

機関番号：14501
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20560077
 研究課題名（和文） 2光子吸収内部硬化型マイクロ光造形法によるナノ繊維強化光硬化樹脂の開発と評価
 研究課題名（英文） Development and Evaluation of Nano-Fiber Reinforced Light Curing Resin Composites Fabricated by Micro Stereolithography
 研究代表者
 田中 拓 (TANAKA HIROSHI)
 神戸大学・工学研究科・准教授
 研究者番号：80236629

研究成果の概要（和文）： 表面吸収の著しい紫外線ではなく、より透過性の高いレーザ光を用いたマイクロ光造形法により、カーボンナノ繊維強化光硬化性樹脂複合材料を作製した。その結果、繊維体積含有率が1mass%以下でしか複合材料が作製できなかった紫外線法に比べ、体積含有率10mass%でも複合材料の作製が可能となり、内部空孔もより小さくできた。引張強さは体積含有率5mass%で最大となり、樹脂単体の2倍以上の値が得られた。

研究成果の概要（英文）： In the present study, nano-fiber reinforced light curing resin composites was development by two-photon-absorption micro stereolithography with blue-violet laser. The present method enabled the fabrication of composites with at least 10 mass% nano-fiber, while the upper limit of nano-fiber content fabricated by a conventional UV-curing micro stereolithography was about 1 mass%. Tensile strength of composites takes a maximum at the nano-fiber content of 5 mass% and was two times larger than that of unreinforced resin.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料力学・材料強度学

科研費の分科・細目：機械工学，機械材料・材料力学

キーワード：複合材料・物性，マイクロマシン，ナノ繊維，光硬化樹脂

1. 研究開始当初の背景

光造形法は、紫外線の照射を受けて硬化する光硬化性樹脂を用いて、任意形状の立体構造を容易に作製できる技術であり、IT産業や自動車産業など幅広い分野に取り入れられている。さらに、MEMS用の微小立体部品作製に応用する試みが進められ、数 μm の加工分解能で微小部品を作製できるマイクロ光造形法が開発されてきた。

しかし、光造形法によるMEMS部品の場合、素材が樹脂であるため剛性・強度が低い。MEMS部品はその小ささゆえに高い応力が作用し易く、低剛性・低強度は大きな欠点であ

る。そこで、本研究課題の代表者は、光硬化性樹脂にカーボンナノ繊維を添加した複合材料の、光造形法による作製を試みてきた。その結果、カーボンナノ繊維の添加に伴って剛性の増加が達成され、さらに強度も向上することが明らかとなった。

しかしこの研究では、剛性・強度が低くなる積層法を避け、厚さ50～100 μm の部品を一度の紫外線照射で一体成形する方法をとったが、カーボンナノ繊維を重量比で0.3%以上添加すると成形が困難であり、剛性・強度の増加は光硬化性樹脂に比べてせいぜい30%程度であった。これは、紫外線は大半が表面付

近で吸収されてしまうために部品背面まで伝わりにくく、さらに繊維による紫外線散乱がこれに拍車をかけたことが原因である。

一方、近赤外線レーザー光あるいは可視光レーザーによる2光子吸収現象を利用したマイクロ光造形法が最近提案され、応用が検討されている。この手法では、紫外線よりも透過性が高いレーザー光を用いるため、樹脂内部において光強度が十分高い焦点付近のみで硬化反応を引き起こすことができる。この特徴を活かし、レーザー光を用いる2光子吸収法を応用すれば、紫外線の大半が表面で吸収されてしまうという従来方法の問題点が克服でき、カーボンナノ繊維をより高い充填率で添加した複合材料の形成が可能と考え、本研究計画の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究は、以下の3点を具体的目的として計画された。(1) 2光子吸収マイクロ光造形システムによって、光硬化性樹脂を高充填率のカーボンナノ繊維で強化した複合材料の形成を可能とする。(2) 成形された複合材料の微小試験片に対して、微小材料試験機を用いた強度試験を実施し、ヤング率、および強度の測定を行い、カーボンナノ繊維の充填率の影響を定量的に明らかにする。(3) シンクロトン放射光を用いたサブミクロンオーダの分解能を有するコンピュータ・マイクロトモグラフィ(μ -CT)により、複合材料MEMS部品の内在欠陥を同定する非破壊検査手法を検討する。

