

水中レーザ加工によるハイブリッドテクスチャリング技術の探求

東北大学 大学院工学研究科
助教 久慈 千栄子
(2022 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2022238-C2)

キーワード：テクスチャリング、水中加工、パルスレーザ

1. 研究の目的と背景

パルス幅がピコ秒からフェムト秒の超短パルスレーザでは、アブレーション閾値近傍での照射により、レーザの発振中心波長よりも短いサイズのナノ構造が自己組織的に形成される。この周期性を持つナノ構造は LIPSS(Laser Induced Periodic Surface Structure)と呼ばれ、濡れ性の制御¹⁾、光学的な構造色の付与²⁾、生体適合性の向上³⁾、摩耗の低減⁴⁾など、様々な産業分野への応用が期待されている。さらにこの LIPSS は、フルエンスや照射回数の増加^{5,6)}、オーバーラッピング⁷⁾などにより、スパイクやコーンなどと呼ばれるマイクロメートルオーダーの構造へと自己組織的に成長する。一般に超短パルスレーザ加工は非熱的なプロセスが行われるが、この自己組織的な構造成長の一要因として、超短パルスレーザの熱化過程によるマランゴニ対流の影響なども挙げられている⁸⁾。実際に筆者らは、パルス幅が 260 fs から 10 ps の超短パルスレーザにおいて、繰り返し周波数やパルスエネルギー、照射回数の調整により、非晶質材料の結晶化をもたらすほどの蓄熱効果が発現することを明らかにしている^{9,10)}。この際、熱影響領域の表層には熱酸化被膜が形成されることから、この酸化被膜を有効活用できないかと考えた。

さらに、筆者は水中でのレーザ加工に着目した。水中へ配置したターゲットへのレーザ照射では、加工界面でのサブクール沸騰により、微小気泡の形成と圧壊が生じる。気泡の崩壊時は、断熱圧縮に近い環境が生じるために極限反応場が形成され、水分子の熱分解による水酸基ラジカル(OH ラジカル)などの活性種が形成される¹¹⁾。ラジカルは酸化を促進する効果があることから、水中でのバブル圧壊によるラジカルの発生を活用すれば、金属表面の酸化反応を制御できる可能性がある。金属酸化被膜は耐食性の向上や耐摩耗性の向上に有用であり、材料への新たな機能性付与が期待される。

そこで本研究では、レーザ照射による自己組織構造と酸化被膜によるハイブリッドテクスチャリング技術確立のための基礎検討を行った。まずは、水中で生じた微小気泡の圧壊により、どの程度化学的な活性種(OH ラジカル)が発生するかを調査した。さらに、大気中と水中の 2 種類の加工環境で同様のレーザ照射条件を用いて加工試験を行い、形成される構造の違いを調査した。なお、本研究の実験に用いた水はすべて純水である。

2. 実験方法

2・1 OH ラジカルの測定

水中に発生した気泡の圧壊による OH ラジカルの調査には、電子スピントーチ装置(ESR)を用いたスピントラッピング法を活用した。OH ラジカルの水中での生存時間は 10 ns よりも短く¹²⁾、直接的な測定は難しい。そこで、スピントラップ剤によって短寿命のラジカルを比較的寿命の長いスピントラップ剤へと変換し、ESR によって検出したスピントラップ剤から間接的に OH ラジカルの量を測定した。

スピントラップ剤としては、OH ラジカルの捕捉に用いられる 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide(DMPO)を使用し、OH ラジカルの 1:2:2:1 の特徴的なシグナル強度のスペクトルからラジカルの発生を検出した。なお、スピントラップ剤も比較的短寿命であるため、レーザ照射した直後の水中の OH ラジカルを評価することは困難である。そこで、超音波発振器を用いて水中への微小気泡の発生と圧壊を誘引し、その際の OH ラジカル発生量を調査した。周波数 1.6 MHz の超音波発振器を用いて 0.5 ml の純水に対して出力 100 W で 15 s 超音波を照射し、超音波照射終了から 15 s 経過した時点で ESR 測定を行った。

2・2 レーザ照射実験

レーザ加工条件を表 1 に示す。本研究にはピコ秒レーザ装置(PL 2250-50P20, Ekspla Ltd.)を使用し、比較のために大気中と水中の 2 種類の加工環境下で同様のレーザ照射条件で実験を行った。加工対象物は Ti を用いた。レーザの出力はパワーメータ(FieldMaxII-TOP, Coherent, Inc.)で測定し、ビームプロファイラ(SP620U, Spiricon)を用いて評価した(図 1)。

