

## AP-HAXPES による Silicone Hydrogel 表面の解析 Analysis on AP-HAXPES for the Surface of Silicone Hydrogel

伊藤 恵利<sup>a,b</sup>, 河合 純希<sup>a</sup>, 山本 勝宏<sup>b</sup>  
Eri Ito<sup>a,b</sup>, Atsuki Kawai<sup>a</sup>, Katsuhiko Yamamoto<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)メニコン, <sup>b</sup>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素材であるシリコーンハイドロゲル (SiHy) は、吸水性成分とシリコーン成分を共重合した両親媒性ゲルである。高い酸素透過性と柔軟な特性を持つことで人気を博すが、一般的なハイドロゲルと比較すると、疎水性のシリコーン成分を含む短所も存在する。涙液中における脂質付着、外部環境に応じた疎水性部位の表面偏析等があり、これまで硬 X 線光電子分光 (HAXPES) を用いた乾燥状態の SiHy 表面のナノスケールの化学構造解析を実施してきた。今回、BL46XU に Ambient pressure HAXPES が導入されたため、水蒸気存在下における SiHy の表面化学構造分析を試みた。

キーワード： silicone hydrogel、HAXPES、Ambient pressure、Biocompatibility

### 背景と研究目的：

コンタクトレンズは、ゲル素材の産業応用事例として長い歴史を持つ。現在は、吸水性成分のみから構成されるハイドロゲルではなく、シリコーン成分と親水性成分から形成されるシリコーンハイドロゲル (SiHy)[1]が、その素材の主流となっている。ポリマー中に水を含み溶媒和するドメインが存在する一方で、シリコーン成分から形成されるドメインを持ち、各々のドメインが連続構造を持つことで、親水性・疎水性の両方の透過パスを形成し、物質透過性の観点からは優れた機能を持つ[2]。

一方、涙液と接触して角膜上に安定する製品特性を考えた場合、表面に焦点を当てると疎水性ドメインが同様に表面に存在することは、涙液をはじき、脂質のような疎水性生体分泌物の付着につながる[1]。そのため、バルクの高機能化を可能にするシリコーン成分に関し、表面においては疎水性の性質を制御する必要がある。すなわち、SiHy の高機能化因子であり、一方、表面における疎水性の要因であるケイ素原子に関し、親水化を図った表面設計が求められる。本課題に対し、ケイ素に関する化学構造を正確に把握する事は、SiHy 表面の特性理解、更に様々な親水化処理の効果を図る上で不可欠である。

バルク分析と比較し情報量が少なく難易度の高い表面解析であるが、大型放射光施設 SPring-8 の硬 X 線光電子分光(HAXPES) [3] [4]、加えて X 線吸収微細構造法を併せた化学構造情報[5]、中性子反射率(NR)の調湿環境実験を通じ、ナノスケールで SiHy 表面に発生した化学構造変化を把握出来ることを確認してきた。特に、HAXPES はその化学組成の推定が可能であることから、有益な評価手段である。

しかしながら、コンタクトレンズが涙液中で使用されることを鑑みた場合、NR 測定のように水中における挙動を理解できることが望ましい。今回、Ambient Pressure Hard X-ray photoemission Spectroscopy(AP-HAXPES)が SPring-8 BL46XU に整備されたため、本装置を用いて、水蒸気環境(疑似水中環境)下における SiHy の表面化学構造分析の可能性を確認した。

含水環境下で観察可能な AP-HAXPES により、水中の SiHy における N 1s (含水性成分にのみ含まれる) と、Si 1s の存在傾向を分析することで、親水化のメカニズム解明を目指し、水中で最大機能を発揮する素材表面の設計を目指す。

また、従来の HAXPES 測定においては、絶縁体であるコンタクトレンズ材料を製品形態の厚みで評価する場合、帯電対策が必須であった。そのため、数 nm のオスミウムコートをし測定に供してきたが、オスミウムスペクトルと C 1s スペクトルが重なり、精密な測定を困難にしていた。今回、水蒸気を導入した環境下における測定を行うことで、SiHy に関する疑似水中環境の情報

