光硬化性樹脂を用いる3Dプリンティング、 その現状と将来動向

横浜国立大学 成長戦略研究センター 連携研究員
(東北大学 大学院医工学研究科非常勤講師)

萩原恒夫

2018年06月15日

E-mail:ts.hagiwara@gmail.com

<http://www.thagiwara.jp>

目次

1. 3D プリンティングとは
2. 液槽光重合(光造形法)用液状光硬化性樹脂
3. 材料噴射法とその造形材料
4. 光硬化性樹脂を用いる3Dプリンティングの最近の話題
 - 4.1 セラミック造形
 - 4.2 金属造形
 - 4.3 光硬化性シリコーン
 - 4.4 PTFE造形その他
5. 光硬化性樹脂を用いる3Dプリンティング今後の展望
6. まとめ

- **Additive Manufacturing (AM)** : くっつけて作る
 - ➔ 付加製造技術、AM法
- AM装置 ~ 3D Printer
- **3D Printing** ~ 三次元積層造形(法)
- 3D Printer ~ 三次元積層造形機
- 産業用 (>US\$5,000): AM装置
- Personal (Desktop) : 3D Printer
 - ➔ 最近では **AM3DP**も使われ始めている。

3

Additive Manufacturingとは

3次元の形状データ(CADデータ)をもとに
光硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、粉末樹脂、粉末金属などの
材料をレーザー光、電子ビーム、インクジェット、溶融押出な
どの刺激により、一層ずつ、くっつけて積み重ねて目的の立
体形状とする技術(**AM=3D Printing**)

Cube/3Dsystems

4

- 1981 小玉秀男氏(名古屋市工研) 基本コンセプト発表(特許・論文)
- 1982 A. Herbert(3M社) 光造形システムの論文発表
- 1984 丸谷洋二氏(大阪府立総研) 論文発表
- 1984 C. Hull (UVP=3D systems) 米国特許出願
- 1986 テキサス大学ナイロン粉末のレーザー焼結(DTM社設立)、後に3Dシステムズに買収
- 1987 3D Systems社 世界初の光造形実用機 (SLA-1)を製品化
- 1988 三菱商事 丸谷氏の技術に基づきSOUPシステムを製品化(シーメット社設立)
- 1988? LOM; レーザによる紙積層(イスラエル)
- 1988 Stratasys; 溶融樹脂の積層
- 1989 EOS; ナイロン粉末のレーザー焼結
- 1994 キラ; ナイフによる紙積層(日本)
- 1995 Z-Printer; MITのインクジェットによる粉末積層 → プリンター化
- 1999 Objet; 光硬化性樹脂をインクジェットで積層硬化
- 2000 Envisiontec; DLPによる光硬化性樹脂の積層硬化
- 2012 “Makers”ブーム到来、廉価版3D Printerの大量出現
- 2017 “Metal, Metal, Metal” 3D Printing

積層技術	英名	別名	材料	手段	特長	用途
液槽 光重合法	Vat Photo-polymerization	光造形法, SLA	感光性樹脂	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, SLM, EBM	PA12粉末、金属粉	LASER, 電子線	実部品(PA12粉, 金属粉)	試作 製品
材料押出法	Material Extrusion	溶融樹脂積層法, FDM法, FFF	ABS, PC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	石膏粉、砂 水系バインダー	インクジェット	高速, フルカラー	フィギュア 砂型
材料噴射法	Material Jetting	PolyJet法, MJM法など	感光性樹脂など	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, DED法	金属粉末	LASER	金属	金属部品
ハイブリッド	Hybrid		金属粉末	LASER + 切削	精度・表面	金属製品 型

ASTMでは7分類、最近はハイブリットを含めて8分類へ

YNU 産業用3Dプリンター (AM装置)(\$5,000以上)

液槽光重合(SLA)
ATOMm8000/CMET

粉末床熔融積層(SLS)
EOSINT P730/EOS

材料押出し(FDM)
F123/Stratasys

バインダー噴射 (Z)
ProJet 660 Pro

材料噴射(Objet)
Stratasys J750

DED/OPTOMECH

Hybrid (DED + 切削)
MAZAK/インテグレックスiAM

© Tsuneo HAGIWARA

YNU (パーソナル)3D Printer(\$5,000以下)

