

# 日本画像学会誌

*Journal of  
the Imaging  
Society of  
Japan*



*Imaging Today*

■ 三次元の像形成とその応用

161号  
VOL.45 NO.3

2006

日本画像学会

(旧電子写真学会)

ISSN 1344-4425

<http://www.isj-imaging.org/isj.html>

The  
Imaging  
Society  
of  
Japan

## 目 次

## 原著論文

- 中間転写ベルト材料と物性 ..... 中村正雄, 上林政博...126(2)
- 転写チリの3次元シミュレーション ..... 門永雅史, 高橋朋子, 飯村治雄...132(8)
- 消去可能トナーの消色性能の顕色剤分子量依存性 ..... 高山 暁, 佐野健二...142(18)

## Imaging Today

## 「三次元の像形成とその応用」

- Introduction ..... 山崎 弘, 長山智男, 永戸一志, 芝原嘉彦...146(22)
- 3次元画像その原理と今後の展望 ..... 本田捷夫...147(23)
- ホログラフィーを用いた3次元画像のプリント技術 ..... 山口雅浩...155(31)
- 光造形とその樹脂材料の進歩 ..... 萩原恒夫...162(38)
- 3Dプリンターの現状と将来 ..... 田上英二郎...167(43)
- 三次元映像と人間の心理物理的効果 ..... 畑田豊彦...174(50)
- コリニア方式ホログラフィーの原理と応用展開 ..... 堀米秀嘉, 譚 小地...182(58)
- ホログラフィック記録媒体としてのフォトリフラクティブポリマー ..... 長山智男...189(65)

## 教育講座

- 電磁気学・静電気入門(III)―静電気― ..... 竹内 学...195(71)

会報 ..... 211(87)

会告 ..... 212(88)

投稿案内 ..... 213(89)

日本写真学会誌の目次 ..... 214(90)

日本印刷学会誌の目次 ..... 215(91)

画像電子学会誌の目次 ..... 216(92)

Journal of Imaging Science and Technologyの目次 ..... 217(93)

## 画像閑話

## 平成18年度編集委員

編集委員長 日 達 昭 夫 (ソ ニ ー)

編集副委員長 丸 山 和 雄 (富士ゼロックス) 鈴 木 弘 治 (リ コ ー)

編集委員 (※本号Imaging Today 欄担当)

有 川 晶 (東洋インキ) ※芝 原 嘉 彦 (富士写真フイルム) 丸 山 和 雄 (富士ゼロックス)

緒 方 信 康 (シャープ) 鈴 木 弘 治 (リ コ ー) 日 達 昭 夫 (ソ ニ ー)

安 西 光 利 (保土谷化学工業) ※長 山 智 男 (大 阪 大) ※山 崎 弘 (コニカミノルタビジ  
ネステクノロジーズ)

北久保 茂 (日本工大) 竹 内 達 夫 (キヤノン)

木 村 正 利 (富士ゼロックス) 内 藤 裕 義 (大阪府大) 山 下 春 生 (松下電器)

黒 沢 俊 晴 (コンサルタント) ※永 戸 一 志 (東 芝)

小 林 範 久 (千 葉 大) 前 田 秀 一 (王子製紙)

解説

光造形とその樹脂材料の進歩

萩原 恒夫\*

(2006.5.1 受理)

Current Status of Stereolithography and its Materials

Tsuneo HAGIWARA\*

Stereolithography system has become one of common tools for R & D and trial production in the various manufacturing industries by advancement of its photo-curable resin. It is widely used not only for communication tool but also for functional testing model. The development of the material will be accelerated by focusing into its functionality and the usage will expand to various field in the industry.

