

レーザー加工者の安全と環境を守るために オンライン・リアルタイム計測技術の開発

九州大学 大学院芸術工学研究院環境設計部門

講師 今坂 智子

(2021年度 一般研究開発助成 AF-2021224-B3)

キーワード：レーザー加工、プラスチック、科学計測

1. 研究の目的と背景

現在、固体を微細加工するため、レーザー加工が広く用いられている。金属、半導体、セラミックなどの表面、内部を加工することができ、工業的にも利用されている。たとえば、鉄鋼の平面な鋼板はもちろん、自動車の表面のような複雑な形状の切断などにも適用されている。

レーザー光源としてナノ秒レーザーを用いる方法は、出力が高く加工速度が速い。しかし、表面にはデブリなどが生じるなど、いくつかの問題点が指摘されている。一方、フェムト秒レーザーを加工に用いる方法は、デブリが生じることなく、きれいな形状の穴などを製作することができる、最近注目されている。

金属などに留まらずプラスチック（ポリマー）に対しても、レーザー加工が利用されている。特に特殊な医療材料や半導体集積回路の基板など、新たな応用を目指した研究が進められている。

プラスチック材料のフェムト秒レーザー加工は、従来の固体材料の場合とは異なった注意が必要である。すなわち、レーザー光照射により材料の表面温度が上昇するので、材料の熱分解が起こる可能性がある。このため、フェムト秒レーザー加工が行われているか、あるいは熱分解が生じているか、正しく判断ができることが望ましい。

もし熱分解が起きている場合は、正常な加工が行われておらず、貴重な材料が無駄になってしまう。このため直ちに加工を中止する必要がある。またポリマーから有毒なガスが生じている可能性があり、作業者の健康や安全を守らなければならない。

本研究では、ポリマーのフェムト秒レーザー加工において、生成する気体成分をリアルタイム・オンライン計測し、どのような成分が生じているかを観測した。これにより熱分解の有無を直ちに判断し、作業者に有害な成分を検知できるようにした。

2. 実験

2・1 試料

本研究では、図1に示すプラスチックを試料として用了。実際のレーザー加工を想定し、量販店において市販されている製品を用いた。

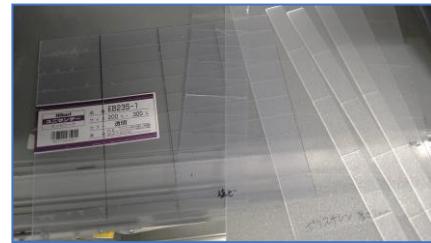


図1 試料に用いたプラスチック

2・2 装置

2・2・1 全体のレイアウト

本研究では、図2に示す装置を用いた。光源にはフェムト秒Ybレーザー(1030 nm、120 kHz、400 fs、2 W)を使用した。ホウ酸バリウム(β -BBO)結晶を用い、基本波の第二、第四、第五高調波を発生させた。そのうちの第二高調波をフェムト秒レーザー加工に、第四と第五高調波を質量分析における2色2光子イオン化光源に用いた。プラスチックから蒸発した成分は、内径0.25 mmのキャピラリーを用いて採取し、質量分析計に連続的に導入した。1秒程度の時定数で、逐次質量スペクトルを測定した。

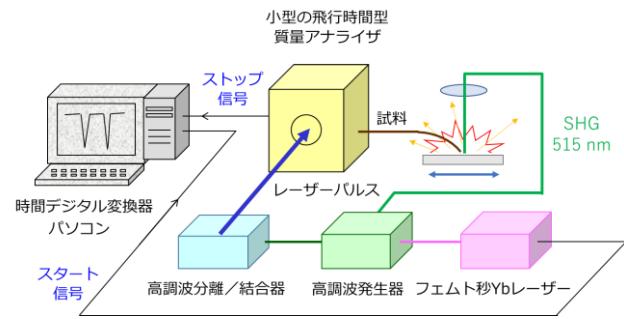


図2 実験装置のブロックダイヤグラム

2・2・2 アブレーション用レーザー

図3は、高調波発生器の途中にアルミ鏡を挿入し、レーザアブレーションに用いる第二高調波を取り出すための装置（写真）である。第二高調波（300 mW程度）だけではなく、基本波も切り替えて利用できるようになっている。



図3 アブレーション用第二高調波の取り出し装置

2・2・3 アブレーション装置

図4に示すように、上方からアブレーション用のレーザーを焦点距離60 mmのレンズを用いてプラスチック試料表面に集光した。試料は、前後左右に移動できるステージ上に設置し、移動しない点照射、1 mm/sで移動、5 mm/sで移動などの条件で試料をアブレーションさせた。

