

光造形法における材料開発

高瀬 勝行(Katsuyuki Takase)*

1 はじめに

光造形技術は、3次元CADデータをもとにレーザー描画を行うことで立体造形物を作製する技術である。図1に光造形システムの概要を示す。設計段階で作成された3次元CADデータはスライス処理により2次元の等高線データに変換される。このデータに従いレーザービームを光硬化性樹脂液面上で走査させればスライスデータと同一形状の平面状硬化物を得ることができる。次にこの平面状硬化物を光硬化性樹脂液中に沈めて、その上に積層を繰り返せば、所

望の立体成形物が得られることになる。光造形の原理については成書を参考にされたい¹⁾。光造形技術を用いることで、設計検証や試作に要する時間とコストを大幅に節約できるため、現在では自動車産業、家電産業をはじめとする幅広い分野で応用されるに至っている。

本稿では、光造形の応用分野と材料に求められる特性について述べ、特に最近の材料開発動向について、いくつかのトピックスを挙げて解説する。

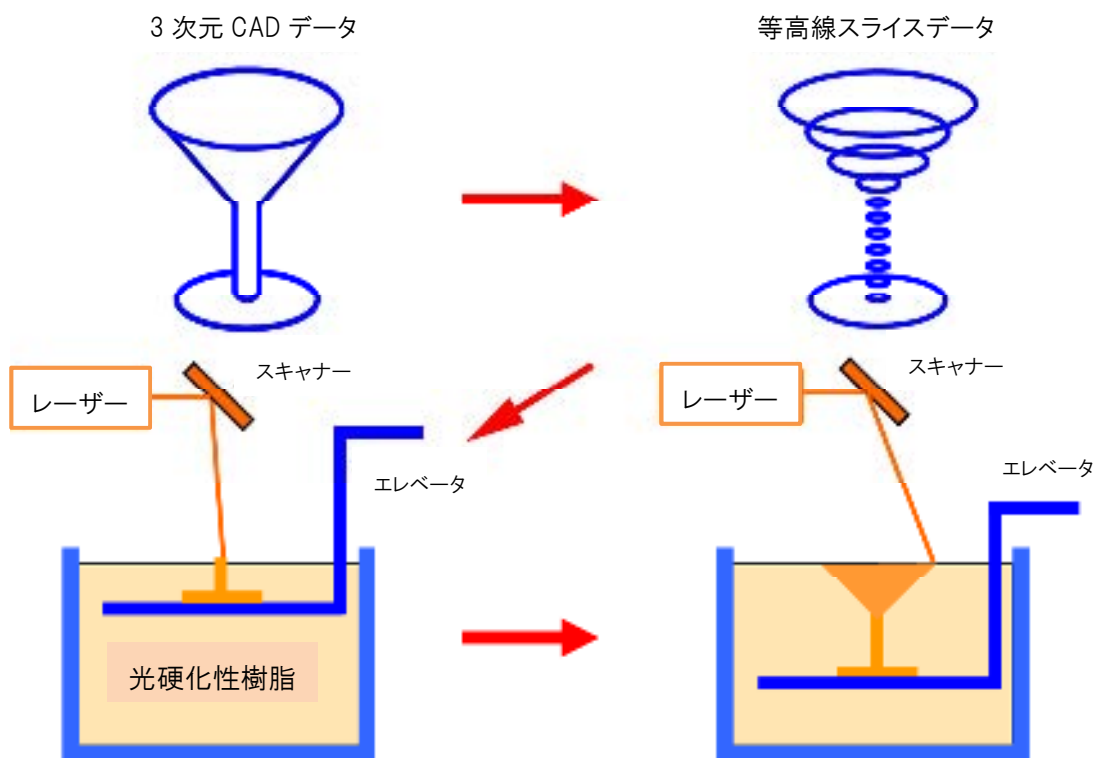


図1 光造形システムの概要

* JSR 株式会社筑波研究所 所属

2 光造形用樹脂の基本構成

光造形用樹脂は一般に紫外線硬化性を有する低粘度の液体であり、様々な材料系の樹脂が開発されてきた。光造形用樹脂にはウレタンアクリレート系樹脂（以下ウレタン系と記す）とエポキシ系樹脂があり、エポキシ系樹脂の光硬化性を改善する目的でオキセタン系樹脂も開発されてきている²⁾。ウレタン系樹脂はアクリル基のラジカル重合性を、エポキシ系およびオキセタン系は環状エーテルの開環カチオン重合反応性を

利用した樹脂系であり（図 2）、造形性や硬化物の機械的特性にそれぞれ特徴がある（表 1）³⁾。一般的に感度や機械的強度はウレタン系、造形精度、経時変化の少なさはエポキシ系樹脂が優れており、用途により使い分けされている。近年、多種多様な要求特性を高次で両立させるために、硬化性が良好なラジカル重合性アクリルモノマーと造形精度が良好なカチオン重合性エポキシモノマーを組み合わせたハイブリッド系の樹脂設計が主流となっている。

