

千葉大学審査学位論文 (要約) (Summary)

工学研究科
Graduate School

審査専攻 共生応用化学専攻
Thesis Advisor's Division

氏名 鍋澤浩文
Name

論文題名 (外国語の場合は、その和訳を併記)

Thesis Title (foreign language title must be accompanied by Japanese translation)

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そのマイクロ流体素子への応用

本論文は、反応性イオンエッチング（以下 RIE）法を用いたポリマーの微細加工と、この手法のマイクロ流体素子への応用について研究したものである。このことにより、従来、半導体材料等に適用が限られていた反応性イオンエッチング法をバルクのポリマー材料に適用することが可能になり、その応用範囲がマイクロ流体素子へと拡大される可能性を示した。

第 1 に、可視光の光学透過性に優れたポリメチルメタクリレート（以下 PMMA）バルクプレートについて、表面モフォロジー形成メカニズムを研究した。ポリマーの RIE が実用化しない主要因として平滑加工面が得られないことがあり、粗い加工表面をマイクロ流体素子で応用するには、流体や微粒子の制御や光学的観察が困難となる。ポリマーバルクプレートを加工するために、低圧条件下で高密度プラズマを生成できる電子サイクロトロン共鳴型 RIE 装置を開発し、75 mol%O₂-CF₄ ガスプラズマを用いて、プロセス圧力が表面モフォロジーへ及ぼす影響について検討した。プロセス圧力を 0.1 Pa から 2.0 Pa まで変化させると、0.1 Pa では未処理材に匹敵する平滑な加工表面が得られるのに対して、0.2 Pa を超えると所々にグラスサーフェイスが形成され、0.5 Pa を超えると加工面全面にグラスサーフェイス構造が形成されることを見出した。1.5 Pa では、直径 300 nm、高さ 24 μm の高アスペクト比構造（アスペクト比 80）が得られた。加工表面をオージェ電子分光法による最表面元素分析と、SEM の EDS による元素マッピング分析を行ったところ、高圧条件下ではプラズマ中でスパッタされたプロセスチャンバーやホルダーからの微粒子（アルミニウム等）が加工表面に付着しており、それらの分布がグラスサーフェイスの分布と一致していることを確認した。これらの結果より、スパッタされた微粒子がエッチングマスクとして作用し、加工表面の微細構造に影響を与えるという表面モフォロジー形成メカニズムを明らかにした。微粒子の付着頻度は、プロセスチャンバー内におけるエッチングガスの平均自由行程に関係していると考えられ、平均自由行程が長い低圧条件下では微粒子が即座に排気され、結果として平滑加工面が得られる。一方、高圧条件下ではスパッタされた微粒子が試料表面に再付着しやすく、表面にグラスサーフェイス構造が容易に形成される。

第 2 に、一つのマイクロ流路内に比表面積の大きい領域を持つハイブリッドサーフェイスの作製について研究した。触媒や生体高分子をマイクロ流路内に担持させる場合に、比表面積の多い領域を形成する技術が求められている。上記で平滑加工面とグラスサーフェイス構造を作り分けることが可能になったことから、フォトリソグラフィ技術を用いて平滑加工面を持つマイクロ流路を形成した後、ステンシルマスクでマイクロ流路の一部のみを露出させ、この状態でグラスサーフェイスを形成する加工条件で表面処理を行うことにより、一つのマイクロ流路に平滑加工面とグラスサーフェイスの二つの表面モフォロジーを持つハイブリッドサーフェイスを実現した。ガラスの直径と高さは、それぞれ 300 nm と 3 μm であり、平滑加工面に対する比表面積は、約 19 倍にまで増加した。

