

# ウエハースケールマイクロ流路用感光性接着剤

## Photo-Patternable Adhesive for Wafer-Scale Microfluidic devices

窪 寛仁\*<sup>1</sup>    土井 貴史\*<sup>2</sup>    西村 功\*<sup>3</sup>    林 英治\*<sup>4</sup>  
Hiroto Kubo    Takashi Doi    Isao Nishimura    Eiji Hayashi

稗田 克彦\*<sup>5</sup>    サラ・ピーターズ\*<sup>6</sup>    ルーベン・ヴァン・ローズブルック\*<sup>7</sup>  
Katsuhiko Hieda    Sara Peeters    Ruben Van Roosbroeck

ウエハースケールマイクロ流路作製におけるプロセス簡略化を目的として流路パターン形成およびカバー基材との接着を同一の材料にて実施できる新規感光性接着剤 (PA) の開発を行った。課題となったパターンニング時のブリッジ現象は露光プロセス時に膜中に発生する酸の拡散を適正に制御することにより解決した。開発した材料は80  $\mu\text{m}$ 以上の厚膜でパターン形成が可能であり、マイクロ流路を始めとする様々なBioMEMS分野への応用が期待される。

A novel photo-patternable adhesive (PA) has now been developed to ensure simplifying the current complex wafer-scale fabrication process for microfluidic devices while keeping the bonding strength. Optimization of acid diffusion rate in the film during uv exposure and subsequent baking process was achieved by controlling the content of basic additive in PA to form fine patterning profiles with more than 80  $\mu\text{m}$  thickness. The newly developed PA is expected to be an ideal candidate not only to construct microfluidics but also apply it to many kinds of BioMEMS applications.

### 1 はじめに

マイクロ流路デバイスは近年のライフサイエンスにおける重要な技術分野の一つであり、ポイント・オブ・ケアやハイスループットスクリーニング等のバイオセンサー用途に応用可能なデバイスの開発と製造技術の向上に高い関心が集まっている<sup>1)</sup>。特に、その製造プロセスにおいて、流路を構築するための材料の選定は重要である。表1に列挙したように既存材料には優れた特徴がある一方で幾つかの欠点もある。単純な構造のマイクロ流路を作製する場合には安価なプラスチックが使われ、複雑な流路の作製には素材としてシリコンやガラスが用いられてきたが、その

Table 1 Features of existing materials

Materials	Features
Plastics	◆ Applicable to Injection mold ◆ Low cost ◆ Disposable
Glass	◆ Applicable to semiconductor processes ◆ High cost ◆ Purity issue for fluorescent assays
Silicon	◆ Applicable to semiconductor processing ◆ High cost ◆ Potentially applicable to full integration or read-out

製造には多くの工程と時間を要する為に高価となっていた。とりわけ、近年のバイオセンサーの分野において、図1に示すような血液などの生体と物理的に接触するラポオンチップ (LOC) システムが発展してきており、これにより、流路形状は増々複雑化している。このような背景より、センサーチップとマイクロ流路の製造を簡便に統合可能な新しいプロセス技術の開発ニーズが高まってきた。従来、

\*1 2009年入社 先端材料研究所  
\*2 2008年入社 研究開発部  
\*3 1996年入社 先端材料研究所  
\*4 1997年入社 先端材料研究所  
\*5 2004年入社 研究開発部  
\*6 2013年入社 JSR Micro N. V.  
\*7 2014年入社 JSR Micro N. V.

## Merging sensors and fluidics

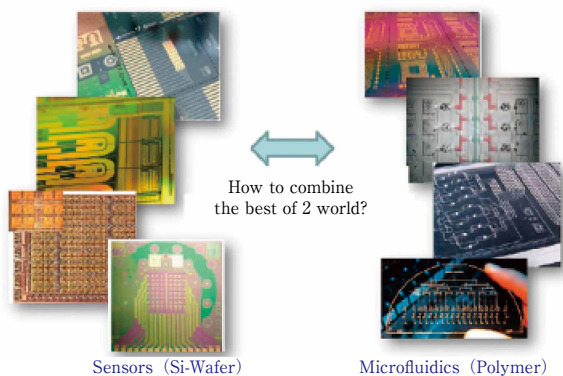


Figure 1 Issue for merging sensors and fluidics.

