

高輝度光ビームによる薄膜形成技術に関する研究

⑤高出力パルスレーザーを用いた超鏡面精密洗浄技術の開発と機能性薄膜の創成

(2) 高機能硬質膜のレーザー表面加工・改質技術の開発

雇用研究員 安丸尚樹（福井工業高等専門学校 兼業研究員）

雇用研究員 木内淳介（アイテック(株)）

共同研究員 宮崎健創（京都大学）

[研究の概要]

- ・ フェムト秒レーザーによる表面ナノ加工技術の開発
フェムト秒レーザーを DLC 等の硬質薄膜に照射することにより、レーザー波長の 1/10~1/5 サイズの周期的微細構造（ナノ構造）を薄膜表面に形成し、波長・偏光・フルーエンスによりその形状・サイズを制御するナノテク技術を開発した。
- ・ フェムト秒レーザーによる表面改質技術の開発
フェムト秒レーザーを DLC 膜に照射することにより、DLC 膜を導電性・耐熱性に優れたガラス状炭素（GC）に改質する方法を開発した。
- ・ ナノ加工用フェムト秒レーザーシステムの開発と応用研究
ナノ加工用フェムト秒レーザーシステムを開発し、ナノ構造を大面積化（10cm×10cm）する技術を確立した。さらにナノ加工と固体潤滑膜（MoS₂）を複合化した 3 次元レーザー改質法を開発し、ナノ～マクロ領域のドライ環境下で、優れたトライボロジー特性を示すことを実証した。

[成果展開可能なシーズ]

1. マイクロマシン～自動車部品、磁気記録媒体など幅広い分野のトライボロジー特性向上
2. 高性能電極，センサー，絶縁性 DLC 内の導電性経路加工
3. 人工歯根や人工骨の生体適合性の向上
4. 無反射コーティング，低反射ガラス等の反射率の低減

1. はじめに（研究目的）

近年、摩擦・摩耗・環境遮断性・装飾性等に優れた TiN（窒化チタン）や DLC（ダイヤモンド状炭素）等の高機能硬質薄膜の応用例が急増している。当研究チームはフェーズ I として、県内の眼鏡枠等精密加工関連業界の硬質薄膜に関する新技術創出のニーズに基づき、フェムト秒レーザーによる硬質薄膜の微細加工に関する研究を開始した。その過程で、レーザー照射された硬質薄膜表面に、レーザー波長の 1/10~1/5 の周期的微細構造（ナノ構造）が形成されるのを見出した¹⁻¹⁰⁾。さらにレーザー条件（波長，偏光，フルーエンス）によりそのナノ構造のサイズや形状を制御する新技術を開発し、基本特許¹⁾を出願した。また、DLC 薄膜に対しては、ナノ構造が形成されると同時に、導電性や耐熱性が DLC より優れたガラス状炭素（GC）薄膜に改質することを見出し^{6-8,10)}、特許⁶⁾出願をした。

ステージ II では、大面積でのナノ加工・改質技術の確立とトライボロジー分野への応用展開を目指して、ナノ加工用フェムト秒レーザーシステムを開発した。さらに DLC 薄膜に対しナノ加工を行い、その後固体潤滑膜（MoS₂）を複合化する 3D レーザー改質を行うことにより、ナノ～マクロ領域のドライ環境下で、優れたトライボロジー特性を示すことを実証した。この成果は、マイクロマシンから自動車部品までのトライボロジー特性を最適化する次世代要素技術として応用が可能である。

2. 研究目的および内容（フェーズ I）

フェーズ I では、TiN および DLC の硬質薄膜へのフェムト秒レーザーの照射実験において見出した、ナノ加工・改質条件を確立するために詳細な基礎実験を実施した。すなわち、アブレーション閾値近傍の低フルーエンス（エネルギー密度）でフェムト秒レーザーを照射することにより、薄膜表面にレーザー波長の 1/10~1/5 と非常に微細な周期構造（ナノ構造）が形成されることを見出した。さらに、このナノ構造の形状とサイズは、レーザーの偏光・波長・フルーエンスを変化させて制御可能であることを実証した。特に 267nm の紫外フェムト秒レーザーを用いることにより、数 10nm とナノメートルレベルの周期構造が加工できることを明らかにした。本来、レーザー加工では波長オーダーの加工が下限とされ、ナノメートルレベルの微細加工には X 線レーザーの開発が必要とされていた。この光ナノ加工技術は、マイクロマシン等のナノテクノロジーや磁気記録分野等において、極微小表面のトライボロジー特性を制御・最適化する次世代要素技術として拡張性が高い。また、各種固体材料でも同様な制御加工技術が適用可能であり、表面積の増加や表面のドット状構造化による機能性デバイスの特性向上、生体材料の接合技術、磁気記録媒体のテクスチャリング、低反射ガラスなど幅広い応用展開が期待される。

また、DLC に関しては、ナノ構造と同時にレーザーにより表面層がガラス状炭素（GC）に改質することを見出した。GC はグラファイトの一種で、結晶子サイズが約 3nm と非常に小さい硬質炭素材であり、GC のバルク材は、耐摩耗性・耐食性・耐熱性・低反応性に優れ、高精度な電極材や半導体関連部品等に製品化されている。DLC 薄膜の GC 化は、DLC 膜に導電性や耐熱性等の新機能を付与する改質法として、DLC の新たな応用分野（高性能電極・センサー等）を開拓することが期待される。

3. 研究成果（フェーズ I）

3. 1 フェムト秒レーザーによる表面ナノ加工・改質技術の開発

3. 1-1. 実験方法

ステンレス鋼（18Cr-8Ni）基板上に、アークイオンプレーティング（AIP）装置により TiN 膜を、非平衡マグネトロンスパッタリング（UBMS）装置により DLC 膜を成膜した。

成膜された TiN 膜と DLC 膜の物理的特性を表 1 に示す。

表 1 TiN 膜と DLC 膜の物理的特性。

	TiN	DLC
膜厚 [μm]	2	1.4
硬さ, <i>HV</i>	2100	3000
粗さ, <i>Ra</i> [nm]	65	9
摩擦係数, μ	0.6	0.1

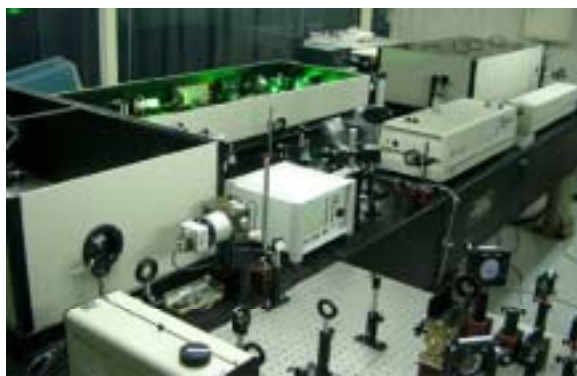


図 1 フェムト秒レーザーシステム。

成膜後の TiN および DLC 薄膜表面にフェムト秒超短パルスレーザーを以下の各種条件で照射した。波長；赤外 800nm（40fs）と紫外 267nm（150fs），偏光；直線偏光（横 *p*, 縦 *s*）と円偏光，集光スポット径；約 200μm，周波数；10Hz，エネルギー；40~1100μJ，フルーエンス；0.1~3.0J/cm²，照射パルス数；

1~300 パルス. なお, 図 1 に用いたフェムト秒レーザーシステムを示す.

