

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5548925号
(P5548925)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月30日(2014.5.30)

(51) Int. Cl. F I
 GO 1 N 35/02 (2006.01) GO 1 N 35/02 A
 GO 1 N 37/00 (2006.01) GO 1 N 37/00 I O 1
 GO 1 N 1/00 (2006.01) GO 1 N 1/00 I O 1 H

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-232628 (P2010-232628)	(73) 特許権者	593006630
(22) 出願日	平成22年10月15日(2010.10.15)		学校法人立命館
(65) 公開番号	特開2012-88072 (P2012-88072A)		京都府京都市中京区西ノ京東梅尾町8番地
(43) 公開日	平成24年5月10日(2012.5.10)	(73) 特許権者	000192567
審査請求日	平成25年8月23日(2013.8.23)		神港精機株式会社
			兵庫県神戸市西区高塚台3丁目1番35号
特許法第30条第1項適用 発行所：ケミカル アンド		(74) 代理人	110000280
バイオロジカル マイクロシステムズ ソサエティ			特許業務法人サンクレスト国際特許事務所
刊行物名：テクニカルダイジェスト オブ ザ フォー		(72) 発明者	小西 聡
ティーンズ インターナショナル カンファレンス オン			滋賀県草津市野路東一丁目1番1号 立命
ミニチュアライズド システムズ フォア ケミス			館大学 びわこ・くさつキャンパス 理工
トリ アンド ライフ サイエンス 発行年月日：2			学部内
010年10月3日 発行所：社団法人電気学会 刊行			
物名：第27回「センサ・マイクロマシンと応用システ			
ム」シンポジウム論文集 発行年月日：2010年10			
月14日			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液滴保持ツールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

親水層の表面に、親水性を高める凹凸微細構造部を当該表面の全体に広がって形成し、
 当該凹凸微細構造部を全体に広がって形成した当該親水層の表面上に、非晶質材料からなる撥水層を設け、

前記撥水層の表面に、窓部を有するマスクを形成し、

前記撥水層の内の前記窓部に対応する位置に前記凹凸微細構造部を露出させる開口部を形成し、

前記マスクを除去した後、前記撥水層を加熱処理し、

前記加熱処理では、前記撥水層を、前記非晶質材料のガラス転移点以上の温度で加熱することを特徴とする液滴保持ツールの製造方法。

【請求項2】

前記マスクは、銅製である請求項1に記載の液滴保持ツールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微量の液滴を所定の位置で保持することが可能な液滴保持ツールの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、血液分析、又は、水溶液等を試料としたオンチップ化学分析を実現するために用いられるツールとして、撥水性と親水性とのものである（例えば特許文献1参照）。

特許文献1に記載のツールは、撥水性を有する面上に複数の親水性領域を形成したものであり、親水性領域では、血液や水溶液等の液体による液滴が形成されるが、撥水性領域では液滴が形成されない。このため、ツール上では、親水性領域の形成パターンに従って、微量の液滴を複数配置することが可能となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平11-304666号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前記ツールによれば、親水性領域に捉えられた液滴は表面張力によって保持され、血液分析又は化学分析のために、この液滴をそのまま保持したり搬送したりする。しかし、液体の表面張力が低かったり粘性が高かったりする場合、親水性領域及び撥水性領域における親水性及び撥水性が弱いと、例えば、親水性領域のみならず、撥水性領域にも液滴が広がって存在する等、液滴を安定して親水性領域に保持できないことがある。

【0005】

そこで、本発明は、液滴を保持する能力を高めることのできる液滴保持ツール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】

【0006】

(1)本発明の液滴保持ツールの製造方法は、親水層の表面に、親水性を高める凹凸微細構造部を当該表面の全体に広がって形成し、当該凹凸微細構造部を全体に広がって形成した当該親水層の表面上に、非晶質材料からなる撥水層を設け、前記撥水層の表面に、窓部を有するマスクを形成し、前記撥水層の内の前記窓部に対応する位置に前記凹凸微細構造部を露出させる開口部を形成し、前記マスクを除去した後、前記撥水層を加熱処理し、前記加熱処理では、前記撥水層を、前記非晶質材料のガラス転移点以上の温度で加熱することを特徴とする。

【0007】

前記(1)の本発明によれば、親水性を高める凹凸微細構造部が形成された親水層と、この親水層上に設けられ前記凹凸微細構造部を露出させる開口部が形成された撥水層とを備えた液滴保持ツールを得ることができる。

そして、親水層の一部が撥水層の開口部において露出しているため、開口部から露出した親水層の領域に液滴が捕捉されやすく、これに対して撥水層の表面には液滴が捕捉されない。このため、液滴保持ツール上において、開口部の形成パターンに従って液滴を配置することが可能となる。

しかも、撥水層の開口部で露出している親水層の領域は凹凸微細構造部であるため、当該領域では、親水性をさらに高める（接触角を小さくする）ことができ、親水層と撥水層との間で液滴の接触角の差を大きくし、液滴を保持する能力をさらに高めることができる。

【0008】

また、前記マスクを除去した後、前記撥水層を加熱処理する。

これは、撥水層の表面に形成したマスクを除去すると、撥水層の表面はダメージを受け、撥水性が低下するが、マスクの除去後に、撥水層を加熱処理することで前記ダメージを回復させ、撥水性を高い状態に戻すことができるためである。

なお、本発明では、純水の液滴の接触角90度を境として親水性と撥水性とに区別される。つまり、液滴の接触角が90度を超える場合を撥水性、接触角が90度以下である場

10

20

30

40

50

合を親水性としている。

【0009】

そして、撥水層は、非晶質材料からなり、前記加熱処理では、前記撥水層を、前記非晶質材料のガラス転移点以上の温度で加熱する。

撥水層の表面に形成したマスクを除去すると、撥水層の表面はダメージを受ける。つまり、撥水層の表面は、官能基により液体との結合が生じ易い状態になると推測される。しかし、前記加熱処理により、撥水層を、当該撥水層を構成する非晶質材料のガラス転移点以上の温度で加熱することで、前記官能基による液体との結合が生じにくいように撥水層の特性を回復させることができる。

