プラズマ援用フェムト秒レーザ改質システムの開発と機能創発メカニズムの解明

理化学研究所　開拓研究所　大森素形材工学研究室
専任研究員　片平　和俊
（2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022220-B3）

キーワード：LIPSS，大気圧プラズマ，表面改質

１．研究の目的と背景

近年，超短パルスレーザ照射によって形成される LIPSS(Laser-Induced Periodic Surface Structures)を利用した表面改質に関する研究が活発に行われている．LIPSS は超短パルスレーザを用いることで，金属，半導体，誘電体など多様な材料表面に，レーザ波長と同程度あるいはそれ以下の周期を有する微細構造を形成できる点に特徴がある．さらに，自己組織的な構造形成により，濡れ性，摩擦・摩耗特性，生体適合性，光学応答などの表面機能を制御し得ることから，レーザパラメータの調整のみで表面特性を制御できる機能性表面の創成手法として注目されている [1]．また，大気圧プラズマを用いた表面改質技術は，真空環境を必要とせずに材料表面の化学的および物理的特性を制御できる手法として注目されている [2]．そこで，本研究では超短パルスレーザ照射による表面改質と大気圧プラズマによる表面改質の二つの表面改質法を組み合わせて同一工程内で複合的に表面改質を行い，レーザ誘起微細構造とプラズマ誘起反応を協調制御することで，より高品位な機能表面の創成を目的とする．

２．実験装置および実験方法

図 1 に本研究で使用した実験装置の概略図を示す．大気圧プラズマのアシストガスは表面に窒化膜層を形成する目的で窒素ガスを選定した．レーザ照射領域への空気の侵入を防ぎ，15 L/min で供給される窒素ガスの利用のためにレーザ照射時のノズルと試料間の距離は 1 mm に設定した．窒素ガスプラズマは誘電体バリア方式によって生成し，スポットタイプのプラズマジェット機を使用した．表 1 に本研究で使用した超短パルスレーザの照射条件を示す．試料は人工関節の部品として用いられる Co-Cr 合金を用いて，厚さ 4.75 mm，10 mm 四方の表面に鏡面仕上げを施した試料を使用する．レーザ照射による二次元表面加工を実現するため X-Y ステージに試料を固定し，レーザ照射中にステージを X 方向に 10000 μm/s で走査させ，1 ライン走査終了ごとに Y 方向へ 30 μm 送りを与えて往復走査させて表面にレーザ照射を行った．レーザ照射のみ，窒素ガス援用レーザ照射，窒素プラズマ援用レーザ照射の 3 条件で照射を行い，各条件での違いを評価した．試料表面の分析には走査型電子顕微鏡(SEM)と原子間力顕微鏡(AFM)を用いた．また，レーザ照射した表面にマイクロビッカース硬さ試験を行い，硬度を測定した．摩擦摩耗特性は往復摺動型摩擦摩耗試験機で室温，乾燥環境で実施し，SEM で摩耗後の表面形状を観察した．再表層の化学組成分析は X 線光電子分光器(XPS)を用いた．

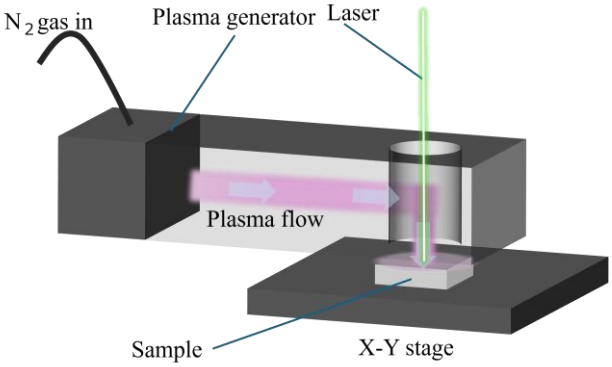


図 1　実験装置の概略図

表 1　レーザ照射条件

Wavelength	1033 nm
Pulse width	300 fs
Repetition frequency	25 kHz
Spot size	47.82 μm
Energy density	0.5 J/cm^2

３．実験結果および考察

3・1　試料表面の観察

図 2 に各試料の実験後のマクロ観察結果を示す．試料の表面外観は処理方法によって異なることが確認される．(a) レーザのみでは暗褐色から灰褐色を示し，色むらが観察される．(b) レーザと窒素ガスでは銀白色で均一な外観を示している．(c) レーザと窒素プラズマでは灰色を示し，中間的な外観を示している．図 3 に SEM での表面観察結果と LIPSS の周期を示す．すべての条件の試料でレーザ照射によって LIPSS の形成が確認され，どの条件においても LIPSS の周期に大きな変化はないことが確認される．

