

# 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

横浜国立大学大学院 工学研究院

准教授 丸尾昭二

(平成22年度一般研究開発助成 AF-2010206)

キーワード：マイクロ光造形，鋳型，セラミックススラリー，スキャフォールド，振動発電素子

## 1. 研究背景と目的

近年、3次元CADデータから自在に立体を造形する3Dプリンター技術が注目を集めている。従来、ラピッドプロトタイピングと呼ばれていた試作技術が発展し、産業用途のみならず、自分がデザインした立体を誰でも簡単に作製できる時代となった。3Dプリンターの造形法には、粉体を積層させながら接着剤で固める方法や、光硬化性樹脂を用いたインクジェット方式、熱溶解樹脂を押し出して積層する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ライクからゴム状まで多種多様な機械的特性を持った樹脂材料が開発されている。さらに最近では、金属や砂型、セラミックス構造などを直接造形することも可能となってきた。

このような3Dプリンター技術のなかでも、最も古くから活発に研究・開発されてきた技術が光造形法である<sup>1)</sup>。光造形法は、レーザー光を用いて光硬化性樹脂を硬化させて積層することにより、所望の立体を作製する技術である。光造形法の最大の特長は、他の技術に比べて、加工分解能が極めて高いという点である。特に、我々が開発している超短パルスレーザー光を用いた「2光子マイクロ光造形法」<sup>2)</sup>を用いれば、100ナノメートルの加工線幅で自在にマイクロ立体構造を作製することも可能である。

マイクロ光造形法を用いた多品種少量生産に向けた課題の1つが、適用材料の拡張である。従来のマイクロ光造形法では、光硬化性樹脂が材料として用いられてきた。このため、微小機械部品や、マイクロ流体回路、医用ツールなどを試作した場合には、機械的強度、耐試薬性、生体適合性が不十分であり、試作品の実用化への課題となっていた。また、光硬化性樹脂そのものに導電性や圧電性などの電気的特性を付加することも困難であり、アクチュエータやセンサーなどを作製することもできなかった。

そこで本研究では、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3次元鋳型を作製し、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技術の開発とその応用研究に取り組んだ。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プロセスの原理を説明し、セラミックス材料として、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報告する。

## 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1に、本手法の作製プロセスを示す<sup>3)</sup>。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）することによって除去し、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することを試みた<sup>3,4)</sup>。

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従させている。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、高濃度なスラリーを用いて、3次元マイクロ・セラミックス構造体を高精度に作製することができる。

