DLP 式光造形法による 3 次元積層造形 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ セラミックスの作製

横田 耕三*, 片岡 良孝

Fabrication of Three-Dimensional $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Ceramics by Digital Light Processing Type Vat Photopolymerization

Kozo Yokota* and Yoshitaka Kataoka

Received 24 October 2018; Accepted 30 January 2019

Vat photopolymerization is an additive manufacturing process that is used to fabricate highly accurate three-dimensional (3D) ceramics. However, with this process, it is difficult to mold powders, such as carbides and TiO_2 , which absorb light of a certain wavelength from the light source used. In this study, we investigated the fabrication of low conductivity $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ceramics, a kind of electro-static discharge countermeasure ceramics, by digital light processing type vat photopolymerization. Slurries having a solid concentration of 35 vol%, in which Al_2O_3 , ZrO_2 , and TiO_2 ceramic powders were dispersed in a photocurable resin, were prepared. The influence of TiO_2 concentration on the photocurability and laminate properties were investigated. The results showed that as the TiO_2 concentration increased, the light irradiation energy required for molding increased. By carefully investigating the molding conditions at a laminating pitch of 25 μm , we could prepare dense and low conductivity $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 3D complex shape ceramics.

Keywords: Additive manufacturing, Photopolymerization, Ceramic slurry, Microstructure, Sintering, Titanium oxide.

1. 緒 言

3D 積層造形技術 (Additive manufacturing, AM) は、付加工により立体複雑形状を作製する次世代のものづくり技術であり、ニアネットあるいは最終製品のセラミックスの形状付与技術が望まれている[1–3]。我々は、種々存在する AM 技術の中でも、造形精度が高く、微細造形が可能な下面照射型 DLP (Digital light processing) 式光造形法を用いたセラミック造形について報告してきた[4,5]。

一方、本法は使用する光源波長 (350–410 nm) に対して造形するセラミック材料に十分な光透過性が必要であるため、造形できる材料に制限がある。炭素や炭化物セラミックスなどの黒色系粉末は、光造形を検討した事例もあるが[6]、造形は困難である。また、白色系粉末においても、酸化チタンはバンドギャップが 3.0–3.2 eV であり、紫外線を吸収する特性を有するため、当該物質を含有する材料は、光硬化性が低下するなどの問題が考え

られる。

酸化チタンは、還元および不活性雰囲気での焼成において、酸素欠陥を生じ、n 型半導体となることが知られており[7]、低導電性セラミックスの導電性調整剤として使用されている。昨今、半導体デバイス関連製造装置は静電気放電 (ESD) 対策が不可欠であり[8,9]、たとえば、IC チップ表面実装機用微小治工具などは、高強度、耐摩耗性の低導電性セラミックスのニーズが高くなっている[10]。現在、これら治工具は射出成形により製造されているが、今後は、より微細な三次元形状が望まれており、製造時に特殊な金型を必要としない AM を用いた造形が期待されている。

ESD 対策向けの低導電性セラミックスは種々提案されているが、そのひとつに $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ セラミックスが知られている[10]。しかし、酸化チタンを含有する当該材料を、光造形法を用いて造形した研究例は報告されておらず、酸化チタンが光硬化性によぼす影響およびその焼結特性について詳細に検討した研究はない。

そこで本研究は、下面照射型 DLP 式光造形法を用いて、ESD 対策向けの $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 造形焼結体を作製することを目的とした。 Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 粉末を添加した光硬化性スラリーにおいて、 TiO_2 添加量が光硬化性や積層性状におよぼす影響を調査するとともに、3 次元造形

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)
* Corresponding Author yokota@itc.pref.kagawa.jp

