

# XAFS の複数検出器の活用によるカラコン印刷層に関する評価法確立

伊藤恵利<sup>1,2</sup>, 大谷浩二<sup>1</sup>, 押村春菜<sup>1</sup>, 松下良<sup>1</sup>, 山本勝宏<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 株式会社メニコン, <sup>2</sup> 名古屋工業大学大学院

## 1. 概要

酸化金属により構成される顔料を使用したインクでパターン印刷が施される、虹彩模様付きソフトコンタクトレンズ（カラコン）は、その印刷層の品質が安全性の課題として議論される。これまでに透過型電子顕微鏡を使用した印刷層の顔料分布構造の解析から、表面に顔料の凝集を認めるレンズ群の存在を確認した。そこで、最表層に顔料が存在するレンズの簡易的な識別法として期待できる X 線吸収微細構造法の転換電子収量法における顔料に使用される Ti や Fe 元素の分析深さの算出を試みた。SUS や Ti 片上に形成した厚み既知の Poly(tris(trimethylsiloxy)-3-methacryloxypropylsilane) (TMSM) 膜を使用し、基板の金属元素の検出を試みた。約 1000 nm の TMSM 膜厚が存在しても金属元素を確認した。本深さは、表面に凝集した顔料群の検出に有効な深さであるため、併せて各種市販カラコンに対するデータ収集を実施した。

## 2. 背景と研究目的

視力補正用ソフトコンタクトレンズは、ゲルの産業利用として代表的な製品であり、高度管理医療機器クラスⅢに分類されるデバイスである。1991 年以降、視力補正のみならず、瞳の色を変える、瞳を大きく見せることを目的とする「カラコン」と総称される製品が発売され、製品数・使用者ともに増加傾向を示す。これらのレンズは、使用時に角膜又は角膜周辺部に該当する部位に虹彩模様のパターン印刷が施されている。コンタクトレンズに使用される着色剤は「染料」と「顔料」の二つがあるが、カラコンの印刷には、ターゲット色に応じて金属種を使い分けた酸化金属粒子の顔料を使用するインクが調合され、くっきりした模様の印刷が施される製品が多い。

カラコンに対しては、様々な課題が報告されるが、特に印刷層の品質が議論される事が多い。印刷層の評価法の確立に至っておらず、印刷層の品質に関する統一基準がなく、ユーザー視点に立つとレンズの良否を判断する情報が乏しい。

そこで、我々は印刷層における顔料の分布を観察するため、超薄膜切片を作成し、透過型電子顕微鏡 (TEM) でカラコン表面に形成された印刷層の観察を行い、Fig. 1 のような顔料が最表層に凝集する印刷層を持つレンズの存在を確認すると同時に、顔料分布構造の観察法を見いだした [1]。更に、市販カラコンにおける素材により分類したレンズ種と施された印刷層の顔料分布構造の関連をまとめた [2]。

また、エネルギー分散型 X 線分光分析器 (STEM-EDX) による観察で、顔料に含まれる元素種を解析し、市販カラコンの印刷層構造の解析を試みた。ただし、超薄膜切片の作成には高いスキルを要し、試料作成から STEM-EDX 観察まで比較的長い時間を必要とする。

そこで、更に元素構成レベルでの印刷層理解を進めるため、大型放射光施設 (SPring-8) の高いエネルギーを利用した硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) による表面から断面深さ方向に存在する金属元素種の観察を行った。更に同じく放射光を活用する X 線吸収微細構造法 (XAFS) においては、対象試料にも依存するが、一般的に XAFS 法は、転換電子収量法 (CEY) と蛍光収量法 (FL) によって、それぞれ表面から約 100 nm と表面から数  $\mu\text{m}$  近傍までの元素の X 線吸収スペクトルが得られるとされる。そこで、CEY 法と FY 法を併用して、カラコン印刷層における最表層と断面方向内部に分布する元素種を比較することで、TEM 観察において Fig. 1 に観察された粒子状顔料の化学組成と同時に分布位置の簡易判定を実現する手

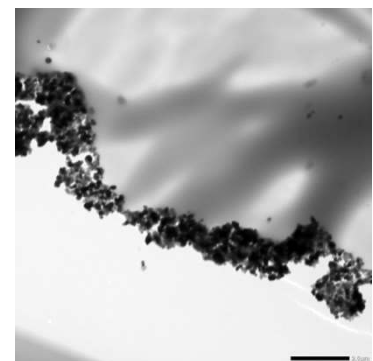


Fig.1 市販カラコンの TEM による顔料分布観察結果

法を検討した[3]。特に、カラコンに使用される金属元素の K 吸収端がおよそ 4.97 keV の Ti からおよそ 7.11 keV の Co であることから、あいちシンクロトロン光センター(AichiSR)の硬 X 線 XAFS ビームラインのエネルギー設定が最適であった。

これらのマルチプローブによる観察から、カラコン印刷層の顔料分布・化学構造理解のために、AichiSR における XAFS の CEY 法と FY 法の併用が有効であることを確認した。FY 法は、カラコンの印刷層深さから類推し、印刷層全体の情報を反映していると予想される。一方、表面約 100 nm の X 線吸収スペクトルが得られるとされる CEY 法の分析深さを正しく理解することで、本法によるカラコン観察の精度向上が期待される。本研究において、コンタクトレンズ素材における CEY 法の分析深さの理解を中心に、更なる市販カラコンレンズに関する観察を実施した。

