

①

イオンビーム照射による高分子材料の
生体適合性材料への応用に関する研究

1994年 3月

埼玉大学大学院理工学研究科（博士後期課程）

（指導教授 飯塚哲太郎 客員教授）

鈴木嘉昭

内容梗概

イオンビーム照射技術は半導体への添加法として確立した技術である。この技術は近年、材料表面の改質技術として応用され、金属、セラミックス、ガラス、高分子材料の改質と多岐にわたり用いられている。

高分子材料のイオンビーム照射による改質に関しては、近年、種々の研究が開始されはしたものの、イオンビームと高分子材料との相互作用の解析はようやく基礎実験が行われ始めた段階に留まっている。イオンビームと固体との相互作用に関する理論的計算は 1963 年に J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiøtt らが提唱した LSS 理論が実験値によく一致することが示されている。多くの高分子材料は結晶構造を持たず、非晶質構造を示す。これら構造はチャンネリング現象を考慮する必要がなく、イオンビームとの相互作用を解析する上で、適した材料であると考えられる。反面、高分子材料は熱的安定性が低く、高エネルギー、高密度の粒子線に対して、不適であるとも考えられている。

イオンビームの高分子材料への照射によって高分子材料は分解が生じ、またイオンのドーピング効果によって新たな結合が生じることが予想される。またこの過程は非熱平衡下での反応である。イオンビームが励起する非安定状態とイオンの添加効果を組み合わせることを材料設計とし、新物質、新機能性材料の形成が考えられる。本研究ではこれらの概念に基づき種々のイオンビームと高分子材料の相互作用を解析し、高分子材料（ポリシメチルシロキサン、ポリスチレン、セグメント化ポリウレタン）のイオンビーム照射による構造変化、表面特性を解析すると共に、生体適合性（血液適合性、細胞適合性）材料への応用に関して検討した。

第 I 章 序論

イオンビーム照射による材料改質に関する歴史的背景、動向について紹介し、高分子材料への現在までの研究および本研究の目的、意義について述べる。

第 II 章 イオンビーム照射した高分子材料の深さ方向濃度分布

イオンビーム照射は非熱平衡下で粒子を添加する方法である。照射イオンの飛程理論については LSS 理論が実験値に一致することが示されている。本章ではイオンビーム照射した高分子材料（ポリジメチルシロキサン）の深さ方向濃度分布に関して、理論計算結果および表面分析装置による実験結果との比較検討を行った。

理論的には照射されたイオンは母材中でガウス分布を示す。イオンビーム照射中、母材に打ち込まれたイオンはガウス分布に従って存在すると予想される。しかしながら実際、照射イオンの深さ方向濃度分布は照射イオンの移動が生じ、理論計算どうりには実測されないものもある。

酸素、窒素イオン注入に代表されるようにイオンビーム照射後、母材中で周囲の原子、あるいは分子と結合を生じる場合、照射イオンはその位置で留まる。アルゴンなどの希ガスイオンの場合、自らの安定性から周囲原子、分子との結合は生ぜず、単体で存在しているか、あるいは照射層からの移動が生じ、経時変化を生じ、ガウス分布を示さないと考えられる。希ガスイオン単体で存在する場合は、検出方法によって、結果にかなりの違いが観測される。X 線光電子分光法 (XPS)、オージェ電子分光法 (AES) では表面スパッターの後、深さ方向濃度分布を測定するために、スパッター時に離脱する照射希ガスイオンの検出は不可能となる。一方、二次電子質量分析法 (SIMS) による測定では表面をスパッターすると同時に検出するため、この単体状態の希ガスイオンの検出が可能となる。

ラザフォード後方散乱法 (RBS) による深さ方向濃度分布の測定では原理的に深さ方向の情報を得るためのスパッター等の材料への侵襲を伴わないという利点がある。現在、この深さ方向濃度分布は AES、XPS あるいは RBS によって測定することが主流となっている。しかしながらこれらの分析法はそれぞれ長所、短所を有し、深さ方向濃度分布に加え、目的に応じた分析法の選択が必要である。とりわけ水素の濃度分布測定に対しては SIMS を除いては無力であり、水素を含む高分子材料に対しては核反応解析法による構造解析が望まれる。SIMS による水素濃度の測定に際しても、最表面の情報は信頼性に欠けるため、

赤外分光法などを併用した分析結果を基にした考察が必要である。

照射イオンが母材中で結合を生じて、ガウス分布を示す場合、母材に対して照射損傷と同時にイオンのドーピング効果が生じる。希ガスイオンに見られるように母材からの離脱が生じる場合、照射損傷のみが生じる。これらはイオンビームと高分子材料の相互作用を理解する上で、非常に有用な現象である。希ガスイオンの照射は主に照射損傷効果が生じ、その他のイオンの照射は照射損傷効果と共にドーピング効果が生じる。材料に与えるこれらの照射損傷効果とドーピング効果を比較検討するには、希ガスイオンと質量数の近接する原子あるいは分子の照射によって解析できると考えられた。

第三章 イオンビーム照射した高分子の表層物性

入射イオンは与えられた運動エネルギーを持ち、試料最表面に最高スピードで衝突する。イオンは衝突を繰り返して、その部度、エネルギーを減少しながら突き進むが、この現象は、入射イオンが試料に与えるエネルギー量が、試料表面から深さ方向に対して異なることを意味する。この場合、イオンの分布はガウス分布をとり、照射損傷も深さ方向で分布を生じる。この照射イオンの分布と照射損傷の分布は一致せず、通常照射損傷の最大値は注入元素最大濃度位置より若干表面側に位置する。即ち、注入試料は表面から結合切断量、官能基の種類、官能基の生成量および添加元素量が深さと共に変化する材料となる。

本章ではポリジメチルシロキサン、ポリスチレン、セグメント化ポリウレタンに種々のイオンを照射し、高分子構造の分解、官能基の生成などの物性変化についての解析を行った。

イオンビームの照射によるポリジメチルシロキサンのシロキサン結合、メチル基の分解量は加速エネルギーの増加に伴い、分解量の増加が観測された。照射量の増加に対する結合の分解量は、メチル基は照射量の増加と共に分解量も増加した。一方、シロキサン結合の分解量は加速エネルギーのしきい値が存在し、ある一定の加速エネルギーを越えない限り、照射量の増加に伴う切断量の増加は観測されなかった。イオンビームの照射による生成官能基には、照射損

傷効果により生成する官能基とドーピング効果により生成する官能基が観測された。

イオンビーム照射による高分子材料表層の炭化現象が観測された。イオンビーム照射したポリジメチルシロキサン、ポリスチレン、セグメント化ポリウレタン表層は共通して、アモルファスカーボン、不規則性グラファイト型カーボンの生成が観測された。

イオンビーム照射による高分子結合の切断量、生成官能基とイオン種の関係は、母材と照射イオンの組み合わせによって変化が観測された。イオンビーム照射により生じる炭化層には、共通した炭素構造が観測され、高エネルギーの荷電粒子の照射による高分子の分解後の炭化現象はポリジメチルシロキサン、ポリスチレン、セグメント化ポリウレタンで共通性が見られた。

第IV章 イオンビーム照射による高分子材料の親水化

疎水性高分子材料を親水化することによって、表面エネルギーの観点から、材料表面で起こる生体反応を制御する方法は古くから提唱されている。本章ではイオンビーム照射による高分子材料の親水性の制御を目的に行った。

ポリジメチルシロキサンの親水化に関しては、イオンビーム照射直後の試料の水に対する接触角が照射イオンの質量数の増加と共に減少を示した。この照射イオンビームの質量数の増加に伴う接触角の減少は、衝突課程における核阻止能の効果で官能基の生成が増加したためと思われた。

ポリスチレン (PS) の親水化については、 Ne^+ 、 Na^+ イオンビーム照射した PS は水に対する接触角がいずれも減少を示したが、特に Na^+ イオンビーム照射では拡張ぬれを生じ、かつ大気中に保存しても経時変化を生じなかった。照射試料には種々の官能基の生成が観測され、また結合の切断も観測されるが、接触角の低下が著しい Na^+ 照射試料では OH 基の生成が顕著であった。しかしながら Na^+ イオンビーム照射 (加速エネルギー 50 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²) した試料では、カルボニル基、C-C、C-O、アモルファスカーボンの生成量、および脂肪族に対する芳香族のスペクトル面積強度比は Ne^+ イオ

ンビーム照射試料と顕著な差は観測されなかった。

XPS による分析結果は、Na⁺ イオンビーム照射試料では加速エネルギーの低下と共に表面での Na の存在比が増加することを示したことから、Na⁺ イオンビーム照射による PS 表面の親水化、およびその継続性（非経時変化）は Na 自体のドーピング効果によってもたらされるものと考えられた。

第 V 章 イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンの 抗血栓性

イオンビーム照射によってポリジメチルシロキサンの抗血栓性の改善を試みた。ポリジメチルシロキサンに種々のイオンビームを照射し、血小板の集積量および抗血栓性の評価を行った。

イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンをラットの静脈内に留置（留置期間 2 日）した結果、試料表面、上行大静脈 (SVC)、心臓、腎臓、肝臓、脾臓への血小板の集積は減少する傾向を示した。雑種成犬下大静脈留置法による抗血栓性評価から、本実験で用いたイオン種では Ne⁺、Ar⁺、Kr⁺ 等の希ガスイオンビーム照射試料の抗血栓性は極めて良好な成績を与えた。またこれらイオンビーム照射したポリジメチルシロキサンの抗血栓性の向上は、留置初期における血小板の集積の抑制効果によるものと考えられたが、イオンビーム照射した試料表面の物理・化学的性質とこれら血小板の集積比および抗血栓性との明確な相関関係は得られなかった。

第 VI 章 イオンビーム照射した高分子材料への細胞の粘着

イオンビームを高分子材料に照射することによって細胞粘着性表面の形成を試みた。イオンビーム照射によってポリスチレンへの細胞粘着性は向上し、またセグメント化ポリウレタンへの細胞粘着性が生じた。イオンビーム照射したポリスチレンおよびセグメント化ポリウレタン表層には種々の官能基の生成が観測され、また結合の切断も観測されたが、これらは照射するイオン種に依存した。ラマン分光分析により、イオンビーム照射したポリスチレンおよびセ

グメント化ポリウレタン表層は、類似の炭素構造を有するものと考えられ、この構造が血管内皮細胞の粘着性の向上に寄与したものと考えられる。

生体高分子材料（コラーゲン、ゼラチン）へのイオンビーム照射によって材料の持つ機能の一部を破壊することによって、材料表面と細胞との相互作用を制御することを試みた。コラーゲン、ゼラチンのイオンビーム照射部への細胞粘着阻害が観測された。表層分子の破壊に関しては、低照射領域での制御性が問題となるが、イオン注入法の大きな利点としてイオンビームの制御性の良さが挙げられ、このイオン注入法の高い制御性によって、生体高分子材料の多くの機能発現部位を選択的に分解させ、目的の機能のみを残存させることによって、細胞非粘着面の形成が可能であると考えられた。

第Ⅶ章 結 章

高分子材料（ポリジメチルシロキサン、ポリスチレン、セグメント化ポリウレタン等）へのイオンビーム照射による生体適合性材料、親水性表面の形成に関する実験結果を総括した。

イオンビーム照射による高分子材料の生体適合性材料への応用に関する研究

目次

内容梗概

第 I 章 序論

1. イオン注入による材料改質	1
2. イオン注入技術の動向	4
3. イオン注入装置とイオン注入法の特徴	5
4. イオン注入による高分子材料の改質	
4-1 導電性材料	8
4-2 医用材料	8
4-3 その他への応用	9
5. 本研究の目的	9
参考文献	12

第 II 章 イオンビーム照射した高分子の深さ方向濃度分布

1. 緒言	14
2. 飛程距離理論計算	
2-1 LSS 理論	15
2-2 理論計算結果	16
3. 照射イオンの深さ方向濃度分布	
3-1 試料および実験方法	20
3-2 結果	
3-2-1 オージェ電子分光法および X 線光電子分光法	24
3-2-2 二次イオン質量分析法	24
3-2-3. ラザフォード後方散乱法	30
4. 結言	33
参考文献	34

第III章 イオンビーム照射した高分子の表層物性

1. 緒言	35
2. 試料と実験方法	36
2-1 試料の作成	
2-2 評価方法	38
3. 赤外分光全反射法 (FT-IR-ATR) 法による構造解析	
3-1 ポリジメチルシロキサン	41
3-2 ポリスチレン	45
3-3 セグメント化ポリウレタン	45
4. ラマン分光法による構造解析	
4-1 ポリジメチルシロキサン	51
4-2 ポリスチレン	53
4-3 セグメント化ポリウレタン	53
5. 電子スピン共鳴法 (ESR)	57
6. 結言	61
参考文献	63

第IV章 イオンビーム照射による高分子材料の親水化

1. 緒言	65
2. 試料と実験方法	67
3. ポリジメチルシロキサンの親水化	
3-1 イオンビーム照射直後の接触角	68
3-2 接触角および表層物性の経時変化	72
4. ポリスチレンの親水化	77
5. 結言	87
参考文献	89

第V章 イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンの抗血栓性

1. 緒言	91
2. タンパク質吸着量の測定	94
2-1 実験方法	
2-2 結果	94
2-3 考察	97
3. 抗血栓性評価	
3-1 実験方法	97
3-2 結果	
3-2-1 血小板集積量	99
3-2-2 雑種成犬下大静脈留置法による評価	103
3-3 考察	103
4. 結言	109
参考文献	110

第VI章 イオンビーム照射した高分子への細胞接着制御

1. 緒言	113
2. 非特異的接着機構による細胞の接着制御	
2-1 試料と実験方法	115
2-2 結果	
2-2-1 細胞接着	116
2-2-2 赤外分光全反射法による分析	120
2-2-3 ラマン分光法による分析結果	122
3. 細胞接着分子を利用した細胞の接着制御	
3-1 実験	122
3-2 結果	
3-2-1 細胞接着挙動	123
3-2-2 フーリエ変換赤外分光分析法による分析	128
3-2-3 ラマン分光分析	128
3-2-4 X線光電子分光法	133
3-3 考察	133

4. 結 言	136
參考文獻	138
第 VII 章 結 章	
論文目錄	147
謝 辭	151

第 I 章 序論

1. イオン注入による材料改質

表面・表層加工技術は、新しい優れた機能や複合機能を持つ表面表層を形成する手法として発達してきた。この技術には母材の性質を変化させずに母材表層のみを改変する方法と、表面上に新しい層を形成する方法とがある。イオン注入法 [I-1]（イオンビーム照射技術）は前者にあたり、添加効果を目的にした例では、すでにシリコンへの不純物添加法として確立された技術である。

イオン注入法とは、添加を目的とする粒子を高真空（ 10^{-4} Pa）中でイオン化し、数十 kV から数 MV の加速電圧で加速して固体基板に添加する方法であると定義されている。

表面処理技術としてイオンを利用する方法を、イオンの運動エネルギーの違いで、それらの技術を分類した例を Fig. 1-1 に示す。表面処理に用いるイオンの運動エネルギーによって、付着効果、スパッタ効果、注入効果に分類される。Fig. 1-1 に示すエネルギーとこれらの効果は厳密なものではなく、用いる基質と用いるイオンに依存する。

真空蒸着法 [I-2] ではイオンの有するエネルギーは 1 eV 程度あるいはそれ以下である。近年開発されたイオンスパッター蒸着法は基板から飛び出す粒子のエネルギーが 100 eV にも達する。この方法は蒸着速度は遅いが均一性や密着性が通常の蒸着方法より優れている。

エネルギーが数 10 eV の領域のイオンを用いる方法として、プラズマによる表面改質が挙げられる [I-3]。数 10 eV のイオンが材料表面に衝突した場合、物質透過能は低いものであり、反応はごく表面近傍で生じる。しかしながら気体中で放電を行うと、通常は高エネルギー電子、励起分子からの紫外線および可視光線も発生される。またプラズマでの真空度はおよそ 10^{-4} Pa 程度であり、用いる気体以外のイオンの発生が生じる。これらの要素はプラズマ反応をより複雑化し、また同時に制御性も困難なものとなる。また 10^{-4} Pa 程度の真空度でのこれらの反応は活性種の濃度が極めて高く、化学変化は高密度に生じる。

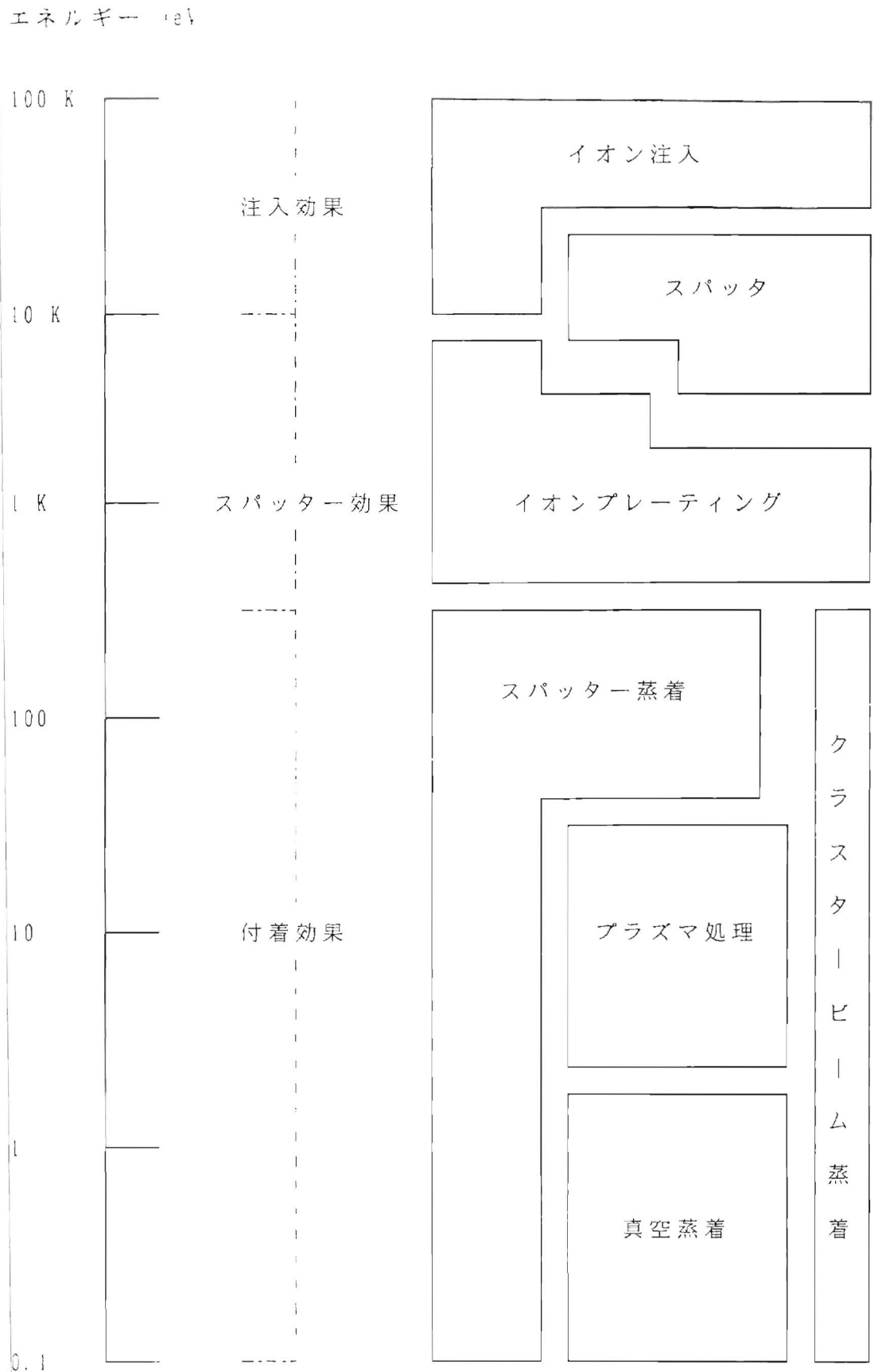


Fig.1-1 イオンの運動エネルギーと表面処理技術

蒸着粒子のエネルギーを強制的に増加させる膜形成法としてイオン化プレーティング法がある [I-4]。この方法は蒸着粒子の一部をイオン化して静電界で強制的に加速して基板表面に照射しながら膜を形成するものである。全体の粒子に対するイオン化した粒子の割合は 5 % 前後である。蒸着粒子のイオン化は電子のシャワー、あるいは高周波による放電を利用し行われている。この加速されたイオンのために蒸着膜原子と基板原子とは混合し、また膜面上の均一性も向上し膜は緻密化する。イオンの加速のための静電電圧は数十 V から数 kV である。この技術で利用されている粒子は中性粒子やイオンが混在するため、運動エネルギーの幅は広い。従って、低エネルギーでの付着効果による膜形成、中エネルギーでのスパッタリングによる削り取りなど種々の作用を伴う。

粒子のエネルギーを揃えるためにイオンのみを利用する手法、即ち、一定のエネルギーに加速して基板に照射する方法がイオンビーム技術の本道といえる。数 kV で加速した粒子が基板に照射されると粒子は表層に侵入するが表面を削り取る効果が大きい。しかしながら数 kV のエネルギーでもイオンの注入効果をもたらす。

数 kV で加速されたイオンが固体に照射されると基板表層は損傷を受ける。この損傷をできるだけ少なくする方法は低エネルギーのイオンを利用することである。低エネルギーのイオンは付着効果が大きい。

イオン注入を半導体の電気特性の制御に応用した研究は 1950 年代に始められた [I-5]。当時は電気的特性に対するイオン注入の影響が、イオンのドーピング効果によるものなのか、イオンビーム照射による損傷効果であるかはなどの基本的問題は解決されないままであった。1960 年代に入ると荷電粒子と固体材料の相互作用に関する理論 (LSS 理論) が発表され [I-6]、電子阻止能、核阻止能、入射イオンの飛程距離の計算が可能となった。またこの頃から、イオン注入法を半導体素子製造プロセスへ応用することについての関心が高まった。1970 年には第 1 回半導体へのイオン注入に関する国際会議が開催され、翌年には第 2 回が開催された。この頃から量産用イオン注入装置も実用化され、イオン注入法は現在では、半導体製造技術には欠かすことのできない存在となっている。

イオン注入法は、イオンビームを利用する表面処理技術の中で最も高いエネルギーを利用する方法である。半導体以外の固体材料のイオン注入法を活用す

ることが、1970年代初頭からイギリスの Harwell 原子力研究所などで試みられ始めた。この研究所の G. Demaley らが金属の摩擦係数へのイオン注入効果を発表したのは1973年の第3回イオン注入国際会議であった [I-7]。1978年には第5回目を迎え、Ion Beam Modification of Materials (IBMM) と改称され、イオン注入に関する問題全般を扱うものとなった [I-8]。

イオン注入法を用いて初めて高分子材料の改質を行ったのは、1983年、米国、ベル研究所の T. Venkatesan である [I-9]。彼は高分子フィルムに 2 MeV で Ar^+ 注入を行い、表面抵抗率の減少を確認した。以来、高分子材料へのイオンビーム照射による表面の機能化をめざした研究は年々加速的に増えている。

高分子材料にイオンビーム照射する場合、金属材料、半導体などへの照射と異なり、種々の問題点が存在する。具体的には以下のような注意が必要である。

- (1) 多くの高分子材料は温度の上昇によって変性しやすく、分解が生じ、イオンビーム電流の上限に対して制限が加わる。
- (2) 高分子材料は絶縁体であるため、照射イオンによって表面が帯電し、正確な照射量が測定できなくなる可能性がある。
- (3) イオンビームの照射による高分子結合の分解に伴うガス放出が生じ、イオン注入装置の真空系に損傷を与える。

2. イオン注入技術の動向

イオンビーム技術は急速に発展し、材料表面・表層の分析、加工、改質に関わる応用技術の進歩は隔世の感がある。この技術は半導体素子の開発に伴い急速に進歩したとも言えるし、別の面からすれば塑性加工に利用するプレス金型など、非半導体領域、特に金属材料の表面処理の高度化から発達したとも言える。

周知のように原子物理学および固体物理学に新しい道を開いた E. Rutherford の原子模型の概念は $^4\text{He}^{2+}$ イオンの散乱実験を通して作られた。この概念は1910年代の初めに行われた。また結晶軸方向へイオンを進入させると非常に通りやすいというチャンネルリングの概念を J. Stark が提唱したのもこの頃である。本格的な加速器の開発は1930年代の半ばに起こり、コッククロフト型やヴァンデグラフト型加速器が同時期に開発された。また同位体分離器としても利用

されたこれらの加速器の開発は、後にウランの濃縮にも利用されている。

1960年代に入ると、イオンビームと固体の相互作用の研究は歴史的に飛躍する。たとえばイオン注入において最も基本的な研究である照射したイオンの固体中の飛程に関する実験および理論が報告されている。また1960年代前半の基礎研究のほとんどは核物理関係の研究所で行われたものである。日本におけるイオンビームと固体材料の相互作用に関する基礎研究は遅れをとっていたものの、イオンビームの応用技術である半導体へのイオン注入に関する研究は1968年頃から急ピッチで進められ、現在では半導体素子への応用は世界のトップを走っている。最近、わが国において各種高エネルギー、中エネルギー加速器が設置され、特に半導体以外の領域へのイオンビーム照射による材料改質に関する研究は基礎から応用まで裾野を広げつつある [1-10]。

3. イオン注入装置とイオン注入法の特徴

イオン注入装置は原子核物理の研究で利用されてきた粒子加速器と同位体分離器が接続した形であり、1970年代、半導体素子製造プロセスの一部として位置を占めるようになった。原子核物理で利用されるイオンビームのエネルギーは数 MeV 以上のエネルギーで、材料改質に利用するエネルギーは数十 keV から数 MeV とそのエネルギー範囲は広い。P. Rose は 1971 年に Extron 社を設立し、半導体製造用イオン注入装置の製造を開始した。彼は 1979 年に Nova 社を設立し、現在の大電流イオン注入装置の原型を制作した。一般工業用材料用イオン注入装置は 1984 年 Zymet 社により製造販売された。日本では 1973 年に日新ハイボルテージが High Engineering Europe 社から技術導入し、生産を開始した。現在では日新電気が技術提携し、製造販売を行っている。1975 年には日本真空技術が Extron 社から技術導入し、生産を開始した。1982 年には東京エレクトロンが Vanan 社と合併でテル・バリアンを設立し、1983 年には住友重機械工業が Eaton・Nova 社と合併で住友イートン・ノバを設立し、注入装置の製造を開始した。しかしながら現在のイオン注入装置の基本構成は P. Rose が設計したシステムからほとんど変化していない。

これまで数多くの研究用イオン注入装置が開発され、半導体工業用イオン注入装置も数多く市販されている。わが国で稼働している半導体工業用のイオン注入装置は 400 台とも 500 台ともいわれる。1980 年代には中電流装置の価格

は 7 ~ 8 千万円であったが、1985 年頃には 1 億円を超え、現在、一般的価格は 2.5 ~ 3 億円である。大電流型イオン注入装置に至っては製造初期には 3 億円程度の価格であったが、現在は 4 ~ 5 億円となっている。

本研究において用いたイオン注入装置（理化学研究所 低電流イオン注入装置）の概略を Fig. 1-2 に示す。本装置は 1969 年に日立製作所で開発された国産一号機で、最大加速電圧 200 kV の前段加速型イオン注入器である。この装置の構成は、添加したい目的の粒子をイオン化するイオン源、イオンを引き出し集束・加速するビーム光学系装置、必要なイオンのみを選択するための質量分析装置、試料に一樣に粒子を添加するためのビーム走査装置、注入する材料を取り付ける試料室およびこれらを真空 (10^{-7} Pa) に保つための真空排気装置からなる。

本装置は、90 度偏向電磁式質量分析器、静電レンズ、2 方向静電式ビーム走査器および 30 x 30 mm のタンタルヒーター内臓高温注入用試料ホルダーあるいは液体窒素冷却試料ホルダーの装着が可能である。イオン源は、高周波放電型、ニールセン型（熱陰極電子振動衝撃型）、ホローカソード型（電子衝撃型）の 3 種のイオン源の装着が可能である。

イオン注入された基板表層の性質については後述するとして、ここではイオン注入法の特技を整理する。

- (1) 非熱平衡のもとでの粒子添加プロセスであるから、溶解しにくい元素でも、また溶解する元素でも溶解度以上に添加することができる。一口で言えば添加する元素、添加される基板（標的）の組み合わせは全く自由である。
- (2) 添加する粒子の深さは添加するイオンと添加される基板に関係するが、加速エネルギーによって制御することができる。
- (3) 添加する粒子の数（注入量）はイオンビーム電流と注入時間によって制御できる。
- (4) 目的のイオンのみを選択できるため、添加する粒子の純度が良く、またイオンビームを走査するため標的基板面の全域にわたって均一な粒子添加が行える。

その他の特技としては、イオンビームの直進性を利用してマスクを用いることによって、添加したい部分とそうでない部分を容易に分離できることが挙げ

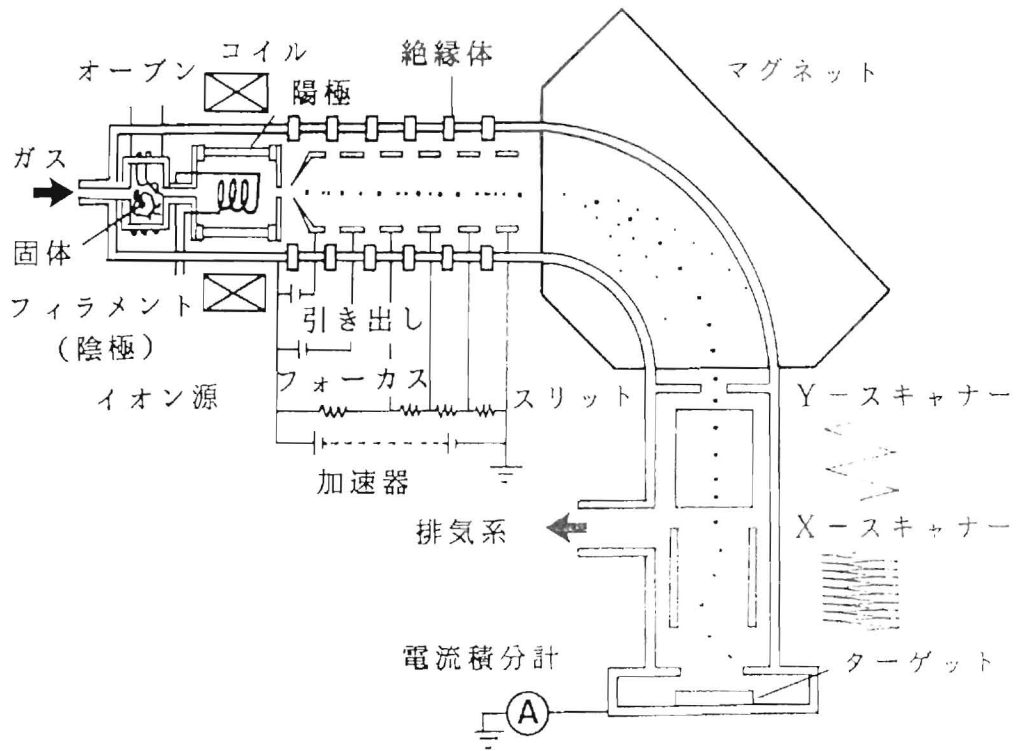


Fig.1-2 イオン注入器の概要（前段加速型）

られる。また欠点としては装置が高価であるため、処理材のコストが高いことや、多種のイオンビームを得るためにはイオンビームの熟練者を必要とする事などが挙げられる。

4. イオン注入による高分子材料の改質

4-1. 導電性材料

イオンビーム照射することで、多くの絶縁性高分子材料は電氣的導体に変化する。高分子材料へのイオンビーム照射による導電性の付与は、現在この領域で世界で、最も精力的に行われている研究である。Weber らは $(SN)_x$ や $(CH)_x$ のような高分子へのドーピング法としてイオン注入を試みた。ハロゲンや Pb を加速エネルギー 25 ~ 90 keV で注入して導電性の向上を確認した [I-11]。ケミカルドーピング（拡散法）による不純物の添加は、ほとんどの導電性高分子の形成に対して有効であるが、結晶性高分子では不純物添加法による形成は不可能である。これに対してイオン注入法によって結晶性高分子のポリジアセチレンの導電性付与にも成功している [I-12]。

照射損傷効果を用いた例としては、ポリイミド [I-13]、ポリメチルメタクリレート [I-14]、ポリフェニレンサルファイド [I-15]、ポリエチレンテレフタレート [I-16] などがイオンビーム照射によって導電化することが報告されている。これらの実験では、試料形状として薄膜を用いて、加速エネルギーは MeV オーダーで照射を行い、イオンビームを完全に通過させて照射損傷効果のみを利用したものである。電気抵抗率は注入量と共に 10 桁以上低下する。導電化する理由は基本的には注入部分の炭化であると考えられるが、その詳細な機構については未だ不明な点が多い。これら電氣的特性への応用は、イオンビーム照射によって、試料表面から表層までの連続層の改質を行い、表面の電気伝導性を発現させたものである。

4-2 医用材料

イオンビーム照射によって材料改質し、医用材料へ応用した例としては人工関節に用いる合金 (Ti-6V-4Al) 表層への照射による成功例が見られる。SPIRE

の Sioshansi はイオンビーム照射によってこれら人工関節の耐摩耗性を約 100 倍改善した報告を行った。彼はまた損傷骨の接合に用いる接合用ネジの機械的性質の改善も行い、金属材料のイオンビーム照射による医用材料への応用分野を開拓した [1-17]。

高分子材料へのイオンビーム照射による医用材料への応用は、現在までの報告例は皆無に等しく、今後の研究に期待が寄せられる分野である。

4-3 その他への応用

前述のイオンビーム照射による高分子材料の表層改質以外の応用例は少ない。現在までの報告ではポリエチレン、ポリビニリデンフロライドへの鉄イオンの照射による磁気特性の改善などが挙げられる。これらの研究はまだまだ研究例の少ない分野であるため、その工業的価値は不明であるが、今後の展開次第では期待される分野の一つであると考えられる。

5. 本研究の目的

本研究は、イオンビームと高分子材料との相互作用を解析し、イオンビーム照射による高分子材料の物性変化を制御し、生体適合性（抗血栓性、細胞適合性）材料への応用を目的とした。具体的には以下のような事項を目的とする。

- (1) 高エネルギーイオンビーム照射は高分子材料にとって極めて過酷な状況をもたらす。イオンビームの進入に伴い、高分子はモノマーあるいは原子レベルまで分解されることが予想される。入射したイオンは、母材原子との衝突によって逐次エネルギーを損失し、最後には停止する。結合の切断は入射イオンの停止まで生じ、同時にイオンの通過点では新たな結合が生じる。これらの観点から、イオンビーム照射によって加速エネルギーや照射量の変化に対する高分子の分解およびその結果生ずる官能基の生成を観測し、化合物の生成を制御する。
- (2) 高エネルギーイオンビーム照射による高分子結合の切断、官能基生成、およびドーピング効果を利用し、疎水性表面を有する高分子材料の親水化を検討することによって、表面エネルギーの制御を行い、生体適合性材料の

基板を作成する。

- (3) 現在使用されている医用高分子材料に対し、イオンビーム照射によって、表層を改質し、抗血栓性の改善を目的とする。
- (4) 細胞非粘着性高分子材料へのイオンビーム照射によって特異的粘着性面を形成し、ハイブリッド化人工臓器に対する基礎的アプローチとする。

本論文は以下の 7 章より構成される。

第 I 章 序論

イオンビーム技術（イオン注入法）についてその歴史的背景、高分子材料への応用について紹介し、生体適合性材料への応用に対する意義と目的を論述する。

第 II 章 イオンビーム照射した高分子材料の深さ方向濃度分布

固体基板へイオンビーム照射を行うと、多くの場合、深さ方向に対してガウス分布を示す。しかしながら希ガスなどのように結合を主しない元素では、高分子材料からの脱着が生じる。本章では高分子材料（ポリジメチルシロキサン）に照射したイオンの分布に対して、飛程距離の理論計算値と X 線光電子分光法、二次イオン質量分析法、ラザフォード後方散乱法によって得られた実験値との比較を行い、第 III 章で論ずる物性変化に対する母材元素の濃度変化との相関を論ずる。

第 III 章 イオンビーム照射した高分子の表層物性

イオンビーム照射によって高分子材料は分解し、さらにその結果生じる不安定層は照射イオンを含んだ官能基となる。イオンビーム照射したポリジメチルシロキサン、ポリスチレンのこれらの組成・構造の変化を赤外分光全反射法、ラマン分光法、X 線光電子分光法、電子スピン共鳴法によって測定し、その組成・構造の解析結果について論じる。

第 IV 章 イオンビーム照射による高分子材料の親水化

第III章で論ずるように、イオンビーム照射によって高分子表層は変化を生じる。これらは高分子表面の界面エネルギーにも影響をもたらすことが予想される。この観点からイオンビーム照射によって、ポリジメチルシロキサンおよびポリスチレンの親水性の改善に関する実験と解析を行った。

第V章 イオンビーム照射したポリシメチルシロキサンの抗血栓性

イオンビームを高分子材料に照射することによって抗血栓性表面の形成を目的とした実験について述べる。医療用ポリジメチルシロキサンに種々のイオンビームを照射して、血小板の集積量の測定、抗血栓性の評価を行い、抗血栓性とこれらに対するイオンビーム照射効果について論ずる。

第VI章 イオンビーム照射した高分子材料への細胞の粘着

高分子材料の細胞適合性の付与を目的に、イオンビーム照射による細胞粘着性材料の形成について述べる。ポリスチレン、セグメント化ポリウレタンにイオンビーム照射を行い、血管内皮細胞、子宮頸部癌細胞の特異的粘着面の形成を行い、表層物性とこれらの粘着現象について論ずる。また生体材料へのイオンビーム照射を行い、生体高分子の細胞粘着部位を破壊することによって細胞非粘着面の形成を行った。

第VII章 結 論

高分子材料のイオンビーム照射による生体適合性材料への応用という観点に行った研究結果について総括をする。

参考文献

- [I-1] 難波 進：“イオン注入技術”、エレクトロニクス技術全書 8、工業調査会 (1975)。
- [I-2] 金原 梁：“薄膜の基本技術”、東大出版会 (1987)。
- [I-3] 理化学研究所監修：“プラズマ反応による物質合成と材料処理”、アイオニクス (1984)。
- [I-4] 松永正久 企画：“特殊表面処理の最新技術”、シーエムシー (1984)。
- [I-5] R. S. Ohl: "Properties of Ionic Bombarded Silicon", Bell Syst. Tech. J., 31(1952) 104.
- [I-6] J. Lindhard, M. Scharff and H. Schott: 'Range Concepts and Heavy Ion Ranges' K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd., 33, No.14 (1963) 1.
- [I-7] B. L. Crowder (ed.): "Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials", Plenum Press (1973).
- [I-8] 吉田清太、難波 進、岩木正哉 監修：“イオン注入表層改質技術”、サイエンスフォーラム (1987)。
- [I-9] T. Venkatesan, M. Feldman, B. J. Wilkens and W.E. Wilenbrock, Jr: 'Ion Beam Irradiated Via-connect Through an Insulating Polymer Layer' J. Appl. Phys., Vol. 55 (1984) 1212.
- [I-10] 岩木正哉：“イオン注入による表面改質” 応用物理 Vol. 53 (1984) 700.
- [I-11] D. C. Weber, P. Brant, C. Carosella and L. G. Banks., J. C. S. Chem. Comm. 522 (1981).
- [I-12] D. Bloor(ed.) "Polydiacetylenes" Martinus Nijhoff Publishers. (1985).

- [I-13] T. Hioki, S. Noda, M. Sugiura, M. Kakeno, K. Yamada and J. Kawamoto : 'Electrical and Optical Properties of Ion-irradiated Organic Polymer KAPTON' , Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 30.
- [I-14] T. Venkatesan, R. C. Dynes, B. J. Wilkens, A.E. Whites, J. M. Gibson and R. Hamm : 'Comparison of Conductivity Produced in Polymer and Carbon Films by Pyrolysis and High Energy Ion Irradiation' Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 27 (1984) 449.
- [I-15] B. Wasserman, M. S. Dresselhaus, G. Braunstein, G. E. Wnek, and G. Roth : 'Electron Spin Resonance Study of Ion Implanted Polymers' Electronic Materials, 14 (1985) 157.
- [I-16] S. Broch, S.P. Hersh, P. L. Grody, J. J. Worman : 'Enhanced Electrical Conductivity of Poly (ethylene Terephthalate) Implanted with Fluorine Ions' J. Polymer Sci. : Polymer Physics Edition, 22 (1984) 1349.
- [I-17] Sioshansi P. : 'Medical Application of Ion Beam Processes' Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B19/20 (1987) 20.

第 II 章 イオンビーム照射した高分子の 深さ方向濃度分布

1. 緒言

イオン注入法とは添加したい元素をイオン化し、数十 keV 以上の加速エネルギーを与え、目的とする母材に添加する方法である。この加速されたイオンは最高スピードで母材表面と衝突し、母材原子と衝突を繰り返し、その都度エネルギーを失い、最後には静止する。この現象は物理的には荷電粒子と固体との衝突問題である [II-1]。母材に照射されたイオンが母材中で表面からどの位置に存在するかは最も古くから論ぜられてきた問題である [II-2]。

イオンビームと固体材料との相互作用を論ずる上では、ほとんどの高分子材料はアモルファス構造を有するために理論計算値との比較に対して適している材料であると考えられる。高分子材料へのイオンビーム照射によって入射イオンは高分子結合を切断し、構成元素との衝突を繰り返し静止する。入射イオンはこの過程で母材中で非平衡状態層を形成し、N⁺ など入射イオンで結合可能な元素は構成元素との結合を生じる。これに対して Ar⁺ に代表される希ガス元素の照射では母材中での結合の切断は生じるが、母材原子との結合は自らの安定性のため生じないものと考えられる。

一方、これらの照射イオンあるいは母材構成元素を検出する表面分析は様々な種類の表面分析器によって行われている。これら表面分析器は測定原理に伴う長所、短所を有するものである。表面分析器を用いてイオンビーム照射した試料の深さ方向濃度分布を測定する場合、X 線光電子分光法 (XPS) [II-3]、オージェ電子分光法 (AES) [II-4] による測定は、測定する表面に対して X 線あるいは電子線をプローブとして用いる方法である。これらの測定は深さ方向に対する元素濃度の測定に際しては、Ar⁺ などのイオンビームを低加速エネルギーで照射し、スパッター効果によって削り取った後に再度測定を行う操作を繰り返して行う過程により深さ方向濃度分布を得るものである。XPS, AES によってイオンビーム照射した高分子材料の深さ方向濃度分布を測定する場合、入射イオンが母材原子との結合を生じる場合にはスパッターに伴う入射イオンの離

脱が少ないために測定可能であるが、希ガスに代表される結合を生じない入射イオンの測定ではスパッターした時点での離脱が予想され正確な測定は困難なものであると予想される。

これらに対して二次イオン質量分析法 (SIMS) [II-5] による深さ方向濃度分布の測定では、イオンを用いてスパッターを行うと同時に検出するために希ガス元素の測定が可能であるという利点を有する。また SIMS の応用上の最大の特徴は高感度性にあり、ppm ~ ppb の濃度領域が扱える手法である。ラザフォード後方散乱法 (RBS) は試料を構成する各成分の同定と、その深さ方向の分布を試料表面から数 μm の深さまで約 10 nm という精度でほとんど破壊することなく測定できる方法である。この非破壊での測定は希ガスイオンビーム照射試料の深さ方向濃度分布の測定に威力を発揮すると考えられる。

本章ではこれらの問題をふまえてイオンビーム照射したポリジメチルシロキサンへの照射イオンの深さ方向濃度分布に関して、理論計算結果と XPS, AES, SIMS および RBS による入射イオンの深さ方向濃度分布および、構成元素の濃度分布の測定を行った実験結果との比較検討を行った。

2. 飛程距離理論計算

2-1 LSS 理論

イオン注入法によって加速されたイオンは一部は反射され、また侵入しても表面から飛び出すものもあるが、大部分は母材に侵入する。この侵入イオンは核阻止能（入射イオンが原子との衝突により単位長さ進んだときのエネルギー損失）に起因する弾性衝突および電子阻止能（電子との衝突により単位長さあたり進んだときのエネルギー損失）に起因する非弾性衝突を繰り返し、エネルギーを失う。この侵入したイオンの通った軌跡は飛程と呼ばれ、入射方向に対する侵入距離は投影飛程と呼ばれている。弾性衝突は主に格子欠陥の発生、非弾性衝突は原子をイオン化したり、光子を放出したりする。

入射した粒子は母材表層のある深さに最大濃度を示し、ガウス分布に近い分

布を示す。この入射粒子と母材との衝突を理論的に解析したのは、1963年、J. Lindhard, M. Scharff, H. Schöttであった。この理論は3名の名前からLSS理論 [II-6] とよばれ、この古典的衝突理論で計算された濃度分布は実測分布とよく一致することが示された。

LSS理論では、計算に用いる相互ポテンシャルとしてはThomas-Fermiポテンシャルを導入し、電子阻止能は速度に比例し、さらに確率密度関数としてガウス分布が仮定されている。ガウス分布の平均投影飛程 R_p 、その標準偏差 ΔR_p 、表面からの深さを x 、照射量を D とすると照射イオン分布 $N(x)$ は次式で与えられる。

$$N(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \exp \left[-\frac{(x - \overline{R_p})^2}{2 \Delta R_p^2} \right]$$

2-2 理論計算結果

照射イオンと高分子の相互作用の理論的考察は、LSS理論により入射イオンとターゲット物質の弾性衝突、非弾性衝突に基づく核的阻止能および電子的阻止能の計算 [II-7] を行い、注入イオンの平均飛程距離、濃度分布、エネルギー損失を求めることである。

Fig. 2-1(a)(b)(c) に各イオンをポリジメチルシロキサンに照射した(加速エネルギー 50, 100, 150 keV, 1×10^{17} ions/cm²) 場合の照射イオンの深さ方向濃度分布をLSS理論に従い計算した結果を示す。照射イオンの質量数が軽いほど平均飛程距離は長くなり、質量数の増加と共に照射イオンはより表面側に分布する。また理論上、分布はガウス分布を示す。イオンビームの照射過程においてターゲットに入射したイオンはターゲット原子と次々と衝突しエネルギーを失いながら進み最後に静止する。このエネルギー損失の機構は二種類あり、原子核との衝突によるもの、および電子との衝突によるものである。原子核との衝突では散乱角が大きく、大きなエネルギー損失が起こる。一方、電子との衝突では一回の衝突によって失うエネルギーは小さく、また電子は原子に比べて非常に小さいため散乱角はほとんど無視できるほど小さい [II-8]。

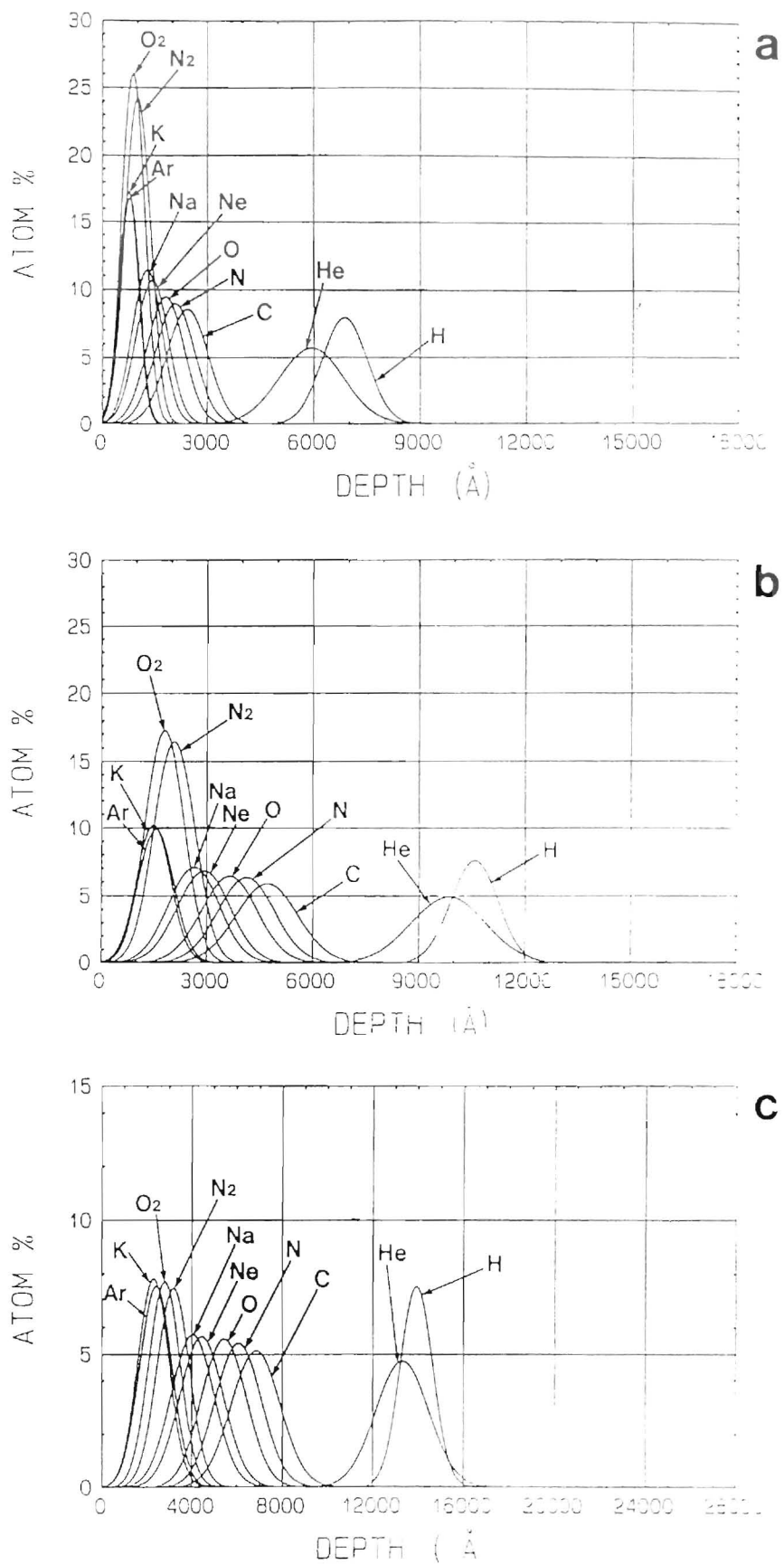


Fig.2-1 LSS 理論によって計算したイオンの飛程距離
 加速エネルギー : 50 keV (a)、 100 keV (b)、 150 keV (c)
 照射量 1×10^{17} ions/cm²

