ナノ銅粉末を用いた NIL 犠牲樹脂型インサート MIM による マイクロ構造体の作製*

西籾和明^{*1}, 田邊大貴^{*2}, 鹿子泰宏^{*3}, 田中茂雄^{*3}

Fabrication of Micro-Structured Parts by Nano-Imprint Lithography Sacrificial Plastic Mold Insert MIM Using Nano-Sized Copper Powder

Kazuaki NISHIYABU^{*1}, Daiki TANABE, Yasuhiro KANOKO and Shigeo TANAKA

^{*1} Kinki Univ., Faculty of Science and Engineering, Dept. of Mechanical Engineering
Kowakae 3-4-1, Higashi-osaka, Osaka, 577-8502 Japan

This study aims to develop the manufacturing method of micro-structured parts by the metal powder injection molding (MIM) inserted micro-sacrificial plastic molds which were prepared by nano-imprint lithography (NIL) technique. In this process named NIL/ μ -SPiMIM, the feedstock composed of nano-sized copper powder and polyacetal-based binder was adequately prepared and molded into polymethylmethacrylate films with fine line-scan structures, and the molded parts were sintered in a reductive gas atmosphere followed by solvent debinding of the films. The behavior in debinding and sintering was investigated by thermo-gravimetric analysis, carbon and oxygen analysis and SEM observation. The effects of sintering temperature on sintered density, shrinkage, and profile accuracy were evaluated systematically. It can be concluded that the manufacturing method named NIL/ μ -SPiMIM proposed in this study has great potential to produce precisely 3 dimensional complex metallic parts with fine micro-structures.

Key Words : Metal Injection Molding, μ -MIM, Nano Powder, Copper, Nano-Imprint Lithography, Micro-Structure Parts

1. 緒 言

近年、汎用の金属粉末射出成形 (Metal powder Injection Molding, MIM) に用いられる粒径 10 μ m 程度の水アトマイズ粉末を微細な形状の金型へ射出成形し、脱脂・焼結を経て小型の金属部品を得るマイクロ金属粉末射出成形 (μ -MIM) の量産化が実現されている⁽¹⁾。さらなる MIM のマイクロ化にはより微細な型を必要とするが、超精密加工法の多くは金属よりも樹脂に対して適用可能なことが多く⁽²⁾、微細な型を金属で製造することは容易ではなく、樹脂の方が加工しやすい。樹脂は熱伝導率が低いため、MIM に樹脂型を使用すれば MIM 材料の流動性が向上し、狭小なキャビティへの充填性に優れる⁽³⁾。この成形上の優位性より、微細な構造を有する μ -MIM には樹脂型の使用が適していると言える。加えて、プラスチック射出成形やラピッドプロットタイピング (RP) により作製した樹脂製の型を用いれば離型を必要としないため、中空や複雑な形状の金属部品の製造が可能である⁽³⁾。著者らは、この犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形 (Sacrificial Plastic Insert MIM, SPiMIM) 法を応用し、 μ -MIM 部品の高アスペクト比化・高集積化を実現するため、2 つのマイクロ犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形 (μ -SPiMIM) 法を開発した⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。1 つはレジスト薄膜を犠牲樹脂型として用いる一段転写法の Resist/ μ -SPiMIM プロセスであり、他方は LIGA プロセスにより得られた成形体を犠牲樹脂型に用いる二段転写法の LIGA/ μ -SPiMIM プロセスである。これら 2 つのプロセスによるマイクロ柱状構造体の試作結果より、Resist/ μ -SPiMIM 法は犠牲樹脂型の低コスト化が課題であり、LIGA/ μ -SPiMIM 法は成形時の充填性と離型性の改善、ならびに焼結体のさらなる微細化が必要であるなど、これらの 2 つのプロセスにはそれぞれ製造法特有の利点と欠点が存在することが分

* 原稿受付 2011 年 3 月 16 日

^{*1} 正員, 近畿大学 理工学部 (〒577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)

