

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360066

研究課題名(和文) ラージスケール・3次元ナノ光造形モールドイング技術の開発と応用

研究課題名(英文) Development and applications of a large-scale nanostereolithography molding technique

研究代表者

丸尾 昭二 (Maruo, Shoji)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：00314047

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新方式のナノ光造形法の研究と、光造形モールドイングによるセラミックス機能デバイスの創製に関する研究を推進しました。ナノ光造形法に関しては、フェムト秒パルスレーザーと紫外レーザーを用いる2種類の手法を開発し、100nm以下の硬化線幅を得る基盤技術を確立しました。また、光造形モールドイング技術の開発と応用に関しては、バイオセラミックスや圧電セラミックスを用いて、複雑な3次元形状を有するセラミックス構造体を作製し、医療や環境エネルギーなど幅広い分野へ応用できることを実証しました。今後、ナノ光造形とモールドイング技術を組み合わせて、高精度な3次元セラミックス機能デバイスを創製する予定です。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed both a novel nanostereolithography technique and a ceramic molding process for the production of functional ceramic microdevices. Two-types of nanostereolithography systems that have a potential to obtain sub-100 nm resolution have been constructed with a femto second pulsed laser and an ultraviolet laser. Using ceramic molding process based on microstereolithography, three-dimensional complex ceramic devices such as bioceramic scaffolds and piezoelectric elements have been produced. The bioceramic scaffolds will be applied for regenerative medicine. The spiral-shaped piezoelectric elements were utilized for energy harvesting devices that can generate electric energy by three-dimensional vibration owing to their three-dimensional shape. In addition, we found that the power generation efficiency will be drastically improved by optimizing the electrode pattern. The spiral-shaped piezoelectric elements will be applied for highly efficient energy harvesters.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：マイクロ光造形 精密部品加工 セラミックス マイクロマシン

1. 研究開始当初の背景

近年、2光子マイクロ光造形法と呼ばれる3次元微細加工技術が大変注目され、世界中で研究開発が活発に行われています。この2光子マイクロ光造形法では、フェムト秒パルスレーザーを用いて2光子吸収を誘起して、焦点近傍の光硬化性樹脂を選択的に硬化させることによって任意の3次元微小構造体を形成することができます。申請者らは、1997年に世界に先駆けてこの技術を提案・開発しました。申請者らが最初の発表した原著論文の被引用数は、本研究課題を申請した2010年10月の段階で約600回でしたが、2014年4月現在では1000回以上に達しています。このように世界中の研究者が利用する技術に発展した2光子マイクロ光造形法ですが、感光性樹脂材料しか利用できないという性質があり、作製した構造体の物性や機能の限界から、製造したデバイスの実用化や産業応用は困難であるという根本的な問題となっていました。

そこで、申請者らは、電気特性、機械強度、耐熱性、生体適合性、圧電性など様々な優れた機能をもつセラミックス微粒子上に着目し、光造形によって作製した樹脂鋳型をセラミックス微粒子上で転写する「光造形モールドリング技術」を独自に開発しました。この技術では、微粒子の高濃度溶液(スラリー)で包含した樹脂鋳型を熱分解で除去することで、樹脂鋳型の3次元形状を完全に転写したセラミックス微小構造体を形成します。これまでに、シリカ微粒子を用いた透明な3次元マイクロ流体回路の試作に成功しています。また、バイオセラミックスであるリン酸三カルシウム(-TCP)微粒子を用いた再生医療用の多孔質足場構造の試作にも取り組んでいます。このように、本技術では、各種セラミックス微粒子を用いることで、フォトリソ、流体工学、医療、マイクロマシンなど幅広い分野への応用が期待できます。

2. 研究の目的

本研究では、光造形モールドリング技術をさらに進化させて、高分解能かつ高精度化を実現し、実用的なマイクロデバイス群を創製します。高分解能化に向けては、海外共同研究者である米国メリーランド大学の化学・生化学学科のFourkas教授が考案した手法を発展させて、硬化用レーザーに加えて、硬化を阻害するレーザー光を同時に照射することで、サブ100nmの加工分解能を実現する新方式ナノ光造形法の開発を行います。

さらに、ナノ光造形に適用するために、より微細なセラミックス微粒子を用いて、高精度な3次元セラミックス微小構造体の作製をめざします。また、応用デバイスとして、これまでに実証してきたシリカ微粒子を用いた透明マイクロ・ナノ流体回路だけでなく、チタン酸バリウムなどの圧電セラミックス微粒子を用いたマイクロ発電デバイスや、

