ポリイミド部材の３Ｄ造形技術の開発

山形県工業技術センター　置賜試験場
特産技術部長　大津加　慎教
（2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022228-B3）

キーワード：ポリイミド，ポリアミック酸，３Ｄ造形

１．研究の目的と背景

スーパーエンジニアリングプラスチック（スーパーエンプラ）の中でも高耐熱(Tg375℃以上)・高耐薬品性であるポリイミド(PI)は，金属代替による軽量化ニーズに適合している材料である．しかし，その耐熱性の高さから成形加工が困難であり，ほぼフィルム状の部材供給に留まっている．PI は，製造上の制約から前駆体高分子化合物であるポリアミック酸(PAA)を有機溶媒に 10～20%の濃度で溶解した状態のワニスと呼ばれる形態で供給されており，これを塗布して加熱乾燥させたものが PI フィルム製品となる．PI フィルム製品を粉砕したものを用いた成形も行われているが，上述の様にその耐熱性の高さから粉末冶金技術[1)]での成形が困難であることと，フィルム化・粉砕・成形といった製造に係る時間的・労力的・エネルギー的コストが高くなるという問題がある．

しかしながら，PAA は熱可塑的性質をもつ高分子化合物であるため，加熱成形に供することが可能と考えられる．粉末化した PAA を原料として用いて，レーザー加熱による造形工程でイミド化反応を伴った 3D プロセッシングを行い PI 造形物を供給することで新たな市場が形成されると期待される．

本研究では，粉末床（パウダーベッド）方式での造形機構に倣い，PAA 粉末を原料として化学反応(図 1)を伴ったレーザープロセッシングによる PI 部材の造形技術，およびレーザープロセッシング中の PAA から PI への反応進行を機上にて非接触かつ造形ステージから脱着せずに機上観察で確認する手法を検討した．

造形に用いるレーザーは，PAA および PI の反射率測定と CO2 レーザー(10.6μm)，赤外線レーザー(1064nm)および紫外線領域（455nm および 355nm）の予備検討を行い，波長 455nm のレーザーを選定した．

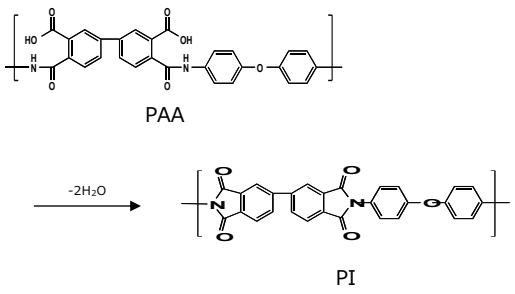


図 1　PAA から PI への化学反応

観察は，近年 InGaAs イメージセンサ[2)]の開発により評価技術が進展している近赤外（短波長赤外）領域を利用して，粉末床を非破壊・非接触で評価することとした．予備検討を行い，観察は波長 1450nm の照明を使用した．

２．実験方法

2・1　PAA 粉末

2・1・1　PAA 粉末の調製

PAA の 18%NMP 溶液(T&K TOKA 社製，PAA-1)を原料とした．重量比で PAA-1 ワニス/NMP/IPA=1/1/1 溶液 750g を 2 流体霧化ノズル（スプレーイングシステムジャパン製，SUJ22B）を用いて液圧 0.05MPa，スプレー圧 0.05MPa で霧化したものを，約 1300ml の IPA を入れた直径 300mm のガラス容器にノズル-液間距離 250mm で噴霧した．沈殿した粉末を濾過・IPA 洗浄を繰り返して室温で減圧乾燥して調製した．得られた粉末は粒度分布測定装置（日機装製，マイクロトラック MT3300EXⅡ）で粒度分布を測定した．電子顕微鏡（日本電子製，JSM-6610LA）で形態を観察した．

2・1・2　イミド化時の収縮率評価

PAA の 18%NMP 溶液をアルミニウム板(A1050，t0.3mm)にアプリケーターで塗布して 250℃で 5 時間乾燥した．幅 10mm，長さ 80mm に切り出して反りの持ち上がり量を非接触三次元測定機（三鷹光器社製，NH-3SP），膜厚をマイクロメータで測定して，アルミニウム特性値（線膨張係数 23.6×10^{-6}ppm，弾性率 691GPa）および PI の特性値（線膨張係数 55×10^{-6}ppm/K，弾性率 4100MPa）を用いて算出した．

