(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5237124号
(P5237124)
(45)発行日　平成25年7月17日(2013.7.17)　(24)登録日　平成25年4月5日(2013.4.5)

(51)Int.Cl.　　F I
C23C 14/28 (2006.01)　　C23C 14/28
C23C 14/06 (2006.01)　　C23C 14/06　H

請求項の数 16　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願2008-555822 (P2008-555822)
(86)(22)出願日　平成19年2月23日 (2007.2.23)
(65)公表番号　特表2009-527647 (P2009-527647A)
(43)公表日　平成21年7月30日 (2009.7.30)
(86)国際出願番号　PCT/FI2007/050105
(87)国際公開番号　WO2007/096484
(87)国際公開日　平成19年8月30日 (2007.8.30)
審査請求日　平成22年2月10日 (2010.2.10)
(31)優先権主張番号　20060177
(32)優先日　平成18年2月23日 (2006.2.23)
(33)優先権主張国　フィンランド(FI)
(31)優先権主張番号　20060178
(32)優先日　平成18年2月23日 (2006.2.23)
(33)優先権主張国　フィンランド(FI)

(73)特許権者　507283908
ピコデオン　エルティーディー　オイ
フィンランド国　ヘルシンキ　ブレバルディ　２エー
(74)代理人　100106002
弁理士　正林　真之
(74)代理人　100120891
弁理士　林　一好
(72)発明者　ラパライネン　レイヨ
フィンランド国　ヒルトゥランラフティ　ハッポセナホンティ　２４
(72)発明者　ミリマェキ　ヴェサ
フィンランド国　ヘルシンキ　バタクヤ　１　アー　９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】窒化炭素を用いたコーティングおよび窒化炭素をコーティングした製品

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
レーザーアブレーションによって窒化炭素でコーティングされた表面を含む製品の製造方法であって、コーティングすべき均一な表面積が少なくとも０．２ｄｍ^{2}を備え、前記コーティングは、パルス状レーザー光線が前記レーザー光線を反射するための少なくとも１つのミラーを備える回転光学スキャナを用いて走査される超短パルスレーザー堆積を用いて実施され、ターゲットの表面の前記レーザー光線の走査速度は、１０ｍ／ｓより高いことを特徴とする製造方法。
【請求項２】
前記均一な表面積が少なくとも０．５ｄｍ^{2}を備えることを特徴とする、請求項１に記載の製造方法。
【請求項３】
前記均一な表面積が少なくとも１．０ｄｍ^{2}を備えることを特徴とする、請求項１または請求項２に記載の製造方法。
【請求項４】
前記レーザー堆積の用いるパルス周波数が少なくとも１ＭＨｚであることを特徴とする、請求項１から請求項３のいずれか１項に記載の製造方法。
【請求項５】
前記レーザーアブレーションが１０$^{-1}$～１０$^{-12}$気圧（約１００ｈＰａ～約１０$^{-9}$ｈＰａ）の真空下で実施されることを特徴とする、請求項１から請求項４のいずれか１

項に記載の製造方法。
【請求項６】
前記レーザーアブレーションが１０$^{-1}$～１０$^{-4}$気圧（約１００ｈＰａ～約１０$^{-1}$ｈＰａ）の真空下で実施されることを特徴とする、請求項５に記載の製造方法。
【請求項７】
前記ターゲット材と前記コーティングすべき均一な表面積との間の距離が２５ｃｍ未満未満であることを特徴とする、請求項１から請求項６のいずれか１項に記載の製造方法。
【請求項８】
欠陥のないコーティングを生成するために、前記ターゲット材の前記アブレーションされた表面が繰り返しアブレーションされてもよいことを特徴とする、請求項１から請求項７のいずれか１項に記載の製造方法。
【請求項９】
原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて１μｍ^{2}の領域から走査した場合、前記均一な表面積上に生成したコーティングの平均表面粗さが１００ｎｍ未満であることを特徴とする、請求項１に記載の製造方法。
【請求項１０】
前記均一な表面積に生成したコーティングの光の透過率が８８％以上であることを特徴とする、請求項１に記載の製造方法。
【請求項１１】
前記均一な表面積上に前記生成したコーティングが、含まれるピンホールが１ｍｍ^{2}あたり１個未満であることを特徴とする、請求項１に記載の製造方法。
【請求項１２】
前記均一な表面積上の前記コーティングの最初の５０％が１０００ｎｍを超える直径を有する粒子を含まない様式で、前記均一な表面積がコーティングされることを特徴とする、請求項１に記載の製造方法。
【請求項１３】
コーティングされた製品の前記均一な表面積が結晶性構造を備えることを特徴とする、請求項１に記載の製造方法。
【請求項１４】
前記コーティングされた製品の均一な表面積が黒鉛状構造を含むことを特徴とする、請求項１に記載の製造方法。
【請求項１５】
前記均一な表面を特徴とする、請求項１から請求項１４のいずれか１項に記載の製造方法。
【請求項１６】
前記製品の均一な表面上の前記コーティングの厚みが２０ｎｍ～２０μｍの間であることを特徴とする、請求項１から請求項１５のいずれか１項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、全体的に、大表面積を備える種々の製品を超短パルスレーザーアブレーションによって窒化炭素でコーティングする方法に関する。本発明は、その方法によって製造される製品にも関する。本発明は、高コーティング生産速度、優れたコーティング特性および低製造コストのような多くの有利な効果を有する。
【背景技術】
【０００２】
（窒化炭素）
Ｃｏｈｅｎおよびその共同研究者らがβ－Ｓｉ$_{3}$Ｎ$_{4}$に類似の窒化炭素材料であるβ－Ｃ$_{3}$Ｎ$_{4}$がダイヤモンドに匹敵する硬度を有するはずであると提唱して以来、窒化炭素材料は

多大な実験的および理論的注目の中心にある。後の計算によって、他の結晶性C_3N_4はβ－C_3N_4に匹敵するかまたはそれを超える安定性を有するはずであり、これらの構造体の多くは非常に硬いはずであるということが示された。C_3N_4構造体には、α－窒化炭素、β－窒化炭素、立方晶窒化炭素、擬立方晶窒化炭素および黒鉛状窒化炭素が含まれる。加えて、異なる化学構造を有してはいるが、C_2N_2は窒化炭素と呼ばれる。

【０００３】

潜在的に超硬度かつ緻密なC_3N_4構造体と低密度の軟質材料とを区別する局所的な構造特性は、炭素の配位である。硬質材料は、C_3N_4ネットワークの中に正四面体炭素またはsp^3結合炭素を必要とするが、sp^2結合炭素があるとはるかに軟質の材料になる。硬質の窒化炭素の中にsp^3結合炭素を有するというこの要件は、アモルファスなダイヤモンド様炭素（ＤＬＣ）における要件とまったく類似している（非特許文献１）。

【０００４】

種々のダイヤモンドコーティングとして、窒化炭素コーティングも優れた耐磨耗性および引っかき抵抗性を有する。加えて、窒化炭素材料は耐腐食性であり、電気絶縁体、光学コーティングとして作用することができ、そしてとりわけ対応するＤＬＣコーティングを用いた場合よりも良好な耐熱性を示す。

【０００５】

アモルファスCN_x構造体を用いて良好な結果をすでに得ることはできるが、ひとたび窒化炭素中の窒素含量、ひいては結晶性が薄膜／コーティング構造体において実現されると、上記特性は過度に増強される。

【０００６】

一般に、これらの研究において製造された材料は５０％未満の窒素含量を有するアモルファスであった。すなわち、C_3N_4構造体ではなかった。

【０００７】

そのより容易な利用可能性に起因して、アモルファスCN_x材料は、すでに広範な用途を見出している。例えば、それはハードディスク用保護膜において最も広く使用されている材料である（非特許文献２）。このような膜は、純窒素中で黒鉛をスパッタリングすることにより製造され、アモルファス窒化炭素を含む得られた膜は既存のコーティングよりも数倍良好な耐磨耗性能を有する。

【０００８】

窒化炭素コーティングを生成するための他の試みは、レーザーアブレーション、誘導結合プラズマ化学気相堆積、ソルボサーマル法および有機液体からの電着によりなされてきた。報告の大部分は、アモルファスCN_x固体薄膜の核生成および成長が起こるとしている。一般に、これらの研究において製造された材料は５０％未満の窒素含量を有するアモルファスであった。すなわち、C_3N_4構造体ではなかった。

【０００９】

（レーザーアブレーション）

近年、レーザー技術の注目すべき進歩により、半導体ファイバーに基づく非常に高効率のレーザーシステムを生成する手段がもたらされた。これにより、いわゆる低温アブレーション法における進歩が支えられている。

【００１０】

本願の優先日において、ファイバー一体型ダイオード励起半導体レーザーのみが光バルブ励起半導体レーザーと競合しており、これらはともにレーザー光がまずファイバーの中に導かれ、次に作業ターゲットに転送されるという特徴を有する。これらのファイバーレーザーシステムは、工業的スケールでレーザーアブレーション用途に適用できる唯一のレーザーシステムである。

