

高精度に遅延制御した異偏光ダブルパルス照射による 医療用素材への表面周期構造形成技術

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 電子光基礎技術研究部門
主任研究員 次端 雅之
(2021年度 一般研究開発助成 AF-2021220-B3)

キーワード：フェムト秒レーザー、偏光制御、表面修飾、医療用部材

1. 研究の目的と背景

レーザーパルスを固体表面に適当な条件で複数ショット照射するとレーザー誘起表面周期構造(Laser-Induced Periodic Surface Structure: LIPSS)が形成されるが、誘電体材料や金属材料では照射条件により異なる特徴がある¹⁾。

これまで、報告者らは医療部材や機械部材に用いられるイットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体(3mol% Yttria (Y₂O₃)-stabilized Tetragonal Zirconia (ZrO₂) Polycrystal : 3Y-TZP)およびチタン合金表面の LIPSS 形成や応用に取り組んできた。具体的には 3Y-TZP に対しフェムト秒(fs)レーザーによる LIPSS 形成を見出し²⁾、形成される構造の特性の評価として、パルス幅依存性³⁾、波長依存性⁴⁾、ダブルパルス照射実験^{5,6)}を実施してきた。

また生体材料への応用として表面に凹凸を与えることで実効的な表面積の増大効果、凹凸による物理的なアンカー効果が期待される。周期構造を形成した表面に形成したハイドロキシアパタイト膜の高い密着性の確認⁷⁾、細胞の活性の向上^{8,9)}、動物実験としてウサギの脛骨に試験片を埋入し周期構造を形成した試験片において骨との強固な固着を確認した¹⁰⁾。また実用上重要な部材の機械的強度として 4 点曲げ試験、繰り返し疲労試験、水熱劣化処理の結果について評価するとともに^{11,12)}、強度変化に関連する LIPSS 形成後の表面応力を評価した¹³⁾。

ジルコニアに加えてチタン材料もインプラント材料として用いられる代表的な金属であり、その LIPSS 形成について報告者は調べてきた。チタンに直線偏光パルスをアブレーション閾値以上のフルエンスで照射すると、偏光に直交し周期が波長より小さい(低空間周波数(Low-Spatial Frequency)LIPSS : LSFL) が主に形成されるが、ジルコニアの場合と異なり偏光方向に直交する縞状の形状となる。また同じ波長の直交偏光あるいは逆回り円偏光パルスを時間的に重ね合わせて LIPSS 形成を行うと、パルス間の遅延・相対位相に依存し LIPSS の方向や形態がジルコニアの場合^{5,6)}とは少し異なるが、合成されたパルスの偏光状態に依存する LIPSS が形成される。

これまで表面の機能性発現や応用あるいは LIPSS 形成機構解明を目的とした多様な LIPSS 形態や空間分布制御研究として、ダブルパルス照射による手法^{14,15)}、偏光制御による手法¹⁶⁻¹⁸⁾が報告されている。今回、パルス組み合わせの高精度制御により合成される光電場の偏光方向

制御手法による動的 LIPSS 制御手法の研究を行い、原理実証を行ったので報告する¹⁹⁾。

2. 実験方法

2・1 偏光制御用パルス合成干渉計

中心波長 810 nm、パルス幅約 100 fs、繰り返し $f=570\text{Hz}$ のチタンサファイアレーザーを用いた。レーザーパルスを二つに分け、それぞれの偏光と相対遅延を制御して同軸上に重ね合わせるために以下の干渉計を構成した。

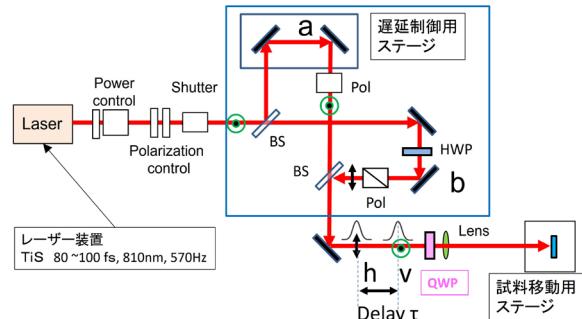


図 1 異偏光ダブルパルス照射実験構成図

マッハツエンダー型干渉計の内部に 1/2 波長板と偏光子を組み込み、お互いに直交する直線偏光パルス対 a,b を発生させる。二つのパルス対の相対遅延は干渉計の遅延ラインのステージで調整する。この二つのパルス対はレーザー照射系に導かれる。照射系には 1/4 波長板 (QWP) が設置しており QWP 板の角度調整で干渉計から出力された直交偏光パルス対のまま、あるいは逆回り円偏光に調整した。

