

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 19 日現在

機関番号：83205
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22510132
 研究課題名（和文）反応性イオンエッチング法によるポリマー表面のモフォロジー制御とその応用
 研究課題名（英文）Polymer surface morphology control by reactive ion etching and its application
 研究代表者
 鍋澤 浩文（NABESAWA HIROFUMI）
 富山県工業技術センター・中央研究所・主任研究員
 研究者番号：50416145

研究成果の概要（和文）：本研究では、ポリマー基板の表面形態を平滑面からガラス表面まで制御できる反応性イオンエッチング法を開発し、表面形態がマイクロマスク濃度に依存するメカニズムを解明した。本技術にコロイダルリソグラフィを応用し、配列した微粒子をエッチングマスクとして用いることにより、マイクロ・ナノ構造アレイの形成技術を開発した。更に、円錐アレイ構造を用いたプロテインチップの試作を行い、微細構造がタンパク質検出に有効であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we have developed the novel reactive ion etching (RIE) method to control polymer surface morphology in the wide range from smooth surface to grassy surface. It is found that the morphology is closely related to micromask concentration. Then, micro/nano array structure was formed on the polymer surface by using a combination of the RIE and colloidal lithography (CL) to prepare ordered particle monolayer as etching mask. Finally, a nanocone array structure on a PMMA was applied to protein chip, and the structure was effective for protein detection because of its large surface area.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：プラズマ加工，マイクロ・ナノデバイス，反応性イオンエッチング，ポリマー

1. 研究開始当初の背景

ポリマー表面に 100 nm～1000 nm 程度の構造を正確に構築することができれば、吸着性や濡れ性を大きく変化させることが可能となり、気液接触やタンパク質の吸着性を制御できる。その結果、マイクロ流体デバイス

における複雑な流体制御や集積化した機能性タンパク質を利用した高感度分析なども実現できる。サブミクロンオーダーの構造をポリマー表面に形成する技術として、精密金型を利用したモールドイングが用いられる。しかし、精密金型は高価であり、数百マイクロ

ンオーダーの構造とサブミクロンオーダーの構造が混在している場合は、金型の作製も容易ではない。他方、ボトムアップ的な表面加工法も繁用されているが、プラズマ、オゾン、UV、酸等を利用した表面処理法や高分子グラフト鎖による修飾法ではサブミクロンオーダー構造の局所的構築は困難である。

本研究ではこれらの課題を解決する方法として、半導体製造の基盤技術である反応性イオンエッチング (RIE) 法に着目した。独自開発した電子サイクロトロン(ECR)型 RIE 装置を用い、圧力やガス種を適切に選択することで、平滑な加工面やナノガラスサーフェイスが形成されることを事前研究で見出し、これら表面のモフォロジーの形成メカニズムを解明し、モフォロジーを自在に制御することができれば、サブミクロンオーダーの微細構造を局所に構築できる技術に展開できるものと着想した。

2. 研究の目的

本研究では、反応性イオンエッチング法で形成されるポリマーナノガラスサーフェイスの生成メカニズムを解明し、表面モフォロジーの制御技術へと発展させる。さらに、様々な表面モフォロジーをナノ構造形成技術へ展開するとともに、バイオチップに応用することで、ナノ構造の有効性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) モフォロジー形成メカニズムの解明

ポリマーのエッチングには、独自開発した ECR-RIE 装置を用いた。図 1 に装置の概略図を示す。複数の永久磁石の幾何学的配置により、平坦な共鳴磁場を形成し、この磁場と同じ高さにある L 字型アンテナよりマイクロ波を給電し ECR プラズマが生成する。0.1 Pa

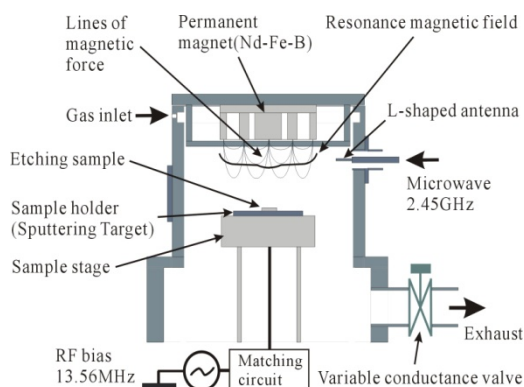


図 1 ECR-RIE の概略図

以下の低圧力条件下でも、100 W の給電でカットオフ密度のプラズマを生成する。また、耐熱性に劣るポリマーがプラズマ照射で変形しないように、ステージの冷媒水路の配置