3. 研究の方法

半導体レーザー、対物レンズをはじめとする光学系を中心に、マイクロ光造形システムを構築する。発振されたレーザー光は、対物レンズによって樹脂液中に集光される。また、モニタリングのためのCCDカメラを組み込む。樹脂液槽は、精密ZステージとXYステージ上に設置してレーザー光の焦点位置を制御し、立体部品成形を可能とする。

構築した光造形システムを用いて、レーザー光一回の走査により線状の光硬化性樹脂単体を作製する。その寸法測定から、本システムにおける成形分解能を求め、レーザー光出力・照射時間との関係を明らかにする。

ついで、この光造形システムを用いて、種々の充填率でカーボンナノ繊維を添加したカーボンナノ繊維強化複合材料を作製する。作製した試料に対して放射光 μ -CT計測を実施し、内在欠陥の同定を行う。その結果から、最も少ない欠陥で複合材料を作製できるレーザー光強度・走査速度の最適条件を検討する。

決定された最適条件によって、種々の充填率でカーボンナノ繊維を含む複合材料の微小試験片を作製する。この試験片に対して微小

材料試験システムを用いて引張試験を行い、ヤング率と引張強さに及ぼすナノ繊維充填率の効果を検討する。また、微小モデルコンポジットを用いた界面破壊靱性試験を行い、界面の接着性を評価する。

4. 研究成果

図1に本研究で作製したレーザー走査型マイクロ光造形システムの模式図を、図2にその外観の写真を示す。PC制御のXYZステージ上に設置された樹脂液槽に、対物レンズで絞ったレーザー光を導入し、焦点近傍の樹脂を硬化させる。

レーザーには定格90 mW、波長405 nmのブルーバイオレット半導体レーザー(金門光波・KBL-90C-A)を用いた。光学顕微鏡の側面から入射したレーザーを光学顕微鏡内のミラーで屈折させ、開口数0.75の対物レンズ(Nikon・Plan Fluor $\times 40/0.75$)で集光し、

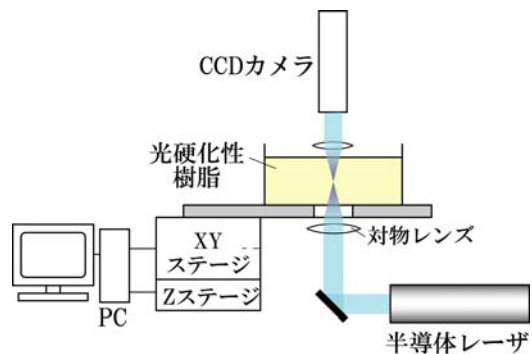


図1 2光子吸収マイクロ光造形システム

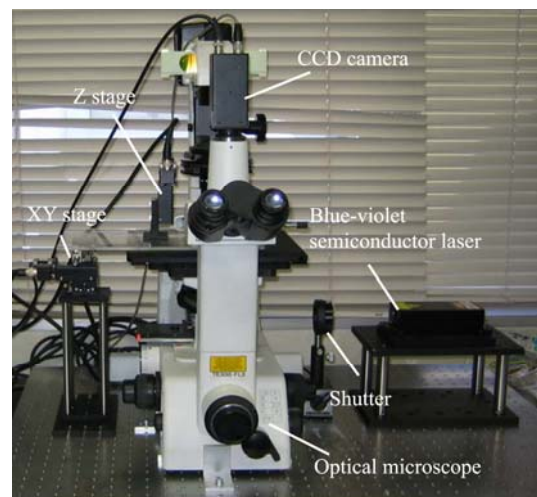


図2 マイクロ光造形システムの概観

光硬化性樹脂内で焦点を結ぶように照射する。樹脂液槽はPC制御の自動XYステージ(中央精機・ALD-4011-G0M, 分解能0.001 mm)が連結された光学顕微鏡のメカニカルステージ上に設置する。自動XYステージで2次元

