磁界によって配向した短繊維で強化したマイクロ部品の光造形* (短繊維を配向した薄膜の積層)

中 本 剛^{*1}, 児 嶋 伸 弥^{*2}

Micro Part Reinforced by Addition of Unidirectional Short Fibers in Laser Photolithography by Applying Magnetic Field (Layered Thin Film with Aligned Short Fibers)

Takeshi NAKAMOTO^{*3} and Shinya KOJIMA

^{*3} Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Chiba University,
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba, 263-8522 Japan

The purpose of this research work is to produce micro part reinforced by unidirectional short fibers by laser photolithography. Ferromagnetic short fibers are added to liquid photopolymer. By applying magnetic field to this mixture, the axes of the short fibers are aligned along the direction of the magnetic field. Then, the photopolymer is solidified by the irradiation of UV laser in the desired shape. The solidified thin films with aligned short fibers are layered until the desired height is obtained. The surfaces of the solidified thin layers are observed by scanning electron microscope and the possibilities of the reinforcing effect between each layer are examined. Several examples of micro structure reinforced by unidirectional short fibers are produced by this method.

Key Words: Non-traditional Machining, Machine Element, Micromachine, Reinforced Plastics
Short Fiber, Laser Photolithography, Magnetic Field, Alignment

1. 結 論

光造形法はマイクロサイズの構造物を製作する有力な手段の一つであり、高アスペクト比(高さ/幅)をもつ部品から三次元形状の部品まで製作することができる^{(1)~(4)}。しかし光造形法では、その素材は紫外線硬化樹脂に限られる。このため、樹脂に粒子⁽⁵⁾、⁽⁶⁾や短繊維⁽⁷⁾、⁽⁸⁾を混合して造形する研究が報告されている。これらの報告では、樹脂に混合する材料として短繊維を使用する場合でも、短繊維を特定の方向にそろえていない。

著者らはこれまで、磁界によって長手軸方向をそろえた短繊維で強化したマイクロ部品の光造形法によって製作した。前報⁽⁹⁾では、造形を行うための装置と短繊維の配向について検討し、単一の層から成るマイクロ構造物を製作した。

ところで化学の分野では、磁界を利用して有機ナノ結晶や短繊維を配向した材料の開発に関する研究が数多く行われており^{(10)~(13)}、新分野への応用も期待されている。本研究では、配向した短繊維で強化した材料の開発自体を目的とするのではなく、このような材料からなるマイクロ部品の造形することを目的としている。

複合材料では、その機械的な特性の評価も重要な検討課題である。本研究のマイクロ部品では、繊維強化した樹脂の機械的な強度とともに、積層した部品としての強度も調べなければならない。このためには、単一の樹脂層の強度だけでなく、積層した樹脂の界面の検討も必要になる。このように、短繊維を配向した樹脂を積層した部品の造形、積層した樹脂の界面の検討、造形した部品の強度試験を行わなければならない。

これら一連の研究課題のうち、本報では、配向した短繊維からなる薄膜を積層して、マイクロ構造物を造形する方法について述べる。薄膜表面の電子顕微鏡観察も行い、これにより積層界面の検討も行った。最後に、これらの結果を利用して、実際にマイクロ部品の

* 原稿受付 2010年4月26日。

^{*1} 正員、千葉大学大学院工学研究科(〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33)。

^{*2} 千葉大学大学院工学研究科。

E-mail: nakamoto@faculty.chiba-u.jp

Fig. 1 Schematic diagram of manufacturing method

造形を行った。

2 製作方法

図1に製作方法の概略を示す。液体の紫外線硬化樹脂と短繊維を混合する。短繊維は磁界に反応するように、その素材は強磁性体とする。この短繊維と樹脂の混合物を基板に薄く塗布する。この薄膜化した混合物に対して例えば図1(a)のように、左右方向に磁界を印加することによって短繊維の長手軸方向を左右の磁界方向にそろえる。この状態で紫外線レーザービームを所望の経路に沿って樹脂上で描画することによって樹脂を硬化させる。次に図1(b)のように、樹脂を紙面の奥行き方向に磁界を印加することにより、この方向に短繊維をそろえる。この状態で同様にレーザービーム描画によって、樹脂を硬化させる。このように、磁界による短繊維の配向と樹脂の硬化を必要回数だけ行って、1層目の樹脂を設計した形状に硬化させる。