2・2　PAA のレーザープロセッシング

2・2・1　PAA 粉末の床形成

ガラス板に，スペーサーとして所定の厚さのアルミニウム板を平行に 20mm 離して 2 対貼り付け，その間に PAA 粉末を敷設した．スペーサーから上にはみ出した部分をガラス板をスキージーとして掻き取り平坦な床とした．逐次所望のスペーサーを用いて同操作を繰り返して積層した．

2・2・2　レーザープロセッシング

波長 455nm 半導体レーザー（Dongguan Diaojiang Technology 社製，定格出力 5W，焦点径 50μm）を光源に用いて，出力および走査速度を変えて形成した床に照射した．照射する空間は乾燥窒素を気流速度 200ml/min の乾燥窒素を送った状態とした．

2・3　近赤外観察

近赤外線カメラ（Aval data 社製，ABA-003IR）およびレ

ンズ(東京パーツセンター社製,TPC-G35F14-IR)を用いて,1450nmのLED照明下（アイテック社製，LLHB155NIR1450）で観察した．素子の2値化グレースケール階調と赤外分光分析装置（日本分光社製，FT/IR-4200）でのイミド化率と相関から機上でのイミド化の判定を行った．造形試験装置構成概略を図2に示す.

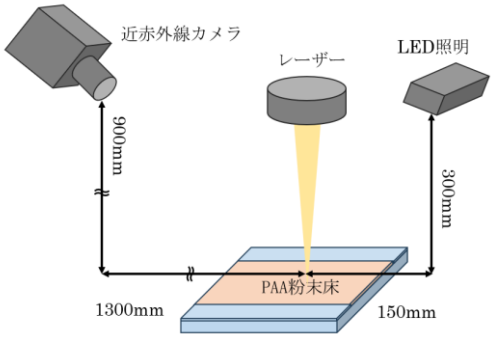


図2　造形試験装置構成概略

2・4　造形物の評価

2・4・1　弾性率

得られた造形物を，精密万能試験機（島津製作所社製，AG-100kNX）を用いてJIS K7171:2016 [3]に準じた3点曲げにより評価した．試験には幅10mm×長さ40mm×厚さ2mmの板状のものを用いて支点間距離24mm，クロスヘッド速度1mm/minで評価した.

2・4・2　積層状態

得られた造形物を,サブミクロンフォーカスX線検査装置（マーストーケンソリューション製，TUX-3200N+CT）を用いてCT像を観察した.

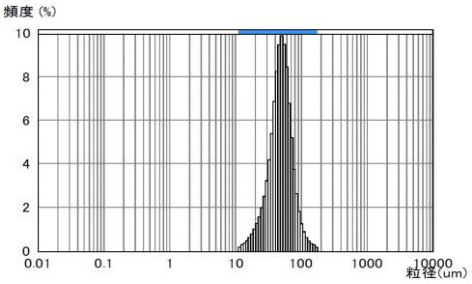


図3　PAA粉末の粒度分布測定例

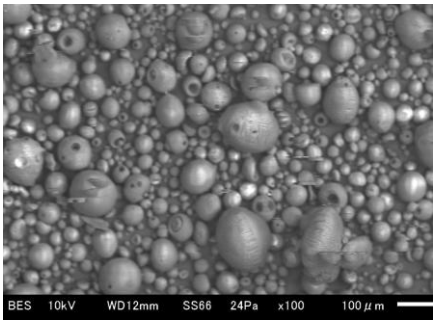


図4　PAA粉末の電子顕微鏡観察定例

3．実験結果

3・1　PAA粉末

3・1・1　PAA粉末の調製

ワニスからのPAA粉末調製を6回行ったところ,平均収率は92%であった．霧化及び精製時の散逸等により収率が低下したものと予想される.平均得られたPAA粉末の粒度分布測定例を図3に示す.中心粒形D50は49μmであり単峰性の分布であることが確認できた.電子顕微鏡での観察例を図4に示す.球形の粒子形状であることが確認できた.粉末床形成に求められる敷設容易性が発現しやすいものと推測される.

