

金属表面のレーザー着色に関する基礎研究

京都大学 化学研究所 先端ビームナノ科学センター
教授 阪部周二

(平成23年度研究開発助成 AF-2011215)

キーワード：フェムト秒レーザー、ナノ構造形成、金属着色

1. 研究の目的と背景

レーザーの出現は、我々に光を能動的に制御し、光の特性を最大限に活用できることを可能にしてくれた。これにより、光と物質との相互作用の研究は発展し、それに伴って、様々な応用が実現してきている。レーザー加工（プロセッシング）もその一つである。今日では産業界において金属等の物質の切断や穴あけ、彫刻、マーキングなどの様々な用途にレーザーが用いられている。近年では高品質化や装飾の観点から金属製品にレーザーを用いて様々な形状のマーキングや着色がなされている。レーザープロセッシングの特徴は、従来の機器を用いた加工とは異なり、非接触、遠隔操作可能、そして化学物質不要（溶剤、油、塗料など）であり、環境問題が論じられる現在、理想的な道具と考えられる。その道具は現在もさらに発展の途にあり、より高品位な光源の開発に伴い応用も進化し続けている。

本研究は、レーザープロセッシングの中でも着色に関連した基礎を課題としている。もっとも身近な着色は塗料塗布であるが、これは有史以来の極めて原始的なものである。この塗料着色に大きな風穴を明けたいと研究が進められている。産業界では、レーザー加工機による金属製品への着色にはパルス幅がナノ秒オーダーのNd:YAGレーザー等が用いられる。レーザーを二次元的に対象物に走査照射することによって広い範囲に着色面を形成させる。ナノ秒レーザーと金属表面との相互作用時間は固体の熱緩和時間（～ピコ秒）よりも長いいため、レーザーのエネルギーは熱として伝わり、金属の広範囲が加熱されることにより酸化膜が形成される。形成された酸化膜と金属表面で光の干渉が起こる。この光の干渉がナノ秒レーザーを用いた場合の着色機構と考えられている[1]-[4]。酸化膜の膜厚に応じて様々な色を施すことが可能であり、レーザーフルエンス、走査速度、パルス数が膜厚を制御する重要なパラメーターとなる。ナノ秒レーザー照射による着色は金属製品の装飾加工に用いられる。

近年では、ナノ秒レーザーによる着色だけではなく、更にパルス幅が短いフェムト秒レーザーによる金属着色の研究が行われ始めている。フェムト秒レーザーをチタンや銅などの表面に数百～数千パルス照射することによって、周期構造やナノメートルオーダーの微細構造が形成されることが知られている[5]-[8]。ナノ秒レーザー着色と同様に、フェムト秒レーザーを走査させることにより金属に

着色できることが確認されており、達成できる色について僅かではあるが報告されている。フェムト秒レーザーは金属に与える熱的要因が少なく、フェムト秒レーザー照射によって酸化膜だけではなくマイクロメートルオーダーの構造、ナノメートルオーダーの微粒子や微細構造が形成される。形成された微細構造によって光の散乱、吸収が起こり金属表面の反射率が変化することによって、色が見える。このような構造色がフェムト秒レーザーの着色機構であると考えられている[9]。フェムト秒レーザー照射により金属の反射率を変化させる技術は、金属の装飾的着色はもとより、光吸収素材、耐熱性の低い素材等への応用が期待されている[10]。フェムト秒レーザー着色では、その機構を議論するための基礎データ、例えば、酸化膜の膜厚と着色された色との関係や、微細構造の大きさや密度などの表面状態と着色された色との関係は、定量的に明らかにされていない。本研究では、レーザーによる金属着色機構解明を最終目標として、着色実験により達成可能な色領域と表面構造を測定・分析し、着色と表面状態との関係を調べたので報告する。