【0010】

(2)また、前記マスクは、銅製であるのが好ましい。銅は、撥水層(例えばフッ素系ポリマー)へ分子レベルで入り込みにくいと推測され、マスクを銅製とすることにより、当該マスクを撥水層から除去した際に、撥水層のダメージを低減することができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明の液滴保持ツールの製造方法によって得られる液滴保持ツールによれば、撥水層の開口部において親水層の凹凸微細構造部が露出していることから、露出している親水層の領域では、親水性がさらに高められ(接触角が小さくなり)、親水層と撥水層との間で液滴の接触角の差を大きくし、液滴を保持する能力を高めることができる。この結果、例えば、表面張力の小さい液体又は粘性の高い液体であっても、液滴として保持することが

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の液滴保持ツールを備えた液滴分析用構造体の斜視図であり、(a)が組み立て図、(b)が分解図である。

【図2】液滴保持ツールの一部(図1のa部)の拡大図である。

【図3】凹凸微細構造部のイメージ図である。

【図4】凹凸微細構造部の表面粗さを説明する説明図である。

【図5】液滴保持ツールの製造方法の説明図である。

【図6】プラズマCVD法の説明図である。

【図7】マスクの材質と、撥水層の接触角との関係を示す図である。

【図8】液滴保持ツールの機能を説明する説明図である。

【図9】液滴保持ツールを、他の構造を有する液滴分析用構造体に用いた場合の説明図である。

【図10】液滴保持ツールを用いて液滴の定量分注を行う説明図である。

【図11】液滴保持ツールをセルフアセンブリとして用いる場合の説明図である。

【図12】液滴保持ツールをセルフアセンブリとして用いる場合の説明図である。

【図13】複数の液滴保持ツールをセルフアライメントする場合の説明図である。

【図14】プラズマCVD装置の概略構成を説明する説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

本発明の液滴保持ツールは、撥水性を有する撥水領域と親水性を有する親水領域とを有しており、この液滴保持ツール上において、撥水領域での液滴の接触角と、親水領域での液滴の接触角との差を利用し、液滴を所定のパターンに配置するものである。

この液滴保持ツールは、例えば、血液分析又は水溶液等を液体試料としたオンチップ化学分析を実現することができ、さらに、このために重要となる高精度な分注機能を有することができる。また、この液滴保持ツールは、前記の血液分析又は化学分析のみならず、例えばツール上の所定位置に部品を位置させる自己整合配列(セルフアライメント、セルフアセンブリ)に用いることもできる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

[1 . 液滴保持ツールについて]

図 1 は、本発明の液滴保持ツールを、前記血液分析又は化学分析に用いる場合の図である。この場合、板状である液滴保持ツール 1 (以下、単にツール 1 ともいう) 上に、流路 (マイクロ流路) 5 2 が形成されている流路基板 5 1 が設けられており、これらツール 1 と流路基板 5 1 とにより液滴分析用構造体 5 0 が構成されている。図 1 (a) は、液滴分析用構造体 5 0 の組み立て図であり、図 1 (b) は、ツール 1 と流路基板 5 1 とを分解した図である。

【 0 0 1 8 】

図 2 は、液滴保持ツール 1 の一部 (図 1 (b) の a 部) の拡大図である。液滴保持ツール 1 は、板状であるベース部材 4 と、このベース部材 4 上に積層されている親水層 2 及び撥水層 3 とを備えている。親水層 2 の一部 (後述の親水性を高める凹凸微細構造部 2 1) が撥水層 3 の一部 (後述の開口部 3 1) から露出しており、親水層 2 と撥水層 3 とのそれぞれにおける液滴の接触角の差を利用して、このツール 1 上において、複数の液滴を、所定のパターンに従って配置することができる。液滴の配置は、親水層 2 の一部を露出させる開口部 3 1 (凹凸微細構造部 2 1) の配置パターンに依存する。なお、この実施形態では、液滴はドーム形状となる。

【 0 0 1 9 】

ベース部材 4 は、シリコン、石英又はポリマー等からなる。親水層 2 は、親水性を有する材料からなり、本実施形態では、後にも説明するがプラズマ C V D により製膜したシリコン酸化膜 (S i O x) であり、ベース部材 4 上に積層されている。撥水層 3 は、撥水性を有する材料からなり、本実施形態では、後にも説明するがスピンコートにより製膜したフッ素系ポリマーであり、親水層 2 上に積層されている。

なお、本発明では、撥水層 3 は、その表面 3 2 における純水の液滴の接触角が 9 0 度を超える特性を有しており、親水層 2 は、その表面 2 0 における純水の液滴の接触角が 9 0 度以下である特性を有している。

【 0 0 2 0 】

さらに、親水層 2 の表面 2 0 側には、親水性を高めるナノスケールの凹凸微細構造部 (以下、微細構造部という) 2 1 が形成されている。微細構造部 2 1 は、図 3 に示しているように、微細な凹凸による粗面部であり、プラズマ C V D により親水層 2 を製膜する際に、表面 2 0 の全体に広がって形成され、後にも説明するが、プラズマ C V D 装置において、親水層 2 を構成するガスを供給し、パルス状の高周波電力を与えることにより得られる。

なお、この微細構造部 2 1 を有する親水層 2 は、5 度以下の接触角を有することができる。

【 0 0 2 1 】

図 2 において、撥水層 3 は、親水層 2 の表面 2 0 側に積層状に設けられており、撥水層 3 には、微細構造部 2 1 の一部を露出させている開口部 3 1 が形成されている。なお、露出している各微細構造部 2 1 は微少領域である。また、開口部 3 1 は、所定のパターンで複数形成されており、図 1 の実施形態では、複数の開口部 3 1 が縦横に広がって格子状に形成されている。開口部 3 1 の成形方法については、後に説明する。

【 0 0 2 2 】

撥水層 3 の各開口部 3 1 において、親水層 2 の一部が露出していることから、この親水層 2 の一部では液滴が形成される。これに対して撥水層 3 の表面 3 2 には液滴が形成されない。このため、ツール 1 上において、開口部 3 1 の形成パターンに従って液滴が配置される。しかも、開口部 3 1 では、親水層 2 の一部として微細構造部 2 1 が露出しており、表面 2 0 が平滑面の場合に比べて実質的な表面積が大きくなっているため、親水性をさらに高める (接触角を小さくする) ことができる。この結果、親水層 2 と撥水層 3 との間で液滴の接触角の差を大きくし、液滴を保持する能力を高めることができる。

