

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 15 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560107

研究課題名(和文) ナノファイバインプリント樹脂型粉末射出成形による高アスペクトマイクロ構造体の創製

研究課題名(英文) Fabrication of High Aspect Micro-structured Parts by Nano-fiber Imprinting Plastic Molding

研究代表者

西籾 和明 (NISHIYABU, Kazaki)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：30208235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、エレクトロスピンニング(ES)ナノファイバによるインプリント(NFI)樹脂型の製造法を提案し、得られたNFI樹脂型にナノサイズの粉末からなるペーストを充填し、脱脂・焼結を経て数ミクロン程度の高アスペクト比のマイクロ構造体を得る新規のプロセスを開発した。最小幅1 μm 、高さ10 μm の微細構造(ラインアンドスペース、円柱、円孔)を有するNFI樹脂型の作製に成功した。そのNFI樹脂型に、サブミクロン級のニッケル粉末や酸化チタン粉末と水溶性バインダを混練したペーストをコンタクト印刷し、溶媒脱脂後に健全な脱脂体を得て、それを高温焼成して微細構造を有する焼結体を得る過程での形状変化について調査した。

研究成果の概要(英文)：This study aims to fabricate the micro-structured parts using nano-powder via compaction process by printing. The sacrificial plastic mold (SP-mold) which is derived from melting nanofiber produced by electron spinning (ES) method which provides a simple and versatile method for generating ultra-thin fibers using variety of materials is used. The original form made of silicon has micro-sized structures with line and space patterns, circular hole or column. The material used for printing is the mixture of nano-scale Ni or TiO₂ powders and water-soluble binder. It was shown from the results of surface observation that the SP-mold with micro-structures of 1 micron wide and 10 micron high in minimum size could be obtained finely, and also the sound sintered parts were obtained.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 ・ 機械材料・材料力学

キーワード：粉末成形 ナノ粉末 ナノファイバ マイクロ構造体 転写性 コンタクト印刷 ナノインプリント 犠牲樹脂型

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究で対象とした金属およびセラミックス等の粉末射出成形 (Powder injection molding, PIM) は、プラスチック射出成形と粉末焼結を組み合わせた複合の製造技術であり、複雑な形状の小型精密部品の量産に優れている。PIM の材料およびプロセス上の特徴は、大量の有機バインダを使用して粉末に流動性を付与し、射出成形による保形後に脱脂によりそれらを除く『高度なポリマー活用技術』にある。研究代表者らは、これまで金属粉末射出成形 (Metal injection molding, MIM) のマイクロ化に関する研究を行ってきた。図 1 に示すように、MIM は型転写技術を応用した粉末成形加工であり、そのマイクロ化には型の加工精度の向上が重要である。そこで、研究代表者らは PIM 独特のポリマー活用技術と精密樹脂加工により、マイクロ金属粉末射出成形 (μ -MIM) の高精度・高集積化の実現を目指してきた。

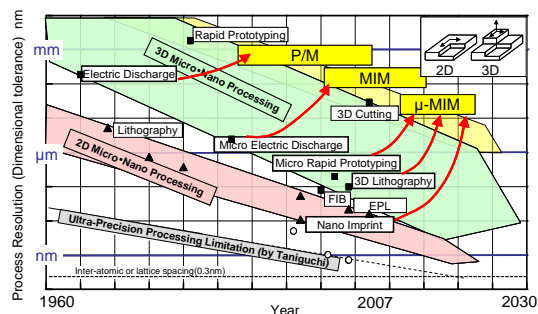


図 1 超精密加工の加工精度と MIM のマイクロ化

(社)日本機学会 機械材料・材料加工部門 第六技術委員会で作成されたマイクロ・ナノ加工における技術ロードマップに、粉末冶金(P/M)および MIM の加工精度を示した。これにより、MIM のマイクロ化には高精度な樹脂加工が必要であることが示唆される。

