

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年7月28日(28.07.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/089892 A1

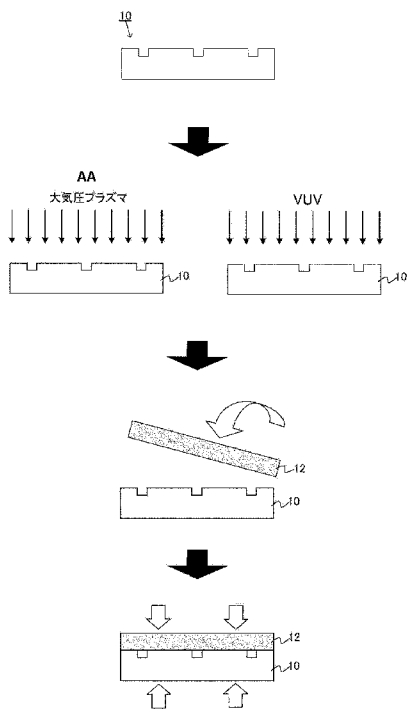
- (51) 国際特許分類:
B29C 65/00 (2006.01) G01N 37/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/000245
- (22) 国際出願日: 2011年1月19日(19.01.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-008956 2010年1月19日(19.01.2010) JP
特願 2010-165916 2010年7月23日(23.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東京工業大学 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-12-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 貴富喜 (YAMAMOTO, Takatoki) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人エム・アイ・ピー (MAYA-MA INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒2420007 神奈川県大和市中央林間四丁目5番9号 田園都市建設ビル4階 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR BONDING HARDENED SILICONE RESIN, METHOD FOR JOINING SUBSTRATE HAVING FINE STRUCTURE, AND METHOD FOR MANUFACTURING MICRO FLUID DEVICE USING THE METHOD FOR JOINING.

(54) 発明の名称: 硬質シリコン樹脂の接着方法、微細構造を有する基板の接合方法および当該接合方法を利用したマイクロ流体デバイスの製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a novel method for bonding hardened silicone resin. Further disclosed is a method for joining a cover substrate and a main substrate whereon a nano-size structure having recesses and projections is formed, without damaging said recessed and projected structure, and a method for manufacturing a micro fluid device which is provided with a nano flow channel using the joining method. The surface of a substrate made from hardened silicone resin is excited by means of atmospheric pressure plasma irradiation or vacuum ultraviolet light irradiation and then the surface of the hardened silicone resin substrate and a glass substrate or similar are overlaid and pushing pressure is applied, thus bonding both substrates without using heat or an adhesive. Also, by applying a silicone rubber composition to the joining surface of the cover substrate, then hardening the composition to form a silicone rubber layer, then adhering together the surface of the main substrate whereon a structure having recesses and projection is formed, and the silicone rubber layer on the cover substrate, and subsequently, with the substrates in this adhered state, irradiating ultraviolet rays from the main substrate side, a silicon oxide film is formed on the joining boundary thus both substrates are strongly adhered together.

(57) 要約:

[続葉有]

AA ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA

WO 2011/089892 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

本発明は、硬質シリコン樹脂を接着するための新規な方法を提供する。さらに、本発明は、ナノサイズの凹凸構造が形成された主基板と蓋基板とを、当該凹凸構造を損なうことなく接合する方法、ならびに、当該接合方法を利用したナノ流路を備えるマイクロ流体デバイスの製造方法を提供する。硬質シリコン樹脂からなる基板の表面を大気圧プラズマの照射あるいは真空紫外光の照射によって励起した後、硬質シリコン樹脂基板の表面とガラス基板等を重ね合わせて押圧することによって、両基板を熱・接着剤フリーで接着することができる。また、蓋基板の接合面にシリコンゴム組成物を塗布した後これを硬化させてシリコンゴム層を形成した後、主基板の凹凸構造が形成された表面と蓋基板のシリコンゴム層とを密着させた状態で、主基板側から紫外線を照射すると、接合界面にシリコン酸化膜が形成され、両基板が強固に固着する。

明 細 書

発明の名称：

硬質シリコーン樹脂の接着方法、微細構造を有する基板の接合方法および当該接合方法を利用したマイクロ流体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコーン樹脂を用いた接着方法に関し、より詳細には、硬質シリコーン樹脂の接着方法ならびに微細構造を有する主基板と蓋基板との接合方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、薬物スクリーニングやDNA診断などにおいて、貴重な試薬・生体サンプルの節約や化学反応・分析の高効率化のために、微細流路を備えるマイクロ流体デバイスが多く用いられている。マイクロ流体デバイスにおいては、一般に、表面に微細な凹構造（流路溝）が形成された主基板の上に蓋基板を接合して封止することによって、チップ内部に微細流路が形成される。従来、この2つの基板は、熱融着や接着剤によって接合されていたが、基板の熱変形によって微細な流路が潰れてしまったり、接着剤が流路に流れ込んでこれを塞いだりするといった問題があった。

[0003] 一方、シリコーンゴムの表面に酸素プラズマや真空紫外光を照射して励起すると、その表面が改質されることにより接着力を発揮することが知られており、この点に着目した熱・接着剤フリーの接着方法が検討されている。特開2007-130836号公報（特許文献1）は、ポリジメチルシロキサン基板（PDMS）の表面に真空紫外光を照射して励起した後、ガラス基板を重ね合わせることで基板同士を接着する方法を開示する。

[0004] しかしながら、PDMSなどに代表されるシリコーンゴムは、ガラスやシリコーンに比較して柔らかい材料であるため、シリコーンゴムを使用して作製したデバイスは変形しやすく、マイクロ流体デバイスの場合には、その内部に形成された微細な流路が潰れてしまうおそれがある。また、シリコーン

ゴムは、ガス透過性が非常に高いため、気密性を要求されるデバイスに適用することができない。この点に鑑み、高い硬度とガスバリア性を兼ね備えた硬質シリコン樹脂を基板材料として採用することが望まれるが、シリコンレジジンなどに代表される硬質シリコン樹脂を表面励起によって接着させることに成功した例は、未だ報告されていない。

[0005] 一方、近年、分子プロセッシング技術について種々検討がなされており、本発明者による非特許文献1は、生体分子を1分子単位で分画するための1分子ソータを開示する。非特許文献1が開示する1分子ソータの主基板には、ナノサイズの流路溝が形成されるとともに、当該流路溝に沿って、分子の電気インピーダンス測定やスイッチング操作の微小電極が形成される。したがって、当該デバイスの製造においては、流路溝（凹構造）と電極（凸構造）が共存する主基板に対して、流路溝を塞がず、且つ、電極をしっかりと覆い込むようにして、蓋基板が接合される必要がある。この点につき、先述した特許文献1の接合方法は、主基板の表面に凸構造がないことを前提としているため、上述した1分子ソータのようなデバイスの製造に適用することができない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-130836号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：“Electrical Single-Molecule Detection in Nanochannel for Single-Molecular Sorter”，IEEE NANO 2009, pp. 1098 - 1101 (2009)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記従来技術における課題に鑑みてなされたものであり、本発明は、硬質シリコン樹脂を接着するための新規な方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、ナノサイズの凹凸構造が形成された主基板と

