OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	生体適合性向上のための短パルスレーザー照射によるチタン材の表面構造制御に関する研究
Author(s)	篠永, 東吾
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34456
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

博士学位論文

生体適合性向上のための短パルスレーザー照射によるチタン材の表面構造制御に関する研究

篠　永　東　吾

2014 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻　生産科学コース

内容梗概

本論文は、筆者が大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻博士前期及び後期課程において行った、生体適合性向上のための短パルスレーザー照射によるチタン材の表面構造制御に関する研究についてまとめたものである。

本研究では、フェムト秒レーザープロセスの特徴である『多光子プロセスによる欠陥生成』及び『アブレーションを利用した周期的微細構造形成』によってチタン（Ti）材料に対して新機能を付加することを目的とした。Ti 材料としては、近年 Ti の生体適合性を向上させる材料として有望視されている酸化チタン（TiO_2）膜や、新しい金属材料として着目されている Ti 基金属ガラスを用いた。具体的には、『フェムト秒レーザー照射による多光子プロセス』によって、エアロゾルビーム照射により形成した TiO_2 膜への酸素欠陥形成による電気抵抗値の減少について検討した。また、CW ファイバーレーザーを用いた真空下での局所加熱プロセスによる電気抵抗値の減少についてもフェムト秒レーザー照射時の場合と実験的に比較した。『フェムト秒レーザー照射による周期的微細構造形成』によって、Ti 材料の生体適合性向上について検討した。エアロゾルビーム照射により Ti 基板上へ形成した TiO_2 膜に対して、フェムト秒レーザーを用いることで周期的微細構造が形成される条件について検討した。この際、表面プラズモン・ポラリトン（SPP）励起による TiO_2 膜への周期的微細構造形成メカニズムについて実験結果を元に議論した。TiO_2 膜へ形成した周期的微細構造が、生体適合性（細胞を一方向に伸展させる細胞伸展）に与える効果について明らかにした。また、Ti 基金属ガラス表面へのフェムト秒レーザーを用いた微細構造形成についても明らかにした。Ti 基金属ガラス表面への微細構造形成プロセス及び水熱電気化学処理プロセスを組み合わせることで Ti 基金属ガラスの生体適合性（ハイドロキシアパタイト（HAp）の析出量）の向上を検討した。

エアロゾルビーム照射によって形成した TiO_2 膜に対するフェムト秒レーザーを用いた周期的微細構造形成についてはこれまでに明らかにされておらず、筆者が初めて試みた。また、TiO_2 膜上へのフェムト秒レーザーを用いた周期的微細構造形成メカニズムについては未解明である。さらに、TiO_2 膜上の細胞伸展制御についてもこれまでに報告されてない。

本論文は結論である第 6 章を含めて全 6 章で構成される。

第 1 章は、本研究の背景、目的及び構成について述べてあり、レーザープロセスによる Ti 材料への新機能付加の可能性について示す。

第 2 章では、周期的微細構造が形成されるより低いレーザーフルーエンスでの TiO_2 膜とレーザー光との相互作用を明らかにするため、フェムト秒レーザーの特徴である多光子プロセスを利用した TiO_2 膜への酸素欠陥の生成による新機能付加について検討する。機能の評価としては電気抵抗値の測定により行う。フェムト秒レーザー照射時の比較として、CW ファイバーレーザーを用いた真空下での局所加熱プロセスによる電気抵抗値の減少について示す。

第 3 章では、エアロゾルビーム照射によって形成した TiO_2 膜へフェムト秒レーザーを照射することで、TiO_2 膜上へ周期的微細構造が形成される条件をレーザーフルーエンス及び掃引速度を変化させることで実験的に検討する。また、レーザーの波長を変化することで TiO_2 膜上に形成される周期的微細構造の周期の変化について明らかにする。TiO_2 膜への周期微細構造形成の比較として、純 Ti 基板への周期的微細構造の形成について示す。この際、TiO_2 膜及び Ti 基板へ形成される周期及びレーザーフルーエンスの閾値について比較を行う。さらに、実験結果を元に TiO_2 膜表面への周期的微細構造の形成メカニズムについて SPP 励起による可能性について実験結果を元に比較、検討する。さらに、Ti 基金属ガラスへの微細構造形成について示す。

第 4 章では、Ti 基金属ガラス基板表面に対してフェムト秒レーザーを照射し、Ti 基金属ガラスのアモルファス状態を維持した微細構造形成を検討する。また、形成した微細構造が生体適合性（HAp の析出）に与える効果について示す。生体適合性向上のための手法として、Ti 基金属ガラス表面にフェムト秒レーザーを照射することで微細構造形成し、その後熱電気化学処理法を行う複合プロセスを検討する。生体適合性の評価として擬似生体液（SBF）浸漬試験を行い HAp の析出量を評価し、周期的微細構造を形成した際の HAp 析出量の増加について検討する。

第 5 章では、エアロゾルビームを用いて形成した TiO_2 膜に対してフェムト秒レーザーを用いて形成した周期的微細構造が、生体適合性（細胞伸展）に与える効果について示す。骨芽細胞を用いた細胞試験を行い、周期的微細構造形成による TiO_2 膜上の細胞伸展制御について明らかにする。また、周期的微細構造の周期を変化させた時に細胞伸展へ与える影響について示す。

第 6 章は、結論であり、本研究で得られた結果を統括している。

目次

第 1 章　序論…… 1
1.1　本研究の背景…… 1
1.2　生体材料としての酸化チタン膜…… 4
1.3　エアロゾルビームを用いた酸化チタン膜成膜方法…… 7
1.4　細胞伸展…… 9
1.5　レーザー光と材料の相互作用…… 11
1.5.1　半導体及び絶縁体におけるレーザー光との相互作用…… 11
1.5.2　金属（導体）とレーザー光との相互作用…… 14
1.6　フェムト秒レーザーによる周期的微細構造形成…… 15
1.7　本研究の目的及び構成…… 19
参考文献（第 1 章）…… 23

第 2 章　短パルス及び CW ファイバーレーザーを用いた酸化チタン膜の材料特性変化…… 26
2.1　はじめに…… 26
2.2　実験方法…… 29
2.2.1　フェムト秒及び CW ファイバーレーザー照射による TiO_2 膜の電気抵抗制御…… 29
2.3　実験結果及び考察…… 31
2.3.1　フェムト秒及び CW ファイバーレーザー照射による TiO_2 膜の電気抵抗制御…… 31
2.4　まとめ…… 34
参考文献（第 2 章）…… 35

第 3 章　短パルスレーザーを用いたチタン材料への周期的微細構造形成…… 36
3.1　はじめに…… 36
3.2　実験方法…… 37
3.2.1　酸化チタン膜及びチタン基板上への周期的微細構造形成…… 37
3.2.2　Ti 基金属ガラス上への微細構造形成…… 38
3.3　実験結果及び考察…… 39
3.3.1　酸化チタン膜及びチタン基板上への周期的微細構造形成…… 39

3.3.2　酸化チタン膜への周期的微細構造形成メカニズム……69
3.3.3　Ti 基金属ガラスへの微細構造形成……72
3.4　まとめ……73
参考文献（第 3 章）……76

第 4 章　短パルスレーザーを用いた微細構造形成による Ti 基金属ガラスの生体適合性向上 78
4.1　はじめに……78
4.2　実験方法……80
4.3　実験結果及び考察……83
4.4　まとめ……91
参考文献（第 4 章）……93

第 5 章　短パルスレーザーを用いた微細構造形成による酸化チタン膜の生体適合性向上‥94
5.1　はじめに……94
5.2　実験方法……95
5.2.1　周期 230 nm の周期的微細構造形成領域の作成及び細胞試験……95
5.2.2　周期 130 nm 及び 350 nm の周期的微細構造形成領域の作成及び細胞試験……97
5.3　実験結果及び考察……98
5.3.1　TiO_2 膜上への周期的微細構造形成が細胞伸展に与える効果……98
5.3.2　周期の変化が細胞伸展に与える影響……102
5.4　まとめ……106
参考文献（第 5 章）……108

第 6 章　結論……110

謝辞……113

業績目録……115

第 1 章　序論

1.1　本研究の背景

レーザープロセスにより生じる現象は、用いたレーザーの種類によって大きく異なる。レーザーの特徴を活かして材料に集光照射することで、材料に新機能を付加することができる可能性がある。本研究では、チタン（Ti）材料に対してフェムト秒レーザーを照射し新機能を付加することに着目した。Ti 材料としては、半導体セラミックス材料として近年 Ti の生体適合性を向上させる材料として有望視されている TiO_2 膜や、新しい金属材料として着目されている Ti 基金属ガラスを用いた。

フェムト秒レーザープロセスによって材料に対して新機能を付加するためには、電磁波であるレーザーと材料との相互作用について理解することが重要であると考えられる。Fig. 1.1 に本論文に関係した、フェムト秒レーザー、ナノ秒レーザー及び連続波（CW）レーザーを用いたプロセスによって生じる現象、及び Ti 材料に付加することが期待される新機能について示す。Fig. 1.1 に示すようにレーザーの種類に材料によって生じる現象は様々であり、それにより新機能付与が期待される。一般に、フェムト秒レーザー加工でよく用いられるパルス幅は 100 fs から 1000 fs 未満である。150 fs のフェムト秒レーザーの場合、その光パルスの空間的な長さは光速 3×10^8 m/s とパルス幅とを掛けて 45 μm と求められる。この長さは髪の毛の長さ（100 μm）の半分程度であることがわかる。また、パルス幅 6 ns のナノ秒レーザー光の空間的長さは 1.8 m となり、CW レーザー

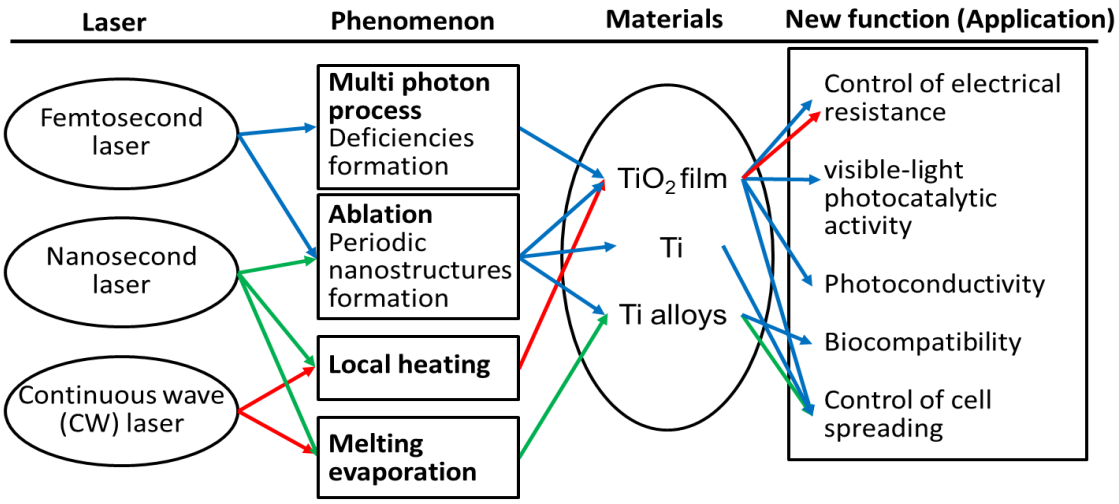

Fig. 1.1 Creation of new functional materials by laser processing.

の場合は照射時間に比例して長くなることから、フェムト秒レーザー光が従来のロングパルスレーザ光及び CW レーザーと比較していかに短いパルスであるかがわかる。このようなフェムト秒レーザー光はレンズを用いて材料に集光照射した際、集光部におけるレーザー照射強度が数 G W から数 T W にまで換算することができ非常に高強度となる。ここで、レーザー照射強度 $\boldsymbol{I}$ と電界強度 $\boldsymbol{E}$ の関係は次式のように表される。

$$\boldsymbol{E} \propto \boldsymbol{I}^{1/2} \tag{1.1}$$

式(1.1)から、電界強度はレーザーの照射強度が高いほど大きくなることがわかる。すなわち、フェムト秒レーザーを用いた加工では、非常に短時間に高電界強度が材料に照射されることになる。高い電界強度を有するフェムト秒レーザーが材料に照射されると、Fig. 1.1 中に示したように半導体セラミックスへの多光子プロセスによる欠陥生成が生じる。また、半導体セラミックス及び金属表面へ波長より短い周期を有する周期的微細構造が形成される。これらの現象は、電界強度が低いナノ秒レーザーや CW レーザーでは生じない。ナノ秒レーザーや CW レーザーでは、格子振動を引き起こすことにより局所加熱や溶融・蒸発現象が引き起こされる。以下に、アブレーションによる周期的微細構造形成及び多光子プロセスによる欠陥生成について詳しく示す。

アブレーションはフェムト秒レーザープロセスの典型的な例であり、金属や半導体セラミックス等の材料がレーザー照射により除去される現象である。アブレーションが生じる過程は金属及び半導体セラミックスでは異なる。はじめに、金属へフェムト秒レーザーを照射した際に生じる現象について考える。レーザー光は電界を有する電磁波であるので、金属表面へ照射されるとまず自由電子の振動が生じ、レーザー光の光子エネルギーを吸収することで自由電子が一時的に高温となる。次に、電子系から格子系へのエネルギー譲渡が生じ、格子振動が起こる。格子振動が生じることでレーザー光の光子エネルギーが熱へと変わり、材料へ熱拡散が生じる。この熱拡散により照射対象となる材料表面から瞬時に分子や原子が放出されアブレーションが生じる。この際、電子振動から格子振動へ移行する時間は一般的にピコ秒程度と言われている。パルス幅がフェムト秒の光は、電子系のみを効率よく振動し、パルスが終了した後で格子系の温度が上昇する [1,2]。すなわち、フェムト秒レーザーは、ナノ秒レーザーや CW レーザーと異なり、レーザー照射部周囲に熱的な影響が少ない高精度な加工が可能である。アブレーション加工を用いた実例としては、B. N. Chichkov ら [3]、P. S. Banks ら [4] 及び藤田ら [5]により、金属基板への穴あけ加工時にフェムト秒レーザーによるアブレーション加工を用いる

ことで、レーザ照射部のエッジがロングパルスレーザと比較してよりシャープになることを明らかにしている。このことからもフェムト秒レーザーの熱的影響が少ない加工が可能であるという優位性がわかる。アブレーションには材料が除去され始めるレーザー強度（レーザーフルーエンス）が存在する。アブレーションが開始されるレーザー強度の閾値をアブレーション閾値と呼ぶ。アブレーション閾値を大きく下回ったレーザー照射強度では、材料が除去されるような現象は生じない。

次に、金属とは異なり、バンドギャップが存在する半導体セラミックスに対するフェムト秒レーザーとの相互作用について述べる。半導体セラミックスでは自由電子が存在しないため、バンドギャップを越えるエネルギーによる電子の励起が必要となる。この際、フェムト秒レーザーは非常に高電界強度であるため、レーザーの波長によって決まる光子エネルギーでは越えられないバンドギャップが大きな材料に対しても多光子吸収が生じることで、エネルギーを励起することができると考えられる。電子を励起することができれば、金属と同様に励起された電子の振動、格子振動を経てアブレーションが生じると考えられる。アブレーション閾値近傍の照射強度でフェムト秒レーザーを照射すると、半導体や金属表面へ周期的微細構造が形成される[6-13]。周期的微細構造はレーザーの偏光に対して垂直な方向に形成される溝構造であり、レーザー照射スポットにおいて自己組織的に形成される。また、その周期はレーザーの波長より短い周期となる。フェムト秒レーザー照射により周期的微細構造が形成されるメカニズムは未だに明らかになっていない。近年では、半導体表面への周期的微細構造形成メカニズムとして、宮地らにより表面プラズモン・ポラリトン（SPP）の励起が寄与していることが示唆されている[10,11]。このようなフェムト秒レーザー照射により形成された周期的微細構造を用いた新機能付加としては、加藤らによってエンジン摺動部等への摩擦・磨耗特性の改善などに有効であることが報告されている[14]。しかしながら、フェムト秒レーザー照射による周期的微細構造の形成プロセスと他プロセスとの複合プロセスによって Ti 基金属ガラスの生体適合性を向上した結果についての報告はない。また、フェムト秒レーザーを用いた TiO_2 膜への周期的微細構造の形成によって、細胞を溝の方向に沿って伸展させる新機能付加（細胞伸展制御）についての報告はない。

多光子プロセスは、半導体セラミックスに対してアブレーション閾値以下での照射強度でフェムト秒レーザーを照射した際に生じる現象である。アブレーション閾値以下の領域においても多光子プロセスによるバンドギャップを越えるエネルギーの生成によ

り電子が励起される可能性がある[15]。この励起された自由電子はレーザーの電界により振動する。振動した電子は、原子と衝突することで材料の欠陥を誘発することができる可能性がある。半導体セラミックスの結合解離エネルギーを越えるエネルギーが多光子プロセス等により生じた場合においても、結合を直接切断することで欠陥を生成することができると考えられる。TiO_2 膜の応用範囲を広げる方法の一つに酸素欠陥の生成があげられる。酸素欠陥の形成はすなわち、ドナー準位の形成である。ドナー準位が形成されれば、レーザー照射部の電気抵抗値を局所的に減少させることができる可能性がある。TiO_2 の酸素欠陥については、真空雰囲気下での加熱により生じることが知られている。そこで、真空雰囲気下での CW フェイバーレーザー照射による局所加熱プロセスでも酸素欠陥が形成される可能性がある。

以上の観点から、フェムト秒レーザーによって生じる多光子プロセスによる欠陥形成やアブレーションによる周期的微細構造形成を用い、Ti 材料への新機能付加を試みた。フェムト秒レーザーによる多光子プロセス及び CW ファイバーレーザーによる局所加熱プロセスにより TiO_2 膜へ酸素欠陥を形成し、レーザー照射部の電気抵抗値減少について検討した。また、フェムト秒レーザー照射により TiO_2 膜及び Ti 基金属ガラスへの周期的微細構造の形成条件について明らかにした。この際、TiO_2 膜表面へ形成される周期的微細構造形成メカニズムについても実験結果を元に検討した。具体的には SPP 励起による周期的微細構造形成について議論した。Ti 基金属ガラスに対しては、微細構造形成及び水熱電気化学処理法を組み合わせることで生体適合性の向上を検討した。TiO_2 膜に対しては、周期的微細構造形成による細胞伸展制御について実験的に検討した。

1.2　生体材料としての酸化チタン膜

Ti 材料である Ti インプラントは機械的性質に優れていることから、Fig. 1.2 に示すように生体内の様々な箇所に使用されている。しかしながら、Ti インプラントそのものは金属材料であるため典型的な人工材料であり長期的な使用時に問題点を有している。金属材料はインプラントとして Fig. 1.2 に示すように生体内の様々な部位で約 80%以上用いられているため、生体適合性を向上させることが非常に重要な課題となっている。Fig. 1.3 に示すように人工歯根を例に考えると、Ti インプラントを埋入した際、硬組織と呼ばれる骨と接触する部分や、軟組織と呼ばれる歯茎と接触する部分が存在する。これらの接触する部分の表面改質が生体適合性の向上に有効であると考えられる。Ti の生体適

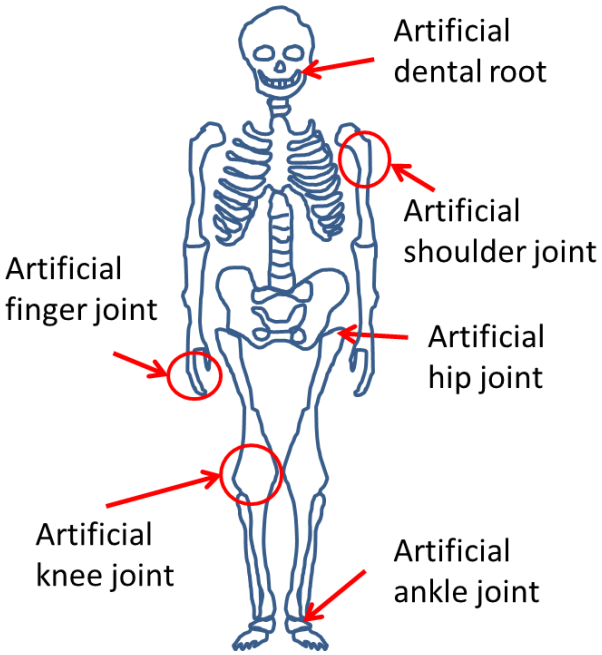

Fig. 1.2 Schematic diagram of implant in the human body.

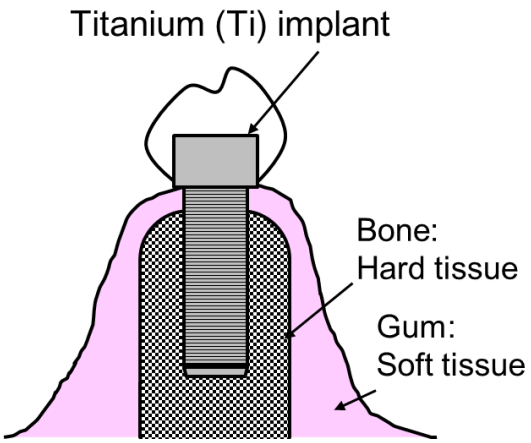

Fig. 1.3 Schematic diagram of artificial dental root.

合性を改善する有効な方法として、Ti インプラント表面に機能性セラミックス膜をコーティングする方法がある。機能性セラミックス膜としては、従来からハイドロキシアパタイト（HAp）をコーティングする方法が広く行われている [16]。脊椎動物の無機成分はリン酸カルシウムから成り立っている。リン酸カルシウムはアパタイトと呼ばれる結晶構造をとり、中でも HAp は骨や歯の無機成分の主成分を成す材料である。すなわち、HAp は骨組織との適合性が非常に良く、素早く骨形成が可能な材料である。しかしながら、HAp を Ti インプラントに成膜した場合、埋入後における長期間の使用により、①HAp と Ti の界面、②HAp と骨との界面で剥がれる可能性があることが危惧されてい

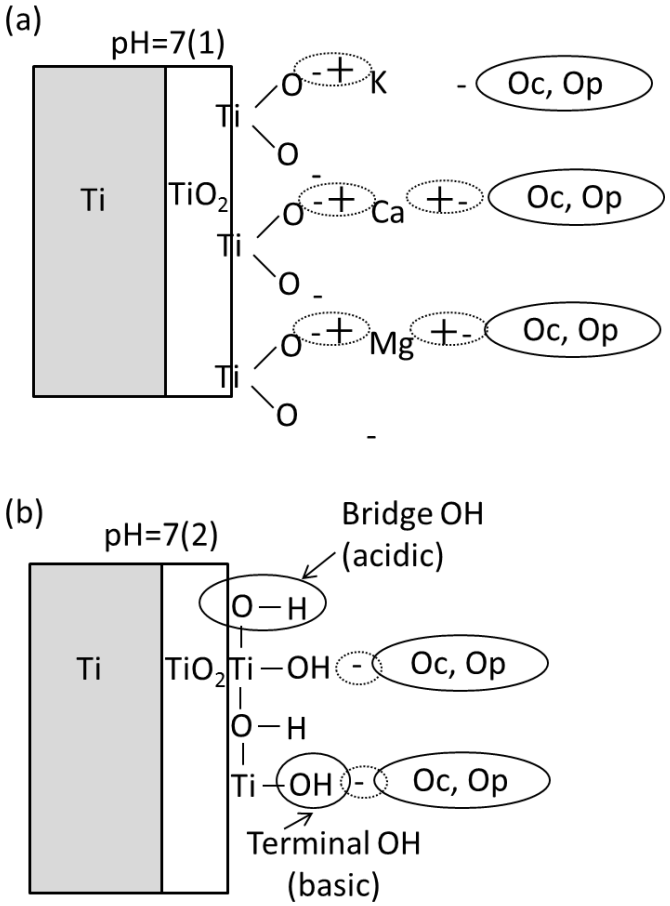

Fig. 1.4 Mechanism of adsorption of bone proteins in Ti.

る[17]。近年では Ti インプラント埋入時の骨形成（Osseo integration と呼ばれている）骨形成メカニズムが改めて着目されている。Ti 上の骨形成は、Fig.1.4 に示すように Ti 表面に形成されている酸化膜（TiO_2）と骨芽細胞から生成される骨性タンパク質（Oc: オステオカルシン、Op: オステオポンチン）の吸着により生じることが重要であることが知られている[18]。通常、Ti 表面の酸化物とタンパク質は pH=7 付近ではともに負に帯電することで互いに反発するはずであるが、Fig. 1.4 (a)に示すように Ca^{2+}などの二価の正イオンが橋渡しすることで両者が吸着する。また、Fig. 1.4 (b)に示すように Ti 表面へ吸着したターミナル OH 基が正の電荷を有することから負の骨性タンパク質が直接吸着することも考えられる。すなわち、Ti の骨形成には Ti 表面上の TiO_2 膜が重要な要素の一つであると考えられている。このことから近年では、Ti 上へ TiO_2 膜を形成する方法についても Ti の生体適合性向上に有効な方法の一つであることが着目されている[19-22]。

1.3　エアロゾルビームを用いた酸化チタン膜成膜方法

エアロゾルビームを用いた成膜方法は、明渡らが開発した手法であり、材料を固化したり気化したりせずセラミックス微粒子を直接基板に吹き付けて成膜を行う手法である[23]。エアロゾルビームという名前は、原料粉末である超微粒子をガスと混合することでエアロゾル化し、減圧下の雰囲気においてノズルを通して基板に噴射して成膜を行う方法である。具体的には、Fig. 1.5 に示すようにエアロゾルチャンバでエアロゾル化された超微粒子が減圧したプロセッシングチャンバへ流れ、先端がスリット状の細いノズルを通ることで加速されて基板上に吹き付けられる。Fig.1.6 に示すように通常は微粒子のサイズが 100 から 1000 nm 程度が使用され、エアロゾルビームが基板に吹き付けられる際の速度は亜音速程度である。本方法は成膜過程において加熱を行わない低温プロセスであるため、原料粉末の結晶構造を維持した緻密な膜を形成できるという特徴を持つ。

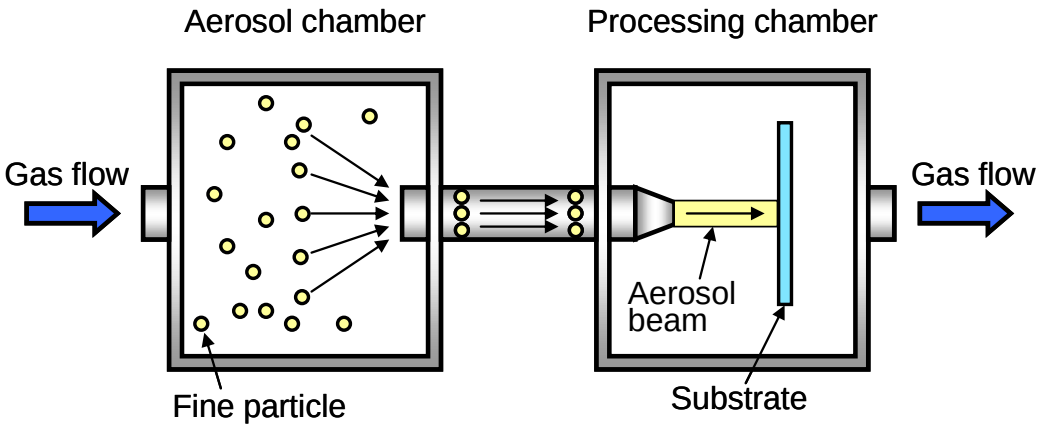

Fig. 1.5 Schematic diagram of aerosol beam processing.

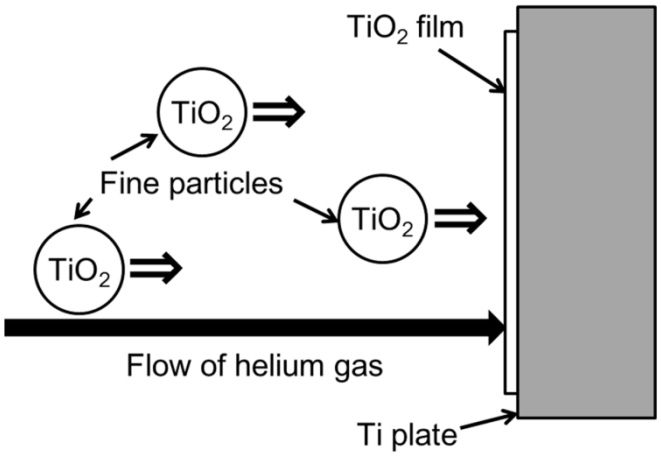

Fig. 1.6 Aerosol beam consisted of particles and flow of gas.

また、熱変形しやすいガラス基板上にも成膜が可能であり PVD や CVD と比較して成膜速度が速く、局所的に膜の形成が可能であるという特徴を有している。さらに、膜厚数 μm の膜が形成可能である。これまでに、エアロゾルビームを用いることで明渡らが PZT 膜や α -Al_2O_3 膜[23]、塚本らが HAp 膜等[24]を形成可能であることを報告している。

本研究では TiO_2 膜を用いるため、実際にエアロゾルビームによって Ti 基板上へ形成した TiO_2 膜の光学写真及び表面走査型電子顕微鏡（SEM）観察像を Fig. 1.7 (a)及び(b)にそれぞれ示す。光学写真から、Ti 基板上に対して局所的に TiO_2 膜の形成が可能であることが示された。成膜後の SEM 観察像から、Fig. 1.7 (b)に示すように原材料である超微粒子は粉砕されて緻密な膜が形成されたことがわかる。TiO_2 膜の場合、低温プロセスであるという利点から Fig. 1.8 に示す X 線回折パターンのように膜の結晶構造がアナターゼ型の TiO_2 膜の形成が容易に形成することができる。アナターゼ型の結晶構造は、生体適合性に良いことが知られていることから、エアロゾルビームによる TiO_2 膜の形

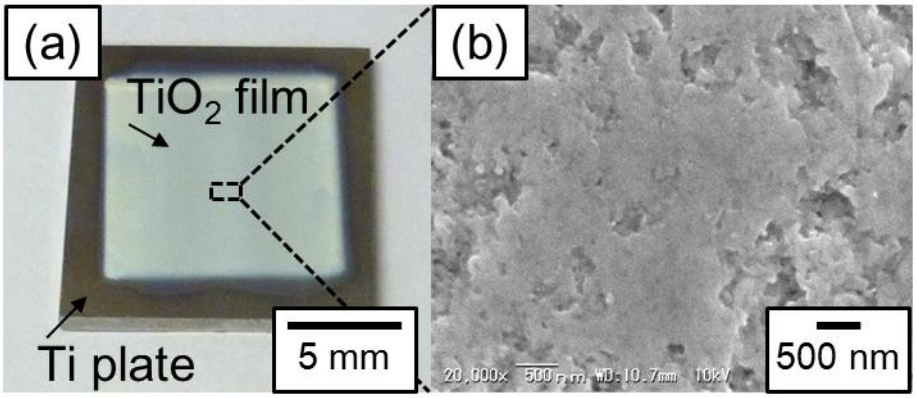

Fig. 1.7 (a) Optical and (b) SEM image of the TiO_2 film after aerosol beam irradiation.

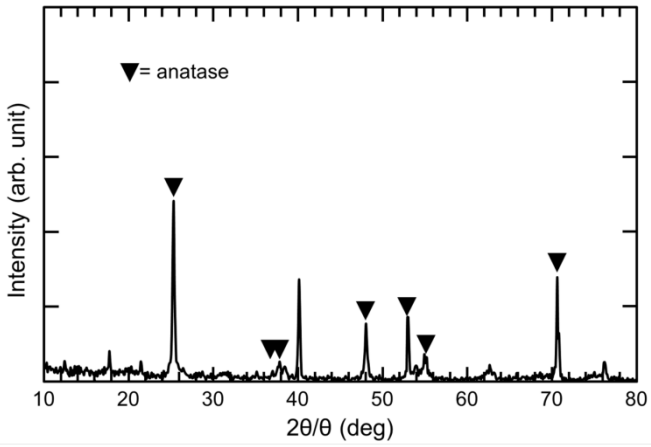

Fig. 1.8 (a) X-ray diffraction pattern of the TiO_2 film formed on Ti plate.

成は Ti の生体適合性向上へ有効な手段の一つであることが示唆される。さらに、膜厚も数 μm へと制御することが可能なため、フェムト秒レーザーを用いた周期的微細構造形成時に、Ti 基板まで形状変化させずに TiO_2 膜のみに周期的微細構造が形成できる可能性がある。以上の観点からエアロゾルビームによる成膜は TiO_2 膜形成の形成に有効であることが示唆される。

1.4 細胞伸展

材料の生体適合性を考えた場合、材料表面と細胞との相互作用が非常に重要な要素の一つである。細胞を使用した *in vitro* の実験結果は生体内における *in vivo* の実験結果を表す有効な方法である。細胞には硬組織に起因する骨芽細胞や、軟組織に起因する線維芽細胞など様々あり、細胞の大きさは一般的に数 10 μm である。細胞は、Fig.1.9 に示すように核、アクチン及び接着斑等により構成されており、接着斑は細胞と基質間接着の結合に重要な役割を有している。接着斑のサイズは数 100 から 1000 nm 程度と知られている。また、細胞は遊走、接着、伸展、遊走、増殖、分化を経てある特定の機能を有するようになる。本研究では、細胞の初期にあたる挙動として接着及び伸展に着目して生体適合性を評価した。細胞は Fig. 1.10 (a)に示すように材料表面に接着した後、細胞伸展が生じる。通常、細胞の伸展方向は Fig. 1.10 (b)に示すようにランダムな方向である。しかしながら、J. Lu らや後藤らが示しているように生体材料表面に周期的微細構造を形成することで、Fig. 1.10 (c)に示すように細胞が周期的微細構造の溝に沿って伸展させることが可能であることを報告している [25,26]。細胞をある一定方向に配向させることが可能であれば、例えば、骨芽細胞を配向させることが可能であった場合、骨基質形

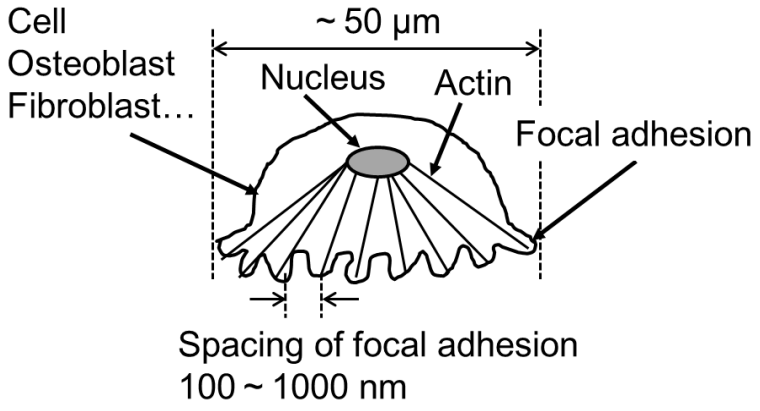

Fig. 1.9 Schematic diagram of cell.

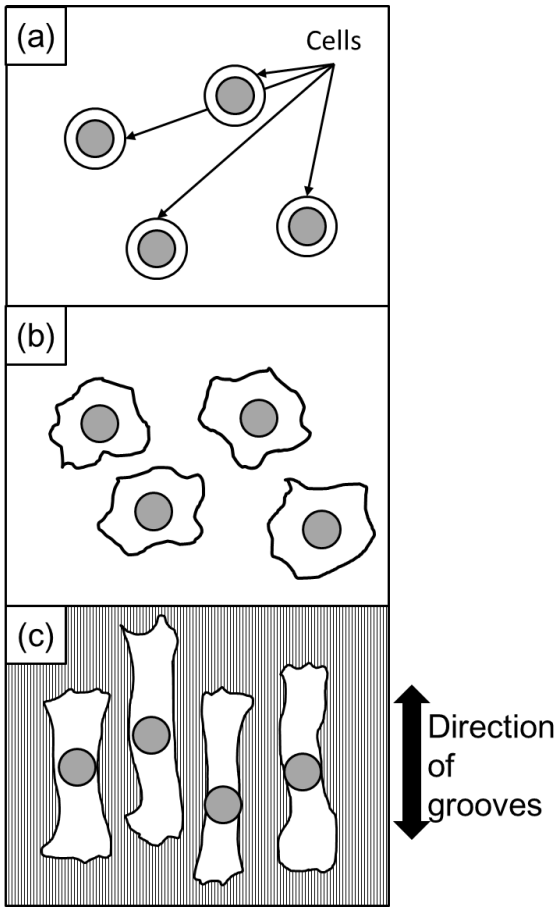

Fig. 1.10 (a) cell attachment on the material, (b) cell spreading at random and (c) cell spreading along the grooves of periodic structures.

成時の配向化促進などが期待される[27]。このことから、骨の組織を制御する観点から骨芽細胞を用いた。骨芽細胞は、Ti インプラント上の骨形成で重要な要素の一つである。Ti 上の TiO_2 膜には骨芽細胞から生成された骨性タンパク質（Oc、Op）の吸着が生じることは 1.2 節の Fig. 1.4 で示した。これらの骨性タンパク質は骨芽細胞の遊走性を高め、骨芽細胞のインテグリンと結合する。インテグリンとは細胞表面の原形質膜にあるタンパク質で、細胞接着分子である。Fig. 1.10 内に示した細胞と基質間接着の結合装置である接着斑に存在する。Ti インプラントと骨との骨結合についての一説を Fig. 1.11 に示す。Fig.1.11 (a)に示すように、Ti、TiO_2 膜、Oc, Op、骨芽細胞、Oc, Op、コラーゲン線維、骨のように配向化構造になる。この構造は、時間経過によって、Fig.1.11 (b)に示すように Ti、TiO_2 膜、Oc, Op、プロテオグリカン（タンパク多糖集合体）、オステオイド（類骨）、骨となる。TiO_2 膜上において骨芽細胞の伸展を制御できれば、将来的には骨組織も制御できる可能性がある。エアロゾルビームにより形成した TiO_2 膜上にフェムト秒

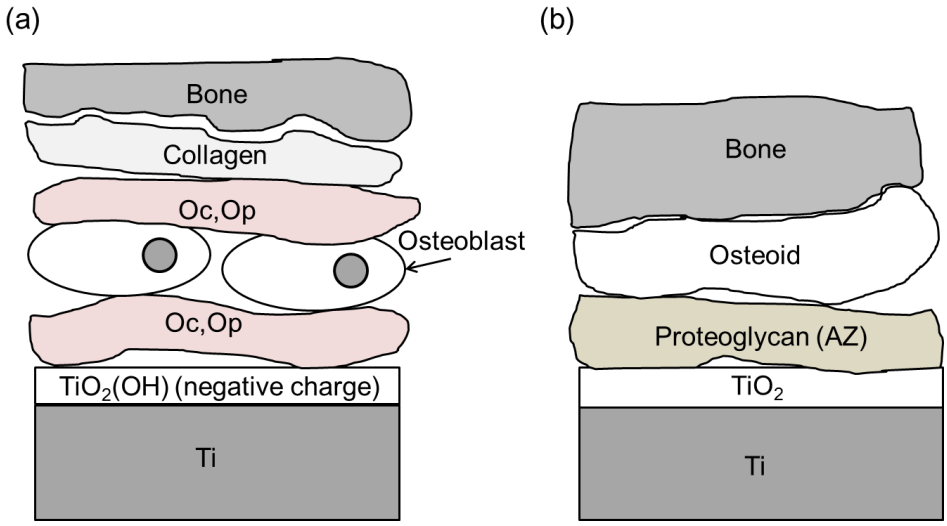

Fig. 1.11 Osseo integration of Ti.

レーザーを照射することで周期的微細構造を形成し、骨芽細胞の細胞伸展を制御した結果についてはこれまで明らかにされていない。

1.5　レーザー光と材料の相互作用

1.5.1　半導体及び絶縁体とレーザー光との相互作用

光に対する物質の応答の起源は、物質中の荷電粒子の運動、すなわち伝導電流や分極電流である。TiO_2 などのバンドギャップが存在する半導体や絶縁体中では金属のように自由電子が存在していない。半導体及び絶縁体へバンドギャップよりも光子エネルギーが低いレーザーが照射された場合、レーザー光のエネルギーはレーザー光の電場が原子と相互作用して吸収される可能性がある。すなわち、TiO_2 のような半導体では、分極振動の振幅や位相遅れが光の周波数（波長）によってどのように変化を生じるのかについて考えることになる。原子は原子核と電子からなり、電子は原子の周りを運動する雲のような状態である。ここで、原子に光があたると、Fig. 1.12 (a)に示すように電子の雲の位置が原子核に対して相対的にずれる。すなわち、電子双極子が形成される。さらに、電子と原子核には復元力が働き、電気双極子を原子核と電子をバネでつないだ調和振動子として扱う。このようなモデルはローレンツモデルと呼ばれている。原子の位置は外部電場の振動により変化しないとし、その位置を Fig. 1.12 (b)のように x 軸の原点とする。電子の位置を X、外から照射する光電場を $E_0 \exp\left(-i\omega_0 t\right)$ として電子の運動方程式を書くと、以下のようになる [28)]。

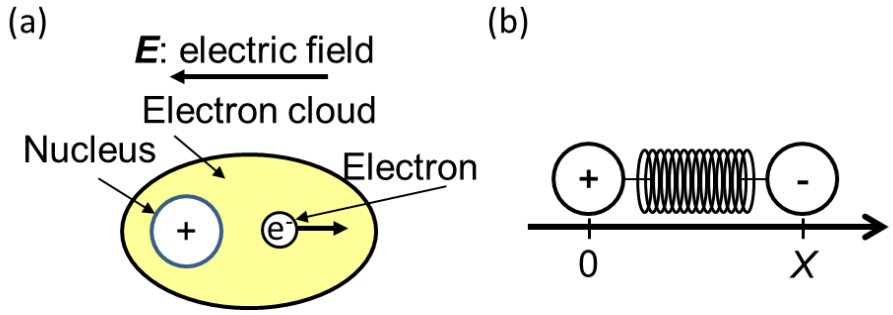

Fig. 1.12 (a) Polarization of atom and electron by electric field of laser. (b) Location of atom (+) and electron (-).

$$m\left(\frac{d^2X}{dt^2}+\Gamma\frac{dX}{dt}+\omega_a{}^2X\right)=-eE_0\exp\left(-i\omega_0t\right) \tag{1.2}$$

ここで、m、e は電子の質量及び電荷である。また、ω_0 は入射レーザー光の角周波数であり、ω_a は原子核と電子をつなぐバネの固有角振動数である。左辺の第二項は電子に働く摩擦力に相当する項であり、Γ は摩擦による減衰力を表すパラメーター、すなわち緩和定数である。ここで、電子は外部の光電場によって強制的に振動するので、電子の位置は $X=X_0\exp\left(-i\omega t\right)$ と書くことができる。式(1.2)の運動方程式の解は次のようになる。

$$X_0=\frac{-eE_0/m}{\omega_a{}^2-\omega_0{}^2-i\omega_0\Gamma} \tag{1.3}$$

単位体積当たりの双極子モーメントが分極であり、振動子密度を N、電荷の大きさを e、電子からみた原子核の変位を $-X$ とすると、分極は、

$$P=-eNX \tag{1.4}$$

で表される。

このとき、束縛電子のレーザーの吸収過程は、ローレンツモデルを用いた誘電応答関数により求めることができる。TiO_2 膜の誘電率を ε_p とすると、

$$\varepsilon_P=\varepsilon_0+\frac{Ne^2/m}{\omega_a{}^2-\omega_0{}^2-i\omega_0\Gamma} \tag{1.5}$$

で表される。ε_0 は真空の誘電率である。

個体は様々な角周波数を持つ振動子の集合体であると考えられるため、固有角周波数ごとに振動子がどの程度の割合で存在するのかを表すパラメーターが必要である。固有角周波数 ω_{ij} を持つ振動子の遷移確率（振動子強度）を f_{ij} とすると、式(1.5)は次式のよ

うに一般化された形式で表される。

$$\varepsilon_P = \varepsilon_0 + \sum_i \frac{Ne^2/m}{\omega_{ij}{}^2 - \omega_0{}^2 - i\omega_0\Gamma} f_{ij} \tag{1.6}$$

振動子強度の大きい遷移は大きな分極が誘起され、光に対して強く応答することを示している。誘電率 ε_p を比誘電率 ε で置き換えると、以下に示すように変形できる。

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \sum_i \frac{1}{\omega_{ij}{}^2 - \omega_0{}^2 - i\omega_0\Gamma} f_{ij} \tag{1.7}$$

一方、プラズマ振動数 ω_p は次式で表される。

$$\omega_{pb}{}^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \tag{1.8}$$

式(1.8)はプラズマ振動数を用いて実部と虚部に分けると次のように変形できる。

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1 + \omega_{pb}{}^2 f_{ij} \sum_i \frac{1}{\omega_{ij}{}^2 - \omega_0{}^2 - i\omega_0\Gamma} \\ &= 1 + \omega_{pb}{}^2 f_{ij} \sum_i \frac{\omega_{ij}{}^2 - \omega_0{}^2}{\left(\omega_{ij}{}^2 - \omega_0{}^2\right)^2 + \omega_0{}^2\Gamma^2} + \omega_{pb}{}^2 f_{ij} \sum_i \frac{\omega_0\Gamma}{\left(\omega_{ij}{}^2 - \omega_0{}^2\right)^2 + \omega_0{}^2\Gamma^2} i \end{aligned} \tag{1.9}$$

誘電応答関数で求めた式(1.9)の比誘電率 $\varepsilon(x,\omega)$ における、実部を $\varepsilon_r(x,\omega)$、虚部を $\varepsilon_i(x,\omega)$ とし、実部と虚部を分割すると、

$$\begin{aligned} \varepsilon_r(x,\omega) &= 1 + \omega_{pb}{}^2 f_{ij} \sum_i \frac{\omega_{ij}{}^2 - \omega_0{}^2}{\left(\omega_{ij}{}^2 - \omega_0{}^2\right)^2 + \omega_0{}^2\Gamma^2} \\ \varepsilon_i(x,\omega) &= \omega_{pb}{}^2 f_{ij} \sum_i \frac{\omega_0\Gamma}{\left(\omega_{ij}{}^2 - \omega_0{}^2\right)^2 + \omega_0{}^2\Gamma^2} \end{aligned} \tag{1.10}$$

となる。

ここで、レーザー光の吸収係数 α は、消衰係数 η_i 用いて、次式で表される。

$$\alpha = \frac{4\pi\eta}{\lambda} = \frac{2\omega_0\eta_i}{c} \tag{1.11}$$

ここで、λ はレーザー光の波長であり、c は光速であり既知である。よって、消衰係数 η_i を求めることで、吸収係数 α が求められる。消衰係数 η_i は、式(1.10)の比誘電率 $\varepsilon(x,\omega)$ における、実部を $\varepsilon_r(x,\omega)$、虚部を $\varepsilon_i(x,\omega)$ を用いて、

$$\begin{aligned} \varepsilon(x,\omega) &= \varepsilon_r(x,\omega) + i\varepsilon_i(x,\omega) \\ &= \left[\eta_r(x,\omega) + i\eta_i(x,\omega)\right]^2 \end{aligned} \tag{1.12}$$