【 0 0 2 3 】

前記流路基板50について説明する。本実施形態(図1)では、流路基板51は、例えば、シリコン、ホウケイ酸ガラス、合成石英、ポリカーボネート、PMMA、シクロオレフィンポリマー等のうちの一つからなり、板状部材である。そして、流路基板50内に複数の流路(マイクロ流路)52が形成されている。各流路52の途中において、撥水層3の列を成す複数の開口部31が開口している。

各流路52には入口部52aと出口部52bとが形成されており、入口部52aから出口部52bへと液体を流すと、図8に示すように、開口部31から微少領域として露出している親水層2(微細構造部21)において、当該液体の一部が分裂して残留し、残留した液滴が前記微少領域に捕捉される。

なお、各開口部31の大きさは、変更自在であるが、例えば縦横それぞれが500 μ mの矩形である。そして、図1の流路基板51の流路52の寸法は、例えば幅が1mmであり、高さが500 μ mである。

【0024】

親水層2の微細構造部21の表面粗さに関して説明する。親水性は、Wenzel則によれば、親水層2(微細構造部21)の表面積が寄与する。

微細構造部21は、図3に示すように、微細な凹凸が面上に広がって形成されており、プラズマCVD装置により、ナノスケールの表面モフォロジーが制御され、微細構造部21の凹凸寸法が18nm~335nm(最大高さ)程度であり、さらに、251nm~335nm(最大高さ)と、均一性を保つこともできる。また、微細構造部21のRMS粒状度は2nm~40nm程度に制御することができ、さらに、35.35nm~38.532nmと、均一性を保つこともできる。本実施形態では、RMS粒状度が6.3nmである。

【0025】

また、図4に示しているように、開口部31の開口面積(微細構造部21の投影面積)をAとし、開口部31において露出している微細構造部21の凹凸を含めた表面積をBとした場合、 $[(B - A) / A \times 100]$ の値(エアパーセントの値という)が、2.5%以上となる表面粗さを、微細構造部21は有している。このように、微細構造部21は、開口部31の開口面積31の少なくとも2.5パーセント増しの面積を有していれば、親水性を効果的に高めることが可能となる。

なお、前記エアパーセントの値の上限は高い程好ましいが、おおよそ20%、さらには40%である。

【0026】

また、撥水層3は、加熱処理が施された表面32を有している。これは、後にも説明するが、ツール1の製造途中で撥水層3の表面32がダメージを受けていると、完成したツール1の撥水層3の表面32では撥水性が低下してしまう。しかし、撥水層3がダメージを受けていても、加熱処理が施された表面32を最終的に有していることで、そのダメージは回復されており、撥水性を高い状態に戻す(接触角を大きくする)ことができる。

これにより、撥水層3の表面32では、109.3度~114.2度の接触角を有することができる。そして、親水層2との接触角の差を、少なくとも104.3度~109.2度と、従来よりも大きくすることができる。

【0027】

[2. 液滴保持ツールの製造方法について]

図5(a)~(g)は、ツール1の製造方法の説明図である。この製造方法を説明すると、ベース部材4の表面4aに親水層2を設けると共に、当該親水層2の表面20に微細構造部21を形成し(図5(a):親水層の形成工程)、この親水層2の表面20上に撥水層3を設け(図5(b):撥水層の形成工程)、所定パターンの窓部6を有するマスク5を前記撥水層3の表面32に被せるようにして形成し(図5(e):マスクの形成工程)、撥水層3の内の前記窓部6に対応する位置に前記微細構造部21を露出させる開口部31を形成し、前記マスク5を除去する(図5(f)~(g):撥水層の開口部の形成工程)。さらに、マスク5を除去した後、撥水層3の表面32を加熱処理する(加熱処理の

10

20

30

40

50

工程)。

以下、各工程についてさらに説明する。

【0028】

[2.1 親水層の形成工程]

シリコン等からなるベース部材4を、図14に示しているプラズマCVD装置の成長室(真空反応室)60内に設置し、プラズマCVD法により、ベース部材4上に、シリコン酸化膜による親水層2を製膜する。このプラズマCVD法では、発生させるプラズマの電力供給パターンを時間変化させることにより、親水層2が形成されると同時に、その表面20に微細構造部21が形成される。特に本実施形態では、図6に示すように、高周波電力をパルス状に供給し、ガスはパルス状に供給するか又は連続供給する。このパルスプラズマによるCVD法によれば、図5(a)に示すように、親水層2が形成されると同時に、その表面20に微細構造部21が形成される。

10

【0029】

なお、プラズマCVD装置について図14により説明すると、この装置は、高周波電源61、整合器62、真空反応室60内の電極63及び基台64、恒温槽65、マスフローコントローラ66、バッファタンク67、流量調整バルブ68、及び、真空ポンプ69を備えている。恒温槽65からSi(CH₃)₄が、マスフローコントローラ66、バッファタンク67及び流量調整バルブ68を介して、真空反応室60内に供給される。また、O₂及びArが、マスフローコントローラ66、バッファタンク67及び流量調整バルブ68を介して、真空反応室60内に供給される。そして、電極63により真空反応室60内にプラズマを発生させる。

20

【0030】

[2.2 撥水層の形成工程]

撥水層3は、アモルファスフッ素樹脂であり、本実施形態では、旭硝子株式会社製の「CYTOP」(登録商標)である。この撥水層3の形成はスピコートによる。このアモルファスフッ素樹脂を、55で15分、85で30分、185で1時間の順で加熱し硬化(キュア)させる。このスピコート法によれば、図5(b)に示すように、撥水層3が形成される。

【0031】

[2.3 マスクの形成工程]