蓋基板とを、当該凹凸構造を損なうことなく接合する方法、ならびに、当該接合方法を利用したナノ流路を備えるマイクロ流体デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、硬質シリコーン樹脂を接着するための新規な方法につき鋭意検討した結果、硬質シリコーン樹脂の表面を大気圧プラズマあるいは真空紫外光で照射することによって、当該表面が大きな接着力を発揮することを初めて実証し、本発明に至ったのである。
- [0010] すなわち、本発明によれば、硬質シリコーン樹脂の表面を励起処理した後、該表面と基板を重ね合わせて押圧することによって、前記硬質シリコーン樹脂と前記基板を接着する方法が提供される。本発明においては、前記硬質シリコーン樹脂をシリコーンレジンまたは有機変性シリコーンとすることができる。また、本発明においては、前記励起処理を大気圧プラズマの照射あるいは真空紫外光の照射によって行うことができる。本発明においては、前記真空紫外光の照射における照射エネルギー量を、 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 1500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ とすることが好ましい。
- [0011] さらに、本発明者は、ナノサイズの凹凸構造が形成された主基板と蓋基板とを、当該凹凸構造を損なうことなく接合する方法につき鋭意検討した結果、蓋基板の接合面にシリコーンゴム層を形成した上で、主基板の凹凸構造が形成された表面と蓋基板のシリコーンゴム層とを密着させた状態で主基板側から紫外線を照射することによって、凹凸構造が損なわれることなく、両基板が接合界面に形成されたシリコン酸化膜を介して強固に固着する現象を見出し、本発明に至ったのである。
- [0012] すなわち、本発明によれば、凸構造と凹構造が共存する表面を有する紫外線透過性の主基板と、蓋基板を接合する方法であって、前記蓋基板の接合面にシリコーンゴム組成物を塗布する工程と、前記シリコーンゴム組成物を硬化させ、前記蓋基板の接合面にシリコーンゴム層を形成する工程と、前記主基板の前記表面と前記蓋基板の前記シリコーンゴム層とを密着させる工程と

、前記主基板側から紫外線を照射して、前記シリコーンゴム層と前記主基板の接合界面にシリコン酸化膜を形成する工程とを含む基板の接合方法が提供される。本発明においては、前記紫外線を真空紫外光とすることができ、前記真空紫外光の波長を172nmとすることができる。また、本発明においては、前記凸構造および前記凹構造をナノサイズとすることができ、また、前記シリコーンゴム組成物を熱硬化性とした場合には、前記シリコーンゴム組成物を60～150℃で加熱して前記シリコーンゴム層を形成することができる。また、本発明においては、前記主基板を石英によって形成することが好ましい。さらに、本発明によれば、ナノサイズの流路を備えるマイクロ流体デバイスの製造方法であって、電極と流路溝が共存する表面を有する石英基板と該石英基板を封止するための蓋基板を用意する工程と、前記蓋基板の接合面にシリコーンゴム組成物を塗布する工程と、前記シリコーンゴム組成物を硬化させ、前記蓋基板の接合面にシリコーンゴム層を形成する工程と、前記石英基板の前記表面と前記蓋基板の前記シリコーンゴム層とを密着させる工程と、前記石英基板側から真空紫外光を照射して、前記シリコーンゴム層と前記石英基板の接合界面にシリコン酸化膜を形成する工程とを含む製造方法が提供される。

発明の効果

[0013] 上述したように、本発明によれば、硬質シリコーン樹脂を接着するための新規な方法が提供される。さらに、本発明によれば、ナノサイズの凹凸構造が形成された主基板と蓋基板とを、当該凹凸構造を損なうことなく接合する方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] マイクロ流体デバイスの製造工程を示す概念図。

[図2] マイクロ流体デバイスの製造工程を示す概念図。

[図3] 蓋基板と主基板を密着させる工程を示す概念図。

[図4] 真空紫外光を照射する工程を示す概念図。

[図5] 接着力を測定するための装置を示す図。

[図6]照射時間 (s) と接着力 (N/mm²) の関係を示した図。

発明を実施するための形態

- [0015] 以下、本発明を図面に示した実施の形態をもって説明するが、本発明は、図面に示した実施の形態に限定されるものではない。なお、以下に参照する各図においては、共通する要素について同じ符号を用い、適宜、その説明を省略するものとする。
- [0016] 以下、本発明の硬質シリコーン樹脂の接着方法をマイクロ流体デバイスの製造過程に基づいて説明する。図1は、マイクロ流体デバイスの製造過程を示す概念図である。図1の符号10は、表面に微細な凹構造（流路溝）が形成された主基板を示す。主基板10は、ガスバリア性に優れた硬質シリコーン樹脂によって形成されており、本発明の接着方法が適用される。ここで、本発明の接着方法が適用される硬質シリコーン樹脂とは、架橋密度の高い三次元架橋構造を有するポリマーであって、そのポリマー骨格の少なくとも一部分がシロキサン結合によって形成されている樹脂全般をいう。
- [0017] 硬質シリコーン樹脂の代表例として、シリコーンレジンを挙げるができる。シリコーンレジンとは、シロキサン結合を主鎖とする架橋密度の高い三次元架橋構造を有し、メチル基を側鎖に持つメチルシリコーンレジンならびにメチル基およびフェニル基を側鎖に持つメチルフェニルシリコーンレジンのほか、変性シリコーンレジン（アルキッド変性、エポキシ変性、アクリル変性、ポリエステル変性等）を含む。その他、骨格の少なくとも一部分がシロキサン結合によって形成されている各種有機変性シリコーンに対しても、本発明の接着方法を適用することができる。
- [0018] 本発明の接着方法においては、まず、主基板10の接着面を励起する。本発明におけるこの励起処理は、微細な凹構造が形成されている主基板10の表面に対して、大気圧プラズマを照射することによって行うことができ、また、真空紫外光（VUV）を照射することによっても行うことができる。
- [0019] 従来、シリコーンレジンとは、表面励起処理によって十分な接着力を発揮しないと考えられていた。この点につき、本発明者は、シリコーンレジンに対

し、大気圧プラズマを照射することによって、十分な接着力が発揮されることを発見したのである。

[0020] さらに、本発明者は、シリコーンレジンに対し、真空紫外光（VUV）を照射することによって、十分な接着力が発揮されることを発見した。さらに、本発明者は、シリコーンレジンに対する真空紫外光（VUV）の照射エネルギー量を、 $200\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ とすることが好ましく、 $350\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1100\text{mJ}/\text{cm}^2$ とすることがより好ましいことを実証した。なお、本発明においては、照射する真空紫外光の波長を 172nm にすることが好ましい。