方向に走査させることで、スライドガラス上のボックス内に充填された樹脂を2次元形状で硬化させることができる。自動XYステージの走査速度は $10\sim 5\times 10^3\ \mu\text{m/s}$ の範囲で設定可能である。レーザの照射時間は電磁シャッター（駿河精機・F77-4）を電磁シャッターコントローラ（駿河精機・F77-6）により開閉制御することで、 $1\sim 9,999,999\ \text{ms}$ の範囲で設定可能である。樹脂液槽の高さ方向の移動は分解能 $0.001\ \text{mm}$ の自動Zステージ（中央精機・ALZ-4011-G0M）により行った。また、本システムでは、光学顕微鏡に接続したCCDカメラの出力画面をモニタ上に表示させることで、その場観察が可能である。

まず、このマイクロ光造形システムを用いて、種々のレーザ光強度・走査速度で、1回の走査により線状の光硬化性樹脂単体を作製した。その寸法（線幅）測定から、本システムにおける成形分解能を評価した。用いた樹脂はVR-光重合開始剤を $0.1\ \text{mass}\%$ 含むジアクリル酸1,6ヘキサンジオールである。

成形分解能の測定結果を図3に示す。ここでは走査速度を $10\ \mu\text{m/s}$ 、 $50\ \mu\text{m/s}$ 、 $100\ \mu\text{m/s}$ の3種類とした。走査速度が $10\ \mu\text{m/s}$ と遅い場合、一定領域におけるレーザ照射時間が長くなるため、わずかなレーザ出力の増加に対して成形分解能が急激に悪化する。複合材料を作製する場合はレーザ光の散乱によりレーザ光強度が不安定になることが予想され、このようにレーザ光強度に対して成形分解能が過敏であることは望ましくない。これに対して走査速度が $50\ \mu\text{m/s}$ あるいは $100\ \mu\text{m/s}$ の場合は、レーザ光強度が $0.8\sim 1.3\ \text{mW}$ の範囲で成形分解能が $5\ \mu\text{m}$ 以下と高い水準でほぼ一定に保たれており、複合材料の作製に適していると考えられる。このため、本研究ではレーザ光強度 $1.0\ \text{mW}$ 、走査速度 $100\ \mu\text{m/s}$ を最適条件として採用した。

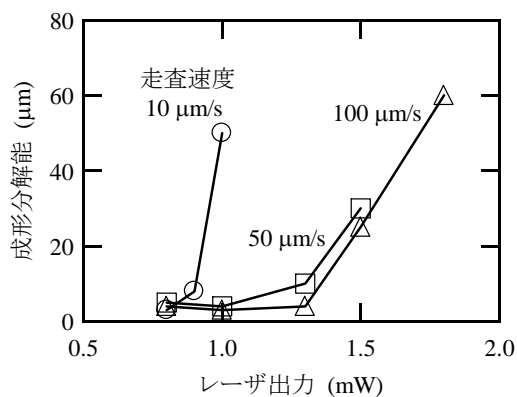


図3 成形分解能に及ぼす成形条件の影響

この条件で、カーボンナノ繊維強化光硬化性樹脂複合材料を作製した。用いたカーボン

ナノ繊維は、平均外径 $140\ \text{nm}$ 、平均長さ $7\ \mu\text{m}$ の多層カーボンナノチューブ(MWCNT)である。また、樹脂には上記と同じ、VR-光重合開始剤を $0.1\ \text{mass}\%$ 含むジアクリル酸1,6ヘキサンジオールを用いた。多層カーボンナノチューブの体積含有率を $0.1\sim 10\ \text{mass}\%$ の範囲で変化させた。

作製したMWCNT/光硬化性樹脂複合材料に対して放射光 $\mu\text{-CT}$ 計測を実施し、内部空隙寸法を非破壊的に評価した。その代表的な結果を図4に示す。赤丸印が厚さ $20\ \mu\text{m}$ の試料、青丸印が厚さ $100\ \mu\text{m}$ の資料であるが、厚い試料の作製が著しく困難なUV硬化造形法とは大きく異なり、2光子吸収法の場合は厚さが $100\ \mu\text{m}$ までであれば空隙寸法が試料厚さにほとんど依存しないことがわかる。また、図中に比較のために白丸印で示したUV硬化法の場合は、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の試料を作製できたのは繊維体積含有率が $1.0\ \text{mass}\%$ 以下の場合であり、それ以上の含有率・それ以上の厚さではUV光の吸収と繊維による散乱の影響で複合材料の作製が困難であったが、2光子吸収法では体積含有率 $10\ \text{mass}\%$ まで複合材料が作製できた。ただし、体積含有率が $10\ \text{mass}\%$ に近づくと急速に空隙径が急激に大きくなることわかる。体積含有が $5\ \text{mass}\%$ 以下の範囲では最大空隙径が $5\ \mu\text{m}$ を超えない範囲に収まっていた。

