研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 5 年 6 月 2 1 日現在

機関番号: 82626

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2019~2022

課題番号: 19K05320

研究課題名(和文)医療用セラミックス表面のレーザー誘起周期構造形成機構解明と新しい制御手法の開発

研究課題名(英文)Study of mechanism and develop of new control method of formation of laser induced periodic surface structure on ceramics for medical applications

研究代表者

欠端 雅之(Kakehata, Masayuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号:70356757

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3.400.000円

研究成果の概要(和文): 医療用インプラントに用いられるイットリア安定化正方晶ジルコニアセラミックス表面へのフェムト秒レーザー誘起表面周期構造形成の形成機構解明と新しい制御手法の研究開発を行った。具体的には異偏光ダブルパルス照射による周期構造形成実験を行い、二つのパルスの前後関係により形成される構造が影響を受けること、そして二つのパルスが時間的に重なる場合には、合成された光パルスの偏光状態と強度の時間発展と材料の特性を反映する周期構造が形成され、それは二つのパルスの遅延の相対位相に依存する周期性を示すことを世界に先駆けて見出した。また応用に向けて、表面周期構造形成が骨形成に与える効果の評価を連携 して行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義 従来、表面周期構造形成の研究においてダブルパルス照射実験は、主にパルスが重ならない遅延領域で行われており、形成される周期構造の遅延依存性はパルスの前後による変化に着目したものが多かった。本研究ではパルスが重なる時間領域での周期構造形成の依存性に着目し、誘電体材料であるジルコニアセラミックスの周期構造形成が遅延が光の一サイクルの周期性で変化するという新しい結果を見出し、形成機構として合成される光電場の偏光状態の時間発展と材料の応答に関係するということを示したという新規性の観点で学術的意義が高い。また表面修飾の医療用部材応用として細胞を用いた骨形成評価を進めている点で社会的意義も有する。

研究成果の概要(英文): Three-mol % yttria-stabilized tetragonal zirconia poly-crystal (3Y-TZP) is an engineering ceramic utilized for mechanical components and medical implants. We have studied fs-laser-induced periodic surface structure (LIPSS) formation on 3Y-TZP with double pulse pair irradiation experiments.

The cross-polarized double pulse pair and counter-rotating circularly polarized double-pulse sequences were irradiated to investigate the LIPSS formation mechanism on 3Y-TZP. We found out that (i) the polarization of the first arriving pulse had strong effect on the LIPSS direction, and (ii) for delay range, where the two pulses overlap in the time domain, the direction of the LIPSS showed cyclic dependence with the period of optical cycle, which related with the temporal evolution of the polarization state and the intensity of the combined laser pulse. Results with cross-polarized and with counter-rotating double-pulse irradiation can be explained with the temporal evolution of the combined pulses.

研究分野:工学

キーワード: レーザープロセッシング 表面修飾 セラミックス 生体材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、報告者らはフェムト秒レーザーを適切な条件で照射することでイットリア安定 化正方晶ジルコニア多結晶体(3Y-TZP)へのレーザー誘起表面周期構造(Laser Induced Periodic Surface Structure: LIPSS)形成が可能であることを見出し、医療部材応用にむけた機能性材 料膜のコーティングや機械強度の評価、そして形成機構解明に取り組んでいた(科研費 挑戦的 萌芽 16K13706)。形成された周期構造は偏光に平行であり周期が波長よりも大きく、従来の形 成モデルでは説明が困難なものであった。

また、ダブルパルス照射実験により、(i) 先行するパルスが弱くてもダブルパルス照射で形成される周期構造の方向は先行パルスの偏光に支配される(先行パルスの偏光に平行な周期構造が形成される)こと、(ii)パルスが時間的に重なり合う時間領域においては周期構造の方向が先に入射した光の偏光方向から二つのブランチを持ちながら遅延とともに変化することが分かっていた。パルスが重なる遅延領域では合成で形成される光電場の偏光状態と関係していると考えられたが、この時に用いていた遅延制御の分解能・精度が光の一周期(~2.7 fs)よりも大きく、とびとびの値でしか測定できなかったため、細かな遅延に対する詳細な結果が得られていなかった。このような2つのパルスの合成で発生するパルスは偏光状態や強度が時間的に変化する特性を持ち、このようなパルスを用いた周期構造形成の報告は当時なかった。したがって、合成パルスに対する周期構造形成の特性を明らかにすれば、新しい制御方法や形成機構の解明に繋がる可能性があると考えた。そこで本研究ではダブルパルス照射でも2つのパルスが時間的に重なる遅延領域での周期構造形成に着目した研究を行った。

