

す。水熱処理した試料のアルブミン吸着量が処理前と比べて増加している。また、水熱処理時間の増加に伴い、吸着量が増加している。図2から分かるように、水熱処理によってHA薄膜の表面積が増大したために、アルブミン吸着量が増加したと考えられる。

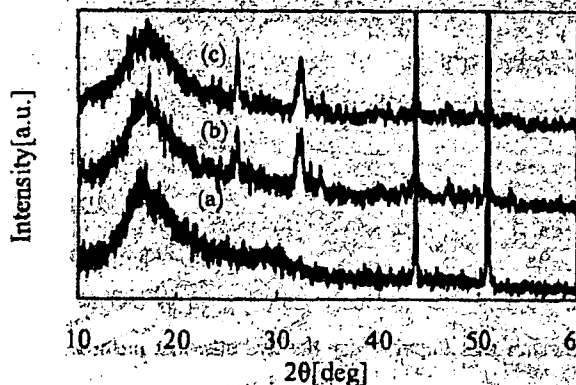


Fig.1. XRD measurements of HA film on stainless steel plate for (a) before treatment, (b) treatment at 12h and (c) treatment at 24h

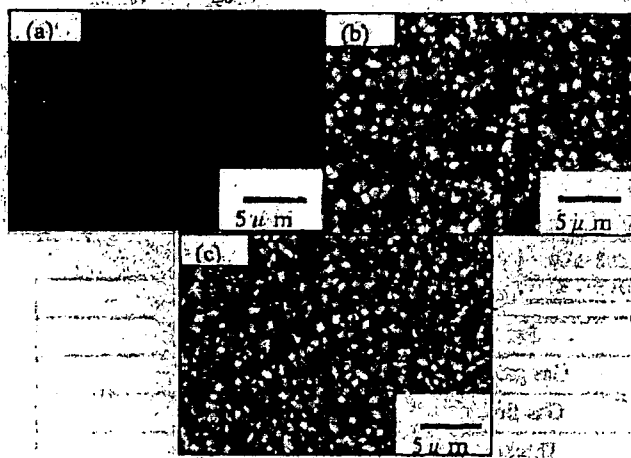


Fig.2. SEM observation of HA film on stainless steel plate for (a) before treatment, (b) treatment at 12h and (c) treatment at 24h

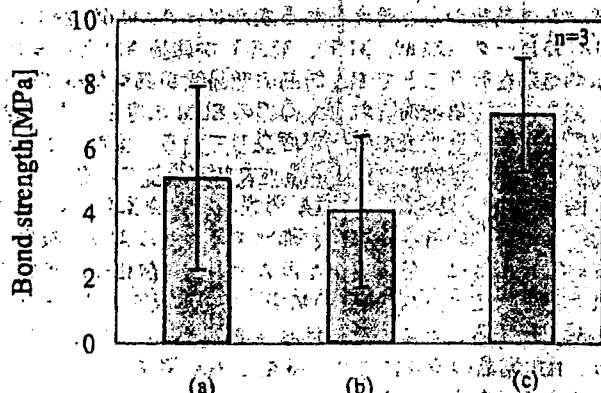


Fig.3. Bond strength of HA film on stainless steel plate for (a) before treatment, (b) heated at 800 °C for 1 hour and (c) treatment at 24h

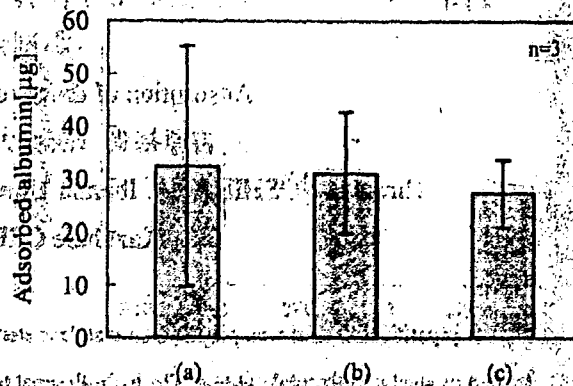


Fig.4. Adsorption of albumin on non-treated HA film on stainless steel plate at 37 °C for thickness (a) 0.2 μm, (b) 0.6 μm and (c) 1.0 μm

