

令和元年5月20日現在

機関番号：57101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05924

研究課題名（和文）光照射で濡れ性制御が可能なポリイミドの創成とエレクトロニクス・バイオ分野への応用

研究課題名（英文）Development of the surface wettability controllable polyimide by photo-irradiation and application to the electronics and the biomedical.

研究代表者

津田 祐輔 (Tsuda, Yusuke)

久留米工業高等専門学校・生物応用化学科・教授

研究者番号：30270367

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：プリントドエレクトロニクスなどに応用可能な、光照射により表面濡れ性を制御可能なポリイミドに於いて、疎水性親水性への不可逆変化の高感度化を達成した。更に、光照射により疎水性親水性を可逆的にスイッチング可能なポリイミドを新たに開発することに成功した。また、応用分野として表面の濡れ性制御が重要な意義を持つバイオメディカル分野に本研究を適用する検討を行い、植物細胞培養、植物プロトプラスト細胞培養に於ける本ポリイミドの有意性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は最近、学術・産業の両面で重要な研究課題となっているプリントドエレクトロニクスなどに応用可能な、光照射により表面濡れ性を制御可能なポリイミドを創成することに成功した。疎水性親水性への不可逆変化の高感度化は作業時間短縮、エネルギー効率向上などの点で産業上意義がある。光照射により疎水性親水性を可逆的にスイッチング可能なポリイミド、細胞培養分野への適用は、新たな産業分野の開拓を可能にするものとして社会的な意義を持つ。

研究成果の概要（英文）：The sensitization of the irreversible change to the hydrophobicity hydrophilicity was achieved in the surface wettability controllable polyimide by photo-irradiation applicable for printed electronics. In addition, it succeeded in newly developing the polyimide which reversibly switches the hydrophobic hydrophilicity by the photo-irradiation. And, the examination, which applied this study in the biomedical field with the significance in which the wettability control of the surface is important as application field, was carried out. The advantage of this polyimide in plant cell culture and plant protoplast cell culture was confirmed.

研究分野：ポリイミドの機能化

キーワード：プリントドエレクトロニクス 光照射 表面濡れ性制御 ポリイミド バイオメディカル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポリイミドは層間絶縁膜、液晶配向膜など、電子材料を中心に幅広く用いられている耐熱性高分子である。有機電子材料の分野で、近年、着目されている技術として、インクジェットなどの印刷技術を導電パターンニングの形成あるいは電子デバイスの製造に活用するプリントドエレクトロニクスが挙げられ、この技術の基板フィルムとしてポリイミドが着目されている。一方、当該分野においては基板フィルムの濡れ性のコントロールが必要不可欠な技術であり、本研究者も側鎖に撥水基を有する種々のポリイミドを開発しており、光（紫外線）照射濡れ性制御を達成している。ところが、これまでに検討されてきた紫外線照射濡れ性制御ポリイミドは紫外線照射による濡れ性変化の感度が十分でなく、紫外線波長も 254 nm と高エネルギーの波長を必要とするという欠点があった。また、濡れ性変化も疎水性から親水性への不可逆な変化であり、可逆変化（スイッチング）を達成するものではなかった。応用分野としてプリントドエレクトロニクス以外の分野、例えば、表面の濡れ性制御が重要な意義を持つ細胞培養足場材料などのバイオメディカル分野への応用も殆ど検討されていないのが実状であった。

2. 研究の目的

本研究は最近、学術・産業の両面で重要な研究課題となっているプリントドエレクトロニクスなどに応用可能な、光照射により表面濡れ性を制御可能なポリイミドを創成するものである。従来、本研究者が行った研究も含めて光照射により表面濡れ性を疎水性から親水性に不可逆的に変化させるポリマーが主で、その濡れ性変化の感度も十分とは言えなかった。本研究では上記の疎水性親水性への不可逆変化の高感度化を達成し、更に光照射により疎水性親水性を可逆的にスイッチング可能なポリイミドを新たに開発するものである。また、応用分野としてプリントドエレクトロニクスに加えて、表面の濡れ性制御が重要な意義を持つ細胞培養足場材料などのバイオメディカル分野に本研究を適用する検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 光照射によりポリマー表面の濡れ性を疎水性から親水性へと変化させる研究の多くはポリマー表面の光酸化、特定官能基の切断などを利用したものが主流であり、その光照射による濡れ性変化の感度も十分なものとは言えない。本研究では濡れ性変化の手法として化学増幅型レジストに用いられる高感度な極性変化手法（t-Boc フェノール保護基 + 光酸発生剤）を用いる検討を行い、上記の疎水性親水性への不可逆変化の高感度化を達成する検討を行った。

