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*西 簾 和 明^{*1}, 柿 下 健 一^{*2}, 田 中 茂 雄^{*3}Fabrication of Micro-Structured Parts by Resist-Film Insert
Metal Injection Molding and Effects of Particle SizeKazuaki NISHIYABU^{*4}, Kenichi KAKISHITA and Shigeo TANAKA^{*4} Department of Industrial System Engineering, Osaka Prefectural College of Technology,
26-12 Saiwai, Neyagawa-shi, Osaka, 572-8572 Japan

The manufacturing method of resist film insert metal powder injection molding (MIM) namely Resist/ μ -SPiMIM process has been proposed. The resist film made of PMMA polymer with numerous micro-holes was used as micro sacrificial plastic mold (SP-mold). A novel molding machine which could achieve to mold without pelletizing was also used to produce the green compacts with a high efficiency in experiment by using a small amount of feedstock. The feedstock prepared by pure copper powders with various particle sizes was injection-molded into the SP-mold and the sintered parts with micro-pillar structure were produced after debinding and sintering process. The effects of particle size on density, shape-transcription and surface roughness of those sintered parts were discussed. The decreasing of particle size results in a marked improvements of surface roughness, transcription and dimensional variation of sintered parts.

Key Words: Metal Injection Molding, Micro MIM, Resist Film, Particle Size, Micro-Pillar Structure, Transcription, Copper Powder

1. 結 言

金属粉末射出成形 (Metal Injection Molding, MIM) は、粒径が十 μm から数 μm 程度の金属微粉末から成る MIM 原料を精密金型へ転写することにより、製品または構造体のサイズが 1mm 以下のマイクロ部品の製造が可能である。著者らは、MIM のマイクロ化は MIM の高品質化に基づく製造技術であると位置づけ、MIM のマイクロ化に伴う各工程での課題を克服するため、MIM のマイクロ化に特化した原料の選定および調合、金型設計、射出成形条件および脱脂・焼結条件の最適化、製品の評価方法など、マイクロ金属粉末射出成形 (Micro Metal Injection Molding, μ -MIM) に関する研究を行ってきた^{1) ~ 3)}。また、MIM 製品の寸法や構造体のサイズがより微小化すると、金型の製造、型への転写や離型が困難となり、取扱い性も低下するため、樹脂型に MIM 原料を射出成形し、その樹脂型から成形体を離型せずに取り出し、脱脂工程で樹脂型を消失さ

せ、焼結工程を経て μ -MIM 製品を得るマイクロ犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形 (Micro Sacrificial Plastic Mold Insert MIM, μ -SPiMIM) 法を提案した^{3) ~ 5)}。さらに、LIGA (Lithographie Galvanoformung Abformung) プロセス⁶⁾により作製したマイクロ構造体を犠牲樹脂型として用い、Ni 電鍍に近い形状の μ -MIM 焼結体を得る LIGA/ μ -SPiMIM プロセスを開発し、LIGA 犠牲樹脂型を製造する際の成形品質に及ぼす射出成形条件の影響、ならびに LIGA/ μ -SPiMIM プロセスにより製造された μ -MIM 焼結体の転写性に及ぼす金属粉末粒径の影響を調査した。その際、研究対象とした金属粉末は平均粒径が 10 μm もしくは 3 μm のステンレス鋼であり、それよりも小径の粉末は酸化が著しく焼結不良のため評価することができなかった。

本研究では、上述の μ -SPiMIM プロセスを発展させ、犠牲樹脂型にレジスト薄膜を用いて、金属製マイクロ構造体を作製する Resist/ μ -SPiMIM プロセスを開発した。また、広範囲な粉末粒径の影響を調査するため、数 μm からサブ μm の粒径の純銅粉末を用いて MIM 原料を調合した。それらの溶融粘度測定から射出成形性に及ぼす影響を推察し、得られた μ -MIM 焼結体の密度、形状転写性や表面粗さに及ぼす影響を調査した。

* 原稿受付 2009 年 6 月 10 日。

^{*1} 正員、大阪府立工業高等専門学校総合工学システム学科 (〒572-8572 寝屋川市幸町 26-12)。^{*2} 元大阪府立工業高等専門学校専攻科。^{*3} 正員、太盛工業(株) (〒572-0073 寝屋川市池田北町 26-1)。

