DLP 式光造形法によるアルミナ 3 次元積層造形緻密体の作製

Fabrication of Three-dimensional Dense Alumina Ceramics by DLP Stereolithography

横田 耕三*, 高原 茂幸

Kozo Yokota, Shigeyuki Takahara

Received 6 May 2016; Accepted 6 June 2016

Additive manufacturing is an innovative manufacturing technique for producing a three-dimensional complex shape. This study was examined the influence of sub-micron alumina slurry properties and modeling conditions on the fabrication of three-dimensional alumina bodies by using digital light projection stereolithography (DLP-SLA). Relationship between cure depth and energy dose was amenable to the Beer-Lambert law. The cure depth was greatly affected by alumina slurry concentration. However, there was no significant difference between the cure depth at the slurry concentration 50~75mass%. The viscosity was adjusted to slurry concentration 65~75 mass% to be less than 3000 mPa·s. Three-dimensional cube lattice alumina green bodies were modeled layer-by-layer under the condition of energy dose 8~30 mJ/cm² and layer thickness 25~100 μm. After debinding and sintering, dense alumina sintered bodies were obtained close to the design of CAD data.

Keywords: Additive manufacturing, Stereolithography, Alumina powder, Slurry property, Sintering

1. 緒 言

21 世紀の産業革命といわれる 3 次元積層造形技術 (Additive Manufacturing, AM) は, 3 次元 CAD データから従来にはない立体複雑形状を造形する革新的ものづくり技術である。先行する樹脂造形に加え, 現在では, 金属・セラミックスの造形が注目されており活発な研究開発が進められている^{1~5)}。一方, AM は既存のものづくりプロセスを大幅かつ効率的に変えるポテンシャルを有しているものの, 造形可能な装置, 材料, 条件, プログラム等が限定されており, 造形物の物性や性能への影響など不明な点も多い。

セラミックスの AM は, 国内の製品化事例が極めて少ないのが現状であるが, 造形方法としては, 光造形法 (SLA)^{6~15)}, インクジェット法¹⁶⁾, 溶融物堆積法 (FDM)¹⁷⁾, 粉末床溶融法 (SLS)^{18,19)} 等各種提案されて

おり, 樹脂バインダーを結合剤とした成形体を造形後焼成するインダイレクトプロセスが主流である^{3~5)}。これらの中で, SLA は, 造形精度が高く, 微細部品向きであり, 光の照射方法により, レーザによる点露光走査タイプと, プロジェクタ (DLP) による面露光タイプに大別される^{3,10)}。前者は, レーザスポット径を絞ることで, マイクロ造形等が可能であるが, 走査パターン等のノウハウに依存する部分も多い。一方, 後者は, 複雑な走査パターンを考慮することなく, 簡便かつ安価に造形物を作製することができる。SLA は, 光硬化樹脂にセラミックス粉末を添加した高濃度スラリーを調製する必要があるが, スラリー粘度を低く, 粒子の分散性を高め, 硬化に必要な光が十分浸透する必要がある, それらは, 造形樹脂や使用するセラミックス粉末に大きく依存する。しかし, 面露光タイプの SLA を用いて, セラミックスの粉末特性およびそのスラリー特性が 3 次元積層造形体作製に及ぼす影響を詳細に評価した例はあまり知られておらず, 種々粒子径を有するサブミクロン粉末を用いて系統的な光造形試験およびその焼結体を評価した例はない。

本研究は, 光造形法を用いた, 安価で緻密かつ高精度な 3 次元セラミックス造形体のものづくり技術の構築を

日本セラミックス協会2016年年会 (2016年3月, 早稲田大学) において一部発表
香川県産業技術センター

(〒761-8031 香川県高松市郷東町587-1)

Kagawa Prefectural Industrial Technology Center

(587-1 Goto-cho, Takamatsu, Kagawa 761-8031, Japan)

