

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/031989 A1

(51) 国際特許分類:

B28B 1/30 (2006.01) B33Y 10/00 (2015.01)
B29C 64/135 (2017.01) B33Y 70/00 (2015.01)
B29C 64/314 (2017.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/030788

(22) 国際出願日: 2019年8月5日(05.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-147688 2018年8月6日(06.08.2018) JP

(71) 出願人:株式会社写真化学(SHASHIN KAGAKU CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒6040847 京都府京都市中京区烏丸通二条下ル秋野々町518番地

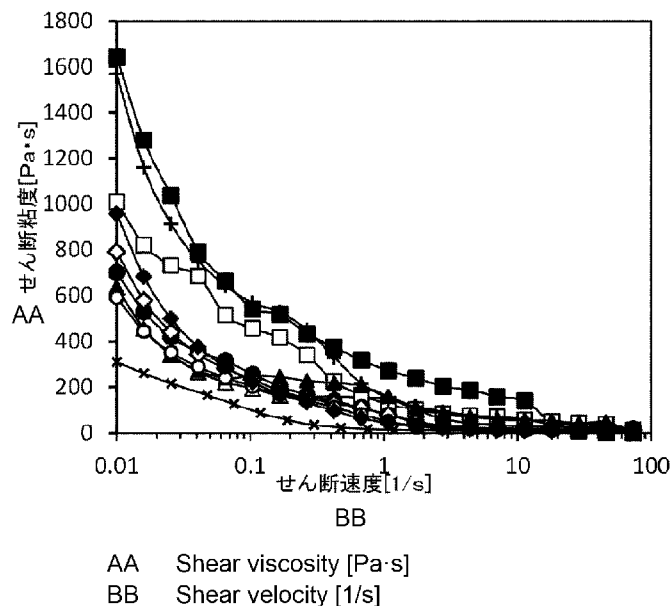
Kyoto (JP). 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 桐原 聡秀 (KIRIHARA, Soshu); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 法貴 哲夫(HOKI, Tetsuo); 〒6040847 京都府京都市中京区烏丸通二条下ル秋野々町518番地 株式会社写真化学内 Kyoto (JP). 松原 明男(MATSUBARA, Akio); 〒6040847 京都府京都市中京区烏丸通二条下ル秋野々町518番地 株式会社写真化学内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人森脇特許事務所 (MORIWAKI IP, P.C.); 〒6008411 京都府京都

(54) Title: SLURRY FOR PHOTOFABRICATION AND METHOD FOR MANUFACTURING PHOTOFABRICATED ARTICLE USING SAME

(54) 発明の名称: 光造形用スラリー及びそれを用いた光造形物の製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a slurry to be used in photofabrication for manufacturing a highly detailed three-dimensional fabricated article, and a photofabrication method in which this slurry is used. [Solution] A slurry for photofabrication can achieve both coating characteristics and at-rest shape retention characteristics by: including a photocurable resin, first inorganic particles, and second inorganic particles; the average particle diameter of the first inorganic particles being 1 - 5 μ m; the particle diameter of the second inorganic particles being no more than 0.22 times that of the first inorganic particles; the volume ratio of the second inorganic particles to the first inorganic particles being at least 0.01; and the viscosity at shear velocities of 10 1/s and 0.01 1/s being 50 Pa・s or less and 500 Pa・s or more, respectively. By forming a pattern using laser light in a layer of this slurry, a highly detailed three-dimensional photofabricated article

市下京区烏丸通四条下ル水銀屋町 6 3
7 第五長谷ビル Kyoto (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

can be manufactured.

(57) 要約: 【課題】 高精細な三次元の造形物を製造する光造形技術に使用されるスラリー及びそれを用いた光造形方法を提供する。【解決手段】 光硬化性樹脂と第1の無機粒子及び第2の無機粒子とを含有し、第1の無機粒子の平均粒径は1~5 [μm] であり、第2の無機粒子の粒子径は第1の無機粒子の0.22倍以下であり、第1の無機粒子に対する第2の無機粒子の体積比率は0.01以上であり、せん断速度10 [$1/s$] 及び0.01 [$1/s$] における粘度を、それぞれ50 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$] 以下及び500 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$] 以上とすることにより、塗布特性と静止時の形状維持特性を両立することができる光造形用スラリーを提供することができる。本スラリーの層にレーザー光によりパターンを形成することで、高精細な3次元光造形物を製造することができる。

明 細 書

発明の名称：

光造形用スラリー及びそれを用いた光造形物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、三次元の造形物を製造する光造形技術に使用されるスラリー及びそれを用いた光造形物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 三次元の造形物を製造する技術として、光造形技術が知られている。

光造形技術は、光硬化性樹脂に光を照射して硬化する工程を繰り返して、三次元の造形物を製造する技術である。また、光硬化性樹脂にセラミックや金属の無機粒子を混合したスラリーに光を照射して硬化させ、得られた光硬化物から樹脂成分を除去し、無機成分を焼結させることによって、無機成分の骨格を有する三次元の造形物を得る方法も知られている。例えば特許文献 1 に示す光造形装置を用い、造形テーブル上にスラリーの薄層を塗布し、紫外線レーザーを走査し、所定のパターン形状にスラリーを硬化させるという工程を繰り返し、立体的に硬化された光硬化物を形成し、未硬化のスラリーを除去後、脱脂・焼結して樹脂成分を除去することにより、三次元の造形物を製造する。

