OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高強度パルスレーザ加工における表面電界強度分布に依存した超解像微細構造形成に関する研究
Author(s)	竹中, 啓輔
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/91928
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

高強度パルスレーザ加工における
表面電界強度分布に依存した
超解像微細構造形成に関する研究

竹 中　啓 輔

2022 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科
機械工学専攻

目次

第 1 章　緒言 1
1.1　はじめに 1
1.2　表面構造形成による新機能付加 2
1.2.1　光学的な制御 2
1.2.2　固体との接触の制御 3
1.2.3　流体との接触の制御 4
1.3　生体適合性向上のための表面構造制御 6
1.3.1　生体材料としてのチタン 6
1.3.2　生体材料としてのポリマー 7
(a)　ポリマーの力学的性質 7
(b)　ポリマーの熱的性質 8
(c)　ポリマーの表面特性評価 10
(d)　ポリマー上での表面改質の方法 11
1.3.3　ナノ周期構造上での細胞伸展制御 11
1.3.4　材料の濡れ性と細胞接着の関係 12
1.4　従来の微細構造の形成方法 14
1.5　フェムト秒レーザを用いた表面微細加工 17
1.5.1　表面微細加工のためのレーザ 17
1.5.2　フェムト秒レーザによるアブレーション加工の特徴 19
1.5.3　アブレーションによるナノ周期構造形成 20
1.5.4　ナノ周期構造形成の形状制御 23
1.5.5　任意のパターニングのための超解像微細加工実現方法 (STED like processing) 25
1.5.6　ダブルパルス照射方式を用いたアブレーション深さ制御 26
1.5.7　本論文で用いたフェムト秒レーザ 29
1.6　本研究の目的および構成 30
参考文献 33
第 2 章　雰囲気誘電率制御によるチタン基板上でのナノ周期構造の周期制御 41
2.1　はじめに 41
2.2　実験方法 41
2.3　実験結果および考察 42
2.3.1　チタン基板表面へ形成したナノ周期構造の雰囲気誘電率依存性 42
2.3.2　雰囲気誘電率ごとのナノ周期構造の周期と表面プラズモンポラリトンモデルにより得られる理論値との比較 44
2.3.3　実験値からの電子密度推定による表面プラズモンポラリトンモデルにおける周期予測 .. 46
2.4　まとめ 48
参考文献 49

第 3 章　チタン基板への二波長ダブルパルス照射によるナノ周期構造の位相制御 51
3.1　はじめに 51
3.2　二波長ダブルパルス照射実験の実験方法 52
3.3　二波長ダブルパルス照射実験の実験結果 53
3.3.1　基本波，第二高調波のシングルパルス照射によるナノ周期構造形成 53
3.3.2　二波長ダブルパルス照射によるナノ周期構造形成 54
3.4　ナノ周期構造の均一性評価方法 (Perpendicular Period and Phase Scanning Method; P^3S 法) 58
3.5　P^3S 法を用いた二波長ダブルパルス照射により形成したナノ周期構造の均一性評価 61
3.6　3 次元電磁粒子解析コードを用いたシミュレーションの方法 63
3.7　P^3S 法を用いた実験結果とシミュレーション結果の比較 65
3.8　二波長ダブルパルス照射によるナノ周期構造均一化のメカニズムに関する考察 68
3.9　まとめ 75
参考文献 77
第 4 章　チタン基板への二波長ダブルパルス照射によるアブレーション深さ制御 80
4.1　はじめに 80
4.2　実験方法 82
4.2.1　二波長ダブルパルス照射実験の方法 82
4.2.2　アブレーション深さの測定方法 82
4.2.3　アブレーション率の定義 83
4.2.4　アブレーション閾値フルーエンスの導出方法 83
4.3　実験結果および考察 85
4.3.1　基本波，第二高調波のシングルパルス照射 85
4.3.2　基本波，第二高調波のアブレーション閾値フルーエンスの導出 85
4.3.3　二波長ダブルパルス照射によるアブレーション率の計測 86
4.3.4　アブレーション抑制メカニズムに関する考察 90
4.4　まとめ 95
参考文献 96
第 5 章　ポリマー表面へのナノ周期構造形成 98
5.1　はじめに 98
5.2　実験方法 99
5.2.1　ポリメチルメタクリレートフィルム表面へのナノ周期構造形成 99
5.2.2　ナノ周期構造の表面解析 100
5.3　細胞培養試験の方法 101
5.4　実験結果および考察 102
5.4.1　ナノ周期構造の表面構造解析 102
5.4.2　ナノ周期構造の表面特性解析 106
5.5　細胞培養試験用サンプルへのフェムト秒レーザ照射 108
5.5.1　ポリメチルメタクリレート表面での細胞伸展評価のためのナノ周期構造形成 108
5.5.2　ポリメチルメタクリレート表面での細胞密着性評価のためのナノ周期構造形成 108

5.6　細胞培養試験結果と考察 110
5.6.1　ポリメチルメタクリレート表面に形成したナノ周期構造上での細胞伸展制御評価 110
5.6.2　ポリメチルメタクリレート表面に形成したナノ周期構造上での細胞密着性評価 111
5.7　まとめ 114
参考文献 116
第 6 章　結言 118
謝辞 121
業績目録 122

第1章　　緒言

1.1 はじめに

固体材料の表面に形成したサブミクロンの周期を有する微細構造では表面の光学特性や固体流体との接触特性が変化し，反射防止機能[1-4]や摺動面の摩擦低減[5-8]，超撥水性[9-12]，生体適合性の向上[13-16]といった新しい機能が材料表面に付与されることが知られている．こうした機能性表面に関する研究は近年の微細加工技術や顕微鏡技術の発展によって支えられてきており，多分野での応用が期待される．表面微細加工技術はナノテクノロジーの基盤となる領域であり，20 世紀から 21 世紀にかけてナノテクノロジーと共に発展してきたといっても過言ではない．ナノテクノロジーを始めとする技術の革新により産業や社会の在り方まで影響を及ぼしている．ドイツの「Industry4.0」[17]や中国の「中国製造2025」[18]に見られるように各国が国家プロジェクトとして推進させる政策を進めている．そして我が国においては，より良い未来社会の実現に向けて「超スマート社会＝Society 5.0」が唱えられている[19, 20]．Society5.0 を具現化するために解決すべき社会課題にはエネルギー問題や超高齢化社会といった課題があり，経済発展を維持しつつ課題を解決していく新たな社会こそが「Society 5.0」が実現を目指す社会である．国立研究開発法人科学技術振興機構発行の研究開発の俯瞰報告書によると Society 5.0 の実現に向けて重要となるナノテクノロジーの一つとして機能性表面を有する材料開発とその加工プロセス開発が挙げられている[21]．機能性表面の作用の一例として摩擦低減技術に着目すると，現在の自動車は生み出すエネルギーのうち約 30%を摩擦損失によって浪費されている[22]．全世界の全エネルギー消費において摩擦によるエネルギー損失は 20%(119×10^{18} J)であり，15 年の長期レンジで摩擦損失を 40%低減できれば全エネルギー消費を 8.78%低減可能とする試算もある[23]．また，2019 年に中国の武漢から広まった新型コロナウイルス感染症(COVID-19)の世界的なパンデミックは我々の暮らしに大きな影響を及ぼしており，ヘルスケア・医療に対しても新しいナノテクノロジーが求められている．表面微細構造がウイルスの不活化を早めるといった報告[24]もあるが，不活化のメカニズムはわかっていないことも多く，多面的なアプローチが求められている．また，コロナ禍以前からの課題として，日本の健康寿命と平均寿命の差が縮まらないという課題がある. 平均寿命に関しては, 1975 年には男性が 72.15 歳，女性 77.35 歳であったのが 2021 年には男性 81.47 歳，女性 87.57 歳と 10 年近く伸びているが，健康寿命と平均寿命との差は男性が約 8 年，女性が約 12 年とほぼ横ばいである[25]．健康寿命と平均寿命の差を縮めることができれば高齢者の QOL (Quality of Life)の向上が望めるだけでなく，医療や介護に必要な社会保障費の抑制にもつながると考えられる．高齢者が寝たきりの状態となってしまうきっかけの一つに，転倒による骨折や関節痛がある．これらは治療中に長期間身動きが制限されてしまうために治療期間中に脳などの他の器官が衰えてしまい，寝たきり状態に繋がってしまう．そこで表面微細構造を付与した材料が例えば生体内で使用されれば治癒までの時間を短くできる可能性があり，体へのダメージを最小限に留めることができると考えられ，健康寿命の延伸に繋がると考えられる[26]．また，再生医療を目的とした培養シャーレ等に用いられれば生体組織が任意の機能を発揮するように細胞を誘導する材料となる可能性を秘めており，再生医療による健康寿命および平均寿命の延伸につながると考えられる[27].

これまで述べてきたとおり，表面構造付加による機能性材料の開発は「Society 5.0」の実現のために必

須であり，表面構造を制御する加工プロセスはその重要な基盤技術となる．表面微細加工プロセスの方法として，材料に対して非接触かつ選択的に加工可能なレーザ加工技術は重要な技術のうちの一つである．特にパルス幅がフェムト秒オーダーのパルスレーザを始めとする高強度パルスレーザを用いた表面微細加工技術は集光点付近での非熱的かつ高精度な加工が可能であるという点で有用であり[28]，今後の表面微細加工技術の発展に寄与すると考えられる．材料表面への微細加工にフェムト秒レーザを用いて所望の機能を有する微細構造を任意の箇所に形成することで，社会問題解決に寄与する高付加価値製品の開発が可能となると考えられる．

本章では，表面微細構造によって付加される機能の概要と，その機能を表面構造が接する対象(光，固体，流体)ごとにまとめた後，従来の表面構造の形成方法について述べる．次に，本論文において焦点を当てているフェムト秒レーザを用いた表面微細加工技術を概説する．最後に本研究の目的と本論文の構成を示す．

1.2 表面構造形成による新機能付加

表面微細構造によって発現する機能は，構造の大きさや加工方法の原理，構造が接触する対象の種類によって区分することができる．本節では構造が接触する対象によって区分し，接触する対象が光，固体，流体のそれぞれの場合について付加される機能について説明する．

1.2.1 光学的な制御

平面または曲面の表面に微細構造を付与することで光を散乱，回折，偏向させる技術は，例えばスマートフォンや液晶テレビにおける導光拡散板や偏光素子，Blu-ray や DVD のピックアップ光学系などに広く使用されているが，これらの光学部品の表面に付与された構造の大きさは数 μm 以上の大きさのものが一般的である[29, 30]．1 μm 以下のサブミクロンの大きさを有する波長以下の間隔を有する構造上では，強い光学異方性の発現と偏光制御，広い範囲の屈折率制御が可能になり，反射防止構造や構造複屈折素子の実用化が期待されている[31]．Table 1.1 に示すように，表面構造による光制御に必要な構造は波長以下の大きさの構造であり，その最適な構造(周期と形状)は用途によって変化する．実現される一例として Moth-Eye 構造を用いた反射防止効果が挙げられる[32]. 蛾の目のようなドット状の表面突起構造である Moth-Eye 構造上では光の反射が抑制されることが知られており，これは構造の突起の頂点から基板にかけて実効的な屈折率が緩やかに変化するために屈折率の段差がなくなり光の反射が抑えられる(Fig. 1.1(a))．同じ反射防止効果を持つ誘電体多層膜と比較すると広い波長に対して反射防止効果が得られることから，カメラレンズへの利用が期待されている．また，周期的な溝構造上では屈折率に強い異方性が生じることが知られており，これは構造複屈折と呼ばれている(Fig. 1.1(b))[33]．複屈折は光学的異方性を有する方解石などの光学結晶材料でも発現するが，高出力な赤外線ないし紫外線波長のレーザに適した複屈折光学材料が存在しないため，構造複屈折による複屈折材料の実現が期待されている．加えて，周期的な表面構造は見る角度によって色が変わる構造色を持つことが知られている．表面に色のグラデーションができるため意匠性の高い表面を作ることができると同時に，反射特性はフォトニック結晶として利用されようとしている[34]．フォトニック結晶とは，屈折率が異なる物質を光の波

長と同程度の間隔で並べたナノ周期構造の人工結晶であり，光が内部に閉じ込められたり，侵入できなかったりする現象が起きる．この現象を利用することで光技術デバイスとして活用する研究がされている．フォトニック結晶を用いてレーザを励起させることでこれまでにない高輝度な半導体レーザを実現することが期待されている[35-37]．以上より，光の制御のためには表面のサブミクロンオーダーでの構造制御技術が求められていることがわかる．

Table 1.1 Application and size of the structures.

Application	Size	Pattern
Anti-reflection	< λ/2	Moth-eye (dot)
Birefringence	< λ	Stripe
Structural color	≦ λ	Lattice, Stripe
Photonic crystal	≦ λ	Lattice

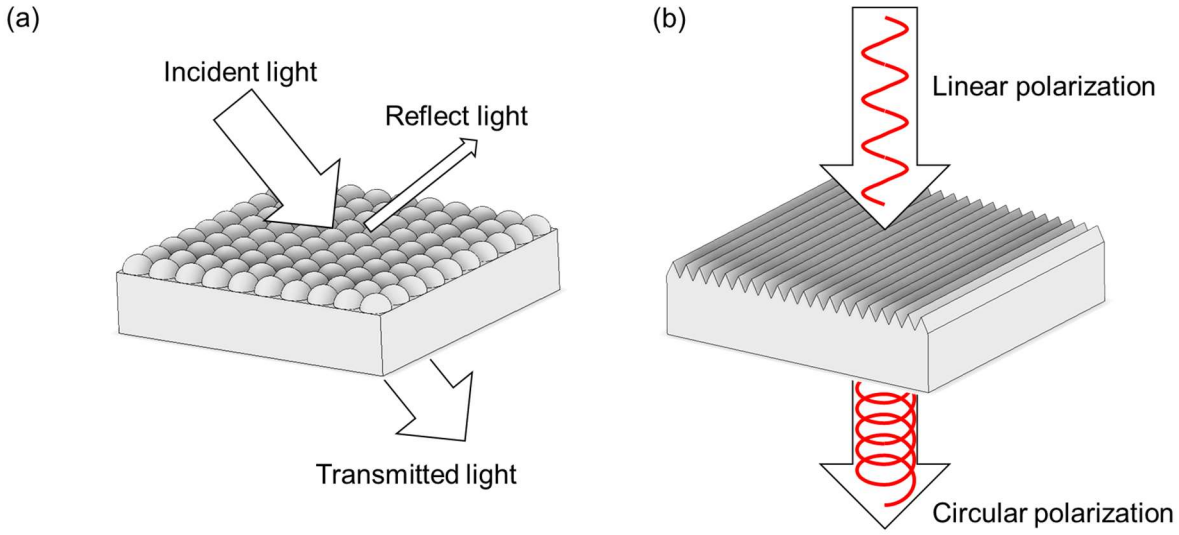


Fig. 1.1 Schematic diagrams of (a) moth-eye structure and (b) birefringent structure.

1.2.2 固体との接触の制御

固体同士が接触する際に，その界面では必ず摩擦が発生する．摩擦による摩耗や劣化によって部品や製品性能の低下が引き起こされ，また摩擦エネルギーは駆動部品のエネルギー効率を著しく下げてしまうことが知られている．一般的な摩擦の低減方法は潤滑剤を使用することだが，潤滑剤が駆動速度に追従できなくなると摩擦による温度上昇によって焼き付きが起こってしまう．そこで，表面に微細構造を付与することで摩擦を低減させる取り組みが行われている．摩擦を始めとする 2 つの物体が互いに滑り合うような相対運動を行った場合の相互作用を及ぼしあう 2 つの表面に起こる現象を対象とする分野はトライボロジーと呼ばれ，活発に研究がおこなわれている[38-40]．そこでは表面微細構造が摩擦に与える影響についても盛んに研究されており，表面構造の形状が摩擦係数に大きな影響を与えることがわかっている．一例として，炭化ケイ素同士の接触と表面微細構造の関係を Fig. 1.2 に示す[41]．表面に構造

がない場合と比較してマイクロ構造を付与した表面の方が潤滑性が高いことがわかり，また，構造がより細かいナノ構造の方が潤滑性に優れていることがわかる．加えて，ナノ構造とマイクロ構造が組み合わさった構造の方が潤滑性に富むことも報告されている．以上より，固体との接触の制御のためには表面のサブミクロンオーダーでの構造制御技術が求められていることがわかる．

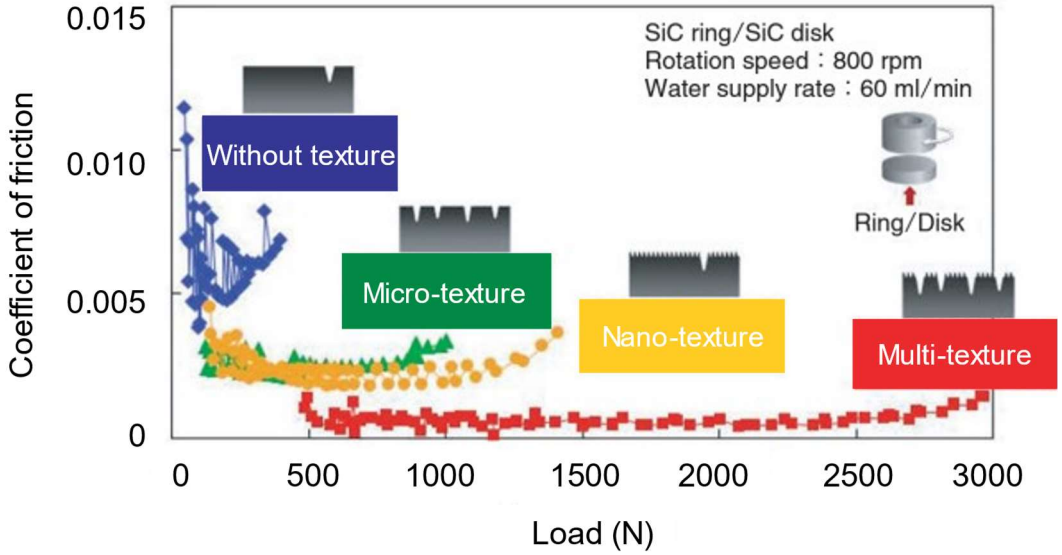


Fig. 1.2 Relationship between coefficient of friction and structure size.

1.2.3　流体との接触の制御

表面微細構造上に流体が接触するとき，構造の形状によって流体が弾かれたり，表面で流体が濡れ広がったりすることが知られている．この固体に対する液体の親和性は濡れ性と呼ばれており，接触角の大小で定義される．接触角は，Fig. 1.3(a)に示すように固体表面に極微量の液体を一滴付着させて真横から見たとき，重力の影響を受けないという前提で液滴を球の一部と仮定し，固体表面と液体表面の交点から接線を引いた接線と固体表面との成す角度θのことである．接触角は式に示すような Young の式で表される．

$$\gamma_s = \gamma_L \cdot cos\theta + \gamma_{SL} \tag{1.1}$$

γ_sは固体の表面張力，γ_Lは液体の表面張力，γ_{sL}は固体と液体間の界面張力であり，接触角θは三つの張力のバランスで決まる．一般的に接触角が 90 度以下の表面を親水性表面，90 度以上の表面を疎水性表面と呼び，特に接触角が 0 度や 180 度に近い表面を超親水性表面や超疎水性表面と呼ぶ．平滑な表面上での接触角については Young の式で表記することができるが，表面に凸凹があるとその接触角は平滑面とは異なってくる．液滴の大きさ(数 mm)よりも小さい表面構造上での接触角は Cassie-Baxter のモデル[42]と Wenzel のモデル[43]で説明される．Cassie-Baxter のモデルでは液滴と構造の間に空気の層が生まれることで濡れ性が疎水性となるというモデルであり，これは数百 μm 程度の比較的粗い表面で起こる現象である(Fig. 1.3(b)).

Wenzel のモデル(Fig. 1.3(c))では固体表面での濡れは以下の式で表記される．

$$cos\theta' = r \cdot cos\theta \tag{1.2}$$

θとθ'は平滑面と凹凸がある面での接触角であり，rは実際の表面積の見かけの表面積に対する比である．この式において，凹凸のある表面における濡れは固体表面の表面エネルギーの寄与が大きくなることを示している．そのため，親水性表面はより親水性に，疎水性表面ではより疎水性に遷移し，表面構造のサブミクロンオーダーの微細化によって見かけの表面積が増加し，より表面の濡れ性を制御できることがわかる．表面微細構造が濡れ性に寄与している例としては蓮の葉のロータス効果が有名であり，食品包装容器などのバイオミメティクス(生物模倣)製品が数多く存在している[44, 45]．こうした表面微細構造付与による濡れ性制御の応用先は多岐にわたっており，例えば建築物の外壁を親水化させることで汚れ落としの機能を付与させることができる．また，超撥水性の表面では逆に汚れを付着させない機能を付与できることが知られており，メンテンフリーな環境にやさしい材料開発のためには必要不可欠な機能である．以上より，液体との接触の制御のためには表面のサブミクロンオーダーでの構造制御技術が求められていることがわかる．また，表面微細構造は材料の生体適合性の向上に繋がることも報告されており，表面構造と生体適合性に関する先行研究については 1.3 節にて述べる．

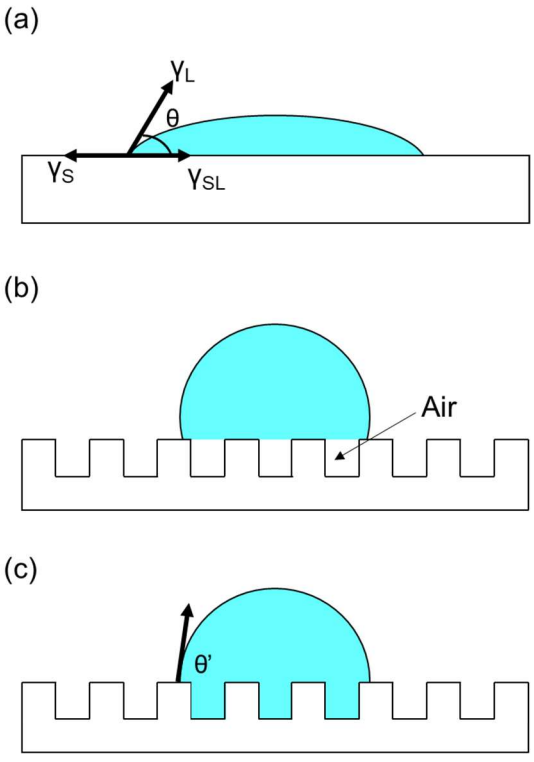


Fig. 1.3 Schematic diagrams of (a) Young model, (b) Cassie-Baxter model, and (c) Wenzel model.

1.3 生体適合性向上のための表面構造制御

1.3.1 生体材料としてのチタン

チタン(Ti)は軽量，優れた機械的特性，非磁性，高耐食性，低アレルギー性等の特徴を有しており，体の様々な部位に使用されている．人の体に用いられるチタン材料の医療デバイスを示した図を Fig. 1.4 に示す．また，Ti のバイオマテリアルとしての性質を Fig. 1.5 に示す[47]．生体材料としての Ti の問題点として生体親和性に劣るため骨と直接接合するのに比較的長期間を必要とすること，生体内に埋入すると細胞が材料に接着しても伸展する方向がランダムであるため新生骨が形成されにくいことが挙げられる[48]．そのため，インプラント材埋入時に長期治療を要することや痛み，ずれなどが発生し，治療効果・効率の低下や患者の負担増加を招くといった問題点がある．この問題点を解決するために新たな表面改質技術や素材開発などが望まれている．

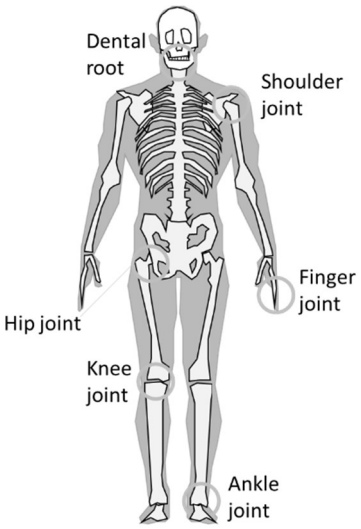


Fig. 1.4 Use of Ti implant in human body.

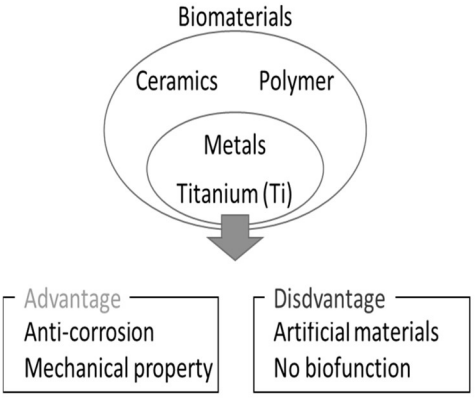


Fig. 1.5 Characteristics of Ti.

1.3.2　生体材料としてのポリマー

高分子とは，「単純な構造をした化合物が繰り返して重合反応」して得られる「分子量の大きな化合物」の総称である．主に，炭素原子が共有結合で長くつながった分子鎖の骨格と，様々な元素の組み合わせからなる官能基から構成される．この炭素鎖の長さや形状と官能基の種類や数によってその特性が大きく変化するので，用途に応じた様々な高分子材料が開発されてきた．

現代社会において高分子材料は繊維・ゴム・プラスチックなど幅広い分野で用いられており，上述の付加できる特性の多様さと，易加工性などの性質から医療分野においても非常に重要な役割を担っている[47]．Table 1.2 に医療デバイスに利用されている高分子材料を示す．Table 1.2 からわかるように，生体材料として用いる高分子材料は使用する部位に応じて様々な種類があり，それぞれの生体材料に求められる力学的性質や熱的性質，親水性などの表面特性，および生体適合性などに合った材料が用いられている．生体材料への新機能創成においては，これらの材料特性を十分に考慮した研究開発が不可欠である．以下に生体材料として用いられる医療用高分子材料について，力学的性質，熱的性質，表面特性，生体適合性の観点から述べる．

(a)　ポリマーの力学的性質

高分子化合物の力学特性は医療用途を考えた際に，機械的な強度，加工性および生体組織との適合性を支配する要因と考えられる．すなわち，様々な環境において材料に荷重がかかり，これによる材料変形と回復を理解することは，材料の選択には必須である．

外力により生じた歪み(変形)が，外力が消滅すると理想的には元の状態に回復する．外力による変形が完全に元に戻る変形を弾性変形と呼び，弾性変形を引き起こす応力の限界を弾性限界と呼ぶ．弾性変形の場合，応力を加えられた状態では物質の原子は移動せずに原子間結合は切れていない．高分子材料は一般に，弾性と共に粘性を示す(粘弾性体)ため，変形が小さい領域のみで近似的に弾性体とみなしている．弾性の逆の性質で，外力により生じた材料の変形が，外力を取り除いても完全には元の状態に戻らいない性質を塑性という．すなわち，外力が十分に大きく，物質の原子を動かしてしまうほどになると物質は永久変形をする．このような変形を塑性変形と呼ぶ．粘性とは，気体や液体などの流動体が外力を受けた際に示す性質の一つで，物体に外力を加え流動(固体における変形)を起こさせようとする時，これに抵抗する度合いを示す性質である．弾性と粘性を兼ね備えて持つ場合には粘弾性と呼び，このような挙動を示すものを粘弾性体と呼び，高分子材料の多くがこのような性質を示す．

Table 1.2 Materials used to medical device[47].

System	Name	Materials
Artificial organ system	Artificial kidney	Regenerated cellulose, Cellulose acetate, Polymethyl methacrylate(PMMA), Polysulfone, Polycarbonate, Polyurethane
	Artificial Lung	Polyolefin
	Artificial liver	Adsorbent (Active carbon/Poly 2-hydroxyethyl methacrylate coating)
	Artificial blood vessel	Polyester, Polytetrafluoroethylene
	Artificial skin	Collagen, Silicone rubber
	Artificial valve	Pyrolytic carbon, Biological valve
	Artificial bone, artificial joint	Titanium, Stainless steel, Ceramics, UHMWPE, Silicone rubber, PMMA
	Intraocular lens	PMMA, Polypropylene
Treatment system	Catheter	Polyurethane, Nylon
Inspection and diagnosis system	Sensor	Silicon semiconductor, Ceramics, Polymer film
	Plate for inspection	Polystyrene
	Filter	Cellulose acetate, Polyvinylidene fluoride
Treatment assistance system	Blood bag, blood transfusion bag, syringe	Nylon, Polyurethane, Soft polyvinyl chloride, Polyethylene, Stainless steel

高分子材料の粘弾性的性質は，クリープ現象や応力緩和現象としてあらわれ，高分子材料を利用する上で重要な問題である．粘弾性体が示す挙動を理解するにはバネとシリンダーの組み合わせを考える．弾性は外力によってすぐに変形するバネで表現し，粘性は高粘度の流動体を入れたシリンダー(ダッシュポット)内をゆっくり動くピストンで表現する．これらの二つの要素を直列(maxwell モデル)あるいは並列(voigt モデル)に組み合わせると，高分子の粘弾性が表現できる．クリープとは物体に一定の外力をかけたままにしておくと，無限に変形し続けるという意味であり，応力緩和とは物体に歪みを与えてそのままにしておくと，応力が時間と共に減少する現象を意味する．

(b)　ポリマーの熱的性質

高分子材料の熱的性質を理解することは，加工の精度を高めたり，医療用デバイスを作成した際の滅菌工程を決定したりするために極めて重要である．高分子は，低分子化合物に見られるような固体，液体，気体といった物質の変化を示さない．特に分子量が大きく，分子間凝集力が大きいために加熱により融解する前に化学結合が切断し分解する．

高分子固体を加熱して溶融させる工程を述べる．高分子中には高分子鎖が密に詰まった結晶領域と規則構造のない非晶領域が混在している．非晶領域は結晶領域に比べ会合エネルギーが低く，無定形のた

め，光を通し透明であり，ガラス状態と呼ばれる．ガラス状態では，高分子鎖がランダムに存在するため，応力に対する滑り面が存在せず，加えられたエネルギーを緩和できないため脆く壊れやすい．非晶領域の転移現象をガラス転移という．高分子固体を加熱していくとまず，高分子鎖の一部の非晶領域のセグメント(高分子鎖の数個の繰り返し単位)が凍結から開放され可動状態となる．この無定形のガラス状態から高分子鎖の一部が自由に振動している状態(ゴム状態)に転移する温度がガラス転移温度(Tg)と定義されている．高分子鎖の運動性の温度変化を Fig. 1.6 に示す.

Tg 付近では高分子全体の流動や融解現象はなく，高分子鎖の一部のセグメントが微視的に運動している状態にある．この一部だけを眺めると無定形のガラス状態と無定形のゴム状態の間を相転移とみることもできる．Tg より高い温度では高分子はゴム状態と同様に衝撃エネルギーを高分子鎖中のセグメント運動(ミクロブラウン運動)で緩和するので強く，自由体積の増加により弾性変形が大きくなる．Tg を超えてさらに加熱すると結晶領域の融解(融点：Tm)も起き，高分子全体の軟化や融解となり，高分子の溶融状態となる．この逆の過程でもそれぞれの温度でほとんど同様の現象を見ることができる．高分子を溶融状態から冷却していく場合，まず高分子鎖が規則正しく配列した結晶領域が形成され，凝集しにくい高分子鎖は結晶することなく分子運動が凍結されて非晶領域となり，ガラス状態を形成することになる.

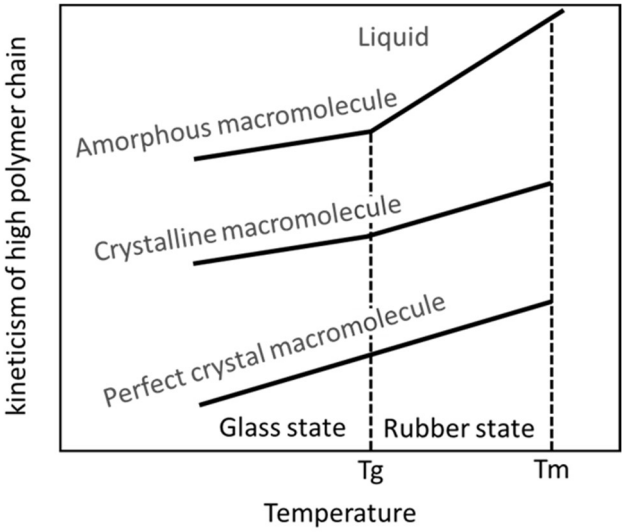


Fig. 1.6 Temperature characteristic of kineticism of high polymer chain.

一般に，固体を形成する高分子の溶融状態から固体状態への冷却過程や高分子希薄溶液からの高分子固体の析出過程の速度などにより，結晶領域と非晶領域(ガラス状態)の割合を変えることができ，物性の制御などに利用されている．ガラス転移は，非晶領域の相変化であるので大きな自由体積の増加を伴う．そのため，ガラス転移温度では高分子の物性が大きく変化する．この物性の温度変化を利用して，Table 1.3 に示すような多くの高分子の Tg が決められている[47].

非晶領域に低分子化合物などの添加物が入るとセグメント運動が容易になり，ガラス転移温度が下がる．このことを利用して堅い高分子を柔らかくして加工したり，使用温度で高分子材料の強度を高めたりしている．高分子材料は Tg，Tm の値によりいくつかのタイプに分類できる．結晶領域を持たないゴ

ムタイプに分類できる高分子は Tm を示さず，Tg が極めて低く室温では柔らかく弾力性がある．同じく結晶領域を持たないため Tm は存在しないが Tg が室温より高い高分子はガラスタイプに分類される．結晶領域が存在する結晶性の高分子は Tm を示す．そのうちで Tg が室温よりも高いものは繊維タイプに分類される．ポリエステルなど多くの繊維高分子がこのような物性を示す．ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)の Tm は 100℃以上あるが，Tg は逆にかなり低い．

Table 1.3 Thermal property of polymer materials[47].

Polymer materials	Glass transition temperature Tg(℃)	Melting point Tm(℃)
Polydimethyl siloxane (Silicone rubber)	-125	Amorphous
Polyethylene (PE)	-110	115
Polytetrafluoroethylene	-97	327
Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE)	-90	137
Polypropylene (PP)	-18	175
Polyvinyl acetate	30～34	Amorphous
Nylon 66	57	265
Polyethylene terephthalate (PET)	69	256
Polyvinyl chloride	87	213
Polystyrene (PSt)	100	240
Polymethyl methacrylate (PMMA)	105	Amorphous
Polycarbonate	150	265

(c)　ポリマーの表面特性評価

医療用高分子材料は，程度の違いはあるが生態環境に接して利用することが前提となる．すなわち，水との接触面での特性が，その表面での性質に大きく影響する要素となる．したがって，表面特性の中でも表面自由エネルギーを考慮し，親水・疎水性を議論することが必要である．しかしながら，固体の表面自由エネルギーは表面の凹凸や化学種の密度，運動性など，その構造に強く依存するために，表面張力として表現することは難しい．そこで，これに代わるパラメータとして，水の接触角が便宜的に利用される．水の接触角は固体表面に水滴を滴下して測定される．この際，表面と接触している水滴の接線の角度として表される．定性的には接触角が 0 °に近いほど親水性表面であり，180 °に近いほど疎水性(撥水性)表面ということになる．Table 1.4 に一般的な高分子材料の水接触角を示す[47]．人工骨や人工靭帯の固定部分など，体内に埋入し，生体組織と接着させることで固定を図る部位においては，その親水性の高さが生体適合性を評価する要素の一つであるため，高分子材料の表面改質による親水性の向上は様々な方面から研究がなされている．

Table 1.4 Water contact angle of polymer materials[47].

Polymer materials	Water contact angle (°)
Polyethylene (PE)	94
Polytetrafluoroethylene	108
Polypropylene (PP)	95
Polyvinyl chloride	87
Polyvinylidene chloride	80
Polyvinyl fluoride	80
Nylon 66	70
Polyethylene terephthalate (PET)	81
Polystyrene (PSt)	91
Polymethyl methacrylate (PMMA)	74

(d)　ポリマー上での表面改質の方法

高分子材料の表面改質の方法として，化学的，物理的方法に分けられる．化学的表面改質のこれまでの方法として光化学的表面改質法をあげる．Y. Sato ら[49]は，ArF エキシマレーザを用いてポリ乳酸(PLLA)表面の分子の末端をカルボキシル基に置換することによってポリ乳酸表面の濡れ性を制御し，細胞やタンパク質の吸着量を制御することに成功した．しかしこの方法では細胞の吸着量の制御のみ可能で，細胞の伸展制御はできない．

物理的表面改質のこれまでの方法としてイオンビームエッチングによるナノ周期構造形成の方法をあげる．T. Oyama ら[50]は，Ga イオンビームエッチングによって PLLA 表面へ周期構造を形成することに成功した．この方法ではイオンビームによって周期構造の周期を自由に形成することが可能であるが，PLLA 表面の分子が変質してしまうという欠点がある．

1.3.3　ナノ周期構造上での細胞伸展制御

Ti に新機能を付加するためにフェムト秒レーザを用いて純 Ti 基板表面にナノ周期構造を形成し，細胞の伸展制御を行なった報告がされている[51]．Fig. 1.7(a)に基本波 800 nm を有するフェムト秒レーザを照射した後の純 Ti 基板表面の SEM 観察像，Fig. 1.7(b)にレーザ未照射の純 Ti 基板表面の SEM 観察像を示す．フェムト秒レーザ照射後の純 Ti 基板表面に周期約 600 nm を有するナノ周期構造がレーザの偏光に対して垂直方向に形成された．Fig. 1.8(a)に細胞培養試験後のナノ周期構造を形成した純 Ti 基板表面および Fig. 1.8(b)にレーザ未照射の純 Ti 基板表面の蛍光顕微鏡像を示した．細胞培養試験には骨芽細胞が用いられた．Fig. 1.8(a)に示すように，形成されたナノ周期構造の溝に沿って細胞が伸展していることが確認できた．一方，Fig. 1.8(b)に示すように，レーザ未照射の純 Ti 基板表面において，細胞の接着斑が二方向以上に分布していることからランダムな方向に伸展していることが確認できた．これらの結果から，フェムト秒レーザ照射により純 Ti 基板表面に形成されたナノ周期構造によって細胞の伸展方

向を制御できることが示唆された.

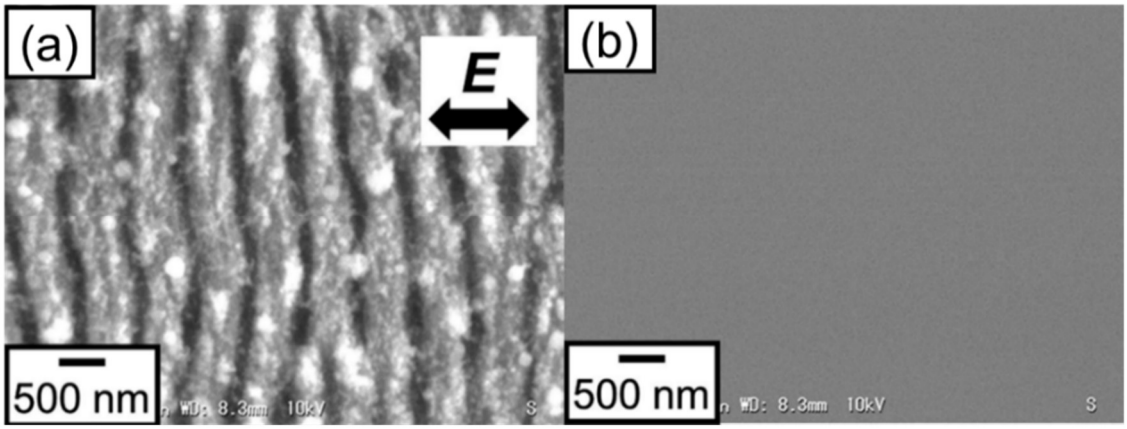


Fig. 1.7 (a) SEM images of a Ti surface with periodic nanostructure formed by femtosecond laser irradiation and (b) a bare Ti surface (without laser irradiation).

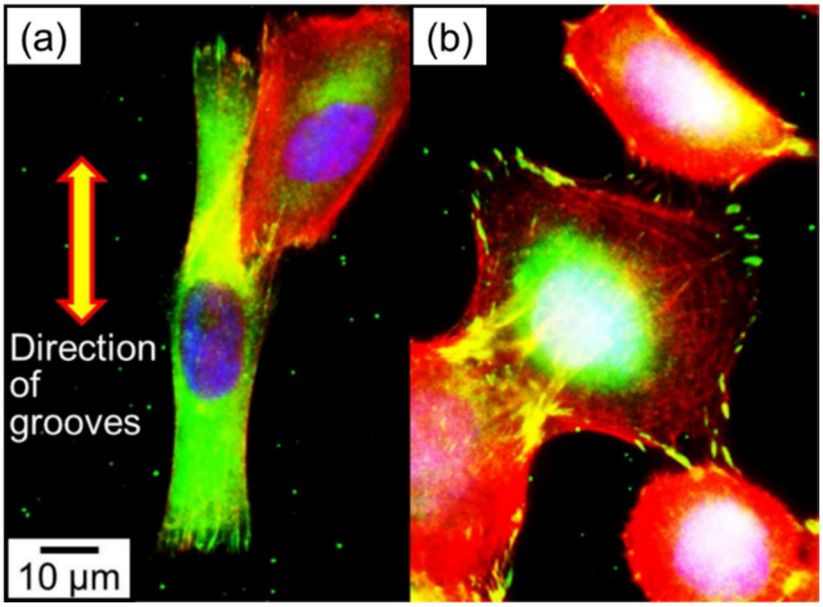


Fig. 1.8 High-magnification fluorescence microscope images of Ti surface (a) with and (b) without periodic nanostructures. Arrows indicate the directional grooves of the periodic nanostructures.

1.3.4　材料の濡れ性と細胞接着の関係

細胞は材料表面と直接接着せずにタンパク質を介して接着する．そのため，タンパク質の吸着性を良くすることが生体組織の形成速度を促進する．タンパク質の吸着と細胞接着は材料表面の濡れ性に影響される[52-56]．材料表面のタンパク質の吸着と細胞接着は材料表面の濡れ性に依存し，濡れ性は表面の化学種[57]，電荷[58]および形態[59]に影響される．これまでの研究では，表面が親水性のインプラントは疎水性のインプラントよりも骨との接着性が高いことが知られている．Fig. 1.9 にインプラント表面の濡れ性と骨との接着性の関係を示す[53]．濡れ性が高くなって親水性になるにつれてインプラントと

骨との接着性が良くなることがわかる．これらの結果から，タンパク質の吸着と細胞接着には材料表面の濡れ性が重要である．

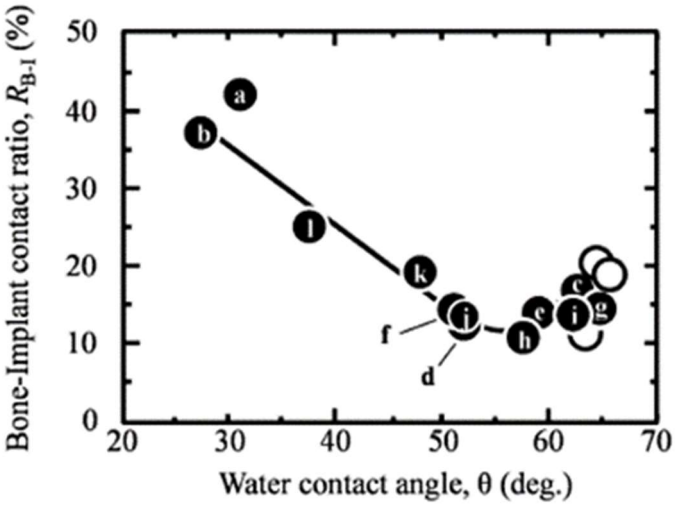


Fig. 1.9 Relationship between RB-I values in the cortical bone part and water contact angle[53].

1.4 従来の微細構造の形成方法

材料表面にサブミクロン以下のサイズの微細構造を形成するために従来用いられている方法と加工コストの関係を Fig. 1.10 に示す．10 μm 以上の大きさの加工では超音波加工やサンドブラスト，精密切削加工等が用いられており，1 μm 以下の大きさの加工ではリソグラフィとナノインプリントが広く用いられている．

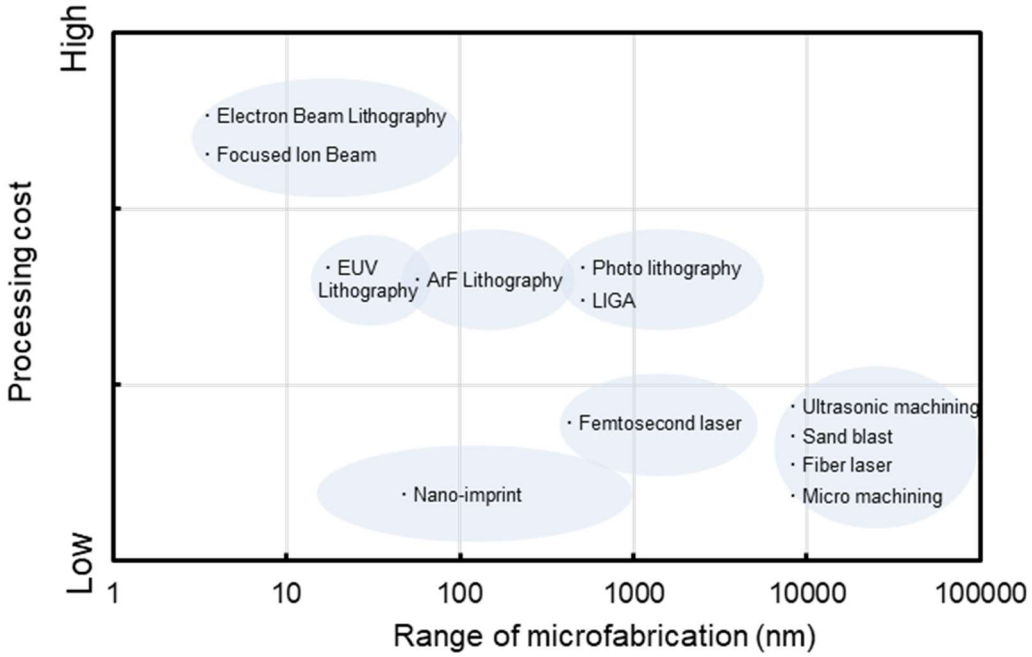


Fig. 1.10 List of microfabrications.

フォトリソグラフィは半導体産業における LSI の集積化を高めるために発展してきた技術であり，原盤に書かれた回路パターンを Si ウエハに転写する技術である．Fig. 1.11 に示すように 4 つのプロセスを経て加工される．

① Si ウエハ上にフォトレジスト(感光材)を塗布
② 露光装置(ステッパー)を用いてフォトマスクのパターンをウエハ表面に縮小投影露光を行う
③ 現像液で不要なレジストを取り除いてパターンを現像する
④ エッチング液によってレジストのない領域のみをエッチングする

フォトリソグラフィではフォトマスクと透過した光に縮小光学系を用いて露光するため，解像度(R)は Rayleigh の式で決まる．

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA} \tag{1.3}$$

λは光の波長であり，NAは開口数である．また，k_1はプロセス係数と呼ばれ，レジストのコントラストなどプロセス全体を含めたときの性能を表す比例定数である．フォトリソグラフィ技術を用いた微細加工の解像限界は，光の短波長化や，レンズ性能の向上によるプロセス係数の縮小，液浸リソグラフィ技

術の開発によって 100 nm 以下の微細加工が量産で用いられている．光源の短波長化については，水銀ランプの g 線(436 nm)や i 線(365 nm)，エキシマレーザである KrF レーザ(248 nm)，ArF レーザ(193 nm)，F_2 レーザ(157 nm)[60, 61]，そして極短紫外光の EUV(波長 13 nm)[62-64]も研究段階に到達してきた．しかしながら，短い波長の光はレンズ材料による吸収が大きくなってしまうため反射型光学系を使用する必要がある[65]．加えて波長が真空紫外波長になると雰囲気のガス置換が必要となる．また，開口数は大気中では 1 が限界であり，それ以上の開口数とするためには液中での加工が必要となる[66, 67]．上記で述べてきたとおり，フォトリソグラフィ技術を用いることでサブミクロン以下の微細加工が可能になるが，発展に伴い露光装置やマスクの価格が増加し，多くの段階のプロセスが必要であるため生産性が低いという課題がある．X 線[68, 69]や電子ビーム[70]を用いたマスクレスの直接描画方式の微細加工法もあるが，時間当たりのスループットが低いため量産に向かないという課題がある．

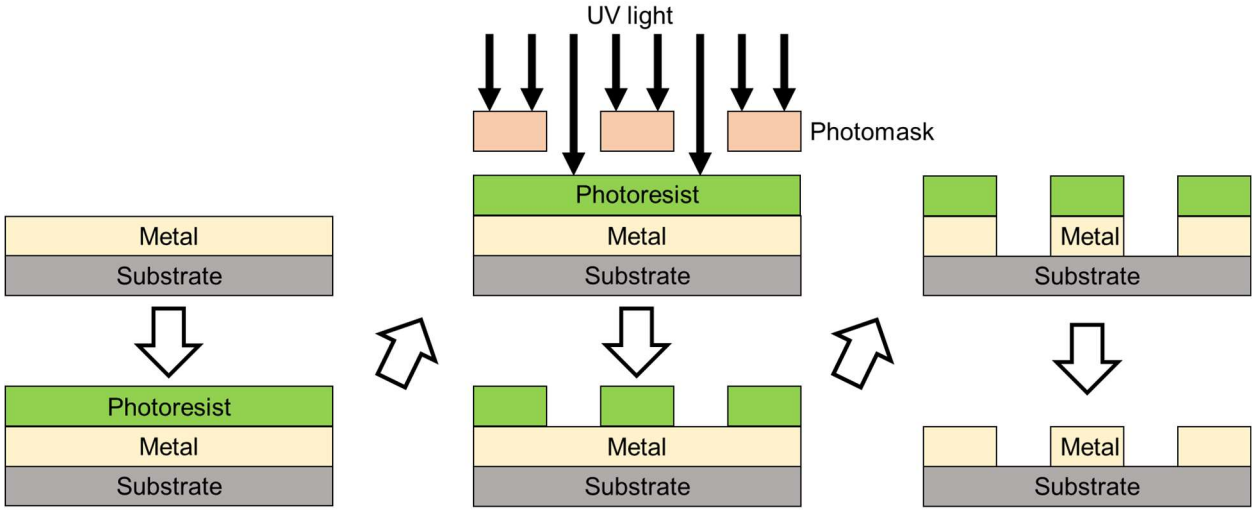


Fig. 1.11 Schematic of photolithography with a positive resist.