表 1 レーザ照射条件

Material	Ti
Environment	Air, Pure water
Wavelength	1064 nm
Pulse duration	20 ps
Repetition rate	50 Hz
Beam diameter $D4\sigma$	110 μm
Average power	50 mW
Pulse energy	1 mJ
Shot number	20, 200, 2000

水中加工ではシャーレを使用し、試料までの水深が 10 mm となるように試料を純水に浸したままレーザを照射した。大気中、水中のどちらの加工環境でもレーザは定点照射を行った。この際、レーザの照射回数は、先行研究¹³⁾において LIPSS の形成が確認されている照射回数 20 回を基準とし、照射回数を増加させた場合の自己組織構造の成長挙動を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。また、200 回レーザを照射した後の表面形状は、三次元表面形状測定機(TAYLOR HOBSON)を用いて評価した。

3. 実験結果

3・1 OH ラジカルの測定結果

図 2(a)に超音波照射前の純水から得られた ESR スペクトルを、図 2(b)に 1.6 MHz の超音波を 15 s 照射した純水から得られた ESR スペクトルを示す。両図の磁場が 331.1 mT, 335.4 mT 付近に出現している 2 つのスペクトルピークは、ESR 装置内部標準の Mn²⁺マーカである。図 2(a)の超音波照射前の ESR スペクトルからは、標準の Mn²⁺マーカから得られたスペクトルピークのみが出現したのに対し、図 2(b)からは 1:2:2:1 のスペクトルピークが検出された。これは、OH ラジカルのスピニ付加体である DMPO-OH の典型的なピークである。このことから、短時間の微小気泡の発生・圧壊であっても確実に OH ラジカルが発生することを示した。

3・2 レーザ照射実験結果

図 3 に大気中でレーザ照射実験を行った表面の SEM 観察結果を示す。同図(a)は照射回数 20 回、(b)は照射回数 200 回、(c)は照射回数 2000 回の結果であり、(i)～(iii)の図はそれぞれ照射痕の拡大観察結果を示している。本研究で用いたピコ秒レーザは、図 1 に示す通りガウシアンの強度分布を有している。図 3(a)の照射回数 20 回で加工した材料表面の観察結果から、(iii)のようなビーム外周部近傍の低強度領域では、均一な LIPSS の形成が確認された。一方、(ii)のようにビームの高強度領域に近づくにつれ、LIPSS が断裂される様子が確認された。(iii)のレーザビーム中心部ではさらに LIPSS の断裂が進み、LIPSS の幅と同程度の直径の半球状の微細構造が連続的に出現した。次に、図 3(b)のように照射回数を 200 回に増加させた場合、(iii)に示す通り、レーザの強度が低いビーム外周部近傍であっても、繰り返しのレーザ照射により LIPSS の断裂が進行した。(ii)の領域では、照射回数 20 回で形成された断裂した LIPSS を基として構造成長が進行し、LIPSS を横断するような数 μm 間隔の周期構造が形成された。また、(i)のように強度が高い領域も同様に、照射回数 20 回で形成された半球構造がさらに高さ方向に成長し、それぞれの凸部の間には凹部が現れた。さらに、図 3(c)のように照射回数を 2000 回にすると、(i), (ii)の領域では、凸部はさらに高く、凹部はさらに低くなるように構造成長する様子が確認され、(iii)の領域では LIPSS のさらなる断裂が生じた。以上のこ

