論 文

インクジェット型 Additive Manufacturing における 積層界面の光学的性質

山崎 淳*1, 古宇田 光1, 菊地 健一2

(2021.4.4 受理)

Optical Properties of Stacked Interface in Inkjet Type Additive Manufacturing

Jun YAMAZAKI, Hikaru KOUTA, and Kenichi KIKUCHI

When 3D modeling with inkjet additive manufacturing (AM) is performed using transparent resin, the 3D model is viewed vertically in relation to the stacked surface (Z plane), and the inside is clearly visible; however, the other two surfaces (X and Y planes) are perpendicular to the stacked surface. Notably, when a 3D model is viewed from a direction perpendicular to the surface, the model appears cloudy. The cause of the cloudiness may be due to the optical characteristics of the stacked interface during 3D modeling. We investigated the optical properties of the interface using various spectroscopic methods and optical simulations. We found that reflection, due to the difference in refractive index between the interface and bulk, was the dominant cause of the clouding phenomena. Additionally, we used optical simulations to show that light scattering was not the dominant cause of this fogging phenomenon. It was confirmed that the clouding phenomenon could largely be prevented by avoiding reflection.

Keywords: Additive Manufacturing, Transparent resin, Fresnel equations, Birefringence, Reflectance

インクジェット型 AM(Additive Manufacturing)にて、透明樹脂を用いて 3D 造形すると、鉛直方向に積層されたその面(Z 平面)から 3D 造形品を見た場合は内部が鮮明に見える反面、積層面に直行する他の二面(X および Y 平面)から 3D 造形品を見た場合、曇って見える現象が起こることが知られている。この曇りの原因は、3D 造形時における積層界面での光学的性質が原因と考えられる。そこで、各種分光法、光学シミュレーションを使い、この界面の光学的性質について調べた。その結果、界面とバルクの屈折率差による反射が、曇り現象の主な原因であることがわかった。また、光散乱がこの曇り現象に対して支配的原因でないことは、光学シミュレーションにより示された。そして、この反射を回避すると、この曇り現象がほぼ回避されることが確認されたので報告する。

キーワード: Additive Manufacturing, 透明樹脂, フレネルの公式, 複屈折, 反射

1. はじめに

インクジェット型の AM (Additive Manufacturing; 一般的 には 3D printer と呼ばれる) にて、透明樹脂を用いて 3D 造形

は 3D printer と呼ばれる)にて、透明樹脂を用いて 3D 造乳

* 責任著者, Corresponding author

1 東京大学 物性研究所

計算物質科学研究センター

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

The University of Tokyo

5-1-5, Kashiwanoha Kashiwa City Chiba 277-8581, Japan

² 丸紅情報システムズ株式会社

〒169-0072 東京都新宿区大久保三丁目8番2号 MARUBENI INFORMATION SYSTEMS CO., LTD. 3-8-2, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0072, Japan すると、積層面に対して垂直軸(Z 平面)に 3D 造形品を見た場合には透明に見える反面(Fig.1(1))、積層面に直交する他の二面に垂直な方向(X と Y 平面)から 3D 造形品を見た場合、曇って見える現象が起こることが一般的に知られている(Fig.1(2))。この現象のため、透明樹脂内部の構造体が鮮明に見えないため、3D 造形品の視覚的な表現が大きく制限されてしまうという問題が発生している。この現象を回避する 3D 造形方法として、3D 造形品を AM の積層基板平面から傾けて行う方法などが知られている¹⁾.例えば立方体の 3D 造形品を水平垂直軸にそれぞれ 45 度傾けて積層させると各面に対して垂直に見た場合、透明樹脂内部の構造体が鮮明に見える(Fig.1(3)-(4)).

この曇り現象について詳細な理由が報告されていないので、 光学原理^{2) -4)} に基づき、各種の光学測定方法を駆使して、曇

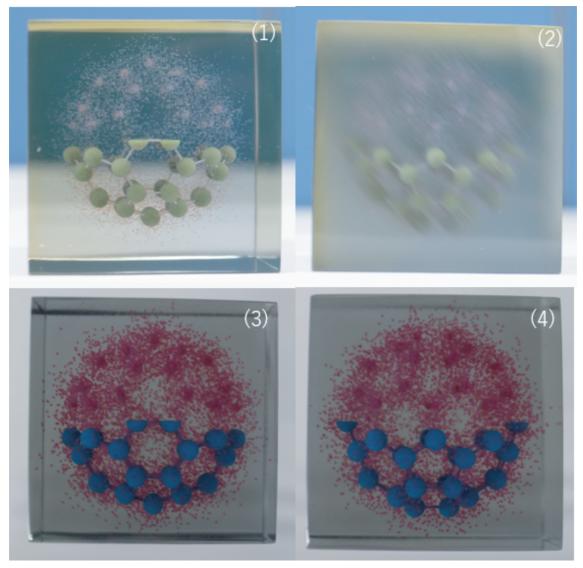


Fig. 1 Electron cloud model of the fullerene molecule¹⁾ formed in transparent resin. The lower half of the figures was produced by overlaying the electron cloud on a conventional stick-and-ball model. Images (1) and (2) show the electron cloud model of the fullerene molecule generated using the 3D modeling method (conventional version). (1) View from the stacking direction; the opposite side is clearly visible. (2) View from a plane perpendicular to the stacking direction and appears cloudy, owing to the reflections of light. Images (3) and (4) show the electron cloud model of the fullerene molecule (improved version). Three axes (six faces) were 3D shaped to enable a clear view from any direction. (3) 3D image viewed from the stacking direction. (4) Side view of the 3D model. The size of each dot is 0.3 mm.

りの原因調査を行い、この曇りを避ける手法が光学原理から見ても有効であることが分かったので、本論文で報告する。この現象の原因を調べるために複数の分光法を利用して測定する。次に回折現象、フレネル公式と光散乱⁵⁾を取り入れた光線行列解析における光学シミュレーションを行う。最後に光学原理に基づく曇り現象の検討を行う。

2. 実 験

各種分光測定は、インクジェット型 AM により透明樹脂を 積層させた時の透光性問題の原因を調べるために行った。最初 に、He-Ne レーザとセナルモン法を基礎光学系とし、各種測 定を行った.各光学素子は、測定目的に応じて追加・取り外しを行った.この測定では、回折、透過・反射、複屈折について調べた.次に、屈折率に関する測定として、実体顕微鏡観察による透過・反射測定を行った.また、2D 複屈折測定装置による画像取得、エリプソメトリによる屈折率測定とバルク・界面の屈折率解析を行った.

