



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I717379 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：105125946

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 15 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)****G03F7/038 (2006.01)****G03F7/20 (2006.01)****B29C59/02 (2006.01)****B29C59/16 (2006.01)****B33Y10/00 (2015.01)**

(30)優先權：2015/08/26 日本

2015-167157

(71)申請人：日商長瀨化成股份有限公司 (日本) NAGASE CHEMTEX CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：渡部功治 WATANABE, KOJI (JP)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

(56)參考文獻：

TW 200844658A

TW 201006660A

JP H02-135350A

JP 2004-144869A

JP 2004-149755A

US 5091283A

US 2012/0251829A1

US 2013/0001834A1

WO 2014/093142A1

審查人員：黃珈菱

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 22 頁

(54)名稱

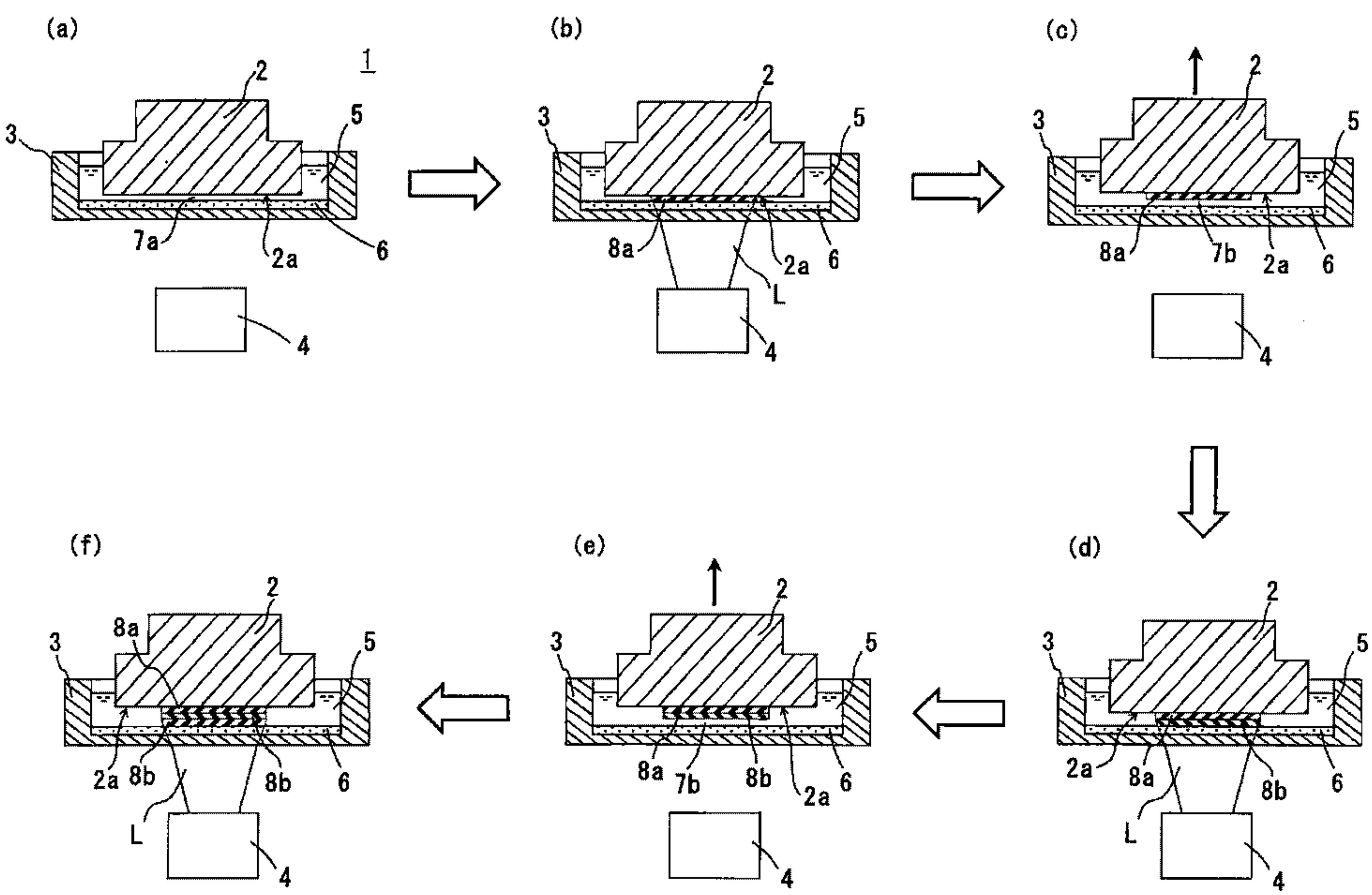
圖案化材料、圖案化方法、及圖案化裝置

(57)摘要

本發明提供一種三維光造形用圖案化材料，其可提升硬化速度，並同時可抑制三維造形物的收縮。三維光造形用圖案化材料含有酞酸二烯丙酯預聚物、光硬化性單體、及光聚合起始劑，且在室溫下為液狀。圖案化材料適合於以面曝光來進行的圖案化。在酞酸二烯丙酯預聚物及光硬化性單體的總量中，酞酸二烯丙酯預聚物所占的比例為例如 5~40 質量%。

A patterning material for stereolithography has an improved hardening rate and suppresses the contraction of three-dimensional objects produced. The patterning material for stereolithography includes a diallyl phthalate prepolymer, a photocurable monomer, and a photopolymerization initiator, and is liquid at room temperature. The patterning material is suitable for patterning by surface exposure. The ratio of the diallyl phthalate prepolymer to the total amount of the diallyl phthalate prepolymer and the photocurable monomer is, for example, 5 to 40% by mass.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

- 1 . . . 圖案化裝置
- 2 . . . 平台
- 2a . . . 圖案形成面
- 3 . . . 樹脂槽
- 4 . . . 投影機
- 5 . . . 圖案化材料
- 6 . . . 脫模劑層
- 7a . . . 液膜
- 7b . . . 另一個液膜
- 8a . . . 圖案
- 8b . . . 另一個圖案
- L . . . 光

