

厚膜レジストを用いた磁気ポリマーコンポジットの
特性評価とそのマイクロデバイス応用に関する研究

2017年

鈴木 淳也

目 次

第 1 章 諸 論	1
1.1. 研究背景	1
1.2. MEMS 分野におけるポリマーコンポジットの従来研究	3
1.3. 磁気ポリマーコンポジットの従来研究	4
1.4. 本論文の目的	7
1.5. 本論文の構成	8
第 1 章の参考文献	9
第 2 章 磁気ポリマーコンポジットの作製	11
2.1. 緒 言	11
2.2. 厚膜ポリマー材料	12
2.3. 磁性粒子	14
2.4. 調製方法	15
2.5. 結 言	18
第 2 章の参考文献	18
第 3 章 磁気ポリマーコンポジットの物性評価	21
3.1. 緒 言	21
3.2. 機械的特性評価	22
3.2.1. 引張試験による機械特性の評価	22
3.2.2. 機械的特性の評価結果	24
3.2.3. 磁気ポリマーコンポジットの破断メカニズム	29

3.3.	磁気特性評価	33
3.3.1.	VSM を用いた磁気特性評価	33
3.3.2.	磁気特性評価結果	36
3.4.	加工特性評価	42
3.4.1.	分光吸光光度計による透過率計測	42
3.4.2.	透過率計測結果	43
3.4.3.	L字型パターンによる露光特性の評価	46
3.4.4.	パターニングによる構造垂直性評価結果	49
3.4.5.	パターニングによる形状転写性評価結果	50
3.5.	結 言	52
	第3章の参考文献	55
 第4章 アプリケーション I : マイクロバルブ		57
4.1.	結 言	57
4.2.	側面封止型マイクロバルブ	59
4.2.1.	デバイス構成・駆動原理	59
4.2.2.	バルブ構造体のリリース実験と磁気駆動実験	60
4.2.3.	プロセスフロー	70
4.2.4.	製作結果	75
4.2.5.	性能評価	78
4.2.6.	本節のまとめ	83
4.3.	底面封止型マイクロバルブ	84
4.3.1.	デバイス構成・駆動原理	84
4.3.2.	プロセスフロー	85
4.3.3.	製作結果	90
4.3.4.	性能評価	91
4.3.5.	本節のまとめ	92
4.4.	改善点	93
4.5.	結 言	94
	第4章の参考文献	95

第5章 アプリケーションII : MEMS ミラー	99
5.1. 緒言	99
5.2. 2軸ポリマーMEMS ミラー	102
5.2.1. デバイス構成・駆動原理	102
5.2.2. 主応力・共振周波数の解析	103
5.2.3. プロセスフロー	110
5.2.4. 製作結果	114
5.2.5. 実験構成	115
5.2.6. 駆動特性評価	117
5.2.7. 本節のまとめ	119
5.3. 2次元走査型ポリマーMEMS ミラー	121
5.3.1. デバイス構成・駆動原理	121
5.3.2. 主応力・共振周波数の解析	123
5.3.3. プロセスフロー	126
5.3.4. 製作結果	129
5.3.5. 駆動特性評価	130
5.3.6. 本節のまとめ	133
5.4. 結言	134
第5章の参考文献	135
第6章 結 論	137
本研究に関連する公表論文	139
学術論文	139
学外発表	139
謝 辞	141
付 録	143

第1章 諸 論

1.1. 研究背景

ポリマー材料は柔軟な加工性や軽量性、優れた機械特性、低コスト等といった観点からさまざまな分野で利用されており、我々の生活に不可欠なものとなっている。近年では、半導体製造技術を基盤とした MEMS (Micro Electromechanical Systems) 分野においてもポリマーの使用例が多数報告されている[1-4]。その一例として、チップ上で化学反応、成化学分析を行う μ -TAS (micro total analysis systems) や LOC (Lab-on-a-chip) , BioMEMS への利用や、ポリマーをベースにマイクロデバイスを構成する Polymer-MEMS 等が挙げられる[5-7]。特に μ -TAS や LOC では、サンプルや試薬に対して化学反応を起こしにくく、不活性な材料が求められている。また、集積化チップは使い捨てであるため、低コストであることが望ましく、ポリマー材料はこれらの条件を満足する場合が多い。Polymer-MEMS においては、ポリマーの柔軟な加工性や低剛性を利用したマイクロデバイスが報告されており、シリコンをベースとした従来のマイクロデバイスと比較して、ミリオーダーでの駆動を実現し、かつソフトマイクロマシニング技術をベースとした簡易加工や製作コストの削減、低エネルギーでの駆動を実現している。

MEMS 分野におけるポリマー材料では、PMMA, PDMS, フォトレジストなどをはじめとする様々な種類のポリマー材料がしばしば利用されており、その中でも、ポリマー MEMS デバイスの構造材料には、SU-8 などの高アスペクト比、高解像度、高い再現性を有する厚膜フォトレジストが多く利用されている。フォトレジストやポリマーが持つ化学薬品への高い耐性や UV 硬化特性、低ヤング率や延性、高透過性、プラズマ耐性などの材料特性、高アスペクト比での構造形成等の優れた観点から、高アスペクト比のマイクロ鋳型、高感度センサ、マイクロレンズ、医療デバイス・センサ、保護膜といった広範囲での応用が行われている。

厚膜ポリマーを利用したデバイス応用の報告例として、H. Yamashita ら[8]は、SU-8

を駆動構造材料へ利用したポリマーMEMS ミラーを提案している。ミラーデバイスの駆動領域となるトーションバーへ低ヤング率かつ延性の材料特性を持つ SU-8 を利用し、ミラーとトーションバー内部へ形成した Au コイルに電流を流し、ローレンツ力によって駆動させることで大偏向角度を実現している。A. Ezkerra らはポリマーをベースとした能動型マイクロバルブ[9]と受動型マイクロポンプおよびマイクロバルブ[10]を提案している。前者のマイクロバルブは Au 配線を持つガラス基板上と SU-8 によって構成されている。基板上へ SU-8 を堆積させ、マイクロ流路とマイクロチャンバ、流路を封止する弁を形成し最後に SU-8 シートによるパッケージングを行うことで製作される。ガラス基板上へ形成した Au 配線に電流を流し、チャンバ内へ熱によるバブルを発生させ、SU-8 で形成した封止弁をバルブによって作用する圧力で駆動させる構造となっており、SU-8 の低剛性を生かした大変位駆動かつ高い封止性能を実現している。後者のマイクロポンプ・バルブはガラス基板、流路を封止する弁とマイクロチャンバを持つ SU-8 領域、パッケージング材およびダイヤフラムとなる PDMS によって構成されている。外部装置によって PDMS ダイヤフラムを押し込むことでマイクロ流路内に流れ場を発生させ、流路内に組み込まれている 2 対の SU-8 弁によって一方向のみに流体が流れる構造となっている。この様に、厚膜ポリマー材料をマイクロデバイスへ応用した例はいくつかの報告がある。これらは従来のシリコンをベースとしたマイクロデバイスと比較して、ポリマー材料特性や加工特性を利用した低エネルギーでの大変位駆動、簡易加工かつ低コストでの製作を実現している。

ポリマー材料の利用における最大の利点は従来の表面マイクロマシニング技術とバッチプロセスを用いた基板上へのポリマー構造体の形成とその材料特性を十分に生かした低エネルギーかつ大変位駆動が可能な点にある。紫外線照射と現像プロセスによって数 μm ～数百 μm の構造を簡易的に形成可能とする。さらには、ポリマーが持つ優れた機械特性を利用することで低エネルギーかつ大変位駆動が可能な構造材料となり、新たな MEMS 材料として着目されている。

1.2. MEMS 分野におけるポリマーコンポジットの従来研究

MEMS 分野においてポリマー材料の利用展開はマイクロデバイスのみにとどまらず、性能を複合化させてより高機能化したデバイスの研究へと展開している。その一つの方向性は、フォトレジストに各種微粒子を含有するコンポジット化に関する研究である。材料のコンポジット化は 2 種類以上の主材料と充填材料を組み合わせることによって行われ、材料特性を飛躍的に向上させる、または充填材料の機能性を付加させる利点があり、これらの利点によって主材料の応用範囲を拡大させることが可能となる。

ポリマー材料をベースとしたコンポジット化においては、ポリマーコンポジットに分類され、主材料にポリマー・高分子材料、充填材料にはマイクロ・ナノサイズの無機材料が一般的に利用され、ポリマーの特性を維持しつつ、充填した無機材料によって材料特性の向上や機能性の付加を実現している。MEMS 分野におけるポリマーコンポジットの材料特性に関する報告例は多数存在する。Chiamori ら[11]が、厚膜ネガレジスト SU-8 内へ金ナノ粒子、ダイヤモンド、カーボンナノチューブをそれぞれ添加させたポリマーコンポジットを提案し、パターン形成後の残留応力や粘度変化、ヤング率等の機械特性の変化について報告している (Figure 1-1)。S. Jiguet ら[12]は、エポキシ樹脂内へシリカ微粒子を充填させたポリマーコンポジットについて検討し、内部応力の変化やエポキシ樹脂の摩擦力低減に関する報告を行っている。また、アプリケーションとしてマイクロ歯車の試作を行っている。C. A. E. Hamlett ら[13]は、表面処理を施したシリカ微粒子を SU-8 内へ充填させ、充填粒子表面のぬれ性によるポリマーコンポジットの表面状態の変化や構造物のぬれ性について報告している。機能性に関する報告例では、Damean ら[14]は、SU-8 内へニッケル粒子を充填したポリマーコンポジットを提案し、露光による構造物の形状や解像度について評価している。

以上のように、MEMS 分野への適用を考慮したポリマーコンポジットの研究については数多くの報告例があるが、その多くは複合化によって付加した機能性に関する材料物性評価となっており、デバイス応用についての報告例は少ない。デバイス応用においては、付加する機能性に関する材料物性の検討が中心課題となるのはもちろんであるが、プロセスインテグレーションを考えていく上で、材料物性、加工方法、デバイス設計の 3 項目を総合的に判断して、摺り合わせを行いながらデバイス性能に見通しを

立てていくことが必要であり、この点を十分に検討しないためと考えられる。材料の基礎特性評価において十分な機能を有していて、応用が期待できる材料であったとしても、実際に半導体製造技術をベースとする加工技術に当てはめてプロセスインテグレーションをしていくと、加工精度が十分でなかったり、加工後のダメージや寸法効果で機械的強度や付加した材料特性が下がったりするなどの課題が出てくることが予想される。



Figure 1-1 Chiamori らによる SU-8/Au コンポジット

1.3. 磁気ポリマーコンポジットの従来研究

第 1.2 節では MEMS 分野への展開を考慮したポリマーコンポジットの研究例について説明した。報告例の多くは材料特性に関するものであり、デバイスへ応用した研究例は非常に少ないものとなっている。その中でも、感光性ポリマーと磁性粒子を組み合わせた磁気ポリマーコンポジットは有望な組み合わせの一つとされておりマイクロデバイスへ応用した例がいくつか報告されている。Nanni ら[15]が、PDMS 内へ純鉄粒子を添加させた PDMS-Iron コンポジットを提案し、マイクロポンプのメンブレンとして利用可能であることを紹介している (Figure 1-2)。Tsumori[16]らは、PDMS 内へ純鉄粒子を添加させ、磁場を加えることで磁性粒子に方向性を持たせたピラー構造体を提案し

ている (Figure 1-3)。このピラーへ回転磁場を印加することで磁性粒子の方向性に従い駆動することを紹介し、磁気マイクロポンプとしての利用について報告している。

これらの磁気ポリマーコンポジットを用いた磁気 MEMS デバイスは、従来の磁気 MEMS デバイスに比べて、加工容易性、磁気特性制御性の観点で利点がある。従来の一般的な磁気 MEMS デバイスは、アクチュエータとなる磁性層の作製としてスパッタやめっきによる形成が主流であり、シード層を形成する必要があること、そして磁性層の膜厚や形状に制限が生じる。さらには、磁性体の体積に発生力が比例する磁気アクチュエータは、マイクロスケールで製作される MEMS デバイスへの適応が困難とされている。そのため、加工・磁気発生力の両者の観点から、磁気アクチュエータは MEMS デバイスへの利用に不向きとされている。

この課題に対して、磁気ポリマーコンポジットはいくつかの利点を持っている。一つ目は主材料であるポリマーが持つ加工性である。スピコート法やスプレーコート法によって磁気ポリマーコンポジットは磁性層を堆積でき、熱や紫外線照射によって容易に構造形成することが可能である。二つ目は磁性粒子の含有量と磁性層の膜厚を制御できることにある。磁性粒子の含有量は磁気による発生力に直結する項目である。また、粘度によってインプロセスで膜厚調整や厚膜構造を形成可能な磁気ポリマーコンポジットは磁性層の膜厚による磁気発生力の向上を図ることができる。これらの利点から、磁気ポリマーコンポジットは磁気 MEMS デバイスにおける新しいアクチュエータ材料として期待されている。しかしながら、従来の磁気ポリマーコンポジットを用いた MEMS デバイスに関する報告例では、磁気ポリマーコンポジットの磁気特性に関する諸特性や材料物性値を評価しているものは少数である。また、材料物性値に基づくポリマーデバイスの設計や製作を行っているものは非常に限られており、磁気ポリマーコンポジットの MEMS デバイス応用の可能性は十分検討できていない。ほぼ唯一の例としては、M. Suter らによる取り組みがある [17]。この中では、直径 13nm 程度までの酸化鉄 (Fe_3O_4) ナノ粒子を中心とした SU-8 とのコンポジットの検討を行い、ナノ粒子の攪拌方法、磁気特性、加工物の表面粗さなどの把握から、カンチレバー型共振器や、2 格子吸収を用いた微細 3 次元形状加工により流体中を移動するコイル型マイクロ素子の例を示している。この研究では、ナノ粒子を混合することで、コンポジットの透過率をレジストにできるだけ近い値で維持し、より微細なパターンの形成を目的として簡易的な加工精度が評価されているが、主材料である厚膜レジストの特徴を活かし、また、磁気駆動デバイスとして、ある程度の体積を有することで磁気吸引力を増すためには、厚膜でのパターンニング精度が重要であり、また、粒子径や粒子種についても検討が

必要である。さらに、磁気ポリマーコンポジットは、駆動構造として用いられるため、ヤング率が測定されているが、ポリマーデバイスで多くの場合に課題となる機械的信頼性については、ほとんど検討されていない。

以上のように、実際的なデバイス性能を考えるプロセスインテグレーション上で、本来のコンポジットの有する特徴を十分活かした材料物性、加工方法、デバイス設計の摺り合わせによる、磁気ポリマーコンポジットを用いたデバイスへの機能付加の優位性を検証していく必要がある。

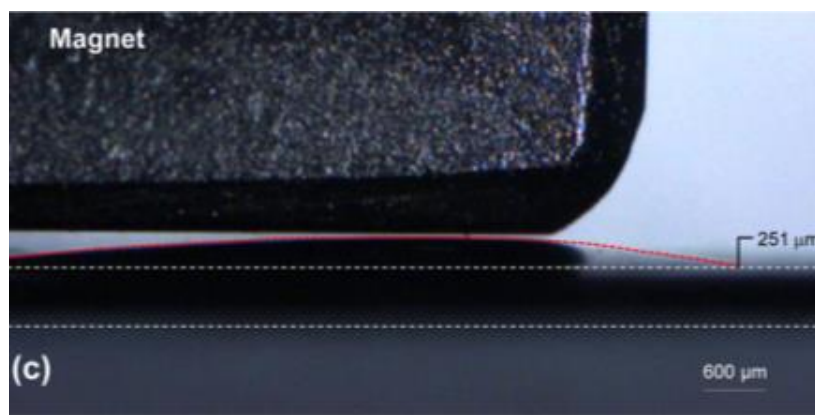


Figure 1-2 Chiamori らによる SU-8/Au コンポジット

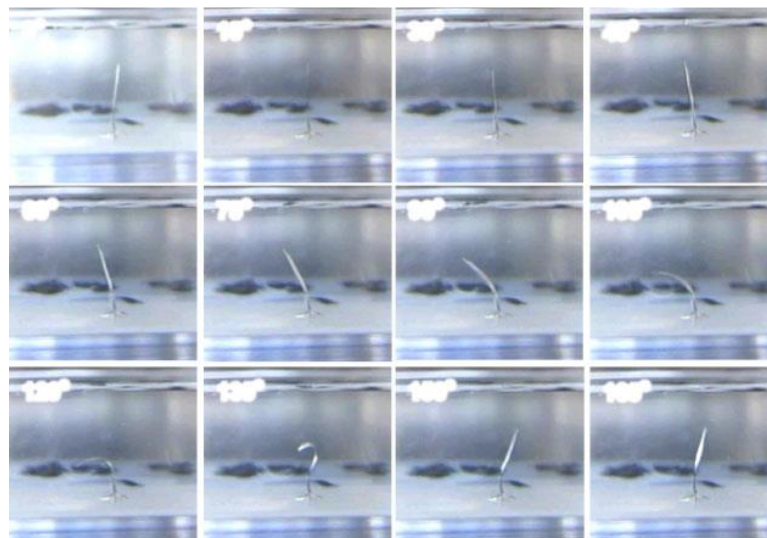


Figure 1-3 Chiamori らによる SU-8/Au コンポジット

1.4. 本論文の目的

第 1.1 節では、ポリマー材料のマイクロデバイスへの応用について、具体的な応用分野や報告例を挙げ、その有用性について述べた。また、第 1.2 節および第 1.3 節では、更なるポリマーの利用に向けたポリマーコンポジットの MEMS 分野への展開における一例を述べた。その中でも、感光性ポリマーと磁性材料の組み合わせである磁気ポリマーコンポジットはポリマーの加工容易性や低剛性等の材料特性と磁性材料の磁化特性を併せ持った材料として注目されている。外部磁場の印加によるミリオーダーでの大変位駆動が可能なアクチュエータの形成、ポリマーの加工容易性を生かした簡易的な厚膜磁性層の形成など、従来のシリコンデバイスまたは磁気 MEMS デバイスに対して大きな優位性を持ったポリマーコンポジットとなる。しかしながら、これまでに報告されている磁気ポリマーコンポジットの研究では、材料特性、加工特性、デバイス設計を摺り合わせたマイクロデバイスへの応用を検討しているものは少数となっている。さらには、対象としているデバイスは薄膜デバイスとなっており、磁性層の体積によって発生力を高めることが可能な磁気駆動の特性を十分に生かしたデバイスへの検討は行われていない。

磁気ポリマーコンポジットを用いたマイクロデバイス応用の報告例において、ポリマーコンポジット自身の特性を把握したデバイス応用については限られており、多くは初期的な試行としての利用に限られている。より高精度かつ高信頼性を持った磁気駆動型マイクロデバイスへの応用においては、磁気ポリマーコンポジットが持つ特性を十分に把握し、その材料特性、加工特性、デバイス設計の相互関係を考慮することが重要となる。

以上のような背景から、本研究では、厚膜フォトレジストとマイクロサイズの磁性粒子を組み合わせた磁気ポリマーコンポジットを提案し、材料を MEMS デバイスへ応用する場合のプロセスインテグレーションを考慮したプロセス設計に資する材料特性の評価と、そのデバイス応用による有用性の検証を行う。Figure 1-4 は本研究の全体の流れを俯瞰した図を示しており、ポリマーデバイスおよび磁気デバイスの従来の特徴を維持しながら、磁気ポリマーコンポジットの特徴を付加するために、デバイス加工形状を想定した条件設定により、機械特性や磁気特性、加工特性を定量的に評価することで、磁気 MEMS デバイスのアクチュエータおよび構造材料としての磁気ポリマーコンポジットの妥当性について材料評価する。また、得られた材料物性値をマイクロデバイス設

計へ適応することで磁気ポリマーコンポジットをベースとした磁気 MEMS デバイスの設計手法としての有用性について検討する。

マイクロデバイスの設計手法については、材料特性、加工特性、デバイス設計を摺り合わせた、従来の機械設計をベースとした有限要素解析によって実施される。従来の機械設計法をマイクロスケールに落とし込み、材料特性と加工特性、デバイス設計の相互関係を考慮した設計・解析を行い、実際に試作したマイクロデバイスの性能を評価することによって、設計手法の妥当性を検証する。

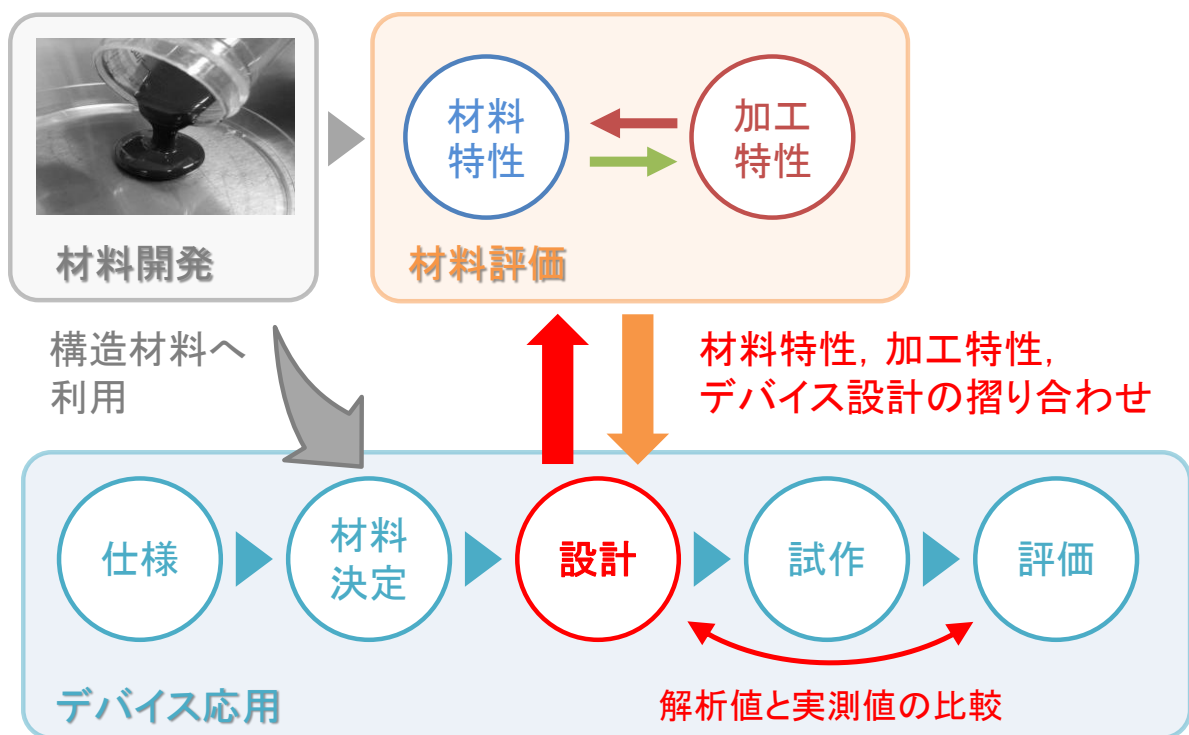


Figure 1-4 本研究における全体の流れ

1.5. 本論文の構成

本論文の構成を記す。提案する磁気ポリマーコンポジットのマイクロデバイス応用と構造材料としての有用性の検証を本研究の目的として、第2章では、本研究で使用する磁気ポリマーコンポジットの概念や構成について説明した後に、主材料となるポリ

マーと磁性粒子の選定, 磁気ポリマーコンポジットの調製方法について述べる。第3章では, 調製した磁気ポリマーコンポジットの機械特性と磁気特性, UV加工特性についての評価を粒子含有率を変化させて行い, プロセス設計に資する材料物性について検討する。そして, 第4章と第5章では, 材料物性評価を行った磁気ポリマーコンポジットを用いたマイクロデバイスについて, 流体デバイスと光デバイスの試作・性能評価を実施し, 磁気ポリマーコンポジットベースのマイクロデバイスの広範囲にわたる有用性について検討する。最後に, 第6章で本学位論文について纏める。

第1章の参考文献

- [1] J. M. Ruano-L'opez et al., "A new SU-8 process to integrate buried waveguide and sealed microchannels for a lab-on-a-Chip", *Sensor and Actuator B: Chemical*, vol. 114, pp. 542-551 (2006).
- [2] F. J. Blanco et al., "3-D Polymeric Microfluidic devices for BioMEMS applications", *Proceeding of SPIE*, Vol 5839, pp. 127-137 (2005).
- [3] B Cortese et al., "Characterisation of an irreversible bonding process for COC-COC and COC-PDMS-COC sandwich structures and application to microvalves", *Sensor and Actuators B: Chemical*, vol. 160, pp. 1473-1480 (2011).
- [4] D. Kim et al., "A bi-polymer micro one way valve", *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 136, pp. 426-433 (2007).
- [5] A Manz et al., "Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing", *Sensor and Actuators B: chemical*, vol. 1, Issue 1-6, pp. 244-248 (1990)
- [6] B. Ibarlucea et al., "Self-validating lab-on-a-chip for monitoring enzyme-catalyzed biological reactions", *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 237, pp. 16-23 (2016).
- [7] Y. Jia et al., "A polymer-based MEMS differential scanning calorimeter", *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 231, pp. 1-7 (2015).

-
- [8] H. Yamashita et al., “Integration of Angular rate sensor on large deflection polymer –MEMS mirror”, *Proceeding of Optical MEMS and Nanophotonics*, pp. 69-70 (2013).
 - [9] A. Ezkerra et al., “A microvalve for lab-on-a-chip application based on electrochemically actuated SU8 cantilevers”, *Sensor and Actuators B: Chemical*, vol. 115, pp. 505-511 (2011).
 - [10] A. Ezkerra et al., “SU8 diaphragm micropump with monolithically integrated cantilever check valves”, *Lab on a chip*, vol. 11, pp. 3320-3325 (2011).
 - [11] H. C. Chiamori et al., “Suspension of nanoparticles in SU-8: Processing and characterization of nanocomposite polymers”, *Microelectronics journal*, Vol. 39, pp. 29-34 (2005).
 - [12] S. Jiguet et al., “SU-8 nanocomposite photoresist with low stress properties for microfabrication applications”, *Microelectronic Engineering*, vol. 83, pp. 1966-1970 (2006).
 - [13] C. A. E. Hamlett et al., “Lithographically fabricated SU8 composite structures for wettability control”, *Surface and Coatings Technology*, 240, pp. 179-183 (2014).
 - [14] N. Damean et al., “Composite ferromagnetic photoresist for the fabrication of microelectromechanical systems”, *Journal of Micromechanical Microenginerring*, 15, pp. 29-34 (2005).
 - [15] G. Nanni et al., “Microfabrication of magnetically actuated PDMS-Iron composite membranes”, *Journal of Microelectronic Engineering*, 98, pp. 607-609 (2012).
 - [16] F. Tsumori et al., “Development of actuation system for artificial cilia with magnetic elastomer”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 54, 06FP12 (2015).
 - [17] M. Suter., “Photopatternable superparamagnetic nanocomposite for the fabrication of microstructures”, *Doctoral dissertation, ETH ZURICH* (2011).

第2章 磁気ポリマーコンポジットの作製

2.1. 緒 言

ポリマー・高分子材料のコンポジット化の原点は、ゴム材料内へカーボンブラックを充填させることによって強度や耐久性が数倍から数十倍と著しく向上することが発見されたことである[1]。今日ではプラスチック材料や合成ゴムなど幅広い用途・分野でコンポジット化された材料が利用されている。ポリマー材料の補強や機能性を付加させるために充填される材料は多岐に渡り、シリカ微粒子やカーボンナノチューブ、金属材料が挙げられ、そのサイズはマイクロメートルからナノメートルと幅広く用いられている。特に、ナノスケールまで微細化された微粒子では、材料の化学的特性を保持しながらサイズ効果によってバルク材料とは異なった物理特性や光学特性、電磁気特性を有している。この無機ナノ粒子とポリマーのコンポジット化は無機分子と有機分子が分子レベルで複合化されることで、従来では得ることができなかったナノ粒子の機能性付与やポリマーの材料特性の飛躍的向上等を実現することができる[2]。ここで、コンポジット化の大きな目的には主材料と少量の充填材料を組み合わせることで主材料の特性を飛躍的に向上させること、または単一の材料では得ることができない特性を付加させることにある。MEMS 分野においても、材料のコンポジットは新しいセンサやアクチュエータ、構造材料等として注目されており、コンポジット材料に関する多くの報告例がある。S. Jiguet ら[3-5]は、ポリマー内へシリカ微粒子が充填されることによる内部応力や磨耗性の変化、また、Ag 微粒子を充填することによる導電性ポリマーコンポジットについて報告している。C. Grimaldi ら[6]と S. Chung ら[7]はカーボンナノチューブを充填させたポリマーコンポジットを提案している。前者は導電性ポリマーコンポジットへのアプローチ、後者は機械的強度の変化について報告している。このように、MEMS 分野におけるポリマー材料と無機材料を組み合わせたポリマーコンポジットは様々な報告例があり、次世代のアクチュエータや機能性材料として期待されて

いる。

その中でも MEMS 分野におけるコンポジットの有望な組み合わせの一つとして、ポリマーと磁性粒子が挙げられる。MEMS 分野における磁性粒子とポリマーを組み合わせた磁気ポリマーコンポジットの初期の研究としては、M. Suter らによる研究がある [8-14]。ポリマーの特長である低剛性や延性材料等の優れた機械特性から、駆動構造部材として利用することで大変位駆動やねじり駆動を実現することができる。また、低コストかつ簡易加工での製造を可能とすることから、製造コストを大きく削減し、大量生産に適したプロセスを実現することができる。さらには、多くのポリマーは高い生体適合性や優れた表面特性を持つことから、広範囲にわたる分野での使用に適している。このポリマー内ヘニッケル (Ni) や酸化鉄 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4)、純鉄 (Fe) 等の磁性粒子を充填することで磁気ポリマーコンポジットは作製される。磁性粒子のサイズは数百ナノメートルから数マイクロメートルのものが一般的に利用されており、粒子サイズによって磁気特性も大きく変化する。ポリマー材料と磁性粒子を組み合わせた磁気ポリマーコンポジットは外部磁場による磁気駆動を実現することができ、磁気アクチュエータとして利用することが可能である。外部磁場による磁気駆動はマイクロデバイスの一般的な駆動方式である静電駆動や圧電駆動等と比較して、高い発生力と大変位駆動を可能とし、非接触駆動できることが利点として挙げられる。この磁気ポリマーコンポジットの特徴はポリマーマトリクス内へ磁性粒子を充填させ、一つの材料内で組み合わせることにある。ポリマー材料の機械特性と磁性粒子の磁気吸引特性が相互的に作用し、優れたアクチュエータを形成することを可能とし、次世代の MEMS アクチュエータとして注目されている。

本章では、提案する磁気ポリマーコンポジットの主材料となるポリマー材料と充填する磁性粒子の組み合わせ、磁気ポリマーコンポジットの調製方法について述べる。

2.2. 厚膜ポリマー材料

マイクロデバイス製造を目的とすることから、磁気ポリマーコンポジットの主材料となるポリマーは半導体技術、MEMS 技術によって製作できることが必要である。よってスピンコート法やスプレーコート法によって基板上へ堆積可能であること、高い薬品耐性を持った材料が望ましい。また、磁気ポリマーコンポジットは最終的に MEMS デバイスのアクチュエータや構造材料として利用されるため、様々な環境下において

十分に利用ができる機械特性を持ち、広い応用範囲を持つポリマーが求められる。本研究では、厚膜ネガレジスト SU-8（日本化薬株式会社製，SU-8 3000 シリーズ）を主材料として適用することを考えた。SU-8 の化学式と材料特性をそれぞれ，Figure 2-1 と Table 2-1 に示す。

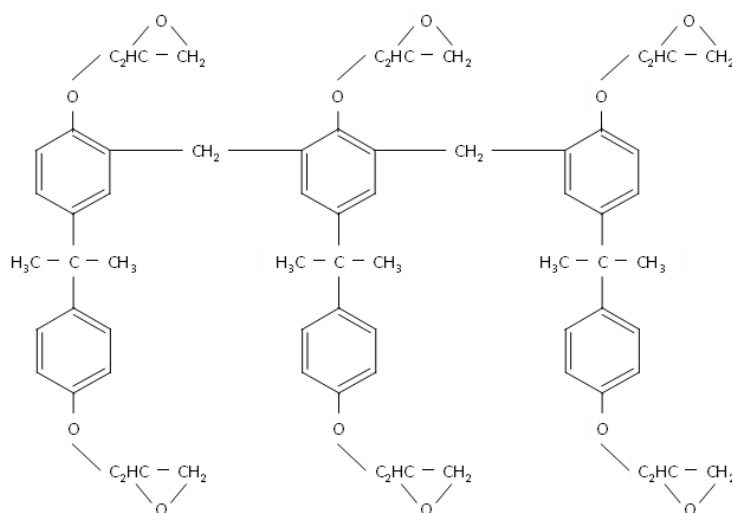


Figure 2-1 SU-8 の化学式

Table 2-1 SU-8 の材料特性

ヤング率	2.0~3.5 [GPa]
最小解像度	2 [μm]
最大アスペクト比	10:1
透過率	80~90 [%T]

SU-8 は一般に以下に示すような特徴がある。

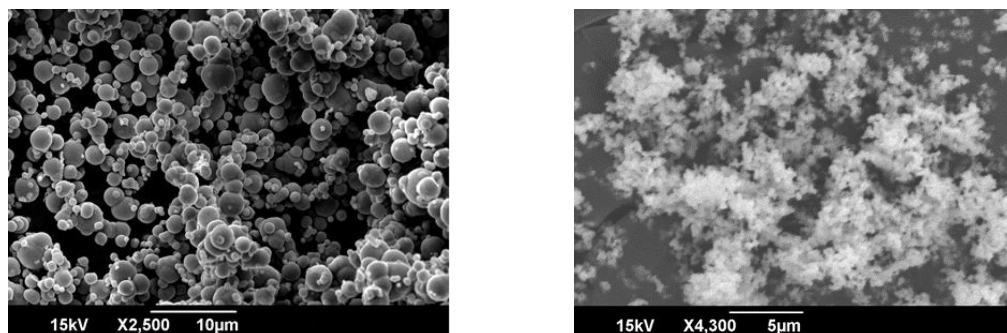
- ① i 線の波長領域において高い吸光性を示し，安価な紫外線装置によって構造形成が可能
- ② スピンコート法によって堆積可能であり，回転数と粘度による膜厚制御が可能
- ③ 低重量や低剛性，絶縁性等の優れた機械特性を持つ

SU-8 を用いたプロセスは (1) スピン塗布，(2) ソフトバーク，(3) 露光，(4) ポストバーク，(5) 現像・洗浄，(6) ハードバークとなる。スピンコート法によって基板上へ塗布される SU-8 は回転数を調節することで膜厚のコントロールが可能であり，

数 μm ~ 数百 μm までの膜厚を制御することができる。基板上へ堆積された SU-8 はソフトベークによって溶媒の除去とポリマーの熱硬化を行う。光硬化性樹脂である SU-8 は i 線領域の紫外光をフォトマスクを介して照射することで酸が発生する。これを加熱（ポストベーク）することによって架橋反応が起き、紫外線を照射した領域が硬化する。これにより、基板上へフォトマスク形状のマイクロ構造物を形成することができる。SU-8 を用いたプロセスはフォトリソグラフィとウェットエッチングのみで任意の形状を加工でき、高価なドライエッチング装置や長時間にわたる加工を必要としない。また、作製された SU-8 構造物は Si 構造物と比較して、低ヤング率であるため、駆動構造材料として利用した場合には大変位駆動が可能である。以上の特徴は、提案する微細加工技術に有用であることから、SU-8 を主材料とした。

2.3. 磁性粒子

磁気ポリマーコンポジットに混合する磁性粒子の磁気特性は磁気アクチュエータとしての性能に直結する。また、磁性粒子の形状は磁気ポリマーコンポジットの機械特性へ大きく影響することが考えられる。さらに、磁性粒子のサイズは機械特性だけでなく、解像度や透過性の低下による露光特性への悪影響を及ぼす。以上の項目を踏まえ、本研究では 2 種類の磁性粒子を用いた磁気ポリマーコンポジットについて検討する。一つ目は炭素やケイ素等の不純物が少ない純鉄 Fe（高純度化学研究所製、粒子径：3~5 μm ）粒子とした。炭素含有量が低く、他の不純物との結合がない軟鉄である純鉄 Fe 粒子は高い磁気特性を有していることが考えられる。二つ目は酸化鉄 Fe_3O_4 （SIGMA ALDRICH 社製、粒子径：5 μm 以下）とした。酸化鉄 Fe_3O_4 は空気中での粒子の酸化が発生しない化学的安定性の高い粒子であるため、安定した磁気特性を持つ磁気ポリマーコンポジットとして利用することができる。また、安価であり、入手が容易であることから、材料コストを抑えることも可能である。Figure 2-2 へ磁性粒子の SEM 像、Table 2-2 へ磁性粒子の諸特性を示す。以上のように、磁気特性と化学的安定性の観点から、本研究では 2 種類の粒子を利用したコンポジットを作製し、それぞれの特性を評価し、マイクロデバイスへの応用を検討する。



(a) 純鉄 Fe 粒子

(b) 酸化鉄 Fe₃O₄ 粒子

Figure 2-2 本研究で使用する磁性粒子の SEM 像

Table 2-2 磁性粒子の諸特性

	酸化鉄 Fe ₃ O ₄	純鉄 Fe
粒子サイズ	< 5µm	3~5µm
粒子形状	球形	球形
粒子状態	パウダー	パウダー
密度	4.8~5.2 g/cm ³	7.874 g/cm ³
分子量	231.54	55.847

2.4. 調製方法

本研究で使用する磁気ポリマーコンポジットは、ポリマー内へ分散する粒子の分散度によって、その磁気特性が大きく変化することが考えられる。よって粒子を分散させる調製方法は有機/無機ポリマーコンポジットを作製するうえで検討しなくてはならない重要な項目である。ここで、本研究でマイクロデバイスの材料として利用するコンポジットの調製方法を検討する。コンポジットを調製する代表的な方法は大きく 3 つに分けられる。

- (1) 層間挿入法
- (2) ゴル・ゲル法
- (3) 直接分散法

方法 (1) の層間挿入法は高分子有機材と層状のクレイ・ナノ材料におけるコンポジットの調製で一般的に用いられる方法である。層状のクレイ・ナノ材料へポリマーを挿入することによって層状の無機材料をポリマー内へ均一に分散させる方法である。層状物質の層間を有機変性剤によって変性させ、ポリマーと層間の親和性を高めさせる。ポリマーと無機材料を混合し層状物質を 1 層ずつ剥離させ、ポリマー内に分散させる方法である[15]。方法 (2) のゾル・ゲル法はセラミックスやガラスを作製する場合によく用いられる方法であり、無機微粒子の形成とナノコンポジットの形成を同時並行に行い、ゾル状の液体を乾燥させゲル化して固体を合成する方法である[15]。方法 (3) の直接分散法による調製方法はポリマー材料内へフィラーや微粒子、金属等の無機材料を直接投入し分散させる方法であり、容易かつ迅速に複合材を製作できるメリットを持つ。一方で、他の方法と比較してポリマー内へ分散される無機材料の分散度が低いことが挙げられる。無機材料のサイズがナノメートルオーダーの場合、無機材料の表面エネルギーが大きくなり、分散させた後にポリマーマトリクス内で二次凝集を起こしやすいため、分散度の均一性を保つことが困難となる。そのため、無機材料の表面処理による表面エネルギーの抑制や分散方法を工夫する必要がある。

本研究では、コンポジットの調製方法の簡便さと時間、コストを検討したうえで直接分散法をベースとした磁気ポリマーコンポジットの調製方法を検討する。ポリマーマトリクス内へマイクロ・ナノスケールの無機材料を懸濁させる場合には、その高い表面エネルギーが影響し、有機材料中に分散させた後に二次凝集が発生してしまい、有機溶剤中の分散が困難となる。特にナノスケールの無機材料ではその傾向が顕著に表れてくる。そのため、無機材料へ表面修飾を施す、またはポリマー材料内へ分散剤を添加させる必要がある。本研究で使用するコンポジットでは後者のポリマー材料内へ分散剤を添加することでポリマー内での粒子分散度を向上させる。SU-8 内へ湿潤系分散剤(ビックケミー・ジャパン社製, DISPERBYK-111) を添加させることで、磁性粒子の分散度の向上を図り、粒子凝集の低減、ポリマーと粒子界面の接合力を向上させる。

次に、本研究で使用する磁気ポリマーコンポジットの調製方法を Figure 2-3 に示す。磁気ポリマーコンポジットの調製は、Figure 2-4 に示す攪拌装置(倉敷紡績株式会社製, MAZERUSTAR) を用いて、自転と公転を組み合わせた遊星式攪拌方法を利用した直接分散法を行うことでポリマー内の粒子分散度を高める。さらに、遊星式攪拌後に一部凝集し、クラスターを形成している磁性粒子を破壊し、さらに分散度を高めるため超音波洗浄機による励起振動を加える。最後に、攪拌と励起振動を行うことでポリマー内に発生した気泡を除去するため、脱気装置による真空脱法を施す。この遊星式攪拌方法と超音

波励起振動を組み合わせた調製方法を提案することで分散度を高めた磁気ポリマーコンポジットの調製を実施する。

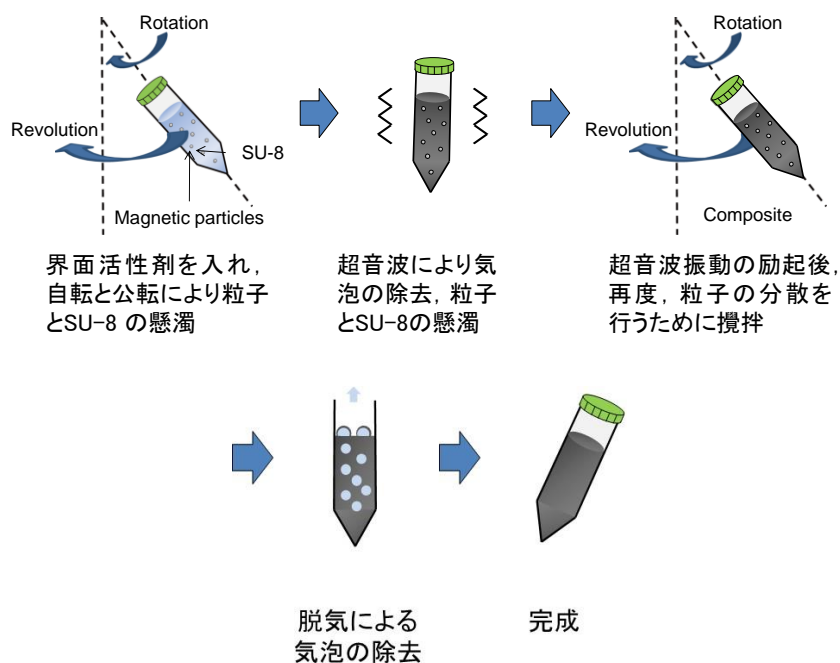
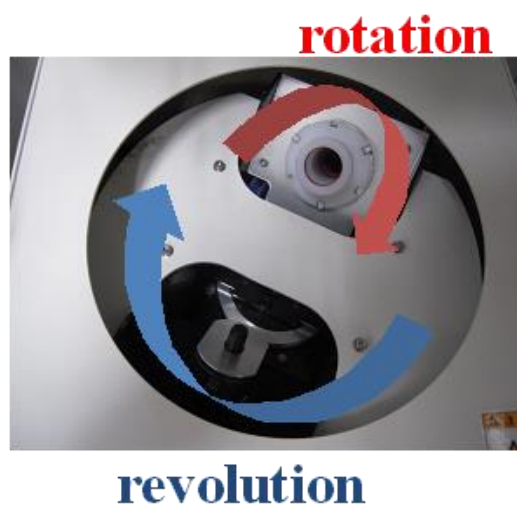


Figure 2-3 磁気ポリマーコンポジットの調製方法の流れ



装置外観



装置内部

Figure 2-4 攪拌装置 MAZERUSTAR

2.5. 結 言

本章では、MEMS 分野におけるポリマーコンポジットの事例について紹介すると共に、MEMS 分野において有望な組み合わせである磁気ポリマーコンポジットの構成・特長について述べた。また、本研究で使用する磁気ポリマーコンポジットの主材料となるポリマー材料と充填する磁性材料の特徴と、磁気ポリマーコンポジットの調製方法について述べた。主材料は高い加工性や機械特性、耐薬品性等の特性を持つ厚膜ネガレジスト SU-8 を選定することで簡易加工での構造形成や広い応用への適応を検討した。磁性材料には、高い磁気特性を持つ純鉄 Fe 粒子と磁気安定性を持つ酸化鉄 Fe_3O_4 粒子を選定することで、高い磁気特性を持つアクチュエータを形成する。主材料である SU-8 と磁性粒子 (Fe, Fe_3O_4) で構成される磁気ポリマーコンポジットは遊星式攪拌と超音波励起振動を組み合わせた直接分散法によって調製する。提案する調製方法は、遊星式攪拌によるポリマーマトリクス内の粒子分散度の向上と超音波励起振動によって凝集粒子の破壊を組み合わせる。また、湿潤系分散剤を利用した表面修飾を SU-8 へ施すことで、磁性粒子の分散度向上を図った。

第 2 章の参考文献

- [1] K. Nagata, “Development and Application of Nano-filler/Polymer Composite”, 特集 ナノパーティクルテクノロジーの応用最前線, pp. 48-51 (2013).
- [2] V. Velmurugan and J.P. Raina, “SU8 nanocomposite photoresist with enhanced thermal conductivity”, International Journal of ChemTech Research, Vol. 6, No. 4, pp. 2300-2305 (2014).
- [3] S. Jiguet et al., “Effect of filler behavior on nanocomposite SU8 photoresist for moving micro-parts”, Microelectronic Engineering, vol. 83, pp. 1273-1276 (2006).
- [4] S. Jiguet et al., “SU-8 nanocomposite photoresist with low stress properties for microfabrication applications”, Microelectronic Engineering, vol. 83, pp. 1966-1970 (2006).

