

超短パルスレーザーによる金属微粒子含有塗膜の加工

慶應義塾大学理工学部機械工学科 ○中島 あゆ美 ◎間 紀旺

要 旨

金属微粒子含有塗膜に対し、超短パルスレーザーによるマイクロスケールの加工を行った。まず、レーザーによる塗膜の基本加工特性を調査した。次に、照射後の表面および断面の元素分析により材料除去メカニズムを検討した。最後に、従来の研磨加工で除去しにくいとされるミリスケール波長のうねり削減を試みた。その結果、焦点位置の制御により凸部を優先的に除去することで、うねりの算術平均高さを45%低減することに成功した。

1. 結論

現在、金属微粒子含有塗膜は被塗物の劣化抑制および美観付与のため、多くの工業製品に施されている。金属微粒子含有塗膜は主に樹脂成分と顔料成分から構成されている。顔料成分は塗料の着色や性能向上のため配合されており、粒子径が数十～数百 nm の金属や金属酸化物の微粒子が用いられている。塗膜は工業製品的美観を大きく左右しており、美観の数値的評価の一つに表面の平滑性が挙げられる。平滑性は表面のうねり波長が大きい順に、肌感、ムジ感、ツヤ感などに分類される。中でも肌感は波長 2.4~5.0 mm 程度のミリスケールのうねりが大きいほど悪化する。肌感の悪い塗膜は柑橘類の皮のような凹凸が肉眼で表面に確認できるため、ゆず肌または Orange peel と呼ばれている²⁾。従来、肌感の向上には研磨などが行われているが、研ぎムラや、砥粒の付着などが問題とされている。高精度な平坦化を高効率かつ簡易的に行うためには、平坦化を自動化する新たな手法が必要である。

そこで本研究では、レーザー照射による金属微粒子含有塗膜平坦化の可能性を検証する。レーザー加工は非接触加工であり、材料を局所的・選択的に除去することが可能である。しかし、金属微粒子含有塗膜のような複合材料の加工メカニズムはほとんど解明されていない。そのため、これまでに金属などに対してレーザー照射による平滑化が報告されている³⁾、金属微粒子含有塗膜の平坦化加工はほとんど報告されていない。よって本研究では、まず異なるパルス幅における金属微粒子含有塗膜の基本加工特性および材料除去メカニズムを調査した。そして、フェムト秒パルスレーザーによる面照射実験を行い、表面のミリスケールのうねり低減を試みた。

2. レーザ照射による表面平坦化メカニズム

図 1 に表面平坦化の模式図を示す。レーザー加工では、焦点に近いほどエネルギー密度が増加し、材料除去量が多くなる。また、エネルギー密度がアブレーション閾値を超える領域でのみ材料が除去される。そのため、焦点位置を制御し、加工可能領域の端部と塗膜凹部の最低面の高さが一致した状態で水平方向にレーザーを走査させることで、焦点位置に近い凸部が優先的に除去される。これにより、平坦な面を得ることができる。

3. 実験方法

ナノ秒パルスレーザー(Inngu Laser Co., Ltd.製 Super Pulse 532-30 型)および、フェムト秒パルスレーザー(Light Conversion 製 PHAROS-08-600-PP 型)を用いて実験を行った。試料は、鋼板上

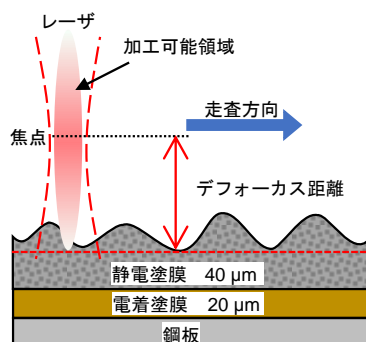


図 1 塗膜表面平坦化の模式図

表 1 レーザ照射条件

レーザー媒質	Nd : YVO ₄	Yb : KGW
波長 [nm]	532	514, 1030
スポット径 [μm]	85	15
パルス幅	26 ns	256 fs
繰り返し周波数 [kHz]	100	100
レーザー走査速度 [mm/s]	200	10, 50
エネルギー密度 [J/cm ²]	0.5	0.1, 0.5
デフォーカス距離 [μm]	0	0~700
面照射ピッチ幅 [μm]	—	10

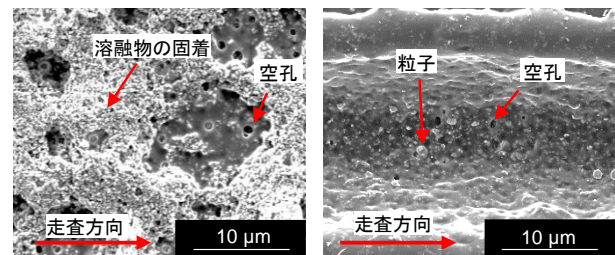


図 2 異なるパルス幅における加工痕形態

に膜厚約 20 μm の電着塗膜後、金属微粒子含有塗料を膜厚約 40 μm で静電塗装したものを用いた。表 1 にレーザー照射条件を示す。なお、試料表面凹部に焦点を合わせたときを 0 とし、焦点を塗膜から離れた距離をデフォーカス距離とした。加工深さ測定にはレーザー顕微鏡を用いた。また、表面プロファイル測定には非接触 2 次元レーザープローブ表面測定装置を用いた。そして、表面および断面形態の観察には走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope: SEM)および、エネルギー分散型 X 線分析(Energy dispersive X-ray: EDX)を用いた。