レーザー照射面は, マイクロスコープ顕微鏡, EDX 付属 FE-SEM, 表面あらさ計, 走査型プローブ顕微鏡 (AFM), ESCA, ラマン分光, 微小硬度計, 摩擦摩耗試験機等を用いて評価した.

3. 1-2. 実験結果

フェムト秒レーザーにより形成されるナノ構造の形状・サイズを制御するために必要なファクターと加工速度, DLC の改質現象, ナノ構造のモニタリング技術等に関し, 得られた結果を以下に報告する.

3. 1-2-1. ナノ構造の偏光依存性^{1-5, 10)}

フェムト秒レーザー (800nm) を 0.15 J/cm^2 の低フルーエンスで TiN の硬質膜に照射すると, 図 2(a) に示すように, p 偏光の場合, 偏光方向と直交して細長い微細粒状の周期構造 (間隔; 125nm, 長さ; 300~5000nm) が形成された. さらに, 円偏光で照射すると (同図(b)), 粒径 130nm のドット状の微細構造が形成された. また, DLC に同条件で照射すると, 図 3 (a) p 偏光, (b) 円偏光に示すように, TiN と同様に偏光に依存して微細周期構造が形成された.

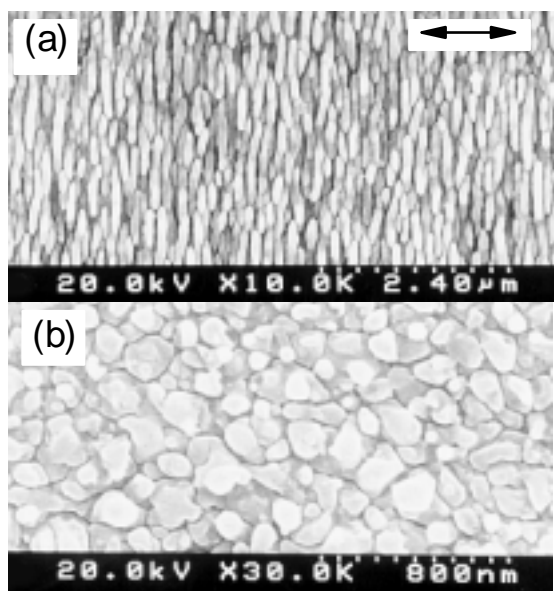


図 2 ナノ構造 TiN (800nm); (a) p 偏光, (b)円偏光. 矢印はレーザーの偏光方向.

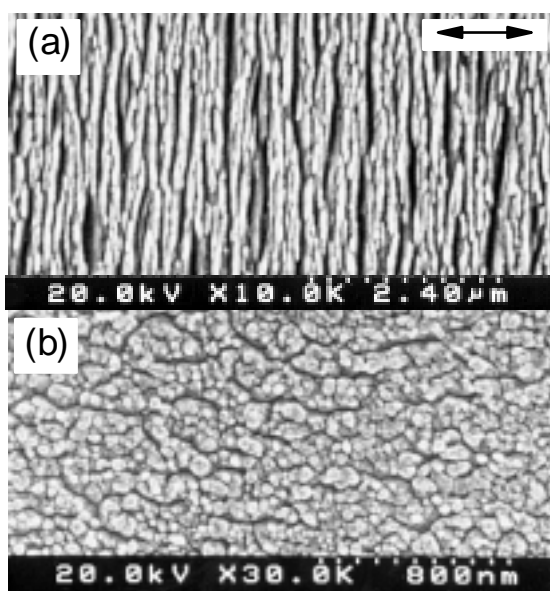


図 3 ナノ構造 DLC (800nm); (a) p 偏光, (b)円偏光. 矢印はレーザーの偏光方向.

3. 1-2-2. ナノ構造の波長依存性^{1-5, 10)}

紫外フェムト秒レーザー (267nm) を 0.12 J/cm^2 の低フルーエンスで TiN の硬質膜に照射すると, 図 4(a), (b)に示すように, 各偏光に対して同様なナノ構造が形成された. ただし, 直線偏光に対する細長い粒状組織の間隔は約 50nm, 長さ 30~300nm, 円偏光に対する粒径は約 30nm となり, レーザー波長に対応して微細化された. また, DLC に同条件で紫外フェムト秒レーザーを照射すると, 図 4(c), (d) に示すように, TiN と同様に各偏光に対して変化するナノ構造が形成された.

TiN や DLC 上に形成されたナノ構造の間隔 $D(s)$ と直径 $D(\phi)$ を 800nm と 267nm の波長に対しまとめると, 表 2 のようになる. この表より, TiN と DLC のナノ構造のサイズがレーザー波長に比例すること,

ナノ構造の間隔・粒径がレーザー波長の $1/10 \sim 1/5$ と非常に小さいことが分かる。従来からレーザー照射時に発生する表面電磁波により、波長程度の周期的微細構造（リップル^{11,12)}）が材料表面に形成されることが報告されていたが、今回見出されたナノ構造は、はるかに小さいサイズであることが判明した。

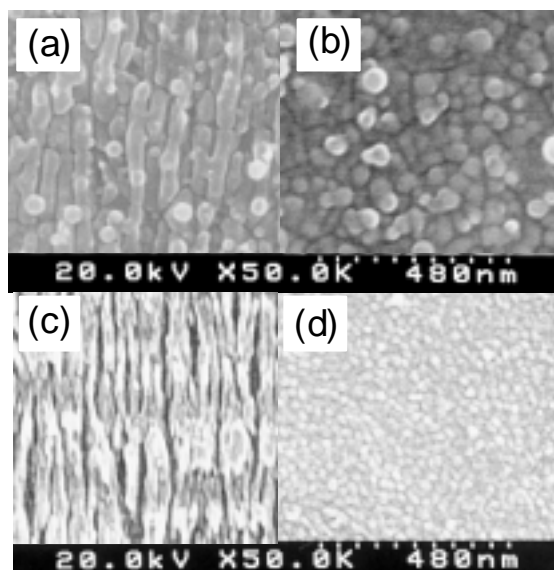


図 4 ナノ構造 (267nm) ; (a), (b)TiN, (c), (d)DLC, (a), (c) p 偏光, (b), (d)円偏光.

表 2 TiN と DLC 膜上に形成されたナノ構造の平均間隔 $D(s)$ と粒径 $D(\phi)$, レーザー波長 λ との比 D/λ の比較.