\$700~
RepRap機

BfB/3D Touch

MUTOH/MF-1100
20数万円

Ultimaker2+
30万円~

Form 1+/SLA
\$3,000~

\$1,500
Makerbot/Replicater

BS Cube/BONSAI
2.98万円

BONSAI mini/10数万円

Desktop/Personal: <5,000\$
<http://www.wohlersassociates.com>

© Tsuneo HAGIWARA

YNU 3Dプリンター(AM装置)の価格帯 2018.06

© Tsuneo HAGIWARA

Personal 3D Printer

3D Printer /AM装置

YNU 3Dプリンティング材料 2018.05

方式	装置メーカー	材料		主用途
		カテゴリー	具体例	
液槽光重合/LASER	3D Systems	光硬化性樹脂	エポキシ/アクリレート・ハイブリッド	試作分野
	CMET	光硬化性樹脂	エポキシ/アクリレート・ハイブリッド	試作分野
	EnvisionTEK	光硬化性樹脂	エポキシ/アクリレート・ハイブリッド	試作分野
	DWS, Formlabs	光硬化性樹脂	(メタ)アクリレート系	宝飾、歯科、試作など
液槽光重合/DLP	EnvisionTEK	光硬化性樹脂	(メタ)アクリレート系	宝飾、歯科
	Carbon (Carbon3D)	光硬化性樹脂	(メタ)アクリレート系/架橋性樹脂	鞋底、高性能試作
材料噴射/Ink-Jet	3D Systems	光硬化性樹脂	アクリレート系/ワックス	宝飾・歯科
	Stratasys(Objet機)	光硬化性樹脂	アクリレート系	形状確認・歯科
結合材噴射/Ink-Jet	3D Systems (Z)	石膏	石膏/水	デザイン・フィギュア
	ExOne	砂	砂+バインダー樹脂(フラン樹脂など)	砂型鑄造
	Voxeljet	砂、PMMA粉	砂 or PMMA+バインダー樹脂	砂型鑄造、消失模型
	HP	PA粉末	PA12/赤外線吸収剤、赤外線	試作、生産?
粉末床溶融/LASER	EOS	PA粉末、金属粉	PA12, PEEK, SUS, Ti, Al, Co-Cr	試作、生産、歯科
	3D Systems	PA粉末、金属粉	PA12, SUS, Ti(合金), Al, , Co-Cr	試作、生産
	アスペクト	PA粉末、PP粉末	PA12, PP, PPS, Ti(合金)	試作、生産
粉末床溶融/EB	ARCAM	金属粉	Ti (合金), Co-Cr	医療、生産
材料押出し(FDM)	Stratasys	熱可塑性樹脂ワイヤ	ABS, ASA, PC, PEI, PPSF, PA12	試作、生産、形状確認
	武藤, Ultimaker	熱可塑性樹脂ワイヤ	PLA, ABS	形状確認、ホビー
	その他RepRap機	熱可塑性樹脂ワイヤ	PLA (ABS), PEEK	形状確認、ホビー

© Tsuneo HAGIWARA

- 製品開発のためのデザイン検証、製品試作
- 高付加価値最終製品
 - 航空機産業
- 医療・歯科への応用
 - 人体の各種パーツは個人差が大きいため、個別の寸法に対応できる3Dプリンターが最適
- 宝飾
 - 手作業からデジタルへ
- コンシューマ向け
 - カスタムデザイン、芸術、個人表現、ホビー

US\$M

■ :サービス ■ :製品(Products)

2次製品である型、成形物、鋳造物を含まない

<http://www.wohlersassociates.com>

Industrial: >5,000\$

Desktop/Personal: <5,000\$

Wohlers Report2018(2018年4月版):

2017年の3D Printer市場: US\$7,336M = 7,600億円
産業用: 14,736台

Personal 52.9万台;

サービス US\$4,203M = 4,400億円
材料のみ US\$1,134M = 1,180億円

光硬化性樹脂: US\$409M (36%)
粉末床溶融材料: US\$292M (26%)
金属粉末材料: US\$183M (16%)
溶融押し(FDM)材料: US\$226M (20%)
その他; 石膏粉末など: US\$ 24M (2%)