2. 実験

2.1 着色実験

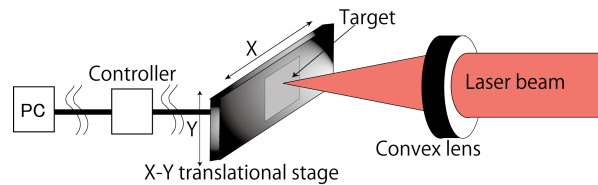


図1 レーザー金属着色実験の照射配置

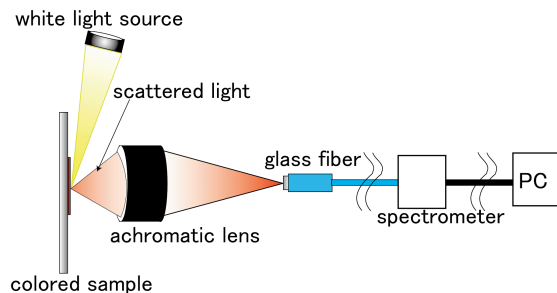


図2 金属着色面の反射スペクトル計測

実験配置を図1に示す。実験ではパルス幅 150fs、周波数 1kHz、波長 800nm のフェムト秒レーザーを金属表面に対して入射角度 0° で集光照射した。レーザーは焦点距離 $f=100\text{mm}$ の両凸レンズにより、Ti 表面上に集光されそのスポットの直径は約 $30\mu\text{m}$ であった。照射フルーエンスはスポット径 $30\mu\text{m}$ を保ったままレーザーエネルギーを変化させ制御した。Ti 試料はその表面を鏡面研磨し、X-Y 自動ステージに取り付けられている。レーザー照射中に X-Y 自動ステージを水平、垂直方向へ走査させ $2\times 2\text{mm}^2$ の範囲に着色した。レーザーのフルーエンスを $0.66\text{J}/\text{cm}^2$ から $4.0\text{J}/\text{cm}^2$ まで変化させ、同時にステージの走査速度を $2\text{mm}/\text{s}$ から $7\text{mm}/\text{s}$ まで変化させることによりチタン表面のレーザー着色実験を行った。

2・2 色度評価と表面状態観察

着色金属の色については、白色光を照射し反射光スペクトルを測定し、色度座標値に変換することで評価した。着色表面の分光反射率を図2のように分光器を用いて測定した。着色面の斜め 45° 方向から、白色光源を照射し、散乱光をアクロマートレンズで検出器に集光し測定した。リファレンスとして硫酸バリウム BaSO_4 試料を用いた。測定した波長は可視光領域の 380nm から 780nm である。着色表面の色を定量的に示すため、測定した反射スペクトル、等色関数、D65 標準光源スペクトルを用いて色度座標値を求めた。着色された表面の状態は FE-SEM を用いて観察した。

3. 結果

3・1 着色実験結果

図3にはフェムト秒レーザーのフルーエンスとステージの走査速度を変化させた場合の、チタンのレーザー着色実験結果を示す。結果より金属着色が認められた照射条件は、走査速度 $2\text{mm}/\text{s}$ ではフルーエンス $0.66, 1.32, 2.1\text{J}/\text{cm}^2$ であり、走査速度 $3\text{mm}/\text{s}$ から $5\text{mm}/\text{s}$ では全てのフルーエンスであることが分かった。緑枠で囲ったレーザー照射条件においては酸化物の堆積が認められるだけで色着はされなかった。また走査速度が $6\text{mm}/\text{s}$ 及び $7\text{mm}/\text{s}$ と速い場合においても同様に、表面にナノ周期構造が形成されており着色されなかった。

3・2 着色表面の色度評価

図4には、青 ($3\text{mm}/\text{s}, 2.1\text{J}/\text{cm}^2$)、緑 ($2\text{mm}/\text{s}, 0.66\text{J}/\text{cm}^2$)、橙 ($4\text{mm}/\text{s}, 2.7\text{J}/\text{cm}^2$)、黄 ($4\text{mm}/\text{s}, 0.66\text{J}/\text{cm}^2$) に着色された表面の観察写真を示す。図5には、それらの着色面の分光反射スペクトルの測定結果を示す。図中の実線は TiO_2 酸化膜が形成されたと仮定し、その酸化層の膜厚より計算された反射スペクトルを示す。各着色面において反射スペクトルに特徴が出ている事が確認できる。青の着色面では低波長側の反射成分が大きく、高波長側の反射成分が小さくなっている (図5 (a))。緑の着色面では低波長、高波長の反射成分が小さく、中波長の反射成分が大きくなっている (図5 (b))。橙及び黄の着色面では共に、低波長側