直交偏光のパルス対が時間的に重なる場合、直交成分の相対位相と振幅により、合成される偏光状態が決まる。直交偏光で振幅が同じ場合には相対位相の変化に応じて、45 度方向の直線偏光→45 度の方向の橢円偏光→円偏光→135 度の橢円偏光→135 度の直線偏光のように変化する。一方、QWP の角度設定により逆回り円偏光パルス対が時間的に重ね合わされる場合、振幅が等しいときに合成される電場は直線偏光となり、その方向が相対位相の変化とともに線形に変化する。

今回の研究においては、空間的に様々な方向の LIPSS をサンプル表面に形成することを目的とし、試料には鏡面研磨した純チタン板を用いた。これは、ジルコニアセラミックスでは、同じ場所に照射した際に形成される直線偏光方向に平行な LIPSS は、照射位置を連続的に移動させた場合には LIPSS 形成に最適なフルエンスで形成された構造がガウシアンパルスの空間的裾の低フルエンス領域でアブレーションにより破壊される傾向があるため、連続的照射の実験は金属であるチタンを材料として実施した。

フルエンス比 $F_a:F_b=1:1$ の逆回り円偏光パルス対に対し、 $\tau \sim 0$ 付近で干渉計の遅延ステージの位置制御により、合成電場の偏光状態（直線偏光の方向）の変化を制御しつつ、試料移動ステージを一定速度で移動しながらレーザーを照射した（図 1）。試料移動速度 $v_s = 400 \mu \text{m/s}$ 、スキャン方向ビーム直径 $d_s \sim 70 \mu \text{m}$ 、等価照射ショット数 $N_{eq} = d_s \cdot f/v_s \sim 100$ 、照射フルエンス $F_a + F_b = 0.36 (\text{J/cm}^2)$ が典型的実験条件である。

LIPSS の縞方向は、水平方向を 0° 、鉛直方向を 90° とし $0 \leq \theta_{\text{LIPSS}} \leq 180$ の範囲で評価した。

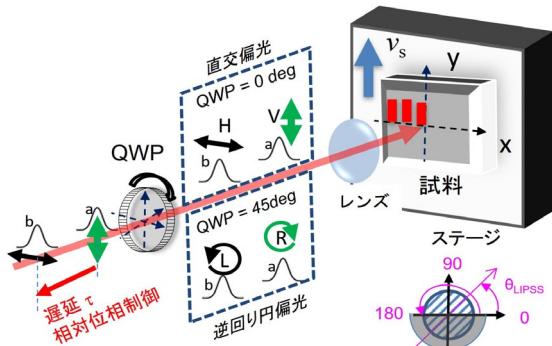


図 2 異偏光ダブルパルス照射部

3. 実験結果と考察

3・1 逆回り円偏光の合成による偏光制御

はじめに $\tau = 0$ 付近で遅延ステージを一方向に移動し ΔL と $\Delta \theta_{\text{LIPSS}}$ の関係を求めた。

サンプルを $400 \mu \text{m/s}$ で移動しつつ、遅延ステージを 40 nm 移動した後 1 秒間停止する動作を 20 回程度繰り返し、トータル 800 nm 移動した。逆回り円偏光を照射しサンプルに形成された LIPSS の方向（遅延ステージ停止中に形成された LIPSS の方向）を測定し、干渉計の遅延ステージ移動量と形成された LIPSS の方向をプロットした結果を図 3 に示す。LIPSS の方向は、ライン照射の中で 3 か所測定し平均値と標準偏差を計算した。グラフには、0 度から 180 度の間で測定した折り返しのあるデータを 0 度以下の方向につなぎ合わせた結果も示した。グラフの傾きから遅延ステージ移動量と LIPSS の方向の関係を求めた。傾きから、ステージ移動量 336 nm （光路長 672 nm ）で LIPSS の角度変化量が 180 度となる。レーザー中心波長 810 nm に対し実験値 672 nm は 17% 小さかった。差の要因として干渉計の構成（光路の平行度）の誤差やステ