光造形法は、光硬化性樹脂材料の進歩により各種製造業で製品開発に広く使われるようになった。当初目的の形状確認モデルの製作にとどまらず、機能部品の試作などの広範な用途に展開されている。今後は、機能性を明確にした材料の開発が進み、その用途はより一層拡大するものと期待されている。

1. はじめに

光造形法は1980年に当時名古屋市工試の小玉氏により発明され、その後、米国の3Dシステムズ社や日本のシーメット社により実用化された。以後、光造形法に端を発した各種3次元積層造形法(ラピッドプロトタイプング=RP)が開発され、今日の製品開発のコスト削減、開発期間短縮に大きく寄与し、不可欠な手段となっている。光造形法は、光硬化性樹脂材料(以後光造形用樹脂)の進歩により、当初目的の形状確認モデルの製作にとどまらず、機能部品の試作などの広範な用途に展開されている<sup>1-7)</sup>。本解説では光造形とその樹脂材料の最近の進歩について述べる。

2. 光造形法とは

光造形法の仕組みを簡単に述べると次のようになる。まず、3次元CAD上で入力された3次元ソリッドデータを三角パッチで立体面を記述するSTLフォーマットに変換した後、一層ずつ積層する積層厚みの断面データとする。このデータに基づき液状の光硬化性樹脂を紫外線レーザー光で選択的に硬化させ、一層ずつ積層することにより所望形状の三次元立体モデル(造形物)を得るものである<sup>1-7)</sup>。

2.1 光造形システムの推移

光造形システムの推移をFig. 1に示す。1990年導入開始より約10年間の長い第一世代は、装置や材料の開発に注力が払

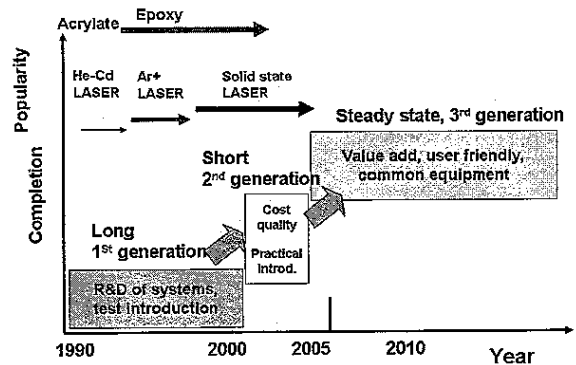


Fig. 1 Change in stereolithography system.

われた時期である。この装置のUVレーザー源はHe-CdレーザーからArレーザーへと置き替わり、さらに半導体励起の固体レーザーへと進化していった。材料は、後述のようにアクリレート系材料からエポキシ系材料へと展開され、造形物が壊れやすいものから、靱性をもった実用的なものへと開発が進められてきた。2006年現在、装置そのものは顧客の要望が多く取り入れられ改良が進み、CNC工作機械と同様にごく当たり前な設備になりつつある。このシステムが今後さらに汎用的なものとなるためには、材料の性能向上がより必要とされている<sup>6,7)</sup>。

3. 光造形用樹脂

3.1 光造形用樹脂の変遷

Fig. 2に各社の主要樹脂成分の変遷の歴史を示す。光造形ビジネスが開始された1990年当初、当時3Dシステムズ社はチバ社からアクリレート系光造形用樹脂材料の供給を受け展開していた。DuPont社はフォトレジストに起因するウレタンアク

\* シーメット株式会社 樹脂開発部 〒 222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜 2-5-5  
\* CMET Inc., Photo Resin R & D Department 2-5-5, Shin-Yokohama, Kouhoku-ku, Yokohama, Kanagawa 222-0033, Japan

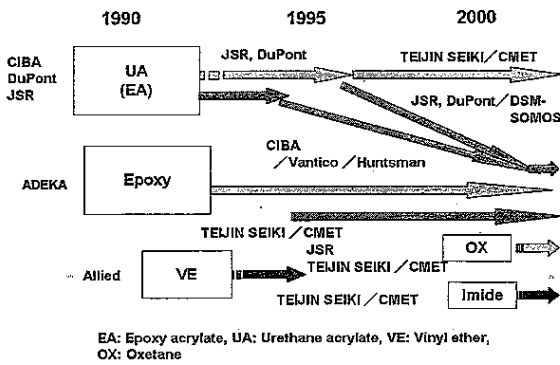


Fig. 2 Change in main resin.