【００１１】

ファイバーレーザーの最近のファイバー、およびその結果もたらされる低放射パワーは、気化／アブレーションターゲットとして気化／アブレーションにおいて使用される材料を制限するようである。アルミニウムを気化／アブレーションすることは、低パルスパワ

ーで促進することができるが、銅、タングステンなどのような気化／剥離させることがより困難な物質はより大きいパルスパワーを必要とする。同じことは、新しい化合物を同じ従来技術を用いて成長させたいという状況にも当てはまる。触れるべき例としては、例えば、レーザーアブレーション後の条件において気相で適切な反応を行うことによって、炭素（黒鉛）から直接ダイヤモンドを製造すること、またはアルミニウムと酸素から直接アルミナを生成することが挙げられる。

【００１２】

一方で、ファイバーレーザー技術の前向きの進歩にとっての最も重大な障害の１つは、ファイバーが破壊することなくまたはレーザー光線の質を落とすことなく高パワーレーザーパルスに耐えるためのファイバーのファイバー容量であるように思われる。

【００１３】

新規な低温アブレーションを用いる場合には、コーティング、薄膜生産および切断／溝切り／彫刻などに伴う定性的な問題ならびに生産速度に関する問題に対しては、レーザーパワーを上げることおよびターゲット上のレーザー光線のスポットサイズを小さくすることに注目することによってアプローチされてきた。しかしながら、パワー増加のほとんどはノイズに消費された。いくつかのレーザー製造業者はレーザーパワーに関する問題を解決したが、定性的な問題および生産速度に関する問題は依然として残っていた。コーティング／薄膜および切断／溝切り／彫刻などの両方に対する代表的なサンプルは、低繰り返し速度、狭い走査幅ともにのみ、および従って工業的な実行可能性を超えた長い作業時間（大きい物体については特に問題となる）をかけなければ製造することはできなかった。

【００１４】

パルスのエネルギー容量が一定に保たれる場合、パルスのパワーは、パルス持続時間が短くなると増加する。これはレーザーパルス持続時間が短くなるにつれて重大さが増してくる問題である。この問題は、ナノ秒パルスレーザーについてでさえ重大であるが、低温アブレーション法においてはそれ自体は当てはまらない。

【００１５】

パルス持続時間がフェムト秒スケールまたはさらにはアト秒スケールにまで短くなると、この問題は解決できなくなる。例えば、１０～１５ｐｓのパルス持続時間を用いたピコ秒レーザーシステムにおいて、レーザーの全パワーが１００Ｗであり繰り返し速度が２０ＭＨｚである場合、パルスエネルギーは１０～３０μｍスポットについて５μＪであるはずである。このようなパルスに耐えるためのファイバーは、本願の優先日において本発明者らが知る限りでは、まさにその優先日の時点では利用可能ではなかった。

【００１６】

生産速度は繰り返し速度または繰り返し周波数に正比例する。一方で、公知のミラーフィルムスキャナ（ガルバノスキャナまたは前後に揺動する（ｂａｃｋ　ａｎｄ　ｗｏｒｔｈ　ｗｏｂｂｌｉｎｇ）タイプのスキャナ）は前後への動きを特徴とする様式でデューティサイクルをこなすが、デューティサイクルの両端におけるミラーの停止、加えて折り返し点における加減速および関連する運動量停止にはいくらか問題があり、これらはすべてスキャナとしてのミラーの利用可能性を制限するだけでなく、特に走査幅にも制限を加える。繰り返し速度を大きくして製造速度を高めようとすると、加減速により走査範囲を狭くなるか照射の分布が不均一になるかのいずれかが起こり、これにより照射がミラーの加速および／または減速を介してターゲットにぶつかるときターゲットにおいてプラズマが発生する。

【００１７】

単にパルス繰り返し速度を高めることでコーティング／薄膜製造速度を高めようとすると、現在の上述の公知のスキャナでは、制御せずにｋＨｚ範囲の低パルス繰り返し速度でパルスをターゲット領域のスポットを重ねるということになる。悪い場合には、かかるアプローチは、ターゲット材からのプラズマではなく粒子の放出をもたらし、少なくともプラズマの中への粒子の形成をもたらす。いくつかの連続するレーザーパルスがターゲット表面の同じ場所に向けられると、蓄積効果によってターゲット材を不均一に侵食し、ター

ゲット材の加熱を導くこともあり、これでは低温アブレーションの利点は失われる。

【００１８】

同じ問題はナノ秒範囲のレーザーにも当てはまり、高エネルギーで長時間継続するパルスのために、この問題は必然的にさらにより過酷になる。この場合、ターゲット材の加熱が常に起こり、ターゲット材の温度は約５０００Ｋにまで上昇する。従って、１回の単発のナノ秒範囲のパルスでも上述の問題を伴いターゲット材を大きく侵食する。

【００１９】

公知の技術では、ターゲットは不均一に磨耗するかも知れないだけでなく、容易にフラグメント化しプラズマ品質を劣化させるかも知れない。従って、かかるプラズマでコーティングされる表面はプラズマの不利益な効果を受ける。表面はフラグメントを含むことがあり、プラズマはかかるコーティングなどを形成するには不均一に分布したものであるかも知れない。これは精度を要求する用途では問題であるが、欠陥がまさにその用途の特定のレベルより下であるかぎりは、例えば塗料または顔料については問題ではないかも知れない。

【００２０】

現在の方法は、使い捨て式でターゲットを磨耗させ、そのため同じターゲットは同じ表面から再度さらなる使用において利用できない。この問題は、ターゲット材を移動させることによりおよび／またはひいては光線スポットを移動させることでターゲットの新しい表面を利用することによって対処されてきた。

【００２１】

機械加工または作業関連用途においては、いくらかのフラグメントを含む残留物または屑も切断線を不均一に従って不適切にする可能性がある。これは、例えば流れ制御の穿孔で起こり得る。また面は、放出されたフラグメントによってもたらされるランダムな凹凸のある外観を有するように形成されることがあり、これは例えば特定の半導体製造用とでは適切でないかも知れない。

【００２２】

加えて、前後に動くミラーフィルムスキャナは構造体自体にだけでなく、ミラーが取り付けられておりそして／またはミラーの移動をもたらすベアリングに負荷をかける慣性力を発生する。特にかかるミラーがほぼ極端な範囲の可能な操作設定で作動している場合にはかかる慣性は徐々にミラーの取り付けを弛めるかも知れず、不均一な製品の品質が繰返される可能性から理解できるように、長いタイムスケールでは設定のずれ（ｒｏａｍｉｎｇ）を導くかも知れない。停止ならびに動きの方向および関連する速度変化のために、かかるミラーフィルムスキャナは、アブレーションおよびプラズマ生成に使用するには、非常に制限された走査幅を有する。操作はとにかく非常にゆっくりであるが、効果的なデューティサイクルはサイクル全体に比べて短い。ミラーフィルムスキャナを利用するシステムの生産性を向上させるという観点からは、プラズマ生成速度は前提条件として遅く、走査幅は狭く、操作は長期間のスケールでは不安定であるだけでなく、歩留まりはプラズマへの、そしてその結果、機械および／またはコーティングを介してプラズマに関連する製品への不必要な粒子の放出に関連する可能性は非常に高い。

【非特許文献１】Ｈｕら、Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｒｅｗｉｅｖ Ｂ，第５７巻，１９９７，第６号，３１８５－３１８８頁，Ｎｉｔｒｏｇｅｎ－ｄｒｉｖｅｎ ｓｐ３ ｔｏ ｓｐ２ ｔｒａｎｓｆｏｒｍａｔｉｏｎ ｉｎ ｃａｒｂｏｎ ｎｉｔｒｉｄｅ ｍａｔｅｒｉａｌｓ

【非特許文献２】Ｗｉｄｌｏｗら、Ｂｒａｚｉｌｉａｎ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｈｙｓｉｃｓ，２０００，第３０巻，第３号，Ｒｅｃｅｎｔ Ｐｒｏｇｒｅｓｓ ｉｎ ｔｈｅ ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ ａｎｄ ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ ａｍｏｒｐｈｏｕｓ ａｎｄ ｃｒｙｓｔａｌｌｉｎｅ ｃａｒｂｏｎ ｎｉｔｒｉｄｅ ｃｏａｔｉｎｇｓ