I717379

申請案號：105125946

公告本

申請日：105.08.15

IPC分類：

【發明摘要】

【中文發明名稱】

圖案化材料、圖案化方法、及圖案化裝置

【英文發明名稱】

PATTERNING MATERIAL, PATTERNING METHOD, AND PATTERNING APPARATUS

【中文】

本發明提供一種三維光造形用圖案化材料，其可提升硬化速度，並同時可抑制三維造形物的收縮。三維光造形用圖案化材料含有酞酸二烯丙酯預聚物、光硬化性單體、及光聚合起始劑，且在室溫下為液狀。圖案化材料適合於以面曝光來進行的圖案化。在酞酸二烯丙酯預聚物及光硬化性單體的總量中，酞酸二烯丙酯預聚物所占的比例為例如5～40質量%。

【英文】

A patterning material for stereolithography has an improved hardening rate and suppresses the contraction of three-dimensional objects produced. The patterning material for stereolithography includes a diallyl phthalate prepolymer, a photocurable monomer, and a photopolymerization initiator, and is liquid at room temperature. The patterning material is suitable for patterning by surface exposure. The ratio of the diallyl phthalate prepolymer to the total amount of the diallyl phthalate prepolymer and the photocurable monomer is, for example, 5 to 40% by mass.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1…圖案化裝置
2…平台
2a…圖案形成面
3…樹脂槽
4…投影機
5…圖案化材料
6…脫模劑層
7a…液膜
7b…另一個液膜
8a…圖案
8b…另一個圖案
L…光

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

圖案化材料、圖案化方法、及圖案化裝置

【英文發明名稱】

PATTERNING MATERIAL, PATTERNING METHOD, AND
PATTERNING APPARATUS

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種在室溫下為液狀之三維光造形用圖案化材料、以及使用其之圖案化方法及圖案化裝置。

【先前技術】

【0002】 以3D列印機為首的三維光造形用途可採用各種曝光方法。尤其，從抑制圖案化材料的使用量的觀點來考量，有文獻提出了面曝光式的三維光造形方法。在面曝光式的情況，藉由面曝光使材料一層一層地硬化形成二維圖案，並在高度方向上重覆進行來三維化，而形成三維造形物。

【0003】 關於適合於這樣的方式的圖案化材料，專利文獻1提出了一種使用二甲基丙烯酸酯化合物的樹脂組成物。另外，關於光造形用的光硬化性材料，專利文獻2提出了一種含有三環氧化合物的材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1]日本特開 2008-189782 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2010-265408 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

三維光造形除了需要提升硬化速度之外，還需要抑制造形物的收縮。從提升造形速度或造形物的特性的觀點看來，材料的選擇也很重

第 105125946 號專利申請案說明書替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日

要。面曝光式難以控制光量或光程等，因此難以設計出能夠以高硬化速度硬化的光硬化性材料。另外，在光硬化時，若造形物的收縮發生，則造形物的再現性或尺寸精密度降低，或發生翹曲。

【0006】 本發明目的為提供一種可提升硬化速度，而且可抑制三維造形物的收縮之三維光造形用圖案化材料、圖案化方法及圖案化裝置。

[用以解決課題之手段]

【0007】 本發明的一個型態關於一種三維光造形用圖案化材料，含有酞酸二烯丙酯預聚物、光硬化性單體、及光聚合起始劑，且在室溫下為液狀。

【0008】 本發明的另一個型態關於一種圖案化方法，係對上述圖案化材料照光而形成三維造形圖案的圖案化方法，並且具有：

- (i)對平台的圖案形成面供給液狀之前述圖案化材料，形成前述圖案化材料的液膜，對前述液膜曝光，使前述液膜光硬化而形成圖案的步驟；
- (ii)在前述圖案與前述光源之間供給前述圖案化材料，進一步形成另一個液膜的步驟；及
- (iii)自前述光源對前述另一個液膜曝光，使前述另一個液膜光硬化，而在前述圖案上積層另一個圖案的步驟。

【0009】 本發明的再另一個型態關於一種圖案化裝置，係使用上述圖案化材料形成三維造形圖案所用圖案化裝置，並且具備：

平台，其具有圖案形成面；

供給單元，其供給液狀之前述圖案化材料至前述圖案形成面上，以使前述圖案化材料的液膜可形成；及

光源，其用以對前述液膜曝光，使前述液膜光硬化。

[發明效果]

【0010】 依據本發明，進行三維光造形時，可提升硬化速度，同時可抑制造形物的收縮。

【0011】 本發明的新穎特徵記載於附加的申請專利範圍，不過，

第 105125946 號專利申請案說明書替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日

本發明相關構成及內容兩者，應可藉由以下連同本發明其他目的及特徵、對照圖式的詳細說明而更清楚理解。

【圖式簡單說明】

【0012】 圖1(a)-(f)是用來說明本發明其中一個實施形態所關連的三維光造形圖案化方法的步驟的模式圖。

【實施方式】

【0013】 [三維光造形用圖案化材料]

本發明其中一個實施形態所關連的三維光造形用圖案化材料含有酞酸二烯丙酯預聚物、光硬化性單體、及光聚合起始劑，且在室溫下為液狀。這樣的圖案化材料為光硬化性材料。

【0014】 以三維光造形而言，以往是藉由對粉末或液體的光硬化性材料照射高能量的雷射光以進行點描繪的點曝光式來進行造形。但是此情況下，造形會需要很多時間。於是，從縮短造形所需時間的觀點，逐漸採用面曝光式的三維光造形方法。但是，在面曝光式的情況下，照射至材料的光量容易變少。因此，面曝光式的硬化速度正需要進一步的提升。

【0015】 另外，面曝光式難以控制光量或光程，難以使材料以高硬化速度更均勻地硬化。因此在光硬化時，會有造形物的收縮、翹曲，或形狀再現性或尺寸精密度降低的情形。這些造形物收縮的影響，在二維圖案的情況還不至於構成問題。但是，在三維光造形的情況，造形物收縮的影響容易明顯表現。

