

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820020

研究課題名(和文) ガラス基板表面濡れ性のレーザ改質による液滴自己輸送能力を有する表面微細流路加工

研究課題名(英文) Surface micro-channel with self-transporting ability based on laser modification of wettability on silica glass

研究代表者

青野 祐子 (Aono, Yuko)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：20610033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、シランカップリング剤により疎水化された石英基板表面にレーザを照射することにより、濡れ性を選択的、局所的に改質することに成功した。水接触角は約40から100°に分布し、その際の基板の形状やあらさ変化、光学特性変化は見られなかった。この改質はレーザの熱影響による表面官能基の脱離、分解であることを明らかにした。また、基板表面に残留した官能基の量と水接触角には相関が見られた。濡れ性の局所改質を利用し、表面流路を形成した。これは疎水性の表面の一部を親水化し、その部分を疑似的に流路とする技術である。さらに、段階的に濡れ性を変えることで、この表面流路に液滴の自己輸送能力を付与することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Local wettability of silica surface is modified by laser irradiation. The silica surface has hydrophobicity with particular terminal functional groups, which are decomposed by thermal treatment. Laser irradiation can control the number of decomposed groups according to the laser conditions. XPS analysis confirms that the number of groups corresponds to wettability; the contact angle on the modified surfaces range from 100 to 40°. The modification is achieved without causing any cracks or damages to the surface, as observed by SEM and AFM; moreover, transparency to visible light remains unaffected.

The proposed method is applied to plane flow channel systems. Dropped water spreads only on the hydrophilic and invisible modified line, which indicates that the line can act as a channel. Furthermore, self-transportation of liquid is also demonstrated on a channel with gradually-varied wettability along its length. A water droplet is self-transported without any actuators or external forces.

研究分野：表面工学，材料加工

キーワード：表面処理 レーザ改質 微細流路 液滴自己輸送 濡れ性

### 1. 研究開始当初の背景

微細加工研究で注目される一分野に、医療分野でのマイクロバイオチップがある。これは、体調管理やベッドサイドでの医療検査の実施のために、ワンチップ上に検査機能等が集積されたチップである。このようなデバイスには、通常、液滴の輸送経路や反応器のための微細流路が溝として形成されている。さらに液滴を輸送するための駆動力を得るために、ポンプ等のアクチュエータを必要とする。これらの集積されたバイオチップは、クリーンルーム等の環境下で、半導体デバイス製造装置を用いて作製される。これらの設備・装置には、数億円規模の莫大な設備投資が必要となる。

本研究代表者は、これまでに微細加工技術や表面機能化技術、レーザー加工についての研究を行ってきた。その中で、シリコン基板上にレーザーを照射することで、基板表面の形状の変化を伴わずに、その濡れ性を局所的に制御できることを見いだした。これは、シリコン基板表面の酸化膜の表面官能基の変化によるものと考えられる。そこで、この知見を基に、レーザー改質による新しい微細流路加工技術の着想に至った。

### 2. 研究の目的

研究代表者が着目するレーザー照射による濡れ性の局所制御を応用すれば、安価かつ簡易な装置で基板表面に溝を伴わない流路の形成を実現する可能性がある。さらに、先行研究により濡れ性が段階的に異なる表面で液滴自己輸送能力を発現することが知られており、これを応用した高機能な表面流路へも展開が期待できる。また、バイオチップ等では、観察や光センシングとの親和性の高さから、透明基板の使用が望ましく、さらに化学的、熱的安定性からガラス基板が適している。

そこで本研究課題では、石英基板表面をレーザーで局所改質することにより、溝加工を伴わない微細流路および液滴の自己輸送能力を実現することを目的とした。また、改質前後における表面形状や光学特性の維持を目指した。

### 3. 研究の方法

基板は、両面を研磨した合成石英ガラス(東ソーES)を $20 \times 20 \times 0.7t$ に切断して使用した。濡れ性を調整するために、二種類のシランカップリング剤により表面に疎水性の官能基であるトリフルオロメチル基(-CF<sub>3</sub>)またはジメチル基(-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)を付与した。処理後の石英表面の接触角は約110°であった。処理後の石英表面に照射痕を残さない低出力でレーザーを照射し、熱による疎水性官能基の脱離により濡れ性の改質を行った。レーザー光源はパナソニックデバイスサンクス製のCO<sub>2</sub>レーザーマーカを使用した。本装置は装置内にガルバノミラーを有しており、PCと接続す

