



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219195 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100135734

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 03 日

(51)Int. Cl.：

B29C67/24 (2006.01)

G03F7/028 (2006.01)

G03F9/02 (2006.01)

C08L33/06 (2006.01)

C08L33/26 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/04

歐洲專利局

10186358.7

(71)申請人：杭斯曼高級材料公司 (瑞士) HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS

(SWITZERLAND) GMBH (CH)

瑞士

(72)發明人：貝克森 傑米 BELKACEM, JEMMEL (FR)；伽咖烏伊 曹貝 CHERKAoui,

ZOUBAIR (MA)；達 哥斯達 里嘉圖 DA COSTA, RICARDO (PT)；法蘭茲 瑞

奇 FRANTZ, RICHARD (FR)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：12 共 74 頁

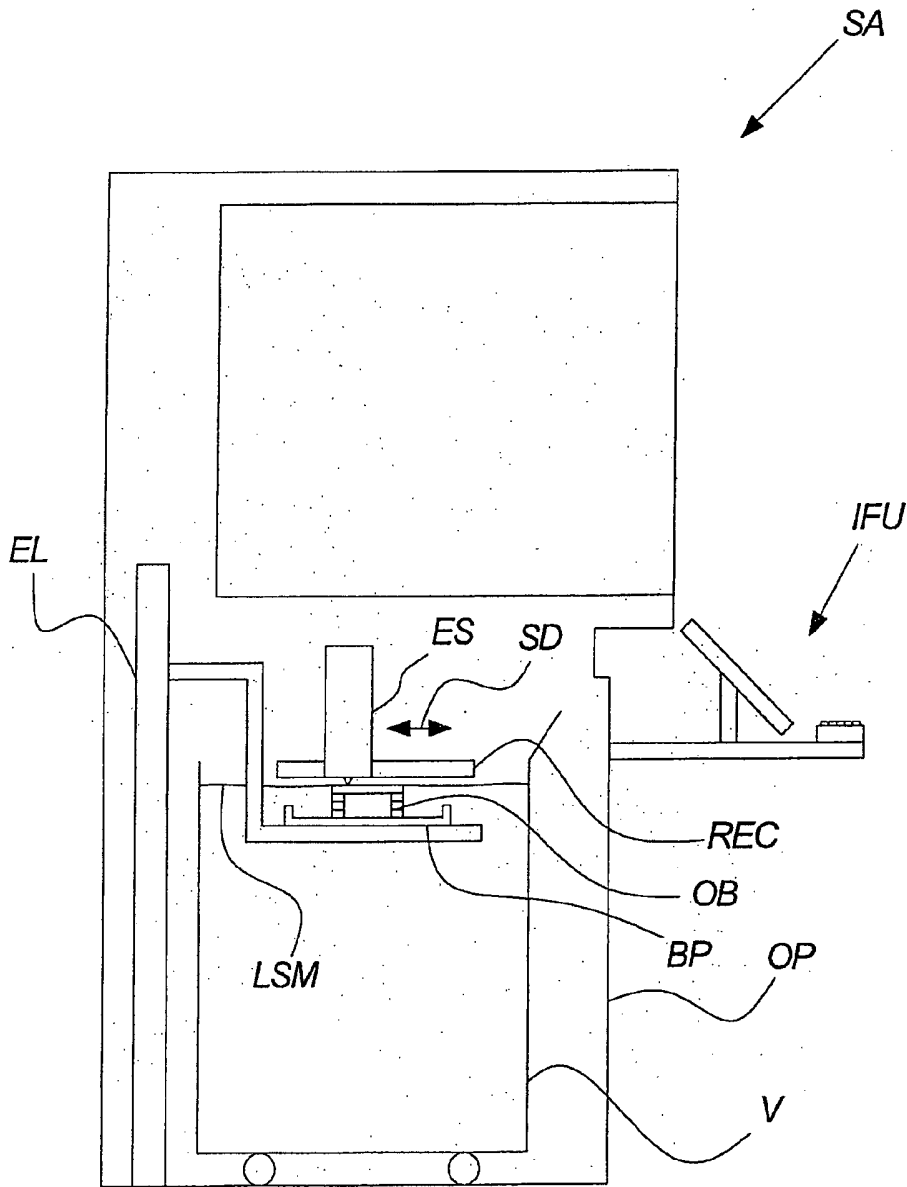
(54)名稱

用於快速原型設計的系統及樹脂

SYSTEM AND RESIN FOR RAPID PROTOTYPING

(57)摘要

本發明係關於與快速原型設計有關之系統及樹脂。該系統包含：(a)用於自感光材料製造三維物件之設備，其中輸入光學器件(input optics, IO)及輸出光學器件(output optics, OO)有助於由照明源發射之光經由空間光調變器(spatial light modulator, SLM)的可個別控制之光調變器(light modulator, LM)傳輸至照明區域(illumination area, IA)，其中該輸出光學器件(OO)使來自空間光調變器(SLM)之光的圖案能夠聚焦於照明區域(IA)上；及(b)光固化樹脂組成物，其包含：(A)至少一種丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分，或其任何混合物；(B)至少一種在 30°C 下的黏度較佳低於 100 mPa·s 之單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分，或其任何混合物；(C)至少一種光引發劑，或其任何混合物。



- BP：構建板
- EL：升降機
- ES：曝光系統
- IFU：介面單元
- LSM：感光材料
- OB：三維物件
- OP：開口
- REC：再塗機
- SA：立體微影設備
- SD：掃描方向
- V：桶



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219195 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100135734

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 03 日

(51)Int. Cl.：

B29C67/24 (2006.01)

G03F7/028 (2006.01)

G03F9/02 (2006.01)

C08L33/06 (2006.01)

C08L33/26 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/04

歐洲專利局

10186358.7

(71)申請人：杭斯曼高級材料公司(瑞士) HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS

(SWITZERLAND) GMBH (CH)

瑞士

(72)發明人：貝克森 傑米 BELKACEM, JEMMEL (FR)；伽咖烏伊 曹貝 CHERKAoui,

ZOUBAIR (MA)；達 哥斯達 里嘉圖 DA COSTA, RICARDO (PT)；法蘭茲 瑞

奇 FRANTZ, RICHARD (FR)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：12 共 74 頁

(54)名稱

用於快速原型設計的系統及樹脂

SYSTEM AND RESIN FOR RAPID PROTOTYPING

(57)摘要

本發明係關於與快速原型設計有關之系統及樹脂。該系統包含：(a)用於自感光材料製造三維物件之設備，其中輸入光學器件(input optics, IO)及輸出光學器件(output optics, OO)有助於由照明源發射之光經由空間光調變器(spatial light modulator, SLM)的可個別控制之光調變器(light modulator, LM)傳輸至照明區域(illumination area, IA)，其中該輸出光學器件(OO)使來自空間光調變器(SLM)之光的圖案能夠聚焦於照明區域(IA)上；及(b)光固化樹脂組成物，其包含：(A)至少一種丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分，或其任何混合物；(B)至少一種在 30°C 下的黏度較佳低於 100 mPa·s 之單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分，或其任何混合物；(C)至少一種光引發劑，或其任何混合物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於快速原型設計及藉由添加劑處理橫截面來製造三維物件的系統及樹脂。

【先前技術】

在三維快速原型設計中，重要的是曝光系統之光學器件不因與感光材料接觸而受污染，該污染可能會引起時間密集的清潔或甚至更換。因此，典型地，輸出光學器件與照明區域之間較佳存在相對較大的距離以避免曝光系統與感光材料接觸之風險。

高強度雷射點因此習知用於根據預定圖案照射可固化液體感光材料層之表面，從而逐層產生所要固體三維物件。在此使用雷射進行之初步固化後，固化物件展現所謂生坯強度，亦即使物品能夠自我支撐的強度。隨後，該物件以高強度紫外（ultraviolet，UV）燈後固化，以實現其最佳機械特性。

然而，以高能雷射點照射光固化液體之表面的方法不允許快速且精確地固化大表面。此外，經由雷射束在短時間內將大量能量傳遞至極小表面上會在材料中產生高熱及機械應力，導致高收縮及翹曲。此外，雷射僅在極特定的波長下發射，在該波長下僅少數特定光引發劑具活性且可被使用。

若欲使用非相干 UV 光源代替雷射，則該等光源將必需

展現較低輻射強度。因此必須引入具有分佈於大表面上之低強度非相干 UV 光源的遮罩(WO 00/21735、EP 1250997)。

然而，該等儀器之使用引起該非相干低強度輻射不能實現與高強度雷射輻射相同的固化速度之問題，且需要使用固化更為快速之樹脂組成物來提供足夠生坯強度，以使物品在構建時且在自其構建所處之浴槽移除後的最終 UV 泛光固化之前能夠自我支撐。WO 2005/092598 描述具有高固化速度的基於丙烯酸之調配物。

然而，快速固化聚合物在固化時實質上傾向於易碎且收縮，從而降低模型精密度且使模型之部分翹曲。

欲由本發明解決之問題為提供能夠在短時間內以高精度製造具有大橫截面之 3D 物件的用於快速原型設計之系統，從而使所製造之物品展現良好機械特性、高抗張強度、高韌性、高 Tg 以及低翹曲及收縮。

該問題已根據申請專利範圍獨立項第 1 項及第 8 項之特徵得以解決。

【發明內容】

系統

本發明係關於一種用於自感光材料製造三維物件之系統，該系統包含：

具有照明源之曝光系統，

控制單元，

其中該曝光系統包含：

至少一個空間光調變器，其具有複數個可個別控制之光調變器，

與該至少一個空間光調變器光耦合之輸入光學器件，

與該至少一個空間光調變器光耦合之輸出光學器件，

其中該輸入光學器件及該輸出光學器件有助於自該照明源發射之光經由該空間光調變器之該等可個別控制之光調變器傳輸至照明區域，

其中該空間光調變器可實現根據來源於該控制單元之控制信號形成經由該輸入光學器件傳輸之光的圖案，

其中該輸出光學器件使來自該至少一個空間光調變器之光的圖案能夠聚焦於照明區域上。

該系統另外包含光固化樹脂組成物作為感光材料，該組成物包含：

(A) 至少一種丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分，

(B) 至少一種在 30°C 下的黏度較佳低於 100 mPa·s 之單官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分，

(C) 至少一種光引發劑。

根據本發明之一個較佳具體實例，輸出光學器件與照明區域之間的距離 d 為 0.5 mm 至 20 mm 及/或照明源產生非相干光。

在本發明之另一個有利的具體實例中，該設備包含掃描棒，該掃描棒有助於曝光系統可在感光材料之表面上移

動及掃描以照明及照射該感光材料之所要部分。

在三維快速原型設計中，若曝光系統之輸出光學器件與感光材料恰好有短暫接觸，則此會引起輸出光學器件受污染，以致於輸出光學器件需要時間密集的清潔或甚至更換。因此，典型地，輸出光學器件與照明區域之間較佳存在相對較大的距離以避免曝光系統與感光材料接觸之風險。

在該等配置下，甚至個別光束方向之間的小偏差亦可能成為嚴重問題，且可能會使一些立體像素偏離所欲位置。為了減少在對準多個光束方面的麻煩，已作出很大努力，經由改進光學器件之設計來改良對準。即使由此方式觀察到改良，亦需要甚至更佳地對準個別光束。

根據本發明之一個較佳具體實例，已顯示藉由使輸出光學器件與感光材料之間的距離降低為 0.5 mm 至 20 mm 的值可觀察到能有利地減少對準不良之不利後果。經由使用具有以下特徵之輸出光學器件使此成為可能，該等特徵使個別光束在與感光材料最接近之輸出光學器件部分距離適當小之處聚焦。因此，可降低光學器件之設計的生產成本，而無設備效率之風險。光束之焦點共同形成照明區域，其在製造期間將至少部分與感光材料之上表面齊平。

此外，藉由減小輸出光學器件與感光材料之間的距離，亦可見到其他有益優勢。較大部分之光強度轉移至感光材料，其有助於所照明立體像素較快速地固化，且因此又有助於較快的掃描過程。因此，獲得更有效的三維物件

製造。

已確立 20 mm 為可獲得上述有利結果之最大距離。已確立 0.5 mm 為不會有與樹脂接觸之過高風險的最短適用距離。

已根據本發明之具體實例觀察到，可使用其他方式來避免曝光系統與感光材料接觸，因此先前擔心的在小距離下出現之問題不會造成未使用該等距離所產生之問題。

本發明之照明源可發射深 UV 至遠 IR 範圍內，例如 200 nm 至 100000 nm 範圍內之輻射。因此，術語光適用於深 UV 至遠 IR 範圍內，例如 200 nm 至 100000 nm 範圍內之輻射。使用可固化液體樹脂之立體微影浴的應用較佳在波長為 200 nm 至 500 nm 的紫外光能量範圍內進行。

在本發明之較佳具體實例中，系統之設備更包含用於容納感光材料之桶。然而，亦可使用不用桶的卷軸式網狀沈積 (roll-to-roll web deposition)。

本發明之系統較佳包含桶，該桶包含感光材料 (亦即可固化樹脂組成物)，其含量使得該感光材料表面實質上與照明區域重合。

該輸出光學器件與該感光材料之該表面之間的較佳距離在此情形下為 0.5 mm 至 20 mm，較佳為 1 mm 至 10 mm。

在輸出光學器件與照明區域之間距離小的情況下，系統必須以由低能量非相干光產生的相對較大之照明區域使可固化樹脂組成物浴之表面固化。

如上文所述，當執行掃描以暴露樹脂表面時，曝光系

統可在樹脂上方移動一小距離。由於此極小的距離，在樹脂表面上掃描期間，存在曝光系統之底部表面受樹脂污染的風險。該污染可例如源於構建產品之部分，其在製造期間會自表面略微突起。此可能例如由以下事實引起：再塗機（recoater）偶然地觸及構建板上之部分，或對於一些樹脂，已構建之下鋪層中的應力會使前位層之構建表面不平整。由再塗覆引起的不良層品質亦會造成污染，例如包括截留體積及大平面面積之部分。

若曝光系統觸及突起部分，則曝光系統之底部表面將被樹脂污染。因此，在重新開始曝光之前必須清潔掉表面之樹脂，且該清潔為耗時且昂貴的過程。此外，曝光系統中之微光學器件及 SLM 模組存在受污染或受損壞之風險。

因此，需要避免或減少底部表面之污染。

根據本發明之一個較佳具體實例，本發明之系統因此在輸出光學器件與照明區域之間包含至少一個可釋放保護窗。

本發明之快速原型設計系統能夠以多個光束照明，其中多個光束需要經保護且因此需要某種保護。然而，在多個光束之路徑中加入保護窗會引入可能麻煩的對準問題，因為經由不同媒介傳播之光將傾向於釋放強度且當穿過不同媒介之間的界面時光束將移位。

由於媒介轉變引起之光束移位在任何類型之快速原型設計設備中可能成問題；然而，當使用多光束設備時，移位尤其成問題，而例如單光束雷射系統則不會發生與不同

光束之間的個別偏離移位有關之問題。

根據本發明，已觀察到可藉由移動曝光系統使其接近感光材料來避免有關光穿過保護窗之問題。舉例而言，輸出光學器件與感光材料之距離宜小於 10 mm。

根據本發明之具體實例，保護窗可釋放，以便有助於在保護窗受污染或有油脂時容易地更換保護窗。

替代方法及其他方法可能避免或減少底部表面之污染，且尤其避免曝光系統與樹脂中之可能突起之間的碰撞。

本發明系統之設備可較佳包含至少一個用於偵測照明區域與輸出光學器件之間的障礙物的防撞偵測系統。

在三維快速原型設計中，若例如曝光系統之輸出光學器件與例如障礙物恰好有短暫接觸，則此會引起輸出光學器件受污染，以致於輸出光學器件需要時間密集的清潔或甚至更換。因此，需要幫助防止曝光系統之部分與障礙物（諸如感光材料或桶之突起）接觸。

本發明之較佳具體實例的一個重要特徵在於其為防撞偵測系統。亦即，在實際發生可能的未來碰撞之前偵測到該碰撞，此意謂曝光系統或設備之任何其他組件均不會由於例如自桶表面突起之障礙物而受損壞或受污染。

以此方式，可大大減少中止系統所浪費之時間，因為相較於先前技術，自桶表面突起之障礙物可被偵測且移除而不會污染設備，但在先前技術中障礙物可能引起設備受污染，導致耗時的清潔過程或設備元件之至少一部分的昂貴更換。

本發明之防撞偵測系統在曝光系統中尤其有利，其中曝光系統與感光材料表面之間的距離保持相對較小，例如在 0.5 mm 至 20 mm 之間。此意謂甚至表面極小的突起亦可能成問題且必需及時偵測。

在本發明之一具體實例中，該防撞偵測系統包含至少一個光發射器及至少一個感光器，其能夠提供至少一個防撞光束。

根據本發明之有利的具體實例，防撞偵測系統包含以與表面適合之距離（亦即 1 mm）掃描感光材料表面的光束。此光束可自熟習此項技術者熟知之多種照明源（例如雷射器）發射。在越過相關表面後，感光器偵測到光束，其能夠偵測光束之強度是否由於光束碰到障礙物（諸如表面之突起）而降低。

