

パルスレーザー光照射による金属表面への レインボーカラー加工

Rainbow Color Processing to Metal Surface by Pulse Laser Light Irradiation

永田 伍雄*

Itsuo Nagata

(2001年7月17日 受理)

キーワード：レーザー加工，干渉加工，虹色発色，回折格子，レインボーカラー，偽造防止

1. はじめに

レーザー光照射による金属表面への干渉色による着色はステンレスやチタンを用いて行われている。ステンレスでは硝酸中でYAGレーザー光を照射し主に鉄の選択的溶解によるステンレス板表面のNiとCrの組成比を変えた後，酸化皮膜処理をして膜の干渉を利用した干渉色のパターンを形成している¹⁾。チタンでは陽極電解中でレーザー光を照射し照射部での酸化膜の成長速度をコントロールして干渉色のパターンを形成している²⁾。いずれも溶液中に置かれた金属板にレーザー光を照射している。気体中では，モノシランガス中でステンレス板表面にレーザー光を照射することにより，シリコンをドーピングし，表面の強度，耐食性を向上させると同時に，鋼の表面にできる薄膜を利用して干渉色パターンを形成している^{3)~5)}。

レインボーカラー加工は薄膜を作成して干渉色を発生させるのではなく，2次元ホログラムと同じ回折格子による干渉色で，金属表面に直接レーザー光で回折格子を加工可能にした^{6)~8)}。金属表面に空気中で単一レーザービームを照射し，照射レーザー光の発振波長1.06 μ mのYAGレーザー光と同等の間隔である1mmあたり約1000本の溝（回折格子）を照射スポット内に微細構造

として形成できる。レインボーカラーレーザー加工はCADで作成したパターンまたはイメージスキャナで取り込んだパターンを金属製品表面に虹色発色パターンとして描画でき，しかも発色の方向を決定する溝の方向をも自由にコントロールできる全く新しいレーザー光の干渉現象を利用した加工手法である。

2. レインボーカラー加工

レインボーカラー加工はレインボーカラー発色を作り出す回折格子の溝を，集光したレーザー光で等間隔に一本一本加工するのではなく，単一ビームのシングルモードパルスレーザー光を空気中で金属表面に照射し，照射スポット内に使用した照射レーザー光の波長と同じ間隔の回折格子を形成する。加工材料として研磨ステンレス鋼板（SUS304）を使用した。

レーザー光源として直線偏光のシングルモード超音波QスイッチNd:YAGレーザー光を使用して単一パルスレーザー光を照射してもステンレス鋼板への回折格子形成は不可能である。しかし，照射レーザー光の集光をはずして，ステンレス鋼板表面反射率が単一パルス照射で少し変化が起こる程度の約12MW~37MW/cm²のエネルギー密度の光を複数回同一場所に照射すると，照射スポット内に回折格子が形成される。12MW/cm²のエネルギー密度のパルスレーザー光を120回ステンレス鋼板に

* システム技術部 光応用計測グループ

照射すると、図1に示すように結晶粒単位で回折格子が形成される。18MW/cm²のエネルギー密度のパルスレーザー光を34回ステンレス鋼板に照射すると、照射スポット内に回折格子が形成され始め、88回の照射で図2に示すような照射スポット中心部に一様に回折格子が形成される。図3は回折格子のSEM写真で、図4はSEM測定による断面形状である。溝間隔は使用波長と同じ約1μmで、その溝の深さは約0.04μmである。最適照射回数をオーバーしたレーザー光の照射は形成した回折格子の溝を消失させ、一度消失した場所に再度、回折格子は形成出来ない。

形成された回折格子の溝方向は照射レーザー光の偏光方向に直交し、回折格子を構成する各々の溝の方向は、ほぼ同一である。回折格子形成時の照射レーザーパルス光の繰り返し速さは回折格子形成の良否に影響を及ぼさない。レーザー光照射ごとのステンレス鋼表面の観察から、初期のパルスレーザー光照射で結晶粒界腐食が起こ