ることで容易に所望の条件での照射が可能である。波長9.3μm、スポット径160μm、出力最大20Wの連続発振である。このレーザー光を間隔50μmで走査することにより、面改質を行った。いずれの条件でも、照射回数は1回とした。照射前後の濡れ性、官能基変化、光透過率について、それぞれ接触角計、X線光電子分光計(XPS)、紫外可視分光光度計で評価を行った。

### 4. 研究成果

#### 4. 1 表面状態

レーザーの出力と走査速度を変更して改質を行い、純水で接触角を測定した結果を図1に示す。高出力、低走査速度になるにしたがい、表面に照射されるエネルギー量が大きくなり、親水化された。また、親水化は接触角で約30~40°程度が限界である。これはUVオゾン洗浄を用いない場合の石英表面の接触角に近い値であり、官能基が脱離したためと考えられる。また、条件によってはシランカップリング処理後の110°から完全に改質された40°までの間を接触角がなだらかに変遷しており、照射条件によって濡れ性を段階的に制御可能であることを示唆している。

また、この変化がレーザー照射の熱によるものであることを確認するために、電気炉による基板の加熱も行った。各温度で5分間保持し、室温まで冷却した後に接触角を測定した結果を、図2に示す。いずれの官能基でも、特定の温度を超えると急激に接触角は低下しており、官能基が熱により脱離または分解したことがわかる。

レーザー照射後の基板表面の形状変化は、電子顕微鏡と原子間力顕微鏡により観察した。図3は1.2W、100mm/sで照射した表面を観察、評価した結果である。電子顕微鏡像(a)では塵等にレーザー光が吸収され発生したと考えられる微小な突起以外には照射痕やクラック等は観察されなかった。また、改質前後の表面粗さを原子間力顕微鏡像より算出した結果を(b)に示す。シランカップリング処理やレーザー改質による粗さの変化は見られなかった。

また、接触角測定の結果から、十分に改質されたとみなせる1.2W、100mm/sの条件で両面をレーザー照射した-CF<sub>3</sub>基処理石英基板の可視光透過特性を分光光度計で測定した。図4に示すように、石英の可視光透過率は処理や改質によって変化せず、高い透過率を維持した。以上の結果から、本手法により石英基板表面の物理的な形状変化や光学特性変化を伴わずに、濡れ性の改質を実現した。

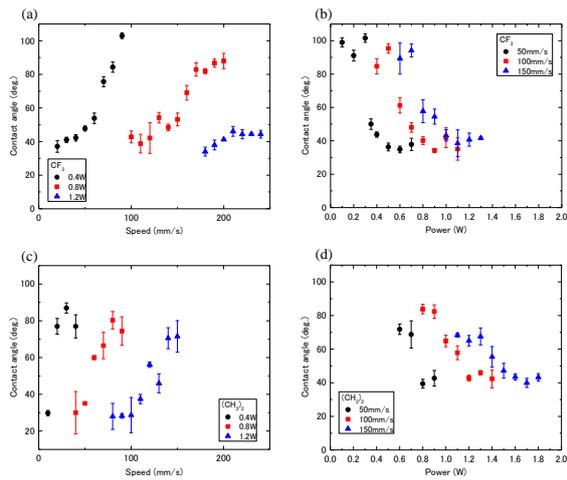


図1 改質後の水接触角 (a,c) 走査速度 (b,d) レーザ強度による変化

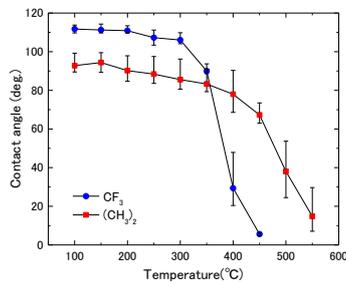
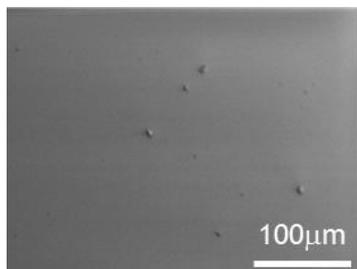
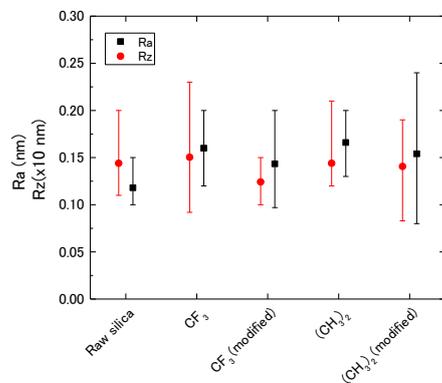


