



F. Tsumori

燃料電池高性能化に向けたインプリントプロセスによるセラミックス微細表面加工

津守 不二夫*

1. はじめに

超微細ホットエンボスプロセスはナノインプリントプロセスとも呼ばれ、1990年代から急速に開発が進んだプロセスである。このプロセスはPrinceton大学のChou教授により開発され^{1,2)}、単純なプロセスでナノレベルの解像度が得られるということで、半導体生産ラインへの応用を見据え、活発な研究が続いている。基板上に設置（塗布）した樹脂材料に対し、微細モールドを加熱・加圧することにより転写する非常にシンプルなプロセスである。このようにシンプルなプロセスであるが、解像度は高くナノレベルである。現在はシングルナノスケール以下の原子レベルの転写が可能であることまで実証されている。

しかし、この手法は熱可塑性の樹脂材料にしか適用されていない。本研究ではナノ粉末材料を用い、粉末冶金法技術を組み合わせることで、有機樹脂材料のみでなく、セラミックや金属といった無機材料一般に広く利用可能な微細加工プロセスを開発する。特に固体酸化物型燃料電池（SOFC）への応用を見据え、イットリア安定化ジルコニア材料へのプロセスへの適用を主なターゲットとする。

2. 開発したプロセス

前節で提示したように、利用可能材料のバリエーションの増大のため、粉末冶金プロセスを応用する。具体的には、粉末材料と樹脂材料を混練した材料（コンパウンド）によるシート材を作製し、このシート材料に微細ホットエンボス加工を施す。

微細加工に用いるためにはもちろん微細な粉末を利用することが重要である。一般にナノ粒子の樹脂への均一な分散は困難な課題であり、本研究においても良質のコンパウンドシートを得るためには、良好な分散状況を得ることが必須である。また、その後のインプリントプロセス、さらには最終的に樹脂を除去し緻密構造を得るための脱脂・焼成工程の最適化も必要となる。この一連のプロセスをMicro Powder Imprint (μ PI) と名づけた³⁻⁷⁾。

プロセスの流れを図1に示す。最初の段階は粉末材料と樹脂との混合である。溶媒中に粉末と樹脂、さらに可塑剤と分散材を加える。良好な分散状況を得るため、超音波による凝集塊の破壊やビーズミル装置による分散処理を行う。得られた均一なスラリーは、溶媒を乾燥除去することによりシート状に成形される。平らな容器内での乾燥や、ドクターブレード等の塗工装置を利用しシート成形を行うことが可能である。このシートは粉末と樹脂とのコンパウンドであり、金型を用いた加熱・加圧プロセスを経て所望のパターンを転写することが可能である。最終的に、粉末成分以外の樹脂は加熱によ

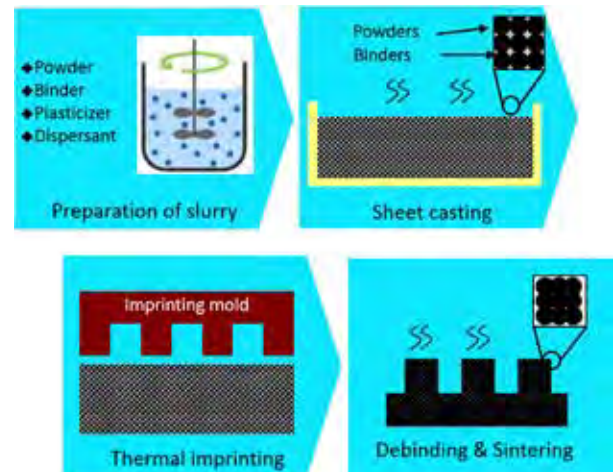


図1 提案する成形プロセス (μ PI)。樹脂と粉末を混合したシート材に微細熱インプリント加工を施し、脱脂・焼結後、微細パターンを有する緻密構造体を得る。

り除去され、焼結により緻密な構造体を得ることができる。

このプロセスにより作製した構造の一例を図2に示す。この例ではイットリア安定化ジルコニア (YSZ) セラミックス粉末を用い、焼結体 SEM 写真を示している。ライン&スペース構造が焼結体表面に良好に転写されていることが確認される。右の例では幅 $10\mu\text{m}$ 以下のパターンまで作製できていることがわかる。このようにインプリントプロセスを応用することで、高解像度のセラミック微細パターンニングが可能であることが実証できた。

