



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101917925 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 15

(21) 申请号 200880113316. 4

(22) 申请日 2008. 10. 24

(30) 优先权数据

EP07021480. 4 2007. 11. 05 EP

61/000, 603 2007. 10. 26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 04. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/009041 2008. 10. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02009/053100 EN 2009. 04. 30

(71) 申请人 想象科技有限公司

地址 德国格拉德贝克

(72) 发明人 A·埃尔-斯博兰尼

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨小明

(51) Int. Cl.

A61C 13/00(2006. 01)

B29C 67/00(2006. 01)

G03F 7/00(2006. 01)

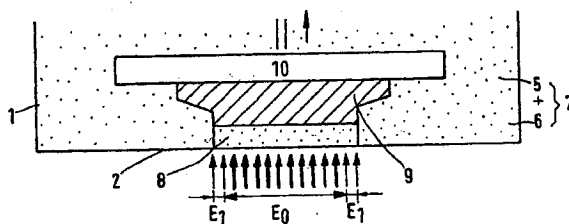
权利要求书 5 页 说明书 15 页 附图 4 页

## (54) 发明名称

用于制作三维物体的方法和自由成形制造系统

## (57) 摘要

本发明描述一种制作三维物体的方法, 该方法包括: 提供将被固化的材料, 该材料包括填料和粘合剂; 按图案或图像将电磁辐射或增效激励传递到构建区域以用于使所述材料固化; 其中, 对所述将被固化的材料的限定面积或体积选择性地执行所述电磁辐射和 / 或增效激励的传递; 其中, 在所述图案或图像内至少部分改变电磁辐射或增效激励的能量密度, 和 / 或在所述材料的不同构建区域的图案或图像之间改变电磁辐射或增效激励的能量密度。本发明还可针对一种固化不同的第一材料和第二材料的系统。本发明还提供一种自由成形制造系统和具有唯一属性的自由成形三维物体以及从其衍生的产品, 例如烧结产品。



1. 一种制作三维物体的方法,包括:

提供将被固化的材料,该材料包括填料和粘合剂;

按图案或图像将电磁辐射或增效激励传递到构建区域以用于使所述材料固化;

其中,对所述将被固化的材料的限定面积或体积选择性地执行所述电磁辐射和/或增效激励的传递;和

其中,在所述图案或图像内至少部分改变电磁辐射或增效激励的能量密度,或者在所述材料的不同构建区域的图案或图像之间改变电磁辐射或增效激励的能量密度。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,提供材料包括:

提供将被固化以用于生成期望的三维物体结构的至少一部分的第一材料,第一材料包括填料和粘合剂;和

提供与所述第一材料不同的第二材料,第二材料将被固化为期望的三维物体结构的另一部分或者被固化为辅助支撑结构;

其中,传递电磁辐射或增效激励包括通过选择性地传递到所述第一材料和第二材料的分别限定的面积或体积的电磁辐射或增效激励使所述第一材料和第二材料固化;和

其中,代替在图案或图像内改变或者在相同材料的不同构建区域的图案或图像之间改变,在所述分别限定的用于固化的第一材料和第二材料的面积或体积之间至少部分改变电磁辐射或增效激励的能量密度。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述电磁辐射或增效激励的选择性传递包括使用掩膜或投影单元,以将电磁辐射或增效激励选择性地传递到将被固化的材料的限定面积或体积。

4. 根据权利要求1-3中的任何一个所述的方法,其中,根据以下标准中的至少一个执行所述电磁辐射或增效激励的强度的改变:

(a) 在XY中或者Z中改变的曝光时间;

(b) 所使用的多个图案或图像的数量;

(c) 一个或多个图案或图像中的能量强度的分级;

(d) 焦平面或焦点在构建区域内的位置;和

(e) 应用第二电磁或增效辐射的第二源或第二传递。

5. 根据权利要求1-4中的任何一个所述的方法,其中,所述电磁辐射或增效激励的选择性传递基于包括预定数量的离散成像元件或像素的成像单元;并且其中,通过控制所述像素的至少一部分的灰度值或颜色值来执行能量强度的改变。

6. 根据权利要求1-5中的任何一个所述的方法,其中,根据分别单独应用或者组合应用的以下标准中的至少一个通过控制单元来控制所述电磁辐射或增效激励的强度的改变:

(i) 将被固化的材料中所包含的填料的类型、尺寸或量;

(ii) 将被固化的材料中所包含的粘合剂的类型或量;

(iii) 硬化深度;

(iv) 下层固化的包含填料的材料的存在或不存在;

(v) 所述将被固化的材料的限定面积或体积的尺寸;

(vi) 电磁辐射或增效激励到将形成的三维物体的面积区域或边界区域的传递;

- (vii) 将被固化的材料的粘度或流动性 ;和
- (viii) 在材料固化期间在构建区域中或者在构建区域处产生的压力或应变。
7. 根据权利要求 1-6 中的任何一个所述的方法,其中,所述填料包括陶瓷颗粒。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,从氧化铝颗粒或粉末、或者氧化锆颗粒或粉末、或者其混合物中选择所述陶瓷颗粒。
9. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,所述陶瓷颗粒为具有或者不具有烧结添加剂或分散剂的氧化钇稳定四方氧化锆 (YTZP) 的粉末。
10. 根据权利要求 1-9 中的任何一个所述的方法,其中,所述填料为平均颗粒尺寸范围为约 0.1nm 至约 100  $\mu$  m 的粉末或颗粒。
11. 根据权利要求 1-10 中的任何一个所述的方法,其中,从包括光聚合物和胶粘剂的组中选择所述粘合剂。
12. 根据权利要求 1-11 中的任何一个所述的方法,其中,所述填料的含量按重量为将被固化的全部材料的约 10%至约 99%。
13. 根据权利要求 1-12 中的任何一个所述的方法,其中,所述将被固化的材料的粘合剂包括使得两层或更多层、或者包含合成材料的填料的其它多个结构部分被连续附着在一起的胶粘剂。
14. 根据前面的权利要求中的任何一个所述的方法,其中,对制作的三维物体进行从后硬化、去粘合或烧结中选择后处理。
15. 根据前面的权利要求中的任何一个所述的方法,其中,使材料固化之后的三维物体在未处理状态下具有第一圆周尺寸,在后处理状态下、特别是在烧结状态下具有第二圆周尺寸,其中,所述第一圆周尺寸比所述第二圆周尺寸大。
16. 根据前面的权利要求中的任何一个所述的方法,其中,制作的三维物体为牙齿产品或者牙齿产品的一部分。
17. 根据前面的权利要求中的任何一个所述的方法,其中,三维物体被构建在物体载体或支撑件上,其中,随着构建的三维物体增长,所述物体载体或支撑件向上移动。
18. 根据前面的权利要求中的任何一个所述的方法,其中,在传递电磁辐射或增效激励的阶段,将要被固化的材料设在透明膜上的构建区域中。
19. 根据前面的权利要求中的任何一个所述的方法,其中,将被固化的材料包括作为所述粘合剂的光固化树脂。
20. 根据权利要求 1-18 中的任何一个所述的方法,其中,粘合剂包括第一粘合剂物质和第二粘合剂物质,第一粘合剂物质包括光固化树脂。
21. 根据前面的权利要求中的任何一个所述的方法,其中,将被固化的材料被从树脂源运送到可移动膜上的构建区域。
22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中,掩膜投影仪设在所述膜下方以透过所述膜投影图像。
23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中,掩膜投影仪为数字光投影仪。
24. 根据前面的权利要求中的任何一个所述的方法,其中,三维物体被构建在置于用于传递电磁辐射或增效激励的装置上方的物体载体或支撑件上,以及透明板设在所述透明物体载体或支撑件与所述辐射或增效激励传递装置之间。

25. 一种用于制作三维物体的方法,包括:  
提供将被固化的材料,该材料包括填料和作为粘合剂的光固化树脂;  
按图案或图像将电磁辐射或增效激励传递到构建区域以用于使所述材料固化;  
其中,通过使用掩膜投影仪对所述将被固化的材料的限定面积或体积选择性地执行所述电磁辐射或增效激励的传递;以及  
其中,三维物体被构建在物体载体或支撑件上,并且其中,随着构建的三维物体生长,所述物体载体或支撑件向上移动,以及  
其中,将被固化的材料被从树脂源运送到可移动膜上的构建区域。
26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中,所述掩膜投影仪为数字光投影仪。
27. 根据权利要求 25 或 26 所述的方法,其中,所述可移动膜是透明的。
28. 一种自由成形制造系统,包括:  
将被固化的材料,该材料包括填料和粘合剂;  
电磁辐射或增效激励传递装置,该装置能够按图案或图像将电磁辐射或增效激励传递到构建区域以用于使所述材料固化;  
其中,所述电磁辐射或增效激励传递装置被设计为将电磁辐射或增效激励选择性地传递到所述将被固化的材料的限定面积或体积;以及  
其中,在所述图案或图像内至少部分改变电磁辐射或增效激励的能量密度,或者在所述材料的不同构建区域的图案或图像之间改变电磁辐射或增效激励的能量密度。
29. 根据权利要求 28 所述的自由成形制造系统,还包括物体载体或支撑件,其可向上或向下移动,或者既可向上移动也可向下移动。
30. 根据权利要求 28 或 29 所述的自由成形制造系统,还包括对于电磁辐射或增效激励的传递透明的膜,其中,所述将被固化的材料被置于所述透明膜上。
31. 根据权利要求 28-30 中的任何一个所述的自由成形制造系统,其中,所述将被固化的材料包括作为所述粘合剂的光固化树脂。
32. 根据权利要求 28-31 中的任何一个所述的自由成形制造系统,其中,所述粘合剂包括第一粘合剂物质和第二粘合剂物质,而且第一粘合剂物质包括光固化树脂。
33. 根据权利要求 28-32 中的任何一个所述的自由成形制造系统,还包括运送系统,用于将要被固化的材料从材料源运送到可移动膜上的构建区域。
34. 根据权利要求 28-33 中的任何一个所述的自由成形制造系统,其中,所述电磁辐射或增效激励传递装置包括掩膜投影仪。
35. 根据权利要求 34 所述的自由成形制造系统,其中,所述掩膜投影仪置于膜下方以通过膜投影图像,其中,所述将被固化的材料被设在所述膜上。
36. 根据权利要求 34 所述的自由成形制造系统,其中,所述掩膜投影仪为数字光投影仪。
37. 根据权利要求 28-36 中的任何一个所述的自由成形制造系统,还包括:  
物体载体或支撑件,在其上构建三维物体;所述物体载体或支撑件置于所述辐射或增效激励传递装置上方;和  
透明板,其置于所述物体载体或支撑件与所述辐射或增效激励传递装置之间。
38. 根据权利要求 28-37 中的任何一个所述的自由成形制造系统,其中,所述将被固化