	TiN		DLC	
	$D(s)$	$D(\phi)$	$D(s)$	$D(\phi)$
Mean size (800) [nm]	125	130	100	80
D/λ (800)	0.16	0.16	0.13	0.10
Mean size (267) [nm]	40	45	30	25
D/λ (267)	0.15	0.17	0.11	0.09

3. 1-2-3. ナノ構造のフルーエンス依存性^{5,9,10)}

フェムト秒レーザー (800nm) をアブレーション閾値近傍のフルーエンスで TiN の硬質膜表面に照射すると、図 5(a) (0.15 J/cm^2 , 100 パルス) に示すように、 p 偏光の場合、偏光方向と直交して縦に細長い微細粒状の周期的構造 (図 2 (a) と同じ) が形成された。さらに、フルーエンスを 3.0 J/cm^2 まで増加させていくと、これらの間隔が大きくなっていく様子が観察された (図 5(b)~(f))。次に、アブレーション閾値近傍のフルーエンスで円偏光させて照射すると、図 6(a) に示すように、ドット状の微細構造 (突起物) が形成された (図 2(b) と同じ)。これも同様にフルーエンスを 3.1 J/cm^2 まで増加させていくと、これらの粒径が大きくなっていく様子が観察された (図 6(b)~(f))。なお、照射パルス数は、図 5, 6 とともに、(a)~(c) が 100 パルス、(d)~(f) が 10 パルスであった。

これら微細構造の平均間隔または直径をフルーエンスに対してプロットすると図 7 のようになる。微細構造の (a) 平均間隔あるいは (b) 直径の変化は、アブレーション閾値近傍の急激に増加する領域 (I) と、それ以降の緩やかな増加の領域 (II) に 2 分できる。領域 (I) のフルーエンス (0.15 J/cm^2) では、微細構造サイズとレーザー波長 λ (800nm) との比は約 0.16 と小さい。一方、領域 (II) では、その比は $0.5 \sim 0.8$ と大きくなっている。アブレーション閾値近傍ではレーザー波長の $1/10 \sim 1/5$ と非常に小さい構造が形成され、フルーエンスの大きい時は、リップルパターンに近い間隔の構造を示した。なお、TiN 薄膜のナノ構造が形成される領域 (I) のフルーエンスの範囲は、アブレーション閾値 (0.14 J/cm^2) からその約 1.2 倍までとかなり狭い。

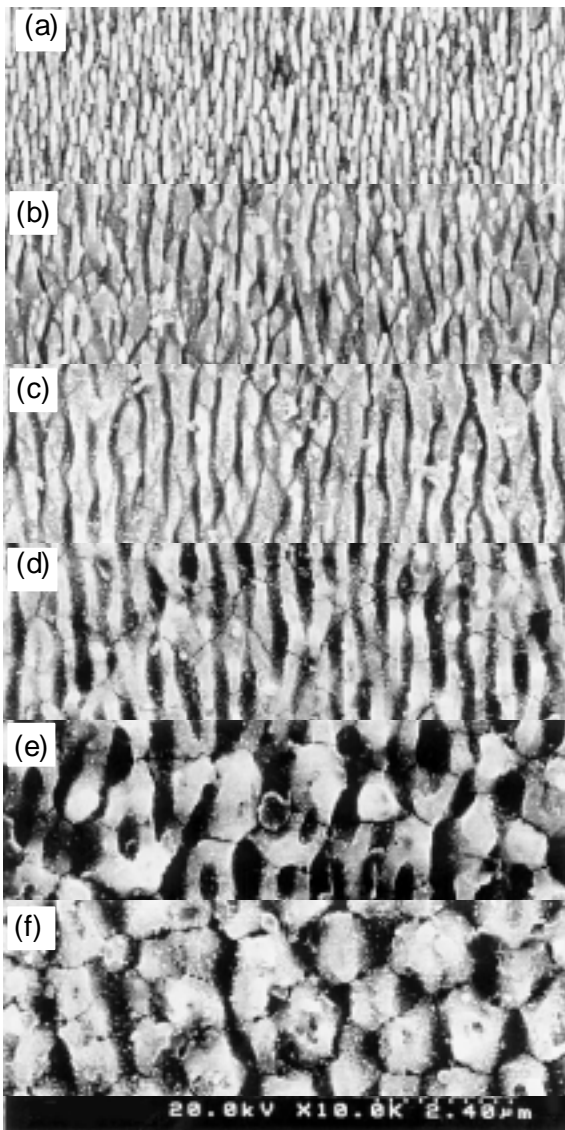


図 5 ナノ構造のフルーエンス依存性 (p 偏光) ; (a) 0.15, (b) 0.18, (c) 0.23, (d) 0.98, (e) 2.0, (f) 3.0 J/cm². パルス数 : (a)-(c)100, (d)-(f) 10.

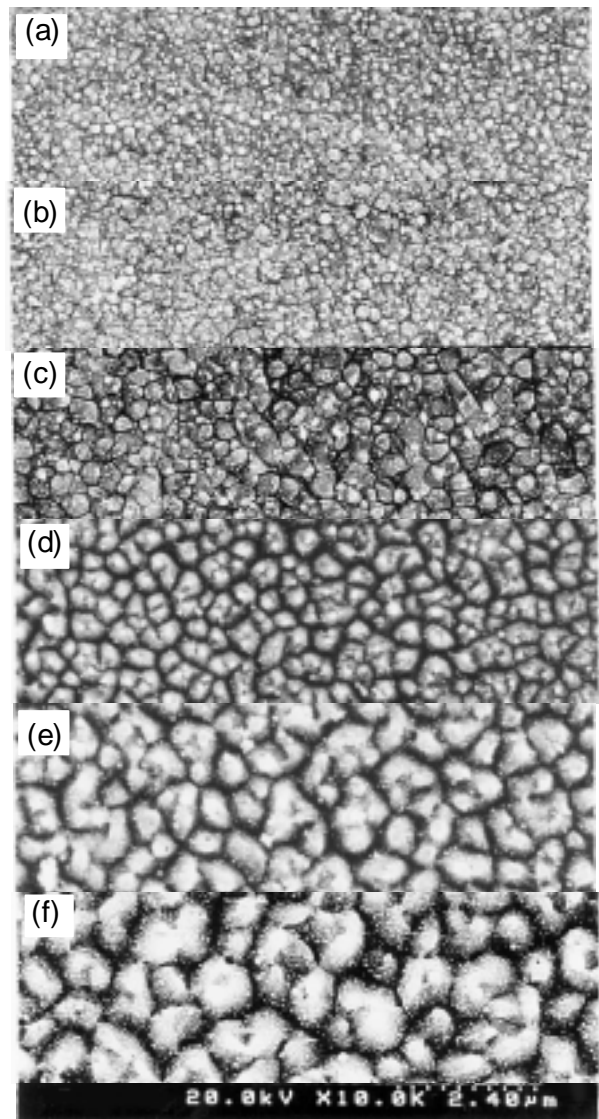


図 6 ナノ構造のフルーエンス依存性 (円偏光) ; (a) 0.15, (b) 0.17, (c) 0.23, (d) 1.2, (e) 2.2, (f) 3.1 J/cm². パルス数 : (a)-(c)100, (d)-(f) 10.

