(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5237125号
(P5237125)
(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

請求項の数 19　(全 27 頁)

(21)出願番号	特願2008-555823 (P2008-555823)	(73)特許権者	507283908
(86)(22)出願日	平成19年2月23日 (2007.2.23)		ピコデオン　エルティーディー　オイ
(65)公表番号	特表2009-527648 (P2009-527648A)		フィンランド国　ヘルシンキ　ブレバルディ　２エー
(43)公表日	平成21年7月30日 (2009.7.30)	(74)代理人	100106002
(86)国際出願番号	PCT/FI2007/050106		弁理士　正林　真之
(87)国際公開番号	WO2007/096485	(74)代理人	100120891
(87)国際公開日	平成19年8月30日 (2007.8.30)		弁理士　林　一好
審査請求日	平成22年2月10日 (2010.2.10)	(72)発明者	ルットゥー　ヤリ
(31)優先権主張番号	20060177		フィンランド国　ビッルネス　ビルステンスワーゲン　１
(32)優先日	平成18年2月23日 (2006.2.23)	(72)発明者	ミリマェキ　ヴェサ
(33)優先権主張国	フィンランド(FI)		フィンランド国　ヘルシンキ　バタクヤ　１　アー　９
(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)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属基材上のコーティングおよび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コーティングされた表面を含む金属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、前記コーティングが、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$1\mu m^2$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】
前記金属製品の均一な表面積が金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物またはこれらの混合物で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１４】
前記金属製品の均一な表面積が９０原子％を超える炭素、７０％を超えるsp^3結合を含む炭素材料で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１５】
前記金属製品の均一な表面積が炭素、窒素および／またはホウ素を様々な比で含む材料で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１６】
前記金属製品の均一な表面積が有機ポリマー材料で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１７】
前記均一な表面積が無機材料で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１８】
前記金属製品の均一な表面積が多層コーティングでコーティングされることを特徴とする、請求項１から請求項１７のいずれか１項に記載の製造方法。
【請求項１９】
前記金属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１８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、大表面積を備える金属製品を超短パルスレーザーアブレーションによって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】

（金属製品）

青銅器時代以降ずっと、金属およびそれより誘導される様々な製品は人類にとって非常に重要な役割を果たしてきた。金属は優れた磨耗特性、化学特性および物理特性を有しているとしても、これらの製品に関連する多くの問題がまだ存在する。これらの問題の一部は、金属材料の構成（合金および組成）を変更することにより金属製品の物理特性および化学特性を改良することによって解決されてきたが、表面特性に関連する問題を解決しようとする試みはあまり功を奏してはいない。

【０００３】

鉄製品を考えると、もとの鉄は鋼、炭素鋼、合金鋼、ステンレス鋼、耐熱鋼、工具鋼、および例えば鋳鉄に誘導される。

【０００４】

金属製品の表面についての問題は、耐腐食性、磨耗特性およびトライボロジー特性、耐熱性と特に関連するだけでなく、種々の金属製品を建造物ならびに内部用途および／または外部用途で使用することにも関連する。通常は、金属製品は非常に長期の用途向けに設計され、それらの技術的特性、機械的特性および視覚的特性は、好ましくは数十年を超える寿命を実現するべきである。

【０００５】

目に見える建造物のみならず直接の内部用途において金属製品の使用が継続的に拡大していることに起因して、それらの清浄特性も特に強調されている。

【０００６】

通常、金属製品は大表面積を備え、例えば建造物および内部製品用の薄いシートは例えば１２００ｍｍ×１５００ｍｍのサイズで製造され、平らなシートまたはロール状のシートとして顧客に配達される。製品を保護し寿命を伸ばすために、通常、上記問題は塗装による単純なコーティングにより、またはある場合には電解コーティングにより対処されてきた。例えば、アルミニウム製品は、通常、電解皮膜形成（ｅｌｏｘａｔｉｏｎ）、すなわちシュウ酸または現在は硫酸による電解酸化に供される。銅、および真鍮のような多くの他の金属製品は、それらの化学特性のために酸化されるが、内部効果は所望の効果を保つ。環境面で有害であるので、銅およびいくつかの他の金属酸化物またはそれらの誘導体の漏出は望ましくなく、この問題は、製品の内部効果を同時に保持する別の保護コーティングによって解決するべきである。

【０００７】

現在、金属的な外観を備える製品に対する要求、すなわちもとの金属（特に、銅、真鍮およびステンレス鋼）の装飾的効果を失うことなく金属製品表面の酸化を防止すべきであるという要求がある。従って、保護。

【０００８】

目に見える建造物および内部用途において、最近では清浄化の問題はナノテクノロジーの手段によって対処されてきている。ＵＶ照射によって活性化されるナノサイズの二酸化チタン粒子は、ＵＶ触媒反応において水と一緒になって有機物質を分解することによる自浄性を有する。清浄効果および透明性を同時にもたらすことに起因して、上記技術は共通にガラス、特に窓に、そして少しはコンクリート製品に適用される。それらは金属に対する接着性が乏しいため、この技術は金属製品には共通には適用されない。さらに、粒径分布があるため均一層の自浄性表面を作製することはできない。