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００２３】
種々の金属、ガラス、石材、プラスチック製品に対するニーズおよび同時に維持費は莫大であって着実に増加しており、特に、大表面積を備えるすべての製品のためのコーティング技術に対する大きなニーズが存在する。持続可能な発展が前提条件であるなら、製品寿命は伸ばすべきであり、維持費は低くするべきである。優れた光学特性、耐薬品性および／または耐磨耗性、耐熱性および熱伝導性、引っかき抵抗性、優れたコーティング接着性、導電性およびトライボロジー特性などの特性のうちの１つまたはいくつかを賦与して大きい製品表面をコーティングすること、とりわけ均一にコーティングすることは未解決の問題として残っている。
【００２４】
窒化炭素材料はこれらの特性のうちのいくつかを保有しているが、窒化炭素コーティング、とりわけC_3N_4コーティングを大スケールの表面に対して製造する方法は存在しない。
【００２５】
最近の高度な技術のコーティング方法も、ナノ秒範囲であろうが低温アブレーション範囲（ピコ秒レーザー、フェムト秒レーザー）であろうがレーザーアブレーションに関する現在のコーティング技術も、大表面積を備える製品の工業規模でのコーティングについての実行可能な方法は何も提供することはできない。現在のＣＶＤコーティング技術およびＰＶＤコーティング技術は高真空条件を必要とし、これではコーティングプロセスは回分式になり、従って現在の製品のほとんどを工業規模でコーティングするには実行可能ではない。さらに、コーティングすべき金属材料とアブレーションされるコーティング材料との間の距離は長く、通常は５０ｃｍを超え、これではコーティングチャンバは大きくなり、真空ポンプ排出期間は時間がかかりエネルギーがかかるものになる。このような大容量真空チャンバは、コーティングプロセス自体においてコーティング材料で容易に汚染されることにもなり、連続的な時間のかかる洗浄プロセスが必要になる。
【００２６】
現在のレーザー支援コーティング方法一般においてコーティング生産速度を高めようとすると、他方で，種々の欠陥（例えば、ピンホール、表面粗さの増大、光学特性の低下または消失、コーティング表面の粒子状物質、腐蝕経路に影響を及ぼす表面構造中の粒子状物質、表面均一性の低下、接着性の低下、不十分な表面厚みおよびトライボロジー特性などが起こる。
【００２７】
適用できる場合には、ターゲット材表面はターゲット材の一番外側の層のみがコーティング目的のために用いることができるような様式で侵食される。この材料の残りは無駄にされるか、または再使用の前に再加工に供されねばらないかのいずれかである。本発明の目的は、公知の技術のこれらの問題を解決、または少なくとも軽減することである。
【課題を解決するための手段】
【００２８】
本発明の第１の目的は、コーティングすべき均一な表面積が少なくとも０．２ｄｍ^{2}を備えるように、パルス状レーザー堆積によって製品の特定の表面を窒化炭素でコーティングするための問題を解決するための新しい方法を提供することである。
【００２９】
本発明の第２の目的は、コーティングされた均一な表面積が少なくとも０．２ｄｍ^{2}を備えるように、パルス状レーザー堆積によって窒化炭素でコーティングされた新しい製品を提供することである。
【００３０】
本発明の第３の目的は、ターゲット材がプラズマの中へ粒子状断片をまったく生成しないか（すなわち、そのプラズマは純粋プラズマである）または（存在する場合としても）その断片は稀でありかつプラズマがアブレーションによって前記ターゲットから生成されるアブレーション深さよりも少なくともサイズが小さいように、種々の製品のコーティン

グにおいて使用される窒化炭素ターゲットから利用可能なそのような微細なプラズマをどうやって現実的に提供するかという問題を解決するための少なくとも新しい方法および／または関連する手段を提供することである。

【００３１】

本発明の第４の目的は、製品の均一な表面積を微細なプラズマでアブレーションによって前記ターゲットから生成されるアブレーション深さよりもサイズが大きい粒子状断片なしにどうやってコーティングするか、すなわち基材を窒化炭素材料に由来する純粋プラズマでどうやってコーティングするかという問題を解決するための少なくとも新しい方法および／または関連する手段を提供することである。

【００３２】

本発明の第５の目的は、粒子状断片の存在または前記アブレーション深さよりも小さいそれらのサイズを制限することにより運動エネルギーを粒子状断片に対して無駄にすることが抑制されるように、前記純粋プラズマによって製品の均一な表面積に対するコーティングの良好な接着性を提供することである。同時に、粒子状断片は顕著には存在しないため、それらは核生成および凝縮に関連する現象を介してプラズマプルームの均質性に影響を及ぼし得る冷えた表面を形成しない。

【００３３】

本発明の第６の目的は、大きい製品本体に対してでさえも工業的な様式で微細なプラズマ品質および幅広いコーティング幅と同時に幅広い走査幅をどうやって提供するかという問題を解決するための少なくとも新しい方法および／または関連する手段を提供することである。

【００３４】

本発明の第７の目的は、上述の本発明の目的に従う工業規模の適用を実現するために使用する高い繰り返し速度をどうやって提供するかという問題を解決するための少なくとも新しい方法および／または関連する手段を提供することである。

【００３５】

本発明の第８の目的は、第１から第７の目的に従う製品を製造するために、均一な製品表面のコーティングのための微細プラズマをどうやって提供するか、しかし必要なところに同品質のコーティング／薄膜を生成するコーティング段階において使用するためのターゲット材を依然として節約するかという問題を解決するための少なくとも新しい方法および／または関連する手段を提供することである。

【００３６】

本発明のさらなる目的は、コーティングされた製品のためにどうやって低温で作業するかおよび／または表面をコーティングするかという問題を解決するために、前述の目的に従ってこのような方法および手段を使用することである。本発明は、大きい表面を備える種々の製品を、工業的生産速度および窒化炭素一般にとって共通のいくつかの技術的特徴に関する優れた品質を備えて窒化炭素でコーティングすることができるという驚くべき発見に基づいている。窒化炭素材料は、$C_3N_4H_x$ターゲット材として用いるのが好ましいが、他の窒化炭素材料または炭素ベースのターゲット材は排除されない。

【００３７】

さらに、本方法は窒化炭素ターゲット材の経済的な使用を実現する。なぜなら、この窒化炭素ターゲット材は、高コーティング結果を保持してすでに供された材料の再使用を実現する様式でアブレーションされるからである。本発明はさらに、比較的低い真空条件で同時に高いコーティング特性を備えて種々の製品のコーティングを実現する。さらに、必要とされるコーティングチャンバの容積は、競合する方法と比べて劇的に小さい。このような特徴は設備費全体を劇的に下げかつコーティング生産速度を高める。多くの好ましい場面では、コーティング設備はオンライン様式での生産ラインに適合させることができる。

【００３８】

２０Ｗ　ＵＳＰＬＤ装置の場合のコーティング堆積速度は２mm^3／分である。レーザ

ーパワーを８０Ｗまで上昇すると、それに応じてこのＵＳＰＬＤコーティング堆積速度は８ｍｍ^3／分に上昇する。本発明によれば、今、高められた堆積速度は高品質コーティング生産のために十分に採用することができる。

【００３９】

本願では、用語「コーティング」は基材上の任意の厚みの材料を形成することを意味する。従って、コーティングは、例えば＜１μｍの厚みの薄膜を製造することも意味することがある。

【００４０】

本発明の種々の実施形態は適切な部分を組み合わせることができる。

【００４１】

本発明を読んで理解したとき、当業者は、示した本発明の実施形態を本発明の範囲を離れることなく修正するための多くの方法を知るであろう。しかしながら、本発明の範囲は本発明の実施形態の実施例として示した、示された実施形態のみに限定されない。

【００４２】

本発明の説明した利点および他の利点は、以下の詳細な説明から、そして図面を参照することにより明らかとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００４３】

本発明によれば、金属、ガラス、石材、セラミック、プラスチック、繊維、実質的に任意の製品の複合材料のいずれかの特定の表面をレーザーアブレーションによって窒化炭素材料でコーティングするための手段が提供される。この方法ではコーティングすべき均一な表面積は少なくとも０．２ｄｍ^{2}を備え、コーティングは、パルス状レーザー光線がこのレーザー光線を反射するための少なくとも１つのミラーを備える回転光学スキャナを用いて走査される超短パルスレーザー堆積を用いて実施される。

【００４４】

本発明の一実施形態によれば、窒化炭素材料ということによってすべてのCN_x材料を、好ましくはC_3N_4材料またはC_2N_2材料を、最も好ましくはC_3N_4材料を意味する。コーティングは少量の水素を含んでいてもよく、従って窒素：炭素比は４：３に近い。

【００４５】

ターゲット材は、例えば黒鉛状形態のC_3N_4材料を含むことが好ましい。このような黒鉛状材料は、常に変動するが少量の水素を含む。従って、この場合でも窒素：炭素比は正確には４：３ではないが、それに近い。本発明の実施形態によれば、コーティングの化学量論は、窒素雰囲気中でコーティングを実施することにより調整される。