図2 基板加熱による水接触角の変化



(a) 走査型電子顕微鏡像



(b) 表面粗さ (原子間力顕微鏡により測定)

図3 表面形状測定結果

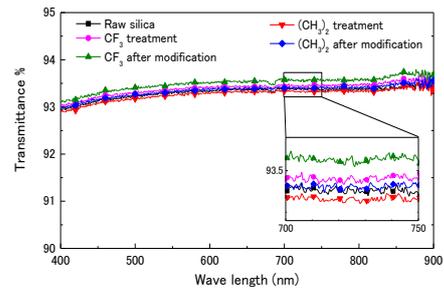
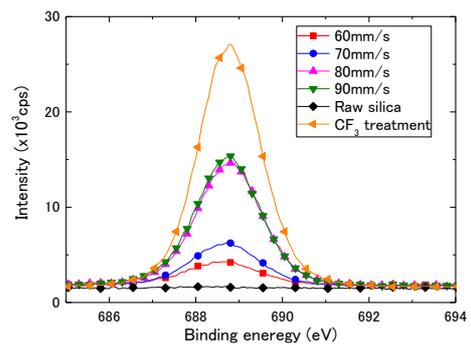


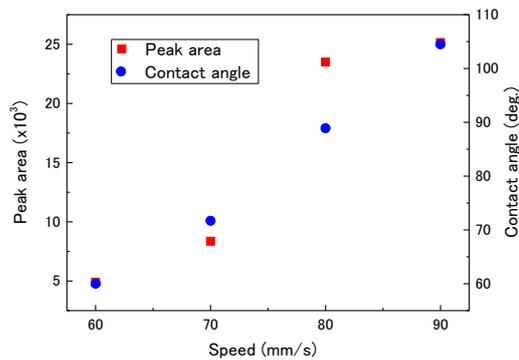
図4 可視光透過特性

#### 4.2 官能基の量的変化

レーザー改質による官能基の量的変化を、XPSにより評価した。表面の疎水性官能基は $-\text{CF}_3$ 基とし、改質は出力0.4W一定、走査速度を60~90mm/sに変化させて行った。得られた結果を、図5に示す。図5(a)は各試料のF1sピークを示している。シランカップリング処理前の石英表面では、ピークが見られないことから、検出されたフッ素はシランカップリングにより付与された $-\text{CF}_3$ 基由来である。これらのピーク面積と図1(a)で示した同条件での水接触角の測定結果を図5(b)に示す。濡れ性の変化と $-\text{CF}_3$ 基の量的な変化の傾向はよく一致しており、官能基の量的な制御により濡れ性の改質が行われたことが示唆される。なお、(a)の結果からレーザーの照射エネルギーが最も高い60mm/sの条件であってもフッ素のピークが発現しており、 $-\text{CF}_3$ 基は完全には除去されていないか、または脱離した $-\text{CF}_3$ 基による汚染が発生していることが明らかとなった。このことから、より適切な照射条件を設定すれば、さらに低接触角側にまで改質の制御範囲を拡張できる可能性がある。



(a) XPS測定結果 (F1sピーク)



(b) ピーク強度と水接触角の関係

図5 XPSによるフッ素量の測定

#### 4. 3 表面流路への応用

表面微細流路への応用を念頭に置き、得られた濡れ性の改質を利用した流路の製作を行った。石英基板を $-\text{CF}_3$ 基シランカップリング処理により全体を疎水化させた後、図6(a)に示すように流路とする部分のみをレーザー照射した。レーザーは0.6W、50mm/sで照射し、走査方向は流路の方向と垂直とした。レーザー照射後の基板表面を光学顕微鏡で観察した像を図6(b)に示す。光学顕微鏡下では照射部が判別できるようなクラックや照射痕等は観察されなかった。次に、照射部の端部にスポイトにより純水を滴下したところ、照射部を選択的に純水が広がった。これは、改質部が流路のように振る舞うことを示している。