【０００９】

例えば化学反応器および化学チューブならびに腐食性化学物質と接触しているかそうで

なければ有害環境または磨耗環境に曝されるすべての金属製品をコーティングすることは困難であるので、通常はこれらの構成要素は高価な特殊金属（例えば、チタンおよびその種々の合金）から製造されねばならなかった。

【００１０】

金属製品のコーティングに関連する現在の問題のいくつかに取り組むいくつかのアプローチがあり、最も最近かつ技術的に進歩した方法は、ＣＶＤ（化学的気相堆積）およびＰＶＤ（物理的気相堆積）の両方を含んでなる。最も最近のコーティング／薄膜生成法の１つは、とりわけ低温アブレーション法であり、この技術は高真空、長いコーティング時間およびバッチ式のコーティング装置において非常に小さい面積をコーティングすることのみに利用可能である。

【００１１】

（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。

【００１２】

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。

【００１３】

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。

【００１４】

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。

【００１５】

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になる）をかけなければ製造することはできなかった。

【００１６】

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。

【００１７】
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。
【００１８】
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。
【００１９】
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。
【００２０】
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。
【００２１】
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検出限界より下を保つかぎりは、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。
【００２２】
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。
【００２３】
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。

【００２４】
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。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００２５】
金属製品についての維持コストは莫大であり、着実に増加しているので、特に大表面積を備える金属製品をコーティングする技術に対するニーズがある。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、化学特性および／または耐磨耗性、耐熱性、コーティング接着性、自浄性および可能ならば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金属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。
【００２６】
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、大表面積を備える金属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。
【００２７】
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。
【００２８】
現在のコーティング方法は、コーティング目的一般に用いられ得る材料を厳しく制限し、従って今日市場で利用可能な様々なコーティングされた金属製品の範囲を限定する。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】

【００２９】
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金属製品の特定の表面を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。
【００３０】
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コーティングされた新しい金属製品を提供することである。
【００３１】
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、金属製品のコーティングにおいて使用される任意の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。
【００３２】
本発明の第４の目的は、金属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、すなわち基材を実際上任意の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。
【００３３】
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、上記純粋プラズマによって金属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。
【００３４】
本発明の第６の目的は、大きい金属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。
【００３５】
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。
【００３６】
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。
【００３７】
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。
【００３８】
本発明は、パルス状レーザー光線が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で走査される超短パルスレーザー堆積（Ｕｌｔｒａ　Ｓｈｏｒｔ　Ｌａｓｅｒ　Ｐｕｌｓｅｄ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）を用いると、大きい表面を備える金属製品を、工業的生産速度および１つ以上の技術的特徴（例えば、光学的透明性、耐薬品性および／または耐磨耗性、引っかき抵抗性、耐熱性および／または熱伝導性、コーティング接着性、自浄性、および可能ならばトライボロジー特性、微粒子を含まないコーティング、ピンホールがないコーティングおよび導電性）に関する優れた品質を備えて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。さらに、本方法はターゲット材の経済的な使用を実現する。なぜなら、このターゲット材は、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金属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。

【００３９】

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。

【００４０】

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。

【００４１】

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。

【００４２】

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。

【００４３】

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】

【００４４】

本発明によれば、金属製品の特定の表面をレーザーアブレーションによって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。

【００４５】

金属製品ということによって、金属製品（例えば、構造物全般用、内部用途および装飾用途、機械加工用）、車両（例えば、自動車、トラック、オートバイおよびトラクター）、航空機、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、電光、プロフィール、フレーム、部品（ｃｏｍｐｏｎｅｎｔ　ｐａｒｔｓ）、プロセス設備、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、宇宙船、金属平板、軍事用品、空調、掘削機（ｍｉｎｉｎｇ）、ねじ、製パン機およびパン切り用具およびナイフ、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。従って、金属製品は必ずしも金属から成っていなければならないわけではない。本発明によれば、金属含量が１００％であるか１％であるかどうかに係わらず金属表面を含むすべての製品が、本明細書において提示される方法に

よってコーティングすることができる。本発明の可能な実施形態のいくつかが図４および図１０～図３１に示されている。

【００４６】

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。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。

【００４７】

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。

【００４８】

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。

【００４９】

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。

【００５０】

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。

【００５１】

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。

【００５２】

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。

【００５３】

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。

【００５４】

本発明の１つの特に好適な実施形態、すなわち建造物または内部仕上げにおける種々の用途向けの金属薄板では、コーティングの好ましい効果を得るために、シート全体がコーティングされる。厚み１ｍｍの１２００ｍｍ×１５００ｍｍの薄銅板を構成し、最初にCu_2Oでコーティングされ、透明なＡＴＯ（アルミニウムチタンオキシド（ａｌｕｍｉｎｕｍｔｉｔａｎｏｘｉｄｅ））の保護コーティングで仕上げされた本発明にかかる１つのかかる代表的な製品が図４に示されている。Cu_2Oは内部効果をもたらし、ＡＴＯは有害な銅化合物が自然界に漏出するのを防止するとともに耐磨耗性をもたらす。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を考慮

すると、技術的観点からみても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。

【００５５】

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。

【００５６】

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。

【００５７】

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い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。

【００５８】

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。

【００５９】

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。金属製品におけるコーティングの光学的透明性は、本発明にかかるコーティングによって得られる他の利点に加えてもとの金属の外観が好ましい用途においては、特に重要である。

【００６０】

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にとって土台を提供する。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。

