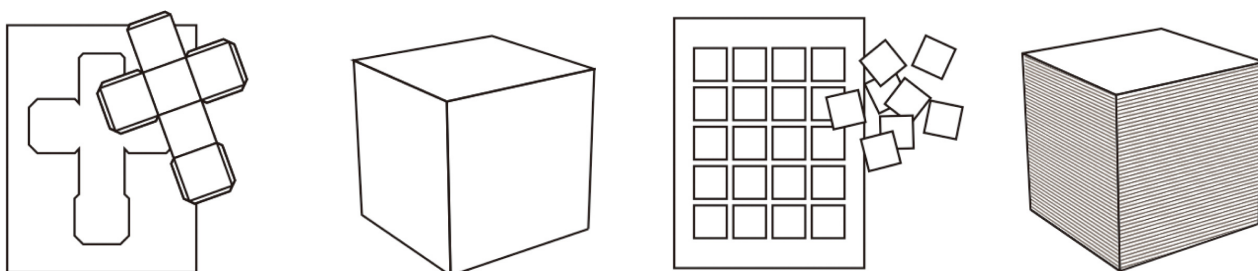


光造形方式のアデティブ・マニユファクチャリングによる積層造形

大阪大学接合科学研究所
桐原 聡秀

1. はじめに

紙を用いて立方体を作ろうとするとき、普通は図 1-(a) のごとく展開図を描いて切り抜き、立体を組み上げていこうとする。ところが、図 1-(b) のごとく断面図を描いて切り抜き、何枚も重ねて立体を作り上げることもできる。多面体を作るならばほとんどの場合に前者を選ぶだろうが、球体のように自由曲面を持つ場合は後者のやり方が有効である。薄い 2 次元断面を積み重ねて、複雑形状の 3 次元構造を作製する手法は古くから用いられてきたが、現代においてはコンピュータ技術の導入により複雑で大型の部材を高速に作製できるようになった。グラフィックス技術を用いてバーチャルに設計した三次元 (3D: Three Dimensions) 構造に数値演算を施して二次元 (2D: Two Dimensions) 断面の集合体に変換し、データを基に薄い断面を加工しながら積層することで複雑な構造体をリバースするという発想は、ラピッド・プロトタイプング (RP: Rapid Prototyping) と呼ばれ、電気製品の試作品の高速成型や流体力学用モデル作製などに用いられるようになった^{1),2)}。本稿で紹介する光造形法はこの RP 技術の草分けともいえる手法であり、日本人研究者により 1970 年代の後半に考案され、その後世界に広まる中で様々な手法が生み出されてきた経緯がある。近年では、材料も高分子から金属やセラミックスへと拡張され、CAD/CAM/CAE (Computer Aided Design, Manufacturing and Evaluation) やレーザー制御技術の発展も加わり、大きな注目を集める 3D プリント技術へとつながる。最近では、材料を順に付加し積層する工程を意味するアデティブ・マニユファクチャリング (AM: Additive Manufacturing) が名称として定着するに至り、新しい技術分野として産業応用も強く推し進められている。



(a) 展開図を用いる方法

(b) 断面を積み重ねる方法

図 1 積層造形プロセスの基本的な考え方

2. 光造形法の発展過程

積層造形における一般的なデータ作成の流れを以下に述べる。はじめに、各種ソフトウェアを用いて、図 2-(a) のごとく所望のコンピュータ設計 (CAD: Computer Aided Design) グラフィックを作成

する。このとき、データファイル形式は、**図 2-(b)** のごとく三角形の集合で表面を多面体近似する光造形 (STL: Stereolithography) フォーマットが主流である。つぎに、スライス処理と呼ばれる数値演算を施し、断面データの集合体へと変換する。コンピュータ上で構造体を輪切りにするイメージである。

