

レーザー加工複合型マイクロインプリンティングプロセスの開発

九州大学 機械工学部門

准教授 津守 不二夫

(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014029)

キーワード：インプリント加工，レーザー加工，マイクロ流路

1. 研究の目的と背景

セラミックス部品の多くは粉末材料を成形後、焼き固める（焼結する）ことにより作製されている。高い耐熱性・耐化学薬品性を有し、また素材によっては高い生体適合性も有しているため様々な応用が可能である。しかしながら、セラミックス材料は脆く、加工が困難であるため、薄膜材料の基板上での製膜・利用という一部の状況以外には μ TAS (Micro Total Analysis Systems) 等の微小チップデバイスへの応用は限られたものとなっている。このようなセラミックス材料を微細加工分野に応用することができれば、これまでの樹脂やシリコンを用いたマイクロデバイスとは違った魅力を引き出すことが可能となる。本報告では、セラミックス粉末材料と樹脂材料とを混練した材料を出発材料とし、セラミックスシートに容易に微細なパターンを生成する手法を開発する。

ベースとなる成形プロセス（インプリント加工）は、加熱・加圧により微細金型（モールド）のパターンを素材に転写する、いたってシンプルなプロセスである。純粋な樹脂材料に対しては、ナノレベルの微細構造まで表面に転写できるため、ナノインプリントプロセスとも呼ばれている。この技術は 1990 年代に S. Chou により提唱され^{1, 2)}、その高い解像度と低いコスト、そして、半導体プロセスへの応用が検討されるに至り、急速に知名度を高めた。現在では無反射構造（モスアイ効果）や自己清浄性超撥水性表面といった、大面積ナノパターンニング技術として利用されつつある。

ナノインプリントプロセスは純粋に樹脂のためのプロセスであるが、セラミックスナノ粉末材料を用いることにより、この技術をセラミックスにも適用することができる。成形性の良い樹脂材料と混合したセラミックス粉末のコンパウンド材料はインプリントプロセスに十分な成形性を有し、また、加熱プロセスを通じて樹脂を除去し、緻密なセラミックシートを作製することができる。本研究では、これまでのセラミックスへのインプリントプロセスだけではなく、レーザー加工を組み合わせることを提案し実現してきた。

特に、微細流路構造は本研究のオリジナルである。 μ TAS 分野では樹脂シート材料内部に 2 次元の流路パターンを施したチップが利用されている。ただし、このような樹脂チップは利用可能な温度域が狭く、化学的な安定性から有機溶媒等の試薬には対応できない。セラミックス構造内部へ微細流路を構築することで問題は回避可能である。2 次元の流路構造をレーザー加工プロセスで実現するとともに、

さらに、インプリント加工を用いることでこれまでにない 3 次元の流路構造を作ることも可能となった。このレーザーを利用した具体的な手法および結果については第 3 節に詳述する。まずは次章でセラミックスへの微細プレス加工技術（マイクロパウダーインプリントプロセス）について説明する。

2. マイクロパウダーインプリントプロセス

インプリントプロセスは、いわゆる熱可塑性樹脂に対するホットエンボス加工である。微細なモールドパターンを用い、加熱と同時に加圧を加えることにより微細加工を施す。本研究で紹介する例においては、用いたセラミックス材料はアルミナと YSZ（イットリア安定化ジルコニア）である。両者ともナノ粉末材料であり、マイクロメートルオーダーのモールドパターンに比べ粒子は十分に小さい。そのため、樹脂と粉末を混合したコンパウンド材料を出発材料として十分な転写加工を行うことができる。著者はこの技術を提唱し、既にいくつかの報告を行っており³⁻⁶⁾、本研究のベースとした。

このプロセスの流れを図 1 に示す。まず、材料であるが、上記のセラミックス粉末に加え、ここでは樹脂材料として水溶性の PVA（ポリビニルアルコール）を用いている。成形性を調節するため、さらにグリセリンやポリエチレングリコールを添加する場合もある。これらの材料は水溶性であるため、有機溶媒を用いることなく水を用いたスラリー（泥漿）の調整が可能である。ナノ粉末材料を水溶液に十分に分散させるためには、超音波やビーズミル装置を用いた凝集塊の分解を行う。得られたスラリーを塗工装置に

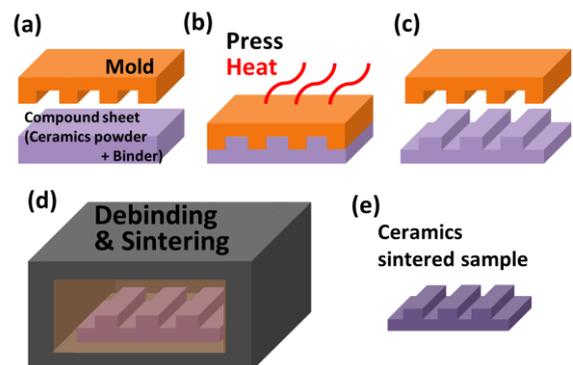


図 1 マイクロパウダーインプリントプロセスの流れ。単純なホットエンボス加工と粉末冶金プロセスの結合であるが、高解像度である点、材料自由度の高い点、といった長所を有している。