次に，近年量産用途に用いられ始めた微細加工の方法として，ナノインプリント法がある．ナノインプリント法は，1970 年代に日本電信電話公社によりその概念が提唱され[71]，1990 年代に Chou らにより加工が実証された方法である[72-74]．ナノインプリントは型(モールド)に形成された微細構造を加工対象である樹脂に対して転写させる方法であり，熱ナノインプリントと光ナノインプリントに分けられる．Fig. 1.12(a)に示すように，熱ナノインプリントは熱可塑性樹脂を軟化点以上の温度にして転写する方法でありる．Fig. 1.12(b)に示すように，光ナノインプリントはモールドに液状の光硬化性樹脂を塗布し，紫外線で樹脂を硬化させて転写する方法である．Chou らによってポリマー表面へ数 10 nm の微細構造の転写が報告されており[74]，解像度の高い方法である．また，モールドをロール状にして回転させながら転写させる roll-to-roll 法は量産性に優れた方法であり[75, 76]，高解像後かつ低コストな加工方法として注目されている加工方法である．しかしながら，加工できる対象のポリマーの種類に制限があること，モールドからの離型の工程で欠陥が発生する可能性があること，モールドを制作するためにリソグラフィ等の別の微細加工方法が必要であるといった課題もある．

そこで，本論文では加工対象の材質を問わずにサブミクロン以下の解像度での加工が高速で可能な加工方法として，フェムト秒レーザを用いたアブレーション加工に着目した．次節にてフェムト秒レーザ

アブレーション加工の特徴について述べる.

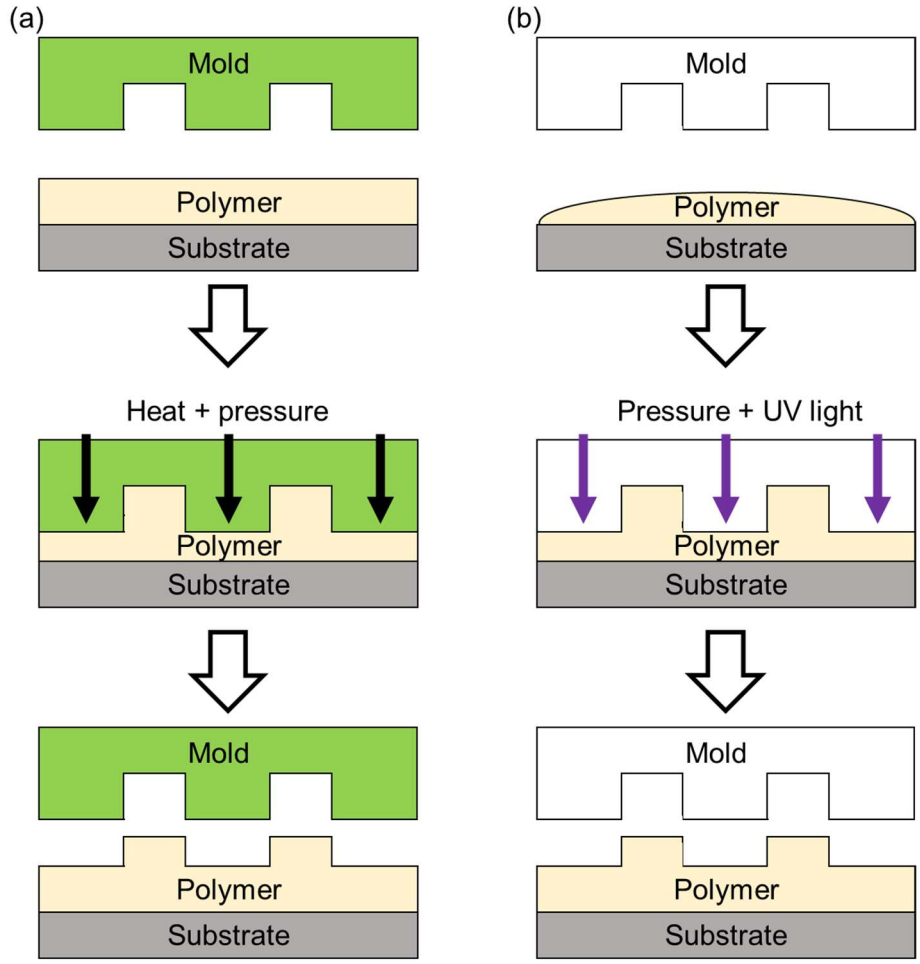


Fig. 1.12 Schematic diagrams of technological processing of (a) thermal nanoimprint, (b) UV-curable nanoimprint.

1.5 フェムト秒レーザを用いた表面微細加工

1.5.1 表面微細加工のためのレーザ

レーザの歴史は 1960 年に Maiman のルビーレーザの発振に始まり[77]，それはレーザ発振の基礎である誘導放出を 1917 年に Einstein が予測してから 43 年後のことであった．それから僅か半世紀の間に多種多様なレーザが開発され，今では計測，照明，通信，医療，加工と幅広い分野で用いられる現代社会になくてはならない装置となった[78-80].

レーザを用いた表面微細加工では，レーザの波長と発振方法が重要となる．レンズを用いて波長λのレーザを集光したとき，その集光点での大きさw(スポット径)は以下の式で得られる．

$$w = \frac{\lambda}{2nsin\theta} \tag{1.4}$$

nは媒質の屈折率，θは光軸とレーザ光の一番外側の線のなす角である(Fig. 1.13)．スポット径を小さくすることが微細加工を行うためには重要であるが，大気中においては波長の半分が集光できる限界の大きさであることがわかる．加えて，実際のレーザは完全な平行光でないため回折限界まで集光することは難しく，最小スポット径は波長の数倍程度の大きさとなってしまう．スポット径を小さくするためには波長が短いレーザを用いることが有効であり，1.4 節で述べた通りフォトリソグラフィにはエキシマレーザを始めとする短波長レーザが用いられているが，その課題は先に述べた通りである．

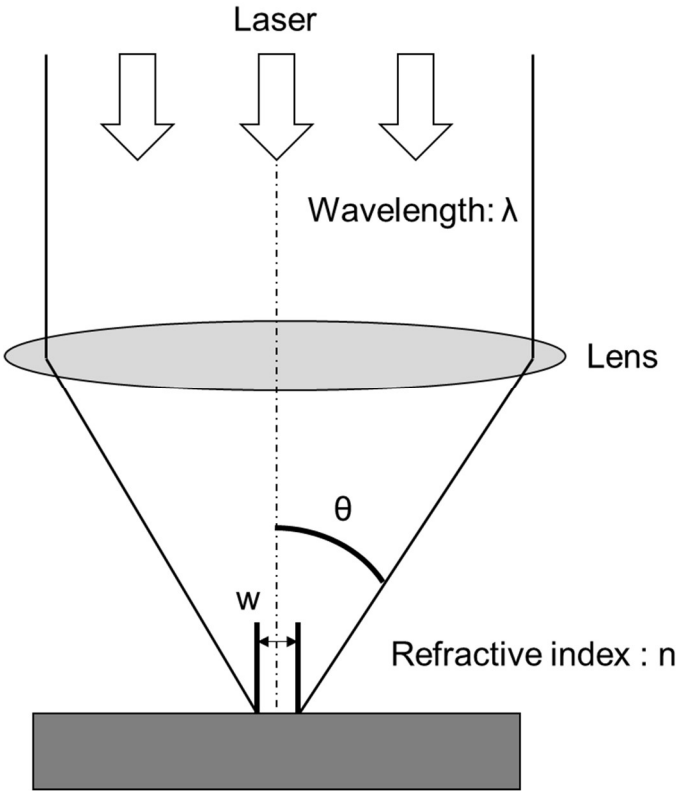


Fig. 1.13 Schematic diagram of diffraction limited.

次に，発振方法でレーザを分類すると CW(Continuous Wave，連続発振)レーザとパルスレーザに分けることができる．CW レーザは連続的に光を発振しているレーザであり(Fig. 1.14(a))，光を材料の電子を振動させることで材料を加熱して加工を行う．そのため，溶接[81-84]や切断[85, 86]，焼き入れ[87, 88]，積層造形[89-94]等の熱加工に用いられる．対してパルスレーザはパルス状のレーザが周期的に発振されるレーザである(Fig. 1.14(b))．その各パルスのレーザ照射時間はパルス幅と呼ばれる．また，単位時間，単位面積当たりのレーザ出力はパワー密度，ピークパワーと呼ばれ，単位面積当たりのレーザエネルギーはレーザフルーエンスと呼ばれる．パルスレーザを使用する加工はフォノンによる電子のエネルギー輸送が少ない短時間に加工が完了するため，熱影響が少ない非熱的な加工が実現できる．その熱影響を受ける領域(z)は，１次元で考えると熱拡散率 K [m^2s^{-1}]とパルス幅 τ [s]を用いて式(1.5)で表すことができる．

$$z = 2\sqrt{K\tau} \tag{1.5}$$

これは，熱拡散率の大きな物質，特に金属のような材料でもパルス幅が十分短ければアスペクト比が大きく，きれいな加工ができることを意味する．ステンレス鋼へパルス幅がナノ(10^{-9})秒からピコ(10^{-12})秒，フェムト(10^{-15})秒のレーザを使用して集光照射するとパルス幅が短くなるにつれてその加工部はエッジが立った状態となることが知られており[28]，表面微細加工を行うためにはよりパルス幅が短いフェムト秒レーザを用いることが有効であるとわかる．

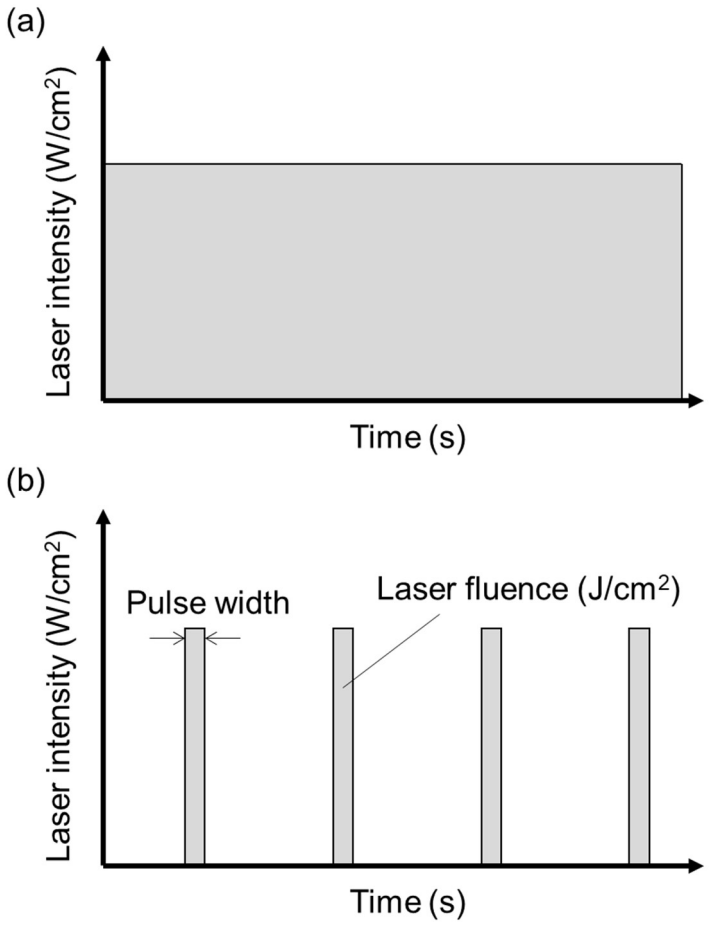


Fig. 1.14 Schematic of time waveforms of (a)CW laser and (b)pulse laser.

1.5.2　フェムト秒レーザによるアブレーション加工の特徴

フェムト秒レーザパルスの特徴は，極短時間(10^{-13} 秒～10^{-15} 秒)の領域の時間に光の電界エネルギーが圧縮されたコヒーレントな光パルスであることである．このレーザパルスを材料表面に集光照射すると固体表面で電子，熱的，光学的および力学(機械)的エネルギーに変換され，その結果，中性原子，分子，正負のイオン，ラジカル，クラスター，電子および光子(光)が爆発的に放出されて飛散する現象(アブレーション)が起こる．通常のアブレーションでは，式(1.6)に示すように閾値フルーエンス(F_{th})はパルス幅(τ_p)に依存する．

$$F_{th} = \left(\frac{E_{th}}{\xi_m}\right)^{\frac{1}{m}} \tau_p^{\frac{m-1}{m}} \tag{1.6}$$

ここで，ξ_mは吸収係数，E_{th}は融解熱で単位体積の固体を融解させるのに必要なエネルギーを表す．また，式(1.5)に示したようにエネルギーが作用する熱拡散距離はパルス幅と熱伝導率に比例するため，レーザのパルス幅が短くなると短くなり，吸収長によってアブレーションが生じる範囲が決まる．そのため，フェムト秒パルスのアブレーションでは熱的な作用が低減される[95, 96].

レーザと物質の熱的な相互作用は，ピコ秒の時間を境に熱的過程を非熱的過程の領域に分けられる．その境界となる時間は自由電子から格子イオンへの衝突緩和時間(τ_{e-p})により決まる．衝突緩和時間は電子-フォノンカップリングパラメータから計算され，以下の式から計算できる．

$$\tau_{e-p} = \frac{T_e C_e'}{\gamma} \tag{1.7}$$

$$T_e^2 = \frac{2C_i}{C_e'(T_m - T_0)} \tag{1.8}$$

T_m(=1933.15 [K])は融点，T_0はレーザ照射前の格子イオン温度，T_eは電子の加熱温度，C_i(=2.346 [J cm^{-3} K^{-1}])は格子イオンの熱容量，γ(=188.78×10^{10} [W cm^{-3} K^{-1}])は電子-フォノンカップリングパラメータ，C_e'(=320.9 [μJ cm^{-3} K^{-2}])は電子比熱を示す．括弧内の数値はチタンの物理定数であり，上式よりチタンの衝突緩和時間はτ_{e-p}=0.83 ps となる．パルス幅が衝突緩和時間よりも長いレーザが照射された場合は電子と格子イオンが平衡状態となり，熱的過程となる．一方，パルス幅が衝突緩和時間よりも短いレーザでは，電子温度が格子温度よりも高い非平衡状態となり，レーザが照射された後に格子イオンの加熱が始まる非熱的過程となる．パルス幅が衝突緩和時間よりも短いときの熱拡散長(x_D)は電子温度の冷却時間を考慮する必要があり，次式で表される．

$$x_D = \left(\frac{128}{\pi}\right)^{\frac{1}{8}} \left(\frac{k_0 C_1}{T_i \gamma^2 C_e'}\right)^{1/4} \tag{1.9}$$

T_iは格子イオンの加熱温度，k_0(=0.216 [W cm^{-1} K^{-1}])は熱伝導率を示す．チタンを融点付近($T_i = T_m$)までフェムト秒レーザで加熱するときにはx_D=7.5 nm となり，フェムト秒レーザ照射により発生する熱影響部が十分に小さいことがわかる．

以上より，フェムト秒アブレーションの場合は微少な領域に短時間で光パルスのエネルギーが注入され，熱的な緩和が生じる前にアブレーションが発生する．アブレーションの拡散過程にエネルギーが用いられた分だけ，アブレーション後に残依する熱量も少なくなる．そのため，金属材料に対しても融解

の少ないアブレーションを行うことができる．また，アブレーション閾値フルーエンスを大きく下回ったレーザ照射強度では，材料が除去されるような現象は生じない．

1.5.3　アブレーションによるナノ周期構造形成

前項までに，①短波長レーザを用いた表面の直接加工には回折限界のために微細化に限界があること，②パルス幅が熱緩和時間よりも短いフェムト秒レーザを用いると熱影響の少ない比熱加工が可能であり微細化に有効であることについて述べた．本項では，アブレーション閾値フルーエンス付近のパルスレーザを材料表面に集光照射するとアブレーションクレーター内部に自己組織的に形成されるナノ周期構造(Laser-induced periodic surface structures, LIPSS)について述べる．

パルスレーザによるナノ周期構造の形成は以下の特徴を有する．

① 金属及び半導体など様々な材料の表面に形成可能である．
② アブレーションクレーター内部に自己組織的に形成される．
③ ナノ周期構造の溝の方向はレーザの偏光に依存する．
④ ナノ周期構造の溝の幅(周期)はレーザの波長に依存する．

ナノ周期構造の形成メカニズムについて，古典モデルおよび表面プラズモンポラリトンモデルに分けて説明する．

(a) 古典モデル

自己組織的に形成されるナノ周期構造は，1973 年に CO_2 レーザをミラーに照射した際に最初に発見された[97]．Fig. 1.15 に周期構造形成メカニズムの古典論概略図を示す．

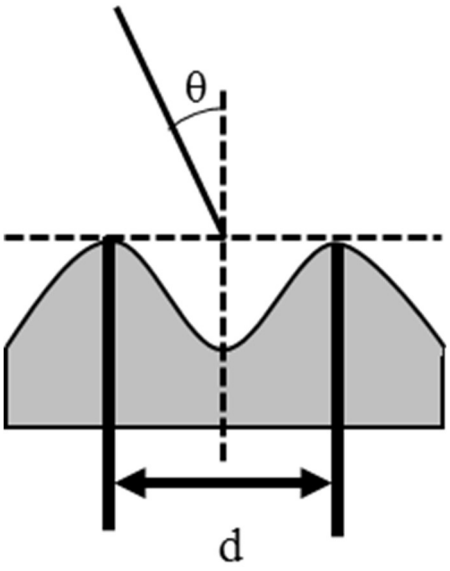


Fig. 1.15 Classical theory of periodic nanostructure formation.

ナノ周期構造が形成される原理は，当初はレーザパルスと材料表面からの散乱光との干渉によって形成

されていると考えられていた[98]．この際の形成されるナノ周期構造の周期dはレーザ波長λ，レーザ入射角θとして，式(1.10)で示される．

$$d = \frac{\lambda}{1 \pm sin\,\theta} \tag{1.10}$$

式(1.10)より，レーザが材料に対して垂直に入射された場合は$\theta = 0°$となるのでナノ周期構造の周期はレーザ波長と同程度になる．

(b) 表面プラズモンポラリトンモデル

フェムト秒レーザを用いて材料表面に形成したナノ周期構造の周期はレーザの波長より短くなることが報告されている[99]．フェムト秒レーザを用いて形成されるナノ周期構造は材料に依存する．金属表面においてはステンレス鋼基板[100]，Cu，Fe，Al，Mo および Ni 基板[101]，Ti 基板[102]，Au および Pt 基板[103, 104]などの様々な金属材料表面にナノ周期構造が形成されることが報告されている．波長 800 nm 前後のレーザを用いて形成されたナノ周期構造の周期は約 400～600 nm であり，レーザの波長より短い．半導体材料においては，DLC 膜および結晶 Si 基板[105, 106]，GaP[107]，SiC[108]などにナノ周期構造が形成されたと報告されている．形成される周期は約 100 から 500 nm 程度とレーザの波長約 800 nm より短く，上記の式(1.10)ではナノ周期構造の形成メカニズムを説明することができない．

ナノ周期構造の形成メカニズムとして，表面プラズモンポラリトン(SPP)モデルに着目した．ナノ周期構造はアブレーションクレーター内部に自己組織的に形成されるため，アブレーションプラズマとレーザパルスの相互作用によって電子密度の定在波が発生しているとすればナノ周期構造の形成メカニズムの解明につながると考えられ，その定在波が SPP によるものだと考えるモデルが本 SPP モデルである[109-117]．フェムト秒レーザが照射されるとターゲット表面の電子密度が高くなり表面は金属のような振舞いをする．高密度なプラズマと材料の界面においてその誘電率の実部が負の実数となった時，SPP が励起され定在波が形成される．この定在波がナノ周期構造形成に寄与すると考えられているモデルである．

ターゲット材料表面にフェムト秒レーザを集光照射すると Fig. 1.16 に示すように電子が瞬時に励起され，ターゲット基板の表面に高密度電子励起層が形成されると考える．ターゲット基板の複素誘電率をε_{Target}とする．多重パルスによって高密度電子励起層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だ高密度電子励起層の複素誘電率をε_{hig}とする．ε_{high}は自由電子の光応答であるドルーデモデルを用いて式(1.11)で表すことができる．

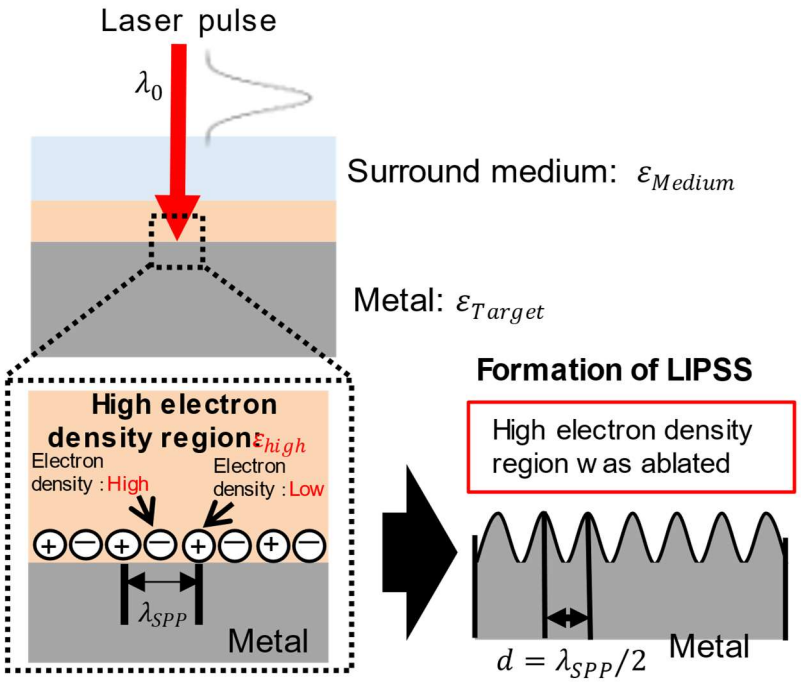


Fig. 1.16 Schematic diagram of surface polariton model.

$$\varepsilon_{high} = \varepsilon_{Medium} - \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 + i\omega_0/\tau} \tag{1.11}$$

ここで，ω_0は用いるフェムト秒レーザの角周波数，ω_p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．また，キャリアの有効質量を考慮したプラズマ振動数ω_pは，式(1.11)に示したプラズマ振動数を変形して以下の式で得られる．

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m^*} \tag{1.12}$$

ここで，Nは自由電子の電子密度，eおよびm^*は電子の電荷量および質量，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ターゲット界面で 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，$+k_{spp}$と$-k_{spp}$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．レーザ照射により，高密度電子励起層とターゲット界面で励起される SPP の波数成分k_{spp}は，ε_{Target}とε_{high}を用いて以下に示す式(1.13)を満たす．

$$k_{spp} = k_0 \left(\frac{\varepsilon_{Target} + \varepsilon_{high}}{\varepsilon_{Target}\varepsilon_{high}} \right)^{1/2} \tag{1.13}$$

ここで，k_0は用いるフェムト秒レーザの波数である．

SPP が励起される条件としては，フェムト秒レーザ照射によって高密度電子励起層の電子密度 N が増加し，金属的な振舞いをすることが必要である．すなわち，ε_{high}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ため，励起条件は次式で表すことができる．

$$Re(\varepsilon_{Target} \times \varepsilon_{high}) < 0 \tag{1.14}$$

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}と等しいので，λ_{spp}はk_{spp}を用いて次式で表される．

$$\lambda_{spp} = \lambda_0 Re\left(\frac{\varepsilon_{Target} + \varepsilon_{high}}{\varepsilon_{Target}\varepsilon_{high}}\right)^{0.5} \tag{1.15}$$

SPP の定在波が高密度電子励起層とターゲットの界面で励起されているとき，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．従って，形成されるナノ周期構造の周期を d とすると，以下の式(1.16)で形成される周期は与えられる．

$$d = \frac{\lambda_{spp}}{2} \tag{1.16}$$

前述したように，SPP が励起されるには，フェムト秒レーザ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，金属的な振舞いをする領域である．すなわち，ε_{Target}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_{Target}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．

1.5.4 ナノ周期構造形成の形状制御

1.2 節で述べた通り，サブミクロン以下の表面微細構造を利用して表面新機能を付加させるためには，ナノ周期構造の形状の制御が必要である．ここで，ナノ周期構造の形状について周期と位相に分けて考える．

ナノ周期構造の周期を制御するためには，1.5.3 項に示した式(1.11)と式(1.13)および式(1.16)からわかるように，ターゲットの誘電率(ε_{Target})，レーザ波長(λ_0)，そして雰囲気の誘電率(ε_{Medium})が重要であることが推測される．表面機能付加のために所望のターゲットの表面に所望の周期を有する微細構造を形成するとき，レーザ波長と雰囲気誘電率に依存したナノ周期構造が形成されると考えられる．高強度なレーザ光はベータホウ酸バリウム(Beta barium borate, BBO)結晶を始めとする非線形光学結晶に透過させることでレーザ波長を変換することができるので，例えば基本波の波長が 800 nm の光を BBO 結晶に入射すると波長 400 nm の第二高調波に変換される．波長変換される光の波長は常に以下の関係が成り立つ．

$$\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_3} \ (\lambda_1, \lambda_2 > \lambda_3) \tag{1.17}$$

800 nm の光は波長変換によって得られる波長は 400 nm，266 nm と整数の逆数倍のみである．そのため，式(1.15)に従うとレーザ波長変換によって制御可能な周期は離散的となり任意の周期を得ることは難しい．次に，雰囲気の誘電率に着目する．種々の誘電率を有する液体や固体を用いて加工雰囲気を変えれば，任意の周期を有するナノ周期構造を得ることができる．Kudryashov ら[118]は，液体中のシリコン(Si)板にフェムト秒レーザを照射し，液体の比誘電率とナノ周期構造の構造との関係を調べ，誘電率

が 1 よりも大きくなると周期構造の周期が小さくなる傾向があることを報告した．しかしながら，液体の誘電率は 1～1.5 と狭い範囲でしか変化させられておらず，金属表面における表面の誘電率とナノ周期構造の構造との関係とそのメカニズムについてはまだ十分に明らかにされていないため，より広い範囲で誘電率を変化させてフェムト秒レーザ照射をする照射方式の提案が必要である．

ナノ周期構造の位相については，SPP 定在波を安定化させることが重要であると考えられる．例えばチタン基板に波長 800 nm のフェムト秒レーザパルスを 60 pulse 照射すると，Fig. 1.17 に示すようなナノ周期構造が形成される．形成されたナノ周期構造は途中で途切れていたり，二つに分岐したり，方向が揃っていないことがわかる．ナノ周期構造の位相を制御することができれば，均一な周期をもった直線性の高いナノ周期構造を形成することができると考えられる．

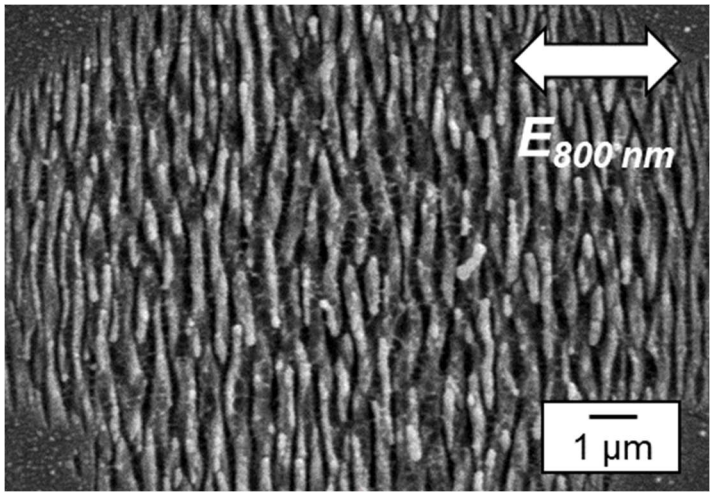


Fig. 1.17 SEM image of Ti surface after femtosecond laser irradiation

ナノ周期構造の位相を制御の技術としては， Miyaji らが考案した 2 ステップアブレーション法がある[119]. 本方法はまず 2 ビームによる干渉縞でアブレーションさせてミクロンサイズの周期の凹凸構造を形成し，そこに 1 ビームのフェムト秒レーザパルスを複数発照射するした結果，干渉加工によって形成した周期 937 nm の干渉凹凸構造が起点となり，フェムト秒レーザ照射によって周期 187 nm の均一で直進性の高いナノ周期構造の作成に成功している．本プロセスはあらかじめターゲット表面に凹凸構造を作成することによって SPP の空間分布を制御してナノ周期構造の形状を制御した研究である．位相の制御のためには SPP の空間分布制御が重要でありこれをレーザ誘起の電界強度分布制御によって達成することができれば，1 ステップで均一なナノ周期構造を形成できると考えられる．また，ナノ周期構造がどの程度均一になったのかの定量的な評価はなされておらず，その方法の考案も必要である．

1.5.5　任意のパターニングのための超解像微細加工実現方法 (STED like processing)

計測分野に目を向けると，蛍光顕微鏡では，波長の異なる 2 台のレーザ（レーザ波長：λ）を用いて，これまで不可能とされてきた回折限界を越えた 10 ナノメートルスケール（～λ/20）の空間分解能で観測に成功している(Fig. 1.18)[120-122]. 対象とする蛍光分子について基底状態から上準位へ励起する第一レーザ(Excitation laser)と励起準位から誘導放出させる第二レーザ(Depletion laser)を複合させ，リングモードに位相制御した第二レーザが上準位からの蛍光を抑制している．第二パルスはアジマス偏光やラジアル偏光に偏光制御することでレーザパルスをドーナツ型のリングモードに変換しており，第二パルスのリング中心は波長以下の直径に調整することが可能である．リングの中心のみを通る蛍光のみが検出器に到達するため，回折限界を超えた観察が可能となった．この新しい観測技術は超解像顕微鏡(Stimulated emission depletion; STED)と名付けられ，開発者の E. Betzig, S. T. Hell, W. E. Moerner らは，2014 年ノーベル化学賞を受賞している[120-123]．本技術をレーザ加工の分野にも適用することができれば，つまり 2 ビームのフェムト秒レーザパルスを組み合わせてアブレーションを抑制する現象が見出せれば，リングモードの抑制パルスとガウシアンモードの加工パルスを組み合わせることで回折限界を超えた自由な超解像微細加工が実現できると期待される．

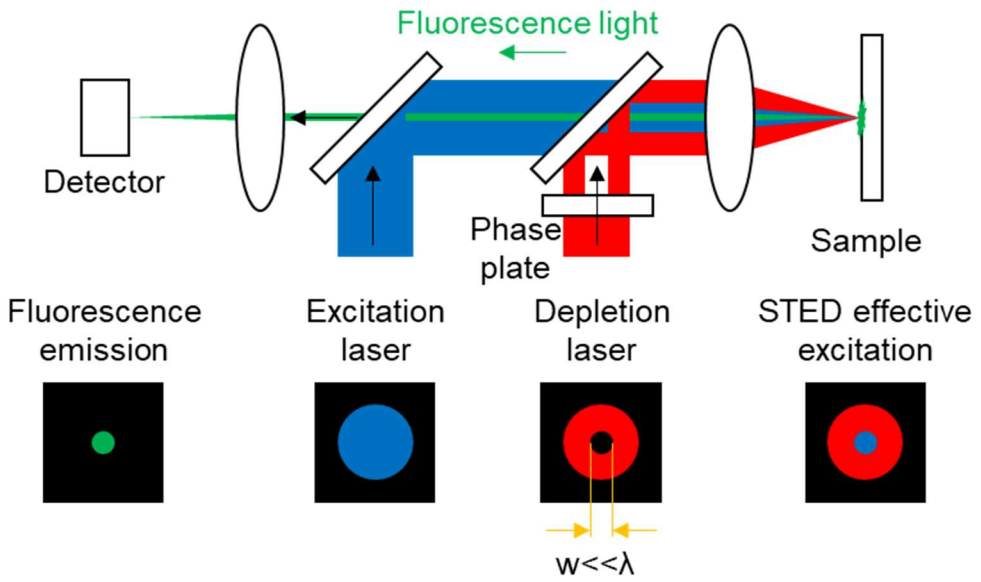


Fig. 1.18 Conceptual diagram of stimulated emission depletion (STED) microscope.

1.5.6　ダブルパルス照射方式を用いたアブレーション深さ制御

二つのパルスが重なった箇所のアブレーションを抑制することができれば，超解像微細加工への応用につながる．二つのフェムト秒レーザパルスを組み合わせてレーザ加工を行う方法はダブルパルス照射方式と呼ばれており，昨今注目を集めている加工方法である．先行研究として，Semerok らは純銅に対してフェムト秒レーザパルスをダブルパルス照射した(Fig. 1.19(a))[124]．第一パルスと第二パルスのフルーエンスがアブレーション閾値フルーエンスの 10 倍の条件で第一パルスと第二パルスの間隔(遅延時間)を変化させると，Fig. 1.19(b)に示すように遅延時間が大きくなるにつれてアブレーション深さが浅くなる現象が報告されている．アブレーション深さは遅延時間が 1 ps のときに遅延時間が 0.2 ps のときの約半分になると報告し，これは Fig. 1.20 に示すようなプラズマ遮蔽により抑制が起こったと説明している．本モデルでは，第一パルスが金属に照射された際にプラズマが発生し，このプラズマが第二パルスを反射，拡散することで第二パルスが金属基板に到達できず，アブレーションの減少が起こると考えられている．これは第二パルスにより本来アブレーションされる深さが抑制されているということであり，第一パルスによるアブレーションクレーターはそのままの状態である．

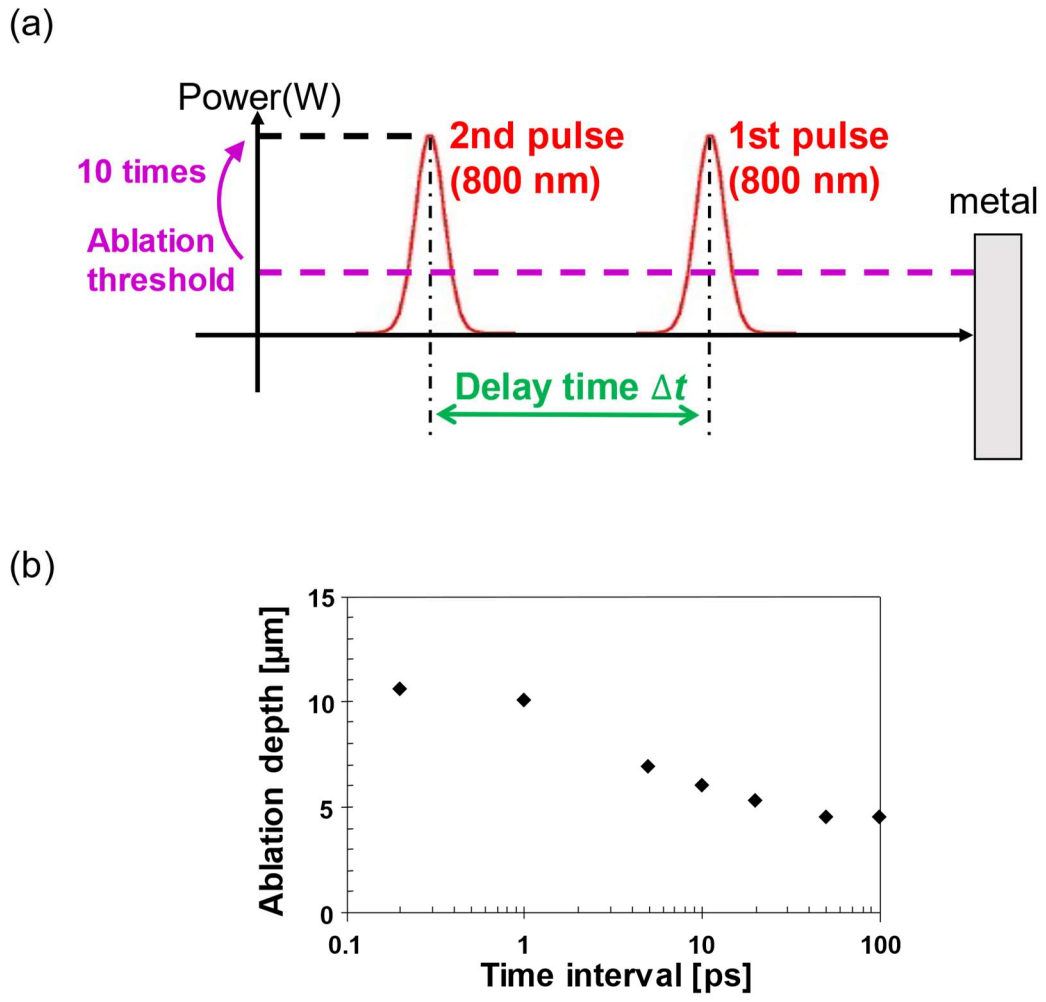


Fig. 1.19 (a) Experimental condition and (b) dependence of the ablation depth on the time interval [113].

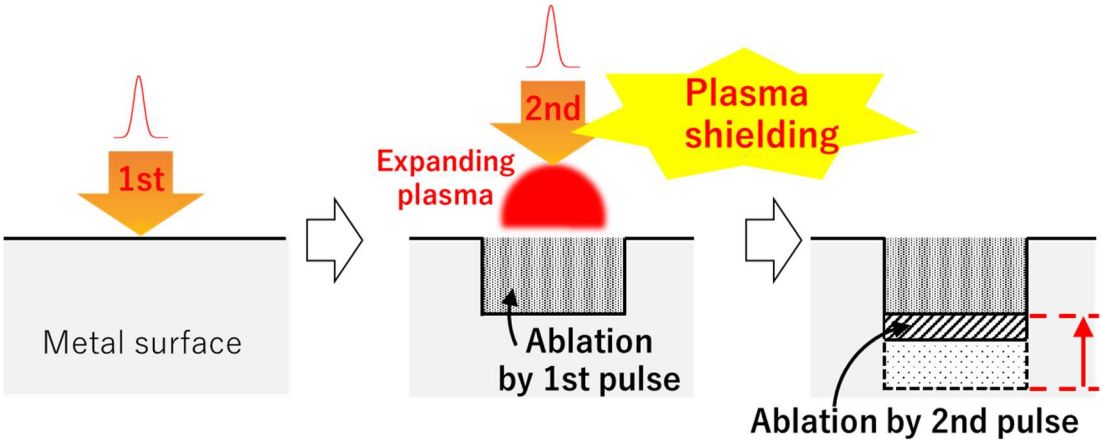


Fig. 1.20 Mechanism of the plasma shielding model.

M. E. Povarnitsyn らは，第一パルスのアブレーションにより発生した膨張波を第二パルスが抑制するというモデルを提唱しており[125]，また，D. J. Förster らは第二パルスによる再堆積モデルとを提唱している[126]．これらのモデルは全てアブレーション閾値フルーエンスの 10 倍近いフルーエンスで起こる現象であり，また，アブレーションを完全に抑制するまでには至っていない．

Furukawa らはチタン基板に対してアブレーション閾値フルーエンスの 1.5 倍の第一パルスとアブレーション閾値以下のフルーエンスの第二パルスを用いたアブレーション実験を行った[127, 128]．その結果，遅延時間が 10 ps 以上の条件において，第一パルスのみでアブレーションされる深さよりもダブルパルス照射を行ったときの方がアブレーション深さが抑制されると報告した．この結果はアブレーション深さが第一パルス単独照射よりも抑制されたことから，もしアブレーションを完全に抑制することができれば，超解像微細加工の実現につながる．そのためにアブレーションの抑制メカニズムの解明と，第一パルスと第二パルスのどちらがアブレーション抑制に寄与するパルスであるのかを明らかにすることが求められている．

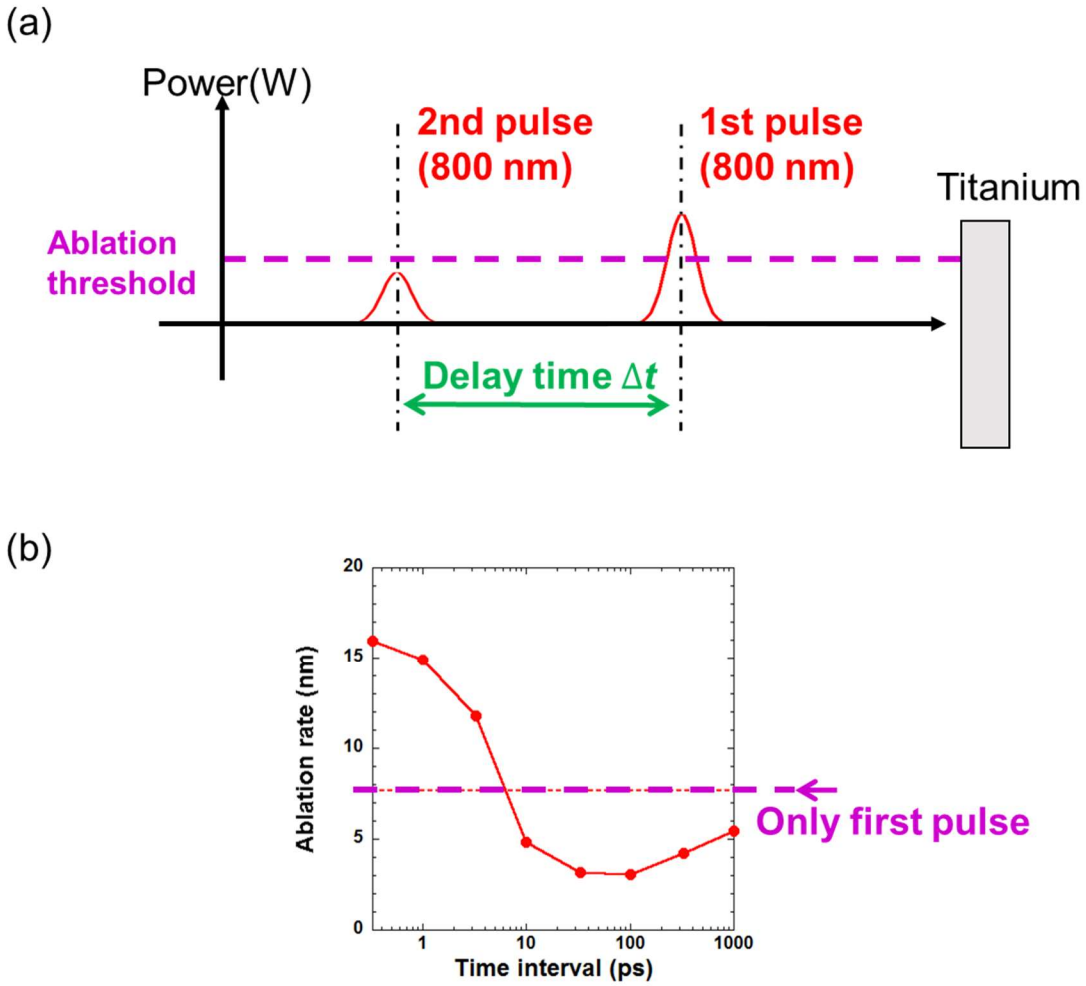


Fig. 1.21 (a) Experimental condition and (b) dependence of the ablation depth on the time interval [116].

1.5.7　本論文で用いたフェムト秒レーザ

本論文では高強度レーザ光源としてフェムト秒レーザを使用する．用いたフェムト秒レーザはサイバーレーザ製 IFRIT である．基本特性を Table 1.4 に示す．レーザ媒質にチタンサファイア結晶を用いており，基本波長は 800 nm である．Fig. 1.22 に波長特性を記す．実測値でのピーク波長は 797.8 nm，レーザ波長の線幅は半値幅で±3 nm であり，その可干渉距離は 106 μm であった．平均出力は最大 1 W であり，繰り返し周波数は 1 kHz で使用した．パルスエネルギー安定性は 2.5%であり，ポインティング安定性は水平方向 3.46 μrad，垂直方向 6.09 μrad と安定したレーザパルスであることを確認した．コリメートビーム径は 6.83 mm であり，光路中のアパーチャーを用いてビーム径を任意の径に調整した．空間モードは TEM00 であり M^2 は水平方向 1.81，垂直方向 1.69 であった．

Table 1.4 Femtosecond laser specifications.

System	Ti:sapphire femtosecond laser
Wavelength	800 ± 3 nm
Average power	1.0 W
Repetition rate	1 kHz
Pulse duration	150 fs
Pulse energy	1 mJ
Energy stability	2.5 %RMS
Stability pointing	4.78 μrad
Beam diameter	6.83 mm
Laser mode	TEM00
Spatial beam quality	$M^2 = 1.75$

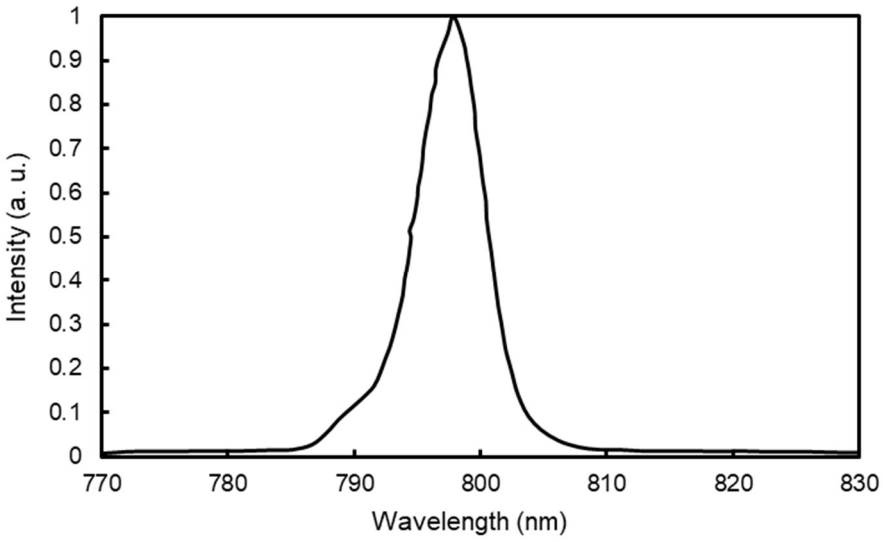


Fig. 1.22 Laser wavelength.