-
- [5] S. Jiguet et al., “SU8 silver composite photopolymer”, IEEE Conference Publications, pp. 125-128 (2004).
 - [6] C. Grimaldi et al., “Electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes-SU8 epoxy composites”, Applied Physics Letters, vol. 06, 3; 102 (22)
 - [7] S. Chung et al., “Material Characterization of Carbon-Nanotube-Reinforced Polymer Composite”, Electronic Materials Letters, 2, pp. 175-181 (2006).
 - [8] M. Suter et al., “A photopatternable superparamagnetic nanocomposite: Material characterization and fabrication of microstructures”, Sensor and Actuators B: Chemical, vol. 156, pp. 433-443 (2011).
 - [9] M. Suter et al., “Superparamagnetic microrobots: fabrication by two-photon polymerization and biocompatibility”, Biomedical Microdevices journal, vol. 15, pp. 997-1003 (2013).
 - [10] O. Ergeneman et al., “Cobalt-nickel microcantilevers for biosensing”, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, vol. 24, pp. 2215-2220 (2012).
 - [11] M. Suter et al., “Superparamagnetic photocurable nanocomposite for fabrication of microcantilevers”, Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 21, no. 2, 025023 (2011).
 - [12] O. Ergeneman et al., “An in-plane cobalt-nikel microresonator sensor with magnetic actuation and readout”, Sensor and Actuators A: Physical, vol. 188, pp. 120-126 (2012).
 - [13] K. E. Peyer et al., “Bacteria-inspired magnetic polymer composite microrobots”, Biomimetic and Biohybrid Systems, vol. 8064, pp. 216-227 (2013).
 - [14] M. Suter et al., “Superparamagnetic photosensitive polymer nanocomposite for microactuators”, TRNSDUCERS 09, pp. 869-872 (2009).
 - [15] 岡本正巳：「ポリマー系ナノコンポジットの技術と用途」，シーエムシー出版

第3章 磁気ポリマーコンポジットの物性評価

3.1. 緒 言

本章では、第2章で述べた磁気ポリマーコンポジットの材料物性について評価した結果を述べる。提案するコンポジットをMEMSデバイスへ適用するためには、磁気ポリマーコンポジットの材料物性値が十分に把握される必要がある。例えば、磁気ポリマーコンポジットの機械特性は磁性材料が含有されることによって、その破壊強度やヤング率等が通常のSU-8と異なっていることが考えられ、デバイスの形状や構造に大きな影響を与える。含有された磁性材料が持つ磁気特性は磁気アクチュエータとしての性能を示しており、製作されるMEMSデバイスの性能や応用可能な用途等に直結する。また、磁気駆動を実現させるための磁場を発生させる外部装置についても磁気特性によって、その出力が決定することが考えられる。さらに、SU-8内へ分散される磁性粒子は紫外線照射時の透過を阻害する。含有された磁性粒子によって、紫外線の回折や拡散、反射が発生し、構造物の解像度や膜厚に大きな変化を及ぼすことが考えられる。そのため、磁性粒子が加工精度に与える影響は非常に大きいことが予測され、デバイスの構造精度や設計寸法、または磁気吸引力にも関係する項目となる。これらの材料物性値は独立したパラメータであるが、全てがデバイス性能や構造強度、そして応用可能な範囲等に影響する項目となる。

よって、本研究では、提案するコンポジットのMEMSデバイスへの適用に向けて、重要となる項目を機械特性、磁気特性、加工特性の3項目として、それぞれの評価試験を実施する。懸濁された磁性粒子による材料物性の変化について評価し、構造材料および磁気アクチュエータとしての妥当性を検討する。

3.2. 機械的特性評価

3.2.1. 引張試験による機械特性の評価

本節では、磁気ポリマーコンポジットの静的機械特性の結果について記す。Figure 3-1 と Table 1 へ示す試験片を磁気ポリマーコンポジットで製作し、卓上型万能試験機（島津製作所社製，オートグラフ AGX-S）を用いて引張試験を行った。磁気ポリマーコンポジットの主材料である SU-8 は 50 μm 以上での厚膜構造を形成することが可能な高粘度の SU-8 3050 を使用した。磁性粒子については純鉄 Fe と酸化鉄 Fe_3O_4 を使用し、含有率 3, 5, 7, 10 wt% の 4 条件で試験片を作製した。また、リファレンスとなる試験片については粒子を含有させていない SU-8 3050 によって作製した。具体的な条件については付録へ記す。洗浄したガラス基板（厚さ 0.15 mm）上へ磁気ポリマーコンポジットを膜厚 100 μm 狙いでスピン塗布し、ソフトベークすることで溶媒の除去と熱硬化させる。次に磁気ポリマーコンポジットを Figure 3-1 へ示す試験片形状へパターンニングするため、フォトマスクを用いて紫外線露光を行う。紫外線露光後に再度、ベークを行うことによって露光領域を硬化させる。未露光領域を除去するために SU-8 現像液を用いて試験片形状へ現像、試験片パターンの形成後はキュア処理（真空 UV キュア、またはハードベーク処理）を施す。最後に、ガラス基板をハードフッ酸によってエッチングすることで、試験片をリリースすることで試験片を作製する。引張試験片のプロセスフローについては Table 3-2 へ示す。

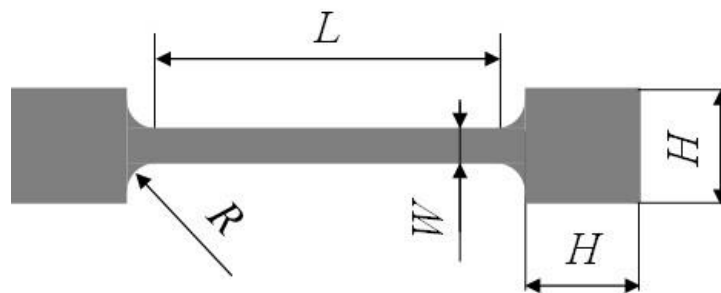


Figure 3-1 引張試験片

Table 3-1 試験片の諸条件

パラメータ	記号	寸法
試験片の幅	W	1 mm
試験片の長さ	L	10 mm
試験片の膜厚	t	50~100 μm
取り付け部の長さ	H	3 mm
試験片の面取り	R	0.5 mm

Table 3-2 引張試験片のプロセスフロー

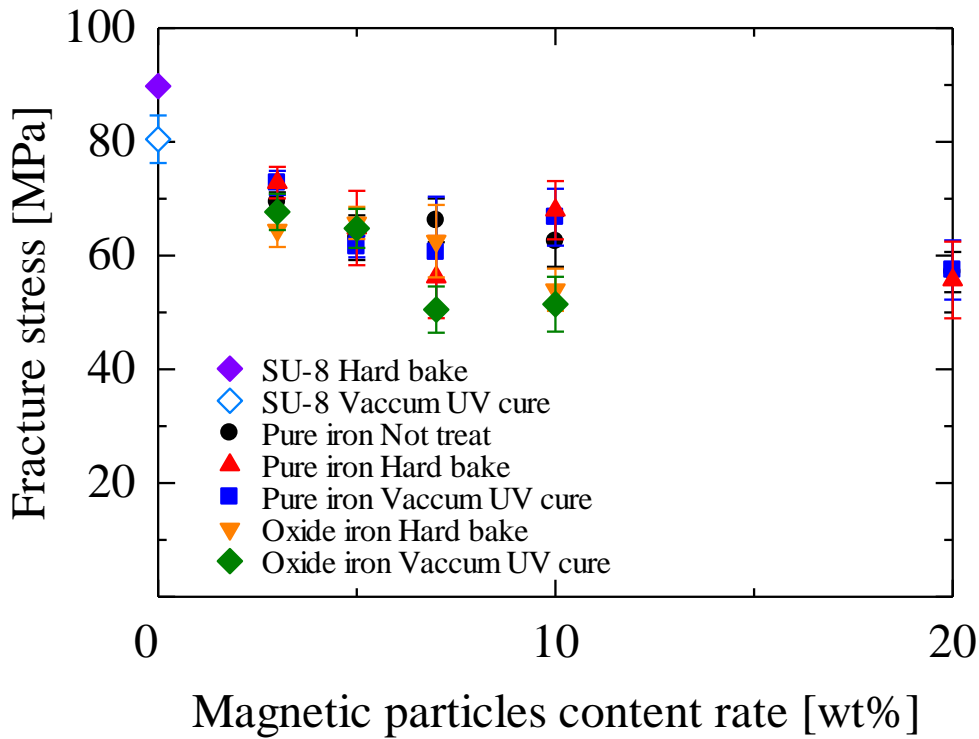
手順	工程	条件等
1	ガラス基板（厚さ 150 μm ）の ピラニア洗浄	5 min
2	基板へコンポジットを塗布する前の 水分除去	120 deg., 5 min
3	基板の HDMS 処理	3000 rpm, 30 sec 90 deg., 5 min
4	基板上へコンポジットを塗布	50~100 μm 狙いで塗布 2300~2700 rpm
5	コンポジットのソフトバーク処理	60 deg., 15 min 90 deg., 120 min Relax : Room temp.
6	UV 露光による試験片形状の パターンニング	400~1000 mJ/cm^2 透過率から判断
7	P. E. B. 処理	60 deg., 3 min 90 deg., 5 min Relax : Room temp.
8	現像処理	現像 : 10 min IPA 洗浄 : 30 sec 純水洗浄 : 20 sec
9	キュア処理	HB 処理 180 deg., 60 min
		真空 UV キュア 50 deg., 12 J/cm^2 , 0.1 MPa

3.2.2. 機械的特性の評価結果

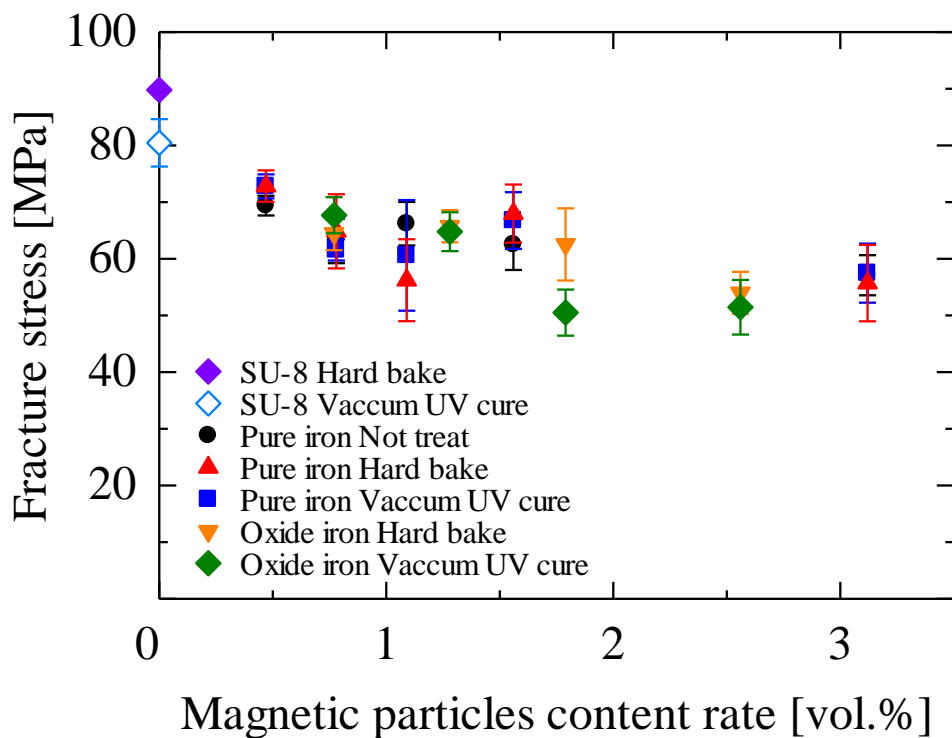
作製した試験片については、その端部を万能試験機によって固定し、引張力を加え、試験片を変位させることで粒子含有量と機械特性の関係について評価を行った。固定部の圧力は試験片にすべりが生じず、固定部での破壊が生じない圧力であった 0.13 MPa と決定した。また、試験片の引張速度については 1.0 mm/min で試験を実施した。Figure 3-2 は粒子含有量と破断応力の関係を表したグラフであり、縦軸は試験片が破断した際の応力、横軸が粒子含有量である。リファレンスとなる SU-8 では、試験片が破断に達するまでの応力が 80~100 MPa と非常に高い値を示していることが分かった。この SU-8 内に磁性粒子が含有されることによって破断応力が大きく減少し、最大で約 50 MPa まで減少している。これはリファレンスである SU-8 と比較して約 50 %の強度低下である。この破断応力の低下はさらに粒子含有量が増加した場合（含有率 20 wt%）においても大きな変化は現れず、飽和する傾向があった。この結果から、本研究で提案する調製方法で作製されたコンポジットの破断強度は、実験した範囲内の含有率領域において、50 MPa とみなすことができる。

次に、パターン形成後のキュア処理と含有粒子の種類による破断応力の変化について検証する。はじめに、キュア処理が試験片に与える影響について考える。本研究では、磁気ポリマーコンポジットのパターン形成後のキュア処理として真空 UV キュアとハードベークの 2 種類のキュア処理を行った。真空 UV キュアはレジスト表層の材料特性や硬度を変化させ、プラズマ耐性を向上させる手法として用いられている[3-1], [3-2]。ハードベーク処理はパターン形成後の構造物の特性を向上や構造物と基板の接合強度を向上させるために用いられる手法である[3-3]。Figure 3-2 の試験結果より、リファレンスとなる SU-8 では、ハードベークを行った試験片は真空 UV キュアと比較して高い値を示していることがわかる。この結果について、レジストの機械特性を改質・改善させる範囲が影響していることが考えられる。真空 UV キュアはレジスト表層の 200~500 nm の特性を変化させる手法であり、構造物全体の特性を変化させることはできない。一方で、ハードベークはレジスト内部まで処理を行う手法である。そのため、レジスト全体の機械特性が変化したハードベーク処理の試験片の方が、破壊強度が向上したと考えられる。よって、通常の SU-8 構造体では、キュア処理が破断強度へ影響を与える要因であることが分かる。しかしながら、SU-8 内へ磁性粒子が含有されることでキュア処理による効果は小さくなり、粒子含有量 10 wt%以上では、キュア処理による違いは見られない。また、この現象は純鉄と酸化鉄の両者に観測されている。すなわ

ち、磁気ポリマーコンポジットにおいては、含有された粒子が破壊強度へ最も支配的な影響を及ぼす要因であり、キュア処理による影響は、粒子含有率が低い場合に限定されることが分かった。次に、含有した粒子種類が破壊強度に与える影響について検討する。Figure 2-1 へ示す試験結果から、粒子の種類による破断応力の大きな変化は見られなかった。本研究でを使用した磁性粒子である純鉄 Fe と酸化鉄 Fe₃O₄ は両者ともに主成分が Fe であり、同一の球形状かつ直径 5 μm 以下、粒子状態がパウダー状態である (Table 2-2)。そのため、同じ重量比・体積比において、同様の破壊強度を示したことが考えられる。ただし、純鉄 Fe と酸化鉄 Fe₃O₄ では比重が大きく異なるため、破断に至るまでのポリマーコンポジットの変位量や破断メカニズムについては双方で異なることが考えられる。



(a) 重量比での評価

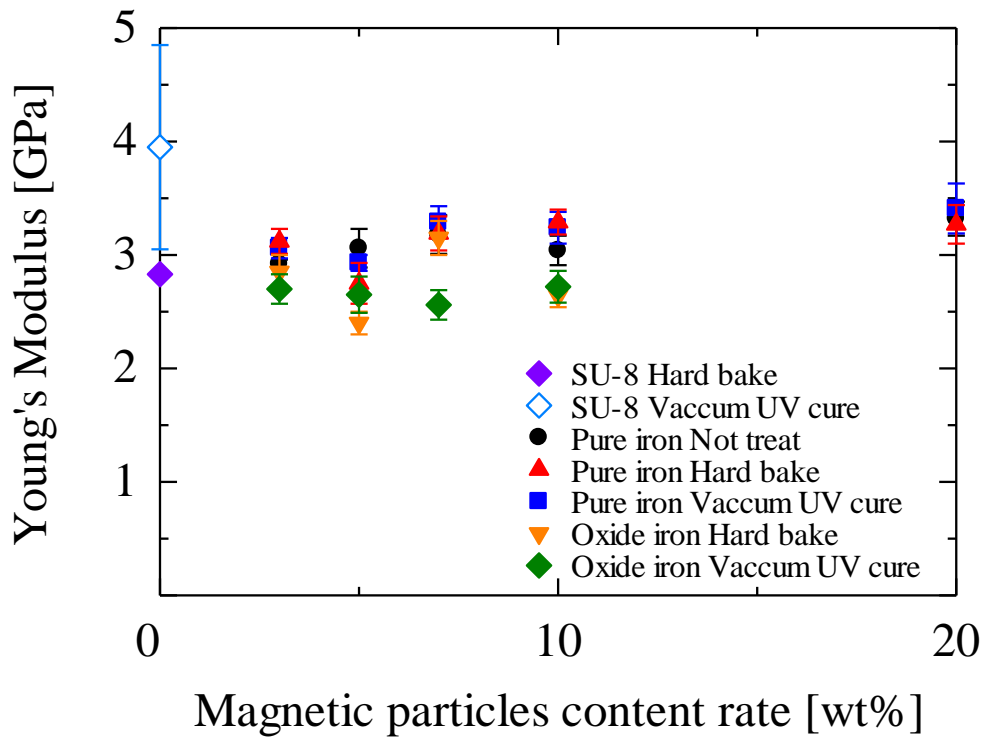


(b) 体積比での評価

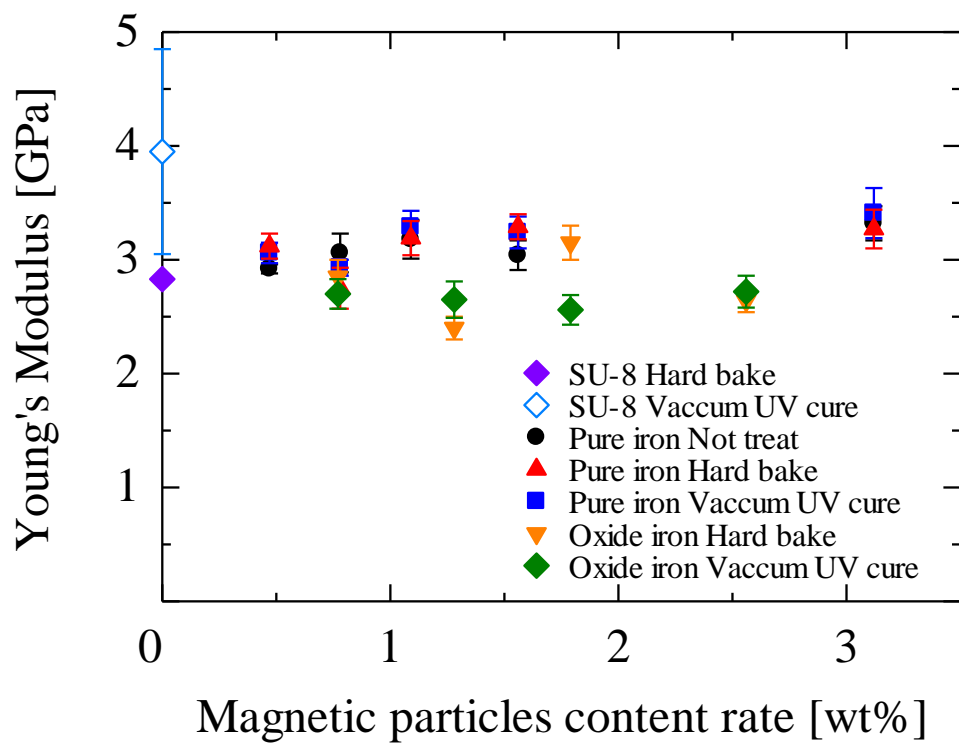
Figure 3-2 粒子含有量と破断応力の関係

Figure 3-3 は粒子含有量とヤング率の関係について評価した結果を表している。全てのサンプルにおいて、磁気ポリマーコンポジットのヤング率は 2.5~3.0 GPa となり、粒子含有率による変化はほとんどなかった。これより、本研究で使用する磁気ポリマーコンポジットにおいては、測定した範囲内の粒子含有率ではヤング率に与える影響は非常に小さく、弾性域における機械特性の変化は現れていないことが分かった。引張試験を行った試験片について、応力とひずみの関係を表したグラフを Figure 3-4 に示す。通常の SU-8 では、明確な弾性域と塑性域を有する延性材料の破壊傾向を示している。また、試験片全体の伸びは約 2.0 mm と非常に大きなものである。この SU-8 内へ磁性粒子が含有されることで塑性域における変位量が大きく減少した。10 wt%以上の含有率の場合には塑性域が現れる前に試験片が破断する脆性材料の破壊挙動を示している。通常のポリマー材の破断メカニズムは、引張りによってポリマー表面からのき裂の発生・伝播による破壊、くびれの発生と伝播によってポリマー内でボイドとフィブリルが現れ、フィブリルが全て破壊されることで破断につながるクレイズ破壊である。これらの破壊挙動では明確な弾性域と塑性域、降伏点が観測される。しかし、粒子を含有されることで塑性域が観測されなくなる現象が発生した。この要因として、き裂の伝播から破断までの速度であるき裂進展速度が増加したことで、破断起点の増加が要因として考えられる。ポリマーの表面または内部で発生したき裂は接合強度が著しく低下する SU-8 と粒子の界面に沿って伝播し、通常の SU-8 と比較して、き裂の伝播速度が速くなり、破断したことが考えられる。また、粒子の含有量が高くなるにつれて SU-8 内での粒子間距離の減少と多数の破壊起点の発生によって、き裂の伝播速度が速くなり、塑性域が現れる前に破断していることが考えられる。そのため、高含有量である 10 wt%以上で作製した試験片では塑性域が観測されなかったと考えられる。

以上の結果から、本研究で使用する磁気ポリマーコンポジットは、測定した含有率の範囲内において、破断応力 50 MPa、ヤング率 2.5 GPa であることが分かった。この物性値を指標とし、MEMS デバイスの構造設計に適用する。



(a) 重量比での評価



(b) 体積比での評価

Figure 3-3 粒子含有量とヤング率の関係

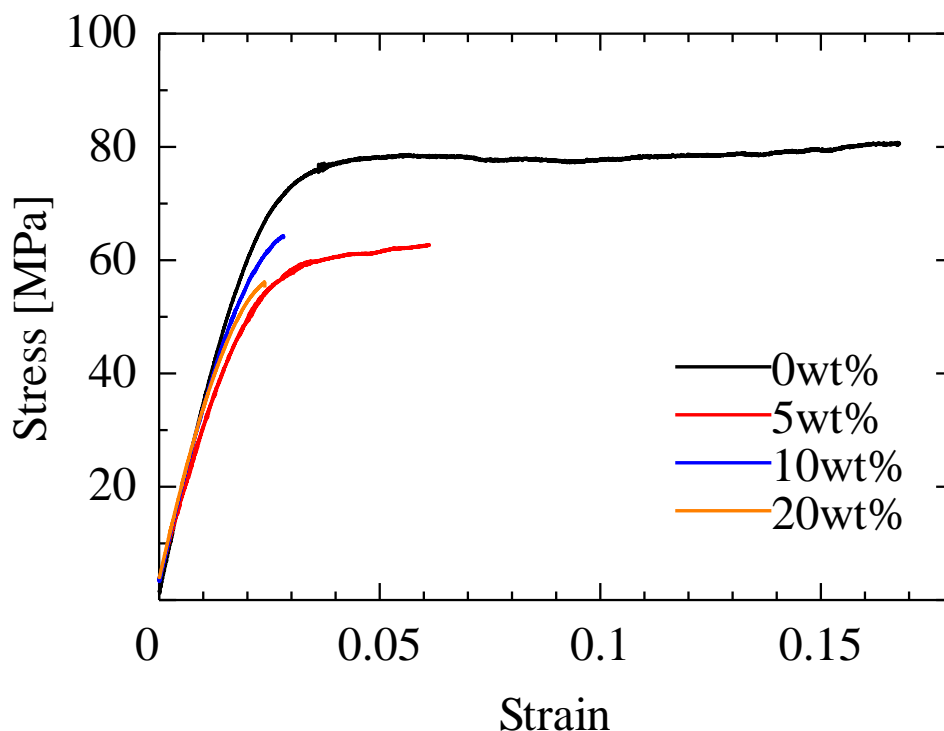


Figure 3-4 応力とひずみの関係

3.2.3.磁気ポリマーコンポジットの破断メカニズム

次に、試験片の破断面を SEM によって観察した結果を Figure 3-5 に示す。観察サンプルは SU-8 内へ純鉄 Fe 粒子を懸濁させたコンポジットであり、パターン形成後のキュア処理として真空 UV キュアを施したものである。粒子含有量は引張試験を行った条件と同様である。粒子を含有していない純粋な SU-8 (Figure 3-5 (a)) では、破断面は均一な状態となっており、破断起点や破壊挙動について観測することはできなかった。一方で、粒子を含有した試験片 (Figure 3-5 (b)~(f)) では、全てのサンプルで破断面に脆性材料の破壊挙動であるリバーパターンが観測され、その起点が含有した純鉄粒子であった。また、試験片側面では、UV 露光時のパターン形成時に懸濁粒子が UV の通過を阻害しており、純粋な SU-8 と比較して平坦性を保つことができなくなっていることが観測された。引張試験で塑性域が観測された含有量である 3, 5, 7 wt% では、リバーパターンと純粋な SU-8 の破断面である延性破壊の破断面を有している。一方で塑性域が観測されなかった 10 wt% 以上の試験片では延性破壊の破断面の面積が他のサンプルと比較して小さくなり、リバーパターン面積が増加、リバーパターン表面の凹凸

が険しいサンプルとなっている。試験片の破壊につながる破壊起点については粒子界面から発生しており、懸濁粒子が起因した破壊であることが考えられる。

以上の結果から、粒子含有による磁気ポリマーコンポジットの破壊挙動と特性についてまとめる。

○破壊挙動

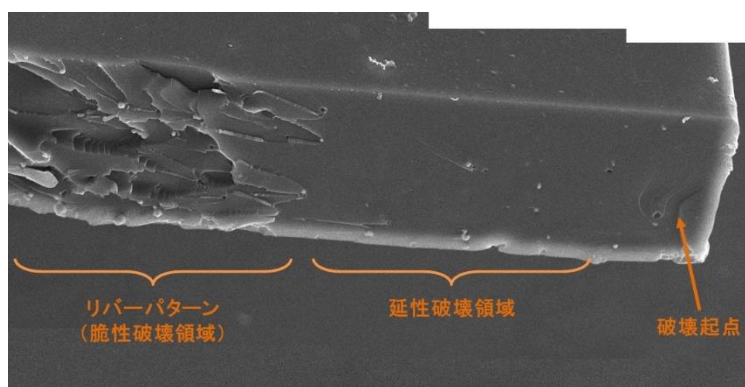
- (1) 粒子界面または粒子含有が影響した破壊起点の発生
- (2) 粒子界面または構造物側面である破壊起点での応力集中によるき裂の発生
- (3) 粒子界面を沿ってき裂が進展し、構造物が破壊される

○破壊傾向

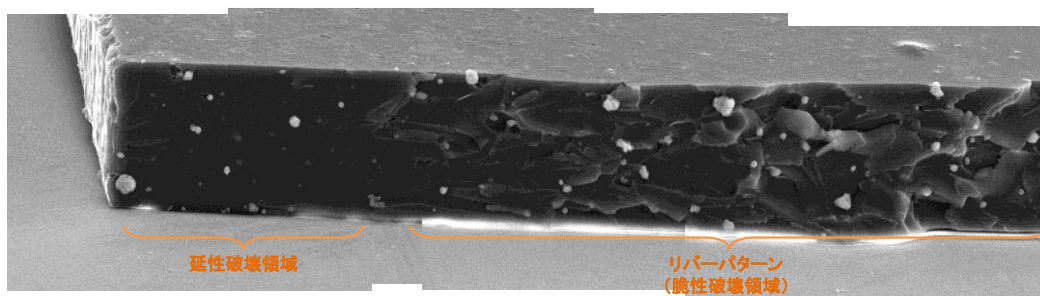
- (1) 構造物の破壊断面に脆性破壊特有のリバーパターンが発生（含有粒子が影響）
- (2) 一定の含有量（本試験では 10 wt%以上）を超えた場合、塑性域が観測されなくなり、脆性破壊の挙動を示す
- (3) 含有量の増加によってリバーパターン面積が増加、リバーパターン表面の凹凸が険しくなり、破壊速度（き裂進展速度）が増加



(a) SU-8 の破断面

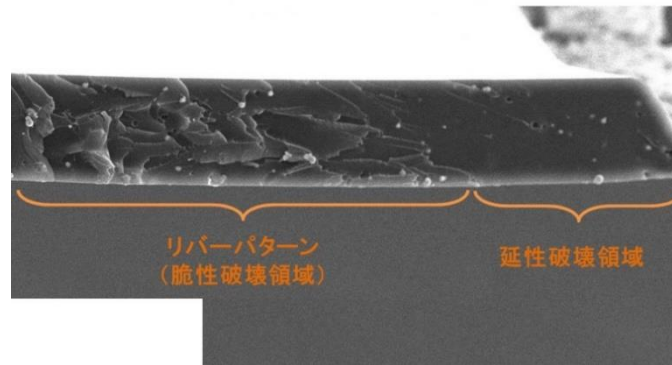


(b) 純鉄 Fe 3wt%, 真空 UV キュアサンプル

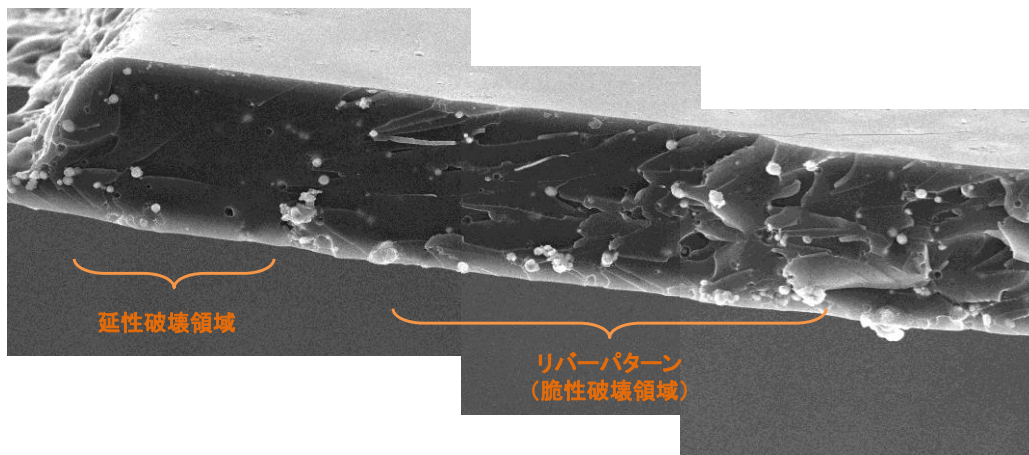


(c) 純鉄 Fe 5wt%, 真空 UV キュアサンプル

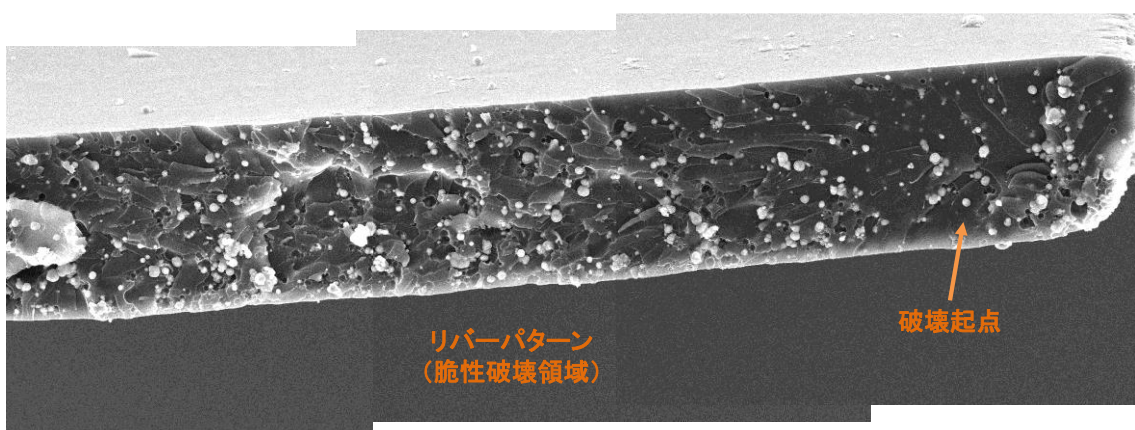
Figure 3-5-2 試験片の破断面の SEM 像



(d) 純鉄 Fe 7wt%, 真空 UV キュアサンプル



(e) 純鉄 Fe 10wt%, 真空 UV キュアサンプル



(f) 純鉄 Fe 20wt%, 真空 UV キュアサンプル

Figure 3-5-2 試験片の破断面の SEM 像

3.3. 磁気特性評価

SU-8 内へ含有させる磁性粒子の種類や含有量によって磁気ポリマーコンポジットの磁気特性は大きく変化する。そのため、本節では磁気ポリマーコンポジットの磁気特性を $M-H$ 曲線 (Figure 3-6) によって評価する。 $M-H$ 曲線は磁性体の磁化と磁場を明示した曲線であり、磁場に対する磁性体の磁化過程を表す場合に一般的に用いられる曲線である。さらに、飽和磁化、残留磁化、保磁力といった磁性材料の分類等に用いられる諸特性は磁化曲線によって表すことができる。したがって、 $M-H$ 曲線を求めることで磁性材料の磁化特性を評価することができ、本研究で使用する磁気ポリマーコンポジットのアクチュエータとしての性能、また、磁場を発生させる外部装置が決定することができる。

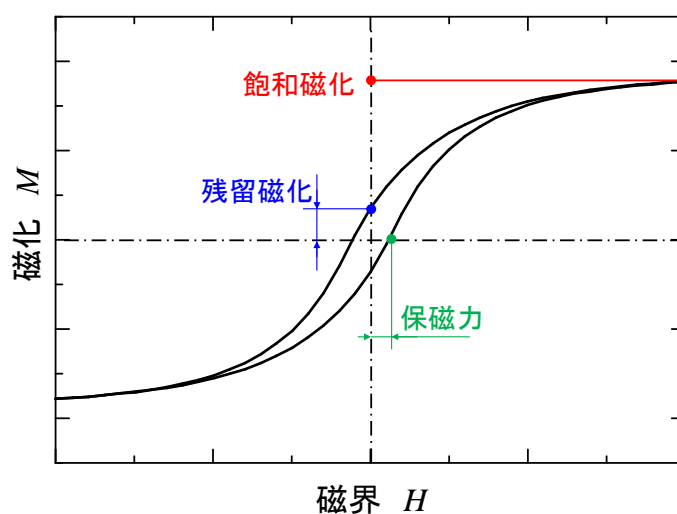


Figure 3-6 磁化曲線

3.3.1. VSM を用いた磁気特性評価

本研究で使用する磁気ポリマーコンポジットの飽和磁化や残留磁化、保磁力等の磁気特性は Figure 3-7 に示す振動試料型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer : VSM, Princeton Measurements Corporation 社製, Micro Mag 2900) を用いて評価する。VSM は均一な磁界中へ測定する磁性材料の試料を配置し、その試料を一定周波数、一定振幅で振動させる。サンプルを振動させた際に発生した起電力を試料周辺に配置した検出コ

イルによって測定し、誘起起電力から試料の磁化を求める。VSM は一定磁界中でサンプルの磁化を高速で計測、高分解能かつ広範囲の磁界で測定することができ、さらに飽和磁化や残留磁化、保磁力等を含む磁化曲線を計測することが可能である。この VSM を用いて磁気ポリマーコンポジットの表面磁束密度 B と磁場 H の関係 ($B-H$ 曲線) について計測する。その後、下式に示す表面磁束密度 B と磁場 H 、磁化の強さ M の関係式から $M-H$ 曲線を求める。

$$B = \mu_0 H + M \quad (3.1)$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率 [H/m] である。上式によって求めた磁化 M と磁場 H より、 $M-H$ 曲線を求め、飽和磁化と残留磁化、保磁力から磁気特性を評価する。

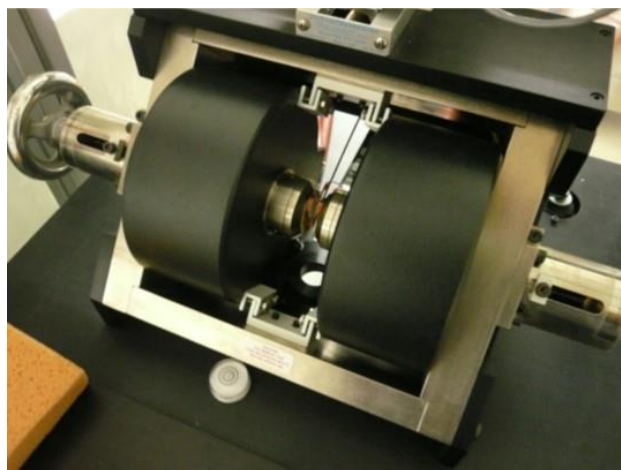


Figure 3-7 振動試料型磁力計

Figure 3-8 は磁気ポリマーコンポジットの磁気特性を評価するためのサンプルを示している。サンプルのサイズは縦 3.5 mm × 横 2.5 mm × 膜厚 10 μ m であり、図中の十字マークはチップサイズヘダイシングする際のアライメントマークである。作製プロセスについては非磁性材料であるガラス基板上へコンポジットを目標膜厚 10 μ m でスピコート塗布する。その後、Figure 3-8 に示す形状へ磁気ポリマーコンポジットをパターンニングする。最後にアライメントマークを参考に、ガラス基板をチップサイズヘダイシングすることで作製する。磁化計測用サンプルの具体的なプロセスフローについては Table 3-3 へ示す。磁気特性を評価する磁気ポリマーコンポジットの粒子種類や含有率については引張試験で使用したサンプルと同様とした。

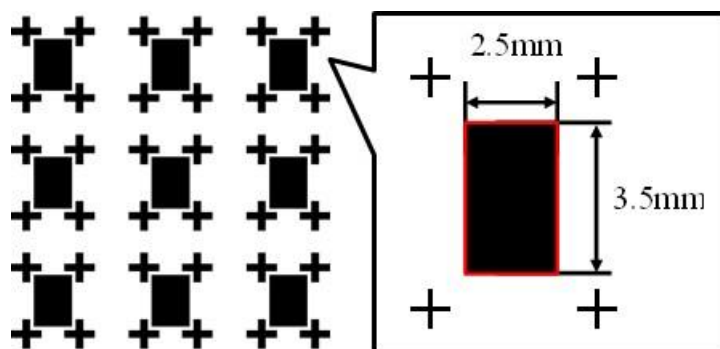


Figure 3-8 磁化計測用サンプル

Table 3-3 磁化計測用サンプルのプロセスフロー

手順	工程	条件等
1	ガラス基板（厚さ 150 μm ）の ピラニア洗浄	5 min
2	基板へコンポジットを塗布する前の 水分除去	120deg. 5min
3	基板の HDMS 処理	3000rpm 30sec 90deg. 5min
4	基板上へコンポジットを塗布	目標膜厚 10 μm で塗布
5	コンポジットのソフトベーク処理	60deg. 5min 90deg. 60min Relax : Room temp.
6	UV 露光による磁化計測サンプルの パターンニング	300mJ/cm ²
7	P. E. B. 処理	60deg. 3min 90deg. 5min Relax : Room temp.
8	現像処理	現像 : 10min IPA 洗浄 : 30sec 純水洗浄 : 20sec
9	基板のダイシング処理	アライメントマークを用いて チップサイズへダイシング

3.3.2. 磁気特性評価結果

Figure 3-9 (a)は、酸化鉄 Fe_3O_4 を含有した磁気ポリマーコンポジットの磁化曲線であり、飽和磁化に達するまでの速度が非常に速く、残留磁化と保磁力を有する磁化曲線となった。この結果から、酸化鉄 Fe_3O_4 を含有した磁気ポリマーコンポジットの磁化特性は磁場が印加されることで磁気モーメントが同一方向に配列するように働くため、飽和磁化に達するまでの速度が非常に速くなる強磁性体であることが分かった。飽和磁化に達するまでに必要となる磁場の強さは $\pm 200 \text{ kA/m}$ であり、粒子含有率による変化は現れなかった。飽和磁化の変化については粒子含有率の増加に伴い、増加の傾向が見られた。最大飽和磁化は10 wt%で $\pm 23.4 \text{ mT}$ 、透磁率は約 0.316 H/m と高い磁化特性を有することが分かった。また、粒子含有率の増加に伴い、飽和磁化と残留磁化が増加することが分かった。保磁力については粒子含有率に関係なく、一定の値($\pm 10.2 \text{ kA/m}$)を示した。一方で、強磁性体の特性を有していることから、溶液中での磁気引力によって粒子が凝集する可能性があるため、分散度を維持するために高粘度のSU-8を利用することが望ましいと考えられる。そのため、解像度の高い構造物には不向きとなることが考えられる。

次に純鉄粒子を含有した磁気ポリマーコンポジットの磁化曲線を Figure 3-9 (b)に示す。純鉄粒子含有の磁気ポリマーコンポジットは飽和磁化と残留磁化を持たない超常磁性体の特性を有していることが分かった。残留磁化を持たない超常磁性体の特性を持つことから、粒子どうしによる凝集が小さいことが考えられる。そのため、低粘度と高粘度のSU-8を利用することができ、解像度が要求される構造物の作製や厚膜構造物等、広い応用範囲を持ったアクチュエータが実現可能であるといえる。また、飽和磁化は $\pm 70 \text{ mT}$ 、透磁率は約 0.197 H/m となった。

Figure 3-10 と Figure 3-11 はそれぞれ、磁性粒子の体積比と飽和磁化の関係、磁性粒子の体積比と透磁率の関係を表したグラフである。(a)は磁性粒子の体積比を横軸としたグラフ、(b)は磁性粒子内に含まれる純鉄 Fe の体積比を横軸としたグラフである。Figure 3-10 (a)より、純鉄 Fe 含有の磁気ポリマーコンポジットにおける最大飽和磁化は酸化鉄 Fe_3O_4 粒子含有の磁気ポリマーコンポジットと比較して飽和磁化で約3倍であった。2種類の磁気ポリマーコンポジットにおいて、飽和磁化が大きく異なっている要因として、不対電子の数が影響していることが考えられる。不対電子は最外殻に存在する電子対にならない電子であり、一般的に磁性材料の磁気モーメントの強さは不対電子数によって決まるため、不対電子数が多くなるほど、磁化も強くなるといえる。特に、