E-mail: kazu@ipc.osaka-pct.ac.jp

2. レジスト薄膜インサートMIMプロセス

レジスト薄膜を μ -SPiMIM プロセスに適用した Resist/ μ -SPiMIM プロセスの工程を図1に示す。これは、X線照射・現像により作製された PMMA 樹脂製のレジスト薄膜を犠牲樹脂型として用い、これに MIM 原料を射出成形し、脱脂工程で樹脂型を溶解除去した後、焼結を経てマイクロ金属構造体を作製するプロセスである。本研究で用いたレジスト薄膜の露光には、シンクロトロン放射光（ピーク波長が 0.4nm と極めて短い光）を用いたため、光の回折の影響がほとんど無く、マスク形状を忠実にパターンニングすることが可能である。そのため、UV 露光などと比較して高い寸法精度と表面粗度が得られ、また、非常に高いアスペクト比を有する微細構造体の製造が可能である。また、レジスト薄膜には貫通した孔が開いており、MIM 原料をレジスト薄膜に射出成形する際、流動抵抗の原因となる型内のガスが容易に抜けるため、MIM 原料の転写性は優れている。さらに、レジスト薄膜の材質は PMMA 樹脂であるため、アセトンによる溶解が常温で可能であり、残炭量も極めて少なく金属粉末の焼結阻害性は低い。本研究で用いたレジスト薄膜はシリコン基板上のレジストをシンクロトロン放射光により露光し、現像工程を経て作製されるため、必然的にその使用量に制限があるが、LIGA/ μ -SPiMIM プロセスの二段転写法に比べて、一段転写法は簡便にマイクロ構造体を作製できるため、ナノ粉末など高価な材料で試作する際には有効である。

Fig. 1 Flow of resist-film insert MIM process

3. 実験方法および条件

3・1 試験片 作製対象は、リアクターやミキサーなどのマイクロ流体デバイスへの用途が期待されるマイクロ構造体で、平板上に高アスペクト比の柱が多数配置している。このマイクロ柱状構造体を作製するため、図2(a)に示すようなパターンの PMMA 樹脂製のレジスト薄膜（厚さ $200\mu\text{m}$ ）を犠牲樹脂型に使用し、図2(b)に示すような形状の MIM 成形体を得た。1つの円柱の寸法は直径 $D=50\mu\text{m}$ 、円柱の中心間距離 $f=100\mu\text{m}$ 、高さ $h=200\mu\text{m}$ である。レジスト薄膜には、単位面積当たり約 20% 程度の貫通穴を有しており、MIM 原料を射出成形する際、型内のガス抜け性に優れている。

(a) Resist pattern

(b) Molded part

Fig. 2 Geometry of resist pattern and molded part

3・2 使用材料およびバインダ量の決定方法 使用材料は、図3に示すような粒径の異なる5種類の純銅粉とワックスおよびポリアセタール樹脂系バインダを混練した MIM 原料である。純銅を研究対象材料に選定した理由は、銅は電気および熱伝導性に優れており、機能性を有するマイクロ構造体としての利用が見込め、塑性加工では加工硬化によりマイクロ加工困難であるため粉末焼結の優位性があるためである。これに加えて、マイクロからナノサイズまで粒径の大きく異なる粉末が入手でき、さらに酸化物のエリニウム図より、銅は標準生成自由エネルギーが小さく、周囲の炭素の存在によりかなり低温で還元させやすく、ナノサイズの微粒子でも焼結が可能であるためである。

5種類の純銅粉のうち、3種類は水アトマイズ法により製造された MIM 用のマイクロ粉 ($d_{50}=20\mu\text{m}$, $d_{50}=8.2\mu\text{m}$ および $d_{50}=1.5\mu\text{m}$) であり、2種類は湿式還元法および高周波プラズマ法により製造された超微粒子のナノ粉 ($d_{50}=0.30\mu\text{m}$, BET 値より換算した粒径 $d_{BET}=0.13\mu\text{m}$) である。

MIM 材に占めるバインダの体積割合 (V_b) は、式(1)に示されたように、金属粉末の真密度 (ρ_{true}) とタップ密度 (ρ_{tap}) から気孔率を算出し、これにバインダ係数 (A) を乗じることにより算出した。

	(a) $d_{BET}=0.13\mu\text{m}$	(b) $d_{50}=0.3\mu\text{m}$	(c) $d_{50}=1.5\mu\text{m}$	(d) $d_{50}=8.2\mu\text{m}$	(e) $d_{50}=20\mu\text{m}$
Manufacturing method	Radio frequency plasma method	Wet reduction method	Water atomization method		
SEM image
Tap density, ρ_{TAP} (g/cm ³)	0.66	2.10	3.50	4.80	4.81
Specific surface area (m ² /g)	5.1	1.6	0.65	0.101	0.125