ージの誤差などが考えられるが、差が大きいことから他の要因の可能性もある。

以上、干渉計の遅延ステージ停止時間（1 s）がステップ移動時間（整定時間 25 ms）よりも十分長い条件において、逆回り円偏光および直交偏光の組み合わせで遅延ステージ移動量と LIPSS の方向の関係を評価した。

3・2 偏光制御系の特性評価

上記の実験により、形成される LIPSS 方向の変化量と干渉計の移動量の関係が得られたので、逆回り円偏光の合成により LIPSS 方向に一定の角度変化を与える実験を行った。試料移動ステージを一定速度で動かしレーザー照射を行いながら、目的の角度変化が得られるように干渉計遅延ステージのステップ移動を繰り返した。移動後の停止時間として 55 ms と 255 ms の結果を比較した。

初めに偏光制御の動的特性を評価した。合成パルスの偏光状態の変化は、与える位相差の変化特性つまりパルス合成に用いる干渉計の遅延用ステージの動的特性に関係する。

干渉計の遅延ステージはピエゾ駆動であり、位置センサーによるインループのフィードバック機構で位置制御が行われる。逆回りの円偏光パルス対の合成で直線偏光制御する場合、偏光方向が 90 度変化する相対位相差は半波長の光路差、位相差 π であり、本実験系では前述の結果から $\Delta L = 170 \text{ nm}$ であった。形成される LIPSS 方向の変化量 90 度、60 度、45 度に対応する遅延ステージ移動量はそれぞれ $\Delta L = 170 \text{ nm}, 113 \text{ nm}, 85 \text{ nm}$ と見積もられる。

LIPSS 方向の切り替えパターンを形成するために、遅延用ステージのステップ移動後に一定時間停止後、再びステップ移動と停止を繰り返し、干渉計の遅延用ステージ（搭載したミラーも含む）のステップ応答での整定時間を確認した。ステージ付属の制御プログラムを用いて $\Delta L = 170 \text{ nm}$ のステップ移動時の目標位置と実際の通過位置のプロットを図 4 に示す。整定時間は $t_s \sim 25 \text{ ms}$ であり

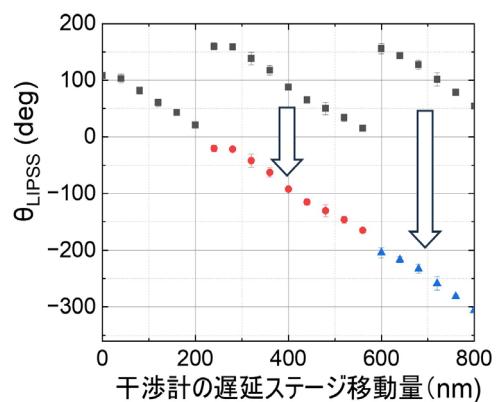


図 3 逆回り円偏光の組み合わせ照射。遅延ステージ移動量と観察された LIPSS 角度。

測定値（黒プロット）を折り返し（赤色、青色プロット）で全体の傾きを求めた。

ステップ移動量 $\Delta L = 113 \text{ nm}, 85 \text{ nm}$ でもほぼ同じであり、整定に要する時間での試料移動量(レーザー照射位置の移動量)は $v_s \cdot t_s = 400 \mu \text{m/s} \times 25 \text{ ms} = 10 \mu \text{m}$ である。