1.6 本研究の目的および構成

材料表面にナノオーダーの微細な構造を形成することで表面の光学的特性や固体流体との接触特性が変化し，反射防止機能や摺動面の摩擦低減，超撥水性，生体適合性の向上といった新しい機能を材料表面に付与できることが知られており，目的に沿った表面微細構造を形成するための加工技術が求められている．表面微細加工にはフェムト秒レーザ照射による加工が有用であるが，回折限界によって微細化に限界がある．本研究では光の回折限界以下の微細構造を超解像微細構造と定義した．超解像微細構造としてはアブレーションクレータ底面に自己組織的に形成されるナノ周期構造が挙げられるが，ナノ周期構造の周期や位相といった形状制御には課題がある．ナノ周期構造の周期を制御する方法としては異なる波長のレーザを用いる手段があるが，周期はレーザ波長に依存するため任意に周期を変えることは難しい．k ナノ周期構造の位相は，レーザアブレーションで生成される電子密度の定在波に依存するため，この定在波を積極的に制御する試みはなかった．

そこで本研究では，回折限界を超えた超解像微細表面加工技術の開発のため，レーザで生成する高強度電界の面方向の表面電界表面強度分布と光軸方向の電界強度分布を独立に制御して，周期と位相が高精度に揃ったナノ周期構造形成手法を開発する．さらに，二つのレーザパルスを極短時間に遅延して照射し，レーザアブレーションのアブレーション深さを抑制するメカニズムを見出し，超解像微細アブレーション加工技術として 2 波長ダブルパルス照射法を開発する．

本論文は 6 章からなり，構成は Fig. 1.23 のとおりである．

第 1 章では，本研究の背景および目的を述べ，表面新機能創製のためのフェムト秒レーザを用いたアブレーション加工の有用性について述べた．また，材料の表面誘電率がナノ周期構造の周期に寄与する可能性があること，ダブルパルス照射方式がプラズマ位相に影響を与える可能性があると推察した．加えて，ダブルパルス照射方式を用いたアブレーション加工の先行研究を紹介し，二波長ダブルパルス照射方式を用いることでアブレーション抑制メカニズムの解明につながる可能性について述べた．

第 2 章では，ナノ周期構造の周期を制御するためチタン表面の誘電率を透明固体ポリマーを用いて変化させ，表面の誘電率がナノ周期構造の周期に与える影響を実験により解析した[129]．ポリマーをチタン基板に密着させ，押さえつけた状態でポリマーを透過させてチタン基板にレーザを集光照射することでチタン基板表面の雰囲気誘電率を制御する方法を用いてレーザを照射し，誘電率の異なるポリマーによってチタン基板に形成されるナノ周期構造の周期について観察・解析をした．また，表面プラズモンポラリトンモデルに着目し，得られた実験結果からナノ周期構造の周期を連続的に変化させるために必要な表面誘電率について考察を行った．

第 3 章では，ナノ周期構造の位相を制御するため，二波長ダブルパルス照射方式を用いてチタン基板へアブレーション加工を行いフルーエンスや遅延時間によるナノ周期構造の構造変化を実験により解析した．遅延時間やフルーエンスを変化させてそれぞれのパラメータがナノ周期構造の形状に与える影響を明らかにした．また，二波長ダブルパルス照射方式で形成されたナノ周期構造の周期と位相の安定

性を定量評価するための新たな方法(Perpendicular Period and Phase method; P3S 法)を提案し，P^3S 法を用いてナノ周期構造の均一性に関する評価を行った[130]．また，二波長ダブルパルス照射の実験結果と 3 次元電磁粒子解析コードを用いたシミュレーション結果との比較を行い，ダブルパルス照射により均一なナノ周期構造が形成されるメカニズムについて考察を行った．

第 4 章では，回折限界を超えた任意の微細加工技術実現のため，二波長ダブルパルス照射時のアブレーション特性について述べた[131, 132]．アブレーションの深さに着目し，第一パルスにより発生するプラズマと第 2 パルスの相互作用の影響を実験により明らかにした．第一パルスと第二パルスの波長の組み合わせやフルーエンス，遅延時間といった照射パラメータがアブレーション深さに与える影響を解析し，最もアブレーション深さが抑制される条件を明らかにした．加えて，レーザパルスの臨界密度とアブレーションプラズマ密度の関係に着目することでアブレーション抑制メカニズムについて考察を行った．

第 5 章では，非金属材料であるポリマー表面にナノ周期構造を形成する方法を考案し，フェムト秒レーザを用いた表層加工適用先のさらなる拡大を目指した[133]．ポリメチルメタクリレート(PMMA)フィルムとチタン基板を密着させ, PMMA フィルムを透過させてチタン基板にフェムト秒レーザを集光照射することで PMMA 表面にナノ周期構造を形成し，押さえつける圧力とナノ周期構造の形成効率の関係を解析してナノ周期構造が PMMA フィルムに形成されるメカニズムについて考察を行った．加えて，ナノ周期構造を形成した材料表面の機能性評価のため，材料表面での生体適合性の評価結果について述べた．ナノ周期構造を形成した PMMA フィルム表面において細胞培養試験を行い，PMMA フィルム表面に形成したナノ周期構造が細胞伸展と密着性に与える影響を実験により明らかにした．

第 6 章は本論文の結論であり，研究で得られた成果を総括した．

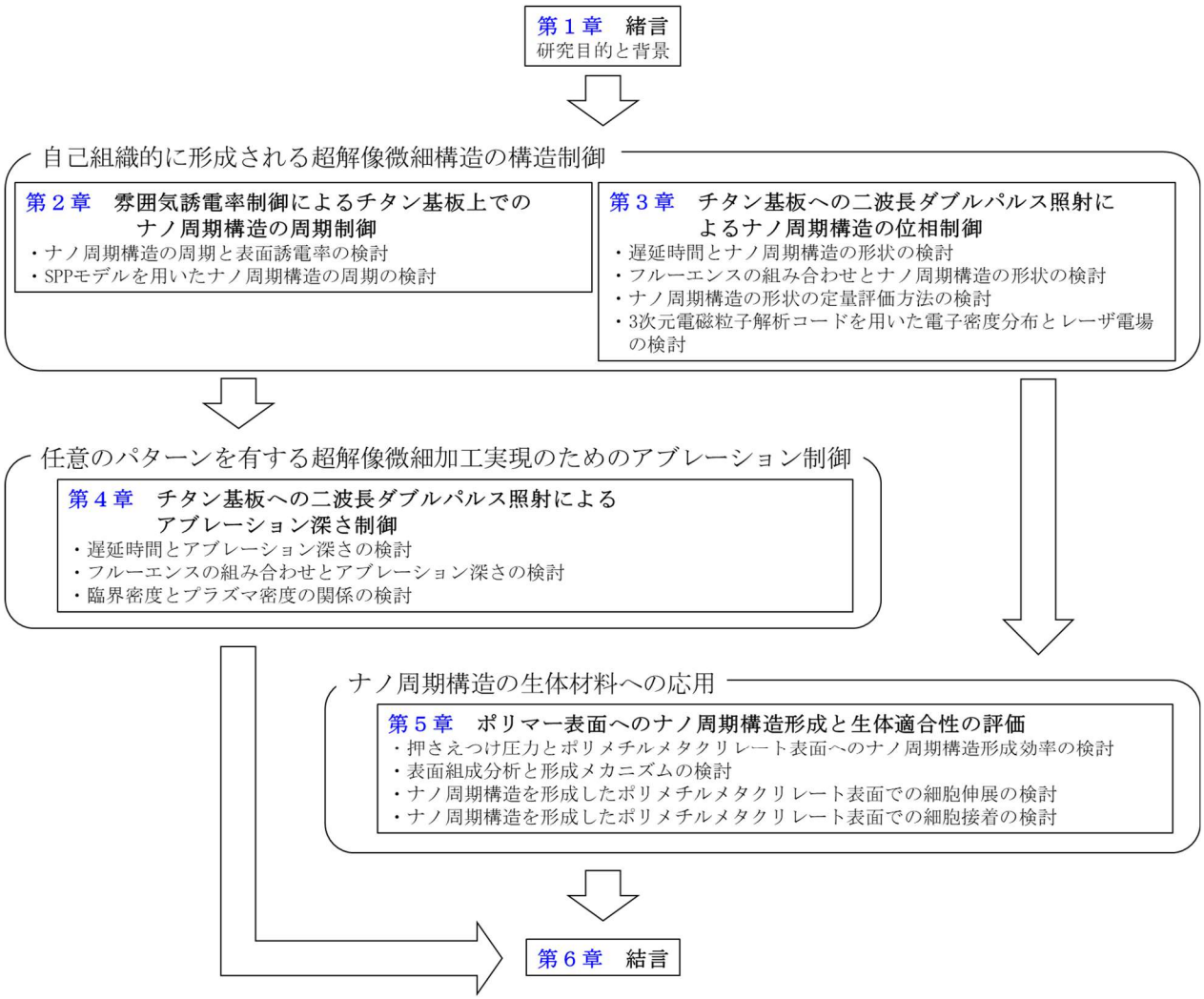


Fig. 1.23 Chapter structure of the PhD dissertation.

参考文献

[1] Han, K. S., Lee, H., Kim, D., & Lee, H. (2009). Fabrication of anti-reflection structure on protective layer of solar cells by hot-embossing method. Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(8), 1214-1217.

[2] Lin, H., Ouyang, M., Chen, B., Zhu, Q., Wu, J., Lou, N., ... & Fu, Y. (2018). Design and fabrication of moth-eye subwavelength structure with a waist on silicon for broadband and wide-angle anti-reflection property. Coatings, 8(10), 360.

[3] Yanagishita, T., Nishio, K., & Masuda, H. (2009). Anti-reflection structures on lenses by nanoimprinting using ordered anodic porous alumina. Applied physics express, 2(2), 022001.

[4] Huang, Y. F., Chattopadhyay, S., Jen, Y. J., Peng, C. Y., Liu, T. A., Hsu, Y. K., ... & Chen, L. C. (2007). Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures. Nature nanotechnology, 2(12), 770-774.

[5] Cid, M., Stem, N., Brunetti, C., Beloto, A. F., & Ramos, C. A. S. (1998). Improvements in anti-reflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. Surface and Coatings Technology, 106(2-3), 117-120.

[6] Hod, O., Meyer, E., Zheng, Q., & Urbakh, M. (2018). Structural superlubricity and ultralow friction across the length scales. Nature, 563(7732), 485-492.

[7] Zhou, M., Pesika, N., Zeng, H., Tian, Y., & Israelachvili, J. (2013). Recent advances in gecko adhesion and friction mechanisms and development of gecko-inspired dry adhesive surfaces. Friction, 1(2), 114-129.

[8] Myshkin, N. K., Petrokovets, M. I., & Kovalev, A. V. (2005). Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer. Tribology International, 38(11-12), 910-921.

[9] Ma, M., & Hill, R. M. (2006). Superhydrophobic surfaces. Current opinion in colloid & interface science, 11(4), 193-202.

[10] Zhang, Y. L., Xia, H., Kim, E., & Sun, H. B. (2012). Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties. Soft Matter, 8(44), 11217-11231.

[11] Li, L., Huang, T., Lei, J., He, J., Qu, L., Huang, P., ... & Pan, F. (2015). Robust biomimetic-structural superhydrophobic surface on aluminum alloy. ACS applied materials & interfaces, 7(3), 1449-1457.

[12] Zhang, X., Shi, F., Niu, J., Jiang, Y., & Wang, Z. (2008). Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. Journal of Materials Chemistry, 18(6), 621-633.

[13] Malik, N., Wiwattanapatapee, R., Klopsch, R., Lorenz, K., Frey, H., Weener, J. W., ... & Duncan, R. (2000). Dendrimers:: Relationship between structure and biocompatibility in vitro, and preliminary studies on the biodistribution of 125I-labelled polyamidoamine dendrimers in vivo. Journal of Controlled Release, 65(1-2), 133-148.

[14] Sidambe, A. T. (2014). Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants—A review. Materials, 7(12), 8168-8188.

[15] Xue, W., Krishna, B. V., Bandyopadhyay, A., & Bose, S. (2007). Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium. Acta biomaterialia, 3(6), 1007-1018.

[16] Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y., & Martin, D. C. (1999). Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. Polymer, 40(26), 7397-7407.

[17] Nolting, Lars & Priesmann, Jan & Kockel, Christina & Rödler, Georg & Brauweiler, Tobias & Hauer, Ines

& Robinius, Martin & Praktiknjo, Aaron. (2019). Generating Transparency in the Worldwide Use of the Terminology Industry 4.0. Applied Sciences. 9. 4659.

[18] Wübbeke, J., Meissner, M., Zenglein, M. J., Ives, J., & Conrad, B. (2016). Made in china 2025. Mercator Institute for China Studies. Papers on China, 2, 74.

[19] 内閣府 web サイト https://www8.cao.go.jp/cstp/society5_0/ (2022 年 11 月)

[20] 環境省 web サイト https://www.env.go.jp/earth/2050carbon_neutral.html (2022 年 11 月)

[21] 国立研究開発法人科学技術振興機構 web サイト https://www.jst.go.jp/crds/report/CRDS-FY2021-FR-01.html (2022 年 11 月)

[22] Holmberg, K., Andersson, P., & Erdemir, A. (2012). Global energy consumption due to friction in passenger cars. Tribology international, 47, 221-234.

[23] Holmberg, K., & Erdemir, A. (2017). Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. Friction, 5(3), 263-284.

[24] Selvamani, V., Zareei, A., Elkashif, A., Maruthamuthu, M. K., Chittiboyina, S., Delisi, D., ... & Rahimi, R. (2020). Hierarchical micro/mesoporous copper structure with enhanced antimicrobial property via laser surface texturing. Advanced Materials Interfaces, 7(7), 1901890.

[25] 厚生労働省 web サイト https://www.mhlw.go.jp/toukei/saikin/hw/life/life21/index.html (2022 年 11 月)

[26] Hanawa, T. (2019). Titanium–tissue interface reaction and its control with surface treatment. Frontiers in bioengineering and biotechnology, 7, 170.

[27] Takahashi, K., Tanabe, K., Ohnuki, M., Narita, M., Ichisaka, T., Tomoda, K., & Yamanaka, S. (2007). Induction of pluripotent stem cells from adult human fibroblasts by defined factors. cell, 131(5), 861-872.

[28] Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., Von Alvensleben, F., & Tünnermann, A. (1996). Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. Applied physics A, 63(2), 109-115.

[29] 藤岡技研工業株式会社 web サイト https://www.d-g.co.jp/panel_led/led_panel/ (2022 年 11 月)

[30] Sony Marketing Inc. web サイト https://www.sony.jp/bd/about/technology/index.html (2022 年 11 月)

[31] 菊田久雄. (2008). サブ波長構造素子の最近の展開 (特集 周期構造を持つ光学素子とその応用). オプトロニクス, 27(6), 127-132.

[32] Clapham, P. B., & Hutley, M. C. (1973). Reduction of lens reflexion by the “Moth Eye” principle. Nature, 244(5414), 281-282.

[33] Yoneyama, S., Kikuta, H., & Moriwaki, K. (2005). Instantaneous phase-stepping interferometry using polarization imaging with a micro-retarder array. Experimental mechanics, 45(5), 451-456.

[34] Krauss, T. F., & Richard, M. D. L. R. (1999). Photonic crystals in the optical regime—past, present and future. Progress in Quantum electronics, 23(2), 51-96.

[35] Lončar, M., Scherer, A., & Qiu, Y. (2003). Photonic crystal laser sources for chemical detection. Applied Physics Letters, 82(26), 4648-4650.

[36] Hirose, K., Liang, Y., Kurosaka, Y., Watanabe, A., Sugiyama, T., & Noda, S. (2014). Watt-class high-power, high-beam-quality photonic-crystal lasers. Nature photonics, 8(5), 406-411.

[37] Iwamoto, S., Ota, Y., & Arakawa, Y. (2021). Recent progress in topological waveguides and nanocavities in a semiconductor photonic crystal platform. Optical Materials Express, 11(2), 319-337.

[38] Bhushan, B., & Ko, P. L. (2003). Introduction to tribology. Appl. Mech. Rev., 56(1), B6-B7.

[39] Meng, Y., Xu, J., Jin, Z., Prakash, B., & Hu, Y. (2020). A review of recent advances in tribology. Friction, 8(2), 221-300.

[40] Bhushan, B. (2013). Introduction to tribology. John Wiley & Sons.

[41] Nishikawa, Y., Noguchi, K., Takeno, T., & Adachi, K. (2013). Surface texture to improve friction properties by forming smoother surface on silicon-based ceramics in water. In 5th World Tribology Congress, WTC 2013 (pp. 329-332). Politecnico di Torino (DIMEAS).

[42] Cassie, A. B. D., & Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. Transactions of the Faraday society, 40, 546-551.

[43] Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. Industrial & Engineering Chemistry, 28(8), 988-994.

[44] Marmur, A. (2004). The lotus effect: superhydrophobicity and metastability. Langmuir, 20(9), 3517-3519.

[45] Gao, L., & McCarthy, T. J. (2006). The “lotus effect” explained: two reasons why two length scales of topography are important. Langmuir, 22(7), 2966-2967.

[46] Toropov, N., & Vartanyan, T. (2019). 1.03 Noble Metal Nanoparticles: Synthesis and Optical Properties☆. Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology, 61.

[47] 吉川秀樹, 中野貴由, 松岡厚子, & 中島義雄. (2013). 未来型人工関節を目指して– その歴史から将来展望まで–.

[48] Shinonaga, T., Tsukamoto, M., Nagai, A., Yamashita, K., Hanawa, T., Matsushita, N., ... & Abe, N. (2014). Cell spreading on titanium dioxide film formed and modified with aerosol beam and femtosecond laser. Applied surface science, 288, 649-653.

[49] Sato, Y., & Murahara, M. (2004). Protein adsorption on PTFE surface modified by ArF excimer laser treatment. Journal of adhesion science and technology, 18(13), 1545-1555.

[50] Oyama, T. G., Hinata, T., Nagasawa, N., Oshima, A., Washio, M., Tagawa, S., & Taguchi, M. (2013). Micro/nanofabrication of poly (L-lactic acid) using focused ion beam direct etching. Applied Physics Letters, 103(16), 163105.

[51] Shinonaga, T., Tsukamoto, M., Kawa, T., Chen, P., Nagai, A., & Hanawa, T. (2015). Formation of periodic nanostructures using a femtosecond laser to control cell spreading on titanium. Applied Physics B, 119(3), 493-496.

[52] Tamada, Y., & Ikada, Y. (1993). Cell adhesion to plasma-treated polymer surfaces. Polymer, 34(10), 2208-2212.

[53] Zuldesmi, M., Kuroda, K., Okido, M., Ueda, M., & Ikeda, M. (2015). Osteoconductivity of hydrophilic surfaces of Zr-9Nb-3Sn alloy with hydrothermal treatment. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 6(03), 126.

[54] Lee, J. H., Khang, G., Lee, J. W., & Lee, H. B. (1998). Interaction of different types of cells on polymer surfaces with wettability gradient. Journal of colloid and interface science, 205(2), 323-330.

[55] Wei, J., Igarashi, T., Okumori, N., Igarashi, T., Maetani, T., Liu, B., & Yoshinari, M. (2009). Influence of surface wettability on competitive protein adsorption and initial attachment of osteoblasts. Biomedical materials, 4(4), 045002.

[56] Molenberg, A., Schwarz, F., Herten, M., Berner, S., De Wild, M., & Wieland, M. (2009). Improved

osseointegration of a novel, hydrophilic Ti surface–a review. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe, 40(1‐2), 31-35.

[57] Arima, Y., & Iwata, H. (2007). Effect of wettability and surface functional groups on protein adsorption and cell adhesion using well-defined mixed self-assembled monolayers. Biomaterials, 28(20), 3074-3082.

[58] Bodhak, S., Bose, S., & Bandyopadhyay, A. (2009). Role of surface charge and wettability on early stage mineralization and bone cell–materials interactions of polarized hydroxyapatite. Acta Biomaterialia, 5(6), 2178-2188.

[59] Bigerelle, M., Anselme, K., Noel, B., Ruderman, I., Hardouin, P., & Iost, A. (2002). Improvement in the morphology of Ti-based surfaces: a new process to increase in vitro human osteoblast response. Biomaterials, 23(7), 1563-1577.

[60] Schäfer, D., Ihlemann, J., Marowsky, G., & Herman, P. R. (2001). F2-laser ablation patterning of dielectric layers. Applied Physics A, 72(3), 377-379.

[61] Ihlemann, J., Müller, S., Puschmann, S., Schäfer, D., Wei, M., Li, J., & Herman, P. R. (2003). Fabrication of submicron gratings in fused silica by F2-laser ablation. Applied Physics A, 76(5), 751-753.

[62] Kinoshita, H., Kurihara, K., Ishii, Y., & Torii, Y. (1989). Soft x‐ray reduction lithography using multilayer mirrors. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena, 7(6), 1648-1651.

[63] Tsubaki, H., Nihashi, W., Tsuchihashi, T., & Nishiyama, F. (2016). Negative-tone imaging with EUV exposure toward 13 nm hp. Journal of Photopolymer Science and Technology, 29(3), 479-487.

[64] Allenet, T., Wang, X., Vockenhuber, M., Yeh, C. K., Mochi, I., Santaclara, J. G., ... & Ekinci, Y. (2021, March). Progress in EUV resist screening towards the deployment of high-NA lithography. In Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography XII (Vol. 11609, pp. 34-43). SPIE.

[65] Chang, W. F., Cooper, G., & Brion, C. E. (1993). Absolute optical oscillator strengths for the photoabsorption of nitric oxide (5–30 eV) at high resolution. Chemical physics, 170(1), 111-121.

[66] Owa, S., & Nagasaka, H. (2003, June). Immersion lithography: its potential performance and issues. In Optical Microlithography XVI (Vol. 5040, pp. 724-733). SPIE.

[67] Switkes, M., & Rothschild, M. (2001). Immersion Lithography at 157 nm. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 19(6), 2353-2356.

[68] Spears, D. L., & Smith, H. I. (1972). High-resolution pattern replication using soft x rays. Electronics letters, 4(8), 102-104.

[69] Kitayama, T., Itoga, K., Watanabe, Y., & Uzawa, S. (2000). Proposal for a 50 nm proximity x-ray lithography system and extension to 35 nm by resist material selection. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 18(6), 2950-2954.

[70] Wang, J. Z., Zheng, Z. H., Li, H. W., Huck, W. T. S., & Sirringhaus, H. (2004). Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces. Nature materials, 3(3), 171-176.

[71] Fujimori, S. (2009). Fine pattern fabrication by the molded mask method (nanoimprint lithography) in the 1970s. Japanese Journal of Applied Physics, 48(6S), 06FH01.

[72] Chou, S. Y., Krauss, P. R., & Renstrom, P. J. (1996). Nanoimprint lithography. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 14(6), 4129-4133.

[73] Chou, S. Y., Krauss, P. R., & Renstrom, P. J. (1996). Imprint lithography with 25-nanometer resolution. Science, 272(5258), 85-87.

[74] Chou, S. Y., Krauss, P. R., Zhang, W., Guo, L., & Zhuang, L. (1997). Sub-10 nm imprint lithography and applications. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 15(6), 2897-2904.

[75] Søndergaard, R. R., Hösel, M., & Krebs, F. C. (2013). Roll‐to‐Roll fabrication of large area functional organic materials. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 51(1), 16-34.

[76] Søndergaard, R., Hösel, M., Angmo, D., Larsen-Olsen, T. T., & Krebs, F. C. (2012). Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. Materials today, 15(1-2), 36-49.

[77] Maiman, T. H. (1960). Stimulated optical radiation in ruby.

[78] Silfvast, W. T. (2004). Laser fundamentals. Cambridge university press.

[79] Ready, J. (2012). Effects of high-power laser radiation. Elsevier.

[80] Steen, W. M., & Mazumder, J. (2010). Laser material processing. springer science & business media.

[81] Takenaka, K., Sato, Y., Fujio, S., Nishida, K., Ito, R., Hori, E., ... & Tsukamoto, M. (2022). Bead-on-plate welding of pure copper with a 1.5-kW high-power blue diode laser. Welding in the World, 1-9.

[82] Fujio, S., Takenaka, K., Sato, Y., Ito, R., Hori, E., & Tsukamoto, M. (2022). Effect of blue diode laser intensity on welding of pure copper wire using blue-IR hybrid laser. Journal of Laser Applications, 34(4), 042021.

[83] Fujio, S., Sato, Y., Takenaka, K., Ito, R., Ito, M., Harada, M., ... & Tsukamoto, M. (2021). Welding of pure copper wires using a hybrid laser system with a blue diode laser and a single-mode fiber laser. Journal of Laser Applications, 33(4), 042056.

[84] Katayama, S. (Ed.). (2013). Handbook of laser welding technologies. Elsevier.

[85] Powell, J. (1993). CO2 laser cutting (Vol. 214). London: Springer-Verlag.

[86] Kechagias, J. D., Fountas, N. A., Ninikas, K., Petousis, M., Vidakis, N., & Vaxevanidis, N. (2022). Surface characteristics investigation of 3D-printed PET-G plates during CO2 laser cutting. Materials and Manufacturing Processes, 37(11), 1347-1357.

[87] Maharjan, N., Zhou, W., & Wu, N. (2020). Direct laser hardening of AISI 1020 steel under controlled gas atmosphere. Surface and Coatings Technology, 385, 125399.

[88] Lakhkar, R. S., Shin, Y. C., & Krane, M. J. M. (2008). Predictive modeling of multi-track laser hardening of AISI 4140 steel. Materials science and engineering: a, 480(1-2), 209-217.

[89] Takenaka, K., Sato, Y., Yoshida, N., Yoshitani, M., Heya, M., & Tsukamoto, M. (2022). Additive manufactured of pure copper by blue diode laser induced selective laser melting. Journal of Laser Applications, 34(4), 042041.

[90] Takenaka, K., Sato, Y., Ono, K., Funada, Y., & Tsukamoto, M. (2021). Pure copper layer formation on stainless-steel and aluminum substrate with a multibeam laser metal deposition system with blue diode laser. Journal of Laser Applications, 33(4), 042033.

[91] Ono, K., Sato, Y., Takazawa, Y., Morimoto, Y., Takenaka, K., Yamashita, Y., ... & Tsukamoto, M. (2021).

Development of high intensity multibeam laser metal deposition system with blue diode lasers for additively manufacturing of copper rod. Journal of Laser Applications, 33(4), 042014.

[92] Asano, K., Tsukamoto, M., Funada, Y., Sakon, Y., Abe, N., Sato, Y., ... & Yoshida, M. (2018). Copper film formation on metal surfaces with 100 W blue direct diode laser system. Journal of Laser Applications, 30(3), 032602.

[93] Hara, T., Sato, Y., Higashino, R., Funada, Y., Ohkubo, T., Morimoto, K., ... & Tsukamoto, M. (2020). Pure copper layer formation on pure copper substrate using multi-beam laser cladding system with blue diode lasers. Applied Physics A, 126(6), 1-6.

[94] 佐藤雄二, 森本雄喜, 小野和宏, 竹中啓輔, 鎌田恒好, 部谷学, & 塚本雅裕. (2022). 青色半導体レーザを用いたマルチビーム式レーザコーティングによる Cu-Zn 合金皮膜の形成. 電気学会論文誌 C (電子・情報・システム部門誌), 142(10), 1075-1080.

[95] 小原實, 神成文彦, 佐藤俊一, “レーザ応用光学”, 共立出版 (1998), 第 3 章

[96] 井澤友策, 藤田雅之, “フェムト秒レーザーを用いた半導体微細加工”, オプトロニクス, No. 4 (2006), pp. 181-184

[97] Emmony, D. C., Howson, R. P., & Willis, L. J. (1973). Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm. Applied Physics Letters, 23(11), 598-600.

[98] Birnbaum, M. (1965). Semiconductor surface damage produced by ruby lasers. Journal of Applied Physics, 36(11), 3688-3689.

[99] Maracas, G. N., Harris, G. L., Lee, C. A., & McFarlane, R. A. (1978). On the origin of periodic surface structure of laser‐annealed semiconductors. Applied Physics Letters, 33(5), 453-455.

[100] Center, S. M. (2010). Microstructures formed on stainless steel by femtosecond laser irradiation. Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials III, 299.

[101] Okamuro, K., Hashida, M., Miyasaka, Y., Ikuta, Y., Tokita, S., & Sakabe, S. (2010). Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation. Physical Review B, 82(16), 165417.

[102] Tsukamoto, M., Asuka, K., Nakano, H., Hashida, M., Katto, M., Abe, N., & Fujita, M. (2006). Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate. Vacuum, 80(11-12), 1346-1350.

[103] Vorobyev, A. Y., Makin, V. S., & Guo, C. (2007). Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals. Journal of Applied Physics, 101(3), 034903.

[104] Hwang, T. Y., & Guo, C. (2010). Angular effects of nanostructure-covered femtosecond laser induced periodic surface structures on metals. Journal of Applied Physics, 108(7), 073523.

[105] Miyaji, G., & Miyazaki, K. (2008). Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses. Optics express, 16(20), 16265-16271.

[106] Miyaji, G., Miyazaki, K., Zhang, K., Yoshifuji, T., & Fujita, J. (2012). Mechanism of femtosecond-laser-induced periodic nanostructure formation on crystalline silicon surface immersed in water. Optics express, 20(14), 14848-14856.

[107] Bonse, J., Krüger, J., Höhm, S., & Rosenfeld, A. (2012). Femtosecond laser-induced periodic surface structures. Journal of Laser Applications, 24(4), 042006.

[108] Yamaguchi, M., Ueno, S., Kumai, R., Kinoshita, K., Murai, T., Tomita, T., ... & Hashimoto, S. (2010). Raman

spectroscopic study of femtosecond laser-induced phase transformation associated with ripple formation on single-crystal SiC. Applied Physics A, 99(1), 23-27.

[109] Bonse, J., Höhm, S., Rosenfeld, A., & Krüger, J. (2013). Sub-100-nm laser-induced periodic surface structures upon irradiation of titanium by Ti: sapphire femtosecond laser pulses in air. Applied Physics A, 110(3), 547-551.

[110] Miyaji, G., Miyazaki, K., Zhang, K., Yoshifuji, T., & Fujita, J. (2012). Mechanism of femtosecond-laser-induced periodic nanostructure formation on crystalline silicon surface immersed in water. Optics express, 20(14), 14848-14856.

[111] Miyazaki, K., & Miyaji, G. (2013). Nanograting formation through surface plasmon fields induced by femtosecond laser pulses. Journal of Applied Physics, 114(15), 153108.

[112] Fuentes-Edfuf, Y., Sanchez-Gil, J. A., Florian, C., Giannini, V., Solis, J., & Siegel, J. (2019). Surface plasmon polaritons on rough metal surfaces: Role in the formation of laser-induced periodic surface structures. ACS Omega, 4(4), 6939-6946.

[113] Miyaji, G., & Miyazaki, K. (2008). Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses. Optics express, 16(20), 16265-16271.

[114] Ahsan, M. S., Kim, Y. G., & Lee, M. S. (2011). Formation mechanism of nanostructures in soda–lime glass using femtosecond laser. Journal of Non-Crystalline Solids, 357(3), 851-857.

[115] Huang, M., Zhao, F., Cheng, Y., Xu, N., & Xu, Z. (2009). Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: interference between surface plasmons and incident laser. ACS nano, 3(12), 4062-4070.

[116] H. Raether, Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings (Springer, 1988).

[117] Buividas, R., Mikutis, M., & Juodkazis, S. (2014). Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances. Progress in Quantum Electronics, 38(3), 119-156.

[118] Kudryashov, S. I., Nastulyavichus, A. A., Saraeva, I. N., Rudenko, A. A., Zayarny, D. A., & Ionin, A. A. (2020). Deeply sub-wavelength laser nanopatterning of Si surface in dielectric fluids: Manipulation by surface plasmon resonance. Applied Surface Science, 519, 146204.

[119] 宮地悟代. (2021). フェムト秒レーザ誘起プラズモニック近接場アブレーションによる 表層ナノ加工. スマートプロセス学会誌, 10(2), 46-52.

[120] Hell, S. W., & Wichmann, J. (1994). Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. Optics letters, 19(11), 780-782.

[121] Hell, S. W., & Kroug, M. (1995). Ground-state-depletion fluorscence microscopy: A concept for breaking the diffraction resolution limit. Applied Physics B, 60(5), 495-497.

[122] Betzig, E., Patterson, G. H., Sougrat, R., Lindwasser, O. W., Olenych, S., Bonifacino, J. S., ... & Hess, H. F. (2006). Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution. science, 313(5793), 1642-1645.

[123] Moerner, W. E., & Kador, L. (1989). Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. Physical review letters, 62(21), 2535.

[124] Semerok, A., & Dutouquet, C. (2004). Ultrashort double pulse laser ablation of metals. Thin solid films, 453, 501-505.

[125] Povarnitsyn, M. E., Itina, T. E., Khishchenko, K. V., & Levashov, P. R. (2009). Suppression of ablation in femtosecond double-pulse experiments. Physical review letters, 103(19), 195002.

[126] Förster, D. J., Faas, S., Gröninger, S., Bauer, F., Michalowski, A., Weber, R., & Graf, T. (2018). Shielding effects and re-deposition of material during processing of metals with bursts of ultra-short laser pulses. Applied Surface Science, 440, 926-931.

[127] Furukawa, Y., Sakata, R., Konishi, K., Ono, K., Matsuoka, S., Watanabe, K., ... & Sakabe, S. (2016). Demonstration of periodic nanostructure formation with less ablation by double-pulse laser irradiation on titanium. Applied Physics Letters, 108(26), 264101.

[128] Hashida, M., Masuno, S., Furukawa, Y., Nishino, S., Kusaba, M., Inoue, S., ... & Tsukamoto, M. (2018, February). Suppression of ablation by double-pulse femtosecond laser irradiation. In Frontiers in Ultrafast Optics: Biomedical, Scientific, and Industrial Applications XVIII (Vol. 10522, pp. 55-60). SPIE.

[129] Takenaka, K., Sato, Y., & Tsukamoto, M. (2022). Effect of polymer permittivity on periods of LIPSS formed on titanium with femtosecond laser pulses. Applied Physics A, 128(10), 1-6.

[130] Takenaka, K., Hashida, M., Sakagami, H., Masuno, S. I., Kusaba, M., Yamaguchi, S., ... & Tsukamoto, M. (2022). Uniformity evaluation of laser-induced periodic surface structures formed by two-color double-pulse femtosecond laser irradiation. Review of Scientific Instruments, 93(9), 093001.

[131] Takenaka, K., Tsukamoto, M., Hashida, M., Masuno, S., Sakagami, H., Kusaba, M., ... & Asai, S. (2019). Ablation suppression of a titanium surface interacting with a two-color double-pulse femtosecond laser beam. Applied Surface Science, 478, 882-886.

[132] Takenaka, K., Shinohara, N., Hashida, M., Kusaba, M., Sakagami, H., Sato, Y., ... & Tsukamoto, M. (2021). Delay times for ablation rate suppression by femtosecond laser irradiation with a two-color double-pulse beam. Applied Physics Letters, 119(23), 231603.

[133] Takenaka, K., Sato, Y., & Tsukamoto, M. (2022). Effect of polymer permittivity on periods of LIPSS formed on titanium with femtosecond laser pulses. Applied Physics A, 128(10), 1-6.

第2章　　雰囲気誘電率制御によるチタン基板上でのナノ周期構造の周期制御

2.1 はじめに

チタン（Ti）は耐食性に優れているため，生体内で人工骨としてインプラントに広く用いられている．しかし，骨とインプラントを強固に接合するには時間がかかることが知られている．これは配向性のある骨に対してインプラント表面では骨成長がランダムな方向であることが原因だと考えられており，骨成長の方向を制御するために Ti 表面に新たな機能を付加することが求められている[1]．骨の元になる細胞である骨芽細胞の成長方向を制御し，骨形成を促進する有用な方法として，材料上に周期的なナノ構造を形成する方法がある[2-7]．周期的なナノ構造上では，細胞の成長方向(伸展方向)を制御することができることが知られている．これはナノ周期構造によって伸展方向が制御されるのは表面構造が細胞の接着班に影響を与えるためだと考えられている．先行研究において，ナノ周期構造の周期が細胞伸展の効果に影響を与えることがわかっている[7]．細胞の大きさは様々であるため，適切なナノ周期構造の周期は細胞の種類によって異なる可能性があるため，任意の周期をもったナノ構造を形成する技術が求められている．

ナノ周期構造の形成メカニズムについては，ナノ周期構造はフェムト秒レーザパルスと金属表面で散乱された電磁波との相互作用によって発生する表面プラズモンポラリトン（SPP）による形成モデルが報告されている[9]. SPP モデルは, 金属板上の誘電率に依存してナノ周期構造の周期が形成される [17]. . Kudryashov ら[18]は，液体中のシリコン(Si)板にフェムト秒レーザを照射し，液体の比誘電率とナノ周期構造の周期の相関を調べた結果，あまり有為な差が得られなかった．これは液体の誘電率は 1〜1.5 と狭い範囲での実験であり，十分に金属表面での誘電率を変えることができなかったと考えられる．

そこで本研究では，Ti 板表面に誘電率の異なるポリマー材量を密着させ，この金属-樹脂界面にフェムト秒レーザを照射することで SPP 内の誘電率を変えることを試みた．ここでポリマー材にはレーザ光を透過し，誘電率が異なる材料としてフッ素化エチレンプロピレン（FEP），ポリ乳酸（PLA），ポリスチレン（PS），ポリメチルメタクリレート（PMMA）を使用した．これらを Ti 基板上に密着させた状態でフェムト秒レーザを照射し，ポリマー表面に誘起される SPP 内の誘電率がナノ周期構造に与える影響を明らかにし，面内電界強度分布を制御して任意の周期を有するナノ周期構造形成法を確立することが本章の目的である．

2.2 実験方法

Fig. 2.1(a)にフェムト秒レーザの基本波(波長:800 nm)を用いて Ti 基板へ周期を変化させたナノ周期構造を形成するために用いたレーザ照射光学系の概略図を，Fig. 2.1(b)にレーザ掃引方向を示す．また，Table 2.1 にレーザの照射条件を示す．本実験に用いたフェムト秒レーザは Ti:サファイアレーザである．本レーザの基本波長，パルス幅および繰り返し周波数はそれぞれ 800 nm，150 fs および 1 kHz である．ポリマー基板は冶具を用いて Ti 基板上に 2400 kPa で十分に加圧して密着させた．ミラーを用いてレーザ光を導き，焦点距離 f = 100 mm の集光レンズを用いてポリマー基板を透過させ Ti 基板表面へ集光照射した．レーザのビームスポット径は CCD カメラで測定し，110 μm（レーザピーク強度の $1/e^2$）とし

た．レーザフルーエンスは 0.25 J/cm^2，レーザの掃引速度は 3.0 mm/s とした．この時，レーザフルーエンスは石英ガラスとそれぞれのポリマー基板の透過率を考慮した．レーザ照射後の試料は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて表面観察を行なった．

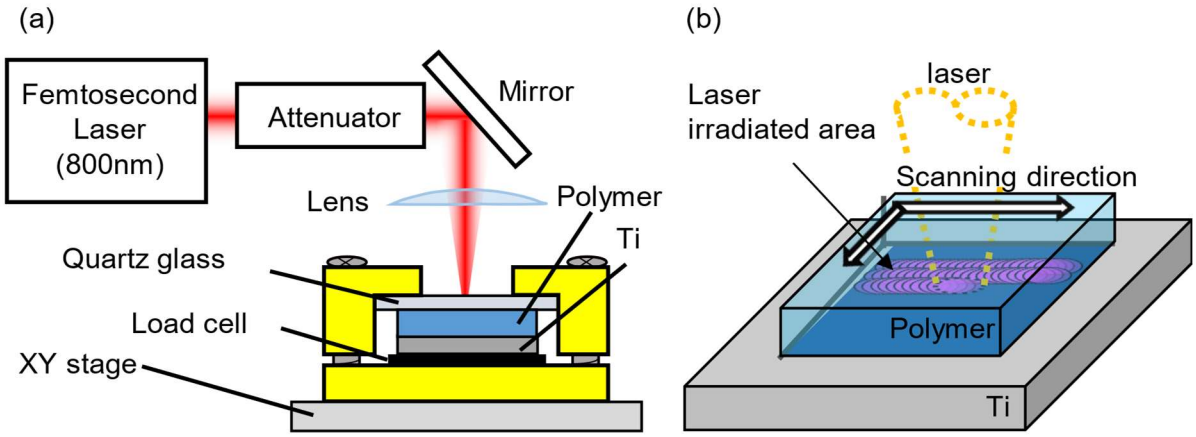


Fig. 2.1 (a) Schematic diagrams of experimental setup for femtosecond laser irradiation on Ti plate through Polymer film and (b) scanning direction of femtosecond laser focusing spot.

Table 2.1 Experimental conditions.

Femtosecond laser	Ti:Sapphire
Wavelength	800 nm
Pulse width	150 fs
Repetition rate	1 kHz
Lens focal length	100 mm
Spot size	110 μm
Laser fluence	0.25 J/cm^2
Scan speed	3.0 mm/sec
Ti Pressure	2400 kPa

2.3 実験結果および考察

2.3.1 チタン基板表面へ形成したナノ周期構造の雰囲気誘電率依存性

Fig. 2.2 に(a)レーザ未照射の Ti 基板表面，(b)大気，(c)FEP，(d)PLA，(e)PS，(f)PMMA 雰囲気で Ti 基板上へフェムト秒レーザの基本波を集光照射した後の Ti 基板表面の SEM 観察像を示す．形成されたナノ周期構造の周期は大気，FEP，PLA，PS，PMMA 雰囲気でそれぞれ 630 ± 30 nm，506 ± 87 nm，437 ±

41 nm，432 ± 28 nm，410 ± 25 nm となった．ナノ周期構造の方向は全てレーザの偏光方向と垂直方向であり，他の研究結果と同様の結果となった[6-9].

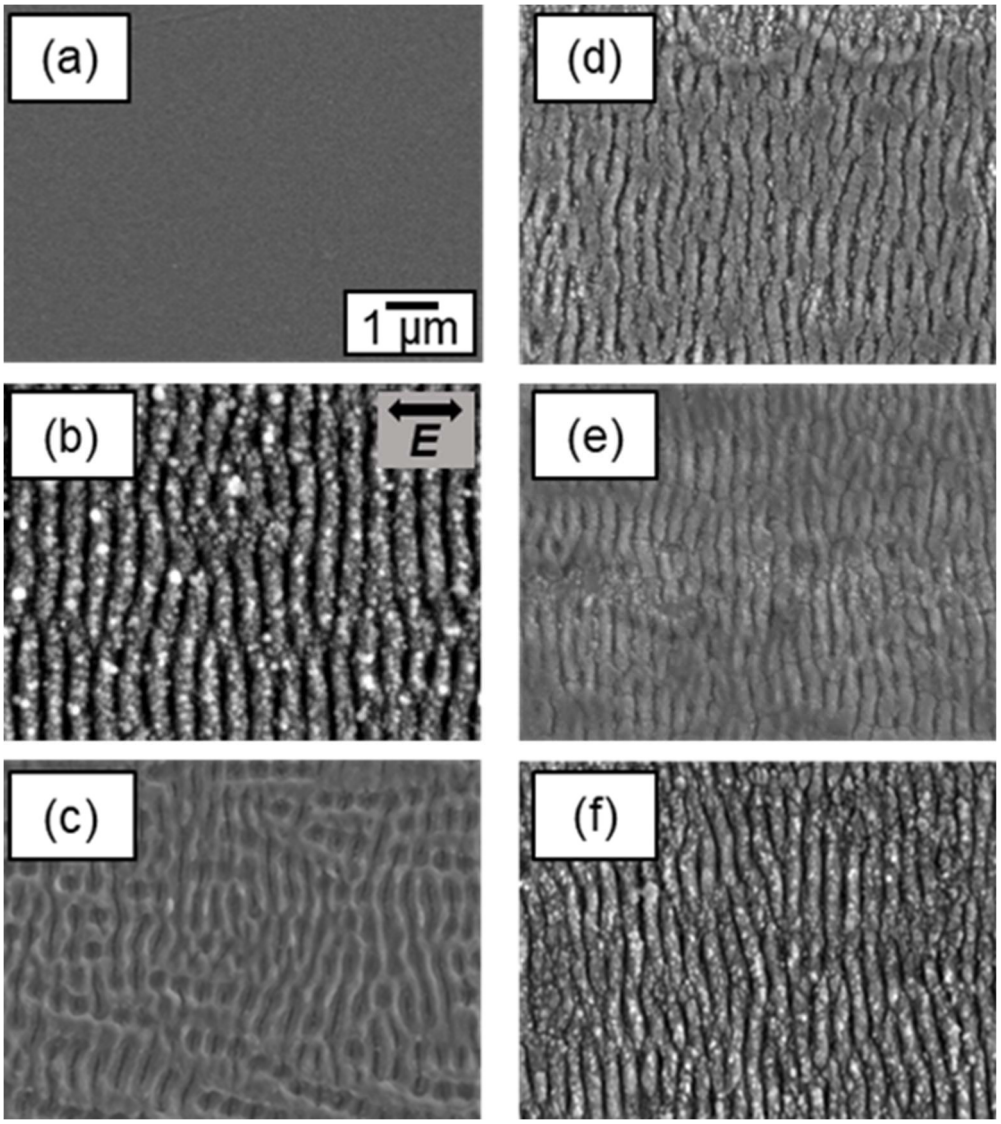


Fig. 2.2 SEM images of (a) a non-irradiated Ti surface and a Ti surface after femtosecond laser irradiation under (b) air, (c) FEP, (d) PLA, (e) PS, and (f) PMMA.

2.3.2　雰囲気誘電率ごとのナノ周期構造の周期と表面プラズモンポラリトンモデルにより得られる理論値との比較

雰囲気の誘電率ε_{Medium}が$\varepsilon_{air} = 1.0$，$\varepsilon_{FEP} = 2.1$，$\varepsilon_{PLA} = 2.3$，$\varepsilon_{PS} = 2.5$，$\varepsilon_{PMMA} = 3.2$，として式(1.7)～(1.12)にそれぞれ代入して，電子密度N_eを変化させた時のナノ周期構造の周期 d の値を求める．フェムト秒レーザの波長λ_0は 800 nm であり，$\varepsilon_{Target} = \varepsilon_{\mathrm{Ti}}$ (800 nm) = -3.12 -18.54i [21], and m* = 0.8 me [22] and τ = 1 fs [23]として計算した．Fig. 2.3 に(a)大気，(b)FEP，(c)PLA，(d)PS，(e)PMMA 雰囲気の条件で電子密度N_eを変化させた時の周期 d の変化と SPP の励起条件のグラフを示す. 左縦軸および実曲線は計算により得られた周期である．SPP が大気と高密度電子励起層の界面において励起されるためには，

$$\mathrm{Re}[\varepsilon_{Ti}] \times \mathrm{Re}[\varepsilon_{high}] < 0 \tag{2.1}$$

を満たす必要がある．式(2.1)を満たす電子密度は Fig. 2.3 の右縦軸および点曲線より(a)4.1×10^{20} cm^{-3}, (b)8.6×10^{20} cm^{-3}，(c)9.5×10^{20} cm^{-3}，(d)1.0×10^{21} cm^{-3}，(e)1.3×10^{21} cm^{-3} 以下であり，その領域を Fig. 2.3 中の灰色部として示した．この領域において光が Ti 基板内部に侵入しなくなり，SPP が励起されたと仮定する．この領域の周期に着目すると，Ti 基板表面に形成されると予想されるナノ周期構造の周期は大気雰囲気，FEP 雰囲気，PLA 雰囲気，PS 雰囲気，PMMA 雰囲気で 399～860 nm，275～587 nm，263～559 nm，252 nm～536 nm，223～471 nm となり，実験から得られたナノ周期構造の周期 630 nm，506 nm，437 nm，432 nm，410 nm は SPP モデルから予測された範囲内であることがわかった．

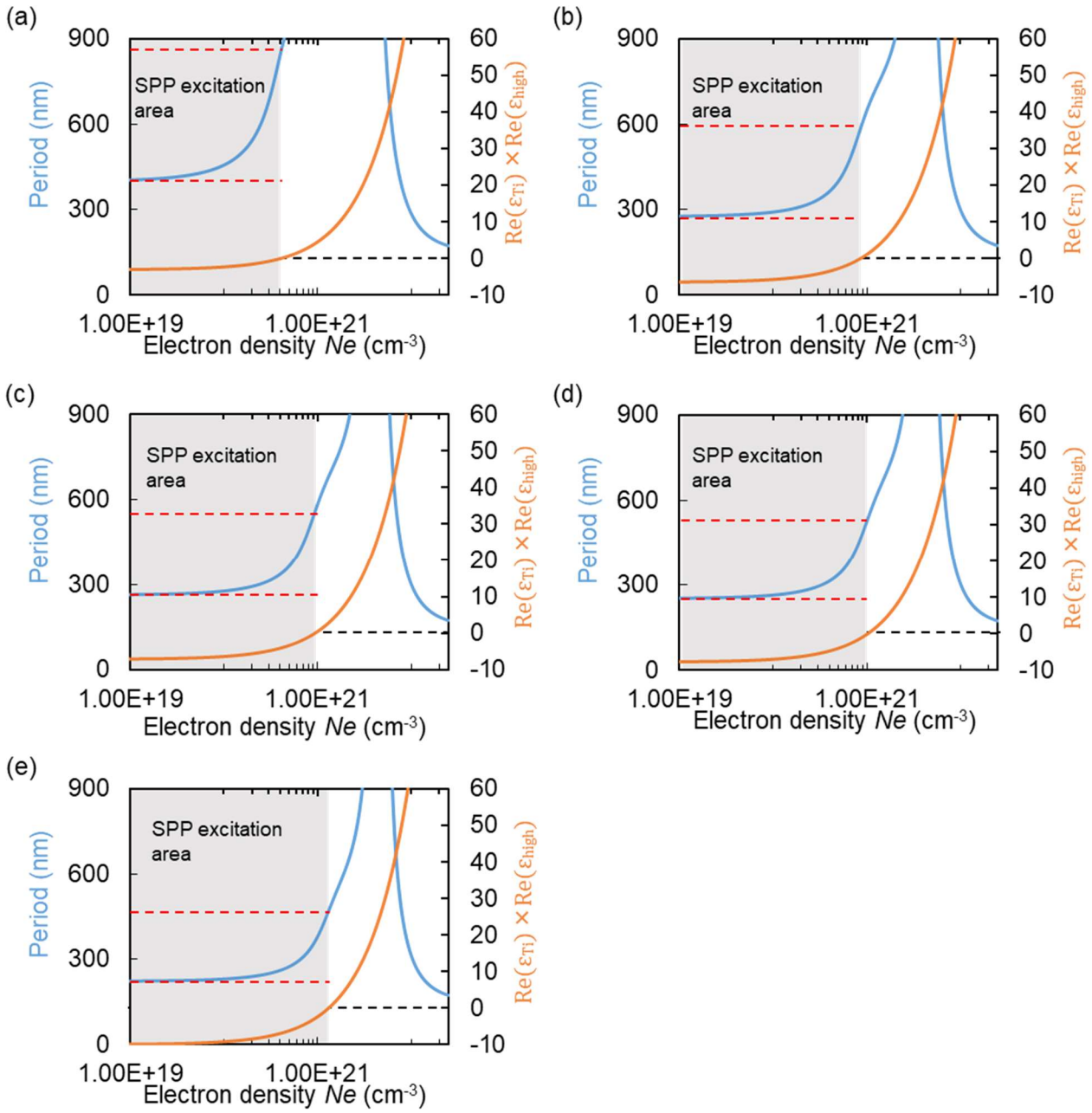


Fig. 2.3 Relationships between the period of periodic nanostructures on Ti plate and electron density of high electron density region under (a) air, (b) FEP film, (c) PLA film, (d) PS film, (e) PMMA film at the wavelength of 800 nm.

2.3.3　実験値からの電子密度推定による表面プラズモンポラリトンモデルにおける周期予測

2.3.2 項に示したように Ti 基板表面の雰囲気誘電率が大きくなると，形成されるナノ周期構造の周期が短くなるという傾向は SPP モデルにおいて求めた理論値と実験結果で一致した．また，それぞれの実験値は SPP モデルにおいて求めた理論値の範囲内であったことから，Ti 基板へのナノ周期構造形成は SPP の生成が寄与している可能性が示唆された．しかしながら，SPP モデルでは高密度電子励起層の電子密度N_eが一意的に確定しない．

Fig. 2.4 に波長 800 nm のレーザを Ti 基板に照射した場合に SPP モデルより算出されるナノ周期構造の周期を示す．Fig. 2.4 からわかるように，形成される条件を満たす周期に 300 nm 程度の幅が生じてしまう．そこで本章の実験で得られたそれぞれの雰囲気において形成されたナノ周期構造の周期から各条件における電子密度N_eを逆算的に求めることで，電子密度の雰囲気誘電率との依存性について考察を行う．

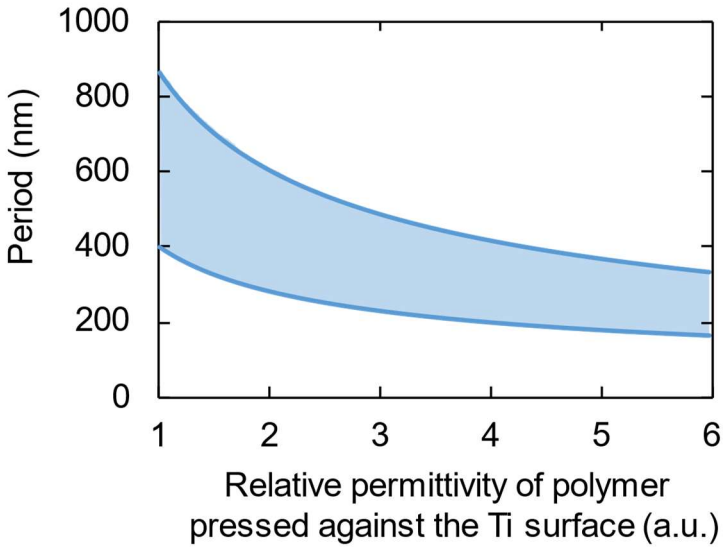


Fig. 2.4 Relationship between permittivity of Ti surface and the period range of periodic nanostructures at the laser wavelength of 800 nm.