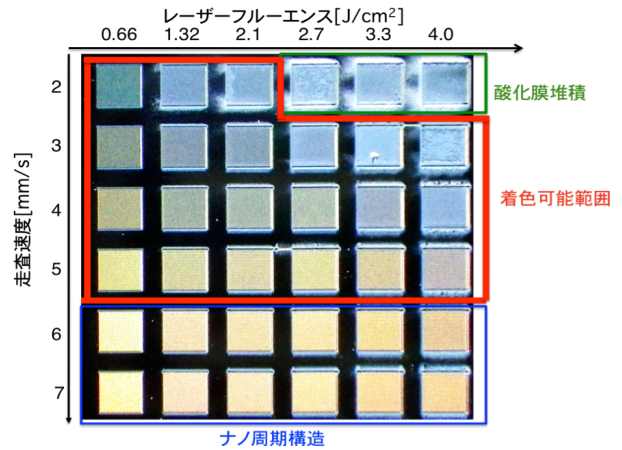


図3 着色表面 (緑枠：酸化化粒子堆積、青枠：ナノ周期構造形成)



図4 着色チタン：左から青、緑、橙、黄色の着色面

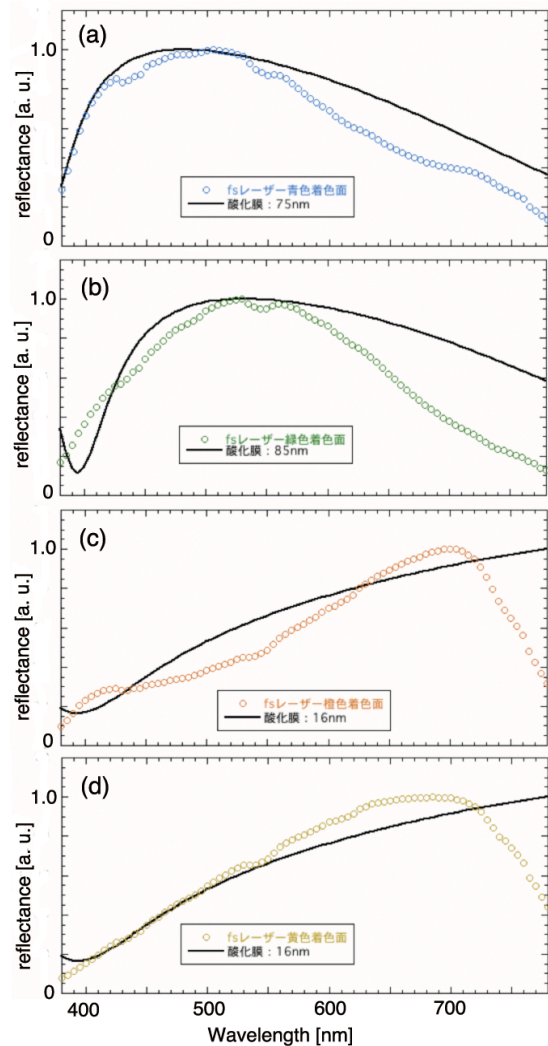


図5 着色チタンのスペクトル

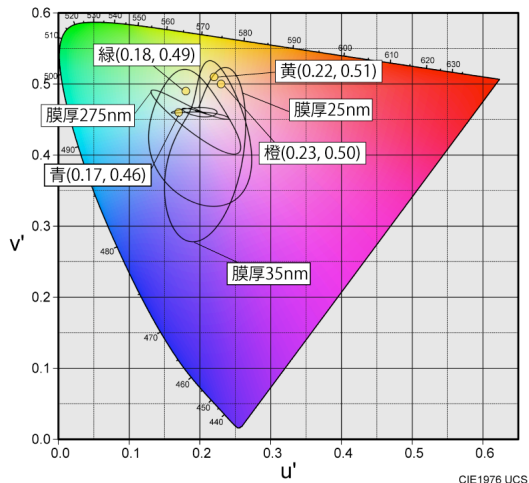


図6 着色された色の色度図表示

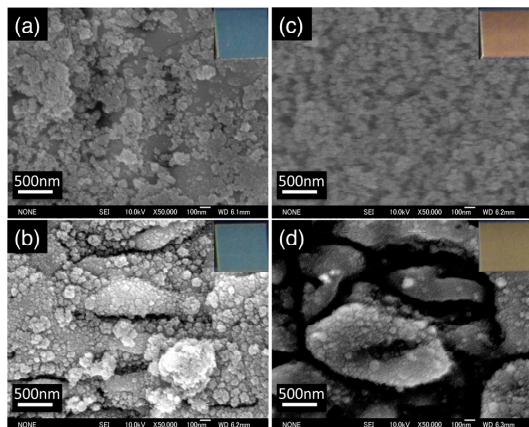


図7 金属着色表面のFE-SEM観察像(a)青、(b)緑、(c)橙、(d)黄

の反射成分が小さく、高波長側が大きい。また波長750nmより高波長側では、急激に反射成分が減じている事が確認された(図5(c)(d))。またフェムト秒レーザー照射着色面スペクトルと酸化膜による理論スペクトルとの比較を行うと、青色は酸化膜スペクトルと比較的良好一致しているが、橙色、緑色、黄色のスペクトルは長波長側で反射が減じていることが分かった。

着色面からの反射スペクトルより色度を評価し、色度図上にプロットした結果を図6に示す。これによりフェムト秒レーザーにより着色可能な色領域が明らかになった。図中の実線(黒)はTiO₂酸化膜が形成されたと仮定し、その酸化層の膜厚を変化させた時に得られる色度の変化(軌跡)を示す。色度図上においてフェムト秒レーザー着色面の色度座標位置、酸化膜モデルの色度軌跡を比較すると、フェムト秒レーザー照射により表現できる青色、黄色の色度座標は酸化膜の場合の色度座標と近い値をとるが、橙色、緑色の色度座標は酸化膜のものとは異なり酸化膜の軌跡から外れていることが分かった。フェムト秒レーザー着色面の色度及びスペクトルが酸化膜モデルと異なる理由は、