(2) アゾベンゼンの光異性化を応用したポリマー表面の極性スイッチング化、スピロピラン類のフォトクロミズムを応用したポリマー表面の極性スイッチング化に着目し、これらの分子団をポリイミド鎖に導入し、上記の光照射により疎水性親水性を可逆的にスイッチングする事が可能なポリイミドを新たに開発することを検討した。

(3) 上記のバイオメディカル分野への応用として、自在な濡れ性制御を活用し、先ず、植物細胞の培養に応用する検討を行った。次に動物細胞の模擬実験として植物プロトプラスト細胞を用いた培養実験の検討を行った。

4. 研究成果

(1) 側鎖に t-Boc 基を導入した二種の新規ジアミンモノマー； t-Boc ADA、 t-Boc EDA をそれぞれ 2 段階で合成することに成功した。これらを骨格中に導入した新規ポリイミドは、通常のポリマーに比べて低分子量を示したが、フィルム化時の成膜性は良好であり、各種の耐熱性試験より、十分な耐熱性を有することが確認された。

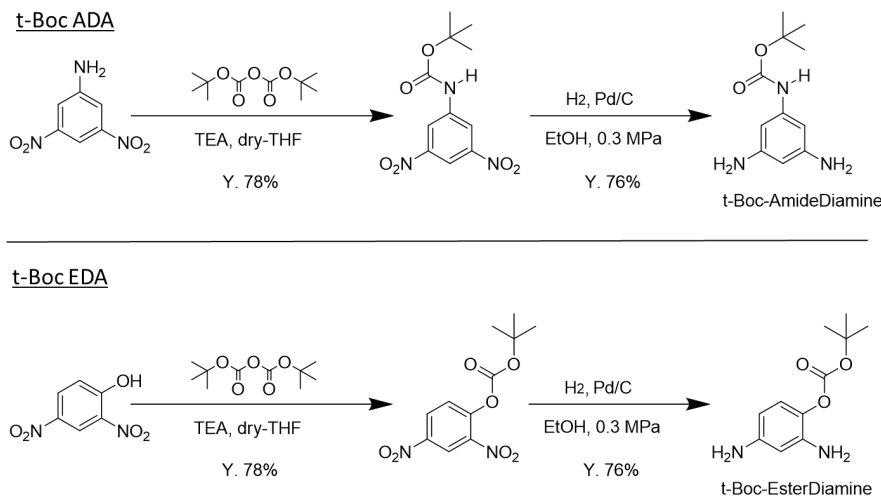


図 1. 側鎖に t-Boc 基を導入した新規ジアミンモノマーの合成

t-Boc Diamine に基づくポリイミドの水に対する接触角測定では、汎用ポリイミドと比較して、疎水基に起因する初期接触角の向上を達成した。また、表面に紫外線(365 nm)照射を行うと、特に t-Boc EDA 含有ポリイミドにおいて、照射エネルギーの増大に伴って接触角が減少し、その変化は光酸発生剤を添加することでより顕著となり、最大で約 1 分間 (5 J 照射時)で約 30° の接触角低下が確認され(約 90° → 約 60°)、実験室レベルでのパターンニングを達成した。この高感度化のレベルはフォトリソ産業のレベルと同等のものであり、十分に目標を達成したと結論づけた。高感度化が達成されると、紫外線波長を 254 nm から 365 nm に変更し、より高出力の紫外線ランプを使用することが可能となり、照射時間が大幅に短縮される事で産業への応用が大きく期待される。各種表面分析の結果から、紫外線によりポリイミド最表面に C=O や C-OH などの親水基が生成していることが確認された。従って、紫外線照射によりポリマー最表面で疎水基切断と親水基生成が起き、表面の親水化が進行していると考えられる。