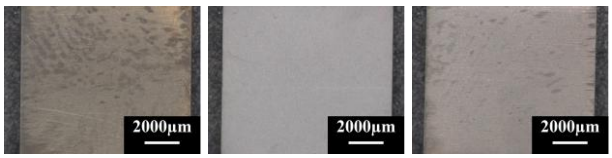
3・2　ビッカース硬さ試験

図 4 にマイクロビッカース硬さ試験の結果を示す．それぞれの条件で処理した試料に HV1.0 で 10 回圧痕を打ち込

みその平均を取る．結果，窒素ガス，窒素プラズマ処理を行った試料の表面硬度が向上することが確認される．図 5 に示す圧痕画像から，レーザ照射のみでは塑性流動によって周期構造が押し広げられながらも圧痕内部に残ると考えられる．窒素ガス援用照射では，連続性はないが部分的に周期構造が残っている．窒素プラズマ援用照射では，一部で圧痕内部でも周期構造が明瞭に残り，表面層に CrN，Cr_2N などの窒化物が形成されることにより，圧子による押し込み後も周期構造が完全に崩れていないと考えられる．とくにプラズマ援用照射では，反応性の高い活性窒素種によって表面の窒化物形成が顕著に進行すると考えられる [3]．

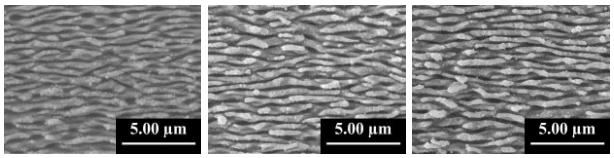
3・3　摩擦摺動試験

図 6 に摩擦摩耗試験の結果を，図 7 に摩耗痕の観察結果を示す．摩擦摩耗試験は室温・乾燥条件で摺動距離 5 mm，摺動速度 2 mm/s，摺動回数 140 回，荷重 0.02 N で相手材は φ3 mm のアルミナボールを用いて往復摺動試験を行った．摩擦摩耗試験の結果，レーザのみ，レーザと窒素ガスと比べ，レーザと窒素プラズマの試料はより低い摩擦係数を示すことがわかる．摩耗痕観察結果から摩耗痕の幅を比較すると，レーザのみの摩耗痕が最も幅が広く，摩耗痕内部に周期構造は残っていないことが確認できる．レーザと窒素ガスの摩耗痕では摩耗痕幅が減少し，摩耗痕内部では周期構造が部分的に残っており，表面改質層の耐摩耗性向上が示される．窒素プラズマ援用照射では摩耗痕幅は二つと比べ最も狭く，摩耗痕内部において周期構造が明瞭に残っており，活性窒素種やオキシナイトライド層の形成も影響していると考えられる [3]．



(a) レーザのみ　(b) レーザ+窒素ガス　(c) レーザ+窒素プラズマ

図 2　加工面のマクロ観察結果



509.0 ± 12.8 nm　504.9 ± 15.5 nm　513.3 ± 14.1 nm

(a) レーザのみ　(b) レーザ+窒素ガス　(c) レーザ+窒素プラズマ

図 3　LIPSS の SEM 観察結果と周期

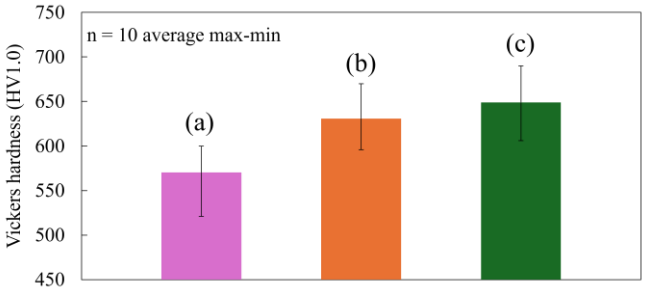
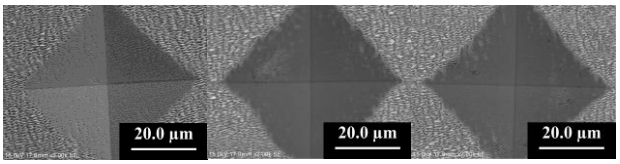