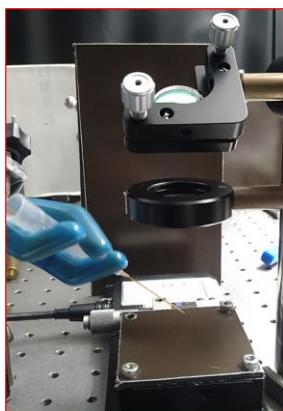


図4 プラスチック試料のレーザーアブレーション装置

2・2・4 作業者の保護

作業者の安全を考慮し、図5のようにアブレーション部の近くにダクトを設置した。

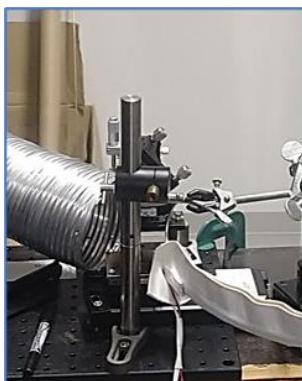


図5 アブレーション部の排気装置

3. 実験結果

3・1 バックグラウンド信号

空气中でレーザーアブレーションするので、質量スペクトル中には空気中の成分が観測される。図6は、この成分を測定した結果である。空气中に含まれる N_2 ($m/z = 28$) や O_2 ($m/z = 32$) は非共鳴3光子イオン化されるので効率が低く、信号強度はそれほど大きくない。なお、本装置を用いるとヒト呼気中の成分を測定することができる。これをを利用して肥満などを評価できることを示している。

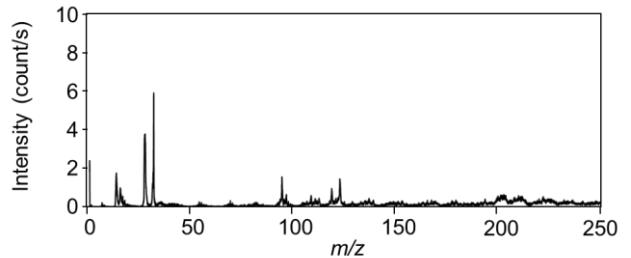


図6 実験室の空気を測定したときの質量スペクトル

3・2 ポリカーボネート

ポリカーボネートは、図7のような構造を持っている。

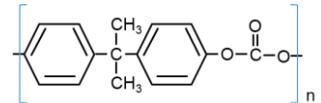


図7 ポリカーボネートの化学構造

図8は、ポリカーボネート試料の位置を変化させずに、1点でアブレーションさせたときに得られた質量スペクトルの時間変化（二次元表示データ）である。

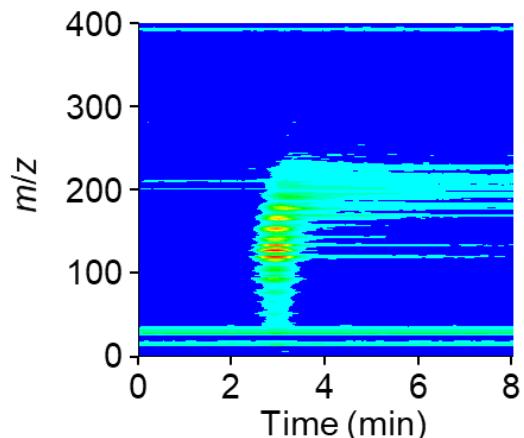


図8 ポリカーボネートの二次元表示データ

図9は、信号が大きな3分前後における質量スペクトルを求めた結果である。このときに試料は茶色に変色しており、ポリカーボネートは熱分解していたと示唆される。質量スペクトルを解析した結果、芳香族化合物が多数観測され、熱分解の場合と似ていることがわかった。

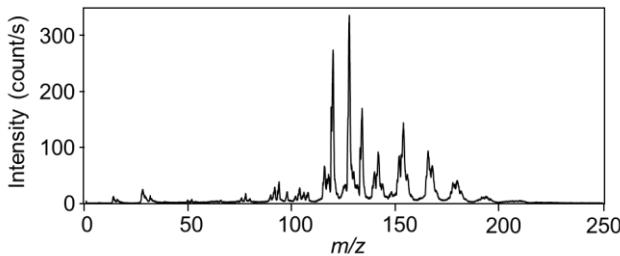


図 9 ポリカーボネートの質量スペクトル(1)

図 10 は、試料の位置を 5 mm/s の速度で掃引して得られた質量スペクトルである。この場合には質量電荷比(m/z)が 98 のところに鋭いピークが観測され、 C_8H_2 のポリインであると帰属した。その他のピークもほとんどがポリインやポリエンと帰属できることがわかった。

