



# Tender-X線を用いた分光測定による 高分子材料の深さ依存性評価法の確立

伊藤 恵利<sup>1,2</sup>, 河合 純希<sup>1</sup>, 山本 勝宏<sup>2</sup>  
1 株式会社メニコン, 2 名古屋工業大学

キーワード：Photoelectron Spectroscopy, Silicone Hydrogel, Take off angle, Si 1s

## 1. 測定実施日

2021年7月29日 BL6N1 (2シフト)  
2021年12月3日 BL6N1 (2シフト)  
2021年12月22日 BL6N1 (2シフト)

## 2. 概要

シリコン成分とゲル成分を共重合したシリコンハイドロゲル素材に関し、テnder-X線光電子分光測定を行う際の測定深さを見積もるため、シリコン基板上に形成した厚み既知の薄膜に関するテnder-X線光電子分光測定を実施し、BL6N1の各取り出し角における測定深さを算出した。これにより、SiHyを中心とする高分子素材に関する測定において、同装置での検出深さを確定した状態での表面観察が可能となった。

## 3. 背景と研究目的

主に眼科領域のメディカルデバイスとして活用される素材の1つにシリコンハイドロゲル(SiHy)がある。素材のガス輸送能に大きく寄与するシリコン成分を吸水性を持つゲル成分と共重合させた高機能性高分子素材であるが、生体との接触環境下では表面の生体適合性の制御が重要な課題でもある。

表面制御には正確な表面構造の把握が必要であり、特性X線光電子分光(XPS)による表面解析が用いられることが多い。ただし、生体適合性に着目したSiHyの表面観察においては珪素に関する評価が重要であるが、XPSではSi2p光電子により珪素元素の評価を実施することが一般的である。そこで、硬X線及びテnder-X線光電子分光分析(PES)を試みたところ、Si2pよりも圧倒的に強度の強いSi1s光電子の観察が可能であり、XPSでは困難であったケミカルシフトを議論できることが確認された[1]。更に、硬X線及びテnder-X線を用いたPESにおいては、取り出し角(Take off angle, TOA)を変更することで、表面から内部への断面方向の深さ情報が得られる。

ただし、TOAの変更により評価できる深さ情報は試料密度が影響する。SiHyのような高分子素材は、金属材料等より一般的に密度が低いため、より深い位置の光電子情報を得ている可能性が考えられる。

筆者らは既に、SPring-8 BL46XUの硬X線PESにおけるSiHyに関するTOA違いの分析深さの校正[2]を実施済である。そこで、本試験においては、あいちシンクロトロン光センター(Aichi-SR) BL6N1のテnder-X線PESに関しSiHyに関するTOA違いの測定深さを見積もることとした。

## 4. 実験内容

代表的なシリコンハイドロゲルの成分3-(Methacryloyloxy)propyltris(trimethylsilyloxy)silane(Tris)の単独重合体(p(Tris))を、ラジカル重合法(開始剤AIBN、溶媒THF)により合成した。得られたp(Tris)の2wt% THF溶液を準備し、シリコン基板上で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シリコン基板上に様々な厚みの薄膜を形成した試料を準備した。キャスト膜の膜厚は予めエリプソメーターを用いて、13-17nm、18-21nm、24-26nm、25-29nm、38-41nm、44-46nmと特定した。

測定は、Aichi-SR BL6N1の軟X線PES装置を用い、光電子のTOAは90°、50°、30°および15°とした。この際、帯電対策は特に施さず、測定に供した。

### 5. 結果および考察

シリコン基板上にキャストした膜厚違いのp(Tris)薄膜を、テンダーX線PESにより測定し、Si1s光電子プロファイルを得た。その結果をFig.1に示した。

各TOAにおいて膜厚違いの光電子プロファイルを並べると、p(Tris)由来のSi-O/Si-C結合に由来するピークが観察された。また、薄膜厚みが小さくなるに伴い、シリコン基板に由来するSi-Si結合が観察された。Si-Si結合が観察されなくなる境界の厚みを各取り出し角における測定深さとして算出した。