【００６１】

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、様々な金属製品の維持費を下げることができる。

【００６２】

金属製品自体は、実質的に、金属でも、金属化合物（例えば、金属合金、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、またはこれらの複合材料）のどれでも含み得る。本発明によれば、上記金属製品の均一な表面積は、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物またはこれらの混合物でコーティングされる。金属の非限定的な例としては、アルミニウム、モリブデン、チタン、ジルコニウム、銅、イットリウム、マグネシウム、亜鉛、クロム、銀、金、コバルト、スズ、ニッケル、タンタル、ガリウム、マンガン、バナジウム、白金、および実質的にどんな金属をも挙げることができる。

【００６３】

優れた光学特性、磨耗特性、および引っかき抵抗性のいずれをも備える本発明にかかるコーティングを生成する場合、特に有利な金属酸化物は、例えば、アルミニウムチタンオキシド（ＡＴＯ）、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）、イットリウム安定化酸化ジルコニウムである。

【００６４】

酸化チタンおよび酸化亜鉛のような特定の金属酸化物が生成したコーティングのＵＶ活性をもたらす表面厚みで塗布される場合、そのコーティングは自浄性を有し得る。かかる特性は、使用を実現しかつ内部用途および外部用途の両方においていくつかの金属製品の維持コストを下げる上で、非常に好ましい。

【００６５】

金属酸化物コーティングは、活性酸素雰囲気中で金属（複数個であってもよい）をアブレーションするか、酸化物をアブレーションすることにより生成することができる。後者の可能性においてさえ、酸素雰囲気中でアブレーションを実施することによりコーティングの品質および／または生産速度を向上させることが可能である。同じことは窒化物の場合にも同様に当てはまる。

【００６６】

本発明の別の実施形態によれば、上記金属製品の均一な表面積は９０原子％を超える炭素、７０％を超えるsp^3結合を含む炭素材料でコーティングされる。かかる材料としては、例えばアモルファスダイヤモンド、ナノ結晶ダイヤモンドまたは擬単結晶ダイヤモンドが挙げられる。種々のダイヤモンドコーティングによって、優れたトライボロジー特性、磨耗特性および引っかき抵抗性を備えた金属製品がもたらされるが、耐熱性および熱伝導性も高まる。

【００６７】

本発明にさらに別の実施形態では、上記金属製品の均一な表面積は、炭素、窒素および／またはホウ素を様々な比で含む材料でコーティングされる。かかる材料としては、窒化ホウ素炭素、窒化炭素（C_2N_2およびC_3N_4の両方）、窒化ホウ素、炭化ホウ素またはＢ－Ｎ、Ｂ－ＣおよびＣ－Ｎ相の様々な混成相が挙げられる。上記材料は、低密度を有するダイヤモンド様材料であり、非常に耐磨耗性に優れ、一般に化学的に不活性である。例えば、窒化炭素は、医療装置および医療用インプラント、バッテリー電極、湿度センサおよびガスセンサのためのコーティングとして、半導体用途、コンピュータハードディスクを

保護するため、そして太陽電池、工具などにおいて、腐食性条件に対して金属製品を保護するために用いることができる。

【００６８】

本発明の一実施形態によれば、特定の金属製品の均一な表面積は有機ポリマー材料でコーティングされる。かかる材料としては、キトサンおよびその誘導体、ポリシロキサンおよび様々な有機ポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。

【００６９】

金属製品をキトサンでコーティングすることによって、海洋および他の水生環境用の新しいクラスの金属製品ならびに内部用途および外部用途の両方に向けた新しい金属製品を製造できるという見通しがもてる。この場合、ポリシロキサンは、比較的高い耐磨耗性および引っかき抵抗性ならびに同時に優れた光学的透明性を備える製品を製造するために特に有利である。

【００７０】

本発明のさらに別の実施形態によれば、上記均一の表面積は無機材料でコーティングされる。かかる材料としては、石材およびセラミックから誘導される材料が挙げられるがこれらに限定されない。

【００７１】

本発明の特に好ましい実施形態では、様々な金属シートおよび三次元金属構造体は桃色の瑪瑙を含むターゲット材をアブレーションすることによってコーティングされ、この場合着色しているが不透明なコーティング結果をもたらした。

【００７２】

本発明の一実施形態によれば、上記金属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、上記金属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、金属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金属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、表面処理した金属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。

【００７３】

本発明はさらに、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１つ以上の物質を含む２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、金属製品表面への複合コーティングの生成を実現する。

【００７４】

本発明によれば、上記金属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。

【００７５】

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金属要素を用いる三次元構造の調製を実現する。

【００７６】

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金属製品も提供される。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。

【００７７】

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。

【００７８】

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。

【００７９】

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。金属製品におけるコーティングの光学的透明性は、本発明にかかるコーティングによって得られる他の利点に加えてもとの金属の外観が好ましい用途においては、特に重要である。

【００８０】

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、最も好ましくは前記均一な表面積においてピンホールを含まない。

【００８１】

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。

【００８２】

本発明にかかる金属製品は、実質的に、金属でも、金属化合物（例えば、金属合金、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、またはこれらの複合材料）のどれでも含み得る。すでに説明したように、この関連において金属製品の定義は、製品が本発明の方法でコーティングすることができる特定の金属表面を含むというように理解されるべきである。従って、製品本体（未コーティング製品）の金属含量は、０．１～１００％の間で変動し得る。