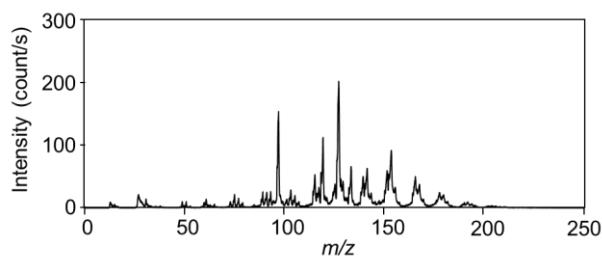


図 10 ポリカーボネートの質量スペクトル (2)

上記のように、フェムト秒レーザー加工と熱分解は、ポリインと芳香族化合物の信号強度比から判別できる。

3・3 ポリエチレンテレフタレート

ポリエチレンテレフタレートは、図 11 のような構造を持っている。

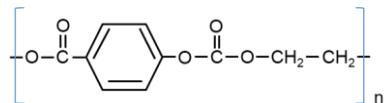


図 11 ポリエチレンテレフタレートの化学構造

図 12 は、ポリエチレンテレフタレートを試料とし、点照射により得られた二次元表示データである。

上記のデータから質量スペクトルを切り出して確認すると、 $m/z = 98$ にフェムト秒加工に特有のピークが観測された。それ以外にもポリマー鎖の部分構造を反映した成分も観測された。なおナノ秒レーザーアブレーションの場合には、 $m/z = 98$ におけるピークはほとんど観測されなかつた。このため、この信号を観測することによりフェムト秒加工の確認が行える。ポリエチレンテレフタレートは比較的透明度が高く、フェムト秒加工がやや難しいプラスチックであった。

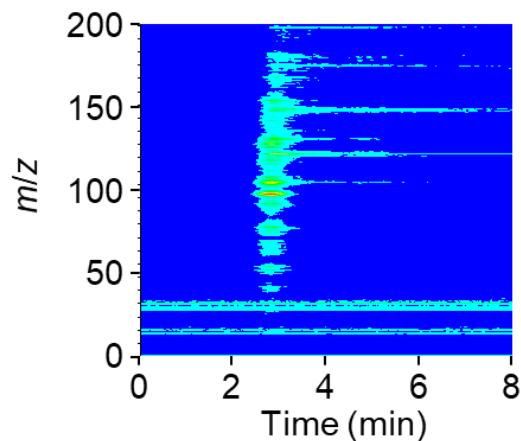


図 12 ポリエチレンテレフタレートの二次元表示データ

3・4 ポリスチレン

ポリスチレンは、図 13 のような構造を持っている。

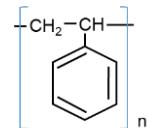


図 13 ポリスチレンの化学構造

この試料をフェムト秒パルスによりアブレーションしたところ、 $m/z = 104$ のところに強いピークが観測された。またナノ秒レーザーを用いた場合でも、同様の結果が得られた。この信号はモノマーのスチレンに起因すると考えられる。スチレンは熱分解によりモノマーに解離することが知られており、レーザーアブレーションにおいてもポリスチレンが容易にモノマーに解重合することがわかった。

3・5 ポリプロピレン

ポリプロピレンは、図 14 のような構造を持っている。

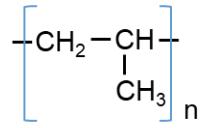


図 14 ポリプロピレンの化学構造

ポリプロピレンの場合には、図 15 に示すような交互に二重結合をもつポリエンが生じた。さらに、 $m/z = 98$ にポリイン特有の強いピークが観測された。

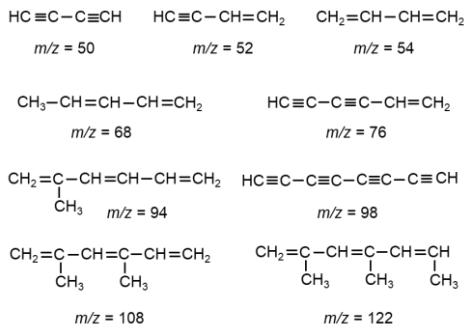


図 15 ポリプロピレンの生成物

これはフェムト秒加工において、メチル基が速やかに放出されるためと考えられる。一方、ナノ秒加工においては、 $m/z = 98$ のポリインは観測されず、ベンゼン及びナフタレン誘導体と示唆される化合物が観測された。