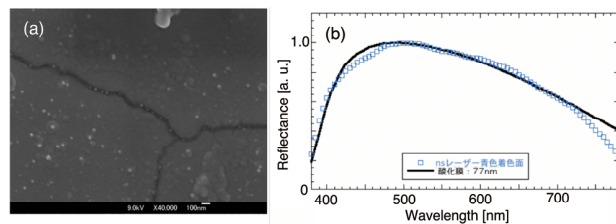


図8 ナノ秒レーザー着色面のFE-SEM観察像(a)と反射スペクトル(b)

形成された構造による多層膜干渉、微粒子表面の局所表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR)が影響していると考えられる。

3・3 フェムト秒レーザー着色表面の表面観察

FE-SEMを用いて緑色表面と橙色表面を観測した結果を図7に示す。着色と表面の微細構造の関係を調べるため倍率は50,000倍ものみを示している。いずれの着色面も微細構造が存在していることが確認できた。観測した像より微細構造の大きさを測り、粒径分布としてまとめてみると緑色の着色面には(図7(b))、15nmから100nmと様々な大きさの微細構造が存在しているが、最も多く存在している最大確率粒径は35nmであった。一方、橙色の着色面は(図7(c))、微細構造は比較的サイズが揃っており、30nmが最大確率粒径であった。これらの結果により着色された色に応じて、微細構造の表面状態も異なっていることが明らかになった。

3・4 ナノ秒レーザー着色表面の表面観察

ナノ秒レーザーにより青色に着色した表面のFE-SEM像を図8(a)に示す。ナノ秒レーザー着色には、パルス幅100ns、波長1060nm、周波数70kHzのレーザーを用いた。青色着色のための照射条件は、ステージの走査速度50mm/s、レーザーフルエンス2.5J/cm²、ビームスポット径55μmである。FE-SEM観察によりナノ秒レーザー着色面は、微細構造がなく平坦であった。これは、ナノ秒レーザーの熱によって表面が完全に融解したためと考えられる。この比較により、フェムト秒レーザー着色では表面に形成された微細構造が寄与しており、ナノ秒レーザー照射とは異なる要因で着色に寄与していると考えられる。