Fig. 3 Properties of copper powders with various particle sizes

$$V_b = A \left(1 - \frac{\rho_{Top}}{\rho_{True}} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

タップ密度を変数として用いた理由は、粉末粒径が小さくなると比表面積が大きくなり接触抵抗が増し、タップ密度は小さくなるが、バインダ量を決定する際に粉末粒径を考慮する必要がある、これをタップ密度で表現することが有効であると考えたからである。本研究では、MIMの量産に使用されている $d_{50}=8.2\mu\text{m}$ 銅粉のMIM原料のバインダ割合 $V_b=35\%$ から算出したバインダ係数 $A=0.775$ を用いた。

3・3 作製方法および条件 本研究で使用した微量混練射出成形機は、図4(a)に示すような堅型の卓上サイズで、汎用射出成形機に比べて非常に小型（高さ859mm、シリンダ圧0.8MPa）である。原料の混練は、図4(b)に示すように混練槽に金属粉末およびバイン

ダを投入し、プランジャを回転させてワイゼンベルグ効果により行う。混練条件は混練槽の温度、プランジャの回転速度および混練時間により変更可能である。

射出成形は、図4(c)に示すように本体上部に設置したエアシリンダに圧縮空気を送り、プランジャを突き出し、MIM原料を金型のキャビティ内へ高速で充填する。

量産用の混練機では数kgから数百kgの材料を1バッチ量とするため、混練の均一性は乏しく最終製品の品質に悪影響を及ぼす。また、汎用射出成形機では大量のペレットをスクリーンで可塑化し、同一のスクリーンで計量を行うため、成形体のショット間の計量ばらつきが大きい。一方、本機は最小射出容量が0.05ccと微量である（ほぼペレット1粒分に相当する）ため、1つの成形体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、成形体のショット間の計量ばらつきが小さく、さらに高価なナノ粉末の材料調合の検討や試作に適している。

図4(d)に示すように、レジスト薄膜を金型にインサートし、MIM原料を射出成形した後、レジスト薄膜とMIM成形体を離型せずに金型から一体で取り出し、アセトン溶媒中でレジスト薄膜を溶解した。その後、工業用脱脂焼結炉（島津メクテム㈱、VHSgr, 40/40/100-M）を用いて、大気中400℃で2hr加熱脱脂し、ArおよびH₂雰囲気中900℃で2hr焼結を行った。

3・4 評価方法 粉末粒径の異なる銅粉末とバインダを用いて調合したMIM原料をメルトインデックサ（㈱東洋精機製作所製、キャピラリ径2mm、キャピラリ長8mm）を用いて、設定荷重50N、設定温度180℃の条件で7回測定したMFR値から換算して熔融粘度を算出した。また、犠牲樹脂型および焼結体の外観を走査電子顕微鏡（日本電子㈱、JSM-6380LA）により観察し、レーザー顕微鏡（キーエンス㈱、VK-8500）を用いて形状測定を行い、焼結体の凸部先端部の表面粗さを測定した。さらに、デジタルマイクロスコープ

Fig. 4 Direct mixing-injection molding machine

(株式会社エンス製, VH-8000) を用いて, 図 5(a)に示すように焼結体の凸部先端部の縁半径 (R) を測定し, 転写性の評価を行なった. さらに, 図 5(b)に示すように焼結体の凸部の直径 (D) を同様に測定し, その平均直径から寸法ばらつきを評価した.

Fig. 5 Evaluation of sintered part

4. 実験結果および考察

4・1 MIM原料の特性 5種類の銅粉の粒径と, 粉末のタップ密度, およびそれらの粉末から調査された MIM 原料のバインダ割合と熔融粘度の関係を図 6 に示す. 粉末の粒径が小さいほどタップ密度が低下するため, (1)式よりバインダ量が多くなり, MIM 原料の熔融粘度が低下している. とりわけ, $d_{BET}=0.13\mu\text{m}$ を用いた MIM 原料の熔融粘度は他の粒径の粉末の熔融粘度の低下傾向と比較してその低下が大きい. この理由を, 図 7 の粉末とバインダの混合状態の模式図を用いて後述する.