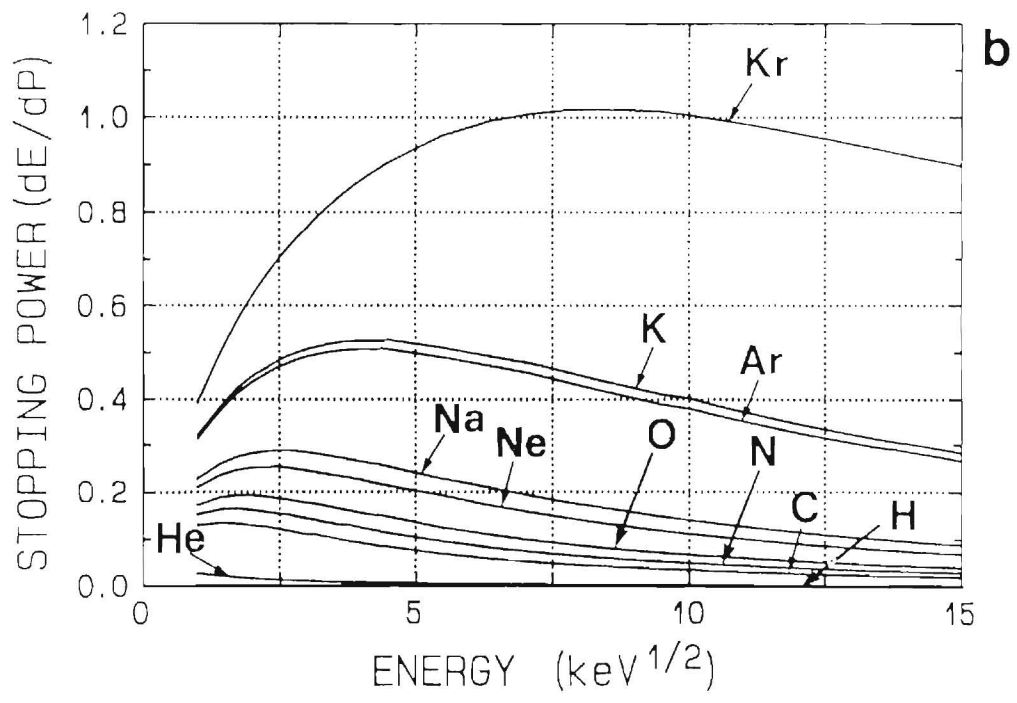
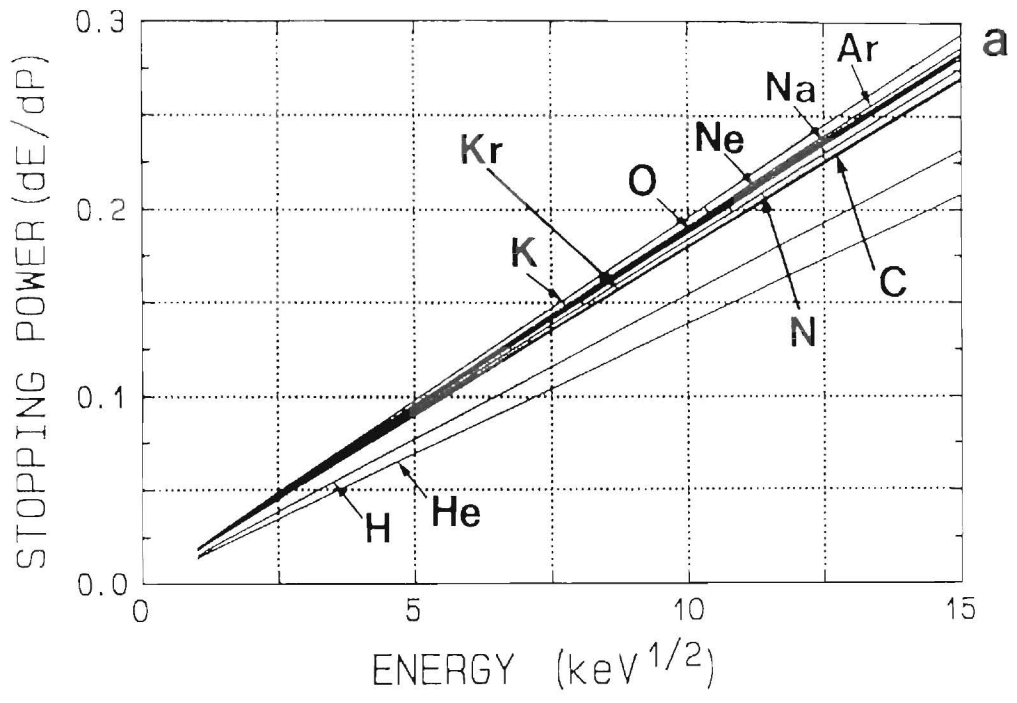


Fig.2-2 (a): 電子阻止能、(b): 核阻止能 (ポリシメチルシロキサン)

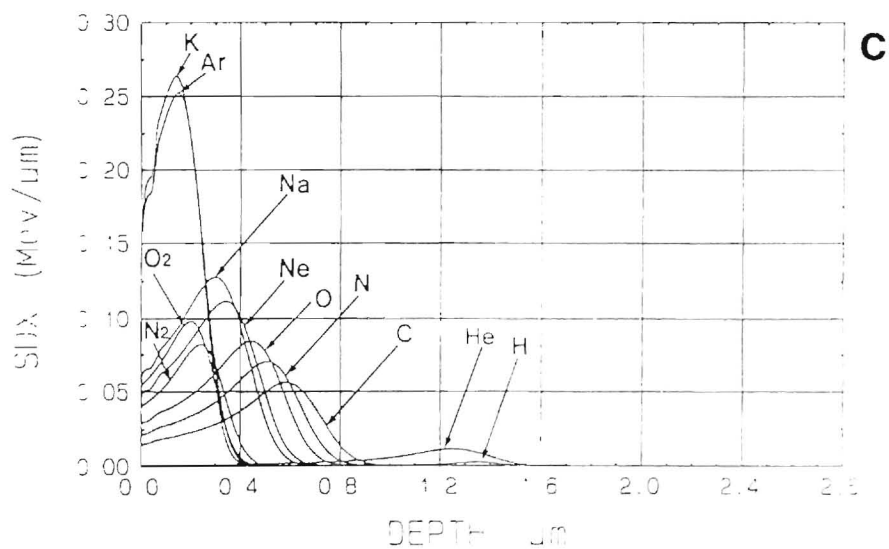
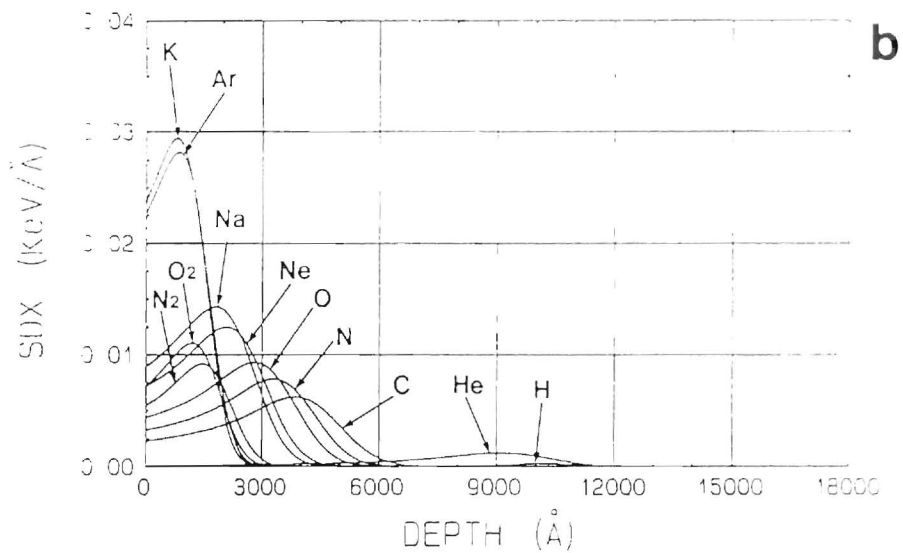
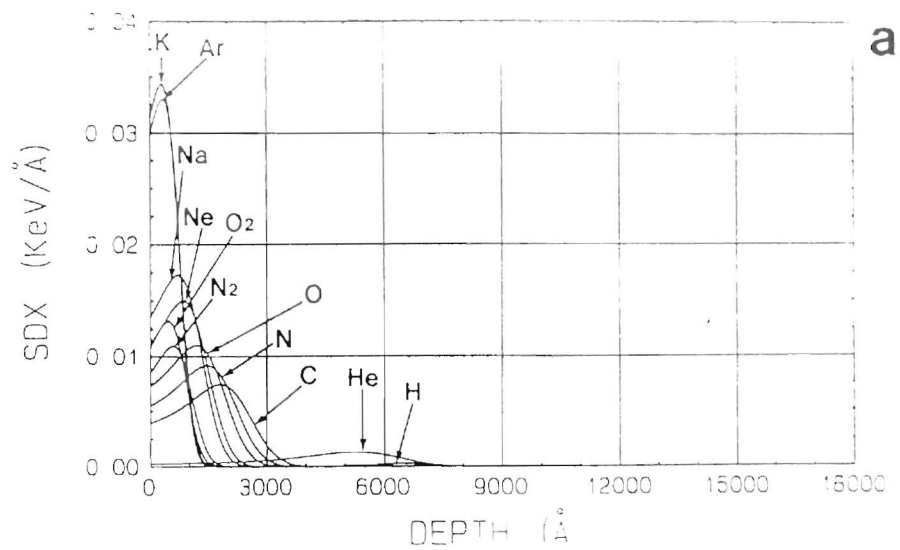


Fig.2-1(a) LSS 理論によって計算したイオンの飛程距離
 加速エネルギー : 50 keV (a)、 100 keV (b)、 150 keV (c)
 照射量 1×10^{17} ions/cm²

Fig. 2-2 (a)(b)に照射イオンの照射エネルギーに対する試料表層における電子との衝突によるエネルギー損失である電子阻止能 (a) および原子核との衝突によるエネルギー損失である核阻止能 (b) の計算結果を示す. 加速エネルギーの増加と共に電子阻止能は $E^{1/2}$ に対して線形に増加するのに対して核阻止能は極大値をとり、また質量数の大きいイオンは電子阻止能および核阻止能の両者の効果が増加する. Fig. 2-3(a)(b)(c) に核阻止能による深さ方向の Energy Deposition を示す. Fig. 2-1 に示した深さ方向濃度分布と比べると、この Energy Deposition はより表面側に現れ、かつ最表面へ与える影響も大きいことがわかる. 高分子の切断に関してはこれらに加えて電子阻止能に起因するエネルギー損失が積極的に関与すると考えられている.

3. 照射イオンの深さ方向濃度分布

3-1 試料および実験方法

ポリジメチルシロキサンシート (東芝シリコーン THE740-8U) に理化学研究所 200 kV イオン注入装置により C^+ , Na^+ , N_2^+ , O_2^+ , Ar^+ イオンを加速電圧 150 keV、照射量 $1 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{17}$ ions/cm² に設定し、室温にて試料へのイオンビームの照射を行った. Fig. 2-4 にポリジメチルシロキサンの構造式を示す. 照射時の試料室の真空度は定常時で $1 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr、イオンビーム電流は試料の温度上昇を防ぐため $2 \mu A/cm^2$ 以下とした.

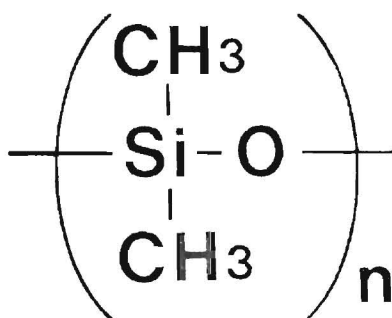


Fig.2-4 ポリジメチルシロキサンの構造式

深さ方向濃度分布の測定はオージェ電子分光法 (AES)、X 線光電子分光法 (XPS)、二次イオン質量分析法 (SIMS)、ラザフォード後方散乱法 (RBS) により行った。

AES 測定は JEOL 社製 JAMP-10S により行った。深さ方向濃度分布のため用いた Ar イオンエッチング条件は差動排気型マイクロビームイオン銃によって、加速電圧 3 kV、電流 2×10^{-7} A、エッチング速度 8 nm/min の条件で行った。測定条件を以下に示す。

AES 測定条件

試料：N₂⁺ イオンビーム照射試料

加速エネルギー：150 keV

照射量： 1×10^{17} ions/cm²

測定真空度

最表面分析時： 1×10^{-7} Pa

深さ方向分析時： 6×10^{-6} Pa (Ar 雰囲気)

測定条件

加速電圧：3 kV

試料電流： 5×10^{-8} A

ビーム径：1 μm φ

Ar イオンエッチング条件

加速電圧：3 kV

試料電流： 2×10^{-7} A

エッチング速度：8 nm/min

XPS 測定は KRATOS 製 AEI-100 により行った。深さ方向濃度分布の測定ため、AES 測定と同様に Ar イオンエッチングを用いた。測定条件を以下に示す。

XPS 測定条件

試料 (加速エネルギー 150 keV)

イオン	照射量 (ions/cm ²)
Ar ⁺	1x10 ¹⁷
O ₂ ⁺	1x10 ¹⁷
Na ⁺	1x10 ¹⁷

X線源 : Al k α 線

加速電圧 : 10 kV

電流 : 20 mA

測定真空度 : 1x10⁻⁶ Pa 以下

Ar イオンエッチング条件

加速電圧 : 3 kV

試料電流 : 2x10⁻⁷ A

エッチング速度 : 8 nm/min

SIMS 測定は ATOMIKA 製 A-DIDA 3000 により下記に示す条件にて行った。

試料 (加速エネルギー 150 keV)

イオン	照射量 (ions/cm ²)
Ar ⁺	1x10 ¹⁷
O ₂ ⁺	1x10 ¹⁷
C ⁺	1x10 ¹⁴
N ₂ ⁺	1x10 ¹⁴
H ⁺	1x10 ¹⁷

測定条件

一次イオン種	Cs ⁺	O ₂ ⁺
一次イオン加速電圧	12 kV	12 kV
一次イオン電流	150 nA	500 nA
ラスタ領域	400 μm □	400 μm □
分析領域	ゲート 30%	ゲート 30%
測定真空度	3x10 ⁻⁸ Torr	3x10 ⁻⁸ Torr
E-GUN	0.5 kV - 3.0 A	0.5 kV - 3.0 A

RBS 測定は日新ハイボルテージ製後方散乱装置 AN-2500 を用いて下記に示す条件にて測定を行った。

試料 (加速エネルギー 150 keV)

イオン	照射量 (ions/cm ²)
Ne ⁺	1x10 ¹⁷
Ar ⁺	1x10 ¹⁷

測定条件

入射イオン : ⁴He⁺

入射エネルギー : 2.0 MeV

入射量 : 30 μC

入射角 : 0°

散乱角 : 160°

イオンビーム径 : 1 mm φ

マルチチャンネルアナライザー : 約 2 keV/Channel

エネルギー分解能：20 keV(Ne), 40 keV(Ar)

SSB デテクター立体角：2.758 msr

解析法：シュミレーションフィッティングによる深さ方向分析

測定条件、試料構成（膜厚、散乱状態、組成）を適当に仮定して理論スペクトルを計算し、これを測定データと比較（シュミレーションフィッティング）することで、仮定した試料構成にフィードバックをかける。これを繰り返し、試行錯誤で実際の試料構成を推定する。

3-2 結果

3-2-1. オージェ電子分光法および X 線光電子分光法

Fig. 2-5 に AES による N_2^+ イオンビーム照射試料 (150 keV , $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) の深さ方向濃度分布を示す。Fig. 2-6 ~ Fig. 2-8 に XPS による O_2^+ , Ar^+ , Na^+ イオンビーム照射試料 (150 keV , $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) の深さ方向濃度分布を示す。

N_2^+ 照射された窒素の分布、 O_2^+ 照射された酸素の分布および Na^+ 照射されたナトリウムの分布はほぼガウス分布を示し、さらに薄材構成元素の再分布も観察された。これらに対して Ar^+ 照射したアルゴンの分布はガウス分布は示さず、バックグラウンドと考えられるスペクトルしか観測しなかった。AES および XPS 測定による深さ方向濃度分布の測定では電子線あるいは X 線を試料に照射し、元素に対応するスペクトルを観測し、その後 Ar イオンビームによって表面を削り取り、再度スペクトルを観測する操作を繰り返して行う。この Ar イオンスパッターの削り取りによって照射した元素が脱落した場合、検出そのものが制限を受ける。特に希ガスイオンビーム照射した試料の場合、母材との結合が生じないためこの現象は顕著になると考えられる。これらと同様な結果はポリイミドフィルムへの Ar^+ においても観測されている [II-9]。

3-2-2. 二次イオン質量分析法

Fig. 2-9 (a) に未照射試料の SIMS 測定結果を示す。Fig. 2-9 (b) に Ar^+ イオンビーム照射した試料の Cs^+ 源による SIMS 測定結果を示す。図の横軸は深

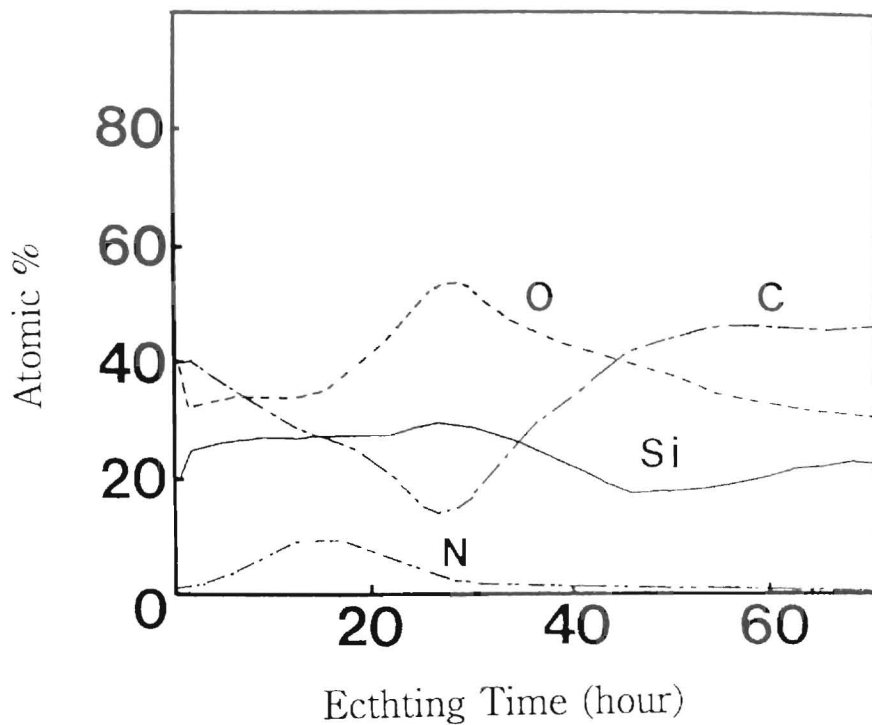


Fig.2-5 AES 測定による N_2^+ イオンビーム照射ポリジメチルシロキサン
 (加速エネルギー : 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²)
 の元素の深さ方向濃度分布

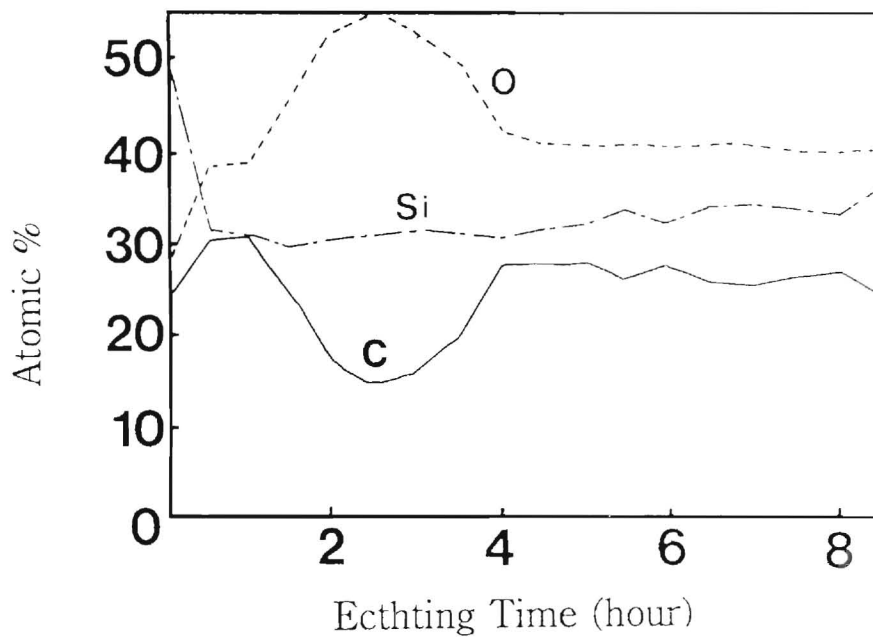


Fig.2-6 XPS 測定による O_2^+ イオンビーム照射ポリジメチルシロキサン
 (加速エネルギー : 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²)
 の元素の深さ方向濃度分布

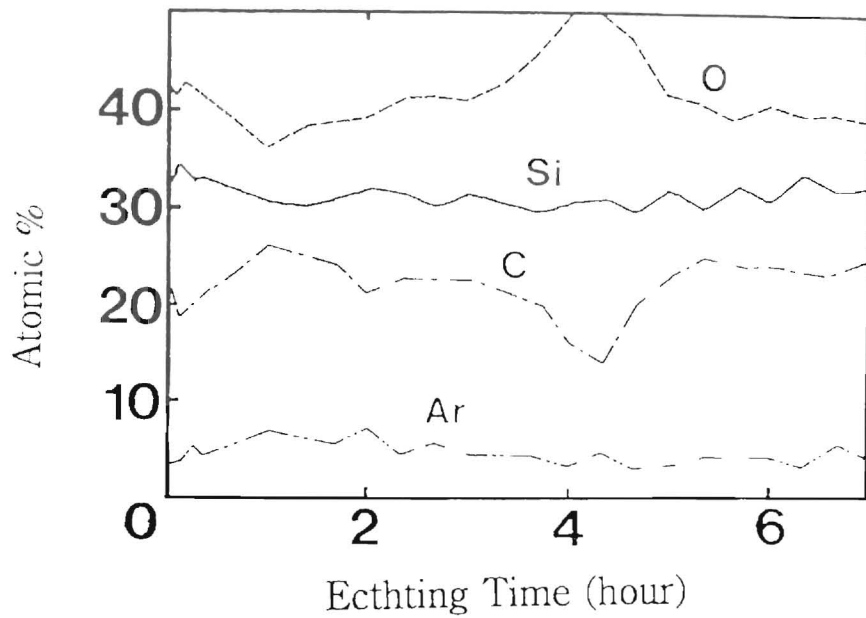


Fig.2-7 XPS 測定による Ar イオンビーム照射ポリシメチルシロキサン (加速エネルギー : 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²) の元素の深さ方向濃度分布

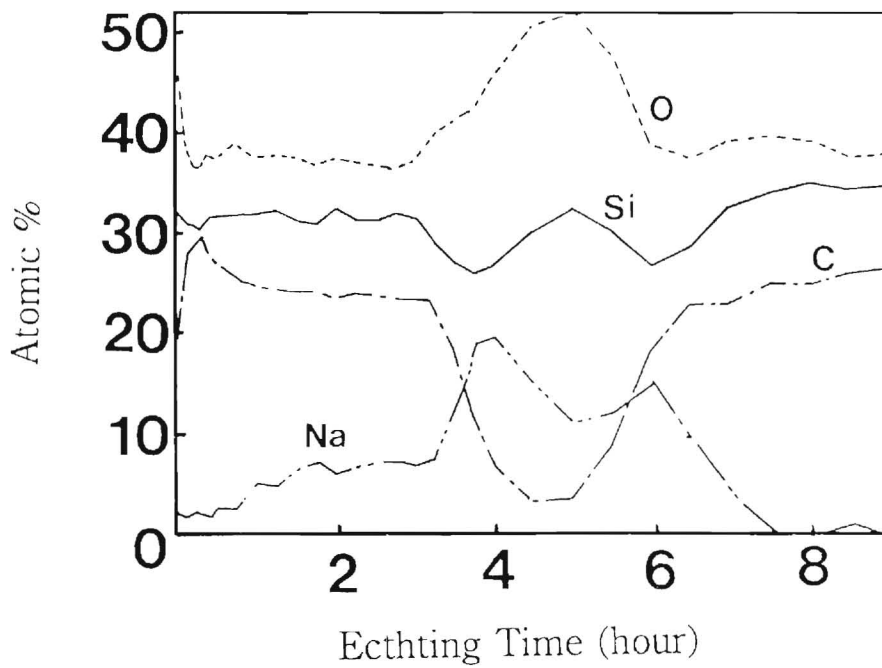


Fig.2-8 XPS 測定による Na イオンビーム照射ポリシメチルシロキサン (加速エネルギー : 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²) の元素の深さ方向濃度分布

さであり、SIMS 測定後のクレーター部の深さを表面粗さ計（スローン社製 DEKTAK）で求めて表示した。Ar の同位体である質量数 40, 36 は C の分布と同様の挙動を示し、こららはそれぞれ $^{28}\text{Si}^{12}\text{C}$ 、 $^{12}\text{C}_3$ という分子イオンである。即ち、Ar は検出できていない。各マスの強度の変化量の大きいところまで（表面～650 nm）が Ar⁺ 照射によるポリジメチルシロキサン変性層とみられ、500 nm 付近で特に C、Si、H の強度が低く、O 強度がやや高値を示している。しかしながらこれらの強度変化は変性による組成の変化に伴う強度変化（マトリックス効果）とも考えられ、必ずしも濃度変化を現してはいない可能性が考えられる。

Fig. 2-9 (c) に同試料の O₂⁺ 源による測定結果を示す。質量数 40 は試料表層部に濃度が高く、深くなるに伴って濃度低下を示している。これは照射 Ar⁺ の分布と見られるが同位体である質量数 36 はその同位体比が小さく (0.337 %) 検出限界以下のため確定はできないと考えられる。また質量数 40 が Ar⁺ でないと仮定すると不純物 Ca⁺ が考えられるが Ca の有力な同位体である質量数 44 は $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ と重なるためにこれに関しても同定は不可能であった。

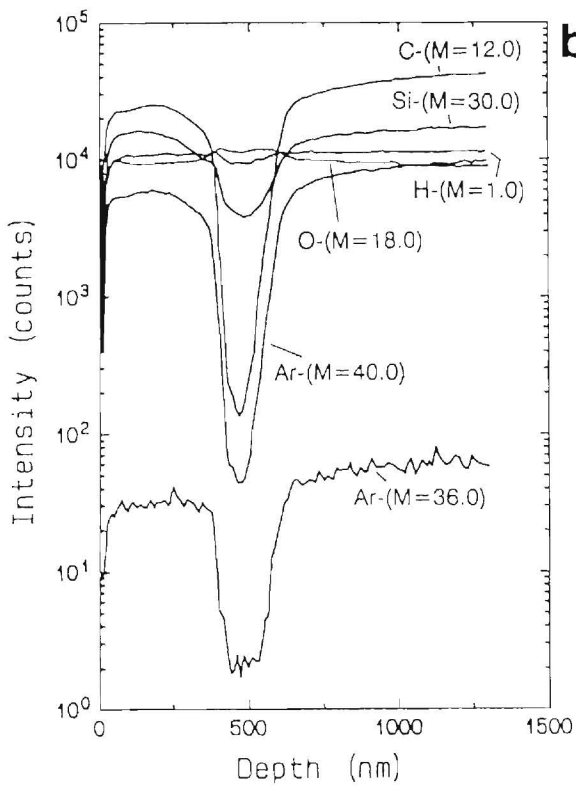
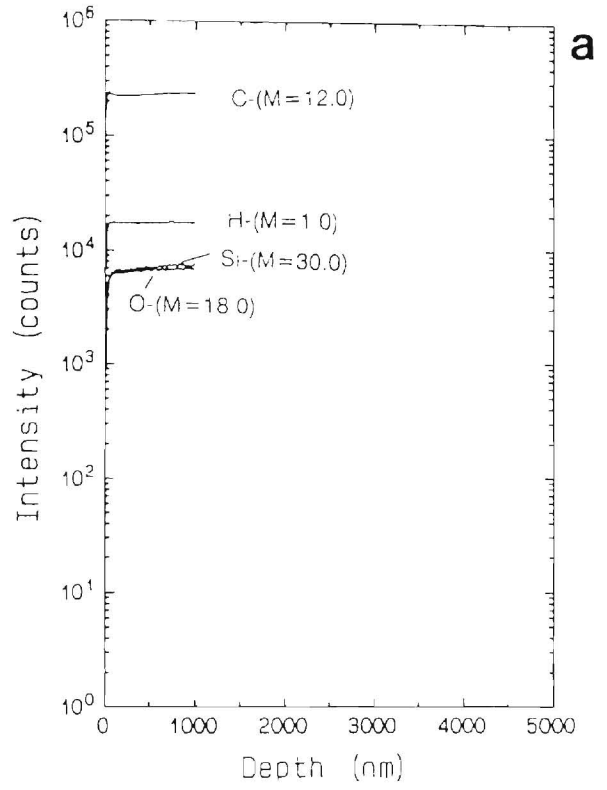
Fig. 2-9 (d) に O₂⁺ イオンビーム照射試料の SIMS 測定結果を示す。ポリジメチルシロキサン自体が酸素を含むが、照射された酸素は深さ 105 nm, 440 nm, 680 nm 付近に濃度が高値を示し、深さ方向に濃度のうねりを持つ分布を示した。この酸素濃度の高値を示す位置での C、Si、H の強度の低下も観測された。

Fig. 2-9 (e) に C⁺ イオンビーム照射試料の SIMS 測定結果を示す。炭素もまたポリジメチルシロキサンの構成元素であるが、C の分布から照射した炭素は試料表層部に多く分布していると推定される。各マスの強度変化からポリジメチルシロキサンの変性は深さ～1 μm に及んでいると考えられるが数百 nm 付近での炭素濃度の変化は小さく不明瞭であった。

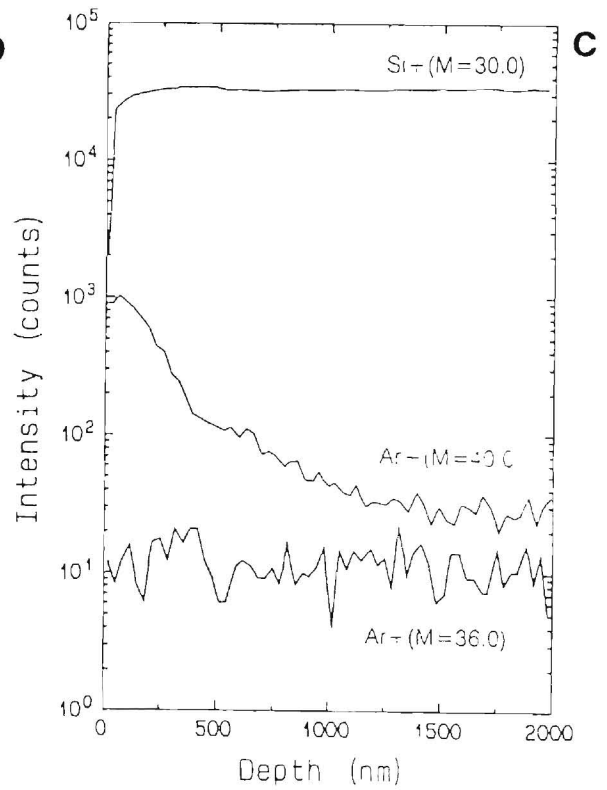
Fig. 2-9 (f) に N₂⁺ 照射試料の SIMS 測定結果を示す。N は原子イオン (14N⁻) での感度が不良で、マトリックス原子との 2 原子分子イオンでの測定を行った。この場合 $^{28}\text{Si}^{14}\text{N}$ および $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ が考えられるが ^{28}Si の方が強度変化が小さいために SiN を用いた。SiN の深さ方向分布から N は深さ

Fig.2-9

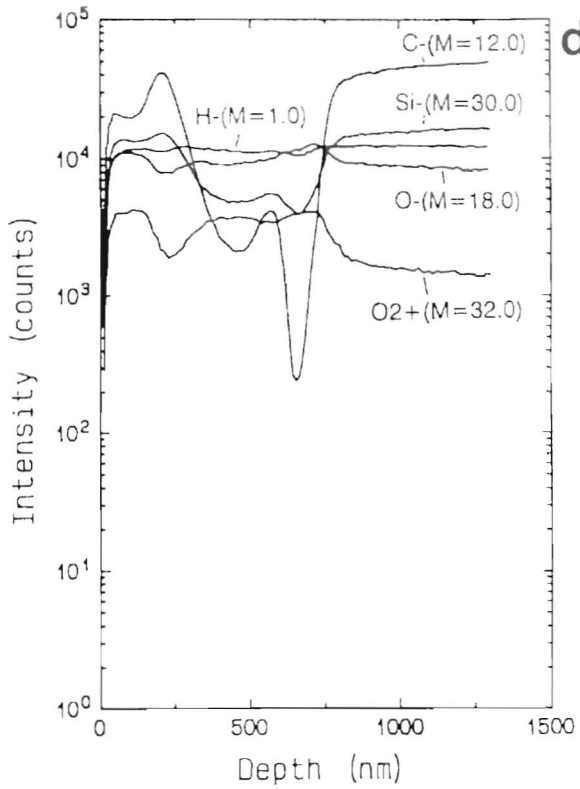
(a) 未照射試料の SIMS 測定結果



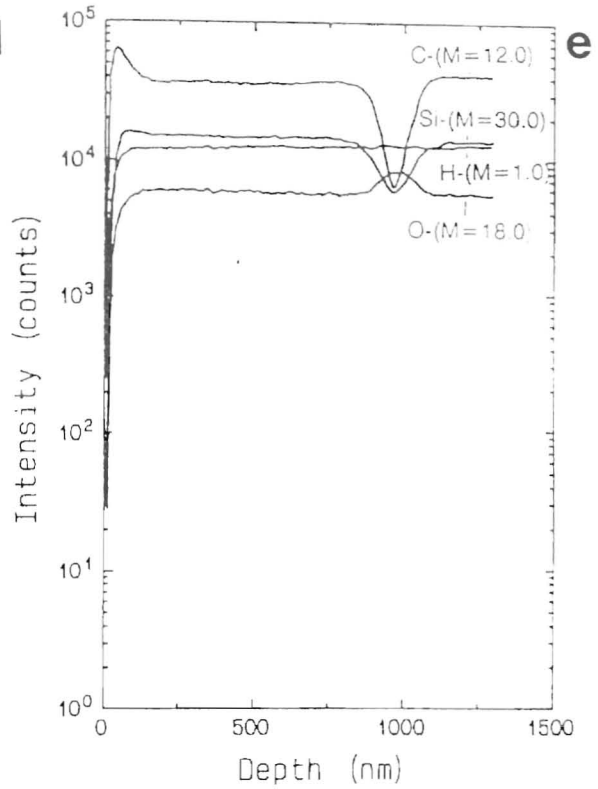
(b) Ar⁺ イオンビーム照射した試料の Cs⁺ 源による SIMS 測定結果



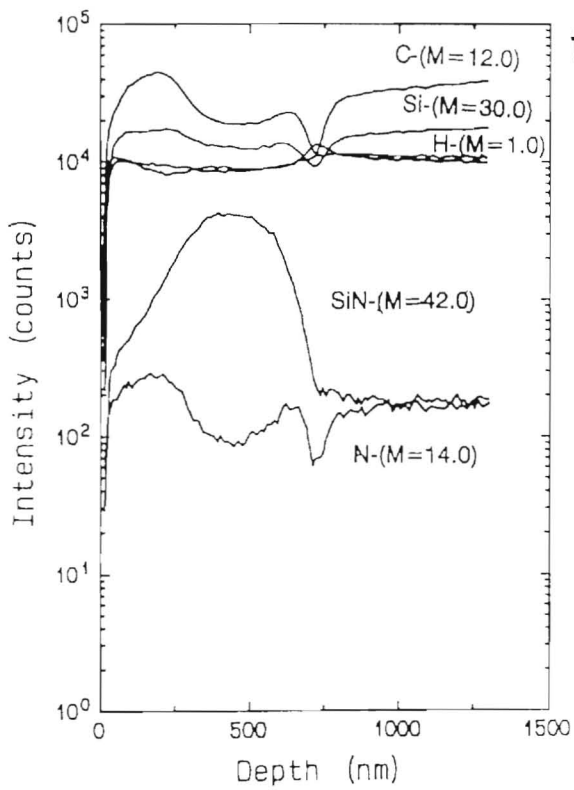
(c) Ar⁺ イオンビーム照射した試料の O₂⁺ 源による SIMS 測定結果



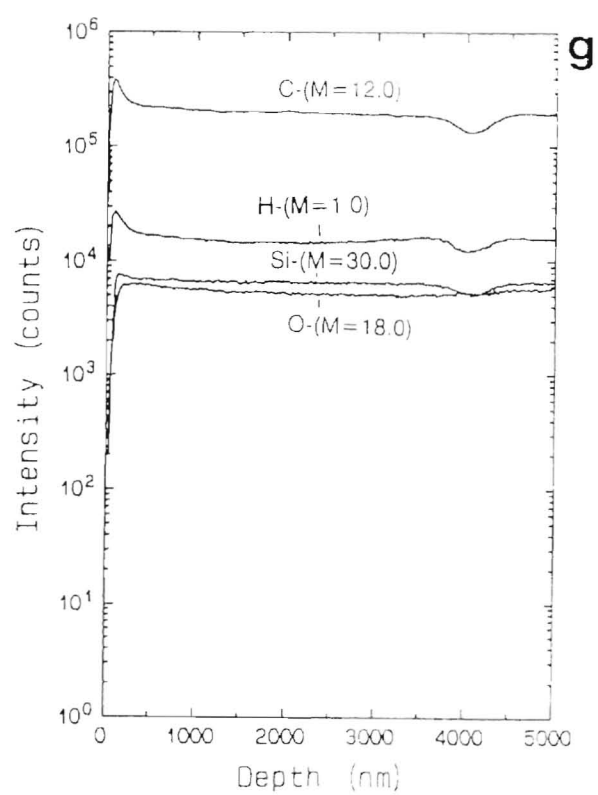
(d) O_2^+ イオンビーム照射試料の
Cs⁺ 源による SIMS 測定結果



(e) C^+ イオンビーム照射試料の
Cs⁺ 源による SIMS 測定結果



(f) N_2^+ イオンビーム照射試料の
Cs⁺ 源による SIMS 測定結果



(g) H^+ イオンビーム照射試料の
Cs⁺ 源による SIMS 測定結果

450 nm 付近に濃度の高値が観測された。またこの N 濃度の高値を示す位置で C, Si, H の強度の低値も観測された。

Fig.2-9 (g) に H⁺ 照射試料の SIMS 測定結果を示す。表面から 400 nm 付近まで照射による構造変化に伴う分布が観測された。表面層での H 強度は未照射に比べて高値を示し、またこの層での C 強度も高い値を示した。

3-2-3. ラザフォード後方散乱法

Fig.2-10 (a)(b) に Ne⁺ (a)、Ar⁺ (b) イオンビーム照射試料の後方散乱スペクトルを示す。各図の黒点は測定データを示し、実線は理論計算により求めたスペクトルを示している。Fig.2-11 (a)(b) に Ne⁺ (a)、Ar⁺ (b) イオンビーム照射試料の理論スペクトルを計算する際に仮定した深さ方向濃度分布を示す。照射元素の分布パラメーターを以下に示す。濃度分布については非対称ガウシアン分布で近似を行った。

試料	ピーク濃度 (atomic %)	濃度ピーク位置 10^{15} atom/cm ²	表面側半値幅 10^{15} atom/cm ²	奥側半値幅 10^{15} atom/cm ²
Ne	6.00	8500	700	1000
	2.00	2700	700	1000
Ar	1.75	900	1100	3800

非照射元素についても照射元素と同様に局所的には濃度が增大し、非対称ガウシアン分布を示す部分が存在した。Ne 照射試料では酸素、窒素、Ar 照射試料では酸素、炭素がこれに相当する。

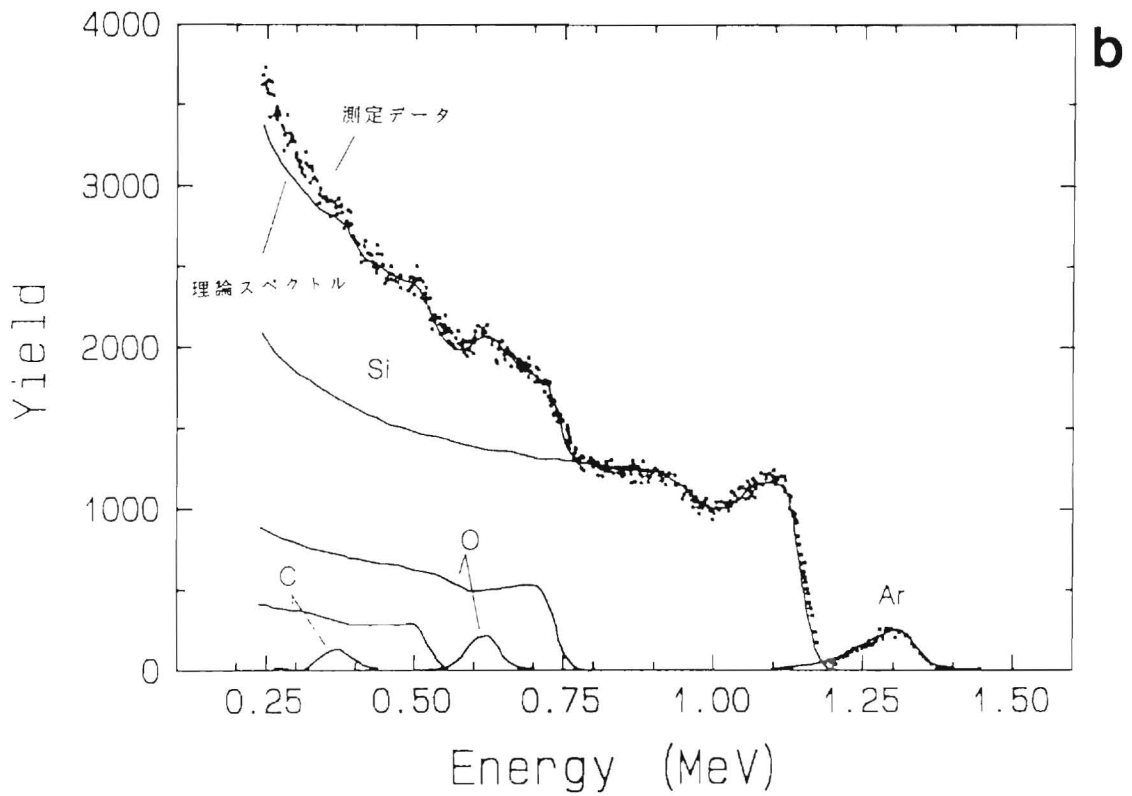
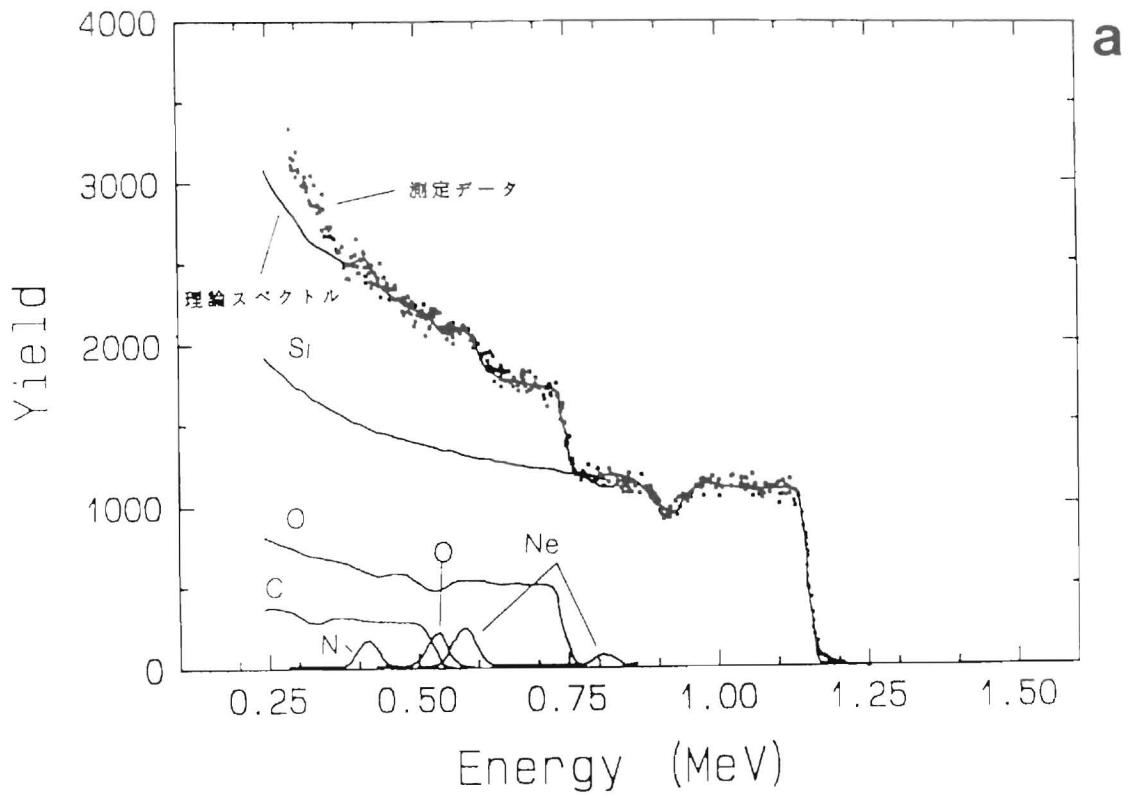


Fig.2-10 Ne⁺ (a)、Ar⁺ (b) イオンビーム照射試料の後方散乱スペクトル

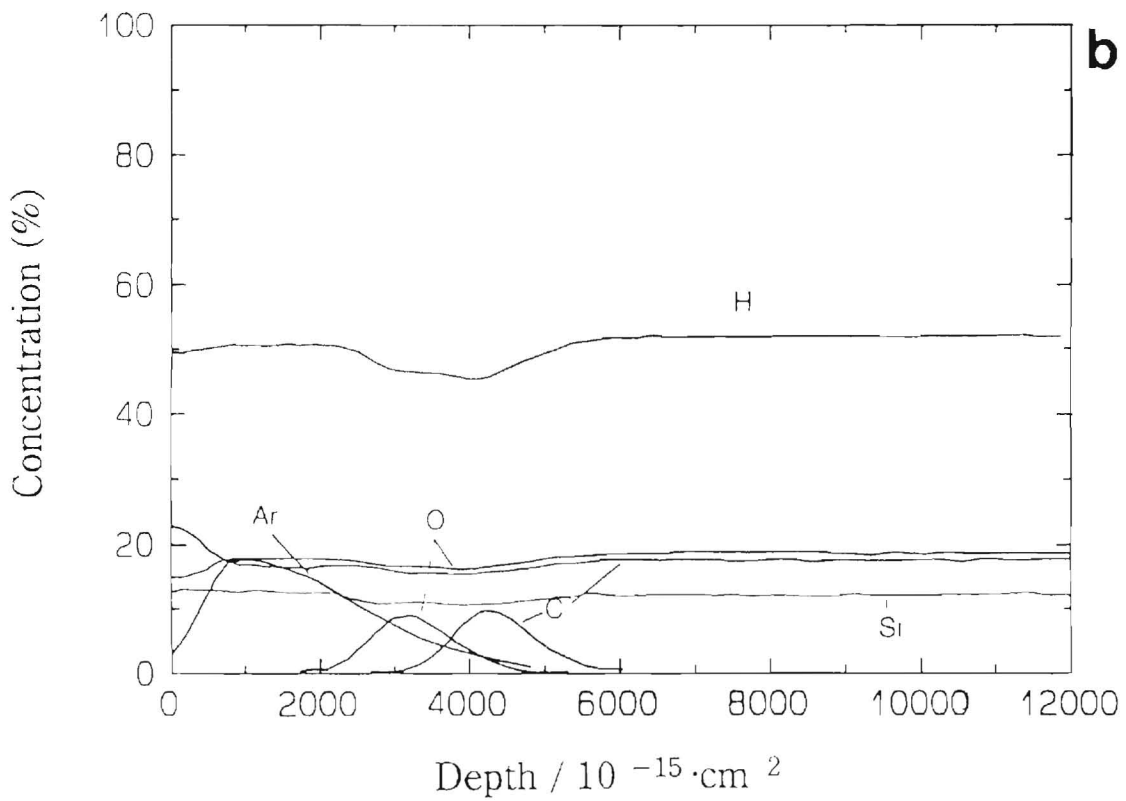
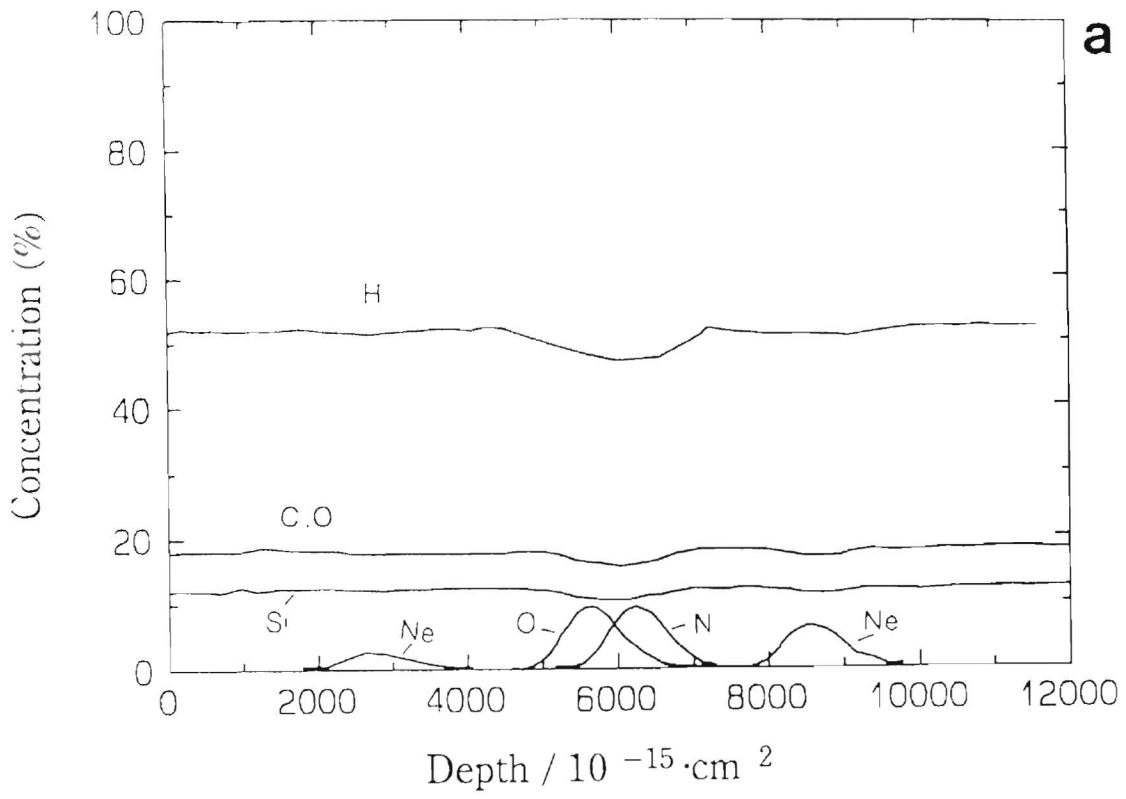


Fig.2-11 Ne^+ (a)、 Ar^+ (b) イオンビーム照射試料の深さ方向濃度分布

4. 結 言

理論的には照射されたイオンは母材中でガウス分布を示す。照射中の母材に打ち込まれたイオンはガウス分布に従って存在すると予想される。しかしながら実際、照射イオンの深さ方向濃度分布はイオンの移動が生じ、理論計算どうりには実測されないものも観測された。

第Ⅲ章で論ずるように、酸素、窒素イオン注入に代表されるようにイオンビーム照射後、母材中で周囲の原子、あるいは分子と結合を生じる場合、照射イオンはその位置で留まる。アルゴンなどの希ガスイオンの場合、自らの安定性から周囲原子、分子との結合は生ぜず、単体で存在しているか、あるいは照射層からの移動が生じ、結果的にガウス分布を示さないと考えられる。希ガスイオン単体で存在する場合は、検出方法によって、結果にかなりの違いが観測され、XPS, AES では表面スパッターの後、深さ方向濃度分布を測定するために離脱した希ガスの検出は不可能となる。一方、SIMS による測定では表面をスパッターすると同時に検出するため、この単体状態の希ガスイオンの検出が可能となる。現在、この深さ方向濃度分布は AES, XPS あるいはラザフォード後方散乱法によって測定することが主流となっている。しかしながらこれらの分析器はそれぞれ長所、短所を有し、深さ方向濃度分布に加え、目的に応じた分析器の選択が必要である。とりわけ水素の分布測定に対しては SIMS を除いては無力であり、水素を含む高分子材料に対してはさらなる分析方法による構造解析が望まれる。SIMS による水素濃度の測定に際しても、最表面の情報は信頼性に欠けるため、赤外分光法などを併用した分析結果を基にした考察が必要である。

照射イオンが母材中で結合を生じて、ガウス分布を示す場合、母材に対して照射損傷と同時にイオンのドーピング効果が生じる。希ガスイオンに見られるように母材からの離脱が生じる場合、照射損傷のみが生じる。これらはイオンビームと高分子材料の相互作用を理解する上で、非常に有用な現象である。希ガスイオンの照射によって照射イオンの照射損傷効果が観測され、ドーピング効果は希ガスイオンと質量数の近接する原子あるいは分子の照射によってこれらの効果を比較、解析する有力な手段となる。

参考文献

- [II-1] 石原 榮：“照射損傷”原子力工学シリーズ 8、東大出版会 (1979).
- [II-2] 伊藤憲昭：“放射線物性 1”最新応用物理学シリーズ 4、森北出版 (1981).
- [II-3] D. Briggs and M. P. Seah "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", Jhon Wiley & Sons (1983).
- [II-4] M. Tompson and M. D. Baker "Auger Electron Spectroscopy", Jhon Wiley & Sons (1984).
- [II-5] C. A. Evans, Jr and R. J. Blattner : "Ann. Rev. Mater. Sci., 8(1978) 181.
- [II-6] J. Lindhard, M. Scharff and H. Schott : 'Range Concepts and Heavy Ion Ranges' K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.- Fys. Medd., 33, No.14 (1963) 1.
- [II-7] I. Manning and G. P. Muller : "Depth Distribution of Energy Deposition by Ion Bombardment", Computer Communication, 7 (1974) 85.
- [II-8] 籾波 進：“イオン注入技術”、エレクトロニクス技術全書 8、工業調査会、(1975).
- [II-9] K. Yoshida and M. Iwaki : "Structure and Morphology of Ion-implanted Polyimide Films", Nucl Instrum and Methods B19:20 (1987) 878

第Ⅲ章 イオンビーム照射した高分子 の表層物性

1. 緒言

高エネルギーのイオンビームの照射は高分子材料にとって、過酷な状況をもたらし、高分子の構造に対して種々の変化を生じさせる [III-1]。これらの現象はまた高速荷電粒子（イオンビーム）と静止する原子団（母材）との衝突である。母材に高エネルギーで打ち込まれたイオンは原子（核阻止能）および電子（電子阻止能）との衝突を繰り返し、やがて静止する。一般に核阻止能が支配的な場合、現象的にはラジカルのような欠陥の発生、コンフォメーション、密度、モルフォロジーの変化が観測され、電子阻止能が支配的な場合、電子的励起を伴い、分子鎖の切断、架橋が発生すると考えられている [III-2]。

イオンビームの照射によって高分子の結合は分解され、モノマーあるいは原子状態まで分解が進行するものと考えられる。この状態は極めて不安定であり、連続的なイオンビームの入射はこの不安定状態の励起と共に自らのドーピング効果による新たな結合を生む。高分子材料の原子間の結合は数 eV 程度の結合エネルギーであり、第Ⅱ章で論じたようにイオンビーム照射により単位長さ当たりのエネルギーの母材に与える量は数十 eV/Å であり、結合エネルギーに比べると十倍以上のエネルギー束の照射である。このエネルギー束の照射によって高分子材料の物性の変化、即ち高分子結合の切断、官能基の生成、分子量の増加等が観測されている [III-3]。これらの現象はイオンビームの種類、加速エネルギー、照射量、および母材の種類によって異なる結果が得られる [III-4]。

現在までの多くの実験は、主に照射損傷効果による高分子物性の変化に着目した例が多く、厚さ 1 μm 程度の膜に対するイオンビーム照射が主流を占めている。これらの実験では、イオンビームを試料を完全に通過させ、また照射量も 1×10^{16} ions/cm² 以下で行われている。MeV オーダーの加速エネルギーのイオンが用いられ、特にイオンビームと母材元素との相互作用に対する基礎的考察を行うためのものであった。

イオンビーム照射は、ドーピング効果を利用した半導体製造の分野の例では大きな貢献を果たしてきた [III-5]。これらのイオンビーム照射では照射に伴う

損傷は結晶構造の破壊を生じ、照射後のアニールによって結晶構造の回復が行われている [III-6].