3・6 ポリメタクリル酸エステル樹脂（アクリル樹脂）

アクリル樹脂は、図 16 のような構造を持っている。

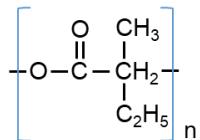


図 16 アクリル樹脂の化学構造

アクリル樹脂は透明性が高く、所有しているフェムト秒レーザーでは加工できなかった。図 17 は、より出力が高いナノ秒レーザーを用いて加工した時に得られた質量スペクトルである。

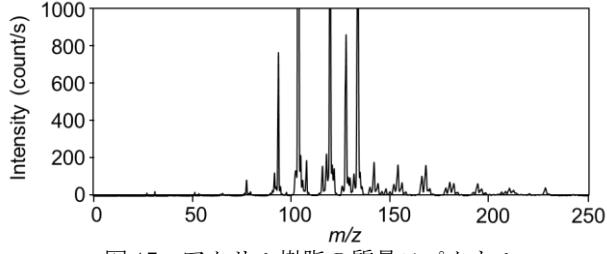


図 17 アクリル樹脂の質量スペクトル

これらのピークは、図 18 のような化合物に帰属できる。このようにアクリル樹脂は鎖状ポリマーであるが、熱分解により芳香族化合物が容易に生成すると考えられる。

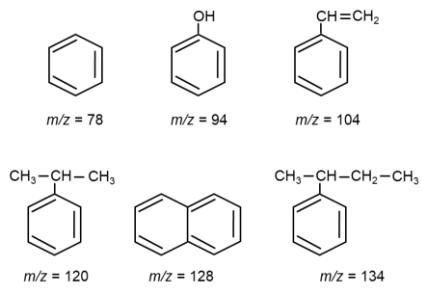


図 18 アクリル樹脂の生成物

3・7 ポリイミド

ポリイミドは、図 19 のような構造を持っている。

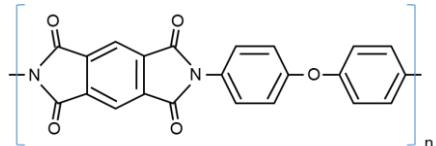


図 19 ポリイミドの化学構造

ポリイミドの場合は、図 20 に示すように熱分解により生じたと考えられる芳香族化合物が観測された。分子内に窒素原子を含んでおり、いわゆる「窒素ルール」と言われるように、奇数の分子量の成分も生じている。一方、フェムト秒アブレーションに特有な $m/z = 98$ の信号が観測された。このためフェムト秒加工と熱分解は、この信号と芳香族化合物の信号強度比から判別することができる。

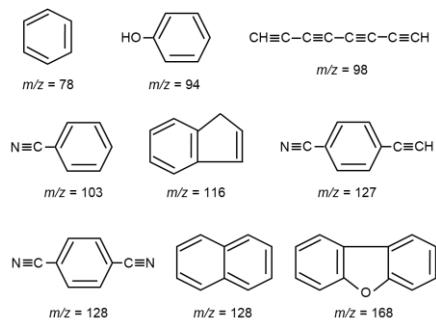


図 20 ポリイミドの生成物

3・8 ポリ塩化ビニル

ポリ塩化ビニルは、図 21 のような構造を持っている。

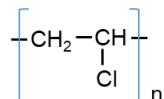


図 21 ポリ塩化ビニルの化学構造

ポリ塩化ビニルは、熱分解により HCl が脱離することが知られている。本研究においてナノ秒レーザーを用いた場合には、図 22 に示す芳香族化合物が観測された。一方、フェムト秒レーザー加工では、鎖状のポリイン及びポリエンが観測された。とくにフェムト秒レーザー加工では $m/z = 130$ に信号が観測されたが、ナノ秒レーザー加工では観測されなかった。したがって、この信号、あるいは $m/z = 128$ に観測されるナフタレンとの信号強度比を基に両者を判別できる。本研究では、当初予定していた HCl を検出することはできなかった。これはイオン化エネルギーが 12.7 eV と高く、非共鳴 3 光子イオン化が必要なことに起因していると考えられる。

