

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「独創的原理に基づく革新的光科学技術
の創成」
研究課題「光駆動ドロplet・プリンティングの開
発と応用」

研究終了報告書

研究期間 2019年10月～2025年03月

研究代表者：丸尾 昭二
(横浜国立大学 大学院工学研究院
教授)

§ 1 研究実施の概要

(1)実施概要

本研究では、マイクロ光造形法を基礎として、液滴材料を用いた独自のドロプレット・プリンティング技術を提案・開発し、材料浪費が極めて少ないマルチマテリアル 3D造形を行う造形装置や、数マイクロリットルの微量液滴でセンチメートルサイズの大面積造形を行う造形装置などを開発した。また、これらの 3D造形技術の応用として、フォトニクスや MEMS、エレクトロニクス、医療・バイオ分野への応用研究に取り組んだ。フォトニクスや MEMS 応用は、丸尾グループが中心に材料開発からデバイスの設計・試作までを一貫して取り組んだ。エレクトロニクス応用では、電気化学やリチウムイオンバッテリー、液体金属などを専門とする上野グループとの共同研究によって、液体金属を用いた微細配線の形成やストレッチャブルバッテリー、3Dプリントバッテリーの共同開発を行った。医療応用では、バイオマテリアルや再生医療を専門とする飯島グループと共同研究を行い、マイクロ光造形を駆使して 3D足場の造形や配向組織の形成などに取り組み、人工骨髄や皮膚組織、軟骨組織などの形成に取り組んだ。以下に主な研究成果について述べる。

- 1) 温度勾配による表面張力や磁力を用いて液滴・液柱を遠隔操作することで、材料浪費が極めて少ないマルチマテリアル 2 光子造形法を開発した。本装置を用いて、多種類の樹脂を組み合わせた機能デバイスとして、GRIN レンズや色消しレンズを設計・試作した。また、微小構造体に選択的無電解めっきを行い、金属と樹脂の複合体を形成する技術を確認し、3Dメタマテリアルや微細配線などを作製した。
- 2) リング状の温度勾配によって単一の液滴や液柱を保持して、相対的に基板を移動させることで、数 μl の微小液滴を用いた大面積 3Dパターンニングを行う造形装置を開発した。この方法を用いて、微細配線や光導波路を試作した。また、シリコン基板への付加造形も可能とし、作製した微小 3D構造体アレイに金薄膜をコートして、THz 波帯で動作するメタマテリアルを試作した。
- 3) 紫外域の微小光学素子に有用な材料として、シリカナノ粒子を含有した光硬化スラリーを開発し、従来法に比べて焼結時間を約 1/10 に短縮することに成功した。さらに、粒子径と濃度を調整して焼結時の収縮率を制御する技術を確認し、微小素子の作製を可能とした。また、700°C 以下の低温焼結が可能な樹脂も開発し、2 光子造形によるシリカ 3D 構造体の作製を実証した。
- 4) MEMS応用では、細胞操作用のマイクロピンセットとして、トポロジー最適化された力制御可能なピンセットや、光加熱によって収縮する温度応答性ゲルを用いたソフトピンセットを開発した。また、3Dプリントした微小構造体にバブルプリント法を用いて磁気ナノ粒子を堆積させた磁気駆動マイクロスイマーを開発した。
- 5) マルチマテリアル造形の用途拡大に資する機能性高分子材料を複数開発した。具体的には、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合を用いて露光量制御のみで局所的な物性制御が可能な樹脂や、高い耐熱性と低い誘電率を兼ね備えたスチレン系樹脂、アントラセンの光二量化反応を利用した再利用可能な樹脂、光造形可能な導電性高分子などを開発した。
- 6) エレクトロニクス応用では、液体金属およびイオン液体という 2 種類の機能性液体材料を用いた伸縮可能かつ電子-イオン混合伝導性を示すゲル材料を世界で初めて実証した。さらに、電子伝導性と伸縮性を向上し、金属と同等の電子伝導性を持ち、破断ひずみが 800%の高導電性伸縮材料を開発した。また、液体金属コロイドを用いたバブルプリント法を用いて配線を微細化する技術も確認した。さらに、液体金属を柔軟性ポリウレタン材料に均一にコートする技術を開発し、世界で初めての伸縮性ガスバリア膜を実証し、ストレッチャブルリチウムイオン電池の外装材として有用であることを実証した。
- 7) 医療応用では、骨の微細構造を模倣した 3D 微細構造を形成するために、光硬化性ゼラチンメタクリロイル(GelMA)を用いた光造形技術を確認し、交互浸漬法によってハイドロキシアパタイト(HAp)被膜を形成した足場や、擬似体液から合成した骨類似 HAp 粒子を混合したゲルを用いた足場を形成し、人工骨髄に有用な 3D 足場の評価技術を確認した。また、複雑な配向を持つ皮膚組織や骨-配向コラーゲン組織による腱の形成に向けて、マイクロ流れを用いたコラーゲン組織の配向制御技術を開発し、実際に線維芽細胞の配向を確認できた。また、骨-軟骨組織の形成において間葉系幹細胞の分化制御を行うために、光応答性細胞足場を作製し、光による足場の弾性率の局所制御により、細胞の配向制御が可能であることを実証した。

