

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：83205

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05749

研究課題名(和文) フッ素樹脂の微細加工法の提案とマイクロ流体デバイスへの応用

研究課題名(英文) A Proposal on the Microfabrication Method of Fluorine Polymer and Its Application to Microfluidic Devices

研究代表者

鍋澤 浩文 (Nabesawa, Hirofumi)

富山県工業技術センター・その他部局等・副主幹研究員

研究者番号：50416145

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)：耐薬品性に優れたフッ素樹脂製マイクロ流体デバイスを実現するために、反応性イオンエッチング技術を用いたフッ素樹脂の微細加工法の実用研究を行いました。フッ素樹脂の平滑加工面を得るため、酸素プラズマによる表面形態の形成メカニズムを解明しました。さらに、液体クロマトグラフィや微小液滴作製への応用を試みました。この技術は、耐薬品性に優れたマイクロリアクターやマイクロ部品への有望なツールとして期待されます。

研究成果の概要(英文)：In order to realize fluorine microfluidic devices with chemical resistance, a practical microfabrication method of fluorine polymer bulk plate was investigated by applying reactive ion etching technique. A mechanism of surface morphology formed on fluorine polymer during oxygen plasma etching was clarified to yield smooth etched surface. In addition, this technique was tried to apply to microfluidic device for liquid chromatography and hydrogel droplet generation. The technique presents as a promising tool for micro-reactors and fluorine micro-components.

研究分野：ナノマイクロシステム

キーワード：プラズマ加工 マイクロ・ナノデバイス フッ素樹脂 反応性イオンエッチング マイクロ流体デバイス

1. 研究開始当初の背景

フッ素樹脂は、耐熱性・耐薬品性や非粘着性・低摩擦係数などの点で優れた物性を持つため、化学プラントや半導体製造装置、摺動部品など幅広く応用されている。そこで、この表面に数 μm から数百 μm 程度の微細構造を正確に構築することができれば、低吸着性の分析用マイクロチップ、有機溶媒耐性に優れたマイクロリアクター、新規な細胞培養基材や気体液体分離素子への応用が期待できる。

しかし、フッ素樹脂は熱収縮が大きいことから、射出成形やホットエンボスのような一般的な樹脂成形法は適用できない。また、フッ素樹脂の直接加工法としては、シンクロトロン放射光やレーザ加工、集束イオンビーム、機械加工の事例が多くみられるが、これらは汎用性や表面粗さ、加工速度に問題が残る。また、エッチングマスクを用いた事例としてイオンビームエッチングの報告例があるが、試料との密着性、エッチング選択比に優れたマスク形成法に課題が残る。同法がプラズマ中のイオンしか利用しないことから、表面粗さや加工形状（矩形性）にも問題があった。

マイクロ流体デバイスについては、化学分析に用いられる石英や、微細加工技術の確立したシリコンを基板に用いてきたが、前者は加工形状や表面粗さ、後者は可視光透過性に劣ることから、ソフトマテリアルの PDMS（ポリジメチルシロキサン）が多用されている。PDMS は、矩形性、平滑性、透明性に優れたマイクロ流路形成に有効で、血球分離やマイクロゲルファイバー生成等を実現してきた。しかし、PDMS は有機溶媒に対する変形や膨潤、生体高分子の内壁等への付着等が問題になり、分析・合成できる対象に制限があった。

本研究により、フッ素樹脂の精密加工法を確立し、マイクロ流体デバイスへの応用が可能になれば、これらの課題は容易に解決するのみならず、バイオ分野を超えたマイクロ化学合成への展開が期待できる。

2. 研究の目的

耐薬品性に優れている一方で、微細加工困難なフッ素樹脂の微細加工法を提案し、フッ素樹脂製のマイクロ流体素子製作技術を確立する。

- (1) フッ素樹脂基板の平滑な切削を可能とする新規な反応性イオンエッチング (RIE) 法を提案し、そのメカニズムを解明する。
- (2) フッ素樹脂を微細加工するためのエッチングマスク形成法を確立し、フッ素樹脂基板上への微細構造作製技術を開発する。また、本技術をフッ素樹脂製マイクロ流体デバイス製作技術へと発展させる。
- (3) フッ素樹脂の物性を活かし、上記デバイスの有機溶媒や強酸、強塩基に対応した液体クロマトグラフィや微小液滴・微粒子合成への応用を試みる