次に、図1(a), (b)で硬化させた1層目の混合物の上に樹脂と短繊維の混合物を薄く積層させる。この混合物に対して図1(c)のようにレーザービーム描画によって所望の形状に樹脂を硬化させる。このように、必要な層の数だけ積層した後、未硬化の樹脂を取り除くと、

Table 1 Characteristics of short fiber

Material	γ -Fe ₂ O ₃
Diameter (μm)	0.04
Length (μm)	0.32
Density (g/cm^3)	4.8

Table 2 Characteristics of photopolymer

Gel point (mJ/mm^2)	0.20
Viscosity (Pa s)	0.36
Density (g/cm^3)	1.2

図1(d)のように、短繊維の長手軸方向が所望の方向にそろったマイクロ部品を得ることができる。図1は水平面内で短繊維を配向した例を示したが、底面から磁界を印加することにより、樹脂の厚さ方向にも短繊維を配向することができる。

一般に繊維強化した構造物を製作する場合には、繊維強化材料を用意し、その材料を加工して製品を得る。これに対して本研究の方法では、配向した短繊維で強化した材料の創製と構造物の製作を同時に行うことになり、製作方法の点からも特長がある。

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 3 Photograph of five electro-magnets

3. 実験装置

3・1 短繊維と樹脂 本研究で使用する短繊維と液体樹脂の物性値をそれぞれ表1と表2に示す。短繊維はチタン工業(株)製の強磁性体 γ - Fe_2O_3 であり、紫外線硬化樹脂はJSR(株)製SCR751を使用した。造形後、未硬化の樹脂は(株)オリンパス工業製EE-4210で除去した。

3・2 造形装置 本報では、前報⁹⁾と同じ装置で実験を行った。図2に装置全体の概略を示す。樹脂を硬化させる光源として、波長 $0.325\mu\text{m}$ のHe-Cdレーザーを使用した。ビーム強度をフィルターで調整した後、焦点距離 50mm のレンズで集束して造形部分に照射した。造形部分はX-Yテーブル上に設置しており、テーブルを駆動することによってビーム描画を行った。ビーム直径は、計算上は $15\mu\text{m}$ である。樹脂の硬化幅はこの値より、大きくなる。

この造形部分を上から見た写真を図3に示す。図3の中央部分に示した底面の電磁石の端面上に液体樹脂と磁性酸化鉄短繊維の混合物を塗布した基板を置く。装置は5個の電磁石から構成されており、基板には、底面の電磁石と水平面内の4つの電磁石の合計5方向から磁界を印加することができる。それぞれの電磁石の磁界の正負方向と強度は独立に調整することができる。印加できる磁束密度の値は 15mT 程度である。

(a) Thickness and spin coating time

(b) Thickness and rotating speed

Fig. 4 Thickness of photopolymer by spin coating

4. 実験結果

4・1 樹脂の薄膜化と短繊維の配向 液体樹脂を基板に塗布し、この基板を回転させた。すなわち、スピコートと同様な方法によって薄膜化した。図4(a)はスピコートする時間と樹脂の厚さの測定結果である。図より、 1000rpm 以上では、1分ほどで樹脂の厚さはほぼ一定となることがわかる。スピコート時間1分における回転数と厚さの関係を図4(b)に示す。図4(b)に示すように、 4000rpm で1分間スピコートをを行うと、樹脂の厚さは $2\mu\text{m}$ となる。

本研究では、短繊維と液体樹脂の混合物を薄膜化して積層しなければならない。液体の紫外線硬化樹脂に短繊維を体積含有率で0.5%混合し、この混合物をガラス基板上に塗布した。0.5%程度の含有率では、図4の樹脂のみの場合と同じ厚さが得られた。図5に短繊維と液体樹脂の混合物の光学顕微鏡写真を示す。図5(a)がスピコート前であり、図5(b)はスピコート後の厚さ $2\mu\text{m}$ の混合物である。短繊維は $10\mu\text{m}$ 程度の大きさに凝集している。スピコート後は、短繊維

(a) Before spin coating (b) After spin coating

Fig. 5 Short fibers in liquid polymer before and after spin coating

(a) Before alignment (b) After alignment

Fig. 6 Short fibers in liquid polymer before and after alignment

と樹脂の混合物が薄くなるため、写真の視野が明るい。

本実験装置で印加できる磁束密度の値は前節で述べたように、15mT 程度である。短繊維と液体樹脂の混合物にこの程度の磁束密度を印加しても、短繊維を配向させることはできない。そこで、短繊維と樹脂を塗布したガラス基板の底面から 150mT の磁束密度をもつ永久磁石によって混合物中の短繊維をあらかじめ磁化し、その後、図 3 の装置によって配向した。この光学顕微鏡写真を図 6 に示す。図 6(a) が配向前で、図 6(b) は配向後である。配向に要する時間は数秒程度である。短繊維の凝集物の端部では磁界の方向と異なる短繊維も観察されるが、凝集物全体としては、配向している。