光造形技術に使用されるスラリーは、リコータにより均一な層を塗布する際には良好な流動性を備え、塗布完了後は形状を維持するというチクソトロピー性を備える必要がある。

[0003] また、精密で微細な構造を有する造形物を製造するには、一度に塗布するスラリー層の厚みを薄くする必要があるが、スラリーに含有させる無機粒子の粒径が 10 [μm] より大きいと、スラリー層の表面の平滑性が低下して、高精細な造形が困難になる。そのため 10 [μm] 以下という微細な粒径の無機粒子を混合したスラリーが必要である。（例えば特許文献 2、3）

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2018-20521号公報

特許文献2：特開2001-26609号公報

特許文献3：特開2007-237683号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 高精細な造形物を製造するため、スラリーに含有させる無機粒子の粒径を小さくすると、無機粒子の凝集により、樹脂に無機粒子を均一に混合させることが困難になる。これを避けるために、無機粒子の含有率を低くすると、硬化した光硬化物を焼結した際に収縮シクラック等の不具合が発生し、光造形物の歩留まりを低下させるという問題がある。

また、スラリーは、塗布時には低い粘度を有し、塗布後には高い粘度を有するというチクソトロピー性を備える必要があるが、含有させる無機粒子の粒径を大きくすると、十分なチクソトロピー性を実現することが困難になる。

[0006] 上記課題を鑑み、本発明は、微細な粒径の無機粒子を含有するとともに、十分なチクソトロピー性を実現することができる光造形用スラリー及びそれを用いた光造形物の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る光造形用スラリーは、

第1の無機粒子と第2の無機粒子と光硬化性樹脂とを含み、

前記第1の無機粒子の平均粒径は1～5 [μm] であり、

前記第2の無機粒子の平均粒径は、前記第1の無機粒子の平均粒径の0.22倍以下であり、

前記第1の無機粒子に対する前記第2の無機粒子の体積比率は、0.01以上であり、

せん断速度10 [$1/\text{s}$] における粘度は50 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$] 以下であり、

せん断速度 $0.01 [1/s]$ における粘度は $500 [Pa \cdot s]$ 以上である、

ことを特徴とする。

[0008] このような光造形用スラリーとすることで、良好なチクソトロピー性を備えた高精細な光造形物を製造するためのスラリーを得ることができる。

[0009] このような特性を有するスラリーとすることで、スラリーを均一に塗布するとともに、スラリーの積層が可能となり、高精細な3次元構造の光造形物の製造が容易になる。

[0010] また、本発明に係る光造形用スラリーは、
前記第1の無機粒子の体積比率が固化限界値以上であることを特徴とする。

[0011] また、本発明に係る光造形用スラリーは、
前記第1の無機粒子と前記第2の無機粒子を合わせた体積比率は $65 \sim 70 [vol\%]$ であることを特徴とする。

[0012] また、本発明に係る光造形用スラリーは、
前記第1の無機粒子に対する前記第2の無機粒子の体積比率が、 $0.10 \sim 0.15$ であることを特徴とする。

[0013] このような光造形用スラリーを用いることにより、前記光造形用スラリーから形成される光硬化物を焼結する際の収縮を低減し、高精細な光造形物を、精度良く製造することが可能となる。

[0014] 本発明に係る光造形物の製造方法は、
上記の光造形用スラリーを吐出する第1の工程と、
前記光造形用スラリーを引き延ばし厚さ $5 \sim 200 [\mu m]$ のスラリー層を形成する第2の工程と、
所定のパターン形状に走査してレーザー光を前記スラリー層に照射する第3の工程と、
前記第1、第2及び第3の工程を繰り返し、前記スラリー層から光硬化物を形成する工程と、
前記光硬化物を熱処理し前記光硬化性樹脂を除去する第1の熱処理工程と

、

前記第 1 の熱処理工程の後に前記光硬化物を熱処理し焼結する第 2 の熱処理工程と

を含むことを特徴とする。

[0015] 本発明に係る光造形物の製造方法は、

前記第 1 の工程又は前記第 1 の工程と前記第 2 の工程において、前記光造形用スラリーの温度を 35～60 [°C] に保持することを特徴とする。

[0016] このような光造形物の製造方法により、高精細な光造形物を容易に再現性よく製造することができる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、微細な粒径の無機粒子を高密度で含有するとともに、十分なチクソトロピー性を実現することができる光造形用スラリー及びそれを用いた光造形方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]光造形装置の主要部分を示す概念図。

[図2] 2種の粒子による最密充填状態を示す図。

[図3]粘度のせん断速度依存性。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、図面を参照して本発明の実施形態について説明する。但し、以下の実施形態は、いずれも本発明の要旨の認定において限定的な解釈を与えるものではない。また、同一又は同種の部材については同じ参照符号を付して、説明を省略することがある。

[0020] なお、無機粒子の粒子径は対数正規分布に従い、無機粒子の「平均粒径」とは、粒子径の粒度分布における積算値 50%での粒子径のことを意味する。粒子径（粒径）の測定は、湿式レーザー回折・散乱法（Microtrac MT330）及びSEM観察測定を用いた。

[0021] （実施形態 1）

以下、光造形技術に使用する光硬化性樹脂に無機粒子を含有するスラリー

について説明する。

[0022] <光造形物の製造工程>

図1は、特許文献1に開示される光造形装置の主要部分を示す概念図である。

図1(a)に示すように、光造形用スラリー1は、ディスペンサー2から吐出され、補助テーブル3の上面に堆積される。

その後、図1(b)に示すように、リコータ4は、造形テーブル5の上方で図中Y方向に、例えば速度1～5[m m/s]で移動し、補助テーブル3の上面に堆積されたスラリー1を、造形テーブル5の造形面5a上に引き延ばし、均一な厚さのスラリー層1aを形成する。なお、リコータ4の移動速度は、スラリー1の粘度特性、塗布厚により適宜調整される。

