

令和元年6月17日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06195

研究課題名(和文) 微細表面構造を持つパリレン膜流路と操作用磁気プローブを組合わせた流体デバイス

研究課題名(英文) Fluid device combining a parylene membrane channel with a fine surface structure and an operating magnetic probe

研究代表者

今井 郷充 (IMAI, Satomitsu)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：20369953

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：微量な液滴の容易な搬送かつ機械的操作を行うマイクロ流体デバイスのを開発した。流路を膜で形成し、膜を介しての液滴の分離・合成、攪拌などの操作を行う。機械的特性に優れ、化学的に安定なパリレンを材料としてMEMSプロセスによって3次元の流路薄膜を製作する方法を開発した。表面に微細な突起を形成することにより液滴の搬送を容易にするロータス効果の性能向上に関して、突起のサイズ、ギャップ、面積比等の最適化を行い、表面設計の指針を示した。またリキッドマーブルのころがりによる搬送方法の特性を調べた。搬送後液滴から粒子を磁場によって分離させるため撥水性磁性粒子を用いた。非常に小さい液滴にも実施可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

MEMSで3次元の構造体を作ることば主要な研究テーマである。ダイアフラムはMEMSにおける主要な機械要素であり、3次元形状の膜を加工する技術は、ダイアフラムの可撓性を高めるために必要である。機械的特性に優れた高分子であるパリレン膜を用いた3次元形状の膜を作製する加工法を提案した。またこの加工法によって微細表面構造を設けることも可能で、流路に適用する場合は、ロータス効果を付与することもできる。また表面微細構造と液滴の搬送特性を検討し、表面設計の指針を示した。

研究成果の概要(英文)：A microfluidic device to realize easy transportation and mechanical manipulation of minute amounts of droplets was developed. The device was composed of a membrane and channels. A method of fabricating three-dimensional thin film diaphragm (thickness: 10  $\mu\text{m}$ ) by MEMS process using parylene HT (for high temperature use) was developed. With regard to improving performance of liquid transportation, Lotus effect by forming fine projections on the substrate surface. Then optimization of the size, gap, and area ratio of the projections was conducted. A guideline for surface structure design was presented. The characteristics of the liquid marble rolling method were also investigated. Water repellent magnetic fine particles were used to separate the particles from the droplets by a magnetic field. In addition, it was found that rolling characteristics were improved by using fine particles. It could transport a very small droplet in diameter of 0.6 mm (0.1  $\mu\text{l}$ ).

研究分野：工学

キーワード：液滴搬送 流路膜 パリレン 3次元形状 ロータス効果 リキッドマーブル 表面設計  $\mu$ -TAS

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

微量な液体の搬送は、化学分析、医療、バイオなどが主な応用分野であり、材料は主にシリコンゴム(PDMS)、また搬送法としては主にエレクトレット(静電気力)、温度や光による親水性/疎水性の特性変化、熱膨張などが使われている。最近では使い捨て可能な低コストで、液体の攪拌や分離、細胞等の融合などの操作ができる機能も必要とされている。

### 2. 研究の目的

微量な液体の容易な搬送ができかつ液体(細胞等を含む液体も対象)への機械的操作を行うアクチュエータを設けたマイクロ流体デバイスを開発することが目的である。これらは化学、医療、バイオ等の分野からのニーズに対応するものである。本研究では、高分子材料パリレン薄膜(厚さ 10~20 $\mu\text{m}$ )に微細表面構造(突起等、ドライエッチングでの加工法も提案)を設けることにより液体の搬送を容易にし、またフレキシブルなパリレン膜を流路材料とすることで、外部から膜を介して機械的な操作を行うことを可能とする。微小な磁石と磁性流体からなる磁気アクチュエータを使用し、非接触駆動化および低摩擦化を図りかつ着脱も可能とする。これらにより、液体の搬送と操作を容易に行うことができる安価なマイクロ流体デバイスを提供する。