光束典型地位於掃描棒前面，但在樹脂表面與掃描棒之底部表面之間。

根據本發明之一個較佳具體實例，感光器及光發射器皆直接安裝於曝光系統上。因此，感測器及發射器與掃描棒同時移動，其中可在曝光系統到達樹脂表面某一區域之前立即進行樹脂表面彼區域中可能障礙物的感測。

在本發明之一具體實例中，曝光系統包含一或多個發光二極體作為照明源。

根據本發明之一具體實例，使用一個以上發光二極體來增加所發射光之強度。隨著光強度增加，有可能提高曝光系統越過照明區域之掃描速度。

在本發明之一具體實例中，來自一個特定發光二極體之光照明一個特定空間光調變器。

根據本發明之一具體實例，一個特定發光二極體因而專用於一個特定空間光調變器。此可能極為有利，因為若來自一個空間光調變器之圖案化光不必用於構建物件之一個層，則可能完全關閉一個發光二極體。關閉一個發光二極體會降低能耗以及減少熱產生。

根據本發明之一具體實例，發光二極體與空間光調變器之間的關係為一對一的關係。此一對一的關係增加高度靈活性，例如使曝光系統能夠打開或關閉各個別空間光調變器。

然而，發光二極體陣列可用作直接照明源且其光可直接聚焦於照明區域上而無需空間光調變器。

在本發明之一具體實例中，該設備有助於該曝光系統越過該感光材料掃描及移動，以便照射可固化樹脂之所需區域。

在本發明之一個有利的具體實例中，曝光系統越過感光材料掃描及移動。當曝光系統越過感光材料掃描時，空間光調變器使光圖案化以固化感光材料上的照明區域。曝光頭越過感光材料掃描欲構建物件之每層至少一次，且照射固化樹脂區域。

樹脂組成物

本發明系統之部分為根據申請專利範圍之樹脂組成物。

根據本發明，系統包含光固化樹脂組成物，其包含：

(A) 至少一種丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分，或其任何混合物；

(B) 至少一種在 30°C 下的黏度較佳低於 100 mPa·s 之單官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分，或其任何混合物；

(C) 至少一種光引發劑，或其任何混合物。

根據本發明之一個較佳具體實例，丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分(A)為平均分子量(molecular weight, MW)為 400 g/mol 至 10000 g/mol, 較佳為 400 g/mol 至 3000 g/mol 且多分散性(polydispersity, PDI) 較佳低於 1.4 之脂族聚酯二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯，或其任何混合物。

詳言之，可藉由使聚伸烷基、聚伸烷二醇（較佳為聚乙二醇）與己內酯、異佛爾酮二異氰酸酯及丙烯酸羥烷基酯（較佳為丙烯酸羥乙酯）反應來順利地製造丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分(A)。單官能組分(B)較佳為丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺或其任何混合物，例如丙烯醯基嗎啉。

已令人驚奇地發現，(A)、(B) 及 (C) 之組合產生展現所製造 3-D 物件之高感光性、高固化速度、低收縮、高韌性、高抗張強度及模數以及良好機械特性的光固化組成物，使得該組成物尤其適用於由上述特徵特性化的設備。

根據本發明之一個較佳具體實例，樹脂組成物包含：

(A) 20-60 wt% 丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 A；

(B) 10-70 wt% 單官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分 B；

(C) 0.1-10 wt% 光引發劑 C；

(D) 1-20 wt% 至少一種四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物；

(E) 視情況存在的 0.1 - 50 wt% 雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧基化雙酚二甲基丙烯酸酯或三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其任何混合物，

其均以樹脂組成物的總重量計。

根據本發明之另一個較佳具體實例，樹脂組成物包含：

(A) 20-50 wt% 丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 A；

(B) 10-50 wt% 單官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分 B；

(C) 0.5-7 wt% 光引發劑 C；

(D) 1-20 wt% 至少一種四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯；

(E) 0.5-45 wt% 雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧基化雙酚二甲基丙烯酸酯、或三環癸烷二甲醇二丙烯酸

酯、或其任何混合物，

其均以樹脂組成物的總重量計。

根據本發明之一個較佳具體實例，系統之樹脂組成物另外包含以樹脂組成物總重量計 0.1 至 20 wt%、較佳為 1 至 10 wt% 的核殼奈米粒子(F)。核殼奈米粒子為大小為 0.01 至 100 μm 、更佳為 0.01 至 10 μm 且展現彈性核及活性殼的填充劑粒子。向樹脂組成物中添加核殼奈米粒子（例如包含二氧化矽）會令人驚奇地顯著增加所製造物件之韌性且顯著減少裂紋擴展。

根據本發明之一個較佳具體實例，系統之樹脂組成物另外包含 0.1 至 3 wt% 去氧劑，較佳為亞磷酸三苯酯。

根據本發明之一個較佳具體實例，系統之樹脂組成物另外包含 0.001 至 1 wt% 流動及濕潤添加劑，較佳為其中至少兩者。

本發明之另一目標係關於一種光固化樹脂組成物，其包含：

(A) 至少一種平均分子量(MW)為 400 g/mol 至 10000 g/mol，較佳為 400 g/mol 至 3000 g/mol 且多分散性(PDI)較佳低於 1.4 之脂族聚酯丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分，或其任何混合物；

(B) 至少一種在 30°C 下的黏度較佳低於 100 mPa·s 之單官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分，或其任何混合物；

(C) 至少一種光引發劑，或其任何混合物。

已令人驚奇地發現，(A)、(B)及(C)之組合產生展現所製造 3-D 物件之高感光性、高固化速度、低收縮、高韌性、高抗張模數及強度以及良好機械特性的光固化組成物，使得該組成物尤其適用於由上述特徵特性化的設備。

藉由使聚伸烷二醇（較佳為聚乙二醇）與己內酯、異佛爾酮二異氰酸酯及丙烯酸羥烷基酯（較佳為丙烯酸羥乙酯）反應來順利地製造丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分(A)。單官能組分(B)較佳為丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺或其任何混合物，例如丙烯醯基嗎啉。

詳言之，樹脂組成物較佳至少包含：

(A) 20-60 wt% 丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 A；

(B) 10-70 wt% 單官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分 B；

(C) 0.1-10 wt% 光引發劑 C；

(D) 1-20 wt% 四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物；

(E) 視情況存在的 0.1-50 wt% 雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧基化雙酚二甲基丙烯酸酯或三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其任何混合物，

其均以組成物的總重量計。

在一個較佳具體實例中，樹脂組成物至少包含：

(A) 20-50 wt% 丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基

甲酸酯組分 A；

(B) 10-50 wt%單官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙
烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分 B；

(C) 0.5-7 wt%光引發劑 C；

(D) 1-20 wt%四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，
或其任何混合物，較佳為乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯；

(E) 0.5-45 wt%雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組
分，或其任何混合物，較佳為聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧
基化雙酚二甲基丙烯酸酯、或三環癸烷二甲醇二丙烯酸
酯、或其任何混合物，

其均以樹脂組成物的總重量計。

根據本發明之一個較佳具體實例，樹脂組成物另外包
含以樹脂組成物總重量計 0.1 至 20 wt%、較佳為 1 至 10 wt%
的核殼奈米粒子 (F)。向樹脂組成物中添加核殼奈米粒子
(例如包含二氧化矽) 會令人驚奇地顯著增加所製造物件
之韌性且顯著減少裂紋擴展。

根據本發明之一個較佳具體實例，樹脂組成物另外包
含 0.1 至 3 wt%去氧劑，較佳為亞磷酸三苯酯。

根據本發明之一個較佳具體實例，樹脂組成物另外包
含 0.001 至 1 wt%流動及濕潤添加劑，較佳為其中至少兩者。

(A) 丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分
在以下段落中，列出適用於本發明樹脂組成物之丙烯酸
胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分。丙烯酸胺基
甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分可指單獨丙烯酸胺基

甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯化合物或指不同丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯化合物之混合物。適合的丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分可為單官能的，但較佳為雙官能的或具更高官能性。官能性係指化合物分子所展現之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能基數目。

可藉由使羥基封端之聚胺基甲酸酯與丙烯酸反應，或藉由使異氰酸酯基封端之預聚物與丙烯酸羥烷酯反應而產生丙烯酸胺基甲酸酯，從而製備丙烯酸胺基甲酸酯。較佳為由聚酯二醇、己內酯、脂族或環狀異氰酸酯及丙烯酸羥烷酯製得之丙烯酸胺基甲酸酯。較佳亦為具有多個丙烯酸酯官能基或混合之丙烯酸及甲基丙烯酸官能基的彼等酯。尤其可藉由使聚伸烷二醇（較佳為聚乙二醇）與己內酯、異佛爾酮二異氰酸酯及丙烯酸羥烷基酯（較佳為丙烯酸羥乙酯）反應來製造丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分（A）。

亦可藉由使羥基封端之聚胺基甲酸酯與甲基丙烯酸反應，或藉由使異氰酸酯基封端之預聚物與甲基丙烯酸羥烷酯反應而產生甲基丙烯酸胺基甲酸酯，從而製備甲基丙烯酸胺基甲酸酯。較佳為由聚酯二醇、己內酯、脂族或環狀異氰酸酯及甲基丙烯酸羥烷酯製得之甲基丙烯酸胺基甲酸酯。較佳亦為具有多個甲基丙烯酸酯官能基或混合之丙烯酸及甲基丙烯酸官能基的彼等酯。

本發明樹脂中使用的較佳脂族丙烯酸胺基甲酸酯之實

例包括 CN981[®]、CN9007[®]、CN9290US[®]、CN9788[®]、CN9009[®]、CN9001[®]、CN9011[®]、CN962[®]、CN964[®]、CN965[®]、CN991[®]、CN983[®]、CN984[®] (來自 Sartomer)、EBECRYL 1259、1290、4820、8402、8405、8800、9260 (來自 Cytec)、Genomer 4215、4217、4425、4590 (來自 Rahn)、BR-441、BR-441PM、BR-446、BR-741、BR-571、BR-970 (來自 Bomar)、EC6112-100、EC6132、EC6144-100 (來自 IGM)。

脂族丙烯酸胺基甲酸酯最佳為 CN981，或其他聚酯脂族二丙烯酸胺基甲酸酯，如 CN9007[®]、CN9290US[®]、CN9788[®]、CN9009[®]、CN9001[®]、CN9011[®]、CN962[®]、CN964[®]、CN965[®]、CN991[®]、CN983[®]、CN984[®] (來自 Sartomer)。

亦可使用 Ebecryl[®] 270 或其他聚醚脂族二丙烯酸胺基甲酸酯。

(B) 單官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分

在以下段落中，列出適用於本發明樹脂組成物之單官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分。組分可指單獨化合物或指不同化合物之混合物且具有活性稀釋劑之功能。單官能係指化合物分子僅展現一個丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺官能基。

單官能丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分之實例包括諸如丙烯醯基嗎啉、N-(羥甲基)丙烯醯胺、N-羥乙基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-異丙基甲基丙烯醯胺、N-第三丁基

丙烯醯胺、N,N'-亞甲基雙丙烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)丙烯醯胺、N-(丁氧基甲基)丙烯醯胺、N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N-(羥甲基)甲基丙烯醯胺、N-羥乙基甲基丙烯醯胺、N-異丙基甲基丙烯醯胺、N-異丙基甲基甲基丙烯醯胺、N-第三丁基甲基丙烯醯胺、N,N'-亞甲基雙甲基丙烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)甲基丙烯醯胺、N-(丁氧基甲基)甲基丙烯醯胺、N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基甲基丙烯醯胺。

單官能乙烯醯胺組分之實例包括諸如 N-乙烯基-吡咯啉酮、乙烯基-咪唑、N-乙烯基己內醯胺、N-(羥甲基)乙烯醯胺、N-羥乙基乙烯醯胺、N-異丙基乙烯醯胺、N-異丙基甲基乙烯醯胺、N-第三丁基乙烯醯胺、N,N'-亞甲基雙乙烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)乙烯醯胺、N-(丁氧基甲基)乙烯醯胺、N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基乙烯醯胺、N,N-二甲基乙烯醯胺、N,N-二乙基乙烯醯胺、N-甲基-N-乙烯基乙醯胺。

單官能丙烯酸酯之實例包括諸如丙烯酸異冰片酯、丙烯酸四氫呋喃甲酯、乙氧基化丙烯酸苯酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸十三烷酯、丙烯酸己內酯、壬基酚丙烯酸酯、環狀三羥甲基丙烷縮甲醛丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、丙烯酸縮水甘油酯。此清單並非詳盡的且在各情形中，彼等丙烯酸酯之乙氧基化及/或丙氧基化可用於進一步改良特性。

單官能甲基丙烯酸酯之實例包括甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸四氫呋喃甲酯、乙氧基化甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸十三烷酯、甲基丙烯酸己內酯、壬酚甲基丙烯酸酯、環狀三羥甲基丙烷縮甲醛甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯。此清單並非詳盡的且在各情形中，彼等甲基丙烯酸酯之乙氧基化及/或丙氧基化可用於進一步改良特性。

(C) 光引發劑

根據本發明，樹脂組成物包含至少一種光引發劑。光引發劑可為光引發系統，其包含不同光引發劑及/或感光劑之組合。然而，光引發系統亦可為包含不同化合物之組合的系統，其單獨採用時不展現任何光引發特性，而在組合於一起時展現光引發特性。

光引發劑可選自通常用於引發自由基光聚合之彼等光引發劑。

自由基光引發劑之實例包括安息香類，例如安息香、安息香醚，諸如安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香苯醚及安息香乙酸酯；苯乙酮類，例如苯乙酮、2,2-二甲氧基苯乙酮及 1,1-二氯苯乙酮；二苯基乙二酮-縮酮，例如二苯基乙二酮二甲基縮酮及二苯基乙二酮二乙基縮酮；蔥醌類，例如 2-甲基蔥醌、2-乙基蔥醌、2-第三丁基蔥

醜、1-氯-蒽醌及 2-戊基蒽醌；三苯磷；苯甲醯磷氧化物，例如 2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基磷氧化物 (Lucirin® TPO)；雙醯基磷氧化物；二苯甲酮類，例如二苯甲酮及 4,4'-雙(N,N'-二甲基胺基)二苯甲酮；氧硫口山口星及氧口山口星；吡啶衍生物；吩嗪衍生物；喹啉衍生物；1-苯基-1,2-丙二酮 2-O-苯甲醯肟；4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-丙基)酮 (Irgacure 2959；Ciba Specialty Chemicals)；1-胺基苯基酮或 1-羥基苯基酮，例如 1-羥基環己基苯基酮、2-羥基異丙基苯基酮、苯基 1-羥基異丙基酮及 4-異丙基苯基 1-羥基異丙基酮。亦可使用 Irgacure® 369。

在本申請案中，較佳選擇自由基光引發劑且其濃度較佳經調整以實現吸收能力以使得固化深度為約 0.05 至約 2.5 mm。

(D) 四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分

根據本發明之一個較佳具體實例，光固化組成物包含四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。組分可指單獨化合物或指不同化合物之混合物。四官能係指化合物之分子展現四個丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能基。

實例為雙三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯 (Sartomer® 295)、四羥甲基甲烷四甲基丙烯酸酯 (Sartomer® 367)、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、雙三羥甲基丙烷四甲基丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯 (Sartomer® 494)、丙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化二季戊四醇四丙烯酸酯、丙氧

基化二季戊四醇四丙烯酸酯、四丙烯酸芳基胺基甲酸酯、脂族四丙烯酸胺基甲酸酯、三聚氰胺四丙烯酸酯、環氧基酚醛清漆四丙烯酸酯、聚酯四丙烯酸酯及其混合物。

此清單並非詳盡的且在各情形中，彼等四(甲基)丙烯酸酯之乙氧基化及/或丙氧基化可用於進一步改良特性。

(E) 雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分

根據本發明之一個較佳具體實例，光固化組成物包含雙官能(甲基)丙烯酸酯。組分可指單獨化合物或指不同化合物之混合物。雙官能係指化合物之分子展現兩個丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能基。

較佳的脂族或環脂族二丙烯酸酯之實例包括三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯 (Sartomer® 833s)、二噁烷甘油二丙烯酸酯 (Sartomer® CD 536)、1,6-己二醇二丙烯酸酯 (Sartomer® 238)、3-甲基 1,5-戊二醇二丙烯酸酯 (Sartomer® 341)、三丙二醇二丙烯酸酯 (Sartomer® 306)、新戊二醇二丙烯酸酯 (Sartomer® 247)、二丙烯酸二羥甲基三環癸酯 (Kayarad R-684)、二丙烯酸 1,4-二羥甲基環己酯、二丙烯酸 2,2-雙(4-羥基-環己基)丙酯、二丙烯酸雙(4-羥基環己基)甲酯。非環狀脂族二丙烯酸酯之實例包括美國專利第 6,413,697 號之式 (F-I) 至式 (F-IV) 的化合物，該文獻以引用的方式併入本文中。可能之二丙烯酸酯之其他實例為美國專利第 6,413,697 號之式 (F-V) 至式 (F-VIII) 化合物。其製備亦描述於 EP-A-0 646 580 中，該文獻以引用的方式併入本文中。一些式 (F-I) 至式 (F-VIII) 化合物市場