3. 研究の方法

本研究では、耐熱性に劣るバルクポリマー

用に開発した磁場支援型 RIE 装置を用い、代表的なフッ素樹脂である PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 基板と PFA (テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル重合樹脂) 基板の酸素プラズマに対するエッチング特性について詳細に調査した。プラズマ圧力を 0.1 Pa から 2.0 Pa まで段階的に変化させ、元素分析、表面粗さ計測等の結果から、表面形態が形成されるメカニズムについて考察した。

次に、酸素プラズマ耐性に優れ、フッ素樹脂に対しても粘着性のある PDMS をフッ素樹脂のエッチングマスクに適用する手法について検討した。通常のレプリカモールド法では、フッ素樹脂加工領域に貫通穴が形成されないため、同モールド法の樹脂硬化工程において、PDMS の架橋抑止剤であるアミノシランを塗布した樹脂膜をモールド上部からプレスする手法を試みた。この手法による PDMS マスクを用いたフッ素樹脂の酸素プラズマ加工により、寸法精度、表面粗さ等を評価し、実用上の課題等について考察した。

また、フッ素樹脂上に 10 μm 以下の微細構造を形成するため、フッ素樹脂とフォトレジスト間に薄膜層（中間層）を設ける手法について検討した。中間層としては、Ti と Al、 SiO_2 について検討し、Ti と Al については真空蒸着法で、 SiO_2 については電子ビーム蒸着法で成膜した。それぞれの酸素プラズマに対する耐性を、プラズマ圧力を段階的に変化させたときのエッチング速度で評価した。この中では Ti が耐性に優れており、Ti を成膜した PTFE と PFA 基板に、UV リソグラフィと CF_4 プラズマを用いた Ti の微細パターンニングを行う行程について検討した。さらに、確立したパターンニング技術と先の表面形態実験で得られたフッ素樹脂の加工条件を用い、PTFE と PFA の微細加工を行い、加工形状や表面粗さについて評価を行った。

上記フッ素樹脂の微細加工に加え、フッ素樹脂のマイクロ流体デバイスを実現するためには、流路パターンを形成したフッ素樹脂基板（流路基板）と、流路を矩形に閉じ、流路に液体を導入するための入出力口を設けたフッ素樹脂基板（蓋基板）を接合する必要がある。そこで、ナノインプリンティング装置を用いた PFA 基板の加圧熱融着接合について検討した。深さ 200 μm の流路パターンを形成した PFA 基板と未処理の PFA 基板をカバーガラスで挟み込んだ状態で、ナノインプリンティング装置に設置し、圧力範囲を 0.06 ~ 0.50 MPa、接合温度 275 ~ 320°C、圧力保持時間を 120 ~ 1200 秒の間で、接合後の断面観察、有機溶剤の導入による流路の閉塞や液漏れ等の観点から、最適な接合条件について評価を行った。

これまでの実験から、フッ素樹脂製マイクロ流体デバイス製造の基盤技術を確立したので、具体的な応用事例として、液体クロマトグラフィとマイクロゲルビーズ形成用マ

マイクロ流体デバイスに関する技術開発を行った。液体クロマトグラフィ用流体デバイスについては、流路のダム部に固定相を充填し、固定相（シリカゲル：直径 40~50 μm ）との相互作用の差異により混合液体を分離する設計とし、PFA 基板の 2 段階エッチングと蓋基板となる PFA 基板との加圧熱融着により流体チップを作製した。主流路と支流路の幅は、それぞれ 200 μm と 100 μm であり、深さはどちらも 250 μm である。また、液体のみを通過させ、ハイドロゲルを後方に流さないためのダム上方に設けた間隙高さは 20 μm である。ハイドロゲルビーズ形成用流体デバイスについては、主流路を導入した溶液を主流路の両側にある支流路から導入された溶液で幅を制御し、更に主流路の狭流路から広領域に流れ込む段階でハイドロゲルビーズを形成する流体チップを設計・製作した。主流路、支流路の幅は、ともに 100 μm であり、狭流路、広領域の幅は、それぞれ 50 μm と 200 μm である。流路の深さは全て 50 μm である。

