

機関番号：51501

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540488

研究課題名(和文)

大気圧 μ プラズマによるマイクロ流路内壁の高機能化に向けた先駆的研究研究課題名(英文) Advanced studies to functionalize the inner wall of microfluidic channels by atmospheric-pressure μ plasmas

研究代表者

吉木 宏之 (YOSHIKI HIROYUKI)

鶴岡工業高等専門学校・総合科学科・教授

研究者番号：00300525

研究成果の概要(和文):

内径1mm以下のチューブやマイクロ流体チップの流路内に減圧～大気圧で生成した μ プラズマ(μ P)を用いた化学気相成長法でTiO₂やSiO₂薄膜を作製して、X線光電子分光分析、赤外吸収スペクトルおよび走査電子顕微鏡で膜の組成や表面形状を解明した。また、マイクロ流路に0.4T以上の強磁場を印加してHe、Ar磁化 μ Pを生成し、電子温度の制御を試みた。さらに、パルスコロナ μ Pを用いて市販のプラスチック製チップの流路内壁親水化処理を実現した。

研究成果の概要(英文):

TiO₂ and SiO₂ thin films were prepared on the inner wall of narrow tubes or microchannels on a chip by μ plasma-enhanced chemical vapor deposition at low ~ atmospheric pressure. The chemical properties and surface morphology of the deposited films were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy.

Magnetized He and Ar plasmas were generated inside the microchannels by applying a strong magnetic field of more than 0.4 T to control an electron temperature. Furthermore, a pulsed corona μ plasma was used to modify the surfaces of microchannel walls of commercial polymer microfluidic chips and the plasma-treated microchannels exhibited highly hydrophilic properties.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：プラズマ理工学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：大気圧 μ プラズマ、磁化 μ プラズマ、マイクロ流路チップ、小口径チューブ、親水化処理、プラズマCVD、TiO₂薄膜、SiO₂薄膜

1. 研究開始当初の背景

微量の試料からタンパク質やDNAを効率

良く高感度で分析するマイクロ流路電気泳動チップや、微量試薬を高速で反応させる

マイクロリアクターチップが実用化に向けて開発されている。チップ材として石英ガラスや安価で加工し易いプラスチックが用いられているが、用途に応じてマイクロ流路内壁の修飾が必要となる。例えば、血液などを輸送する場合は生体適合性処理、流体ハンドリングの為に電気浸透流(ゼータ電位)制御、マイクロリアクター応用として光触媒による修飾などが挙げられる。今後この様なマイクロ化学チップの用途が拡大するにつれ、『マイクロ流路内壁の高機能化』のニーズが増すことは明らかである。

マイクロ流路内壁の修飾技術としては、あらかじめ所望の表面処理を施したチップ部材同士を貼り合わせて流路を形成する方法が行なわれているが、貼り合わせ時の化学処理や加熱(数百℃)による修飾内壁の劣化が問題となる。そこで、組み立て完了後のチップのマイクロ流路内部の所望の箇所だけに減圧から大気圧(常圧)の領域でμプラズマを生成し、流路内壁を局所処理する技術の確立が所望される。

2. 研究の目的

マイクロ化学チップの流路内部に減圧から大気圧(常圧)状態でμプラズマを生成・制御する技術を確認する。その為に、新たなパラメータとして外部磁場を導入した『磁化μプラズマ』を提案する。外部強磁場 B による電子のラーマー半径 r_L 、電子の平均自由行程 λ_e 、マイクロ流路の半径 r_c の間に $r_L < \lambda_e < r_c$ の関係が成り立つ強磁場 B を印加することで、マイクロ流路方向への $E \times B$ ドリフトによるプラズマ密度分布や電子温度のコントロールを試みる。

さらに、マイクロ領域でのプラズマ支援化学気相成長(PE-CVD)法による SiO_2 、 TiO_2 薄膜の成膜機構の解明およびマイクロ流路の高機能化に向けた研究・開発を行なう。

3. 研究の方法

(1) 内径 1mm の石英管に RF 電界と強磁場を印加することで、 $E \times B$ ドリフト効果による He、Ar 磁化μプラズマの生成条件を明らかにする。また、プラズマ発光分光分析からプラズマパラメータのガス圧力依存性を明らかにする。