2.1 サンプル作製

インクジェット型 AM のストラタシス社製 Objet500 Connex3 を使い光学測定用サンプルを製作した. インクは、VEROCLEAR TM RGD810 を使い、積層方向はプリンタヘッドの水平移動方向と垂直に積層させ(Fig. 2(2))、積層ピッチ

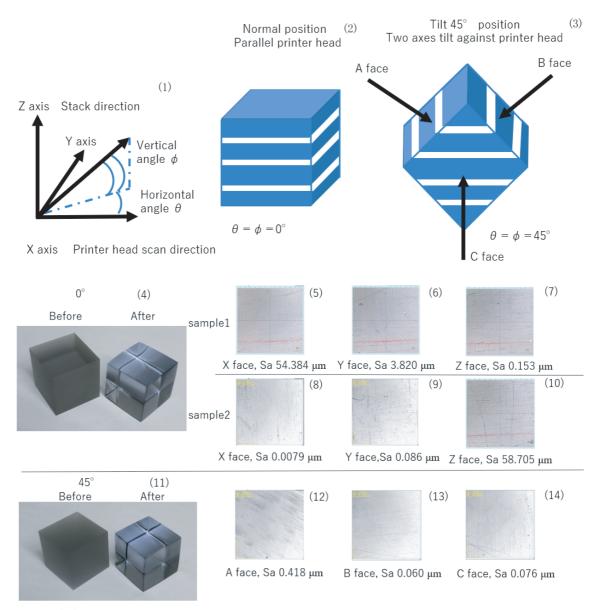


Fig. 2 (1) Coordinate system of AM. The X-axis represents the printer head scanning direction, and the Y-axis represents the printer head in 50 mm steps. The printer head moves 50 mm every time the modeling width exceeds 50 mm. The Z-axis has a stacking direction and stacking pitch of 16 or 27 μm, respectively. (2) Model in which the stacking direction and modeling surface are in parallel (parallel model). (3) Model in which the stacking direction and modeling surface are tilted by 45° (tilted model). (4) 3D printed model (parallel model) before polishing (left) and after polishing (right). (5) Surface roughness (arithmetic mean height) on the X face in sample1. (6) Surface roughness (arithmetic mean height) on the Z face in sample1. (8) Surface roughness (arithmetic mean height) on the X face in sample2. (9) Surface roughness (arithmetic mean height) on the Y face in sample2. (11) 3D print model (tilted model) before polishing (left) and after polishing (right). (12) Surface roughness (arithmetic mean height) on A face in tilted model. (13) Surface roughness (arithmetic mean height) on B face in tilted model. (14) Surface roughness (arithmetic mean height) on C face in tilted model.

は $16 \mu \text{m}$ で作製した. 大きさは、1 辺の長さが 30 mm の立方体と $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 厚さ 4 mm と 10 mm とした。 30 mm 立方体は反射・透過測定、セナルモン法による複屈折測定や回折現象の測定用サンプルとした(平行モデル)。また、厚さ 4、

10 mm サンプルはエリプソメトリ測定用とした.

2D 複屈折測定用のサンプルとして、ストラタシス社製 J850 を使い大きさ 30 mm 立方体とし、積層方向はプリンタヘッドの移動方向と平行に積層させたものと(平行モデル)、AM 積

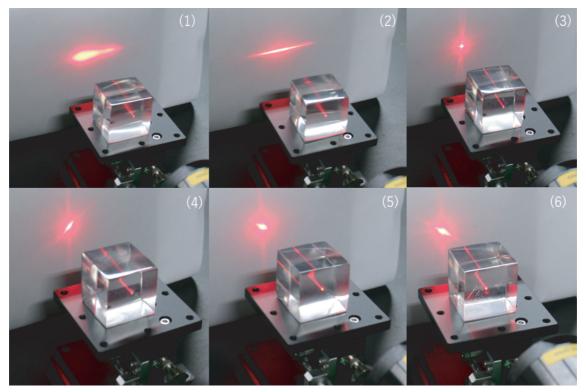


Fig. 3 Image of the transmitted light is shown by pointing a laser at the 3D transparent resin model (30 mm side length). Images (1)-(3) show a parallel model, and images (4)-(6) show an inclined model. (1) Laser light from the X-axis. (2) Laser light from the Y-axis. (3) Laser light from the Z-axis. (4)-(6) Laser light being applied perpendicularly to each surface.

層基板に対して極座標系で二つの偏角 45 度傾けた方向 $(\theta=\phi=45$ 度) に積層 (傾斜モデル, Fig. 2(3)) したものと 二種類を製作した. なお, 積層ピッチは 27 μ m である.

3D 造形時の後処理工程として、サンプル表面は造形終了時 に, 面精度が悪く乱反射がおこるので (Fig. 2(5) 左側, (11) 左側), 面精度を出すために 30 mm 立方体はバフ研磨 (Fig. 2 (5)右側,(11)右側),エリプソメトリ測定用サンプルはバレ ル研磨を行った (研磨は外注). Fig. 2(6)-(10), (12)-(14)に 表面粗さの測定画像と算術平均高さの数値(ISO 規格の記号 Sa) を示した. 測定にはレーザ顕微鏡 (OLYMPUS 社製 OLS4000) を利用した. 対物レンズの倍率は20倍とした. 測 定は平行モデル2つ (sample1, sample2) と傾斜モデル1つ について行った. sample1 は X 面 Sa 54.384 μm, Y 面 Sa 3.820 μ m, Z面 Sa 0.153 μ m, sample2 は X面 Sa 0.0079 μ m, Y面 Sa $0.086 \mu m$, Z面 Sa $58.705 \mu m$, 傾斜モデルは a面 Sa 0.418 μ m, b面Sa 0.060 μ m, c面Sa 0.076 μ m であった. 各面と研磨 後の表面粗さに依存性はなく、職人の目算による透光性と表面 の滑らかさの判断で研磨を行ったため、レーザ顕微鏡での表面 粗さ Sa 値に大きな違いが出た. Sa 58.705 μm であっても透光 性と表面の光沢には問題がなく透明樹脂の反対側の像がはっき りを見えた (Fig. 2(5)右側, (11)右側).

また、フォトブリーチといわれる技術を使い(光化学反応などについては例えば参考文献 5)を参照の事)、24 時間 LED ランプを照射して、3D 造形直後の黄色味かかった 3D 造形品

を透明にする後工程作業を行った.