4. 研究成果

本研究により得られた成果は次のとおりである。

(1) フッ素樹脂基板の表面モロフォロジー形成メカニズムの解明

図 1 は、0.1 Pa から 2.0 Pa までの PTFE 加工表面写真を示す。0.1 Pa から 0.5 Pa の圧力範囲では未処理材に匹敵する平滑加工面が得られ、それ以上の圧力範囲には、直径が nm から sub- μm の芝状構造が見られた。一方、図 2 に各圧力条件下における加工表面の元素分析結果を示す。1.0 Pa 以上では、微量の Al が検出され、図 3 に示す様に、ガラス位置とアルミの検出位置が合致することから、真空チャンバーや試料ホルダーからスパッタされた Al がフッ素樹脂基板上に再付着し、マイクロマスクとして作用することを明らかにした。低圧条件下で芝状構造が発生しないのは、各圧力条件下における酸素の平均自由行程に起因するものと考えられ、低圧下ではスパッタされた Al が即座に排気されるのに対し、高圧条件下では、スパッタされた Al が酸素分子に衝突し、基板表面に付着するものと考えた。これらの結果については、PFA についても同様であった。

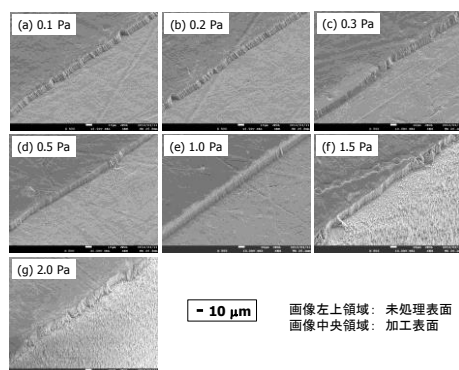


図 1 異なる圧力条件下の PTFE 加工表面

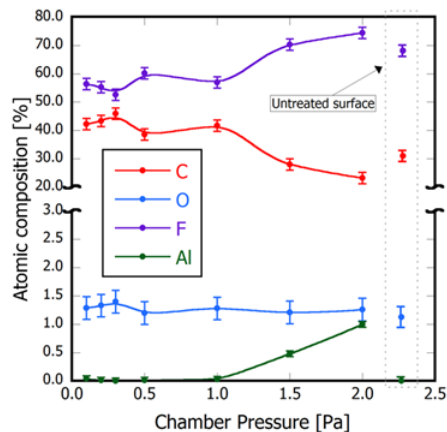


図 2 異なる圧力条件下における PTFE 加工表面の元素組成

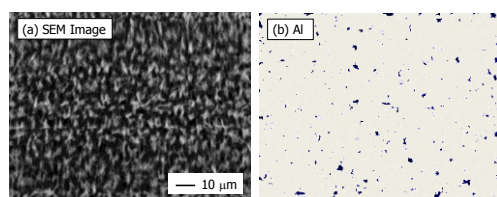


図 3 芝状構造表面の元素マップ分析

(2) フッ素樹脂加工用 PDMS エッチングマスクの開発

PDMS を用いたマイクロ流体チップの製造法であるソフトモルディングを応用し、図 4 に示す PDMS エッチングマスク形成法を開発した。フォトリジスト (SU-8) のモールドに、PDMS プレポリマーと硬化剤を充填した後、上方からアミノシランをコートした樹脂フィルムを圧着した状態で硬化させる。こうすることで SU-8 モールド上面に接した領域は、スルーホールが形成される。直径あるいは一辺が 100~250 μm の円、正三角形、正方形の貫通穴を持つ PDMS マスクを用いて PTFE、PFA の酸素プラズマ加工を行い、マスク形状を寸法精度数 2%以内で転写することができた。

(図 5)

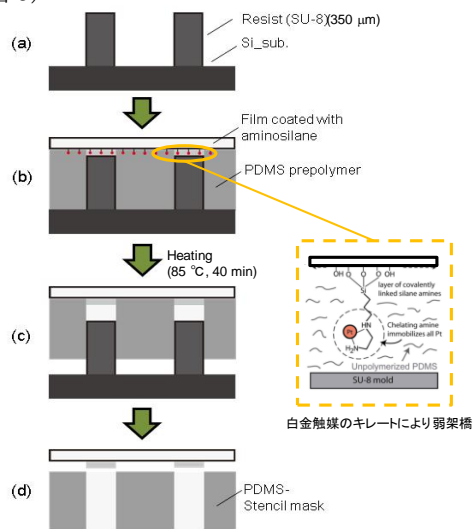


図 4 PDMS マスクの作製フロー

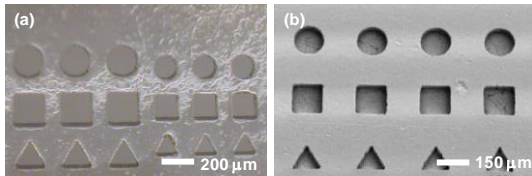


図5 PDMS ステンシルマスク (a) と 50 μm 加工した PTFE 表面 (b)