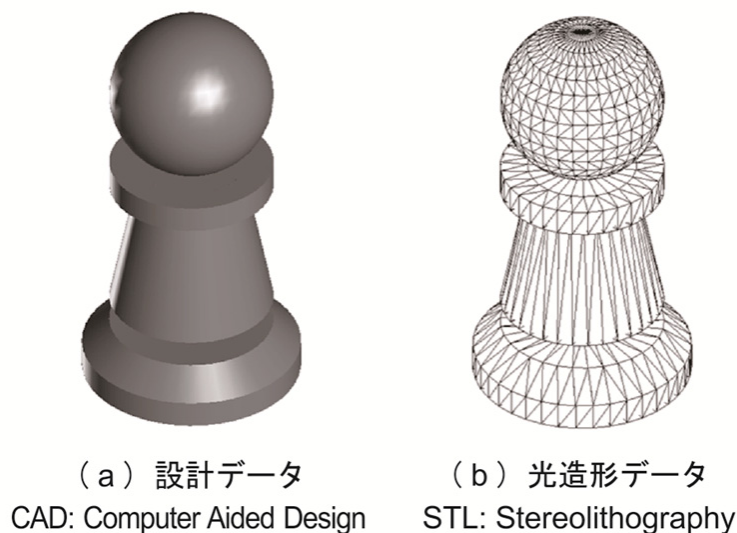


図 2 積層造形用のグラフィックデータ

実際の積層造形において、材料として用いられるのが光硬化性樹脂である。紫外線を照射することで重合開始剤が反応し、モノマーを重合させてポリマーを形成することで液体樹脂が固体へと変化する。アクリル系、ウレタン系、エポキシ系、イミド系などさまざまな種類があるが、重合硬化時の収縮率、硬化物の耐水性、強度や耐熱性などから、適切なものが選択される。この光硬化性樹脂の液面に紫外線レーザーを照射すると、微小な硬化領域が形成される。レーザースポットを**図 3-(a)** のごとく移動させると、その軌跡に沿って線状の硬化物が形成される。レーザー走査による描画を行い、隣り合わせに線状硬化物を次々に形成すれば、**図 3-(b)** のごとく任意形状の薄い二次元断面の硬化層が形成できる。このときのスキャンパターンは、前述のスライス演算で得られた二次元断面データをもとに作成される。ステージ上に第 1 層を形成した後にステージを一段下げ、第 2 層を形成すると同時に第 1 層と接合させる。このような積層工程を順次繰り返せば、**図 3-(c)** のごとく高分子材料で構成される三次元構造が得られる。構造体の寸法精度は、紫外線レーザーのビーム径や高分子層の積層間隔によって決定される。現在の光造形法では、波長が 350nm 程度の紫外線レーザーを用いてビーム径を 50~100 μm 程度に絞り、50~100 μm 程度の積層間隔で造形をするのが一般的である。そもそも光造形法は電気製品などの試作品を高速成型し、商品開発を効率化する目的で広く用いられてきた。しかしながら、光硬化性の液体樹脂に金属やセラミックスの粉体粒子を混合し、高分子ベースの複合材料を成型することで、より実用的な製品を作製しようとする発想が展開されるようになった^{3),4)}。粉体粒子の混合槽を有する光造形法システムの概略を**図 4** に示す。著者らの研究グループでも、エポキシ系の光硬化性樹脂にシリカ・チタニア系のセラミック粒子を 10vol%程度混合して三次元構造を作製した経緯がある。**図 5** に示すようにミリメートルオーダーで誘電体の周期構造や自己相似構造を作製し、マイクロ波領域の電磁波制御に成功した^{5),6)}。