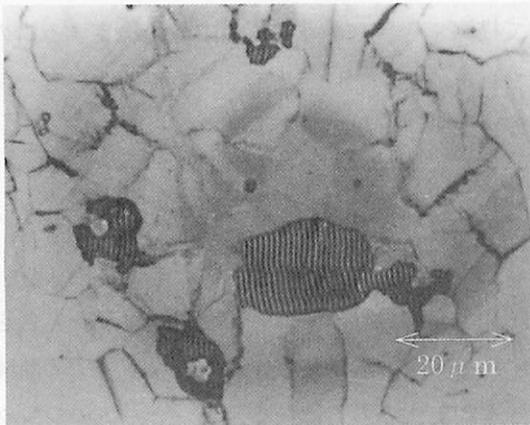


図1 結晶粒単位の回折格子形成

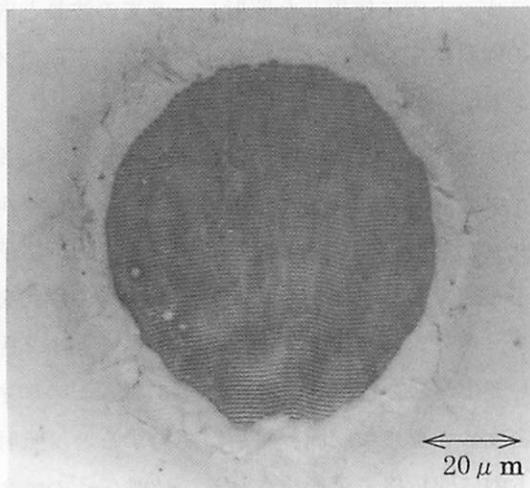


図2 均一な回折格子形成

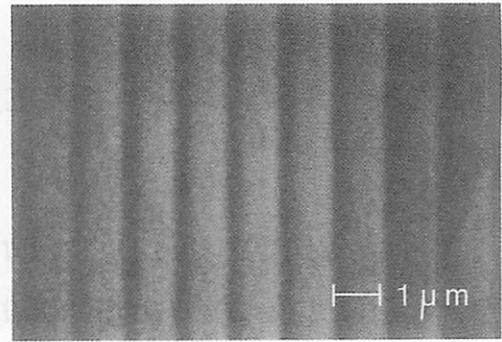


図3 回折格子のSEM写真

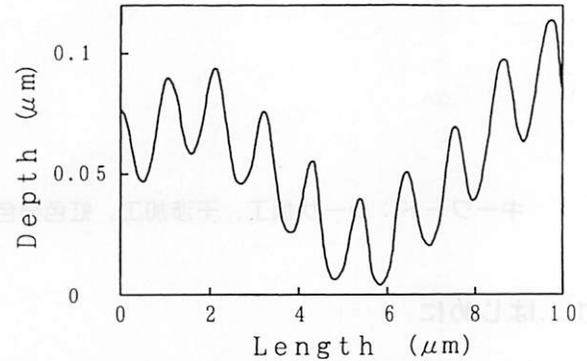


図4 SEM測定による断面形状

り、次に表面着色した後、回折格子が形成される。ステンレス鋼表面が着色した初期の時点では、引き続き照射されるレーザー光の任意の偏光方向に直交した方向の回折格子が形成できる。

パルスレーザー光を繰り返し照射しながら一定スピードでレーザー光を移動させると、回折格子の溝を移動方向に延長できる。既に形成された溝を消失させないで、溝間隔の規則性を保ちながら、図5に示すように回折格子が延長される非常に特異な現象がおこる。レーザー光を移動しながら回折格子を形成する時、移動方向に対して形成される溝方向が垂直の方が平行の溝形成より溝の規則性を保って延長することができる。連続して回折格子

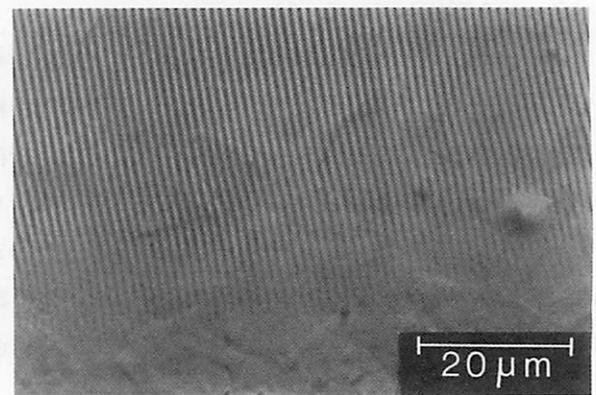


図5 レーザ光走査して形成した回折格子

を形成する時の最適移動スピードから単位面積あたりの照射回数を計算すると、停止時に比べて4割程度少ない照射回数で回折格子が形成できる。これは形成された溝集団周辺部の照射レーザー光のエネルギーが初期のステンレス鋼の着色に寄与しているためと思われる。

