

干渉露光・レーザアブレーションを用いた殺菌ナノ表面形成

横浜国立大学 大学院工学研究院 知的構造の創生部門

准教授 西島 喜明

(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016211)

キーワード：干渉露光法，レーザアブレーション，金属表面加工

1. 研究背景・目的

ウイルスや細菌を殺す殺菌技術は医療や食品の分野で注目を集めている重要な技術である。現在用いられている主要な手法としては、紫外線やオゾン、アルコール、抗生物質を用いる方法がある。これらは直接 DNA や細胞膜や代謝経路に作用して、菌を繁殖できないようにするものである。しかしながら、例えば炭疽菌や芽胞菌のように、細胞周囲が硬い殻に覆われている細胞は、上記の殺菌方法に対して非常に強い耐性を示すことが知られている。そのため、食中毒や院内感染といった深刻な事態を引き起こす原因となる。これらの菌を滅菌するためには 120°C 以上のオートクレーブ、乾熱処理といった過酷な条件、エチレンオキシド、ホルムアルデヒドといったさらに毒性が強い化学薬品を使った処理、放射線をつかった処理が必要となる。しかしながら、これらの滅菌方法では食品およびその周辺機材への適応が困難であり、変性・変質をしてしまう。そこで表面ナノ構造体を用いた殺菌技術に注目が集まっている。近年、トンボの羽やブラックシリコンの表面は極微細突起（ナノピラー）が表面に出来ている[1-5]。このナノピラーがグラム陰性菌、グラム陽性菌、芽胞菌に対する殺菌効果があることが報告されている。類似の構造体であれば、シリコンだけではなく、ポリマー等の高分子材料、金や銀、ステンレスなどの金属表面においても殺菌可能であることが示されている。本研究では、飲料などを貯蔵するタンクや配管を衛生的にたもつために、ステンレス基板上に殺菌作用をもつナノ表面構造を作る方法として、ナノ秒レーザによる多光束干渉露光式レーザアブレーションの手法で表面構造の作製を目指した。

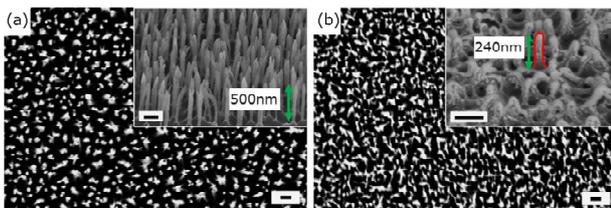


図1: 殺菌作用を有するブラックシリコンとセミの羽[1]

2. 実験方法

2-1. 二光束干渉露光法

図 2 に本研究で構築した二光束干渉露光の工学系を示す。光源として Nd-YAG ナノ秒パルスレーザの第二高調波（波長 532 nm、繰り返し周波数 10 Hz、パルス幅 7~10 ns、Spectra-Physics, Quanta-Ray）を用いた。二光束用の回折光学素子によって、回折光を得、0 次光をブロックしたうえで、1 次の回折光 2 本を、高強度レーザ用誘電多膜ミラーで任意の角度で反射し、干渉領域を構築できる光学系とした。2 本の回折光は焦点距離 150mm のレンズでサンプル表面に集光した。レーザエネルギーをパワーメーターで測定し、スポットサイズからエネルギー密度を求めた。サンプルとしては表面を目の細かいやすり並びに研磨剤で鏡面研磨したステンレス基板を用いた。この金属の表面に対して様々なエネルギー・エネルギー密度やショット数を制御して、アブレーションを行った。また、二光束干渉では、ラインアンドスペース構造が形成されるが、サンプルを 90 度回転させることで、2 次元的な周期構造の作製を目指した。

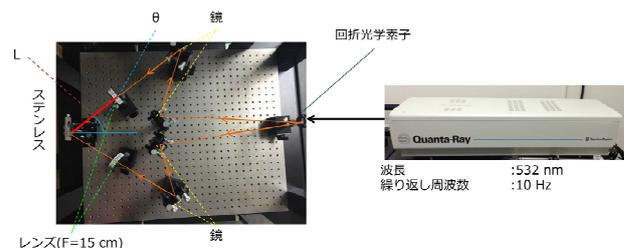


図2: 本研究で構築した二光束干渉露光システム

2-2. 四光束干渉露光法

二光束干渉露光法では次項の結果に示すように、深く構造を作製できない問題点と、90 度回転させたときに、先に作製した構造体が消失する問題が発生した。そこで、図 3 のように干渉させる光束を増やし、四光束での干渉露光光学系を構築した。光源は二光束と同じ Nd-YAG レーザを用いて、4 光束用の回折光学素子によって、回折光を得た。回折光を図 3 のようにレンズで集光し、金属表面で