【００４６】

製品ということによって、金属製品（例えば、構造物全般用、室内用途および装飾用途、機械加工用）、車両部品（例えば、自動車、トラック、オートバイおよびトラクターにおけるもの）、航空機（例えば、航空機推進におけるもの）、船舶、ボート、列車、レール、工具、医療用製品、電子デバイスおよびそれらのケーシング、種々の石材およびセラミック製品、繊維ベースの製品、ガラスベースの製品、プラスチックベースの製品、電光、コンピュータハードディスク、プロフィール、フレーム、部品（ｃｏｍｐｏｎｅｎｔ ｐａｒｔｓ）、プロセス設備、ベアリング、電気絶縁体、種々の産業（例えば、化学産業、電力業界およびエネルギー業界）のためのパイプおよびタンク、太陽電池、ＬＥＤ、宇宙船、金属平板、プラスチックおよびシート、軍事用品、空調、掘削機（ｍｉｎｉｎｇ）、ねじ、送水管、ドリルおよびその部品などを意味するがこれらに限定されない。

【００４７】

超短パルスレーザー堆積（Ｕｌｔｒａ Ｓｈｏｒｔ Ｌａｓｅｒ Ｐｕｌｓｅｄ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）はしばしばＵＳＰＬＤと略される。この堆積法は低温アブレーションとも呼ばれる。この方法では、特徴の１つは、例えば競合するナノ秒レーザーとは反対に、露出されたターゲット領域からこの領域の周辺への熱移動が現実的には起こらないが、レーザーパルスエネルギーは依然としてターゲット材のアブレーション閾値を超えるに十

分であることである。パルス長は、通常は５０ｐｓ未満、例えば５～３０ｐｓ（すなわち、超短）であり、低温アブレーションはピコ秒、フェムト秒およびアト秒パルス状レーザーを用いて到達される。レーザーアブレーションによってターゲットから気化した材料は室温近くに保持された基材上に堆積する。依然として、プラズマ温度は露出されたターゲット領域では１．０００．０００Ｋに達する。プラズマ速度は秀でており１００．０００ｍ／ｓさえに達し、従って生成したコーティング／薄膜の十分な接着性にとって見通しはよりよい。

【００４８】

本発明の別の好ましい実施形態では、上記均一な表面積は少なくとも０．５ｄｍ^{2}を備える。本発明のさらに好ましい実施形態では、上記均一な表面積は少なくとも１．０ｄｍ^{2}を備える。本発明は、０．５ｍ^{2}より大きい、例えば１ｍ^{2}以上の均一なコーティングされた表面積を備える製品のコーティングをも容易に実現する。本プロセスは高品質プラズマで大きい表面をコーティングするために特に有益であるので、それはいくつかの異なる金属製品のあまり開拓されていない市場または未開拓の市場を満たす。工業的な用途においては、高効率のレーザー処理を達成することが重要である。低温アブレーションでは、低温アブレーション現象を容易にするために、レーザーパルスエネルギーの強度は所定の閾値を超えなければならない。この閾値はターゲット材に依存する。高処理効率およびひいては工業的な生産性を達成するために、パルスの繰り返し速度は高くあるべきであり、例えば１ＭＨｚ、好ましくは２ＭＨｚより高く、より好ましくは５ＭＨｚより高くあるべきである。上で触れたように、いくつかのパルスをターゲット表面の同じ場所に向けないことが有利である。なぜなら、いくつかのパルスをターゲット表面の同じ場所に向けるとターゲット材における蓄積効果を引き起こし、粒子の堆積によって劣悪な品質のプラズマが生じ、ひいては劣悪な品質のコーティングおよび薄膜、ターゲット材の望ましくない侵食、ターゲット材の加熱の可能性が生じるからである。それゆえに、高効率の処理を実現するために、レーザー光線の高い走査速度を有することも必要である。本発明によれば、効率よい加工を実現するために、ターゲットの表面での光線の速度は一般に１０ｍ／ｓより高く、好ましくは５０ｍ／ｓより高く、より好ましくは１００ｍ／ｓより高く、さらには２０００ｍ／ｓのような速度であるべきである。しかしながら、振動ミラーに基づく光学スキャナでは、慣性モーメントによってミラーの十分に高い角速度を実現することは妨げられる。それゆえに、ターゲット表面で得られたレーザー光線はわずか数ｍ／ｓである。図１はこのような振動ミラー（ガルバノスキャナとも呼ばれる）の例を図示する。

【００４９】

ガルバノスキャナを用いる本コーティング方法は最大限１０ｃｍ（これより小さいことが好ましい）の走査幅を生成することができるので、本発明は同時に優れたコーティング特性および生産速度を備えてはるかに幅広い走査幅（例えば３０ｃｍ、および１メートルを超えるものまで）を実現する。

【００５０】

本発明の一実施形態によれば、本明細書において回転光学スキャナは、レーザー光線を反射するための少なくとも１つのミラーを備えたスキャナを意味する。このようなスキャナおよびその応用はフィンランド国特許出願番号２００６５８６７に記載されている。本発明の別の実施形態によれば、回転光学スキャナはレーザー光線を反射するための少なくとも３つのミラーを備える。本発明の一実施形態では、本コーティング方法は図５に示す多角形プリズムを採用する。本明細書においては、多角形プリズムは面２１、２２、２３、２４、２５、２６、２７および２８を有する。矢印２０は、このプリズムが、そのプリズムの対称軸であるその軸１９の周りに回転できることを示す。図５のプリズムの面は反射鏡面であり、走査線を獲得するのに有利なように斜めになっており、プリズムがその軸の周りに回転するにつれて順番に当たっている各面が反射によってその鏡面上に入射する放射線の方向を変えるように配置されており、このプリズムは回転スキャナ（すなわちタービンスキャナ）の一部として本発明の実施形態にかかる方法で、その放射線透過線において適用可能である。図５は８個の面を示しているが、これよりももっと多くの面、実に

数十または数百の面が存在してもよい。図５は、ミラーが軸に対して同一の斜めの角度にあるとも示しているが、特にいくつかのミラーを備える実施形態では、特定の範囲内で段階的にすることによって、とりわけ図６に示すような作業スポットでの特定の段階的な移動がターゲット上で実現されるように、上記角度は段階的に変化してもよい。本発明の異なる実施形態は、例えばレーザー光線を反射するミラーのサイズ、形状および数に関して、種々のタービンスキャナミラーの構成に限定されるべきではない。

【００５１】

タービンスキャナの構造（図５）は、中心軸１９の周りに対称的に配置された少なくとも２個のミラー、好ましくは６個より多いミラー（例えば８個のミラー）（２１～２８）を備える。タービンスキャナのプリズム２１が中心軸１９の周りで回転する（２０）につれて、ミラーは、スポット２９から常に１つの同一方向から出発する（図６）線状領域へと正確に反射される放射線（例えば、レーザー光線）を方向付ける。タービンスキャナのミラー構造は傾いていなくてもよく（図７）、または所望の角度で傾いていてもよい（例えば、図８および図９）。タービンスキャナのサイズおよび釣合いは自由に選択することができる。コーティング方法の１つの有利な実施形態では、それは周囲長３０ｃｍ、直径１２ｃｍおよび高さ５ｃｍを有する。

【００５２】

本発明の実施形態では、タービンスキャナのミラー２１～２８は好ましくは中心軸１９に対して斜めの角度で配置されることが有利である。なぜなら、レーザー光線がスキャナシステムの中に容易に導かれるからである。

【００５３】

本発明の実施形態に従って採用されるタービンスキャナ（図５）では、１回転の回転運動の間にミラー２１～２８が存在する数だけ多くの線状領域（図６）２９が走査されるような様式で、ミラー２１～２８は互いからそれることができる。

【００５４】

本発明によれば、コーティングすべき表面は製品表面の全体または一部を構成していてよい。

【００５５】

本発明の１つの好ましい実施形態では、レーザーアブレーションは10^{-1}～10^{-12}気圧（約１００ｈＰａ～約10^{-9}ｈＰａ）の真空下で実施される。高真空条件はかなり長いポンプ排出時間、ひいては長い生産時間のコーティングを必要とする。特定の高級品についてはこれはさほど大きな問題ではないが、例えばとりわけより大きい表面を備える日用品についてはこれは間違いなく問題である。これらの新規な耐磨耗性および引っかき抵抗性のコーティング、化学的不活性なコーティング、トライボロジーコーティング、耐熱性および／または熱伝導性コーティング、導電性コーティングおよび恐らくは同時に優れた透明性一般を考慮すると、技術的観点からみてもそして／または経済的観点から見ても、上記製品に対して利用可能なコーティング方法は断じて１つもない。

【００５６】

このように、本発明の特に好ましい実施形態では、レーザーアブレーションは10^{-1}～10^{-4}気圧（約１００ｈＰａ～約10^{-1}ｈＰａ）の真空下で実施される。本発明によれば、優れたコーティング／薄膜特性はすでに低気圧で達成することができ、加工時間の劇的な短縮および産業上の利用可能性の拡大につながる。

【００５７】

本発明によれば、ターゲット材と上記コーティングすべき均一な表面積との間の距離が２５ｃｍ未満、好ましくは１５ｃｍ未満、最も好ましくは１０ｃｍ未満であるようにしてコーティングを実施することが可能である。これは、劇的に小さくなった容積を備えたコーティングチャンバの開発を実現し、コーティング生産ラインの全体の価格をより低いものにし、さらに真空ポンプ排出に必要な時間を短くする。