となるので、次式のように求められる。

$$\eta_i(x,\omega) = (1/\sqrt{2})\left[\left(\varepsilon_r(x,\omega)^2 + \varepsilon_i(x,\omega)^2\right)^{1/2} - \varepsilon_r(x,\omega)\right]^{1/2} \tag{1.13}$$

すなわち、式(1.10)の誘電応答関数に示した実部と虚部をそれぞれ求めることで、消衰係数 η_i が求められ、半導体へのレーザー光の吸収係数が得られる。以上より、分極が生じることによってレーザー光が吸収される可能性があることが示された。

1.5.2　金属（導体）とレーザー光との相互作用

1.5.1 項においては、伝導電流が存在しないような半導体や絶縁体の場合、分極が生じることによってレーザー光が吸収されることを示した。本節では、自由電子を有している金属のような材料にレーザー光が照射された場合の応答を考える。金属のような材料中においては自由電子が存在するため、レーザー光と相互作用して伝導電流が流れる。この自由電子の運動は 1.4.1 節に述べたローレンツモデルにおける式(1.4)中の復元力を取り去った運動方程式（$\omega_a = 0$ とする）で表すことが可能である [29]。

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_0 - \frac{N_e e^2 / mm*}{\omega_0^2 + i\omega_0/\tau} \tag{1.14}$$

ここで、$\tilde{\varepsilon}$ は複素誘電率であり、電子の質量においては光学比有効質量 m*を掛けた値を用いなければならない。τ はドルーデモデルの制動時間である。ω_0/τ で衝突する度合いを示している。式(1.7)に示したプラズマ振動数 ω_{pb} を適用して、式(1.14)を変形すると、次式のように変形できる。

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_0 - \frac{\omega_{pb}}{\omega_0^2 + i\omega_0/\tau} \tag{1.15}$$

式(1.15)から、入射したレーザー光の角周波数 ω_0 が、プラズマ角周波数 ω_{pb} より低い場合と高い場合で誘電率が変化する。光の角周波数 ω_0 がプラズマ角周波数 ω_{pb} より低い場合、$\tilde{\varepsilon}$ が負の実数となる。すると、光電場は導体中で指数関数的に速やかに減衰し、材料内部にほとんど侵入しなくなる。したがって、レーザー光は反射するようになる。一方で、光の角周波数 ω_0 がプラズマ角周波数 ω_{pb} より高い場合、導体内に光が侵入し伝搬できるようになる。この時、導体らしい性質は示さない。プラズマ角振動数は縦波の固有振動数でもある。自由電子の分極によって反電場が発生し、その反電場が分極の復元力として働くため、分極と反電場が結合したモードである。自由電子密度が高い程

この復元力が大きくなり、自由振動の角周波数であるプラズマ角振動数が高くなる。

1.6　フェムト秒レーザーによる周期的微細構造形成

材料表面への周期的微細構造の形成には、レーザー集光スポット内へ局所的に形成可能なフェムト秒レーザーが有効な方法の一つであると考えられる。フェムト秒レーザーを用いた周期的微細構造形成は以下に示す特徴を持つ。①金属及び半導体など様々な材料に形成される。②照射スポット内部に自己組織的に形成される。③周期的微細の溝の方向はレーザーの偏光に依存する。④周期的微細構造の溝の幅（周期）はレーザーの波長に依存する。レーザーを用いた周期的微細構造は、1973 年に CO_2 レーザーをミラーに照射した際に発見された [30]。当時は、周期的微細構造が形成されるメカニズムとして、入射レーザー光及び材料表面からの散乱光との干渉により形成されると考えられていた [31]。この際、表面へ形成される周期は次式のように表される。

$$\Delta = \frac{\lambda}{1 \pm \sin\theta} \tag{1.16}$$

式(1.16)より、レーザーを材料に対して垂直に入射した際は $\theta = 0^\circ$ となり、入射したレーザー波長と同程度の周期となる。しかしながら、フェムトレーザーを用いた周期的微細構造形成時では、形成される周期が用いたレーザーの波長より短くなる。すなわち上記の式(1.16)では説明できない。フェムト秒レーザー照射により形成される周期的微細構造は材料に依存し、金属及び半導体表面で大きく異なる。金属表面においては、本田らによりステンレス鋼基板 [6]、橋田らにより Cu、Fe、Al、Mo 及び Ni 基板 [7] 、塚本らにより Ti 基板 [8, 9]などの様々な材料に形成されることが報告されている。観測される周期は用いたレーザーの波長約 800 nm より短い約 400 から 600 nm 程度である。半導体材料においては、宮地らにより DLC 膜及び結晶 Si 基板 [10,11]、D. Daffy らにより ZnO[12]、T.Q. Jia らにより ZnSe[13]にそれぞれ形成されることが知られている。半導体表面への周期的微細構造はレーザーの波長約 800 nm より短い約 100 から 300 nm 程度となる。現在も金属や半導体それぞれにおいて周期的微細構造形成メカニズム解明のために様々な研究が行われている。しかしながら、周期的微細構造形成メカニズムについては未だに明らかになっていない。また、エアロゾルビーム照射により形成した TiO_2 膜への周期的微細構造についても明らかになっていない。

本研究では、TiO_2 膜の周期的微細構造形成について着目しているため、半導体表面に

形成される周期的微細構造の形成メカニズムについて着目する。宮地らは、1 ショットでアブレーション閾値以下の低レーザーフルーエンスでパルスを重ねた際。DLC や結晶 Si（c-Si）表面に対する周期的微細構造の周期が、表面プラズモン・ポラリトン（SPP）の励起により形成されることを示唆している [10,11]。表面プラズモンは表面電荷密度の振動の量子であるが、通常、金属表面における電子の集団的な振動を表す言葉として用いられる。表面電荷振動と電磁波とが結合した振動の量子が SPP である。以下に、c-Si 基板にフェムト秒レーザーを照射した際に形成される周期的微細構造形成において、SPP を適用した場合を宮地らの実験結果と供に示す。

c-Si 基板にフェムト秒レーザーを水中で照射すると、レーザーのフルーエンスとパルス数によるが、周期が約 150 nm の周期的微細構造が形成される。この時のフェムト秒レーザーの波長、パルス幅及び繰り返し周波数はそれぞれ、800 nm、150 f 及び 10 Hz である。Si のようにバンドギャップを有している材料においても高電界強度であるフェムト秒レーザーパルスが照射されると、多光子プロセスが生じて価電子帯から伝導体へと電子が励起される。その結果、Fig. 1.13 に示すように電子が瞬時に励起され、Si 基板の表面に高密度電子励起層が形成されると考える。このときの高密度電子励起層の誘電率を ε_a とし、c-Si の複素誘電率を ε_b とする。ここで、c-Si 基板の表面層近傍においてはフェムト秒レーザー照射により 5～50 nm の厚さのアモルファス Si（a-Si）層が形成されることが知られている。よって、高密度電子層の複素誘電率はフェムト秒パルスで a-Si に変化していると考えられるため、ε_a は a-Si の複素誘電率と等しいと考えられる。しかしながら、多重パルスによって高密度電子励起層（a-Si）の電子密度が上昇するため、電子密度の変化に伴い高密度電子励起層の誘電率も変化する。電子密度変化を含ん

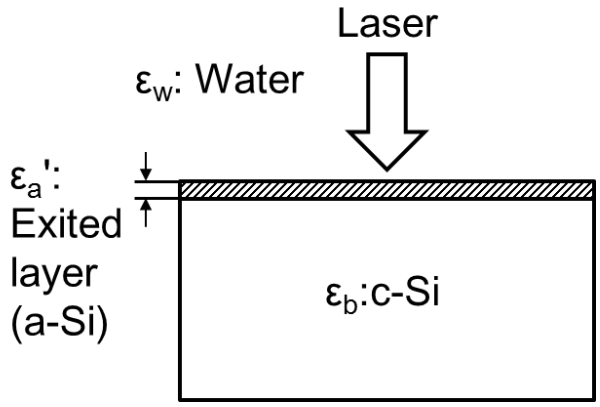

Fig. 1.13 Creation of high density of electron layers on Si.

だ高密度電子励起層の複素誘電率をε_a'とする。ε_a'は前述した式(1.15)における自由電子の光応答であるドルーデモデルを用いて次式で表すことができる。

$$\varepsilon_a' = \varepsilon_a - \frac{{\omega_{pb}}^2}{{\omega_0}^2 + i\,\omega_0/\tau} \tag{1.17}$$

ここで、ω_0は用いるフェムト秒レーザーの角周波数、ω_{pb}はキャリアの有効質量比を考慮したプラズマ振動数、τは制動時間である。式(1.17)を変形して実部と虚部に分けると、次式で表される。

$$\varepsilon_a' = \varepsilon_a - \frac{{\omega_0}^2{\omega_{pb}}^2}{{\omega_0}^4 + {\omega_0}^2/\tau^2} - \frac{{\omega_{pb}}^2\omega_0/\tau}{{\omega_0}^4 + {\omega_0}^2/\tau^2}i \tag{1.18}$$

また、キャリアの有効質量を考慮したプラズマ振動数ω_{pb}は、式(1.7)に示したプラズマ角周波数を変形して以下の式で得られる。

$$\omega_{pb}{}^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m^* m} \tag{1.19}$$

ここで、Nは自由電子の電子密度、e及びmは電子の電荷量及び質量、m^*は光学比有効質量、ε_0は真空の誘電率である。

高密度電子励起層の電子はレーザーの電界により偏りが生じ、電子分極が生じると考えられる。材料の界面では、レーザーの電磁波と材料の分極波が連成波となり、以下に示す条件を満たすことで高密度電子励起層と c-Si の界面で SPP が励起されると考えても良い。SPP が励起されることは、すなわち電子の粗密が形成されることに相当する。SPP の波数成分k_{SPP}は一方向だけではなく、$+k_{\mathrm{SPP}}$と$-k_{\mathrm{SPP}}$の二方向存在すると考えられるため、SPP は定在波となる。電子の粗密は一定間隔に固定され、増強された粗密が交互に繰り返される。レーザー照射により、高密度電子励起層と c-Si の界面で励起される SPP の波数成分k_{SPP}は、ε_a'とε_bを用いて以下に示す式を満たす[32)]。

$$k_{SPP} = k_0\left(\frac{\varepsilon_a'\,\varepsilon_b}{\varepsilon_a' + \varepsilon_b}\right)^{1/2} \tag{1.20}$$

ここで、k_0は用いるフェムト秒レーザーの波数である。今、$\varepsilon_a' = a + bi$、$\varepsilon_b = b + di$とすると、式(1.20)から、k_{SPP}は次のように変形される。

$$k_{SPP} = k_0\left(\frac{(ac-bd)+(ad+bc)i}{(a+c)+(b+d)i}\right)^{1/2} = k_0\left(\frac{a(ac+c^2+d^2)+b^2c}{(a+c^2)^2+(b+d^2)^2}+\frac{a(2bc+2cd+ad)-b(bd+d^2-c^2)}{(a+c^2)^2+(b+d^2)^2}i\right)^{1/2} \quad (1.21)$$

SPP が励起される条件としては、フェムト秒レーザー照射によって高密度電子励起層の電子密度 N が増加し、金属的な振る舞いをすることが必要である。すなわち、ε_a' の複素誘電率の実部が負の実数となる領域において SPP は励起されると考えられる。SPP 励起に伴う電子の粗密の間隔は k_{SPP} から得られる SPP の波長 λ_{SPP} と等しい。λ_{SPP} は k_{SPP} を用いて次式で表される。

$$\lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{\mathrm{Re}\{k_{SPP}\}} \quad (1.22)$$

Re{ k_{SPP} }は k_{SPP} の実部である。今、高密度電子励起層と c-Si の界面で SPP の定在波が形成されているため、電子密度の密の部分が粗、粗が密へと交互に繰り返される。すなわち、上記 λ_{SPP} の半分の間隔で、電子密度が密の領域が形成される。電子が密の部分におけるレーザーの電界による電子振動の大きさは他の領域と比較して大きいと考えられる。電子が密の部分と等しい周期で格子振動が生じると考えると、電子密度が密の部分の周期で局所的にアブレーションが生じる可能性がある。よって、形成される周期的微細構造の周期を d とすると、以下の式で形成される周期は与えられる。

$$d = \frac{\lambda_{SPP}}{2} \quad (1.23)$$

前述したように、SPP が励起されるには、フェムト秒レーザー照射によって自由電子層が形成され電子密度 N が増加し、金属的な振る舞いをする領域である。すなわち、ε_a' の比誘電率の実部が負の実数となる領域において SPP は励起されると考えられる。よって、電子密度を関数として、ε_a' の誘電率が負の実数となる場合の周期を求めることで、SPP により励起された場合の周期が求められる。

フェムト秒レーザーの波長 800 nm における物性値はそれぞれ次のとおりである。$\varepsilon_b = \varepsilon_{C-Si} = 13.5 + 0.0384i$、$\varepsilon_a = \varepsilon_{a-Si} = 14.69 + 0.627i$ [11]。また、m^* = 0.2、τ = 1 fs とし、各値をそれぞれ式(1.17)～(1.23)に代入して、電子密度 N を変化させた時の周期 d 及び ε_a' の値を求める。電子密度 N_e を変化させた時の周期 d 及び ε_a' の関係性を Fig. 1.14 のグラフに示す。Fig, 1.14 の実線は計算により得られた周期であり点線は ε_a' の実部である。

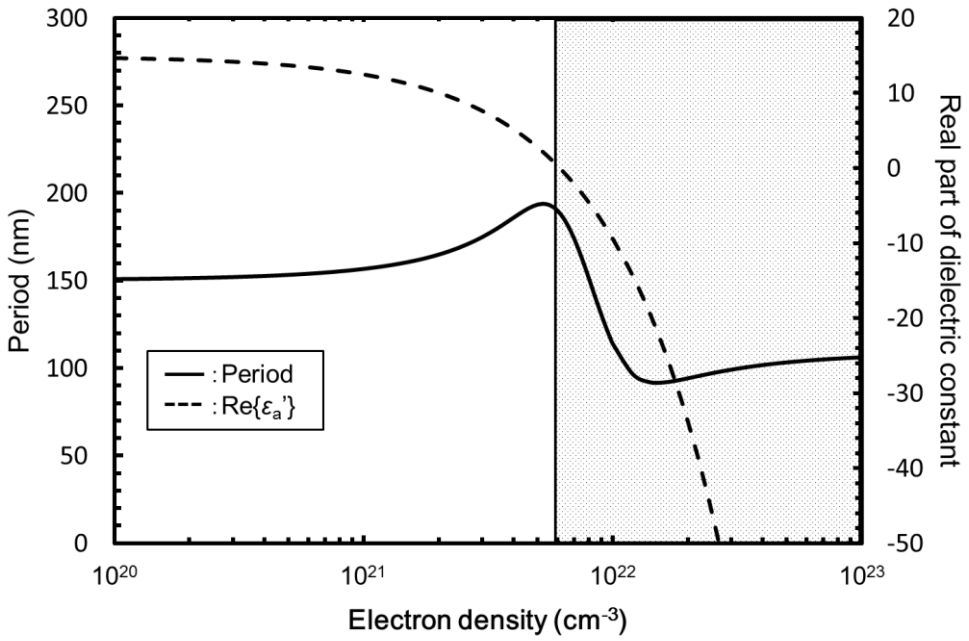

Fig. 1.14 Variation of period and real part of dielectric constant of high density of electron layers on Si as a functional of electron density.

Fig, 1.14 からε_a'の実部が負の実数となる電子密度は約 6.2×10^{21} cm^{-3} 以上である。電子密度が約 6.2×10^{21} cm^{-3} 以上の領域を Fig. 1.14 中のドット部として示した。この領域では光が Si 内部にほとんど侵入しなくなり、金属的な振る舞いをする領域である。すなわち、SPP が励起される条件と等しい。この領域の周期に着目すると、得られる周期は 100～200 nm と得られる。前述したように宮地らの実験では、Si 上に約 150 nm 程度の周期を有する周期的微細構造が形成されていた。実験値の周期は計算で得られた SPP から得られる周期の範囲内であるので、Si 上の周期的微細構造形成については SPP を介した周期的微細構造形成メカニズムで説明できる可能性があることが示唆された。これらの観点から、Si 基板と同様な半導体である TiO_2 膜への周期的微細構造形成についても SPP によるメカニズムが適用できる可能性がある。

1.7　本研究の目的及び構成

本論文では、フェムト秒レーザープロセスの特徴である『多光子プロセスによる欠陥生成』及び『アブレーションを利用した周期的微細構造形成』によって Ti 材料に対して新機能を付加することを目的とした。Ti 材料としては、近年 Ti の生体適合性を向上させる材料として有望視されている TiO_2 膜や、新しい金属材料として着目されている

Ti 基金属ガラスを用いる。

具体的には、『フェムト秒レーザー照射による多光子プロセス』によって、エアロゾルビーム照射により形成した TiO_2 膜への酸素欠陥形成について検討する。また、CW ファイバーレーザーを用いた真空下での局所加熱プロセスによる電気抵抗値の減少についてもフェムト秒レーザー照射時の場合と実験的に比較する。

『フェムト秒レーザー照射による周期的微細構造形成』により、Ti 材料の生体適合性向上を検討する。はじめに基礎実験として、エアロゾルビーム照射により Ti 基板上へ形成した TiO_2 膜へのフェムト秒レーザーを用いた周期的微細構造形成される条件について明らかにする。この際、TiO_2 膜への周期的微細構造形成メカニズムについても実験結果を元に議論する。また、Ti 基金属ガラス表面へのフェムト秒レーザーを用いた微細構造形成について明らかにする。次に、Ti 基金属ガラス表面への微細構造形成プロセス及び水熱電気化学処理プロセスを組み合わせることで Ti 基金属ガラスの生体適合性（HAp の析出量）の向上を検討する。さらに、TiO_2 膜へ形成した周期的微細構造が、生体適合性（細胞伸展）に与える効果について明らかにする。

エアロゾルビーム照射によって形成した TiO_2 膜上へのフェムト秒レーザー照射による周期的微細構造形成についてはこれまでに明らかにされておらず、筆者が初めて試みた。また、TiO_2 膜上へのフェムト秒レーザーを用いた周期的微細構造形成のメカニズムについても未解明である。さらに、TiO_2 膜上への周期的微細構造を利用して、細胞伸展制御を行った研究についてもこれまでに報告されてない。

本論文は結論である第 6 章を含めて全 6 章で構成される。Fig.1. 15 に本論文の研究の流れを図示する。

第 1 章は本章であり、本研究の背景及び目的について述べてある。

第 2 章では、周期的微細構造が形成されるより低いレーザーフルーエンスでの TiO_2 膜とレーザー光との相互作用を明らかにするために、フェムト秒レーザーの特徴である多光子プロセスを利用した TiO_2 膜への酸素欠陥の生成による新機能付加について検討する。機能の評価としては電気抵抗値の測定により行う。また、CW ファイバーレーザーを用いた真空下での局所加熱プロセスによる電気抵抗値の減少について示す。この際、

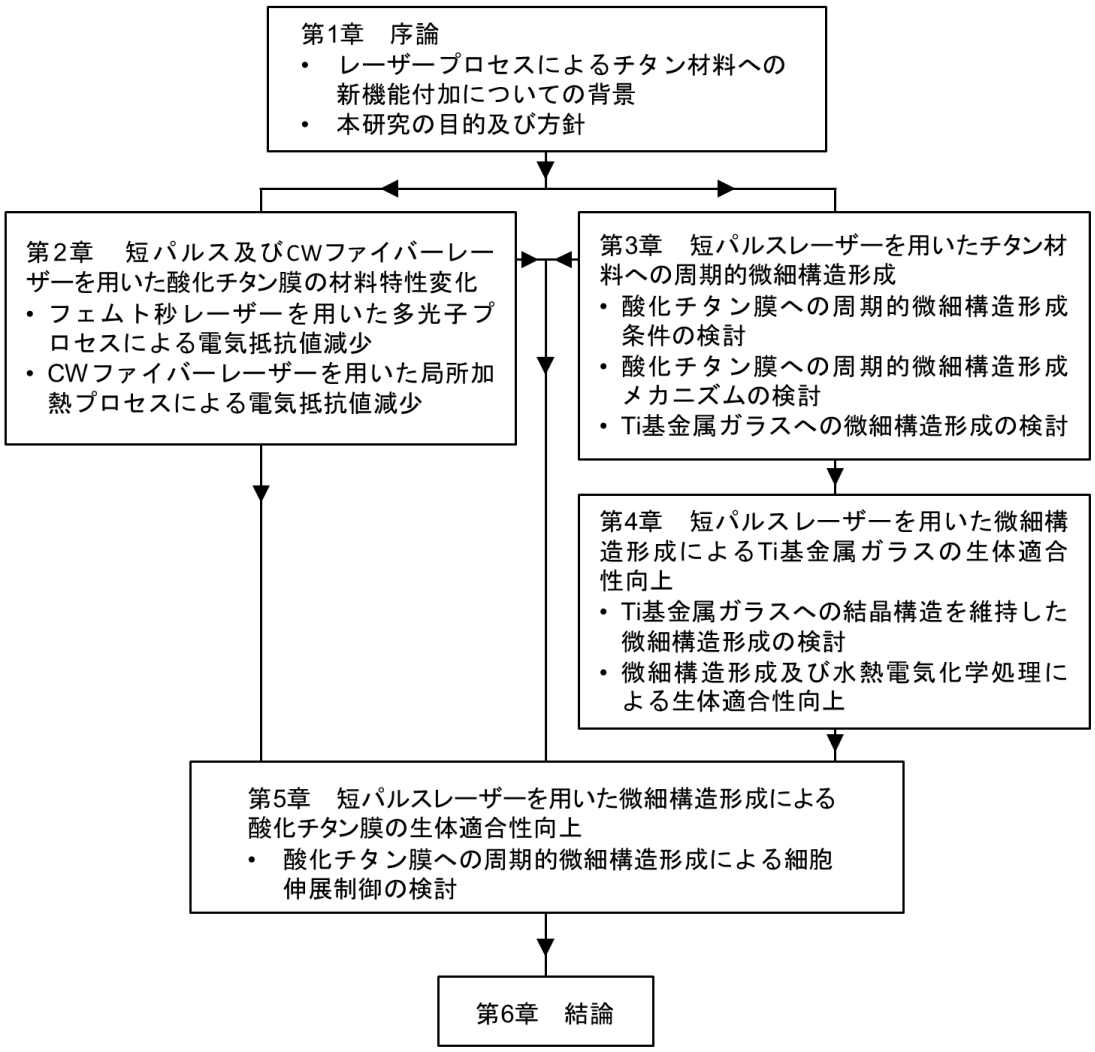

Fig. 1.15 Flow chart of this study.

フェムト秒レーザー照射時の場合と電気抵抗値を実験的に比較し、レーザープロセスの差異による電気抵抗値の制御について明らかにする。

第 3 章では、エアロゾルビーム照射によって形成した TiO_2 膜へフェムト秒レーザーを照射することで、TiO_2 膜上へ周期的微細構造が形成される条件をレーザーフルーエンス及び掃引速度を変化させることで実験的に検討する。また、レーザーの波長を変化することで TiO_2 膜に形成される周期的微細構造の周期の変化について明らかにする。TiO_2 膜への周期微細構造形成の比較として、純 Ti 基板への周期的微細構造の形成について示す。この際、TiO_2 膜及び Ti 基板への形成される周期及びレーザーフルーエンスの閾

値について比較を行う。さらに、実験結果を元に TiO_2 膜表面への周期的微細構造の形成メカニズムについて SPP 励起による可能性について実験結果を元に比較する。さらに、Ti 基金属ガラスへの微細構造形成についても示す。

第 4 章では、Ti 基金属ガラス基板表面に対してフェムト秒レーザーを照射し、Ti 基金属ガラスのアモルファス状態を維持した微細構造形成について検討する。また、形成した微細構造が生体適合性（HAp の析出）に与える効果について明らかにする。生体適合性向上のための方法として、Ti 基金属ガラス表面にフェムト秒レーザーを照射することで微細構造形成し、その後熱電気化学処理法を行う複合プロセスを検討する。生体適合性の評価として擬似生体液（SBF）浸漬試験を行い HAp の析出量を評価し、微細構造を形成した際の HAp 析出量の増加について検討する。

第 5 章では、エアロゾルビームを用いて形成した TiO_2 膜に対してフェムト秒レーザーを用いて形成した周期的微細構造が、生体適合性（細胞伸展）に与える効果について示す。骨芽細胞を用いた細胞試験を行い、周期的微細構造形成による TiO_2 膜上の細胞伸展制御について明らかにする。また、周期的微細構造の周期を変化させた時に細胞伸展へ与える影響について示す。

第 6 章は、結論であり、本研究で得られた結果を統括している。

参考文献（第１章）

1) 藤田雅之，橋田昌樹：フェムト秒レーザー加工，Journal of Plasma and Fusion Research, 81 (2005), 195-201.
2) 橋田昌樹，藤田雅之，節原祐一：フェムト秒レーザーによる物質プロセッシング，光学, 31 8 (2002), 621-628.
3) B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F.V. Alvensleben and A. Tunnermann: Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids: Applied Physics A Materials Science & Processing, 63 (1996), 109-115.
4) P.S. Banks, B.C. Stuart, M.D. Perry, M.D. Feit, A.M. Rubenchik, J.P. Armstrong, H. Nguyen, F. Roeske, R.S. Lee, B.R. Myers and J.A. Sefcik: Material effects in ultra-short pulse laser drilling of metals, Applied Physics A Materials Science & Processing, 69 (1999), S377-S380.
5) 藤田雅之：レーザー加工の物理 3 –光パルス幅と加工-，光学, 36 8 (2007), 459-465.
6) H. Honda, M. Tsukamoto, N. Abe and T. Shinonaga: Microstructures formed on stainless steel by femtosecond laser irradiation", Ceramic Transactions, 219 (2010), 299-303.
7) K. Okamuro, M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita and S. Sakabe: Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation, Physical Review B, 82 (2010) 165417.
8) M. Tsukamoto, K. Asuka, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, N. Abe and M. Fujita: Periodic microstructure produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate, Vacuum, 80 (2006), 1346-1350.
9) M. Tsukamoto, T. Kayahara, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, M. Fujita, M. Tanaka, and N. Abe: Microstructures formation on titaniumu plate by femtoseccond laser ablation, Journal of Physics: Conference Series, 59 (2007), 666-669.
10) G. Miyaji and K. Miyazaki: Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses, Opt. Express, 16, 20 (2008), 16265-16271.
11) G. Miyaji, K. Miyazaki, K. Zhang, T. Yoshifuji and J. Fujita: Mechanism of femtosecond-laser-induced periodic nanostructure formation on crystalline silicon surface immersed in water, Opt. Express, 20, 14 (2012), 14848- 14856.

12) D. Dufft, A. Rosenfeld, S.K. Das and J. Bonse: Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO, Journal of Applied Physics, 105 (2009), 034908.

13) T.Q. Jia, H.X. Chen, M. Huang, F.L. Zhao, J.R. Qiu, R.X. Li, Z.Z. Xu, X.K. He, J. Zhang and H. Kuroda: Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses, Physical Review B, 72 (2005), 125429.

14) 加藤貴行，阿部信行，山中正宣，松本康太郎: フェムト秒レーザーを使用した摩擦低減部品加工装置の開発,レーザー研究, 36 (2008), 144-148.

15) M. Tsukamoto, N. Abe, Y. Soga, M. Yoshida, H. Nakano, M. Fujita and J. Akedo: Control of electrical resistance of TiO_2 films by short-pulse laser irradiation, Applied Physics A Materials Science & Processing, 93 (2008) 193-196.

16) 岡崎雅之: 歯と骨を作るアパタイトの科学, 東海大学出版, (1988) 30-36.

17) 吉成雅夫: インプラント材料とその表面 その 2 インプラント材としてのアパタイト, 歯科学法, 103 6 (2003), 481-490.

18) 吉成雅夫: インプラント材料とその表面 その 1 インプラント材としてのチタン, 歯科学法, 103 5 (2003), 313-319.

19) X. Liu, P.K. Chub and C. Ding: Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications, Materials Science and Engineering R, 47 (2004), 49-121.

20) W.E. Yang and H.H. Huang: Improving the biocompatibility of titanium surface through formation of a TiO_2 nano-mesh layer, Thin Solid Films, 518 (2010), 7545-7550.

21) L.H. Li, Y.M. Kong, H.W. Kim, Y.W. Kim, H.E. Kim, S.J. Heo and J.Y. Koak: Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation, Biomaterials, 25 (2004), 2867-2875.

22) Y. Tsutsumi, M. Niinomi, M. Nakai, H. Tsutsumi, H. Doi, N. Nomura and T. Hanawa: Micro-arc oxidation treatment to improve the hard-tissue compatibility of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloy, Applied Surface Science, 262 (2012), 34-38.

23) 明渡純: エアロゾルデポジション法とその応用, 表面科学, 25, 10 (2004), 635-641.

24) M. Tsukamoto, T. Fujihara, N. Abe, S. Miyake, M. Katto, T. Nakayama and J. Akedo: Hydroxyapatite coating on titanium plate with an ultrafine particle beam, Japanese Journal

of Applied Physics, 42 (2003), L120-L122.

25) J. Lu, M.P. Rao, N.C. MacDonald, D. Khang and T.J. Webster: Improved endothelial cell adhesion and proliferation on patterned titanium surfaces with rationally designed, micrometer to nanometer features, Acta Biomaterialia, 4 (2008), 192-201.

26) M. Goto, T. Tsukahara, K. Sato and T. Kitamori: Micro- and nanometer-scale patterned surface in a microchannel for cell culture in microfluidic devices, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 390, 93 (2008), 817‑823.

27) A. Matsugaki, G. Aramoto and T. Nakano: The alignment of MC3T3-E1 osteoblasts on steps of slip traces introduced by dislocation motion, Biomaterials, 33 (2012), 7327-7335.

28) 斉木敏治, 蘆田泰則: 先端光技術シリーズ 2　光物性入門 -物資の性質を知ろう-, 朝倉書店, (2009), 27-31.

29) 斉木敏治, 蘆田泰則: 先端光技術シリーズ 2　光物性入門 -物資の性質を知ろう-, 朝倉書店, (2009), 31-33.

30) D.C. Emmony, R. P. Howson and L.J. Willis: Laser damage in germanium at 10.6 μm, Applied Physics Letter, 23, 11 (1973), 598-600.

31) Z. Guosheng, P. M. Fauchet and A.E. Siegman: Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination, Physical Review B, 26, 10 (1982), 5366-5381.

32) H. Raether: Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings, Springer, (1988), 4-5.

第 2 章　短パルス及び CW ファイバーレーザーを用いた酸化チタン膜の材料特性変化

2.1　はじめに

酸化チタン膜は紫外光照射で光触媒機能を有しており、生体材料としても着目されている機能性セラミックスの一種である。このような TiO_2 膜の応用範囲を広げる有効な方法の一つに酸素欠陥の形成が挙げられる。酸素欠陥の形成はすなわち、価電子帯と伝導帯間へのドナー準位の形成である。バンドギャップ内にドナー準位が形成されれば、TiO_2 膜の電気伝導性の向上が期待される。また、可視光照射における光触媒機能付加や、光導電性付与なども期待される。さらに、酸素欠陥を材料の一部へ局所的に形成できれば、前述した機能を TiO_2 膜に対して局所的に付加した新機能材料の創製が期待される。

TiO_2 への酸素欠陥の形成方法は、E. Iguchi ら [1]、D.C. Clonemeyer[2]及び T. Sekiya ら [3] が単結晶 TiO_2 に、H. Liu ら [4]が TiO_2 粉末に対して、それぞれ真空または還元雰囲気における全体加熱を行うことで形成可能なことを明らかにしている。また、I. Nakamura らにより TiO_2 粉末に対してプラズマ処理を行う事で酸素欠陥が形成されることが知られている [5]。これらの結果は、TiO_2 に外部エネルギーを投入することで酸素欠陥が形成されることを示唆している。しかしながら、全体加熱やプラズマ処理では、材料の全体を処理するプロセスであるので局所的な酸素欠陥の形成は困難であると考えられる。

局所的な酸素欠陥形成の有効なツールの一つにフェムト秒レーザーが挙げられる。第 1 章で述べたように、フェムト秒レーザーは高電界強度を有しているため、多光子プロセスを引き起こすことができる可能性がある。これまでの筆者らの研究において、塚本らがエアロゾルビームによって形成した TiO_2 膜表面へフェムト秒レーザーを集光照射すると、TiO_2 膜表面のレーザー照射部が局所的に黒色化することを明らかにした [6,7]。TiO_2 が黒色化する現象は酸素欠陥に起因することが示唆されている [3,5,7]。すなわち、形成した黒色化領域では、ドナー準位が形成されている可能性がある。また、塚本らはフェムト秒レーザー照射による酸素欠陥が多光子プロセスにより引き起こされる可能性があることについても示唆している [4]。レーザー照射により形成した黒色化領域の電気抵抗値を二端子法で測定したところ、電気抵抗値が減少することが明らかとなった。しかしながら、レーザー照射部の電気抵抗値は約 1×10^5 Ω/mm 以下には低下せず、減少値には限界があった。これらの結果は、フェムト秒レーザーは非熱的プロセスであるため、

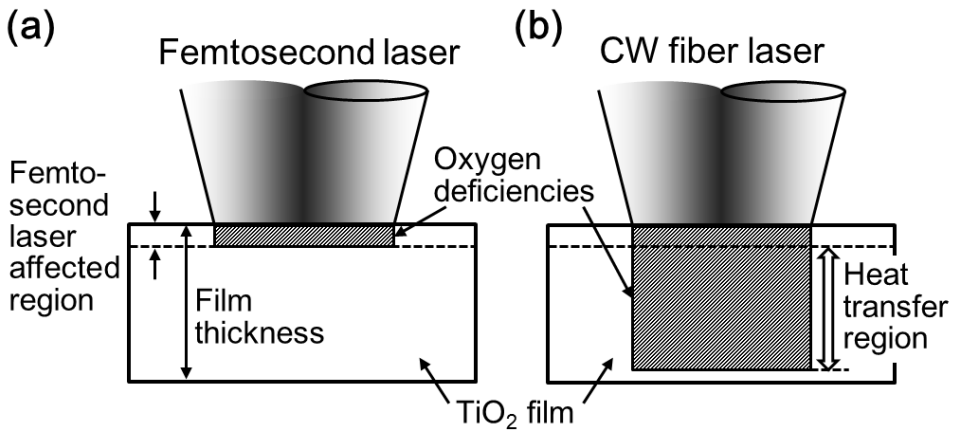

Fig. 2.1 Schematic diagram of cross section of TiO_2 film: (a) oxygen deficiencies formed by femtoseocond laser irradiation and (b) CW fiber laser irradiation.

Fig. 2.1 (a)に示すように膜の表面近傍のみに酸素欠陥が形成されたことを示唆している。前述したように、真空雰囲気における加熱プロセスも酸素欠陥の形成に有効な方法の一つである。連続波（CW）レーザーは材料への局所加熱に有効なプロセスの一種である。ゆえに、真空雰囲気での CW ファイバーレーザーの集光照射による局所加熱によっても、TiO_2 膜へ酸素欠陥が形成される可能性がある。CW ファイバーレーザーは、膜の深さ方向に対しても急激な温度上昇が可能である。ゆえに、CW ファイバーレーザーを用いると Fig, 2.1 (b)に示すように酸素欠陥は深さ方向へも形成されると考えられる。形成される酸素欠陥の密度が等しい場合、酸素欠陥の体積は CW ファイバーレーザー照射時の方が、フェムト秒レーザー照射時より多くなる。このことから、レーザー照射部の電気抵抗値は CW ファイバーレーザーを用いた方がさらに低下する可能性がある。前述したように、波長 775 nm のフェムト秒レーザーの場合、レーザー光のエネルギーは 1.6 eV であり、TiO_2 のバンドギャップ 3.2 eV よりも低い。しかしなら、フェムト秒レーザーは高電界強度のため、多光子プロセスによって吸収される可能性がある。波長 1074 nm の CW ファイバーレーザーもレーザー光のエネルギーは 1.15 eV であり、TiO_2 のバンドギャップより低い。CW ファイバーレーザーの場合はフェムト秒レーザーと比較して電界強度が低いため、多光子プロセスは生じないが、TiO_2 は半導体であるため、第 1 章の 1.5.1 項で示したように CW ファイバーレーザーのレーザー光が TiO_2 の原子と電子に相互作用して分極が生じる可能性がある。すなわち、CW ファイバーレーザー照射時においてもレーザー光のエネルギーが吸収される可能性がある。

本研究では、フェムト秒レーザーの多光子プロセスを利用した TiO_2 膜の酸素欠陥形

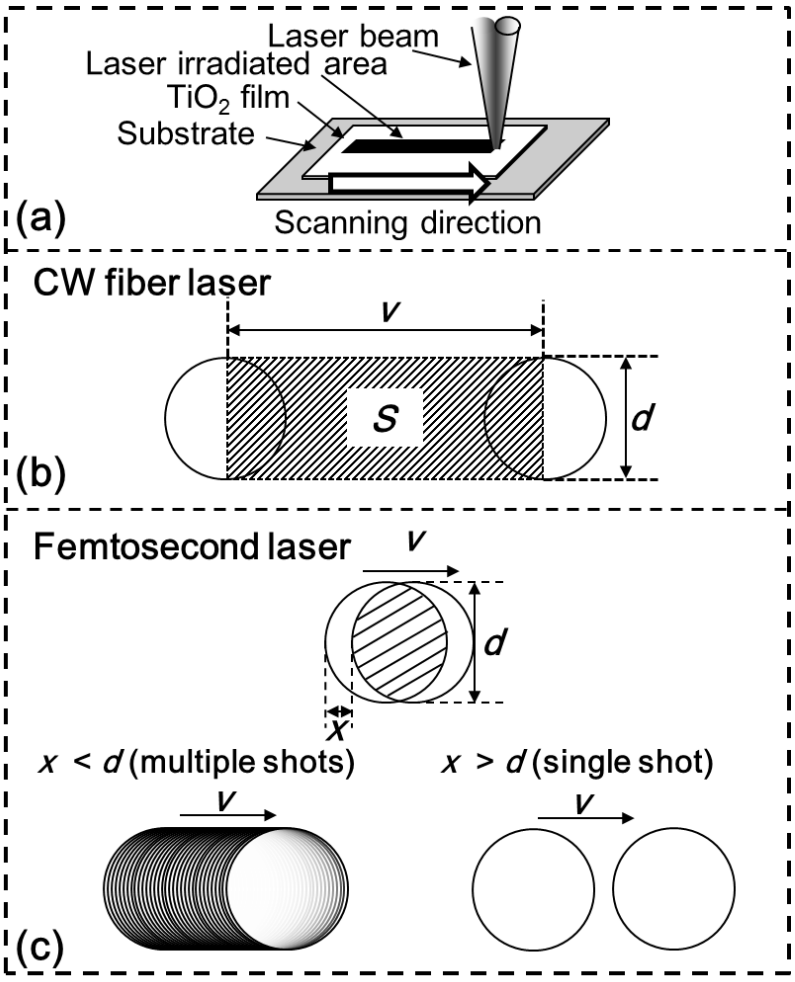

Fig. 2.2 (a) Scanning of the laser focusing spot. Schematic diagram of and laser irradiated area during (b) CW fiber and (c) femtosecond laser irradiation.

成と比較して、CW ファイバーレーザーを用いた局所加熱による熱的プロセスで酸素欠陥を形成し、TiO_2膜の電気抵抗値を減少させることを目的とした。TiO_2膜はエアロゾルビームによりステンレス基板上へ形成した。CW ファイバーレーザーは膜表面へ集光照射し、Fig. 2.2 (a)に示すように 1 回掃引させながら照射した。フェムト秒レーザーと CW ファイバーレーザーを比較するために、CW ファイバーレーザーのレーザーフルーエンス Lf (J/cm^2)を以下に示す式で求めた。

$$Lf = P / S \tag{2.1}$$

ここで、式(2.1)中のP (W)はレーザーの投入平均出力、S (cm^2)はFig.2.2 (c)に示すようにCWファイバーレーザー照射中の面積である。面積Sは掃引速度v_{CW} (cm/s)及びTiO_2膜上の集光スポット径dを用いて以下に示す式で求められる。

$$S = dv_{CW} \tag{2.2}$$

式(2.1)及び(2.2)から、掃引時のレーザーフルーエンスは以下に示す式で求められる。

$$Lf = P / dv_{CW} \tag{2.3}$$

本実験では、TiO_2膜の電気抵抗値減少の比較として、フェムト秒レーザーの掃引照射についても試みた。フェムト秒レーザーのレーザーフルーエンスを考えるにあたって、Fig. 2.2 (c)に示すように掃引照射時のパルスと次のパルスの間隔x (cm)を考える。パルスと次のパルスの間隔はフェムト秒レーザーの繰り返し周波数r_L (Hz)及び掃引速度v_F (mm/s)を用いて次式で表される。

$$x = v_F / r_L \tag{2.4}$$

ここで、パルスと次のパルスの間隔がレーザーの集光ビームスポット径より小さい場合、Fig. 2.2 (c)に示したように多数ショットが生じる。よって多数ショットが生じた場合は、CWファイバーレーザー照射時とレーザーフルーエンスは式(2.3)の掃引速度をフェムト秒レーザーの掃引速度で置き換えた次式で求めてもよいと考えられる。

$$Lf = P / dv_F \tag{2.5}$$

レーザー照射後の試料は光学写真で表面の黒色化の有無を、走査型電子顕微鏡(SEM)で表面状態を観察した。また、電気抵抗値は二端子法で測定を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 フェムト秒及び CW ファイバーレーザー照射による TiO_2 膜の電気抵抗制御

実験で使用した TiO_2 膜はステンレス基板（SUS-304）上へ形成したものである。ステンレス基板上に対して 10×10 mm^2 の面積に膜を形成し、その際の膜厚は約 5 μm とした。CW ファイバーレーザーとしてシングルモードの Yb ドープファイバーレーザーを使用した。波長、最大平均出力はそれぞれ 1076 nm 及び 100 W である。真空雰囲気下での CW ファイバーレーザー照射実験セットアップ概略図を Fig. 2.3 に示す。CW ファイバーレーザーは焦点距離 250 mm のレンズを用いて Fig. 2.3 に示したようにチャンバー内に設置した TiO_2 膜表面へ集光した。TiO_2 膜上の集光ビームスポット径は約 280 μm である。実験ではスクロールポンプ及びターボ分子ポンプによって真空雰囲気（2.1×10^{-2} Pa）にし、チャンバー内に設置した XY ステージを走査することで掃引照射した。掃引速度及び掃引距離はそれぞれ 1.0 mm/s 及び 1.5 mm とした。LD の電流値を変化することで 1.6 W から 8.1 W へと変化させた。この際、レーザーフルーエンスは式(2.3)より 5.8×10^2 から 2.9×10^3 J/cm^2 と計算された。比較として、フェムト秒レーザーを用いた TiO_2 膜上へ

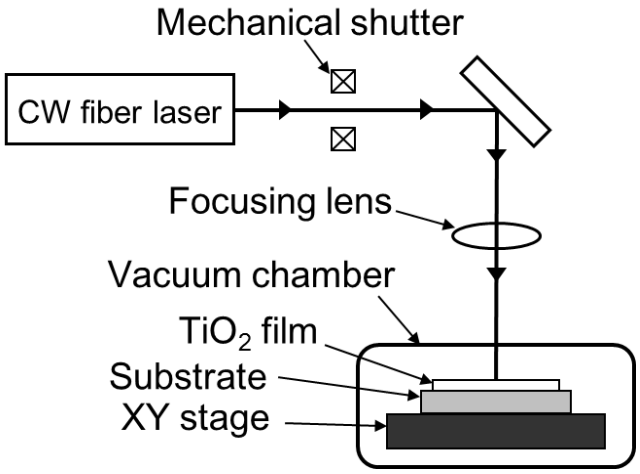

Fig. 2.3 Schematic diagram of experimental setup for CW fiber laser irradiation.

の掃引照射実験を行った。実験で用いたフェムト秒レーザーの波長、繰り返し周波数及びパルス幅はそれぞれ 775 nm、1 kHz 及び 150 fs である。TiO_2 膜上の集光ビームスポット径は約 250 μm である。掃引速度及び掃引距離は CW ファイバーレーザー照射時と同様にそれぞれ 1.0 mm/s 及び 1.5 mm とした。1 パルスあたりのレーザーフルーエンスはそれぞれ 6×10^{-2} から 1.6×10^{-1} J/cm^2 と変化させた。掃引照射時のパルスと次のパルスの間隔は式(2.4)を用いて 1 μm と計算できる。今、集光ビームスポット径は約 250 μm であるので、パルスと次のパルスの間隔はスポット径より小さい。よって、Fig.2.2 (c)に示すように多数ショットが生じるので、式(2.5)によりフェムト秒レーザー掃引時のレーザーフルーエンスは 1.3×10 から 3.5×10 J/cm^2 と計算された。

レーザー照射後の試料の表面状態を確かめるため、光学顕微鏡及び SEM を用いた表面観察を行った。Fig. 2.4 に示すようにレーザー照射部の電気抵抗は二本のプローブ、

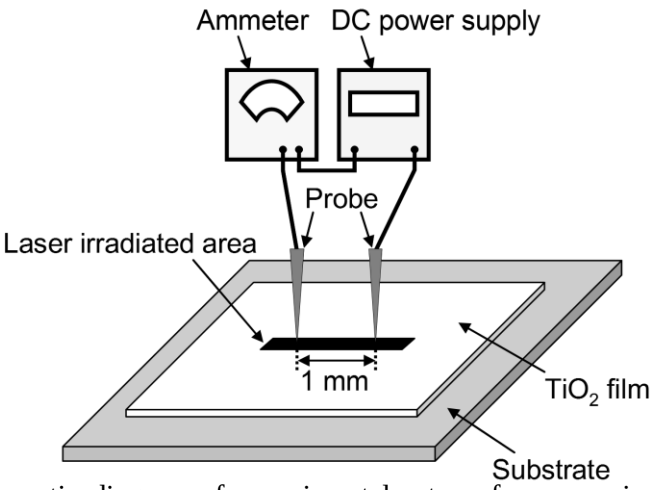

Fig. 2.4 Schematic diagram of experimental set up for measuring the electric resistance on the laser irradiation area.