焼結体を作製し、微構造および体積固有抵抗などの焼結特性を評価した。

2. 実験方法

出発原料には、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 μm ），3molY-ZrO₂ 粉末（東ソー製 TZ-3Y-E，比表面積 16 m²/g，平均粒子径 d_{50} 0.17 μm ），および TiO₂ 粉末（石原産業製 PT400-L，純度 99.99%，平均粒子径 d_{50} 0.13 μm ）を用いた。これら粉末の配合比を **Table 1** に示す。造形用樹脂は，ラジカル重合系アクリルベースモノマー，単官能希釈モノマー，重合開始剤などを適量加え，屈折率 n_D^{20} : 1.49，見かけ粘度 η : 26 mPa·s（ずり速度 D : 3.83 s⁻¹，温度 25°C），および光硬化特性として，臨界照射エネルギー (E_c) 6.6 mJ/cm²，光硬化感度 (D_p) 331 μm ，（後述する単層硬化試験および Beer-Lambert 則により算出，Table 1F）を有する樹脂を調製した。これに，分散剤であるカルボキシル基含有の変性ポリマー（共栄社化学製 G700）を配合粉末に対して 2.5 mass% 添加して溶解後，固形分濃度が 35 vol% となるように，遊星式攪拌脱泡装置（クラボウ製 マゼルスター KK-250S）を用いて混合スラリーを調製した。このスラリーの粘性特性を E 型粘度計（東機産業製 R115 型）を用いて評価した。また，スラリーの光硬化特性を評価するため，既報[4]同様に，光源波長 405 nm の光照射による単層硬化試験を行い，照射エネルギーと硬化深さの関係を調べた。比較のため，固形分を TiO₂ のみ 25 vol% 含有するスラリー（これ以上の濃度のスラリーは調製が困難であった。）を調製し，同様に単層硬化試験を行った。

造形試験は，光源波長 405 nm の下面照射型 DLP 式光造形装置（武藤工業製，ML-48）を用いた。本法は，光造形法の一つであり，**Fig. 1** に示すように，光硬化性スラリーを造形容器に入れ，透明テフロンシートを介して下面から光を照射して，造形物を金属プレート上に吊り上げるように造形するものである。

造形体の形状は，約 2.5×2.5×30 mm の直方体および **Fig. 1** にあわせ示す全長 5～15 mm の 3 次元形状ノズルとした。積層ピッチを 25 μm ，照射強度 0.95～1.08 mW/cm² で照射時間を変えることで，照射エネルギー（照射強度

Fig. 1 (a) Bottom irradiation type DLP vat photopolymerization apparatus (Mutoh Industries LTD. ML-48) (b) 3D CAD models of ceramic tools

×照射時間）を 15～50 mJ/cm² に調整した。造形体は，窒素雰囲気 650°C にて脱脂後，大気雰囲気 700°C にて残炭分を燃焼し除去した。焼成は，真空加圧炉（島津メテム製 VESTA）を用いて，Ar 雰囲気にて，昇温速度 2°C/min，1400～1500°C 1 時間保持にて行った。

焼結体密度の測定は，蒸留水を媒液としたアルキメデス法により行った。焼結体の微構造および元素分析は，FE-SEM（日本電子製 JSM-7001F）および EDS（Oxford 社製 INCA X-act）を用いて評価した。この際，焼結体の研磨面はクロスセクションポリシャー（日本電子製 IB-09010CP）を用いて調製した。結晶相の同定は，X 線回折装置（パナリティカル製 Empyrean）を用いて行った。また，リートベルト解析により結晶相を定量し，その比率から焼結体の真比重と相対密度を算出した。焼結体の体積固有抵抗は，定電圧印加漏洩電流法（三菱ケミカルアナリティック社製ハイレスタ-UX NCT-HT800）により測定した。

Table 1 Chemical composition of molding powders and theoretical parameters of equation (1) in those powders slurries

	Chemical composition mass%			Slurry concentration	Sensitive photopolymerization	Critical energy density	Minimum necessary irradiation energy*
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	C [vol%]	D_p [μm]	E_c [mJ/cm ²]	E_{c25} [mJ/cm ²]
A	66.7	33.3	0.0	35	37.9	2.7	5.3
B	63.3	31.7	5.0	35	28.9	4.7	11.3
C	60.0	30.0	10.0	35	20.2	4.4	15.1
D	56.7	28.3	15.0	35	16.1	5.1	24.1
E	0	0	100	25	4.4	4.9	1690
F	0	0	0	0	331	6.6	7.1

* Minimum necessary irradiation energy corresponding to the laminated thickness of 25 μm

3. 結果と考察

Fig. 2 にそれぞれのスラリーの見かけ粘度とずり速度の関係を示す。いずれのスラリーもずり速度が大きくなるとともに粘度が低下しており、チクソ性を示している。ただし、ずり速度に対する粘度の低下度合いは小さく、比較的分散性に優れるスラリーであると推察される。また、いずれのスラリーも見かけ粘度は約 1000 mPa・s を示しており、各スラリー間の粘度の差はあまり認められない。

Fig. 3 に各スラリーの照射エネルギーと硬化深さの関係を示す。いずれのスラリーも既報[4]同様 Eq. (1) に示す Beer-Lambert 則[11]にしたがっており、両者に相関関係が認められる。

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

ここで、 Cd 硬化深さ (μm)、 E 照射エネルギー (mJ/cm^2)、

Fig. 2 Relationship between apparent viscosity and shear rate in various TiO_2 concentration photocurable slurries. The solid concentration of each slurry is 35 vol%.