* 責任著者連絡先 yokota@itc.pref.kagawa.jp

目的に、面露光 SLA である下面照射型 DLP 式光造形装置を用い、粒子形状が球形に近く粒子径分布幅の比較的小さい単結晶サブミクロンアルミナ粉末をモデルに、ラジカル重合系樹脂中に添加したアルミナ粉末の添加率（スラリー濃度）および粒子径が光造形用スラリーの分散性および光硬化性に及ぼす影響を検討するとともに、3次元積層アルミナ造形体を作製し、その造形体および焼成体の特性を検証した。

2. 実験方法

出発原料には、4種類の高純度単結晶アルミナ粉末（住友化学工業製スミコランダム、純度99.99%、平均粒子径 d_{50} : 0.35, 0.49, 0.61, 0.94 μm ）を用いた。これら粉末の粒子径分布は、幾何標準偏差 σ が平均粒子径の小さい方からそれぞれ、1.40, 1.30, 1.30, 1.21であり、粒子径分布幅が比較的小さい、粒子形状が球形に近いサブミクロン粉末である。造形用樹脂は、重合開始剤を添加したラジカル重合系アクリル系モノマーに単官能希釈モノマーを適量加え、屈折率 n_D^{20} : 1.49, 粘度 η : 48 mPa $\cdot$ s, (ずり速度 D : 3.06 s^{-1} , 温度25 $^{\circ}\text{C}$) に調整したものを調製した。これに、分散剤であるカルボキシル基含有変性ポリマーを適量添加して溶解後、アルミナ粉末を10~75 mass%加え、遊星攪拌装置を用いて十分混合することでスラリーを調製した。種々スラリーの粘性特性をE型粘度計（東機産業製 RE-105H, 25 $^{\circ}\text{C}$ 測定）により評価するとともに、それらスラリーへの光源波長405 nmの光照射による単層硬化試験を行い、種々の照射エネルギーと重合深さの関係を調べた。

造形試験は、下面照射型 DLP 式光造形装置（ムトーエンジニアリング製, ML-48）を用いた。本装置は、

Fig. 1 Schematic of the DLP stereolithography apparatus (Mutoh Engineering Inc. ML-48)

Fig. 2 3D CAD cube lattice model

Fig. 1 に示すように、造形物を金属プレートに吊り下げて造形するものであり、透明テフロンシートを介して下面から405 nmの光を面露光するタイプである。造形試験に供するモデル形状は Fig. 2 に示すような15.0 mm $\times$ 15.0 mm $\times$ 16.5 mmの直方体格子構造とし、3次元CADデータは、Rhinoceorsを使用して作成後、STLデータに変換した。積層ピッチを25~100 μm 、種々の照射エネルギーにおいて造形可能な条件を検討した。焼成は、大気雰囲気にて1600~1750 $^{\circ}\text{C}$ 1時間保持にて行った。造形体および焼結体の微構造をFE-SEM（日本電子製, JSM-7001F）にて観察するとともに、焼結体の密度は水を媒液としたアルキメデス法にて測定した。

3. 結果と考察

Fig. 3 に平均粒子径0.61 μm のアルミナ粉末を用いて、スラリー固形濃度70 mass%のアルミナスラリーの

Fig. 3 Relationship between apparent viscosity and amount of dispersant Alumina average particle size 0.61 μm , slurry concentration 70 mass%.

Fig. 4 Relationship between apparent viscosity and share rate in various alumina slurries
(a) Change in slurry concentration. Alumina average particle size $d_{50}=0.61 \mu\text{m}$.
(b) Change in alumina particle size. Slurry concentration 65 mass%.