^{*2} 学生員, 元大阪府立工業高等専門学校 専攻科 (〒572-8572 大阪府寝屋川市幸町 26-12)

^{*3} 正員, 太盛工業(株) (〒572-0073 大阪府寝屋川市池田北町 26-1)

E-mail: nishiyabu@mech.kindai.ac.jp

かった．そこで，さらなる加工精度の向上と高集積化を目的に，汎用 MIM 用の水もしくはガスアトマイズ法で製造される平均粒径が数 μm のマイクロ粉よりもさらに細かい，平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のナノメートルサイズのナノ粉末を用いて研究を行なった．その結果，ナノ粉末はより微細な構造体に対して用いることが効果的であり，またナノ粉末の凝集性を考慮してバインダの配合割合を決定することが重要であり，これが形状転写性や焼結密度に大きく影響を及ぼすことが分かった⁽⁷⁾⁽⁸⁾．

本研究では，ナノインプリントリソグラフィ (NIL) 技術により作製された微細な凹凸構造を有する樹脂成形物を樹脂型に用い，ナノサイズの金属粉末で調合された MIM 材料を射出成形し，脱脂および焼結を経て数 μm ～数十 μm のマイクロ構造体を得る NIL/ μ -SPiMIM プロセスを提案する．本実験では，ナノサイズの純銅粉末を用いて調製した MIM 原料を射出成形し，脱脂および焼結条件を最適化させて，健全なマイクロ構造体を得ることを試みた．熱重量分析，炭素・酸素分析および SEM 観察により脱脂・焼結挙動を調査し，得られたマイクロ構造体の焼結密度や収縮率および形状精度に及ぼす焼結温度の影響を調査した．

2. NIL/ μ -SPiMIM プロセスの提案

著者らが開発した RP/ μ -SPiMIM, LIGA/ μ -SPiMIM および Resist/ μ -SPiMIM プロセスにより作製したマイクロ構造体と，本研究で目標とする NIL/ μ -SPiMIM プロセスにより作製されるマイクロ構造部の幅と高さを図 1 に示す．数百 μm および数十 μm から数 μm へと構造体のサイズが微細化し，機械加工から超精密加工へと加工水準の向上が余義なくされる．このため，型のキャビティサイズが狭小となり，焼結体の寸法精度や表面粗さの向上が要求されるため，より細かい金属粉末を使用し，より微細な樹脂型を安価で量産可能な製造法が必要になる．

本研究は，図 2 に示す NIL 技術によって作製された数 μm ～数十 μm の微細な構造体を有する樹脂成形物を樹脂型に用いて，より微細な構造を形成した金属焼結体を製造する NIL/ μ -SPiMIM 法を提案する．NIL は光 NIL と熱 NIL に大別される．光 NIL は主として紫外線硬化樹脂に対して用いられるが，熱 NIL は加熱により軟化する熱可塑性樹脂に対して用いられる．熱 NIL は光ディスクの作製で知られているホットエンボス技術を応用し，従来よりも高い解像度を実現した技術である．ナノスケールのパターンが形成されたシリコンモールドを，ガラス転移温度以上に加熱された PMMA 樹脂に押し付け，ガラス転移温度以下まで冷却した後で離型し，PMMA 樹脂板に微細なパターンを転写することが可能である．NIL 技術の特徴は数十ナノメートルの精密な超微細パターンを単純な方法で形成させることができ，基板となるシリコンモールドとほぼ同等の形状精度が得られる．そのため，Resist 薄膜や LIGA プロセスによって作製された樹脂型の成形法に比べて，比較的低コストで高精度な微細構造体の成形が可能である．また，熱 NIL に用いられる PMMA 樹脂はアセトン等の有機溶媒により容易に溶解可能であるため，微細な成形体を破壊することなく樹脂型の除去が可能である．

Fig.1 Process-ability of RP, LIGA and NIL/ μ -SPiMIM.

Fig.2 Flow of NIL/ μ -SPiMIM process.

