フッ素樹脂被覆 PDMS マイクロ構造体形成に関する研究

非会員 内田 大輔* 正員 叶井 正樹*,**
正員 西本 尚弘** 正員 庄子 習一*

Fabrication of the Perfluoro Polymer Passivated PDMS Microstructure

Daisuke Uchida*, Non-member, Masaki Kanai*,**, Member,
Takahiro Nishimoto**, Member, Shuichi Shoji*, Member

PDMS microstructures whose whole inner surfaces are covered with perfluoro polymer are described. The major problems of PDMS microfluidic devices in Micro Total Analysis Systems (μ TAS) applications are surface degradation with organic solvents and unexpected adsorption of chemical materials. In order to overcome these problems, perfluoro amorphous polymer is coated on the PDMS micro structures. This method is useful to realize chemical durability of the PDMS microfluidic devices. And novel method for fabricating metal electrodes on the perfluoro polymer is also proposed.

キーワード：シリコン樹脂，モールド，アモルファスフッ素樹脂，CYTOP，金属電極

Keywords：PDMS, molding, perfluoro amorphous polymer, CYTOP, metal electrode

1. はじめに

MEMS 技術を用いてシリコンやガラス基板上に高精度な微細加工を施し化学合成や化学分析の単位操作である混合・反応，検出や分離回収といったさまざまな要素をマイクロ化して基板上に集積化する研究が盛んに行われている。これらの研究は現在 μ TAS(Micro Total Analysis Systems)や Lab-on-a-Chip(LOC), BioMEMS と呼ばれ新しい分野として確立している。近年になって，デバイス材料として従来のシリコンやガラス基板などに替わり，非常に安価な「樹脂」を用いたデバイス作りに関する研究が注目されている。その中でもシリコンゴムの一種である PDMS (Polydimethylsiloxane)はサブミクロンオーダーの構造をパターン転写することができ，また接合も容易であることから，微量な流体試料を扱うための流路やリアクターなどの微細な構造体作製に広く用いられている⁽¹⁾⁽²⁾。

しかし μ TAS 分野への応用を考えた場合 PDMS は二つの大きな欠点を持っている。一つ目は PDMS が有機溶媒に対し膨潤または溶解してしまうため，有機合成などへの応用に使用することができない点である。二つ目としては物理

吸着の発生により DNA やタンパクといった生体試料や蛍光物質が PDMS 表面に吸着してしまう点である。

これらの問題を解決するために我々は PDMS 表面にフッ素樹脂をコーティングする手法について報告している⁽³⁾。さらにこのフッ素樹脂でコートされた PDMS 構造体にヒーターやセンサとしての電極を作りこむことでリアクターや電気化学測定などへの応用が可能となる。

本論文では PDMS 構造体へのフッ素樹脂被覆の手法と，被覆したフッ素樹脂の表面組成を変化させることなく，金属電極を形成する方法について報告する。

2. フッ素樹脂被覆 PDMS 構造体形成

〈2・1〉 製作プロセス PDMS 表面にコートするフッ素樹脂として旭硝子社製「CYTOP™」を用いた。CYTOP は熱可塑性の樹脂であり，酸・アルカリ・有機溶剤への耐性が高く，スピンコートやディップコート，スプレーコーティング等でフィルム状にサブミクロン精度の厚さで作製することができる。また，厚さ 200 μ m の膜で可視光では 95%，250nm 紫外光でも 90%の高い光線透過性を有している。さらに，CYTOP はプラズマエッチングにより容易にパターニングを行うことができるなどといった特徴を持っている⁽⁴⁾。

図 1 に CYTOP 被覆 PDMS デバイスの作製プロセスを示す。はじめに Si 基板もしくは SU-8 を鋳型とし PDMS のモールドニングを行う。モールドニング時にバックングプレ

* 早稲田大学理工学部
〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1
Waseda University

3-4-1 Ohkubo, Shinjuku, Tokyo 169-8555
** 梶島津製作所基盤技術研究所
〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台 3-9-4
Technology Research Laboratory, Shimadzu Corporation
3-9-4, Hikaridai, Seika-cho, Soraku-gun, Kyoto 619-0237

図 1 PDMS の CYTOP 被覆方法

Fig. 1. CYTOP coating of the PDMS structure.

