

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

# 透明シリカガラス部材の 焼成時間を大幅に短縮できる 3次元造形用インクの開発に成功

ー 3次元造形技術を利用したガラス・セラミックス部材の生産性向上へ大きく前進ー

## 本研究のポイント

- ・ガラスやセラミックスの原料粒子間を僅かな樹脂分で光架橋する新概念3次元造形用インクの開発に成功
- ・この粒子間光架橋性インクを用いることで、3次元造形されたシリカガラス部材の透明緻密化に必要な脱脂・焼結工程の大幅短縮に成功
- ・今後、3Dプリンターをはじめとした光造形技術を活用したガラスやセラミックス部材の高効率かつ低コストな製造法への応用に期待

## 【研究概要】

横浜国立大学の飯島准教授、多々見教授、丸尾教授らの研究グループは、溶媒中で粒子間をごく少量の樹脂分で光架橋することで硬化する新しい3次元造形用インクの開発に成功しました。さらに、この粒子間光架橋性インクを使用することによって、マイクロメートルからセンチメートルスケールの構造を有するシリカガラス部材の3次元造形が実現できることを実証し、造形されたシリカガラス部材の緻密化と透明化に必要な脱脂・焼成時間を従来手法と比較して1/4以下に短縮（半日以上の削減）できることを見出しました。そのため、今後3Dプリンター等の光造形技術を活用した複雑形状を付与したガラスやセラミックス部材の高効率かつ低コストな製造技術の開発や競争につながると期待されます。本研究成果は材料科学研究に関する国際雑誌「Communications Materials」に受理され、2020年5月20日18時に公表されました。なお、本研究成果は科学研究費補助金（課題番号 18H01704）の支援により行われたものです。

**雑誌名:** Communications Materials, 2020年5月20日18時(日本時間)公開  
オンライン版 DOI: 10.1038/s43246-020-0029-y

**論文題目:** Rapid three-dimensional structuring of transparent SiO<sub>2</sub> glass using interparticle photo-cross-linkable suspensions

粒子間光架橋性サスペンションを用いた透明 SiO<sub>2</sub> ガラスの高速3次元造形

**論文著者:** Ryoya Arita, Motoyuki Iijima\*, Yoko Fujishiro, Seitaro Morita, Taichi Furukawa, Junichi Tatami, Shoji Maruo

(有田凌也、飯島志行\*、藤城陽子、森田聖太郎、古川太一、多々見純一、丸尾昭二)

本件に関するお問い合わせ先

横浜国立大学大学院環境情報研究院 人工環境と情報部門 准教授 飯島 志行

電話 045-339-3958 E-mail: iijima-motoyuki-jc@ynu.ac.jp

# 透明シリカガラス部材の焼成時間を大幅に短縮できる

## 3次元造形用インクの開発に成功

— 3次元造形技術を利用したガラス・セラミックス部材の生産性向上へ大きく前進 —

### 【研究背景】

コンピュータなどで予め設計支援された複雑な形を付与した部材を生産性良く製造できる期待から、ガラスやセラミックス材料の3次元造形技術に高い関心が寄せられています。一般に、光硬化性モノマー<sup>[註1]</sup>中にガラスやセラミックスの原料微粒子を高濃度に懸濁させた分散液（インク）に、位置選択的に光を照射することで得られた硬化物に対して、有機物を焼き飛ばす脱脂工程と、原料微粒子を緻密に焼き固める焼結工程を経て、複雑な形状を有するガラスやセラミックス部材が製造されています。これまでに、様々な種類のガラスやセラミックス材料の3次元造形が実証されてきましたが、いずれの手法も低速で長時間にわたる脱脂工程が必須であり、生産性の向上や製造費用の低コスト化に向けた大きな課題となっていました。これは、従来の3次元造形用のインクに多量の可燃性有機分が含まれているため、脱脂工程でゆっくりと材料を加熱しないと有機物の熱分解が急速に進行してガスが多量に生成することとなり、折角造形した構造体が壊れてしまうからです。

### 【研究成果】

横浜国立大学の飯島准教授、多々見教授、丸尾教授らの研究グループは、光硬化性モノマーに原料粒子を高濃度に懸濁させる一般的な3次元造形用インクとは一線を画し、溶剤中に懸濁した原料微粒子間を少量の樹脂分で光架橋する新概念な3次元造形用インクの開発に取り組みました。透明シリカガラスの製造をモデルとし、まず原料となる球形シリカ粒子を高濃度に溶剤中へ分散させました。この際、シリカ粒子の凝集<sup>[註2]</sup>を抑制するために、高分子分散剤<sup>[註3]</sup>として変性ポリエチレンイミン<sup>[註4]</sup>を粒子表面に吸着させました。この分散体にごく少量の多官能アクリレート<sup>[註5]</sup>と光ラジカル開始剤<sup>[註6]</sup>を配合することで、紫外光や青色光の照射により「多官能アクリレートのラジカル重合」を進行させつつ、その反応熱により促進される「粒子に固定された変性ポリエチレンイミンと多官能アクリレート重合物間の反応(マイケル付加反応)」により原料粒子間を架橋して分散液を硬化させる、樹脂含有量を極力低減させた新しい仕組みの3次元造形用インクの開発に成功しました。開発したインクを用いて、ステレオリソグラフィ法<sup>[註7]</sup>によるマイクロスケールの微細構造体や、その場固化法<sup>[註8]</sup>によるセンチメートルスケールの構造体を光造形できることを実証したうえ、造形物の透明・緻密化に必要な脱脂・焼結工程の加熱時間を、従来型インクを利用した場合と比較して1/4以下に短縮(半日以上の削減)できることを見出しました。

