

画像形成用の銀鏡薄膜の耐久性

山 峻輝*, 亀田 晃正**, 下山 勇太***, 岩森 暁***,
稲垣 憲政****, 前田 秀一*,**

*東海大学 工学部 光・画像工学科

**東海大学大学院 工学研究科 電気電子工学専攻

***東海大学大学院 工学研究科 機械工学専攻

****株式会社 ダイテック

Durability of silver mirror reaction film for use in imaging

Shunki Yama*, Akimasa Kameda**, Yuta Shimoyama***, Satoru Iwamori***,
Kensei Inagaki****, Shuichi Maeda*,**

* Department of Optical and Imaging Science & Technology, Faculty of Engineering, Tokai University

** Course of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Tokai University

*** Course of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Tokai University

**** DAITECH Corporation

We have studied to form letters and images on a silver film by utilizing coloration due to thin film interference. In this present work, we confirm that a patented silver mirror product is superior in durability as compared with the conventional product. The silver thin films made by the patent and conventional methods were observed using a scanning probe microscope, and the disabilities of the films were considered to be related to the surface roughness.

1. 背景

これまで、薄膜干渉による発色を利用して、銀薄膜上に文字や画像を形成する研究を行ってきた。^{1),2)} 銀薄膜を形成する代表的な手法として銀鏡反応が挙げられるが、従来の銀鏡反応で得られる銀薄膜（以下、従来品）は、物理的にも化学的にも耐久性が低いことが懸念されていた。

銀鏡薄膜の耐久性向上を目的とした技術として、特許 4140368 号³⁾が提案されている。本特許に記載の方法で得られた銀薄膜（以下、特許品）の耐久性が従来品に比べ十分に高い場合には、画像形成材料としての銀薄膜の耐久性の問題が解決されることが期待される。

2. 目的

最終的な画像形成材料としての応用のために、従来品と特許品の銀鏡薄膜の耐久性について比較測定を行うことを目的とした。化学的耐久性については日本自動車規格（JASO）における塩水噴霧試験を用いて比較し、物理的耐久性（付着力）については引張り強度試験により比較を行った。また、特許 4140368 号³⁾は方法の特許であり、耐久性向上のメカニズムに関する考察がほとんど記載されていない。そこで、走査型プローブ顕微鏡（SPM）によって従来品と特許品の表面を観察し、耐久性向上のメカニズムについて考察することも目的とした。

3. 実験

3. 1 銀薄膜（従来品、特許品）の作製方法

従来品の作製方法を以下に示す。まず銀鏡塗工する基材（ABS 樹脂）表面をエタノールで洗浄し、次にウレタン樹脂からなるアンダーコートを塗布した。乾燥後、表面活性処理を行った後に、スプレー塗工によって銀薄膜を形成させた。一方、特許品の作製行程では、表面活性処理を二回行い、さらに銀薄膜形成後に、チオ硫酸塩による安定化処理を行った。

3. 2 銀薄膜の化学的耐久性試験

従来品と特許品の化学的耐久性を検討するため、JASO 規格の複合サイクル試験 M609 を実施した。複合サイクル試験機（Ascot Corporation 製）にサンプルを入れ、35°C±1°Cで 5±0.5%の塩水噴霧を 2 時間、60°C±1°C・20–30%RH での乾燥を 4 時間、50°C±1°C・95%RH 以上での湿潤雰囲気を 2 時間、順次暴露することを 1 サイクルとし、これを繰り返して行い、1 サイクルごとにサンプルの腐食状況を評価した。なお、この試験に用いたサンプルは、樹脂のオーバーコート層が設けられていたことから、銀薄膜部の耐久性を調べるために、カッターによる切込みを入れた上で評価を行った。

3. 3 銀薄膜の物理的耐久性試験

従来品と特許品の物理的耐久性（付着力）を検討するため、引張り強度試験機（今田製作所製

* 〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

** 4-1-1 Kitakaname, Hiratuka-shi, Kanagawa, 259-1292, Japan

e-mail: 4bef1239@mail.u-tokai.ac.jp

SV-55C-2M)を用いて検討を行った。Fig. 1 に示すように、3×3cmの銀薄膜を施したサンプルにエポキシ系接着剤を塗り、その上に底面が1×1cmの角棒を圧着した後、角棒を引っ張ることで付着力を測定した。測定は各サンプル3回ずつ行った。