電流計及び直流電源によって測定した。レーザー照射部に 1mm 間隔で先端が 30 μm である鋼製のプローブを接触させた。また、直流電源により電圧 10 V を印加させて、プローブ間に流れる電流値を電流計により測定することで長さ 1 mm 当たりの電気抵抗値を測定した。今回用いた筆者らの二端子法では、TiO_2 膜そのものの電気抵抗値は検出されなかった。エアロゾルビーム照射により形成した TiO_2 膜の電気抵抗値が高いためであると考えられる。

2.3 実験結果及び考察

2.3.1 フェムト秒及び CW ファイバーレーザー照射による TiO_2 膜の電気抵抗制御

真空雰囲気において CW ファイバーレーザーを掃引させながら照射した後の光学写真を Fig. 2.5 に示す。Fig. 2.5 中の(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)及び(i)はレーザーフルーエンスを 5.8×10^2、8.7×10^2、1.2×10^3、1.5×10^3、1.7×10^3、2.0×10^3、2.3×10^3、2.6×10^3 及び 2.9×10^3 J/cm^2 とそれぞれ変化させた時のレーザー照射部を示している。Fig. 2.5 から、レーザーフルーエンスが 1.2×10^3 J/cm^2 以上のときレーザー照射部の黒色化が観察された。レーザーを照射していない TiO_2 膜の表面 SEM 観察像を Fig. 2.6 (a)に

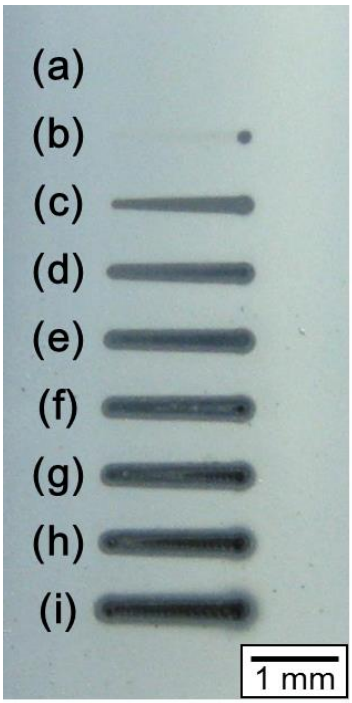

Fig. 2.5 Optical images of TiO_2 film after CW fiber laser irradiation in the vacuum: laser fluence was changed at (a) 5.8×10^2, (b) 8.7×10^2, (c) 1.2×10^3, (d) 1.5×10^3, (e) 1.7×10^3, (f) 2.0×10^3, (g) 2.3×10^3, (h) 2.6×10^3 and (i) 2.9×10^3 J/cm^2, respectively.

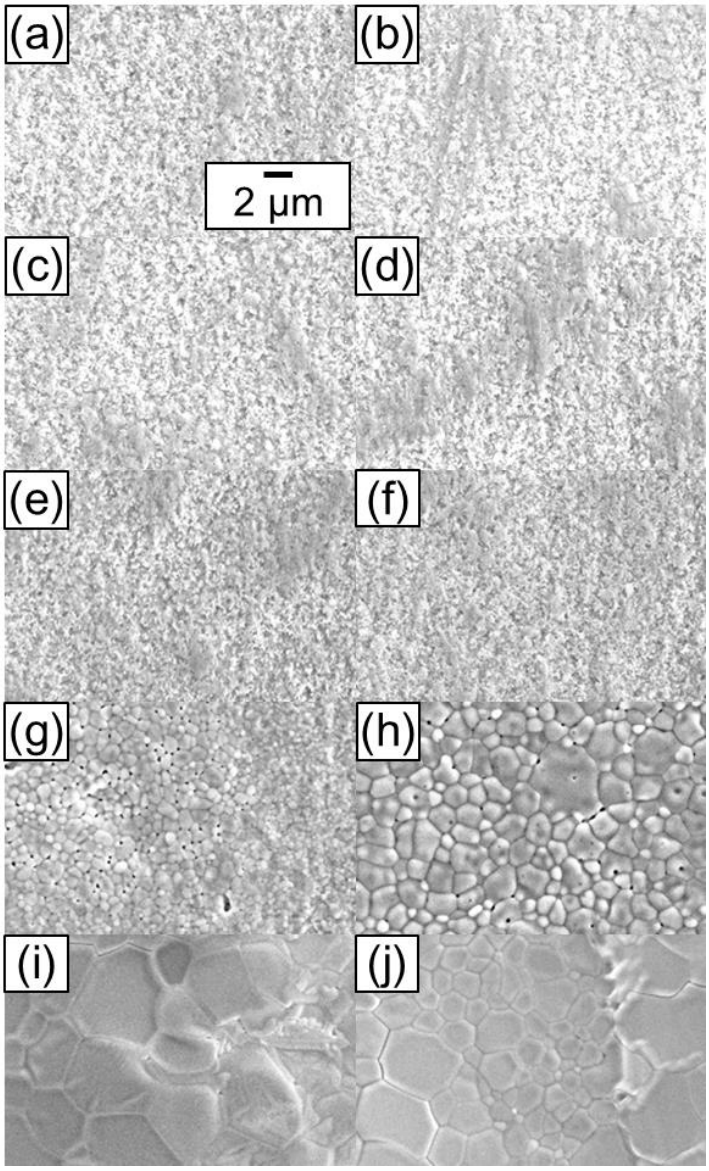

Fig. 2.6 SEM images of TiO_2 film surface: (a) bare TiO_2 (no laser irradiation), (b) CW fiber laser irradiation area in the vacuum at 5.8×10^2, (c) 8.7×10^2, (d) 1.2×10^3, (e) 1.5×10^3, (f) 1.7×10^3, (g) 2.0×10^3, (h) 2.3×10^3, (i) 2.6×10^3 and (j) 2.9×10^3 J/cm^2, respectively.

示す。また、Fig. 2.6 (b)から(j)に、Fig. 2.5 中に示したレーザーフルーエンスを 5.8×10^2 から 2.9×10^3 J/cm^2 へと変化させたときのレーザー照射部の SEM 観察像を示す。Fig. 2.5 (d)、(e)及び(f)から、レーザーフルーエンスが 2.0×10^3 J/cm^2 以下で黒色化が生じたレーザー照射部の表面形状は、レーザーを照射していない SEM 観察像と比較するとほとんど変化が生じていない。また、Fig. 2.6 (g)、(h)、(i)及び(j)に示すように、レーザーフルーエンスが 2.3×10^3 J/cm^2 以上のレーザー照射部においては表面形状が急激に変化した。

CW ファイバーレーザー及びフェムト秒レーザーを照射した後のレーザー照射部における、レーザーフルーエンスの変化に伴う電気抵抗値の変化のグラフを Fig. 2.7 のひし形及び丸印にそれぞれ示す。Fig. 2.7 の丸印に示すように、掃引照射時のレーザーフルーエンスを 1.3×10 J/cm^2 から 2.6×10 J/cm^2 へと変化させた時、フェムト秒レーザー照射後の電気抵抗値は 5.0×10^8 Ω/mm から 2.1×10^5 Ω/mm へと減少した。しかしながら、レーザーフルーエンスが 2.8×10 J/cm^2 を超えてもレーザー照射部の電気抵抗値は 2.1×10^5 Ω/mm 以下には減少しなかった。フェムト秒レーザー照射時の本結果は、これまでの塚本らの実験結果と同様な傾向となった [4]。フェムト秒レーザー照射時においては、Fig. 2.1 (a)に示したように膜の表面近傍のみに酸素欠陥が形成されたことが示唆された。Fig. 2.7 のひし形印に示すように、CW ファイバーレーザー照射後の電気抵抗値は、レーザーフルーエンスを 1.2×10^3 J/cm^2 から 2.0×10^3 J/cm^2 へと変化させた時、2.5×10^3 Ω/mm から 5.0×10^2 Ω/mm へと減少した。これらの結果から、CW ファイバーレーザー照射後のレーザー照射部の電気抵抗値がフェムト秒レーザー照射後の電気抵抗値と比較して非常に低くなることが示された。CW ファイバーレーザー照射による局所加熱の熱伝導が生じることで、Fig. 2.1 (b)に示したように TiO_2 膜の深さ方向にも酸素欠陥が形

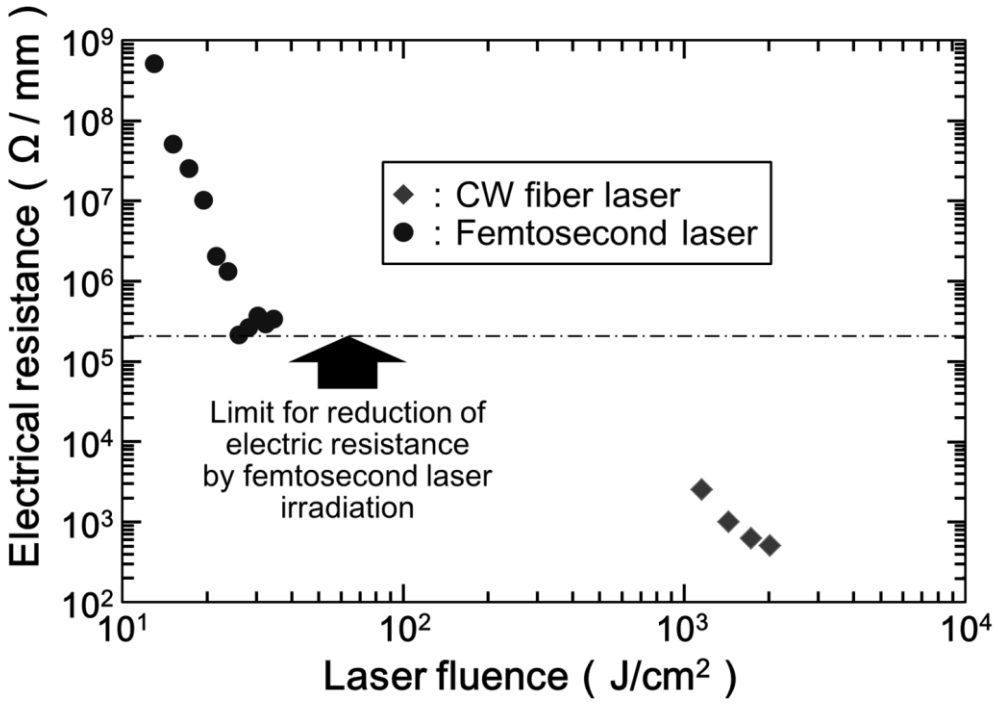

Fig. 2.7 Electrical resistances of the TiO_2 film after femtosecond laser irradiation in the air and CW fiber laser irradiation in the vacuum as a function of laser fluence.

成されたことが示唆された。CW ファイバーレーザー照射時においてレーザーフルーエンスが 8.7×10^{2} J/cm^{2} 以下のとき、筆者らの二端子法では電気抵抗値が計測されなかった。この結果は、レーザー照射部の電気抵抗値が高いためであると考えられる。CW ファイバーレーザー照射時の電気抵抗値の変化は、8.7×10^{2} J/cm^{2} から 1.2×10^{3} J/cm^{2} の間で劇的に変化した。これらの結果は、レーザーフルーエンスが 8.7×10^{2} J/cm^{2} 以下のときにおいては酸素欠陥が形成される温度に達していないことを示唆している。また、レーザーフルーエンスが 2.3×10^{3} J/cm^{2} 以上の形状変化が生じているときにおいては二本のプローブ間でショートが生じたため電気抵抗値は計測されなかった。これらの結果は、形状変化が生じた CW ファイバーレーザー照射部の電気抵抗値は、5.0×10^{2} Ω/mm よりさらに低下している可能性があることを示唆している。

2.4 まとめ

本研究では、フェムト秒レーザーの多光子プロセスを利用した TiO_2 膜の酸素欠陥形成と比較して、CW ファイバーレーザーを用いた局所加熱による熱的プロセスで酸素欠陥を形成し、TiO_2 膜の局所的な電気抵抗値減少を試みた。真空雰囲気下における CW ファイバーレーザー照射により、フェムト秒レーザー照射時と同様にレーザー照射部が局所的に黒色化した。CW ファイバーレーザー照射時のレーザーフルーエンスを増加するに従い、黒色化領域の電気抵抗値は減少した。黒色化領域の電気抵抗値は、フェムト秒レーザー照射時と比較して CW ファイバーレーザーの方がより低い電気抵抗値を示した。CW ファイバーレーザー照射時では熱的影響によって酸素欠陥形成領域が膜の深さ方向まで形成された可能性が示唆された。

参考文献 （第 2 章）

1) E. Iguchi and K. Yajima: Diffusion of Oxygen Vacancies in Reduced Rutile (TiO_2), Journal of the Physical Society of Japan, 32, 5, (1972), 1415-1421.
2) D.C. Clonemeyer: Infrared Absorption of Reduced Rutile TiO_2 Single Crystals, Physical Review, 113, 5, (1959), 1222-1226.
3) T. Sekiya, T. Yagisawa, N. Kamiya, D.D. Mulmi, S. Kurita, Y. Murakami and T. Kodaira: Defects in Anatase TiO_2 Singl Crystal Controlled by Heat Treatments, Journal of the Physical Society of Japan, 73, 3, 703 (2004), 703-710.
4) H. Liu, H.T. Ma, X.Z. Li, W.Z. Li, M. Wu, X.H. Bao: The enhancement of TiO_2 photocatalytic activity by hydrogen thermal treatment, Chemosphere, 50 (2003), 39-46.
5) I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi: Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO_2 photocatalyst with visible light activity for NO removal, Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 161 (2000), 205–212.
6) M. Tsukamoto, N. Abe, Y. Soga, M. Yoshida, H. Nakano, M. Fujita and J. Akedo: Control of electrical resistance of TiO_2 films by short-pulse laser irradiation, Applied Physics A Materials Science & Processing, 93 (2008), 193-196.
7) M. Tsukamoto, T. Shinonaga, N. Abe, M. Takahashi, M. Yoshida, H. Nakano and M. Fujita: Rewriting Process of Lower Electrical Resistance Lines on TiO_2 Film using Methods of Whitening with Electric Furnace and Darkening with Femtosecond Laser, Journal of Laser Micro / Nanoengineering, 6, 2 (2011), 164-167.

第 3 章　短パルスレーザーを用いたチタン材料への周期的微細構造形成

3.1　はじめに

フェムト秒レーザーは金属や半導体表面へ周期的微細構造を形成する有効なツールの一つである[1-11]。しかしながら、第 1 章に示したエアロゾルビーム照射によって形成した酸化チタン（TiO_2）膜上へのフェムト秒レーザー照射による周期的微細構造形成については明らかにされていない。また、TiO_2 膜上へのフェムト秒レーザーを用いた周期的微細構造形成のメカニズムについても未解明である。本章では、フェムト秒レーザー照射により TiO_2 膜表面へ周期的微細構造が形成される条件をレーザーフルーエンス及び掃引速度を変化させることで実験的に明らかにすることを目的とした。また、周期的微細構造の周期はレーザーの波長に依存することが知られている[8,9]。このことから、レーザーの波長を変化させて形成される周期の変化を試みた。さらに、TiO_2 膜上への周期的微細構造形成メカニズムについて第一章で示した表面プラズモン・ポラリトン（SPP）により形成される可能性について検討した。実験では、TiO_2 膜上への周期的微細構造形成の比較として、純チタン（Ti）基板への周期的微細構造形成についても試みた。この際、周期的微細構造が形成されるレーザーフルーエンスの閾値を TiO_2 膜と Ti 基板と比較した。TiO_2 膜は半導体であるためレーザー光のエネルギーが照射される際には第 2 章で述べた価電子帯から伝導帯への電子励起が必要であると考えられる。元々自由電子を有している金属である Ti 基板と比較すると、周期的微細構造が形成されるレーザーフルーエンスの閾値は TiO_2 膜の方が高くなると予測される。また、近年新しい生体材料として着目されている Ti 基金属ガラス上への周期的微細構造及び微細構造形成についても試みた。Ti 基金属ガラスの特性については、第 4 章で詳しく述べる。レーザーの特徴として、材料の任意の場所へ局所的に照射が可能な点が挙げられる。そこで、本章では、レーザー集光スポットを材料の表面上で 1 回掃引させて周期的微細構造形成の基礎実験を行う。この際、形成した周期的微細構造の形状及び周期は走査型電子顕微鏡（SEM）によって観測した。本章で得られた基礎実験から、第 4 章に示す Ti 基金属ガラスや第 5 章に示す TiO_2 膜上への面積に対して周期的微細構造を形成するための知見を得ることができると考えられる。

3.2　実験方法

3.2.1　酸化チタン膜及びチタン基板への周期的微細構造形成

実験で用いた TiO_2 膜はエアロゾルビーム照射により Ti 基板上へ形成したものである。第 1 章に示したように結晶構造はアナターゼ型を有しており、TiO_2 膜は表面形状を一定とするため 1 μm のダイヤモンドペーストにより研磨した。TiO_2 膜の Ra は約 3 nm である。TiO_2 膜及び Ti 基板上への周期的微細構造形成のためのフェムト秒レーザー照射セットアップ概略図を Fig. 3.1 (a)に示す。本実験で用いたフェムト秒レーザーは固体レーザーの Ti: Sapphire レーザーである。基本波の波長、繰り返し周波数及びパルス幅はそれぞれ、775 nm、1 kHz 及び 150 fs である。周期的微細構造の周期を変化させるため、波長変換器を用いてレーザー波長を基本波の 775 nm から第二高調波の 388 nm 及び第三

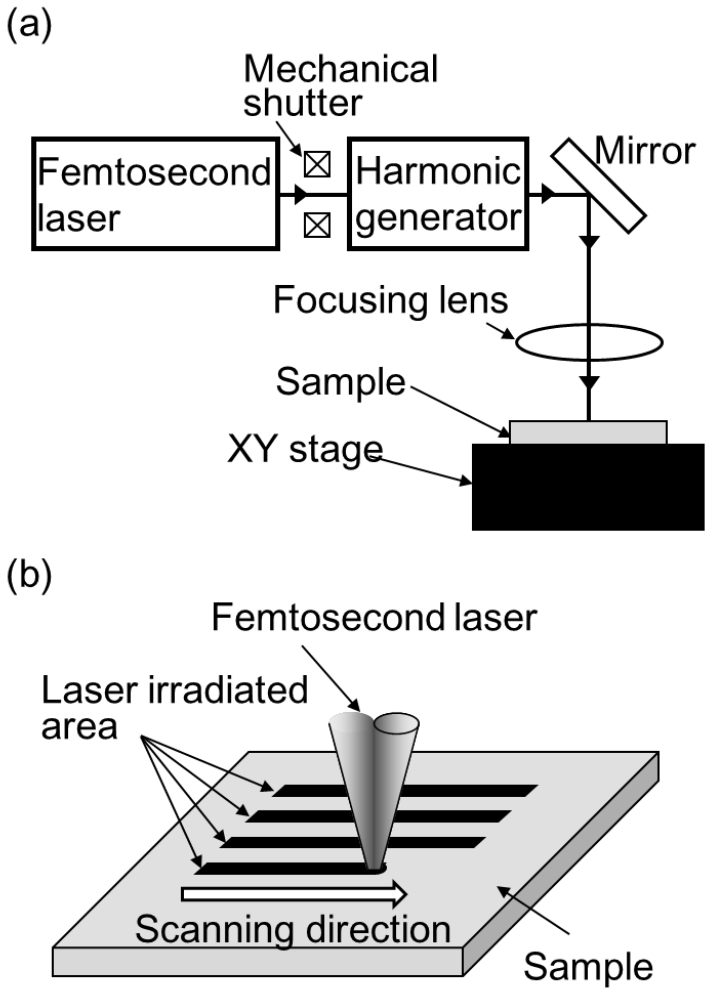

Fig. 3.1 (a) Schematic diagrams of experimental setup for femtosecond laser irradiation and (b) scanning direction of femtosecond laser focusing spot.

高調波の 258 nm へと変化させた。レーザー光をミラーで導き、焦点距離 100 mm の合成石英単レンズを用いることで TiO_2 膜及び Ti 基板表面へ集光照射した。材料表面上でのレーザー光のスポット径は約 60 μm（レーザーピーク強度の $1/e^2$）で一定とした。実験では、Fig. 3.1 (b)に示すように XY ステージを操作することで集光スポットを TiO_2 膜表面上へ 1 回ずつ掃引しながら照射した。ここで、フェムト秒レーザーはパルスレーザーなので掃引速度を変化させることは、集光スポットあたりに重なるパルス数（オーバーラップ数）が変化させることと等しい。オーバーラップ数を $N_{overlap}$ (shot)とすると、周波数 rz (Hz)、掃引速度 v_F (m/sec)及び集光ビームスポットの直径 d (m)を用いてオーバーラップ数は次式で表される。

$$N_{overlap} = dr_L / v_F \tag{2.1}$$

ステージの掃引速度は基本波、第二高調波及び第三高調波の場合でそれぞれ、0.1 から 2.0 mm/s へと変化させた。この時、式(2.1)からオーバーラップ数はそれぞれ 30 から 600 shots へと変化させたことになる。また、レーザーフルーエンス（レーザー強度）は 1/2 波長板及びに偏光子により構成されているエネルギー減衰器を用いて変化させた。基本波及び第二高調波の場合のレンズ透過後のレーザーフルーエンス（レーザー強度）はそれぞれ、0.15 から 0.85 J/cm^2（1.0×10^{12} から 5.7×10^{12} W/cm^2）とした。また、第三高調波の場合のレンズ透過後のレーザーフルーエンス（レーザー強度）は 0.03 から 0.10 J/cm^2（2.0×10^{11} から 6.7×10^{11} W/cm^2）である。第三高調波の場合におけるレーザーフルーエンスは変換効率の関係上、0.10 J/cm^2 が最大のレーザーフルーエンスである。レーザー照射後の材料は、試料表面に堆積すると考えられるデブリ等を除去するためエタノールを用いた超音波洗浄を約 5 分間行った。レーザー照射後の試料は SEM による表面観察を行い、周期的微細構造の形状及び周期を測定した。

3.2.2 Ti 基金属ガラス上への微細構造形成

Ti 基金属ガラス上への微細構造形成のために使用したフェムト秒レーザー照射セットアップ概略図は Fig. 3.1 (a)と同様である。用いたフェムト秒レーザーは固体レーザーの Ti: Sapphire レーザーであり、波長、繰り返し周波数及びパルス幅はそれぞれ、775 nm（基本波）、1 kHz 及び 150 fs である。レーザー光をミラーで導き、焦点距離 100 mm の単レンズを用いることで Ti 基金属ガラス表面へ集光照射した。材料表面上でのレーザー光のスポット径は約 60 μm（レーザーピーク強度の $1/e^2$）で一定とした。実験では、Fig.

3.1 (b)に示すようにXYステージを操作することで集光スポットを表面上へ1回ずつ掃引しながら照射した。また、レーザー強度は1/2波長板及びに偏光子により構成されているエネルギー減衰器を用いて変化させた。レーザーフルーエンスは、0.15 から 1.0 J/cm^{2}へと変化した。掃引速度は0.3 mm/sと一定とし、式(2.1)からオーバーラップ数は180 shotsと得られる。レーザー照射後の材料は、試料表面に堆積すると考えられるデブリ等を除去するためエタノールを用いた超音波洗浄を5分間行った。レーザー照射後の試料はSEMによる表面観察を行い、周期的微細構造の形状及び周期を測定した。

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 酸化チタン膜及びチタン基板への周期的微細構造形成

TiO_2膜へフェムト秒レーザーの基本波（775 nm）を用いて、掃引速度0.1 mm/sec（オーバーラップ数600 shots）として、レーザーフルーエンスを0.15、0.25、0.35、0.45及び0.55 J/cm^{2}へ変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後のTiO_2膜表面SEM観察像をFig. 3.2 (b)、(c)、(d)、(e)及び(f)にそれぞれ示す。また、レーザーを照射していないTiO_2膜の表面SEM観察像をFig. 3.2 (a)に示す。Fig. 3.2中の***E***及び矢印の方向はレーザーの偏光を示している。Fig. 3.2 (a)に示すように、レーザーを照射していないTiO_2膜表面には周期的微細構造のような形状は観察されなかった。レーザーフルーエンスが0.15 J/cm^{2}のとき、Fig. 3.2 (b)に示すようにTiO_2膜の表面形状がわずかに変化した。レーザーフルーエンスを0.25 J/cm^{2}へと増加すると、Fig. 3.2 (c)に示すようにレーザーの偏光*E*に対して垂直な方向に亀裂が生じた。レーザーフルーエンスを増加し0.35 J/cm^{2}へと変化させたとき、Fig. 3.2 (d)に示すようにレーザーの偏光*E*に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際の周期はレーザーフルーエンスの変化に関わらず約230 nmであった。レーザーフルーエンスを0.45 J/cm^{2}以上へと増加させると、Fig. 3.2 (e)及び(f)に示すようにレーザー照射部のTiO_2膜が除去され、周期的微細構造が形成された。この際の周期はフェムト秒レーザーを用いてTi基板表面へ照射した際に形成した周期と等しい約600 nm程度であった[3,4]。TiO_2膜が除去されたため、Ti基板上へ周期的微細構造が形成されたことが示唆された。同様に基本波（775 nm）を用いて、掃引速度0.5 mm/sec（オーバーラップ数120 shots）として、レーザーフルーエンスを0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75及び0.85 J/cm^{2}へ変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後のTiO_2膜表面SEM観察像をFig. 3.3 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、

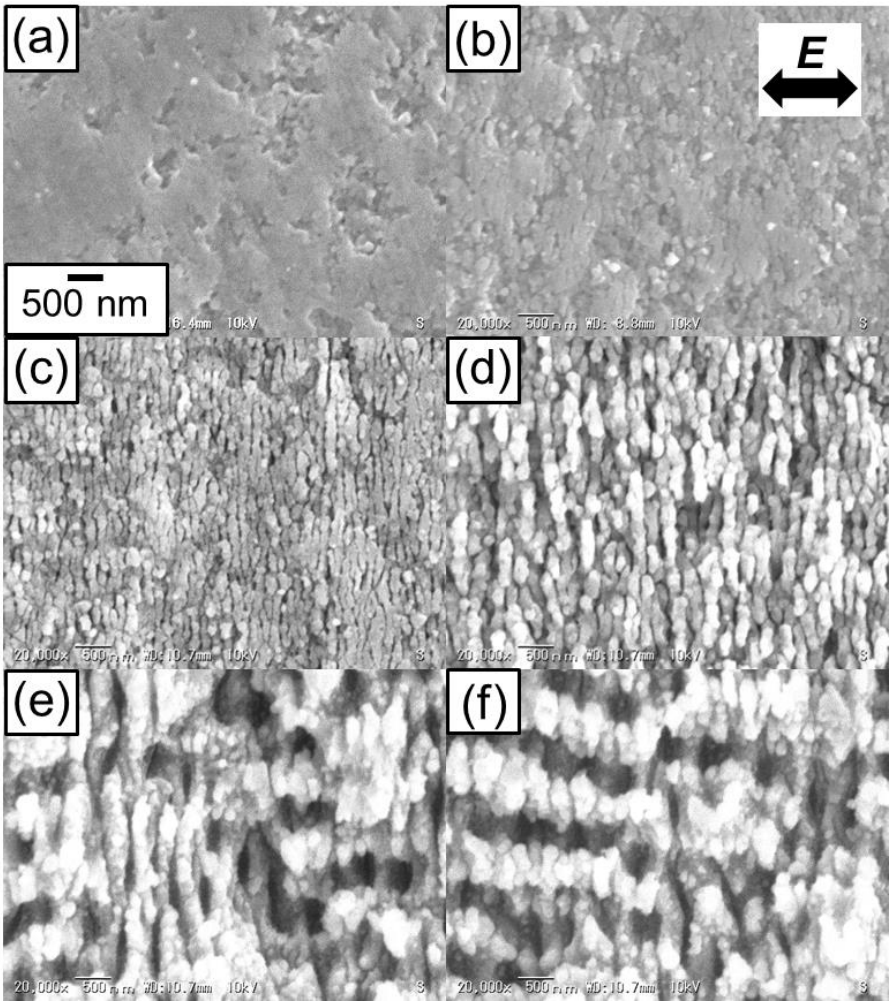

Fig. 3.2 (a) SEM images of bare TiO_2 film surface and the TiO_2 film surface irradiated at a laser fluence of (b) 0.15, (c) 0.25, (d) 0.35, (e) 0.45, (f) 0.55 J/cm^2 for scanning speed of 0.1 mm/s at fundamental wave of 775 nm.

(g)及び(h)にそれぞれ示す。Fig. 3.3 中の ***E*** 及び矢印の方向はレーザーの偏光を示している。レーザーフルーエンスが 0.15 J/cm^2 のとき、Fig. 3.3 (a)に示すように TiO_2 膜の表面形状がわずかに変化した。レーザーフルーエンスを 0.25 J/cm^2 へと増加すると、Fig. 3.3 (b)に示すようにレーザーの偏光 ***E*** に対して垂直な方向に亀裂が生じた。さらにレーザーフルーエンスを増加し 0.35 から 0.55 J/cm^2 へと変化させたとき、Fig. 3.3 (c)、(d)及び(e)に示すようにレーザーの偏光 ***E*** に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際の周期はレーザーフルーエンスの変化に関わらず約 230 nm であった。レーザーフルーエンスを 0.65 J/cm^2 以上へと増加させると、Fig. 3.3 (f)、(g)及び(h)に示すようにレーザー照射部の TiO_2 膜が除去され、周期的微細構造が形成された。この際の周期は約 600 nm 程度であった。同様に基本波（775 nm）を用いて、掃引速度 1.0 mm/sec

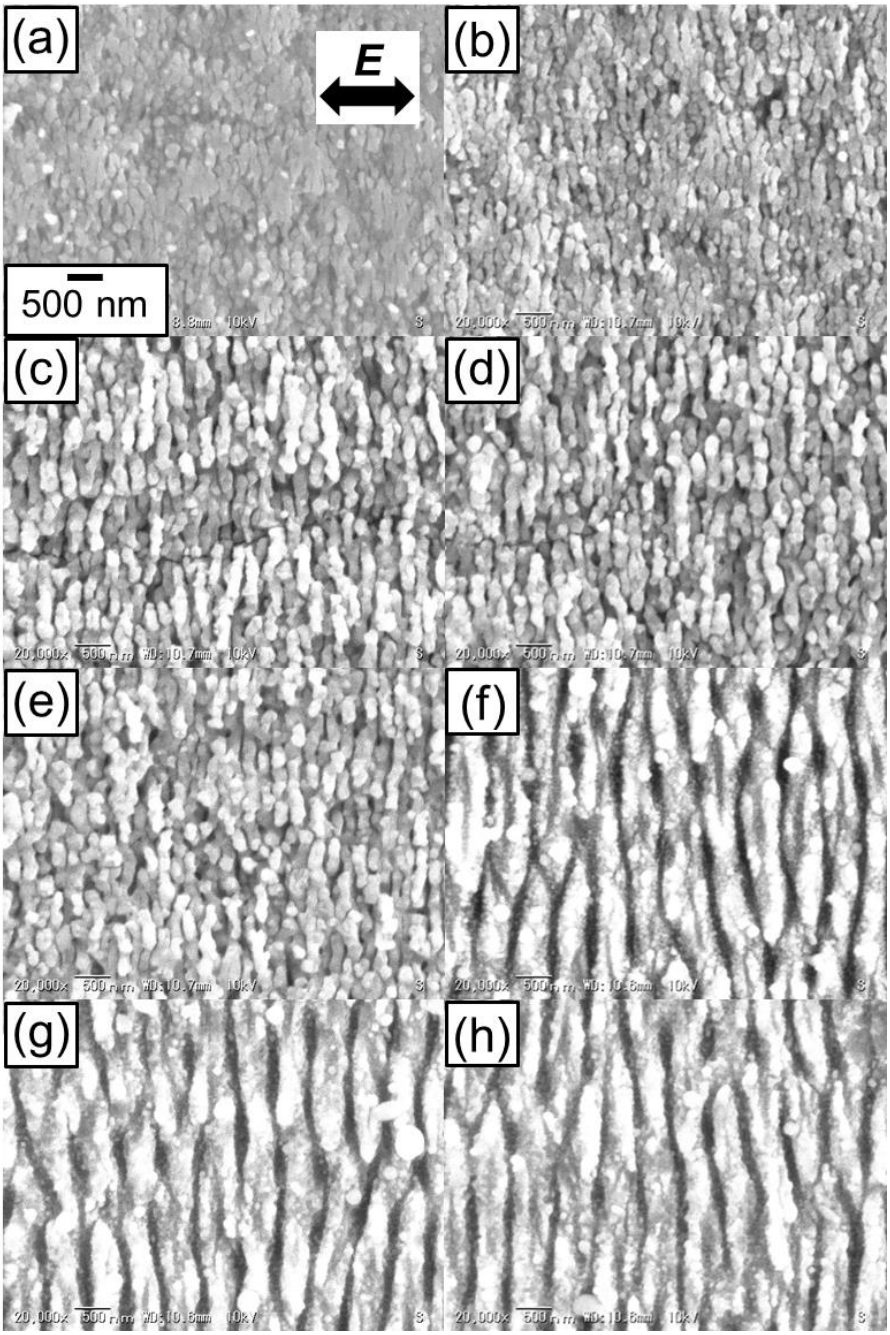

Fig. 3.3 SEM images of the TiO_2 film surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.15, (b) 0.25, (c) 0.35, (d) 0.45, (e) 0.55, (f) 0.65, (g) 0.75 and (h) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 0.5 mm/s at fundamental wave of 775 nm.

（オーバーラップ数 60 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75 及び 0.85 J/cm^2 へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の TiO_2 膜表面 SEM 観察像を Fig. 3.4 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示す。レーザーフルーエンスが 0.15 J/cm^2 のとき、Fig. 3.4 (a)に示すように TiO_2 膜の表

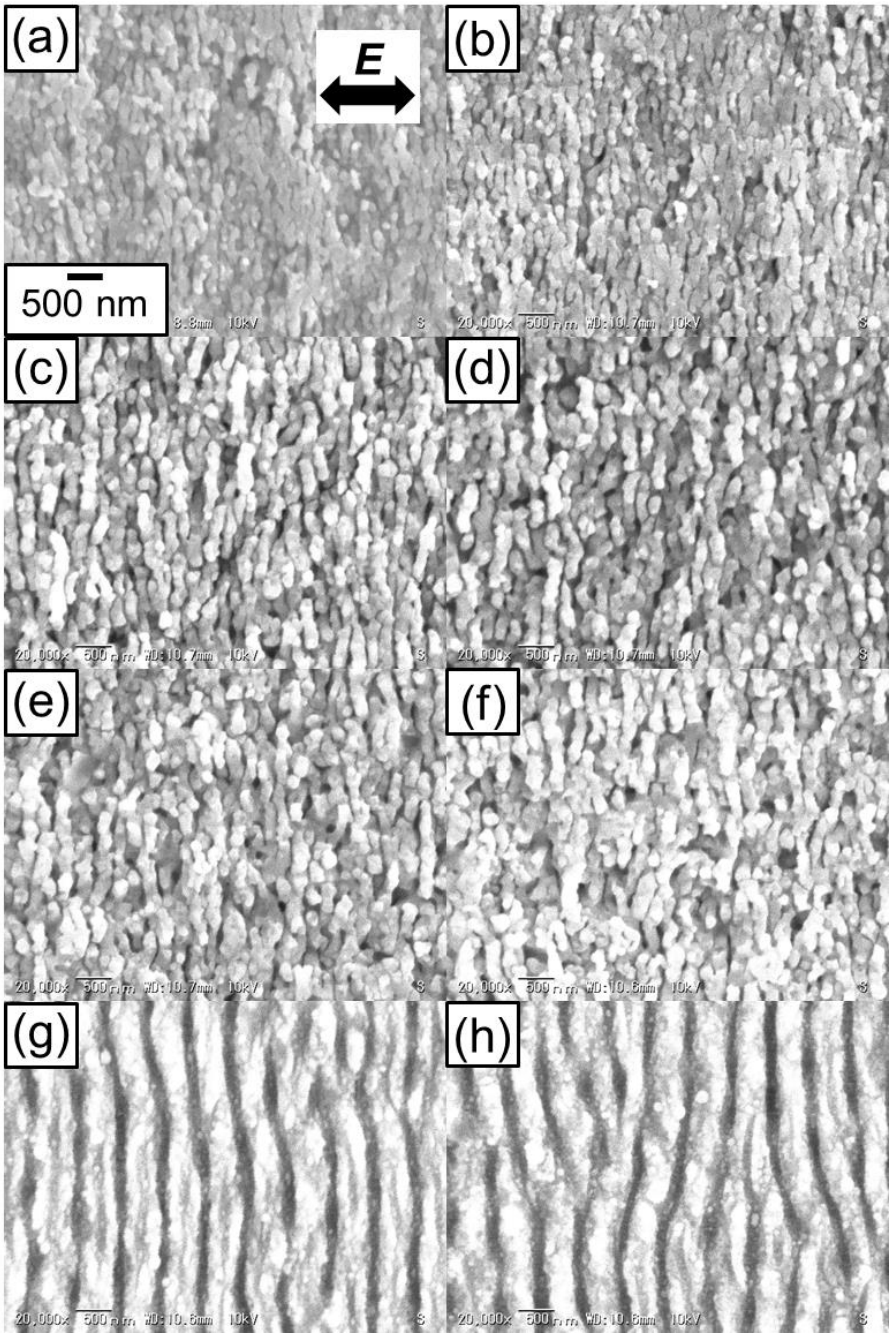

Fig. 3.4 SEM images of the TiO_2 film surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.15, (b) 0.25, (c) 0.35, (d) 0.45, (e) 0.55, (f) 0.65, (g) 0.75 and (h) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 1.0 mm/s at fundamental wave of 775 nm.

面形状がわずかに変化した。レーザーフルーエンスを 0.25 J/cm^2 へと増加すると、Fig. 3.4 (b)に示すようにレーザーの偏光 E に対して垂直な方向に亀裂が生じた。レーザーフルーエンスを増加し 0.35 から 0.65 J/cm^2 へと変化させたとき、Fig. 3.4 (c)、(d)、(e)及び(f)に示すようにレーザーの偏光 E に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成

された。この際の周期はレーザーフルーエンスの変化に関わらず約 230 nm であった。レーザーフルーエンスを 0.75 J/cm^2 以上へと増加させると、Fig. 3.4 (g)及び(h)に示すようにレーザー照射部の TiO_2 膜が除去され、周期的微細構造が形成された。この際の周期は約 600 nm 程度であった。同様に基本波（775 nm）を用いて、掃引速度 2.0 mm/sec（オーバーラップ数 30 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75 及び 0.85 J/cm^2 へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の TiO_2 膜表面 SEM 観察像を Fig. 3.5 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示す。レーザーフルーエンスが 0.15 から 0.25 J/cm^2 のとき、Fig. 3.5 (a)及び(b)にそれぞれ示すように TiO_2 膜の表面形状がわずかに変化した。レーザーフルーエンスを 0.35 から 0.85 J/cm^2 へと変化すると、Fig. 3.5(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)に示すようにレーザーの偏光 ***E*** に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際の周期はレーザーフルーエンスの変化に関わらず約 230 nm であった。

TiO_2 膜へフェムト秒レーザーの第二高調波（388 nm）を用いて、掃引速度 0.1 mm/sec（オーバーラップ数 600 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35 及び 0.45 J/cm^2 へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の TiO_2 膜表面 SEM 観察像を Fig. 3.6 (b)、(c)、(d)及び(e)にそれぞれ示す。また、レーザーを照射していない TiO_2 膜の表面 SEM 観察像を Fig. 3.6 (a)に示す。Fig. 3.6 中の ***E*** 及び矢印の方向はレーザーの偏光を示している。レーザーフルーエンスが 0.15 及び 0.25 J/cm^2 のとき、Fig. 3.6 (b)及び(c)に示すように TiO_2 膜表面に格子状の構造が形成された。格子状構造の中において、レーザーの偏光 ***E*** に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際の周期はレーザーフルーエンスの変化に関わらず約 130 nm であった。レーザーフルーエンスを 0.35 J/cm^2 以上へと増加させると、Fig. 3.6 (d)及び(e)に示すようにレーザー照射部の TiO_2 膜が除去され、微細構造が形成された。この際、周期的微細構造は形成されなかった。同様に第二高調波（388 nm）を用いて、掃引速度 0.5 mm/sec（オーバーラップ数 120 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75 及び 0.85 J/cm^2 へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の TiO_2 膜表面 SEM 観察像を Fig. 3.7 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示す。Fig. 3.7 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)に示すように、本条件においては格子状構造のみが形成され周期的微細構造は形成されなかった。同様に第二高調波（388 nm）を用いて、掃引速度 1.0 mm/sec（オーバーラップ数 60 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.15、

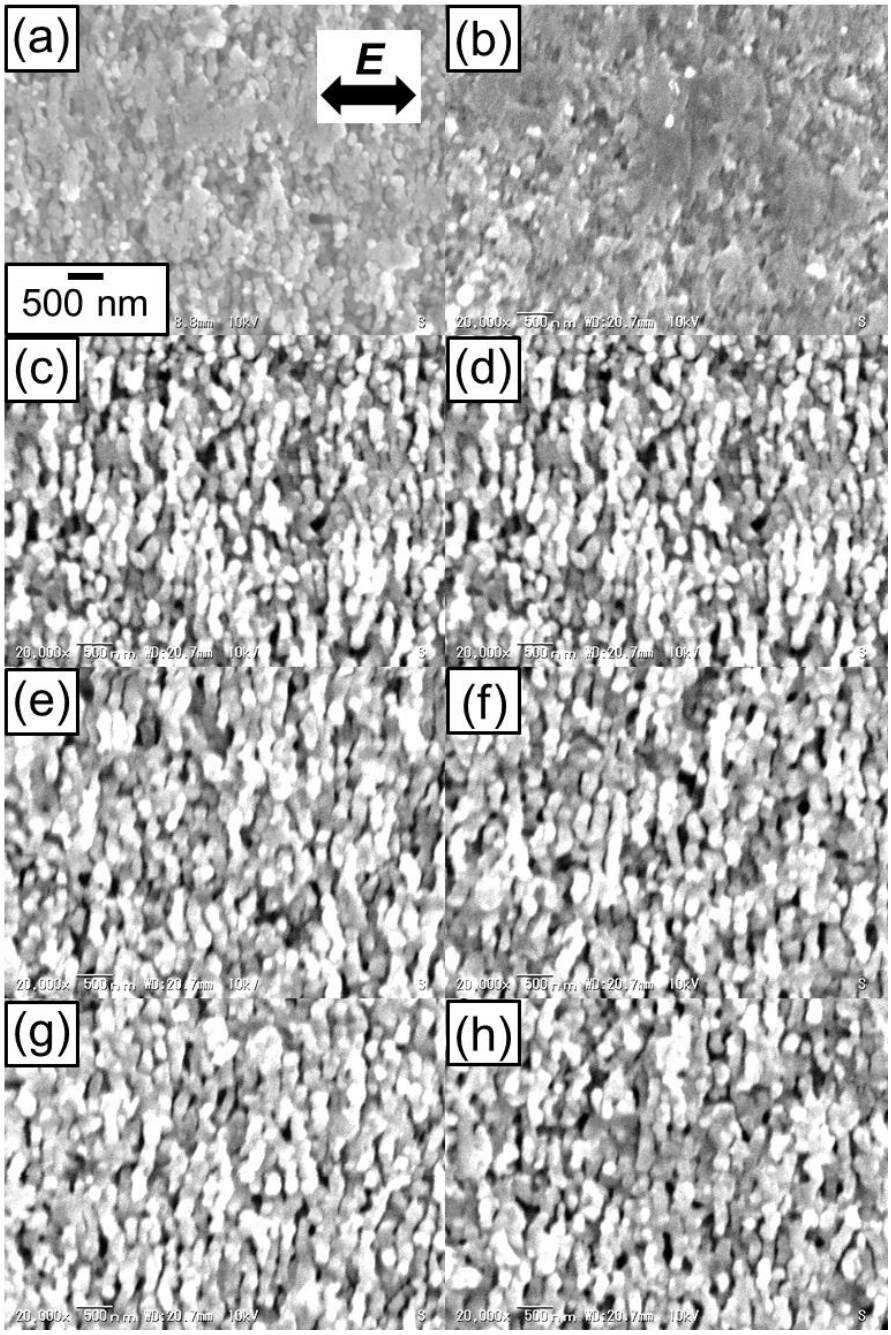

Fig. 3.5 SEM images of the TiO_2 film surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.15, (b) 0.25, (c) 0.35, (d) 0.45, (e) 0.55, (f) 0.65, (g) 0.75 and (h) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 2.0 mm/s at fundamental wave of 775 nm.

0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75 及び 0.85 J/cm^2 へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の TiO_2 膜表面 SEM 観察像を Fig. 3.8 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示す。Fig. 3.8 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)に示すように、本条件においては格子状構造みが形成され周期的微細構造は形成されなかった。同様に

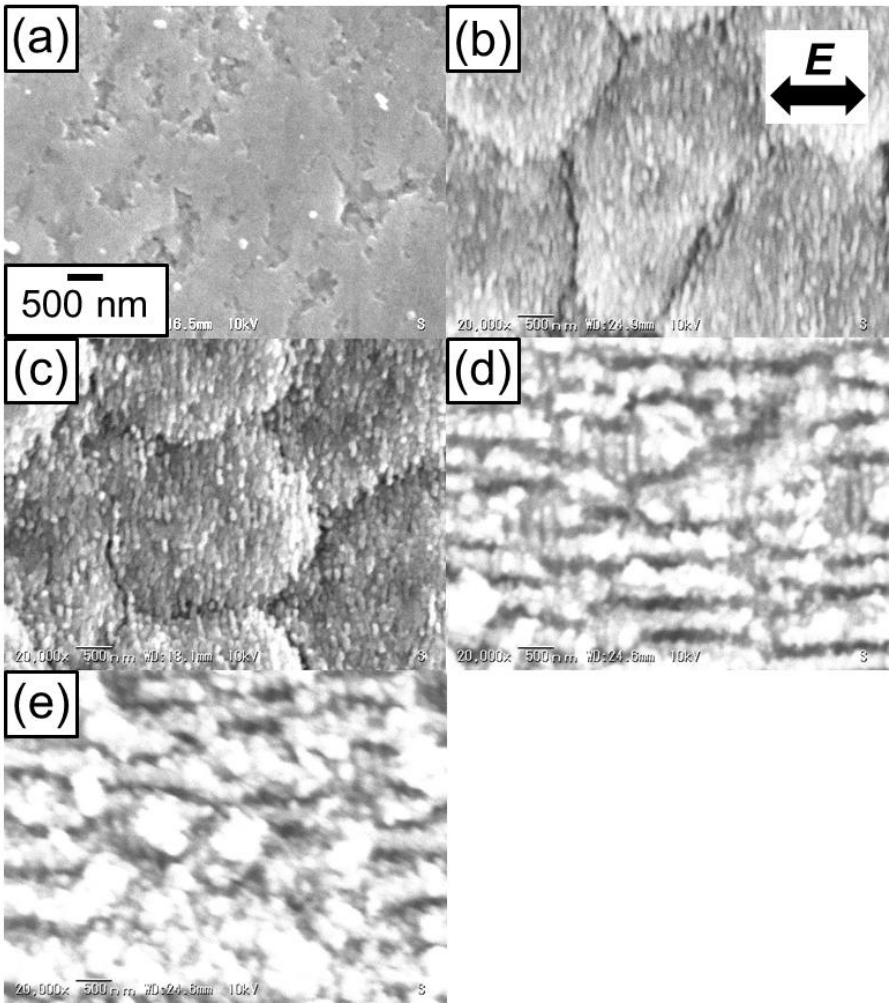

Fig. 3.6 (a) SEM images of bare TiO_2 film surface and the TiO_2 film surface irradiated at a laser fluence of (b) 0.15, (c) 0.25, (d) 0.35 and (e) 0.45 J/cm^2 for scanning speed of 0.1 mm/s at second harmonic wave of 388 nm.