汎用的なLOCマイクロ流路形成材料としてはシリコン材料<sup>2)</sup>やウレタン系材料<sup>2)</sup>が主に用いられていたが、デバイスの複雑化や大量生産に向け、新たな材料の開発が求められている。

以上述べた技術課題を解決するため、著者らは光リソグラフィーを利用してパターンニングを可能とする感光性接着剤(PA)の開発に注力してきた<sup>3)</sup>。PAを用いたマイクロ流路形成は、図2に示すように、Siウエハー上に直接製造することができる。さらには、パターン形成後、他の接着剤を用いずにそのまま接着できるため、プロセスははるかに簡便となる。加えて、細胞毒性試験においても本材料は良好な結果を得ているのでバイオセンサー用途に適した材料となっている。

本論文では、マイクロ流路の作製プロセスの最適化検討の結果、より具体的には、本材料系で現像プロセス後に見られたブリッジ状のパターン異常の解決を詳細に検討した結果を報告する。

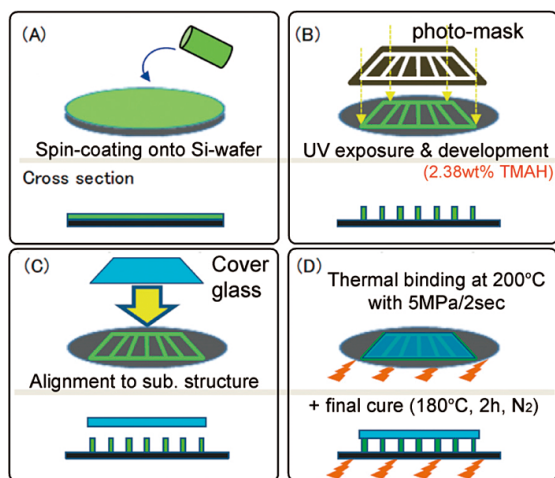


Figure 2 Typical fabrication scheme for wafer-scale process integration.

## 2 実験

### 2.1 組成物

感光性接着剤PA-001はアルカリ可溶性のアクリル樹脂、多官能エポキシ架橋剤および光酸発生剤からなる化学増幅ネガ型のフォトレジストとして作成した。PA-002, PA-003およびPA-004はPA-001組成中の光酸発生剤に対し、それぞれ5%、10%および20%の塩基性化合物(BC)を添加した感光性接着剤として作成した。

### 2.2 評価方法

#### 2.2.1 流路パターンの作製

一連の流路パターンの作製はクリーントラック(TEL社製モデルMark Vz)を用い実施した。代表的な作製手順を以下に示す。

PAを6インチのシリコンウエハー上に塗布後、110℃で3分間加熱することで乾燥し、引き続いて、フォトマスクを用いて365 nmの光源を有する露光機(Nikon社製モデルNSR1505 i10D)にて露光、110℃で5分間加熱後、2.38%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用い3分間で現像することで所定の流路パターンを得た。

#### 2.2.2 流路パターンの評価

パターンの測長は走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジー社製モデルS-9220)を用いて行い、同時に最適露光量(Eop)も求めた。なお、最適露光量とは実寸パターンがフォトマスクパターンと同一寸法になる際の露光量を意味する。膜厚は非接触式反射分光膜厚計(大塚電子社製モデルFE-3000)を用いて測定した。

#### 2.2.3 接着強度試験

PAの接着強度の評価は、接着強度試験機(Dage社製モデル4000)を用い、図3に示すレイアウトで行い、せん断剥離力として求めた。具体的には、PAをパターンニングしたウエハー上に8 mm角に切り出されたガラスウエハーを載せ、圧力5 MPa、ホットプレス機(芝浦製モデルFTD-1940)を用い、200℃で2秒間熱圧着した後のせん断剥離力を測定した。

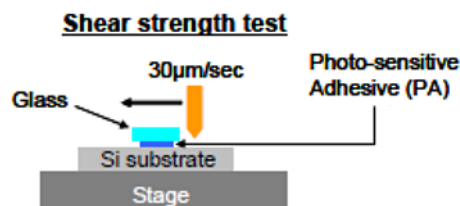


Figure 3 Illustrated image for measurement of bonding strength of PA.

### 3 結果と考察

既に報告したように、目的のマイクロパターンを正確に形成し、かつ他の接着剤を必要とすることなくパターン形成と接着を達成するPAは、マイクロ流路形成材料として極めて有効であることを明らかにしてきた<sup>3)</sup>。PAを用いることでデバイスの大量製造が容易となれば、LOCセルソーター等のバイオセンサー製品の普及は大きく進展することが期待される。

以上の背景により著者らは、LOC用途へのPAの実用化を想定した量産化におけるプロセスマージンデータの採取に取り組むこととした。プロセスマージンとは、製造

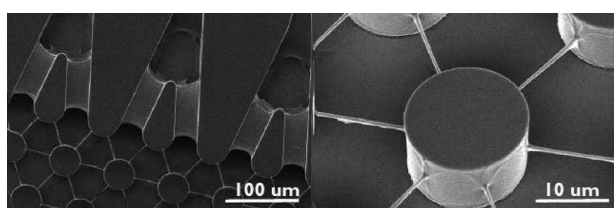


Figure 4 SEM images of typical bridging phenomenon observed with PA-001.