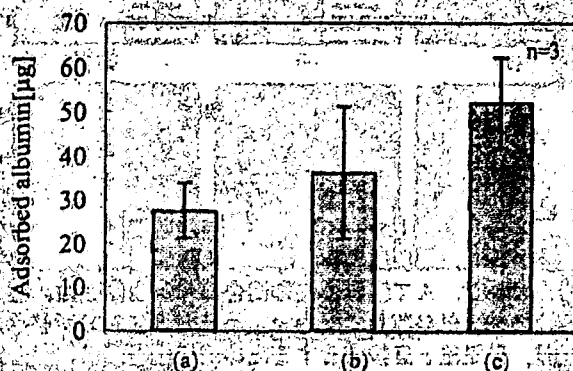


Fig.5. Adsorption of albumin on HA film on stainless steel plate at 37 °C for (a) before treatment, (b) treatment at 12h and (c) treatment at 24h

4. 結論

- (1) HA 薄膜の付着強度は、水熱処理することにより、増加することが分かった。
- (2) HA 薄膜の膜厚増加によるアルブミン吸着量の変化は見られなかった。
- (3) HA 薄膜を水熱処理することにより、アルブミン吸着量を増やすことが出来た。

アルブミン吸着は、血小板粘着を抑制するという報告⁽¹⁾もなされていることから、HA 薄膜の更なる抗血栓性の増大が期待できると考えられる。

5. 参考文献

- (1) Masaki Uchida, Aisuo Ito, et al. Reduced platelet adhesion to titanium metal coated with apatite, albumin-apatite composite or laminin-apatite composite. *Biomaterials*. 2005; 25: 6924-6931

6. 謝辞

本研究の一部は、厚生労働省科学研究費補助金の支援のもと行われた。

生体材料を目的とした DLC コーティング高分子材料の機械的特性評価

Evaluation of mechanical property of DLC films coated on polymer substrates for biomaterials.

○永島 勲 佐藤 修平 尾関 和秀

茨城大学

Isao NAGASHIMA, Shuhei SATO, Kazuhide OZEKI,

Department of Mechanical Engineering, Ibaraki University 4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki

1. 緒言

高分子材料は、その軽さや柔軟性から様々な分野で用いられている。特に、耐食性に優れたフッ素樹脂は応用範囲も広く、人工血管などの医療分野にも用いられている。しかし、実際の臨床においては、血栓形成による閉塞も報告されている。そのため、材料の表面改質、改善技術はその機械的、物理的特性を向上させるために必要不可欠である。一方、DLC (ダイヤモンドライクカーボン) は、高硬度、高潤滑性に加え、抗血栓性に優れた薄膜材料として知られており、更にフッ素添加により、その柔軟性及び抗血栓性が向上することも報告されている。¹⁾

そこで、本研究では、フッ素添加 DLC コーティング高分子材料の創出と、その機械的特性 (密着性、耐摩耗性) について評価を行った。

2. 試料作製及び実験方法

コーティングは、高周波プラズマ CVD 装置 (キャノンアールパ株式会社製 PED-301) を用いた。また、薄膜を堆積させる基板は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) (ニチアス株式会社製 ナフロンシート 品番 9000) (10mm×10mm×3mm)、Si を用いた。DLC 及びフッ素添加 DLC (F-DLC) 成膜には CH_4 (99.99%)、 CF_4 (99.99%) を使用した。F-DLC の成膜は CH_4 、 CF_4 ガスを混合させ、全流量に対する CF_4 ガス流量比を 20、40、60、80、100 (%) とし成膜した。成膜条件を Table. 1 に示す。DLC 及び F-DLC の膜厚を 0.1 (μm) とした。

Table. 1 成膜条件

	Deposition (CH_4 , CF_4)
Flow rate [scm]	30
Power supply [W]	250
Pressure [Torr]	0.1
Electrode distance [mm]	45