第二高調波（388 nm）を用いて、掃引速度 2.0 mm/sec（オーバーラップ数 30 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75 及び 0.85 J/cm^2 へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の TiO_2 膜表面 SEM 観察像を Fig. 3.9 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示す。Fig. 3.9 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)に示すように、本条件においては格子状構造みが形成され周期的微細構造は形成されなかった

TiO_2 膜へフェムト秒レーザーの第三高調波（258 nm）を用いて、掃引速度 0.1 mm/sec（オーバーラップ数 600 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.05、0.06、0.08 及び 0.10 J/cm^2 へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の TiO_2 膜表面 SEM 観察像を Fig. 3.10 (b)、(c)、(d)及び(e)にそれぞれ示す。また、レーザーを照射していない TiO_2

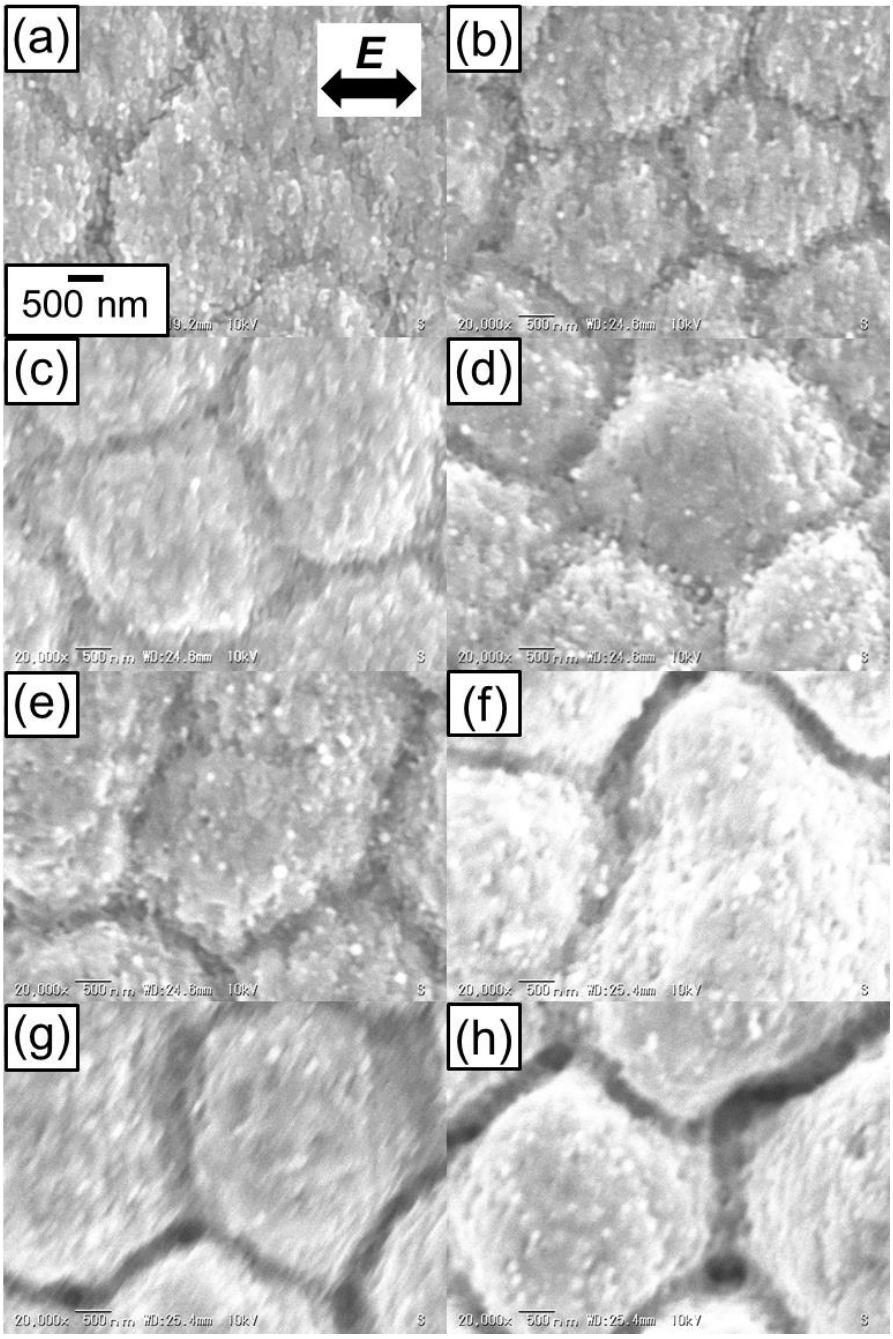

Fig. 3.7 SEM images of the TiO_2 film surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.15, (b) 0.25, (c) 0.35, (d) 0.45, (e) 0.55, (f) 0.65, (g) 0.75 and (h) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 0.5 mm/s at second harmonic wave of 388 nm.

膜の表面 SEM 観察像を Fig. 3. 10 (a)に示す。Fig. 3.10 (b)、(c)、(d)及び(e)に示すように、本条件では TiO_2 膜表面に微細構造が形成されたが、基本波及び第二高調波で形成されたような周期的微細構造は形成されなかった。同様に第三高調波（258 nm）を用いて、掃引速度 0.5 mm/sec（オーバーラップ数 120 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.05、

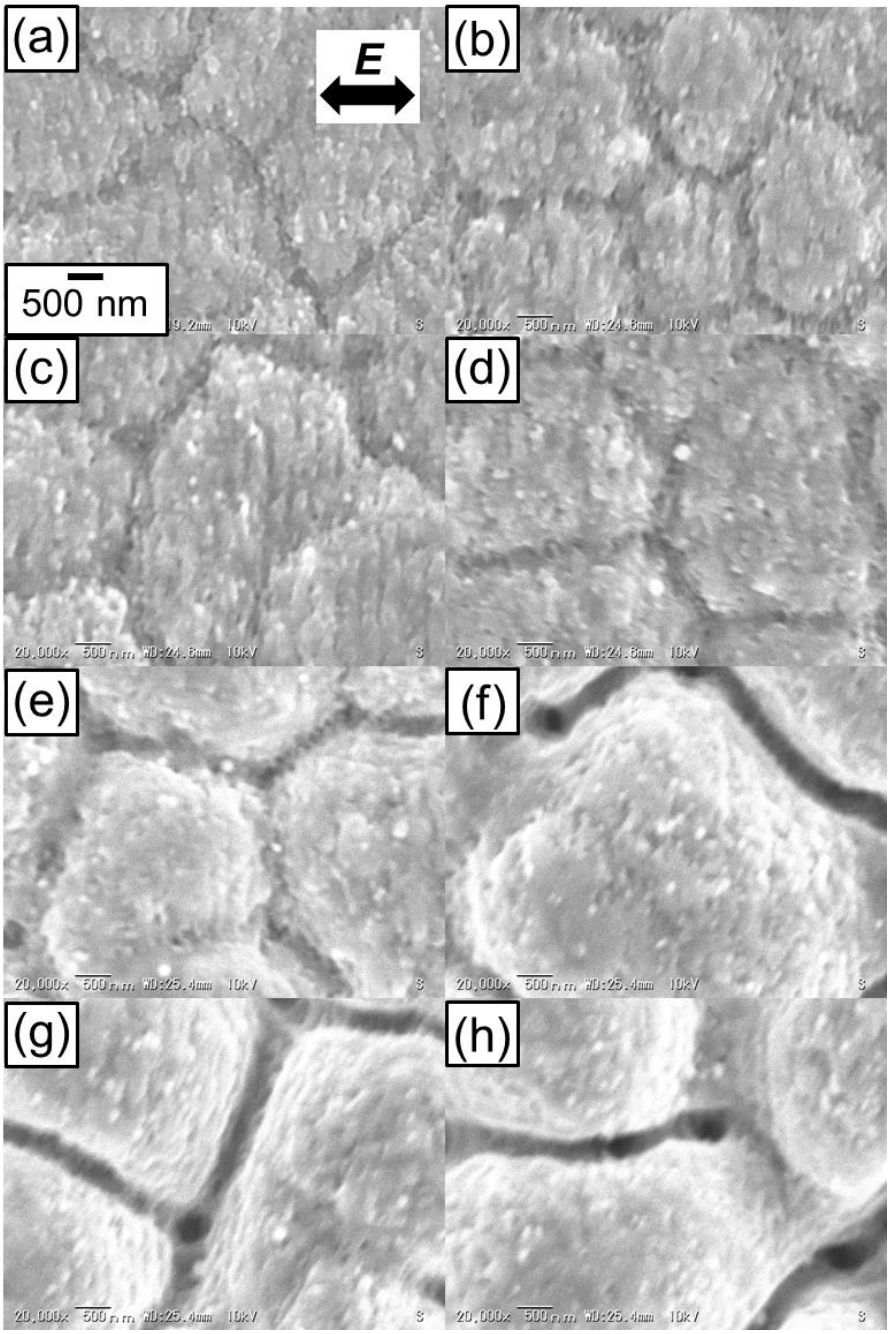

Fig. 3.8 SEM images of the TiO_2 film surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.15, (b) 0.25, (c) 0.35, (d) 0.45, (e) 0.55, (f) 0.65, (g) 0.75 and (h) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 1.0 mm/s at second harmonic wave of 388 nm.

0.06、0.08 及び 0.10 J/cm^{2}へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の TiO_2 膜表面 SEM 観察像を Fig. 3.11 (a)、(b)、(c)及び(d)にそれぞれ示す。Fig. 3.11(a)、(b)、(c)及び(d)に示すように、本条件では TiO_2 膜表面にレーザーの偏光 E に対して垂直な方向に亀裂が生じた微細構造が形成されたが、明確に周期的微細構造は形成されなかった。

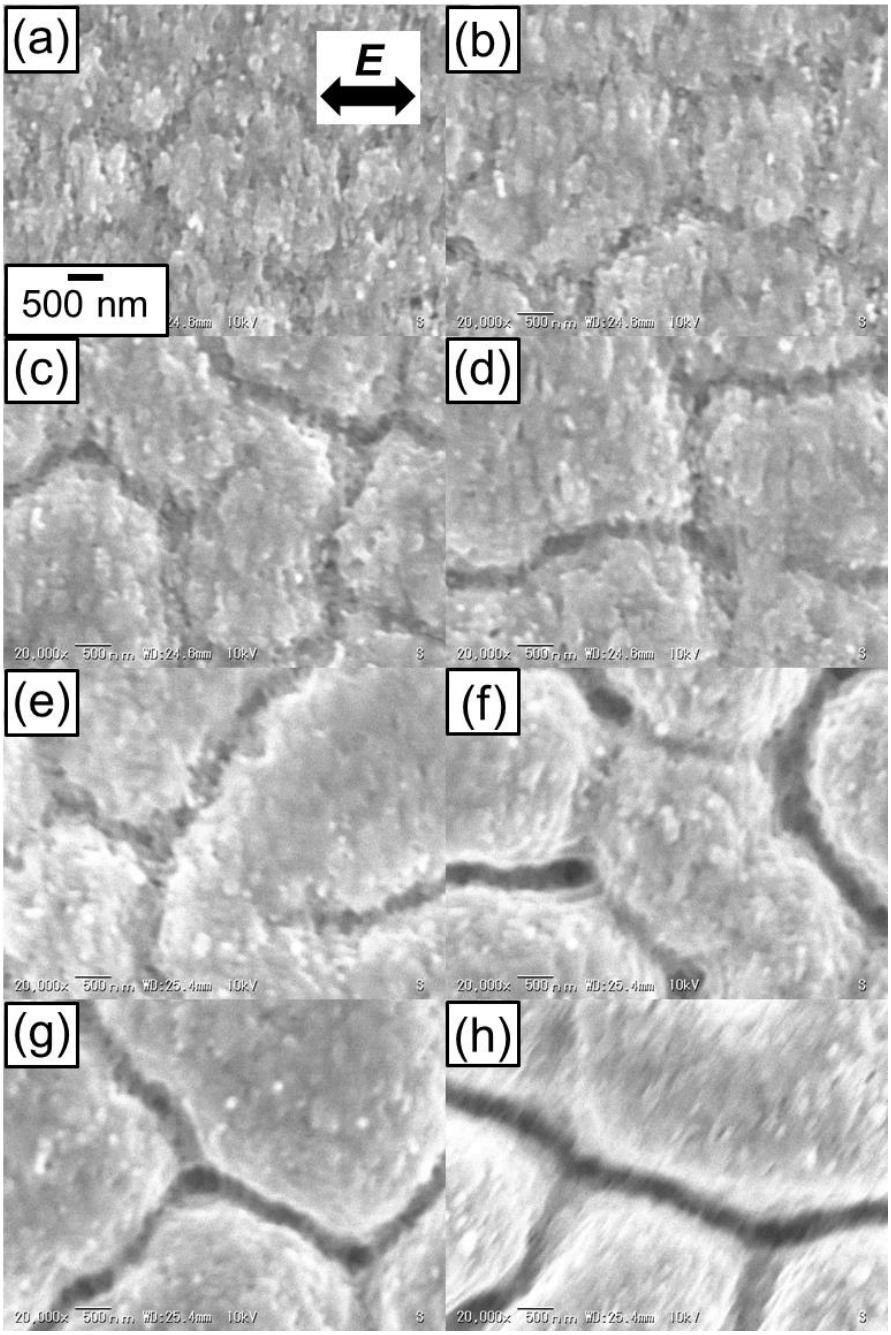

Fig. 3.9 SEM images of the TiO_2 film surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.15, (b) 0.25, (c) 0.35, (d) 0.45, (e) 0.55, (f) 0.65, (g) 0.75 and (h) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 2.0 mm/s at second harmonic wave of 388 nm.

同様に第三高調波（258 nm）を用いて、掃引速度 1.0 mm/sec（オーバーラップ数 60 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.05、0.06、0.08 及び 0.10 J/cm^2 へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の TiO_2 膜表面 SEM 観察像を Fig. 3.12 (a)、(b)、(c)及び(d)にそれぞれ示す。Fig. 3.12 (a)、(b)、(c)及び(d)に示すように、本条件では TiO_2 膜表

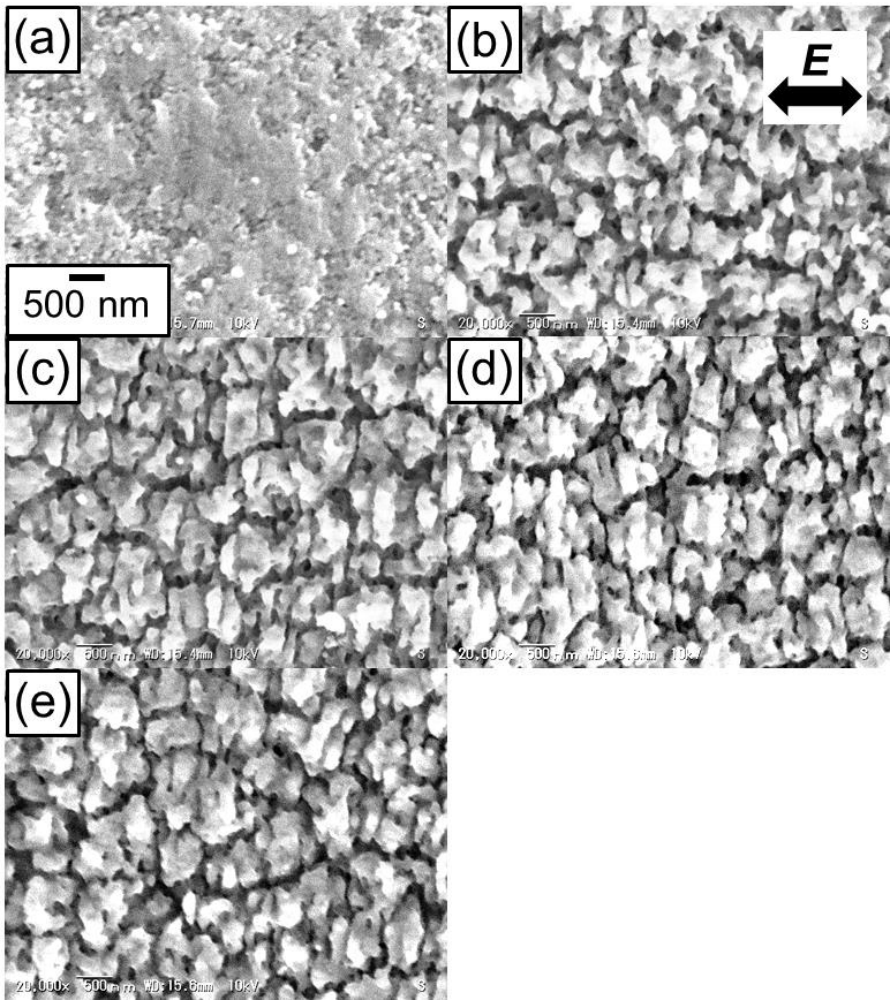

Fig. 3.10 (a) SEM images of bare TiO_2 film surface and the TiO_2 film surface irradiated at a laser fluence of (b) 0.05, (c) 0.06, (d) 0.08 and (e) 0.10 J/cm^2 for scanning speed of 0.1 mm/s at third harmonic wave of 258 nm.

面にレーザーの偏光 *E* に対して垂直な方向に亀裂が生じた微細構造が形成されたが、周期的微細構造は形成されなかった。同様に第三高調波（258 nm）を用いて、掃引速度 2.0 mm/sec（オーバーラップ数 30 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.05、0.06、0.08 及び 0.10 J/cm^2 へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の TiO_2 膜表面 SEM 観察像を Fig. 3.13 (a)、(b)、(c)及び(d)にそれぞれ示す。Fig. 3.13 (a)、(b)、(c)及び(d)に示すように、本条件においても TiO_2 膜表面にレーザーの偏光 *E* に対して垂直な方向に亀裂が生じた微細構造が形成されたが、周期的微細構造は明確に形成されなかった。これらの結果から、第三高調波を用いた場合、周期的微細構造は TiO_2 膜上へ明確に形成されないことがわかった。

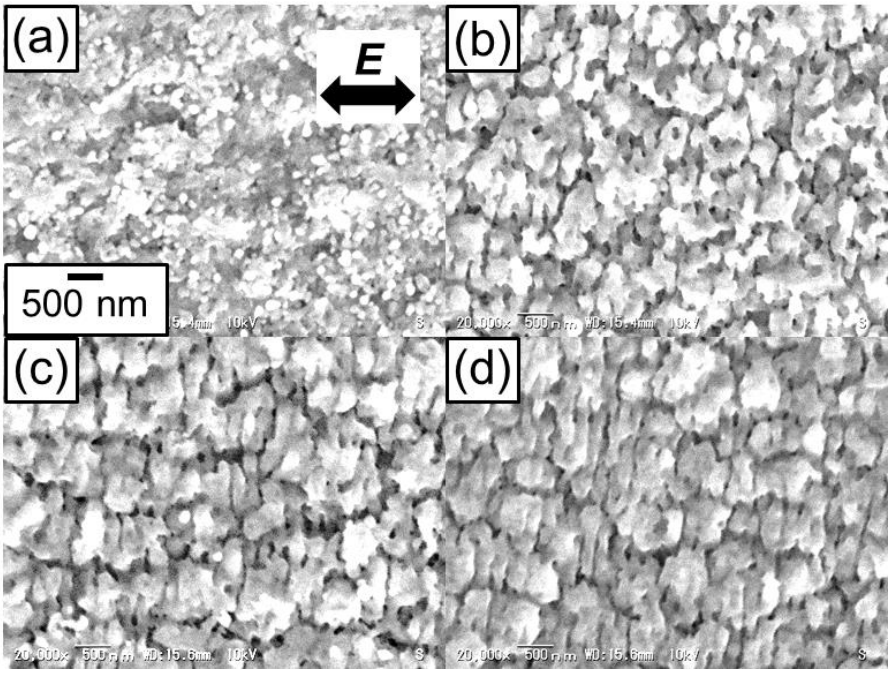

Fig. 3.11 SEM images of the TiO_2 film surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.05, (b) 0.06, (c) 0.08 and (d) 0.10 J/cm^2 for scanning speed of 0.5 mm/s at third harmonic wave of 258 nm.

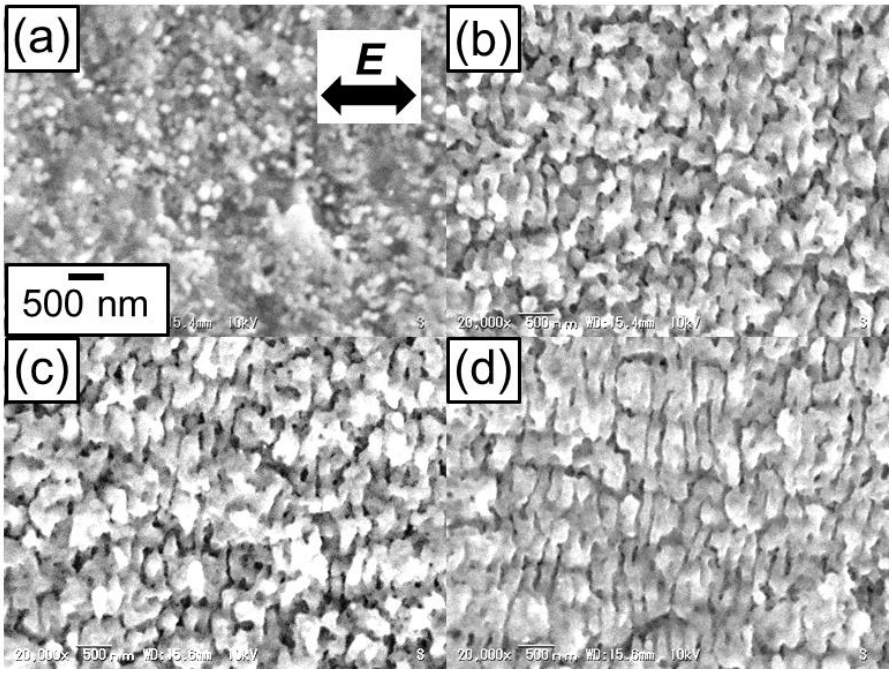

Fig. 3.12 SEM images of the TiO_2 film surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.05, (b) 0.06, (c) 0.08 and (d) 0.10 J/cm^2 for scanning speed of 1.0 mm/s at third harmonic wave of 258 nm.

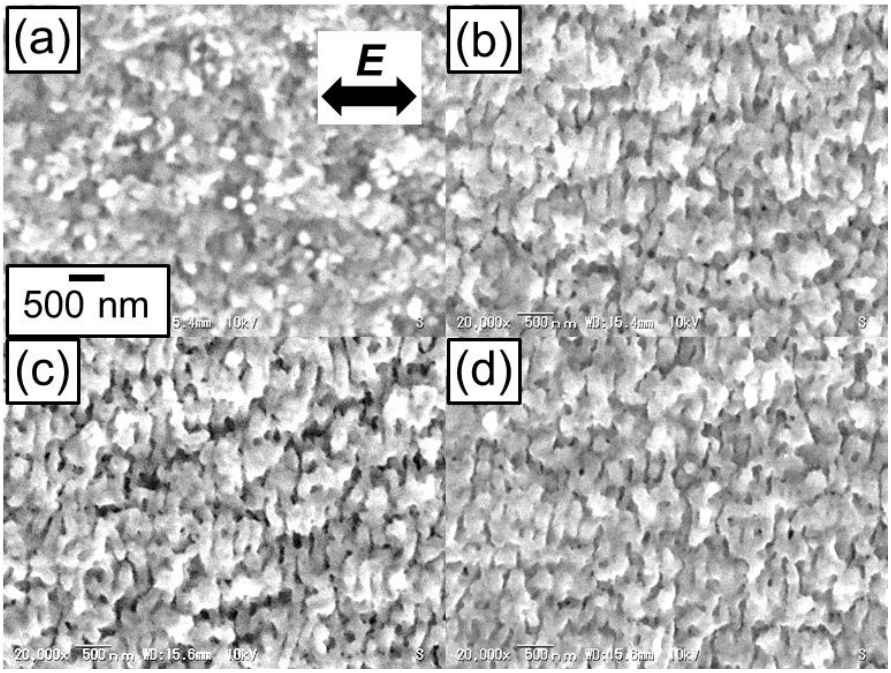

Fig. 3.13 SEM images of the TiO_2 film surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.05, (b) 0.06, (c) 0.08 and (d) 0.10 J/cm^2 for scanning speed of 0.5 mm/s at third harmonic wave of 258 nm.

上記に示した TiO_2 膜表面に基本波、第二高調波及び第三高調波へと変化させてフェムト秒レーザーを照射した実験結果から、TiO_2 膜表面に周期的微細構造が形成可能な条件をまとめたグラフを Fig. 3.14 に示す。Fig. 3.14 の横軸はレーザーフルーエンス、縦軸は掃除速度を表している。Fig. 3.14 中の四角及びバツで表したのが、それぞれ基本波及び第二高調波で照射した際に周期的微細構造が形成された条件を示している。基本波（775 nm）を用いた場合、Fig. 3.14 の四角で示しているように、掃引速度 2 mm/s（オーバーラップ数 30 shots）、レーザーフルーエンス 0.35 から 0.85 J/cm^2 の時にレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際、形成された周期は約 230 nm であった。掃引速度を 2 から 0.1 mm/s へと減少（オーバーラップ数を 30 から 600 shots へと増加）すると、周期約 230 nm の周期的微細構造は形成されるが、形成されるレーザーフルーエンスの範囲が狭くなった。周期的微細構造が形成されるパルス数以上のパルスが照射されることで表面形状変化をより引き起こすため、オーバーラップ数を増加すると低いレーザーフルーエンスでのみ周期的微細構造が形成されることが示唆された。第二高調波（388 nm）を用いた場合、Fig. 3.14 のバツで示しているように、掃引速度 0.1 mm/s（オーバーラップ数 600 shots）、レーザーフルーエンス 0.15

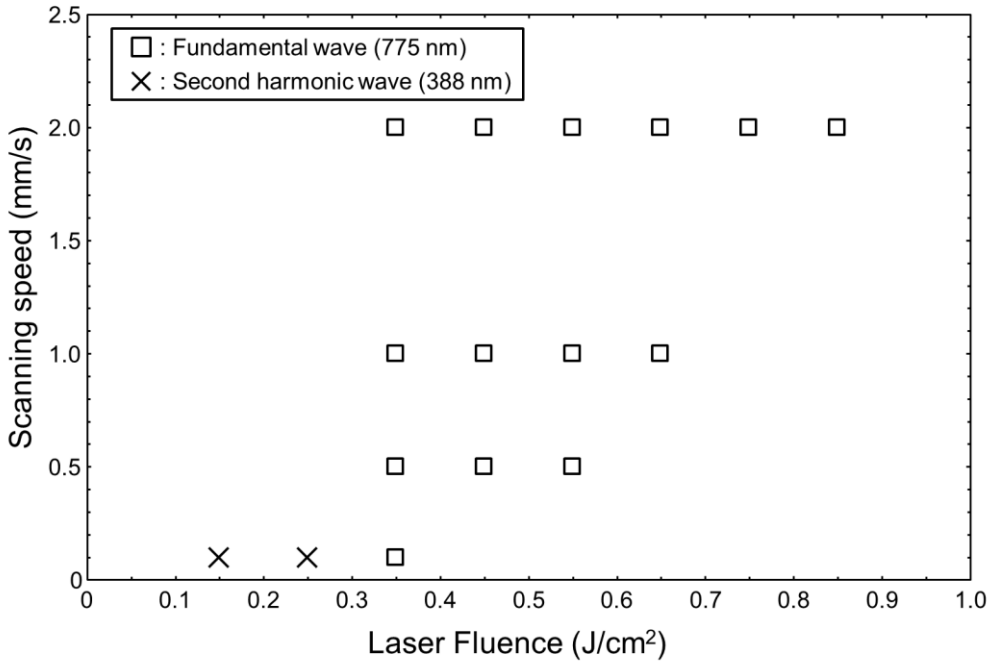

Fig. 3.14 Condition of periodic structures formation on TiO_2 film with femtosecond laser.

から 0.25 J/cm^2 の時にレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際、形成された周期は約 130 nm であった。第二高調波を用いた場合は基本波と比較して、低いレーザーフルーエンスで周期的微細構造が形成された。また、周期的微細構造が形成される条件が非常に狭くなることがわかった。第三高調波（258 nm）の場合、微細構造は形成されたが、レーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造は明確には形成されなかった。周期的微細構造はレーザーアブレーション閾値近傍で生じる現象である。レーザーアブレーションが生じるためには、レーザーの電界によって電子振動が引き起こされることが必要であると考えられている。半導体では、価電子帯に電子が存在しているため、電子を励起することが必要である。TiO_2 のバンドギャップは 3.2 eV であり、用いたフェムト秒レーザーの基本波の波長は 775 nm であることから光子エネルギーは 1.6 eV である。基本波で照射した場合、Fig. 3.15 で示したように一光子では電子が励起されないが、高い電界強度のために多光子プロセスが生じることによって吸収される可能性がある [12]。しかしながら、第二高調波（388 nm）を用いた場合は光子エネルギーが 3.2 eV となるため、 Fig. 3.15 のように一光子調度で電子が励起されると考えられる。すなわち、基本波と比較してアブレーションが生じやすいと考えられる。このことから、第二高調波では基本波の場合よりも低

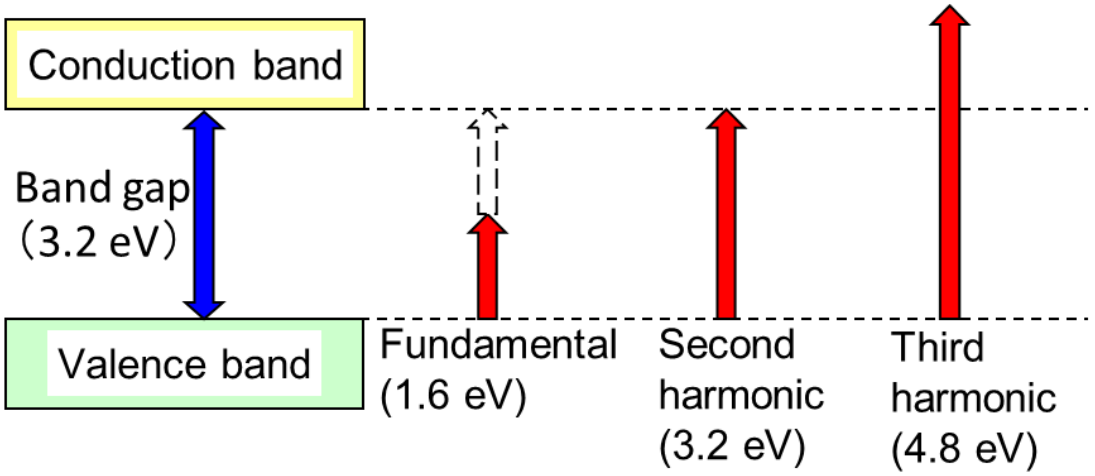

Fig. 3.15 Multi photon process of TiO_2 film with femtosecond laser.

いレーザーフルーエンスで周期的微細構造が形成されたことを示唆している。また、第三高調波（258 nm）を用いた場合は光子エネルギーが 4.8 eV となるため、バンドギャップより高いエネルギーが TiO_2 膜に注入されると考えられる。第三高調波で明確に周期的微細構造が形成されなかったのは、周期構造が形成される前に膜自体に形状変化が生じたことが起因している可能性がある。

上記に述べた TiO_2 膜への周期的微細構造形成の比較として、純 Ti 基板に対してフェムト秒レーザーの基本波（775 nm）を用いて、掃引速度 0.1 mm/sec（オーバーラップ数 600 shots）として、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75 及び 0.85 J/cm^2 へ変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.16 (b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)及び(i)にそれぞれ示す。また、レーザーを照射していない Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.16 (a)に示す。Fig. 3.16 中の ***E*** 及び矢印の方向はレーザーの偏光を示している。Fig. 3.16 (a)に示すように、レーザーを照射していない Ti 基板表面には周期的微細構造のような形状は観察されなかった。レーザーフルーエンスを 0.15 から 0.75 J/cm^2 と変化させると、Fig. 3.16 (b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示すように Ti 基板へレーザーの偏光 *E* に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 300 から 600 nm であった。この際、直径が 200 から 500 nm 程度の微粒子が周期的微細構造上へ付着していた。レーザーフルーエンスが 0.85 J/cm^2 のとき Fig. 3.16 (i)に示すように周期的微細構造が崩れ、微細構造が形成された。同様に基本波（775 nm）を用いて、掃引速度 0.5 mm/sec（オーバーラップ数 120 shots）として、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35、0.45、

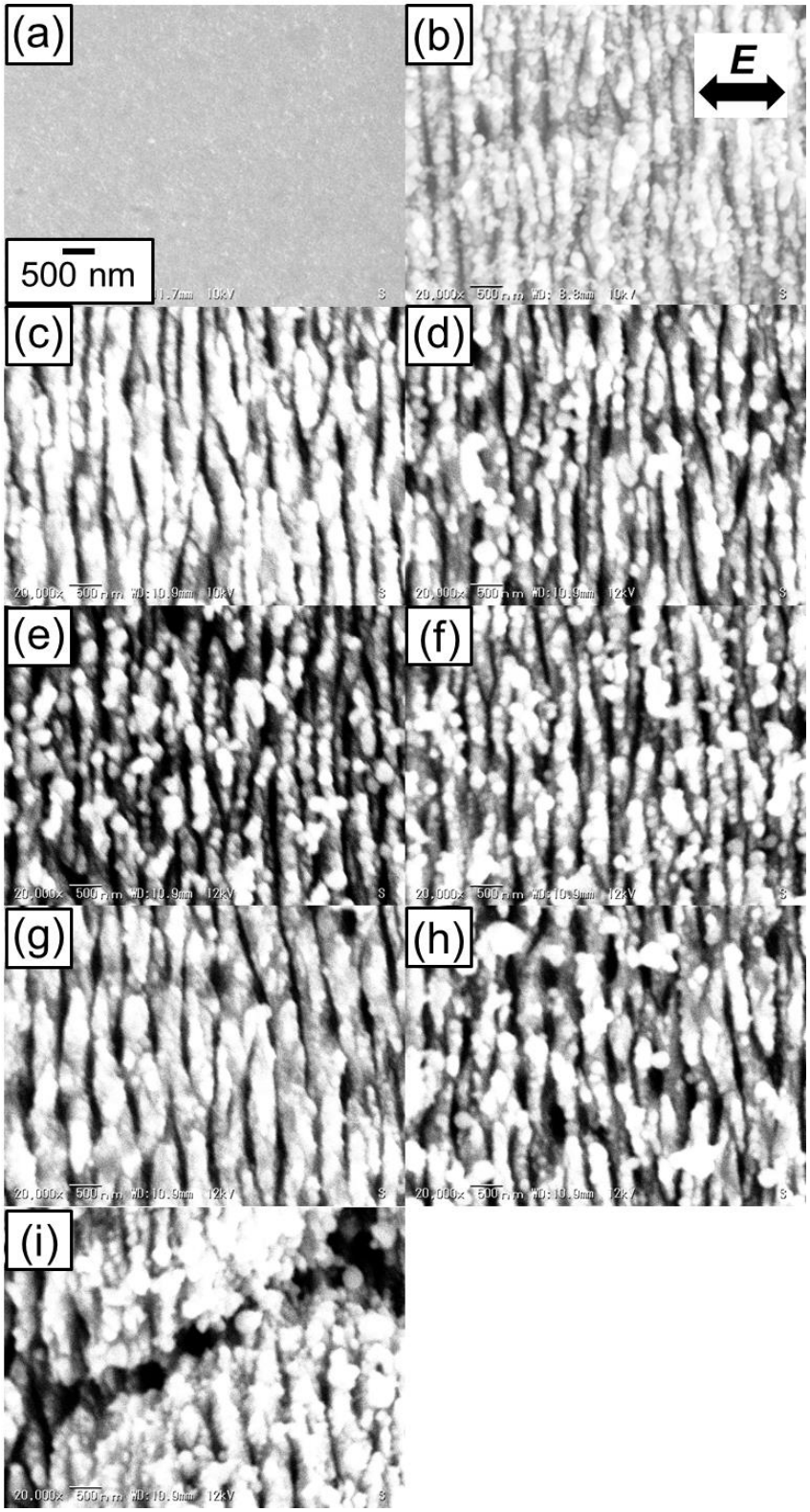

Fig. 3.16 (a) SEM images of bare Ti plate surface and the Ti plate surface irradiated at a laser fluence of (b) 0.15, (c) 0.25, (d) 0.35, (e) 0.45, (f) 0.55, (g) 0.65, (h) 0.75 and (i) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 0.1 mm/s at fundamental wave of 775 nm.

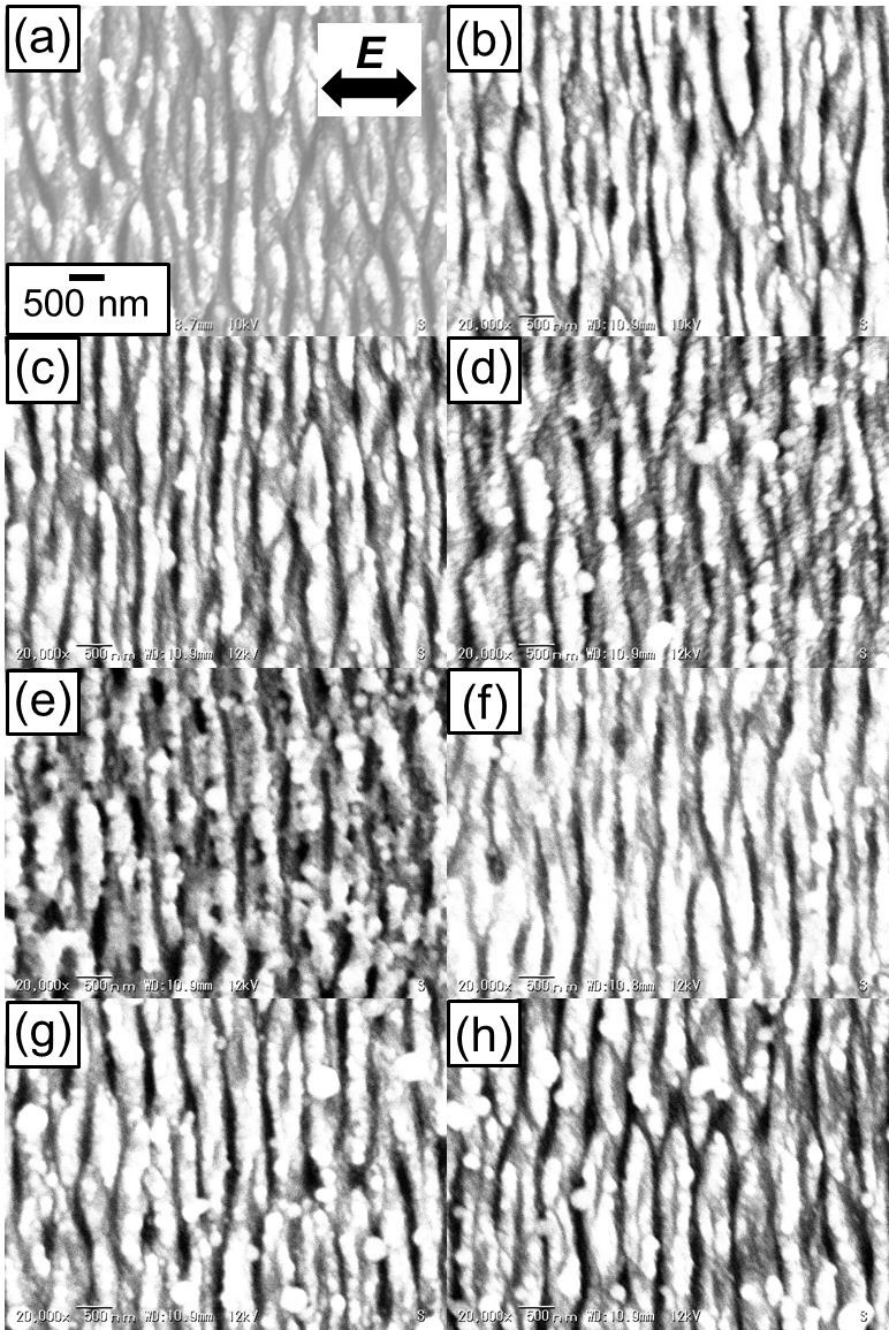

Fig. 3.17 SEM images of the Ti plate surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.15, (b) 0.25, (c) 0.35, (d) 0.45, (e) 0.55, (f) 0.65, (g) 0.75 and (h) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 0.5 mm/s at fundamental wave of 775 nm.

0.55、0.65、0.75 及び 0.85 J/cm^2 へ変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.17 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示す。Fig. 3.17 中の ***E*** 及び矢印の方向はレーザーの偏光を示している。レーザーフルーエンスを 0.15 から 0.85 J/cm^2 へと変化させたとき、Fig. 3.17 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、

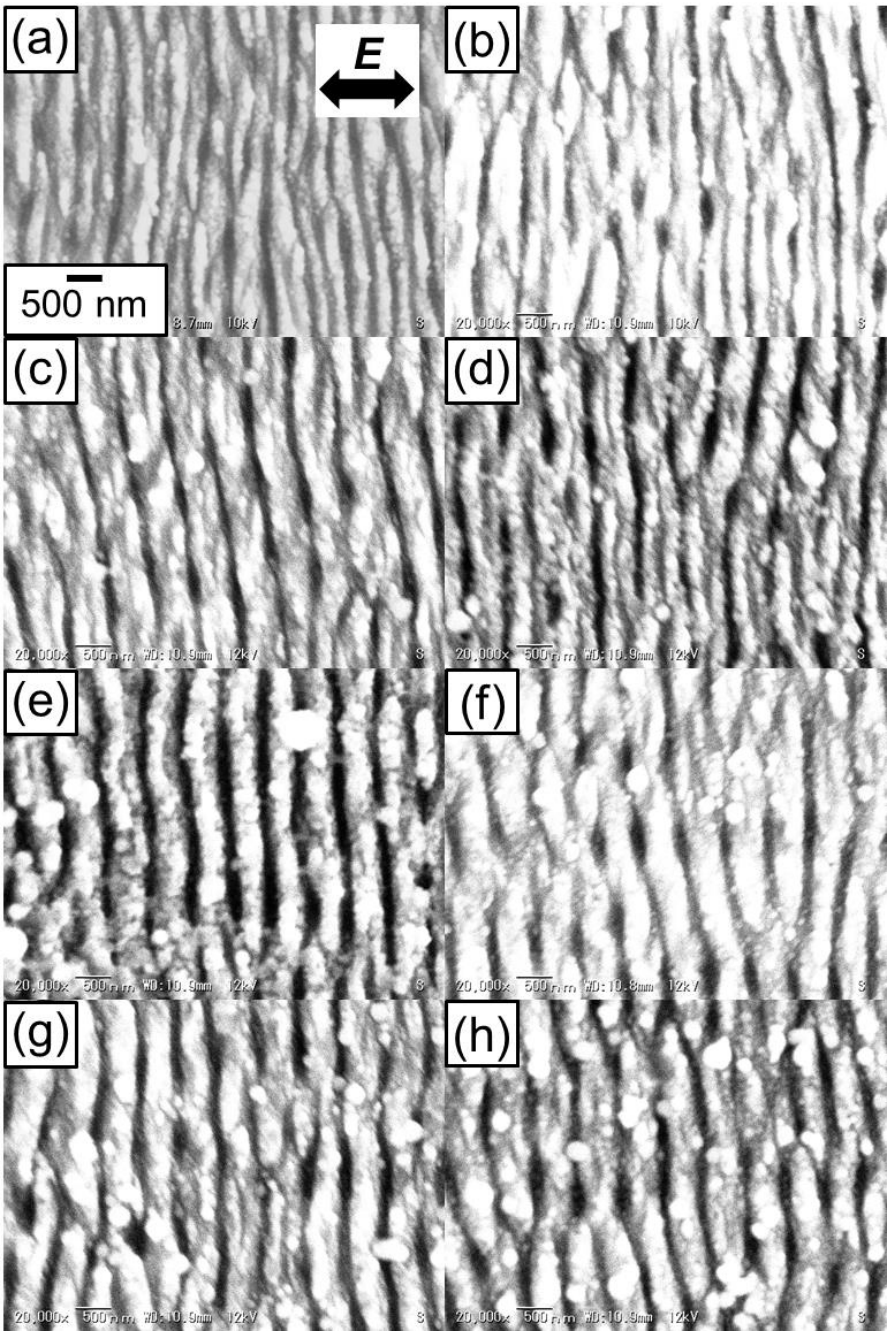

Fig. 3.18 SEM images of the Ti plate surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.15, (b) 0.25, (c) 0.35, (d) 0.45, (e) 0.55, (f) 0.65, (g) 0.75 and (h) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 1.0 mm/s at fundamental wave of 775 nm.