年

- **紫外線硬化反応:**
 - ・液槽光重合法(光造形)と材料噴射法(MJ)
 - 光カチオン反応
 - 光ラジカル反応
 - 光カチオン反応 + 光ラジカル反応
- **熱:** PBF、材料押し出し、DED
- **バインダーによる固定:** バインダーージェーティング(BJ)

15

液槽光重合法(光造形法)の原理

16

17

© Tsuneo HAGIWARA

- 1) エポキシ系樹脂 (エポキシ・アクリレートハイブリッド系)
古いタイプのエポキシ系光造形用樹脂
- 2) エポキシ系樹脂 (エポキシ・アクリレート・オキセタンハイブリッド系)
最近のエポキシ系光造形用樹脂
- 3) ウレタン(メタ)アクリレート系樹脂
(初期の)光造形用樹脂
低価格機、ランプ/LED方式光造形用樹脂
- 4) (メタ)アクリレート系樹脂
低価格機、ランプ/LED方式光造形用樹脂

18

© Tsuneo HAGIWARA

液槽光重合(SLA)
ATOMm8000/CMET

自由液面照射

シリンダーヘッド造形物

DW-029J/DWS

Perfactory/EnvisionTEC

規制液面照射

<ol style="list-style-type: none"> 1. 硬化スピードが速い 2. 積層方向での重合制御性に適している 3. 樹脂粘度が低い 4. 操作現場下での樹脂の長期安定性に優れる 5. 人体への安全性が優れている 6. 硬化中の反りが小さい 7. 硬化時の体積収縮率が小さい 8. 硬化物の機械特性が優れている 9. 造形物の寸法精度が優れる 10. 造形物の経時変化が小さい 	<ol style="list-style-type: none"> 1. RPとして使える光硬化造形物の樹脂物性 <ol style="list-style-type: none"> A) 必要とされる外観(表面性・透明性など) B) 機械物性: エンジニアリング樹脂物性: ABS, PC/ABS C) 耐熱性・靱性: 最低でもABS性能 2. 光硬化造形物の機能 <ol style="list-style-type: none"> A) 真空注型性: シリコンの触媒毒 B) 消失性・ casting性: 消失残渣、 casting 3. 精度 <ol style="list-style-type: none"> A) < 200μm, ~100μm B) 10~20μm
---	---

YNU 日本の液相光重合(光造形法)の推移

© Tsuneo HAGIWARA

YNU 液相光重合 (光造形)用樹脂組成の変遷

EA: エポキシアクリレート, UA: ウレタンアクリレート, VE: ビニルエーテル, Ac: アクリレート

Epoxy: 70wt%

Oxetane: 10wt%

Acrylate: 20wt%

Cation initiator

Radical initiator

YNU シーメット社の代表的な光造形用樹脂

	ABS	TSR-821	TSR-829	TSR-883	TSR-884B	TSR-884B (熱処理)
		靱性・ABS	高透明	高剛性・ABS	透明・耐熱	
粘度(mPa·s)(25°C) 比重 (25°C)	1.04	380 1.12	210 1.07	520 1.12	600 1.10	
引張り強度(MPa)	43	49	44	60	51	50
伸度 (%)	15-60	13-15	8	5~8	3-12	4.4
引張り弾性率(MPa)	1,800	1,800	1,670	2,730	2,370	2,090
曲げ強度(MPa)	70	70	68	98	87	79
曲げ弾性率(MPa)	2,250	2,225	1,840	2,710	2,260	2,260
衝撃強度(J/m, ノッチ付)	200	48-49	34	37	30	25
熱変形温度(°C)/高荷重	80~100	49-52	49	54	53	100
開始剤		アンチモン化合物		非アンチモン化合物		

靱性を保持したままABSの耐熱性(80°C)がほしい

27

© Tsuneo HAGIWARA

YNU 造形物の典型的事例(CMET)