### 3. 実験内容

#### 3-1 コンタクトレンズ素材に関する観察深さ検討用試料の作成

tris(trimethylsiloxy)-3-methacryloxypropylsilane に、azobisisobutyronitrile を加え、THF 溶液中において 70°C で 4 時間の重合反応を行い、精製の上、TMSM を得た。TMSM の THF 溶液を、予め鏡面研磨した 10×10(mm) SUS 片に滴下し、スピんキャストした後に風乾させ、TMSM キャスト SUS 片を調整した。TMSM の濃度を変更することで、膜厚違いのキャスト膜を準備した。キャスト膜は、反射率分光法による膜厚測定システム（フィルメトリクス製 F20-UVX）を用いて厚み測定を実施した。

同様に市販 Ti 片を用いて、膜厚違いの TMSM キャスト済み Ti 片を準備した。ただし、Ti 片の鏡面研磨が困難であったため反射率分光法による膜厚測定に適さなかったことから、SUS 片での成膜条件から TMSM キャスト膜厚を見積もった。

#### 3-2 コンタクトレンズ素材に関する XAFS-CEY 法における観察深さの検討

XAFS 測定は、AichiSR BL5S1 において、CEY 検出器を用い、XAFS スペクトルは、Fe の K 吸収端（およそ 7.11 keV）を挟み、6.8 keV から 8.2 keV のエネルギー領域をステップスキニング法で測定した。光源からの連続 X 線は Si(111) 二結晶分光器を用いて分光し、測定はヘリウム雰囲気下において実施した。厚み違いの TMSM キャスト SUS を測定し、TMSM を透過した SUS の Fe を検出することで、検出限界を見積もった。同様に、Ti 片に関しても、Ti の K 吸収端（およそ 4.97 keV）を挟み、4.67 keV から 6.06 keV のエネルギー領域を測定することで、同様に実施した。

#### 3-3 市販カラコンに関する CEY 法・FY 法併用の XAFS 観察

市販カラコンに関する XAFS 測定は、AichiSR BL5S1 において、CEY と FY の検出器を用い、XAFS スペクトルは、Ti の K 吸収端（およそ 4.97 keV）から Fe の K 吸収端（およそ 7.11 keV）を挟み、4.67 keV から 7.6 keV のエネルギー領域をクイックスキニング法で測定した。光源からの連続 X 線は Si(111) 二結晶分光器を用いて分光し、測定はヘリウム雰囲気下において実施した。

### 4. 結果および考察

#### 4-1 AichiSR BL5S1 XAFS-CEY 法における TMSM キャスト膜に対する Fe 及び Ti の検出限界深さの算出

TMSM キャスト SUS 片及び Ti 片を Fe 及び Ti に関する K 吸収端近傍エネルギー領域の測定を行い、各元素の検出を確認した。加えて、Fig. 2 に示したように各元素強度と TMSM 厚みをプロットしたところ、Fe 及び Ti に関し、いずれも TMSM キャスト膜厚が約 1400 nm まで金属元素を検出したことを確認できた。

表面近傍の電子情報が支配的であるものの、TMSM のような密度の低い高分子材料に対し、Ti や Fe に由来する電子は約 1400 nm の深さまでの情報が得られることを確認した。

この1000 nm超の深さであるが、Fig1に示したようなTEM観察により顔料が表面に凝集して観察されるカラコンの印刷層深さが500 nmから1000 nmと確認できていることから、この深さまでの金属元素情報が簡易的に得られる意義は大きい。

#### 4-2 カラコンに関するXAFSのCEY法・FY法同時測定による印刷層評価

上述の通り、これまでのカラコン印刷層に関するTEM観察結果より顔料露出構造を呈するレンズ群を中心に、XAFSのCEY法・FY法同時測定を重ねた。これにより、市販レンズのカラコン印刷層に関するデータ蓄積を図った。特に、前述の通りおよそのカラコン印刷層厚みのデータがあり、印刷層に関する豊富なTEM観察結果を保有することから、XAFS測定結果との照合を図ることで、カラコン印刷層のより一層深い理解が期待できる。

その中で、特徴的な点を一点紹介する。

Tiに関する顔料成分としては、ルチル型・アナターゼ型が存在するが、これらの型種の特特定が可能であることが確認できた。特に、アナターゼ型は、ルチル型よりも触媒活性が高いという懸念があり、製品として完成している市販レンズに対して、このような顔料詳細情報が得られることは、現在カラコンに関する安全性判断として求められる印刷層品質情報に関して、大きな指針となる。

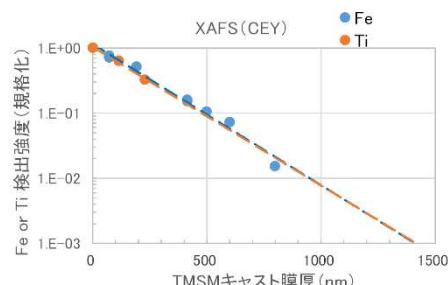


Fig. 2 Aichi-SR BL5S1 XAFS CEY法におけるTMSMキャスト膜に対するFeおよびTiの検出限界深さの算出結果

### 5. 今後の課題

カラコン印刷層は、パターン印刷のため、印刷部位によるばらつきが存在する。正確な計測のためには、試料のサンプリング法の確立が必要となる。

### 6. 参考文献

- [1] Ito E, Takase H, Yamamoto K. TEM observation of inorganic substances distributed in gel materials for medical devices using ultra-thin cryosectioning. *Microscopy* 2020; 69(6) : 408-410.
- [2] 伊藤恵利、小原章裕、松下良、山本勝宏カラーコンタクトレンズにおける顔料成分の分布形態とソフトコンタクトレンズの分類に関する検証、*日本コンタクトレンズ学会誌*, 63, 4, 2021, 156-162.
- [3] Ito E, Takase H, Yamamoto K.; Evaluation of pigment distribution in contact lenses with iris patterns by multiprobe analysis methods. *Polymer Journal*, 55, 2023, 1347-1356.