DLC 及び F-DLC 薄膜の分析を行うためにレーザラマン分光光度計 (日本分光株式会社製 NRS-2100 型) を用いた。基板は Si を用いた。DLC 及び F-DLC 薄膜の機械的特性を評価するために、Ball-on-disk 試験を行った。基板は PTFE を用いた、ボールはステンレス球 (直径 ϕ 3.96mm) を使用し、測定条件は線速度 0.021 (m/s)、荷重 (0.5N)、回転数 (100rpm) とし、10 分間試験を行った後、顕微鏡で観察を行った。

4. 実験結果及び考察

レーザラマン分光分析結果を Fig. 1 に示す。分析結果から、 CF_4 -60% まで $1550 (cm^{-1})$ 付近と $1350 (cm^{-1})$ 付近にピークが見られ、それぞれ G-band, D-band と呼ばれる DLC の特徴的なピークが見られることから、DLC であると確認できた。

CF_4 -80% はピークが確認できず、 CF_4 -100% は薄膜が堆積しなかった。

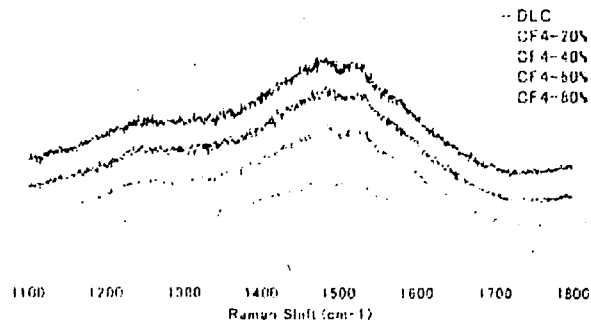


Fig. 1 DLC, F-DLC のラマンスペクトル

Ball-on-disk 試験結果を Fig. 2 に示す。(a) DLC、(b) CF_4 -20%、(c) CF_4 -60%、(d) CF_4 -80% を示す。点線は剥離が確認された部分である。

試験結果から CF_4 の割合を高くすることにより、DLC の剥離が減少し、耐摩耗性が向上したと考えられる。これは C-F 結合の増加が引張強度の向上に影響したためと考えられる。

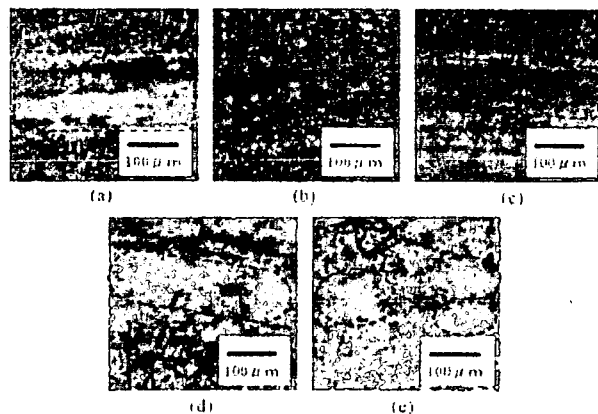


Fig. 2 Ball-on-disk 試験後の DLC, F-DLC 膜の顕微鏡写真

6. まとめ
レーザラマン分光分析の結果から、 CF_4 -60% まで DLC であると確認できた。

Ball-on-disk 試験の結果から、 CF_4 の割合を高くすると DLC の剥離が減少し、耐摩耗性が向上した。

7. 謝辞

本研究の一部は厚生労働省科学研費補助金の支援のもと行われた。

8. 参考文献

1) T. Saito, T. Hasebe, S. Yoshida, Y. Matsuoka, A. Kamiya, K. Takahashi, T. Suzuki, Biocer and Related Materials - 14 (2005) 1116-1119