また、ISO 規格で定められた外科用インプラントに求められる機械強度や加速劣化試験に着手した段階であり、曲げ強度、結晶相、水熱劣化試験についてデータを取得し始めていたが、フェムト秒レーザー照射が上記の性能に与える影響とその要因についての知見がなく、言い換えると、大きなスケールでの特性と結晶粒レベルの小さなスケールの特性とのつながりについての知見が必要であった。

2. 研究の目的

本研究では周期構造形成の時間発展情報をより詳細に取得するために、異なる偏光状態を有する二つのパルスを光の一周期よりも十分に細かな遅延制御を行った条件下でダブルパルス照射を行うとことで、光パルスの偏光状態と光強度が時間的に変化するようなパルスを発生し、このようなパルスを照射したときに形成される表面周期構造を実験的に明らかにすること、そして周期構造形成過程についての情報を得ること、さらに周期構造の新しい制御方法を開発することを目的とした。

また、表面修飾した試料を医療用部材として応用する場合に、外科用インプラント用ジルコニア 求められる特性 (ISO13356:2015) のなかから、機械強度や水熱劣化に関する評価を実施し、上 記特性に密接に関連すると考えられる物性の評価と特性変化の要因の解明を目指した。 具体的には、疲労試験、水熱劣化試験での結晶相の変化、さらに機械強度に関連する表面応力や表面近傍や内部の結晶粒の状態を各種手法で評価し、フェムト秒レーザー照射による影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 異なる材料へのダブルパルス照射による表面周期構造形成

誘電体材料であるジルコニアセラミックスや金属材料のチタン合金等に対し、直交偏光と逆回り円偏光のダブルパルス照射を行った。パルスが重なる遅延領域で長の1/10程度まで高めた制御を行うために、配子がピエゾステージを用いた。遅延範囲は生100 ps、パルスのフルエンス比と全フルエンスを変化させ、アブレーション関値近知の振る舞いを調べた。照射部分の様と調整りに示す。1/4 波長板 (QWP) の角度を調整することで、直交偏光ダブルパルスか逆回

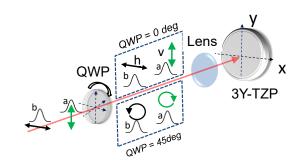


図1 異偏光ダブルパルス照射セットアップ

り円偏光ダブルパルスかを選択しレンズで試料上に複数回照射した(典型的には 40 回照射である)。形成された周期構造の観測は、共焦点レーザー顕微鏡を用いアブレーションや LIPSS のサイズや方向を定量化し、さらに微細な構造観測には走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また周期構造表面近傍と内部の観察には透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた。レーザーはパルス幅約 100 fsであり中心波長は 810 nmである。

(2) 表面周期構造形成が材料に与える影響の評価

4点曲げ試験(ISO14704)の治具を用いた疲労試験では 37^{\circ} の生理食塩水中において繰り返し負荷を与えた(最大応力 320 MPa, R=0.1、20Hz、106 サイクル)。ジルコニア試験片には ISO 規格のサイズの CIP(冷間等方圧加圧)と HIP(熱間等方圧加圧)の 2 種類の方法で作製したものを用いた。

水熱劣化試験では密封した熱水中において 134 \mathbb{C} 、2 気圧の状態を 5 時間 (ISO 規格) 処理したものと、さらに長時間の条件として 400 時間までの水熱劣化処理を行い、X 線回折装置のスペクトルピークから正方晶と単斜晶の割合を求めた。

また、機械強度評価に関連する物性値として、フェムト秒レーザー照射前後の表面応力を測定した。X線回折(Cu- $K\alpha$)のジルコニアの正方晶の 30 度付近のピークに着目し、入射角変化に伴う回折ピークのシフトから表面応力の値を求めた($\sin^2\phi$ 法)。表面応力の評価には、波長 343 nm, 515 nm, 1030 nm、そして 800 nm のフェムト秒レーザーを照射して表面周期構造を形成したものを用いた。