(2) マイクロ流路内壁の SiO_2 および TiO_2 薄膜コーティングにおける大気圧μプラズマによる PE-CVD の有効性を調査・研究し、成膜機構を解明する。

(3) パルス沿面放電による低温μプラズマ処理により、市販のプラスチック製マイクロ流路チップのマイクロ流路の親水化を試みる。また、プラズマ気相分析や表面化学結合状態分析から表面親水化メカニズムを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 内径 1mm の石英管内に生成した RF (14MHz) 励起容量結合型μプラズマ(CCμP)の生成条件を、He、Arガスに対し減圧~大気圧に渡り調査した。さらにプラズマパラメータ、ラジカル生成、前駆体の解離等の制御手段として強磁場(磁束密度: 0.4 T以上)を印加することで“磁化μプラズマ”の生成を試みた。

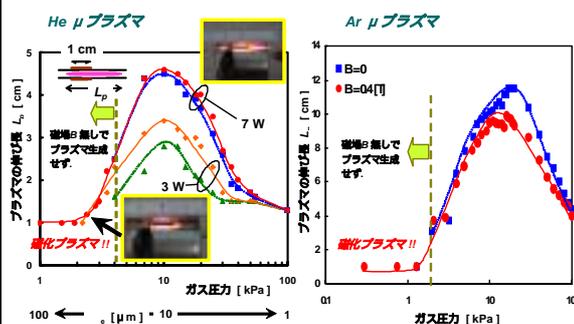


図1 石英細管内の He、Ar μプラズマの伸び(容積)のガス圧力依存性。

図1に石英管内でのHeおよびArμプラズマの伸びのガス圧力依存性を示す。パッシェン曲線極小値に対応するガス圧力(10-20kPa)でプラズマの伸びが電極長の5-10倍と最大になることが判った。

“電子サイクロトロン振動数 > 電子-中性ガス衝突振動数”および“電子ラーマー半径 石英管内径”の条件下で『RF振動する $E \times B$ ドリフトによる磁化μプラズマ』が生成することが明らかになった。

また、図2にHeおよびArμプラズマの原子励起温度 T_{exc} のガス圧力依存性を示す。 T_{exc} はボルツマン・プロットから見積もった。この結果から、磁化μプラズマでは電子温度はガス圧力に反比例して増加することが判った。以上より、マイクロ流路内

プラズマの制御に強磁場が有効であることが示唆される。

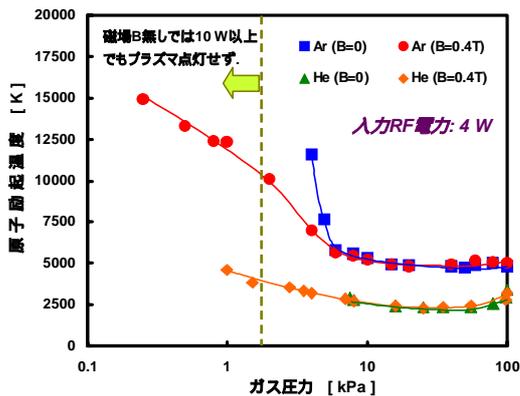


図2 He、Ar 磁化 μ プラズマの原子励起温度のガス圧力依存性。

(2) 平行平板電極を用いたRF(14MHz)励起CC μ Pを生成し、ケイ酸エチル (TEOS) を原料として内径1.0 mmのポリプロピレン(PP)チューブ内壁へのSiO₂薄膜のコーティングを試みた。

プラズマガスをHe/TEOS/O₂およびAr/TEOS/O₂として作製した膜に関して、XPSによる化学結合状態および元素定量分析、FT-IRによる化学組成や膜質の評価、SEMによる表面観察や膜厚測定を行なった。図3に示すFT-IRスペクトルから、-OH基の混入が少ないSiO₂膜が堆積していることが判った。また、He/TEOS/O₂プラズマでは膜表面は滑らかであるのに対し、Ar/TEOS/O₂プラズマでは電極直下の膜表面が顆粒状の堆積物で覆われていることが明らかになった。さらに、平行平板電極直下の方が電極間に比べて膜が厚いこと、電極長が10 mmの場合ではPPチューブ軸方向での膜厚分布は比較的均一であること、He/TEOS/O₂プラズマにおける成膜速度は約100nm/分であることが判った。