4・2 配向した薄膜の表面 本実験で用いた図 3 の装置では、図 7 のように、基板の底面から磁界を印加することによって、薄膜面に垂直な方向（厚さ方向）に短繊維を配向することができる。そこで、この方向に配向した図 7(b) の表面を電子顕微鏡で観察し、短繊維を配向させた樹脂表面の状態を検討した。

図 8(a) は、短繊維と樹脂の混合物を厚さ 2μm で硬化して、溶剤で洗浄した後の表面の電子顕微鏡写真である。表面に 10μm 程度の多数の穴が観察された。この寸法は、図 5(b) の写真で示した短繊維の凝集物の寸法と同程度である。さらに、その穴の周囲に短繊維が存在する。したがって、この穴は短繊維の凝集物が脱落した跡であることがわかる。この状態の薄膜の厚さ

(a) Before alignment (b) After alignment

Fig. 7 Short fibers aligned perpendicular to the polymer surface

(a) Scanning electron micrograph

(b) Schematic diagram

Fig. 8 Surface of solidified polymer with short fibers after washing by solvent (Thickness: 2μm)

(a) Scanning electron micrograph

(b) Schematic diagram

Fig. 9 Surface of solidified polymer with short fibers before washing by solvent (Thickness: 2μm)

方向の断面モデルを図 8(b) に示す。液体樹脂中で短繊維の凝集物は薄膜の厚さ方向に配向している。この混合物に紫外線レーザーを照射して樹脂を硬化させる。しかし、短繊維の凝集物は紫外線を透過しないため、その周辺の樹脂は硬化しない。このため、溶剤で洗浄すると、短繊維の凝集物は脱落してしまう。

ところで、通常、光造形法では、必要な厚さまで積層してから洗浄を行って液体樹脂を除去する。したがって図 8 に示した表面が層と層の間の界面になるわけではなく、洗浄前の表面が界面となる。そこで、溶剤

Fig. 10 Post cure after manufacturing all layers

Fig. 11 Single solidified polymer layer of a square shape on a substrate

で洗浄する前の樹脂表面を観察した。この電子顕微鏡写真を図 9(a)に示す。樹脂表面に穴は観察されない。この状態のモデルを図 9(b)に示す。洗浄する前であり、短繊維は樹脂に覆われている。

このように短繊維を表面と垂直な方向に配向させた厚さ $2\mu\text{m}$ の樹脂を、洗浄前後について観察を行った。光造形法では、先ほど、述べたように、積層の工程が完了してから溶剤を使用して未硬化の樹脂を除去する。このため、層と層の間の界面は図 9 で示したように、溶剤を使用していない状態であり、配向した短繊維の上を完全に硬化していない樹脂が覆っている。

この表面の上に、図 10(a)のように、次の層が積層されることになる。この短繊維の凝集物の周囲の樹脂は完全に硬化していない。そこで、造形後、通常の光造形と同様にポストキュアを行って、樹脂を完全に硬化させることによって、図 10(b)のように、積層界面を短繊維で強化した構造物を造形することが期待できる。この強化の程度については、別途、検討したいと考えている。

4・3 積層した樹脂の厚さ 短繊維を混合しない樹脂の薄膜を硬化し、この断面形状を触針式粗さ計で測定した結果を図 11 に示す。これは、先ほど示した図 4 の結果であり、 $2\mu\text{m}$ の厚さが得られている。図

Fig. 12 Solidified polymer layers of square shapes on a substrate

Fig. 13 Solidified polymer layers of square shapes with short fibers on a substrate

11(b)の端部が厚くなっているのは、樹脂の正方形の輪郭から先に描画して硬化させたためである。この工程を繰り返して、積層した形状の断面形状を図 12 に示す。図 12(b)から、 $2\mu\text{m}$ 程度で積層できていることがわかる。しかし、積層を重ねるごとに、層の厚さは $2\mu\text{m}$ からずれてくる。

