

ガラス3Dプリンティングの進展

横浜国立大学 大学院工学研究院

丸尾 昭二

Advances in 3D printing of glass

Shoji Maruo

Faculty of Engineering, Yokohama National University

1. はじめに

近年、3Dプリンティング技術の研究が盛んに行われ、材料押出法や粉末床溶融結合法、光造形法などさまざまな造形法が開発されている。これらの3Dプリンターに使用できる材料も樹脂、金属、セラミックスなど多彩な材料が利用可能となっている¹⁾。最近では、透明なガラス構造体を作製できる3Dプリンティング技術も盛んに研究されている²⁻⁴⁾。例えば、ガラスペレットを高温で溶かしてノズルから押し出す造形法が開発されている⁵⁾。この方法では、ノズル部を1000℃以上に加熱して溶融したガラスを押し出しながら造形を行っている。このため、より低温で造形する手法として、ガラス材料をフィラメント状にして供給する材料押出法

も開発されている⁶⁾。また、ゾルゲル法によって作成した高粘性インクをノズルから押し出して3D構造体を形成し、その後に1000℃以上の高温で焼結する手法も実証されている^{7,8)}。この方法では、SiO₂とTiO₂を混合して屈折率を調整することもできるため、屈折率分布型(GRIN)レンズも試作されている⁸⁾。ただし、約200時間という長時間の熱処理が必要という課題がある。また、材料押出法は、基本的にノズルを用いているため、ノズル径によって加工分解能が数10μm程度に制限されており、加工自由度もそれほど高くはない。

そこで、高精細な3Dプリンティングである光造形法を用いて、透明なガラス3D構造体を作製する研究が注目されている⁸⁻¹⁵⁾。特に、我々が世界で初めて実証した2光子マイクロ光造形法¹⁶⁾を用いれば、約100nmの加工分解能で微細な3D構造体を作製できるため、他の3Dプリンティングに比べて圧倒的に高い加工分解能と加工精度でガラス構造体を作製できる。このため、フォトリソグラフィや流体工学、化学分析など

〒240-8501

神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

TEL 045-339-3880

FAX 045-339-3880

E-mail: maruo-shoji-rk@ynu.ac.jp

幅広い分野への応用が期待されている。本稿では、マイクロ光造形法について概説し、光造形法を用いたガラス 3D プリンティングの最新動向を紹介する。特に、我々が行っている研究例として、従来研究に比べて焼結時間を大幅に短縮できる光硬化シリカスラリーを用いたガラスの光造形についても紹介する。

2. 光造形法の種類と特徴

光造形法では、一般の 3D プリンタと同様に、3D モデルの断層データを作成し、その断層データに沿ってレーザー光や LED 光を照射して、光硬化性材料を硬化・積層することで 3D 部品を作製する。図 1 に、主な光造形法の造形手法を示す¹⁷⁾。図 1 (a) は、自由液面法と呼ばれる方式であり、数 10cm を超える大型 3D モデルの造形に用いられることが多い。このため、光源には高出力の紫外レーザー光（波長：355nm）が用いられており、ガルバノスキャナを用いて数 10m/sec 以上の高速スキャンで造

形が行われる。

図 1 (b) は、規制液面法と呼ばれる方式であり、数 cm サイズの小型 3D モデルの造形に適しており、歯科や宝飾の分野で広く用いられている。光源には、小型の半導体レーザー（波長：405nm あるいは 375nm）によるガルバノ方式あるいは LED を搭載した DLP (Digital Light Processing) によるプロジェクタ方式がある。

また、より微細な 3D 造形法として、内部硬化方式 (Direct laser writing) に基づく造形法がある (図 1 (c))。内部硬化方式では、レーザー光を樹脂内部に集光して焦点近傍のみ光硬化させ、焦点を 3 次元走査させることで 3D モデルを形成する。焦点近傍のみを選択的に硬化させるには、1 光子吸収と 2 光子吸収を利用する 2 つの方法があり、いずれも著者らが世界に先駆けて提案・実証した方法である^{16,18)}。1 光子吸収を用いる方法では、青色光による光重合反応の非線形性を利用し、2 光子吸収を利用する方法では、近赤外域のフェムト秒パルスレー

