

# バイオチップ用レジストの開発とマイクロデバイスへの応用

電子技術課 横山義之 機械システム課 鍋澤浩文\*

## 1. 緒言

温度や pH、光によって体積を変化させる刺激応答性ポリマーや、親水・疎水表面を作り出すポリマーなど様々な特性を持つポリマーが高機能バイオマテリアルとして提案されている<sup>1-3)</sup>。これらのポリマーに微細加工性を持たせれば、様々なバイオチップや $\mu$ TAS (Micro Total Analysis System)チップ、MEMS (Micro Electro Mechanical System)チップを構成する材料や部品の一部として利用することが可能になる。これまでの研究では、温度によって体積を大きく変化させるポリマー poly(*N*isopropylacrylamide) (pNIPAAm)に光架橋性を付与し、半導体フォトレジストのように、フォトリソグラフィー法によって直接微細加工できる pNIPAAm フォトレジストを開発している(図 1)。

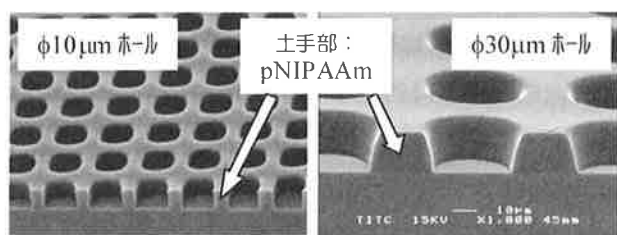


Fig.1 SEM image of pNIPAAm pattern using pNIPAAm photoresist by photolithography.

本研究では、光架橋性にかえて熱架橋性を pNIPAAm に新たに付与し、熱ナノインプリントリソグラフィー法によって直接微細加工できる pNIPAAm レジストの開発を試みた。熱ナノインプリント法は、微細な凹凸パターンを形成したモールドを、加熱によって軟らかくしたレジスト膜に押し当てて、微細パターンを直接転写する成形技術である。汎用の露光装置であるマスクアライナを用いたフォトリソグラフィー法では形成困難な  $1\mu\text{m}$  以下の超微細パターンを、比較的安価な装置で実現できる次世代のリソグラフィー技術として注目されている。pNIPAAm を熱ナノインプリント法によりサブミクロン( $1\mu\text{m}$ ・ $100\text{nm}$ )程度に微細加工できれば、より微小な生体物質(大腸菌: $1\mu\text{m}$ 、ウイルス: $300\text{nm}$ など)や機能性ナノ粒子を扱う高機能なバイオチップ、 $\mu$ TAS チップでの利用も可能になると考えられる。

※現 中央研究所

## 2. 実験と結果

### 2. 1 pNIPAAm の合成と物性評価

*N*isopropylacrylamide と 2-hydroxyethylacrylate をラジカル共重合し、架橋サイトとして働く水酸基を有する pNIPAAm 共重合体を合成した。次に、得られた共重合体に架橋剤として citric acid を加え、1-methoxy-2-propanol に溶解し、熱架橋性を持たせた pNIPAAm レジストを調整した(図 2)。

示差走査熱量測定により、pNIPAAm レジスト膜のガラス転移温度 ( $T_g$ ; 膜が軟らかくなる温度)を求めたところ  $110^\circ\text{C}$  であった。そのため、熱ナノインプリント時のモールド押し込み温度は、 $T_g$  より若干高めめの  $130^\circ\text{C}$  に設定した。また、熱重量測定の結果、架橋反応である脱水エステル化による重量減少が  $180^\circ\text{C}$  付近から見られた。そのため、モールド押し込み後の架橋温度は、それより若干高めめの  $200^\circ\text{C}$  に設定した。

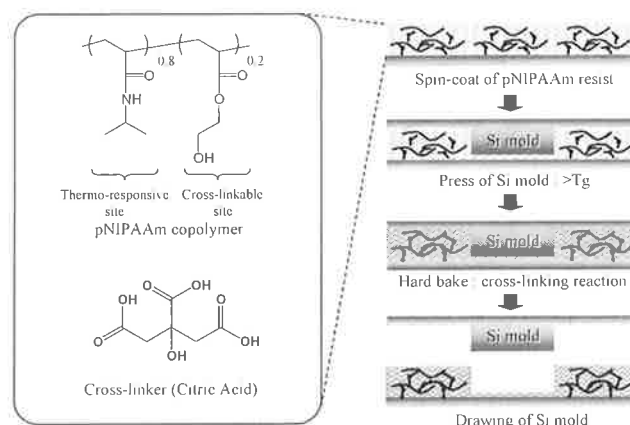


Fig.2 Chemical composition of pNIPAAm resist, and patterning process by thermal nanoimprint.