4. 実験の結果および考察

4.1 パルス幅による表面形態の変化

パルス幅の表面形態への影響を調査するため、レーザー波長 532 nm (26 ns)、514 nm (256 fs)、エネルギー密度 0.5 J/cm²、デフォーカス距離 0 に固定して線照射実験を行った。図 2 に、各パルス幅における溝底面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す。いずれのパルス幅においても、直径約 1 μm の空孔が観察された。また、パルス幅 26 ns の場合、表面には溶融した材料が固着し凹凸を形成した。一方、パルス幅 256 fs の場合、溶融物の固着は見られず、直径約 1 μm の粒子が観察された。

このようなパルス幅による表面形態の変化は、熱影響の違いによるものと考えられる。パルス幅 26 ns の場合、レーザー照射部から周囲に熱が伝導して材料内部まで溶融が起こり、金属を含む顔料成分の蒸発や樹脂成分の熱分解が部分的に発生する。その結果、残存した溶融物が固着することで凹凸が形成したと考えられる。一方、パルス幅 256 fs の場合、衝突緩和時間よりパルス幅が短いため、レーザー照射部から周囲に熱伝導が広がる

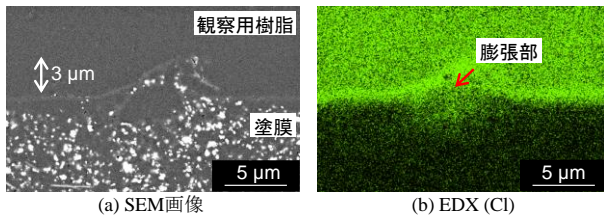


図 3 線照射後の断面 SEM 画像と EDX 分析結果

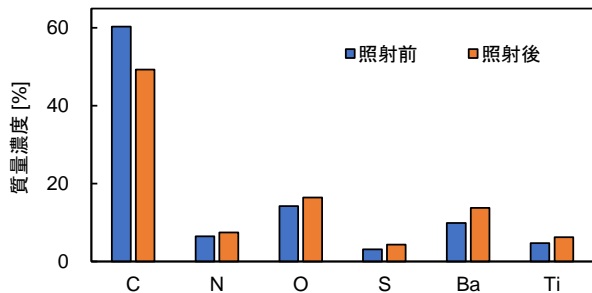


図 4 レーザ照射前後の表面組成比の変化

前に瞬間的に顔料成分の飛散や樹脂成分の分解が発生し、表面部のわずかな溶融のみで除去が起きたことで、溶融物が固着しなかったと考えられる。したがって、金属微粒子含有塗膜において、局所的・選択的な除去加工を行うためには、フェムト秒パルスが比較的有効であると判断したため、以後の実験ではフェムト秒パルスレーザーを用いた。

4.2 材料除去メカニズムの検討

図 3 (a)にレーザ波長 514 nm, 走査速度 10 mm/s, エネルギー密度 0.1 J/cm², デフォーカス距離 0 における, 線照射後の断面 SEM 画像を示す。低エネルギー密度では, 図 2 (b)で見られたような溝は形成されず, 表面に高さ約 3 μm の凸形状が形成された。また図 3 (b)に, 元素 Cl についての EDX 分析結果を示す。膨張部には, 観察用樹脂と同様に Cl 成分が多く観察された。この結果から, レーザ照射により形成された空孔から, 観察用樹脂が内部に侵入したと推定される。よって低エネルギー密度では, レーザ照射によって急激に樹脂成分が膨張・分解し, 内部の材料が表面の空孔から抜け出た後, 表面部が除去されずに冷却されたことで空洞が形成したと考えられる。一方, 高エネルギー密度 (0.5 J/cm²) の場合, レーザ照射部がさらに急激に膨張し, 表面部を含めた膨張部全体が除去され, 図 2 (b)のような溝が形成されたと考えられる。

次に, レーザ波長 514 nm, 走査速度 50 mm/s, エネルギー密度 0.5 J/cm², デフォーカス距離 500 μm において面照射実験を行い, 加工表面の EDX 分析を行った。図 4 に照射前後の EDX 分析結果を示す。照射後 C の割合が減少し, 他の元素の割合が増加した。特に, Ba や Ti などの金属元素の割合が増加した。これは樹脂成分の融点が金属微粒子の融点より低いことで, 樹脂成分が優先的に除去された結果, 金属微粒子の割合が高まったためであると考えられる。