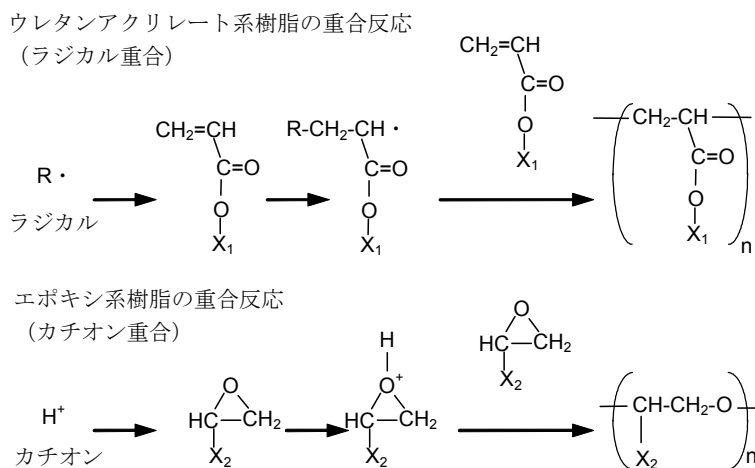


図 2 ウレタンアクリレート系とエポキシ系樹脂の反応機構。

表 1 ウレタン系およびエポキシ系樹脂の特性比較

	ウレタン系樹脂	エポキシ系樹脂
官能基	アクリル N-ビニル	エポキシ
重合活性種	ラジカル	カチオン
感度	○	×
造形精度	×	○
経時変形	×	○
機械的強度	○	× (脆い)

図 3 に樹脂メーカー各社の公開特許⁴⁾⁻⁸⁾を参考にし、ウレタン系とエポキシ系樹脂の典型的な配合例を示す。ウレタン系樹脂はアクリレートモノマーの光重合開始剤として表面硬化性の良いアセトフェノン系化合物が使用される場合が多い。一方、エポキシ系樹脂では一般にオニウム塩の光酸発生剤が使用され、これがレーザー光の吸収により光分解して超

強酸を発生し、エポキシの重合反応を開始する。樹脂感度を向上させるため、硬化性良好な脂環式エポキシ樹脂が主成分として使用され、靱性付与と硬化性の底上げのために水酸基含有ポリエステル等を添加する場合がある⁹⁾。

ウレタン系樹脂

オリゴマー	
単/多官能 アクリレートモノマー	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{R}$ $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{R}-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
光開始剤	

エポキシ系樹脂

単/多官能 エポキシモノマー	
可とう性付与剤	
光酸発生剤	

図 3 ウレタン系およびエポキシ系樹脂の基本構成

3 光造形の応用分野と光造形用樹脂に対する要求特性

光造形法の開発当初は、デザインモデル作製ツール、言わばモックアップとしての認識が強かったが、近年の光造形装置の高性能化と樹脂の性能向上や造形・成形技術の進歩に伴い、光造形法を製品設計開発プロセスに積極的に適用しようとする動きが盛んである。光造形用樹脂に対しては、光造形物の組み付け・勘合試験あるいはシミュレーション実験といった機能性評価への適合性が求められるようになってきている。図 4 に光造形の応用分野を示す。現在ではワーキングモデルや型用途への応用展開が急速に進み、成形精度だけでなく樹脂自身の力学的・光学的性能も重要視されるようになってきた。このような背景から、光造形用樹脂に対する要求は高度化してきてお

り、今では樹脂性能が光造形システム全体の性能を左右するといっても過言ではない。このため、樹脂メーカー各社は様々な特徴を有する光造形用樹脂を開発・上市しており、現在も改良検討が鋭意続けられている。光造形用樹脂に対する基本的な要求特性を以下に示す。

- (1) 紫外線レーザーに対して高感度であり、高速造形が可能である。
- (2) 造形物の寸法精度が高く、経時変化しない。
- (3) 造形物の機械的強度が高く、一般の熱可塑性樹脂と同等の扱いができる。
- (4) 安全性が高く、取り扱いが容易である。
- (5) 樹脂液の安定性が高く、長期間使用できる。

これらの要求特性を全て満たす樹脂は現存せず、開発を進める上では、特に光架橋

性高分子材料に(3)の熱可塑性樹脂同等の性能を付与する点で技術的ハードルが高く、現状では各社ともに用途別に専用グレードをラインナップし、対応している。

光造形用樹脂に要求される特性とそれに関連する樹脂設計の考え方については、既にいくつかの成書にまとめられている⁹⁾。

表 2 に示した、要求特性に対する樹脂設計の考え方の中で、「高速造形性」、「造形精度」については成書⁹⁾で詳説されているため、本稿では、特に「機械的特性(耐熱性・靱性)」、「透明性」に焦点を当て、最近の材料開発動向について紹介する。