図8(b)には、青色着色面からの反射スペクトルを示す。図中の実線はTiO₂酸化膜(膜厚77nm)が形成されたと仮定し、酸化膜モデルより計算した反射スペクトルを示す。実験結果は酸化膜モデルと良好一致を示すことからナノ秒レーザーでは酸化膜が着色に寄与していることが明らかになった。ナノ秒レーザー金属着色では先行研究の結果を再現できている。

4. 考察

4・1 FDTD計算による表面構造の着色への寄与

フェムト秒レーザー照射により形成された着色面をFE-SEM観察することによって、表面に酸化膜の他にナノ構造やナノ粒子の存在が確認された。このような微細構造

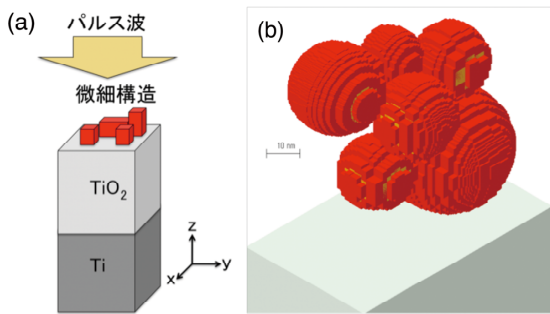


図9 FDTD計算モデル概略図

表1 形状のパラメーター

| 計算領域大きさ | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| x | 40nm |
| y | 25nm |
| z | 9700nm |
| 物質 | |
| 微粒子(内部 Ti、外部 TiO ₂) | 直径 40nm、25nm、18nm、22nm、28nm |
| TiO ₂ 膜 | 厚み 35nm、100nm |
| Ti 基板 | 厚み 250nm |

の効果がどの程度色に影響を与えるかを、光学計算を行い考察する。実際は様々な粒径のチタン微粒子が存在し、それぞれの微粒子がチタン基板や酸化チタン構造と接している複雑な系であるが、計算にあたり簡単なモデルを考えた。酸化膜+微細構造及び酸化膜のみの二つの表面状態について反射スペクトル及び色度を計算し、それぞれの結果を比較することによって微細構造の寄与を考察した。光学計算には、FDTD (Finite Difference Time Domain method) 法を用いた。

4.2 FDTD 計算条件

FDTDシミュレーションソフトとして富士通3次元電磁波解析ソフトウェアPoyntingを用いた。計算では、フェムト秒レーザー照射により着色される表面構造を模擬するためTi基板上に酸化チタンTiO₂膜があり、その上に微細構造を配置させた形態を考えた(図9(a))。FDTD計算において物質の複素誘電率が必要となるが、Tiの複素誘電率はロレンツ・ドルーデモデル[11][12]を、そしてTiO₂の複素誘電率はセルマイヤー近似式[13][14]を用いた。照射面から十分離れた上方からパルス波を入射させる。照射面から反射したパルス波の反射スペクトルを測定し、これまでと同様に色度座標値に変換し色を評価した。計算上の誤差を最小限にするためには、計算時間と計算領域、メッシュの大きさが重要となる。計算時間は、入射したパルス波が反射し、パルス波の全成分が反射率観測位置において観測し終えるほど十分長くなるように設定した。今回の計算では計算時間を28fsとした。計算領域の境界部分は境界条件を設定する必要がありx軸、y軸に垂直な平面は周期的境界条件を用い、パルス波が進行していくz軸に垂直な平面は完全吸収境界条件を用いた。「完全」吸収境界といっても計算上、