エンジンブロック

- 機能テスト
- 形状確認

医療モデル

- 手術シミュレーション

渦巻きポンプ

- 機能テスト
- 形状確認

インパネ

- 形状確認

真空注型マスター

- 機能テスト
- 形状確認

ゴム様モデル

- 形状確認
- 機能テスト

© Tsuneo HAGIWARA

- 光造形は**高精度で透明なものが得られる**ことより、製造業で、特に日本でのAM3DP装置として大きな役割を占めている。
- 顧客はより高い性能: 高耐熱・高靱性樹脂を期待している。
 - 最低 ABS物性: 壊れにさ + HDT >80°C
 - **市場は最終製品への利用を渴望**

高透明樹脂 TSR-829/シーメット

31

1. 光造形用樹脂のブレークスルーの兆し

2. 造形後のマトリックス内の架橋反応

- SOLIZE-Products社が耐熱透明光造形用樹脂を展示

樹脂粘度
~260mPa·s

HDT:
高荷重 140°C
低荷重 230°C

- 高粘度樹脂組成物
- 85°Cで樹脂を注入して
- 85°Cでレーザー光造形する。
- ABS物性狙い。
HDT(B):75°C, E:10-20%
- オーストリアのスタートアップ
- Formnext 2017(Frankfurt)で展示

YNU 2段階反応(Carbon 3D/CLIP 方式)

図A 米Carbon3D社のCLIP (Continuous Liquid Interface Production)方式
 精製ではなく連続的に造形することから、現在よりも25〜100倍の高速度が図れるという。米
 Carbon3D社の資料を基に本誌作成。

2015年3月

2015年11月 Frankfurt Formnext 2015にて: 萩原撮影

M1: 144x81x330mm
 (2016年4月発表)

YNU Carbon社の造形物(DMS2017東京)

YNU Carbon社 樹脂物性 (2018.06.12)

項目/樹脂,	Rigid PU RPU60	Rigid PU RPU70	Rigid PU RPU61	Elastomer EPU 40	Elastomer EPU 41	High Temp. CE 220	High Temp. CE 221
ベース樹脂	UMA/EA	UMA/EA	UMA/EA	UMA/EA	UMA/EA	BCNPE/MA	BCNPE/MA
粘度(mPa·s)/25°C	4500-6000	2100-2300	4000-10000	3000-5000	9000-11000/142	50-150/3000-5000	300-400/4000-6000
液比重/25°C	1.02	1.01	1.01	1.00	1-1.05	1.12	1.15
固体比重	1.076	1.076	1.074	1.025			1.210
計算収縮率(%)	5.5	6.5	6.3	2.5			0.57
処理温度	120°C/4hr	120°C/4hr	120°C/4hr	120°C/8hr	120°C/8hr	段階的に220°C	段階的に220°C
引張強度(MPa)	40-56	43-47	39-45	7.7	6.2	90-110	79-105
伸度(%)	120-140	80-120	110-130	>250	>130	2-4	2.5-4.1
引張弾性率(MPa)	1500-1700	1700-2100	1400-1600	-	-	3900-4500	3730-4010
曲強度(MPa)	40-45	53-71	35-39	-	-	140-160	104-158
曲弾性率(MPa)	950-1950	1500-2100	1000-1200	-	-	3800-4200	3660-3900
アイゾット衝撃強度(J/m)	28-30	21-23	25-29	NA	NA	8-18	14-16
HDT(°C)@1.82MPa	49	55	48	Tg=8	Tg= -9	191	201
表面硬度(Shore)	D80	D80	D78	A68	A73		D92
外観 用途	黒色不透明	黒色不透明	黒色不透明	黒色	若草色 不透明	褐色透過性	褐色透過性
モデル写真

UMA: ウレタンメタクリレート, EA: エーテルアミン, MA: メタクリレート, BCNPE: ビスシアナトフェニルエタン 37

YNU Carbon社 樹脂物性 (つづき)