3. 実験方法および条件

3・1 使用材料

使用した金属粉末は湿式還元法により作製された純銅粉末（福田金属箔粉工業(株)製，EFC-UF）で，平均粒径 $D_{50}=0.7\mu\text{m}$ ，タップ密度 $\rho_a=3.17\text{ g/cm}^3$ および比表面積 $S_v=1.69\text{ m}^2/\text{g}$ の超微粒子である．純銅を研究対象材料に選定した理由として，銅は電気および熱伝導性に優れ，高機能なマイクロデバイスとしての利用が見込める反面，塑性加工による加工硬化が著しく大きいためマイクロ加工が困難であるので，粉末焼結による製造が望ましいと考えたためである．また，銅は酸化物のエリングラム線図より，標準生成自由エネルギーがステンレス鋼などに比べて正方向に大きく，水素雰囲気により容易に還元が可能であり，微小な粒径の粉末は非常に低温で焼結が可能である⁷⁾．バインダにはワックスおよびポリアセタール系樹脂を使用した．そのバインダの配合割合を約 50vol%とした際の MIM 原料の熔融粘度は約 $43.7\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった．

3・2 試験片および射出成形方法

犠牲樹脂型は，図 3(a)に示すような高さ $h_m=10\mu\text{m}$ ，ライン幅 w_L とスペース幅 w_S が $5\mu\text{m}$ および $10\mu\text{m}$ のラインアンドスペース (L/S) パターンの構造部を持つ一辺 $b=4\text{mm}$ 角の NIL 樹脂板(株協同インターナショナル製, PMMA 樹脂)を使用した．本論では，ラインアンドスペースのサイズを L/S と称し，同サイズのライン幅 w_L とスペース幅 w_S で表すこととする．この樹脂型を主型にインサートし，MIM 原料を射出シリンダ圧力 0.6MPa ，温度 443K で射出成形し，図 3(b)に示すように NIL 樹脂型に充填された成形体を得た．これをアセトンに浸漬し，NIL 樹脂型を溶媒抽出した．試験片の成形には，図 4 に示すような微量混練射出成形機を用いた．本成形機は堅型で，汎用射出成形機に比べて小型（高さ 859mm ，シリンダ圧 0.8MPa ）である．混練槽および汎用の射出成形機の可塑化シリンダに相当する炉の容量は 0.05cc で，ペレット 1 粒分の量に相当する．そのため，成形品に相等する微量の投入量で混練および射出成形が可能であり，個々の成形品のばらつきが小さく，極少量で成形可能なため実験効率が高く，高価なナノ粉末の調合や試作に適している．

Fig.3 Geometry of test specimen.

Fig. 4 Scheme of small direct mixing-injection molding machine.

3・3 脱脂・焼結方法

成形体の脱脂および焼結には、卓上電気炉（フルテック㈱製，FT-101VAC）および小型管状電気炉（フルテック㈱製，FT-201P-50HI）を用いた．工業用脱脂焼結炉に比べて炉内容量が小さいため，炉内の温度分布も均一で，少量の雰囲気ガスで処理でき，炉内の清掃も容易であるため，微細な構造体の脱脂・焼結に適している．ナノ銅粉末により調製された MIM 成形体の脱脂および焼結の最適な条件を探索し，図 5 に示すような条件とした．真空中 873K で 0.5hr 加熱（脱脂）した後，強制排気をせずに大気雰囲気中 573K で 1hr 加熱（酸化）し，Ar+20%H₂ ガス雰囲気中 573K で 5min 加熱（還元焼結）し，さらに Ar+20%H₂ ガス雰囲気中で焼結温度を 973K まで種々変化させて 1hr 加熱（焼結）して焼結体を得た．昇温速度は脱脂工程で 2.5K/min，焼結工程で 5K/min とした．

Fig. 5 Heating condition in debinding-sintering processes.