### 2. 2 熱ナノインプリントによるパターン転写

はじめに、基板(ガラスまたはシリコン)上に pNIPAAm レジスト溶液をスピコートしてレジスト膜を得た。次に、基板を  $130^\circ\text{C}$  に加熱しレジスト膜を軟化させて、微細な凹凸パターンを有するシリコン製モールドを  $3.2\text{MPa}$  の圧力で押し込んだ。事前に、モールド表面をフッ素系高分子離型剤(ダイキン化成: オブツール HD-1100)で処理しておく、最後のモールド引き抜き工程におけるレジスト膜との剥離が行い易か

った。次に、基板を 200°C に加熱して、レジスト膜内部での架橋反応を進行させた。酸無水物を末端に有するシラン系処理剤 (3-(triethoxysilyl)propylsuccinic anhydride) で基板を予め表面処理しておく、基板とレジスト膜間にも強固な架橋反応が生じ、両者の密着性を向上させることができた。最後に、基板を T<sub>g</sub> 以下 (100°C 程度) まで冷却して、モールドを引き抜いた。

熱ナノインプリント法によって形成した pNIPAAm レジストの微細パターンを電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 3 に示す。1μm - 500nm の微細なパターンが良好に転写されていることが確認できた。

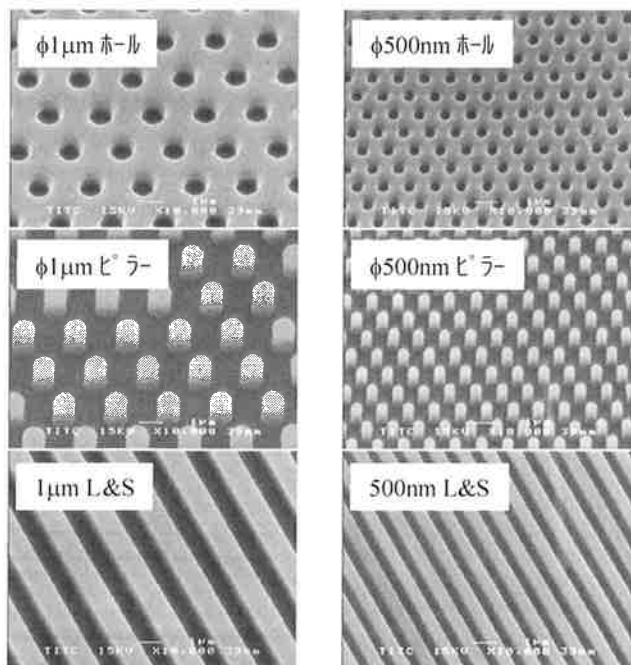


Fig.3 SEM image of pNIPAAm pattern using pNIPAAm resist by thermal nano-imprint.

### 2. 3 微細パターンの温度応答性

得られた微細パターンに水を滴下し、種々の温度に基板を保ちながら微細形状の温度による変化を、光学

顕微鏡を用いて観察した (図 4)。基板温度を 36°C にすると、pNIPAAm は収縮し、穴パターンの直径やラインパターンの線間が広がった。それに対し、基板温度を 20°C にすると、pNIPAAm は膨潤し、10 秒後には穴パターンや線間は完全に閉じた。また、この挙動は可逆的に何度も繰り返し行えることがわかった。

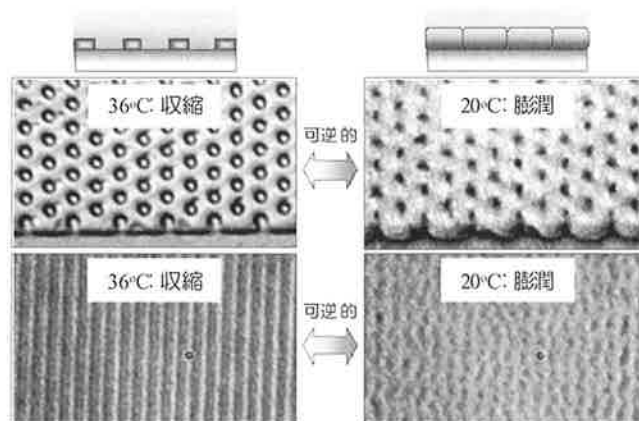


Fig.4 Change of pNIPAAm pattern (1μm pattern) in water

### 3. 結論

温度によって体積を変化させる温度応答性ポリマー (pNIPAAm) に熱架橋性を付与し、熱ナノインプリント法で直接微細加工できる pNIPAAm レジストを新規に開発した。熱ナノインプリント法により、pNIPAAm を 1μm-500nm に微細加工することができ、更に、微細パターンでの温度応答性を確認することができた。

【謝辞】本研究推進にあたり数多くご指導を頂いた大阪大学 民谷教授、北陸先端科学技術大学院大学 高村准教授、産総研 山村研究員に深く感謝致します。

#### 「参考文献」

- 1) K. Ishihara et al., *Polym. J.*, **22**, 355 (1990)
- 2) K. Sumaru et al. *Macromolecules*, **37**, 4949 (2004)
- 3) Y. Ito et al., *Biomaterials*, **27**, 2502 (2006)

キーワード：温度応答性ポリマー、熱ナノインプリント、レジスト、バイオチップ

## Development of Resist Material for Biochips and Its Application to Micro Devices

Electronic engineering Section: Yoshiyuki YOKOYAMA,  
Mechanical System Section: Hirofumi NABESAWA\*

Recently there are a lot of suggestions for application of stimuli-responsive polymers, which change volume in response to temperature, pH or irradiating light changes, as a high-functional biomaterial. If equipped with microfabricatability, stimuli-responsive polymers can be used as materials comprising various biochips, μTAS chip and MEMS chip. This study applies thermal nano-imprinting process to an improved thermal responsive polymer (pNIPAAm) that has heat crosslinkability. As a result, the pNIPAAm polymer has been successfully patterned with fine patterns of 1μm - 500nm.