【0016】 在本實施形態中，圖案化材料具有上述組成，故可有效地進行光硬化。所以可提升硬化速度。另外，使用酞酸二烯丙酯預聚物，可大幅抑制藉由三維光造形所得到的造形物的收縮。所以，可抑制造形物的再現性或尺寸精密度降低，或翹曲的發生。

【0017】 此外，面曝光式的光造形亦稱為平面曝光式的光造形，是可先對圖案化材料中預定平面照射光線，再使已被照射的平面一次整個硬化的光造形方法。

【0018】 (酞酸二烯丙酯預聚物)

酞酸二烯丙酯預聚物是指多個酞酸二烯丙酯單元相連而成的寡聚物或聚合物，可藉由光聚合進一步高分子量化。藉由使用酞酸二烯丙酯預聚物，可使圖案化材料的硬化反應迅速進行，同時可抑制硬化時的收縮。

【0019】 酞酸二烯丙酯單元的兩個烯丙氧羰基的位置並未受到特別限制，可為鄰位(1,2-位)、間位(1,3-位)、或對位(1,4-位)的任一者。酞酸二烯丙酯預聚物可含有一種酞酸二烯丙酯單元，或可含有兩種以上的酞酸二烯丙酯單元。兩種以上的酞酸二烯丙酯單元，可列舉例如烯丙氧基羰基的取代位置不同的多個酞酸二烯丙酯單元。此外，還可使用含有 o -酞酸二烯丙酯單元的連結鏈的鄰式酞酸二烯丙酯預聚物、含有 m -酞酸二烯丙酯單元的連結鏈的異式酞酸二烯丙酯預聚物等。

【0020】 酞酸二烯丙酯預聚物的重量平均分子量為例如5,000～150,000，宜為10,000～120,000或30,000～100,000。重量平均分子量在這樣的範圍時，較容易抑制硬化時的收縮，而且容易確保高硬化速度。

【0021】 在酞酸二烯丙酯預聚物及光硬化性單體的總量中，酞酸二烯丙酯預聚物所占的比例宜為5～40質量%或5～35質量%，以10～35質量%為較佳。從更容易抑制硬化時的收縮的觀點看來，酞酸二烯丙酯預聚物的比例以25～35質量%為更佳。

圖案化材料中的酞酸二烯丙酯預聚物的含量宜為例如 5～40 質量%。

【0022】 (光硬化性單體)

光硬化性單體採用可藉由照光產生的自由基或離子等的作用而硬化(或聚合)的單體。光硬化性單體宜為具有多個聚合性官能基的多官能性單體。光硬化性單體的聚合性官能基個數為例如 2～8 個，或 3～6 個。聚合性官能基宜為乙烯基、烯丙基等的具有聚合性碳-碳不飽和鍵的基、環氧基等。

【0023】 光硬化性單體，可列舉例如丙烯酸系單體等的自由基聚

合性單體、環氧系單體、乙烯基系單體等的陽離子聚合性單體等。光硬化性單體可單獨使用一種，或可組合使用兩種以上。丙烯酸系單體等的自由基聚合性單體容易進行聚合反應，且容易得到高硬化速度。但是，在使用丙烯酸系單體等的自由基聚合性單體來進行三維光造形時，硬化時的體積收縮容易變大。本實施形態的圖案化材料由於含有酞酸二烯丙酯預聚物，因此即使在使用丙烯酸系單體等的自由基聚合性單體的情況下，仍能夠抑制硬化時的收縮，可維持高硬化速度。

【0024】 丙烯酸系單體可使用例如多元醇之(甲基)丙烯酸酯。多元醇可為例如脂肪族多元醇，亦可具有芳香環或脂肪族環。此外，本說明書中，將丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯總稱為(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯。

【0025】 脂肪族多元醇之(甲基)丙烯酸酯，可列舉例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

【0026】 具有芳香環的多元醇之(甲基)丙烯酸酯，可例示雙酚類之二(甲基)丙烯酸酯、雙酚類的環氧烷加成物之二(甲基)丙烯酸酯等。環氧烷可例示環氧乙烷及環氧丙烷。環氧烷相對於雙酚類1莫耳的加成交量為例如1~6莫耳，宜為1~4莫耳。雙酚類之二(甲基)丙烯酸酯，可列舉例如雙酚A二(甲基)丙烯酸酯等。雙酚類的環氧烷加成物之二(甲基)丙烯酸酯，可例示乙氧基化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基丙氧基化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯等。

【0027】 具有脂肪族環的多元醇之(甲基)丙烯酸酯，可列舉例如上述具有芳香環的多元醇之氫化物的(甲基)丙烯酸酯等，此外還有環己二醇二(甲基)丙烯酸酯、環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等。脂肪族環可為單環，亦可為雙環環或三環環等的交聯環。

【0028】 乙烯基系單體宜為多元醇聚(乙烯基醚)等的乙烯基醚。構成多元醇聚(乙烯基醚)的多元醇，可例示針對丙烯酸系單體所例

第 105125946 號專利申請案說明書替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日

示的多元醇。多元醇聚(乙烯基醚)的具體例，可列舉乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、三羥甲基丙烷三乙烯基醚、新戊四醇四乙烯基醚、環己二醇二乙烯基醚、環己烷二甲醇二乙烯基醚等。

【0029】 環氧系單體可列舉分子內具有2個以上的環氧基的化合物。環氧系單體可為例如有環氧環己烷環或2,3-環氧丙氧基的單體。含有環氧環己烷環的環氧系單體，可列舉例如3,4-環氧環己酸3,4-環氧環己基甲酯(DAICEL股份有限公司、Celloxide 2021P)、1-(1,2-環氧-2-丙基)-3-甲基-3,4-環氧環己烷(DAICEL股份有限公司、Celloxide 3000)、3,4-環氧環己酸酯(DAICEL股份有限公司、Celloxide 2081)。