より基板上に薄く塗布し、水分を乾燥・除去することでシート状のコンパウンド材料を準備できる。

得られたシートは所望のパターンを持つモールド上に重ね、ヒーターを設置したプレス装置により加圧し、パターンを転写する。転写パターンが得られたシートは炉内で加熱されることにより樹脂成分が分解除去される。さらに引き続きセラミックスの焼成温度まで加熱し、その温度で保持することにより、セラミックスのナノ粒子同士が拡散により結合していき、パターンを有する緻密なセラミックス焼結体シートを得ることができる。図2はこのプロセスで得られたラインアンドスペースパターンである。シングルマイクロメートルオーダーの良好なパターンニングが確認できる。

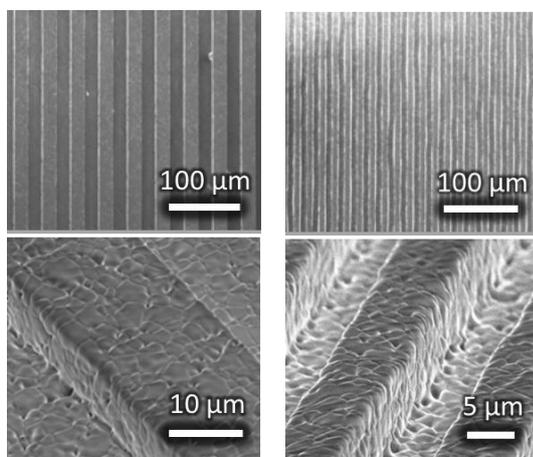


図2 マイクロパウダーインプリントプロセスを用いたセラミック微細パターンニング例。

このような単純なパターンニングだけでもいろいろな応用例が考えられる。例えば、固体酸化燃料電池（SOFC）は全セラミックス燃料電池である。この電解質部分の片面に微細パターンを施すことで、燃料電池の性能が向上することを報告している⁷⁻¹¹⁾。さらには、粗い表面構造と微細な表面構造を同時に作りこみ超撥水表面を生成した報告もある^{12, 13)}。いずれも有用性を示すものであるが、表面構造の凹凸のみしか構造の制御を行うことができない。次の節ではレーザー加工による犠牲樹脂層の加工を追加することで、大幅に得られるセラミックシート部品の自由度を高める手法について述べる。

3. レーザ加工との複合および流路構造

セラミックス構造内にマイクロ流路を生成するために、2枚のセラミックスコンパウンドシートの間には犠牲層となる樹脂流路パターンを挟み込む手法を開発した。犠牲層は純粋な樹脂材料であり、セラミックスの焼結過程により完全に分解される。犠牲層の樹脂にレーザー加工を施しておけば、所望のパターンの流路が得られるという方法である。

図3に開発したプロセスの流れを示す。まず、樹脂とセラミックス粒子を混練したコンパウンドシートを用意す

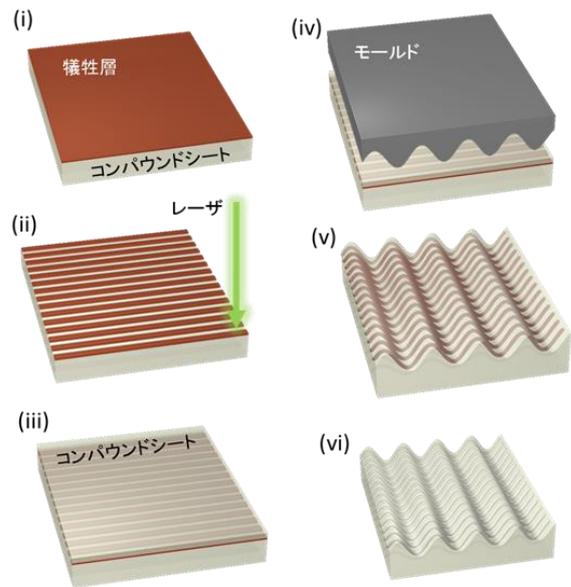


図3 マイクロ流路を組み込むためのレーザープロセス複合加工の流れ。

る。これは前節で用いたものと同じ材料である。このシートの上に犠牲層となる樹脂シートを重ね合わせる。犠牲層となる樹脂はインプリント加工時に変形できるものを選択しておく。ここではポリイミドシートを犠牲層とした。次に、この犠牲層にレーザー加工を施す。図の例では単純な平行流路パターンを形成するよう平行にスリット加工を行っている。レーザー加工後、同じ素材のコンパウンドシートを上重ね、そのままインプリント加工を行う。この際、上下のコンパウンドシートは犠牲層の間に流れ込み一体化する。また、図では波形状のモールドパターンを転写しているが、この形状に沿って流路となる犠牲層が変形することを期待している。