基本波照射時に大気雰囲気では周期 630 nm のナノ周期構造が形成された．このとき，SPP モデルから得られる高密度電子励起層の電子密度N_eは 2.7×10^{20} cm^{-3} であった．同様に FEP，PLA，PS，PMMA 雰囲気において SPP モデルから得られる高密度電子励起層の電子密度N_eはそれぞれ 7.2×10^{20}，7.0×10^{20}，7.8×10^{20}，1.1×10^{21} cm^{-3} であった．Fig. 2.5(a)に，これらの電子密度N_eと雰囲気誘電率の関係を示す．このグラフから電子密度N_eとε_{med}には線形の関係があることが推測された．Fig. 2.5 の点直線は最小二乗法により線形近似した直線であり，その近似式は

$$N_e = 3.68\times10^{20}\varepsilon_{med} \tag{2.2}$$

であった．ここで，式(2.2)を式(1.7)～(1.11)に代入することで SPP モデルから得られる理論周期を求める

ことができる. Fig. 2.5(b)に本実験で得られたナノ周期構造の周期と SPP モデルを用いて計算した周期，第二高調波を Ti 基板上に照射した際に形成されたナノ周期構造の周期を示す．波長 800 nm のフェムト秒レーザを照射する際，Ti 基板表面の誘電率を 1.0～6.0 程度まで変化させることで，形成する周期を 630～290 nm まで幅広く連続的に変化させられる可能性が示唆された．

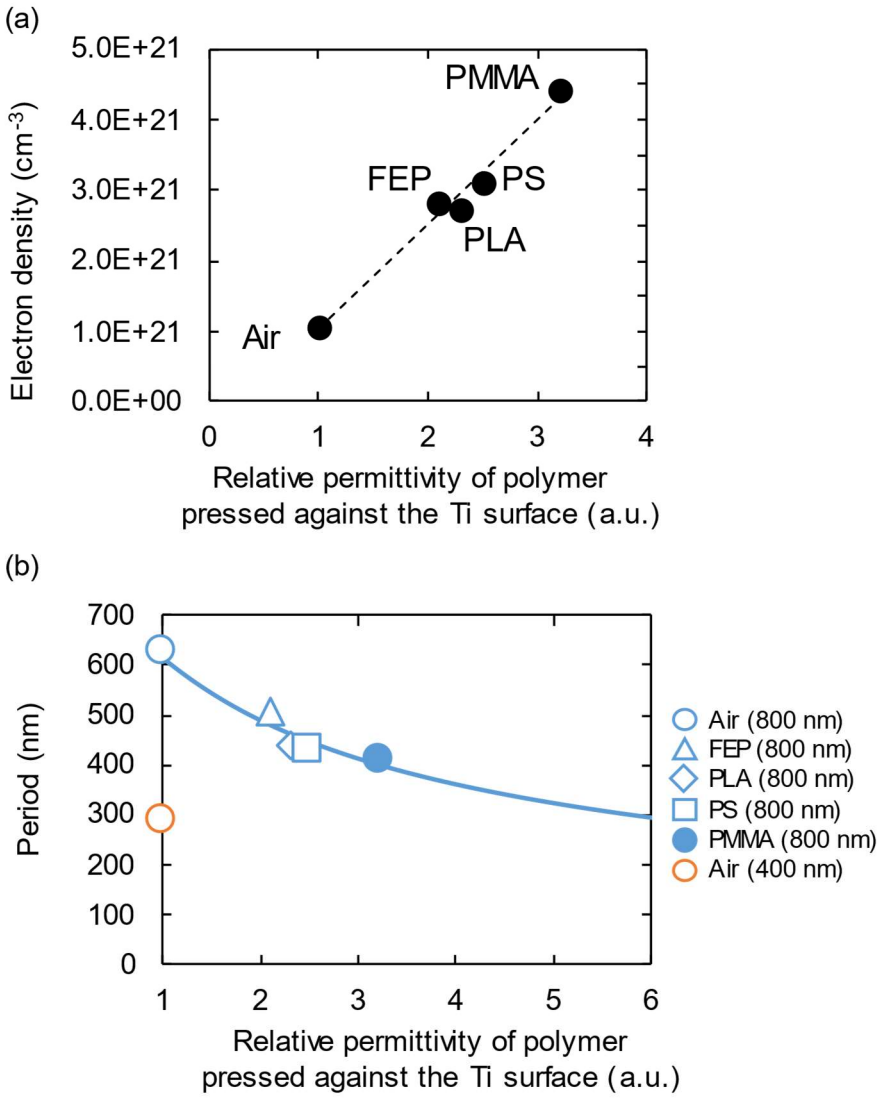


Fig. 2.5 Relationship between (a) the relative permittivity of the polymer pressed against the Ti surface and the SPP excited electron density, and (b) the relative permittivity of the polymer pressed against the Ti surface and the period of LIPSS.

2.4 まとめ

金属表面の雰囲気誘電率とナノ周期構造の周期の関係を明らかにすることを目的に，Ti 基板上にポリマーを重ねることで Ti 基板上の雰囲気誘電率を変化させ，レーザパルスをポリマーを透過させて Ti 基板上に集光照射することでナノ周期構造の周期の雰囲気誘電率依存性を評価する実験を行った．ポリマーは誘電率の異なる 4 種類のポリマーを使用し，誘電率を 1.0(大気)，2.1(FEP)，2.3(PLA)，2.5(PS)，3.2(PMMA)に変化させた．レーザ波長とフルーエンスと掃引速度は 800 nm，0.25 J/cm^2，3 mm/s に固定した．レーザ照射後の Ti 基板表面に形成されたナノ周期構造は SEM を用いて観察した．また，レーザ照射界面の電子密度の雰囲気誘電率に対する依存性について考察を行った．

レーザの基本波を照射した際に Ti 基板上に形成されたナノ周期構造の周期は大気，FEP，PLA，PS，PMMA 雰囲気でそれぞれ 630 nm，506 nm，437 nm，432 nm，410 nm となり，SPP モデルから予想されるナノ周期構造の周期の範囲内であった．加えて，得られた実験結果からレーザ照射時の高密度電子励起層の電子密度を誘電率の関数として計算することで，SPP モデルから算出されるナノ周期構造の周期と雰囲気誘電率の関係を導出した．導出した誘電率と周期の関係式を用いることで，レーザの基本波を用いて雰囲気誘電率を 1 から 6 程度まで変化させると 630 nm から 300 nm の周期をもったナノ周期構造を形成できることが示され，波長変換や照射パルス数以外のパラメータによってナノ周期構造の周期を連続的に制御できる可能性が示された．

参考文献

[1] Hanawa, T. (2010). Biofunctionalization of titanium for dental implant. Japanese Dental Science Review, 46(2), 93-101.

[2] Frandsen, C. J., Noh, K., Brammer, K. S., Johnston, G., & Jin, S. (2013). Hybrid micro/nano-topography of a TiO2 nanotube-coated commercial zirconia femoral knee implant promotes bone cell adhesion in vitro. Materials Science and Engineering: C, 33(5), 2752-2756.

[3] Gittens, R. A., McLachlan, T., Olivares-Navarrete, R., Cai, Y., Berner, S., Tannenbaum, R., ... & Boyan, B. D. (2011). The effects of combined micron-/submicron-scale surface roughness and nanoscale features on cell proliferation and differentiation. Biomaterials, 32(13), 3395-3403.

[4] Wang, F., Shi, L., He, W. X., Han, D., Yan, Y., Niu, Z. Y., & Shi, S. G. (2013). Bioinspired micro/nano fabrication on dental implant–bone interface. Applied Surface Science, 265, 480-488.

[5] Zhang, W., Wang, G., Liu, Y., Zhao, X., Zou, D., Zhu, C., ... & Zreiqat, H. (2013). The synergistic effect of hierarchical micro/nano-topography and bioactive ions for enhanced osseointegration. Biomaterials, 34(13), 3184-3195.

[6] Chen, P., Miyake, M., Tsukamoto, M., Tsutsumi, Y., & Hanawa, T. (2017). Response of preosteoblasts to titanium with periodic micro/nanometer scale grooves produced by femtosecond laser irradiation. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 105(12), 3456-3464.

[7] Tsukamoto, M., Kawa, T., Shinonaga, T., Chen, P., Nagai, A., & Hanawa, T. (2016). Cell spreading on titanium periodic nanostructures with periods of 200, 300 and 600 nm produced by femtosecond laser irradiation. Applied Physics A, 122(2), 120.

[8] Wang, F., Shi, L., He, W. X., Han, D., Yan, Y., Niu, Z. Y., & Shi, S. G. (2013). Bioinspired micro/nano fabrication on dental implant–bone interface. Applied Surface Science, 265, 480-488.

[9] Bonse, J., Krüger, J., Höhm, S., & Rosenfeld, A. (2012). Femtosecond laser-induced periodic surface structures. Journal of Laser Applications, 24(4), 042006.

[10] Okamuro, K., Hashida, M., Miyasaka, Y., Ikuta, Y., Tokita, S., & Sakabe, S. (2010). Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation. Physical Review B, 82(16), 165417.

[11] Tsukamoto, M., Asuka, K., Nakano, H., Hashida, M., Katto, M., Abe, N., & Fujita, M. (2006). Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate. Vacuum, 80(11-12), 1346-1350.

[12] Zuhlke, C. A., Tsibidis, G. D., Anderson, T., Stratakis, E., Gogos, G., & Alexander, D. R. (2018). Investigation of femtosecond laser induced ripple formation on copper for varying incident angle. AIP advances, 8(1), 015212.

[13] Jalil, S. A., Yang, J., ElKabbash, M., Singh, S. C., & Guo, C. (2019). Maskless formation of uniform subwavelength periodic surface structures by double temporally-delayed femtosecond laser beams. Applied Surface Science, 471, 516-520.

[14] Hashida, M., Furukawa, Y., Inoue, S., Sakabe, S., Masuno, S., Kusaba, M., ... & Tsukamoto, M. (2020). Uniform ナノ周期構造 on titanium irradiated by two-color double-pulse beam of femtosecond laser. Journal of Laser Applications, 32(2), 022054.

[15] Shinonaga, T., Kinoshita, S., Okamoto, Y., Tsukamoto, M., & Okada, A. (2016). Formation of periodic nanostructures with femtosecond laser for creation of new functional biomaterials. Procedia CIRP, 42, 57-61.

[16] Guosheng, Z., Fauchet, P. M., & Siegman, A. E. (1982). Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination. Physical Review B, 26(10), 5366.

[17] Derrien, T. J., Krüger, J., & Bonse, J. (2016). Properties of surface plasmon polaritons on lossy materials: lifetimes, periods and excitation conditions. Journal of Optics, 18(11), 115007.

[18] Kudryashov, S. I., Nastulyavichus, A. A., Saraeva, I. N., Rudenko, A. A., Zayarny, D. A., & Ionin, A. A. (2020). Deeply sub-wavelength laser nanopatterning of Si surface in dielectric fluids: Manipulation by surface plasmon resonance. Applied Surface Science, 519, 146204.

[19] Takenaka, K., Tsukamoto, M., Sato, Y., Ooga, T., Asai, S., & Murai, K. (2018). Periodic nanostructures formed on a poly-methyl methacrylate surface with a femtosecond laser for biocompatibility improvement. Applied Physics A, 124(6), 1-6.

[20] Sato, Y., Tsukamoto, M., Shinonaga, T., & Kawa, T. (2016). Femtosecond laser-induced periodic nanostructure creation on PET surface for controlling of cell spreading. Applied Physics A, 122(3), 184.

[21] Palik, E. D. (Ed.). (1998). Handbook of optical constants of solids (Vol. 3). Academic press.

[22] Enright, B., & Fitzmaurice, D. (1996). Spectroscopic determination of electron and hole effective masses in a nanocrystalline semiconductor film. The Journal of Physical Chemistry, 100(3), 1027-1035.

[23] Sokolowski-Tinten, K., & von der Linde, D. (2000). Generation of dense electron-hole plasmas in silicon. Physical Review B, 61(4), 2643.

第3章　　チタン基板への二波長ダブルパルス照射によるナノ周期構造の位相制御

3.1 はじめに

第 1 章で述べたように，摺動性，撥水・親水性などの機能性表面を形成するには微細構造の形状が重要となる．前章ではフェムト秒レーザを用いて形成する LIPPS の周期を任意に形成する方法の確立とそのメカニズムについて述べた．ナノ周期構造の表面機能には，溝の周期と併せて溝の位相が重要な因子となる．ナノ周期構造は，励起した電子の粗密による定在波に依存して溝が形成されるが，SPP 内の定在波の位相は場所によって乱れてしまい，溝の直線性の低いナノ周期構造が形成されてしまっていた．位相が揃った周期構造，均一な周期構造を形成することができれば，表面機能性の向上が期待できると考えられる．そこで，二つの異なる波長のレーザを同時に照射して，電子の高密度電子励起層の面内電界強度を制御して位相を揃えることを試みた．位相の整形性は，ナノ周期構造の溝構造として現出されるため，結果として均一な位相を有するナノ周期構造が形成される．先行研究では，同波長，同フルーエンスで偏光を直行させた二つのレーザパルスを重ねてダブルパルス照射を行った実験が報告されている[1]．Fig. 3.1 に(a) シングルパルス照射，(b) 一波長ダブルパルス照射により形成されたナノ周期構造の SEM 像を示す．シングルパルス照射時にはナノ周期構造はレーザの偏光に垂直な方向にナノ周期構造が形成されたことがわかり，ダブルパルス照射を行うとナノ周期構造の方向は 2 つのパルスの偏光の和方向に垂直な方向に形成された．従って，SPP の定在波は二つのレーザパルスの電界の影響を受けていることがわかる．そこで，積極的に SPP の定在波に作用する電界を付与するために，二つのレーザ波長を変えることで面内の電界強度を制御し，さらに各レーザが有する偏向方向を変えることで面内電界強度分布をコントロールすることで，定在波の位相を直接制御することを試みた．

本章では，フェムト秒レーザの基本波と第二高調波の 2 波長の偏光を直交させて Ti 基板へ同軸集光照射し，二つのパルスのフルーエンスの組み合わせとパルス間隔(遅延時間)がナノ周期構造の形状に与える変化を調べた．さらに，ナノ周期構造の溝の直線性の評価指標として，従来は 2 次元フーリエ変換を用いた画像解析方法が一般的であった[7-17]．二次元フーリエ変換は，画像中の周期ごとの信号強度を得ることができ，信号強度が最も高い周波数をナノ周期構造のピーク周期と定義することができる[7-11]．ナノ周期構造の周期の均一性を評価する方法として，得られたピーク周期での信号強度の半値幅で比較する方法があるが[12-16]，フーリエ変換の原理上画像のコントラストの影響を強く受けてしまう欠点があり，加えてナノ周期構造の周期のみでしか比較ができなかった．Gnilitskyi らはナノ周期構造の均一性を配向角の分散(DLOA)を用いて評価した[17]．配向角が指標となることでナノ周期構造の周期に加えて位相の均一性も評価可能となったが，表面画像のコントラストや撮影倍率の影響を受けてしまい相対比較には用いることができるものの定量的な評価を行うことは難しかった．これらの課題を克服するナノ周期構造の均一性の定量評価方法として，ナノ周期構造の周期と位相に着目をした Perpendicular Period and Phase Scanning method (P^3S 法)を新しく提案し，これを用いて 2 波長ダブルパルス照射によって形成したナノ周期構造を評価する．

さらにフェムト秒二波長ダブルパルス照射による材料表面の電子の挙動を 3 次元電磁粒子解析コードによる数値解析を行う．フェムト秒レーザによるアブレーションは材料表面に極短時間の間に相変化してプラズマ状態に遷移するため複雑かつ計算負荷の高い数値計算となってしまう[18, 19]．そのため，プ

ラズマ中のイオンとレーザによる電磁場との相互作用を第一原理計算的に取り扱って解析を試みた.

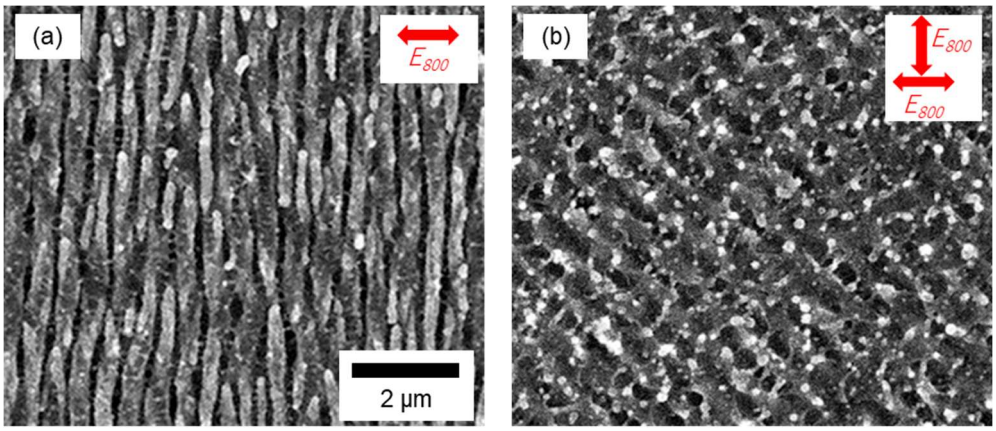


Fig. 3.1 SEM images of Ti surface produced by (a) 50 pulses for single pulse irradiation at the laser fluence of 50 mJ/cm^2, (b) 50 pairs for double pulse irradiation at delay time of 0 ps at laser fluences of 50 mJ/ cm^2[5].

3.2 二波長ダブルパルス照射実験の実験方法

Fig. 3.2 に二波長ダブルパルス照射実験を行うために用いたレーザ照射系の概略図を示す．レーザは Ti:Sapphire フェムト秒レーザで，波長，パルス幅，繰り返し周波数はそれぞれ 800 nm，150 fs，1 kHz である．レーザの出射口から出射されたレーザパルスはビームスプリッターを用いて 1:1 のエネルギーになるように二つに分割される．一方のパルスは BBO 結晶により第二高調波に波長変換され，焦点距離 100 mm のアクロマートレンズでチタン基板表面へ集光される．もう一方のパルスは，一軸ステージ上に設置されたリトロリフレクターを経由して，第二高調波と同軸にサンプルに照射できる様に配置したリトロリフレクターは，電動ステージで移動できるので基本波パルスの光路長を調整して，パルスの同期を精密に制御した．また，レーザのフルーエンスを調整するために，基本波，第 2 高調波のそれぞれの光路内に λ/2 板とポラライザーを設置することで独立にパルスエネルギーを調整可能にした．さらに，基本波の光路内に λ/2 板を設置し，基本波と第二高調波の偏光の向きが直行させた．パルスがちょうど重なる，遅延時間が 0 ps となる条件を見つけるために，基本波と第二高調波を同軸に調整した光路内に BBO 結晶を設置し第三高調波を発生させ，第三高調波の輝度が最も大きくなる条件を遅延時間が 0 ps であると定義した．パルスの遅延時間(Δt)は一軸ステージを移動させることで制御し，光の空気中での伝搬速度より，ステージを 0.15 mm 移動させることで 1 ps の遅延時間が発生する．遅延時間は，第二高調波が先に Ti 基板に照射される時を正と定義し，Δt = -60 ～ 200 ps まで変化させた．各パルスはピンホールに通しガウシアンプロファイルになるように整形し，Ti 表面でスポット径が 25 μm(1/e)となるように集光した．Ti 基板は研磨加工されており，15 × 15 × 1 mm，算術平均粗さ 2 nm 以下のものを使用し，アセトンで洗浄したのち実験に用いた．シングルパルス照射実験を行う際は，片方の光路を遮蔽し，片方のレーザパルスのみが Ti 基板に集光照射されるようにした．レーザ照射後の Ti 基板表面を走査型電子顕微鏡(Keyence，VE-9800，SEM)を使用して解析した．測定最大分解能は 8 nm であり，倍率，加速電圧，スポット径はそれぞれ 5000 倍，8 kV，6 に設定した．

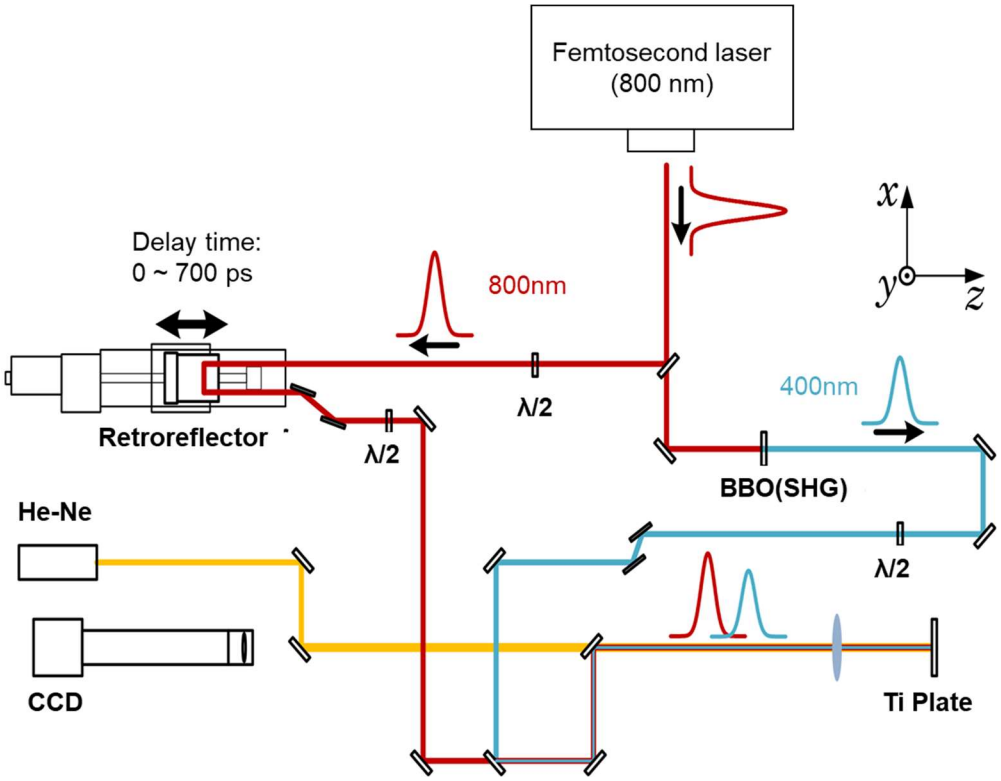


Fig. 3.2 Schematic diagram of the experimental setup.

3.3 二波長ダブルパルス照射実験の実験結果

3.3.1 基本波，第二高調波のシングルパルス照射によるナノ周期構造形成

Fig. 3.3 にレーザフルーエンスをアブレーション閾値フルーエンスの 1.5 倍に設定して(a)第二高調波，(b)基本波を Ti 基板表面に 60 pulse をシングルパルス照射した際の SEM 観察像を示す．基本波のアブレーション閾値フルーエンス($F_{800\,th}$)は 0.108 J/cm^2，第二高調波のアブレーション閾値フルーエンス($F_{400\,th}$)は 0.090 J/cm^2 であり，これらの導出方法については第 4 章に記載する．どちらの波長でも偏光に垂直な方向にナノ周期構造が形成されたことがわかる．

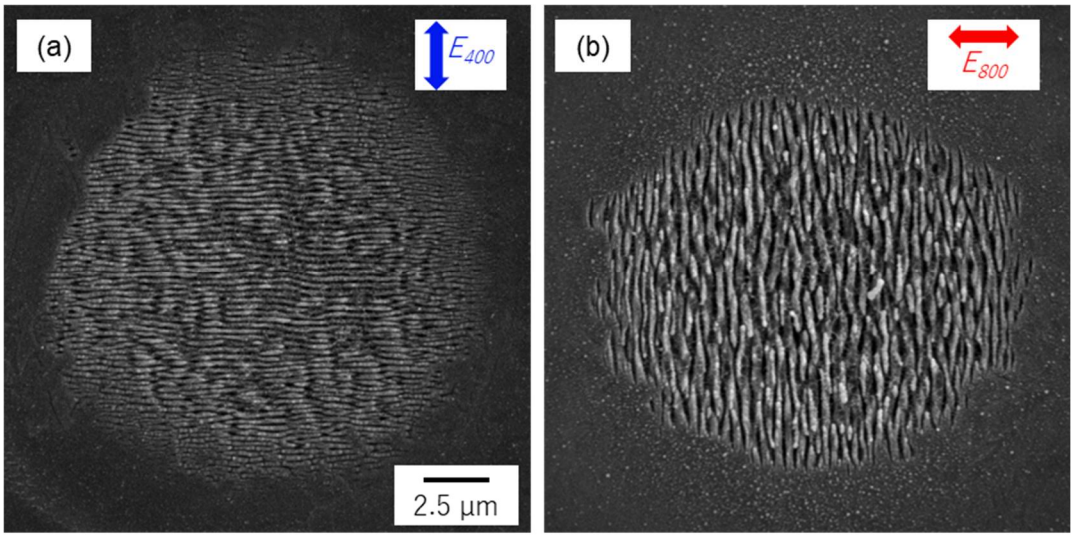


Fig. 3.3 SEM images of titanium surface produced by 60 pulses (a) for second harmonic pulse irradiation at the laser fluence of 1.5 $F_{400\,th}$, (b) for fundamental wavelength pulse irradiation at the laser fluence of 1.5 $F_{800\,th}$.

3.3.2　二波長ダブルパルス照射によるナノ周期構造形成

Fig. 3.4 に遅延時間を Δt = (a) 200 ps，(b) 0 ps，(c) -60 ps として二波長ダブルパルス照射(1.5 $F_{400\,th}$ + 0.9 $F_{800\,th}$，N = 60 pare)した際の Ti 基板表面の SEM 像を示す．遅延時間が 0 ps のときに基本波の偏光と垂直な方向に均一なナノ周期構造が形成されていることがわかる．また，遅延時間が 200 ps，-60 ps のときにはナノ周期構造の均一性が崩れていることがわかる．

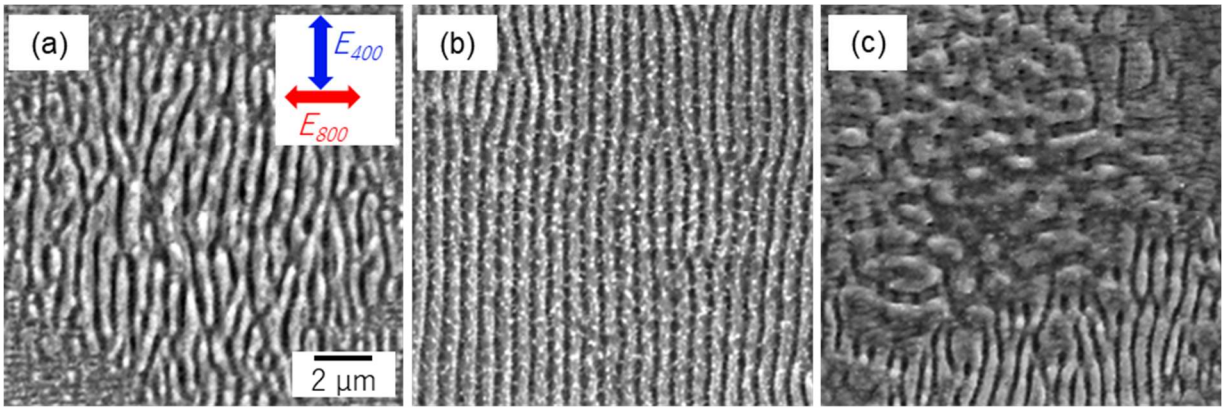


Fig. 3.4 SEM images of titanium surface produced by 60 pairs for two-color double pulse irradiation at the fluence of 1.5 $F_{400\,th}$ + 0.9 $F_{800\,th}$ at the delay time of (a) 200 ps, (b) 0 ps, (c) -60 ps.

Fig. 3.5 に遅延時間を Δt = 0 ps とし，(a) 1.5 $F_{400\,th}$ + 0.9 $F_{800\,th}$ (b) 1.5 $F_{400\,th}$ + 0.6 $F_{800\,th}$ (c) 1.5 $F_{400\,th}$ + 0.3 $F_{800\,th}$ のフルーエンスの組み合わせで 60 pair 二波長ダブルパルス照射した際の Ti 基板表面の SEM 像を示す．基本波のフルーエンスが高いときは基本波の偏光と垂直な方向のナノ周期構造が形成されたが，フ

ルーエンスが低くなるにしたがって基本波の偏光に垂直な方向のナノ周期構造と第二高調波の偏光に垂直な方向のナノ周期構造が混ざった，市松模様のナノ周期構造が形成されることがわかった．

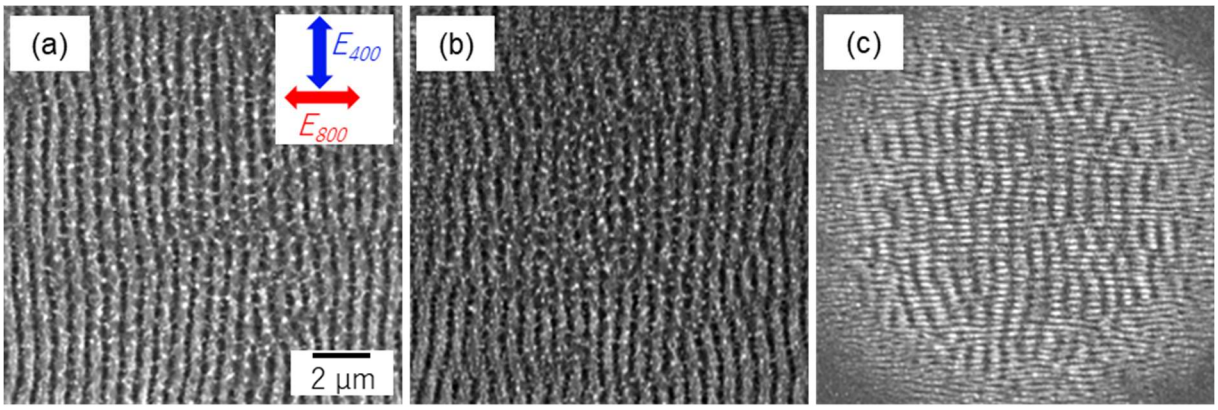


Fig. 3.5 SEM images of titanium surface produced by 60 pairs for two-color double pulse irradiation at the fluence of (a) 1.5 $F_{400\,th}$ + 0.9 $F_{800\,th}$ (b) 1.5 $F_{400\,th}$ + 0.6 $F_{800\,th}$ (c) 1.5 $F_{400\,th}$ + 0.3 $F_{800\,th}$ at the delay time of 0 ps.

Fig. 3.6 に遅延時間を Δt = (a) -60 ps，(b) 0 ps，(c) 200 ps として二波長ダブルパルス照射(1.5 $F_{800\,th}$ + 0.9 $F_{400\,th}$，N = 60 pares)した際の Ti 基板表面の SEM 像を示す．遅延時間が 0 ps のときに基本波の偏光に対して垂直な方向に均一なナノ周期構造が形成されていることがわかる．また，遅延時間が-60 ps，200 ps のときにはナノ周期構造の均一性が崩れていることがわかる．

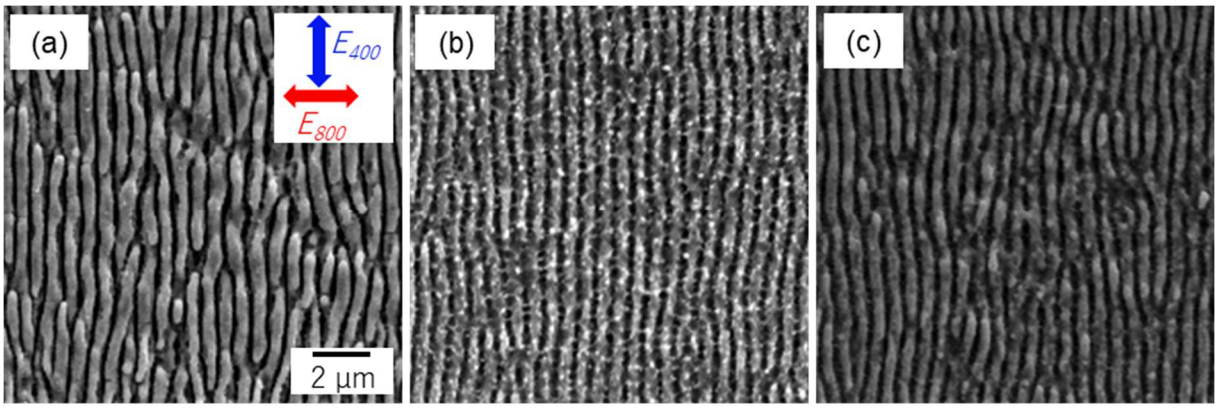


Fig. 3.6 SEM images of titanium surface produced by 60 pairs for two-color double pulse irradiation at the fluence of 1.5 $F_{800\,th}$ + 0.9 $F_{400\,th}$ at the delay time of (a) -60 ps, (b) 0 ps, (c) 200 ps.

Fig. 3.7 に遅延時間を Δt = 0 ps とし，(a) 1.5 $F_{800\,th}$ + 0.9 $F_{400\,th}$ (b) 1.5 $F_{800\,th}$ + 0.6 $F_{400\,th}$ (c) 1.5 $F_{800\,th}$ + 0.3 $F_{400\,th}$ のフルーエンスの組み合わせで 60 pair 二波長ダブルパルス照射した際の Ti 基板表面の SEM 像を示す．第二高調波のフルーエンスによらず基本波の偏光に垂直な方向のナノ周期構造が形成されることわたったが，ナノ周期構造の均一性と第二高調波のフルーエンスの関係については目視では判断できない状態であった．

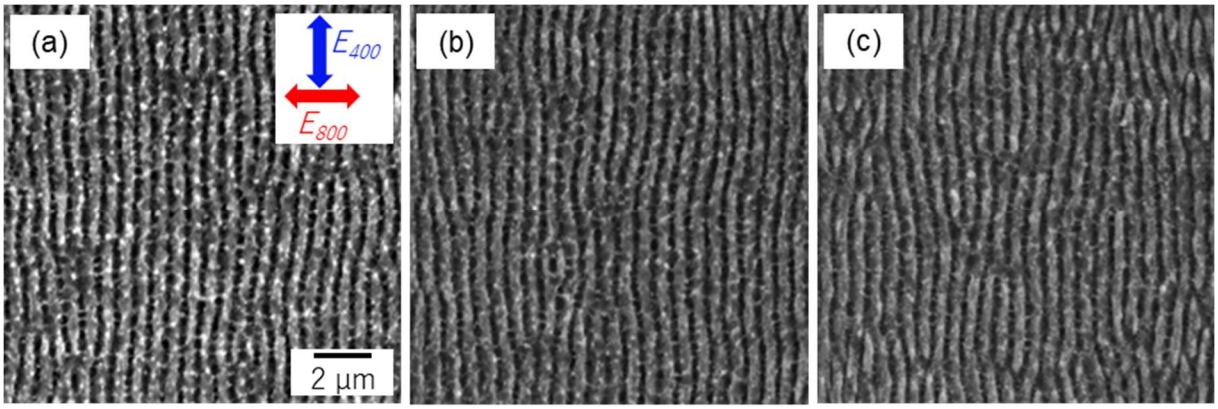


Fig. 3.7 SEM images of titanium surface produced by 60 pairs for two-color double pulse irradiation at the fluence of (a) 1.5 $F_{800\,th}$ + 0.9 $F_{400\,th}$ (b) 1.5 $F_{800\,th}$ + 0.6 $F_{400\,th}$ (c) 1.5 $F_{800\,th}$ + 0.3 $F_{400\,th}$ at the delay time of 0 ps.

Fig. 3.8 に遅延時間を Δt = (a) 0 ps, (b) 0.5 ps, (c) 1 ps, (d) 2 ps, (e) 4 ps, (f) 8 ps, (g) 10 ps, (h) 20 ps, (i) 40 ps, (j) 60 ps, (k) 100 ps, (l) 200 ps として二波長ダブルパルス照射(1.5 $F_{800\,th}$ + 0.9 $F_{400\,th}$, N = 60 pares) した際の Ti 基板表面の SEM 像を示す. 遅延時間が 0 ps から 2 ps の時までは周期が均一なナノ周期構造が形成されていることがわかり, 遅延時間が 2 ps より大きくなるとナノ周期構造が不均一なものに変化していく様子が見られた.

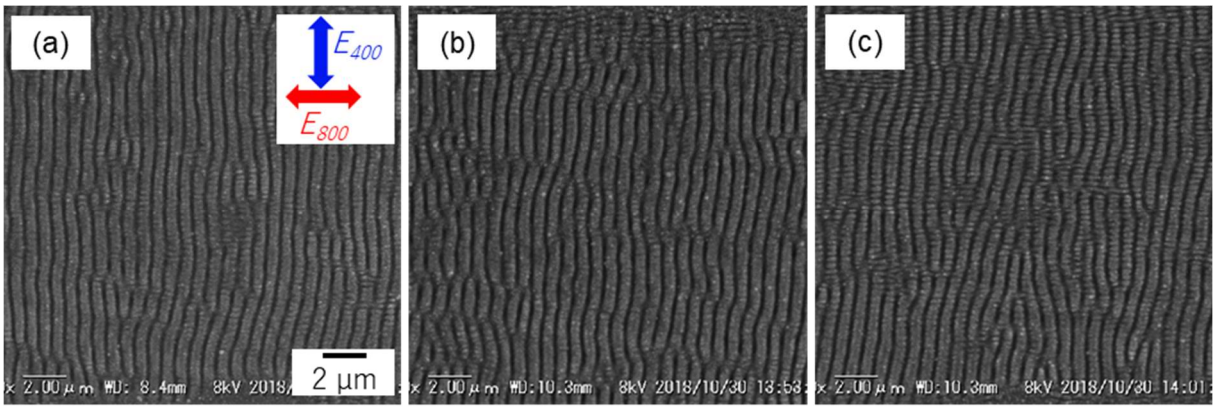


Fig. 3.8 SEM images of titanium surface produced by 60 pairs for two-color double pulse irradiation at the fluence of 1.5 $F_{400\,th}$ + 0.9 $F_{800\,th}$ at the delay time of (a) 0 ps, (b) 0.5 ps, (c) 1 ps, (d) 2 ps, (e) 4 ps, (f) 8 ps, (g) 10 ps, (h) 20 ps, (i) 40 ps (j) 60 ps, (k) 100 ps, (l) 200 ps.

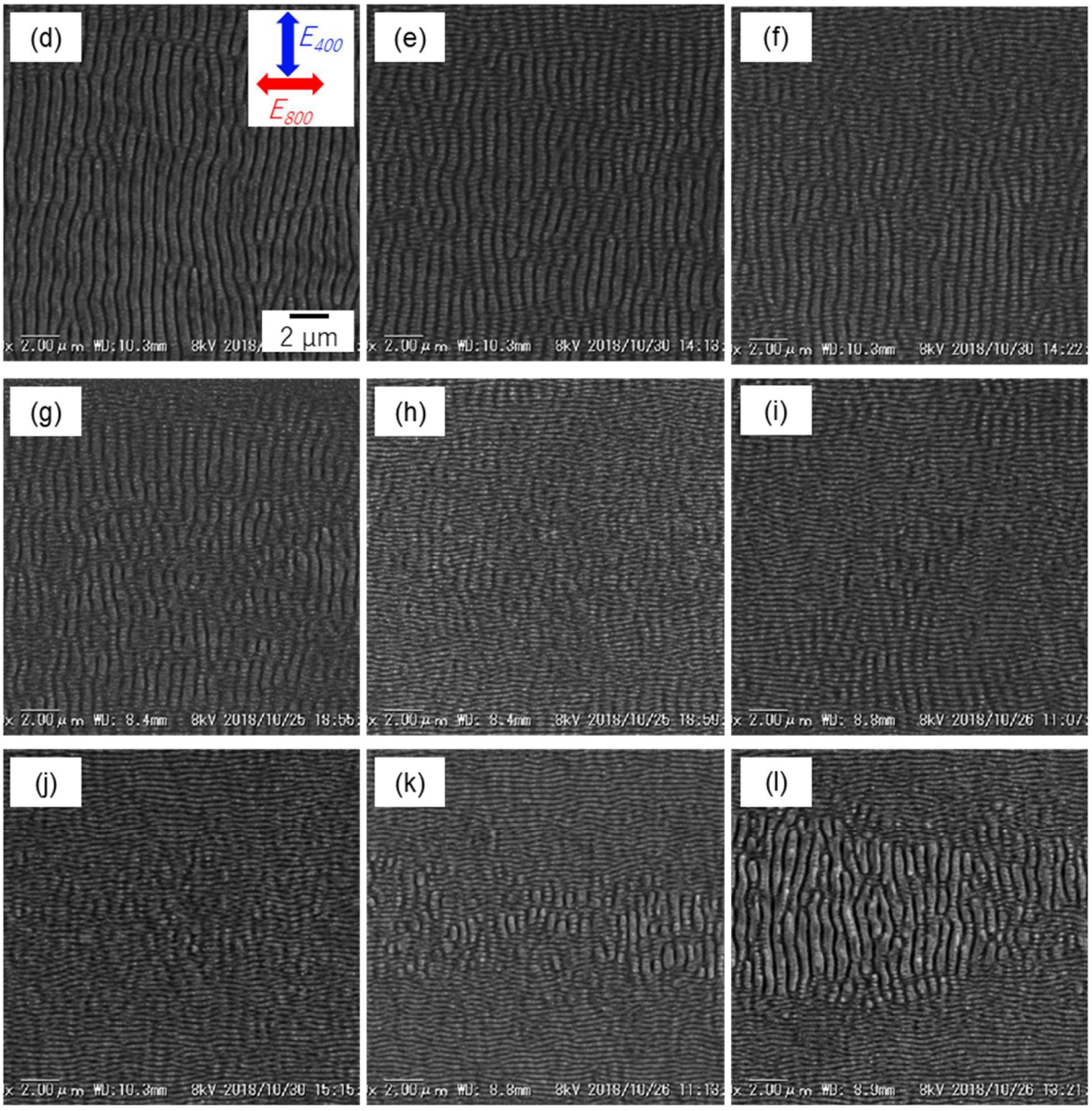


Fig. 3.8 Continued.

3.4 ナノ周期構造の均一性評価方法 (Perpendicular Period and Phase Scanning Method; P^3S 法)

Fig. 3.9 に P^3S 法の概要を示す．P^3S 法では，ナノ周期構造の均一性を「周期の均一性」と「位相の均一性」の 2 つの要素で評価する．Fig. 3.9 (a)に示すように，ナノ周期構造に垂直な方向を x 軸，平行な方向を y 軸とする．ナノ周期構造の方向と y 軸を平行にするために事前に画像の回転処理を行う．次に，Fig. 3.9 (b)に示すようにアブレーションクレーターの中央 10 μm × 10 μm を 100 分割した．各分割要素の大きさは 10 μm × 0.1 μm であり，それぞれを S_1 ～ S_{100} とする．なお，3.5 節にて後述するように P^3S 法において解析範囲の大きさは計測結果に影響を与えない．今回は本方法の原理を解説するために計測範囲と分割数を決めている．各分割要素において 1 次元フーリエ変換を行うが，例として S_1 の輝度分布の平均値を Fig. 3.9 (c)に示す．1 次元フーリエ変換は Python を用いて行い，空間周波数の関数として信号強度と位相を求める．フーリエ解析には”fftpack”というライブラリを使用した．解析範囲は周波数のピークを特定するのに十分な構造の山谷を含んでいるため，窓関数には矩形窓を使用し，オーバーラップ処理は不要である．1 次元フーリエ変換によって信号強度が 2 番目に高い周波数(S^1_f)とその時の位相(S^1_p)が得られる(Fig. 3.9 (d))．信号強度が最も高い周波数は常に 0 cycle/μm であるため，二番目に信号強度が高い周波数をピーク周期の周波数であると定義する．フーリエ変換において，画像のコントラストや大きさはピーク周期の先鋭度に影響を与えるが，周期の位置には影響を与えない．P^3S 法においては，ピーク周期の位置を分割要素ごとに繰り返し計算し，その標準偏差を評価の指標とする．本方法ではピーク周期の先鋭度を評価指標としていないため，画像のコントラストやサイズ等の評価上のノイズの影響を無視できる程度に抑え込むことが可能だと考えられる．本解析範囲の条件での 1 次元フーリエ変換の空間分解能は 0.077 cycle/μm であり，S_1 から S_{100} まで 1 次元フーリエ変換を繰り返し行うことにより，各点 S_n におけるピーク周期(S^n_f)と位相(S^n_p)を算出することができる．ただし，S^n_p は$-180 \leqq S^n_p \leqq 180°$ である．Fig. 3.9 (e)に y 軸方向の周期($1/S^n_f$)を示す．点線が周期の平均値，灰色で塗りつぶした範囲が周期の標準偏差である．周期の標準偏差が 0 の時，ナノ周期構造の周期が最も均一であると言える．Fig. 3.9 (f)に y 軸方向の位相分布(橙線)と位相差(Δphase，青線)を示す．Δphase は S^n_p と S^{n-1}_p の差を示しており，単位は degree/0.1μm である．青い点線は Δphase の平均値である．P^3S 法では，ナノ周期構造に垂直な方向に沿って 1 次元フーリエ変換を行い，ピーク周期の標準偏差と Δphase の平均を算出して評価する．ピーク周期は画像の輝度やコントラストに影響されにくいため，周期の均一性を定量的に評価することができる．また，ピーク時の位相を評価することで，ナノ周期構造の方向の均一性は分岐したり途切れている等による構造的な乱れを評価することができる．ここで注目すべきは，周期の標準偏差と Δphase の平均値は互いに素な関係を持っていることである．周期の標準偏差はナノ周期構造の周期の安定性を示し，Δphase の平均値はナノ周期構造の方向性または分岐の程度を示す．したがって，周期が変化しても位相が変化するとは限らず，その逆もまた然りである．

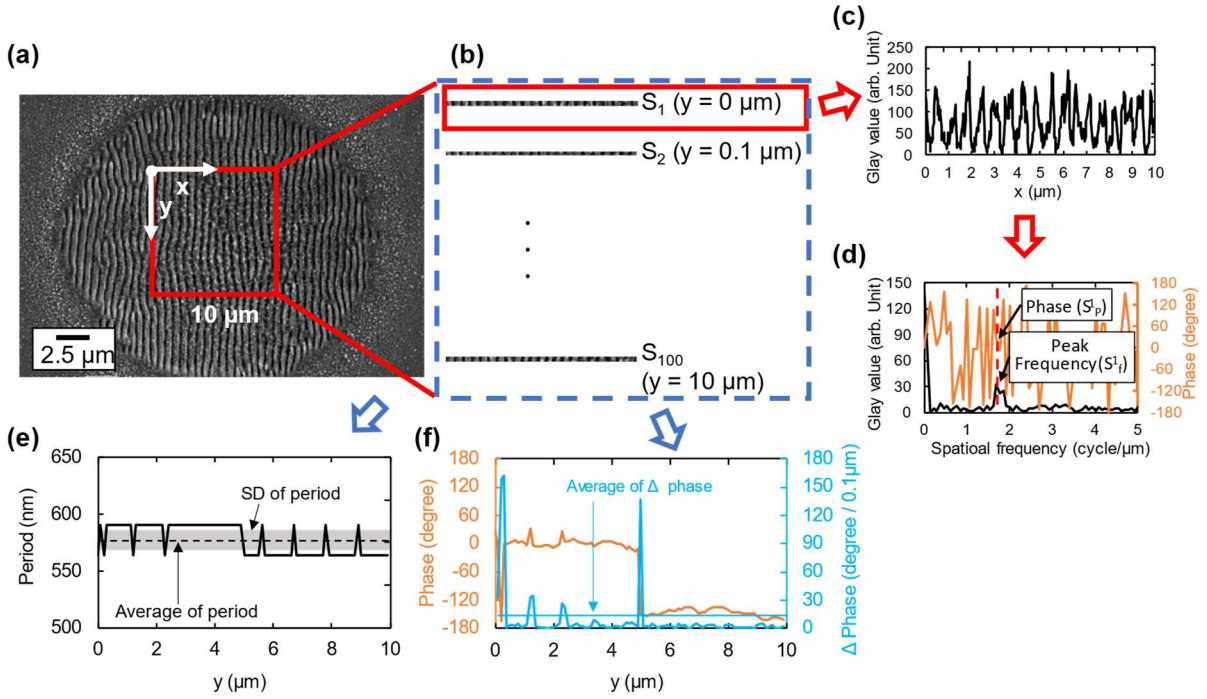


Fig. 3.9 Schematic of the uniformity evaluation of periodic nanostructures. (a) SEM image is divided into (b) S_1 - S_{100}. (c) Luminance distribution of S_1 is performed by 1-D Fourier transform, and (d) the peak frequency S_1^f and the phase S_1^p are evaluated. Standard deviation (SD) of the period and the average of the Δphase are determined by calculating (e) the period, (d) the phase, and the Δphase for each y-coordinate, the SD of the period and the average of the Δphase.