リコータ4の速度は、例えば、スラリー層1aの厚み50[μm]に対して、典型的なせん断速度として20～200[1/s]となるように設定するのであれば、上記の速度1～5[m m/s]となる。なお、リコータ4の速度はスラリー1の特性、特に後述するチクソトロピー性に依存する。

スラリー層1aの厚さは、5～200[μm]であり、さらに、高精細な光造形物を製造するために好適なスラリー層1aの厚さは5～50[μm]である。

スラリー層1aの厚さは、リコータ4のZ方向の高さにより調整することができる。

すなわち、造形面5a（又は後述する、直前に形成されたスラリー層1a）の上面（表面）が構成するXY平面とリコータ4の下端部が通過するXY平面とがZ方向に形成する間隔により、リコータ4の移動によって形成するスラリー層1aの厚さが決定される。

[0023] その後、形成されたスラリー層1aには、スラリー1に含有される光硬化性樹脂の感光波長を有するレーザー光が走査露光される。

レーザー光の光路は、図示しないレンズやミラーを用いた光学系により制御され、XY平面上の所定のパターンにレーザー光が走査される。

レーザー光が照射された箇所では、スラリー 1 に含有される光硬化性樹脂が光化学反応により硬化する。その結果、スラリー層 1 a 内のスラリー 1 のうち、走査露光された所定のパターンの箇所が硬化され、硬化層 6 が形成される。レーザー光が照射されなかった箇所は、未硬化のスラリー 1 のまま残る。

[0024] その後、造形テーブル 5 が、スラリー層 1 a の厚さに相当する距離、例えば $5 \sim 200 [\mu\text{m}]$ 、Z 方向に移動（降下）する。その結果、硬化層 6 の上面が、補助テーブル 3 と同じ高さになり、図 1（a）に示した状態となる。

ここで、光造形用スラリー 1 をディスペンサー 2 から吐出する第 1 の工程と、光造形用スラリー 1 をリコータ 4 により引き延ばし、硬化層 6 上に新たなスラリー層 1 a を形成する第 2 の工程と、スラリー層 1 a にレーザー光を所定のパターン形状に照射する第 3 の工程を繰り返す。

[0025] 以上の工程が所定の回数繰り返され、硬化層 6 が Z 方向に積層される。積層された硬化層 6 は、所定の 3 次元形状に硬化された光硬化物を形成している。

[0026] スラリー 1 は、上記のように吐出工程と引き延ばす工程に使用され、吐出工程と引き延ばす工程が繰り返されてスラリー層が積層されるため、チクソトロピー性を有することが好ましい。チクソトロピー性とは、静止状態では高い粘度を有し、せん断速度が高くなると粘度が低下することをいう。せん断速度が高い状態で低い粘度を有することにより、スラリー 1 を吐出し、引き延ばすことが可能となる。静止状態で高い粘度を有することにより、積層されたスラリー層の形状維持が可能となる。せん断速度が高い状態で低い粘度を有するとは、好適には、せん断速度 $10 [1/s]$ において、 $50 [\text{Pa} \cdot \text{s}]$ 以下である。ここで、せん断速度 $10 [1/s]$ は、リコータ 4 の移動速度を考慮した値である。静止状態で高い粘度を有するとは、好適には、せん断速度 $0.01 [1/s]$ において、 $500 [\text{Pa} \cdot \text{s}]$ 以上である。

[0027] 上記チクソトロピー性を有するスラリーを用いて、例えばせん断速度 $10 [1/s]$ 以上の速さで、リコータ 4 により引き延ばすことで均一に再現性よくスラリーの層を順次積層することができる。ここで、積層数が増大するに従って、積層された未硬化のスラリーに加わる重力が増大するため、積層された状態で塗布後の形状を維持するためにはスラリーに高い粘度が要求される。せん断速度 $0.01 [1/s]$ において、 $500 [Pa \cdot s]$ 以上であるスラリーを用いれば、積層されたスラリー層の形状を維持でき、その結果として、精度の高い三次元造形物を得ることができる。

[0028] なお、塗布時の粘度を低減するため、ディスペンサー 2、リコータ 4 及び補助テーブル 3 の温度をコントロールし、スラリー 1 の温度を $35^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ に保持してもよい。特に、チクソトロピー性により、静止時の粘度が非常に高い場合、ディスペンサー 2 からの吐出が困難になることがある。

その場合、少なくともディスペンサー 2 及びリコータ 4 の温度を $35 \sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲で保持することにより、スラリー 1 の粘度が低減し、スラリー 1 の吐出を滑らかに行うことができる。

ただし、保持温度が 60°C を超えると、光硬化性樹脂が熱的に反応し、光硬化性能が劣化する場合があるため、保持温度は 60°C を超えないことが好ましい。

[0029] その後、未硬化のスラリー 1 を、有機溶媒等により溶解させて除去し、所定の 3 次元形状に硬化された領域を光硬化物として残存させる。

[0030] その後、3 次元パターン形状に硬化された光硬化物を、大気雰囲気（酸素含有雰囲気）で、例えば $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ まで徐々に昇温し、熱処理を施し、光硬化物に含有されている樹脂成分を分解して、気化させることにより脱脂する。

その後、さらに昇温し、例えば無機材料としてセラミックス粒子を用いる場合では $1500 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ の熱処理により、光硬化物に含有されている無機粒子を焼結した後、室温まで降温する。

上記脱脂の工程と、焼結の工程は引き続いて連続して行ってもよいが、別

工程として実行してもよい。

[0031] 以上の工程により、無機材料焼結体からなる高精細な3次元の光造形物を提供することができる。

[0032] <スラリー>

高精細な光造形物を得るためのスラリーに要求される事項としては、（１）光硬化体を形成する際の工程上の要求からのチクソトロピー性を有すること、（２）焼結工程における収縮が低減されていることの２点が挙げられる。本発では、光硬化性樹脂と無機粒子を主たる構成成分とし、無機粒子の粒径及び含有率を特定の範囲にすることによって、上記の要求を同時に満たすスラリーを提供する。