図 4　マイクロビッカース硬さ試験結果．(a) レーザ (b) レーザ+窒素ガス (c) レーザ+窒素プラズマ



(a) レーザのみ　(b) レーザ+窒素ガス　(c) レーザ+窒素プラズマ

図 5　圧痕の SEM 観察結果

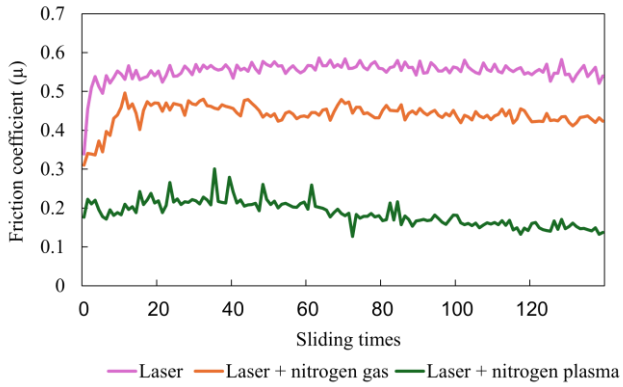
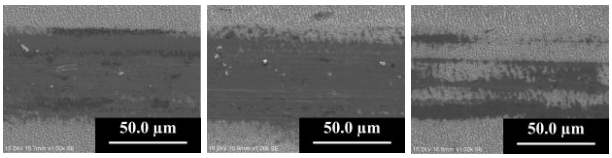


図 6　摩擦摩耗試験結果



(a) レーザのみ　(b) レーザ+窒素ガス　(c) レーザ+窒素プラズマ

図 7　摩耗痕の SEM 観察結果

3・4　XPS 分析結果

それぞれの条件で処理した表面の定性，定量分析を X 線高電子分光法(XPS)にて行った．今回分析に走査型 X 線光電子分光分析装（アルバック・ファイ製 PHI 5000 VersaProbe Ⅲ）を用いた．測定条件は単色化 AlKα 線 (1486.6 eV)で測定を行い，X 線ビーム径は平均情報取得と SN 比向上の面から最大 200 μm，光電子取出角度は試

料の法専に対して 45°で行った．測定は目視で傷の少ない箇所で測定し，最表面の定性分析と定量分析のため広域光電子スペクトルと定性分析で検出された元素の狭域光電子スペクトルを取得したのち，得られた光電子ピークの面積強度と相対感度係数から元素組成比を算出し，元素組成比と狭域光電子スペクトルのピーク位置から化学結合状態を推定した．

表 2 に最表面の元素組成費を示す．いずれの試料にも C, N, O, Si, Cl, Cr, Mn, Co, Mo が存在していることがわかる．試料間で比較するとレーザのみでは C が少なく，Co と O が多く，特に Co 酸化物が多い．一方，窒素プラズマ援用処理では C が多く，Co と O が少ない．この結果から，レーザのみの結果では大気中の酸素と反応することで表面に酸化物層が形成されていることが示された．またレーザのみでは図 8 の O1s の Metal oxide 由来のピークが高く，図 9 の Cr2p, Mn2p, Co2p, Mo3d のスペクトル形状から，レーザのみではメタル由来のピークが確認されなかったが，窒素ガス援用では Co, Mo で，窒素プラズマ援用では Cr, Co, Mo でメタル由来のピークが認められる．通常，金属表面は自然酸化膜に覆われており，最表面を測定する XPS 測定ではメタル由来ピークは減衰しやすい．しかし，本実験の窒素プラズマ援用処理条件ではレーザ照射のみの条件と比較してメタル由来ピークが確認された．この現象は，プラズマ中におけるイオンやラジカル，電子などの高エネルギー粒子によって表面の有機汚染物の分解，表面酸化膜除去が起こりバルクの金属面が露出し，メタル由来ピークが確認されたのではないかと考えられる [4]．窒化物の存在の可能性としての窒素のピークは弱いが，窒素ガス援用処理の N1s ピークでは 397 eV 付近でわずかに窒化物由来のピークが確認される．今回の測定では窒素プラズマ援用処理での窒化物が形成されているピークは確認できなかった．

表 2　最表層の化学組成分析

元素	C	N	O	Na	Si	Cl	Cr	Mn	Co	Mo
用いた軌道	1s	1s	1s	1s	2s	2p	2p	2p	$2p_{3/2}$	3d
Laserのみ	35.4	2.4	41.4	–	1.1	0.1	5.4	0.3	13.6	0.4
Laser + N_2 Gas	45.2	2.3	36.4	0.3	0.5	0.4	6.0	0.8	7.8	0.3
Laser + N_2 Plasma	58.6	1.7	29.1	0.7	0.2	0.7	4.5	0.8	3.4	0.2