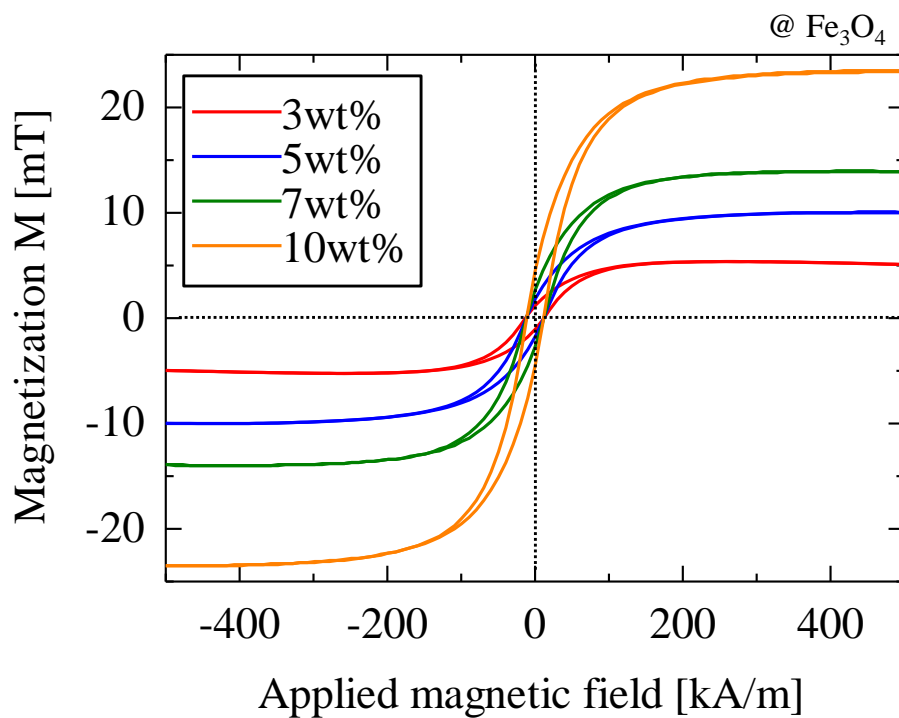
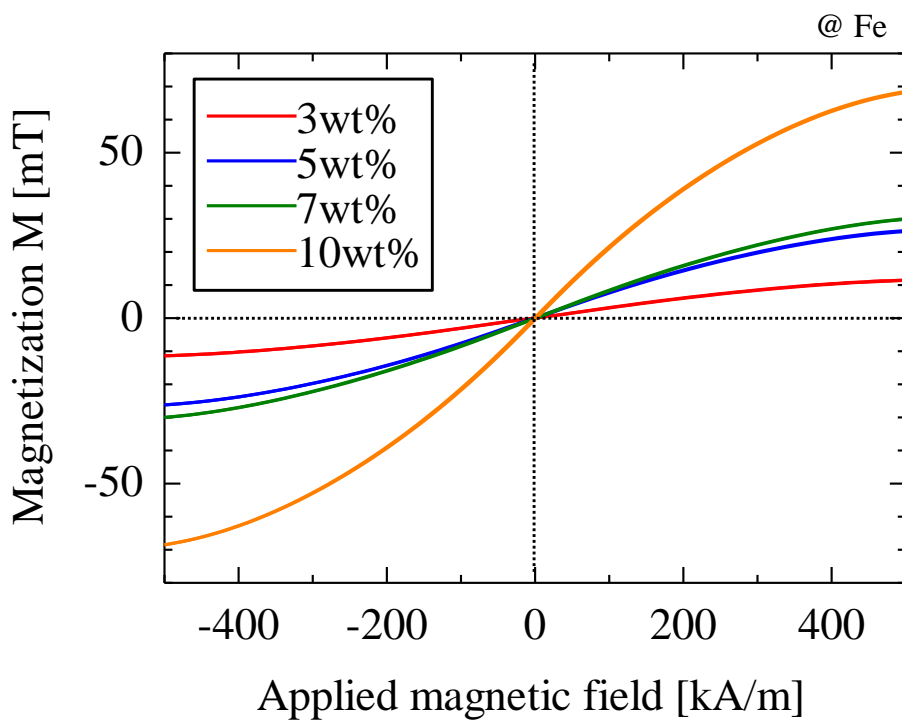
本実験で使用した酸化鉄 Fe_3O_4 は Fe に対して O_2 が共有結合し、純粋な Fe と比較して不対電子数が少なくなっている。そのため、共有結合をしていない純鉄は酸化鉄と比較して不対電子数が多いため飽和磁化が高くなっていることが考えられる。また、粒子含有量の増加に伴い、この不対電子数も多くなるため、飽和磁化も増加している。次に、磁性粒子内に含まれる純鉄 Fe の体積比での磁化特性の評価を行った。はじめに、酸化鉄 Fe_3O_4 内に含まれる純鉄 Fe の体積比を計算する。酸化鉄 Fe_3O_4 の 1 mol における分子量は 231.537 であり、その内訳は、純鉄 Fe が 167.541、酸素 O が 63.996 である。酸化鉄 Fe_3O_4 内に含まれる純鉄 Fe と酸素 O 分子の質量と磁気ポリマーコンポジットを調製する際に使用した酸化鉄 Fe_3O_4 の質量を基に酸化鉄 Fe_3O_4 内に含まれる純鉄 Fe の体積比を以下の式によって算出した。

$$\text{純鉄Feの質量} = \frac{\text{酸化鉄Fe}_3\text{O}_4\text{の質量} \times \text{純鉄Feの分子量}}{\text{酸化鉄Fe}_3\text{O}_4\text{の分子量}} [\text{g}] \quad (3-2)$$

ここで、純鉄 Fe の分子量は 167.541、酸化鉄 Fe_3O_4 の分子量は 231.537 である。SU-8 内へ充填させた酸化鉄 Fe_3O_4 の質量と SU-8 の質量を利用し、酸化鉄 Fe_3O_4 内に含まれる純鉄 Fe の体積比を計算した。また、それぞれの重量比に対応した純鉄の含有率（体積比）については Table 3-4 へ示す。算出した純鉄 Fe の体積比と磁化特性の関係について評価する。Figure 3-10 (b) に示す磁性粒子内に含まれる純鉄 Fe の体積比と飽和磁化を評価したところ、純鉄 Fe と酸化鉄 Fe_3O_4 の飽和磁化は同等の値を示していた。これらの結果から、本研究で使用する磁気ポリマーコンポジットの飽和磁化は磁性粒子内に含まれる純鉄 Fe の体積比に大きく影響し、純鉄 Fe の体積比によって発生力が大きく変化することが考えられる。Figure 3-11 (a) に示す磁性粒子の体積比と透磁率の関係では、両者の磁気ポリマーコンポジットにおいて、同体積比で比較した際には同等の透磁率を有しており、評価を行った体積比において最大で約 $3.4 \times 10^{-7} \text{ H/m}$ を示している。一方で、Figure 3-11 (b) に示す磁性粒子内に含まれる純鉄 Fe の体積比と透磁率の関係では、酸化鉄 Fe_3O_4 は純鉄 Fe と比較して高い透磁率を持っていることが分かった。しかし、両者の磁気ポリマーコンポジットともに磁気アクチュエータとしての応答性となる透磁率は低い値を示している。この結果については M. Suter らが紹介しているナノ粒子を分散させた磁気ポリマーコンポジットにおいても同様の結果を示しており、3 vol.% における磁気ポリマーコンポジットの透磁率を計算したところ、約 $2.1 \times 10^{-7} \text{ H/m}$ の値を示している[4]。通常の磁性バルク材料は原子が密集しており、その原子間距離が非常に小さいため、原子間での相互作用の働きが大きく、高い磁気応答性や磁化速度を示している。一方で、微粒子として利用し、さらに常磁性体であるポリマー内へ分散させ

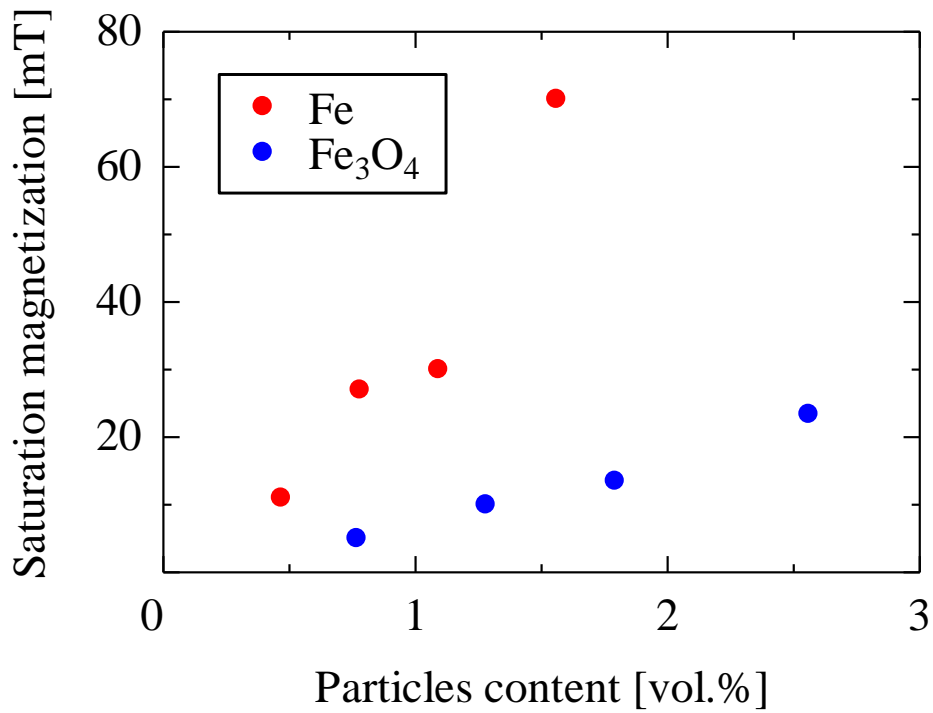
ている磁気ポリマーコンポジットでは粒子間の距離が大きく、相互作用が小さくなることが考えられる。これによって、通常バルク材料と比較して透磁率や磁化の強さが小さい値を示していることが考えられる。また、粒子含有率の増加によって、粒子間距離が小さくなり、相互作用も高くなることから磁化特性が向上していると考えられる。

以上の磁気特性評価結果から、純鉄 Fe を含有させた磁気ポリマーコンポジットは高い磁気発生力を有したアクチュエータを形成することが可能であることがわかった。また、すでに酸素と共有結合している酸化鉄を利用したアクチュエータでは、時間経過による磁気発生力や応答性の変化が小さいことが考えられ、磁気安定性の高いアクチュエータを形成することができる。また、同一の磁性粒子の体積比では、同等の透磁率を示していることから、磁気応答性に大きな変化は無いことが考えられる。

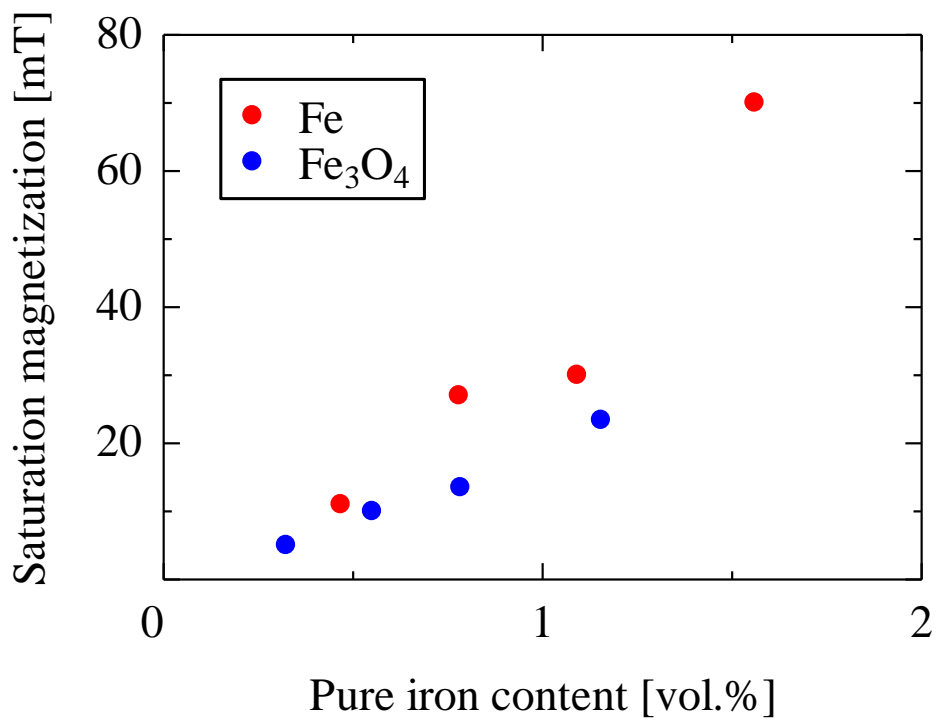
(a) 酸化鉄 Fe_3O_4 

(b) 純鉄 Fe

Figure 3-9 磁場—磁化特性評価結果

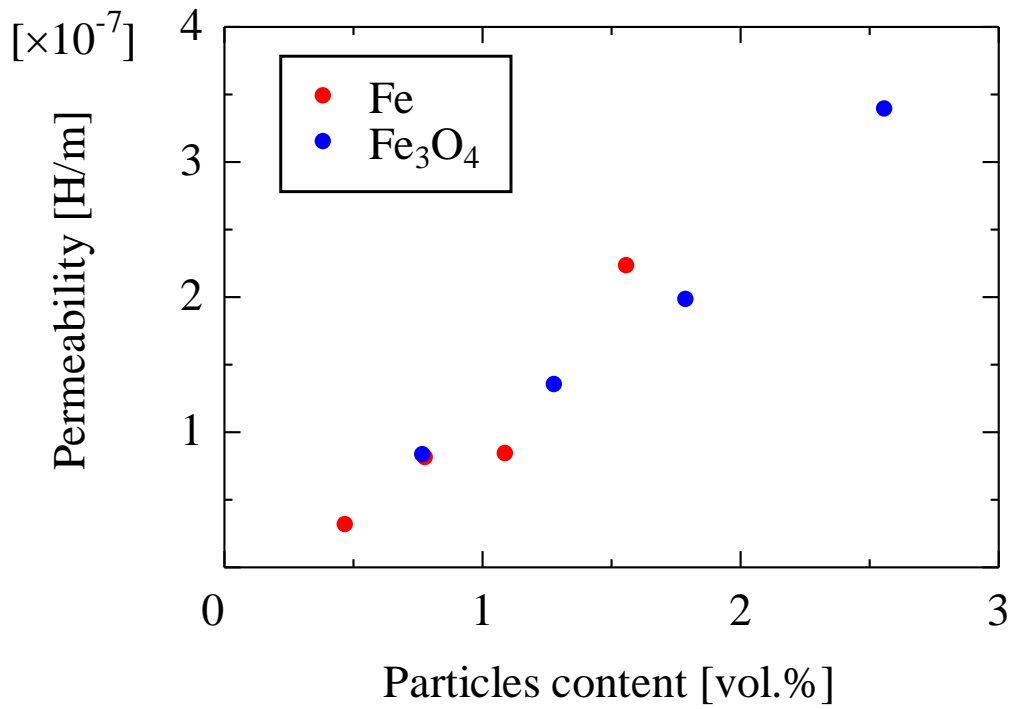


(a) 磁性粒子の体積比と飽和磁化

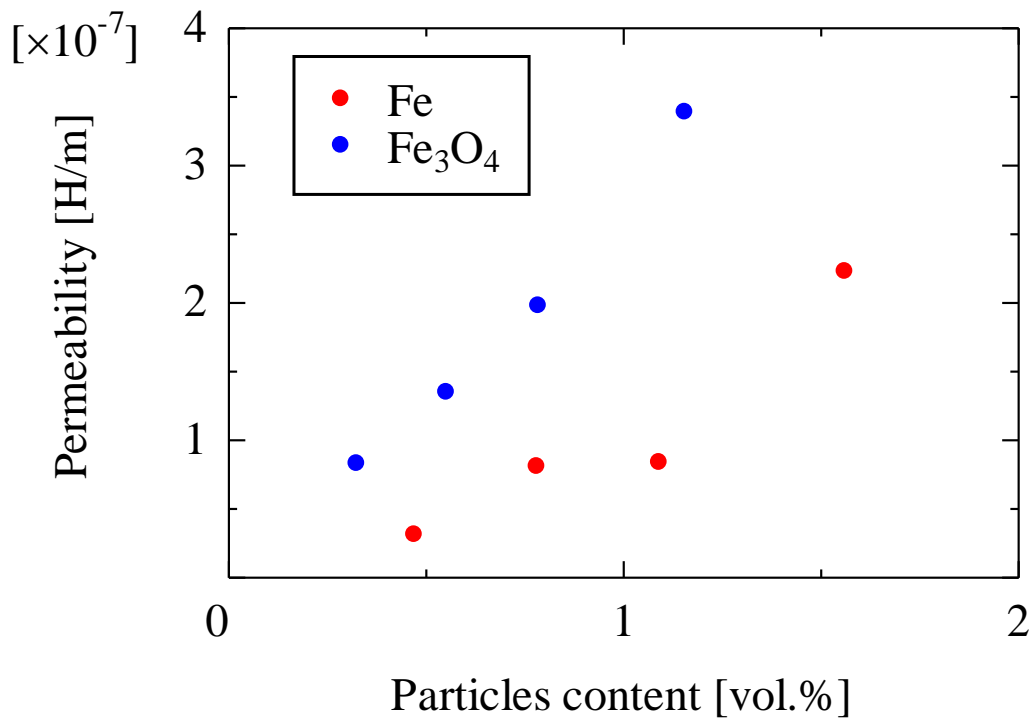


(b) 磁性粒子内に含まれる純鉄 Fe の体積比と飽和磁化

Figure 3-10 飽和磁化の変化



(a) 磁性粒子の体積比と透磁率



(b) 磁性粒子内に含まれる純鉄 Fe の体積比と透磁率

Figure 3-11 体積比と透磁率の関係

Table 3-4 酸化鉄 Fe₃O₄ 内に含まれる純鉄 Fe の体積比

酸化鉄の重量比 [wt%]	調製時に SU-8 内 へ 充填させた質量 [g]	酸化鉄に含まれる 純鉄の質量 [g]	純鉄の体積比 [vol.%]
3	0.542	0.393	0.324
5	0.816	0.591	0.551
7	1.28	0.927	0.784
10	1.74	1.260	1.155

3.4. 加工特性評価

ナノオーダーでの加工が要求される今日では、解像度はフォトレジストの性能を左右する重要なパラメータの一つである。特に、本研究で提案している磁気ポリマーコンポジットは高解像度（最小解像度 2 μm ）を持つ SU-8 内へ磁性粒子（粒子直径：3~5 μm ）を充填しているため、磁性粒子が起因した紫外線（UV）の回折、反射、散乱によって解像度が著しく低下することが考えられる。本節では、磁気ポリマーコンポジットの透過率の変化について計測し、透過率と構造形成時の UV 照射量が加工精度に与える影響について評価し、解像度や構造物の精度について検討する。また、通常の SU-8 をリファレンスとした評価を行うことで含有粒子による加工精度への影響を検討する。

3.4.1. 分光吸光光度計による透過率計測

SU-8 3000 シリーズは透過率が高く、また、感光波長である i 線付近（350~365nm）で UV 光を高い吸収性を持つレジストである。磁気ポリマーコンポジットはこの SU-8 内へ磁性粒子を懸濁しているため、UV 露光による構造形成時において、懸濁粒子が起因した透過率の減少が考えられる。そこで本節では粒子含有量を変化させた磁気ポリマーコンポジットの波長透過率を計測し、透過率の変化について測定した。磁気ポリマーコンポジットの透過率計測には分光吸光光度計（日本分光株式会社製、V-503, Figure 3-12）を使用した。計測原理は単色光を発生させ、試料へ入射光 I_0 を照射させる。試料

を通過した出射光 I を計測し、特定波長における透過率 T を求める。透過率 T は以下の式にて算出される。

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad [\%T] \quad (3-3)$$

透過率 T が 0 %T に近いほど波長は透過せず、100 %T に近いほど波長は透過する。透過率を計測するサンプルの条件は第 3.1 節の引張試験のサンプルと同様であり、サンプルの膜厚は 10 μm としている。また、透過率測定サンプルの作製方法については膜厚測定サンプルと同様である。測定波長は 700~320 nm とし、スライドガラスの透過率を考慮したベースライン補正を行い、サンプルのみの透過率を計測した。

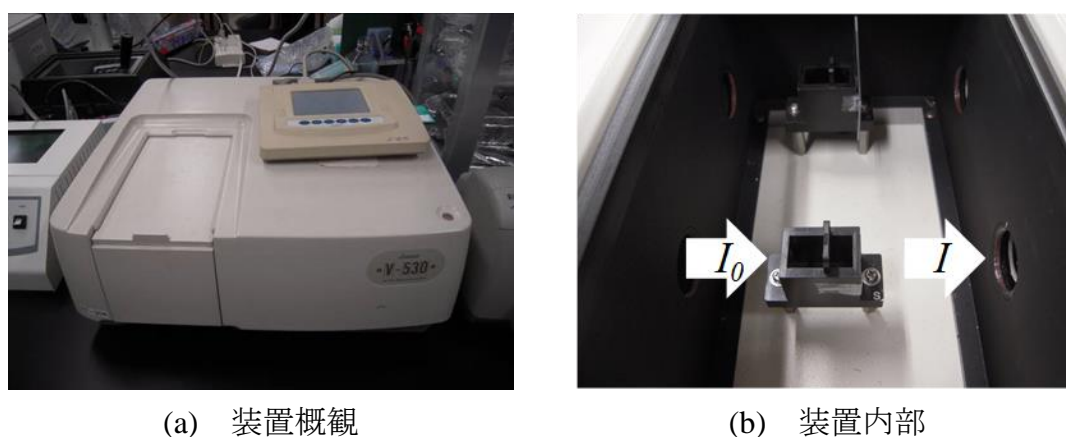


Figure 3-12 分光吸光光度計

3.4.2.透過率計測結果

Figure 3-13 は作製した磁気ポリマーコンポジットの波長と透過率の関係を表したグラフである。通常の SU-8 は 700~365 nm で約 80 %T と高い透過率を持ち、感光波長である 365 nm 付近では波長を大きく吸収し、透過率が減少している傾向が見られた。粒子が含有することによってこの透過率が低下する方向へシフトする傾向が見られ、粒子含有量によって、このシフト量が大きくなることが分かった。また、全てのサンプルにおいて感光波長である 365 nm 付近で光の吸収があり、主材料である SU-8 の特性が維持されていることが分かった。すなわち、本研究で使用する磁気ポリマーコンポジットにおいては、主材料である通常の SU-8 と同等のプロセスによって構造形成が可能であるといえる。次に、懸濁した粒子の種類による波長透過率の変化について検討する。Figure 3-14 は主材料である SU-8 が感光する波長 365 nm での体積比と透過率の関係を

表したグラフである。ここで、体積比によって評価することでサンプル内に含まれる磁性粒子による透過率を比較する。Figure 3-14 より、同体積比で比較した場合においても、純鉄 Fe と酸化鉄 Fe_3O_4 では透過率に大きな差が発生し、酸化鉄は著しい透過率の減少が見られた。この結果から、酸化鉄 Fe_3O_4 を含有した磁気ポリマーコンポジットでは、厚膜構造物や精度の高い加工を行うことが非常に困難であることが考えられる。一方で、純鉄 Fe を含有した磁気ポリマーコンポジットでは解像度を求められる微細構造や厚膜構造の形成に適したアクチュエータとなることが考えられる。両者の磁気ポリマーコンポジットについて、レジスト上面部の粒子状態を光学顕微鏡にて観測を行った結果を Figure 3-15 に示す。Figure 3-15 (a)は純鉄 Fe を含有した磁気ポリマーコンポジットであり、主材料は低粘度である SU-8 3010 を利用したサンプルとなっている。結果では、純鉄 Fe 粒子は分散しているものの、一部は粒子同士で凝集しており、クラスタを形成していることが分かった。また、クラスタ径は約 $10 \mu\text{m}$ となっており、これは純鉄 Fe 粒子の最大直径の 2 倍の値となっている。一方で、酸化鉄 Fe_3O_4 を含有した磁気ポリマーコンポジット（主材料 SU-8 3050）では、粒子同士による凝集とクラスタの形成については見られなかった。ポリマー内の粒子凝集が発生することによって、局所的には透過率が低減するが、塗布したポリマー全体では、透過性の高い SU-8 の領域が多くなるため、コンポジット自身の透過率は高く維持されていることが考えられる。一方で、酸化鉄 Fe_3O_4 含有の磁気ポリマーコンポジットでは、粒子凝集が無く、分散度が高い磁気ポリマーコンポジットのため、透過率が低くなっていることが考えられる。また、含有した磁性粒子である純鉄 Fe と酸化鉄 Fe_3O_4 は主成分が Fe、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子直径となっており、成分以外では同等の特性である。そのため、分子レベルでの結合による紫外線の吸収率の違いによる透過率の変化についても発生していることが考えられる。

以上の結果から、磁気ポリマーコンポジットの構造形成と解像度、膜厚に大きく影響する波長透過率は SU-8 内に存在する粒子の体積比に大きく影響し、加工精度を求められる構造を形成する場合には、透過率が高い純鉄を懸濁した磁気ポリマーコンポジットが適していることが分かった。また、磁気ポリマーコンポジットの主材料の波長特性は維持されたまま、粒子含有量の増加に伴い、全体の透過率が減少する傾向があった。高含有量で調製した磁気ポリマーコンポジットでは、波長透過率が低いため、構造形成を行う際には高い露光量が必要となる。さらには、露光限界が発生する恐れがあるため、高い磁化特性を得ることができる一方で厚膜構造や微細構造パターンの形成が困難となることが考えられる。

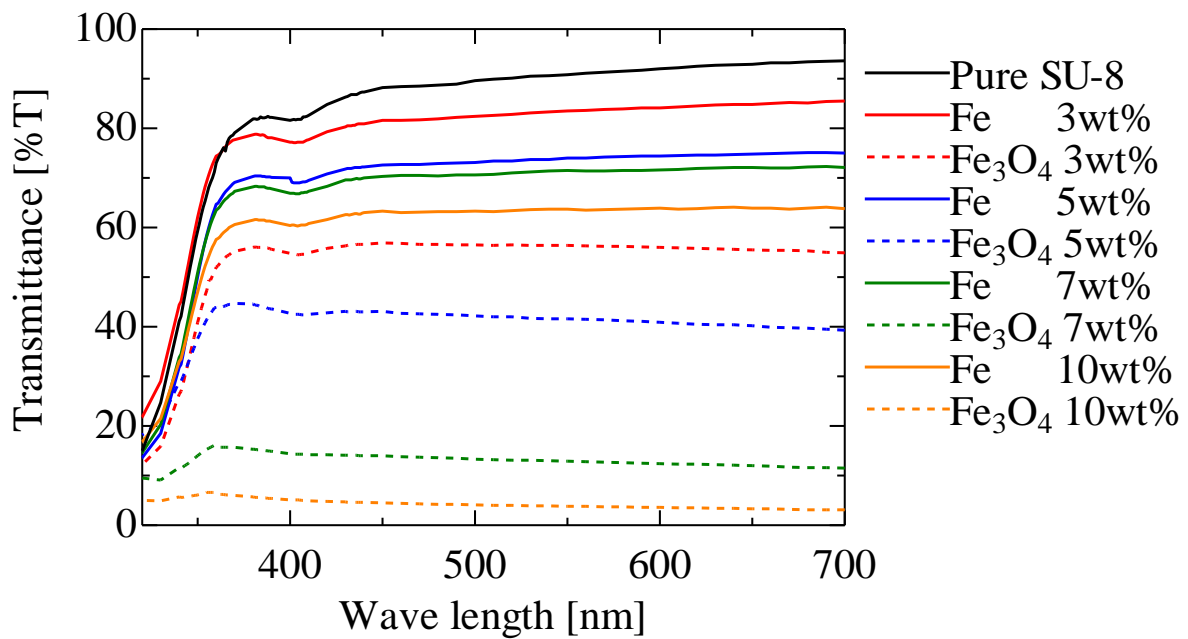


Figure 3-13 波長と透過率の関係

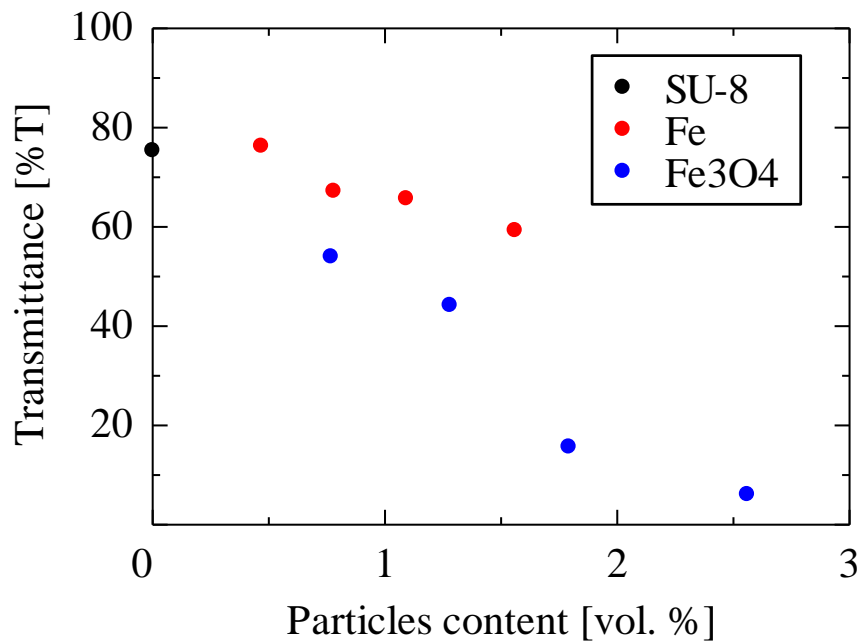
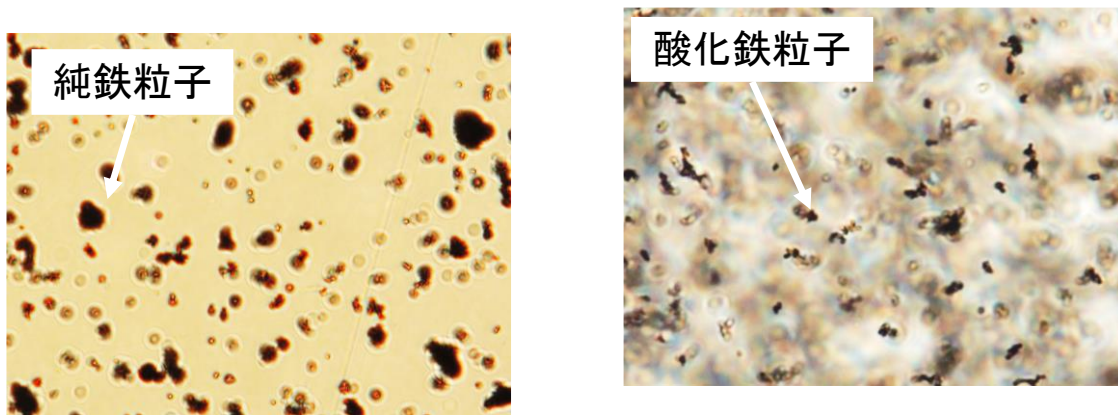


Figure 3-14 感光波長 365 nm における体積比と透過率の関係



(a) 純鉄 Fe (0.78 vol.%)

(b) 酸化鉄 Fe₃O₄ (0.768 vol.%)

Figure 3-15 磁気ポリマーコンポジット内の粒子状態 (50倍)

3.4.3.L 字型パターンによる露光特性の評価

Figure 3-16 は加工精度評価用 L 字型サンプルパターンのレイアウトを表している。サンプルパターンの作製プロセスは、Si 基板上へ磁気ポリマーコンポジットをスピン塗布させ、ソフトベーク (60 deg. 10 min, 90 deg. 30~120 min, Relaxation 30 deg.) によって溶媒除去と熱硬化を行う。ソフトベーク後は L 字形状へ構造物を作製するために、UV 照射 (130~600 mJ/cm²) を行う。UV 照射後は、SU-8 を架橋させるため、Post Exposure Bake (60 deg. 3min, 90 deg. 5min, Relaxation 30 deg.) を行う。最後に、SU-8 現像液を用いて未露光領域を除去することで加工精度用 L 字サンプルを構成する。プロセスフローについては Table 3-5 へ示す。Figure 3-16 中に示すサンプル幅となる w については 20~50 μm の範囲を 5 μm 刻みで製作する。作製したサンプルは SEM によって構造物断面を観察し、画像解析ソフト ImageJ を用いてサンプルの膜厚とサンプル幅の上部と下部、底面部の 4 箇所を計測する (Figure 3-17)。また、作製したサンプルについては透過率を計測するため、加工特性サンプルを作製した同ロットの磁気ポリマーコンポジットによって透過率計測用の半面露光サンプルを作製する。半面露光サンプルの作製プロセスについては、洗浄したガラス基板上へ磁気ポリマーコンポジットを加工精度用サンプルと同条件の回転数で塗布し、半面露光 (1000 mJ/cm²) によってサンプルを作製する。加工精度用 L 字サンプルの作製条件については SU-8 と主材料とし、磁性粒子は透過率を維持することが可能な純鉄 Fe とした。

磁気ポリマーコンポジットの透過率と構造形成を行うための UV 照射量が作製される磁気ポリマーコンポジット構造体の解像度や構造の精度へ与える影響を評価する。

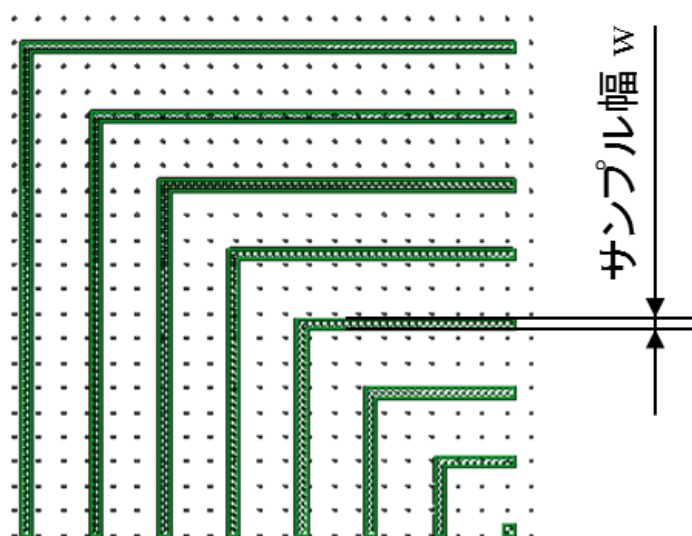


Figure 3-16 加工精度評価用 L 字型サンプルパターンのレイアウト

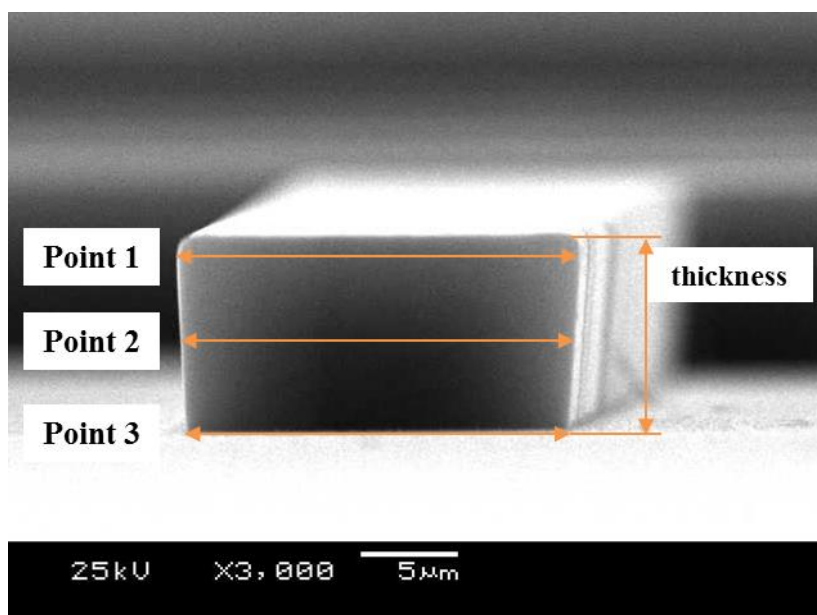


Figure 3-17 Image J によるサンプルの寸法計測方法

Table 3-5 加工精度用サンプルのプロセスフロー

手順	工程	条件等
1	Si 基板のダイシングと パーティクルの除去	アンモニア過水 : 10 min
2	基板へコンポジットを塗布する前の 水分除去	120 deg. 5min
3	基板上へコンポジットを塗布	サンプル毎で変化
4	コンポジットのソフトベーク処理	60 deg. 10 min 90 deg. 30~120 min Relax room temp. (膜厚によって時間を変化)
5	UV 露光による L 字サンプルの パターニング処理	130~600 mJ/cm ²
6	P. E. B. 処理	60 deg. 3min 90 deg. 5min Relax : Room temp. 30deg.
7	現像処理	現像 : 5~10 min IPA 洗浄 : 30 sec 純水洗浄 : 20 sec (膜厚によって時間を変化)

3.4.4. パターニングによる構造垂直性評価結果

磁気ポリマーコンポジット構造体の垂直性について評価を行った結果を示す。ここで、垂直性は UV 照射によって製作された磁気ポリマーコンポジット構造体の上部 (Figure 3-17 中の Point 1) と下部 (Figure 3-17 中の Point 3) の誤差の絶対値と定義し、以下の式によって表す。

$$E_v = \text{Abs}(P_1 - P_3) \quad [\mu\text{m}] \quad (3-4)$$

式中の P_1 は Figure 3-17 に示す構造物の上部 (Point 1) , P_3 は構造物の下部 (Point 3) の寸法値である。また、この構造物の垂直性に大きく影響を与えるパラメータを磁気ポリマーコンポジットの透過率と構造物の膜厚と考え、以下に示す評価式によって垂直性パラメータを定義した。

$$P_h = (\text{thickness}) \times \frac{(100 - T)}{100} \quad (3-5)$$

ここで、式中の *thickness* が膜厚 [μm] , T が透過率 [%T] である。この垂直性パラメータによって、様々な含有率のコンポジットをまとめて評価する。

Figure 3-18 に示すグラフは縦軸を垂直性誤差、横軸に垂直性パラメータをとった磁気ポリマーコンポジット構造体の垂直性評価結果を表している。凡例は露光量となっている。Figure 3-18 より、垂直性パラメータ P_h が低いサンプル ($P_1 < 9$) では、露光量に関わらず、高い垂直性を有していることが分かる。これは、膜厚が低いため、露光量と透過率が構造物に大きな影響を与えていないことが要因として考えられる。次に、垂直性パラメータ P_h が大きいサンプル ($P_1 > 9$) について着目する。パラメータ P_h が高くなることで構造物の垂直性が著しく低下していることが観測される。膜厚が高く、透過率が低いサンプルでは垂直性を維持することが困難であることが分かる。また、垂直性パラメータは構造物の膜厚に大きく左右される評価式となっていることから、膜厚が高い構造物においては垂直性を維持することが困難であることが分かった。垂直性の誤差については最大で 20 μm 、最小で 5 μm の誤差が生じている。

これらの結果から、構造物の垂直性に大きく影響を与える要因は粒子含有量や露光量よりも、構造物の膜厚がより大きいことが考えられる。垂直性を維持した構造物を形成するには、垂直性パラメータ P_h が一つの判断指標になることが考えられ、 $P_h = 9.0$ [$\mu\text{m} \times \%T$] 以下で構造物を製作することで垂直性を確保できると考えられる。

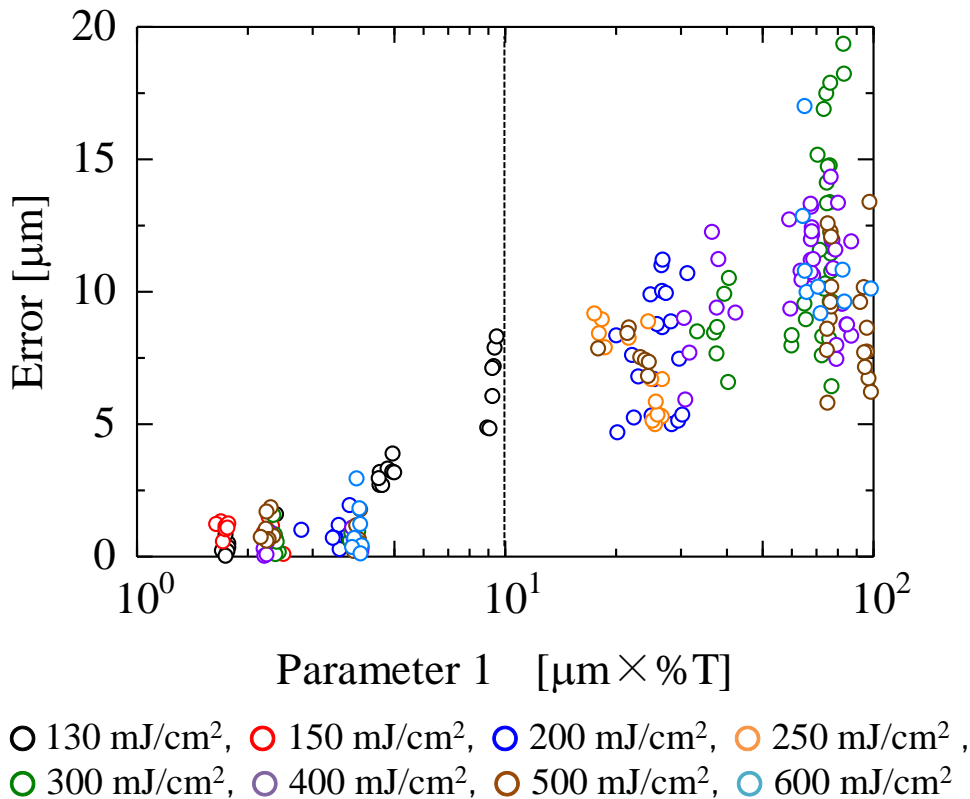


Figure 3-18 磁気ポリマーコンポジット構造体の垂直性評価結果

3.4.5. パターニングによる形状転写性評価結果

本節では磁気ポリマーコンポジットの形状転写性について評価した結果について説明する。ここで、形状転写性を Figure 3-17 に示す磁気ポリマーコンポジット構造体の上部 (Point 1) とマスク開口幅の誤差と定義して以下の式によって示す。

$$E_v = \text{Abs}(P_1 - w) \quad [\mu\text{m}] \quad (3.6)$$

ここで、 P_1 は Figure 3-17 中に示す構造物の上部 (Point 1) の寸法値 [μm]、 w は構造物を作製する際のマスク開口幅 [μm] である。この評価値を用いて、磁気ポリマーコンポジットの形状転写性について評価する。Figure 3-19 は磁気ポリマーコンポジットの形状転写性について評価を行った結果であり、縦軸が形状転写性を表す誤差 [μm]、横軸が透過率 [%T] である。凡例は加工精度サンプルを作製する際に照射した露光量 [mJ/cm^2] となっている。また、グラフは粒子含有率毎で分割して評価を行っている。通常の SU-8 (Figure 3-19(a)) では、高い透過率を維持していることから、解像度の高いパターンを形成可

能であることが観測できる。また、露光量を変化させた際にも、形状転写性誤差は約 5 μm であることが観測された。この SU-8 内へ磁性粒子が含有されることによって露光特性と形状転写性誤差が大きく変化する傾向が見られた。含有率 5 wt% のサンプルにおいては、透過率が低減することによって形状転写性誤差が大きくなることが観測された。この形状転写性誤差は露光量が大きく影響していることが考えられる。透過率 57 %T において、露光量の増加による形状転写性誤差とその偏差に大きな変化が発生している。透過率 57 %T では、露光量 300 mJ/cm^2 において最も形状転写性誤差を低減することが可能であり、この露光量より高い場合においては、形状転写性誤差とその偏差が大きく増加しており、形状転写性誤差の順列については露光量に従うものとなっている。また、含有率 10 wt%、15 wt% においても同様の傾向を示しており、透過率によって適切な露光量が存在するといえる。また、同透過率においては、粒子含有率に関わらず適切な露光量を与えることによって形状転写性誤差を大きく低減させた構造を形成することが可能である。

以上の結果から、磁気ポリマーコンポジットの形状転写性は露光量と透過率に大きく影響を受けることが分かる。また、粒子含有率によって適切な露光量は変化していることが考えられる。これは、異なる粒子含有率かつ同等の透過率をもったサンプルにおいて、形状転写性誤差を最も低減させることが可能な露光量が異なっているためである。また、適切な露光量で作製したサンプルでは、粒子含有量に関わらず、同等の透過率においては形状転写性誤差の大きさも同等となっている。

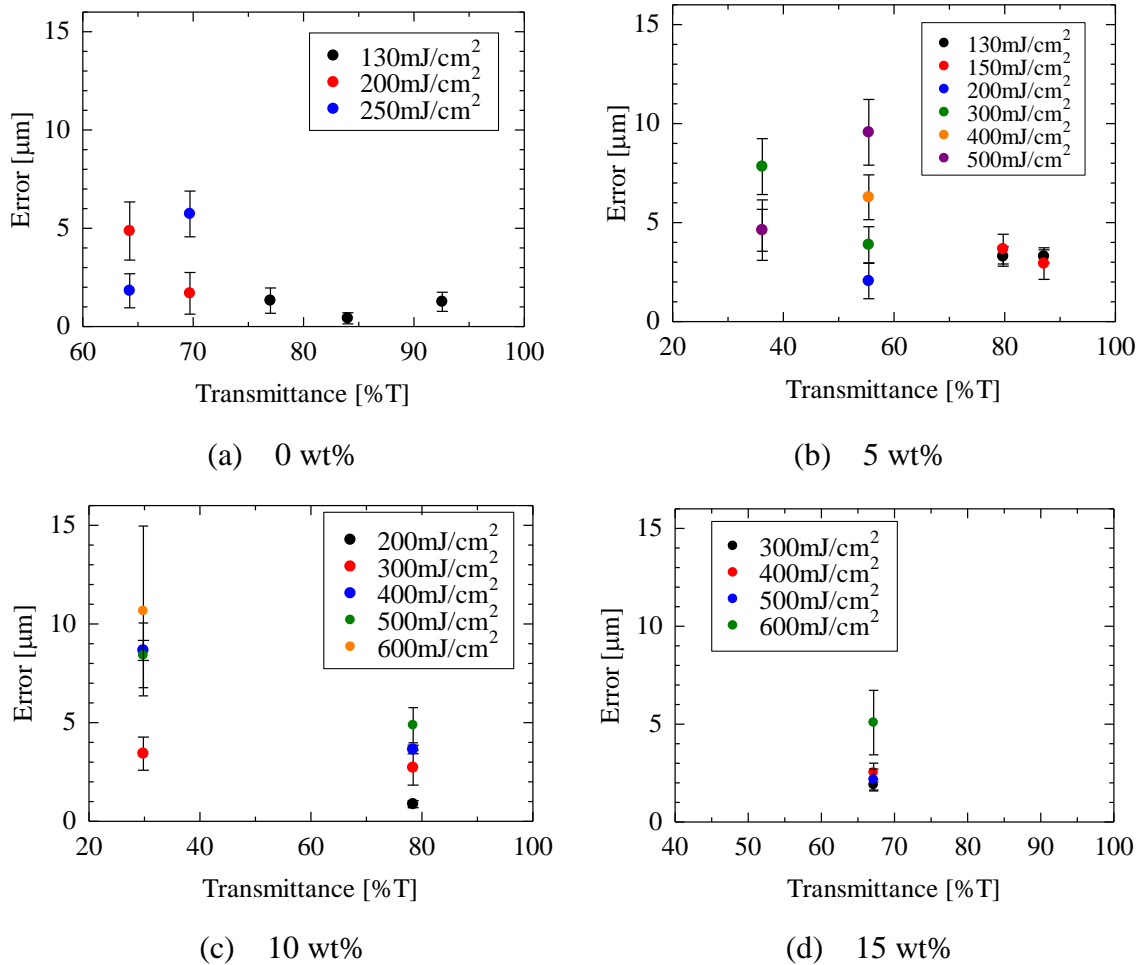


Figure 3-19 磁気ポリマーコンポジット構造体の形状性評価結果

3.5. 結 言

本章では、磁気ポリマーコンポジットの MEMS デバイスへの応用に向けて、重要となる物性値を機械特性と磁気特性、加工特性の3項目として、それぞれの材料物性値を評価し、その妥当性について検討した。