分散剤添加量と見掛け粘度の関係を示す。いずれのすり速度においても、分散剤添加量 0.3 mass% のときに最も粘度が低くなっており、この添加量においてスラリーの分散性が優れるものと推察される。以後、分散剤添加量は、使用するアルミナの粒子径により微調整するが、概ね 0.3 mass% とした。

Fig. 4 (a) に平均粒子径 $0.61 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末を用いた種々のスラリー濃度における見掛け粘度とすり速度の関係を示す。アルミナを添加していない樹脂のみのスラリーは、粘度が約 100 mPa·s 以下の低粘度であるが、スラリー濃度が高くなるにしたがって、粘度が高くなり、スラリー濃度 75 mass%、すり速度 3.06 s^{-1} において、2600 mPa·s となっている。濃度 80 mass% では粘度が 10000 mPa·s 以上のペースト状となった。また、Fig. 4 (b) には、スラリー濃度 65 mass% における種々アル

ミナ粒子径のスラリー粘度を示すが、アルミナの粒子径が小さくなるとともに、粘度が高くなっている。いずれのスラリーも、すり速度が高くなるにしたがって、粘度が低下しており、チクソ性を示している。下面照射型光造形機は、Fig. 1 に示すように、積層ピッチに相当する上面金属プレートと下面透明シートとの間隙 ($100 \mu\text{m}$ 以下) にスラリーを均一に供給する必要があり、スラリーの流動性が求められる。また、造形物は金属プレートに付着して吊り下げられるため、スラリーが高粘度になると、造形物が下方に引っ張られて落下する恐れがある。これら問題を防ぐため、本研究では、予備試験の結果、スラリー粘度を 3000 mPa·s 以下 (すり速度 3.06 s^{-1}) に調製した。

Fig. 5 (a) に、アルミナスラリーの単層硬化試験におけるスラリー濃度の影響を示す。照射エネルギーと硬化

Fig. 5 Relationship between cure depth and energy dose in various alumina slurries
(a) Change in slurry concentration. Alumina average particle size $d_{50}=0.61 \mu\text{m}$.
(b) Change in alumina particle size. Slurry concentration 65 mass%.

Table 1 Theoretical parameters of Eq. (1) in various alumina slurries

Average particle size	Slurry concentration		Sensitive photopolymerization	Critical energy density
d_{50} [μm]	C [mass%]	[vol%] *	D_p [μm]	E_c [mJ/cm^2]
-	0	0	182.9	4.27
0.61	10	2.9	85.9	3.53
0.61	20	6.3	65.6	3.18
0.61	50	21.2	46.8	2.47
0.61	65	33.3	44.8	2.09
0.61	70	38.5	45.0	2.04
0.61	75	44.6	47.8	2.19
0.35	65	33.3	43.2	2.58
0.49	65	33.3	43.4	2.40
0.94	65	33.3	46.4	1.85

* Density : Resin 1.070 g/cm³, Alumina 3.987 g/cm³

深さの両者に相関関係が認められ、アルミナスラリー濃度が高くなるにしたがって、曲線の傾きが小さくなり、硬化深さが小さくなっている。しかし、スラリー濃度 50 mass% 以上では直線の傾きに大きな差はなく、同程度の重合挙動を示している。Fig. 5 (b) に、単層硬化試験におけるアルミナの粒子径の影響を示す。スラリー濃度と比較して影響は少ないものの、粒子径が大きくなるとともに、硬化深さが若干大きくなっている。

