

## 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<sup>a,b</sup>, 山本 勝宏<sup>b</sup>  
Eri Ito<sup>a,b</sup>, Katsuhiko Yamamoto<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)メニコン, <sup>b</sup>国立大学法人名古屋工業大学  
<sup>a</sup>Menicon Co., Ltd., <sup>b</sup>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ーンハイドロゲルに関し、水中浸漬したゲルにおいて、100 nm 程度までの表層含水率の上昇、最表層数 nm において顕著な上昇、親水化処理を行うことで、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。これまで本ゲル素材の表面の化学状態を解明するため、Al K $\alpha$  線の光電子分光(SX-PES)法による解析を重ねているが、更に詳しい情報を得るため、硬 X 線光電子分光(HAXPES)を実施し、シリコーンハイドロゲルの表面特性の支配的要因であると推測される珪素元素の挙動を確認した。HAXPES は、SX-PES において指標としてきた Si 2p 軌道からの光電子よりも分裂がなく、明瞭なピークが高感度に得られる Si 1s 軌道からの光電子の測定が可能である。特にそのケミカルシフトに着目することで、その表面特性の機序解明が期待できることがわかった。

**キーワード：** Silicone Hydrogel、HAXPES、NR、Biocompatibility、Surface structure

### 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、シリコーン成分と親水性成分からなるシリコーンハイドロゲル (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、シリコーン独特の生体適合性の低さが、しばしば課題となる。そのため、バルク機能の向上とともに、表面特性の改質が産業現場における課題である。

過去、X 線や中性子等の量子ビーム施設における散乱測定により、SiHy のバルク構造の解明が可能となり、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解明し、分子設計指針を見出してきた[2]。

しかしながら、素材自体の機能向上をはかろうと、製品の使用形態を鑑みた時、その表面特性、特にわずか数 nm の表面構造により、その製品の感性的評価が決まるとされるコンタクトレンズにおいては、表面の制御こそが、その製品の優劣を決定づける。特に、シリコーン成分を使用したレンズは、表面が撥水性を呈する確率が高く、生体適合性を下げる要因ともされている。このような感性的な課題に対し、正確な表面状態を可視化することが急務である。

そこで、陽子加速器施設における中性子反射率を活用したゲル表層の水分布[3]と、シンクロトロンにおける光電子分光による表層の化学情報を相互に理解する事で、表面構造の解析方法を確立するとともに、良好な表面構造を形成する指針を見出す可能性があると考えている。

### 実験：

#### 試料

一般的な SiHy (USAN; midafilcon A) Lens を試料として準備した。放電処理による親水化処理を施し、Silicone Hydrogel Lens そのものを mi-non、表面改質試料を mi-tre として準備した。

#### 評価

##### 1) 硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定 SPring-8 BL46XU

乾燥状態の親水過処理なしの SiHy である mi-non 及び親水過処理を施した SiHy である mi-tre を、大型放射光施設 SPring-8 BL46 XU において、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 測定に供した。測定条件は、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 (TOA) は 80°及び 15°とした[4]。測定にあたっては、試料表面の帯電除去に約 2 nm オスミウムコートをした。

2) 硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定 AichiSR BL6N1

乾燥状態の mi-non を、あいちシンクトロトン光センターAichi SR BL06N において、分光装置 PHOIBOS140 CCD を用い、励起エネルギーは 2 keV 及び 3 keV として HAXPES 測定に供した。測定条件は、パスエネルギー20 eV、スリットサイズ curved 7 mm、TOA は 90°とした。測定にあたっては、試料表面の帯電除去に中和銃を使用した。

3) 軟 X 線光電子分光(SX-PES)測定

乾燥状態の mi-non 及び mi-tre を、ラボの軟 X 線光電子分光測定器(Thermo Fisher Scientific 社製)を使用し、特性 X 線 (AlK $\alpha$ ) を用いエネルギー1.5 keV、パスエネルギー50 eV により SX-PES 測定に供した。測定においては、上記同様に中和銃を使用した。