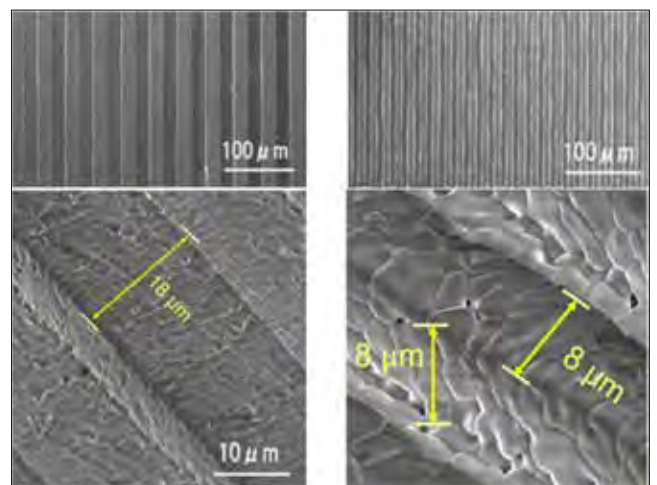


図2 セラミックスへの微細加工焼結体例 (SEM 写真)。

$10\mu\text{m}$ 以下のライン&スペース構造も問題なく加工できている。

*九州大学大学院工学研究院機械工学部門 准教授

3. 燃料電池への応用例

固体酸化物型燃料電池（SOFC）は全セラミック構造の電池であり、最も効率の高い燃料電池として知られている。前節に示したように、新たに開発したプロセスにより微細な表面パターンを有するセラミックスシート材を作製できることが示された。近年、京都大学の岩井らにより、数十マイクロメートルレベルの凹凸構造が燃料電池の性能向上に有効であることが解析的に示されている⁸⁻¹¹⁾。燃料電池は酸素イオンを透過する電解質層とそれを挟む2層の電極層により構成される。具体的には電解質と電極との界面に凹凸構造を付与することが重要である。

そこで実際に、YSZ 電解質シートの上下面に電極材料を焼き付け、電池セルを作製した（図3）。ここでは、ほぼ平滑な表面、500 μm 程度の粗い表面構造、さらに100 μm 程度の微細な構造をもつ構造、の3種類の電解質を μPI 法により作製した。このシートの上面と下面にセラミック電極材料ペーストを塗布し、焼き付けることにより試験用セルを作製した。これらを用い燃料電池試験を行った結果を図4に示す。微細パターンを有するCが最も高性能であり、本プロセスによる表面構造が電池性能向上に寄与することが示された。

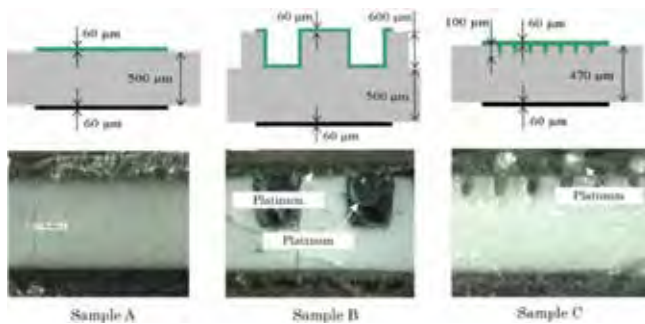


図3 用意した3種類のセル。ほぼ平滑な界面を持つセル（Sample A）、粗い凹凸構造を持つセル（Sample B）、細かい凹凸構造を持つセル（Sample C）。断面には集電用の白金線も見られる。

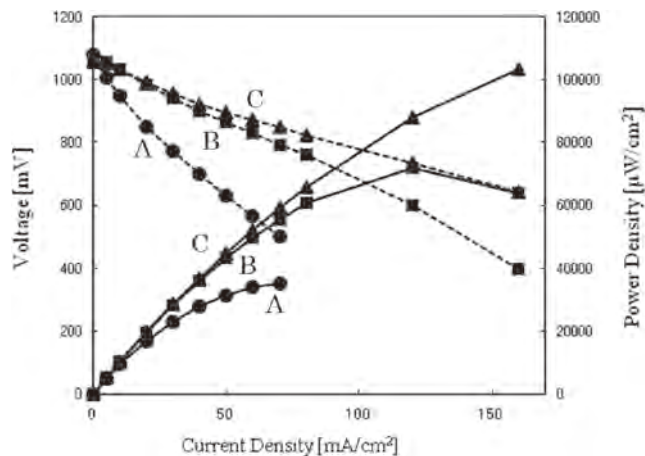


図4 Sample A, B, C, の電池性能試験結果。界面への凹凸構造の付与により、より高い電力密度が得られている。また、より細かいパターンであるCが最も高い性能を示した。

4. 積層材への拡張

ここまで、微細パターンを有するセラミック構造が作製できることを示し、燃料電池への応用例も示した。もちろん、この手法は粉末冶金法で一般的に利用可能などのようなセラミック・金属材料においても適用可能である。本節では材料バリエーションの増大に加え、構造バリエーションを増加させる手法を紹介する。