やプラズマ試料間の距離を最適化した。モフォロジー形成メカニズムを調査するために、75mol%O₂-CF₄ プラズマを用いて、PMMA 基板 (25 mm × 25 mm × 2 mm) を 0.1 Pa から 2.0 Pa の圧力範囲で 1 時間処理した。マイクロ波電力, RF 電力は共に 100 W, 総ガス流量は 10 sccm, ステージ温度は 273K で固定した。各圧力で処理された基板は、SEM-EDX による表面形状観察および表面マッピング分析, ESCA による表面元素分析を行った。さらに、平滑加工面とガラス表面の加工条件を用いて、マイクロピラーアレイ構造及び平滑面とガラス面をマイクロ流路内に併せ持つハイブリッド表面の形成を試みた。

(2) RIE と CL を併用したナノ構造形成技術の開発

0.2 μm から 3.0 μm の単分散ポリスチレン (PS) 微粒子及びシリカ微粒子の懸濁液を PMMA 基板上に滴下し、溶媒蒸発後に 75mol%O₂-CF₄ プラズマによる RIE を行った (図 2)。微粒子径及びエッチング時間による形状変化を SEM 観察により評価した。更に、直径 3 mm の貫通孔を持つ PDMS メンブレンをシリカ成膜後の PFA 基板に自己接着させ、直径 3.0 μm の PS 微粒子懸濁液を滴下することにより、横毛管力による微粒子の単層配列を行った。この基板について、75mol%O₂-CF₄ プラズマによる RIE を行い、PFA 基板上の微細構造と脱イオン化水に対する静的接触角の関係を評価した。



図 2 RIE と CL による微細構造形成

(3) ナノ構造アレイのタンパク質チップへの応用

PMMA 基板上にマイクロ流路を備えた PDMS メンブレンを接着し、マイクロモールドニング法により、幅 1 mm, 長さ 10 mm の領域に直径 3 μm の PS 微粒子を単層配列させた。この基板を 75mol%O₂-CF₄ プラズマで 20 分処理を行い、円錐アレイ構造を形成した。このアレイ部に金を蒸着した後、直線流路及び試薬の入出力口を備えた PDMS を基板上に貼付し、架橋剤(DTSSP)を固定化して、プロテインチップとした。微細構造によるタンパク質検出の優位性を確認するため、蛍光プローブ付タンパク質(BSA)を用い、微細構造の有無による蛍光強度の差異を評価した。図 3 に実験手順を示す。BSA を入力口から導入し、出口からシリンジポンプで吸引

すると、BSAの一部は架橋剤でトラップされる。出口において、プレートリーダを用いたBSAの蛍光測定を行い、微細構造の効果を評価した。

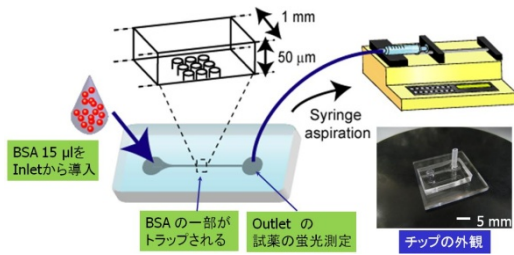


図3 プロテインチップの評価方法

4. 研究成果

(1) モフォロジー形成メカニズムの解明

0.1 Pa から 2.0 Pa の圧力範囲では、圧力の増大に比例して、ガラスの密度が増大することが確認できた。

図4は、0.1 Pa と 1.5 Pa で加工した PMMA 表面の SEM 写真を示す。0.1 Pa では未処理の表面に匹敵する平滑面 ($R_a < 10$ nm) であった。一方、1.5 Pa の圧力条件下では、密度の濃いガラス表面が形成された。ガラスの直径と高さは、それぞれ約 300 nm と約 24 μm で、アスペクト比は 80 に達した。