材料開発としてのイオンビームの固体材料への照射は、非熱平衡下での粒子添加プロセスという利点と、照射損傷に伴う不安定状態の励起による新材料の形成が期待される。本研究はこの照射損傷効果による不安定状態とイオンのドーピング効果を積極的に利用することによって、新材料の形成を目的にするものである。

本章ではイオンビームの照射損傷による物性変化と高照射量のドーピング効果による構造を種々の機器を用いて分析した。ポリジメチルシロキサン、ポリスチレンおよびセグメント化ポリウレタンに H^+ , He^+ , C^+ , N^+ , O^+ , Ne^+ , Na^+ , O_2^+ , N_2^+ , Ar^+ , Kr^+ イオンビームを加速エネルギー 50, 100, 150 keV で照射し、高分子結合の切断およびイオン照射後に試料表層に生成する官能基をフーリエ変換赤外分光全反射法 (FT-IR-ATR) [III-7][III-8] により分析した。炭素構造はラマン分光法 [III-9] により観測した。表面での元素存在比、結合エネルギーは X 線光電子分光法 (XPS) [III-10] により測定した。加えて電子スピン共鳴法 [III-11] によりラジカルの生成、および安定性を測定した。これらの組成・構造変化の観測から、結合の分解および生成官能基とイオンビーム照射量や加速エネルギーとの関係を検討した。

2. 試料と実験方法

2.1 試料の作成

試料は東芝シリコーン製医療用ポリジメチルシロキサンシート (THE740-8U, 厚さ 1mm)、ポリスチレン (Falcon 1008, Johnson & Becton Company) およびセグメント化ポリウレタン (鐘ヶ淵化学) を用いた。Fig.3-1、Fig.3-2 にポリスチレン (PS) およびセグメント化ポリウレタン (SPU) の構造式および組成を示す。SPU は、鐘ヶ淵化学工業株式会社中央研究所より提供して頂いたものであり、ソフトセグメントが分子量 2000 のポリテトラメチレングリコール (PTMG) と分子量 2400 の両末端にポリジメチルシロキサン化合物からなり、ハードセグメントが 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) とエチレングリコール

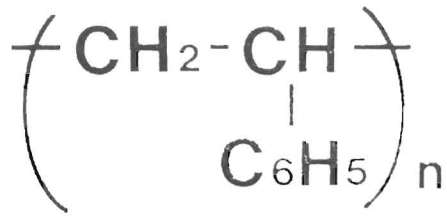
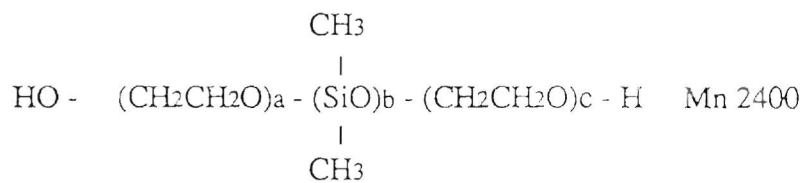


Fig.3-1 ポリスチレンの構造式



(a + c) : b = 0.68 : 0.32 estimated by ¹H NMR

Isocyanate

Active Hydrogen Compound

4,4'-Diphenylme-

Polytetramethylene Glycol MW 2000 (PTMG)

thane Diisocyanate (MDI) Etylene Glycole (EG)

Polyethylene Oxide-Polydimethylsioxane-Polyethylene Oxide

(PES)

Fig.3-2 セグメント化ポリウレタンの組成

よりなるものである [III-12].

イオンビームの試料への照射は、理化学研究所 200 kV イオン注入装置により H^+ , He^+ , C^+ , N^+ , O^+ , Ne^+ , Na^+ , N_2^+ , O_2^+ , Ar^+ , K^+ , Kr^+ イオンを各々発生させ、所定の加速電圧に加速し、質量分析器により目的の質量のイオンのみをターゲット室に通過させ、静電的にイオンビームをスキャンした後、試料への打ち込みを行った。注入時の試料室の真空度は定常時で $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ Torr で、試料温度は室温にて行った。またイオンビーム電流は試料の温度上昇を防ぐため、ポリジメチルシロキサンへの照射では $2 \mu A/cm^2$ 以下、ポリスチレンへの照射では $0.5 \mu A/cm^2$ 以下、セグメント化ポリウレタンへの照射では $0.1 \mu A/cm^2$ 以下に制御した。

2.2 評価方法

イオンビーム照射後の試料表層に生成した官能基、および結合切断量の解析はフーリエ変換赤外分光全反射法 (FT-IR-ATR, Bio Digilab 社製 FTS15E/D) により行った。IR の測定には特殊セラミックスを光源として用い、検出器は MCT (HgCdTe) を用いた。積算回数は 500 回、また内部反射エメント (IRE) として

KRS-5 および Ge 板を用い、光線入射角は 45° とし、表面からの深さの違いに対する物性変化量を観測した。以下に測定条件をまとめる。

測定条件

FT-IR-ATR 法による測定

装置 : FTS-15E/D (Biorad Digilab 製)

付属装置 : mATR 測定装置

条件 :

光源 = 特殊セラミックス

分解能 = 4 cm^{-1}

検出器 = MCT(HgCdTe)

積算回数 = 500 回

内部エレメント = IRE · KRS-5 および Ge

光線入射角 = 45°

また ATR 法における検出深さ d_p/λ は次式で与えられる。

$$d_p/\lambda = \frac{1}{2\pi n_1} \frac{1}{\sqrt{\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2}}$$

ただし、
 d_p : penetration depth
 θ : 光線入射角
 n_2 : 試料の屈折率
 n_1 : IRE の屈折率である。

ここで試料の屈折率 n_2 を 1.5 と仮定し、光線入射角を 45° 、Ge および KRS-5 の屈折率 4.0 および 2.4 を代入すると上式は次のように計算される。また吸収帯の波長を代入することによって、検出深さを見積もることが可能となる。波数 2000 cm^{-1} では

Ge/ 45° : $d_p/\lambda = 0.066\ \mu\text{m}$
KRS-5/ 45° : $d_p/\lambda = 0.2\ \mu\text{m}$ と算出される。

ポリジメチルシロキサンへのイオンビーム照射に伴うシロキサン結合およびメチル基の分解量の計算はシロキサン結合 (1080 cm^{-1}) のピーク強度およびメチル基 (1260 cm^{-1}) のピーク強度を 1020 cm^{-1} (シロキサン結合) のピーク強度を基準として強度比を求め、未照射のポリジメチルシロキサンのそれらの強度比を 100% として分解量を計算をした。

イオンビーム照射したポリスチレンの芳香族の分解を推定するために FT-IR-ATR で得られた芳香族 ($3000 - 3120\text{ cm}^{-1}$) のスペクトルの面積強度を脂肪族 ($2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$) のスペクトルの面積強度により規格化し、芳香族の分解量を推定した。

またイオンビーム照射したセグメント化ポリウレタンの C=O、C=C、および NH の分解量は >C=O (1720 cm^{-1})、C=C (1600 cm^{-1}) および NH (1535 cm^{-1}) のピーク強度を Si-O (1110 cm^{-1}) で規格化した量で求めた。

レーザーラマン分光法 (Ramanor U-100, Jobin-Yvon) によるラマンスペクトルの観察は Ar⁺ イオンレーザー (波長 5145 Å) を用い透過法により行った。測定条件は以下に示す条件で行った。

測定条件

装置 : Ramanor u-1000 (Jobin Yvon)

測定 : マクロラマンおよび全反射ラマン

光源 : Ar⁺ レーザー 5145 Å (NEC GLG33009)

分光器 : 構成 ; 1 m Czerny-Turner 型 Double Monochromator

回折格子 ; Plane Holographic, 1800 g/mm, 110 × 110 mm

分散 ; 9.23 cm⁻¹/mm

逆光除去率 ; 10⁻¹⁴ (20 cm⁻¹)

検出器 : PM : RCA31034, 浜松 943-02

測定範囲 : 3200 ~ 200 cm⁻¹ (積算 0.5 秒 × 2)

1800 ~ 900 cm⁻¹ (積算 1.0 秒 × 2)

電子スピン共鳴 (ESR) 測定は JEOL 社製 FE3XG を用いてスピン濃度、g 値、 ΔH_{msl} の測定を行った。以下に ESR 測定条件を示す。

ESR 測定条件

測定方法

試料を短冊上に切り出し、室温で ESR スペクトルを測定した。

装置 : FE3XG (JEOL 社製)

条件

磁場 : 3254 ± 100 ガウス (表示)

変調 : 100kHz, 1 ~ 6.3 ガウス

マイクロ波 : 0.4 mW (X バンド)

温度 : 室温

掃引時間 : 2 分

時定数 : 0.3 秒

積算回数 : 16 回

付属装置： ESR データ処理システム Esprit 23 (JEOL 社製)

スピン数定量のため、スピン数既知の試料としてピッチを KCl により希釈した試料を使用した。(スピン数 = 8.29×10^{14})

スピン数を求めるためスピン数既知のピッチ、および g 値測定のための標準試料である Mn^{2+} を同時に測定し、ピッチ (8.29×10^{14} spins)、および Mn^{2+} の ESR スペクトル強度の比較より Mn^{2+} の相対的スピンを算出した。 Mn^{2+} のキャビティー内の位置を代えずにピッチの代わりに試料を試験管に入れて測定し、 Mn^{2+} の ESR スペクトル強度を二次標準として試料のスピン数を見積もった。非対称パラメーターは得られた信号を積分して求めた。緩和時間は、飽和法により固体の DPPH (1- ジュフェニル -2- ピクリルヒドラジル) を標準試料として測定した。

3. 赤外分光全反射法 (FT-IR-ATR) 法による構造解析

3-1. ポリジメチルシロキサン

Fig.3-3 に H^+ , He^+ , C^+ , N^+ , O^+ , Ne^+ , N_2^+ , O_2^+ , Ar^+ , K^+ イオンビームを照射 (加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²) した試料の FT-IR-ATR (Ge/45°) スペクトルを示す。また Table 3-1 にイオン種と生成官能基との関係を示す。試料表層には共通して OH 基 (3400 cm^{-1}) の生成が観測され、照射イオンの増加と共に SiH (2120 cm^{-1})、 CH_2 (2860 cm^{-1}) の生成が見られた。これらはイオンビーム照射損傷効果と思われる。またドーピング効果として C^+ , O^+ , O_2^+ イオンビーム照射試料にカルボニル基 (1720 cm^{-1})、 N^+ と N_2^+ 照射試料に アミノ基 ($1650, 3200\text{ cm}^{-1}$)、 K^+ 照射試料に 1560 cm^{-1} に帰属不明のピークが観測された。

Fig.3-4 にイオンビーム照射後のシロキサン結合およびメチル基の分解量を示す。分解量の測定は 1020 cm^{-1} のピークを基準とし、シロキサン結合 (1080 cm^{-1}) およびメチル基 (1260 cm^{-1}) の強度比をとり百分率で示した。SiO, CH_3 の分解量は、照射イオンの質量数との一義的な相関は得られなかった。Si-O, CH_3 の分解量を比較した場合、主鎖である Si-O より側鎖である CH_3 の分解量が多いことがわかった。

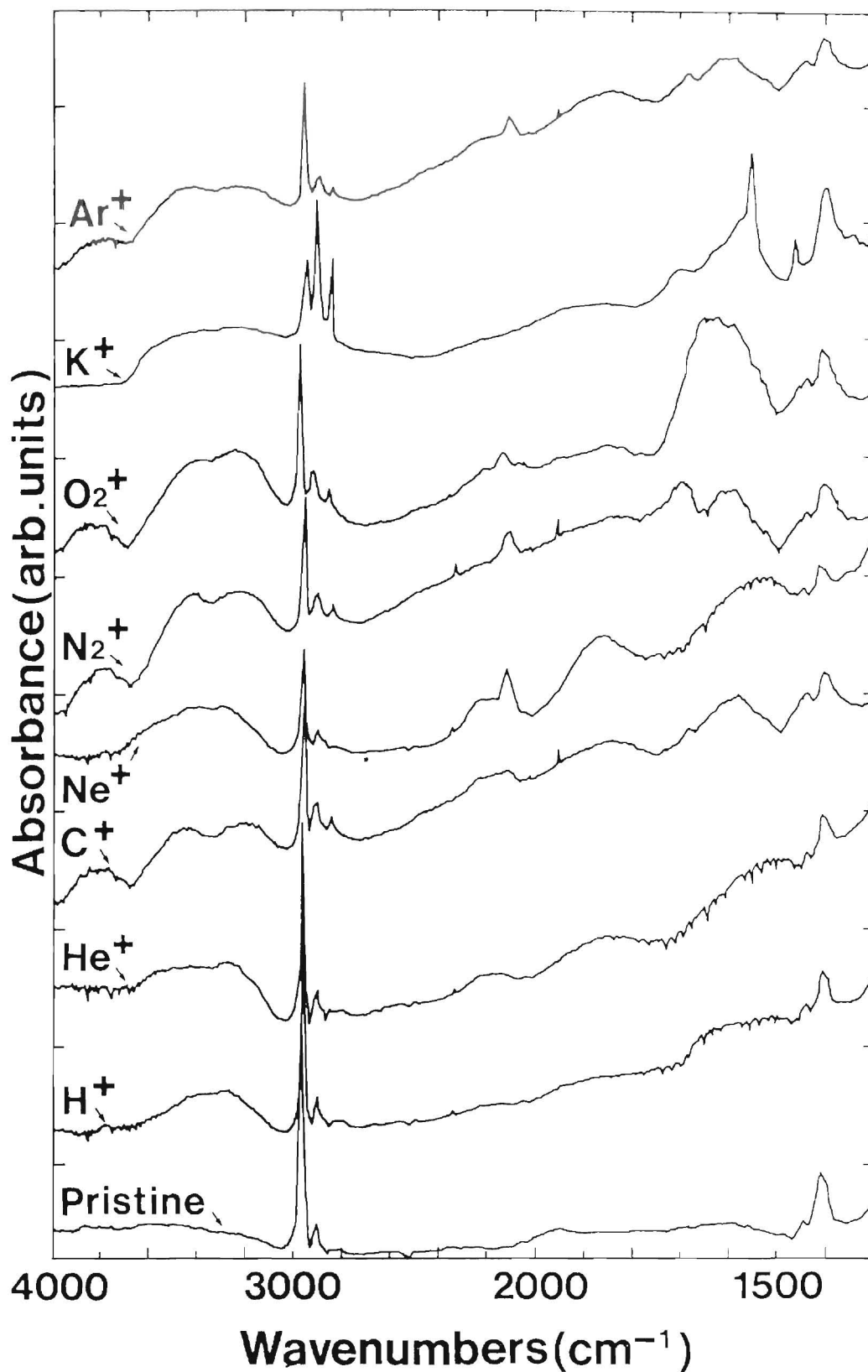


Fig.3-3 イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンの FT-IR-ATR スペクトル (加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²)

Table 3-1 イオンビーム照射したポリジメチルシロキサン表層に生成した官能基 (加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²)

Ion	Functional groups		
H ₂ ⁺	SiOH		
He ⁺	SiOH	SiH	
C ⁺	SiOH	SiH	>C=O
N ⁺	SiOH	SiH	amine
O ⁺	SiOH	SiH	>C=O
Ne ⁺	SiOH	SiH	
N ₂ ⁺	SiOH	SiH	CH ₂ amine
O ₂ ⁺	SiOH	SiH	CH ₂ >C=O
K ⁺	SiOH		CH ₂ 1560 cm ⁻¹
Ar ⁺	SiOH	SiH	CH ₂
Kr ⁺	SiOH	SiH	>C=O

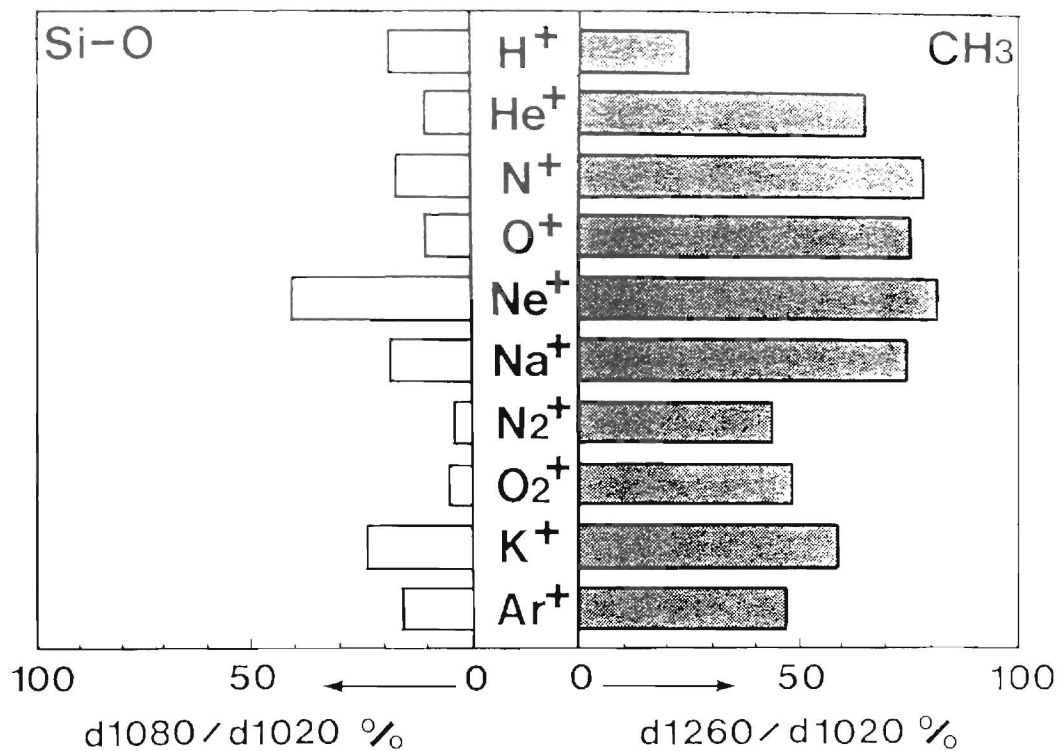


Fig.3-5 イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンのシロキサン結合およびメチル基の分解率の加速エネルギー依存性
(加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²)

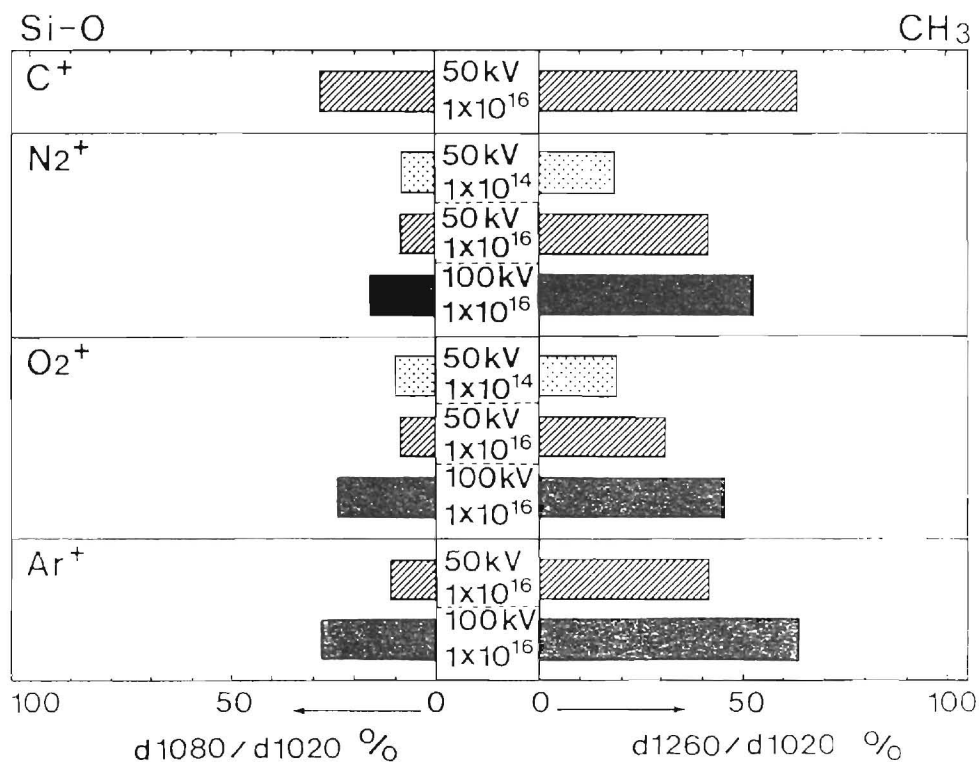


Fig.3-4 イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンのシロキサン結合およびメチル基の分解率
(加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²)

Si-O の分解量に関しては本実験で用いたイオンの中では Ne⁺ イオンビーム照射が最も多く、N₂⁺ イオンが最も少ない結果となった。CH₃ の分解量については同じく Ne⁺ イオンが最も多く、H⁺ イオンが最も少ないことが示された。Fig.3-5 に加速エネルギー、照射量とシロキサン結合、メチル基の分解量の関係を示す。CH₃ の分解量はイオンビームの加速エネルギーおよび照射量の増加と共に増加を示したが Si-O の分解量は加速エネルギーの増加に依存して増加を示した。Si-O の分解量は加速エネルギーのしきい値が観測され、しきい値以下の加速エネルギーでは照射量を増加させても分解量の増加は観測されなかった。

3-2. ポリスチレン

Fig.3-6 (a)(b)に未照射 (pristine) および Ne⁺、Na⁺イオンビーム照射したポリスチレンの FT-IR-ATR スペクトルの加速エネルギー依存性を示す。Ne⁺、Na⁺照射した PS に共通して ν OH (3600- 3400 cm⁻¹)、 ν C=O(1700 cm⁻¹)、アモルファスカーボン (1400-1600 cm⁻¹)、および ν C-C、C-O 結合 (1000 - 1200 cm⁻¹)のピークが観測されたが Ne⁺ 照射試料における OH 基の生成はごく微量であった。

Fig.3-7 (a)-(d)に CH₂ (1460 cm⁻¹)に対する ν C=O、アモルファスカーボン、 ν C-O、C-C、OH の相対強度を示す。OH 基を除き Ne⁺、Na⁺照射の両者で、加速エネルギーの増加と共にこれらの相対強度も増加し、生成量が増加したと考えられる。イオンビーム照射した PS の芳香族の分解を推定するために FT-IR-ATR で得られた芳香族 (3000 - 3120 cm⁻¹) のスペクトルの面積強度を脂肪族 (2800 - 3000 cm⁻¹) のスペクトルの面積強度により規格化した値を Fig.3-8 に示す。この値は加速エネルギーの増加と共に減少し、芳香族の分解量が増加するものと考えられる。

3-3. セグメント化ポリウレタン

Fig.3-9 に Na⁺、O₂⁺、Kr⁺ イオンビーム照射したセグメント化ポリウレタンの FT-IR-ATR スペクトルを示す。イオンビーム照射後の SPU では OH 基 (3400 cm⁻¹)、>C=O(1700 cm⁻¹)、アモルファスカーボン (1600 cm⁻¹) および SiH(2120 cm⁻¹)の生成が観測された。Fig.3-10 にイオンビーム照射した SPU の

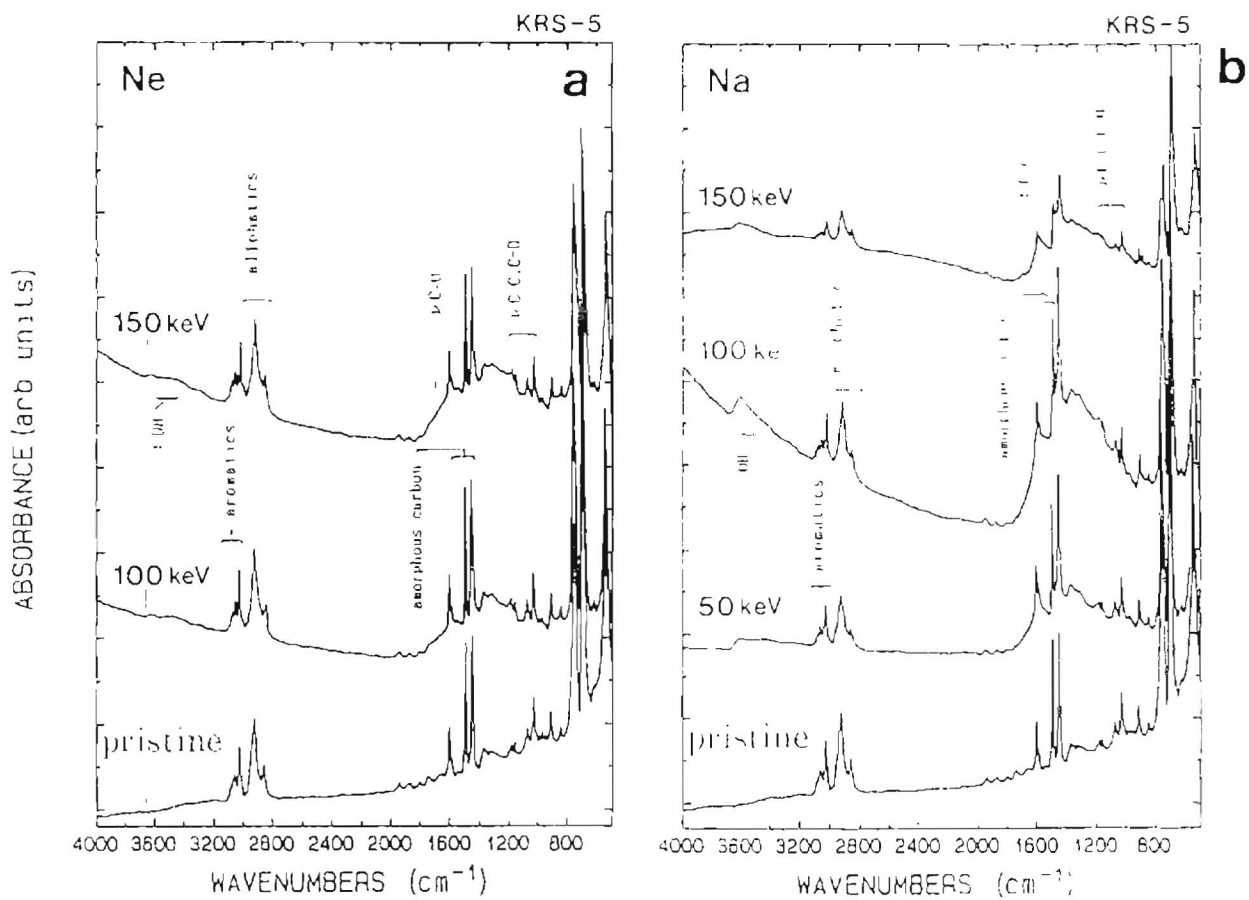


Fig.3-6 Ne⁺ (a)、Na⁺ (b)イオンビーム照射したポリスチレンの FT-IR-ATR スペクトルの加速エネルギー依存性 (照射量 1×10^{17} ions/cm²)
未照射 : Pristine、

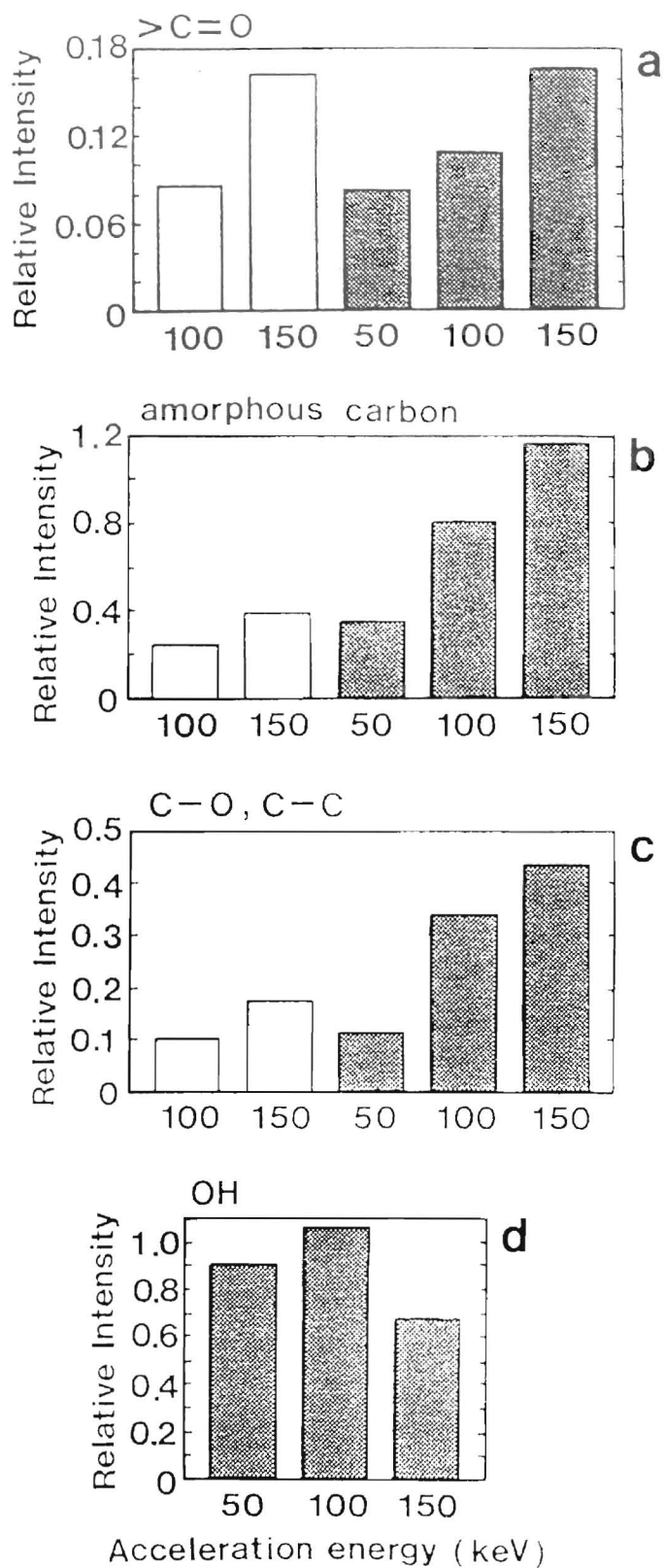


Fig.3-7 Ne⁺, Na⁺ イオンビーム照射したポリスチレンの CH₃ に対する
 ν C=O、アモルファスカーボン、 ν C-O、C-C、OH の相対強度の
 加速エネルギー依存性 (照射量 $1 \cdot 10^{17}$ ions/cm²) : Ne⁺ (□) ,
 Na⁺ (■) : ν C=O (a)、アモルファスカーボン (b)、 ν C-O、C-C (c)、
 OH (d)

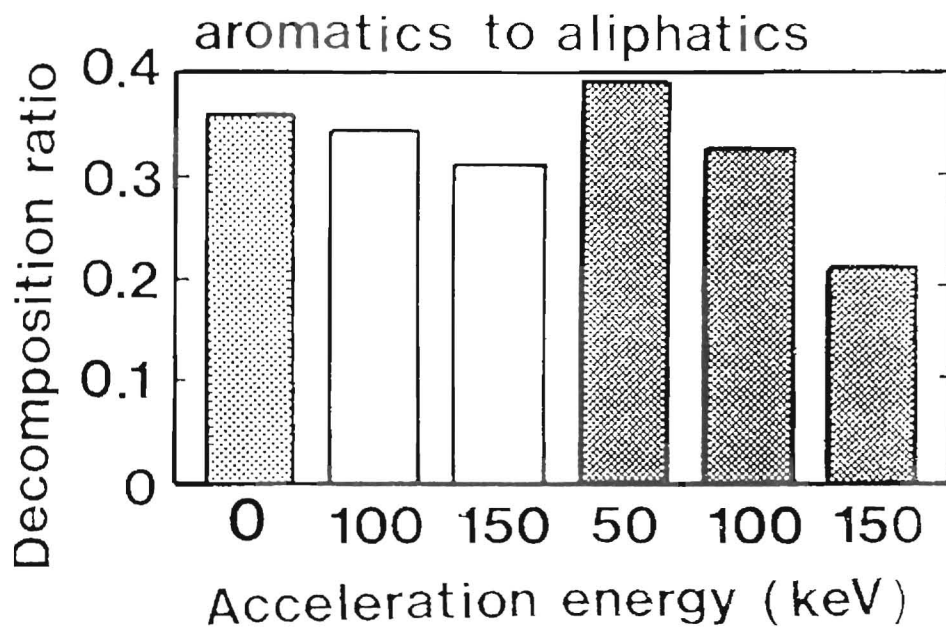


Fig.3-8 Ne⁺, Na⁺ イオンビーム照射したポリスチレンの芳香族のスペクトルの脂肪族のスペクトルの面積強度に対する強度比の加速エネルギー依存性 (照射量 1×10^{17} ions/cm²) . Ne (□) , Na (■)

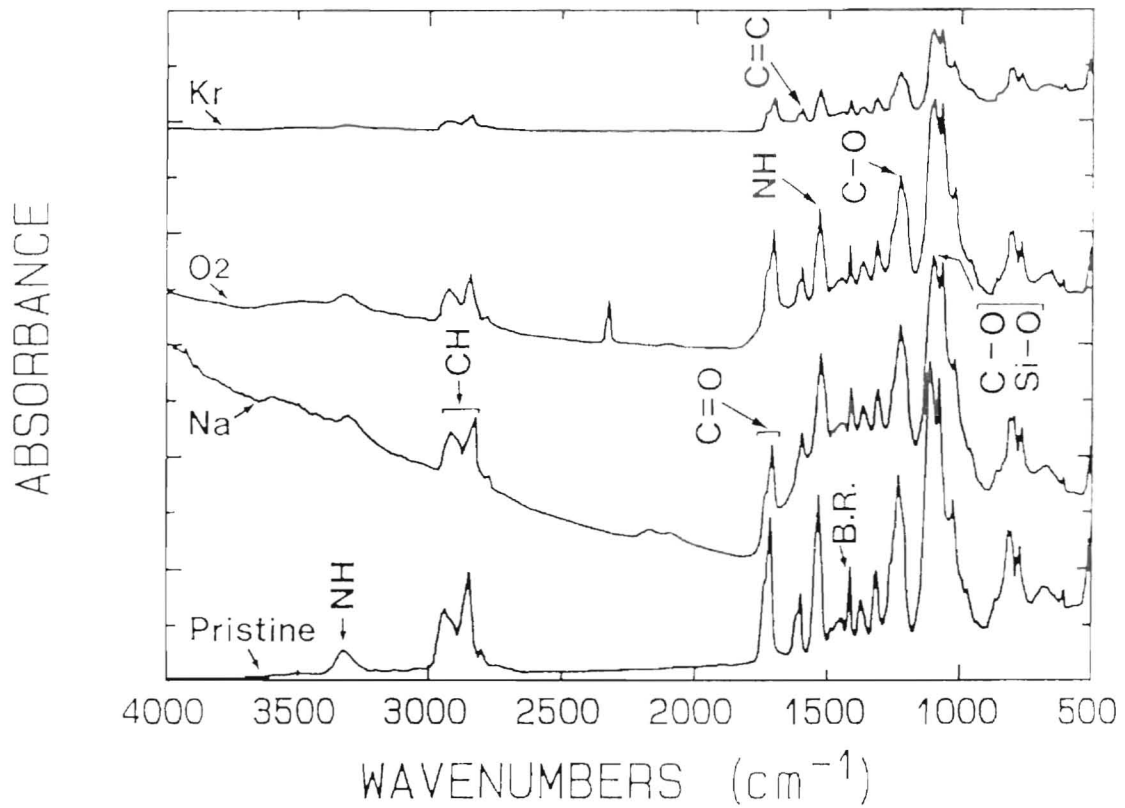


Fig.3-9 Na⁺, O₂⁺, Kr⁺ イオンビーム照射したセグメント化ポリウレタンの FT-IR-ATR スペクトル
(加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²)

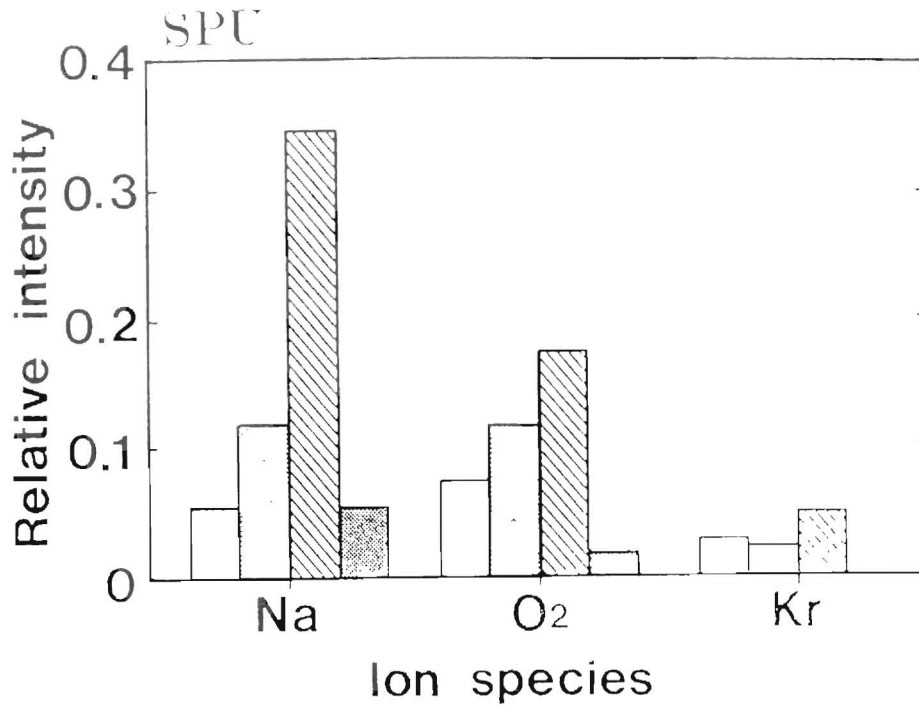


Fig.3-10 Na⁺, O₂⁺, Kr⁺ イオンビーム照射したセグメント化ポリウレタンの Si-O に対する OH (□)、>C=O (□)、アモルファスカーボン (□)、Si-H (■) の相対強度比 (加速エネルギー 150 keV、照射量 1 × 10¹⁷ ions/cm²)

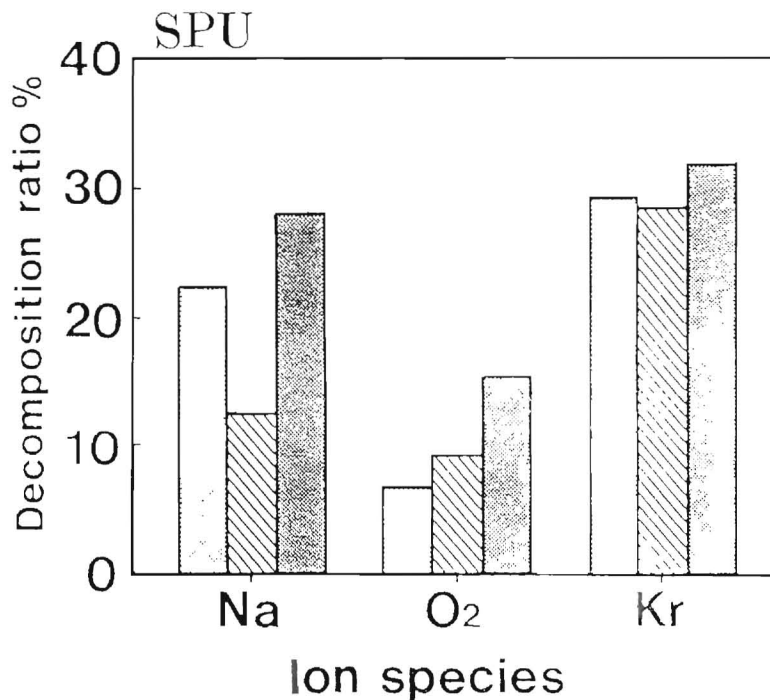


Fig.3-11 Na⁺, O₂⁺, Kr⁺ イオンビーム照射したセグメント化ポリウレタンの Si-O に対する C=O (□)、C=C (□)、および NH (■) のピーク強度比 (加速エネルギー 150 keV、照射量 1 × 10¹⁷ ions/cm²)

Si-O(1110 cm^{-1})に対する OH、 $>\text{C}=\text{O}$ 、アモルファスカーボン、Si-H の相対強度を示す。特に Na^+ イオンビーム照射はアモルファスカーボンの生成に効果的であった。

Fig.3-11 にイオンビーム照射した SPU の $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、および NH の分解量を示す。この値は $>\text{C}=\text{O}$ (1720 cm^{-1})、 $\text{C}=\text{C}$ (1600 cm^{-1})および NH(1535 cm^{-1})のピーク強度を Si-O(1110 cm^{-1})で規格化した量である。本実験で用いたイオン種の中では Kr^+ イオンビーム照射が $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ および NH の分解量を最大にする効果を持つことがわかった。

4. ラマン分光法による構造解析

4-1. ポリジメチルシロキサン

Fig.3-12 に H^+ 、 He^+ 、 Ne^+ 、 K^+ イオンビーム（加速エネルギー 150 keV 、照射量 $1 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$ ）を照射した試料および未照射試料のラマンスペクトルを示す。また Fig.3-13 に $900 \sim 1800\text{ cm}^{-1}$ の領域の拡大スペクトルを示す。未照射試料では CH_3 に帰属するピークが観測され、またイオンビーム照射試料では $1200 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$ の領域で新たなピークが観測された。この新たなピークの共通した特徴として 1500 cm^{-1} 付近を中心に非対象なラマンバンドであることがあげられる。これらのイオンビーム照射層の構造は sp^2 構造 (graphite-like) と sp^3 構造 (diamond-like) の混在した非晶質なカーボンであると思われる [III-13]。

H^+ 、 He^+ と Ne^+ 、 K^+ を比較した場合、ラマンバンドの相対強度が異なっている。これは次のような理由と考えられる。ラマン分光法においては試料に入射したレーザー光はイオンビーム照射層を通過し、下地のポリジメチルシロキサン層に到達する。そしてラマン散乱光はレーザー光の通過する各点から生ずるが、再びイオンビーム照射層を通り抜け表面に達したものが検出される。イオンビーム照射層は着色しておりレーザー光やラマン散乱光はこの着色層での吸収の大きさにより相対強度がイオン種の飛程距離（着色層）により左右されるために生じると考えられる。また照射試料の着色度は $\text{H}^+ > \text{He}^+ > \text{C}^+ > \text{Ne}^+ > \text{K}^+$ の順であり、 Ne^+ 、 K^+ イオンビーム照射試料ではラマンバンド

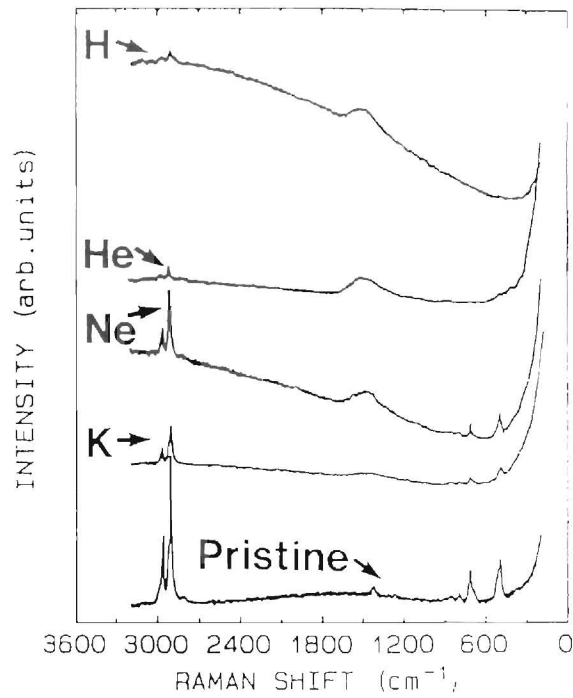


Fig.3-12 H⁺, He⁺, Ne⁺, K⁺ イオンビーム照射したポリジメチルシロキサン
 および未照射試料 (pristine) のラマンスペクトル
 (加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²)

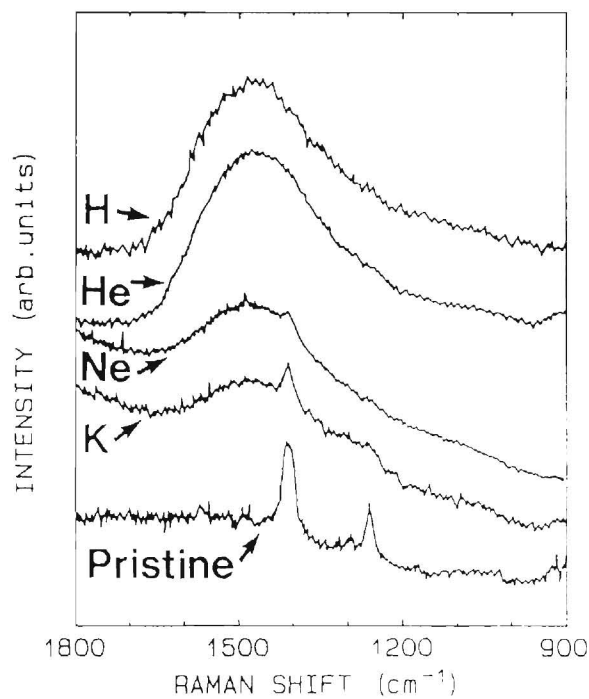


Fig.3-13 H⁺, He⁺, Ne⁺, K⁺ イオンビーム照射したポリジメチルシロキサン
 および未照射試料 (pristine) の拡大ラマンスペクトル
 (加速エネルギー 150 keV、照射量 $1 \cdot 10^{17}$ ions/cm²)

