

# 光造形によるセラミックス の高精細三次元積層造形の 最新動向

ネクストラボラトリー  
萩原恒夫

## 1 はじめに

2012年の下半期から世界的に、三次元積層造形(Additive Manufacturing=AM)装置が「3Dプリンター」として、にわかに注目され、「産業革命を引き起こす可能性を秘めている」とまで言われるようになり、マスコミに連日取り上げられ大きな話題となった。その後2015年半ばから落ち着きを見せているが、各国での三次元積層造形への取り組みは引き続き大きな関心事となっている。3Dプリンターの中で、液槽光重合法(光造形法)が最も古い歴史を持つとともに高精細で高精度の造形物を与えることで、日本の製造業で最も広く使われている。本解説ではこの光造形法を中心に検討が進んでいるセラミックスの高精細三次元積層造形についてその現状と動向について述べる。

## 2 3Dプリンター (AM装置) とは

3Dプリンターとは、3次元(CAD)データをもとに、液状の光硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、プラスチック粉末、金属粉末、石膏粉末、砂等の積層材料に対して、レーザービーム、電子ビーム、溶融押出し、インクジェット方式等を用いて一層ずつ積み重ねることにより、成形用の型や切削工具等を用いずに三次元立体形状を作製する装置である。2009年のASTM会議で統一されたAM装置の分類によれば、これらは方式により表1のように分類されている<sup>1)</sup>。

これら3Dプリンターの世界市場はWohlersらの報告によると、装置単価5,000ドル以上に分類される産業向け装置の2014年の設置台数は13,000台前後となっていて年率20%以上の伸びを示している<sup>2)</sup>。また、装置単価

表1 3Dプリンターの分類

積層技術	別名	材料	手段	特長	主な用途
液槽光重合法 Vat Photo-polymerization	光造形法, SLA	光硬化性樹脂	LASER, ランプ	高精度, 高精細大型	試作
粉末床溶融結合法 Powder Bed Fusion	粉末焼結法, SLS, EBM	PA粉, 金属粉	LASER, 電子線	実部品(PA12, 金属)	試作 製品
材料押出法 Material Extrusion	溶融樹脂積層法, FDM法	ABS, PCワイヤ など	熱	簡易, ABS~スーパーエンブラ	形状確認 高性能試作
結合剤噴射法 Binder Jetting	インクジェット法, Z-Printer法	石膏や砂, 水系バインダー	インクジェット	高速, フルカラー大型(砂)	フィギュア 砂型
材料噴射法 Material Jetting	PolyJet法, MJM法など	光硬化性樹脂など	インクジェット	比較的簡易 多彩な表現	形状確認 表現
シート積層法 Sheet Lamination	シート積層法, LOM法	紙, プラスチックシート	LASER, カッターナイフ	簡易 フルカラー	立体地図
指向エネルギー堆積 Directed Energy Deposition	LENS法など	金属粉末	LASER	金属	金属部品

5,000ドル以下に分類され、材料押出法（FDM）が中心の個人向け3Dプリンターは毎年倍々の伸びを示し、2014年には全世界で推計約14万台、国内推計では約1万台前後となっている。装置とその周辺を含めた全世界の市場規模は2014年で4,500億円前後と見積もられ、2020年には2兆1,000億円に達すると推定される。今後、この勢いが継続的に続き、「ものづくり」のあり方に大きな変化をもたらすものと考えられている。事実、今まで大きな手間がかかっていたものがAM装置を採用することにより極めて簡単にかつ理想的な構成で得られることが分かってきた。これら、AM法の一つの用途としてセラミックス製品の作製が挙げられ大きく注目されつつある。

## 3 セラミックス造形について

AM装置を使ってセラミックス造形物を得る方法としては、

- (1)液状光硬化性樹脂にセラミック微粒子を懸濁させたスラリーを用いる液槽光重合（光造形法）
- (2)セラミックを高濃度に分散させたペースト状の光硬化性樹脂を特殊リコーターで積層し、その後上面から紫外線レーザーを照射する方法
- (3)セラミック粉末を樹脂バインダーで処理しレーザーで焼結させる粉末床溶融法
- (4)セラミック粉末をバインダーにより固着させる結合剤噴射法
- (5)樹脂にセラミックを混合してワイヤ状にしたものを押し出し積層する材料押出す方法
- (6)高出力レーザーでセラミック粉末を直接焼結して最終製品を作製する方法