3・4 評価方法

成形体および脱脂・焼結後の試験片を走査電子顕微鏡（日本電子㈱製 SEM, JSM-6060LA）により組織観察を行った．断面研磨を行う際，バフ研磨では試料断面の微細孔の消滅や構造体の角縁部の変形などが生じるため，イオンミリング装置（日本電子㈱製，SM-09010）を用いて観察試料を研磨した．また，炭素および酸素分析を行い，ナノ銅粉末の脱脂・焼結挙動のモデル化を行った．焼結温度による試験片の焼結密度の影響を調査するため，焼結温度を 573K から 1073K まで 100K 刻みで種々変化させて作製した試験片の相対密度を測定した．一般に固体の密度測定には，水中および大気中の重量差から算出するアルキメデス法が用いられる．しかし，アルキメデス法では水中重量を測定する際，試験片表面に微細な多孔質構造を形成している場合，その気孔内に水が浸入するため連続した空孔を持つ構造体の測定には不适当である．そのため，本研究ではアルキメデス法での密度測定に加えて，試験片の体積収縮率により密度を求めた．マイクロ構造部の収縮率を評価するため，断面の SEM 像の画像解析により，マイクロ構造部の収縮率を算出した．その際，試験片の母体とマイクロ構造部との収縮率の差異を調査するため，図 6 に示すように試験片の母体の幅 (w)，高さ (h)，およびマイクロ構造部の幅 (w_m)，高さ (h_m) を焼結前と焼結後にそれぞれ測定し，収縮率を求めた．

Fig.6 Shape of test specimen and measuring points for evaluation of dimensional shrinkages.

4. 実験結果および考察

4・1 ナノ銅粉末の脱脂・焼結挙動

粒径の異なる二種の銅粉末とバインダを大気中で熱重量分析した結果を図 7 に示す．本研究で用いたナノサイズの銅粉末 ($D_{50}=0.7\mu\text{m}$) の酸化開始温度は約 410K，酸化終了温度は約 700K であり，汎用 MIM で用いられるマイクロサイズの銅粉末 ($D_{50}=5\mu\text{m}$) よりも酸化開始温度は 100K 程度，酸化終了温度は 300K 程度低いことが分かった．また，バインダは 410K 程度から熱分解が開始し，ナノサイズの銅粉末はほぼ同温度で急激に酸化が開始するため重量が増加し，これが割れや膨れの原因となる可能性が高い．そのため，ナノサイズの銅粉末を使用する場合は真空中で脱脂を行う方が望ましいことが分かった．

脱脂・焼結工程での炭素・酸素分析結果および断面の SEM 像とそれらから推定したナノ銅粉末の脱脂・焼結の模式図を図 8 および図 9 に示す．図 9 (b) の $t=5\text{hr}$ 後の脱脂体と図 9 (d) の $t=6.5\text{hr}$ 後の酸化体の炭素分析の結果より，大気雰囲気中で酸化させることにより炭素量が 0.300wt% から 0.086wt% まで酸化により減少していることが分かった．また，図 9 (c) の $t=6\text{hr}$ 後の酸化体の断面の SEM 像より，ナノ銅粉末の表面から多数の針状の酸化銅が生成し，周囲のナノ銅粉末どうしを連結していることも分かった．脱脂体を酸化させずに $\text{Ar}+20\%\text{H}_2$ ガス雰囲気中 973K で焼結した場合は焼結が全く進行しなかったが，大気雰囲気中で酸化させることにより銅粉末の焼結を阻害する脱

Fig.7 Thermogravimetric curves of copper powders and binder.

Fig.8 Change of C and O content in each step of heating condition.

Fig.9 Mechanism diagram of debinding and sintering processes and SEM images.