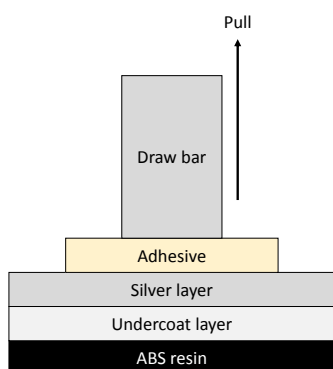


Fig.1 Schematic diagram showing the method for measuring an adhesion force between silver layer and undercoat layer

3. 4 SPMによる表面形状の観察

従来品と特許品のサンプル表面形状を、SPM(島津製作所製 SPM-9700SPM)によって観察し、表面粗さの比較を行った。測定範囲は1.0×1.0 μmとした。

4. 結果と考察

4. 1 銀薄膜の化学的耐久性試験結果

JASO規格の複合サイクル試験M609の結果をFig. 2に示す。従来品は、3サイクルで既に銀薄膜に剥がれが生じたのに対し、特許品は6サイクル(合計48時間、塩水噴霧時間12時間)経過後でも、銀薄膜に剥がれが生じなかった。従来品に比べ、特許品の化学的耐久性は非常に高いことが確認された。

	Patent product	Conventional product
1st cycle		
3rd cycle		
6th cycle		

Fig.2 JASO combined cycle testing (M609) results

4. 2 銀鏡品の物理的耐久性試験結果

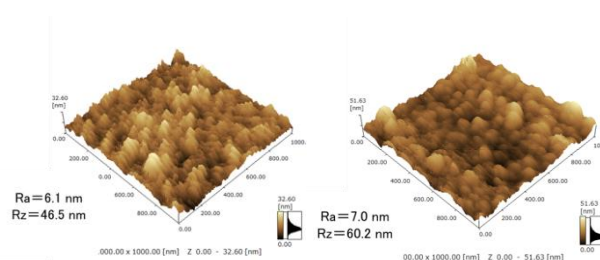
付着力を測定した後のサンプルを観察したところ、全てのサンプルにおいて、剥離は銀薄膜とアンダーコート層の界面で起こっていた。従来品と特許品の付着力の測定結果をTable 1に示す。Table 1より、バラつきはあるものの、特許品は従来品よりも強い物理的耐久性を有することが確認された。

Table 2 Results of peeling strength test

Measurement No.	Patent product (Mpa)	Conventional product (Mpa)
①	18.6	2.8
②	43.5	11.1
③	15.6	6.2
Average	25.9	6.7

4. 3 表面状態の観察結果

Fig. 3に示すように、特許品は従来品に比べて、粒子の形状がシャープであり、個々の粒子径も小さい。平均粗さ(Ra)、十点平均粗さ(Rz)などの評価指標においても、特許品は従来品に比べ、表面粗さが小さいという結果が得られた。これらの結果から、特許品の場合、形状の揃った微細な粒子が規則正しく並んでいる表面状態から類推して、アンダーコート層と密に接合しており、その結果として耐久性が向上したのではないかと考えられる。



(b) Patent product (a) Conventional product

Fig. 3 Surface profile observation (1.0×1.0 μm)

5. 結論

従来品に比べて特許品の銀薄膜の化学的・物理的耐久性が高いことが確認された。また、SPM測定の結果から、耐久性向上メカニズムは表面粗さに関係していると考えられた。

参考文献

- 1) Y. Onaka, Y. Fuji, T. Suzuki, and S. Maeda, "Novel Colored Ag Nanoparticle Film", Journal of Imaging Society of JAPAN, **50**, pp.8-12(2011).
- 2) I. Komatsu, S. Maeda, "Study of Toner Mask Method for Silver Sulfide Imaging on Silver Plate", Journal of the Imaging Society of Japan, **55**, pp. 292-296 (2016).
- 3) H. Igarashi, Japanese Patent 4140368 (2008)