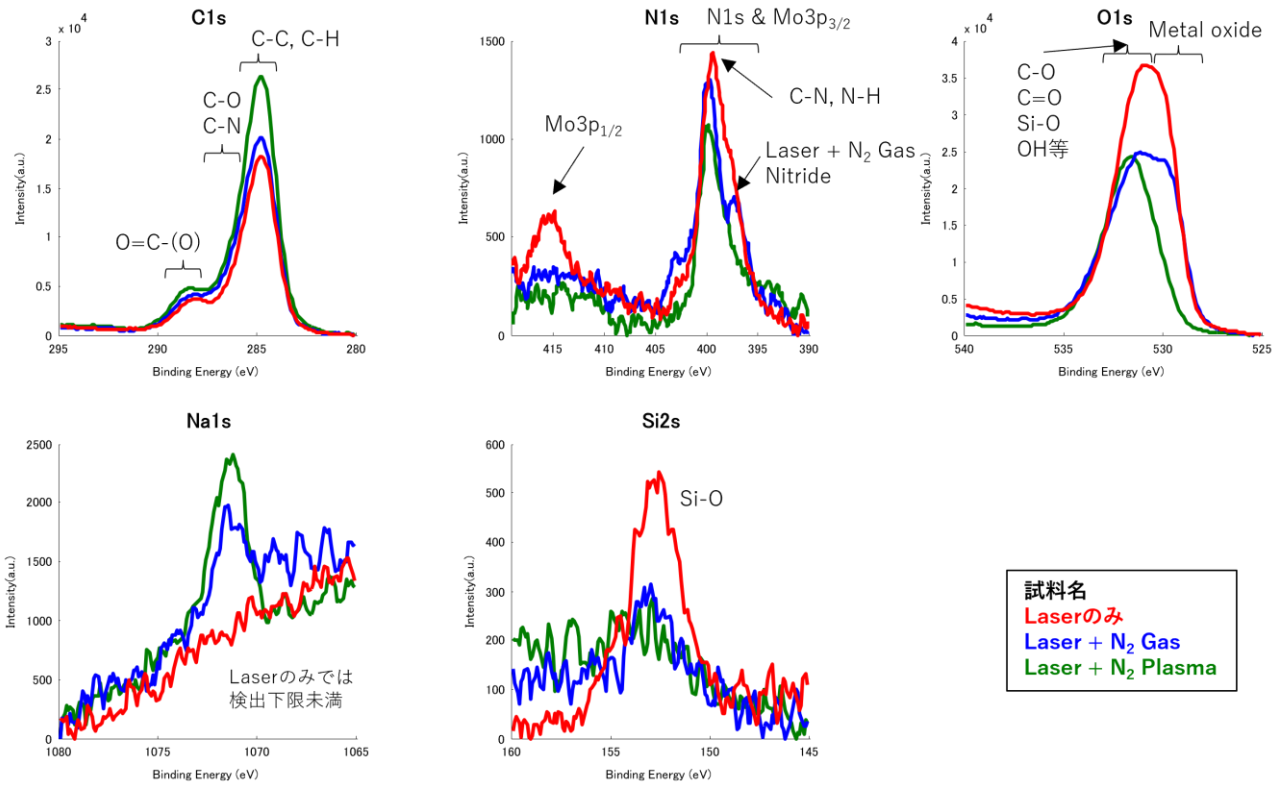


図 8　最表層の検出元素スペクトル　(C1s, N1s, O1s, Na1s, Si2s)