[0033] <無機粒子の粒径>

本発明にかかるスラリーは、２種の異なる平均粒径を有する無機粒子及び液状の光硬化性樹脂を含有する。異なる平均粒径を有する無機粒子のうち、粒径の大きい方を第１の無機粒子、小さい方を第２の無機粒子とする。

[0034] 第１の無機粒子の平均粒径の好適な範囲は１～５μmである。第１の無機粒子の平均粒径が５μmを超えると、スラリー層の厚みに対して無機粒子が大きくなり過ぎ、引き延ばし工程においてスラリー層が均一に形成されない場合が生じ、また形成されるスラリー層の平滑性が不十分となる。１μm未満であると、無機粒子による凝集力が強くなり、スラリーの粘度が高くなり、工程上要求される流動性を確保できなくなる。

[0035] 第２の無機粒子は、第１の無機粒子と比較して充分小さいことを特徴とする。充分小さいとは、第１の無機粒子が充填された隙間に、第２の無機粒子が入り込むことができる程度の差があることをいう。このように大きさが充分異なる２種の粒子が混在することによって、第２の無機粒子が無ければ光硬化性樹脂によって占められたであろうスラリー内の空間が、第２の無機粒子によって置き換えられる。この結果、第１の無機粒子が単独で配合される場合との比較において、単位体積あたりのスラリーにおける無機粒子が占める体積の割合、即ち無機粒子の含有率を高めることができる。無機粒子の含

有率が高いことは、焼結工程での収縮を抑制するうえで有効である。

[0036] さらに、第1の無機粒子の隙間に第2の無機粒子が存在し、その関係が特定の範囲であることによって、チクソトロピー性が呈される。チクソトロピー性を示す理由は必ずしも明確になってはいないが、以下の理由から、粒子の幾何学的配置に依存すると考えられる。

[0037] 有機樹脂からなる分散媒にミクロンオーダーの無機粒子が高充填された系では、無機粒子同士は、互いに斥力で反発し合い、周辺に存在する粒子との斥力が釣り合った配置まで動いて止まるため、最密充填構造に近い構造を取ると考えられる。このとき、斥力によって粒子同士が影響を及ぼし合って拘束しているため、これがマクロの視点からは、粘性が高い状態として観察される。外部から力を加えると、粒子が拘束し合って形成しているネットワーク構造が壊れ、粘度が下がり始める。ネットワーク構造の強さは、粒子の幾何学的配置に依存する。また、対象とする現象に相当するせん断力と、ネットワーク構造を解くために要する力との関係も、その現象においてチクソトロピー性が得られるかに関与する。

[0038] 第2の無機粒子の平均粒径の好適な範囲は、第1の無機粒子の平均粒径の0.22倍以下である。第1の無機粒子の粒径が1～5 μm である場合、第2の無機粒子の粒径は、1.1 μm 以下であることが好ましい。1.1 μm を超えると、第1の無機粒子に対して大きくなり過ぎ、無機粒子の含有率を高めると同時にチクソトロピー性を呈する効果が期待できない。第2の粒子の粒径は、0.05 μm 未満であると、第2の無機粒子が凝集しやすくなり、凝集粒塊が生じ、粒塊を解砕することが難しくなる。下限値としての0.05 μm を、粒径1～5 μm に対する倍率に換算すると、0.05倍以下となる。

[0039] 第1の無機粒子に対する第2の無機粒子の体積比率は、0.01以上である。0.01未満であると、第1の無機粒子の間の隙間を置換する効果が小さ過ぎる。さらに好適には、0.1～0.15である。なお、体積比率の算出において、粒子の体積が直接計測できないときは、重量と密度から算出し

た体積の値を用いる。第1の無機粒子と第2の無機粒子として同種の素材を用いるときは、体積比率は、重量比率と等しい。

[0040] 図2は、2種の粒子による最密充填状態を示す。まず樹脂がない状態で異なる粒径を有する2種の無機粒子を配列させる状況を想定する。理想的には、球形粒子の六方最密充填構造の第1の無機粒子の配置を想定し、第1の無機粒子間に、小さい粒径の第2の無機粒子を内接するように配置することで稠密構造を実現させることができる。

図2は、2つの異なる粒子による最密充填の状態を示し、点線は、第1の無機粒子に相当し、実線は第2の無機粒子に相当する。

最密充填の状態での第2の無機粒子の平均粒径は、幾何学的考察により、第1の無機粒子の平均粒径の0.22倍となる。このときの第1の無機粒子の体積比率：第2の無機粒子の体積比率の比は、1：0.01である。

<スラリーの各成分>

無機粒子としては、金属粒子、セラミック粒子を使用することができる。セラミック材料として、例えばアルミナを使用できるが、その他シリカ、ジルコニア等が使用できる。

[0041] 光硬化性樹脂としては、特に限定しないが、光造形精度の良好な、例えばアクリル系樹脂を好適に使用することができる。

レーザー光による微細なパターンを形成するため、レーザー光の侵入深さとして、例えば5～200 [μm] の樹脂を好適に使用できる。

また、無機粒子との濡れ性を調整するため、界面活性剤を含有させてもよい。

[0042] <スラリー組成と粘度特性の検証>

無機粒子の粒径や体積比を変えてスラリーを作製し、得られたスラリーの粘度特性を検証した。第1の無機粒子として平均粒径1.6 [μm] のアルミナ粒子、第2の無機粒子として平均粒径0.18 [μm] のアルミナ粒子、液状の光硬化性樹脂として以下に示す組成のものをを用いた。