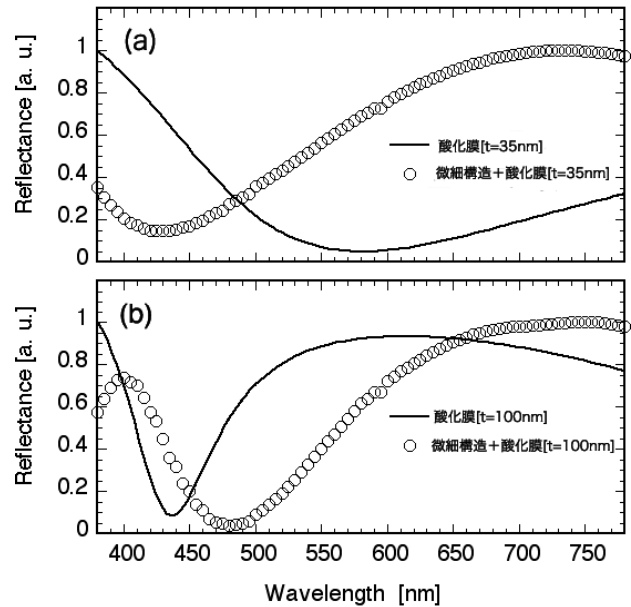


図10 酸化膜基板上的微細構造の有無によるスペクトル変化

境界において全ての電磁場が吸収され反射成分を0にすることはできない。反射の効果を無視するためz軸の計算領域は、設定した計算時間内に、完全吸収境界からの反射波が物質に到達しないよう、照射面から十分離れるよう設定した。今回の計算ではz方向の計算領域の大きさを9700nmとした。FDTD計算は空間領域をメッシュ状に分割して計算するが、1つのメッシュの大きさを最大10nm、最小2nmに設定した。シミュレーションを行う微細構造の構成を図9(b)に示す。表面の微細構造はサイズの異なる5つの微粒子からできているものとした。それぞれの微粒子の大きさは、フェムト秒レーザー着色面のFE-SEM観察像を参考にし、直径を40nm、25nm、18nm、22nm、28nmとした。微粒子は二重構造になっており内側がTi、外側はTiO₂で構成されていると考えた。Ti基板上に均一に存在する酸化膜の膜厚は35nmもしくは100nmとして計算を行った。計算パラメーターを表1に示す。この形態について反射スペクトルを計算し、酸化膜(膜厚は同じ)のみの場合の反射スペクトル計算と比較することにより、微細構造の色領域への寄与について考察する。

4.3 FDTD 計算結果と色度範囲

図10には微細構造の有無による反射スペクトルの違いを異なる厚みの酸化膜基板について計算した結果を示す。図10(a)は膜厚35nmにおける反射スペクトルを、図10(b)は膜厚100nmのFDTD計算結果である。計算されたスペクトル形状の比較から、表面に微細構造が存在する場合のスペクトルは、構造が無いものに比べ最小の反射を示す波長がシフトしており、スペクトル形状が大きく異なることが解る。反射スペクトルを色度座標値へと変換し、色度図上へとプロットしたのが図11である。色度図の酸化膜厚35nmの場合には、酸化膜基板上に微細構造があることに

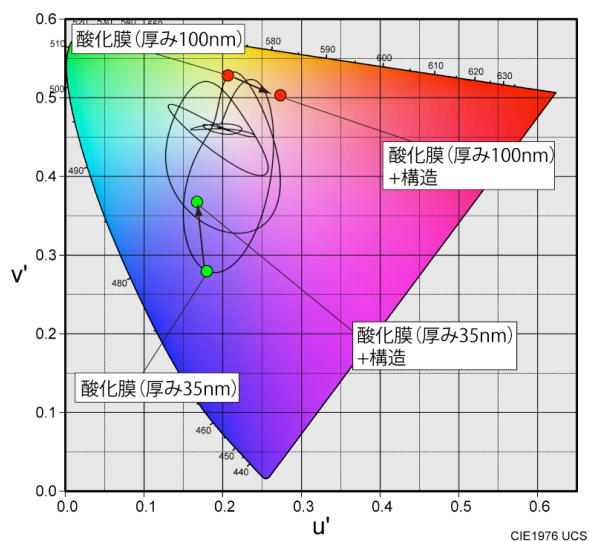


図 11 構造による色度変化

よって、青色が構造により水色へ変化している。一方、酸化膜厚 100nm の場合には、黄色が微細構造の効果によって赤色へ変化することに加え、酸化膜により達成し得ない色度が表現できることが明らかになった。このことから微細構造を形成するフェムト秒レーザーによる金属着色は、形成される微細構造を制御することにより、表現できる色範囲を広げられる可能性があることが分った。