リレート系樹脂を使った光造形システムを始めたが、3Dシステムズの特許の前に装置ビジネスを断念せざるを得なかった。その後、そのシステムと材料は帝人製機社に引き継がれた。また、日本合成ゴム社 (JSR 社) も同様にウレタンアクリレート系光造形樹脂を用いて SONY と共にビジネスに参入した。これら、アクリレート系光造形樹脂は造形中の反りや経時変化が大きく、精度の点から多くの問題を含んでいた。一方、シーメット社は旭電化社の供給するエポキシ系樹脂材料を最初から用いていた。この樹脂は硬化速度の点からは不利であったが、反りが小さく精度も他を引き離していたため、それに気が付いた各社の研究者は 1993 年頃になると、このエポキシ系樹脂に注目して開発を進め、徐々に主力樹脂としていった。その後、オキセタン化合物やイミド化合物もその材料に加わり、硬化樹脂の物性は徐々に当初のターゲットであり、汎用樹脂であると共にエンジニアリングプラスチックでもあるアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS) 樹脂の物性に近づきつつある<sup>6,7)</sup>。

### 3.2 光造形用樹脂の組成

光造形で現在広く用いられているエポキシ系光硬化性樹脂は、光カチオン重合性のエポキシ化合物またはそのオリゴマーを主成分に、ラジカル重合性のアクリレート系モノマー、光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤を必要要素とし、必要に応じて光重合助剤、添加剤、安定剤などを配合した組成物となっている。Fig. 3 に示すように、エポキシ系化合物の重合はスルホニウム塩等の光分解から生じる水素イオン (プロトン) により重合反応が開始される。この光カチオン重合反応は、ラジカル重合系と比較したとき重合速度は遅いが、逐次重合性を有しており、得られる重合物の収縮歪みが小さく、造形物の寸法精度が有利となるため、今日広く用いられている<sup>8)</sup>。

しかし、エポキシ系樹脂の場合には選択できる化合物が、主として脂肪族エポキシ化合物や脂環式エポキシ化合物に限られ、接着剤等でよく知られるビスフェノール A のジグリシジルエーテルタイプを主剤に利用することが反応性や PRTR 法の関係から難しいため、造形物の機械物性や耐熱性の観点から見劣りする。エポキシ化合物は、アクリレート化合物に比較して反応が遅いことにより、描画中に硬化歪みが緩和し、反り歪みの少ない造形物が得られやすい。また、一旦生成したカチオン種は暗反応で硬化反応が進行するため、造形終了後の経時とともに物性の向上が認められ、ひいては経時変化の低減に寄与

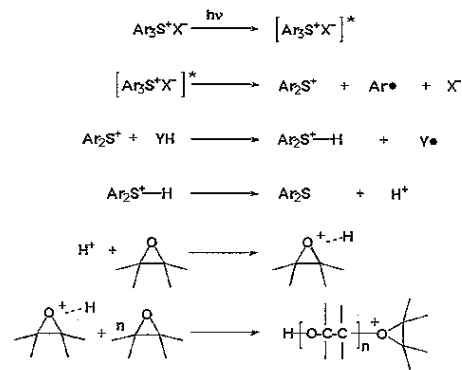


Fig. 3 Photo-cationic polymerization scheme of epoxy compound.

している。しかし、エポキシ化合物の光カチオン重合反応は遅いため、次の層を作成するまで、待ち時間を多くとるか、樹脂を昇温する必要がある。ラピッドプロトタイピング (迅速試作) ということからするとできるだけ短時間に精度よく造形物を得る必要があるため、アクリレート化合物からなるラジカル重合系を共存させて反応速度を稼いでいる。ラジカル重合系で大凡の外郭を作成し、カチオン重合系でその隙間をうめて全体として構造物を作っていく IPN (Inter Penetrating Network) の考え方が採られている。今日では、光造形用樹脂といえばこのエポキシ・アクリレートハイブリッドタイプの樹脂を一言でエポキシ系樹脂と呼んでいる。