回折格子の溝はレーザー光の移動途中で移動方向を変えても溝の方向にかかわらず延長できる。レーザー光の偏光方向を出力損失なく任意の方向に変えるため図6に示すように直線偏光のレーザー光を、1枚目の1/4波長板により円偏光のレーザー光に変換し、2枚目の1/4波長板で円偏光を直線偏光のレーザー光に変換する。2枚目の1/4波長板を回転させて、目的の方向の直線偏光が設定できるため、偏光面に直行してできる溝の方向も自由に制御できる。図7に示すようにレーザービーム移動中、照射レーザー光の偏光方向を回転させると溝の方向はレーザー光の偏光面の回転に対応して形成される。レーザー光の偏光面を早く変更すると回折格子の溝がとぎれて形成されるが、約0.5mm進む間に90°程度の溝方向転換であれば追従して形成できる。

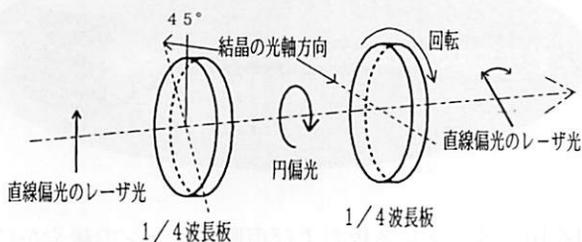


図6 レーザ光の直線偏光方向回転光学系

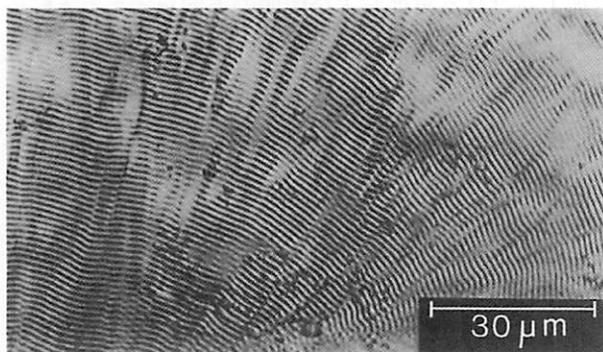


図7 レーザ光の偏光面回転させ形成した回折格子
レーザー光を複数回照射して回折格子を形成する時、初期の照射パルスレーザー光はステンレス鋼表面の酸化皮膜形成に寄与していると思われる⁹⁾。電気炉加熱を用いてステンレス鋼を空気中で520℃、30分間の熱処理をす

ると金色の酸化皮膜層が形成できる。酸化皮膜の厚さは偏光解析の測定から0.018 μm である。ただし、未処理のステンレス鋼表面に存在する酸化皮膜層の厚さは0として、形成された酸化皮膜層の消衰係数は膜厚が薄いため0として計算すると、未処理のステンレス鋼の屈折率2.3(0.6328 μm に於いて)が520℃の熱処理後3.2に上昇する。熱処理により元の金属の屈折率より高い屈折率の薄膜が金属表面に形成されたため、干渉により金色に着色している。熱処理をしたサンプルで回折格子形成を試みたところ、熱処理をしなかったサンプルに比べて回折格子の形成に必要なレーザーパルス光の照射回数が半減する。したがって、レーザー光移動時、最適溝形成スピードは処理無しに比べてほぼ2倍である。初期のレーザー光の照射エネルギーはステンレス鋼板の表面の着色(酸化皮膜形成)のみに消費される。回折格子は空气中、酸素ガス中即ち酸素雰囲気中でのみ形成可能で、真空中やアルゴンガス中および窒素ガス中で溝は形成できない。レーザー光照射により形成したSUS304(18Cr-8Ni)の表面を10分間アルゴンガスでエッチングした場所の成分は0:58.08, Fe:11.15, Mn:4.07, Cr:24.79, Ni:1.91%でステンレス表面のCrが多くなっている⁹⁾。

3. 回折格子形成^{10)~12)}

レーザー光が金属表面に垂直に照射されたとき、加工金属表面に波長と同じ間隔の溝が形成されるためには、金属表面が波長と同じ間隔でストライプ状に急速加熱、急速冷却される必要がある。波長 λ のレーザー光が加工対象物に対して垂直に照射される場合、干渉縞の間隔は $\Delta x = \lambda \sin \theta$ で与えられ、 θ は最大90°であるから $\Delta x = \lambda$ となる。したがって、波長と同じ間隔の干渉縞を形成するためには、金属表面に垂直にレーザー光が照射されたとき、図8に示すようにもう一方のレーザー光は金属表面に平行に照射される必要がある。加工サンプルに垂直に照射されたパルスレーザー光によって形成された酸化皮膜(図9-1)を導波路として進むレーザー光が平行に照射されるレーザー光の役割をなす。導波路は偏光解析の測定から0.018 μm と波長に比較して薄いため導波路光は導波路からにじみ出した状態で進