干渉面を形成するように光学系を構築した。このとき、0 次光をカットするため、ステンレスで塞いだ。また、レンズの直径が大きいものを用いて図 2.7 の (b) のように二次光を含む回折光を集光した。このとき、二次光をカットした条件と一次光をカットした条件でも集光した。

作製した構造体は電子顕微鏡で観察して、また測長によって、サイズや周期を詳細に計測した。

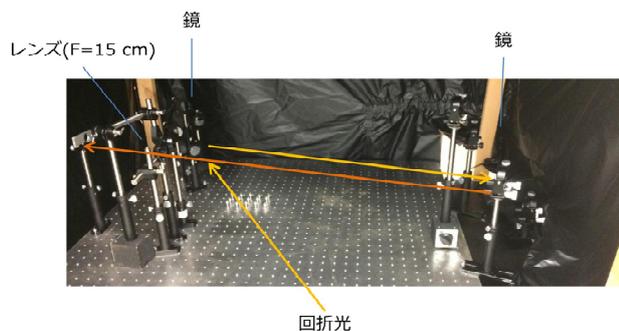


図3: 本研究で構築した四光束干渉露光システム

3. 実験結果・考察

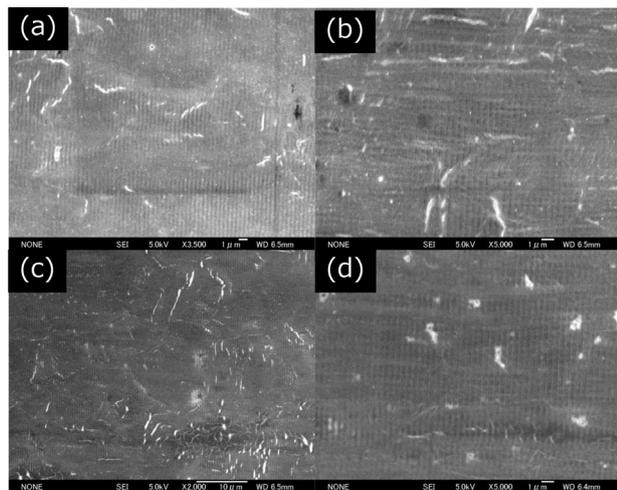


図 4 二光束干渉によるラインアンドスペース構造 (a) : 8.9W/cm² (b) : 6.7W/cm² (c) : 3.7W/cm² (d) : 2.8W/cm²

図 4 に二光束干渉でレーザーアブレーションを行ったステンレス基板の電子顕微鏡写真を示す。いずれの場合においても、干渉周期は 470 nm が得られた。これは波長 532nm のレーザー光を入射角度が 35° で入射したときのブラグ式と非常に良い一致を示している。すなわち、このライン and スペース構造は、光干渉により形成されたものであると結論付けることができる。なお、この二光束干渉露光において、レーザー光強度の強弱は周期に影響を与えない

結果となった。以上のことから 2 光束干渉アブレーションに成功したことがわかる。しかし、上記のエネルギー密度での加工条件に落いて、構造が得られたのが、周辺部に限局されていた。そのため、レーザーパワーが強すぎると思い、低パワーでのアブレーションに挑戦した。その結果として、エネルギーを低くしたところ、干渉点全体にラインアンドスペース構造が出来ていることが分かった。構造を干渉点全体に作製できたので次に、基板を 90 度回転してアブレーションを 2 回行う実験を行った。結果として図 5 のような電子顕微鏡写真が得られた。