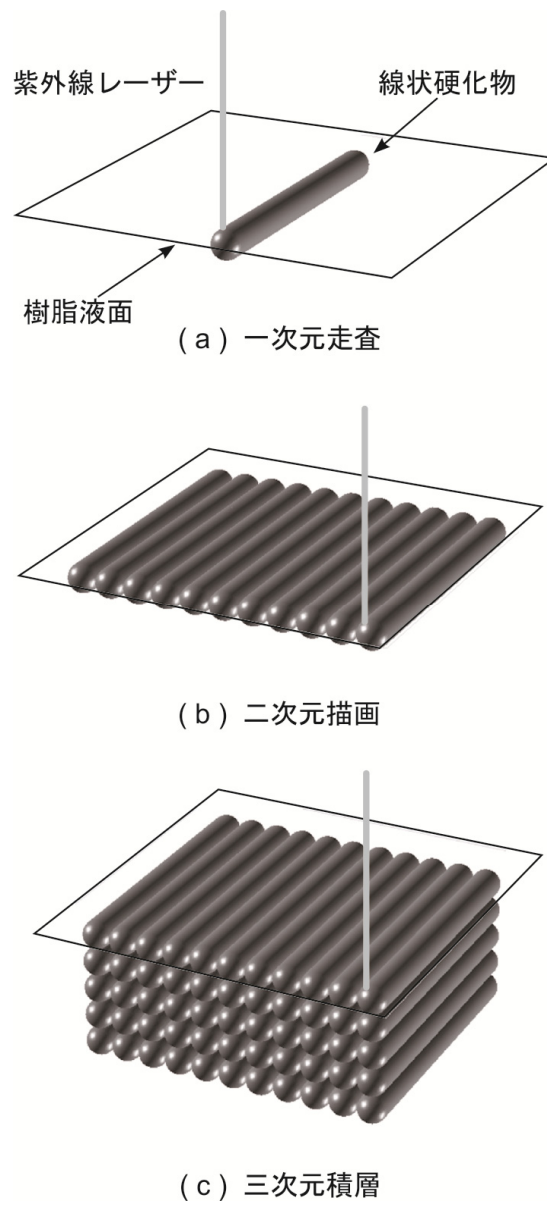


図3 レーザスキャン方式による光造形

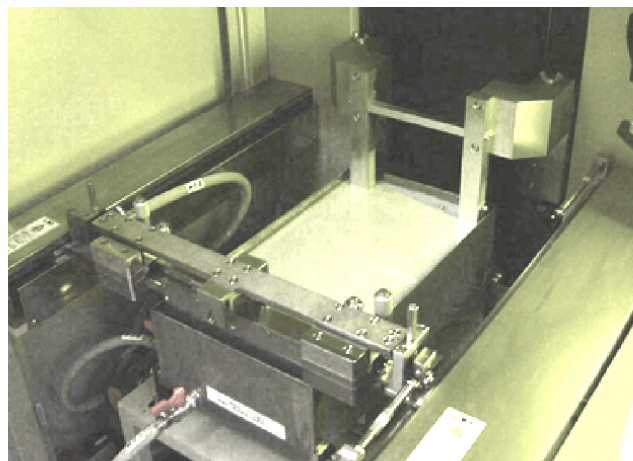
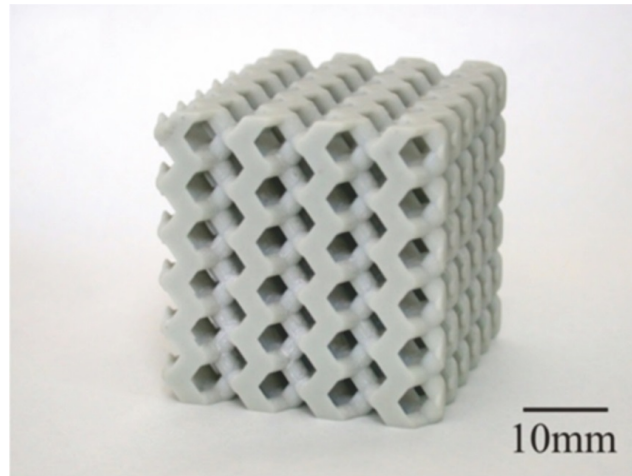
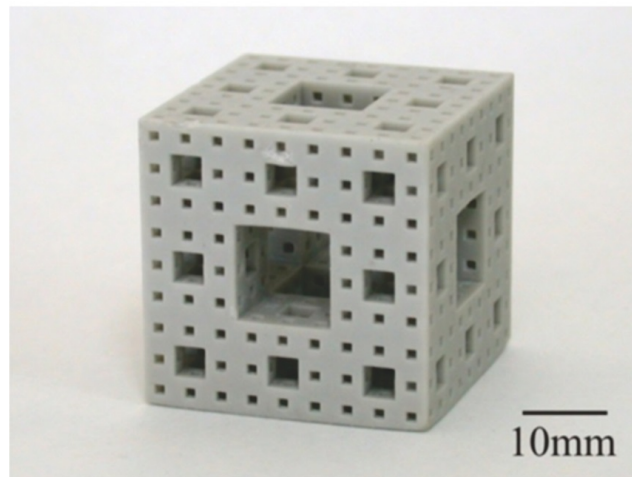


図4 液相タンク方式のレーザ光造形装置



(a) 誘電体周期構造
フォトリッククリスタル
マイクロ波の反射構造



(b) 誘電体自己相似構造
フォトリックフラクタル
マイクロ波の吸収構造

図5 光造形法により作製したマイクロ波制御構造

一時は順調な発展を遂げてきた光造形法であるが、レーザスキャンを用いた造形システムではビーム径の絞りに限界があるためサブミリメートルオーダーの描画が限界であることに加えて、細い線状の硬化物を何本もつなぎ合わせて断面層を形成するため造形に時間がかかりすぎるという欠点が指摘されはじめた。このような状況において、数 μm から数十 μm の範囲で三次元構造を形成できる、重要なデバイスとして注目されはじめたのがデジタルマイクロミラーデバイス (DMD: Digital Micro-mirror Device) である。これは米国企業によって開発された MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイスであり、圧電素子によって角度を変化させる $14\mu\text{m}$ 角のマイクロミラーが数十万個集合することによって構成されている。本来は三原色の光を選択的に画面に照射し、映像プロジェクターの画像表示モジュールへの応用を目指して開発された製品である。この DMD に紫外光を導入してレンズに

よって画像を絞り込み、光硬化性樹脂に露光することで微細描画と高速造形を一度に達成しようとする流れが生まれた^{7),8)}。パターン露光方式の光造形装置を図6に示す。液体樹脂に金属やセラミック粒子を用いた造形も行われ、新たなマイクロ造形手法として広がりつつある。紫外線硬化する液体樹脂をナイフエッジでガラス基板の上に10 μm 厚で塗布し、波長405nmの紫外光をDMDに導入してマイクロパターン露光するのが基本工程である。微細造形では10倍程度の対物レンズを用いて露光パターンを絞り込み、約1 μm の解像度が実現できる。紫外線露光により樹脂表面に任意形状の薄い二次元硬化層を形成し、再び樹脂を塗布する積層工程を次々と繰り返すことで複雑形状の三次元構造を精密に作製できる。