結果および考察：

コンタクトレン素材 SiHy に対し、SX-PES 測定及び HAXPES 測定により試料表面を評価した。SX-PES において得られた Si 2p スペクトルを Fig.1 に、元素組成を Fig.2 に示した。

AichiSR BL6N1 において、励起エネルギー2 keV および 3 keV で測定した Si 1s のスペクトルを Fig.3 に示した。対称的なピークとして観察される Fig.2 の Si 2p スペクトルと比較し、Fig.3 の Si 1s のスペクトルは、ピークに非対称性があり、1838 eV に異なるピークが観察されることから、Si に関するケミカルシフトの解析が期待できた。

更に、1)非破壊による深さ分析、2)感度係数が整備された元素比率算出を期待し、SPring-8 BL46XU における HAXPES 測定を実施した。

SX-PES による表層元素組成に関しては、SX-PES (Si 2p) 及び HAXPES (Si 1s and Si 2p) のいずれの珪素測定結果を用いても、類似傾向を示すことが確認できた。従って、感度係数が導出されている元素に関し、本ゲル素材に関し、HAXPES の Si 1s は、珪素比率の指標として、Si 2p の代替となりうることを確認できた。

一方、これまで SX-PES 測定を行う中で、SX-PES の古い機種を用いた測定において認めた Si 2p ピークの分裂やピークの弱さは、最新の機種になり改善され、Fig.1 のような S/N 比の高いスペクトルが得られるようになった。しかしながら、珪素成分の比率は比較的安定しており、変化が小さいと推察されたが、これは各種処理を施した場合の感触試験の結果との矛盾がしばしば見られるものであり、珪素に関する科学的变化が完全にとらえきれていないと予想された。

そこで、各々約 10 nm 及び 50 nm までの深さにおける元素情報が得られるとされる Take Off Angle (TOA) 15°及び 80°において HAXPES 測定を実施した。

得られた TOA 15°における mi-non (親水化処理なし) 及び mi-tre (親水化処理あり) の Si 1s スペクトルを Fig.4 に示した。Si 1s の S/N 比の高いスペクトルが得られ、両試料間のピークシフトから、表面処理による化

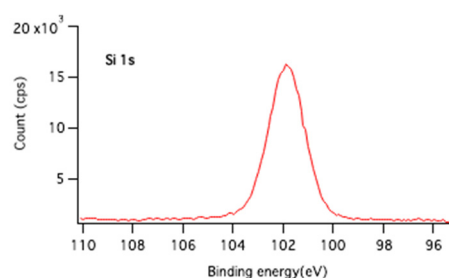


Fig.1 XPS Si 2p spectrum of mi-non sample obtained with a SX-PES.

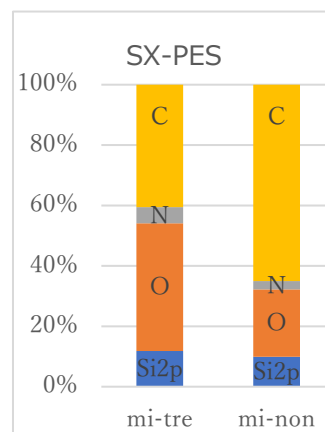


Fig.2 Atomic composition obtained by SX-PES measurement for mi-tre and mi-non samples.

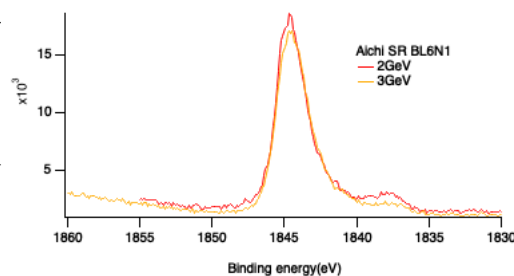


Fig.3 HAXPES Si 1s spectrum of m-non sample observed using X-ray of 2 and 3 keV.

