FELアブレーションによる表面改質

荻野 誠司*, 栗津 邦男**

*住友電気工業株式会社電力システム技術研究所

〒554-0024 大阪府大阪市此花区島屋1-1-3

TEL 06-6466-5628 FAX 06-6466-6583

** (株)自由電子レーザー研究所

〒573-0128 大阪府枚方市津田山手2-9-5

The Surface Modification with FEL Ablation

Seiji OGINO* and Kunio AWAZU**

*Sumitomo Electric Industries, Ltd

1-1-3 Shimaya Konohanaku Osaka 554-0024 JAPAN

**Free Electron Laser Research Institute, Inc. (FELI)

2-9-5 Tsudayamate Hirakata-shi Osaka 573-0128 JAPAN

要 旨

広い波長範囲を自由に可変でき、パルス幅が非常に狭い特長を有する自由電子レーザー(FEL)が開発され様々な利用研究が活発に進められている。FELの波長可変性を生かし、照射ターゲットの最大吸収波長に合ったレーザー波長を選択すれば高効率な選択的なアブレーションを引き起こすことが可能である。今回我々は歯象牙質の吸収ピークに合わせた $9.4\mu\text{m}$ FELによる照射効果を調べた。その結果、(1)P/Ca比が0.65から0.60に減少(YAGレーザー、CO₂レーザーでは減少しないのに対して)、(2)リン酸イオンの選択的な放出、(3)アモルファスな象牙質表面の結晶性が向上していることを確認した。

キーワード：自由電子レーザー、表面改質、歯象牙質、リン酸イオン、アブレーション

Abstract

Free Electron Laser (FEL) having the broad tunability and the unique short pulse structure has been developed and used for various applications. Our FEL irradiation experiments show high efficiency for the photo-induced ablation when the laser is tuned to absorption maximum of the target. Using the FEL tuned to phosphoric acid ion ($9.4\mu\text{m}$) which is an absorption maximum in infrared region on dentine, we in-

investigate the irradiation effect on dentine. The change of property was analyzed by mass spectroscopy and Energy Dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. As a result, the atomic ratio of P/Ca had reduced from 0.65 to 0.60. However it had not changed with Er : YAG laser ($2.9 \mu\text{m}$) or CO_2 laser ($10.6 \mu\text{m}$). Furthermore it was observed that irradiated dentine surface which was amorphous changed to the recrystallized structure. These results indicate that $9.4 \mu\text{m}$ -FEL irradiation caused selective ablation of phosphoric acid ion and annealing.

Key words : Free Electron Laser (FEL), surface modification, dentin, phosphoric ion, ablation

I はじめに

光を用いたプロセス技術は大きく進展しており、各種レーザを用いた表面改質効果についても精力的な研究が行われている¹⁻³⁾。レーザを用いる場合には照射対象物表面での反射や透過が少なく、吸収しやすい波長の光を用いることが重要である。今回の実験に用いた生体硬組織（歯象牙質）の赤外領域における光吸収スペクトルは、最も大きな吸収ピークが $10 \mu\text{m}$ 前後に存在することが報告されている^{4) 5)}。しかし従来レーザでは限られた特定波長しか発振できず、対象組織の最大吸収波長にレーザ発振波長を正確に合わせることはできない。そこで我々は歯象牙質を対象に、その最も大きい吸収ピークに合わせたFEL光を照射して、特定分子の振動モードだけを励起した。その結果、従来のレーザでは見られない選択的なアブレーション現象を観測し、表面材料の組織比が変わる特異的な表面改質ができたので報告する。

II FEL照射実験

1) 実験材料

試料はヒト抜去歯の象牙質部分を $3 \text{mm} \times 3 \text{mm}$ 角 $\times 1 \text{mm}$ 厚程度に切り出したものを表面研磨処理後に使用した。歯象牙質の主成分はハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) である。赤外吸収率分析の結果、 PO_4 に対応する吸収ピーク（伸縮振動モード）が $9.4 \mu\text{m}$ 付近に存在することを確認した。

2) 照射条件

レーザには波長 $9.4 \mu\text{m}$ のFEL光を用い、ビーム強度 $5 \sim 20 \text{mW}$ 、（マクロパルス当たり単位面積換算： $2.8 \text{J}/\text{cm}^2$ 、ミクロパルス当たり単位面積換算： $8.4 \text{mJ}/\text{cm}^2$ ）、パルス幅 44.8ns （マクロパルス）、数ps（ミクロパルス）で照射した。またEr : YAGレーザ ($2.9 \mu\text{m}$) はビーム強度 700mW 、パルス 10ns で、 CO_2 レーザ ($10.6 \mu\text{m}$) はビーム強度 300mW 、パルス幅 10ms で照射した。