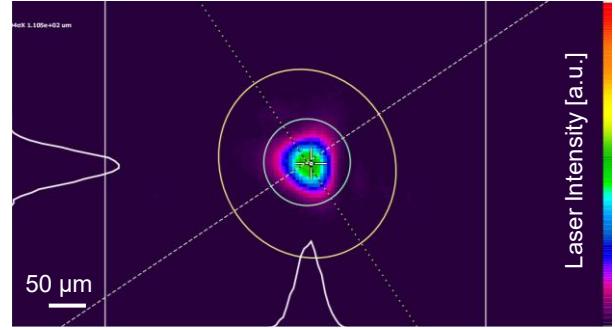


図 1 レーザビームプロファイル

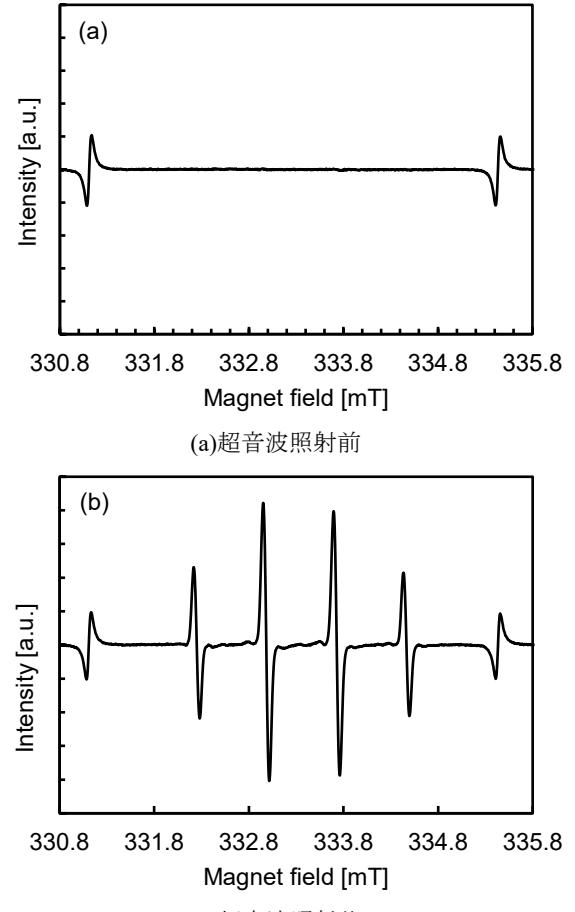
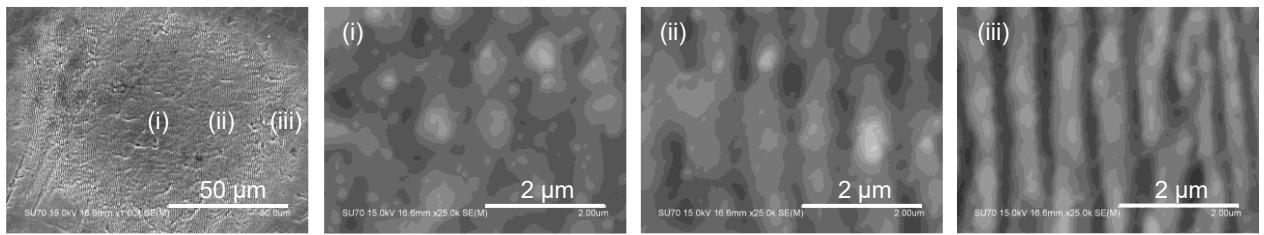


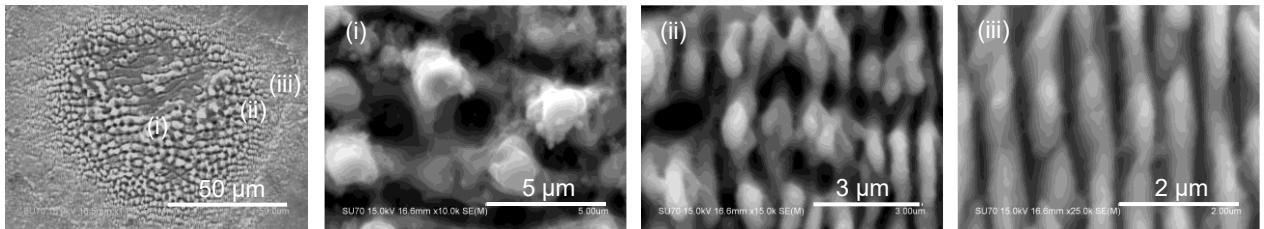
図 2 超音波照射前後の ESR スペクトル

とから、大気中で形成されるマイクロメートルオーダの自己組織構造は、低照射回数で形成されるナノ構造を前駆体として成長し、投入される積算強度の増加に伴い構造成長が進行することを確認した。

