

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6872082号
(P6872082)

(45) 発行日 令和3年5月19日(2021.5.19)

(24) 登録日 令和3年4月20日(2021.4.20)

(51) Int. Cl. F I
B 2 9 C 64/124 (2017.01) B 2 9 C 64/124
B 3 3 Y 10/00 (2015.01) B 3 3 Y 10/00

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2020-544002 (P2020-544002)	(73) 特許権者	515220524
(86) (22) 出願日	平成31年2月21日 (2019.2.21)		カーボン, インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2021-508626 (P2021-508626A)		アメリカ合衆国カリフォルニア州94063, レッドウッド・シティ, ミルズ・ウェイ 1089
(43) 公表日	令和3年3月11日 (2021.3.11)	(74) 代理人	100099623
(86) 国際出願番号	PCT/US2019/018954		弁理士 奥山 尚一
(87) 国際公開番号	W02019/165070	(74) 代理人	100107319
(87) 国際公開日	令和1年8月29日 (2019.8.29)		弁理士 松島 鉄男
審査請求日	令和2年10月6日 (2020.10.6)	(74) 代理人	100125380
(31) 優先権主張番号	62/633, 197		弁理士 中村 綾子
(32) 優先日	平成30年2月21日 (2018.2.21)	(74) 代理人	100142996
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 森本 聡二
(31) 優先権主張番号	62/649, 280	(74) 代理人	100166268
(32) 優先日	平成30年3月28日 (2018.3.28)		弁理士 田中 祐
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 付加製造中のキャリアへの物体の付着の強化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光重合性樹脂から三次元物体を製造する方法であって、

(a) ボトムアップのステレオリソグラフィプロセスでの前記樹脂の光重合により、キャリアプレートに付着した物体を製造するステップであって、

(i) 前記物体は、キャリアプレート付着部分と、本体部分と、前記キャリアプレート付着部分に含まれ、かつ任意選択的に前記本体部分の少なくとも一部へと延在する周囲境界部分とを含み、

(ii) 前記ステレオリソグラフィプロセスは、前記境界部分を、前記付着部分または本体部分の露光に比べて光で過度に露光し、前記ボトムアップのステレオリソグラフィプロセス中に前記キャリアプレートへの前記物体の付着を強化することを含む、物体を製造するステップと、

(b) 任意選択的に、前記物体を清浄化するステップと、その後

(c) 任意選択的に、前記物体をベーキングしてと、更に硬化した三次元物体を製造するステップとを含む、方法。

【請求項 2】

前記樹脂が二重硬化性樹脂を含み、前記ベーキングするステップ(c)が含まれる、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記周囲境界部分が途切れている、または穴があいている、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記周囲境界部分が途切れていない、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記周囲境界部分が表面縁部分を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記周囲境界部分が内部境界部分を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記周囲境界部分が、少なくとも 1 つの表面縁部分と少なくとも 1 つの内部境界部分との組合せを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。 10

【請求項 8】

前記周囲境界部分が Z 寸法において下方に先細になっている、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記清浄化するステップが、ワイピング（ブローイングを含む）、洗浄、またはこれらの組合せにより行われる、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記キャリアプレート付着部分が、前記キャリアプレートに付着した 1、2、3 または 4 平方センチメートル ~ 200 または 400 平方センチメートル以上の表面積を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。 20

【請求項 11】

前記周囲境界部分が、0.1 または 0.5 ミリメートル ~ 10 または 20 ミリメートルの平均幅（X - Y 寸法）を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記キャリアプレート付着部分が、前記キャリアプレートに直接面するおよび / または接触する記号および / またはデザインを含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記物体本体部分が格子を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願]

本出願は、2018年2月21日に提出された米国仮特許出願第62/633197号明細書および2018年3月28日に提出された同第62/649280号明細書の利益を主張し、これらの開示はそれぞれ、引用することによりそのすべてが本明細書の一部を成すものとする。

【0002】

本発明は、付加製造（additive manufacturing）する方法に関し、特に、ボトムアップのステレオリソグラフィ中のキャリアプラットフォームへの物体の付着を改善する方法に関する。 40

【背景技術】

【0003】

「ステレオリソグラフィ（stereolithography）」とも称される一群の付加製造技術は、光重合性樹脂の逐次重合により三次元物体を生成する。このような技術は、光透過性のウィンドウ（window）を通して成長中の物体の底部に向けて樹脂中に光を投射する「ボトムアップ」技術、または成長中の物体の頂部上の樹脂に光を投射し、それから物体を下向きで樹脂槽中に浸漬する「トップダウン」技術であり得る。

【0004】

連続液体界面製造 (CLIP) (continuous liquid interface production) と称されるより迅速なステレオリソグラフィ技術が最近導入されたことにより、プロトタイプングから製造まで、ステレオリソグラフィの有用性が広がってきている。J. Tumbleston, D. Shirvanyants, N. Ermoshkin 等、Continuous liquid interface production of 3D objects, SCIENCE 347, 1349-1352 (2015年3月16日オンライン発行)、De Simone 等の米国特許第9211678号明細書、米国特許第9205601号明細書および米国特許第9216546号明細書を参照し、また、R. Janusiewicz 等、Layerless fabrication with continuous liquid interface production, PNAS 113, 11703-11708 (2016年10月18日) も参照されたい。

10

【0005】

CLIPの導入直後、付加製造用の二重硬化性樹脂 (dual cure resins) が導入され、様々な物体を製造するためのステレオリソグラフィの有用性がさらに広がっている。Rolland 等、米国特許第9676963号明細書、米国特許第9453142号明細書および米国特許第9598606号明細書、J. Poelma および J. Rolland、Rethinking digital manufacturing with polymers, SCIENCE 358, 1384-1385 (2017年12月15日) を参照されたい。