的材料包括将被固化以用于生成期望的三维物体结构的至少一部分的第一材料,第一材料包括填料和粘合剂;和与所述第一材料不同的第二材料,第二材料要被固化为期望的三维物体结构的另一部分或者要被固化为辅助支撑结构;

其中,所述电磁辐射或增效激励传递装置能够将电磁辐射或增效激励选择性地传递到所述第一材料和第二材料的分别限定的面积或体积;以及

其中,代替在图案或图像内改变、或者在相同材料的不同构建区域的图案或图像之间改变,在所述用于固化的第一材料和第二材料的所述分别限定的面积或体积之间至少部分改变电磁辐射或增效激励的能量密度。

39. 一种自由成形制造系统,包括:

将被固化的材料,该材料包括填料和粘合剂;

电磁辐射或增效激励传递装置,该装置能够传递使得可通过所述材料的连续固化进行三维物体的相加生成的电磁辐射或增效激励;

其中,所述电磁辐射或增效激励传递装置基于掩膜曝光系统或投影系统。

40. 根据权利要求 39 所述的自由成形制造系统,其中,根据分别单独应用或者组合应用的以下标准中的至少一个通过预先设置或者通过控制单元分别设置或者控制所述电磁辐射或增效激励传递装置:

(i) 将被固化的材料中所包含的填料的类型、尺寸或量;

(ii) 将被固化的材料中所包含的粘合剂的类型或量;

(iii) 硬化深度;

(iv) 下层固化的包含填料的材料的存在或不存在;

(v) 所述将被固化的材料的限定面积或体积的尺寸;

(vi) 电磁辐射或增效激励到将形成的三维物体的面积区域或边界区域的传递;

(vii) 将被固化的材料的粘度或流动性;和

(viii) 在材料固化期间在构建区域中或者在构建区域处产生的压力或应变。

41. 根据权利要求 39 或 40 所述的自由成形制造系统,还包括物体载体或支撑件,其可向上或向下移动,或者既可向上移动也可向下移动。

42. 根据权利要求 39-41 中的任何一个所述的自由成形制造系统,还包括对电磁辐射或增效激励的传递透明的膜,其中,所述将被固化的材料置于所述透明膜上。

43. 根据权利要求 39-42 中的任何一个所述的自由成形制造系统,其中,所述将被固化的材料包括作为所述粘合剂的光固化树脂。

44. 根据权利要求 39-43 中的任何一个所述的自由成形制造系统,其中,所述粘合剂包括第一粘合剂物质和第二粘合剂物质,并且第一粘合剂物质包括光固化树脂。

45. 根据权利要求 39-44 中的任何一个所述的自由成形制造系统,还包括运送系统,用于将要被固化的材料以由膜支撑的方式从材料源运送到构建区域。

46. 根据权利要求 39-45 中的任何一个所述的自由成形制造系统,其中,所述电磁辐射或增效激励传递装置包括掩膜投影仪。

47. 根据权利要求 46 所述的自由成形制造系统,其中,所述掩膜投影仪置于膜下方以通过膜投影图像,其中,所述将被固化的材料被设在所述膜上。

48. 根据权利要求 46 所述的自由成形制造系统,其中,所述掩膜投影仪为数字光投影

仪。

49. 根据权利要求 39-48 中的任何一个所述的自由成形制造系统,还包括:

物体载体或支撑件,在其上构建三维物体;所述物体载体或支撑件置于所述辐射或增效激励传递装置上方;和

透明板,置于所述物体载体或支撑件与所述辐射或增效激励传递装置之间。

50. 一种自由成形制造系统,包括:

将被固化的材料,所述材料包括填料和光聚合物树脂;

基于掩膜曝光系统或投影系统的电磁辐射或增效激励传递装置,能够选择性地按图案或图像将电磁辐射或增效激励传递到构建区域以用于使所述材料固化;

物体载体或支撑件,可向上或向下移动;和

运送系统,用于将要被固化的材料从材料源运送到可移动膜上的构建区域。

51. 一种通过电磁辐射或增效激励由包括填料和粘合剂的可固化材料形成的自由成形三维物体,所述物体是通过根据权利要求 1 所述的方法而获得的。

52. 根据权利要求 51 所述的自由成形三维物体,其为烧结形式。

## 用于制作三维物体的方法和自由成形制造系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于通过使包括填料和粘合剂的可固化材料固化来制作至少一个三维物体的方法和装置。该方法和装置特别适用于医学应用,例如,用于制作移植物、骨头替代品,特别是用于制作牙齿产品。

### 背景技术

[0002] 已知的通过使可固化材料固化来制作至少一个三维物体的方法和装置有时被称为快速成型和制造技术,并且有时,它们被更具体地称为立体光刻、激光烧结、熔融沉积成型、选择性光调制等,但是并不限于这些。以下,将本领域的方法、装置和系统共同称为“自由成形制造”。

[0003] 有时,尤其是在提供通过自由成形制造形成的强度更高的三维物体的情形下,将被固化的材料包括填料和粘合剂,并且还可对作为结果而获得的被固化的合成产品进行进一步的处理或者不进行进一步的处理。

[0004] 例如,WO 03/059184A2 描述了通过自由成形制造方法和系统制作牙齿修复物和其它定制物体,涉及需要沉积包括光固化材料和陶瓷材料的层和选择性地将该层曝光于期望图案中的辐射。

[0005] 然而,发现在 WO 03/059184A2 和处理将被固化的合成材料的其它文档中所述的以前的自由成形制造系统不令人满意。具体地讲,如果要以可靠的方式制作出具有期望精度和机械强度的通过自由成形制造技术制作的三维物体,则本发明人已识别出将被固化的材料中与粘合剂混合的纤维填料的颗粒的存在遇到困难。

### 发明内容

[0006] 本发明针对这种需求而提出,目的是提供一种通过使包括填料和粘合剂的材料固化来制作三维物体的方法和装置,该方法或装置就可靠性而言得到改进。

[0007] 根据实施例,本发明提供一种用于制作三维物体的方法,该方法包括:提供将被固化的材料,该材料包括填料和粘合剂;按图案或图像将电磁辐射和/或增效激励(synergistic stimulation)传递到构建区域以用于使所述材料固化;其中,对所述将被固化的材料的限定面积或体积选择性地执行所述电磁辐射和/或增效激励的传递;并且其中,在所述图案或图像内和/或在所述材料的不同构建区域的图案或图像之间改变电磁辐射/或增效激励的能量密度。

[0008] 在针对使不同的第一材料和第二材料固化的系统的可替换实施例中,提供一种用于制作三维物体的方法,该方法包括:提供将被固化以用于生成期望的三维物体结构的至少一部分的第一材料,该材料包括填料和粘合剂;提供与所述第一材料不同的第二材料,该材料被固化成期望的三维物体结构的另一部分或者辅助支撑结构;通过被选择性地传递到所述第一材料和第二材料的分别限定的面积或体积的电磁辐射和/或增效激励来使所述第一材料和第二材料固化;其中,在用于固化的所述第一材料和第二材料的所述分别限定

的面积或体积之间改变电磁辐射和 / 或增效激励的能量密度。

[0009] 本发明还提供一种自由成形制造系统,该系统包括:将被固化的材料,该材料包括填料和粘合剂;电磁辐射和 / 增效激励传递装置,该装置能够按图案或图像将电磁辐射和 / 或增效激励传递到构建区域以用于使所述材料固化;其中,所述电磁辐射和 / 或增效激励传递装置被设计为选择性地将电磁辐射和 / 或增效激励传递到所述将被固化的材料的限定面积或体积;其中,在所述图案或图像内和 / 或在所述材料的不同构建区域的图案或图像之间改变电磁辐射和 / 或增效激励的能量密度。

[0010] 同样,在针对不同的将被固化的第一材料和第二材料的可替换实施例中,提供一种自由成形制造系统,该系统包括:将被固化以用于生成期望的三维物体结构的至少一部分的第一材料,该材料包括填料和粘合剂;与所述第一材料不同的第二材料,该材料被固化成期望的三维物体结构的另一部分或者辅助支撑结构;和电磁辐射和 / 或增效激励传递装置,该装置能够选择性地将电磁辐射和 / 或增效激励分别传递到所述第一材料和第二材料的限定面积或体积;其中,在所述用于固化的第一材料和第二材料的所述分别限定的面积或体积之间改变电磁辐射和 / 或增效激励的能量密度。