[0021] 最後に、励起処理を施した主基板10の接着面に対して、シリコーンゴムやシリコーンレジン、あるいはSiを含む硬質材料（ガラス、石英、シリコンなど）によって形成された蓋基板12の表面を重ね合わせ、両基板を押圧する。その結果、微細な凹構造が形成された主基板10と蓋基板12の接触面にシロキサン結合が形成され、両基板が強固に接着して、マイクロ流体デバイスが形成される。以上、説明したように、本発明によれば、ガスバリア性に優れた硬質シリコーン樹脂を基板材料に採用した上で、これを熱・接着剤フリーの方法によって接着することによって、図1に例示したようなマイクロ流体デバイスを形成することができる。以上、説明したように、本発明の接着方法を用いてマイクロ流体デバイスを形成すれば、基板を接合する際に熱融着や接着剤を用いないため、熱変形によってチップ内部の微細流路が潰れてしまったり、接着剤が流路に流れ込んでこれを塞いだりすることがない。また、基板材料の剛性が高いため、変形によってチップ内部の微細流路が潰れてしまうことがなく、デバイス全体をガスバリア性の高いものとして構築することができる。

[0022] 以上、本発明の硬質シリコーン樹脂の接着方法をマイクロ流体デバイスの製造過程に基づいて説明してきたが、生体分子を1分子単位で分画するための1分子ソータのようなマイクロ流体デバイスの製造においては、流路溝（凹構造）と電極（凸構造）が共存する主基板に対して、流路溝を塞がず、且

つ、電極をしっかりと覆い込むようにして蓋基板を接合する必要があり、これを実現するためには、さらなる工夫が必要となる。以下、この点について説明する。

[0023] 図2は、本発明のナノ流路を備えるマイクロ流体デバイスの製造工程を示す概念図である。

[0024] 本発明においては、図2(a)に示されるように、まず、ナノサイズの凹構造14とナノサイズの凸構造16が共存する主基板10を用意する。凹構造14は、後に流路（液溜部を含む）となるチャンバ（空間）を画定する流路溝であり、その深さ・幅を、数nm～数百nmとすることができる。一方、凸構造16は、測定・操作用の微小電極として参照することができ、その高さ・幅を同じく数nm～数百nmとすることができる。本発明における主基板10の材料は、真空紫外光を透過することができるものを採用する。この理由については後述する。なお、主基板10の材料は、紫外線を透過することができるものであれば如何なる材料を採用してもよいが、内部に形成するナノサイズのチャンバが基板の歪みによって潰れないようにするためには、なるべく硬い材料を採用することが好ましい。また、本発明においては、流路がナノサイズであるため、従来のマイクロ流体デバイスの基板材料として多く用いられているPDMSよりも親水的な材料を用いることが好ましい。したがって、本発明においては、主基板10を、石英で形成することが好ましい。

[0025] 本発明においては、併せて、主基板10に形成された微細構造を封止するための蓋基板12を用意する。図2(a)に示されるように、蓋基板12に対して液状の未硬化状態のシリコーンゴム組成物17を滴下して、スピコート法により、その表面にシリコーンゴム組成物17を均一に塗布する。本発明におけるシリコーンゴム組成物17は、常温で硬化するものであってもよく、熱硬化性のものであってもよい。また、シリコーンゴム組成物17の塗布層の厚さは、10 μ m以下にすることが好ましく、1 μ m以下にすることがより好ましい。なお、以下の説明においては、説明の便宜上、熱硬化性

シリコーンゴム組成物を用いた場合を例にとって説明する。

[0026] 次に、図2(b)に示されるように、シリコーンゴム組成物17を均一に塗布した蓋基板12をベークすることによって、シリコーンゴム組成物17を硬化させ、蓋基板12の表面上に非タック性のシリコーンゴム層18を形成する。本発明においては、後の接合時の密着性に鑑みて、ベーク時の加熱温度を60~150℃とすることが好ましい。なお、凸構造16の高さが数nm(10nm以下)であるような場合には、200℃程度で加熱してもよい。

[0027] 続いて、図2(c)に示されるように、蓋基板12のシリコーンゴム層18が形成された面と主基板10の凹凸構造が形成された面とを向かい合わせで当接した後、適切な位置を決めて両基板を固定・加圧して密着させる。この時、シリコーンゴム層18が非タック性となっているため、両基板が接触すると同時に接着するといったことがなく、その結果、容易に位置あわせを行なうことができる。なお、この際、接合面の滑りを良くするために、主基板10の表面に予めメタノール等を滴下しておくことが好ましい。

[0028] ここで、図2(c)に示した工程について、図3を参照してさらに詳細に説明する。本工程においては、蓋基板12のシリコーンゴム層18と主基板10の凹凸構造が形成された表面とが向かい合った形で両者を加圧して密着させる。このとき、蓋基板12のシリコーンゴム層18は、ある程度以上の硬度を持っているため、加圧によってシリコーンゴムが凹構造14の中に侵入してこれを埋め尽すといったことが起こらず、両基板の密着後も、図3(a)に示されるように、凹構造14によって画定されるチャンバ(空間)が維持される。一方で、図3(b)に示されるように、蓋基板12のシリコーンゴム層18は、石英等の硬い材料と異なり弾性を有しているため、凸構造16を好適に回り込んで覆い尽くすことができる。その結果、蓋基板12と主基板10は、凸構造16の存在にもかかわらず、シリコーンゴム層18を介して密着することができる。なお、本発明は、蓋基板12の材料について特に限定するものではなく、樹脂製のものであってもよく、主基板10と同

様に硬い材料（石英、シリコン、シリコーンレジン、ガラス、金属、セラミックス等）で形成してもよい。

[0029] 再び、図2に戻って説明を続ける。蓋基板12と主基板10とをシリコーンゴム層18を介して密着させた後、その密着状態を保持したまま、図2（d）に示されるように、主基板10側から紫外線、好ましくは真空紫外光（VUV）を照射する。主基板10は、先述したように、紫外線に対して透過性を有しているため、照射された紫外線は、主基板10を透過して内部のシリコーンゴム層18に到達する。その結果、主基板10とシリコーンゴム層18の接合面に形成される酸化膜を介して両基板が固着する。なお、本発明においては、照射する真空紫外光の波長を172nmにすることが好ましい。

[0030] ここで、図2（d）に示した工程について、図4を参照してさらに詳細に説明する。主基板10の裏面10b（凹凸構造が形成された表面に対向する面）に向けて真空紫外光（VUV）を照射すると、照射された真空紫外光は、主基板10を透過して、主基板10とシリコーンゴム層18の界面18aに到達し、その近傍で吸収される。その結果、界面18a近傍で光酸化反応が起こり、界面18aの近傍部分のシリコーンゴムが二酸化シリコン（SiO₂）に転移して化学的に安定な構造となることで、主基板10と蓋基板12とが強固に固着する。ここで仮に、主基板10の材料が石英（SiO₂）であった場合、図4の右下に丸で囲んで示すように、凹構造14によって画定されたチャンバ（ナノ流路19）のすべての壁面が二酸化シリコン（SiO₂）になる。その結果、流路壁面にPDMSの成分が残らず、水に対する濡れ性が好適化される。

[0031] なお、紫外線の照射過程は、流路内部に残った有機物を分解除去する洗浄工程を同時に兼ねている。すなわち、マイクロ流路デバイスにPDMSを用いる場合、必ず未重合のモノマー成分が染み出したり、ガス化したりするなどして、流路内にPDMSのモノマー成分が残るが、これら残留PDMS成分は、上述した紫外線の照射によって、二酸化シリコン（SiO₂）化して壁