3) 分析方法

分析は以下の4方法を用いて行った。また以下の(2)(3)(4)の各方法は照射強度 $5 (\text{mW})$ 、照射時間 $5 (\text{sec})$ の試料を用い、分析範囲 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 角程度のほぼ同じ照射改質部を分析した。

(1) 飛行時間型質量分析 (TOF-MASS) によるアブレーション粒子の分析

試料にFEL照射直後から約 $5 (\text{sec})$ 間のアブレーション粒子をビーム強度を変えて測定した。

(2) エネルギー分散型X線分析装置 (EDX) による元素分析

元素の蛍光X線スペクトルを測定し、これらP/Ca元素比を定量分析した。また比較のためEr : YAGレーザ ($2.9 \mu\text{m}$) と CO_2 レーザ ($10.6 \mu\text{m}$) を照射したサンプルについても分析した。

(3) 赤外吸収率分析

顕微赤外分光による吸収スペクトルを測定

Figure 1 Mass spectrum of positive ion particles desorbed from a dentine sample

Figure 2 Yield of ions of varying masses as a function of FEL power

した。測定方法は顕微反射法を用い、分解能 4 cm^{-1} の条件で行った。また比較のため、合成HAP (FEL非照射) についても分析を行った。

(4) X線回折装置 (XRD) による結晶構造分析

回折X線の角度スペクトルを測定し、HAPの結晶面に合った回折ピークのプロファイルから結晶性について評価した。また比較のため合成HAP (FEL非照射)、エナメル質 (FEL非照射) についても分析を行った。

III 結果

(1) 飛行時間型質量分析 (TOF-MASS) によるアブレーション粒子の分析

図1に照射強度 5 mW, 10 mWでの質量分析結果を、図2に照射強度に対する各放出粒子の検出器信号強度を示す。5 mWで PO_4^+ イオンが生成するのに対して Ca^+ イオンの生成は無く、12 mW以上の強度で Ca^+ イオンが生成することが分かった。さらに 8 mW以上ではリン酸イオンは P_{207}^+ , P_{208}^+ イオンの形で生成していることが分かった。またHAP以外の構成成分である Na^+ , CO_3^+ イオンも 5 mW以上で生成していることが分かった。

(2) エネルギー分散型X線分析装置 (EDX) による微小部元素分析

表1にEDX分析より求めたP/Ca元素比

Table 1 P/Ca mass ratio analysis

Laser	Irradiation	
	Before	after
(a) FEL ($9.4 \mu\text{m}$)	0.653	0.601
(b) Er : YAG laser ($2.9 \mu\text{m}$)	0.648	0.645
(c) CO_2 laser ($10.6 \mu\text{m}$)	0.646	0.635

を示す。これからも照射部では0.65から0.60に減少しているのに対し、Er : YAGレーザー ($2.9 \mu\text{m}$), CO_2 レーザ ($10.6 \mu\text{m}$) 照射では大きな変化は無いことが分かった。尚、分析では測定誤差を低減するため60分計測を行い、さらに計測を10点繰り返した。測定誤差は0.01程度である。

(3) 微小部赤外吸収率分析

図3に赤外吸収率の測定結果を示す。このサンプルの非照射部では $9.57 (\mu\text{m})$ が吸収ピークであったのに対し照射部では $8.94 (\mu\text{m})$ に吸収ピークが変化することが分かった。次に合成HAP (FEL非照射) の分析結果を図4に比較して示す。象牙質 (FEL照射) のスペクトルと合成HAP (FEL非照射) のスペクトルはピーク値、ピークプロファイルともに良く似ている。尚、合成HAPは表面の凹凸のためスペクトル平坦部の強度が誤って大きくなっている。

(4) X線回折装置 (XRD) による微小部結晶構造分析

Figure 3 IR absorption spectrum of (a) FEL-irradiated, (b) non-irradiated human dentine

Figure 5 X-ray diffractograms of (a) FEL-irradiated (b) non-irradiated human dentine

Figure 4 IR absorption spectrum of (a) artificial tooth, (b) FEL-irradiated human

Figure 6 X-ray diffractograms of non-irradiated (a) artificial tooth, (b) human enamel, (c) human dentine

図5に回折X線の角度スペクトルを示す。非照射部では大きな回折ピークしか判別できずピークプロファイルは裾広がりであることから、結晶構造は非晶質（アモルファス）に近い構造をしている。これに対し照射部では新たな回折ピークが現れ、ピークプロファイルも鋭く変化していることから結晶性が向上したことが分かった。次に図6に象牙質、エナメル質、合成HAP（いずれも非照射）の分析結果を比較して示す。これより象牙質よりエナメル質がそしてさらに合成HAPの方が結晶性は良いことが分かる。尚、図5、図6での角度の違いはX線光源の違いによるものである。