・メトキシプロピレングリコールアクリレート 11.1 g

- ・ トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレート 4
- ・ 1 g
- ・ 1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.8 g
- ・ 日本油脂（株）製アリルエーテルコポリマー（分散剤） 1.0 g

これらの無機粒子と光硬化性樹脂との混合は、混合対象物を容器に収容し、容器に対して公転及び自転運動を付与することで攪拌及び脱泡処理を行う公・自転型攪拌脱泡装置を用いて実行した。

作製されたスラリーは、チクソトロピー特性を評価するため、粘度のせん断速度依存性を、アントンパール・ジャパン社製レオメータ 型式MCR 302ST、平行プレート25mmφを用い、設定温度23℃にて測定した。

[0043] 第1の無機粒子、第2の無機粒子及び光硬化性樹脂の体積比率を変え、種々のスラリーのサンプルを作製した。表1に各サンプルの条件をまとめる。

表1にはスラリーの各サンプルに対して、チクソトロピー性についての判定結果を記載する。判定基準は、せん断速度10[1/s]において、50[Pa・s]以下、せん断速度0.01[1/s]において、500[Pa・s]以上をOKとし、それ以外をNGとした。なお、粘度測定不能の場合（例えば固化した場合）もNGと判定した。

表1では、1種類の平均粒径の無機粒子を含有するスラリーを比較例と記載している。

また、図3に、サンプル1、4-10、12-13の粘度のせん断速度依存性を比較して示す。

[0044] 表1

	体積比率[vol%]			含有量[vol%]	体積比 [-]	判定	
	第1の無機粒子	第2の無機粒子	樹脂			結果	判定内容
サンプル1	60.0	0.0	40.0	60.0	0.00	NG	0.01[η]時の粘度が低い
サンプル2	65.0	0.0	35.0	65.0	0.00	NG	固化(粘度計測不可)
サンプル3	0.0	60.0	40.0	60.0	—	NG	スラリー調整不可
サンプル4	64.4	0.8	34.8	65.2	0.01	NG	10[η]時の粘度が高い
サンプル5	63.5	2.5	34.0	66.0	0.04	NG	10[η]時の粘度が高い
サンプル6	61.8	4.9	33.3	66.7	0.08	NG	10[η]時の粘度が高い
サンプル7	60.8	6.4	32.8	67.2	0.11	OK	
サンプル8	60.5	7.1	32.4	67.6	0.12	OK	
サンプル9	59.9	7.9	32.2	67.8	0.13	OK	
サンプル10	59.4	8.6	32.0	68.0	0.14	OK	
サンプル11	59.0	9.3	31.7	68.3	0.16	NG	固化(粘度計測不可)
サンプル12	63.5	4.8	31.7	68.3	0.08	NG	10[η]時の粘度が高い
サンプル13	61.9	6.9	31.2	68.8	0.11	OK	

[0045] まず比較対象として、1種の平均粒径の無機粒子を用いたスラリーの特性について説明し、その後、2種の平均粒径の無機粒子を用いたスラリーの特性について説明する。

サンプル1（比較例1）

無機粒子として、第1の無機粒子のみを光硬化性樹脂に60 [vol%] 添加し、公自転攪拌装置により攪拌・脱泡処理し、混合した。

サンプル1はチクソトロピー性を有し、高いせん断速度での判定基準は満足するが、図3の×に示すように、低いせん断速度での判定基準を満足せず、積層数が増大するに従って未硬化スラリー層の高さ保持が困難となり、その上に描画した時に高さ変位による造形形状の歪みを発生する危険性があり、高精細な光造形用スラリーとしての使用は困難である。

[0046] サンプル2（比較例2）

無機粒子として、第1の無機粒子のみを光硬化性樹脂に65 [vol%] 添加し、公自転攪拌装置により攪拌・脱泡処理し、混合して、サンプル2のスラリーを作製した。

第1の無機粒子は凝集することなく光硬化性樹脂との混合は可能であるが、混合後のサンプル2は固化してしまい、粘度の測定が不可能であった。そのため、単独で光硬化性樹脂に第1の無機粒子を添加した場合に、スラリーが固化する限界値（スラリーが固化する最小の体積比率、以下、“固化限界値”と称す）が、60～65 [vol%] の範囲に存在することが理解でき

る。

すなわち、サンプル 2 のスラリーは、静止状態での形状の維持を確保することは可能であるが、光造形装置のリコータ 4 により、均一なスラリー層を塗布することはできず、光造形用スラリーとしての使用は困難である。

[0047] サンプル 1 及びサンプル 2 の結果から、第 1 の無機粒子のみの組成では、無機粒子の含有率（体積比率）を変化させることで粘度の調整は可能ではあるが、含有率が高いと固化により塗布に適さず、含有率が低いと静止状態での形状維持が困難であり、光造形に適したチクソトロピー性を有するスラリーを再現性良く供給することが困難であることが理解できる。

[0048] サンプル 3（比較例 3）

無機粒子として、第 2 の無機粒子のみを光硬化性樹脂に 60 [vol %] 添加し、公自転攪拌装置により攪拌・脱泡処理し、混合し、サンプル 3 を作製した。しかしながら、第 2 の無機粒子が凝集してしまい、光硬化性樹脂との均一な混合ができず、粘度の測定が不可能であった。

なお、第 2 の無機粒子を光硬化性樹脂に 65 [vol %] 添加した場合も同様に第 2 の無機粒子が凝集し、光硬化性樹脂との均一な混合ができなかった。

サンプル 1、2 及びサンプル 3 との比較から、無機粒子の含有率が同一の体積比率であっても、無機粒子の粒径が微細化することにより、樹脂との混合が困難になることが理解できる。