サンプルの透光性を確認するために He-Ne レーザを使い透 過光の像を確認した (Fig. 3). 平行モデルで X 軸方向からレ ーザ光を入射させると透過したレーザ光の像はひょうたん型を した. 積層界面に合わせて回折縞のほかレーザ光スポット周辺 に光散乱分布を確認した (Fig. 3.(1)). Y 軸方向からレーザ 光を入射させると透過したレーザ光の像は、積層界面に合わせ て回折縞のほかレーザ光スポット周辺に光散乱分布を確認した (Fig. 3.(2)). この二つの透過光の像は、Fig. 1(2)の曇りの 原因なると考えられる. Z軸方向からレーザ光を入射させると 透過したレーザ光の像は、積層界面対して垂直に入射するため に回折縞は現れなかった. ただし、レーザ光スポット周辺に光 散乱分布は確認した (Fig. 3.(3)). また, Fig. 1.(1)と Fig. 3. (3)は同じ透光性を示した. 傾斜モデルについて, a, b, c 軸 からレーザ光を入射させた像を Fig. 3.(4)-(6) にそれぞれ示 す. 対称性の観点からも透過したレーザ光は、それぞれ界面に 対して45度の入射角で入射した.透過光の像は、スリットを 45 度回転させたのと同じように回折縞の幅は狭くなったが、 この効果は表れたとともに光散乱分布も確認した. Fig.1. (3), (4)と Fig. 3.(4)-(6)は同じ透光性を示す.

なお、AMの座標系は、積層方向を Z軸、AMのヘッドが 左右に動くのでこの方向を X軸とそれと直角になる奥行き方 向を Y軸と定義した(Fig.2(1))。AMのプリントヘッドに ついて簡単に述べる 7 . ヘッドユニットの両端に硬化用の紫外



Fig. 4 Senalmon optical system layout.

線ランプが設置してある(常時照射). 1つのラインが1色分のインクを射出するようにできており、J750では6色分の6ラインとサポート用の2ライン、J850では7色分の7ラインとサポート材用の1ラインの計8ラインがとりついている。ヘッドユニット右側にローラーが設置してある。このローラーを使い射出されたインクの余剰分(2割程度)を拭き上げることで積層表面を平坦にする役割を担っている。

2.2 分光測定

He-Ne レーザは、波長 632.8 nm、出力 1 mW のメレスグリオ社製(05-LHR-111)、2/3'' ビームプロファイルは、コヒーレント社製(Laser Cam-HR II-2/3'')、偏光子はグランレーザプリズムで中央精機社製(PM-14SL)、位相版はマルチオーダー水晶波長板(ϕ 30 mm・ $1/4\lambda$ 板)中央精機社製(QWP-30Q-632M)を使用した、光学系の配置図は Fig. 4 に示した、XYZ ステージ(60×60)中央精機社製(LT-6047-S1)、XYZ 回転ステージ(直径 60 mm)中央精機社製(TR-6047-S1)を使い、マイクロメータにてサンプルやビームプロファイルの位置を移動させた、規格品の光学素子ホルダとステージの間はAMを使いスペーサとサンプルホルダを作製した、本光学系を利用して、30 mm 立方体の Z 軸方向からレーザを入射させ複屈折効果の有無を測定した、XYZ ステージのマイクロメータで測定場所を移動させ検光子を回転させ、複数ヶ所の消光位角を調べた

また、Fig. 4 から偏光子、 $\lambda/2$ 板と検光子を光学系から取り外し、30 mm 立方体の Y 軸方向からレーザを入射させた回折効果も調べた。ビームプロファイルを使い回折光のピークの位置と大きさ形状を測定した。ビームプロファイルにサンプルからの射出光を入射させると、CCD 素子が飽和して測定できないために透過光 20 % の ND フィルタ二枚をビームプロファイルの入射口に置いて測定した。

2.3 2D 複屈折測定

予備測定で複屈折効果を示したので、2D 複屈折測定を行った。測定装置は、株式会社フォトニックラティス WPA-100 を利用した。サンプルは、30 mm 立方体で、プリンタヘッドの移動と平行に積層させたものと 45 度傾けたものの二種類を用意して、立方体の面と垂直をなす面から測定を行い複屈折の 2 次元画像を取得した。

2.4 エリプソメトリ測定

測定装置は、多入射角高速分光エリプソメーター M-2000V-Te (J. A. Woollam Co.) を使い積層方向とそれに垂直な面に対してサンプル表面のエリプソメトリ測定を行った。 測定データをもとに、 波長 400-1000 nm のサンプル表面からの屈折率の絶対値を求めた.

測定用のサンプルを 3 個用意した. 大きさは $10 \,\mathrm{mm} \times 10 \,\mathrm{mm}$ 厚さ $10 \,\mathrm{mm}$ に対して,積層方向(sample A)とそれに垂直な面の二方向(sample B,C)の合計 $3 \,\mathrm{方向}$ から測定した. また,大きさは $10 \,\mathrm{mm} \times 10 \,\mathrm{mm}$ 厚さ $4 \,\mathrm{mm}$ に対して積層方向から測定を行った(sample D,E). 測定点はそれぞれの面の中心点である.

2.5 実体顕微鏡観察による透過・反射測定

He-Ne レーザ, 実体顕微鏡 OLYMPUS 社製 (SZ61), CCD カメラは HOZAN 社製 (L-835), CCD カメラアダプタ (倍率 0.5X) は HOZAN 社製 (L-845) と回転ステージ (直径 60 mm) を組み合わせて実体顕微鏡観察による透過・反射測定を 行った. 回転ステージをマイクロメータで回しながらサンプル のX軸を回転させて、サンプルのY軸端面に対するレーザ光 の入射角を変え、サンプル内のレーザ光の光路を測定した. 測 定点は、Y軸中央付近かつ顕微観察をしやすくするために、X 軸表面から2mm 程度下に下げた位置にレーザ光を入射させ た. 初期値は、回転ステージ0度として、Y軸端面に垂直か つ界面に平行にレーザ光が入射するようにし、回転ステージを 回転させて、Y軸端面に対して入射角度が変わるとともに、 界面に対してはレーザ光の入射角度は90度から徐々に低角度 にシフトさせていった。特に、界面での反射、1:1の透過・ 反射と透過した回転ステージの角度を記録してスネルの法則と フレネルの公式を使い界面・バルクの相対的な屈折率差の計算 に利用した.