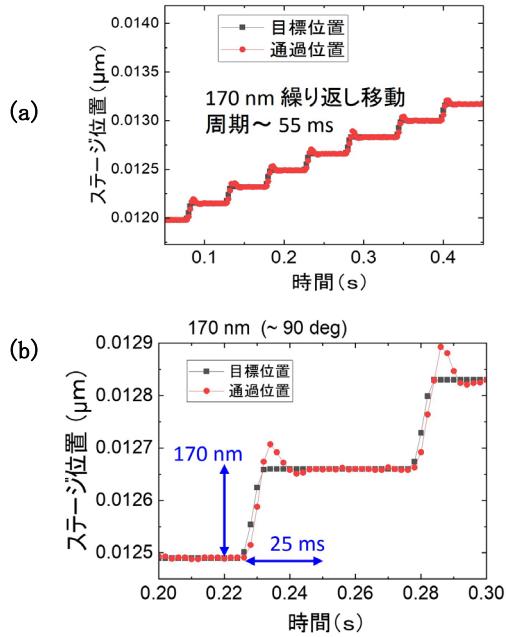


図4 遅延用ステージのステップ移動の応答特性 (a) 90度変化の遅延ステージ移動(平均周期 55 ms) (b) ステップ移動の特性

3・3 LIPSS 方向の 90 度ステップ変化パターン形成制御

次に $\Delta \theta_{\text{LIPSS}} = 90, 60, 45$ 度となる ΔL の変位で干渉計の遅延ステージを一方向にステップ移動と停止を繰り返し照射を行った結果を示す。なお、試料は一定速度 $v_s = 400 \mu \text{m/s}$ で掃引した。図 5(a)は上から下方向に照射位置を連続移動して形成された LIPSS の SEM 像、図 5(b) は干渉計遅延ステージの繰り返しステップ移動 ($\Delta L=170 \text{ nm}$ 、周期 $\sim 255 \text{ ms}$) の様子を表したもの、図 5(c) は掃引方向に等間隔 ($20 \mu \text{m}$ 毎) に LIPSS 方向を計測した結果である。0 度と約 90 度の二つの方向が約 $100 \mu \text{m}$ 毎に形成されている。遅延ステージの移動周期 225 ms 間の試料移動量 $102 \mu \text{m}$ に対応する。レーザーの集光直径 $\sim 70 \mu \text{m}$ を黄色示した。

LIPSS 方向が縦 (90 度) から横 (0 度) へ変化する部分の高倍率の SEM 写真を図 6 に示す。変化部分には縦と横の二つの成分が重畠したドット状構造が形成されており、位置によって縦と横の重みが変化しているように見える。この切り替わり部の長さは、干渉計の整定時間 25 ms から計算される移動距離 $v_s \cdot t_s \sim 10 \mu \text{m}$ にほぼ等しい。次に定常時間を 55 ms と短くした場合の結果を示す。定常時間 55 ms に対応する試料上の移動量 $22 \mu \text{m}$ は、レーザービームの集光直径 $70 \mu \text{m}$ よりも小さくなり、試料の同じ位置に異なる方向(縦、横、およびその間)の偏

光パルスが照射されることになる。 $\Delta \theta_{\text{LIPSS}}=90^\circ$ となる条件で干渉計ステージを繰り返しステップ移動しながら ($\Delta L=170 \text{ nm}$ 、周期 $\sim 55 \text{ ms}$: 図 7(a))、上か

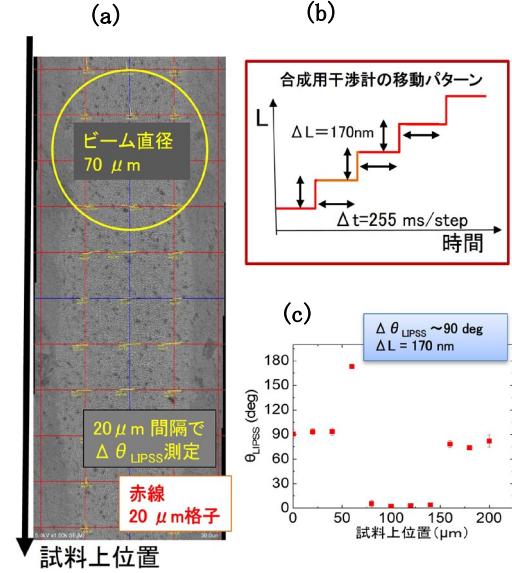


図5 90度ステップ変化制御

周期 255 ms は試料上で $102 \mu \text{m}$ に対応 (a)LIPSS の SEM 写真 (b)干渉計の遅延制御パターン (c)LIPSS 方向の変化