[0049] サンプル 4～13（実施例及び比較例）

サンプル 4～13 は、光硬化性樹脂に第 1 の無機粒子及び第 2 の無機粒子の体積比率を変えて、公自転攪拌装置により攪拌・脱泡処理し、混合したスラリーである。

表 1 において、第 1 の無機粒子に対する第 2 の無機粒子の体積比率が 0.1 以上 0.15 以下のサンプル 7～10、13 は、チクソトロピー性の判定基準を満たし、光造形用スラリーに適したサンプルであることが理解できる。なお、サンプル 11 は、混合後の静止状態で固化してしまい、粘度測定不

能であるため判定はNGとした。

図3に、サンプル4 (■)、5 (□)、6 (▲)、7 (●)、8 (◇)、9 (○)、10 (◆)、12 (+)、13 (△)の粘度のせん断速度依存性を示す。サンプル4-6、12は、せん断速度10 [1/s]での粘度の値が高いため、このスラリーを、リコータ等を用いて引き延ばすことによってスラリー層を形成しようとした場合は、塗膜切れが起こり、連続したスラリー層を安定して作成することができない。

[0050] 体積比率が同等の65 [vol %] 付近のサンプル同士を比較すると、含有する無機粒子が第1の無機粒子のみの場合、スラリーは固化してしまう(サンプル2)。第2の無機粒子のみであると、凝集が起こりやすい粒径のため、スラリーを調製すること自体ができない(サンプル3)。しかしながら、第1の無機粒子と第2の無機粒子を組み合わせると、低速域(< 1 [1/s])及び高速域(> 1 [1/s])ともに粘性を示すスラリーが得られる(サンプル4)。しかしながら、このスラリーを用いて高精細な光造形物を製造するには、この段階ではまだ高速域における粘性が高過ぎ、適当でない。第2の粒子の比率を増すことによって、良好なチクソトロピー性を実現するスラリーが得られる領域がある(サンプル7~10、13)。このとき、第1の粒子の体積比率は、すなわち、第1の無機粒子を単独で添加した場合にスラリーが固化してしまうような(固化限界値以上の)体積比率で無機粒子を含有するサンプルに対しても、第1の無機粒子と第2の無機粒子を組み合わせると、(判定がOKの)良好なチクソトロピー性を有するスラリーを得ることができる。

サンプル7~10、13は、第1の無機粒子のみによるサンプル1及び2における含有量より高い含有量で無機粒子を含むため、これらのサンプルを用いて光造形物を製造すれば、光硬化物中の無機粒子の密度が高く、すなわち除去及び焼結の工程時に除去される樹脂成分が少ないために、焼結時の収縮を低減できる。

[0051] 上記結果から、第1の無機粒子と第2の無機粒子を合わせた体積比率は6

5～70 [%]であることが好適である。また、本発明における無機粒子の組み合わせによれば、上記体積比率であっても良好なチクソトロピー性を有し、光造形物を製造するために適したスラリーを提供できる。

[0052] また、第1の無機粒子の粒径（平均粒径1.6 μm ）に対する第2の無機粒子の粒径を、0.22倍以下、好適には0.11倍（平均粒径0.18 [μm]）とし、第1の無機粒子の体積比率に対する第2の無機粒子の体積比率を0.10～0.15に設定することで、高精度な光造形技術に使用可能なスラリーを得ることができる。

[0053] なお、本発明のスラリーによれば、せん断速度が高速領域における粘度のせん断速度依存性が小さく、安定した状態で、スラリーを光造形装置の造形ステージに塗布できる。

[0054] <結論>

光硬化性樹脂に、1～5 [μm]の微細な第1の無機粒子と、粒子径が第1の無機粒子の粒子径の0.22倍以下、0.05倍以上の粒子径の第2の無機粒子とを混合し、分散させることで、良好なチクソトロピー性を有するスラリーを得ることができる。

得られたスラリーを、光造形装置において、10 [$1/\text{s}$]以上のせん断速度で塗布することにより、5～200 [μm]の薄いスラリー層を形成し、レーザー光により、所定のパターンにスキャンする工程を繰り返すことで、高精細な3次元形状にパターンニングされた硬化スラリーの光硬化物を製作することができる。スラリーが硬化された3次元構造の光硬化物を脱脂及び焼結することで3次元の光造形物を再現性よく製造することができる。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明によれば、高精細な三次元の造形物を製造するためのスラリー及びそれを用いた光造形物の製造方法を提供することができ、産業上の利用可能性は高い。

符号の説明

[0056] 1 スラリー

- 1 a スラリー層
- 2 ディスペンサー
- 3 補助テーブル
- 4 リコータ
- 5 造形テーブル
- 5 a 造形面
- 6 硬化層

請求の範囲

- [請求項1] 第1の無機粒子と第2の無機粒子と光硬化性樹脂とを含み、
前記第1の無機粒子の平均粒径は1～5 [μm] であり、
前記第2の無機粒子の平均粒径は、前記第1の無機粒子の平均粒径の0.22倍以下であり、
前記第1の無機粒子に対する前記第2の無機粒子の体積比率は、0.01以上であり、
せん断速度10 [$1/\text{s}$] における粘度は50 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$] 以下であり、
せん断速度0.01 [$1/\text{s}$] における粘度は500 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$] 以上である、
ことを特徴とする光造形用スラリー。
- [請求項2] 前記第1の無機粒子の体積比率が固化限界値以上である
ことを特徴とする請求項1記載の光造形用スラリー。
- [請求項3] 前記第1の無機粒子と前記第2の無機粒子を合わせた体積比率は65～70 [$\text{vol}\%$] である
ことを特徴とする請求項1又は2記載の光造形用スラリー。
- [請求項4] 前記第1の無機粒子に対する前記第2の無機粒子の体積比率が、0.10～0.15である
ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の光造形用スラリー。
- [請求項5] 請求項1乃至4のいずれか1項記載の光造形用スラリーを吐出する
第1の工程と、
前記光造形用スラリーを引き延ばし厚さ5～200 [μm] のスラリー層を形成する第2の工程と、
所定のパターン形状に走査してレーザー光を前記スラリー層に照射する第3の工程と、
前記第1、第2及び第3の工程を繰り返し、前記スラリー層から光