[0011] 根据本发明的另一实施例,本发明提供一种自由成形制造系统,该系统包括:将被固化的材料,该材料包括填料和粘合剂;电磁辐射和 / 或增效激励传递装置,该装置能够传递使得可通过所述材料的连续固化进行三维物体的相加生成的电磁辐射 / 或增效激励;其中,所述电磁辐射和 / 或增效激励传递装置基于掩模曝光系统或投影系统。

[0012] 本发明还提供一种根据上述实施例中的任何一个通过电磁辐射和 / 或增效激励由包括填料和粘合剂的可固化材料形成的自由三维物体。通过根据本发明的方法和制造系统,获得具有改进的产品特性组合的三维物体,具体地,在后处理之前和之后,均可获得遍布整个物体(虽然通过相加生成方法形成)的均匀的机械强度与高尺寸精度组合的三维物体,特别是如果后处理为烧结。

[0013] 以下将对原理、优点和优选实施例进行更详细的描述。

[0014] 根据本发明,发现,根据与精确固化或者区别固化特别相关的特定面积或体积中的电磁辐射和 / 或增效激励的条件,限定构建区域的面积或体积的部分中的固化行为关键地受颗粒或纤维填料物质的存在(可能地,类型)或者不存在的影响。可根据本发明通过主动地、选择性地控制通过电磁辐射和 / 或增效激励传递的能量密度(还被已知为以  $\text{J}/\text{m}^2$  或  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  或  $\text{mW}/\text{dm}^2$  为单位测量的“曝光能量密度”,以下简要地表示为“能量密度”)来很好地调整影响相关方法和产品特性的机制。通过至少部分改变的能量密度,可制作出这样的三维物体,该三维物体具有起良好平衡的抗衡作用的属性,例如,均匀的机械强度和高尺寸精度,即,避免可由颗粒或纤维填料对电磁辐射和 / 或增效激励行为的不同影响而引起的局部扭曲(distortion)。根据本发明,能量密度的改变意味着,至少在曝光图案或图像的部分中,或者至少在不同构建区域的部分中,相对于未修改 / 未改变的曝光,存在能量密度的主动空间修改。这个改变进而又意味着,在三维物体的整个构建区域或者不同的多个构建区域内,存在这样的部分,这些部分接收比其它部分小的用于主要固化的能量密度。可在限定图案或图像的一部分中逐渐地、逐步地、选择性地施加能量密度的改变,而保持其余部分不修改 / 不改变,或者在相对于其它构建区域的一个或多个构建区域中选择性地施加能量密度的改变,或者任意组合这两种操作。假设根据相对于将形成的三维物体的整个构



建体积的具有 X、Y 和 Z 维度的选择性曝光的面积或体积来限定构建区域,则可在 XY 平面、XZ 平面、YZ 平面或者其它结构的平面或曲面中的投影图案或图像中施加能量密度的改变。可替换地或者除此之外,可施加构建区域内的改变、将被固化的材料的不同构建区域的图案或图像之间的改变。如所指出的,在电磁和 / 或增效辐射的作用下,由于合成材料中所包含的与粘合剂在一起的填料物质的存在和 / 或空间位置和 / 或性质,而使得根据本发明的能量密度的主动改变变得特别相关 (relevant)。根据本发明,可抵消和控制由电磁辐射和 / 或增效激励在特定位置引起的颗粒或纤维填料的关键 (critical) 现象,包括,但不限于,吸收、反射和 / 或散射现象。

[0015] 由于上述基于将被固化的包含与粘合剂混合的颗粒或纤维填料的合成材料的使用的特定情况,而使得可单独根据或者组合根据以下标准中的至少一个对电磁辐射和 / 或增效激励的能量密度的改变进行控制,例如通过合适的控制单元或者通过手动操作来进行控制:

[0016] (i) 将被固化的材料中所包含的填料的类型和 / 或量:

[0017] 例如,根据填料是否吸收、反射或散射电磁辐射和 / 或增效激励或者填料吸收、反射或散射电磁辐射和 / 或增效激励的程度,可根据构建区域中固化将会发生的空间位置来改变能量密度。例如,可在构建区域内吸收现象强于反射或散射现象的位置处增加能量密度。相反,可在构建区域内反射和 / 或散射现象强于吸收现象的位置处减小能量密度。吸收或反射 / 散射现象是否占优势可以,尤其是,依赖于填料的类型。因此,根据本发明的能量密度的主动改变使得能够适于使用多种不同的填料物质,包括,但不限于,如以下更详细描述陶瓷、玻璃、固态聚合物颗粒、金属、金属合金,并且包括修改形式,例如通过合适的涂层使吸收性金属颗粒反射,比如,通过蜡类 (waxes)、偶联剂、聚合物等使吸收性金属颗粒反射。本发明还允许考虑以颗粒 (或粉末) 或纤维形式存在的填料物质的尺寸和 / 或量,以及对制造过程期间的填料沉积这样的情况作出响应。而且,本发明提供这样的优点,即,仍然使用利用适应改变的能量密度的一种制造系统,可通过使用两种或更多种将被固化的不同材料来更可靠地制作三维物体,所述材料中的至少一种包括填料。

[0018] (ii) 粘合剂的类型和 / 或量:

[0019] 同样,对于构建区域内的特定位置,与填料物质的特定类型和 / 或量组合,可根据粘合剂的类型和 / 或量主动地影响关键固化标准,包括吸收、反射和 / 或散射现象。

[0020] (iii) 硬化深度:

[0021] 发现,由于填料物质的存在,特别是随着其量增加,穿透深度 ( $D_p$ ) 和引起凝胶化所需的最小曝光剂量 ( $E_c$ ) 可沿着给定的硬化深度方向大幅度降低,除非执行根据本发明的能量密度的主动改变。在特定实施例中,可通过以下方式执行能量密度改变,即,首先,在电磁辐射和 / 或增效激励撞击构建区域的表面 (例如,包含填料物质的光聚合或光固化树脂的表面) 处选择性地、主动地撤出能量密度,比如,通过冷却或者通过干涉辐射撤出能量密度,从而向着深度方向相对提高能量密度,第二,将曝光系统的焦平面移到远离前述表面的面积或平面,第三,适当地叠置电磁辐射和 / 或增效激励场以将它们集中在某一期望的硬化深度处,以及 / 或者,第四,应用来自与意图用于材料固化的电磁辐射和 / 或增效激励的曝光方向相对的一侧的另外的红外线电磁辐射 (即,热量),以将温度梯度与增加的硬化深度处更高的温度叠加。通过这些手段或者等同手段中的一种或多种,可抵制曝光表面区域

处占优势的硬化,并使期望的硬化深度方向上的能量密度更均匀。

[0022] (iv) 下层或上层固化的包含填料的材料的存在或不存在:

[0023] 根据先前固化的包含填料的材料是具有吸收特性还是具有反射和散射特性,可通过合适的改变而考虑到这样的下层/上层的包含填料的材料在特定位置的存在或不存在。当具有吸收性时,分别与图案或图像内的其它部分相比,或者与不存在这样的下层/上层的固化的包含填料的材料其它构建区域(比如,在将形成的物体结构的悬垂部分或腔体部分处的构建区域)相比,可通过相对高的能量密度使下层/上层部分有些过度曝光,而当具有反射和散射属性时,可通过相对低的能量密度使它们有些曝光不足。

[0024] (v) 将被固化的材料在构建区域中的限定面积或体积的尺寸:

[0025] 在特定的未修改的制造系统中,相对于较小的或者更纤细的曝光面积或体积,较大的曝光面积或体积趋于每单位面积接收较大量的能量。这种趋势可受曝光面积或体积中的填料的存在的影响。因此,相对于共同曝光的较小构建区域,具有较大尺寸的构建区域的至少部分面积或体积就能量密度而言可被曝光不足。

[0026] (vi) 电磁辐射和/或增效激励到与将形成的三维物体的边界区域相对的面积或体积区域的传递:

[0027] 这些不同的区域在吸收、反射和/或散射性能以及收缩性能方面表现出明显不同的特性。大致地讲,在面积或体积区域内这些特性相对各向同性地受到影响,但是在由当时存在的边缘而引起的边界区域处,这些特性相对各向异性地受到影响。

[0028] 可就使用具有反射和散射特性的陶瓷填料材料的情况作为示例进行说明:在使面积或体积区域中材料的粘合剂在期望的硬化深度处固化所需的一定量的能量或能量密度给定的情况下,在边界区域中传递相对少量能量或能量密度,从而抵消由这样的边界区域中的反射和散射现象引起的尺寸误差,所述硬化深度典型地延伸到先前固化的材料中。

[0029] 因此,可根据是构建区域的面积区域还是构建区域的边界区域被曝光来选择性地控制能量密度的改变。

[0030] (vii) 将被固化的材料的粘度和/或流动性:

[0031] 将被固化的材料的粘度和/或流动性特性可受到材料中的填料物质的存在的强烈影响,可包括,例如,液态、流态、触变、半固态、糊状、高粘度、中度粘度和低粘度状态。这些状态可根据三维物体的整个构建过程内的状态和时间点而改变,或者可在不同的构建面积或区域之间改变,或者可在整个构建过程中所使用的第一可固化材料和第二可固化材料之间改变。例如,构建区域中或者构建区域处、以及/或者物体载体中或者物体载体处、以及/或者可固化材料载体/供给件中、可固化材料载体/供给件处或者可固化材料载体/供给件附近存在的实际粘度和/或流动性可明显不同,尤其是位于物体载体(或者承载于其上的先前固化的材料)和可固化材料载体/供给件之间的构建区域中或者该构建区域处存在的实际粘度和/或流动性可明显不同。