面に一体化し流路内から除去されるとともに、試薬類の残渣も同時に分解除去される。

[0032] 以上、説明したように、本発明によれば、表面に凹凸構造を有する主基板に対して、凸構造を覆いつつ、凹構造を埋めない態様で蓋基板を接合することができ、その接合の際の位置あわせを容易に行なうことができる。さらに、本発明の方法によれば、接着剤を用いないためデバイスに溶剤によるダメージが残らず、また、基板が熱変形することもないため主基板と蓋基板の接合後もナノサイズの凹凸構造が損なわれない。

[0033] 以上、本発明について実施形態をもって説明してきたが、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、当業者が推考しうるその他の実施態様の範囲内において、本発明の作用・効果を奏する限り、本発明の範囲に含まれるものである。

実施例

[0034] 以下、本発明の方法について、実施例を用いてより具体的に説明を行なうが、本発明は、後述する実施例に限定されるものではない。

[0035] (試験片の作製)

シリコーンレジン (SCR-1016, 信越化学工業) を使用して接着力測定実験のための試験片を作製した。具体的には、主剤 : 硬化剤 = 1 : 1 の質量比で混ぜ合わせた樹脂を予め用意した型に流し込み、ディシケーターで十分に気泡を抜いた後、100°Cで1時間加熱し、さらに150°Cで5時間加熱して、図5(a)に示す試験片20を得た。図5(a)に示されるように、試験片20は、接着面が形成された小さい円柱 (直径4mm) と、接着力測定試験において保持部として機能する大きい円柱 (直径10mm) が重なった形状を備える。併せて、シリコーンゴム (SILPOT 184, 東レ・ダウコーニング) を使用して、対照用の試験片を作製した。具体的には、主剤 : 硬化剤 = 10 : 1 の質量比で混ぜ合わせた樹脂を型に流し込み、ディシケーターで十分に気泡を抜いた後、135°Cで2時間加熱して、図5(a)に示したのと同様の形状の試験片を得た。

[0036] (接着面の励起および接着)

大気圧プラズマ照射装置 (ST-7000, KEYENCE社) を使用して試験片 (シリコーンレジン/シリコーンゴム) を照射することによって (照射距離 6 mm)、その接着面を励起した後、速やかにガラス基板に密着させた。その後、30分間押圧することによって試験片とガラス基板を接着した。

[0037] また、真空紫外光照射装置 (UVS-1000SM, ウシオ電機) を使用して試験片 (シリコーンレジン) を照射強度 18 mW/cm^2 で照射することによって (照射距離 3 mm)、同じく、その接着面を励起した後、速やかにガラス基板に密着させ。その後、30分間押圧することによって試験片とガラス基板を接着した。なお、上述した励起処理は、いずれも照射時間について複数の条件を設けて行った。

[0038] (接着力の測定)

上述した手順でガラス基板に接着した各試験片につき、図5 (b) に示す装置を使用して引っ張り試験を実施した。具体的には、ガラス基板 22 を固定した状態で、試験片 20 の保持部をデジタルフォースゲージ 24 (Z2-20N, IMADA社) の取手部 26 に引っかけて引っ張り力 (=接着力) を測定した。

[0039] 図6 (a) は、接着面を大気圧プラズマによって励起した場合における、シリコーンレジン試験片およびシリコーンゴム試験片のそれぞれについて、照射時間 (s) と接着力 (N/mm^2) の関係を示した図である。なお、図6 (a) において、破線で囲んで示す部分は、接着力が試料の強度を上回ったために接着面が剥がれるより前に試験片が破断したケースを示す。したがって、破線で囲んで示す部分については、実用上要求される十分な接着力が得られたものとして評価する (以下、図6 (b) についても同様)。

[0040] 大気圧プラズマ照射によって励起した場合、シリコーンゴムについては、照射時間が 0.3 ~ 2.5 秒の場合に十分な接着力を示したが、照射時間が 3 秒以上になると接着力を示さなくなった。一方、シリコーンレジンについては、図6 (a) に示されるように、照射時間が 0.5 ~ 3 秒の場合に十分な接着力を示した。その後、照射時間が 3 秒以上になると徐々に接着力が低

下し、照射時間が60秒以上になると接着力を示さなくなった。

[0041] 図6(b)は、接着面を真空紫外光によって励起した場合における、シリコンレジン試験片およびシリコンゴム試験片のそれぞれについて、照射時間(s)と接着力(N/mm²)の関係を示した図である。図6(b)に示されるように、真空紫外光の場合、シリコンゴムについては、照射時間が1~2秒の場合に十分な接着力を示したが、照射時間が2秒を超えると徐々に接着力が低下し、照射時間が10秒以上になると接着力を示さなくなった。一方、シリコンレジンについては、シリコンゴムが接着力を示した照射時間の範囲では、全く接着力を示さなかったものの、照射時間が20~60秒の範囲で十分な接着力を示した。このときの総照射エネルギー量の範囲について、装置の照射強度18mW/cm²に基づいて計算した結果、360mJ/cm²~1080mJ/cm²であった。

[0042] (1分子ソータの作製)

本発明の基板の接合方法を使用して、以下の手順で「1分子ソータ」を作製した。まず、石英基板(主基板)の表面に対して、ナノ流路溝(深さ:50~100nm、幅:50~500nm)と、当該ナノ流路溝のそれと同じ幅のギャップを有する電極片(厚さTi(1nm)/Au(100nm)、幅100~1000nm)を形成した。

[0043] 一方、厚さ100μmの石英基板(蓋基板)の表面に対して、PDMS(SIM240,信越シリコン)をスピコート法により約1μmの厚みで成膜した後、約150°Cでベークし硬化させてシリコンゴム膜を形成した。

[0044] 上記蓋基板と上記主基板との間にメタノールを滴下した後、蓋基板のシリコンゴム膜が形成された面と主基板の表面とを合わせた状態で、蓋基板に形成されたコンタクトホールと主基板の電極片との位置あわせを行ない、両基板を加圧して密着・固定した。

[0045] 最後に、固定された両基板に対し、主基板側から波長172nmの真空紫外光(VUV)を照射した。下記表1は、VUVの照射後(1秒・10秒・120秒)のシリコンゴム膜の組成比を示す。なお、組成比については、X線光電子分光によって求めた。

[0046] [表1]

PDMS	Si	O	C [atomic %]
theoretical value	25.0	25.0	50.0
non-exposure	22.3	29.3	48.4
1 sec exposure	22.3	30.6	47.1
10 sec exposure	23.7	39.7	36.6
120 sec exposure	28.2	64.6	7.2

[0047] 上記表 1 に示される組成比の変化から、VUV の照射時間に伴って、シリコーンゴム膜がシリコーンから SiO_2 へと変化していることが確認された。その後、上記手順で作製した「1 分子ソータ」が問題なく作動することを確認した。

符号の説明

- [0048] 1 0…主基板
1 2…蓋基板
1 4…凹構造
1 6…凸構造
1 7…シリコーンゴム組成物
1 8…シリコーンゴム層
1 9…ナノ流路
2 0…試験片
2 2…ガラス基板
2 4…デジタルフォースゲージ
2 6…取手部