(2) MIM の製品や構造のサイズがマイクロスケールに近づくほど、金型製造技術が高度化するだけでなく、金型への高転写性や、それを実現させるための微粉末の使用による粘度増加、成形品の離型性およびハンドリング性の低下など、 μ -MIM の実現には様々な課題がある。そこで、研究代表者らは樹脂型を用いて MIM 原料を射出成形し、脱脂工程で樹脂型を除去するマイクロ犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形 (Sacrificial Plastic Mold Insert MIM, μ -SPiMIM) 法を提案した。 μ -MIM の高集積化を実現するため、LIGA (独語の略称: Lithographie: リソグラフィ, Galvanofornung: 電鍍, Abformung: 成形) プロセスにより作製した精密樹脂成形品を MIM の型に用い、脱脂・焼結を経てマイクロ構造体を製造する LIGA/マイクロ犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形 (LIGA/ μ -SPiMIM) 法を開発した。これにより、MEMS に代表される半導体プロセスでは製造不可能な耐久性の高い材質 (高耐食性ステンレス鋼 SUS316L) で、図 2 に示すような幅 $50\mu\text{m}$ 、高さ $200\mu\text{m}$ (アスペクト比=4) の

マイクロ柱状構造体の量産化技術を世界で初めて確立した。

(3) 平成 20~22 年度の科学研究費補助金 (基盤研究(C)一般) の課題 No.20560094 において、ナノインプリント (NIL) 犠牲樹脂型インサート粉末射出成形 (NIL/ μ -SPiMIM) 法を提案し、その製造法をナノ銅粉末 (平均粒径 $D_{50}=700\text{nm}$) に適用し、図 2 に示すような幅 $5\mu\text{m}$ 、高さ $10\mu\text{m}$ (アスペクト比=2) のラインアンドスペース (L/S) のマイクロ構造体の作製に成功した。本結果から、高精密度な NIL 樹脂型を用いるとナノ粉末の転写性の効果が実証でき、加えてマイクロ構造体へのナノ粉末の充填性を改善し、ナノ銅粉末の脱脂・焼結条件の最適化に成功し、高品質なマイクロ構造を有する焼結体を得る独自の製造条件を見出した。

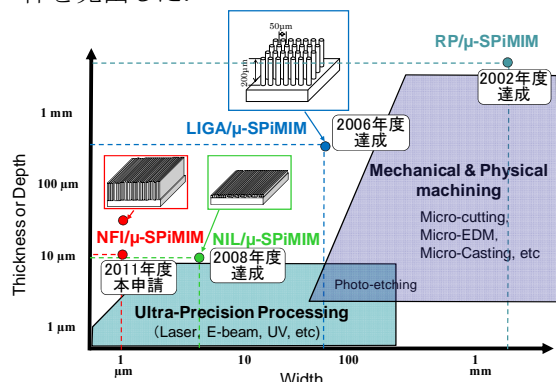


図 2 これまでの実績と本研究対象の NFI/ μ -SPiMIM の構造スケール

(4) 図 3 の国内外の粉末成形によるマイクロ構造体のサイズ比較から明らかなように、研究代表者らが開発した LIGA/ μ -SPiMIM や Regist/ μ -SPiMIM 法は他の技術と同等以上の高い性能を有している。NIL/ μ -SPiMIM によるマイクロ構造体の製造法は、国内外において前例の無い極めて微細なサイズの構造体が製造可能な技術である。しかし、図 2 に示すような幅 $1\mu\text{m}$ 、高さ $10\mu\text{m}$ 以上 (アスペクト比=10 以上) の高アスペクト比の構造体を得る NIL 樹脂型は製造不能のため使用できない。そのため、その代替となる樹脂型の製造法を開発する必要がある。

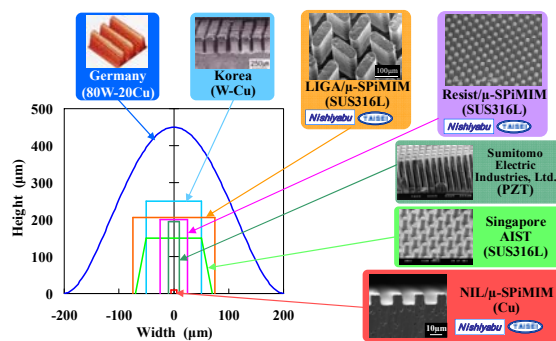


図 3 粉末成形によるマイクロ構造体のサイズ比較

2. 研究の目的

(1) 本研究は、マイクロ金属粉末射出成形 (μ -MIM) の高精度・高集積化を阻んでいる製造上の課題を克服するため、研究代表者らが世界に先駆けて開発してきた犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形 (μ -SPiMIM) の犠牲樹脂型の製造に用いるナノインプリント法の製造限界 (幅 $5\mu\text{m}$, 高さ $10\mu\text{m}$, アスペクト比=2) を超える犠牲樹脂型の製造法を開発する。

