

# 2222 プラズマイオン注入法による高分子表面の組織親和性向上

## Modification of bioaffinity at polymer surface using plasma based ion implantation

小林知洋・理化学研究所ビームアプリケーションチーム

Tomohiro KOBAYASHI, Beam application team, RIKEN

Key Words: *Plasma based ion implantation (PBII), Silicone*

### 1. 緒言

高分子の弾力性、化学的安定性を保持したまま、表面改質により生体適合性を向上させたいという要望が高まっている。例えば人工臓器材料や手術後の血液、髄液漏れを防ぐシール材、長期留置するカテーテルなどは高分子の機能を失うことなく表面は高い生体組織親和性を持つことが求められる。表面にコーティングを施す手法では膜と基材間の機械特性の違いによって剥離の心配がある。また化学修飾によって最表面を改質しても、摩擦耐性や経時変化が問題となる。新たな手法として、イオン照射により高分子表面に官能基を付与したり、炭素化したりして生体親和性を向上させる手法が注目されている。この方法によって作製した改質層は不連続界面が無いため剥離しにくい。また改質層の厚さが数百 nm ～数  $\mu\text{m}$  あるため耐摩耗性があるという利点を持っている。デメリットとしてはイオン照射装置が高価であること、改質に時間が掛かること、大面積や曲面の改質が難しいことが挙げられる。そこで本研究では対象物が曲面であっても均一に照射することが可能であるプラズマイオン注入(Plasma Based Ion Implantation, PBII)法に着目した。本手法はプラズマ中に曝した試料へ直接負のパルス電圧を印加することにより、正イオンを誘引して表面に照射する方法である(Fig.1)。加速器を用いた照射に比べて処理時間が短く、設備が簡便であることなど利点が多い。今回はカテーテル等に用いられるシリコン(ポリジメチルシロキサン)に対して PBII を施し、表面組成および形状の変化、細胞接着率の変化について調べた。Fig.2 に改質スキームを示す。

### 2. 実験

シリコンシートを金属電極上に固定し、パルス幅 30  $\mu\text{sec}$  の RF(13.56MHz)を印加して試料周囲にプラズマを生成する。続けて 10  $\mu\text{sec}$  幅の負バイアスを印加して正イオンを誘引する。これを 2kHz で 30 分間繰り返した。導入ガス(照射イオン)は不活性ガスである He, Ar, Kr、負バイアスは 0kV (プラズマ曝露のみ) から 10kV、圧力は 10mTorr とした。処理後の試料上で繊維芽細胞(L929 細胞)を培養し、光学顕微鏡により細胞接着率を評価した。また、表面物性の評価は水接触角測定、原子間力顕微鏡(AFM)、ラマン分光分析によって行った。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3-1. 細胞接着性評価

Fig.3 は試料上で培養した繊維芽細胞の光学顕微鏡写真である。細胞が基材に接着すると伸展して右拡大図のような形状に変化するため、その形状から接着状態を判断することが

可能である。細胞接着率および単位面積あたりの細胞数を Fig.4 に示す。イオン照射により細胞接着率と細胞増殖率は顕著に向上し、本手法の有効性が示された。一方、高電圧側では改質効果が減少した。細胞接着率と増殖率の双方から勘案すると、最適処理電圧は 2.5～5kV の間である。イオンが重いほどターゲットに与えるエネルギー密度が高いため、最適電圧は小さくなっている。どのイオンでも効果がみられたことから、応用の際にはコストを勘案してガスを選択することが可能である。今回照射イオンとして不活性ガスを用いたため、注入元素の化学的作用は無視できると考えられる。

#### 3-2. 表面物性評価

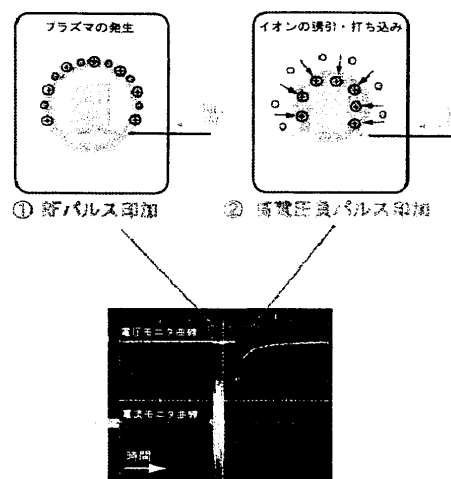
細胞接着に影響を与える要素は多数あるが、ここでは表面の親水性と粗さ、炭素化挙動に着目した。Fig.5 は Ar 照射試料における水の接触角の印加電圧依存性である。試料表面は疎水性のメチル基の分解により一旦親水化(接触角低下)した。このことが細胞接着率の向上に寄与していると考えられる。一方、印加電圧の増加に伴い接触角は増加し、同時に細胞接着率は低下した。

Fig.6 に AFM 観察結果を示す。表面粗さが増大するのは、高分子表面の密度に揺らぎが存在し、低密度部分が優先的にエッチングされるためであると考えられる。この細胞よりもやや小さい周期の凹凸形状が、高電圧側における細胞接着率の低下の一因と考えられる。

Fig.7 に示したラマンスペクトルにおいて、照射電圧の上昇に伴いメチル基由来のピークが減少し、アモルファス炭素に見られる 1350  $\text{cm}^{-1}$  (D peak) および 1600  $\text{cm}^{-1}$  (G peak) のピークが出現した。これは H 原子や O 原子の脱離(炭素化)による効果と、分解したメチル基由来の炭素が再堆積した結果と考えられる。表面がアモルファス炭素で一様に覆われてしまうまで照射を行うと、官能基の多様性が失われタンパクの吸着が促進されないことから、細胞接着の観点からは好ましくないと考えられる。

### 4. まとめ

本結果より、プラズマイオン注入処理によってシリコン表面に生体組織親和性を付与できることが明らかになった。適切な処理条件下では、未処理表面で 50%程度であった細胞接着率が 90%程度まで上昇した。処理電圧が高すぎる場合には、表面粗さの上昇、過度なアモルファス炭素化が生じ細胞接着率は低下することが明らかになった。



①②の高速繰り返しにより多量のイオンを注入

Fig.1 Plasma based ion implantation method using pulsed-RF and negative bias.