[0032] 本发明通过能量密度的相应预设改动或者原位(in-situ)控制来使得可有效地适应这样的改变状态中的每种状态。

[0033] (viii) 在材料固化期间实际构建区域中发生的压力和/或应变

[0034] 与对(vii)的观察类似的观察适用于构建区域中或者构建区域处的应变和/或接

触压力的条件。这些特性可受到将被固化的材料中的填料物质的存在的显著影响。具体地讲,在位于物体载体(或者承载于其上的先前固化的材料)和可固化材料载体/供给件之间的构建区域中或者该构建区域处,从压力、应变和材料流动性中选择的条件变得密切相关。也就是说,物体载体和/或可固化材料载体/供给件以彼此垂直和/或水平方式的移动(用于至少在构建区域中提供包含填料的可固化材料)将对前述压力、应变和材料流动性的条件中的至少一个具有相关的影响,所述压力、应变和材料流动性是指可固化材料载体/供给件中或可固化材料载体/供给件处或者可固化材料载体/供给件附近、以及/或者构建区域中或者构建区域处、以及/或者物体载体中或者物体载体处的压力、应变和材料流动性。分别在可固化材料载体/供给件中、可固化材料载体/供给件处或者可固化材料载体/供给件附近、以及/或者构建区域中或者构建区域处、以及/或者物体载体中或者物体载体处的压力或应变太高或者太低,或者材料流动性太高或者太低,可对构建过程造成损害。

[0035] 根据在固化包含填料的材料期间实际构建区域中发生的压力和/或应变对能量密度的预设和/或原位控制如此提供了自由成形制造系统的有效微调。

[0036] 在执行本发明时,可通过理论考虑或者通过实际实验来确定和弄清对于前述情形(i)至(viii)或者对于其它情形的能量密度的被控改变。在制造系统适于使用还未经实验的将被固化的包含填料的材料的情况下,优选实际测试或验证。因此,通过测试以上讨论的一个或多个参数,可容易地对改变的能量密度(特别是曝光图案或图像的至少一部分中的或者不同构建区域的图案或图像之间的选择性过度曝光或曝光不足)的效果进行测量。这使得可根据整个制造过程中的各个构建参数以及分别期望的将被固化的结构及其周围结构来进行更精确的调整,所述构建参数例如填料参数、粘合剂参数、粘度、流动性、期望的选择性硬化深度。

[0037] 电磁辐射和/或增效激励的选择性传递适于包括合适的源,该源能够发射足以使将被固化的材料固化的电磁辐射和/或增效激励。根据本发明的通过电磁辐射和/或增效激励的固化可被理解为没有光反应的固化过程,例如,凝胶、熔融和/或烧结,但是更优选地,被理解为通过光反应或者通过热定形(thermal setting)反应的凝胶和/或固化过程。因此,可从以下组选择粘合剂,该组包括:惰性粘合剂;可没有光反应地或者有光反应地实现凝胶或固化的胶粘剂;和可通过光反应实现凝胶或固化或硬化的光聚合物或辐射敏感树脂,其通常包括光聚合作用、交联/或网络形成过程。除了可通过电磁辐射和/或增效激励的选择性传递进行固化或硬化的这样的粘合剂(第一粘合剂)之外,此外还可使用另外的粘合剂(第二粘合剂),该粘合剂不受电磁辐射和/或增效激励的影响,或者受电磁辐射和/或增效激励的影响,但是为一种变型的粘合剂(比如,波长或强度不同)。

[0038] 用于选择性地传递电磁辐射和/或增效激励的装置还优选包括掩模投影仪和/或投影单元,用于将电磁辐射和/或增效激励选择性地传递到将被固化的材料的限定面积或体积。可通过另外的合适的组件将电磁辐射和/或增效激励传递到构建区域或者其部分,所述组件包括,但不限于,光学元件、透镜、快门、体素(voxel)矩阵投影仪、位图生成器、掩模投影仪、镜和多镜元件等。选择性地传递电磁辐射和/或增效激励的合适的辐射技术的示例包括,但不限于,空间光调制器(SLM)、基于数字光处理(DLP®)、DMD®、LCD、ILA®、LCOS、SXRD等的投影单元、反射且透射的LCD、接线或矩阵发射的LED或激光二极管、光阀、MEM、激光系统等。优选使用DLP掩膜投影仪。

[0039] 因此,在本发明的特别优选的实施例中,独立地提供一种自由成形制造系统,该系统包括:将被固化的材料,该材料包括填料和粘合剂;电磁辐射和/或增效激励传递装置,该装置能够传递使得可通过所述材料的连续固化进行三维物体的相加生长的电磁辐射和/或增效激励;并且其中,所述电磁辐射和/或增效激励传递装置基于掩模曝光系统或投影系统。通过选择性地传递电磁辐射和/或增效激励,上述具有掩模单元和/或投影单元的装置特别适用于这个实施例。这样的自由成形制造系统的很适于并且能够以快速的、有效率的和可靠的方式执行根据本发明的方法。与其它制作三维物体的系统相比,它制作出实际具有高尺寸精度的物体(相对于所期望的标称尺寸);并且它提供按照期望进行设计和相对于填料和粘合剂基体(matrix)二者选择材料的高度自由。此外,这种优选的自由成形制造系统提供自己的有用实施例:与能量密度的改变无关地,可根据以下标准中的至少一个通过预先设置或者通过控制单元分别设置或者控制电磁辐射和/或增效激励传递装置的能量密度:

[0040] (i) 将被固化的材料中所包含的填料的类型、尺寸和/或量;

[0041] (ii) 将被固化的材料中所包含的粘合剂的类型或量;

[0042] (iii) 硬化深度;

[0043] (iv) 下层被固化的、包含填料的材料的存在或不存在;

[0044] (v) 所述将被固化的材料的限定面积或体积的尺寸;

[0045] (vi) 电磁辐射和/或增效激励到将形成的三维物体的面积区域或边界区域的传递;

[0046] (vii) 将被固化的材料的粘度和/或流动性;和

[0047] (viii) 在材料固化期间实际构建区域中发生的压力和/或应变。

[0048] 这里,对参数的设置或者控制可在制造之前根据将所使用的材料(特别是就(i)和(ii)的情形而言)或者根据期望的构建参数(特别是就(iii)的情形而言)通过合适的预设来实现,在构建规划期间根据整个过程的状态或时间点(特别是就(iii)至(vi)中的任何一个情形而言)通过合适的预设来实现,或者通过原位测量和反馈控制(特别是使用比如合适的传感器(例如流测量器件、压力传感器或应变传感器)的(viii)的情形而言)来实现。合适的传感器例如为流量计、例如压电器件的力传感器、应变计、微分压力传感器、触摸传感器、位移传感器或者任何其它已知的或者研发的的压力或应变传感器。

[0049] 当可固化材料被放在合适的载体或供给件中或者合适的载体或供给件上时,对该材料进行选择性传递。本发明中所使用的可固化材料载体/供给件的合适的示例包括,但不限于,容纳可固化材料的容器或缸、或者运送可固化材料的挠性的和/或干净的和/或有弹性的膜/箔。当该材料被实施为膜时,则可在固化步骤之前、期间或者之后通过合适的膜传送技术来传送该材料。可储存较大的可固化材料,并从储存库或者可固化材料盒供应这些可固化材料以运送给可固化材料供给件。

[0050] 此外,在合适的载体或支撑件上可承载生长的连续或断续构建的三维物体。通常可在制造系统中可移动地布置物体载体/支撑件以使得可在空间上控制与将被固化的材料的关系。可替换地或者与其组合地,可按与物体载体/支撑件(从而与先前固化的物体)的空间受控关系可移动地布置可固化材料载体/供给件。当应用本发明的原理时,各种变型是可行的。

[0051] 能够以各种合适的方式相对于将被固化的材料及其供给件和 / 或载体布置上述用于传递电磁辐射和 / 或增效激励的源和另外的光学元件。例如,可这样进行布置,即,从构建区域或者可固化材料载体 / 供给件上方传递电磁辐射和 / 或增效激励(在这种情况下,用于承载制作的三维物体的载体通常位于构建区域或者可固化材料载体 / 供给件下方),或者从构建区域或者可固化材料载体 / 供给件下方传递电磁辐射和 / 或增效激励(在这种情况下,用于承载制作的三维物体的载体通常位于构建区域或者可固化材料载体 / 供给件上方)。再次,各种变型是可行的。

[0052] 例如可根据具有 X、Y、Z 方向上的期望尺寸(包括,但不限于,XY 平面和面积、XZ 平面和面积、YZ 平面和面积以及任何 X、Y、Z 体积)的构建平面 / 面积或者构建体积来形成构建区域。构建面积可以是平坦的,但是不必是平坦的。此外,构建区域可形成为层、剖面、矩阵或者任何其它形式,所述矩阵例如点矩阵、行矩阵、特别是体素矩阵。最后可通过相加生成方法来形成期望的三维物体,所述相加生成方法涉及材料在各个构建区域中的连续固化。