3. 結果・データ解析・光学シミュレーション

分光測定として、回折、反射・透過、複屈折の各測定を行った。測定結果の詳細については各節で述べる。透明樹脂の 3D 造形で不透明性をおこす支配的な原因は、バルクと界面の屈折率の差が原因であることがわかった。さらに実体顕微鏡観察による反射・透過測定を行うとともにスネルの法則とフレネルの公式を使い曇り現象の解析を行った。

3.1 回折現象の測定

測定可能な最短距離として、サンプル端面から CCD 素子までの距離を 110 mm とした。回折ピークの間隔と回折縞の形状などは、ビームプロファイル専用ソフトウェアにてパソコン画面上で確認した。 XY ステージのマイクロメータを動かして、パソコン画面上の特定の位置に同じ強度・形状分布を示す回折縞が来たところで、マイクロメータの目盛りを読み取り、回折縞のピーク間距離を測定した。その結果、ピークとピークの距離はマイクロメータの目盛りで 2.07 mm であった。ブラッグの回折条件を計算したところ、スリット間距離 $16.82 \mu \text{m}$ となった。 3D 造形時の積層ピッチ $16 \mu \text{m}$ であるので積層ピッチと測定値はほぼ一致した。ただし、ND フィルタの屈折率が不明であり、このフィルタを通過する光の光路長は考慮していな

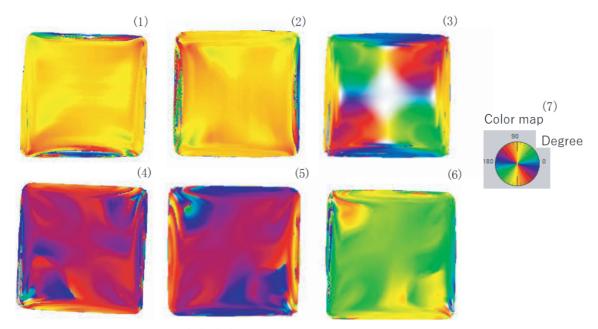


Fig. 5 2D birefringence image. (1)-(3) Images observed from the X, Y, and Z axes of the parallel model, respectively (reference Fig. 2(2)). (4)-(6) Images observed from the A, B, and C planes of the tilt model, respectively (reference Fig. 2(3)). (7) Color vs. angle index when the birefringence retardation angle is displayed in color.

い. なお、ピーク強度が弱い回折縞も多数観測された. これは 等傾角干渉といわれ、界面による反射・透過の違いによる光路 長の位相差が原因で生じる干渉縞である⁴.

3.2 複屈折測定

サンプルの各軸に対して、各3点でセナルモン法による複屈 折の予備測定を行った。その結果、87-97.5 度内で複屈折効果 を確認した。場所により複屈折が異なったが、複屈折による透 過光の像が二重に見ることはなかった。

次に 2D 複屈折測定をおこなった. その結果、積層方向から見た場合、水平方向の屈折率とは別に、積層方向の屈折率は異なる値をとることを観測し、測定結果を $\mathbf{Fig.5}$ に示した. カラー勾配は複屈折のレターデーション(屈折率の違いによる位相差)を角度表示($\mathbf{Fig.5}(7)$)で示したものである.

プリンタヘッドの走査方向と一致する方向に積層させたサンプルでは、Z 軸から見た場合、4 つ角を中心に4 重極を示す複屈折を観測した(Fig.5(1))。また、中心部分の複屈折の角度は小さかった。その他、X、Y 軸から撮影された画像を見ると面全体で同じような複屈折の数値を示した(Fig.5(2)、(3))。

プリンタヘッドの走査方向に対して 45 度傾けた方向に積層 させたサンプルでは、積層方向に沿って複屈折の数値は大きかった(Fig. 5(4)-(6)). 特に、積層距離の長い対角線上に複屈折の効果が大きかった。反対に、積層距離の短い角部では複屈折の効果は小さかった。

3.3 エリプソメトリによる多層膜屈折率測定

エリプソメトリによる全層からの屈折率を測定した。測定位置はサンプル各表面の中心点($\mathbf{Fig.6}$ 右上図参照)、光源からの射出光は直径 $300\,\mu\mathrm{m}$ であるが、入射角をもってサンプル表

面に光が入射するのでスポットサイズは約 $300~\mu\text{m} \times 500~\mu\text{m}$ の 楕円型となる。測定・解析結果を元にした屈折率を Fig. 6 に示す。測定サンプルや測定位置により屈折率の差は小数点第三位で違いが表れた。波長 632.14~nm で屈折率はデータ解析の数値で、 $1.505\sim1.510~\text{o}$ 間であった。界面間の厚さが $16~\mu\text{m}$ と厚いために界面とバルクの屈折率をそれぞれ分離して求めることはできなかった。サンプル $A\sim C$ を見てもわかるように、同一サンプルでも測定ヵ所により屈折率が小数点第三位以下で異なっていた。同じ積層方向から測定したそれぞれ異なるサンプルのsample A,D,E 間でも同様に屈折率が小数点第三位以下で異なっていた。

3.4 透過・反射測定及び実体顕微鏡観察による透過・反射 測定

初期値として回転ステージのマイクロメータの目盛りをゼロ度として、徐々に回転させた。最初、界面付近でレーザ光の全反射(Fig.7(1))が確認されたが、回転ステージ6度付近より界面を透過するレーザ光が出始め、9度で反射光と透過光が半々になった(Fig.7(2))。この時点でサンプル内をレーザ光が大きく分散して通過するようになった。さらに回転ステージを回転させると14度10分で、レーザ光がほぼ界面を透過するようになった(Fig.7(3))。エリプソメトリによる屈折率測定から全層表面の屈折率はわかっているので、これを元に界面・バルクの屈折率差を次節で算出する。

3.5 フレネルの公式による解析

積層界面における透過率・反射率の解析に利用する式について簡単に説明する。スネルの法則を Fig.8 左図と式 1 に示す。ここで,入射電場(p 偏光 $E_{p'}$, s 偏光 $E_{s'}$),透過電場(p 偏光 $E_{p'}$, s 偏光 $E_{s'}$), 直層の屈

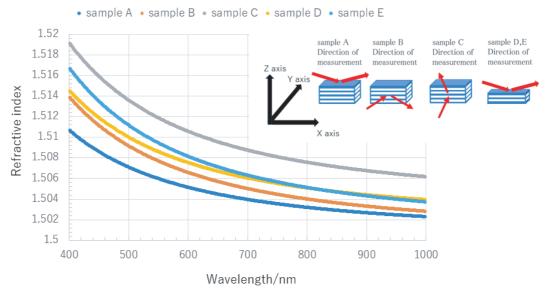


Fig. 6 Refractive index diagram depicting all samples, presenting wavelengths of 400–1000 nm. The direction of measurement of the samples is shown in the smaller figure.