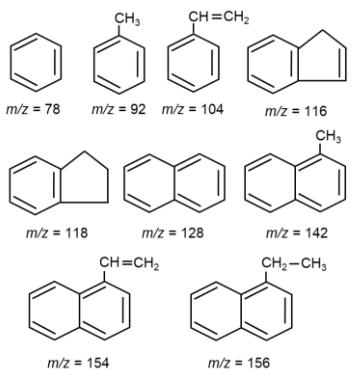


図 22 ポリ塩化ビニルの生成物

3・9 ポリテトラフルオロエチレン（テフロン）

テフロンは熱分解温度が 390°C と高く、耐熱用のプラスチックとして知られている。テフロンは、図 23(A) のような構造を持っている。

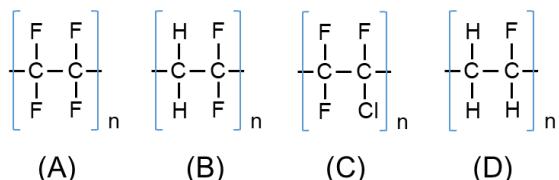


図 23 テフロンの化学構造

テフロンの場合は、他のプラスチックの場合とは異なり、部分構造からなる解離生成物はもとより、炭素とフッ素からなる化合物のみで説明することが困難であった。テフロンには可塑性を付加するため (B) や (C) が添加されていることが多く、(D) が用いられることもある。そこで図 24 に、これらの成分に含まれている水素や空気中の窒素が付加した生成物を考慮し、フェムト秒レーザー加工により生じる成分を推定した。しかし、このような化合物の同定については、まだかなり議論の余地が残されている。

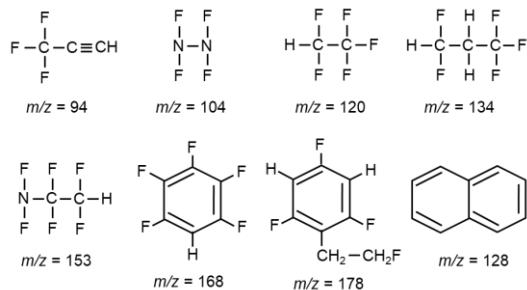


図 24 テフロンの化学構造

テフロンをナノ秒レーザーでアブレーションする方法についても検討したが、アブレーションによる生成物は検出されなかった。なお文献等では熱分解生成物として、 C_nF_m などのフッ化物が報告されている。このようにテフロンはレーザー加工が困難なプラスチックの一種であるが、フェムト秒レーザーを用いることにより微細な加工が可能で、今後の進展が期待される。

4. 結び

プラスチックは金属、半導体、セラミックとは異なり熱分解し易い特徴がある。このためレーザーアブレーション加工に際しては、十分な注意が必要である。たとえば、レーザーを照射して熱分解が起こっている場合は加工が適切に行われておらず、加工の形状や表面状態が不完全になる。このような作業を継続すると、これまで加工している貴重な材料を失うことになる。本研究で行ったように試料から生じる揮発成分を連続的に計測すると、フェムト秒レーザー加工と熱分解の違いをオンライン・リアルタイムで判定できる。たとえば、フェムト秒レーザー加工に特有のポリイン ($m/z = 98$)、熱分解で生じ易いナフタレン ($m/z = 128$) を計測することにより、熱分解と区別することができるところがわかった。

一方、プラスチックのレーザー加工において有害な有機物が発生する可能性がある。本研究では、ベンゼンのような発がん性の化合物やトルエンのような有害物質の生成が確認できた。フェムト秒レーザー加工では鎖状の 3 重結合からなるポリイン、2 重結合からなるポリエンなどが生成されることがわかった。しかし、これらの化合物の有害性については、まだ研究が行われておらず、今後の調査研究が必要である。それが解明されるまでは、ダクトの使用や防護具の利用が望まれる。

謝 辞

本研究は、天田財団の一般研究開発助成金より実施されました。ご支援に対して、ここに深く感謝いたします。

参考文献（謝辞を掲載した論文）

- 1) Madunil, S.L.; Imasaka, T.; Imasaka, T., Determination of Barbiturates by Femtosecond Ionization Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, **2022**, 94, 14961-14968.
- 2) Wen, L.; Yoshinaga, K.; Imasaka, T.; Imasaka, T., Trace Analysis of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Based on Two-color Femtosecond Laser Ionization Mass Spectrometry, *Talanta*, **2023**, 265, 124807.
- 3) Yoshinaga, K.; Wen, L.; Imasaka, T.; Imasaka, T., Determination of Fatty Acid Methyl Esters by Two-color Two-photon Resonance-enhanced Femtosecond Ionization Mass Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **2024**, 1296, 342341.
- 4) Yoshinaga, K.; Imasaka, T.; Imasaka, T., Machine Learning for Characterizing Biofuels Based on Femtosecond Laser Ionization Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, **2024**, 96, 10193-10199.
- 5) Yoshinaga, K.; Imasaka, T.; Imasaka, T., Femtosecond Laser Ionization Mass Spectrometry for Online Analysis of Human Exhaled Breath, *Analytical Chemistry*, **2024**, 96, 11542-11548.
(上記に加え、本研究の主たる成果を 2 編の論文として投稿準備中である)