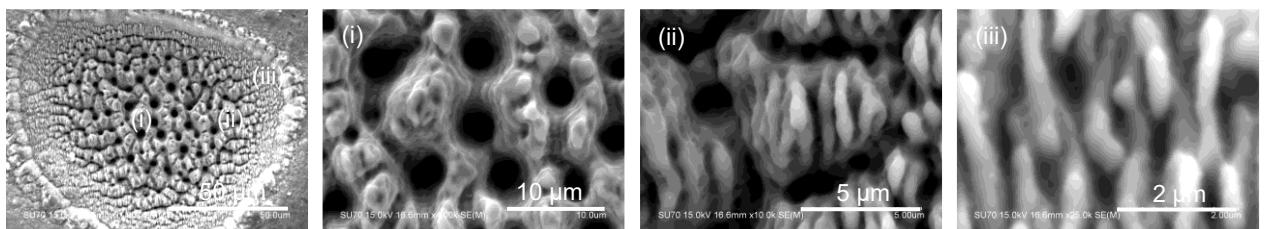
水中で加工実験を行った結果を図 4 に示す。大気中の加工実験と同様に、同図(a)は照射回数 20 回、(b)は照射回数 200 回、(c)は照射回数 2000 回の結果であり、(i)～(iii)の図はそれぞれ照射痕の拡大観察結果を示している。図 4(a)の照射回数 20 回の条件では、大気中の加工とは異なり、規則的な LIPSS は形成されず、(i)のビーム中心部近傍ではうろこ状、(iii) のようなビーム外周部近傍では球状の析出