などが挙げられる。

これら(1)~(5)の方法はいずれも直接セラミックス最終物を得るのではなく、造形物は樹脂バインダー等で固着させたグリーン体である。このグリーン体を炉の中で焼成することによりバインダーを除き密なセラミックス造形物とする。(6)の方法は直接目的とするセラミックス造形物が得られることになるが、実用的なレベルになるかどうか今後の研究開発にかかっている。

いずれの方法も一長一短あるが、高精度、高精細なセラミックス造形物を得るためには（セラミック含有光硬化性樹脂を用いる）光造形法が、目下のところ最も優れていると考えられている。以下、光造形法によるセラミックス造形の現状を述べることにする。

## 4 液槽光重合（光造形法）について

光造形法は、槽に満たした液状の光硬化性樹脂液表面にUVレーザー光を上面から照射し一層ずつ硬化させ造形テーブルを下降させながら積層する（自由液面法）タイプ（図1）と、比較的小型で下面からレーザー光（図2）、またはDLPを利用したLED光またはランプ光を照射して作業テーブルを引き上げながら積層する（規制液面法）タイプ（図3）とに分類される。

下面照射タイプの装置では樹脂液を平滑化するための治具（リコーター）を通常持たないことで駆動系が簡単となり、最近の低価格光造形装置の多くがこの方式を採用している。

### 4.1 自由液面法（上面照射タイプ）の光造形装置

国内のシーメット社や米国の3Dシステムズ社の2社が製造・販売する代表的な自由液面タイプの大型光造形装置は図1に示すような構成で、現在はジエポキシ化合物を主成分とし、多官能アクリレートを含む比較的低粘度