磁気ポリマーコンポジットの機械特性の変化を評価するに当たり、卓上型万能試験機を用いた静的引張試験を行った。粒子含有量を 0~10 wt% の範囲で調製した純鉄 Fe および酸化鉄 Fe_3O_4 の磁気ポリマーコンポジットをドッグホーン試験片形状へパターンニングし、試験片を作製し、静的引張試験を行うことで試験片の破断応力や破断までの

伸び、ヤング率の変化を評価した。また、破断させた試験片の破断面を SEM 観察することで、破断メカニズムについての検討を行った。静的引張試験では、通常の SU-8 と比較して、磁性粒子を含有することによって破断応力が著しく低下するが、ヤング率については粒子含有に関わらず一定の値を示したことから、測定した粒子含有率の範囲内では主材料である SU-8 の特性が支配的であることが分かった。破断に至るまでの試験片の伸び量を応力—ひずみ曲線によって評価したところ、粒子が含有されることによって、SU-8 の特性である塑性域での試験片の変位量が著しく低減することが分かった。また、粒子含有率 10 wt%以上で作製した試験片では、塑性域が現れる前に試験片が破壊される脆性材料の破壊挙動を起こしていることが分かった。試験片の破断面を SEM 観察したところ、粒子の含有により脆性材料の破壊挙動であるリバーパターンが現れていた。これらの結果から、粒子を含有することで、磁気ポリマーコンポジットの破断応力は 50MPa、ヤング率は 2.5GPa、破壊挙動は延性材料から脆性材料へ変化することがわかった。

磁化特性に関する試験では、引張試験を行った磁気ポリマーコンポジットと同等の含有率で磁化特性サンプルを作製し、VSM を用いた評価を行った。磁性粒子が持つ磁化特性を磁気ポリマーコンポジットへ付加できることが分かった。銦鉄 Fe を混合した磁気ポリマーコンポジットは保磁力と残留磁化が無く、飽和磁化までの立ち上がりが速い超常磁性体の特性を有し、酸化鉄 Fe₃O₄ を混合した磁気ポリマーコンポジットでは残留磁化と保磁力が現れる強磁性体の特性を有することが分かった。評価を行った最大の含有率である 10wt%では、最大飽和磁化で約 3 倍、透磁率で約 1.5 倍の差が生じ、純鉄 Fe を含有させた磁気ポリマーコンポジットでは、高い発生力と磁気応答性を有する磁気アクチュエータを形成することが可能であることが分かった。一方で、すでに酸素と共有結合している酸化鉄 Fe₃O₄ を利用したアクチュエータでは、時間経過による磁気発生力や応答性の変化が小さいことが考えられ、磁気安定性の高いアクチュエータを形成することができる。以上の結果から、磁性粒子を含有させた両者の磁気ポリマーコンポジットは、外部磁場によって高い磁化特性、磁気応答性を有していることから、磁気アクチュエータとして利用可能であるといえる。

加工特性では、磁性粒子の含有による磁気ポリマーコンポジットの紫外線透過率と構造物の加工精度について評価した。透過率計測では半面露光サンプルを作製し、波長毎での透過率を計測した。リファレンスとした SU-8 では、感光波長である 365 nm において 80 %T と高い透過率を有しているが、磁性粒子が含有することで透過率が大きく減少する傾向があった。また、純鉄 Fe と酸化鉄 Fe₃O₄ の透過率を比較したところ、

評価を行った最大の粒子含有率である 10 wt%においては約 8.6 倍の差が発生した。両者の磁気ポリマーコンポジットの上部に存在する磁性粒子の状態を光学顕微鏡観察したところ、純鉄 Fe 粒子含有の磁気ポリマーコンポジットでは、粒子同士の凝集によるクラスタが形成されているのに対し、酸化鉄 Fe_3O_4 のサンプルではクラスタの形成が無く、高い分散度を保っていることが分かった。クラスタを形成している純鉄 Fe 粒子では、局所領域においては、凝集粒子によって透過性は小さくなるが、ポリマー全体では、透過性の高い SU-8 領域が増えるため、透過性が高くなっていることが考えられる。また、純鉄 Fe と酸化鉄 Fe_3O_4 では、分子レベルでの結合の変化によって紫外線の吸収率が変化していることも考えられる。以上の結果から、純鉄 Fe を利用した磁気ポリマーコンポジットでは、高い透過率を利用した微細構造や厚膜構造の形成に適した磁気アクチュエータとなることが分かった。紫外線照射による構造物の加工精度については、透過率を維持することが可能な純鉄 Fe を用いた磁気ポリマーコンポジットの L 字サンプルを作製し、その構造物の垂直性と形状転写性を定義し、この 2 項目について評価した。垂直性の評価では、作製構造物の上部と下部の寸法の誤差を垂直性誤差として評価した。また、垂直性に大きく影響を与えるパラメータを構造物の膜厚と紫外線を照射した露光量とし、その両者を組み合わせたパラメータを用いて、垂直性誤差とパラメータの関係を調べた。垂直性誤差は一定のパラメータ ($P_h=9.0$) を超えた際に、露光量に関係なく、垂直性を維持することが困難であることが分かった。また、垂直性パラメータが小さい構造の場合には、露光量に関係なく垂直性の維持が可能であることが分かった。形状転写性の評価では、製作構造物の上部とマスク開口幅の誤差を形状転写性誤差として評価を行い、構造を形成する際の露光量とサンプルの透過率、形状転写性誤差の関係について評価した。通常の SU-8 では、高い透過率を維持していることから、形状転写性誤差の小さいパターンを形成することが可能であった。一方で、磁性粒子が含有されることで形状転写性誤差に大きな変化が発生した。粒子が含有することによって、形状転写性誤差を低減させることが可能な露光量が増加する傾向が見られ、これは粒子含有量が異なる同透過率のサンプルにおいても現れていた。すなわち、各粒子含有量と透過率において、形状転写性を維持することが可能な露光量が存在することが考えられる。以上の結果より、構造物の形状性については露光量と密接な関係を有しており、一定の露光量を超えた際には、形状転写性を維持することが困難となる。また、SU-8 内へ磁性粒子が含有されることによって、形状転写性誤差を低減させることが可能な露光量の閾値が高くなることが考えられる。

第3章では、機械特性と磁気特性、加工特性の3項目について評価した結果、提案す

る磁気ポリマーコンポジットは破壊強度と磁気吸引特性, そして加工特性について, MEMS デバイスの構造材料及び磁気アクチュエータとしての応用に十分な特性を有していることが考えられる。この磁気ポリマーコンポジットを用いて, 第4章, 第5章で MEMS デバイスへの適応性を検証する。

第3章の参考文献

- [1] M Sasaki “Basic of Resist Process”, The transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan. A publication of Sensor and Micromachines Society vol. 131, pp. 2-7 (2011).
- [2] 藤村公也ら:「真空 UV キュア方によるレジストプラズマ耐性の評価とその応用」, 日本機械学会 2013 年度年次大会, J161012, (2103)
- [3] T. Morikaku et al., “Influences of pretreatment and hard baking on the mechanical reliability of SU-8 microstructures”, Journal of Micromechanics microengineering, vol. 23, 105016 (2013)
- [4] M. Suter et al., “A photopatternable superparamagnetic nanocomposite: Material characterization and fabrication of microstructures”, Sensor and Actuators B Chemical, vol. 156, pp. 433-443 (2011).

第4章 アプリケーション I : マイクロバルブ

4.1. 緒 言

近年、医療分野や生物分野等において、検査時間の短縮し、検査場所を問わず、誰でも簡易的に検査・分析を行う臨床現場即時検査（Point of Care Testing : POCT）を実現することが可能な装置・デバイスが求められている。たとえば、血液検査では血液を検査することで患者の健康状態を認知することが可能であり、生活水準を向上させることから POCT を実現した装置やデバイスの需要は高まっている[1]。一方で、現在の血液検査は一定の血液（検体）と試薬を必要とし、検査室で専用の装置を用いて長時間での検査・分析を行う必要がある。このような課題に対して、微細加工・MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）技術を用いてチップサイズの装置へ送液や混合、攪拌、検出といった機能を集積化した総合化学分析システム（micro-Total Analysis System : μ -TAS）や LOC（Lab-on-a-Chip）への関心が高まっている。 μ -TAS は様々な要素機構を集積化することによって実現され、マイクロポンプ[2-5]やマイクロバルブ[6-10]、マイクロミキサ[11, 12]、リアクタ、検出センサ等から構成されている。微細加工・MEMS 技術によって作製される μ -TAS は検査室で行われる検査や分析をチップ上で行うことができるため様々なメリットを持つ。たとえば、装置機器の小型化や血液、検体等のサンプル量の低減による検査コストの低減することができる。また、ガラスや高分子材料をベースとした μ -TAS では試薬や検体等に対して化学反応を起こしにくく、不活性であるため様々な用途へ利用することができ、かつ、低コストでチップを作製することができるためチップを使い捨てる生化学分析に適したものとなっている。さらには、マイクロ流路内で反応を行うことによる高速分析を実現することができることから、 μ -TAS だけでなく、その要素機構についても研究が行われ、多くの報告例が紹介されている。

μ -TAS による定量分析を実現する上で、チップ上へ集積化されたマイクロバルブは特に重要な要素機構である。マイクロバルブは流路の開閉による流体の ON/OFF やそ

の流量調節を行う流体ハンドリング、試薬を投入するタイミングの操作を行う機構である。特にマイクロバルブに求められる性能として(1)流体の封止性能(リーク量)、(2)耐圧性能、(3)応答性が挙げられる。封止性能と耐圧性能は最も重要な性能の一つであり、リーク量が小さく、耐圧性能が高い程、幅広い用途へ利用することが可能となる。また、応答性の高いマイクロバルブでは、流体のON/OFFの切り替えをすばやく行うことが可能となる。

マイクロバルブに関する報告例は数多く紹介されており、その中でも、マイクロバルブは機械式と化学式の2種類に分類することができる[13]。機械式マイクロバルブでは、チップ内部または外部へ駆動機構を設け、駆動機構によって流路を封止する構造となっている。その一例として、薄く柔軟なダイヤフラムを利用し、流路を封止する構造[14-16]や流路内部へ駆動機構を設け、構造物を面内駆動させることで流路を封止する構造[17-18]等がある。また、化学式マイクロバルブでは熱や流体、UVなどを利用し、物質の化学変化や特性を利用した流体封止構造となっている。磁性流体を利用し、外部磁場によって磁性流体をコントロールすることで流体のON/OFFを行う構造や、熱によって気泡を発生させることで流路を封止する構造[19]等がある。これらのマイクロバルブの多くは高い封止性能と少ないリーク量を実現している一方で、外部からの駆動源の供給や配線・電極の形成、さらには複雑な駆動機構を必要とするため、材料・製作コストが高く、また複雑な加工工程が課題となっている。そのため、 μ -TASやLOCへの応用に適したマイクロバルブを検討する必要がある。

第4.1章では提案されているマイクロバルブの分類や駆動方式、製作面やコスト面における課題について説明した。提案されているマイクロバルブは高い性能を有している一方で、複雑な構造や加工工程、材料・製作コスト等に課題がある。そこで本研究では、提案している磁気ポリマーコンポジットをバルブ構造体へ利用した磁気駆動型マイクロバルブを提案する。外部磁場の印加によって非接触・大変位駆動を行うことが可能な磁気ポリマーコンポジットをバルブ構造体へ利用することで、駆動源を供給するための配線や電極を必要としないデバイスとなる。さらに、SU-8を主材料とした磁気ポリマーコンポジットのため、ソフトマイクロマシニング技術をベースとした簡易な加工方法でバルブ構造体を製作することが可能となる。従来のマイクロバルブや磁気駆動型MEMSデバイスの課題である複雑駆動構造の形成や磁性層形成の簡略化、加工工程・時間の短縮、材料・加工コストの低減を図り、 μ -TASやLOCへ適応させたデバイスを目指す。また、試作したマイクロバルブについては耐圧性能とリーク量を評価し、磁気ポリマーコンポジットのマイクロバルブ応用への可能性について検証する。

4.2. 側面封止型マイクロバルブ

4.2.1. デバイス構成・駆動原理

本節では提案するマイクロバルブの構成と駆動原理を示す。提案するマイクロバルブは Figure 4-1 に示すようにマイクロ流路とマイクロチャンバを含む PDMS（ポリジメチルシロキサン）製マイクロ流路と磁気ポリマーコンポジットで作製されるバルブ構造体、Ti/Au/Cr の 3 つのメタル層[19]を持つ Si 基板の 3 層で構成されている。PDMS 製マイクロ流路は SU-8 鋳型を用いてパターン転写することで作製され、マイクロ流路とチャンバの高さが異なるように SU-8 鋳型を 2 層構造としている。バルブ構造体は PDMS 流路のチャンバ端部に存在する PDMS ピラーによって回転支持され、チャンバ内へ配置されている。バルブ構造体は基板から浮いた状態（リリース状態）となっており、チップの外部から磁場を印加させることによってバルブ構造体が基板上を面内回転駆動することが可能となる。次に、バルブ構造体をリリースし、バルブとして機能する原理について説明する。Figure 4-2 に、磁気ポリマーコンポジットで作製したバルブ構造体の駆動原理を示す。バルブ構造体となる磁気ポリマーコンポジットをチャンバ高さと同マイクロ流路高さの中間の膜厚となるように堆積し、パターンを形成することによってバルブが流路を塞ぐ構造となる。提案するマイクロバルブは Normally closed 方式となっており、チップの Inlet から液体を送液することでチップ流路内部に流れ場が形成され、チャンバ内部のバルブ構造体に流れ場による圧力が加わり、チャンバ出口側の流路（Outlet 流路）を封止する位置までバルブ構造体が移動することによって CLOSE 状態となる（Figure 4-2 (a)）。CLOSE 状態から OPEN 状態へ遷移させる際には、チップ底面部から磁場を印加させ、バルブ構造体をチャンバ中央部まで磁気駆動させ、チャンバ出口を開くことで流体が流れる OPEN 状態となる（Figure 4-2(b)）。また、バルブ構造体をチャンバ中央部まで磁気駆動させた後に、チップ底面部から磁場を印加させ続けることによって OPEN 状態を維持することが可能となる。

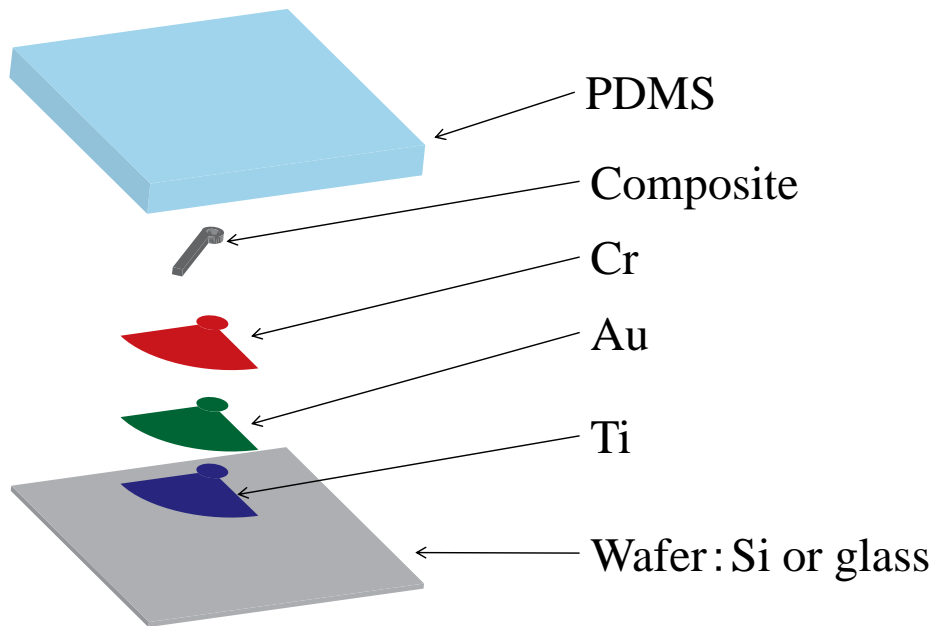
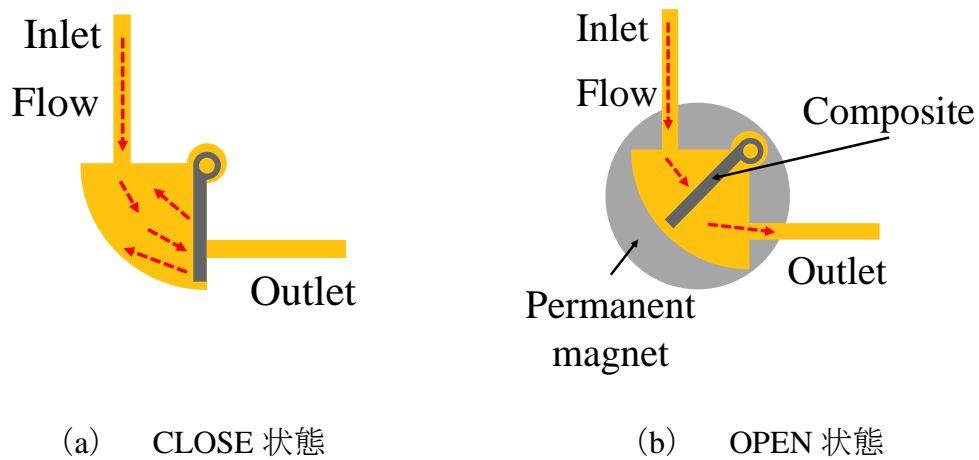


Figure 4-1 側面封止型マイクロバルブの構成図



(a) CLOSE 状態

(b) OPEN 状態

Figure 4-2 バルブ構造体の駆動原理

4.2.2.バルブ構造体のリリース実験と磁気駆動実験

提案するマイクロバルブはパターンニングした磁気ポリマーコンポジットを基板上からリリースしてバルブ機構として利用する。そのため、バルブ構造体を基板からリリースさせる方法を検討する必要がある。表面マイクロマシニングプロセスにおいて、駆動構造のリリース方法には犠牲層エッチングによるリリースが一般的に用いられる[21-22]。犠牲層エッチングを用いたリリースは基板と駆動構造の間へメタルや酸化膜、レ

ジスト等の層を設け、駆動機構形成後に、この中間層を取り除くことで中空構造またはリリースを行う。この犠牲層エッチングによるリリースにおいて、エッチング方法や犠牲層の選択、洗浄・乾燥工程は重要な項目となる。犠牲層エッチングは駆動機構の底面に存在する犠牲層を除去する必要があるため、サイドエッチングによる水平方向へエッチングを促進させる等方性エッチングが一般的となる。また、犠牲層は堆積方法や膜厚、エッチングレートを検討した選定が必要となる。さらに、洗浄・乾燥工程ではリリースした構造体が表面張力によって基板と固着するスティッキングが発生する恐れがある。これらの課題を考慮した犠牲層の選択や洗浄・乾燥を行う必要がある。

本節では、リリース後のスティッキングを防ぐことができる犠牲層の選定について、リリース実験を行う。構造体のリリース実験では、いくつかの犠牲層を用いる。また、スティッキング防止については材料のぬれ性を評価し、選定することによってスティッキングを低減した材料選択を行う。はじめに、スティッキングの実験を行った。Figure 4-3 ヘスティッキングの原理図を示す。洗浄時に構造物表面または構造物どうしの間へ液体が入り込み、乾燥工程時に液体の表面張力によって引きつけあうことによって発生し、その力は以下の式によって表すことができる[23-24]。

$$F_c = (2\gamma_{la} \cdot A \cdot \cos \theta) / d \quad (4-1)$$

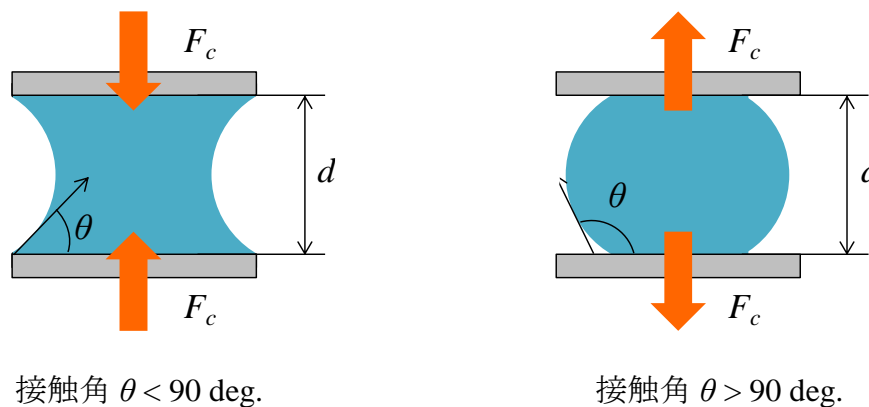
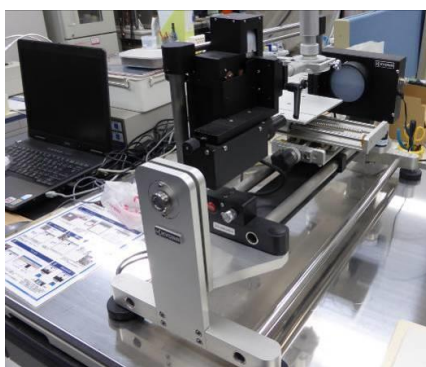


Fig. 4-3 スティッキングの原理

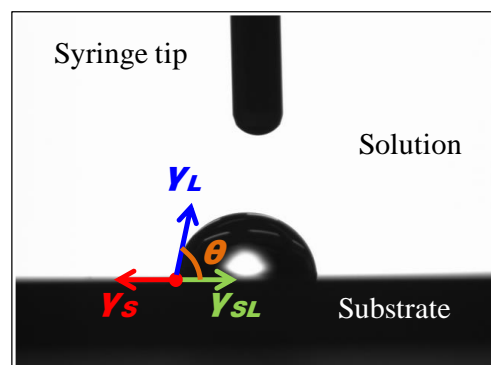
式中の F_c は表面張力によって発生する力、 γ_{la} は液体と気体界面の表面張力、 A は接触面積、 d は固層間の距離である。上式では、固層間の距離を大きくすることによって表面張力を小さくすることができる。また、接触角を変化させることによって乾燥時に発生する液体の表面張力を低減、または反対方向へ作用させることが可能であると考えられる。すなわち、バルブ構造体と犠牲層底面部の材料を疎水性（接触角 θ : 90 deg. 以

上) とすることでスティッキングを大きく軽減することができる。そこで、バルブ構造物の底面部となる材料をいくつか選定し、Figure 4-4 の自動動的接触角計を用いて接触角と表面エネルギーを計測する。本実験では基板へ滴下する試薬を純水、ホルムアミド、エチレングリコースとし、これらの接触角を計測し、Acid-main 法（酸-塩基法）と Kallbel-Uy 法による表面エネルギーを算出する。また、接触角を計測する材料として、バルブ構造体の主材料である SU-8、基板材料であるガラス、マイクロデバイスで広く用いられる Cr と Au の 4 種類を評価した。

4 種類の材料について接触角と表面自由エネルギーを計測した結果を Figure 4-5 と Figure 4-6 へ示す。本研究では、バルブ構造体をリリースした後の洗浄工程において純水を使用するため、純水における接触角計測結果に注目した。構造物となる SU-8 に対して純水は 90 deg. 付近の疎水性を示している一方で、基板材料であるガラスまた Cr は 50 deg. 以下の接触角である親水性を示した。この結果から、犠牲層エッチング後の構造物底面部の材料として Cr とガラスではスティッキングが発生することが考えられる。一方で Au は 80~90 deg. の接触角を示し、SU-8 と同じ疎水性材料であることが分かった。また、Figure 4-6 へ示す表面自由エネルギーについて着目したところ、SU-8 と Au とともに低い値を示していることから、他の材料と比較して、表面張力の影響を大きく低減することが可能であることが分かる。これらの結果より、疎水性材料である SU-8 と Au を材料に選定することでスティッキングの低減を図る。



(a) 装置全体図



(b) 計測方法

Figure 4-4 接触角計測方法

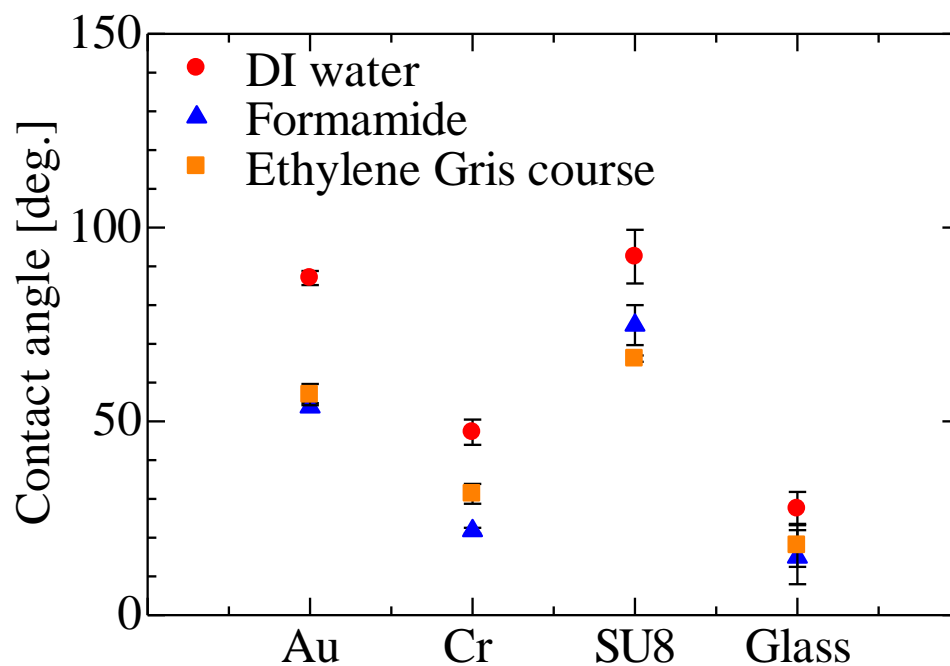


Figure 4-5 接触角計測結果

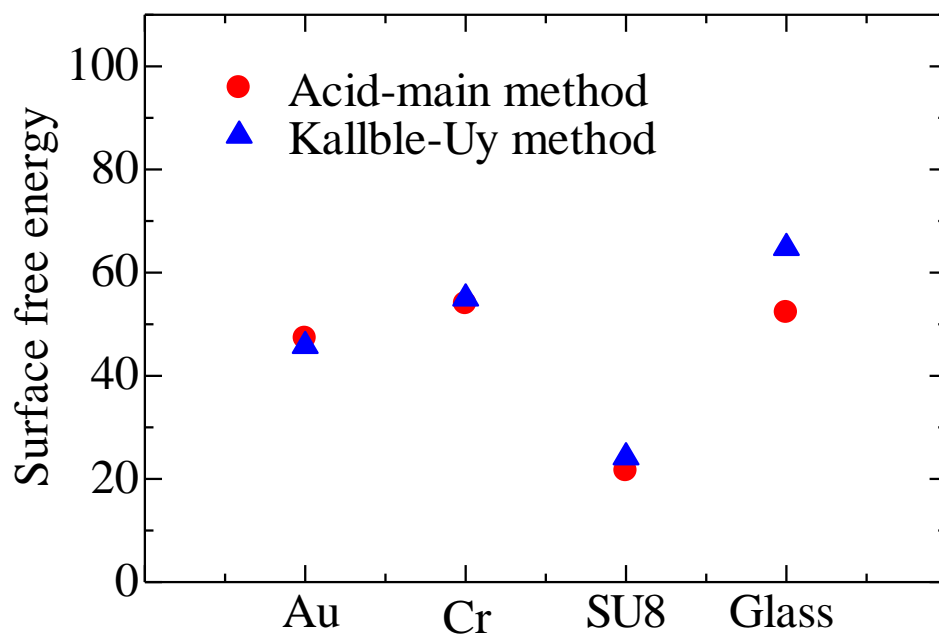


Figure 4-6 表面自由エネルギー計測結果

純水に対する接触角計測結果と表面自由エネルギーの計測結果より、バルブ構造体およびリリース後の底面材料に疎水性の材料である SU-8 と Au を選択した。この材料を用いた犠牲層リリース実験を行う。リリース試験を実施するためのサンプル構成図を Figure 4-7 に示す。リリース構造物をカンチレバー形状とし、基板をガラス、リリース構造材料を SU-8、リリース後の SU-8 の底面材料を Au とした。犠牲層には厚膜のポジ型フォトリソ AZP4620、メタル層である Cr の 2 種類とした。AZP4620 はスピン塗布によって堆積させることができるため、簡易的に犠牲層を形成することができる。また、回転数によって数 μm から数十 μm の膜厚をコントロールすることが可能である。さらに、AZP4620 は露光の有無に関わらず SU-8 現像液によって全て除去することが可能である。本研究ではリリース構造体の主材料として SU-8 を利用していることから、SU-8 の構造形成と一括で犠牲層 AZP4620 を除去することが可能であり、工程を大きく低減することが可能である。メタルである Cr 膜は堆積方法として蒸着やスパッタ法によって成膜するため、長時間による成膜や膜厚に大きな制限が発生するが、有機物による犠牲層と比較してエッチングレートが非常に高い利点がある。また、構造物に対して化学的に不活性であるため、多くの構造材料に対して適応することができる。この 2 つの材料を犠牲層としたリリース実験を実施する。犠牲層エッチングサンプルのプロセスフローを Table 4-1 に示す。

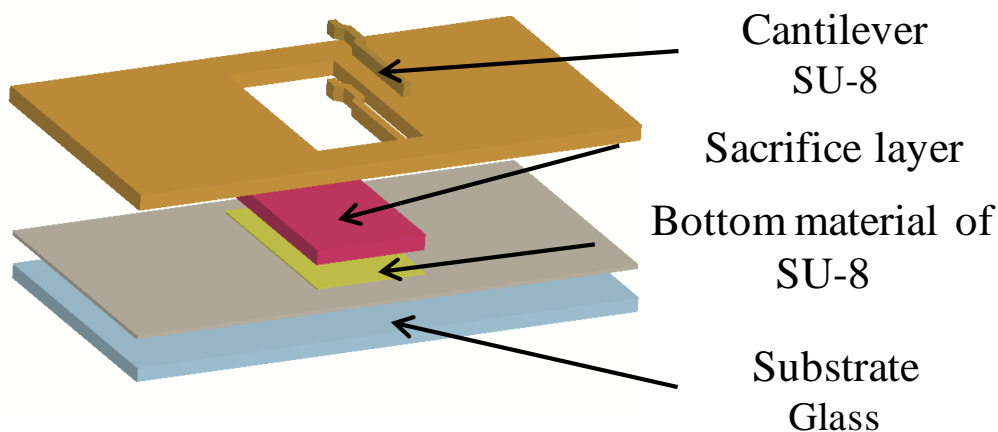


Figure 4-7 リリース実験用サンプルの構成図

Table 4-1 犠牲層エッチングサンプルのプロセスフロー

手順	工程	条件等
1	ガラス基板のピラニア洗浄	5 min
2	基板の水分除去	100 deg. 5min
3	Cr アライメントマークの作製 (Cr スパッタ)	ガラス基板裏面 Cr 膜厚 200 nm
4	Cr アライメントマークの作製 (保護膜 s1805 のパターンニング)	塗布 3000rpm 30sec ソフトバーク 90 deg. 2min 露光 40 mJ/cm ² 現像 1~2 min 純水オーバーフロー3回
5	Cr アライメントマークの作製 (Cr のエッチング)	Cr エッチング 5 min ピラニア洗浄 5 min
6	犠牲層の作製 (メタル層のスパッタ)	基板表面 レジストの条件 Ti/Au 50 nm/200 nm メタルの条件 Ti/Au/Cr 50 nm/200 nm/500 nm
7	犠牲層の作製 (保護膜 s1805 の塗布, 基板表面 の保護膜のパターンニング)	基板裏面 塗布 3000rpm 30sec ソフトバーク 90deg. 2min 基板表面 塗布 3000rpm 30sec ソフトバーク 90 deg. 2min 露光 40 mJ/cm ² 現像 1~2 min 純水オーバーフロー3回
8	犠牲層の作製 (メタル層のエッチング, レジスト 除去)	基板表面 Cr エッチング 10 min Au エッチング 10 min ピラニア洗浄 3min

		(レジスト条件では Cr エッチングは不要, ピラニア洗浄によって Ti 層を除去)
9	犠牲層の作製 (AZP4620 の堆積, 犠牲層形状のパターニング)	基板表面 塗布 3000rpm 30sec ソフトバーク 90 deg. 5min 露光 500 mJ/cm ² 現像 5 min 純水オーバーフロー3回 (レジスト条件のみの工程)
10	チャンバとカンチレバー領域の作製 (SU-8 の塗布, パターニング)	基板表面 塗布 2500rpm 30sec ソフトバーク 60 deg. 5 min 90 deg. 60min Relaxation Room temp. 露光 250 mJ/cm ² (アライメント必要) P.E.B 60 deg. 3min 90 deg. 5min Relaxation Room temp. SU-8 現像 10 min IPA 洗浄 1 min 純水洗浄 20 sec (レジスト条件の場合はここで終了)
11	犠牲層の除去	Cr エッチング 5 min (メタル条件のみの工程)

Figure 4-8 はポジ型フォトリソ AZP4620 を犠牲層としたリリース実験結果を示しており、(a)はリリース後の構造物を SEM によって観測した結果、(b)は 3D デジタルマイクロスコープによって構造物上部から観測した結果である。AZP4620 は約 $10\ \mu\text{m}$ の膜厚で形成した。SEM 観察の結果から、SU-8 で作製したカンチレバーの底面部と基板との間に大きなギャップが発生していることから、SU-8 カンチレバーを基板底面よりリリースされていることが分かった。

しかし、3D デジタルマイクロスコープで観察した結果ではリリース構造物に多数の気泡が発生していることが分かった。これは SEM による構造物表面の観察では現れていないため、構造物底面部に発生した気泡であることが考えられる。この原因として、AZP4620 と SU-8 の化学反応、SU-8 構造を形成する際の UV 露光と P.E.B によって発生したことが考えられる。一般的に、有機材料（レジスト）を用いた犠牲層エッチングでは、レジスト同士の化学反応が影響することが大きな課題として挙げられている[22]。また、SU-8 構造を UV 露光によって形成する際に、SU-8 を通して AZP4620 まで露光され、そして P.E.B.によってガスの発生とレジストの膨張によって AZP4620 と SU-8 の界面に気泡が発生したことが考えられる。構造物の形状へ影響する気泡の発生バルブとして機能させる際に駆動特性や封止能力の低下へ大きく影響することが考えられるため、有機材料を用いない犠牲層を検討する必要がある。次に Cr 薄膜を利用した犠牲層リリースの実験結果を Figure 4-9 へ示す。Cr 薄膜を利用したリリースでは $1\ \mu\text{m}$ 以下のギャップがほとんど発生しており、この領域に Cr 層が存在していたことが考えられる。また、有機材料 AZP4620 を犠牲層とした場合と異なり、SU-8 と金属層の界面領域へのダメージを与えないリリースを行うことが可能である。

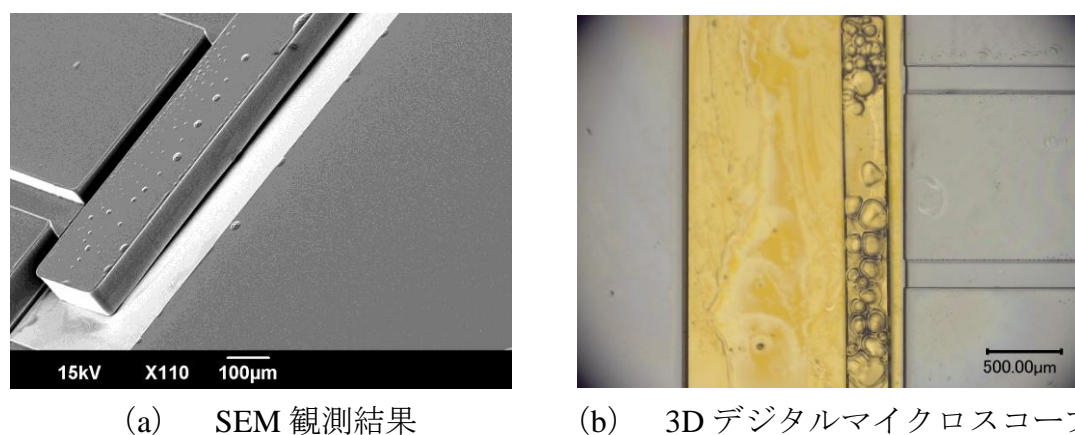
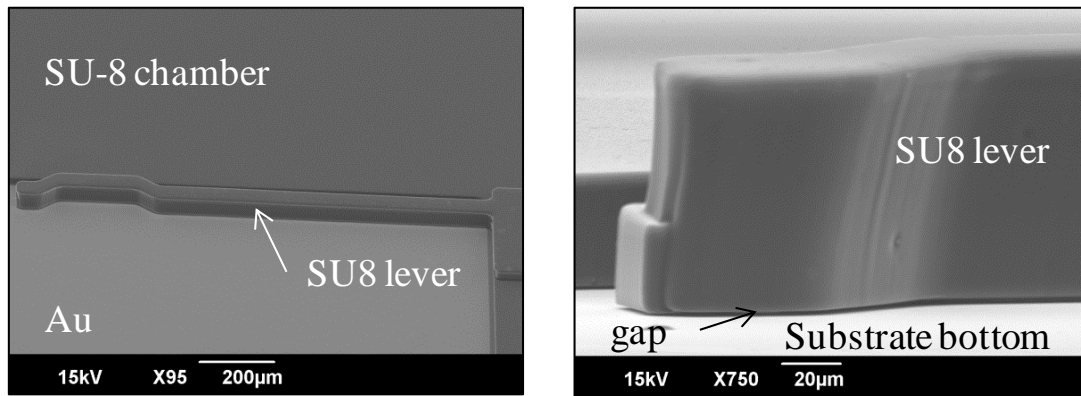


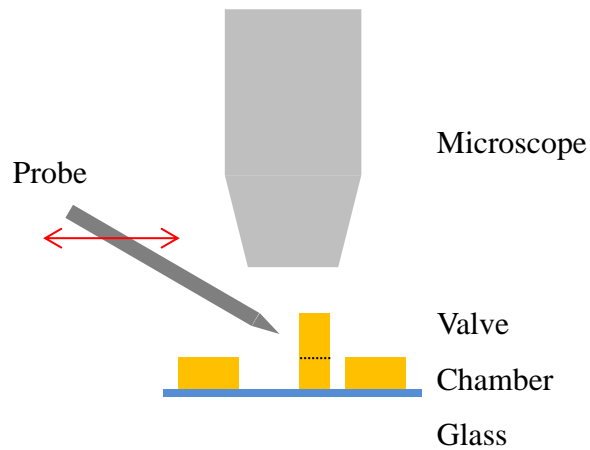
Figure 4-8 AZP4620 による犠牲層リリース結果



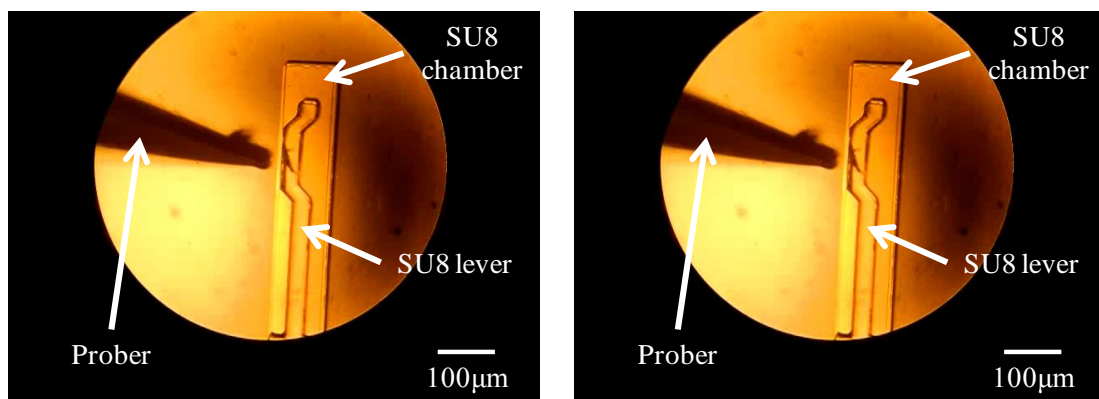
(a) 全体図

(b) 先端部

Figure 4-9 Cr 薄膜による犠牲層リリース結果



(a) プロブを用いた駆動試験構成図



(b) プロブ接触前

(c) プロブ接触後

Figure 4-10 リリースした SU-8 カンチレバーの駆動試験

続いて、Cr を犠牲層としたリリースサンプルについて、実際に構造体を駆動させるための検証実験を行った。Figure 4-10 (a)はプローブを用いた駆動実験構成を表しており、リリースした SU-8 カンチレバーへプローブを用いて外力を加え、その際に構造体が駆動し、リリースされていることを確認する。Figure 4-10 (b), (c)はプローブを用いた駆動実験の結果を示したものである。プローブを構造体へ接触させ、押し込んだ際にカンチレバーが変形し駆動している様子を確認できた。また、押し込み時には大きな力を必要とせず、構造物と底面部のスティッキングを防止したリリースを行うことが可能であった。これより、犠牲層を Cr、底面材料を Au としたリリース方法を採用することで、バルブ構造体へダメージを与えず、エッチングレートの高い犠牲層リリースによるマイクロバルブの製作を行うことが可能であることが分かった。

次に、リリースしたバルブ構造体について磁気駆動実験を行った。Figure 4-11 は磁気駆動実験の構成図である。基板上から完全にリリースさせた磁気ポリマーコンポジット構造体を純水で満たしたシャーレ内へ入れ、プローブを用いてバルブ構造体を固定する。シャーレの底面部から永久磁石によって磁場を印加させ、バルブ構造体がプローブを中心とした円運動が可能であることを確認する。Figure 4-12 は磁気駆動実験結果である。外部から磁場を印加し、永久磁石を動かすことでバルブ構造体が円運動できることが分かった。しかし、実験で使用したバルブ構造体は固定部が流路を封止する領域と比較して非常に大きいものとなっている。そのため、磁場を印加した際には固定部が主となって追従するため、複雑な永久磁石の駆動が必要となる。この結果より、試作するマイクロバルブは磁気駆動による円運動を容易に行える構造にする必要がある。そこで、バルブ構造体の形状をバルブとなる領域を大きく、固定部の領域を小さくすることで、永久磁石による応答性の高いバルブ構造体を作製する。