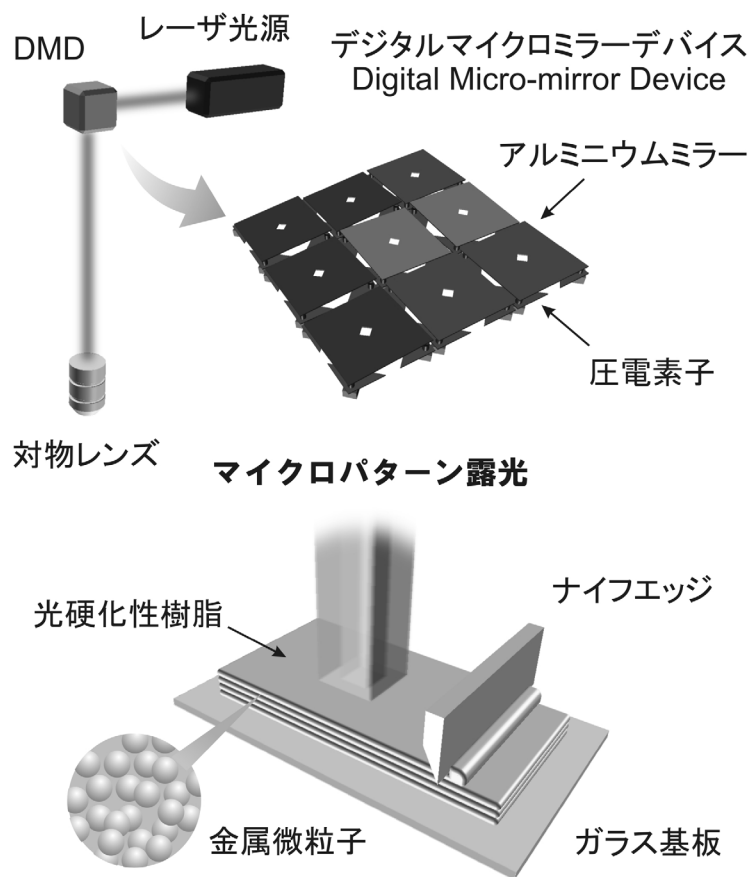
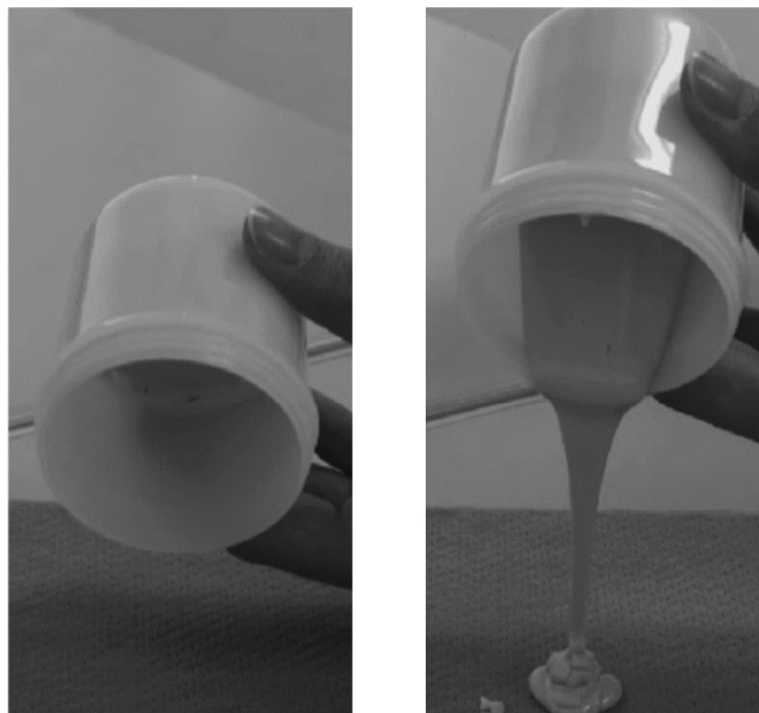


図6 マイクロパターン方式の光造形プロセス

最近の光造形法における技術的な試みは、液体樹脂に金属やセラミック粒子を分散し、複合材料からなる構造体を作製する方向が中心になりつつある。樹脂に対する粉体粒子の分散性を向上させるために、粒子径や形状の最適化をはじめとして、界面活性剤の導入など物理的および化学的なアプローチが数多くなされている。しかしながら、図4のごとく樹脂に粒子を分散した混合液中で積層造形する手法では、混合液に十分な流動性が確保されていることが必要条件となる。この条件下では、樹脂に混合できる粉末粒子の最大分散量は体積割合にして最大30%程度であろうと予想される。著者らの開発経験のみならず、多くの研究者らの報告からもこの程度の数値が限界であると推察される。分散量の向上を目指す背景には、金属やセラミック粒子が分散した高分子で構成される構造体を加熱

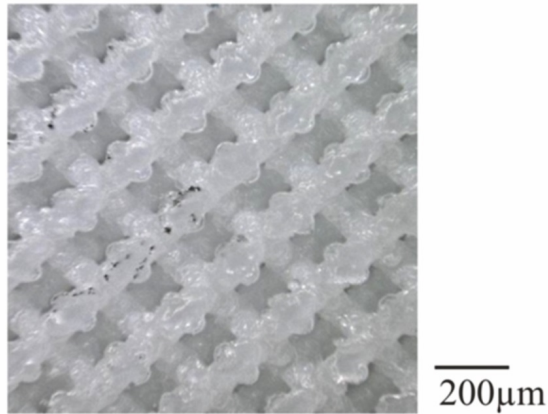
処理し、樹脂成分を気化すると同時に粉体粒子を焼結させることで、フルメタルもしくはフルセラミックスの構造体を作製したいという目標がある⁹⁾。粉体粒子が 30vol% 以下の分散量である場合に、複合材料の三次元構造に脱脂・焼結処理を施すと構造体は形成できるものの、焼結密度は 60% 程度が限界であると考えられる。実際に著者らの研究グループでも、前述のシリカ・チタニア分散エポキシ製の構造体に脱脂・焼結処理を施して構造体を得ることに成功した¹⁰⁾。粉体粒子の分散量が 10vol% 程度であるのに、比較的形状の整った焼結体を得られることは驚きであるが、密度は 60% 程度にとどまった。