一般に, 粒子間には, ①表面張力により粉末表面に付着する潤滑層, ②粉末同士の隙間に入り込み流動に寄与しない拘束媒体, および③流動性に大きな影響を及ぼす自由媒体からなる. 図 7(a)のマイクロ粉末の場合は, 単一粒子がほぼ均一に分散し, 凝集しないため, 粉末の隙間にバインダが配置し, 粒径に応じた量のバインダ量となり, バインダは粒子間の潤滑層または拘束媒体として作用するため, 熔融粘度は安定している. また, ナノ粉末の場合でも図 7(b)のように分散している場合はマイクロ粉末と同様であると思われるが, 本研究では図 7(c)のようにナノ粉末は凝集しやすく, バインダが凝集した粒子間に配置することはできず, 粒子間の隙間に配置すべき量のバインダ (拘束媒体) が自由媒体として作用するため, ナノ粉末の熔融粘度を大幅に低下させたと考えられる. つまり, 見掛けの粒径が大きくなったにもかかわらず(1)式の粒径の値に d_{BET} 値を代入してバインダ量を決定したため, 結果的に

にバインダ量が過剰となったと考えられる. それ故, (1)式のバインダ係数 A に粉末の凝集度を考慮する必要があることが分かった.

(a) Tap density and binder content

(b) Melt viscosity

Fig. 6 Properties of MIM feedstock with various particle sizes of metal powder

Fig. 7 Configuration interaction of binder in MIM feedstock with varied particle size

4・2 成形体および焼結体の外観形状 レジスト薄膜に MIM 原料を射出成形した後, レジスト薄膜を溶媒で溶解除去した成形体および焼結体の SEM 像を図 8 に示す. 成形体では, $d_{BET}=0.13\mu\text{m}$ 粉は粒径が最も小さいが, 凝集による二次粒子により $d_{50}=8.2\mu\text{m}$ 粉と同等程度の粉末粒径になっている. $d_{50}=0.3\mu\text{m}$ および $d_{50}=1.5\mu\text{m}$ については, 粒子の形態が確認できない

Fig. 8 SEM images of green body and sintered part manufactured by using copper powders with various particle sizes

ほど小さく、非常に良好な成形体を得ることが可能であることが分かった。特に $d_{50}=20\mu\text{m}$ の場合、凸構造体の直径方向に粒子が理論上2個しか充填できないため、MIM原料の粘度を低く調整した場合においても、粒子同士の拘束、もしくは犠牲樹脂型との摩擦抵抗により充填が困難になる可能性がある。一方、(e) $d_{50}=20\mu\text{m}$ 粉以外の焼結体では、概ね良好な焼結体を得られた。(b) $d_{50}=0.3\mu\text{m}$ 粉の焼結体表面は平滑であるが、変形量は大きい。この原因は4-1節で述べたように、粉末の凝集により自由媒体が多いためである。ナノ粉末を効果的に利用するには、粉末の製造から焼結に至るまでの過程で凝集させないことが理想的であるが、既存技術では非常に難しい。しかし、ナノ粉末が凝集することにより、MIM原料の熔融粘度を一次粒子の直径以上に低下させられる利点はあるため、バインダの成分や配合割合の選択が重要である。

4・3 焼結体の密度 図9は、(2)式から算出した焼結体の相対密度(R_{SD})と粉末の粒径(d)の関係を示す。

$$\rho_s = \frac{\rho_g}{(1 - \Delta L / L_0)^3} \dots\dots\dots (2)$$

(2)式の焼結体密度(ρ_s)は、脱脂体密度(ρ_g)、脱脂体の寸法(L_0)、脱脂体を焼結した収縮量(ΔL)から求めた。焼結温度を低く設定したため全体的に焼結体の相対密度は低い、マイクロ粉末では90%程度に達している。しかし、ナノ粉末の場合は80%もしくはそれ以下の低い値であった。本研究では粉末粒径が小さくなるにつれ、バインダ量を増加させているため、粉末の配位数が小さくなり、これらが焼結密度を低下させる原因であると考えられる。

4・4 焼結体の表面粗さ 成形体および焼結体の構造体凸先端部の表面粗さを図10に示す。粉末粒径が小さくなると、成形体の表面粗さは小さくなる傾向が見られたが、 $d_{BET}=0.13\mu\text{m}$ 粉の場合は混練時におけ

Fig. 9 Relative sintered density and shrinkage rate versus particle size

Fig.10 Surface roughness versus particle size

る二次粒子の影響で表面粗さが $d_{50}=8.2\mu\text{m}$ 粉の場合と同等になった。成形体は一般的にバインダを含むため、表面粗さは金型に依存すると考えられるが、流動先端部に粉末が多く存在していると思われる。一方、焼結体に関しても同様の傾向を示した。一般的に焼結温度を上昇させることにより表面粗さは改善可能であるが、