第3に、PMMA プレート上への高アスペクト比構造を持つマイクロ流体素子について検討した。ポリマーの微細加工において、成形法では脱型工程により高アスペクト構造の形成は困難であり、この構造を実現できれば成形法に比較して優位性を持つ。先に記載した平滑な加工条件とフォトリソグラフィ技術を用いて、マイクロピラーアレイ構造を持つマイクロフィルター素子を製作した。マイクロピラーの間隙の寸法は、幅 $2.8 \mu\text{m}$ 、高さ $28 \mu\text{m}$ であり、そのアスペクト比は 10 に達した。また、側壁角度は 90° であった。マイクロピラー間を通過する微粒子の流れプロファイルを確認するために、ポリスチレンの標準蛍光微粒子（直径 $2.1 \mu\text{m}$ ）をマイクロ流路に導入して、微粒子がピラー間を均一に通過していることを確認した。さらに、ピラー間隙に対して様々なサイズの微粒子を導入し、間隙よりも大きい直径を持つ微粒子を通過させないフィルター機能を実現した。また、マイクロ分級素子の製作を行った。この素子の性能を決定する狭流路については、幅 $20 \mu\text{m}$ 長さ $50 \mu\text{m}$ 、深さ $20 \mu\text{m}$ の寸法を持ち、側壁角度は 90° であった。この素子に、3種類の直径の異なるポリスチレン微粒子（ $1 \mu\text{m}$ 、 $3 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ ）を含む溶液を導入したところ、それぞれの微粒子が異なる枝流路に流れていく様子を確認できた。

第4に、耐薬品性、耐熱性に優れた2種類のフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン：以下 PTFE、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂：以下 PFA）バルクプレートについて、表面モフォロジー形成メカニズムを研究した。フッ素樹脂は、疎水性や非粘着性など優れた特性を有するため、マイクロ流体デバイスの素材として期待されているが、熱収縮等で成形が困難な材料であり、低表面エネルギーによりマスク形成プロセスが確立されていないことから直接加工にも適しておらず、微細加工が極めて困難な材料である。フッ素樹脂プレートを加工するために、低圧条件下でプラズマ生成可能なマグネトロン RIE 装置を開発し、酸素プラズマを用いて、プロセス圧力が表面モフォロジーへ及ぼす影響について検討した。プロセス圧力を 0.1 Pa から 2.0 Pa まで変化させたときに、 0.1 Pa から 0.5 Pa の圧力範囲においては平滑加工面が得られるのに対して、 0.5 Pa を超えるとガラスサーフェイスが形成されることを見出した。これら一連の加工表面を SEM-EDS で表面分析したところ、 0.5 Pa 以上の圧力領域では、真空チャンバー材質であるアルミニウムが検出され、さらにアルミニウムの分布がガラスサーフェイスの分布と一致していることを確認した。これらの結果より、フッ素樹脂プレートにおいても、PMMA プレートと同様に、スパッタされたアルミニウムなどの微粒子がエッチングマスクとして作用し、表面モフォロジー形成に寄与しているメカニズムが明らかになった。

第5に、PTFE と PFA プレート上への高アスペクト比微細構造形成について研究した。フッ素樹脂のマスク材料として、チタンとアルミニウム、酸化シリコンを選択し、酸素プラズマに対する耐性を調査したところ、 0.1 Pa から 2.0 Pa の全圧力範囲においてチタンのエッ

エッチング速度が低いことから、チタンをエッチングマスクに用いた。PTFE と PFA プレートに成膜した厚さ 100 nm のチタンのパターニングを行うために、従来の湿式エッチングでは剥離の可能性が高いことから、CF₄プラズマを用いたチタン除去法を検討し、チタンを剥離することなくパターニングすることが可能になった。チタンをエッチングマスクに用いた PTFE と PFA プレートを酸素プラズマで加工することにより、PTFE プレートについては、5 μm のラインアンドスペースパターンでアスペクト比 2 を、PFA プレートについては 4 μm の角柱ピラーでアスペクト比 3 を達成した。いずれのプレートについても、加工面は平滑であり、側壁角度は 90° であった。