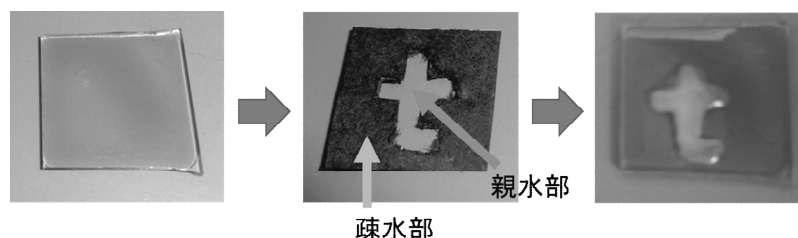


図 2. 実験室での水滴のパターンニング実験

(2) 光照射により疎水性 親水性を可逆的にスイッチング可能なポリイミドを新たに開発することに成功した。スイッチングの効果が大きかったスピロピラン系に関して例示する。光延反応により、スピロピランをポリイミド中に導入することに成功した(図 3)。これらのスピロピラン含有ポリイミドはポリマーとして十分な分子量と耐熱性を有することが種々の測定により確認された。

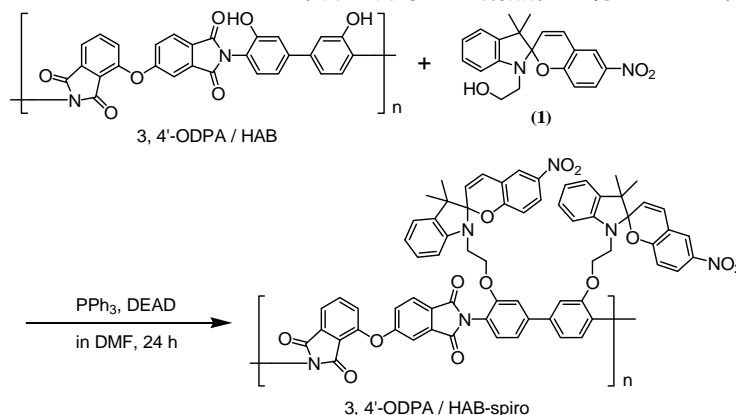


図 3. スピロピラン含有ポリイミドの合成

表面濡れ性の可逆的制御に関する実験では、紫外線 (max : 365 nm) の照射に応じた接触角の低下が見られ、さらに、紫外線を 2.5 分照射した後に可視光 (max : 465, 560 nm) を一夜、照射すると、接触角がほぼ完全に元の値へと戻ることが確認された(図 4)。また、この可逆的制御は繰り返し制御(サイクル制御)が可能であり、3 回までのサイクル性を確認している(図 4)。これらの可逆性はスピロピラン化合物が紫外線照射により電荷を持った開環体(親水性)となり、可視光照射または熱によりもとの閉環体(疎水性)へと戻る性質を利用したものであり、この構造変化を固体反射 UV スペクトル測定により確認した。尚、アゾベンゼン化合物をポリイミドに導入した場合でも同様の可逆性が認められたが効果は低かった。

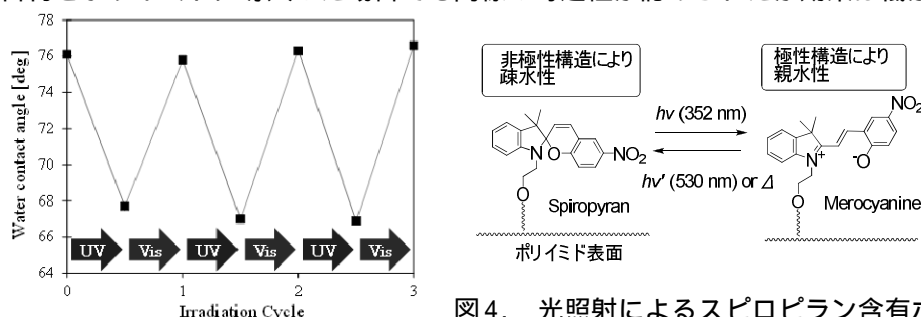


図 4. 光照射によるスピロピラン含有ポリイミドの表面濡れ性の可逆的制御

(3) バイオ分野への応用として先ず、植物細胞培養に関する光照射濡れ性制御ポリイミドの応用を試みた。本久留米高専に於いて長年、研究されてきた南極産地衣類 *Umbilicaria aprina* から分離した *Trebouxia* sp. と *Coccomyxa* sp. を用いて培養実験を行った(久留米高専・生物応用化学科・中島裕之教授協力)。図5に構造式を示すポリイミドフィルムに0J-4J-8Jの強度で紫外線照射(254 nm)を行い、これらのポリイミドフィルム上での培養を試みた。紫外線により濡れ性変化を起こす12G1を含む12G1 polymer、DDE/12G1 copolymerを用いたフィルムに紫外線照射(4J、8J)を行うとフィルム上に細胞の付着が確認された。一方、紫外線照射前や12G1を含まないポリイミド、ブランク(ガラス板)には細胞は付着せず、植物細胞培養実験に於ける光照射濡れ性制御ポリイミドの効果が確認された。