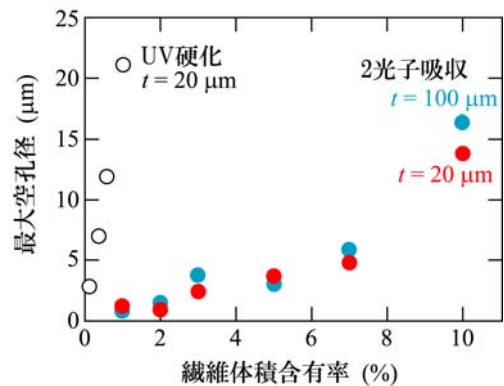


図4 欠陥寸法に及ぼす体積率の影響

この試料に対して、微小材料試験システムを用いて引張試験を行った。用いた引張試験片の寸法は、最小断面の幅が約 $120\ \mu\text{m}$ 、厚さが約 $100\ \mu\text{m}$ である。得られた引張強さの繊維体積含有率に対する変化を図5に示す。ここで黒丸印は繊維を含まない樹脂単体のものである。UV硬化の場合（厚さ $20\ \mu\text{m}$ の層を積層したもの）、繊維の添加によって強度はむしろ低下しており、繊維による強化効果よりも空隙による弱化的ほうが上回ってしまっているが、本研究の2光子吸収法による繊維による強化効果が発現している。ただ

し、体積含有率が 5 mass% で引張強さはピークとなり、それ以上の体積含有率になると空隙による弱化が顕著となることがわかる。体積含有率 5 mass% における引張強さは樹脂単体の 2 倍以上で、200 MPa を超える結果が得られた。また、ヤング率についても体積含有率 5 mass% の場合が最も高くなり、樹脂単体の 3 倍近い値となった。

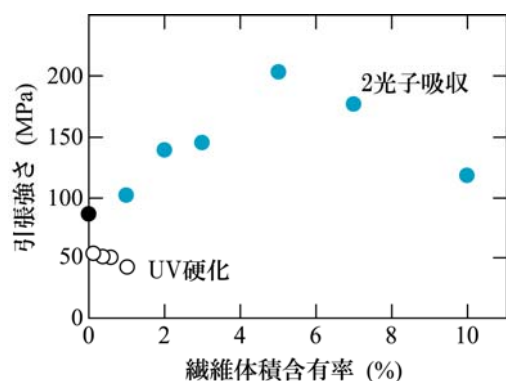


図5 引張強さに及ぼす体積率の影響

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 小岩康三、田中拓、中井善一、伊藤真也、二種類のリアルサイズモデル複合材料を用いたFRP中のモードI繊維/樹脂界面破壊靱性と樹脂靱性の分離評価、日本機械学会論文集A編、査読有、77 巻、777 号、2011、pp. 882-891
- ② 小岩康三、田中拓、中井善一、伊藤真也、リアルサイズのモデル複合材料を用いたモードI繊維/樹脂界面樹脂靱性の評価、材料、査読有、掲載決定

[学会発表] (計 7 件)

- ① 宮部成央、光造形法により作製した CNT/紫外線硬化樹脂複合材料マイクロエレメントの引張試験、日本機械学会 M&M2010 材料力学カンファレンス、2010 年 10 月 11 日、長岡技術科学大学(新潟県)
- ② 酒井良和、CNT/紫外線硬化樹脂複合材料微小試験片の引張試験による機械的特性の評価、日本機械学会関西学生会学生員卒業研究発表講演会、2010 年 3 月 15 日、神戸大学(兵庫県)
- ③ 宮部成央、積層型光造形装置により作製した CNT/紫外線硬化樹脂マイクロエレメントの機械的特性評価、日本材料学会 第 58 期通常総会学術講演会、2009 年 5

月 23 日、愛媛大学(愛媛県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 拓 (TANAKA HIROSHI)
神戸大学・工学研究科・准教授
研究者番号： 80236629

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

塩澤 大輝 (SHIOZAWA DAIKI)
神戸大学・工学研究科・助教
研究者番号： 60379336