[0053] 根据本发明,能够以各种方式或手段将能量密度传递到曝光图案或图像和 / 或将被固化的材料的不同构建区域的图案或图像。为了使得能量密度的改变有效率和可控,电磁辐射和 / 或增效激励的选择性传递优选基于包括预定数量的离散成像元件或像素的成像单元,并通过以选择性方式控制离散成像元件或像素来执行能量密度的改变。对改变能量密度曝光有利的优选曝光系统是使用体素矩阵,根据本发明体素矩阵被定义为固化的体素(立体像素)的光栅(rastered)布置,其中,体素成像像素矩阵的图像点,每个体素的硬化深度依赖于每个图像点输入的能量。前述曝光系统特别适用于立体光刻的自由成形制造方法。

[0054] 根据本发明,可通过合适的方式或手段改变电磁辐射和 / 或增效激励的能量密度。特别优选的方式或手段单独地或者组合地包括以下项:

[0055] (a) 一个或多个构建区域的 XY、XZ、YZ 维度内的或者 Z 方向上的各种曝光时间。例如,这也可通过使用具有合适定时的选择性快门或者选择性掩模曝光来实现。

[0056] (b) 图案或图像的至少部分或者不同构建区域中的至少一个的图案或图像的多次曝光的数量。

[0057] 例如,这可通过应用将形成的三维物体的一定剖面面积或者其它构建区域的多次掩模曝光来执行,其中,多个掩模各自的部分优选重叠,以用于所选择面积或区域的过度曝光。

[0058] (c) 曝光图案或图像的一个或多个部分中的或者不同构建区域的图案或图像之间的能量密度的分级。

[0059] 可通过将特定灰度值或者颜色值分配给图案或图像的相应部分或者多个构建区域中的一个构建区域来最有效率地执行这个分级。灰度值或颜色值所分配的部分相对于全亮度值相应地被曝光不足,而相对于黑色值被过度曝光。在像素矩阵或者体素矩阵系统中,逐像素地进行灰度值或颜色值分配最有效率。由于在使用将被固化的包含填料的材料时能量密度的分级将易于处理和高精度的实现组合起来,所以优选单独应用这个实施例或者与其它改动手段组合应用这个实施例。

[0060] (d) 焦平面或焦点在构建区域内的位置

[0061] 通常,焦平面或焦点,特别是使用用于选择性地传递到将被固化的材料的限定面积或体积的掩模曝光或投影单元的系统中的焦平面或焦点与将被固化的材料的表面一致。然而,将这种通常布置修改成所应用的光学系统的焦平面或焦点与这个表面分隔,即,将该焦平面或焦点主动变成位于这个表面下方的特定深度处,相对于未修改 / 未改变的通常系统,这将使该表面曝光不足,并使相应深度区域过度曝光,以抵制合成材料、尤其是表面区域中的填料物质的高能量吸收率。

[0062] (e) 应用电磁辐射和 / 或增效激励的第二源或第二传递。例如,电磁辐射和 / 或增效激励的第二源或第二传递可通过双重或多重照射系统来实现,所述双重或多重照射系统包括两个或更多个辐射源的使用,这些辐射源分别具有相同或不同的波长。在这个实施例中,可将第二或另外的照射源选择性地引向图案或图像的这些部分或者其它构建区域中如以上所说明的需要在期望的空间位置处被过度曝光的那个构建区域。可替换地,一般的红外线 (IR) 加热源可用于基本能量密度的一般传递,而将用于传递用于使材料固化的电磁辐射和 / 或增效激励的特定源选择性地应用于图案或图像内的那些部分或者其它构建区域中需要被另外的能量密度曝光的那个构建区域。电磁辐射和 / 或增效激励的第一和第二或另外的源或传递可位于与构建区域相同的一侧或者不同的一侧。此外,可分别按相同的方向或者不同的方向定位第一和第二或另外的电磁辐射和 / 或增效激励的传递。

[0063] 对于本领域技术人员,任何改动或者以上改动实施例的组合是可能的且可行的。

[0064] 根据本发明的要与粘合剂混合以提供要被固化的材料的填料通常为固态或基本固态的物质,可包括,但不限于:陶瓷物质,例如氧化铝、氧化镁、氧化锆、其它过渡金属的陶瓷氧化物(例如氧化钛、氧化钪、稀土金属氧化物、尖晶石型双金属氧化物陶瓷)或者其混合物;金属陶瓷;硅酸盐、铝硅酸盐、磷灰石、氟磷灰石 (fluoroapatite)、羟磷灰石 (hydroxylapatite)、磷酸盐(例如,磷酸三钙、磷酸钙镁、磷酸钙铵)、多铝红柱石 (mullite)、尖晶石 (spinel)、以及其混合物;玻璃材料,例如硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、石英玻璃、以及其混合物;金属和金属合金,例如不锈钢、钛或钛合金、镍合金、铜或铜合金(例如黄铜(70%铜、30%锌)、铝或铝合金、铁或铁合金、和其混合物);固态聚合物或共混聚合物,例如聚合丙烯酸树脂和其混合物或共聚物、像聚亚安酯 / 聚丙烯酸酯、丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯聚合产物 (ABS)、环氧化物和其共聚物、尼龙和其混合物或共聚物、聚酰胺弹性体 (elastomers) 和其混合物、以及其它填料物质。在就实现高机械强度、与高尺寸精度组合的良好均匀性而言对牙科应用特别有利(尤其是当方法包括例如烧结、从而从第一圆周尺寸变换到第二圆周尺寸的后处理时)的优选实施例中,填料物质为陶瓷粉末,优选为包括从氧化铝、氧化锆或其混合物中选择的陶瓷材料的粉末。特别优选的陶瓷粉末包括从单斜或非单斜氧化锆、氧化钇掺杂的或稳定的四方单斜晶系或非单斜晶系、单相或非单相氧化锆(即,包含 3-5mol-%  $Y_2O_3$  的  $ZrO_2$ )、特别是 3YTZP 中选择的陶瓷材料。

[0065] 填料成分还可包括一种或多种添加剂,例如,但不限于,分散剂、例如颜料的染料、例如烧结助剂或稳定剂的后处理辅助添加剂,等等。

[0066] 填料可在用于固化的电磁辐射和 / 或增效激励的作用下使自身共同熔融或者共同烧结(比如,尤其是当使用聚合物填料时)。另一方面,优选地,相对于使与填料混合的粘合剂固化的级别的电磁辐射和 / 或增效激励,填料本身是惰性的,但是在稍后描述的后处理中仍然可共同熔融或者共同烧结(比如,当使用陶瓷、玻璃或金属 / 金属合金时)。

[0067] 填料可以是颗粒、粉末、纤维、网、支架 (scaffold) 等形式。特别优选的填料的颗粒形式为具有合适颗粒尺寸的粉末, 优选地为球形或基本球形, 进一步优选地, 平均颗粒尺寸的范围为约  $0.001\ \mu\text{m}$  至  $100\ \mu\text{m}$ , 更优选地, 该范围为约  $0.01\ \mu\text{m}$  至  $50\ \mu\text{m}$ , 特别地, 该范围为约  $0.1\ \mu\text{m}$  至  $10\ \mu\text{m}$ 。关于填料的绝对颗粒尺寸分布, 其范围可以为从约  $1\text{nm}$  至  $1000\ \mu\text{m}$  或更大, 更优选地, 从约  $0.1\ \mu\text{m}$  至  $100\ \mu\text{m}$ 。通过使用相同或不同的填料材料, 填料可具有单峰、双峰或三峰尺寸分布。

[0068] 从当曝光于电磁和 / 或增效辐射时自身可使合成材料固化的物质中合适地选择根据本发明的用于将被固化的材料的粘合剂物质。如此选择的粘合剂可以不必是通过光反应固化, 而是可通过例如凝胶的其它机制固化, 或者它可利用通过电磁和 / 或增效辐射的活化作用之后的化学反应固化, 该化学反应可能与其它共同反应物一起。这种类型的粘合剂的合适示例为胶粘剂, 包括, 但不限于, 蜡类和变型蜡类、例如环氧化物的热聚合树脂等。在使将被固化的材料固化之前可不施加胶粘剂的胶粘属性, 从而使包含颗粒或纤维填料的部分结构连续地附着在一起, 从而在甚至不执行光固化反应的情况下构成三维物体, 所述部分结构例如层、丝条 (strand)、点或其它结构或支架。

[0069] 根据优选实施例, 粘合剂包含从光聚合物和热硬化树脂中选择的至少一种, 特别是当受到感兴趣的电磁辐射和 / 或增效激励时硬化的光聚合物。因此, 将被用作粘合剂材料的光聚合物可包括, 但不限于: 包含丙烯酸盐和 / 或甲基烯酸盐的化合物 (例如, 单 -、二 -、三 -、四 -、五丙烯酸 (pentaacrylate))、诸如烷基或烷氧基 (甲基) 丙烯酸盐, 具有短或长链烷基酯基团的 (甲基) 丙烯酸酯, 比如, 烷基乙二醇二 (甲基) 烯酸盐; 包含环氧基团的化合物; 包含乙烯基基团的化合物或者包含乙烯醚基团的化合物; 聚硅氧烷; 等等, 以及其混合物。或者, 可使用热硬化聚合物物质, 例如包含环氧基团的化合物, 其优选受响应于光和 / 或热而分解的胺基团保护。