4. 研究成果

(1) 高精度遅延制御ダブルパルス照射による周期構造形成

図2に直交ダブルパルスで遅延を 20 fs ステップで変化させた場合の LIPSS の方向(左の図) と、遅延を 0.27 fs ステップで変化させた場合の結果(中央の図)、そして逆回り円偏光ダブル パルスで遅延を 0.27 fs ステップで変化させた場合の結果を示す。

遅延が正の場合には縦偏光パルスが先に入射し形成された周期構造は先行パルスに平行であり (90 度)、遅延が負の場合には水平パルスが先に入射し形成された周期構造は水平方向 (0,180 度)であった。遅延 20 fs ステップの場合には 2 つのブランチに分かれていることが分かる。これを遅延のステップを波長の約 1/10 の 0.27 fs にして実験を行うと、図 2 の中央に示されるように周期的に方向が変化していることが初めて確認された。また逆回りの円偏光のダブルパルス照射では形成される周期構造は直線状であり、遅延とともに方向が線形に変化した。ダブルパルスの遅延の相対位相に応じて形成される方向が周期的に変化することを、誘電体材料に対して初めて確認した。この依存性は合成された光パルスの偏光状態と光強度の時間変化によるものと考えられる。このことは 2 つのパルスの強度比を変えた場合に周期構造の角度がシフトしたこととも矛盾しなかった(詳細は、M. Kakehata and H. Yashiro, "Laser induced periodic surface structures on Yttria-stabilized Zirconia ceramics formed by time-dependent polarization pulses," OSA, Ultrafast Phenomena 2020 を参照)。

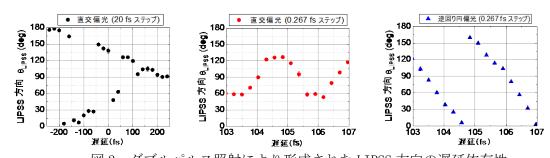


図 2 ダブルパルス照射により形成された LIPSS 方向の遅延依存性 左: 直交偏光ダブルパルス照射 遅延 20 fs ステップ、中央: 直交偏光ダブルパルス照射 遅延 0.27 fs ステップ、右: 逆回り円偏光ダブルパルス照射 遅延 0.27 fs ステップ

また、チタン金属を用いた同様のダブルパルス照射実験を行い、LIPSSの方向はパルスが時間的に重なる領域においては、ジルコニアと同様に相対遅延の光の一周期に対応する周期で周期構造の方向が変化することを確認した。しかしジルコニアの場合と違い周期構造は偏光方向に直交する方向であり、周期的変化の際の角度の変化の様子はジルコニアとは異なる特徴を持っており、素材の物性の違いによるものと推測される(詳細は M. Kakehata and H. Yashiro, "Laser-induced periodic surface structures on zirconia ceramics and titanium formed by combinations of femtosecond laser pulses with precisely controlled delay," LPM2022)。

(2) フェムト秒レーザー照射試験片の曲げ強度評価と疲労試験

曲げ強度評価用の ISO 規格試験片の片面にフェムト秒レーザーパルスを複数回照射し周期構造 形成を行い、4点曲げ強度を調べた。また4点曲げの構成で疲労試験を行い、ISO 規格に求められる条件を満たすことを確認した(詳細は M. Kakehata et al., "Bending strength and cyclic fatigue tests of yttria-stabilized zirconia ceramics modified with femtosecond-laser induced periodic surface structures for medical implants," Proceedings of LAMP2019 を参照)。

(3) フェムト秒レーザー照射後の表面応力測定と4点曲げ強度変化

ジルコニアセラミックスの試験片は研削加工により圧縮応力を生じることが知られている。フェムト秒レーザー照射によりこの圧縮応力が小さくなり曲げ強度の低下に結びついていることが分かった。またこの表面応力が周期構造に対して異方性を有することを初めて見出した。これは周期構造形成過程においてセラミック表面の表面応力が変化する過程があることを示唆している。さらにフェムト秒レーザーの波長を変え、曲げ強度の変化、表面応力の変化を評価した。その結果、フェムト秒レーザー照射により周期構造形成された表面では、表面応力が異方性をもって変化することが初めて明らかになった。そしてフェムト秒レーザー照射による 4 点曲げ強度の変化は、表面応力変化が影響していることが分かった(詳細は M. Kakehata et al. "Anisotropic surface stress on yttria-stabilized zirconia ceramics with femtosecond-laser induced periodic surface structures," Proceedings of LPM2020 を参照)。