(3) フッ素樹脂基板上の微細構造形成

図6に、PTFEとPFA基板上に成膜したTi、Al、SiO₂の酸素プラズマ圧力を0.1~2.0 Paまで変化させたときのエッチング速さを示す。全ての圧力条件において、Tiのエッチング耐性が高く、フッ素樹脂の平滑加工面が得られる0.1~0.5 Paの圧力範囲では、5 nm/min以下であった。

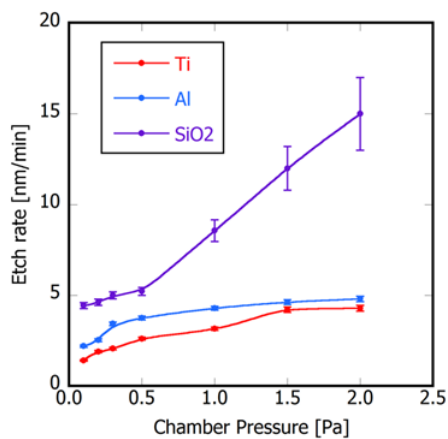


図6 各圧力条件下におけるTi、Al、SiO₂のエッチング速さ

PTFEとPFA基板上に成膜したTi (100 nm)を微細パターンニングするため、CF₄プラズマによるTiエッチングを試み、プラズマ圧力0.1 Pa、高周波電力50 W、エッチング時間7分の条件で、フッ素樹脂基板表面に影響を与えない加工が可能となった。図7に、このTiマスクを用いたPTFE、PFAの微細構造を示す。PTFE上に幅5 μm のラインアンドスペースパターン(アスペクト比2.5)、PFA上に幅4 μm のマイクロピラーアレイ構造(アスペクト比3.0)を形成した。

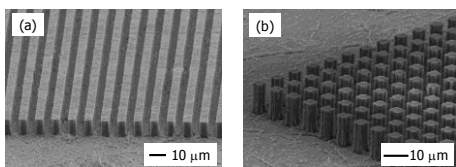


図7 PTFE及びPFA基板上の微細構造形成 (a) PTFE, (b) PFA

(4) PFA基板の加圧熱融着接合

様々な条件で接合を行い、圧力範囲を0.40~0.50 MPa、接合温度290~300°C、圧力保持時間を1200秒の条件で、安定に接合できることがわかった。接合条件は接合温度に敏感

であり、軟化温度である310°Cに近い温度でのみ接合条件が存在し、310°Cを数°Cでも超過すると溶解する。図8にPFA製流体チップに有機溶媒のヘキサンを送液後の流路断面構造を示す。ヘキサンを流したことによる変形や漏液は見られず良好な接合であることを示した。一方、有機溶媒に耐性のないPDMS製チップにおいては送液後数秒で流路の閉塞が見られた。

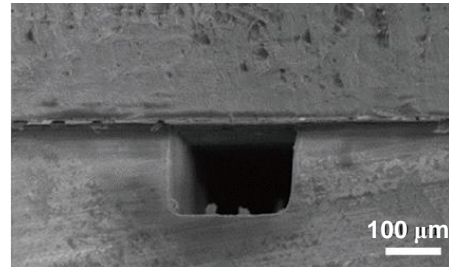


図8 ヘキサン送液後の流路断面

(5) フッ素樹脂製マイクロ流体デバイスの液体クロマトグラフィ、ハイドロゲルビーズ形成への応用

① 液体クロマトグラフィへの応用

図9にマイクロ流体チップの外観を、図10に固定相であるシリカゲルを充填した様子を示す。ダム部の前にシリカゲルが集積していることが確認できた。この状態で、枝流路から色素の混合液(β カロテンとクロロフィルa)を導入し、続いて展開溶液(石油エーテルとアセトンの混合溶液)を主流路から連続的に導入することにより、 β カロテン及びクロロフィルaの分離を確認することができた。