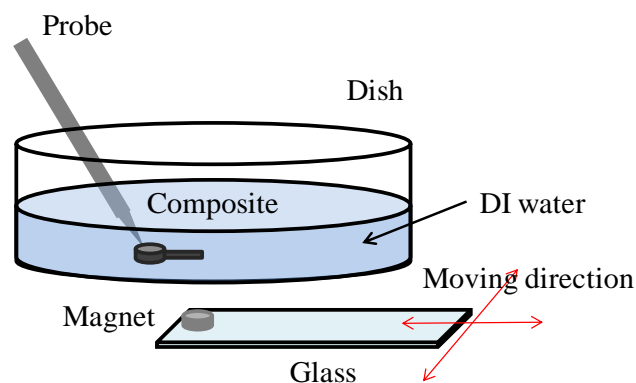


Figure 4-11 磁気駆動実験の構成図

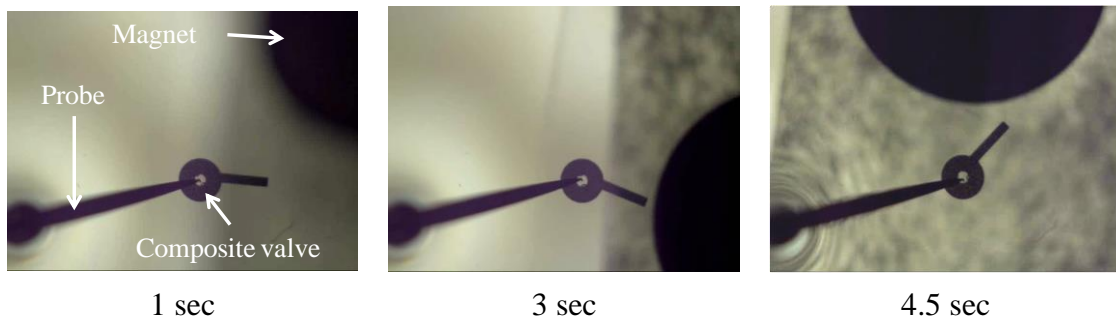


Figure 4-12 磁気ポリマーコンポジット構造体の磁気駆動試験結果

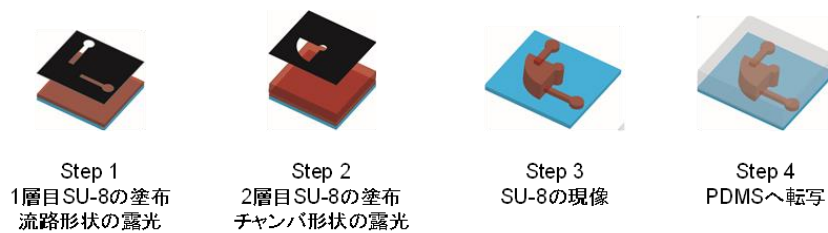
4.2.3. プロセスフロー

本節では Figure 4-1 で示したマイクロバルブのプロセスフローについて説明する。提案するマイクロバルブはバルブ基板と PDMS 製マイクロ流路をそれぞれ独立して作製し、最後に作製した 2 つの部品を組み立て、流路中での犠牲層エッチングによってバルブをリリースすることによって完成する。Figure 4-13 に提案するプロセスフローを示す。工程は (a) メタル層を含む Si 基板とバルブ構造体の形成、(b) PDMS 製マイクロ流路の作製、(c) 部品の組み立てとバルブ構造体のリリースの 3 つで構成される。基板とバルブ構造体の作製では、初めに磁気ポリマーコンポジットを形成する前の基板形成を行う。Si 基板上へ Ti/Au/Cr のメタル層を成膜する。この時、Cr はバルブ構造体をリリースするための犠牲層、Au は犠牲層エッチングを促進させるための層とリリース後の底面材料、Ti は Au と基板の密着性を向上させるための接着層になっている。メタル層の膜厚については Ti が 50nm, Au が 200nm, Cr が 500nm となるように成膜を行った。成膜後、基板上へポジ型フォトレジスト s1805 をスピンド塗りし、フォトマスクを介してチャンバ形状へ s1805 をパターンニングする。チャンバ形状をパターンニングした s1805 を保護膜とし、ウェットエッチングによって Cr と Au 層のパターンニングを行う。メタル層のパターン形成後は基板をピラニア洗浄することでチャンバ領域以外の Ti 層と保護膜 s1805 を除去する。洗浄後の基板上へ磁気ポリマーコンポジットをスピンド塗りし、ソフトベークによってコンポジット層を硬化させる。コンポジットの硬化後、フォトリソグラフィとウェットエッチングによって Cr 層常へ磁気ポリマーコンポジットのバルブ構造体が形成され、最後に基板をチップサイズへダイシングすることでバルブチップの基板本体が完成する。次に、PDMS 製マイクロ流路の製作方法について説明する。まず、ガラス基板上へマイクロ流路領域となる 1 層目の SU-8 をスピンド塗りし、ソフトベークすることで硬化させる。硬化後に 1 層目の SU-8 をマイクロ流路形状へ UV

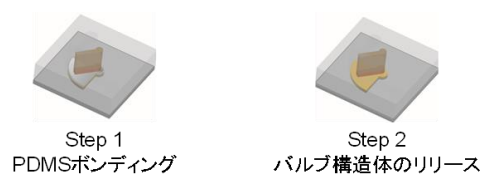
露光する。このとき、2層目のSU-8層の塗布を行う際に1層目の流路形状を現像した場合、表面張力によって2層目SU-8に大きなうねりが生じる恐れがある。そのため、1層目のSU-8の現像は行わない。次の工程では、2層目のチャンバ領域となるSU-8をスピン塗布、ソフトベークを行う。2層目のSU-8を硬化させた後、2層目と1層目のSU-8を一括でチャンバ形状にUV露光する。SU-8現像液を用いて1層目と2層目のSU-8をウェットエッチングによって一括で現像し、SU-8製のマイクロ流路鋳型を形成する。最後に、バリアコート塗布したSU-8鋳型へPDMSを流し込み、熱硬化させる。熱硬化後、SU-8鋳型の形状を転写したPDMSマイクロ流路を鋳型から剥離させ、InletとOutletへ送液を行うための穴を開けることで完成する。最後に、作製した2つの部品を酸素プラズマボンディングで接合し、顕微鏡を用いて組み立てる。ボンディング後は流路内へCrエッチング液を一定流量で流し込み、犠牲層エッチングすることによってバルブ構造体をリリースする。流路内のCrエッチングを純水またはIPAによって置換することによってマイクロバルブが完成する。具体的なプロセスフローをTable 4-2に示す。



(a) メタル層とバルブ構造体の形成



(b) SU-8鋳型とPDMS製マイクロ流路の形成



(c) チップの組み立て

Figure 4-13 側面封止型マイクロバルブのプロセスフロー

Table 4-2 側面封止型マイクロバルブのプロセスフロー

バルブ基板の作製条件		
手順	工程	条件等
1	Silicon 基板の洗浄	1/4 ウエハ, アンモニア過水 10min
2	基板の水分除去	100deg. 5min
3	アライメントマークの作製 (Cr スパッタ)	Cr スパッタ, 基板裏面 200nm
4	アライメントマークの作製 (保護膜 s1805)	塗布 : 3000rpm 30sec ソフトベーク : 90deg. 2min 露光 : 40mJ/cm ² 現像 : 1~2min 洗浄 : オーバーフロー3回
5	アライメントマークの作製 (Cr アライメントマーク)	Cr エッチング : 5min 硫酸過水洗浄 : 5min
6	犠牲層作製 (メタル層)	Ti/Au/Cr スパッタ, 基板表面 50nm/200nm/500nm
7	犠牲層作製 (保護膜 s1805)	基板裏面 塗布 : 3000 rpm 30 sec ソフトベーク : 90 deg. 2 min 基板表面 塗布 : 3000rpm 30sec ソフトベーク : 90deg. 2min 露光 : 40mJ/cm ² 現像 : 1~2min 洗浄 : オーバーフロー3回
8	犠牲層作製 (メタル層エッチング)	Cr エッチング : 5min Au エッチング : 6min Ti エッチング : 1min 硫酸過水洗浄 : 2min
9	バルブ構造体作製 (磁気ポリマーコンポジット)	塗布 : 2000rpm, 30sec (50~70 μ m 狙い) ソフトベーク : 60deg. 5min 90deg. 2hour Relax 1hour

		露光 : 2.4J/cm ² P.E.B. : 60deg. 3min 90deg. 5min Relax. 1h SU-8 現像 : 10min (最後に超音波で整える) IPA 洗浄 : 1min 純水洗浄 : 20sec ハードベーク : 60deg. 1h
PDMS チャンバ作製		
10	ガラス基板洗浄	硫酸過水洗浄 : 5min
11	SU-8 流路作製 (1 層目)	塗布 : 2500rpm 30sec (バルブより薄くする) ソフトベーク : 60deg. 5min 90deg. 1h Relax. 1h 露光 : 180mJ/cm ² (ここでは現像しない)
12	SU-8 流路作製 (2 層目)	塗布 : 2000rpm 30sec (バルブより高くすること) ソフトベーク : 60deg. 5min 90deg. 1h Relax. 1h 露光 : 180mJ/cm ² (アライメント必要) P.E.B. : 60deg. 3min 90deg. 5min Relax. 1h SU-8 現像 : 10min IPA 洗浄 : 1min 純水洗浄 : 20sec
13	PDMS 作製	PDMS 作製 30ml (PDMS : 硬化剤 = 10 : 1) PDMS 流し込み 脱法 : 90min

		熱硬化 : room temp. 2~3day (シュリンクしないように) 切り出し
組み立て		
14	表面処理	RIE 30sec (酸素プラズマアッシング)
15	PDMS ボンディング	90deg. 60min
16	バルブリリース (Cr リリース)	真空脱法 30min Cr エッチング 10min (シリンジポンプ使用)
17	エタノール置換	流路内をエタノールで満たす

4.2.4.製作結果

第 4.3.3 節で述べたプロセスフローを基にマイクロバルブを試作した結果について説明する。Figure 4-14 は提案する側面封止型マイクロバルブのチャンバ領域とバルブ構造体のレイアウトを示している。本研究で提案するマイクロバルブは集積化や並列化といった課題に対応することが可能なデバイスを検討しているため、マイクロバルブ全体を小型化する必要がある。そのため、バルブ構造体には高い解像度をもつ構造材料が適している。また、小型化されたバルブ構造体では、磁気吸引力が一つの課題として考えられるため、バルブ構造体の構造材料は高い磁化特性を有している必要がある。そのため、高い透過率と磁化特性を有する純鉄 Fe を含有させた磁気ポリマーコンポジットをバルブ構造体の主材料とした。純鉄 Fe の含有量については解像度を維持し、磁気吸引力を高くする必要があるため、粒子含有率 15 wt%とした。また、バルブ構造体の寸法値については Figure 4-14 (a) に示しており、磁気ポリマーコンポジットで構成することが可能であり、磁気駆動を行うために十分な体積を持つことができるものとした。バルブ構造体の最小寸法値については、第 3 章の加工精度評価結果を一つの指標として、純鉄 Fe 含有磁気ポリマーコンポジットの加工精度評価を行った寸法値である 50 μm よりも大きい 70 μm として設計を行い、高含有量の磁気ポリマーコンポジットを利用した際にも適応可能とした。また、バルブ構造体の膜厚については、70 μm と厚膜化させることで体積の向上を図る。回転駆動を行うための PDMS ピラーが収まる領域については直径 280 μm で製作を行った。PDMS 流路については、SU-8 鋳型によって転写して製作するため、SU-8 の解像度と膜厚の範囲内で製作する必要がある。バルブ構造体を回転支持させるピラー領域については、十分な強度と現像が可能な 100 μm として製作を行った。マイクロ流路の流路幅は 300 μm として設計を行い、高粘性の流体においても対応可能な寸法値を採用した。チャンバ領域についてはバルブ構造体によって流路を封止するため、流路はバルブ構造体よりも低くしなければ封止性能が大きく低下する。また、バルブ構造体が収納されるチャンバ領域では、バルブ構造体よりも高く製作しなければ PDMS と基板を接合させることが不可能となる。よって、それぞれの領域では、バルブ構造体の膜厚を基準として、チャンバ領域は 2 倍の高さとなる 150 μm 、流路高さについては半分の高さとなる 40 μm として製作を行う。

プロセスフローに基づき、試作した側面封止型マイクロバルブを Figure 4-15 に示す。Figure 4-15 (a)は側面封止型マイクロバルブの全体図、Figure 4-15 (b)は磁気ポリマーコンポジットで形成したバルブ構造体の SEM 像を示している。PDMS へ転写するための

SU-8 流路鋳型の膜厚を実測したところ、流路の高さが約 $40\ \mu\text{m}$ 、チャンバ領域の高さが約 $150\ \mu\text{m}$ 、磁気ポリマーコンポジットのバルブ構造体が約 $70\ \mu\text{m}$ であった。バルブ構造体の膜厚をマイクロ流路とチャンバ領域の中間の膜厚で製作し、バルブ構造体が流路を封止するために十分な膜厚を確保することができている。また、一定流量の Cr エッチング液をチップ内へ流し込み、流路内での犠牲層エッチングによって Cr 層をエッチングすることができた。作製したバルブ構造体は含有した磁性粒子が影響し側面部分の表面粗さとパターン寸法が増加しているが、設計値に近い形状・寸法で構造形成ができている。

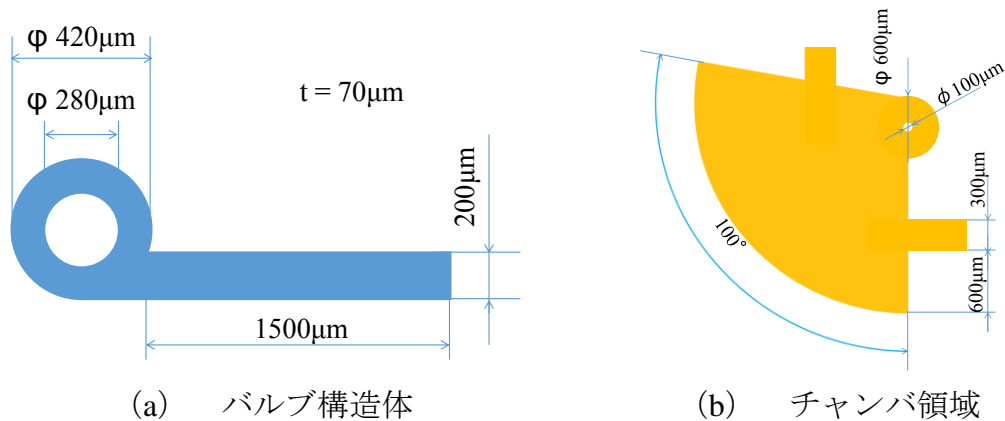


Figure 4-14 側面封止型マイクロバルブの寸法値

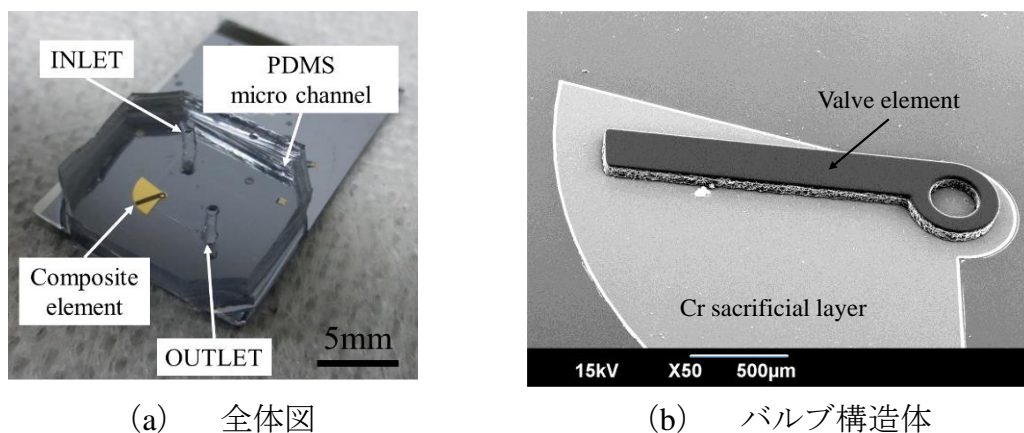


Figure 4-15 試作したマイクロバルブ

次に、試作したマイクロバルブを Normally closed 方式で駆動実験を行った。チャンバ内へ一定流量のエタノールを送液し、定常流中のバルブ構造体へ流れ場による圧力が作用する環境下において、磁場を印加させた際にバルブ構造体が駆動する様子を観

察する。流量 0.5 ml/min でチップ内へエタノールを送液し、OPEN 状態にあるバルブ構造体を CLOSE 状態とした。その後、チップ底面部へ永久磁石を設置し、磁場を印加させることでバルブ構造体を OPEN 状態へ遷移させる。Figure 4-16 は試作したマイクロバルブの駆動試験結果である。送液開始時 (0 sec) ではバルブ構造体は OPEN の状態となっているが、6 sec 後ではバルブは流れ場の圧力によって流路を封止する CLOSE 状態へ遷移した。また、CLOSE 状態のバルブ構造体へ外部磁場を印加させることで OPEN 状態へ遷移した。以上の結果から、試作したマイクロバルブは流体の流れ場による圧力で CLOSE 状態となる Normally closed 方式のマイクロバルブであることが分かった。バルブ構造体が駆動するために必要なトルク T [N・m] の概算値を駆動試験で利用した流量と以下の式を用いて求めた。

$$\begin{aligned} I_z &= M(a^2 + b^2)/12 \\ I &= I_z + h^2 M \\ T &= I\dot{\omega} + D\omega \end{aligned} \quad (4-2)$$

ここで、 I_z は矩形板における重心の慣性モーメント [$\text{kg} \cdot \text{m}^2$]、 I は平行軸の定理を用いた回転軸周りの慣性モーメント [$\text{kg} \cdot \text{m}^2$]、 h は回転軸と重心の距離： 8.55×10^{-4} [m]、 M はバルブ構造体の実測の質量： 9.0×10^{-8} [kg]、 a 、 b はそれぞれ矩形板の長辺： 1.71×10^{-3} [m] と短辺： 2×10^{-4} [m]、 ω と $\dot{\omega}$ はそれぞれバルブ構造体が回転運動する際の角速度 $\omega = 0.149$ [rad/s]、角加速度 $\dot{\omega} = 0.0249$ [rad/s²]、 D は流体の粘性抵抗係数を表している。角速度 ω と角加速度 $\dot{\omega}$ については、Figure 4-16 に示す駆動試験の結果から、画像解析によって角度を算出し、それぞれの値を求めた結果となっている。バルブ構造体を Figure 4-17 に示す直方体と仮定し、流体の粘性抵抗を無視したバルブ構造体を駆動させるために必要な最小トルクの概算値を算出する。はじめに、重心周りの慣性モーメントを実測した質量とバルブ構造体の寸法から算出した結果、 $I_z = 2.223 \times 10^{-14}$ $\text{kg} \cdot \text{m}^2$ であった。算出した重心周りの慣性モーメント I_z と実測した質量 M 、軸間の距離 h を代入し、回転軸周りの慣性モーメントを算出した結果、 $I = 8.802 \times 10^{-14}$ $\text{kg} \cdot \text{m}^2$ となる。最後に、角速度 ω と角加速度 $\dot{\omega}$ をトルク T の式へ代入すると $T = 2.190 \times 10^{-15}$ N・m となった。

以上の結果から、提案するマイクロバルブは流れ場によって作用する圧力と印加磁場の組み合わせによって駆動させることが可能であることが分かった。また、バルブ構造体に対してトルク $T = 2.190 \times 10^{-15}$ N・m が負荷されることで駆動することができた。これより、バルブ構造体へ $T = 2.190 \times 10^{-15}$ N・m のトルクが加わることによって Normally closed 方式の磁気駆動型マイクロバルブとして機能するといえる。ただし、バルブ設計時の必要トルクにおいては、送液する液体によって粘性抵抗が変化する。特に

高粘度の液体を制御する際には粘性抵抗を無視することができないため、液体によって検証する必要がある。

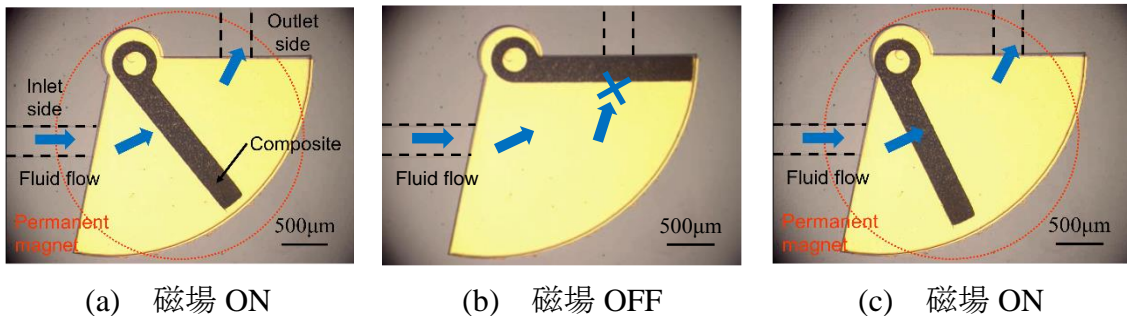


Figure 4-16 試作したマイクロバルブの駆動試験

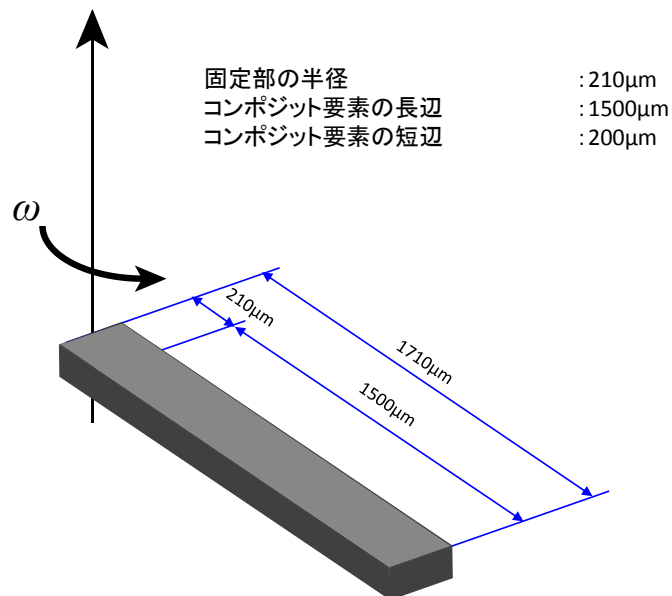


Figure 4-17 バルブ構造体のトルク概算用モデル

4.2.5. 性能評価

マイクロバルブに求められる性能として、バルブ **CLOSE** 状態での耐圧、リーク量、**OPEN/CLOSE** の応答性が挙げられる。そこで、これらの性能を評価することで試作した側面封止型マイクロバルブの有用性について検証する。性能評価用実験構成図を Figure 4-18 へ示す。送液液体はエタノールとし、シリンジポンプを用いて一定流量のエタノールをマイクロバルブの **Inlet** 側へ流し込み、チップ内をエタノールで満たす。このとき、三方活栓を用いることで圧力計（キーエンス社製、AP-52A）へエタノールを

分岐させ、圧力計測を行う。バルブ構造体の駆動観測については3Dデジタルマイクロスコープ（キーエンス社製、VHX-1000）を用いてPDMS上から観察する。その後、下流のエタノールはシャレ内へ排出され、その排出されたエタノールをマイクロバルブからリークしたものととして電子天秤により測定する。バルブ構造体の駆動についてはチップ底面部に設置した永久磁石（材質：ネオジウム、直径：5 mm、高さ：3 mm、表面磁束密度：0.28 T）を操作することによってOPEN/CLOSE状態の遷移を行う。以上の評価系を用いて、試作した側面封止型マイクロバルブの性能評価を実施する。評価内容は、バルブ構造体をCLOSE状態とした際の圧力・リーク量計測実験による耐圧性能と流量制御性能の評価、外部磁場によるOPEN/CLOSE切り替え実験による磁気応答性の2項目を評価する。

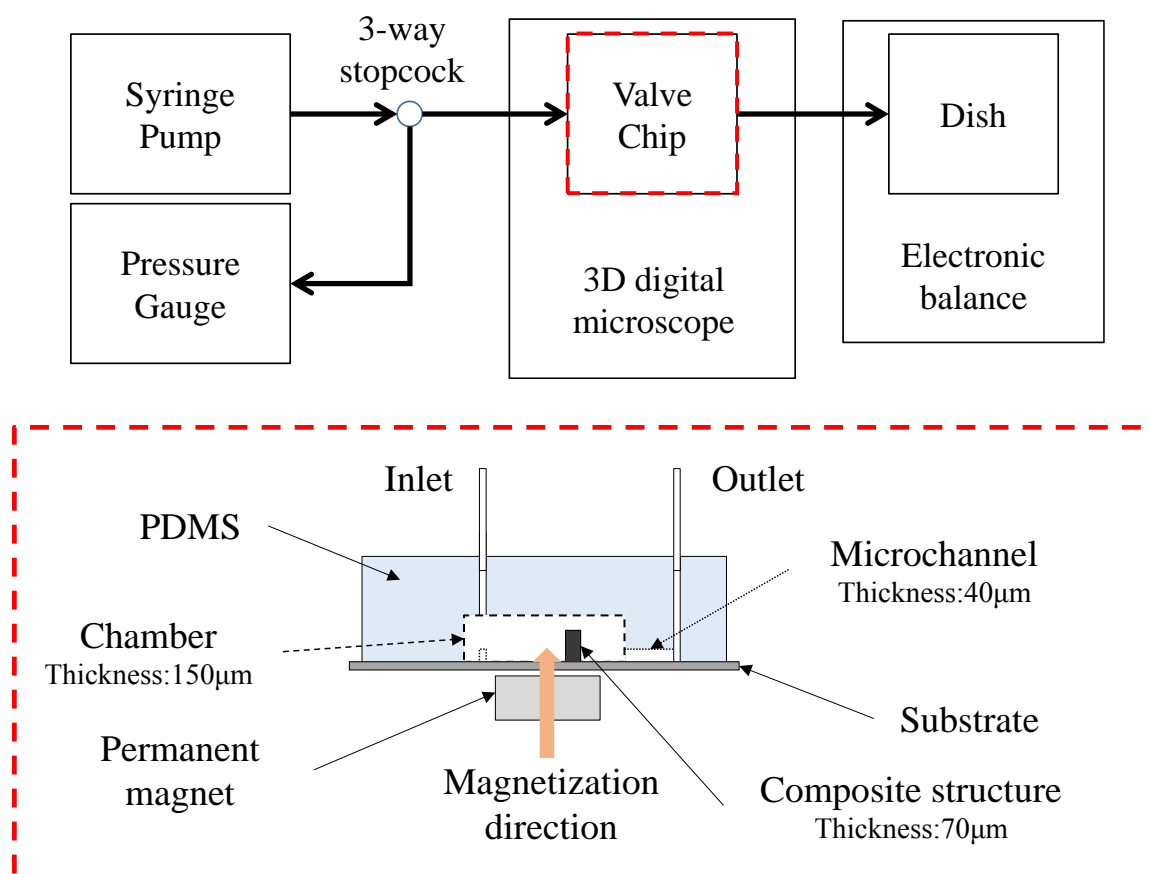


Figure 4-18 バルブ性能評価の実験構成とチップ断面の状態

はじめに、OPEN/CLOSE状態での圧力差を計測し、耐圧性能について評価した。本実験では、チップ内へエタノールを送液する前に永久磁石を用いてバルブ構造体を

OPEN または CLOSE 状態まで遷移させる。送液開始後は OPEN 状態における圧力計測では、チップ底面部へ永久磁石による磁場を印加し続けることによって OPEN 状態を維持させる。CLOSE 状態での圧力計測では、永久磁石を取り除き、流れ場によって作用する圧力で CLOSE 状態を維持させる。Figure 4-19 は OPEN/CLOSE 状態でのチップ圧力計測結果を示している。10 分間エタノールを送液し、10 秒毎に圧力の計測を行った。OPEN 状態での最大圧力は約 1.1 kPa、CLOSE 状態での最大圧力は約 9.0 kPa であり、約 8.0 kPa の圧力差が発生していた。また、リーク量の計測結果はそれぞれ、132 μl 、49 μl であった。ここで、以下に示す式を用いて排出量の低減率 R_{diff} を算出する。

$$R_{diff} = \frac{R_{open} - R_{close}}{R_{open}} \times 100 \quad [\%] \quad (4-3)$$

ここで、 R_{open} は OPEN 状態でのリーク量、 R_{close} は CLOSE 状態でのリーク量である。上式へ実験によって得られたリーク量を代入し、流量制御能力を評価した結果、最大で 63 % のリーク量の低減があることが分かった。試作した側面封止型マイクロバルブは送液時間 10 分間の実験では、耐圧性能が約 9.0 kPa、排出量を最大で約 63 % 低減することが可能である。しかし、試作したマイクロバルブではバルブ CLOSE 状態において、リーク量を 0 μl にすることができなかった。この要因として、バルブ構造体形成時の側面の粗さによる流路封止時の接触不良、PDMS マイクロ流路とシリコン基板の酸素プラズマボンディングにおける PDMS 圧着時のチャンバ領域のゆがみ等が考えられる。また、試験結果では CLSOE 状態で送液を続けた場合には圧力は上昇し続けたが、圧力は飽和する傾向が見られた。10 分間の実験結果を用いて、以下に示す近似曲線を用いて飽和値を求めた。

$$P_{close}(t) = P_s \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{b} \right) \right] \right\} \quad [\text{kPa}] \quad (4-4)$$

ここで、 t は送液時間[s]、 P_s は飽和圧力[kPa]、 b はフィッティングパラメータ、 $P_{close}(t)$ は送液時間 t における圧力の実験値[kPa]である。本実験では、計測時間を 10 分間としているが、式 4-4 を用いて飽和圧力と飽和圧力までに達する経過時間を近似したところ、 $b=469.4$ において、飽和圧力は約 12.4 kPa となった。以上の結果から、試作した側面封止型マイクロバルブは耐圧性能が 9.0 kPa、飽和圧力が約 12.4 kPa、流量低減率が約 63 % の性能を有することが分かった。

次に、磁場による OPEN/CLOSE の切り替え評価を行った。チップの底面から磁場を

印加し、バルブ構造体を OPEN 状態で維持する。OPEN 状態となっているマイクロバルブチップ内へシリンジポンプを用いて流量 $5 \mu\text{l}/\text{min}$ でエタノールを流し込み、OPEN 状態で圧力が安定した後に磁場の印加を止めると、流体の流れ場による圧力でバルブ構造体が CLOSE 状態へと遷移し、圧力を上昇させる。圧力上昇後、再度、マイクロバルブチップの底面部へ磁場を印加させることでバルブ構造体を OPEN 状態に遷移させる。以上の行程の圧力変化を計測することによってマイクロバルブの応答性を評価する。Figure 4-20 は上記の行程の圧力変化を計測した実験結果を示しており、縦軸はチップ内の圧力、横軸は送液時間である。送液開始 (0s) から 50 s では磁場を印加させた状態とし、バルブ構造体を OPEN 状態にする。50 s から 180 s では磁場印加を停止し、OPEN 状態から CLOSE 状態へと遷移させた。180 s~400 s では再度、磁場を印加させ、OPEN 状態とした。また、実験結果では段階的に圧力が上昇しているが、これは圧力センサの分解能が 0.1 kPa のためである。実験結果では、磁場を印加している 50 s までの圧力は 0.1 kPa で一定値を示していた。磁場印加を停止し、バルブを CLOSE 状態へ遷移させた際には圧力が最大で 0.7 kPa と大きく上昇し、また、再度 OPEN 状態へ遷移させた際には圧力の減少がみられた。以上の結果から、定常流中において磁場によるバルブ構造体の駆動が可能であり、かつ、圧力変化の発生によってバルブとして機能できることが分かった。ただし、制御しようとする流量が大きくなっていくと、マイクロバルブチップ内の圧力が増加することで外部磁場によるバルブ構造体の OPEN 状態への応答が遅れる傾向が見られた。また、チップ内の圧力が 1.5 kPa を超えた際にはバルブ構造体の OPEN/CLOSE 状態の遷移が困難であった。これは流れ場によって形成される圧力が磁場による磁気吸引力を上回ったことが要因と考えられる。よって、追従性能を向上させるためには、磁気ポリマーコンポジットの粒子含有量を増加、またはバルブ構造体の体積を大きくすることで磁気吸引力を増加させる必要がある。

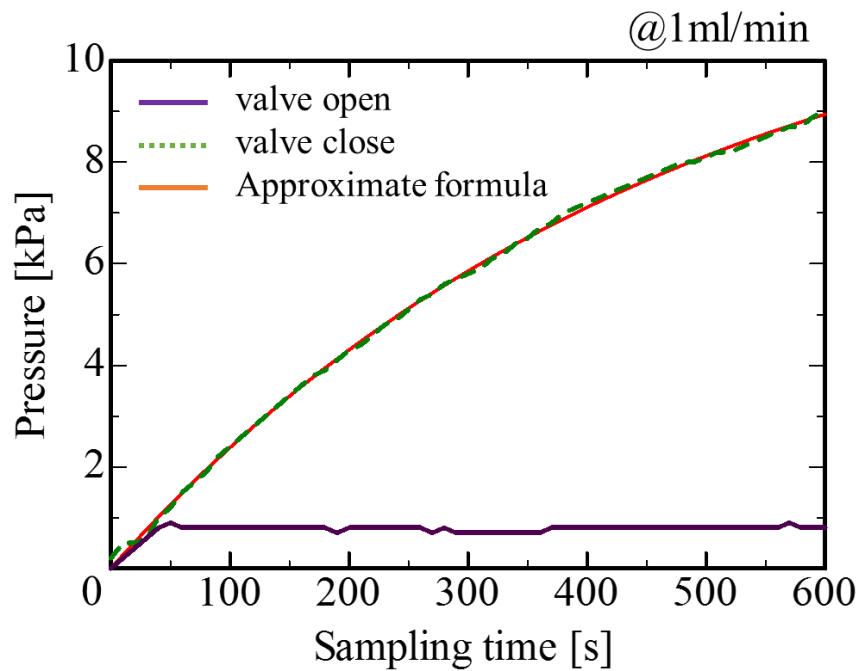


Figure 4-19 OPEN/CLOSE 状態における耐圧性能評価結果

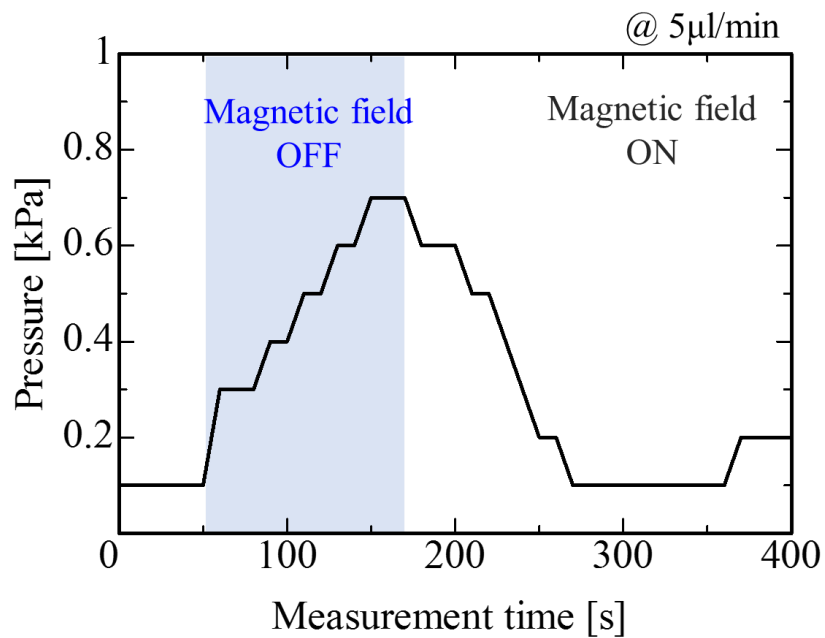


Figure 4-20 バルブ構造体の OPEN/CLOSE 状態による圧力変化

4.2.6.本節のまとめ

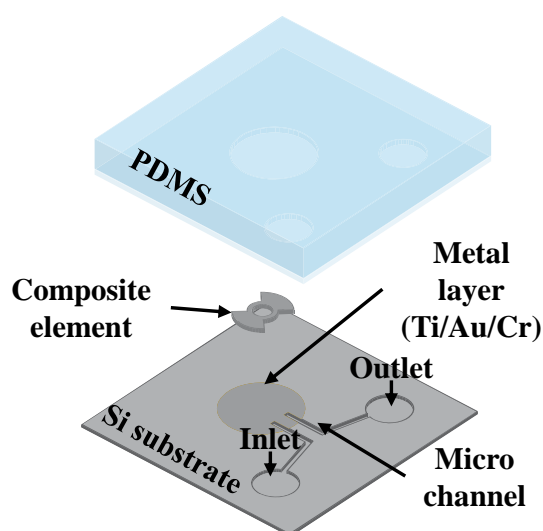
本節では、磁気ポリマーコンポジットのマイクロデバイス応用として、マイクロ流体システムの重要要素機構のひとつであるマイクロバルブの提案・試作・評価を行った。提案するマイクロバルブの駆動方式として、流体の流れによってバルブが流路を封止する CLOSE 状態、外部から磁場を印加することによって OPEN 状態となる Normally closed 方式とし、バルブ構造体の側面部によって流路を封止する側面封止型マイクロバルブである。提案するマイクロバルブはソフトマイクロマシニング技術をベースとしたフォトリソグラフィとウェットエッチングによる簡易加工で製作することができるプロセスフローを提案した。また、マイクロバルブを作製する上で重要となるバルブ構造体のリリース方法とリリース後のバルブ構造体の磁気駆動については、それぞれ実験を行うことで検証した。バルブ構造体のリリースでは、犠牲層エッチングによる方法を採用し、犠牲層の選定からリリース実験、および犠牲層材料の接触角計測を行うことで、犠牲層の材料からリリース方法を検討した。リリース実験によって、バルブ構造体との化学反応が無く、エッチングレートが高い Cr 薄膜を用いたリリース方法を用いることとした。また、リリースしたバルブ構造体を液体で満たしたシャーレ内へ投入し、支持部をプローブによって固定、外部磁場を印加させ、磁気駆動実験を行うことでバルブとして機能させるために必要となる回転運動実験を行った。得られた結果では、磁気ポリマーコンポジットで構成したバルブ構造体は外部磁場によって追従する磁気駆動ができた。一方で、磁気駆動では、磁性体の形状によって応答性が大きく変化するため、マイクロバルブへ適応させる際には、駆動部の体積を大きくさせ、回転駆動が容易となる形状へ変更する必要がある。予備実験より得られた結果を基に、提案するマイクロバルブのプロトタイプを試作し、性能評価を行ったところ、流れ場によって作用する圧力と外部からの磁場印加によってバルブ構造体を OPEN/CLOSE 状態へ遷移させることができ、耐圧 9.0 kPa、リーク量低減率 63% の性能を有するバルブチップであり、マイクロバルブとして機能させることができることがわかった。一方で、チップ内を流れる流体の圧力が増加することによってバルブ構造体の応答性が著しく低下し、また、リーク量を 0 とすることが困難であることが分かった。この課題について、バルブ構造体の形状やチップ構成を変更することによって対応していく必要がある。

4.3. 底面封止型マイクロバルブ

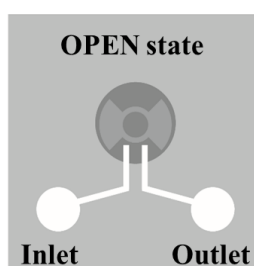
側面封止型マイクロバルブは耐圧 9.0 kPa, リーク低減率 63 %の性能を持つ一方で, 送液流体の流れ場によって作用する圧力が高くなることでバルブ構造体の磁気応答性が著しく低下する課題がある。そこで, マイクロバルブの封止方法とバルブ形状を変更することでリーク低減率や耐圧性能, 磁気応答性を高めていくことを考えた。

4.3.1. デバイス構成・駆動原理

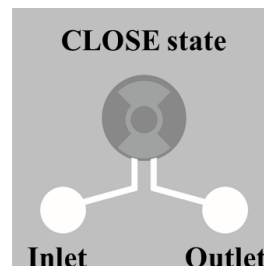
側面封止型マイクロバルブは流体の圧力を大きく受ける構造であること, 磁気駆動方向と流体圧力が加わる方向が異なる方向であるため, 流体圧力が磁気による追従力より高くなった場合には磁気駆動が困難となっている。そこで, 流体圧力に関わらず, 駆動可能な方式を検討する必要がある。新たに提案する底面封止型マイクロバルブの構成図を Figure 4-21 へ示す。底面封止型マイクロバルブは 3 つの要素から構成されており, 1 つ目は Deep-RIE によって形成されたマイクロ流路を有する Si 基板, 2 つ目は磁気ポリマーコンポジットと SU-8 の 2 層で構成されるバルブ構造体, 3 つ目がバルブ構造体を回転支持するためのマイクロピラーとマイクロチャンバ領域を含む PDMS カバーである。チップサイズは 20 mm×20 mm であり, バルブ構造体は扇形とし, 側面封止型マイクロバルブのバルブ構造体と比較して表面積および体積を大きくとることで磁気吸引力を高める構造とした。バルブ構造体をリリースさせる方法は側面封止型マイクロバルブと同様であり, バルブ構造体の底面部へ Ti/Au/Cr のメタル層を堆積させ, Cr 層の犠牲層エッチングによってリリースする。磁気ポリマーコンポジットで製作した構造体のバルブ駆動原理を Figure 4-21(b)と Figure 4-21(c)に示す。PDMS ピラーによって回転支持されているバルブ構造体を回転駆動させることによって流路の開閉を行う。Figure 4-21 (b)はバルブ構造体を OPEN 状態とした際の模式図を表しており, Inlet 側と Outlet 側が開いている状態となっている。また, Figure 4-21 (c)はバルブ構造体を CLOSE 状態とした模式図であり, バルブ構造体の底面部で Inlet 側と Outlet 側の流路を同時に封止し, この状態をチップ底面部から外部磁場を印加し続けることによって CLOSE 状態が維持され, 流体を封止する。



(a) 全体構成図



(b) バルブ OPEN 状態



(c) バルブ CLOSE 状態

Figure 4-21 提案する底面封止型マイクロバルブの構成図

4.3.2. プロセスフロー

底面封止型マイクロバルブのプロセスフローについて述べる。Figure 4-22 はプロセスフローを表しており、第 4.3 節で説明した側面封止型マイクロバルブと同様のものとなっている。初めの工程はバルブ基板の作製である。洗浄された Si 基板上へ、Ti/Au/Cr のメタル層をそれぞれ、50 nm, 200 nm, 500 nm で成膜する。成膜したメタル層へポジ型フォトリソ s1818 をスピン塗布し、ソフトバークを行う。s1818 を流路形状へパターンニングし、Si 基板上へ流路形状を作製するためにメタル層をウェットエッチングする。メタル層を除去した後に Deep-RIE によって 50 μm エッチングすることで Si 基板上へ流路形状を作製する。このとき、フォトリソを保護膜とするため、厚膜を形成することが可能な s1818 を使用した。Si 基板上へ流路を形成後、基板をピラニア洗浄し、フォトリソ s1818 の除去を行う。フォトリソ s1818 を除去後、メタル層上にポジ型フォトリソ s1805 を塗布しソフトバークすることで硬化させる。このと

き, Si 基板はマイクロ流路を形成しているため, スピンコート法では表面張力によって基板全面へレジストを塗布することが困難となる。そのため, s1805 は筆を用いた塗布によって基板全面へレジストを塗布し, ソフトベークを行う。チャンバ領域を形成するために, フォトマスクを用いて s1805 をチャンバ形状へパターンニングする。パターンニング後に Si 基板上のメタル層の除去と基板を洗浄することで, s1805 の除去とチャンバ形状を持ったメタル層の形成を行う。基板洗浄後はバルブ構造体の形成となる。バルブ構造体は 1 層目が SU-8 3025, 2 層目は磁気ポリマーコンポジット (SU-8 3025 + Fe 15 wt%) で構成される。ここで, 磁気ポリマーコンポジットは膜厚を確保するために粘度の高い SU-8 3025 を主材料とし, 充填材料は磁化特性が高く, 透過率を維持することができる純鉄 Fe (15 wt%) とした。洗浄されたマイクロ流路を持つ Si 基板上へ SU-8 3025 を塗布し, ソフトベークによって硬化させる。1 層目の SU-8 の上へ 2 層目となる磁気ポリマーコンポジットをスピン塗布, ソフトベークすることで堆積させる。フォトマスクを介してバルブ形状へパターンニングすることでバルブ基板を形成する。次に, SU-8 鋳型を用いてチャンバ領域を転写した PDMS とバルブ基板のボンディングを行う。PDMS と基板のボンディングは RIE 装置を用いた酸素プラズマボンディングによって接合させる。ボンディング後は最後の工程となるバルブ構造体のリリースである。シリンジポンプを用いて一定流量の Cr エッチング液を流し込み, マイクロ流路内で Cr 犠牲層のエッチングとバルブ構造体のリリースを行う。リリース後はチップ内に存在する Cr エッチング液を純水に置換することでチップが完成する。プロセスフローを Table 4-3 へ記載する。