【００８３】

本発明の一実施形態によれば、上記金属製品の均一な表面積は、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物またはこれらの混合物でコーティングされる。用いられ得る金属は、本発明のコーティング方法の説明においてすでに説明した。

【００８４】

本発明の別の実施形態によれば、上記金属製品の均一な表面積は９０原子％を超える炭素、７０％を超えるｓｐ^{3}結合を含む炭素材料でコーティングされる。用いられ得る炭素材料は、本発明のコーティング方法の説明においてすでに説明した。

【００８５】

本発明のさらに別の実施形態では、上記金属製品の均一な表面積は、炭素、窒素および／またはホウ素を様々な比で含む材料でコーティングされる。かかる材料は、本発明のコーティング方法の説明においてすでに説明した。

【００８６】

本発明のさらに別の実施形態によれば、特定の金属製品の均一な表面積は有機ポリマー材料でコーティングされる。かかる材料は、本発明のコーティング方法の説明においてす

でにより詳細に説明した。
【００８７】
本発明の一実施形態によれば、上記均一な表面積は無機材料でコーティングされる。かかる材料は、本発明のコーティング方法の説明においてすでにより詳細に説明した。
【００８８】
本発明の別の好ましい実施形態によれば、上記金属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、上記金属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。
【００８９】
本発明の１つの好ましい実施形態によれば、上記金属製品の均一な表面上の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金属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】
【００９０】
（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。
【００９１】
（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）。
【００９２】
（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３４ａおよび図３４ｂ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３４ｂ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３４ｂ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（ｖａｒｉａｔｉｏｎ）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３４ａ）に起因して、図３４ｂ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。

【００９３】

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。

【００９４】

（本発明の実施例－１）

図３２ａ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３２ｂ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３２ｃ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３２ａ、図３２ｂおよび図３２ｃ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。

【００９５】

（本発明の実施例－２）図３３ａ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。

【００９６】

（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。酸化物、焼結した黒鉛、焼結した黒鉛状$C_3N_4H_x$（Ｃａｒｂｏｄｅｏｎ　Ｌｔｄ　Ｏｙ）および種々の金属ターゲットを採用した。酸素雰囲気を採用した場合には、酸素圧は10^{-4}～10^{-1}ｍｂａｒ（10^{-4}ｈＰａ～10^{-1}ｈＰａ）の範囲で変動した。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１～５２ＭＨｚ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２０～８０μｍ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。

【００９７】

（実施例１）

４ＭＨｚ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は４ｍｍで、焼結した炭素をアブレーションすることにより、２５０ｍｍ×４００ｍｍの大きさの鏡面仕上げのアルミ箔の一片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。このプロセスにより、均一な空色に着色した透明なコーティングが得られた。コーティング厚みは２００ｎｍであった。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、８ｎｍであると測定した。測定したどの領域にもピンホールは見出せなかった。

【００９８】

（実施例２）

４ＭＨｚのパルス繰り返し速度、パルスエネルギー５μＪ、パルス長１７ｐｓ、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１０ｍｍで、酸化銅をアブレーションすることにより、３００ｍｍ×４００ｍｍの大きさの薄銅板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^{-1}気圧（約１００ｈＰａ）であった。このプロセスにより、均一な淡緑色に着色した不透明なコーティングが得られた。コーティング厚みは５μｍであった。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、５０ｎｍであると測定した。

【００９９】

（実施例３）

１５ＭＨｚ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は６ｃｍで、アルミニウムチタンオキシド（ＡＴＯ）をアブレーションすることにより、実施例２の酸化銅をコーティングした薄銅板を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^{-3}気圧（約１ｈＰａ）であった。このプロセスにより、均一な淡緑色に着色した透明なコーティングが得られ、ＡＴＯはもとの不透明な酸化銅のコーティングの色を変えなかった。コーティング厚みは４２０ｎｍであった。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、４０ｎｍであると測定した。ＡＴＯ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。

【０１００】

（実施例４）

２０ＭＨｚのパルス繰り返し速度、パルスエネルギー４μＪ、パルス長１０ｐｓ、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１ｍｍで、酸素雰囲気中で酸化チタンをアブレーションすることにより、５００ｍｍ×６００ｍｍの大きさの薄鋼板（厚み１．５ｍｍ）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^{-2}気圧（約１０ｈＰａ）であった。このプロセスにより、コーティング厚み５０ｎｍを有する透明なコーティングが得られた。平均表面粗さを、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて１μ

m^2の領域から走査した場合、３ｎｍであると測定した。酸化チタン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。TiO_2コーティングの光学的透明性が９８％より高いことを測定した。

【０１０１】

（実施例５）

２０ＭＨｚのパルス繰り返し速度、パルスエネルギー４μＪ、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は１０ｍｍで、チタンをアブレーションすることにより、５００ｍｍ×６００ｍｍの大きさの薄鋼板（厚み１．５ｍｍ）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。このプロセスにより、コーティング厚み２８０ｎｍを有する金属的なチタンコーティングが得られた。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、より良好であると測定した。酸化チタン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。