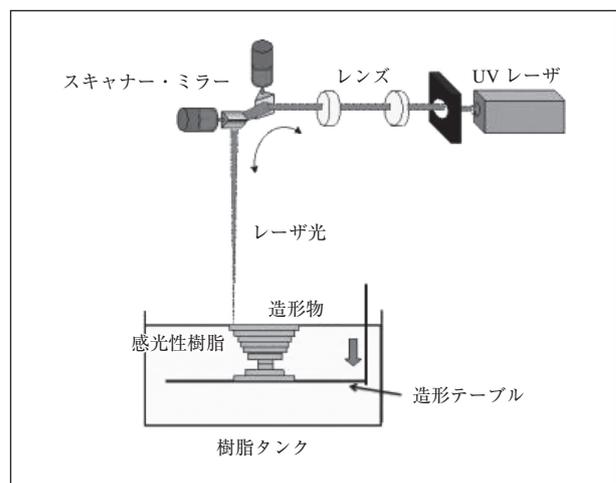


図1 大型光造形機（自由液面法）の構成図

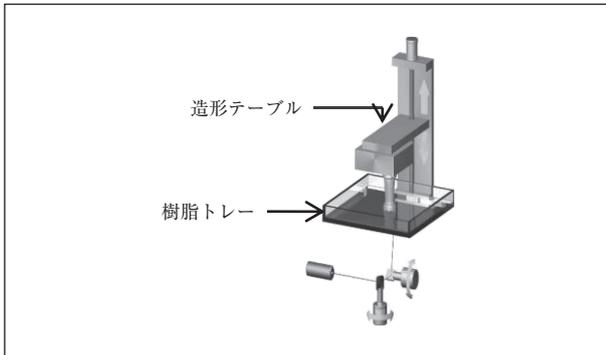


図2 下面照射レーザー方式の構成図

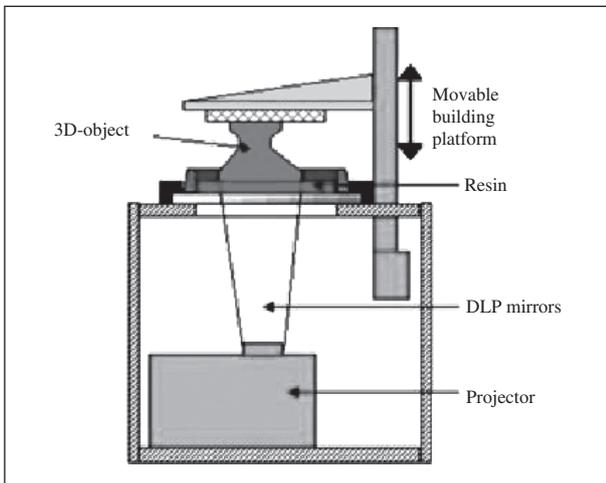


図3 下面照射DLP/ランプ方式の構成図

の光硬化性樹脂が利用され、造形物は主として産業用の高精度な試作品の製作などに用いられている<sup>3)</sup>。この装置に高粘度のスラリー状光硬化性樹脂を入れて利用するためにはリコーター等を含めて特別な仕様が必要となる。

筆者は1990年代の初め頃、光造形用樹脂としてウレタンアクリレート系樹脂を開発していた。この系は収縮率が大きく、造形途中での「反り」のため大型の造形物を得るのはかなり厳しい状況であった。そこで、反り低減（収縮率低減）と物性向上を狙ってガラスビーズ、シリカ微粒子やアルミナ微粒子などに無機ウイスキーを組み合わせ合わせた無機フィラー材を添加したものを開発してきた。この中で、フィラー分が50 wt%程度のものをTSR-75シリーズとして1994年頃から販売してきた。この造形物の物性は金属に迫る曲げ弾性率と高い耐熱性を

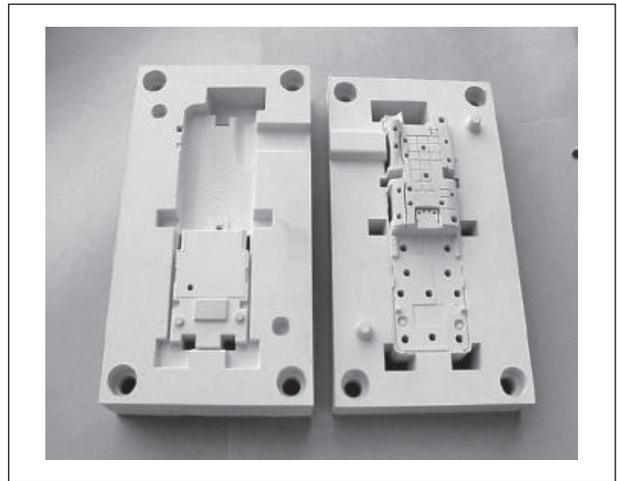


図4 帝人製機のTSR-754で造形した試作型

有していたため、試作用の射出成型へ応用展開を図った。図4にTSR-754で造形した射出成型型の例を示す。このTSR-75シリーズが市販光造形用樹脂としては最初のセラミック系樹脂（フィラー強化樹脂）と考えている<sup>3)</sup>。

その後、JSR、DSM-SOMOSおよび3Dシステムズもエポキシ系の光硬化性樹脂樹脂にシリカ微粒子を加えたものを上市して続いた。帝人製機のTSR-75シリーズと同様にフィラー含量が50 wt%程度であり、この造形物を焼成しても、樹脂バインダー分が多く、大きく収縮して、実用的なレベルでセラミックス造形物を得ることは難しい。

筆者らとほぼ同時期に米国・ミシガン大学のGriffithらは3Dシステムズ社の光造形機SLA-250（HeCdレーザー）機を用いてアルミナやシリカの水系光硬化性スラリーでの光造形を検討している。このものも前記の光硬化性樹脂とほぼ同様にフィラー濃度が50 wt%程度であり、焼成して高充填のセラミックスを得ることは必ずしも成功していない<sup>4)</sup>。

その後、液状ではなく、セラミックを高濃度で含む餅のようなペースト状樹脂を押圧して積層し、その上から紫外線レーザーを照射してセラミック含有造形物を得る装置が2000年ごろにフランスOPTOFORM社で開発された<sup>5)</sup>。このOPTOFORM社は2001年に3Dシステムズ社に買収され、その装置と材料はDSM-SOMOS社内で改良検討が行われた。このシステムはまもなく3Dシステムズ社内から姿を消したが、OPTOFORMタイプの装置がフ