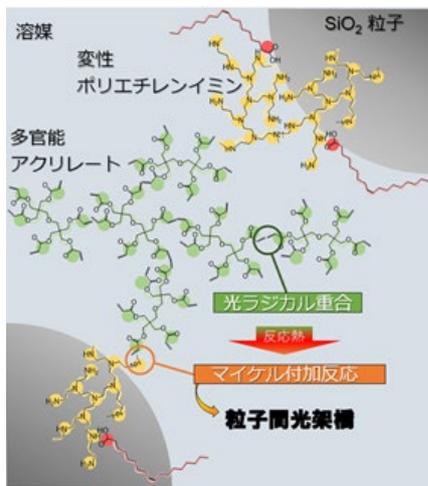


図 1 粒子間光架橋性インク的设计概念図

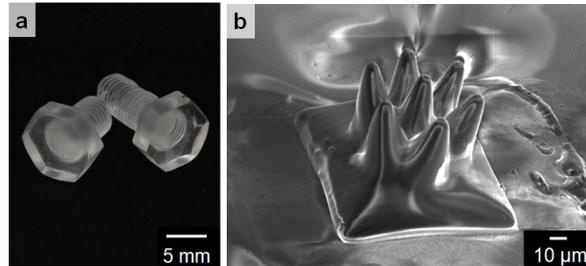


図 2 粒子間光架橋性インクを用いた(a)その場固化法および(b)ステレオリソグラフィー法による造形と高速・短時間の脱脂操作を経て作成した透明シリカガラス部材の例

### 【今後の展開】

本研究では、ガラスやセラミックスの原料粒子間をごく少量の樹脂分で光架橋する新しい 3次元造形用インクの開発により、3次元造形法を利用したガラスやセラミックス材料の生産性向上にあたり大きな問題であった「脱脂工程の長時間化」を解決する、ひとつの答えを見出すことができました。今後 3Dプリンター等の光造形技術を活用したガラスやセラミックス部材の高効率かつ低コストな製造技術の開発や競争につながると期待されます。

### 【謝辞】

本研究は、科学研究費補助金（課題番号 18H01704）の支援により行われたものです。

### 【発表論文】

雑誌名: Communications Materials, 2020 年 5 月 20 日 18 時(日本時間)公開  
オンライン版 DOI: 10.1038/s43246-020-0029-y

論文題目: Rapid three-dimensional structuring of transparent SiO<sub>2</sub> glass using interparticle photo-cross-linkable suspensions

粒子間光架橋性サスペンションを用いた透明 SiO<sub>2</sub> ガラスの高速三次元造形

論文著者: Ryoya Arita, Motoyuki Iijima\*, Yoko Fujishiro, Seitaro Morita, Taichi Furukawa, Junichi Tatami, Shoji Maruo

(有田凌也、飯島志行\*、藤城陽子、森田聖太郎、古川太一、多々見純一、丸尾昭二)

## 【用語説明】

**[注 1] 光硬化性モノマー:**紫外光などの光照射によって発生したラジカルなどによって重合反応が進行し、硬化する反応性化合物。

**[注 2] 凝集:**液中で微粒子が不規則に集合し、いわゆる「ダマ」のような構造を形成する現象。インクの流動性が著しく悪化したり、焼結工程で材料が十分に緻密化できなくなったりするなど、粒子の凝集は製造プロセスに悪影響を及ぼす。

**[注 3] 高分子分散剤:**微粒子を液中に懸濁する際に、凝集物(ダマのようなもの)の生成を抑制する目的で添加される高分子系化合物。

**[注 4] 変性ポリエチレンイミン:**1級、2級、3級アミンを含む分岐構造を有するカチオン性高分子であるポリエチレンイミンを変性させた化合物。本研究では脂肪酸の一種であるオレイン酸を用いて、ポリエチレンイミンのアミン部位を部分的に変性した化合物を利用している。

**[注 5] 多官能アクリレート:**1分子中に複数のアクリロイル基をもつモノマーの総称。

**[注 6] 光ラジカル開始剤:**紫外光などの照射によりラジカルを発生させることができる化合物。発生したラジカルによって光硬化性モノマーを重合させることができる。

**[注 7] ステレオリソグラフィ法:**光硬化性モノマーや光硬化性分散液(インク)に対して位置選択的にレーザー光を照射することにより複雑形状体を造形する手法。

**[注 8] その場固化法:**セラミックス材料の原料微粒子を高濃度に懸濁させた分散液に、加温、光照射、経時的変化などにより固化する仕組みを与え、たうで鋳型に流し込み、分散液を固化させることで所望の形状をもつ造形物を得る手法。