【０１０２】

（実施例６）

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は１０ｍｍで、タンタルをアブレーションすることにより、５００ｍｍ×６００ｍｍの大きさの薄鋼板（厚み１．５ｍｍ）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^{-4}気圧（約０．１ｈＰａ）であった。このプロセスにより、コーティング厚み３２０ｎｍを有する金属的なタンタルのコーティングが得られた。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であると測定した。タンタル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。

【０１０３】

（実施例７）

３５ＭＨｚのパルス繰り返し速度、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２ｃｍで、桃色の瑪瑙（粉砕して焼結したもの）をアブレーションすることにより、マークのない０．３３ｄm^3の体積のアルミニウム缶、１０ｃｍの従来の金属ねじおよび一片の薄鋼（３５ｍｍ×５０ｍｍ）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^{-4}気圧（約０．１ｈＰａ）であった。このプロセスにより、１００ｎｍと５５０ｎｍとの間のコーティング厚みを有する桃色の瑪瑙で着色した不透明なコーティングが得られた。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、１０ｎｍより良好であると測定した。瑪瑙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。

【０１０４】

（実施例８）

１０ＭＨｚ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は２０ｍｍで、コールドプレスしたキトサンをアブレーションすることにより、５００ｍｍ×６００ｍｍの大きさの薄鋼板（厚み１．５ｍｍ）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。このプロセスにより、コーティング厚み２５０ｎｍを有する一部不透明なコーティングが得られた。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、１０ｎｍより良好であると測定した。ポリマー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。

【０１０５】

（実施例９）

ステンレス鋼製の骨ネジを、２０ＭＨｚのパルス繰り返し速度、パルスエネルギー４μＪ、パルス長１５ｐｓ、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１ｍｍで、加熱プレスした黒鉛をアブレーションすることによりコーティングした。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であると測定した。ダイヤモンド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。炭素含量を９８％より高いと測定し、ｓｐ^{3}結合の割合は約８６％であった。

【０１０６】

（実施例１０）

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は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。

【０１０７】

（実施例１１）

３０ＭＨｚ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は１０．２ｃｍで、酸化形態のＩＴＯ（９０重量％のIn_2O_3、１０重量％のSnO_2）をアブレーションすることにより、３００ｍｍ×４００ｍｍの大きさの薄銅板をコーティングした。酸素圧は１０$^{-4}$～１０$^{-1}$ｍｂａｒ（１０$^{-4}$～１０$^{-1}$ｈＰａ）の範囲で変動した。このプロセスにより、均一で透明なコーティングが得られた。コーティング厚みを１１０ｎｍ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、２ｎｍ未満であると測定した。ＩＴＯ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。

【０１０８】

（実施例１２）

２７ＭＨｚ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は１０．２ｃｍで、金属ターゲット（９０重量％のＩｎ、１０重量％のＳｎ）由来のＩＴＯをアブレーションすることにより、３００ｍｍ×４００ｍｍの大きさの薄銅板をコーティングした。酸素圧は１０$^{-4}$～１０$^{-1}$ｍｂａｒ（１０$^{-4}$～１０$^{-1}$ｈＰａ）の範囲で変動した。このプロセスにより、均一で透明なコーティングが得られた。コーティング厚みは４０ｎｍであった。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、２ｎｍ未満であると測定した。ＩＴＯ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。

【０１０９】

（実施例１３）

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は１５ｃｍでクロムをアブレーションすることにより、図１４にかかる金属製やすりをクロム金属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。このプロセスにより均一な金属的なコーティングが得られた。コーティングの厚みを３２０ｎｍ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。クロム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。

【０１１０】

（実施例１４）

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は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、実施例１３にかかる金属製やすり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$^{-4}$気圧（約０．１ｈＰａ）であった。このプロセスにより均一な金属的なコーティングが得られた。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。

【０１１１】

（実施例１５）

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は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１７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。このプロセスにより均一なC_3N_4コーティングが得られた。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。

【０１１２】

（実施例１６）

２６ＭＨｚ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は２．５ｃｍで、活性酸素雰囲気中で酸化アルミニウムをアブレーションすることにより、図１５にかかる車両モーターの金属製シリンダを酸化アルミニウムでコーティングした。酸素圧は10^{-4}～10^{-1}ｍｂａｒ（10^{-4}～10^{-1}ｈＰａ）の間で変動した。このプロセスにより均一で透明なコーティングが得られた。酸化アルミニウムコーティングの厚みを２．３μｍ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。酸化アルミニウム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。

【０１１３】

（実施例１７）

９ＭＨｚ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は２．５ｃｍで、活性酸素雰囲気中でチタン金属をアブレーションすることにより、図２０にかかる金属製蛇口を酸化チタンでコーティングした。酸素圧は10^{-4}～10^{-1}ｍｂａｒ（10^{-4}～10^{-1}ｈＰａ）の間で変動した。このプロセスにより均一で透明なコーティングが得られた。酸化アルミニウムコーティングの厚みを２５ｎｍ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。酸化アルミニウム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。コーティングした物体を有機物の汚れにさらし、その後その物体を光および特定の湿度にさらした。このコーティングは自浄性を有していた。