エポキシ化合物の光カチオン重合が遅いのは反応のインダクションが長いことにある。ところが、系にオキセタン化合物を加えると、アクリレート系光硬化性樹脂と同等とは行かないが、かなり短くなり改善される。そのため、最近ではエポキシ系光造形樹脂にオキセタン化合物を含有させる例が多くなっている。このエポキシ化合物とオキセタン化合物混合系の光反応については、東亜合成 (株) の佐々木裕氏が詳しい報告を行っているのでこちらを参考にされたい<sup>9)</sup>。今後、光硬化性樹脂にさらなる機能を追加するためには、新しいオキセタン化合物の開発が一つの鍵となるものと思われ、新規オキセタン化合物の開発をメーカに期待したい。

### 4. 光造形用樹脂の市場

光造形用樹脂単独の国内市場は、2005 年末現在約 10 億円の市場と推定される。今後年率 10~15% 程度の伸びがあると推定すると、2010 年には 20 億円規模と見積もられる。しかし、この数値からも分かるように市場規模はそれほど大きなものではなく、大量生産を得意とする化学メーカにとって魅力的な市場ではない。一方、米国では日本の 4~5 倍程度の市場規模を有していることから、年間約 40~50 億円規模と見積もられている。日本では、装置メーカと光造形用樹脂が密接に関連してその性能を追求しているため市場はオープン化されていないが、米国では装置メーカが 3D システムズ社 1 社に限定されており、市場は逆にオープン化されている。ハンツマン社 (チバ→バンティコ→ハンツマン)、DSM-SOMOS 社及びタキシード社などが市場でしのぎを削っていたが、3D システムズ社によるスイス RPC 社 (2001 年 8 月) の買収を契機に、3D シス

テムズ社自体が樹脂の開発を行うようになったため、さらに激化している。世界的にみてもかなり小さい市場であり、樹脂開発への投資が比較的難しいこと、装置メーカーが顧客に密接結びついているため、今後は日本と同様クローズド化の可能性もある。しかし今後、世界で100億円以上の市場ともなれば、市場自体が活発化し、多くの樹脂メーカーの参入が起これ、高性能化・低価格化が加速されると思われる<sup>3)</sup>。

#### 4.1 光造形用樹脂の用途

光造形法で得られる造形物の基本的な用途は、三次元立体モデルを通じたマン・マシンインターフェースであり、製品開発を効率的に行うためのツールであり、各種シミュレーションに使うことにある。さらに、光造形モデルをマスターとして、シリコーンゴム真空注型型を経由するレプリカの作成、鋳造品の作成や、メタルエポキシ型の作成、直接射出成形用の試作型の作成に利用され、試作品や少量生産品を得る方法に広く使われている。

最近では光造形樹脂の性能が向上し、機構部品や機能部品を製作してデザイン検証のみならず機能試験や機能評価に使われるようになった。さらに、実部品としての未来も開かれてきた。筆者らが開発したイミド系樹脂による造形品が水質試験器の心臓部分であるマニホールドに採用されており、光造形品が直接実部品として利用され始めている<sup>10)</sup>。これは、光造形法でしかなし得ない特徴を活かしたものであり、従来法に比較して製造技術に大きな革新をもたらしている。この事例のように、高性能・高機能な材料が開発されることにより、光造形の応用が拡大していくものと考えている<sup>5-7,9)</sup>。

今日の光造形物の用途を、米国と比較すると Table 1 のようになる。米国に比較して日本では真空注型のマスターモデルに利用することが多い。これに対して、米国ではデザインサイドと開発サイド、あるいは開発サイドと生産サイドの意志疎通を図るためのコミュニケーションツールとしての形状確認用途が