-TCPなどのバイオセラミックスを用いた細胞培養足場などを開発します。

3. 研究の方法

(1) 新方式ラージスケール・3次元ナノ光造形法の開発

サブ100nmの加工分解能を有する3次元ナノ光造形法の開発に向けて、2種類のナノ光造形装置の開発に取り組みます。

第一の方法では、従来報告されているフェムト秒パルスレーザーによる2光子光重合反応による樹脂の硬化反応を、同波長の連続発振レーザー光で阻害し、硬化領域を制限することで光の回折限界を超えたサブ100nmの加工線幅を有する造形法の開発に取り組みます。特に、硬化阻害用レーザー光として、廉価な近赤外半導体レーザーを用いることで、低コストな3次元ナノ光造形装置の開発に取り組みます。具体的には、サブ100nmの微細な形状でも十分な機械的強度をもった樹脂材料を選定します。さらに、硬化特性や硬化阻害特性を調査し、より安定して高い再現性でサブ100nmの加工線幅を達成できる光重合開始剤を選定します。そして、最適な露光条件を探索し、サブ100nmの加工線幅で3次元微小構造体の造形を実証します。

第二の方法では、廉価な紫外半導体レーザーと近赤外半導体レーザーを用いた新方式ナノ光造形法を開発します。この方式が実現すれば、従来報告されているナノ光造形法で用いられているフェムト秒パルスレーザーが不要となり、飛躍的な装置コストの削減が期待できます。実験では、第一の方法と同様に樹脂材料及び光重合開始剤の選定を行い、サブ100nmの加工線幅の実現を目指します。

(2) バイオセラミックスを用いた再生医療用足場の開発

再生医療には、生体適合性が高く、培養液が循環しやすい3次元網目構造をもつ足場が不可欠です。本研究で開発している光造形モールドリング技術を用いれば、マイクロからナノサイズの多孔質足場を自在に形成でき、患者や部位に応じて外径を自由にデザインできるため、極めて高性能な3次元セラミックス足場を作製できます。

本研究では、バイオセラミックス微粒子を用いた光造形モールドリング技術によって、ポアサイズの異なるさまざまな多孔質足場の作製を試み、大きな気孔率を有する足場の作製に取り組みます。また、複雑な外径形状を持つ樹脂鋳型を作製し、オーダーメイド医療に役立つ立体的なバイオセラミックス足場の作製を実証します。

(3) 圧電セラミックスを用いた振動発電素子の開発

センサーネットワークの構築に向けて、微小な発電素子の開発が期待されています。本研究では、チタン酸バリウムなどの圧電セラミックス・ナノ微粒子を用いて、微小な加圧や摩擦によって発電可能なマイクロ発電素

子を設計・開発します。まず、マルチフィジックス解析ソフト (COMSOL) を用いて、微小変形に対して大きな圧電性を示す 3 次元マイクロ圧電素子を設計します。次に、光造形モールドリングによって、実際に 3 次元セラミックス素子を試作し、機能検証実験を行います。従来の圧電型振動発電素子は、片持ちはりなど単純な 2 次元形状がほとんどであり、本研究によって複雑な 3 次元形状を有する素子が開発できれば、発電効率の飛躍的な向上が期待できます。

4. 研究成果

(1) 新方式ラージスケール・3次元ナノ光造形法の開発

第一の方法として、フェムト秒パルスレーザー (波長 785nm) を硬化用レーザーに用い、近赤外半導体レーザー (波長 785nm) を阻害用レーザーに用いたナノ光造形装置を構築しました。そして、複数種のモノマーと開始剤を混合し、造形物の機械的強度と硬化阻害特性を調査しました。図 1 に、3 種類のモノマーと 2 種類の開始剤を組み合わせた計 6 種類の光硬化性樹脂の造形結果を示します。この結果から、左上の条件が最も安定した造形が可能であることがわかりました。

次に、この樹脂の硬化阻害特性を評価しました。その結果、図 2 に示すように、阻害レーザーを同時に照射した時のみ樹脂が硬化しないことを確認し、十分な阻害反応が起きていることを実証しました。