20

【0006】

ボトムアップのステレオリソグラフィ技術では、製造プロセス中に、ウィンドウから離れるように前進するキャリアプラットフォームに成長中の物体を付着させる。特に、より速い速度で操作される場合、より大きな物体を製造するために使用される場合、または後のその硬化前により脆い「グリーン」物体を生成することのある二重硬化性樹脂と一緒に使用される場合、このような技術に伴う問題は、キャリアプラットフォームへの物体の付着が、製造中に部分的または完全に失敗し得ることである。その結果、歪んだ物体または不完全な物体が得られてしまい、どちらも許容できるものではない。したがって、キャリアプラットフォームへの物体の付着を強化するための新たな技術が必要とされている。

30

【発明の概要】

【0007】

光重合性樹脂から三次元物体を製造する方法は、

(a) ボトムアップのステレオリソグラフィプロセス (例えば、連続液体界面製造) での樹脂の光重合により、キャリアプレートに付着した物体を製造するステップであって、

(i) 物体は、キャリアプレート付着部分と、本体部分と、キャリアプレート付着部分に含まれ、かつ任意選択的に本体部分の少なくとも一部へと延在する周囲境界部分とを含み、

(ii) ステレオリソグラフィプロセスは、境界部分を (付着部分または本体部分の露光に比べて) 光で過度に露光することを含む、物体を製造するステップと、

(b) 任意選択的に、物体を (例えば、ワイピング (ブローイングを含む)、洗浄、またはこれらの組合せにより) 清浄化するステップと、およびその後

40

(c) 任意選択的に、物体をベーキングして、更に硬化した三次元物体を製造するステップと、を含む。

【0008】

幾つかの実施形態にて、周囲境界部分は途切れており (例えば、穴があいている)、他の実施形態にて、周囲境界部分は途切れていない。

【0009】

幾つかの実施形態にて、周囲境界部分は、表面縁部分を含み、他の実施形態にて、周囲境界部分は、内部境界部分を含み、さらなる他の実施形態にて、周囲境界部分は、少なくとも1つの表面縁部分と少なくとも1つの内部境界部分との組合せを含む。

50

【0010】

幾つかの実施形態にて、周囲境界部分は、Z寸法において先細(feathered)になっている。

【0011】

幾つかの実施形態にて、キャリアプレート付着部分は、キャリアプレートに付着した1、2、3または4平方センチメートル~200または400平方センチメートル以上の表面積を有する。

【0012】

幾つかの実施形態にて、周囲境界部分は、0.1または0.5ミリメートル~10または20ミリメートルの平均幅(X-Y寸法)を有する。

10

【0013】

幾つかの実施形態にて、キャリアプレート付着部分は、キャリアプレートに直接面するおよび/または接触する記号および/またはデザインを含む。

【0014】

幾つかの実施形態にて、物体本体部分は格子を含む。

【0015】

本発明のさらなる態様は、本明細書に記載の方法により製造された製品である。

【0016】

本発明の重要な実施形態は、物体を更に硬化させるために、二重硬化性樹脂、例えば後続のベーキングするステップを必要とするものの使用を含むが、本発明は、単一硬化性(光重合のみ)の樹脂でも、同様に実施可能であると理解される。

20

【0017】

A. Ermoshkin、D. ShirvanyantsおよびJ. Tumbleston、Method of Additive Manufacturing by Fabrication through Multiple Zones、米国特許出願公開第2016/0303793号明細書(2016年10月20日)には、付着区分、移行区分、次いで本体区分を介した物体のボトムアップ付加製造法が記載されている。しかし、付着区分の周縁部分を過度に露光することは、提示されても記載されてもいない。周縁部分を過度に露光して付着を容易にすることにより、(例えば、物体本体が格子を含む場合)物体の反りやカールの可能性が減り、キャリアプラットフォーム表面に直接面する記号またはデザイン(英数字を含む)などの特徴がより明確に見えるようになり、過度な露光により引き起こされる全体硬化(cure-through)および過硬化が制限される。

30

【0018】

本発明における前述および他の目的および態様は、本明細書の図面および下記においてより詳細に説明される。本明細書に記載されるすべての米国特許参考文献の開示は、引用することによりそのすべてが本明細書の一部を成すものとする。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】従来技術に従って製造されている物体の側面概略図である。

【図1A】図1に記載のように製造された物体の上面断面図である。

40

【図2】本発明に従って製造されている物体の側面概略図である。

【図2A】図2に記載のように製造された物体の上面断面図である。

【図2B】物体製造の後期段階における、図2と同様の側面概略図である。

【図3A】物体付着領域の周囲境界部分が物体内にあること以外は、図2Aのものと同様の物体の上面断面図である。

【図3B】物体付着領域の周囲境界部分が、部分的に外部または表面にあり、かつ部分的に内部にあること以外は、図3Aと同様の上面断面図である。

【図3C】物体付着領域の周囲境界部分が、その内部に含まれた途切れ部または穴を有すること以外は、図3Bと同様の物体の上面断面図である。

【図4】物体が内部空所を含み、周囲境界がその内部表面およびその外部表面上に含まれ

50

ること以外は、図 2 A と同様の物体の上面断面図である。

【図 5】ここでは周囲境界が物体の内部にあり、その内部表面および外部表面の双方に隣接していること以外は、図 4 と同様の物体の上面断面図である。

【図 6 A】ここでは物体付着領域の周縁が先細になっていること以外は、図 2 で製造されて示されているものと同様の物体の側面断面図である。

【図 6 B】先細の境界部分が物体の内部にあり、過度に露光された境界部分が物体の途中までのみ延在していること以外は、図 6 A と同様の物体の側面断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