(a) 照射回数 20 回

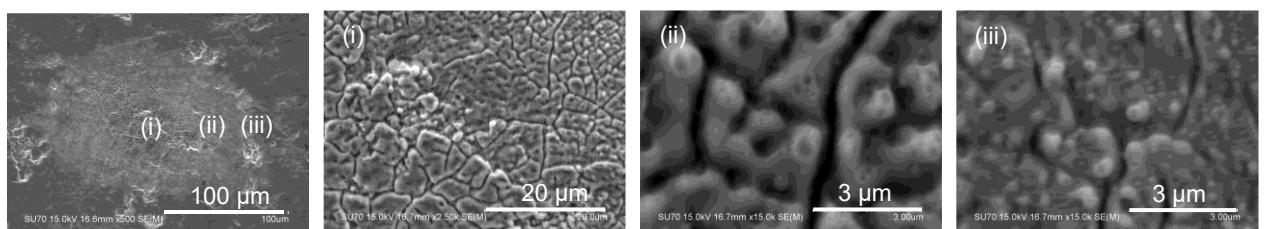


(b) 照射回数 200 回

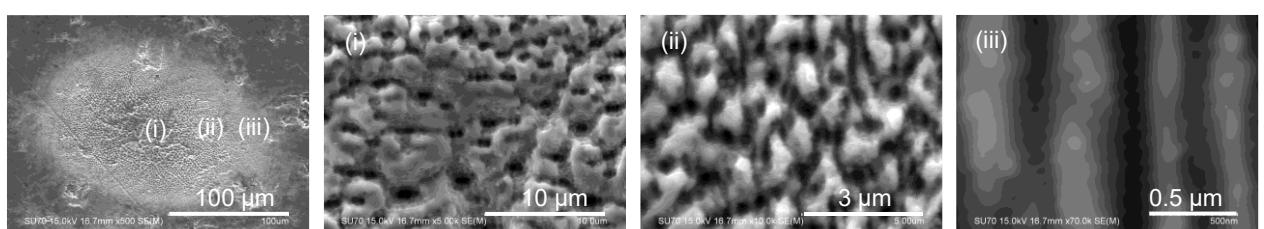


(c) 照射回数 2000 回

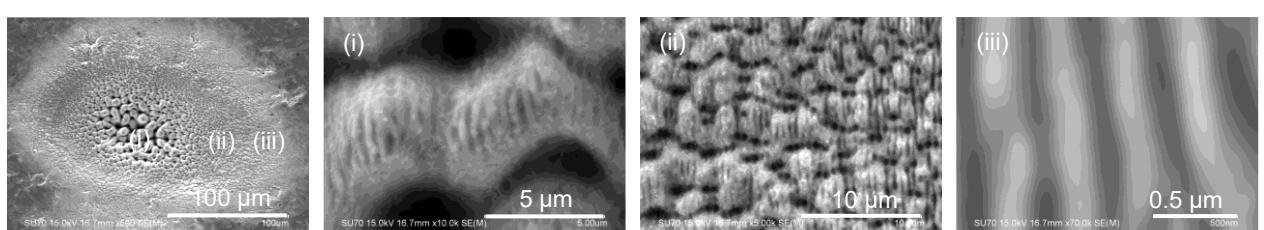
図 3 大気中レーザ加工後の SEM 観察結果



(a) 照射回数 20 回



(b) 照射回数 200 回



(c) 照射回数 2000 回

図 4 純水中レーザ加工後の SEM 観察結果

物が確認され、(ii)の領域では(i)と(ii)の中間構造が形成された。照射回数 20 回の場合は、いずれもランダムなナノ構造であったが、照射回数 200 回の図 4(b)の(iii)領域では LIPSS が出現し、照射回数 2000 回では(i)～(iii)の領域でスケールの異なる周期構造が形成される様子を確認した。これらの結果から、低照射回数の条件では、水中加工で発生した気泡の圧壊により発生した OH ラジカルなどの活性種により、材料表面への析出物の発生が優先的に行われたことが予想される。その後、析出物によって粗くなつた表面でレーザ光の散乱が生じ、これが表面プラズモンポラリトンの生成を引き起こし、入射光と干渉することで大気中のレーザ加工と同様に周期構造が形成・成長したと考えられる。LIPSS の構造周期が変化したのは、大気中と水中の屈折率の違いによる波長の変化が原因であると考えられる。

図 5 に照射回数 200 回の加工痕の 3 次元プロファイルを示す。図 5(a)の大気中加工では、図 5(b)の水中加工の条件

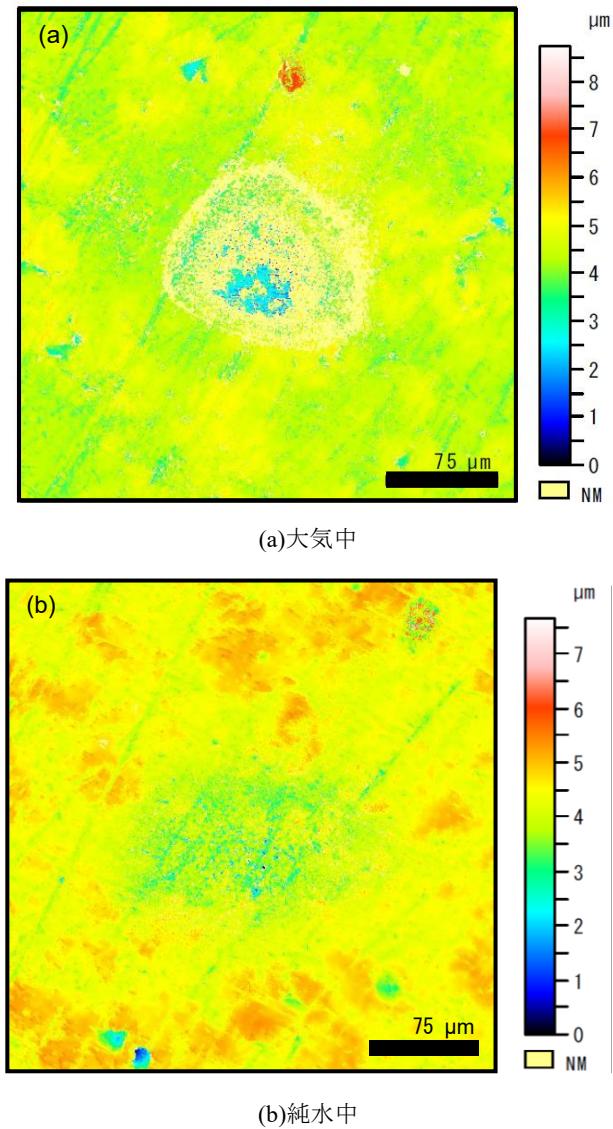


図 5 照射回数 200 回の加工痕の 3 次元プロファイル

に比べ、アブレーションによる材料除去量が大きいことがわかる。さらに、図 3(c)や図 4(c)の照射回数 2000 回の加工痕観察結果を比べると、大気中の加工ではレーザのビーム形状の通りにクレータ状にアブレーションが生じた一方、水中ではアブレーションによる大規模なクレータが形成されていない。つまり、大気中加工では材料除去が進行しながら構造が形成される BSG-mounds(below surface growth mounds)が進行し、水中加工では材料表面を基準に構造が形成される ASG-mounds(above surface growth mounds)が進行したと判断できる¹⁴⁾。これらの構造形成の違いはフルエンスに影響されるといわれ、BSG-mounds の方が ASG-mounds よりも低いフルエンスで発生する。しかしながら、本研究ではレーザ光の屈折によりビーム広がりの生じた（フルエンスの低くなった）水中加工であっても ASG-mounds が進行したことから、水圧によりアブレーションした材料が加工界面に閉じ込められ、結果として加工高さに変化がほとんど見られなかったものと考えられる。つまり、水中加工では、材料の加工面高さを基準とした階層構造の表面テクスチャリングが可能であるといえる。