図 2 残留応力によるテフロン皮膜へのしわの発生

Fig. 2. Wrinkle of the CYTOP membrane due to the residual stress.

ートとしてガラスを使用することで PDMS 構造体の変形を抑制し、CYTOP をコートするときの影響を抑えることができる。図 2 にバックプレートを使用しない場合、および使用した場合の PDMS 表面に発生する CYTOP のしわの発生の様子を示す。バックプレートを使用することで、しわの発生が解消されていることが分かる。次に PDMS の CYTOP に対する濡れ性を改善するために PDMS 表面を 75W16Pa の条件下で酸素プラズマ処理する。その後 CYTOP を 1 μ m スピンコートし、120 $^{\circ}$ C で 1 時間ベークを行う。

〈2・2〉 被覆状態評価

(1) 形状評価 図 3 に 20mm 角のチッププロセスにより作製したデバイスの SEM 画像を示す。図 3 (a) は Si 鋳型により作成した PDMS 構造体、(b) はその PDMS 構造体に CYTOP をコートした構造体を示している。チャンネル幅は 50 μ m、深さは 20 μ m で CYTOP の厚みは 1 μ m となっている。両者を比較すると、CYTOP コーティング後においてもチャンネルのエッジ部分が鋭利な状態を維持しており、チャンネル全体の形状を損なうことなくコーティングできていることが確認できる。さらに細部に注目すると、図 3(a)の

(a) PDMS 構造体

(b) CYTOP 被覆デバイス

図 3 PDMS マイクロ構造体の SEM 写真

Fig. 3. SEM image of the PDMS structure (a) PDMS structure (b) CYTOP coated PDMS structure.

PDMS 構造体のチャンネル側壁に縦筋状の 1 μ m 以下の凹凸が観察される。これは Si 鋳型の表面粗さが転写されたものである。一方、CYTOP 被膜デバイスにおいては上記の凹凸は観察されず、CYTOP 膜厚以下のパターンは平滑化されることがわかる。また、CYTOP 膜厚はスピンコート条件により制御できるため、CYTOP コーティングによりミクロンオーダーの形状は維持しつつ、任意の表面粗さを平滑化することが可能であるといえる。

(2) 表面状態の評価 次に PDMS 表面にコーティングした CYTOP の表面組成を調べるため XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いて表面化学分析を行った。図 4 (a) に PDMS 表面に CYTOP を 1 μ m コートした表面と、CYTOP コートなしの PDMS 表面の XPS のエネルギー分布図を示す。Si のスペクトルに注目すると PDMS 表面にコートした CYTOP 表面には Si のスペクトルは見られず、下層の PDMS を完全にコーティングできていることがわかる。次に図 4 (b), (c) に CYTOP の F1s 軌道および C2s 軌道のエネルギー分布と PTFE (polytetrafluoroethylene) のリファレンスデータを比較して示す。F1s と C2s 軌道とも CYTOP と PTFE のスペクトルは同様のピークを示しており、CYTOP 表面の化学的な組成が PTFE とほぼ同様であることを示している。

(a) Wide range spectra

(b) Narrow range spectra of F1s

(c) Narrow range spectra of C2s

図4 XPSによる表面化学分析

Fig. 4. Results of the XPS measurement.

3. 金属電極形成方法

〈3・1〉 プラズマ表面処理の影響 次に CYTOP をコーティングした PDMS 構造体に電極を形成する方法について述べる。CYTOP 表面への電極パターンニングはフォトリソストを用いたリフトオフ等により行うことができる。しかしフォトリソストを CYTOP 表面にコーティングする為には対フォトリソストの濡れ性を改善するために CYTOP 表面を酸素プラズマで表面処理をする必要がある。

図5に CYTOP 表面に酸素プラズマで処理した前後の接触角の経時変化について示す。図5(a)は表面処理前の

(a) No treatment

(b) After O₂ plasma treatment

(c) Contact angle variation of elapsed time

図5 CYTOP 上の水の接触角とその経時変化

Fig. 5. Contact angle of the wafer on the CYTOP surface.