(2) 幅 $1\mu\text{m}$, 高さ $10\mu\text{m}$ 以上 (アスペクト比=10 以上) のラインアンドスペースパターン of マイクロ構造体の作製を目標に、エレクトロスピンニング法により製造したナノファイバをインプリント樹脂型に適用し、ナノ粒子の樹脂型への充填挙動や脱脂・焼結条件を調査し、MEMS デバイス等の設計・製造法への応用可能性を調査する。

3. 研究の方法

(1) 本研究は、エレクトロスピンニング法により作製したナノファイバシートをナノインプリント犠牲樹脂型に用い、その犠牲樹脂型にナノ粒子をコンタクト印刷し、脱脂・焼結工程を経て高アスペクト比のマイクロ構造体を得る革新的な製造方法を実証する。

(2) ナノファイバ特有のマイクロフィブリル構造から発現し得るナノインプリント時の高い転写性効果を調査するとともに、コンタクト印刷に使用するナノ粒子とバインダの調製と、高集積化されたナノファイバインプリント犠牲樹脂型へのナノ粒子の充填挙動を調査し、得られた成形体の脱脂・焼結条件がマイクロ構造体の品質に及ぼす影響を明らかにする。本研究で提案する ES ナノファイバインプリントを用いたマイクロ犠牲樹脂型インサート粉末印刷(NFI/ μ -SPiPP)の工程を図 4 に示す。

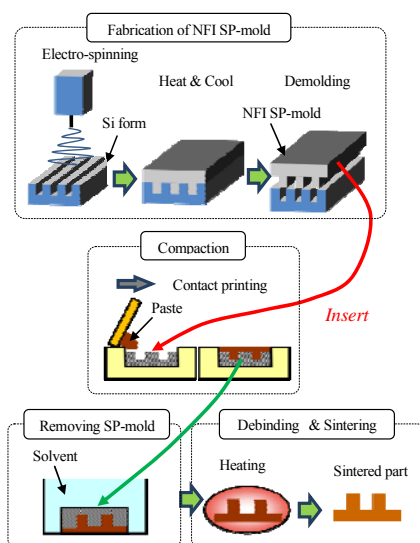


図 4 ナノファイバインプリントを用いたマイクロ犠牲樹脂型インサート粉末印刷工程

(3) PMMA 樹脂を DMF と CHCl_3 で溶解した紡糸溶液 (樹脂濃度 17mass%) を ES ナノファイバ装置のシリンジに注入し、 3.6ks 間電場を与えて紡糸し、Si 製ナノインプリント型の表面にナノファイバを製膜した。これを 140°C に加熱乾燥し、室温まで冷却した。この段階でのナノファイバは薄膜であるため取扱い性が乏しいため、ES ナノファイバの作製に使用した紡糸溶液をナノファイバの被膜の上に塗布し、 80°C に加熱した後で室温まで冷却し、型から外して ES-NFI 犠牲樹脂型を得た (図 5)。

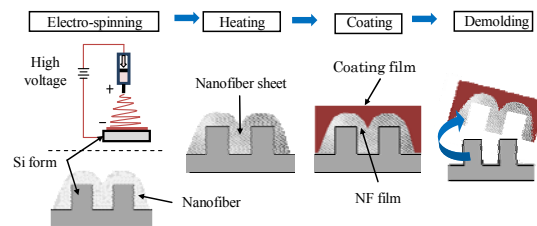


図 5 エレクトロスピンニング (ES) 法による NFI 犠牲樹脂型の製造法

4. 研究成果

(1) ES-NFI 犠牲樹脂型と注型法により作製した犠牲樹脂型の形状を Si 型の形状と併せて図 6 に示す。これは、幅 $w=50\mu\text{m}$ のパターンの例である。(a)Si 型の凹型の形状に対して、(b)ES-NFI 犠牲樹脂型はやや収縮しているが、反転した凸型に良好に転写されている。一方、注型法により作製した犠牲樹脂型は Si 型の凸部よりも両側に広がり幅広く、先端部に欠損部が見られ、ES-NFI 犠牲樹脂型の場合に比べて転写性が低い。このことから、微細な犠牲樹脂型の作製において ES ナノファイバによる樹脂型の製造法は有用である。