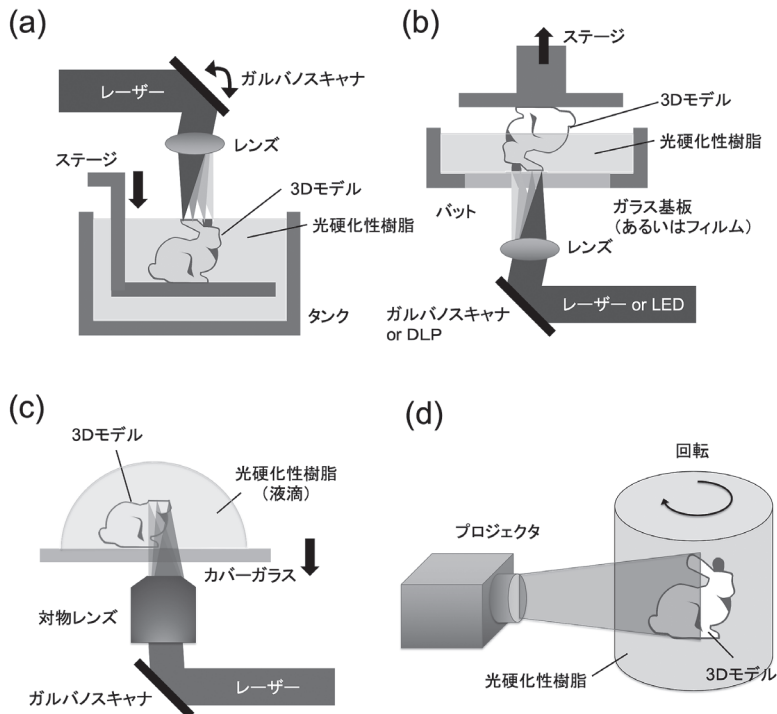


図 1 光造形法の造形原理 (a) 自由液面法 (b) 規制液面法 (c) 内部硬化方式 (d) 体積 3D プリント法

ザーによる2光子光重合反応の非線形性を利用して、焦点近傍のみ硬化させる。硬化形状は、光軸方向に長軸を持つ楕円体(ボクセルと呼ぶ)となり、その大きさは光の回折限界を超えて約100nmまで小さくできる。

一方、ごく最近、光硬化性材料を貯蔵した容器を回転させながら露光したり、複数の方向から光を照射するなどして、容器の中で3Dモデルの領域のみを一気に硬化させる体積3Dプリント法が提案・実証されている(図1(d))^{19,20)}。この手法は、加工分解能はそれほど高くはないが、わずか数秒で3Dモデルを作製できるという利点がある。

3. 光造形によるガラスの3Dプリント

近年、これらの光造形法において、従来使用されてきた光硬化性樹脂に、バイオセラミックスやエンジニアセラミックスなどさまざまなセラミックス微粒子を混合した光硬化スラリーを用いてセラミックス3Dモデルを作製する技術が確立され、歯科や医療、精密機械部品などに広く利用されている²¹⁾。さらに、最近では、シリカ微粒子を混合した光硬化スラリーを用いて透明なガラス3Dモデルを作製する研究も行われている⁸⁻¹⁵⁾。例えば、Kotzらは、シリカナノ粒子(直径:40nm)を混合した光硬化スラリーを用いて、DLP方式の規制液面法(図1(b))によってマイクロ流路やマイクロ光学素子を作製している⁸⁾。Wenらは、直径が10nmのシリカナノ粒子を用いたスラリーを調整し、2光子

吸収による内部硬化方式(図1(c))によってサブ200nmの加工分解能で微小な3D格子構造や光共振器などを作製している⁹⁾。また、ナノ微粒子を用いずにゾルゲル法によって調整した光硬化インクを用いたシリカガラスの3D微細造形も報告されている^{13,14)}。さらに、ごく最近、体積3Dプリント(図1(d))に光硬化シリカスラリーを適用し、マイクロ流路やマイクロレンズなどを高精細に造形できることも実証されている¹⁵⁾。

4. 高速焼結可能な光硬化シリカスラリーの開発と光造形への適用

上記の先行研究では、光造形によって作製した3Dモデルを焼結し、透明なシリカ3D構造体を得るために50時間程度の脱脂・焼結時間を必要とするスラリーがほとんどであった。このため、長時間の熱処理により生産性が低下し、消費電力も大きくなるという課題があった。そこで、我々は、ナノ微粒子の分散を専門とする横浜国立大学の飯島志行准教授らと共同で、わずか数時間で焼結可能な光硬化スラリーを開発した^{22,23)}。実際に、このスラリーを用いて造形した3D構造体の例を図2に示す。図2(a)は、我々が開発した規制液面法に基づく光造形装置を用いて作製したピラミッドモデルである。また、このスラリーは、溶媒の屈折率を調整して透明化できるため、内部硬化方式による造形にも適用できる。図2(b)は、青色レーザーを用いた1光子吸収による内部硬化方式によって作

