



S. Maruo

マイクロ光造形モールドイングによる 3次元セラミックス構造の作製と応用

丸尾 昭二*

1. はじめに

今、3次元CADモデルから自在に立体モデルを作製できる3Dプリンターが世界中で注目を集めている。3Dプリンターの造形方法には、熱溶融樹脂を押し出して積層する方式や、粉体を積層させながら接着剤で固めるインクジェット方式などさまざまな方法が開発されている。また、使用材料も、ABS樹脂からゴムライク樹脂まで多種多様な機械的特性を持った樹脂材料に加えて、金属、セラミックスなども利用可能となってきた。

3Dプリンターの起源は、小玉秀男氏が1981年に発表した光造形法に始まる¹⁾。光造形法では、3Dモデルの断層データに応じて、紫外レーザー光を照射して光硬化性樹脂を硬化させながら積層することで3Dモデルを作製する。

光造形法の特徴の1つは、透明な3Dモデルを作製できることである。このため、エンジンブロックや配管の流体可視化用モデルなど工業製品の試作に幅広く活用されてきた。また、もう1つの重要な特徴として、光造形法は、3Dプリンターの中で最も高い加工分解能を提供できるという点がある。このため、1990年代からマイクロメートルオーダーの加工線幅で微小な3次元構造体を作製する「マイクロ光造形法」が開発され、マイクロマシンに応用する研究も進められてきた^{2,3)}。なかでも、フェムト秒パルスレーザーによる2光子重合を用いた「2光子マイクロ光造形法²⁾」は、約100nmの加工線幅で自在に3次元微小構造体を形成できる。本手法は、我々が世界に先駆けて実証した技術であり、今では超高精細3Dプリンティング技術として世界中で活用される⁴⁾。図1は、我々が独自に開発した造形装置を用いて試作した3次元微小構造体の例である。図1(a)は、毛髪上に付加造形したウサギモデル、図1(b)は微細なフレームモデルである。また、図1(c)は、組立無しで一体造形されたマイクロタービンであり、図1(d)は、光ファイバーの先端にマイクロタービンを付加加工した例である。このように、2光子マイクロ光造形法を用いれば、マイクロタービンのような可動部品も一体加工でき、あらゆる場所に複雑な微小構造体を付加加工することもできる。このため、2光子マイクロ光造形法の応用分野は、マイクロマシンだけでなく、ナノフォトニクス、医療、ラボオンチップなど多岐にわたっている。

さらに、2光子マイクロ光造形の加工線幅をさらに微細化する改良技術も急速に進展している。例えば、2014年のノーベル化学賞を受賞した、蛍光顕微鏡の3次元分解能を数10nmまで向上させるSTED (Stimulated emission depletion) 法を応用した方法や、特殊な色素の吸収を用いて硬化反応を阻害する方法などが報告されている^{5,6)}。ごく最近では、2次元パターンであるが、9nmの加工線幅を実現した報告例もある⁷⁾。また、加工速度の向上も目覚ましい。一般的には100

μm/s程度の加工速度で光硬化性樹脂を硬化させるが、高感度な光重合開始剤を開発して、1mm/s以上の高速造形を実現した報告例もある⁸⁾。

これら光造形法およびマイクロ光造形法の課題としては、適用材料の拡張が挙げられる。そこで近年、光硬化性樹脂にカーボンナノチューブやナノ微粒子を混合したコンポジット樹脂^{9,10)}や、造形した樹脂構造体に無電解めっき処理を行うことで導電性の付与や機械的強度の向上などが試みられている^{11,12)}。しかしながら、これらの研究では、最終的な造形物に光硬化性樹脂が残存しているため、耐熱性、耐久性、耐薬性などの材料特性に限界がある。