IV 考 察

化学式で言う理想的なHAPのP/Ca元素比は0.6である。ところが実際の象牙質では一部の

PO₄イオンの位置にCO₃イオンが、Caの位置にNaが不純物として配位している。また一部のPO₄イオンが格子間分子として存在し、P/Ca元素比は0.65とリンが多い。これらの不純物と格子間分子が存在したアモルファスに近い結晶構造を象牙質はしている。

質量分析とEDX分析より生成イオンや改質表面の元素比に関する情報が得られる。分析の結果、10mW以下のFEL照射ではP成分が減っていることが分かった。これはHAPの結晶格子に配位しているPO₄イオンより格子間分子のPO₄イオンの方が結合エネルギーが小さいため選択的にアブレーションされ、引き出されたものと考えられる。

赤外吸収分析とXRD分析では結晶性に関する情報が得られる。赤外吸収率分析の赤外吸収ピークプロファイルは対象の構成分子（今回はPO₄イオン）の周辺分子、原子の種類、位置によって

的な議論はできないが、FEL照射象牙質はエナメル質 (FEL非照射) より合成HAPに近い元素分布と結晶構造をしていると思える。これに対してXRDによる結晶構造分析では分析サンプルの表面だけでなく全厚さ分の情報が得られる。今回の改質領域は $10\mu\text{m}$ 厚程度であるのに対し試料厚は $0.1(\text{mm})$ であるので分析データには実際には改質していない情報が混在している。つまり表面改質層はもっと結晶性が良く、合成HAPに近いと思われる。

今回用いた $9.4\mu\text{m}$ FELレーザーによる特定分子の振動励起の改質効果は 10mW 以下で特徴的に生じると思われる。具体的には分子の振動励起によりまず格子間リン酸成分の選択的なアブレーションが生じ、 P/Ca 元素比が 0.6 に変化すると同時にアモルファスな象牙質の結晶が再配列し結晶性が向上したと考える。

V 結 論

今回我々はFELの波長可変性という特徴を活かし、特定分子の振動モードを選択的に励起した結果生じる改質効果 (元素比変化、結晶構造的変化) を調べた。その結果

1. 10mW 以下の強度では Ca^+ イオンの生成はなく PO_4^- イオン粒子だけが選択的に放出されることを確認した。これは格子間分子のリン酸成分であると考えている。さらに 12mW 以上の強度では Ca^+ イオンが生成することが分かった。
2. 改質部の元素比分析の結果、 P/Ca 比の減少 ($0.65 \rightarrow 0.60$) を確認した。これに対して、Er:YAGレーザー ($2.9\mu\text{m}$)、 CO_2 レーザー ($10.6\mu\text{m}$) 照射では元素比の変化はなかった。
3. 象牙質の赤外吸収スペクトルの吸収ピークが $9.4\mu\text{m}$ FEL照射により、短波長側に変化 ($9.57 \rightarrow 8.94(\mu\text{m})$) しHAPと似たスペクトルに変化することが分かった。さらにXRD測定よりHAP構造に由来する回折ピークが明瞭になり結晶性が向上しているこ

とが分かった。

Er:YAGレーザー ($2.9\mu\text{m}$)、 CO_2 レーザー ($10.6\mu\text{m}$) 照射では熱的過程が支配的であり選択的なアブレーションは起こっていないと考えられる。これに対して、 10mW 以下のFEL照射では振動励起効果が支配的であると推察できる。振動励起の結果、リン酸イオン部のアブレーションが生じるとともに、アモルファスな象牙質の結晶性が向上したと考える。

参考文献

- 1) 村原正隆: エキシマランプを用いた材料の表面改質。応用物理学会予稿集, 48, 1997秋季
- 2) 菅田文雄, 大森康以知, 田中昭男, 遊津隆義, 千田彰, 五味昭良, 神谷一有, 長谷川二郎: 象牙質に対する炭酸ガスレーザーの照射効果。日本レーザー歯学会誌, 5: 73-80, 1994
- 3) 森岡俊夫, 鈴木和雄, 森田恵美子: レーザ照射によるエナメル質耐酸性向上に関する研究—第1報—, 日本レーザー医学会誌, 3: 605, 1982
- 4) 荻野誠司, 栗津邦男, 富増多喜夫: 象牙質に対する自由電子レーザー (FEL) の照射効果。日本レーザー歯学会誌, 71: 67-71, 1996
- 5) 熊崎護, 豊田紘一: Er:YAGレーザーによる歯牙硬組織切削について。日本レーザー歯学会誌 6: 16-24, 1995