(g)及び(h)に示すようにレーザーの偏光 *E* に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 600 nm であった。同様に基本波（775 nm）を用いて、掃引速度 1.0 mm/sec（オーバーラップ数 60 shots）として、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75 及び 0.85 J/cm^2 へ変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.18 (a)、(b)、(c)、(d)、

(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示す。Fig. 3.18 中の ***E*** 及び矢印の方向はレーザーの偏光を示している。レーザーフルーエンスを増加し 0.15 から 0.85 J/cm^2 へと変化させたとき、Fig. 3.18 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)に示すようにレーザーの偏光 ***E*** に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 600 nm であった。同様に基本波（775 nm）を用いて、掃引速度 2.0 mm/sec（オーバーラップ数 30 shots）として、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75 及び 0.85 J/cm^2 へ変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.19 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示す。Fig. 3.19 中の ***E*** 及び矢印の方向はレーザーの偏光を示している。レーザーフルーエンスを増加し 0.15 から 0.85 J/cm^2 へと変化させたとき、Fig. 3.19 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)に示すようにレーザーの偏光 ***E*** に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 600 nm であった。

純 Ti 基板に対してフェムト秒レーザーの第二高調波（388 nm）を用いて、掃引速度 0.1 mm/sec（オーバーラップ数 600 shots）として、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65 及び 0.75 J/cm^2 へ変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.20 (b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示す。また、レーザーを照射していない Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.20 (a)に示す。レーザーフルーエンスが 0.15 及び 0.2 5 J/cm^2 のとき、Fig. 3.20 (b)及び(c)に示すようにレーザーの偏光 ***E*** に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。しかしながら、周期的微細構造は明確ではなく、周期的微細構造上に直径 200 から 500 nm 程度の微粒子が付着していた。形成された周期は約 230 nm であった。レーザーフルーエンスが 0.35 J/cm^2 のとき、Fig. 3.20 (d)に示すようにレーザーの偏光 ***E*** に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この時、周期的微細構造上には先ほどの微粒子が凝集したような状態で付着していた。レーザーフルーエンスが 0.45 J/cm^2 以上のとき、Fig. 3.20 (e)、(f)、(g)及び(h)に示すように周期的微細構造の形成は観察されず、微粒子が凝集したような状態のみが観察された。同様に第二高調波（388 nm）を用いて、掃引速度 0.5 mm/sec（オーバーラップ数 120 shots）として、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75 及び 0.85 J/cm^2 へ変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.21 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示す。Fig. 3.21 中の ***E*** 及び矢印の方向はレーザーの偏光

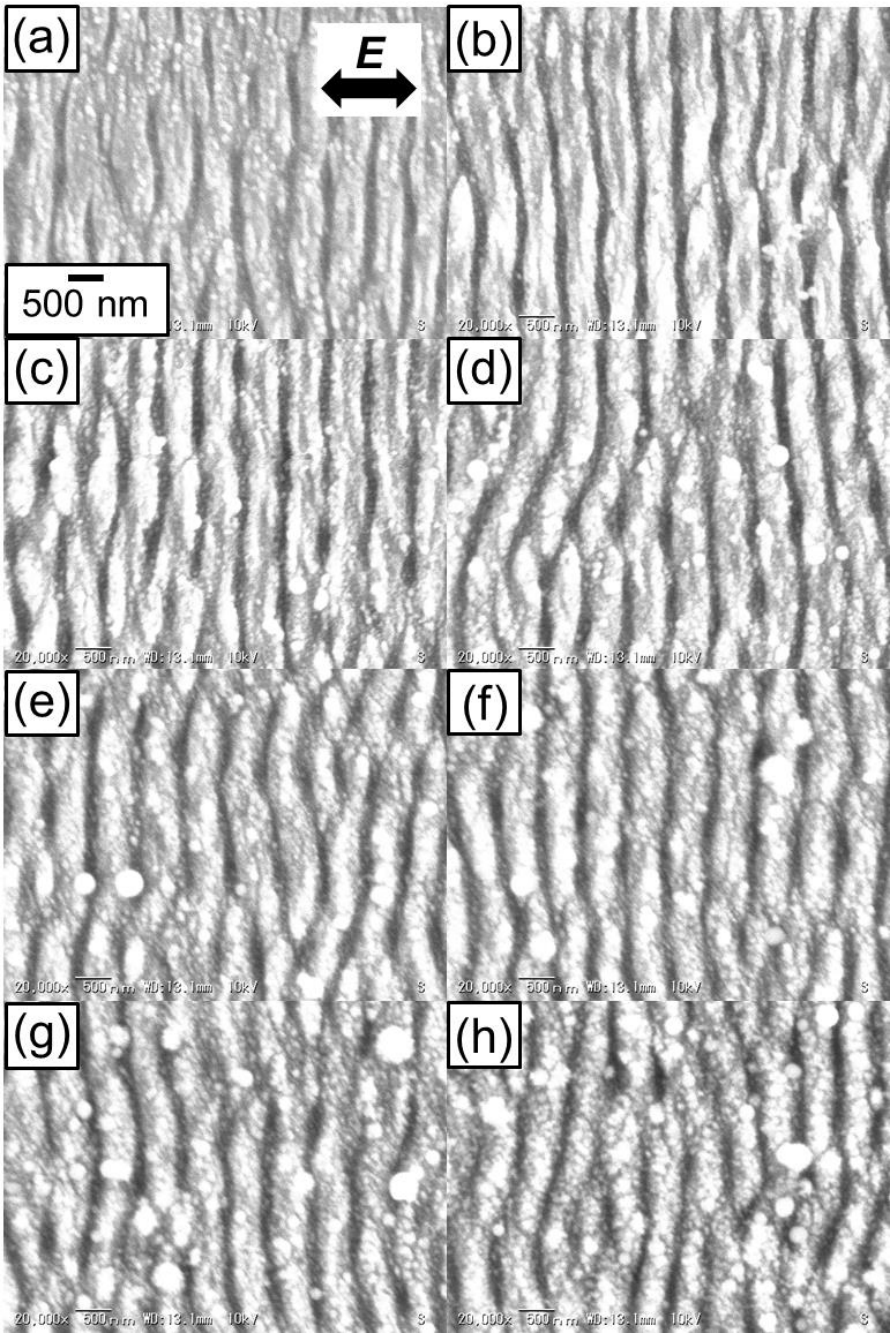

Fig. 3.19 SEM images of the Ti plate surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.15, (b) 0.25, (c) 0.35, (d) 0.45, (e) 0.55, (f) 0.65, (g) 0.75 and (h) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 2.0 mm/s at fundamental wave of 775 nm.

を示している。レーザーフルーエンスが 0.15 から 0.35 J/cm^2 のとき、Fig. 3.21 (a)、(b)及び(c)にそれぞれ示すようにレーザーの偏光 E に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 230 nm であった。レーザーフルーエンスが 0.45 J/cm^2 のとき、Fig. 3.21 (d)に示すように周期的微細構造の形成は観測されなかった。レーザーフルーエンスが 0.55 J/cm^2 以上のとき、Fig. 3.21 (e)、(f)、(g)及び(h)

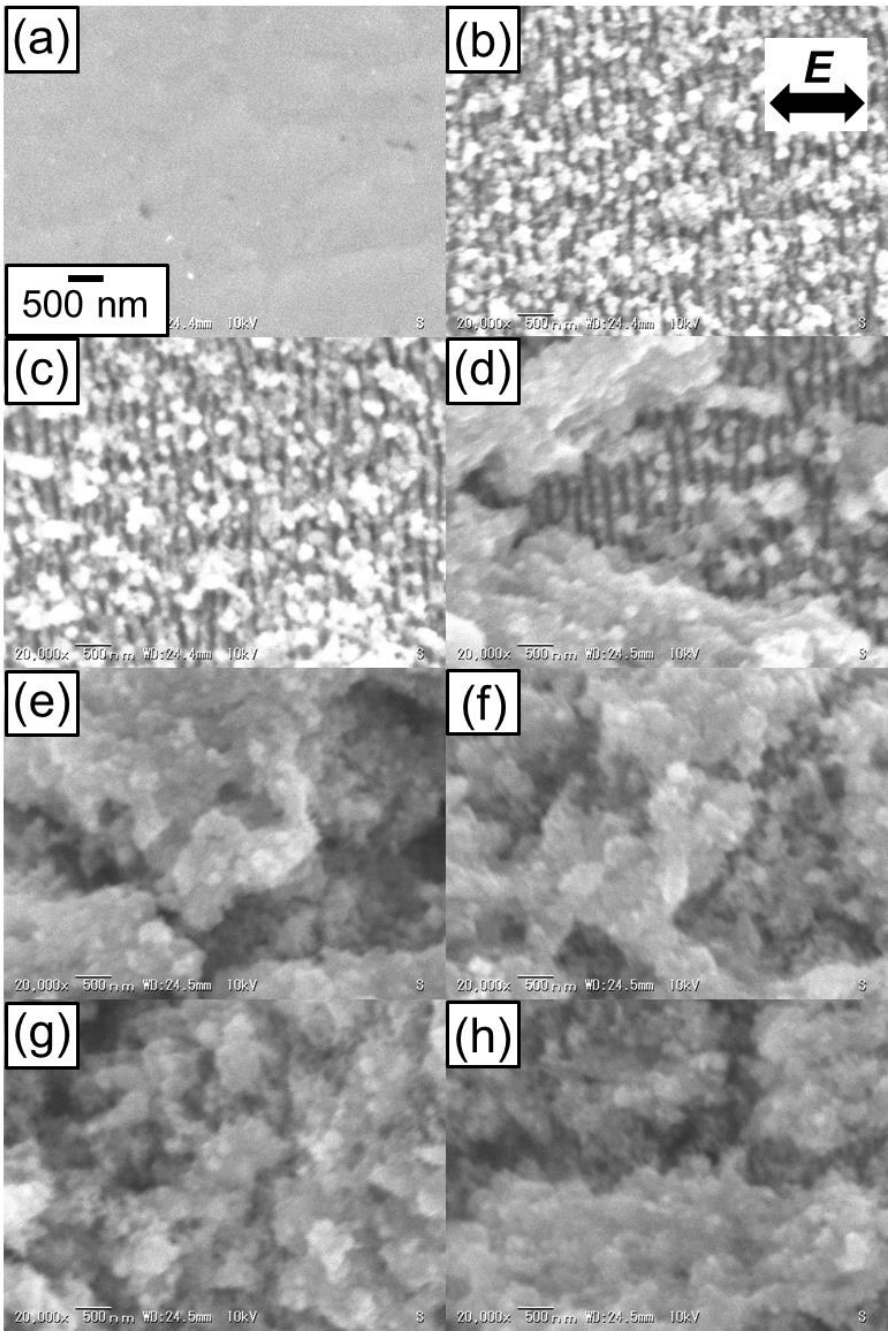

Fig. 3.20 (a) SEM images of bare Ti plate surface and the Ti plate surface irradiated at a laser fluence of (b) 0.15, (c) 0.25, (d) 0.35, (e) 0.45, (f) 0.55, (g) 0.65 and (h) 0.75 J/cm^2 for scanning speed of 0.1 mm/s at second harmonic wave of 388 nm.

にそれぞれ示すように周期的微細構造は形成されず、突起物のような構造体が形成された。同様に第二高調波（388 nm）を用いて、掃引速度 1.0 mm/sec（オーバーラップ数 60 shots）として、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75 及び 0.85 J/cm^2 へ変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の Ti 基板表面 SEM 観

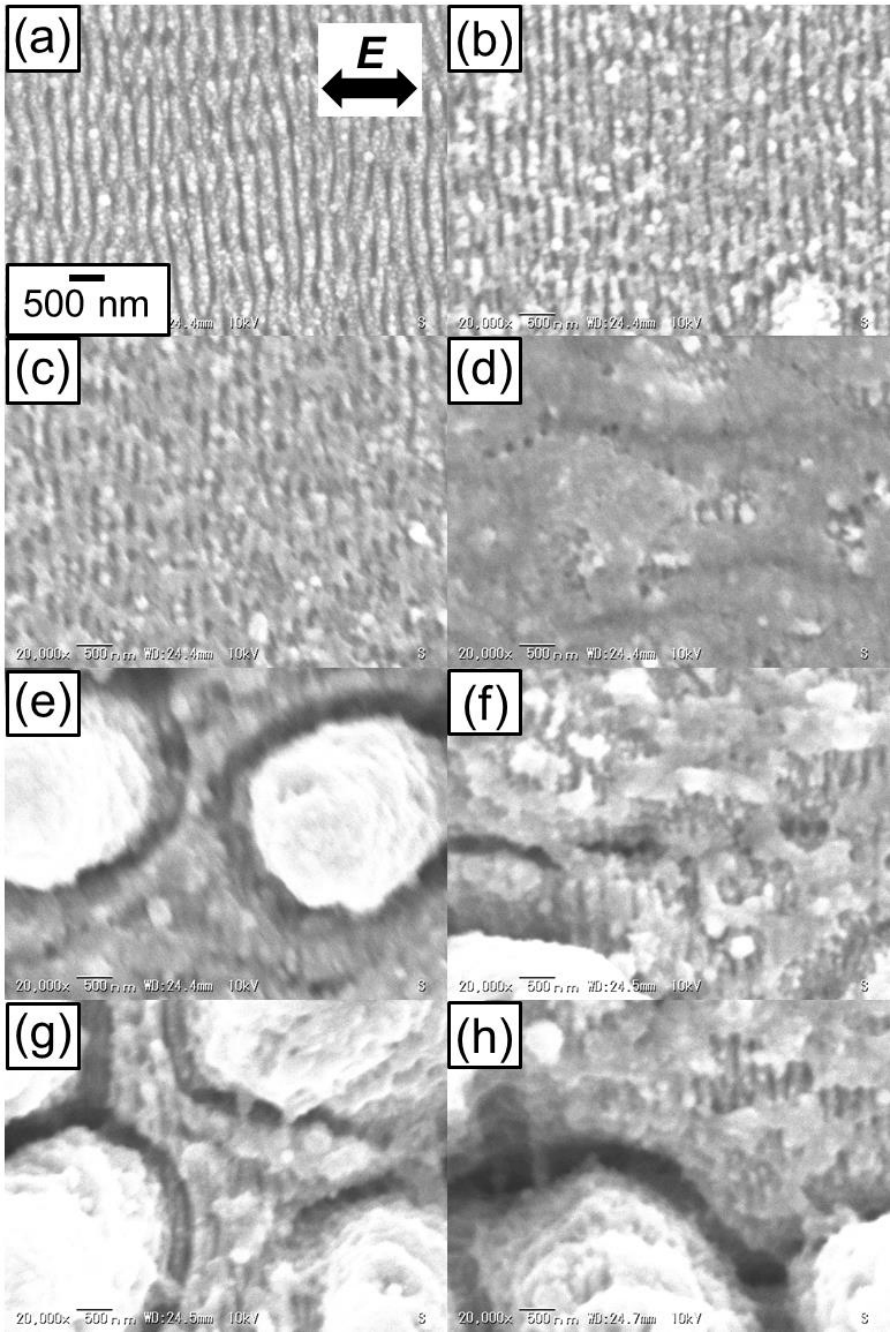

Fig. 3.21 SEM images of the Ti plate surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.15, (b) 0.25, (c) 0.35, (d) 0.45, (e) 0.55, (f) 0.65, (g) 0.75 and (h) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 0.5 mm/s at second harmonic wave of 388 nm.

察像を Fig. 3.22 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示す。Fig. 3.22 中の ***E*** 及び矢印の方向はレーザーの偏光を示している。レーザーフルーエンスが 0.15 から 0.35 J/cm^2 のとき、Fig. 3.22 (a)、(b)及び(c)にそれぞれ示すようにレーザーの偏光 ***E*** に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 230 nm で

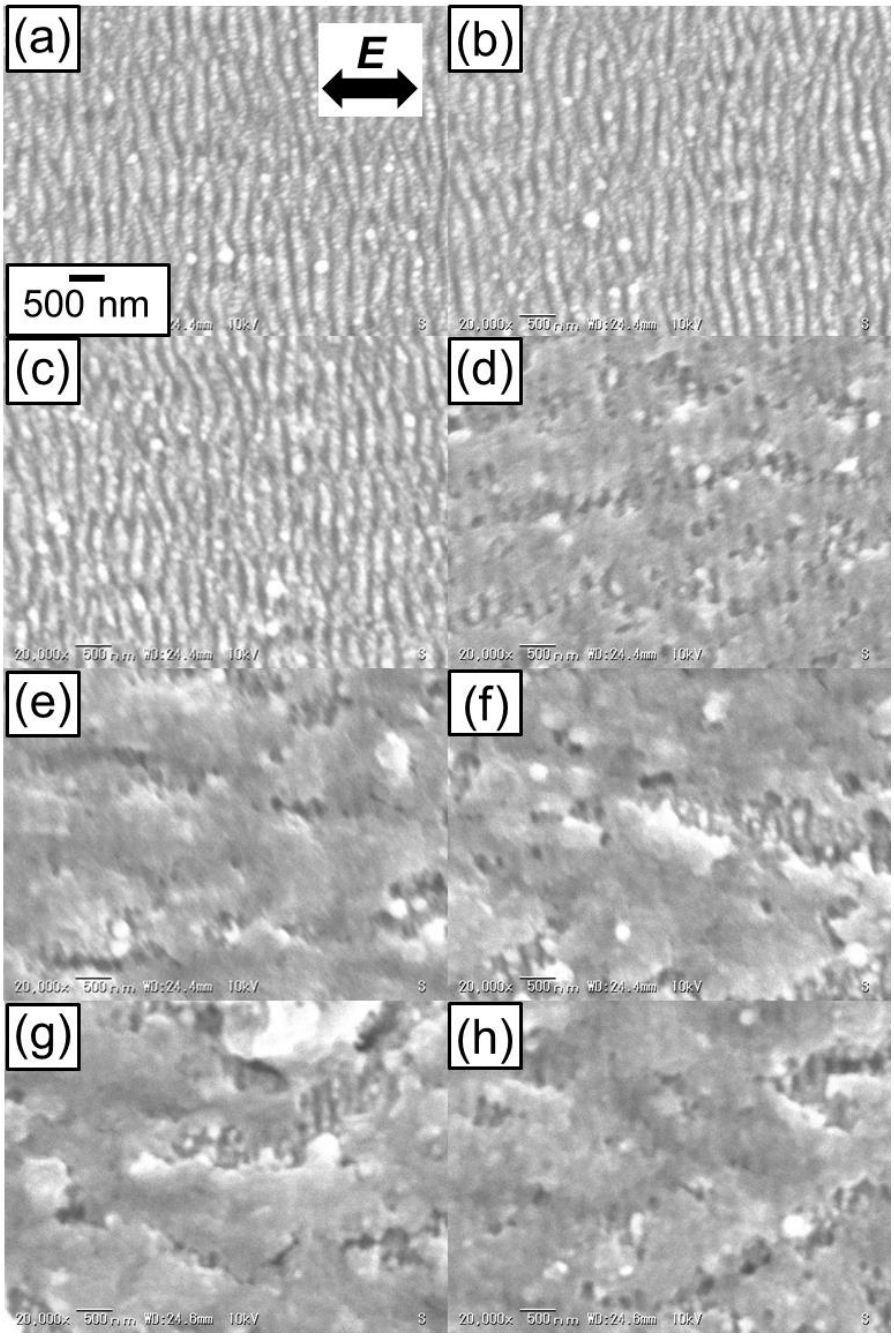

Fig. 3.22 SEM images of the Ti plate surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.15, (b) 0.25, (c) 0.35, (d) 0.45, (e) 0.55, (f) 0.65, (g) 0.75 and (h) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 1.0 mm/s at second harmonic wave of 388 nm.

あった。レーザーフルーエンスが 0.45 J/cm^2 以上のとき、Fig. 3.22 (d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示すように周期的微細構造は形成されなかった。同様に第二高調波（388 nm）を用いて、掃引速度 2.0 mm/sec（オーバーラップ数 30 shots）として、レーザーフルーエンスを 0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75 及び 0.85 J/cm^2 へ変化させて集

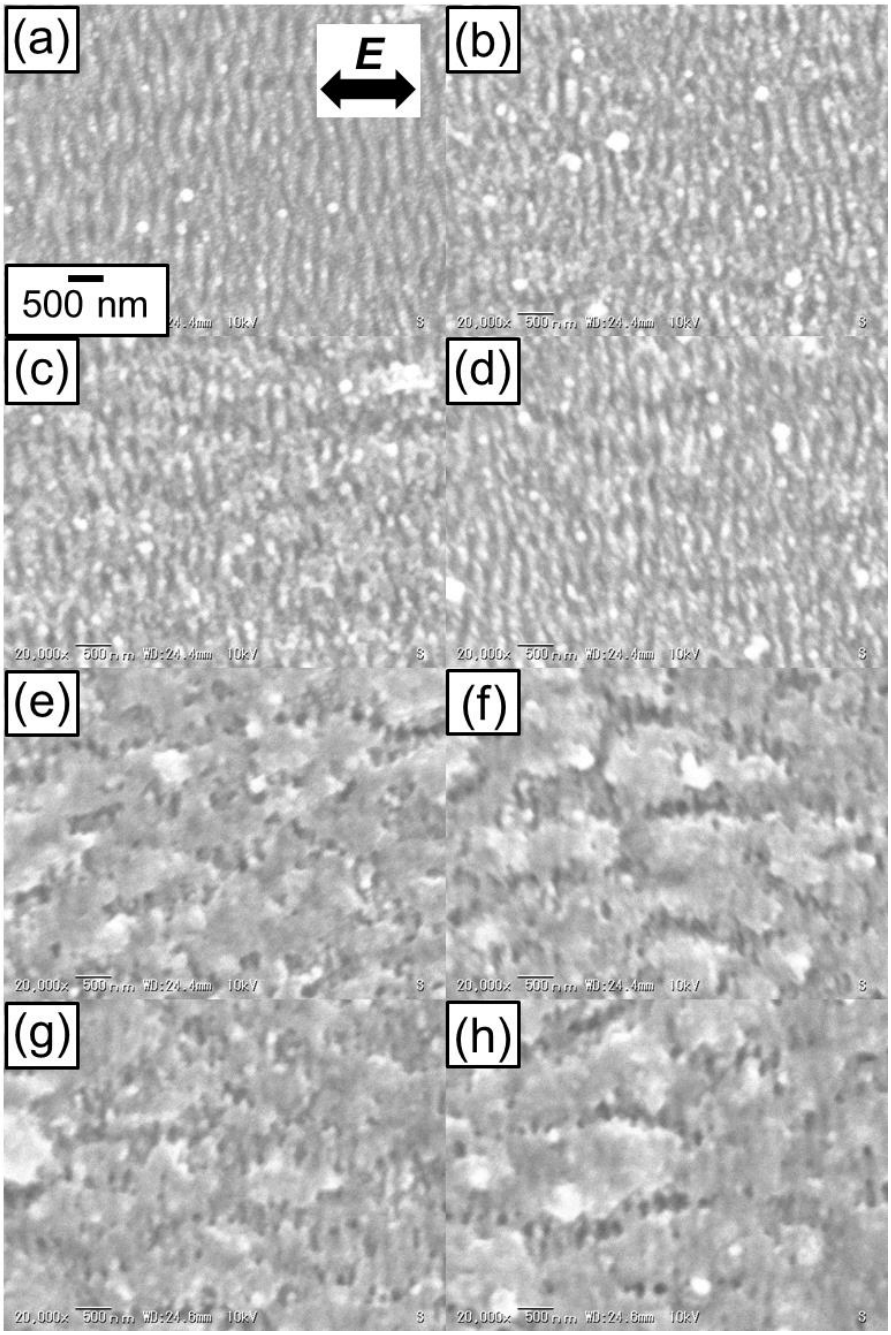

Fig. 3.23 SEM images of the Ti plate surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.15, (b) 0.25, (c) 0.35, (d) 0.45, (e) 0.55, (f) 0.65, (g) 0.75 and (h) 0.85 J/cm^2 for scanning speed of 2.0 mm/s at second harmonic wave of 388 nm.

光スポットを掃引しながら照射した後の Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.23 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示す。Fig. 3.23 中の ***E*** 及び矢印の方向はレーザーの偏光を示している。レーザーフルーエンスが 0.15 から 0.45 J/cm^2 のとき、Fig. 3.23 (a)、(b)、(c)及び(d)にそれぞれ示すようにレーザーの偏光 *E* に対して垂直な方向に溝を有す

る周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 230 nm であった。レーザーフルーエンスが 0.55 J/cm^2 以上のとき、Fig. 3.23 (e)、(f)、(g)及び(h)にそれぞれ示すように周期的微細構造は形成されなかった。

Ti 基板へフェムト秒レーザーの第三高調波（258 nm）を用いて、掃引速度 0.1 mm/sec（オーバーラップ数 600 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.03、0.05、0.06、0.08 及び 0.10 J/cm^2 へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.24 (b)、(c)、(d)、(e)及び(f)にそれぞれ示す。また、レーザーを照射していない Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.24 (a)に示す。レーザーフルーエンスが 0.03 J/cm^2 のとき、Fig. 3.24 (b)に示すようにレーザーの偏光 *E* に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成されている箇所が存在した。レーザーフルーエンスを 0.05

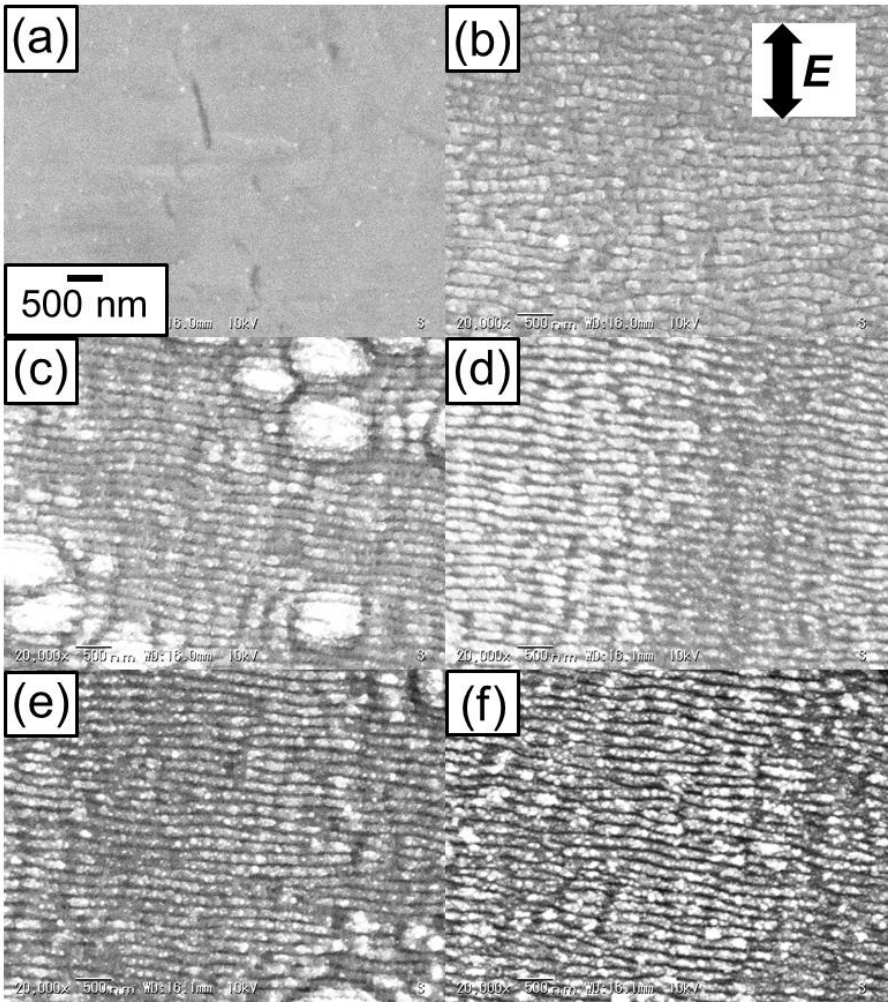

Fig. 3.24 (a) SEM images of bare Ti plate surface and the Ti plate surface irradiated at a laser fluence of (b) 0.03, (c) 0.05, (d) 0.06, (e) 0.08 and (f) 0.10 J/cm^2 for scanning speed of 0.1 mm/s at third harmonic wave of 258 nm.

から 0.10 J/cm^2 へと増加したとき、Fig. 3.24 (c)、(d)、(e)及び(f)にそれぞれ示すようにレーザーの偏光 E に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成されると同時に突起物のような構造体が形成されている箇所が存在した。形成された周期は約 170 nm であった。同様に第三高調波（258 nm）を用いて、掃引速度 0.2 mm/sec（オーバーラップ数 300 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.03、0.0 5、0.06、0.08 及び 0.10 J/cm^2 へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.25 (a)、(b)、(c)、(d)及び(e)にそれぞれ示す。レーザーフルーエンスを 0.03 から 0.10 J/cm^2 へと増加したとき、Fig. 3.25 (a)、(b)、(c)及び(d)に示すようにレーザーの偏光 E に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 170

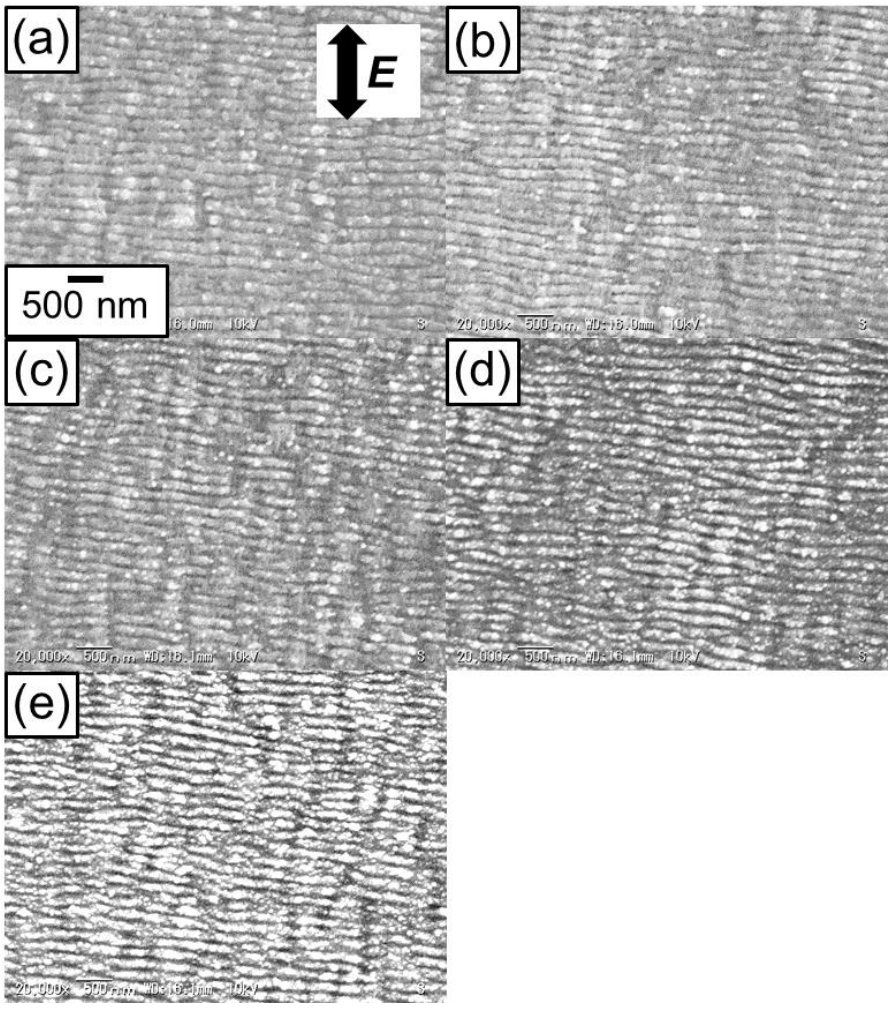

Fig. 3.25 SEM images of the Ti plate surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.03, (b) 0.05, (c) 0.06, (d) 0.08 and (e) 0.10 J/cm^2 for scanning speed of 0.2 mm/s at third harmonic wave of 258 nm.

nm であった。同様に第三高調波（258 nm）を用いて、掃引速度 0.4 mm/sec（オーバーラップ数 150 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.03、0.05、0.06、0.08 及び 0.10 J/cm^2 へと変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.26 (a)、(b)、(c)、(d)及び(e)にそれぞれ示す。レーザーフルーエンスを 0.03 から 0.08 J/cm^2 へと増加したとき、Fig. 3.26 (a)、(b)、(c)及び(d)に示すようにレーザーの偏光 E に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 170 nm であった。レーザーフルーエンスが 0.10 J/cm^2 のとき、周期的微細構造が形成されなかった。同様に第三高調波（258 nm）を用いて、掃引速度 0.5 mm/sec（オーバーラップ数 120 shots）とし、レーザーフルーエンスを 0.08 及び 0.10 J/cm^2 へと変化させて集光ス

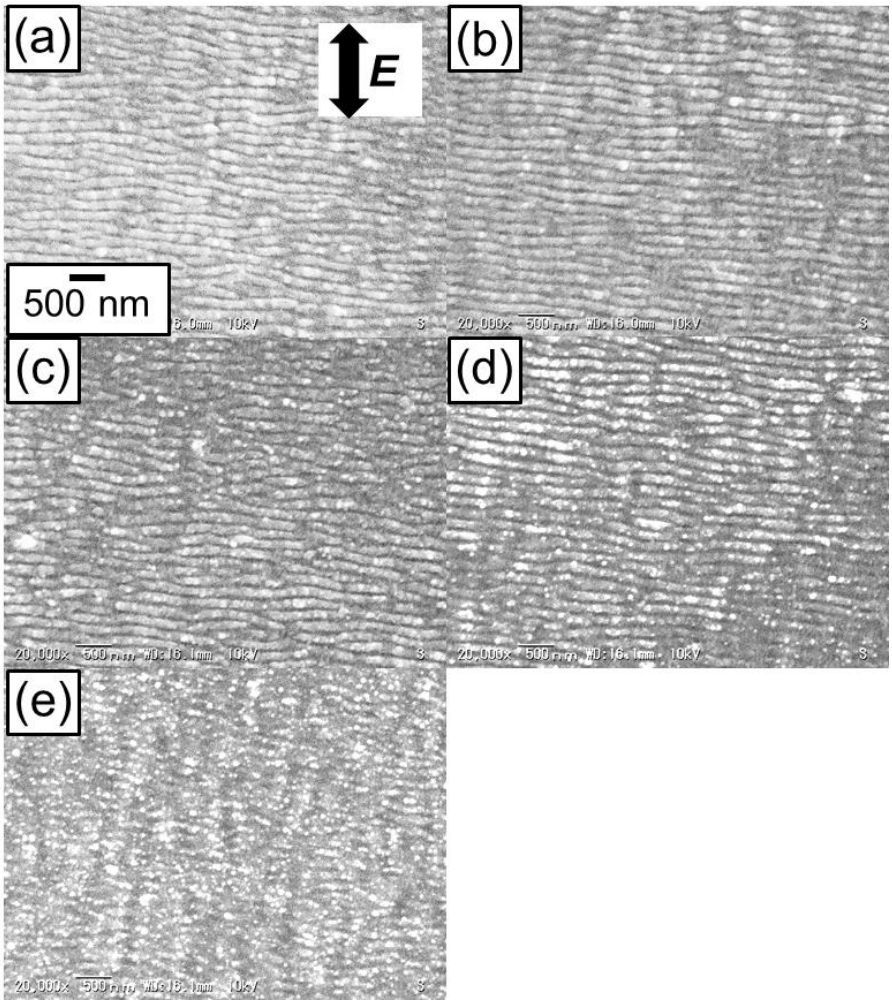

Fig. 3.26 SEM images of the Ti plate surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.03, (b) 0.05, (c) 0.06, (d) 0.08 and (e) 0.10 J/cm^2 for scanning speed of 0.4 mm/s at third harmonic wave of 258 nm.

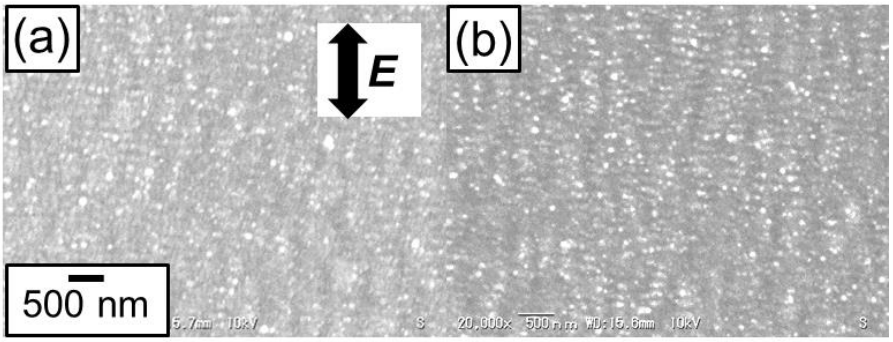

Fig. 3.27 SEM images of the Ti plate surface irradiated at a laser fluence of (a) 0.08 and (b) 0.10 J/cm^2 for scanning speed of 0.5 mm/s at third harmonic wave of 258 nm.

ポットを掃引しながら照射した後の Ti 基板表面 SEM 観察像を Fig. 3.27 (a)及び(b)にそれぞれ示す。Fig. 3.27 (a)及び(b)にそれぞれ示すように、本条件においては周期的微細構造が形成されなかった。これらの結果から、掃引速度が増加（オーバーラップ数が減少）するに伴い、周期的微細構造が形成されなくなることが示された。

上記に示した Ti 基板表面に基本波、第二高調波及び第三高調波へと変化させてフェムト秒レーザーを照射した実験結果から、Ti 基板表面に周期的微細構造が形成可能な条件をまとめたグラフを Fig. 3.28 に示す。Fig. 3.28 の横軸はレーザーフルーエンス、縦軸

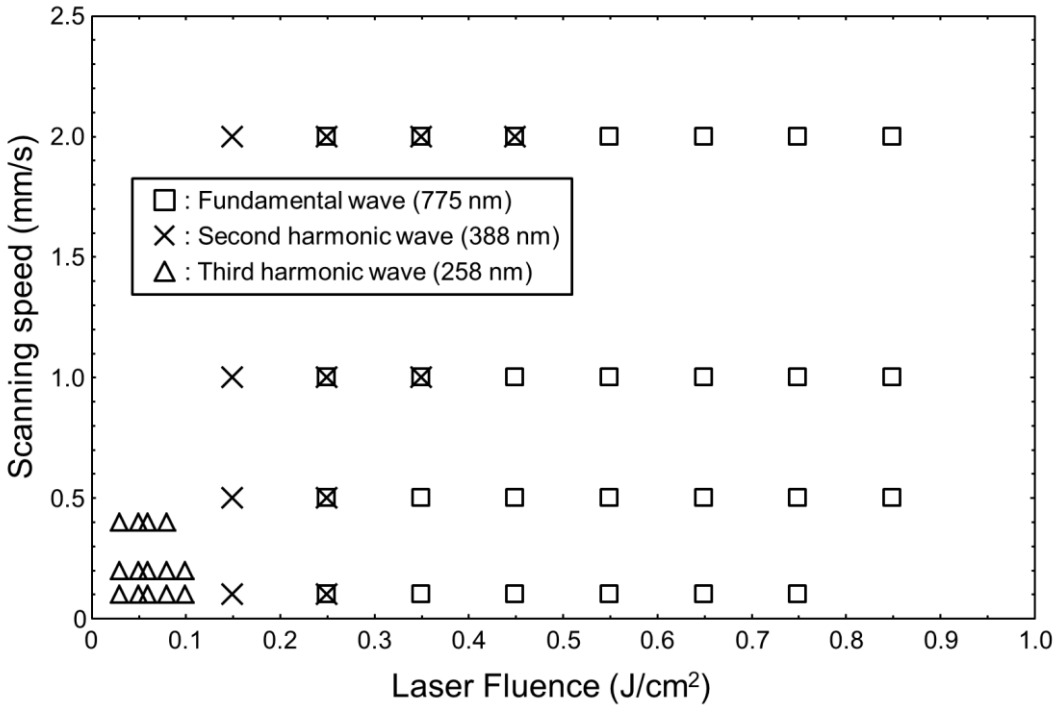

Fig. 3.28 Condition of periodic structures formation on Ti plate with femtosecond laser.

は掃除速度を表している。Fig. 3.28 中の四角、バツ及び三角で表したのが、それぞれ基本波、第二高調波及び第三高調波で照射した際に周期的微細構造が形成された条件を示している。Fig. 3.28 の四角、バツ及び三角で示しているように、基本波（775 nm）を用いた場合、掃引速度 2 mm/s（オーバーラップ数 30 shots）、レーザーフルーエンス 0.15 から 0.85 J/cm^2 の時にレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際、形成された周期は約 600 nm であった。掃引速度を 2 から 0.1 mm/s へと減少（オーバーラップ数を 30 から 600 shots へと増加）すると、周期約 600 nm の周期的微細構造は形成されるが、形成されるレーザーフルーエンスの範囲が狭くなった。第二高調波（388 nm）を用いた場合、掃引速度 2 mm/s（オーバーラップ数 30 shots）、レーザーフルーエンス 0.15 から 0.45 J/cm^2 の時にレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際、形成された周期は約 230 nm であった。掃引速度を 2 から 0.1 mm/s へと減少（オーバーラップ数を 30 から 600 shots へと増加）すると、周期約 230 nm の周期的微細構造は形成されるが、形成されるレーザーフルーエンスの範囲が狭くなった。第二高調波を用いた場合は基本波と比較して、TiO_2 膜の場合と同様に、周期的微細構造が形成されるレーザーフルーエンスの上限が低下し、形成される条件の範囲が狭くなることがわかった。第三高調波（258 nm）の場合、掃引速度 0.1 から 0.4 mm/s（オーバーラップ数 150 から 600 shots）、レーザーフルーエンス 0.03 から 0.01 J/cm^2 の時にレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際、形成された周期は約 130 nm であった。第三高調波を用いた場合は基本波及び第二高調波と比較して、周期的微細構造が形成されるレーザーフルーエンスの上限が低下し、形成される条件の範囲が更に狭くなることがわかった。Ti 基板は TiO_2 膜と異なり、自由電子を有しているため、周期的微細構造の形成時に電子励起は必要ない。しかしながら、波長が短くなる（光子エネルギーが増加する）と周期的微細構造が形成されるフルーエンスが低下する結果から、光子エネルギーも周期的微細構造の形成に深く寄与していることが示唆された。

ここで、TiO_2 膜及び Ti 基板結果を比較する。基本波を用いた場合における周期的微細構造が形成されたレーザーフルーエンスの閾値について議論すると、TiO_2 膜の場合では Fig. 3.14 の四角で示したように、本実験で行った 0.1 から 2 mm/s 間の掃引速度において 0.35 J/cm^2 がレーザーフルーエンスの閾値であった。この結果に対して、Ti の場合では Fig. 3.28 の四角で示したように本実験で行った 0.1 から 2 mm/s 間の掃引速度にお

いて 0.15 J/cm^2 がレーザーフルーエンスの閾値であった。これらの結果から、TiO_2 膜の場合の方が Ti 基板と比較して同じ掃引速度においても周期的微細構造が形成されるレーザーフルーエンスの閾値が高くなることが示された。これらの結果は、自由電子を有している金属材料である Ti 基板と比較して、TiO_2 膜は半導体であるために周期的微細構造時において価電子帯から伝導帯への電子励起を生じさせるためのエネルギーが必要であることを示唆している。

これまで得られた結果を元に、TiO_2 膜及び Ti 基板表面に形成することができた周期的微細構の周期を Fig. 3.29 にそれぞれ示す。Fig. 3.29 中の四角及び丸は Ti 基板及び TiO_2 膜へ形成した周期的微細構造の周期を示している。Fig.3.29 から Ti 基板及び TiO_2 膜それぞれにおいて、レーザー波長の増加に伴い周期が増加することが示された。形成された周期は TiO_2 膜の場合、基本波（775 nm）及び第二高調波（388 nm）のときそれぞれ約 230 及び 130 nm 程度であり、用いた波長の約 0.3 倍となった。Ti 基板の場合は、基本波（775 nm）、第二高調波（388 nm）及び第三高調波（258 nm）のときそれぞれ約 600、230 nm 及び 170 nm 程度であり、用いた波長の約 0.7 倍となった。このことから、TiO_2 膜及び Ti 基板上へ形成される周期的微細構造の形成メカニズムは異なることが示唆された。TiO_2 膜へフェムト秒レーザーを照射することによって周期的微細構造を形成する

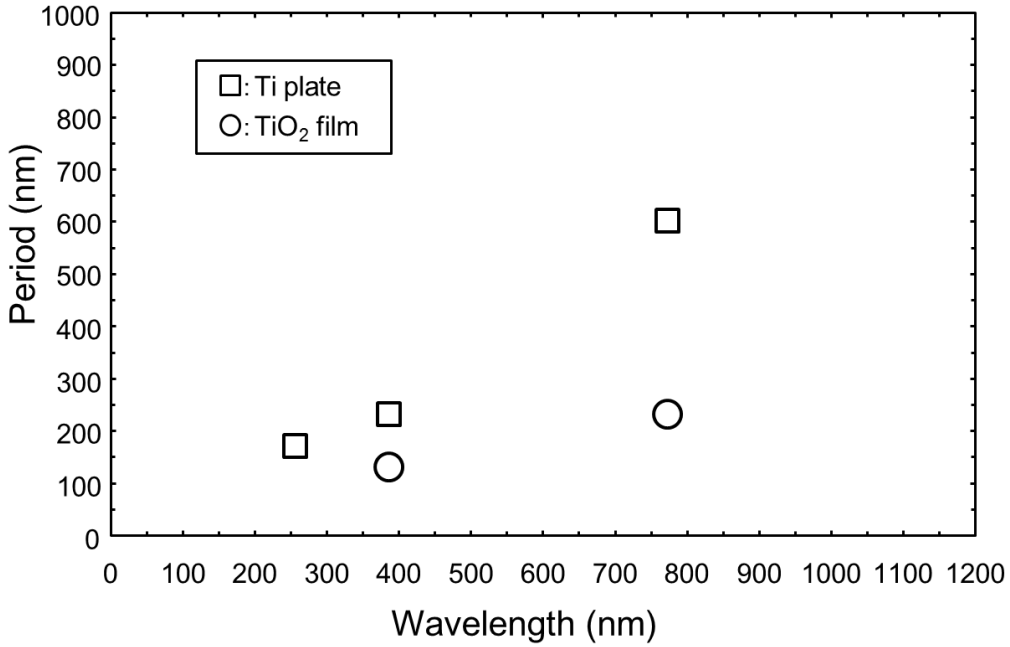

Fig. 3.29 Variation of period of periodic structures on TiO_2 film and Ti plate as a functional of wavelength of femtosecond laser.