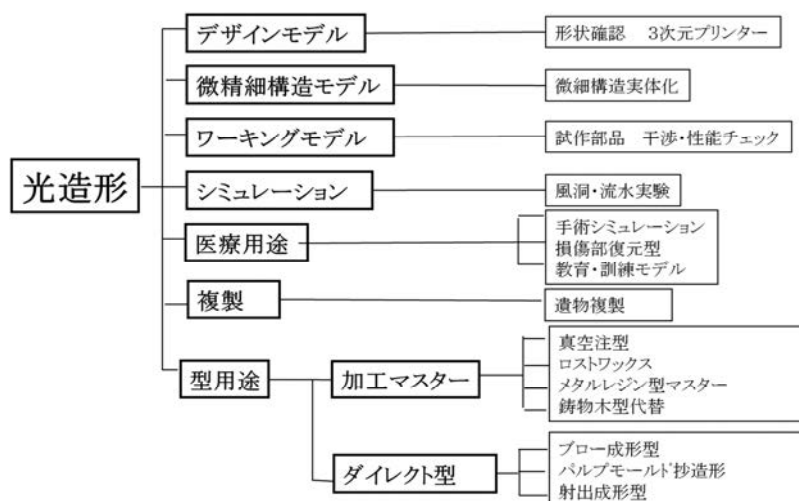


図 4 光造形の応用分野

表 2 光造形用樹脂に対する要求特性と樹脂設計

要求特性	樹脂設計の考え方
1. 高速造形性 - 硬化速度 - レベリング時間	<ul style="list-style-type: none"> ・高効率光開始剤の設計/開発, 配合 ・アクリル系モノマーの配合による高速化 ・ゲル化効果の利用による重合反応高速化 ・低粘度化 ・表面張力の調整
2. 造形精度, 低反り変形 - 硬化深さ精度 - 硬化幅精度 - 造形時の低変形 - 造形後の低変形	<ul style="list-style-type: none"> ・光開始剤の吸光度調整(量・種類) ・相分離, 充填材等の光散乱の利用 ・吸光度/感度の比率制御 ・低収縮率, 低発熱モノマーの配合 ・高グリーン強度, 低膨潤化 ・残留未硬化物の低減 ・均一な反応率を達成する
3. 機械的特性 - 高剛性 - 高耐熱性 - 高靱性 - 高透明性(熱黄変抑制)	<ul style="list-style-type: none"> ・架橋密度アップ、充填材の配合 ・架橋密度アップ、高Tg成分の導入、充填材の配合 ・ソフトセグメントの導入(海島構造の形成) ・脂肪族モノマーの配合、原料の高純度化、添加剤の配合
4. 安全性 - 低皮膚刺激性 - 低変異原性 - アンチモンフリー化	<ul style="list-style-type: none"> ・PIIの低い材料を使用 ・エポキシ基濃度低減 ・安全性の高い新規モノマー種の探索 ・非アンチモン系開始剤の使用
5. 安定性 - 樹脂液の安定性	<ul style="list-style-type: none"> ・添加剤の配合 ・低吸湿性モノマーの配合

4 光造形用樹脂の耐熱性

光造形物をワーキングモデルとして用いるためには、使用条件に耐え得る十分な機械的強度や耐熱性を有していることが要求される。特に高温環境下で使用される場合には、耐熱性に加えて、造形物をねじ締めし固定することを想定し、高い圧縮強度などが要求される。樹脂に耐熱性を付与するための手法としては、架橋密度アップ、高 Tg 成分の導入、充填材の配合などがある。T. Yashiro らは、脂環式エポキシ樹脂濃度、ポストバーク温度とガラス転移温度 (Tg)、光造形物の熱変形温度 (HDT) といった耐

熱性との関係を調査し、ワーキングモデルとしての使用を想定した圧縮強度への影響について報告している¹⁰⁾。脂環式エポキシ基濃度と硬化フィルム Tg の関係を図 5 に、ポストバーク温度と Tg の関係を図 6 に示す。エポキシ基濃度の増加とともに Tg は高くなり、エポキシ基濃度 4.3mmol/g の時、Tg は 118°C に到達した。また、ポストバーク温度の増加によっても Tg は高くなる傾向を示し、ポストバーク温度 160°C の場合、Tg は 136°C まで向上することが確認された。

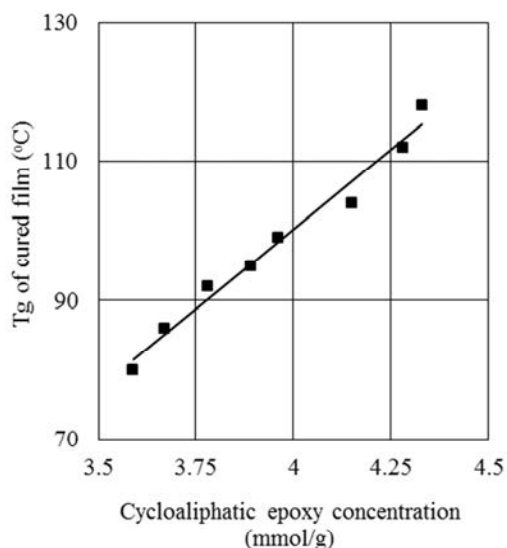


図5 エポキシ基濃度とフィルムTgの関係

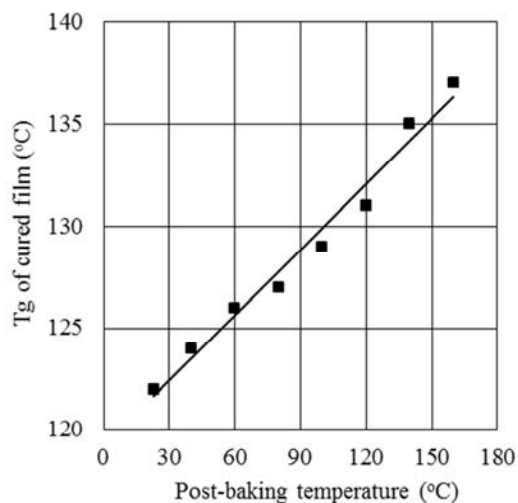


図6 ポストバーク温度とフィルムTgの関係

このようにエポキシ系樹脂は熱硬化性樹脂と同様、ポストバーク温度を高めることで耐熱性が向上する。エポキシのカチオン重合の進行に伴って硬化物の Tg は上昇するが、重合の過程で分子のモビリティが下がるため、残存するエポキシ基の反応性が低下する。一方、ポストバークにより分子のモビリティが上がり、残存するエポキシ基の反応性が高まることで架橋がさらに進行するため、硬化物の弾性率や耐熱性が向上すると考えられる。さらに脂環式エポキシ基濃度の異なる2種の樹脂 MR-6 と MR-7 を調製し、光造形物の耐熱性 (熱変形温度, HDT) と圧縮強度の関係を調査している。