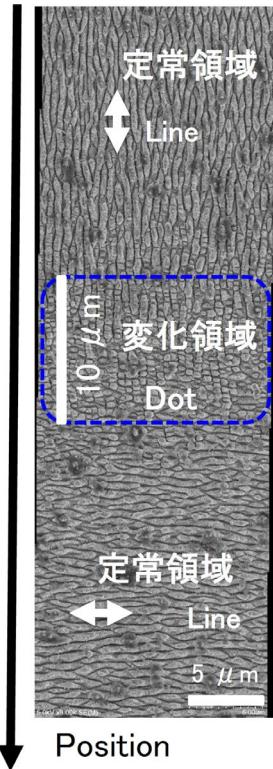


図6 90度ステップ変化制御での方向切り替わり部分の拡大 SEM 写真。縦と横の定常領域とドット状の変化領域が存在する。

ら下方向に照射位置を連続移動して照射して形成されたLIPSSのSEM像を図7(b)に示す。LIPSSの方向が周期的に90°変化する周期55 msに相当する試料上距離は22 μ mである(図7(c))。また、整定時間に相当する10 μ mの切り替わり領域にはドット状構造を確認できる。

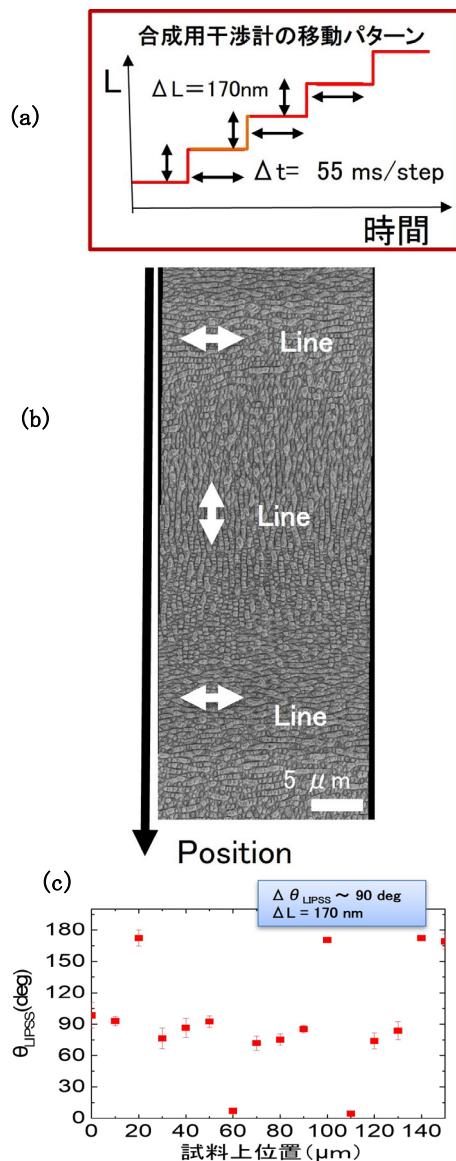


図7 90度ステップ変化実験

周期55 msは試料上22 μm に相当 (a) 遅延変化パターン (b) SEM画像 (c) 試料上でのLIPSS方向

3・4 LIPSS方向のステップ変化、45度、60度制御

遅延ステージステップ移動量を調整し、角度変化が45度、60度となるように(それぞれ $\Delta L = 85 \text{ nm}$ 、 113 nm)平均周期255 msでステップ移動を行い、形成されたLIPSSの方向変化領域のSEM写真、試料上の位置でのLIPSS角度のプロットを図8および図9に示す。