そこで、硬化用レーザーと硬化阻害用レーザーの焦点をずらして、硬化線幅を減少させる実験を行いました。その結果、焦点間の距離 (Gap) を小さくしていくことで、硬化線幅を減少させることに成功しました (図 3)。さらに、2 次元パターンだけでなく、3 次元形状に対しても硬化阻害が有効であることを実証するために、図 4 に示すようなウッドパイル構造を造形しました。その結果、硬化阻害なしの場合に対して、硬化阻害レーザーを同時に照射した場合に、硬化幅を 30nm 減少させることに成功しました。このような 3 次元形状に対する硬化阻害反応の報告例はほとんどなく、我々が初めて実証した結果だと考えています。

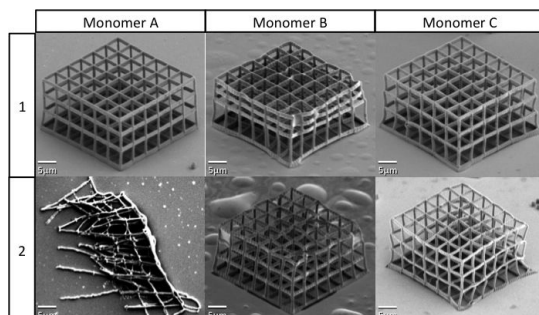


図 1 6 種類の光硬化性樹脂の造形実験

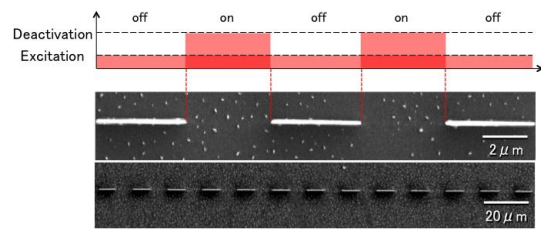


図 2 硬化阻害の実証実験

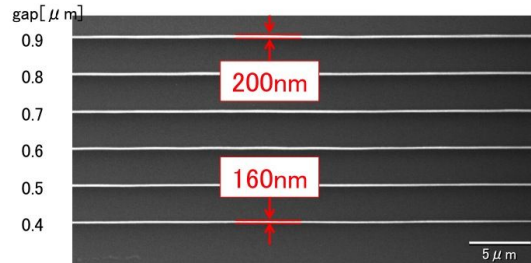


図 3 硬化阻害による硬化線幅の減少実験

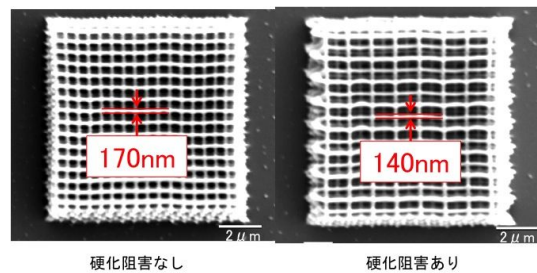


図 4 3 次元形状に対する硬化阻害実験

第二の方法として、廉価な紫外半導体レーザー (波長 377nm) と近赤外半導体レーザー (波長 785nm) を用いた新方式ナノ光造形法の実験にも取り組みました。図 5 に、焦点間の距離を変えながら硬化線幅を評価した実験結果を示します。この結果から、紫外レーザーを用いた 1 光子造形においても硬化阻害を生じさせることに成功しました。このような実験例は我々の知る限り報告例はなく、世界に先駆けた実験結果であると言えます。

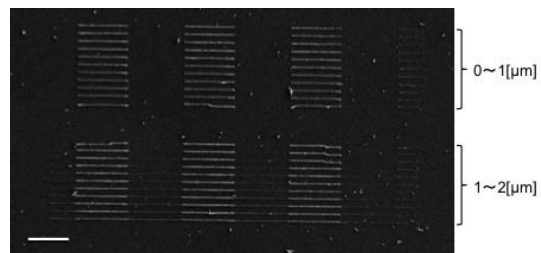


図 5 紫外レーザーを用いた 1 光子造形における硬化阻害実証実験

(2) バイオセラミックスを用いた再生医療用足場の開発

バイオセラミックスの 1 種であるリン酸カルシウム (β -TCP) の微粒子 (平均粒径: $2\mu\text{m}$) を用いて、骨再生用のバイオセラミックス足場を作製する実験を行いました。図 6 は、我々が提案・開発しているマイクロ光造形モールドリング技術の作製工程です。この方法では、まず、分散剤の濃度を最適化し、