図5 3DCeram社のCeraMaker機

ランスやベルギーの研究機関等で研究開発が続けられている。

現在、その発展型としてフランスのリモージュ市にある3DCeram社のCeraMakerと呼ばれる装置(図5)<sup>6)</sup>が上市され、様々なセラミックスの三次元積層造形に展開されている。

#### 4.2 規制液面法(下面照射タイプ)の光造形装置

レーザーを用いた下面照射の光造形機は、1990年をはじめに三井造船社により開発され上市された。しかし、この方法では大きな造形物を得ようとすると作業テーブルからの脱落や硬化層の透過槽面からの剥離に課題があり、安定した造形が難しかったため間もなく姿を消した。

その後、2000年代になると、小型で可視光のレーザーを利用した安価な下面照射型の光造形機が国内のアウトストラダ社から販売され、教育機関等に多数設置された。ほぼ同時期に可視光ランプとDLPプロジェクターを用いた下面照射型の光造形機がドイツのEnvisionTEC社から発売された。三井造船社の装置と同様に大きな造形物を得ることは作業テーブルからの落下等の問題があったため、高さが低く付加価値の高い造形物の作製に注力され、補聴器や宝飾関連用途に展開した。

2007年頃イタリアのDWS社は、アウトストラダ社の方式を改良した下面照射型でレーザーを用いる光造形機を開発して宝飾市場に参入した。この比較的小型の装置は

レーザー描画による高精細・高精度造形が特徴であり、セラミックス造形への展開も期待されている。

オーストリアのウィーン工科大学のベンチャーであるLithoz社において、DLPを使った下面照射タイプの造形装置でセラミックスの造形が進められている。

#### 4.3 3DCeram社の例

3DCeram社の装置Ceramakerは図5に示すような外観を有し、基本的には先のOPTOFORMのものと仕組み(図6)は同じである。その仕様は表2に示す。この技術はリモージュ市にあるSPCTSのT. Chartier教授の指導を受けて設立されたCTTCから技術移転されたものであ

表2 3DCeram社Ceramaker機仕様

装置サイズ	1060×2250×2040 mm
造形タンク容量	300×300×100 mm
総重量	1450 kg
電源	220-240 VAC/50 Hz
出力	3 kW
光源	UV レーザ / 355 nm
分解能	~30 μm
積層厚み	0.010~0.125 mm
環境	20~25℃
許容温度変化	1℃/hour
環境相対湿度	50%
圧縮空気	6 bars dry

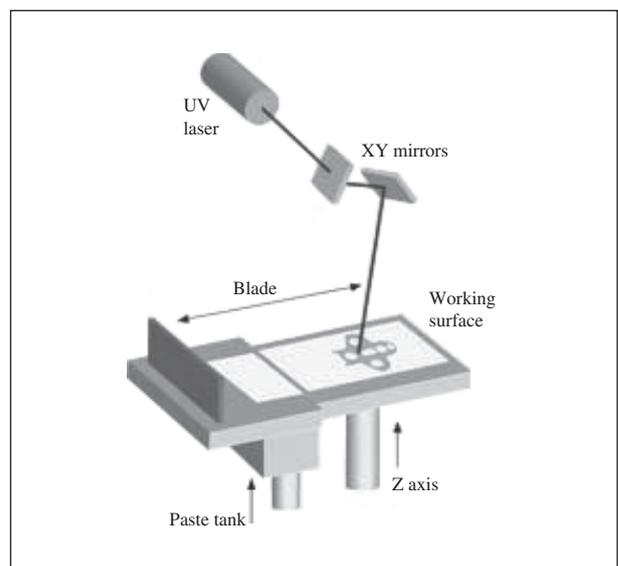


図6 Ceramakerの構成図

る。その装置で得られるセラミックス造形物としては図7～9に示すように主にアルミナ、ジルコニア、ヒドロキシアパタイトなどであり、極めて高精細で得られている。これらはいずれも焼成後の充填率は99.7%以上を有していると報告されている<sup>7)</sup>。この中で、ヒドロキシアパタイト焼成物はすでに臨床で利用されており今後益々利用が進むものと思われる。また、アルミナやジルコニアの焼成物は電子材料をはじめとして製造業に幅広い応用が検討されている。このCeramaker機は比較的大がかりな装置のため、小型で比較的安価な装置での造形を可能とするための開発が現在進められており<sup>8)</sup>、ごく

