

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：32703

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K18583

研究課題名（和文）赤外自由電子レーザーを用いた有機・無機ハイブリッド材料の加工法開発と医療応用

研究課題名（英文）Fabrication of new thin film for medical purpose by using mid and far IR laser and functional evaluation

研究代表者

藤岡 隼 (Jun, Fujioka)

神奈川県立大学・歯学部・特任講師

研究者番号：70849356

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：金属材料に代わり、軽量化などのメリットがある樹脂材料の進歩は目覚ましい。加工法も多く手法が開発され、その中でもレーザー加工は様々なメリットがある為、多用される。しかし、光源が限定されていることから、熱損傷による精度低下が問題となっている。また、有機・無機ハイブリッド材料は加工法が未だに確立していない。今回、分子の吸収に対応した光を無段階で発振可能な波長可変赤外自由電子レーザーを用いて、難加工性であるハロゲン置換エチレン骨格樹脂の加工実験を行った。この結果、分子の吸収に対応した光は、吸収に非対応な光と比較して加工深さが深く、熱損傷の少ない加工が可能であった。また、この際の化学反応を追跡した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

レーザー加工を行う際にビーム周囲にHAZ（Heat Affected Zone）と呼ばれる熱損傷部位が生成する。熱影響のない所謂“綺麗な断面”を得られるように様々なレーザー加工法が研究され、工夫も多岐に亘るものの、根本的な解決には至っていない。単一・複合物質の中赤外領域における分子の吸収と共鳴する光によるレーザー加工は他に例を見なく、これまでの問題解決の可能性を秘めている。更には、この技術は加工精度の飛躍的向上、切削片の減少による労働衛生環境向上、更には今まで経験や勘に依存していた技術を一般化することによる医療コスト・人的資源の節約にも繋がると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The progress of resin materials, which have advantages such as weight reduction, has been remarkable in place of metal materials. Many processing methods have been developed, and among them, laser processing is widely used because of its various advantages. However, the limited light source causes a loss of precision due to thermal damage. In addition, processing methods for organic-inorganic hybrid materials have not yet been established. In this study, we performed processing experiments of halogen-substituted ethylene backbone resins, which are difficult to process, using a variable wavelength infrared free electron laser that can oscillate light corresponding to molecular absorption. As a result, the light corresponding to molecular absorption enabled processing with a greater processing depth and less thermal damage than the light not corresponding to molecular absorption. The chemical reactions during the processing were analyzed.