ポストバーク温度と HDT の関係を図 7 に、脂環式エポキシ基濃度と圧縮強度の関係を図 8 に示す。

光造形物においてもフィルム同様に、脂環式エポキシ基濃度が高く、ポストバーク温度が高いほど、高 HDT (=125°C) を示し、実使用を想定した高圧縮強度 (=約 250MPa) との両立が可能である。このように、樹脂の脂環式エポキシ基濃度 (=架橋密度)、ポストバーク温度を適正化することで実使用条件にも耐え得る優れた耐熱性、ボルト・ナットの締め付けにも耐え得る機械的強度を発現することができる。

Resin	Cycloaliphatic Epoxy concentration (mmol/g)
MR-6	4.3
MR-7	3.6

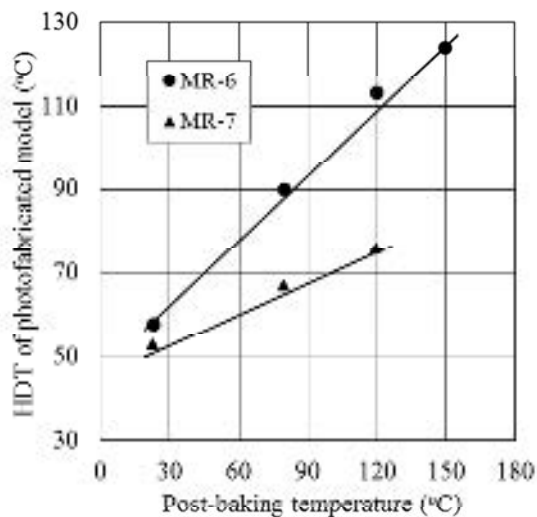


図7 ポストバーク温度とHDTの関係

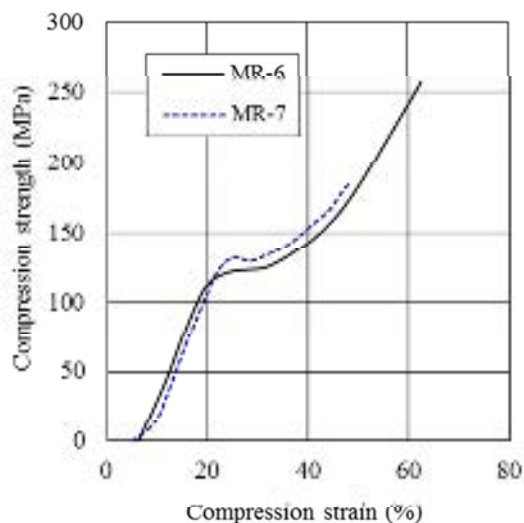


図8 エポキシ基濃度と圧縮強度の関係

5 光造形用樹脂の靱性

光造形で作製した部品を組み込み試験やシミュレーション実験に用いるためには、部品の脱着が可能であることが必要であり、スナップフィット耐性（勘合・脱着試験によるフックの壊れ難さ）などを一般のプラスチックと同等にまで高めることが必要となる。光造形用樹脂は寸法精度に優れることが必要のため、エポキシ樹脂等を用いたカチオン硬化性樹脂が主流であることは前述した通りであるが、これを組み込み試験に用いるにはエポキシ樹脂の最大の欠点である「脆さ」を改善する必要がある^{11) 12)}。エポキシ樹脂の脆さを改善する手法の一つとして、ABS樹脂の高靱性発現要因である「相分離構造の導入」がある。樹脂の破壊

は、マトリックス中の微小なクラックの生長・伝播により進行する。エポキシ樹脂のような架橋樹脂は、クラックの先端に応力が集中するため脆い。このため、クラックの生長・伝播を抑制するためには、ゴム粒子添加によるマトリックスへの相分離構造の導入が効果的であることが知られている（図9）。しかしながら、ゴム粒子添加による相分離構造導入の手法では、ゴム粒子含有量を増やすことで折り曲げ耐性、すなわち、スナップフィット耐性といった靱性は向上するが、ヤング率（=剛性）が低下するといった弊害が生じる場合がある¹³⁾。