ここで，代表的な 4 種類のパターンに対して P³S 法を用いた解析を行った結果について述べる．Fig. 3.10 に Pattern-1(理想的な周期構造)，Pattern-2(周期が途中で変わる構造)，Pattern-3(ジグザグ構造)，Pattern-4(せん断ずれ構造)の 4 種類のパターンを示す. P³S 法を用いてこれらパターンの解析を行った結果を Fig. 3.11 に示す．Fig. 3.11 (a)が周期を，(b)が位相の y 方向(Fig. 3.9 記載)に対する変化を示す．Pattern-1,2,3,4 はそれぞれ青色の直線，橙色の広めの破線，灰色の破線，黄色の点線で示している．Pattern-1 に関しては周期と位相の両方において y 軸方向に変化がないため均一な周期構造となっていることがわかる．Pattern-2 は位相は変化がないが周期が途中で変化しているため，構造均一でないことがわかる，Pattern-3 と 4 については周期は一定であるが，位相が途中で変化しており，構造が均一でないことがわかる．上記の結果より，P³S 法を用いることで構造の均一性を周期と位相に分けて評価できていることがわかる．

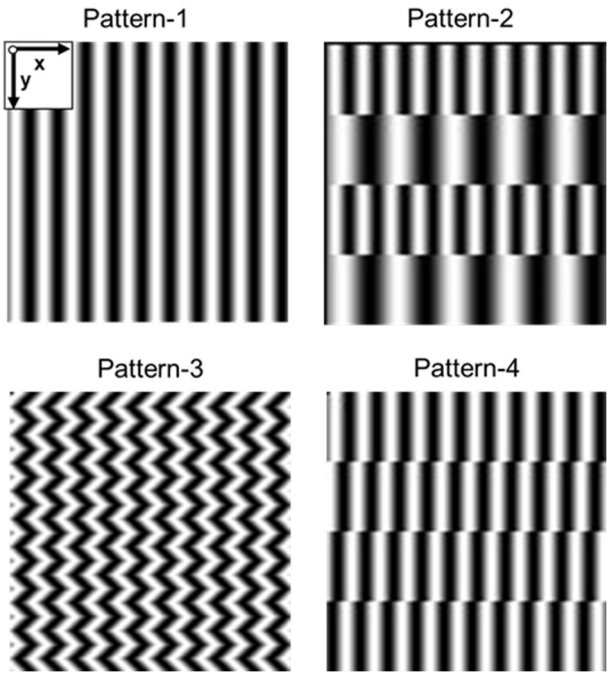


Fig. 3.10 Examples of four typical structural patterns. Patterns-1, 2, 3, 4 are the uniform pattern, the changing period pattern, the zigzag pattern, and the shear pattern, respectively.

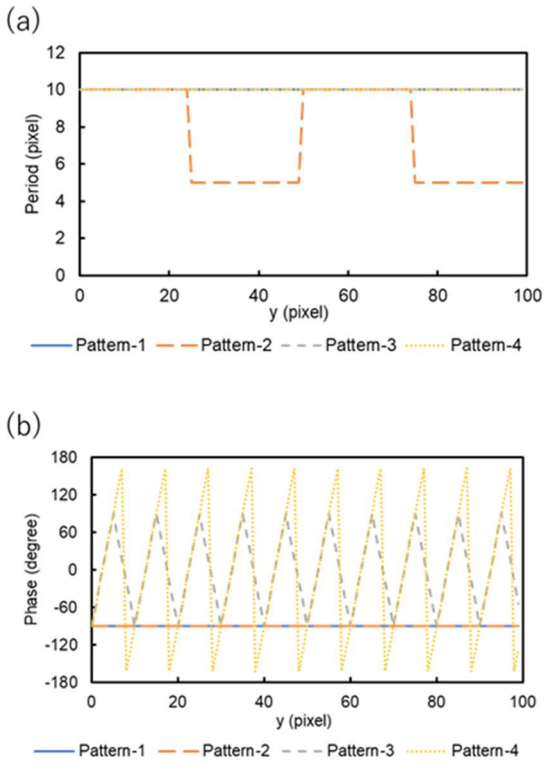


Fig. 3.11 Relationship between y coordinate and (a) period and (b) phase with P^{3}S method.

3.5 P^{3}S 法を用いた二波長ダブルパルス照射により形成したナノ周期構造の均一性評価

フェムト秒レーザを用いた二波長ダブルパルス照射によって形成したナノ周期構造を P^{3}S 法を用いて解析した結果について述べる．実験セットアップは 3.2 項にて述べた二波長ダブルパルス照射光学系を用いた．Cyber Laser 社製のフェムト秒レーザ装置からのレーザパルス(波長 800 nm，繰り返し周波数 1 kHz，パルス幅 150 fs)をハーフミラーにより分岐させ，一方は光路差(遅延時間)を調節し，もう一方は第二高調波（偏光は基本波に対して直交）に変換し，基本波と同軸にアライメントした．各パルスはピンホールに通しガウシアンプロファイルになるように成形し，Ti 表面でスポット径が 25 μm(1/e)となるように集光した．Ti 基板は研磨加工されており，15 × 15 × 1 mm，算術平均粗さ 2 nm 以下のものを使用し，アセトンで洗浄したのち実験に用いた．シングルパルス照射実験を行う際は，片方の光路を遮蔽し，片方のレーザパルスのみが Ti 基板に集光照射されるようにした．基本波のフルーエンスはアブレーション閾値($F_{800\,th}$)の 1.5 倍に固定し，第二高調波のフルーエンスはアブレーション閾値($F_{400\,th}$)の 0，0.4，0.6，0.9，1.2，1.5 倍に変化させた．アブレーション閾値については 4.3.3 項にて述べる．遅延時間は $\Delta t = 0$ ps に固定した．照射パルス数はシングルパルス照射では 60 pulse に，二波長ダブルパルス照射では 60 pair に固定した．レーザ照射後のサンプルは SEM を用いて撮影した．

Fig. 3.12 に形成したナノ周期構造の SEM 観察像を示す. 第二高調波のフルーエンスは 0 (Fig. 3.12 (a)), 0.6 $F_{400\,th}$(Fig. 3.12 (b))，1.5 $F_{400\,th}$ (Fig. 3.12 (c))に変え，基本波のフルーエンスは 1.5 $F_{800\,th}$ でアブレーション閾値以上に固定した．シングルパルス照射の場合，ナノ周期構造は基本波の偏光方向に対して垂直に形成されていた(Fig. 3.12 (a))．ナノ周期構造は不均一であった．二波長ダブルパルス照射の場合，基本波パルスの偏光方向に垂直な方向にナノ周期構造が生成された(Fig. 3.12 (b)，(c))．ナノ周期構造は均一な構造であった．

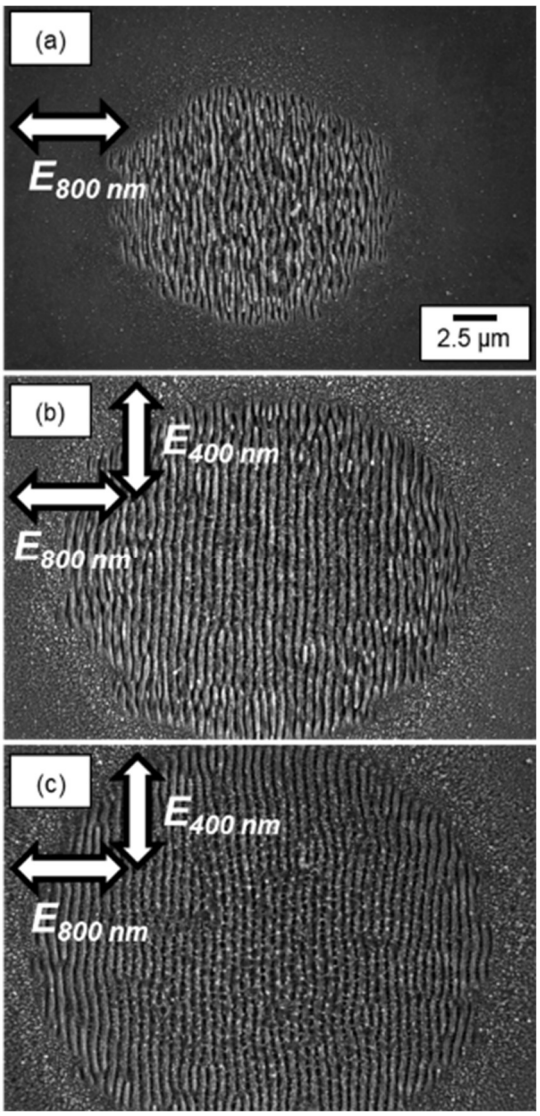


Fig. 3.12 SEM images of surface structures on titanium produced by (a) 60 pulses of single-pulse irradiation at a laser fluence of 1.5 $F_{800\ th}$ and 60 pairs of two-color double pulse irradiation at laser fluence of (b)1.5 $F_{800\ th}$ + 0.6 $F_{400\ th}$ and (c)1.5 $F_{800\ th}$ + 1.5 $F_{400\ th}$ with a delay time of 0 ps.

次に，P^3S 法を用いて，第二高調波のフルーエンスとナノ周期構造の均一性の関係を評価した．Fig. 3.13 (a)はナノ周期構造の平均周期と周期の標準偏差を第二高調波のフルーエンスに対する関数として示したものである．遅延時間は 0 ps に固定した．第二高調波のフルーエンスが増えるとシングルパルス照射の場合と比較して平均周期は 60 nm 増加し，標準偏差は 1/3 に減少した．周期の標準偏差は 0.6 $F_{400\ th}$ のときに 15 nm となり最も小さくなった．Fig. 3.13 (b)は単位長さ当たりの平均位相差(Δphase)と第二高調波のフルーエンスの関係を示している．二波長ダブルパルス照射により形成したナノ周期構造の Δphase はシングルパルス照射と比較して約 1/4 となることがわかり，第二高調波のフルーエンスが 0.6 $F_{400\ th}$ のときに 0.47 degree/nm と最小となった．本解析結果より，第二高調波のフルーエンスを変化させて二波長ダブルパルス照射を行った際，最も均一なナノ周期構造が形成される条件は周期と位相の両方の評価指標において 1.5 $F_{800\ th}$+ 0.6 $F_{400\ th}$ であることがわかった．

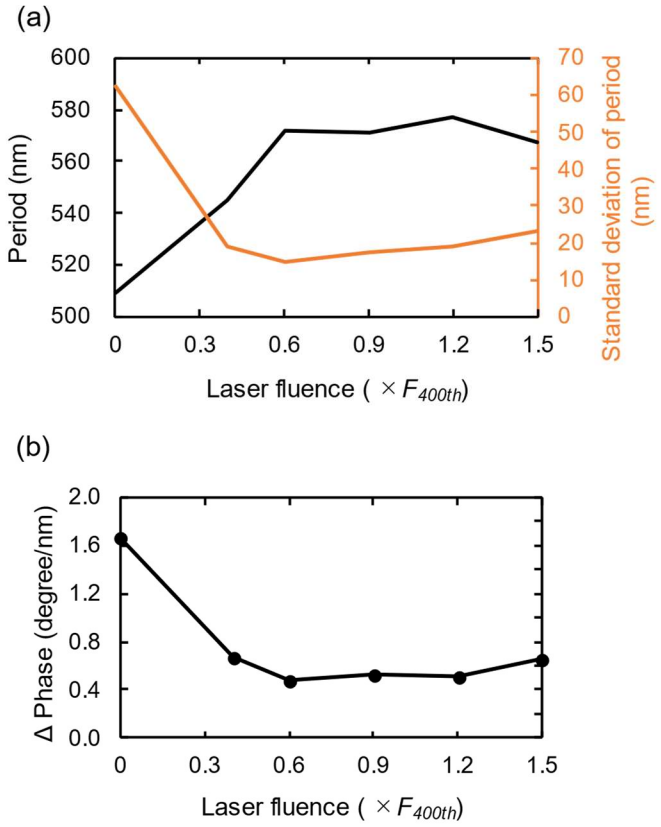


Fig. 3.13 Relationship between laser fluence of F_{400} and (a) period and its standard deviation, and (b) Δ phase.

3.6 3 次元電磁粒子解析コードを用いたシミュレーションの方法

3.5 節の結果より，二波長ダブルパルス照射によってナノ周期構造の位相が揃った均一な構造ができることを定量的に評価することができた．次に，均一化のメカニズム解明のために行った 3 次元電磁粒子解析コードを用いたシミュレーションに関して述べる．シミュレーションには 3 次元電磁粒子解析コード(FISCOF3)を使用した．本解析コードは核融合科学研究所の坂上教授が開発したものであり[14-18]，当研究においては二波長ダブルパルス照射時のナノ周期構造が形成される過程での電子密度分布とレーザ電場を解析するために使用した．

基礎方程式である相対論的運動方程式とマクスウェル方程式を結合して計算する．相対論的運動評定式を式(3.1)に，マクスウェル方程式を式(3.2)に示す．cは光速である．物体の質量をm， 力をF， 運動系の速度をv，静止系の速度をu，電場をE，磁場をB，電流密度をj，電荷密度をρとした．また，γは表記を簡便にするための数式である．

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = \frac{\vec{F}}{m} = q/m(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$
$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{v} = \frac{\vec{u}}{\gamma}$$
$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\vec{v}}{c}\right)^2}} = \sqrt{1 + \left(\frac{\vec{u}}{c}\right)^2} \tag{3.1}$$

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = c^2 \nabla \times \vec{B} - 4\pi \vec{j}$$
$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\nabla \times \vec{E} \tag{3.2}$$
$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho$$
$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

電場や磁場といった場の量は 3 次元空間上に導入したメッシュの格子点上で定義する．具体的な計算手順は以下の 4 つのステップである[13].

(ステップ 1)粒子の位置，電荷，速度から空間格子状の電荷密度と電流密度を求める

(ステップ 2)電場と磁場の時間発展を解く

(ステップ 3)電場と磁場から粒子に働く力を計算する

(ステップ 4)粒子の速度と位置の時間発展を解く

これらステップの計算を一周行うことで時間刻み幅 Δt (0.027 fs)の計算となり，シミュレーションでは必要時間分行う．本研究においては 400×160×160 の 3 次元空間格子を導入し，電子 57 百万個とイオン 57 百万個の粒子を使用した．

シミュレーションの模式図を Fig. 3.14 に示す．y-z 平面に対して x 軸正方向にレーザパルスを照射する．ターゲットとして水素プラズマを置き，その前にアブレーションプラズマを模したプラズマを置いた．プラズマの寸法は 2 × 3 × 3 μm であり，初期プラズマ密度は水素プラズマを 10 N_{cr}，アブレーションプラズマを模したプラズマを 0.1 N_{cr} とした．y-z 平面の境界は周期的境界条件とし，x 方向は PML 吸収協会条件とした．Ncr は基本波(800 nm)レーザの臨界密度である．計算時間を短縮するために，m_i/m_e = 1836/16 となる水素プラズマを使用した．m_i と m_e はそれぞれイオンと電子の質量である．初期のプラズマの電子温度は 1 keV，イオン温度は 0.1 keV の Maxwell-Boltzmann 分布とした[25-28]．レーザパルスの偏光は直線偏光であり，パルスの立ち上がり時間は 5 fs とした．基本波と第二高調波は偏光を直交させ，それぞれのレーザ強度は共に 1.56 × 10^{16} W/cm^2 とし，遅延時間は 0 として同時に入射した．

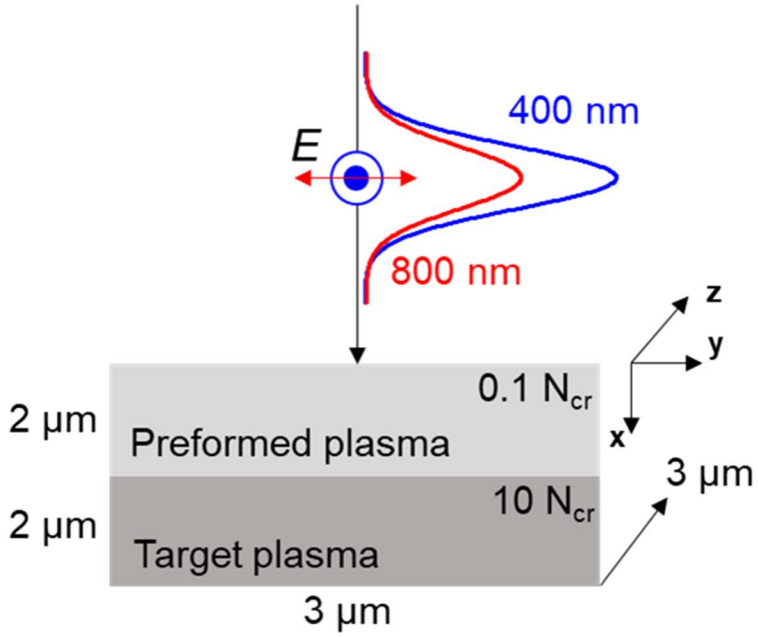


Fig. 3.14 Schematic diagram of 3D Particle-In-Cell simulation.

3.7 P³S 法を用いた実験結果とシミュレーション結果の比較

Fig. 3.15(a-1)にシングルパルス照射，(b-2)に二波長ダブルパルス照射によって形成された t = 500 fs での電子密度のボリュームレンダリング画像を示す．矢印は偏光方向を示す．シングルパルス照射，二波長ダブルパルス照射の両方において，電子密度分布が周期的になっている．加えて，実験結果と同様に基本波の偏光に対して垂直な電子密度構造となっていることがわかる．また，Fig. 3.15(a-2)にシングルパルス照射時，および(b-2)に二波長ダブルパルス照射時の z=0 のときの x-y 平面における断面のプロファイルを示す．$2\,N_{cr}$ の電子密度となる等値線は周期的であり，二波長ダブルパルス照射によって形成される分布の方が周期が長いことがわかる．

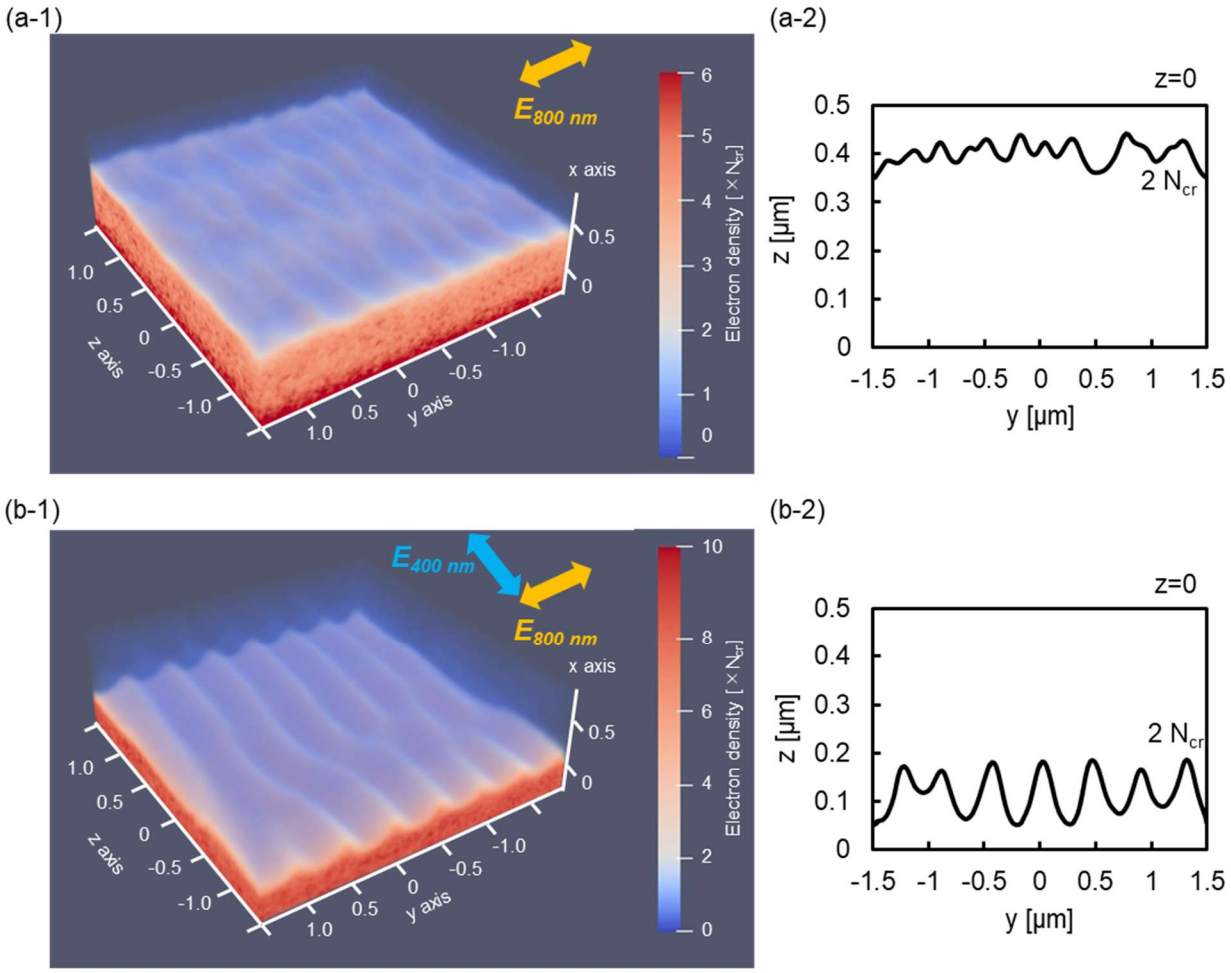


Fig. 3.15 Volume-rendered images of the electron density at t= 500 fs for (a-1) single pulse irradiation and (b-1) two-color double-pulse irradiation. Profiles of the xy cross section at z=0 with an electron density of 2 N_{cr}, where (a-2) is the single pulse irradiation and (b-2) is the two-color double-pulse irradiation.

実験結果と同様に Fig. 3.9 (b-f)に示す P^3S 法を用いて z 軸方向の断面プロファイルの周期と位相の変化を計算した．Fig. 3.16 は周期と位相の均一性に関する計算結果であり，白のバーはシングルパルス照射の結果を，斜線のバーは二波長ダブルパルス照射の結果を示し，シミュレーションと実験の結果を比較した．P^3S 法では 1 次元フーリエ変換から得られるピーク周期とその時の位相の値は構造の振幅の影響を受けないため，異なるアスペクト比の構造でもその均一性の比較をすることができる．ここでは，遅延時間 0 ps とし，フルーエンスを 1.5 $F_{800\,th}$ + 1.5 $F_{400\,th}$ の条件で 60 pare 照射した実験結果とシミュレーション結果の比較を行う．

周期に関しては，Fig. 3.16(a)に示すように実験ではシングルパルス照射の時に 509 ± 95 nm であったのが二波長ダブルパルス照射では 567 ± 26 nm と周期の標準偏差が小さくなる傾向となっており，シミュレーション結果においてもシングルパルス照射の時の 386 ± 95 nm から二波長ダブルパルス照射での 432 ± 25 nm と実験の同様の傾向にあることがわかる．また，周期の標準偏差を平均周期で除した分散という指標で実験結果とシミュレーション結果を比較したグラフを Fig. 3.16(b)に示す．ナノ周期構造の周期の分散が，二波長ダブルパルス照射によってシミュレーションでは 18 %から 6 %に，実験で

は 19％から 5％に減少していることがわかる．これらの結果は，シミュレーションが実験結果の傾向を正確に再現できることを示している．Fig. 3.16(c)に位相差の平均(Δphase)を示す．シミュレーション，実験結果ともに二波長ダブルパルス照射によるナノ周期構造はシングルパルス照射と比較して Δphase が約 1/3 に減少していることがわかり，位相についてもシミュレーション結果が実験結果を精度よく再現できているといえる．

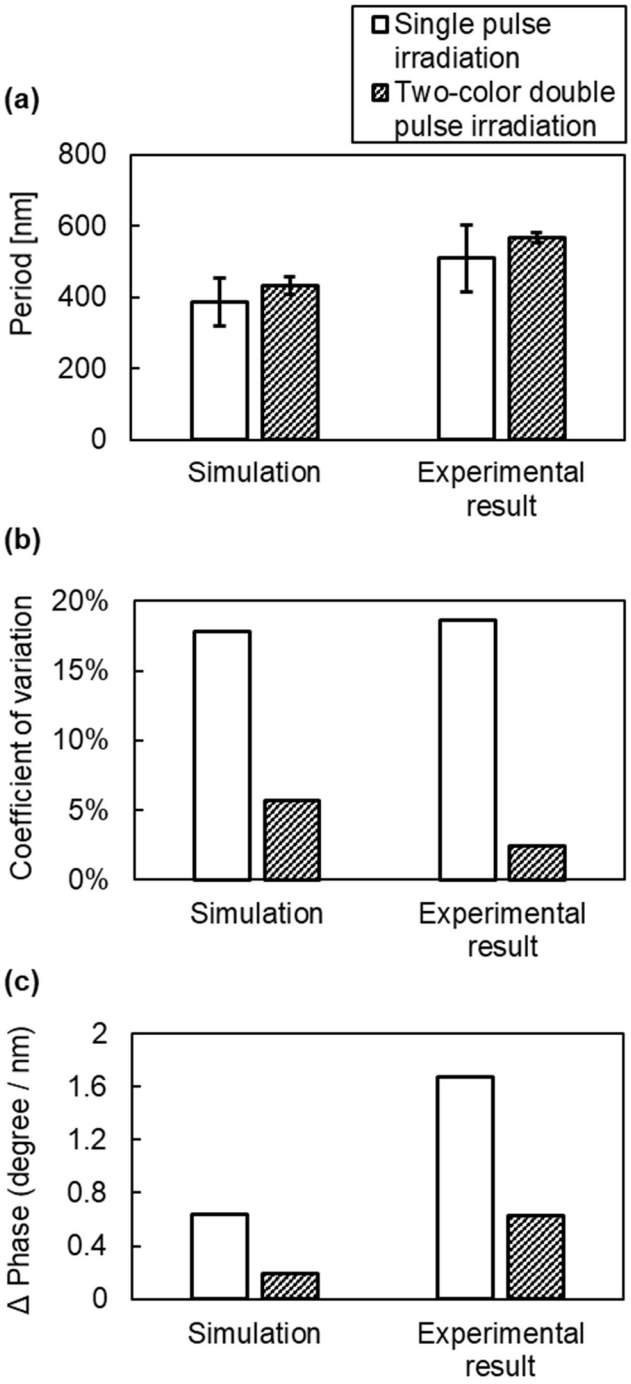


Fig. 3.16 Comparison between experimental and simulation results for (a) period, (b) periodic coefficient of variation, and (c) Δphase using the P^{3}S method. White and shaded bars indicate single-pulse irradiation and two-color double-pulse irradiation, respectively.

均一性を定量評価する方法に求められることは評価上のノイズの影響を受けないことである．例えば，解析領域の大きさに依らず解析結果は一定の値を示す必要がある．先行研究で用いられている DLOA という指標では解析範囲が 25 倍になると得られる値が 1.3 倍に増加してしまうため，解析範囲を一定に揃えて比較する必要があった．Fig. 3.17 は，シングルパルス照射の時のシミュレーション結果を P^3S 法を用いて解析した結果であり，P^3S 法での解析面積が解析結果に与える影響を示したものである．なお，単位体積当たりのメッシュ数は一定として計算した．解析範囲が 3 μm 角から 9 μm 角と 9 倍範囲が広くなっても解析結果に一切影響がないことがわかり，これは P^3S 法が解析範囲の大きさに影響されない解析方法であることを示している．

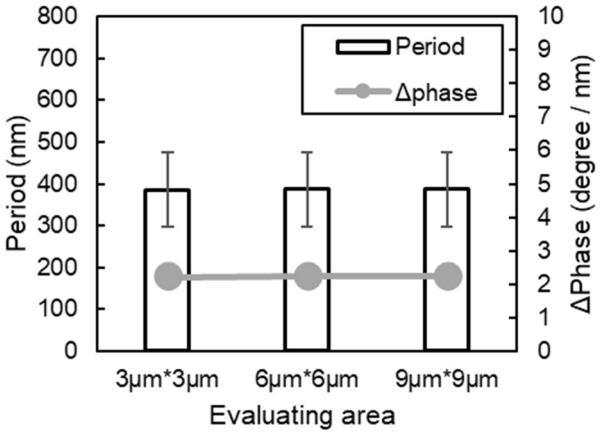


Fig. 3.17 Comparison between evaluation area for period, SD of period, and Δphase using the P^3S method. White bars indicate periods and gray dots indicate Δphase.

3.8 二波長ダブルパルス照射によるナノ周期構造均一化のメカニズムに関する考察

3.7 節において，FISCOF3 を用いた 3 次元電磁粒子解析シミュレーションの結果が実験結果の傾向と一致していることが，P^3S 法を用いたナノ周期構造の均一性の比較結果よりわかった．次に，ナノ周期構造の均一化メカニズムについてシミュレーション結果の解析から検討する．

3 次元電磁粒子解析シミュレーションは 3.6 節および 3.7 節と同一の条件で行った．基本波と第二高調波は偏光を直交させ，それぞれのレーザ強度は共に 1.56×10^{16} W/cm^2 とした．遅延時間は 0 ps に固定し，500 fs 解析した．基本波(800 nm)単独のシングルパルス照射でのシミュレーション結果の 3 次元ボリュームレンダリング画像を Fig. 3.18 に，2D での強度分布断面画像を Fig. 3.19 に示す．カラーバーは電子密度を表し，白黒バーは電場強度を表す．電場はレーザ強度と比較するため，単位が W/cm^2 となるように換算した．3 次元の電子密度分布(Fig. 3.18(a))からわかるように，基本波の偏光(橙矢印)と直交する方向(z 方向)に周期的な電子密度分布が形成されているが，その位相は揃っていない．この形成機構は，既に 2 次元電磁粒子コードを用いた解析結果から述べられている通り，レーザ電場により直接励起された表面プラズマ波の定在波によるポンデロモーティブ力と振動型二流体不安定性による形成と同様だと考えられる[18, 23, 24]．また，3 次元電場強度分布(Fig. 3.18(b))からわかるように，基本波の偏光と平行な方向(y 方向)に電場の強度分布ができていることがわかる．電子密度と電場の分布を重ねた画

像(Fig. 3.18(c))より電子密度分布と電場強度分布は直交しているが，離れた場所に構造が形成されているため，互いに影響を及ぼしあっていないことがわかる．z = 0 μm での x-y 平面での電子密度分布(Fig. 3.19(a))と電場分布(Fig. 3.19(b))に着目すると，電子密度の周期的な分布は x = 0.5 μm 以下の領域で存在しているのに対し，電場の強度分布は x = 0.5 μm より上部にあり，基本波の偏光と平行な方向(y 方向)の電場強度分布が偏光と垂直な方向に形成された電子密度の周期的な分布に影響を及ぼしていないことがわかる．また，y = 0 μm での x-z 断面の電場強度分布(Fig. 3.19(c))からわかるように，電場強度分布の周期は約 1 μm と基本波の波長 800 nm より大きい値であった．

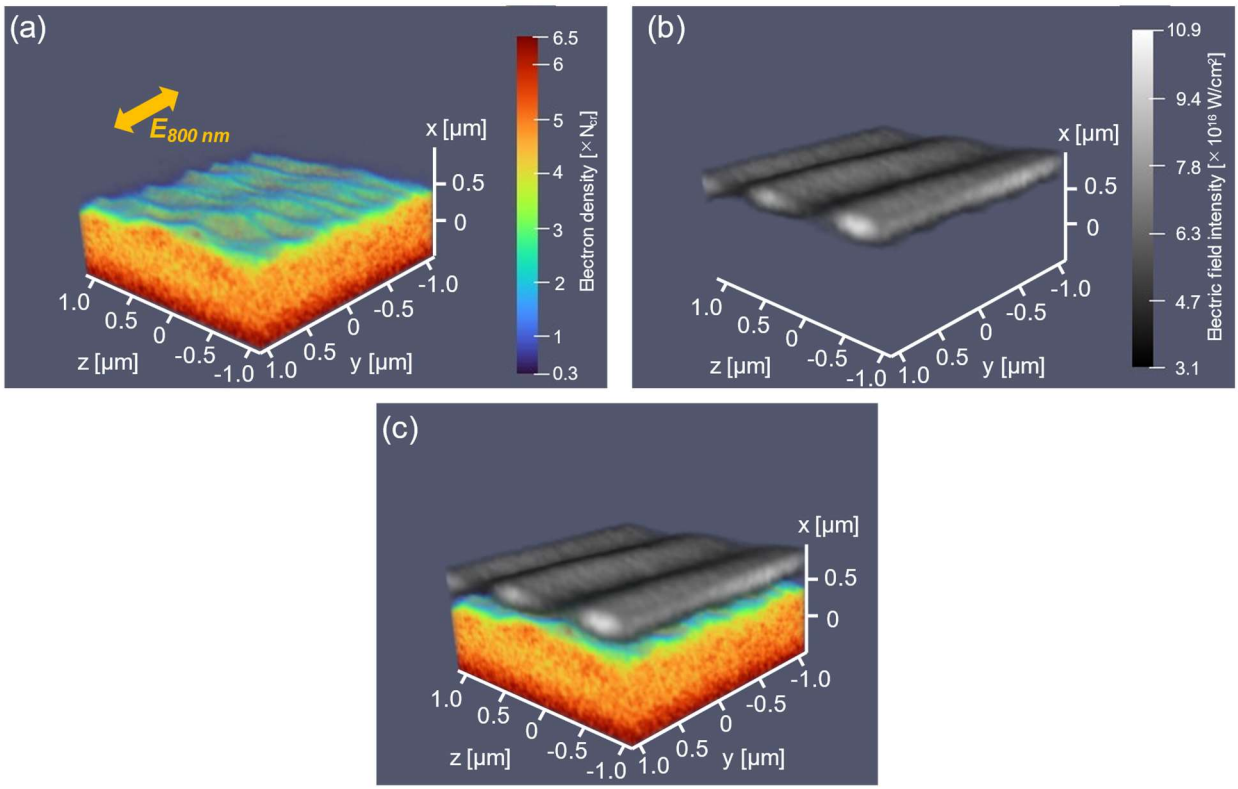


Fig. 3.18 3D volume rendering image of simulation results for (a)electron density, (b)electric field intensity, and (c)electron density and electric field intensity at single pulse irradiation.

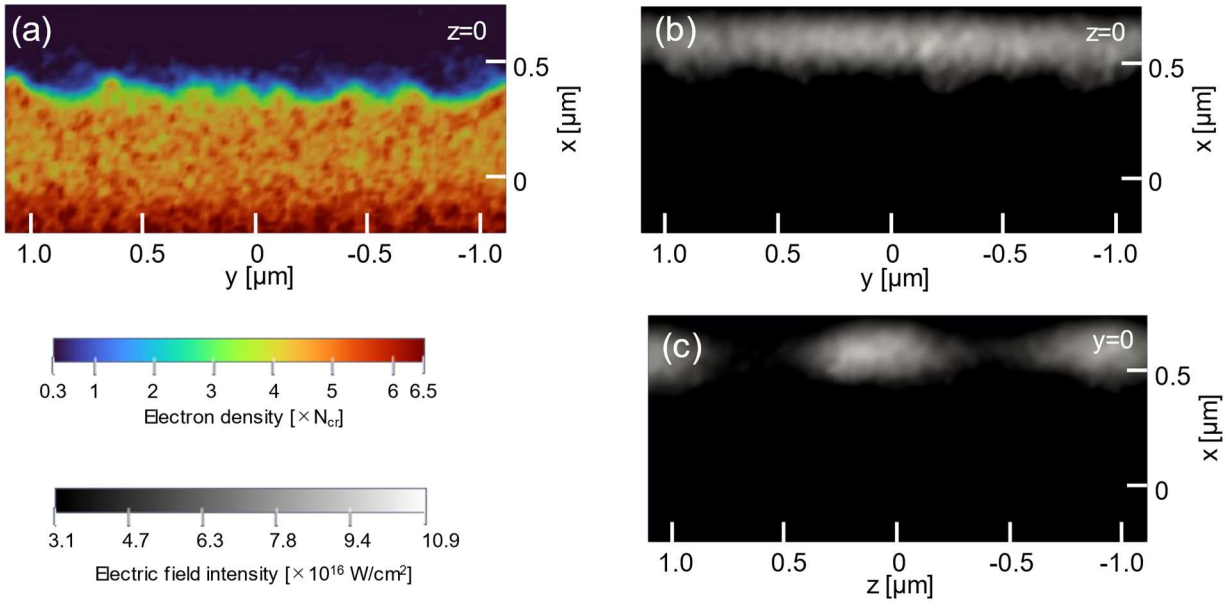


Fig. 3.19 Simulation results for (a)electron density and (b)electric field intensity in x-y plane and (c)electric field intensity in x-z plane at single pulse irradiation.

3 次元電磁粒子解析シミュレーション結果の 3D レンダリング画像を Fig. 3.20 に，2 次元での強度分布断面画像を Fig. 3.21 に示す．カラーバーは電子密度を表し，白黒バーは電場強度を表す．3 次元の電子密度分布(Fig. 3.20 (a))からわかるように，基本波の偏光(橙矢印)と直交する方向(z 方向)に周期的な位相の揃った電子密度分布が形成されている．また，3 次元電場強度分布(Fig. 3.20(b))からわかるように，第二高調波の偏光(青矢印)と平行な方向(z 方向)に電場の強度分布ができていることがわかる．電子密度と電場の分布を重ねた画像(Fig. 3.20(c))より電子密度分布と電場強度分布が平行であり，互いに影響を及ぼしあっていることがわかる．z = 0 μm での x-y 平面での電子密度分布(Fig. 3.21(a))と電場分布(Fig. 3.21(b))に着目すると，電子密度の周期的な分布と電場の強度分布が共に x = 0.1 μm 付近の領域で存在しており，第二高調波の偏光と平行な方向(z 方向)の電場強度分布が偏光と垂直な方向に形成された電子密度の周期的な分布に影響を及ぼしていることがわかる．また，y = 0 μm での x-z 断面の電場強度分布(Fig. 3.21(c))からわかるように，電場強度分布の周期は約 0.6 μm と第二高調波の波長 400 nm より大きい値であった．

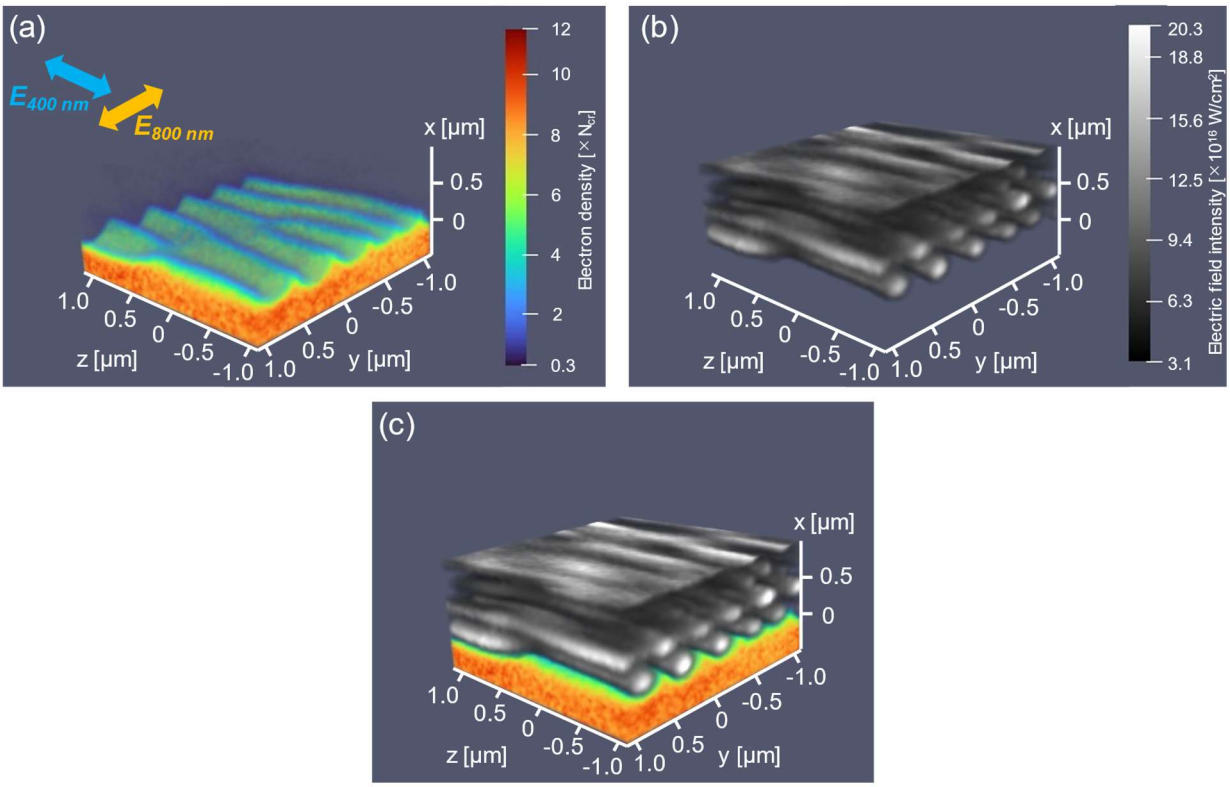


Fig. 3.20 3D volume rendering image of simulation results for (a)electron density, (b)electric field intensity, and (c)electron density and electric field intensity at two-color double pulse irradiation. The laser intensity was 1.56 ×10^{16} W/cm^{2}at the wavelength of 800 nm and 400m.

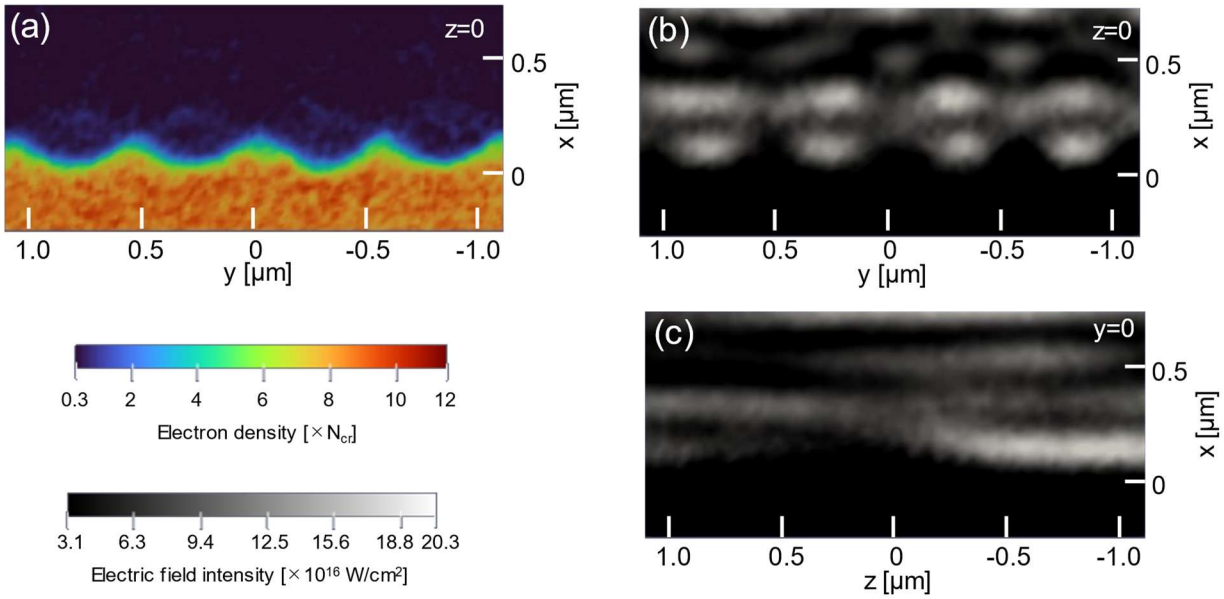


Fig. 3.21 Simulation results for (a)electron density and (b)electric field intensity in x-y plane and (c)electric field intensity in x-z plane at two-color double pulse irradiation. The laser intensity was 1.56 ×10^{16} W/cm^{2}at the wavelength of 800 nm and 400 nm.

シミュレーション結果より，二波長ダブルパルス照射によってナノ周期構造の均一性が向上するのがレーザ電場とプラズマの相互作用によって引き起こされている可能性があることがわかった．レーザ電場の強弱構造が形成される原理は，レーザ電場とプラズマの相互作用によるフィラメンテーションにあると考えられる[31-33]．レーザが希薄なプラズマ中を伝搬するとき，プラズマ密度の低い部分は屈折率が大きいためレーザを収束させるので，均一な強度分布のレーザ電場が入射してもレーザ電場の強弱，つまりフィラメント構造が生成され，元の均一なレーザ電場が強弱の周期構造を持った電場に分裂する．この電場のフィラメント構造が形成されるとポンデロモーティブ力によってプラズマ密度の強弱の差がさらに増強される．ポンデロモーティブ力の大きさは電場の二乗の勾配に比例し，プラズマの密度差が大きくなるとポンデロモーティブ力も大きくなる[29]．その結果として偏光方向と平行な方向に電場の強弱が形成されたと考えられる．シングルパルス照射の時，電場のフィラメンテーションの方向はプラズマの疎密波と垂直な方向であるためフィラメンテーションによってナノ周期構造が壊される可能性があるが，フィラメンテーションはプラズマの疎密波には影響を及ぼしていないように見える．これは，電場のフィラメンテーションが起こった箇所が電子密度の疎密波が形成された箇所と離れているためだと考えられる．二波長ダブルパルス照射の時，電場のフィラメンテーションの方向はプラズマの疎密波と平行な方向であり，フィラメンテーションによってナノ周期構造の位相が揃い，均一性が向上したと考えられる．これは，電場のフィラメンテーションが起こった箇所が電子密度の疎密波が形成された箇所と近いためであり，フィラメンテーションの発生箇所が変化したのは第二高調波の臨界密度は基本波の 4 倍となるためより高密度側で反射しているためだと考えられる．

次に，二波長ダブルパルス照射によって基本波誘起のナノ周期構造が優先的に形成されるメカニズムについて考察する．表面プラズマ波は，表面プラズマ波の分散関係より電子密度が臨界密度の 1〜2 倍のときは存在できない．そのため，第二高調波によって励起される表面プラズマ波は基本波の臨界密度の 4〜8 倍のときは存在できないと考えられる．本二波長ダブルパルス照射でのシミュレーションにおいて，プラズマの疎密波が形成されている条件は Fig. 3.20 および Fig. 3.21 からわかるように基本波の臨界密度の 6〜7 倍であり，第二高調波のレーザ強度では表面プラズマ波を励起することができず，結果として基本波によって励起されたナノ周期構造のみが形成されたと考えられる．上記メカニズムを確認するため，第二高調波のレーザ強度を基本波の 2 倍に設定してシミュレーションを行った結果を Fig. 3.22 および Fig. 3.23 に示す．基本波のレーザ強度は 1.56×10^{16} W/cm^2, 第二高調波のレーザ強度は 3.12×10^{16} W/cm^2 である．Fig. 3.22(a)と Fig. 3.23(a) (c)からわかるように，基本波に起因するナノ周期構造と第二高調波に起因するナノ周期構造が同時に形成された．これは，第二高調波のレーザ強度が 2 倍になったことで第二高調波によって表面プラズマ波が励起されるプラズマ密度の条件を満たすことができたためであると考えられる．本条件においても第二高調波と平行な方向にフィラメンテーションが起こっており，そのため基本波に起因するナノ周期構造の均一性が高くなる結果となった．

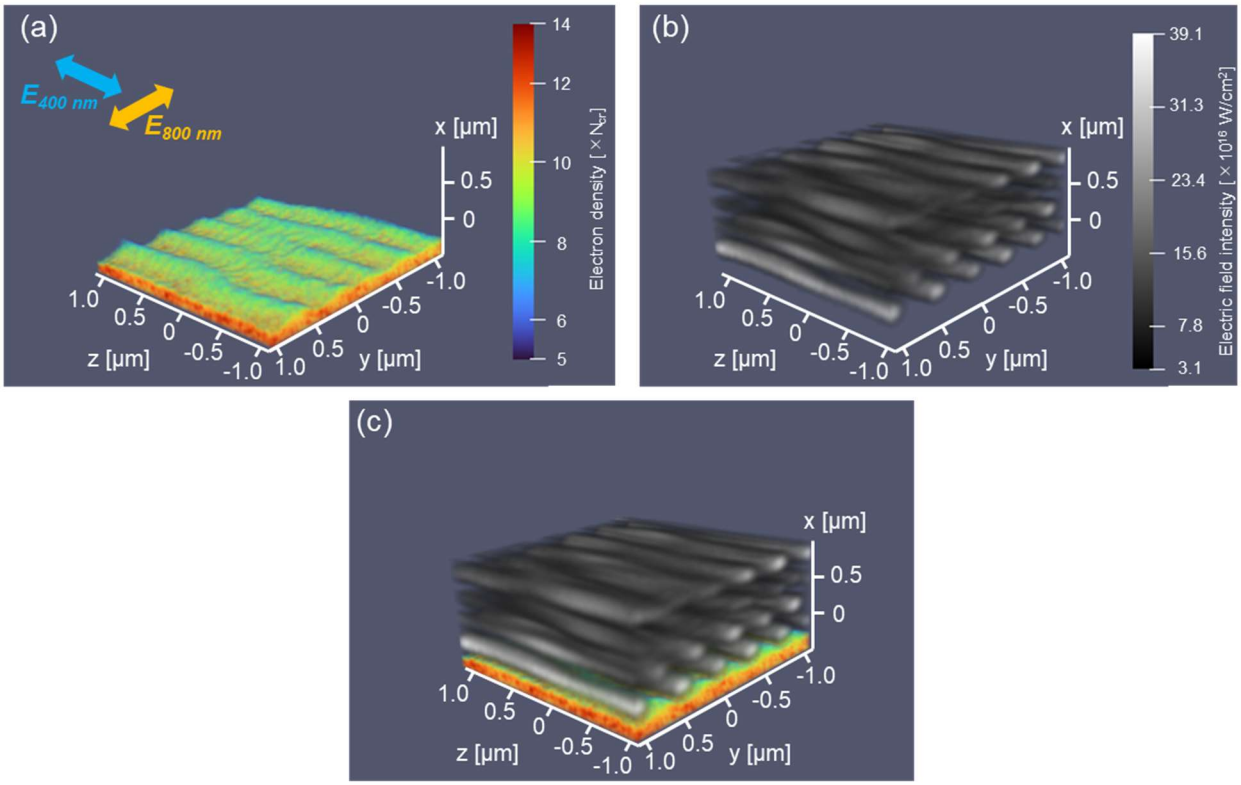


Fig. 3.22 3D volume rendering image of simulation results for (a)electron density, (b)electric field intensity, and (c)electron density and electric field intensity at two-color double pulse irradiation. The laser intensities were 1.56 $\times 10^{16}$ W/cm^{2}at the wavelength of 800 nm and 3.12 $\times 10^{16}$ W/cm^{2}at the wavelength of 400 nm.