項目/樹脂,5g	UMA90		EPX81	EPX82	PBT/G30	3D Systems Accura 48 HTR	CMET社 TSR-821
ベース樹脂	UMA/MA		Ac/EP	UA/828EP	PBT	Epoxy/Ac	Epoxy/Ac
粘度(mPa·s)/25°C	1000-3000		3000-7000	2液		200-250/30°C	380
液比重/25°C	1.10		1.12	1.12	1.48-1.53		1.12
固体比重	1.20		1.187	1.155			
計算収縮率(%)	9.1		6.0	3.1			
	Green	UV 8分	220°C/8h	220°C/8h		UV + 120°C	UV Cured
引張強度(MPa)	23-27	43-49	85-91	72	96-131	64-67	49
伸度(%)	31-35	15-19	4.5-5.9	11	2-4	4-7	13-15
引張弾性率(MPa)	510-850	1900-2100	3000-3250	2800	9000-10300	2800-3980	1800
曲強度(MPa)	24-28	74-84	98-140	110	125-162	105-118	70
曲弾性率(MPa)	600-700	1900-2200	3200-3300	2900	-	2760-3240	2225
アイゾット衝撃強度(J/m)	-	29-37	18-28	42	48-85	22-29	48-49
HDT(°C)@1.82MPa	44		131	99	196-225	110	49-52
表面硬度(Shore)	D86		D90	D89	RW M90	-	D84
外観 用途		General Prototyping	High temp	High temp		High Temp. Prototyping	General Prototyping
モデル写真

1. 入れ歯(デンチャー)の直接作製
2. 歯列模型の作製
3. Figure4 System (連続引き上げ方式)
4. 下図Dentureが、30分で造形可
5. NextDent5100機: 100万円

2018年2月シカゴデンタルショウにて

J750/Stratasys

ProJet MJP 2500 /3D Systems

AGILISTA-3100/KEYENCE

デジタルマテリアル
オンザフライで作成される
数百種類の複合マテリアル

デジタルABSマテリアル
高強度、高耐熱性の
プラスチックをシミュレート

高耐熱性
熱機能を寸法安定性と組み合わせる

透明
3Dプリントした染色した
クリアモデルとプロトタイプ

硬質不透明
鮮やかなカラーで3Dプリント

ポリプロピレンライク
スナップ式のパーツやリビングヒンジを
高い強度と滑らかな表面で3Dプリント

ゴムライク
数百種類のカラーと物性の
柔軟マテリアルで3Dプリント

生体適合性
医療・歯科用途向け3Dプリント

歯科用材料
歯科や歯列矯正用途向け3Dプリント

	VeroClear (RGD810)	VeroBlue (RGD840)	VeroWhite Plus (RGD835)	Tango Black (FLX973)	Durus White (RGD430)	Digital ABS RGD5130 RGD5131 DM	High Temp. RGD525
色	透明	色つき靱性	色つき靱性	ゴムライク	PPライク	ABSライク	
硬化物比重	1.18-1.19	1.18-1.19	1.17-1.18	1.14-1.15	1.15-1.17	1.17-1.18	1.17-1.18
引張り強度(MPa)	50-65	50-60	50-65	1.8-2.4	20-30	55-60	70-80
引張り弾性率(Mpa)	2000-3000	2000-3000	2000-3000		1000-1200	2600-3000	3200-3500
伸び (%)	10-25	15-25	10-25	45-55	40-50	25-40	10-15
曲げ強度 (MPa)	75-110	60-70	75-110	-	30-40	65-75	110-130
曲げ弾性率 (MPa)	2200-3200	1900-2500	2200-3200	-	1200-1600	1700-2200	3100-3500
Izod衝撃値(ノッチ付き) (J/m)	20-30	20-30	20-30	-	40-50	65-80	14-16
ショア硬度 (D硬度)	83-88	83-86	83-86	A60-62	74-78	85-87	87-88
HDT (°C), 低荷重	45-50	45-50	45-50	-	37-42	58-68 (Heat B 92-95)	63-67
HDT (°C), 高荷重	45-50	45-50	45-50	-	32-34	51-55	55-57
吸水率 (%)	1.1-1.5	1.5-2.2	1.1-1.5	-	1.5-1.9	-	1.2-1.4
消失残(%)	0.02-0.06	0.21-0.22	0.23-0.26	-	0.10-0.12	-	0.38-0.42