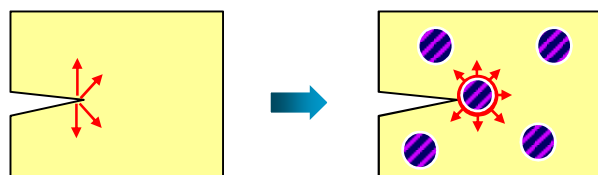


図9 相分離構造の導入によるエポキシ樹脂の靱性改良

筆者らは、高弾性率を維持したまま靱性を改良する手法として、ゴム粒子配合による相分離構造の導入といった微視的観点からのアプローチとは異なり、「造形物側面の硬化形状の改善」といった巨視的観点からの新たなアプローチを考案した。造形物側壁段差と樹脂の硬化挙動の関係を調査し、積層側面の平滑性が高いほど高スナップフィット耐性を示し、樹脂の硬化挙動を制御することで積層側面形状の平滑化が可能であることを報告している^{13) 14)}。造形物側壁表面段差のスナップフィット耐性に与える影響を調べるため、単層硬化膜と積層造形物の物性を比較した。表3にモデル樹脂の硬化膜と造形物の特性比較を示す。MR-1の硬化膜は、MR-2に比べて高破断伸び、高折り曲げ耐性といった高い靱性を示すことから、造形物での高いスナップフィット耐性が期待できる。しかし、造形物の評価では、

MR-1、MR-2のスナップフィット耐性はそれぞれ13%、38%と、硬化膜評価で靱性の低いMR-2の方が高いスナップフィット耐性を示した。スナップフィット耐性評価後の破壊した造形物の側壁面、破断面の観察結果を図10に示す。造形物のスナップフィット耐性の低かったMR-1の造形物の側壁面は、段差があり荒れているのに対し、MR-2の場合、側壁面が滑らかであることがわかる。このことより、MR-2では、微小なクラックとして働く造形物側壁の段差が小さかったために、造形物の破壊が抑えられ高いスナップフィット耐性が発現したものと推察された。また、MR-1の破断面は滑らかであるのに対し、MR-2の場合、破断面が荒れている。この違いは、MR-1の場合、破壊が造形物側壁面から進行し層間で起きているのに対し、MR-2の場合、層内で破壊が起きているためと推察される。

表3 モデル樹脂の特性比較

	MR-1	MR-2
Viscosity (mPa·s@ 25 ° C)	1100	450
Young's Modulus (MPa)	1350	1400
Tensile Elongation (%)	40	12
Bending Resistance (times)	200	20
Snap Fit Durability (%)	13	38

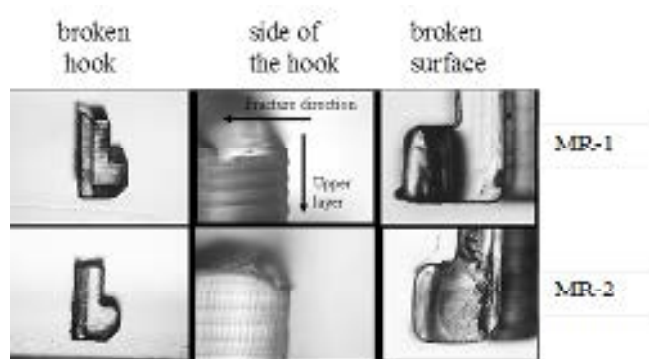


図10 破壊した造形物の側壁面、破断面の写真

造形物側壁面を平滑にする因子を明らかにするために、樹脂の硬化挙動（硬化物の形状）が調査された。図11に硬化物の形状（深さ方向の寸法）の評価方法を示す。タンク内の樹脂液にレーザー光を照射するこ

とにより、幅200μm×長さ4cmの硬化物を作製した。光造形システムはレーザー光を使用しており、その強度はガウス分布に従うため、硬化物の断面形状は楔（くさび）形となる。硬化物はレーザー照射後、その

ままタンク内に 2~30 分間浸漬放置させた後、タンクから取り出し、硬化物の深さ方向の寸法（硬化深度）の測定を行った。各樹脂の硬化物のタンク内放置時間と硬化深度の関係を図 12 に示す。MR-1 の硬化深度の増加量が 20 μm であるのに対し、MR-2 の場合、増加量は 50 μm と大きく、硬化深度増加量に差が見られた。この経時で硬化深度が増加する現象（以降、遅延硬化性と呼ぶ）は、ある特定の光酸発生剤とフェノール誘導体の組み合わせ時に起こり、アクリルの

架橋が十分に進行しないこと、またそれに伴い、緩くなったアクリルの網目構造をぬって、発生した酸が散逸することで徐々にエポキシの硬化が進行するため、造形物側壁の段差（層間の溝）が埋まり、造形物側壁が平滑になると推定される（図 13）。ゴム粒子配合による相分離構造の導入と遅延硬化性を組み合わせることで、造形物側壁の平滑性と高破断伸びを両立させることができ、スナッフフィット耐性に優れた樹脂の設計が可能である（表 4、MR-5）。