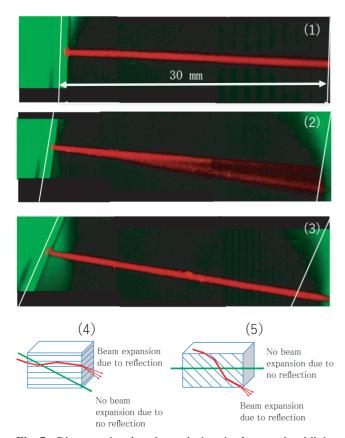


Fig. 7 Diagram showing the optical path of transmitted light inside transparent resin (30 mm side length) with a stereomicroscope. (1)-(3) Parallel model where the sample rotation is 0° , 9° , and 14° , respectively. (4) Parallel model and beam transport model with a sample rotation of 0° . (5) Tilted model and beam transport model with a sample rotation of 0° .

折率を n_{i} , i+1 層の屈折率を n_{i+1} , i 層の入射・反射角 θ_{i} , i+1 層の透過角 θ_{i+1} とした。フレネルの公式に従い式 2、3の $r_{p,i}$, $t_{p,i}$, $t_{s,i}$, $t_{s,i}$ は、それぞれ i 層番目のp 偏光の反射係数、透過係数、s 偏光の反射係数、透過係数を示す(Fig. 8 右図)。ここで、大気中の屈折率 n_{0} , 界面の屈折率 $n_{interface}$, バルクの屈折率 n_{bulk} とした。式 4 は、反射係数、透過係数と反射率、透過率の関係を示したものである。光を吸収しない物質の場合、式 5 に示すように反射率と透過率を足すと 1 となり保存する。データ解析には、フレネルの公式の反射率を利用した。透過係数・反射係数を元に反射率($R_{p,i}$ or $R_{s,i}$)、透過率($T_{p,i}$ or $T_{s,i}$)を示すと式 4 となる。

次に、屈折率データ、透過・反射の画像とこれらの式を使い 界面の屈折率を算出する. 算出の手順を以下に示す.

- 1. サンプル端面とレーザ光の入射角を決める.
- 2. データ解析値からバルクの屈折率を決め、界面の屈折率をパラメータとして試行値として入れる.

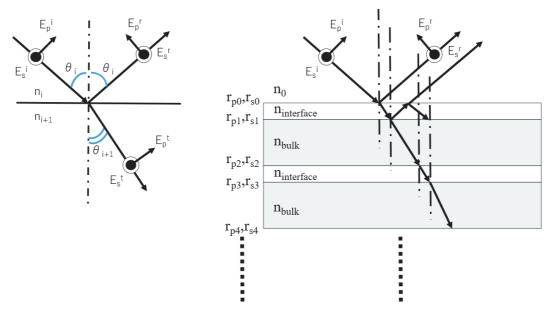


Fig. 8 Transmission/reflection light diagram of the surface and multilayer film. N_0 is the refractive index of the atmosphere, $n_{interface}$ is the interface, and n_{bulk} is the bulk refractive index. E_p and E_s indicate the p-and s-polarized electric fields, respectively. The figure on the left shows the transmission/reflection diagram of the surface, and the figure on the right shows the transmission/reflection diagram of the multilayer film.

- 3. スネルの法則の式(式1)を使い、サンプル端面からバルクへの透過角を算出する.
- 4. サンプル端面からの透過角を元に, 第三層までの界面とバルク入射角, 透過角を算出する (式1).
- 5. 第三層までフレネルの公式を元に反射・透過振幅を算出する(式 2, 3).
- 6. 反射率・透過率を算出する (式 4, 5).
- 7. 実体顕微鏡観察による透過・反射測定の画像と比較して、 界面の屈折率の試行値を再定義、各式に代入して反射率・ 透過率を算出する(手順2から7を繰り返す).
- 8. 透過・反射測定の画像と反射率・透過率がほぼ一致したと ころで、界面の屈折率を決定する.

例えば、透過・反射測定の画像、スネルの法則とフレネルの公式からバルクの屈折率を 1.508 とすると、界面の屈折率は約 1.501 と求められ、波長 632.8 nm で界面とバルクの屈折率差が約 0.007 程度の差があることが分かった。サンプルの回転角度9度(臨界角)において、第一層から第三層界面までの反射率を考慮すると、p 偏光と s 偏光の透過率と反射率のそれぞれ合計した比は 0.508:0.492 となる。なお、透明樹脂に光の吸収がないと仮定してこの比を算出した.

3.6 光線追跡法を利用した光学シミュレーション

光散乱効果を含めた光学シミュレーションにより,積層界面の光学的性質について調べる。シミュレーションコードは,光線行列解析 7 ,フレネルの公式 4 ,透過型回折格子 4 ,Mie 散乱 8,9,10 を含めた光線追跡法を採用した(**Fig. 9**)。光学シミュレーションに利用した数式を以下に示す。

光線行列解析に利用した転送行列は,式6に示した.rは光線の進行方向とは垂直な座標軸を取り,進行方向の座標を1,

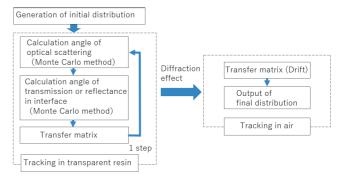


Fig. 9 Optical simulation calculation procedure.

ステップ幅を d, レーザ波長を λ , とした. 入射側の屈折率を n_n , 射出側の n_{n+1} とした. 透明樹脂内では,ステップごとに 転送行列を計算するとともにモンテカルロ法を使い散乱角や界 面での反射角,透過角を計算した. 透明樹脂から光線が射出す る端面でのみ回折効果を計算した. 散乱角,反射角と回折角が ゼロでない場合は,転送行列で求めた dr/dl に散乱角 θ , や反射角 θ , を足し合わせて,次のステップの転送行列を計算する こととした. 大気中では転送行列のみ計算を行い,計算時間を 節約するために大気中のステップ幅はドリフト空間の長さに一致させた. なお,バルク・界面の屈折率はそれぞれ一様かつ界面の面粗さはないものと仮定した.