有售。此清單並非詳盡的且在各情形中，彼等二丙烯酸酯之乙氧基化及/或丙氧基化可用於進一步改良特性。

芳族二丙烯酸酯之實例包括雙酚 A 聚乙二醇二醚二丙烯酸酯 (Kayarad R-551)、二丙烯酸 2,2'-亞甲基雙[對伸苯基聚(氧化乙烯)氧基]-二乙酯 (Kayarad R-712)、氫醌二丙烯酸酯、二丙烯酸 4,4'-二羥基聯苯酯、雙酚 A 二丙烯酸酯、雙酚 F 二丙烯酸酯、雙酚 S 二丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化雙酚 A 二丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化雙酚 F 二丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化雙酚 S 二丙烯酸酯、雙酚 A 環氧基二丙烯酸酯 (Ebecryl® 3700 UCB Surface Specialties)。

本發明樹脂中所用之較佳聚乙二醇二丙烯酸酯之實例為四乙二醇二丙烯酸酯 (Sartomer® 268)、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯 (Sartomer® 259)、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯 (Sartomer® 344)。此清單並非詳盡的且在各情形中，彼等二丙烯酸酯之乙氧基化及/或丙氧基化可用於進一步改良特性。

根據本發明之一個較佳具體實例，光固化組成物包含雙官能甲基丙烯酸酯。

本發明樹脂中所用之較佳芳族二甲基丙烯酸酯之實例包括乙氧基化(2)雙酚 A 二甲基丙烯酸酯 (Sartomer® 101K)、乙氧基化(2)雙酚 A 二甲基丙烯酸酯 (Sartomer® 348L)、乙氧基化(3)雙酚 A 二甲基丙烯酸酯 (Sartomer® 348C)、乙氧基化(4)雙酚 A 二甲基丙烯酸酯 (Sartomer®

150)、乙氧基化(4)雙酚 A 二甲基丙烯酸酯 (Sartomer® 540)、乙氧基化(10)雙酚 A 二甲基丙烯酸酯 (Sartomer® 480)、氫醌二甲基丙烯酸酯、4,4'-二羥基聯苯二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 二甲基丙烯酸酯、雙酚 F 二甲基丙烯酸酯、雙酚 S 二甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化雙酚 F 二甲基丙烯酸酯及乙氧基化或丙氧基化雙酚 S 二甲基丙烯酸酯。

脂族或環脂族二甲基丙烯酸酯之實例包括二甲基丙烯酸 1,4-二羥基甲基環己酯、二甲基丙烯酸 2,2-雙(4-羥基-環己基)丙酯、雙(4-羥基環己基)甲烷。

非環狀脂族二甲基丙烯酸酯之實例包括美國專利第 6,413,697 號之式 (F-I) 至式 (F-IV) 化合物，該文獻以引用的方式併入本文中。可能之二甲基丙烯酸酯之其他實例為美國專利第 6,413,697 號之式 (F-V) 至式 (F-VIII) 化合物。其製備亦描述於 EP-A-0 646 580 中，該文獻以引用的方式併入本文中。一些式 (F-I) 至式 (F-VIII) 化合物市場有售。此清單並非詳盡的且在各情形中，彼等二甲基丙烯酸酯之乙氧基化及/或丙氧基化可用於進一步改良特性。

(F) 填充劑

根據本發明之一個較佳具體實例，樹脂組成物可包含填充劑，例如核殼奈米粒子。核殼奈米粒子可為核由聚矽氧彈性體製成，具有包含反應性基團之有機殼結構，具有 0.01 至 100 μm ，更佳為 0.01 至 10 μm 之限定尺寸的粒子。

較佳填充劑為 Albidur XP1/0767，其包含含 40 wt% 二

氧化矽奈米粒子之 60 wt% 烷氧基化季戊四醇四丙烯酸酯。

其他可能填充劑為奈米氧化鋁 (Nanobyk 3600、3601、3602) 或奈米二氧化矽粒子 (Nanocryl、Nanoresins)、Albidur® EP 2240、Albidur® EP 2240 A、Albidur® EP 5340、Albidur® PU 5640、Albidur® UP 6140、Albidur® VE 3320。

【實施方式】

現將參考圖式更詳細地描述本發明系統之設備的特定發明性具體實例及實施例。

具體實例及實施例

系統

適合於本發明之具體實例的用於對媒介進行點照明且說明如何使光準直及照明的方法及照明單元之實例可參看例如 WO 98/47048，其以引用的方式併入本文中。

適合於本發明之具體實例的用於對媒介進行點照明且包含複數個光導形式之經配置而經由光閥配置照明至少一個照明面之光發射器的照明單元及方法之實例可見於例如 WO 98/47042 中，該文獻以引用的方式併入本文中。

藉由對包含完全或部分感光材料之橫截面進行添加劑處理來製造三維物件的快速原型設計設備之實例描述於例如 WO 00/21735 中，該文獻以引用的方式併入本文中。此設備包含至少一個用於藉由至少一個具有可個別控制之光調變器的空間光調變器照明感光材料之橫截面的光源，其中至少一個光源與複數個光導光耦合，該等光導相對於空

間光調變器配置以使得各光導照明橫截面之子區域的方式配置。

在本說明書及隨附申請專利範圍之上下文中，術語「照明區域 (illumination area)」意謂由源自輸出光學器件之個別光束的許多聚焦點界定的大致平面。

在本說明書及隨附申請專利範圍之上下文中，術語微透鏡意謂小透鏡，直徑一般小於 1 毫米 (mm)。

在本說明書及隨附申請專利範圍之上下文中，術語調焦距離 d 意謂輸出光學器件至照明區域的最小距離。

在本說明書及隨附申請專利範圍之上下文中，術語感光材料意謂對光敏感且適於三維快速原型設計之材料。該材料將為熟習技術人員所熟知且宜為不同種類的樹脂；因此，術語樹脂、樹脂組成物及術語感光材料在本文中可互換使用。

在本說明書及隨附申請專利範圍之上下文中，術語照明區域意謂光束在光束最佳聚焦之距離處的橫截面。

在本說明書及隨附申請專利範圍之上下文中，可由光調變器之任何組合來產生光圖案，例如當所有光調變器均打開時，單線光調變器打開時，一些個別光調變器打開時或光調變器之設定的任何其他組合。

圖 1 說明用於根據本發明之一個態樣構建三維物件 OB 的立體微影設備 SA 之簡化橫截面圖。三維物件 OB 係經由當暴露於來自曝光系統 ES 之光時固化感光材料 LSM 而逐層構建。

立體微影設備 SA 包含構建板 BP，上面構建有一或多個三維物件 OB。構建板 BP 藉助於升降機 EL 垂直移動至包含感光材料 LSM 之桶 V 中。再塗機 REC 根據本發明之一態樣越過感光材料 LSM 的新層掃描以確保新層均勻。曝光系統 ES 之掃描方向 SD 以箭頭表示。

根據上文之描述，藉由以來自曝光系統 ES 之圖案化光暴露一層感光材料 LSM 來構建三維物件 OB。感光材料 LSM 之部分根據其所暴露之光的圖案被固化。當第一層固化時，使具有三維物件 OB 之第一固化層的構建板 BP 降至桶 V 中，且再塗機 REC 越過感光材料 LSM 之層掃描以形成感光材料 LSM 之新鮮上層。接著，曝光系統 ES 再越過感光材料 LSM 掃描，固化出三維物件 OB 之新層。

正如所述，立體微影設備 SA 包含曝光系統 ES。曝光系統 ES 包含非相干照明源，其可為 UV 燈、二極體、許多二極體、或熟練技術人員已知適於固化感光材料之目的的任何其他照明源構件。在照明源之後，為用於與輸入光學器件 IO、空間光調變器 SLM 及輸出光學器件 OO 一起將來自照明源之光轉變為準直光的構件。在使光準直之構件之後的曝光系統之部分描繪於圖 2 中。

至少部分曝光系統 ES 在掃描方向 SD 越過感光材料 LSM 被掃描，根據三維物件 OB 之數位逐層表示照明感光材料 LSM 表面上之照明區域 IA。根據本發明之一態樣，曝光系統 ES 固化照明區域 IA 中之感光材料 LSM，從而形成三維物件 OB。

在本發明之一態樣中，桶 V 可裝備有用於移動桶 V 之構件或方式，諸如輪子、與軌條相互作用、軌道、堆高機等。因此，桶 V 可以可移動方式定位於立體微影設備 SA 中，例如可經開口 OP 進入而以感光材料 LSM 填充桶 V 或自構建板 BP 容易地移取三維物件 OB。

應注意，可例如藉助於所示之升降機 EL 或其他裝置垂直移動桶 V 而非移動構建板 BP。

根據本發明之一態樣，可經介面單元 IFU 向立體微影設備 SA 提供三維物件 OB 之數位逐層表示。介面單元 IFU 可包含輸入介面（諸如鍵盤或指標）及輸出介面（諸如螢幕或印表機），以經由介面處理通信，諸如區域網路（Local Area Network, LAN）、無線區域網路（WLAN, Wireless Local Area Network）、串列通信等。此外，介面單元 IFU 可包含資料處理器、記憶體及/或用於永久儲存資料之構件。

圖 2 說明根據本發明之一態樣使光準直之構件之後的曝光系統之部分的簡化橫截面圖。

根據本發明之一態樣，為了將光自照明源傳輸至至少一個空間光調變器 SLM 之光調變器 LM 的至少部分，在用於準直之構件與輸入光學器件 IO 之間使用光導。在可與其他態樣組合的本發明之另一態樣中，在照明源與用於準直之構件之間使用光導。該等光導可例如包含光纖（例如由聚合物、塑膠、玻璃等製成）、光學器件、透鏡陣列、反射器等。

根據本發明之一態樣，感光材料 LSM 可為照明源之選

擇的決定因素。典型地，當以 200-500 nm 波長內之高強度光曝光或照明時，使感光材料 LSM 固化。典型地，波長峰值為 300 至 400 nm 之光對於固化較佳類型之感光材料 LSM 而言最佳。當然，若需要特殊感光材料 LSM，則可使用上述波長以外之光。因為照明源非相干，所以發射寬波長範圍之光，且可活化感光材料中之若干化合物及光引發劑。

應注意，感光材料 LSM 當暴露於廣譜光（例如來自房間的漫射照明分佈）時亦被固化，因為房間之漫射照明分佈通常亦含有感光材料 LSM 起反應之波長的光。不希望由該雜散光固化感光材料 LSM，因為其緩慢且不可控制。

由照明源發射之光的強度可根據本發明之一態樣變化。強度越高，感光材料 LSM 暴露於光實現固化所需的時間越短。因此，曝光系統 ES 掃描感光材料 LSM 之速度可變快。當然，其他因素亦決定掃描速度，諸如感光材料 LSM 之類型、空間光調變器 SLM 中之反應時間等。

根據本發明之一態樣，曝光系統包含輸入光學器件 IO、至少一個空間光調變器 SLM 及輸出光學器件 OO。因此，來自照明源之光藉助於輸入光學器件 IO 至少部分準直且聚焦於至少一個空間光調變器 SLM 的至少一些隙孔。至少一個空間光調變器 SLM 接著在輸出光學器件 OO 上形成光圖案，該 OO 又將圖案化之光聚焦於感光材料 LSM 上的照明區域 IA 上。

應注意，光之圖案亦包括當空間光調變器 SLM 之所有個別光調變器 LM 在使光穿過空間光調變器 SLM 之所有隙

孔或完全不讓任何光穿過空間光調變器 SLM 之隙孔的位置時的情形。

根據本發明之一較佳態樣，立體微影設備 SA 包含超過 48 個的空間光調變器 SLM。應注意，立體微影設備 SA 之空間光調變器 SLM 的數目可大幅變化。因此，空間光調變器 SLM 之數目可在 1 個至例如超過 100 個之間變化。

根據本發明之一態樣，模組中可組合 4 個個別空間光調變器 SLM。因此，根據本發明之一較佳態樣，當需要超過 4 個空間光調變器 SLM 時，超過一個模組組合在一起形成曝光系統 ES。

根據本發明之一態樣，各空間光調變器 SLM 包含超過 500 個可個別控制之光調變器 LM。當然，可使用可個別控制之光調變器 LM 數目不為 500 的空間光調變器 SLM。為了簡化圖式，在本說明書全文中，圖式僅說明具有例如 4 個光調變器之空間光調變器 SLM，儘管如本文所述，可存在超過 500 個的光調變器。

根據本發明之一態樣且如圖 2 所示，輸入光學器件 IO 可包含微透鏡陣列。在其他具體實例中，輸入光學器件以及其他光學元件中可包括更多微透鏡。

輸入光學器件之目的為將準直光 CL 聚焦於至少一個空間光調變器 SLM 上。如下文所解釋，至少一個空間光調變器 SLM 包含複數個隙孔且微透鏡 ML 經由此等隙孔將準直光 CL 聚焦於該 SLM 之上或之下。

根據本發明之一態樣，至少一個空間光調變器 SLM 可

用於使準直且聚焦之光在感光材料 LSM 之照明區域 IA 上圖案化。至少一個空間光調變器 SLM 包含複數個亦稱為光開關、光閥、微遮光片等之個別光調變器 LM。

根據本發明之一態樣，可個別控制之光調變器 LM 由控制單元 CU 控制。控制單元 CU 可根據欲構建之三維物件之數位逐層表示控制曝光系統 ES。所說明之控制單元 CU 可控制至少一個空間光調變器 SLM 的可個別控制之光調變器 LM，且在個別發光二極體 LD 之情形中，此等 LD 亦可由控制單元 CU 控制。

根據使用發光二極體 LD 之本發明之一態樣，若例如欲構建僅一小部分物件或小物件，其不需要來自曝光系統 ES 中所包括之至少一個空間光調變器 SLM 的圖案化光，則控制發光二極體 LD 意謂關閉發光二極體 LD。

根據本發明之一態樣，可藉由根據圖案定址光調變器 LM 來控制至少一個空間光調變器 SLM 中的光調變器 LM。圖案可代表欲構建之三維物件中的一層。

在本發明之一具體實例中，所說明之控制單元 CU 亦可控制立體微影設備 SA 的除曝光系統 ES 以外之部分。或者，控制單元 CU 可加入與立體微影設備 SA 有關的其他控制系統中。

根據本發明之一態樣，立體微影設備 SA 可具有欲構建三維物件之數位逐層描述。若三維物件在構建過程中需要支撐，則三維物件之逐層描述可包括支撐結構。對於三維物件之各層，曝光系統 ES 掃描越過感光材料 LSM，且三維

物件之個別數位逐層描述決定來自空間光調變器 SLM 之光的圖案。

根據本發明之一態樣，輸出光學器件 OO 使來自空間光調變器 SLM 之圖案化光聚焦於感光材料 LSM 表面上的一或多個照明區域 IA 上。與輸入光學器件 IO 一樣，輸出光學器件 OO 可包含一個以上透鏡系統，例如一個以上微透鏡 ML 陣列。

圖 2 顯示曝光系統之部分的一個較佳具體實例。準直光 CL 被傳送穿過作為輸入光學器件 IO 之部分的第一微透鏡陣列，其用於使準直光 CL 聚焦成許多適於進入光調變器 LM 上之各個別遮光片的聚焦光束 FLB。

對於各開啟光調變器 LM，光將通過且在穿過光調變器 LM 之後再次散開。在此所示具體實例中，輸出光學器件 OO 包含兩個彼此直接延續以聚焦光的微透鏡陣列，其中在焦平面（照明區域 IA）上在約 2-3 mm 之距離 d 處獲得直徑為約 100 μm 之所要光點。

在所示具體實例中，藉由使用上述兩個彼此直接延續且具有適合參數（亦即曲率半徑為 365 μm 且後焦距為 499 μm ）之微透鏡陣列來獲得光在所要距離之此高度有利的聚焦。連同在輸入光學器件中使用曲率半徑為 328.5 μm 且後焦距為 425 μm 之單一微透鏡陣列，此組合已證實提供曝光系統中光學器件之高度有利的組合。然而，此等參數值在該等實驗值左右之範圍內的其他光學元件亦顯示提供有利結果。

在此具體實例中，所用微透鏡為包含製造成一片的許多透鏡之陣列的部分。在本發明範疇中顯然地，將可製造且插入用於各個別遮光片之個別透鏡，或除所示 1 個以外的任何數目之透鏡可在一個微透鏡板上組合在一起。

應明確，圖 2 中所示之具體實例僅以實例形式顯示，且藉由更換一或多個微透鏡陣列可獲得適合具體實例。

後焦距及曲率半徑為熟習此項技術者熟知的術語。然而，為清楚起見，此等如下定義。

球面透鏡的曲率中心位於沿系統局部光軸或與系統局部光軸非同心之 (x, y, z) 處。透鏡表面之頂點位於局部光軸中。頂點至曲率中心之距離為透鏡之曲率半徑。

後焦距 (back focal length, BFL) 為系統之最後光學表面之頂點與後焦點的距離。

根據本發明，可藉由使用一或多個保護窗預防曝光系統之污染或至少將污染保持為最低程度。

圖 6 顯示本發明之一具體實例的保護窗 PW 之實例。

圖 7 顯示本發明之一具體實例的可更換模組 RM 之實例。所示可更換模組 RM 包含 16 個保護窗 PW；然而，此數目可為任何其他適合數目。在所示具體實例中，個別保護窗 PW 相互移位以覆蓋掃描區域的所有寬度。視諸如掃描區域之尺寸等不同參數而定，此等保護窗 PW 顯然可不同地分佈。