3・1・2　イミド化時の収縮率評価

非接触三次元測定機を用いて最高部位から最低部位の端部までの差を中心部の持ち上がり量として計測したところ1.9mm，膜厚は100μmであった．計測結果を図5に示す．計算の結果イミド化に伴う収縮率は9.5%であった.また,有限要素法によるシミュレーションフィッティング(ANSYS，Mechanical Enterprise 2020 R1)を行ったところ計算値と近い結果が得られた.

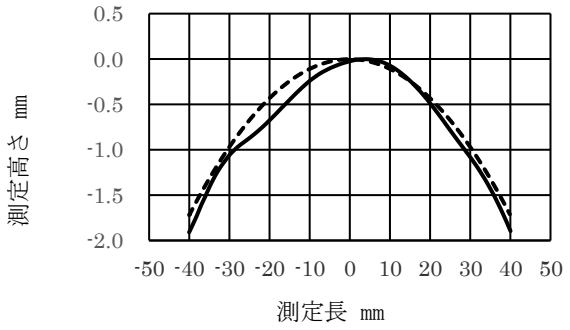


図5　収縮による持ち上がり量測定結果
実線：測定結果，破線：シミュレーションフィッティング結果

3・2　PAAのレーザープロセッシング

3・2・1　PAA粉末の床形成

床形成は作製したPAA粉末をそのまま使用しても可能であったが,大きな粒径のものが含まれているためと予想されるスキージー移動方向に並行した曳痕の形成が観察されることがあった．78μmのステンレスメッシュで大きい粒径をカットオフしたもので曳痕は観察されずに良好な床形成性が得られた．スペーサーのアルミニウ厚さを0.1mm，0.2mm，0.5mm，1.0mmおよび2.0mmと変更しても床形成状態は良好であった.

3・2・2　レーザープロセッシング

PAAとPIでは紫外可視光領域で反射率が異なり，PAAはPIに比較して反射率が高い．PAAとPIの分光反射率を図6に示す．今回使用した455nmの波長では，PAAは50%程度の反射率であるが，PIでは反射率はほぼ0になっている.照射によりイミド化が進むと反射率が低下してエネルギーを吸収しやすくなるため,過大なエネルギーを与え

る条件では生成した PI の炭化や変質が起きやすいと推測できる．XY 軸動でのレーザー照射では駆動体重量により走査速度に制約が生じるため，ガルバノスキャナ走査による比較的高速での制御が望ましいといえる．

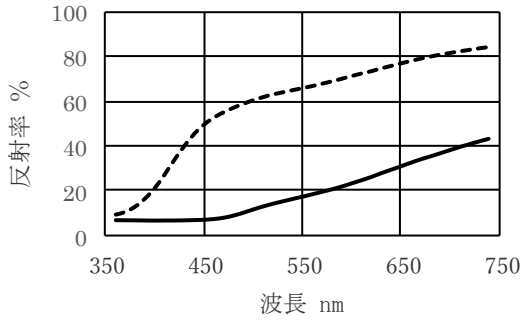


図 6　PAA と PI の分光反射率　破線：PAA，実線：PI

PAA 粉末床の厚さが 1.0mm 時の半導体レーザー(波長 455nm)を用いて試験した際の走査条件例を表 1 に示す．走査の際に重複がない場合には良好な融着状態は得られなかった(run1 および 2)．重複幅を 20μm としたところ融着性が向上した(run3 から 9)．計算上の積算エネルギーが同等であるがパス回数を 1 回(run5)から 2 回(run6)に変えた際には，融着性は大きくは変わらなかったものの，樹脂の変色が抑制された．走査速度を 100mm/s から 150mm/s および 200mm/s と上げても融着性は良好であった(run7 および 8)．また，レーザー出力を 50mW と小さくしても融着性は良好であった(run9)．既報[4]では，本報のレーザーと比較して長波長である 10.8μm のレーザーを用いた際には 3W 以上の出力での造形の記載がある．本報では 1/60 程度の出力での造形が可能となっており，PAA 粉末の反射率の低い短波長領域のレーザーを使用することで小さいエネルギーでの造形が可能となっている．