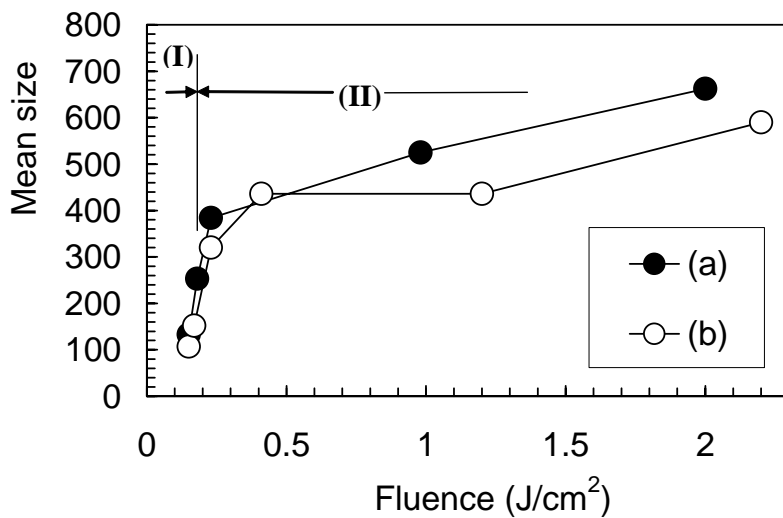


図 7 TiN 膜表面に形成されたナノ構造のサイズのフルーエンス依存性. (a)間隔(直線偏光), (b)直径(円偏光).

次に、大気中でのレーザー照射による TiN 膜の酸化の程度を XPS により測定した。その結果、領域 (I) のナノ構造が形成される閾値近傍のフルーエンスでは酸化の程度が小さいが、約 1 J/cm^2 とフルーエンスが増加した領域 (II) では TiO_2 のピーク強度が増し、かなり酸化が進行していることが判明した。

3. 1-2-4. パルス幅効果^{2-4,10)}

ナノ構造形成のためのパルス幅の影響を、7~20ns の Nd:YAG レーザー (532nm) を用いて調べた。その結果 TiN に関しては照射面に粒界状のクラックやピットが発生するものの周期構造は形成されなかった。また、DLC に関しては、熱衝撃で不均質に溶融している様子が観察され、リップル状のものが一部観察されたが、波長よりはるかに小さい周期構造は形成されなかった。これらの結果から、7~20ns のパルス幅ではナノ構造の形成は確認できなかった。

3. 1-2-5. 材料依存性^{9,10)}

材料の影響を調べるため、アブレーション閾値近傍のフルーエンスで CrN 膜に照射すると、偏光方向と直交して縦に細長いナノ構造 (平均間隔; 約 110nm) が形成された。フルーエンスを 0.12 J/cm^2 にわずかに増加させると、この間隔が 410nm と急激に大きくなることを判明した。TiN の融点は約 3000°C で、CrN は 1500°C で分解すると報告されている。また、生成自由エネルギーの観点でも CrN の方が熱的な安定性が低い。そのため CrN の方が閾値が低く、また、ナノ構造が形成される領域 (I) がかなり狭くなったと判断される。この結果より、他の窒化物でもナノ構造が形成されること、さらに融点が高い材料では、ナノ構造が観察されるフルーエンスの範囲が狭くなることが分かる。

3. 1-2-6. フェムト秒レーザーによる硬質薄膜の加工速度^{7,9)}

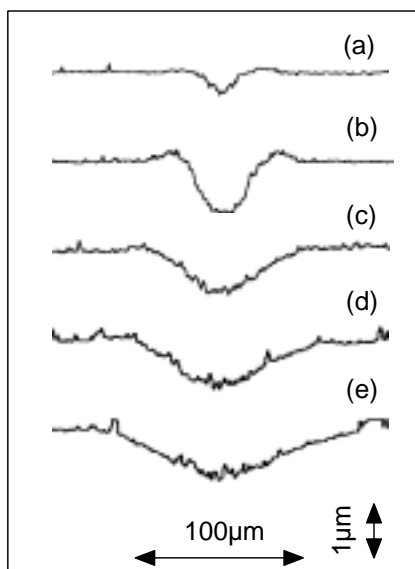


図 8 レーザー照射部断面形状のフルーエンス依存性 (TiN, p 偏光) ; (a) 0.15 , (b) 0.18 , (c) 0.98 , (d) 2.0 , (e) 3.0 J/cm^2 . パルス数 : (a)-(b) 100, (c)-(e) 10.

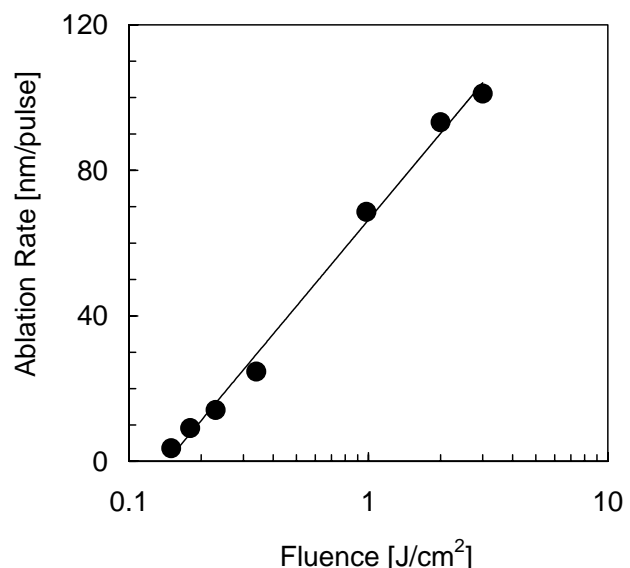


図 9 TiN 薄膜のアブレーション速度のフルーエンス依存性 (p 偏光) .

各種フルーエンスでレーザー照射された TiN 薄膜の加工部の断面形状を、簡易型プローブ顕微鏡にて測定した。図 8 は測定例であるが、(a) は 0.15 J/cm^2 でアブレーション閾値近傍のフルーエンスで照射した時の断面形状であり、フルーエンスを (b) 0.18 J/cm^2 , (c) 0.98 J/cm^2 , (d) 2.0 J/cm^2 , (e) 3.0 J/cm^2 と増加した時の変化を示す。なお、照射パルス数は、(a), (b) が 100 で (c)~(e) が 10 パルスである。フルーエンスの増加と共にアブレーション部の直径が増加している。

このアブレーション部中心の深さを照射パルス数で割って求めたアブレーション速度をフルーエンスに対して片対数でプロットした (図 9)。アブレーション閾値近傍のフルーエンスでは、 3.6 nm/pulse と非常に小さい加工速度であるが、フルーエンスと共に増加し、片対数表示では直線関係を示す。この直線の X 軸との切片をアブレーション閾値とすると、TiN 薄膜は 0.14 J/cm^2 と見積もられた。また、DLC 薄膜も同様に求めると 0.11 J/cm^2 となり、ほぼ TiN に近い値になった。