第 6 に、PTFE と PFA プレートの深掘り加工を実現するために、ポリジメチルシロキサン（以下 PDMS）のステンシルマスクについて研究した。チタンは、酸素プラズマに対してエッチング速度が低い利点を有するが、厚膜を形成すると成膜時の熱残留応力によるクラックが発生するため、深掘りには不適であった。一方、PDMS は、結合エネルギーの大きいシロキサン結合を有するため、樹脂の中では酸素プラズマ耐性に優れており、マイクロ流体チップの材料として用いられるように微細加工にも適している。そこで、この PDMS をステンシルマスクとして用いることを着想した。レジストを鋳型にする通常のソフトモールドニング法では貫通孔が形成できないため、レジスト鋳型に PDMS プレポリマーを流し込んだ後、架橋抑止剤であるアミノシランをコーティングした樹脂膜を上方から押し当て、その状態で架橋させる手法を考案した。この工程により、直径あるいは一辺が、100 μm, 150 μm, 200 μm, 250 μm の丸、正方形、正三角形のパターンを持つ、厚さ 350 μm の PDMS ステンシルマスクを実現した。このステンシルマスクを用いて PFA プレートに 50 μm の深掘り加工を行ったところ、PFA 表面にエッジだれなどは見られず、マスク形状を精密に転写していることを確認した。

第 7 に、PDMS ステンシルマスクを用いた PFA 樹脂製マイクロ流体素子について研究した。PFA 樹脂を用いることで、PDMS や PMMA など、従来の樹脂材料チップでは実現できなかった有機溶媒や強酸、強アルカリに対応したマイクロ流体素子が可能になる。βカロテンとクロロフィル a を分離する液体クロマトグラフィ用マイクロ流体素子を作製した。PFA 樹脂製マイクロ流体素子は、マイクロ流路を形成した PFA プレートと、液体の入出力口を形成した PFA プレートを熱融着することにより形成した。マイクロ流路は、主流路と支流路が交差しており、主流路には固定相のシリカゲル（直径約 50 μm）を充填するための堰構造を 2 段階 RIE 加工により形成した。マイクロ流路の深さは 250 μm であり、液体を逃がす堰上部のギャップの高さは、ゲル直径より小さい 20 μm とした。支流路から βカロテンとクロロフィル a を流した状態で、主流路から展開相である石油エーテルとアセトンの混合溶液を連続的に導入することにより、堰構造を過ぎた溶液で βカロテンおよびクロロフィル a の分離を確認することができた。このとき、有機溶媒使用による流路の変形や溶解は

見られなかった。また、コラーゲン微小液滴作製用マイクロ流体素子を作製した。コラーゲン溶液を導入する主流路は、溶液の流れの幅を制御できるように上下方向から導入された酢酸メチルで収束できる構造になっている。幅を制御されたコラーゲン溶液は、狭流路に導入された後、広領域に流れ込む段階で微粒子が形成される原理である。このマイクロ流体素子に、コラーゲン溶液と酢酸メチルを送液し、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たところ、直径 50 μm の微粒子を安定に形成することが可能であった。コラーゲン微粒子は、細胞培養の細胞マトリクスとしての利用が期待できる。

第 8 に、RIE 法とコロイダルリソグラフィを用いた PMMA 及び PFA プレートの微細加工について研究した。チタンや PDMS など 2 次元的なエッチングマスクでは、加工形状が矩形に限定されるが、微粒子をマスクに用いれば、円柱、円錐台、円錐の 3 次元的な微細構造が可能になると着想した。この様な 3 次元構造は、触媒や生体高分子の担持や検出、基材の濡れ性や光学特性の制御に適しており、多くの用途が見込まれる。PMMA 及び PFA プレート表面に、0.5 μm 、1.0 μm 、2.1 μm 、3.0 μm のポリスチレン微粒子懸濁液を滴下・乾燥させ、横毛管力による単層微粒子膜を形成した。このプレートを平滑加工面が得られる加工条件で 0.5 分から 50 分の間で加工し、微粒子粒径とエッチング時間がエッチング形状に及ぼす影響について検討した。PMMA と PFA のいずれのプレートにおいても、エッチング時間の増加につれて、円柱から円錐台、円錐に形状変化することを確認できた。PMMA ではエッチングが横方向にも進行するため形状が細くなるため、アスペクト比が時間とともに増加する傾向があった。一方、PFA は、横方向のエッチングが進行しにくいいため、微粒子が除去された後は、アスペクト比が一定であった。この違いは、エッチングのメカニズムの違いにあると考えられ、PMMA はイオン衝撃がなくても酸素プラズマによってエッチングが進行するのに対し、PFA はイオン衝撃によるラジカルサイト形成がなければエッチングが進行しないためと考えられる。