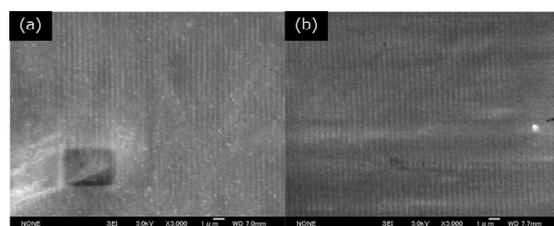


図 5 二回照射による構造 (a) : 3.7 W/cm² , (b) : 2.8 W/cm²

2 回照射後であっても、図 4 と同様にラインアンドスペース構造が得られただけの結果が得られた。また、シングルショットパルスだけではなく、複数回レーザー照射を行ったが、その深さに対して大きな変化は得られなかった。以上の結果により、2 光束で複数回照射した際には、グレーティング構造が一度破壊され、新しい構造が再度形成されていることが考えられる。例えば、最初に形成されたグレーティング構造は、次のレーザーパルスに対して、共振器を形成することになる。従って、形成されたグレーティング内で大きな光電場局在が発生し、それにより、ステンレス内部に大きな光吸収・アブレーションが発生し、それによりグレーティング構造が破壊されたものと考えられる。

以上の結果により、2 光束干渉では、周期的なドット上の形状を形成させることが、現段階では困難であるとの結論に達した。そのため、次に四光束干渉露光法により、構造体を形成することを試みた。4 光束であれば干渉パターンは 2 次元的な構造をしているため、サンプルを回転させ二回に分けてアブレーションを施さなくても、1 回で 2 次元的な構造体を得られるはずである[6-7]。

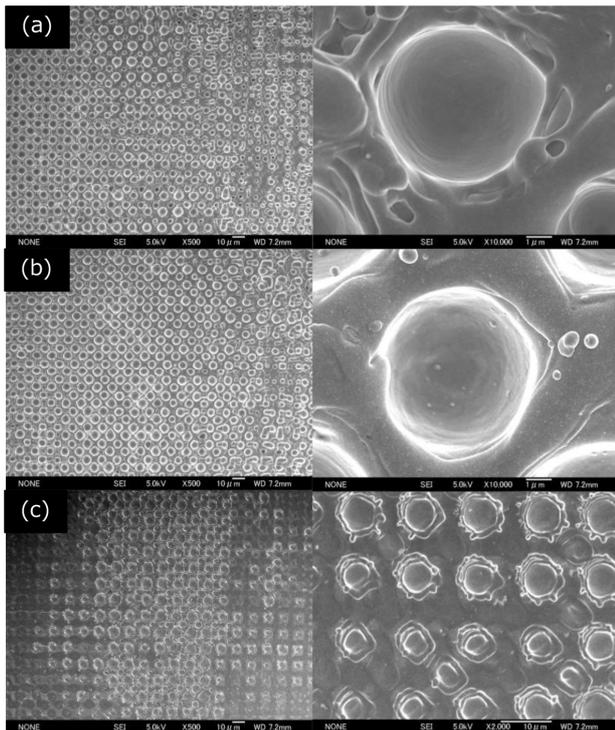


図6 四光束干渉によるホール構造
 (a) : 15.9W/cm² 1秒 (b) : 20.5W/cm² 1秒
 (c) : 26.1W/cm² シングル照射

図6に四光束アブレーションにより作製した構造体の電子顕微鏡写真を示す。シングルショットの条件で15.9~26.1 W/cm²までエネルギー密度を変化させてアブレーションを行った結果を示す。

いずれの光エネルギー密度においてもステンレス基板表面に対して、周期的な構造が形成されているのが確認できた。また、その周期はレーザー光強度と入射角度による解析と良い一致を示した。このことより、四光束によるレーザーアブレーションが成功していることを示す結果が得られた。

さらに、レーザー光のパワーを下げ、繰り返し回数を増やした実験を行った。結果を図7に示す。パルスの繰り返しが10Hzであるので、1秒の照射は10発、5秒は50発、10秒で100発のレーザーが照射されていることがわかる。図7に示した顕微鏡像を見ると、照射回数が増えるともない、円孔が形成され、さらにその深さが深くなっていく結果が得られた。

シングルショットの場合には光密度を上げて、円孔直径が大きくなり、全体的に半円型のクレーター状の構造が形成されていたのに対して、マルチショットの場合には、特に光エネルギーが強い円中央付近において、繰り返しアブレーションが発生し、その結果として半円状ではなく、深いホールが形成されていったものと考えられる。