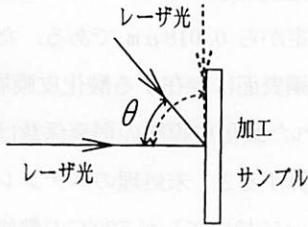


図8 レーザ光の交差角度

むと思われる。また、導波路が薄いため光が導波路へ進入するとき光の偏光方向による特性が現れ、垂直方向の偏光面のレーザー光だけが進入可能なためレーザー光の偏光面に対して垂直の溝が形成される。導波路へは初期のパルスレーザー照射により形成された結晶粒界または表面の凹凸(図9-2)からレーザー光が進入し、照射レーザーと干渉して、干渉パターン状にステンレス表面を溶融する(図9-3)。レーザー光を移動させながら回折格子形成を行う場合(図9-4)、照射パルスレーザースポットの前半の部分で酸化皮膜が形成され、後半の部分で溝が形成される。既に形成された回折格子が回折格子結合器の役割をするため、レーザービームスポット後半部分の光が効率よく前の導波路へ導かれる。したがっ

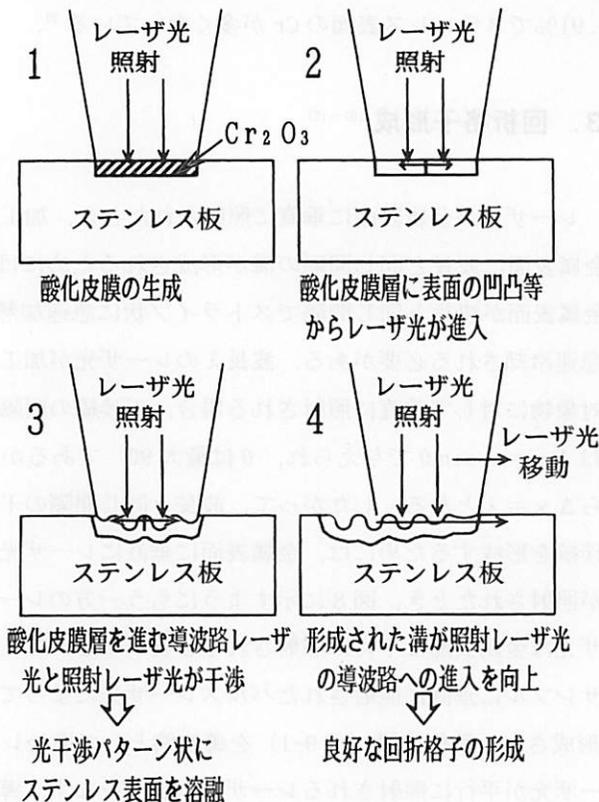


図9 ステンレス表面への単一YAGレーザービーム繰り返し照射による回折格子形成

て、回折格子結合器が導波路への光の位相関係を保つため、溝の間隔を一定に保った加工が可能になると考えられ、実際の加工でも、レーザービームを止めて照射したときより、移動しながらレーザー光を照射したときの方が良好な回折格子が形成できる¹⁰⁾¹¹⁾。図10にCADで描かれたパターンをステンレス製品表面に描画した加工例を示す。

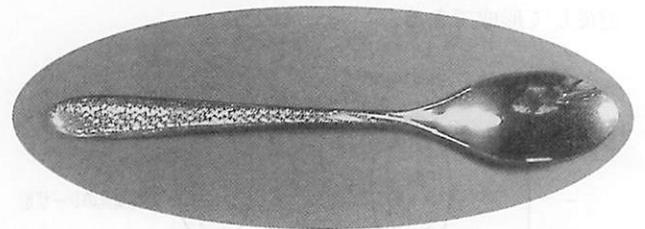
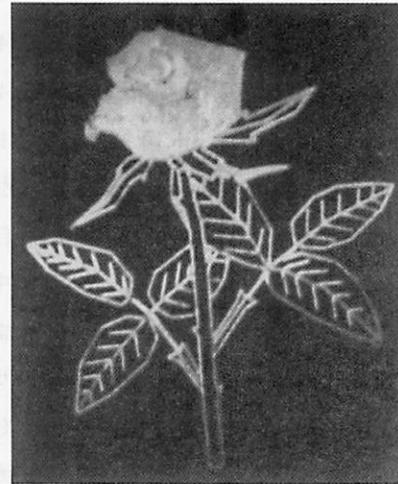