【図面の簡単な説明】

【０１１４】

【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。

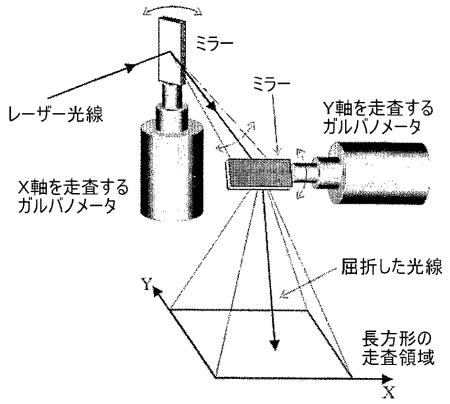
【図３】先行技術のガルバノスキャナがレーザー光線を走査するために用いられ、２ＭＨｚの繰り返し速度でパルスが何度も重なっている状況を示す図である。

【図４】本発明にかかる、酸化銅およびＡＴＯで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、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図１１】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図１２】本発明にかかる、コーティングされた製品のいくつかの実施形態の図である。
【図１３】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図１４】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図１５】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図１６】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図１７】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図１８】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図１９】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図２０】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図２１】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図２２】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図２３】本発明にかかる、２つの異なるコーティング層を有するコーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図２４】本発明にかかる、コーティングされた製品の２つの実施形態の図である。
【図２５】本発明にかかる、コーティングされた製品のいくつかの実施形態の図である。
【図２６】本発明にかかる、コーティングされた製品のいくつかの実施形態の図である。
【図２７】本発明にかかる、コーティングされた製品のいくつかの実施形態の図である。
【図２８】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図２９】本発明にかかる、コーティングされた製品のいくつかの実施形態の図である。
【図３０】本発明にかかる、コーティングされた製品の１つの実施形態の図である。
【図３１】本発明にかかる、コーティングされた製品のいくつかの実施形態の図である。
【図３２】（図３２ａ）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３２ｂ）図３２ａのターゲット材の例示的な部分を示す図である。（図３２ｃ）図３２ｂ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３３ａ】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３４ａ】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３４ｂ】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】

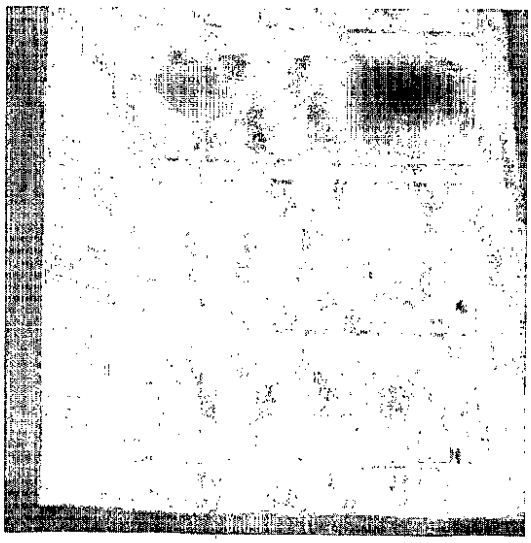
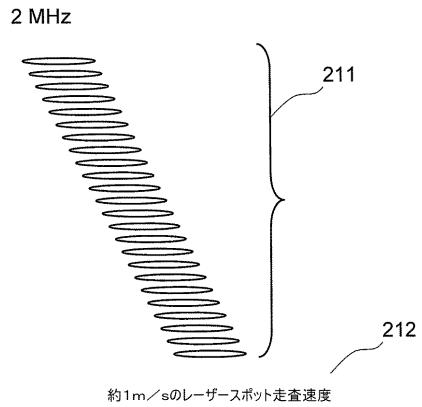


Figure 2

【図３】



【図４】

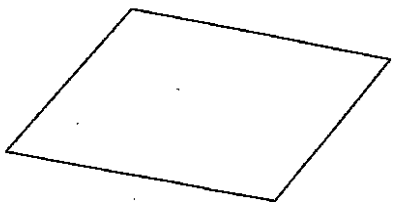


Figure 4

【図５】

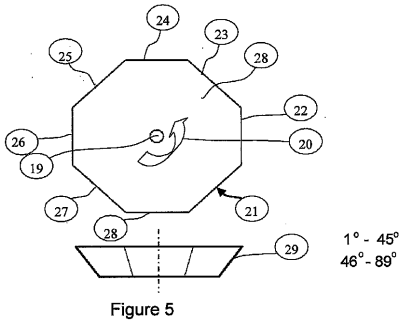
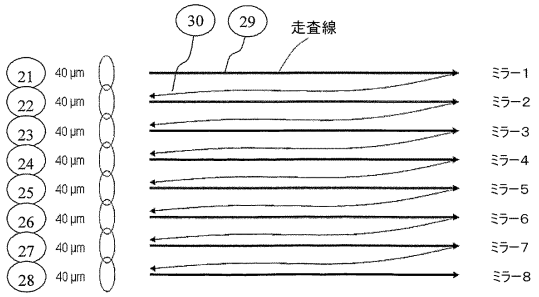
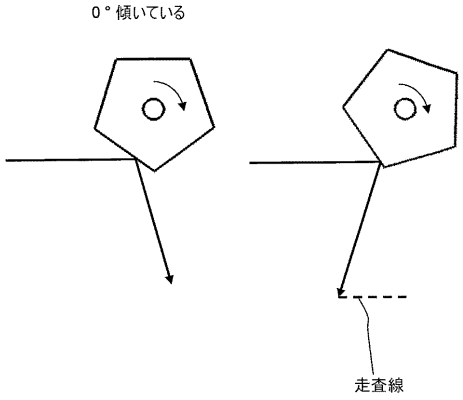