光硬化における照射エネルギーと硬化深さの関係は、Eq. (1) に示す Beer-Lambert 則に従うことが知られている^{6~13, 20)}。

$$C_d = D_p \cdot \ln\left(\frac{E}{E_c}\right) \quad (1)$$

ここで、 C_d 硬化深さ、 E 照射エネルギー、 E_c 臨界照射エネルギー、 D_p 光硬化感度（光の強度が $1/e$ に減少する距離）を示す。本研究においても、Fig. 5 に示すとおり、照射エネルギーと硬化深さに直線関係が認められ、上式を満たしている。直線の x 切片と傾きからそれぞれ E_c と D_p を算出した結果を **Table 1** に示す。スラリー濃度が高くなるにしたがって、 D_p 、 E_c ともに減少しているが、スラリー濃度 50 mass% 以上では、どちらの値もあまり変化していない。一方、スラリー濃度 65 mass% において、粒子径が大きくなるとともに若干ではあるが、 D_p は大きく E_c は小さくなっている。既往の研究において、 D_p はスラリー濃度、粉末粒子径、粉末と造形樹脂の屈折率の差に影響され、 E_c は、重合開始剤やモノマー等樹脂成分に依存するとされている^{6~13)}。本研究においても同様の傾向も認められるが、 D_p 、 E_c 共にスラリー濃度に大きく影響されており、本研究の粒度範囲および造形体作製の実用的な高濃度域（スラリー濃度 50

Fig. 6 SEM micrographs of 3D alumina green bodies
Alumina average particle size $d_{50} = 0.61 \mu\text{m}$, Slurry concentration 70 mass%.

(a), (b) : Energy dose 30 mJ/cm², layer thickness 100 μm

(c), (d) : Energy dose 15 mJ/cm², layer thickness 25 μm

mass% 以上) においては、光の散乱が強くなり、光の浸透深さが低下することで、 D_p のスラリー濃度および粒子径依存性が減少し、表面層に光がとどまることで、樹脂単体と比較して E_c が小さくなるものと推察される。また、セラミックス粒子を光硬化性樹脂に添加することで、同一照射エネルギーにおける硬化深さが減少するため、造形速度は遅くなるものの、照射エネルギーに対する単層肉厚の変化率が樹脂単体より小さく、微細な肉厚制御が容易になるものと考えられる。

Fig. 6 (a), (b) に、アルミナ粉末の平均粒子径 0.61 μm スラリー濃度 70 mass%、積層ピッチ 100 μm 、照射エネルギー 30 mJ/cm² にて造形した 3 次元造形体の微構造を示す。Fig. 6 (a) において、 z 軸方向は、ほぼ均一

に 100 μm の幅で積層している。ただし、各層の端部は鋸状に段差ができています。これは、造形中の造形体は、Fig. 1 に示すように吊り下げられた状態で下面から光が照射され、スラリーがテフロンシート側から硬化されるが、同一層内において、テフロンシートに近い面ほど光の照射を受ける時間が長く、また、次の層を硬化させる際に一部光がオーバーラップすることで x, y 軸方向の横幅に勾配が生じたものと推察される (Fig. 6 は造形体を造形中とは上下逆に観察しており、上側がテフロンシート側となっている)。ここでの照射エネルギーは、Fig. 5 (a) の単層硬化試験において 113 μm の硬化厚みに相当し、所望の積層幅に近い設定である。硬化厚みが設定した積層幅より小さい場合は、積層造形はできない。また、図には示さないが、これを照射エネルギー 44 mJ/cm^2 で造形すると、 z 軸方向の積層幅は 30 mJ/cm^2 と同じ約 100 μm であったが、 x, y 軸方向の幅は拡がり、1000 μm の CAD 設定に対し、1097 μm となり設定からのずれが大きくなった。下面照射型 DLP 式光造形方式は、造形する一つの層が上下面で間隙が制限されているため、 z 軸方向の積層幅の再現性は優れたものの、設定した積層ピッチと照射エネルギーの組み合わせが適切でない場合は、積層できなかつたり、 x, y 軸方向に設計と大きな誤差を生じたりすることとなる。なお、光硬化性樹脂には硬化収縮があり、本実験に使用した樹脂の硬化収縮率は 7.1% であったが、アルミナを 70 mass% 添加したスラリーの硬化収縮率は 2.0% と低く、積層時の拘束等による非等方的な収縮も樹脂単体と比較して軽減されているものと推察される。

Fig. 6 (b) には積層界面を拡大した微構造を示す。アルミナ球状粒子が顕著な凝集もなく全体に分散している様子が確認できるが、積層界面は奥に窪んだ状態であり、バルク部分と比較して 1~3 μm 程度の気孔がいくつか観察され、やや密度の低いところが見受けられる。しかし、造形体内部を確認すると、積層界面は概ね接合しており、剥離等の大きな欠陥は観察されなかった。

