

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04738

研究課題名（和文）高機能性シリカガラスを作製するための3Dプリンタ光造形プロセスの解明

研究課題名（英文）Elucidation of the 3D printing process for fabricating new functional silica glass.

研究代表者

藤野 茂 (fujino, shigeru)

九州大学・グローバルイノベーションセンター・教授

研究者番号：10304833

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：シリカガラスは、低熱膨張係数、化学的耐久性、機械的強度、真空紫外域から近赤外域にかけての高い光透過特性に優れている。本研究では高濃度にシリカ粒子を分散させたアクリルモノマーを3D光重合で硬化後、焼結を行い、透明シリカガラスの作製プロセスに関する研究を行った。シリカ粒子分散性評価の指標として、アクリルモノマーの溶解度パラメータを用いて、粘性評価ならび光造形条件の探索を行った。得られた成形体を真空中1700℃にて焼成することで、3D透明シリカガラスの作製プロセスについて考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリカガラスは耐薬品・耐熱性、光透過性に優れるため、半導体製造、通信、光学など様々な分野で利用されている。一方、製造には2000℃以上の高温を要するなど多大なエネルギーを要するうえに、複雑形状への成形加工が難しく工程が複雑であるという問題を有している。そのため、低エネルギーかつ複雑形状に成形可能なシリカガラスの製法が求められている。本研究では基礎的見地から未だ解明されていない光造形法による3Dガラス製造プロセスの提案を行い、製造プロセスの材料設計指針を明らかにする。

研究成果の概要（英文）：Silica glass has a low coefficient of thermal expansion, chemical durability, mechanical strength, and high light transmission properties in the vacuum ultraviolet to near-infrared regions. In this study, we investigated the fabrication process of transparent silica glass by photo-polymerization of acrylic monomer with highly dispersed silica particles, followed by sintering. The solubility parameter of the acrylic monomer was used as an index to evaluate the dispersibility of the silica particles. Viscosity evaluation as well as exploration of optical molding conditions were conducted. 3D transparent silica glass was fabricated by sintering the resulting compacts at 1,700 Celsius in a vacuum.

研究分野：材料工学

キーワード：シリカガラス 焼結 光重合 3Dプリンタ アクリルモノマー 溶解度パラメータ

## 1. 研究開始当初の背景

シリカガラスは耐薬品・耐熱性、光透過性に優れるため、半導体製造、通信、光学など様々な分野で利用されている。一方、製造には 2000℃以上の高温を要するなど多大なエネルギーを要するうえに、複雑形状への成形加工が難しく工程が複雑であるという問題を有している。そのため、低エネルギーかつ複雑形状に成形可能なシリカガラスの製法が求められている。特に、次世代の安心、安全スマート社会を支える医療、自動車用分野において複雑形状を有する 3次元シリカガラスの開発が期待されている。そのためには、シリカ粒子を溶媒に分散させた均一溶液を作ることが重要である。分散とは「粉体粒子を液体中で微細化させ、均一に分布させること、または分布している状態」と定義されている。分散された粉体粒子を含んだ、流動性のある液体を粒子分散液と呼ぶ。分散において最も重要なことは粒子が凝集界を形成せずに、分散液中に均一に存在することである。すなわち、出発原料であるスラリー特性の十分な理解と制御が重要となる。スラリーの特性はスラリー中の粉末の分散・凝集に大きく依存しており、溶媒中における粒子の挙動についてはみかけの粘性特性や乾燥後の粒子形態を観察、焼成という一連の流れのみで、国内外問わず体系化されていない。一方、学術的にも粒子間相互作用（ファンデルワールス力、静電相互作用）が関与する DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論があるが、希薄系の単一粒子理論のみで、国内外において研究の進展が進んでいるものの、本研究で扱うモノマー中における高濃度スラリー（75～85wt%）に関する知見は実験的にも明らかにされていない。本研究では、濃厚溶液を用いることから、粒子間に斥力を発生させるのではなく、粒子間の引力そのものを減少させることで、分散性の向上を目指す。即ち、3D光造形による成形体ならびに焼成後の成形精度は分散性に大きく寄与するため、溶解度パラメータを用いた材料指針に基づき研究を行った。

## 2. 研究の目的

本研究では高濃度にシリカ粒子を分散させたアクリルモノマーを光重合で硬化後、焼結を行い、低温でのシリカガラス作製に関する検討を行っている。しかし、本手法で用いるアクリルモノマー中のシリカ粒子の分散・凝集メカニズムは明らかになっていない。そこで、シリカ粒子の分散性評価の指標として、Solubility Parameter (以後 SP 値と表記する)に着目した。溶解度パラメータ(SP 値)とは Hildebrand により提唱された、分子間力を表す尺度として用いられる物性値である。分子間力が近い物質同士ほど均一に分散するため、SP 値が近いほど相溶性に優れていると言える。本研究では、シリカ粒子を分散させる手法として、粒子間の引力そのものを減少させる方法に着目した。SP 値は物質の分子間力の尺度をあらわしており、一般的に SP 値が近い物質同士では良好な分散性を示す。本研究ではアクリルモノマー中のシリカ粒子の分散性と SP 値の相関を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では 11 種のアクリルモノマーを用いた。各アクリルモノマーの SP 値は分子構造から推算するグループ寄与法として Fedors 法<sup>1)</sup>を用いて算出した。以下に推算式を示す。

$$\delta = \left[ \frac{\sum E_{coh}}{\sum V} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$\delta$  : SP 値[J/cm<sup>3</sup>]  $E_{coh}$  : 凝集エネルギー[J/mol]  $V$  : モル分子容[cm<sup>3</sup>/mol]