Figure 5

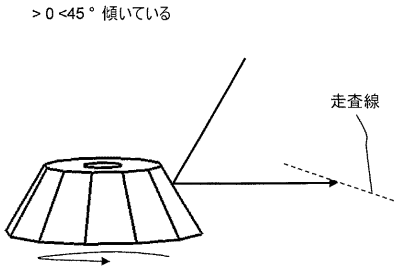
【図６】



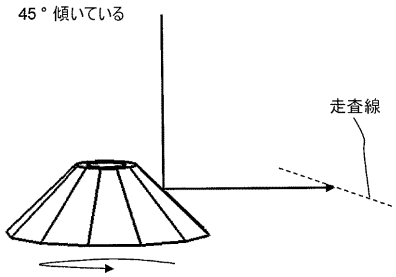
【図７】



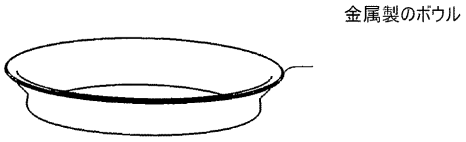
【図８】



【図９】



【図１０】



【図１１】

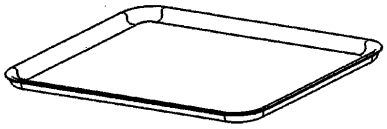
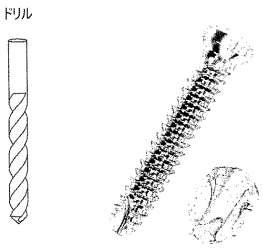