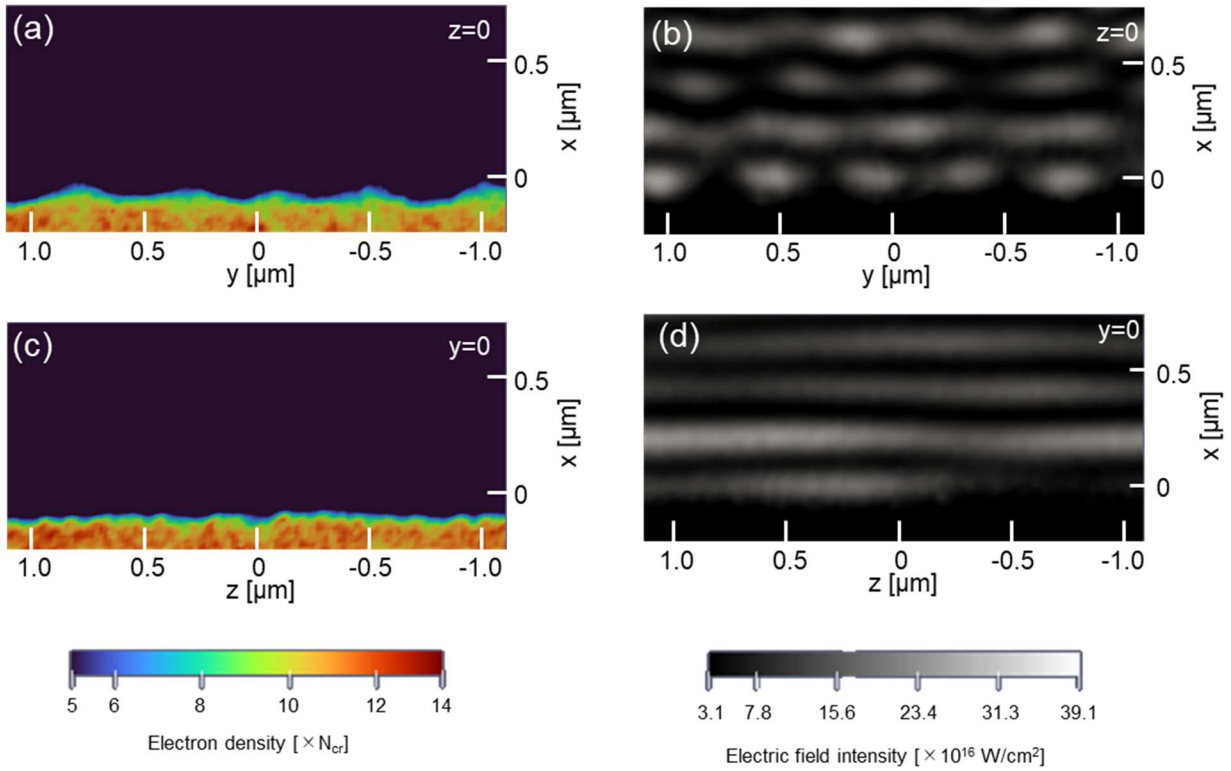


Fig. 3.23 Simulation results for (a)electron density and (b)electric field intensity in x-y plane and (c)electron density and (d)electric field intensity in x-z plane at two-color double pulse irradiation. The laser intensities were 1.56 $\times 10^{16}$ W/cm^{2}at the wavelength of 800 nm and 3.12 $\times 10^{16}$ W/cm^{2}at the wavelength of 400 nm.

3.9 まとめ

本章では，二波長ダブルパルス照射により Ti 基板上に形成されるナノ周期構造の位相均一性に対する依存性を調べ，ナノ周期構造の位相均一性が遅延時間に依存することを明らかにした．また，フェムト秒レーザの二波長ダブルパルス照射によって Ti 表面に形成されるナノ周期構造の均一性を定量評価するための方法である P^3S 法の考案と，3 次元電磁粒子解析コード(FISCOF3)による均一化メカニズムの検討を行った．

レーザフルーエンスをアブレーション閾値フルーエンスの 1.5 倍に設定し，第二高調波，基本波を Ti 基板表面に 60 pulse シングルパルス照射した際，どちらの波長でも偏光に垂直な方向にナノ周期構造が形成された．遅延時間を $\Delta t = 200$ ps，0 ps，-60 ps として二波長ダブルパルス照射($1.5\ F_{400\,th} + 0.9\ F_{800\,th}$，N = 60 pares)した際，遅延時間が 0 ps のときに基本波誘起の周期性の高いナノ周期構造が形成され，遅延時間が 200 ps，-60 ps のときにはナノ周期構造の周期性が崩れることがわかった．遅延時間を $\Delta t = 0$ ps とし，$1.5\ F_{400\,th} + 0.9\ F_{800\,th}$ ，$1.5\ F_{400\,th} + 0.6\ F_{800\,th}$，$1.5\ F_{400\,th} + 0.3\ F_{800\,th}$ のフルーエンスの組み合わせで 60 pair 二波長ダブルパルス照射した際，基本波のフルーエンスが高いときは基本波誘起のナノ周期構造が形成されたが，フルーエンスが低くなるにしたがって基本波誘起のナノ周期構造と第二高調波誘起のナノ周期構造が混ざった，ドット状のナノ周期構造が形成されることがわかった．遅延時間を Δt =-60 ps，0 ps，200 ps として二波長ダブルパルス照射($1.5\ F_{800\,th} + 0.9\ F_{400\,th}$，N = 60 pares)をした際，遅延時間が 0 ps のときに基本波誘起の周期性の高いナノ周期構造が形成され，遅延時間が-60 ps，200 ps のときにはナノ周期構造の周期性が崩れることがわかった．遅延時間を $\Delta t = 0$ ps とし，$1.5\ F_{800\,th} + 0.9\ F_{400\,th}$ ，$1.5\ F_{800\,th} + 0.6\ F_{400\,th}$，$1.5\ F_{800\,th} + 0.3\ F_{400\,th}$ のフルーエンスの組み合わせで 60 pair 二波長ダブルパルス照射した際，第二高調波のフルーエンスによらず基本波誘起のナノ周期構造が形成されていることは変わらなかったものの，その周期性は第二高調波のフルーエンスが低くなるにしたがって不均一なものになる傾向が見られた．遅延時間を $\Delta t = 0$ ps，0.5 ps，1 ps，2 ps，4 ps，8 ps，10 ps，20 ps，40 ps，60 ps，100 ps，200 ps として二波長ダブルパルス照射($1.5\ F_{800\,th} + 0.9\ F_{400\,th}$，N = 60 pares)した際，遅延時間が 0 ps から 2 ps の時までは周期が均一なナノ周期構造が形成されていることがわかり，遅延時間が 2 ps より大きくなるとナノ周期構造の周期性が不均一に変化していく様子がわかった．

P^3S 法はナノ周期構造の均一性を「周期の均一性」と「位相の均一性」に分けて評価する方法である．ナノ周期構造の SEM 像をナノ周期構造に垂直な方向に分割し，それぞれの画像に対して 1 次元フーリエ変換を行い分割画像ごとのピーク周期とその位相を求めてナノ周期構造と平行な方向への周期の標準偏差と位相差を計算することで均一性を計算する．従来の 2 次元フーリエ変換を用いる評価方法と比較して解析対象の範囲の大きさやコントラストの影響を受けにくい評価方法であり，ナノ周期構造の均一性の定量評価が可能となった．二波長ダブルパルス照射によって形成されたナノ周期構造を P^3S 法を用いて評価したところ，シングルパルス照射の時と比較して周期の標準偏差は 1/3 に減少し，位相差平均も 1/4 になることがわかった．また，遅延時間 0 ps，基本波のフルーエンスを $1.5\ F_{800\,th}$ に固定して第二高調波のフルーエンスを変化させると，最も均一なナノ周期構造が形成される条件は周期と位相の両方の評価指標において $1.5\ F_{800\,th} + 0.6\ F_{400\,th}$ であることがわかった．

次に，二波長ダブルパルス照射時のナノ周期構造が形成される過程での電子密度分布とレーザ電場を解析するために 3 次元電磁粒子シミュレーションを行った．シングルパルス照射と二波長ダブルパルス

照射を比較すると，二波長ダブルパルス照射によって均一な電子密度の疎密波(ナノ周期構造)が形成されることがわかった．P^3S 法を用いて実験結果と比較を行ったところ，実験では周期はシングルパルス照射の時に 509 ± 95 nm であったのが二波長ダブルパルス照射では 567 ± 26 nm と周期の標準偏差が小さくなる傾向となっており，シミュレーション結果においてもシングルパルス照射の時の 386 ± 95 nm から二波長ダブルパルス照射での 432 ± 25 nm となり実験の同様の傾向にあることがわかった．位相差平均に関しても，シミュレーション，実験結果ともに二波長ダブルパルス照射によるナノ周期構造はシングルパルス照射と比較して約 1/3 に減少していることがわかり，位相についてもシミュレーション結果が実験結果を精度よく再現できていることがわかった．また，シミュレーション結果から P^3S 法を用いた解析範囲の大きさが変わっても得られる結果に影響がないことも確認できた．

最後に，FISCOF3 を用いた解析結果から均一化メカニズムについて考察をした．レーザ電場強度に着目することで，ナノ周期構造が均一化したのは第二高調波のフィラメンテーションによるものである可能性が示唆された．また，基本波誘起のナノ周期構造が支配的に形成されたのは，表面プラズマ波の密度と第二高調波の臨界密度の大小関係が重要であるとわかり，第二高調波のレーザ強度を大きくすることで実験結果同様に基本波と第二高調波それぞれが誘起したナノ周期構造が同時に形成されることがわかった．

参考文献

[1] Hashida, M., Nishii, T., Miyasaka, Y., Sakagami, H., Shimizu, M., Inoue, S., & Sakabe, S. (2016). Orientation of periodic grating structures controlled by double-pulse irradiation. Applied Physics A, 122(4), 1-5.

[2] Bonse, J., Krüger, J., Höhm, S., & Rosenfeld, A. (2012). Femtosecond laser-induced periodic surface structures. Journal of Laser Applications, 24(4), 042006.

[3] Liu, W., Jiang, L., Han, W., Hu, J., Li, X., Huang, J., ... & Lu, Y. (2019). Manipulation of LIPSS orientation on silicon surfaces using orthogonally polarized femtosecond laser double-pulse trains. Optics Express, 27(7), 9782-9793.

[4] Gemini, L., Hashida, M., Miyasaka, Y., Inoue, S., Limpouch, J., Mocek, T., & Sakabe, S. (2015). Periodic surface structures on titanium self-organized upon double femtosecond pulse exposures. Applied Surface Science, 336, 349-353.

[5] Derrien, T. J. Y., Krüger, J., Itina, T. E., Höhm, S., Rosenfeld, A., & Bonse, J. (2014). Rippled area formed by surface plasmon polaritons upon femtosecond laser double-pulse irradiation of silicon: the role of carrier generation and relaxation processes. Applied physics A, 117(1), 77-81.

[6] Han, W., Jiang, L., Li, X., Wang, Q., Li, H., & Lu, Y. (2014). Anisotropy modulations of femtosecond laser pulse induced periodic surface structures on silicon by adjusting double pulse delay. Optics express, 22(13), 15820-15828.

[7] Chang, C. L., Cheng, C. W., & Chen, J. K. (2019). Femtosecond laser-induced periodic surface structures of copper: Experimental and modeling comparison. Applied Surface Science, 469, 904-910.

[8] Gräf, S., & Müller, F. A. (2015). Polarisation-dependent generation of fs-laser induced periodic surface structures. Applied Surface Science, 331, 150-155.

[9] Michalek, A., Jwad, T., Penchev, P., See, T. L., & Dimov, S. (2020). Inline LIPSS monitoring method employing light diffraction. Journal of Micro and Nano-Manufacturing, 8(1).

[10] Ardron, M., Weston, N., & Hand, D. (2014). A practical technique for the generation of highly uniform LIPSS. Applied surface science, 313, 123-131.

[11] Rodríguez, A., Morant-Miñana, M. C., Dias-Ponte, A., Martínez-Calderón, M., Gómez-Aranzadi, M., & Olaizola, S. M. (2015). Femtosecond laser-induced periodic surface nanostructuring of sputtered platinum thin films. Applied Surface Science, 351, 135-139.

[12] Bonse, J., & Krüger, J. (2010). Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for femtosecond laser irradiation of silicon. Journal of Applied Physics, 108(3), 034903.

[13] Gräf, S., Kunz, C., & Müller, F. A. (2017). Formation and properties of laser-induced periodic surface structures on different glasses. Materials, 10(8), 933.

[14] Kunz, C., Büttner, T. N., Naumann, B., Boehm, A. V., Gnecco, E., Bonse, J., ... & Gräf, S. (2018). Large-area fabrication of low-and high-spatial-frequency laser-induced periodic surface structures on carbon fibers. Carbon, 133, 176-185.

[15] Alamri, S., Fraggelakis, F., Kunze, T., Krupop, B., Mincuzzi, G., Kling, R., & Lasagni, A. F. (2019). On the interplay of DLIP and LIPSS upon ultra-short laser pulse irradiation. Materials, 12(7), 1018.

[16] Hashida, M., Nishii, T., Miyasaka, Y., Sakagami, H., Shimizu, M., Inoue, S., & Sakabe, S. (2016). Orientation

of periodic grating structures controlled by double-pulse irradiation. Applied Physics A, 122(4), 1-5.

[17] Gnilitskyi, I., Derrien, T. J. Y., Levy, Y., Bulgakova, N. M., Mocek, T., & Orazi, L. (2017). High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures: Physical origin of regularity. Scientific reports, 7(1), 1-11.

[18] Pronko, P. P., Dutta, S. K., Du, D., & Singh, R. K. (1995). Thermophysical effects in laser processing of materials with picosecond and femtosecond pulses. Journal of Applied Physics, 78(10), 6233-6240.

[19] Birdsall, C. K., & Langdon, A. B. (2018). Plasma physics via computer simulation. CRC press.

[20] 坂上仁志, 岸本泰明, 千徳靖彦, & 田口俊弘. (2005). 粒子コード によるレーザープラズマ相互作用シミ ュレ ーショ ンの発展. J. Plasma Fusion Res, 81, 67-75.

[21] Hashida, M., Miyasaka, Y., Shimizu, M., Ogata, T., Sakagami, H., Tokita, S., & Sakabe, S. (2013, June). Periodic grating structures on metal surfaces self-formed by femtosecond laser ablation. In Conference on Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim (p. TuE1_2). Optica Publishing Group.

[22] Hashida, M., Gemini, L., Nishii, T., Miyasaka, Y., Sakagami, H., Shimizu, M., ... & Sakabe, S. (2014). Periodic Grating Structures on Metal Self-organized by Double-pulse Irradiation. Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 9(3).

[23] 橋田昌樹, 宮坂泰弘, 清水雅弘, 坂上仁志, 井上峻介, & 阪部周二. (2015). フェムト秒レーザーアブレーションにより固体表面に自己組織的に 形成するナノ周期構造. レーザー研究, 43(11), 745.

[24] 坂上仁志. (2018). レーザ誘起ナノ周期構造の形成機構を解明するための電磁粒子コードシミュレーション. レーザ加工学会誌, 25(2), 8-14.

[25] Miyasaka, Y., Hashida, M., Ikuta, Y., Otani, K., Tokita, S., & Sakabe, S. (2012). Nonthermal emission of energetic ions from a metal surface irradiated by extremely low-fluence femtosecond laser pulses. Physical Review B, 86(7), 075431.

[26] Amoruso, S. A. L. V. A. T. O. R. E., Bruzzese, R. I. C. C. A. R. D. O., Wang, X., Nedialkov, N. N., & Atanasov, P. A. (2007). Femtosecond laser ablation of nickel in vacuum. Journal of Physics D: Applied Physics, 40(2), 331.

[27] Düsing, J. F., Hwang, D. J., Grigoropoulos, C. P., Ostendorf, A., & Kling, R. (2009, November). Optical emission imaging and spectroscopy during femtosecond laser ablation of thin metal films on flexible polymer substrates. In International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics (Vol. 2009, No. 1, pp. 888-892). Laser Institute of America.

[28] Amoruso, S., Wang, X., Altucci, C., De Lisio, C., Armenante, M., Bruzzese, R., ... & Velotta, R. (2002). Double-peak distribution of electron and ion emission profile during femtosecond laser ablation of metals. Applied surface science, 186(1-4), 358-363.

[29] Chen, F. F. (2012). Introduction to plasma physics. Springer Science & Business Media.

[30] Gouda, A. M., Sakagami, H., Ogata, T., Hashida, M., & Sakabe, S. (2016). Formation mechanism of a periodic nanograting structure by a surface plasma wave. Plasma and Fusion Research, 11, 2401071-2401071.

[31] Schmitt, A. J. (1988). The effects of optical smoothing techniques on filamentation in laser plasmas. The Physics of fluids, 31(10), 3079-3101.

[32] Kaw, P., Schmidt, G., & Wilcox, T. (1973). Filamentation and trapping of electromagnetic radiation in plasmas. The Physics of Fluids, 16(9), 1522-1525.

[33] Cohen, B. I., Lasinski, B. F., Langdon, A. B., & Cummings, J. C. (1991). Dynamics of ponderomotive self‐focusing in plasmas. Physics of Fluids B: Plasma Physics, 3(3), 766-775.

第4章　　チタン基板への二波長ダブルパルス照射によるアブレーション深さ制御

4.1 はじめに

レーザアブレーションによる微細加工は，加工の最小径はレーザの集光径に依存し，集光径は回折限界がボトルネックとなる．レーザのパラメータには，波長，強度，空間および時間分布，偏光，入射角度や照射時間もしくは照射回数などがあり，被加工物質には，組成，構造，形態により光励起や光吸収によってアブレーションが起こる．計測分野において，波長の異なる 2 台のレーザ（レーザ波長：λ）を用いて回折限界を越えたλ/20 である 10 ナノメートルの空間分解能で観測に成功したと報告されている (Fig. 4.1)[1-4]．これは対象とする蛍光分子に，基底状態から上準位に励起遷移させる第一レーザ(Excitation laser)と励起準位から下準位へ遷移させる誘導放出用の第二レーザ(Depletion laser)を用いて，第一レーザのレーザスポットに対して，第二レーザをリングモードに位相制御して照射することで，第二レーザが照射された部分の蛍光を消光して，リング中心の蛍光のみを観察することで回折限界を超えた観察ができたと報告した．本報告は超解像顕微鏡(Stimulated emission depletion; STED)と呼ばれ，開発者の E. Betzig, S. T. Hell, W. E. Moerner らが 2014 年にノーベル化学賞を受賞した．レーザ加工の分野においても，アブレーションに寄与するレーザパルスと，ドーナツ型に制御したアブレーションを抑制するレーザパルスを組み合わせれば回折限界を超えた超解像微細加工技術となりえる．アブレーションを抑制させるための研究として，近年，1 つのフェムト秒レーザパルスを Ti 基板に照射した後に，時間差をつけてもう 1 つのレーザパルスを照射する,「ダブルパルス照射」という照射方法が注目されている．2 つのパルスの間隔をピコ秒オーダーで制御することでアブレーションが抑制されることがわかった[5-8]．アブレーションの抑制メカニズムの考察結果に関してはいくつかの報告がなされている．抑制因子としては，アブレーション希薄波(衝撃波)との相互作用，アブレーションプルームよる遮蔽，飛散物の再堆積などが既報で挙げられている[5-12]．しかしながら，レーザパルスの間隔(遅延時間)とアブレーション抑制の関係はわかっておらず，また，第一パルスと第二パルスのどちらのパルスが抑制に寄与しているのかもわかっていない．要因を切り分けるためにトリプルパルス[13]やバースモード照射[14]によって引き起こされるアブレーション率の変化が研究されているが，これらは一つの波長のレーザパルスを使用したダブルパルス照射方式を用いた研究であり，どちらのレーザパルスがアブレーション抑制に寄与しているのかは未解決の問題のままである．

そこで，アブレーション抑制メカニズム解明のためにはそれぞれのレーザパルスの役割を切り分けることが必要であると異なる波長のレーザを用いることを考えた．光の波長が異なると材料やレーザ誘起プラズマに対する作用(吸収，透過，反射)に変化が起こる．そこで本章では，超解像微細加工実現に向けたダブルパルス照射法におけるアブレーション抑制メカニズム解明のため，組み合わせるパルスの波長を変えた「二波長ダブルパルス照射」を行い，フルーエンスの組み合わせとパルス間の時間差(遅延時間)がアブレーション深さに与える影響を明らかにする．

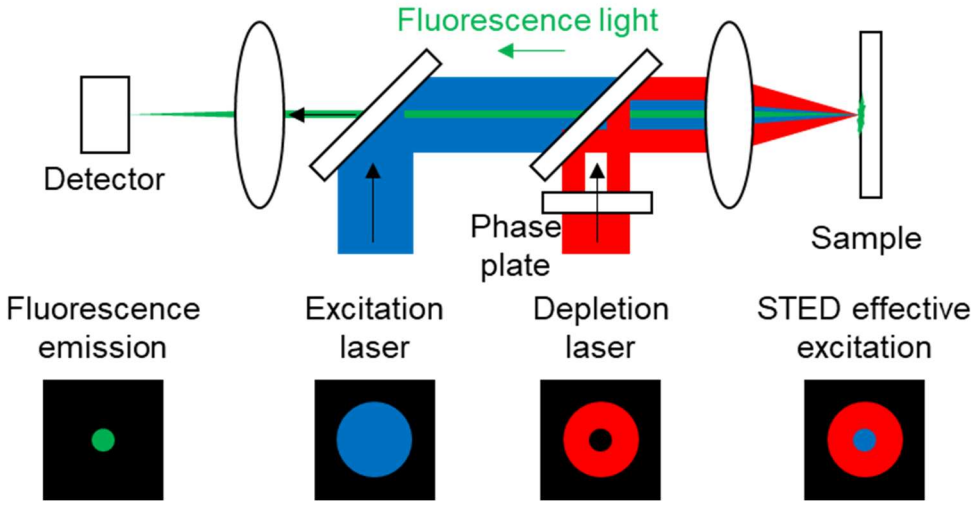


Fig. 4.1 Conceptual diagram of stimulated emission depletion (STED) microscope.

4.2 実験方法

4.2.1 二波長ダブルパルス照射実験の方法

使用したレーザおよびレーザの照射セットアップは 3.2 項に示したものと同じものを使用したため，ここでは詳細は省略する．Cyber Laser 社製のフェムト秒レーザ装置からのレーザパルス(波長 800 nm, 繰り返し周波数 1 kHz, パルス幅 150 fs)をハーフミラーにより分岐させ，一方は光路差(遅延時間)を調節し，もう一方は第二高調波（偏光は基本波に対して直交）に変換し，基本波と同軸にアライメントした．遅延時間は，$\Delta t = 0$〜700 ps まで変化させた．各パルスはピンホールに通しガウシアンプロファイルになるように成形し，Ti 表面でスポット径が 25 μm (1/e)となるように集光した．Ti 基板は研磨加工されており，15 × 15 × 1 mm，算術平均粗さ 2 nm 以下のものを使用し，アセトンで洗浄したのち実験に用いた．シングルパルス照射実験を行う際は，片方の光路を遮蔽し，片方のレーザパルスのみが Ti 基板に集光照射されるようにした．

4.2.2 アブレーション深さの測定方法

Fig. 4.2 (a)にフェムト秒レーザブレーションにより Ti 基板表面に形成された照射痕のレーザ顕微鏡による観察像を示す．また，Fig. 4.2 (b)に断面の高さプロファイルを示す．このような照射痕の深さを以下のように測定し，レーザブレーションにより形成された照射痕の深さとして “アブレーション深さ” を定義した．

(1) レーザ未照射部の平均高さをH_{surf}とする．
(2) 照射したレーザのエネルギー面密度がピークフルーエンスの 98 %以上である領域を「照射痕中央部」と定める
(3) 「照射痕中央部」の平均高さをH_{center}とする
(4) レーザ未照射部と「照射痕中央部」の平均高さの差$H_{\mathrm{surf}} - H_{\mathrm{center}}$を“アブレーション深さ”と定める．

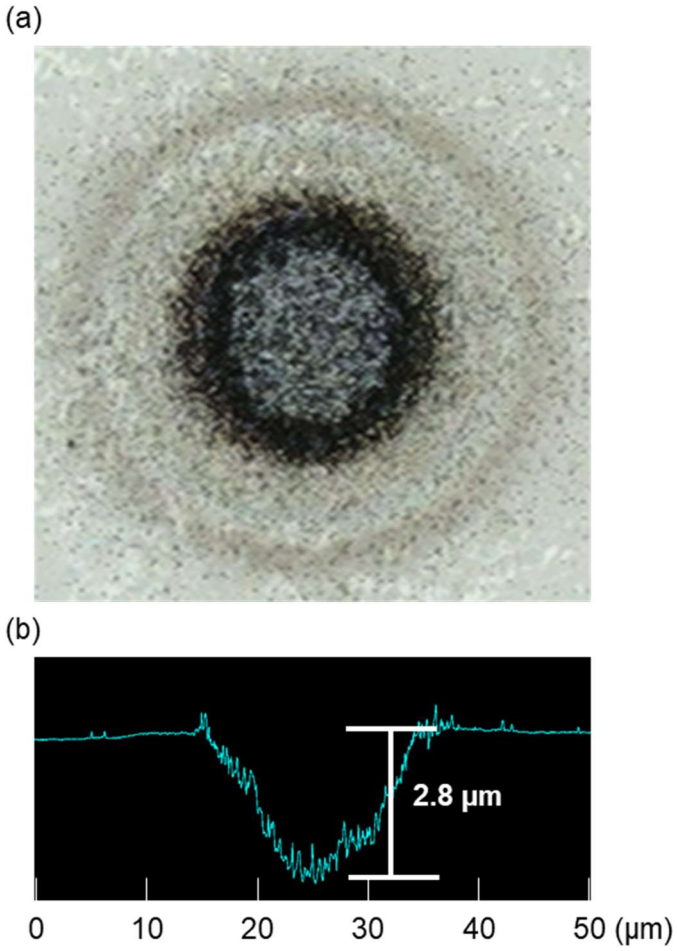


Fig. 4.2 (a)The laser microscope image of titanium surface after femtosecond laser irradiation and (b)the ablation profile.

4.2.3　アブレーション率の定義

アブレーション深さは，深さが照射痕の直径に対して十分小さい場合は，レーザの照射回数と比例の関係にあることが知られている．本研究ではこの特性を利用し，異なる照射回数に対するアブレーション深さを，原点を通る線形回帰曲線によってフィッティングし，その傾きをレーザパルス 1 照射あたりの掘る深さそして“アブレーション率”と定義した．照射回数の単位は，シングルパルス照射においてはレーザパルス 1 発を 1 pulse，ダブルパルス照射においては基本波パルスと第二高調波パルス 1 発を合わせて 1 pare と定める．フェムト秒レーザ照射はすべて照射回数を 6 通り(N = 30, 60, 90, 120, 150 pulses or pares)に変えて行った．

4.2.4　アブレーション閾値フルーエンスの導出方法

金属にフェムト秒レーザを照射した際の温度変化は，2 温度モデルを用いて記述される．熱容量，熱伝導度，温度，電子-格子イオンの結合定数，時間，熱源(レーザエネルギー)，金属表面に垂直な方向を

それぞれ，C，κ，T，g，t，S，z とし，添え字 e，i が電子，格子イオンを表すとすると，1 次元では次の式(4.1)，式(4.2)にて記述される．

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial Q(z)}{\partial t} - g(T_e - T_i) + S \tag{4.1}$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma(T_e - T_i) \tag{4.2}$$

これらの式において，熱源$S(z, t)$を金属表面での反射率 R と吸収率 α を用いて

$$S(z, t) = S_0(1 - R)\alpha \exp(-\alpha z) \tag{4.3}$$

式(4.2)の形に置くと，アブレーション率 L，照射レーザのフルーエンス F，アブレーション閾値 F_{th} について，フルーエンス F が式(4.1)右辺のように減衰し，$z = L$ で破壊閾値$F_{th}^{'}$になると考えることで，次の式(4.4)，(4.5)，(4.6)のように導ける．

$$F_{th}^{'} = F(1 - R)\alpha \exp(-\alpha L) \tag{4.4}$$

$$F_{th} = \frac{F_{th}^{'}}{\alpha(1 - R)} \tag{4.5}$$

$$L = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right) \tag{4.6}$$

式(4.5)より，式(4.6)で定められるアブレーション閾値F_{th} は金属表面の反射率Rと吸収率αの影響を強く受けることがわかり，アブレーション閾値F_{th} は$L = 0$ となるフルーエンスとして求めることができる．

4.3 実験結果および考察

4.3.1 基本波，第二高調波のシングルパルス照射

Fig. 4.3 に(a)基本波のシングルパルス照射でレーザフルーエンスが 0.20 J/cm^2 の時の照射パルス数とアブレーション深さの関係を，(b)第二高調波のシングルパルス照射でレーザフルーエンスが 0.14 J/cm^2 の時の照射パルス数とアブレーション深さの関係を示す．また，グラフ内の直線は原点を通る線形回帰曲線によって照射回数に対するアブレーション深さをフィッティングした近似直線である．この直線の傾きより，レーザフルーエンスが 0.20 J/cm^2 の時の基本波のアブレーション率は 24.7 nm/pulse，レーザフルーエンスが 0.14 J/cm^2 の時の第二高調波のアブレーション率は 6.6 nm/pulse と算出された．アブレーション深さの再現性は±5%以内であり，アブレーション率の相関係数 R^2 は 0.99 であった．

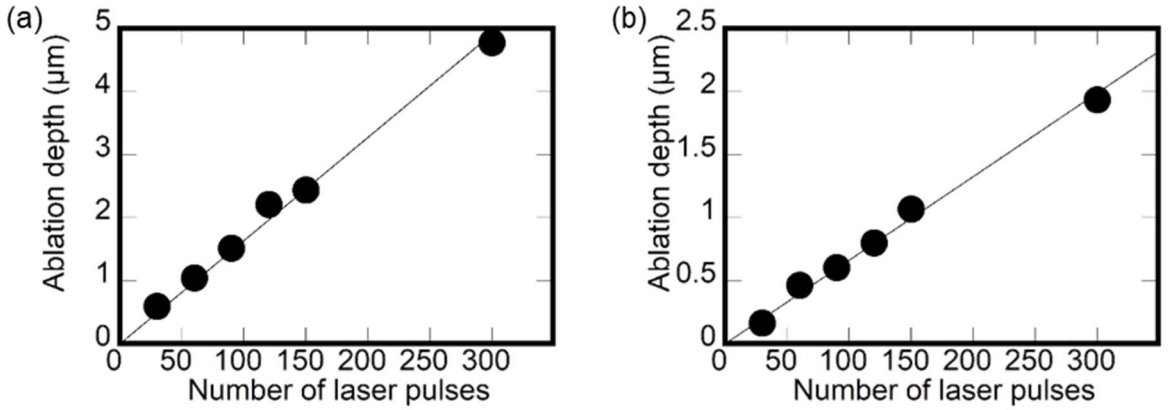


Fig. 4.3 The dependence of the laser shot on the ablation depth of single pulse irradiation of (a) fundamental wavelength at the fluence of 0.20 J/cm^2, (b) second harmonic wave at the fluence of 0.14 J/cm^2.

4.3.2 基本波，第二高調波のアブレーション閾値フルーエンスの導出

レーザフルーエンスを 0.06 J/cm^2 から 1.6 J/cm^2 まで変化させ，それぞれのフルーエンスでのアブレーション率を求めた．Fig. 4.4 に(a)基本波，(b)第二高調波でのフルーエンスとアブレーション率の関係を示す．以上の結果を式(4.1)に代入することで，基本波のアブレーション閾値フルーエンス($F_{800\,th}$)は 0.108 J/cm^2，第二高調波のアブレーション閾値フルーエンス ($F_{400\,th}$)は 0.090 J/cm^2 となることがわかった．

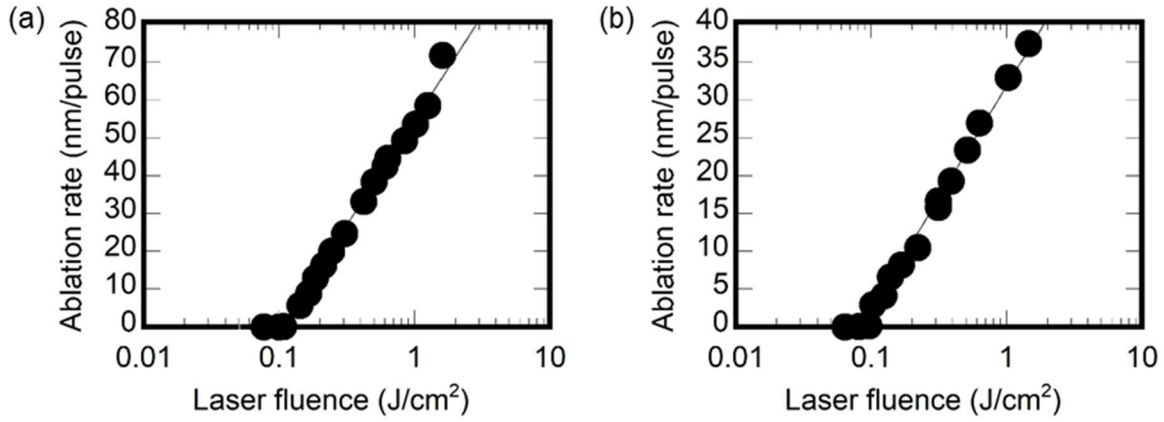


Fig. 4.4 Dependence of the ablation rate on laser fluence at the wavelength of (a) 800 nm, (b) 400nm.

4.3.3　二波長ダブルパルス照射によるアブレーション率の計測

第一パルスのフルーエンス(F_1)をアブレーション閾値の 1.5 倍に固定し，第二パルスのフルーエンスはアブレーション閾値の 0.5，0.75，1.0 倍に変化させた．Fig. 4.5 に(a)第二高調波のシングルパルス照射(1.6 $F_{400\,th}$，N = 300 pulses)および，遅延時間を Δt = (b)0 ps, (c)200 ps, (d)700 ps として二波長ダブルパルス照射(1.6 $F_{400\,th}$ + 0.6 $F_{800\,th}$，N = 300 pares)した際のレーザ顕微鏡を使用した断面観察像を示す．遅延時間が 200 ps のとき，第一パルス(第二高調波)のみを照射した際と比べて明らかにアブレーション深さが抑制されたことがわかる．遅延時間が 0 ps のとき，第二パルスのフルーエンス(0.6 $F_{800\,th}$)がアブレーション閾値以下であるにも関わらず，アブレーション深さは第一パルスのみを照射した際よりも深くなった．遅延時間が 700 ps のとき，アブレーション深さは第一パルスのみを照射した際とあまり変わらなかった．本結果より，遅延時間が十分大きくなると，二波長ダブルパルス照射でのアブレーション深さは第一パルスのみのアブレーション深さに近づいていくことがわかった．

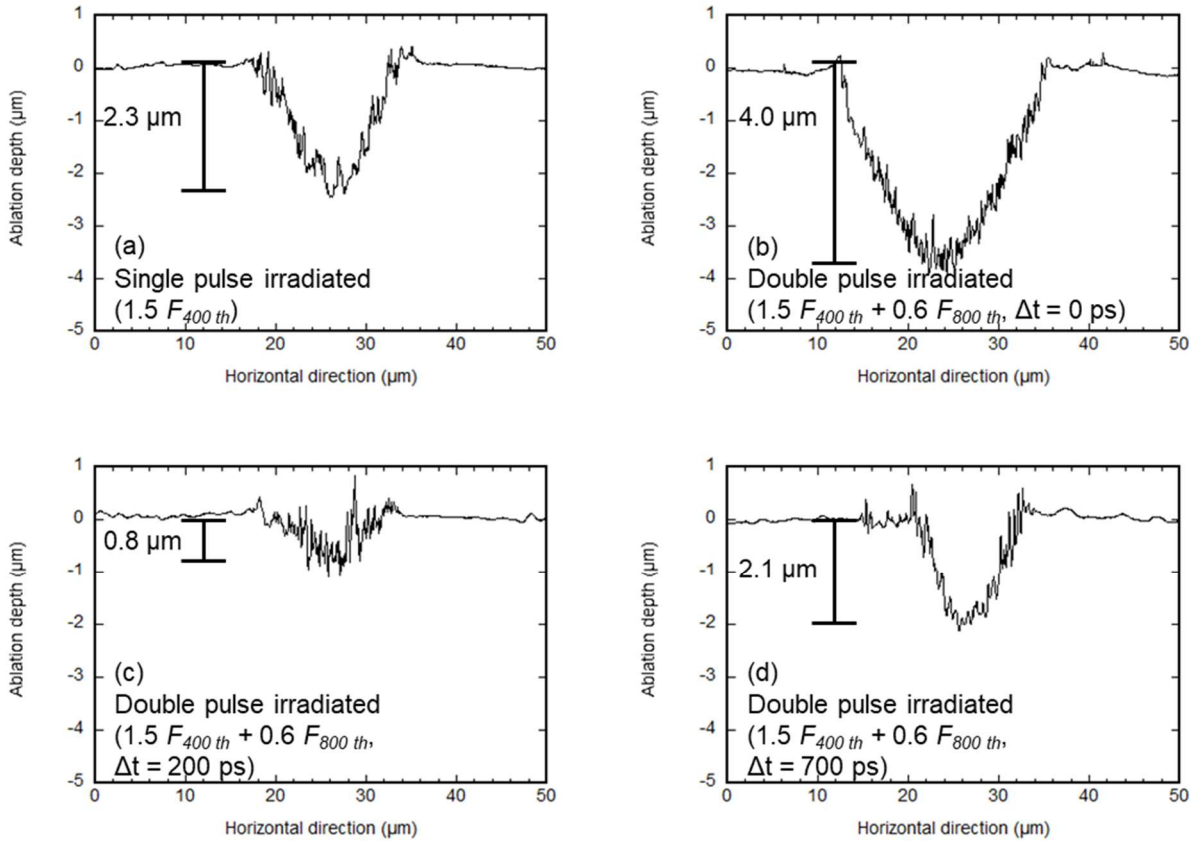


Fig. 4.5 Typical ablation crater profiles of (a) a single pulse irradiation at the fluence of 1.5 $F_{400\,th}$, for N = 300 pulses and the two-color double pulse irradiation at the fluences of 1.6 $F_{400\,th}$ and 0.6 $F_{800\,th}$ at the delay time of Δt = (b) 0 ps, (c) 200 ps, and (d) 700 ps for N = 300 pares.

Fig. 4.6 にレーザ照射パルス数とアブレーション深さの関係を示す．黒丸および直線はシングルパルス照射(1.5 $F_{400\,th}$)をした際の結果，白丸および破線は二波長ダブルパルス照射(1.5 $F_{400\,th}$ + 0.6 $F_{800\,th}$，Δt =200 ps)をした際の結果を示す．シングルパルス照射，二波長ダブルパルス照射ともに照射パルス数とアブレーション深さは線形な関係を示し，その傾きからアブレーション率を算出した．シングルパルス照射(1.6 $F_{400\,th}$)時のアブレーション率は 7.3 nm，二波長ダブルパルス照射(1.5 $F_{400\,th}$ + 0.6 $F_{800\,th}$，Δt =200 ps)時のアブレーション率は 2.59 nm となった．

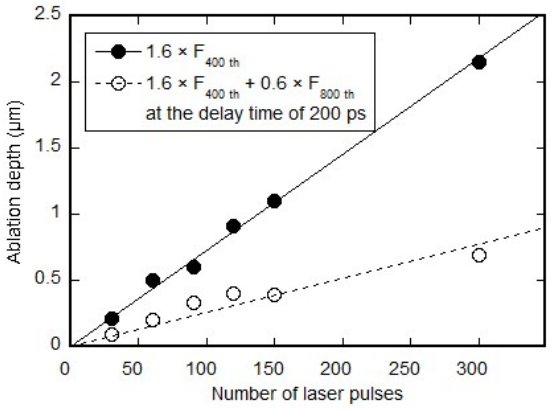


Fig. 4.6 The dependence of the laser shot on the ablation depth of single pulse irradiation at the fluence of 1.5 $F_{400\,th}$ (black full squares and full line), and that of two-color double pulse irradiation at the fluences of 1.5 $F_{400\,th}$ and 0.6 $F_{800\,th}$ at the delay time of Δt = 200 ps (black empty squares and dashed line).

Fig. 4.7(a)に第二高調波が第一パルスとして照射されたとき，(b)に基本波が第一パルスとして照射された際のアブレーション率と遅延時間の関係を示し，黒い点線はシングルパルス照射(第一パルスのみ)のアブレーション率を示す．第一パルスのフルーエンスはアブレーション閾値の 1.6 倍に固定し，第二パルスのフルーエンスは 0.5，0.75，1.0 倍に変化させた．シングルパルス照射でのアブレーション率は第二高調波と基本波でそれぞれ 6.1，7.3 nm/pulse であった．第一パルスとして第二高調波を照射した際には，数百 fs から 600 fs の遅延時間でアブレーション率が抑制され，遅延時間が大きくなるにつれてアブレーション率はシングルパルスでのアブレーション率に近づいていくと予想される傾向を示した．アブレーション率の抑制が最大となった遅延時間は第二パルス(基本波)のフルーエンスに依らず 200 ps であり，アブレーション率は約 2 nm/pare であった．第一パルスが基本波の時もアブレーション率の抑制は同様の傾向を示したが，最もアブレーション率が抑制される遅延時間は 60 ps であり，アブレーション率は 3.5 nm/pulse であった．したがって，第一パルスが波長の短いパルスであるときの方がアブレーション率は効果的に抑制され，その時の遅延時間は長くなることがわかった．

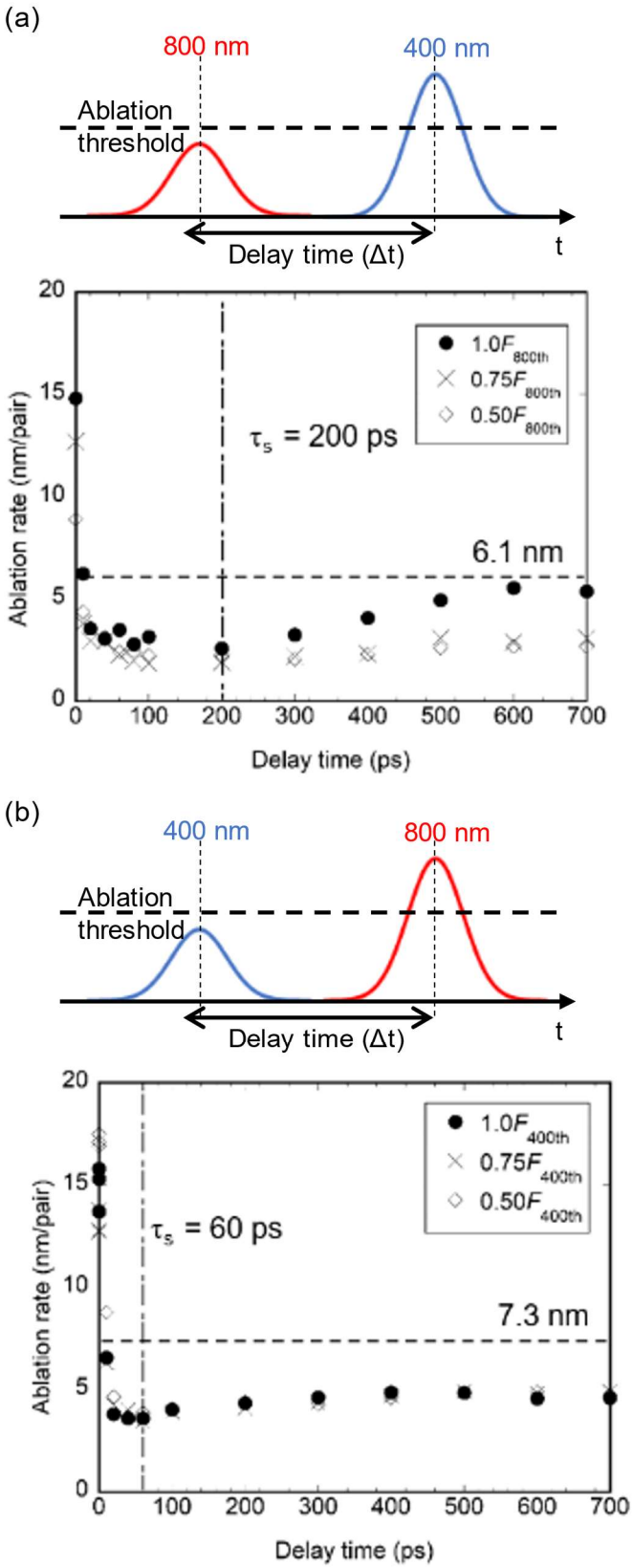


Fig. 4.7 Dependence of ablation rate on delay time when wavelength of first pulse was (a) 400 nm and (b) 800 nm. The fluence of the first pulse was set to 1.6 times the ablation threshold, and the fluence of the second pulse was set to 0.50, 0.75, or 1.0 times the ablation threshold.

アブレーションが最も抑制されるフルーエンスの組み合わせを明らかにするため，第一パルスに第二高調波を使用して遅延時間を 200 ps に固定して実験を行った．Fig. 4.8 に第一パルスに第二高調波を用いてフルーエンスを 1.5 $F_{400\,th}$ とし，遅延時間を 200 ps に固定したときの基本波のフルーエンスとアブレーション率の関係を示す．基本波のフルーエンスは 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.6 1.8 $F_{800\,th}$ に変化させた．アブレーション率は 0.8 $F_{800\,th}$ の時に最も抑制され，2.39 nm となり，シングルパルス照射時の 1/3 となった．基本波のフルーエンスが 0.8 $F_{800\,th}$ よりも大きくなるとアブレーション率は増大した．また，基本波のフルーエンスが 0.8 $F_{800\,th}$ よりも小さい時にもアブレーション率が増大しているため，第二パルス(基本波)がアブレーション抑制に寄与していると考えられる．基本波のフルーエンスが 0.2 $F_{800\,th}$ のとき，アブレーション率はシングルパルス照射時と同程度になった．

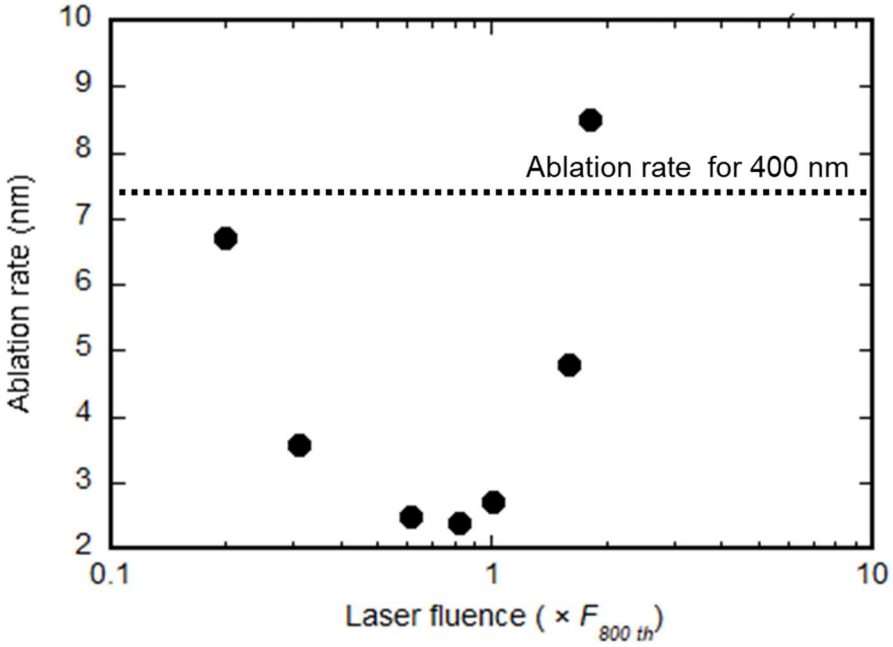


Fig. 4.8 Dependence of the ablation rate on the laser fluence of fundamental wavelength at the delay time of 200 ps.