4.3 うねりの低減

レーザ波長 1030 nm, 走査速度 50 mm/s, エネルギー密度 0.5 J/cm² に固定して面照射実験を行い, デフォーカス距離の影響を調査した。図 5 に各デフォーカス距離における加工深さを示す。デフォーカス距離の増加に伴い, 加工深さは減少した。これは, レーザビーム内のエネルギー分布によるものと考えられる。レーザビーム内では, ビーム径が最小となる焦点位置でエネルギー密度が最大となり, デフォーカス距離が増加するとビーム径が増加し, 加工点におけるエネルギー密度が減少する。そのため, 材料除去量が減少する。また, デフォーカス距離を 400 μm から 500 μm にした場合では加工深さは大きく減少したが, デフォーカス距離 500 μm 以上では加工深さはほとんど変化しなかった。よって, デフォーカス距離 500~700 μm において, アブレーション閾値近傍での加工が行われたと考えられる。

次に, ゆず肌に関係するうねり波長 2.4~5.0 mm における, 算術平均うねり高さを測定したり。図 6 に, 各デフォーカス距離に

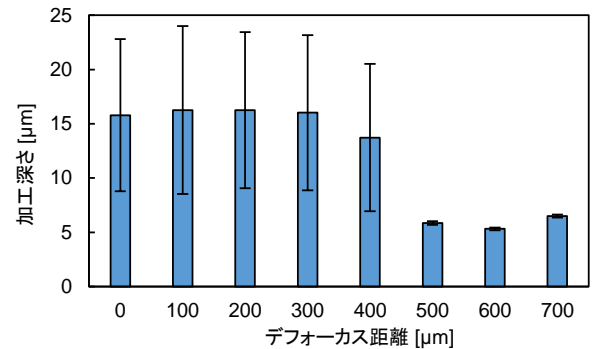


図 5 各デフォーカス距離における加工深さ

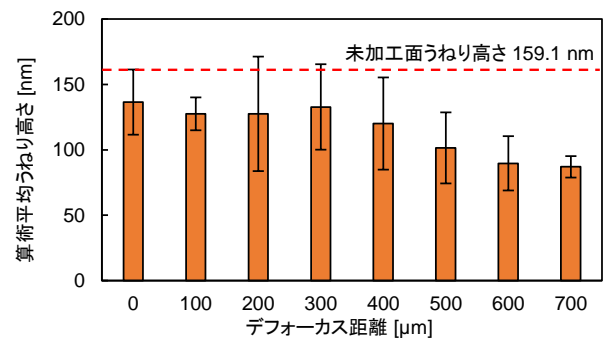


図 6 各デフォーカス距離における算術平均うねり高さ

における算術平均うねり高さを示す。うねり高さはデフォーカス距離 700 μm のとき最小(87.0 nm)となり, 未加工面と比較して 45.3%低減した。これは, 焦点位置を制御することで凸部が優先的に除去されたためであると考えられる。デフォーカス距離 600~700 μm で大きくうねり高さが減少したのは, このとき材料が完全に除去できる最低のエネルギー密度の領域と凹部最低面が一致したためであると考えられる。

同様の実験をレーザ波長 514 nm の場合でも行い, 算術平均うねり高さは最大で 29.4%低減し, レーザ波長 1030 nm の場合と比較してうねり高さの低減量が小さくなった。これは, 波長の違いによるビームの広がり角の違いによるものであると考えられる。

5. 結論

金属微粒子含有塗膜に対してレーザーを照射し, 加工メカニズムの調査および表面のミリスケール波長のうねり高さ測定を行い, 以下の結論を得た。

- (1) パルス幅 256 fs では, パルス幅 26 ns の場合に見られた溶融物の固着は生じなかった。
- (2) レーザ照射後の断面および表面の元素分析より, 塗膜の膨張および樹脂成分の優先的な除去が確認できた。
- (3) レーザ波長 1030 nm, パルス幅 256 fs, 走査速度 50 mm/s, エネルギー密度 0.5 J/cm², デフォーカス距離 700 μm において, 算術平均うねり高さを 45.3%低減した。

以上, 金属微粒子含有塗膜は樹脂と顔料から構成される複合材料であるため, レーザ加工メカニズムが複雑であるが, フェムト秒パルスレーザーの照射条件の最適化による表面平坦化の可能性が示された。

参考文献

- 1) 杉浦一俊, 塗膜表面の平滑性評価技術に関する研究, 塗料の研究, Vol. 148 (2007), pp. 2-9.
- 2) J. Konieczny et al., Computer rendering and visual detection of orange peel, Journal of Coatings Technology and Research, Vol. 9, No. 3, (2012), pp. 297-307.
- 3) T. Kobayashi et al., Surface Flattening and Nanostructuring of Steel by Picosecond Pulsed Laser Irradiation, Nanomanufacturing and Metrology, Vol. 1 (2018), pp. 217-224.