レイリー散乱や屈折率のムラによる光散乱光も取り入れてある Mie 散乱を利用した. Mie 散乱の計算式を式 7一式 14 に示

した 10 . 散乱角 θ_r に依存する散乱強度 $I(\theta_r)$ を式 7 に示す. 散 乱強度の因子は二成分に分割でき無限級数の和としてあらわさ れることが知られている (式8). 散乱粒子の光学的な大きさ を示すパラメータを α 、散乱粒子の相対的な屈折率を m. r_s を 散乱粒子半径, ns, nm はそれぞれ散乱体と媒質の屈折率を示 す (式 9). 式 8 に使われる係数 a_n , π_n は式 10 に示す. ここ で、 $J_n(x)$ をベッセル関数として、半整数ベッセル関数を使い 式 11 に各関数を定義する. 散乱粒子数 N, 散乱長 L による多 重散乱による I を式 12、その散乱断面積 $\sigma(\theta_r)$ を式 13、散乱光 強度分布 $F(\theta_r)$ を式 14 に示す. 散乱断面積 $\sigma(\theta_r)$ は N 個の散 乱粒子に散乱された全エネルギーから N 個の単位面積に入射 した全エネルギーを割った値である 10 . 散乱粒子数 $N \times$ 散乱長 Lと散乱光強度分布の θ_r は、解析的に決定できないのでモン テカルロ法を使い各ステップごとに求めた. 単位体積当たり散 乱する確率 $Ps = 1 - \exp(-N \times \sigma(\theta_r) \times L)$ とし Ps より小さな乱 数値を取ったとき Mie 散乱を計算することとした10). なお, 極座標系の定義により $r\theta_r$ 面とは垂直な角度を φ とし、級数和 n の最大値は α をもとに決定した (通常 n の最大値は 10 を超 えることはない). また、本論文では $N \times L$ は Mie 散乱を計算 するパラメータとしμm 単位で示した.

 $\sigma(\theta_r) = \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\theta_r} I(\theta_r) \sin \theta_r d\theta_r d\varphi$

$$F(\theta_r) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_r} I(\theta_r) \sin \theta_r d\theta_r d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} I(\theta_r) \sin \theta_r d\theta_r d\varphi} \qquad \qquad \vec{x}$$
 14

界面での光が透過または反射するかについても、式4の透過 率・反射率を使いモンテカルロ法を利用して決定した. 透過ま たは反射角は、入射角とバルク・界面の屈折率をもとにスネル の法則(式1)を利用した.

透過型の回折格子の式を以下に示す.

 $d_d(\sin\theta_r + \sin i) = n_d\lambda$ 式 15 なお、積層間隔を d_d 、回折角を θ_r 、サンプルに対してレーザ 光の入射角をi, 回折の次数を n_d とした. 回折縞の次数nは モンテカルロ法により決定した.

上記の式を使い光学シミュレーションを行った結果について 述べる (Fig. 10). サンプルの大きさを 30 mm キューブとし, 大気中のドリフト空間の長さを 30 mm とした。初期レーザ光 半径を1 mm (1σ) のガウス分布とし、レーザ光の拡がり角を 1.35 mrad (1σ) とし、波長は 632.8 nm である. 透明樹脂のバ ルクの屈折率を 1.5080、界面の屈折率と散乱体の屈折率を 1.5006 とし、界面間隔を 16 µm、散乱体として半球面状 (プリ ンタヘッドのローラー面が弧を描いているため) に散乱すると して半径を $1 \mu m$ と仮定した. サイズパラメータ α は 14.91 と なる. 回折効果の実測では界面間隔は $16.82\,\mu\mathrm{m}$ であり、AM の積層ピッチは $16 \mu m$ であった. おおよそ測定誤差は $1 \mu m$ で あったので、実測値をもとに界面の厚さを1μm と仮定した. アクリル系樹脂の光散乱は、屈折率の差からでも発生するため に散乱体の半径を界面の膜厚と一致させた. 回折次数, N×L をパラメータとしてシミュレーションを行った. 光線の数を 10 万本, ステップ幅を 0.1 μm とした. 計算効率を上げるため に、光学シミュレーションは Intel の Core i9 (3.60 GHz) を使 い、OpenMP で並列計算を行った¹¹⁾.

Fig. 10(1)に初期分布図を示した. Fig. 10(2), (3)に $N \times L$ を $16 \mu m$ または $160 \mu m$ として、回折の最大次数を 10とした場合のドリフト端面でレーザ光分布図を示した. Fig. 3 (2)のレーザ光の分布とよく合うことがわかる. 散乱長はサイ ズパラメータ α を14.91として、モンテカルロ法で散乱長を計 算するとLはおおよそ $1\sim2\mu m$ 以下の値をとることが分かっ たので、 $L=1.6 \mu m$ として設定したが、散乱体の密度がわから ないため、Nの値が不明なので $N \times L$ をパラメータとして採用 した.

次に、Mie 散乱がない条件で、樹脂に入射する角度を 0 度 (Fig. 10(4)), 10.8 度 (Fig. 10(5)), 18 度 (Fig. 10(6)) の 場合についてドリフト端面でレーザ光分布図を示す. 0度と18 度の場合は、レーザ光の分岐は現れなかった (Fig. 7(1), (3)). 10.8 度は、界面付近の屈折率差によるレーザ光の分岐 があり、さらに反射もあるためにレーザ光の分布は大きく離れ る形となった. これは、Fig.7(2)のレーザ光の分岐を再現す る結果となった.

最後に、Mie 散乱がある条件で、透明樹脂に入射する角度を 10.8 度 (Fig. 10(7)), 18 度 (Fig. 10(8)) の場合についてド リフト端面でレーザ光分布図を示す. $N \times L$ を $16 \mu m$ とした.