請求の範囲

- [請求項1] 硬質シリコーン樹脂の表面を励起処理した後、該表面と基板を重ね合わせて押圧することによって、前記硬質シリコーン樹脂と前記基板を接着する方法。
- [請求項2] 前記硬質シリコーン樹脂は、シリコーンレジンまたは有機変性シリコーンである、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記励起処理は、大気圧プラズマの照射である、請求項1または2に記載の方法。
- [請求項4] 前記励起処理は、真空紫外光の照射である、請求項1または2に記載の方法。
- [請求項5] 凸構造と凹構造が共存する表面を有する紫外線透過性の主基板と、蓋基板を接合する方法であって、
前記蓋基板の接合面にシリコーンゴム組成物を塗布する工程と、
前記シリコーンゴム組成物を硬化させ、前記蓋基板の接合面にシリコーンゴム層を形成する工程と、
前記主基板の前記表面と前記蓋基板の前記シリコーンゴム層とを密着させる工程と、
前記主基板側から紫外線を照射して、前記シリコーンゴム層と前記主基板の接合界面にシリコン酸化膜を形成する工程と、
を含む基板の接合方法。
- [請求項6] 前記紫外線は、真空紫外光である、請求項5に記載の接合方法。
- [請求項7] 前記真空紫外光の波長が172nmである、請求項5または6に記載の接合方法。
- [請求項8] 前記凸構造および前記凹構造がナノサイズである、請求項5～7のいずれか1項に記載の接合方法。
- [請求項9] 前記シリコーンゴム組成物は熱硬化性であり、前記シリコーンゴム組成物を60～150℃で加熱して前記シリコーンゴム層を形成する、請求項5～8のいずれか1項に記載の接合方法。

[請求項10] 前記主基板が、石英によって形成される、請求項5～9のいずれか1項に記載の接合方法。

[請求項11] ナノサイズの流路を備えるマイクロ流体デバイスの製造方法であって、

電極と流路溝が共存する表面を有する石英基板と該石英基板を封止するための蓋基板を用意する工程と、

前記蓋基板の接合面にシリコーンゴム組成物を塗布する工程と、

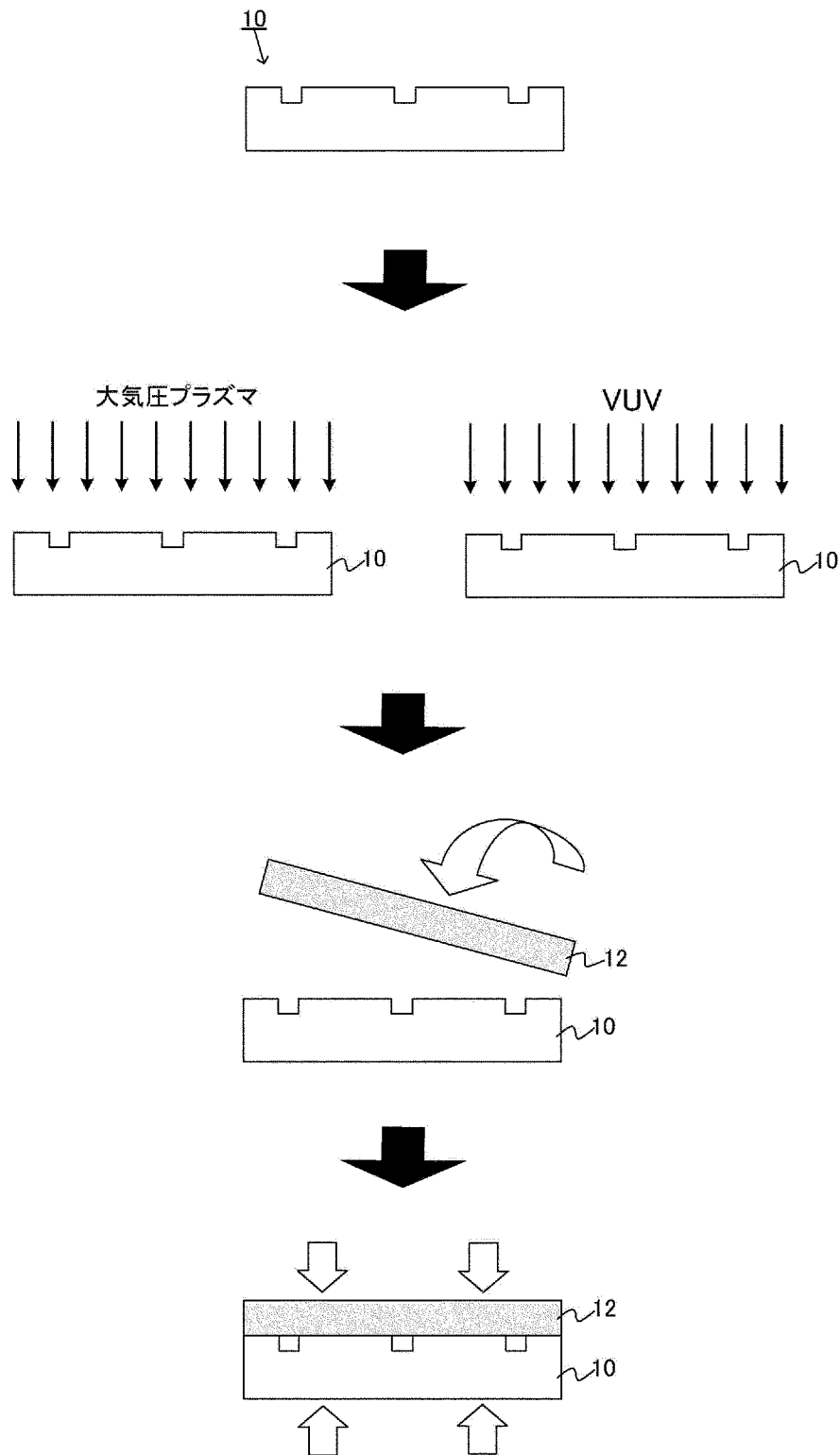
前記シリコーンゴム組成物を硬化させ、前記蓋基板の接合面にシリコーンゴム層を形成する工程と、