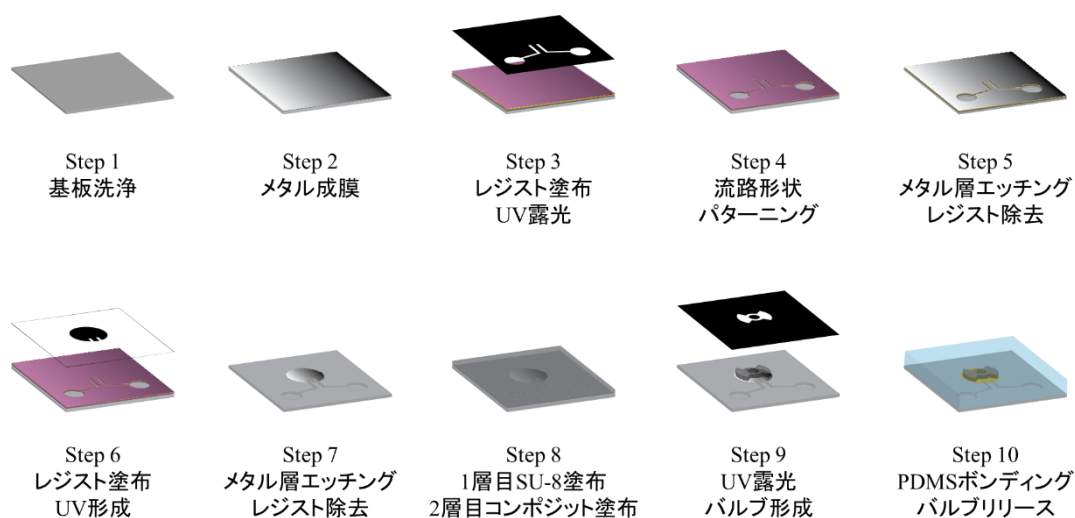


Figure 4-22 底面封止型マイクロバルブのプロセスフロー

Table 4-3 底面封止型マイクロバルブのプロセスフロー

バルブ基板の作製条件		
手順	工程	条件等
1	Silicon 基板の洗浄	アンモニア過水 10 min
2	基板の水分除去	100 deg. 5 min
3	アライメントマークの作製 (Cr スパッタ)	基板裏面 200 nm
4	アライメントマークの作製 (保護膜 s1805)	塗布 : 3000 rpm 30 sec ソフトバーク : 90 deg. 2 min 露光 : 40 mJ/cm ² 現像 : 1~2 min 洗浄 : オーバーフロー3 回
5	アライメントマークの作製 (Cr アライメントマーク)	Cr エッチング : 5 min 硫酸過水洗浄 : 5 min
6	メタル保護膜の作製 (メタル層のスパッタ)	基板表面 Ti/Au/Cr 50 nm/200 nm/500 nm
7	流路形成 (保護膜 s1805)	基板表面 塗布 : 3000 rpm 30 sec ソフトバーク : 90d eg. 2 min 基板裏面 塗布 : 3000 rpm 30 sec ソフトバーク : 90d eg. 2 min 露光 : 40 mJ/cm ² 現像 : 1~2 min 洗浄 : オーバーフロー3 回
8	流路形成 (メタル層エッチング)	Cr エッチング : 5 min Au エッチング : 6 min Ti エッチング : 1 min D-RIE : 50 μm 硫酸過水洗浄 : 2min

9	犠牲層形成 (保護膜 s1805)	塗布 : ふで塗り ソフトベーク : 90 deg. 5 min 露光 : 100 mJ/cm ² 現像 : 1~2 min 洗浄 : オーバーフロー3回
10	流路形成 (メタル層エッチング)	Cr エッチング : 5 min Au エッチング : 6 min Ti エッチング : 1 min 硫酸過水洗浄 : 2 min
11	バルブ構造体作製 (磁気ポリマーコンポジット)	塗布 : 2000 rpm, 30 sec (50~70 μm 狙い) ソフトベーク : 60 deg. 5 min 90 deg. 2 hour Relaxation Room temp. 露光 : 2.4 J/cm ² P.E.B. : 60 deg. 3 min 90 deg. 5 min Relaxation Room temp. SU-8 現像 : 10 min (最後に超音波で整える) IPA 洗浄 : 1 min 純水洗浄 : 20 sec ハードベーク : 60 deg. 1 h
PDMS チャンバ作製		
10	ガラス基板洗浄	硫酸過水洗浄 : 5 min
11	SU-8 チャンバ作製	塗布 : 2000 rpm 30 sec (バルブより高くすること) ソフトベーク : 60 deg. 5 min 90 deg. 1 h Relaxation Room temp. 露光 : 180 mJ/cm ²

		(アライメント必要) P.E.B. : 60 deg. 3 min 90 deg. 5 min Relax. 1 h SU-8 現像 : 10 min IPA 洗浄 : 1 min 純水洗浄 : 20 sec
13	PDMS 作製	PDMS 作製 30 ml (PDMS : 硬化剤 = 10 : 1) PDMS 流し込み 脱法 : 90min 熱硬化 : room temp. 2~3day (シュリンクしないように) 切り出し
組み立て		
14	表面処理	RIE 30 sec (酸素プラズマアッシング)
15	PDMS ボンディング	90 deg. 60 min
16	バルブリリース (Cr リリース)	真空脱法 30 min Cr エッチング 10 min (シリンジポンプ使用)
17	エタノール置換	流路内をエタノールで満たす

4.3.3. 製作結果

第4.4.2節で説明したプロセスフローに基づき、底面封止型マイクロバルブの試作を行った。Figure 4-23 は試作した底面封止型マイクロバルブの全体図を示しており、Figure 4-22 へ示すプロセスフローによってマイクロバルブが製作可能であることを実証した。試作したマイクロバルブのバルブ構造体の膜厚は約 $200\ \mu\text{m}$ であり、体積を大きく確保する構造とした。また、PDMS チャンバの高さについては約 $400\ \mu\text{m}$ で製作し、磁場による回転駆動させるのに十分な膜厚を確保できた。チップ底面部から磁場を印加した際の磁気駆動を Figure 4-24 に示す。永久磁石を円運動させ、バルブ構造体を追従させることでバルブを OPEN 状態から CLOSE 状態へ遷移、流路を封止した状態で磁場を印加し続けることで CLOSE 状態を維持することが可能であった。

以上の結果から、前節で提案したプロセスフローによって流路内でバルブ構造体をリリースした底面封止型マイクロバルブが製作できることが分かった。

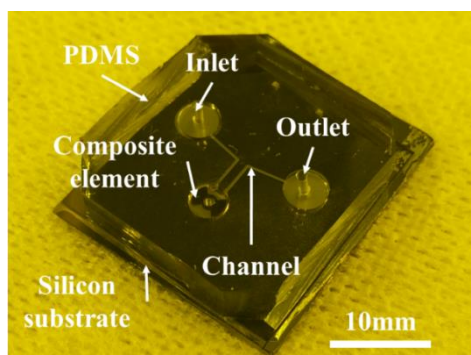
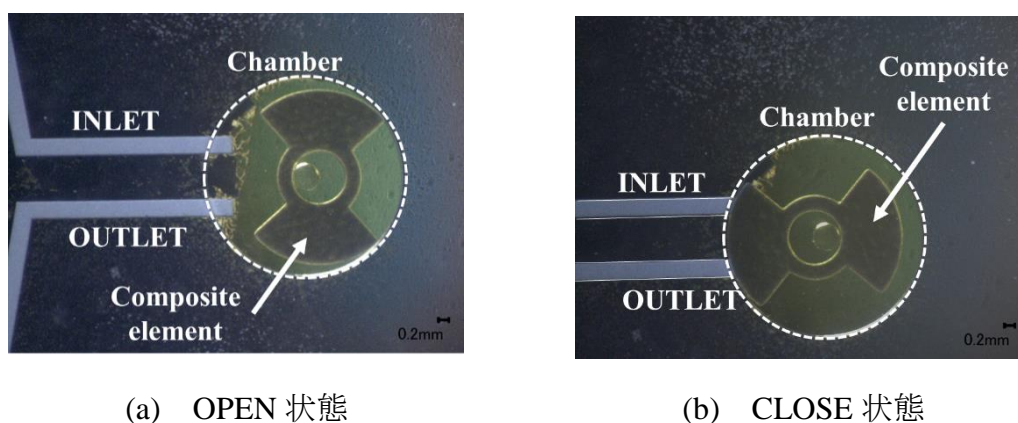


Figure 4-23 試作したマイクロバルブ全体図



(a) OPEN 状態

(b) CLOSE 状態

Figure 4-24 磁気駆動結果

4.3.4.性能評価

提案した底面封止型マイクロバルブの特性を評価するために、OPEN/CLOSE 状態での圧力変化とリーク量について計測を行った。実験構成については側面封止型マイクロバルブの性能評価を行ったものと同様である（第 4.3.5 節，Figure 4-18）。シリンジポンプを用いてエタノールを一定流量 1.0 ml/h で Inlet からチップ内へ送液する。その時，三方活栓を用いてエタノールはチップと圧力計測器へと分岐され，チップ Inlet 側の圧力を測定する。圧力計測試験では，ネオジム磁石（表面磁束密度 0.28 T，直径 5 mm，高さ 3 mm）を用いて OPEN/CLOSE 状態に設定する。OPEN 状態では，バルブ構造体を Figure 4-24(a)に示す位置へ設定し，エタノールを送液することで圧力と排出量を計測する。CLOSE 状態では，Figure 4-24(b)に示す位置へバルブ構造体を遷移させ，Inlet 側からエタノールを送液し，そのときのチップ圧力とリーク量を計測する。このとき，チップ底面部へ磁場を印加し続けることでバルブ構造体が底面方向へ磁気吸引され，流体を封止する。

試作した底面封止型マイクロバルブの OPEN/CLOSE 状態での圧力計測結果を Figure 4-25 に示す。縦軸は計測圧力を示し，横軸は計測時間を表している。300 s での圧力計測結果では，OPEN 状態と CLOSE 状態で圧力差が発生しており，OPEN 状態で約 1.5 kPa，CLOSE 状態では約 4.5 kPa であり，約 3k Pa の差が発生していた。OPEN/CLOSE 状態でのリーク量はそれぞれ，53.48 μ l と 30.11 μ l であった。計測したリーク量を基に第 4.3.5 節に示す低減率を計測した結果，約 44 %の排出量を低減することが可能であった。また，側面封止型マイクロバルブの課題の一つであった高圧力が負荷される環境下の駆動においても外部磁場を用いた回転駆動を行うことが可能であった。一方で，側面封止型マイクロバルブと比較して耐圧性能が低く，大きなリークが発生していることが観測された。リークの発生については流路を封止する構造に問題があることが考えられる。バルブ構造体を CLOSE 状態とした際にバルブ構造体へ基板方向に引き寄せられる磁気吸引力が加わる。一方で，液体がチップ内へ流れた際にはバルブを押し上げる方向へ流体圧力が加わる。提案するマイクロバルブでは，磁気吸引力と流体圧力の関係が封止性能に大きく影響する構造となっており，流体圧力が磁気吸引力を超えた際には，リークが発生することが考えられる。また，バルブ構造体自体が軽量であり，さらに液中に存在するため，自重による封止能力については小さいことも考えられる。そのため，側面封止型マイクロバルブと比較して耐圧性能が低く，大きなリーク量が発生したと考える。

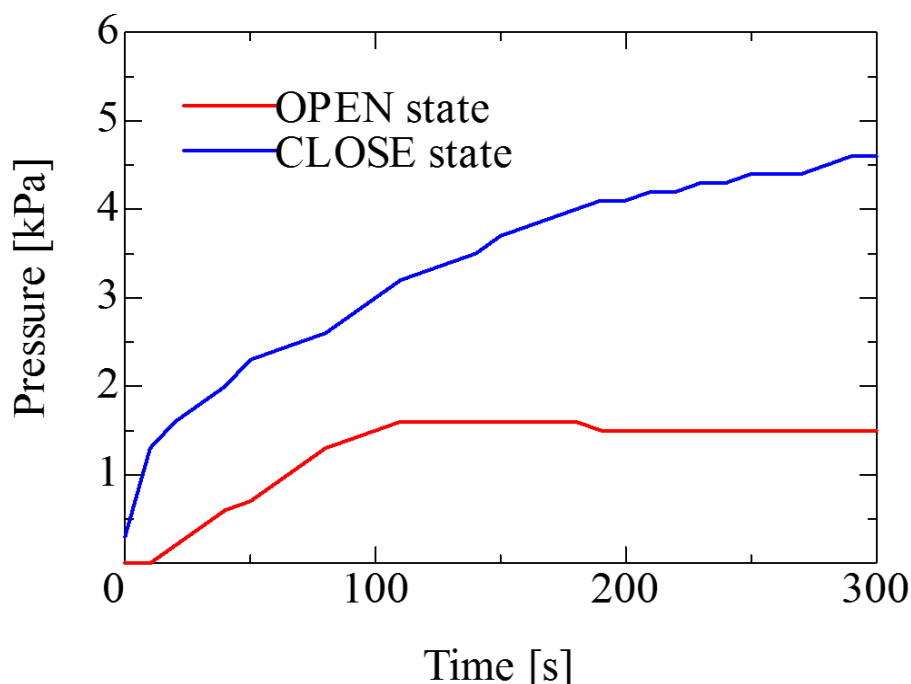


Figure 4-25 底面封止型マイクロバルブの圧力計測結果

4.3.5.本節のまとめ

本節では、底面封止型マイクロバルブを提案し、バルブ構造体の形状と流体封止方法を変更することで磁気吸引力の向上による耐圧性能向上およびリーク量低減、高圧力環境下における磁気駆動の実現を図った。Deep-RIEによって基板上へ流路を形成したバルブ基板とPDMSカバーをボンディングすることによってマイクロバルブは製作される。基板材料やバルブ構造材料、またバルブのリリース方法については第4.4節で述べた側面封止型マイクロバルブと同様である。新たに提案したプロセスフローを基に試作したマイクロバルブでは、永久磁石によってチップ外部から磁場を印加し、外部機構を円運動させることによって、バルブ構造体が回転駆動し、OPEN/CLOSE状態へ遷移させることが可能であった。試作した底面封止型マイクロバルブの性能評価では、耐圧性能とリーク低減率について試験を行った。得られた結果では、耐圧性能 4.6 kPa、リーク低減率 44 %を有するマイクロバルブであることを計測した。しかし、側面封止型マイクロバルブと比較して、耐圧性能、リーク低減量が低いマイクロバルブとなっていることが分かった。これは、マイクロバルブの構造に問題があることが考えられた。磁気吸引力と流体圧力の関係が封止性能に大きく影響する構造となっており、流体圧

力が磁気吸引力を超えた際には、磁気吸引しているバルブ構造体が浮き上がり、流路を封止することが困難となり、リークが発生することが考えられる。また、インクを送液した実験を行った際にバルブ構造体の底面からインクがにじみ出ていたため、バルブが浮き上がっていることが考えられた。

これらの結果から、流体が流れる方向を利用した封止方法を検討することで、耐压性能の向上とリーク量の低減を図ることが可能であると考えられる。

4.4. 改善点

本節では第 4.2 節、第 4.3 節で得られた結果を基に磁気駆動型マイクロバルブの改善点について述べる。第 4.2 節では、側面封止型マイクロバルブを提案し、Normally closed 方式を持つ磁気駆動型マイクロバルブを実現し、耐压性能 9.0 kPa、リーク低減率 63 % の性能を有していた。しかし、流体圧力を大きく受ける構造であったため、流体圧力が高くなることで磁気駆動の応答性が低くなること、バルブを CLOSE 状態とした際の高いリーク量が発生する課題があった。これらの課題に対して第 4.3 節では、バルブ構造体の体積増加による磁気吸引力の向上と封止構造の変更によるリーク量の低減と耐压性能の向上を図り、底面封止型マイクロバルブを提案した。性能評価では、耐压性能 4.6 kPa、リーク低減率 44 %、高圧力環境下においても磁気駆動を行うことが可能であることが分かったが、耐压性能が低いこと、リークが発生していることが課題となった。これらの結果から、流体の流れ方向を考慮した封止方法とバルブ構造体の駆動方法を検討することが重要であると考えられる。Figure 4-26 はバルブ性能を向上させるための改善案である。マイクロバルブはカバーと Inlet 流路、Outlet 流路を持つ 3 層の PDMS と磁気ポリマーコンポジットで構成したバルブ構造体、Inlet と Outlet をつなぐホールを持った Si 基板で構成されている。流路については SU-8 鋳型、Si 基板に構成する Inlet と Outlet をつなぐホールは Deep-RIE によって作製する。バルブ構造体はスライド駆動させ、Si 基板上へ構成されたホールを封止することで OPEN/CLOSE 状態の遷移を行う。検討するマイクロバルブはチップ底面部から磁場を印加させ、バルブ構造体を底面方向へ吸引する力と Inlet から流れてくる圧力の両者を利用して流路をふさぐ構造となっている。この流体の圧力と磁気吸引力の 2 つの力を利用したマイクロバルブを検討し、耐压性能とリーク低減を図ることが可能となることが考えられる。

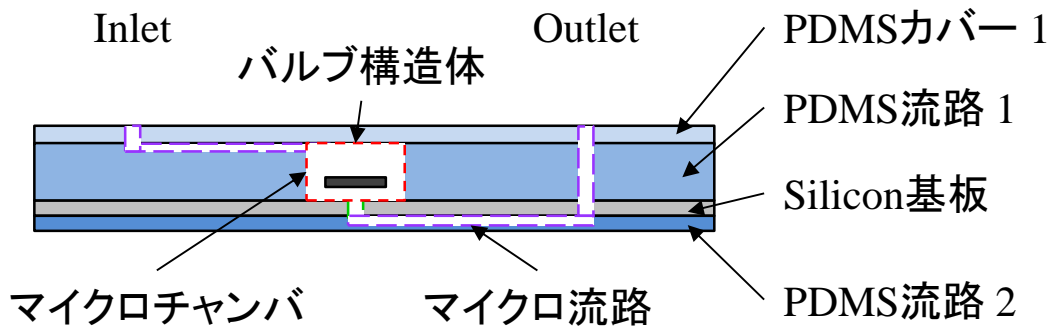


Figure 4-26 バルブ性能向上のための改善案

4.5. 結 言

本章では、磁気ポリマーコンポジットのマイクロデバイス応用の一例として、マイクロ流体システムの重要な要素の一つであるマイクロバルブの試作・性能評価を行った。磁気ポリマーコンポジットをアクチュエータとして利用することによって外部磁場を印加した際に、磁気駆動を行う構造とした。また、マイクロバルブについては2種類の封止構造を検討し、試作・性能評価を行った。初めに提案したマイクロバルブは送液した流体の流れ場によって作用する圧力によってバルブ構造体の側面で流路を封止するCLOSE状態、デバイス外部から磁場を印加することによって流路を開き、維持するOPEN状態となるNormally closed方式を持った側面封止型マイクロバルブである。この側面封止型マイクロバルブを実現する上でバルブ構造体のリリース方法についての検討とバルブ構造体のリリース予備実験、外部磁場による磁気駆動予備実験を行った。バルブ構造体のリリース方法では、犠牲層エッチングを用いたリリースを採用した。有機材料と無機材料の2種類を犠牲層としてSU-8構造体の底面へ形成し、リリース実験を行った。また、犠牲層エッチングによってリリースしたバルブ構造体がマイクロバルブとして機能させるために必要となる駆動を満たすことが可能であることを磁気駆動予備実験によって実証した。得られた予備実験の結果から、プロセスフローを検討した。マイクロバルブはソフトマイクロマシニング技術をベースとし、フォトリソグラフィとウェットエッチングによる簡易加工による製作を可能とした。また、犠牲層には無機材料であるCrを使用し、Ti/Au/Crの金属層によってバルブ構造体をリリースした。プロセスフローに基づき、試作したマイクロバルブの性能評価を行ったところ、流体の流れによって作用する圧力と外部磁場の印加によってOPEN/CLOSE状態を遷移させるこ

とができ、耐圧性能 9.0 kPa、排出量低減率 63 % の性能を持つバルブチップを実現することが可能であった。次に、流路を階層型とし、バルブ構造体の底面部を利用して流路を封止する構造を持つ底面封止型マイクロバルブの提案を行った。側面封止型マイクロバルブでは、耐圧性能 9.0 kPa、リーク量低減率 63 % の性能を持つ一方で、リーク量をゼロにすることが困難であり、また、高い圧力がチップ内へ加わることによって磁気駆動の応答性が著しく低下する課題がある。そこで、底面封止型マイクロバルブの構造として、バルブ構造体の体積増加とバルブ構造体側面による封止方法をバルブ構造体の底面部で封止する構造を採用することで、封止能力の向上によるリーク量の低減と磁気吸引能力の向上による高い圧力下での磁気駆動を検討した。また、バルブ構造体のリリース方法については側面封止型マイクロバルブと同様とした。試作した底面封止型マイクロバルブについての性能評価を行ったところ、外部磁場による OPEN/CLOSE 状態の遷移を実現し、耐圧性能 4.5 kPa、排出量低減率 44 % であった。また、高圧力環境下においても外部磁場によって磁気駆動を行うことが可能であった。しかし、磁気吸引力より、バルブ構造体に作用する流体圧力が大きくなった場合には、バルブ構造体が浮きあがり、リークが発生し、耐圧性能と排出量低減率が低下していることが考えられた。そのため、流路構造と封止方法を変更することで、リーク量の低減と耐圧性能の向上を図る必要がある。

以上の結果から、本章では磁気ポリマーコンポジットをバルブ構造体および磁気アクチュエータとしたマイクロバルブ応用についての可能性を示した。また、今後は集積化・並列化が可能な構造とプロセスを維持しつつ、封止方法と封止構造を新たに検討し、バルブ性能を向上させていく必要がある。

第4章の参考文献

- [1] H. Takao et al., “A MEMS microvalve with PDMS diaphragm and two-chamber configuration of thermos-pneumatic actuator for integrated blood test system on silicon”, *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 119, pp. 468-475 (2005).
- [2] B. Husband et al., “Novel actuation of an integrated peristaltic micropump”, *Microelectronic Engineering*, 73-74. pp. 858-863 (2004).

- [3] S. M. Ha et al., “Disposable thermos-pneumatic micropump for bio lab-on-a-chip application”, *Microelectronic Engineering*, 86, pp. 1337-1339 (2009).
- [4] Lung-Jieh Yang and Tzu-Yuan Lin “A PDMS-based thermo-pneumatic micropump with Parylene inner walls”, *Microelectronic Engineering*, 88, pp. 1894-1897 (2011).
- [5] J. Ni et al., “A pneumatic PDMS micropump with on-plane check valves for disposable microfluidic systems”, *Microelectronic Engineering*, 99, pp. 28-32 (2012).
- [6] M. S. Groen et al., “Design considerations for micromachined proportional control valve”, *Micromachines*, vol. 3, pp. 396-412 (2012).
- [7] S. Mutlu et al., “A thermally responsive polymer microvalve without mechanical parts photopatterned in a parylene channel”, *Proceeding of International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems*, pp. 802-805 (2003).
- [8] D. G. Lee et al., “Large flow rate/high frequency microvalve array for high performance actuators”, *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 134, pp. 257-263 (2007).
- [9] J. Etxebarria et al., “Highly integrated COP monolithic membrane microvalves by robust hot embossing”, *Sensor and Actuators B: Chemical*, vol. 190, pp. 451-458 (2014).
- [10] J. Casals-Terre et al., “Design, fabrication and characterization of an externally actuated ON/OFF microvalve”, *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 147, pp. 600-606 (2008).
- [11] R. H. W. Lam and W. J. Li, “A Digitally controllable polymer-based microfluidic mixing module array”, *Micromachines*, vol. 3, pp. 279-294 (2012).
- [12] A. Pradeep et al., “Computational simulation and fabrication of smooth edged passive micromixers with alternately varying diameter for efficient mixing”, *Microelectronic Engineering*, 165, pp. 32-40 (2016).
- [13] K. W. Oh and C. H. Ahn “A review of microvalves”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 16, No. 5, pp. 13-39 (2006).

- [14] K. Yoshida et al., “Normally closed electrostatic microvalve with pressure balance mechanism for portable fuel cell application”, *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 157, pp. 290-298 (2010).
- [15] K. Yoshida et al., “Normally closed electrostatic microvalve with pressure balance mechanism for portable fuel cell application. Part 1: Design and simulation”, *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 157, pp. 299-306 (2010).
- [16] A. K. Au et al., “Microvalves and Micropumps for BioMEMS”, *Micromachines*, vol. 2, pp. 179-220 (2011).
- [17] A. Ezkerra et al., “SU-8 diaphragm micropump with monolithically integrated cantilever check valves”, *Lab on a chip*, 11, pp. 3320-3325 (2011).
- [18] D. Kim et al., “A bi-polymer micro one-way valve”, *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 136, pp. 426-433 (2007).
- [19] C. Huang and C. Tsou, “The implementation of a thermal bubble actuated microfluidic chip with microvalve, micropump and micromixer”, *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 210, pp. 147-156 (2014).
- [20] A. Ezkerra et al., “A microvalve for lab-on-a-chip application based on electrochemically actuated SU8 cantilevers”, *Sensor and Actuators B: Chemical*, vol. 115, pp. 505-511 (2011).
- [21] 江刺正喜：「マイクロマシン」，(株)産業技術サービスセンター発行
- [22] A. Ezkerra et al., “Fabrication of SU-8 free standing structures embedded in microchannels for microfluidic control”, *Journal of Micromechanical and Microengineering*, 17 pp. 2264-2271. (2007)
- [23] R Legtenberg et al. “Stiction of surface micromachined structures after rinsing and drying: model and investigation of adhesion mechanisms”, *Journal of Sensors and Actuators A* 43 pp. 230-238. (1994)
- [24] N. Tas et al. “Stiction in surface micromachining”, *Journal of Micromechanical and Microengineering*, 6 pp. 385-397. (1996)

第5章 アプリケーションⅡ：MEMS ミラー

5.1. 緒 言

半導体技術や微細加工技術を用いて製作される MEMS ミラーはプロジェクタやスキャナ、物体検知用レーザレーダ等へ応用がされており、数多くの MEMS ミラーが研究・製品化されている[1-10]。これらに利用されている MEMS ミラーは幅広い用途があり、応用先によって仕様も異なってくる。プロジェクタやスキャナ等のディスプレイ画像を生成する装置へ利用されるミラーデバイスではミラー直径と光学偏向角度、スキャン速度によって解像度が決定する。また、ミラーデバイスは2次元スキャンを実現できる構造を必要とし、スキャン速度は画像処理の関係上、高速でなければならない。さらに、ミラー面の平坦性はレーザやビームの波面の精度に直結し、デバイス自体の性能へ影響するため、高い平坦性を有する必要がある[5]。物体検知用レーザレーダやレーザレンジファインダーでは、遠方の物体を検知する必要があるため高出力レーザに対応できるミラーが必要となる。高出力レーザは遠方まで光を照射することが可能であるが、発散角が大きくなってしまい、レーザ径が広がる。そのため、レーザ径が広がる高出力レーザに対応するため、大型化されたミラー面を必要とする[11, 12]。また、広範囲での物体検知を実現するため、広い走査角度は性能に直結する。

上記のように、使用用途によってミラーの仕様は大きく異なるが、多くのミラーデバイスの性能は共振周波数と光学偏向角度に大きく左右される。例えば、V. Milanovic ら[13]は、ミラー基板に SOI ウェハ利用した直径 600 μm のミラーを持つ MEMS ミラーを提案している。2軸の Si トーションバーによってミラーを固定し、静電歯を用いた静電アクチュエータによって駆動共振周波数を持つ振動をデバイスへ印加することでレーザ走査を行うミラーとなっている。駆動性能はスキャン速度 4.56 kHz、駆動角度 20 deg. であり、大偏向角かつ高速スキャンを実現している。また、A. D. Yalcinkaya ら[5]は、スキャナへの適応を目的とした2軸 MEMS ミラーを提案している。Si を基板とし

たジンバル構造を持つミラー（直径 1.5 mm）は最大で光学偏向角度を 65 deg.（60 Hz）と 53 deg.（21.3 kHz）のスキャンを行うことが可能であり、大偏向かつ高速でのレーザー走査を実現している。これらの従来のミラーのほとんどは、Si や SOI を基板としており、Si が持つ高い剛性や信頼性を利用し、高速でのレーザスキャンや安定性を持った MEMS ミラーデバイスとなっている。一方で、これらの Si ミラーの多くは大偏向角度を得るために、複雑な構造や駆動方式を必要としていること、高い出力を得るために微細な配線パターンを形成する必要がある。そのため、ミラーデバイスを作製するために高い加工精度や高度なプロセス技術、加工工程数、高い製造コストは課題となっている。

Si をベースとした MEMS ミラーの製作における課題に対して、フォトレジストや感光性ポリマーの適用はいくつかの利点を持っている。一つ目の利点は、低剛性材料であるポリマーを駆動構造部へ利用することで Si ミラーでは困難であった単純レイアウトや構造で大偏向角度を得ることが可能である。二つ目の利点は、加工容易性であり、フォトレジストや感光性ポリマーは紫外線照射によって構造形成することができるため、従来の Si デバイスに必要となる D-RIE 等の工程を必要としない。また、スピン塗布時の回転数によって構造体の膜厚を調節することが可能であり、インプロセスで構造強度や周波数をコントロールすることができる。三つ目の利点は、フォトレジストおよび感光性ポリマーの高い再現性と低い材料コストである。Si と比較して材料コストや加工コストを大幅に削減できるポリマー材料は低コストでの大量生産に適している。

これらの利点を持った感光性ポリマーを利用した MEMS ミラーについて、近年では複数の提案・研究が行われている。D. Bachmann ら[14]は、1 軸のトーションバーによって構成されている静電櫛歯型 MEMS ミラーを提案している。基板を Si、駆動部となるトーションバーを低剛性材料である SU-8 で構成している。静電櫛歯を用いた静電駆動によってデバイスへ振動を加えることでレーザー走査を行っている。ミラー性能では光学偏向 25 deg. と 280 Hz の共振周波数を実現している。また、T. Fujita ら[15]は、基板を Si とした SU-8 とポリイミドの 2 層から構成されたトーションバーを持つ 2 軸ポリマー MEMS ミラーを提案している。ミラー内部へ Al 配線を形成し、外部へ設置した永久磁石による磁場とミラー内部へ流れる電流によってローレンツ力を発生させることでミラーを偏向させ、レーザー走査を行う構造となっており、40 deg. と 30 deg. の光学偏向角度と 252 Hz, 328 Hz の共振周波数を持つミラーデバイスとなっている。上記に示した感光性ポリマーのメリットを利用したポリマー MEMS ミラーは低電力で大きな偏向角を実現している。しかし、報告されているポリマー MEMS ミラーの多くは駆動させるために電氣的な接続を必要としているため、配線パターンや電極を必要とし

ている。また、ポリマー上への配線形成を必要とするデバイスでは、加工技術や多段層に渡る構造を必要としている。さらには、静電駆動を利用しているポリマーMEMS ミラーでは、Siを基板とし、ドライエッチング装置による構造形成を必要としている。そのため、複雑なデバイス構造、加工技術はなおも課題となっている。

そこで、本章では、磁気ポリマーコンポジットを、構造材料、および、アクチュエータへ利用することで製造コストになりやすい高度なプロセス技術の排除を検討する。外部磁場を印加することによって吸引される磁気ポリマーコンポジットをアクチュエータとして利用することで、電極や配線などの外部駆動源との接続を必要としない構造を構成できる。また、複雑な構造を必要とせず、磁気ポリマーコンポジットの単一層のみでアクチュエータ層を形成することができる。また、ミラーを支持するトーションバーを低剛性材料であるSU-8を主材料とした磁気ポリマーコンポジットで形成することによって、大偏向を実現させる。さらに、感光性ポリマーをベースとしていることから、ソフトマイクロマシニング技術をベースとしたプロセスによって簡易的に製作することが可能となる。

本章では、磁気ポリマーコンポジットのマイクロデバイス応用として、第3章で得られた磁気ポリマーコンポジットの機械的特性と磁化特性を適用した磁気吸引駆動型ポリマーMEMS ミラーの試作と性能評価を行う。提案するポリマーMEMS ミラーは大型化したミラー面を持つ構造とさせることで高出力レーザへの利用も可能な構造とした。体積によって吸引力が大きく変化する磁気ポリマーコンポジットでは、ミラー面を大型化することで、アクチュエータ領域となる磁気ポリマーコンポジットの体積も大きくすることができるため、磁気吸引力の向上を図ることができる。そのため、磁気ポリマーコンポジットによるアクチュエータは大型化したMEMS ミラーに適したアプリケーションであると考えられる。提案するポリマーMEMS ミラーは、大型化されたミラー面と2軸のトーションバーを有する構造と、従来のジンバル構造を持つミラーの2つの構造を検討した。実際に試作したミラーの共振周波数と光学偏向角度を評価することで、磁気ポリマーコンポジットを用いた磁気吸引駆動型MEMS ミラーの有用性を検証する。

5.2. 2軸ポリマーMEMS ミラー

5.2.1. デバイス構成・駆動原理

本節では、磁気ポリマーコンポジットを利用した磁気吸引駆動型ポリマーMEMS ミラーを提案し、プロトタイプについて試作・性能評価を行う。Figure 5-1 (a)は提案する磁気吸引駆動型2軸ポリマーMEMS ミラーの構成図を示しており、ミラーデバイスと磁場を発生させるための外部装置で構成されている。2軸ポリマーMEMS ミラーは3層となっており、表面がミラー面となるCr層、中間層が基板となるガラス、裏面が磁気アクチュエータおよびトーションバーの構造材料となる磁気ポリマーコンポジットである。MEMS ミラーのミラー領域は高い反射率を持つAlや赤外線を反射することが可能なAuが一般的に用いられる。本デバイスでは基板をガラスとしており、基板のエッチング工程が含まれているため、ガラスとの接合力と耐腐食性の高いCrをミラー面へ利用した。磁気ポリマーコンポジットへ利用する磁性粒子はトーションバー領域の解像度(数百 μm)と磁気の安定性を考慮して酸化鉄 Fe_3O_4 とした。含有量は磁化特性と透過率の関係から10 wt%とした。主材料は、膜厚の確保と酸化鉄 Fe_3O_4 がレジスト内で磁化吸引による凝集を防止することを考慮して高粘度のSU-8 3050を利用した。ミラー面はレーザ光の発散にも対応可能な15 mm \times 15 mmと大型化した。大型化ミラーは2対(4本)の垂直に配置されたトーションバーによって支持される。トーションバーはミアンダ形状とすることでミラーが偏向した際の駆動性を確保し、偏向角度を向上させることを狙いとした。磁場を発生させる外部装置は4つの電磁石(ギガテコ社製, TMN-158, 鉄心直径10 mm, 鉄心長さ25 mm, コイル巻き数4000巻)と電磁石を収納するための電磁石ホルダ、ミラーと取り付けるための磁具で構成されている。駆動については、ミラーデバイスを取り付けた外部装置へ電流を流すことで磁場を発生させ、アクチュエータ層である磁気ポリマーコンポジットが外部装置側へ吸引されることでミラーを偏向させ、レーザを走査させる。

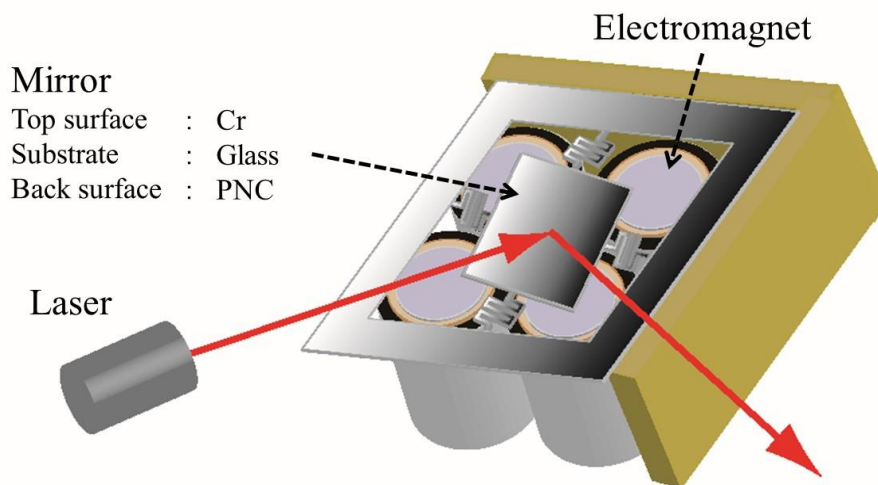


Figure 5-1 2軸ポリマーMEMS ミラーの概要図

5.2.2.主応力・共振周波数の解析

ミラーデバイスの共振周波数は、ミラーのねじり領域となるトーションバーの材料や設計に大きく依存する。また、ミラーを支持し、レーザ走査を行う際に大きな変形が発生するトーションバーは高い応力が負荷される領域である。そのため、ミラーの性能や強度はトーションバー領域の設計に左右されることが考えられる。そこで、本節では有限要素解析ソフト COMSOL を用いた 2 軸ポリマーMEMS ミラーの設計について示す。トーションバー領域の寸法・構造による共振周波数の変化やトーションバーへ負荷される主応力を解析することで、提案する 2 軸ポリマーMEMS ミラーの信頼性や仕様を満たす設計を行う。この時、解析モデルに対して第 3 章で得られた材料物性値であるヤング率と破断応力を適応することで磁気ポリマーコンポジットを考慮した構造設計・解析を行う。また、得られた解析値と試作したミラーの実測値を比較することで、解析手法の妥当性について検討する。解析項目についてはモーダル解析と主応力解析を実施し、構造の信頼性・安全性と駆動モードにおける共振周波数とミラー形状について解析する。

はじめに、提案する 2 軸ポリマーMEMS ミラーの仕様について以下に示す。

1. 駆動モードにおける共振周波数 30 Hz
2. 光学偏向角度 20 deg. の駆動

低剛性である SU-8 を主材料とした磁気ポリマーコンポジットを構造材料として利用するため、共振周波数を高くすることが非常に困難となる。そこで、本ミラーデバイスで

はフレームレートである 30 Hz を指標とした共振周波数の設定を行った。構造強度では、光学偏向角度 20 deg. 駆動する際にトーションバーへ負荷される主応力が磁気ポリマーコンポジットの破断応力である 50 MPa 以下で駆動することが可能な設計を行う。

ここで、I 型形状のトーションバーを持つ 1 軸 MEMS ミラーの共振周波数を算出する式を以下に示す[16]。

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{(2 \cdot k_1 \cdot t^3 \cdot b \cdot G) / (I_d \cdot l)} \quad (5-1)$$

ここで、 k_1 はトーションバーの幅と長さによって決定する定数、 t はトーションバー厚さ、 b はトーションバー幅、 l はトーションバー長さ、 T はミラーが偏向する際にトーションバーへ加わるトルクを表している。上式において、ミラーデバイスの設計値となる項目はトーションバーの長さ l と厚さ t 、幅 b である。本研究において、磁気ポリマーコンポジットの膜厚となるトーションバー厚さ t は透過率が影響した露光限界によって制約があるため、固定値として解析を行う (Table 5-1)。よって、共振周波数および主応力に大きく影響する項目はトーションバーの長さ l と幅 b であることが考えられる。このモデルを考慮して、2 軸ポリマーMEMS ミラーの解析項目を検討する。

提案する 2 軸ポリマーMEMS ミラーの解析項目として、ミアンダ形状のトーションバー全体の長さが決定する折り返し数 N 、折り返し領域のトーションバー長さ S 、トーションバー全体の幅が決定する H の 3 項目を解析パラメータとした。Figure 5-2 は有限要素法解析ソフトウェア COMSOL によって作成した解析モデル、Figure 5-3 はトーションバー領域の拡大図、Table 5-1 は解析モデルのパラメータを示している。解析モデルのメッシュ形状についてはミラー領域を四面体、解析精度が求められるトーションバー領域を直方体とした。

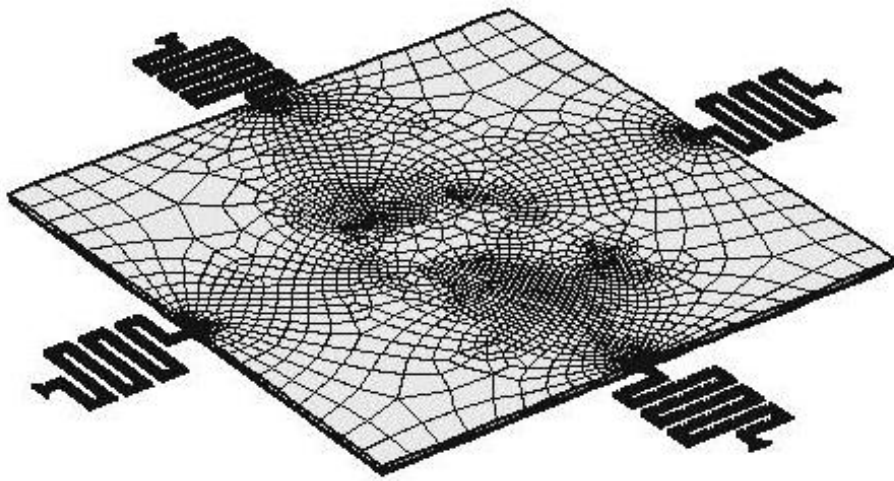


Figure 5-2 解析モデル

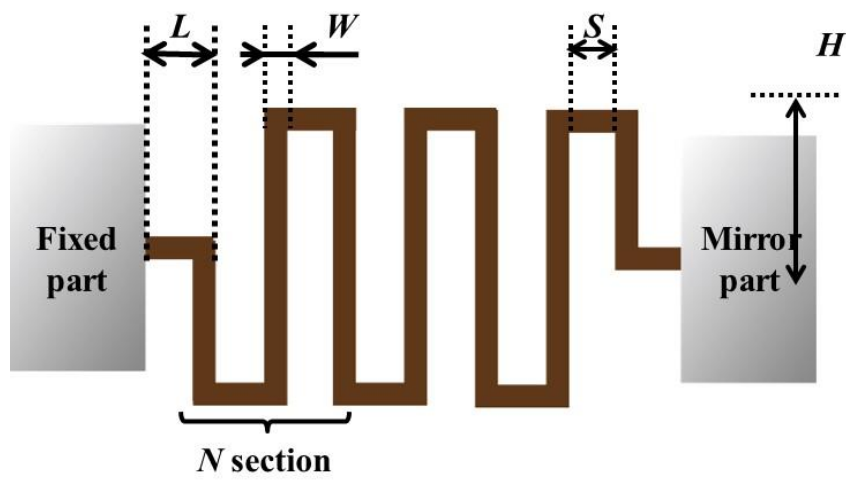


Figure 5-3 トーションバー領域の概略図とパラメータ

Table 5-1 COMSOL モデルの解析パラメータ

材料	パラメータ	値
SU-8/Fe ₃ O ₄ コンポジット	ヤング率[GPa]	2.5GPa
	ポアソン比	0.17
	密度[kg/cm ³]	1250
	折り返し数 N	2~4
	折り返し幅 H[μm]	800~1100
	長さ S[μm]	100~500
	ミアンダ部の幅 W[μm]	150
	端部長さ L[μm]	500
	厚さ t[μm]	50
ガラス	ヤング率[GPa]	70
	ポアソン比	0.17
	密度[kg/cm ³]	2200
	ミラーサイズ[mm]	15×15
	ガラス厚さ[μm]	150

はじめに、トーションバー領域へ負荷される主応力解析について考える。主応力解析では、光学偏向角度 20 deg. 駆動する際の規定変位をミラー端部へ加え、その際にトーションバーへ負荷される主応力を解析する。規定変位については光てこの原理に基づき、ミラーの変位量を算出した。Figure 5-4 は、折り返し数 N を変化させた際の共振周波数と主応力の関係について表しており、 x 軸は折り返し数、 y 軸はトーションバーへ負荷される最大主応力[MPa]、 R 軸は共振周波数[Hz]となっている。また、他のパラメータであるトーションバー幅 H と折り返し領域の長さ S についてはそれぞれ、 $H=1000 \mu\text{m}$ 、 $S=400 \mu\text{m}$ の固定値とした。解析結果より、繰返し数 N が増加することによって最大主応力と共振周波数が大きく減少する傾向がみられた。共振周波数の減少については、繰返し数 N が増加することによるトーションバー長さの増加が要因であると考えられる。1 軸ミラーにおける共振周波数の算出式より、トーションバー長さが増加することで共振周波数は低下する傾向がある。本解析モデルにおいても、トーションバー全長の増加によって共振周波数が低下したと考えられる。また、最大主応力の減少につい

でもトーションバー全長の変化が大きく影響していることが考えられる。トーションバー全長が増加することでトーションバー全体の剛性の低下し、負荷される主応力が減少したと考えられる。提案するミラーの仕様である共振周波数 30 Hz, 破断応力 50 MPa を満たす条件は $N=2, 3$ であることが分かった。ここで、安全率を大きくとることが可能な折り返し数 $N=3$ を 2 軸ポリマーMEMS ミラーの設計値として使用する。