一般のインプリントプロセスでは、基板上に塗布された樹脂材料へ加工が施される。ここではこの材料層を多層にし、この積層材へインプリントを施す、多層材へのインプリントプロセスを取り上げる。図5にこのプロセスの模式図を示す。図に示されるように、初期状態、被加工材は2層の積層材として準備される。この2種類の材料に微細モールドを用いインプリント加工を施すと、表層部には金型パターンと同じ形状が転写され、それと同時に2層間界面にもパターンが生成される。上層部に粉末を含んだコンパウンド、下層部に樹脂のみのシートを適用したとすると、下層部は脱脂・焼結プロセスで完全に除去されるため、上下面に同時に微細パターンを持つ焼結体シートを作製できる。

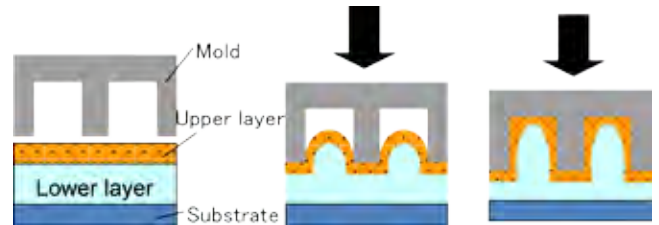


図5 多層材へのインプリントプロセス模式図。基板上に2層の材料を用意し、従来と同様のインプリントプロセスを適用する。上層に粉末材料を混練したシートを用いることにより、下層を犠牲層として扱うことができる。結果、上下面にパターンを有するシートを作製可能である。

実際にこのプロセスにより、上下面にパターンを付与したセラミックシートの例を図6に示す。上下面ともに噛み合わせる金型を利用することで同等のパターンを得ることも原理的には可能であるが、微細加工の場合には位置決め精度の問題から現実的ではない。本手法を用いることで、さらなる微細化を狙うことも可能である。

5. 解析による変形予測

前節では本プロセスを積層材へと拡張した。この場合、金型と接する表面形状はもちろん用意した金型により直接制御可能であるが、界面構造が制御できなければ実用的とは言えない。この界面形状は、これまでの実験から上下層の材料物性に影響されることを把握している。図7にその一例を示す¹²⁾。ここでは、上下層の初期厚さや下層の樹脂シートの分子量を変化させることにより、界面形状は大きく変化している。つまり、プロセス条件で界面形状を変化することができる。

この界面形状を事前に把握するためには計算機シミュレーションが有効である。実際に有限要素法解析を行った例を図8に示す¹³⁾。ここではムーニー・リブリン樹脂モデルを用い、有限要素解析を行った（MSC-Marc）。初期条件として、上層と下層の樹脂の分子量を変化させている。このように、