マスク5は、金属製の薄膜からなり、マスク5を形成するために、まず、本実施形態では、図5(c)に示すように、撥水層3の表面32に対して金属蒸着を行い、金属膜8を形成する。さらに、この金属膜8上にフォトレジスト膜をスピコートにより形成し、露光、現像、乾燥を行い、図5(d)に示すように、金属膜8の上に、開口9bを有するフォトレジストパターン9aを形成する。このようにして得た中間品を、酸溶液に浸漬することで、図5(e)に示すように、前記開口9bにより露出している金属膜8の一部が除去される(ウエットエッチング)。金属膜8の一部が除去されることで、当該除去された部分が、マスク5の窓部6となる。この窓部6は、マスク5を貫通する微少な穴である。前記フォトレジストパターン9aの開口9b及び窓部6は、後の工程で形成される撥水層3の開口部31に対応した位置に設けられる。

30

40

【0032】

マスク5は、アルミニウム、金、クロム又は銅等の金属製とすることができるが、銅製とするのが好ましい。これは、銅は、撥水層3(アモルファスフッ素樹脂)へ分子レベルで入り込みにくいと推測されるためであり、マスク5を銅製とすることにより、後の工程において、マスク5を撥水層3から除去した際に、撥水層3の表面32でのダメージを低減することができる。

【0033】

[2.4 撥水層の開口部の形成工程]

図5(f)に示すように、撥水層3の開口部31の形成は、前記窓部6が形成されているマスク5を用いて、酸素プラズマエッチング(ドライエッチング)により行われる。こ

50

のプラズマエッチングにより、撥水層 3 の所定位置に開口部 3 1 が形成され、この開口部 3 1 から、親水層 2 の微細構造部 2 1 を露出させることができる。そして、エッチングマスクとして用いられたマスク 5 を、酸溶液に浸漬することで、除去する。

【 0 0 3 4 】

[2 . 5 加熱処理の工程]

図 5 (g) に示すように、マスク 5 が除去された中間製品をヒータ等で加熱し、撥水層 3 の表面 3 2 を、再度、加熱処理する。撥水層 3 は、アモルファスフッ素樹脂 (非晶質材料) からなるため、この加熱処理では、撥水層 3 の表面 3 2 を、当該アモルファスフッ素樹脂 (非晶質材料) のガラス転移点以上の温度で加熱する。つまり、表面 3 2 の温度がガラス転移点以上の温度となるように加熱する。

10

なお、本実施形態では、撥水層 3 が「CYTOP」(登録商標)であり、そのガラス転移点は 1 0 8 であるため、表面 3 2 がこの温度以上となるまで加熱すればよい。しかし、本実施形態では、撥水層 3 の表面 3 2 のみならず中心部まで加熱処理が可能となるように、表面 3 2 の温度を 2 3 0 まで加熱している。

【 0 0 3 5 】

ここで、前記のとおり、撥水層 3 の表面 3 2 に形成した金属蒸着膜からなるマスク 5 を除去すると、当該表面 3 2 はダメージを受けており、撥水性が低下する。このようなダメージの発生 (撥水性の低下) は、撥水層 3 の表面 3 2 では、官能基により液体との結合が生じ易い状態になっているからであると推測される。

しかし、加熱処理の工程を行い、撥水層 3 の表面 3 2 をガラス転移点以上の温度で加熱することで、前記官能器による液体との結合が生じにくいように撥水層 3 の表面 3 2 の特性を回復させることができる。

20

また、前記のとおり、マスク 5 の材質として、撥水層 3 (アモルファスフッ素樹脂) へ入り込みにくいもの (銅) を選択することにより、前記ダメージの発生を抑えることが可能となる。

【 0 0 3 6 】

図 7 は、マスク 5 の材質 (横軸) と、撥水層 3 の接触角 (縦軸) との関係を示す図である。撥水層 3 の接触角の大小は、撥水性の高低を意味する。マスク 5 の材質として、アルミニウム (Al) 、金 (Au) 、クロム (Cr) 、銅 (Cu) があり、図 7 の左端の「無し」は、マスク 5 を形成していない撥水層 3 、つまり、マスク 5 によるダメージを受けていない場合の撥水層 3 の接触角である。

30

図 7 中の「 \square 」は、加熱処理を行っていない場合であり、「 \square 」は、1 1 0 の加熱処理を行った場合であり、「 \square 」は 2 3 0 の加熱処理を行った場合である。

【 0 0 3 7 】

図 7 から明らかなように、撥水層 3 の表面 3 2 を、ガラス転移点 (1 0 8) の温度以上となるまで加熱すればよいが、それよりも十分に高い 2 3 0 まで加熱するのが好ましい。

特にアルミニウムをマスク 5 として採用した場合、撥水層 3 の表面 3 2 はダメージを受けて接触角が (9 0 度よりも) 低くなるが、加熱処理を行うことにより、9 0 度を超える接触角に回復することができ、撥水層としての機能を果たすことができる。さらに、2 3 0 まで加熱する処理を行うことにより、さらに、接触角が大きくなり、撥水層 3 を回復させることができる。

40

【 0 0 3 8 】

また、図 7 において、マスク 5 の材質を銅製とする場合が、撥水層 3 へのダメージが最も小さく、さらに、前記加熱処理を行うことで、撥水層 3 の接触角が大きくなり、撥水性を高めることができる。

以上より、マスク 5 を銅製とし、かつ、このマスク 5 の除去後は、撥水層 3 の表面 3 2 を、その温度がガラス転移点 (1 0 8) の温度よりも 1 0 0 以上高い温度 (2 3 0) となるまで加熱するのが好ましい。この場合、図 7 の左端の「無し」に相当する「マスク 5 によるダメージを受けていない場合の撥水層 3」と同等の接触角 (撥水性) を有する

50

ことが可能となる。

【0039】

以上の製造方法によれば、親水性をより高める微細構造部21が形成された親水層2と、この親水層2上に設けられ前記微細構造部21を露出させる開口部31が形成された撥水層3とを備えた液滴保持ツール1を製造することができる。

そして、撥水層3の開口部31において親水層2の一部が露出しているため、開口部31から露出した親水層2の微少領域に液滴が捕捉されやすく、これに対して加熱処理がされ撥水性が高くなった撥水層3の表面31には液滴が捕捉されない。このため、ツール1上において、開口部31の形成パターンに従って液滴を配置することが可能となる。

しかも、撥水層3の開口部31で露出している親水層2の領域は、微少な凹凸を有する微細構造部21であるため、当該領域では、親水性をさらに高めることができ、かつ、撥水層3の表面32は加熱処理されることで撥水性をさらに高めることができるので、親水層2と撥水層3との間で液滴の接触角の差をより一層大きくし、液滴を保持する能力を更に高めることができる。