研究分野：光化学

キーワード：赤外レーザー 樹脂加工 レーザーアブレーション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、非金属化が様々な分野で推進されている。加工性の良さやコスト、軽量化など様々な恩恵がある非金属化だが、加工に対する方法は様々で素材にあった適切な方法を選択する必要がある。レーザーを用いた材料加工は理想的には一般的な機械加工のような職人の熟練を必要としない。そのため、生産人口の減少が続き、人手不足が話題となっている本邦の生産現場を支える加工技術として期待されている。レーザー加工は、材料の種類や目的形状、加工法(切削、切断、穿孔など)に応じて波長やエネルギーなどのパラメータを適切に設定することで 10^{-6} m オーダーでの高精度加工が可能となる技術である。しかし、波長可変な光源は少なく、判明している波長パラメータは現状では少ない為に加工条件や最適化に関しては進歩の余地が多分にある。最近では複合材料を切削する際には 2 つの熱的特性の大きな差が問題となる。これまでは、鉄、銅、あるいはステンレス鋼などの比較的単一の材料を対象としたレーザー加工の研究が行われてきた。一方で、産業界では様々な成分を合わせ込んだ新世代材料が開発されてきている。今後、レーザー加工の実用化を促進する観点からは、物性の異なる成分を複合した CFRP (炭素繊維強化プラスチック) のような材料や、異なる性質の材料を積層したものや異種材料を混ぜ合わせた合金等に対するレーザー加工技術の最適化が重要であり、いかに上手くレーザーを時間・空間的に制御して加工するかがポイントとなる。熱損傷を回避すべく、近年ではレーザー加工技術が進歩し、用いられるようになったが未解決な点が多々ある。様々なレーザーとそのパラメータが研究され、最近では紫外領域に発振するエキシマーフェムト秒レーザーが多用されることが多い (Appl. Phys. A90, 661-667(2008)) が、パルスレーザーを導入しても、光エネルギーから変換される熱発生を完全に抑制することは不可能であり、熱損傷が回避できないのが現状である。一方、過去に赤外領域に発振する CO₂ レーザーを用いた加工の報告が存在するも、レーザーの発振波長が分子の吸収と共鳴しない為、熱抑制が完全ではなく、加工には不向きと判定された。熱抑制を制御するにはレーザー光が材料に吸収されて、熱に変換することなく効率よくアブレーションする波長を選択することが重要である。この為には、“分子を選択的に切断して高効率な” レーザプロセッシング技術が開発される必要がある。これには、赤外光源の利用が必須となるが、赤外領域に発振する光源は種類が少なく、更に波長も限定されていることから、波長可変赤外線レーザーの利用が望ましい。本邦においては、発振波長の異なる国内 3 施設 (東京理科大学: FEL-TUS, 京都大学: KU-FEL, 大阪大学: THz-FEL) の赤外自由電子レーザーが利用可能である。分子の吸収に共鳴した光を供給可能な FEL を用いた加工は従来法と比較して非熱加工の可能性を大きく秘めている。しかも、この技術は粉塵対策など労働環境改善の高度化にも大きく貢献すると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は赤外波長可変レーザーにより材料に固有の加工パラメータを最適化することである。レーザー加工を行う際にビーム周囲に HAZ (Heat Affected Zone) と呼ばれる熱損傷部位が生成する。熱影響のない所謂“綺麗な断面”を得られるように様々なレーザー加工法が研究され、工夫も多岐に亘る。過去には赤外光レーザーを用いた樹脂素材加工の報告もあるが、波長は 2 種類程度で、しかも他のレーザーと比較して良い加工成績も得られていないのが現状である。紫外・可視レーザーが多用されているが、これは電子励起を起こして素材をアブレーションさせるメカニズムである。パルスレーザーを用いることである程度の熱発生は抑制されたものの、根本的な解決には未だに至っていない。そこで、今回、分子の吸収を有する領域に発振する赤外光レーザーを照射すれば理想的な断面が得られると考えた。本邦において赤外領域、とりわけ分子の指紋領域に発振する波長可変なレーザーは赤外自由電子の他には存在しないと言っても過言ではない。以前、東京理科大学において、自動車部品や他の身の回りに存在する機器に広く用いられるテフロン (ポリフッ化ビニル) 基板に対する加工基礎実験において Nd: YAG レーザーと FEL 照射後の深さ計測したレーザースポット周辺の切削形態を図 2 に示す。Nd: YAG レーザー照射スポット周囲の形態は粗造であるが、FEL 照射スポットは二次関数様の滑沢な面が得られた為、熱損傷を抑制したレーザー加工の可能性が示唆された更に、先行研究において蒸散された気体を採取して FT-IR を用いた分析を行った結果、テフロン分子から CF₄ が検出された。対象試料のみならず、蒸散した気体の定性分析を行うといった実験は他に殆ど例を見ず、独創性が高いといえる。これらの予備データの結果から、同様の実験を医療系の樹脂材料、特に有機-無機ハイブリッド材料にも適用できないかと考えた。単一・複合物質の中赤外領域におけるレーザー加工は他に例を見なく、また蒸散した気体の定性分析を行って反応メカニズムを追跡する方法も化学分野からのアプローチならでは技術であり、独創的な研究が実現可能と考えている。更には、この技術は加工精度の飛躍的向上、切削片の減少による労働衛生環境向上、更には今まで経験や勘に依存していた技術を一般化することによる医療コスト・人的資源の節約にも繋がると考えられる。