そこで我々は、マイクロ光造形法の3次元加工自由度の高さと、加工分解能の高さを活かして、光硬化性樹脂製の3D鋳型を作製し、この鋳型に対して、さまざまなセラミックス微粒子からなる懸濁液(スラリー)を注入して、セラミックス構造体を作製する3D鋳型技術を提案・開発している^{13,14)}。以下では、マイクロ光造形を基礎とするセラミックスモールドイングの原理を説明し、セラミックス材料として、シリカ微粒子、バイオセラミックスおよび圧電セラミックスを用いた応用研究について紹介する。また、我々が2014年10月から開始した戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的設計生産技術」の研究プロジェクト「超3D造形技術プラットフォームの開発と高付加価値製品の創出」の活動内容を紹介する。この研究プロジェクトでは、超3D造形技術プラットフォームを核とする産学連携を強力に推進するために2015年7月に産官学連携組織「超3D造形ものづくりネットワーク¹⁵⁾」を立ち上げた。以下では、このネットワークの活動についても紹介し、現在開発中の造形装置群について詳しく述べる。

2. マイクロ光造形モールドイング

「マイクロ光造形モールドイング」では、マイクロ光造形で作製した立体的な樹脂鋳型と、その鋳型に充填するセラミックス微粒子スラリーを用いて、任意の3次元セラミックス構造体を作製する。図2に、本手法の作製プロセスを示す^{13,14)}。まず、樹脂鋳型にセラミックス・スラリーを注入し、スラリーを乾燥させて、樹脂鋳型の内部にセラミックスの乾燥体を作る。その後、樹脂鋳型を熱分解(脱脂)によって除去し、セラミックス成形体を得る。最終的に、この成形体を焼結し、樹脂鋳型の3次元形状が転写されたセラミックス構造体を形成する。

このプロセスで重要な点は、複雑形状の樹脂モデルを熱分解する際に、乾燥体が崩壊するのを防ぐことである。そこで我々は、マスターディコンポジションカーブ理論を利用して、熱分解時に生じる樹脂鋳

* 横浜国立大学大学院・工学研究院 教授

型の重量減少率を一定に保つように昇温過程を精密制御している¹⁶⁾。

図3に、昇温過程を最適化して、一定の重量減少率を実現した例を示す。この実験では、目標とする重量減少率を0.05wt%として、この目標値に実際の重量減少を追随させている。この最適化した昇温過程に従って、樹脂鋳型を徐々に熱分解させることで、脱脂時や焼結時のクラックを抑制し、3次元マイクロ・セラミックス構造体を高精度で作製できる。

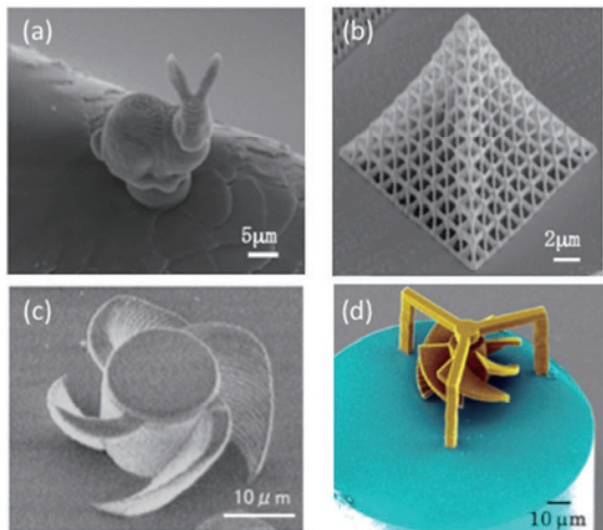


図1 2光子マイクロ光造形による微小3Dモデルの作製(a)毛髪上に作製したウサギモデル(b)ワイヤーフレームモデル(c)一体造形されたマイクロタービン(d)光ファイバー先端に作製したマイクロタービン