Fig. 3 Relationship between cure depth and energy dose in various TiO_2 concentration photocurable slurries. The solids concentration of slurries A to D are 35 vol% and that of E is 25 vol%.

E_c 臨界照射エネルギー (mJ/cm^2)、 Dp 光硬化感度 (μm , 光の強度が $1/e$ に減少する距離)を示す。 TiO_2 単味のスラリー (E) は、固形分濃度が 25 vol%であるが、照射エネルギーを高くしても硬化深さがあまり増加していない。また、積層ピッチ $25 \mu\text{m}$ 相当に必要な照射エネルギーが $1500 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上ときわめて高いため、本研究においては TiO_2 単味のスラリーは積層造形は困難である。スラリー (A~D) は TiO_2 含有量が増加するにしたがって、直線の傾きが小さくなっている。各スラリーについて、Eq. (1) を用いて直線の x 切片と傾きからそれぞれ E_c および Dp を算出した結果を Table 1 にあわせ示す。 TiO_2 含有スラリーは、いずれも E_c が約 $5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ であり同程度であるが、 Dp は大きく異なっており、 TiO_2 含有量が増加するにしたがって小さくなっている。ここで既往の研究において、 Dp は、光源波長、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、 E_c は、重合開始剤やモノマーなど樹脂成分に影響されると報告されている[12,13]。 TiO_2 は、造形に用いた光源波長 (405 nm) の光を一部吸収するとともに、屈折率が約 2.5 であり、ほかの原料粉末の Al_2O_3 (約 1.8) および ZrO_2 (約 2.2) より高く、 TiO_2 含有量が多くなるほど配合粉末と造形樹脂の屈折率の差が大きくなり、 Dp が低下したものと推察される。 E_c については、各スラリーの使用する造形樹脂と濃度が同一であるため TiO_2 含有量の違いによる顕著な差が認められなかったものと考えられる。

積層ピッチ $25 \mu\text{m}$ で造形する際、硬化厚みが $25 \mu\text{m}$ に達する必要最低照射エネルギーは、スラリー B~D はそれぞれ、 11.3 , 15.1 , $24.1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ となっている。 TiO_2 含有量が多くなるにしたがって、造形に必要な光の照射エネルギーが増加しているが、本研究の TiO_2 含有量の範囲においては、硬化可能な厚みが、設定する積層ピッチ ($25 \mu\text{m}$) より大きくなり、積層造形は可能であると考えられる。

Fig. 4 に、スラリー C を使用して積層ピッチ $25 \mu\text{m}$ にて造形した造形成体の SEM 写真を示す。(a) は、積層ピッチ $25 \mu\text{m}$ に相当する必要最低照射エネルギーの $15 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ にて造形した成体の例であるが、積層界面が剥離するデラミネーションが一部観察される。一方、必要最低照射エネルギーの約 2 倍に当たる $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ にて照射した成体の写真を (b) に示すが、デラミネーショ

Fig. 4 SEM photographs of Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 green bodies, TiO_2 concentration of 10 mass%, molded at the laminated thickness of $25 \mu\text{m}$. Energy dose: (a) $15 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, (b) $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

Table 2 Characteristics of various sintered bodies molded by DLP vat photopolymerization

	Sintering temperature	Bulk density	Open porosity	Phase composition mass% *1					True Specific gravity *2	Relative Density *2
	°C	g/cm ³	%	α -Al ₂ O ₃	Al ₂ TiO ₅	t-ZrO ₂	m-ZrO ₂	c-ZrO ₂	g/cm ³	%
B	1400	4.39	0.03	71.5	0.5	27.3	0.7	0	4.56	96.3
	1450	4.41	0.00	69.9	0.7	28.5	0.1	0.8	4.59	96.0
	1500	4.39	0.00	69.7	0.4	23.0	0.2	6.7	4.59	95.7
C	1400	4.33	0.12	63.7	10.1	25.9	0.3	0	4.49	96.4
	1450	4.35	0.00	63.4	10.9	25.4	0.3	0	4.48	97.1
	1500	4.34	0.00	60.4	10.5	19.4	0	9.7	4.53	95.8
D	1400	4.22	0.06	55.7	20.8	22.9	0.6	0	4.39	96.1
	1450	4.27	0.12	54.6	21.1	23.8	0	0.5	4.41	96.9
	1500	4.28	0.06	55.4	20.0	19.5	0.2	4.9	4.41	97.1

