高分子材料の分割硬化法によるレーザー三次元造形

小幡 孝太郎

Laser Zentrum Hannover e. V. (Hollerithallee 8, 30419 Hannover, Germany)

Laser Based 3D Printing of Photo-Sensitive Polymer Material by Clustered Photo-Polymerization Technique

Kotaro OBATA

Laser Zentrum Hannover e. V., Hollerithallee 8, 30419 Hannover, Germany

(Received February 22, 2018)

3D structuring using photo-sensitive polymers is an attractive additive manufacturing technique. In this technique, 3D structuring is achieved by layer-by-layer process in which 2D patterns of photo-polymerized layers are stacked. In this paper, general feature and example of the precision 3D structures fabricated by micro-stereolithography method based on single-photon polymerization are described. In addition, advanced technique using stack of clustered 2D patterns has been demonstrated in order to decrease the adhesion strength between polymerized structure and laser input aperture window for the regulated liquid surface method in the micro-stereolithography technique.

Key Words: UV laser, 3D print, Micro-stereolithography, Photo-sensitive polymer, Regulated liquid surface method

1. はじめに

近年、3次元データをもとに、液状の感光性高分子材料、可燃性樹脂、粉末状金属などの材料に対して、レーザー光、電子ビーム、溶融、インクジェット方式などを用いて任意の形状の積層構造を形成する三次元積層造形法は、従来のモールド技術や切削工具などを用いず、複雑な3次元構造体を高精度に作成できる^{1,2)}。これらの積層造形装置は総称として3Dプリンターと呼ばれ、産業用3Dプリンターに加えて、個人向け3Dプリンターの爆発的な広がりもあり、その技術的知名度は確たるものとなっている。アメリカInternet Data Center (IDC)の報告によると、装置とその周辺を含めた市場規模は、2020年には354億USドルに達すると見込まれている[†]。この予測は、今後の3Dプリンター用の新素材開発や新たな分野への利用拡大など、様々な応用が実現されることによって、さらなる拡大も秘めている。

本稿では、これらの中で最も古い歴史を持つとともに高精度、高分解能の三次元造形が可能な紫外レーザーを用いた高分子材料のマイクロステレオリソグラフィ法(液相光重合法(光造形法))について、事例とその応用について紹介する。

2. マイクロステレオリソグラフィ法による三次元造形

高分子材料のマイクロステレオリソグラフィ法は、液状の感光性樹脂(ポリマー材料)を満たした槽に紫外線レーザーを照射し、一層ずつ樹脂を硬化させ積層する³⁻⁵⁾。Fig. 1に本稿で用いたマイクロステレオリソグラ

Fig. 1 Micro-stereolithography setup.

[†] https://www.idc.com/getdoc.jsp?containerId=IDC_P33192.

ファイ光造形装置の概略図を示す⁶⁾。

波長355 nm(CW)の紫外レーザー光は、Acousto Optical Modulator(AOM)による照射レーザー光のON/OFF制御とレーザー光強度を調整後、ガルバノスキャナーミラーでポリマー材料(ORMOCORE[®], Microresist GmbH)の液面上へ2次元パターンを描画した。また、レーザー光は、 $f=100\text{ mm}$ の $f\theta$ レンズによって液面上へ集光照射した。硬化させる2次元パターンの厚みは、材料自身のレーザー光に対する化学的反応性とレーザー光の照射条件を制御することによって均一なレイヤー厚さが得られるように最適化した。ポリマー材料が硬化した後、槽中の高精度位置決めステージを下降させて、さらに2次元パターン状に硬化させたポリマー層を積層させる。この積層を所定の3次元データをもとに繰り返すことによって、所望の3次元構造体を作製した。上記のような、レーザー光を硬化したポリマーの上面から照射するような構成(自由液面法)は、構造体作成中に機械的干渉が全くないため微細構造体の製作に適している。