前記石英基板の前記表面と前記蓋基板の前記シリコーンゴム層とを密着させる工程と、

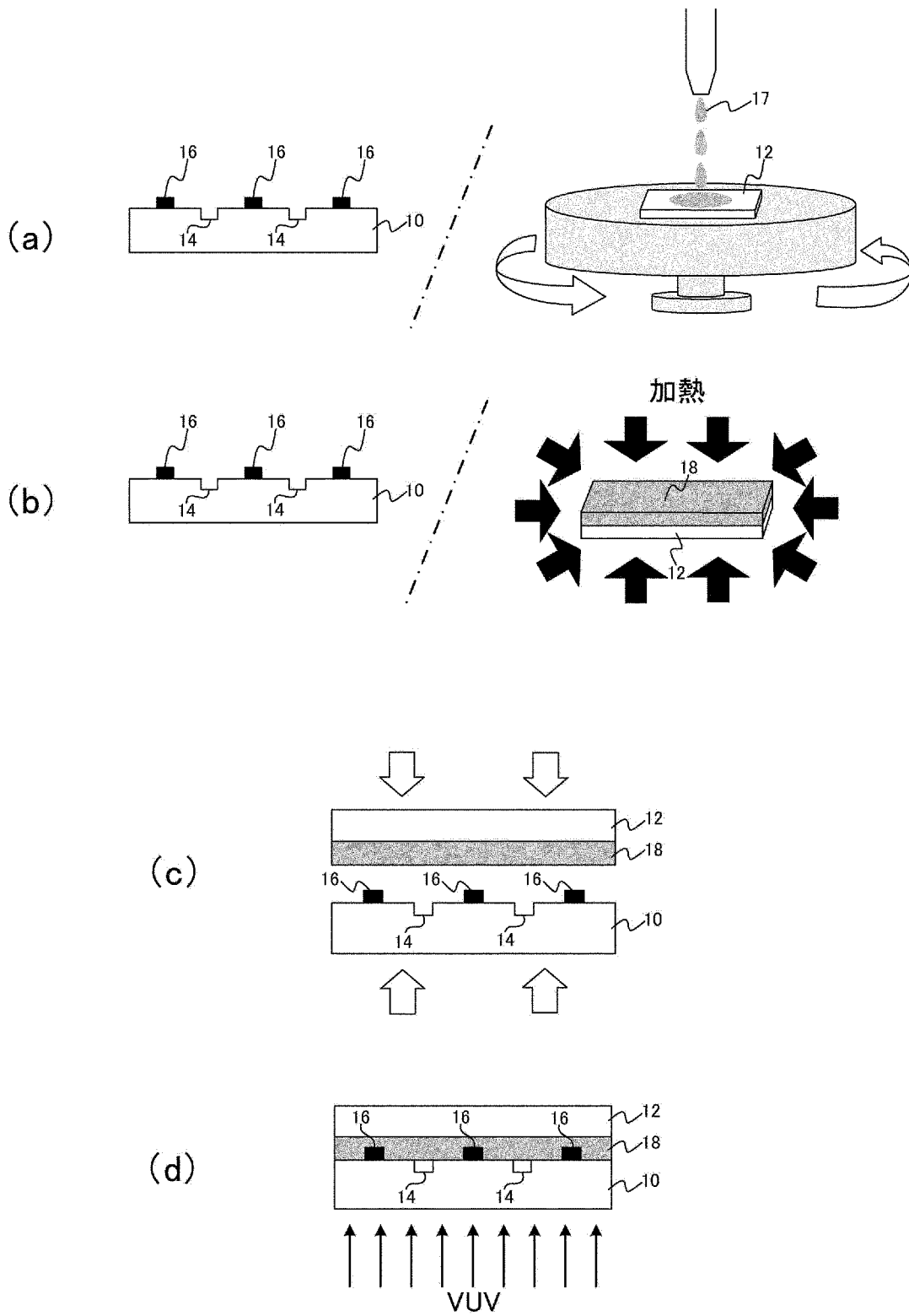
前記石英基板側から真空紫外光を照射して、前記シリコーンゴム層と前記石英基板の接合界面にシリコン酸化膜を形成する工程と、

を含む製造方法。

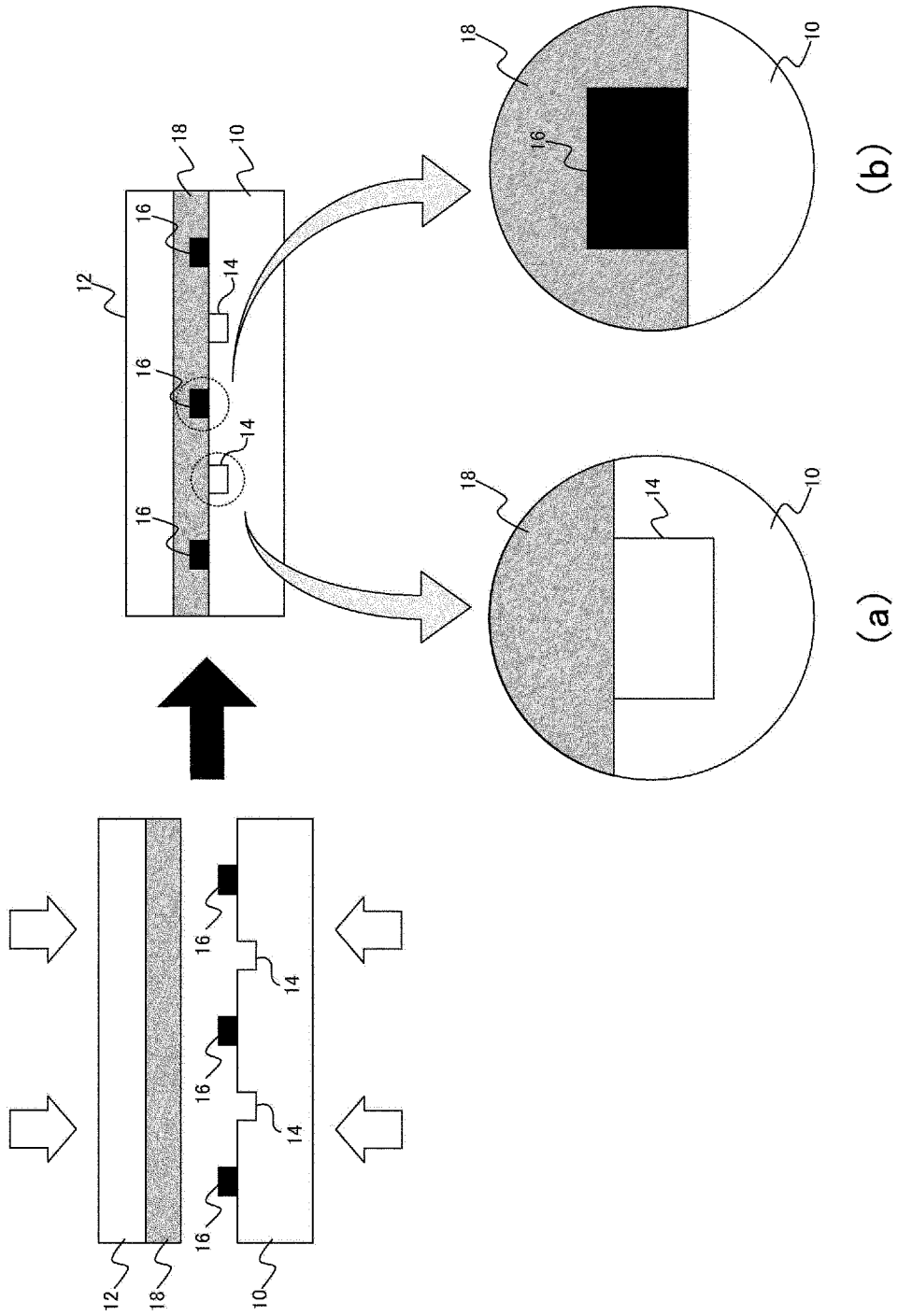
[図1]