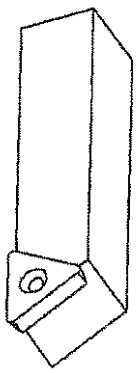
Figure 11

【図１２】



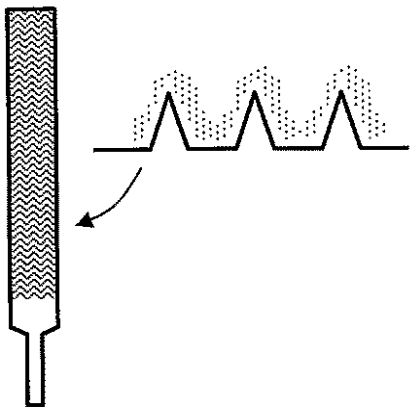
【図１３】

切削工具



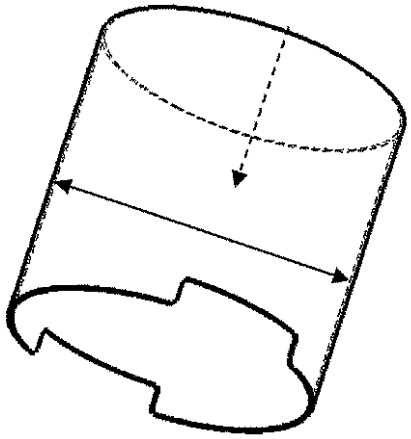
【図１４】

やすり または 石目やすり



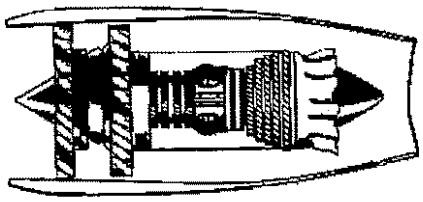
【図１５】

自動車のシリンダー

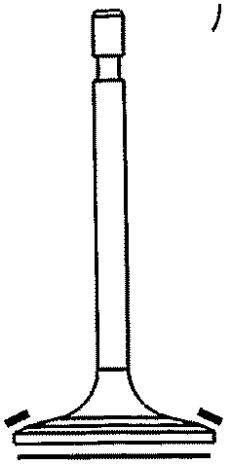


【図１６】

タービンおよびタービン翼

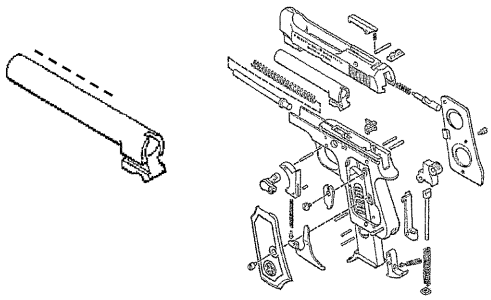


【図１７】



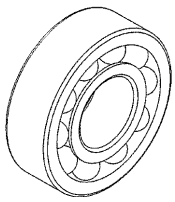
【図１８】

武器およびその部品



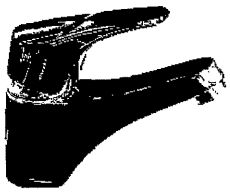
【図１９】

ベアリング



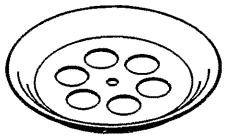
【図２０】

蛇口



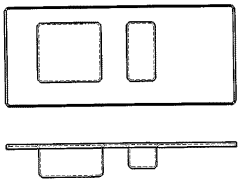
【図２１】

ボトムシーブ



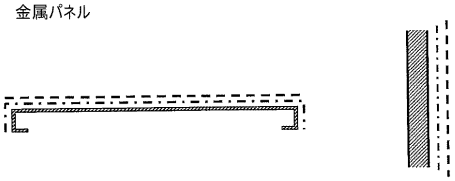
【図２２】

金属製キッチンシンクの洗面台



【図２３】

金属パネル



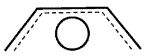
【図２４】

金属パイプおよび手すり

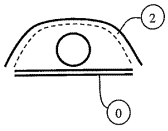
ハンドル、ロック、ロックシリンダ

【図２５】

温室の照明設備およびミラー

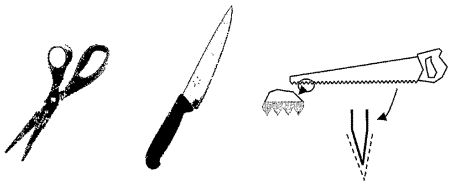


他の照明設備（例えば、屋外照明）
温泉およびスイミングプールの固定物および留め金具

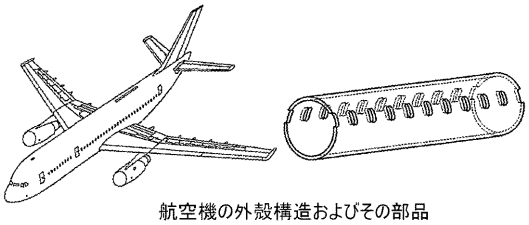


【図２６】

低電圧システムおよび高電圧システム用の接触面
コネクタ、薄膜導体、RF遮へいなど



【図２７】



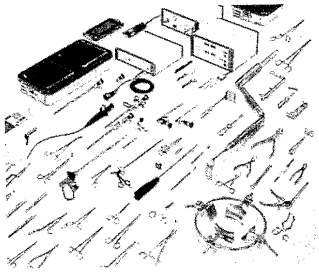
航空機の外殻構造およびその部品

【図２８】

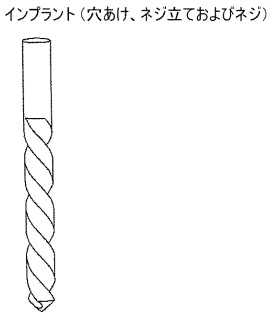
航空機の車輪

【図２９】

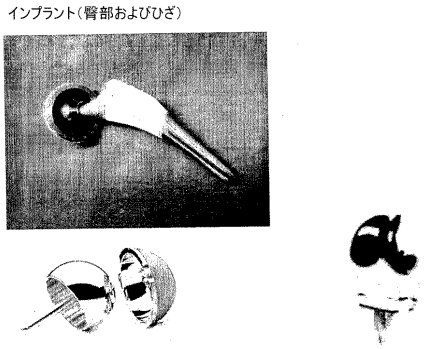
医療機器



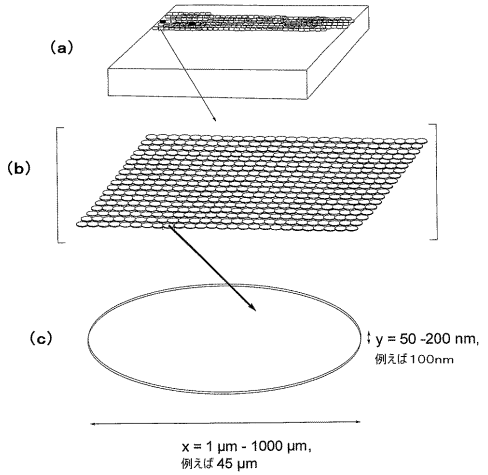
【図３０】



【図３１】



【図３２】



【図３３ａ】

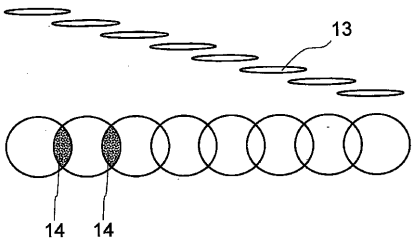


Figure 33a

【図３４ａ】

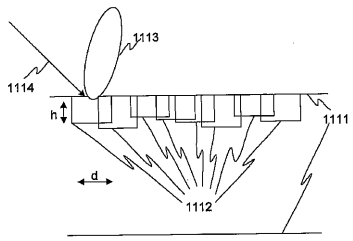


Figure 34a

【図３４ｂ】

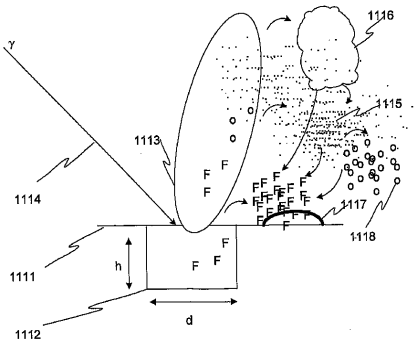


Figure 34b

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)
(31)優先権主張番号 20060357
(32)優先日 平成18年4月12日(2006.4.12)
(33)優先権主張国 フィンランド(FI)

(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 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 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２０００－１２８５２８（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１２６７８５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２５４１７０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２２５９２９（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０２５３４９（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０６３７２１０３（ＵＳ，Ｂ１）
特開平１０－０８７３９５（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１８９４７２（ＪＰ，Ａ）

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