3. 研究の方法

初年度はまず、実験環境構築から行った。チャンバーとロータリー・ターボ分子ポンプを組み合わせて照射時蒸散した気体の分析システムを構築する同時に、単一組成試料への Nd: YAG レーザーや FEL 照射（東京理科大学の FEL-TUS・京都大学の KU-FEL）を行って有機物質の切削加工における基礎データ収集を行った。また、Nd:YAG レーザー等の可視・紫外領域に発振するレーザーを用いて同様の実験を行った。レーザー照射後の試料は分析機器（FT-IR, SEM, AFM, 3D 形状測定機）を駆使して物性評価を行った。当初は FEL-TUS を用いて実験を行ったが、2020 年末に東京理科大学のレーザーは運転を停止した為、FEL-TUS の発振波長をほぼ網羅する京都大学の KU-FEL を利用して実験を継続した。

2021・2022 年度は前年度に得られた基礎データを基に、複合材料の加工実験を行い、構成する各々の単一有機物質と比較評価を行った。複合材料として、歯科領域で用いられる CAD/CAM ブロックを用いた。更に、レーザーアブレーション時に発生する気体から表面の化学反応を追跡した。これには様々な樹脂素材を用いた（6 種類、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、PMMA、PTFE、PVDF、PCTFE、PFA）。赤外窓材が装着され、試料を封入したチャンバーを真空ポンプで 10^{-3} Torr まで減圧し、赤外レーザー若しくは Nd: YAG レーザーを導入してアブレーション実験を行った。

4. 研究成果

(1) まずは、先行研究で得られた PTFE におけるアブレーション実験の再現性を確認した。また、Nd:YAG レーザーと FEL によるアブレーション時に発生した気体の同定・解析を精密に行った。この結果（図 1、上段：樹脂、中段：Nd:YAG (532 nm) 照射後、下段：8.7 μ m FEL 照射後に発生した気体の FT-IR スペクトル）、前者では CF_4 と C_2F_6 , C_2F_4 の混合気体が、後者では C_2F_4 みの発生が確認された。

FEL-TUS と KU-FEL においては繰り返し周波数が異なる（前者は 5 Hz に対し、後者は 2 Hz）以外は基本的にスペックが酷似しているが、確認の為、データが採取された PTFE を用いた同一の実験における結果を比較した。この結果、再現性のある結果が得られたため、上述した事情により 2021 年度からは KU-FEL を用いた実験を継続した。

(2) CAD/CAM ブロックは FT-IR による分析の結果、主成分が PMMA の吸収スペクトルと近似していたことから、PMMA の吸収波長におけるアブレーション実験を行った。この結果、Nd: YAG レーザーを用いた加工よりも熱損傷を抑制した加工が可能であることが示唆された。

(3) 上述した複数の樹脂素材を用い、分子の吸収と共鳴する波長、分子の吸収と共鳴しない赤外領域の波長、分子の吸収と共鳴しない可視光領域に発振する Nd: YAG レーザー第二高調波 (532 nm) における発生気体を追跡した。この結果、いずれの条件間においても異なる気体の発生が確認された。図 2 に PTCFE における気体の FT-IR スペクトルを示す。は図 2 の C に、

は D に、は B に対応している。また、図 2 の A は樹脂素材の FT-IR スペクトルであり、これを基に照射波長を決定した。この結果から、とでは気体が発生しているものの、組成が異なることが示唆された。一方、では気体の発生は殆ど見られず、反応自体が殆ど進行していない、つまり加工が殆ど成されていないと推測される。よって、分子の吸収を有する波長と共鳴する光は分子の吸収と共鳴しない光と比較し、加工が効率的に行われ、また反応経路も異なると考えられる。尚、気体の吸収ピークから、分子構造を推定して反応経路の完全な解明を継続中である。