図8(a)は干渉計遅延ステージの繰り返しステップ移動

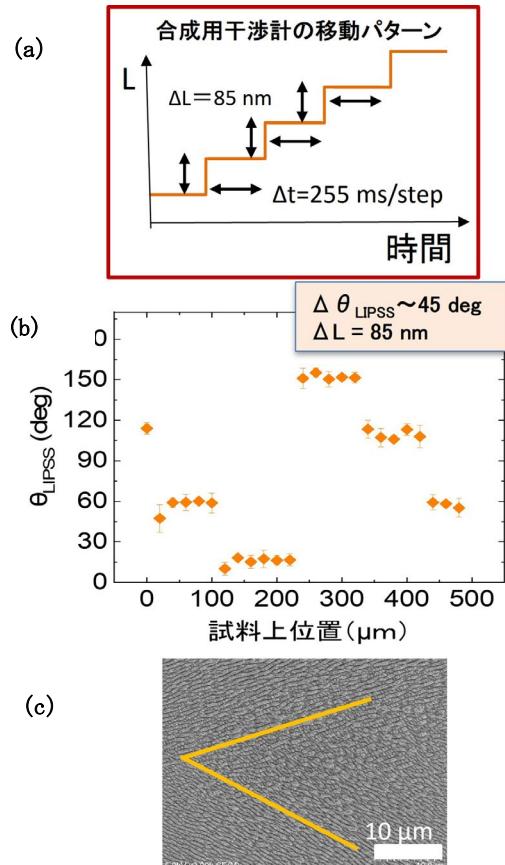


図8 45度ステップ変化実験(周期255 ms) (a)遅延の変化 (b)試料上のLIPSS角度 (c)切り替わり部分のSEM写真

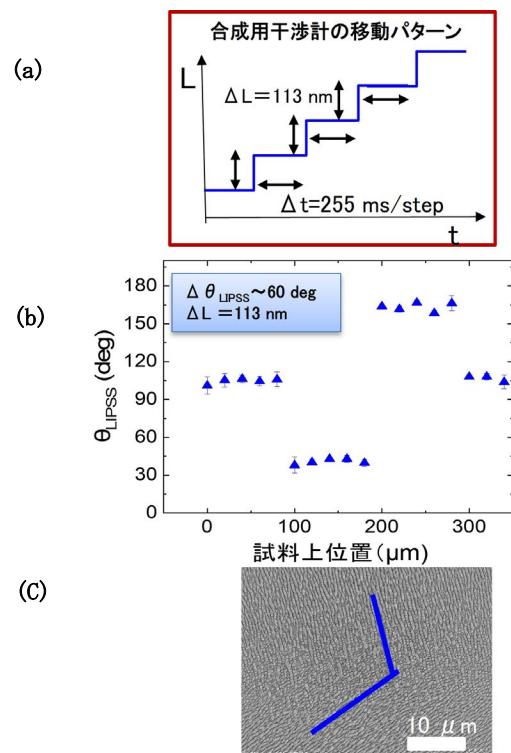


図9 60度ステップ変化実験(周期255 ms) (a)遅延の変化 (b)試料上のLIPSS角度 (c)切り替え部分のSEM写真

($\Delta L=85 \text{ nm}$ 、周期 $\sim 255 \text{ ms}$) の様子、図 8(b) は掃引方向に等間隔 ($20 \mu\text{m}$ 毎) に LIPSS 方向を計測した結果、図 8(c) は LIPSS 方向の切り替わり部分 (15 度 \rightarrow 150 度) の SEM 像である。45 度変化の場合には、測定された角度の値のグループが 0 度から 180 度の中に 4 つあり、変化が 45 度単位であることが確認できた。60 度変化の場合には測定された角度のグループが 0 度から 180 度の中に 3 つあり、変化が 60 度単位であることが確認できた。また切り替わり部分には二つの角度方向で構成される平行四辺形の LIPSS 形状が確認された。

図 9(a) は干渉計遅延ステージの繰り返しステップ移動 ($\Delta L=113 \text{ nm}$ 、周期 $\sim 255 \text{ ms}$) の様子、図 9(b) は掃引方向に等間隔 ($20 \mu\text{m}$ 毎) に LIPSS 方向を計測した結果、図 9(c) は LIPSS 方向の切り替わり部分 (105 度 \rightarrow 45 度) の SEM 像である。

以上のように干渉計の遅延ステージ制御による合成電場の偏光方向制御により、形成される LIPSS の方向をステップ状に角度変化が 45 度、60 度となるように切り替えられることを実証した。