高濃度スラリーを調整し、樹脂鋳型にスラリーを注入した後に、スラリーを乾燥します。そして、樹脂鋳型を熱分解し、セラミックス成形体を得て、最終的に焼結することでバイオセラミックス足場を作製します。

図7は、耳小骨の樹脂鋳型を用いた実験例です。この結果から、複雑な3次元形状をもつバイオセラミックス構造体を作製できることを実証しました。また、より気功率が高い足場を作製するために、複数の格子モデルを作製しました。その結果、気功率30%の格子モデルを作製することに成功しました。

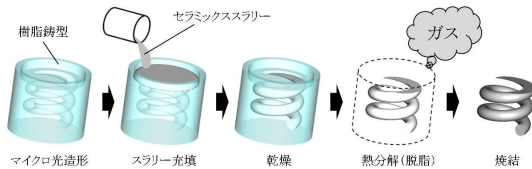
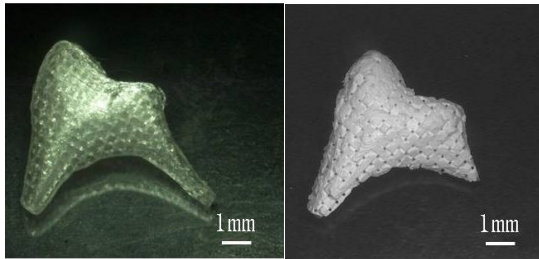


図6 マイクロ光造形モルディング



樹脂鋳型 焼結体
図7 バイオセラミックス足場の作製

(3) 圧電セラミックスを用いた振動発電素子の開発

圧電セラミックスを用いて振動発電素子を作製する実験を行った。圧電材料として、チタン酸バリウム(平均粒径400nm、150nm)を用いて高濃度スラリーを作製しました。次に、図6に示した光造形モルディングを用いて、スパイラル状の圧電素子を作製しました。図8に試作例を示します。この結果から、3次元加工が困難な圧電セラミックスを用いて、立体的なマイクロ構造体を作製することに成功しました。

その後、このスパイラル状圧電素子に分極処理を施し、ロードセルを用いて周期的な荷重を加える実験を行いました。図9に、多方向から振動を加えた場合の出力電圧の変化を示します。このようにらせんの軸方向だけでなく、横方向からの振動によっても発電できることを実証しました。さらに、負荷抵抗を最適化することで、最大123pWの電力が得られることがわかりました(図10)。

次に、焼結条件を改良し、従来の一段階焼結法から二段階焼結法を採用することで、焼結体の密度と圧電定数を向上させることに成功しました。具体的には、91.2%の相対密度および、 d_{31} 定数の値として-40pC/Nを実証しました。

また、スパイラル振動発電素子の発電特性を解析するためにマルチフィジックス解析

ソフト(COMSOL)を用いて、電極パターンの最適化や振動周波数による発電特性の解析を行いました。その結果、ロードセルによる負荷によって生じる圧縮と引張りに応じて、表面電荷の分布が反転することがわかりました。図11(a)に計算例を示します。このようにスパイラルの内部と外部に正負の電荷が生じることが確認できました。したがって、素子の表面に一樣に電極を付与すると、正負の電荷のキャンセルが生じて、出力電圧の低下を引き起こします。そこで、図11(b)のように、電荷分布に応じて電極を選択的に付与することで、一樣電極の場合に比べて約30倍の発電効率が得られることがわかりました。今後、電荷分布に応じたパターン電極を用いて、高効率な発電素子の開発を目指す予定です。