*1: Results calculated by the Rietveld method using the specified peak of XRD

*2: Calculation results based on the phase composition

ンは認められない。積層造形する際の照射エネルギーは、積層ピッチに見合う必要最低エネルギーでは積層界面の接合が不十分になる場合があると推察される。すなわち、界面接合は、すでに固化した層の表面に、次層が光硬化性セラミックスラリー中のモノマーを介して硬化接着されると考えられるが、本研究の光硬化性セラミックスラリーは、接合に直接寄与しないセラミックス粒子が多く含まれているため、積層ピッチに見合う必要最低照射エネルギーでは、光硬化性樹脂単体と比較して接合界面が不十分になるものと推察される。そこで、本研究においては、デラミネーションによる積層欠陥をなくすため、各スラリーの光造形は、安全をみて必要最低照射エネルギーの2倍の条件にて行うこととした。

Table 2 に、スラリー B～D を造形後、1400～1500°C にて焼成した焼結体のかさ密度および開気孔率を示す。いずれの造形焼結体も開気孔率が約 0.1% 以下であり、おおむね緻密化していると推察される。かさ密度は、比重の低い TiO₂ の添加量が多くなるにしたがって低下している。

Fig. 5 (a) に、スラリー C を積層ピッチ 25 μ m で造形後、1450°C にて焼成した破断面の SEM 二次電子像を示す。端面は DLP 式積層造形特有の段差が認められ、焼成により収縮し、積層の間隔が約 15 μ m となっている。端面に段差はあるが、焼結体内部には顕著な界面剥離などは認められない。(b) には焼結体内部を反射電子像で観察

Fig. 5 SEM photographs of Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂ ceramic bodies, TiO₂ concentration of 10 mass%, sintered at 1450°C (a) SEI of end face portion, (b) BEI of internal portion

した拡大写真を示す。黒色系の粒子は Al₂O₃ であり、白色系粒子は ZrO₂ 粒子であるが、粒子径は 1 μ m 程度であり両者はおおむね分散している。

一方、破断面においては、添加した TiO₂ の分布が不明瞭であるため、1450°C 焼成した焼結体をクロスセクションポリシャーで研磨した微構造の反射電子像を Fig. 6 に示す。TiO₂ 添加量の多い (b), (c) においては、灰色系粒子が比較的多く認められた。微構造において観察される種々粒子の EDS による点分析をした結果を (d) に示す。灰色系粒子 (粒子③, ⑥) は TiO₂ および Al₂O₃ を多く含有するチタン酸アルミニウムなどの複合酸化物粒子であると考えられる。また、TiO₂ の一部は ZrO₂ 粒子中にも含有している。TiO₂ は ZrO₂ に最大約 10～20 mol% 固溶することが報告されており [14,15], 本研究においても TiO₂ は ZrO₂ 粒子 (粒子②, ④, ⑧) に固溶しているものと推察される。したがって、本研究の TiO₂ 添加量の範囲においては、TiO₂ が造形焼結体全体に分散していると考えられる。

Fig. 7 に X 線回折プロファイルを示す。TiO₂ 添加量が 5% の造形焼結体は、主成分が α -Al₂O₃ と正方晶 ZrO₂ であり、チタン酸アルミニウムのピークは認められないが、

Fig. 6 BEI photographs of Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂ ceramic bodies sintered at 1450°C. TiO₂ concentration: (a) 5 mass%, (b) 10 mass%, (c) 15 mass%. (d) EDS point analysis of ① to ⑧ parts in BEI photographs.

Fig. 7 XRD patterns for various of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ceramic bodies. TiO_2 concentration: (a) 5 mass %, (b) 10 mass%, (c) 15 mass%. ● Al_2O_3 , ◆ t-ZrO_2 , ○ m-ZrO_2 , ▲ c-ZrO_2 , ■ Al_2TiO_5 .