図10 ステンレス板および市販スプーンの緩やかにカーブしている柄へのレインボーカラー加工

(加工品は見る角度および照明の方向を変えると虹のように違った発色になる。カラー写真はレーザー研究“目で見るレーザー最新技術”¹³⁾または研究所のホームページに掲載されているテクニカルシート 98004を参照してください)

4. 回折格子形成可能材料

レインボーレーザー加工は1μm間隔の溝を形成する超微細な加工であるにもかかわらず、加工テーブルを除振する必要がない。形成される回折格子の品質を問わなければ加工物に1mm程度の長周期の凹凸があっても加工できる特長を持っている。ただし、短周期(1

μm) の凹凸は加工品質を低下させる。加工可能な材料は主にステンレス鋼で、種類により Cr・Ni 含有率が異なるため、加工品質に違いが生じる。

合金だけでなく Ni や Cr にも回折格子が形成できる。たとえば、 $10\mu\text{m}$ の厚さの Cr メッキ表面には形成可能である。粉末冶金で形成された Cr 板は Cr 粉末の凹凸があるためか回折格子が形成できない。Ni は照射エネルギー密度の範囲が狭いけれど回折格子形成が可能である。ステンレス鋼を構成する鉄には回折格子が形成出来ない。プラスチックの射出成形用金型に用いられる 13.6%Cr を含んだステンレス工具鋼は 18-8 ステンレス鋼のようにレーザーパルス光照射初期にできる結晶粒界腐食による金属表面の悪化がほとんど見られず、良好な回折格子が形成可能で、プラスチック複製品の金型として利用可能である。その他今までに見いだした回折格子形成可能材料について下記に示す。

(1) モリブデン¹⁴⁾

表面を洗浄した Mo は回折格子が形成できない。さらに、ステンレス鋼は加熱処理で形成した酸化皮膜を持つ材料にも良好な回折格子が形成できるが、Mo はレーザー光照射で酸化皮膜のみが除去され回折格子は形成できない。しかし、表面に油の付着した Mo では図 11 に示すような回折格子が形成できる。レーザーパルス光照射で表面に付着した油成分の硫黄と Mo が反応して MoS_2 ができ、この膜がステンレスの酸化皮膜と同等の役目をするものと思われる。しかし、ステンレスのような良好な回折格子は形成できない。

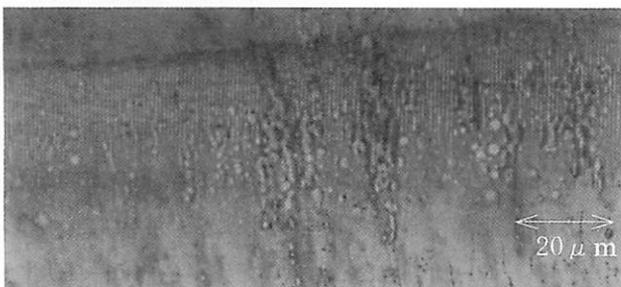


図 11 油の付着したモリブデンへの回折格子形成

(2) ニッケル-リン合金メッキ¹⁵⁾

ニッケルに比べて表面硬度が 2 倍で、様々な金属にメッキ可能なニッケル-リン合金メッキ層はあらかじめ加熱処理を行うと回折格子が形成可能である。しかし、加熱処理をしていないニッケル-リン合金メッキ層は

ニッケルメッキでは可能なレーザー光照射初期段階で形成される酸化皮膜層が形成されない。したがって、光干渉加工の基本となる導波路が形成できず、ニッケル-リン合金表面に虹色発色源の凹凸(回折格子)が形成できない。しかし、たとえばアルミニウム板表面にニッケル-リン合金が約 $10\mu\text{m}$ 厚無電解メッキされたサンプル(コンピューターのハードディスク基板)を 350°C の電気炉で空气中熱処理したサンプルは熱処理によりメッキ層表面に表面状態の良い酸化皮膜が形成される。酸化皮膜は下地金属と屈折率が異なるため、加熱時間とともに厚さが増加し、膜による干渉色を示す。金色から膜が厚い紫色を示す状態でも、金属表面に粒界腐食等から成長するひび割れ等がなく非常に綺麗な表面状態である。干渉色は表面状態が良好なため鮮やかである。ESCA の分析結果から、Ni-P メッキの熱処理無しサンプルの Ni は Ni(metal) + Ni_2O_3 でサンプル表面からは P が検出された。熱処理すると $\text{NiO} + \text{Ni}_2\text{O}_3$ になり、メッキ表面層から P が無くなり NiO が増加した。15 分加熱(金色)で $2.4\sim 3.6\text{nm}$ 付近から、2 時間加熱(紫色)で $3.6\sim 4.8\text{nm}$ 付近から P が検出された。Ni-P 合金メッキ層は空气中加熱処理により P がなくなるため、レーザー光照射により良好な回折格子が作成される。パルスレーザー光照射のような短時間の加熱では P をメッキ金属表面から取り除くことができないようである。回折格子の加工性は熱処理時間が長いほど向上する。青から紫色を示すサンプルではステンレス材料の最適加工条件より約 10 倍のスピードでレーザービームを走査しても図 12 に示すように良好な回折格子