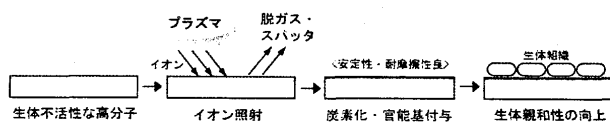


Fig.2 Schematic drawing of surface modification by PBII

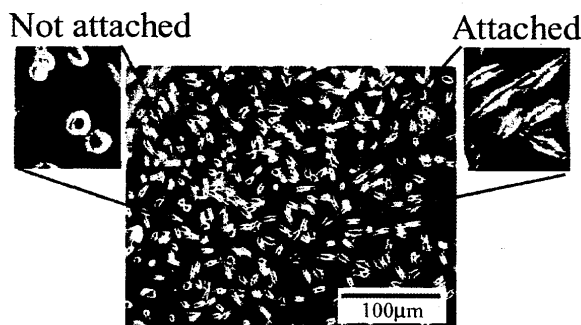


Fig.3 L929 cells cultured on the irradiated sample surface

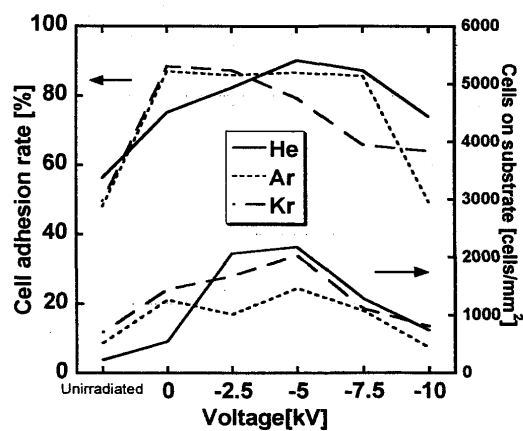


Fig.4 Dependence of the irradiation voltage and the cell adhesion rate (left axis), the density of the cells (right axis).

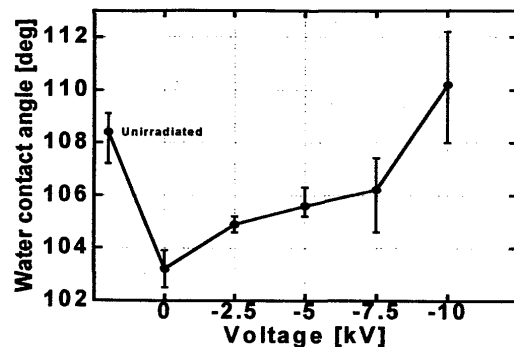


Fig.5 The contact angle of water on the Ar ion irradiated samples

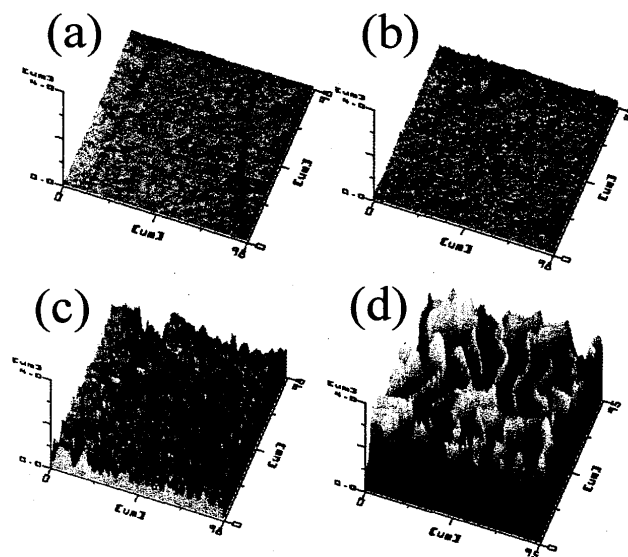


Fig.6 AFM images of Ar-PBII treated silicone surface. (a) Unirradiated, (b) 0 kV, (c) 5 kV and (d) 10 kV

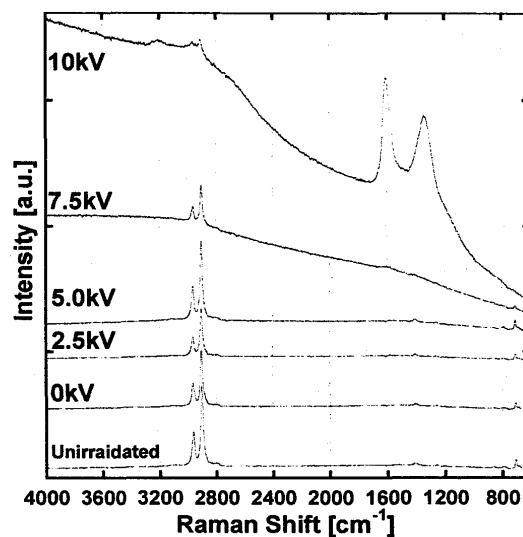


Fig.7 Raman spectra of Ar ion irradiated silicone specimens for 30min.