圖 8 顯示曝光系統 ES，其中包含保護窗 PW 之可更換模組 RM 安裝於用於固持可更換模組 RM 之固定構件 FM

上。在所示具體實例中，此等固定構件 FM 僅為曝光系統 ES 之每一側的軌條。

在另一個有利的具體實例中，固定構件 FM 為可更換模組 RM 可推入凹座中接著鎖扣於固定位置中之系統。

然而，熟練技術人員將顯而易見許多不同適合固定構件。

圖 8 中顯示突起 PR，其在所描繪情形中可為樹脂 LSM 之上表面 US 中的鼓泡。該鼓泡為突起 PR 之實例，其對於多數樹脂類型而言將不常出現。然而，若其出現，則此可能相當突然地發生，從而安裝於設備其他位置的可能偵測系統儘管有效，但可能不足夠。

使用保護窗 PW，該鼓泡可能在保護窗上留下少量樹脂，但光學器件未受損壞且未經污染。因此，更換可更換模組 RM 之相對簡單方法足以在出現該鼓泡後重新啟動設備。

突起之起因的另一實例為樹脂之固化可能產生小收縮。該收縮可能使固化區域周圍的未固化樹脂 LSM 略微上推高出周圍樹脂之水平面。以此方式，該樹脂可較接近曝光系統 ES 或甚至與曝光系統 ES 接觸。

根據本發明，在添加劑製造中可使用感測器偵測曝光系統與樹脂之間的障礙物，以預防曝光系統污染急預防構建部分上的損壞。

圖 3 顯示曝光系統 ES 之主要部分，其中曝光系統 ES 向自含有感光材料 LSM 之桶 V 的平坦表面突起之突起 PR

的左側移動。在桶 V 中，此外顯示項目 IT 之一部分，如所預期保持其上表面，亦即基本上與感光材料 LSM 之上表面 US 齊平。在所示具體實例中，防撞偵測系統包含自外殼 HSa 發射之兩個雷射束 LBa 及 LBb，其參考圖 5 更詳細描述。應注意，在所示具體實例中，兩個雷射束 LBa 及 LBb 定位於曝光系統 ES 之側面，以便能夠偵測突起，而不管曝光系統 ES 在所示具體實例中是否向左或向右移動。然而，在本發明之其他具體實例中，可僅使用一個或甚至兩個以上雷射束。

圖 4 顯示與圖 3 相同但視圖旋轉 90°之設置，亦即曝光系統 ES 遠離觀察者向突起 PR 移動。因而，可見一個雷射束 LBb 在曝光系統 ES 之整個寬度的下方自發光外殼 HSa 延伸至感光外殼 HSb。應注意所示雷射束將為移動方向後部的雷射束，而圖中無法看見圖 3 中亦描繪的移動方向前部的雷射束，因為其定位於後部雷射束之後。

自圖中可見，在圖中位於雷射束 LBb 之後的前部雷射束 LBa 在移動的某些階段將到達突起 PR，且雷射束 LBa 因而將被突起 PR 中斷，導致到達感光外殼 HSb 之光強度降低。因此，可推斷突起 PR 存在於曝光系統 ES 前部，其可能為污染曝光系統之風險。接著可發送信號，例如使得設備停止，以便操作人員能解決問題。以此方式，可容易地移除或降低突起，且可在數分鐘後再次啟動設備。在突起 PR 與曝光系統 ES 接觸的情形中，可能必需清潔或更換過程，導致大量時間消耗及成本。

使本發明起作用的重要要素為感測器中部件之尺寸。因為曝光系統之底部表面與樹脂之表面之間的距離典型地小至 2 mm，所以產生光束之部件必需小且必需以小公差製造。若掃描棒之寬度例如為 670 mm，則此將亦設定發射器與感測器之間距離的下限，其典型地將僅高於此值。假定可接受曝光系統之底部表面與樹脂之間距離的一半為角偏差，則角偏差必需小於 0.08° 。假定曝光系統之底部表面與樹脂表面之間的距離的一半可用於光束直徑，則光束尺寸必需小於 1 mm。因此，可避免接受者將看見兩個源，一個來自發射器之真實源及一個由樹脂表面反射之源。此說明發射器及感測器中光學部件之要求及用於微調對準之構件的要求。

圖 5 給出光學部件之設計的實例，其中顯示兩個不同外殼 HSa 及 HSb。典型地，前部及後部設定將相同，因此此處僅顯示一個設定。

在此實例中，雷射二極體 LD 發射雷射束 LB，其經隔膜 DP 成型，隨後在稜鏡 PRa 中以 90° 角反射，從而光束經定向恰好與樹脂表面上方齊平。在曝光系統 ES 下方之樹脂 LSM 的表面 US 上方傳播後，光束 LB 在第二稜鏡 PRb 中反射且定向至感光外殼 HSb 中。在到達此外殼中之光電二極體 PD 之前，光束 LB 通過干擾濾波器 IF 以避免例如雜散光干擾光電二極體 PD 之量測。

使用稜鏡 PRa 及 PRb 目的在於獲得緊湊設計且避免雷射二極體 LD 或光電二極體 PD 必需接近樹脂 LSM 之表面

US。顯然地，在本發明範疇內亦可使用不為 90° 之角度。

稜鏡既可用作內部反射器亦可用作外部反射器；在圖 5 中所示之具體實例中，稜鏡用作內部反射器。使用稜鏡作為內部反射器之優勢在於可使稜鏡的表面與外殼齊平，且因此獲得較佳清潔可能性。為了保護稜鏡之易碎邊緣，邊緣可如圖 5 所示簡單的切斷，此允許使用限幅光束，從而光束撞擊切斷部分的部分將不會實質上彎曲；此將不會產生發射器與感測器之間來自雷射的雜散光束撞擊樹脂的任何風險。因此，在無打斷雜散光的風險下，可移動光束儘可能接近樹脂表面，亦即圖 5 中之右側。此方法亦可用於外部反射具體實例中。

在本發明之有利的具體實例中，設備包含重新啟動按鈕，從而在雷射束 LBa 中斷導致設備停止後，設備可快速繼續製造過程。例如若中斷由樹脂中之鼓泡或其類似物引起，則此為有利地，從而可藉由機器操作員干預來解決問題。

在本發明之有利的具體實例中，曝光系統包含空間光調變器 (SLM) 模組，其中各模組包含一個以上空間光調變器。

在本發明之有利的具體實例中，輸入光學器件由模組製成，因此一個輸入光學器件模組對應於一個空間光調變器模組。

在本發明之有利的具體實例中，輸出光學器件由模組製成，因此一個輸出光學器件模組對應於一個空間光調變

器模組。曝光系統、輸入光學器件及輸出光學器件之模組結構促進容易地改良曝光系統，例如以滿足照明系統尺寸的特定使用者限定之要求。

在本發明之有利的具體實例中，輸入光學器件由模組製成，因此一個輸入光學器件模組及一個輸出光學器件模組對應於一個空間光調變器。

在本發明之一個有利的具體實例中，空間光調變器之光調變器使來自照明源之光圖案化。感光材料固化為依賴於空間光調變器中光調變器之位置的圖案。

圖 9-圖 11 僅說明立體微影設備 SA 的一個可能具體實例。應注意，並非所有下述特徵為立體微影設備 SA 操作所必需。此外，應注意並未說明立體微影設備 SA 之所有細節，且未說明之其他部件可能有利。

圖 9 說明根據本發明之一態樣的立體微影設備 SA 之正視圖/側視圖。

立體微影設備 SA 可裝備有一或多個滑動桶門 SVD，其可例如藉助於滑動桶門把手 SVDH 打開，該把手例如藉由推、轉等操作。滑動桶門 SVD 可藉助於滑動至一側或藉助於繞一或多個鉸鏈樞轉產生桶 V 之入口（圖中未示）。

可相對於一或多個前面板 FP 及側面板 SP 定位一或多個滑動前門 SFD。

滑動前門 SFD 可藉助於滑動至一側或藉助於繞一或多個鉸鏈樞轉產生曝光系統 ES 之入口（圖中未示）。應注意，滑動前門 SFD 可為透明的，使得無需打開滑動前門 SFD 即

可監視構建過程。

一或多個前面板 FP 可延伸至立體微影設備 SA 的側面。一或多個前面板 FP 可裝備有一或多個機械狀態指示器 MSI，其指示機械之狀態（例如操作、停止、故障等）或立體微影設備 SA 在既定時間處於構建過程的哪個階段。機械狀態指示器 MSI 亦可位於立體微影設備 SA 之頂部 RO 或側面，且其可例如包含顯示器、燈、警報器等。

此外，立體微影設備 SA 可裝備有一或多個側門 SID 及一或多個下部側面板 LSP，其在立體微影設備 SA 的正常操作下不使用。當立體微影設備 SA 之部件必需保養時，側門 SID 及下部側面板 LSP 僅卸下或打開。

應注意，側門 SID 可根據本發明之一態樣為滑動前門 SFD 的部分，且下部側面板 LSP 可根據本發明之一態樣為滑動桶門 SVD 之部分。

圖 10 說明根據本發明之一態樣的立體微影設備 SA 之後視圖/側視圖，其中側門 SID 及滑動前門 SFD 卸下，揭示曝光系統 ES。

立體微影設備 SA 可根據本發明之一態樣站在一或多個可調整的機械腳 MF 上。此可使立體微影設備 SA 安裝起來容易，使得當桶 V（圖中未示）位於立體微影設備 SA 中時，感光材料 LSM 之表面及輸出光學器件 OP（圖中未示）實質上平行。

所說明之曝光系統 ES 包含當保養或維修曝光系統 ES 時使用的上部左側門 UD 及下部左側門 LD。此外，曝光系

統包含用於接取照明源 IS (圖中未示) 之燈外殼門 LHD。此外，曝光系統 ES 包含用於保護照明單元 IU (圖中未示) 之不同部件的保護板 PP。圖 10 上亦說明保護窗 PW 之側面以及曝光棒之外部框架 OFEB。

用於釋放保護窗 PW (圖中未示) 之把手 HD 可位於曝光系統箱 ESC 中。

圖 11 說明根據本發明之一態樣的立體微影設備 SA 之正視圖，其中滑動前門 SFD 已移開。當掃描越過感光材料 LSM (圖中未示) 時，曝光系統 ES 在曝光系統支架槽 ESCS 中移動。此外，圖 11 說明周圍構建機器之機器框 MFR 及曝光系統能鏈之支撐座 SBEC。

在上文所述之立體微影設備 SA 中，感光材料 LSM 由聚焦成適於進入光調變器 LM 上之各個別遮光片的許多聚焦光束 FLB 之低強度非相干準直光 CL 照明。在焦平面 (照明區域 IA) 上獲得直徑約 $100\ \mu\text{m}$ 之所要光點，其中感光材料 LSM 之上表面 US 經定位。

基於丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之光固化樹脂組成物因此必須用作系統中之感光材料，因為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物甚至可藉由低強度非相干光固化。

在上文揭示之設備中，具有低黏度之樹脂組成物較佳，因為該等組成物允許進行快速再塗覆製程。

樹脂組成物

組成物製備

下文揭示本發明之樹脂組成物之實例。表 1a 及表 1b

顯示該等實例中所用化合物之商標名、供應商、化學名稱及結構。

表 1a

商標名	供應商	化學名稱	目錄號	結構
Sartomer 348 L	Cray Valley/ Sartomer	雙酚 A, 乙氧基化 二甲基丙烯酸酯	41637-38-1	
Sartomer 833s	Cray Valley/ Sartomer	八氫-4,7-甲橋-1H- 茛二基)雙(亞甲基) 二丙烯酸酯	42594-17-2	
Sartomer 610	Cray Valley/ Sartomer	聚乙二醇(600)二丙 烯酸酯	26570-48-9	
Sartomer 494	Cray Valley/ Sartomer	烷氧基化季戊四醇 四丙烯酸酯	EPA 寄存編號 175305	
Sartomer CN981	Cray Valley/ Sartomer	脂族二丙烯酸胺基 甲酸酯寡聚物	專屬	
Urethane A	Huntsman	脂族二丙烯酸胺基 甲酸酯寡聚物	專屬	
Urethane B	Huntsman	脂族二丙烯酸胺基 甲酸酯寡聚物	專屬	
Ebecryl 270	Cytec	脂族二丙烯酸胺基 甲酸酯寡聚物	專屬	
ACMO	Rahn	丙烯醯基嗎啉	5117-12-4	

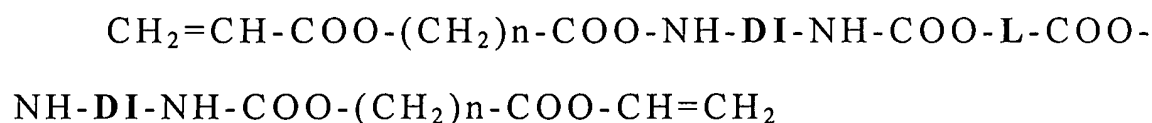
商標名	供應商	化學名稱	目錄號	結構
Lucirin TPO	BASF	二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷氧化物	75980-60-8	
Irgacure 184	Ciba	1-羥基-環己基-苯基-酮	947-19-3	
Irgacure 369	Ciba	2-苯甲基-2-二甲基胺基-4'-嗎啉基丁酸酐	119313-12-1	

表 1b

商標名	供應商	化學名稱	目錄號	結構
Albidur XP 1/0767	Nanoresins AG	40%聚矽氧粒子 n 60%烷氧基化季 戊四醇四丙烯酸酯	79-10-7	
亞磷酸三苯酯	Merck	亞磷酸三苯酯	101-02-0	
Borchi Gol LAC 80	OMG	經聚醚改質之甲 基聚矽氧烷	專屬	
Byk 017	BYK-Chemie GmbH	疏水性粒子及聚 矽氧烷之化合物	混合物	
Byk A-500	BYK-Chemie GmbH	消泡聚合物溶液， 無聚矽氧	混合物	
Byk A-530	BYK-Chemie GmbH	消泡聚合物與聚 矽氧烷之溶液	混合物	
Byk A-535	BYK-Chemie GmbH	消泡聚合物溶液， 無聚矽氧	混合物	
C-400 BK	Negami Chemicals	交聯胺基甲酸酯 珠粒	混合物	
Tinuvin 123	Ciba	雙(1-辛基氧基 -2,2,6,6-四甲基-4- 哌啶基)癸二酸酯	129757-67-1	

所用組分 A 之實例為 Urethane A、Urethane B、Sartomer CN 981 或 Ebecryl 270。

該等化合物展現根據以下通式 (1) 之結構：



其中 n 為整數。

Urethane A、Urethane B、Sartomer CN 981 或 Ebecryl 270 為展現胺基甲酸酯基與丙烯酸酯基之間的伸烷基 $(\text{CH}_2)_n$ 且展現基團 DI 之脂族二丙烯酸胺基甲酸酯，基團 DI 為二異氰酸酯前驅物 $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{DI}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 之反應的其餘部分，例如異佛爾酮二異氰酸酯 (IPDI) 或二異氰酸己二酯 (HDI)。(參看 D. Randall, the Polyurethane Book, Wiley, 2002, ISBN 0-470-85041-8)

Urethane A、Urethane B、Sartomer CN 981 或 Ebecryl 270 亦展現直鏈脂族鏈接鏈基團 L，其可含有醚基或酯基。

若 L 包含一個以上醚基，則丙烯酸胺基甲酸酯定義為聚醚丙烯酸酯。(Urethane A、Urethane B、Sartomer CN 981 或 Ebecryl 270)

若 L 包含一個以上酯基，則丙烯酸胺基甲酸酯定義為聚酯丙烯酸酯。(Urethane A、Sartomer CN 981)

Urethane A 為脂族聚醚及聚酯二丙烯酸胺基甲酸酯，其分子展現醚基及酯基。

Urethane A 根據以下程序製備：

具有所定義分子量之聚乙二醇在催化劑存在下與己內酯混合，此反應之產物與二異氰酸酯 (異佛爾酮二異氰酸酯) 縮合，接著以羥乙基丙烯酸酯封端。(參看 Barreau, Ph.