において下地のポリジメチルシロキサンのピークが観測された。

ポリジメチルシロキサンへのイオンビーム照射によって、試料表層での着色が見られた。着色度は H^+ 、 He^+ の様な軽いイオンビームの照射試料で顕著に見られ、 K^+ イオンビームのように、質量数が重くなるに従って、着色度は弱いものであった。

Fig.3-14 に全反射ラマン分光法による Ne^+ 、 K^+ イオンビーム照射試料のラマンバンドの未照射試料との差スペクトルを示す。全反射ラマンではその得られる情報の深さがごく表面に限られ、下地の影響を受けず、イオンビーム照射層の情報を測定していると考えられる。この方法を用いた場合、測定深さは試料の屈折率にも依存するが 100 ~ 200 nm 程度であり、 Ne^+ 、 K^+ イオンビーム照射層より浅い情報が得られる、これらのスペクトルはまたイオンビーム照射層が sp^2 構造および sp^3 構造の混在するカーボンの存在を示すものである。

Fig.3-15、Fig.3-16 に加速エネルギー 150 keV で Ne^+ 、 K^+ イオンビーム照射した試料のラマンスペクトルの照射量依存性を示す。 Ne^+ イオンビーム照射した試料の 1500 cm^{-1} 付近を中心に非対象なラマンバンドの生成は、照射量と共に増加を示したが、 K^+ 照射では $1 \cdot 10^{17}$ ions/cm² 照射がこのピークの極大値を示した。

4-2. ポリスチレン

Fig.3-17 に Na^+ 、 N_2^+ 、 O_2^+ 、 Kr^+ イオンビーム照射したポリスチレンのラマンスペクトルを示す。炭素構造は照射試料に共通して 1500 cm^{-1} を中心として、低波数側に肩を持つピークで、ディスオーダードグラファイト構造 (1330 cm^{-1}) に基因するピークとアモルファスカーボンからなる構造が観測された。

4-3. セグメント化ポリウレタン

Fig.3-18 に Na^+ 、 O_2^+ 、 Kr^+ イオンビーム照射した SPU のラマン分光法により測定した差スペクトルを示す。これらのピークもまた 1500 cm^{-1} を中心として、低波数側に肩を持つピークで、ディスオーダードグラファイト構造 (1330 cm^{-1}) に基因するピークとアモルファスカーボンからなる構造と考えられている。

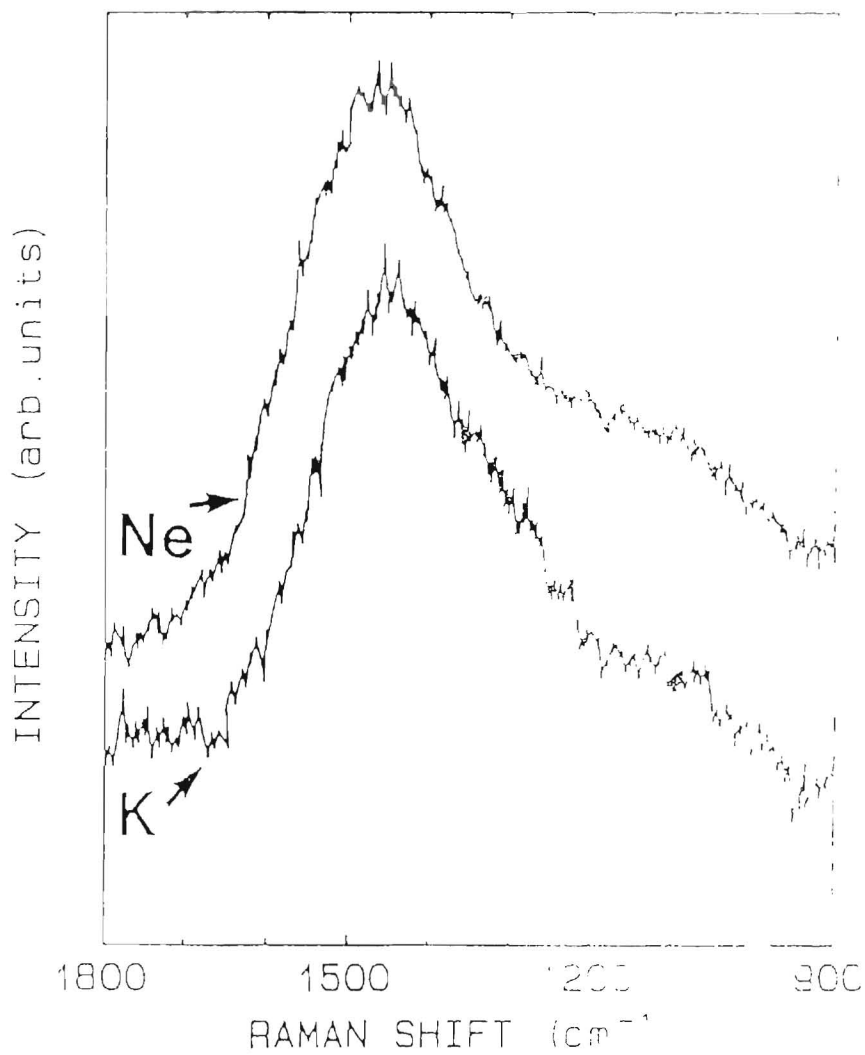


Fig.3-14 Ne⁺, K⁺ イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンの全反射ラマン分光法によるラマンスペクトル
(加速エネルギー 150 keV、照射量 $1 \cdot 10^{17}$ ions/cm²)

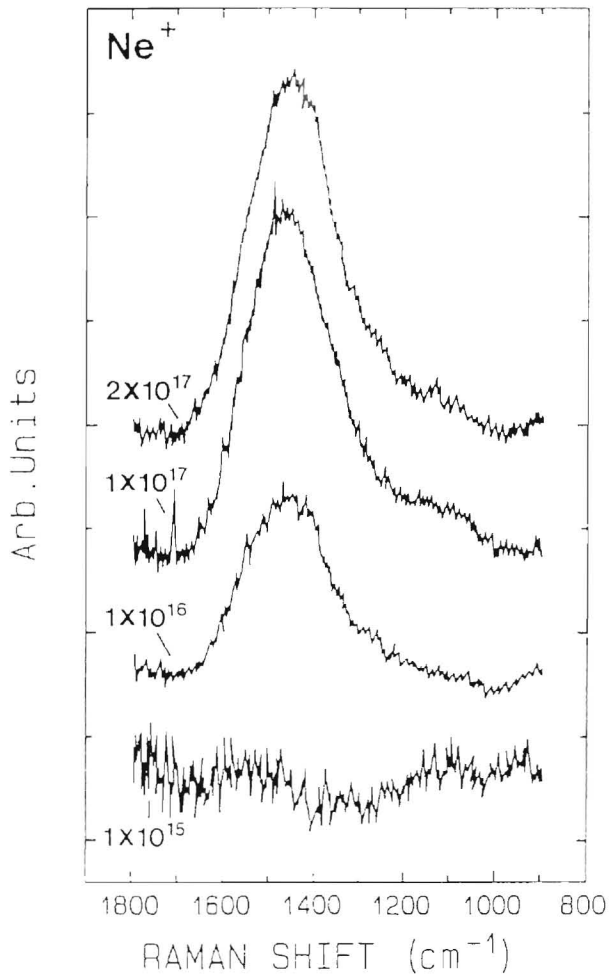


Fig. 3-15
 Ne^+ イオンビーム照射した
 ポリジメチルシロキサン
 のラマンスペクトルの照射量
 依存性
 (加速エネルギー 150 keV)

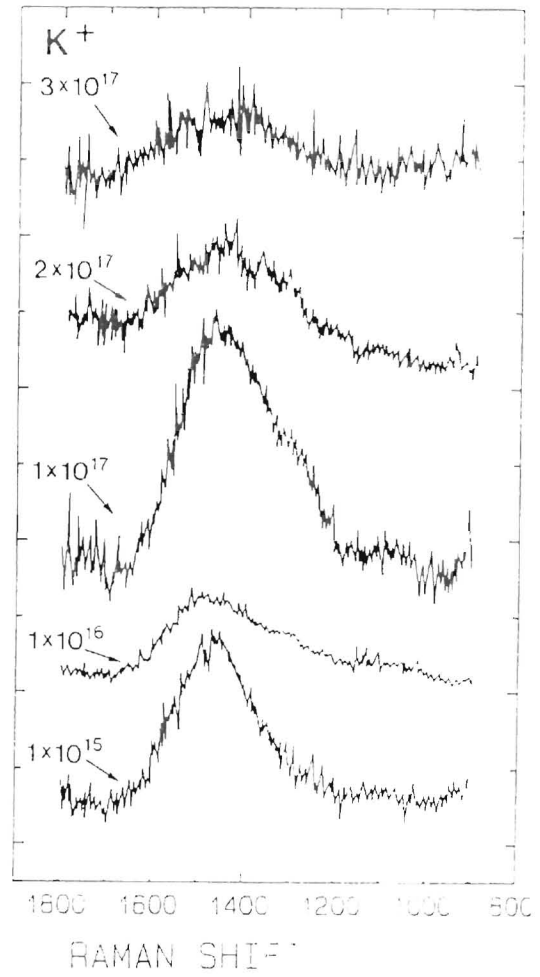


Fig. 3-16
 K^+ イオンビーム照射した
 ポリジメチルシロキサン
 のラマンスペクトルの照射量
 依存性
 (加速エネルギー 150 keV)

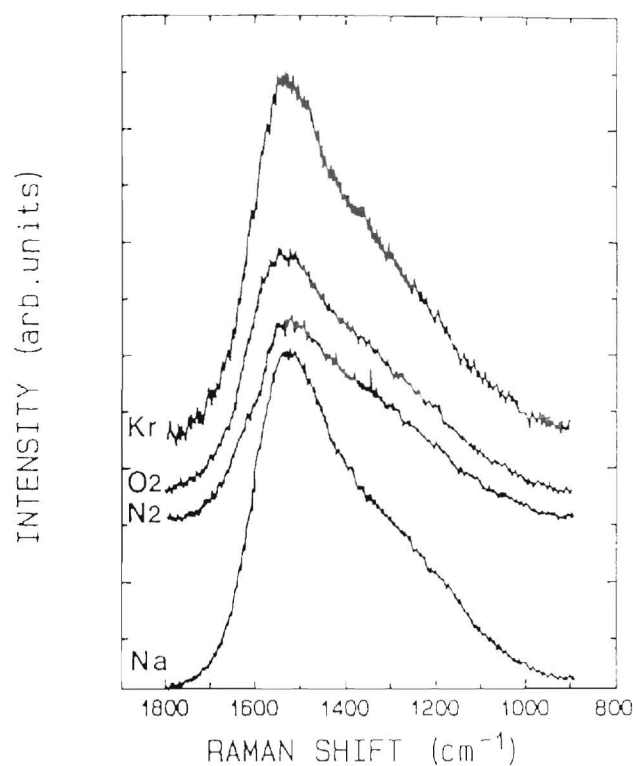


Fig.3-17 Na⁺, N₂⁺, O₂⁺, Kr⁺ イオンビーム照射したポリスチレンのラマンスペクトル.

(加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²)

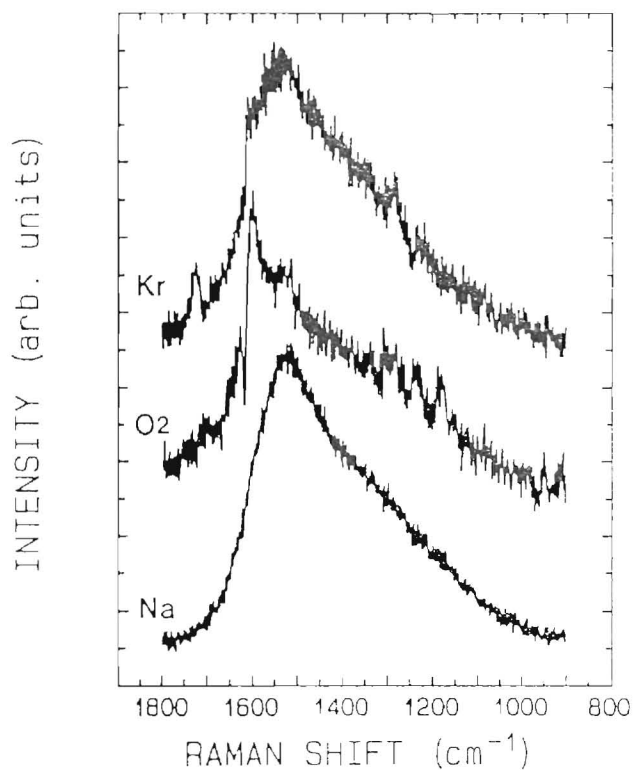


Fig.3-18 Na⁺, O₂⁺, Kr⁺ イオンビーム照射したセグメント化ポリウレタンのラマンスペクトル.

(加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²)

5. 電子スピン共鳴法 (ESR)

Fig.3-19 (a)(b)(c)(d) に $O_2^{\cdot -}$ イオンビームを加速エネルギー 100 keV にて 1×10^{16} ions/cm² 照射したポリジメチルシロキサンの照射後 2, 6, 10 日後の大気中保存試料の ESR スペクトルを示す. また表 3-2 にスピン密度、 ΔH_{msl} 、非対称パラメター、 $\Delta H_{1/2} / \Delta H_{msl}$ 、 $T1 \times T2$ 、 $T2$ の経時変化を示す.

表 3-2

	スピン密度	ΔH_{msl}	非対称パラメター	$\Delta H_{1/2} / \Delta H_{msl}$	$T1 \times T2$	$T2$
2 日	9.3	10.3	1.13	1.82	2.8	6.4
6 日	8.8	-----	-----	-----	-----	-----
10 日	8.4	9.3	1.08	1.95	3.5	7.1

$\times 10^{15}$	$\times 10^{15}$	$\times 10^9$
(spins/cm ²)	(sec)	(sec)

g 値が ~ 2.0033 であることから、ESR 信号はシリコン原子上ではなく、炭素原子上の対電子に起因するものと考えられる. スピン濃度は単位表面積当たりの濃度を求めた. スピン濃度の時間的に減少することが観測され、ラジカルが反応し、ラジカルが消滅していると推定される. イオンビーム照射層深さを考慮するとスピン濃度は 10^{20} spins/cm² 程度でありスピン間の相互作用が強いことが考えられることから、 g 値の異方性による非対称性スペクトルの出現は考えられず、 g 値が異なった最低二種類以上のラジカルが存在しているため、スペクトルが非対称になるものと考えられる.

非対称パラメターが 1.0 以上であることから g 値が 2.0033 に出現しているラジカル以外にも 2.0033 以上 (低磁場側) の g 値を持つ信号が出現しているものと考えられる.

非対称パラメターも経時変化を示しており、異なったラジカルの存在比が変化していることを示しているとも考えられるが、 g 値に変化が認められないこ

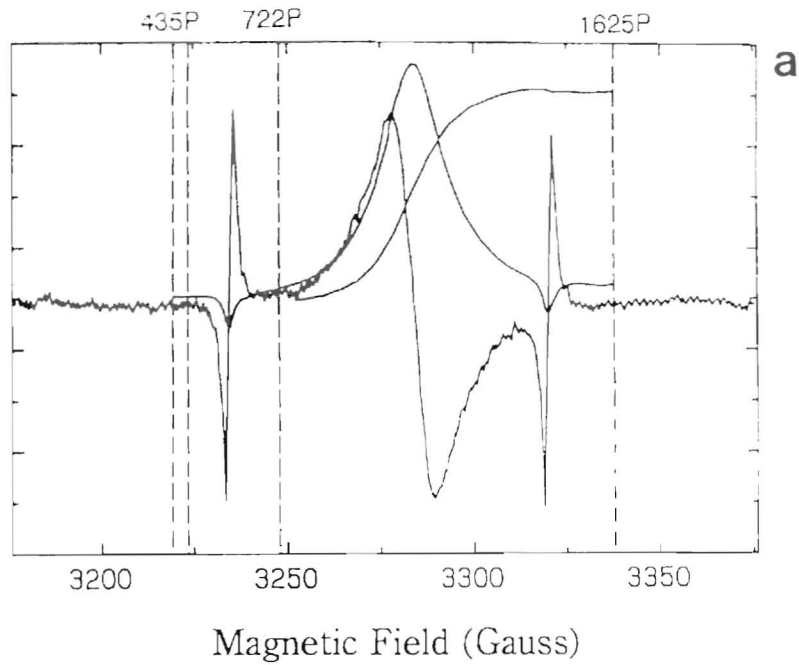


Fig. 3-19 (a)

O_2^+ イオンビームを加速エネルギー 100 keV にて 1×10^{16} ions/cm² 照射したポリジメチルシロキサンの照射後 2, 6, 10 日後の大気中保存での ESR スペクトル 2 日後の g 値

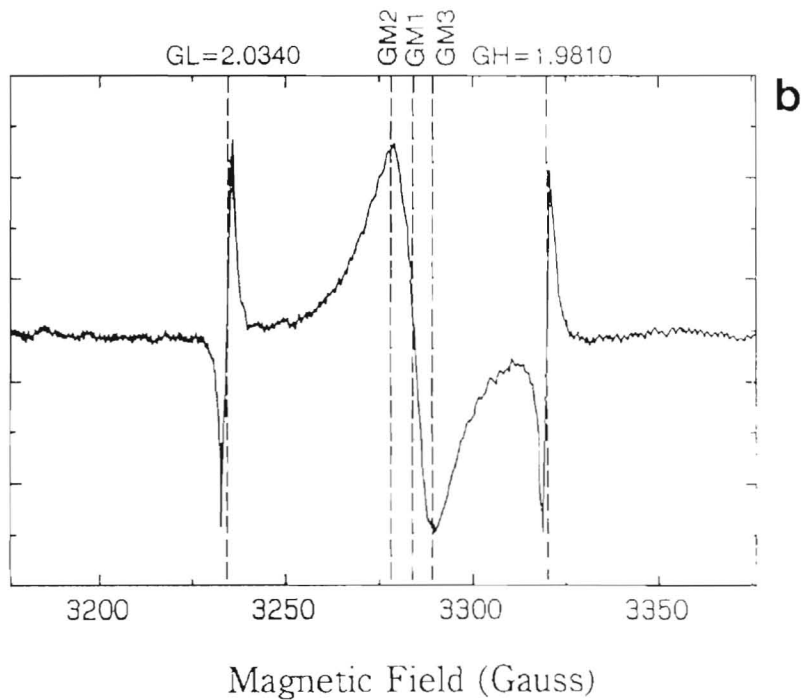


Fig. 3-19 (b)

O_2^+ イオンビームを加速エネルギー 100 keV にて 1×10^{16} ions/cm² 照射したポリジメチルシロキサンの照射後 2, 6, 10 日後の大気中保存での ESR スペクトル 2 日後のスピン数

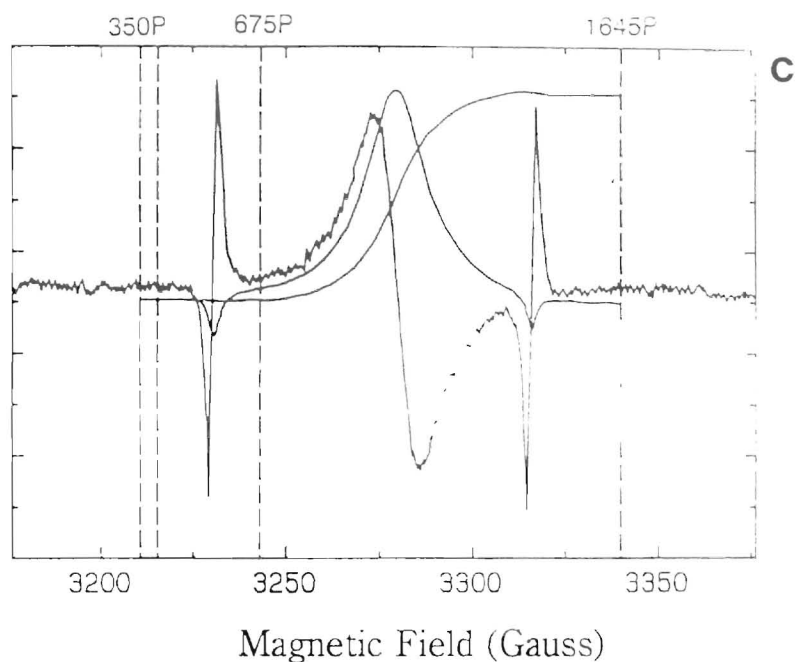


Fig. 3-19 (c)

O_2^+ イオンビームを加速エネルギー 100 keV にて 1×10^{16} ions/cm² 照射したポリジメチルシロキサンの照射後 2, 6, 10 日後の大気中保存での ESR スペクトル
6 日後のスピン数

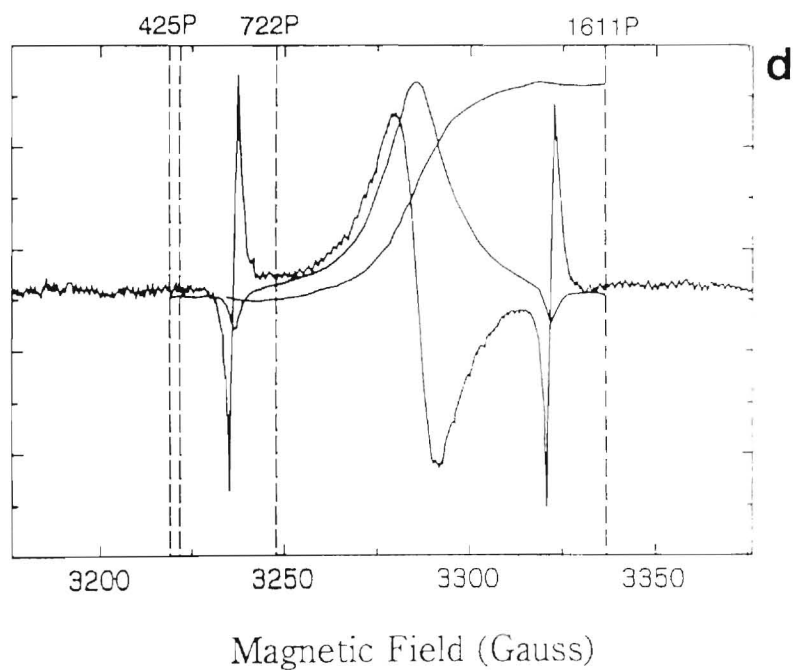


Fig.3-19 (d)

O_2^+ イオンビームを加速エネルギー 100 keV にて 1×10^{16} ions/cm² 照射したポリジメチルシロキサンの照射後 2, 6, 10 日後の大気中保存での ESR スペクトル
10 日のスピン数

とから、信号を形作っている主なラジカルの g 値は、2.0033 を中心とするラジカルのもので、他に少量の 2.0033 以上の g 値を持つラジカルが存在しているものと考えられる。また、時間の経過と共に対称性が良くなるのは、この少量の g 値が 2.0033 以上のラジカルがより早く消滅しているためと考えられる。

信号形そのものに関して考察するために、比 ($\Delta H_{1/2} / \Delta H_{msl}$) を求めた。一般に、信号がローレンツ形の場合、ラジカルは単一のラジカルを意味しているが、ガウス形の場合、ラジカル種が統計分布に従っていることを示している。 $\Delta H_{1/2} / \Delta H_{msl}$ はローレンツ形の場合、1.73、ガウス形の場合、1.18 の値を取る。本試料の $\Delta H_{1/2} / \Delta H_{msl}$ は 1.9 ~ 1.8 の値を示しており、ローレンツ形に近似できるが、ローレンツ形の場合、1.73 に比較し、大きい値を示していることからほぼ同一の g 値を有するが信号幅の異なった複数の信号の重ね合わせと考えられる。即ち、ほぼ同一の g 値を持ち、異なった幅を持つラジカルが存在しているものと推測される。

ΔH_{msl} も経時変化を示しており、時間経過と共に 10.3 \rightarrow 9.3 ~ 9.2 へと幅が狭くなっており、幅の広い成分が減少していることを示している。緩和時間は信号幅と合わせてラジカルの回りの環境、あるいはラジカルの運動性についての情報を与えるパラメーターである。飽和法により求められる緩和時間は、スピン格子緩和時間 T_1 (縦緩和)、スピンスピン緩和時間 T_2 (横緩和) を独立に求めることができず、 $T_1 \times T_2$ の形で求めることができる。本試料のスピン濃度は非常に高いものと推測され、スピンスピン相互作用が非常に強いと考えられる。このことは T_2 が短いことを意味しており、得られた緩和時間が非常に短いこととも対応している。

緩和時間も経時変化が認められており、放置前と比較して放置後はわずかに長くなっている。信号形がローレンツ形である場合、 T_2 は ΔH_{msl} の逆数に比例していることが知られており、10 日間放置後の ΔH_{msl} が狭くなっていることは T_2 が長くなっていることを意味しており、緩和時間の結果と関連性があるものと考えられる。

ΔH_{msl} が狭くなっている理由として、スピン濃度が減少していることから ΔH_{msl} の広い成分が減少したためと考える。この考えにより、10 日放置により消滅したラジカルは幅の広い成分、即ち T_2 の短い成分であると考えられる。

T2 が短いことはスピンスピン相互作用の大きいことを意味しており、直接的にはラジカル間の距離が短いことを意味すると考えられる。これらから経時変化を起こすラジカルは、ラジカル間の距離が比較的短いものと推測される。

6. 結 言

入射イオンは与えられた運動エネルギーを持ち、試料最表面に最高スピードで衝突する。イオンは衝突を繰り返して、その都度、エネルギーを減少しながら突き進むが、この現象は試料表面から深さ方向に対して、入射イオンが試料に与えるエネルギー量が異なることを意味する。同時に大部分のイオンの分布はガウス分布をとり、照射損傷も深さ方向で分布を生じる。この照射イオンの分布と照射損傷の分布は一致せず、通常照射損傷の最大値は注入元素最大濃度位置より若干表面側に位置する。即ち、注入試料は表面から結合切断量、官能基の種類、生成量および添加元素量が深さと共に変化する材料となる [III-9]。

本章ではポリジメチルシロキサン、ポリスチレン、セグメント化ポリウレタンに種々のイオンを照射し、高分子構造の分解、官能基の生成などの物性変化についての解析を行った。

高分子結合の切断に関しては、加速エネルギーの増加に伴う切断量の増加が認められたが、照射量に関しては、加速エネルギーにしきい値が存在し、ある一定の加速エネルギーを越えない限り、照射量の増加に伴う切断量の増加が認められない結合も観測された。イオンビームの照射による生成官能基には、照射損傷効果により生成する官能基とドーピング効果により生成する官能基があることがわかった。

イオンビーム照射によって高分子材料表層の炭化現象が観測された。イオンビーム照射したポリジメチルシロキサン、ポリスチレン、セグメント化ポリウレタン表層は着色が見られた。これら表層には共通して、アモルファスカーボン、不規則性グラファイト型カーボンの生成が観測された。

イオンビーム照射した試料では、高分子結合の分解、官能基の生成が見られ

た。これら分解量と官能基生成は母材と照射イオンの組み合わせによって違いが認められた。イオンビーム照射した高分子表面には共通した炭素構造が現れ、高エネルギーの荷電粒子の照射による高分子の分解後の炭素の再構成によって生ずるものと考えられた。

表面分析法として赤外分光法およびラマン分光法を用いたが、これらの方法では、評価層が赤外分光法では約 0.2 μm 、ラマン分光法ではレーザーが吸収される厚みを分析するものである。ラマン分光法では特に全反射法による測定を併用し、表面近傍の情報も測定した。これらの点ではイオンビーム照射層を均一なものとして、測定を行っており、照射イオンの深さ方向濃度分布を考量した場合、平均的な値の測定を行っていると考えられる。

電子スピン共鳴法による測定から、イオンビーム照射されたポリジメチルシロキサンに含まれているラジカルは主に炭素原子上の不対電子によるものと考えられる。またラジカルは数種類存在しているものと考えられた。スピン濃度は経時変化を生じ時間と共に減少を示した。経時変化を示すラジカルは、ラジカル間の距離の近接しているラジカルと推測された。

参考文献

- [III-1] L. Calcagno, G. Compagnini and G. Foti.: "Structural Modification of Polymer Films by Ion Irradiation", Nucl. Instrum. Methods B65 (1992) 413.
- [III-2] D. Fink, M. Muller, A. Schmoldt and J. K. Zhou.: "Implantation of Polymers at Medium Ion Fluences : A Spatial Heterogeneity of Radiation Damage due to Dominant Electronic Stopping" , Nucl. Instrum. and Methods B65 (1992) 432.
- [III-3] L. Calcagno and G. Foti.: "Ion Irradiation of Polymers" , Nucl. Instrum. Methods B59/60 (1991) 1158.
- [III-4] J. Davenas, X. L. Xu, G. Boiteux and D. Sage.: "Relation Between Structure and Electronic Properties of Ion Irradiated Polymers", Nucl. Instrum. Methods B39 (1989) 754.
- [III-5] H. Yamazaki. : "Ion Implantation for GaAs IC Fabrication", Nucl. Instrum. Methods B39 (1989) 433.
- [III-6] M. Tamura and T. Suzuki.: "Damage Formation and annealing of High Energy Ion Implantation in Si", Nucl. Instrum. Methods B39 (1989) 433.
- [III-7] 平石次郎 編、：”フーリエ変換赤外分光法”、日本分光学会測定法シリーズ 10、学会出版センター (1985).
- [III-8] 錦田晃一、岩本令吉 著：”赤外法による材料分析”、講談社サイエンスチフイク (1988).
- [III-9] 濱口宏夫、平川暁子 編：”ラマン分光法”、日本分光学会測定法シリーズ 17、学会出版センター (1988).
- [III-10] 染野 檀、安盛岩雄 編、”表面分析”、講談社サイエンスチフイク、(1988).

- [III-11] 石津和彦：“实用 ESR 入門”、講談社サイエンティフィック (1986).
- [III-12] 高松俊昭、田中康男、釜部博之、吉良一明：“セグメント化ポリウレタンの In Vitro における抗血栓性の評価”、生体材料、6 (1988) 57.
- [III-13] B. S. Elman, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E. W. Maby and H. Mazurek: "Raman Scattering from Ion Implanted Graphite". Phys. Rev. B, 24 (1981) 1027.

第IV章 イオンビーム照射による高分子 材料の親水化

1. 緒言

高分子表面の性質の改善を目的に様々な物理的処理、化学的処理が行われている。物理的処理には紫外線照射 [IV-1]、低温プラズマ法 [IV-2]、プラズマジェット法 [IV-3]、スパッタエッチング処理 [IV-4]、機械的処理法 [IV-5] があり、また化学的処理法として薬品処理 [IV-6]、カップリング処理、モノマーからの高分子膜型成法、表面グラフト化、蒸気処理法、界面活性剤処理 [IV-7] 等が行われている。

特に低温プラズマ法はコスト的に有利であり、また温和に反応が進められるうえに反応条件を広く大幅に変えられるため、現在最も盛んに行われている表面処理と言える。しかし高分子などの有機化合物のプラズマ反応の場合には放電そのものによって生じた電子やイオンだけでなく、それから発生した二次的な中性の活性種が特に重要な役割を果たす。特に水素ラジカルは水素原子のイオン化に近い大きなエネルギーをも持ち、しかもその反応断面積は通常の気相反応よりずっと大きいので特に重要な作用を及ぼす。このようにプラズマ処理による表面の改質は電子、イオン、中性の活性種等の総合的な効果であり、現象を解析する上で非常に複雑なプロセスであり、また処理層もごく表面近傍に限られている [IV-8]。

これに対してイオン注入法は加工層が深く、ドーピング元素の量、照射イオンの深さ方向の分布は、イオンの加速エネルギー、ビーム電流、注入時間により制御でき、かつ添加する元素のみの効果を母材に与えられるという利点がある。またイオンの加速エネルギーがプラズマ処理に比べ高いため、ラジカルの発生および試料表層の添加元素の結合性が高いという利点がある。さらに添加するイオン種もイオン源の技術的水準からプラズマ発生装置に比べ広範囲な選択が可能である [IV-9]。

人工材料と生体反応の相互作用を表面エネルギー（ぬれ性）を変化させるこ

とによって制御する試みは古くから行われている。抗血栓性表面の材料設計では、血液成分との接触を最小限に抑制する疎水性表面が血液との相互作用においても反応を最小にするという見地から行われている研究と、血液成分の接触を最大限にする親水性表面が血液親和性を有し、抗血栓性を示すであろうという見地に立った研究が行われている。この問題点は現在でも未解決であり、様々な試みが行われている [IV-10]。

プラズマ処理による高分子表面の親水化、疎水化は主に高分子表面への官能基の導入により行われ、かつその官能基の経時的変化のため、改質された表面のぬれ性が経時的に元の状態に戻ってしまうことが現時点での問題である [IV-11]。またプラズマ生成部位と表面を改質する試料の位置が接近しているためプラズマの極在による試料の加工層が不均一であるという問題がある。

これらの問題に対してイオン注入法は非常に純度の良いイオンビームの照射であり、表面への官能基の付与とドーピング効果、およびそれらの安定した制御性を有し、特定元素の添加による直接的な表層の改質が可能と考えられる。また高分子材料表面に対し、イオンビーム照射によって親水性の制御を行った例はみられていない。

本章ではこれらに基き、イオンビーム照射による高分子（ポリジメチルシロキサン、ポリスチレン）表面の親・疎水化（表面エネルギー制御）を試み、生体と材料表面との相互作用を研究する上での基礎的アプローチとすることを目的とした。

親・疎水性は表面エネルギーと深く関わり、多くの高分子材料の表面エネルギーについての界面化学的な研究が報告されている [IV-12][IV-13][IV-14] 表面エネルギー（親・疎水性）を左右する要素を以下に示す。

1) 非極性 van der waals 力（分散力） ----- 結晶性

2) 極性 van der waals 力

- | | | |
|----------------|-------|---------|
| ① 双極子 - 双極子間 | ----- | 表面官能基 |
| ② 双極子 - 誘起双極子間 | ----- | 表面官能基 |
| ③ 静電場 - 双極子間 | ----- | 元素の結合状態 |

- | | | |
|----------------|-------|------------|
| ④ 静電場 - 誘起双極子間 | ----- | 元素の結合状態 |
| ⑤ 水素結合 | ----- | 水素結合可能な官能基 |
| ⑥ 電荷移動 | ----- | 表面官能基 |

化学処理やプラズマ処理などは、特に①②⑤⑥の効果によるものと考えられる。イオン注入は、これらに対して高エネルギーイオンビームの照射による照射損傷効果、イオンのドーピング効果という点ですべてに対して影響を及ぼし、さらにイオンの飛程距離、即ち加工層の厚さが数 100 nm におよぶものであり、官能基の経時変化を防御する可能性がある。また直接的なドーピング効果による制御の可能性も存在する。

本章ではポリジメチルシロキサンシートおよびポリスチレンへのイオンビーム照射を行いこれら疎水性表面の親水化、親水性の制御を行った。また水に対する接触角の経時変化に対して、試料の保存条件（大気中保存、真空中保存）の差による接触角の経時変化の挙動に着目して、イオンビーム照射した表層の保存条件の違いによる物性変化についても検討を加えた。イオンビーム照射した高分子材料の物理・化学的評価は各種表面分析装置により測定し、イオンビーム照射表面の水に対する接触角と比較検討した。

2. 試料と実験方法

H^+ , He^+ , C^+ , N^+ , O^+ , Ne^+ , Na^+ , N_2^+ , O_2^+ , Ar^+ イオンビームをポリジメチルシロキサンシート（東芝シリコーン THE740-8U）に理化学研究所 200 kV 注入器により照射した。イオンビームの加速エネルギーは 50, 100, 150 keV、照射量は $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{17}$ ions/cm² とした。照射時の試料室の真空度は定常時で $1 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr、イオンビーム電流は試料の温度上昇を防ぐために $2 \mu A/cm^2$ 以下とした。

ポリスチレン (PS) へのイオンビームの照射は、 He^+ , C^+ , N^+ , O^+ , Ne^+ , Na^+ , N_2^+ , O_2^+ , Ar^+ , K^+ , Kr^+ イオンを加速エネルギー 50 ~ 150 keV、注入量 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17}$ ions/cm² に設定し 試料への打ち込みを行った。イオンビーム電流は $0.5 \mu A/cm^2$ 以下とした。

照射後の表面の親・疎水性の評価として、水に対する接触角の測定は液滴法によってイオンビーム照射直後および経時変化を測定した。試料の物理・化学的評価として、走査電子顕微鏡 (SEM)、X 線マイクロアナライザー (XMA)、フーリエ変換赤外分光全反射法 (FT-IR-ATR)、X 線光電子分光法 (XPS)、ラマン分光法による構造解析を行った。

3. ポリジメチルシロキサンの親水化

3-1 イオンビーム照射直後の接触角

Fig.4-1 (a)(b)(c) に、 O_2^+ , N_2^+ , Ar^+ , C^+ イオンビーム照射直後の試料の水に対する接触角についての加速エネルギー、照射量依存性を示す。加速エネルギー 50 keV では照射量 1×10^{12} ions/cm² でスパッター効果による表面の汚染物の除去と思われる接触角の上昇が見られ、その後 1×10^{14} ions/cm² までは接触角は緩やかに減少し、 1×10^{15} ions/cm² で C^+ イオンを除いて急激に減少し、 1×10^{16} ions/cm² 以上で平衡に達する傾向を示した。 C^+ イオンについては接触角の低下は約 20° 程度であり他のイオンと比較し、顕著な減少は観測されなかった。加速エネルギー 100, 150 keV でも同様に照射量の増加と共に接触角の低下も観測された。また高エネルギーになるに従い、イオン種による接触角の差が顕著となった。

Fig.4-2 に、 H^+ , He^+ , C^+ , N^+ , O^+ , Ne^+ , O_2^+ , N_2^+ , Ar^+ イオンを加速電圧 150 keV で 1×10^{16} ions/cm² 照射した直後の試料の水に対する接触角と照射イオンの質量数との関係を示す。 H^+ イオンビーム照射では未照射に比べ接触角はわずかに増加を示した。しかし、その他のイオンにおいては、照射イオンの質量数の増加と共に接触角も低下を示し、 Ar^+ イオン (質量数 40) で 50° であった。

イオンビーム照射直後の試料の水に対する接触角は、照射イオンの質量数の増加と共に減少を示した。 H^+ イオンビーム照射では未照射試料より接触角が高い値を示した。これは低照射量では、イオンビームのスパッター効果によって表面のクリーニングが生じ、試料が元来有する接触角を反映し、この場合未

照射試料の接触角の値より大きい値を示した。それ以上の照射量では、照射量の増加と共にイオンビーム照射効果により接触角は低下した。H⁺イオンの場合は照射量 1×10^{16} ions/cm² ではスパッタ効果が生じる領域の照射量であり、未照射試料の接触角を上回る値を示したものと考えられる。

理論的には H⁺、He⁺ のように軽いイオンビームの照射では電子阻止能が支配的であり、照射イオンの質量数の増加と共に電子阻止能に加え、核阻止能が増加する。H⁺、He⁺ 照射では接触角の低下はほとんど観測されず、接触角の低下に関しては電子阻止能には起因しないと思われる。Ar⁺、K⁺ のように質量数の増加と共に電子阻止能に加え核阻止能が現れ、接触角も低下を示す。これらより接触角の低下はイオンビーム照射の衝突課程における核阻止能による効果と思われる。

第III章で論議したように照射されたイオンは理論上はガウス分布を示すが、O₂⁺、N₂⁺ イオンビーム照射試料ではほぼガウス分布を示したが、H⁺ イオンビーム照射では分布はブロードなものとなった。照射されたイオンはターゲット材料表層に打ち込まれ、その際にターゲット材料を構成する元素との結合が生じる場合は飛程距離においてイオンは留まり、結合が生じない場合、照射イオンは拡散によって飛程距離からの移動が起こり、深さ方向濃度分布もブロードになると考えられる。

イオンビームの照射によりポリジメチルシロキサン表層は共通して OH 基の生成が観測され、照射イオンの質量数の増加と共に SiH、CH₂ が生成された。また C⁺、O⁺、O₂⁺ イオン照射でカルボニル基、N⁺、N₂⁺ イオン照射でアミノ基、K⁺ イオン照射で 1560 cm⁻¹ (帰属不明) のピークの生成が観測された。OH、SiH、CH₂ の生成の共通性とカルボニル基、アミノ基、および 1560 cm⁻¹ のピークの特異性から OH、SiH、CH₂ はイオンビームの照射損傷効果により生成し、カルボニル基、アミノ基、1560 cm⁻¹ (帰属不明) の生成はドーピング効果によるものと思われる。イオンビーム照射によるシロキサン結合およびメチル基の分解に関しては照射イオンの質量数と分解量との相関は得られず、またこれらの分解が電子・核阻止能のいずれの効果であるかは判別できなかった。

ラマン分光法による測定から、イオンビーム照射された試料表層は sp² 構

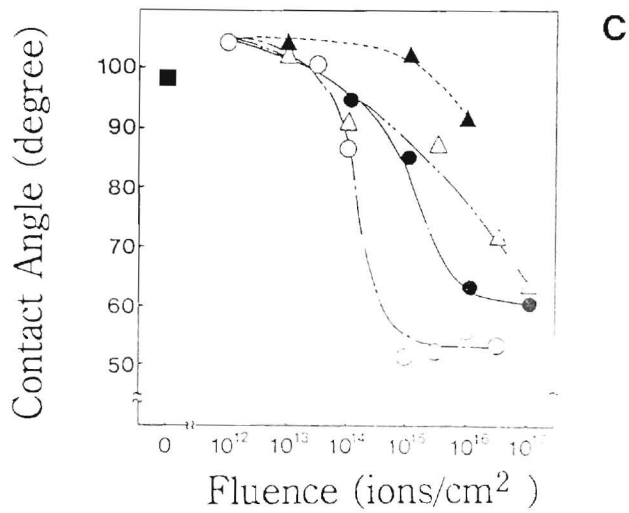
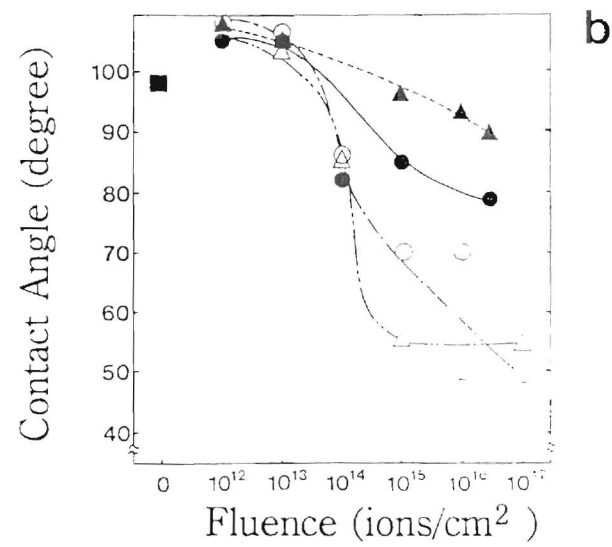
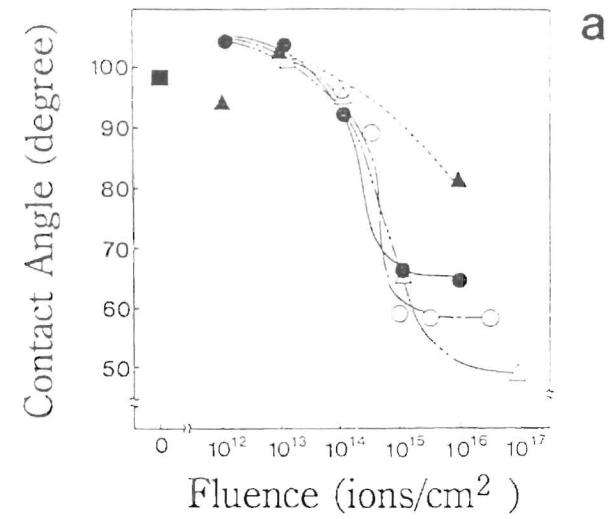


Fig.4-1 O₂, N₂, Ar, C イオンビーム照射直後のポリジメチルシロキサンの接触角の照射量依存性

加速エネルギー 50 keV (a), 100 keV (b), 150 keV (c)

O₂: ○, N₂: ●, Ar: △, C: ▲, 未照射: ■

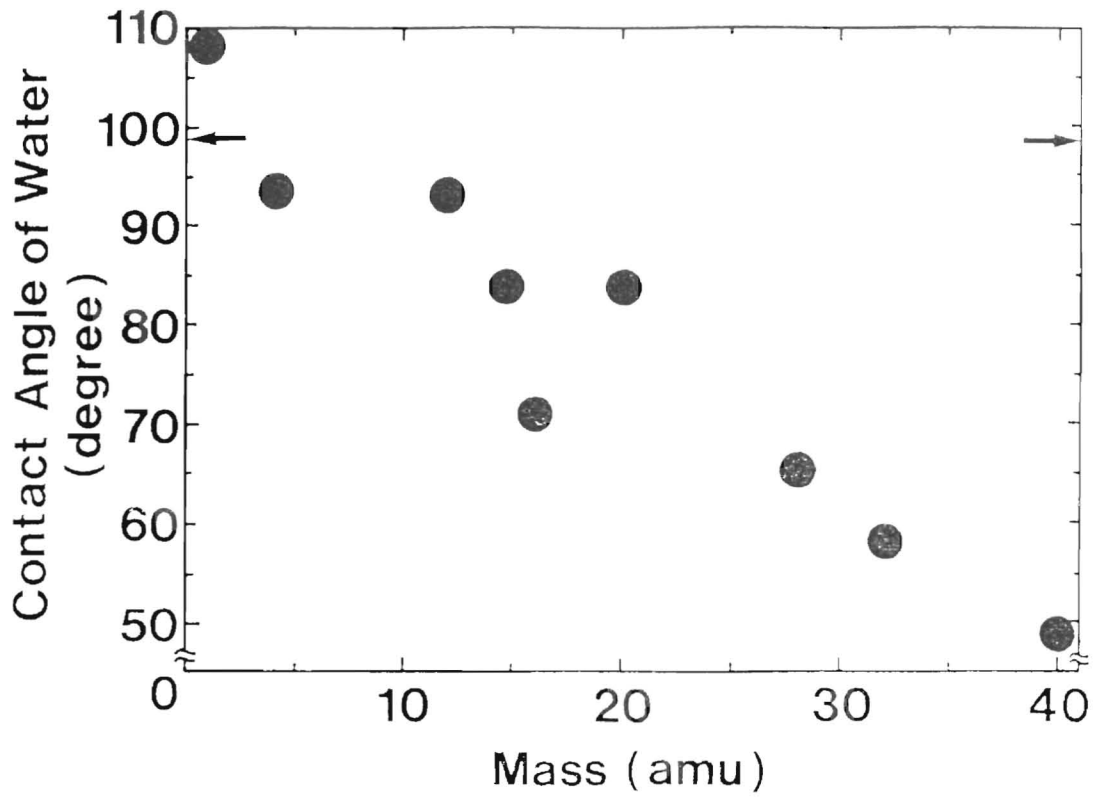


Fig.4-2 H⁺, He⁺, C⁺, N⁺, O⁺, Ne⁺, O₂⁺, N₂⁺, Ar⁺ イオンビーム照射直後のポリジメチルシロキサンの水に対する接触角と照射イオンの質量数との関係 (加速エネルギー 150 keV、照射量 1x10¹⁶ ions/cm²)

造 (graphite-like) および sp^3 構造 (diamond-like) の混在した非晶質なカーボンの形成が見られることが示唆された。加速エネルギー 50, 100, 150 keV でのイオンビーム照射で、照射量と共にこの構造の生成量は増加を示した。しかし、照射したイオン種によるこのカーボンの構造の違いは観測されなかったが、 O_2^+ , N_2^+ イオンビーム照射試料 (照射量 1×10^{17} ions/cm²) の接触角の減少は約 40° であるのに対して C^+ イオンビーム照射試料 (照射量 1×10^{17} ions/cm²) の接触角の減少は 20° 程度であった。これらからイオンビーム照射によって形成した sp^2 , sp^3 構造と接触角との相関関係は得られなかった。

3-2 接触角および表層物性の経時変化

Fig.4-3 (a)(b)(c) に加速エネルギー 50, 100, 150 keV でイオンビーム照射した直後からの試料の大気中保存における水に対する接触角の経時変化を示す。いずれもイオンビーム照射直後から接触角は 4 時間まで急速に復元し、それ以後は緩やかに元の値に近づく傾向を示した。加速エネルギーの違いでは 50 keV での試料の経時変化後の定常値が最も低い値を示した。Fig.4-3 (b) 中に O_2^+ イオンビームを照射した試料の真空中 (2×10^{-5} Torr) に 22 時間保存した後の接触角を示す (図中□で示す)。真空中保存の場合でも経時変化は生じているが、大気中保存に比べ復元率は低い値を示した。

Fig.4-4 (a) に加速エネルギー 100 keV にて O_2^+ イオンを 1×10^{16} ions/cm² 照射した試料の大気中および真空中にて 2 日間保存した試料の XPS による深さ方向濃度分布を示す。照射元素の保存による拡散は観測されなかった。Fig.4-4(b) に同試料のエッチング時間 850 秒までの最表面層の濃度分布の拡大図を示す。大気中保存試料は最表面で真空中保存試料に比べて酸素の存在比が高く、また炭素の存在比が低い値を示したのに対して、珪素の存在比は保存条件の違いで変化は観測されなかった。

Fig.4-5 に同試料の FT-IR-ATR により Ge プリズム (入射角 45°) を用いた照射後 1 日後および 8 日後の大気中、真空中保存試料の OH, SiH, >C=O の変化を示す。OH の経時変化は大気中保存では増加し、真空中保存では減少を示した。SiH, >C=O の変化は大気中、真空中保存の両方で経時的に減少を示した。量的には真空中保存の方が大気中保存に比べ OH, SiH, >C=O は少ない値を示し

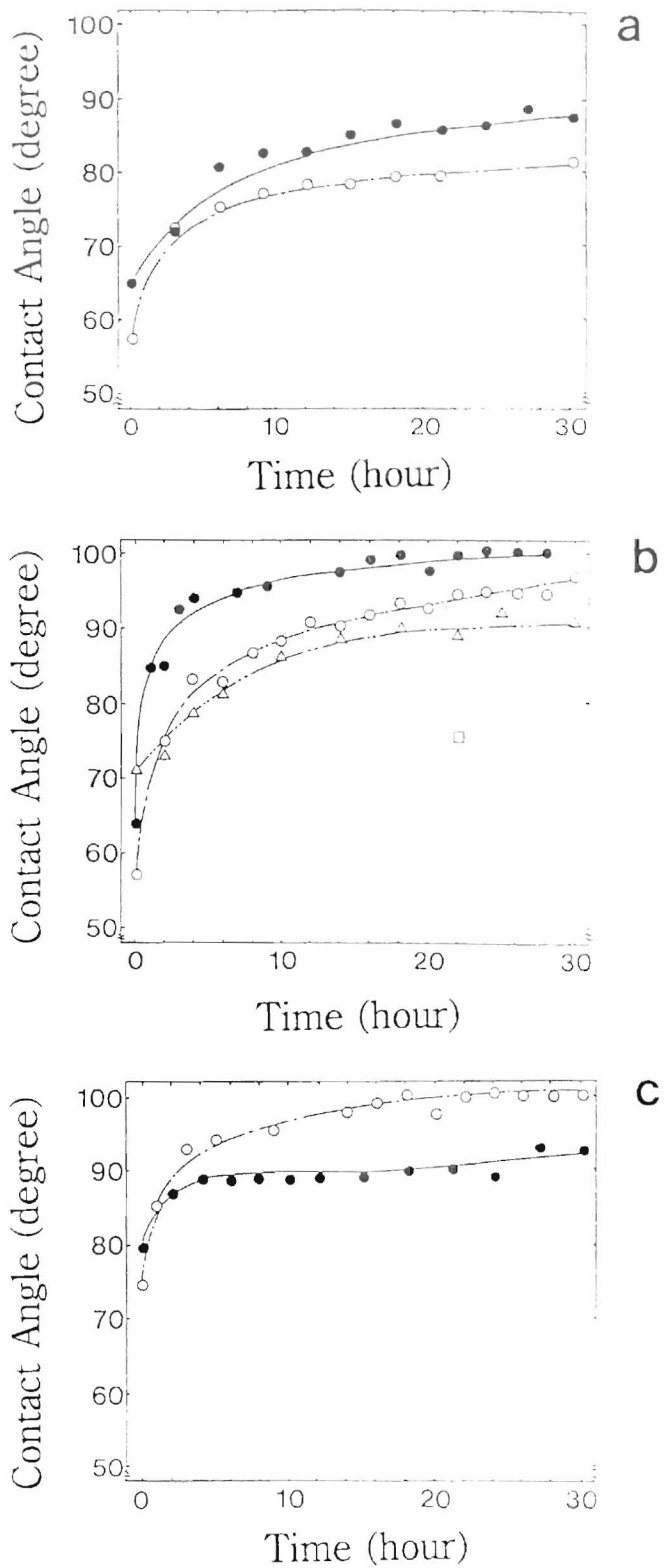


Fig.4-3 イオンビーム照射直後からのポリシメチルシロキサンの大気中保存における水に対する接触角の経時変化.