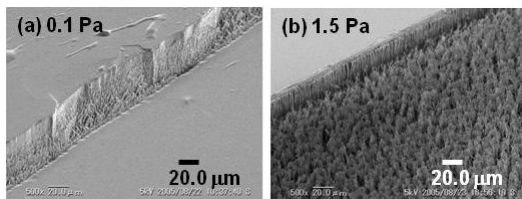


図4 PMMAのエッチング加工表面

図5は、各圧力でエッチングした表面の元素分析結果を示す。圧力の増大に伴い、チャンバ材質であるアルミの濃度が増大していることが確認できた。

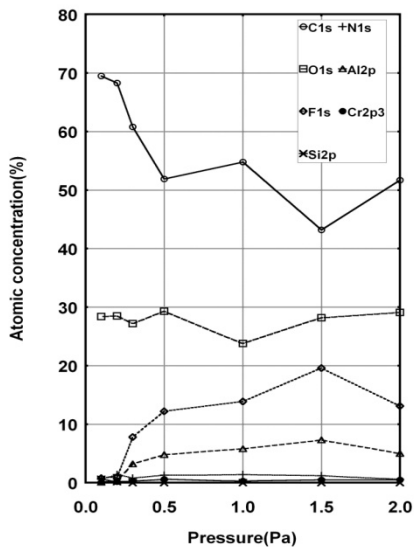


図5 表面原子組成の圧力依存性

図6は、ガラス表面のSEM画像とそれに対応したアルミ濃度の面分布を示す。ガラスの生成領域とアルミ濃度の高い領域が一致していることがわかる。このことから、ガラス表面は、チャンバ内の材質がプラズマによってスパッタされ、ポリマー表面上でマイクロマスクとして作用するために発生することを明らかにした。

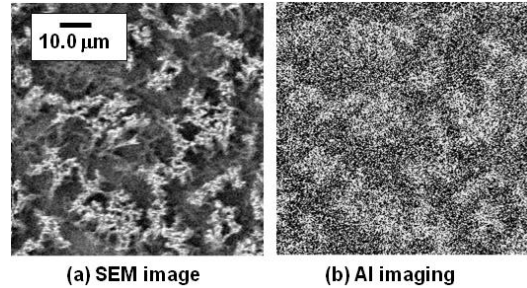


図6 ガラス表面のSEM画像とアルミ濃度の面分布

図7は、平滑な加工表面が得られる0.1 Paのチャンバ圧力でエッチングしたPMMA上のマイクロピラーアレイ構造を示す。ピラーの寸法は、 $13.2 \mu\text{m} \times 13.2 \mu\text{m} \times 28 \mu\text{m}$ で、ピラー間ギャップのアスペクト比は10であった。この基板に、入出力口を形成したPMMA基板を熱融着したマイクロフィルター素子を作製し、微粒子を流したところ、フィルターとして機能することを確認した。

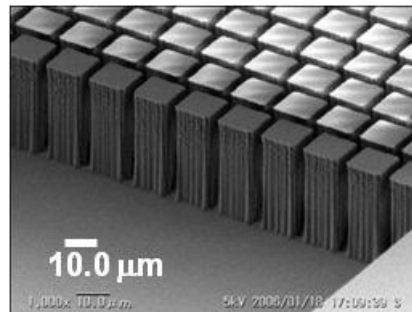


図7 PMMAマイクロピラーアレイ構造

図8はマイクロ流路内に形成したハイブリッド表面のSEM写真を示す。

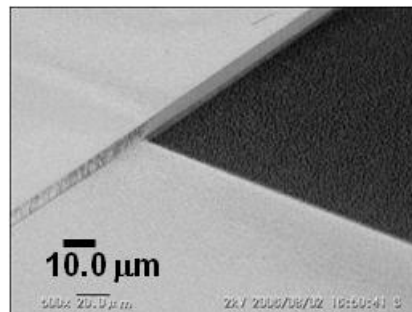


図8 PMMA上のハイブリッド表面

ハイブリッド表面は、平滑な加工底面を持つマイクロ流路を形成した後、流路の一部だけを露出させるステニルマスクを載せ、ガラス表面の加工条件でエッチングをすることにより得られた。ガラス表面に触媒を担持させることにより、生体高分子の高感度検出に利用できるものと考えられる。

(2) RIE と CL を併用したナノ構造形成技術の開発

図 9 は、直径 $0.5\mu\text{m}$ の微粒子をエッチングマスクに用いたときの SEM 写真である。エッチング時間の増加に伴い、円柱、円錐台、円錐の形状を作り分けることができた。

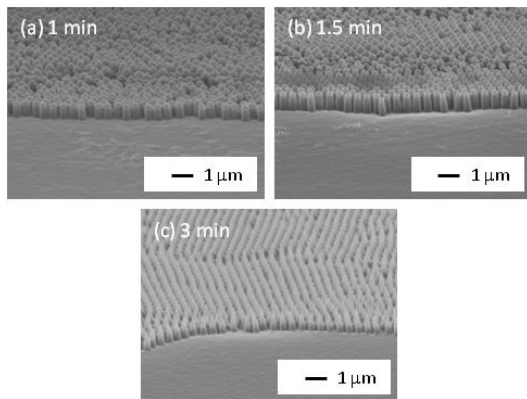


図 9 PMMA 上に形成した円柱、円錐台、円柱アレイ構造

図 10 は、直径 $0.5\mu\text{m}$ から $3.0\mu\text{m}$ の PS 微粒子をエッチングマスクに用いた際の、微細構造のアスペクト比を示す。いずれの微粒子についても時間の増大に比例してアスペクト比が増加した。このような微細構造をモールドイングで形成することは困難である。