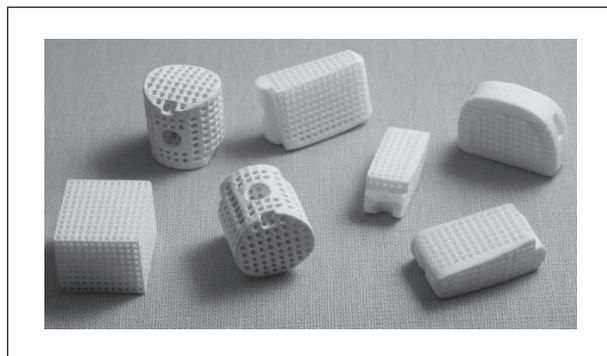


図9 医療（骨代替）用造形物（材質：ヒドロキシアパタイト）

近い将来その成果が発表になるものと推定される。

#### 4.4 Lithoz社の例

ウィーン工科大学のベンチャー企業Lithozのセラミック造形用光造形装置は、DLP方式を用いた下面照射タイプであり図10に示すような構成を有する。この仕組みを有するCeraFab7500（図11）光造形装置の仕様は表3に示す。この装置は回転する樹脂容器と固定のブレードが特徴で、高粘度のスラリーはこのブレードで攪拌効果とともに一定厚みを得られるようになっている。前記3DCeram社のもとは異なり、流動性のあるスラリー状の光硬化性樹脂を採用しており、小型ながら高精細の造形物の作製が可能となっている。アルミナの造形