液体の光硬化性樹脂に対して粉体粒子の分散量が 30vol% を越えるあたりから流動性が減少し、粘性を示すペースト状の混合液となる。著者らの研究グループでは、光硬化性樹脂にセラミックスのナノ粒子を 40vol% 以上分散させると、チクソ性と呼ばれる特殊な流体特性（レオロジー特性）が現れることに注目した。このペースト状の素材（スラリー）は外力がなくなり静止させられた状態では**図 7-(b)**のごとく流動性が低下して固化するが、**図 7-(b)**のごとく外部から力をかけると流動性を示す。粉体粒子を分散した樹脂ペーストを平板上にノズルから供給し、流動性のある状態でナイフエッジにより平らに塗りなると、その後は樹脂に外力が加わらないので薄膜状に固化する。紫外線描画により硬化層を形成し、積層工程を繰り返すことでセラミックス粒子が高濃度に分散した高分子材料の構造体を得られる。実際にアクリル系の光硬化性樹脂に平均粒子径 170nm のアルミナ粒子を 40vol% 分散したスラリーを用いて積層造形を行った¹¹⁾。得られたサンプルを前駆体とし、大気中で脱脂および焼結処理を施すことで、**図 8**のごとくフルセラミック構造体へと転換することにも成功している。

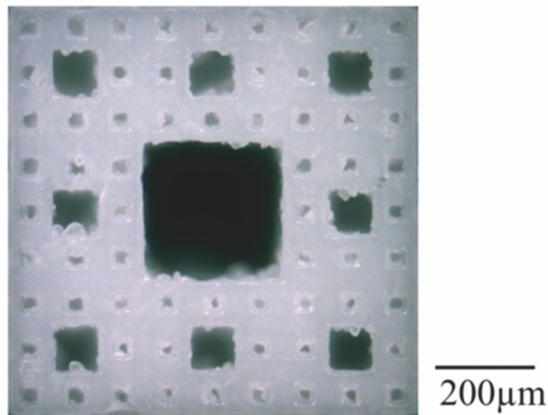


(a) せん断力付加前 (b) せん断力付加後

図 7 微粒子を分散した光硬化性樹脂のチクソ特性の状態



(a) 誘電体微細周期構造
マイクロフォトニッククリスタル
遠赤外線の反射構造



(b) 誘電体微細自己相似構造
マイクロフォトニックフラクタル
遠赤外線の吸収構造

図8 マイクロパターンを有するセラミックス構造

3. 金属構造体の積層造形

光造形法と粉体焼成法により作製された立体的なネットワークパターンを有する金属構造体を図9に示す。ダイヤモンド型の格子構造を有しており、マイクロ格子が展開することで周期的なパターンが達成されている。構造の周期間隔は1mmであり、全体として $6 \times 6 \times 2$ 個の基本単位が配列されている。格子太さに対する長さの割合をアスペクト比として定義するとその値は1.5に設定されており、設計に沿った構造体を得られている。平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の純銅粒子をアクリル系樹脂に60vol%分散して光造形し、アルゴン雰囲気 600°C -4hsの脱脂処理および 1000°C -10hsの焼結処理を施したところ歪みや割れなどの変形は見られず、マイクロ構造体の精密造形に成功した。熱処理に伴う線収縮は10%であり、相対密度は87%であった。走査型電子顕微鏡により断面組織を観察したところ、

銅粒子の焼結が十分進んでおり、比較的緻密な組織が観察された。さらに、X線解析を行ったところ、回折スペクトルにおいてCuOやCu₂Oなどの酸化物ピーク検出されず、純金属製であることが確認された。

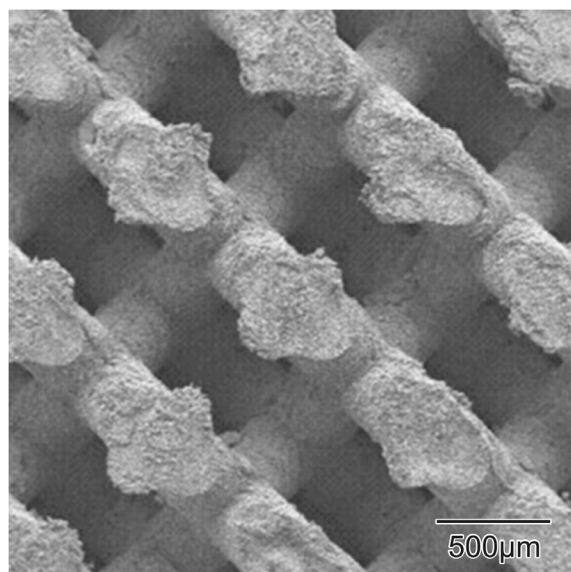


図9 ダイヤモンド型の金属製フォトニック結晶
(金属導電体のマイクロ周期構造)

このような周期構造体は光学的な性質を示す人工結晶の意味でフォトニッククリスタルと呼ばれ、誘電体や導電体が周期的に配列した人工的なパターンにより擬似的な格子定数に見合った波長の電磁波をブラッグ回折し、透過スペクトルの特定帯域において電磁波の伝播を遮断する(バンドギャップ)。この遮断帯域は電磁波伝播の禁止帯の意味でバンドギャップと称される¹²⁾。規則的な周期配列に意図的な構造欠陥を導入すれば、その空洞寸法に見合った電磁波長のみが共振し伝搬を許されるため、バンドギャップ中に透過ピークを示す局在モードを形成できる。そのため電磁波の空間的な伝搬を自在に操り、同時に波長選択も可能にする様々なデバイスの開発が実現できると期待されている¹³⁾⁻¹⁶⁾。近年では、周波数が0.1~10THzのテラヘルツ領域における電磁波の利用が盛んに叫ばれ、マイクロ構造を有するフォトニック結晶の開発が進められるようになった^{17),18)}。テラヘルツ波は光と電波の両方の性質を有し、糖類やタンパク質などの分子運動と同期することが知られており、飲料水や食物に混入した有害化合物の検出など様々な物質の計測や分析への応用が期待されている²⁰⁾⁻²³⁾。