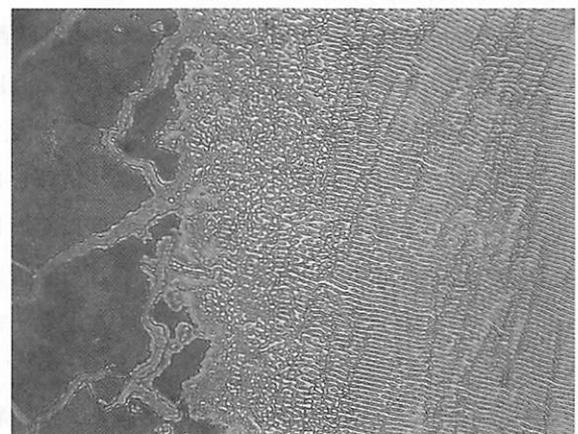


図 12 ニッケル-リンメッキ層への回折格子形成

(加工周辺部)

が作成できる。

Ni-P 合金メッキは表面に直接、回折格子を形成することのできないアルミニウムをはじめ、様々な金属材料にメッキ処理できる。熱処理時間をコントロールして生成される酸化皮膜厚による干渉色を金色から紫まで変化できる上に、図 13 に示すようにレーザー光照射により回折格子が形成でき、従来にない 2 種類の干渉色で金属表面を加飾できる特長がある。

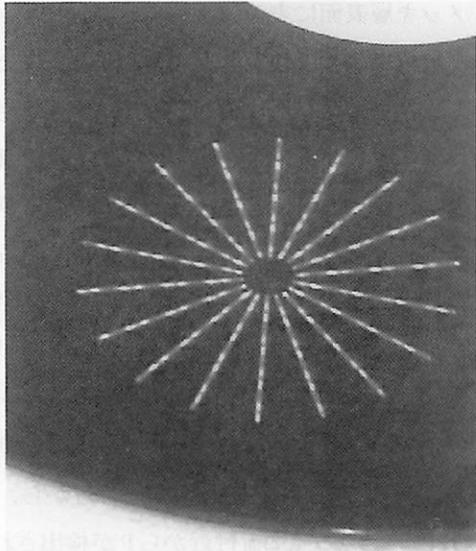


図 13 加熱処理ニッケルリン合金メッキ層（膜による干渉色有り）へのレインボーカラー加工

5. レインボーカラー加工の応用

レインボーカラー加工は金属表面の装飾以外にプリペイドカードや IC カードに本微細加工技術を導入すれば、カード等の偽造防止に有効と思われる。本技術はNHKの生中継放送（おはよう日本・おはよう関西）で偽造防止技術の一例として紹介してもらったようにホログラムと同様の視覚による偽造防止手段に加えて、磁気記録の（N・S）制御と同様にデジタル情報をレーザー光により形成する回折格子の溝方向角度に変換して記録し、読み出しレーザー光により回折される回折光角度の違いとしてデジタル信号を読み出すことが出来る。図 14 に示すように要望に応じて虹色のワンポイントパターンおよび文字を入れることもできる。加工物を金型としてプラスチックフィルムに熱転写が可能で、電鍍すれば金属複製品の作製も可能である。図 15 に示