4.3.4　アブレーション抑制メカニズムに関する考察

アブレーションの抑制は，希薄波との相互作用，アブレーションプルームによる遮蔽効果，および再堆積がメカニズムに関連していると報告されている[5-12]．これらの抑制機構モデルに共通する要因は，第一パルスによって生成されたアブレーションプラズマと第二パルスとの相互作用によってアブレーションが抑制されているということである．Fokin ら[8]は分子動力学および流体力学シミュレーションを使用してダブルパルス照射中のアブレーション抑制を分析し，2 番目のパルスの吸収係数が $\Delta t = 0$ で 0.21 から $\Delta t = 50$ ps で 0.53 に変化するモデルを報告している．パルスはプルームを再加熱しており，遅延時間による吸収係数の変化はアブレーションプラズマと 2 番目のパルスの間の相互作用が変化

したことを示している．したがって，第二パルスの臨界密度に注目した．最初のパルスが金属表面に照射された後，一部は膨張するプラズマになる．次に第二パルスがこのプラズマを通過し，金属とプラズマの界面に到達する．ここで第二パルスがプラズマと相互作用し，金属表面をアブレーションする．したがって，アブレーション抑制は，(i)プラズマを通る第 2 パルスの通過，および(ii)プラズマとの第 2 パルスの相互作用の大きさという 2 つの要因によって決定される可能性がある．遅延時間が小さい場合，つまりプラズマ密度が高い場合は，プラズマが第 2 パルスを反射するため相互作用は発生しないと考えられる．遅延時間が大きい場合，つまりプラズマ密度が低い場合はプラズマの影響があるため，相互作用は小さくなる．プラズマ密度が高すぎたり低すぎたりすると相互作用が小さくなるので，パルスが通過できるプラズマの最大密度が重要になる．この密度は臨界密度として知られている．

アブレーション抑制が最も大きくなる遅延時間(τ_s)は，二つの照射ケースで約 3 倍異なった．このτ_sの差は，最初のフェムト秒レーザパルスによって生成された膨張表面プラズマが 2 番目のレーザパルスの臨界密度に近づいたときに，アブレーション速度が効果的に抑制されたことを示唆している．したがって，固体(Ti)表面とアブレーションプラズマの界面との第二パルスの相互作用が重要である．プラズマ密度が第二パルスの臨界密度を超えると，パルスは高密度プラズマの表面で反射されるため，第二パルスはプラズマ-Ti 界面に到達できない．プラズマ密度が第二パルスの臨界密度を下回ると，第二パルスが界面に到達し，相互作用が発生する．相互作用の効果が大きいほど，アブレーションの抑制が大きくなると考えられる．

一方，相互作用はプラズマ電子密度が大きい場合と小さい場合の両方で減少した．つまり，相互作用が最大となるプラズマ電子密度が存在するということである．この臨界密度η_{cr}は次のように計算される．

$$\eta_{cr} = \left(\frac{\varepsilon_0 m_e}{e^2}\right)\left(\frac{2\pi c^2}{\lambda}\right)^2, \tag{4.7}$$

λは光の波長，ε_0 は真空の誘電率，c は光の速度，m_e は電子の質量，e は素電荷である．

最初のパルスによって生成されるプラズマ密度ηは次の式(4.8)で表される．

$$\eta_{\text{plasma}} = \frac{d_0}{d_0 + vt}\frac{r_0^2}{\left(r_0 + vt\right)^2}\,\eta_{\text{Ti}} \tag{4.8}$$

式(4.8)は次の過程に基づく式である．

(i) 第一パルスによって生成されたプラズマは 230～1000 m/s で等方的に膨張する．

(ii) プラズマの初期厚さ d_0 は第一パルスのアブレーション率によって定義される．

(iii) プラズマの初期半径 r_0 はアブレーションクレーターの半径である．

(iv) 初期プラズマ密度は室温での固体 Ti の密度η_{Ti}である．

各波長のパルスにおいてアブレーション率 d_0 は 6.1 nm(第二高調波)，7.3 nm(基本波)であった．Fig. 4.9(a)および(b)に示すように，プラズマの初期半径 r_0 は基本波と第二高調波に対してそれぞれ 9.0 μm，9.5 μm であった．

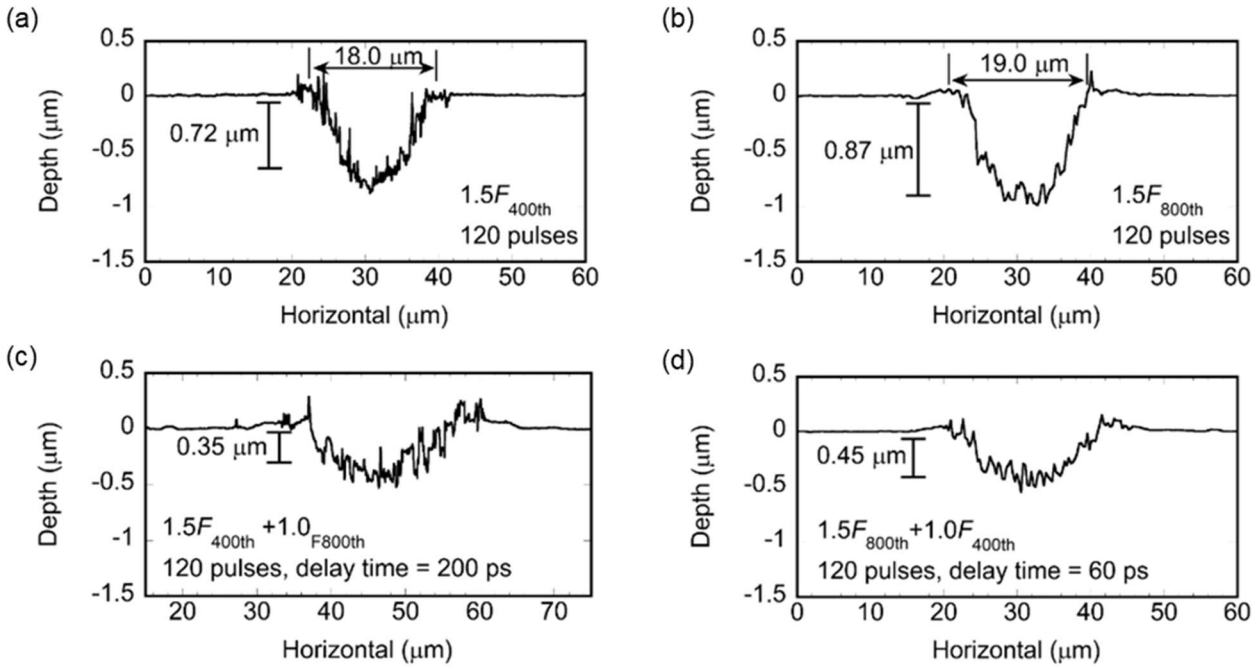


Fig. 4.9 Typical ablation crater profiles for 120 pulses of (a) 400-nm single-pulse irradiation at 1.5 $F_{400\,th}$, (b) 800-nm single single-pulse irradiation at 1.5 $F_{800\,th}$, (c) double-pulse irradiation at 1.5 $F_{400\,th}$ and 1.0 $F_{800\,th}$ with $\Delta t = 200$ ps, and (d) double-pulse at 1.5 $F_{800\,th}$ and 1.0 $F_{400\,th}$ with $\Delta t = 200$ ps.

Fig. 4.10 に計算されたプラズマ密度η_{plasma}と遅延時間の関係を示す．実線は第一パルスが基本波の時の第一パルス誘起プラズマ密度を示しており，一点鎖線は第一パルスが第二高調波の時の第一パルス誘起プラズマ密度を示している．破線は基本波と第二高調波の臨界密度を示し，それぞれ 2.1×10^{21} cm^{-3} と 7.0×10^{21} cm^{-3} である．実線または一点鎖線と破線が交差する遅延時間において，第一パルス誘起プラズマ密度密度が第二パルスの臨界密度に達した時間を示す．本モデルより，Ti 表面に基本波が第 1 パルスのダブルパルスビームを照射したとき，プラズマ密度が第二高調波の第 2 パルスの臨界密度に達するまでの遅延時間は 51 ～ 222 ps と計算された．一方，Ti 表面に第二高調波の第 1 パルスのダブルパルスビームを照射した場合，プラズマ密度が基本波の第 2 パルスの臨界密度に達するまでの遅延時間は 154～664 ps と計算された．

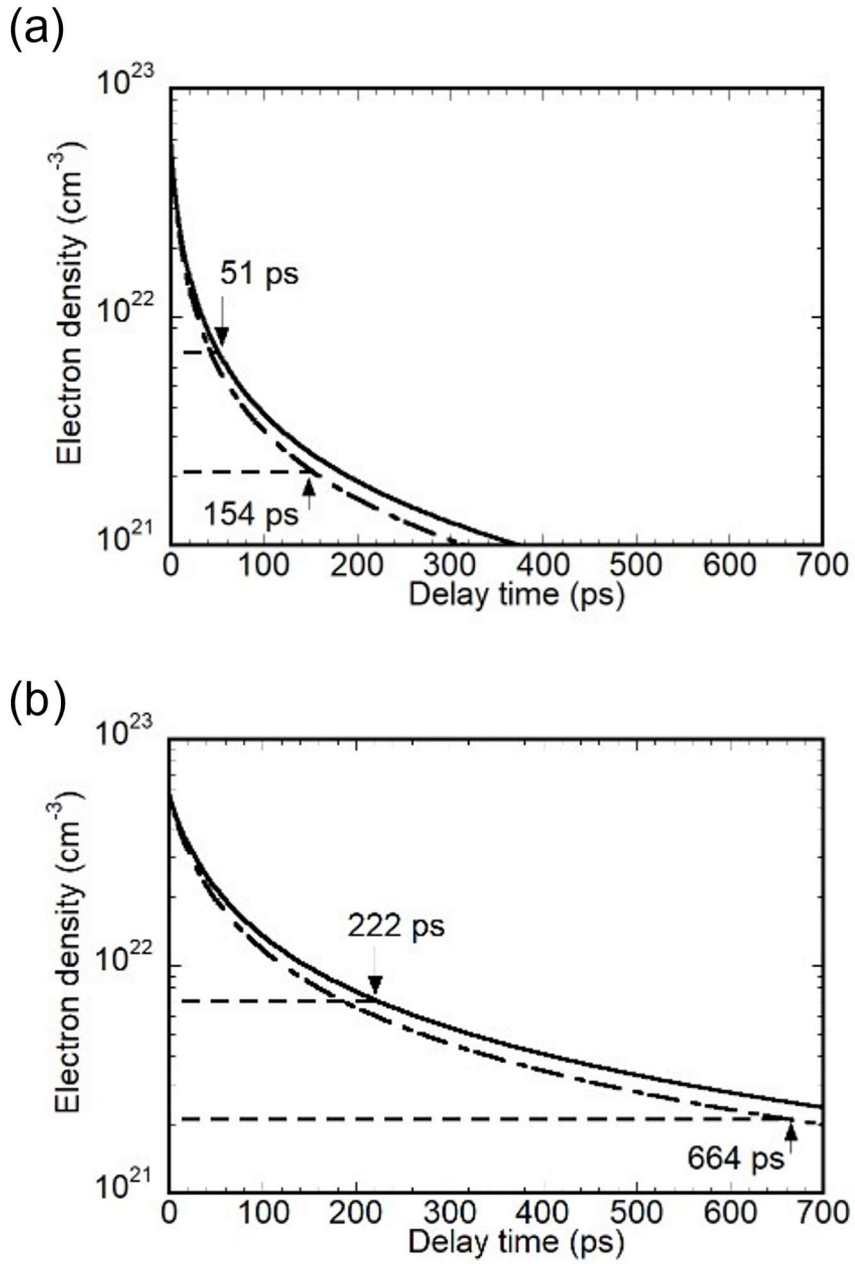
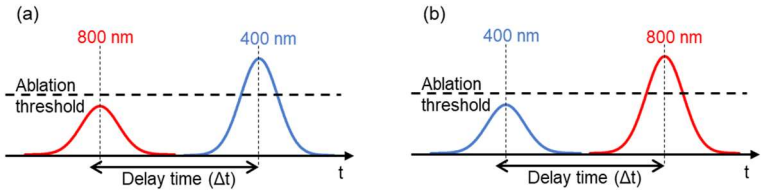


Fig. 4.10 Plasma density as function of delay time. The plasma expansion speed is (a) 1000 m/s and (b) 230 m/s. The solid and dash-dotted curves show the plasma density calculated for the 800-nm and 400-nm first pulse, respectively. The dashed lines indicate the critical density for the 800-nm second pulse (η_{cr} = 2.1×10^{21} cm^{-3}) and the 400-nm second pulse (η_{cr} = 7.0×10^{21} cm^{-3}). The dashed lines intersect the solid or dash-dotted curve at the delay time for which the plasma density produced by the first pulse reaches the critical density for the second laser pulse.

Table 4.1 は実験と臨界密度の計算の遅延時間をまとめたものである．計算された遅延時間は，実験で得られた遅延時間とよく一致している．最もアブレーションが抑制される遅延時間は，最初のレーザパルスによって生成された膨張表面プラズマが 2 番目のレーザパルスの臨界密度に近づいたときに，アブレ

ーション率が効果的に抑制されたことを示唆している.

Table 4.1 Experimental and calculated values of delay time for greatest ablation suppression.



	Δt [ps]	Δt [ps]
Experimental values	200	60
Calculated values	154–664	51–222

4.4 まとめ

本章では，フェムト秒レーザを用いたアブレーション深さ制御による回折限界を超えた超解像微細加工実現のための基礎研究として，アブレーション抑制メカニズム解明のため Ti 基板へ二波長ダブルパルス照射を行いフルーエンスの組み合わせとパルス間の時間差(遅延時間)がアブレーションクレーターの深さに与える影響を明らかにした．

第一パルスに第二高調波を，第二パルスに基本波を用いた際，第一パルスである第二高調波のフルーエンスがアブレーション閾値の 1.5 倍のとき，第二パルスである基本波のフルーエンスに関わらず遅延時間が 200 ps で最も抑制が大きくなった．遅延時間が 200 ps，第一パルスである第二高調波のフルーエンスがアブレーション閾値の 1.5 倍のとき，第二パルスである基本波のフルーエンスがアブレーション閾値近傍でアブレーション率が最も低減された．また，第一パルスに基本波を，第二パルスに第二高調波を用いた際，第一パルスである基本波のフルーエンスがアブレーション閾値の 1.5 倍のとき，第二パルスである第二高調波のフルーエンスに関わらず遅延時間が 60 ps で最も抑制が大きくなった．基本波と第二高調波の順番を逆にするとアブレーション抑制が最も大きくなる遅延時間に約 3 倍の差が生じた原因として，最初のフェムト秒レーザパルスによって生成された膨張表面プラズマと第二パルスの臨界密度に着目した．表面アブレーションプラズマの膨張速度を計算したところ，Ti 表面に基本波が第 1 パルスのダブルパルスビームを照射したとき，プラズマ密度が第二高調波の第 2 パルスの臨界密度に達するまでの遅延時間は 51 ～ 222 ps と計算された．一方，Ti 表面に第二高調波の第 1 パルスのダブルパルスビームを照射した場合，プラズマ密度が基本波の第 2 パルスの臨界密度に達するまでの遅延時間は 154～664 ps と計算された．計算された遅延時間は，実験で得られた遅延時間とよく一致しており，最もアブレーションが抑制される遅延時間は，最初のレーザパルスによって生成された膨張表面プラズマが 2 番目のレーザパルスの臨界密度に近づいたときに，アブレーション率が効果的に抑制されたことを示唆している．

参考文献

[1] Hell, S. W., & Wichmann, J. (1994). Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. Optics letters, 19(11), 780-782.

[2] Hell, S. W., & Kroug, M. (1995). Ground-state-depletion fluorscence microscopy: A concept for breaking the diffraction resolution limit. Applied Physics B, 60(5), 495-497.

[3] Betzig, E., Patterson, G. H., Sougrat, R., Lindwasser, O. W., Olenych, S., Bonifacino, J. S., ... & Hess, H. F. (2006). Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution. science, 313(5793), 1642-1645.

[4] Moerner, W. E., & Kador, L. (1989). Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. Physical review letters, 62(21), 2535.

[5] Kudryashov, S. I., Samokhvalov, A. A., Golubev, Y. D., Ivanov, D. S., Garcia, M. E., Veiko, V. P., ... & Mikhailovskii, V. Y. (2021). Dynamic all-optical control in ultrashort double-pulse laser ablation. Applied Surface Science, 537, 147940.

[6] Foumani, A. A., Förster, D. J., Ghorbanfekr, H., Weber, R., Graf, T., & Niknam, A. R. (2021). Atomistic simulation of ultra-short pulsed laser ablation of metals with single and double pulses: An investigation of the re-deposition phenomenon. Applied Surface Science, 537, 147775.

[7] Povarnitsyn, M. E., Fokin, V. B., Levashov, P. R., & Itina, T. E. (2015). Molecular dynamics simulation of subpicosecond double-pulse laser ablation of metals. Physical Review B, 92(17), 174104.

[8] Fokin, V. B., Povarnitsyn, M. E., & Levashov, P. R. (2017). Simulation of ablation and plume dynamics under femtosecond double-pulse laser irradiation of aluminum: Comparison of atomistic and continual approaches. Applied Surface Science, 396, 1802-1807.

[9] Semerok, A., & Dutouquet, C. (2004). Ultrashort double pulse laser ablation of metals. Thin solid films, 453, 501-505.

[10] Rapp, S., Kaiser, M., Schmidt, M., & Huber, H. P. (2016). Ultrafast pump-probe ellipsometry setup for the measurement of transient optical properties during laser ablation. Optics express, 24(16), 17572-17592.

[11] Furukawa, Y., Hashida, M., Kojima, S., Inoue, S., & Sakabe, S. (2020). Optical properties of titanium induced by below-ablation-threshold irradiation. Applied Surface Science, 515, 146047.

[12] Spellauge, M., Winter, J., Rapp, S., McDonnell, C., Sotier, F., Schmidt, M., & Huber, H. P. (2021). Influence of stress confinement, particle shielding and re-deposition on the ultrashort pulse laser ablation of metals revealed by ultrafast time-resolved experiments. Applied Surface Science, 545, 148930.

[13] Förster, D. J., Faas, S., Weber, R., & Graf, T. (2020). Thrust enhancement and propellant conservation for laser propulsion using ultra-short double pulses. Applied Surface Science, 510, 145391.

[14] Förster, D. J., Jäggi, B., Michalowski, A., & Neuenschwander, B. (2021). Review on experimental and theoretical investigations of ultra-short pulsed laser ablation of metals with burst pulses. Materials, 14(12), 3331.

[15] Amoruso, S. A. L. V. A. T. O. R. E., Bruzzese, R. I. C. C. A. R. D. O., Wang, X., Nedialkov, N. N., & Atanasov, P. A. (2007). Femtosecond laser ablation of nickel in vacuum. Journal of Physics D: Applied Physics, 40(2), 331.

[16] Düsing, J. F., Hwang, D. J., Grigoropoulos, C. P., Ostendorf, A., & Kling, R. (2009, November). Optical

emission imaging and spectroscopy during femtosecond laser ablation of thin metal films on flexible polymer substrates. In International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics (Vol. 2009, No. 1, pp. 888-892). Laser Institute of America.

[17] Amoruso, S., Wang, X., Altucci, C., De Lisio, C., Armenante, M., Bruzzese, R., ... & Velotta, R. (2002). Double-peak distribution of electron and ion emission profile during femtosecond laser ablation of metals. Applied surface science, 186(1-4), 358-363.

第5章　　ポリマー表面へのナノ周期構造形成

5.1 はじめに

ものづくりにおいては金属以外の材料も多く使用され，ポリマーは特に多く使用される材料である．ポリマー表面に超解像微細加工が可能になれば，レーザ加工の適用対象が広がることになると考えられる．本章では，1.3.2 項にて述べたように表面微細構造形成による医療用ポリマーの生体適合性の向上を目的とし，生体材料として用いられるポリメチルメタクリレート(PMMA)フィルム表面にフェムト秒レーザを照射することでナノ周期構造の形成を試みる．

PMMA は耐候性，耐衝撃性，剛性など優れた特性を有しており，人工骨等の生体材料に応用されている．しかし，PMMA は生体不活性であるため生体適合性が低いという問題があり，生体適合性を向上させることが求められている．従来のポリマー表面での表面改質方法としては化学的表面改質方法と物理的表面改質方法があるが，1.4 節でも述べたように光科学的表面改質法やイオンビームエッチング法等の方法では表面組成を維持したまま表面形状の制御は難しいという課題があった[1-5]. 1.3.3 項で述べたようにチタン(Ti)基板表面にフェムト秒レーザを集光照射することでナノ周期構造を形成し，そのナノ周期構造上で骨芽細胞の培養試験を行うと，ある一定数の細胞が溝に沿って伸展し，細胞の伸展制御には周期が 400 - 600 nm 程度のナノ周期構造が適していることがわかっている[6]．そのため，PMMA フィルム表面に周期が 400 - 600 nm 程度のナノ周期構造を形成するためには近赤外域波長のレーザを使用することが有用と考えられるが, Fig. 5.1 に示すように近赤外域波長の光は PMMA への吸収が低い. PMMA にフェムト秒レーザを照射するとナノ周期構造の形成は起こらず，アブレーションがおこってしまい，波長が 800 nm のフェムト秒レーザでは，PMMA フィルム表面へのナノ周期構造を形成することは難しかった.

そこで本章では，Ti 基板を PMMA フィルムに密着させ，PMMA‐Ti 界面に波長 800 nm のフェムト秒レーザを集光照射して PMMA フィルム表面の電界強度を制御して，直接ナノ周期構造を形成する．加えて，フェムト秒レーザ照射により PMMA 表面に形成したナノ周期構造上での細胞伸展制御並びに細胞接着密度について評価し，フェムト秒レーザ照射によって形成したナノ周期構造が生体材料の生体適合性に与える影響を明らかにする．

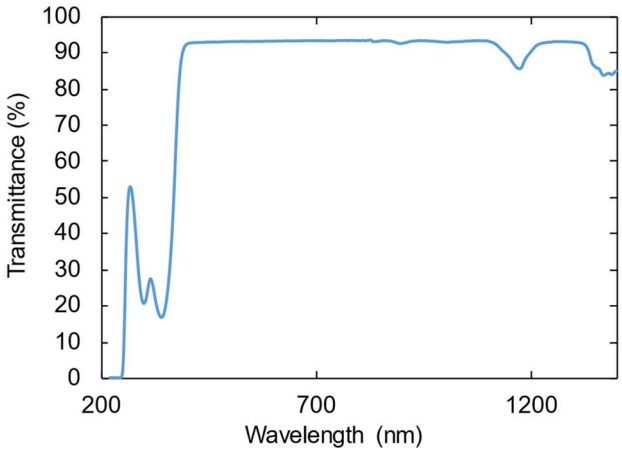


Fig. 5.1 Transmittance measurement result of PMMA by using spectrophotometer.

5.2 実験方法

5.2.1 ポリメチルメタクリレートフィルム表面へのナノ周期構造形成

PMMA 上へナノ周期構造を形成させるためのフェムト秒レーザ照射セットアップ概略図および実験条件を Fig. 5.2 に示す．本実験に用いたフェムト秒レーザは Ti:サファイアレーザである．本レーザの基本波長，パルス幅および繰り返し周波数はそれぞれ 800 nm，150 fs および 1 kHz である．PMMA は波長 800 nm のレーザ光の 94%を透過するため，PMMA フィルムを透過したレーザ光を Ti 基板表面に集光照射した．その際，Fig. 5.2 に示す機構を用いて PMMA フィルムと Ti を密着させた．本機構では真鍮製の治具の中に Ti，PMMA および石英ガラスを挿入して挟み込むことで Ti と PMMA フィルムを密着させ，ロードセルを用いて Ti 基板を押さえつける圧力を測定した．レーザは焦点距離 100 mm の平凸レンズを用いて集光し，集光スポット径は $1/e^2$ で 110 μm に設定した．レーザフルーエンスおよび集光スポット径は石英ガラスおよび PMMA フィルムにおける減衰や屈折を考慮した値である．治具を XY ステージに乗せ，ステージを動かすことでレーザスポットを掃引した．

ナノ周期構造の形成効率を評価するために，Fig. 5.3 に示すように長さ 10 mm の直線にレーザを掃引した．レーザ照射範囲とナノ周期構造が形成された範囲のピクセル数を画像処理ソフトを用いて解析し，ナノ周期構造の形成効率をナノ周期構造が形成された範囲とレーザを照射した範囲の割合で定義した．PMMA フィルムと Ti 基板を押さえつける圧力を 0，600，1200，1500，1800，2000，2400 kPa と変化させ，また，フルーエンスを 0.05 – 0.25 J/cm^2，掃引速度を 0.5 – 2.0 mm/s に変化させてレーザを掃引した．

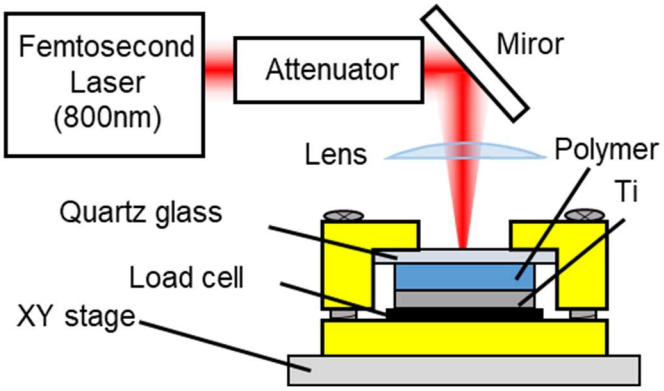


Fig. 5.2 Schematic diagram of experimental setup for femtosecond laser irradiation.

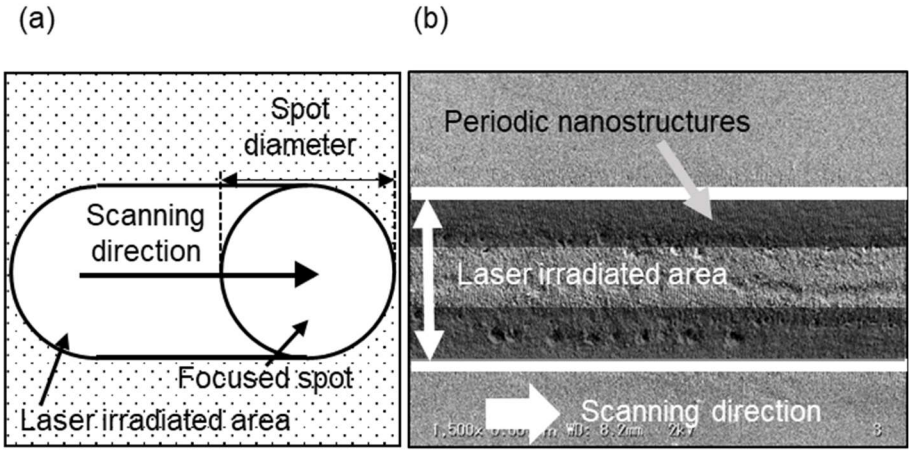


Fig. 5.3 (a) Schematic of the scanning strategy of single line for the femtosecond laser. (b) Method to determine the efficiency of nanostructures formation.

5.2.2　ナノ周期構造の表面解析

レーザ照射後の PMMA フィルムは，試料表面に堆積すると考えられる Ti 等を除去するため超音波洗浄を約 5 分間行った．洗浄後の PMMA フィルムはスパッタリング装置(JEOL，JFC-1600)を使用して金コーティングを施し，走査型電子顕微鏡(Keyence，VE-9800，SEM)および原子間力顕微鏡(日立ハイテクノサイエンス，Nanocute，AFM)を用いて表面観察を行い，ナノ周期構造の周期および深さを測定した．次に, PMMA フィルム表面へのナノ周期構造形成のメカニズムを明らかにするためにエネルギー分散型 X 線分析(OXFORD instruments，x-act，EDX)を用いて PMMA フィルム表面の元素分析を行った．また，レーザ照射によって PMMA フィルム表面の分子構造が変化するのかを調べるために全反射フーリエ変換赤外分光光度計(Jasco，MFT-2000，ATR FTIR)を用いてレーザ照射部と未照射部の赤外線吸収スペクトルを測定した．

また，レーザ照射前後での濡れ性の変化を比較するため，水滴接触角計(Excimer, SImage Entry 5)を用いて水滴接触角の計測を行った．滴下量は 3 μl に固定し，CCD カメラを用いて θ/2 法により計測した．

5.3 細胞培養試験の方法

フェムト秒レーザを照射した後の PMMA フィルム，レーザ未照射の PMMA フィルムを用いて細胞培養試験を行った．細胞培養試験ではヒト骨芽細胞（MG-63）を用いた．直径 10 cm のシャーレに試料を入れ，超純水で約 30 分間洗浄を行い，シャーレにて培養していたヒト骨芽細胞をインキュベータから取り出した後，クリーンベンチ内で 0.25 %トリプシン EDTA を用いて細胞をシャーレから剥離し，5 %CO_2 および 37 ℃で一定としたインキュベータ内で約 3 分間静置した．静置後に顕微鏡にて観察を行い，細胞がシャーレから剥離され，浮遊状態になっていることを確認した．次に，トリプシンと同量の培地(MEMα)を加え，ピペッティングにより細胞浮遊液を懸濁し，トリプシン EDTA を除去するためにシャーレから遠心チューブに移した後，遠心分離を行った．遠心分離は 1500 rpm，4℃で 5 分間行った．遠心分離後に，上清液を吸引除去した．交換前と同量の培地を加え，細胞を懸濁した．顕微鏡を用いて観察した後に試料をあらかじめ入れておいたシャーレに播種した．細胞培養液の細胞密度は 20000 (±10 %) 個/cm^2 となるよう調整し，5 %CO_2 および 37 ℃で一定としたインキュベータ内で静置し，培養時間は 4.5 時間とした．

培養後，8 %パラホルムアルデヒド(PFA)を用いてヒト骨芽細胞を固定した．固定後，10 % Goat Serum を用いてブロッキングを行った．次に，試料を保湿シャーレに移し，細胞骨格のアクチンをローダミンによる蛍光標識によって 1 時間染色を行った．PBS による洗浄をした後，細胞の核を Hoechst 33342 による蛍光標識によって 5 分間染色を行った．その後，蛍光顕微鏡(Keyence, BZ-9000)にて観察を行った．

伸展した細胞の方向については，Fig. 5.4 に示すように X 軸と細胞の伸展している方向との成す角度を θ とし，$75° < \theta < 90°$の時，ナノ周期構造の溝の方向に沿って細胞が伸展したと定義した．

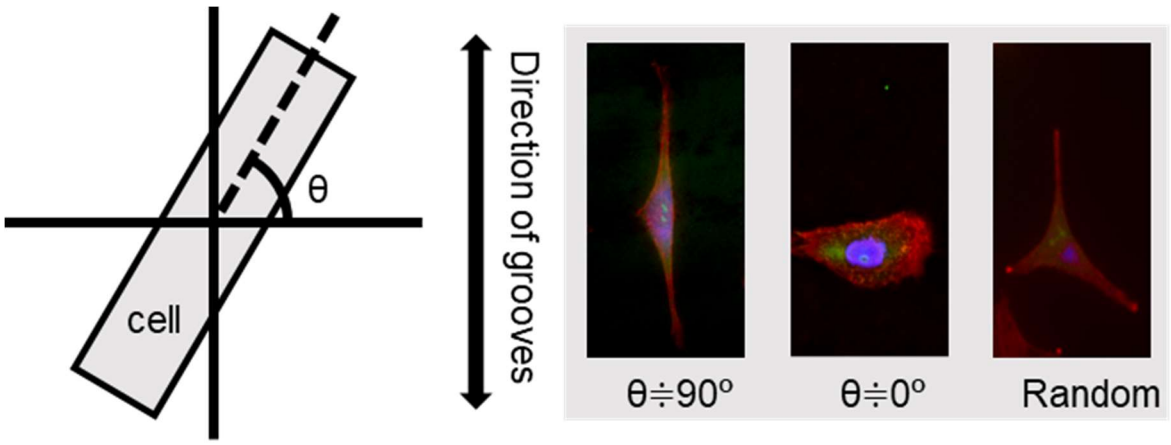


Fig. 5.4 Method for the determination of cell elongation direction with orientation angle θ.

レーザ未照射領域とナノ周期構造形成領域での細胞密度を比較するため，細胞の接着密度比 R を

$$R = \frac{\text{ナノ周期構造形成領域の細胞接着密度}}{\text{レーザ未照射領域の細胞接着密度}} \tag{5.1}$$

と定義した．

5.4 実験結果および考察

5.4.1 ナノ周期構造の表面構造解析

Fig. 5.5 にレーザ未照射の(a)PMMA フィルム，(b)Ti 基板の SEM 像を示す．レーザ未照射の状態では PMMA フィルム，Ti 基板共に表面は滑らかであった．Fig. 5.5 (c)，(d)に押さえつけ圧力 0 kPa でレーザを照射した後の PMMA フィルム，Ti 基板表面，(e)，(f)に押さえつけ圧力が 300 kPa の条件でレーザを照射した後の PMMA フィルム，Ti 基板表面の SEM 像を示す．押さえつけ圧力が 300 kPa 以上の時に PMMA 表面にナノ周期構造が形成されることがわかった．ナノ周期構造の溝の方向は PMMA フィルム，Ti 基板表面ともにレーザの偏光方向と垂直方向であり，先行研究と同様であった[6-9].

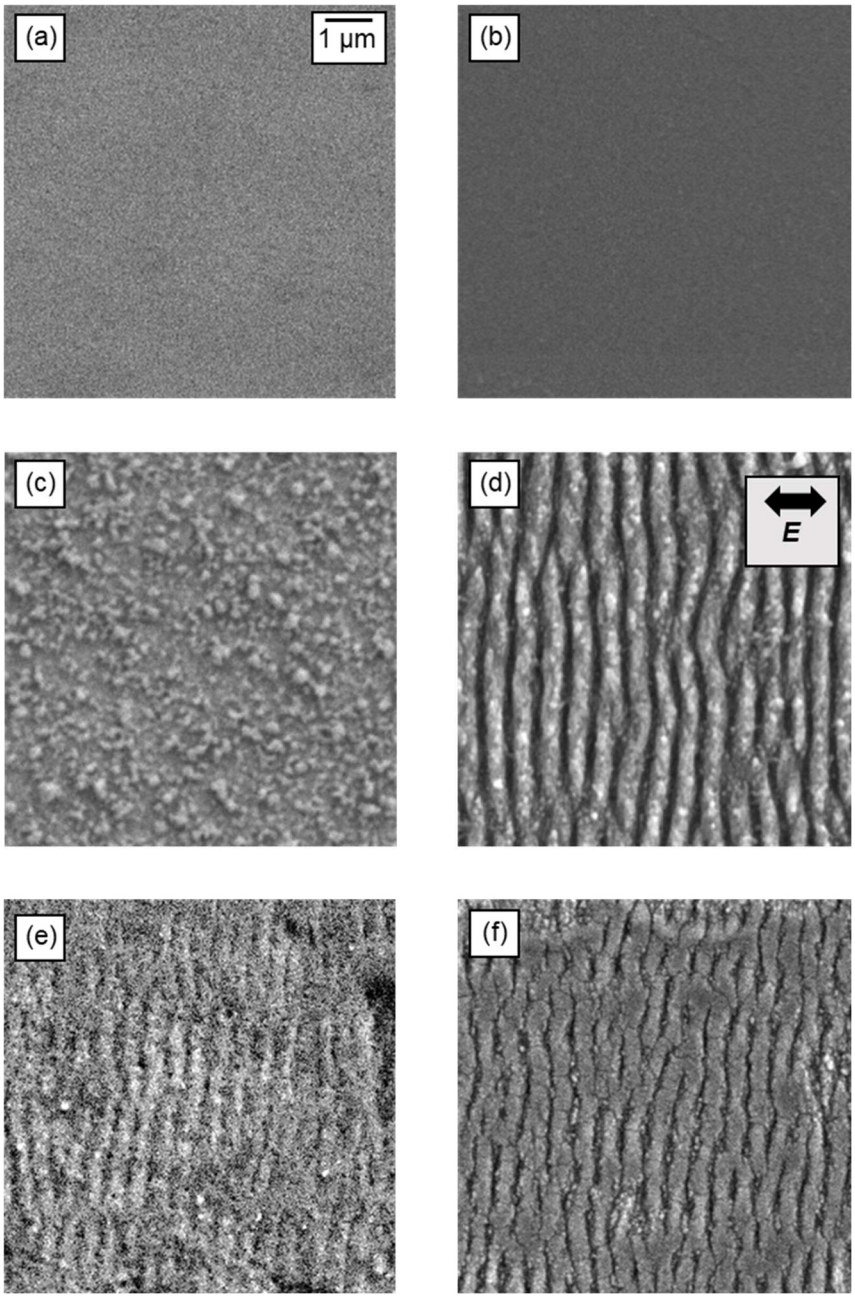


Fig. 5.5 (a), (c) and (e): SEM images of PMMA plate surface before femtosecond laser irradiation, after irradiation at a pressure of 0 kPa, and 1800 kPa; (b), (d) and (f): SEM images of Ti plate surface before femtosecond laser irradiation, after irradiation at a pressure of 0 kPa, and 1800 kPa.

Fig. 5.6 に押さえつけ圧力と，ナノ周期構造の周期，深さの関係を示す．レーザフルーエンスは 0.25 J/cm^2，掃引速度を 2.0 mm/s に固定し，押さえつけ圧力を 0，300，600，900，1200，1500，1800，2400 kPa に変化させた．ナノ周期構造の周期と深さは押さえつけ圧力を変化させてもそれぞれ 410 nm と 70 nm 程度で一定であり，Ti 基板に形成されたナノ周期構造の周期も同程度であった．周期の平均値に関しては押さえつけ圧力が大きくなるにつれて大きくなる傾向にあるが，エラーバーも広いため圧力依存性はないと考えられる．

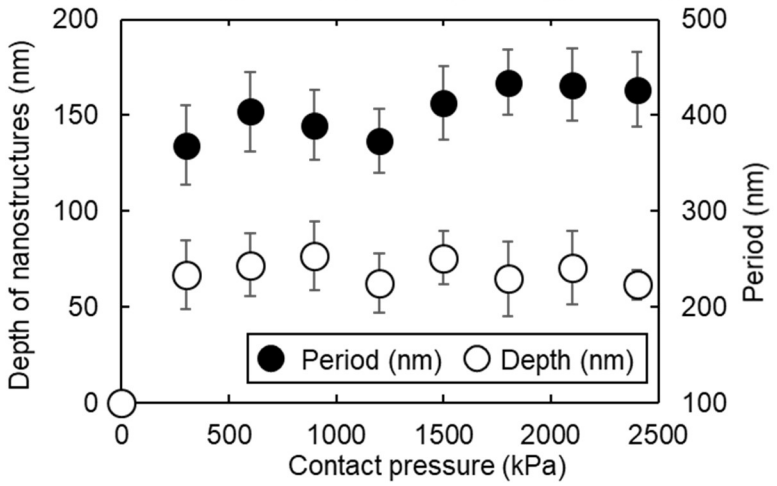


Fig. 5.6 Period and the depth of nanostructures as a function of pressure on Ti.

Fig. 5.7 に(a)PMMA フィルム表面，(b)Ti 基板表面でのナノ周期構造の形成効率と掃引速度の関係を示す．掃引速度は 0.5，1.0，1.5，2.0 mm/s に，レーザフルーエンスは 0.05，0.075，0.15，0.25 J/cm^2 に変化させた．フルーエンスを 0.30 J/cm^2 以上に設定すると，石英ガラスに傷が入るため，最大フルーエンスは 0.25 J/cm^2 とした．掃引速度が 0.5 mm/s の時，PMMA フ ィルム表面にはナノ周期構造は形成されず，Ti 基板表面にのみ形成された．この現象は，掃引速度が 0.5 mm/s の時，PMMA 表面に形成されたナノ周期構造が Ti 基板表面のアブレーションによって破壊され，その結果生まれた PMMA フィルムと Ti 基板との空隙により Ti 基板表面のみナノ周期構造が形成されたと考えられる．

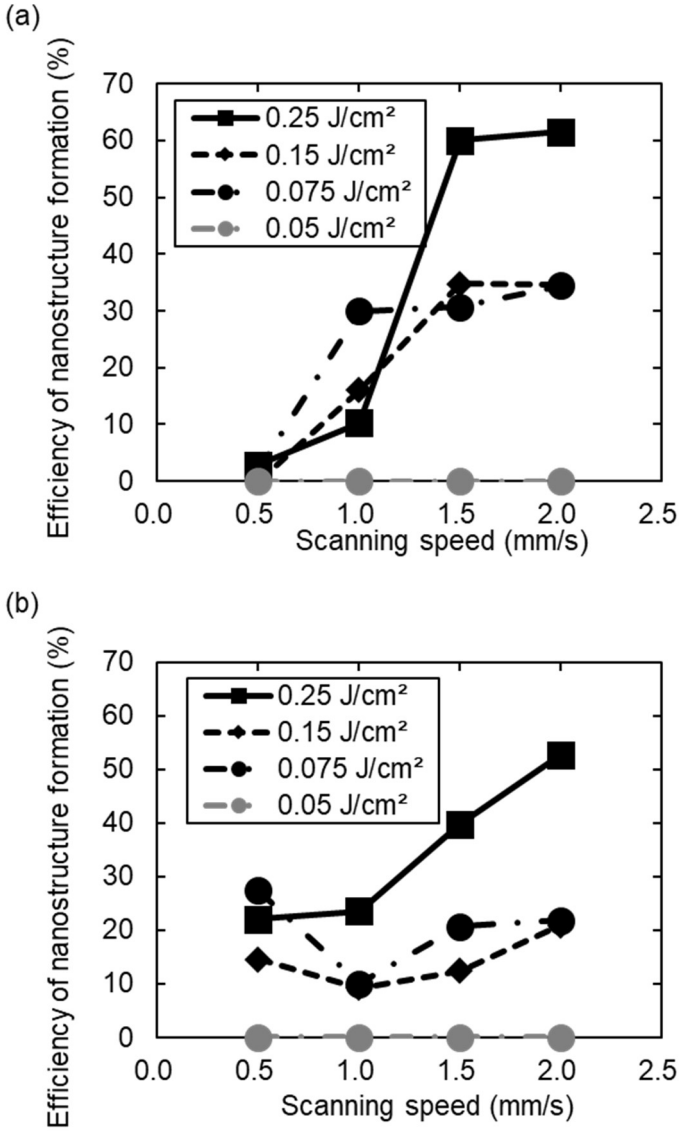


Fig. 5.7 Relationship among a periodic nanostructures area rate in a laser-irradiated area on (a) PMMA and (b) Ti as function of scanning speed and laser fluence.

Fig. 5.8 に PMMA フィルム表面に形成されるナノ周期構造の形成効率と押さえつけ圧力との関係を示す．レーザフルーエンスは 0.25 J/cm^2 に固定し，押さえつけ圧力は 600，1200，1800，2400 kPa に，レーザフルーエンスは 0.5，1.0，1.5，2.0 mm/s に変化させた．押さえつけ圧力が大きくなるにつれて形成効率が向上する傾向がわかった．

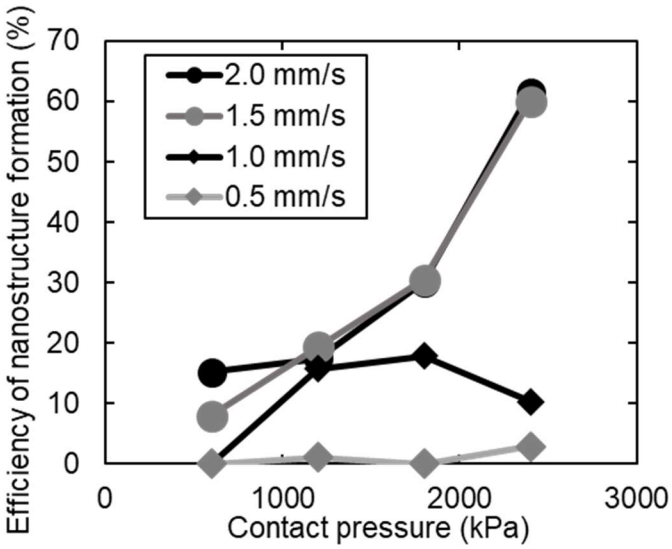


Fig. 5.8 Periodic nanostructures area rate in the laser-irradiated area on PMMA and as function of contact strength between PMMA and Ti.

5.4.2　ナノ周期構造の表面特性解析

Fig. 5.9 に ATR-FTIR を用いてレーザ照射前後の PMMA フィルム表面の官能基を調べた結果を示す．レーザ照射前の PMMA 中の C=O 基と CH 基の吸収ピークはそれぞれ 1725，2948 cm^{-1} に観察しており，レーザ照射前後で吸収ピークは変化せず，フェムト秒レーザ照射が PMMA フィルム表面に化学的な影響を与えていないことがわかった．

EDX を用いてレーザ照射により PMMA フィルム表面に残留した Ti の有無を分析した．レーザ照射前の PMMA フィルムからは Ti は検出されなかったが, レーザ照射後の PMMA フィルムからは 0.14 mass% の Ti が検出された．さらに，PMMA フィルム表面を超純水で 30 分間超音波洗浄処理を行うことで Ti は検出限界以下となった．以上の結果より，PMMA フィルム表面に形成されたナノ周期構造は Ti 基板のアブレーションにより飛散したプルームによりエッチングされて形成されたことが示唆された．

水滴接触角計を用いてレーザ照射前後の水滴接触角の変化を調べた．Fig. 5.10 に(a)レーザ照射前の PMMA フィルム表面での水滴接触角，(b)押さえつけ圧力 2400 kPa に設定してレーザを照射してナノ周期構造を形成した PMMA フィルム表面での水滴接触角を示す．レーザ照射により PMMA フィルム表面の濡れ性が向上したことがわかった．

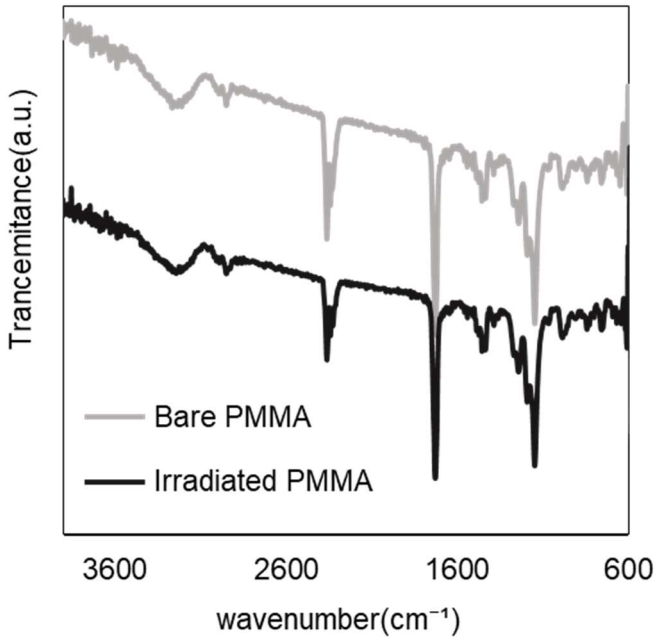


Fig. 5.9 ATR FTIR spectra of PMMA before and after laser irradiation.

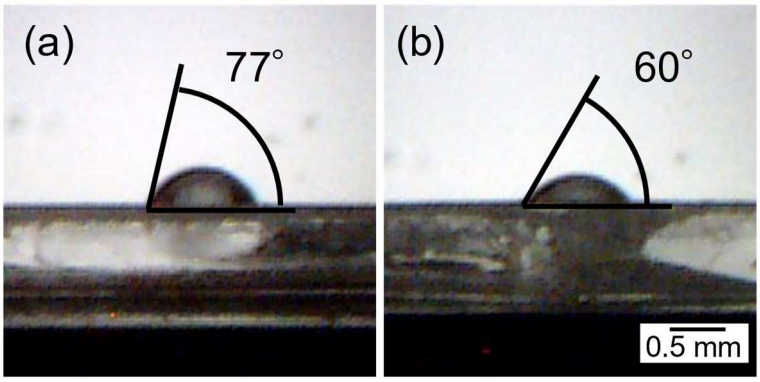


Fig. 5.10 CCD images of the water drop contact angle on (a) the bare PMMA surface and (b) the laser-irradiated PMMA for 2400-kPa pressure on Ti.

5.5 細胞培養試験用サンプルへのフェムト秒レーザ照射

5.5.1 ポリメチルメタクリレート表面での細胞伸展評価のためのナノ周期構造形成

第 5 章にて述べたように，PMMA フィルムと Ti 基板をジグを用いて密着させ，PMMA を透過させて Ti 基板にフェムト秒レーザを照射する方法を用いて PMMA 表面にナノ周期構造を形成した．Fig. 5.2 に示したように XY ステージを操作することで集光スポットを PMMA フィルム上へ 1 回ずつ掃引しながら照射し，ナノ周期構造を 2.5 mm×2.5 mm の範囲に面上に形成した．レーザの照射条件は 5.4.1 項にて述べた条件に基づき，レーザの照射条件は，スポット径($1/e^2$)，レーザフルーエンス，掃引速度，押さえつけ圧力をそれぞれ，110 μm，0.25 J/cm^2，3.0 mm/s，2400 kPa に設定した．レーザ照射後の試料は SEM を用いて表面観察を行い，ナノ周期構造の周期を測定した．

Fig. 5.11 にレーザを照射した後の PMMA フィルム表面の(a) SEM，(b)AFM 観察像を示す．PMMA フィルム表面に周期 410 nm，深さ 70 nm 程度のナノ周期構造がレーザの偏光 *E* に対して垂直な方向に形成された．

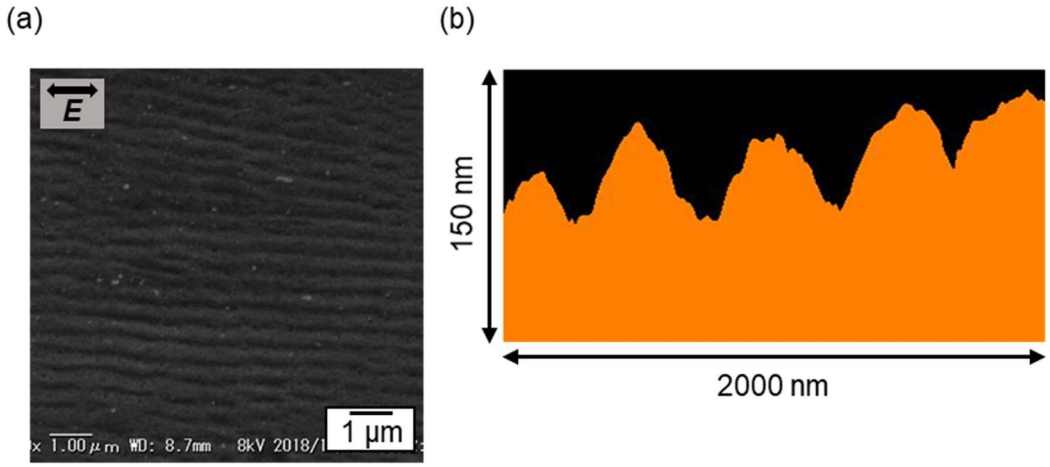


Fig. 5.11 (a) SEM and (b) AFM image of PMMA film surface after femtosecond laser irradiation.