【0030】 (光聚合起始劑)

光聚合起始劑會藉由光的作用而活性化，使酞酸二烯丙酯預聚物及/或光硬化性單體開始聚合。光聚合起始劑為例如有藉由光的作用產生自由基的自由基聚合起始劑，此外還有藉由光的作用產生鹼(或陰離子)或酸(或陽離子)的物質(具體而言，可列舉陰離子產生劑、陽離子產生劑)。光聚合起始劑可單獨使用一種，或可組合使用兩種以上。光聚合起始劑可因應光硬化性單體的種類，例如自由基聚合性或離子聚合性等來選擇。亦可因應必要組合自由基聚合起始劑與陰離子產生劑或陽離子產生劑作為光聚合起始劑。

【0031】 從容易得到高硬化速度觀點看來，光聚合起始劑宜為使用自由基聚合起始劑。尤其組合使用丙烯酸系單體等的自由基聚合性單體與自由基聚合起始劑為理想。自由基聚合起始劑(自由基光聚合起始劑)，可列舉例如烷基苯酮系光聚合起始劑、醯基氧化膦系光聚合起始劑等。

【0032】 烷基苯酮系光聚合起始劑，可列舉例如苄基二甲基縮酮、 α -羥烷基苯酮、 α -胺烷基苯酮等。 α -胺烷基苯酮，可例示2-甲基-1-(4-甲基硫代苯基)-2-嗎啉基丙-1-酮、2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮等。醯基氧化膦系光聚合起始劑，可列舉例如2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯

第 105125946 號專利申請案說明書替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日
基)-苯基氧化膦等。

【0033】 光聚合起始劑的量，相對於酞酸二烯丙酯預聚物及光硬化性單體的總量100質量份，宜為0.5～20質量份，亦可為1～15質量份或1～10質量份。光聚合起始劑的量在這樣的範圍時，容易有效地使硬化反應開始，在提高硬化速度上是有利的。從提高硬化速度的效果高的觀點看來，宜將光聚合起始劑的量定在3～15質量份或3～10質量份。

【0034】 (硫醇化合物)

圖案化材料亦可進一步含有硫醇化合物。此情況下，會發生硫醇化合物的巰基與酞酸二烯丙酯預聚物及/或光硬化性單體的碳-碳雙鍵的烯-硫醇反應，可進一步提高硬化速度。

【0035】 硫醇化合物可為具有一個巰基的單官能化合物，然而從容易提高硬化速度的觀點看來，宜為具有兩個以上的巰基的多官能化合物。在多官能硫醇化合物之中，巰基的個數為例如2～8個，宜為2～6個或2～4個。

【0036】 硫醇化合物可使用硫醇、巰基羧酸等，然而從與酞酸二烯丙酯預聚物及/或光硬化性單體的反應性高的觀點看來，宜為巰基羧酸與多元醇之酯。

硫醇化合物可單獨使用一種，或可組合使用兩種以上。

【0037】 構成上述酯的多元醇可例示針對丙烯酸系單體所例示的多元醇。尤其宜為脂肪族多元醇，其具體例子可列舉乙二醇、二乙二醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、二新戊四醇。尤其宜為C₂₋₁₀脂肪族多元醇或C₂₋₆脂肪族多元醇。

【0038】 構成酯的巰基羧酸，可列舉巰基醋酸、巰基丙酸、巰基丁酸等的巰基脂肪族羧酸等。其中尤宜為巰基C₂₋₆脂肪族羧酸。

【0039】 硫醇化合物的量，相對於酞酸二烯丙酯預聚物及光硬化性單體的總量100質量份為例如0.1～20質量份，宜為1～15質量份或1～10質量份。

【0040】 (其他)

第 105125946 號專利申請案說明書替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日

本實施形態的圖案化材料在室溫下為液狀。因此，可使硬化更均勻地進行，同時形狀再現性高。此外，本說明書中，室溫是指例如 20～35℃ 的溫度。

【0041】 一般而言，在圖案化材料含有預聚物等的高分子成分的情況，與僅含有單體作為聚合性成分的情況相比，黏度較高。因此，材料無法均勻分佈在造形部位，而會有造形物破損的情形。另外還會有在材料中有空氣混入，而得到造形物瑕疵品的情形。相對於此，在使用酞酸二烯丙酯預聚物的情況，黏度的增加並不太顯著，因此可減少造形物的破損或造形不良。

【0042】 圖案化材料亦可進一步含有其他周知的硬化性樹脂(但是，酞酸二烯丙酯預聚物及光硬化性單體除外)等。酞酸二烯丙酯預聚物及光硬化性單體除外的硬化性樹脂的比例，在圖案化材料的硬化性成分的總量中，宜定為例如少於50質量%，亦可為30質量%以下。從容易確保高硬化速度的觀點看來，這樣的硬化性樹脂的比例，在圖案化材料的硬化性成分的總量中，宜定為10質量%以下或5質量%以下。另外，圖案化材料可含有周知的添加劑。

【0043】 圖案化材料在 25℃ 下的黏度為例如 100mPa・s～15,000mPa・s，宜為500mPa・s～10,000mPa・s。在圖案化材料具有這樣的黏度的情況，可提高作業性。

此外，上述黏度可例如使用錐板型的 E 型黏度計，以 10rpm 的轉速進行測定。

【0044】 本實施形態的圖案化材料可使用點曝光式的光源來圖案化。一般而言，面曝光式與點曝光式相比，一次對圖案化材料的液膜照光的面積較大，然而照射在每單位面積的光量較低。因此，面曝光式需要進一步提升硬化速度。另一方面，在本實施形態中，可提高圖案化材料的硬化反應的速度，因此即使是面曝光式，也能夠確保高硬化速度。所以，本實施形態的圖案化材料特別適合於面曝光的圖案化。