式 12

式 13

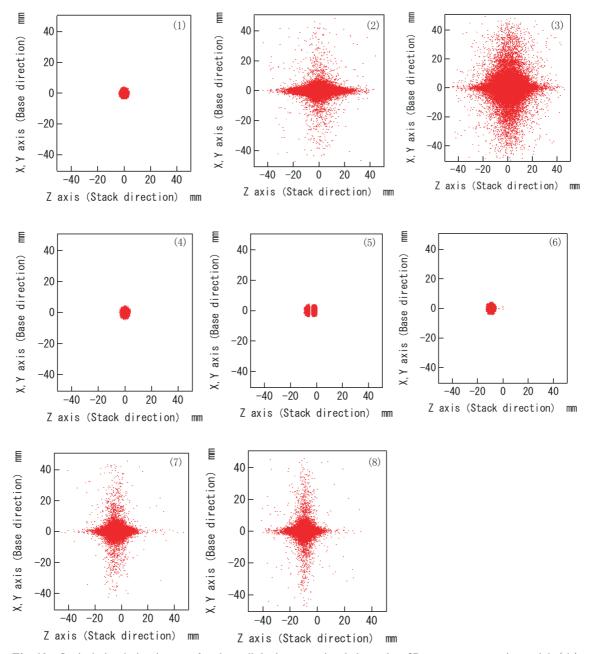


Fig. 10 Optical simulation image after laser light is transmitted through a 3D transparent resin model. (1) Initial distribution map. (2) Light scattering and Fresnel formula as a 1 μ m scatterer (N×scattering length = 16×10^{-6}). (3) Light scattering and Fresnel formula as a 1 μ m scatterer (N×scattering length = 160×10^{-6}). (5) Effect of the difference in refractive index at the interface. (4)-(6) show the transparent resin at an angle of incidence of 0°, 10.8°, and 18°, respectively. At 10.8°, a branch of the optical path appeared owing to the difference in the refractive index. (7) and (8) Light scattering as a 1 μ m scatterer (N×scattering length = 16×10^{-6}), Fresnel formula, and diffraction effect (up to order 10). Image (7) has an angle of incidence of 10.8°, and image (8) has an angle of incidence of 18°.

Mie 散乱効果によりレーザ光分布が拡がり、透明樹脂に対する 入射角度があるために左側にシフトしたことが示された.

結論として、Mie 散乱、フレネルの公式と透過型回折格子を取り入れた光線行列解析で測定結果(Fig. 3(2), (3))を再現する事ができた。

4. まとめと考察

3D 造形直後の表面の粗さからくる透明樹脂内部が見えない原因は、本論文では議論しない。造形直後の表面の粗さは、バフ研磨ないしバレル研磨を行うと表面粗さによる光散乱は曇りの主な原因になるとは考えられない。Fig.1(1)、(3)、(4)

と Fig. 3.(3)-(6)を対応させて考えても回折効果と光散乱が曇りの支配的な原因とは考えられない。 Fig. 1(2)と Fig. 3.(1), (2)は対応関係にあり,界面と平行になるように光を入射させると透明樹脂内部は曇って,内部の構造体が不鮮明となる。 Fig. 1(2)や Fig. 2(4)の平行モデルで,Z 軸を中心にサンプルを回転させたとしても 360 度どの方向からみてもサンプル内は曇って見える。 反対に,X 軸ないし Y 軸を中心にサンプルを回転させると,臨界角度を越えたあたりからサンプル内は鮮明に見えて,サンプル反対側の景色も見えるようになった

界面とバルクに屈折率差があると、界面に平行に入射した光は全反射を起こしながら光転送を行うことが一般的に知られている。これを応用した例が光ファイバや光導波路である。屈折率差が小さいと全反射がおこる角度の範囲は狭められ、界面を透過できる入射角の範囲が拡がる。この点を踏まえて以下議論する

測定結果から、本 3D 造形に対して積層方向と垂直な面から 反対側を見たときの曇りの主な原因は、バルク・界面の屈折率 差による全反射・反射が原因であると考えられる。界面での透 過光・反射光を見てみると、積層界面とレーザ光線の入射角が サンプルの回転角度で 81 度の臨界角(分岐する二つの光線強 度が半々となる角度)になると光線は二つに分岐され、臨界角 より大きくなると界面で全反射が起こることが、スネルの法則 等から理解できる。また、実際には、界面での面粗さや屈折率 ムラがあるため臨界角にゆらぎがあり、光線自体が広角で分散 していると考えられる。また、臨界角より低角度入射(サンプ ルの回転角度 75.5 度以下)では、光線の拡がりは確認できて いないので、面粗さや屈折率差の影響をほぼ受けないで光が透 過していると考えられる(透過率 99 % 以上).

積層方向に対して、立方体の面を 45 度傾けた 3D 造形品で 測定を行うと、立方体の面と垂直にレーザ光を入射させても、バルクを透過した像がゆがむことがなかった。レーザ光は界面 のところでほぼ 99%以上透過しており、反射は無視できると 考えられる。積層界面への入射角が、臨界角より低角度入射に 設定することにより、6 面から垂直に見た場合、透明樹脂内の 曇り現象を回避することができた (Fig. 3(4)-(6)). なお、この条件では立方体の対角線軸から見ると透明樹脂内部が曇って見える.

本光学的性質から、透明樹脂内の曇って見える軸を回転させることにより任意の方向にずらすことは、光学原理的にも正しい操作であることがわかる。臨界角を事前に把握して、見せたい軸方向と見せたくない軸方向をあらかじめ決め、積層方向を制御することにより、電子雲などのような物理量を表現する構造体を、任意のどの方向から見ても鮮明に表現する条件を簡単に計算することができることがわかった。

その他の現象について簡単に述べる. 回折現象を測定すると確かに積層ピッチにあった回折光が見受けられる (Fig. 3). これらの干渉縞を避けるためには, 積層ピッチを大きくとると緩和される. ただし, 肉眼で透明樹脂内の構造体を見るだけならば, 等傾角干渉は問題とならない.

その他として、プリンタヘッドにとりついているローラーで

積層面をならしながら紫外線ランプで固めるために、高分子素 材特有の複屈折効果も確認された(Fig. 5). 複屈折の2つの光 軸は、垂直であるために、透明樹脂内の構造体を見るのに像が 二重に見える等の問題は生じない. 複屈折が曇り現象の主な原 因なるとは考えられない.

また、紫外線硬化樹脂を紫外線ランプで完全に固めるには、数十秒の時間が必要とされている。その間に数層を積層させながら3D造形が行われる。ローラーによる上からの圧力と、透明樹脂が固まる際に伸縮などによる応力が加わる。積層及び紫外線硬化させる過程で、バルク・界面での屈折率のムラ(Fig. 5、Fig. 6)、界面の面粗さが起こっていると考えられる。これらのムラがなくなれば、曇り現象が大きく緩和される。

エリプソメトリ測定からの屈折率の絶対値について、データ解析の結果として小数以下 6 桁まで算出しているが、屈折率の測定精度としては絶対値で 2 桁程度と考えられる。理由は、エリプソメトリは高感度な測定を可能にするが、解析の精度はサンプルによっても異なり、一般的に樹脂は Si ウェハや真空成膜した薄膜よりは平滑・均一性は低いことからも、有効桁数の絶対値は小数点 2 桁程度であり、3 桁目からデータ解析値による数値であり絶対値を保証するものではない¹²⁾. しかし、実際には屈折率差によるレーザ光が分岐・回折現象もあり、積層界面の境界線も目視できること、研磨は 3 日間バレル研磨で行っており、面精度などはサンプル間で違いがないと考えられるので、小数点第三位以下は絶対値として利用するには注意が必要であるが、各サンプル間、測定面や測定位置での屈折率差を相対的に議論する場合には問題ないと考えている.