[0070] 根据本发明的将被固化的合成材料还可包含辅助剂, 分别单独地或者组合地包括, 但不限于: 可根据电磁和 / 或增效辐射的期望波长选择的光敏引发剂, 例如 2- 苄基 -2- 二甲基氨基 -1-(4- 吗啉苯基) 丁酮、1,2,2' - 二甲氧基 -2- 苯基苯乙酮、二咪唑 (bisimidazole)、苯甲酮、 $\alpha$ - 氨基酮、氧杂蒽、茛、荧光酮、二茂络铁等; 共同引发剂和 / 或活性剂, 例如噻吨酮 (比如, 异丙基噻吨酮 1- 氯 -4- 丙氧基噻吨酮)、4- 苯甲酰 -4' - 甲基二苯硫醚、乙基 -p- 二甲氨基苯甲酸甲酯、N, N- 二烷基 - 甲苯胺或 - 苯胺、苯甲酮、二芳基化合物、硼酸盐、亚磷酸盐等; 流变学调整剂; 粘度调整剂; 稀释剂; 溶剂; 着色剂, 例如染料和 / 或颜料; 触变剂; 增稠剂; 稳定剂; 偶联剂; 贴边 (wetting) 剂; 分散剂; 润滑剂; 胶粘剂; 造孔剂等。

[0071] 可以以合适的形式提供将被固化的材料, 包括, 但不限于, 液态、流态、触变、半固态、糊状、高粘度、中度粘度和低粘度材料。优选地, 但绝不是限制, 它的粘度范围为约  $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$  至  $5\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ , 优选地, 约  $0.2\text{Pa}\cdot\text{s}$  至约  $1\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ , 更优选地,  $1\text{Pa}\cdot\text{s}$  至  $200\text{Pa}\cdot\text{s}$ , 特别是,  $10\text{Pa}\cdot\text{s}$  至  $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ , 以上粘度范围分别在  $25^\circ\text{C}$  时测量。

[0072] 填料物质在将被固化的整个材料中的合适含量范围为约 0.5% (重量) 至 99.9% (重量), 优选地, 约 1% (重量) 至约 99% (重量), 更优选地, 10% (重量) 至 85% (重量), 特别是 50% (重量) 以上至 85% (重量), 还更优选地, 70% (重量) 至 80% (重量)。

[0073] 在固化之后,还可对如此制作的三维物体进行一种或多种后处理。从后硬化、去粘合 (debinding)、熔融和烧结中单独或者组合选择合适的后处理。可通过大体上曝光于合适的电磁和 / 或增效辐射,例如,微波照射来执行后硬化。可通过合适的热处理来执行合适的用于移除或基本移除粘合剂或者合成材料中除了填料物质之外的另一成分的去粘合过程,所述合适的热处理例如为,至少 200°C 的范围 (例如 200°C -600°C) 的热处理,该热处理可在普通大气、惰性气体气氛和 / 或真空下进行。可在对所使用各种填料物质进行调整的温度下执行熔融和 / 或烧结,适宜温度低于填料物质的熔点。例如,对于金属或金属合金填料,可在约 1050°C 和 1450°C 之间的温度,特别是约 1150°C 和 1300°C 之间的温度下执行烧结,可根据最初被用作填料的粉末的颗粒尺寸分布和 / 或最终烧结产品的期望密度在约 900°C 至约 1850°C 之间的温度下对陶瓷填料材料进行烧结,更特别地,在约 900°C 和 1700°C 之间的温度下对陶瓷填料材料进行烧结。温度处理方案可包括被控的加热速度和依照要求的合适的冷却速度,所述加热速度的范围例如为 0.1-10°C /min,更优选地,在使物体长时间保持在前述温度范围内的同时,加热温度范围为 0.2-2°C /min。可在选择合适的温度和时序的同时,彼此连续或者断续地或者以任何组合在不同的步骤中分别执行去粘合和烧结的后处理。

[0074] 根据本发明的优选系统包括使用用于传递电磁辐射和 / 或增效激励的掩模曝光系统或投影系统的自由成形制造系统,在该系统上,在固化之后,对获得的三维物体进行烧结,以获得期望的最终三维尺寸。在相加或生成过程之后,后处理可很好地导致通常更小的第二圆周尺寸,特别是在烧结状态下可导致通常更小的第二圆周尺寸,所述相加或生成过程包括用于在未经处理的状态下获得具有第一圆周尺寸的三维物体的全部固化。当将被固化的材料除了粘合剂之外还包括陶瓷填料时,应用这个实施例特别有利。

[0075] 本发明使得可基于前面定义的包括填料和粘合剂的合成材料获得自由形成的三维物体,以使作为结果而获得的物体可具有优良的均匀的机械强度。因此,可使通过自由成形制造系统形成的三维物体内的机械强度均匀,该三维物体的物体标准偏差最大为 10% 或更低,优选最大为 5% 或更低,更优选最大为 2% 或更低,甚至 1% 或更低,该标准偏差通过下述方式来确定,即,测量所形成的物体内的多个点,优选至少 5 个点,通常为 10 个点处的机械强度属性 (通常为挠曲强度),并确定相对于所测量的点的平均值的标准偏差。本发明的特别特征在于,可以以高水准与相反的权衡 (opposite trade-off) 属性 (即,尺寸精度) 唯一组合地获得前述均匀的机械强度。从而,可将高水准的前述均匀的机械强度与相对于用于设计三维物体的模型的标称空间尺寸 (例如长度、宽度、对角线等) 的最大为 5% 的尺寸精度组合起来,更优选地,所述尺寸精度最大为 2%,仍更优选地,最大为 1%,特别是最大为 0.5%。因此,根据本发明,可在由基于填料物质的在空间上不同的吸收 / 反射 / 散射现象引起的权衡属性与收缩,尤其是主要由粘合剂引起的差异收缩现象之间进行折衷处理,每种现象各向同性地或者各向异性地影响固化的三维物体内的反作用的扭曲或变形。在可选的后处理,例如后硬化、去粘合、熔融和 / 或烧结之后,有利的属性和通过本发明实现的属性与固化的三维物体的组合将被变换到最终的三维物体中。

[0076] 因此,可根据本发明实现最终烧结的三维物体,该物体相对于最初期望的标称圆周尺寸的绝对尺寸精度可为  $\pm 100 \mu\text{m}$  或低于  $\pm 100 \mu\text{m}$ ,更有利地,在  $\pm 5 \mu\text{m}$  到  $50 \mu\text{m}$  范围内,甚至在  $\pm 5 \mu\text{m}$  或者低于  $\pm 5 \mu\text{m}$  的范围内。同时,可实现获得极其高的低于 2% 的烧



结密度,优选地,烧结密度低于 1%,特别是低于 0.2%,甚至接近于 0%,烧结密度例如根据总孔隙率来定义,总孔隙率将包括开着的和闭合的孔隙。与除了自由成形制造之外的制作三维大体积物体的传统技术相比,特别是与已经过烧结的最终必须经过铣削 (milling) 工艺,可选地,还必须经过高密度加压 (pressurizing) 工艺这样的传统物体相比,根据本发明的自由成形 (即,相加 / 生成) 3D 物体制造系统,从而,最终烧结的 3D 物体可避免这样的铣削和高密度加压工艺步骤,因此,不具有与其相关的结构缺陷,例如,表面瑕疵和形成裂缝。

[0077] 当应用立体光刻系统时,自由成形制造系统特别有利,因此,优选通过立体光刻方法获得自由成形的三维物体。可按层、其它剖面构建结构、基于立体像素的构建结构连续地或者间断地或者其任何组合地执行自由成形制造系统。因此,特别有利的是,不是必须要求依层形成,这进一步改进了制造自由。自由成形制造系统,优选地,立体光刻制造系统优选应用于制造在材料的构建方向上包括分别具有不同剖面面积的多个部分的三维物体,并且在期望时,优选应用于多个三维物体或者分别具有不同构建区域的任何其它复杂的构建结构。除了辅助支撑结构之外,这还包括包含有特定用途的三维物体部分的复杂结构。本发明的特别优点在于,能够部分不用填料或者用包含不同类型和 / 量的填料物质的另一合成材料来如此形成不同构建结构或者除了辅助支撑结构之外的构建结构。

[0078] 由于上述有利的特性,本发明特别适用于设计作为医疗产品的自由成形的三维物体,例如,移植物、人工组织、骨头填补物或骨头替代品,特别是牙齿产品。合适的牙齿产品包括,但不限于,填补物、修复物、齿冠 (crown)、牙罩冠 (veneer)、假体 (prosthetic)、充填物、填补物、假牙、附件、人造牙等。牙齿产品通常为经过烧结的材料。经过烧结的材料可设有另外的釉料、烧结的陶瓷和 / 或玻璃陶瓷层。

## 附图说明

[0079] 将参照优选实施例、示例和附图对本发明进行更详细的描述,然而,优选实施例,示例和附图仅仅是用于示例性目的,而不应该以限制性方式理解它们,其中:

[0080] 图 1 参照自由成形制造系统的特定实施例示意性地显示本发明的原理,在该实施例中,在 XY 平面中的图案或图像内改变电磁辐射和 / 或增效激励的能量密度;

[0081] 图 2 通过自由成形制造系统的另一特定实施例示意性地显示本发明的原理,在该实施例中,在 XY 平面中的曝光图案的 Z 方向上改变电磁辐射和 / 或增效激励的能量密度;

[0082] 图 3 示意性地显示特定实施例中的本发明的原理,在该实施例中,采用根据构建区域内的具体位置来改变能量密度,即,根据是悬垂结构,还是在先前被固化的材料的上层 / 下层或者在空腔的上方 / 下方的结构将会被固化来改变能量密度;

[0083] 图 4 使用根据另一实施例的基于承载将被固化的材料的透明膜的自由成形制造系统来示意性地显示本发明的原理,其中,通过将来自不同传递源的电磁和 / 或增效辐射叠置来实现改变的能量密度;