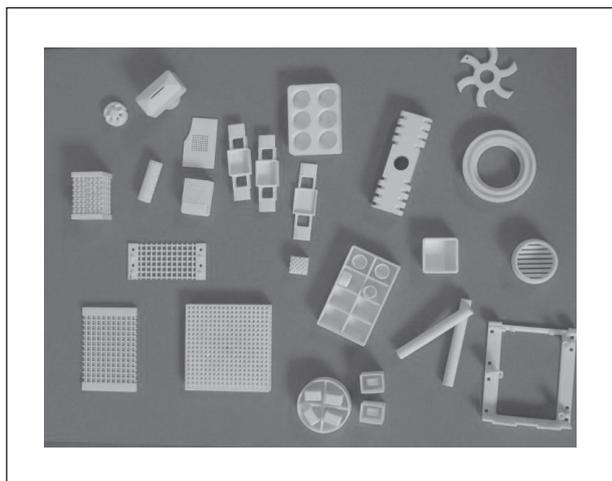


図7 産業用造形物（材質：アルミナ）

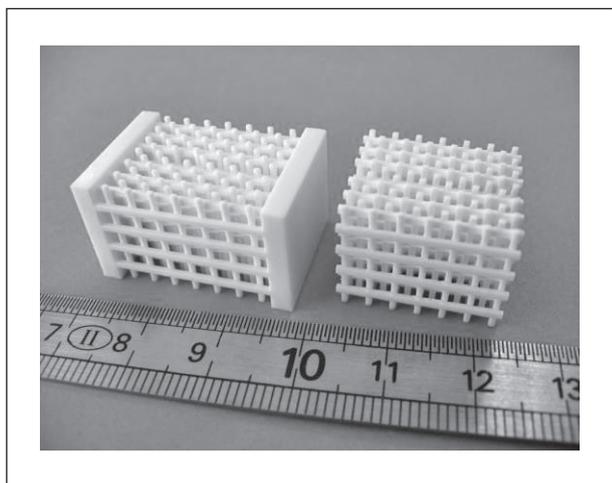


図8 航空・宇宙用造形物（材質：ジルコニア）

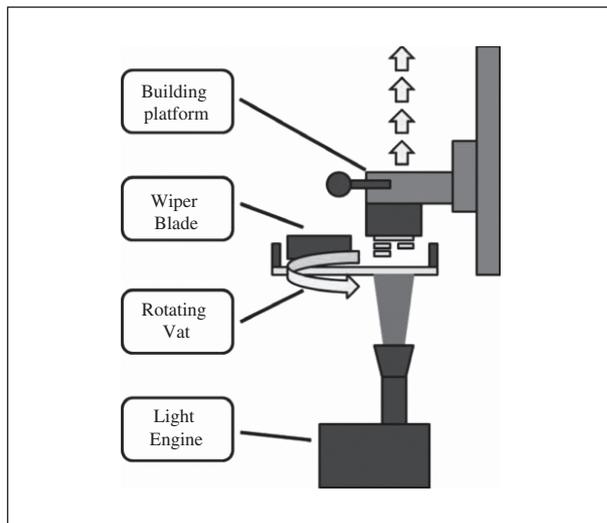


図10 Lithoz社CeraFab7500機の構成図



図11 Lithoz社 CeraFab7500の外観

表3 Lithoz社 CeraFab 7500機の仕様

造形サイズ	76×43×150 mm
光源	LED
分解能	40 μm (635 dpi)
ピクセル	1920×1080
積層厚み	25~100 μm
造形速度	100 スライス / hour
データ形式	.stl (binary)

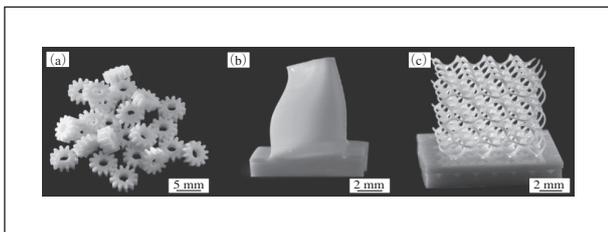


図12 CeraFab7500によるアルミナ造形物の例（焼成後）

では図12に示すような微細なものは充填密度99.3%以上（焼成後）で得られている<sup>9)</sup>。最近ではジルコニアの造形例も報告されている。また、前記CeraFab7500より2倍以上の造形サイズ（115×64×150 mm）を有するCeraFab8500が2015年11月のドイツ・フランクフルトでのFormnext2015で発表された<sup>10)</sup>。造形サイズが大きくなったことにより、この装置を用いた各種材料のセラミックス造形に期待している。

Lithoz社では産業用のセラミックス部品などへの積極的な展開が行われており、今後益々発展するものと思われる。

#### 4.5 その他のグループ

##### 4.5.1 SIPでの高付加価値セラミック造形技術の開発

内閣府の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）の中の「高付加価値セラミック造形技術の開発」では、レーザービームによるバインダーを有するセラミック粉末の焼結法、セラミックスラリーを用いる光造形法、レーザービームエネルギーによる、焼成を不要とする直接造形法が検討され、それぞれについて開発が進められており、その成果に期待が大きい。成果等の詳細は、<http://www.hcmt.website/index.html> を参照して欲しい。

この粉末積層タイプでは、原料粉末の処理方法で充填性を向上させることや、粉末の供給方法、積層方法、圧密方法などの各工程の検討、改良を行うとしている。また、レーザー照射条件の最適化や造形後の脱脂、焼結などの後処理技術の最適化が行われる。

セラミックスラリーを用いる光造形法ではスラリーの高濃度化やレーザーの照射条件などの検討を行い高密度なセラミック部材を作製する技術を確認することを目的としている。

また、直接セラミックス造形物を得るために、材料系とレーザーの吸収挙動/加熱挙動と焼結挙動の関係を系統的に検討するとしている。

##### 4.5.2 イタリアDWS社の歯科用途

DWS社では光造形法の用途展開として歯科へ応用に積極的に取り組んでいる。歯科材料分野ですでに確立されているコンポジットレジンの技術を手本にシリカ等の無機フィラーで強化した光硬化性樹脂や、宝飾で培った歯科鑄造のための材料を上市している。DWSの光造形機は20~40ミクロンに絞った405 nmのレーザービームを用いることにより、高精度で高精細な造形物が得られたため、フィラー強化の光硬化性樹脂を用いる「人工歯」（図13）の開発も行われ、既にヨーロッパでは臨床に利用されている<sup>12)</sup>。今後はジルコニア人工歯等にその技術を展開していくものと思われる。