第 9 に、微細構造を形成した PFA プレートの濡れ性について研究した。広範囲に微粒子単層膜を形成するために、直径 3 mm の貫通孔を持つ PDMS ダイアフラムを PFA プレート上に配置し、酸素プラズマ処理を行った後、直径 3.0 μm のポリスチレン微粒子懸濁液を滴下させた。溶媒の蒸発に伴い、直径 2.8 mm の広範囲における微粒子単層膜が得られた。この単層膜を持つ PFA プレートについて、エッチング時間と水に対する濡れ性の関係を調査した。未処理の PFA プレートの接触角 94° に対して、接触角はエッチング時間とともに増加し、25 分間エッチング加工した PFA プレートにおいては 156° の超撥水性を示した。エッチング形状と接触角の関係を調査すると、微細構造が円錐台から円錐に変わるとともに接触角が増加する傾向が見られ、疎水表面上に微細構造を形成することで水滴と空気の接触面積が増加しているためと考えられた。

第 10 に、コロイダルリソグラフィを用いて PMMA プレート上に微小ギャップを持つ円柱ピラーアレイ構造の形成について研究した。サブミクロン以下のギャップを持つピラーアレイ構造は、細胞培養のプラットフォームや生体高分子の光学的検出デバイスに期待されているが、電子ビーム露光機のような高額な機器を用いないと作製できないため、簡易な手法による微小ギャップ形成技術が求められている。コロイダルリソグラフィに用いる微粒子はポリスチレンで被覆された直径 $3.3\ \mu\text{m}$ のシリカ微粒子で、ポリスチレンの厚みは $0.15\ \mu\text{m}$ である。ポリスチレンは酸素プラズマでエッチングが進行するが、シリカは酸素プラズマに耐性があるため殆どエッチングが進行しない。そのため、この微粒子で単層膜を形成し、エッチングを施せば、ポリスチレンの 2 倍の厚みをギャップとした円柱ピラーアレイ構造が形成できると着想した。微粒子の単層膜を形成するために、高さ $4\ \mu\text{m}$ 、幅 $50\ \mu\text{m}$ のマイクロ流路を形成した PDMS ダイアフラムを、流路が PMMA プレートに接触するように配置し、入力口からポリスチレン被覆シリカ微粒子懸濁液を導入・乾燥させ、単層微粒子膜を形成した。このプレートを平滑な加工面が得られるエッチング条件で 5 分、20 分、30 分、50 分加工した試料を作製し、それぞれの微細構造を SEM で観察した。5 分の試料における円柱ピラーの直径は、シリカの直径に相当する $3.0\ \mu\text{m}$ であったが、エッチング時間の増加とともに横方向のエッチングが徐々に進行することから、ピラーの直径が減少する傾向にあった。しかし、50 分の加工においても、円柱ピラー間のギャップは $1\ \mu\text{m}$ 、ピラーのアスペクト比は 6.8 を実現し、ポリスチレン被覆シリカ微粒子のエッチングマスクが、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の狭ギャップ構造の形成に有効であることを示した。

以上述べたように、本研究ではポリマーの RIE について研究を行い、平滑な加工面からガラスサーフェイスに至る表面モフォロジーの形成メカニズムを明らかにし、圧力を変化させるだけで、これら表面を作り分ける技術を実現した。また、この技術にフォトリソグラフィや PDMS ステンシルマスク、コロイダルリソグラフィ等、複数のマスク形成技術を応用することにより、PMMA、PTFE、PFA の各種樹脂プレート上に高アスペクト微細構造や 3 次元微細構造を形成する技術を開発した。さらに、PMMA プレートにおいては、高アスペクト比構造を利用したマイクロフィルターやマイクロ分級素子、PFA プレートにおいては、クロマトグラフィや微粒子作製素子等、有機溶媒に適応したマイクロ流体素子を作製し、マイクロ流体素子の新しい応用分野開拓に繋げることができた。