5.5.2 ポリメチルメタクリレート表面での細胞密着性評価のためのナノ周期構造形成

レーザ未照射領域およびナノ周期構造上における細胞挙動の比較を同一試料上で行うために，二種類のパターン加工を行った. PMMA フィルム表面へナノ周期構造を形成させるためのフェムト秒レーザの実験セットアップは 5.2.1 項に示した通りである．第 5 章から得られた結果から，レーザの照射条件は，スポット径($1/e^2$)，レーザフルーエンス，掃引速度，押さえつけ圧力をそれぞれ，110 μm，0.25 J/cm^2，3.0 mm/s，2400 kPa に設定した．

初めに，Fig. 5.12(a)に示すように，間隔 0.3 mm の格子状にレーザを掃引した．レーザの偏光はレーザの掃引方向に垂直になるように制御した．レーザ照射による PMMA フィルム表面の加工径は約 100 μm であった．次に，Fig. 5.12 に示すように，細胞播種領域の内，レーザ照射によってナノ周期構造を形成した微細構造領域の割合が(b)50 %，(c)33 %，(d)20 %になるようにチェック状にレーザを照射した．細

胞が大きさ 30 μm 程度であることを考慮し，十分な数の細胞が接着するようにレーザ未照射領域およびナノ周期構造領域の面積は 0.6 mm × 0.6 mm とした．レーザの偏光はレーザの掃引方向に垂直になるように制御した．レーザ照射後の PMMA フィルムの表面処理については，アブレーションにより堆積するデブリ等を取り除くために超純水を用いて超音波洗浄を約 30 分間行った．レーザ照射後の試料は SEM を用いて表面観察を行い，Fig. 5.11 に示すナノ周期構造が形成されていることを確認した．

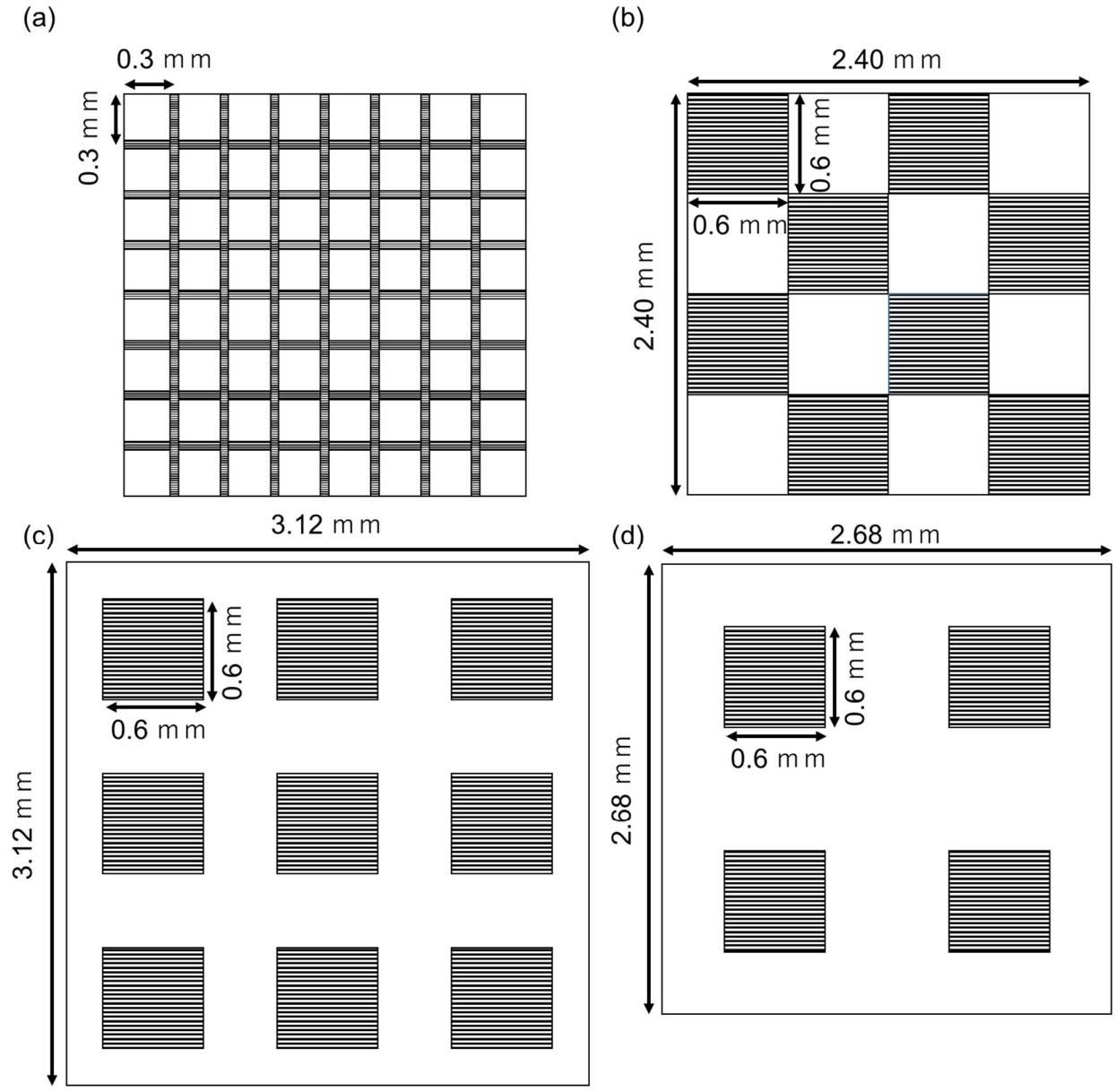


Fig. 5.12 A diagrams of experimental setup for femtosecond laser irradiation to form (A) a lattice-like pattern and a check pattern for the laser irradiated rate of (b) 1:1, (c) 1:2, (d) 1:4.

5.6 細胞培養試験結果と考察

5.6.1　ポリメチルメタクリレート表面に形成したナノ周期構造上での細胞伸展制御評価

押さえつけ圧力 2400 kPa，レーザフルーエンス 0.25 J/cm^2，掃引速度 2.0 mm/s に設定して PMMA フィルム表面にナノ周期構造を形成し，細胞培養試験を行った．

Fig. 5.13(a)レーザ照射前，(b)レーザ照射後の PMMA フィルム表面での細胞培養実験後の細胞の蛍光顕微鏡像を示す．レーザ未照射の PMMA フィルム表面では細胞の伸展に規則性は見られなかったが，レーザ照射後のナノ周期構造を形成した PMMA フィルム表面状ではナノ周期構造の溝方向に沿って細胞が伸展している傾向にあることがわかった．Fig. 5.14 にレーザ照射前後での PMMA フィルム表面での細胞の伸展方向ごとの割合を示す．レーザ未照射の PMMA フィルム表面では伸展がランダムな方向であった細胞が 49 %であり，伸展方向が明らかな細胞も，伸展の方向に偏りはなかった．しかし，レーザ照射後のナノ周期構造を形成した PMMA フィルム表面では 50 %の細胞がナノ周期構造の溝方向沿って伸展したことがわかった．このことから，PMMA フィルム表面に形成したナノ周期構造が細胞伸展制御に有効であることがわかった．

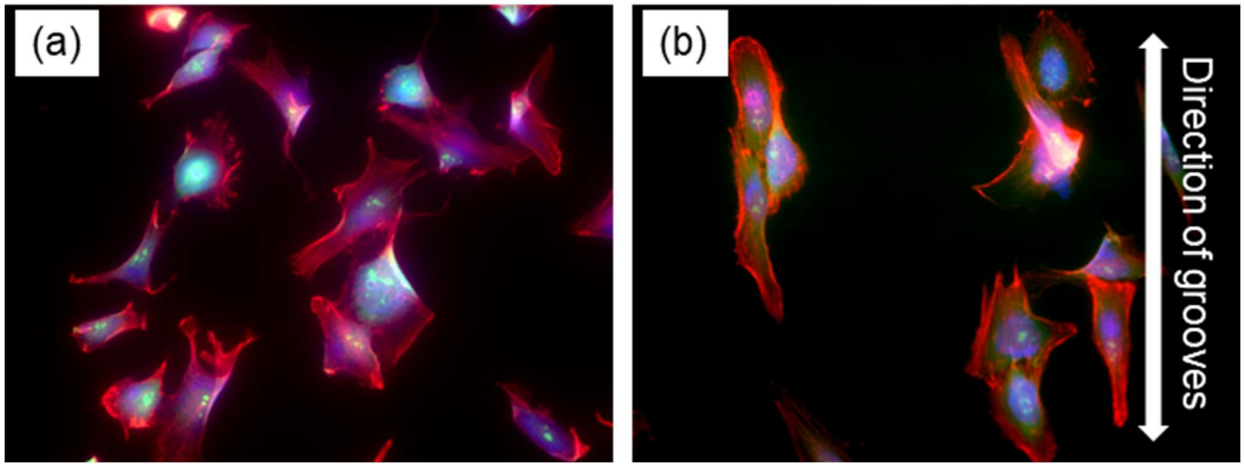


Fig. 5.13 Fluorescence microscope images acquired after cell cultivation on (a) non-irradiated PMMA surface and (b) PMMA with periodic nanostructures. The arrow indicated the directional grooves of the periodic nanostructures.

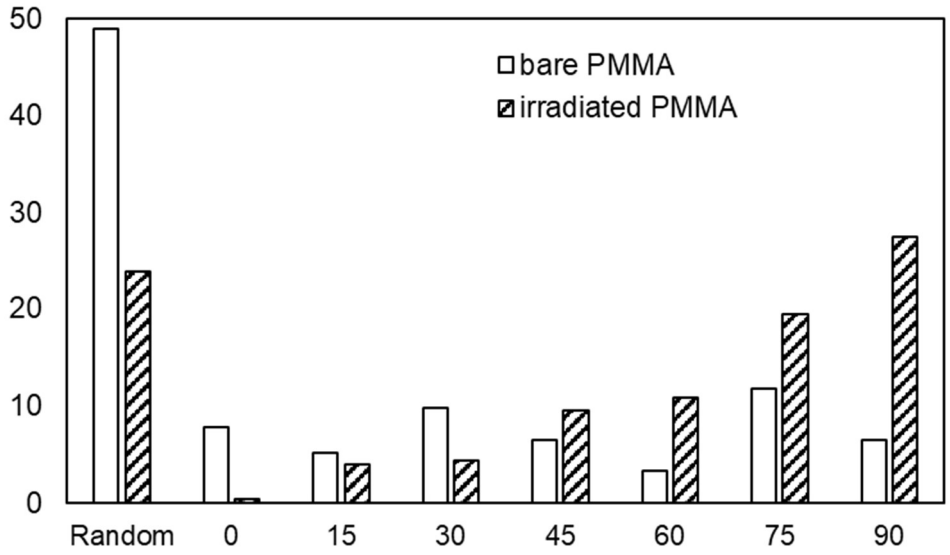


Fig. 5.14 The percentage of number of cells spreading as a function of angle of cell spreading.

5.6.2　ポリメチルメタクリレート表面に形成したナノ周期構造上での細胞密着性評価

Fig. 5.15 に間隔が 0.3 mm の格子状にレーザを照射した後の PMMA フィルム表面での蛍光顕微鏡による細胞核の観察像を示す．ナノ周期構造形成領域において明らかに細胞の接着密度が向上していることがわかった．レーザ未照射領域とナノ周期構造形成領域の細胞接着密度はそれぞれ 86.9 個/cm^2，402.4 個/cm^2 であり，ナノ周期構造を形成した領域において細胞の接着密度が明らかに向上することがわかった．また，細胞の接着密度比 R は 4.63 であった．

細胞の接着密度が変化した要因として，レーザ照射により PMMA フィルム表面の親水化したことが挙げられる．5.4.2 項にて示した通り，PMMA フィルム表面にフェムト秒レーザ照射によりナノ周期構造を形成すると照射部において表面の濡れ性が向上することがわかっている．このため，PMMA フィルム表面に細胞懸濁液を播種した際に，レーザ照射による親水化によって細胞接着性タンパク質の吸着量が多くなり[8]，ナノ周期構造を形成した PMMA フィルム表面に接着した細胞の密度が向上したと考えられる．

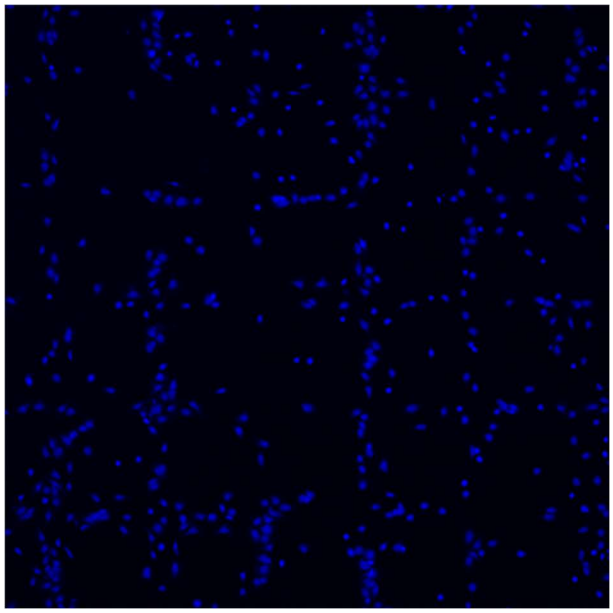


Fig. 5.15 Fluorescence microscope image of cells cultured PMMA surface formed in a lattice-like pattern.

Fig. 5.16 に細胞播種領域の内，ナノ周期構造を形成した微細構造領域の割合が(a)50 %，(b)33 %，(c)20 %になるようにチェック状にレーザを照射した PMMA フィルム表面での蛍光顕微鏡による細胞核の観察像を示す．ナノ周期構造形成領域において明らかに細胞の接着密度が向上していることがわかる．ナノ周期構造構造領域の割合が 50%の時のレーザ未照射領域とナノ周期構造形成領域の細胞接着密度はそれぞれ 13.0 個/cm^2，122.7 個/cm^2，33 %の時のレーザ未照射領域とナノ周期構造形成領域の細胞接着密度はそれぞれ 46.9 個/cm^2，362.9 個/cm^2，20%の時のレーザ未照射領域とナノ周期構造形成領域の細胞接着密度はそれぞれ 40.0 個/cm^2，268.8 個/cm^2 であった．Fig. 5.17 にレーザ未照射領域とナノ周期構造形成領域の面積比と，細胞の接着密度比 R の関係を示す．ナノ周期構造領域の割合が 50 %，33 %，20 %の時に細胞の接着密度比 R がそれぞれ 9.46，7.73，6.80 となり，細胞の接着密度の比が微細構造領域の割合に依存していることがわかった．以上の結果より，PMMA フィルム表面において細胞が細胞同士でコミュニケーション(細胞間コミュニケーション)が活発になったと考えられる[9].

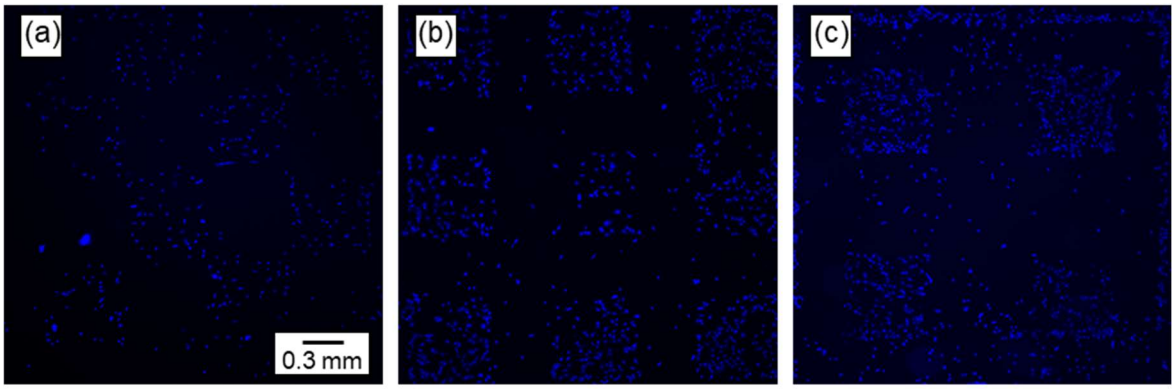


Fig. 5.16 Fluorescence microscope images of cells cultured PMMA surface formed in a check pattern for the femtosecond laser irradiated rate of (a) 50%, (b) 33%, (c) 20%.

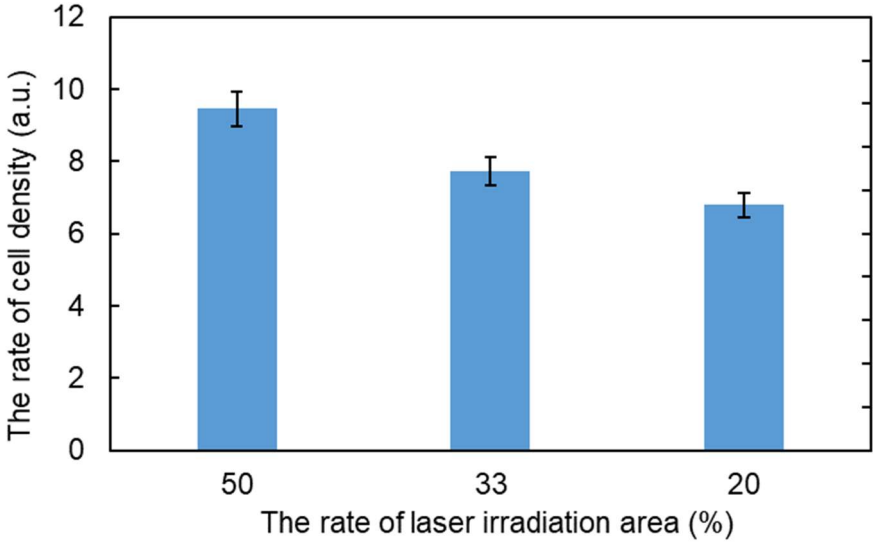


Fig. 5.17 Dependence of the rate of cell density on the rate of laser irradiation area.

5.7 まとめ

本章では，ポリマーへの表面機能性付加技術開発のため，PMMA フィルム表面へフェムト秒レーザを用いて表面微細構造を形成した．Ti 基板上に PMMA フィルムと Ti 基板を密着させ，波長 800 nm のフェムト秒レーザパルスを PMMA フィルムを透過させて PMMA - Ti 界面に集光照射することで PMMA フィルム表面にナノ周期構造を形成し，押さえつけ圧力と形成されたナノ周期構造の形成効率の依存性を明らかにした. 加えて，フェムト秒レーザ照射により PMMA フィルム表面にナノ周期構造を形成し，PMMA フィルム上で細胞培養試験を行い，ナノ周期構造が細胞に与える影響を調べた．細胞伸展に与える影響を調査するために，レーザ照射した PMMA フィルムと未照射のフィルムを用いて細胞培養試験を行った．また，細胞の接着に与える影響を調査するために，同一基板上にレーザ未照射の領域とナノ周期構造を形成した領域を形成した．間隔 0.3 mm の格子状および，細胞播種領域の内，レーザ照射によってナノ周期構造を形成した微細構造領域の割合が 50%，33%，20%になるようにチェック状にレーザを照射した試料を作成し，作成したフィルム上で細胞培養試験を行った．

押さえつけ圧力が 300 kPa 以上の時に PMMA フィルム表面にナノ周期構造が形成されることがわかった．PMMA フィルム表面に形成されたナノ周期構造の周期と深さは押さえつけ圧力に依存せず 410 nm と 70 nm 程度で一定であり，Ti 基板に形成されたナノ周期構造の周期も同程度であった．ナノ周期構造の溝の方向は PMMA フィルム，Ti 基板表面ともにレーザの偏光方向と垂直方向であった．掃引速度が 0.5 mm/s の時，PMMA フィルム表面にはナノ周期構造は形成されず，Ti 基板表面にのみ形成された．この現象は，掃引速度が 0.5 mm/s の時，PMMA 表面に形成されたナノ周期構造が Ti 基板表面のアブレーションによって破壊され, その結果生まれた PMMA フィルムと Ti 基板との空隙により Ti 基板表面のみナノ周期構造が形成されたと考えられる．ナノ周期構造の形成効率は押さえつけ圧力に依存し，押さえつけ圧力が 2400 kPa のときに最も形成効率が高くなることがわかった．また，EDX と FTIR を用いてレーザ照射前後の PMMA フィルム表面での成分分析を行った．EDX を用いた解析からはレーザ照射後の表面から Ti が検出され，本プロセスが Ti のアブレーションプルームによるエッチングによる形成機構であることが示された．また，FTIR を用いた解析からはレーザ照射前後において PMMA フィルム表面の化学的な組成に変化がないことがわかり，本プロセスによって表面形状だけを変化させることができていることがわかった．また，水滴接触角の計測結果からレーザ照射によって形成されたナノ周期構造によって濡れ性が向上したことがわかった．

レーザ未照射の PMMA フィルム表面では伸展がランダムな方向であった細胞が 49 %であり，伸展方向が明らかな細胞も，伸展の方向に偏りはなかった．しかし，レーザ照射後のナノ周期構造を形成した PMMA フィルム表面では 50 %の細胞がナノ周期構造の溝方向沿って伸展したことがわかった．このことから，PMMA フィルム表面に形成したナノ周期構造が細胞伸展制御に有効であることが示唆された．

間隔が 0.3 mm の格子状にレーザを照射した後の PMMA フィルム表面での細胞接着密度はそれぞれ 86.9 個/cm^2，402.4 個/cm^2 であり，ナノ周期構造を形成した領域において細胞の接着密度が明らかに向上することがわかった．PMMA フィルム表面に細胞懸濁液を播種した際に，レーザ照射による親水化によって細胞接着性タンパク質の吸着量が多くなり，ナノ周期構造を形成した PMMA 表面に接着した細胞の密度が向上したと考察された．細胞播種領域の内，レーザ照射によってナノ周期構造を形成したナノ周期構造領域の割合が 50 %，33 %，20 %の時に細胞の接着密度比 R がそれぞれ 9.46，7.73，6.80 とな

り，細胞の接着密度の比がナノ周期構造領域の割合に依存していることがわかり，レーザ照射により形成したナノ周期構造によって細胞間コミュニケーションが活性化されていることが示唆された.

参考文献

[1] Hanada, Y., Sugioka, K., Gomi, Y., Yamaoka, H., Otsuki, O., Miyamoto, I., & Midorikawa, K. (2004). Development of practical system for laser-induced plasma-assisted ablation (LIPAA) for micromachining of glass materials. Applied Physics A, 79(4), 1001-1003.

[2] Lu, J., Rao, M. P., MacDonald, N. C., Khang, D., & Webster, T. J. (2008). Improved endothelial cell adhesion and proliferation on patterned titanium surfaces with rationally designed, micrometer to nanometer features. Acta biomaterialia, 4(1), 192-201.

[3] Matsugaki, A., Aramoto, G., & Nakano, T. (2012). The alignment of MC3T3-E1 osteoblasts on steps of slip traces introduced by dislocation motion. Biomaterials, 33(30), 7327-7335.

[4] Fujita, S., Ohshima, M., & Iwata, H. (2009). Time-lapse observation of cell alignment on nanogrooved patterns. Journal of the Royal Society Interface, 6(suppl_3), S269-S277.

[5] Bolle, M., Lazare, S., Le Blanc, M., & Wilmes, A. (1992). Submicron periodic structures produced on polymer surfaces with polarized excimer laser ultraviolet radiation. Applied physics letters, 60(6), 674-676.

[6] Tsukamoto, M., Kawa, T., Shinonaga, T., Chen, P., Nagai, A., & Hanawa, T. (2016). Cell spreading on titanium periodic nanostructures with periods of 200, 300 and 600 nm produced by femtosecond laser irradiation. Applied Physics A, 122(2), 1-4.

[7] Chen, P., Miyake, M., Tsukamoto, M., Tsutsumi, Y., & Hanawa, T. (2017). Response of preosteoblasts to titanium with periodic micro/nanometer scale grooves produced by femtosecond laser irradiation. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 105(12), 3456-3464.

[8] Wang, F., Shi, L., He, W. X., Han, D., Yan, Y., Niu, Z. Y., & Shi, S. G. (2013). Bioinspired micro/nano fabrication on dental implant–bone interface. Applied Surface Science, 265, 480-488.

[9] Bonse, J., Krüger, J., Höhm, S., & Rosenfeld, A. (2012). Femtosecond laser-induced periodic surface structures. Journal of Laser Applications, 24(4), 042006.

[1] Malik, N., Wiwattanapatapee, R., Klopsch, R., Lorenz, K., Frey, H., Weener, J. W., ... & Duncan, R. (2000). Dendrimers:: Relationship between structure and biocompatibility in vitro, and preliminary studies on the biodistribution of 125I-labelled polyamidoamine dendrimers in vivo. Journal of Controlled Release, 65(1-2), 133-148.

[2] Sidambe, A. T. (2014). Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants—A review. Materials, 7(12), 8168-8188.

[3] Xue, W., Krishna, B. V., Bandyopadhyay, A., & Bose, S. (2007). Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium. Acta biomaterialia, 3(6), 1007-1018.

[4] Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y., & Martin, D. C. (1999). Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. Polymer, 40(26), 7397-7407.

[5] Hanawa, T. (2019). Titanium–tissue interface reaction and its control with surface treatment. Frontiers in bioengineering and biotechnology, 7, 170.

[6] Hanawa, T. (2010). Biofunctionalization of titanium for dental implant. Japanese Dental Science Review, 46(2), 93-101.

[7] Tsukamoto, M., Kawa, T., Shinonaga, T., Chen, P., Nagai, A., & Hanawa, T. (2016). Cell spreading on titanium periodic nanostructures with periods of 200, 300 and 600 nm produced by femtosecond laser irradiation. Applied Physics A, 122(2), 1-4.

[8] Zuldesmi, M., Kuroda, K., Okido, M., Ueda, M., & Ikeda, M. (2015). Osteoconductivity of hydrophilic surfaces of Zr-9Nb-3Sn alloy with hydrothermal treatment. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 6(03), 126.

[9] Chen, P., Miyake, M., Tsukamoto, M., Tsutsumi, Y., & Hanawa, T. (2017). Response of preosteoblasts to titanium with periodic micro/nanometer scale grooves produced by femtosecond laser irradiation. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 105(12), 3456-3464.

第6章　　結言

本論文では，材料表面に形成したナノオーダーの微細な構造によって表面の光学的特性や固体流体との接触特性が制御され，反射防止機能や摺動面の摩擦低減，超撥水性，生体適合性の向上といった新しい機能を材料表面に付与されること，そしてそれら目的に適した表面微細加工技術が求められていることを説明した．表面微細加工にはフェムト秒レーザ照射による加工が有用であるが，回折限界によって微細化に限界があることを述べた．本研究では光の回折限界以下の微細構造を超解像微細構造と定義し，超解像微細構造としてアブレーションクレーター底面に自己組織的に形成されるナノ周期構造があるが，ナノ周期構造の形状(周期と位相)の制御には課題があることを述べた．ナノ周期構造の周期を制御する方法としては異なるレーザ波長を用いる手段があるが，連続的に周期を変化させることができないという課題があり，ナノ周期構造の位相についてはアブレーションプロセスが極短時間(ピコ秒程度)に起こる加工であるため位相制御は困難であることを示した．また，任意のパターンを有する超解像微細加工を実現することができればレーザ加工の応用先がさらに広がると考えられ，そのためにはレーザと物質の相互作用物理を理解し制御する必要があるが，波長の異なる複数パルスを組み合わせた照射方式を用いたアブレーション特性はわかっておらず加工特性の評価と物理機構の解明が必要であることを示した．

そこで本研究では，金属の表面新機能付与を目的とした回折限界を超えた超解像微細加工実現のため，電界強度分布を制御可能なレーザ照射方式の考案と電界強度分布が加工現象に与える影響を明らかにすることを目的とした．ナノ周期構造の「周期」と「位相」を制御するための表面電界強度分布プロセスの考案とそのメカニズムの解明，および任意のパターンを有する超解像微細加工実現のための複数パルスを組み合わせたダブルパルス照射によるアブレーション特性評価とそのメカニズム解明に取り組んだ．

ナノ周期構造の「周期」を制御するため，ナノ周期構造形成メカニズムの一つである SPP モデルに着目した．チタン表面の雰囲気誘電率を変化させることで周期を制御できると考え，誘電率の異なる透明固体ポリマーをチタン表面に密着させることでチタン表面の誘電率を制御し，誘電率がナノ周期構造の周期に与える影響を実験的に明らかにした．表面プラズモンポラリトンモデルに適用し，雰囲気誘電率を制御することで従来は難しかったナノ周期構造の周期を連続的に変化させることができるプロセスを示した．ナノ周期構造の「位相」を制御するため，アブレーションプラズマに別の異なる波長のレーザパルスを照射する方法(二波長ダブルパルス照射法)を用いることでプラズマの位相制御を試みた．異なる 2 つの波長のフェムト秒パルスを用いてダブルパルス照射をすることでアブレーション中の表面プラズマを制御することができ，遅延時間を 0 ps とすると均一なナノ周期構造を形成可能なことを示した．また，ナノ周期構造の均一性を定量評価するため，1 次元フーリエ変換を繰り返し行うことでナノ周期構造の周期と位相を分けて均一性を評価する方法を考案し，二波長ダブルパルス照射によって形成されるナノ周期構造の均一性が向上していることを示した．ナノ周期構造が均一化したメカニズムを明らかにするために 3 次元電磁粒子解析コードを用いたシミュレーションを行い，第二高調波によるフィラメンテーション効果によって均一なナノ周期構造が形成されていることを示した．

回折限界を超えた任意のパターンを加工する新方法考案のため，二波長ダブルパルス照射方式を用いて 2 つのレーザパルスのパルス間隔を精密に制御することで材料に対する光吸収低減に起因するアブレ

ーション特性変化を調べた．ダブルパルス照射によって遅延時間を制御するとアブレーション率が低下することを示し，アブレーション率が最も低下する遅延時間のときにアブレーションプラズマ密度が第二パルスの臨界密度となっていることを示した．

生体材料として用いられているポリメチルメタクリレート(PMMA)フィルム表面で生体適合性を向上させるため，PMMA フィルムと Ti 基板を密着させて PMMA を透過させて Ti 基板をアブレーションさせる方法を考案し，PMMA フィルム表面にナノ周期構造を形成した．PMMA フィルムと Ti 基板を押さえつける圧力がナノ周期構造の形成効率に重要であることを示し，その形成メカニズムが Ti 基板からのアブレーションプルームによるものであることを示した．ナノ周期構造を形成した PMMA フィルム表面で細胞培養試験を行い，レーザ照射後の PMMA フィルム表面では細胞の伸展方向がナノ周期構造の溝方向に制御されること，そして細胞の接着密度がレーザ照射部分で特に向上することを明らかにし，ポリマー表面に形成したナノ周期構造によって生体適合性が向上することを示した．

本研究を通じ，フェムト秒レーザ照射による超解像微細加工とその形状制御に関する様々な知見を得ることができた．また，本研究ではターゲット材料としてチタン基板と PMMA フィルムを題材としたが，フェムト秒レーザのアブレーション特性からチタン以外の金属や透明ポリマーに対してナノ周期構造の制御が可能であると考えられ，光や流体，固体との接触を制御可能な高機能な材料開発に繋がることが期待される．

本研究により得られた各章ごとの結果を，以下に統括する．

第 1 章では，本研究の背景および目的を述べ，表面新機能創製のためのフェムト秒レーザを用いたアブレーション加工の有用性について述べた．また，材料の表面誘電率がナノ周期構造の周期に寄与する可能性があること，ダブルパルス照射方式がプラズマ位相に影響を与える可能性があると推察した．加えて，ダブルパルス照射方式を用いたアブレーション加工の先行研究を紹介し，二波長ダブルパルス照射方式を用いることでアブレーション抑制メカニズムの解明につながる可能性について述べた．

第 2 章では，フェムト秒レーザ照射によって形成されるナノ周期構造の周期を制御するためチタン表面の誘電率を透明固体ポリマーを用いて変化させ，表面の誘電率がナノ周期構造の周期に与える影響を実験により明らかにした．結果として，表面誘電率の増加に伴いナノ周期構造の周期が小さくなることが明らかになった．そして，表面誘電率を制御することで SPP モデルよりナノ周期構造の周期を連続的に変化させることができる可能性を示した．

第 3 章では，フェムト秒レーザ照射によって形成されるナノ周期構造の位相を制御するため二波長ダブルパルス照射方式を用いてチタン基板へアブレーション加工を行い，フルーエンスや遅延時間によるナノ周期構造の構造変化を実験により明らかにした．結果として，遅延時間 0 ps の条件において均一な周期と位相を有する特異なナノ周期構造が形成されることを明らかにした．また，二波長ダブルパルス照射方式で形成されたナノ周期構造の周期と位相の安定性を定量評価するための新たな方法(Perpendicular Period and Phase Scanning method; P3S 法)を提案した．結果として，従来の 2 次元 FFT を用いた方法では比較が困難であった解析範囲や解像度の異なる結果同士の定量比較が可能となった．そし

て，二波長ダブルパルス照射の実験結果と 3 次元電磁粒子解析コードを用いたシミュレーション結果との比較を行い，ダブルパルス照射により均一なナノ周期構造が形成されたことが第 2 高調波によるフィラメンテーション効果によるものであることを明らかにした．

第 4 章では，回折限界を超えた任意の微細加工技術実現のため，二波長ダブルパルス照射時のアブレーション特性について述べた．アブレーションの深さに着目し，第一パルスにより発生するプラズマと第 2 パルスの相互作用の影響を実験により明らかにした．結果として，第一パルス誘起プラズマの密度が第 2 パルスの臨界密度となったときにアブレーションが最も抑制されることが明らかになった．そして，より短い波長のパルスを用いたダブルパルス照射を行うことでさらにアブレーションを抑制できる可能性について述べ，回折限界を超えたアブレーション加工を実現する可能性を示した．

第 5 章では，非金属材料であるポリマー表面にナノ周期構造を形成する方法を考案し，フェムト秒レーザを用いた表層加工適用先のさらなる拡大を目指した．結果として，ポリメチルメタクリレート(PMMA)とチタンを密着させ，PMMA を透過させてチタン基板にフェムト秒レーザを集光照射することでチタンのアブレーションプルームにより PMMA フィルム表面にナノ周期構造を形成することができた．そして，PMMA フィルム表面に形成されるナノ周期構造の形成効率に着目し，PMMA フィルムとチタン基板に押さえつける圧力が形成効率に影響を与えることを明らかにした．加えて，ナノ周期構造を形成した材料表面の機能性評価のため，材料表面での生体適合性の評価結果について述べた．ナノ周期構造を形成した PMMA フィルム表面において細胞培養試験を行い，PMMA フィルム表面に形成したナノ周期構造が細胞伸展と密着性に与える影響を実験により明らかにした．結果として，PMMA フィルム上ではナノ周期構造を形成することで伸展制御だけでなく密着性も制御できることが明らかになった．

第 6 章は本論文の結言であり，研究で得られた成果を総括した．

謝辞

本研究の遂行および本論文の執筆は，大阪大学接合科学研究所接合プロセス研究部門レーザプロセス学分野 塚本雅裕 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機械工学専攻 赤松史光 教授，高谷裕浩 教授．津島将司 教授，大阪大学接合科学研究所接合プロセス研究部門レーザプロセス学分野 佐藤雄二 准教授に深く感謝いたします．

本研究を進めるにあたり，公私にわたりご助言およびご協力を賜りました，東海大学総合研究所 橋田昌樹 特任教授，核融合科学研究所 坂上仁志 教授，大阪大学接合科学研究所 浅井知 特任教授，大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻 荻野陽輔 准教授，野村和史 講師，東京医科歯科大学生体材料工学研究所 塙隆夫 教授，陳鵬 助教，岡山大学工学部自然科学研究科 篠永東吾 助教，東京工科大学工学部機械工学科 大久保友雅 准教授，大阪大学接合科学研究所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接合プロセス研究部門レーザプロセス学分野 東野律子 特任研究員，吉田徳雄 特任研究員，升野振一郎 特任研究員，堀英治 技術補佐員，井藤里香 技術補佐員に深く感謝いたします．また，同大学レーザプロセス学分野 池内嘉 事務補佐員， 事務補佐員，乾純子 事務補佐員，宮ノ前直子 事務補佐員に感謝申し上 げます．

大阪大学接合科学研究所塚本研究室の先輩，後輩諸氏には公私にわたり多々配慮を頂きました．研究室の全ての先輩，後輩諸氏に心から感謝いたします．

最後に，精神的に支えていただきました妻と両親に大変感謝いたします．

業績目録

1. 投稿論文(査読あり)

1.1 本研究に関連する論文

1. **Keisuke Takenaka,** Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto, “Effect of polymer permittivity on periods of LIPSS formed on titanium with femtosecond laser pulses.” Appl. Phys. A 128, 881 (2022).
2. **Keisuke Takenaka**, Masaki Hashida, Hitoshi Sakagami, Shin-ichiro Masuno, Mitsuhiro Kusaba, Shigeru Yamaguchi, Satoru Iwamori, Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto, “Uniformity evaluation of Laser-induced periodic surface structures formed by two-color double-pulse femtosecond laser irradiation”, Review of Scientific Instruments, 93, 093001 (2022)
3. **Keisuke Takenaka**, Naoki Shinohara, Masaki Hashida, Mitsuhiro Kusaba, Hitoshi Sakagami, Yuji Sato, Shin-ichiro Masuno, Takeshi Nagashima, Masahiro Tsukamoto “Delay times for ablation rate suppression by femtosecond laser irradiation with a two-color double-pulse beam” Appl. Phys. Lett. 119, 231603 (2021)
4. **Keisuke Takenaka**, Masahiro Tsukamoto, Masaki Hashida, Shinichiro Masuno, Hitoshi Sakagami, Mitsuhiro Kusaba, Shuji Sakabe, Shunsuke Inoue, Yuki Furukawa, Satoru Asai, “Ablation suppression of a titanium surface interacting with a two-color double-pulse femtosecond laser beam” Applied surface science 478 882-886 (2019)
5. **Keisuke Takenaka**, Masahiro Tsukamoto, Yuji Sato, Takahiro Ooga, Satoru Asai, Kensuke Murai “Periodic nanostructures formed on a poly-methyl methacrylate surface with a femtosecond laser for biocompatibility improvement” Applied Physics A 124:410 (2018)

1.2 その他の論文

1. **Keisuke Takenaka**, Yuji Sato, Mitsunari Yoshitani, Norio Yoshida, Manabu Heya, Masahiro Tsukamoto, “Additive manufactured of pure copper by blue diode laser induced selective laser melting”, Journal of Laser Applications, 34, 042041 (2022)
2. **Keisuke Takenaka**, Yuji Sato, Shumpei Fujio, Keisuke Nishida, Rika Ito, Eiji Hori, Susumu Kato, Masaya Suwa, Shingo Uno, Koji Tojo Masahiro Tsukamoto, “Bead-on-plate welding of pure copper with a 1.5-kW high-power blue diode laser”, Welding in the World, 1-9. (2022)
3. Shumpei Fujio, **Keisuke Takenaka**, Yuji Sato, Rika Ito, Eiji Hori, Masahiro Tsukamoto, “Effect of blue diode laser intensity on welding of pure copper wire using blue-IR hybrid laser”, Journal of Laser Applications 34, 042021 (2022)
4. Kyohei Maeda, Yuji Sato, **Keisuke Takenaka**, Shumpei Fujio, Reiichi Suzuki, Tetsuo Suga, Masahiro Tsukamoto, “Behavior of melt flow and porosity formation in laser welding of steel to aluminum with cold-sprayed steel interlayer”, Journal of Laser Applications 34, 042033 (2022)
5. Yuji Sato, Yuki Morimoto, Kazuhiro Ono, **Keisuke Takenaka**, Tsuneyoshi Kamata, Manabu Heya,

Masahiro Tsukamoto, “Copper Alloy Layer Formation with Multi Beam Type Laser Coating with Blue Diode Lasers”, IEEJ Transactions on Electronics, Information and Systems, 142, 10, 1075-1080, (2022)

6. Wen Shi, Takashi Kanamoto, Masaharu Aihara, Shiro Oka, Sanae Kuroda, Tsuyoshi Nakai, Takeo Mazuka, **Keisuke Takenaka**, Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto, Kosuke Ebina, Ken Nakata, “Articular surface integrity assessed by ultrasound is associated with biological characteristics of articular cartilage in early-stage degeneration”, Scientific reports 12.1, 1-11, (2022)
7. Shunya Otani, Takashi Kanamoto, Shohei Oyama, Satoshi Yamakawa, Wen Shi, Ryo Miyazaki, Masaharu Aihara, Shiro Oka, Sanae Kuroda, Tsuyoshi Nakai, **Keisuke Takenaka**, Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto, Akira Tsujii, Kosuke Ebina, Seiji Okada, Ken Nakata, “Meniscus surface texture is associated with degenerative changes in biological and biomechanical properties” Scientific Reports 12.1, 1-10 (2022)
8. 森本　健斗, 佐藤　雄二, **竹中　啓輔**, 水谷　正海, 東條　公資, 林　良彦, 安積　一幸, 阿部　信行, 塚本　雅裕, “高輝度青色半導体レーザマルチビームクラッディングシステムを用いた純銅皮膜の高速形成技術の開発”, レーザ加工学会誌, Vol.29, No. 1 (2022)
9. Yuji Sato, Kazuhiro Ono, **Keisuke Takenaka**, Kento Morimoto, Yoshinori Funada, Yorihiro Yamashita, Tomomasa Ohkubo, Nobuyuki Abe, Masahiro Tsukamoto, “Fabrication of Pure Copper Rod by Multi-beam Laser Metal Deposition with Blue Diode Lasers” JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering 16 p.189-193 (2021)
10. Yuji Sato, Yuta Mizuguchi, **Keisuke Takenaka**, Norio Yoshida, Sasitorn, Srisawadi, Dhritti Tanprayoon, Tomomasa Ohkubo, Tetsuo Suga, Masahiro Tsukamoto, “Pure Titanium Fabrication with Spatter-less Selective Laser Melting in Vacuum” Results in Optics (2021)
11. **Keisuke Takenaka**, Yuji Sato, Kazuhiro Ono, Yoshinori Funada, and Masahiro Tsukamoto, “Pure copper layer formation on stainless-steel and aluminum substrate with a multibeam laser metal deposition system with blue diode laser” Journal of Laser Application 33, 042033 (2021)
12. Shumpei Fujio, Yuji Sato, **Keisuke Takenaka**, Rika Ito, Masatoshi Ito, Masayuki Harada, Takashi Nishikawa, Tetsuo Suga, Masahiro Tsukamoto, “Welding of pure copper wires using a hybrid laser system with a blue diode laser and a single-mode fiber laser” Journal of Laser Applications 33(4) 042056 (2021)
13. Kazuhiro Ono, Yuji Sato, Yuma Takazawa, Yuki Morimoto, **Keisuke Takenaka**, Yorihiro Yamashita,Yoshinori Funada, Nobuyuki Abe, and Masahiro Tsukamoto. “Development of high intensity multibeam laser metal deposition system with blue diode lasers for additively manufacturing of copper rod” Journal of Laser Application 33 042014 (2021)
14. Kazuki Koda, **Keisuke Takenaka**, Masahiro Tsukamoto, “Laser-fluence dependence of microstructure formed on nickel by backward pulse laser deposition” Applied surface science 485 128-132 (2019)

2. 国際学会発表

1. **Keisuke Takenaka**, Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto, “Bead-on plate welding of copper with 1.5kW high-power blue diode laser”, Doc.IV-1515-2022, The 75th IIW Annual Assembly and International Conference (17 – 22 July 2022)
2. Yuji Sato, **Keisuke Takenaka**, Masahiro Tsukamoto, “Additive manufacturing of copper with high intensity blue diode lasers”, Doc. XII-2548-2022, The 75th IIW Annual Assembly and International Conference (17 – 22 July 2022)
3. Shumpei Fujio, Yuji Sato, **Keisuke Takenaka**, Rika Ito, Masahiro Tsukamoto, “Hairpin Welding of Pure Copper Wire using Hybrid Laser System with Blue Diode Laser and Single-mode Fiber Laser”, PB-11, The 75th IIW Annual Assembly and International Conference (17 – 22 July 2022)
4. Shumpei Fujio, Rika Ito, Yuji Sato, **Keisuke Takenaka**, Masahiro Tsukamoto, “Effect of laser intensity on the welding of pure copper wire using hybrid laser with blue diode laser and IR fiber laser”, #130, 23rd International Symposium on Laser Precision Microfabrication (07 - 10 June 2022)
5. **Keisuke Takenaka**, Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto, “Control of cell behavior on the surface of biomaterials by femtosecond laser irradiation”, 16th International Conference on Laser Ablation, P-106 (24 – 29 April 2022)
6. **Keisuke Takenaka**, Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto, “Control of cell behavior on the PMMA surface by LIPSS with a femtosecond laser pulse”, SLPC3-05, OPTICS & PHOTONICS International Congress, (18-22 April 2022)
7. Yuma Takazawa, Kazuhiro Ono, Yuki Morimoto, **Keisuke Takenaka**, Yuji Sato, Manabu Heya, Masahiro Tsukamoto, “Micro-coating of pure copper by multi-beam LMD method with high intensity blue diode lasers”, SLPCp-06, OPTICS & PHOTONICS International Congress, (18-22 April 2022)
8. Ritsuko Higashino, Yuji Sato, **Keisuke Takenaka**, Kazuhiro Ono, Yoshinori Funada, Yorihiro Yamashita, Nobuyuki Abe, Masahiro Tsukamoto, “Copper rod formation using multibeam laser metal deposition system with blue diode lasers”, SLPCp-10, OPTICS & PHOTONICS International Congress, (18-22 April 2022)
9. Masahiro Ihama, Yuta Mizuguchi, **Keisuke Takenaka**, Norio Yoshida, Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto, “Effect of ambient pressure on denudation zone for development of SLM in vacuum”, SLPCp-09, OPTICS & PHOTONICS International Congress, (18-22 April 2022)
10. Shumpei Fujio, Tomoki Arita, Yoshiaki Kurita, **Keisuke Takenaka**, Masami Mizutani, Yuji Sato, Hitoshi Nakano, Masahiro Tsukamoto, “Investigation of keyhole dynamics in laser welding of pure copper using in situ X-ray observation system”, SLPCp-12, OPTICS & PHOTONICS International Congress, (18-22 April 2022)

11. Yuji Sato, **Keisuke Takenaka**, Tsuneyoshi Kamata, Masahiro Tsukamoto, “Copper alloy layer formation of high intensity blue diode lasers for inactivation of virus” SLPC1-04, OPTICS & PHOTONICS International Congress, (18-22 April 2022)
12. **Keisuke Takenaka**, Masaki Hashida, Yuki Furukawa, Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto, “Suppressed ablation rate of titanium surface by two-color double pulse femtosecond laser”, Proc. SPIE, Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XXVII, 11988-37 (22 January 2022)
13. Yuma Takazawa, Kazuhiro Ono, Yuki Morimoto, **Keisuke Takenaka**, Kento Morimoto, Yuji Sato, Manabu Heya, Masahiro Tsukamoto, “Formation of pure copper layer by LMD method with blue diode lasers for antibacterial and virus inactivation”, Proc. SPIE, Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XXVII, 11988-40 (22 January 2022)
14. Tsuneyoshi Arimura, **Keisuke Takenaka**, Masahiro Ihama, Yuta Mizuguchi, Yuji Sato, Minoru Yoshida, Norio Yoshida, Masahiro Tsukamoto, “Effect of Fluctuation in Light Absorption Rate on Pure Copper Fabrication by SLM”, 2021 ICALEO conference proceeding P0021 (17 October 2021)
15. **Keisuke Takenaka**, Yuji Sato, Koji Tojo, Masahiro Tsukamoto, “Development of SLM 3D printing system using Galvano scanner for pure copper additive manufacturing by 200 W blue diode laser”, Proc. Lasers in Manufacturing Conference 2021, (21 June 2021)
16. P. Chen, **K. Takenaka**, M. Tsukamoto, M. Ashida, Y. Tsutsumi, T. Hanawa, “Promotion of osteoconductivity of titanium with multi-scaled hierarchical patterned topography fabricated by femtosecond laser irradiation”, The 10th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM10), (18 August 2019)
17. **K. Takenaka**, M. Tsukamoto, T. Ooga, Y. Sato, K. Murai, S. Asai, “Femtosecond laser induced periodic nanostructures formation on medical polymer plate surface for control of cell spreading” Proc. SPIE 10519, Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM)XXIII, 105191A (16 February 2018)
18. **K. Takenaka**, M. Tsukamoto, Y. Sato, H. Hanawa, P. Chen, S. Asai, “Femtosecond laser induced periodic nanostructures formation on PLA film surface with Ti plate”, iLIM-3, Tokyo, Japan, (September 25 2018)
19. Takahiro Oga, Masahiro Tsukamoto, Yuji Sato, **Keisuke Takenaka**, Satoru Asai, “Effect of Ti surface dielectric constant on periodic nanostructures formation by femtosecond laser irradiation”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017, (September 29 2017)
20. T. Oga, M. Tsukamoto, Y. Sato, **K. Takenaka**, “Controll of periodic nanostructures on Ti substrates induced femtosecond laser irradiation by change of dielectric constant of Ti surface” Proc. International Conference on Laser Ablation 2017, (3 September 2017)

3. 招待講演

1. **竹中 啓輔**，橋田 昌樹，佐藤 雄二，塚本 雅裕,“フェムト秒レーザ二波長ダブルパルスビームによるチタン基板へのナノアブレーション” 第 96 回レーザ加工学会講演会, オンライン, (2022 年 1 月 17 日)
2. **竹中 啓輔**, 塚本 雅裕, 佐藤 雄二, 村井 健介, 浅井 知, “細胞伸展制御のためのポリマー表面へのフェムト秒レーザー照射によるナノ周期構造形成”, 第 79 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 名古屋, (2018 年 9 月 18 日)

4. 特許

1. 特願 2021-44701 「複合照射ビームシステム」発明者：塚本雅裕，佐藤雄二，**竹中啓輔**，東野律子，東條公資

5. 受賞

1. Photonics West 2022 LASE BEST STUDENT POSTER AWARD 受賞, “Suppressed ablation rate of titanium surface by two-color double pulse femtosecond laser”, (January 2022)
2. レーザー学会学術講演会第 38 回年次大会優秀論文発表賞受賞, “フェムト秒レーザーの二ビーム複合照射によるチタン表面の高周期性ナノ構造形成”, (2019 年 5 月 31 日)
3. 第 65 回応用物理学会 春季学術講演会講演奨励賞受賞, “フェムト秒レーザー照射により PLA 表面へ形成したナノ周期構造上での細胞伸展制御”, (2018 年 9 月 18 日)
4. Photonics West 2018 LASE BEST STUDENT POSTER AWARD 受賞, “Femtosecond laser induced periodic nanostructures formation on medical polymer plate surface for control of cell spreading”, (January 2018)
5. 大阪大学工学部マテリアル生産科学コース卒業論文優秀発表賞受賞, “細胞伸展制御のためのフェムト秒レーザを用いたポリメタクリル酸メチル表面への微細構造形成に関する研究”, (2017 年 3 月)