【００５８】

本発明の好ましい実施形態では、欠陥のないコーティングを生成するために、上記ター

ゲット材のアブレーションされた表面を繰り返しアブレーションしてもよい。現在のコーティング技術のほとんどの場合において、ターゲット材はアブレーションを受けた領域がアブレーションのために再使用できないような様式で不均一に磨耗し、従って廃棄するしかないか、または特定の使用後の再生に送られねばならない。この問題は、例えばｘ／ｙ軸方向にターゲット材を移動させることにより、または円筒形に形成したターゲット材を回転させることにより、コーティング目的のために新しいアブレーションされていないターゲット表面を常に供給するための様々な技術を開発することによって取り組まれてきた。本発明は、優れたコーティング特性および生産速度、ならびにターゲット材の実質的に全体を使用する間ずっと良質のプラズマがその品質を保持するような方法で窒化炭素ターゲット材を使用することを同時に実現する。好ましくは、１つのターゲット材重量の５０％より多くが本発明にかかる良質のプラズマの生成のために消費される。良質のプラズマということによって、欠陥のないコーティングおよび薄膜を生成するためのプラズマを意味し、高品質のプラズマプルームは高パルス周波数および堆積速度で維持される。このような特性のいくつかについては本明細書中で以下に説明する。

【００５９】

本発明では窒化炭素材料をターゲット材として使用することが好ましいが、別の実施形態では、種々の窒素含有雰囲気中で黒鉛またはピロカーボン（ｐｙｒｏｃａｒｂｏｎ）をアブレーションすることにより特定の窒化炭素コーティングを生成することもできる。

【００６０】

本発明の一実施形態によれば、上記均一な表面積上に生成したコーティングの平均表面粗さは、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて１μｍ^{2}の領域から走査した場合、１００ｎｍ未満である。より好ましくは、平均表面粗さは３０ｎｍ未満である。平均表面粗さということによって、適切な手順（例えば、ＡＦＭまたはプロフィロメータにおいて利用可能なもの）によってフィットさせた中心線平均カーブからの平均のずれを意味する。この表面粗さは、とりわけ、本発明に従ってコーティングされた金属製品上のコーティングの耐摩耗性および引っかき抵抗性、トライボロジー特性および透明性に影響を及ぼす。

【００６１】

本発明のさらに好ましい実施形態では、上記均一な表面積上に生成したコーティングの光の透過率は、８８％以上、好ましくは９０％以上、最も好ましくは９２％以上である。それは９８％よりも高くてさえもよい。

【００６２】

本発明の別の実施形態では、上記均一な表面積上に生成したコーティングは、１ｍｍ^{2}あたり１個未満のピンホールを含み、好ましくは１ｃｍ^{2}あたり１個未満のピンホールを含み、最も好ましくは前記均一な表面積においてピンホールを含まない。ピンホールは、コーティングを貫くまたは実質的に貫く穴である。ピンホールは、例えば化学的要因または環境上の要因によるもともとコーティングされた材料の侵食のための土台を提供する。例えば化学反応器またはチュービング、医療用インプラント、宇宙船、様々な車両の様々な部品およびそれらの機械的部品など、金属構造物または内部構造のコーティングにおける１つのピンホールが、これらの製品の寿命が劇的に短くなることに容易につながる。

【００６３】

従って、別の好ましい実施形態では、上記均一な表面積上の上記コーティングの最初の５０％が１０００ｎｍ、好ましくは１００ｎｍ、最も好ましくは３０ｎｍを超える直径を有する粒子を含まない様式で、上記均一な表面積はコーティングされる。コーティング製造プロセスの初期段階でミクロンサイズの粒子が生成する場合には、このような粒子は生成したコーティングの次の層の中に無防備の腐食経路を生じかねない。さらに、粒子のでこぼこした形状に起因してこのような粒子の下にある表面を封止することは極めて困難である。加えて、このような粒子は、表面粗さを実質的に大きくする。本方法は、このような場合においてさえ寿命を長くし、様々な製品の維持費を下げることができる。

【００６４】

本発明の一実施形態によれば、上記製品の均一な表面は、一回だけの単層コーティング

によりコーティングされる。本発明の別の実施形態によれば、上記製品の均一な表面は多層コーティングによりコーティングされる。数回のコーティングは、様々な理由によって生成されてもよい。１つの理由は、表面に対するより良好な接着性を有し、かつ以降のコーティング層が表面自体に対してよりも上記層に対してより良好な接着性を有するという特性を保有する第１のセットのコーティングを製造することによって、表面処理した製品への特定のコーティングの接着性を高めることであろう。加えて、多層コーティングは、その構造がなければ実現できないいくつかの機能を保有することができる。本発明により、１つの単一なコーティングチャンバ中または隣接するチャンバ中でいくつかのコーティングを生産することができる。

【００６５】

本発明はさらに、窒化炭素を含む１つの複合材料ターゲットをアブレーションすることにより、または窒化炭素材料ターゲットに加えて１つ以上の物質を含む１つ以上のターゲット材を同時にアブレーションすることにより、製品表面への複合コーティングの生成を実現する。１つの好ましい付加的な材料は、金属（例えば、チタン）を含む。ある場合には、例えば少量の核生成剤（例えば、Ｎｉ、Ｐｔ、Ｒｅ、ＲｈまたはＣｒ）を加えることが本発明によれば有利である。複合材料はポリマー（例えば、テフロン（登録商標）またはシリコーン）をも含んでいてもよい。

【００６６】

本発明によれば、上記製品の均一な表面上のコーティングの厚みは、２０ｎｍ～２０μｍであり、好ましくは１００ｎｍ～５μｍの間である。コーティング厚みは、これらに限定されるべきではない。なぜなら、本発明は他方で分子スケールのコーティングの調製を実現し、他方で非常に厚いコーティング（例えば、１００μｍ以上）のコーティングの調製を実現するからである。

【００６７】

本発明はさらに、三次元構造を成長させるための足場として製品要素を用いる三次元構造の調製を実現する。

【００６８】

本発明によれば、レーザーアブレーションによってコーティングされた特定の表面を備える窒化炭素コーティングされた製品も提供される。このコーティングされた均一な表面積は少なくとも０．２ｄｍ^{2}を備え、コーティングは、パルス状レーザー光線が上記レーザー光線を反射するための少なくとも１つのミラーを備える回転光学スキャナを用いて走査される超短パルスレーザー堆積を用いることにより実施される。これらの製品を用いて享受できる利益は、本方法の以前の説明の中により詳細に説明されている。

【００６９】

本発明の一実施形態では、上記均一な表面積は少なくとも０．５ｄｍ^{2}を備える。本発明のより好ましい実施形態では、上記均一な表面積は少なくとも１．０ｄｍ^{2}を備える。本発明は、０．５ｍ^{2}より大きい、例えば１ｍ^{2}以上の均一なコーティングされた表面積を備える製品をも容易に実現する。

【００７０】

本発明の一実施形態によれば、上記均一な表面積上に生成したコーティングの平均表面粗さは、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて１μｍ^{2}の領域から走査した場合、１００ｎｍ未満である。より好ましくは、平均表面粗さは３０ｎｍ未満である。平均表面粗さということによって、適切な手順（例えば、ＡＦＭまたはプロフィロメータにおいて利用可能なもの）によってフィットさせた中心線平均カーブからの平均のずれを意味する。この表面粗さは、とりわけ、本発明に従ってコーティングされた金属製品上のコーティングの耐摩耗性および引っかき抵抗性、トライボロジー特性および透明性に影響を及ぼす。

【００７１】

本発明の別の実施形態によれば、上記均一な表面積上に生成したコーティングの光の透過率は、８８％以上、好ましくは９０％以上、最も好ましくは９２％以上である。いくつかの場合には、光の透過率は９８％を超えてもよい。