吸水率: ABS=0.3%, 最近の光造形用樹脂=0.3~0.5%

- 表現が多彩
多色、硬軟、グラデーション
- 吐出時の粘度に制限: 11~13mPa·s ヘッドを加熱(60~70°C)
200~300mPa·s/室温
粘度の制限から親水性反応希釈剤(ACMO)
造形物の吸水率大(1.4~1.5%)
ACMOに代わるべき反応性希釈剤が要望
- UVランプ硬化の光硬化性樹脂
アクリレート系しか使えない
機械物性:低、特にHDTが45°C程度
- サポート材の改良も必要
KEYENCE機: 吸水率0.3%, 水に溶けるサポート材
特許6081401(萩原, Stepper) Objet既存機に利用可能、
KEYENCEと従来品の中間

	大型光造形機 自由液面	小型光造形機 規制液面	DLP機 規制液面	InkJet機 光硬化性樹脂
光源 (nm)	レーザ 355	LDレーザ 405, (385)	LED, UVランプ 可視光、405LED	UVランプ
方式	空気に接している	透明窓材 空気に接していない	透明窓材 空気に接していない	インクジェット 空気に接している
樹脂組成	エポキシ/オキセタン/ 多官能アクリレート	(ウレタン)(メタ)ア クリレート	(ウレタン)(メタ)ア クリレート	多官能(ウレタン) アクリレート
開始剤	i-184 トリアリールスルホニ ウム塩	i-TPO	i-TPOなど	i-2959 i-TPOなど
樹脂の特徴	反り、経時変化小	メタクリレート系は 易消失	メタクリレート系は 易消失	粘度の制限 (ACMO架橋剤)
メーカー例	3D Systems CMET	DWS Formlabs	EnvisionTEC ASIGA KEVVOX, Bego	Stratasys KEYENCE 3D Systems

光硬化性樹脂を用いる 3D Printingのトピックス

© Tsuneo HAGIWARA

光硬化性樹脂でセラミック造形

3D Ceram/Ceramaker
 ・ ペースト状樹脂を
 UVレーザーで硬化

LITHOZ/CeraFab7500
 ・ 高粘度樹脂をDLP方
 式で硬化

ADMATEC/Admaflex 1300
 ・ PETフィルム上で硬化

Formlabs/Form2

光硬化性樹脂で金属造形

ADMETALFLEX 130/
ADMATEC

光硬化性シリコーンの立体造形

Massivit 1800

Massivit Kong3D

DragonFly 2020 Pro

NanoDimension/イスラエル

Massivit/イスラエル

The process

Printing parts using Stereolithography with 3M produced PTFE formulation:

1. 液槽光重合(光造形法)用液状光硬化性樹脂
エポキシ/アクリレート/オキセタンハイブリッド系が主流だが、最終製品を直接造形するために、高性能材料、特に耐熱と靱性の両立材料の開発が囑望。その手段として、新しい材料の発掘や高分子テクノロジーの利用が期待される。
2. 材料噴射法とその造形材料(光硬化性樹脂)
高粘度材料の吐出が可能なヘッドの開発が囑望。
造形物の耐水性を向上させるために、ACMOに換わる反応性希釈剤の開発が囑望。
3. 光硬化性樹脂を用いる3Dプリンティング
新しい方法が次々に開発され、ますます用途の拡大が進行することが予想される。

1. 光硬化性樹脂
3Dプリンティングに利用される光硬化性樹脂は
 - ・ 光ラジカル重合性材料と光カチオン重合性材料
2. 液槽光重合(光造形法)用液状光硬化性樹脂
エポキシ/アクリレート/オキセタンハイブリッド系が主流
3. 材料噴射法とその光硬化性樹脂
吐出粘度の制約から物性的にはかなり制限を受けている。しかし、表現は極めて多彩。
4. 光硬化性樹脂を用いる3Dプリンティングの最近の動向
光硬化性樹脂をバインダーとしてセラミック、金属、PTFEの造形法が開発
5. 光硬化性樹脂を用いる3Dプリンティング今後
材料が益々重要となっている。新しい方法も次々に開発。

Thank you !!

萩原 恒夫 (HAGIWARA, Tsuneo)
E-mail: ts.hagiwara@gmail.com
<http://www.thagiwara.jp>