### 3. 研究の方法

#### (1)パリレン膜に微細表面形状を設ける加工法

本研究で用いたパリレン膜は機械的特性や化学的安定性に優れ、CVD法によって物体の表面成膜することが可能である。そのため3次元形状の膜を作製可能でこの材料を選択した。シリコン基板をエッチングすることにより製作したい膜の型形状を製作し、CVD法でその表面にパリレン膜を成膜して形状を転写させ、次にシリコン基板を背面側からドライエッチングして膜を製作する方法を検討した。なおドライエッチングにおいてパリレン膜の耐熱性は、パリレンHT(高耐熱タイプ、連続使用温度 350 $^{\circ}\text{C}$ )を使用するため問題ない。しかし高分子材料であるため熱膨張および放熱時の熱収縮が大きく、熱応力による破損が課題と予想した。特に溝形状などの直角コーナー部は熱応力によるクラックを生じやすい。その対策としてパリレン膜に薄いアルミニウム保護膜を付ける、パリレン成膜前にコーナーにわずかな円弧(R)加工を施す等を考え検討した。

#### (2)微細表面構造による液体の搬送および固定

微量な液体の搬送を容易に行うために、流路表面に微細な形状を設ける。微細な表面構造は、突起間に空気をトラップさせて液体と流路の摩擦を低下させるとことがロータス効果として知られている。突起(正方形)の幅、ギャップ等をパラメータとして、基板を傾斜させた場合に液滴が転落する際の加速度によって、パラメータの最適化を図り、表面設計の指針を得ることにした。また接触角のヒステリシス(前進接触角と後退接触角の差)を小さくすると傾斜により液体の移動が容易であることが従来の研究から明らかにされているため、転落挙動の測定により動的接触角の特性についても検討した。従来液滴の搬送は、静電気力による吸引や表面を親水性から撥水性へ変化させる方法等を用いていたが、傾斜による移動は操作が最も容易であり、また化学的コーティングによるコンタミなどの影響もない。

#### (3)リキッドマーブルを用いた液滴の搬送方法の基本特性

微小液滴の搬送法として、バイオミメティクスを応用したリキッドマーブルのころがりによる搬送方法の基本特性を調べた。リキッドマーブルは液滴表面に撥水性の微粒子を付けたものである。この粒子は搬送後液滴と分離する必要があるため、医療などの分野で用いられているミクロンメートルサイズの磁性粉を用いることにした(表面に撥水処理をしたもの)。搬送後は磁石等により液滴から粒子を分離させる。本研究のポイントは粒子の最適化として、粒径による転がり特性を転がり加速度によって調べ、リキッドマーブルの設計法を示した。また磁石等により分離が容易かつ確実にできるかも調べた。液滴が非常に小さくなると上記の突起を用いた方法が適さなくなる(突起の間に液滴が侵入する現象が生ずる)場合があるため、その代替案として位置付けている。

### 4. 研究成果

#### (1)パリレン膜に微細表面形状(3次元形状)を設ける加工法の開発

パリレン(ポリパラキシリレン)は機械的特性や化学的安定性にすぐれた高分子材料で、化学的堆積法(CVD)で3次元の膜が製作できる。そこで反応性イオンエッチング(D-RIE, センター所有)と組合せて任意の輪郭をもつ3次元形状のダイアフラムを製作する方法を研究した。加工は図1に示すように、シリコン(Si)基板にD-RIEにより製作したい形状を成形したのち、表面にパリレン膜を成膜し、Si基板をD-RIEで除去する。D-RIEの発熱(約150 $^{\circ}\text{C}$ )のため高耐熱性のパリレンHT(350 $^{\circ}\text{C}$ )を使用した。製作したダイアフラムの外観および断面を図2に示す。ダイアフラムの可撓性向上のため同心円の溝(深さ50 $\mu\text{m}$ )を設けている。

本方法の課題はD-RIEにおける熱応力で、深さが約50 $\mu\text{m}$ になると溝コーナー部で応力集中のためクラック等が生ずるようになる。対策として、Si基板上に形成された直角コーナーに等方性ウェットエッチングにより微小なR(円弧半径約1.5 $\mu\text{m}$ )を付ける方法やパリレン膜上に

熱膨張緩和用のアルミニウム蒸着膜（厚さ約  $0.1\mu\text{m}$ ）を付けることが有効であった．図 2 は溝ではなく表面微細突起の製作例で，微量な液体を容易に搬送するためのマイクロピラーをもつダイアフラム膜である．