3. 1-2-7. 表面改質^{6-8,10)}

DLC 膜はダイヤモンドの sp^3 とグラファイトの sp^2 構造が混在して構成された非晶質な炭素膜で、熱に対して不安定な物質であることから、レーザー照射による改質を受けやすい状況にある。筆者らは、DLC 硬質膜表面にフェムト秒レーザーパルス照射することにより、DLC 膜表面の構造が GC 層へ改質されることを初めて観測した。GC はグラファイトの一種で、結晶子サイズが約 3 nm と非常に小さい硬質炭素材である。DLC 薄膜表面のレーザー照射による影響を調べるために、照射部のラマンスペクトルを測定した。図 10 に (a) 未処理、(b) 0.13 J/cm^2 ~(e) 0.41 J/cm^2 で照射された薄膜表面のラマンスペクトルを比較して示す。アブレーション閾値近傍のフルーエンスで DLC の硬質膜表面に照射すると、図 10 (b) 0.13 J/cm^2 と (c) 0.15 J/cm^2 では 1355 cm^{-1} と 1590 cm^{-1} にピーク位置があり、GC のラマンスペクトルに近い。また、フルーエンスを (d) 0.17 J/cm^2 に増加すると、両ピークの半値幅と 1590 cm^{-1} 側のピーク強度が増加し、DLC の (a) 未処理のスペクトルに似た傾向を示す。さらに、(e) 0.41 J/cm^2 に増加させた場合は、(d) と同様なスペクトルを示した。

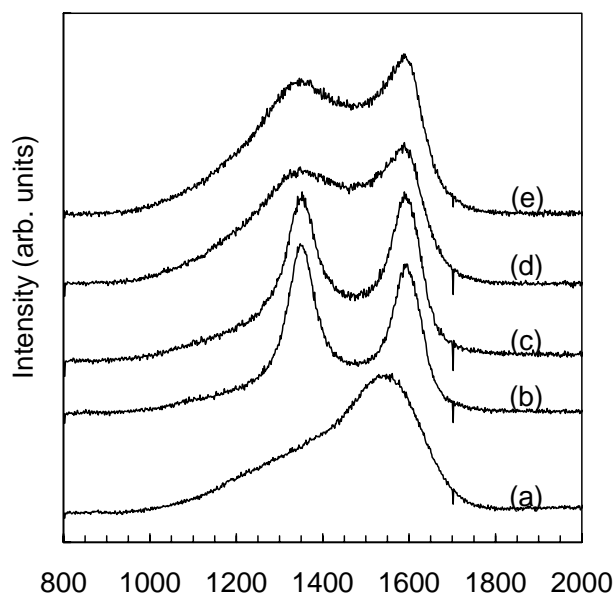


図 10 フェムト秒レーザーで照射された DLC 膜表面のラマンスペクトル；(a) 未処理, (b) 0.13 , (c) 0.15 , (d) 0.17 , (e) 0.41 J/cm^2 .

従って、DLC 薄膜の表面は、アブレーション閾値近傍の低フルーエンスで照射する時に最も効率的に GC に改質され、その表面には、レーザー波長の $1/10 \sim 1/5$ サイズのナノ構造が同時に形成されること

が明らかになった。なお DLC から GC への改質は、レーザーの波長や偏光にはほとんど依存しないことも判明した。この DLC 膜から局部的に形成される GC 層は、DLC にはない導電性、耐熱性、耐酸化性などの優れた物性を有しており、新しい機能性炭素系薄膜として広範な工学的応用分野が期待できる。

3. 1-2-8. ナノ構造生成のモニタリング⁸⁾

DLC 膜について照射レーザーパルスの反射率測定を行い、表面形態及びラマンスペクトルの測定結果と比較することにより、ナノ構造生成と GC への改質を実時間でモニターする手法を開発した。

ナノ構造が生成するレーザー条件の近傍で、照射フルーエンスに対する DLC 膜表面での反射率測定を行った。結果を図 11 に示す。フルーエンスの増加と共に単一パルスでの反射率は上昇するが、100 ショット平均では、わずかに上昇した後に減少する。図 11 の(100 ショット照射)点 A, B, C, D における表面を SPM で観測した。結果を図 12 に示す。A ではほとんど構造は見られず、フルーエンスの増加と共に周期構造が出現しその間隔が増大する。シングルショットではほとんどアブレーションが生じておらず、また反射率も低下しないことを考慮すると、この観測結果は、パルスの重畳効果(incubation effect)がナノ構造の生成に大きく寄与していることを示している。

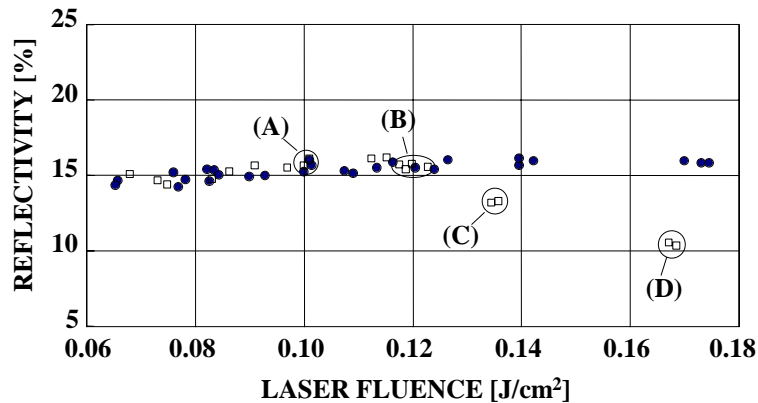


図 11 照射レーザーフルーエンスに対する DLC 表面の反射率。●はシングルショット、□は 100 ショット。(A), (B), (C), (D)の照射試料(100 ショット)の測定結果が図 12 及び図 13 に示されている。

図 11 中の A, B, C, D の測定点に対するラマンスペクトルを図 13 に示す。比較のために示した未照射試料のスペクトルは DLC のそれに一致している。図 11 の B, C, D 点でのフルーエンス $F = 0.123 \sim 0.167 \text{ J/cm}^2$ では、典型的な GC のラマンスペクトルを示しており、表面の微細構造の形成と同時に、表面改質が生じていることが解る。一方、図 11 の A 点では、図 12 に見られるように、DLC 表面に顕著な微細構造は形成されていない。しかし、図 11 に見られるように、わずかではあるが反射率が変化していることから、このフルーエンスでも DLC 内部ではレーザー照射による構造変化が生じていることが予想できる。また、この GC への表面改質は、レーザー波長や偏光に大きくは依存しないことも確認した。

以上の結果から、DLC の GC 層への改質は、ナノ構造の生成とほぼ同じ照射条件で生じているが、より詳細に見ると、GC への改質のための照射条件はナノ構造形成のためのそれよりもやや緩やかであることが解る。これは、ナノ構造の形成にアブレーション過程を伴うことが必要なこと、さらに周期構造サイズがフルーエンスに強く依存すること等に拠る。

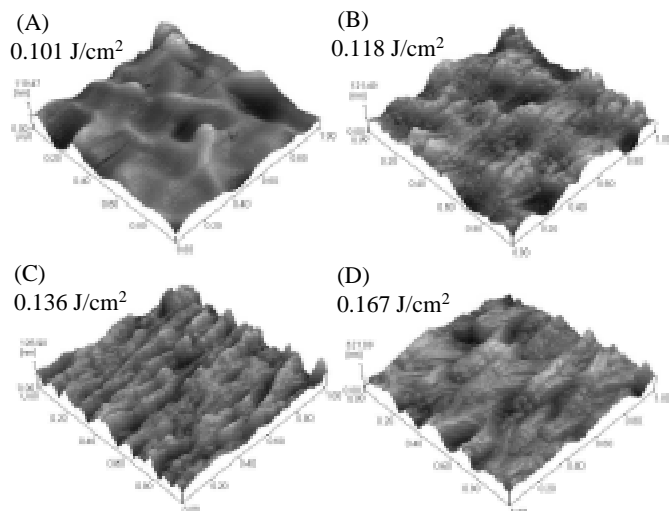


図 12 レーザー照射された DLC 表面の SPM 像.
各々は図 11 の点 (A), (B), (C), (D) に対応.