金属製フォトニック結晶に対するテラヘルツ波の透過スペクトルを図10に示す。図中には分光計測による実測値と有限要素法による計算結果を示した。また、構造体中に存在する電磁波の波数を意味する位相シフトもスペクトル表示した。電磁気シミュレーションに当たり金属構造体の形状は設計データより数値化し、物性値は純銅の電気伝導率を入力している。実測値と計算値が良い一致を示したことから、作製された金属製マイクロ構造体は理想的な形状および物性値を有していることが確認された。電磁波スペクトルの形状を詳細に見ると、周波数0~0.34THzならびに0.38~0.49THzで透過率が急激に減衰している。位相シフトの値がこれらの帯域で変化せず、減衰帯域の両端で同じ値を示していることから、構造体内部では電磁波モードが形成されていないことが分かる。すなわち、電磁波の回折効果により、内部では波が打ち消し合い、外部で強め合うことで結果としてブラッグ反射

が生じていることを示唆しており、特定帯域における透過率の減衰は波の重ね合わせによる電磁波伝播の抑制（バンドギャップの形成）を示している。

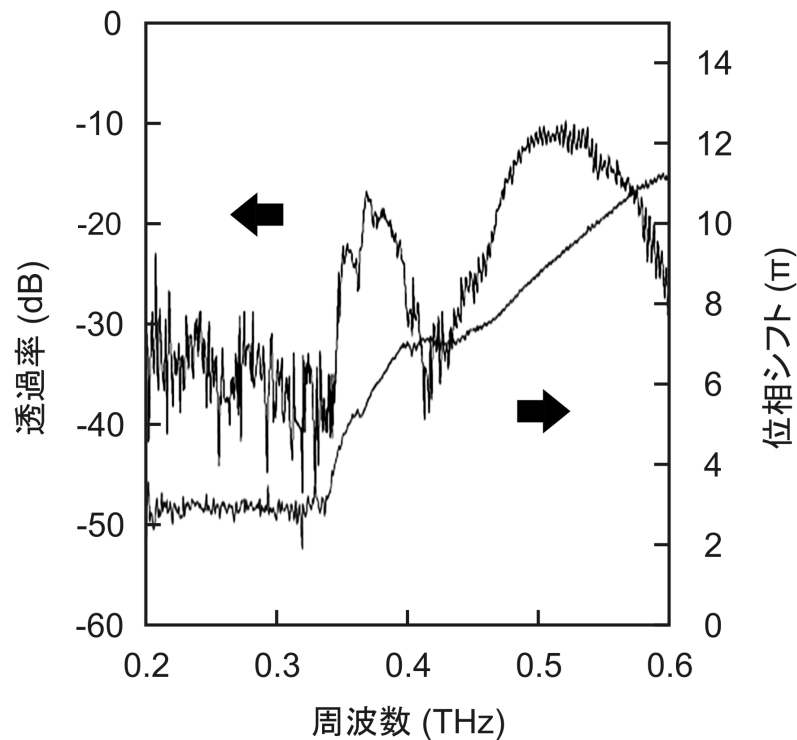


図 10 金属製フォトニック結晶のテラヘルツ波特性

4. 金属/セラミックス複合材料の積層造形（サーメット構造）

光造形法に脱脂および焼結処理を施して作製したマイクロ格子構造（マイクロ格子サーメット構造）を図 11 に示す。得られた構造は格子点から 12 本の微細な円柱を等方的に展開した幾何学パターンであり、配位数 12 のマイクロ格子と称される。アクリル系の光硬化性樹脂にイットリア安定化ジルコニア（YSZ: Yttria Stabilized Zirconia）とニッケルのナノ微粒子をそれぞれ体積分率 18, 12vol% で分散して光造形し、600°C-2hs の脱脂処理と 1350~1450°C-2hs の焼結処理を施すことで多数の連通路を有する YSZ-NiO 構造体に転換した。それぞれの熱処理における昇温速度は、1°C/min および 8°C/min に設定した。積層造形における層間の剥離や格子の欠損は見られなかった。焼結体の組織を走査型電子顕微鏡で観察したところ、1350°Cにおいてはボイドが観察されたが、1400°C以上では焼結が十分に進行し、緻密化した組織を得ることに成功した。加熱温度 1400°Cのサンプルにおいては粒子径 1μm 以下の粒子同士の良好な接合が確認された一方で、1450°Cでは粒子径に大きな差異が見られた。YSZ/Ni の構造体を得るには、焼結温度として 1400°Cが最適であると判断された。