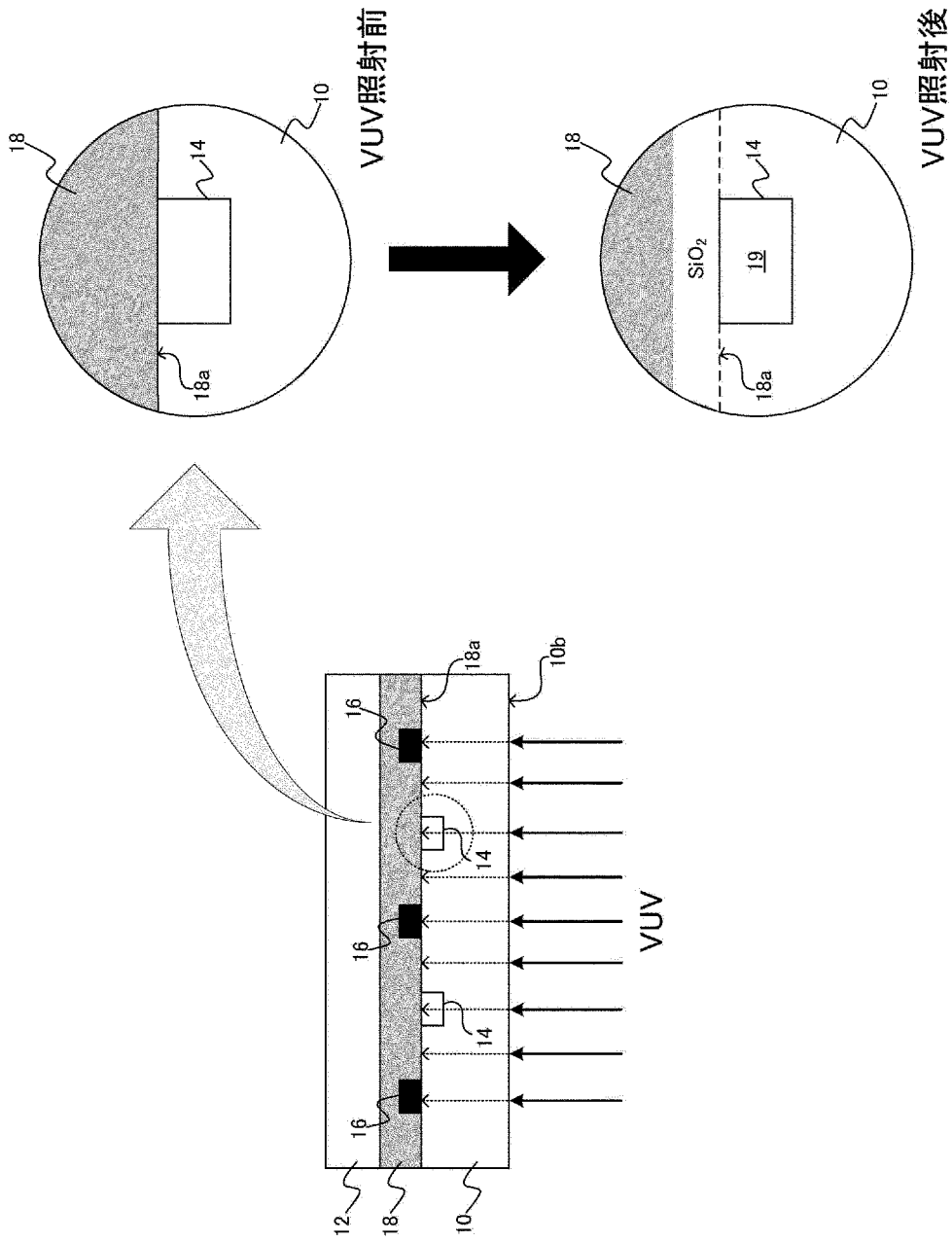
[図2]



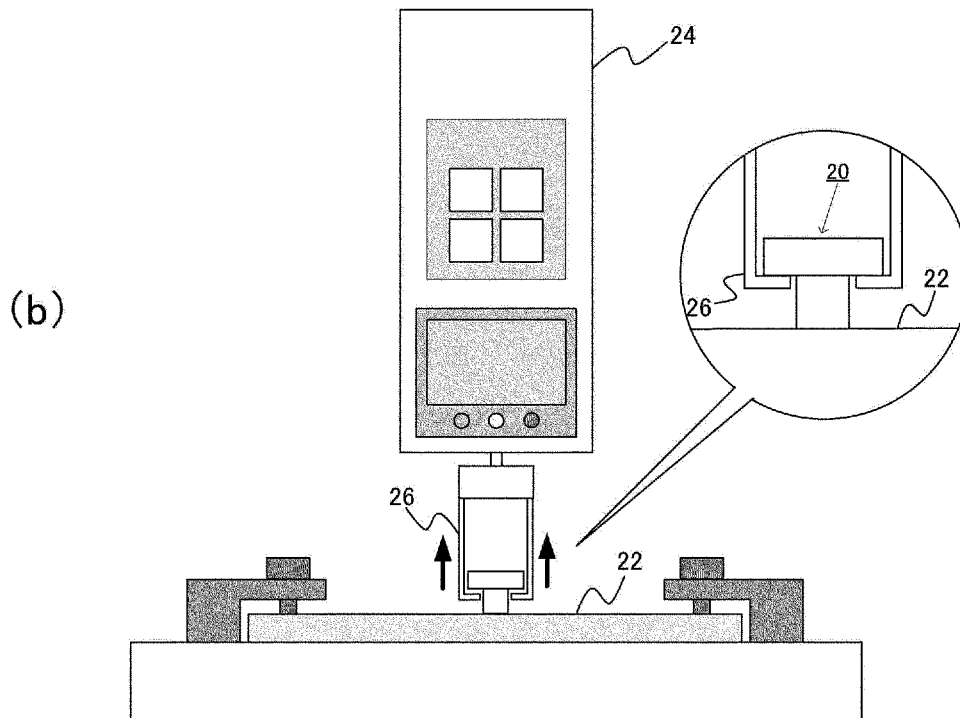
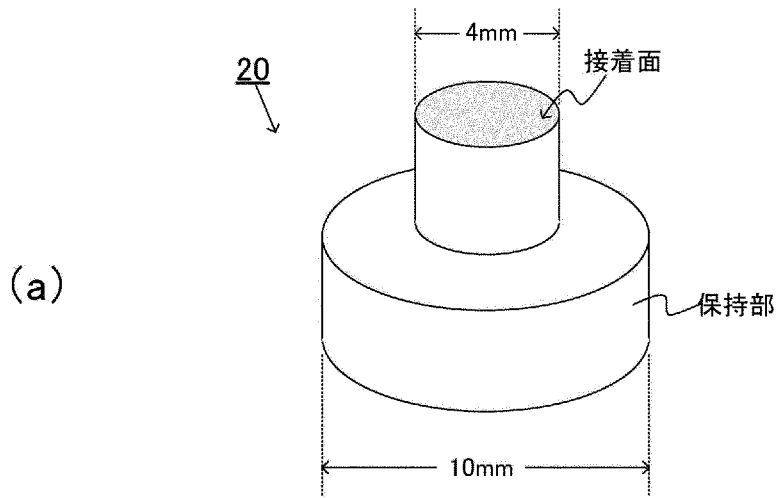
[図3]