スパッタリング法によるハイドロキシアパタイト薄膜の薬剤吸着特性

Drug adsorbability of sputtered hydroxyapatite films

○吉原裕貴, 尾関和秀

茨城大学

○Hiroataka YOSHIHARA and Kazuhide OZEKI

Ibaraki University

1. 緒言

臓器移植には、ドナー不足、移植待機時間が長いなどの問題点があり、解決策の一つとして人工臓器が開発されている。しかし、人工臓器の生体適合性や抗血栓性は、望ましい性能をまだ発揮していない。ハイドロキシアパタイト(HA)は、骨組織と直接結合するため硬組織置換材料として着目され、近年軟組織への親和性、優れた抗血栓性についても報告がなされており、人工臓器の表面改質材料として注目されている。また、吸着性にも優れ、消臭剤や洗剤などに応用されている。スパッタリング法は、HAのような複雑な薄膜も作製でき、人工臓器のような複雑な形状へのコーティングが可能な方法である。そこで、人工臓器表面の改質をHA薄膜により行い、生体適合性や抗血栓性を高めようとした。本研究ではHA薄膜への薬剤吸着による様々な機能の付与を考え、スパッタリング法により作製されたHA薄膜に薬剤を吸着させ、その吸着量の評価を行った。

2. 実験方法

スパッタリング装置には、SPF-210HD(キョウエツケミカル株式会社)を用い、粉末HA(宇部ケイソウ株式会社)をターゲットとして、表1の条件で両面コーティングを行った。基板(10×5×0.3mm)にはステンレス(SUS316L, 株式会社チタニウム)を用いた。更に、結晶性を高める手段として、水熱処理を行った。水熱条件は、110℃、0.15MPaとし、時間を12、24時間とした。

その後、HA薄膜の薬剤の吸着量を測定した。本稿では、7mg/mlについて示す。試料を、37℃の7mg/ml水溶液[1mg/ml(7mg/ml卵由来);和光純薬工業株式会社]に1時間浸漬し、吸着量を分光光度計U-3010(株式会社日立ハイテクノロジーズ)にて測定した。3サンプルより平均値を算出した。

Table 1. Sputtering condition

Gas	Ar
Discharge power [W]	100
Gas pressure [Pa]	0.5
Gas flow [sccm]	10
Thickness [μ m]	1.0

3. 実験結果及び考察

図1にHA薄膜の膜厚変化による7mg/ml吸着量を示す。膜厚増加による吸着量の変化に有意差は見られない。これは、HA薄膜の質量が増加しているのに対して、HA薄膜の表面にのみ吸着しているためと考えられる。

図2に水熱処理前後のHA薄膜の7mg/ml吸着量を示す。水熱処理した試料の7mg/ml吸着量が処理前と比べて増加している。また、水熱処理時間の増加に伴い、吸着量が増加している。これは、水熱処理によってHA薄膜の表面積が増大したために、7mg/ml吸着量が増加したと考えられる。

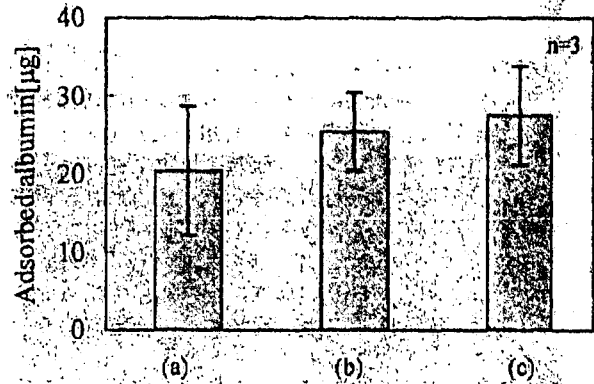


Fig. 1 Adsorption of albumin on non-treated HA film on stainless steel plate at 37°C for thickness (a)0.2 μ m, (b)0.6 μ m and (c)1.0 μ m

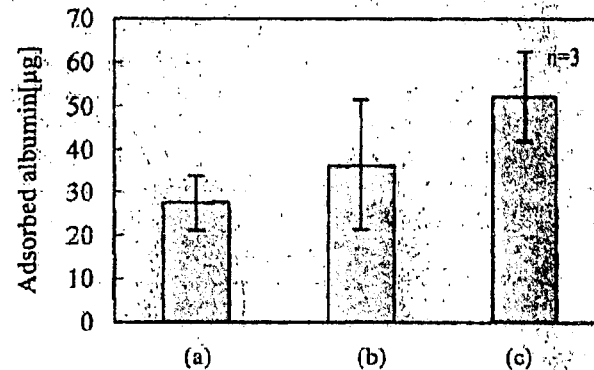


Fig. 2 Adsorption of albumin on HA film on stainless steel plate at 37°C for (a)before treatment, (b)treatment at 12h and (c)treatment at 24h