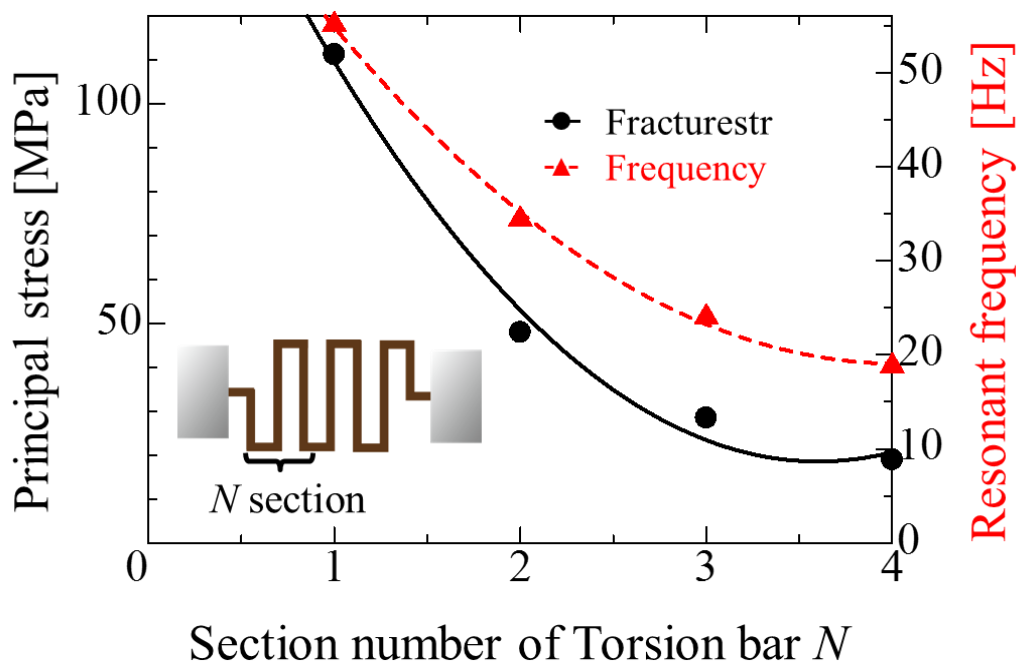


Figure 5-4 繰り返し数 N と最大主応力, 共振周波数の関係

次に、折り返し数 $N=3$, トーションバー幅 $H=1000 \mu\text{m}$ と固定してトーションバー長さ S を変化させた際の共振周波数と最大主応力の変化について解析を行った。Figure 5-5 にトーションバー長さ S の変化による共振周波数と最大主応力の解析結果を示す。前述の解析と同様に、長さ S の増加に伴いトーションバー全長が増加するため、共振周波数と主応力の減少が見られた。また、共振周波数 30 Hz を維持し、最大主応力 35 MPa の駆動を満たす条件である $S=300 \mu\text{m}$ を設計値として使用する。

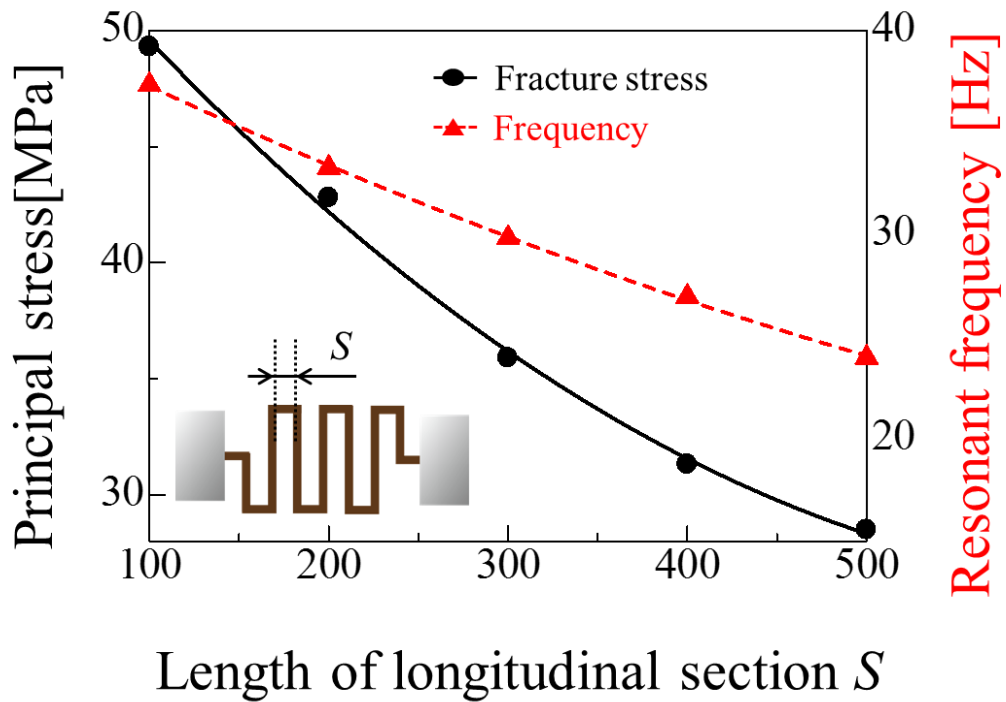


Figure 5-5 トーションバー長さ S と共振周波数, 最大主応力の関係

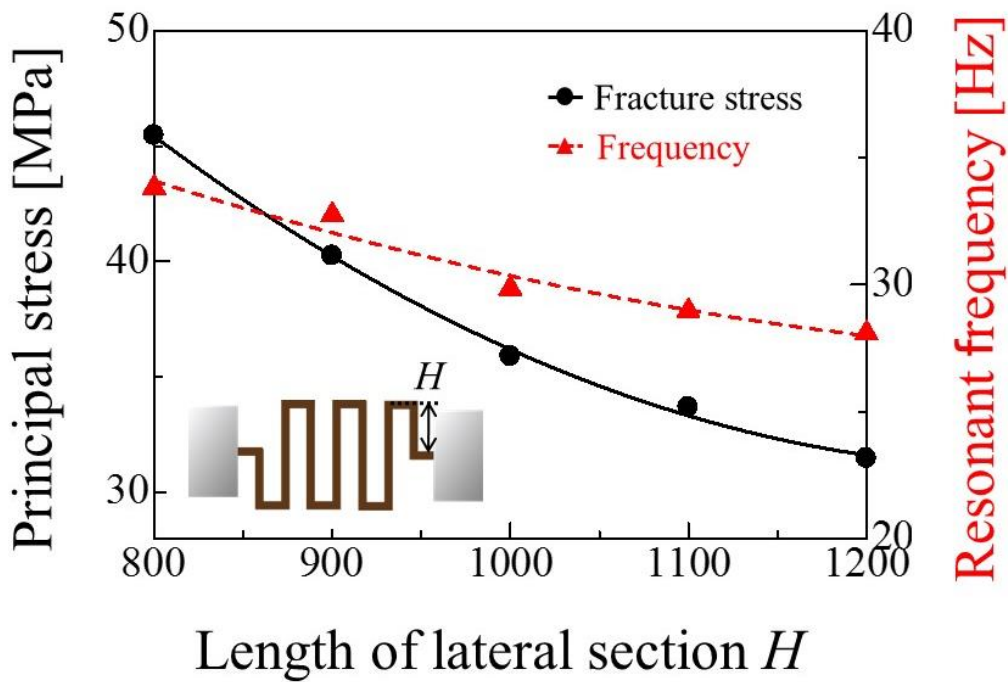


Figure 5-6 トーションバー幅 H と共振周波数, 最大主応力の関係

最後に、得られた解析結果である折り返し数 $N=3$ 、トーションバー長さ $S=300\ \mu\text{m}$ を用いてトーションバー幅 H の設計を行う。Figure 5-6 は、トーションバー幅 H を変化させた際の共振周波数と最大主応力の関係を表したグラフである。解析を行った範囲であるトーションバー幅 $H=800\sim 1200\ \mu\text{m}$ では共振周波数の大きな変化はなく、 $28\sim 35\ \text{Hz}$ の値を示している。この解析結果から、提案する 2 軸ポリマーMEMS ミラーでは、トーションバー長さの設計が最も共振周波数に大きな影響を与えるパラメータとなることが分かった。最大主応力については、トーションバー幅 H の増加によって大きく減少する傾向が見られており、トーションバー幅が増加することで上下方向への駆動性が高くなり、トーションバーへ負荷される主応力が低減したことが考えられる。解析結果より、共振周波数 $30\ \text{Hz}$ を満たし、トーションバーの安全率を 1.4 で製作することが可能な $H=1000\ \mu\text{m}$ を設計値とした。

トーションバー領域の解析によって得られた折り返し数 $N=3$ 、トーションバー長さ $S=300\ \mu\text{m}$ 、トーションバー幅 $H=1000\ \mu\text{m}$ を設計値とした解析モデルを作成し、モーダル解析によって共振周波数とミラー形状について調べる。条件については、大型ミラーを支持している 4 本のトーションバー端部を固定拘束とし、6 次モードまでの周波数とミラー形状について解析する。Figure 5-7 は、設計した 2 軸ポリマーMEMS ミラーの解析モデルに対してモーダル解析を行った結果を表している。モデルに示されているカラーはミラーの形状を表している。ただし、モーダル解析は周波数と形状のみを評価しているため、変位量については解析値と実測値は一致しない。モーダル解析結果では、1 次モードが z 方向への駆動、2 次と 3 次モードはねじれ駆動、4 次と 5 次モードは x - y 平面での面内駆動、6 次モードは x - y 平面での曲げ駆動となっている。2 次と 3 次モード、4 次と 5 次モードは同様の周波数、ミラー形状であった。これは、2 軸ポリマーMEMS ミラーのレイアウトが左右対称であるため、同一の周波数とミラー形状になっていることが考えられる。提案する 2 軸ポリマーMEMS ミラーの共振駆動時のミラー形状は 2 次と 3 次モードであり、共振周波数 $29.85\ \text{Hz}$ と仕様を満たす設計ができていく。この設計値を基に、2 軸ポリマーMEMS ミラーのレイアウトを作成し、デバイスの試作と性能評価を行っていく。

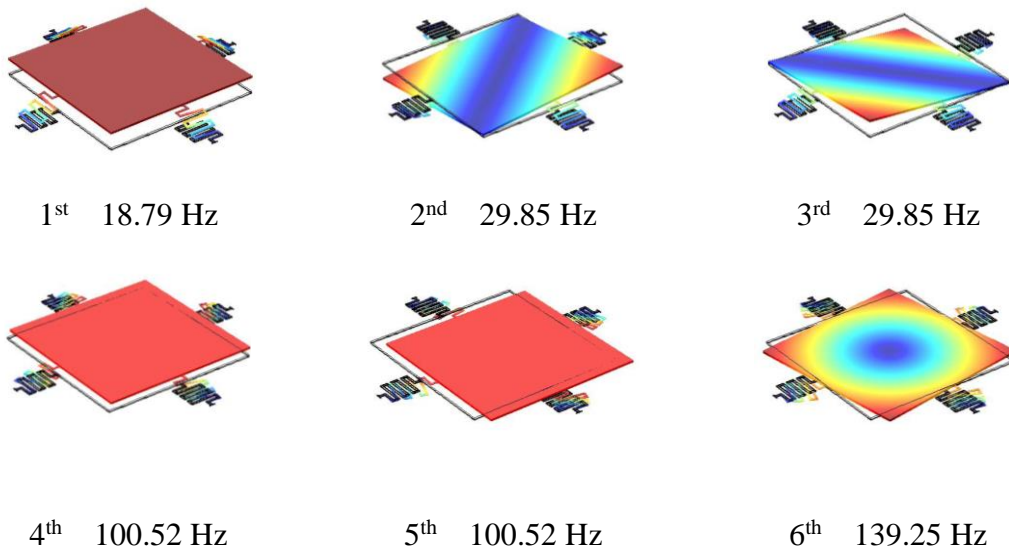


Figure 5-7 モーダル解析結果

5.2.3. プロセスフロー

本節では、2軸ポリマーMEMSミラーのプロセスフローについて示す。Figure 5-8はプロセスフローを示しており、大きく3つの工程によって製作する。はじめの工程がCrミラー面の形成となる。洗浄されたガラス基板（基板サイズ76 mm×56 mm、厚さ150 μm）の表面へCrを500 nmの膜厚で堆積させる。Cr薄膜上へポジ型フォトレジストs1805をスピン塗布し、ソフトベークによって硬化させる。硬化後にフォトマスクを介してs1805をミラー形状にパターニングする。Crミラーを形成するため、s1805を保護膜としたCrエッチングを行う。Crエッチング後は保護膜s1805の除去と基板洗浄のためにピラニア洗浄を5 min行うことでミラー面を形成する。次の工程が磁気アクチュエータ層の形成である。ミラー面を形成した基板の裏面側へ磁気ポリマーコンポジットをスピン塗布によって堆積させ、ソフトベークによって熱硬化させる。熱硬化後は磁気ポリマーコンポジットをアクチュエータ形状へパターニングする。このとき、表面側のミラー面とアライメントを行いながらアクチュエータ形状へパターニングする。UV露光と露光後のベーク、SU-8現像によってアクチュエータ領域を形成する。アクチュエータ形状が形成された後に、キュア処理として真空UVキュアを施すことでアクチュエータ層が完成する。最後の工程はミラーのリリースとなる。ミラーは強フッ酸によってガラスをエッチングすることでリリースされる。このとき、基板表面のCr層と裏面の磁気ポリマーコンポジットが保護膜となり、デバイス領域以外のガラスをエッチ

ングする。以上の3工程によって提案する2軸ポリマーMEMS ミラーを試作する。また、2軸ポリマーMEMS ミラーの具体的なプロセスフローについてはTable 5-2へ記す。

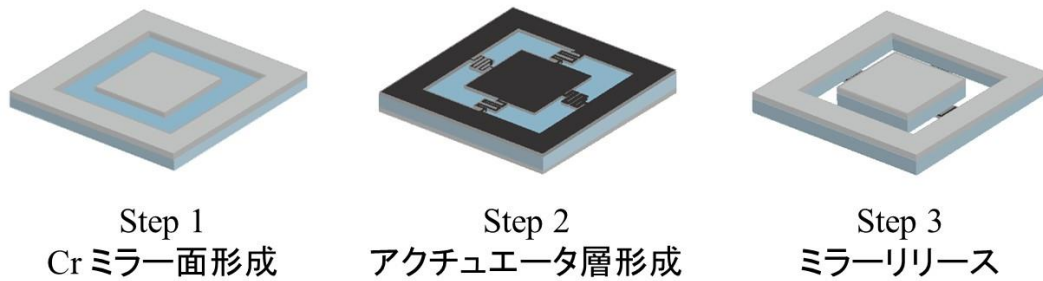


Figure 5-8 2軸ポリマーMEMS ミラーのプロセスフロー

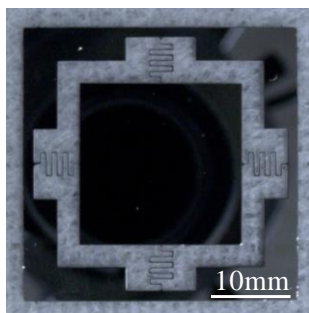
Table 5-2 2軸ポリマーMEMS ミラーのプロセスフロー

手順	工程	条件等
1	ガラス基板の洗浄	硫酸過水洗浄 : 10 min
2	ミラー面形成 (Cr スパッタ)	Cr スパッタ : 500 nm
3	ミラー面形成 (保護膜 s1805)	塗布 : 3000 rpm 30 sec ソフトベーク : 90 deg. 2 min 露光 : 40 mJ/cm ² 現像 : 1~2 min 洗浄 : オーバーフロー3回
4	ミラー面形成 (Cr エッチング)	Cr エッチング : 5 min 硫酸過水洗浄 : 5 min
5	アクチュエータ面形成 (下地 SU-8 3005)	塗布 : 2700 rpm 30 sec ソフトベーク : 60 deg. 3 min 90 deg. 15 min Relaxation 1 hour 露光 : 150 mJ/cm ² P.E.B. : 60 deg. 3 min 90 deg. 5 min Relaxation 1 hour SU-8 現像 : 5 min (最後に超音波で整える) IPA 洗浄 : 1 min 純水洗浄 : 20 sec 真空 UV キュア
6	アクチュエータ面形成 (磁気ポリマーコンポジット)	塗布 : 4500 rpm 30 sec ソフトベーク : 60 deg. 10 min 90 deg. 2 h Relax 1 h 露光 : 1800 mJ/cm ² (3回に分けて実行) P.E.B. : 60 deg. 3 min

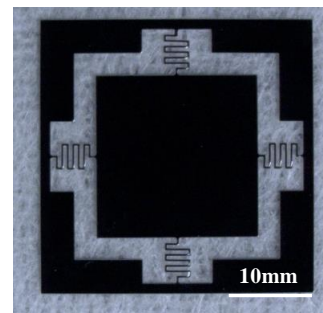
		90 deg. 5 min Relax. 1 h SU-8 現像 : 5 min (最後に超音波で整える) IPA 洗浄 : 1 min 純水洗浄 : 20 sec 真空 UV キュア
7	ミラーリリース	HF : 2~2.5 min (様子を見ながら行う)

5.2.4.製作結果

第 5.33 節で提案したプロセスフローに基づき、2 軸ポリマーMEMS ミラーを試作した結果を Figure 5-9 に示す。試作したポリマーMEMS ミラーはミラー面とアクチュエータ面、トーションバー領域を良好にパターンニングすることに成功している。また、強フッ酸によるミラーリリースを行うことで、柔軟な駆動を実現可能なトーションバーを持つミラーを製作することができた。また、トーションバー領域を 3D デジタルマイクロスコープにて観察した結果を Figure 5-10 に示す。Figure 5-10 (a)はパターン形成後にキュア処理を行わず、ミラーを製作した結果である。パターン形成時に発生する熱応力と磁気ポリマーコンポジット内の残留応力、ミラーのリリース工程での強フッ酸によるトーションバーへのダメージが影響し、全てのトーションバーにおいて反りが発生していた。トーションバー領域に反りが発生している場合には、剛性の低下によるミラーの共振周波数の変化が考えられる。一方、提案するプロセスフローである真空 UV キュアを行ったミラーデバイス (Figure 5-10 (b)) では、ミラーリリース後のトーションバーには大きな反りが発生しておらず、良好なパターンを形成することができた。また、全てのトーションバーにおいて反りが小さく、ミラーの沈み込みも小さいミラーを試作することができた。

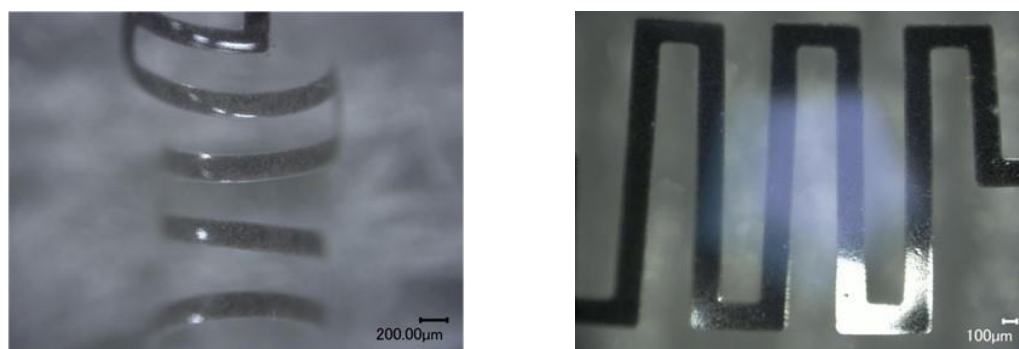


(a) Cr ミラー面



(b) アクチュエータ面

Figure 5-9 試作した 2 軸ポリマーMEMS ミラー



(a) キュア処理なし

(b) 真空 UV キュア処理

Figure 5-10 加工工程によるトーションバー領域の変化

5.2.5.実験構成

試作した 2 軸ポリマーMEMS ミラーの駆動特性について評価する。駆動特性の評価では、試作ミラーの駆動共振周波数と DC 駆動時の光学偏向角度を計測する。はじめに、ミラーデバイスの構成について示す。Figure 5-11 は、電磁石ホルダへミラーを取り付けた全体図を示しており、ミラーデバイス下部へ設置した 4 つの電磁石へ電流を流すことによって磁場を発生させる。それぞれの電磁石へ電流を流すことによって 2 方向へミラーを駆動させる。また、磁気吸引を行う際に大きく影響するミラーと電磁石のギャップについては 3 mm となっている。

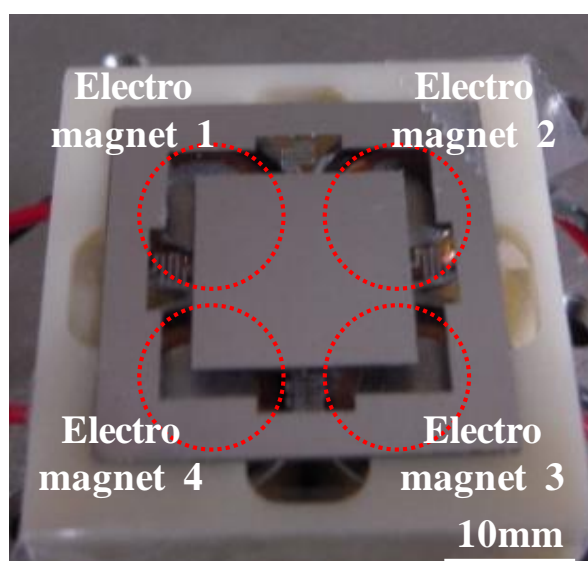
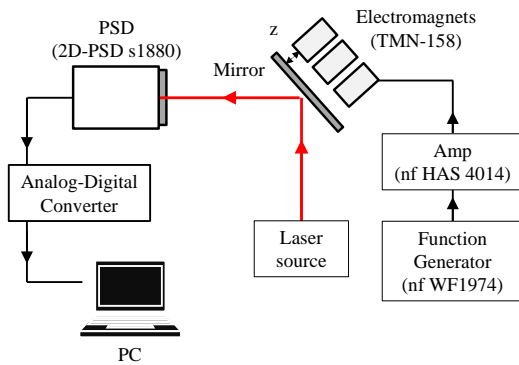


Figure 5-11 ミラーデバイス構成

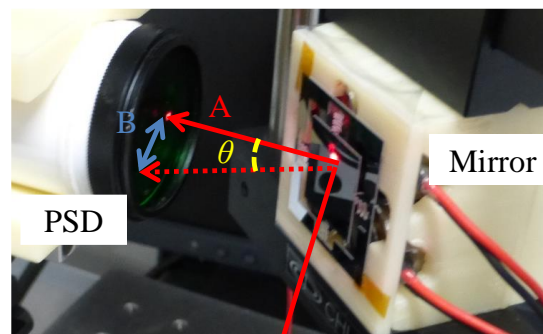
次に、駆動特性評価を行うための実験構成について示す。Figure 5-12 は、駆動特性評価を行うための実験構成図および評価方法である。外部へ設置したレーザをミラーへ照射させ、ミラーによって反射したレーザ光を Position Sensitive Detector (浜松ホトニクス株式会社製, S1880) へ受光させることでレーザ位置の検出を行う。このとき、照射したレーザと反射したレーザは垂直となるように調整する。外部の電磁石へ電流を流し、磁場を発生させることでミラーを磁気吸引駆動させることでレーザを変位させる。ミラーの磁気吸引駆動によるレーザ光の振幅を PSD によって検出し、以下の式を用いて光学偏向角度 θ を算出する。

$$\theta = \frac{180}{2\pi} \tan^{-1}\left(\frac{B}{A}\right) \quad (5-2)$$

ここで、 A はミラーと PSD 受光面の距離[mm]、 B は受光したレーザ光の振幅[mm]である (Figure 5-12 (b))。この評価系を用いて試作ミラーの共振周波数と DC 駆動特性を評価する。共振特性を評価する際の実験条件は、電磁石へ 50 mA (17.5 V) の周波数を持った電流 (正弦波) を流すことで周波数を持った磁場を発生させる。周波数を 1~60 Hz の間で 1 Hz ずつ増加させていき、レーザの振幅が大きくなる共振周波数付近では 0.1 Hz 刻みで増加させる。ミラーが最も大きく振幅する周波数を共振周波数として評価を行う。また、磁場を発生させる電磁石については Figure 5-11 中に示す電磁石 1 のみとした。DC 駆動特性実験の条件については、28.57~285.7 mA (10~100 V) の電流を電磁石へ流し、28.57 mA (10 V) ずつ増加させた際のミラー駆動角度について計測した。また、電磁石毎での駆動角度を評価することで、トーションバー領域の駆動角度のばらつきについても評価を行う。



(a) 評価系の全体図



(b) ミラーと PSD, レーザの関係

Figure 5-12 PSD を用いた実験構成

5.2.6. 駆動特性評価

試作ミラーの共振周波数について評価した結果を Figure 5-13, モーダル解析結果と実測値を Table 5-3 に示す。Figure 5-13 の縦軸は PSD によって検出した座標から求めた光学偏向角度[deg.], 横軸は印加電流の周波数[Hz]である。モーダル解析では 1 次モードが 18.73 Hz, 2 次と 3 次モードが 29.85 Hz であったのに対し, 試作ミラーの共振周波数は 1 次モードが 17.3 Hz (光学偏向角度: 約 5 deg.), 2 次モードが 29.2 Hz (光学偏向角度: 約 13 deg.) であった。これらの結果から, 解析値と実測値の共振周波数はほぼ同等の値を示していることがわかる。設計仕様である共振周波数 30 Hz を満たすミラーデバイスを製作可能であり, 磁気ポリマーコンポジットの材料物性値を適応させた有限要素解析手法の妥当性を示している。また, キュア処理を施さなかったミラーデバイスにおいて, 共振周波数を計測したところ, 1 次モードが約 9 Hz, 2 次モードが約 15 Hz となった。実測値と解析値と比較したところ, 約 50 % の低下であった。これは, キュア処理を行わなかったミラーデバイスでは, トーションバー領域に反りが発生しているため, ミラーの沈みこみと剛性の低下が影響し, 共振周波数が低減していることが考えられる。真空 UV キュア工程を加えることで解析値と同等の性能を有した 2 軸ポリマーMEMS ミラーを製作することが可能であった。

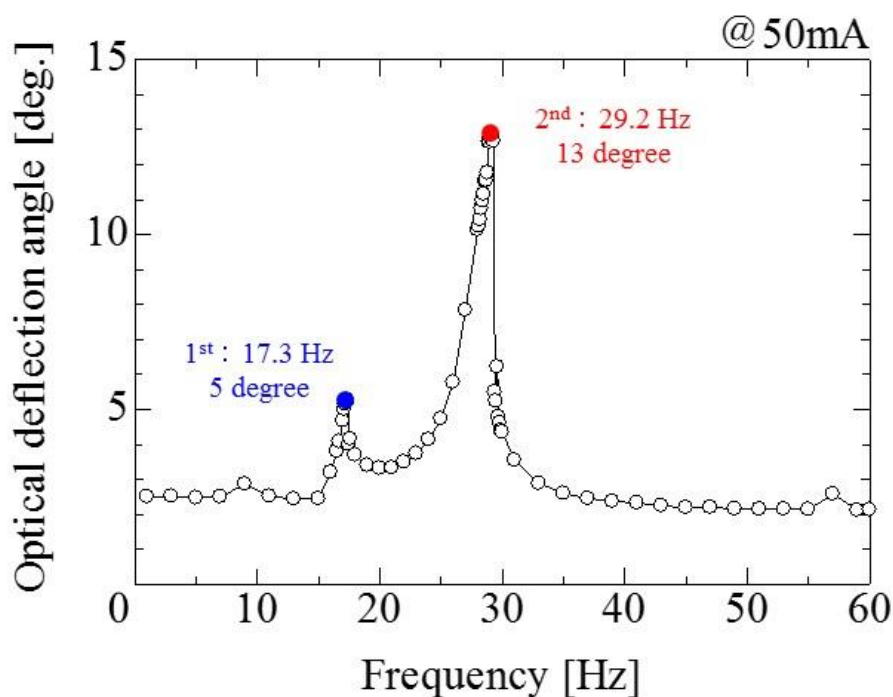


Figure 5-13 2軸ポリマーMEMS ミラーの共振特性評価結果

Table 5-3 2軸ポリマーMEMS ミラーの周波数特性

振動モード	モーダル解析値 [Hz]	実測値 [Hz]
1 st	18.79	17.3
2 nd , 3 rd	29.85	29.2
4 th , 5 th	100.52	

次に、2軸ポリマーMEMS ミラーのDC駆動特性を評価した。Figure 5-12と同様の実験構成にて、電磁石に一定の電流値(電圧値)を印加した際の光学偏向角度を算出した。Figure 5-14は、2軸ポリマーMEMS ミラーのDC駆動特性を評価した結果を表しており、縦軸が光学偏向角度[deg.]、横軸が電磁石へ印加した電流値となっている。また、グラフ中の○、△、□、▽のプロットはFigure 5-11に示す電磁石番号へ対応している。印加電流の増加によって光学偏向角度も大きく増加する傾向が見られた。この光学偏向角度の増加には飽和する傾向が見られており、±15 deg.の値となっている。また、4つの電磁石に対応した光学偏向角度に大きなばらつきは現れていなかった。これは、4本のトーションバー全てを同等の剛性で製作できていることが考えられる。

以上の結果から、提案する2軸ポリマーMEMS ミラーはフォトリソグラフィとウェットエッチングのみによる簡易加工で製作することが可能であり、外部に設置した電磁石によってスキャン速度30 Hz、光学偏向角度±15 degreeの磁気吸引駆動を実現することが可能なデバイスであることが分かった。

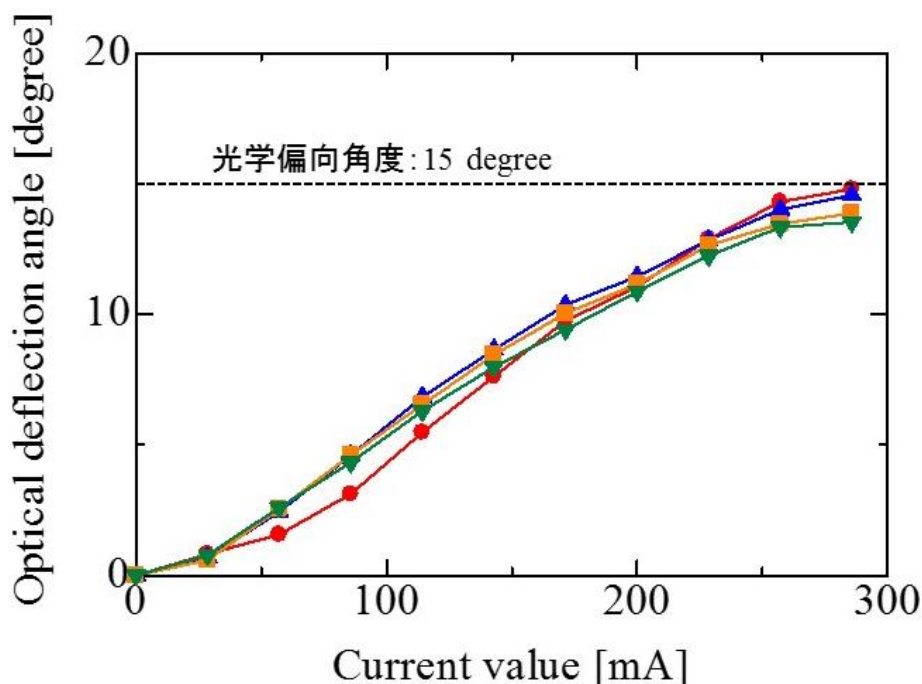


Figure 5-14 2軸ポリマーMEMS ミラーの DC 駆動特性評価結果

5.2.7.本節のまとめ

本節では、磁気ポリマーコンポジットのマイクロデバイス応用として、光偏向デバイスのひとつである MEMS ミラーの提案・設計・試作・評価を行った。提案する MEMS ミラーは磁気ポリマーコンポジットを構造材料および磁気アクチュエータと利用した磁気吸引駆動型ポリマーMEMS ミラーであり、MEMS ミラー外部から磁場を印加することでミラーを磁気吸引し、ミラーを偏向させることでレーザ走査を行う。また、ミラーデバイスは大型化されたミラー面を4本のトーションバーによって支持し、2方向へのレーザ走査が可能な構造をもつ2軸ポリマーMEMS ミラーである。2軸ポリマーMEMS ミラーの設計は有限要素解析ソフト COMSOL を用いて、強度解析と駆動特性を評価した。磁気ポリマーコンポジットをベースとした解析モデルを作成し、第3章で得られた磁気ポリマーコンポジットの材料物性値を適用して解析した。ミラーの試作では、フォトリソグラフィとウェットエッチングをベースとした簡易工程によるプロセスを提案し、従来の Si ミラーと比較して単純かつ簡易工程、短時間、低コストでのミラー製作を行うことを可能とした。試作したミラーの駆動特性評価では、共振駆動特性と DC 駆動特性について評価した。PSD を用いた実験系にて、試作した2軸ポリマーMEMS ミラーの駆動特性を評価したところ、駆動モードにおける共振周波数が 29.2 Hz,

最大光学偏向角度 ± 15 deg.の特性を持つミラーであり、設定したミラー仕様を満たした。また、得られた駆動特性は有限要素解析によって得られた解析値と同様の値を示している。この結果から、材料物性値を適応した磁気ポリマーコンポジットの有限要素解析手法の妥当性について得ることができ、磁気ポリマーコンポジットのMEMSデバイスへの応用の可能性について示すことができた。しかし、ミラー製作時における課題として、ミラーをリリースする際のアクチュエータ層の剥離が発生した。Figure 5-15は試作したミラーのアクチュエータ層が剥離した写真である。アクチュエータ層の剥離現象はガラス基板をエッチングする際に発生したアンダーカットとアクチュエータ層形成時の残留応力が影響していることが考えられる。アクチュエータ端部に発生するアンダーエッジと残留応力によってアクチュエータ層が基板と反対方向へ力が発生することで剥離が生じたと考えられる。また、主材料であるSU-8とガラス基板の密着性の低さも剥離の要因のひとつであることが考えられる。このアクチュエータ層の剥離については基板との密着性を向上させることと、アンダーカットが発生しないリリース方法を検討する必要がある。

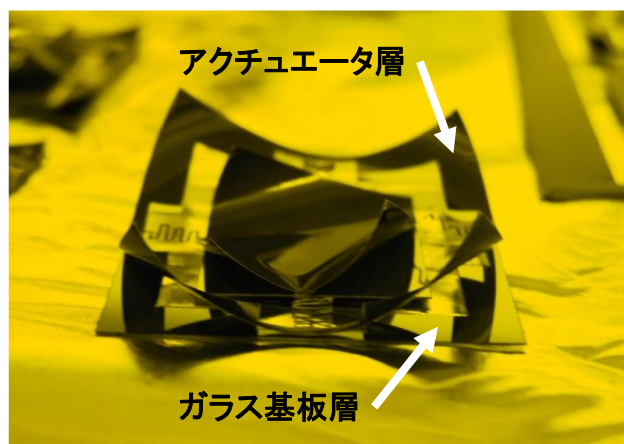


Figure 5-15 アクチュエータ層の剥離現象

5.3. 2次元走査型ポリマーMEMS ミラー

第5.2節では、2軸ポリマーMEMS ミラーについて提案し、その設計と試作、性能評価を行い、磁気ポリマーコンポジットを用いた構造設計・解析手法の妥当性とMEMS ミラー応用への可能性について示した。しかし、提案した2軸ポリマーMEMS ミラーはリリース時にアクチュエータ層の剥離が発生し、ミラーデバイス製作における再現性に問題があった。また、デバイス性能においては設計仕様を満たすことができているが、1次モードと駆動モードである2次モードの共振周波数が近いことため振動の安定性を十分に取ることができていないこと、2次元走査が困難な構造であるといった応用に向けた性能向上が課題として挙げられる。そこで、第5.3節では、上記に記した課題へ対処するため、ミラーの構造を大きく変更した2次元走査型ポリマーMEMS ミラーを新たに提案し、駆動特性の向上を図る。

5.3.1. デバイス構成・駆動原理

新たに提案する2次元走査型ポリマーMEMS ミラーの構成図をFigure 5-16へ示す。提案する2次元走査型ポリマーMEMS ミラーは内側ミラーを支持するトーションバーと外側ジンバル構造を支持するトーションバーが直交するジンバル構造となっている。ミラーサイズは直径8mm、外側ジンバル構造は高い磁気吸引力を得るために大型化(30mm×15mm)した。ミラー領域と大型化した外側ジンバル構造のz軸方向への沈み込みを防止するため、トーションバー形状をミアンダ形状からI型形状へ変更し、構造による剛性の向上を図った。デバイス構成についてはミラー面と基板、アクチュエータ層の3層で構成されている。ミラー面はCr薄膜によって形成される。基板はSiに変更することで磁気ポリマーコンポジットとの密着性を向上させる。また、Si基板へ変更することでアクチュエータ層の剥離となるリリース方法であった等方性ウェットエッチングから異方性ドライエッチングとなり、アンダーカットを抑制したリリース工程となる。アクチュエータ層は2軸ポリマーMEMS ミラーと同様に酸化鉄Fe₃O₄を10wt%の含有量で懸濁した磁気ポリマーコンポジットで構成する。外部装置は前節と同様であり、ミラーを固定するための治具と電磁石ホルダ、3個の電磁石で構成されている。

ミラーの駆動については前節と同様であり、外部装置として設置した電磁石へ電流を流し、ミラーを電磁石へ吸引駆動させ、偏向させることでレーザ走査をする構造となっている。また、2次元走査では、各軸に対応する電磁石へ共振周波数を含む磁場を発

生させ、共振駆動させることでリサージュスキャンを行う。

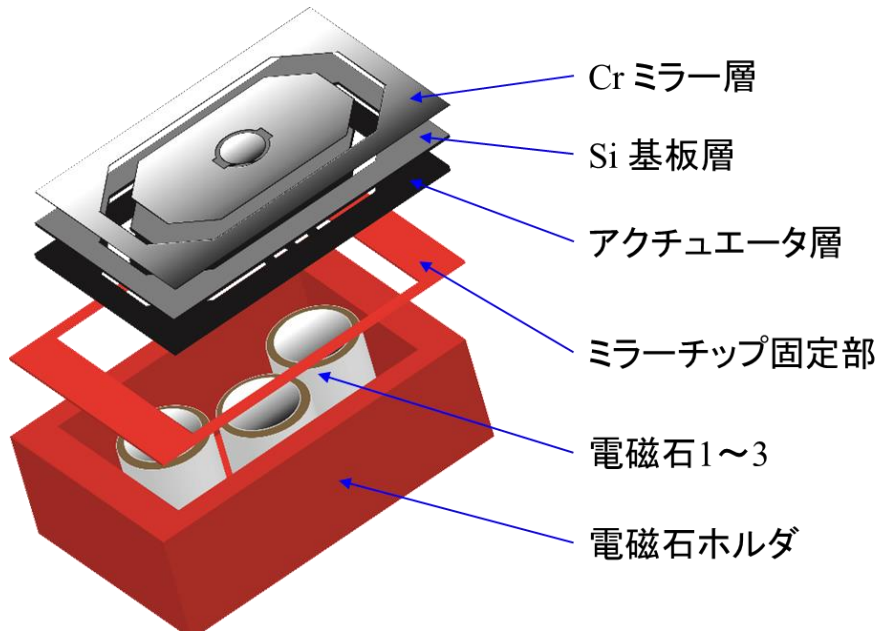


Figure 5-16 2次元走査型ポリマーMEMS ミラーの全体図

リサージュスキャンの軌跡については以下の式によって表すことができる。

$$\begin{aligned} x(t) &= I \cdot \sin \omega_1 t, \\ y(t) &= I \cdot \sin \omega_2 t, \end{aligned} \quad (5-3)$$

式中の I はレーザー振幅、 ω_1 、 ω_2 は各軸に対応する共振周波数、 t は時間である。上式によって2次元走査型ポリマーMEMS ミラーによって走査されるレーザーの軌跡を表すことができる。また、リサージュスキャンにおいては、共振周波数 ω_2/ω_1 によってスキャンの軌跡が決定し、この比が有理数ならば周期的なレーザー軌道、無理数なら正方形をスキャンする軌跡となる。ここで、試作する2次元走査型ポリマーMEMS ミラーの性能として、低速軸の共振周波数をフレームレートである30 Hzと定めた。また、高速スキャンを行う高速軸の共振周波数については振動の安定性を確保するため、低速軸の2倍以上となる周波数とし、両者の比が無理数となるように設計を行う。

5.3.2.主応力・共振周波数の解析

2次元走査型ポリマーMEMS ミラーの構造設計と駆動特性を有限要素法解析した。トーションバーの寸法による共振周波数と駆動時に負荷される主応力を解析する。解析方法については第5.3節と同様であり、第3章で得られた材料物性値を適用した。解析モデルについては、Table 5-4 に示すように、低速軸となる外側トーションバーの形状と寸法を変更した3つのモデルを作成し、主応力解析とモーダル解析を行った。

Table 5-4 2次元走査型ポリマーMEMS ミラーの解析モデルパラメータ

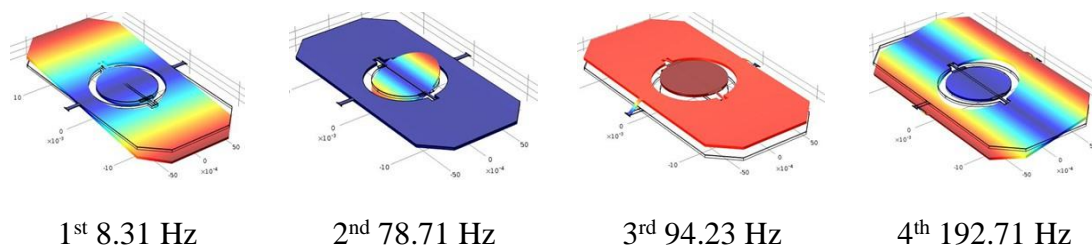
条件 1	
パラメータ	値
ミラー直径	8 mm
ミラーのトーションバー	1600×300 μm^2
外側ジンバル	30×15 mm
外側ジンバルのトーションバー	2000×500 μm
アクチュエータ膜厚	70 μm
条件 2	
パラメータ	値
ミラー直径	8 mm
ミラーのトーションバー	1600×300 μm^2
外側ジンバル	30×15 mm
外側ジンバルのトーションバー	2000×1500 μm
アクチュエータ膜厚	70 μm
条件 3	
パラメータ	値
ミラー直径	8 mm
ミラーのトーションバー	1600×300 μm^2
外側ジンバル	30×15 mm
外側ジンバルのトーションバー数	3 本
外側ジンバルのトーションバー (長さ×幅×ギャップ)	2000×500×2000 μm
アクチュエータ膜厚	70 μm

一つ目は、長さ $2000\ \mu\text{m}$ × 幅 $500\ \mu\text{m}$ のトーションバーで製作したモデルである。二つ目のモデルはトーションバーの幅を 3 倍とし、トーションバー剛性を向上させたモデルである。トーションバー寸法は長さ $2000\ \mu\text{m}$ × 幅 $1500\ \mu\text{m}$ である。三つ目のモデルは長さ $2000\ \mu\text{m}$ × $500\ \mu\text{m}$ のトーションバーを 3 本設置したモデルである。トーションバー間のギャップは $2000\ \mu\text{m}$ となっている。高速軸に対応する内側ミラーのトーションバーは 3 種類のモデルで同一のものとし、長さ $1600\ \mu\text{m}$ × $300\ \mu\text{m}$ で設計した。

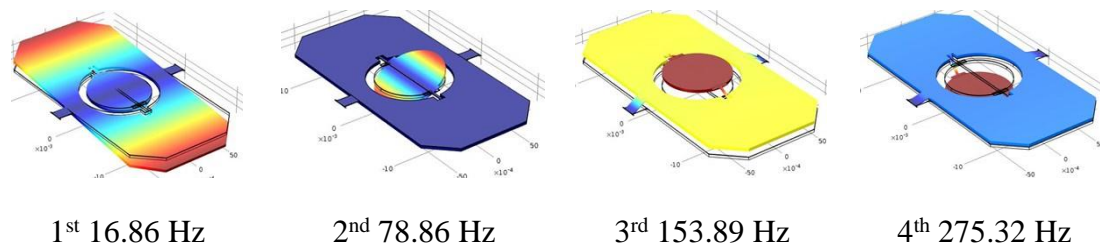
この 3 種類の解析モデルに対してモーダル解析を行った結果を Figure 5-17 へ示す。全ての解析モデルにおいて、駆動モードとなる 1 次と 2 次におけるミラーの共振時の形状に変化は無く、順位についても同等であった。また、周波数についても 1 次と 2 次モードで 2 倍以上の差が発生し、両者の共振周波数の比を計算したところ、全てのモデルにおいて無理数であった。よって振動の安定性とスキャン軌跡に問題は無いことが考えられる。次に、それぞれの条件における低速軸の共振周波数について着目する。提案する 2 次元走査型ポリマー MEMS ミラーでは、低速軸の共振周波数を $30\ \text{Hz}$ と設定しており、この仕様を満たすことが可能なモデルは 3 本のトーションバーによって外側ジンバルを支持するモデル 3 の解析値である $34.49\ \text{Hz}$ であった。

また、この 3 つのモデルに対して主応力解析を実施した結果が Figure 5-18 である。内側ミラーと外側ジンバル構造の端部へ、それぞれ光学偏向角度 $10\ \text{deg.}$ と $5\ \text{deg.}$ となる規定変位を与えた際にトーションバーへ加わる最大主応力を解析した結果である。内側ミラーへ加わる主応力は $17\ \text{MPa}$ を示しており、これは外側ジンバルを支持するトーションバーの形状に影響するものではないことが考えられる。次に、外側ジンバルのトーションバーへ負荷される最大主応力の解析結果について着目する。各モデルへ負荷される最大主応力はそれぞれ、 $6\ \text{MPa}$ 、 $10\ \text{MPa}$ 、 $26\ \text{MPa}$ であり、全てのモデルにおいて、磁気ポリマーコンポジットの破断応力 $50\ \text{MPa}$ 内での駆動を行うことが可能であり、安全率は、 8.3 、 5 、 1.98 での構造設計を行うことができている。

