

コンタクトレンズ用ゲル素材における表面構造の解析 Analysis of Surface Structure on the Gel Material for Contact Lenses

伊藤 恵利^{a,b}、今井 達也^b、山本 勝宏^b
Eri Ito^{a,b}, Tatsuya Imai^b, Katsuhiko Yamamoto^b

^a 株式会社メニコン, ^b 名古屋工業大学
^a Menicon Co. Ltd., ^b Nagoya Institute of technology

シリコン成分を含む両親媒性ゲル素材において、珪素元素の化学構造の解析により、その親水性の評価を試みている。本評価には、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用い、取出し角度を変化させることで、深さ違いの情報を得ている。今回、本素材のようなアモルファスな構造を持つソフトマター材料において、各取出し角度により得られる Si1s 光電子の分析深さを推定し、HAXPES 測定の実験深さを検証した。

キーワード： Silicone Hydrogel、HAXPES、Depth profiling、XAFS

背景と研究目的：

医療機器の中でも生活に身近な製品であるソフトコンタクトレンズにおいて、現在、両親媒性ゲル素材：シリコン成分と親水性成分からなるシリコンハイドロゲル (SiHy) [1]素材が、その主流となっている。SiHyは、分子量の大きいシリコン成分とその他成分から形成されるポリマーが、ナノスケールの共連続相分離構造を構成し[2]、その結果、複数の優れた物質輸送特性を示し、かつ柔軟性に富む素材として、他の医療機器への応用も期待される。しかし、それら特性の一方で、シリコン独特の撥水性に代表される生体適合性の低さ・脂質との親和性の高さが課題となっており、これまでの研究から、本課題は、表面の珪素元素及び結合したアルキル基が要因であることが示唆されている。そのため、特に珪素を中心とする表面構造の把握^[3]が重要であるが、表面分析の難しさから、感覚試験に依存することが多かった。

HAXPES により、SiHy 表面における珪素元素の化学構造を解析することで最表層及び深さ方向の親水性の度合いが評価可能であり、その結果が感覚試験と良い相関を示すことが確認できた[4-6]。並行して、大型陽子加速器施設 (J-PARC) における中性子反射率(NR)測定を用い、得られた散乱長密度変化と HAXPES により確認された化学構造変化が、有意な相関を示すことを確認している。また、より正確に SiHy の表面を理解するため、HAXPES に加え、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を合わせて議論することを試みている。

これまで感覚評価しかできなかった「親水性」に関し、これらのデータを相補的に解釈することで、表面の化学構造変化と親水性機能発現の機序解明、及び「親水性」の定量化が期待できる。一方、表面における正確な分析が進むほど、測定深さの正確な特定への希求も大きくなった。

一般的に報告されている電子分光における評価深さは、シリコン基板上に形成された厚み既知の酸化被膜の検出限界を算出するといった、比較的、密度の高い成分を使用した報告が多い。そこで、今回は SiHy の主成分であるシリコン成分を使用し、アモルファスなソフトマター膜を用いた測定深さの特定を試みた。

実験：

試料

3-(Methacryloyloxy)propyltris(trimethylsiloxy)silane (以下 tris) の単独重合体 (poly(tris)) をラジカル重合法 (開始剤 AIBN、溶媒 THF) により合成した。合成した poly(tris)の 2 wt% THF 溶液をシリコン基板上に、速度を制御因子として、膜厚違いのスピンキャスト膜を形成し、約 2 日間 140 °C で熱アニール処理を施して 40-160 nm までの膜厚違いの薄膜をキャストしたシリコン基板を 25 種類準備した。なお、キャスト膜の膜厚は、予めエリプソメーターを用いて評価した。

実験方法および使用装置

HAXPES 測定は、高輝度光科学研究所 SPring-8 の BL46XU において実施し、励起 X 線は約 8 keV に単色化されたものとした。電子アナライザーには VG シェンタ製 R4000 を用いた[7]。測定条件は、室温、パスエネルギー 200 eV、スリットサイズ curved 0.5 mm、光電子の取り出し角 (take-off angle, TOA) は 10°、15°、30°、50° 及び 80° とした。この際、帯電対策は特に施さず、測定に供した。

XAFS 測定は、あいちシンクロトロン光センター BL6N1 において実施し、蓄積リングから二結晶分光器を用い、珪素の K 吸収端近傍のエネルギーを利用した。また、チャンバー内を He 雰囲気とすることで、大気圧下において、入射角 60° により、転換電子収量測定を実施した。

結果および考察

膜厚既知の poly(tris)膜がキャストされているシリコン基板を、取出し角を変えて、順に測定した。これまでの実験から、シリコン化合物に由来する Si 1s 光電子ピークが 1844 eV 近傍に、シリコン基板の Si-Si 結合に由来するピークが 1840 eV 近傍に観察されることがわかっている。Figure 1 に示したように、Si-Si 結合のピークは、キャストされた poly(tris)の膜厚が厚ければ観察されず、キャスト膜の薄膜化に伴い基板由来のピークが観察され、次第にその比率が大きくなる様子が観察された。図中の矢印は、Si-Si 結合由来のピークが観察される限界深さを示す。