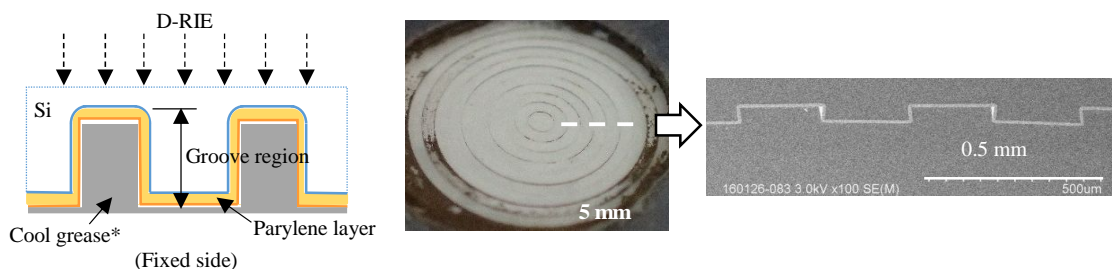


図 1 同心円状の溝をもつパリレンダイアフラムの製法とダイアフラムの形状および SEM による断面.(ダイアフラム径 5 mm, 膜厚  $10\mu\text{m}$ , 溝幅  $250\mu\text{m}$ , 溝深さ  $50\mu\text{m}$ )

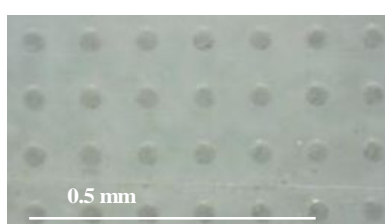


図 2 表面にマイクロピラーを持つパリレン膜.(膜厚  $10\mu\text{m}$ , 円柱径  $50\mu\text{m}$ , 円柱高さ  $40\mu\text{m}$ , ピッチ  $100\mu\text{m}$ )

## (2)液滴の転落加速度による表面微細構造の性能と最適化

$\mu$ -TAS などにおいて微量な液滴の搬送を可能にするための表面設計の指針を得るため，微細な突起を形成した表面における液滴の転落加速度の特性を明らかにした．突起の全面積を基板全面積で割ったものを突起面積比と定義した（以下面積比）．面積比と転落加速度の関係，一定の面積比において突起サイズと転落加速度の関係，基板の撥水性や液体の粘度，表面張力による影響を明らかにした．基板はシリコン，突起は  $15\mu\text{m}$  角の正方形（高さ約  $20\mu\text{m}$ ），基板傾斜角を  $20^\circ$  とした．液体は水とした ( $5\sim 20\mu\text{l}$ )．突起の配置およびパラメータを図 3，パラメータの仕様を表 1 に示す．また実験方法を図 4 に示す．

図 5 は傾斜角  $20^\circ$ ，面積比が 1.4% の突起基板表面を  $10\mu\text{l}$  の液滴が転落する際の挙動を示す．液滴はほぼ球状を保ったまま概ね滑っていることがわかった．面積比と転落加速度の関係を図 6 に示す．面積比が小さくなるにつれて転落加速度は大きくなり，面積比が約 2% 以下では転落加速度は摩擦がない滑り加速度に近い値（約  $3500\text{ mm/s}^2$ ）となった．面積比が約 1% 以下では，液滴は突起間に落下した．面積比が増加するにつれて転落加速度は徐々に低下し，面積比が 20% 以上では大きな低下が見られた．これらは液量を変えた場合にも同様な傾向であった．面積比を小さくすることで空気トラップ量が多くなり転落加速度も大きくなることが確認できたが，面積比が約 1% になると（液量： $5\sim 20\mu\text{l}$  で測定），液滴が突起間に落ち込みロータス効果が発揮できなくなった．傾斜させた場合では面積比が約 2% になるとこの現象が発生し，突起間への落ち込みが起こりやすくなることがわかった．突起の面積比を一定にし（約 6%）突起のサイズを変化（ $5\sim 30\mu\text{m}$  角）させた場合，突起のサイズが小さくなるにつれて転落加速度は増加したが，影響は顕著ではなかった．

基板の撥水性を変化させた場合の影響を調べた．面積比が 2% と 5% の基板にフッ素プラズマによる撥水処理を行った．この場合に静的接触角は元の  $155^\circ$  からわずかに増加したが，転落加速度の変化はほとんどなかった．

液体の粘度および表面張力を変化させた場合の転落加速度を調べた．粘度の変化（増加）はグリセリン水溶液，また表面張力の変化（低下）はエタノール水溶液を用いた．粘度の増加および表面張力の低下により転落加速度は低下したが，面積比を下げることで加速度の低下は抑制でき，これらの液滴においても搬送が促進されることを確認した．

なお本測定の実験において液滴は球状でほぼ滑り挙動であったが，面積比が大きい場合や表面張力が小さい場合は接触面積が増加し，これが転落加速度の低下の要因と考えられる．