【0045】 [圖案化方法(三維造形圖案之製造方法)及圖案化裝置]
本發明的實施形態所關連的圖案化方法，是由光源對上述圖案化材料照光，形成三維造形圖案的圖案化方法。此圖案化方法具有：使用上述圖案化材料形成圖案的步驟(i)；在圖案與光源之間形成圖案化材料的液膜的步驟(ii)；及使圖案上的液膜硬化，積層另一個圖案的步驟(iii)。

【0046】 本發明的實施形態所關連的圖案化裝置，是使用上述圖案化材料形成三維造形圖案所用的裝置。

圖案化裝置具備：具有圖案形成面的平台；在圖案形成面上供給圖案化材料的供給單元；及用以使圖案化材料的液膜光硬化的光源。

【0047】 圖1是用來說明圖案化方法的步驟的模式圖。在圖1中示意性地表示了圖案化裝置一個例子。

以下適當地參考圖式，同時對圖案化方法的各步驟及圖案化裝置的構成單元進一步詳細說明。此外，圖案形成的曝光方式並不受特別限制，可藉由點曝光或面曝光來進行。

【0048】 (i)形成圖案的步驟

在步驟(i)中，對平台的圖案形成面供給液狀圖案化材料，而形成圖案化材料的液膜。然後，對液膜曝光，使液膜光硬化，而形成圖案。

【0049】 進行圖案形成的圖案化裝置具備可形成三維造形物的平台。平台具有圖案形成面。然後，在此圖案形成面徐緩持續地積層圖案，形成三維造形物。平台只要具有圖案形成面，則其形狀、材質、及尺寸等並不受特別限制。

【0050】 在步驟(i)中，首先，在圖案形成面形成圖案化材料的液膜。

圖案化材料的供給方法及供給圖案化材料的單元，只要可在圖案形成面形成液膜，則不受特別限制，可依照所使用的圖案化裝置的構成適當地選擇。此外，此處所謂的液膜，除了包括直接在圖案形成面

第 105125946 號專利申請案說明書替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日
形成的液膜，還包括後述隔著形成於圖案形成面上的圖案(及另一個圖案)形成的另一個液膜。

【0051】 例如可藉由在樹脂槽中收納圖案化材料，並將圖案形成面浸漬在此圖案化材料中，而形成液膜(亦即可對圖案形成面供給圖案化材料)。此情況下，圖案化裝置具備例如樹脂槽作為圖案化材料的供給單元。另外還可藉由在圖案形成面塗佈圖案化材料來進行供給(亦即可形成液膜)。此情況下，圖案化裝置具備塗佈圖案化材料的塗佈機等。供給單元亦可進一步具備對樹脂槽或塗佈機供給圖案化材料的匣盒等。

【0052】 液膜的厚度只要可藉由曝光而硬化而形成圖案，則不受特別限制，例如為 $5\sim 300\ \mu\text{m}$ ，宜為 $15\sim 150\ \mu\text{m}$ 。在液膜具有這樣的厚度的情況，不僅硬化反應容易進行，而且也容易抑制硬化時的收縮。

【0053】 在步驟(ii)中，形成液膜之後，藉由自光源朝液膜照光而使液膜進行光硬化。照光能夠以周知的方法來進行。光源可採用光硬化所使用的周知的光源。在面曝光式的情況，使用投影機作為光源則為簡便。投影機可例示LCD(透射型液晶)式，LCoS(反射型液晶)式，及DLP(註冊商標、Digital Light Processing)式等。該等之中，若採用DLP投影機作為光源，則容易以低成本來設計裝置，故為適合。這是因為可沿用市售的DLP投影機，同時只需去除彩色濾光片，便可容易取出較高能量的低波長側光線。

【0054】 曝光波長可因應圖案化材料的構成成分(尤其光聚合起始劑的種類)適當地選擇。在使用自由基聚合起始劑的情況，可利用例如 $300\sim 450\text{nm}$ 波長的光線來曝光。

【0055】 圖1為使用具備樹脂槽的圖案化裝置形成三維造形圖案的情況的一例。圖案化裝置1具備：具備圖案形成面2a的平台2；收納圖案化材料5的樹脂槽3；及作為面曝光式光源的投影機4。在步驟(i)中，如(a)所示般，首先將平台2的圖案形成面2a以朝向投影機4(亦即樹脂槽3的底面)的狀態浸漬於收納在樹脂槽3的圖案化材料5。此時調整圖

第 105125946 號專利申請案說明書替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日

案形成面2a(或平台2)的高度，以使圖案形成面2a與投影機4(或樹脂槽3的底面)之間形成液膜7a。接下來，如(b)所示般，由投影機4往液膜7a照射光L(面曝光)，使液膜7a光硬化而形成圖案8a。

【0056】 在圖1所示的圖案化裝置1中，樹脂槽3具有圖案化材料5的供給單元的作用。為了使源自光源的光可照射至液膜，理想為至少樹脂槽存在於液膜與投影機4之間的部分(在圖示例中為底面)對於曝光波長為透明。

【0057】 (ii)在圖案與光源之間形成液膜的步驟

在步驟(ii)中，在步驟(i)所得到的圖案與光源之間供給圖案化材料，形成另一個液膜。亦即，在形成於圖案形成面的圖案上形成另一個液膜。

圖案化材料的供給可利用步驟(i)所記載的方法。

另一個液膜的厚度也可依照步驟(i)的液膜所記載的範圍適當地設定。

【0058】 例如在步驟(ii)中，如圖1的(c)所示般，在形成圖案8a之後，可使圖案形成面2a連同平台2一起上昇。然後，藉由在圖案8a與樹脂槽3的底面之間供給圖案化材料5，便可形成另一個液膜7b。

【0059】 圖案化裝置如上述所述般，亦可因應必要在光源與圖案形成面之間，進一步具備使平台上昇或下降的單元以供圖案化材料的液膜形成。例如在將圖案形成面浸漬於圖案化材料的狀態下形成液膜的情況，藉由具有這樣的單元，容易形成厚度適當的液膜。