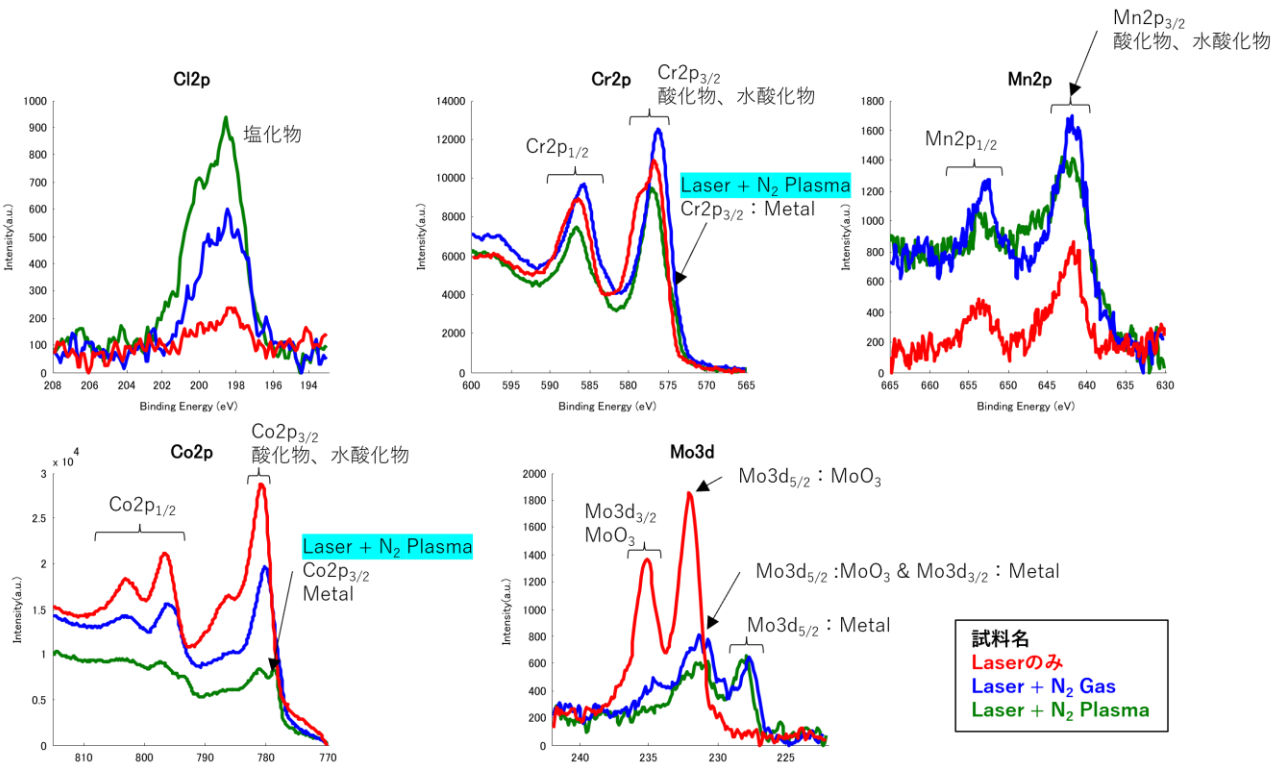


図 9　最表層の検出元素スペクトル　(Cl2p, Cr2p, Mn2p, Co2p, Mo3d)

4．結言

本研究では，Co–Cr 合金に対して超短パルスレーザ単独，窒素ガス援用，窒素プラズマ援用の各条件で表面改質を行い，表面特性を比較した．マイクロビッカース硬さ試験の結果，レーザ照射のみより窒素ガス援用処理，窒素プラズマ援用処理での表面硬度向上が確認されたが，ビッカース圧痕内部にはレーザ照射のみの条件にだけ周期構造の残存が確認された．摩擦摩耗試験結果から窒素ガス援用処理と窒素プラズマ援用処理によって摩擦係数は低減することが判明した．特に窒素プラズマ援用処理では低い摩擦係数を示し，試験後の摩耗痕に LIPSS が残っていることがわかった．単なる硬度向上の影響だけでなく，プラズマによる窒化物の影響や，組成の変化などが関わっているといえる．処理後の表面分析結果から，プラズマ中におけるイオンなどの影響により表面にバルクの金属が一部露出したといえる．試験や分析結果から，窒素プラズマ援用レーザ処理によって微細構造を形成すると同時により高品位な機能表面の創成が可能になったといえる．

謝　辞

本研究は公益財団法人天田財団に一般研究開発助成として採択されたものであり，同財団の有難いご支援に対し深くお礼申し上げる．また，実験を支援頂いた東京都市大学小玉脩平准教授と川幡遼様に厚く感謝申し上げる．

参考文献

1) S. Kodama et al., Control of short-pulsed laser induced periodic surface structures with machining-picosecond laser nanotexturing with magnetic abrasive finishing, Precision Engineering, Vol.60 (2019), pp.428–436.
2) Pamreddy A. et al., Plasma cleaning and activation of silicon surface in dielectric coplanar surface barrier discharge. Surf Coat Technol, Vol. 236 (2013), pp. 326–331.
3) K. Katahira et al., Surface modification of titanium alloy via atmospheric pressure nitrogen plasma assisted femtosecond laser irradiation, CIRP Annals-Manufacturing Technology, Vol. 71 (2022), pp. 469-472.
4) B. Warcholinski et al, Structure of CrON coatings formed in vacuum arc plasma fluxes, Surface & Coatings Technology 309 (2017) 920–930.