すようにホログラムカードに比べて少ない工程で虹色情報記録カードが作成できる特長がある¹⁰⁾¹⁶⁾。



図 14 偽造防止プリペイドカードへの応用例

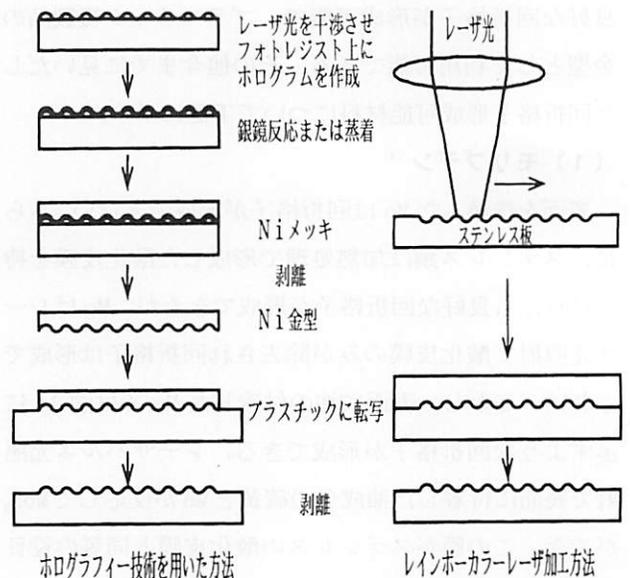


図 15 ホログラフィー技術と比較

(1) 偽造防止カード

本手法は図 7 に示すように照射レーザー光の偏光方向に対応して金属表面に形成される回折格子の方向をも回転させて記録できる特性を利用する。図 14 にレインボーカラーレーザー加工を用いてプリペイドカード用金型として使用可能な高硬度ステンレス鋼に加工した応用例を示す。カード中心部にカード使用回数等の情報が記録可能なレインボーゾーンを設け、使用度数ごとに穿孔するか、レーザー光で熱消去し再生不能に出来る。偽造防止効果の増大のため、ホログラムでは作成が困難な文字等の虹色発色パターンを要望に応じて付加で

きる。カード裏側には従来の磁気記録を残し、レインボー情報との照合を行えば、偽装防止効果のさらなる向上が期待できる。デジタル情報は、間欠して溝方向をコントロールする方法、連続して溝方向をコントロールする方法および両方法を切り替えながら記録できる。レーザ加工可能な情報記録線幅は通常約 0.1~0.2mm であるが、照射レーザ光形状を変えて対応できる。回折格子の溝の方向を連続して変更できる。もちろん、レーザビームを走査しながら溝方向を 360° 連続して回転可能である。回転途中で回転方向を自由に切り替えができ、他の加工方法では偽造が困難な加工が簡単に出来る。記録幅が狭く、また連続して溝が回転しているためホログラム等の切り張りでは偽造が困難である。レインボーカラーレーザ加工は特定条件下でのみ加工可能である。照射レーザ光の特性、加工テーブル性能、加工金属表面状態等により、溝細部は指紋のように異なったパターンを示し、偽造しにくいと思われる。カードに厚さ 20 μ m のステンレス箔を貼ることにより、直接レーザ光でカードごとに個別の情報書き込みができ、さらに偽造防止効果が向上するため、個人認識カードにも対応可能で、プリペイドカード以外の高度なカードへの応用が可能である。

(2) 情報読みだし

(a) カードを移動させて磁気記録読み出しと同時に、回折格子の溝情報を読み出す方法例を図 16 に示す。カードに記録された情報は半導体レーザ光をレインボーゾーンの内側に照射し、1 次回折光が反射してくる位置に光センサーを置き、半導体レーザ光照射部の溝方向を読みとる。カードの穿孔の有無は透過センサーで読みとる。読み出しレーザ光を細い情報記録ライン上にコントロールして照射困難なときは読み出しレーザ光をシリンドリカルレンズでライン状に集光し、情報記録ラインの位置変動に対応できる。

(b) カードを静止して溝情報を読み出す方法例を図 17 に示す。カード周辺から、半導体レーザを照射し、溝集団から回折される回折光を指紋照合装置のように CCD カメラを用いて画像処理し、虹色パターン内に書き込まれた情報を読みだす。読み出しレーザ光を切り替えて溝情報を読み出し可能なため、より複雑な偽

