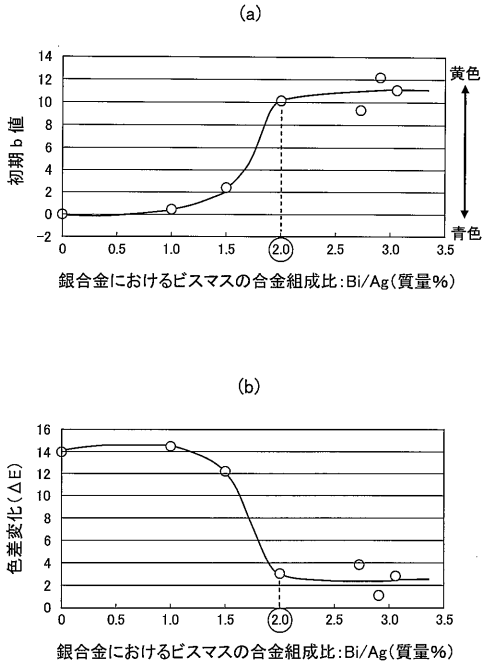
【００４５】

１…層、１ａ…銀合金の微粒子、１ｂ…有機物（バインダー樹脂）、２…透明基材、１０…装飾被膜、Ｋ…樹脂基材、Ｆ…フロントグリル（樹脂基材）、Ｅ…エンブレム、Ｄ…レーダ装置、Ｌ１…照射されたミリ波、Ｌ２…反射されたミリ波

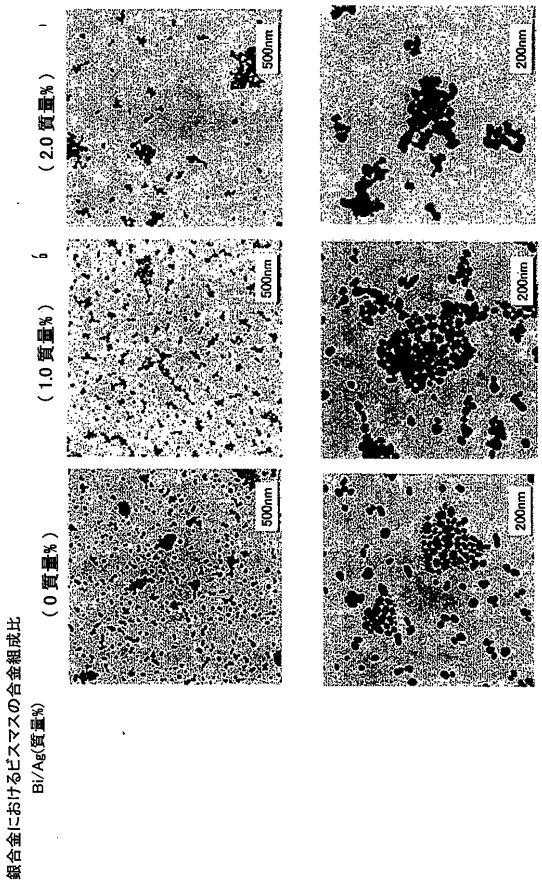
【図１】


X
1a
1b
K
2
1
10

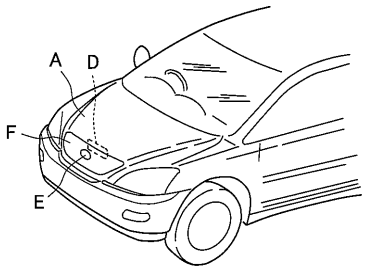
【図２】


(a)
初期 b 値
黄色
青色
銀合金におけるビスマスの合金組成比:Bi/Ag(質量%)
(b)
色差変化(ΔE)
銀合金におけるビスマスの合金組成比:Bi/Ag(質量%)

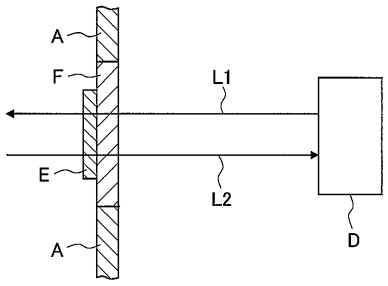
【図３】


(2.0 質量%)
(1.0 質量%)
(0 質量%)
500nm
200nm
銀合金におけるビスマスの合金組成比
Bi/Ag(質量%)

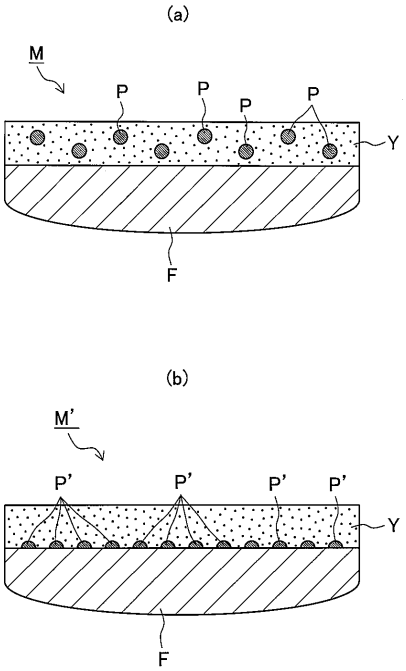
【図４】


A
D
F
E

【図５】


A
F
L1
E
L2
A
D

【図６】



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 3D024 BA03 BA07
5J070 AB24 AC02 AC06