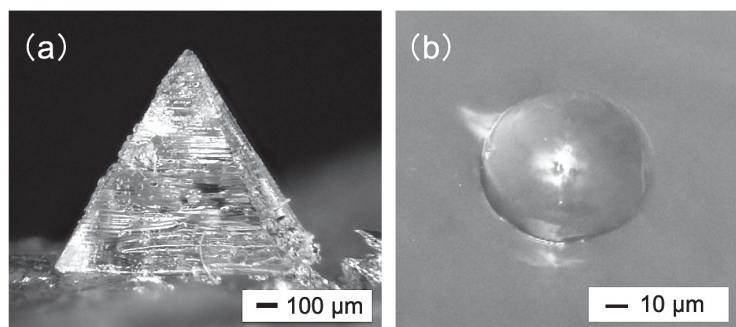


図2 光硬化シリカスラリーを用いたシリカガラスの3D造形 (a) ピラミッドモデル (b) マイクロレンズ

製したシリカ製マイクロレンズの例である。このように微細なガラス 3D 造形を実現できている。

さらに、我々は、複数種の光硬化性材料を用いてヘテロ構造を一体造形できるマルチマテリアル光造形装置²⁴⁾も開発している。そして、この装置を用いて2種類のシリカガラスからなるヘテロ構造の一体造形にも成功している。今後は、ガラスの光造形技術をフォトニクスや流体工学へ応用する。

5. まとめ

ガラス材料を用いた 3D プリンティングの最新動向について紹介した。特に、我々は、わずか数時間の焼結で透明なシリカ 3D 構造体を作製できる生産性の高い光造形法を確立している。今後、ガラスの 3D プリンティング技術は、フォトニクスやマイクロ流体などへ応用が期待される。

6. 謝辞

本研究の一部は、JST CREST (JPMJCR1905) の支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) de Pastre, et al., *Int. J. Interact. Des. Manuf.* (2022) <https://doi.org/10.1007/s12008-022-00839-8>.
- 2) H. Zhang, et al., *Micromachines*, 13, 81 (2022).

- 3) D. Zhang, et al., *Front. Optoelectron*, 14, 263 (2021).
- 4) V. Hotař, et al., *Pure and Applied Chemistry*, 94, 169 (2021).
- 5) J. Klein, et al., *3D Printing and Additive Manufacturing*, 2, 92 (2015).
- 6) R. M. Zaki, et al., *Materials & Design*, 194, 108957 (2020).
- 7) R. Dylla-Spears, et al., *Science advances*, 6, eabc7429 (2020).
- 8) F. Kotz, et al., *Nature*, 544, 337 (2017).
- 9) X. Wen, et al., *Nat. Mater*, 20, 1506 (2021).
- 10) P. Colombo, et al., *Nat. Mater*, 20, 1454 (2021).
- 11) T. Doualle, et al., *Opt. Lett*, 46, 364 (2021).
- 12) F. Kotz, et al., *Adv. Mater.* 33, 2006341 (2021).
- 13) I. Cooperstein, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 18879 (2018).
- 14) Z. Hong, et al., *Optica*, 8, 904 (2021).
- 15) J. T. Toombs, et al., *Science*, 376, 308 (2022).
- 16) S. Maruo, et al., *Optics Letters*, 22, 132 (1997).
- 17) H. Jigang, et al., *Processes*, 8, 1138 (2020).
- 18) S. Maruo, et al., *Appl. Phys. Lett*, 76, 2656 (2000).
- 19) Kelly BE et al., *Science*, 363, 1075 (2019).
- 20) Regehly M et al., *Nature*, 588, 620 (2020).
- 21) S.A. Rasaki et al., *Journal of Advanced Ceramics*, 10, 442 (2021).
- 22) R. Arita, et al., *Communications Materials*, 1, 30 (2020).
- 23) M. Iijima, et al., *Adv. Powder Technol.*, 33, 103533 (2022).
- 24) T. Maruyama, et al., *Opt. Mater. Express*, 10, 2522 (2020).