ことができた結果から、第 5 章に示す周期的微細構造形成による TiO_2 膜の生体適合性向上を試みるための重要な知見が得られた。

3.3.2 酸化チタン膜への周期的微細構造形成メカニズム

3.3.1 項で得られた TiO_2 膜上への周期的微細構造形成の結果を元に、周期的微細構造の形成が SPP の励起によって生じる可能性について検討する。TiO_2 膜上へ高電界強度であるフェムト秒レーザーパルス（基本波の場合）が照射されると、Fig. 3.30 (a)に示すように多光子プロセスが生じて価電子帯から伝導体へと電子が励起されると考えられる。多光子プロセスによる電子励起は、第二章で示したフェムト秒レーザーを用いた TiO_2 膜の電気抵抗制御や、3.3.1 節で得られた TiO_2 膜上への周期的微細構造の形成時に得られた結果から示唆されている。電子励起が生じることで、Fig. 3.30 (b)に示すように TiO_2 膜の表面近傍に高密度電子励起層が形成されると考えられる。高密度電子励起層が形成される時間はフェムト秒オーダーであると考えられる。高密度電子励起層の誘電率を ε_{high} とし、TiO_2 膜の複素誘電率を ε_{TiO2} とする。第 1 章で示した式(1.17)より、高密度電子励起層の誘電率 ε_{high} は、及び ε_{TiO2} を用いて以下の式で求めることが可能である。

$$\varepsilon_{high} = \varepsilon_{TiO2} - \frac{{\omega_{pb}}^2}{{\omega_0}^2 + i\omega_0/\tau} \tag{2.1}$$

ここで、ω_0 は用いるフェムト秒レーザーの角周波数、ω_{pb} はキャリアの有効質量比を考慮したプラズマ振動数、τ は制動時間である。ω_{pb} に関しては、第 1 章で示した式(1.19)と同様に、次式で表される。

$${\omega_{pb}}^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m^* m} \tag{2.2}$$

ここで、N は励起された電子の電子密度、e 及び m は電子の電荷量及び質量、m^* は光学比有効質量、ε_0 は真空の誘電率である。

高密度電子励起層の電子はレーザーの電界により偏りが生じ、電子分極が生じると考えられる。高密度電子励起層と TiO_2 膜の界面ではレーザーの電磁波と材料の分極波が連成波となり、次に示す条件を満たすとき電子の粗密が形成、すなわち SPP が励起されると考えられる。SPP の波数は第 1 章で示した式(1.19)より、ε_{high} 及び ε_{TiO2} を用いて以下の式で表される。

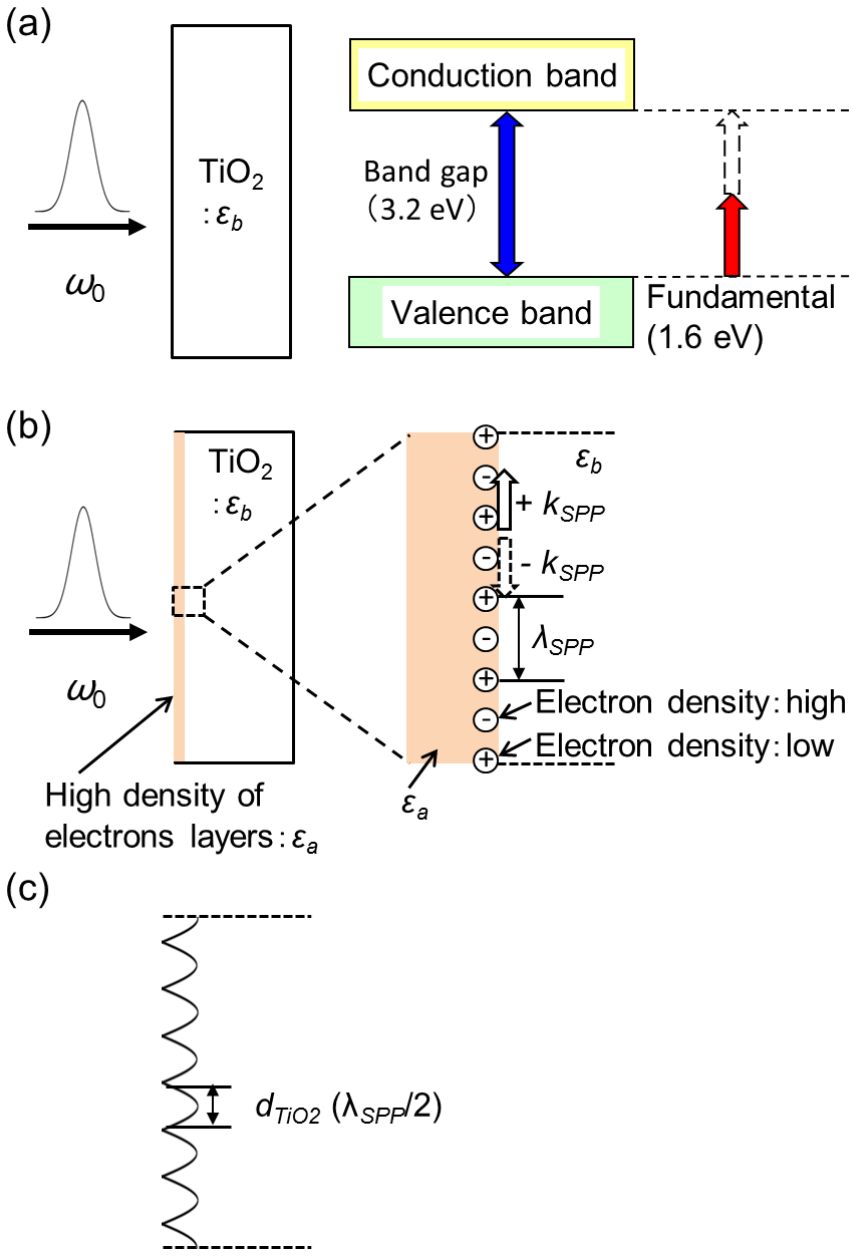

Fig. 3.30 Process of periodic structures formation on TiO_2 film by expiation of SPP: (a) electron excitation by multi photon process (b) creation of high density of electron layers and expiation of SPP and (c) periodic structures formation.

$$k_{SPP} = k_0 \left(\frac{\varepsilon_{high}\varepsilon_{TiO2}}{\varepsilon_{high} + \varepsilon_{TiO2}} \right)^{1/2} \tag{2.3}$$

ここで、k_0 は用いるフェムト秒レーザーの波数である。SPP の波数成分 k_{SPP} は一方向だけではなく、$+k_{SPP}$ と $-k_{SPP}$ の二方向存在するため、形成される SPP は定在波となる。

電子の粗密は一定間隔に固定され、増強された粗密が Fig. 3.30 (b)に示すように交互に繰り返される。ここで、SPP が励起されるには、フェムト秒レーザー照射によって自由電子層が形成され電子密度 N が増加し、金属的な振る舞いをする高密度電子励起層される領域である。すなわち、式(2.3)中の ε_{high} 比誘電率の実部が負の実数となる領域において SPP は励起されると考えられる。ある瞬間での電子の粗密の間隔は Fig. 3.30 (b)に示しているように k_{SPP} から得られる SPP の波長 λ_{SPP} であると考えられる。

$$\lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{\mathrm{Re}\{k_{SPP}\}} \tag{2.4}$$

ここで、Re{ k_{SPP} }は k_{SPP} の実部である。今、高密度電子励起層と TiO_2 膜の界面で SPP の定在波が形成されているため、電子密度の密の部分が粗、粗が密へと交互に繰り返される。すなわち、上記 λ_{SPP} の半分の間隔で、電子密度が密の領域が繰り返される。電子が密の部分の電子振動の大きさは他の領域と比較して大きいと考えられる。電子が密の領域と等しい間隔で、格子振動が生じると考えると、電子密度が密の部分の周期で局所的にアブレーションが生じる可能性がある。よって、TiO_2 膜へ形成される周期的微細構造の周期を d_{TiO2} とすると、以下の式で形成される周期は与えられる。

$$d_{TiO2} = \frac{\lambda_{SPP}}{2} \tag{2.5}$$

フェムト秒レーザーの波長 775 nm における $\omega_0 = 2.43\times10^{15}$ s、$k_0 = 8.11\times10^6$ であり、波長 775 nm における ε_{TiO2} は文献値から $\varepsilon_{TiO2} = 7.83 + 0.45i$ と得られる [13]。また、光学比有効質量を m^* = 1、制動時間を半導体の時に一般的に適用される τ = 1 fs とし [14]、式(2.1)から(2.5)にそれぞれ代入して、電子密度 N を変化させた時の ε_{high} 及び周期 d_{TiO2} の値を求めたグラフを Fig. 3.31 に示す。Fig. 3.31 の実線は計算により得られた TiO_2 膜上の周期的微細構造周期であり、点線は高密度電子励起層の誘電率 ε_{high} の実部を示している。得られたグラフから、ε_{high} が負となる電子密度は 1.8×10^{22} cm^{-3} 以上の時であり、この領域は図中のドットで示している領域に相当する。ドットで示した領域に着目すると、電子密度が 1.8×10^{22} cm^{-3} 以上の時の計算により得られた TiO_2 膜上の周期的微細構造の周期 d_{TiO2} は 120 から 250 nm の範囲となった。3.3.1 項で述べた実験結果から、Fig. 3.29 の丸で示したように TiO_2 膜上へ基本波（775 nm）で形成した周期は約 230 nm であった。すなわち、観測した周期は計算によって得られた周期 d_{TiO2} の範囲内でありほぼ一致したことがわかる。以上の結果から、TiO_2 膜上への周期的微細構造形成は、高密度電子励

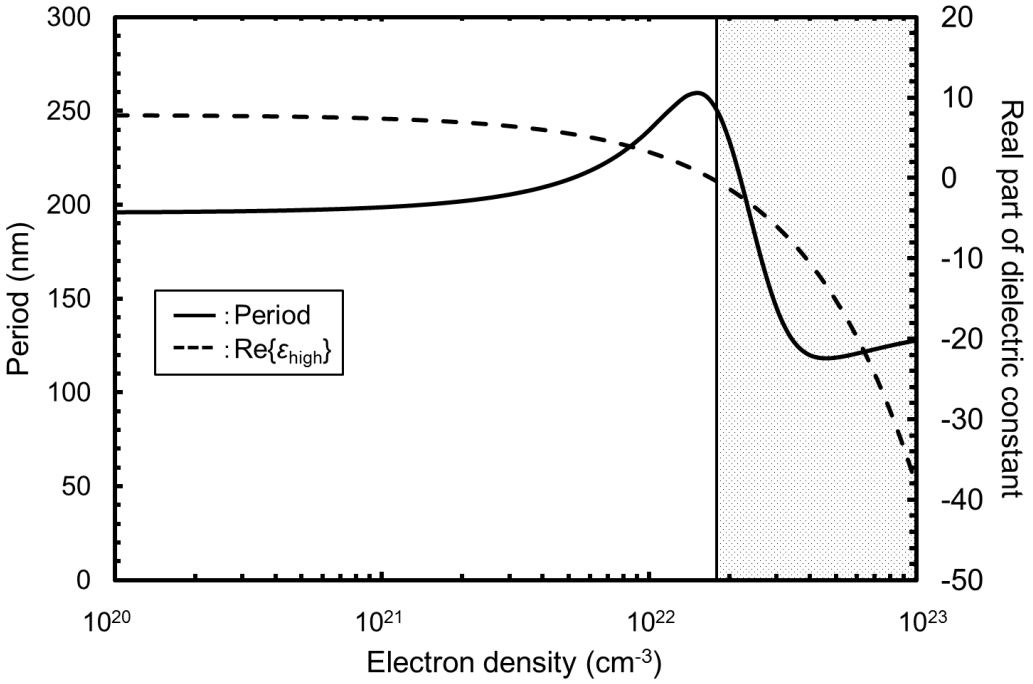

Fig. 3.31 Variation of period and real part of dielectric constant of high density of electron layers on TiO_2 film as a functional of electron density.

起層の形成及び SPP の生成によって形成されることが示唆された。

3.3.3 Ti 基金属ガラスへの微細構造形成

Ti 基金属ガラスに対してフェムト秒レーザーの基本波（775 nm）を用いて、掃引速度 0.3 mm/sec（オーバーラップ数 180 shots）として、レーザーフルーエンスを 0.15、0.50、及び 1.00 J/cm^2 へ変化させて集光スポットを掃引しながら照射した後の Ti 基金属表面 SEM 観察像を Fig. 3.32 (b)、(c)及び(d)にそれぞれ示す。また、レーザーを照射していない Ti 基金属ガラス表面 SEM 観察像を Fig. 3.32 (a)に示す。Fig. 3.32 中の ***E*** 及び矢印の方向はレーザーの偏光を示している。レーザーフルーエンスが 0.15 J/cm^2 のとき、Fig. 3.32 (b)に示すようにレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 600 nm であった。ここでは、この周期を有する周期的微細構造をナノ周期構造と呼ぶ。レーザーフルーエンスを 0.50 J/cm^2 へと増加させると、Fig. 3.32 (c)に示すようにレーザーの偏光に対して平行な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 2 μm であった。この周期を有する周期的微細構造をマイクロ周期構造と呼ぶ。レーザーフルーエンスをさらに 1.00 J/cm^2 へと増加させると、Fig. 3.32 (d)に示すようにマイクロ周期構造が直径約 2 μm の大きさを有する突

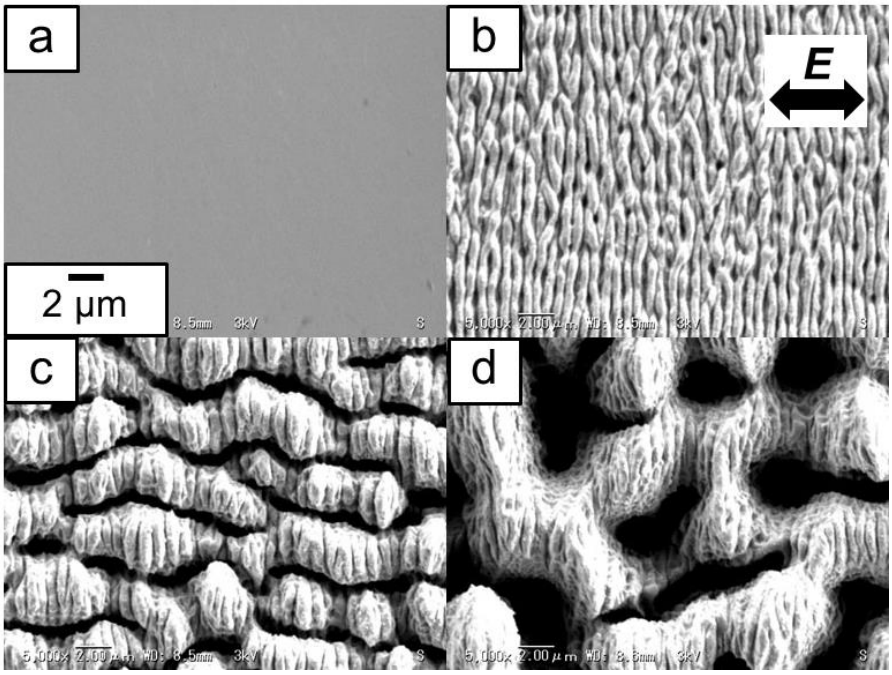

Fig. 3.32 (a) SEM images of Ti based bulk metallic glass (BMG) plate surface and the Ti based BMG surface irradiated at a laser fluence of (b) 0.15, (c) 0.50 and (d) 1.00 J/cm^2 for scanning speed of 0.3 mm/s at fundamental wave of 775 nm.

起した微細構造が形成された。この構造を突起周期構造と呼ぶ。Fig. 3.32 (c)及び(d)から、マイクロ周期構造及び突起構造上にはナノ周期構造も重なるように形成されていた。本実験で使用したフェムト秒レーザーのレーザービームはガウシアン分布なので掃引時に一度マイクロ周期構造及び突起構造が形成された後、エネルギー分布の弱い領域が通過した際にナノ周期構造が形成されたと考えられる。塚本らにより、ナノ周期構造、マイクロ周期構造及び突起構造は純 Ti 表面へも形成されることが知られている [3)]。本結果から、Ti 基金属ガラスに対してフェムト秒レーザーを照射すると様々な構微細構造が形成されることがわかった。これらの基礎実験の結果から、第 4 章に示す微細構造形成による Ti 基金属ガラスの生体適合性向上を試みるための重要な知見が得られた。

3.4 まとめ

本章では、TiO_2 膜表面に対してフェムト秒レーザーを照射することで、周期的微細構造が形成される条件を明らかにすることを目的とした。また、レーザー波長の変化による周期的微細構造の周期の変化を試みた。TiO_2 膜への周期的微細構造形成に対する比較として Ti 基板へも周期的微細構造形成も行った。また、TiO_2 膜への周期的微細構造形成メカニズムについても実験結果と比較、検討を行った。

TiO_2膜に対して得られた結果を以下に示す。基本波（775 nm）を用いた場合、掃引速度 2 mm/s（オーバーラップ数 30 shots）、レーザーフルーエンス 0.35 から 0.85 J/cm^2 の時にレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際、形成された周期は約 230 nm であった。掃引速度を 2 から 0.1 mm/s へと減少（オーバーラップ数を 30 から 600 shots へと増加）すると、周期約 230 nm の周期的微細構造は形成されるが、形成されるレーザーフルーエンスの範囲が狭くなった。第二高調波（388 nm）を用いた場合、掃引速度 0.1 mm/s（オーバーラップ数 600 shots）、レーザーフルーエンス 0.15 から 0.25 J/cm^2 の時にレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際、形成された周期は約 130 nm であった。第二高調波を用いた場合は基本波と比較して、低いレーザーフルーエンスで周期的微細構造が形成された。また、周期的微細構造が形成される条件が非常に狭くなることがわかった。第三高調波（258 nm）の場合、微細構造は形成されたが、レーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造は形成されなかった。

Ti 基板に対して得られた結果を以下に示す。基本波（775 nm）を用いた場合、掃引速度 2 mm/s（オーバーラップ数 30 shots）、レーザーフルーエンス 0.15 から 0.85 J/cm^2 の時にレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際、形成された周期は約 600 nm であった。掃引速度を 2 から 0.1 mm/s へと減少（オーバーラップ数を 30 から 600 shots へと増加）すると、周期約 600 nm の周期的微細構造は形成されるが、形成されるレーザーフルーエンスの範囲が狭くなった。第二高調波（388 nm）を用いた場合、掃引速度 2 mm/s（オーバーラップ数 30 shots）、レーザーフルーエンス 0.15 から 0.45 J/cm^2 の時にレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際、形成された周期は約 230 nm であった。掃引速度を 2 から 0.1 mm/s へと減少（オーバーラップ数を 30 から 600 shots へと増加）すると、周期約 230 nm の周期的微細構造は形成されるが、形成されるレーザーフルーエンスの範囲が狭くなった。第二高調波を用いた場合は基本波と比較して、TiO_2膜の場合と同様に、周期的微細構造が形成されるレーザーフルーエンスの上限が低下し、条件の範囲が狭くなることがわかった。第三高調波（258 nm）の場合、掃引速度 0.1 から 0.4 mm/s（オーバーラップ数 150 から 600 shots）、レーザーフルーエンス 0.03 から 0.01 J/cm^2 の時にレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。この際、形成された周期は約 130 nm であった。第三高調波を用いた場合は基本波及び第二高調波

と比較して、周期的微細構造が形成されるレーザーフルーエンスの上限が低下し、条件の範囲がさらに狭くなることがわかった。

TiO_2 膜及び Ti 基板へフェムト秒レーザーを照射した結果を比較すると、基本波を用いた際の周期的微細構造が形成されるレーザーフルーエンスの閾値は、TiO_2 膜の方が Ti 基板より高くなった。このことは、自由電子を元々有している Ti 基板と比較して TiO_2 膜は半導体であるが故に、価電子帯から伝導帯への電子励起を経た周期的微細構造形成の可能性を示唆している。また、形成された周期を比較すると、TiO_2 膜の場合では用いた波長の約 0.3 倍となった。Ti 基板膜の場合では用いた波長の約 0.7 倍となった。このことから、TiO_2 膜と Ti 基板では周期的微細構造形成のメカニズムは異なることが示唆された。以上に示したフェムト秒レーザー照射により TiO_2 膜へ周期的微細構造を形成することができた結果から、第 5 章に示す周期的微細構造形成による TiO_2 膜の生体適合性向上を試みるための重要な知見が得られた。

TiO_2 膜への形成メカニズムについて、SPP 励起による周期的微細構造の形成の可能性を検討した。基本波を用いたときの、計算によって得られた SPP 励起による TiO_2 膜上へ形成される周期は 120 から 250 nm の範囲であった。TiO_2 膜の実験結果から得られた基本波を用いたときの周期は約 230 nm であることから、観測した周期は計算によって得られた周期の範囲内でありほぼ一致したことがわかる。これらの結果から、TiO_2 膜上への周期的微細構造形成は、SPP の励起によって形成されることが示唆された。

Ti 基金属ガラスに対してフェムト秒レーザーを照射するとレーザーフルーエンスが 0.15 J/cm^2 のとき、レーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 600 nm であったレーザーフルーエンスを 0.50 J/cm^2 へと増加させると、レーザーの偏光に対して平行な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。形成された周期は約 2 μm であった。レーザーフルーエンスをさらに 1.00 J/cm^2 へと増加させると、直径約 2 μm の大きさを有する突起した微細構造が形成された。本結果から、Ti 基金属ガラスに対してフェムト秒レーザーを照射すると様々な構微細構造が形成されることがわかった。これらの基礎実験の結果から、第 4 章に示す微細構造形成による Ti 基金属ガラスの生体適合性向上を試みるための重要な知見が得られた。

参考文献（第 3 章）

1) H. Honda, M. Tsukamoto, N. Abe and T. Shinonaga: Microstructures formed on stainless steel by femtosecond laser irradiation, Ceramic Transactions, 219 (2010), 299-303.
2) K. Okamuro, M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita and S. Sakabe: Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation, Physical Review B, 82 (2010) 165417.
3) M. Tsukamoto, K. Asuka, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, N. Abe and M. Fujita: Periodic microstructure produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate, Vacuum, 80 (2006), 1346-1350.
4) M. Tsukamoto, T. Kayahara, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, M. Fujita, M. Tanaka, and N. Abe: Microstructures formation on titaniumu plate by femtoseccond laser ablation, Journal of Physics: Conference Series, 59 (2007), 666-669.
5) G. Miyaji and K. Miyazaki: Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses, Opt. Express, 16, 20 (2008), 16265-16271.
6) G. Miyaji, K. Miyazaki, K. Zhang, T. Yoshifuji and J. Fujita: Mechanism of femtosecond-laser-induced periodic nanostructure formation on crystalline silicon surface immersed in water, Opt. Express, 20, 14 (2012), 14848- 14856.
7) D. Dufft, A. Rosenfeld, S.K. Das and J. Bonse: Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO, Journal of Applied Physics, 105 (2009), 034908.
8) T.Q. Jia, H.X. Chen, M. Huang, F.L. Zhao, J.R. Qiu, R.X. Li, Z.Z. Xu, X.K. He, J. Zhang and H. Kuroda: Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses, Physical Review B, 72 (2005), 125429.
9) S.K. Das, D. Dufft, A. Rosenfeld, J. Bonse, M. Bock and R. Grunwalda: Femtosecond-laser-induced quasiperiodic nanostructures on TiO_2 surfaces, Journal of Applied Physics, 105 (2009) 084912.
10) J. Bonse, M. Munz, and H. Sturm: Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses, Journal of Applied Physics, 197 (2005), 013538.

11) J. Bonse, H. Sturm, D. Schmidt and W. Kautek: Chemical, morphological and accumulation phenomena in ultrashort-pulse laser ablation of TiN in air, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 71 (2000), 657-665.
12) M. Tsukamoto, N. Abe, Y. Soga, M. Yoshida, H. Nakano, M. Fujita and J. Akedo: Control of electrical resistance of TiO_2 films by short-pulse laser irradiation, Applied Physics A Materials Science & Processing, 93 (2008), 193-196.
13) E. D. Palik: Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, (1997), 800.
14) K. Sokolowski-Tinten and D. von der Linde: Generation of dense electron-hole plasmas in silicon, Physical Review B, 61, 4, (2000) 2643-2650.

第４章　短パルスレーザーを用いた微細構造形成による Ti 基金属ガラスの生体適合性向上

4.1.　はじめに

本章では、第 3 章で述べたフェムト秒レーザー照射による微細構造形成を利用して、チタン材料であるチタン（Ti）基金属ガラスの生体適合性（ハイドロキシアパタイト（HAp）の析出量）を向上させることを目的とした。生体適合性を向上させるために、フェムト秒レーザー照射による微細構造の形成及び他プロセスとの複合プロセスについての報告はない。

アモルファス金属の一種である Ti 基金属ガラスは、機械的性質並びに耐食性に優れるといった性質を有する [1, 2]。Ti 基金属ガラスは、従来から生体材料として用いられているチタンやステンレスと比較するとヤング率が低く生体硬組織とより近い性質を示す [3,4]。これら優れた機械的性質、高耐食性、低ヤング率を有していることから、新しい生体材料としての応用が期待される金属材料の一種である。しかしながら、現存する Ti 基金属ガラスは生体不活性であるため、生体適合性を向上させる技術を確立することが重要である。Ti 基金属ガラスの生体適合性向上方法の一つとして、杉山らが水熱電気化学処理により生体活性セラミックス層であるチタネートナノメッシュ層を Ti 基金属ガラス表面へ形成することが可能であることを明らかにしている [5]。チタネートナノメッシュ層を形成した Ti 基金属ガラスに対して擬似生体液（SBF）浸漬試験 [6] を行うと、チタネートナノメッシュ層表面へ球状の直径約 2.5 μm の HAp を形成することができる。しかしながら、チタネート層上全領域において均一に HAp 層を形成するまでには至っていない。チタネートナノメッシュ層を形成した Ti 基金属ガラスの生体活性をさらに向上させるためには、ナノメッシュに微細構造を付与しチタネートナノメッシュ層の表面積を増加することが有効であると考えられる。この際、チタネートナノメッシュ層表面に対して直接微細構造を形成することはチタネートナノメッシュ層自体に損傷を与えてしまうことや生体活性である性質を変化させてしまう可能性があるため困難である。そこで、Fig.4.1 (a)、(b)、(c)及び(d)にそれぞれ示すように水熱電気化学処理を行う前に Ti 基金属ガラス表面に対して予め微細構造を形成する方法を考案した。Fig. 4.1 (b)に示しているように、予め Ti 基金属ガラス上へ微細構造を形成することができれば、Fig.4.1 (c)のようにチタネートナノメッシュ層の表面積増加が期

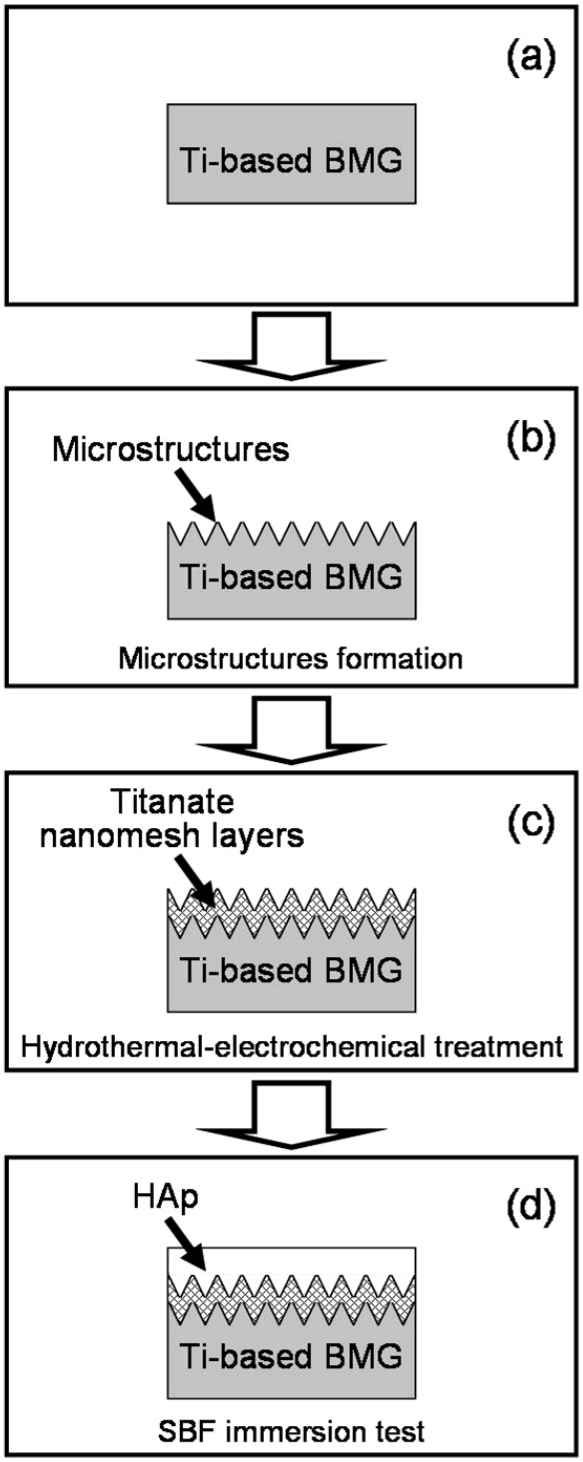

Fig. 4.1 Schematic illustration for improving bioactivity of titanate nanomesh coated Ti-based BMGs by microstructures formation: (a) before treatment, (b) microstructures formation on the Ti-based BMGs, (c) after hydrothermal-electrochemical treatment, (d) after SBF immersion test.

待される。この方法により、チタネートナノメッシュ層を形成した Ti 基金属ガラスの

生体活性向上、すなわち Fig.4.1 (d)に示すようなチタネートナノメッシュ層表面全領域への HAp 層形成が期待される。微細構造形成時において熱的プロセスを用いると、金属ガラスはアモルファス金属の一種であるため結晶化が生じる可能性がある。結晶化が生じると金属ガラスの耐食性や機械的性質に優れる性質が劣化する [7]。ここで、先ほども述べたようにフェムト秒レーザーはレーザー照射部周囲に対する熱的な影響が小さい加工が可能であるため、金属ガラスのアモルファス状態を維持した微細構造形成に有効なツールの一つであると考えられる。また、フェムト秒レーザーは金属基板へ様々な周期的微細構造の形成が可能であることから、第 3 章で示した基礎実験を元に Ti 基金属ガラス基板上の面積に対してもフェムト秒レーザーを照射することで様々な微細構造の形成が期待される。

本章では、はじめにフェムト秒レーザー照射によって Ti 基金属ガラス上への面積に対して微細構造形成を試みた。その際、Ti 基金属ガラスのアモルファス状態を維持することを目的とした。レーザーフルーエンスを変化させることで、形成される微細構造をナノ周期構造、マイクロ周期構造及び突起構造のように変化させることを目的とした。最後に、形成されたそれぞれの微細構造上へチタネートナノメッシュ層を形成することで、レーザーを照射していない Ti 基金属ガラス上へチタネートナノメッシュ層を形成した場合と比較して Ti 基金属ガラスの生体活性を向上させることを目的とした。

4.2 実験方法

Ti 基金属ガラス（$Ti_{40}Zr_{10}Cu_{36}Pd_{14}$）基板（10×40×0.07 mm^3、Ra= 0.79）上への微細構造形成のために使用したフェムト秒レーザーの波長、繰り返し周波数及びパルス幅はそれぞれ 775 nm、1 kHz 及び 150 fs である。Fig. 4.2 (a)及び(b)にフェムト秒レーザー照射実験セットアップの概略図及びレーザー照射方法をそれぞれ示す。Fig. 4.2 (a)に示すように、フェムト秒レーザーから射出されたレーザー光をミラーで導き、焦点距離 100 mm のレンズを用いて Ti 基ガラス表面に集光した。その際、試料表面上でのレーザー光のスポット径は約 60 μm（レーザーピーク強度の $1/e^2$）とした。実験では、Fig. 4.2 (b)に示すように XY ステージを操作することで集光スポットを Ti 基金属ガラス表面上へ掃引しながら照射した。この際、ステージの掃引速度は 1.0 mm/sec で一定とし、照射面積は 5 mm×5 mm とした。照射面積全体に隙間なく微細構造を形成するため、

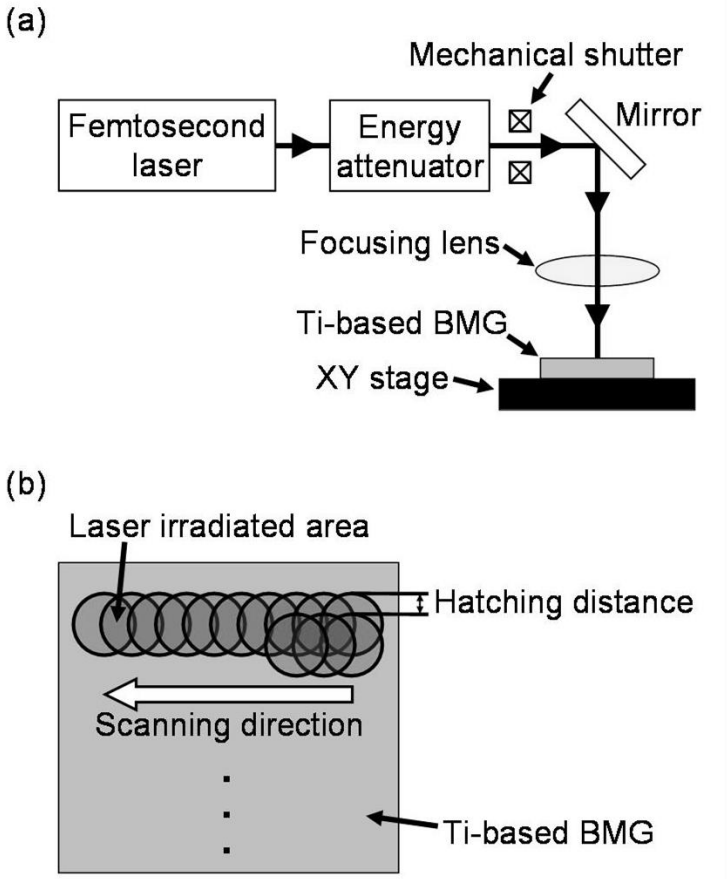

Fig. 4.2 Experimental setup and method for periodic microstructures formation by femtosecond laser irradiation: (a) experimental set up and (b) experimental method.

レーザー照射部が重なるよう掃引時の下げ幅（ハッチング距離）を 20 μm で一定とした。また、レーザーフルーエンスはエネルギー減衰器によってエネルギーを制御することで、0.15、0.5 及び 1.0 J/cm^2 とそれぞれ変化させた。レーザー照射後の Ti 基金属ガラスは、試料表面に堆積すると考えられるデブリ等を除去するためエタノールを用いた超音波洗浄を 5 分間行った。レーザー照射部における結晶化の有無は斜入射 X 線回折による結晶構造解析によって調べた。また、各レーザーフルーエンスで形成した微細構造の形状については SEM を用いた表面観察によって確かめた。

次に、水熱電気化学処理の実験セットアップ概略図を Fig. 4.3 に示す。Fig. 4.3 に示している作用電極（WE）にはレーザーを照射していない Ti 基金属ガラスまたは各レーザーフルーエンスで微細構造形成後の Ti 基金属ガラス、対極（CE）には Pt 基板をそれぞれ使用した。電解液の役割を果たす 5 M の NaOH 水溶液中で、作用電極及び対極

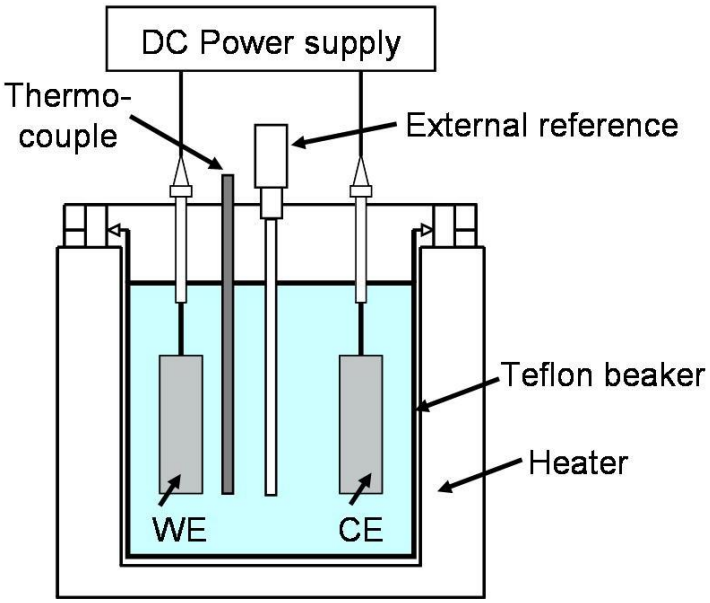

Fig. 4.3 Experimental setup for hydrothermal electrochemical treatment.

の両電極に対して直流電源により電圧 1.4 V をかけた。作用電極の電位の測定及び制御には Ag/AgCl 参照電極を用いている。電圧をかける際、ヒーターによりビーカーを加熱し熱電対で温度を測定することで 90℃一定となるように調節した。また、水熱電気化学処理の時間は 2 時間として Ti 基金属ガラス基板上へのチタネートナノメッシュ層の形成を行った。レーザーを照射していない Ti 基金属ガラス上へ形成されたチタネートナノメッシュ層、及び微細構造上へ形成されたチタネートナノメッシュ層の形状については、SEM を用いた表面観察によってそれぞれ比較した。

SBF 浸水試験の実験方法を次に示す。SBF 浸水試験とは、ヒトの血しょうに近い無機イオン濃度の SBF を作製し、生体外でも材料の生体活性を確かめることが可能である試験法である。本実験で使用した SBF は蒸留水中で NaCl、$NaHCO_3$、KCl、$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$、$MgCl_2 \cdot 6H_2O$、$CaCl_2$、Na_2SO_4 の各試薬を混合して作製した。また、$(CH_2OH)_3CNH_2$ 及び HCl を用いて SBF の pH を 7.40 に調整した。30 ml の SBF 中に、各レーザーフルーエンスで微細構造形成後の Ti 基金属ガラスに対してそれぞれチタネートナノメッシュ層を形成した試料を浸水させ、SBF 浸水試験を行った。この際、比較としてレーザーを照射していない Ti 基金属ガラスへチタネートナノメッシュ層を形成した試料に対しても SBF 浸水試験を行った。SBF 浸水試験中は 37℃の一定温度に設定したインキュ

ベーターの中に各試料を 12 日間保管した。SBF 浸水試験後、各試料のチタネートナノメッシュ層上に対して形成される析出物の形状を SEM による表面観察によってそれぞれ比較した。また、形成された析出物を特定するため、XRD による結晶構造解析を行った。

4.3 実験結果及び考察

レーザーを照射していない Ti 基金属ガラスに対して斜入射 X 線回折により結晶構造解析を行った X 線回折像を Fig. 4.4 (a)に示す。また、本レーザー照射実験において最も高いレーザーフルーエンス 1.0 J/cm^2 でフェムト秒レーザーを照射した後の Ti 基金属ガラスに対して斜入射 X 線回折により結晶構造解析を行った X 線回折像を Fig. 4.4 (b)に示す。この際、X 線を 1° で固定して入射させたため、試料表面から数 100 nm 程度の深さの結晶構造がわかると考えられる [8,9]。Fig. 4.4 (a)において、S. L. Zhu らが示しているような 40° 付近をピークとしたアモルファス特有のブロードなピーク [3]を確認することができる。また、Fig. 4.4 (b)から、レーザーフルーエンス 1.0 J/cm^2 でレーザーを照射した際の Ti 基金属ガラスにおいても 40° 付近をピークとしたアモルファス特有のブロードなピークが得られた。この際、Fig. 4.4 (a)及び(b)を比較すると、レーザー

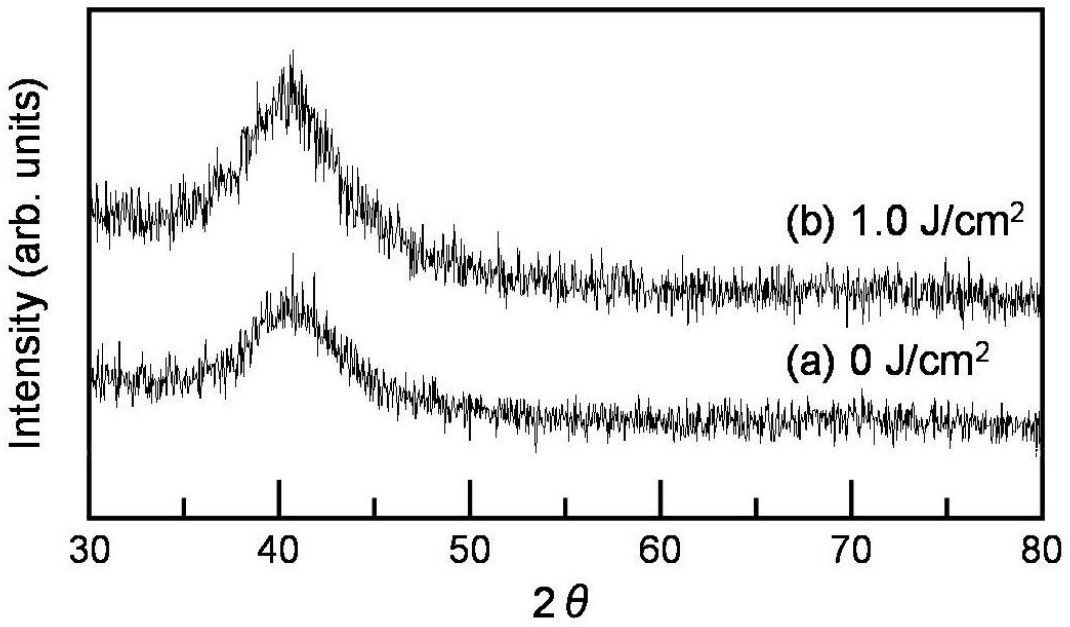

Fig. 4.4 XRD patterns of the Ti-based BMG surface: (a) no laser irradiation (0 J/cm^2) and (b) femtosecond laser irradiation area at the laser fluence of 1.0 J/cm^2.

照射後の試料において新たなピークは出現していないことがわかる。すなわち、フェムト秒レーザー照射時における Ti 基金属ガラス表面の結晶化が生じないことが示された。

レーザーを照射していない Ti 基金属ガラス表面 SEM 観察像を Fig. 4.5 (a)に示す。また、レーザーフルーエンスを 0.15、0.5、1.0 J/cm^2 とそれぞれ変化させ、掃引速度 1 mm/sec、ハッチング距離 20μm でステージを掃引しながらフェムト秒レーザーを照射した後の Ti 基金属ガラス表面 SEM 観察像を Fig. 4.5 (b)、(c)及び(d)にそれぞれ示す。Fig. 4.5 中の ***E*** 及び矢印の方向はレーザーの偏光を示している。Fig. 4.5 (a)から、レーザーを照射していない Ti 基金属ガラス表面は微細構造を有していないことがわかる。Fig. 4.5 (b)に示すように、レーザーフルーエンス 0.15 J/cm^2 でフェムト秒レーザーを照射することでレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期約 600 nm の周期的微細構造（ナノ周期構造）が形成されたことがわかる。Fig. 4.5 (c)から、レーザーフルーエンスを 0.15 J/cm^2 から 0.5 J/cm^2 へと増加したことで、レーザーの偏光に対して平行な方向に溝を有する周期約 2 μm の周期的微細構造（マイクロ周期構造）が形成されたことがわかる。この際、マイクロ周期構造上へレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期約 600 nm のナノ周期構造が重なるように形成された。Fig. 4.5 (d)において、レーザーフルーエンスを 0.5 J/cm^2 から 1.0 J/cm^2 へと増加させることにより、Fig. 4.5 (c)のマイクロ周期構造が直径約 2 μm の大きさを有する突起構造へと変化したことがわかる。この際、Fig. 4.5 (c)と同様に突起構造上へレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期約 600 nm のナノ周期構造が重なるように形成された。マイクロ周期構造及び突起構造へナノ周期構造が重なるように形成された理由については、本実験で使用したフェムト秒レーザーのレーザービームはガウシアン分布なので掃引時に一度マイクロ周期構造及び突起構造が形成された後、エネルギー分布の弱い領域が通過した際にナノ周期構造が形成されたと考えられる。

レーザーを照射していない Ti 基金属ガラスに水熱電気化学処理を行った後の表面 SEM 観察像を Fig. 4.6 (a)に示す。また、レーザーフルーエンス 0.15、0.5 及び 1.0 J/cm^2 で微細構造を形成した後の Ti 基金属ガラスに対してそれぞれ水熱電気化学処理を行った後の表面 SEM 観察像を Fig. 4.6 (b)、(c)及び(d)にそれぞれ示す。Fig. 4.6 (a)から、レーザーを照射していない Ti 基金属ガラス表面全体にチタネートナノメッシュ層が形成されたことがわかる。また、Fig. 4.6 (b)に示すように、レーザーフルーエンス 0.15 J/cm^2

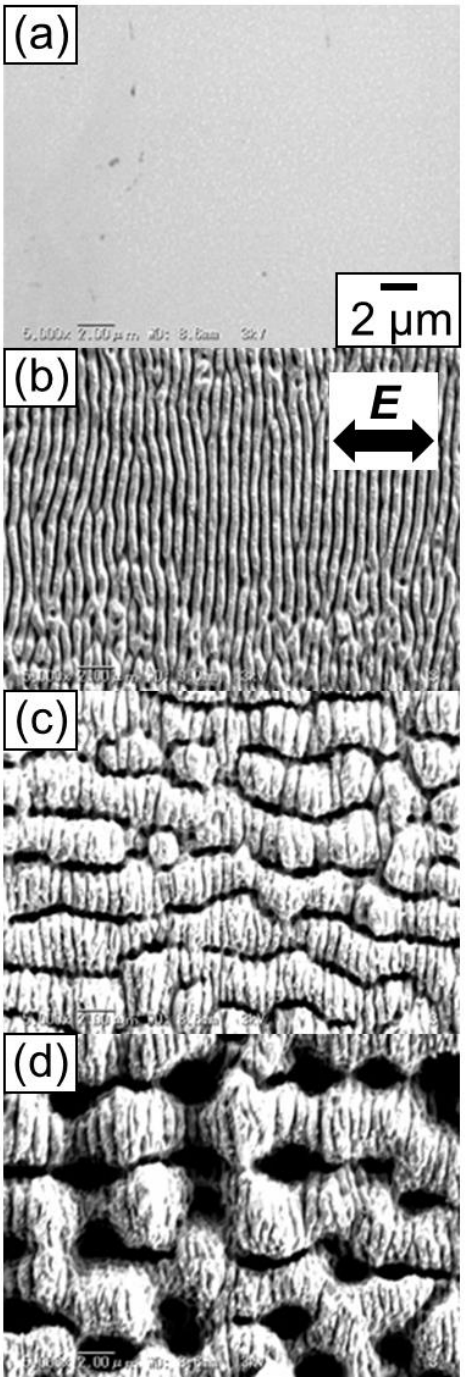

Fig. 4.5 SEM images of the Ti-based BMG surface: (a) no laser irradiation (0 J/cm^2), (b) femtosecond laser irradiation area at the laser fluence of 0.15, (c) 0.5 and (d) 1.0 J/cm^2 for scanning speed of 1 mm/s and hatching distance of 20 μm.

でTi基金属ガラス上へ形成することができたナノ周期構造上においてもチタネートナノメッシュ層が形成された。しかしながら、Fig. 4.6 (a)及び(b)のSEM観察像を比較す

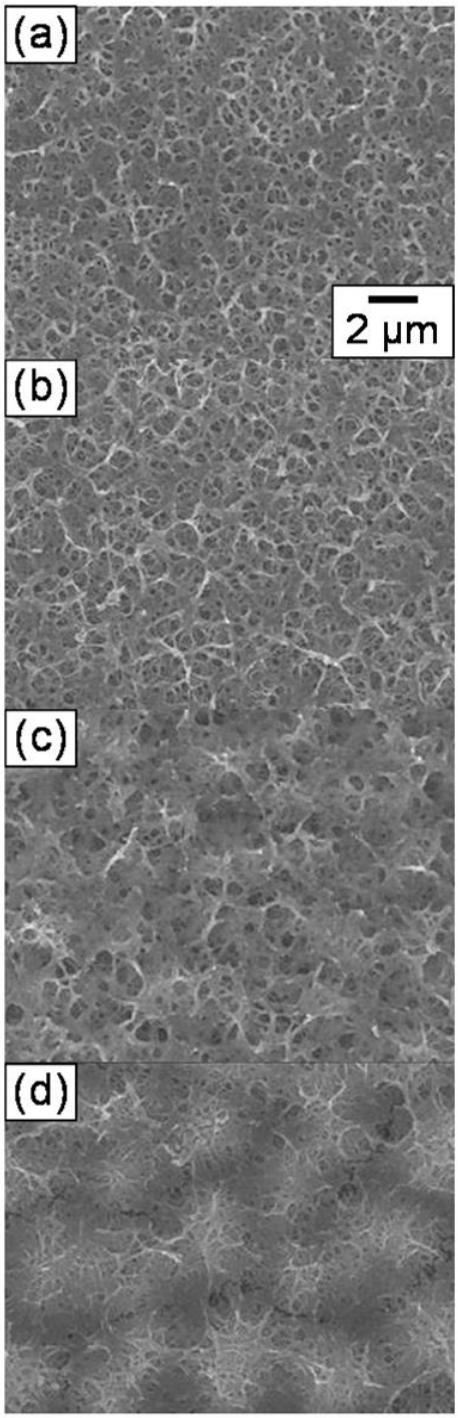

Fig. 4.6 SEM images of the Ti-based BMG surface after hydrothermal‐electrochemical treatment: (a) no laser irradiation (0 J/cm^2), (b) femtosecond laser irradiation area at the laser fluence of 0.15 J/cm^2, (c) 0.5 J/cm^2 and (d) 1.0 J/cm^2.