Fig. 6 (c) に、積層ピッチ 25 μm 、照射エネルギー 15 mJ/cm^2 の条件にて造形した積層状態を示すが、積層ピッチを小さくすることで、各層端部の段差が低減できることがわかる。しかし、積層幅を細かく設定することで、3 次元立体造形物のトータルの造形時間が長くなり、例えば (d) のように造形時間が 5 時間以上になると、造形時間後半にスラリーの一部が凝集し、層間に凝集粒子が介在することで積層界面に剥離が生じる場合がある。したがって、長時間の造形時間を要する場合は、スラリーの安定性を高めるとともに、造形中もスラリー

Fig. 7 SEM micrographs of 3D alumina sintered bodies. Alumina average particle size, slurry concentration, energy dose, layer thickness and sintering temperature are: (a), (b) 0.61 μm , 70mass%, 30 mJ/cm^2 , 100 μm , 1700°C, (c) 0.61 μm , 70mass%, 8.9 mJ/cm^2 , 25 μm , 1700°C, (d) 0.35 μm , 65mass%, 8 mJ/cm^2 , 50 μm , 1600°C, respectively.

を攪拌するなどの対策を検討することも必要であるものと推察される。

Fig. 7 に種々造形体の焼成後の微構造を示す。(a), (b) に、粒子径 0.61 μm スラリー濃度 70 mass%、積層ピッチ 100 μm 、照射エネルギー 30 mJ/cm^2 にて造形後、1700°C、1 h にて焼成した焼結体の微構造を示す。造形時の積層ピッチは 100 μm であるが、焼成により約 70 μm に均一に収縮しており、規則的に積層している様子が確認できる。積層界面は、若干奥に窪んでいるものの概ね接合しており、アルミナの結晶粒子径は 15~20 μm 程度に粒子成長している。確認のため、積層界面近傍の焼結体内部の破断面を調べたところ、表面から 10~20 μm 程度の深さの隙間が観察される部分も若干認められたが、大部分は積層界面が識別できない程度に十分接合しており、亀裂や剥離等は確認できなかった。

(c) に、(a) と同じスラリー条件で、積層ピッチを 25 μm に設定した際の焼結体微構造を示す。想定したピッチで概ね欠陥なく積層しているが、表面部分のアルミナの結晶粒子は、積層幅が狭く積層界面の窪みの影響により粒成長するスペースが限られ、粒子径は 10~15 μm 程度となっている。ただし、焼結体内部については (b) と同程度の結晶粒子径であった。

(d) には、アルミナ粒子径 0.35 μm 、濃度 65 mass% のスラリーを用い、積層ピッチ 50 μm にて造形した焼結体 (焼成温度 1600°C) を示す。積層界面の接合具合に大きな差はなく、緻密化できる焼成温度の違いによりアルミナの結晶粒子径が 10 μm 以下と小さくなっている。

Fig. 8 Photograph of 3D cube lattice alumina bodies modeled by DLP-SLA
(a) Green body (b) Sintered body at 1700°C

Fig. 8 に、本研究において試作した 3 次元ラティス造形体およびその焼結体の例として、Fig. 6 (a) の造形体、およびそれを 1700°C にて焼成した Fig. 7 (a) の焼結体を示す。造形体、焼結体ともに、大きな亀裂、歪みおよび層間剥離等の欠陥は認められない。また、図には示さないが、非接触 3 次元測定機にて形状誤差を評価したところ、設計データと比較して、造形体の誤差は 30 μm 以内であり認められなかったが、焼結体は z 軸方向が 100 μm 以上小さくなった。焼結体の焼成収縮率を確認したところ、 x, y 方向 24.0%、 z 方向は 25.1% であった。 z 軸方向の焼成収縮率が大きいのは、Fig. 6 (b) に示したように、積層界面に密度の低い部分が若干存在することが原因のひとつと推察されるが、概ね等方的に収縮している。また、さらに精度を高めるためには、造形条件をさらに精査するとともに、モデルの設計段階において z 軸方向の焼成収縮率を加味することで調整可能であると推察される。なお、この焼結体の密度は理論密度の 96.2% であり、他のアルミナ粒子径および造形条件が異なる焼結体の密度も 95~97% を示し、一般のアルミナ焼結体と同程度の緻密体であった。