CYTOP 表面での接触角の様子を示し(b)は 50W 20 秒間表面処理した後の接触角を示している。プラズマ処理を行うことで表面の濡れ性が変化している様子がわかる。図5(c)はそれぞれの接触角の変化を 24 時間ごとに計測した結果である。この結果から、CYTOP は一度酸素プラズマで表面処理を行うと接触角は数日経過しても元に戻らないことが分かる。つまり酸素プラズマ表面処理を行うことによって CYTOP 上へのフォトリソスト塗布が可能にはなるが、本来の CYTOP の不活性な表面状態が損なわれてしまうと考えられる。

〈3・2〉 立体シャドウマスクの利用 我々はレジストを用いずに電極を作製する立体シャドウマスクを用いた方法を採用した。Si 基板を用い電極となる部分を貫通させ、CYTOP をコートした PDMS 構造体と密着させ Si 基板越しに蒸着もしくはスパッタによる成膜することでレジストを使用することなく電極のパターニングが可能である。

図6に Si 立体シャドウマスクと電極パターンニングの概念図を示す。立体シャドウマスクは表面からの Deep-RIE により Si 基板を貫通させこの貫通穴の形状が電極パターンとなる。また電極を形成する際、CYTOP/PDMS 構造体との密着性をよくするため、必要に応じて裏面形状を CYTOP/PDMS 構造体との形状に合わせる。そして作製したシャドウマスクを CYTOP/PDMS 構造体にはめこむことにより、立体構造を持つ CYTOP/PDMS 構造体に電極をパターンニングすることが可能になる。

図6 Siシャドウマスクと電極作成概略図

Fig. 6. Schematic of the Si Shadow mask and fabrication of the metal electrodes.

図7 CYTOP 表面に形成した金電極の顕微鏡写真
Fig. 7. Photographs of the Au electrode on the CYTOP/PDMS structure.

〈3・3〉 電極成膜法 電極形成法には電子ビーム真空蒸着法を用いた。構造体側壁への成膜のため、側面に向かって斜め方向からの蒸着を行った。図7に CYTOP/PDMS 構造体に金電極を形成したデバイス写真を示す。金を 500 Å 成膜した場合、顕微鏡観察の結果、良好な膜質が得られており、立体シャドウマスクを用いることによって構造体側壁への電極パターニングが可能であることを確認した。またプローバ測定結果から得られた電極の体積抵抗率は $81\mu\Omega\text{cm}$ であった。一般的な金の抵抗率と比べ高い値となっているが、これは電極全体の膜厚を均一と仮定して抵抗率を算出しており、実際には側壁部およびエッジ部の膜厚が薄くなっていることが原因と考えられる。

〈3・4〉 金属電極の CYTOP パッシベーション 電極を形成した後全面に CYTOP をコーティングすることにより電極がすべてフッ素樹脂で覆われた状態になる。さらに

図8 CYTOP パターニング概略図

Fig. 8. Schematic of the CYTOP patterning.

図9 CYTOP 被覆金属電極の開口部写真
Fig. 9. Photograph of the opening of the CYTOP coated on metal electrode.

シャドウマスクを用いて CYTOP を部分的に酸素プラズマでエッチングすることにより、先端開口部とコンタクトパッド部分が露出した電極構造を形成することができる。

図8にエッチング用の Si 立体シャドウマスクと CYTOP パターニング方法の概念図を示す。シャドウマスクは前述の電極形成用マスクと同様のプロセスにて作製した。その際、貫通穴部分の酸素プラズマによるエッチングを促進するため、シャドウマスクの表面の一部に掘り込み構造を形成している。このシャドウマスクの特徴として CYTOP エッチング部となる貫通穴の径を変化させることによって露出する（開口部）電極の面積を変化させることができるため、電気化学反応等を行う際の電極面積を容易に定義できるといった利点を持っている。

上記の方法により形成した CYTOP を被覆した電極先端開口部の顕微鏡写真を図9に示す。CYTOP の膜厚は $0.8\mu\text{m}$ で 50W, 20 分間、酸素プラズマにより CYTOP のパターニ