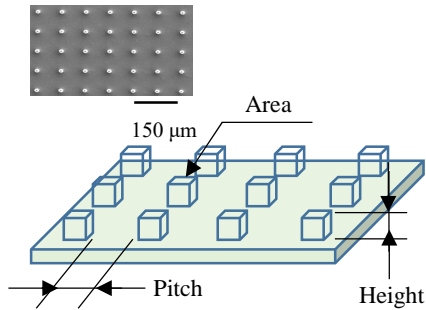


図3 突起の形状およびパラメータ

表1 マイクロピラーの仕様

断面形状	Square, 15 μm×15 μm
ピラーの面積比 (%)	0.9, 1.4, 2.0, 3.1, 5.3, 7.5, 10, 15, 21
ピラー間距離 (μm)	140, 110, 90, 70, 50, 40, 33, 24, 18
ピラー高さ (μm)	20

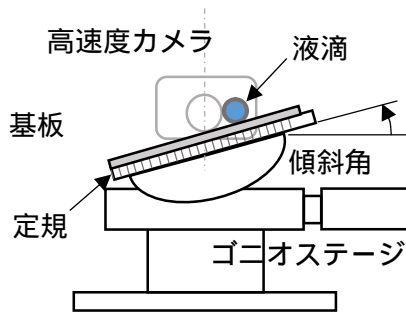


図4 液滴の加速度の測定方法

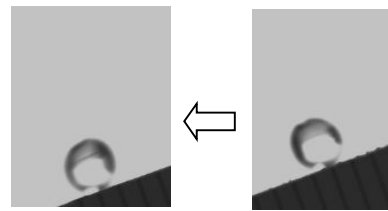


図5 液滴の転落時の挙動 (液量: 10 μl, 傾斜角: 20° 転がり開始後および約 20 mm 転がり後)

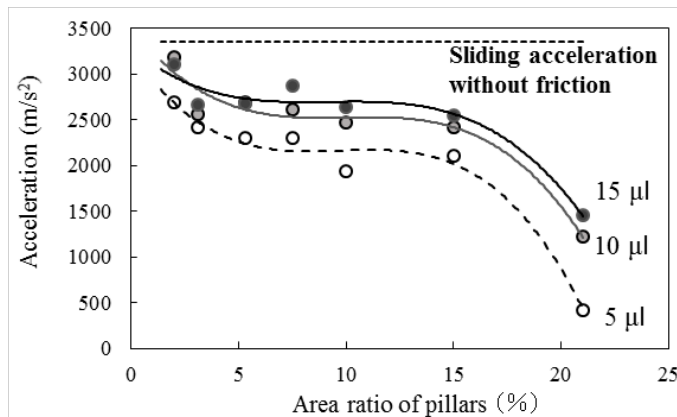


図6 突起面積比と転落時の加速度の関係

(3) バイオミメティクスを応用したリキッドマールによる微小な液滴のころがり搬送

リキッドマールは図7に示すように液滴表面に撥水性の微粒子を付けたものである。このような状態にすることで液滴は球状となり、図7のμ-TAS用デバイスにおいて微量な液滴の搬送が可能となる。液滴と粒子を分離させるため本研究では撥水性の磁性粒子を用いることを前提とし、磁性粒子がテフロン等の撥水性粒子よりもころがり特性において優れていること、粒径を小さくすることで転がり易くなることなどの基本特性を実験的に明らかにした。粒子に関しては粒径を小さくすることで材質によらず転がり易くなる傾向があり、図8に示す実験方法においてころがり加速度を測定し、粒径からころがり搬送におけるリキッドマールの最適化の方針を示した。また本研究において行った最小の液量は 0.1 μl (φ0.6mm)であり、この極微量な液滴も傾斜角 20°で容易にころがるのが確認できた。図9に粒子径と転がり始める傾斜角(転落角)の関係、図10に粒子径と転がり加速度の関係を示す。また搬送後の粒子の分離が永久磁石の使用により容易に行えることを確認し、この操作を微小な突起面上で行うことにより分離後の液滴は球形を保ち、その後の液滴のみの移動が容易になることも示した。

リキッドマールのころがり特性から、設計ガイドラインを得ることができた。リキッドマールのころがり性能は粒子の影響が大きく、材質および粒径をパラメータとして、内部の液体として水を用いた場合の転落角やころがり加速度を調べた。磁性粒子はテフロン(PTFE)に比べて転がり性能がよく、この原因が磁性粒子の方が内部の水の表面張力が大きいことにより形状が球形に近く、転がり時における変形が回復し易いことに影響されることがわかった。磁性粒子を用いる理由は磁石を用いて粒子を分離することが目的であったが、ころがり特性も良いこ