[例示的な実施形態の詳細な説明]

以下に、本発明の実施形態を示す添付の図面を参照し、本発明をより詳細に説明する。しかし、本発明は、多くの異なる形態で具体化されてもよく、本明細書に記載の実施形態に限定されるものと解釈されるべきではなく、むしろこれらの実施形態は、開示が十分かつ完全であり、本発明の範囲を当業者に十分に伝えるように提供されるものである。

【0021】

同一の番号は、全体を通して同じ要素を指す。図において、特定の線、層、成分、要素、または特徴の厚さは、明確化のために誇張されている場合がある。破線は、使用されている場合、特に指定のない限り、任意の特徴または操作を示す。

【0022】

本明細書にて、使用される用語は、特定の実施形態を説明することのみを目的とし、本発明を限定することを意図するものではない。本明細書にて、単数形「1つの(a, an)」および「その(the)」は、文脈から明らかなものと示されない限り、複数形も含むことを意図している。また、本明細書にて、「含む(comprises, comprising)」という用語は、述べられた特徴、整数、ステップ、操作、要素、成分、および/またはこれらの群もしくは組合せの存在を指定してはいるが、1つ以上の他の特徴、整数、ステップ、操作、要素、成分、および/またはそれらの群もしくは組合せの存在または追加を排除しないものと理解される。

【0023】

本明細書にて、「および/または」という用語は、関連する列挙された項目のあらゆる可能な組合せまたは1つ以上を含み、同様に、代替的(「または」として解釈される場合、組合せの欠如を含む)。

【0024】

特に定義されない限り、本明細書で使用される(科学技術用語を含む)すべての用語は、本発明が属する分野の一般的な技術者が通常理解する意味と同様の意味を有する。また、一般的に使用される辞書で定義された用語等は、明細書および特許請求の範囲の文脈におけるそれらの意味と一致する意味を有するものと解釈されるべきであり、本明細書で明確に定義されていない限り、理想的または過度に形式的な意味で解釈されるべきではないと理解される。よく知られた機能または構造は、簡潔さおよび/または明確さのため、詳細には説明していないことがある。

【0025】

ある要素が、別の要素「上」にある、これに「取り付けられている」、これに「接続されている」、これと「結合されている」、これと「接触している」等と言及される場合、これは、直接、他の要素上にあっても、これに取り付けられていても、これに接続されていても、これと結合されていても、および/またはこれと接触していても、あるいは介在要素が存在していてもよい。反対に、ある要素が、別の要素「上に直接」ある、これに「直接取り付けられている」、これに「直接接続されている」、これと「直接結合されている」、またはこれと「直接接触している」などと言及される場合、介在要素は存在しない。また、当業者であれば、別の特徴に「隣接して」配置された構造または特徴について言及されている場合、隣接する特徴と重なり合うまたはその下に存在する部分があり得ると理解するだろう。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

本明細書にて、「の下方」、「より低い」、「の下部」、「の上方」、「の上部」等の空間的に相対的な用語は、図に示される別の要素（複数可）または特徴（複数可）に対するある要素または特徴の関係を表す説明を容易にするために使用され得る。空間的に相対的な用語は、図に示される向きに加えて、使用中または操作中の装置の異なる向きを包含することが意図されていると理解される。例えば、図中の装置が逆になっている場合、他の要素または特徴の「下方」または「下」と説明されている要素は、その他の要素または特徴の「上方」に向けられる。したがって、例示的な用語である「下方」とは、上方と下方の双方の向きを包含し得る。そうでなければ、装置を方向決め（90度または他の方向に回転）し、本明細書で使用される空間的に相対的な記述子をそれに応じて解釈してもよい。同様に、本明細書にて、「上向き」、「下向き」、「垂直」、「水平」等の用語は、特に明記されていない限り、説明の目的でのみ使用される。

10

【 0 0 2 7 】

本明細書では、様々な要素、成分、領域、層、および/または部分を表すために、第一、第二等の用語が使用され得るが、これらの要素、成分、領域、層、および/または部分は、これらの用語により限定されるべきではない。むしろこれらの用語は、ある要素、成分、領域、層、および/または部分を、別の要素、成分、領域、層および/または部分から区別するためにのみ使用される。したがって、本明細書で論じられる第一の要素、成分、領域、層または部分は、本発明の教示から逸脱することなく、第二の要素、成分、領域、層または部分と称することができる。操作（またはステップ）の順序は、特に明記されていない限り、特許請求の範囲または図に示される順序に限定されない。

20

【 0 0 2 8 】

[1 . 付加製造による製造]

付加製造のための単一硬化性樹脂および二重硬化性樹脂を含む樹脂は、公知であり、例えば、J . De S i m o n e 等、米国特許第 9 2 0 5 6 0 1 号明細書、ならびに R o l l a n d 等、米国特許第 9 6 7 6 9 6 3 号明細書、米国特許第 9 5 9 8 6 0 6 号明細書および米国特許第 9 4 5 3 1 4 2 号明細書に記載されており、これらの開示は、引用することにより本明細書の一部を成すものとする。二重硬化性樹脂の適切な例としては、これらに限定されないものの、ポリウレタン、ポリ尿素およびそれらのコポリマー、エポキシ、シアン酸エステル、シリコーン等のポリマーから成る部品を製造するための樹脂が挙げられる。