3・5 LIPSS 方向の連続制御

次に偏光方向を連続的に変化させながら照射した結果を示す。逆回り円偏光パルス対の合成において干渉計の遅延ステージを一定速度で移動し、偏光方向を一定速度で変化させた。試料移動ステージは $400 \mu\text{m}/\text{s}$ とした。実験では、遅延ステージの速度を低速 $40 \text{ nm}/\text{s}$ (角度変化計算値: サンプル上 $3200 \mu\text{m}$ で 180 度、 $70 \mu\text{m}$ で 3.9 度)、中速 $400 \text{ nm}/\text{s}$ (角度変化計算値 サンプル上 $320 \mu\text{m}$ で 180 度) ($70 \mu\text{m}$ で 39 度)、高速 $4000 \text{ nm}/\text{s}$ (角度変化計算値: サンプル上 $32 \mu\text{m}$ で 180 度、 $70 \mu\text{m}$ で 393 度) までの各種条件で LIPSS 形成を行った。

遅延ステージの速度が小さい場合 ($40 \text{ nm}/\text{s}$)、偏光方向の変化速度が小さい場合は、集光ビーム直径内の角度変化が約 4 度と小さく緩やかであるため、線状の LIPSS が比較的均一に形成され、連続的に方向が変化しながら曲線状に繋がった LIPSS パターンが形成された。遅延ステージの移動速度が大きく ($4000 \text{ nm}/\text{s}$) 偏光方向の変化が急激である場合、照射ビーム直径以下 $32 \mu\text{m}$ で LIPSS 方向が 180 度変化する。

遅延ステージの移動速度 $4000 \text{ nm}/\text{s}$ での結果を図 10 に示す。図 10(a) は干渉計遅延ステージの移動の様子、図 9(b) は SEM 像である。サンプル上で約 $32 \mu\text{m}$ 周期で偏光方向が 180 度変化しているのが確認できる。SEM 写真全体を見れば LIPSS の方向が曲線状に変化しているように見えるが (ピンク色の曲線)、方向が異なる短い線分が並んで形成されている。

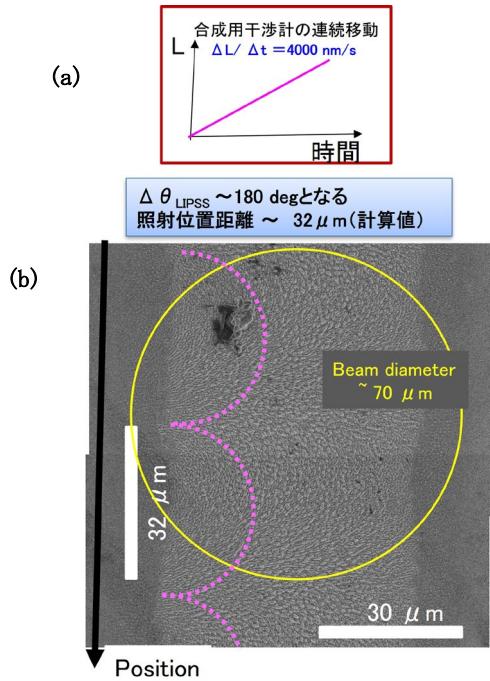


図 10 LIPSS 方向連続変化実験 (a)干渉計動作の模式図 (b)LIPSS の SEM 写真

4. まとめと今後の展望

医療用素材への多様な表面形状形成を目的とし、高精度に遅延制御された異偏光ダブルパルス照射による表面周期構造形成の研究を行った。具体的にはインプラントなどに用いられるチタン素材に対し、LIPSS 制御の方法として、逆回り円偏光パルス対の遅延を位相精度で重ね合わせて合成される直線偏光パルスの方向を制御する手法の検証を行った。偏光方向をステップ状あるいは連続的に変化しながら試料上に連続的にレーザー照射を行うことで、照射部分に連続的に形成された LIPSS の方向が位置により異なる特徴を持つ表面修飾を実施した。LIPSS の方向変化をステップ状に 45 度、60 度、90 度切りかえた表面修飾、そして連続的に LIPSS の方向を変化させることで全体が曲線状に繋がった表面修飾を行った。

本方法は干渉計の遅延ステージに対して偏光状態が非常に敏感に依存するため、干渉計のステージ位置が同じであっても温度変化やビームのアライメントのずれにより、合成されたパルスの偏光方向が変化する可能性がある。本方式の実用化には、合成された偏光を光学的に検出し干渉計の位相差制御に取り込む仕組みが望ましい。またダブルパルスの時間遅延をパルス幅以上に設定することで、異偏光ダブルパルス照射への拡張が可能である。