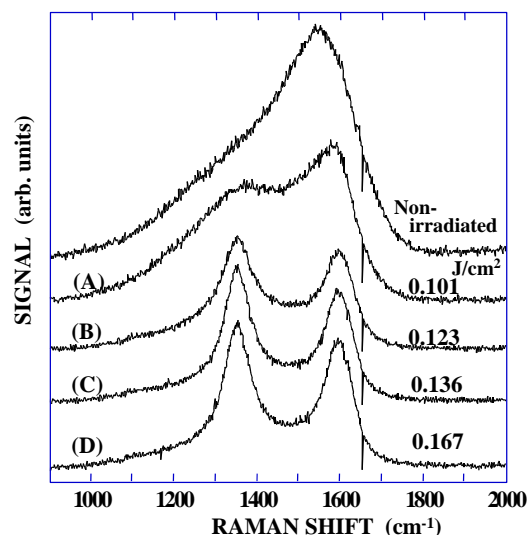


図 13 レーザー照射された DLC の
ラマンスペクトル.

4. 研究目的および内容 (フェーズ II)

フェーズ I で新規に開発したナノ加工・改質技術の確立とトライボロジー分野への応用展開を目指して、次のステージとして、大面積でのサンプル加工が可能な精密駆動ステージを有するナノ加工用フェムト秒レーザーシステムを構築した。平面状にナノ構造を形成させるために、レーザー側の条件とステージ側の条件を詳細に検討し、ナノ構造を大面積化 (10cm×10cm) する技術を開発することができた。さらにこのシステムを用いて DLC 薄膜に対し平面状にナノ加工を行い、その後固体潤滑膜 (MoS₂) を複合化する 3D レーザー改質を行い、ナノ～マクロ領域のドライ環境下で、優れたトライボロジー特性を示すことを確認し、目標値である摩擦係数 $\mu = 0.02$ を達成することができた。この成果は、マイクロマシンから自動車部品までのトライボロジー特性を最適化する次世代要素技術としての応用が可能であることを意味している。福井県内には精密加工技術に関連した産業が多く、フェムト秒レーザーの特徴を生かした次世代要素技術として、応用展開が期待される。

5. 研究成果 (フェーズ II)

5. 1 ナノ加工用フェムト秒レーザーシステムの開発と応用研究

5. 1-1. ナノ加工用フェムト秒レーザーシステムの開発

DLC を被覆した基板を精密 3 軸ステージにセットし、フェムト秒レーザーを大気中で試料面に直角に照射した。用いたレーザーシステムはフェムトレーザー社の Femtopower Compact PRO であり、波長 800nm、パルス幅 100fs、パルスエネルギー Max800 μ J、周波数 1kHz のレーザー光である。焦点距離 $f=500$ mm の凹面反射鏡 (放物鏡) にて集光し、100~200 μ J のレーザー出力で照射実験を行った。また、ステージの移動速度と同一場所の打ち込みパルス数を調整し、最大 100mm×100mm の照射面積に対し全面に均一なナノ構造が形成される条件を見出した。特に DLC の場合、全面に均一なナノ構造が形成されると同時に GC に改質する条件を明らかにし、ラマン分光で確認した。

図 14 にナノ加工用フェムト秒レーザーシステムの構成図、図 15 にナノ加工システムの写真と図 16

に TiN 膜のナノ加工の風景を示す。

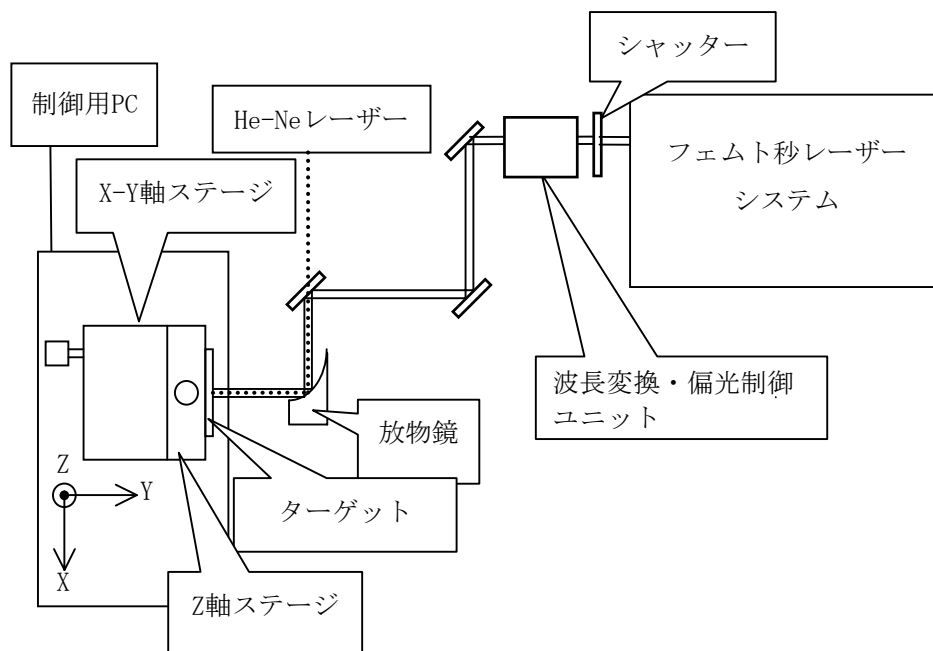


図 14 ナノ加工用フェムト秒レーザーシステムの構成図



図 15 ナノ加工用フェムト秒レーザーシステム

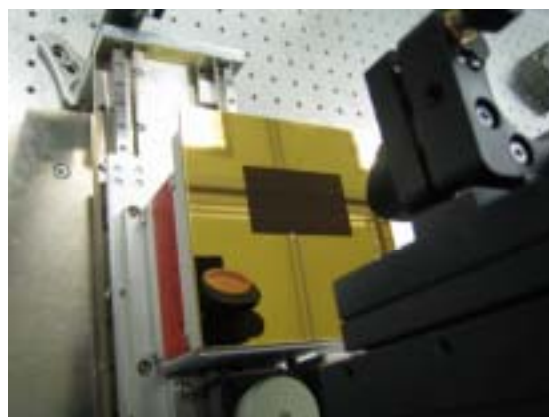


図 16 ナノ加工風景 (TiN 膜)