30

【 0 0 2 9 】

付加製造の技術は、公知である。適切な技術としては、一般にステレオリソグラフィとして知られているボトムアップ付加製造法が挙げられる。このような方法は、公知であり、例えば、H u l l の米国特許第 5 2 3 6 6 3 7 号明細書、L a w t o n の米国特許第 5 3 9 1 0 7 2 号明細書および米国特許第 5 5 2 9 4 7 3 号明細書、J o h n の米国特許第 7 4 3 8 8 4 6 号明細書、S h k o l n i k の米国特許第 7 8 9 2 4 7 4 号明細書、E l - S i b l a n i の米国特許第 8 1 1 0 1 3 5 号明細書、J o y c e の米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 2 9 2 8 6 2 号明細書、ならびに C h e n 等の米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 2 9 5 2 1 2 号明細書に記載されている。これらの特許および出願の開示は、それぞれ、引用することによりそのすべてが本明細書の一部を成すものとする。

40

【 0 0 3 0 】

幾つかの実施形態にて、中間物体は、連続液体界面製造（CLIP）により形成される。CLIPは、公知であり、例えば、PCT出願番号PCT/US2014/015486（米国特許第9211678号明細書）、PCT/US2014/015506（米国特許第9205601号明細書）、PCT/US2014/015497（9,216,546）、およびJ . T u m b l e s t o n , D . S h i r v a n y a n t s , N . E r m o s h k i n 等、C o n t i n u o u s l i q u i d i n t e r f a c e p r o d u c t i o n o f 3 D O b j e c t s , S c i e n c e 3 4 7 , 1 3 4 9 - 1 3 5 2 (2 0 1 5) に記載されている。R . J a n u s z i e w c z 等、L a y e r

50

less fabrication with continuous liquid interface production, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 113, 11703-11708 (2016年10月18日)も参照されたい。幾つかの実施形態にて、CLIPは、上述したボトムアップ三次元製作の特徴を用いているが、照射するおよび/または前述の前進させるステップは、成長中の物体とビルド表面またはウィンドウとの間の安定または持続的な液体界面を同時に維持しながら、例えば、(i)重合性液体のデッドゾーンを前述のビルド表面と接触させて連続的に維持すること、および(ii)デッドゾーンと固体ポリマーとの間にあり、かつそれらがそれぞれ接触した重合ゾーン(例えば、活性表面)の勾配を連続的に維持することにより実施され、重合ゾーンの勾配は、部分的に硬化した形態の第一の成分を含む。CLIPの幾つかの実施形態にて、光透過性部材は、半透過性部材(例えば、フルオロポリマー)を含み、連続的にデッドゾーンを維持することは、重合阻害剤を、光透過性部材を通して供給することにより行われ、これによって、デッドゾーンに、および任意で重合ゾーンの勾配の少なくとも一部に、阻害剤の勾配が生じる。本発明で使用可能であり、かつ半透過性「ウィンドウ」またはウィンドウ構造の必要性をなくすCLIPを実施するための他の手法としては、非混和性液体を含む液体界面を利用すること(2015年10月29日公開のL. Robeson等、国際公開第2015/164234号を参照)、電気分解により阻害剤としての酸素を生成すること(2016年8月25日公開のI. Craven等、国際公開第2016/133759号を参照)、および光活性化剤が結合する磁氣的に配置可能な粒子を重合性液体中に組み込むこと(2016年9月15日公開のJ. Rolland、国際公開第2016/145182号を参照)が挙げられる。CLIPまたは付加製造の特定の実施形態を実施するための方法および装置の他の例としては、これらに限定されないものの、B. Feller、米国特許出願公開第2018/0243976号明細書(2018年8月30日公開)、M. PanzerおよびJ. Tumbleston、米国特許出願公開第2018/0126630号明細書(2018年5月10日公開)、K. WillisおよびB. Adzima、米国特許出願公開第2018/0290374号明細書(2018年10月11日)に記載のものが挙げられる。

【0031】

三次元中間物体(intermediate three-dimensional object)は、形成された後、一般には清浄化され、その後、好ましくはベーキングにより更に硬化させられる(しかし、幾つかの実施形態では、更なる硬化は、Rolland等の米国特許第9453142号明細書に記載のように、第一の硬化と同時であってもよく、または水への接触などの異なるメカニズムによるものであってもよい)。

【0032】

[2. 清浄化/洗浄]

上記の物体は、(剛性または可撓性のワイパー、布、または圧縮空気などの圧縮ガスによる)ワイピング、洗浄、またはこれらの組合せなど、任意の適切な手法で清浄化することが可能である。

本発明を実施するために使用され得る洗浄液としては、これらに限定されないものの、任意で、界面活性剤、キレート剤(リガンド)、酵素、ホウ砂、染料または着色剤、香料などのさらなる成分(これらの組合せを含む)を含有する、水、有機溶媒、およびこれらの組合せ(例えば、共溶媒として組み合わせられる)が挙げられる。洗浄液は、溶液、エマルジョン、分散液等の任意の適切な形態であってもよい。

【0033】

幾つかの好ましい実施形態にて、残留樹脂が少なくとも90または100(例えば、250または300まで、またはそれ以上)の沸点を有する場合、洗浄液は、少なくとも30、ただし80または90以下の沸点を有する。本明細書にて、沸点は、1 barまたは1気圧の圧力について与えられる。

【0034】

洗浄液または洗浄液の成分として使用され得る有機溶媒の例としては、これらに限定さ

10

20

30

40

50

れないものの、アルコール、エステル、二塩基性エステル、ケトン、酸、芳香族、炭化水素、エーテル、双極性非プロトン性、ハロゲン化および塩基性有機溶媒、これらの組合せを含むものが挙げられる。溶媒は、ある程度それらの環境および健康への影響に基づいて選択され得る（例えば、GSK Solvent Selection Guide 2009を参照されたい。）。