(4) LIPSS 表面近傍の断面観察

波長の異なるフェムト秒レーザーを照射し形成された周期の異なる LIPSS 断面を TEM により 観察した。また微小領域の電子線回折により結晶相についても分析を行った。照射後の断面に観察されるジルコニア多結晶の結晶粒の大きさや形態、また表面の結晶粒の最表面近傍の格子の配列について観察し、レーザー照射が結晶粒に与える影響について知見を得た(詳細は M. Kakehata et al. "Anisotropic surface stress on yttria-stabilized zirconia ceramics with femtosecond-laser induced periodic surface structures," Proceedings of LPM2020)を参照)。

(5) 表面周期構造形成を行ったジルコニアでの細胞の骨分化能の評価

表面修飾を施したジルコニアがインプラントとして機能向上に寄与するか検証するため、細胞の骨分化能評価用の試験片を作製した。細胞の分化能評価の結果、表面周期構造を付与した場合に骨分化能が高くなることが示され、表面修飾の有効性が確認された(詳細は M. Yasunaga et al., "Zirconia substrate with periodic surface microstructures enhances osteogenic differentiation of rat adipose-derived stem cells, "Material Letters 322, 133544 (2023)を参照)。

5 . 主な発表論文等

「雑誌論文〕 計6件(うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件)

〔雑誌論文〕 計6件(うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件)	
1 . 著者名 Yasunaga Mayu、Watanabe Tomoko、Yano Gen、Murotomi Kazutoshi、Hiramatsu Miki、Hirose Motohiro、	4.巻 332
Kakehata Masayuki、Yashiro Hidehiko、Yamazaki Atsushi、Ito Atsuo	
2.論文標題 Zirconia substrate with periodic surface microstructures enhances osteogenic differentiation of	5 . 発行年 2023年
rat adipose-derived stem cells	
3.雑誌名 Materials Letters	6 . 最初と最後の頁 133544~133544
materials Estrois	100044
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1016/j.matlet.2022.133544	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
1 . 著者名	4 . 巻
Masayuki KAKEHATA, Hidehiko YASHIRO, Ayako OYANE, Atsuo ITO	#20-20
2.論文標題	5.発行年
Anisotropic surface stress on yttria-stabilized zirconia ceramics with femtosecond-laser induced periodic surface structures	2020年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Proceedings of 21st International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2020)	1-7
 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
なし	#
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1.著者名	4 . 巻
Masayuki KAKEHATA, Hidehiko YASHIRO	M4A.2
2 . 論文標題	5 . 発行年
Laser induced periodic surface structures on Yttria-stabilized Zirconia ceramics formed by time-dependent polarization pulses	2021年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
OSA Publishing, Technical Digest, 22nd International Conference on Ultrafast Phenomena (UP2020)	1-3
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
なし	無
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1 . 著者名	4 . 巻
欠端雅之	32
2 . 論文標題	5 . 発行年
ジルコニアへのレーザー誘起表面周期構造形成とインプラントに求められる機械強度評価	2021年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
光アライアンス(日刊工業出版社)	12-17
 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
なし	無無
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1.著者名 M. Kakehata, A. Oyane, H. Yashiro, A. Ito, Y. Okazaki, and K. Torizuka	4.巻 19
2.論文標題 Bending strength and cyclic fatigue tests of yttria-stabilized zirconia ceramics modified with femtosecond-laser induced periodic surface structures for medical implants	5.発行年 2019年
3.雑誌名 Proceedings of LAMP2019(8th international Congress on Laser Advanced Material Processing)	6.最初と最後の頁 19 063
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著

│ 1.著者名	4 . 巻
欠端雅之,屋代英彦	92
大 大	32
2.論文標題	5 . 発行年
医療用ジルコニアセラミックスへのレーザー誘起表面周期構造形成	2019年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
** *** *	
第92回レーザー加工学会講演論文集	123-127
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
なし	無
オープンアクセス	国際共著
	当际 六百
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

〔学会発表〕 計14件(うち招待講演 1件/うち国際学会 5件)

1.発表者名

欠端雅之、屋代英彦

2 . 発表標題

位相精度遅延制御ダブルパルス照射による金属チタンへの表面周期構造形成

3 . 学会等名

第82 回 応用物理学会秋季学術講演会

4.発表年

2021年

1.発表者名

Masayuki KAKEHATA, Hidehiko YASHIRO

2 . 発表標題

Laser-induced periodic surface structures on zirconia ceramics and titanium formed by combinations of femtosecond laser pulses with precisely controlled delay