学状態の変化が確認できた。さらに本シフトを詳細に解析するため波形分離を行った。非対称なピークであることから少なくとも2成分からなるとした。一例を Fig.5 に示す。解析結果より、算出した低結合エネルギー成分と高結合エネルギー成分の割合を Fig.6 に示した。

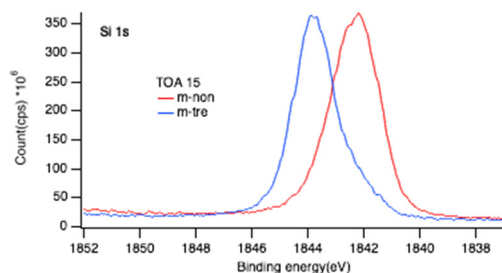


Fig.4 HAXPES Si 1s spectrum of mi-non and mi-tre samples observed using X-ray of 8 keV.

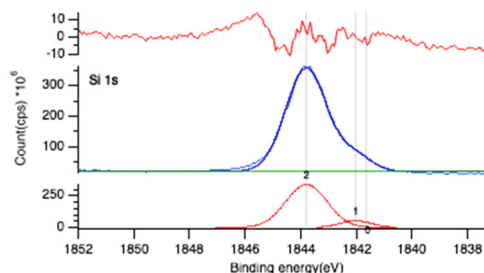


Fig.5 Waveform separation of mi-tre on Si 1s spectrum

Fig.4 より、親水化処理を行うことで、表面の Si 1s に関する結合エネルギーは約 2 eV 高エネルギー側へシフトしていることが確認できた。更に Fig.5 の解析を個々のピークに行うことで、詳しく検証したところ、1842 eV と 1844 eV のピークが混在しており、未処理の mi-non 表面は、1842 eV の比率が高く、処理を行った mi-tre は 1844 eV の比率が高くなる変化が起きていることが確認できた。このシフトは正確な指標を用いた補正を実施し化学状態を同定する必要があるものの、成分の化学構造より推察し、Si-C 結合が Si-O 結合へ変化したと予想できる。なお、この変化は、実際の試料表面の親水性変化とも関連する。

HAXPES 測定は、これまでデータを蓄積してきた SX-PES 測定で得られた元素組成のデータと相関があり、その上、SX-PES では困難であった、珪素元素の化学結合状態に関する解析が可能であることが確認できた。特に SiHy における珪素成分の解析にあたっては、この化学状態が感触試験と一致することから、HAXPES における Si1s 光電子の評価が、SiHy の表面特性の化学状態を理解し、更に表面の水濡れ性を向上させる等の変化を与えた場合の変化機序の解明において、有用な方法であると考えられる。

本解析を継続することで、ゲル表面の設計指針が得られるものと期待する。

#### 今後の課題：

硬 X 線光電子分光を用いる事で、軟 X 線光電子分光では得られなかったエネルギー準位の高い光電子情報が測定可能となり、その結果、特に表面性質を決定づける Si 元素に関し、ピーク分裂がなく、正確な Si 1s 情報を得ることができ、更にはケミカルシフトに着目することで、化学状態の解析を行える可能性が示唆された。しかしながら、HAXPES のみで測定可能な Si 1s の光電子は、感度係数・ケミカルシフト等の情報に乏しく、解析までに検討時間を要する。放射光横断的に、これらの共有可能なデータベースが構築されることで、より精度の高い表面解析が可能となるものと期待する。

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

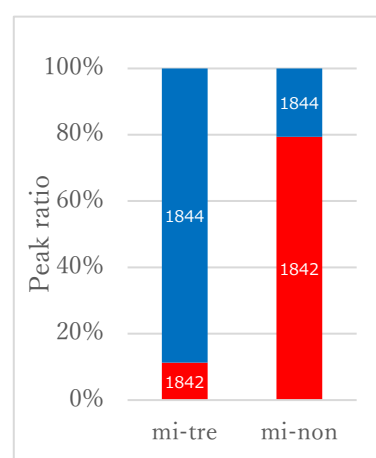


Fig.6 Peak ratio depending on Si 1s Chemical shift obtained by HAXPES measurement for mi-tre and mi-non samples.