【0035】

本発明で使用され得るアルコール有機溶媒の例としては、これらに限定されないものの、脂肪族および芳香族アルコール、例えば、2-エチルヘキサノール、グリセロール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、イソアミルアルコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ベンジルアルコール、2-ペンタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、メタノール、エタノール、t-ブタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、2-メトキシエタノール、テトラヒドロフリルアルコール、ベンジルアルコール等、これらの組合せを含むものが挙げられる。幾つかの実施形態にて、C1~C6またはC1~C4脂肪族アルコールが好ましい。

10

【0036】

本発明を実施するために使用され得るエステル有機溶媒の例としては、これらに限定されないものの、酢酸t-ブチル、酢酸n-オクチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸グリセロール、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸プロピル、炭酸ジメチル、乳酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、ギ酸エチル等、これらの組合せを含むものが挙げられる。

20

【0037】

二塩基性エステル有機溶媒の例としては、これらに限定されないものの、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等のジメチルエステル、これらの組合せを含むものが挙げられる。

【0038】

本発明を実施するために使用され得るケトン有機溶媒の例としては、これらに限定されないもの、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、メチルイソブチルケトン、アセトン、メチルエチルケトン等、これらの組合せを含むものが挙げられる。

【0039】

本発明を実施するために使用され得る酸有機溶媒の例としては、これらに限定されないものの、プロピオン酸、無水酢酸、酢酸等、これらの組合せを含むものが挙げられる。

30

【0040】

本発明を実施するために使用され得る芳香族有機溶媒の例としては、これらに限定されないものの、メシチレン、クメン、p-キシレン、トルエン、ベンゼン等、これらの組合せを含むものが挙げられる。

【0041】

本発明を実施するために使用され得る炭化水素（すなわち、脂肪族）有機溶媒の例としては、これらに限定されないものの、cis-デカリン、ISOPAR（商標）G、イソオクタン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ペンタン、メチルシクロペンタン、2-メチルペンタン、ヘキサン、石油スピリット等、これらの組合せを含むものが挙げられる。

40

【0042】

本発明を実施するために使用され得るエーテル有機溶媒の例としては、これらに限定されないものの、ジ（エチレングリコール）、エトキシベンゼン、トリ（エチレングリコール）、スルホラン、DEGモノブチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、t-アミルメチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、t-ブチルエチルエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、ジメチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル等、これ

50

らの組合せを含むものが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

本発明を実施するために使用され得る双極性非プロトン性有機溶媒の例としては、これらに限定されないものの、ジメチルプロピレン尿素、ジメチルスルホキシド、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、プロパンニトリル、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル等、これらの組合せを含むものが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

本発明を実施するために使用され得るハロゲン化有機溶媒の例としては、これらに限定されないものの、1, 2 - ジクロロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、クロロベンゼン、トリクロロアセトニトリル、クロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ペルフルオロトルエン、ペルフルオロシクロヘキサン、四塩化炭素、ジクロロメタン、ペルフルオロヘキサン、フルオロベンゼン、クロロホルム、ペルフルオロ環状エーテル、トリフルオロ酢酸、トリフルオロトルエン、1, 2 - ジクロロエタン、2, 2, 2 - トリフルオロエタノール等、これらの組合せを含むものが挙げられる。

10

【 0 0 4 5 】

本発明を実施するために使用され得る塩基性有機溶媒の例としては、これらに限定されないものの、N, N - ジメチルアニリン、トリエチルアミン、ピリジン等、これらの組合せを含むものが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

本発明を実施するために使用され得る他の有機溶媒の例としては、これらに限定されないものの、ニトロメタン、二硫化炭素等、これらの組合せを含むものが挙げられる。

20

【 0 0 4 7 】

界面活性剤の例としては、これらに限定されないものの、アニオン界面活性剤（例えば、硫酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、およびリン酸エステル）、カチオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤などが挙げられる。一般的な例としては、これらに限定されないものの、ステアリン酸ナトリウム、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、脂肪アルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート等、これらの組合せを含むものが挙げられる。適切な界面活性剤の多数のさらなる例が知られており、これらのうちの幾つかについては、米国特許第 9 1 9 8 8 4 7 号明細書、米国特許第 9 1 7 5 2 4 8 号明細書、米国特許第 9 1 2 1 0 0 0 号明細書、米国特許第 9 1 2 0 9 9 7 号明細書、米国特許第 9 0 9 5 7 8 7 号明細書、米国特許第 9 0 6 8 1 5 2 号明細書、米国特許第 9 0 2 3 7 8 2 号明細書、および米国特許第 8 7 6 5 1 0 8 号明細書に記載されている。

30

【 0 0 4 8 】

キレート剤（キレート化剤）の例としては、これらに限定されないものの、エチレンジアミン四酢酸、ホスフェート、ニトリロ三酢酸（NTA）、シトレート、シリケート、ならびにアクリル酸およびマレイン酸ポリマーが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

洗浄液に含まれ得る酵素の例としては、これらに限定されないものの、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等、これらの組合せを含むものが挙げられる。例えば、米国特許第 7 1 8 3 2 4 8 号明細書、米国特許第 6 0 6 3 2 0 6 号明細書を参照されたい。

40

【 0 0 5 0 】

幾つかの実施形態にて、洗浄液は、エトキシ化アルコール、クエン酸ナトリウム、N、N - ビス（カルボキシメチル） - L - グルタミン酸四ナトリウム、炭酸ナトリウム、クエン酸、およびイソチアゾリノン混合物の水溶液であり得る。特定の例の1つは、そのまま使用されるか、またはさらなる水と混合されたSIMPLE GREEN（登録商標）万能クリーナー（Sunshine Makers Inc.、Huntington Beach、California、米国）である。