3.学会等名

The 23rd International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2022) (国際学会)

4 . 発表年

2022年

1.発表者名 Masayuki KAKEHATA, Hidehiko YASHIRO, Ayako OYANE, Atsuo ITO
2.発表標題 Anisotropic surface stress on yttria-stabilized zirconia ceramics with femtosecond-laser induced periodic surface structures
3.学会等名 21st International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2020)(国際学会)
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 欠端雅之、屋代英彦、大矢根綾子、伊藤敦夫
2.発表標題 レーザー誘起表面周期構造形成によるジルコニアの表面応力変化
3.学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年
1 . 発表者名 Masayuki KAKEHATA, Hidehiko YASHIRO
2.発表標題 Laser induced periodic surface structures on Yttria-stabilized Zirconia ceramics formed by time-dependent polarization pulses
3.学会等名 22nd International Conference on Ultrafast Phenomena (UP2020)(国際学会)
4.発表年 2020年
1.発表者名 欠端雅之,屋代英彦
2 . 発表標題 位相精度遅延制御ダブルパルス照射によるジルコニアセラミックスの表面周期構造形成

3.学会等名 レーザー学会学術講演会 第41回年次大会

4 . 発表年 2021年

-	
1	双王尹夕

M. Kakehata, A. Oyane, H. Yashiro, A. Ito, Y. Okazaki, and K. Torizuka

2 . 発表標題

Bending strength and cyclic fatigue tests of yttria-stabilized zirconia ceramics modified with femtosecond-laser induced periodic surface structures for medical implants

3.学会等名

LAMP2019 (8th international Congress on Laser Advanced Material Processing) (国際学会)

4.発表年

2019年

1.発表者名

M. Kakehata, H. Yashiro, A. Oyane, A. Ito, K. Torizuka

2 . 発表標題

High-resolution observations of crystal grains beneath ultrafast laser-induced periodic surface structures on yttriastabilized zirconia

3. 学会等名

FLAMN19(International symposium Fundamentals of Laser Assisted Micro-& Nanotechnologies)(国際学会)

4.発表年

2019年

1.発表者名

欠端雅之、屋代英彦、大矢根綾子、伊藤敦夫、鳥塚健二

2 . 発表標題

フェムト秒レーザー誘起表面周期構造が形成されたジルコニアセラミックス断面の透過電子顕微鏡解析:レーザー波長依存性

3 . 学会等名

第80回応用物理学会秋季学術講演会

4.発表年

2019年

1.発表者名

欠端雅之,屋代英彦

2 . 発表標題

医療用ジルコニアセラミックスへのレーザー誘起表面周期構造形成

3 . 学会等名

第92回レーザー加工学会講演会

4 . 発表年

2019年

1 . 発表者名 欠端 雅之、屋代 英彦、大矢根 綾子、 伊藤 敦夫
2 . 発表標題 フェムト秒レーザー誘起表面周期構造形成によるジルコニアセラミックスの表面応力変化
3 . 学会等名 レーザー学会学術講演会第40回年次大会
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 欠端雅之,屋代英彦
2 . 発表標題 時間依存偏光フェムト秒レーザーパルス照射により誘起される ジルコニアセラミックス表面の周期構造
3 . 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 欠端雅之
2 . 発表標題 レーザー誘起ナノ周期構造の産業・医療応用に向けた研究開発動向
3.学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会(招待講演)
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 欠端雅之、伊藤敦夫、屋代英彦、大矢根綾子、松井光二
2 . 発表標題 医療用インプラント応用のためのフェムト秒レーザー誘起表面周期構造を形成したジルコニアの水熱劣化評価
3 . 学会等名 日本セラミックス協会 2020年年会
4 . 発表年 2020年

ſ	図書]	計0件

〔産業財産権〕

	ന	
		1

能研 電子光基礎技術研究部門	
ps://unit.aist.go.jp/riaep/index.html 韭レーザープロセスグループ	
重レーザープロセスグループ	
ps://unit.aist.go.jp/riaep/group4.html	
TT risk (/T /drb)	

6.研究組織

	· WI 乙酰基酚		
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
	屋代 英彦	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員	
研罗 分扎者	ដី		
	(30358197)	(82626)	

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------