(2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 光局所加熱による液滴・液柱の遠隔操作

概要:

液滴に表面張力差を与えると基板上を移動する現象を利用して、赤外光による局所加熱によって液滴を自在に遠隔駆動・制御する方法を確立した。液滴の粘性、濡れ性、加熱条件などを変更し、液滴の駆動特性を明らかにした。さらに、この原理を2光子造形法の方法に適用し、複数の樹脂液滴を遠隔操作して、マルチマテリアル 3D 構造体を作製する 2 光子造形法を開発した。さらに、液柱を遠隔操作することにも成功し、ハイアスペクト比構造を作製できることを実証した。

2. 単一液滴を用いたラージスケール 2 光子造形

概要:

従来のリソグラフィ技術では、スピコートによってフォトリソレジストを基板に塗布し、2D パターン露光後に未露光部を現像によって除去するため、スピコート時の余剰材料の廃棄や、洗浄による材料・洗浄液の廃棄が多かった。そこで、赤外レーザー光によるリング状加熱によって数 μl の微小液滴を基板上に保持し、大面積 2D パターニングや 3D 造形を行う 2 光子造形法を開発した。さらに、本装置を用いたマルチマテリアル造形も実証した。

3. 低誘電率・低誘電損失な光造形樹脂

概要:

エレクトロニクス・通信分野に用いる 3D プリント部品では、高耐熱・低誘電率・低誘電損失な樹脂材料が求められている。そこで、スチレン誘導体を用いた光硬化性樹脂を開発した。この樹脂は、5%重量減少温度が 400°C 以上であり、ヤング率は 3.2GPa 以上であることを確認した。さらに、この樹脂の比誘電率は 2.3 以下（周波数領域:15~55GHz）であった。よって、この樹脂は、高速通信や電子部品向けの 3D プリント部品に有用である。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 液滴操作によるマルチマテリアル 2 光子造形法の開発

概要:

複数材料を用いて高機能な 3D マイクロ構造体を一体造形するマルチマテリアル 2 光子造形法が研究開発されている。しかし、従来法ではマイクロ流路を用いて材料を入れ替えるため材料廃棄が多いという課題があった。そこで、光加熱や磁力によって液滴・液柱を遠隔操作する技術を提案・開発し、樹脂廃棄がほとんど無く、大面積の造形も可能な低環境負荷なマルチマテリアル造形技術を確立した。この成果は、サステナブルな 3D プリントやリソグラフィ技術への応用が期待できる。

2. 高速焼結可能な光硬化スラリーの開発と 3D プリントへの応用

概要:

光硬化性スラリーを用いたセラミックスやガラスの 3D プリント技術の研究開発が盛んに行われている。しかし、従来法では 3D プリントした成形体の脱脂・焼結に数 10 時間程度の熱処理が必要であり、生産性の低さやエネルギー消費・コストが高いことが課題であった。そこで、わずか数時間で脱脂・焼結できる高速焼結可能な光硬化性スラリーを開発し、マイクロ光造形法による高精度なガラス・セラミックスの 3D 造形を実現した。この成果は、3D プリントによるセラミックス・ガラス部品の製造に広く活用されることが期待される。

3. 液体金属を用いた伸縮性を有するガスバリア膜の開発とストレッチャブル電池への応用

概要:

従来の電池では、酸素や水分の混入を防止するためにガスバリア性を示す外装材として金

属容器や金属薄膜を蒸着した高分子フィルムが用いられるが、伸縮性がないため、ストレッチャブル電池では利用できない。そこで、液体金属を用いて、優れた伸縮性を持ち、酸素や水蒸気などの気体の透過抑制効果を有する伸縮性ガスバリア膜を提案・開発した。さらに、これを外装材に用いたストレッチャブル電池の正常動作も実証した。この成果は、ストレッチャブル電池の実用化に資する重要技術となることが期待される。

<代表的な論文>

1. T. Maruyama, H. Hirata, T. Furukawa, and S. Maruo, “Multi-Material Microstereolithography Using a Palette with Multicolor Photocurable Resins”, *Optical Materials Express*, 10(10), 2522-2532 (2020).