表 1　走査条件例(波長 455nm)

run	出力 mW	速度 mm/s	パス 回	重複 μm	融着
1	150	50	1	0	不良
2	150	100	1	0	不良
3	150	50	1	20	良
4	150	75	1	20	良
5	150	100	1	20	良
6	150	100	2	20	良
7	150	150	2	20	良
8	150	250	2	20	良
9	50	100	2	20	良

3・3　近赤外観察

PAA 粉末のイミド化率の調整はヤマト科学製定温乾燥機 DY300 に PAA 粉末約 20g をアルミ製角容器(15×25cm)に敷き詰めて所定温度で時間静置して行った．

イミド化率は 2000cm^{-1} の吸光度(Abs_{2000})をベースラインとして 1498cm^{-1} の芳香環の伸縮振動の吸光度(Abs_{1498})を内部標準に用いて 1773cm^{-1} のイミドカルボニルの吸光度(Abs_{1773})の比を用いて算出した．_の後ろに記した sample，PI および PAA はそれぞれ測定試料，イミド化が十分に進行した PI および PAA 粉末の数値を表す．

$$\text{イミド化率 (\%)} = \frac{\left(\dfrac{Abs_{1773}_sample - Abs_{2000}_sample}{Abs_{1498}_sample - Abs_{2000}_sample}\right) \times 100}{\left(\dfrac{Abs_{1773}_PI - Abs_{2000}_PI}{Abs_{1498}_PI - Abs_{2000}_PI}\right) - \left(\dfrac{Abs_{1773}_PAA - Abs_{2000}_PAA}{Abs_{1498}_PAA - Abs_{2000}_PAA}\right)}$$

本研究助成により導入した近赤外カメラでは 1 ピクセル毎に 256 階調での 2 値化グレースケール表示が可能となっている．イミド化率と近赤外カメラで得られたグレースケールとの相関を図 7 に示す．PAA では 117，イミド化が進行した PI では 93 というグレースケール取得値であったが，イミド化率に応じて線形的な関係が確認された．積層造形時に近赤外線カメラ観察で得られたグレースケール値を用いることで，イミド化の進行度が確認可能となった．

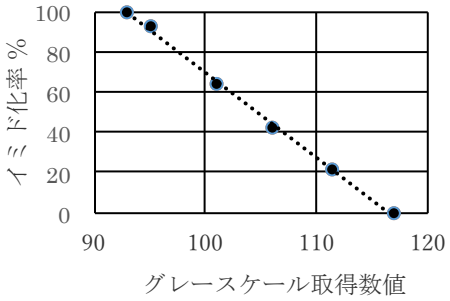


図 7　グレースケール取得数値とイミド率の関係

イミド化率を変えた PAA 粉末を調製して表 1 の run9 と同じ条件で造形を行った際の造形物表面のマイクロスコープ像を図 8 に示す．イミド化率が上がるのに従って融着状態が劣り，表面の変色も多くなっているのが判る．これは，軟化温度が上昇して融着が起きにくくなったことと，図 6 に示したように 455nm の波長ではイミド化が進んだ状態ではエネルギーの反射率がほぼ 0%なり，エネルギーが吸収されやすくなったことで表面の変質に至ったためと考えられる．

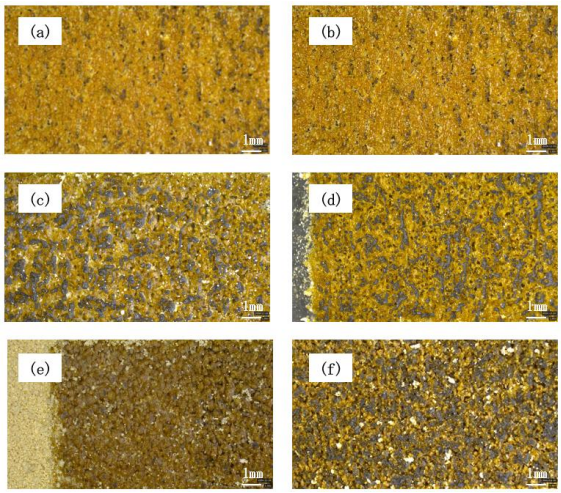


図８　イミド化率が異なるPAA粉末を用いた際の造形物表面状態のデジタルマイクロスコープ像
(a)0%，(b)21%，(c)27%，(d)49%，(e)64%，(f)100%