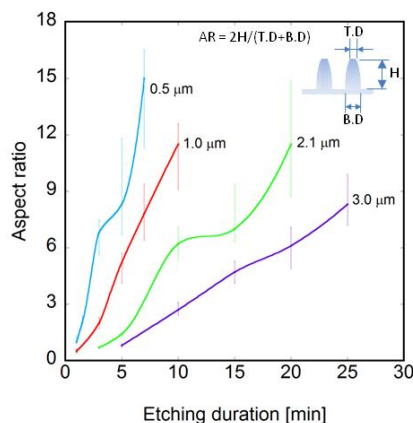


図 10 PMMA 微細構造アスペクト比のエッチング時間依存性

図 11 は、PFA 上に形成した微細構造の接触角を示す。微粒子が配列していない領域については、エッチング時間が増加しても接触

角に大きな変化は見られなかった（青ライン）。一方、微粒子が配列した領域については、エッチング時間の増加とともに接触角が増加し（赤ライン）、エッチング時間 25 分では、超撥水状態を示した。これは、微細構造が円柱から円錐に変化し、微細構造と水滴の接触する面積が減少したためと考えられる。

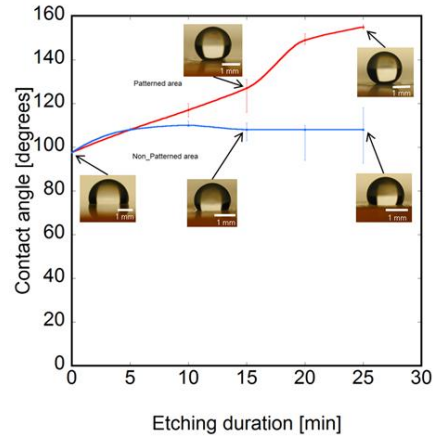


図 11 PFA 微細構造接触角のエッチング時間依存性

(3) ナノ構造アレイのタンパク質チップへの応用

図 12 は、微細構造の有無による蛍光強度測定結果を示す。微細構造のあるタンパク質チップは、微細構造のないチップに比較して蛍光強度が弱い。すなわち、微細構造を形成したチップの方が、多くのタンパク質をトラップしていることを意味している。このことから、微細構造で表面積を増大させることは、タンパク質の高感度検出に有効であることを示した。

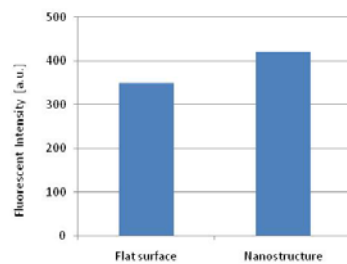


図 12 微細構造の有無による蛍光強度測定結果

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)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 蛭間 崇元, 鍋澤 浩文, 人母 岳, 若林 傑, 関 実: コロイダルリソグラフィ

ーによるポリマープレートの微細加工,
第 22 回 化学とマイクロ・ナノシステム研究会 (2010 年 11 月 17 日) 名古屋大学.

- ② Minoru SEKI : Microfluidic Separation of Particles and Its Applications, (2012 年 3 月 15 日) 工学院大学.
- ③ 関 実 : マイクロ流体システムにおける微量操作と分離法に関する研究, 化学工学会第 77 年会 (招待講演 : 2012 年 3 月 17 日) 工学院大学.
- ④ 関 実 : バイオプロセス開発のためのマイクロシステムの利用, 化学工学会第 44 回秋季大会 (招待講演 : 2012 年 9 月 20 日) 東北大学.
- ⑤ 関 実 : マイクロ流体技術を用いた新規な化学反応・分離法の開発, 化学工学会関西支部セミナー (招待講演 : 2012 年 10 月 26 日) 東レエンジニアリング(株) 滋賀事業所.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鍋澤 浩文 (NABESAWA HIROFUMI)
富山県工業技術センター・中央研究所・
主任研究員
研究者番号 : 50416145

(2) 研究分担者

関 実 (SEKI MINORU)
千葉大学・工学 (系) 研究科 (研究院)
教授
研究者番号 : 80206622