短繊維を混合した樹脂を積層して上から見た写真を図 13(a)に示す。この構造物では、短繊維は配向していない。この構造物の断面形状を図 13(b)に示す。0.5%程度の短繊維の含有率では、樹脂のみの図 12 と同じような厚さが得られている。

5. 製作例

前節までで述べた検討結果を用いて、短繊維を配向したマイクロ歯車を造形した。その光学顕微鏡写真を図 14(a), (b)に示す。この歯車は(c)に示すように、歯の部分は半径方向に短繊維を配向し、内側および段付き部分は厚さ方向に配向している。(a)は 1 層目の歯の部分に、(b)は 2 層目の段付き部分にピントを合わせた写真である。樹脂 1 層の厚さは $12\mu\text{m}$ である。

ところで本論文の造形物では、短繊維の体積含有率は 0.5%である。今後、短繊維の含有率を増やして造形したいと考えている。

Fig. 14 A micro gear reinforced by unidirectional short fibers

6. 結 論

本研究で得られた結論を以下に記す。

- (1) 数 μm の厚さの樹脂中で、強磁性体の短繊維を磁界の効果によって配向した。
- (2) 短繊維を配向した樹脂表面を観察した。積層により、その界面を強化できる可能性を示した。
- (3) 配向した短繊維で強化した樹脂層を積層したマイクロ構造物を製作した。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、磁性酸化鉄を御供与いただいたチタン工業(株)に感謝の意を表する。なお、本研究の一部は財団法人天田金属加工機械技術振興財団平成21年度一般研究開発助成(レーザプロセッシング)によって行われたことを付記する。

参考文献

- (1) Yamaguchi, K., et al, Manufacturing of Micro Structures by Using UV Sensitive Photopolymer (3rd Report, Writing with a Focused Beam) (in Japanese), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, **61**-581(C)(1995), 304-310.
- (2) Nakamoto, T., et al, Manufacturing of Micro Structures by Using UV Sensitive Photopolymer (4th Report, Manufacturing of 3-Dimensional Microstructures by Writing with a Focused Beam) (in Japanese), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, **62**-594(C)(1996), 677-682.
- (3) Maruo, S. and Ikuta, K., Submicron Stereolithography for the Production of Freely Movable Mechanisms by using Single-photon Polymerization, *Sensors and Actuators A*, **100**, (2002), 70-76.
- (4) Nishino, H., et al, Study on Nonlaminar Microstereolithography using LCD Mask (2nd Report) - Thin Layer Laminating Fabrication using LCD Live-motion Mask - (in Japanese), *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, **69**-10 (2003), 1417-1422.
- (5) Lee, D., et al, Study on LCD Micro Stereolithography using Ceramic Nanoparticles Reinforced Photosensitive Resin (in Japanese), *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, **71**-11 (2005), 1415-1420.
- (6) Kirihaara, S., et al, Electromagnetic Wave Diffractions in Ceramic / Polymer Photonic Crystals with Three - Dimensional Diamond Structure (in Japanese), *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **111**-7 (2003), 471-478.
- (7) Zak, G., et al, Layered Manufacturing of Fiber-Reinforced Composites, *Transactions of the ASME Journal of Manufacturing Science and Engineering*, **121** (1999), 448-456.
- (8) Haberer, M., et al, Design of a Slot - Coater Based Layered - Composites Manufacturing System, *Transactions of the ASME Journal of Manufacturing Science and Engineering*, **125**(2003), 564-576.
- (9) Nakamoto, T., and Matsuzaki K., Micro Part Reinforced by Addition of Unidirectional Short Fibers in Laser Photolithography by Applying Magnetic Field (Manufacturing Apparatus and Alignment of Short Fibers) (in Japanese), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, **73**-729(C)(2007), 1598-1604.
- (10) Kawai, T. and Kimura, T., Magnetic Orientation of Isotactic Polypropylene, *Polymer*, **41**-1 (2000), 155-159.
- (11) Kimura, T., et al, Magnetic Orientation of Poly (Ethylene Terephthalate), *Polymer*, **41**-2 (2000), 809-812.
- (12) Kawai, T., et al, Crystal Orientation of β - phase Isostatic Polypropylene Induced by Magnetic Orientation of N, N'- dicyclohexyl -2, 6 - naphthalenedicarboxamide, *Polymer*, **43**-26 (2002), 7301-7306.
- (13) Kaneko, Y., et al, A Novel Method for Fixing the Anisotropic Orientation of Dispersed Organic Nanocrystals in a Magnetic Field, *Advanced Materials*, **17**-2 (2005), 160-163.