50

【0051】

幾つかの実施形態にて、洗浄液は、2-ブトキシエタノール、メタケイ酸ナトリウム、および水酸化ナトリウムから成る水溶液であり得る。特定の例の1つは、そのまま使用されるか、またはさらなる水と混合されたPURPLE POWER(商標)脱脂剤/クリーナー(Aiken Chemical Co., Greenville, South Carolina、米国)である。

【0052】

幾つかの実施形態にて、洗浄液は、単独でまたは共溶媒ありで、乳酸エチルであり得る。その特定の例の1つは、そのまま使用されるか、または水と混合されたBIO-SOLV(商標)溶媒代替物(Bio Brands LLC, Cinnaminson, New Jersey、米国)である。

10

【0053】

幾つかの実施形態にて、洗浄液は、水とイソプロパノール(2-プロパノール)等のアルコール有機溶媒との50:50(体積:体積)溶液から成る。

【0054】

本発明を実施するために使用され得るヒドロフルオロカーボン溶媒の例としては、これらに限定されないものの、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン(Vertrel(登録商標)XF, DuPont(商標)Chemours)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン等が挙げられる。

20

【0055】

本発明を実施するために使用され得るヒドロクロロフルオロカーボン溶媒の例としては、これらに限定されないものの、3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン等、これらの組合せを含むものが挙げられる。

【0056】

本発明を実施するために使用され得るヒドロフルオロエーテル溶媒の例としては、これらに限定されないものの、メチルノナフルオロブチルエーテル(HFE-7100)、メチルノナフルオロイソブチルエーテル(HFE-7100)、エチルノナフルオロブチルエーテル(HFE-7200)、エチルノナフルオロイソブチルエーテル(HFE-7200)、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテル等、これらの組合せを含むものが挙げられる。市販で入手可能な溶媒の例としては、Novac 7100(3M)、Novac 7200(3M)が挙げられる。

30

【0057】

本発明を実施するために使用され得る揮発性メチルシロキサン溶媒の例としては、これらに限定されないものの、ヘキサメチルジシロキサン(OS-10, Dow Corning)、オクタメチルトリシロキサン(OS-20, Dow Corning)、デカメチルテトラシロキサン(OS-30, Dow Corning)等、これらの組合せを含むものが挙げられる。

【0058】

本発明を実施するために使用され得る他のシロキサン溶媒(例えば、NAVSOLVE(商標)溶媒)としては、これらに限定されないもの、米国特許第7897558号明細書に記載のものが挙げられる。

40

【0059】

幾つかの実施形態にて、洗浄液は、第一の有機溶媒(例えば、ヒドロフルオロカーボン溶媒、ヒドロクロロフルオロカーボン溶媒、ヒドロフルオロエーテル溶媒、メチルシロキサン溶媒、またはこれらの組合せ; 80または85~99重量パーセントの量)および第二の有機溶媒(例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノールなどのC1~C4またはC6アルコール; 例えば、1~15または20重量パーセントの量)を含むか、これらから成るか、または実質的にこれらから成る共沸混合物を含む

50

。界面活性剤またはキレート剤などのさらなる原料が任意に含まれていてもよい。幾つかの実施形態にて、共沸洗浄液は、洗浄液の優れた清浄化特性および/または向上したりサイクル性をもたらすことができる。適切な共沸洗浄液のさらなる例としては、これらに限定されないものの、米国特許第6008179号明細書、米国特許第6426327号明細書、米国特許第6753304号明細書、米国特許第6288018号明細書、米国特許第6646020号明細書、米国特許第6699829号明細書、米国特許第5824634号明細書、米国特許第5196137号明細書、米国特許第6689734号明細書、および米国特許第5773403号明細書に記載のものが挙げられ、これらの開示は、それぞれ、引用することによりそのすべてが本明細書の一部を成すものとする。

【0060】

洗浄液が更なる硬化ステップにもたらされるのに望ましくない成分を含む場合、幾つかの実施形態にて、洗浄液による第一の洗浄の後に、水（例えば、蒸留水および/または脱イオン水）または水とイソプロパノール等のアルコールとの混合物などのすすぎ液による更なるすすぎステップが続き得る。

【0061】

[3. 更なる硬化/ベーキング]

清浄化後、物体は、好ましくは加熱またはベーキングにより更に硬化されることが一般的である。

【0062】

加熱は、能動的加熱（例えば、電気、ガス、ソーラーオーブンもしくは電子レンジなどのオーブン、加熱浴、またはこれらの組合せ）または受動的加熱（例えば、周囲（室内）温度）であり得る。能動的加熱は、一般に受動的加熱よりも迅速となり、幾つかの実施形態では好ましいものの、受動的加熱（例えば、更なる硬化を起こすのに十分な時間にわたり中間体を周囲温度で単に維持すること）は、幾つかの実施形態にて好ましい。

【0063】

幾つかの実施形態にて、加熱ステップは、少なくとも第一の（オーブン）温度および第二の（オーブン）温度で行われ、第一の温度は、周囲温度よりも高く、第二の温度は、第一の温度よりも高く、第二の温度は、300 未満である（例えば、周囲温度と第一の温度との間、および/または第一の温度と第二の温度との間の増加は、傾斜状または段階的なものである。）。

【0064】

例えば、中間体は、約70 ~ 約150 の第一の温度にて、その後、約150 ~ 200 または250 の第二の温度にて段階的に加熱されてもよく、各加熱の持続時間は、中間体のサイズ、形状、および/または厚さに依存する。別の実施形態では、温度を、周囲温度から70 ~ 150 の温度を経て、250 または300 の最終（オーブン）温度まで、毎分0.5 から毎分5 への加熱速度の変化で傾斜させる傾斜加熱スケジュールにより中間体を硬化できる（例えば、米国特許第4785075号明細書を参照）。