硬化物を形成する工程と、

前記光硬化物を熱処理し前記光硬化性樹脂を除去する第 1 の熱処理工程と、

前記第 1 の熱処理工程の後に前記光硬化物を熱処理し焼結する第 2 の熱処理工程と

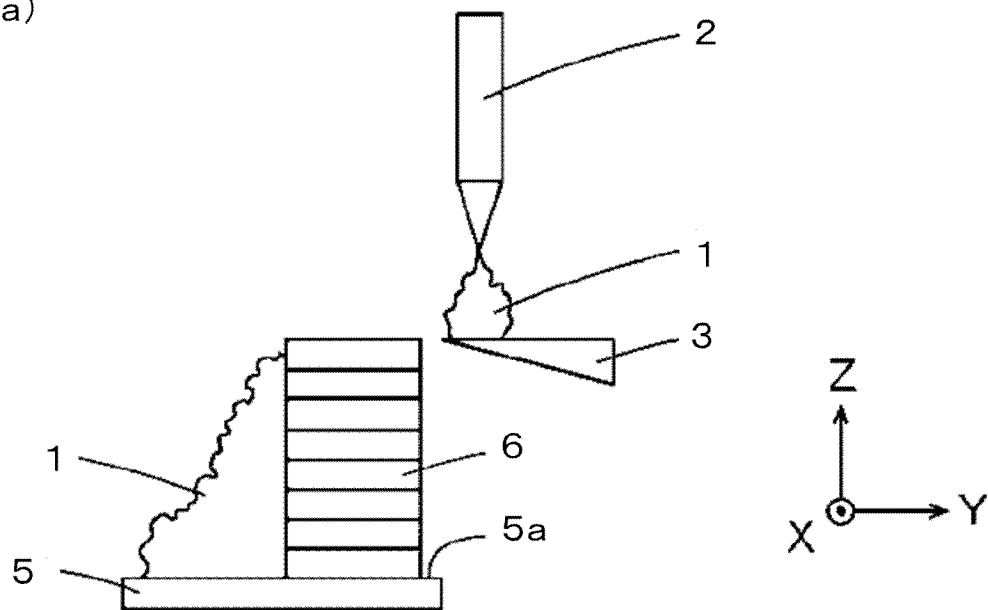
を含むことを特徴とする光造形物の製造方法。

[請求項6]

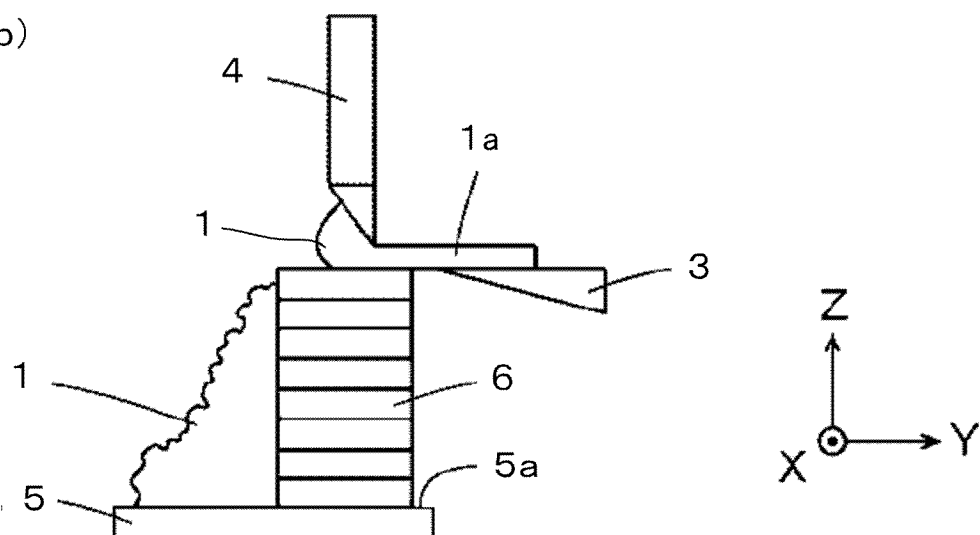
前記第 1 の工程又は前記第 1 の工程と前記第 2 の工程において、前記スラリーの温度を 35 ～ 60 [°C] に保持することを特徴とする請求項 5 記載の光造形物の製造方法。

[図1]