図2 マイクロ光造形モールドイングの作製工程

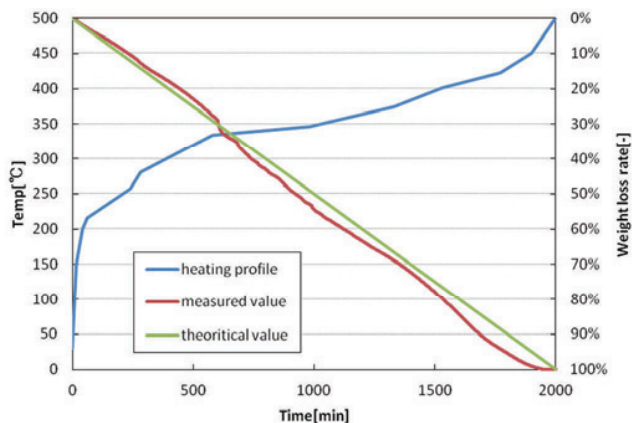


図3 マスターディコンポジションカーブ理論による樹脂鋳型の熱分解制御の例

3. マイクロ光造形モールドイングの応用展開

これまでに、本手法を用いて、さまざまなセラミックス微粒子スラリーを調整し、樹脂鋳型から3Dセラミックス構造体を作製することに成功している。例えば、図4は、シリカ微粒子スラリー(平均粒径: 340nm)を用いて3Dマイクロ流体回路を作製した例である¹⁶⁾。この例では、紫外レーザー光を用いた1光子マイクロ光造形によって作製したミリメートルサイズのドーム形状のワイヤーフレームモデルを樹脂鋳型として用いた。この樹脂鋳型をシリカ微粒子スラリーで包含・乾燥した後に、樹脂鋳型を熱分解し、焼結することで透明なシリカ製流体回路を作製した。

さらに、2光子マイクロ光造形を用いて作製した微小な樹脂鋳型を用いて、より微細なマイクロ流体回路を作製した例を図5に示す¹⁴⁾。この例では、アルミナ基板上にY字流路の樹脂鋳型を造形し、シリカ製マイクロ流路に転写した。このようにマイクロ光造形モールドイングを用いると、μmからmmまで幅広いスケールでセラミックス構造体を作製できることが実証された。

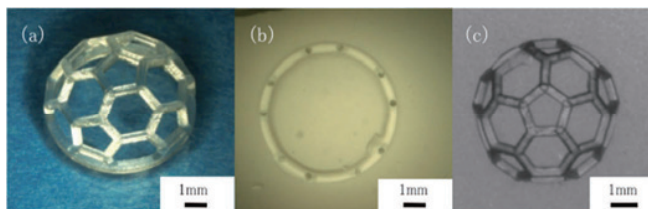


図4 紫外レーザーを用いた積層型マイクロ光造形によるシリカ製3Dマイクロ流路の試作 (a)樹脂モデル(b)樹脂モデルの熱分解後のシリカ成形体 (c)透明なシリカ製マイクロ流路

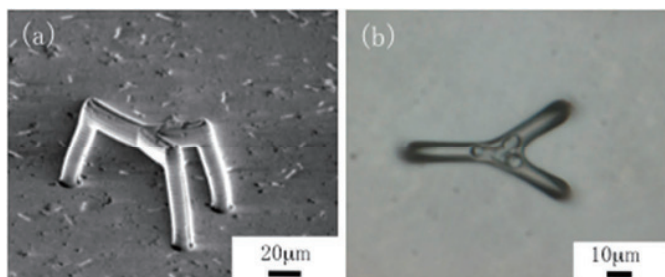


図5 2光子マイクロ光造形によるY字型マイクロ流路の試作 (a)アルミナ基板上的樹脂モデル(b)透明なシリカ製マイクロ流路

また、本手法に、圧電セラミックスの1つであるチタン酸バリウムを用いて、圧電素子を作製することにも成功している。図6は、3次元形状を活かしたマイクロ振動発電素子の例として、スパイラル形状の圧電素子を設計した例である¹⁷⁾。スパイラル素子の特徴としては、3軸方向の荷重に対して電力を取り出せることや、直線的なカンチレバーに比べて大きな変位が得られ、かつ固有振動数を低くすることができるなどが挙げられる。これらの特長から、従来よりも高効率な発電素子を作製できると考えられる。