【００７２】
本発明のさらに別の実施形態によれば、上記均一な表面積上に生成したコーティングは、１ｍｍ^{2}あたり１個未満のピンホールを含み、好ましくは１ｃｍ^{2}あたり１個未満のピンホールを含み、最も好ましくは上記均一な表面積においてピンホールを含まない。
【００７３】
本発明のさらに別の実施形態によれば、上記均一な表面積上の上記コーティングの最初の５０％が１０００ｎｍ、好ましくは１００ｎｍ、最も好ましくは３０ｎｍを超える直径を有する粒子を含まない様式で、上記均一な表面積はコーティングされる。
【００７４】
本発明にかかる窒化炭素コーティングされた製品のコーティングは、実質的にどのタイプの窒化炭素をも含み得る。好ましくは、窒化炭素はC_2N_2またはC_3N_4を含み、最も好ましくは窒化炭素はC_3N_4を含む。本発明においては、特定の解決策では黒鉛状コーティングを有し、特定の他の解決策では結晶性コーティングを有することが有益な場合がある。黒鉛状C_3N_4は通常は少量の水素を含む。結晶性窒化炭素は１つの結晶形態またはそれらの混合物を含むことができる。このような形態としては、α形態、β形態、立方晶形態および擬立方晶形態が挙げられる。窒化炭素ということによって、本明細書中においてはすべてのこれらの結晶性形態および黒鉛状形態の両方の種々の混合物、ならびにこれらの金属複合材料を意味することがある。
【００７５】
本発明の特に無理なく実施できる実施形態は、α結晶性形態および／またはβ結晶性形態の窒化炭素を、純粋形態でまたは互いとの複合材料もしくは種々の金属との複合材料として含む。
【００７６】
本発明の別の好ましい実施形態によれば、上記製品の均一な表面は多層コーティングによってコーティングされる。本発明の別の好ましい実施形態によれば、上記製品の均一な表面は単層コーティングによってコーティングされる。
【００７７】
本発明の１つの好ましい実施形態によれば、上記製品の均一な表面上の窒化炭素コーティングの厚みは２０ｎｍ～２０μｍの間であり、好ましくは１００ｎｍ～５μｍの間である。本発明は、１層または数層の原子層コーティングおよび１００μｍを超える（例えば１ｍｍ）ような厚いコーティングを含む窒化炭素コーティングされた製品をも実現する。本発明はさらに、三次元構造を成長させるための足場としてコーティングされた要素を用いることによって三次元構造の調製を実現する。
【実施例】
【００７８】
（公知の技術の問題を示すための実施例－レーザー技術）
図２は、先行技術の光学スキャナ、つまり振動ミラー（ガルバノスキャナ）を用いて異なるＩＴＯ薄膜厚み（３０ｎｍ、６０ｎｍおよび９０ｎｍ）で生成したポリカーボネートシート（約１００ｍｍ×３０ｍｍ）上のＩＴＯコーティングを示す。ＩＴＯコーティングは金属基材上に堆積していないが、この図は、特に超短パルスレーザー堆積（ＵＳＰＬＤ）においてのみならずレーザー支援コーティング一般において、光学スキャナとして振動ミラーを採用することに関連する問題のいくつかを明瞭に示している。振動ミラーがその末端位置でその角運動の方向を変えるので、そして慣性モーメントがあるために、このミラーの角速度はその末端位置の近くでは一定ではない。振動運動に起因して、このミラーは連続的にブレーキがかかっており、再び加速する前に停止し、これにより走査した領域のエッジでターゲット材のでこぼこした処理を引き起こす。図２からわかるように、これは次にとりわけ走査した領域のエッジに粒子を含む低質のプラズマをもたらし、ついには低品質で一見しただけで不均一とわかるコーティング結果をもたらす。用いたスキャナの性質に起因してアブレーションされた材料の不均一な分布を示すために、コーティングパラメータを選択した。パラメータを適切に選択すると、膜の品質を向上させることができ

、問題は見えなくなるが、なくなるわけではない。

【００７９】

（公知の技術の問題を示すための実施例－レーザー技術）

従来どおり、約２～３ｍ／ｓの代表的な最大速度、実際には約１ｍ／ｓの速度でレーザー光線を走査するためにガルバノスキャナを使用する。これは、実に４０～６０パルスが２ＭＨｚの繰り返し速度で重なっていることを意味する（図３）。

【００８０】

（公知の技術の問題を示すための実施例－レーザー技術）

プラズマに関連する質の問題を、公知の技術によるプラズマ発生を示す図１５ａおよび図１５ｂに示す。レーザーパルスエネルギーγ１１１４がターゲット表面１１１１に衝突する。このパルスは長パルスであるので、深さｈおよび光線直径ｄは同程度の強度であり、パルス１１１４の熱も衝突スポット領域の表面だけでなく、表面１１１１の下深さｈよりも深くまでも加熱する。この構造体は熱ショックを経験し、張力が発生し、これにより破壊を伴いながらＦと示した断片が生成する。この実施例においてはプラズマは品質がまったく劣悪であるかも知れないため、小さい点１１１５で示す分子およびそれらのクラスターも存在するように見せてある。これと関連して、図１５ｂに示すガス１１１６から形成されるような類似の構造の核またはクラスターについても数字１１１５により参照している。文字「ｏ」は、粒子ガスからおよび／または凝集によって形成および成長し得る粒子を示す。放出された断片は、凝縮および／または凝集によっても成長する可能性がある。これは点からＦへおよびｏからＦへと湾曲した矢印で示してある。湾曲した矢印はプラズマ１１１３からガス１１１６へ、さらには粒子１１１５およびサイズが大きくなった粒子１１１７への相転移をも示している。図１５ｂのアブレーションプルームは劣悪なプラズマ生成に起因して断片Ｆおよび蒸気およびガスから生成する粒子を含むことがあるので、このプラズマはプラズマ領域として連続的ではなく、従って単一のパルスプルーム内で品質のばらつきが見られるかも知れない。組成および／または深さｈより下の構造の欠陥ならびにその結果生じる深さのばらつき（図１５ａ）に起因して、図１５ｂのターゲット表面１１１１はさらなるアブレーションのためにはもはや利用可能ではなく、材料のいくらかは利用可能であるにもかかわらずこのターゲットは無駄にされる。このような問題は、最新のスキャナを採用しているとしても、ナノ秒レーザー一般および現在のピコ秒レーザーに関して共通である。

【００８１】

（本発明の実施例－１）

図１３ａは、隣接するパルスとわずかに重なりながらターゲット材のアブレーションを実現する速度で回転スキャナを用い、先行技術のガルバノスキャナに関連する問題を回避するピコ秒範囲のパルス状レーザーによってアブレーションされたターゲット材を示す。図１３ｂはアブレーションされた材料の１つの部分の拡大図を示しており、材料のｘ軸上およびｙ軸上の滑らかかつ制御されたアブレーション、従って粒子を含まない高品質のプラズマの発生ひいては高品質の薄膜およびコーティングの発生を明瞭に示す。図１３ｃは１つまたはいくつかのパルスによって実現できる１つの単独のアブレーションスポットの実現可能なｘ方向寸法およびｙ方向寸法の例を示す。本発明は、アブレーションされたスポットの幅はアブレーションされたスポット領域の深さよりも常にはるかに大きいような様式で材料のアブレーションを実現することがここではっきりと見て取れる。理論的には、（粒子が生成するであろう場合は）生成し得る粒子はスポット深さの最大サイズを有することができるであろう。回転スキャナは、大きい走査幅と同時に大きい生産速度で良質の、粒子を含まないプラズマを生成する。これはコーティングすべき大きい表面積を備える基材にとっては特に有益である。さらに図１３ａ、１３ｂおよび１３ｃは、現在の技術とは対照的に、すでにアブレーションされたターゲット材領域は高品質のプラズマを新しく発生させるためにアブレーションを受けることができ、従ってコーティング／薄膜製造コスト全体は劇的に下がることを明瞭に示す。