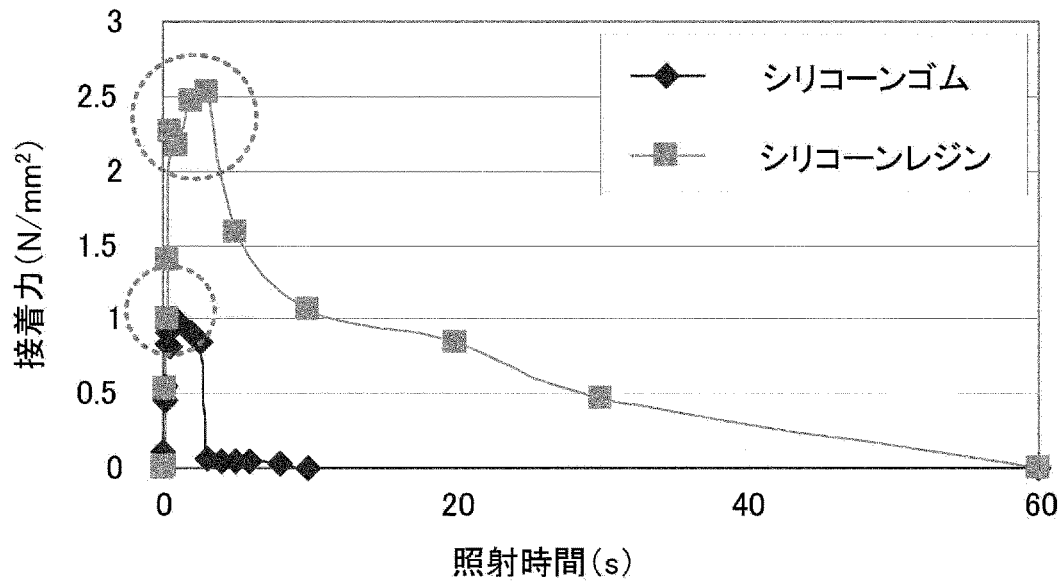
[図4]



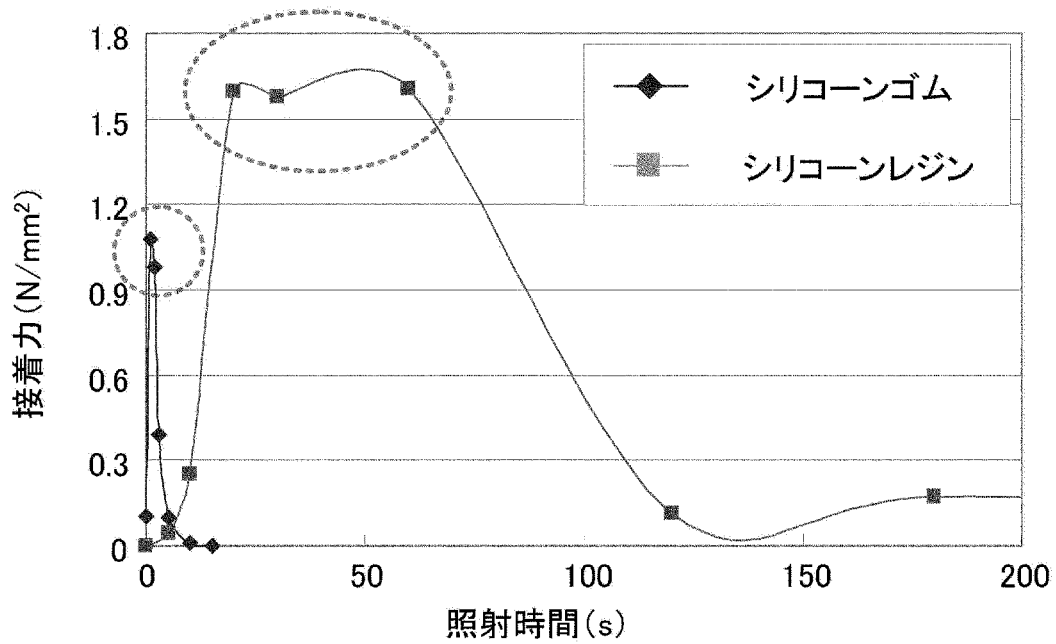
[図5]



[図6]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C65/00(2006.01) i, G01N37/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C65/00-65/82, G01N37/00, C09J1/00-201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-325158 A (Ushio Inc.), 18 November 2004 (18.11.2004), claims 1, 2; paragraph [0035] & US 2004/0211511 A1	1-4 5-11
A	JP 2006-234791 A (Seiko Instruments Inc.), 07 September 2006 (07.09.2006), paragraphs [0055], [0056] & US 2006/0169045 A1 & EP 1688735 A2 & DE 602005015676 D	1-11
A	JP 2004-331731 A (President of Nagoya University), 25 November 2004 (25.11.2004), claims 1, 4 (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 April, 2011 (25.04.11)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2011 (10.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000245

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-199394 A (Aida Engineering, Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), claim 1 (Family: none)	1-11
A	JP 2004-74339 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), claim 2; example 2 (Family: none)	1-11
A	JP 2009-143992 A (Seiko Epson Corp.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims 1, 9 (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000245

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1, the invention in claim 5, and the invention in claim 11 have such a common technical feature as method for bonding a silicone and a substrate to each other.

(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000245

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

However, the afore-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since said technical feature is publicly known as disclosed in JP 2007-130836 (see claim 1) and does not make a contribution over the prior art. Furthermore, there is no other same or corresponding special technical feature among those inventions. The following two inventions (invention groups) are involved in claims.

(Invention 1) the inventions in claims 1 - 4

Method comprising a step of exciting the surface of a hard silicone resin.

(Invention 2) the inventions in claims 5 - 11

Method comprising a step of forming a silicon oxide film on the bonded interface between a silicone rubber layer and a main substrate.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B29C65/00(2006.01)i, G01N37/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B29C65/00-65/82, G01N37/00, C09J1/00-201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2004-325158 A (ウシオ電機株式会社) 2004. 11. 18, 請求項 1, 2, 【0035】 & US 2004/0211511 A1	1-4 5-11
A	JP 2006-234791 A (セイコーインスツル株式会社) 2006. 09. 07, 【0055】、【0056】 & US 2006/0169045 A1 & EP 1688735 A2 & DE 602005015676 D	1-11
A	JP 2004-331731 A (名古屋大学長) 2004. 11. 25, 請求項 1, 4 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 25.04.2011	国際調査報告の発送日 10.05.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 川端 康之 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-199394 A (アイダエンジニアリング株式会社) 2005.07.28, 請求項1 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-74339 A (富士電機ホールディングス株式会社) 2004.03.11, 請求項2, 実施例2 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2009-143992 A (セイコーエプソン株式会社) 2009.07.02, 請求 項1, 9 (ファミリーなし)	1-11

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明、請求項5に係る発明、請求項11に係る発明は、シリコンと基板との接合方法という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、特開2007-130836号公報（請求項1参照）により公知であって、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲には以下に示す2の発明（群）が含まれる。

（発明1）請求項1-4に係る発明

硬質シリコン樹脂の表面を励起処理する工程を有する方法。

（発明2）請求項5-11に係る発明

シリコンゴム層と主基板の接合界面にシリコン酸化膜を形成する工程を有する方法。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。