最も多い。これは製品開発の様式の違いによるものといわれている。デザイナーとエンジニア、製造現場とがそれぞれ独立に機能しているために、これら部門間の意志疎通（コミュニケーション）のためのツールとして造形モデルが形状確認に広く利用されている。これに対して、日本ではこれら部門が同居して設計から開発までが行われることが多く、意志の疎通に利用するよりは、開発や製造に近いところで利用される場合が多い。このことが、造形モデルの精度と材料性能を優先させている。その結果、ハイエンドの光造形装置が他の RP システムに比べて広く普及していることに繋がっていると筆者は考えている<sup>3,6,7)</sup>。

#### 4.2 光造形用樹脂に求められる樹脂性能

光造形システムをはじめとする RP システムは、日本の基幹産業である自動車業界、家電業界、精密機械業界に主に用いられ、コスト削減に寄与している。これら業界の製品に主に使用されているプラスチック材料は、自動車ではポリプロピレン (PP) やナイロン、家電業界では ABS 樹脂、ポリカーボネート (PC) 樹脂、精密機械では PC、ABS などが挙げられる。したがって、これら産業界から光造形用樹脂に求められる性能は、ABS 性能、PP 性能、PC 性能ということになる。これらを整理して Table 2 に示す。先に、日本では設計や試作段階での機能評価に多く使われる例が多いことより、表から分かるように、自動車や家電では光造形物に PP 性能から ABS 性能を求めていることになる。そして、将来的には PC などの耐熱性のあるエンジニアリングプラスチックの性能を要望している<sup>6,7)</sup>。

#### 4.3 光造形用樹脂の開発動向

ABS 樹脂は物性のバランスがとれていてかつ成形性もよく安価なため家電製品の筐体などに広く利用されており、この ABS 樹脂を一つの目標として光造形樹脂の開発が進められてきた。通常の熱可塑性樹脂は「分」や「時間」のオーダーで製

Table 1 Usage of models by stereolithograph.

Usage	Japan (%)	USA (%)	Remarks
Verification,	30	45	Communication tool, medical
Master model for vacuum casting	40	15	Home electronics, automotive
Functional testing	20	20	High functional resin
Die application	10	20	Direct die, aluminum-epoxy die, wood patter for die

Table 2 Demand for stereolithography model by manufacturing industries.

	Automotive	Home electronics	Precision machine	Medical equipment	Connector
Current (HDT index)	PP~ABS (>60 °C)	PP~ABS (60 °C)	ABS (>80 °C)	Water resist (>60 °C)	PP (60 °C)
Future (HDT index)	PC (>120 °C)	PC (>120 °C)	POM~PC (80~120 °C)	Bioacceptable, Imide (150~180 °C)	POM~PC (80~120 °C)

Table 3 Stereolithography resins for functional testing by major manufacturer.

Maker \ Item	Durable	ABS-like	Tranceparent	Heat stable	Filled
CMET	TSR-821	TSR-825	TSR-828, TSR-829	TSR-830 X	TSR-755
ADEKA		HS-690, HS-696			
JSR	SCR-720	SCR-735	SCR-775	SCR-740	SCR-802
Huntsman	SL-7545	SL-7580	SL-7570	SL-5530	
DSM-SOMOS	SOMOS-9120	SOMOS-14120	SOMOS-11120	SOMOS-12120	ProtoTool 20 L
3 DSystems	SI-20, SI-30	SI-40, SI-50		(SI-40)	Blue stone

TSR-830 X: Coming soon

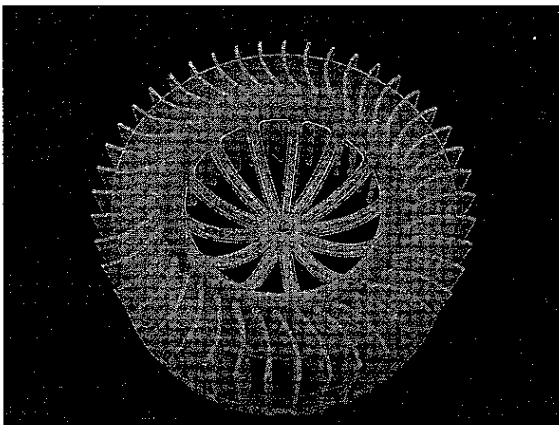


Fig. 4 An Example of model by durable resin "TSR-821".