等人, J. Polym. Sci.: Part B: 1999, 第 37 卷, 919-937 及 Ferruti, P. 等人, Biomacromolecules 2003, 4, 181-188)

CN 981 為市售脂族聚醚及聚酯二丙烯酸胺基甲酸酯, 其與 Urethane A 具有類似結構及相同分子量 (MW) 及多分散性 (PDI)。

Urethane B 為脂族聚醚二丙烯酸胺基甲酸酯, 其分子在直鏈脂族連接鏈基團 L 中展現醚基而非酯基。

Urethane B 根據以下程序製備:

具有所定義分子量之聚乙二醇與二異氰酸酯 (異佛爾酮二異氰酸酯) 縮合, 反應產物接著以羥乙基丙烯酸酯封端。

Ebecryl 270 為市售脂族聚醚二丙烯酸胺基甲酸酯, 其與 Urethane B 具有類似結構及相同分子量 (MW) 及多分散性 (PDI)。

Urethane A、Urethane B、Sartomer CN 981 或 Ebecryl 270 特徵為凝膠滲透層析法 (Gel permeation chromatography, GPC)。GPC 為通常用於藉由與具有已知 MW 及低多分散性指數 (PDI) 之聚合標準物比較測定寡聚及聚合物質之平均分子量 (MW) 的層析技術。重量平均及數目平均 MW 之間的比率定義為多分散性指數或多分散性 (PDI) 且數值描述樣品中個別聚合物鏈之分子量分佈的廣闊程度。在以下表 2a 中給出之條件下, 藉由 GPC 分析根據 OECD 118 指導測定分子量以及多分散性指數:

表 2a

器械：	:	PL-GPC 50Plus	
烘箱溫度	:	35	°C
管柱	:	Plgel MIXED E+Guard MIXED E	
偵測器	:	RI	
流動速率	:	1	mL/min
溶劑	:	THF	
注射體積	:	100	uL
濃度	:	~4	mg/mL
校準 STD	:	PS 標準物 (162-29'510 MW)	
校準曲線	:	多項式階數 3	

表 2b 中顯示量測之平均分子量 (MW) 及多分散性指數 (PDI)。Urethane A 及 CN 981 展現 1900 g/mol 之分子量及 1.3 之多分散性。Urethane B 及 Ebecryl 270 展現 2100 g/mol 之分子量及 1.7 之多分散性。

表 2b

產品名稱	MW(g/mol)	PDI	註釋
CN 981	1900	1.3	單頂分佈
Ebecryl 270	2100	1.7	具有殘餘低 MW 組分之至少三模態分佈 (PDI 係指所有可偵測峰)
Urethane A	1900	1.3	單頂分佈
Urethane B	2100	1.7	具有殘餘低 MW 組分之至少三模態分佈 (PDI 係指所有可偵測峰)

ACMO 為具有活性稀釋劑功能之單官能丙烯醯胺，其特徵為 30°C 下約 12 mPa·s 之低黏度，遠低於 30°C 下的 100 mPa·s。(組分 B)

Lucirin TPO、Irgacure 184 及 Irgacure 369 為光引發劑 (組分 C)。

Sartomer 494 為烷氧基化季戊四醇四丙烯酸酯（組分 D）。烷氧基化季戊四醇四丙烯酸酯亦含於 Albidur XP 1/0767 中。

Sartomer 348 L、Sartomer 833s、Sartomer 610 為雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯（組分 E）

Albidur XP 1/0767 為填充劑，其包含分散於 60 wt% 烷氧基化季戊四醇四丙烯酸酯中之 40 wt% 基於二氧化矽之核殼奈米粒子（組分 F）。

亞磷酸三苯酯為去氧劑。

表 1b 中所列之其他組分為流動及濕潤添加劑。

實施例中之組成物根據以下流程製備：

- 在 60°C 下在單官能活性稀釋劑（ACMO）中混合光引發劑直至完全溶解；
- 在室溫（23°C）下添加其他組分；
- 添加添加劑（核殼粒子、消泡劑、染料）；
- 以高速分散器混合 20 分鐘。

表 3a、表 3b 及表 3c 顯示本發明之光固化樹脂組成物的不同實例。其已藉由混合表 1a 及表 1b 中所列之成分獲得。呈現不具有任何組分 A（丙烯酸胺基甲酸酯）之對照組成物（實施例 5），其具有其他本發明組成物。表 5a、表 5b 及表 5c 中針對各樹脂組成物指示該樹脂組成物之所量測黏度及感光性、用於固化相應樹脂之掃描棒的速度及固化後獲得之三維物件的機械特性。

測試部件之固化/製造

使用具有上文所述之曝光系統之立體微影設備 SA 固化調配物。

將光固化組成物置於設計與立體微影設備 SA 一起在 30°C 下使用之桶中。組成物之表面(其整體或根據預定圖案)以紫外光/可見光源照射，使得照射區域中固化及凝固所要厚度之層。安裝有曝光系統 (exposure system, ES) 之掃描棒以表 5a、表 5b 及表 5c 中所報導之速度驅動，以固化光固化樹脂。

使用在 14 mm/s 至 62 mm/s (固化速度) 下移動之掃描棒、在多穴桶系統中、使用標準有孔構建板在立體微影設備 SA 中固化用於機械測試之樣品，以製造機械測試部件。

聚焦於照明區域上之光的功率通量為約 25 mW/cm²。積累之曝光時間為約 0.68 秒。然而，上文所述之立體微影設備 SA 可在照明區域處傳遞 5 mW/cm² 至 60 mW/cm² 的功率通量。

在固化層上形成光固化組成物之新層。同樣照射新層的整個表面或預定圖案。新固化層黏著於下層固化層。重複層形成步驟及照射步驟直至產生具有多個固化層之「生坯模型」。

「生坯模型」為初始藉由成層及光固化之立體微影術加工形成的三維物品，其中各層典型地未完全固化。此允許連續層藉由在進一步固化時結合在一起而更佳黏著。「生坯強度」為用於生坯模型之機械效能特性的一般術語，包括模數、應變、強度、硬度及層與層黏著。舉例而言，可

藉由量測撓曲模數（根據 ASTM D 790）報導生坯強度。具有低生坯強度之物件可能在其自身重量下變形，或可能在固化期間下陷或崩塌。

生坯模型接著在異丙醇中洗滌，且隨後以壓縮空氣乾燥。乾燥之生坯模型隨後在具有限定能量（UVA+UVB+UVV） $> 6 \text{ J cm}^{-2}$ 之後固化設備（「PCA」）中使用 UV 輻射後固化。「後固化」為使生坯模型反應以使部分固化之層進一步固化之方法。生坯模型可藉由暴露於熱、光化輻射或其兩者進行後固化。

以此方式製造之部件接著在異丙醇中洗滌，且在具有限定能量（UVA+UVB+UVV） $> 6 \text{ J cm}^{-2}$ 之後固化設備（Post Cure Apparatus, PCA）中最終固化。在 23°C 及 40% - 50% 室內濕度下調整 1-5 天後，量測後固化部件之機械測試特性。

黏度量測

在 30°C 下，使用 Rheostress RS80 流變儀測定液體混合物之黏度。

機械測試程序

已根據表 4 中所列之相應 ISO 標準量測所製造樣品之機械特性。

表 4

	ISO 標準
抗張特性：斷裂伸長率、強度、模數	ISO 527-2/93
撓曲特性：最大強度、模數	ISO 178/01
彎曲缺口抗衝擊性：斷裂韌性 (G1c)、應力強度係數 (K1c)	ISO 13586/03
在 0.45 MPa 下之 HDT：在 0.45 MPa 負載下的熱變形溫度	ISO 75-2/04
藉由動態機械分析 (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) 量測之玻璃轉移溫度 (Tg)	ISO 6721-7/96

藉由 H-Bench 之收縮量測

以圖 12 中描繪之儀器在 23°C/50%相對濕度下藉由 H-Bench 量測差示收縮。

參看圖 12，使用立體微影設備 SA 構建部件，其類似於具有細長中心部分之「H」，使得在垂直方向豎直構建 H 的兩個垂直部分。此部件接著如圖 12 中之設備中所示鬆散固持，且使用 Focodyn 雷射輪廓計量測表面輪廓。差示收縮為所量測表面輪廓的最大點與最小點之間以微米為單位的距離。「H」部件之尺寸亦顯示於圖 12 中。

感光性測定 (Dp、Ec)

使用固化組成物「條」測定組成物之感光性。在此測定中，使用具有不同固化速度且因此具有不同量之能量的立體微影設備 SA 製造單層測試標本。接著量測此等條之層厚度。圖表上所得層厚度對於所用照射能量之對數的繪圖獲得所謂「工作曲線」。此曲線之斜率稱為 Dp (穿透深度，以微米為單位)。曲線穿過 x 軸的能量值稱為 Ec (臨界曝光能量，以 mJ/cm^2 為單位)。(參看 P. Jacobs, Rapid Prototyping and Manufacturing, Soc. Of Manufacturing Engineers, 1992,

第 270 ff. 頁)

特性化測試之結果

表 5a、表 5b 及表 5c 顯示表 3a、表 3b 及表 3c 中光固化樹脂組成物之所量測黏度及感光性，立體微影設備 SA 中用於固化樹脂之掃描棒速度、及藉由在立體微影設備 SA 中固化該樹脂製造之三維物件之機械及熱特性。

為了使用立體微影設備 SA 進行再塗覆製程，光固化樹脂組成物必需在 30°C 下展現小於 1200 mPa·s 之黏度。對表 3a、表 3b 及表 3c 中呈現之所有光固化樹脂均實施此條件。

為了允許立體微影設備 SA 上的可接受固化速度，光固化樹脂組成物必需展現高感光性，亦即小於 4 mJ/cm² 之臨界曝光能量 (E_c)。對表 3a、表 3b 及表 3c 中呈現之所有光固化樹脂亦均實施此條件。

為了實現所製造三維物件 OB 的可接受熱特性，所製造三維物件 OB 在 0.45 MPa 下的熱變形溫度 (heat deflection temperature, HDT) 必需高於 45°C，且所製造三維物件 OB 之玻璃轉移溫度 (T_g) 必需高於 60°C。對表 3a、表 3b 及表 3c 中呈現之所有光固化樹脂亦均實施此條件。

為了實現所製造三維物件 OB 之可接受韌性，所製造三維物件 OB 之 K_{1c} 必需高於 0.6 MPa√m 且所製造三維物件 OB 之 G_{1c} 必需高於 200 J m⁻²。另外，所製造三維物件 OB 展現非所要脆性行為。對表 3a、表 3b 及表 3c 中呈現之所有光固化樹脂均實施此條件，但比較實施例 5 中之樹脂例外，其不含丙烯酸胺基甲酸酯 (組分 A)。

為了實現所製造三維物件 OB 之最佳機械特性，所製造三維物件 OB 之抗張彈性模數必需大於 1200 MPa 且所製造三維物件 OB 之抗張強度必需大於 25 MPa。對表 3a、表 3b 及表 3c 中呈現之所有光固化樹脂均實施此條件，但實施例 6 及 7 之樹脂除外，其含有不為聚酯丙烯酸酯且特徵為高多分散性 (> 1.4) 的脂族丙烯酸胺基甲酸酯 (組分 A)。

含有核殼奈米粒子之實施例 1、2、3、4 及 8 之樹脂令人驚奇地展現所製造三維物件 OB 之異常韌性，從而所製造三維物件 OB 之 $K1c$ 大於 $0.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ，所製造三維物件 OB 之 $G1c$ 大於 400 J m^{-2} 且所製造三維物件 OB 之斷裂伸長率大於 7%。

本發明樹脂令人驚奇地顯示其可形成三維物件，該等三維物件展現良好機械特性、高抗張模數、高抗張強度、高韌性、低翹曲及收縮。其展現令人驚奇地高的感光性及低黏度，且因此尤其極適於以可接受之速度在向照明區域 IA 提供低強度非相干輻射的如上文所述之立體微影設備 SA 中固化。

表 3a

樹脂組成物		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較 實施例 5
(甲基)丙烯酸酯	SR348L		29.40 wt%	29.40 wt%	27.68 wt%	77.97 wt%
	SR833S	0.57 wt%				
	SR610		11.30 wt%	11.30 wt%	10.64 wt%	
	SR494		10.00 wt%	10.00 wt%	9.42 wt%	
丙烯酸胺基甲 酸酯	Ebecryl 270 ($1.6 < \text{PDI} < 1.8$)					

	CN981(1.2<PDI<1.3)	47.74 wt%	29.60 wt%		27.87 wt%	
	Urethane A (1.2<PDI<1.3)			29.60 wt%		
	Urethane B (1.6<PDI<1.8)					
活性稀釋劑	ACMO	37.67 wt%	14.20 wt%	14.20 wt%	15.73 wt%	14.10 wt%
光引發劑	Irgacure 184	0.83 wt%				
	Irgacure 369		2.00 wt%	2.00 wt%		1.88 wt%
	Lucirin TPO	2.48 wt%			1.41 wt%	
填充劑	Albidur XP1/0767	9.60 wt%	2.80 wt%	2.80 wt%	6.59 wt%	4.95 wt%
添加劑	亞磷酸三苯酯	1.03 wt%	0.50 wt%	0.50 wt%	0.47 wt%	1.00 wt%
	BorchiGol LAC 80	0.02 wt%	0.04 wt%	0.04 wt%	0.04 wt%	0.10 wt%
	Byk 017	0.02 wt%				
	Byk A-500	0.04 wt%				
	Byk A-535		0.16 wt%	0.16 wt%	0.15 wt%	
	Byk A-530					
	Art Pearl C-400 BK					
	Tinuvin 123					
總重量百分比		100.00 wt%	100.00 wt%	100.00 wt%	100.00 wt%	100.00 wt%

表 3b

樹脂組成物		實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
(甲基)丙烯酸酯	SR348L	29.40 wt%	29.40 wt%			
	SR833S			9.90 wt%	9.90 wt%	9.90 wt%
	SR610	11.30 wt%	11.30 wt%			
	SR494	10.00 wt%	10.00 wt%			
丙烯酸胺基 甲酸酯	Ebecryl 270 (1.6<PDI<1.8)	29.60 wt%				
	CN981 (1.2<PDI<1.3)			39.58 wt%	43.17 wt%	41.78 wt%
	Urethane A (1.2<PDI<1.3)					

	Urethane B (1.6<PDI<1.8)		29.60 wt%			
活性稀釋劑	ACMO	14.20 wt%	14.20 wt%	39.58 wt%	43.17 wt%	41.78 wt%
光引發劑	Irgacure 184					
	Irgacure 369	2.00 wt%	2.00 wt%			
	Lucirin TPO			2.67 wt%	2.67 wt%	2.97 wt%
填充劑	Albidur XP1/0767	2.80 wt%	2.80 wt%	7.03 wt%		
添加劑	亞磷酸三苯酯	0.50 wt%	0.50 wt%	0.99 wt%	0.99 wt%	0.99 wt%
	BorchiGol LAC 80	0.04 wt%	0.04 wt%			
	Byk 017					
	Byk A-500					
	Byk A-535	0.16 wt%	0.16 wt%			
	Byk A-530			0.15 wt%		
	Art Pearl C-400 BK					2.48 wt%
	Tinuvin 123			0.10 wt%	0.10 wt%	0.10 wt%
總重量百分比		100.00 wt%	100.00 wt%	100.00 wt%	100.00 wt%	100.00 wt%

表 3c

樹脂組成物		實施例 11	實施例 12	實施例 13
(甲基)丙烯酸酯	SR348L			
	SR833S	5.00 wt%	4.70 wt%	4.50 wt%
	SR610			
	SR494	5.00 wt%	10.00 wt%	15.00 wt%
丙烯酸胺基甲酸酯	Ebecryl 270(1.6<PDI<1.8)			
	CN981(1.2<PDI<1.3)	43.00 wt%	40.65 wt%	38.25 wt%
	Urethane A (1.2<PDI<1.3)			
	Urethane B (1.6<PDI<1.8)			
活性稀釋劑	ACMO	43.00 wt%	40.65 wt%	38.25 wt%
光引發劑	Irgacure 184			
	Irgacure 369			

	Lucirin TPO	3.00 wt%	3.00 wt%	3.00 wt%
填充劑	Albidur XP1/0767			
添加劑	亞磷酸三苯酯	1.00 wt%	1.00 wt%	1.00 wt%
	BorchiGol LAC 80			
	Byk 017			
	Byk 500			
	Byk A-535			
	Byk A-530			
	Art Pearl C-400 BK			
	Tinuvin 123			
總重量百分比		100.00 wt%	100.00 wt%	100.00 wt%

表 5a

樹脂特性		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較實施例 5
30°C 下之黏度	MPa·s	800-850	600-700	600-700	680-740	300-350
撓曲模數	MPa	1630	1550	1500	1865	2300
撓曲強度	MPa	57.5	45	51	56	75
抗張模數	MPa	1650	1450	1416	1890	2400
抗張強度	MPa	33.5	31	33.5	39	50
斷裂伸長率	%	21.5	8.5	8.2	10	3.5
K1c	MPa√m	>2	0.97-1.03	0.99-1.06	0.9	0.5
G1c	Jm ⁻²	>2000	620	640	425	80
HDT(0.45 MPa)	°C	46.3	50.5	51.6	57.5	90.5
Tg(DMA)	°C	71	66	65	73	144
掃描棒速度	mm/s	62	14-18	14-18	22	17-19
Ec	mJ/cm ²	0.2	1.2	1.2	1.2	1
Dp	微米	88	220	220	166	156
收縮	微米				120--220	180-210

表 5b

樹脂特性		實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
30°C 下之黏度	MPa·s	< 1200	< 1200	< 1200	< 1200	< 1200
撓曲模數	MPa	975	950-1000	1790	1775	1030

撓曲強度	MPa	37	35-39	73	75	31
抗張模數	MPa	941	900-950	2005	1950	1267
抗張強度	MPa	23	20-25	44	36	25.5
斷裂伸長率	%	5.2	5-5.5	8	2.3	14.1
K1c	MPa√m	0.7	0.65-0.7	1.26	0.94	1.03
G1c	Jm ⁻²	438	400-450	845	382	1228
HDT(0.45 MPa)	°C	55.8	55-56	54	52.1	45.4
Tg(DMA)	°C	81	80-85	70	71	66
掃描棒速度	mm/s	25	25	53	44	31
Ec	mJ/cm ²	1	1	0.3	0.5	0.4
Dp	微米	172	172	98	149	87