TiO_2 添加量が 10% および 15% の造形焼結体はチタン酸アルミニウムのピークが確認された。これは、Fig. 6 の微構造の結果とおおむね一致するものである。また、いずれの TiO_2 添加量の造形体も焼成温度 1500°C の焼結体は立方晶 ZrO_2 が確認された。これは、焼成温度が高い場合、 TiO_2 の ZrO_2 粒子への固溶が進み、安定化 ZrO_2 に転移したためと推察される。これら X 線回折プロファイルを用いた各焼結体の理論密度および相対密度を Table 2 にあわせて示す。一部不明な微小ピークがあったため、結晶相比率、理論密度および相対密度は特定されたピークからの計算値ではあるが、いずれの焼結体も相対密度 95% 以上を示しており、おおむね緻密化しているといえる。

Fig. 8 に各焼結体の体積固有抵抗の結果を示す。 TiO_2 添加量が多くなるにしたがって、体積固有抵抗は低下している。一般に、電気抵抗値の低い粒子を絶縁性のマトリックス中に分散相として添加した場合、添加量がパーコレーション閾値を超えると急激な抵抗値の低下が観察される[16,17]。しかし、本研究の TiO_2 の範囲において

Fig. 8 Relationship between volume resistivity and sintering temperature in various TiO_2 concentration $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ceramic bodies

は、 TiO_2 添加量の増加に伴う急激な抵抗値の低下を示すパーコレーション現象は認められなかった。また、焼成温度による抵抗値の差はあまり認められない。 TiO_2 添加量 5% において、造形焼結体の体積固有抵抗は $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、静電気拡散性を十分有するものと考えられる。添加量 10% 以上においては $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、ESD 対策性能がより高い造形焼結体であると推察される。 TiO_2 は、還元および不活性雰囲気での焼成において、酸素欠陥や Ti イオンの還元が生じ、酸素欠陥サイトによるドナー準位が形成されて黒色化し、電子伝導性を有する n 型半導体となることが知られているが[7]、 TiO_2 を含有する $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [16] や $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [18] などの複合酸化物においても同様に半導体となることが報告されている。本研究の実験の範囲では、詳細な導電性メカニズムを論ずることはできないが、Fig. 6 より TiO_2 が、 Al_2O_3 や ZrO_2 で構成される焼結体中に分散しており、酸素欠陥や Ti イオンの還元による導電性パスがマトリックス全体に分散して存在し、 TiO_2 の添加量が多いほどこれら導電性パスが多くなっていると考えられる。これらは、パーコレーション現象のような電気抵抗値が低い分散相が直接接続して導電性を高めるものではなく、 TiO_2 の添加量とともにマトリックス全体の導電性が高くなるため、体積固有抵抗が緩やかに低下したものと推察される[16]。

Fig. 9 A Photograph of typical three-dimensional $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ green bodies molded at the laminated thickness of 25 μm , and those sintered bodies at 1500°C

Fig. 9 に 3 次元立体形状の例として、積層ピッチ 25 μm で試作した IC チップ表面実装機用微小治工具の造形体およびその焼結体の写真を示す。スラリー濃度が 35 vol% と低いため、焼成収縮率は約 29%と大きくなったが、層間剥離や亀裂などは認められず、緻密かつ黒色の低導電性を有する造形焼結体であった。これらのことから、本研究の範囲において、 TiO_2 を含有するスラリーにおいても下面照射型 DLP 式光造形法を用いた光造形が可能であり、本法を活用することで、CAD データからダイレクトに ESD 対策性能を有する 3 次元立体複雑形状セラミックスを作製できる可能性があるものと考えられる。

4. 結 言

本研究は、下面照射型 DLP 式光造形法を用いて、低導電性セラミックスのひとつである Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 造形焼結体を作製を検討した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 粉末を添加した固形分濃度 35 vol% の光硬化性スラリーは、粘性係数は約 1000 mPa·s であり、 TiO_2 含有量が多くなるにしたがって、硬化に必要な照射エネルギーが高くなった。また、硬化深さと照射エネルギーの関係は Beer-Lambert 則に従った。
- (2) TiO_2 含有量 0~15 mass%において、硬化可能な厚み

が積層ピッチの設定値である 25 μm より大きくなり、積層造形が可能であった。造形体を Ar 雰囲気 1400~1500°C にて焼成したところ、いずれの TiO_2 添加量の焼結体も層間剥離などの積層欠陥は認められず、おおむね緻密化した。