今回の光学シミュレーションでは、バルク・界面の屈折率は 一様かつ界面の面粗さはない理想化したモデルで計算を行っ た. Fig. 3 に現れる透過したレーザ光スポットの周辺の光散乱 (Mie 散乱) の現象を表現することができた. セナルモン法に よる測定では、検光子を回転させたときに消光が確認されたの で、光散乱の効果は小さいと考えられ、曇り現象の主な原因で はないことが予想された. また, 光散乱が原因であるとする と、サンプルの回転や積層界面の向きを変えても光散乱の効果 は消えるとは考えられないので、曇り現象はなくならないと考 えられる. しかし、実際には、サンプルの回転や積層界面の向 きを変えると曇り現象なくなるので、光散乱が支配的な原因で はないと考えられる. 実際に、光学シミュレーションでは、サ ンプルを回転させるても (積層の向きを回転), 光散乱の効果 に変化はなかった. 本光学実験と光学シミュレーションから光 散乱が支配的な原因ではないと結論づけた. ただし, Fig. 3 (1)のレーザの透過光の像は(ひょうたん型), 界面の粗さや 屈折率のムラが関係しているのではないかと考えられるが、本 研究では原因を特定することができなかった.

複屈折のために屈折率の異方性による光の伝搬速度の違い、 界面やバルクの屈折率のムラや界面の面粗さなどによる反射・ 散乱効果や波動光学を取り入れた光学シミュレーションに取り 入れると、より正確な光学的性質の評価などが行える。より現 実に近い条件で行う場合には、ボクセルなど(例えば FAV¹³⁾) を使い、透明樹脂内の屈折率のムラや界面での面粗さを取り入 れた光学シミュレーションを行うと、より現実に近い光学評価 を行えるものと考えられる.

5. 結 論

本報告の結論として、インクジェット型 AM で 3D 造形した積層界面に対して低角度入射で光を透過させた場合、バルク・界面の屈折率差による反射の影響を避けることができ、曇り現象を回避することができた。また、回折、複屈折などの効果は、透過した光の像をゆがめるほどの効果はなかった。

6. 謝辞

松本宗久(現・信越化学工業株式会社)にはいろいろとご助言を賜ったので、この場をお借りして感謝を申し上げる.地方独立行政法人東京都立産業技術研究センターには、レーザ顕微鏡、2D 複屈折装置を利用させていただき、海老澤瑞穂には、エリプソメトリ測定とデータ解析をしただくとともに、複屈折と屈折率測定に関するご助言を賜ったので、この場をお借りして感謝を申し上げる。本技術は、文部科学省 HPCI 戦略プログラム分野 2「新物質・エネルギー創成」、ポスト「京」重点課題(7)「次世代の産業を支える新機能デバイス・高性能材料の創成」、「元素戦略プロジェクト〈拠点形成型〉基盤的計算機シミュレーション手法の検討」の研究活動の一環として得られた成果である。

参考文献

- J. Yamazaki and H. Kouta, "Visualization of physical quantities in space using Adddtive Manufacturing and future application of Voxel-based 3D Data Format FAV," Journal of the Imaging Society of Japan, Imaging Today 240, 58, 397-405, 2019.
- Toshiyasu Tadokoro, "Spectroscopic Ellipsometry: Fundamentals and Applications," Journal of the Imaging Society of Japan, Imaging Today 193, 50, 439-447, 2019.
- 3) Hiroyuki Fujiwara, "Spectroscopic Ellipsometry 2^{nd} ," Maruzen publication, 2011.
- 4) Max Born, Emil Wolf, et al, "Principles of Optics 7th," 1999.
- Akinori Shibuya, Kazuto Kunita and Shigeo Koizumi, "High Sensitive Photopolymerization Initiator System using Violet Laser and Its Application to Photopolymer CTP plate," Journal of Photopolymer Science and Technology, 26, 249–254, 2013.
- https://www.marubeni-sys.com/3dprinter/lab/what_3d (Accessed 2020-2-12).
- Toru Kusakawa, "Lens optics," TOKAI UNIVERSITY PRESS, 1988.
- 8) http://www.atmo.arizona.edu/students/courselinks/spring 09/atmo656b/maetzler_mie_v2.pdf#search=%27MATLAB+Functions+for+Mie%27 (Accessed 2020-2-12).

- Takamitsu Okumura et al, "Highly-efficient backlight for liquid crystal display having no optical films," APPLIED PHYSICS LETTERS. 83, 2515 (2003).
- Keiichi Mochizuki, "Novel high quality LED lighting using highly scattered optical transmission polymer," Doctor thesis, Keio University (2016).
- Masaaki Geshi, "The Art of High Performance Computing for Computational Science, Vol. 1," Springer-verlag, (2019).
- 12) Mizue Ebisawa, private communications.
- 13) Japanese Industrial Standards, JIS. B 9442 (2019).



山崎 淳

東京大学物性研究所計算物質科学研究センター技術専門職員. 1996 年北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科修士課程修了. 1998 年シグマ光機株式会社を経て東京大学に文部技官として採用される. 2014 年より Additive Manufacturing を使った可視化技術の開発などを担当した.



古宇田 光

東京大学物性研究所計算物質科学研究センタープリンシパル URA. 1988 年学習院大学大学院理学系研究科博士前期課程修了. その後NECに入社し, 光学結晶, 光通信モジュール等の研究開発を実施. 1999 年東工大で博士(工学)取得. 2010年より東京大学でスーパーコンピュータと物質科学に関連した複数の国家プロジェクトのマネジメントを担当.



菊池 健一

丸紅情報システムズ株式会社 製造ソリューション事業本部 スペシャリスト. 2001 年埼玉大学工学部機械工学科修了. 同年現社に入社. 製造業向けのソフト, ハードウェアの輸入商材を取り扱う. 2019 年事業構想大学大学院事業構想研究科修士課程修了. 2019年まで AM 事業に従事し, 2020年より非接触測定器を主担当.