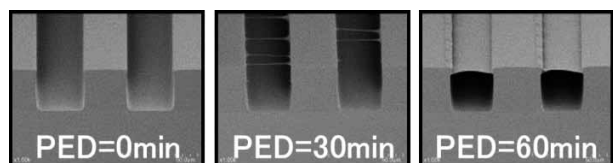


Figure 5 SEM images of profile transition affected by post exposure time.

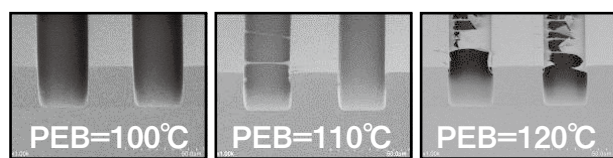


Figure 6 SEM images of profile transition affected by PEB temperature.

ラインにおいて複数の基板を加工する際に機械の故障等で搬送が停止した際に生じる引き置き時間、および、加熱装置の温度変動等に対する材料のパターニング性能の安定性を示すデータであり、製品の品質を確保する上で重要な指標である。

実際にPA-001のプロセスマージンデータを採取した際、しばしばパターンの上部に図4のようなブリッジ状の形状異常(以下、ブリッジと略記)の発生を確認した。ブリッジが残存すると流路の大きな弊害となる。このブリッジは現像における溶解条件を強めても消失しなかったことから、我々はこの現象の原因を推定し問題の解決に取り組んだ。

まず、ブリッジ現象の原因を推定するため、パターニングプロセスの見直しを行い、各工程に関連するパラメータを変更し、これらの影響を調査した。図5、図6に示すようにブリッジ発生は露光後の引き置き時間(PED)と露光後の加熱時(PEB)の温度に影響を受けることが分かった。この結果より、ブリッジ現象は露光後の酸の拡散<sup>4)</sup>およびPEB中の酸の蒸発<sup>5)</sup>が原因であり、図7に示すような機構で生成すると推定した。すなわち、露光時の光酸発生剤の分解により発生した酸が、その後の引き置きにより膜内に拡散し、続く加熱工程で未露光部側に酸が飛散するという機構である。本来架橋反応が進行しないはずの未露光部の一部が飛散した酸によるエポキシ基の酸架橋で溶け残り、これがブリッジ現象として現れた結果と理解される。

ブリッジ現象の原因が酸の拡散および蒸発によると推定されたことから、酸の移動を制御するためにクエンチャーとして塩基性化合物(BC)の添加を検討した。結果を表2に示す。表中の「bad」は露光量不足によるパターン倒れ、もしくはブリッジによる異常、「fair」は正常パターン、「Good」は最適露光量(Eop)を示す。BCを添加しない組成では正常なパターンが得られる領域は1000 mJ付近に限定され露光マージンは狭い。これに対し、BCを20%の添加

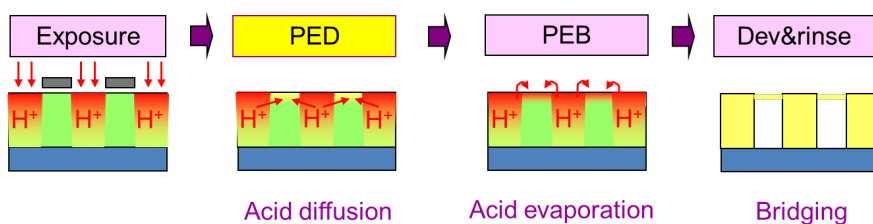


Figure 7 Plausible mechanisms for the bridging phenomenon.

Table 2 Patterning performances for exposure dose and basic content in PA s

Sample	Additive	Exposure dose [mJ/cm <sup>2</sup> ]									
		500	750	1000	1250	1500	2000	2250	2500	2750	3000
PA-001	None	bad	bad	Good	bad	bad	-	-	-	-	-
PA-002	5% BC	bad	bad	fair	fair	Good	fair	-	-	-	-
PA-003	10% BC	bad	bad	bad	fair	fair	fair	fair	Good	-	-
PA-004	20% BC	-	-	bad	bad	bad	fair	fair	fair	fair	Good

"Good" means Eop of 30 μm L/S pattern.