造のための反応が行なわれる。これら熱可塑性樹脂の分子量は数十万～数百万という巨大なものとなっている。このために、我々が日常使用するのに十分な機械的特性や耐熱性、靱性を有している。これに対して、光造形ではレーザービームで硬化させる時間が「ミリ秒」レベルの極めて短時間で終わっている。このために樹脂組成物にはどうしても多官能性化合物が多く用いられ、高架橋密度の硬化物になっている。そこで、高度に架橋はしているが正味の分子量は小さくなって、いわゆる「脆い」ものとなってしまっていた。そのために、光造形物は「壊れやすい」という通説が出来てしまった<sup>9)</sup>。この様な状況は2000年辺りまで続いていた。その後、壊れ難さを狙った靱性樹脂が各社からこぞって上市された。Fig. 4 にシーメット社の靱性樹脂 TSR-821 の造形物の写真を示す。この靱性タイプは今までの光造形物のイメージを大きく塗り替え、光造形品が信頼される試作品としての地位を確保するに至った。その後、ABS性能を目指した樹脂、耐熱を狙ったものや透明性を追求したものなど顧客のニーズに合わせた材料開発が行われるようになり、ユーザーニーズに応じた各ジャンル別の樹脂をそれぞれのメーカーで取り揃えられるようになってきた。現状の各ジャンル別樹脂を Table 3 に示す。これら樹脂は必ずしもユーザーの要求を全て満たすものではないが、ある程度の要求には応えられるようになってきた。今後は、それぞれの目標値を、既存の ABS や PC により近づけることにより、機能性を明確にした材料の開発が進むものと信じている。

## 5. まとめ

光造形樹脂の開発は顧客の最大公約数的ニーズである ABS 性能が依然として目標であるが、すでに耐熱を除くほとんどの物性が ABS レベルに到達していることより、ごく近い将来この ABS 性能は達成されて、造形物に対して特別な注意を払う必要のない材料になっていくものと考えている。その後は、ブレークスルーによりさらに高性能な PC などと同等なエンジニアリング樹脂に進化するものと推定している。やがてこの段階になると、これら光造形法で作成する造形物はそのまま利用するラピッド・マニュファクチャリングに積極的に利用されていくものと思われる。その意味で光造形の未来は樹脂開発次第ということにもなる。

## 参考文献

- 1) 中川威雄, 丸谷洋二編, 積層造形システム—三次元コピー技術の新展開 (工業調査会, 1996).
- 2) P. F. Jacobs: "Rapid Prototyping & Manufacturing, Fundamental of Stereolithography", (SME, 1992).
- 3) T. Wohlers: "Wohlers Report 2004, 及び 2005", (Wohlers Associates, Fort Collins, Colorado, USA (2004, 及び 2005).
- 4) 萩原恒夫: 「光硬化性樹脂を用いる光造形法とその応用」光學, 30, 4, 248 (2001).
- 5) 萩原恒夫 ホームページ: <http://www.urban.ne.jp/home/hagi>
- 6) 萩原恒夫: 「光造形用樹脂の最近の進歩と開発動向」精密工学, 70, 2, 172 (2004).
- 7) 萩原恒夫: 「光造形用樹脂の最近の進歩」素形材, 46, 6, 19 (2005).
- 8) 佐々木裕: 「オキセタン化合物の光カチオン硬化システムへの応用」<http://www.toagosei.co.jp/company/develop/trend/No2/2okisetan.pdf> とその中の引例.
- 9) 萩原恒夫: 「光造形法による試作用金型の開発動向」成形加工, 13, 767 (2001).
- 10) 三宅, 榎木, 森, 石原: ケミカルセンサー研究会 (IEEJ), 東京, 2000 年 4 月 28 日) CHS-00-7.