このように多数の連通路を有する YSZ/Ni 構造は、固体酸化物型燃料電池（SOFC: Solid Oxide Fuel Cell）の電極としての応用が期待できる。SOFC は各種燃料電池の中で最も高い発電効率を示すとともに、高出力密度であることから、複合施設や家庭の電気需要を賄う次世代のエネルギー変換機器として注目されている。YSZ-Ni 電極は高い電子ならびにイオン伝導率を示し、高温作動環境下での化学的ならびに機械的安定性を兼ね備えることから、現在も燃料極材料として広く採用されている²⁴⁾⁻²⁷⁾。通常、電極作製においては、YSZ と Ni の粉体にポリスチレンなどの微粒子を混合し、熱処理において焼失させることでランダムポーラス構造を実現する。現在、反応面積を向上させた多孔質の電極内部における物質輸送の数値解やマイクロ構造の定量化について、精力的な取り組みが進められて

いる²⁸⁾⁻³⁰⁾。図 11 は複雑な電子ならびにイオン電導パスの形成による電気抵抗や燃料拡散の阻害による拡散過電圧を低減させ、広域な有効反応面積と良好なガス透過特性を兼ね備える理想的な多孔質電極の積層造形を試みた結果である。

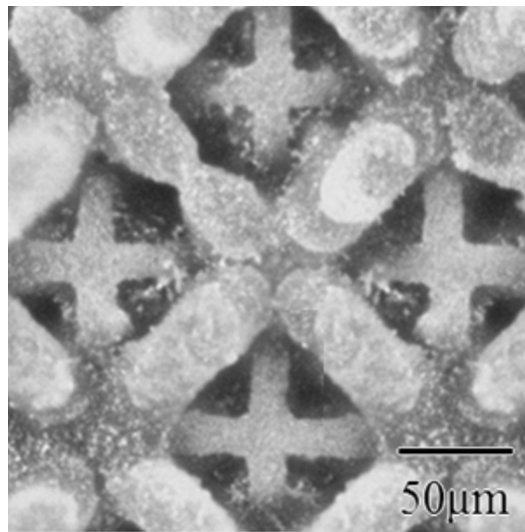


図 11 固体酸化燃料電池用のサーメット多孔電極

マイクロ格子構造において、円柱の高さと直径から決定されるアスペクト比を 0.75~3.00 と変化させ、電極反応に寄与する表面積の推移を調査した。アスペクト比と構造体表面積の関係を図 12 に示す。配位数 4, 6, 8, 12 を示すマイクロ格子パターンは、それぞれアスペクト比 1.17, 0.90, 2.34, 2.18 の場合に最大の比表面積となった。アスペクト比の低下にともない円柱の側面積が増大し、特定の値を超過すると円柱間の重複領域が拡張されるため、各構造体の比表面積は極値をとる。図 12 から配位数 12 の格子構造が最大の比表面積を示すことが分かる。有限体積法により構造内の流体解析を行ったところ、複雑な流線が示された配位数 4 の格子と比較して配位数 6, 8, 12 においては連通孔に沿った単調な流れが示され、燃料が導入された場合には速やかな拡散が期待できる結果が得られた。しかしながら、配位数 6, 8 においては、直線的な流線と大きな流速差が見られ、燃料の不均一な拡散を引き起こす渦やよどみの発生を示唆された。配位数 12 の格子では、流体が構造体内を円柱の側面に沿って滑らかに、かつ均一に透過している様子が見られた。