最終的には、これまでのプロセスと同様に加熱・焼成を行うが、セラミックスの焼結温度に至るまでに、コンパウンドシートの樹脂成分と同じく犠牲層も完全に熱分解・除去される。図4は典型的な加熱プロセスパターンである。アルミナの焼結温度は1300℃程度であるが、焼結

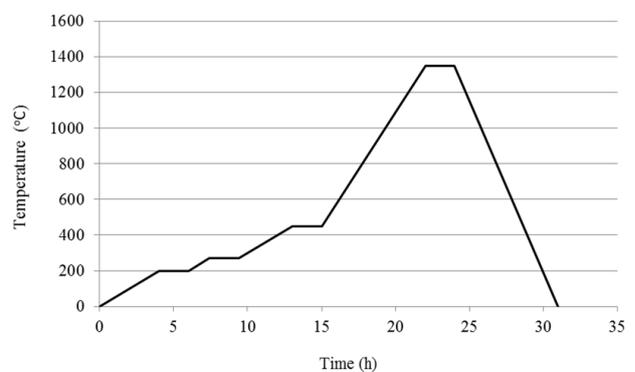


図4 提案するプロセスで利用する典型的なヒートパターン。焼結温度以外に、樹脂を分解するための保持時間が設定されている。

温度以外においても 200 °C や 450 °C といった温度で保持を行う箇所が存在する。これは、分解した樹脂がガス化する際に、ナノセラミックス粒子間から破壊なく焼結体外部に排出できるように十分な時間をおく必要があるためである。このようにして表面のパターンと内部流路を共存させたシートを作製することができる。さらに、この圧縮プロセス時にモールドを用いたインプリント加工を行うことで、モールドパターンに沿った、波状に平面外に変形した流路パターンを得ることができる^{14,15)}。

図5に得られたセラミックス構造体の断層画像(X線CT像)を示す。これは同じサンプルをいくつかの視点から観察したものである。この像は、材料と空間部との境界のみを示しており、表面(上面)に波状のパターンを有し、内部に波形状に沿った約 20 μm の太さの流路が平行に設置できていることが確認できる。

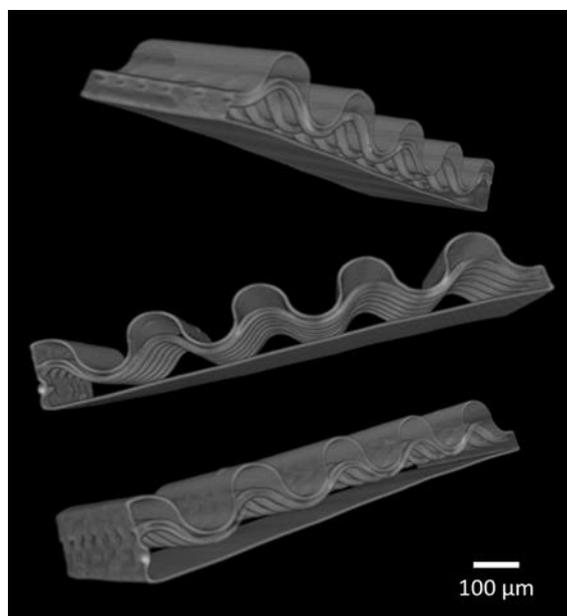


図5 レーザ複合加工により波型の微細流路を持つサンプルの X 線 CT 像。同じサンプルを、視点を変えて撮影した像である。20 μm 程度の流路が表面の波状凹凸パターンに沿って生成できていることが確認できる。

図に示した結果は波長 532 nm の緑色レーザーを用いて犠牲層を加工したサンプルの例である。UV レーザを用いることにより、樹脂はさらに効果的に加工できる。同時に微細加工性も向上する。このような工夫を加えることにより、さらに微細な流路を有する構造も作製可能である。

また、今回は犠牲層樹脂にポリイミドシートを用いたが、インプリント成形加工時の加工性の異なる樹脂を用いると、当然ながら結果が変化する。具体的には波形状の流路構造の振幅の変化や、流路自体の太さのむらの違いといった形で変化がみられるはずである。このような成形時の変形特性までを評価した構造設計が今後必要になる。

