

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, 丸山 広美^a, 山本 勝宏^b
Eri Ito^{a,b}, Tatsuya Imai^b, Hiromi Maruyama^a, Katsuhiro Yamamoto^b

^{a,b}(株)メニコン,^b 国立大学法人名古屋工業大学大学院
^aMenicon Co., Ltd., ^bGrad. School of NAGOYA Institute of Technology

現在のソフトコンタクトレンズの主流素材であるシリコンハイドロゲル (SiHy) に関し、中性子反射率 (NR) 測定より、水中浸漬した SiHy は、最表層数 nm において顕著な、加えて表層 100nm 程度まで含水率の上昇を認めること、親水化処理を行うことで、表層の含水率上昇効果がより大きくなることが確認できている。この SiHy に関する表面の変化を解明するため、硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定による化学変化の追跡を実施した。また、HAXPES 測定では、非破壊の深さ方向情報の収集が期待できるため、Take Off Angle を変化させ、深さ方向情報の取得も試みた。SiHy に関し、表面親水化処理を行うことで SiHy 表面に生じる変化が、今回表層数 nm から約 50 nm までの深さ情報として得られた。

また、その変化は、最表面よりも 50 nm 深さの方が顕著であり、この挙動の原因を、今後検証する必要があると考える。

キーワード： Silicone Hydrogel、HAXPES、Depth profiling、NR、Biocompatibility

背景と研究目的：

現在、眼用レンズの中でも、特に市場の大きいソフトコンタクトレンズは、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) と分類される両親媒性ゲル素材が主流となっている [1]。SiHy 素材は、優れた物質輸送能を持ち、かつ柔軟性に富む素材として、レンズのみならず他用途への応用も期待されるが、生体組織と接触する医療デバイスとしては、シリコン独特の生体適合性の低さが、課題となることがある。そのため、バルク機能とともに、表面特性の向上が求められる。

過去、X 線や中性子等の量子ビームにおける散乱測定の活用により、SiHy のバルク構造の解明が可能となった。その機能性と合わせて議論する事で、機能向上を可能にする構造、並びにその構造を実現する重合方法を見出し、分子設計指針を確立してきた [2]。

そこで、現在は、SiHy の特性及びその機序解明は、バルク構造から表面構造へと焦点を移し、中性子反射率 (NR) 測定と硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定の相補利用により、表面構造を解明し、また各種表面処理が与える変化の機序解明を通じ、SiHy における優れた表面の設計指針を得るため研究を重ねている [3]。

これまでの大型放射光施設 (SPring-8) の HAXPES 測定より、SX-PES において指標としてきた Si 2p 軌道よりも HAXPES により得られる Si 1s 軌道からの光電子情報の方が、Si に関する精度の高い情報がえられること、元素分布ではなく、ケミカルシフトに着目した Si 元素の、すなわち量ではなく質の分析が、その表面特性の機序解明に有効であることが示唆された。また、その HAXPES 測定結果と NR 測定結果より、より深く表面の変化及びその機序が理解できることがわかっている [4] [5]。

HAXPES 測定は、測定時の X 線の Take Off Angle (TOA) を変化させることで、非破壊で深さ方向の情報を得られることが特徴の一つである。そこで、基本的な Silicone Hydrogel (SiHy) 素材に対し、汎用の表面親水化処理を施し、その影響がどの程度の深さまで、どの程度及んでいるかの情報収集を行った。

実験：
試料

SiHy素材: asmofilcon A (United States Adopted Name: American Medical Association) を使用したレンズ形状試料に対し、処理時間・減圧度・電圧を変化させた放電（プラズマ）雰囲気下に暴露する事で、表面改質を実施し、各々乾燥状態のまま測定に供した。

評価

硬 X 線光電子分光（HAXPES）測定を SPring-8 BL46XU にて行った。
BL46XUの実験で標準的な室温測定、パスイエネギー200 eV、スリットサイズcurved 0.5 mm、分光装置R-4000、励起X線は8 keVに単色化されたものを用いHAXPES測定を行った。光電子の取り出し角（Take Off Angle: TOA）は10°、15°、30°、50°及び 80°とした。これにより、表 1 に示した推定深さの情報を得た。この際、帯電対策として、オスミウムコーターを用いて、約2-3nmのコーティング層を表面に形成した状態で測定に供した [6]。Si1s光電子の深さ方向分析を行い、親水化の指標として、結合エネルギー1842 eV（Si-C結合由来と推測）と1844 eV（Si-O結合由来と推測）の変化を評価した。

Table 1. The correlation between TOA of HAXPES and the evaluation depth

Take Off Angle (°)	The estimation depth
80	80 nm
50	37 nm
30	25 nm
15	12.5 nm
10	6 nm

結果および考察：

Figure 1に、放電処理の中でも古典的な親水化処理方法であるプラズマ処理を施したSiHyレンズ素材に対し、TOAを10°から80°まで変化した深さ方向の違いの測定結果をFigure 1に示した。

Figure 1の結果から、TOAが大きい、すなわち内部ほどSi_{1s}に関し、高結合エネルギー側へのケミカルシフトを認めた。未処理試料に関しては、この結合エネルギー変化は生じていない。

これまでのSPring-8 BL46XUにおけるHAXPES測定より、高結合エネルギー側へのシフトは、Si-CからSi-Oへの結合状態の変化に起因し、感触試験における親水性が高い側への変化が発生していると理解している。

過去、SiHyのNR測定より、水中浸漬したSiHyは、最表層数nmにおいて顕著な、そして表層100 nm程度までの含水率の上昇を認めること、親水化処理を行うことで、表層100 nm程度の深さまで、含水率上昇効果が未処理の場合より大きくなる事が確認できている。