図6 (a)、(b)に、樹脂鋳型のCADモデルおよび、紫外レーザーを用いた積層型マイクロ光造形を用いて作製された試作例を示す。この樹脂鋳型には、セラミックス・スラリーを充填するために、スパイラルの上下や側面に複数の注入口が設置されている。このような3D鋳型を用いることで、後加工無しで所望の形状のセラミックス構造体を作

製できる。図6 (c)、(d)は、チタン酸バリウム（平均粒径：400nm、150nm）のスラリーを用いて作製したスパイラル素子の成形体および焼結体である。実際に、このスパイラル素子に分極処理(1.5 kV/mm)を施し、スパイラル素子の上下に電極を取り付けた後に、周期的な荷重 (2.8 N, 2 Hz) を3軸方向からかけて、いずれの方向の荷重においても電圧が生じることを確認した。この結果から、スパイラル圧電素子が3次元振動発電デバイスとして利用可能であることが示された。

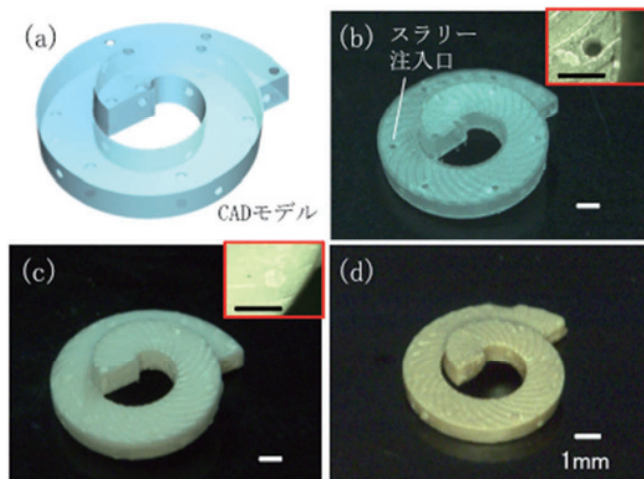


図6 圧電セラミックスを用いたマイクロ振動発電素子の試作(a)樹脂鋳型のCADモデル(b)樹脂鋳型(c)成形体(d)焼結体

さらに、医療への応用を目指して、バイオセラミックスを用いて歯や骨を再生するための足場の作製も行っている。従来の足場作製技術としては、熱や溶剤で消失可能なポリマー微粒子を用いて、ランダムな微細空孔を持つスキャフォールド（足場）を作製する方法や、セラミックス微粒子を混合したハイブリッド光造形樹脂を用いた光造形法などが開発されている。しかしながら、いずれの方法にも課題があり、より高精度で微細な空孔を有する足場の作製技術の開発が求められている。

そこで、バイオセラミックスの1つであるβリン酸三カルシウム微粒子を用いて足場を試作した。図7に、耳小骨モデルのデータから作製した樹脂鋳型と、焼結後の足場を示す¹⁸⁾。樹脂鋳型は、紫外レーザーを用いた積層型マイクロ光造形を用いて作製した。この鋳型は内部に格子状の空孔を持つシェル構造をしており、外壁に設けた多数の注入口からスラリーを充填した。本技術を用いれば、医療画像データから、患者に応じた足場をオーダーメイドできる。

最近では、図8に示すようなレゴブロックのように微細なセラミックスブロック構造体を多数作製し、これらを患部の医療画像データに応じて、自在に組み立てて3D足場を作製する研究に取り組んでいる¹⁹⁾。本手法の特徴は、複数種のセラミックスブロックを組み合わせることで、部位に応じて最適なセラミックス材料を選定したり、ブロックの密度や強度なども変更できることである。このようなマルチマテリアル3Dブロックを用いることで、高機能な3D足場を迅速に作製できると考えている。