ると、それぞれのチタネートナノメッシュ層の形状に差異は見られない。Fig. 4.6 (c)及び(d)に示すように、レーザーフルーエンス 0.5 J/cm^2 で形成したマイクロ周期構造及

びレーザーフルーエンス 1.0 J/cm^2 で形成した突起構造上に対してもそれぞれチタネートナノメッシュ層が形成された。この際、マイクロ周期構造及び突起構造上に形成されたチタネートナノメッシュ層は、マイクロ周期構造及び突起構造の形状をそれぞれ反映したような形状であることがわかる。レーザーを照射していない Ti 基金属ガラス及び各レーザーフルーエンスで形成した微細構造上にそれぞれ形成されたチタネートナノメッシュ層の形状をより詳しく観察するため、Fig. 4.6 (a)、(b)、(c)及び(d)の高倍率 SEM 観察像を Fig. 4.7 (a)、(b)、(c)及び(d)にそれぞれ示す。Fig. 4.7 中に示した両矢印はチタネートナノメッシュ層のメッシュ間の距離（メッシュ間隔）を表している。Fig. 4.7 (a)及び(b)の SEM 観察像を比較すると、ナノ周期構造上に形成されたチタネートナノメッシュ層のメッシュ間隔（約 500 nm）がレーザーを照射していない Ti 基金属ガラスに形成されたチタネートナノメッシュ層のメッシュ間隔（約 250 nm）と比較して明らかに大きくなっていることがわかる。また、Fig. 4.7 (c)及び(d)に示すようにマイクロ周期構造及び突起構造上に形成されたチタネートナノメッシュ層においてもメッシュ間隔がそれぞれ約 900 nm 及び約 500 nm となり、レーザーを照射していない Ti 基金属ガラスに形成されたメッシュ間隔と比較して大きくなることがわかった。Fig. 4.5(c)及び(d)の SEM 観察像に示したようにマイクロ周期構造及び突起構造上に対してそれぞれナノ周期構造が重なるように形成されていたことから、ナノ周期構造の形成がチタネートナノメッシュ層のメッシュ間隔の増加に大きく影響していると考えられる。

レーザー照射を行っていない Ti 基金属ガラスにチタネートナノメッシュ層を形成した試料及びレーザーフルーエンス 0.15、0.5、1.0 J/cm^2 で Ti 基金属ガラス上に微細構造を形成した後チタネートナノメッシュ層を形成した試料に対して、それぞれ SBF 浸水試験を 12 日間行った後の表面 SEM 観察像を Fig. 4.8 (a)、(b)、(c)及び(d)にそれぞれ示す。Fig. 4.8 (a)から、チタネートナノメッシュ層表面に球状の析出物が形成されたことがわかる。しかしながら、チタネートナノメッシュ層上の全領域には析出物が形成されなかった。Fig. 4.8 (b)、(c)及び(d)から、各レーザーフルーエンスで微細構造形成後のチタネートナノメッシュ層上においても析出物が形成されることがわかった。この際、析出物はチタネートナノメッシュ層表面全体を覆うようにそれぞれ形成された。

各チタネートナノメッシュ層上に形成された析出物を特定するため、Fig. 4.8 (a)、(b)、(c)及び(d)に示した SBF 試験後の各試料に対して XRD を用いて結晶構造解析を行った

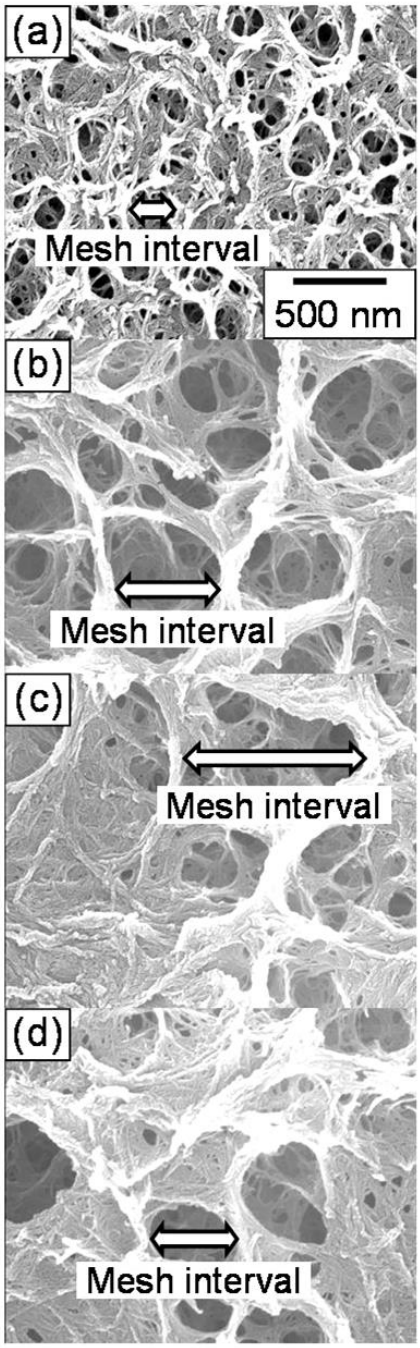

Fig. 4.7 High magnification SEM images of the Ti-based BMG surface after hydrothermal‐electrochemical treatment: (a) no laser irradiation (0 J/cm^2), (b) femtosecond laser irradiation area at the laser fluence of 0.15 J/cm^2, (c) 0.5 J/cm^2 and (d) 1.0 J/cm^2.

結果を Fig. 4.9 (a)、(b)、(c)及び(d)にそれぞれ示す。Fig. 4.9 中の▼で示しているように、HAp の(002)面に相当する 25.9° 及び HAp の(211)面に相当する 31.8° において全ての試料にそれぞれピークを確認することができる。よって、Fig. 4.8 (a)、(b)、(c)及び(d)

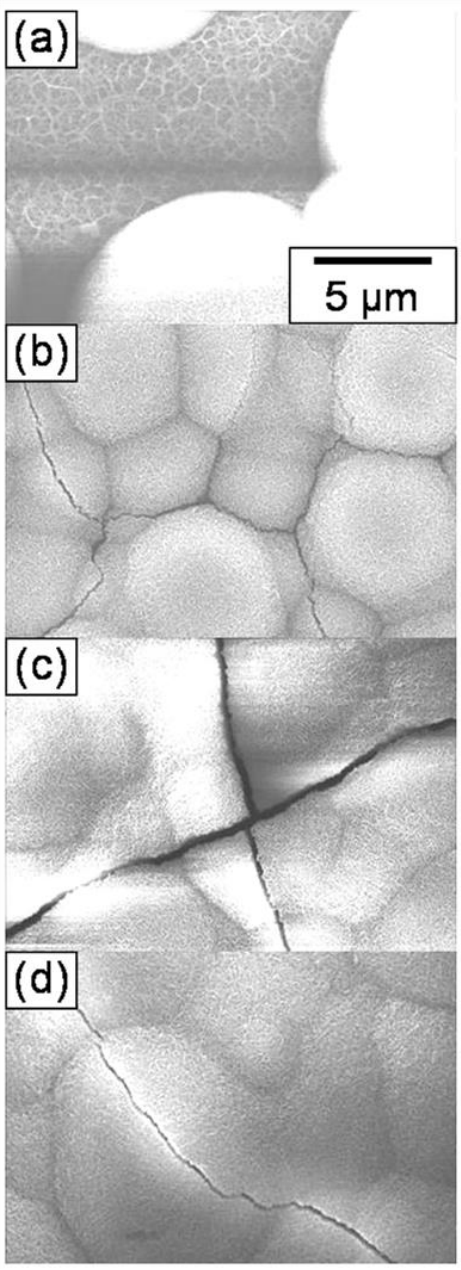

Fig. 4.8 SEM images of the titanate nanomesh coated Ti-based BMG surface after SBF immersion test for 12 days: (a) no laser irradiation (0 J/cm^2), (b) femtosecond laser irradiation area at the laser fluence of 0.15 J/cm^2, (c) 0.5 J/cm^2 and (d) 1.0 J/cm^2.

にそれぞれ示している SBF 試験後に形成された析出物は HAp であることを確認することができた。

以上の結果から、フェムト秒レーザー照射による非熱的プロセスにより Ti 基金属ガラスのアモルファス状態を維持した状態で微細構造を形成することができることがわ

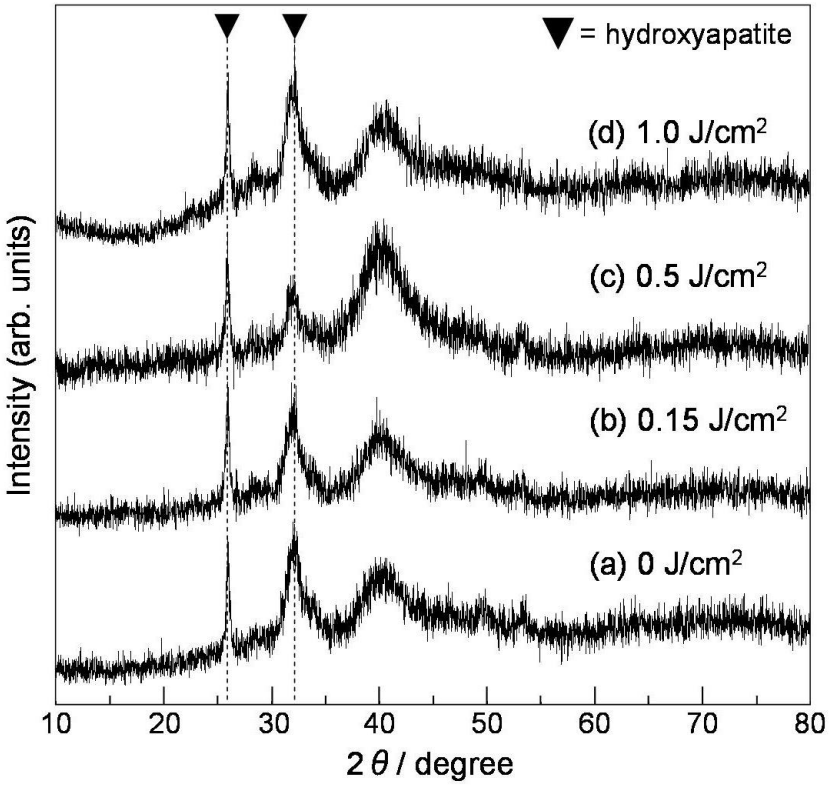

Fig. 4.9 XRD patterns of the titanate nanomesh coated Ti-based BMG surface after SBF immersion test for 12 days: (a) no laser irradiation (0 J/cm^2), (b) femtosecond laser irradiation area at the laser fluence of 0.15 J/cm^2, (c) 0.5 J/cm^2 and (d) 1.0 J/cm^2.

かった。また、レーザーフルーエンスを変化させることで形成された微細構造をナノ周期構造、マイクロ周期構造及び突起構造へと変化させることができた。各レーザーフルーエンスにおいて微細構造を形成した Ti 基金属ガラスに対して水熱電気化学処理を行ったところ、それぞれの微細構造上へチタネートナノメッシュ層が形成された。各微細構造上へ形成されたチタネートナノメッシュ層は、レーザーを照射していない Ti 基金属ガラスへ形成されたチタネートナノメッシュ層と比較してメッシュ間隔が大きくなった。各微細構造上へチタネートナノメッシュ層を形成した試料の生体活性を確かめるため SBF 浸水試験を行ったところ、チタネートナノメッシュ層上の全領域に HAp 層が形成されることがわかった。レーザーを照射していない Ti 基金属ガラスへチタネートナノメッシュ層を形成した試料に対しても SBF 浸水試験を行ったところ、チタネートナノメッシュ層全領域への HAp 層形成には至らなかった。このことから、フェムト秒レーザー照射により形成した微細構造上に対してチタネートナノメッシュ層

を形成することで、レーザーを照射していない Ti 基金属ガラスにチタネートナノメッシュ層を形成した場合と比較して、Ti 基金属ガラスの生体適合性が向上することが示唆された。

チタネートナノメッシュ層を形成した Ti 基金属ガラスの生体活性を向上させるには、Fig. 4.1 (a)、(b)、(c)及び(d)にそれぞれ示したように チタネートナノメッシュ層の表面積を増加させることが有効であると思われた。しかしながら、ナノ周期構造上に形成されたチタネートナノメッシュ層は Fig. 4.6 (b)に示した低倍率 SEM 観察像ではナノ周期構造の形状を反映していない形状となったため、チタネートナノメッシュ層の表面積を増加させるまでには至らなかったのではないかと考えられる。SBF 浸水試験からナノ周期構造形成時においてもチタネートナノメッシュ層全領域への HAp 層形成が確認できたことから、Fig. 4.7 (b)の高倍率 SEM 観察像に示したようにチタネートナノメッシュ層のメッシュ間隔が増加したことが Ti 基金属ガラスの生体活性向上に大きく影響したと考えられる。チタネートナノメッシュ層のメッシュ間隔と生体活性の向上についてはメッシュ層の組成を測定するなど更なる検討が必要であると考えられる。

4.4 まとめ

本章では、Ti 基金属ガラス基板表面に対してフェムト秒レーザーを照射し、Ti 基金属ガラスのアモルファス状態を維持したまま微細構造を形成することを試みた。斜入射 X 線回折による結晶構造解析を行ったところ、フェムト秒レーザー照射部における Ti 基金属ガラス表面の結晶化は生じていないことがわかった。レーザーフルーエンスを 0.15、0.5 及び 1.0 J/cm^2 と変化させたところ、形成された微細構造がレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有するナノ周期構造、レーザーの偏光に対して平行な方向に溝を有するマイクロ周期構造、及び突起構造へとそれぞれ変化させることが可能であることがわかった。各レーザーフルーエンスで微細構造を形成した Ti 基金属ガラスへ熱電気化学処理を行ったところ、各微細構造上に対してチタネートナノメッシュ層が形成された。この際、各微細構造上に形成されたチタネートナノメッシュ層は、レーザーを照射していない Ti 基金属ガラス上に形成されたチタネートナノメッシュ層と比較してメッシュ間隔が大きくなることがわかった。各レーザーフルーエンスで形成した微細構造上へチタネートナノメッシュ層を形成した試料の生体活性を確かめるため SBF 浸水試験を行ったところ、チタネートナノメッシュ層全領域への HAp 層形成を確

認することができた。比較としてレーザーを照射していない Ti 基金属ガラスへチタネートナノメッシュ層を形成した試料に対しても SBF 浸漬試験を行ったところ、チタネートナノメッシュ層全領域への HAp 層形成が見られなかった。以上の結果から、フェムト秒レーザー照射により Ti 基金属ガラス表面へ予め微細構造を形成した後、水熱電気化学処理によってチタネートナノメッシュ層を形成することで、レーザーを照射していない Ti 基金属ガラスにチタネートナノメッシュ層を形成した場合と比較して Ti 基金属ガラスの生体適合性を向上させることが可能であることが示唆された。

参考文献（第 4 章）

1) 増本健: アモルファス金属のおはなし 改訂版, 日本規格協会, (2003), 55-56.
2) 増本健: アモルファス金属のおはなし 改訂版, 日本規格協会, (2003), 60-62.
3) S.L. Zhu, X.M, Wang, F.X. Qin, and A. Inoue: A new Ti-based bulk glassy alloy with potential for biomedical application, Materials Science and Engineering A, 459 (2007), 233-237.
4) M.L. Morrison, R.A. Buchanan, A. Peker, P.K. Liaw and J.A. Horton: Electrochemical behavior of a Ti-based bulk metallic glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 353 (2007), 2115-2124.
5) N. Sugiyama, H.Y. Xu, T. Onoki, Y. Hoshikawa, T. Watanabe, N. Matsushita, X.M. Wang, F.X. Qin, M. Fukuhara, M. Tsukamoto, N. Abe, Y. Komizo, A. Inoue and M. Toshimura: Bioactive titanate nanomesh layer on the Ti-based bulk metallic glass by hydrothermal–electrochemical technique, Acta Biomaterialia, 5 (2009), 1367-1373.
6) T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi and T. Yamamuro: Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W, Journal of Biomedical Materials Research, 24 (1990), 721-734.
7) 増本健: アモルファス金属のおはなし 改訂版, 日本規格協会, (2003), 17-19.
8) J. Dudognon, M. Vayer, A. Pineau and R. Erre: Grazing incidence X-ray diffraction spectra analysis of expanded austenite for implanted stainless steel, Surface & Coatings Technology, 202 (2008), 5048-5054.
9) D. Rafaja, V. Valvoda, A. J. Perry and J. R. Treglio: Depth profile of residual stress in metal-ion implanted TiN coatings, Surface and Coatings Technology, 92 (1997), 135-141.

第 5 章　短パルスレーザーを用いた微細構造形成による酸化チタン膜の生体適合性向上

5.1. はじめに

本章では、これまで得られた知見を元に酸化チタン（TiO_2）膜の生体適合性を向上させることを目的とした。第 3 章で述べたフェムト秒レーザー照射による周期的微細構造形成の基礎実験データから、TiO_2 膜に対して周期的微細構造形成領域の作成を試み、細胞試験を行うことで生体適合性（細胞伸展）に与える効果について評価した。

チタン（Ti）インプラントは高耐食性及び機械的性質に優れていることから、現在最も使用されている生体材料の一種である。しかしながら、Ti そのものは金属材料であるが故に生体適合性としては不十分な点や長期的な使用時に問題点がある [1)]。このことから、Ti の生体適合性を向上させることが必要である。本章における生体適合性の定義として、細胞が伸展する方向を一方向に制御する細胞伸展制御に着目した。細胞との適合性は第 1 章で述べたように生体適合性にとって重要な要素の一種であり、細胞伸展制御が可能であれば生体適合性が向上したと考えられる。Ti の骨形成は Ti 上の酸化膜である TiO_2 膜が起因している可能性があることが知られていることから、近年、Ti の生体適合性を向上させる方法として、Ti 上への TiO_2 膜の形成が盛んに行われている [2-5)]。筆者は、第 1 章で述べたエアロゾルビーム照射により TiO_2 膜の形成を行ってきた。本手法では、アナターゼ型で厚さ数 μm の TiO_2 膜が容易に形成可能である。Ti 上の酸化膜はアモルファス構造であるが、アナターゼ型の TiO_2 方が生体適合性においてよいことが知られている [6)]。また、生体適合性を向上させるもう一つの有力な手法として、Ti 表面に微細構造を形成することで表面形状を制御する手法も知られている [7,8)]。これらの微細構造形成の研究では、細胞の伸展方向を溝の方向に沿って伸展させることを行っている。細胞の伸展方向を制御することができれば新機能生体材料の創製が期待できる。しかしながら、TiO_2 膜に対して周期的微細構造を形成し、細胞伸展制御を行った結果についてはこれまでに明らかにされていない。筆者は第 3 章でエアロゾルビーム照射により形成した TiO_2 膜形成プロセスと、フェムト秒レーザー照射による周期的微細構造形成プロセスを組み合わせることで、TiO_2 膜に対して周期的微細構造が形成可能であることを実験的に明らかにした。周期的微細構造を形成した TiO_2 膜により、細胞伸展制御が可能であると考えられる。さらに、第 3 章で示したように周期的微細構造の周期は

レーザーの波長に依存することから、周期を変化させたときに細胞伸展へ与える影響について明らかにすることができると考えられる。

本研究では、はじめに周期 230 nm（波長 775 nm）で形成した周期的微細構造が細胞伸展に与える効果ついて評価することを目的とした。次に、周期 130 nm（波長 388 nm）及び周期 350 nm（波長 1044 nm ）と変化させたとき、細胞伸展へ与える影響について明らかにする。実験では、フェムト秒レーザーの集光スポットを TiO_2 膜上で掃引させることで TiO_2 膜上へ周期的微細構造形成領域の作成を試みた。レーザー照射後の TiO_2 膜表面は走査型電子顕微鏡（SEM）及び光学顕微鏡によって観察した。形成した周期的微細構造の周期、深さ及び表面粗さ（Ra）はそれぞれ原子間力顕微鏡（AFM）によって計測した。また、周期的微細構造形成領域を作成した TiO_2 膜を用いて細胞試験を行うことで生体適合性を評価した。生体適合性の評価としては、細胞の伸展方向について蛍光顕微鏡によって観察を行った。また、伸展した細胞数の割合を蛍光顕微鏡により測定した。細胞試験では人工歯根等の骨との適合性を考え、ヒト骨芽細胞（MG-63）を用いた。骨芽細胞の細胞伸展方向が制御できれば第 1 章で示したように骨組織の再組織化などが期待される [9]。

5.2. 実験方法

5.2.1 周期 230 nm の周期的微細構造形成領域の作成及び細胞試験

TiO_2 膜は Ti 基板上にエアロゾルビームを用いて形成した。周期的微細構造形成時に基板が損傷しないよう、膜厚は約 5μm とした。

周期的微細構造形成を行うためのフェムト秒レーザー照射実験セットアップ概略図を Fig. 5.1(a)に示す。また、TiO_2 膜上の面積への掃引照射方法を Fig. 5.1(b)に示す。使用したフェムト秒レーザーは Ti: sapphire レーザーである。波長、繰り返し周波数及びパルス幅はそれぞれ 775 nm、1 kHz 及び 150 fs である。レーザーは基本波（775 nm）を用いて焦点距離 100 mm のレンズを用いて集光照射し、その際の集光ビームスポット径は約 60 μm（強度の $1/e^2$ で計測した幅）とした。フェムト秒レーザーの集光スポットは Fig. 5.1(b)に示すように XY ステージを操作することで、TiO_2 膜上へ掃引させながら 5 mm×10 mm の範囲へ照射した。この時のレーザーフルーエンス及び掃引速度はそれぞれ 0.65 J/cm^2 及び 1 mm/s である。また、掃引時の下げ幅（ハッチング距離）は TiO_2 膜上の面積へ隙間なく周期的微細構造を形成するため、20 μm とした。レーザー照射後の TiO_2 膜

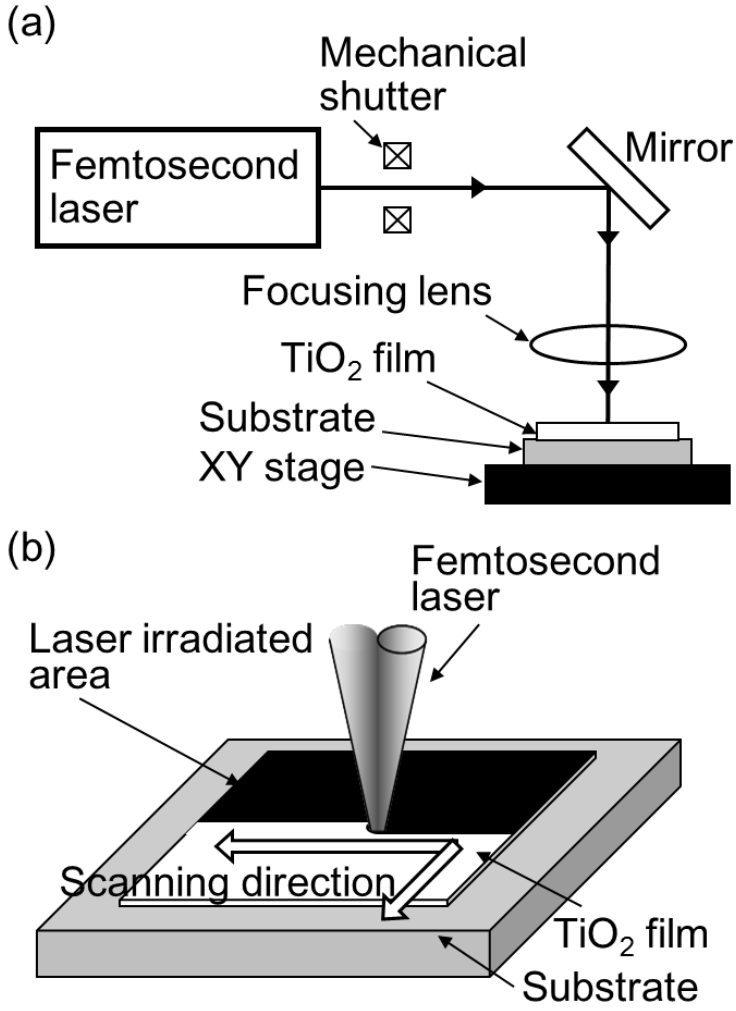

Fig. 5.1 (a) Schematic diagram of the experimental setup for femtosecond laser irradiation and (b) scanning direction of the femtosecond laser focusing spot.

表面は試料に堆積すると考えられるデブリ等を除去するため、エタノールを用いた超音波洗浄を 5 分間行った、SEM 及び光学顕微鏡によって観察した。表面形状を詳細に評価するため、レーザーを照射していない TiO_2 膜及び周期的微細構造を形成した TiO_2 膜の表面形状を AFM により評価した。この際、周期的微細構造の周期、深さ及び Ra を計測した。

レーザー照射後、周期的微細構造を形成した TiO_2 膜及び形成していない TiO_2 膜の試料を用いて細胞試験を行った。細胞試験ではヒト骨芽細胞（MG-63）を用いた。10 cm ϕ シャーレに試料を入れ、70%エタノールで約 30 分間洗浄し、リン酸緩衝生理食塩水（PBS）を用いて洗浄した。10 cm ϕ シャーレを用いて培養していた細胞をインキュベー

ターから取り出し、クリーンベンチ内で 0.25 %トリプシン EDTA を用いて細胞をはがした。トリプシン後、5%CO_2 及び 37℃で一定としたインキュベーター内で約 5 分間インキュベートした。インキュベート後は細胞が浮遊した状態になっていることを確認した。確認後、すぐに 0.25 %トリプシン EDTA と同じ量の培養液を 10 cm シャーレに追加した。洗浄済みの実験試料と細胞を 10 cm シャーレに入れ、5%CO_2 及び 37℃で一定としたインキュベーター内で 3 時間インキュベートした。インキュベート後の細胞は、8%パラホルムアルデヒド(PFA)を用いて組織固定した。一次及び二次抗体を用いて免疫染色を行うことで、蛍光顕微鏡を用いた観察を行うことを可能にした。核、アクチン及び接着斑はそれぞれ青、赤及び緑色で観察されるように染色した。周期的微細構造を形成することで、細胞が伸展しなくなる可能性も考えなければならない。そこで、蛍光顕微鏡観察像から伸展した細胞数を測定した。また、蛍光顕微鏡観察像内の全ての細胞数についても測定することで、伸展した細胞数の割合を計算した。さらに、蛍光顕微鏡観察で細胞の伸展方向について観察した。

5.2.2 周期 130 nm 及び 350 nm の周期的微細構造形成領域の作成及び細胞試験

TiO_2 膜は 5.2.1 項と同様にエアロゾルビーム照射により Ti 上へ形成したものを使用した。膜厚は約 5 μm である。周期 130 nm 及び 350 nm の周期的微細構造形成領域の作成に使用したフェムト秒レーザーは Ti: sapphire レーザー及び Yb: Doped フェムト秒ファイバーレーザーである。Ti: sapphire レーザーの波長は基本波が 775 nm であるが、波長変換器により 388 nm とした。繰り返し周波数及びパルス幅はそれぞれ 1 kHz 及び 150 fs である。比較として 5.2.1 項に示したように Ti: sapphire レーザーの基本波 775 nm を用いた周期 230 nm の周期的微細構造形成領域の作成についても行った。Yb: Doped フェムト秒ファイバーレーザーの波長、繰り返し周波数及びパルス幅はそれぞれ 1044 nm、100 kHz 及び約 400 fs である。5.2.1 項と同様にレンズを用いて集光照射し、フェムト秒レーザーの集光スポットは XY ステージを操作することで、TiO_2 膜上へ掃引させながら 5 mm×10 mm の範囲へ照射した。周期 130 nm、230 nm 及び 350 nm のときのレーザーフルーエンス及び掃引速度はそれぞれ 0.15 J/cm^2 及び 1 mm/s、0.35 J/cm^2 及び 2 mm/s 及び 0.22 J/cm^2 及び 2 mm/s（16000 rpm でトレパニング加工）である。レーザー照射後の TiO_2 膜表面は試料に堆積すると考えられるデブリ等を除去するため、エタノールを用いた超音波洗浄を 5 分間行った、SEM によって観察した。

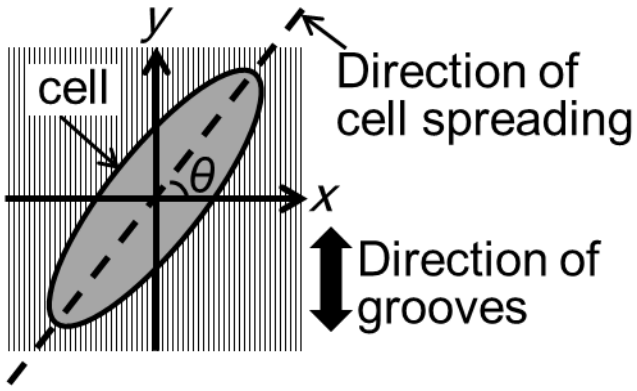

Fig. 5.2 Definition of the angle θ between the direction of cell spreading and axis (x) perpendicular to the direction of the grooves.

レーザー照射後、周期 130 nm、230 nm 及び 350 nm で周期的微細構造を形成した TiO_2 膜及び形成していない TiO_2 膜の試料を用いて細胞試験を行った。細胞試験の手法は 5.2.1 項と同様である。細胞試験後、核及びアクチンをそれぞれ青及び赤色で観察されるように染色した。蛍光顕微鏡観察によって細胞の伸展方向について観察した。この際、細胞伸展方向の角度と細胞数の割合についての統計をとることで細胞伸展制御について評価した。伸展方向の角度 θ は、Fig. 5.2 に示すよう周期的微細構造の溝の方向（y 軸）に対して垂直な方向（x 軸）からの角度として定義した。θ が 90° に近い方が溝の方向に沿って最も細胞が伸展したことを示している。θ が 0° の時は細胞の伸展方向があらゆる方向（ランダム）な時として評価した。

5.3. 実験結果及び考察

5.3.1 TiO_2 膜上への周期的微細構造形成が細胞伸展に与える効果

レーザーフルーエンス 0.65 J/cm^2、掃引速度 1.0 mm/s でフェムト秒レーザーの集光スポットを掃引させながら照射した後の TiO_2 膜表面光学写真を Fig. 5.3 (a)に示す。Fig. 5.3 (a)中のレーザーを照射していない領域及びレーザーを照射した後の表面 SEM 観察像を Fig. 5.3 (b)及び(d)にそれぞれ示す。また、Fig. 5.2 (b)及び(d)の低倍率 SEM 観察像を Fig. 5.3 (c)及び(e)にそれぞれ示す。Fig. 5.3 中の E 及び矢印はレーザーの偏光を示している。Fig. 5.3 (a)に示した光学写真から、TiO_2 膜上のレーザーを照射した領域が黒色化したことがわかる。TiO_2 膜の黒色化は第 2 章においても示したように酸素欠陥により形成された可能性がある [10]。レーザーを照射していない領域では Fig. 5.3 (b)の SEM 観察像で示

しているように、周期的微細構造のような構造体は形成されていない。レーザーを照射した領域においては、Fig. 5.3 (d)に示すようにレーザーの偏光に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造が形成された。周期的微細構造はレーザーを照射した 5 mm×10 mm の範囲全てに形成されていた。Fig. 5.3 (c)及び(e)に示した低倍率 SEM 観察像から、マクロスケールで観察した際のフェムト秒レーザー照射前後の表面形状には変化が生じていない。レーザー照射によってマクロスケールでの微細構造やクラック等の割れは形成されず、周期的微細構造のみを形成することができたことが示された。

表面形状を詳細に評価するため、レーザーを照射していない TiO_2 膜及び周期的微細構造を形成した TiO_2 膜表面の AFM 観察像を Fig. 5.4 (a)及び(b)にそれぞれ示す。レー

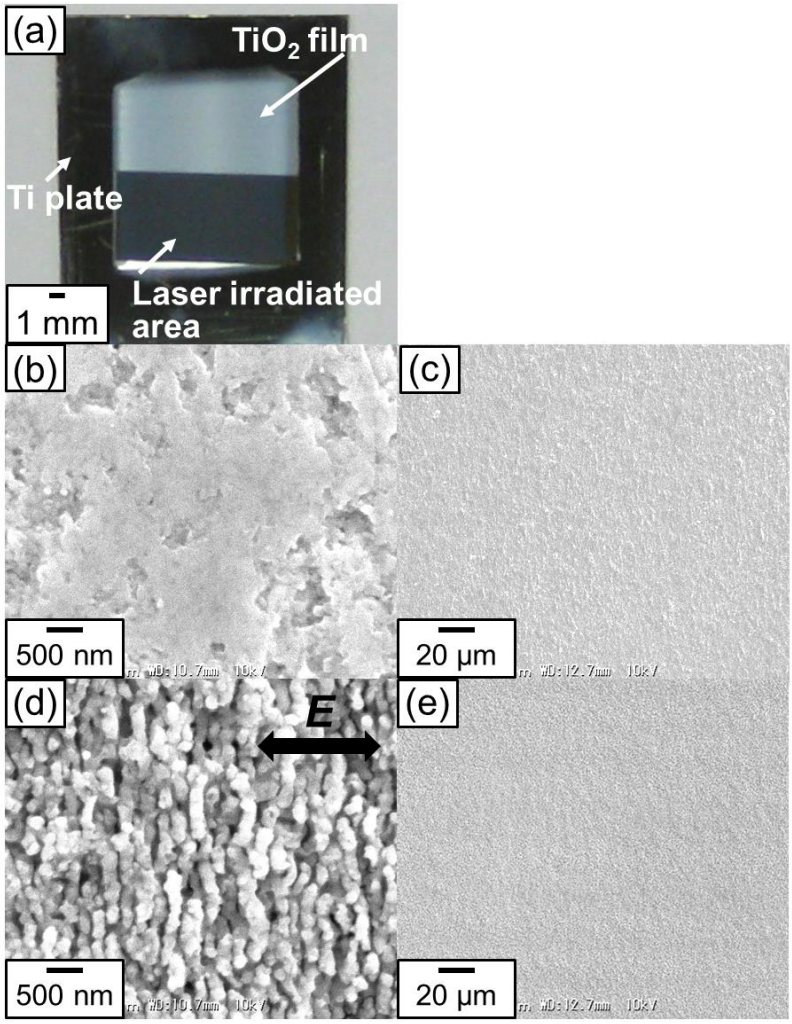

Fig. 5.3 (a) Optical image of the film after femtosecond laser irradiation. (b) SEM images of bare film surface and (d) film with periodic nanostructures. Low magnification SEM images of (b) and (d) are shown in (c) and (e), respectively.

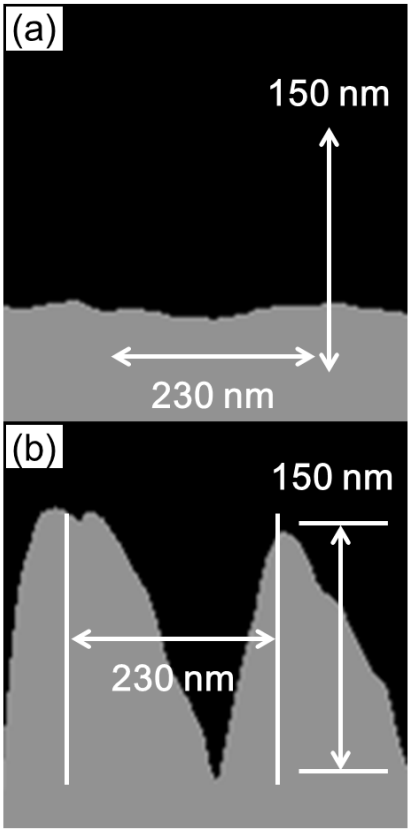

Fig. 5.4 (a) AFM image of the film surface without and (b) with the periodic nanostructures.

ザーを照射していない TiO_2 膜は Fig. 5.4 (a)に示すように表面形状の起伏が少ないことがわかった。周期的微細構造形成後の AFM 観察像から、Fig. 5.4 (b)に示すように周期的微細構造の周期及び深さはそれぞれ約 230 nm 及び 150 nm であることがわかった。これらの値は AFM 観察像からの平均値である。得られた周期及び深さの標準偏差はそれぞれ 43 nm 及び 93 nm であった。また、AFM 測定から Ra を測定したところ、レーザーを照射していない TiO_2 膜及び周期的微細構造の Ra はそれぞれ約 3 nm 及び 29 nm であった。

レーザーを照射していない TiO_2 膜及び周期的微細構造を形成した TiO_2 膜を用いて細胞試験を行い、蛍光顕微鏡観察を行った。蛍光顕微鏡観察像から伸展した細胞数の割合について評価したグラフを Fig. 5.5 に示す。レーザーを照射していない TiO_2 膜及び周期的微細構造を形成した TiO_2 膜における伸展した細胞数の割合はそれぞれ 53%及び 56%であった。それぞれのエラーバーは 3% 及び 4%であった。これらの結果から、伸展した細胞数の割合は周期的微細構造を形成した TiO_2 膜の方が、レーザーを照射していな

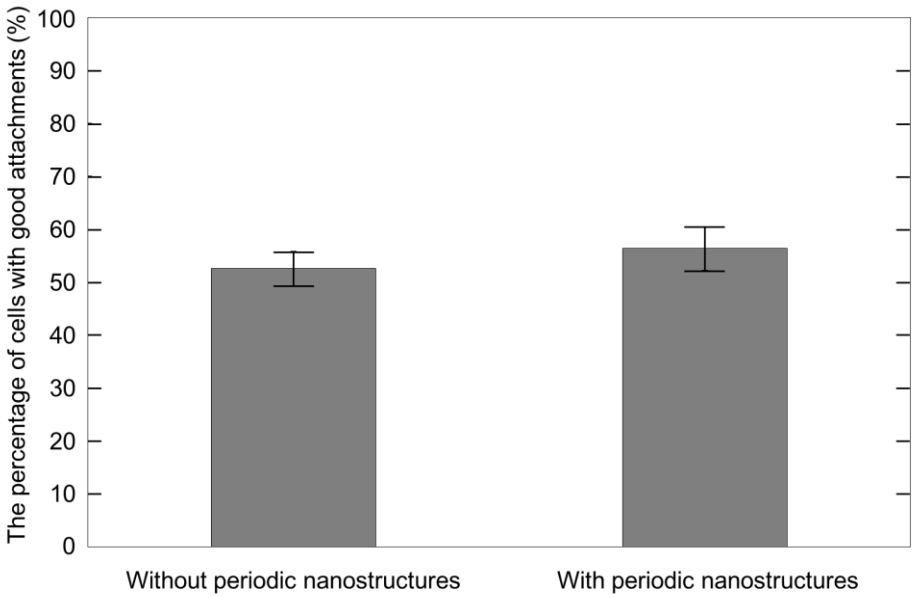

Fig. 5.5 The percentage of cells with good attachments to a film without and with periodic nanostructures.

い TiO_2 膜と比較してわずかに増加したことが示された。すなわち、周期的微細構造を形成しても伸展した細胞数は減少しないことが示唆された。

細胞試験後のレーザーを照射していない TiO_2 膜及び周期的微細構造を形成した TiO_2 膜表面をそれぞれ蛍光顕微鏡で観察した。それぞれの蛍光顕微鏡像を Fig. 5.6 (a)及び(b)に示す。レーザーを照射していない TiO_2 膜上では細胞の伸展方向はランダムであることが Fig. 5.6 (a)から示された。周期的微細構造を形成した TiO_2 膜上では、Fig. 5.6 (b)に示すように細胞が溝の方向に沿って伸展している箇所が存在した。これらの結果及び Fig. 5.5 から、フェムト秒レーザー照射により形成した周期的微細構造によって、伸展した細胞数を減少させずに細胞伸展方向を制御できる可能性が示唆された。TiO_2 膜上において周期的微細構造を形成による細胞伸展制御のメカニズムについては明らかになっていない。後藤らにより細胞の接着斑のサイズが 100 から 1000 ナノメートル程度であることから、数百ナノメートルのパターンを材料表面に形成することが、細胞伸展制御に有効であることが報告されている [11]。このことから、フェムト秒レーザーを用いた周期的微細構造形成による TiO_2 膜上の細胞伸展制御においても、細胞の接着斑のサイズと周期的微細構造の周期が関係している可能性がある。

前述したように、本研究では細胞が溝に沿って伸展した箇所が存在したことを観察することができた。フェムト秒レーザーの基本波 775 nm を用いて形成した周期的微細構

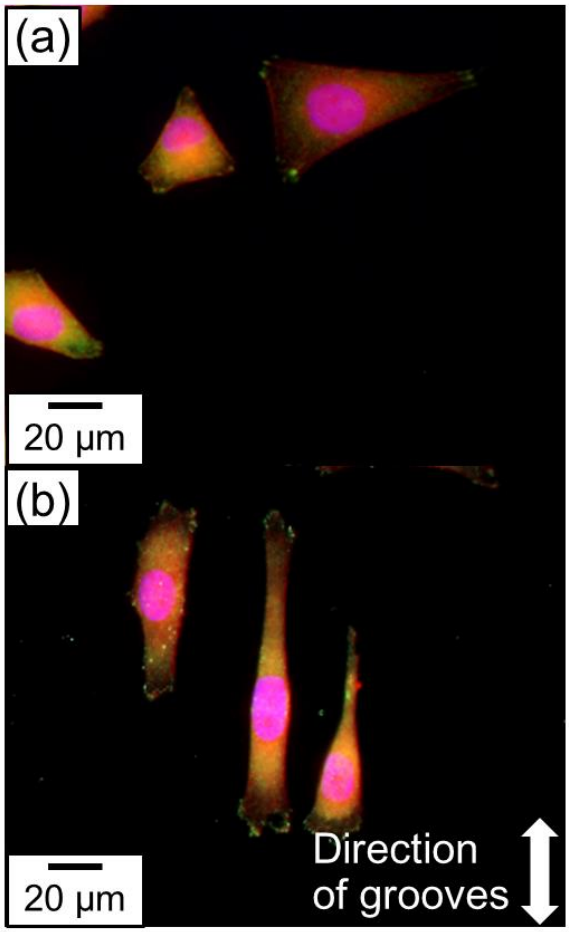

Fig. 5.6 (a) Fluorescence microscope images after the cell test on a film surface without the periodic nanostructures and (b) a film surface with the periodic nanostructures. Arrows indicate the direction of grooves in the periodic nanostructures.

造の周期は約 230 nm であった。しかしながら、周期を変化させたときに細胞伸展に与える影響については明らかになっていない。周期的微細構造の周期は波長を変化させることで変化させることが可能である。周期変化に伴う細胞伸展へ与える影響等の検討が必要であると考えられる。

5.3.2　周期の変化が細胞伸展に与える影響

波長 1044、775 及び 388 nm へと変化させてフェムト秒レーザーの集光スポットを掃引させながら照射した後の TiO_2 膜表面 SEM 観察像を Fig. 5.7 (a)、(b)及び(c)にそれぞれ示す。また、レーザーを照射していない TiO_2 膜表面 SEM 観察像を Fig. 5.7 (d)に示す。Fig. 5.7 中の *E* 及び矢印はレーザーの偏光を示している。レーザーを照射するとで、Fig. 5.7 (a)、(b)及び(c)に示すようにレーザーの偏光 *E* に対して垂直な方向に溝を有する周期的微細構造を形成することができた。周期的微細構造はレーザーを照射した 5 mm×10

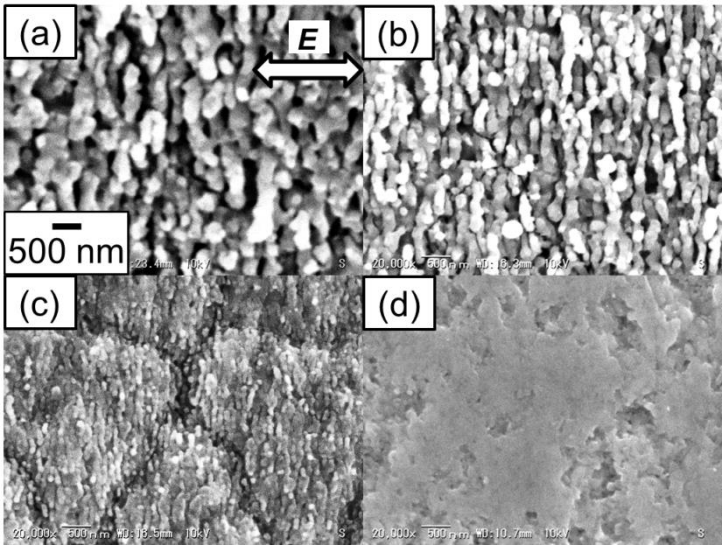

Fig. 5.7 SEM images of TiO_2 film surface after femtosecond laser irradiation: (a) at 1044 nm, (b) 775 nm and (c) 388nm. (d) SEM image of bare TiO_2 film surface.

mm の範囲全てに形成されていた。また、波長 1044、775 及び 388 nm で照射した際に形成された周期はそれぞれ 350、230 及び 130 nm であり、第 3 章で示した基礎実験の時と同様な周期となった。

周期 130、230 及び 350 nm の周期的微細構造を形成した領域における細胞試験後の蛍光顕微鏡画像を Fig. 5.8 (a)、(b)及び(c)にそれぞれ示す。また、比較としてレーザーを照

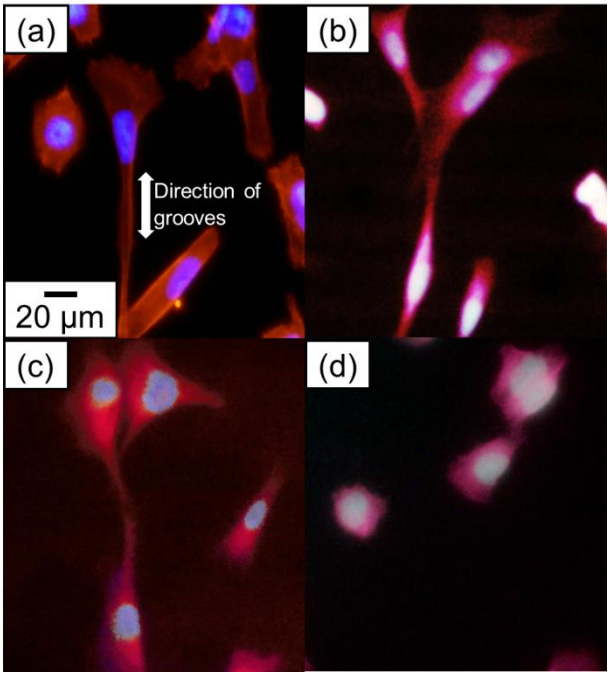

Fig. 5.8 Fluorescence microscope images of TiO_2 film surface after cell test: (a) at laser irradiated area on 1044 nm, (b) 775 nm and (c) 388nm. (d) Fluorescence microscope image of bare TiO_2 film surface.