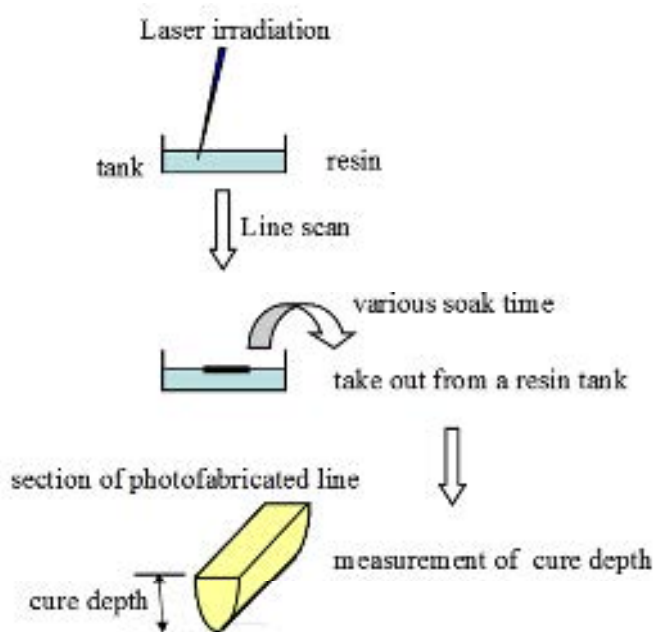


図11 硬化物形状の評価方法

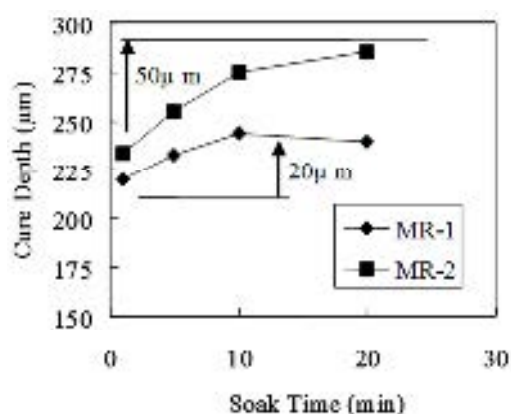


図12 タンク内放置時間と硬化深度の関係

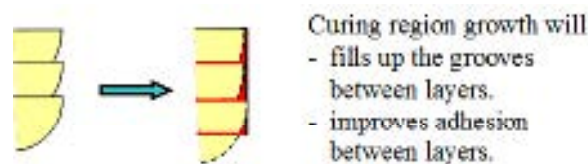


図13 造形物側壁平滑化の推定メカニズム

表4 高スナップフィット耐性樹脂MR-5の特性

	MR-1	MR-2	MR-5
PAG	A	B	B
Phenol derivative	None	Yes	Yes
Elastomer particle	Yes	No	Yes
Cure depth growth (μm)	20	50	60
Undulation of side wall(μm)	13	4	5
Film bending resistance(times)	200	20	250
Tensile elongation (%)	20	20	30
Notched Izod impact (kJ/m ²)	4.2	3.6	3.3
Snap fit durability (%)	13	38	70

6 光造形用樹脂の透明性

光造形法は三次元構造体が短時間で精度よく得ることができることから、自動車産業や家電産業の試作プロセスとして広く普及しており、自動車のランプカバーやインテークマニホールドなどの内部の可視化が必要な試作に使えるレベル、すなわち、高温環境下に曝されても経時的に着色（黄変）しないという意味で耐熱性を高めた透明樹脂の開発が求められている。

一般的な光造形用樹脂の場合、熱によりポストバークすることで耐熱性（ここでは熱変形温度を意味する）を向上させること

ができるが、使用する開始剤・モノマー由来の不純物及び開始剤由来の着色物質の生成のため、造形物が著しく黄色味を帯び、耐熱性が要求される透明部品試作には使うことが難しかった。

筆者らは使用原料の高純度化に加えて、着色物質生成の抑制という点に着目し添加剤配合による加熱黄変抑制を検討し、黄色度（Y.I.、イエローインデックス）、耐熱性（熱変形温度）の関係を調査した。ポストバーク温度と黄色度の関係を図14に、ポストバーク温度と熱変形温度の関係を図15に示す。