表 5c

樹脂特性		實施例 11	實施例 12	實施例 13
30°C 下之黏度	MPa·s	< 1200	< 1200	< 1200
撓曲模數	MPa	2167	2092	2415
撓曲強度	MPa	89	83.1	95.4
抗張模數	MPa	2217	2184	2369
抗張強度	MPa	43	50.3	55.4
斷裂伸長率	%	2.4	5.8	5.3
K1c	MPa√m	0.91	0.827	0.844
G1c	Jm ⁻²	345	267	290
HDT(0.45 MPa)	°C	55.7	55.3	60.6
Tg(DMA)	°C	79.1	75	77
掃描棒速度	mm/s	41	42	43
Ec	mJ/cm ²	0.8	0.8	0.7
Dp	微米	137	138	131

【圖式簡單說明】

圖 1 說明立體微影設備之簡化橫截面圖。

圖 2 說明本發明之一具體實例之曝光系統的一部分。

圖 3 說明包含本發明之一具體實例之防撞偵測系統的

立體微影設備之部分的橫截面圖。

圖 4 對應於圖 3 旋轉 90° 。

圖 5 說明本發明之一具體實例的防撞偵測系統。

圖 6 說明本發明之一具體實例的保護窗。

圖 7 說明包含本發明之一具體實例之保護窗的可更換模組。

圖 8 說明包含本發明之一具體實例之可更換模組的立體微影設備之部分的橫截面圖。

圖 9 說明本發明之一具體實例的立體微影設備之實例的正視圖/側視圖。

圖 10 說明本發明之一具體實例的立體微影設備之實例的後視圖/側視圖。

圖 11 說明本發明之一具體實例的立體微影設備之實例的正視圖。

圖 12 說明用於差示收縮的 H-Bench 量測設備、及 H-bench 的尺寸。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100135734

B2PC 67/34 (2006.01)

※申請日：100.10.3

※IPC 分類：

G03F 7/028 (2006.01)

9/62 (2006.01)

C08L 33/66 (2006.01)

33/66 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於快速原型設計的系統及樹脂

SYSTEM AND RESIN FOR RAPID PROTOTYPING

二、中文發明摘要：

本發明係關於與快速原型設計有關之系統及樹脂。

該系統包含：

(a) 用於自感光材料製造三維物件之設備，其中輸入光學器件(input optics, IO)及輸出光學器件(output optics, OO)有助於由照明源發射之光經由空間光調變器(spatial light modulator, SLM)的可個別控制之光調變器(light modulator, LM)傳輸至照明區域(illumination area, IA)，其中該輸出光學器件(OO)使來自空間光調變器(SLM)之光的圖案能夠聚焦於照明區域(IA)上；及

(b) 光固化樹脂組成物，其包含：

(A) 至少一種丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分，或其任何混合物；

(B) 至少一種在 30°C 下的黏度較佳低於 100 mPa·s 之單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分，或其任何混合物；

(C) 至少一種光引發劑，或其任何混合物。

三、英文發明摘要：

prototyping.

The System comprises:

(a) an apparatus for producing a three-dimensional object from a light-sensitive material, wherein input optics (IO) and output optics (OO) facilitates transmission of light emitted from an illumination source via individually controllable light modulators (LM) of spatial light modulator (SLM) to an illumination area (IA), wherein said output optics (OO) enable focusing of the pattern of light from spatial light modulators (SLM) on an illumination area (IA); and

(b) a photocurable resin composition comprising:

(A) at least one urethane acrylate or methacrylate component, or any mixture thereof;

(B) at least one monofunctional vinylamide, acrylamide or methacrylamide component, preferably with a viscosity below 100 mPa·s at 30°C, or any mixture thereof;

(C) at least one photo initiator, or any mixture thereof.

七、申請專利範圍：

1.一種系統，其包含：

(a) 用於自感光材料製造三維物件之設備，該設備包含：

具有照明源之曝光系統 (ES)，

控制單元 (CU)，

其中該曝光系統 (ES) 包含：

至少一個空間光調變器 (SLM)，其具有複數個可個別控制之光調變器 (LM)，

與該至少一個空間光調變器 (SLM) 光耦合之輸入光學器件 (IO)，

與該至少一個空間光調變器 (SLM) 光耦合之輸出光學器件 (O)，

其中該輸入光學器件 (IO) 及該輸出光學器件 (OO) 有助於自該照明源發射之光經由該空間光調變器 (SLM) 之該等可個別控制之光調變器 (LM) 傳輸至照明區域 (IA)，

其中該空間光調變器 (SLM) 可實現根據來源於該控制單元 (CU) 之控制信號形成經由該輸入光學器件 (IO) 傳輸之光的圖案，

其中該輸出光學器件 (OO) 使來自該至少一個空間光調變器 (SLM) 之光的圖案能夠聚焦於照明區域 (IA) 上；
及

(b) 光固化樹脂組成物，其包含：

(A) 至少一種丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲

酸酯組分，或其任何混合物；

(B) 至少一種在 30°C 下的黏度較佳低於 100 mPa·s 之單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分，或其任何混合物；

(C) 至少一種光引發劑，或其任何混合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之系統，其中該設備包含安裝有該曝光系統 (ES) 之掃描棒及/或其中該輸出光學器件 (OO) 與該照明區域 (IA) 之間的距離 d 為 0.5 mm 至 20 mm 及/或其中該照明源產生非相干光。

3. 如前述申請專利範圍中任一項之系統，其中該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 (A) 為平均分子量 (MW) 為 400 g/mol 至 3000 g/mol 且多分散性 (PDI) 較佳低於 1.4 之脂族聚酯二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯，或其任何混合物。

4. 如前述申請專利範圍中任一項之系統，其中該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 (A) 係藉由使聚伸烷二醇，較佳為聚乙二醇與己內酯、異佛爾酮二異氰酸酯及丙烯酸羥烷基酯，較佳為丙烯酸羥乙酯反應而產生，且該單官能組分 (B) 為丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺或其任何混合物，較佳為丙烯醯基嗎啉。

5. 如前述申請專利範圍中任一項之系統，其中該樹脂組成物包含：

(A) 20-60 wt% 該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 A；

(B) 10-70 wt%該單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分 B；

(C) 0.1-10 wt%該光引發劑 C；

(D) 1-20 wt%至少一種四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物；

(E) 視情況存在的 0.1-50 wt%雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧基化雙酚二甲基丙烯酸酯、或三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其任何混合物；

其均以該樹脂組成物的總重量計。

6.如前述申請專利範圍中任一項之系統，其中該樹脂組成物包含：

(A) 20-50 wt%該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 A；

(B) 10-50 wt%該單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分 B；

(C) 0.5-7 wt%該光引發劑 C；

(D) 1-20 wt%至少一種四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯；

(E) 0.5-45 wt%雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧基化雙酚二甲基丙烯酸酯、或三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其任何混合物；

其均以該樹脂組成物的總重量計。

7.如前述申請專利範圍中任一項之系統，其中該樹脂組成物另外包含以該樹脂組成物之總重量計 0.1 至 20 wt%、較佳為 1 至 10 wt%的核殼奈米粒子。

8.一種光固化樹脂組成物，其包含：

(A) 至少一種平均分子量 (MW) 為 400 g/mol 至 3000 g/mol 且多分散性 (PDI) 較佳低於 1.4 之脂族聚酯丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分，或其任何混合物；

(B) 至少一種在 30°C 下的黏度較佳低於 100 mPa·s 之單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分，或其任何混合物；

(C) 至少一種光引發劑，或其任何混合物。

9.如申請專利範圍第 8 項之樹脂組成物，其中該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 (A) 係藉由使聚伸烷二醇，較佳為聚乙二醇與己內酯、異佛爾酮二異氰酸酯及丙烯酸羥烷基酯，較佳為丙烯酸羥乙酯反應而產生，且該單官能組分 (B) 為丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺或其任何混合物，較佳為丙烯醯基嗎啉。

10.如申請專利範圍第 8 項或第 9 項之樹脂組成物，其包含：

(A) 20-60 wt% 該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 A；

(B) 10-70 wt% 該單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基

丙烯醯胺組分 B；

(C) 0.1-10 wt% 該光引發劑 C；

(D) 1-20 wt% 四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物；

(E) 視情況存在的 0.1-50 wt% 雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧基化雙酚二甲基丙烯酸酯、或三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其任何混合物；

其均以該組成物的總重量計。

11. 如申請專利範圍第 8 項或第 9 項或第 10 項之樹脂組成物，其至少包含：

(A) 20-50 wt% 該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 A；

(B) 10-50 wt% 該單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分 B；

(C) 0.5-7 wt% 該光引發劑 C；

(D) 1-20 wt% 四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯；

(E) 0.5-45 wt% 雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧基化雙酚二甲基丙烯酸酯、或三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其任何混合物；

其均以該樹脂組成物的總重量計。

12. 一種用如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之

系統及/或用如申請專利範圍第 8 項至第 11 項中任一項之樹脂製造 3 維物件 (OB) 之方法，其包含以下步驟：

a) 製造液體感光材料之第一層；

b) 使該第一層暴露於 UV 輻射，以便使該第一層固化而具有預定圖案；

c) 向該第一固化層上施加液體感光材料之第二層；

d) 使該第二層暴露於 UV 輻射，以便使該第二層固化而具有預定圖案；

e) 重複步驟 a) 至 d) 直至形成預定 3 維物件 (OB)。

13. 一種固化物品，其係藉由如申請專利範圍第 12 項之方法獲得。

14. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之系統，其中該用於自感光材料製造三維物件之設備在該輸出光學器件 (OO) 與該照明區域 (IA) 之間包含至少一個可釋放保護窗 (PW)。

15. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項或第 14 項中任一項之系統，

其中該用於自感光材料製造三維物件之設備包含至少一個用於偵測該照明區域 (IA) 與該輸出光學器件 (OO) 之間的障礙物的防撞偵測系統 (LBa、LBb、HSa、HSb)。

八、圖式：

(如次頁)

系統及/或用如申請專利範圍第 8 項至第 11 項中任一項之樹脂製造 3 維物件 (OB) 之方法，其包含以下步驟：

a) 製造液體感光材料之第一層；

b) 使該第一層暴露於 UV 輻射，以便使該第一層固化而具有預定圖案；

c) 向該第一固化層上施加液體感光材料之第二層；

d) 使該第二層暴露於 UV 輻射，以便使該第二層固化而具有預定圖案；

e) 重複步驟 a) 至 d) 直至形成預定 3 維物件 (OB)。

13. 一種固化物品，其係藉由如申請專利範圍第 12 項之方法獲得。

14. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之系統，其中該用於自感光材料製造三維物件之設備在該輸出光學器件 (OO) 與該照明區域 (IA) 之間包含至少一個可釋放保護窗 (PW)。

15. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項或第 14 項中任一項之系統，

其中該用於自感光材料製造三維物件之設備包含至少一個用於偵測該照明區域 (IA) 與該輸出光學器件 (OO) 之間的障礙物的防撞偵測系統 (LBa、LBb、HSa、HSb)。

八、圖式：

(如次頁)