脂体内部の炭素量が大幅に減少し、さらに針状の酸化銅が周りのナノ銅粒子どうしを結合し、それが焼結の起点となることにより焼結が進行すると推察される。また、銅粒子が酸化膨張するため、図 9 (d)の $t=6.5hr$ 後の酸化体の内部にはサブミクロン級の気孔が発生していることが分かった。酸化後に $Ar+20\%H_2$ ガス雰囲気中 573K で加熱すると、還元による H_2O ガスが生じるため、図 9(e)に示すように内部にはさらに気孔が発生した。焼結体の密度を上げるため $Ar+20\%H_2$ ガス雰囲気中 973K で加熱すると、図 9(f)に示すように緻密化することができ、その焼結体の炭素量を約 0.04%まで大幅に減少させることができた。

4・2 焼結体の密度および断面組織

焼結温度の異なる焼結体の相対密度および断面の SEM 像をそれぞれ図 10 および図 11 に示す。焼結温度が (a)573K の場合のナノ銅粉末 ($D_{50}=0.7\mu m$) を用いた焼結体の相対密度は 55%と非常に低いが、焼結温度が上昇するほど焼結体の相対密度は増大する傾向があることが分かった。図 11(a)~(c)より、焼結温度が 573K から 773K の焼結体には、脱脂の際に生じた微細な多孔質構造が形成しているため、図 10 に示すようにアレキメデス法により測定した密度と寸法収縮率から求めた密度に大きく差が見られる。しかし、焼結温度が 873K 以上では両法の

測定結果はほぼ一致しているため、焼結が進行し開気孔は消え、緻密化していることが分かる。焼結温度が 973K での相対密度は約 95%に達し、973K 以上では密度増加は緩慢となった。使用したナノ銅粉は比表面積が非常に大きいため粒子間の接触抵抗が大きく、射出成形時の流動性を確保するために汎用 MIM 原料よりもバインダ配合割合を高くしたが、973K の低温で汎用のマイクロサイズの銅粉末を用いた MIM 製品の相対密度（約 90%）と同等の高密度な焼結体を得ることができた。

Fig.10 Effects of sintering temperature on relative density.

Fig. 11 SEM images of sintered parts processed at various sintering temperatures ($D_{50}=0.7\mu\text{m}$).

4・3 マイクロ構造部の形状

成形体と 573K および 973K での焼結体の表面および断面の SEM 像を図 12 に示す。また、断面の SEM 像の画像処理により得られた断面形状プロファイルを図 13 に示す。L/S=10 μ m および 5 μ m のどちらの成形体の場合でも、マイクロ構造部の角縁部は NIL 樹脂型の凸部または凹部が良好に転写されており、角縁にはバインダが MIM 原料より押出され偏在していることが分かる。この実験的事実より、微細な樹脂型に MIM 原料を射出した場合、型が樹脂製であっても熔融変形せず、微細部分まで射出圧力が十分に作用していると言える。このような精密に充填された成形体を低温の 573K で焼結した場合、焼結初期段階であるため内部にはナノサイズからサブミクロンサイズの開気孔の多孔質構造を呈しているが、凸部の形状は大きく変わらず、高さ方向のみ 5%程度収縮している。このような微細な多孔質構造の場合、高延性の純銅であるという材質上の理由に加え、機械的な精密研磨法では消失してしまうほど微細なサイズであるため、観察試料の調製が困難である。イオンミリング装置を用いて切断角度を精密に設定して観察試料を調製した。一方、高温の 973K で焼結した場合、表面および内部の緻密化が著しく進行し、凸部の角縁は丸みを帯びているが、マイクロ構造部の形状は保持されている。L/S=5 μ m の場合の方が凸部の先端が丸く変形していることが分かったが、この原因についてはより詳細な調査が必要である。

(a) L/S=10 μ m (b) L/S=5 μ m

Fig.12 SEM images of green compacts and sintered parts.

Fig.13 Profile shapes of a representative microscopic structure.