また、得られた流路自体の特性の評価も重要である。少

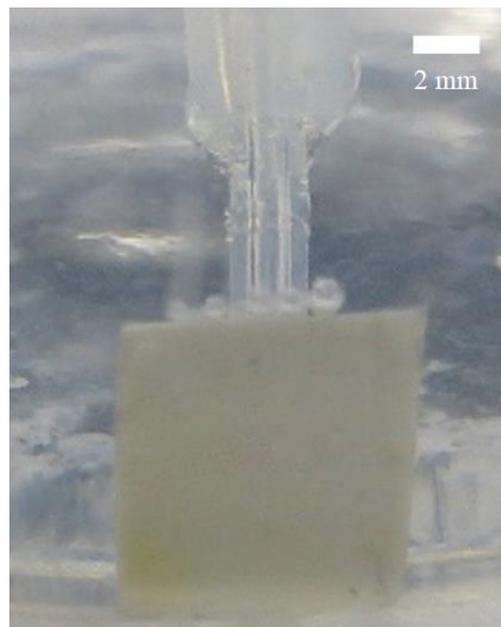


図6 マイクロチャネルの流体試験。微細流路にシリコンチューブを接続し、チューブを介し空気を送り込んだ例。矩形の焼結体サンプルの上辺の流路末端において送り込んだ空気が気泡となり現れている。

なくとも、流路が閉塞せず、かつ、漏れなく流体を搬送する機能が最低限必要である。図6はこの点を意識したフローテストの様子である。μTAS でよく行われるように、シリコンチューブを用い流体を送り込んだ。今回は得られたセラミック流路を水中に設置し空気を送り込むこととした。図の下半分にある白い矩形部分が流路を含むセラミックシートである。裏面下部よりシリコンチューブから空気が送り込まれ、上端部の流路開放部より気泡が発生していることが確認でき、流路に問題ないことが確認できる。

4. まとめ

マイクロインプリントプロセスについて紹介し、本研究により発展的に開発したレーザーを用いた複合加工プロセスについて説明を行った。微細流路構造がセラミックシート内に生成でき、また、インプリントプロセスと組み合わせることで、シート表面の波状の表面パターンに沿った内部流路を生成できることも示した。

このような構造は、例えば熱交換デバイスに応用が可能である。表面積を有効に稼ぐことが可能である。また、複数層の流路を用いることで、縦横の流路網に異なる流体を流すことも可能である。セラミックシートの焼結状態を敢えて緻密化しない程度にとどめることで、フィルターのような機能を作りこむこともできる。

また、電解質や電極といった多層構造に適用することにより新型の固体酸化物形燃料電池に応用することを検討しているところである。犠牲層樹脂にあらかじめインプリント加工でパターンニングを施しておくことにより、内部流

路表面に、さらに細かいパターンを施すことも可能であり、従来法では不可能であった高機能な構造へと発展させることも可能であり、今後もプロセス開発およびアプリケーションの開発研究を進める予定である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、天田財団より研究助成（一般研究開発助成 AF-2014029）をいただいた、ここに謝意を表す。また、本研究に関わった学生諸君にも感謝したい。

参考文献

- 1) S. Y. Chou et al. : J. Vac. Soc. Technol. B, 14 (1996) 4129.
- 2) S. Y. Chou et al. : Science, 272 (1996) 85.
- 3) Y. Xu, F. Tsumori et al. : J. Jpn. Soc. Powder Powder Met., 58 (2011) 673.
- 4) Y. Xu, F. Tsumori et al., Adv. Sci. Lett. : 12 (2012) 170.
- 5) F. Tsumori et al. : Proc. PM World Congress, P-T6-72 (2013).
- 6) Y. Xu, F. Tsumori et al. : Proc. IEEE-NEMS, (2013) 887.
- 7) Y. Xu, F. Tsumori et al. : Micro & Nano Lett., 8 (2013) 571.
- 8) F. Tsumori et al. : Jpn. J. Appl. Phys., 53 (2014) 06JK02.
- 9) F. Tsumori et al. : Proc. Int. Conf. Technol. Plasticity, 81 (2014) 1433.
- 10) F. Tsumori, K. Tokumaru et al. : J. Jpn. Soc. Powder Powder Met., 63 (2016) 519.
- 11) K. Tokumaru et al. : Jpn. J. Appl. Phys., 56 (2017) 06GL04.
- 12) L. Shen, F. Tsumori et al. : Proc. Asia Workshop Micro/Nano Form. Technol., (2014).
- 13) F. Tsumori et al. : Manufacturing Rev., 2 (2015) 10.
- 14) F. Tsumori, S. Hunt et al. : Jpn. J. Appl. Phys., 54 (2015) 06FM03.
- 15) F. Tsumori, S. Hunt et al. : J. Jpn. Soc. Powder Powder Met., 63 (2016) 511.