3・4　造形物の評価

3・4・1　弾性率

当初試験片は JISK7171:2016 に規定の幅 10mm×長さ 80mm×厚さ 4mm の板状(図 9)を用いる予定であった．しかし，装置機構の制約上，1 プロセスで造形可能な長さが 40mm 程度であるため，曲げ試験に供する際にプロセスの継ぎ目となる部位が最弱となり良好なデータが得られなかった.そこで1プロセスで造形可能な幅10mm×長さ40mm×厚さ 2mm の板状のものを試験片として評価した．10ms 区間（変位 1.67μm）での弾性率は 670MPa であった． PAA 粉末から熱プレスによる製法で作製した PI 成形品の弾性率 1.5GPa [5]に比べて小さい値を示した． これは造形物内に空隙が存在していることで密な成形体に比べて変位が大きくなったためと考えられる．

3・4・2　積層状態

造形物をX線CTでスライス像観察した結果を図10に示す．画像では成形体内部は不均一な構造であり，PAA粒子の不完全な融着状態と推測される部位や空隙が認められる．これは上記での弾性率低下の要因となっていることが示唆される．

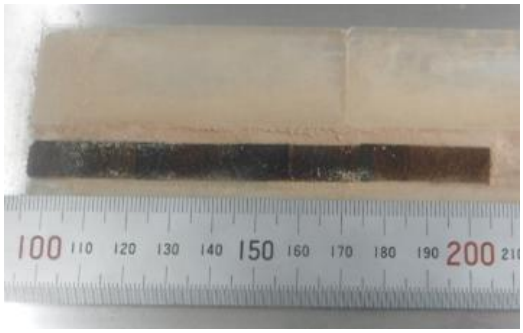


図９　JISK7171 対応板状造形物

４．結言

PAA粉末を材料として用い，半導体レーザーによるエネルギー照射を行うことでPIの積層造形が可能となった．その際にイミド化は50mWと小さいエネルギーでも進行した．走査速度も200mm/sと比較的高速で造形が可能であり，走査時にレーザーの重複幅を持たせることで融着性は向上した．また，PAA粉末のイミド化率は低い方が融着状態および表面状態は良好となり造形には有利であった．

近赤外線カメラを用いたグレースケール判定により，非接触で機上にて造形中の PAA のイミド化の進行の確認が可能となった．

3D造形物の弾性率は熱プレス成形品に比べて50%程度低いものとなった．これは造形物の空隙や融着が不十分な部位が存在することに由来するものと考えられる．

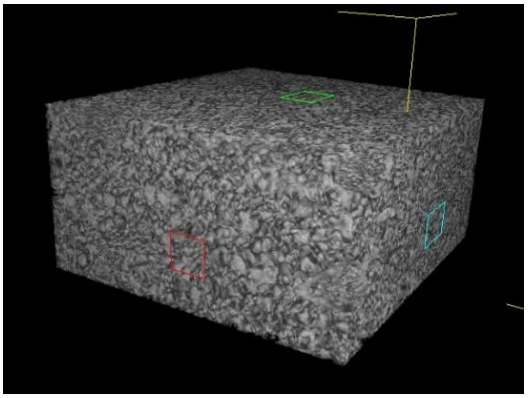
なお，本研究のレーザープロセッシングに関する内容は現在特許申請手続き中である．

謝　辞

本研究は，公益財団法人天田財団からの一般研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに，同財団に感謝いたします．

参考文献

1)　WO2013/065714
2)　一般財団法人光産業技術振興協会　光産業動向セミナー資料(2022)
3)　JIS K7171:2016(ISO 178：2010)
4)　特表 2018-517590
5)　特許 7053015


図 10　造形物の X 線 CT スライス像