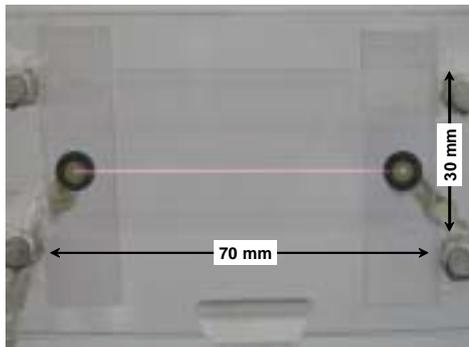


図4 COC製マイクロ流路チップ内のHe μ プラズマ。

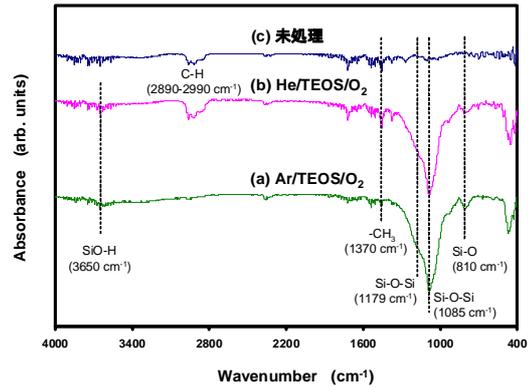


図3 μ プラズマを用いてPPチューブ内壁に成膜したSiO₂のFT-IRスペクトル。

(3) プラスチック製マイクロ流路チップの試料導入部(リザーバー)にワイヤー電極を設置すると同時にHeガスを導入し、ワイヤー電極にパルス電圧を印加して放電プラズマを生成して流路内壁の親水化処理を試みた。リザーバーに銅または白金ワイヤー電極を挿入し、小型パルス電源に接続する。マイクロ流路にHeガスを導入すると共に、ガスの滞留を防ぐ為にロータリーポンプで排気する。パルス電圧の V_{pp} 値は9-12 kV、パルス周期は約5 msである。図4に市販のプラスチック製チップのマイクロ流路内で放電プラズマが生成している様子を示す。チップ材質は環状ポリオレフィン(COC、住友ベークライト)で、チップサイズは70 mm \times 30 mm、流路サイズは340 μ m \times 86 μ m \times 60mmである。また、COCの光線透過率は91%である。図5に、放電プラズマ処理前後のマイクロ流路の濡れ性の変化を示す。約30分間プラズマ処理したチップのリザーバーに水を滴下すると、水はマイクロ流路内を浸透し反対側のリザーバー

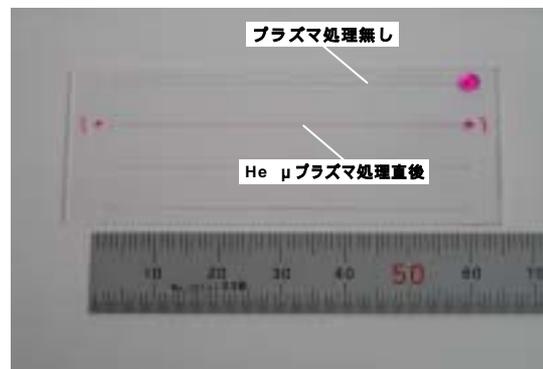


図5 Heプラズマ処理前後の流路内の濡れ性の変化。

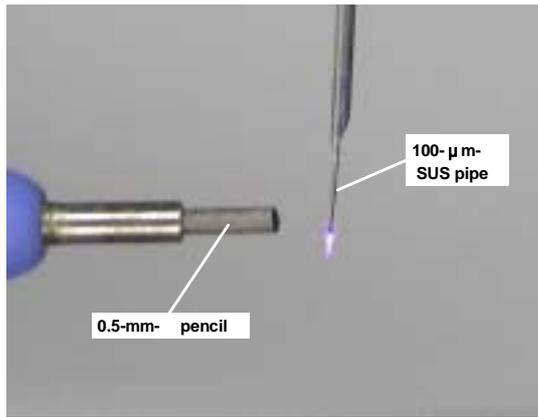


図6 極細金属パイプ電極による大気圧 He μ プラズマ。

に到達した。他方、未処理のチップでは水は浸透しなかった。プラズマ処理前後のマイクロ流路内壁のX線光電子分光分析の結果、 O_{1s} ピークや C_{1s} の化学シフトから酸素官能基の導入を確認した。また、マイクロスコープや走査電子顕微鏡による観察から放電プラズマ処理後の流路は平滑で損傷は認められなかった。