【００８２】

（本発明の実施例－２）
図１４ａは、ピコ秒ＵＳＰＬＤレーザーを用い、タービンスキャナでレーザーパルスを走査することによってコーティングを実施する実施例を示している。この実施例では、走査速度は３０ｍ／ｓでありレーザースポット幅は３０μｍである。この実施例では、隣接するパルス間で１／３の重なりがある。
【００８３】
（本発明の実施例－コーティングされた製品）
１０６４ｎｍのピコ秒範囲のレーザー（Ｘ－ｌａｓｅ、２０～８０Ｗ）による超短パルスレーザー堆積（ＵＳＰＬＤ）を採用することにより、以下のサンプルを種々の金属基材上に成長させた。基材温度は室温～４００℃まで変化し、ターゲット温度は室温～７００℃の範囲にあった。コーティングへの応用では、焼結した黒鉛状$C_3N_4H_x$ターゲット材（Ｃａｒｂｏｄｅｏｎ　Ｌｔｄ　Ｏｙ）を採用した。窒素雰囲気を採用した場合には、窒素圧は10^{-4}～10^{-1}ｍｂａｒ（10^{-4}ｈＰａ～10^{-1}ｈＰａ）の範囲で変動した。採用したスキャナは、ターゲットの表面で１ｍ／ｓ～３５０ｍ／ｓの間の調節可能な光線の速度を実現する回転ミラースキャナであった。採用した繰り返し速度は１～３０ＭＨｚの間で変動し、高品質コーティングを工業的に製造する場合はスキャナおよび高繰り返し速度の両方が重要であることが明瞭に示された。堆積した膜は、共焦点顕微鏡、ＦＴＩＲ分光法およびラマン分光法、ＡＦＭ、光透過率測定、ＥＳＥＭによって、そしてある場合には電気測定（Ｕｎｉｖｅｒｓｉｔｙ　ｏｆ　Ｋｕｏｐｉｏ，Ｆｉｎｌａｎｄ；ＯＲＣ，Ｔａｍｐｅｒｅ，ＦｉｎｌａｎｄおよびＣｏｒｅｌａｓｅ　Ｏｙ，Ｔａｍｐｅｒｅ　Ｆｉｎｌａｎｄ）によって特性解析した。採用したスポットサイズは２０～４５μｍの間で変動した。摩耗試験は平円板上にピンを置く方法（ｐｉｎ　ｏｎ　ｄｉｓｋ－ｍｅｔｈｏｄ）（Ｕｎｉｖｅｒｓｉｔｙ　ｏｆ　Ｋｕｏｐｉｏ，Ｆｉｎｌａｎｄ）を採用して実施した。試験は、室温２２℃、相対湿度５０％（ＡＤコーティング）または相対湿度２５％（他の場合）（潤滑なし）で、ピンとして直径６ｍｍの硬い鋼球（ＡＩＳＩ４２０）を用いて１０～１２５ｇの範囲の荷重で実施した。ＡＤコーティングについては、回転速度は３００～６００ｒｐｍであり、レンズについては１ｒｐｍであった。すべてのコーティングは優れた磨耗特性および接着性を保有していた。
【００８４】
（実施例１）
２０ＭＨｚのパルス繰り返し速度、パルスエネルギー５μＪ、パルス長２０ｐｓ、ターゲット材とコーティングすべき表面との間の距離１０ｍｍで加熱プレスした$C_3N_4H_x$をアブレーションすることにより、ステンレス鋼製の骨ネジをコーティングした。真空レベルは、コーティングプロセスのあいだ10^{-5}気圧（約０．０１ｈＰａ）であった。コーティング厚みを、１μｍであると測定した。平均表面粗さを、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて１μm^2の領域から走査した場合、３ｎｍ未満であると測定した。窒化炭素コーティングの測定したどの領域にもピンホールは見出せなかった。
【００８５】
（実施例２）
６ＭＨｚのパルス繰り返し速度、パルスエネルギー５μＪ、パルス長２４ｐｓ、ターゲット材とコーティングすべき表面との間の距離５ｃｍで焼結した$C_3N_4H_x$材料をアブレーションすることにより、クロム金属コーティングしたやすりを窒化炭素でコーティングした。真空レベルは、コーティングプロセスのあいだ10^{-4}気圧（約０．１ｈＰａ）であった。このプロセスは均一なコーティングをもたらした。窒化炭素コーティングの厚みを３９０ｎｍと測定し、平均表面粗さを、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて１μm^2の領域から走査した場合、２ｎｍ未満であると測定した。窒化炭素（C_3N_4）コーティングの測定したどの領域にもピンホールは見出せなかった。
【００８６】
（実施例３）
４ＭＨｚのパルス繰り返し速度、パルスエネルギー５μＪ、パルス長２４ｐｓ、ターゲ

ット材とコーティングすべき表面との間の距離３ｃｍで焼結した$C_3N_4H_x$材料をアブレーションすることにより、図１２にかかる金属電動弁を窒化炭素でコーティングした。窒素圧は10^{-4}～10^{-1}ｍｂａｒ（10^{-4}～10^{-1}ｈＰａ）の間で変動した。プロセスは均一なC_3N_4－コーティングをもたらした。窒化炭素コーティングの厚みを５００ｎｍと測定し、平均表面粗さは、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて１μm^2の領域から走査した場合２ｎｍ未満であると測定した。窒化炭素（C_3N_4）コーティングの測定したどの領域にもピンホールは見出せなかった。

【００８７】

（実施例４）

焼結した黒鉛状窒化炭素（$C_3N_4H_x$、Ｃａｒｂｏｄｅｏｎ　Ｌｔｄ　Ｏｙ）ターゲット材をアブレーションすることにより、図１０にかかるラボ用ガラスチューブをコーティングした。パルス繰り返し速度は２ＭＨｚであり、パルスエネルギーは５μＪであり、パルス長は２０ｐｓであり、ターゲット材とコーティングすべき表面との間の距離を１５ｍｍに調整した。ガラス材料を約１２０℃に予熱した。真空レベルは、コーティングプロセスのあいだ10^{-5}気圧（約０．０１ｈＰａ）であった。このプロセスは、１９ｎｍのコーティング厚みを有するC_3N_4コーティングをもたらたし。銅コーティングの測定したどの領域にもピンホールは見出せなかった。銅コーティングは容易に酸化されるようであった。

【００８８】

（実施例５）

１ＭＨｚのパルス繰り返し速度、パルスエネルギー５μＪ、パルス長２０ｐｓおよびターゲット材とコーティングすべき表面との間の距離６５ｍｍで、加熱プレスした$C_3N_4H_x$をアブレーションすることにより、１０ｍｍ×２５ｍｍを構成するポリカーボネートのシートをコーティングした。窒素圧は10^{-4}～10^{-1}ｍｂａｒ（10^{-4}～10^{-1}ｈＰａ）の範囲で変動した。コーティング厚みを１００ｎｍと測定した。平均表面粗さは、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて１μm^2の領域から走査した場合、３ｎｍ未満であると測定した。窒化炭素コーティングの測定したどの領域にもピンホールは見出せなかった。

【００８９】

（実施例６）

１００ｍｍ×１００ｍｍを構成する図４にかかる研磨した花崗岩のタイルを、４ＭＨｚのパルス繰り返し速度で、窒素雰囲気中、10^{-4}～10^{-1}ｍｂａｒ（10^{-4}～10^{-1}ｈＰａ）の範囲で変動する窒素圧の下で黒鉛状窒化炭素をアブレーションすることによりコーティングした。用いたパルスエネルギーは５μＪ、パルス長は２０ｐｓであり、ターゲット材とコーティングすべき表面との間の距離は４０ｍｍであった。真空レベルを、コーティングプロセスに先立って10^{-5}気圧（約０．０１ｈＰａ）の真空に保持した。コーティング厚みは約１μｍであり、平均表面粗さは、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて１μm^2の領域から走査した場合、１０ｎｍ未満であると測定した。

【図面の簡単な説明】

【００９０】

【図１】最先端の低温アブレーションコーティング／薄膜生産および機械加工ならびに他の仕事関連用途において用いられる２つのガルバノスキャナを備える例示的なガルバノスキャナ装置の図である。レーザー光線を方向付けるガルバノスキャナの数は変わるが、通常は１つの単独のガルバノスキャナに限定される。

【図２】先行技術の振動ミラー（ガルバノスキャナ）を用いて異なるＩＴＯ薄膜厚み（３０ｎｍ、６０ｎｍおよび９０ｎｍ）で生成したポリカーボネートシート（約１００ｍｍ×３０ｍｍ）上のＩＴＯ－コーティングの図である。

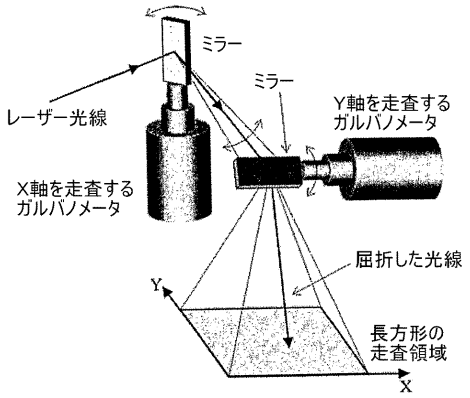
【図３】先行技術のガルバノスキャナがレーザー光線を走査するために用いられ、２ＭＨｚの繰り返し速度でパルスが何度も重なっている状況を示す図である。

【図４】本発明にかかる、可能なコーティングされた製品の図である。

【図５】本発明かかる方法において用いられる１つの可能なタービンスキャナミラーの図

である。
【図６】図５の例において各ミラーによってもたらされるアブレーション光線の移動を示す図である。
【図７】本発明に従って用いられる１つの可能な回転スキャナを介する光線の誘導を示す図である。
【図８】本発明に従って用いられる１つの可能な回転スキャナを介する光線の誘導を示す図である。
【図９】本発明に従って用いられる１つの可能な回転スキャナを介する光線の誘導を示す図である。
【図１０】本発明にかかる、可能なコーティングされた製品の図である。
【図１１】本発明にかかる、可能なコーティングされた製品の図である。
【図１２】本発明にかかる、可能なコーティングされた製品の図である。
【図１３】（図１３ａ）回転スキャナ（タービンスキャナ）を用いてレーザー光線を走査することによりターゲット材がアブレーションされた、本発明にかかる実施形態の図である。（図１３ｂ）図１３ａのターゲット材の例示的な部分を示す図である。（図１３ｃ）図１３ｂのターゲット材の例示的なアブレーションされた領域を示す図である。
【図１４ａ】タービンスキャナ（回転スキャナ）を用いてターゲット材を走査およびアブレーションするための、本発明にかかる例示的な方法を示す図である。
【図１５ａ】公知の技術のプラズマに関連する問題を示す図である。
【図１５ｂ】公知の技術のプラズマに関連する問題を示す図である。