5. 1-2. マクロ領域のトライボロジー特性

基板として市販のチタン板 (厚さ 2mm) を用いた。

DLC を被覆したチタン板にフェムト秒レーザーを照射し、ナノ加工を平面状 (15mm×15mm) に施した。さらに、未処理またはナノ加工後の DLC 膜表面に、固体潤滑膜の二硫化モリブデン (MoS_2) を $0.5\mu\text{m}$ 被覆する 3D レーザー改質を行った。これら試料に対し、ボールオンディスク型摩擦摩耗試験機によって摩擦係数の変化を測定した。レーザー照射の出力は、未処理、150 mW、200 mW とし、試料ボールは、軸受鋼ボール (SUJ2, HV600) と超硬ボール (WC+Co, HV1600) の 2 種類を用いた。負荷ウェイトは、DLC 薄膜のみの場合は 10 N とし、 MoS_2 薄膜を複合化した場合は SUJ2 ボールで 2 N、超硬ボールで 10 N の負荷ウェイトを使用し、線速度は 3 cm/s で一定とした。図 17 に DLC 薄膜の測定結果を、図 18 に MoS_2 を複合化した 3D レーザー改質の測定結果を示す。

まず DLC 薄膜のナノ加工のみの場合の摩擦係数を比較する。SUJ2 ボールでの 2000 回回転後の摩擦係数は、未処理、150mW、200mW に対し、図 17(a) のようになり、2~4 割の摩擦係数の低減となった。これはレーザー照射によって DLC 薄膜表面に DLC よりも軟質な改質層が形成されたことにより、凝着性の高い SUJ2 に対して良好な摩擦摩耗条件が得られたためと考えられる。ただし、レーザー改質層がボールとの摩擦により少しずつ減少し、1 万回回転後ではほぼ同じ摩擦係数となった。

次に超硬ボールに対しての 1 万回回転後の摩擦係数は図 17(b) のようになり、未処理の摩擦係数が最も小さくなり、150mW はほぼ同じか少し大きくなる程度であるが、200mW では 7 割程度大きくなった。これは超硬ボールのようなセラミックス系の硬質材料に対しては、表面が硬く平坦な膜ほど摩擦摩耗特性が良いことを意味している。

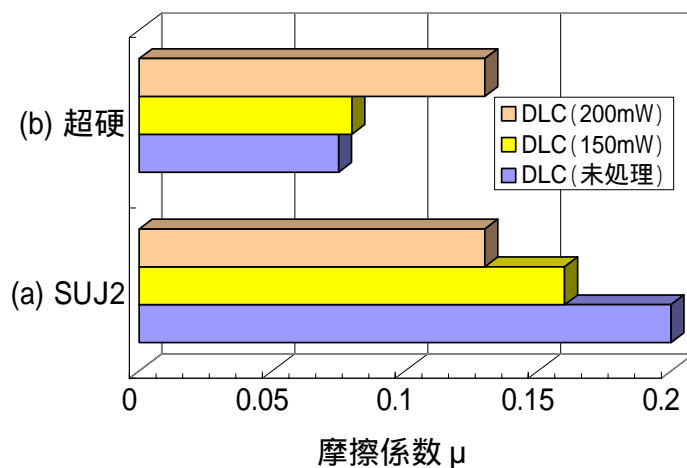


図 17 レーザー照射による DLC 膜の摩擦係数の変化

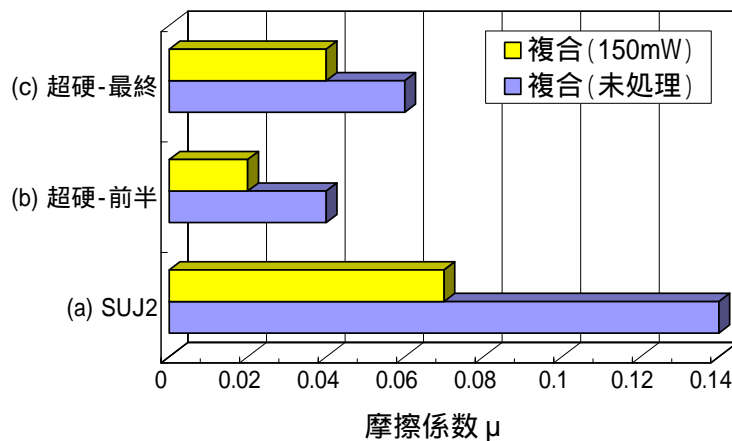


図 18 DLC と MoS₂ の複合膜の摩擦係数に対する DLC へのレーザー前処理効果

さらに MoS₂ 薄膜を複合した 3D レーザー改質における摩擦係数を比較する。図 18(a) の SUJ2 ボールに対しては、未処理、150mW で各々 0.14、0.07 となり、レーザー照射により摩擦係数が半減した。超硬ボールでは (b) の 4000 回回転まではそれぞれ 0.04、0.02 となり、同様に半分に減少した。ただし、その後 MoS₂ の効果が薄れ摩擦係数は徐々に増加し、(c) の 1 万回回転後には 0.06 と 0.04 になり、約 4 割の減少となった。このように MoS₂ 薄膜による 3D レーザー改質の摩擦係数は、両ボールにたいして大幅

に低減することが判明した。これはレーザー照射によってできる微細なナノ構造が、付着力の弱い軟質の MoS_2 薄膜を保管する油溜めの溝としての効果を発揮し、横方向の力に弱い MoS_2 を DLC 表面に留めることができるためと考えられる。

5. 1-3. ナノ領域のトライボロジー特性

基板として市販のステンレス板（厚さ 1mm）を用いた。

DLC を $1.4\mu\text{m}$ 被覆し、フェムト秒レーザーによりナノ構造を形成後、環境制御可能なチャンバー内に設置した原子間力顕微鏡（AFM）を用いて摩擦試験を行った。垂直荷重を 20~130 nN と変化させ、測定範囲 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 、すべり速度 $2\mu\text{m/s}$ として、コンタクトモード（垂直荷重一定）で測定した。ナノ構造を付与した表面を測定するためのプローブ（相手材）には、市販のカンチレバーにガラス球（JIS 試験用粉体 2 GBM20）を接着したガラス球探針を自作して用いた。

図 19 に未処理とナノ加工後の DLC 膜の垂直荷重と摩擦力（水平力）の関係を示す。この図より、ナノ加工をすることにより、摩擦力が約 1/3 と大幅に低減することが分かる。

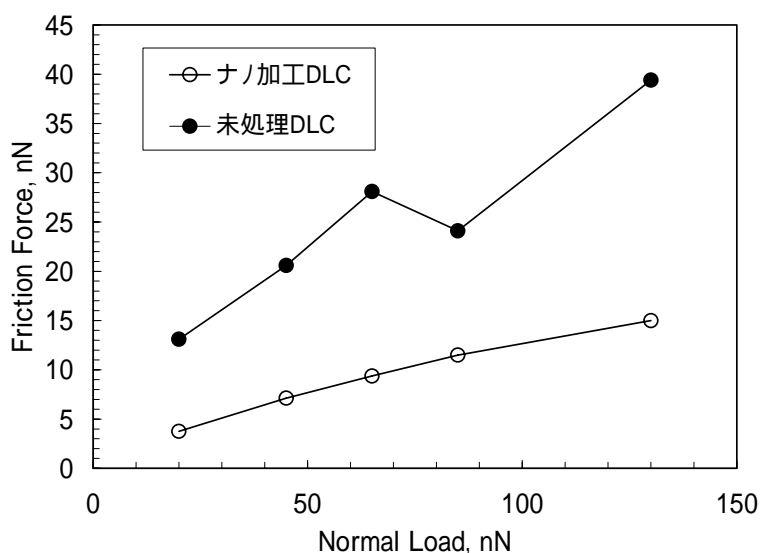


図 19 微小荷重領域でのナノ加工による DLC 膜の摩擦力の変化

図 20 に未処理とナノ加工後の DLC 膜の引き離し力の測定結果を示す。この図より、ナノ加工をすることにより、引き離し力が約 1/4 と大幅に低減することが分かる。