(4) 局所領域への薄膜堆積やエッチングを可能にするプラズマプロセス技術を構築する為に、 $100\ \mu\text{m}$ の金属(SUS)パイプをガスノズル兼RF電極として生成した大気圧He、Ar μ プラズマの放電特性を調べた。図6に大気中に噴出するHe μ プラズマの様子を示す。図7に放電維持電圧 V_{pp} のRF電力、パイプ径、放電ギャップ依存性を示す。RF電力の増加、また放電ギャップの減少に伴い、“コロナ グロー スポットアーク”と放電モードの移行が起こる事を確認した。この大気圧 μ プラズマをポリイミドフィルム(膜厚: $0.025\ \text{mm}$)の局所エッチングに応用した結果、RF電力 $1.5\ \text{W}$ 時にエッチング速度 $3.0\ \mu\text{m/s}$ を達成した。

さらに、直径数百 μm の金属パイプをRF電極とした大気圧 μ プラズマ源を用いて、 CH_4/H_2 を原料ガスとしたプラズマCVD法でナノカーボン物質の局所成長を試み、 CH_4 比率やDCバイアスを最適化することで得られたCNTsバンドルからの電界電子放出を確認した。

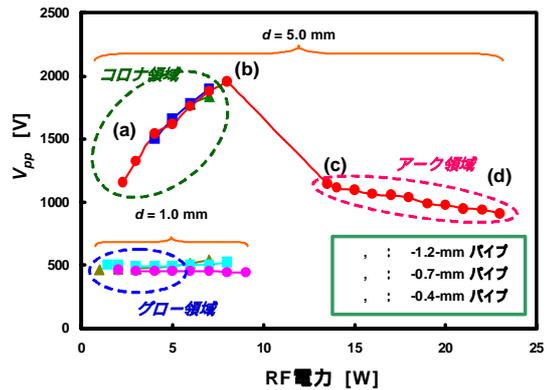


図7 極細金属パイプ電極による大気圧 μ プラズマの V_{pp} のRF電力依存性。

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7件)

H. Yoshiki and T. Saito: Preparation of TiO_2 thin films on the inner surface of a quartz tube using atmospheric-pressure microplasma, J. Vac. Sci. Technol. **A26**(3) (2008) pp. 338-343. (査読有)

H. Yoshiki and T. Mitsui: TiO_2 thin film coating on a capillary inner surface using atmospheric-pressure microplasma, Surface & Coatings Technology **202** (2008) pp. 5266-5270. (査読有)

H. Yoshiki: Magnetized microplasmas generated in a narrow quartz tube, Appl. Phys. Lett. **95** (2009) pp. 021501-3. (査読有)

H. Yoshiki: Thin film coatings on capillary inner walls by microplasma, Vacuum **84** (2010) pp. 559-563. (査読有)

H. Yoshiki, T. Mitsui, T. Sato, T. Morinaga, S. Marukane: SiO_2 film deposition on the inner wall of a narrow polymer tube by a capacitively coupled μ Plasma, Thin Solid Films **518** (2010) pp. 3526-3530. (査読有)

吉木宏之、石山 謙、平田慎太郎: 容量結合型キャピラリープラズマ源, J. Vac. Soc. Jpn. (真空), **53**(3) (2010) pp. 165-168. (査読有)

H. Yoshiki: Localized Etching of a Polyimide Film by an Atmospheric-Pressure Radio Frequency Microplasma Excited by a $100\text{-}\mu\text{m}\text{-}\phi$ Metal Pipe Electrode, Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2010) pp. 08JJ02-1-4. (査読有)

[学会発表](計18件)

H. Yoshiki: TiO_2 thin film coating on a

capillary inner surface by an atmospheric pressure microplasma, Abstract of Sixth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2007) (Nagasaki, 2007) p.151.