[0084] 图 5A 和图 5B 示意性地显示根据另一实施例的本发明的原理,其中,通过改变的能量密度形成不同的构建区域,分别涉及具有包含填料的将被固化的第一材料的构建区域和使用不同的将被固化的第二材料的一个或多个其它构建区域,其中,不同构建区域与相应不同的能量密度相关;

[0085] 图 6 示意性地显示本发明的另一实施例,该实施例使用具有用于选择性地传递电磁辐射和 / 或增效激励的投影单元的自由成形制造系统,其中,根据包含填料和粘合剂的将被固化的材料的组成和 / 或特性来对能量密度进行适当的预设或调整;和

[0086] 图 7 示意性地显示本发明的另一实施例,该实施例使用利用膜传送技术和掩膜曝光单元的自由成形制造系统,掩膜曝光单元用于选择性地传递电磁辐射和 / 或增效激励,其中,与图 6 的实施例类似,根据包含填料和粘合剂的将被固化的材料的组成和 / 或特性来对能量密度进行适当的预设或调整。

### 具体实施方式

[0087] 根据图 1,在基于立体光刻技术制作三维物体的自由成形制造方法和系统的特定实施例中,使用用于提供将被固化的材料 7 的容器或缸 1,材料 7 包括颗粒填料 6 和粘合剂 5,颗粒填料 6 例如氧化钇稳定四方氧化锆相材料 (3YTZP),粘合剂 5 例如丙烯酸树脂。将被固化的材料 7 还可包含上述组分,例如填料物质中的烧结助剂和粘合剂中的光敏引发剂,可选地还可包含辅助剂。图 1 显示在执行期间的特定时刻的方法和系统,其中,期望的三维物体的一部分 9 已被制作,并被承载于三维物体载体 / 供给件 10 上,这里三维物体载体 / 供给件 10 示出为平台的形式。通过三维物体载体 / 支撑件 10 的向上移动(在三维物体载体 / 支撑杆处用箭头指示)在先前固化的部分物体 9 的表面和容器或缸 1 的底部 2 之间形成间隙。通过这种向上移动,仍有待被固化的材料填充间隙,从而将要被固化的材料 7 设在期望的构建区域 8 中。缸或容器 1 的底部 2 至少在底部的功能部分中对于将用于固化的电磁辐射和 / 或增效激励是透明的或者能透射的。

[0088] 在根据 XY 限定的面积或者在 Z 方向上延伸从而具体限定期望的构建区域 8 的相应体积内,如缸 1 的底部 2 下方的平行箭头所示,选择性地传递电磁辐射和 / 或增效激励。这里,以下述方式在相应曝光图案的边界区域中改变曝光能量密度,即,基于作为填料物质 6 的金属粉末填料的占优势的反射和散射性质,边界区域中的曝光能量密度  $E_1$  比内部面积区域中所应用的能量密度  $E_0$  低。可通过相对于内部面积区域中的掩膜的未分级的亮度曝光级将灰度级分配给掩膜曝光系统的边界区域来实现能量密度的改变。

[0089] 相反,通过使用吸收占优势的填料物质修改制造系统,能够以不同的方式(未显示)修改能量密度改变,以使可在边界区域中曝光较高的能量密度 ( $E_1'$ ),而将相对低的基本能量密度 ( $E_0'$ ) 曝光到除了边界区域之外剩余的内部面积。

[0090] 以这种方式,可将自由成形制造系统适配和调整为使用颗粒填料物质。而且,在预定系统给定的情况下,通过分别对于边界区域和大的结构面积区域进行区别控制,可显著地改进精度、收缩率控制和均匀的机械强度。

[0091] 图 2 和图 3 显示图 1 的制造系统的可替换实施例或变型,进一步示出了本发明的原理。尽管在图 2 和图 3 中都示出了期望的构建区域中的相关部分,但是其它组成部分和条件可与图 1 中所示的组成部分和条件相同,所述相关部分包括将被固化的材料的具体选择和限定的面积或体积。

[0092] 根据图 2,应用能量密度的改变,其中,不同寻常地从在其中电磁辐射和 / 或增效激励撞击将被固化的材料的表面向着先前固化的三维物体 9 表面,即,沿着间隙中形成的构建区域 8 内的 Z 照射方向增加能量密度。在图 2 中通过将能量密度逐渐从  $E_0$  增加到  $E_1$  来

示出这种改变。因此,与由于填料物质的存在而将会增强能量密度从  $E_0$  到  $E_1$  的减小的未修改系统相反,应用能量密度沿着构建方向  $Z$ (即,遍布曝光  $XY$  平面)的不寻常改变。这可通过沿着  $Z$  方向移动曝光图案或图像的焦平面远离(底部平面 2 处的)固化表面 2 来实现,比如,将该焦平面移到物体 9 的先前固化的表面处的位置(即,与通过构建区域 8 的  $Z$  维而确定的间隙距离一致),或者可替换地,将该焦平面移到更小或更大的距离处。可替换地或者另外,实现它的另一手段是可以在仅被引向构建区域的场(未显示)中叠置从相对侧发射的另一电磁辐射和/或增效激励场。从而,全部电磁辐射和/或增效激励场从  $E_0$  增加到  $E_1$ 。为此,可以使用,例如,用于从图 2 的上侧发射和传递热能的红外线(IR)辐射。例如,可将 IR 发射器合并到三维物体载体/支撑件 10 中,优选地,可将 IR 发射器选择性地控制在  $XY$  平面内用于在期望的构建区域中进行选择性的超曝光。

[0093] 根据图 3,根据构建区域的哪个剖面部分被关注来执行能量密度曝光的改变。这里,在所示出的特定实施例中,在曝光图案的部分中使用基本能量密度  $E_0$ ,而将修改的能量密度  $E_1$  和  $E_2$  分别分配给表示腔体部分或悬垂部分的构建区域 8<sup>①</sup>和 8<sup>②</sup>部分,所述曝光图案的部分被分配给构建区域 8 中存在上层/下层的先前固化的材料 9 的部分。

[0094] 通过使用包括反射和/或散射填料物质的固化材料,可以以  $E_0$  比  $E_1$  和  $E_2$  中的每个高的方式调整系统。此外,可设置条件  $E_1 \geq E_2$ 。

[0095] 在图 4 和图 5A、图 5B 所示的另外的实施例中,基于膜传送成像技术的自由成形制造系统和方法的改变被用于应用本发明的原理。在这些实施例中,可设为环形带形式的带 30 由透明的和/或挠性的和/或有弹性的橡胶/膜/箔形成以在其上提供将被固化的材料 17。将被固化的材料 17 再次包含填料物质 16 和粘合剂 15,可选地,还包含上述组分。附图显示整个制造过程内的一定阶段,其中,最终的三维物体的一部分 19 已经形成,并置于被实施为构建平台的三维物体载体/支撑件 20 上。当材料的另一层将会置于物体部分 19 的顶部时,通过载体/支撑件 20 的向上移动来移动物体部分 19 以使得与仍有待被固化的材料 17 接触。一旦达到接触,就在构建区域的限定面积内以相关的基本能量密度  $E_0$  在图案或图像中传递电磁辐射和/或增效激励。

[0096] 根据图 4 所示的实施例,通过使用电磁辐射和/或增效激励的另外的第二源进行超曝光来改变能量密度,所述第二源传递或者供应曝光图案或图像的期望部分中的另外的能量密度  $E_1$ 。这里,当陶瓷填料物质可与粘合剂物质一起并入到材料中时,为了抵制由边界区域中的散射现象引起的不均匀性,在将形成的层的内部面积区域内执行使用  $E_1+E_0$  的超曝光,而在边界区域中保留基本能量密度  $E_0$ 。与  $E_0$  相关的第一电磁辐射和/或增效激励和与  $E_1$  相关的第二电磁辐射和/或增效激励可具有相同或不同的波长。

[0097] 在图 5A 和图 5B 所示的另一实施例中,当使用不同构建区域或不同层时,或者可替换地,当将不同的第一材料和第二材料用于一个或多个构建区域时本发明的原理进行说明。在图 5A 所示的具体举例的步骤中,将修改的第二材料 18 用于通过仅曝光于与能量密度  $E_3$  相关的电磁辐射和/或增效激励在构建区域处以形成纤细的结构部分(例如修改的结构或者辅助支撑结构),所述修改的第二材料 18 不具有填料物质或者具有与上述图 4 的成份 15、16 或 17 不同的另一种填料物质。在从带 30 分离之后,供应这个带 30 或者再次承载将被固化的包含填料 16 和粘合剂 15 的第一材料 17 的另一个带。在利用载体/支撑件 20 的向上的和朝向物质 17 的移动重指(redirect)部分物体(结构 19 加 19')的进一步的

接触时,对下一建造面积或下一层曝光相对于 $E_3$ 而改变的基本能量密度 $E_0$ 以用于形成三维物体的另一部分。可替换地,代替使用不同的将被固化的第一材料 17 和第二材料 18,分别地,即使使用相同的将被固化的材料,仍可有利地应用改变的能量密度 $E_3$ 和 $E_0$ ,但是由于完全不同的构建区域结构(物体 19 的整个剖面上形成的纤细的结构 19' 和上层)而导致执行改变。

[0098] 在图 6 和图 7 所示的实施例中,不是必须,但是仍可如在前面的实施例中所述那样在图案或图像内、以及 / 或者在相同或不同的材料的不同构建区域的图案或图像之间改变能量密度。然而,在使其自己有用的这些实施例中,可根据上述标准 (i) 至 (viii) 中的至少一个通过预先设置或者通过合适的控制单元分别对这样的电磁辐射和 / 或增效激励传递装置的能量密度进行设置或控制。