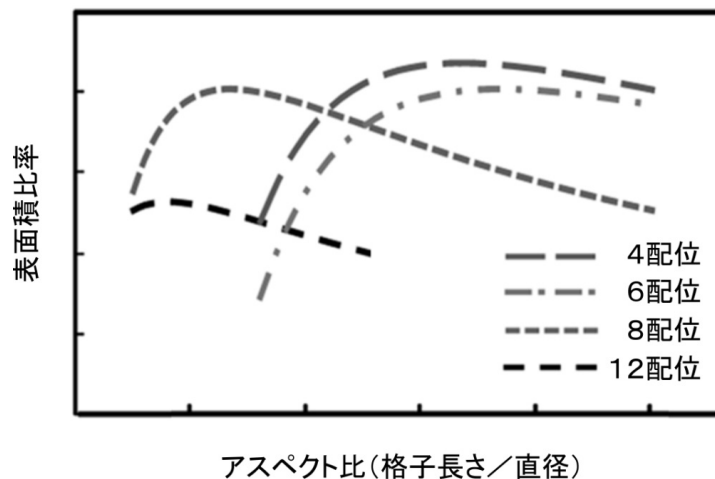


図 12 マイクロ格子のアスペクト比と電極表面積の関係

5. おわりに

複雑な金属部材を積層造形する方法としては、粉体材料にレーザーや電子ビームを照射し、熔融凝固を繰り返す手法が主流になりつつある。使用する金属粉体の粒径が数十 μm と比較的粗大であるため部材の表面状態が粗いとの指摘もあるが、レーザー積層造形の途中において機械加工を加えるシステムが考案され、懸念は払拭されつつある。しかしながら、セラミックス粉体の利用に関しては、レーザーならびに電子ビームを用いた積層造形では未だ健全な組織を有する構造体は得られていない。光造形法では、金属やセラミックス微粒子を分散した樹脂製の構造体を積層造形して、脱脂ならびに焼結処理を施す複数段階の工程を経るため、長い施工時間を必要とする。しかしながら、粉体素材として数百 nm の粒径が利用範囲であり、表面が滑らかで微細な構造体を作製できるなど、長所は多いと考えられる。また、造形装置に搭載する光源の強度は、微粒子を分散した樹脂を硬化するだけの出力が確保されれば十分であり、ひとつの装置で多彩な素材を積層造形できることが、産業装置としての魅力でもある。さまざまな積層造形システムが考案される中で、いずれの手法が最終的に生き残るかなどの、議論も多々見受けられるが、最も重要なことはユーザ自身が何を作ろうかと明確に発想し、製品の価値や素材の原価などを見極めつつどのくらいの時間で施工を達成しなければならないか、また、工学技術の最も基本となる部分を緻密に計算し、最適となる積層造形手法を選択することである。従来の加工方法では実現不可能であった複雑構造を付与し、これまでとは全く次元の異なる様々な部材が作製されることを期待している。本稿では先ず複雑構造を造形する新しい工業技術について述べたが、大型構造物の製造や構築を想定した場合には、工業的に現実性のある大きさの部材を三次元造形し、それらを成熟した技術である溶接・接合技術を用いて組み合わせることが当然ながら必要になると考えられる。部材同士の溶接・接合面においても、三次元造形技術を駆使して強度面の信頼性を向上させる工夫も盛り込める可能性もあり、新しい技術がいかんにして成熟した技術に浸透していけるか工夫のしどころである。

参考文献

- 1) 丸谷洋二：光造形法－レーザーによる三次元プロッター，日刊工業新聞社，(1990).
- 2) Y. Marutani, and T. Kamitani, J. Photopolymer Science and Technology, 10 (1997) 187-192.
- 3) C. Sun, X. Zhang, Sensors and Actuators, 101, 364-70 (2002).
- 4) J. Lee, I. Lee, D. Cho, Microelectric Eng., 83, 1253-6 (2006).
- 5) S. Kirihara, M. Takeda, K. Sakoda, Y. Miyamoto, Solid State Commun., 124, 135-139 (2002).
- 6) S. Kirihara, M. Takeda, K. Sakoda, K. Honda, Y. Miyamoto, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 1861-4 (2006).
- 7) C. Sun, N. Fang, D. Wu, X. Zang, Sensors and Actuators, 121, 113-20 (2005).
- 8) M. Schwentenwein, and J. Homa, Int. J. Appl. Ceram. Tech., 12, 1-7 (2015).
- 9) X. Zang, X. Jiang, C. Sun, Sensors and Actuators, 77, 149-56 (1999).
- 10) H. Mori, S. Kirihara, Y. Miyamoto, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 2195-8 (2006).
- 11) W. Chen, S. Kirihara, Y. Miyamoto, J. Am. Ceram. Soc., In Printing.
- 12) E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett., 58, 2059-2062 (1987).
- 13) 川上彰二郎，フォトニック結晶技術とその応用，シーエムシー出版，(2002)
- 14) J. D. Joannopoulos, Photonic Band Gap Materials, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1996).
- 15) S. Kirihara, Y. Miyamoto, K. Takenaga, M. W. Takeda, K. Kajiyama, Solid State Commun., 121, 435 (2002).

- 16) S. Noda, Science, 289, 604-606 (2000).
- 17) S. Kiriwara, Y. Miyamoto, Int. J. Appl. Ceram. Tech., 6, 41-44 (2009).
- 18) M. R. Kutteruf, C. M. Brown, L. K. Iwaki, M. B. Campbell, T. M. Korter, M. J. Heilweil, Chem. Phys. Lett., 375, 337-343 (2003).
- 19) N. Hoshi, Y. Nikawa, K. Kawai, and S. Ebisu, Microwave Theory and Tec., 46 834-838 (1998).
- 20) D. Jones, T. Lelyveld, S. Mavrofidis, S. Kingman, and N. Miles, Resources, Conservation, and Recycling, 34, 75-90 (2002).
- 21) K. Kawase, Optics and Photonics News, 15, 34-39 (2004).
- 22) Y. Shen, Int. J. Pharmaceutics, 417, 48-60 (2011).
- 23) M. Franz, B. Fischer, and M. Walther, J. Molecular Structure, 1006, 34-40 (2011).
- 24) J. Upping, P. Miclea, R. Wehrspohn, T. Baumgarten, and S. Greulich-Weber, Photonics and Nanostructures, 8, 102-106 (2010).
- 25) I. Bayn, B. Meyler, A. Lahav, J. Salzman, R. Kalish, B. Fairchild, S. Praver, M. Barth, O. Benson, T. Wolf, P. Siyushev, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, Diamond & Related Materials, 20, 937-943 (2011).
- 26) Koide and Y. Someya: Sol. Stat. Ion., 132 (2000), 253
- 27) T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi: J. Pow. Sources, 110 (2002), 91.
- 28) J. H. Yu, G. W. Park, S. Lee, and S. K. Woo: J. Pow. Sources, 163 (2007), 926.
- 29) T. Priyatham and R. Bauri: Mat. Charac., 61 (2010), 54.
- 30) J. H. Lee, et al.: Sol. Stat. Ion., 148 (2002),15.

<略歴>

桐原 聡秀 (きりはら そうしゅう)

1994年 茨城大学 工学部 金属工学科 卒業
 1996年 茨城大学 大学院 工学研究科 物質工学専攻 修了
 1999年 茨城大学 大学院 理工学研究科 博士(工学)学位取得
 1999年 日本学術振興会 特別研究員
 2003年 大阪大学接合科学研究所 助手
 2005年 大阪大学接合科学研究所 助教授
 2007年 大阪大学接合科学研究所 准教授 現在に至る