大気中保存、○、●、真空中保存、○、□

照射量 1×10^{16} ions/cm²

加速エネルギー 50 keV (a), 100 keV (b), 150 keV (c)

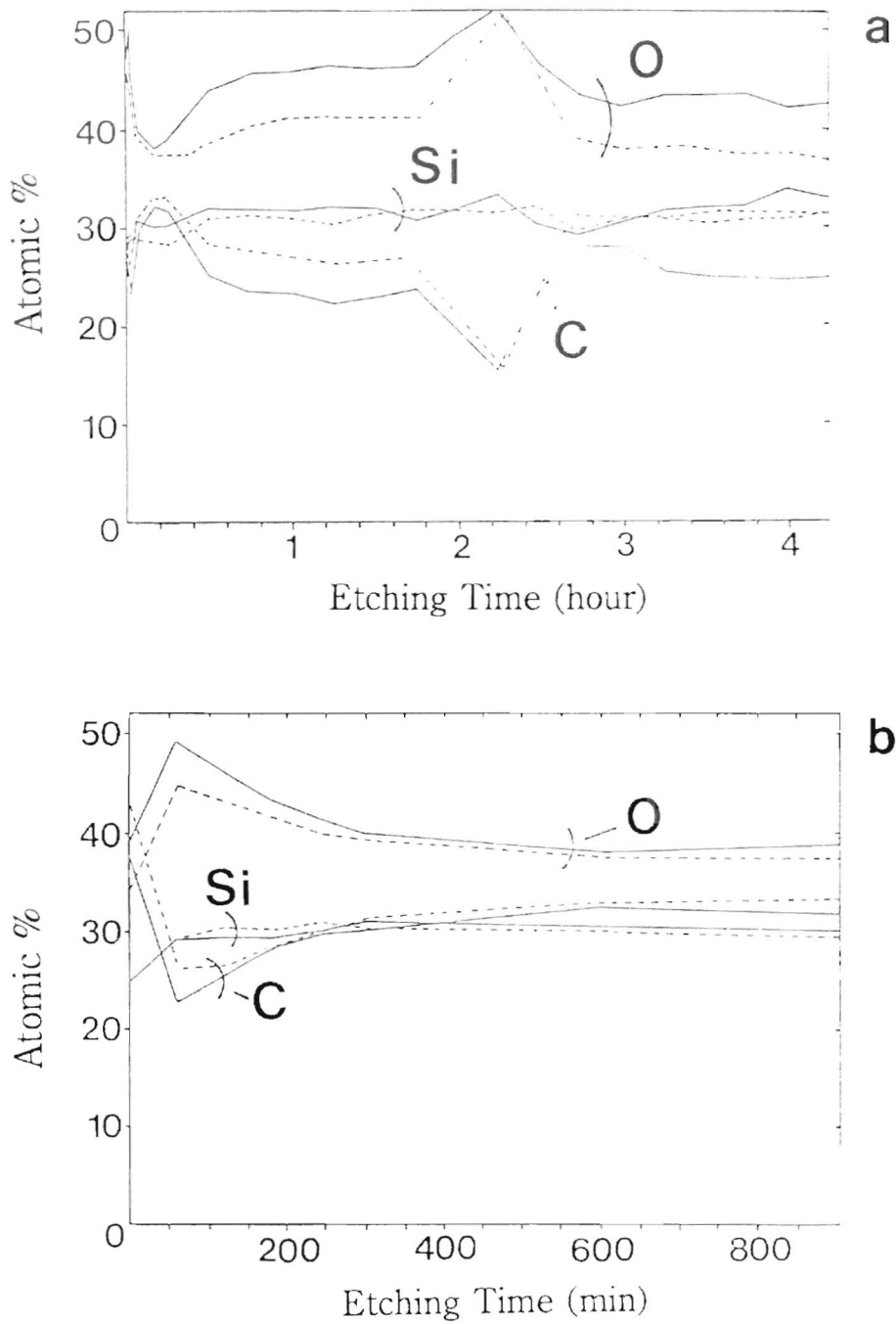


Fig.4-4 (a)(b) O_{1s} イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンの大気中および真空中にて 2 日間保存した後の XPS による深さ方向濃度分布 (加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²)

大気中保存 真空中保存 - - - -

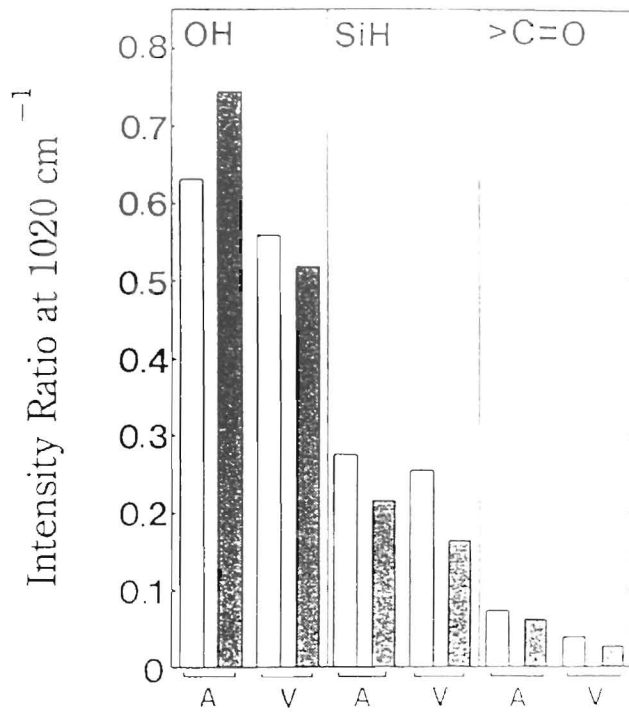


Fig.4-5

FT-IR-ATRによる Ge プリズム (入射角 45°) を用いた O_2 イオンビーム照射後 1 日後および 8 日後の大気中、真空中保存ポリジメチルシロキサンの OH, SiH, >C=O の変化率. 大気中 : A, 真空中 : B (1 日後 : □, 8 日後 : ■), 加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm 2

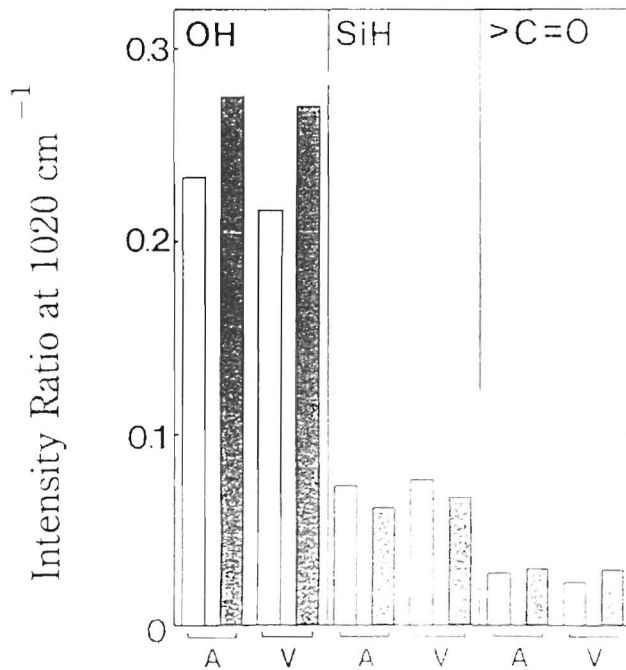


Fig.4-6

FT-IR-ATRによる KRS-5 プリズム (入射角 45°) を用いた O_2 イオンビーム照射後 1 日後および 8 日後の大気中、真空中保存ポリジメチルシロキサンの OH, SiH, >C=O の変化率. 大気中 : A, 真空中 : B (1 日後 : □, 8 日後 : ■), 加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm 2

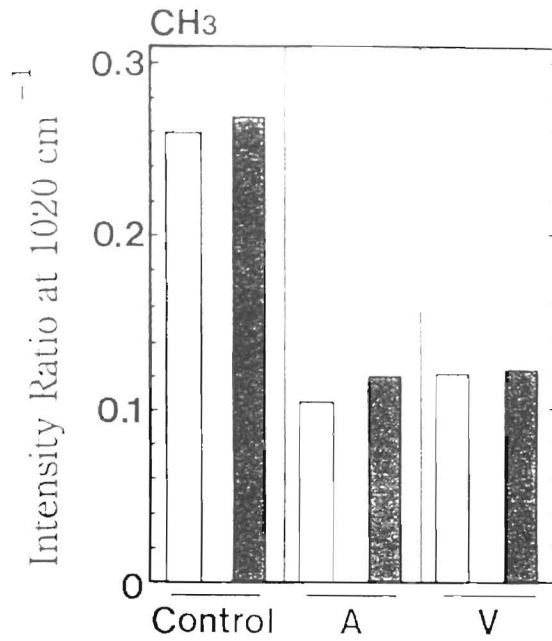


Fig.4-7

FT-IR-ATRによる Geプリズムを用いた O₂⁺ イオンビーム照射後 1日後および 8日後の大気中、真空中保存ポリジメチルシロキサンの CH₃ の変化率.

大気中 : A, 真空中 : B (1日後 : □、 8日後 : ■)

加速エネルギー 150 keV、照射量 1x10¹⁶ ions/cm²

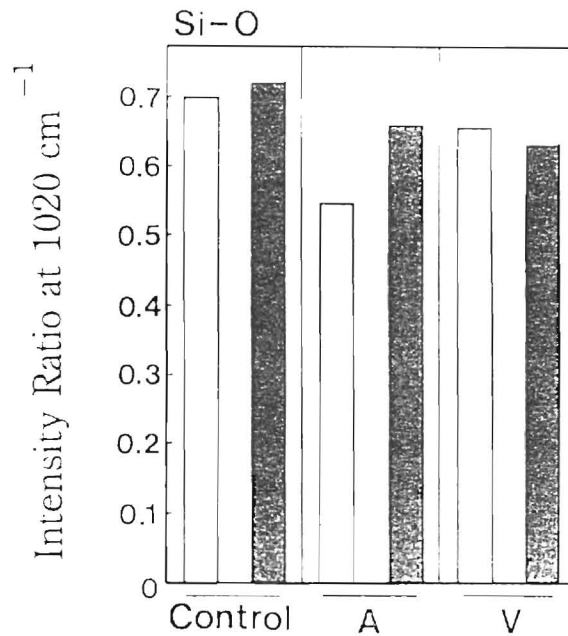


Fig.4-8

FT-IR-ATRによる Geプリズムを用いた O₂⁺ イオンビーム照射後 1日後および 8日後の大気中、真空中保存ポリジメチルシロキサンの Si-O の変化率

大気中 : A, 真空中 : B (1日後 : □、 8日後 : ■)、

加速エネルギー 150 keV、照射量 1x10¹⁶ ions/cm²

た。

Fig.4-6 に同試料の KRS-5 プリズム（入射角 45° ）を内部エレメントに用いた FT-IR-ATR 測定によって得られた官能基の経時変化を示す。OH, $>C=O$ は経時的に増加、SiH は減少を示した。また保存条件による差は見られなかった。FT-IR-ATR 測定では Ge プリズムを用いた場合、計算上 2000 cm^{-1} では表面から約 $0.2\ \mu\text{m}$ 、KRS-5 を用いた場合、約 $0.6\ \mu\text{m}$ の深さの情報が得られる。Fig.4-5 および Fig.4-6 より OH は大気中保存で最表面で増加が観測されたのに対して真空中保存では最表面で減少し、内部で増加を示した。SiH については最表面および内部で増加することが示された。

Fig.4-7 および Fig.4-8 に同試料のメチル基およびシロキサン結合の照射後、1 日後および 8 日後の保存条件の違いによる変化を示す。大気中保存ではメチル基、シロキサン結合の復元が観測された。

4. ポリスチレンの親水化

Fig.4-9 (a)(b) に PS に Ne^+ , Na^+ イオンを加速エネルギー 50, 100, 150 keV、照射量 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17}\ \text{ions/cm}^2$ の範囲で照射した直後の試料の接触角を示す。いずれのイオン照射でも照射量の増加と共に接触角は低下する傾向を示した。 Ne^+ 照射では約 20° 程度の低下に対して、 Na^+ 照射では加速エネルギー 50, 100 keV、照射量 $1 \times 10^{17}\ \text{ions/cm}^2$ の条件で拡張ぬれを生じた。Fig.4-10 に加速エネルギー 50 keV、照射量 $1 \times 10^{17}\ \text{ions/cm}^2$ の条件で He^+ , C^+ , O^+ , Ne^+ , Na^+ , N_2^+ , O_2^+ , K^+ , Ar^+ , Kr^+ イオンを PS に照射した直後の水に対する接触角とイオンの質量数との関係を示す。未照射の PS の接触角は 87° であった。照射するイオン種の質量数の増加と共に Na^+ , K^+ イオンビーム照射を除き接触角は若干減少する傾向を示した。 Na^+ , K^+ 照射 PS の接触角は特異的に拡張ぬれを生じた。

Na^+ イオンビーム照射試料は大気中保存で、1 年 1 カ月後、経時変化は観測されなかった。 K^+ 照射 PS は大気中保存で、3 カ月後の経時変化も観測されていない。Fig.4-11 に Ne^+ , Na^+ , Ar^+ を PS に照射した際の加速エネルギーに対する深さ方向のエネルギー損失の理論値を示す。加速エネルギーの低下に伴い、エネルギー損失のピークも表面近傍に移行し、かつ最表面に対するエネ

ルギー損失量は増加する傾向を示す。加速エネルギー 50 keV での損失量は最表面に対して Ne で 10 eV/Å、Na で 12 eV/Å、Ar では 27 eV/Å であり、イオンの質量数の増加と共に増加する。Fig.4-12 に Ne⁺、Na⁺、Ar⁺ を PS に照射した際の加速エネルギーに対する飛程距離の計算値を示す。加速エネルギーの増加と共に、また照射イオンの質量数が小さいほど、飛程距離は長いものとなる。接触角の測定結果と対比させた場合、Na⁺ はエネルギー損失および飛程距離は Ne、Ar の中間値であることから、接触角に対する効果は Na 自体の添加効果と考えられる。

Fig.4-13 (a)-(d) に、未照射 (a) および Na⁺ 照射 (50, 100, 150 keV, 1×10^{17} ions/cm²) した試料 (b, c, d) の SEM 写真を示す。加速エネルギーの低下と共に表面に析出物が見られ、その大きさも増加したが、これら試料の X 線マイクロアナライザー (XMA) 分析ではこの析出物の部位での Na, K α 像は得られなかった。これは XMA の検出分析感度からみて Na の析出物ではないと考えられた。

第 III 章で論じたように、Ne⁺、Na⁺ 照射した PS では共通して ν OH (3600-3400 cm⁻¹)、 ν C=O (1700 cm⁻¹)、アモルファスカーボン (1400-1600 cm⁻¹)、および ν C-C、C-O 結合 (1000 - 1200 cm⁻¹) のピークが観測されたが、Ne⁺ 照射試料における OH 基の生成はごく微量であった。CH₂ (1460 cm⁻¹) に対する ν C=O、アモルファスカーボン、 ν C-O、C-C、OH の相対強度から、OH 基を除き Ne⁺、Na⁺ 照射の両者で、加速エネルギーの増加と共にこれらの相対強度も増加し、これらの生成量が増加したと考えられる。

イオンビーム照射した PS の芳香族の分解量を推定するために、FT-IR-ATR で得られた芳香族 (3000 - 3120 cm⁻¹) のスペクトルの面積強度を脂肪族 (2800-3000 cm⁻¹) のスペクトルの面積強度により規格化した。その値は加速エネルギーの増加と共に減少し、芳香族の分解量が増加するものと考えられる。ラマン分光法による照射試料の炭素構造の測定では、Ne⁺、Na⁺ 照射試料に共通して、1500 cm⁻¹ を中心とした低波数側に肩を持つピークが見られ、不規則性グラフアイト型カーボン構造 (1330 cm⁻¹) に起因するピークとアモルファスカーボンからなる構造が生成するものと解釈された。

Fig.4-14 (a)-(f) に XPS により得られた Ne⁺ 照射試料表面の Ne_{1s}、C_{1s}、O_{1s} スペクトルおよび Na⁺ 照射試料表面の Na_{1s}、C_{1s}、O_{1s} スペクトルを示す。Ne⁺ 照射試料表面では Ne の存在は確認されなかったが Na⁺ 照射試料表面には Na が

存在し、また加速エネルギーの低下と共に表面での Na の存在比が増加した。C1s, O1s スペクトルは Ne⁺ 照射試料では未照射試料と比較して、結合エネルギーのシフトは観測されなかったが、Na⁺ 照射試料ではエネルギーシフトが見られ、構造変化に対しても Na⁺ イオンビーム照射は影響を及ぼすものと考えられる。

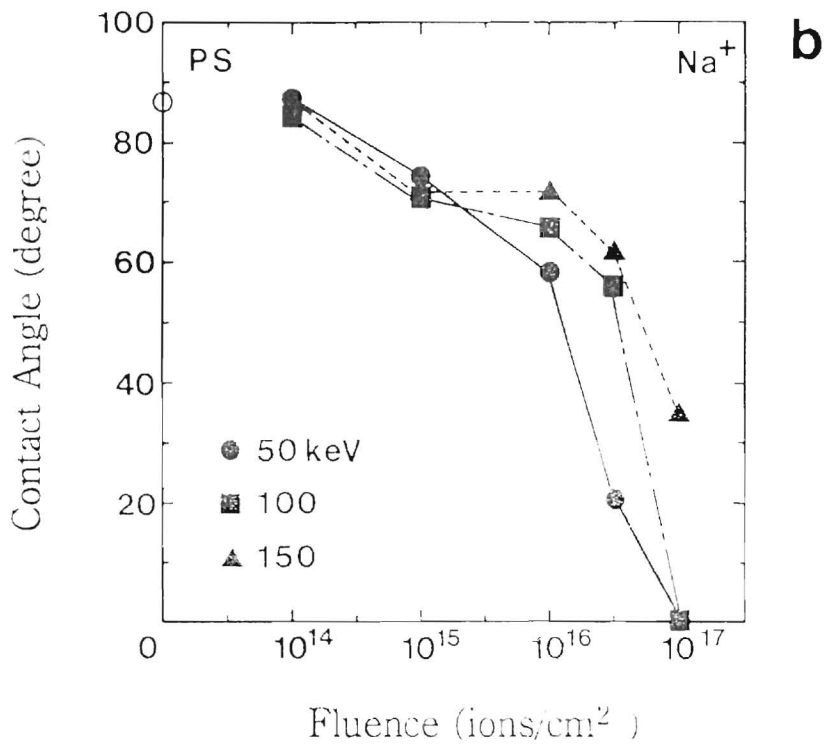
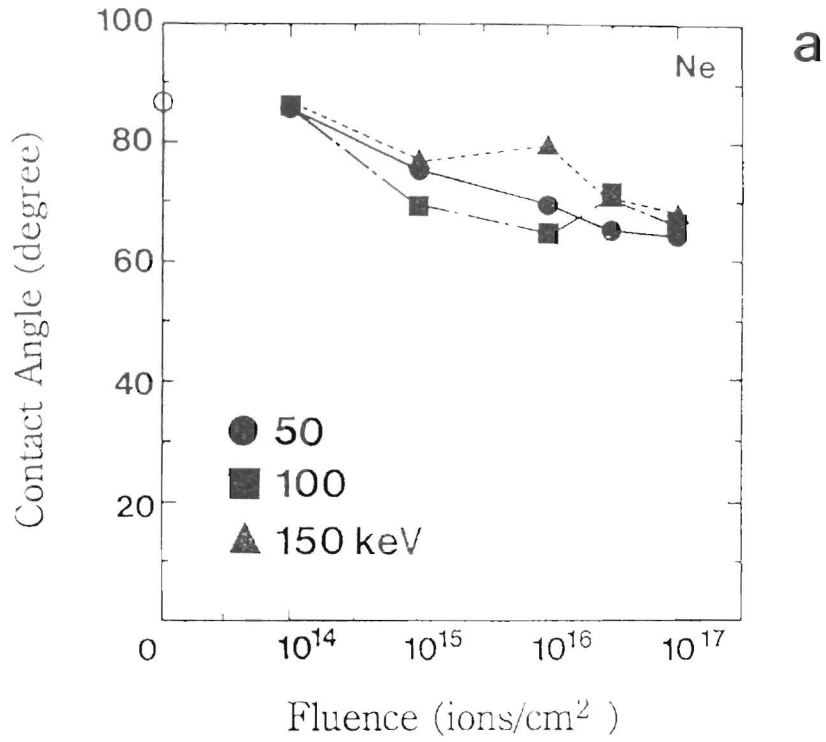


Fig.4-9 (a)(b) Ne⁺, Na⁺ イオンビーム照射直後のポリスチレンの水に対する接触角の加速エネルギー、照射量依存性 Ne⁺: (a), Na⁺: (b)

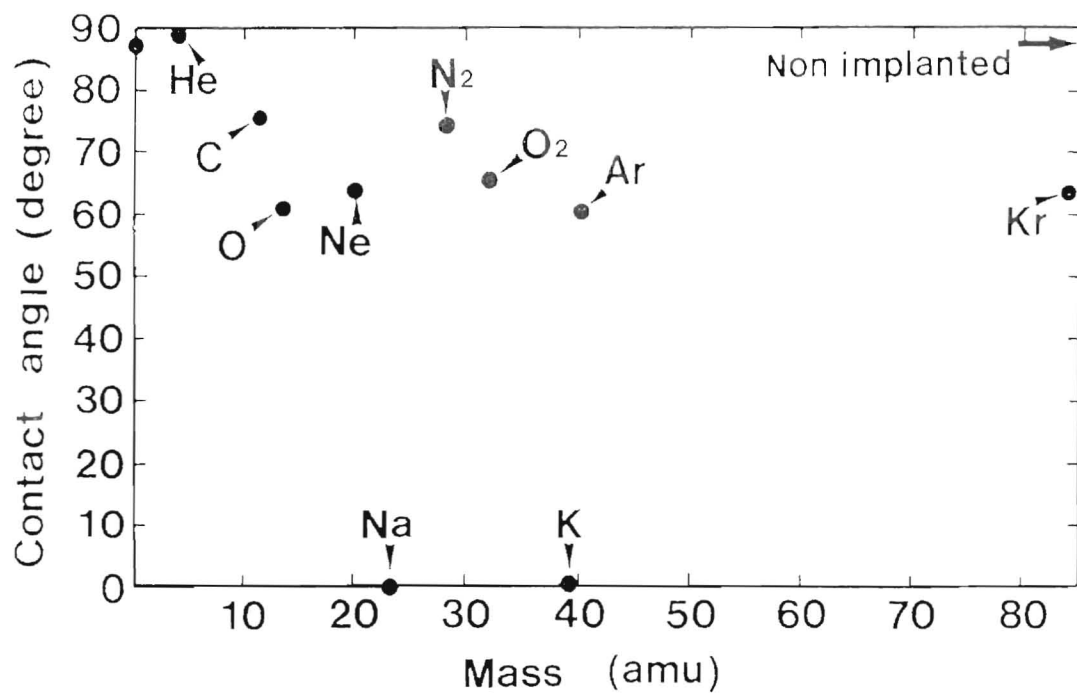


Fig.4-10 He⁺, C⁺, O⁺, Ne⁺, Na⁺, N₂⁺, O₂⁺, K⁺, Ar⁺, Kr⁺ イオンビームをポリスチレンに照射した直後の水に対する接触角とイオンの質量数との関係 (加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²)

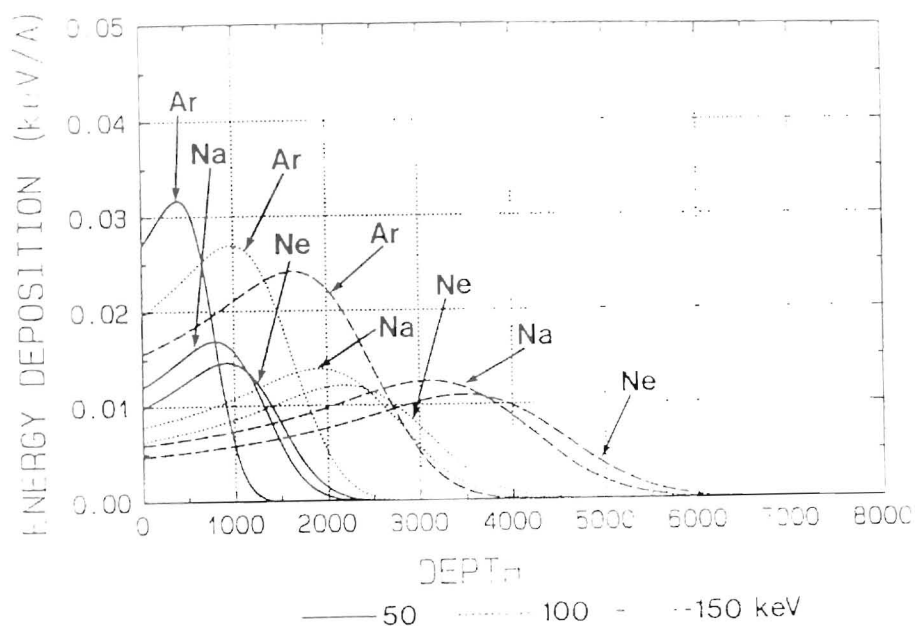


Fig.4-11 Ne, Na, Ar をポリスチレンの核阻止能に基づき加速エネルギーに対する深さ方向のエネルギー損失量の理論計算値 (照射量 1×10^{17} ions/cm²)

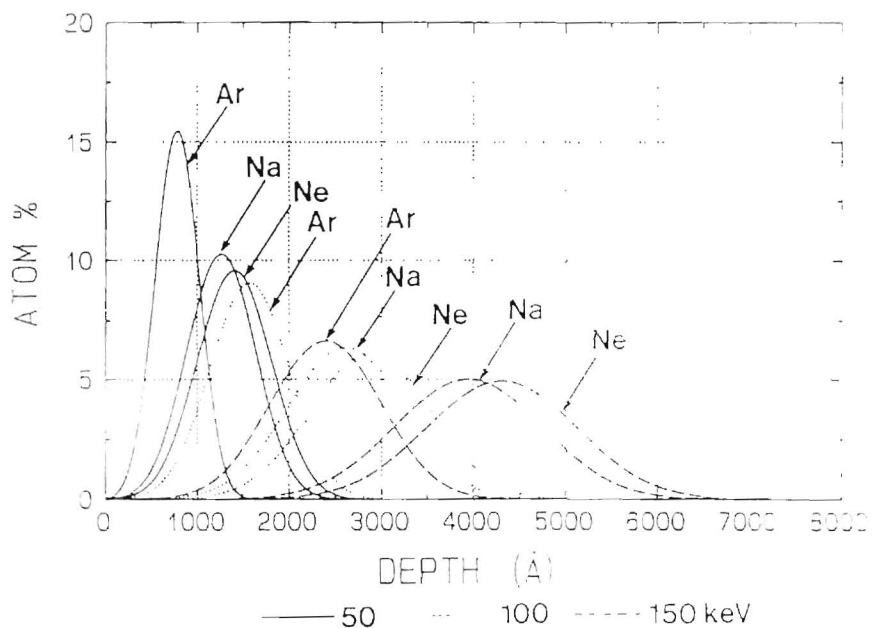


Fig.4-12 Ne, Na, Ar をポリスチレンの飛程距離の加速エネルギーに対する深さ方向濃度分布 (照射量 1×10^{17} ions/cm²)

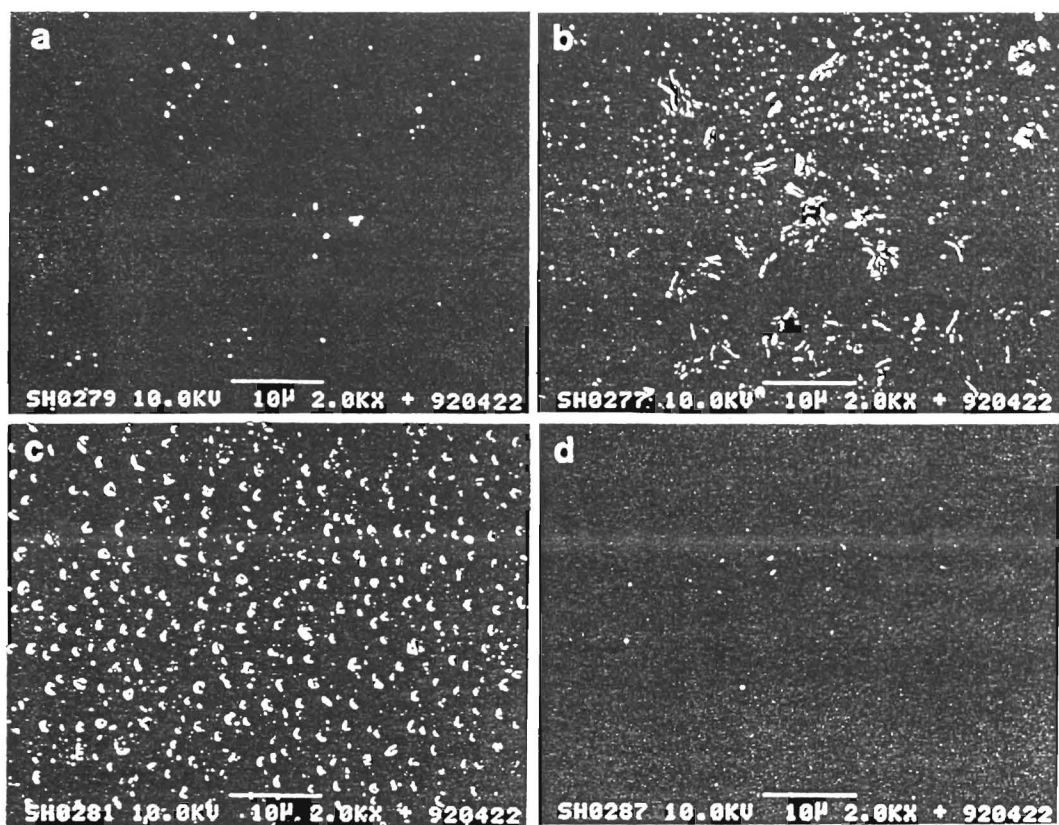


Fig.4-13 (a)-(d) 未照射 (a) および Na⁺ イオンビーム照射したポリスチレンの SEM 写真 : 加速エネルギー 50 (b), 100 (c), 150 keV (d), (照射量 1×10^{17} ions/cm²)

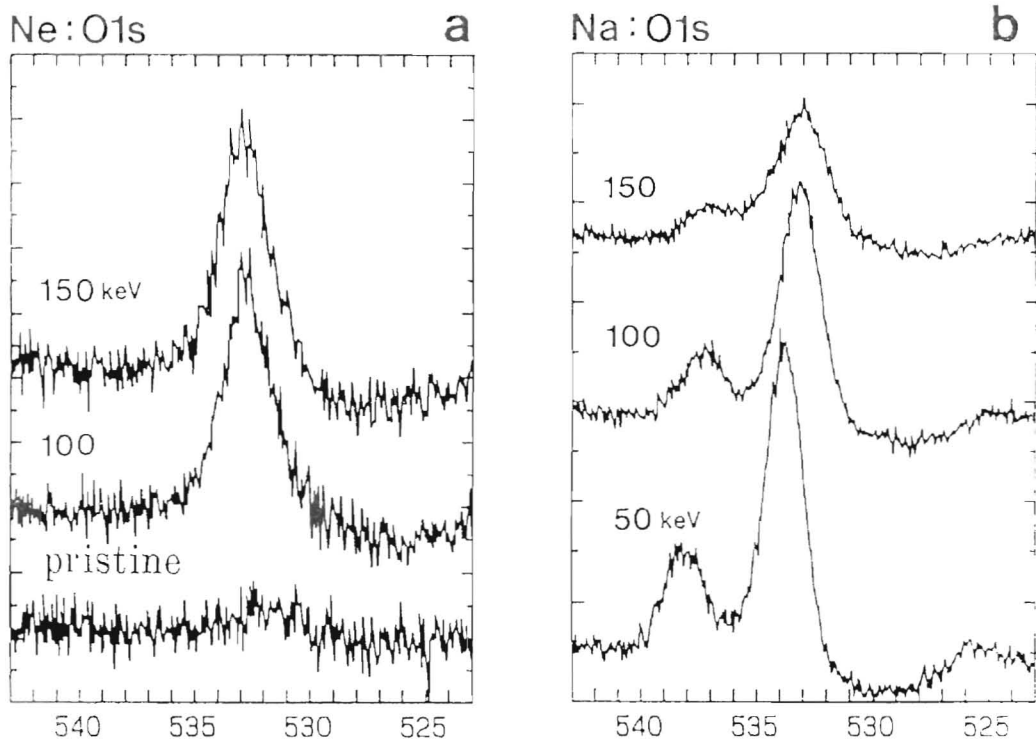


Fig.4-14 (a)(b) Ne 照射試料表面の O1s スペクトル (a) および Na 照射試料表面の O1s スペクトル (b) の加速エネルギー依存性 (照射量 1×10^{17} ions/cm²)

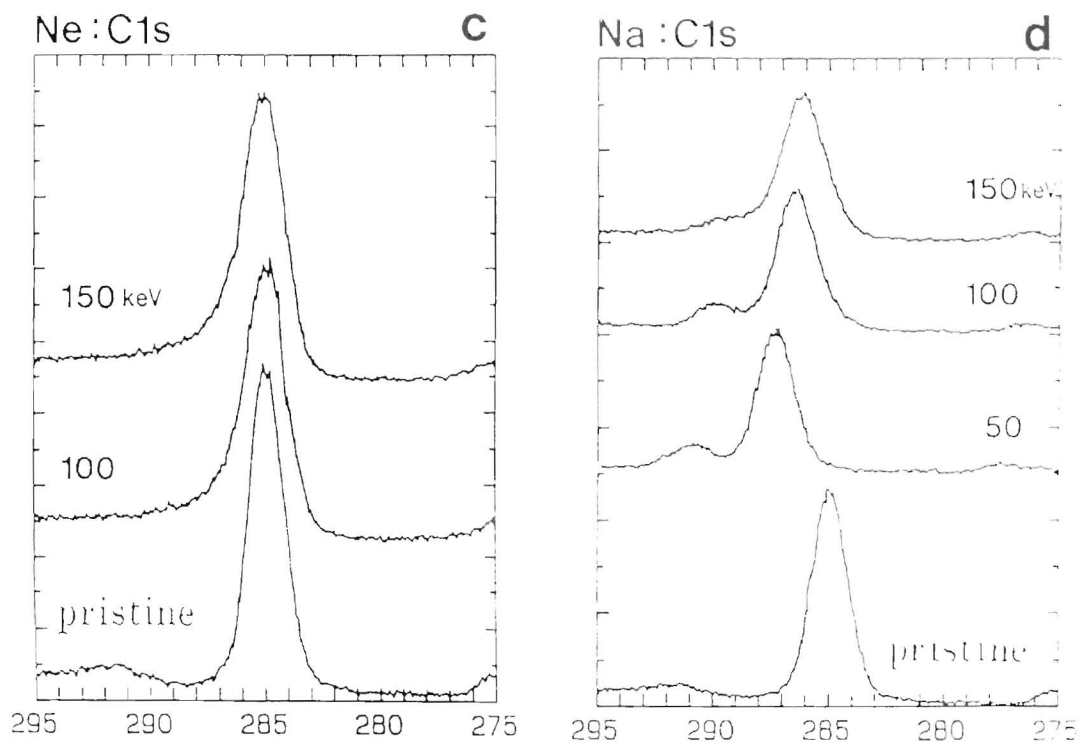


Fig.4-14 (c)(d) Ne 照射試料表面の C1s スペクトル (c) および Na 照射試料表面の C1s スペクトル (d) の加速エネルギー依存性 (照射量 1×10^{17} ions/cm $^{-2}$)

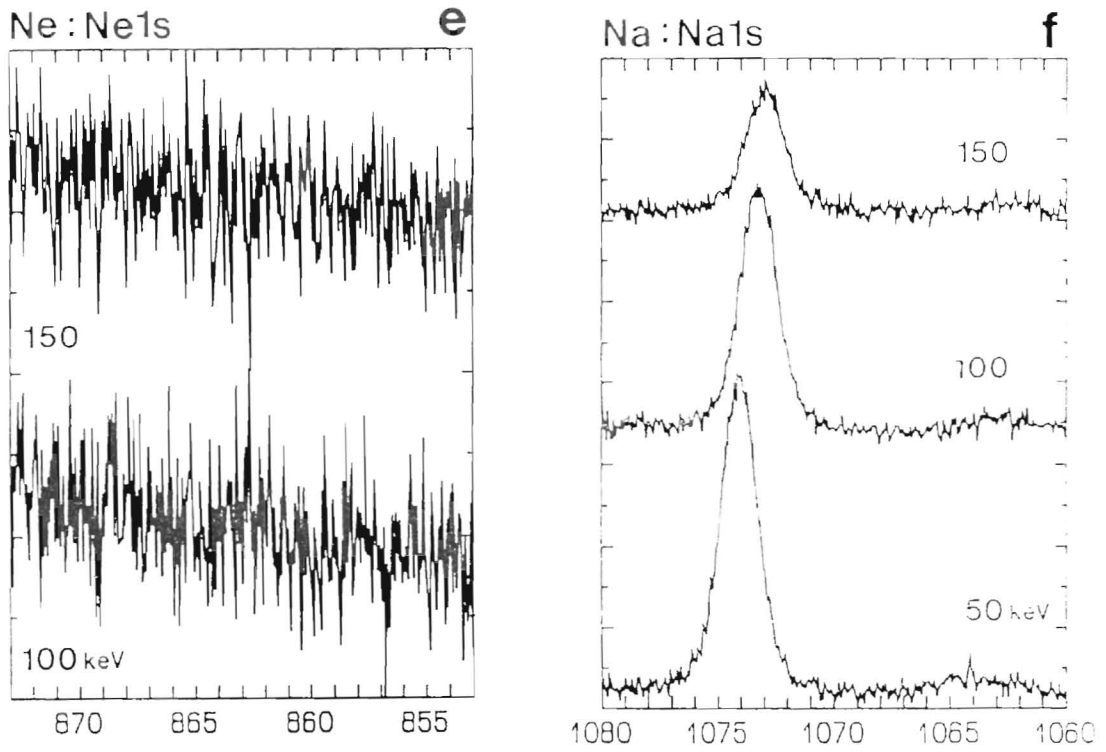


Fig.4-14 (e)(f) Ne^- 照射試料表面の Ne1s スペクトル (e) および Na^- 照射試料表面の Na1s スペクトル (f) の加速エネルギー依存性 (照射量 1×10^{17} ions/cm 2)

5. 結 言

イオン注入法により H^+ , He^+ , C^+ , N^+ , O^+ , Ne^+ , N_2^+ , O_2^+ , Ar^+ , K^+ イオンをポリジメチルシロキサンシートに加速エネルギー 50, 100, 150 keV で照射し、その直後の試料の水に対する接触角と表層構造および理論的計算結果の比較を行った結果、次のような結論を得た。

ポリジメチルシロキサンのイオンビーム照射直後の試料の水に対する接触角は、照射イオンの質量数の増加と共に減少を示した。イオンビームの照射損傷効果として試料表層には、OH 基, CH_2 , SiH が生成し、またドーピング効果としてカルボニル基、アミノ基等の生成が観測された。試料のイオンビーム照射層は sp^2 (graphite-like) 構造 および sp^3 (diamond-like) 構造の混在する非晶質なカーボンが形成されていると考えられた。またこの炭素構造の形成は軽元素のイオンビーム照射試料で顕著であることから電子阻止能による効果と考えられた。イオンビーム照射による接触角の減少は照射イオンの質量数の増加と共に減少することから、衝突課程における核阻止能の効果によると思われる。接触角の経時変化後の平衡値が低加速エネルギーほど低値を示すのは照射イオンのドーピング効果が低加速エネルギーほど表面に濃化し、また照射イオンの経時的な拡散が生じないためと考えられる。

イオンビーム照射後の接触角の経時変化は大気中保存より真空中保存した試料で小さいことが示された。表面層の官能基の経時変化は大気中保存の OH 基の増加、真空中での減少が観測された。また大気中保存試料の表面層でシロキサン結合、メチル基の復元が観測され、接触角の復元現象に寄与するものと考えられた。

ポリスチレンへのイオンビーム照射により表面は親水化した。特に質量数が近接する Ne^+ , Na^+ イオンビーム照射を比較した場合、 Ne^+ イオンビーム照射では加速エネルギー 50, 100, 150 keV、照射量 $1 \cdot 10^{17}$ ions/cm² の試料で約 20 ° の低下しか観測されなかった。これに対して Na^+ イオンビーム照射試料では照射量の増加と共に接触角も著しく減少し、加速エネルギー 50, 100 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm² の試料では拡張ぬれを生じ、かつ大気中保存における経時変化も観測されなかった。ポリスチレンの親水化については FT-IR-

ATR 分析より Ne⁺、Na⁺ イオンビーム照射した PS には種々の官能基の生成が観測され、また結合の切断も観測されるが、接触角の低下が著しい Na⁺ 照射試料では OH 基の生成が顕著であった。しかしながら Na⁺ 照射、加速エネルギー 50 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm² の試料ではカルボニル基、C-C、C-O、アモルファスカーボンの生成量、あるいは脂肪族に対する芳香族の強度比は Ne⁺ 照射試料との顕著な差は観測されなかった。

XPS による分析結果は、Na⁺ 照射試料では加速エネルギーの低下と共に表面での Na の存在比が増加することを示した。これらから Na⁺ 照射による PS 表面の親水化、およびその継続性（非経時変化）は Na 自体のドーピング効果によってもたらされるものと考えられた。

参考文献

- [IV-1] 角田光雄、小石真澄：“プラスチックの表面化学と表面処理技術－物理的処理技術”、工業材料、29 (1979) 124.
- [IV-2] 穂積啓一郎：“低温プラズマ化学”、化学の領域 増刊 111 号、南江堂 (1976).
- [IV-3] 日本溶出協会 編：“溶出ハンドブック”、新技術開発センター (1986)
- [IV-4] J. A. Thornton: Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topology of Thick Sputtered Coatings : J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 666.
- [IV-5] 松永正久 編：“特殊表面処理の最新技術”、(株)シーエムシー刊 (1984).
- [IV-6] 間宮 富士雄：“金属洗浄技術”、金属表面工業全書 17、槇書店 (1971).
- [IV-7] 角田光雄、小石真澄：“プラスチックの表面化学と表面処理技術－物理的処理技術”、工業材料、29 (1979) 108.
- [IV-8] 理化学研究所監修：“プラズマ反応による物質合成と材料処理”、アイオニクス (1984).
- [IV-9] 吉田清太、難波 進、岩木正哉 監修：“イオン注入表層改質技術”、サイエンスフォーラム (1987).
- [IV-10] R. E. Bar: "The role of Surface Energy in Thrombogenesis", Bull. N. Y. Acad. Med., 48 (1972) 257.
- [IV-11] 林 正之、酒井哲也：“固体表面上を濡れひろがる液体高分子の接触角の時間変化”、日本接着協会誌、17 (1981) 407.

[IV-12] 筏 義人、松永忠与：“高分子の表面エネルギー”、日本接着協会誌、
14 (1978) 427.

[IV-13] 筏 義人、松永忠与：“高分子の表面エネルギー（その2）”、日本接
着協会誌、15 (1978) 18.

[IV-14] 筏 義人、松永忠与：“高分子の表面エネルギー（その3）”、日本接
着協会誌、15 (1978) 91.

第V章 イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンの抗血栓性の

1. 緒言

近年、人工臓器の進歩は目ざましいものがあり、人工血管、人工弁、人工心肺、ペースメーカー、人工腎臓、人工骨、人工関節などが既にルーチンに臨床に用いられ、さらに人工肝臓、人工膵臓、補助人工心臓、人工血液などが臨床テストの段階に入り、完全人工心臓もその臨床応用が急速に近づくつつある [V-1]。これら人工臓器の進歩は医用材料の発展に負うところが極めて大きい。特に血液と直接接触する人工臓器においてはその抗血栓性の確保が最も困難な問題の一つとなっている。これらの人工臓器ではその発展は血栓形成との闘いであったと言っても過言ではない [V-2]。

現在、臨床に使われている人工臓器でも何らかの形で抗凝固療法を施さないとその抗血栓性の確保は難しく、また抗凝固療法を施しても、その抗血栓性は完璧と言うにはほど遠い [V-3]。さらに今後は人工臓器の使用期間の長期化、小型内蔵化への進展が予想される。現在までの抗血栓性材料の開発は特に確固とした材料のデザインの指針はなく、試行錯誤の繰り返しにより半経験的に行われて来た。

これまで、これら人工臓器に用いられる素材は、汎用高分子を流用して血栓形成の素反応に及ぼす影響を把握することなく、血栓形成の防止は凝固反応の活性化を阻害するヘパリン、あるいは線溶系酵素のウロキナーゼ等の薬物により行われてきた。抗凝固剤の投与は生体系の自然出血の止血効果を阻害する副作用があり、抗凝固剤を用いないで使用できる人工臓器が望まれている。これらの要求に答えるためには、人工材料と血液との相互作用を分子レベル、細胞レベルで明らかにし、血栓形成の素反応における人工材料の表面構造を検討することにより、分子設計的な立場から抗血栓性材料の開発を行う必要がある。

本章はこれらのニーズに対して医学、理学、工学的見地から解析し、抗血栓性材料表面の開発を目的としたものである。

人工材料が血液と接触すると、材料表面はただちに血漿タンパク質によって覆われ、その後、血小板、リンパ球、白血球、マクロファージなどの細胞レベルでの反応が引き続いて起こり、血栓形成、炎症、貪食等の異物反応が生じる。即ち材料表面の情報が吸着タンパク質に伝達され、これにより異物反応のプロセスが促進されたり抑制されたりする [V-4]。この情報伝達は具体的には吸着タンパク質の種類、量、組成、配向、分布などにより媒介され、これらによって人工材料表面の物性を細胞が認識すると考えられている。

以上のように材料表面の化学構造や特性、即ち表面の親、疎水性 [V-5]、荷電状態 [V-6] [V-7]、結晶性 [V-8]、ミクロドメイン構造 [V-9] などが、どのようにタンパク質吸着に影響するかを解明することが、重要な課題となる。またこれらの要因の他に、表面粗さ [V-10]、人工臓器の使用部位に依存する血流状態 [V-11] [V-12] も抗血栓性に影響する要因と考えられている。

通常ヒトの場合、約 5.4 l / 60 kg (体重) が血漿タンパクであり、その中には様々なタンパク質が含まれる。現在まで、抗血栓性と関連したタンパク質の吸着の解析は血中濃度の高いアルブミン、ガンマグロブリン、フィブリノーゲンに注目したものがほとんどである [V-13]。近年、吸着タンパク質の中でフィブリノーゲンは強力な細胞接着タンパク質であることが知られてきた。またこの細胞結合部位がわずか4つのアミノ酸配列、即ち Arg-Gly-Asp-Ser (以下 RGDS と略) と同定され、さらに Ser を除いた RGD 配列が多くの細胞接着性タンパク質に共通する結合最小活性部位であることが判明した。また種々の細胞膜に RGD を認識する receptor が存在することも解明されつつある。特に血小板では、膜糖タンパク質 II b / III a (GP II / III a) 複合体が RGD receptor に相当することが判明した [V-14]。これらより、細胞結合活性部位を有するガンマグロブリン、フィブリノーゲン等のタンパク質の吸着性が高い人工材料は血小板の粘着を促進し、一方、アルブミンは RGD 配列を持たないために血小板に対して不活性であるため、最終的に以後の血栓形成を抑制すると考えられている。即ち、抗血栓性材料の開発においては、血漿タンパク質をコントロールし以後のプロセスを抑制させる方法 [V-15] [V-16] [V-17] [V-18] [V-19] および血小板の粘着を抑制させる方法 [V-20] [V-21] [V-22] が用いられている。

これらに加えて、重要な要素と考えられるのが抗血栓性の評価法である。抗血栓性材料の開発としては、主に人工材料と血小板の粘着および形態変化につ

いての検討を加えたものがほとんどであり、材料表面とタンパク質の吸着層をブラックボックスとしてとらえ、種々の材料表面の物性に対して血小板との因果関係に関する研究が各研究施設で行われている [V-23] [V-24] [V-25].

人工材料の抗血栓性については、様々な評価法が用いられているが、生体内における抗血栓性の評価法は確立されていない。動・静脈血栓の検出、代謝機能検査用のトレーサーとして、または血液-人工材料の相互作用の解析の手段として放射性同位元素 (RI): ^{125}I , ^{111}I , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ または ^{67}Ga で標識したフィブリノーゲン、あるいは ^{51}Cr [V-26]、 ^{111}In -化合物 [V-27] で標識した血小板が使用されている。臨床的方法では RI で標識されたフィブリノーゲン、または血小板を投与し、シンチレーションカメラによるイメージングまたはシンチレーションカウンターで生体外より放射能の測定を行い血栓の検出を行っている [V-28].