した組成ではブリッジの発生が抑制され正常なパターンの範囲が大幅に広がったが、酸のクエンチャーであるBCを添加したことに起因する露光感度の大幅な低下が見られている。そこで、プロセスマージンと露光感度とのバランスを両立する組成を見出すため、BC添加量を10%、5%に抑えた組成にて感度確認を行ったところ、5%のBCを添加した組成であるPA-002において、PA-001対比でEopは若干低下するもののブリッジの発生が起きない組成を見出すことができた。

現在、セルソーター等のバイオセンサーで検知可能な物質のサイズに関して、細胞単位だけでなくスフェロイドやタンパク質等のより大きな物質をターゲットとするニーズ、すなわち、流路隔壁の高膜厚化の要求も高まっている。図8に示すようにBCを含まないPA-001H (PA-001の高粘度グレード)では、パターンブリッジの問題が高膜厚化への障害となっていたが、PA-002H (PA-002の高粘度グレード)は、図9に示すように80 μm以上の膜厚においてもブリッジマージンが確保された状態でパターンニング可能で

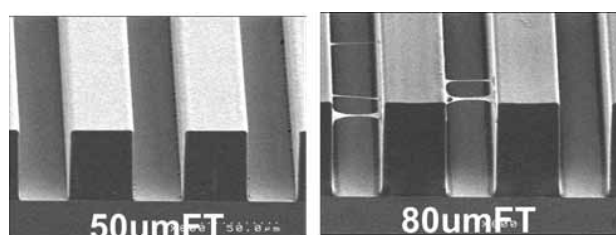


Figure 8 SEM images of the profile transition affected by film thickness of PA-001H.

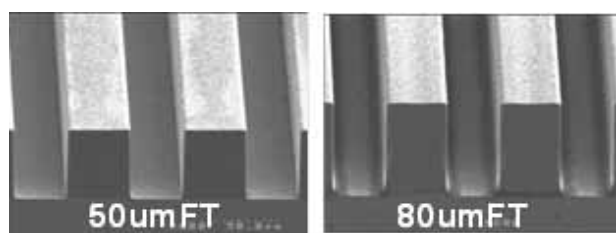


Figure 9 SEM images of the profile transition affected by film thickness of PA-002H.

Table 3 Bonding strength

Sample	Film Thickness [μm]	Shear strength [MPa]
PA-001	30	4.0
PA-002	30	3.9
PA-002H	80	6.5

あることを確認した。加えて、BCの添加による接着強度への影響を確認した結果を表3に示す。膜厚30 μmにおける接着強度を比較したところ、BC添加による悪影響はみられず、同等の接着強度を確保していることを確認した。一方、厚膜化した系では、接着強度は上昇する結果となった。この現象は熱圧着時のパターンの軟化により膜の流動性が増大し、アンカー効果によって接着強度が向上した結果として理解される。

#### 4 まとめ

ウエハースケールでのマイクロ流路作製においてプロセスの簡略化をもたらす感光性接着剤は理想的な材料といえる。課題となったパターンニング性能の改善は塩基性化合物の添加により、露光プロセス時に発生する酸の拡散をコントロールすることで解決した。今回開発した感光性接着剤は高い接着力を示すとともに、80 μm以上の高膜厚のパターンを形成できることからバイオセンサーを始めとする様々なBioMEMS分野への応用が期待される。

#### 発表先

H. Kubo, et al: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **28**, 411 (2015).

#### 引用文献

- 1) J. Ducrée and R. Zengerle editors: "FlowMap- Microfluidic Roadmap Fort the Life Sciences", Books on Demand GmbH, Norderstedt (2004), p.19.
- 2) (a) J. Steigert, O. Brett, C Muller, M. Strasser, N. Wangler, H. Reinecke, M. Daub and R. Zengerle: *J. Micromech. Microeng.*, **18**, 095013 (2008).

- 
- (b) Z. Zhang, P. Zhao, G. Xiao, B. R. Watts, and C. Xu, *Biomicrofluidics*, **5**, 046503 (2011).
- (c) J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. Wu, O. J. A. Schueller and G. M. Whitesides: *Electrophoresis*, **21**, 27 (2000).
- 3) H. Hieda, T. Miyazaki, S. Peeters, B. Majeed, J. Loo, C. Liu, J. O'Callaghan, K. Jans, L. Lagae, P. Deshpande: *JSR Technical Review*, **121**, 16 (2014).
- 4) (a) J. B. Kim, Y. G. Kwon, J. H. Choi, M. H. Jung: *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **17**, 2097 (1999).
- (b) J. B. Kim, Y. G. Kwon, J. H. Choi, M. H. Jung: *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, **3678**, 536 (1999).
- 5) (a) N. Kihara, S. Saito, T. Ushirogouchi and M. Nakase: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **8**, 561 (1995).
- (b) T. Niinomi, H. Tomiyasu, Y. Kameyama, M. Tsukamoto, Y. Tanaka, J. Fujita, S. Shimomura: T. Ochiai, *Proc. SPIE*, **2724**, 174 (1996).
- (c) S. Hashimoto, T. Itani, H. Yoshino, M. Yamana, N. Samoto and K. Kasama: *Proc. SPIE*, **3049**, 248 (1997).