以上のことから、下面照射型 DLP 式光造形法によるアルミナセラミックスの 3D 積層造形体の作製において、 x, y 軸方向の積層端面の形状誤差や z 軸方向の収縮誤差等が若干生じるものの、使用するアルミナの粒子径やスラリー濃度に適した造形条件を精査することで、概ね設計どおりの緻密かつ複雑形状の 3 次元積層造形アルミナ焼結体が作製できることが明らかとなった。

4. 結 言

3 次元積層造形技術は現在最も注目されているものづくり技術のひとつである。本研究では、光造形法を用いた安価で緻密かつ高精度な 3 次元セラミックス造形体の作製技術の構築を目的に、面露光タイプである下面照射型 DLP 式光造形装置を用い、ラジカル重合性アクリル系樹脂に種々粒子径の単結晶サブミクロンアルミナ粉末を添加したスラリーをモデルに、3 次元積層アルミナ緻密体の作製に及ぼすアルミナ粉末およびスラリー特性の影響を検討し、以下の知見を得た。

- 1) アルミナのスラリー濃度が高くなるほど、粒子径が小さくなるほど、スラリー粘度が高くなり、チクソ性を示した。下面照射型光造形機は、造形する間隙を制限しており、スラリーの流動性が求められ、3000 mPa $\cdot$ s 以下の粘度に調製することが望ましい。
- 2) 単層硬化試験において、照射エネルギーが高くなるほど、硬化厚みは増加し、Beer-Lambert 則に従った。硬化厚みはスラリー濃度に大きく影響されるが、アルミナ粒子径の影響は少なく、スラリー濃度 50 mass% 以上のセラミックス造形の実用濃度においては光の散乱が強く、スラリー濃度の影響もあまり認められなかった。
- 3) 本法を用いて、積層ピッチ 25~100 μm の 3 次元積層アルミナを造形することが可能であった。造形条件およびスラリー条件から積層に最適な照射エネルギーを決定する必要がある。
- 4) 造形体を焼成することで、亀裂や欠陥のない緻密な 3 次元積層アルミナを作製することに成功した。造形界面は 1~3 μm 程度の気孔が認められ、焼成後 z 軸方向の焼成収縮率が若干大きくなったが、積層界面は十分接合しており、造形精度も概ね設計どおりであった。

〔謝辞〕 本研究を遂行するにあたり、光造形装置に関する有益なご助言を頂きました株式会社ムトーエンジニアリング 原忠男氏、および武藤工業株式会社 坪井一真博士をはじめ関係各位に感謝の意を表します。

Nomenclature

C : Slurry concentration	[mass%]	D : Shear rate	[s $^{-1}$]
C_d : Cure depth	[μm]	D_p : Sensitive photopolymerization	[μm]

d_{50} : Average particle size	[μm]	E_c : Critical energy density	[mJ/cm^2]
E : Energy dose	[mJ/cm^2]	η : Apparent viscosity	[$\text{mPa}\cdot\text{s}$]