4. 結び

本研究では、水中加工によるハイブリッドテクスチャリング技術確立のための基礎検討のため、水中に発生する微小気泡による活性種の発生の有無、および加工試験による構造成長挙動の評価を行った。その結果、水中に発生した気泡の圧壊により OH ラジカルを発生させ、とくに低照射回数の条件において金属析出物を形成させる効果が高いことが示唆された。さらに、繰り返しのレーザ照射により、マイクロメートルオーダーの階層構造が形成され、大気中加工と比較してアブレーションによる材料除去が抑制されることを示した。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団 2022 年度奨励研究助成（若手研究者枠）(AF-2022238-C2)の助成を受けて実施されました。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) P. Bizi-Bandoki, S. Benayoun, S. Valette, B. Beaugiraud, E. Audouard, Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 5213–5218.
- 2) B. Dusser, Z. Sagan, H. Soder, N. Faure, J. P. Colombier, M. Jourlin, and E. Audouard, Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking, *Optics Express*, 18 (2010) 2913–2924.
- 3) X. Luo, S. Yao, H. Zhang, M. Cai, W. Liu, R. Pan, C. Chen, X. Wang, L. Wang, M. Zhong, Biocompatible nano-ripples structured surfaces induced by femtosecond

- laser to rebel bacterial colonization and biofilm formation, *Optics & Laser Technology*, 124 (2020) 105973.
- 4) J. Bonse, R. Koter, M. Hartelt, D. Spaltmann, S. Pentzien, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger, Tribological performance of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium and a high toughness bearing steel, *Applied Surface Science*, 336 (2015) 21–27.
 - 5) M. Tsukamoto, K. Asuka, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, N. Abe, M. Fujita, Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate, *Vacuum*, 80 (2006) 1346–1350.
 - 6) A. Y. Vorobyev, C. Guo, Femtosecond laser structuring of titanium implants, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 7272–7280.
 - 7) K. M. T. Ahmed, E. J. Y. Ling, P. Servio, A. M. Kietzig, Introducing a new optimization tool for femtosecond laser-induced surface texturing on titanium, stainless steel, aluminum and copper, *Optics and Lasers in Engineering*, 66 (2015) 258–268.
 - 8) G. Schnell, H. Lund, S. Bartling, C. Polley, A. Riaz, V. Senz, A. Springer, H. Seitz, Heat accumulation during femtosecond laser treatment at high repetition rate – A morphological, chemical and crystallographic characterization of self-organized structures on Ti6Al4V, *Applied Surface Science*, 570 (2021) 15115.
 - 9) C. Kuji, M. Mizutani, K. Takenaka, K. Shimada, T. J. Konno, H. Soyama, T. Kuriyagawa, Effect of local heating by ultrashort pulsed laser on Fe–Si–B–Cr amorphous alloys and its influence on blanking machinability, *Precision Engineering*, 81 (2023) 135–144.
 - 10) C. Kuji, M. Mizutani, T. Kuriyagawa, H. Soyama, 2D X-ray diffraction method for evaluating the local crystallization of Fe-based amorphous alloy ribbon induced by ultrashort pulsed laser local heating, *Materials Today Communications*, 37 (2023) 107166.
 - 11) 高橋 正好, マイクロ・ナノバブルの基礎と洗浄への応用, オレオサイエンス, 17 (2017) 413–419.
 - 12) R. Roots, S. Okada, Estimation of Life Times and Diffusion Distances of Radicals Involved in X-Ray-Induced DNA Strand Breaks or Killing of Mammalian Cells, *Radiation Research*, 64 (1975) 306–320.
 - 13) L. Chen, Z. Chen, K. Shimada, M. Mizutani, T. Kuriyagawa, Electric field analysis coupled with the two-temperature model to elucidate the generation process of laser-induced periodic surface structure, *Journal of Materials Processing Technology*, 305 (2022) 117601.
 - 14) C. A. Zuhlke, T. P. Anderson, D. R. Alexander, Formation of multiscale surface structures on nickel via above surface growth and below surface growth mechanisms using femtosecond laser pulses, *Optics Express*, 21 (2013) 8460–8473.