本研究で用いた試験片の柱状構造体は非常に微細であるため、焼結温度が高すぎると保形性が失われ、倒壊する可能性が高く、焼結温度を上昇させることには限度がある。

4・5 焼結体先端部の転写性 図11は、粉末粒径(d)と焼結体先端部の縁角(R)の関係を示す。粉末粒径が小さくなるほど縁角が小さくなり、またそのばらつきも小さくなる傾向が見られた。特に、粒径が数十 μm から数 μm に小さくなると、縁角が小さくなり、焼結体の転写性が大幅に向上している。しかし、 $d_{50}=1\mu\text{m}$ 以下のナノ粉末を使用しても、縁角は $R=5\mu\text{m}$ が限度であり、焼結体の転写性の改善には大きな効果が見られないことが分かった。

Fig.11 Radius of edge versus particle size

4・6 焼結体凸部の寸法偏差 図12に粉末粒径(d)と焼結体の凸部の平均直径の偏差(ΔD)を示す。粒径が数十 μm からサブ μm に小さくなると、寸法偏差は $4\mu\text{m}$ から $2\mu\text{m}$ 以下に小さくなり、焼結体の寸法安定性が向上しており、粉末の小径化による効果が見られる。しかし、 $d_{50}=0.13\mu\text{m}$ 粉の寸法偏差は $d_{50}=0.30\mu\text{m}$ 粉の場合よりも大きく、粉末の小径化による効果は現れていないことが分かった。これは、 $d_{50}=0.13\mu\text{m}$ 粉は

Fig.12 Difference of diameter versus particle size

$d_{50}=0.30\mu\text{m}$ 粉よりも製造方法の違いや小径化による比表面積の差異から酸化が著しく大きく、また凝集度も高いため、焼結が不安定であったことが原因である可能性が高いと考えられる。そのため、粒径がサブ μm 程度の粉末の場合は、転写性や寸法精度の向上は単純に粉末が微粒子化することによる効果は期待できず、逆にナノ粉末の高い凝集度や低いかさ密度などの理由により粒子配列が不均一となり、これにより転写性や寸法精度に制限を与えた可能性が高いと思われる。

5. 結 言

本研究ではナノ粉末とマイクロ粉末の粒径の異なる銅粉末を用い、MIM原料の熔融粘度、焼結密度、表面粗さ、転写性、寸法ばらつきを調査した。実験結果より、以下の知見が得られた。

(1)ナノ粉末においてバインダ量を決定する際は、粉末の凝集を考慮する必要がある。

(2)焼結体の表面粗さは粉末粒径が小さくなると低下したが、 $D_{50}=1\mu\text{m}$ 以下ではその効果が見られなかった。

(3)焼結体の転写性および寸法ばらつきは、粉末粒径が小さいほど小さくなる傾向が見られたが、 $D_{50}=1\mu\text{m}$ 以下のナノ粉末ではその効果が見られなかった。

文 献

- (1) Miura H., Takagi K. (Joint translators), German R.M. (Author), Science of powder metal (In Japanese), *Utidaroukakuho* (1996).
- (2) German R.M., Bose A., Injection Molding of Metals and Ceramics, *MPIF* (1997).
- (3) Osada T., Nishiyabu K., Matsuzaki S., Tanaka S., Miura H., Fabrication and Evaluation of Micro Parts by Metal Injection Molding, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 70, No.698 (2004), pp.1522-1528.
- (4) Matsuzaki S., Tanaka S., Nishiyabu K., Micro-reactor Technology, *NTS Inc.*, (2005) pp. 287-296.
- (5) Matsuzaki S., Tanaka S., Nishiyabu K., Fabrication Method of Micro Structured Parts by Metal Injection Molding with LIGA Process, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.52, No.1, (2005) pp.55-59.
- (6) Nishiyabu K., Basics of Powder Compaction and Material Processing III : Recent Advance in Metal Powder Injection Molding, Lecture, *Journal of the Japan Society of Materials Science*, Vol.58, No.1, (2009) pp.87-92.
- (7) Nakajima N., Umeda A., LIGA Process, (1998), Advanced Machining Technology & Development Association ed., *The Nikkan Kogyo Shimbun Ltd.*
- (8) Satome Y., Development of Nano-die and Mechanical Parts by Electroforming (I), *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol.55, No.4, (2004) pp.248-253.