得ると共に、帯電対策への影響も確認することで、高分子素材における AP-HAXPES 測定の特性把握も目指した。

## 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、減圧プラズマ雰囲気下に暴露する事で、表面改質を実施、一部は未処理で、各々蒸留水に浸漬した状態のまま測定に供した。

### 実験方法および使用装置

大気圧光電子分光装置はシエンタオミクロン社製差動排気型アナライザーR4000-Hipp2 を使用し、80  $\mu\text{m}$   $\times$  20  $\mu\text{m}$  の矩形のアーチャーを取り付けガス圧環境下での光電子分光測定を行った。試料は高精度の XYZ0 ステージに固定し、アナライザーの焦点位置に移動させ、アナライザーの焦点位置、入射 X 線のビーム位置、試料位置を正確に合わせ、XPS のシグナルを得た。水蒸気に関しては、測定槽と直結したガラス製のベルジャーに水を満たし、途中に電磁弁を入れることで導入量を調整した。一方でドライポンプの前段のバタフライバルブを設置して排気量を増減させることにより、チェンバー内の真空度および湿度を制御した。

## 結果および考察：

水蒸気導入環境下におけるSiHyを構成する元素群のスペクトルを確認し、Fig.1及び2に示したように、湿度環境によるSi 1s及びO 1sスペクトルの変化を捉えることが出来た。しかしながら、試料違いの化学状態比較の前に、初回実験であり、AP-HAXPES におけるSiHyの評価実績もないことから、測定条件から検討を行い、水蒸気の導入方法、湿度の影響、水蒸気圧の変化によるチャージアップ発生の確認等、基礎的確認事項に多くの時間を要した。

これまで、SiHyに関する真空系でのHAXPES測定においては、帯電対策が大きな課題であった。チャージアップを防ぐため、数nmのオスミウムコートを実施することで測定は可能であったが、オスミウムのピークと測定対象の元素が重なる現象を認めた。今回の測定において、水蒸気が存在する事で、表面コートを必要としない測定が可能であることを確認できた。

## 今後の課題：

従来のHAXPES測定で捉えてきたプラズマ処理による化学変化を、AP-HAXPES装置のガスを導入しない環境下で、同様に確認し、ガス導入以外の影響がないことを、本評価の前提条件とする必要がある。

## 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] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR\_2019A1779.
- [4] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR\_2021A1566.
- [5] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR\_2020A1639.

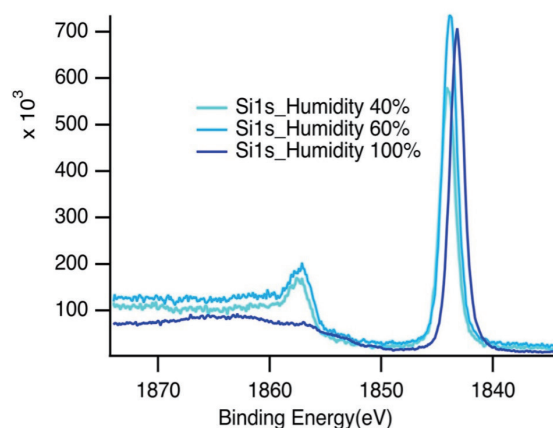


Fig.1 AP-HAXPES による湿度環境下の Si1s 光電子に関するスペクトル

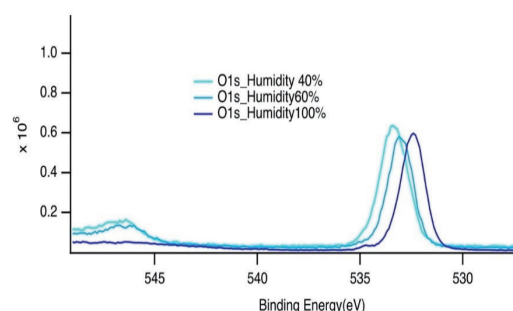


Fig.2 AP-HAXPES による湿度環境下の O 1s 光電子に関するスペクトル