シリカ粒子の SP 値は実験的に 21.9 (MPa)<sup>1/2</sup>と求められており<sup>2)</sup>、アクリルモノマーとシリカ粒子の SP 値の差(以後  $\Delta SP$  と表記する)を求めた。その一例を Table 1 に示す。

Fedors の推算法により算出したアクリルモノマーの SP 値の範囲は 18.25～22.56 (MPa)<sup>1/2</sup>、 $\Delta SP$  の範囲は 0.21～3.65 (MPa)<sup>1/2</sup>であった。本研究では、アクリルモノマーの  $\Delta SP$  が 1 未満のもの 4 種、1 以上 2 未満のもの 3 種、2 以上のもの 4 種を溶媒として用いた。そして、それぞれのアクリルモノマーに対してシリカ粒子を 10～86 wt%の条件で変化させ混合し、分散性評価を目視および音叉型振動式粘度計を用いた粘度測定にて行った。また、アクリルモノマー、シリカ粒子、光重合開始剤を所定の組成比で混合・攪拌した分散液に中心波長 386 nm の紫外光を照射し、光重合反応によってシリカ粒子-アクリルポリマーナノコンポジット体を得た。このナノコンポジット体を大気中で仮焼成(850℃)後、真空中で本焼成(1700℃)することで、透明シリカガラス焼結体の作製を行った。

Table 1 Solubility Parameter and  $\Delta SP$  of acrylate monomers.

Acrylate Monomer	SP / (MPa) <sup>1/2</sup>	$\Delta SP$ / (MPa) <sup>1/2</sup>
4-Hydroxybutyl acrylate (4HBA)	22.33	0.43
1,4-Cyclohexanedimethanol Monoacrylate (CHDMMA)	22.56	0.66
Polypropylene Glycol Monoacrylate (AP-400)	20.13	1.77
Dipropylene Glycol Diacrylate (APG-400)	18.51	3.39
2-(Dimethylamino)ethyl Acrylate (DEA)	18.30	3.60

#### 4. 研究成果

Fig. 1 にシリカ濃度と分散液粘度の関係を示す。いずれのアクリルモノマーにおいてもシリカ濃度が大きくなるにつれて分散液の粘度は増加した。また、 $\Delta SP$  が小さいアクリルモノマーほど分散液の粘度が低い傾向にあったが、 $\Delta SP$  が1未満のアクリルモノマーの中でも CHDMMA ( $\Delta SP=0.66$ )は高い粘性を示した。CHDMMA は構造中に環状構造を有していることから、分子構造が複雑であり、モノマー自体の粘度が高いためだと考えられる。 $\Delta SP$  が大きいモノマーの中でも、分子構造中にアミノ基を含む DEA はシリカ濃度の増加に対して粘度が大きく増加した。この理由としては、アミノ基とシリカ粒子表面のOH基とでは極性が異なるためだと考えられる。また、今回用いたアクリルモノマーの中で分子量の大きい AP-400 や APG-400 はモノマー自体の粘度が高く、分散液の粘度も高くなったが、これは分子量が大きいほどモノマー同士の相互作用が大きくなるためだと考えられる。そして、 $\Delta SP$  が小さいモノマーほど高濃度までシリカ粒子が分散し、最も高濃度まで分散した溶媒は 4HBA ( $\Delta SP=0.43$ )で 84 wt%、最も分散しなかった溶媒は DEA ( $\Delta SP=3.60$ )で 30 wt%であった。Fig. 2 に  $\Delta SP$  と相対粘度の関係を示す。シリカ粒子の添加に対して粘度が大きく変化し、粘度変化が他とは異なる DEA は除いた。ここで、相対粘度とは、分散液の粘度を溶媒の粘度で割った値のことを指し、シリカ粒子の添加による粘度の上昇具合がわかる指標である。相対粘度は  $\Delta SP$  が増大するにつれて大きくなる傾向が見られ、特にシリカ濃度が 50 wt%以上ではその傾向が強く見られた。また、OH 基を有する 4HBA、CHDMMA、AP-400 は OH 基を有しない APG-400 と比較して相対粘度が低くなった。これは、表面に OH 基をもつシリカ粒子は OH 基を有するモノマーとの親和性が高いためだと考えられる。そのため、今後シリカ粒子の分散性を向上させるためには、 $\Delta SP$  に加えて分子構造や OH 基の有無にも着目していく必要があると考えられる。以上より、 $\Delta SP$  が小さいアクリルモノマーを溶媒として用いて、成形体、焼結体を作製した結果、塊状の 3D シリカガラスが得られた。

#### 参考文献

- 1) R.F.Fedors, Polymer Engineering and Science, 14 [2], 147-154 (1974).
- 2) S.Tsutsumi, et al., Chemical Physics, 521, 115-122 (2019).