抗血栓性の獲得を目的に種々の高分子材料の合成、表面改質が行われている。これに対して現在行われている方法でイオンを主体として用いるものでは、ドライプロセスとして代表的であるプラズマ処理による抗血栓性材料の開発が挙げられる。この方法は主としてイオンを用いる点ではイオン注入法と共通点があるが、プラズマ処理ではイオンのみならず、プラズマ中に生成した電子、ラジカル、励起分子からの紫外線、可視光線も反応に加わる複雑な反応過程を含む [V-29].

このプラズマ処理に対してイオンビーム照射による表面改質法は、プラズマ中で発生したイオンを加速後、質量分析部により選択的に分離する。この方法での材料改質は、イオンビーム照射の単独の効果であるため、解析する上で有利である。また材料に与えるエネルギーの面では、プラズマ処理が約 10 eV と低いエネルギー範囲であるのに対して、イオン注入法では数十から数百 keV の非常に高いエネルギー範囲で用いるという違いがみられる。

以上のことから、筆者はイオンビーム照射によって抗血栓性材料の開発を試みた。材料表面に吸着するタンパク質初期吸着挙動の制御、血小板粘着、血栓形成反応を抑制する表面をめざし、イオン注入法により高分子材料に種々の元素を添加することにより表面物性を変化させ、抗血栓性材料表面を有する高分子材料の開発を行った。本章ではイオンビーム照射により表面改質した試料の生体外における血漿タンパク質 (アルブミン、フィブリノーゲン) の吸着の制

御、生体内血小板集積量の観測、これらの抗血栓性の評価について検討を行った。

2. タンパク質吸着量の測定

2-1 実験方法

医療用ポリジメチルシロキサンシートに、理化学研究所 200 keV イオン注入装置を用い、 O_2^+ 、 C^+ 、 N_2^+ 、 Ar^+ 、 Na^+ イオンを加速電圧 150 keV で照射量 $1 \times 10^{15} \sim 3 \times 10^{17}$ ions/cm² に設定し、イオンビーム照射を行った。

血漿タンパク質としては、血中濃度の高いアルブミン (alb) および血栓形成に関連するフィブリノーゲン (fibrin) を用いた。吸着実験は生理的濃度 (アルブミン; 45mg/cc、フィブリノーゲン; 3 mg/cc) アルブミンまたはフィブリノーゲンをリン酸緩衝液 (PH.7.4) に溶解した溶液中に放射性同位元素 I-131-ヒト血清アルブミンおよび I-131-フィブリノーゲンをおのおの混入しタンパク質単一溶液の作成を行った。これらの溶液中にイオンビーム照射試料を 10 分間浸せきさせた後、リン酸緩衝液中で 1 分間の洗浄を 3 回行い、乾燥後、側面をカットし、シンチレーションカウンターにて I-131 の放射活性を求めた。吸着量の換算は放射性同位元素によって標識したタンパク質と未標識のタンパク質との混合比を放射活性に乗じて求めた。

2-2 結果

Fig.5-1 (a)(b) に N_2^+ 、 O_2^+ 、 Ar^+ 、 C^+ イオンビーム照射試料 (加速エネルギー 150 keV) への *in vitro* における alb および fibrin の吸着量比を示す。未照射試料に比べイオンビーム照射試料への alb の吸着量は低い値を示したのに対して fibrin 吸着量は逆に高い値を示した。吸着量とイオン注入量の関係については alb では N_2^+ 、 Ar^+ は 1×10^{16} ions/cm² で極大値をとり O_2^+ 、 C^+ は照射量の増加と共に吸着量も増加し、未照射試料に近づく傾向を示した。fibrin については照射量の増加と共に吸着量も増加する傾向を示した。なお吸着量は alb で約 $1 - 2 \mu\text{g/cm}^2$ 、fibrin で約 $2 - 4 \mu\text{g/cm}^2$ の範囲であった。Fig.5-2 に Na^+ イオンを照射試料の alb 吸着量を示す。吸着量は照射量の増加と共に増加した。

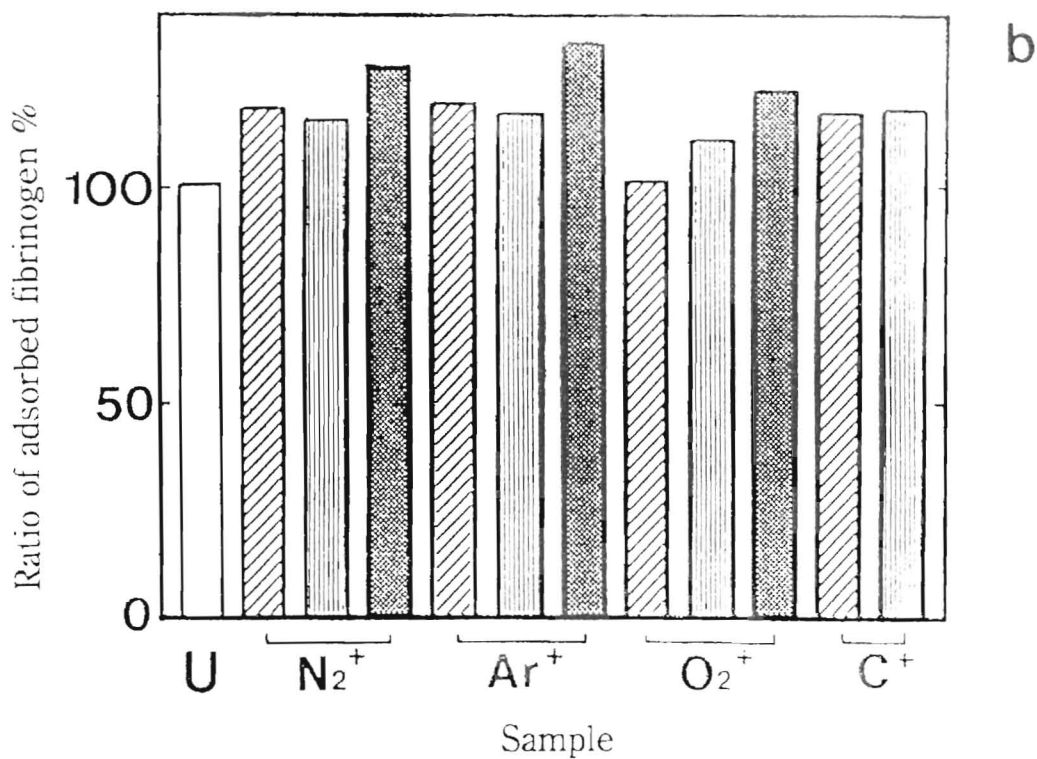
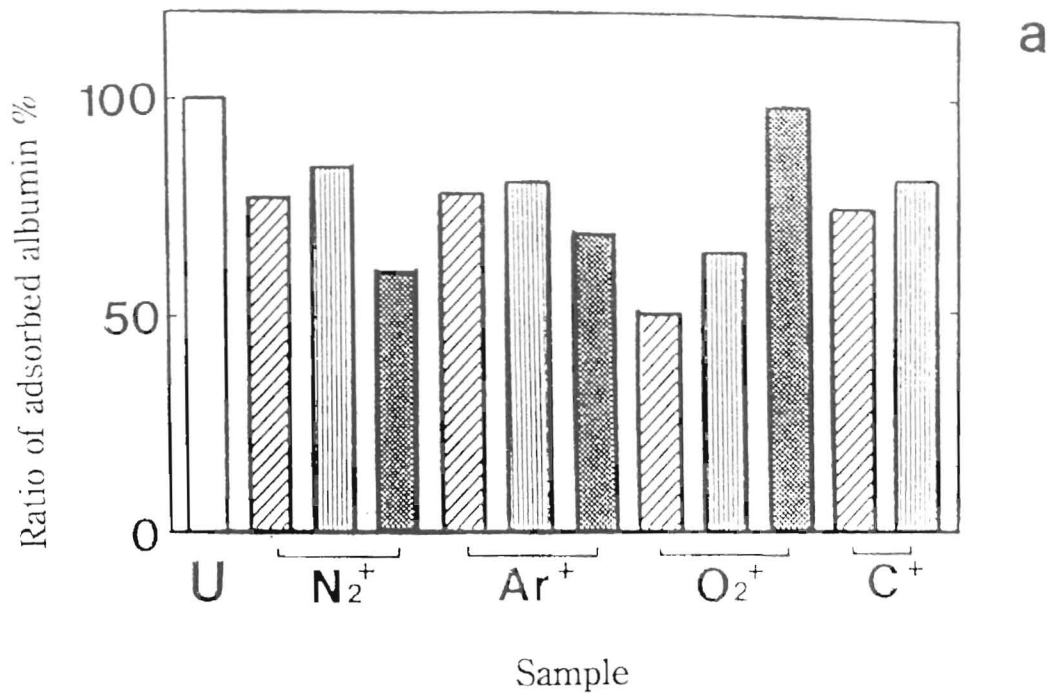


Fig.5-1 (a)(b)

N₂⁺, O₂⁺, Ar⁺, C⁺ イオンビーム照射したポリシメチルシロキサン表面への *in vitro* における アルブミン (a) およびフィブリンノーゲン (b) の未照射に対する吸着量比の照射量依存性. 加速エネルギー 150 keV (未照射 : U).

1x10¹⁷ ions/cm² : □, 1x10¹⁸ ions/cm² : ▨, 1x10¹⁹ ions/cm² : ■

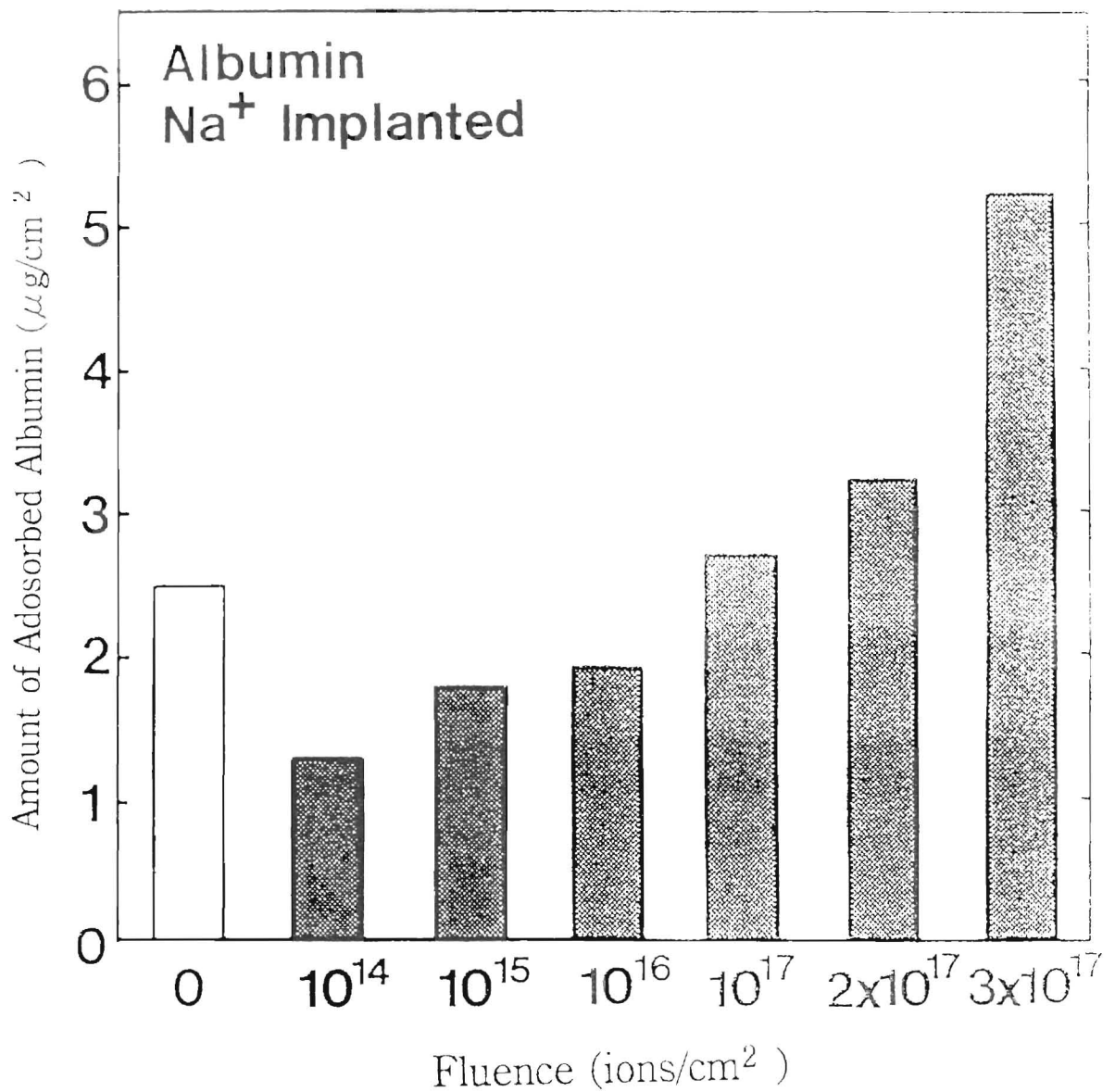


Fig.5-2 Na⁺ イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンの未照射に対するアルブミン吸着量の照射量依存性 (加速エネルギー 150 keV)

2-3 考 察

イオンビームの照射により固体表層は照射損傷効果およびドーピング効果により種々の物性の変化を生じる。ポリジメチルシロキサンを構成するシロキサン結合、メチル基はイオンビームの照射により切断される。また照射層内でメチレン基、水酸基、カルボニル、アミノ基等の官能基が生成することが観測され、これはイオン種に依存する結果となった。

Na⁺ 照射試料における生成官能基に関しては特異的であり、他のイオンに比べ官能基生成量はごく微量しか観測されず、切断の影響を除いてドーピング効果を見るうえで有利であると思われた。生成官能基とタンパク質吸着量の変化については水酸基を除き明確な相関は得られなかった。

以上の理由で、O₂⁺, N₂⁺, Ar⁺, C⁺ イオンビーム照射試料についてはタンパク質吸着量の変化は照射損傷による効果と思われ、Na⁺ イオン照射は、主にドーピング効果であると思われた。以上より反応性の高いイオンを照射し、直接的なドーピング効果を利用し、タンパク質の選択的な吸着能の向上が期待された。

3. 抗血栓性評価

3-1 実験方法

イオンビーム照射は、理化学研究所 200 keV イオン注入器により、東芝シリコーン製医療用ポリジメチルシロキサンロッドに H₂⁺, C⁺, N⁺, O⁺, Ne⁺, Na⁺, N₂⁺, Ar⁺, O₂⁺, K⁺, Kr⁺ イオンビームを加速エネルギー 150 keV にて照射量 $1 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{17}$ ions/cm² の範囲で行い、評価試料を作成した。

抗血栓性の評価法は、In-111-tropolone-血小板を用いて、in vivo での血小板の試料表面、主臓器への集積量の測定、および雑種成犬下大静脈留置法による目視による血栓形成状態の観察を行った。In-111-tropolone-血小板を用いた血小板粘着実験は、Fig.5-3 に示すようにラットを塩酸ケタミンによる麻酔下にて In-111-tropolone-血小板を投与した後、イオンビーム照射試料を総頸静脈、鎖骨下静脈合流部より、心臓部まで留置した。2 日後、麻酔下にてヘパリ

ラット

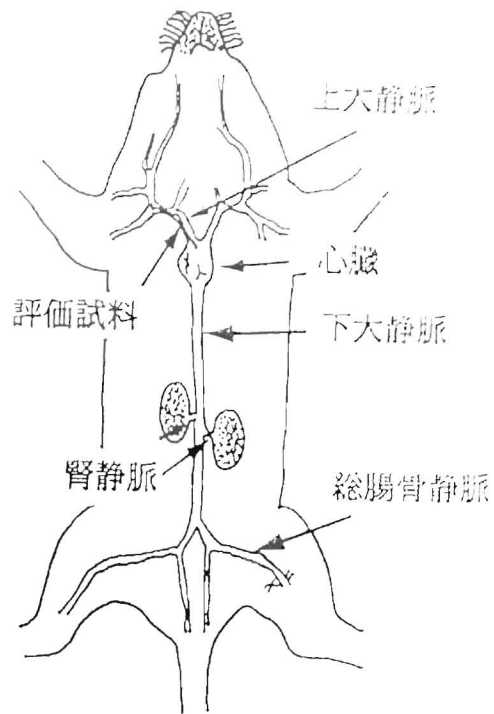


Fig.5-3 ラットを用いた血小板の集積量の測定実験における試料留置部位
評価試料は上大静脈から心臓付近に留置

犬

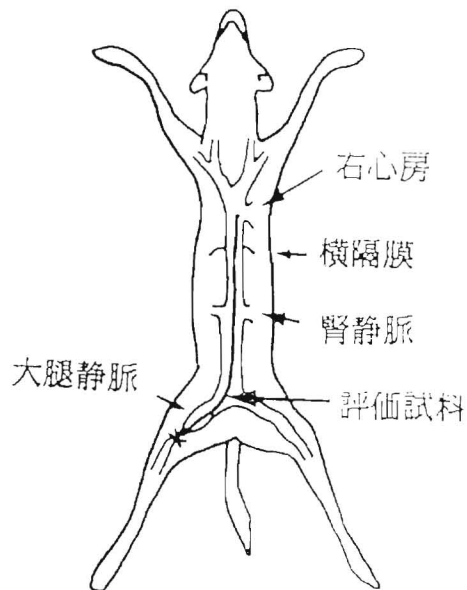


Fig.5-4 雑種成犬を用いた抗血栓性評価実験における試料留置部位
評価試料は大腿静脈から心臓付近に留置

ン投与後、脱血死させ、試料、上行静脈 (SVC)、心臓、腎臓、肝臓、脾臓を採取し、シンチレーションカウンターにてカウントし、血液とのカウント比を求め、血小板の集積比とした。またこの実験では 1 試料につき平均 5 匹のラットを用いた。

雑種成犬下大静脈留置法では Fig.5-4 に示すように、雑種成犬をペントバルビタールによる麻酔下にて下大静脈より評価試料を心臓部まで一定期間留置した。その後、麻酔下でヘパリン投与後、脱血死させ試料表面および血管壁での血栓形成状態を目視にて観察した。イオンビームとポリジメチルシロキサンの相互作用の理論的解析として、LSS 理論に従い、電子阻止能、核阻止能に基づく入射イオンの飛程距離の計算およびエネルギー損失量の計算を行った。イオンビーム照射試料の物理化学的評価としてフーリエ変換赤外分光法による生成官能基の観測および結合の分解の観測、ラマン分光法による炭素構造の解析を行った。

3-2 結果

3-2-1 血小板集積量

Fig.5-5 (a) にイオンビーム照射した試料への ^{111}In -tropolone-血小板の試料表面への集積比 (循環血液比) を示す。未照射試料 (P) に比べ、 H_2^+ , Na^+ (1×10^{17} ions/cm²), O_2^+ (2×10^{17} ions/cm²) 照射試料への集積比は著しい減少を示した。Fig.5-5 (b) に上行大静脈 (SVC) への血小板の集積比を示す。未照射に比べ、照射試料はいずれも減少を示した。最も効果的であったのが C^+ , Ne^+ (1×10^{17} ions/cm²), O_2^+ (1×10^{17} ions/cm²) 照射試料であった。Fig.5-5(c) に心臓への集積比を示す。照射試料では未照射試料に比べ、集積比が 1/3 に減少した。Fig.5-5 (d) に腎臓への集積比を示す。 O_2^+ 照射試料を除き、他の照射試料では集積比の減少が見られた。Fig.5-5 (e) に肝臓への集積比を示す。 Na^+ , N_2^+ (1×10^{17} ions/cm²) 照射試料を除き他の試料では未照射試料の 1/2 以下に減少している。Fig.5-5 (f) に脾臓への集積比を示す。 O_2^+ (2×10^{17} ions/cm²) 照射試料は未照射に比べ増加を示したが、他の照射試料では減少した。

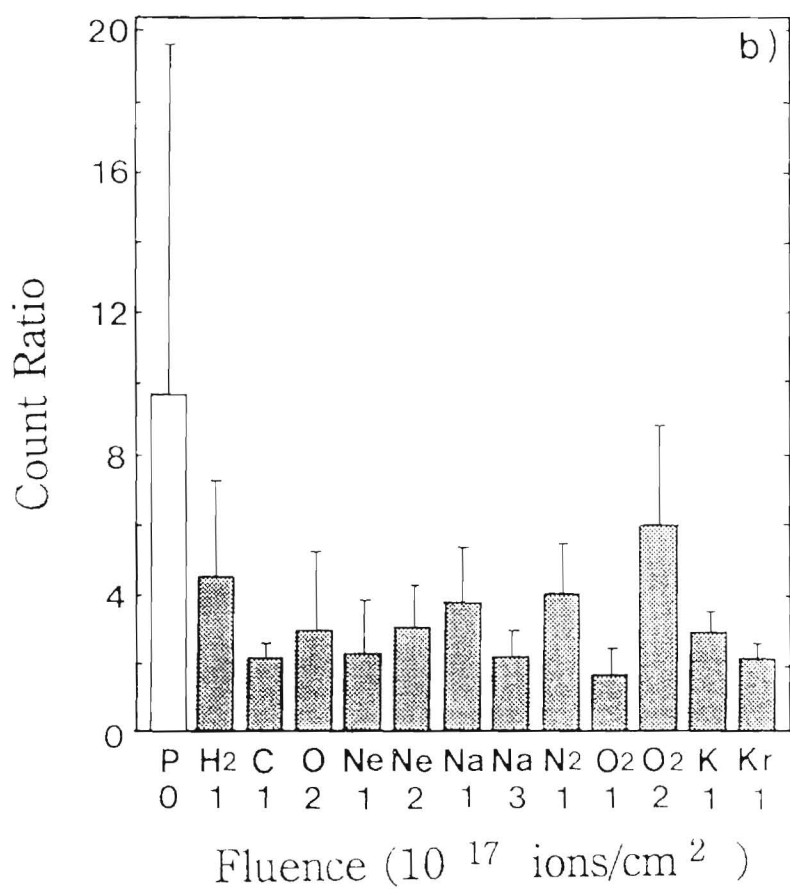
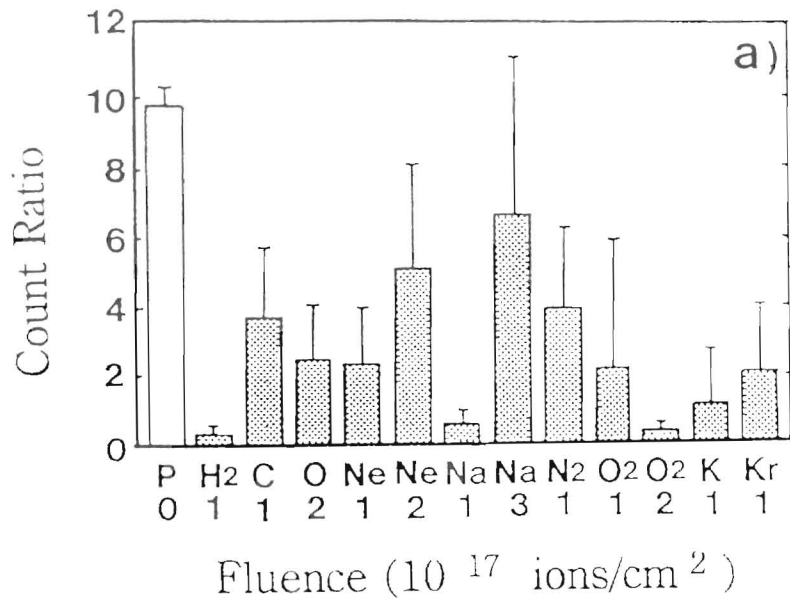


Fig.5-5 (a)-(b) イオンビーム照射試料および主臓器への ^{111}In -tropolone-血小板の集積量比 (血液比)、加速エネルギー 150 keV
未照射試料 (P)、試料 (a)、上行大静脈 (SVC) (b) への血液に対する集積比を示す。

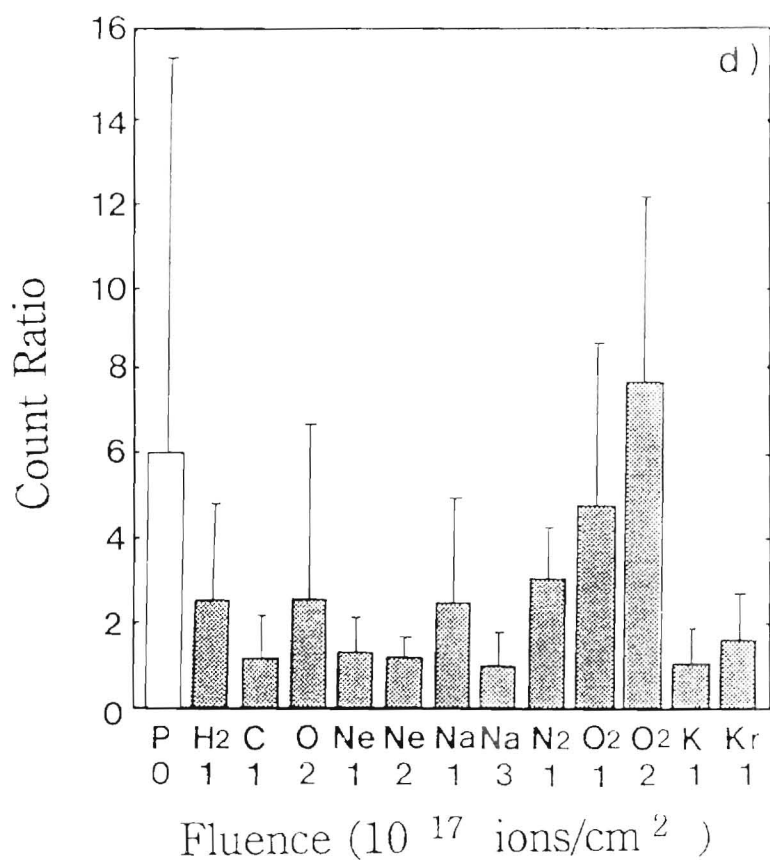
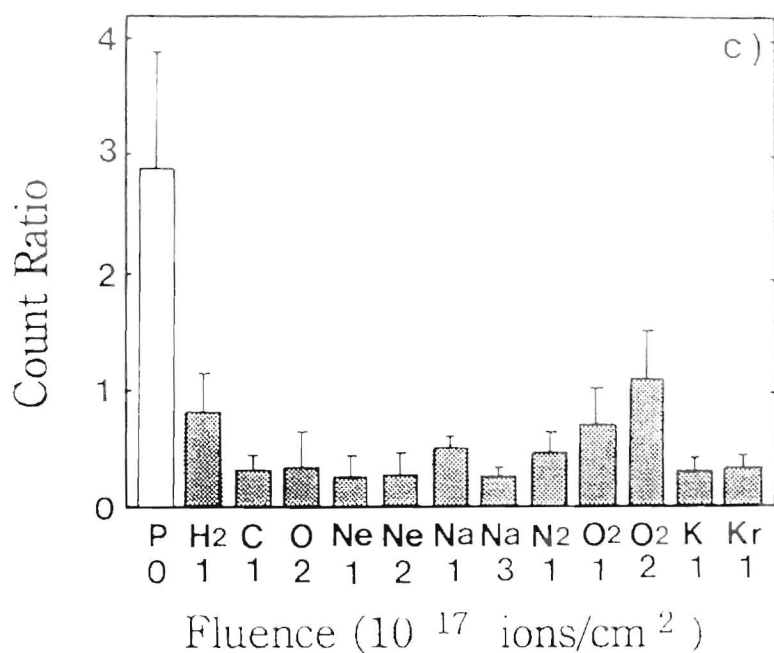


Fig.5-5 (c)-(d) イオンビーム照射試料および主臓器への ¹¹¹In-tropolone-血小板の集積量比（血液比）、加速エネルギー 150 keV
未照射試料 (P)、心臓 (c)、腎臓 (d) への血液に対する集積比を示す。

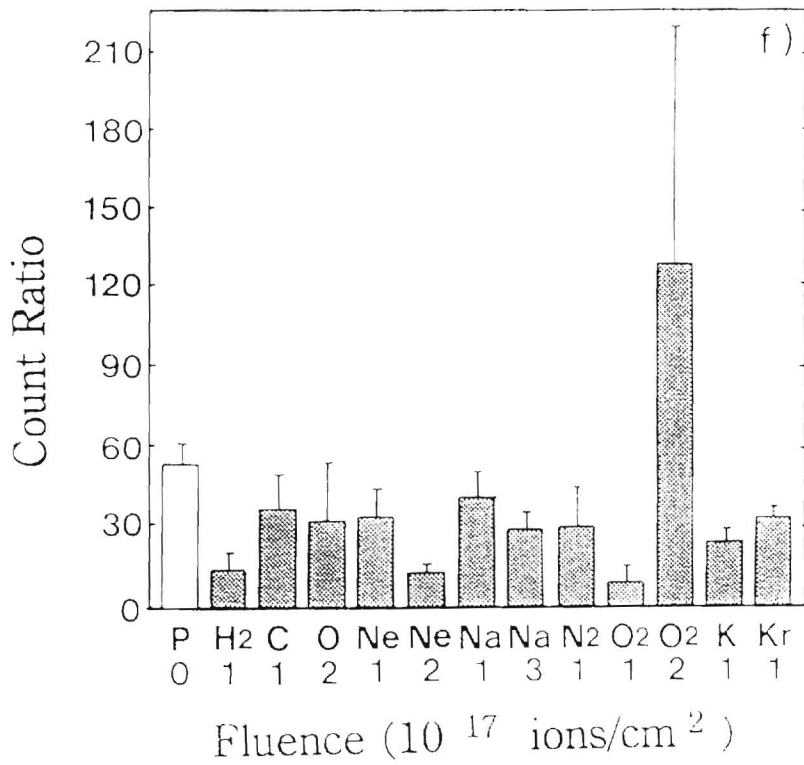
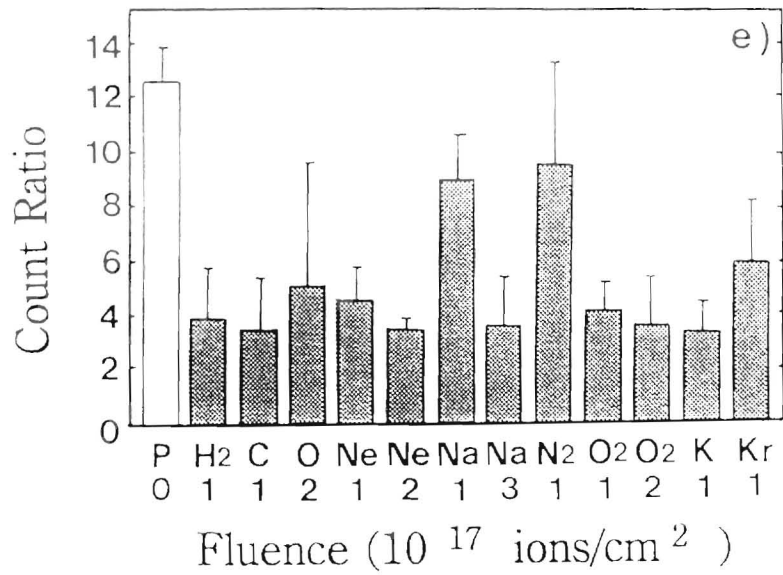


Fig.5-5 (e)-(f) イオンビーム照射試料および主臓器への ¹¹¹In-tropolone-血小板の集積量比（血液比）、加速エネルギー 150 keV
未照射試料 (P) 肝臓 (e)、脾臓 (f) への血液に対する集積比を示す。

3-2-2 雑種成犬下大静脈留置法による評価

Fig.5-6 (a)-(l) に雑種成犬下大静脈留置法による H^+ (3×10^{17} ions/cm², 1 week), N^+ (1×10^{17} ions/cm², 140 days), O^+ (1×10^{17} ions/cm², 29 days), Ne^+ (1×10^{17} ions/cm², 27 days), Na^+ (1×10^{17} ions/cm², 21 days), N_2^+ (3×10^{17} ions/cm², 21 days), O_2^+ (1×10^{17} ions/cm², 1 week), O_2^+ (3×10^{17} ions/cm², 3 weeks), Ar^+ (1×10^{17} ions/cm², 36 days), K^+ (1×10^{17} ions/cm², 20 days), Kr^+ (1×10^{17} ions/cm², 27 days), Kr^+ (1×10^{17} ions/cm², 49 days) イオンビーム照射試料の抗血栓性評価結果を示す。

Na^+ 照射試料を除き、またいくつかの試料で総腸骨静脈部にわずかの血栓の形成が見られるが、その他はいずれも良好な抗血栓性を示した。目視による評価では Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ 等の希ガスイオンビーム照射試料は極めて良好な成績を示した。また試料表面のみならず血管壁での血栓形成も観測されなかった。

3-3 考察

イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンを留置（留置期間 2 日）した結果、試料表面、SVC、心臓、腎臓、肝臓、脾臓への血小板の集積は減少する傾向を示した。試料留置部への血小板の集積比は用いたイオン種によって次の 3 つの傾向を示した。① 試料表面での集積が著しく減少するもの、② 血管壁への集積が減少するもの、③ 両者で減少するもの。① の傾向を示すものとして H_2^+ (1×10^{17}), Na^+ (1×10^{17}), O_2^+ (2×10^{17} ions/cm²) があげられ、② の傾向を示すものとして C^+ (1×10^{17}), Ne^+ (2×10^{17}), Na^+ (3×10^{17})、③ の傾向を示すものとして O^+ (2×10^{17}), Ne^+ (1×10^{17}), N_2^+ (1×10^{17}), O_2^+ (1×10^{17}), K^+ (1×10^{17}), Kr^+ (1×10^{17} ions/cm²) があげられる。

解剖時の所見では、いずれのイオンビーム照射試料と血管壁との血栓形成による癒着は見られなかった。試料表面と血管壁の両方への血小板の集積比を考慮した場合、これらイオンビーム照射試料の中では集積比の減少が大きい試料は O_2^+ (1×10^{17}), K^+ (1×10^{17}), Kr^+ (1×10^{17} ions/cm²) 照射試料であった。

腎臓、肝臓、脾臓への血小板の集積については材料との接触によって血小板への損傷が生じてこれらの網内系臓器に集積することが予想され、留置部への

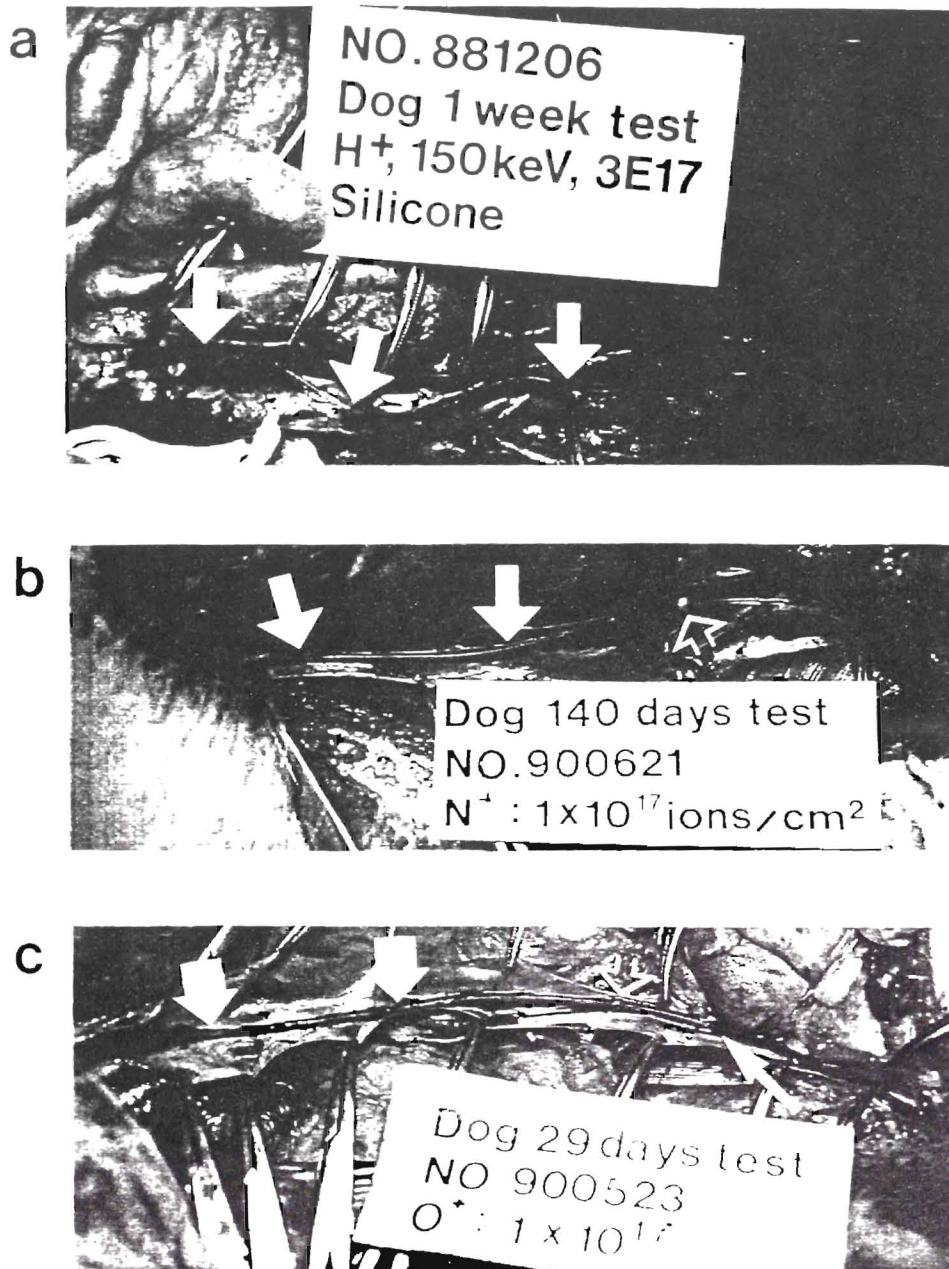


Fig.5-6 (a)-(c) 雑種成犬下大静脈留置法によるイオンビーム照射試料の
抗血栓性評価結果

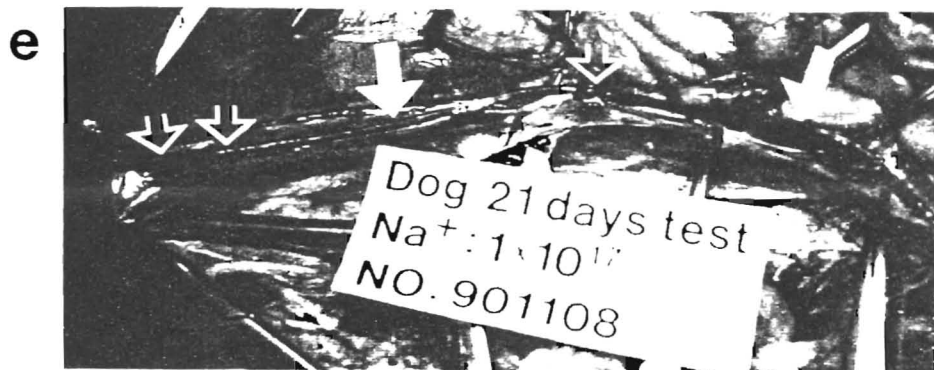


Fig.5-6 (d)-(f) 雑種成犬下大静脈留置法によるイオンビーム照射試料の
抗血栓性評価結果

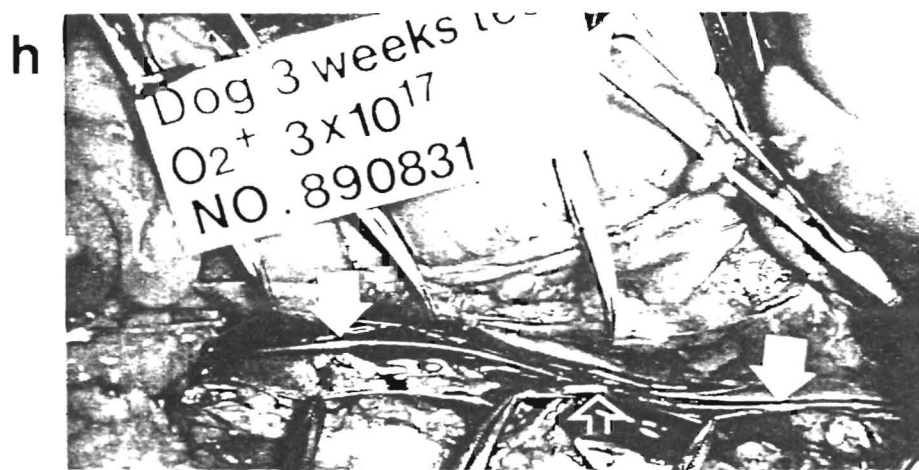
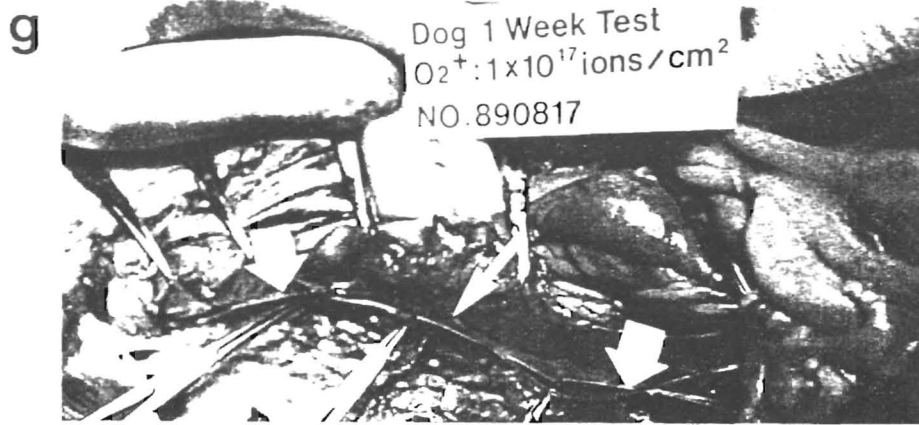


Fig.5-6 (g)-(i) 雑種成犬下大静脈留置法によるイオンビーム照射試料の
抗血栓性評価結果

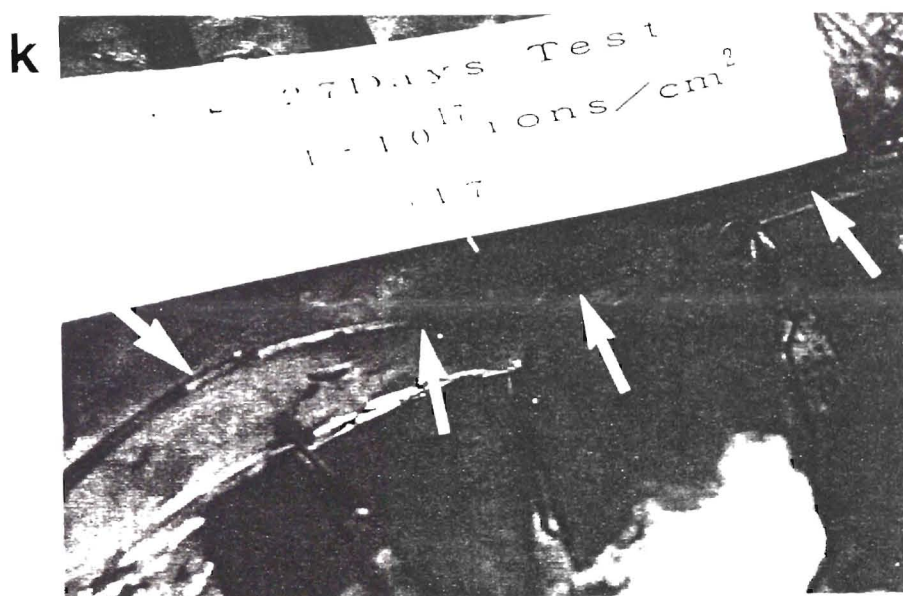
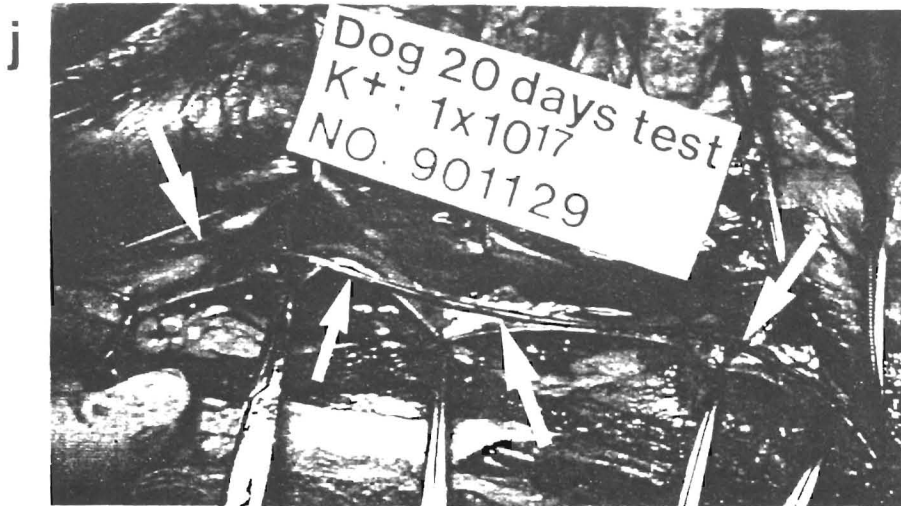


Fig.5-6 (j)-(l) 雑種成犬下大静脈留置法によるイオンビーム照射試料の
抗血栓性評価結果

集積のほかに生体へ及ぼす影響の重要な因子であると考えられる。しかしながら本実験では O_2^+ (2×10^{17} ions/cm²) 照射試料のこれら臓器への集積比は高く、むしろ血栓を検出している可能性がある。留置部との関係は明確な相関関係は見いだせなかった。

雑種成犬下大静脈留置法による抗血栓性評価では比較的長期間での試験を行ったが、未照射のポリジメチルシロキサンが 1 ～ 2 週間でスリーブ状の血栓を形成するのに対して、イオンビーム照射試料は血栓が部分的に形成はするものの、比較的軽度であった。形成部位については総腸骨静脈での発生率が高い結果となった。この理由としては、この方法では総腸骨静脈下部は血流を遮断するために、この部分から反対側の総腸骨静脈合流部までの区間は非常に過酷な評価状態であるためと考えられる。留置期間に多少の違いはあるが、本実験で用いたイオン種では Ne^+ 、 Ar^+ 、 Kr^+ 等の希ガスイオンビーム照射試料が極めて良好な成績を示した。

血小板の集積実験結果（留置期間 2 日）と下大静脈留置実験結果（留置期間数週間）を比較した場合、血栓形成について明確な相関関係は得られなかったが、下大静脈留置実験における良好な結果は留置初期における血小板の集積の抑制によりもたらされたものと考えられる。

イオンビームとポリジメチルシロキサンとの相互作用において理論的な解析結果に関連して、イオンの質量数とこれら血小板および抗血栓性との相関関係は得られなかった。

イオンビームの照射に伴い、生成する官能基には照射損傷として生成するものとドーピング効果として生成するものが観測された。照射損傷としては OH 基、SiH、CH₂ の生成が観測され、またドーピング効果として N^+ 、 N_2^+ 照射のアミノ基の生成、 C^+ 、 O^+ 、 O_2^+ 照射のカルボニル基の生成が見られたが、これらの特徴的な抗血栓性に対する影響はつかめなかった。

これらの官能基の生成に伴い、試料表面の水に対する接触角はイオンビーム照射直後は低下するが、経時的に復元することが示されている。本実験で用いた時点でのイオンビーム照射試料の接触角は試料を照射後、大気中で保存した後に評価したため、未照射の値と同じ値であり、水に対する接触角と血小板の集積比、および抗血栓性との関連性は論議できなかった。

イオンビーム照射によってシロキサン結合、メチル基は分解するがこれらの分解量は照射するイオン種によって違いが見られた。分解に関しては主鎖であるシロキサン結合より側鎖であるメチル基の分解量が多い結果となった。またラマン分光法による分析では、イオンビーム照射層はアモルファスカーボンと不規則性グラファイト型カーボン構造が形成され、この構造の生成には軽元素ほど効果的であったが、これらと血小板の集積および抗血栓性との明確な相関関係はつかめなかった。

4. 結 言

ポリジメチルシロキサンに種々のイオンビームを照射し血小板の集積量および抗血栓性の評価を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンをラットに留置（留置期間 2 日）した結果、試料表面、SVC、心臓、腎臓、肝臓、脾臓への血小板の集積は減少する傾向を示した。
- (2) イオンビーム照射試料の中では血小板の集積比の減少が大きい試料は O_2^+ (1×10^{17}), K^+ (1×10^{17}), Kr^+ (1×10^{17} ions/cm²) 照射試料であった。
- (3) 雑種成犬下大静脈留置法による抗血栓性評価で本実験で用いたイオン種では、 Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ 等の希ガスイオンビーム照射試料は、極めて良好な成績が得られた。またこれらイオンビーム照射したポリジメチルシロキサンの抗血栓性の向上は留置初期における血小板の集積の抑制効果によるものと考えられる。
- (4) イオンビーム照射した試料の物理・化学的性質とこれら血小板の集積比および抗血栓性との明確な相関関係は得られなかった。

参考文献

- [V-1] 渥美和彦：“人工臓器”、東大出版会 (1970).
- [V-2] 医用高分子材料編集委員会編：“医用高分子材料”、学会出版センター (1981).
- [V-3] 長沼信治：“人工臓器と抗血栓性剤”、人工臓器、22 (1993) 1209.
- [V-4] J. L. Brash and D. J. Laman:"Adsorption of Proteins and Lipids to Nonbiological Surfaces", The Chemistry of Biosurfaces, Vol.1, pp.177-232, Marcial Dekker Inc. (1971).
- [V-5] R. E. Bair:"The Role of Surface Energy in Thrombogenesis", Bull. N. Y. Acad. Med., 48 (1972) 257.
- [V-6] J. C. Brawn, S. M. Lavelle and P. N. Sawyer:" Relationship between Electrical and Spontaneous Thrombosis. Coagulation Inhibition of Intrinsic System", Thromb. Diath. Haemorrh. 21 (1969) 325.
- [V-7] P. N. Sawyer and S. Srinivasan:"The Role of Electrochemical Surface Properties in Thrombosis at Vascular Interface ; Cumulative Experience of Studies in Animal and Man", Bull N. Y. Acad. Med., 48 (1972) 235.
- [V-8] E. Nylas, W. A. Morton, R. D. Cumming, D. M. Lederman, T. H. Chiu and R. E. Bair:" Effects of Polymer Surface Molecular Structure and Force Field Characteristics on Blood Interfacial Phenomena I", J. Biomed. Mater. Res. Symp. 8 (1977) 51.
- [V-9] 岡野光夫、西山聖二、篠原 功、赤池敏宏、桜井靖久：“ポリマー - 血液タンパク質間界面相互作用におよぼす親水 - 疎水型ミクロ相分離構造の影響”、高分子論文集、36 (1979) 203.
- [V-10] J. F. Hecker and L. A. Scandrett:" Roughness and Thrombogenicity of the Outer Surface of Interavascular Catheters", J. Biomed. Mater. Res. 19 (1985) 381.