【0060】 另外，在樹脂槽3的內底面亦可形成脫模劑層6，以使圖案8a容易由樹脂槽3的底面剝離。不限於此情況，只要對與硬化的液膜相接的區域的樹脂槽內壁進行脫模處理，以使硬化的圖案容易剝離即可。

【0061】 (iii)在圖案上積層另一個圖案的步驟

在步驟(iii)中，由光源對在步驟(ii)所形成的另一個液膜曝光，使另一個液膜光硬化，在圖案上積層另一個圖案(藉由另一個液膜的光硬

第 105125946 號專利申請案說明書替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日
化所得到的圖案)。以這樣的方式，圖案沿厚度方向積層，便可形成三維造形圖案。

【0062】 例如圖1的(d)所示般，由投影機4對形成於圖案8a與樹脂槽3的底面之間的另一個液膜7b曝光，使另一個液膜7b光硬化。藉由此光硬化，另一個液膜7b會轉換為另一個圖案8b。以這樣的方式，可在圖案8a積層另一個圖案8b。

光源或曝光波長等可參考步驟(i)的記載。

【0063】 (iv)重覆步驟(ii)與步驟(iii)的步驟

圖案化方法可包括多次重覆步驟(ii)與步驟(iii)的步驟(iv)。藉由此步驟(iv)，多個圖案 b 會在厚度方向上積層，進一步可得到立體的造形圖案。重覆的次數可因應所希望的三維造形圖案的形狀或尺寸等適當地決定。

【0064】 例如圖1的(e)所示般，使圖案形成面2a上已積層有圖案8a及另一個圖案8b的狀態的平台2上昇。此時，在另一個圖案8b與樹脂槽3的底面之間形成另一個液膜7b。接下來，如圖1的(f)所示般，由投影機4對另一個液膜7b曝光，使另一個液膜7b光硬化。藉此，在另一個圖案8b上進一步形成另一個圖案8b。然後，藉由交互重覆(e)與(f)，便可使多個圖案8b積層。

【0065】 (v)三維造形圖案的洗淨步驟

在步驟(iii)、或步驟(iv)所得到的三維造形圖案上附著了含有未硬化的單體、酞酸二烯丙酯預聚物等的成分的圖案化材料，因此通常需實施洗淨處理。在洗淨步驟(v)中，為了除去附著於三維造形圖案的圖案化材料，會使用溶劑。

【0066】 酞酸二烯丙酯預聚物，與單體成分不同，難以藉由乙醇等的泛用溶劑洗淨。因此，洗淨所使用的溶劑係以使用sp值為8~11的溶劑為佳。藉由使用這樣的溶劑，可徹底除去圖案化材料。溶劑可單獨使用一種，或可組合使用兩種以上。

【0067】 上述溶劑之中宜為具有羥基與醚基的溶劑、及具有乙醯

第 105125946 號專利申請案說明書替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日

基的溶劑等。前者的具體例子可列舉3-甲氧基丁醇、丙二醇單甲醚、丙二醇正丙醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚等。具有乙醯基的溶劑，可列舉例如醋酸甲酯、醋酸乙酯、環己醇醋酸酯、乙二醇單甲醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇二醋酸酯等。此外，sp值可藉由Fedors法來計算。

【0068】 (vi)後硬化步驟

步驟(iii)、步驟(iv)或步驟(v)所得到的三維造形圖案亦可因應必要實施後硬化。後硬化可藉由對圖案照光來進行。照光的條件可因應圖案化材料的種類或所得到的圖案的硬化程度等適當地調節。後硬化可對於圖案的一部分進行，或可對全體進行。

[實施例]

【0069】 以下基於實施例及比較例具體地說明本發明，然而本發明並不受以下的實施例所限定。

【0070】 實施例1

(1)圖案化材料的調製

將酞酸二烯丙酯預聚物(a1)(o-酞酸二烯丙酯預聚物、DAISO DAP K、Daiso 股份有限公司)、作為光硬化性單體的三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(b2)(Sartomer 公司製，SR833)、及作為光自由基聚合起始劑的2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮(c1)(Irgacure 379、BASF 公司)以表 1 所示的質量比混合，並在 80℃的烘箱加熱，以使固體成分溶解，而調製出均勻的液狀圖案化材料。此外，圖案化材料即使冷卻至 25℃也是液狀。

【0071】 (2)評估

使用上述(1)所得到的圖案化材料進行以下的評估。

(a)黏度

使用 E 型黏度計(TVE-20H、東機產業股份有限公司)，在 25℃下以 10rpm 的轉速測定圖案化材料的黏度。

【0072】 (b)硬化速度

第 105125946 號專利申請案說明書替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日

首先，在具備平台、樹脂槽、及 DLP 式投影機光源的圖案化裝置的樹脂槽中收納圖案化材料。使平台的圖案形成面朝下浸漬於樹脂槽，而成為在圖案形成面形成圖案化材料的液膜(厚度 $150\ \mu\text{m}$)的狀態。然後，從樹脂槽的下方，由光源對液膜實施面曝光，使液膜硬化。並且，以到硬化結束為止的照射量作為硬化速度的指標。此外，面曝光是將曝光波長定在 405nm 並將照度固定在 $0.2\text{mW}/\text{cm}^2$ 來進行。硬化的結束是藉由以指觸形成於圖案形成面的液膜的硬化物來確認。