概要:

本論文では、複数の液滴材料を入れ換えることでマルチマテリアル造形を行う造形装置を開発し、異なる吸収スペクトルを持つ樹脂を組み合わせたマルチカラー3D 構造体の作製を実証した。本手法は、必要最小量の材料でマルチマテリアル造形が可能であり、洗浄工程も含まれているためコンタミネーションがない。今後、樹脂だけでなくガラスやセラミックスへ3D 造形にも適用できる。

2. H. Miyajima, K. Kojima, H. Touji, K. Onodera, M. Mukai, S. Maruo, K. Iijima, “Microfabrication of Gelatin Methacrylate/Hydroxyapatite Composites by Utilizing Alternate Soaking Process”, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 10(2), 762-772. (2023).

概要:

本論文では、骨の微細構造を模倣した3D 微細構造を形成するために、光硬化性ゼラチンメタクリロイル(GelMA)を用いた光造形によって作製した3D 構造体に、交互浸漬法によりハイドロキシアパタイト(HAp)を被膜する方法を開発した。実際に、HApとGelMAからなる3D 足場を形成し、間葉系幹細胞の培養を行い、細胞毒性がほとんどなく、骨環境を模倣した細胞足場として利用できることを明らかにした。

3. N. Ochirkhuyag, Y. Nishitai, S. Mizuguchi, Y. Isano, S. Ni, K. Murakami, M. Shimamura, H. Iida, K. Ueno, H. Ota, “Stretchable Gas Barrier Film using Liquid Metal Towards a Highly Deformable Battery,” *ACS Applied Materials & Interfaces* 14(42), 48123-48132 (2022).

概要: 本論文では、液体金属を柔軟性ポリウレタン材料に均一にコートする技術を開発し、世界で初めての伸縮性ガスバリア膜を提案した。また、これをストレッチャブル・リチウムイオン電池の外装材として適用することで、空気中で変形した場合でも電池動作が可能であることを実証した。今後、多様な3次元形状を有するストレッチャブル電池への応用が期待できる。

§2 研究実施体制

(1)研究チームの体制について

① 丸尾グループ

研究代表者: 丸尾 昭二 (横浜国立大学大学院工学研究院 教授)

研究項目

- ・光駆動ドロプレット・プリンティング技術の開発
- ・光硬化性ナノコンポジットスラリーの開発と3D造形への適用
- ・微小光学素子、メタマテリアル、マイクロメカニカル素子などの創製

② 上野グループ

主たる共同研究者: 上野 和英 (横浜国立大学大学院工学研究院 教授)

研究項目

- ・液体金属を用いた高導電性伸縮材料の開発
- ・高性能フレキシブルバッテリーの開発
- ・液体金属を用いた電子素子の開発

③ 飯島グループ(研究機関別)

主たる共同研究者: 飯島 一智 (横浜国立大学大学院工学研究院 准教授)

研究項目

- ・ハイドロキシアパタイト(HAp)粒子の合成と評価
- ・生体模倣骨髄の形成と機能検証
- ・骨-軟骨組織の形成と機能検証

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

液滴操作を用いたマルチマテリアル 2 光子造形法の基礎となる温度勾配による液滴移動現象に関して、Chunliang Yang 博士(現在、アーヘン工科大学・プラスチック加工研究所 科学研究員)と共同で、マルチフィジックス・シミュレーションに取り組んだ。これによって、本技術の物理現象を把握し、駆動条件の最適化を進めた。今後も液滴や液柱の遠隔操作技術やバブルプリンティング法などの加工プロセスの解析を行う予定である。

また、マイクロ光造形で作製したマイクロピンセットなどのマイクロマシンの最適設計に関しては、東京大学大学院工学系研究科の山田崇恭准教授らと共同研究を実施し、トポロジー最適化による高機能マイクロマシンの開発に取り組んだ。今後もさまざまな 3D プリンテッド・ソフトマイクロマシンの最適設計に取り組む予定である。