- [V-11] H. R. Baumgartner: "The role of Blood Flow in Platelets Adhesion, Fibrin Deposition and Formation of Mural Thrombi", *Microvascular Res.* 5 (1973) 167.
- [V-12] R. S. Wilson, M. G. Goode, M. D. Lelah and S. L. Cooper: "An Ex Vivo Narrow Slit Flow Device for Evaluation of Blood Material Interactions", *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs.*, 28 (1982) 420.
- [V-13] L. Vroman, A. Adams and M. Klings: "Interaction among Human Blood Proteins at Interface" *New York Federation Proc.* 130 (1971) 1494.
- [V-14] 竹市雅俊 監修: "接着レセプターによる細胞認識", *細胞工学*, 8 (5), (1989).
- [V-15] J. L. Brash, S. Uniyal and Q. Smak: "Exchange of Albumin Adsorbed on Polymer Surfaces", *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs*, 10 (1974) 69.
- [V-16] C. R. McMillin and A. G. Walton: "A Circular Dichroism Technique for the Study of Adsorbed Protein Structure", *J. Coll. Int. Sci.*, 48 (1974) 345.
- [V-17] R. G. Lee and S. W. Kim: "Adsorption of Proteins onto Hydrophobic Polymer Surface", *J. Biomed. Mater. Res.*, 8 (1974) 251.
- [V-18] W. H. Grant, L. E. Smith and R. R. Stromberg: "Radiotracer Technique for Protein Adsorption", *J. Biomed. Mater. Res.*, 12 (1977) 33.
- [V-19] J. V. Iklenfeld and S. L. Cooper: "Transient In Vivo Protein Adsorption onto Polymeric Biomaterials", *J. Biomed. Mater. Res.*, 13 (1979) 577.
- [V-20] Y. Idetuki, H. Watanabe, M. Hagiwara, K. Kanasugi, Y. Mori, S. Nagaoka, M. Hagio, K. Yamamoto and H. Tannzawa: "Mechanism of Antithrombogenicity of a New Heparinized Hydrophilic Polymer", *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs.*, 21 (1975) 436.

- [V-21] E. W. Merrill, E. W. Salzman, S. Wan, N. Mahmud, L. Kushner, J. N. Lindon and J. Curme:
"Platelet Compatible Hydrophilic Segmented Polyurethanes from Polyethylene Glycol and
Cyclohexane Diisocyanate" *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs.*, 28 (1982) 482.
- [V-22] Y. Mori, S. Nagaoka, H. Takeuchi, T. Kikuchi, N. Noguchi, H. Tanzawa and Y. Noishiki:"A
New Antithrombogenic Material with Long Polyethylene Oxide Chains", *Trans. Amer. Soc.
Artif. Int. Organs.*, 28 (1982) 459.
- [V-23] R.G. Mason:" Blood Compatibility of Biomaterials ; Evaluation of Simple Scanning Test", *Biom
at. Med. Dev. Art. Org.* 1 (1973) 131.
- [V-24] R. G. Mason, R. W. Shermer, W. H. Zucker, R. C. Elseton and W. C. Blachwelder:" an In Vitro
Test System for Estimation of Blood Compatibility of Biomaterials", *J. Biomed. Mater. Res.*,
8 (1974) 341.
- [V-25] L. K. Lambrecht, M. D. Lelah, C. A. Jordan, M. E. Pariso, R. M. Albrecht and S. L. Cooper:
"Evaluation of Thrombus Deposition onto Polymeric Biomaterials in a New Subhuman
Primate Ex Vivo Series Shunt Model", *Trans. Amer. Soc. Int. Artif. Organs*, 19 (1983) 194.
- [V-26] A. F. Abrahamsen: "A Modification of the Technique for Cr-51-Labeling of Blood
Platelets. Giving Increased Circulating Platelet Radioactivity", *J. Haemat*, 5 (1968) 53.
- [V-27] M. I. Thankur, M. J. Welch, J. H. Joist and R. E. Coleman:"Indium-111 Labeled Platelets ;
Study on Preparation and Evaluation of In Vitro and In Vivo Functions", *Thrombosis Research*,
9 (1976) 345.
- [V-28] A. Dvornichy, T. K. Natarajan, D. R. Bolling and E. A. Murphy:" Evaluation of Indium-111 as a
New High photon Yield Gamma Emitting Physiological Platelet Label", *Jhon Hopkins Medical
Journal* 140 (1977) 285.
- [V-29] 長田義仁、角田光夫、中島 薫、本田克典、水本 明、宮村雅隆、森田慎
三 著 : " プラズマ重合 " 、東京化学同人 (1986).

第VI章 イオンビーム照射した高分子への細胞接着制御

1. 緒言

人工臓器に代表されるように、一時的に臓器の機能を代用する人工臓器はすでに臨床ではルーチンに使用され、さらに補助人工心臓は数カ月におよぶ代用臓器として移植臓器提供者が現れるまでの延命処置として使用されている。しかし、人工血管のように数年から数十年間体内に置換される種類の人工臓器は現在のところ研究段階に留まり実用段階に至っていない。

人工臓器の発展は医用材料の進歩に負うところが多いと言っても過言ではない。人工臓器に用いられる高分子材料の歴史は、初期では損傷臓器の一次的代用臓器として、毒性、加工性、機械的特性が重要視され、主に汎用高分子が流用された。その後、高分子化学の進歩と共に臓器の機能を代用する設計がなされ、オーダーメイド型材料の時代へと移行した。代表的なものでは血液適合性を持つ抗血栓性材料 [VI-1]、血液ろ過機能を持つフォロファイバー型人工腎臓 [VI-2] が挙げられる。このオーダーメイド型人工臓器用材料の研究は現在でも盛んに行われている。しかし、これらの人工臓器は生体臓器の完全な代用という点においてはまだまだ完全というには程遠いものである。

一方、生体臓器の機能は多種多様であり、人工材料によってそれらの機能を代用しきれない臓器が多種存在する。人工材料の機能性の向上、あるいは人工材料では形成不可能な機能を持つ臓器の代用材料の開発をめざして、ハイブリッド型人工臓器が、近年盛んに研究されている。このハイブリッド型人工臓器は生体材料（タンパク質、細胞）を人工材料と組み合わせた複合材料である。この材料は機能として生体材料の機能を利用し、人工材料はこれら生体材料の支持体として位置づけられたものである。代表的なものでは人工血管 [VI-3] [VI-4]、人工肝臓 [VI-5]、人工膵臓 [VI-6] 等が挙げられる [VI-7]。これらハイブリッド型人工臓器はほとんどは研究段階あるいは動物実験段階であるが、将来的には臓器移植の実現に次いで期待される研究分野となっている。

ハイブリッド型人工臓器において重要な問題は人工材料と生体材料との複合形式である。支持体としての人工材料に求められる点は機械的強度、無毒性、加工性であるが、人工材料単体によって形成される人工臓器ではこれらの要求は満たされる。生体材料を組み合わせる方法は、現在ではタンパク質の複合化に対しては人工材料表面へのコーティングが行われ、細胞では人工材料表面への自発的接着による方法がとられている。タンパク質のコーティングに対しては人工材料表面との接着強度も問題があり、また細胞のハイブリッド化に対しては人工材料表面の細胞接着性が重要な影響を及ぼすものである。ハイブリッド型人工臓器の支持体としての高分子材料で、支持体としての特性は満たしているが、細胞接着特性を有さない高分子に対する細胞接着性の付与は非常に重要な要素技術であると考えられる。

細胞-細胞間の接着は、通常細胞間接着装置と呼ばれる特殊に分化した膜領域において行われる。また細胞-基質間の接着形態は基質構成分子内に存在する細胞接着分子と細胞膜のレセプターとの結合によって行われる [VI-8]。これらの結合は一般的には特異的接着と呼ばれる。タンパク質と細胞接着に関する研究はコラーゲン [VI-9]、血清 [VI-10]、細胞接着タンパク質であるフィブロネクチンと細胞接着 [VI-11] に関する研究等が行われている。

これら接着形態に対して、人工材料と細胞の接着は非特異的接着と呼ばれ、主に物理的作用によって生じるものである。現在まで人工材料と細胞接着に関しては表面のぬれ性 [VI-12]、表面エネルギー [VI-13][VI-14]、水素イオン濃度 [VI-15]、表面引力 [VI-16]、官能基と細胞接着 [VI-17]、人工接着タンパク質による細胞接着 [VI-18] に関する研究報告がされている。またグロー放電 [VI-19]、光反応を利用した材料表面の改質 [VI-20] を行って細胞の接着を生じさせる試みや、接着性タンパク質をコーティングしたポリスチレンへの細胞誘導 [VI-21] 等が報告されている。

本研究では、人工材料（高分子材料）にイオンビーム照射することによって材料表面層を改質し、細胞接着性を付与させ細胞接着制御を行い、ハイブリッド型人工臓器の開発のための検討を行った。具体的には以下に示す実験を行った。

非特異的細胞接着を高分子材料（ポリスチレン、セクメント化ポリウレタン）にイオンビーム照射することによって生じさせ、細胞（牛大動脈由来血管内皮

細胞、モルモット小腸由来アウエルバッハ神経組織) 接着面の形成を試みた。加えてイオンビームの直進性を利用し、マスクによってパターン化した照射面に細胞を接着させ、パターン化細胞培養を試みた。

特異的細胞接着を生じるコラーゲン等の生体高分子材料にイオンビーム照射を行い、細胞接着分子(リガンド)のすべてを破壊することによって細胞(子宮頸部癌)非接着面の形成を試みた。またリガンドの一部をイオンビーム照射によって破壊し、細胞(血管内皮細胞、子宮頸部癌細胞)の選択的な接着阻止を試みた。これらイオンビーム照射した高分子の物理・化学的表層特性は FT-IR-ATR 法およびラマン分光法を用いて評価した。

2. 非特異的接着機構による細胞の接着制御

2-1 試料と実験方法

試料はポリスチレン (PS: Fainon 1008) およびセグメント化ポリウレタン (SPU) を用いた。SPU は鐘ヶ淵化学工業株式会社中央研究所より提供頂されたものであり、ソフトセグメントが分子量 2000 のポリテトラメチレングリコール (PTMG) と分子量 2400 の両末端にポリシメチルシロキサン化合物からなり、ハードセグメントが 4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) とエチレングリコールよりなるものである。実験に際しては PS はシャーレ状試料を用い、SPU はテトラヒドロフラン (THF) 溶液に溶解した SPU をガラスシャーレ内面にコーティングし、窒素雰囲気中で乾燥させたものを実験に供した。

イオンビームの照射は、理化学研究所 200 kV イオン注入器により Na^+ 、 N_2^+ 、 O_2^+ 、 Kr^+ イオンを加速電圧 150 keV、注入量 $1 \cdot 10^{15} \sim 1 \cdot 10^{17}$ ions/cm² に設定し、試料温度を室温として行った。照射時の試料室の真空度は定常時で $1 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr 以下とした。

血管内皮細胞の培養は Fig.6-1 に示すように、牛大動脈由来血管内皮細胞を培養液 (RPMI 1640) に牛胎児血清を 10% 加えた溶液中に採取し、イオンビーム照射したシャーレ状の試料に播種し、数日間インキュベーター中にて培養した後、位相差型光学顕微鏡にて細胞の接着状態を観察した。

神経細胞組織培養は Fig.6-2 に示すように、塩酸ケタミンによる麻酔下でモルモットから小腸を採種し、無菌下でアウエルバッハ神経組織を分離し、上述のイオンビーム照射シャーレ上にて、組織培養した。また培養液は F10 + FBS 10 % (牛胎児血清) に神経成長因子 (NGF) を加えたものを用いた。

イオンビーム照射試料の物理・化学的評価として、FT-IR-ATR による高分子結合の切断および生成官能基の分析、およびラマン分光法による炭素構造の解析を行った。

2-2. 結果

2-2-1 細胞接着

Fig.6-3 に Na^+ イオンビーム照射したポリスチレンへの牛大動脈由来の血管内皮細胞の照射部および未照射部への接着状態を示す。未照射部では細胞の接着は少なく、また偽足を出していない球状であるのに対して、照射部では細胞が密に接着し、かつ偽足を出した良好な接着状態であるのが観測される。Fig.6-4 (a)(b) に、セグメント化ポリウレタンの未照射 (a) および照射部 (b) への血管内皮細胞の接着状態を示す。未照射のセグメント化ポリウレタンは細胞は全く接着しないが、照射することによって細胞接着を生じた。

イオンビーム照射の特徴としてイオンビームの直進性が挙げられる。この直進性を利用してマスクを用いることによって、未照射部、照射部の 2 つの部分のパターニング加工が行える。この特性を利用して、イオン照射部分をマスクによりパターン化し、細胞接着部の制御を試みた。

Fig.6-5 (a) に、セグメント化ポリウレタンへ円形 (直径 $100 \mu\text{m}$) にパターン化したマスクを用いて、 Na^+ イオンビーム照射 (150 keV , $1 \times 10^{15} \text{ ios/cm}^2$) した表面への血管内皮細胞の接着状態を示す。未照射部分には細胞は接着しないが、照射部分には細胞が接着し、かつ偽足も見られ、円形照射部を認識して細胞が接着するのが観測された。セグメント化ポリウレタンは細胞接着性の非常に悪い高分子として知られているものである。

Fig.6-5 (b) にポリスチレンと同じく Na^+ イオンビーム照射した表面への血管内皮細胞の接着状態を示す。ポリスチレンは元来細胞接着性がよいため、未

ENDOTHELIAL CELL CULTURE

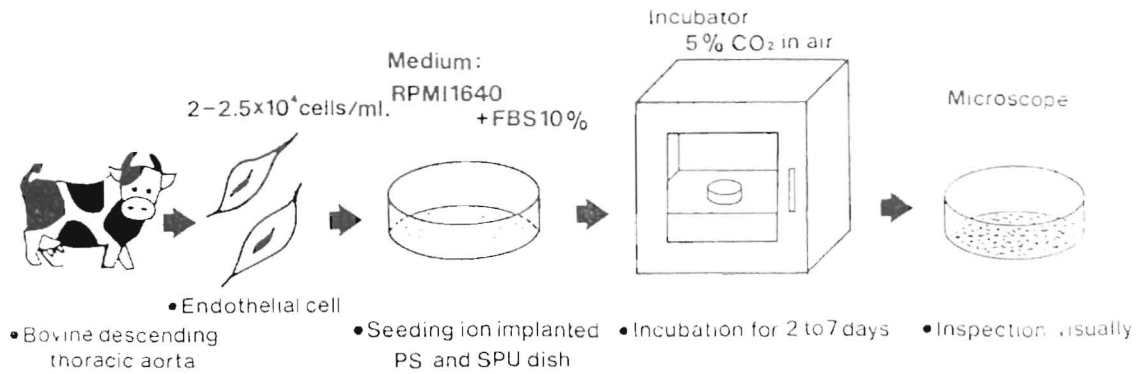


Fig.6-1 イオンビーム照射試料上での血管内皮細胞の培養および観察方法

Neural Network Culture

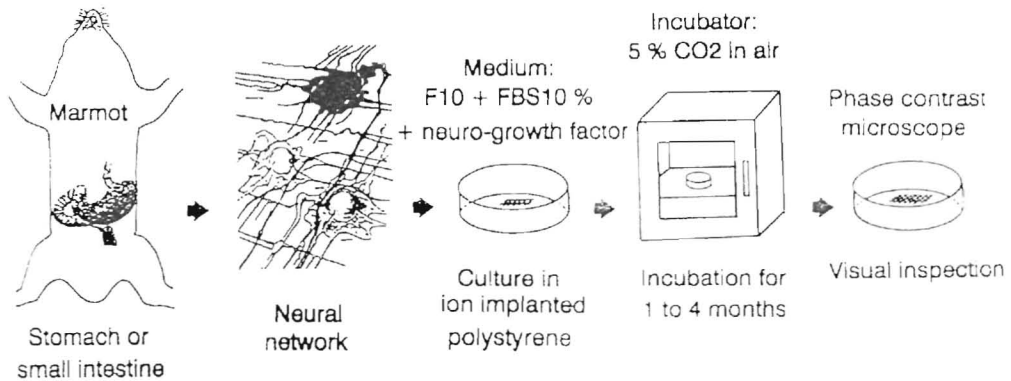


Fig.6-2 イオンビーム照射試料上でのアウエルハッハ神経組織の組織培養および観察方法



Fig.6-3 Na⁺ イオンビーム照射したポリスチレンへの牛大動脈由来の血管内皮細胞の照射部および未照射部への粘着状態
 (加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{15} ions/cm²)

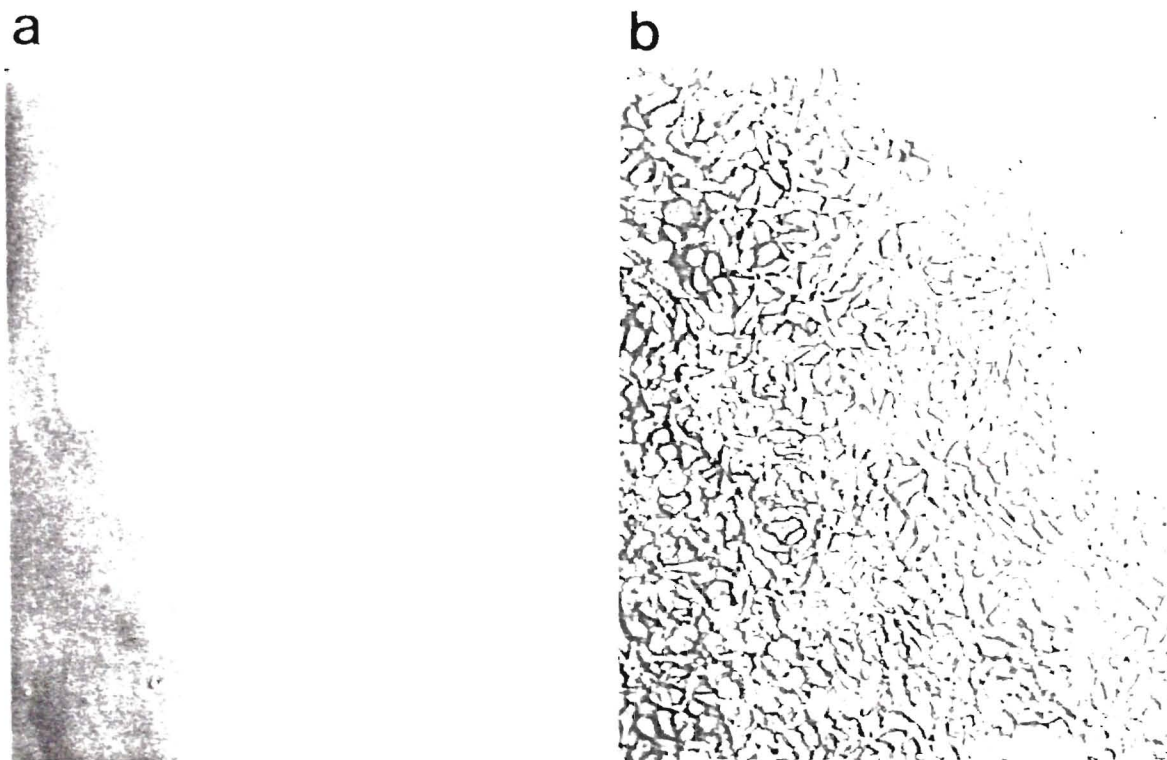


Fig.6-4 (a)(b) Na⁺ イオンビーム照射したセグメント化ポリウレタンの未照射 (a) および照射部 (b) への血管内皮細胞の粘着状態
 (加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{15} ions/cm²)

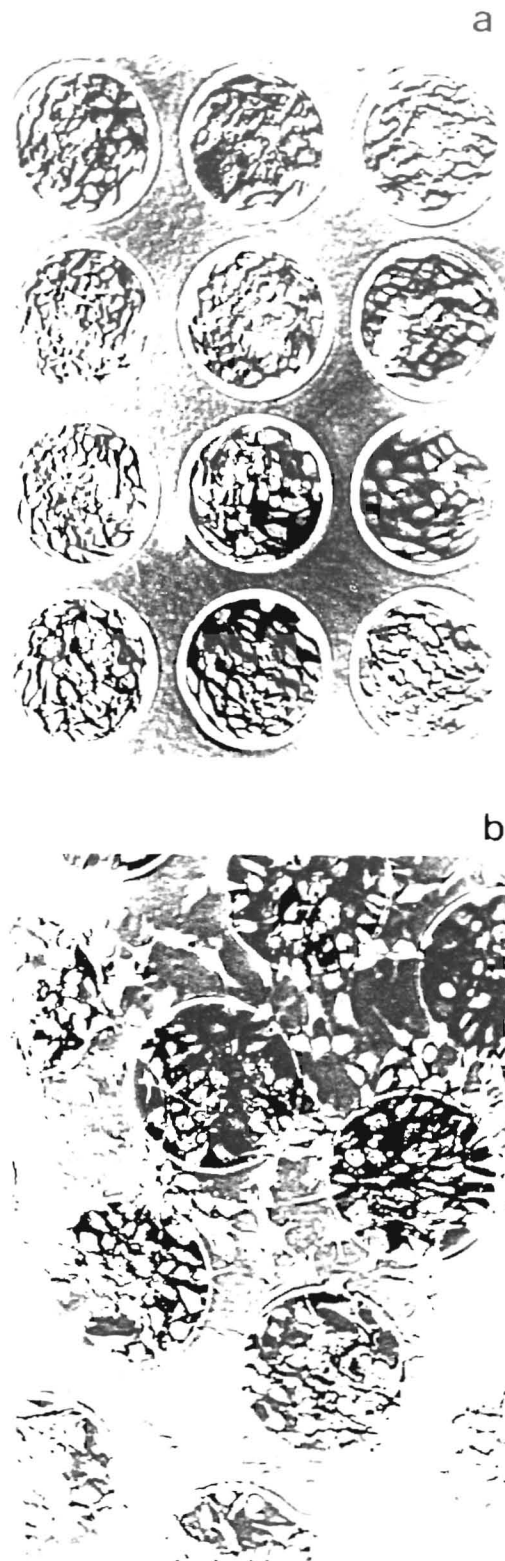


Fig.6-5(a)(b) セグメント化ポリウレタン (a) およびポリスチレン (b) へ円形にパターン化したマスクを用い、 Na^+ イオンビーム照射した表面への血管内皮細胞の粘着状態
 (加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{15} ions/cm²)

照射部分においても細胞の接着が観測され、かつイオン照射部はその接着性はさら向上したがパターン化した照射部分のみへの細胞接着制御はポリスチレン独自の細胞接着性のためできなかった。

以上のようにイオンビーム照射によって、血管内皮細胞の接着性を有しないSPU表面に接着部位を形成することが可能であり、細胞接着性を有するPSはその細胞接着特性をさらに向上する現象を得た。これらの現象は加速エネルギー50, 100, 150 keVでの He^+ , N^+ , N_2^+ , O^+ , O_2^+ , Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ イオンビーム照射試料（照射量 1×10^{15} ions/cm² 以上）で同様の結果が得られた。

Fig.6-6 に Na^+ イオンビーム照射したPS上で神経組織を培養した結果を示す。神経系細胞が円形イオンビーム照射部に接着し、またそれらの間でネットワーク（軸索突起）が生じるのが観察された。このモルモット小腸由来アウエルバッハ神経細胞組織培養においては若干の繊維芽細胞のコンタミネーションが生じ、培養初期にはこの繊維芽細胞がイオンビーム照射面に接着し、その後神経系細胞の接着を誘導する過程が観察された。

2-2-2 赤外分光全反射法による分析

イオンビーム照射したPSおよびSPUに生成した官能基、高分子結合の破壊を測定するために赤外分光全反射法による分析（FT-IR-ATR）を行った。第III章で論じたように、内部エレメントにKRS-5を用いたFT-IR-ATRスペクトルから、イオンビーム照射したPSに共通して $>\text{C}=\text{O}$ (1700 cm⁻¹)、縮合環 (1400-1600 cm⁻¹)、およびC-C、C-O結合 (1000-1200 cm⁻¹)のピークが観測された。またイオンビーム照射後のSPUではOH基 (3400 cm⁻¹)、 $>\text{C}=\text{O}$ (1700 cm⁻¹)、アモルファスカーボン (1600 cm⁻¹)およびSiH (2120 cm⁻¹)の生成が観測された。PSの CH_2 (1460 cm⁻¹)に対する $>\text{C}=\text{O}$ 、縮合環、C-O、C-C、OHの相対強度から Na^+ イオンビーム照射は縮合環の生成に最も効果的であり、また N_2^+ イオンビーム照射はOH基の生成に最も効果的であった。

イオンビーム照射したSPUのSi-O (1110 cm⁻¹)に対するOH、 $>\text{C}=\text{O}$ 、アモルファスカーボン、Si-Hの相対強度から Na^+ イオンビーム照射はアモルファスカーボンの生成に最も効果的であった。イオンビーム照射したPSの芳

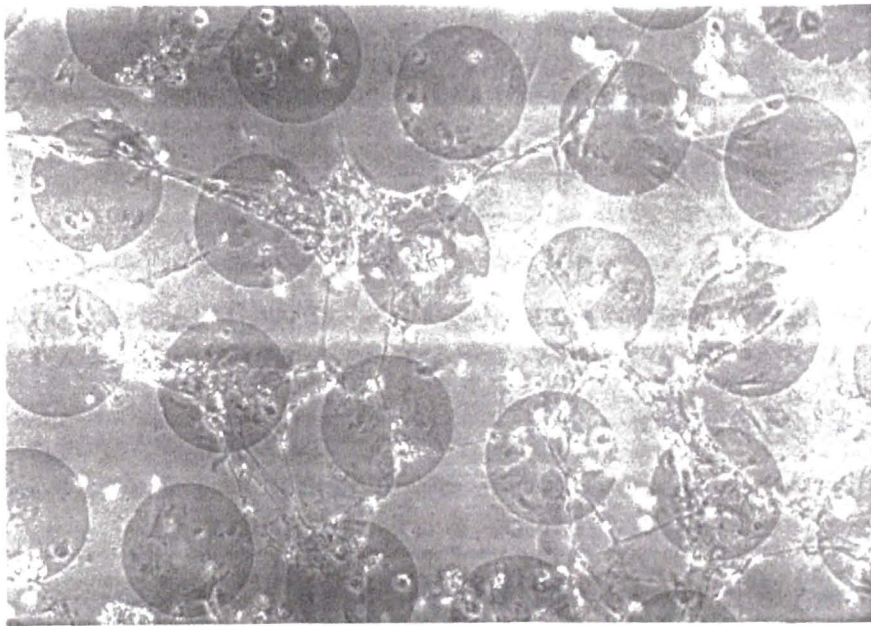
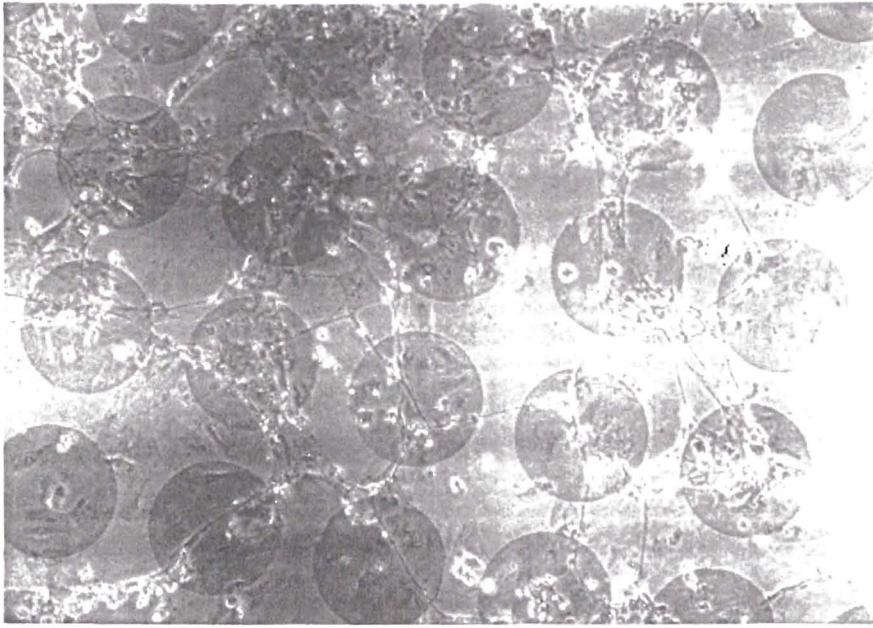


Fig.6-6 Na^+ イオンビーム照射したポリスチレン上でアウエルバッハ神経組織培養結果 (加速エネルギー 50 keV、照射量 1×10^{13} ions/cm²)

香族の分解を推定するために芳香族 ($3000\text{--}3120\text{ cm}^{-1}$) の面積強度を脂肪族 ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) の面積強度により規格化した相対値から Na^+ イオンビーム照射はこの相対値に対して最も影響を示すものであった。

イオンビーム照射した SPU の $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、および NH の分解は $>\text{C}=\text{O}$ (1720 cm^{-1})、 $\text{C}=\text{C}$ (1600 cm^{-1}) および NH (1535 cm^{-1}) のピーク強度を $\text{Si}-\text{O}$ (1110 cm^{-1}) で規格化した量であり、本実験で用いたイオン種の中では Kr^+ イオンビーム照射が $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ および NH の分解が最も大きい結果となった。

2-2-3 ラマン分光法による分析結果

イオンビーム照射した PS および SPU 表層に生成したカーボン構造を解析するためにラマン分光法を用いた。測定条件は第 III 章で記述した。第 III 章で論じたように、イオンビーム照射した PS および SPU のラマン分光法により測定した差スペクトルは 1500 cm^{-1} を中心として、低波数側に肩を持つピークで、ディスオーダードグラファイト構造 (1330 cm^{-1}) に基因するピークとアモルファスカーボンからなる構造と考えられている。

3. 細胞接着分子を利用した細胞の接着制御

3-1. 実験

試料は細胞培養用ポリスチレン (Falcon 1008, Becton Dickinson & Company, 以下 PS と略)、コラーゲン (Type 1) コーティングポリスチレン (Corning 25010 Col, 以下 PS-C と略)、ゼラチンコーティングポリスチレン (Corning 25000 Gel, 以下 PS-G と略) および比較として非特異的接着性を示す酸素プラズマ処理ポリスチレン (Corning 25000, 以下 PS-O と略) シャーレを用いた。イオンビームはシャーレ内面にメッシュを装着し Ne^+ 、 Na^+ 、 Ar^+ 、 Kr^+ イオンを加速エネルギー 50, 100, 150 keV で照射量 $1 \times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$ パターン化照射した。

細胞接着挙動の観察は牛血清 10% 添加 F10 培養液中の HeLa 細胞を上述のシャーレに平均 8×10^4 個 / ml で播種し、インキュベーター中で数日間培養した後、位相差顕微鏡を用い、細胞接着状態を観察した。

イオンビーム照射した試料の物理・化学的評価として、フーリエ変換赤外分光全反射法 (FT-IR-ATR, FTS-15E/D, Biorad Digilab, USA) による高分子結合の切断および生成官能基の検出、ラマン分光法 (Jobin Yvon Ramanor U-1000) による炭素構造の観測、X線光電子分光法 (XPS, AEI-100, KRATOS) による最表面での元素存在比の測定を行った。FT-IR-ATR 測定では内部エレメントには Ge を用いて入射角は 45° とした。ラマン分光測定では Ar レーザー (波長 514.1 nm) を用いて、透過法により測定を行なった。XPS 測定は X線源に 10 kV, 20 mA の AlK α 線を用いた。

3-2. 結果

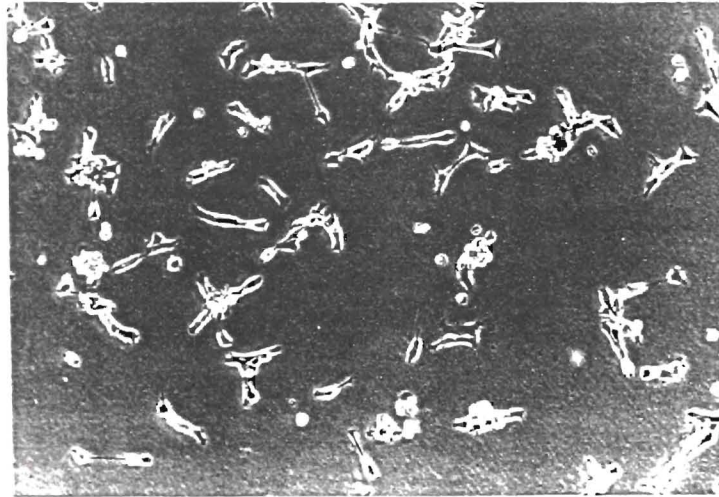
3-2-1. 細胞接着挙動

Figs.6-7(a),(b) に 未照射 PS (a) および Na イオンを加速エネルギー 50 keV にて、 1×10^{15} ions/cm² 照射した PS への HeLa 細胞の接着状態を示す。HeLa 細胞の PS への接着状態に比較して、イオンビーム照射部への HeLa 細胞の接着は良好であった。Figs. 6-8 (a)-(c) に Ar イオンビームを加速エネルギー 150 keV にて、 1×10^{15} ions/cm² 照射 (円形部分：直径約 100 μ m) した PS, PS-O, PS-C への HeLa 細胞の接着状態を示す。PS のイオンビーム照射部は選択的接着が観測されのに対して PS-O, PS-C への照射部への接着は逆に抑制された。この接着抑制は PS-G へのイオンビーム照射によっても観測された。

酸素プラズマ処理 PS、および生体由来材料であるコラーゲン、ゼラチンは細胞接着性が著しくよい材料であるがイオンビーム照射部 (円形部分) には逆に接着が生じないものとなった。この理由として生体材料であるコラーゲンの組成をイオンビーム照射によって破壊し、非接着面が形成したものと思われる。

Figs.6-9 (a)-(c) および Fig.6-10 (a)-(c) に PS および PS-C へ Kr イオンを加速エネルギー 150 keV にて 1×10^{15} ions/cm² 照射した試料 (線状部分幅約 0.05, 0.1, 1 mm) への HeLa 細胞の接着を示す。PS では照射部に選択的に接着を示したが PS-C では円形照射部と同様に照射部での接着抑制が生じた。この照射部の幅はおよそ HeLa 細胞の横方向の幅に相当する長さであり、照射部をパターン化することによって細胞一個のレベルでの接着制御が可能であると考え

(a)



(b)

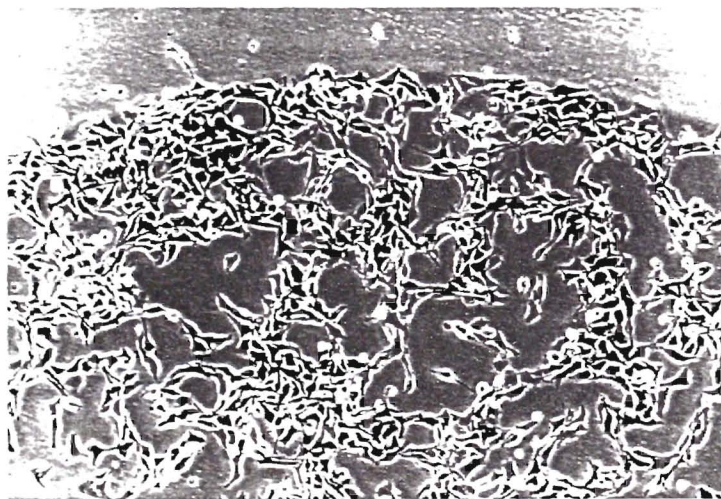


Fig.6-7(a) and (b) 未照射 PS (a) および Na^+ イオンを加速エネルギー 50 keV にて、 1×10^{17} ions/cm² 照射した PS (b) への HeLa 細胞の粘着状態

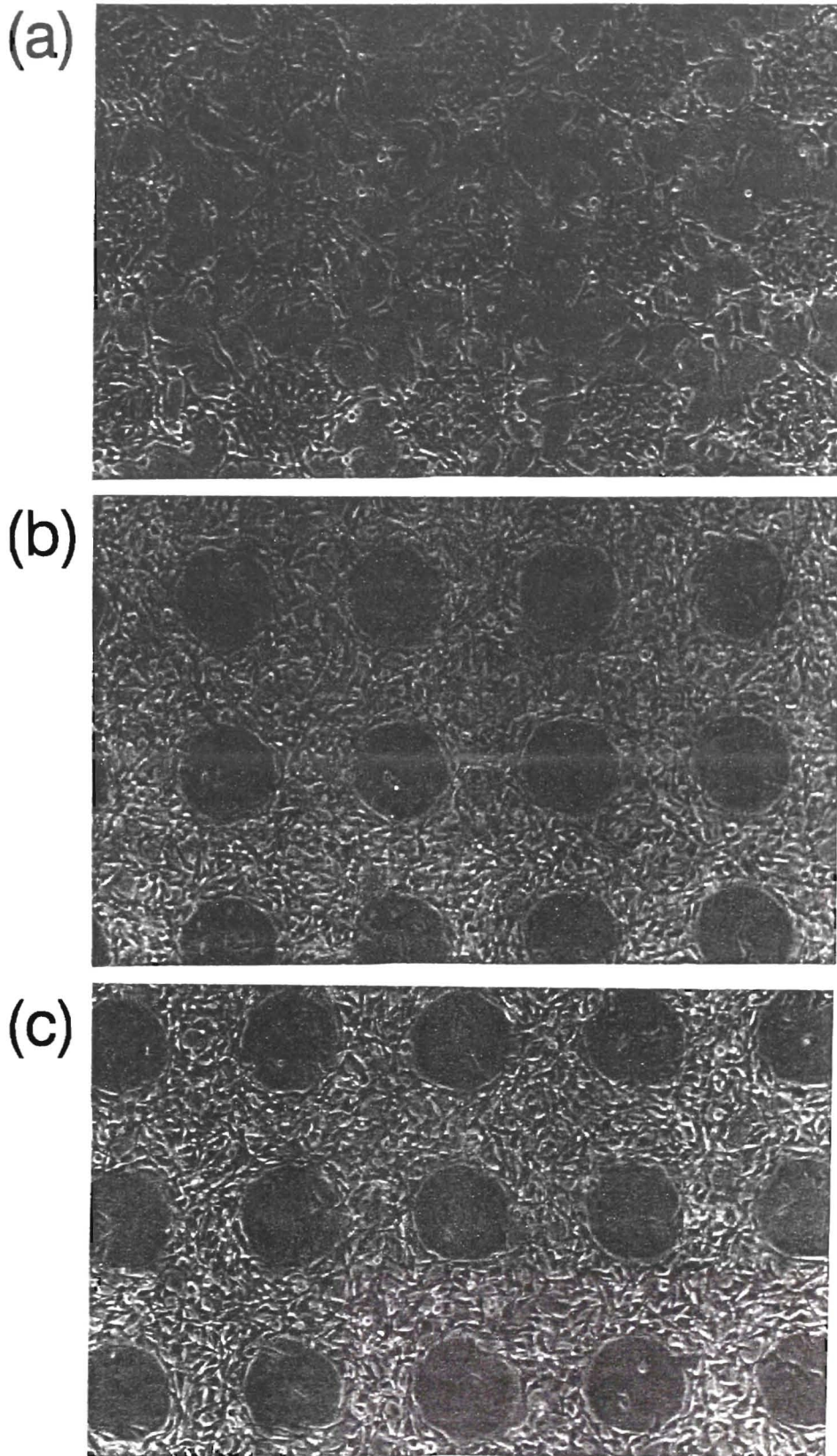


Fig. 6-8 (a)-(c)

Ar⁺ イオンビームを加速エネルギー 150 keV にて、 1×10^{15} ions/cm² 照射（円形部分：直径約 100 μ m）した PS (a), PS-O (b), PS-C (c) への HeLa 細胞の粘着状態

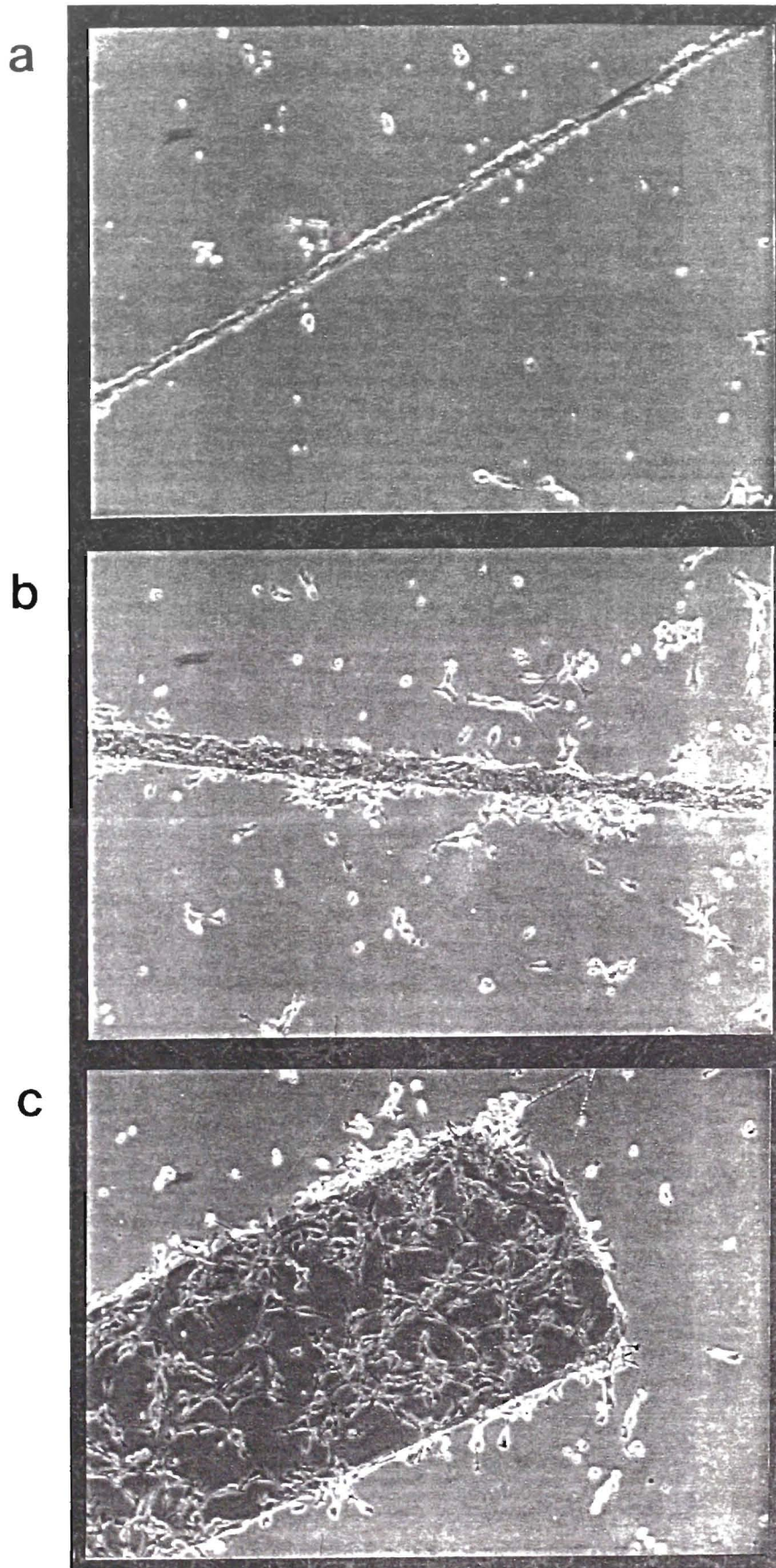


Fig.6-9 (a)(b)(c)

PS へ Kr^+ イオンを加速エネルギー 150 keV にて 1×10^{15} ions/cm² 照射した試料 (線状部分 幅約 0.05 (a), 0.1 (b), 1 mm(c)) への HeLa 細胞の粘着

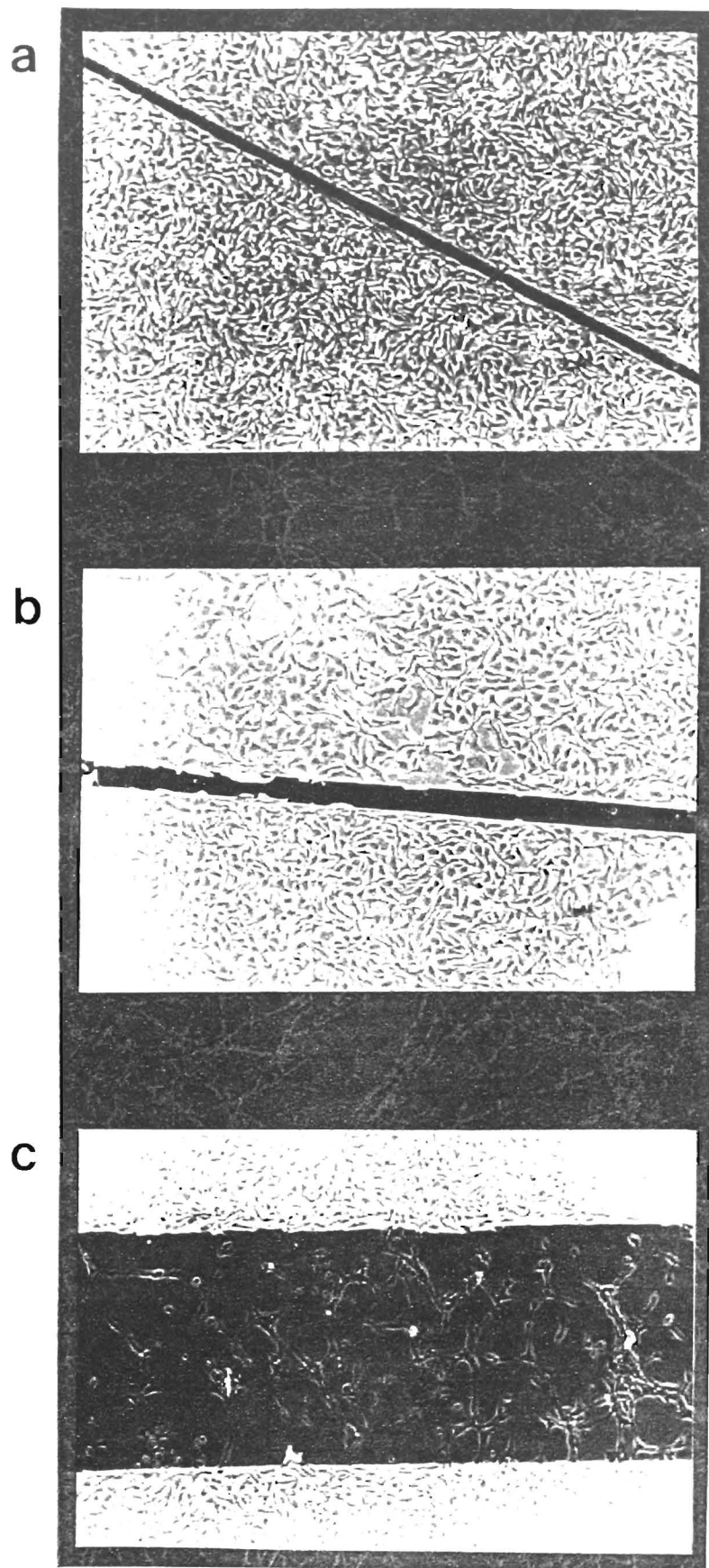


Fig.6-10 (a)(b)(c)

PS-C へ Kr^+ イオンを加速エネルギー 150 keV にて 1×10^{15} ions/cm² 照射した試料（線状部分 幅約 0.05 (a), 0.1 (b), 1 mm(c)）への HeLa 細胞の粘着

られる。この現象はまた PS-O, PS-G への照射でも観察された。これらのように、人工材料と生体由来材料とのハイブリッド型材料へのイオンビーム照射によって細胞の接着・非接着を制御した材料を形成することが可能となった。これらと同様な結果は Ne⁺, Na⁺, Ar⁺, Kr⁺ イオンビーム照射の加速エネルギー 50, 100, 150 keV で照射量 1×10^{15} ions/cm² 以上の試料で得られた。

Figs 6-11(a)(b) に Ne⁺ イオンビームを PS-C へ加速エネルギー 150 keV にて 1×10^{15} ions/cm² 照射した表面（円形部分：直径約 100 μm）への HeLa 細胞および血管内皮細胞の接着を示す。同一のイオンビーム照射部に対して腫瘍細胞である HeLa 細胞は接着抑制を示すのに対して、正常細胞である血管内皮細胞はイオンビーム照射面を認識せず、未照射部と同様の接着を示した。

3-2-2. フーリエ変換赤外分光分析法による分析

Fig. 6-12 (a) に PS に Ne⁺, Na⁺ イオンビームを加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{15} ions/cm² で照射した試料の FT-IR-ATR スペクトル（内部エレメント Ge）を示す。Fig. 6-12 (b)-(d) に PS-O, PS-C, PS-G に Ar⁺ イオンビームを加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{15} ions/cm² 照射した試料の FT-IR-ATR スペクトルを示す。

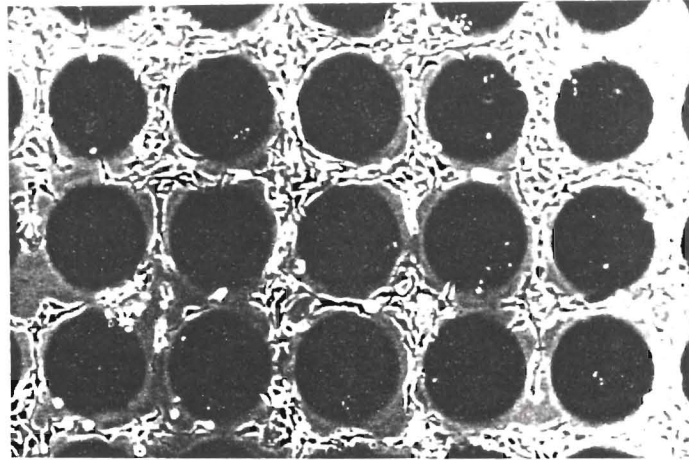
Ne⁺, Na⁺ 照射した PS, Ar⁺ 照射した PS-O, PS-C, PS-G に共通して ν OH (3600-3400cm⁻¹)、 ν C=O(1700 cm⁻¹)、縮合環 (1400-1600 cm⁻¹)、および ν C-C、C-O 結合 (1000-1200 cm⁻¹) のピークが観測された。PS-O は照射後では ν C=O, OH 基のピークの減少が見られる。また未照射の PS-C, PS-G で観測されるアミノ酸に基因する ν NH, NH₂、 ν NH はイオンビーム照射後ではピークの減少が観測された。

Figs. 6-13 (a)-(d) にイオンビーム照射した試料の CH₂ (1460 cm⁻¹) に対する ν C=O、縮合環、 ν C-O、C-C、OH 基の相対強度を示す。生成量はいずれも PS への Na⁺, Ne⁺ イオンビーム照射が大きい値を示した。