造防止効果が望める。指紋照合装置を流用すれば安価な読み出し装置が製造可能と思われる。

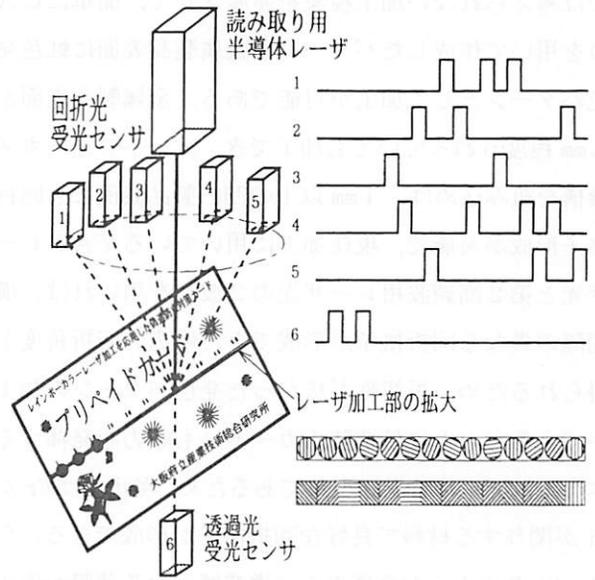


図 16 偽造防止虹色情報読みとり方法構成図

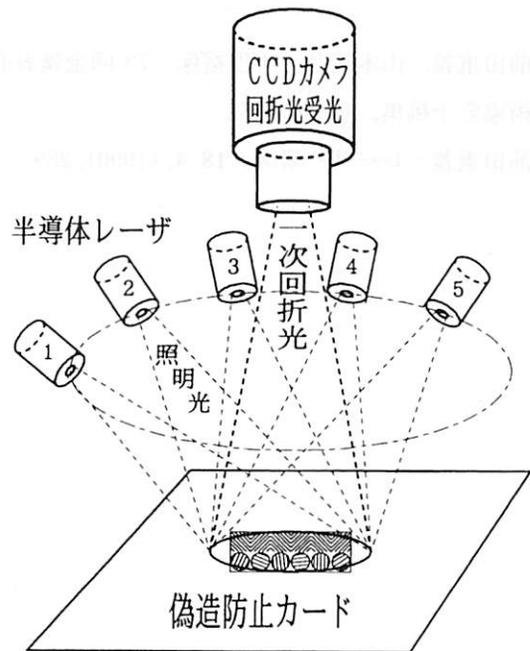


図 17 CCDカメラを用いた偽造防止虹色情報読みとり方法構成図

6. おわりに

レインボーカラーレーザ加工は他の微細加工を行っていたとき偶然見つかった現象で、一般に行われてい

るレーザー光の光エネルギー利用に加えてレーザー光の干渉性を利用した新しい加工技術を採用している。通常では考えられない加工現象を発展させて、簡単にCADを用いて作成したパターンを金属製品表面に虹色発色パターンとして加工が可能である。金属製品表面が1mm程度うねっていても加工でき、オートフォーカス機構を組み込めば、1mm以上の凹凸製品表面にも回折格子形成が可能で、現在加工に用いているYAGレーザー光と第2高調波用レーザー光の2波長を用いれば、溝間隔の異なる回折格子が形成でき、幅広い回折角度が得られるため、視認性が広がった発色パターンの加工ができるとともに偽造防止カードにも威力を発揮する。本加工は非常に特異な現象であるため、現状ではCrかNiが関与する材料で良好な回折格子が形成できる。今後、Ni-Pのような金属表面に導波路となる薄膜が形成可能な材料が見つければ、さらなる発展が望める。

参考文献

- 1) 前田重義, 山本正弘, 小俣裕保: 73回金属表面技術協会予稿集, (1986), 152
- 2) 前田重義: レーザー研究, 18-4, (1990), 289
- 3) 杉岡幸次, 田代秀夫, 豊田浩一: レーザー研究, 19-3 (1991), 220
- 4) Sugioka, K., Tashiro, H., Murakami, H., Takai, H. & Toyoda, K.: Jpn. J. Appl. Phys. 29-7, (1990), L-1185
- 5) Sugioka, K., Tashiro, H., Toyoda, K., Tamura, E. & Nagasaka, K.: J. Mater. Res., 5-2(1990), 256
- 6) 永田伍雄, 平田繁一: 11回レーザー学会予稿集, (1991), 178
- 7) 永田伍雄, 平田繁一: 27回レーザー熱加工研究会論文集, (1991), 177
- 8) 永田伍雄: 応用機械工学, 4-386(1992), 82
- 9) 永田伍雄: 13回レーザー学会予稿集, (1993), 169
- 10) 永田伍雄: 161回塑性加工シンポジウム, (1995), 29
- 11) 永田伍雄: 塑性と加工, 36-411(1995), 321
- 12) 永田伍雄: 42回レーザー熱加工研究会論文集, (1997), 141
- 13) 永田伍雄: レーザー研究, 21-7, (1993), i
- 14) 永田伍雄: 16回レーザー学会予稿集, (1996), 155
- 15) 永田伍雄, 成願茂利, 榎本正敏: 21回レーザー学会予稿集, (2001), 125
- 16) 永田伍雄: OPTRONICS, 5(2000), 179