【0065】

幾つかの実施形態にて、加熱ステップは、不活性ガスの雰囲気下で実施される。不活性雰囲気オーブンが知られており、一般にオーブンチャンバ内で窒素、アルゴン、または二酸化炭素に富んだ雰囲気を用いる。適切な例としては、これらに限定されないものの、Grieve Corporation, 500 Hart Road, Round Lake, Illinois 60073-2898 米国、Davron Technologies, 4563 Pinnacle Lane, Chattanooga, TN 37415 米国、Despatch Thermal Processing Technology, 8860 207th Street, Minneapolis, MN 55044 米国等から入手可能なものが挙げられる。

【0066】

他の実施形態にて、加熱ステップは、不活性な液体浴中で実施される。不活性な液体の適切なものとしては、水性液体（すなわち、純水、塩溶液等）、有機液体（例えば、鉱油

10

20

30

40

50

、フッ素化、過フッ素化およびポリシロキサン有機化合物、例えば、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロ(2-ブチル-テトラヒドロフラン)、ペルフルオロトリペンチルアミン等(3M CompanyからPERFLUORINERT(登録商標)不活性な液体として市販で入手可能である。)、およびこれらの混合物があり得る。これらの不活性な液体は、必要に応じて、これらの組合せを含む、窒素等の不活性ガスを液体にバブリングすること、不活性な液体を沸騰させること、酸素捕捉剤を不活性な液体媒体と混合すること(またはこれらを互いに接触させること)等により、脱酸素化されてもよい(例えば、米国特許第5506007号明細書を参照)。

【0067】

幾つかの実施形態にて、(液体の流体で実施されるか、または気体の流体で実施されるかにかかわらず)更なる硬化または加熱ステップは、(例えば、残留モノマー、プレポリマー、鎖延長剤、および/または反応性希釈剤などの揮発またはガス放出を低減するのに十分なほど高められた)高い圧力で実施される。適切な圧力範囲は、10または15 psi ~ 70または100 psiであるか、またはそれ以上である。

【0068】

[4. キャリアプレートの付着を強化するための縁部分の過度な露光]

図1~図1Aに、ボトムアップのステレオリソグラフィにより物体を製造する従来の手法を概略的に示す。物体11は、キャリアプレート14と、(関連する波長に対して)光透過性のウィンドウ15との間に構築されている。物体は、キャリアプレートに付着した表面部分を有する初期キャリアプレート付着領域11aを含む。重合可能な液体または樹脂16がウィンドウ15上に配置されており、これを通して、パターン化された光が光源17から連続的に投射され、経時的に物体11が製造される。連続液体界面製造(CLIP)の様々な実装において、保持される液体界面18は、物体11の一部またはすべての製造中に物体11と樹脂16との間に見られる。保持される液体界面は、これらに限定されないものの、重合阻害剤(例えば、酸素)に対して透過性のウィンドウに隣接する非重合性樹脂のデッドゾーンの生成を含む、任意の適切な技術により生成され得る。

【0069】

図2、図2A、および図2Bに、本発明に従って物体を製造するための手法を概略的に示す。物体の周囲境界または縁部分12は、キャリアプレート付着領域11aの製造中に光により過度に露光される(すなわち、樹脂を固化または光重合させるのに必要な強度よりも大きな強度で光に曝される)。図2Bに示されるように、過度に露光された周囲縁部分12は、付着領域11aから本体または物体11へと続く必要はないが、幾つかの実施形態では、任意選択的にそうであってもよい。

【0070】

縁部分または周囲境界部分の選択は、公知の技術に従って実施できる。縁の検出は、特に、ステレオリソグラフィで使用される逐次投映(sequential projections)に類似した白黒画像についての画像処理でよく知られた操作である。多くの手法により実施可能であるが、最も一般的な手法は、画像を「膨張」させてオリジナルを差し引くか、画像を侵食してこの「侵食された」画像をオリジナルから差し引くことによるものである。縁が見つかったら、任意選択的な手法で、例えば、他のすべての画素を暗くして、スライス全体をより長い時間にわたり露光することによって、過度な露光を実施できる。

【0071】

例えば、画像の一部が、

0 0 1 1 1 0 0

と表され、ここで、それぞれの隣接する画素について、0が黒(露光なし)であり、1が白(標準露光)である場合、その侵食された画像は、

0 0 0 1 0 0 0

である。

【0072】

したがって、縁部分を2倍明るくしたい場合、侵食された画像中になおも存在する画素

10

20

30

40

50

を 0.5 だけ暗くすることができる：

0 0 1 0.5 1 0 0

が、そのスライスは 2 倍長く露光される。これは、公知の手法に従って二次元および三次元へと膨張させることが容易である。

【0073】

図 3 A には、目的の用途および/または物体の特定の形状に応じて表面の仕上がりをより一定に保つことおよび/または精度を高めることが望まれる場合に、周囲境界線または境界部分 1 2 が、外部表面または表面縁部分 1 1' の真下に内部化されていること以外は、図 2 A と同様の物体を示す。図 3 B には、周囲境界線または境界部分が外縁または表面縁部分 1 1' と内部境界部分 1 2 との双方を含むこと以外は、図 2 A および図 3 A と同様の物体を示す。図 3 C には、穴またはギャップ 1 3 が境界部分 1 2 に含まれていること以外は、図 3 B と同様の物体を示す。境界部分が、依然としてキャリアプレートへの付着を強化するように、および/または例えば後続の硬化ステップ中に物体の歪みを低減するように構成されている限り、様々なサイズおよび形状のギャップが含まれていてもよい。