## 3. バイオセラミックスを用いたスキャフォールドの作製

マイクロ光造形モールドイングの大きな特長の1つとして、多彩なセラミックス材料を活用できる点が挙げられ

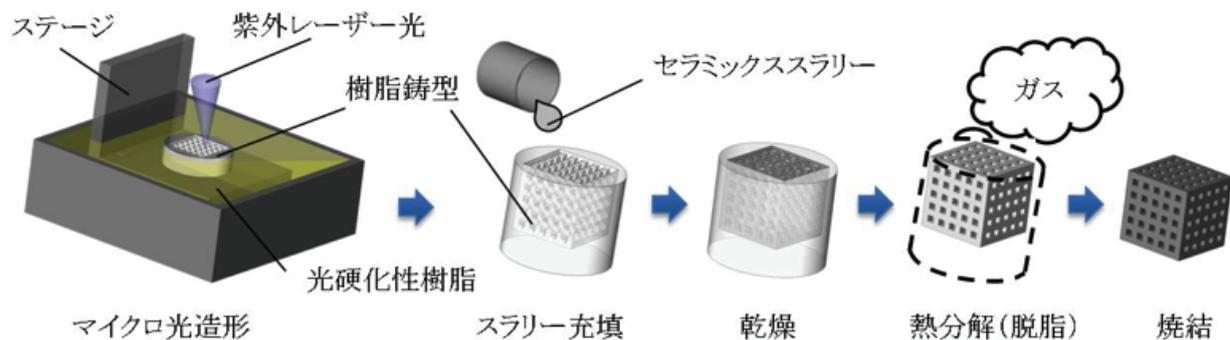


図1 マイクロ光造形セラミックスモールドイングによるセラミックス構造体の作製

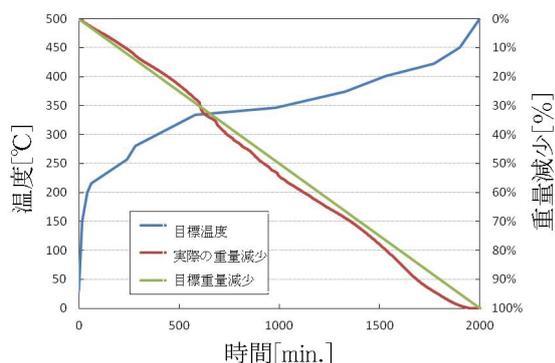


図2 マスターディコンポジションカーブ理論を用いた樹脂の熱分解制御<sup>3)</sup>

る。そこで、新たな応用例として、歯科や骨の再生医療に役立つ3次元スキャフォールドの作製を検討した。これまで、スキャフォールドの作製技術としては、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<sup>5,6)</sup>。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スキャフォールドの作製技術の開発が求められている。

そこで、我々のマイクロ光造形モールドイングを用いて、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スキャフォールドを試作した。図3に、耳小骨モデルのデータから作製した樹脂鋳型と、焼結後のスキャフォールドを示す<sup>7)</sup>。樹脂鋳型は、紫外レーザー光を用いた積層型マイクロ光造形法を用いて作製された。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する。充填法としては、高濃度なスラリーの充填が可能な遠心法を採用した。また、より微細な空孔をもつ立方体型スキャフォールドの作製も行い、細孔サイズ60μmで空孔率30%を達成した(図4)。このように、マイクロ光造形モールドイングでは、シェル構造を用いることで、後加工無しで所望の

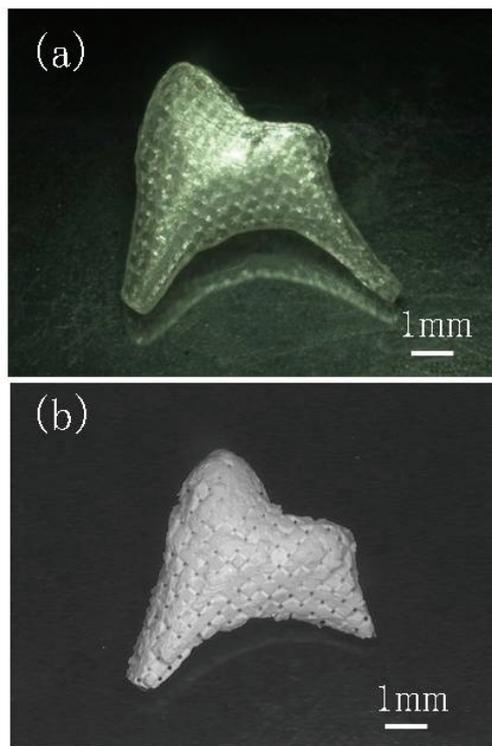


図3 βリン酸三カルシウムを用いた耳小骨モデルの作製 (a)樹脂鋳型 (b)焼結体

形状のセラミックス構造体を作製できる。したがって、医療画像データから、患者に応じたスキャフォールドをオーダーメイドできるという特長がある。

#### 4. 圧電セラミックスを用いた振動発電素子の作製

近年、ユビキタス・センサーネットワークによって、環境モニタリングや防災・防犯センシング、工場や機械などの自動監視・効率向上を図る研究開発が盛んに行われている。このようなユビキタス・センサーネットワークでは、多数のセンサーを分散配置する必要があるため、各センサーへの配線や電源供給が不要であることが望ましい。そこで、自立的に発電するマイクロ環境発電デバイスの研究が

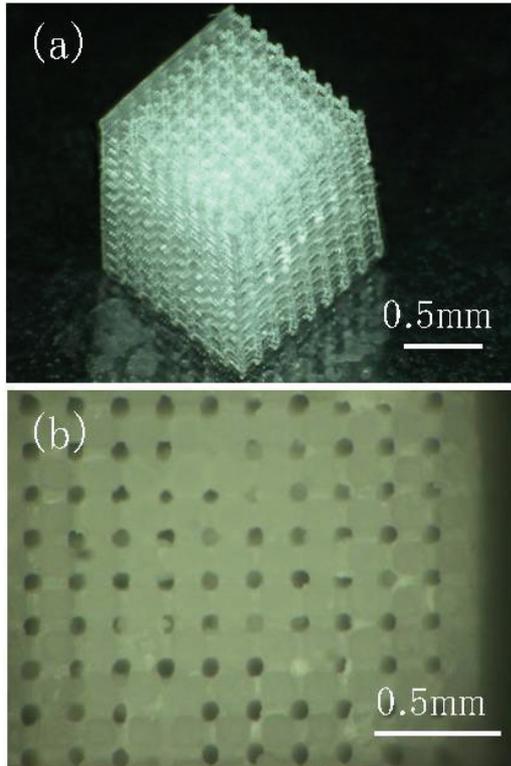


図4 立方体型スキャフォールドの作製  
(a)樹脂鋳型 (b)焼結体の拡大写真

注目されている。なかでも、機械や工場などで発生する振動をエネルギー源とした振動発電は、天候などの環境変動の影響を受けないという特徴があり、世界中で盛んに研究されている。