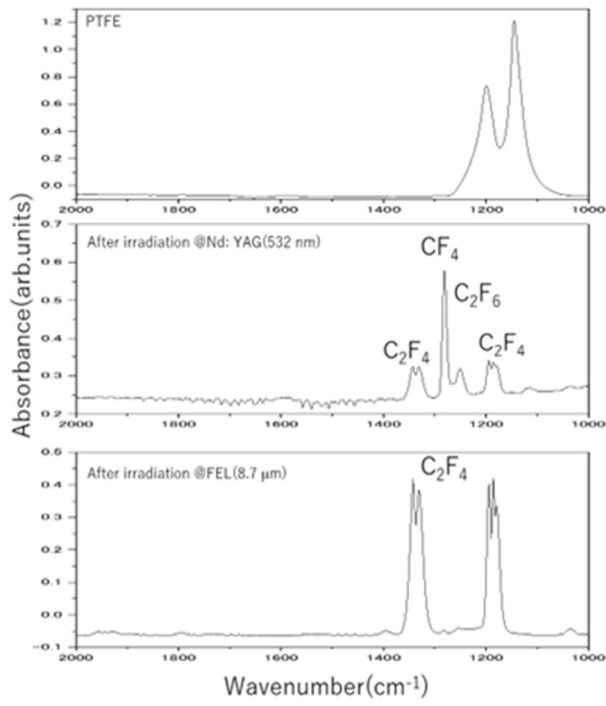


図1 樹脂素材 (PTFE) とレーザー照射後の発生気体 FT-IR スペクトル

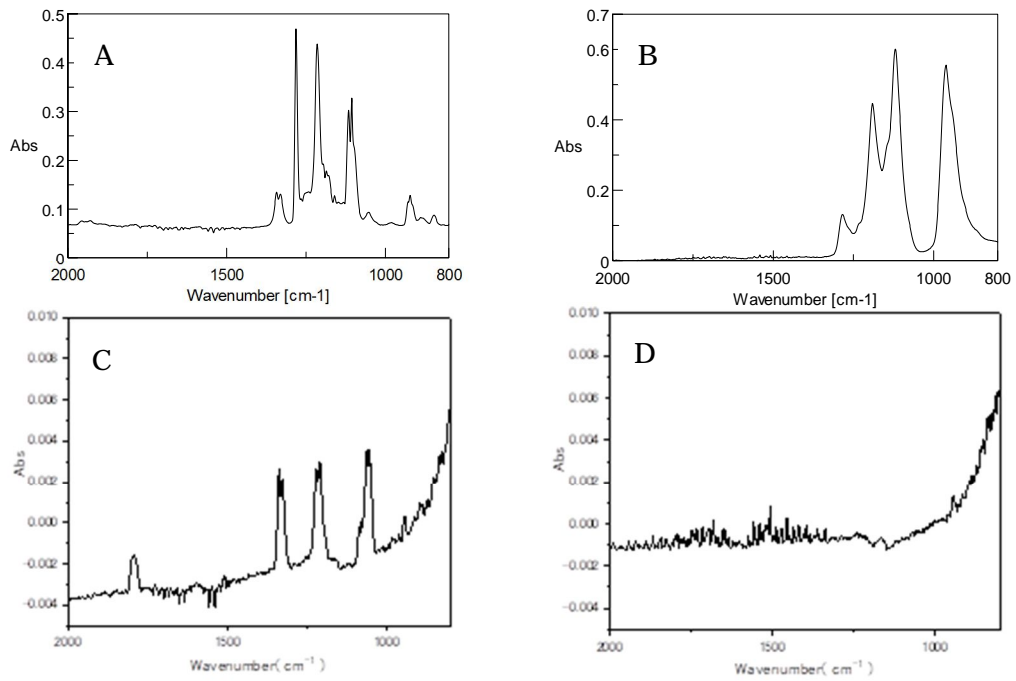


図2 樹脂素材 (PCTFE) とレーザー照射後の発生気体 FT-IR スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 J. Fujioka, H. Yashiro, M. Kakehata, K. Tsukiyama
2. 発表標題 Comparison of ablation process of polymers by Infra-red free electron laser and Nd:YAG laser
3. 学会等名 第16回国際レーザー加工学会（国際学会）
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 J. Fujioka, Takashi Nakajima, Koichi Tsukiyama, Heishun Zen
2. 発表標題 Elucidation of ablation mechanism on molding materials and surface modification by infrared free electron laser
3. 学会等名 第12回京都大学エネルギー理工学研究所国際シンポジウム（国際学会）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 J. Fujioka, Takashi Nakajima, Koichi Tsukiyama, Heishun Zen
2. 発表標題 Processing of organic-inorganic hybrid materials by infrared free electron laser
3. 学会等名 第11回京都大学エネルギー理工学研究所国際シンポジウム（国際学会）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------