- (3) 焼結体の結晶相は、主成分が α - Al_2O_3 と正方晶 ZrO_2 であったが、 TiO_2 添加量と焼成温度により、一部チタン酸アルミニウムや立方晶ジルコニアが生成した。 TiO_2 は焼結体微構造全体に分布した。
- (4) 造形焼結体の体積固有抵抗は $10^5 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の静電気拡散性を示し、 TiO_2 添加量の増加とともに低下した。
- (5) 本研究の範囲において、 TiO_2 を含有するスラリーにおいても下面照射型 DLP 式光造形法を用いた光造形が可能であり、ESD 対策性能を有する 3 次元立体複雑形状セラミックスを作製できる可能性があることが示唆された。

[謝辞] 本研究を遂行するにあたり、焼結体研磨面の作製にご協力頂いた香川県産業技術センター主任研究員 藤澤茜 氏 に感謝いたします。また、ESD 対策用セラミックスの作製について、有益なご助言を頂きました株式会社長峰製作所 尾崎祐輔 氏に感謝いたします。

References

- [1] J. Deckers, J. Vleugels, J.-P. Kruth, Additive manufacturing of ceramics: A review, *J. Ceram. Sci. Tech.* 05 (2014) 245–260.
- [2] T. Chartier, C. Dupas, M. Lasgorceix, J. Brie, E. Champion, N. Delhote, Chr. Chapu, Additive manufacturing to produce complex 3D ceramic parts, *J. Ceram. Sci. Tech.* 06 (2015) 95–104.
- [3] T. Kimura, Additive manufacturing of ceramics: Some pioneer studies and future prospects, *Function & Materials*, 34 (2014) 12–17.
- [4] K. Yokota, S. Takahara, Fabrication of three-dimensional dense alumina ceramics by DLP stereolithography, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 53 (2016) 492–498.
- [5] K. Yokota, Development of additive manufacturing of three-dimensional ceramics by stereolithography, *Proceeding of the 86th Laser Materials Proceeding Conference*, Japan Okayama (2016) pp.177–180.
- [6] S. Obata, S. Azuma, K. Tateishi, Y. Shinoda, M. Yoshida, O. Sakurada, Fabrication of high solid loading silicon carbide slurry using UV curable resin, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 54 (2017) 576–581.
- [7] J. Takahashi, I. Yamai, H. Saito, Effect of additives on the sintering and the electrical conductivity of TiO_2 , *J. Ceram. Soc. Japan* 83 (1975) 589–594.
- [8] T. Suzuki, Trend of the component level ESD protection technology of the semiconductor product, *J. Institute Electrostatics Japan* 36 (2012) 272–275.
- [9] T. Inoue, The trend of on-board ESD protection technology for semiconductor components, *J. Institute Electrostatics Japan* 36 (2012) 276–280.
- [10] Japanese Patent No. JP 5593529 B2, 2014-09-24.
- [11] P. F. Jacobs, Rapid prototyping & manufacturing-fundamentals of stereolithography, *Society of Manufacturing Engineers* (1992) pp.29–33.
- [12] M. L. Griffith, J. W. Halloran, Freeform fabrication of ceramics via stereolithography, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996), 2601–2608.
- [13] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Ceramic suspensions suitable for stereolithography, *J. Euro. Ceram. Soc.* 18 (1998) 583–590.
- [14] K. Tsukuma, Transparent TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 ceramics, zirconia ceramics, *Uchida Rokakuho* 8 (1986) p.11–20.
- [15] H. Kusanagi, T. Shiono, Y. Okamoto, Synthesis and sintering of titania-containing tetragonal zirconia powders, *J. Soc. Material Sci. Japan* 60 (2011) 504–509.
- [16] T. Watanabe, T. Aoshima, T. Kitabayashi, C. Nakayama, Resistivity and microstructure of alumina ceramics added with TiO_2 fired in reducing atmosphere, *J. Ceram. Soc. Japan* 101 (1993) 1107–1114.
- [17] C. Hu, B. Kim, Y. Park, M. Estili, S. Grasso, K. Morita, H. Yoshida, T. Nishimura, S. Guo, Y. Sakka, Nano ZrO_2 -TiN composites with high strength and conductivity, *J. Ceram. Soc. Japan* 123 (2015) 86–89.
- [18] K. Kobayashi, K. Kato, T. Kawashima, S. Yamaguchi, Y. Iguchi, Total electrical conductivity measurements of TiO_2 doped YSZ ceramics, *J. Ceram. Soc. Japan* 106 (1998) 1073–1078.