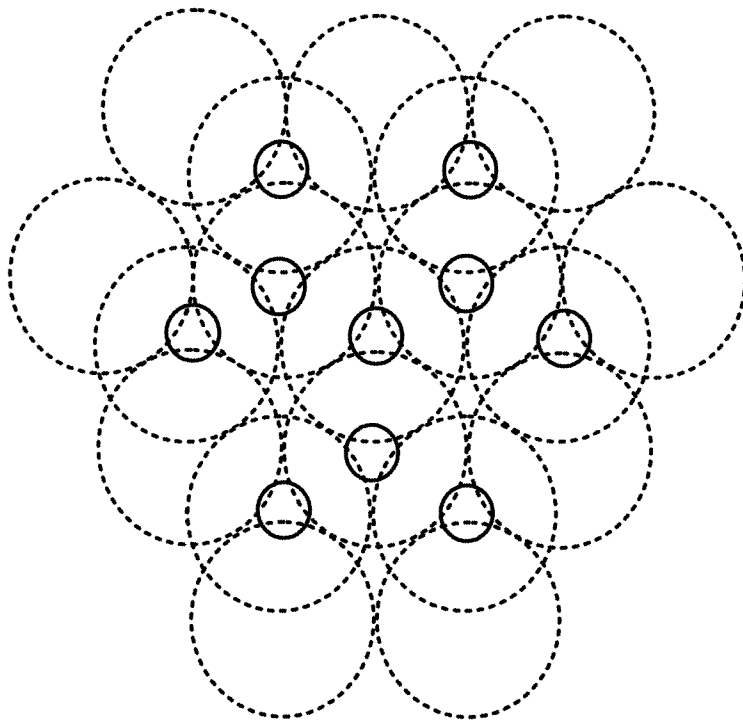
(a)



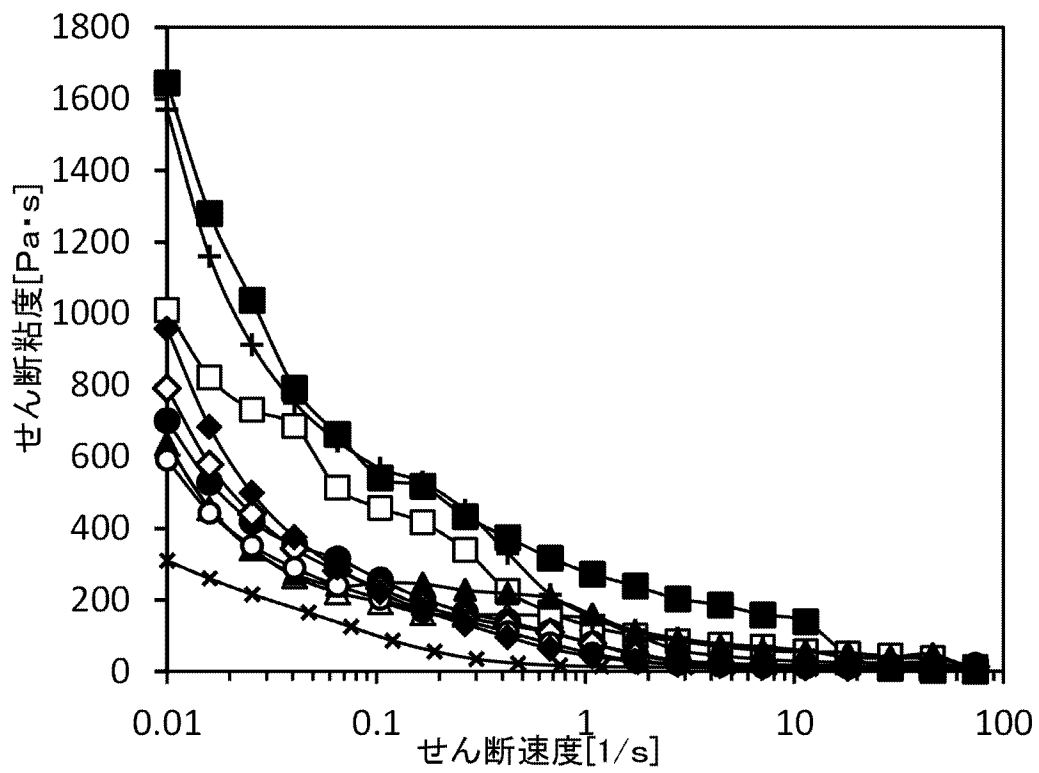
(b)



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/030788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B28B1/30 (2006.01) i, B29C64/135 (2017.01) i, B29C64/314 (2017.01) i,
B33Y10/00 (2015.01) i, B33Y70/00 (2015.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B28B1/30, B29C64/135, B29C64/314, B33Y10/00, B33Y70/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-205485 A (SEIKO EPSON CORP.) 19 November 2015, claims & TW 201609606 A & US 2016/0325356 A1, claims	1-6
A	JP 2017-132092 A (NORITAKE CO., LTD.) 03 August 2017, claims (Family: none)	1-6
A	JP 2017-214658 A (FUJIMI INCORPORATED) 07 December 2017, claims & EP 3159141 A1 & CN 106457668 A & US 2017/0189960 A1, claims	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 October 2019 (07.10.2019)

Date of mailing of the international search report
21 October 2019 (21.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/030788

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-337201 A (HOSOKAWA MICRON CORPORATION) 28 November 2003, claims (Family: none)	1-6
A	JP 2005-67998 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 17 March 2005, claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B28B1/30(2006.01)i, B29C64/135(2017.01)i, B29C64/314(2017.01)i, B33Y10/00(2015.01)i, B33Y70/00(2015.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B28B1/30, B29C64/135, B29C64/314, B33Y10/00, B33Y70/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-205485 A (セイコーエプソン株式会社) 2015.11.19, 特許請求の範囲 & TW 201609606 A & US 2016/0325356 A1, claim	1-6
A	JP 2017-132092 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2017.08.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2017-214658 A (株式会社フジミインコーポレーテッド) 2017.12.07, 特許請求の範囲 & EP 3159141 A1 & CN 106457668 A & US 2017/0189960 A1, claim	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.10.2019

国際調査報告の発送日

21.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西垣 歩美

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

1190

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-337201 A (ホソカワミクロン株式会社) 2003. 11. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-67998 A (株式会社村田製作所) 2005. 03. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6