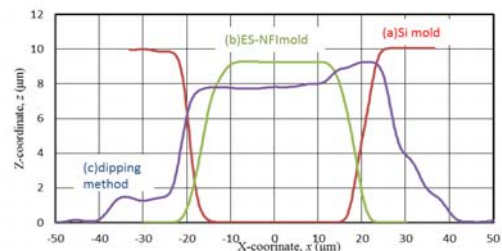


図 6 NFI 法と注型法により作製した犠牲樹脂型の形状の比較 ($w=50\mu\text{m}$)

(2) 異なるアスペクト比の L/S パターンと円柱を有する Si 型と、Si 型を用いて作製した ES-NFI 犠牲樹脂型の SEM 像を図 7 と図 8 に示す。図 7 の L/S パターンの場合、ES-NFI 犠牲樹脂型はどのサイズにおいても Si 型の形状を良好に転写しており、L/S パターンの直線性が保たれており、角縁部は鋭角であることが分かる。一方、図 8 の円柱パターンの場合、(a) $w=1\mu\text{m}$ で欠損している箇所もいくつか見られるが、総じて円柱の角縁部は鋭角な形状が表れており、ES-NFI 犠牲樹脂型は Si 型の凸形状を良好に転写されている。

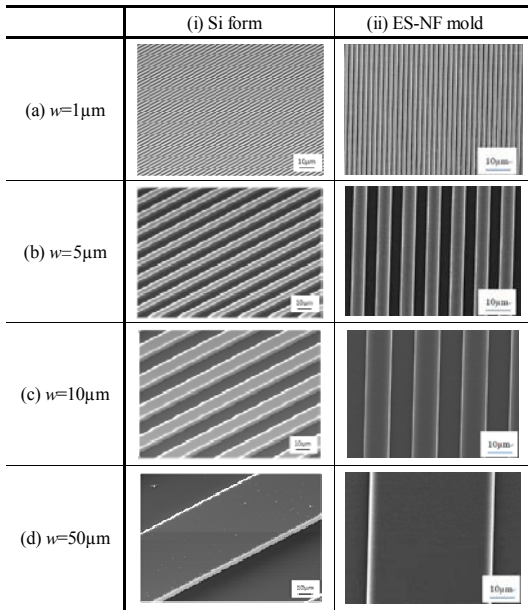


図7 Si型とES-NFI樹脂型のSEM像 (L/Sパターン)

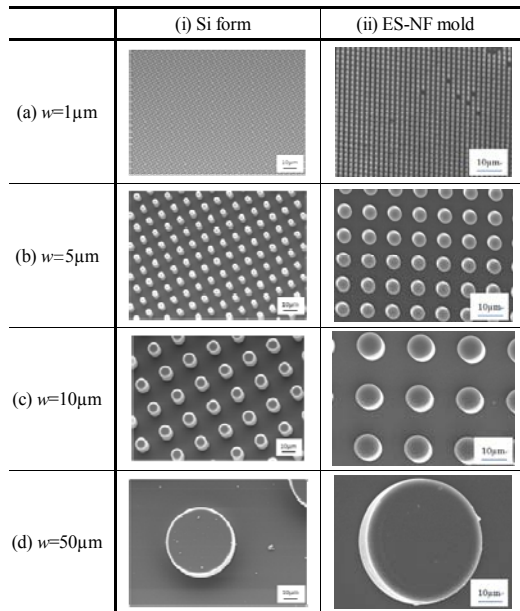


図8 Si型とES-NFI樹脂型のSEM像 (円柱パターン)

(3) 図9より、ES-NFI犠牲樹脂型の除去後の成形体には直線が蛇行している部分、粉末の充填が不十分な箇所、および亀裂が発生している箇所が見られる。 $w=50\mu\text{m}$ の試験片には気孔も見られ、粉末の充填密度が低い箇所もある。成形体の品質としては不十分ではあるが、数 μm のマイクロ構造体の形態を保持しているため、バインダ成分や配合割合を最適化し、印刷時の圧力付与により品質が改善できる。焼結体は成形体の形状品質の影響を受けている部分もあるが、粉末の未充填や亀裂および気孔が焼結により消失している。 $w=5\mu\text{m}$ 以上の構造体では焼結後も凸部は見られるが、 $w=1\mu\text{m}$ では凸部は見られないため、このサイズでの形状保持は困難である。