振動発電には、静電誘導方式、電磁誘導方式、および圧電方式などがある。このうち、圧電方式は最もエネルギー密度が高く、小型化に適しているという特徴がある。これまでに圧電方式としては、マイクロカンチレバー型やナノワイヤーなど1次元や2次元振動を利用したタイプが主流であった<sup>8,9)</sup>。

そこで我々は、マイクロ光造形モールドイングによって、3次元的な振動エネルギーを高効率に電気エネルギーに変換可能な3次元圧電素子の開発を行った。まず、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<sup>10)</sup>。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5(a)、(b)に、スパイラル素子を作製するための樹脂鋳型のCADモデルおよび試作例を示す。この樹脂鋳型には、セラミックス微粒子スラリーを充填するために、複数

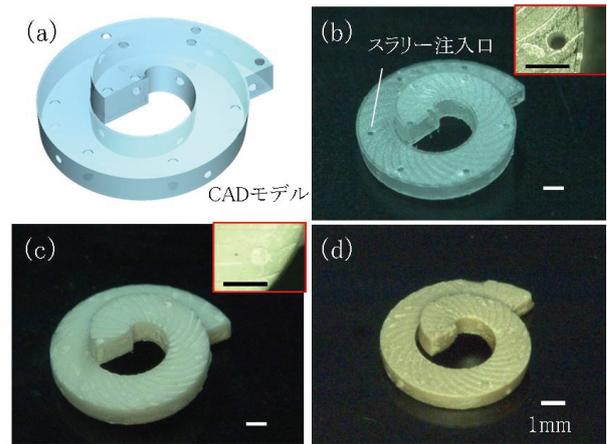


図5 チタン酸バリウムを用いたスパイラル発電素子の試作 (a)CAD モデル (b)樹脂鋳型 (c)脱脂後の成形体 (d)焼結体

の注入口がスパイラルの上下や側面に設置されている。図5(c)、(d)は、非鉛系圧電セラミックスの一種であるチタン酸バリウム（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。

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、自動ステージに取り付けたロードセルを用いて、周期的な荷重(2.8 N, 2 Hz)をかけて、発電特性を評価した。実験では、まず、最適な負荷抵抗を調査するために、最大電圧と電力の負荷抵抗依存性を調べた(図6)。その結果、89Ωの時に、最大で123pWの電力が得られた。

次に、得られた最適な負荷抵抗を用いて、xyz各方向から周期的な荷重をかけたときに生じる電圧を評価した。図7は、y方向から荷重をかけたときに生じた電圧の計測例である。同様に、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。これらの実験結果から、マイクロ光造形モールドイングによって作製した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わかった。しかしながら、現時点では、発電性能が小さいという課題がある。この原因としては、我々の試作した圧電素子の圧電定数の値が小さいこと、電極配置が最適化されていないなどが挙げられる。実際に、同一のスラリーおよび焼結条件で基準素子を作製し、共振・反共振法を用いて圧電定数を評価した結果、 $d_{33}$ および $d_{31}$ がそれぞれ65.4 pC/N、-43.8 pC/Nであった。今後、焼結条件などを最適化して圧電定数を向上させたい。また、圧電素子の性能は、分極方向や電極配置に大きく依存するため、今後、電極配置を最適化することで、発電性能の大幅な向上が期待できる。