4. 結論

- (1) HA 薄膜の膜厚増加による7mg/ml吸着量に有意差は認められなかった。
- (2)HA 薄膜の7mg/ml吸着量は、水熱処理時間の増加に伴い増加した。

5. 参考文献

(1)Masaki Uchida, Atsuo Ito, et al. Reduced platelet adhesion to titanium metal coated with apatite, albumin-apatite composite or laminin-apatite composite Biomaterials 2005;25:6924-6931

6. 謝辞

本研究の一部は、厚生労働省科学研究費補助金の支援のもと行われた。

スパッタHA 薄膜の薬剤吸着特性

○ 吉原裕貴、尾関和秀、増澤徹

茨城大学工学部

Adsorption of drugs on hydroxyapatite films by sputtering

Hiroataka Yoshihara, Kazuhide Ozeki and Toru Masuzawa

College of Engineering, Ibaraki University

Abstract

Hydroxyapatite (HA) films were prepared on stainless steel (SUS316L) plate using radio-frequency magnetron sputtering and treated by the hydrothermal method. Adsorption of albumin on HA film was measured. Adsorbed albumin on HA film increased with hydrothermal treatment times. The hemocompatibility of the HA film was measured using clotting time. The clotting trend of the HA film was much slower than that of the uncoated substrate.

Key Words : Hydroxyapatite, Sputtering, Stainless steel (SUS316L), Hemocompatibility

1. 緒言

ハイドロキシアパタイト(HA)は、骨組織と直接結合するため硬組織置換材料として着目され、近年軟組織への親和性、優れた抗血栓性についても報告¹⁾がなされており、人工臓器の表面改質材料として注目されている。また、吸着性にも優れ、消臭剤や洗剤などに応用されている。

一方、スパッタリング法は、HAのようなセラミックス薄膜も作製でき、複雑な形状へのコーティングが可能のため、人工臓器表面にHA薄膜をコーティングすることにより、生体適合性や抗血栓性の改善が期待できる。本研究では、HA薄膜を金属材料へコーティングし、様々な機能付与を目的とし、薬剤吸着について検討した。また、その抗血栓性についても、血液凝固時間により評価を行った。

2. 実験方法

スパッタリング装置には、SPF-210HD(キャノンアネルバ株式会社)を用い、HA粉末(宇部マテリアルズ株式会社)をターゲットとして、表1の条件でコーティングを行った。基板(10×5×0.3mm³)にはステンレス(SUS316L, 株式会社ニラコ)を用いた。更に、結晶性を高める手段として、水熱処理を行った。水熱条件は、110°C, 0.15MPaとし、時間を12, 24時間とした。その後、HA薄膜の薬剤の吸着量を測定した。本稿では、アルブミンについて示す。試料を37°Cのアルブミン水溶液[1mg/ml](アルブミン[卵由来], 和光純薬工業株式会社)に1時間浸漬し、吸着量を分光光度計 U-3010(株式会社日立ハイテクノロジーズ)にて測定した。また、HA薄膜の血液凝固時間を全血を用いて測定した。試料に血液20μl(綿羊無菌保存血液; コーシンバイオ株式会社)を滴下し、10分後、蒸留水を20ml加えてヘモグロビンの残存量を分光光度計にて測定した。

Table 1. Sputtering condition

Discharge power [W]	100
Ar gas pressure [Pa]	0.5
Ar gas flow [sccm]	10
Thickness [μm]	1.0

3. 実験結果及び考察

図1に水熱処理前後のHA薄膜のアルブミン吸着量を示す。水熱処理12,24時間後のアルブミン吸着量が処理無と比べて増加している。また、水熱処理時間の増加に伴い、吸着量が増加している。これは、水熱処理によってHA薄膜の表面積が増大したために、アルブミン吸着量が増加したと考えられる。図2にHA薄膜の血液凝固時間測定へのヘモグロビン残存率を示す。アルブミンを吸着させた水熱処理24時間後のヘモグロビン残存率が最も高くなっている。これは、HA薄膜にアルブミンが吸着したことにより、血栓形成が抑制されたと考えられる。