射していない領域の TiO_2 膜の蛍光顕微鏡画像を Fig. 5.8 (d)に示す。周期 130、230 及び 350 nm の周期的微細構造を形成した TiO_2 膜上では Fig. 5.8 (a)、(b)及び(c)にそれぞれ示すように、細胞が溝の方向に沿って伸展している箇所が存在した。レーザーを照射していない TiO_2 膜上では細胞の伸展方向はランダムであった。

細胞伸展制御について定量的に評価するため、細胞伸展方向の角度と細胞数の割合についての統計をとった。レーザーを照射していない領域の TiO_2 膜の統計図を Fig. 5.9 に示す。周期 130、230 及び 350 nm のときの、細胞伸展方向の角度と細胞数の割合についての統計図を Fig. 5.10、Fig. 5.11 及び Fig. 5.12 にそれぞれ示す。レーザーを照射していない TiO_2 膜では Fig. 5.9 に示すように、15° から 90° までの細胞数の割合が約 10 %とほぼ等しく、0° の細胞数の割合が約 47%となった。周期 130 nm の場合においては、レーザーを照射していない場合と比較して 0° の細胞数の割合は約 22%と減少し、75° 及び 90° のときの細胞数の割合の合計が約 60%となった。周期 230 nm の場合、0° の細胞数の割合は約 15%であり、75° 及び 90° のときの細胞数の割合の合計が約 70%となった。周期 350 nm の場合、0° の細胞数の割合は約 20%であり、75° 及び 90° のときの細胞数の割合の合計が約 50%となった。

以上の結果から、レーザーを照射していない場合と比較して周期 130、230 nm 及び 350 nm の全ての場合において細胞が溝の方向に沿って伸展したことが示された。また、

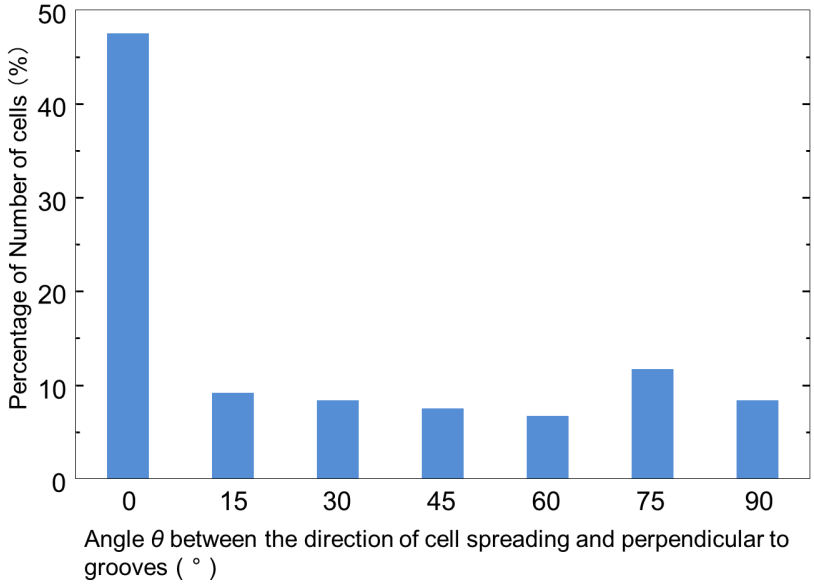

Fig. 5.9 Percentage of number of cells on bare TiO_2 film surface as a functional of angle θ between the direction of cell spreading and perpendicular to grooves

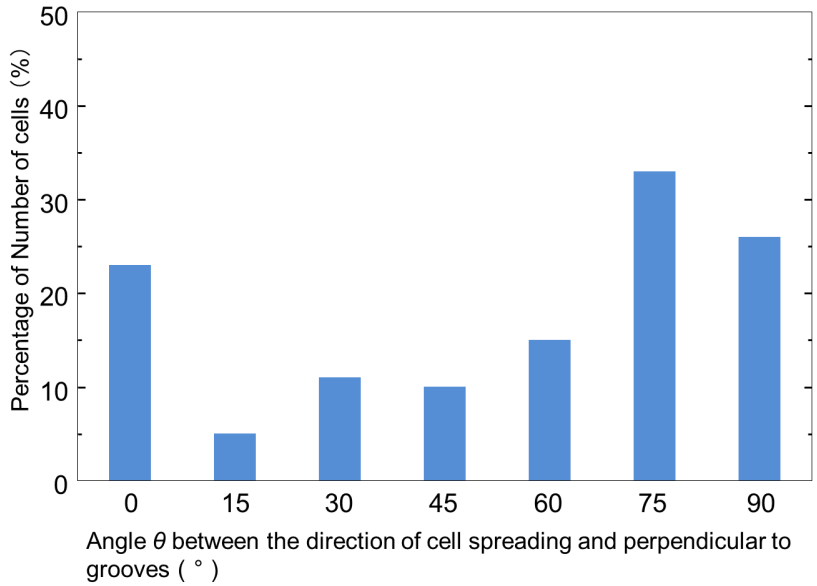

Fig. 5.10 Percentage of number of cells on periodic nanostructures surface with period of 130 nm as a functional of angle θ between the direction of cell spreading and perpendicular to grooves

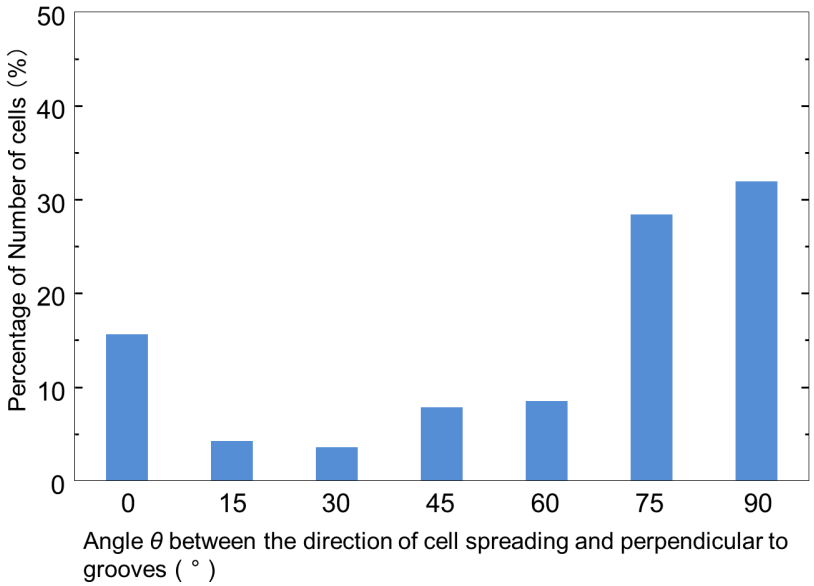

Fig. 5.11 Percentage of number of cells on periodic nanostructures surface with period of 230 nm as a functional of angle θ between the direction of cell spreading and perpendicular to grooves

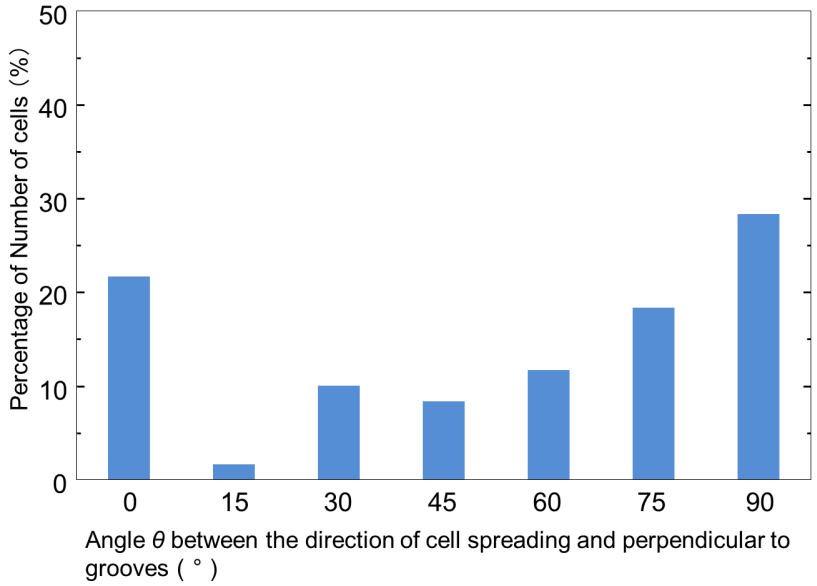

Fig. 5.12 Percentage of number of cells on periodic nanostructures surface with period of 350 nm as a functional of angle θ between the direction of cell spreading and perpendicular to grooves

統計結果から波長 775 nm で形成可能な周期 230 nm の場合が、最も細胞伸展制御に有効であることが明らかとなった。

5.4 まとめ

本研究では、エアロゾルビーム照射により形成した TiO_2 膜に対してフェムト秒レーザーを照射することで形成した周期的微細構造が細胞伸展に与える効果について調べた。

フェムト秒レーザーの基本波（775 nm）を用いて集光スポットを掃引させながら TiO_2 膜に照射したところ、周期的微細構造形成領域が作成された。周期的微細構造の周期及び深さはそれぞれ約 230 nm 及び 150 nm であった。細胞試験を行ったところ、伸展した細胞数の割合は周期的微細構造を形成してもレーザーを照射していない TiO_2 膜と比較して減少しなかった。細胞の伸展方向に着目すると、レーザーを照射していない TiO_2 膜上では細胞がランダムに伸展した様子が観測された。しかしながら、230 nm で周期的微細構造を形成した TiO_2 膜上では細胞が周期的微細構造の溝に沿って伸展した箇所が存在することが明らかになった。周期を変化した場合（周期 130 及び 350 nm の場合）においても周期的微細構造の溝に沿って細胞が伸展した箇所が存在した。伸展方向の角度と細胞数の割合についての統計をとったところ、周期 230 nm が最も細胞伸展制御に

有効であることが示された。

以上の結果から、エアロゾルビーム照射により形成した TiO_2 膜に対してフェムト秒レーザーを照射することで、TiO_2 膜上の細胞伸展制御が可能であることを示すことができた。すなわち、TiO_2 膜の生体適合性が向上することが示された。

参考文献（第 5 章）

1) T. Hanawa: Biofunctionalization of titanium for dental implant, J. Dent Sci. Rev. 46 (2010), 93-101.
2) X. Liu, P.K. Chub and C. Ding: Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications, Materials Science and Engineering R, 47 (2004), 49-121.
3) W.E. Yang and H.H. Huang: Improving the biocompatibility of titanium surface through formation of a TiO_2 nano-mesh layer, Thin Solid Films, 518 (2010), 7545-7550.
4) L.H. Li, Y.M. Kong, H.W. Kim, Y.W. Kim, H.E. Kim, S.J. Heo and J.Y. Koak: Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation, Biomaterials, 25 (2004), 2867-2875.
5) Y. Tsutsumi, M. Niinomi, M. Nakai, H. Tsutsumi, H. Doi, N. Nomura and T. Hanawa: Micro-arc oxidation treatment to improve the hard-tissue compatibility of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloy, Applied Surface Science, 262 (2012), 34-38.
6) 吉成雅夫: インプラント材料とその表面 その 1 インプラント材としてのチタン, 歯科学法, 103 5 (2003), 313-319.
7) J. Lu, M.P. Rao, N.C. MacDonald, D. Khang and T.J. Webster: Improved endothelial cell adhesion and proliferation on patterned titanium surfaces with rationally designed, micrometer to nanometer features, Acta Biomaterialia, 4 (2008), 192-201.
8) K. Matsuzaka, X.F. Walboomers, J.E. de Ruijter and J.A. Jansen: The effect of poly-L-lactic acid with parallel surface micro groove on osteoblast-like cells in vitro, Biomaterials, 20 (1999), 1293-1301.
9) A. Matsugaki, G. Aramoto and T. Nakano: The alignment of MC3T3-E1 osteoblasts on steps of slip traces introduced by dislocation motion, Biomaterials, 33 (2012), 7327-7335.
10) M. Tsukamoto, T. Shinonaga, N. Abe, M. Takahashi, M. Yoshida, H. Nakano and M. Fujita: Rewriting Process of Lower Electrical Resistance Lines on TiO_2 Film using Methods of Whitening with Electric Furnace and Darkening with Femtosecond Laser, Journal of Laser Micro / Nanoengineering, 6, 2 (2011), 164-167.
11) M. Goto, T. Tsukahara, K. Sato and T. Kitamori: Micro- and nanometer-scale patterned

surface in a microchannel for cell culture in microfluidic devices, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 390, 93 (2008), 817‑823.

第 6 章　結論

本論文では、フェムト秒レーザープロセスの特徴である『多光子プロセスによる欠陥生成』及び『アブレーションを利用した周期的微細構造形成』によってチタン（Ti）材料に対する新機能付加を目的とした。Ti 材料としては、近年純 Ti の生体適合性を向上させる材料として有望視されている酸化チタン（TiO_2）膜や、新しい金属材料として着目されている Ti 基金属ガラスを用いた。具体的には、フェムト秒レーザー照射による多光子プロセス及び CW ファイバーレーザー照射による局所加熱プロセスによって、エアロゾルビーム照射により形成した TiO_2 膜への酸素欠陥形成による電気抵抗値の減少を検討した。また、フェムト秒レーザー照射により TiO_2 膜及び Ti 基金属ガラスへの周期的微細構造の形成条件について明らかにした。この際、TiO_2 膜表面へ形成される周期的微細構造形成メカニズムについて実験結果をと比較した。具体的には表面プラズモン・ポラリトン（SPP）励起による周期的微細構造形成について議論した。Ti 基金属ガラスに対しては、微細構造形成及び水熱電気化学処理法を組み合わせることで生体適合性（ハイドロキシアパタイト（HAp）の析出量）の向上を検討した。エアロゾルビーム照射により形成した TiO_2 膜に対しては、周期的微細構造形成による生体適合性の向上（細胞伸展制御）について実験的に検討した。

本論文によって得られた主要な結果について各章ごとに統括する。

第 2 章では、周期的微細構造が形成されるより低いレーザーフルーエンスでの TiO_2 膜とレーザー光との相互作用を明らかにするために、フェムト秒レーザーの特徴である多光子プロセスを利用した TiO_2 膜への酸素欠陥の形成による新機能付加について検討した。機能の評価としては電気抵抗値の測定により行った。TiO_2 膜にフェムト秒レーザーを照射するとレーザー照射部の電気抵抗値がレーザーフルーエンスの上昇に伴い低下した。しかしながら、フェムト秒レーザー照射時においては電気抵抗値の減少には限界があった。酸素欠陥の形成においては真空下での電気炉加熱によっても生じることが知られていることから、CW ファイバーレーザーを用いた真空下での局所加熱プロセスによる電気抵抗値の減少についても示した。フェムト秒レーザー照射の場合と実験的に比較したところ CW ファイバーレーザー照射時の方が、レーザー照射部の電気抵抗値

が減少することを明らかにした。

第 3 章では、エアロゾルビーム照射により形成した TiO_2 膜表面へ、フェムト秒レーザー照射により周期的微細構造が形成される条件をレーザーフルーエンス及び掃引速度を変化させることで実験的に明らかにした。また、レーザーの波長を変化することで TiO_2 膜上へ形成される周期的微細構造の周期が変化することを明らかにした。比較として、純 Ti 基板への周期的微細構造の形成についても示した。TiO_2 膜及び Ti 基板への周期的微細構造形成の実験結果から、形成される周期的微細構造の周期が TiO_2 膜の場合はレーザー波長の 0.3 倍程度、Ti 基板の場合はレーザー波長の 0.7 倍程度と非常に異なることを明らかにした。また、周期的微細構造が形成されるレーザーフルーエンスの閾値は、TiO_2 膜の方が Ti 基板よりも高いことを示した。この結果から、Ti 基板は金属であるので自由電子を有しているが TiO_2 膜は半導体であるため、電子を励起するという過程を経て周期的微細構造が形成される可能性を示唆している。さらに、TiO_2 膜表面への周期的微細構造の形成メカニズムについて、①多光子プロセスによる電子励起、②高密度電子励起層の形成、③高密度電子励起層と TiO_2 膜の界面での SPP の励起、が起因している可能性があることを示した。Ti 基金属ガラスへの微細構造形成についても示した。

第 4 章では、Ti 基金属ガラス基板表面に対してフェムト秒レーザーを照射し、Ti 基金属ガラスのアモルファス状態を維持した微細構造形成を検討した。また、形成した微細構造が生体適合性（HAp の析出）に与える効果について示した。生体適合性向上のための方法として、Ti 基金属ガラス表面にフェムト秒レーザーを照射することで微細構造形成し、その後熱電気化学処理法を行う複合プロセスを検討した。斜入射 X 線回折による結晶構造解析を行ったところ、フェムト秒レーザーを照射による微細構造時においては Ti 基金属ガラスの結晶化が生じないことを示した。微細構造を形成した Ti 基金属ガラスへ熱電気化学処理を行ったところ、微細構造上に対してチタネートナノメッシュ層が形成された。この際、微細構造上に形成されたチタネートナノメッシュ層は、レーザーを照射していない Ti 基金属ガラス上に形成されたチタネートナノメッシュ層と比較してメッシュ間隔が大きくなることを示した。形成した微細構造上へチタネートナノメッシュ層を形成した試料の生体活性を確かめるため SBF 浸水試験を行ったところ、

チタネートナノメッシュ層全領域への HAp 層形成を確認することができた。比較としてレーザーを照射していない Ti 基金属ガラスへチタネートナノメッシュ層を形成した試料に対しても SBF 浸水試験を行ったところ、チタネートナノメッシュ層全領域への HAp 層形成が見られなかった。以上の結果から、フェムト秒レーザー照射により Ti 基金属ガラス表面へ予め微細構造を形成した後、水熱電気化学処理によってチタネートナノメッシュ層を形成することで、Ti 基金属ガラスの生体適合性を向上させることが可能であることを明らかにした。

第 5 章では、エアロゾルビームを用いて形成した TiO_2 膜に対して、フェムト秒レーザーを照射することで形成した周期的微細構造が生体適合性の向上（細胞伸展）に与える効果について示した。フェムト秒レーザーの基本波 775 nm を用いて集光スポットを掃引させながら TiO_2 膜に照射したところ、周期 230 nm の周期的微細構造形成領域の作成に成功した。骨芽細胞を用いて細胞試験を行ったところ、伸展した細胞数の割合は周期的微細構造を形成してもレーザーを照射していない TiO_2 膜と比較して減少しなかった。細胞の伸展方向に着目すると、レーザーを照射していない TiO_2 膜上では細胞がランダムに伸展した様子が観測された。しかしながら、周期 230 nm の周期的微細構造を形成した TiO_2 膜上では細胞が周期的微細構造の溝に沿って伸展した箇所が存在することが明らかになった。周期を変化した場合（周期 130 及び 350 nm の場合）においても周期的微細構造の溝に沿って細胞が伸展した箇所が存在した。伸展方向の角度と細胞数の割合についての統計をとったところ、周期 230 nm が最も細胞伸展制御に有効であることが示された。

以上の結果から、エアロゾルビーム照射により形成した TiO_2 膜に対してフェムト秒レーザーを照射することで、TiO_2 膜上の細胞伸展制御が可能であることを示すことができた。すなわち、TiO_2 膜の生体適合性が向上することが示された。

第 6 章は、結論であり、本研究で得られた結果を要約して示した。

謝辞

本研究の遂行及び本論文の執筆は、大阪大学接合科学研究所 塚本雅裕 准教授の懇切な御指導と御鞭撻を賜って遂行し得たものであり、謹んで感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり有益な御教授と御討論を賜りました、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 生産科学コース 平田好則 教授、同大学接合科学研究所 田中 学 教授、同大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 マテリアル科学コース 中野貴由 教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、公私にわたり御助言及び御協力を賜りました、大阪大学接合科学研究所 阿部信行 特任教授、東京医科歯科大学生体材料工学研究所 塙 隆夫 教授、山下仁大 教授、永井 亜希子 准教授、堤 祐介 准教授、野﨑浩佑 助教、陳 鵬 特任助教、土居 壽 助教、蘆田茉希 助教、近畿大学理工学部電気電子工学科 中野人志 教授、吉田 実 教授、京都大学エネルギー理工学研究所 宮地悟代 助教、同大学 化学研究所 橋田昌樹 准教授、東京工業大学応用セラミックス研究所 松下伸広 准教授、レーザー技術総合研究所 藤田雅之 主席研究員、古河裕之 研究員、大阪市立工業研究所 高橋雅也 研究主幹、物質・材料研究機構 本田博史 博士、東北大学金属材料研究所 王 新敏 客員教授、謝 国強 准教授、富山大学工学部材料機能工学科 柴柳敏哉 教授、龍谷大学 理工学部 森 正和 講師、奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 細川 陽一郎 特任准教授、産業技術総合研究所関西センター 村井健介 研究員、宮崎大学 産学連携センター 甲藤正人 准教授、岡山大学大学院自然科学研究科 岡本康寛 准教授、IMRA AMERICA, INC 笹木 隆一郎 様、大阪大学接合科学研究所ならびに同大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻の諸先生方に厚くお礼申し上げます。

実験の遂行にあたり、御指導、御助言をいただきました大阪大学 接合科学研究所 スマートビームプロセス学分野 升野 振一郎 特任研究員、高橋 謙次郎 特任研究員、佐藤雄二 特任研究員に大変感謝申し上げます。また、同大学同分野 秘書 吉澤香織 様に大変感謝申し上げます。

研究生活を共に送り大変お世話になりました、大阪大学大学院工学研究科博士前期課程卒業 山下拓斗 氏（現日立造船㈱）、八木三郎 氏（現古河電工㈱）、矢野良明 氏（現 JFE エンジニアリング㈱）、野村哲平 氏（現シャープ㈱）、山下智史 氏（現日立造船㈱）、刀根大輔 氏、堀口直人 氏（現日立造船㈱）に感謝いたします。研究生活で苦楽を共に

し、激励を交わしました、大阪大学大学院工学研究科博士前期課程 伊藤雄一郎 君、谷川大地 君、中井一樹 君、西井諒介 君、原 一之 君、宮川和也 君、近畿大学大学院総合理工学研究科博士前期課程 成山達也 君、近畿大学 理工学部 電気電子工学科 河 拓弥 君、松岡史浩 君に感謝いたします。

共同研究として御協力、御助言を頂きました東京工業大学応用セラミックス研究所 卒業 丸山 沙也香 氏、福島 由里子 氏、同大学 同研究所 武末江莉 氏に感謝致します。研究生活において激励を交わしました、近畿大学大学院総合理工学研究科卒業 山谷智志 氏（現㈱ニコン）、水田浩平 氏（現 NTN㈱）、京都大学大学院理学研究科博士後期課程 宮坂泰弘 氏、近畿大学大学院総合理工学研究科博士後期課程 津山美穂 氏、大阪大学大学院工学研究科博士後期課程 村上 元一郎 氏、大阪大学大学院工学研究科博士後期課程マテリアル生産科学専攻生産科学コース 荻野陽輔 氏、村田秀則 氏、越智申久 氏、伊與田 宗慶 氏、北野萌一 氏の皆様を始め多くの方々に感謝致します。

終わりに、大阪大学大学院工学研究科博士後期課程の研究生活にあたり、精神的、経済的に支えて戴きました父、及び祖父母に深く感謝致します。そして、亡き母に本論文を捧げたいと存じます。

業績目録

1. 学術雑誌

[1-1] M. Tsukamoto, T. Shinonaga, N. Matsushita, X. Wang, T. Wada and N. Abe, "Microstructure formation on a titanium-based bulk metallic glass plate by femtosecond laser irradiation", Ceramic Transactions, Vol. 219 (2010) 49-54.

[1-2] H. Honda, M. Tsukamoto, N. Abe, T. Shinonaga and M. Fujita, "Microstructures formed on stainless steel by femtosecond laser irradiation", Ceramic Transactions, Vol. 219 (2010) 299-303.

[1-3] 塚本雅裕, 篠永東吾, 堀口直人, 吉田実, 藤田雅之, 阿部信行, "フェムト秒レーザ照射による酸化チタン膜の光触媒機能変化", 高温学会誌, Vol. 37, No. 6 (2011) 311-315.

[1-4] 篠永東吾, 塚本雅裕, 丸山 沙也香, 松下伸広, 和田武, 王 新敏, 本田博史, 藤田雅之, 阿部信行, 井上明久, "Ti 基金属ガラス生体活性向上のためのフェムト秒レーザーによる表面形態変化", レーザー研究, Vol. 39, No. 5 (2011) 347-353.

[1-5] M. Tsukamoto, T. Shinonaga, N. Abe and M. Takahashi, " Rewriting Process of Lower Electrical Resistance Lines on TiO_2 Film using Methods of Whitening with Electric Furnace and Darkening with Femtosecond Laser", Journal of Laser Micro/Nanoengineering, Vol. 6, No. 2 (2011) 164-167.

[1-6] M. Tsukamoto, T. Shinonaga, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, "Photoconductive Properties of Titanium Dioxide Film Modified by Femtosecond Laser Irradiation", Applied Physics A: Materials Science & Processing, Vol. 110, issue 3 (2013) 679-682.

[1-7] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, "Formation of TiO_2 film with lower electrical resistance by aerosol beam and fiber laser irradiation", Applied Physics A: Materials Science & Processing, Vol. 112, issue 1 (2013) 57-60.

[1-8] 谷川大地, 塚本雅裕, 篠永東吾, 永井亜希子, 塙隆夫, 山下仁大, 升野振一郎, 高橋謙次郎, 藤崎　晃, 阿部信行, "高繰り返しナノ秒ファイバーレーザを用いた Ti-6Al-4V 合金への微細周期構造形成", レーザ加工学会誌, Vol. 20, No. 2 (2013) 48-53.

[1-9] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, N. Matsushita, X. Guoqiang and N. Abe, "Cell spreading on titanium dioxide film formed and modified with aerosol beam and femtosecond laser", Applied Surface Science, Vol. 288, (2014) 649-653.

2. 国際会議におけるプロシーディング

[2-1] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, T. Daisuke, S. Maruyama, N. Matsushita, T. Wada, X. Wang, H. Honda, S. Motokoshi, M. Fujita and N. Abe, "Variation of Topography on the Ti-Based Bulk Metallic Glass after Femtosecond Laser Irradiation", ICALEO 2010 Congress Proceedings, (2010) 1486-1490.

[2-2] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, D. Tone, S. Maruyama, N. Matsushita, T. Wada, X. Wang, H. Honda and N. Abe, "Improving the bioactivity of the Ti-based BMGs by microstructures formation with femtosecond laser", Visual-JW2010, (2010) 334-335.

[2-3] S. Maruyama, N. Sugiyama, M. Yoshimura, T. Shinonaga, M. Tsukamoto, N. Abe, T. Wada, X. Wang, A. Inoue, K. Okada and N. Matsushita, "Structure Control of Bioactive Titanate Nanomesh Layers Fabricated on Laser Irradiated Ti-based Bulk Metallic Glass using Hydrothermal-Electrochemical Method", Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.13, No. 16 (2011) 134-139.

[2-4] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, N. Horigutchi, Y. Ito, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, M. Takahashi, N. Matsushita, X. Guoqiang and N. Abe, "Variation of Biocompatibility of Titanium Dioxide Film by Femtosecond Laser Irradiation", ICALEO 2012 Congress Proceedings, (2012) 705-709.

[2-5] N. Horiguchi, M. Tsukamoto, M. Yoshida, T. Shinonaga, M. Takahashi, M. Fujita, N. Abe, "Variation of Photocatalytic Activity in Titanium Dioxide Film Modified by Femtosecond Laser Irradiation", ICALEO 2012 Congress Proceedings, (2012) 1311-1314.

[2-6] D. Tanigawa, M. Tsukamoto, T. Shinonaga, S. Masuno, K. Takahashi, A. Nagai, T. Hanawa, K. Yamashita and N. Abe, Formation of periodic microstructures by nanosecond fiber laser irradiation on Ti-6Al-4V alloy for improving biofunction", Proceedings of the Visual-JW2012, (2012) 389- 390.

[2-7] T. Shinonaga, N. Horiguchia, M. Tsukamotob, A. Nagaic, K. Yamashitac, T. Hanawac, N. Matsushitad, X. Guoqiange, N. Abe, "Femtosecond laser induced periodic nanostructures on titanium dioxide film for improving biocompatibility", Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Vol. 8609, (2013) 86090N.

[2-8] N. Horiguchi, M. Tsukamoto, M. Yoshida, T. Shinonaga, M. Takahashi, M. Fujita, N. Abe, "Development of Visible-light activated Titanium dioxide films with femtosecond laser",

Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Vol. 8609, (2013) 86090D.

3. 学術雑誌等又は商業誌における解説

[3-1] 加藤貴行, 篠永東吾, 阿部信行, “フェムト秒レーザを用いて金属材料表面に形成されたナノ周期構造による機能性付加 -摩擦低減及び生体活性向上-”, レーザ加工学会誌, Vol. 18, No.1 (2011) 22-27.

4. 紀要

[4-1] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, S. Maruyama, N. Matsushita, T. Wada, X. Wang, H. Honda, M. Fujita and N. Abe, “Femtosecond and Nanosecond Laser Irradiation for Microstructure Formation on Bulk Metallic Glass”, Transactions of JWRI, 38, No. 1 (2009) 81-84.

[4-2] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, T. Masanari, M. Fujita and N. Abe, “Aerosol Beam and CW Fiber Laser Irradiation for Creation of TiO_2 Film with Lower Electric Resistance” Transactions of JWRI, Vol. 40, No. 1 (2011) 31-34.

[4-3] M. Tsukamoto, Y. Muraki, T. Shinonaga, M. Yoshida, M. Takahashi and N. Abe, “Rewriting Process of Lower Electrical Resistance Lines on TiO_2 Film using Methods of Whitening with CW Fiber Laser and Darkening with Femtosecond Laser”, Transactions of JWRI, Vol. 40, No. 2 (2011) 29-32.

[4-4] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, N. Ryousuke, Y. Ito, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, N. Matsushita, X. Guoqiang and N. Abe, Formation of Periodic Nanostructures on Titanium dioxide film by femtosecond laser irradiation, Transactions of JWRI, Vol.41, Vol. 1 (2012) 25-28.

学会発表

5. 国際会議での報告

[5-1] M. Tsukamoto, T. Shinonaga, H. Nakano, H. Honda, X. Wang, Y. Yokoyama, N. Abe, "Microstructures Formation On Bulk Glass Alloy Plate By Short Pulse Laser Irradiation", The IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya, Japan, December 2008（ポスター）.

[5-2] M. Tsukamoto, T. Shinonaga, N. Matsushita, X. Wang, T. Wada, N. Abe, "Microstructures Formation On Bulk Glass Alloy Plate By Femtosecond Laser Irradiation", ICCCI 2009 (The Third International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials), AP-27, Kurashiki, Japan, September 2009（ポスター）.

[5-3] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, S. Maruyama, N. Matsushita, T. Wada, X. Wang, H. Honda, M. Fujita, N. Abe, "Femtosecond Laser Irradiation and Hydrothermal‐electrochemical Treatment for Improving Bioactivity of the Ti-based Bulk Metallic Glass", LPM 2010 (11th International Symposium on the Laser Precision Microfabrication), Stuttgalt, Germany, June 2010（口頭）.

[5-4] T. Shinonaga, T. Daisuke, M. Tsukamoto, N. Abe, S. Maruyama, N. Matsushita, T. Wada, X. Wang, H. Honda, M. Shinji, M. Fujita, "Variation of topography on the Ti-based Bulk Metallic Glass after Femtosecond Laser Irradiation", ICALEO 2010 (International Congress on the Applications of Lasers & Electro-optics), Anaheim, CA, USA, September 2010（ポスター）.

[5-5] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, T. Daisuke, S. Maruyama, N. Matsushita, T. Wada, X. Wang, H. Honda and N. Abe, "Improving the bioactivity of the Ti-based BMGs by microstructures formation with femtosecond laser", Visual-JW2010, Osaka, Japan, November 2010 (ポスター).

[5-6] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, "Variation of electric resistance of functional ceramics by shortpulse and CW laser irradiation", LPM2011(12th International Symposium on the Laser Precision Microfabrication), Kagawa, Japan, June 2011 (口頭).

[5-7] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, "Titanium dioxide film with lower electric resistance formed by CW fiber laser irradiation", ICTF-15 (The 15th International Conference on Thin Films), Kyoto, Japan, November 11, 2011 (口頭).

[5-8] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, "Formation of TiO_2

Film with Lower Electric Resistance by Aerosol Beam and Fiber laser Irradiation", COLA2011 (11 th International Conference on Laser Ablation), Cancun, Mexico, November 18, 2011 (ポスター).

[5-9] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, Y. Ito, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, N. Matsushita, X. Guoqiang, X. Wang and N. Abe, "Microstructure formation on metal plates by femtosecond laser irradiation for improving biocompatibility", LPM2012 (12th International Symposium on the Laser Precision Microfabrication), Washington DC, USA, June 2012 (口頭).

[5-10] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, M. Takahashi, H. Furukawa and N. Abe, "Control of electrical resistance of TiO_2 film by Local heating with CW fiber laser", LPM2012, Washington DC, USA, June 2012 (口頭).

[5-11] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, Y. Ito, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, M. Takahashi, N. Matsushita, X. Guoqiang and N. Abe, "Formation of Periodic Microstructures on Titanium Dioxide Film by Femtosecond Laser Irradiation", ICCCI2012 (The fourth International Conference on The Characterization and Control of Interface for High Quality Advanced Materials), Kurashiki, Japan, September 2012 (ポスター).

[5-12] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, N. Horiguchi, Y. Ito, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, M. Takahashi, M. Nobuhiro, X. Guoqiang and N. Abe, "**V**ariation of Biocompatibility of Titanium Dioxide Film by Femtosecond Laser Irradiation", ICALEO2012, Anaheim, CA, USA, September 2012 (口頭).

[5-13] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, Y. Ito, R. Nishii, N. Horigutchi, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, N. Matsushita, X. Guoqiang and N. Abe, "Periodic nanostructures formation on Titanium dioxide film by femtosecond laser irradiation for improving the biocompatibility", ISAEM-2012 (The 5th International Symposium on Designing,Processing and Properties of Advanced Engineering Materials) and AMDI-3 (The 3rd International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structural Metallic and Inorganic Materials), Toyohashi, Aichi, Japan, November 6, 2012 (ポスター).

[5-14] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, N. Horiguchi, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, N. Matsushita, X. Guoqiang and N. Abe, "Femtosecond laser induced periodic nanostructures on titanium dioxide film for improving biocompatibility", Photonics West 2012 LASE, San Francisco, California, USA, Febrary 5, 2013 (ポスター).

[5-15] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, N. Matsushita, X. Guoqiang, X. Wang and N. Abe, "Cell Spreading on Titanium Dioxide Film with Periodic Nanostructures Produced by Femtosecond Laser Irradiation", LAMP2013, Nigata, Japan, July 25, 2013 (口頭).

[5-16] M. Tsukamoto, T. Shinonaga, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, N. Matsushita, X. Guoqiang and N. Abe, "Biocompatibility of titanium dioxide film modified by femtosecond laser irradiation", THERMEC2013, December, Las Vegas, USA, 2013 (口頭).

[5-17] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, Y. Ito, K. Miyagawa. P. Chen, A. Nagai, T. Hanawa, "Improving the Biocompatibility of TiO_2 Film Formed and Modified with Aerosol Beam and Femtosecond Laser", ISETS' 13 and AMDI-4, December, Nagoya, Aichi, Japan, 2013 (ポスター).

[5-18] Y. Ito, M. Tsukamoto, T. Shinonaga, K. Miyagawa. P. Chen, A. Nagai, T. Hanawa, "Improving biocompatibility of titanium by periodic nanostructure formation with femtosecond laser", ISETS' 13 (International Symposium on EcoTopia Science 2013) and AMDI-4 (The 4th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structural Metallic and Inorganic Materials), December, Nagoya, Aichi, Japan, 2013 (ポスター).

[5-19] M. Tsukamoto, T. Shinonaga, Y. Sato, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, "Variation of cell spreading on TiO_2 film modified by 775 nm and 388 nm femtosecond laser irradiation", Photonics West2014, February, San Francisco, USA, 2014 (口頭).

6. 国内会議・シンポジウム等での報告

[6-1] 篠永東吾, 中野人志, 吉田実, 吉岡卓, 塚本雅裕, 高橋雅也, 藤田雅之, 阿部信行, "フェムト秒レーザ及びCWファイバーレーザ照射による酸化チタン膜の表面改質", 第70回レーザ加工学会講演会, 大阪大学, 2008年5月（ポスター）.

[6-2] 篠永東吾, 山谷智志, 中野人志, 塚本雅裕, 本田博史, 藤田雅之, 王新敏, 和田武, 阿部信行, "短パルスレーザー照射による金属ガラス表面への微細構造形成", レーザー学会学術講演会 第29回年次大会, 徳島大学, 2009年1月（口頭）.

[6-3] 篠永東吾, 塚本雅裕, 柴柳敏哉, 阿部信行, 松下伸広, 和田武, 王新敏, "金属ガラス基板表面への微細構造形成のためのフェムト秒レーザ照射",第6回スマートプロセス

研究センター産学連携シンポジウム，大阪, 2009 年 6 月（ポスター）.

[6-4] 塚本雅裕，阿部信行，篠永東吾，丸山沙也香，松下伸広，和田武，王新敏，“金属ガラス表面生体親和性向上のためのフェムト秒レーザ照射及び水熱合成による表面改質技術の開発”，第 4 回 3 大学 3 研究所連携プロジェクト公開討論会，東京, 2009 年 8 月（ポスター）.

[6-5] 篠永東吾，塚本雅裕，丸山沙也香，松下伸広，和田武，王新敏，本田博史，藤田雅之，阿部信行，“フェムト秒及びナノ秒レーザ照射による金属ガラス上への微細構造形成”，第 70 回応用物理学会学術講演会， 8p-Ⅴ-10，富山, 2009 年 9 月（口頭）.

[6-6] 篠永東吾，塚本雅裕，丸山沙也香，松下伸広，和田武，王新敏，本田博史，藤田雅之，阿部信行，“フェムト秒レーザー照射及び水熱電気化学処理による金属ガラス生体活性化のための表面改質”，レーザー学会学術講演会 第 30 回年次大会，大阪，2010 年 1 月（口頭）.

[6-7] 篠永東吾，塚本雅裕 ,堀口直人，高橋雅也，藤田雅之，阿部信行，“ナノ秒レーザー及び CW レーザー照射による酸化チタン膜の表面改質”，レーザー学会学術講演会 第 31 回年次大会，電気通信大学, 2011 年 2 月（口頭）.

[6-8] 篠永東吾，塚本雅裕 ,堀口直人，高橋雅也，藤田雅之，阿部信行，“酸化チタン膜の電気抵抗制御のための短パルス及び CW ファイバーレーザ照射”，第 75 回レーザ加工学会講演会，関西大学 100 周年記念会館（大阪）, 2011 年 5 月 11 日（ポスター）.

[6-9] 篠永東吾，塚本雅裕，松下伸広，謝 国強，王 新敏，永井亜希子，山下仁大，塙 隆夫，阿部信行，“生体活性向上のためのレーザを用いた Ti 基金属ガラスの表面改質”，第 8 回スマートプロセス研究センター産学連携シンポジウム，大阪, 2011 年 6 月 11 日（ポスター）.

[6-10] 篠永東吾，塚本雅裕 ,堀口直人，高橋雅也，藤田雅之，阿部信行，“CW ファイバーレーザーを用いた酸化チタン膜の電気抵抗変化”, 2011 年（平成 23 年）秋季 第 72 回応用物理学会学術講演会，山形大学 小白川キャンパス, 2011 年 8 月 31 日（口頭）.

[6-11] 本田博史，塚本雅裕，篠永東吾，阿部信行，藤田雅之, “フェムト秒レーザーにより銅表面に形成された微細構造”，レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会， ＴＫＰ仙台カンファレンスセンター, 2012 年 1 月 31 日(口頭).

[6-12] 篠永東吾，塚本雅裕，堀口直人，高橋雅也，藤田雅之，阿部信行, “CW ファイバーレーザー照射による酸化チタン膜の電気抵抗制御”，レーザー学会学術講演会第 32 回年

次大会，ＴＫＰ仙台カンファレンスセンター, 2012 年 2 月 1 日(口頭).

[6-13] 篠永東吾，塚本雅裕，永井亜希子，山下仁大，塙隆夫, 松下伸広，謝国強, “生体活性向上のためのレーザによる Ti 基金属ガラス及びチタン合金等の表面改質”, 第 3 回 6 大学 6 研究所連携プロジェクト公開討論会, 名古屋大学, 2013 年 3 月 12 日.

[6-14] 篠永東吾, 塚本雅裕 ,堀口直人, 高橋雅也, 藤田雅之, 阿部信行, “CW ファイバーレーザーを用いた局所加熱による酸化チタン膜の電気抵抗制御”, 2012 年（平成 24 年）春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学 早稲田キャンパス, 2012 年 3 月 16 日（口頭）.

[6-15] 西井諒介, 塚本雅裕, 篠永東吾, 伊藤雄一郎, 松下伸広, 謝国強, 永井亜希子, 塙隆夫, 藤田雅之, 中野人志, 阿部信行, “フェムト秒レーザ照射による酸化チタン膜表面への周期構造形成”, 第 77 回レーザ加工学会講演会, 大阪大学 銀杏会館, 2012 年 5 月 24 日（ポスター）.

[6-16] 篠永東吾, 塚本雅裕, 西井諒介, 伊藤雄一郎, 堀口直人, 永井亜希子, 山下仁大, 塙 隆夫, 松下伸広, 謝 国強, 阿部信行, “生体適合性向上のためのフェムト秒レーザー照射による酸化チタン膜への周期的微細構造形成”, 2012 年（平成 24 年）秋季 第 73 回応用物理学関係連合講演会, 愛媛大学 松山大学, 2012 年 9 月 11 日（口頭）.

[6-17] 篠永東吾, 塚本雅裕, 西井諒介, 伊藤雄一郎, 堀口直人, 永井亜希子, 山下仁大, 塙 隆夫, 松下伸広, 謝 国強, 阿部信行, “フェムト秒レーザー照射により TiO_2 膜上に形成した周期的微細構造の細胞伸展への影響”, 2013 年（平成 25 年）春季第 60 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月 29 日（口頭）.

[6-18] 篠永東吾，塚本雅裕，西井諒介，永井亜希子，山下仁大，塙 隆夫，松下伸広，謝 国強，阿部信行, “フェムト秒レーザを用いた周期的微細構造形成による酸化チタン膜の生体適合性向上”, 溶接学会全国大会講演概要 92 集（平成 25 年度春季全国大会），学術総合センター 東京, 2013 年 4 月 17 日（口頭）.

[6-19] 篠永東吾，塚本雅裕，永井亜希子，山下仁大，塙 隆夫，松下伸広，謝 国強，阿部信行, “フェムト秒レーザを用いた酸化チタン膜上への周期的微細構造形成による細胞伸展方向変化”, 第 79 回レーザ加工学会講演会, 関西大学 100 周年記念会館（大阪）, 2013 年 5 月 7 日（ポスター）.

[6-20] 篠永東吾, 塚本 雅裕, 陳 鵬, 塙 隆夫, 永井亜希子, 山下仁大, 松下伸広, 謝 国強, 阿部信行, “酸化チタン膜の生体適合性に対するフェムト秒レーザを用いた周期的微

細構造形成の効果”, 溶接学会全国大会講演概要 93 集（平成 25 年度秋季全国大会）, 学術総合センター 東京, 2013 年 9 月 3 日（口頭）.

[6-21] 篠永東吾, 塚本雅裕, 宮川和也, 伊藤雄一郎, 陳 鵬, 永井亜希子, 塙 隆夫, “TiO_2 膜上の細胞伸展におけるフェムト秒レーザーを用いた周期的微細構造形成の効果”, 2013 年（平成 25 年）秋季第 74 回応用物理学関係連合講演会, 同志社大学, 2013 年 9 月 16 日（口頭）.

[6-22] 宮川和也, 塚本雅裕, 篠永東吾, 伊藤 雄一郎, 陳 鵬, 永井亜希子, 塙 隆夫, “フェムト秒レーザー照射による生体適合性向上のためのチタン材への周期的微細構造形成”, 2013 年（平成 25 年）秋季第 74 回応用物理学関係連合講演会, 同志社大学, 2013 年 9 月 17 日（口頭）

[6-23] 宮川和也, 塚本雅裕, 篠永東吾, 伊藤 雄一郎, 陳 鵬, 永井亜希子, 塙 隆夫, “TiO_2 膜上に形成したフェムト秒レーザ誘起ナノ周期構造の細胞伸展への影響”, 第 80 回レーザ加工学会講演会, 東京大学 生産技術研究所, 2013 年 12 月 4 日（ポスター）

[6-24] 原 一之, 塚本雅裕, 佐藤雄二, 篠永東吾, 笹木隆一郎, “生体適合性向上のためのフェムト秒レーザを用いたプラスチックへの機能性付与”, 第 80 回レーザ加工学会講演会, 東京大学 生産技術研究所, 2013 年 12 月 4 日（ポスター）

[6-25] 篠永東吾, “フェムト秒レーザーを用いた周期的微細構造形成による TiO_2 膜の細胞伸展制御”, 三研究室（阪部研・塚本研・三浦研）合同研究発表会, 京都大学, 2013 年 12 月 10 日（口頭）

7. 受賞

[7-1] T. Shinonaga, “Titanium dioxide film with lower electric resistance formed by CW fiber laser irradiation”, Award for Encouragement of Research in Thin Films, ICTF-15, November 11, 2011.

[7-2] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, N. Horigutchi, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, N. Matsushita, X. Guoqiang and N. Abe, “Periodic nanostructures formation on Titanium dioxide film by femtosecond laser irradiation for improving biocompatibility”, Merit for Best Poster Presentation,. AMDI-3, November 7, 2012.

[7-3] 篠永東吾, “フェムト秒レーザを用いて金属材料表面に形成されたナノ周期構造による機能性付加 -摩擦低減及び生体活性向上-”, レーザ加工学会誌ベストオーサー賞, レーザ加工学会, 2012 年 12 月 13 日.

[7-4] 篠永東吾, “フェムト秒レーザを用いた酸化チタン膜上への周期的微細構造形成による細胞伸展方向変化”, 優秀ポスター賞, 第 79 回レーザ加工学会学術講演会, 2013 年 5 月 7 日.

[7-5] T. Shinonaga, “Improving the Biocompatibility of TiO_2 Film Formed and Modified with Aerosol Beam and Femtosecond Laser”, Outstanding Presentation Award, ISETS’ 13 and AMDI-4, December 15, 2013.