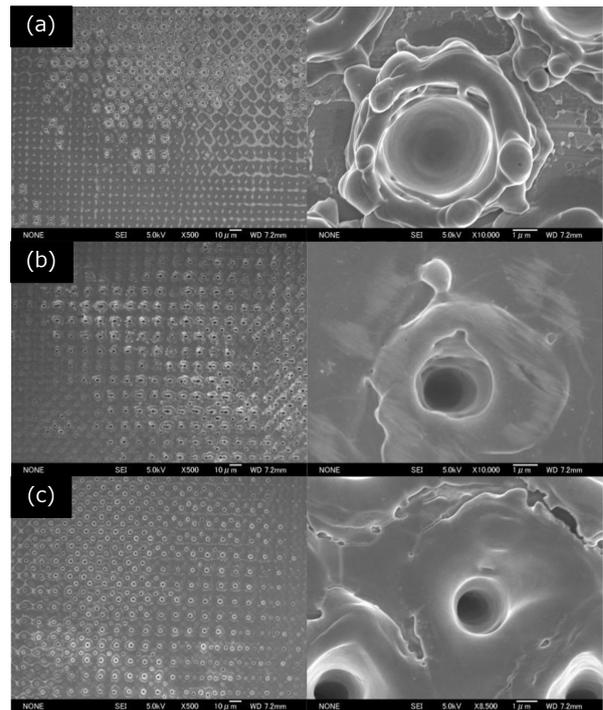


図7 四光束干渉によるホール構造 (6.56W/cm²)
 (a) : 1s (b) : 5s (c) : 10s

4. 結論

以上の手法により、2次元周期的なサブミクロンサイズの構造体を形成することに成功した。入射する光の角度によって、円孔周期を制御することができるため、今回はホール状の構造が得られたにとどまったが、円孔通しを結合させることにより、ナノピラー状の構造を作製することもできると期待できる。また、電子顕微鏡で観察する限り、ホールはミクロンサイズの深さを有していることが分かった。そこで、このホール形状をレプリカとしたナノインプリンティングを施すことによって、高分子のナノピラー構造の形成が期待できる。さらに本プロジェクト期間を通して、回転ステージと直線ステージを組み合わせて駆動させることにより、基板に対して大面積に構造を作製できるシステムを構築した。構造を隙間なく作製するための条件検討を現在行っているところであるが、今後大面積化を実現させることで、殺菌効果を確認する実験へと展開していく予定である。

謝辞

光干渉によるナノ加工に関しては、共同研究者である Saulius Juodkazis 教授 (オーストラリア・スインバーン工科大学)、Johannes Bonenberg 教授、Paul Leideler 教授 (ドイツ・コンスタンツ大学) にアドバイスをいただいた。厚く御礼申し上げます。本研究提案を採択いただいた天田財団関係者に厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- [1] E. P. Ivanova, J. Hasan, H. K. Webb, G. Gervinskas, S. Juodkasis, V. K. Truong, A. H. F. Wu, R. N. Lamb, V. A. Baulin, G. S. Watson, "Bactericidal activity of black silicon," *Nat. Commun.*, 4, 1-7 (2013).
- [2] M. Gedvilas, G. Raciukaitis, K. Regelskis, "Self-organization in a chromium thin film under laser irradiation," *Appl. Phys. A*, 93, 203-208 (2008).
- [3] Y. Nishijima, R. Komatsu, T. Yamamura, A. Balcytis, G. Seniutinas, S. Juodkasis, "Design concept of a hybrid photo-voltaic/thermal conversion cell for mid-infrared light energy harvester," *Opt. Mater. Express*, 7, 3484-3493 (2017).
- [4] Y. Nishijima, R. Komatsu, S. Ota, G. Seniutinas, A. Balcytis, S. Juodkasis "Anti-reflective surfaces: cascading nano/micro-structuring," *APL Photon.*, 1, 076104 1-12 (2016).
- [5] R. Komatsua, B. Armandas, G. Seniutinas, T. Yamamura, Y. Nishijima, and S. Juodkasis, "Plasmonic Photo-Thermoelectric Energy Converter with Black-Si Absorber," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 72-77, 2015.
- [6] T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkasis, V. Mizeikis, H. Misawa, "Multiphoton fabrication of periodic structures by multi beam interference of femtosecond pulses," *Appl. Phys. Lett.* 82, 2758- 2760 (2003).
- [7] T. Kndo, S. Matsuo, S. Juodkasis, H. Misawa, "Femtosecond laser interference technique with diffractive beam splitter for fabrication of three-dimensional photonic crystals", *Appl. Phys. Lett.*, 79, 725- 727 (2001).