吉木宏之、斎藤 琢: TiO₂ thin film coating using an atmospheric-pressure microplasma, Proceedings of the 24th Symposium on Plasma Processing (SPP-24) (Osaka, 2007) pp.223-224.

H. Yoshiki: Local etching of polyimide films using atmospheric-pressure plasma jets, Abstract of 19th Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics on Ionized Gases (ESCAMPIG 2008) (Granada, Spain, 2008) 3-60.

H. Yoshiki: Thin Film Coatings on Capillary Inner Walls by Microplasma, Abstract of 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4) (Matsue, 2008) 29C 11(oral), p.114.

吉木宏之: 大気圧 μ プラズマ支援 CVD 法による TiO₂ 薄膜の作製, 第 55 回応用物理学関係連合講演会 (船橋, 2008) 予稿集 28a-T-12 p.194.

吉木宏之: マイクロ磁化プラズマの生成とチューブ内壁処理への応用, 電気学会研究会資料 プラズマ研究会 (仙台, 2008) PST-08-65, pp.43-46.

H. Yoshiki: Polyimide Film Etching by an Atmospheric-Pressure μ plasma using a 100- μ m SUS Pipe, Proceedings of 31th International Symposium on Dry Process (Busan, Korea, 2009) 2-P27, p.61-62.

吉木宏之、石山謙、平田慎太郎: Generation of Magnetized Microplasma in a Capillary, Proceeding of Plasma Science Symposium 2009/ 26th Symposium on Plasma Processing (Nagoya, 2009) pp.524-525.

吉木宏之、マイクロプラズマを用いたチューブ内壁 SiO₂ 膜コーティング, 第 56 回応用物理学関係連合講演会 (筑波大学, 2009) 予稿集 No.1, 1p-T-16 p.221.

H. Yoshiki, SiO₂ Film Deposition on the Inner Wall of a Narrow Polymer Tube by a Capacitively Coupled μ plasma, 第22回プラズマ材料科学シンポジウム (SPSM-22) (東京, 2009) アブストラクト p.38.

吉木宏之、佐藤保宜、マイクロプラズマを用いたチューブ内壁 SiO₂ 膜コーティング [2], 第 70 回応用物理学学会学術講演会 (富山大学, 2009) 予稿集 No.1, 10p-N-14 p.185.

吉木宏之、石山 謙、平田慎太郎、容量結合型キャピラリープラズマ源, 第 50 回真空に関する連合講演会 (東京, 2009) 予稿集 4P-23.

H. Yoshiki: Magnetized Microplasmas

Generated in a Narrow Quartz Tube IEEE 37th International Conference on Plasma Science (Norfolk, USA, 2010) 7C-5(oral).

吉木宏之、小野寺洋介、極細金属パイプを用いた RF 励起大気圧 μ プラズマの放電特性, 第 27 回 プラズマプロセッシング研究会 (SPP-27) (横浜, 2010) p2-06、予稿集 CD pp.235-236.

吉木宏之、直径 100 μ m 金属パイプ電極を用いた大気圧マイクロプラズマによるポリイミドフィルムの局所エッチング, 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (東海大学, 2010) 予稿集 CD, 18p-ZB-12.

吉木宏之、 μ プラズマを用いたマイクロ流路内壁の高機能化の研究, 2010 年度 放電学会年次大会 (日本大学, 2010) 講演論文集 p26-27, B-1-1.

H. Yoshiki, J. Sato, Y. Sugioka and Y. Suda: Local Area Deposition of Carbon Nano-materials by an Atmospheric-Pressure μ plasma, 3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2011, Nagoya, Japan, 2011) P1-060C.

吉木宏之、プラスチック製マイクロ流路チップ内壁の放電プラズマ処理, 第 58 回応用物理学関係連合講演会 (神奈川工科大学, 2011) 予稿集 CD, 24p-KJ-12.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕
ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

吉木 宏之 (YOSHIKI HIROYUKI)
鶴岡工業高等専門学校・総合科学科・教授
研究者番号：00300525

(2)研究分担者

無し ()

研究者番号：

(3)連携研究者

無し ()

研究者番号：