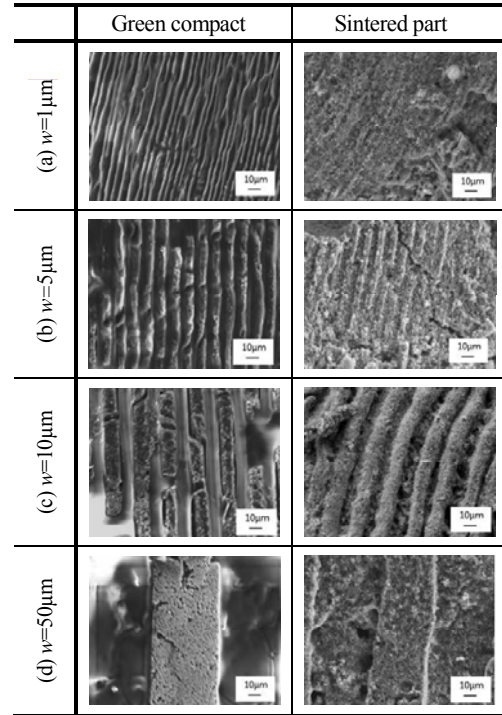


図9 成形体と焼結体のSEM像 (L/Sパターン)

(4) ES-NFI樹脂型、 TiO_2 成形体および焼結体の形状を図10に示す。Si型と比較してES-NFI犠牲樹脂型は乾燥時にNFが収縮し、転写性が低下した。また、成形体にはコンタクト印刷時に亀裂が生じ、転写性が低下した。さらに、脱脂・焼結時に形状が乱れたため、さらなる改善が必要である。

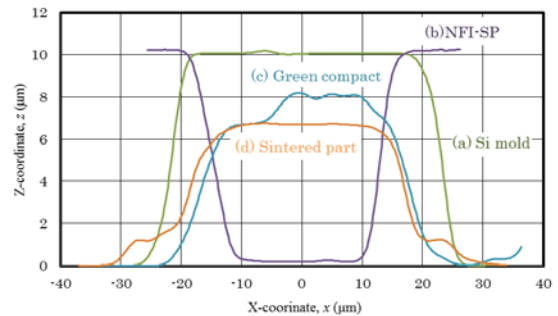


図10 Si型と成形体・焼結体の断面形状 (L/Sパターン)

(5) ESナノファイバインプリント犠牲樹脂型インサート粉末印刷(ES-NFI/SPiPP)によるマイクロ構造体の新規製造法を提案し、ナノサイズの TiO_2 粒子と水溶性バインダにより調製したペーストをES-NFI樹脂型にコンタクト印刷し、成形体および焼結体の形状転写性を評価した。ES-NFI犠牲樹脂型はSi型を良好に転写し、ESナノファイバを用いたマイクロ犠牲樹脂型の製造は有用である。また、ES-NFI犠牲樹脂型へのナノ粉末ペーストの印刷により作製された成形体は形状の乱れ、亀裂や粉末の充填不足などの欠陥が発生したが、数 μm のマイクロ構造体の形態を保持しているため品質改善が可能である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- ①西藪和明, 田邊大貴, 鹿子泰宏, 田中茂雄, マイクロおよびサブマイクロ銅粉末射出成形体の脱脂・焼結挙動, 日本機械学会論文集(A編), 査読有, Vol.79, No.807, 2013, 1593-1603
DOI:10.1299/kikaia.79.1593
- ②Kenji Okubo, Shigeo Tanaka, Hiroshi Ito, Kazuaki Nishiyabu, Manufacturing of a 316L stamper for imprinting by Micro Sacrificial Plastic Mould insert MIM (μ -SPiMIM), Powder Injection Moulding International, 査読無, Vol.6, No.2, 2012, 71-75
- ③西藪和明, 田邊大貴, 鹿子泰宏, 田中茂雄, 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, 日本機械学会論文集(A編), 査読有, Vol.77, No.780, 2012, 1378-1387

〔学会発表〕(計15件)