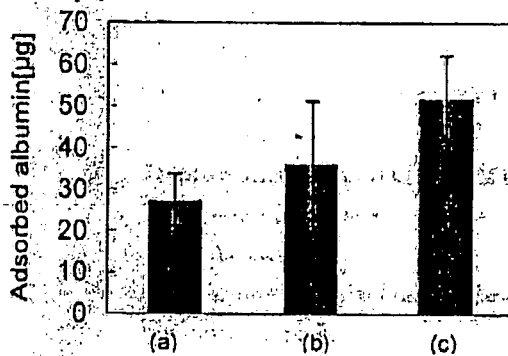


Fig. 1. Adsorption of albumin on HA film on SUS316L: (a) the as-sputtered film, (b) the hydrothermally treated film after 12h and (c) the hydrothermally treated film after 24h (N=3).

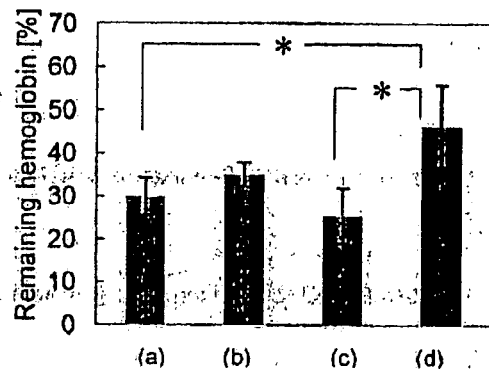


Fig. 2. Remaining hemoglobin on (a) SUS316L, (b) the as-sputtered film, (c) the hydrothermally treated film (24h) and (d) the hydrothermally treated film (24h) after the adsorption of albumin (N=3). * <math>P < 0.05</math>.

4. 結言

- HA薄膜の薬剤吸着及び抗血栓性の評価を行い、以下のことが分かった。
- HA薄膜への水熱処理時間の増加に伴い、アルブミン吸着量が増加した。
- HA薄膜へのアルブミン吸着により、抗血栓性が向上した。

5. 参考文献

- 1) Masaki Uchida, Atsuo Ito, et al. Reduced platelet adhesion to titanium metal coated with apatite, albumin-apatite composite or laminin-apatite composite, *Biomaterials* 25, 6924-6931, 2005.

6. 謝辞

本研究の一部は、厚生労働省科学研究費補助金の支援のもと行われた。

PB13 二次元集積化磁気センサの応答速度の検討

Examination of Response Speed of Two-Dimensional Magnetic Sensor

○石沢 泰輔, 木村 孝之, 増澤 徹 (茨城大学)

○Taisuke ISHIZAWA, Takayuki KIMURA, Toru MASUZAWA (Ibaraki University)

1. はじめに

人工心臓などに用いられる磁気浮上モーターには InSb, GaAs などの材料を用いたホール素子が使われているが、これらの素子で正確な位置計測を行うには複数個必要であるためコストや面積などの面で問題になる。そこで MOSFET の反転層を利用した磁気センサを Si 上に二次元に集積化し、磁束分布図を元に位置計測やモーターの軸制御を行う研究を進めている。

本研究では、集積化磁気センサチップによって人工心臓に用いられる磁気浮上モーターの制御を行うことを目的とした。

2. 磁気センサの構造

本研究で使用した磁気センサの構造を図 1 に示す¹⁾。このホール素子では、n チャンネル MOS トランジスタの反転層を形成する電子に対して、ホール効果を起こし、ソース・ドレインに直交する出力端子 (R, S) によってホール電圧 V_H を測定する。ホール素子で発生するホール電圧は、次式で表される。

$$V_H = \frac{R_H \cdot I \cdot B}{d} \quad (1)$$

ここで、 V_H はホール電圧、 I はチャンネルを流れる電流、 B はホール素子にかかる磁束、 d は素子の厚さ、 R_H はホール係数である。MOS トランジスタの反転層は InSb や GaAs のホール素子よりも薄いため高い出力を得やすく、増幅器と共に集積化できる。