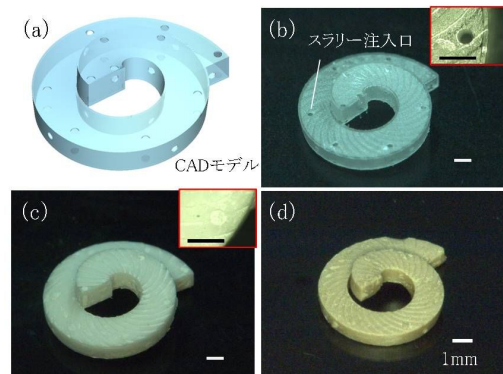


図8 スパイラル圧電素子の作製
(a) CADモデル(b)樹脂鋳型(c)樹脂鋳型を熱分解した後の成形体(d)焼結体

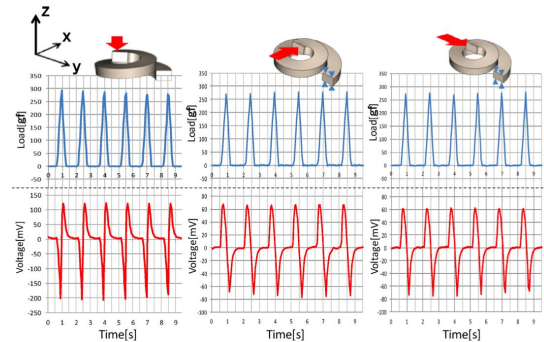


図9 多方向の加振による電圧出力結果

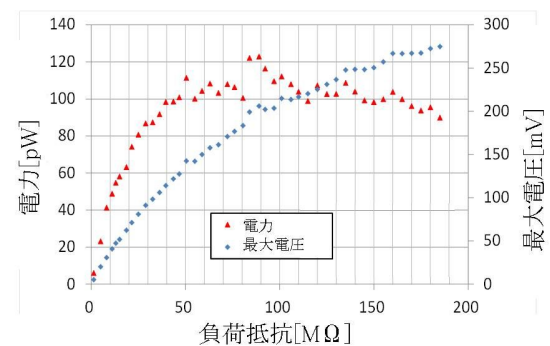
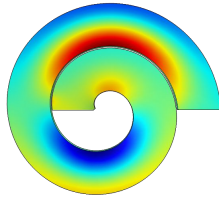
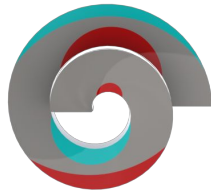


図10 負荷抵抗による電圧と電力の変化



電荷分布



電極パターン

図 1.1 マルチフィジックス解析による電荷分布の解析と電極パターンの選定

まとめ

本研究では、新方式のナノ光造形法の研究と、光造形モールドイングによるセラミックス機能デバイスの創製に関する研究を推進しました。ナノ光造形法に関しては、フェムト秒パルスレーザーと紫外レーザーを用いる 2 種類の手法を開発し、100nm 以下の硬化線幅を得る基盤技術を確立しました。また、光造形モールドイング技術の開発と応用に関しては、バイオセラミックスや圧電セラミックスを用いて、複雑な 3 次元形状を有するセラミックス構造体を作製することに成功し、医療や環境エネルギーなど幅広い分野へ応用可能であることを実証しました。今後、ナノ光造形技術とモールドイング技術を組み合わせて、より高精度な 3 次元セラミックス機能デバイスを創製する予定です。

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 8 件)

- 1) 丸尾昭二, “超高精細 3D プリンティングの開発とマイクロマシン応用,” 技術士, No. 2, 20-23 (2014). (査読無)
- 2) 丸尾昭二, “マイクロ・ナノ光造形法の新展開,” インターラボ No. 109, 15-20 (2013). (査読無)
- 3) 丸尾昭二, “三次元光造形システム = マイクロ光造形法の最近の進展,” 光アライアンス, 第 24 巻, 第 12 号, 10-13 (2013). (査読無)
- 4) 丸尾昭二, “マイクロ光造形モールドイングによる次世代の多品種少量生産技術への期待,” 粉体技術, 第 5 巻, 第 7 号, 638-645 (2013). (査読無)
- 5) K. Monri and S. Maruo, “Three-dimensional ceramic molding based on microstereolithography for the production of piezoelectric energy harvesters,” Sensors and Actuators A **200**, 31-36 (2013). (査読有)
- 6) S. Maruo, “3D molding processes based on two-photon microfabrication,” SPIE Newsroom (29 November 2012) DOI: 10.1117/2.1201211.004378 (査読有)
- 7) 丸尾昭二, “3 次元マイクロ・ナノ光造

形法の開発と応用,” オプトロニクス, 第 30 巻, 第 11 号, 90-94 (2011). (査読無)

- 8) T. Torii, M. Inada, and S. Maruo, “Three-Dimensional Molding based on Microstereolithography Using Beta-Tricalcium Phosphate Slurry for the Production of Bioceramic Scaffolds,” Jpn. J. Appl. Phys. **50**, no. 6, 06GL15 (2011). (査読有)

[学会発表](計 17 件)