5. まとめ

フェムト秒レーザーによるチタン表面の着色実験を実施し、達成できる色領域を明らかにできた。着色面の FE-SEM 観察を行い、レーザーフルエンスの違いにより異なるサイズのナノ構造が形成されることが分かった。フェムト秒レーザー照射により金属表面にナノ構造が形成され、他方、ナノ秒レーザーでは形成されないことが明らかになった。フェムト秒レーザーによる着色面のスペクトル及び色度を(1)酸化膜層での光の干渉による理論計算と(2)ナノ秒レーザーによる着色面のもと比較を行った。フェムト秒レーザー着色面スペクトルは、酸化膜の場合の理論計算結果と異なっており、レーザー照射により形成される微細構造の効果が着色に寄与している可能性が示唆された。微細構造によって光の多層膜干渉が起これ、微粒子表面で LSPR が発生し、光が吸収・散乱し、スペクトルが変化したと考えられる。

フェムト秒レーザー照射によって形成された着色面には様々な粒径のチタン微粒子や、チタン、酸化チタンからなる構造が存在し、それぞれの微粒子がチタン基板や酸化チタン構造と接している複雑系での多層膜干渉や LSPR の効果を計算的に解くのは非常に難しいと考えられる。よって、簡単なモデルであるが、微細構造の有無がどの程度スペクトル・色度に影響するかを調べるため FDTD 法を用いてシミュレーションを行った。微細構造の存在により、スペクトルが大きく変調し、酸化膜だけでは達成できない色を

表現できる可能性があることがわかった。計算結果によりフェムト秒レーザー金属着色は微細構造を制御することによって、今以上に表現できる色領域を広げられる可能性があることを明らかにした。

共同研究者

橋田昌樹 准教授 (京都大学化学研究所)

宮坂泰弘 (京都大学大学院理学研究科博士後期課程)

謝辞

本研究の一部は、(公財)天田財団の研究助成(平成23年度)により実施されました。ここに明記して深甚な謝意を表します。本研究の実施にあたり京都大学理学研究科の当時修士課程2年生の川本真央君、そして化学研究所の時田茂樹助教(現大阪大学レーザーエネルギー学研究中心・講師)、井上峻介助教に多大なる協力を頂きましたことを深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] A. Pe' rez del Pino, J. M. Fern'andez-Pradas, P. Serra, and J. L. Morenza, *Sur. Coat. Technol.* **187**(2004)106-112.
- [2] Z. L. Li, H.Y. Zheng, K. M. Teh, Y.C. Liu, G.C. Lim, H.L. Seng, and N.L. Yakovlev, *Appl. Surf. Sci.* **256**, (2009)1582-1588.
- [3] C.-L. Chang, J.-W. Wu and C.-Y. Lee, *Appl. Mech. Mater.* **121-126** (2012)70-74.
- [4] A. J. Anto'nczak, D. Koco'n, M. Nowak, P. Koziol, and K. M. Abramski, *Appl. Surf. Sci.* **264**, (2013) 229-236.
- [5] S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, and K. Okamuro, *Phys. Rev B*, **79**(2009)33409.
- [6] A. Y. Vorobyev and C. Guo, *Appl. Phys. Lett.* Vol. **92** (2008)1-3.
- [7] A. Y. Vorobyev, A. N. Topkov, O. V. Gurin, V. A. Svich, and C. Guo, *Appl. Phys. Lett.* **95**(2009)1-4.
- [8] Md. S. Ahsan, F. Ahmed, Y. G. Kim, M. S. Lee, and M. B.G. Jun, *Appl. Surf. Sci.* **257**(2011)7771-7774.
- [9] G. Li, J. Li, L. Yanga, X. Li, Y. Hua, J. Chua, and W. Huang, "Appl. Sur. Sci. **276**(2013)203-209.
- [10] T. Y. Hwang, A. Y. Vorobyev, and C. Guo, *Appl. Phys. A*, **108**(2012)299-303.
- [11] D. W. Lynch and C. G. Olson, *Phys. Rev. B* **11** (1975)3617-3624.
- [12] A. D. Rakic, A. B. Djurusic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, *Appl. Opt.* **37**(1998)5271-5283.
- [13] J. R. Devore, *J. Opt. Soc. Am.* **41** (1951)416-419.
- [14] G. E. Jellison, Jr., L. A. Boatner, and J. D. Budai, *J. Appl. Phys.* **93** (2003)9537-9541.