

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：32703

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2021

課題番号：19K24082

研究課題名(和文) 中赤外・遠赤外レーザーを用いた新規医療薄膜開発と機能評価

研究課題名(英文) Fabrication of new thin film for medical purpose by using mid and far IR laser and functional evaluation

研究代表者

藤岡 隼 (Fujioka, Jun)

神奈川歯科大学・歯学部・特任講師

研究者番号：70849356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究における溶液からの薄膜合成への赤外レーザー応用は非熱プロセスであるため、酸化物結晶の成長制御が期待される。赤外レーザーにより分子内結合を切断、逐次的な分解反応を制御して酸化物の価数や配向性を制御できる可能性がある。新規金属薄膜創製を目的とし、Si基板や金属基板にチタン溶液塗布、京都大学設置の赤外自由電子レーザー(KU-FEL)を用いて照射実験を行った。照射後、FT-IRやXRDによる物性評価を行った結果、従来法である加熱を経由する手法とは異なる組成の結晶から構成される薄膜生成が示唆された。この結果により、赤外レーザー応用は新規薄膜創製の可能性を秘めている可能性がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

溶液からの薄膜生成法はコスト的にも優れた方法であるが、加熱過程を経る為に樹脂基材へのコーティングが不可能、分解過程の制御が困難で所望の結晶相が得られない可能性があるというデメリットがある。金属有機溶液を基板に塗布し、加熱過程を経て薄膜を形成する手法が一般的であるが、熱の代わりに紫外レーザー照射を行う手法も開発されているものの赤外レーザー応用の報告は殆ど存在しない。本手法はこれらの問題を解決すると共に、プラスチック基板等への低温を可能とする技術である。また、酸化物結晶の制御が可能であり、赤外レーザーにより特定の結合を切断、逐次的な分解反応による酸化物の価数や配向性を制御できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Application of IR-laser can control crystal growth because non-heat process is implemented. Bond of molecule is cutted, it is possible to control valence and orientation of oxide. After coating with metal solution on Si or Pt plate, the IR free electron laser was irradiated. The samples were analyzed by using FT-IR and XRD. Results indicated new crystal could fabricated different from usual methods. It is indicated that application of IR laser for the methods is useful and can fabricate new thin film.

研究分野：光化学

キーワード：赤外レーザー 薄膜 結晶 酸化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

薄膜生成技術はナノテクノロジーを支える重要な材料合成法であり、情報化社会の発展・健康・環境・エネルギー問題の解決に寄与している。薄膜生成技術には様々な方法が存在するが、溶液から薄膜を形成するゾルーゲル法や MOD (Metal organic deposition) 法は安価な方法で且つ目的とする組成制御が容易という点から多用されている。前述の冠動脈ステント・カテーテルにはプラズマを用いた気相成長法によりコーティングが施されている。FDLC (フッ素添加 Diamond-like carbon) による抗血栓性と細胞増殖可能という両立したメリットを有する。医療機器にはプラスチック製や熱に弱い所謂、"刃物" が多用されるため、低温での薄膜生成技術開発意義は大きいと考えられる。この方法では真空チャンバーなど、複雑かつ高価な設備を必要とするが、溶液からの薄膜生成法であるゾルーゲル法や MOD 法は溶液と加熱装置さえあれば良い為、コスト的にも優れた方法である。これらの方法は(1)低温における結晶成長可能、(2)容易な組成制御及び形状付与可能、(3)生成膜の高い均質性 といったメリットを有する手法で、溶液塗布、乾燥、仮焼成、焼成という4段階を経る。しかし、加熱過程を必要とする故に樹脂製の基材へのコーティングが不可能であること、分解過程の制御が困難で所望の結晶相が得られない可能性があるというデメリットを含んでいる。金属酸化物膜の作成時においては、高い熱処理温度が基板への原子拡散を引き起こし、望まない表面荒れや異相析出を引き起こす等の問題が生じやすい。金属有機溶液を基板に塗布し、加熱過程を経て薄膜を形成する手法が一般的であるが、熱の代わりに紫外領域レーザー照射を行う手法も開発されている。更に、用いられるレーザーはエキシマーレーザー等紫外～可視領域のレーザーの報告があるのみで、赤外領域に発振するレーザー応用の報告は殆ど存在しない。本手法はこのような問題を根本的に解決すると共に、プラスチック基板等への低温を可能とする技術である。また、非熱プロセスであるため、酸化物結晶の成長抑制が可能であり、赤外レーザーにより共鳴する特定の結合を切断、逐次的な分解反応を実現できれば酸化物の価数や配向性を制御できる可能性がある。また、遠赤外領域の光が及ぼす影響には未知な部分が多く、これまでにない特性を示す薄膜を創成できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究の最大の目的は物理学、化学、生物学の垣根を取り払って生体応用可能な薄膜を低温で且つ安価に合成することである。これまで、紫外・可視領域レーザーを薄膜生成に応用した例はあるが、赤外領域のレーザーを応用した報告は殆どない。今回の研究においては溶液合成、赤外自由電子レーザー照射による新規薄膜合成、レーザー照射により得られた薄膜の定性分析・生体親和性の評価、反応機構解明の4項目を目的として研究を行った。