本試験から見積もった各取り出し角における測定深さを以下のTable 1にまとめた。

Table1 本試験により見積もった角取り出し角における測定深さ

Take Off Angle(°)	90	50	30	15
Depth(nm)	30	20	<10	-

主に軽元素で構成される高分子材料に関する光電子分光においては、特性X線を利用することで有用な表面の化学情報が得られる。しかしながら、今回評価を行ったSiHyのように珪素元素を含むような素材の表面解析にあたっては、テンダーX線・硬X線の活用が有用であることが確認されている。本試験から、SiHyに関するテンダーX線光電子分光に際しての測定深さを見積もれたことで、より正確な表面観察が可能になると期待される。

### 6. 今後の課題

本試験は、シリコン基板上にキャストした薄膜試料を用いたため、帯電対策を必要としなかった。しかしながら多くの高分子素材は絶縁体であるため、測定結果への影響の小さい帯電対策が確立されることで、テンダーX線PESはより高分子材料の表面分析としての有用性が増すことが期待される。

### 7. 参考文献

1. E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR\_2019B1910
2. E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR\_2020A1741

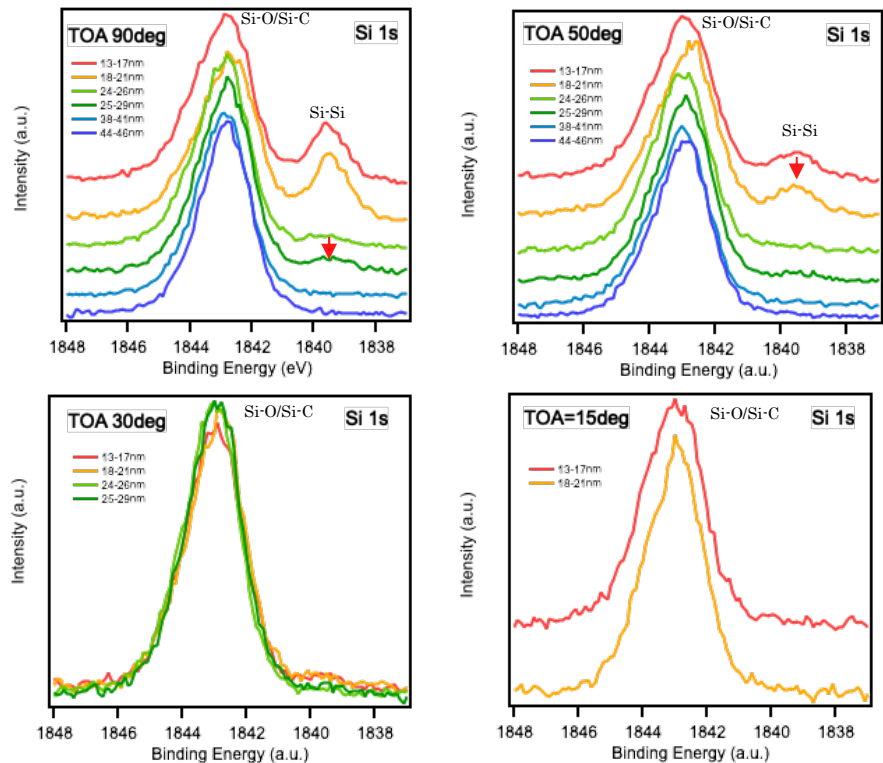


Fig.1 シリコン基板上に形成した各種厚みの p(Tris) 薄膜をテンダーX線PESにより測定したSi1s光電子プロファイル  
薄膜厚みが小さくなると、シリコン基板に由来するSi-Si結合が観察されるため、Si-Si結合が観察されなくなる厚みを各取り出し角における測定深さとして算出した。