ングを行った。

4. まとめ

アモルファスフッ素樹脂である CYTOP でコーティングされた PDMS 構造体を実現した。PDMS のミクロンオーダーの微細な形状は損なわれず、かつ CYTOP が PDMS を完全にコートされている様子を確認した。また、XPS による表面化学分析により CYTOP の組成が PTFE の組成とほぼ同じであることを確認した。CYTOP をコートした PDMS 構造体に電極を作製する方法を提案し、立体シャドウマスクを用いて CYTOP の不活性な表面状態を損なうことなく電極を作製する手法を確立した。また同様に立体シャドウマスクをエッチングマスクとして用いることで立体構造体上への CYTOP のパターニングを実現した。この方法により電気化学測定などに用いられる CYTOP で被覆された金属電極構造の形成が可能となった。

謝 辞

本論文で紹介した研究は、文部科学省化学研究費早稲田大学 COE 分子ナノ工学研究拠点および 21 世紀 COE ナノ化学研究拠点形成プログラムおよび 21 世紀 COE ナノ化学研究拠点によって行ったものである。また、一部は特定領域研究(B)No.13124209, 学術創成研究 No.13GS0024 による。

(平成 16 年 3 月 1 日受付, 平成 16 年 6 月 8 日再受付)

文 献

- (1) D.C.Duffy, J.C.McDonald, O.J.A.Schueller, and G.M.Whitesides : "Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly (dimethylsiloxane)", *Analytical Chemistry*, Vol.70, No.23, pp.4974-4984 (1998)
- (2) B. Ho. Jo and D. J. Beebe : "Fabrication of Three-dimensional Microfluidic Systems by Stacking Molded Polydimethylsiloxane (PDMS) Layers", *Proceedings of SPIE, Microfluidic Devices and Systems II*, pp.222-229 (1999)
- (3) M.Kanai, D.Uchida, S.Sugiura, Y.Shirasaki, J.S.Go, H.Nakanishi, T.Funatsu, and S.Shoji : "PDMS microfluidic devices with PTFE passivated channels", *7th Int. Conf. on Micro Total Analysis Systems*, Vol.1, pp.429-432 (2003)
- (4) CYTOP Technical Report, Asahi Glass Co., Ltd., Japan (1997)
- (5) Y. Matsumoto, K. Yoshida, and M. Ishida : "Fluorocarbon Film For Protection From Alkaline Etchant and Elimination of In-use Stiction", *The 11th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, pp.695-698 (1997)

- (6) A. Han, K. W. Oh, S. Bhansali, H. T. Henderson, and C. H. Ahn : "A Low Temperature Biochemically Compatible Bonding Technique Using Fluoropolymers for Biochemical Microfluidic Systems", *The 13th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp.414-428 (2000)

内 田 大 輔

(非会員) 1980 年 6 月 28 日生。2003 年 3 月早稲田大学大学卒業。現在, 早稲田大学大学院修士課程所属。

叶 井 正 樹

(正員) 1972 年 3 月 2 日生。1997 年 3 月大阪大学大学院応用物理学専攻修士課程修了。同年(株)島津製作所に入社。主としてシリコンおよびガラスを材料としたマイクロマシニング技術に関する研究に従事。2002 年 4 月より早稲田大学理工学研究科ナノ理工学専攻博士課程に在学。

西 本 尚 弘

(正員) 1989 年京都大学理学部(物理)卒業。同年(株)島津製作所に入社。主としてシリコンおよびガラスを材料としたマイクロマシニング技術に関する研究に従事。現在,(株)島津製作所基盤技術研究所主任研究員。応用物理学会会員。

庄 子 習 一

(正員) 1956 年 1 月 5 日生。1984 年 3 月東北大学大学院修了。(工学博士)1984 年 4 月東北大学工学部助手, 助教授を経て, 1994 年より, 早稲田大学理工学部助教授。1997 年より, 同教授, 現在に至る。この間, マイクロセンサ, マイクロ流体デバイス, マイクロ・ナノ化学・生化学システムの研究に従事。IEEE, 電子情報通信学会, 日本機械学会等会員。