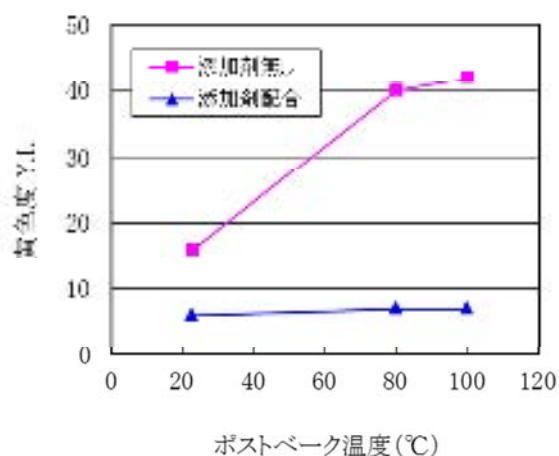


図14 造形物のポストバーク温度と黄色度の関係

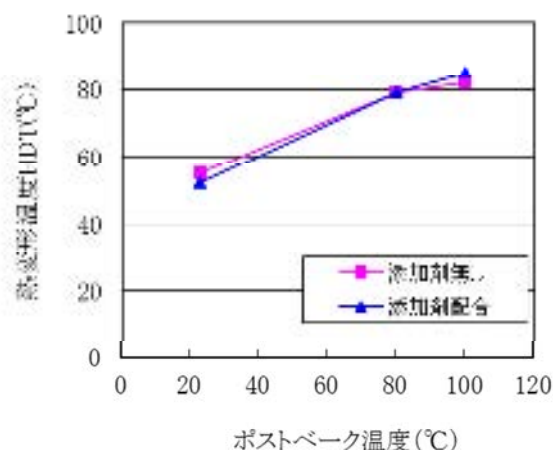


図15 造形物のポストバーク温度とHDTの関係

ある特定の添加剤を配合することで、ポス

トバークによる黄変を抑制しつつ、熱変形

温度を高く維持することができている。添加剤により着色物質由来の活性種が補足され、着色物質の生成が抑制されたためと推定している。このように、使用原料の選定

(高純度化)に加えて、添加剤種を調整することで実使用を想定した高温環境下にも耐え得る優れた耐熱性、透明性を付与することが可能である。

7 光造形用耐熱・透明・靱性樹脂の物性紹介

光造形装置の高性能化と樹脂の性能向上や造形・成形技術の進歩に伴い、光造形法を製品設計開発プロセスに積極的に適用しようとする動きが盛んであることは前述した通りであるが、最近の光造形樹脂に対する市場要求は、実際の成形品に近い機械的特性、光学特性を有することであり、特に「耐熱性・透明性・靱性」の3拍子揃ったポリカーボネートのような熱可塑性樹脂に近い樹脂を望む声が多い。

著者らは鋭意研究の結果、「耐熱性・透明性・靱性」といった市場要求に値する樹脂の開発について報告している¹⁵⁾。

耐熱透明靱性樹脂MR-3の特性を表5に示す。MR-3は透明性・耐熱性・靱性を高次で両立できていることがわかる。MR-3の透明性は、造形物の色座標および外観により評価した(図15)。MR-3の色座標は、一般的な透明樹脂MR-1(黄色味あり)対比で、無色透明を示す左下の領域に位置し、ポリカーボネート樹脂に近い外観が得られている。

表5 耐熱透明靱性樹脂(MR-3)の特性

		MR-1	MR-2	MR-3
Transparency	Yellowing / YI	17	2	-1
	Lightness / L*	95	92	90
	Appearance	Yellow	Light blue	Light Blue
Heat resistance	HDT (° C)	80	100	100
Toughness	Self-tapping durability Snap-fit durability	Good	Poor	Good

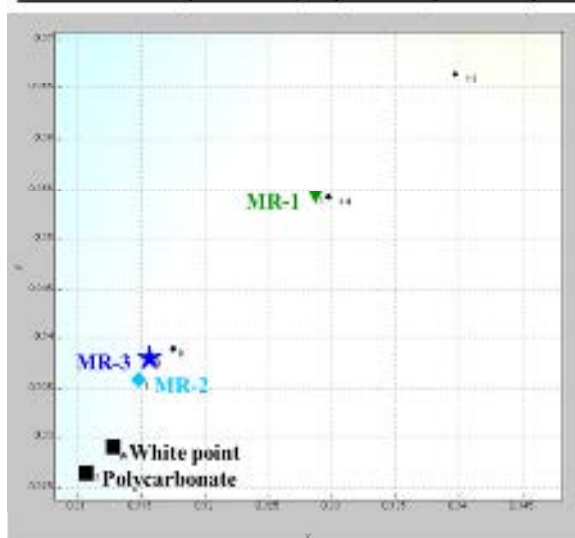


図15 造形物(MR-3)の色座標および外観

靱性の指標であるスナップフィット耐性は、**図 16** に示す通り、MR-3 は繰り返し脱着が可能であり、実使用に耐え得ることが期待できる。耐熱性に関しては、MR-3 の熱変形温度が 100°C と高いことが確認されており (**表 5**)、筆者らは、新たに、高温環境下での使用を模擬した高温オイル耐性試験を実施した。**図 17** に高温オイル耐性試験の概略および試験結果を示す。MR-3 を用いて光造形法により作製したボウル型およびプレート状の試験片を高温のエンジンオイル中に浸漬し、経時で外観変化および造形物

の変形の有無を評価した。150°C のエンジンオイルに 5 時間浸漬した場合、ボウル型試験片にて一部着色 (黄変) が見られたが、試験片自体に変形はなく、高温環境下にて内部を可視化するという用途に対しては十分な耐熱性、透明性が確保できている。今後は、自動車のエンジンパーツをこのような樹脂で試作して、実際の使用条件に近い高温の自動車オイルを、そのパーツに流して性能確認をするといった機能評価に適用されることが期待できる。