これらの結果より、マイクロマシン等のナノテクノロジー分野でのトライボロジー特性最適化技術へ応用できる可能性が示された。

なお、この AFM による摩擦試験および得られたデータは、B グループ福井大学岩井善郎教授、同本田知己助教授が測定されたもので、両氏に感謝の意を表すると共に、両グループの連携による成果として掲載いたします。

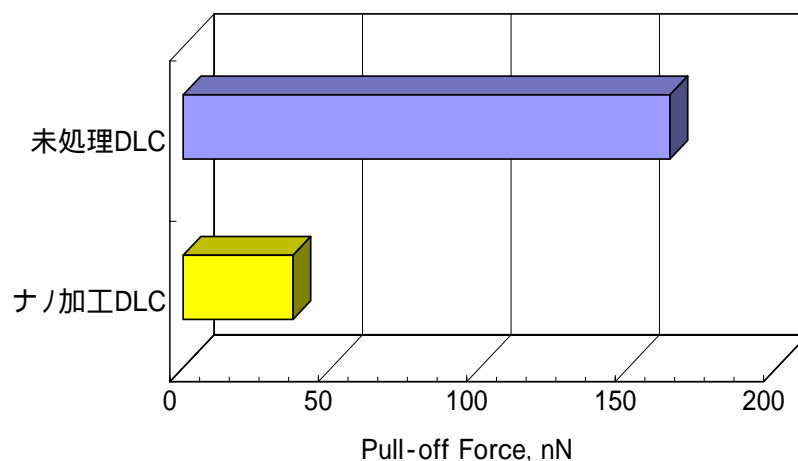


図 20 微小荷重領域でのナノ加工による DLC 膜の引き離し力の変化

6. 今後（フェーズⅢ）の計画

フェーズⅠでフェムト秒レーザーによるナノ加工・改質現象を見出し、フェーズⅡでナノ加工・改質技術の確立と大面積のサンプル加工が可能なナノ加工用フェムト秒レーザーシステムの開発を推進し、トライボロジー関連の応用研究を開始した。今後は、ナノ構造を高品質で大面積に各種サイズで形成させるために、レーザーパルス強度の安定性向上、レーザーパルスエネルギーの強度分布のフラット化、発振周波数の増大、レーザー波長の可変など、レーザー側の改良を継続して実施する。

また、フェーズⅡで応用研究として開始した 3D レーザー改質材のナノ～マクロ領域に対応したトライボロジー特性の制御・最適化技術に関しては、データを蓄積し、幅広い目的に対応した表面改質技術を確立する。さらに委託加工事業を含むナノ加工の研究開発拠点の設立を目指した活動を進めたいと考えている。また、DLC の GC 化とナノ加工を組み合わせた製品（高性能電極・センサー・導電性パス等）の開発も継続して検討する。チタン合金に対しては、本県の眼鏡枠業界が新しい応用製品を模索している。たとえば、当チームが開発したナノ加工技術により、チタン材の人工歯根の表面にナノ構造を形成し、生体との結合性を向上させる医療技術への応用等が期待される。

福井県内には精密加工技術に関連した産業が多く、フェムト秒レーザーの特徴を生かした次世代要素技術として、機能性薄膜やチタン合金に対するナノ加工・改質および 3D レーザー改質技術の応用研究を今後とも継続して推進していく。

7. 特記事項

フェムト秒レーザーによる材料表面のナノ加工・改質技術は、福井県地域結集型共同研究事業を通して、世界で初めて観測された現象を基に開発したオリジナルのレーザー技術である。これらはフェムト秒レーザーの特徴を生かした次世代要素技術として、ナノテクノロジー分野から自動車・半導体産業やバイオ関連産業まで幅広い応用分野の可能性を有しており、福井県内では精密加工技術に関連した産業への貢献が期待できる。今後ともこの研究を継続発展させ、委託加工事業を含むナノ加工の研究開発拠点の設立を目指した活動を進めたいと考えている。

8. 参考文献

- 1) 安丸尚樹, 宮崎健創, 木内淳介:「超短パルスレーザーを用いた微細加工方法およびその加工物」特願 2002-012391 (2002), 特開 2003-211400 (2003).
- 2) 安丸尚樹, 宮崎健創, 木内淳介:「フェムト秒レーザーによる TiN 膜表面のナノ構造形成」レーザー学会第 22 回年次大会予稿集 (2002 年 1 月), p.105.
- 3) N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi, and H. Magara: "Femtosecond-Laser-Induced Nanostructures Formed on Hard Coatings of TiN and DLC", Technical Digest of Int. Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP2002), Osaka, May, 2002, p.38, Proc. of SPIE, Vol. 4830, pp. 521-525, 2003.
- 4) N. Yasumaru, K. Miyazaki and J. Kiuch: "Femtosecond-Laser-Induced Nanostructures Formed on Hard Thin Films of TiN and DLC", Appl. Phys. A, Vol. 76, No. 6, pp. 983-985, 2003.
- 5) 安丸尚樹, 宮崎健創, 木内淳介:「レーザーによる硬質薄膜表面の周期的ナノ構造の形成と制御」レーザー学会第 316 回研究会報告レーザープロセッシング, No.RTM-03-36, pp. 31-35, 2003.
- 6) 安丸尚樹, 宮崎健創, 木内淳介:「炭素薄膜構造並びに炭素薄膜の加工方法および製造方法」特願 2003-368423 (2003), 特開 2005-133129 (2005).
- 7) N. Yasumaru, K. Miyazaki and J. Kiuch: "Glassy carbon layer formed in diamond-like carbon films with femtosecond laser pulses", Appl. Phys. A, Vol. 78, pp. 425-427, 2004.
- 8) K. Miyazaki, N. Maekawa, W. Kobayashi, N. Yasumaru and J. Kiuchi: "Reflectivity in femtosecond-laser-induced structural changes of diamond-like carbon film", Appl. Phys. A, Vol. 80, pp. 17-21, 2005.
- 9) N. Yasumaru, K. Miyazaki and J. Kiuch: "Fluence dependence on femtosecond-laser-induced nanostructure formed on TiN and CrN", Appl. Phys. A, Vol. 81, pp. 933-937, 2005.
- 10) 安丸尚樹, 宮崎健創, 木内淳介:「フェムト秒レーザーによる硬質薄膜表面のナノ構造形成と制御」, レーザー研究 (レーザー解説小特集号「フェムト秒レーザーによるナノアブレーション」), Vol. 33, pp. 519-524, 2005.
- 11) See, e.g., D. Bäuerle: *Laser Processing and Chemistry* (Springer, Berlin, 1996) Chap. 28.
- 12) J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov: "Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics", Appl. Surf. Sci., Vol. 197-198, pp. 891-895 and references therein.