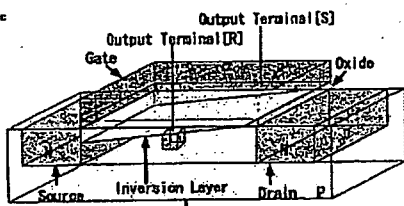
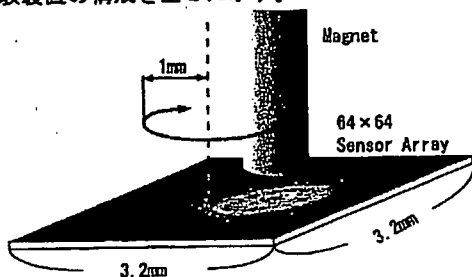


図 1 反転層を利用した磁気センサ

3. 集積化磁気センサチップの高速応答性の実験

MOSFET の反転層を利用した $50 \mu\text{m}^2$ の磁気センサを 64×64 のアレイ状に並べた集積化磁気センサチップで計測を行った。実験装置の構成を図 2 に示す。



Two-Dimensional Magnetic Sensor
図 2 高速応答実験のイメージ

集積化磁気センサチップの上で直径 1mm の磁石を半径 1mm の円を描くように動かし、読み出し速度と回転数を変更して応答速度を測定した。磁石の中心の磁束密度は 0.48T である。

4. 測定結果と考察

測定結果の一部を図 3 に示す。今回は円柱の磁石を用いているため磁束の測定結果は円形であり、中心から離れるにつれて低い磁束密度を示す暗い色になっている。

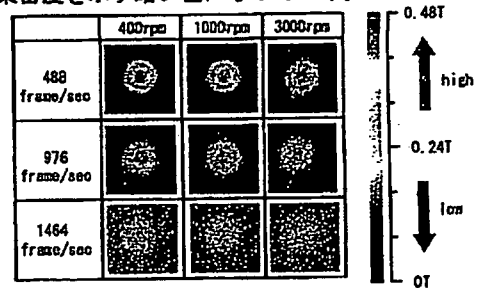


図 3 応答速度実験の測定結果

センサからの読み出し速度が 488frame/sec では、3000rpm で円運動する磁石に対して読み出し速度が遅いため撮像中の動きで像が歪んでいる。976frame/sec の読み出し速度では 400rpm まで磁束密度の像の歪みを 1 画素以内に抑えることができた。また、976frame/sec の読み出し速度では 488frame/sec と比べて 3000rpm における像の歪みが少ないことがわかる。静止画では 647frame/sec を達成しているが、実験装置を近づけたことでノイズの影響が大きくなり、1464frame/sec 以上では像が確認できなかった。

人工心臓の磁気浮上モーターは 3000rpm で回転するため、最低 8 倍の高速化が必要である。高速化の方法としては出力信号線の増加による読み出し速度の向上である。出力信号線を複数本に増加させることでノイズの影響が少ない画像で数倍の読み出し速度を達成し、目標である人工心臓の磁気浮上モーターの制御に応用できると考えられる。

5. まとめ

モーターの軸に磁石を取り付け二次元磁束分布の測定を行った。その結果、976frame/sec の読み出し速度まで鮮明な磁束分布図が得られ、400rpm で円運動する事象まで誤差を 1 画素以内に抑えることができた。

謝辞 本研究の一部は厚生労働科学研究費補助金によって行われた。本チップ試作は東京大学大規模集積システム設計教育研究センターを通しローム株式会社、凸版印刷株式会社、ケイテンス株式会社およびシノプシス株式会社の協力で行われた。

参考文献

- [1] R. V. GALLAGHER and W. S. CORAK
"A METAL-OXIDE-SEMICONDUCTOR (MOS) HALL ELEMENT",
Solid-State Electronics, Vol. 9, 1966, pp. 571-580.