4. 超3D造形技術プラットフォームの開発と産学官連携

これまで我々は、1997年に世界に先駆けて2光子マイクロ光造形法を実証して以来、造形技術の向上とさまざまな応用研究を行ってきた。そして、平成26年度からは戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的設計生産技術」において、「超3D造形技術プラットフォームの開発と高付加価値製品の創出」プロジェクトを開始し、サブ100nmから100μmという幅広い加工線幅で複雑な3D構造を高精度に造形する装置群の開発を進めている。具体的には、(1)光硬化阻害反応と空間光変調技術を駆使した超高速ナノ造形装置の開発、(2)光ファイバーを用いたマルチスケール・マイクロ光造形法の開発、(3)3D鋳型技術を用いたセラミックス機能部品および人工臓器の開発、(4)青色半導体レーザーを用いた普及型マイクロ光造形装置の開発について取り組んでいる。その成果の1つとして、平成27年10月に、青色半導体レーザーを用いた普及型マイクロ光造形装置を神奈川産業技術センターに設置した。そして、本装置の普及と、マイクロ光造形の応用展開の拡大を目指して、産学官連携組織「超3D造形ものづくりネットワーク¹⁵⁾」も発足させた。本プロジェクトで開発中の超精密な3D造形技術および3Dセラミックス鋳型技術に関心のある企業の方々には、ぜひ本ネットワークに加入いただき、超3D造形技術プラットフォームを活用して、エレクトロニクスや医療など幅広い分野でオープン・イノベーションによる高付加価値製品の創製に挑戦していただきたい。

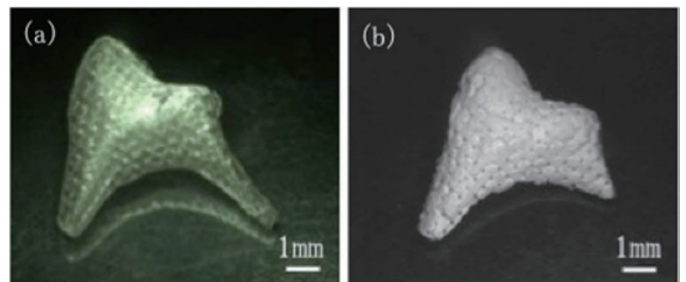


図7 バイオセラミックス足場の作製 (a)樹脂鋳型(b)β-TCPを用いた3Dセラミックス足場

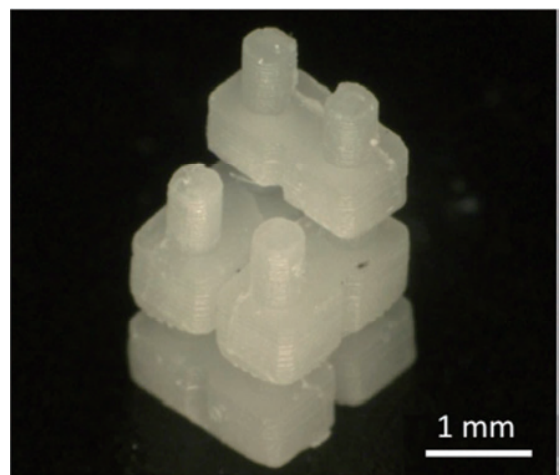


図8 バイオセラミックス製3D微小ブロックの試作

5. おわりに

最も高精細な3Dプリンティング技術であるマイクロ光造形法の進展と、その適用材料を大幅に拡張できる3Dセラミックス鋳型技術について紹介した。また、我々が現在取り組んでいるSIPプロジェクトの概要と産学官連携組織「超3D造形ものづくりネットワーク」についても紹介した。これらの技術は、従来法では作製できない複雑かつ微細な3D微小構造体を作製できる。さらに、鋳型技術を用いることで、これまで3D加工が困難であったセラミックスやゲルなどの材料も利用できる。したがって、今後ますます、2光子マイクロ光造形法をはじめとする超微細かつ高精細な3Dプリンティングの応用が、マイクロマシンだけでなく、ラボオンチップ、医療、フォトニクス、エレクトロニクスなどさまざまな分野に広がって行くことが期待される。我々のSIPプロジェクトでは、実証研究から実用レベルに発展させるために、加工精度・加工速度の向上だけでなく、造形物の大面積化、適用材料の拡張など取り組んでおり、超3D造形技術プラットフォームを次世代の3D微細加工・製造技術として発展させることを目指している。