- 1) S. Maruo, K. Sugiyama, Y. Daicho, “Three-dimensional ceramic molding process based on microstereolithography for the production of piezoelectric energy harvesters,” Proc. of SPIE 8970, 89700H-1-89700H-9 (2014).
- 2) 杉山健司, 門利謙作, 丸尾昭二, “スパイラル型振動発電素子の特性解析と実証実験,” 第 5 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, 5PM3-PMN-009 (2013).
- 3) K. Sugiyama, K. Monri, and S. Maruo, “Three-dimensional vibration energy harvester using a spiral piezoelectric element,” Proc. of International Symposium on Micro-nanomechanics and Human Science (MHS) 2013, 118-123 (2013).
- 4) S. Maruo, K. Sugiyama, K. Monri, “Spiral-shaped piezoelectric energy harvester produced by three-dimensional molding process based on microstereolithography,” Proc. of the 6th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP 2013), 162 (2013).
- 5) 大野彰人, John T. Fourkas, 丸尾昭二, “光ディアクティベーションを用いたナノ光造形法の開発,” 第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, p.113 (2012).
- 6) 門利謙作, 丸尾昭二, “マイクロ光造形モールドイングによるスパイラル発電素子の作製,” 第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, p.111 (2012).
- 7) 門利謙作, 丸尾昭二, “圧電セラミックスを用いた光造形モールドイングによるマイクロ発電素子の試作と機能実証,” ロボティクス・メカトロニクス講演会 2012 講演論文集, 1A1-T01(2012).
- 8) A. Ono, M. P. Stocker, J. T. Fourkas, and S. Maruo, “Single-photon microstereolithography using photo-induced deactivation,” Abstracts of International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012),

- B-7-O24-010 (2012).
- 9) K. Monri and S. Maruo, “Development of three-dimensional power generation devices using ceramics molding process based on microstereolithography”, Abstracts of International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), B-7-O24-007 (2012).
 - 10) K. Monri and S. Maruo, “Three-dimensional ceramic molding based on microstereolithography for the production of micro power generation devices,” Book of Abstracts of 9th International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators (IWPMMA 2012), p. 32 (2012).
 - 11) S. Maruo, “Three-dimensional molding processes based on one- and two-photon microfabrication,” International Conference on Frontiers of Manufacturing with Photons, Energetic Particles and Power fields (MP3) (Wuhan, 2012) (Invited Talk).
 - 12) S. Maruo, “Three-dimensional laser microfabrication and its applications to functional microdevices,” International Symposium on Micro-Nano Systems for the Interaction of Young Researchers (Nagoya, 2012) (Invited Talk).
 - 13) 鳥居 嵩, 丸尾昭二, “マイクロ光造形モールドニングによる3次元多孔質スキャフォールドの作製,” 第3回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, p91 (2011).
 - 14) 門利謙作, 丸尾昭二, “マイクロ光造形モールドニングによるマイクロ発電素子の開発(チタン酸バリウム微粒子を用いたセラミックス構造体の作製と圧電効果の実証),” 第3回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, p113 (2011).
 - 15) 鳥居 嵩, 丸尾昭二, “光造形マルチモールドニングの研究(第4報)バイオセラミックスを用いた3次元スキャフォールドの高精度作製,” ロボティクス・メカトロニクス講演会 2011 講演論文集, 1A2-H10 (2011).
 - 16) T. Torii, M. Inada, and S. Maruo, “Near-net-shape fabrication of three-dimensional bioceramic scaffolds using microstereolithography and ceramic slurry,” Proc. of 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, A#0144 (2011).
 - 17) S. Maruo, “Optically-controlled lab-on-a-chips produced by two-photon microfabrication and molding processes,” International Symposium on

Optomechatronic Technologies (Hong Kong, 2011) (Invited Talk).

〔図書〕(計 2 件)

- 1) S. Maruo (分担執筆), Optically driven microfluidic devices produced by multiphoton microfabrication, *Optical Nano and Micro Actuator Technology*, George K. Knopf; Yukitoshi Otani (Eds.) pp.307-331 (CRC Press, 2012).
- 2) 丸尾昭二 (分担執筆), “二光子励起により作製したマイクロマシン,” 高効率2光子吸収材料の開発と応用, 渡辺敏行監修, pp.128-138 ((株式会社シーエムシー出版, 2011).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

丸尾研究室ホームページ

<http://www.mnt.ynu.ac.jp/mlab/Index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸尾昭二 (Shoji Maruo)

横浜国立大学大学院・工学研究院・教授

研究者番号：00314047