3-2-3. ラマン分光分析

Fig. 6-14 に PS, PS-O, PS-C, PS-G にイオンビームを加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{15} ions/cm² で照射した試料のラマンスペクトルの差スペクトル

a) HeLa Cell



b) Endothelial cell

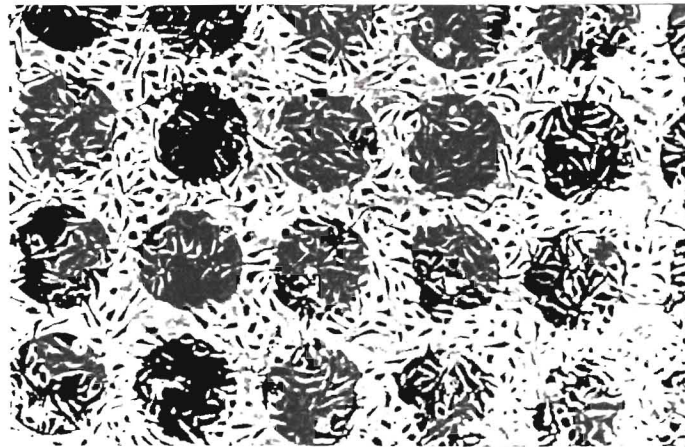


Fig 6-11(a)(b)

Ne⁺ イオンビームを PS-C へ加速エネルギー 150 keV にて 1×10^{15} ions/cm² 照射した表面（円形部分：直径約 100 μ m）への HeLa 細胞 (a) および血管内皮細胞 (b) の粘着

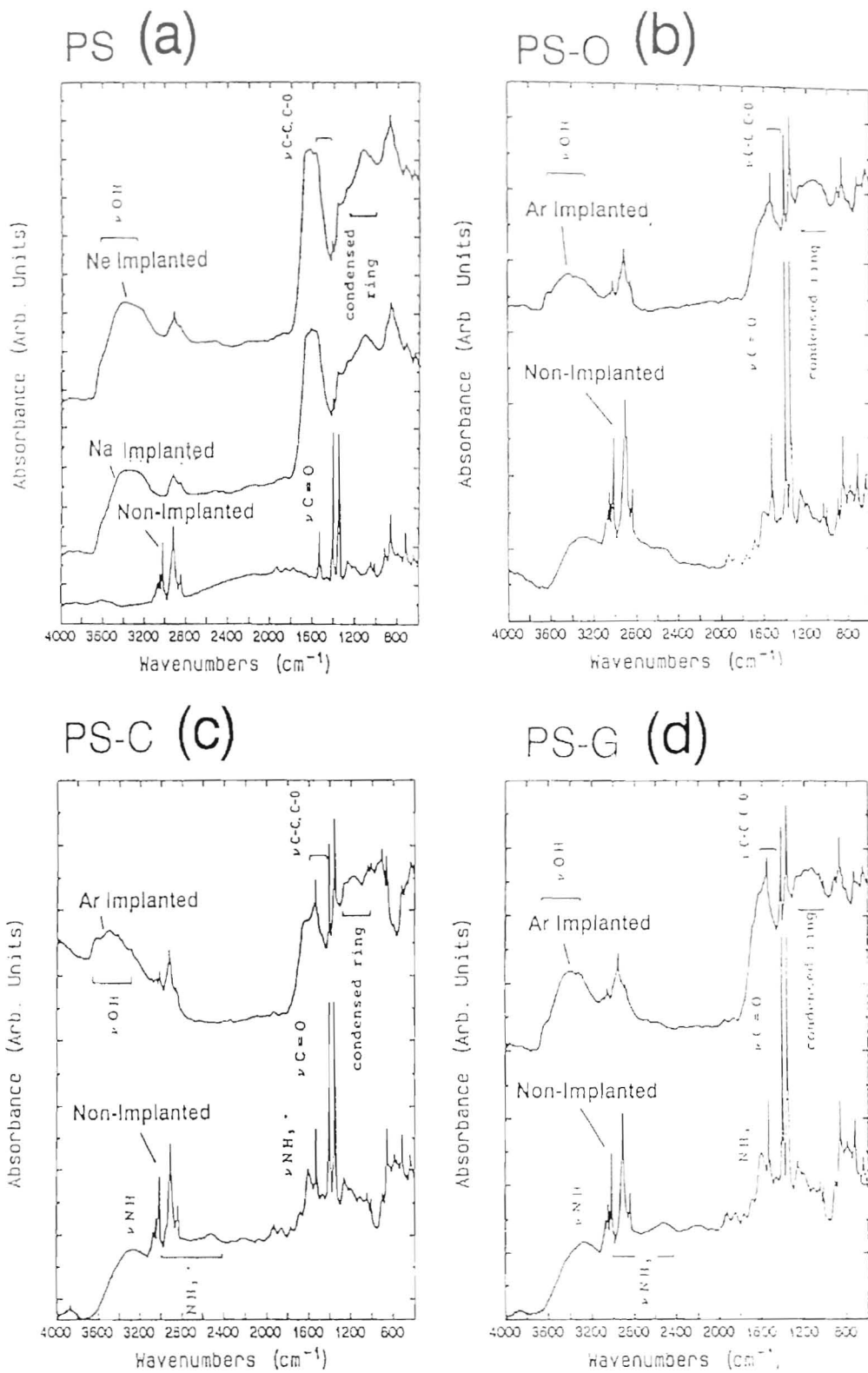
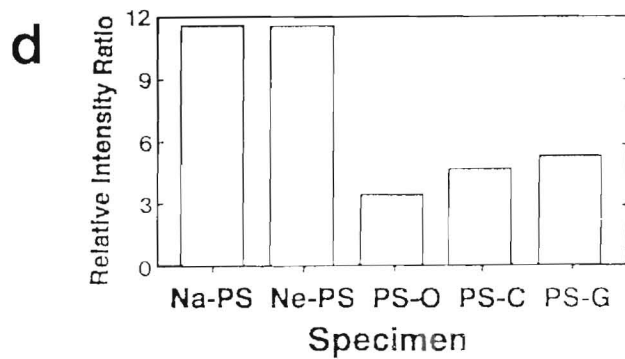
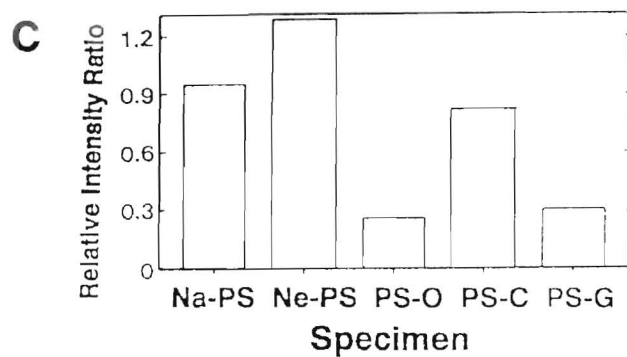
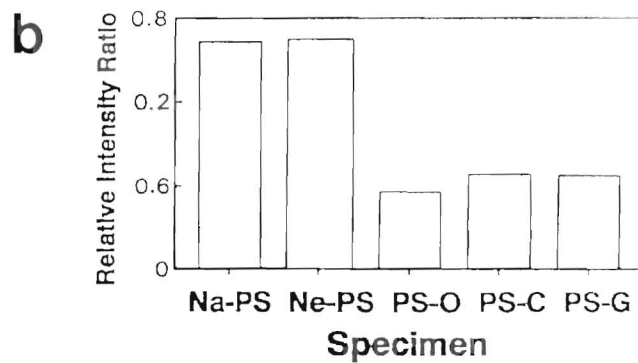
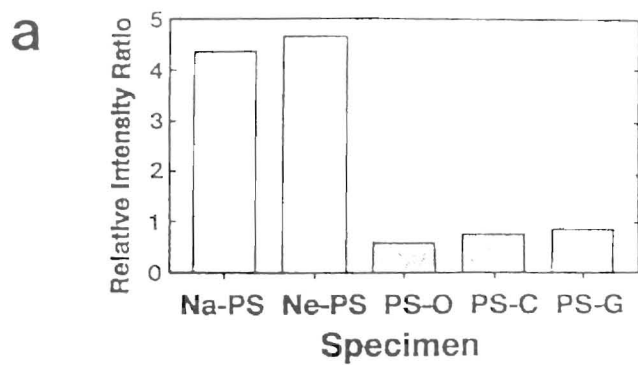


Fig. 6-12 (a)-(d)

PSに Ne^+ , Na^+ イオンビームを加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{15} ions/cm² 照射した試料の内部元素に Ge を用いた FT-IR-ATR スペクトル (a) および PS-O (b), PS-C (c), PS-G (d) に Ar^+ イオンビームを加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{15} ions/cm² 照射した試料の FT-IR-ATR スペクトル



Figs. 6-13 (a)-(d)

イオンビーム照射した試料の CH (1460 cm^{-1}) に対する $\nu \text{C}=\text{O}$ (a)、縮合環 (b)、 $\nu \text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ (c)、 OH 基 (d) の相対強度

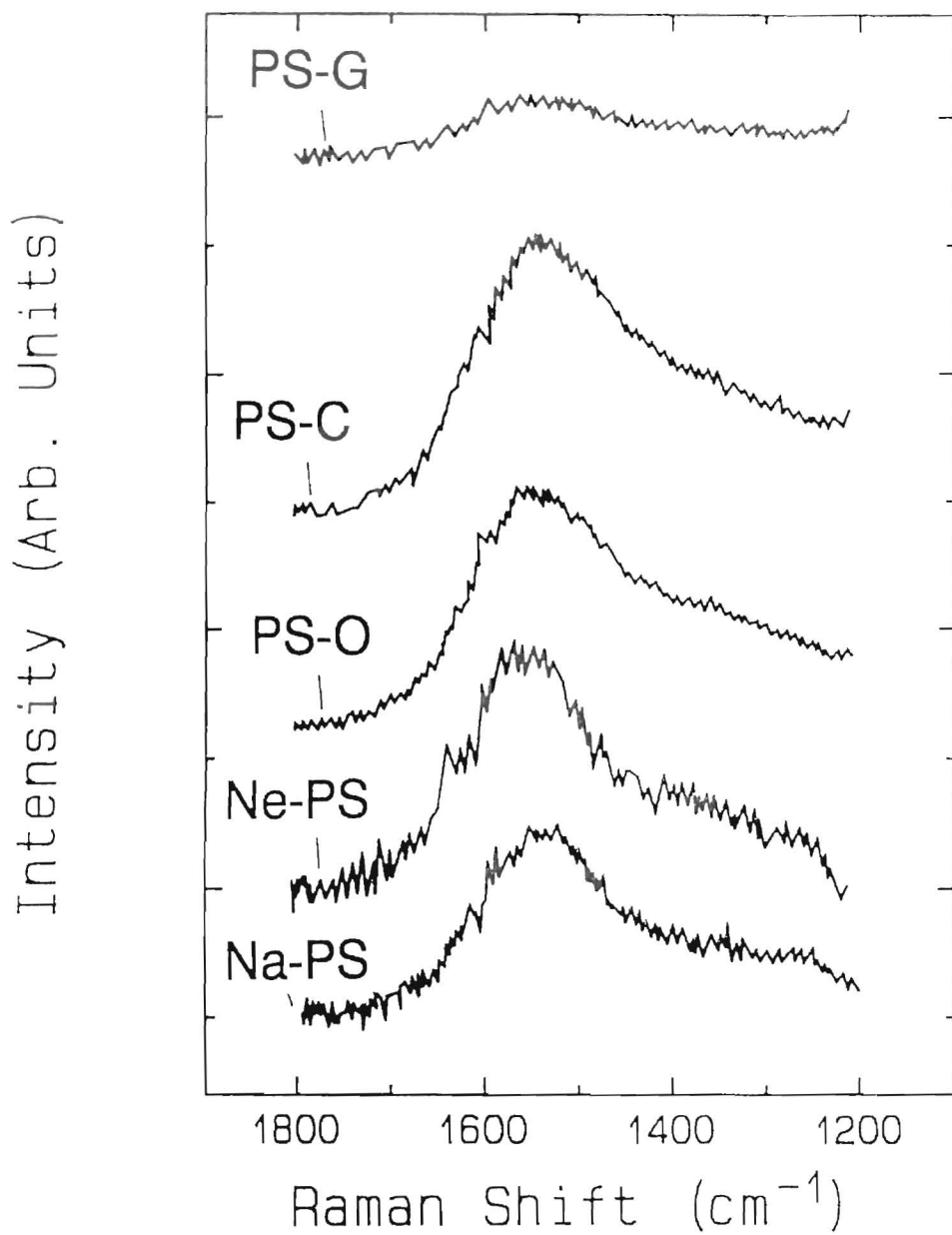


Fig.6-14

PSに Na⁺, Ne⁺ イオンビーム照射した試料、PS-C, PS-G, PS-Oに Ar⁺ イオンビーム照射 (加速エネルギー 150 keV、照射量 1×10^{15} ions/cm²) した試料のラマンスペクトル

を示す。炭素構造の解析によって、PS, PS-O, PS-C, PS-G 表層には照射試料に共通して 1500 cm^{-1} を中心として、低波数側に肩を持つピークで、不規則性グラファイト構造 (1330 cm^{-1}) に基因するピークとアモルファスカーボン (1480 cm^{-1}) からなる構造が観測された。PS-G へのイオンビーム照射後のこの炭素構造の形成はピーク強度では最も小さい結果が得られた。

3-2-4. X線光電子分光法

Figs. 6-15 (a)(b) に未照射および Ne⁺ イオンビーム照射後の PS-O の O_{1s} スペクトルを示す。Figs. 6-16 (a)(b) に同じく C_{1s} スペクトルを示す。最表面の酸素の濃度は照射後増加を示し、炭素濃度は減少を示した。

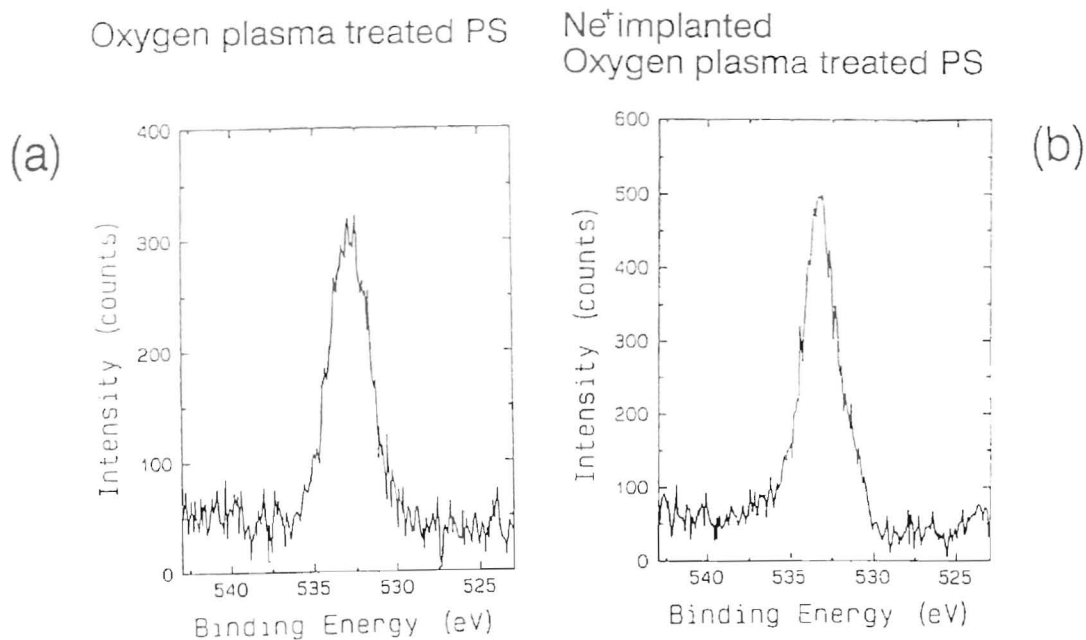
Figs. 6-17 (a)(b) にイオンビーム照射前後の PS-C 表面の XPS による N_{1s} スペクトルを示す。Figs. 6-18 (a)(b) に同じく PS-G の N_{1s} スペクトルを示す。PS-C では照射前の N_{1s} のスペクトル強度は約 1000 カウントを示すのに対して、照射後は約 300 カウントに減少した。PS-G の N_{1s} スペクトル強度は照射前は約 1500 カウントであるのに対して、照射後は約 250 カウントまで減少を示した。これらの結果はイオンビーム照射によって最表面の窒素濃度の減少を示すものである。

3-3. 考察

ポリスチレンへのイオンビーム照射によって HeLa 細胞の接着接着誘導が可能であった。また細胞接着特性を有する酸素プラズマ処理ポリスチレン、コラーゲン、ゼラチン構造をイオンビーム照射によって破壊することによって細胞の非接着面を形成することができた。これらの結果は加速エネルギー 50, 100, 150 keV、照射量 $1 \times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$ 以上の Ne⁺, Na⁺, Ar⁺, Kr⁺ イオンビーム照射試料で観測された。

イオンビーム照射した PS を HeLa 細胞は、線状パターンでは $50\text{ }\mu\text{m}$ の照射部を認識し、接着し、一方 PS-O, PS-C, PS-G のイオンビーム照射面においても $50\text{ }\mu\text{m}$ の照射部を認識し、細胞接着が抑制された。

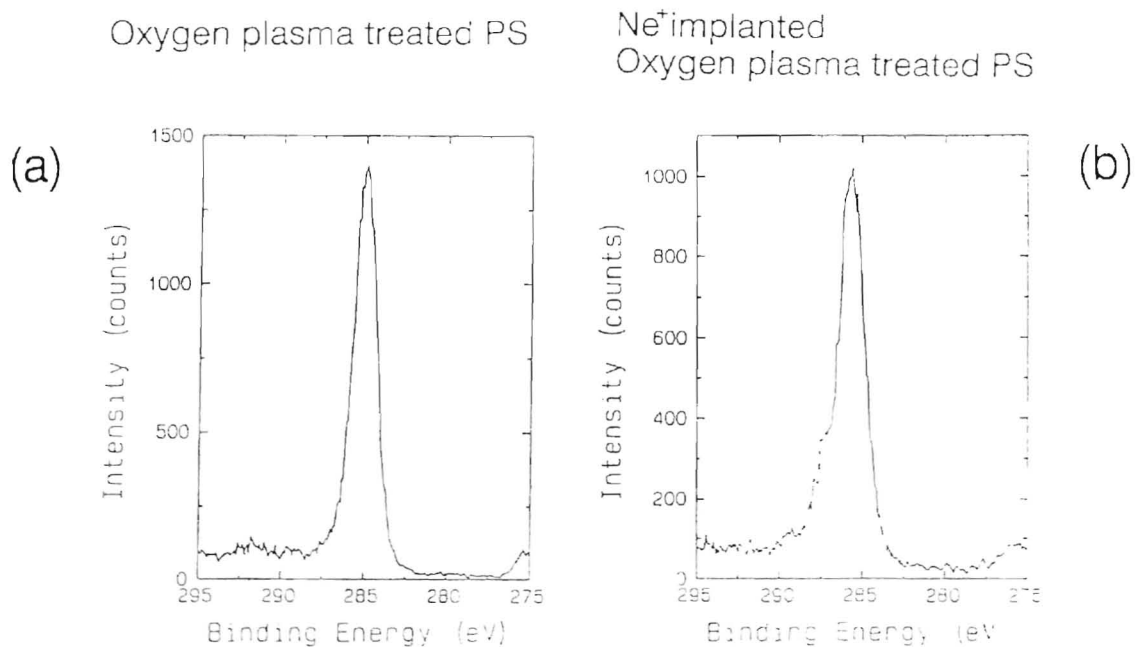
PS-C への Ne⁺ イオンビーム照射 (加速エネルギー 150 keV、照射量 $1 \times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$) への HeLa 細胞の接着は上述したように抑制を示したが、



O1s

Fig. 6-15 (a)(b)

未照射 (a) および Ne⁺ イオンビーム照射後の PS-O (b) の O1s スペクトル



C1s

Fig. 6-16 (a)(b)

未照射 (a) および Ne⁺ イオンビーム照射後の PS-O (b) の C1s スペクトル

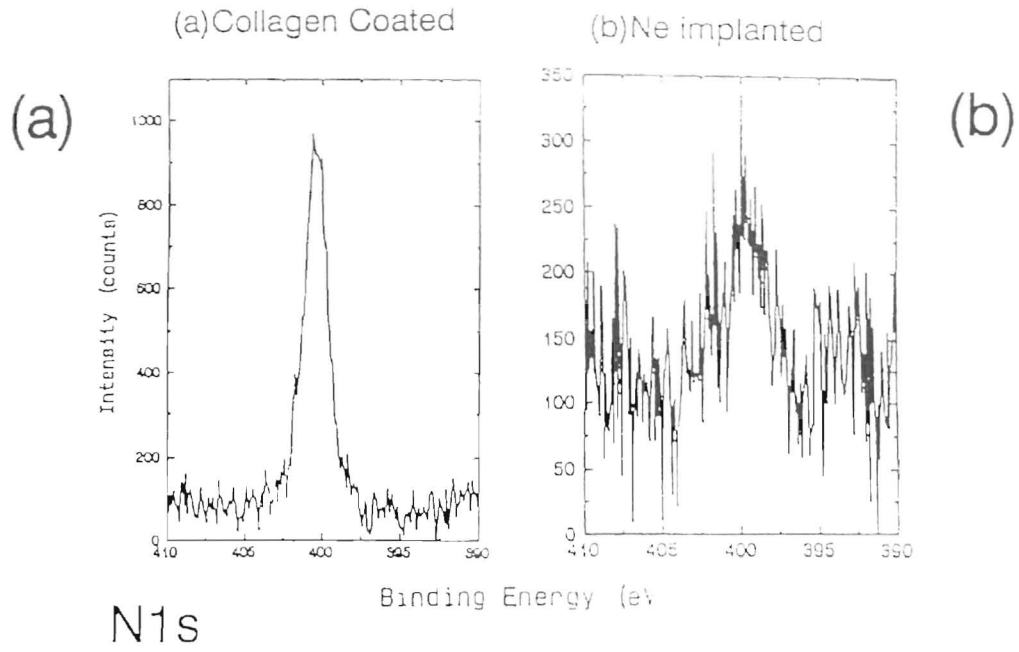
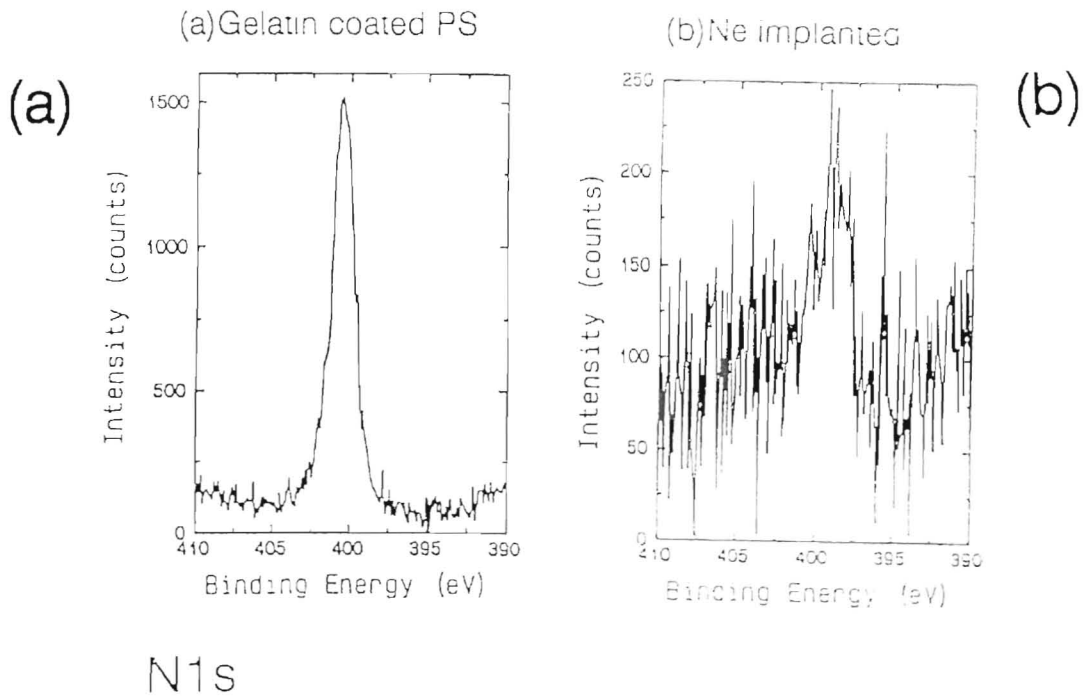


Fig.6-17 (a)(b)

イオンビーム照射前 (a) 後 (b) の PS-C 表面の N1s スペクトル



Figs.6-18 (a)(b)

イオンビーム照射前 (a) 後 (b) の PS-C 表面の PS-G の N1s スペクトル

血管内皮細胞の接着阻害は生じなかった。この理由としてはイオンビームの照射によってコラーゲンの細胞接着部位で、癌細胞が認識する部位の選択的破壊が生じるために HeLa 細胞の接着阻害を誘発されたためと想像される。

イオンビーム照射によって PS, PS-O, PS-C, PS-G 表層には共通して ν OH, ν C=O, 縮合環および ν C-C, C-O 結合されたが量的には PS へのイオンビーム照射による生成量が多いものとなった。

PS-O へのイオンビーム照射によって表面での炭素濃度の低下が観測され、FT-IR-ATR の分析と比較した場合、 $>$ C=O の減少が生じ、細胞接着の抑制が生じたものと考えられた。PS-C, PS-G へのイオンビーム照射ではアミノ酸に基ずく ν NH, NH₂, ν NH₂ の赤外吸収の減少、および最表面での窒素濃度の低下が観測され、イオンビームによる結合の切断およびアミノ酸の分子比率の低下によって細胞接着阻害を生じたものと思われる。

ラマン分光分析からイオンビーム照射した試料表層には不規則性グラファイト構造とアモルファスカーボンの形成が認められたが、HeLa 細胞の接着との相関は得られなかった。

4. 結 言

イオンビーム照射によってポリスチレンの血管内皮細胞の接着性は向上した。またセグメント化ポリウレタンの内皮細胞の接着が生じた。

イオンビーム照射した PS および SPU は種々の官能基の生成が観測され、また結合の切断も観測されたがこれらは照射するイオン種により依存した。ラマン分光分析により、照射した PS および SPU は同様の炭素構造を有するものと考えられ、この構造が血管内皮細胞の接着性の向上に寄与したものと考えられる。

イオンビーム照射をポリスチレン、酸素プラズマ処理ポリスチレン、コラーゲンコーティングポリスチレン、ゼラチンコーティングポリスチレンに照射し、子宮頸部癌細胞 (HeLa) の接着制御および血管内皮細胞の接着との比較を行い、以下の結論を得た。

イオンビーム照射をポリスチレンに行うことで表面に官能基が導入され、HeLa 細胞の選択的接着面の形成が行えた。酸素プラズマ処理ポリスチレン、コラーゲンコーティングポリスチレン、セラチンコーティングポリスチレンへイオンビーム照射を行い、細胞接着特性を破壊することで HeLa 細胞接着阻害表面が形成された。これらの現象は Ne⁺, Na⁺, Ar⁺, Kr⁺ イオンビーム照射の加速エネルギー 50, 100, 150 keV で照射量 1×10^{15} ions/cm² 以上の試料で得られたイオンビーム照射の高い制御性を利用することで細胞外マトリックスの構造の破壊制御によって、正常細胞の接着が誘発され、腫瘍細胞の接着阻害を行う表面の形成が可能であった。

第III章でも論じたように FT-IR-ATR 分析より Ne⁺, Na⁺イオンビーム照射した PS には種々の官能基の生成が観測され、また結合の切断も観測されるが、Na⁺ 照射試料では OH 基の生成が顕著であった。しかしながら Na⁺ 照射、加速エネルギー 50 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm² の試料ではカルボニル基、C-C, C-O、アモルファスカーボンの生成量、あるいは脂肪族に対する芳香族の強度比は Ne⁺ 照射試料との顕著な差は見られなかった。

イオン種や加速エネルギーの違いによって、生成する官能基の量は異なることが示されたが、HeLa 細胞はこれらを接着挙動においては認識しなかった。炭素構造の解析によって、PS 表層には、Na⁺, N₂⁺, O₂⁺, Kr⁺ 照射試料に共通して不規則性グラファイト型カーボン構造とアモルファスカーボンからなる構造が観測され、これら子宮頸部ガン細胞の接着を促進する一因であると考えられた。

生体高分子材料へのイオンビーム照射によって、生体材料の持つ多くの機能の一部を破壊することによって、細胞との相互作用を制御することを試みた。生体高分子の機能を選択的に破壊するにはイオンビームの制御性が重要な問題である。イオン注入法の大きな利点としてイオンビームの制御性の良さが挙げられる。このイオン注入法の制御性によって生体高分子材料の多くの機能発現部位を選択的に分解させ、目的の機能のみを残存させることによって、新機能材料の開発の可能性が示唆された。

参考文献

- [VI-1] Y. Mori, S. Nagaoka, H. Takeuchi, T. Kikuchi, N. Noguchi, H. Tanzawa and Y. Noishiki: "A New Antithrombogenic Material with Long Polyethylene Oxide Chains", *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs.*, 28 (1982) 459.
- [VI-2] 左中 孔、太田和夫、阿岸鉄三、杉野信博也 : ” Polymethylmetacrylate を透析膜として用いた hollow fiber 型人工腎臓の研究 ”、*人工臓器*、5 (1976) 216.
- [VI-3] J. M. Willson, L. K. Birny, R. N. Salmon and P. Libby: "Implantation of Vascular Grafts Lined with Genetically Modified Endothelial Cells", *Science*, 244 (1989) 1344.
- [VI-4] T. J. Hunter, S. P. Schmidt, W. V. Sharp, R. F. Debski, M. M. E Vancho, R. E. Clark, and I. J. Falkow: "Endothelial Cell Seeded Artificial Protheses for Coronary Bypass Grafting", *Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs*, 32 (1986) 339.
- [VI-5] 小林 明、武井由香、戸辺成四郎、後藤光昭、赤池敏宏 : ” 肝細胞の分化・増殖を制御するアジアロ糖タンパクモデル接着基質の設計とその応用 ”、*人工臓器*、21 (1992) 1060.
- [VI-6] W. L. Chich, A. A. Like and V. Lauris: "Beta Cell Culture on Synthetic Capillaries: An Artificial Endocrine Pancreas", *Science*, 187 (1975) 847.
- [VI-7] L. C. Perez, B. Faris, G. LaPointe, J. Beldekas, H. Leibowitz and C. Franzblau: "Use of Collagen-Hydroxyethylmethacrylate Hydrogels for Cell Growth", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 77 (1980) 2064.
- [VI-8] 月田承一郎、宮坂昌之、鈴木信太郎 編 : ” 細胞接着の分子機構 ”、*実験医学 増刊*、羊水社 (1992).
- [VI-9] F. Grinnell and D. Minter: " Attachment and Spreading of Baby Hamster Kidney Cells to

Collagen Substra", Proc. Natl. acad. Sci. USA, 75 (1987) 4408.

- [VI-10] T. F. Linsenmayer, E. Gibney, B. P. Toole and J. Gross: " Cell Adhesion to Collagen", Exp. Cell Res., 116 (1978) 470.
- [VI-11] H. K. Kleinman, E. B. McGoodwin, S. I. Rennard and G. R. Martin: "Preparation of Collagen Substra for Cell Attachment", Analytical Biochemistry, 94 (1979) 308.
- [VI-12] F. Grinnell, M. Milan and P. A. Sreere: " Attachment of Normal and Transformed hamster Kidney cells to Substrata varing in Chemical Composition" Biochemical Medicine, 7 (1973) 87.
- [VI-13] C. J. Vanoss, R. J. Good and W. Neumann: " The Connection of Interfacial Free Enrgies and Surface Potencials wiyh Phago-cytsis and Cellular Adhesiveness", J. Electroanal. Chem., 37 (1972) 387.
- [VI-14] R. J. Good: "Theory of The Adhesion of Cells and The Spontaneous Sorting-out of Mixed Cell Aggregates", J. Theor. Biol., 37 (1972) 413.
- [VI-15] A. M. Coelho, L. Berumen and S. Avrameas. "Properties of Prote in Polymers as Substratum for Cell Growth In Vitro", J. Cell. Physiol., 83 (1974) 379.
- [VI-16] M. Takeuch and T.S. Okada . "Roles of Magnesium and Calcium Ions in Cell to Substrate Adhesion", Experimental. Cell. Res., 74 (1972) 51.
- [VI-17] R. D. Falb, R. I. Leiminger and J. P. Crowley: "Materials with Chemistry Active Substituents", Annals New York Academy of Science, 283 (1977) 396.
- [VI-18] 高塚旨寛、松田武久：”人工接着性蛋白質の細胞接着能”、人工臓器、22 (1993) 412.
- [VI-19] L. Smuth, D. Hill, J. Hibbs, S. W. Kim, J. Andrade and D Lyman: 'Glow Discharge Treatment for Improved Cellular Adhesion", ASC Polymer Prprints., 16 (1975) 186

[VI-20] 高塚旨寛、松田武久：光反応による細胞接着性表面形成技術の開発”、
人工臓器、 22 (1993) 403.

[VI-21] J. G. Steele, G. Jhonson and P. A. Underwood: "Role of Serum Vitronectin and Fibronectin in
Adhesion of Fibroblasts Following Seeding onto Tissue Culture Polystyrene", J. Biomed.
Mater. Res., 26 (1992) 861.

第 VII 章 結 章

イオンビーム照射技術は半導体への異種元素粒子の添加法として確立した技術である。この技術は近年、材料表面の改質技術として応用され、金属、セラミックス、ガラス、高分子材料の改質と多岐にわたる。

高分子材料のイオンビーム照射による改質に関しては、近年、種々の研究が開始されはしたものの、イオンビームと高分子材料との相互作用の解析はようやく基礎実験が行われ始めた段階に留まっている。イオンビームと固体との相互作用に関する理論的計算は LSS 理論が古くから提唱され、実験値に非常に一致することが示されている。多くの高分子材料は非晶質構造を示し、これら構造はイオンビームとの相互作用を解析する上で、適した材料であると考えられる。反面、高分子材料は熱的安定性が低く、高エネルギー、高密度の粒子線に対して、不適であると考えられている。高エネルギーの荷電粒子であるイオンビームの照射によって、高分子材料は分解を生じ、さらに非熱平衡下でイオンの添加効果が同時に生じるイオンビーム照射課程は、現在まで化学的手法によっては形成されない化合物の生成、また選択的な二次元パターン化表面の形成が可能であると考えられる。

本研究では、これらの背景の基で種々のイオンビームと高分子材料の相互作用を解析し、高分子材料（ポリジメチルシロキサン、ポリスチレン、セグメント化ポリウレタン）のイオンビーム照射による組成・構造変化、表面特性を解析すると共に、生体適合性（血液適合性、細胞適合性）材料への応用に関して検討した。

第 I 章 序論

イオンビーム照射による材料改質に関する歴史的背景、動向について紹介し、高分子材料への現在までの研究および、本研究の目的、意義について述べた。

第 II 章 イオンビーム照射した高分子材料の深さ方向濃度分布

イオンビーム照射は非熱平衡下で粒子を添加する方法である。照射イオンの飛程理論については LSS 理論が実験値に一致することが示されている。本章ではイオンビーム照射した高分子材料（ポリジメチルシロキサン）の深さ方向濃度分布に関して、理論計算結果および表面分析装置により測定を行った実験結果との比較検討を行った。

理論的には照射されたイオンは母材中でガウス分布を示す。照射中の母材に打ち込まれたイオンはガウス分布に従って存在すると予想される。しかしながら実際、照射イオンの深さ方向濃度分布はイオン照射後に移動が生じ、理論計算どおりには実測されないものもある。

酸素、窒素イオン注入に代表されるように、イオンビーム照射後、母材中で周囲の原子と結合を生じる場合、照射イオンはその位置で留まる。アルゴンなどの希ガスイオンの場合、自らの安定性から周囲原子、分子との結合は生ぜず、単体で存在しているか、あるいは照射層からの移動が生じ、結果的にガウス分布を示さないと考えられる。希ガスイオン単体で存在する場合は、検出方法によって、結果にかなりの違いが観測され、XPS, AES では表面スパッターの後、深さ方向濃度分布を測定するためにスパッター中に離脱する希ガスの検出は不可能となる。

一方、SIMS による測定では、表面をスパッターすると同時に検出するため、この単体状態の希ガスイオンの検出が可能となる。現在、この深さ方向濃度分布は AES, XPS あるいはラザフォード後方散乱法によって測定することが主流となっている。しかしながらこれらの分析器はそれぞれ長所、短所を有し、深さ方向濃度分布に加え、目的に応じた分析器の選択が必要である。とりわけ水素の分布測定に対しては SIMS を除いては無力であり、水素を含む高分子材料に対してはさらなる分析方法による構造解析が望まれる。SIMS による水素濃度の測定に際しても、最表面の情報は信頼性に欠けるため、赤外分光法などを併用した分析結果を基にした考察が必要である。

照射イオンが母材中で結合を生じて、ガウス分布を示す場合、母材に対して

照射損傷と同時にイオンのドーピング効果が生じる。希ガスイオンに見られるように母材からの離脱が生じる場合、照射損傷のみが生じる。これらはイオンビームと高分子材料の相互作用を理解する上で、非常に有用な現象である。希ガスイオンの照射によって照射イオンの照射損傷効果が観測され、ドーピング効果は希ガスイオンと質量数の近接する原子あるいは分子の照射によってこれらの効果を比較、解析する有力な手段と考えられた。

第III章 イオンビーム照射した高分子の表層物性

入射イオンは与えられた運動エネルギーを持ち、試料最表面に最高スピードで衝突する。イオンは衝突を繰り返し、その都度、エネルギーを減少しながら突き進むが、この現象は試料表面から深さ方向に対して、入射イオンが試料に与えるエネルギー量が異なることを意味する。同時に大部分のイオンの分布はガウス分布をとり、照射損傷も深さ方向で分布を生じる。この照射イオンの分布と照射損傷の分布は一致せず、通常照射損傷の最大値は注入元素最大濃度位置より若干表面側に位置する。即ち、注入試料は表面から結合切断量、官能基の種類、生成量および添加元素量が深さと共に変化する材料となる。

本章ではポリジメチルシロキサン、ポリスチレン、セグメント化ポリウレタンに種々のイオンを照射し、高分子構造の分解、官能基の生成などの物性変化についての解析を行った。

高分子結合の切断に関しては加速エネルギーの増加に伴う、切断量の増加が観測されたが、照射量に関しては、加速エネルギーのしきい値が存在し、ある一定の加速エネルギーを越えない限り、照射量の増加に伴う切断量の増加が観測されない結合も観測された。イオンビームの照射による生成官能基には、照射損傷効果により生成する官能基とドーピング効果により生成する官能基が観測された。

イオンビーム照射によって高分子材料表層の炭化現象が観測された。イオンビーム照射したポリジメチルシロキサン、ポリスチレン、セグメント化ポリウレタン表層は共通して、アモルファスカーボン、不規則性グラファイト型カーボンの生成が観測された。

イオンビーム照射によって高分子結合の切断量、生成官能基とイオン種の関係は母材とイオンの組み合わせによって変化が観測された。イオンビーム照射による高分子表層には共通した炭素構造が観測され、高エネルギーの荷電粒子の照射による高分子の分解後の炭素の再構成が観測された。

第IV章 イオンビーム照射による高分子材料の親水化

疎水性高分子材料を親水化することによって、表面エネルギーの観点から生体反応を制御する方法は古くから提唱されている。本章ではイオンビーム照射による高分子材料の親水性の制御を目的に行った。

ポリジメチルシロキサンの親水化に関してはイオンビーム照射直後の試料の水に対する接触角は照射イオンの質量数の増加と共に減少を示した。イオンビーム照射によるポリジメチルシロキサンの接触角の減少は衝突課程における核阻止能の効果によると思われる。

ポリスチレンの親水化については Ne^+ 、 Na^+ イオンビーム照射した PS は水に対する接触角はいずれも減少を示したが特に Na^+ イオンビーム照射では拡張ぬれを生じかつ大気中保存において経時変化も生じなかった。

Ne^+ 、 Na^+ イオンビーム照射した PS には種々の官能基の生成が観測され、また結合の切断も観測されるが、接触角の低下が著しい Na^+ 照射試料では OH 基の生成が顕著であった。しかしながら Na^+ 照射、加速エネルギー 50 keV、照射量 1×10^{17} ions/cm² の試料ではカルボニル基、C-C、C-O、アモルファスカーボンの生成量、あるいは脂肪族に対する芳香族の強度比は Ne^+ 照射試料との顕著な差は観測されなかった。

XPS による分析結果は Na^+ 照射試料では加速エネルギーの低下と共に表面での Na の存在比が増加することを示した。これらから Na^+ 照射による PS 表面の親水化、およびその継続性（非経時変化）は Na 自体のドーピング効果によってもたらされるものと考えられた。

第 V 章 イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンの 抗血栓性

ポリジメチルシロキサンに種々のイオンビームを照射し血小板の集積量および抗血栓性の評価を行った。

イオンビーム照射したポリジメチルシロキサンをラットに留置（留置期間 2 日）した結果、試料表面、SVC、心臓、腎臓、肝臓、脾臓への血小板の集積は減少する傾向を示した。

雑種成犬下大静脈留置法による抗血栓性評価により本実験で用いたイオン種では Ne⁺、Ar⁺、Kr⁺ 等の希ガスイオンビーム照射試料は極めて良好な成績が得られた。またこれらイオンビーム照射したポリジメチルシロキサンの抗血栓性の向上は留置初期における血小板の集積の抑制効果によるものと考えられたが、イオンビーム照射した試料の物理・化学的性質とこれら血小板の集積比および抗血栓性との明確な相関関係は得られなかった。

第 VI 章 イオンビーム照射した高分子材料への細胞の粘着

イオンビームを高分子材料に照射することによって細胞粘着性表面の形成を試みた。イオンビーム照射によってポリスチレンへの細胞粘着性は向上し、またセグメント化ポリウレタンへの細胞粘着性が生じた。

イオンビーム照射したポリスチレンおよびセグメント化ポリウレタン表層には種々の官能基の生成が観測され、また結合の切断も観測されたがこれらは照射するイオン種により依存した。ラマン分光分析により、照射したポリスチレンおよびセグメント化ポリウレタンは同様の炭素構造を有するものと考えられ、この構造が血管内皮細胞の粘着性の向上に寄与したものと考えられる。

生体高分子材料へのイオンビーム照射によって生体材料の持つ機能の一部を破壊することによって、細胞との相互作用を制御する試みを行った。破壊に関しては低照射領域での制御性が問題となるが、イオン注入法の大きな利点としてイオンビームの制御性の良さが挙げられ、このイオン注入法の制御性によっ

て生体高分子材料の多くの機能発現部位を選択的に分解せしめ、目的の機能のみを残存させることによって、細胞非粘着面の形成が可能であった。

第Ⅶ章 結 章

高分子材料（ポリジメチルシロキサン、ポリスチレン、セグメント化ポリウレタン等）へのイオンビーム照射による生体適合性材料、親水性表面の形成に関する実験結果を総括した。

論文目録

誌上発表

本研究に関する内容は以下に示す学術雑誌およびプロシーディングに発表した。

1) 学術雑誌

- [1] 著 者：鈴木嘉昭、日下部正宏、岩木正哉、秋庭弘道、日下部きよ子、
佐藤晶六
論文名：イオン注入によるタンパク質吸着量へのシリコンシート表層改質の効果
論文誌：人工臓器 16 (3) (1987) 1341-1344.
- [2] 著 者：Y. Suzuki, M. Kusakabe, M. Iwaki, and M. Suzuki
論文名：Surface Modification of Silicone Rubber by Ion Implantation
論文誌：Nucl. Instrum. Methods, B32 (1988) 120-124.
- [3] 著 者：鈴木嘉昭、日下部正宏、高橋勝緒、岩木正哉、鈴木正昭
論文名：イオン注入によるシリコンシートの表層改質効果
論文誌：高分子論文集 45 (10) (1988) 747-754.
- [4] 著 者：Y. Suzuki, C. Swapp, M. Kusakabe, and M. Iwaki
論文名：Aging Effects on Wettability and Structure of Ion Implanted Silicone
論文誌：Nucl. Instrum. Methods, B468 (1990) 354-357.
- [5] 著 者：Y. Suzuki, M. Kusakabe, and M. Iwaki
論文名：Surface Analysis of Antithrombogenic Ion-Implanted Silicone Rubber
論文誌：Nucl. Instrum. Methods, B59/60 (1991) 1300-1303.

- [6] 著 者 : Y. Suzuki, M. Kusakabe, J.-S. Lee, M. Kaibara, M. Iwaki and H. Sasabe
論文名 : Endothelial Cell Adhesion to Ion Implanted Polymers
論文誌 : Nucl. Instrum. Methods, B65 (1992) 142-147.
- [7] 著 者 : 鈴木嘉昭、日下部正宏、佐藤昌六、秋庭弘道、日下部きよ子
論文名 : イオンビーム照射したシリコーンの抗血栓性評価
論文誌 : 人工臓器 21 (1) (1992) 169-175.
- [8] 著 者 : Y. Suzuki, M. Kusakabe, M. Iwaki, H. Akiba and K. Kusakabe
論文名 : In Vivo Evaluation of Antithrombogenicity and Surface Analysis of Ion-Implanted
Silicone Rubber
論文誌 : Radiat. Phys. Chem. 39 (6) (1992) 553-560.
- [9] 著 者 : Y. Suzuki, M. Kusakabe, H. Akiba, K. Kusakabe and M. Iwaki
論文名 : Surface Modification of Polystyrene for Improving Wettability by Ion Implantation
論文誌 : Nucl. Instrum. Methods, B80/81 (1993) 1067-1071.

2) プロシーディング

- [1] 著 者 : 鈴木嘉昭、日下部正宏、岩木正哉、秋庭弘道、日下部きよ子、
佐藤昌六、鈴木正昭
論文名 : イオン注入によるシリコーンシート表層改質の血漿タンパク質吸
着量の効果
論文誌 : 第 2 回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集 (1986 年 11 月)
pp. 101-106.
- [2] 著 者 : Y. Suzuki, M. Kusakabe, M. Iwaki, K. Kusakabe, H. Akiba, and M. Suzuki
論文名 : Effect of Ion Implantation into Medical Silicone Rubber
論文誌 : 理研シンポジウム、The 18th Symposium on Ion Implantation and Submicron
Fabrication (1987 年 3 月) pp. 89-92.

- [3] 著 者：鈴木嘉昭、日下部正宏、高橋勝緒、岩木正哉、吉田和夫、石谷 炯、
鈴木正昭
論文名：イオン注入したシリコンシート表層の構造変化
論文誌：第 3 回イオン注入表層処理シンポジウム（1987 年 11 月）
pp. 95-100.
- [4] 著 者：Y. Suzuki, M. Kusakabe, M. Iwaki, K. Kusakabe, H. Akiba, and M. Suzuki
論文名：Effects of Ion Implantation on Protein Adsorption onto Silicone Rubber
論文誌：Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 110, (1989) pp. 669-679.
- [5] 著 者：Y. Suzuki, M. Kusakabe, and M. Iwaki
論文名：FT-IR-ATR Analysis of Ion Beam Irradiated Polymer
論文誌：理研シンポジウム、The 20th Symposium on Ion Implantation and Submicron
Fabrication（1989 年 3 月）pp. 49-52.
- [6] 著 者：Y. Suzuki, M. Kusakabe, M. Iwaki, and M. Suzuki
論文名：Ion Beam Modification of Silicone Rubber
論文誌：Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 153, (1989) pp. 223-228.
- [7] 著 者：鈴木嘉昭、日下部正宏、田辺信夫、岩木正哉
論文名：イオンビーム照射によるシリコンの親水化と荷電粒子の衝突理
論の比較
論文誌：第 5 回イオン注入表層処理シンポジウム（1989 年 11 月）
pp. 193-196.
- [8] 著 者：鈴木嘉昭、日下部正宏、鈴木正昭、秋庭弘道、日下部きよ子、
岩木正哉
論文名：イオンビーム照射したシリコンの表層特性
論文誌：第 6 回イオン注入表層処理シンポジウム（1990 年 11 月）
pp. 85-90.

- [9] 著 者：鈴木嘉昭、日下部正宏、岩木正哉、西坂 剛
論文名：イオンビーム照射による高分子材料表面の細胞粘着制御（二次元細胞パターン培養用表面の形成）
論文誌：第 8 回イオン注入表層処理シンポジウム（1992 年 11 月）
pp. 49-52.
- [10] 著 者：鈴木嘉昭、岩木正哉
論文名：イオン注入と生体適合性
論文誌：第 3 回粒子線の先端的応用技術に関するシンポジウム（1992 年 11 月） pp. 407-414.
- [11] 著 者：鈴木嘉昭、日下部正宏、貝原 真、岩木 正哉、西坂 剛
論文名：イオン注入による高分子材料への細胞誘導
論文誌：ME とバイオサイバネティックス研究会（1993 年 3 月）
信学技報、 92, (1993) pp. 95-98.
- [12] 著 者：鈴木嘉昭、岩木正哉
論文名：イオンビーム照射した高分子の表面特性
論文誌：繊維・高分子材料の最新の分析技術（1993 年 7 月）
pp. 19-24.
- 3) その他（解説）
- [1] 著 者：鈴木嘉昭、日下部正宏、岩木正哉
論文名：イオンビーム照射による高分子の表面改質
論文誌：高分子、 41 (5) (1992) 338.
- [2] 著 者：鈴木嘉昭、日下部正宏、岩木正哉
論文名：イオン注入と生体適合性
論文誌：応用物理、 61 (7) (1992) 731

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、懇意なるご指導とご助言を賜りました理化学研究所 生体物理化学研究室 主任研究員 兼、埼玉大学大学院 物質科学専攻 客員教授飯塚 哲太郎 博士に深甚なる感謝の意を表します。

また、有益なるご教授、ご助言を賜りました理化学研究所 生体高分子物理研究室 主任研究員 兼、埼玉大学大学院 物質科学専攻 客員教授 雀部 博之 博士、埼玉大学大学院 理工学研究科 教授 柴崎 芳雄 博士、同 教授 橋本 洋一 博士、理化学研究所 反応物理化学研究室 副主任研究員 兼、埼玉大学大学院 生産情報科学専攻 客員助教授 高橋 勝緒 博士に心より感謝の意を表します。

本研究は著者が理化学研究所 表面解析室、生体高分子物理研究室、東京女子医科大学放射線科の研究生として行ったものであります。著者を研究生として受け入れて下さいました理化学研究所 研究基盤技術部 部長 坂入 英男博士に深く感謝の意を表します。また筆者を研究生として受け入れていただいた東京女子医科大学 放射線科 主任教授 重田 帝子 博士に感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、親身なるご啓発、ご指導、ご鞭撻ならひに数々のご援助を賜りました理化学研究所 副主任研究員 表面解析室 室長 岩木 正哉 博士 に深甚の謝意を捧げます。

また著者を理化学研究所に派遣し本研究の実行の機会をお与え下さり、かつご指導、ご鞭撻を賜りました ソニー 株式会社 総合研究所 日下部 正宏 氏に深く感謝いたします。

放射性同位元素を用いた実験では東京女子医科大学 放射線科 教授 日下部 きよ子 博士、秋庭 弘道 博士、金谷 和子 技師、XPS 測定では工業技術院 北海道工業開発試験所 材料開発部 矢部 勝昌 博士、鈴木 正昭 博士に深く感謝いたします。またこのほかにも 理化学研究所 表面解析室においてご協力いただきました各企業の研究者、学生の皆様にお礼申し上げます。