【0040】

この結果、例えば、表面張力の小さい液体や、粘性の高い液体であっても、親水層2と撥水層3との間で液滴の接触角の差を大きくすることができ、液体をツール1上に沿って流すのみで、当該液体から定量でかつ微量の液滴を分裂させて、ツール上1に捕捉することができる。

また、複数の開口部31それぞれの大きさ、微細構造部21の表面粗さ等、親水層2及び撥水層3の各特性を均質化して製造することにより、複数の開口部31（露出している微細構造部21）それぞれにおいて、等量の液滴が捕捉される。

そして、このようなツール1を、図1に示すように、液滴分析用構造体50として用いることで、血液分析又は化学分析を行うために重要となる高精度な分注機能を実現することが可能となる。例えば、微量な血液等の生体標本又は化学物質を含む水溶液等の液体を、図8に示したように、流路（マイクロ流路）52内に流せば、当該流路52内で、容積を精密に規定して液滴として分裂させ、捕捉することができる。

【0041】

また、このようなツール1を備えた液滴分析用構造体50によれば、捕捉した液滴をハンドリングすることが容易となる。すなわち、例えば、この構造体50を回転させると、その遠心力によって、流路52内で捕捉された液滴を離脱させ、他の場所へ移送することができる。又は、流路52内に設置したスライダ（図示せず）を駆動させることにより、流路52内で捕捉された液滴を強制的に離脱させ、他の場所へ移送することができる。

【0042】

また、図9(a)に示すように、前記ツール1を、他の構造を有する液滴分析用構造体55として適用することができる。この構造体55は、対のツール1を対向させて配置したものであり、両者の間を、液体が流れる流路56としている。なお、各ツール1における開口部31の配置パターンは鏡像の関係にある。このため、対のツール1において、開口部31から露出した親水層2の微細構造部21は対向した位置関係となり、図9(b)に示しているように、流路56内で、一方のツール1から他方のツール1側へと繋がった、柱形状となる液滴が捕捉される。

この場合、ツール1の厚さ方向（図9では上下方向）から観察（顕微鏡観察）する際、対のツール1間で繋がっている液滴の位置では、当該ツール1間で空気の層が介在しないため、光の屈折の影響が低減される。そして、ツール1は全体として可視光透過性を有していることにより、内部の液滴を観察（顕微鏡観察）するのに好都合となる。

【0043】

さらに、図9に示す液滴分析用構造体55を用いて、液滴の定量分注が可能となる。図10は、微量の液滴の定量分注を具体的に説明する説明図である。図10では、図9に示す構造体55のうち、一方（下側）のツール1のみを示し、他方（上側）のツール1を省略している。この構造体55では、対のツール1間にキャビティ58が形成されており、

10

20

30

40

50

このキャピティ 5 8 を挟んで上流側流路 5 7 a と下流側流路 5 7 b とが設けられている。さらに、キャピティ 5 8 には排出流路 5 7 c が繋がっている。また、このキャピティ 5 8 において、双方のツール 1 では、撥水層 3 には前記開口部が形成されており、親水層 2 の微細構造部 2 1 が露出している。

【 0 0 4 4 】

そして、液体を、上流側流路 5 7 a からキャピティ 5 8 を通過させ下流側流路 5 7 b へと流すと (図 1 0 (a))、液体の一部が、柱状の液滴となって、対向する微細構造部 2 1 間に捕捉される (図 1 0 (b))。そして、この構造体 5 5 を回転させ遠心力 F が柱状の液滴に作用すると (図 1 0 (c))、この液滴は微細構造部 2 1 間から離脱し、排出流路 5 7 c へと移動し、柱状であった液滴を、構造体 5 5 から排出することができる。なお、排出流路 5 7 c は、キャピティ 5 8 の外周のうち、構造体 5 5 の回転中心から離れる方向の位置で、繋がっている。

10

【 0 0 4 5 】

このように、開口部 3 1 で露出している親水層 2 (微細構造部 2 1) では、所定量 (例えば 1 4 ナノリットル) の 1 滴の液滴が捕捉される。前記のような遠心力を用いることにより、この所定量全てを移送することも可能であるが、遠心力を与えてこの 1 滴の液滴を、さらに、細かく分離して他部へ移送させてもよい。

この場合、図 9 (b) に示すように、ツール 1 間の寸法が一定 (例えば 2 0 0 μm) であるため、液滴の高さは一定となる。そこで、遠心力を与えながら、当該遠心力により柱状の液滴の一部が離脱して液滴の投影面積 (断面積) が段階的に減少することを確認することにより、1 滴 (1 4 ナノリットル) よりも少ない量 (例えば 2 ナノリットル) の定量分注も可能となる。

20

【 0 0 4 6 】

[3 . 液体保持ツール 1 の他の適用例]

本発明ツール 1 は、前記のような血液分析又は化学分析のみならず、例えば基板 (電気基板) 上の所定位置に部品 (半導体素子) を位置させる自己整合配列 (セルフアライメント、セルフアセンブリ) に用いることもできる。

図 1 1 (a) は、前記ツール 1 をセルフアセンブリに用いる場合の説明図である。ツール 1 は、前記実施形態とほぼ同一であるが、この場合、撥水層 3 又は親水層 2 に導電性を有する配線 4 0 が形成されている。配線 4 0 は、撥水層 3 に形成された開口部 3 1 と繋がっている。このツール 1 が電気基板であり、このツール 1 上の所定位置に、部品として半導体素子 4 1 を自己整合配列させる。

30

【 0 0 4 7 】

図 1 1 (a) の場合、前記開口部 3 1 では、親水層 2 の微細構造部 2 1 が露出しており、この親水層 2 が露出している領域には液体 (水) が捕捉される。そこで、この液体の表面張力により、前記半導体素子 4 1 は自動的に捕捉され開口部 3 1 に位置決めされる (図 1 1 (b) 参照)。そして、この液体を例えば蒸発等により除去すればよい。

以上のように、半導体素子 4 1 (部品) を、電気基板 (ツール 1) 上の所定位置に位置決めすることができ、位置決めされた半導体素子 4 1 を、電気基板となるツール 1 に固定することで、半導体素子 4 1 に配線 4 0 が繋がった基板構造体を得られる。