とが確認できた．これらをもとにリキッドマールを搬送に用いる場合の粒子や基板の傾斜角についての設計法を示した．

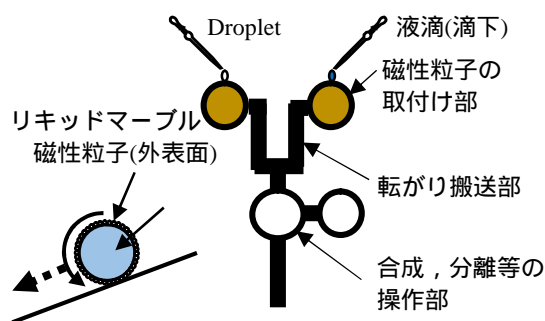


図7 リキッドマールの構造および応用例

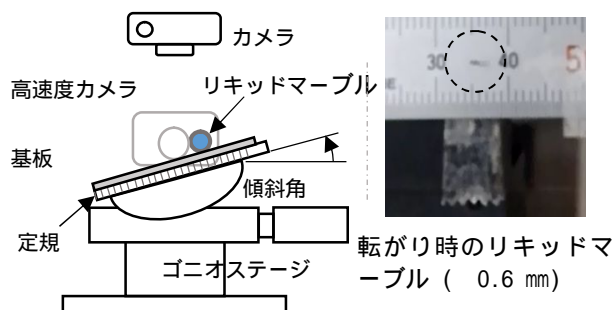


図8 転がり加速度の測定方法

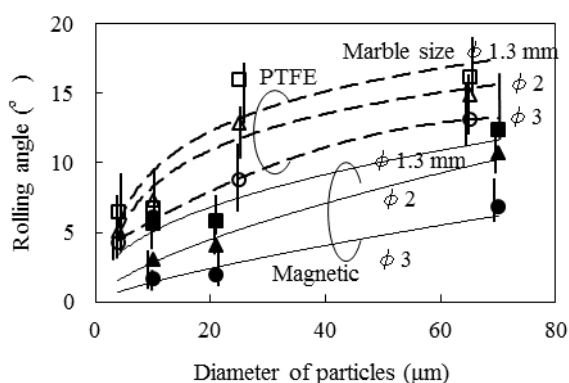


図9 粒子径と転落角(転がり始める)角度の関係

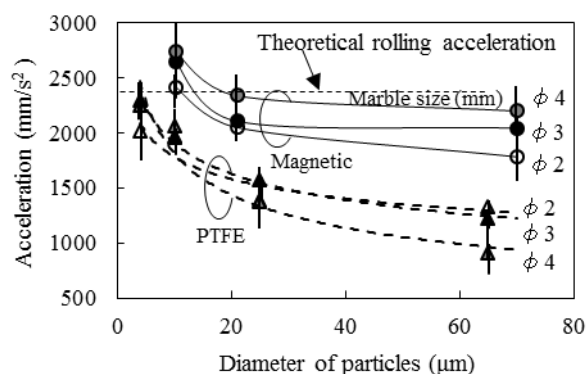


図10 粒子径と転がり加速度の関係

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

S. Imai, Rolling performance of liquid marbles enhanced by optimizing particles as digital microfluidics actuators, *Sensors and Actuators A*, Elsevier, 274 (2018.5) pp.73-84 査読有  
DOI: 10.1016/j.sna.2018.02.028

S. Imai, Fabrication of three-dimensional parylene HT diaphragms using D-RIE with a Si substrate, *Sensors & Actuators A*, Elsevier, 253 (2017), pp. 146-155 査読有  
DOI: 10.1016/j.sna.2016.11.021

〔学会発表〕(計1件)

S. Oshima, R. Sakuma, Y. Nagashima, R. Sugiyama, Y. Hayasaka, S. Imai, Dynamic characteristics of micro-droplets on inclined surfaces with arrayed micro-pillars to transport droplets in microfluidics devices, MNC2018, JJAP, (International Microprocesses and Nanotechnology Conference), 2018.11, 16P-11-68

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eme.cst.nihon-u.ac.jp/imai.html>

## 6. 研究組織

該当なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者 個人に帰属されます。