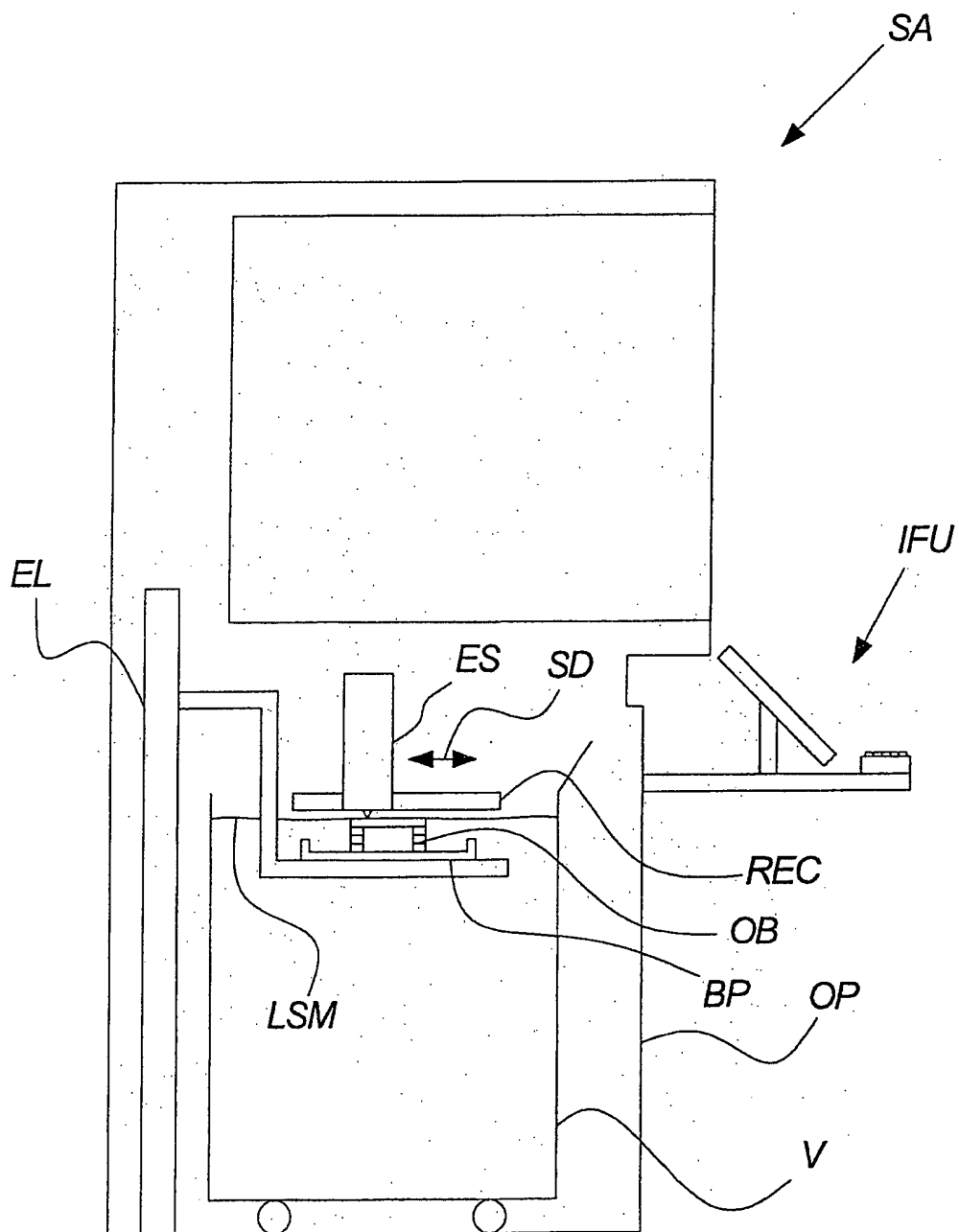


圖1

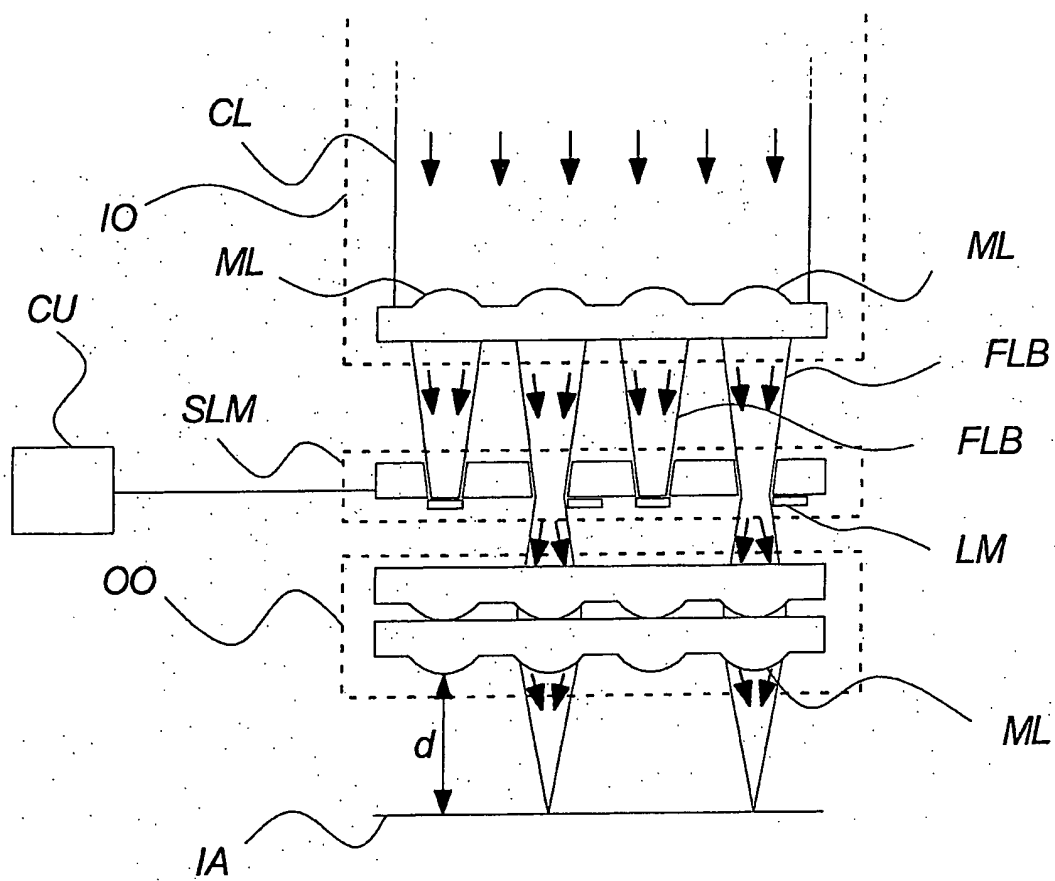


圖2

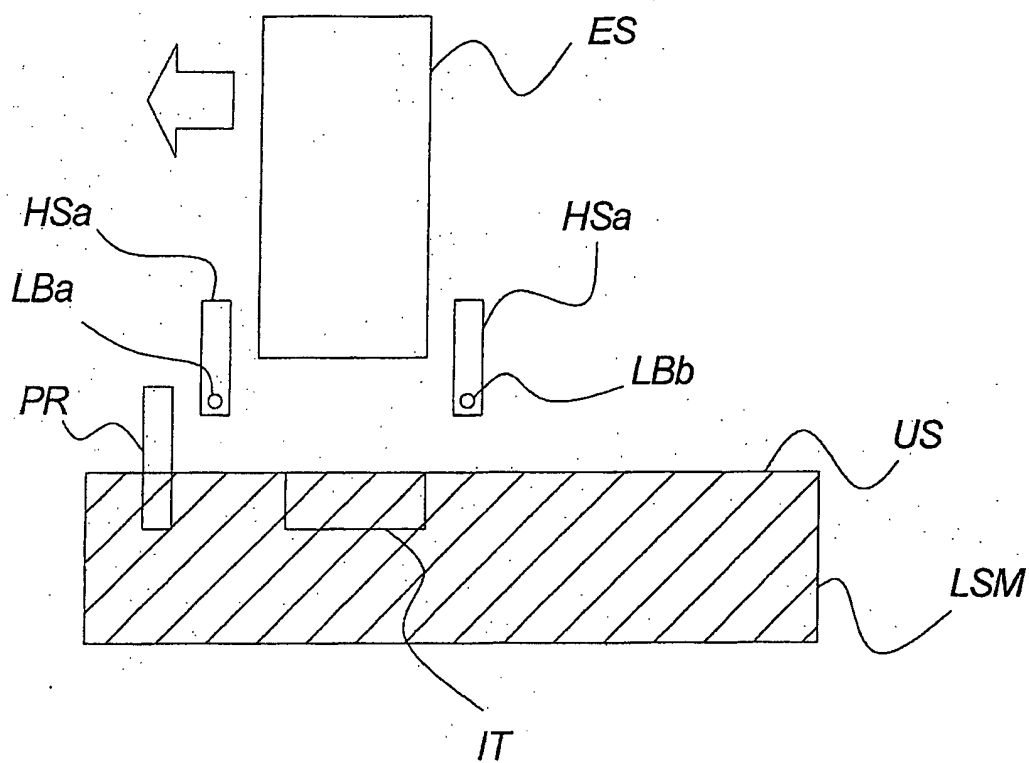


圖3

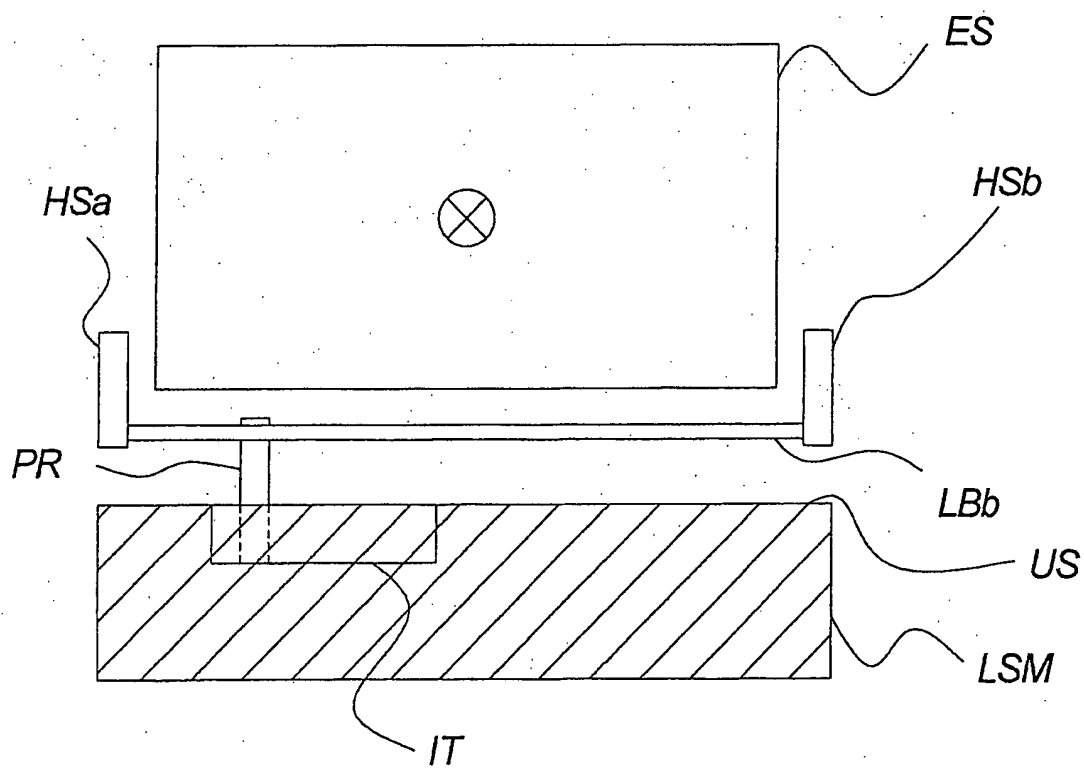


圖4

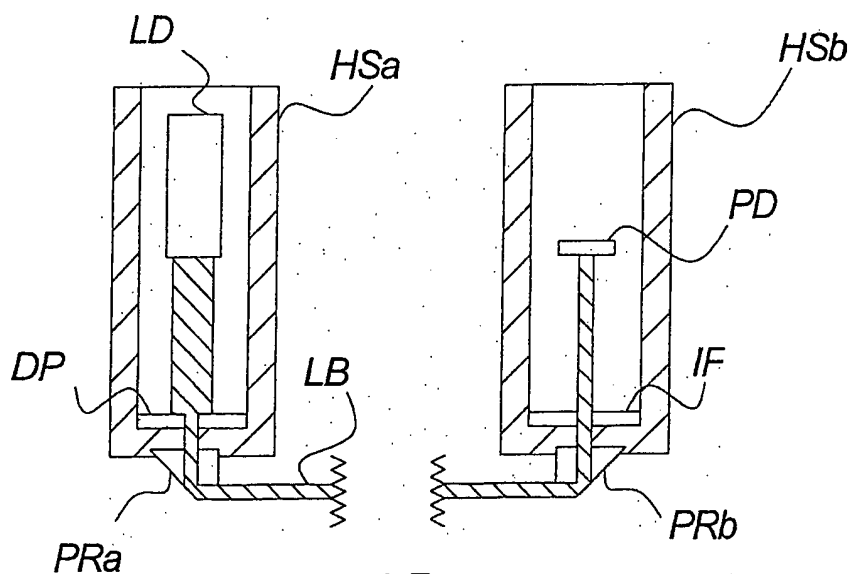


圖5

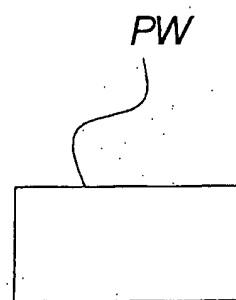


圖6

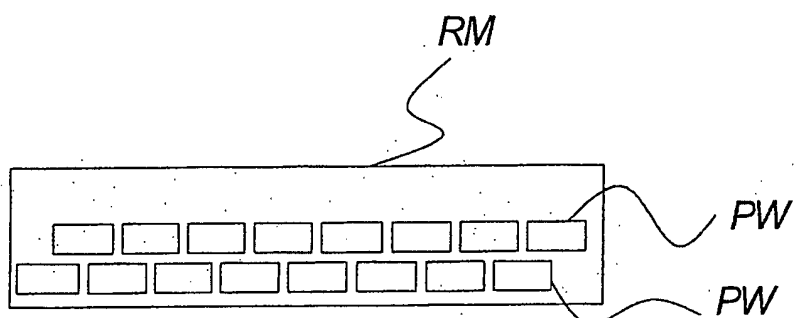


圖7

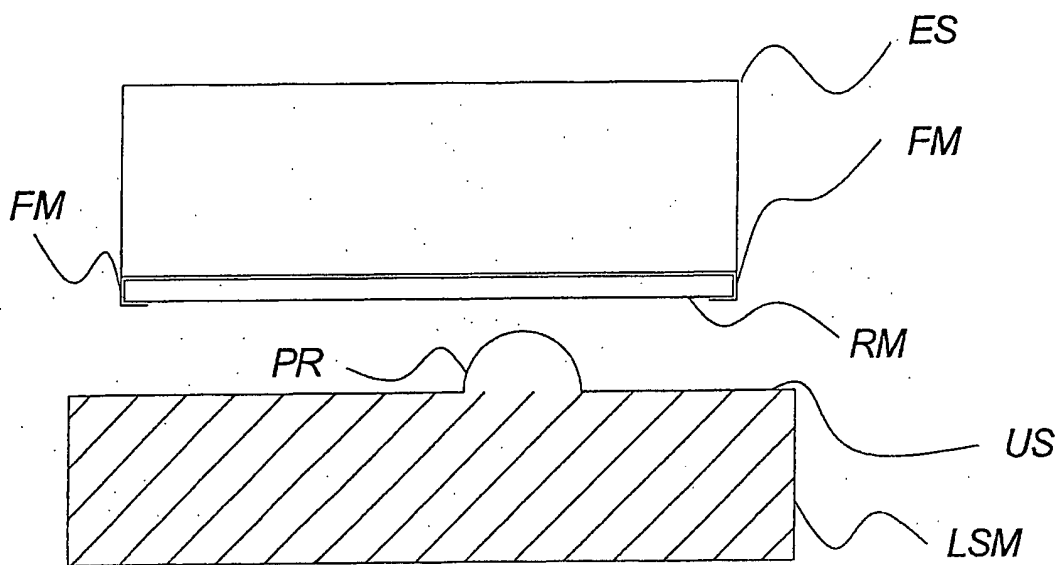


圖8

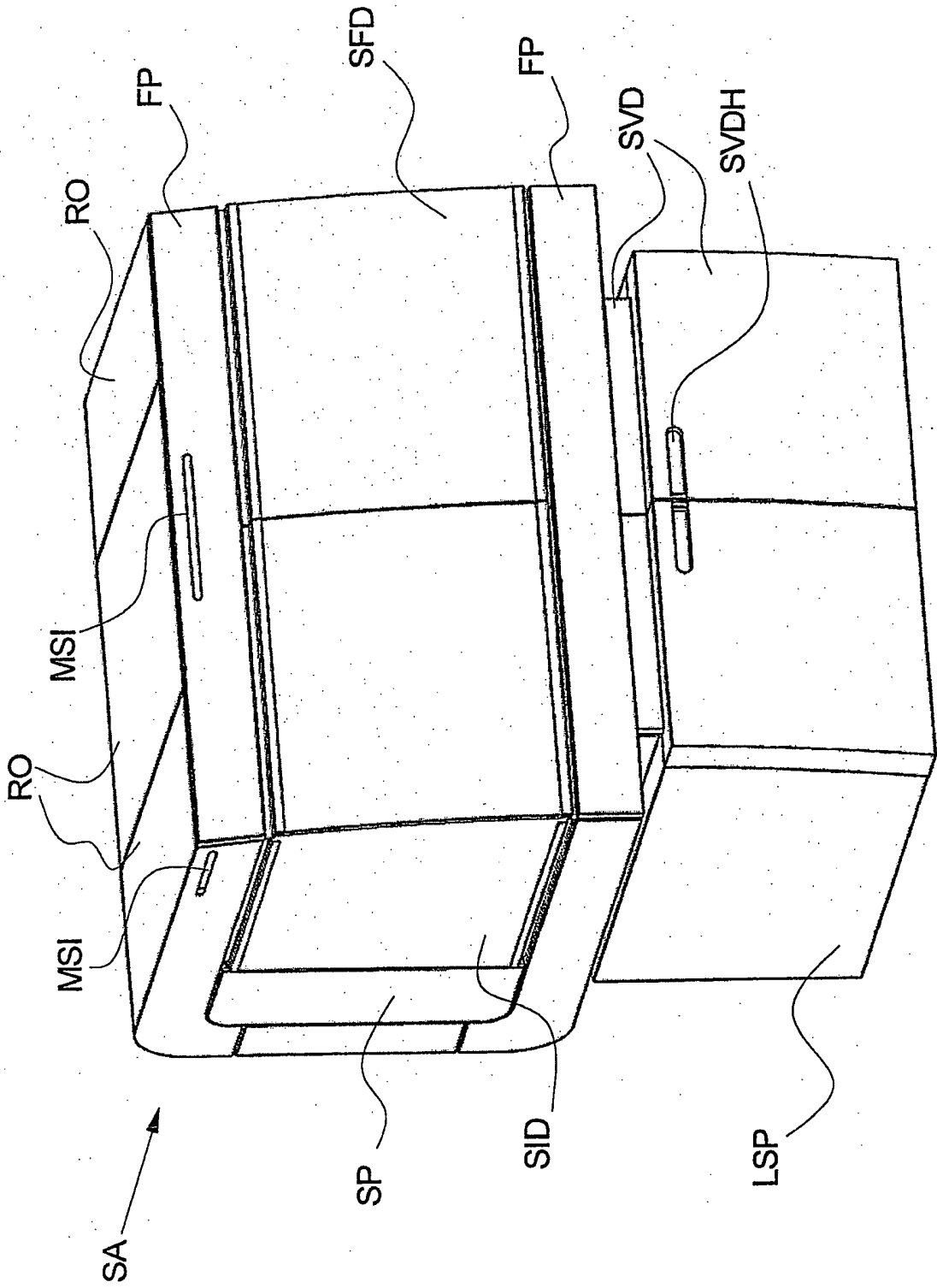


圖9

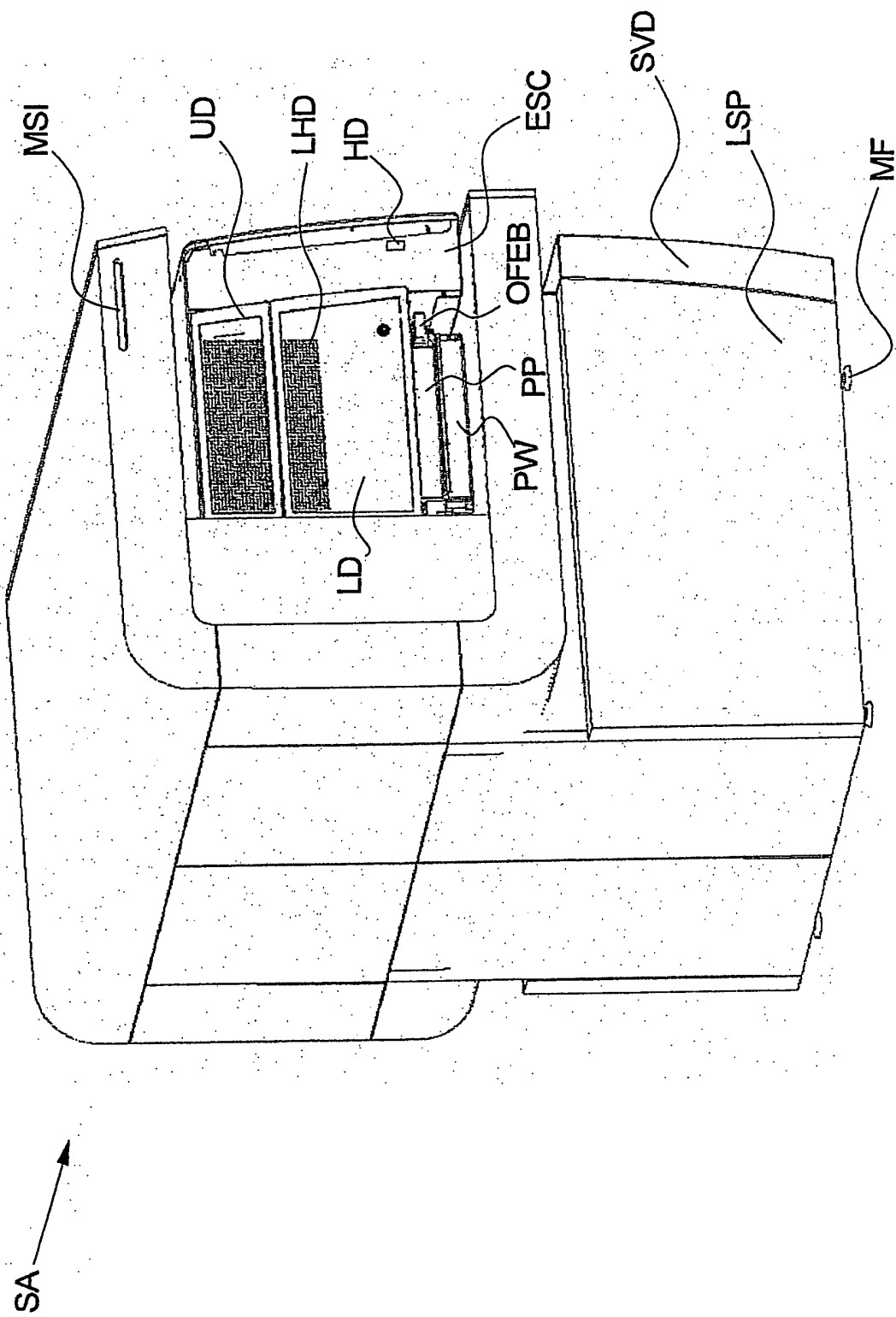


圖10

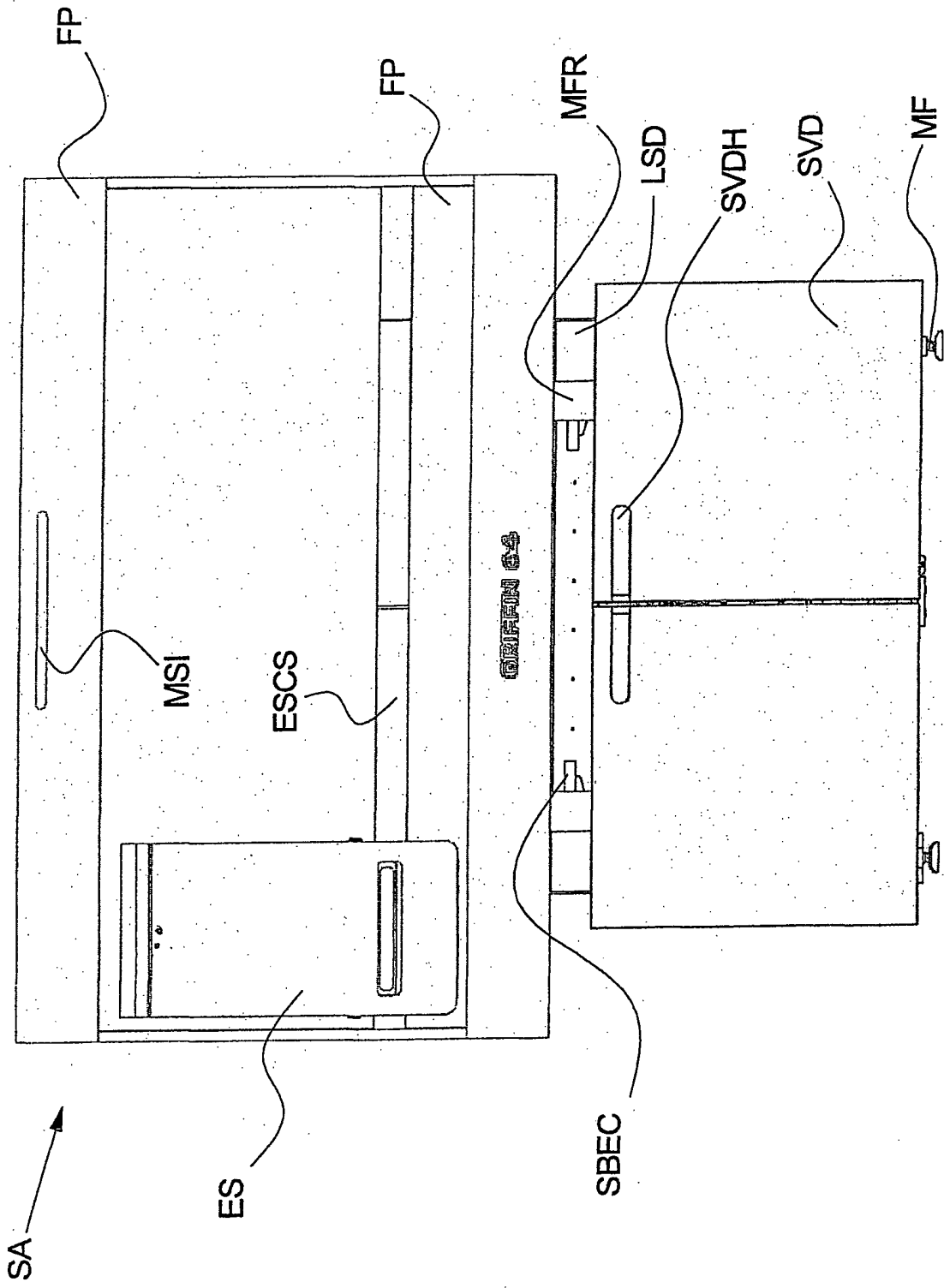
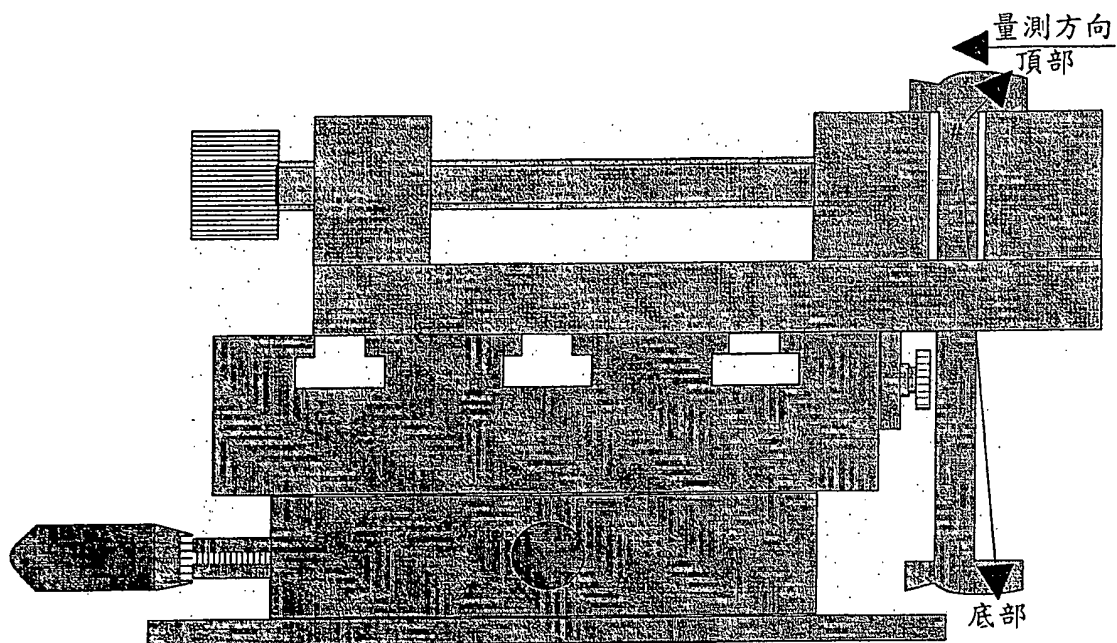
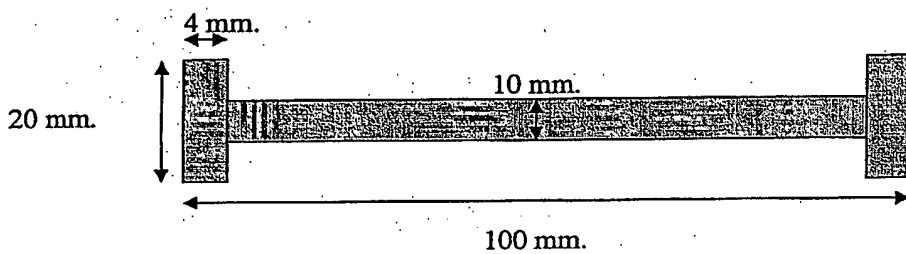


圖 11



H-Bench部分側視圖



H-Bench部分俯視圖



圖12

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

BP：構建板

EL：升降機

ES：曝光系統

IFU：介面單元

LSM：感光材料

OB：三維物件

OP：開口

REC：再塗機

SA：立體微影設備

SD：掃描方向

V：桶

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

立體微影設備之部分的橫截面圖。

圖 4 對應於圖 3 旋轉 90° 。

圖 5 說明本發明之一具體實例的防撞偵測系統。

圖 6 說明本發明之一具體實例的保護窗。

圖 7 說明包含本發明之一具體實例之保護窗的可更換模組。

圖 8 說明包含本發明之一具體實例之可更換模組的立體微影設備之部分的橫截面圖。

圖 9 說明本發明之一具體實例的立體微影設備之實例的正視圖/側視圖。

圖 10 說明本發明之一具體實例的立體微影設備之實例的後視圖/側視圖。

圖 11 說明本發明之一具體實例的立體微影設備之實例的正視圖。

圖 12 說明用於差示收縮的 H-Bench 量測設備、及 H-bench 的尺寸。

【主要元件符號說明】

CL：準直光

CU：控制單元

DP：隔膜

EL：升降機

ES：曝光系統

ESC：曝光系統箱

ESCS：曝光系統支架槽

FLB：聚焦光束
FM：固定構件
FP：前面板
HD：把手
HSa：外殼/發光外殼
HSb：外殼/感光外殼
IA：照明區域
IF：干擾濾波器
IFU：介面單元
IO：輸入光學器件
IT：項目
IU 照明單元
LB：光束
LBa：雷射束
LBb：雷射束
LD：雷射二極體
LHD：燈外殼門
LM：光調變器
LSM：感光材料
LSP：下部側面板
MF：機械腳
MFR：機器框
ML：微透鏡
MSI：機械狀態指示器

OB：三維物件
OFEB：曝光棒之外部框架
OO：輸出光學器件
OP：開口
PD：光電二極體
PP：保護板
PR：突起
PRa：稜鏡
PRb：稜鏡
PW：保護窗
REC：再塗機
RM：可更換模組
RO：頂部
SA：立體微影設備
SBEC：曝光系統能鏈之支撐座
SD：掃描方向
SFD：滑動前門
SID：側門
SP：側面板
SVD：滑動桶門
SVDH：滑動桶門把手
UD：上部左側門
US：上表面
V：桶

七、申請專利範圍：

1. 一種系統，其包含：

(a) 用於自感光材料製造三維物件之設備，該設備包含：

具有照明源之曝光系統 (ES)，

控制單元 (CU)，

其中該曝光系統 (ES) 包含：

至少一個空間光調變器 (SLM)，其具有複數個可個別控制之光調變器 (LM)，

與該至少一個空間光調變器 (SLM) 光耦合之輸入光學器件 (IO)，

與該至少一個空間光調變器 (SLM) 光耦合之輸出光學器件 (O)，

其中該輸入光學器件 (IO) 及該輸出光學器件 (OO) 有助於自該照明源發射之光經由該空間光調變器 (SLM) 之該等可個別控制之光調變器 (LM) 傳輸至照明區域 (IA)，

其中該空間光調變器 (SLM) 可實現根據來源於該控制單元 (CU) 之控制信號形成經由該輸入光學器件 (IO) 傳輸之光的圖案，

其中該輸出光學器件 (OO) 使來自該至少一個空間光調變器 (SLM) 之光的圖案能夠聚焦於照明區域 (IA) 上；
及

(b) 光固化樹脂組成物，其包含：

(A) 至少一種丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲

酸酯組分，或其任何混合物；

(B) 至少一種在 30°C 下的黏度較佳低於 100 mPa·s 之單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分，或其任何混合物；

(C) 至少一種光引發劑，或其任何混合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之系統，其中該設備包含安裝有該曝光系統 (ES) 之掃描棒及/或其中該輸出光學器件 (OO) 與該照明區域 (IA) 之間的距離 d 為 0.5 mm 至 20 mm 及/或其中該照明源產生非相干光。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之系統，其中該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 (A) 為平均分子量 (MW) 為 400 g/mol 至 3000 g/mol 且多分散性 (PDI) 較佳低於 1.4 之脂族聚酯二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯，或其任何混合物。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之系統，其中該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 (A) 係藉由使聚伸烷二醇，較佳為聚乙二醇與己內酯、異佛爾酮二異氰酸酯及丙烯酸羥烷基酯，較佳為丙烯酸羥乙酯反應而產生，且該單官能組分 (B) 為丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺或其任何混合物，較佳為丙烯醯基嗎啉。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之系統，其中該樹脂組成物包含：

(A) 20-60 wt% 該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 A；

(B) 10-70 wt%該單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分 B；

(C) 0.1-10 wt%該光引發劑 C；

(D) 1-20 wt%至少一種四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物；