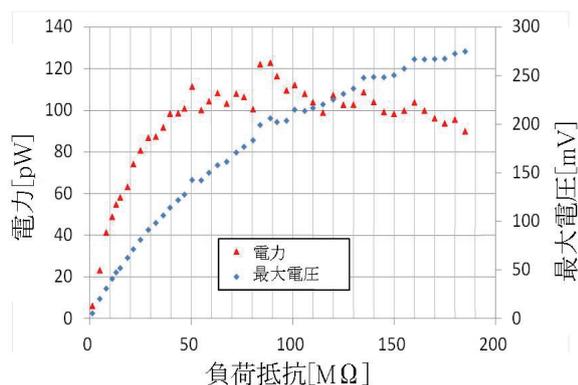


図6 スパイラル発電素子の負荷抵抗の最適化

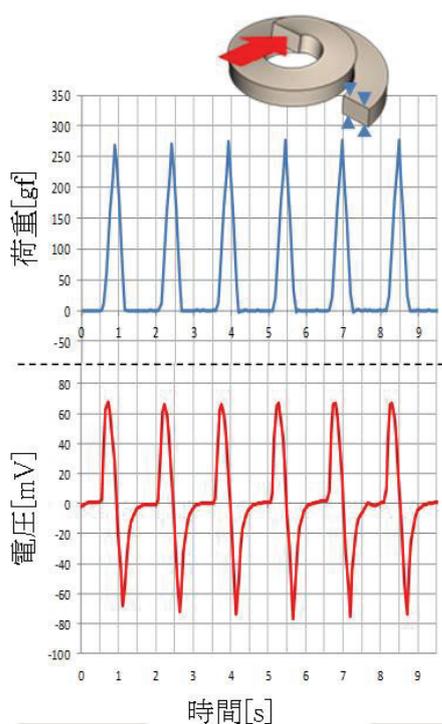


図7 周期的な荷重によるスパイラル素子の発電実証実験

## 5. まとめと今後の展望

マイクロ光造形を用いて作製した樹脂鋳型から、任意の3次元セラミックス構造物を作製するセラミックスモールドニング技術を開発した。本手法は、マイクロ光造形法の高い加工分解能と加工自由度を活かすことによって、複雑な3次元形状の樹脂鋳型を作製できるため、自由曲面の加工が困難なセラミックス材料でも3次元形状を自在に作製できるという利点がある。また、多種多様なセラミックス材料を活用できるので、幅広い応用が期待できる。

本研究では、応用例として、バイオセラミックスを用いた医療用スキャフォールドを作製し、後加工なしで複雑形状のセラミックス製足場を形成できることを実証した。本手法を用いれば、患者のCTデータなどからオーダーメイドで足場を形成できるため、次世代の高度医療に貢献できると考えている。さらに、もう1つの応用例として、圧電セラミックスを用いて、振動エネルギーから電力を生み出すスパイラル型振動発電素子を開発した。この素子は、従来のカンチレバータイプと異なり、あらゆる方向の振動から効率的に発電できるという特長があり、今後、電極配置や構造最適化によって、より高効率な発電素子の開発が期待できる。このような3次元振動発電素子は、センサーネットワークを駆使した工場や建物などのヘルスマonitoring、大型機械やロボットなどの常時センシングなどに応用できると考えている。

## 謝辞

本研究は公益財団法人天田財団平成22年度一般研究開発助成（AF-2010206）の助成を受けて行われたものである。ここに、深く謝意を表す。また、実験を担当してくれた横浜国立大学大学院工学府システム統合工学専攻の稲田誠氏、鳥居嵩氏、門利謙作氏に深く感謝する。

## 参考文献

- 1) 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）、174-190（2004）。
- 2) S. Maruo, J.T. Fourkas：“Recent progress in multiphoton microfabrication”, *Lasers & Photonics Reviews* **2**, 100-111 (2008).
- 3) M. Inada, D. Hiratsuka, J. Tatami and S. Maruo：“Fabrication of Three-Dimensional Transparent SiO<sub>2</sub> Microstructures by Microstereolithographic Molding,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 06FK01 (2009).
- 4) C. B. DiAntonio, K. G. Ewsuk, D. Bencoe：“Extension of Master Sintering Curve Theory to Organic Decomposition”, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2722-2728 (2005).
- 5) H. Seitz, W. Rieder, S. Irsen, B. Leukers, C. Tille：“Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering”, *J. Biomed. Mater. Res. B* **74**, 782-788 (2005).
- 6) Wai-Yee Yeong, Chee-Kai Chua, Kah-Fai Leong and Margam Chandrasekaran：“Rapid prototyping in tissue engineering: challenges and potential”, *TRENDS in Biotechnology* **22**, p.643-652 (2004).
- 7) 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.* **50**, 06GL15 (2011).

- 8) S. Saadon, O. Sidek : “A review of vibration-based MEMS piezoelectric energy harvesters,” *Energy Conversion and Management* **52**, 500-504 (2011).
- 9) Z.L. Wang : “Energy harvesting for self-powered nanosystems” , *Nano Res.* **1**, 1-8 (2008).
- 10) K. Monri and S. Maruo : “Three-dimensional ceramic molding based on microstereolithography for the production of piezoelectric energy harvesters,” *Sensors and Actuators A*, in press.