3. 研究の方法

(1) チタン薄膜の合成と物性評価を行う。溶液合成から開始、溶液調整の最適化を行って、Si基板や金属基板に溶液塗布、FEL照射を行って新規薄膜合成実験を行った。この際、Nd:YAGレーザー等の可視・紫外領域に発振するレーザーを用いて比較実験を並行して行った。加熱・レーザー照射後に得られた薄膜は分析機器 (FT-IR, XRD, SEM) を駆使して物性評価を行った。

(2) 物性を把握した薄膜を用いて生体親和性の評価を行う。生化学キットを用いて細胞毒性試験 (LDH測定, 接着細胞数計測) と細菌発育阻害能を評価、多角的な視点から (物理学・化学・生物学的) 最終的な総括を行う。

(3) レーザー照射時に発生する気体を分析することにより、反応機構解明を試みた。減圧可能なガスセルを自作し、レーザー照射後に発生した気体の定性分析を行った。

4. 研究成果

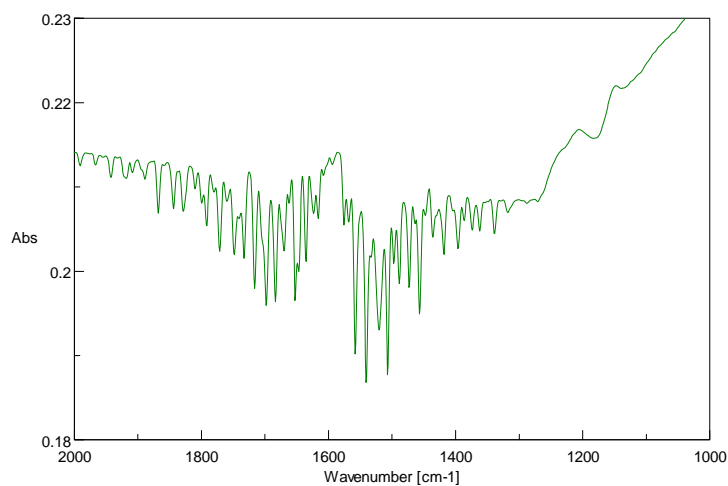
(1) チタンを主成分とする溶液合成: チタンイソプロポキシド溶液と 2-メトキシエタノールをフラスコ内で加熱・還流することで合成を行った。合成後は FT-IR にて生成溶液の分析を行った。これを基板に塗布し、乾燥・ヒーターによる加熱を行って結晶生成を確認した。

(2) 金属有機溶液に対する赤外自由電子レーザー照射実験: 鉄 (), ニッケル, チタンの金属有機化合物溶液を用い、加熱条件下と FEL 照射条件下における薄膜生成の過程を検討した。予め、FT-IR を用いて金属有機化合物溶液の赤外吸収スペクトルを測定した。その後、東京理科大学・京都大学の赤外自由電子レーザーを用いて吸収と共鳴する波長の光を照射した。その後、FT-IR, XRD, SEM を用いて薄膜の成分分析を行った結果、赤外自由電子レーザーを照射した薄膜は可視・紫外領域のレーザー照射を行った薄膜、加熱過程を経て得られた薄膜のいずれとも異なる成

分であることが示唆された。

(3) 薄膜への培養細胞接着観察による親和性の評価：LDH Assay kit を用いて細胞に対する薄膜の有害性を検討した。口腔上皮由来の上皮である Ca9-22, SaOS-2 株を用いてレーザー照射後の薄膜の基板を培養プレート底面に設置し、細胞を播種した。7 日間培養し電子顕微鏡による観察用試料と上清を細胞毒性試験用に回収した。薄膜は固定液で固定し、電子顕微鏡で細胞形態を観察した。更に、LDH による毒性試験の結果、細胞障害率は Ca-9-22:7.7%, SaOS-2:27%という結果が得られ、レーザー照射処理により毒性は低減可能であることが示唆された。

(4) 金属有機化合物に対するレーザー照射時に発生する気体の分析：ガスセル内に溶液を塗布・乾燥した基板を封入し、 10^{-3} Torr まで減圧した。その後、Nd: YAG レーザーを基板にレーザー光が集光するように光路を調節して照射した。照射後、ガスセルを FT-IR に設置し、発生した気体の赤外分光を行った。この結果、レーザーアブレーションが起こった際に発生した気体の検出に成功した。今後、赤外自由電子レーザーを用いて同様の実験を行い、レーザーの波長による生成薄膜の成分の差異について検討を継続していく予定である。



図：減圧ガスセル内での Nd: YAG レーザー照射後に得られた気体の FT-IR スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------