References

- 1) Kyogoku, H. : "Progress in Laser Additive Manufacturing Technology of Metals", *Quarterly J. the Japan Welding Soc.*, **83**, 250-253 (2014)
- 2) Shimizu, T., S. Nakano, M. Hagiwara and N. Sato : "Recent Advance of Metal Additive Manufacturing", *J. Japan Soc. for Precision Engineering*, **80**, 1066-1069 (2014)
- 3) Deckers, J., J. Vleugels and J.-P. Kruth : "Additive Manufacturing of Ceramics : A Review", *J. Ceram. Sci. Tech.*, **05**, 245-260 (2014)
- 4) Kimura, T. : "Additive Manufacturing of Ceramics : Some Pioneer Studies and Future Prospects", *Function & Materials*, **34**, 12-17 (2014)
- 5) Chartier, T., C. Dupas, M. Lasgorceix, J. Brie, E. Champion, N. Delhote and Chr. Chaput : "Additive Manufacturing to Produce Complex 3D Ceramics Parts", *J. Ceram. Sci. Tech.*, **06**, 95-104 (2015)
- 6) Griffith, M. L. and J. W. Halloran : "Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2601-2608 (1996)
- 7) Griffith, M. L. and J. W. Halloran : "Scattering of ultraviolet radiation in turbid suspensions", *J. Appl. Phys.*, **81**, 2538-2546 (1997)
- 8) Hinczewski, C., S. Corbel and T. Chartier : "Ceramic Suspensions Suitable for Stereolithography", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **18**, 583-590 (1998)
- 9) Hinczewski, C., S. Corbel and T. Chartier : "Stereolithography for the fabrication of the fabrication of ceramic three-dimensional parts", *Rapid Prototyping Journal*, **4**, 104-111 (1998)
- 10) Halloran, J. W., V. Tomeckova, S. Gentry, S. Das, P. Cilino, D. Yuan, R. Guo, A. Rudraraju, P. Shao, T. Wu, T. R. Alabi, W. Baker, D. Legdzina, D. Wolski, W. R. Zimbeck and D. Long : "Photopolymerization of Powder Suspensions for shaping ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **31**, 2613-2619 (2011)
- 11) Tomeckova, V. and J. W. Halloran : "Predictive models for photopolymerization of ceramic suspensions in acrylate monomers", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **30**, 2833-2840 (2010)
- 12) Bae, C. J. and J. A. Halloran : "Integrally cored ceramic mold fabricated by ceramic stereolithography", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **8**, 1255-1262 (2011)
- 13) Badev, A., Y. Abouliatium, T. Chartier, L. Lecamp, P. Lebaudy, C. Chaput and C. Delage : "Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography", *J. Photoch. Photobio A*, **222**, 117-122 (2011)
- 14) Kirihaara, S., Y. Miyamoto, K. Takenaga, M. W. Takeda and K. Kajiyama : "Fabrication of electromagnetic crystals with a complete diamond structure by stereolithography", *Solid State Commun.*, **121**, 435-439 (2002)
- 15) Shan, X., T. Takagi, K. Yanagisawa and N. Nakajima : "Development of a Manufacturing Process for Ceramic Microstructures by Using Micro Photoforming (1st Report)", *J. Japan Soc. Precision Engineering*, **61**, 420-424 (1995)
- 16) Ebert, J., E. Özkol, A. Zeichner, K. Uibel, Ö. Weiss, U. Koops, R. Telle and H. Fischer : "Direct Inkjet Printing of Dental Prostheses Made of Zirconia", *J. Dent. Res.*, **88**, 673-676 (2009)
- 17) Grida, I. and J. R. G. Evans : "Extrusion freeforming of Ceramics through fine nozzles", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **23**, 629-635 (2003)
- 18) Shahzad, K., J. Deckers, Z. Zhang, J.-P. Kruth and J. Vleugels : "Additive Manufacturing of Zirconia Parts by Indirect Selective Laser Sintering", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **34**, 81-89 (2014)
- 19) Liu, F., B. Zhang, C. Yan and Y. Shi : "The Effect of Processing Parameters on Characteristics of Selective Laser Sintering Dental Glass-Ceramic Powder", *Rapid Prototyping Journal*, **16**, 138-145 (2010)
- 20) Jacobs, P. F. : "Rapid Prototyping & Manufacturing - Fundamentals of Stereolithography", pp. 29-33, Society of Manufacturing Engineers (1992)