今回HAXPES測定を行った50 nm深さでも、NRの結果からは、表面親水化処理の影響が及んでいるものと推測される。

そこで、処理における各種パラメータを変化させ、さらにその影響を詳細に追跡した。Figure 3 及び Figure 4 に、TOA 10°及び TOA 80°における親水化処理時間違いの試料における Si 1s 光電子プロファイルの変化を示した。更に、各プロファイル波形を分離し、処理時間に応じた結合エネルギーの変化を Figure 4 及び Figure 5 に示した。

TOA 10°において、処理時間による変化は僅かであったが、TOA 80°においては、1842 eV から 1844 eV への高結合エネルギー側へのシフトが処理時間に応じて、大きく変化することが確認できた。従って、その作用深さが大きく異なることを確認することができた。この原因を継続して評価することで、

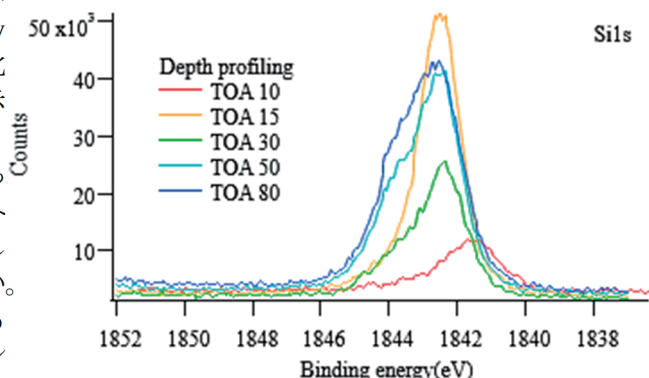


Figure 1. The behavior of Si 1s photoelectron profile in the depth direction of treated SiHy

表面評価法の構築を目指すとともに、これら処理の工業的差異を明確にしたい。

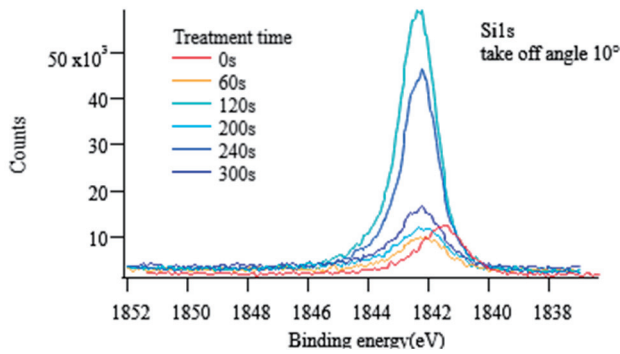


Figure 2. The effect of treatment time on SiHy Concerning with Si1s photoelectron profile

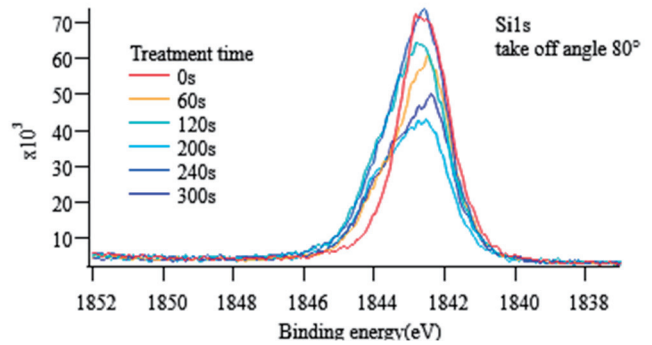


Figure 3. The effect of treatment time on SiHy Concerning with Si1s photoelectron profile

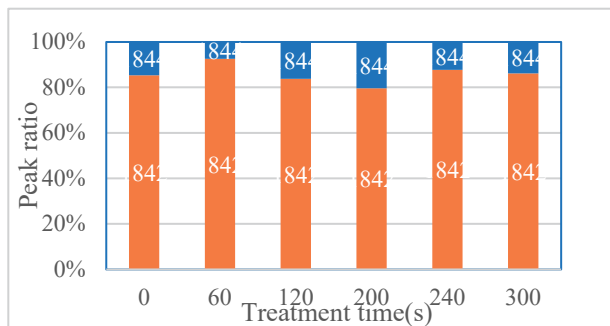


Figure 4. The effect of treatment time on gel concerning with the change in binding energy calculated with peak waveform separation

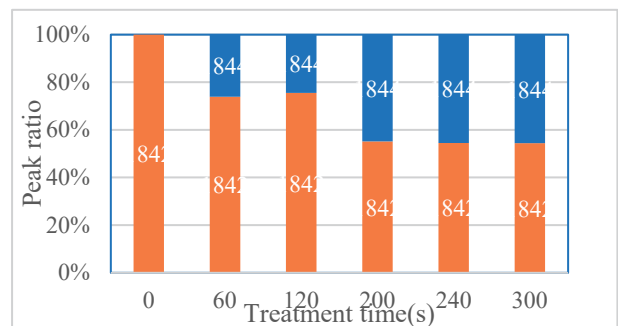


Figure 5. The effect of treatment time on gel concerning with the change in binding energy calculated with peak waveform separation

今後の課題：

本試験により、示唆された親水化処理の影響が、内部ほど顕著に示された原因として、

- ・そもそも表層の変化が小さい
- ・表層及び内部ともに変化したが、外部環境の影響を受けやすい表層は、次の状態に遷移

したという可能性が考えられる。これらの変化過程追跡は、SiHyの表面特性に関する本質を理解するため、不可欠な要素であると思われるため、継続評価を実施したい。

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] H. Oji, *Journal of Surface Analysis*, **21**, No.3, 121-129(2015)