3. 規制液面法

Fig. 2 にマイクロステレオリソグラフィーによって作製された三次元造形の例(エッフェル塔)を示す。構造作成のために、レーザーの走査速度およびレーザー強度をそれぞれ1000 mm/s、25 μW で、高さ5 mm(レイヤー厚さ10 μm)の構造体を作成した。構造体表面に付着している未硬化部分の液状ポリマー材料は、現像液によって洗浄除去した。ポリマー材料に添加されている架橋剤が誘起する光化学反応(重合反応)に対するレーザー光の照射条件(波長、強度、走査速度)は最適化されており、構造体はXYZ方向に対して10 μm の分解能で作製されていることが光学的観察で確認できる。また、本稿で用いら

Fig. 2 Example of 3D structure fabricated by μ -stereolithography (Eiffel tower).

れたORMOCORE[®]は、最適なレーザー光の照射条件での体積収縮の影響が少ないポリマー材料であるため、作製した構造に歪みは見られなかった。

マイクロステレオリソグラフィ法で、3次元構造体を作製する場合、光硬化前のポリマー材料の均一な平面を維持することが重要となってくる。自由液面法で積層を行う場合、新たに形成された液体層の表面は、すでに光硬化した下部に存在する構造体との表面張力によってFig. 3(a)に示すように周辺部に沿って歪む。この歪みの影響は、造形されたエッジ周辺が最も影響が出るため、レイヤー厚さが安定するまで待機時間をとるか、界面活性剤などの添加剤により、ポリマー材料の表面張力を制御する必要がある。近年では、この問題を解決するためにFig. 3(b)に示すような2枚の基板でポリマー材料を挟み込んで積層の光硬化を構成する手法(規制液面法)が主流となっている。この手法では、ポリマー層をレーザー照射により1層硬化させるたびに所定の厚みとなるように片方の基板位置を高精度位置決めステージなどで移動させることによって所望のレイヤー厚さとなるポリマー層を新たに形成する。これらの操作を繰り返し、2次元パターンの光硬化を積層させることによって所望の3次元構造を形成している。その結果、規制液面法で積層した構造体は、自由液面法で述べた表面張力の影響による造形不良が発生しない。また、造形液面が空気層に接していないので酸素による光化学反応の阻害を受けにくい長所を持つ。一方で、レーザー光は片側の基板を通して常に照射されるため、光硬化した構造体と基板の間で過度の密着が生じ、剥離時に造形物の破損、または歪みが生じる可能性がある。一般的には、Polydimethylsiloxane(PDMS)のような紫外レーザー光に

Fig. 3 Layer-by-layer process in μ -stereo lithography with different principles of deposition method: (a) Free surface technique, (b) Constrained surface technique with low-sticking coating (PDMS).

対して透過率が高く、ポリマー材料に対して剥離性が高い薄膜を基板にコーティングする工夫によって、密着性を低減させることが可能である。しかし、上記の工夫をした場合でも、剥離層との接触面積が最大となる一枚板のような造形物を形成した場合、造形物の破損、または歪みが生じる過度の密着が発生することがある。

4. 分割硬化法

規制液面法における密着性の問題は、剥離層の形成の他に、レーザー照射を工夫することによって効果的な改善が期待できる。本稿では、Fig. 4 に示すような、最終的な一体物の構造体をハニカム構造などの周期的な構造で分割し、各レイヤーで形成された構造体に生じる、基板との接触面積を最小限にして形成する手法を検討した。本手法は、層内で光硬化する2次元パターンを一度に全領域を誘起するのではなく一部のみに限定する。このとき、剥離性は分割した構造体の縁の長さに反比例して低下するので、構造体を小さく細分化するほど高い剥離性が期待できる。未硬化の領域は、後続の層で硬化し、最終的に1層分の2次元パターンが複数のレイヤーによって形成される。一例として、1層の厚さを10 μm として構造体を作成した場合、Fig. 4 のハニカム構造は、3層の分割層によって30 μm 厚の全領域を硬化した層を最終的に形成する。各層でレーザー光が走査されない領域は、未硬化となっているがレーザー光の侵入深さが十分にあることから、後続の層でレーザー光が走査されるときに一括で硬化されることによって、最終的に全照射領域が光硬化した構造を形成する。この手法で積層構造を作製した場合、構造体の硬化領域と剥離層との接触面積を減少させることによって接着力を低下させるだけでなく、レーザーの走査距離は全領域を一度に形成する従来法よりも $1/n$ (n は分割数) に短縮することができる。Fig. 5(a)に、本手法により作成した3次元構造体の写真を示す。実験は、直径20 mm、厚さ1 mmの円盤形状の