【0073】 (c)硬化收縮量

以與上述(b)同樣的曝光條件，在圖案形成面使液膜硬化而形成圖案。接下來，使圖案形成面上昇，在圖案的表面形成另一個液膜。然後，以與上述同樣的曝光條件使另一個液膜硬化，在圖案上積層另一個圖案。使圖案形成面進一步上昇，形成另一個圖案上的液膜，並以與上述同樣的曝光條件使其硬化，在另一個圖案上積層另一個圖案。重覆多次此另一個圖案的積層，形成厚度 $300\ \mu\text{m}$ 的平板狀三維造形圖案。然後，將由樹脂槽取出的硬化物以丙二醇單甲醚洗淨之後，由所得到的平板的兩面以 $3\text{J}/\text{cm}^2$ 的寬頻光進行曝光，進行後硬化。分別使用氣體式的密度計測定硬化前的圖案化材料的密度 d_1 及所得完成後硬化的三維造形圖案的密度 d_2 ，由下述式求得硬化收縮量(%)。

$$\text{硬化收縮量}(\%) = (d_2 - d_1)/d_2 \times 100$$

【0074】 實施例2～13及比較例1～5

以表 1 所示的量來使用表 1 所示的成分，除此之外，與實施例 1 同樣地調製圖案化材料，並且進行評估。

此外，所使用的成分如以下所述。

【0075】 (a)酞酸二烯丙酯預聚物：

(a1)o-酞酸二烯丙酯預聚物、DAISO DAP K、Daiso 股份有限公司

(a2)m-酞酸二烯丙酯預聚物、DAISO DAP ISO、Daiso 股份有限公司

【0076】 (b)光硬化性單體

第 105125946 號專利申請案說明書替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日

(b1)自由基聚合性單體：乙氧基化雙酚 A 二丙烯酸酯(環氧乙烷 4 莫耳加成物、Sartomer 公司、SR601)

(b2)自由基聚合性單體：三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(Sartomer 公司、SR833)

(b3)自由基聚合性單體：二新戊四醇六丙烯酸酯(Sartomer 公司、DPHA)

(b4)陽離子聚合性單體：3',4'-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯(環氧系單體、Celloxide 2021P、DAICEL 股份有限公司)

【0077】 (c)光聚合起始劑

(c1)2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮(Irgacure 379、BASF 公司)

(c2)2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦(Irgacure TPO、BASF 公司)

(c3)銻系光陽離子產生劑(Irgacure 290、BASF 公司)

【0078】 (d)硫醇化合物

(d1)新戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)(Karenz MT PE1、昭和電工股份有限公司)

(d2)新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)(PEMP、SC 有機化學股份有限公司)

【0079】 (e)其他

(e1)二丁基蒽(光增感劑、UVS-1331、川崎化成工業股份有限公司)

【0080】 將實施例及比較例的圖案化材料的組成以及評估結果揭示於表1。

【0081】 [表1]

	比較例					實施例												
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
酞酸二烯丙酯 預聚物(質量份)																		
a1 (DAISO DAP K)						30												
a2 (DAISO DAP ISO)							30	30	20	10	30	30	30	30	30	30	30	30
光硬化性單體 (質量份)																		
b1 (SR601)			100		70			70										
b2 (SR833)		100				70	70		80	90	70	70	70	70	70	70	70	
b3 (DPHA)	100																	
b4 (Celloxide 2021P)				100	30													70
光聚合起始劑 (質量份)																		
c1 (Irgacure 379)	3	3	3		2	3	3	3	3	3	3	3	3		0.5	6	10	1
c2 (Irgacure TPO)														3				
c3 (Irgacure 290)				3	1													2
硫醇化合物 (質量份)																		
d1 (Karenz MT PE1)											3	10		3				
d2 (PEMP)													10					
其他(質量份)																		
光增感劑 e1 (UVS-133D)				1	0.3													
黏度(mPa・s)	7800	150	1100	300	750	12000	8000	13000	2100	900	6800	5100	5000	6800	6600	7000	7200	11000
照射量(mJ/cm ²)	6	6	6	40	18	3	3	3	4	5	1	1	1	2	6	2	1	15
硬化收縮量(%)	11.9	8.3	7.1	4.6	6.1	4.5	4.3	3.8	5.5	7.2	4.1	4	4.1	4.1	4.1	4.1	4	3.6

【0082】 如表1所示般，實施例中，照射量低，可得到高硬化速度。另外，在實施例中，硬化收縮量也被抑制得低。尤其是使用了硫醇化合物的實施例6～9硬化所需要的照射量很少。

另一方面，並未使用酞酸二烯丙酯預聚物，而使用了自由基聚合性單體的比較例1～3，硬化所需要的照射量比實施例還高。另外，比較例1～2的硬化收縮量高。並未使用酞酸二烯丙酯預聚物，而使用了陽離子聚合性單體的比較例4～5，硬化所需要的照射量高，硬化速度低。

【0083】 針對目前合適的實施態樣來說明了本發明，然而不可限定地解釋這些揭示。本發明所屬技術領域中具備通常知識者，藉由閱讀上述揭示應該能夠完全明白各種變形及改變。所以，附加的申請專利範圍應解釋為包括不脫離本發明真正的精神及範圍的所有變形及改變。

[產業上的可利用性]

第 105125946 號專利申請案說明書替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日

【0084】 本發明的實施形態所關連的圖案化材料可得到高硬化速度，而且可抑制硬化時的收縮。所以適合於三維光造形用圖案化材料。

【符號說明】

【0085】

- 1…圖案化裝置
- 2…平台
- 2a…圖案形成面
- 3…樹脂槽
- 4…投影機
- 5…圖案化材料
- 6…脫模劑層
- 7a…液膜
- 7b…另一個液膜
- 8a…圖案
- 8b…另一個圖案
- L…光

【發明申請專利範圍】

- 【第1項】 一種三維光造形用圖案化材料，含有酞酸二烯丙酯預聚物、光硬化性單體、及光聚合起始劑，且在室溫下為液狀；
在前述酞酸二烯丙酯預聚物及前述光硬化性單體的總量中，前述酞酸二烯丙酯預聚物所占的比例為5~40質量%。
- 【第2項】 如請求項1之圖案化材料，其係以面曝光式被圖案化。
- 【第3項】 如請求項1或2之圖案化材料，其進一步含有硫醇化合物。
- 【第4項】 如請求項3之圖案化材料，其中前述硫醇化合物含有巯基羧酸與多元醇之酯。
- 【第5項】 如請求項1或2之圖案化材料，其中前述光聚合起始劑為自由基聚合起始劑。
- 【第6項】 如請求項1或2之圖案化材料，其中前述光硬化性單體包含自由基聚合性單體。
- 【第7項】 如請求項6之圖案化材料，其中前述自由基聚合性單體含有具脂肪族環之多元醇的(甲基)丙烯酸酯。
- 【第8項】 如請求項1或2之圖案化材料，其在25℃下的黏度為100mPa • s~15,000mPa • s。
- 【第9項】 如請求項1或2之圖案化材料，相對於前述酞酸二烯丙酯預聚物及前述光硬化性單體的總量100質量份，前述光聚合起始劑的量為1~10質量份。
- 【第10項】 如請求項1或2之圖案化材料，其中前述酞酸二烯丙酯預聚物之重量平均分子量為5,000~150,000。
- 【第11項】 一種圖案化方法，係對如請求項1至10中任一項之圖案化材料行光照射，來形成三維造形圖案的圖案化方法，該方法包含：
- (i)在平台的圖案形成面供給液狀之前述圖案化材