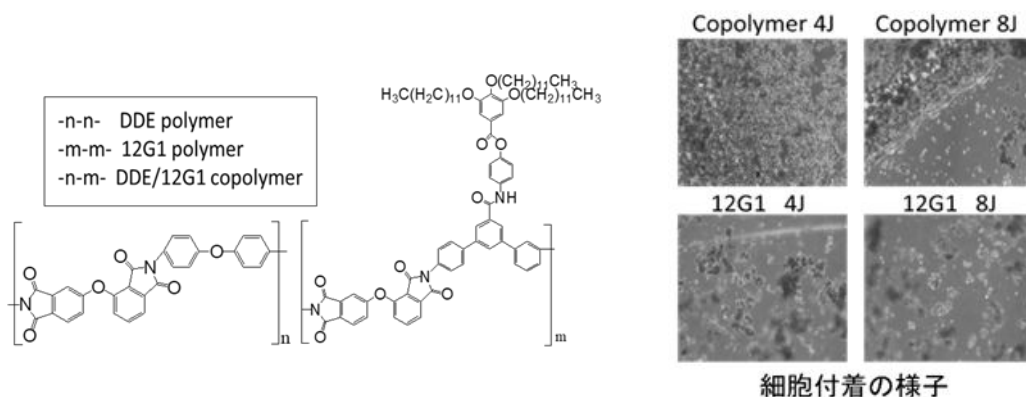


図5. 植物細胞培養に関する光照射濡れ性制御ポリイミドの応用

次に、動物細胞への応用の可能性を探る目的で植物プロトプラスト細胞への展開を試みた。先ず、一般的な人参のプロトプラスト細胞を用いる検討を行ったが、人参のプロトプラスト細胞が衝撃や薬品に弱く滅菌作業が困難であること、一定の酵素液から得られる細胞数が極端に少なく培養に必要な細胞数を揃えることが困難であることから本実験には不向きであることが判明した。そこで、衝撃や薬品に強い、藻細胞 *Coccomyxa* sp. を用いてプロトプラスト化、培養、観察を続けたところ紫外線照射後のフィルムの液体培地の細胞は大きく数が増加していたのが確認された。動物細胞への直接的な応用ではないが、バイオメディカル分野への応用の可能性を示唆している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Yusuke Tsuda, Tatsuya Koga, Tatsuya Shimogawa, Ryosuke Shiki, Daichi Sakatai, Surface Wettability Controllable Polyimides Having Various Photoreactive Groups by Photoirradiation, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 査読有, Vol. 31, 2018, pp. 457-462.

Yusuke Tsuda, Tatsuya Shimogawa, Reversible Surface Wettability Change of Polyimide Having Spiropyran Groups by Photoirradiation, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 査読有, Vol. 31, 2018, pp. 587-592.

Yusuke Tsuda, Genta Yamauchi, Reversible Surface Wettability Control of Fluorinated Polyimides Having Spiropyran groups by Photo-irradiation, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 査読有, Vol. 32, 2018, pp. 587-592.

〔学会発表〕(計 4 件)

Yusuke Tsuda, Surface Wettability Controllable Polyimides Having Various Photo-reactive Groups by Photo-irradiation, The 35th International Conference of Photopolymer Science and Technology (招待講演)(国際学会、千葉), 2018.

Yusuke Tsuda, Surface Wettability Controllable Polyimides Having Various Photoreactive Groups by Photo-irradiation, 2018 EMN Barcelona Meeting (招待講演)(国際学会、スペイン), 2018.

Yusuke Tsuda, Surface Wettability Controllable Polyimides Having Various Photoreactive Groups by Photo-irradiation, 第13回日中先端芳香族高分子会議(招待講演)(国際学会、中国), 2018.

Yusuke Tsuda, Surface Wettability Controllable Polyimides Having Various Photoreactive Groups by Photo-irradiation, STEPI 10 10th Polyimides & High Performance Polymers (国際学会、フランス), 2019

〔図書〕(無し)

〔産業財産権〕
出願状況(無し)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.cc.kurume-nct.ac.jp/~tsuda/>

6. 研究組織

(1)研究分担者
無し

(2)研究協力者
研究協力者氏名:(株)リコー・中央研究所
ローマ字氏名:RICOH

研究協力者氏名:中畠裕之
ローマ字氏名:Nakashima Hiroyuki