40

【 0 0 4 8 】

また、図 1 2 は、前記ツール 1 を別のセルフアセンブリに用いる場合の説明図である。ツール 1 は、図 1 の実施形態とほぼ同一であり、所定の位置において親水層 2 の微細構造部 2 1 が、撥水層 3 の開口部 3 1 から露出している。このツール 1 を、シャーレ 4 4 内に投入する (図 1 2 (a) (b))。このシャーレ 4 4 には、微粒子 (ナノ粒子) 4 5 を含むコロイド又は分散液が入れられている。微粒子 4 5 としては、金、パラジウム、プラチナ、銅、銀、カーボンナノチューブ等がある。

【 0 0 4 9 】

前記ツール 1 をシャーレ 4 4 から取り出すと、図 1 2 (c) に示すように、当該ツール 1 において、開口部 3 1 から露出している微細構造部 2 1 には、液滴 (コロイド又は分散

50

液)が捕捉される。そして、この捕捉された液滴には、前記微粒子45が含まれている。図12(d)に示すように、この液滴の水分を例えば蒸発等により除去すれば、開口部31から露出している微細構造部21それぞれには、前記微粒子45が堆積した状態となる。これに対して、それ以外の撥水層3の表面32には、液滴が捕捉されない。このように、ツール1上において、局所的に(所望の位置に)微粒子45を配置することが可能となる。

【0050】

また、図13は、複数の前記ツール1を、セルフアライメントする場合の説明図である。一对のツール1それぞれは、図1の実施形態とほぼ同一であり、所定の位置において親水層2の微細構造部が、撥水層3の開口部31から露出している。そして、対のツール1における開口部31のパターンは鏡像の関係にある。このため、対のツール1それぞれにおいて、開口部31から露出した親水層2の微細構造部21は、対向した位置関係となり得る。

10

そこで、各ツール1の露出した微細構造部21に液滴を保持させた状態で、対のツール1を接近させると、前記液滴の表面張力によって、対のツール1の開口部31同士が接近し、対向した状態となり、一方のツール1を他方のツール1に自動的に位置合わせすることができる。

【0051】

以上のように、本発明のツール1を、セルフアセンブリ、セルフアライメントの技術に適用することができる。また、前記のとおり、本発明のツール1を、例えば微量分注機能を有する μ TAS(Micro-Total Analysis Systems)デバイスに内蔵することができる。この場合、MEMS技術を用いて、ツール1上に微小な流路や反応室、混合室を設けることもでき、このツール1によって、血液やDNAをはじめさまざまな液体を分析する生化学分析デバイスとすることも可能となる。

20

【0052】

また、本発明のツール1によれば、例えば図1に示したように、液体が、流路52内を流れるのみで、1条の当該流路52内に定量の液滴を複数箇所で生成することが可能となる。さらに、親水及び撥水の特性が高く、接触角の差が大きいことから、液滴の捕捉能力は高く、しかも、定量の液滴を捕捉することができる。そして、ナノリットルスケールの微量分注が簡単な操作により実現可能である。

30

【0053】

また、本発明の液滴保持ツールは、図示する形態に限らず本発明の範囲内において他の形態のものであっても良く、撥水層3の開口部31の配置パターンは、用途に応じて変更自在であり、また、開口部31の形状を矩形としたが円形であってもよい。

前記製造方法では、単一の開口部31を形成する場合を説明したが、複数の開口部31を形成する場合、当該開口部31を前記製造方法によって同時に形成することができる。

【符号の説明】

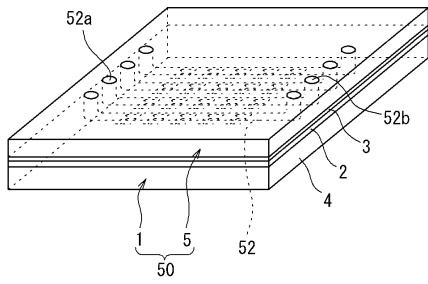
【0054】

1：液滴保持ツール、 2：親水層、 3：撥水層、 5：マスク、 6：窓部、 20：表面、 21：凹凸微細構造部、 31：開口部、 32：表面

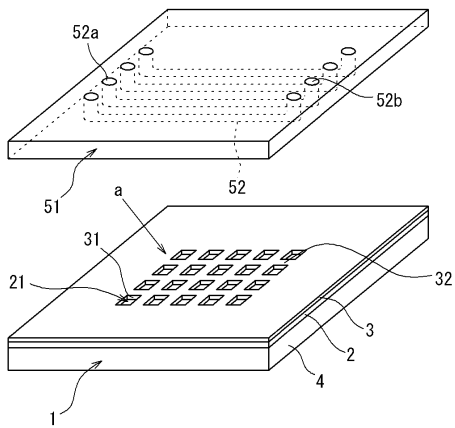
40

【 図 1 】

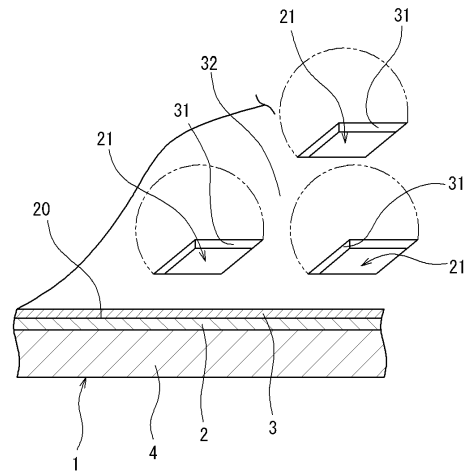
(a)



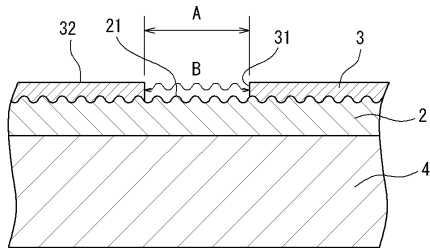
(b)