第 105125946 號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：109 年 9 月 16 日

料，形成前述圖案化材料的液膜，對前述液膜曝光，使前述液膜光硬化而形成圖案的步驟；

(ii) 在前述圖案與前述光源之間供給前述圖案化材料，進一步形成另一個液膜的步驟；及

(iii) 自前述光源對前述另一個液膜曝光，使前述另一個液膜光硬化，而在前述圖案上積層另一個圖案的步驟。

【第12項】如請求項11之圖案化方法，其重覆多次進行前述步驟(ii)與前述步驟(iii)。

【第13項】如請求項12之圖案化方法，其進一步具備將重覆進行前述步驟(ii)與前述步驟(iii)所得到的三維造形圖案以溶劑洗淨的步驟，

前述溶劑的sp值為8~11。

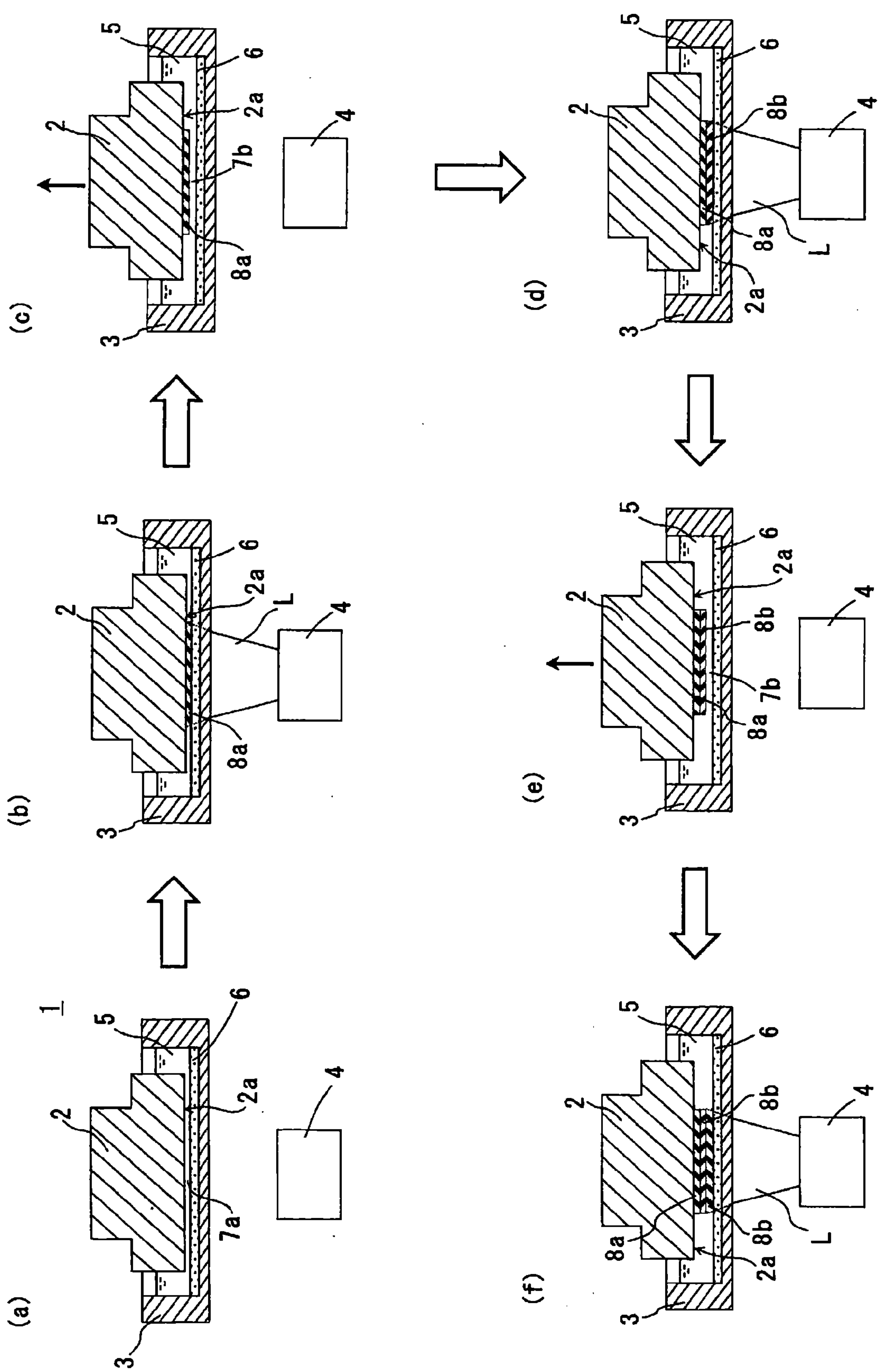
【第14項】一種圖案化裝置，係使用如請求項1至10中任一項之圖案化材料以形成三維造形圖案者，該圖案化裝置包含：

平台，其具有圖案形成面；

供給單元，其供給液狀之前述圖案化材料至前述圖案形成面上，以使前述圖案化材料的液膜可形成；及

光源，其用以對前述液膜曝光，使前述液膜光硬化。

【發明圖式】



【圖1】