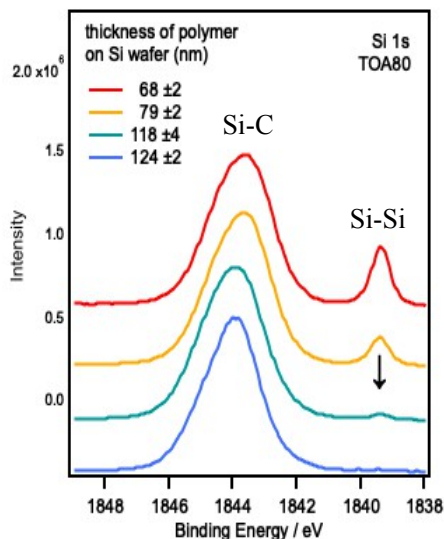


Figure 1. Si 1s spectrum of poly(tris) casted on silicon substrate at Take off angle 80°

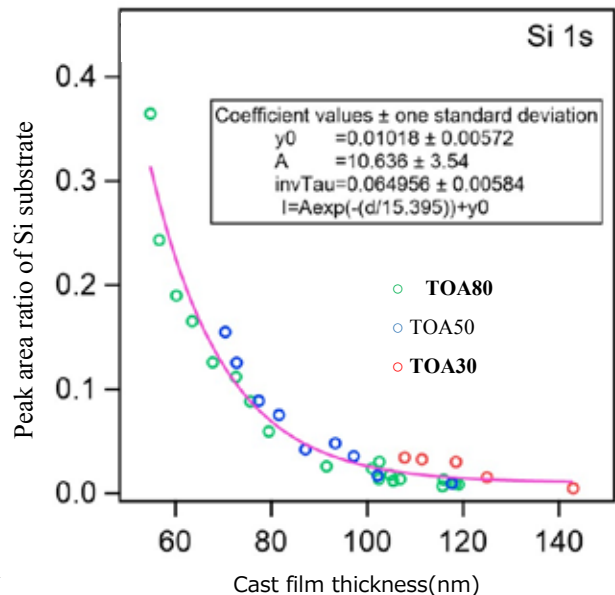


Figure 2. The Correlation between the cast film thickness on the Si substrate and the Si substrate peak ratio converted to TOA80 using the angle dependence

そこで、取出し角 80° の結果において、ポリマー由来の Si-C 結合のピーク強度とシリコン基板由来の Si-Si 結合のピーク強度の比 (Si-Si/Si-C) を算出し、キャスト膜の膜厚に対してその比率をプロットした (Figure 2)。

さらに、その他の取出し角の結果を角度依存性を利用して 80° の場合に換算して、併せて Figure 2 にプロットしたところ、ピーク比とキャスト膜厚に良い相関を認めた。また、Figure 1 の結果より確認した、取出し角 80°、50°、30° における Si-Si 結合の検出限界深さを Table 1 に示した。

Table1 取出し角における測定限界深さ(実測値)

取出し角(°)	測定深さ(nm)
80	120-125
50	95-100
30	75-80

取出し角 80°の測定限界深さを 120 nm と仮定した際、角度依存性を利用して各取出し角における測定深さを算出したところ、以下の通りとなった。

Table 2 取出し角における見積測定限界深さ

取出し角(°)	測定深さ(nm)
80	120
50	93.4
30	60.9
15	31.5
10	21.2

取出し角 30° になると Table 1 の実測値と Table 2 の見積値に乖離を認めるため、浅い領域の深さ解析には注意を払う必要があるものの、およその目安を確立することができた。並行して、同一のキャスト膜を使用した XAFS 測定の測定深さの特定も実施し、XAFS と HAXPES により評価される化学情報の測定深さの相関を解析し、SiHy のようなアモルファスポリマーにおける電子分光を利用した表面の分析深さの基礎情報を明確にすることができた。

今後の課題：

本実験で得られた深さ情報を活用し、SiHy における表面近傍の化学構造変化から、各種表面構築法を利用した珪素成分への親水性の定量を行い、理想的な表面設計指針を見出したい。

参考文献：

- [1] E. Ito 日コレ誌 **58**, No.2 116-124.(2016).
- [2] K.Yamamoto, *Macromolecular Symposia* **385**, 18100181, (2019).
- [3] K. Yamamoto, 高分子論文集, **74**, No. 1, 36-40 (2017).
- [4] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR_2019A1779.
- [5] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR_2019B1871.
- [6] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR_2019B1910.
- [7] H. Oji, *J. Surf. Anal.*, **21**, No.3, 121-129 (2015).