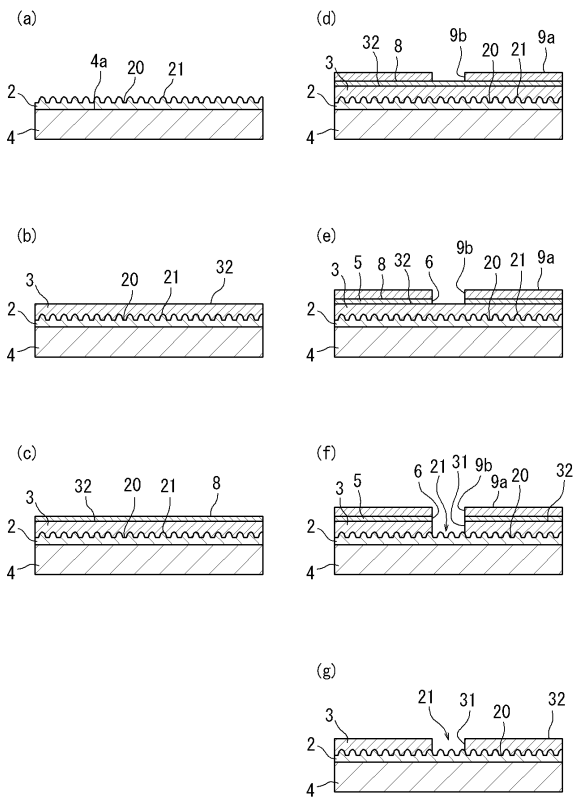
【 図 2 】



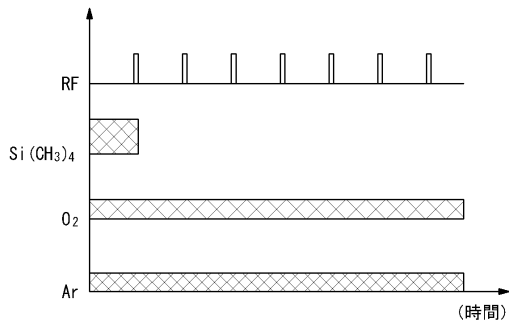
【 図 4 】



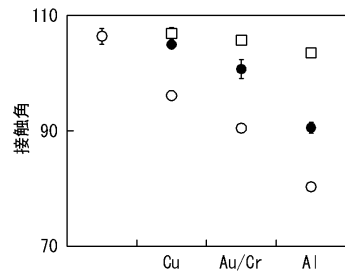
【 図 5 】



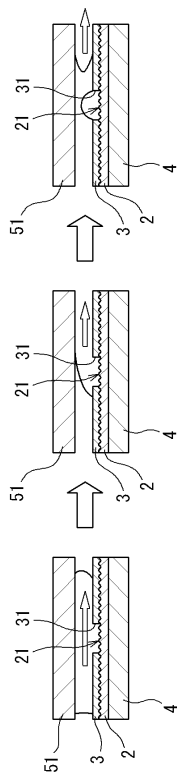
【 図 6 】



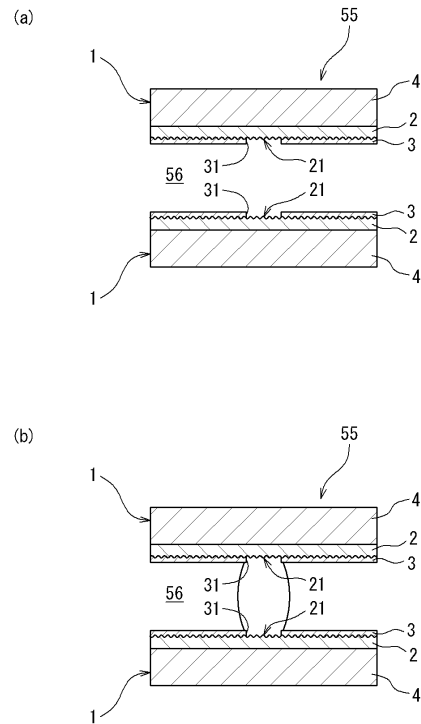
【 図 7 】



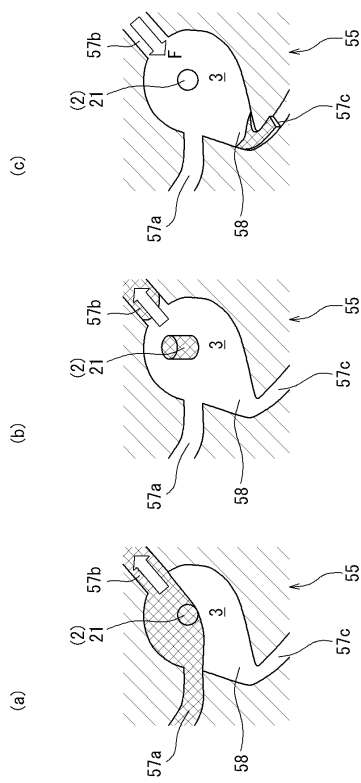
【 図 8 】



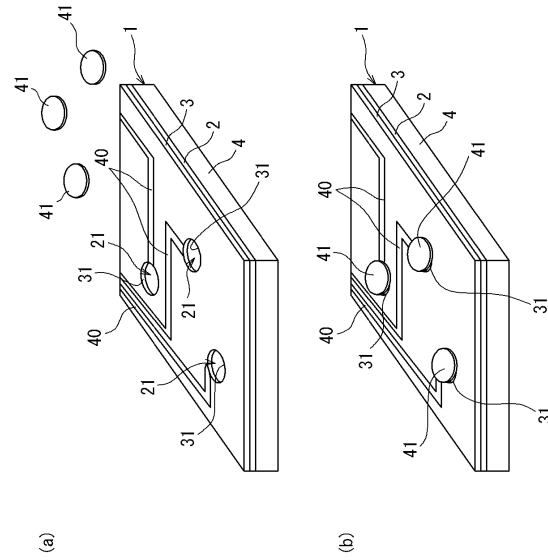
【 図 9 】



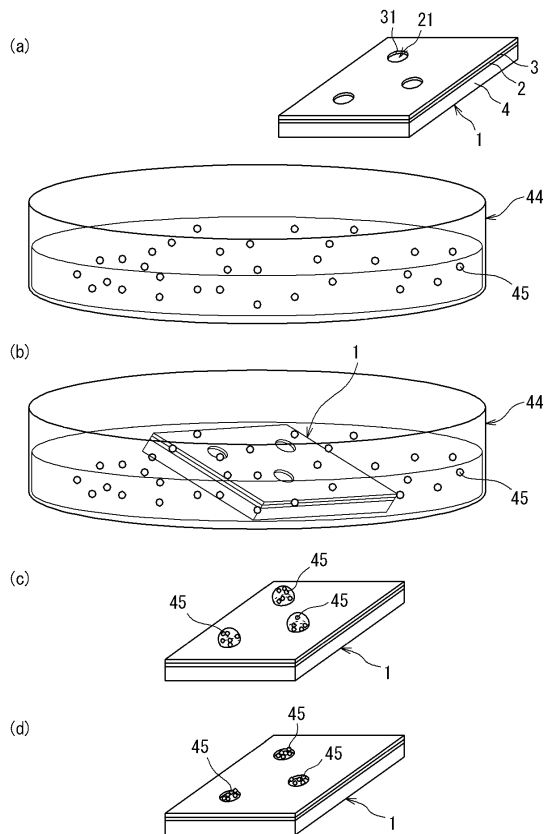
【図10】



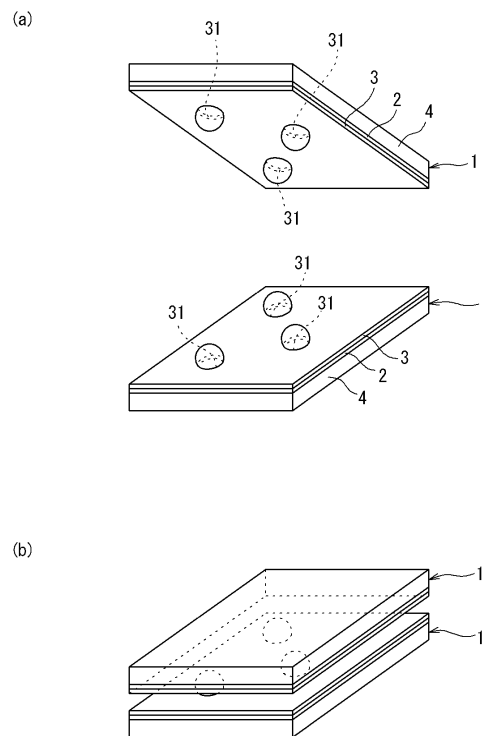
【図11】



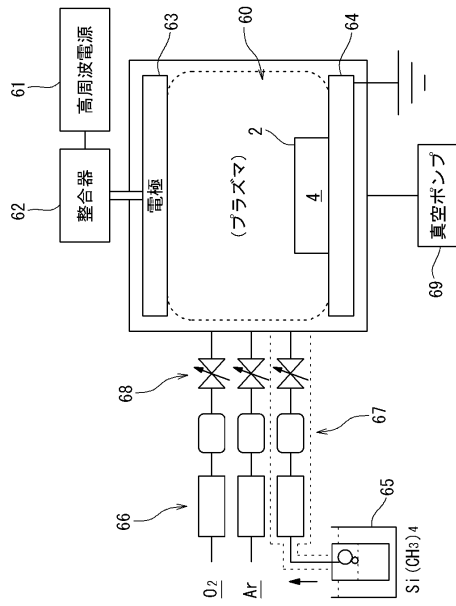
【図12】



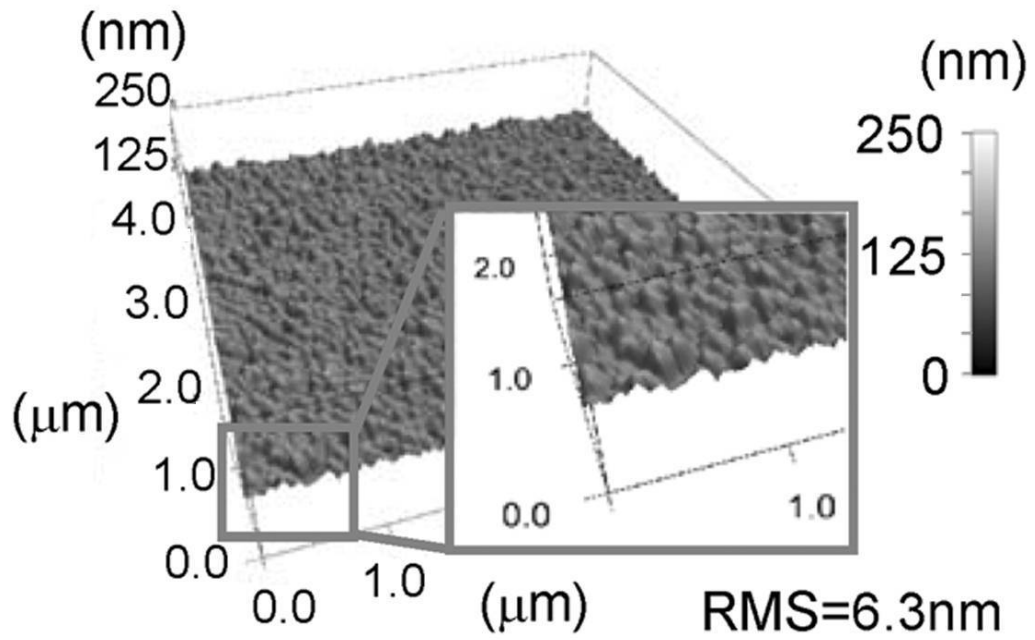
【図13】



【図14】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 大造

滋賀県草津市野路東一丁目1番1号 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス 理工学部内

(72)発明者 海妻 良浩

兵庫県神戸市西区高塚台3丁目1番35号 神港精機株式会社内

審査官 東松 修太郎

(56)参考文献 特開2004-004076(JP,A)

特開2001-343386(JP,A)

国際公開第2005/123242(WO,A1)

特表2009-545742(JP,A)

Taizo Kobayashi, Satoshi Konishi, Surface Adhesion Control of Patterned Perfluoro Polymer for Release Technology in the μ TAS Fabrication Process, 電気学会論文誌 E, 2009年, Vol.129 No.7, Page.205-209

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 35/02

G01N 1/00

G01N 37/00