10

【0074】

図 4 ~ 図 5 には、物体が内部空所 2 1 を含み、過度に露光された縁部分または境界部分 1 2 が空所に隣接して含まれていること以外は、図 2 A ~ 図 3 C と同様のものを示す。

【0075】

図 6 A ~ 図 6 B には、本発明に従って製造された物体の側面断面図を示し、ここでは過度に露光された境界部分が Z 寸法においてテーパ型または先細部分 1 2' を含むこと以外は、図 2 に示されているものと同様のものである。

20

【0076】

上記のことは、本発明を例示するものであって、限定するものとして解釈されるべきではない。本発明は、以下の特許請求の範囲により定義され、特許請求の範囲の均等物がこれに含まれるものとする。

【図1】

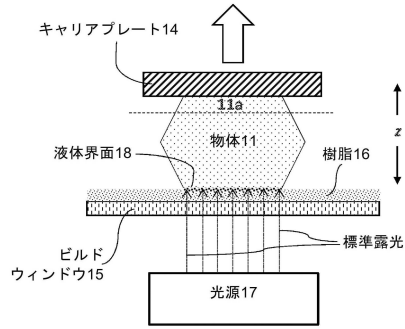


FIGURE 1 (従来技術)

【図1A】

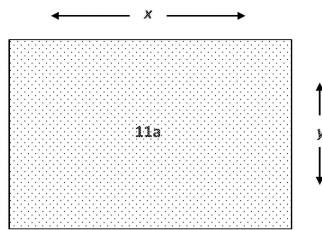


FIGURE 1A (従来技術)

【図2】

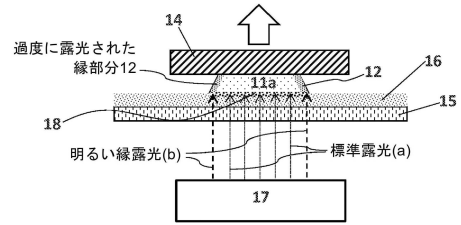


FIGURE 2

【図2A】

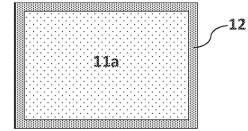


FIGURE 2A

【図2B】

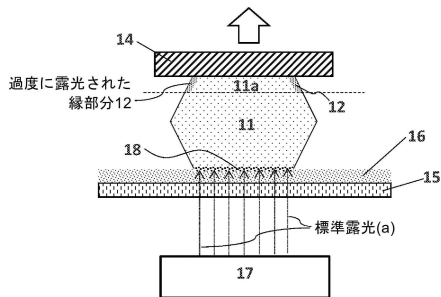


FIGURE 2B

【図3B】

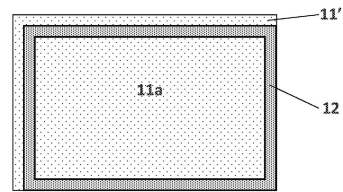


FIGURE 3B

【図3A】

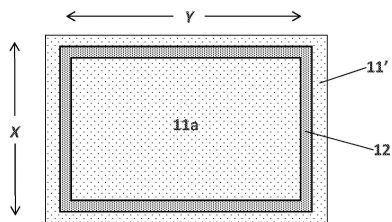


FIGURE 3A

【図3C】

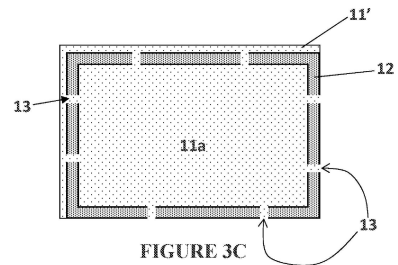


FIGURE 3C

【 図 4 】

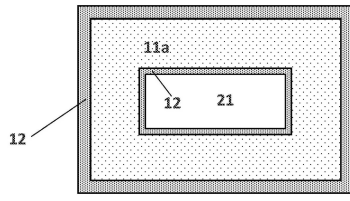


FIGURE 4

【 図 6 A 】

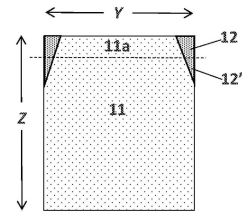


FIGURE 6A

【 図 5 】

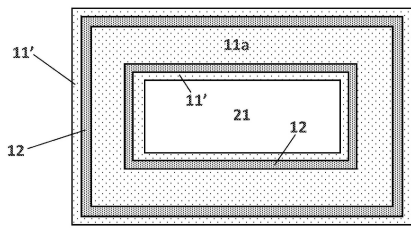


FIGURE 5

【 図 6 B 】

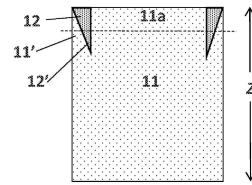


FIGURE 6B

フロントページの続き

早期審査対象出願

- (74)代理人 100170379
弁理士 徳本 浩一
- (74)代理人 100180231
弁理士 水島 亜希子
- (74)代理人 100096769
弁理士 有原 幸一
- (72)発明者 フェラー, ボブ・イー
アメリカ合衆国カリフォルニア州94401, サンマテオ, ノース・ハンボルト・ストリート 2
20
- (72)発明者 レーカー, カイル
アメリカ合衆国カリフォルニア州94063, レッドウッド・シティ, セカンド・アベニュー 1
107, #517

審査官 菅原 洋平

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2017/0102679 (US, A1)
特開平02-024122 (JP, A)
特表2018-503536 (JP, A)
特開2003-145629 (JP, A)
国際公開第2018/006108 (WO, A1)
米国特許第06241934 (US, B1)
特表2005-523473 (JP, A)
国際公開第2017/112751 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 64/00 - 64/40
B33Y 10/00 - 99/00