4・4 焼結収縮率

焼結温度の異なる試験片本体およびマイクロ構造部の高さおよび幅方向の焼結収縮率を図 14 に示す. 試験片本体およびマイクロ構造部の焼結収縮率は, 焼結温度の上昇につれて比例的に増大した後, 緩慢な増加を示すという一般的な粉末冶金での傾向と類似している. 図 10 の相対密度および図 14 の近似曲線から, 973K 以上では収縮率は両方向とも一定の約 20%に達していることが分かる. ただし, 低温では高さ方向は幅方向よりも焼結収縮率は数%程度大きい. これは高さとの寸法差による影響が成形体密度や自重による影響よりも大きいためであると思われるが, より詳細な検討が必要である. また, 試験片本体はマイクロ構造部よりも, 同温度における収縮率は低い傾向がある. これは, マイクロ構造部の方が比表面積は大きく焼結炉内での熱伝達が大きいため, 焼結の進行速度が大きいためと推察される. このことは, パターン幅の細かい L/S=5μm の構造体の方が L/S=10μm の構造体よりも同温度における焼結収縮率が 23%と大きいことから, その推察の妥当性が示唆される.

Fig.14 Effects of sintering temperature on dimensional shrinkage ratio.

5. 結 言

本研究では、数 μm ~数十 μm のマイクロ構造体の製造方法の開発を目的に、ナノ銅粉末により調製された MIM 原料を微細なラインアンドスペースパターン構造を有する NIL 樹脂型に射出成形した後、樹脂型を溶媒脱脂により除去し、酸化還元雰囲気中で 573K の低温で焼結可能な独自の NIL/ μ -SPiMIM プロセスを開発した。また、焼結温度による焼結体の相対密度への影響を調査した結果、ナノサイズの銅粉末はマイクロサイズの銅粉末よりも低温で焼結が進行し、973K で焼結体の相対密度は汎用のマイクロサイズの銅粉を用いた MIM 製品と同等の 95%以上を達成した。また、脱脂・焼結工程を炭素・酸素分析および断面 SEM 像から調査した結果、ナノサイズの銅粉末に関しては脱脂後の酸化工程が焼結進行のために極めて重要な工程であることが分かった。本プロセスにより作製したマイクロ構造体（高さ 10 μm 、幅 5 μm および 10 μm ）の形状転写性を調査した結果、成形体では極めて転写性が高く、低温焼結体（573K）では微細な多孔質構造を有し、高温焼結体（973K）では相対密度 95%の緻密な焼結体を得ることができた。

謝 辞

本研究は科研費（20560094）の助成を受けたものであることを記し、関係各位に深謝申し上げます。

文 献

- (1) 長田稔子, 西籘和明, 松崎覚, 田中茂雄, 三浦秀士, “金属粉末射出成形によるマイクロ部品の製造とその力学的特性の評価”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 70, No.698 (2004), pp.1522-1528.
- (2) 秦誠一, “マイクロ・ナノ加工技術ロードマップ”, 日本機械学会誌, Vol.111, No.1071 (2008), pp.141.
- (3) 平健輔, 田中茂雄, 西籘和明, 鹿子泰宏, “マイクロ犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形法”, 日本機械学会年次大会講演論文集, Vol.1 (2005), pp.597-598.
- (4) 松崎覚, 田中茂雄, 西籘和明, “マイクロリアクタテクノロジー”, NTS Inc., (2005) pp. 287-296.
- (5) 松崎覚, 田中茂雄, 西籘和明, “LIGA プロセスを用いた金属粉末射出成形によるマイクロ構造体の製造法”, 粉体粉末冶金協会誌, Vol.52, No.1, (2005) pp.55-59.
- (6) 西籘和明, 鹿子泰宏, 田中茂雄, “LIGA 犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形によるマイクロ構造体の製造”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.75, No.760 (2009), pp.1719-1725.
- (7) 西籘和明, 柿下健一, 田中茂雄, “レジスト薄膜インサート金属粉末射出成形によるマイクロ構造体の作製と粉末粒径の影響”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.76, No.761 (2010), pp.75-80.
- (8) 西籘和明, 柿下健一, 田中茂雄, “金属粉末射出成形により作製した銅焼結体の諸特性に及ぼすマイクロ/ナノ粉末割合の影響”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.76, No.767 (2010), pp.996-1001.