FEM で実際に界面設計が可能である。

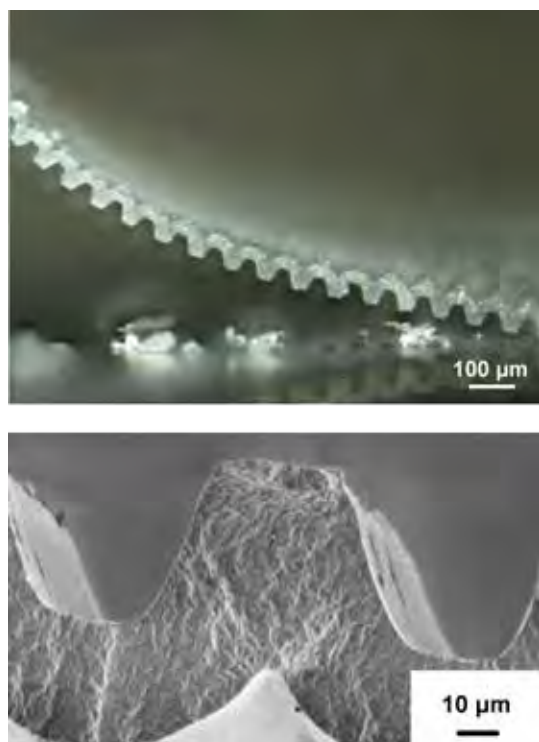


図6 積層インプリントプロセスを利用した両面にパターンを有するセラミックス焼結体。

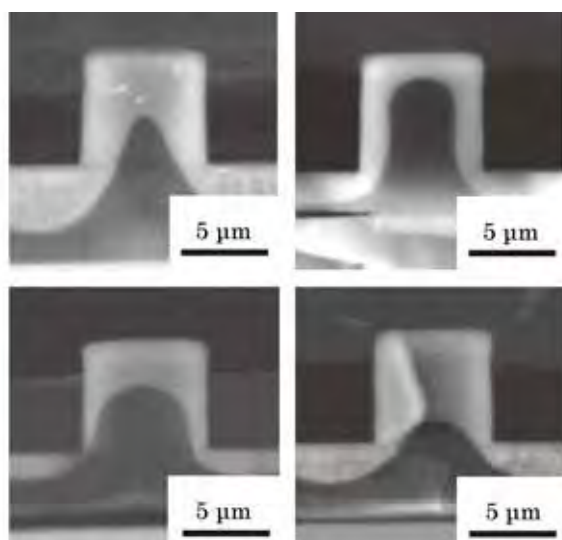


図7 積層インプリントプロセス時のプロセス条件による界面形状の変化。

6. まとめ

本研究においては、超微細ホットエンボス加工（インプリント）プロセスを樹脂以外の材料に適用することを目的とした。実際にナノ粒子を用いた成形例を示し、燃料電池への応用例を紹介した。また、形状バリエーションを増大させるための積層インプリントプロセスの提案も行い、解析による変形予測を行った。塑性加工を応用した任意の材料の微細加工技術として、今後もプロセスの改良および応用研究を行っていききたい。

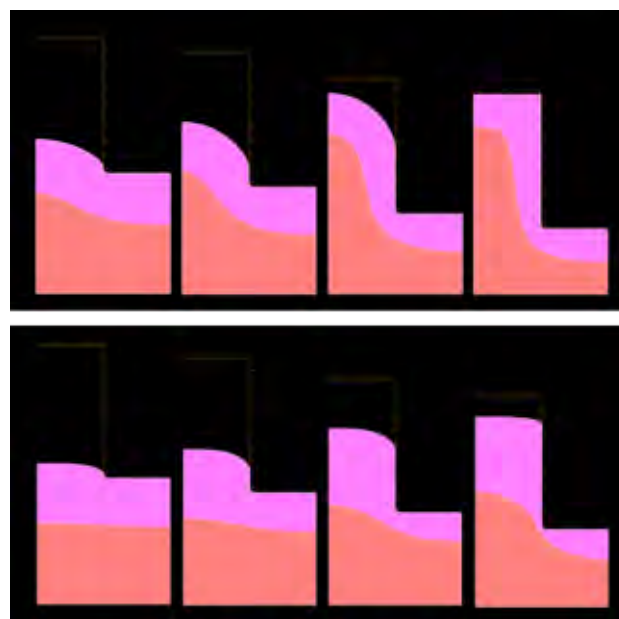


図8 有限要素解析による、界面形状の予測例。上層と下層の分子量の違いにより、界面が変化している。

謝辞

本研究の一部は、財団法人天田金属加工機械技術振興財団（現公益財団法人天田財団）および塑性加工学会塑性加工技術振興事業基金の研究助成によって行われた。また、燃料電池評価実験は博士課程学生（当時）の徐楊君の協力のもと行われた。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom: Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 3114.
- 2) S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom: Science, 272 (1996) 85.
- 3) Y. Xu, F. Tsumori, H. Kang, and H. Miura: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 58 (2011) 673.
- 4) Y. Xu, F. Tsumori, H. G. Kang, and H. Miura: Adv. Sci. Lett., 12 (2012) 170.
- 5) F. Tsumori, S. Hashimoto, M. Takahashi, Y. Xu, H. Kang, T. Osada, and H. Miura: Proc. Powder Metallurgy World Congress, (2013) P-T6-72.
- 6) Y. Xu, F. Tsumori, T. Osada, and H. Miura: Micro Nano Lett., 8 (2013) 571.
- 7) Y. Xu, F. Tsumori, S. Hashimoto, M. Takahashi, H. Kang, T. Osada, and H. Miura: Proc. IEEE- Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, (2013) 887.
- 8) A. Konno, H. Iwai, K. Inuyama, A. Kuroyanagi, M. Saito, H. Yoshida, K. Kodani, and K. Toshikata: J. Power Sources, 196 (2011) 98.
- 9) H. Iwai, A. Kuroyanagi, M. Saito, A. Konno, H. Yoshida, T. Yamada, and S. Nishiwaki: J. Power Sources, 196 (2011) 3485.
- 10) A. Konno, H. Iwai, M. Saito, and H. Yoshida: J. Power Sources, 196 (2011) 7442.

- 11) A. Konno, H. Iwai, M. Saito, and H. Yoshida: Heat Transfer – Asian Research, 41 (2012) 700.
- 12) Y. Xu, F. Tsumori, T. Toyooka, H. Kotera, H. Miura: Jpn. J. Applied Physics, 50 (2011) 06GK11.
- 13) F. Tsumori, Y. Xu, H. Kang, T. Osada, and H. Miura: Proc. Computational Plasticity XII, (2013) 1267.