【図１】



【図２】

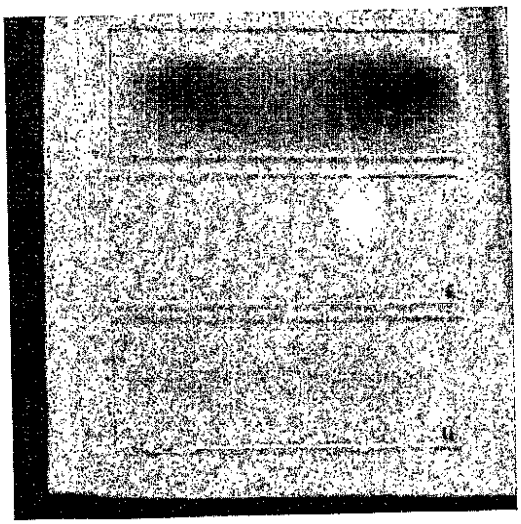
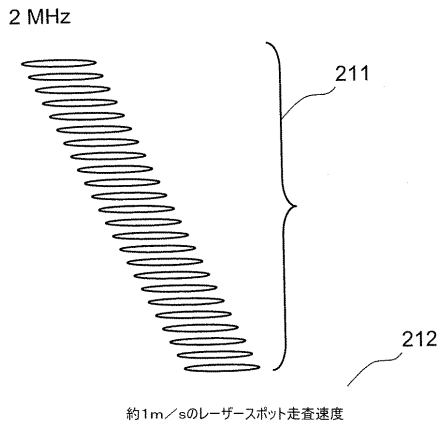


Figure 2

【図３】



【図４】

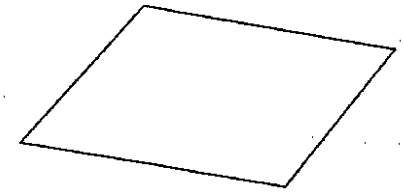


Figure 4

【図５】

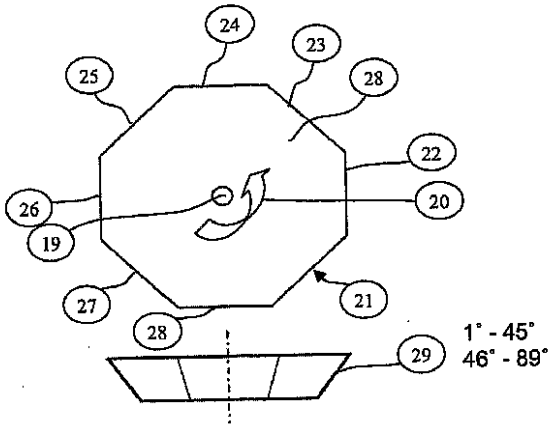
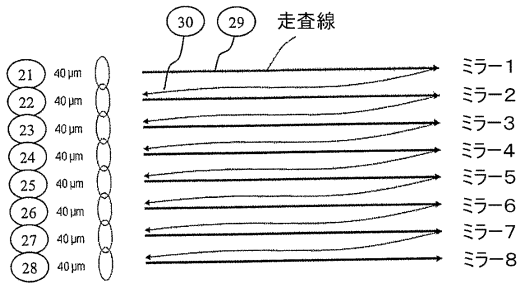
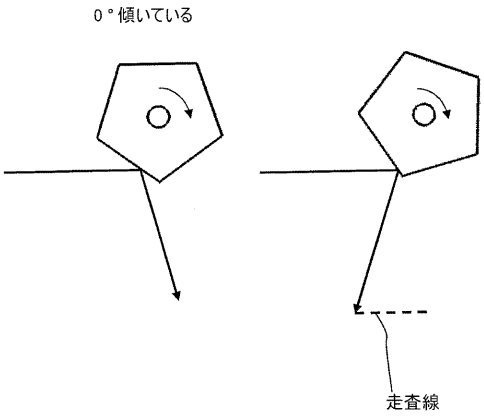


Figure 5

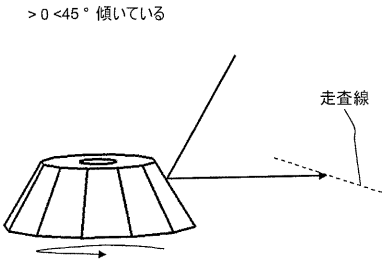
【図６】



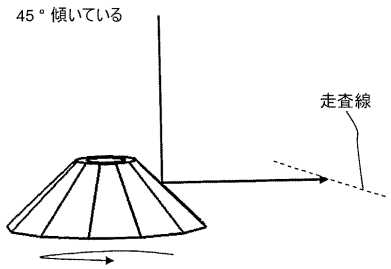
【図７】



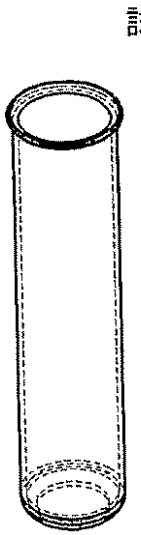
【図８】



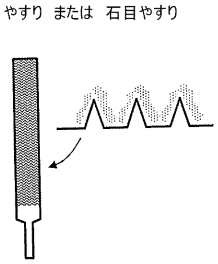
【図９】



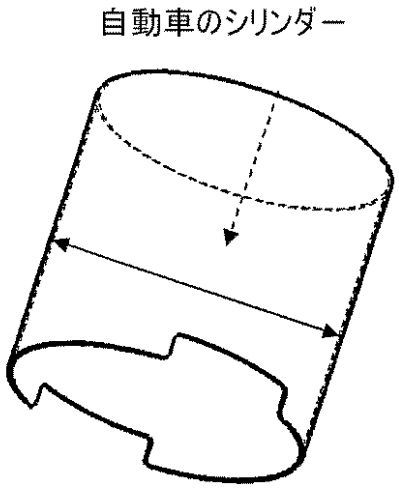
【図１０】



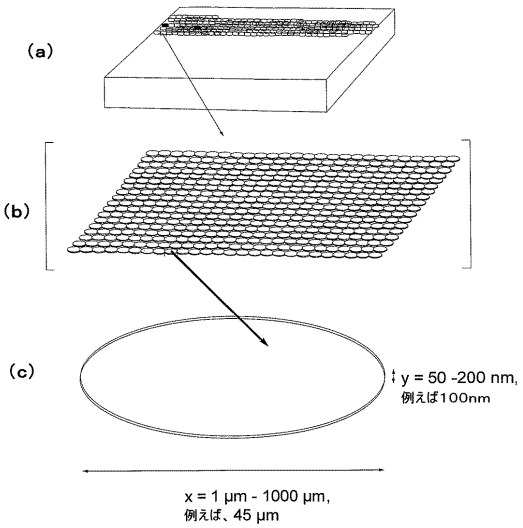
【図１１】



【図１２】



【図１３】



【図１４ａ】

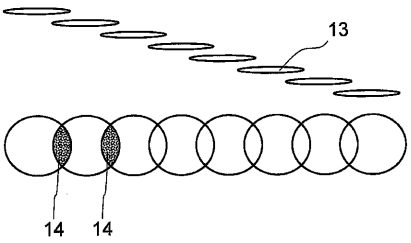


Figure 14a

【図１５ａ】

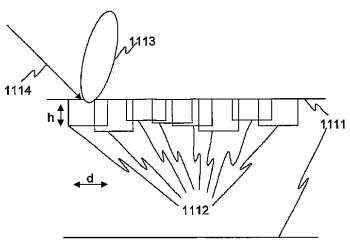


Figure 15a

【図１５ｂ】

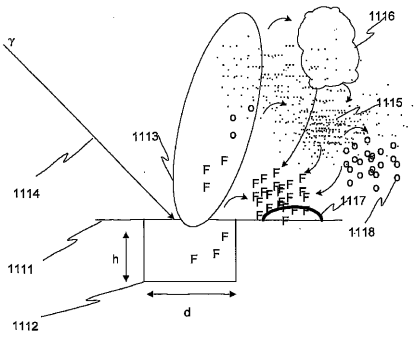


Figure 15b

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 20060181
(32)優先日 平成18年2月23日(2006.2.23)
(33)優先権主張国 フィンランド(FI)
(31)優先権主張番号 20060182
(32)優先日 平成18年2月23日(2006.2.23)
(33)優先権主張国 フィンランド(FI)

(72)発明者 プリ ラッセ
フィンランド国 ヘルシンキ カスケンポルターヤンティ ６ アー
(72)発明者 ルットゥー ヤリ
フィンランド国 ビッルネス ビルステンスワーゲン １
(72)発明者 マェキタロ ユハ
フィンランド国 タンミサーリ ラクストルピンティ １６５

審査官 伊藤 光貴

(56)参考文献 特表２００１－５１５９６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１７２９８１（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３４３０９１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１７４３７０（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１８９４７２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９５／００２７０９（WO，Ａ１）
特開平０９－１７５９００（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０６０９０２０７（ＵＳ，Ａ）
特開２００２－０２５３４９（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０６３７２１０３（ＵＳ，Ｂ１）
特開平１１－２３８６８４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２３Ｃ １４／００－１４／５８