また、高速で柔軟な制御特性が期待できる他の偏光制御手法として、液晶光学変調器や EO 変調器などを用いる方

法があげられる¹⁸⁾。実験条件を分類するパラメータはフルエンスなどの通常のレーザー加工パラメータに加えて、偏光切り替え素子の特性として、偏光切り替えの整定時間、偏光が一定に保たれる時間、連続的に変化する場合には偏光方向の変化速度がある。一方サンプル上の空間サイズに関連し、レーザービームの集光直径、レーザーの繰り返し、照射位置の掃引速度、一か所当たりの等価レーザー照射数等、それぞれ関連するパラメータも考慮する必要がある。また掃引ビームの空間形状や強度分布の制御、によりLIPSS形成の空間的な制御性の向上が期待できる。

今後の展望として、医療用素材上に空間的に分布するように形成した多様な表面構造がもたらす機能の評価や応用へと研究が展開し、医療用部材の高性能化に繋がることを期待する。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団からの一般研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに同財団に感謝いたします。

本研究の実施において、国立研究開発法人産業技術総合研究所電子光基礎技術研究部門 屋代英彦博士、大村英樹博士のご助言・ご協力をいただきました。ここに謝意を表します。また、試料観察とデータ整理に協力いただいた五頭一郎氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) J. Bonse and S. Gräf: *Laser Photonics Rev* 14 (2020) 2000215.
- 2) M. Kakehata, H. Yashiro, A. Oyane, A. Ito, and K. Torizuka: *Proceedings of LAMP2015* (2015) A201.
- 3) M. Kakehata, H. Yashiro, A. Oyane, A. Ito, and K. Torizuka: *Proc. SPIE* 9740 (2016) 9740G.
- 4) M. Kakehata, T. Takahashi, H. Yashiro, A. Oyane, A. Ito, T. Nishikawa, and K. Torizuka: *Proc. LPM2016* (2016) #16-08.
- 5) M. Kakehata, H. Yashiro, K. Torizuka: *Proceedings of LPM2018* (2018) #18-037.
- 6) M. Kakehata and H. Yashiro., *Ultrafast Phenomena 2020* (2021) M4A.2.
- 7) A. Oyane, M. Kakehata, I. Sakamaki, A. Pyatenko, H. Yashiro, A. Ito, and K. Torizuka: *Suf. Coat. Tech.*, 296 (2016) 88.
- 8) S. Hashimoto, M. Yasunaga, M. Hirose, M. Kakehata, H. Yashiro, A. Yamazaki, A. Ito: *Biochem and Bioanal Res. Comm.* 525 (2020) 1081.
- 9) M. Yasunaga, T. Watanabe, G. Yano, K. Murotomi, M. Hirose, M. Kakehata, H. Yashiro, A. Yamazaki, A. Ito *Materials Letters*, 332 (2023) 133544.
- 10) H. Mutsuzaki, H. Yashiro, M. Kakehata, A. Oyane, A. Ito: *J. Func. Biomater.* 15 (2024) 42.
- 11) M. Kakehata, A. Ito, H. Yashiro, A. Oyane, K. Torizuka: *Proceedings of LPM2017* (2017) #17-76.
- 12) M. Kakehata, A. Oyane, H. Yashiro, A. Ito, Y. Okazaki, K. Torizuka: *Proceedings of LAMP2019* (2019) #19-063.
- 13) M. Kakehata, H. Yashiro, A. Oyane, A. Ito, *Proceedings of LPM2020* (2020) #20-020.
- 14) F. Fraggelakis, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 470 (2019) 677.
- 15) D. Zhang *et al.*, *Int. J. Extrem. Manuf.* 4 (2022) 015102.
- 16) S. Gräf and F. A. Muller, *Appl. Surf. Sci.* 331 (2015) 150.
- 17) L. Wang *et al.*, *Light* 6 (2017) e17112.
- 18) U. Hermens *et al.*, *Opt. and Lasers in Engineering* 101 (2018) 44.
- 19) 欠端雅之、屋代英彦: 2025年第72回 応用物理学会春季学術講演会予稿集 16p-K506-15 (2025) 03-554.