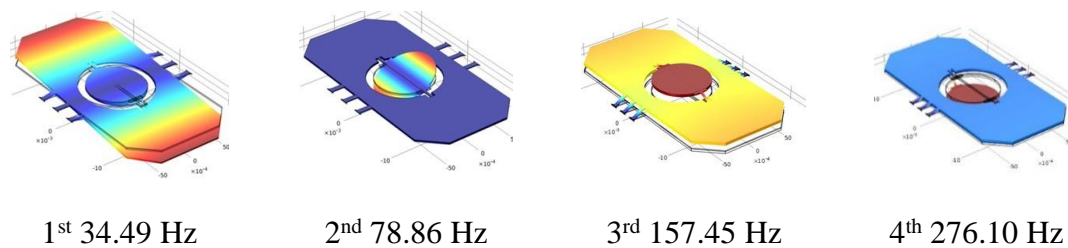
モーダル解析と主応力の解析結果より、大型化されているミラー領域とジンバル構造が z 方向へ沈みこまず、安全率 1.98 で解像度の高いレーザ走査を行うことが可能な条件 3 のモデルを基にミラーデバイスの設計・製作を行っていく。



(a) 解析モデル 1 におけるモーダル解析結果



(b) 解析モデル 2 におけるモーダル解析結果



(c) 解析モデル 3 におけるモーダル解析結果

Figure 5-17 2次元走査型ポリマーMEMS ミラーのモーダル解析結果

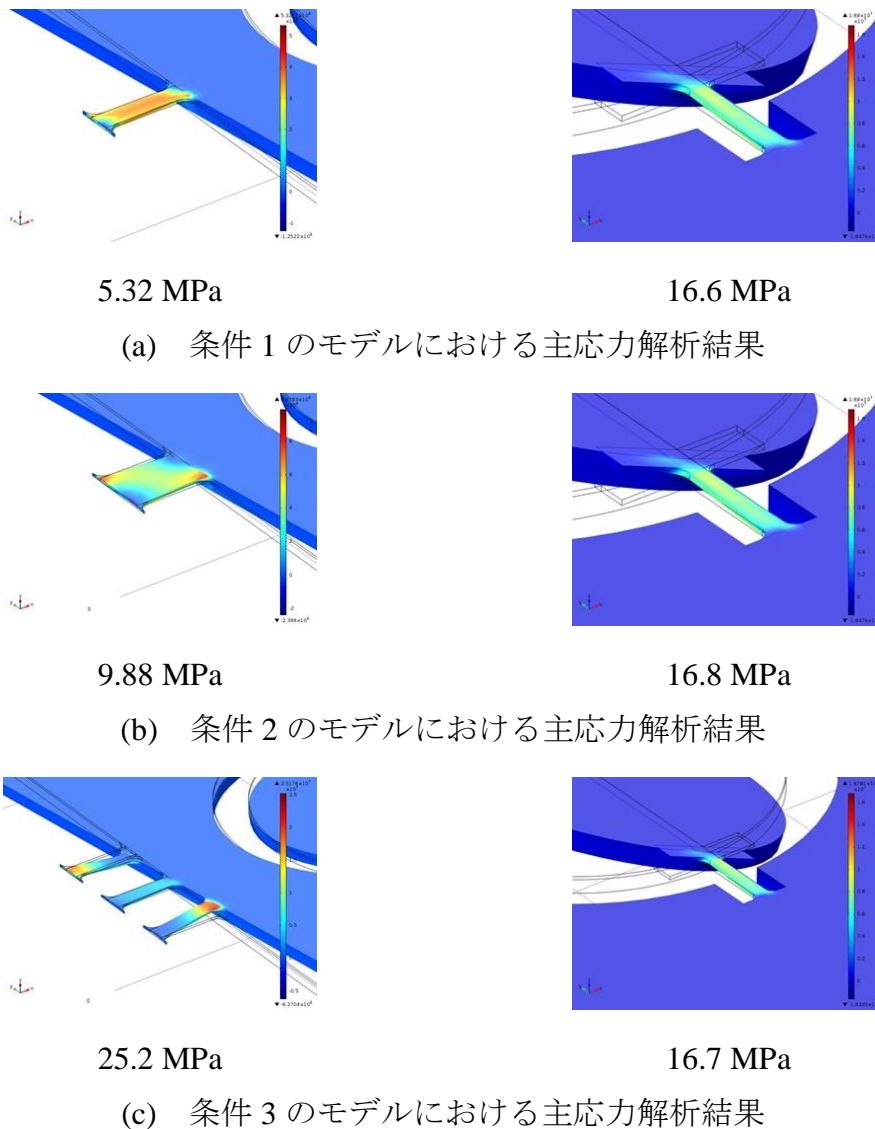


Figure 5-18 2次元走査型ポリマーMEMS ミラーの主応力解析結果

5.3.3. プロセスフロー

本節では、解析結果から得られたモデルを基に提案するプロセスフローについて説明する。Figure 5-20 は提案する2次元走査型ポリマーMEMS ミラーのプロセスフローである。2軸ポリマーMEMS ミラーと同様に3工程によってミラーは製作され、(a) ミラー面の形成、(b) アクチュエータの形成、(c) ミラーリリースとなっている。一つ目の工程が、ミラー領域を形成するために、洗浄したSi基板上へミラーとなるCrを500 nmの膜厚で堆積させる(step 2)。堆積したCr層上へポジ型フォトレジストs1805

をスピン塗布，ソフトベークする。ソフトベーク後はフォトマスクを介してフォトレジスト s1805 をミラー形状へパターニングする。ミラー形状へパターニングしたフォトレジスト s1805 を保護膜としたウェットエッチングによって Cr 層をミラー形状へエッチングする。Cr エッチング後，基板をピラニア洗浄することでミラー領域が完成する。二つ目の工程はアクチュエータ層の形成である。磁気アクチュエータとなる磁気ポリマーコンポジットを Si 基板の裏面へスピン塗布，ソフトベークによって堆積させる。堆積後はフォトマスクを介して，トーションバーを含むアクチュエータ形状へパターニングさせる。最後の工程はミラーのリリースとなる。Si を基板としている 2 次元走査型ポリマーMEMS ミラーは D-RIE によって基板をエッチングし，ミラーをリリースする。このとき，表面の Cr ミラー層が D-RIE 時の保護膜となり，Si のエッチングを行う。基板を貫通するまで D-RIE を行うことでミラーがリリースされ，2 次元走査型ポリマーMEMS ミラーは完成する。具体的な 2 次元走査型ポリマーMEMS ミラーのプロセスフローを Table 5-5 に示す。

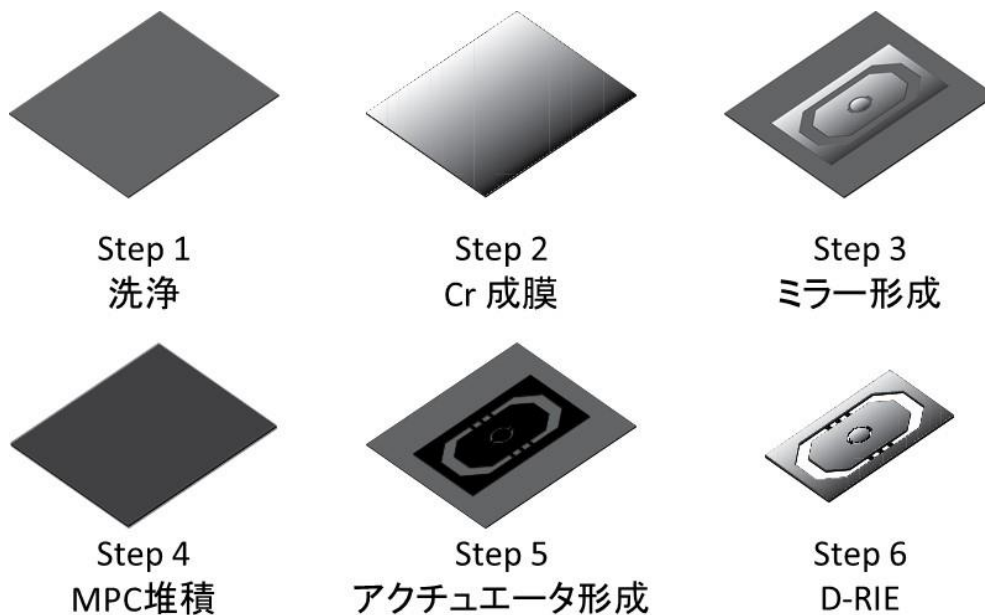


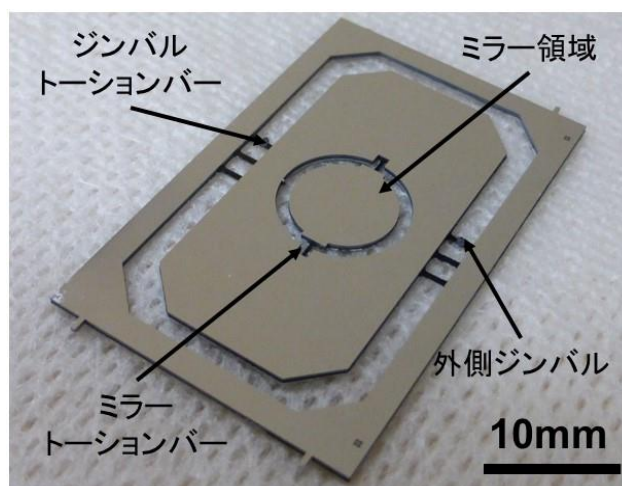
Figure 5-20 2次元走査型ポリマーMEMS ミラーのプロセスフロー

Table 5-5 2次元走査型ポリマーMEMS ミラーのプロセスフロー

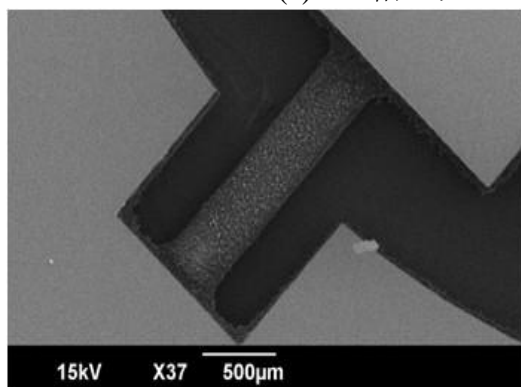
手順	工程	条件等
1	シリコン基板の洗浄	アンモニア過水 10 min
2	Cr ミラー面の形成 (Cr スパッタ)	Cr 500 nm
3	Cr ミラー面の形成 (保護膜 s1805)	塗布 3000rpm 30 sec ソフトバーク 90 deg. 2 min 露光 40 mJ/cm ² 現像 1~2 min 純水オーバーフロー3回
4	Cr ミラー面の形成 (Cr エッチング)	Cr エッチング 5 min ピラニア洗浄 5 min
5	基板の水分除去	100 deg. 5 min
6	アクチュエータ層の形成 (HMDS 処理)	塗布 3000rpm 30sec ソフトバーク 90 deg. 5 min
7	アクチュエータ層の形成 (コンポジット塗布, パターン形成)	塗布 : 3000 rpm 30 sec ソフトバーク : 60 deg. 10 min 90 deg. 2 h Relax 1 h 露光 : 1800 mJ/cm ² (3回に分ける) P.E.B. : 60 deg. 3 min 90 deg. 5 min Relax. 1 h SU-8 現像 : 10 min (最後に超音波で整える) IPA 洗浄 : 1 min 純水洗浄 : 20 sec
8	ミラーのリリース (D-RIE)	基板を貫通するまで行う。 (Cr 面を保護膜とし, アクチュエータ面へ DP オイルを塗り, 冷却を行う。エッチング中は 50 cycle 毎に様子を見る)

5.3.4.製作結果

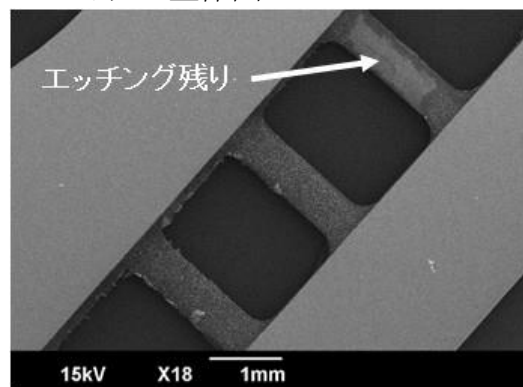
第 5.3.3 節にて説明したプロセスフローに基づき、2次元走査型ポリマーMEMS ミラーの製作した結果を Figure 5-21 に示す。Figure 5-21 (a)は試作した2軸ポリマーMEMS ミラーの全体像を示しており、プロセスフローによってミラーデバイスを製作可能であることが分かった。また、試作したミラーのアクチュエータ膜厚についても、解析モデルと同等の値である $70\ \mu\text{m}$ で製作することに成功している。トーションバーについては2軸ポリマーMEMS ミラーと比較して、シンプルなI型形状としていることから、トーションバーの反りは発生していなかった。また、大型化されたミラーを3本のトーションバーで支持していることから、z方向への沈みこみが無いデバイスとなっていた。



(a) 2軸ポリマーMEMS ミラー全体図



(b) ミラー トーションバー



(c) ジンバル トーションバー

Figure 5-21 試作した2次元走査型ポリマーMEMS ミラー

Figure 5-21 (b)と Figure 5-21 (c)はそれぞれ、内側ミラーのトーションバーと外側ジンバルのトーションバーを SEM にて観測した結果である。内側ミラーを支持するトーションバーは良好にパターニング、Si をエッチングすることに成功している。一方で、外側ジンバル構造のトーションバーを SEM 観測したところ、シリコンのエッチング残りが発生していた。シリコンのエッチング残りがトーションバー上に存在していることによって、周波数特性が変化することが懸念されるが、大きな変化を与えることは無いと考えられるため、試作したミラーの駆動特性評価を実施した。

5.3.5. 駆動特性評価

本節は試作した 2 次元走査型ポリマーMEMS ミラーの駆動特性について評価した結果について説明する。駆動特性評価項目として、試作ミラーの周波数特性の評価と 2 次元レーザ走査の評価を行う。Figure 5-22 は PSD を用いた 2 次元走査型ポリマーMEMS ミラーの実験構成を示しており、前節で述べた実験構成と同様のものとなっている。レーザ光をミラー面に対して 45 degree の角度で入射させ、90 degree の角度で PSD へ受光させ、PSD によってレーザ位置を検出する。次に外部へ設置した電磁石へ電流を流すことでミラーを磁気吸引駆動させることでレーザを偏光させる。レーザの振幅を PSD で読み取り、第 5.3.4 節に示す式へ代入することで光学偏向角度を算出する。周波数特性評価では、電磁石へ周波数を持った電流 (Sin 波) を印加することで周波数を持つ磁場を発生させる。周波数を 1~100 Hz の間で 1 Hz ずつ増加させていき、レーザの振幅が大きくなる共振周波数付近では 0.1 Hz 刻みで増加させる。ミラーが最も大きく振幅する周波数を共振周波数として評価を行う。2 次元レーザ走査の評価では、ミラー面へ照射させたレーザをスクリーンへ投影させ、内側ミラーと外側ミラーに対応する電磁石へ、それぞれの共振周波数を持つ電流を印加させることで磁場を発生させる。共振周波数を持った磁場によってミラーを共振駆動させ、リサージュスキャンによる 2 次元レーザ走査を実現させる。このとき、レーザ光の光学偏向角度を計測することで、ミラーの性能評価を実施する。

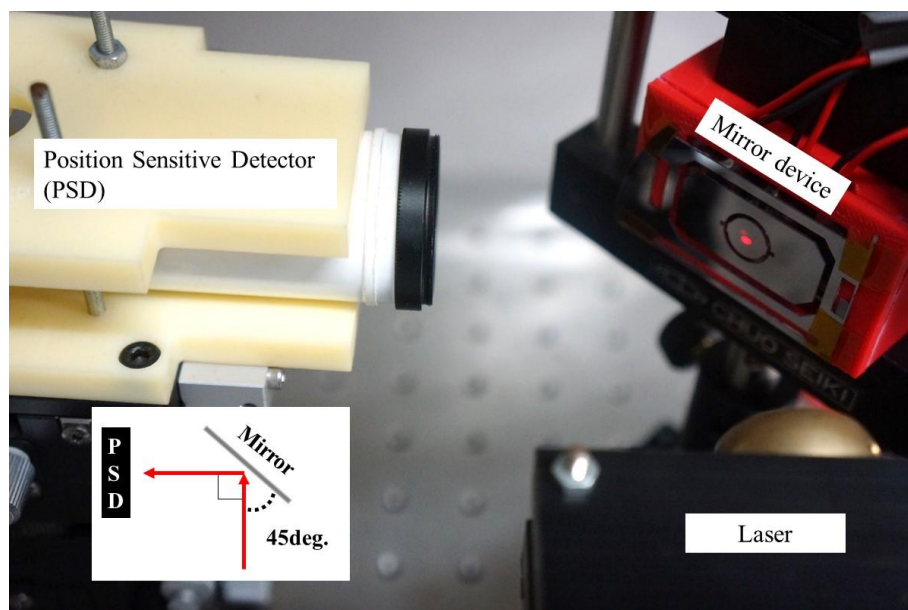


Figure 5-22 2次元走査型ポリマーMEMS ミラーの実験構成

はじめに、周波数特性について計測した結果を Figure 5-23 へ示す。縦軸は光学偏向角度[deg.]，横軸は電磁石へ印加させた電流の周波数[Hz]を示している。図中へ赤の破線は内側ミラーの周波数特性，青の実線は外側ジンバルの周波数特性を表している。実験結果では，外側ジンバルの共振周波数が約 46.1 Hz，内側ミラーの共振周波数は約 72 Hz であった。また，このときの光学偏向角度はそれぞれ， ± 3.1 degree， ± 5.5 degree となっている。内側ミラーの共振周波数は解析値である 78.86 Hz と同等の値であることが分かった。外側ジンバルの共振周波数は解析値である 34.49 Hz と比較して 12 Hz 増加した。この共振周波数の増加は Figure 5-21 (c)で観測された D-RIE 時のシリコンのエッチング残りによりトーションバー剛性が向上したためであることが考えられる。低速軸と高速軸の共振周波数の比を計算したところ，無理数を示していることから，両軸を共振駆動させたりサーージュスキャンの軌跡は正方形を埋め尽くすようにスキャンする軌跡となることが考えられる。共振特性の結果より，解析値と同等の値を持ち，破断応力以下での駆動を行うことが可能なミラーであることが分かった。

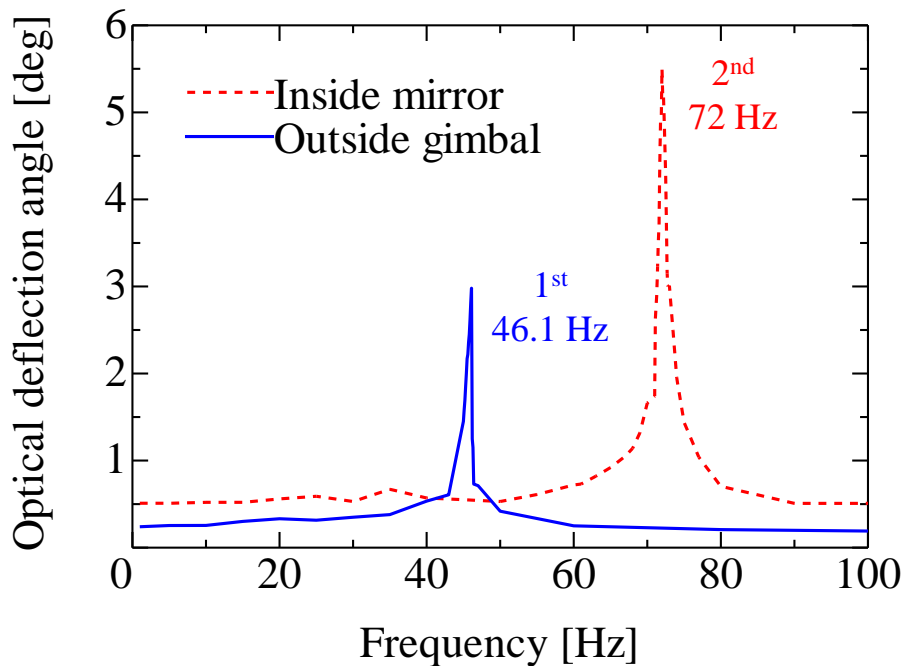
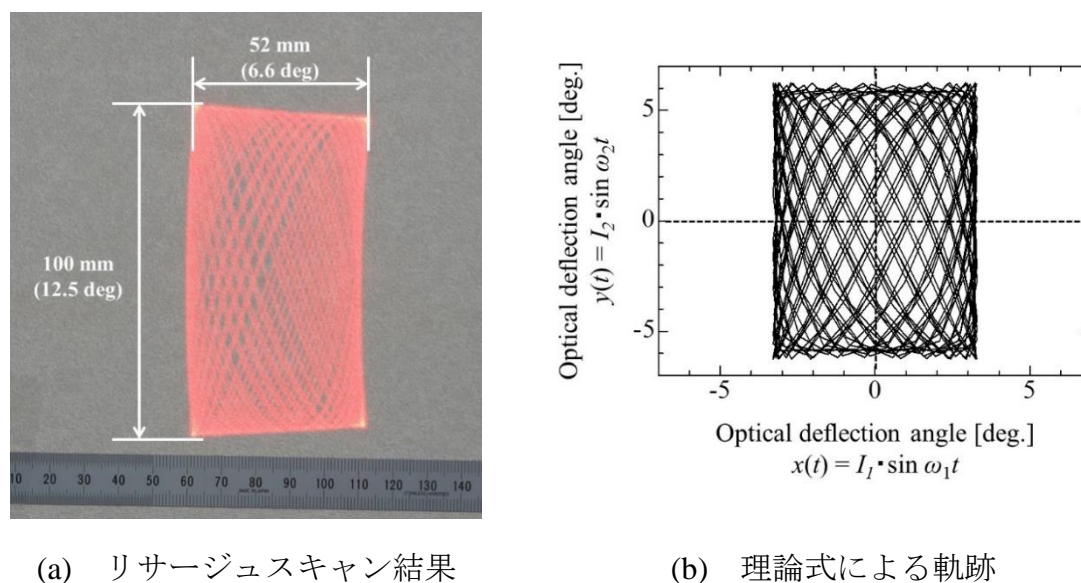


Figure 5-23 2軸ポリマーMEMS ミラーの共振特性結果

次に、両軸を共振駆動させた2次元レーザ走査についての実験結果について述べる。Figure 5-24 (a)は両軸を共振駆動させたミラーがスクリーンへ描いたレーザの軌跡を示している。外側ジンバルの駆動と内側ミラーの駆動に対応する電磁石へ共振周波数得御を持った電流を印加することで、両軸を共振駆動させ、レーザをリサージュスキャンさせることができた。また、リサージュスキャンの軌跡は光学偏向角度 12.5 deg.と 6.6 deg.から構成される長方形を緻密にスキャンするものとなっている。また、Figure 5-24 (b)は第 5.4.1 節にて説明したリサージュ曲線の式へ、得られた共振周波数 $\omega_1 = 46.1$ Hz, $\omega_2 = 72$ Hz と光学偏向角度 $I_1 = 3.3$ degree, $I_2 = 6.25$ degree を代入した結果となっている。実際のリサージュ曲線と比較して、同等の曲線を描くことができていることから、第 5.4.1 節で述べたレーザ走査を実現可能であることが分かった。

これらの結果から、試作した2次元走査型ポリマーMEMS ミラーは低速軸が 46.1 Hz, 高速軸が 72 Hz の駆動特性を持つミラーであることが分かった。また、両者の共振駆動によってスキャンされる軌跡は正方形を緻密に埋め尽くす 2次元走査であることが分かった。



(a) リサージュスキャン結果

(b) 理論式による軌跡

Figure 5-24 2次元レーザ走査結果

5.3.6.本節のまとめ

本節では、2次元走査ポリマーMEMS ミラーを提案し、デバイスの構造設計・試作・性能評価について実施した。第5.2節で述べた2軸ポリマーMEMS ミラーへの応用で得られた解析手法の妥当性とプロセスフローに基づいたデバイス製作を行った。2次元走査型ポリマーMEMS ミラーは直径8 mmの内側ミラーを支持するトーションバーと大型化された外側ジンバルを支持するトーションバーが直交するジンバル構造となっている。トーションバー形状はI型形状に変更し、大型化された外側ジンバルは3本のトーションバーによって支持することで構造における剛性を高め、ミラー全体の沈み込みを防止する構造とした。構造設計では、有限要素解析ソフトCOMSOLによってトーションバーに負荷される最大主応力の解析とモーダル解析による共振駆動時の周波数とミラー形状の解析を行った。主応力解析では、設計したミラーデバイスは磁気ポリマーコンポジットの破断応力50 MPa以下での駆動が可能であった。また、モーダル解析では低速軸が36 Hz、高速軸が79 Hzであり、両者には大きな共振周波数差が生じていることから、振動の安定性を確保することができている。また、両者の共振周波数の比は無理数であるため、リサージュスキャンを行う際に、レーザは正方形を緻密にスキャンする軌跡となるミラー設計を行うことができている。ミラーデバイスはソフトマイクロマシニング技術とD-RIEに基づくプロセスによって製作することができ、短時間かつ簡易的、加工技術を必要としないデバイス製作を可能とした。試作したミラーの

性能評価は PSD を用いた共振駆動特性評価と 2 次元走査を行った。共振駆動特性評価では、試作したミラーは低速軸が 46.1 Hz、高速軸が 72 Hz の特性を持っていることが分かった。2 次元レーザ走査では、両軸を共振駆動させた際に、光学偏向角度 12.5 deg. と 6.6 deg. で構成されたリサージュスキャンを実現することに成功した。

また、課題としては、共振周波数が低い点がある。リサージュスキャンは両軸を 1 kHz 以上の共振駆動によって 2 次元走査を行うことで外乱振動に対してロバストであり、高解像度のレーザ走査を実現するスキャン方式である。提案する 2 次元走査型ポリマーMEMS ミラーでは、共振周波数が両軸ともに 100 Hz 以下であり、外乱振動に弱く、解像度の低いレーザ走査となっている。二つ目の課題は光学偏向角度である。単純な構造、レイアウトによってミラーデバイスを製作し、10deg. 以上の偏向角度を得ることができているが、第 5.2 節で提案した 2 軸ポリマーMEMS ミラーと比較して非常に小さい値となっている。磁気ポリマーコンポジットの低剛性を利用したトーションバーの形状や構造を検討し、光学偏向角度を向上させる必要がある。

5.4. 結 言

本章では、感光性磁気ポリマーコンポジットをアクチュエータへ利用した磁気吸引駆動型ポリマーMEMS ミラーについて提案し、従来の Si ミラーの課題であったプロセス技術の高度化や製造コストへ対処したミラーデバイス設計・試作・性能評価を行った。提案するミラーデバイスは 2 方向へレーザ光を走査させることが可能なミラーと 2 次元レーザ走査が可能なミラーの 2 種類について検討した。ミラーの構造設計では、第 3 章で得られた磁気ポリマーコンポジットの材料物性値に基づいて、有限要素法によって振動特性と主応力解析を実施した。

第 5.2 節で提案した 2 軸ポリマーMEMS ミラーは Cr ミラー層、ガラス基板、磁気アクチュエータ層の 3 層で構成されており、4 本のトーションバーによって支持された大型ミラーを外部へ設置した電磁石を利用することで磁気吸引駆動させる構造とした。トーションバーはミアンダ形状とすることで、x 方向と y 方向へレーザ光を走査させるための柔軟な駆動を実現させる。デバイス製作では、フォトリソグラフィとウェットエッチングをベースとした簡易工程によって製作可能なプロセスを提案した。実際に試作したミラーデバイスの駆動特性評価を行った結果、解析値と同等の値である共振周波数 30 Hz、光学偏向角度 ± 15 deg. の磁気吸引駆動を実現することが可能なデバイスで

あることを実証した。しかし、提案する2軸ポリマーMEMSミラーでは2次元走査が困難であり、またミラーの駆動モードでの振動安定性に課題があることが分かった。

2軸ポリマーMEMSミラーで得られた結果と課題に基づき、第5.3節では2次元走査型ポリマーMEMSミラーを新たに提案し、試作・性能評価を行った。ミラーはジンバル構造を採用することで、2次元レーザ走査を容易に実現できる構造とした。また、2軸ポリマーMEMSミラーの課題である共振駆動時の振動安定性を確保するためにトーションバー形状をI型へ変更し、ミラーの沈み込みや他の共振周波数が影響した振動の不安定性を抑制した。新たに提案したプロセスフローに基づき、ミラーデバイスを試作し、性能を評価したところ、低速軸での共振周波数46.1 Hz、高速軸での共振周波数72 Hzを満たす性能であった。さらに、両軸を共振駆動させた際に光学偏向角度12.5 deg.と6.6 deg.から構成される2次元リサージュ曲線を描くことが可能であった。

以上の結果から、磁気ポリマーコンポジットをアクチュエータとすることで、簡易工程かつ低コストでミラーを製作することができ、また第3章で得られた物性値を適応することで、解析値と同等の性能を有するミラーが製作可能であることを実証した。

第5章の参考文献

- [1] L. C. M. Oliveira et al., “A Novel Si micromachined moving coil induction actuated mm-sized resonant scanner”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, no. 2, 165 (2006).
- [2] H. M. Chu and K. Hane, “Design, fabrication and vacuum operation characteristics of two-dimensional comb-drive micro-scanner”, *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 165, Issue 2, pp. 422-430 (2011).
- [3] C. Zhang et al., “Study on a two-dimensional scanning micro-mirror and its application in a MOEMS target detector”, *Sensors* 10, 6848 (2010).
- [4] M. Sasaki et al., “Piezoresistive Rotation Angle Sensor Integrated in Micromirror”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, 3789 (2006).
- [5] A. D. Yalcinkaya et al., “Two-axis electromagnetic microscanner for high resolution displays”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 15, pp. 786-794 (2006).

- [6] H. Urey et al., “MEMS scanners and emerging 3D and interactive Augmented Reality display applications”, *Proceeding of Solid-State Sensor, Actuators and Microsystems 2013*.
- [7] J. M. Huang et al., “A modeling and analysis of spring-shaped torsion micromirrors for low-voltage applications”, *Journal of International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 48, Issue 6, pp. 650-661 (2006).
- [8] J. S. Won et al., “Actuation voltage signal-shaping for smooth scanning beam locus of a light steering system with a dual-axis analog MEMS pointing mirror”, *Microelectronic Engineering*, vol. 110, pp. 12-20 (2013).
- [9] J. M. Zara and S. W. Smith, “Optical scanner using a MEMS actuator”, *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 102, Issues 1-2, pp. 176-184 (2002).
- [10] T. Iseki et al., “Shrinking design of a MEMS optical scanner having four torsion beams and arms”, *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 164, Issues 1-2, pp. 95-106 (2010).
- [11] I. Aotagi et al., “2D MEMS scanner with a rotation-angle detector for a time-of-flight image sensor”, *Proceeding of Optical MEMS and Nanophotonics*, pp. 99-100 (2013).
- [12] I. Aotagi et al., “22-axis MEMS scanner for a laser range finder”, *Proceeding of Optical MEMS and Nanophotonics*, pp. 39-40 (2011).
- [13] V. Milanovic et al., “Gimbal-Less Monolithic Silicon Actuators for Tip-Tilt-Piston Micromirror Applications”, *IEEE Journal of Selected Topics Quantum Electronics*, vol. 10, no. 3, pp. 462-471 (2004).
- [14] D. Bachmann et al., “MEMS scanning mirror supported by soft polymeric spring and actuated by electrostatic charge separation”, *2007 IEEE 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 50-57 (2007).
- [15] T. Fujita et al., “Dual-axis MEMS mirror for large deflection-angle using SU-8 soft torsion beam”, *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 121, pp. 16-21 (2005).
- [16] 澤田廉士, 羽根一博, 日暮栄治, 「光マイクロマシン」, オーム社出版 (2002)

第6章 結 論

本学位論文では、厚膜フォトレジストとマイクロサイズの磁性粒子を組み合わせた磁気ポリマーコンポジットを提案し、材料を MEMS デバイスへ応用する場合のプロセスインテグレーションを考慮したプロセス設計に資する材料特性の評価と、これらを適応した磁気ポリマーMEMS デバイスの設計・試作・性能評価を実施しその応用による有用性の検証を行った。ポリマーデバイス、および、磁気デバイスの従来の特徴を維持しながら、磁気ポリマーコンポジットの特徴を付加するために、デバイス加工形状を想定した条件設定により、機械特性や磁気特性、加工特性を定量的に評価することで、磁気 MEMS デバイスのアクチュエータおよび構造材料としての磁気ポリマーコンポジットの妥当性について材料評価した。提案する磁気ポリマーコンポジットは厚膜ネガレジストである SU-8 と磁性粒子 (Fe, Fe₃O₄ : 3~5 μ m) で構成されており、SU-8 の加工特性と機械的特性、磁性粒子の磁気的特性を併せ持った複合材料とした。この磁気ポリマーコンポジットの機械的特性と磁気特性を評価することでプロセス設計へ必要となる特性を定量的に評価した。機械的特性評価では粒子が含有されることで破断応力が低下し、評価を行った範囲では最大で 50 MPa まで低下することが分かった。また、一定の含有率を超えた際には破壊挙動が脆性材料へと変化していくことが分かった。一方で、ヤング率については測定した範囲内では粒子含有率による変化はないことから、弾性域においては主材料の特性を維持することが分かった。また、磁気特性評価では含有した粒子の特性をそのまま維持することができ、純鉄 Fe では超常磁性体、酸化鉄 Fe₃O₄ は強磁性体の磁化特性を示し、両者ともに磁気特性を付加することが可能であった。高い飽和磁化を持ち、残留磁化と保持力を持たない純鉄 Fe は流動性の高いポリマー内での偏りが小さく、様々な種類のポリマーを利用することが可能となり、汎用性の高いアクチュエータとして利用できることが分かった。また、酸化鉄 Fe₃O₄ を利用した場合においては、低コストかつ磁気安定性の高いアクチュエータを形成可能であることが分かった。加工性評価結果では、粒子含有率と透過性の関係について評価し、透過率が加工精度に与える影響について実験的に評価した。純鉄 Fe をベースとした磁気

ポリマーコンポジットでは、SU-8 の高い透過率を維持しており、微細構造形成に適していることが分かった。一方で、酸化鉄 Fe_3O_4 を含有した磁気ポリマーコンポジットでは透過率を維持することが困難であり、構造形成時に高い紫外線照射量が必要となることから、微細構造には不向きであることが分かった。透過率と構造物の加工精度の関係については純鉄 Fe をベースとした磁気ポリマーコンポジットを利用し、作製された構造物の垂直性と形状性の 2 点を評価することで、粒子含有による構造の変化についてまとめた。

さらに、得られた磁気ポリマーコンポジットの機械的特性、磁気的特性、加工特性を用いて設計した磁気ポリマーコンポジットのマイクロデバイスとして、流体デバイスと光デバイスにおける磁気アクチュエータとして利用することを検討した。評価した磁気ポリマーコンポジットの材料物性値を適応させた有限要素解析によるマイクロデバイスの構造設計を行うことで、デバイスが持つ構造強度と駆動性能について解析した。実際に試作した磁気駆動型マイクロバルブと MEMS ミラーでは外部磁場による磁気吸引駆動を実現し、マイクロデバイスとして機能することを実証した。さらには、解析値と同等の駆動特性を有するデバイス製作を実現し、提案した磁気ポリマーコンポジットの評価方法、および、解析手法が有用であり、磁気ポリマーコンポジットをベースとした磁気 MEMS デバイスの設計手法として利用できることが分かった。また、磁気ポリマーコンポジットのデバイス応用によって、様々な環境下やアクチュエータ形状、運用においても汎用的に利用できることを実証し、その有用性について示した。

本研究に関連する公表論文

学術論文

1. 鈴木淳也, 寺尾京平, 高尾英邦, 下川房男, 大平文和, 鈴木孝明, SU-8/Fe コンポジットを用いた磁気駆動型マイクロバルブの開発, 日本 AEM 学会誌, Vol. 23, No. 2, pp. 407 - 413, 2015.
2. J. Suzuki, K. Terao, H. Takao, F. Shimokawa, F. Oohira, H. Miyagawa and T. Suzuki, Development of Magnetically Driven Microvalve Using Photosensitive SU-8/Fe Composite, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics (Published)
3. J. Suzuki, Y. Onishi, K. Terao, H. Takao, F. Shimokawa, F. Oohira, H. Miyagawa, T. Namazu and T. Suzuki, Development of a two-dimensional scanning micro-mirror utilizing magnetic polymer composite, Japanese Journal of Applied Physics (Online Published)

学外発表

1. 鈴木淳也, 細川祐揮, 寺尾京平, 高尾英邦, 下川房男, 大平文和, 鈴木孝明: “マイクロ駆動素子の流路内作製法の開発とマイクロバルブへの応用”, 第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム SP1-3, 2012 年 10 月 23 日発表
2. J. Suzuki, T. Miura, K. Terao, H. Takao, F. Shimokawa, T. Namazu, F. Oohira and T. Suzuki: “Dual-Axis Polymer-MEMS mirror Made of Photosensitive Nanocomposite” IEEE Optical MEMS & Nanophotonics Conference [OMN 2013], pp. 101-102, August 18-22, 2013
3. 鈴木淳也, 三浦卓也, 寺尾京平, 高尾英邦, 下川房男, 生津資大, 森角寿之, 大平文和, 鈴木孝明: “吸引駆動型ポリマーMEMS ミラーの駆動特性に関する有限要素解析”, 日本機械学会 2013 年度年次大会, J161011, 2013 年 9 月 9 日

4. 鈴木淳也, 寺尾京平, 高尾英邦, 下川房男, 大平文和, 鈴木孝明: “SU-8/Fe コンポジットを用いた磁気駆動型マイクロバルブの作製”, 第23回 MAGDA コンファレンス, pp. 569-574, 2014年12月4-5日
5. J. Suzuki, K. Terao, H. Takao, F. Shimokawa, F. Oohira and T. Suzuki: “Development of Magnetically Driven Microvalve Using Photosensitive Magnetic SU-8/Fe Composite”, Proceeding of the 17th International Symposium on Applied Electromagnetics and Mechanics (ISEM), PS 1-51, September 15-18, 2015
6. J. Suzuki, K. Terao, H. Takao, F. Shimokawa, F. Oohira, T. Namazu and T. Suzuki: “Development of two dimensional scanning micro-mirror made by magnetic polymer composite”, 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference [MNC2015], 13D-10-1, November 10-13, 2015.

謝 辞

本研究は、香川大学大学院 知能機械システム専攻 鈴木孝明研究室において行われた研究成果をまとめたものです。群馬大学 鈴木孝明准教授には、博士前期課程からの研究室配属以来、現在に至るまでご指導、ご助言等を賜り、感謝の意を表します。香川大学大学院 知能機械システム専攻 下川房男教授には、博士後期課程 2 年次より配属となった著者に対して、ご指導、ご鞭撻を戴いたこと、さらには本学位論文において、主査となって頂いたことに深く感謝申し上げます。また、研究を進めていく上で、多くのご助言を頂いた香川大学大学院 知能機械システム専攻 高尾英邦教授、寺尾京平准教授、香川大学大学院 材料創造工学専攻 宮川勇人准教授、大西吉行様、愛知工業大学 生津資大教授に対し、この場を借りて感謝の意を表します。香川大学 大平文和名誉教授には、お忙しい中、研究指導だけでなく就職活動においても多くの助言を頂き、心より御礼申し上げます。香川大学 知能機械システム工学科 石丸伊知郎教授には、お忙しい中、副査として本研究のご助言やご指摘を頂いたことに深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたって、FROM 香川 メカトロ研究室の担当スタッフの皆様には、実験施設の稼働から安全・保守、より良い環境を作って頂き、誠にありがとうございました。また、5 年間の研究機関を通して多くのご助言、ご協力を頂いた香川大学 鈴木孝明研究室の修了生および卒業生の皆様に感謝致します。

最後に、香川大学編入当時より、経済的支援はもとより、著者の研究生生活を支えてくれた両親に感謝を述べます。

2017年1月

鈴木 淳也

付 録

第 5 章で述べた，真空 UV キュアによるレジスト表層の硬さ試験結果を付録として纏める。Table I-1 に，硬さ試験用に製作したサンプルのプロセスフローを示す。また，このときの硬さ試験の結果を Figure I-1 と Figure I-2 に示す。

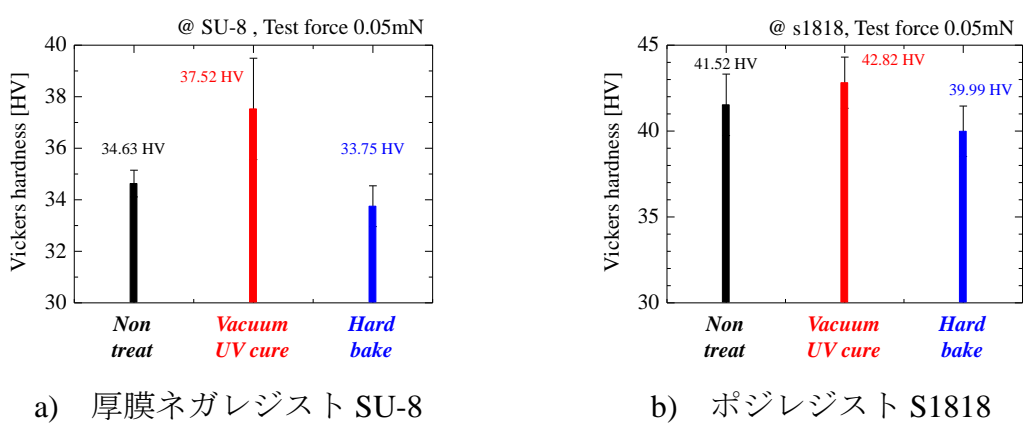
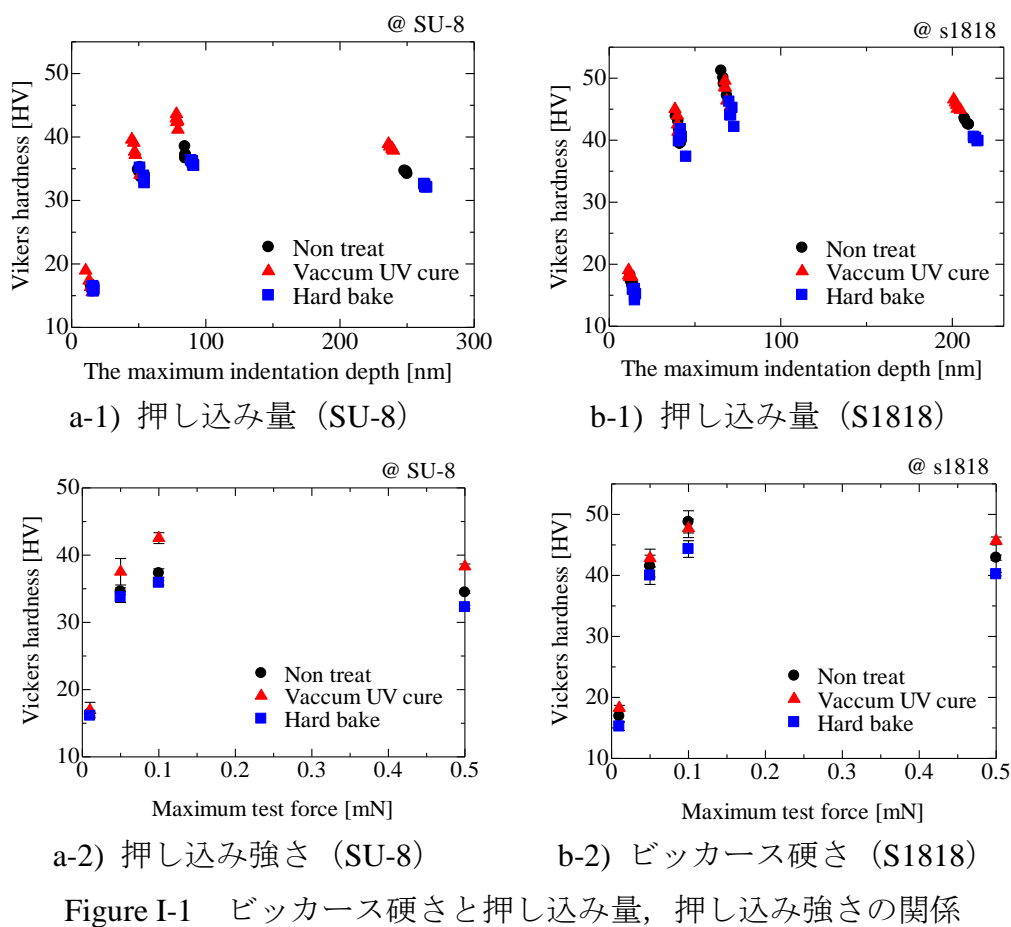


Figure I-2 ビッカース硬さのヒストグラム (maximum test force 0.05mN)