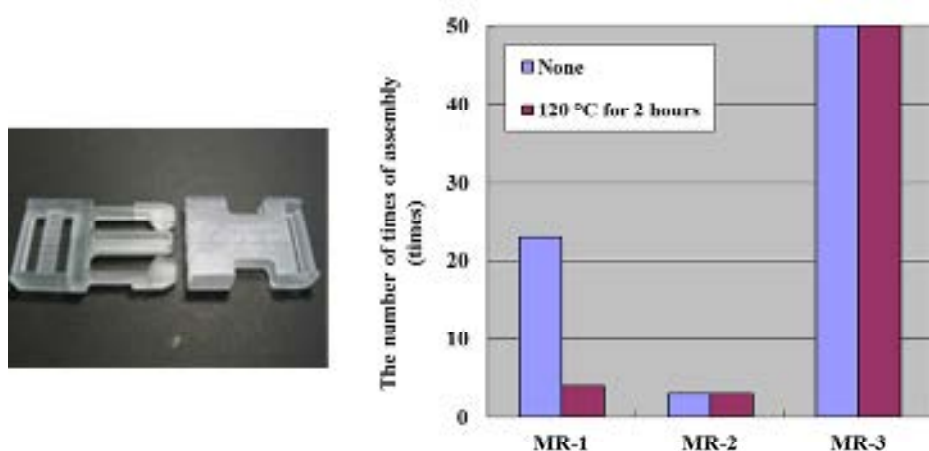


図16 耐熱透明靱性樹脂(MR-3)のスナップフィット耐性

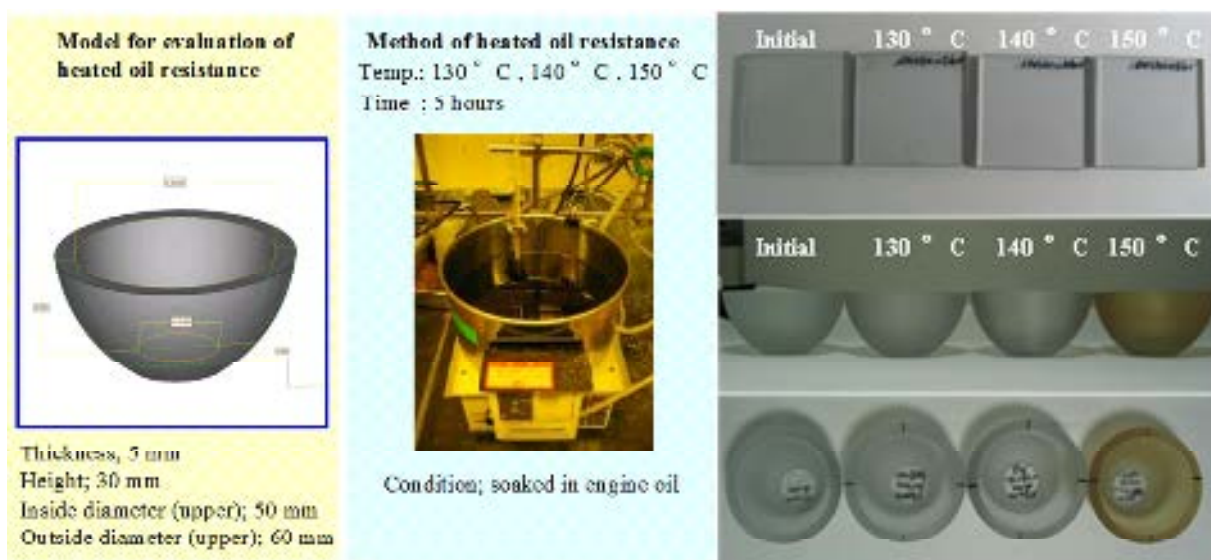


図17 耐熱透明靱性樹脂(MR-3)の高温オイル耐性

8 おわりに

光造形法の普及を牽引してきたのは、光造形装置の高性能化、樹脂の高機能化、造形・成形技術の進歩に由るところ大きいですが、今後、更に市場を広げるためには、光造形用樹脂の性能にかかっているといっても過言ではない。本稿では、市場要求に対応した最近の材料開発動向について解説し、樹脂の性能アップによる応用分野への適用の可能性について述べた。図 17 には JSR 光造形用樹脂のラインナップを示す。市場が求

める機械的特性、光学特性を両立した材料が創出されてきている。現在の光造形用樹脂に対する課題は、「耐熱性・透明性・靱性」を高次で両立した、Additive Manufacturing を可能にする樹脂（図 17 中の Target 領域）を開発することであり、光造形技術の市場を広げることである。樹脂開発メーカーとしての重責を感じながら、少しでも光造形分野の市場拡大に貢献していきたいと考えている。



図 17 JSR の光造形用樹脂 (SCR®) ラインナップ

文献

- 1) P. F. Jacobs, Ed., "Stereolithography and other RP&M Technologies", Society of Manufacturing Engineers, Michigan (1996).
- 2) T. Yamamura, T. Watanabe, E. Tagami, T. Ukachi, RadTech Asia '97, Nov. 4-7, Yokohama, Proc. 598-601(1997)
- 3) マテリアルステージ 2(2), 75-80, 2002-05, 技術情報協会
- 4) 旭電化工業, 特開平 2-75618
- 5) チバガイギー, 特開平 6-228413
- 6) 日本合成ゴム, 特開平 1-204915
- 7) チバガイギー, 特開平 3-160013
- 8) 旭電化工業, 特開平 1-213304
- 9) 田畑米穂監修, "新 UV・EB 硬化技術と応用展開" p.234-235, シーエムシー (1997)
- 10) T. Yashiro, R. Tatara, T. Yamamura, T. Tanabe, RadTech Asia '03, Dec. 9-12, Yokohama, Proc. 535-538(2003)
- 11) 高瀬英明, 山村哲也, 松村礼雄, 春田裕一, 渡辺毅, 宇加地孝志, 1996 年度精密工学会秋季大会(1996).
- 12) 高瀬英明, 渡辺毅, 宇加地孝志, 第 46 回ネットワークポリマー講演討論会要旨集, p.127 (1996) .
- 13) T. Tanabe, R. Tatara, K. Takase, RadTech Asia '05, May. 23-26, Shanghai, Proc. 225(2005)
- 14) 高瀬勝行, 多田羅了嗣, 篠原宣康, 田辺隆喜, JSR テクニカルレビューNo113(2006/03) p.16-20(2006).
- 15) K. Takase, T. Kurosawa, RadTech Asia '11, Jun. 20-23, Yokohama, Proc. 372-375(2011)