(E) 視情況存在的 0.1-50 wt%雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧基化雙酚二甲基丙烯酸酯、或三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其任何混合物；

其均以該樹脂組成物的總重量計。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之系統，其中該樹脂組成物包含：

(A) 20-50 wt%該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 A；

(B) 10-50 wt%該單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分 B；

(C) 0.5-7 wt%該光引發劑 C；

(D) 1-20 wt%至少一種四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯；

(E) 0.5-45 wt%雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧基化雙酚二甲基丙烯酸酯、或三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其任何混合物；

其均以該樹脂組成物的總重量計。

7.如申請專利範圍第1或2項之系統，其中該樹脂組成物另外包含以該樹脂組成物之總重量計0.1至20 wt%、較佳為1至10 wt%的核殼奈米粒子。

8.一種光固化樹脂組成物，其包含：

(A)至少一種平均分子量(MW)為400 g/mol至3000 g/mol且多分散性(PDI)較佳低於1.4之脂族聚酯丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分，或其任何混合物；

(B)至少一種在30°C下的黏度較佳低於100 mPa·s之單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分，或其任何混合物；

(C)至少一種光引發劑，或其任何混合物。

9.如申請專利範圍第8項之樹脂組成物，其中該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分(A)係藉由使聚伸烷二醇，較佳為聚乙二醇與己內酯、異佛爾酮二異氰酸酯及丙烯酸羥烷基酯，較佳為丙烯酸羥乙酯反應而產生，且該單官能組分(B)為丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺或其任何混合物，較佳為丙烯醯基嗎啉。

10.如申請專利範圍第8項或第9項之樹脂組成物，其包含：

(A)20-60 wt%該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分A；

(B)10-70 wt%該單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基

丙烯醯胺組分 B；

(C) 0.1-10 wt% 該光引發劑 C；

(D) 1-20 wt% 四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物；

(E) 視情況存在的 0.1-50 wt% 雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧基化雙酚二甲基丙烯酸酯、或三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其任何混合物；

其均以該組成物的總重量計。

11. 如申請專利範圍第 8 項或第 9 項之樹脂組成物，其至少包含：

(A) 20-50 wt% 該丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯組分 A；

(B) 10-50 wt% 該單官能乙烯醯胺、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺組分 B；

(C) 0.5-7 wt% 該光引發劑 C；

(D) 1-20 wt% 四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯；

(E) 0.5-45 wt% 雙官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯組分，或其任何混合物，較佳為聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧基化雙酚二甲基丙烯酸酯、或三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其任何混合物；

其均以該樹脂組成物的總重量計。

12. 一種用如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之

系統及/或用如申請專利範圍第 8 項至第 11 項中任一項之樹脂製造 3 維物件 (OB) 之方法，其包含以下步驟：

a) 製造液體感光材料之第一層；

b) 使該第一層暴露於 UV 輻射，以便使該第一層固化而具有預定圖案；

c) 向該第一固化層上施加液體感光材料之第二層；

d) 使該第二層暴露於 UV 輻射，以便使該第二層固化而具有預定圖案；

e) 重複步驟 a) 至 d) 直至形成預定 3 維物件 (OB)。

13. 一種固化物品，其係藉由如申請專利範圍第 12 項之方法獲得。

14. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之系統，

其中該用於自感光材料製造三維物件之設備在該輸出光學器件 (OO) 與該照明區域 (IA) 之間包含至少一個可釋放保護窗 (PW)。

15. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之系統，

其中該用於自感光材料製造三維物件之設備包含至少一個用於偵測該照明區域 (IA) 與該輸出光學器件 (OO) 之間的障礙物的防撞偵測系統 (LBa、LBb、HSa、HSb)。

八、圖式：

(如次頁)

系統及/或用如申請專利範圍第 8 項至第 11 項中任一項之樹脂製造 3 維物件 (OB) 之方法，其包含以下步驟：

a) 製造液體感光材料之第一層；

b) 使該第一層暴露於 UV 輻射，以便使該第一層固化而具有預定圖案；

c) 向該第一固化層上施加液體感光材料之第二層；

d) 使該第二層暴露於 UV 輻射，以便使該第二層固化而具有預定圖案；

e) 重複步驟 a) 至 d) 直至形成預定 3 維物件 (OB)。

13. 一種固化物品，其係藉由如申請專利範圍第 12 項之方法獲得。

14. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之系統，

其中該用於自感光材料製造三維物件之設備在該輸出光學器件 (OO) 與該照明區域 (IA) 之間包含至少一個可釋放保護窗 (PW)。

15. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之系統，

其中該用於自感光材料製造三維物件之設備包含至少一個用於偵測該照明區域 (IA) 與該輸出光學器件 (OO) 之間的障礙物的防撞偵測系統 (LBa、LBb、HSa、HSb)。

八、圖式：

(如次頁)