謝辞

本研究は、内閣府・戦略的イノベーション創造プログラム「革新的設計生産技術」および文部科学省科学研究費補助金「基盤研究(B)」の支援を受けて行われた。

参考文献

- (1) H. Kodama: "Automatic method for fabricating a three - dimensional plastic model with photo - hardening polymer", Rev. Sci. Instrum., Vol. 52, No. 11, pp. 1770~1773 (1981).
- (2) 丸尾昭二, 「3次元造形」, レーザー・マイクロ・ナノプロセッシング, 杉岡幸次, 矢部明監修 (シーエムシー出版), pp.174~190 (2004) .
- (3) S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata: "Three-dimensional microfabrication with two-photon absorbed photopolymerization", Opt. Lett., Vol. 22, No. 2, pp. 132~134 (1997).
- (4) S. Maruo, J.T. Fourkas, "Recent progress in multiphoton microfabrication," Lasers & Photonics Reviews **2**, 100~111 (2008).
- (5) J. Fischer and M. Wegener: "Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit", Laser & Photonics Reviews, Vol. 7, No. 1, pp. 22~44 (2013).
- (6) 丸尾昭二, "2光子造形による3次元ナノ加工の進展," レーザー研究, 第43巻, 第11号, 735~739 (2015).
- (7) Z. Gan, Y. Cao, R. A. Evans, and M. Gu: "Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size", Nature Commun., Vol. 4, Art. No. 2061 (2014).
- (8) Z. Li, et al: "A Straightforward Synthesis and Structure-Activity Relationship of Highly Efficient Initiators for Two-Photon Polymerization", Macromolecules, Vol. 46, pp 352~361 (2013).
- (9) J. Wang, et al.: "Remote manipulation of micronanomachines containing magnetic nanoparticles", Opt. Lett. Vol. 34, pp. 581~583 (2009).
- (10) S. Ushiba, S. Shoji, K. Masui, P. Kuray, J. Kono, and S. Kawata: "3D microfabrication of single-wall carbon nanotube/polymer composites by two-photon polymerization lithography", Carbon, Vol. 59, pp. 283~288 (2013).
- (11) T. Ikegami, M. P. Stocker, K. Monaco, J. T. Fourkas, and S. Maruo, "Fabrication of three-dimensional metalized movable microstructures by the combination of two-photon microfabrication and electroless plating," Jpn. J. Appl. Phys. **51**, no. 6, 06FL17 (2012).
- (12) T. Ikegami, M. P. Stocker, K. Monaco, J. T. Fourkas, and S. Maruo, Fabrication of three-dimensional metalized movable microstructures by the combination of two-photon microfabrication and electroless plating, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51, 06FL17 (2012).
- (13) 丸尾昭二: 「マイクロ光造形モールドイングによる次世代の多品種少量生産技術への期待」, 粉体技術, Vol. 5, pp. 638~645 (2013).
- (14) S. Maruo, "3D molding processes based on two-photon microfabrication," SPIE Newsroom (29 November 2012) DOI: 10.1117/2.1201211.004378.
- (15) <http://super-3dfab.ynu.ac.jp>
- (16) M. Inada, D. Hiratsuka, J. Tatami and S. Maruo, "Fabrication of Three-Dimensional Transparent SiO₂ Microstructures by Microstereolithographic Molding," Jpn. J. Appl. Phys. **48**, no. 6, 06FK01 (2009).
- (17) K. Monri and S. Maruo: "Three-dimensional ceramic molding based on microstereolithography for the production of piezoelectric energy harvesters", Sensors and Actuators A, Vol. 200, pp. 31~36 (2013).
- (18) T. Torii, M. Inada, and S. Maruo: "Three-Dimensional Molding based on Microstereolithography Using Beta-Tricalcium Phosphate Slurry for the Production of Bioceramic Scaffolds", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50, 06GL15 (2011).
- (19) 大庭敏裕, 前川卓, 前田雄介, 丸尾昭二, "3Dブロック・プリンティングの研究 (第一報: バイオセラミックスブロックの作製), " 第7回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, 28pm3-B-7 (2015).