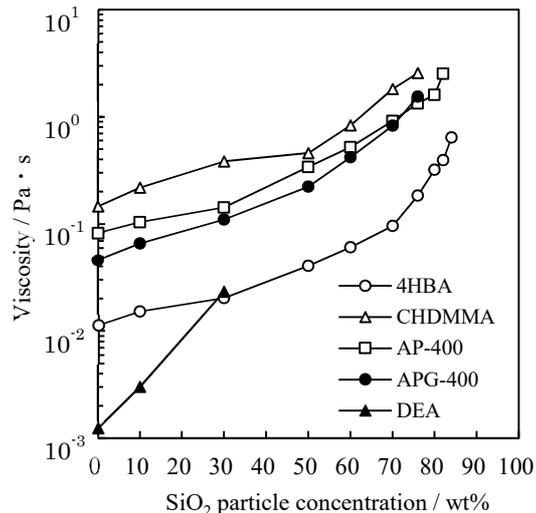


Fig.1 The relationship between SiO<sub>2</sub> particle concentration in the slurry and viscosity.

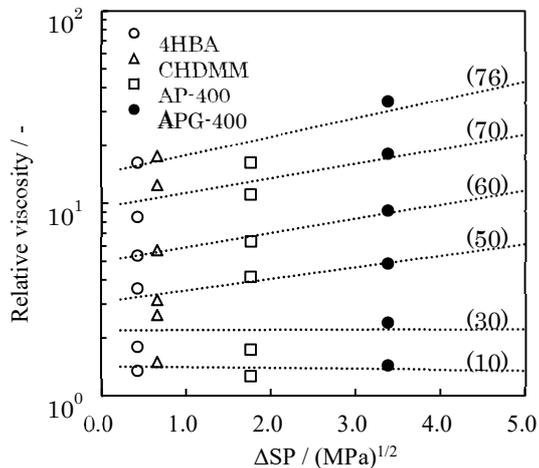


Fig.2 The relationship between  $\Delta SP$  and relative viscosity. The numbers in parentheses are SiO<sub>2</sub> particle concentration (wt%).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 藤野茂	4. 巻 69
2. 論文標題 切削不要・微細表面構造を有する透明シリカガラス焼結体の作製	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J.Jpn. Soc. Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 73-77
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2497/jjspm.69.73	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 6件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Shigeru Fujino
2. 発表標題 Laser Fabrication Method for 3D Complex Silica Glass
3. 学会等名 Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry (TIChE) Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤野茂
2. 発表標題 複雑形状を有するシリカガラスの製造プロセスに関する研究
3. 学会等名 第164回ニューガラス研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 手嶋 諒治、本田 真士、村田 貴広、藤野 茂
2. 発表標題 光重合法を用いた希土類イオンドープシリカガラス焼結体の作製
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 手嶋 諒治、本田 真士、村田 貴広、藤野 茂
2. 発表標題 光硬化法を用いた希土類イオンドープシリカガラス焼結体の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会九州支部秋季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤慎一郎、藤野茂
2. 発表標題 シリカガラス製ピックを用いたエレキギター弾弦の音色の評価
3. 学会等名 伊藤慎一郎、藤野茂
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤野 茂
2. 発表標題 複雑形状を有する透明焼結シリカガラスの3D光造形法に関する研究
3. 学会等名 第127回 粉体粉末冶金協会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤野 茂
2. 発表標題 3D複雑形状を有するシリカガラスの光造形技術
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤野茂
2. 発表標題 3D光造形技術による多様な形状を有する機能性透明シリカガラスの開発
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中愛夢、藤野
2. 発表標題 溶解度パラメータを用いた濃厚系シリカ粒子分散液の評価と透明シリカガラス焼結体の作製
3. 学会等名 日本セラミック協会 第64回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 古川祐也、藤野茂
2. 発表標題 光硬化法を用いたメソポーラスシリカおよび透明シリカガラス焼結体の作製
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中愛夢、藤野茂
2. 発表標題 溶解度パラメータを用いた濃厚系シリカ粒子分散液の評価と透明シリカガラス焼結体の作製
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 古川祐也、藤野茂
2. 発表標題 光重合法を用いたメソポーラスシリカおよび透明シリカガラス焼結体の作製
3. 学会等名 日本セラミック協会 第64回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤野茂
2. 発表標題 3D光造形技術による多様な形状を有する機能性透明シリカガラスの開発
3. 学会等名 日本材料学会ナノ材料部門委員会（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------