さらに、接触角を段階的に変えることで液滴自己輸送能力を付与した表面流路を製作した。図7(a)に示すように、走査速度を0.5mm間隔で変え、濡れ性を変化させた。出力は0.4Wとし、この条件では水接触角は $100 \sim 40^\circ$ となる。図7(b)に示す工学顕微鏡像では、改質部は判別不可能であった。高接触角側に純水を滴下すると、液滴は低接触角側へと移動し、自己輸送能力を発現することに成功した。

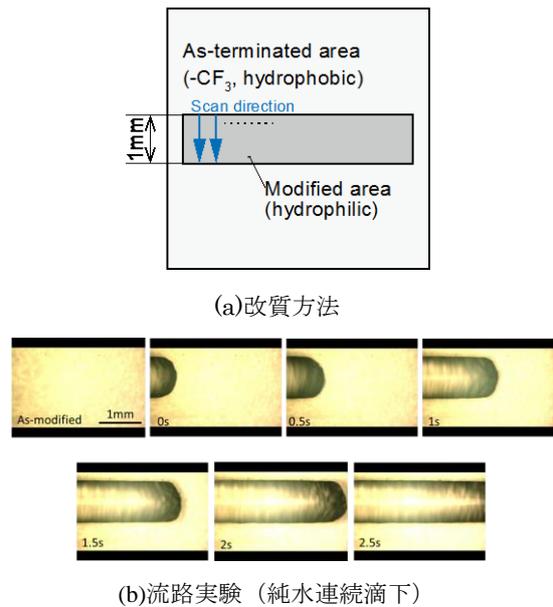


図6 表面流路形成

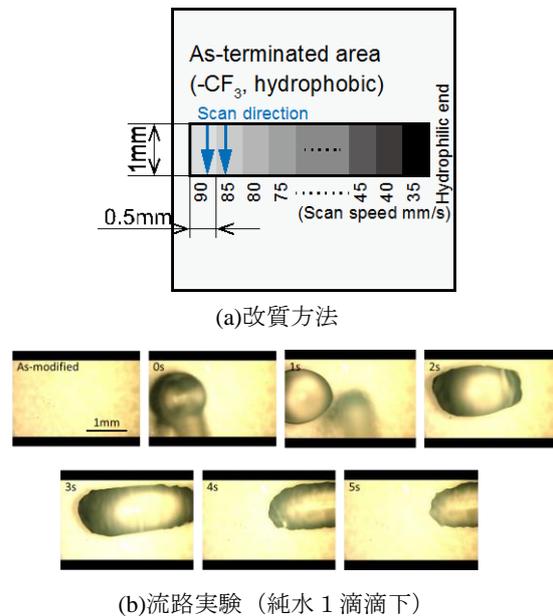


図7 液滴自己輸送能力を有する表面流路

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Yuko Aono, Atsushi Hirata, Hitoshi Tokura “Non-textured laser modification of silica glass surface: wettability control and flow channel formation” Applied Surface Science, Vol. 371, 2016, pp. 530–537 (査読有)
- ② Yuko Aono, Wataru Shinohara, Hitoshi Tokura “Laser Modification of Silicon and Borosilicate Glass Wettability for Micro-Fluidic Systems” International Journal of Automation Technology, Vol. 9,

No. 6, 2015, pp. 668-673 (査読有)

[学会発表] (計3件)

- ① 青野祐子, 平田敦, 戸倉和 “レーザー照射による高機能表面の創製” 第1回日本機械学会イノベーション講演会 (iJSME2015), pp. 76-77 (2015. 11. 14, 広島)
- ② 青野祐子, 平田敦, 戸倉和 “レーザー照射による石英表面の官能基制御” 日本機械学会 2015 年度年次大会講演論文集, J1130202 (2015. 9. 14, 札幌)
- ③ 青野祐子, 平田敦, 戸倉和 “Si/SiO<sub>2</sub>のレーザー表面改質による液滴制御法” 一般社団法人レーザー学会学術講演会第35回年次大会予稿集 11pIX01 (招待講演) (2015. 1, 東京)

[その他]

ホームページ等

<http://musashi.ctrl.titech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

青野 祐子 (AONO, Yuko)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号 : 20610033