Fig. 4 Schematic illustration of honeycomb structure for photo-polymerization of clustered parts.

Fig. 5 20 mm diameter disk structure fabricated by the photo-polymerization of the clustered parts: (a) 20 mm diameter disk, (b) 20 mm disk with ring and pillars.

作製を試みた。本稿で用いられた剥離層(PDMS薄膜)では、従来法で全領域を硬化させて積層すると、硬化領域と剥離層が強く密着してしまい積層プロセスを継続することができなかった。一方で、密着性を低下させるために各層で $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ の正方形の分割パターンを構成し、9層で円盤形状の全領域の硬化を試みた場合、十分な剥離性を維持して積層構造を形成できた。1層当たりの厚さは、高精度ステージ制御により1 μm ステップで移動させ、1000層繰り返すことによって円盤状の構造体を作成された。加工時間は、前述のとおり9層分の厚さ(9 μm)で全領域を硬化させた従来法と同等である。Fig. 5(b)にFig. 5(a)作製された円盤形状の構造体の上にさらに円柱(直径1 mm)、およびリング状構造(外周部直径20 mm、厚さ0.5 mm)を追加作製した写真を示す。従来法でリング状構造を作成した場合、リング内側部分に密閉された空間が発生してしまい、密閉空間内のポリマーの品質が劣化する問題が発生した。一方、分割して構造体を作製した場合、常に液状のポリマー材料が分割して硬化した領域の隙間から循環するので、均一な加工品質を維持した3次元構造体を作成された。また、本手法は、構造体のアスペクト比への影響は見られなかった。

5. まとめ

紫外レーザーを用いた高分子材料のマイクロステレオリソグラフィ法について、事例と技術的な課題と改善策について述べた。光造形法が発明されてからすでに30年以上が経過し、ものづくりの世界、特に日本の基幹産業の試作として広く利用されている。さらに近年3Dプリンターが周知されたことにより、3Dプリンターを通して今まで以上に試作から商品立案・実用化までのプロセスを

短縮化している。また、個人の活動を中心とした、表現・デザイン・ファッション・芸術などの分野で3Dプリンターが広く展開され始めている。今後、高分子材料の光造形法は、高分子材料が得意とする光学的、化学的特性を利用する分野や、高精度・高精細が求められるナノテクノロジー分野、さらにバイオアプリケーションへの発展が期待される。これらの条件を満たす構造体を作製するには、工学的な造形方法の検討だけでなく、新規特性を持ったポリマー材料の化学的合成技術の研究など、多方面にわたっての研究を進めていくことが求められる。

参考文献

- 1) 塚本 雅裕：レーザー研究 **42** (2014) 814.
- 2) 新野 俊樹：レーザー研究 **42** (2014) 817.
- 3) K. Ikuta, T. Ogata, M. Tsubio, and S. Kojima: *Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems* **1996** (MEMS'96) (1996) 301.
- 4) T. Nakamoto, K. Yamaguchi, P. A. Abraha, and K. Mishima: *J. Micromech. Microeng.* **6** (1996) 240.
- 5) X. Zhang, X. N. Jiang, and C. Sun: *Sensors and Actuators A* **77** (1999) 149.
- 6) A. Neumeister, R. Himmelhuber, C. Materlik, T. Temme, F. Pape, H. H. Gatzen, and A. Ostendorf: *J. Laser Micro/Nano-Eng.* **3** (2008) 67.