- ①桜井晋也, 川上慈朗, 西藪和明, エレクトロスピンニングナノファイバによるマイクロインプリント樹脂型の作製, 日本機械学会 2013年度年次大会, 2013.9.8, 岡山
- ②桜井晋也, 川上慈朗, 西藪和明, ES ナノファイバインプリント犠牲樹脂型ナノ粉末印刷によるマイクロ構造体の作製, 日本機械学会 2013年度年次大会, 2013.9.8, 岡山
- ③桜井晋也, Mohd Ikhwan Helmi Jusoh, 西藪和明, ES ナノファイバインプリント樹脂型ナノ粉末印刷によるマイクロ構造体の作製, 第4回日本複合材料合同会議(JCCM-4) 2013.3.7, 東京
- ④西藪和明, 長井孝太郎, 大久保健児, 田中茂雄, デジタル画像計測による複雑形状を有するMIM焼結部品の変形解析, 日本機械学会 2012年度年次大会, 2012.9.9, 金沢
- ⑤西藪和明, 大久保健児, 田中茂雄, Fe-45Niパーマロイ粉末射出成形体の充填挙動とその焼結体の軟磁性特性, 日本機械学会 2012年度年次大会, 2012.9.9, 金沢
- ⑥Kazuaki Nishiyabu, Kenji Okubo, Shigeo Tanaka, Filling behaviour and magnetic properties of Fe-45Ni Permalloy micro-MIM parts, EURO POWDER METALLURGY Congress & Exhibition (EuroPM2012), 2012.9.16, Switzerland
- ⑦Kazuaki Nishiyabu, Kenji Okubo, Shigeo Tanaka, Deformation analysis of complex shaped Ti-MIM parts by digital image measurement, EURO POWDER METALLURGY Congress & Exhibition (EuroPM2012), 2012.9.16, Switzerland
- ⑧西藪和明, 田邊大貴, 鹿子泰宏, 田中茂雄, 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, 粉体粉末冶金協会 平成23年度春季大会,

2011

- ⑨大久保健児, 田中茂雄, 伊藤浩志, 西藪和明, 犠牲樹脂型インサートMIMによるSUS316Lインプリント用スタンパーの製造, 粉体粉末冶金協会 平成23年度春季大会, 2011.6.3, 東京
- ⑩大久保健児, 田中茂雄, 伊藤浩志, 西藪和明, 犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形によるインプリント用スタンパーの開発, 日本機械学会 2011年度年次大会, 2011.9.11, 東京
- ⑪増永賢司, 西藪和明, 橋本知久, 森本純司, 田中茂雄, 軟磁性粉末射出成形体の充填密度に及ぼす材料および射出成形条件の影響, 日本機械学会 2011年度年次大会, 2011.9.11, 東京
- ⑫大久保健児, 田中茂雄, 伊藤浩志, 西藪和明, Manufacturing of 316L Stamper for Imprinting by Micro Sacrificial Plastic Mould Inserted MIM, Euro Powder Metallurgy Congress & Exhibition (EuroPM2011), 2011.10.9, Spain
- ⑬西藪和明, 金属粉末射出焼結体の非接触ひずみ分布計測手法, 粉体粉末冶金協会, 第23回射出成形技術・評価研究会(招待講演), 2011.11.4, 京都
- ⑭西藪和明, 焼結体の変形特性の評価法, 日本機械学会 No.11-107 特別講演会(招待講演), 2011.12.6, 大阪
- ⑮西藪和明, マイクロ犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形法, 大阪ベイエリア金属系新素材コンソーシアム, 第3回セミナー(招待講演), 2011.3.1, 兵庫

〔図書〕(計2件)

- ①Kazuaki Nishiyabu, Some Critical Issues for Injection Molding, Chapter 5 Micro Metal Powder Injection Molding, InTech, 2012, 105-131頁(全270頁)
- ②Kazuaki Nishiyabu, Powder space holder metal injection molding (PSH-MIM) of micro-porous metals, Handbook of metal injection molding, Woodhead Publishing Ltd. 2012, 349-390頁(全612頁)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

- ①名称: マイクロ構造体の製造方法
発明者: 西藪和明
権利者: 学校法人 近畿大学
種類: 特許
番号: 2014-025470
出願年月日: 2014年2月13日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

西藪 和明 (NISHIYABU, Kazuaki)
近畿大学・理工学部・准教授
研究者番号: 30208235