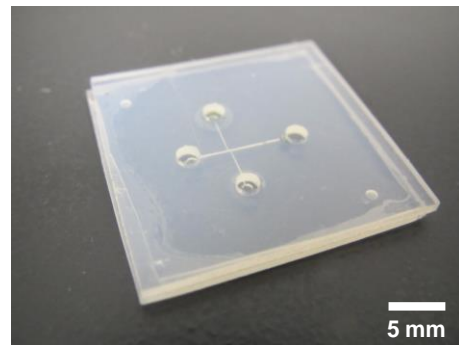


図9 PFA製マイクロ流体チップの外観

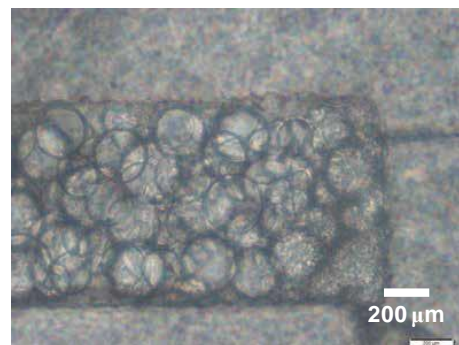


図10 充填された固定相(シリカゲル)

② ハイドロゲルビーズ形成への応用

主流路からコラーゲン溶液を 0.7 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、支流路から酢酸メチルを 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流速で送液し、流路出口から排出された溶液をグルタルアルデヒド溶液に回収してコラーゲンを架橋し、粒子の直径を測定した。図 11 に、コラーゲン微粒子が形成されている様子を示す。直径 50 μm 程度の微粒子を長時間、安定に形成することが可能であった。従来の PDM 製チップでは、流路が膨潤するという課題があったが、PFA 製チップの場合、耐薬品性に優れ、液滴の吸着も起こりにくいことから、より安定な液滴形成が可能になった。作製されたコラーゲン微粒子は、細胞培養の細胞外マトリクスとしての利用が期待できる。

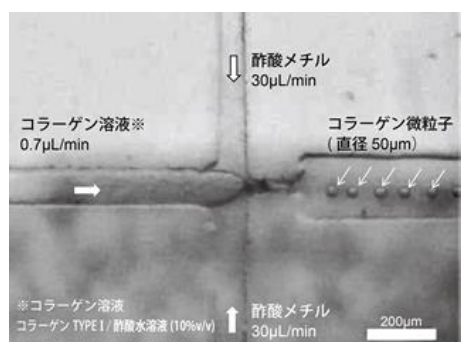


図 11 コラーゲン微粒子が生成される様子

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

① Nabesawa, H., Hitobo, T., Asaji, T., Abe, T. and Seki, M., “Microstructure Formation on Polytetrafluoroethylene (PTFE) and Perfluoroalkoxy (PFA) Bulk Plates by a Magnetron Enhanced Reactive Ion Etching System”, *Journal of the Vacuum Society of Japan* Vol.60, No. 5 (2017), pp.176-181. (査読有)

〔学会発表〕 (計 4 件)

① 鍋澤浩文：反応性イオンエッチング法によるポリマーの微細加工とマイクロ流体素子への応用，日本学術振興会 荷電粒子ビームの工業への応用第 132 委員会 第 226 研究会，(2017) (招待講演)

② Nabesawa, H., Yamada, M. and Seki, M., “Polymer Micro-Fabrication and Its Application to Biomicrofluidic Devices”, The 33rd International Conference of Photopolymer Science and Technology, (2016) (招待講演)

③ 関 実：マイクロ流体デバイスおよびそのシステムの作製と応用，応用物理学会 2015 年度第 4 回ナノインプリント技術研究会 (2015)

④ Seki, M., “Reactive Ion Etching of Fluorocarbon Polymer using Stencil Mask”, 7th International Symposium on Microchemistry and Microsystems (ISMM2015), (2015)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

氏名：鍋澤 浩文 (NABESAWA HIROFUMI)

所属機関・部局名・職名：

富山県工業技術センター・

企画管理部・副主幹研究員

研究者番号：50416145

(2) 研究分担者

氏名：関 実 (SEKI MINORU)

所属機関・部局名・職名：

千葉大学・

大学院工学研究科・教授

(理事・工学研究科長)

研究者番号：802066225