[0099] 图 6 中显示的实施例再次使用将被固化的至少包含粘合剂 5 和填料 6 的材料 7,材料 7 容纳在缸、容器或槽 40 中。缸 / 容器 / 槽 40 的底部和用于其支撑的玻璃或塑料板 41 对于所使用类型的电磁辐射是透明的。在这个实施例中,从投影单元 50 通过快门 46 经由反射器 45 投影电磁辐射以在构建区域中或者构建区域处形成期望的曝光图像,从而使材料 7 固化并将其与先前形成在三维物体载体 / 支撑件 10 上的部分 9 粘合,三维物体载体 / 支撑件 10 再次被实施为构建平台。以这种方式,可接连连续地或者断续地形成期望的三维物体,例如,逐层地且具有中间分隔层地或者按照合适的立体像素矩阵形成期望的三维物体。通过计算机单元 60 实施的控制单元用于控制合适位置处的自由成形制造系统的操作,比如,控制用于调整能量密度 $E$ 的投影单元 50、用于打开和关闭电磁辐射的路径的快门 45、以及其移动(比如,如箭头所示向上)使得可传递新进的将被固化的材料的三维物体载体 / 支撑件 10 的操作。这里,能够例如根据所使用的以前知道的材料(即,根据上述参数 (i) 和 (ii) 中的任何一个或者组合,例如,填料的类型、颗粒尺寸或量;粘合剂的类型或量)在构建过程之前通过合适的控制模块 61 手动预设和输入投影和曝光单元的能量密度 $E$ 。可替换地或者另外,可根据上述参数 (iii) 或 (viii) 中的任何一个或者组合在构建规划和构建过程期间手动将能量密度 $E$  设置和输入到控制单元 61 中,或者原位调整能量密度 $E$ 。

[0100] 作为另一可能的可选方法,如果期望可提供流量计或粘度计(标号 55 所示),从而使得可预先为预设操作测量流动性或粘度或者这两者,或者在构建过程期间原位测量流动性或粘度或者这两者,以经由控制单元 60 控制通过投影单元 50 传递的能量密度 $E$ 。

[0101] 作为另一可能的可选方法,如在前面的实施例中基本上说明的,如果期望,在构建区域的曝光面积中改变通过投影仪传递的能量密度 $E$ ,以进一步抵消由填料 6 引起的散射、反射和 / 或吸收现象(即,通过传递在空间上不同的能量密度 $E_0$ 、 $E_1$ 等)。

[0102] 图 7 所示的实施例示出以上实施例用于膜传送成像技术的变型。这里,根据本发明的自由成形制造系统的实施例使用传送将被固化的材料 7 的挠性的和 / 或干净的和 / 或有弹性的膜 / 箔(分别用标号 75 表示),材料 7 再次至少包含粘合剂 5 和填料 6。这里至少在构建面积中对感兴趣的电磁辐射透明的膜 75 适于运送将被固化的材料 7,以使得在期望的构建区域中通过规定的能量密度 $E$ 的传递对材料 7 进行辐射动作,其中,材料 7 从固化材料储存库 70 分发到膜的一侧上,从供应站分发到构建面积。可在控制单元 60 的控制下通过主动辊 76<sup>2</sup> 来执行运送,而其它辊 76<sup>1</sup> 和 76<sup>3</sup> 可以是被动的,仅仅是卷起挠性膜 75 的剩余端。进一步提供的是透明玻璃或塑料板 42,其用于提供对挠性膜 75 的支撑,挠性膜 75 承

载构建面积处的材料 7。当期望平坦的参考平面时,这增强了该参考平面的提供。

[0103] 在这个实施例中,通过包括位图生成器和掩膜投影仪(共同用标号 80 表示)的掩膜曝光系统实施电磁辐射和/或增效激励装置。通过掩膜曝光系统(可选地,还有未显示的另外的能量源),将能量密度 E 选择性地传递到参考平面中或者参考平面处的构建区域的期望面积。控制单元 60 被布置为控制用于调整能量密度 E 的掩膜曝光系统 80,还可在合适的其它位置处控制整个系统,例如在其移动(比如,用双向箭头指示的向上和向下)使得可执行接触新进材料 7 的步骤和固化之后分离的步骤的三维物体载体/支撑件 10 处、在用于控制分发新进材料膜 7 的固化材料储存库 70 的开口处、等等。与图 6 的实施例类似,可在构建过程之前通过合适的控制模块 61 手动预设和输入掩膜曝光系统的能量密度 E,或者可替换地或者另外,可根据上述参数(i)至(viii)中的任何一个或者组合在构建规划和构建处理期间原位调整掩膜曝光系统的能量密度 E。

[0104] 在图 7 所提出的实施例中,示出如果期望可根据材料固化期间在实际构建区域中发生的压力和/或应变来调整能量密度。使压力/应变传感器 56 与挠性膜 75 接触,可选地,仅在使部分 9 与承载材料 7 的挠性膜 75 接触的步骤期间、在通过辐射曝光进行固化期间、和/或在使现在支承另外被固化的材料的部分 9 与挠性膜 75 分离的步骤期间,使压力/应变传感器 56 与挠性膜 75 接触。

[0105] 与图 6 的实施例相同,另一种可能的可选方法是,如在前面的实施例中基本上说明的,如果期望,可在构建区域的曝光面积中改变通过掩膜曝光系统传递的能量密度 E(即,通过传递在空间上不同的能量密度  $E_0$ 、 $E_1$  等)。

[0106] 作为图 6 的实施例的另外的变型,可用用于选择性地传递电磁辐射和/或增效激励的掩膜曝光系统来替代投影单元 50 和反射器 45。

[0107] 可设想图 6 和图 7 的实施例的另外的变型。例如,可用图 6 中的掩膜曝光系统替代投影单元 50 和反射器 45,反之亦然,用另一投影系统替代图 7 的掩膜曝光系统 80,所述图 6 中的掩膜曝光系统和所述另一投影系统分别用于选择性地传递电磁辐射和/或增效激励。

[0108] 图 6 和图 7 的描述示出当使用基于投影单元或掩膜曝光单元的自由成形制造系统时,可根据包含填料和粘合剂的将被固化的材料的组成和/或特性来进行可靠的微调。无论使用哪种系统,比如,立体光刻系统、膜传送系统或者其它自由成形制造系统,均独立显示了根据本发明的优点。

[0109] 可将上述实施例组合起来,并且可在仍应用本发明的原理的同时对这些实施例进行修改。还需要指出的是,仅为了示例性目的对所提出的实施例进行了描述,但是各种另外的变形和改动是可能的,并且本领域技术人员可在本发明的范围和要点内应用这些变型和改动。

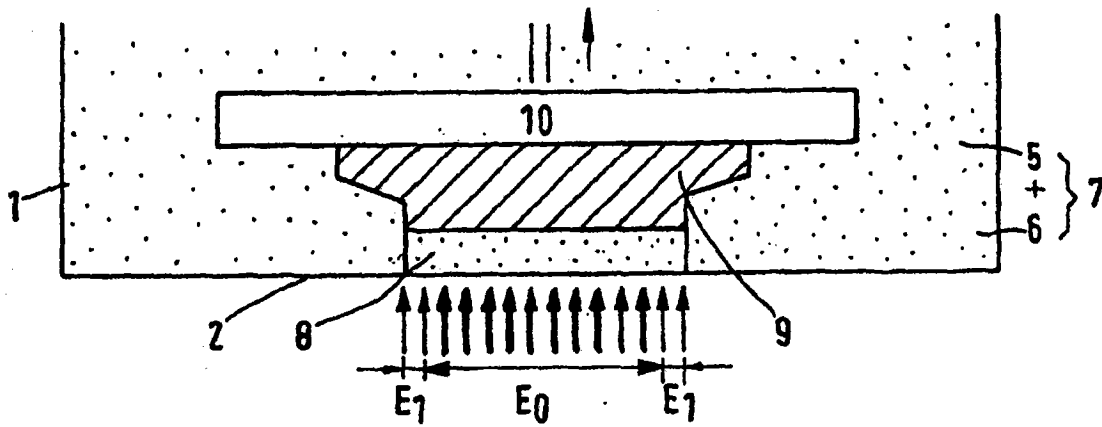


图 1

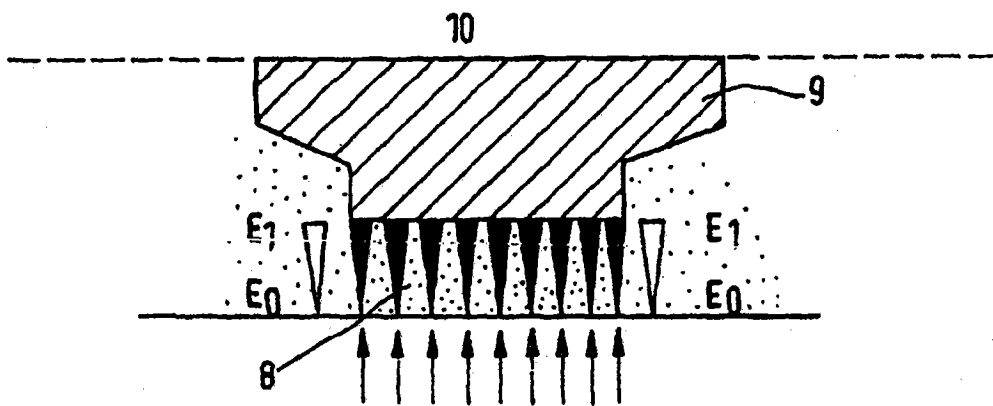


图 2

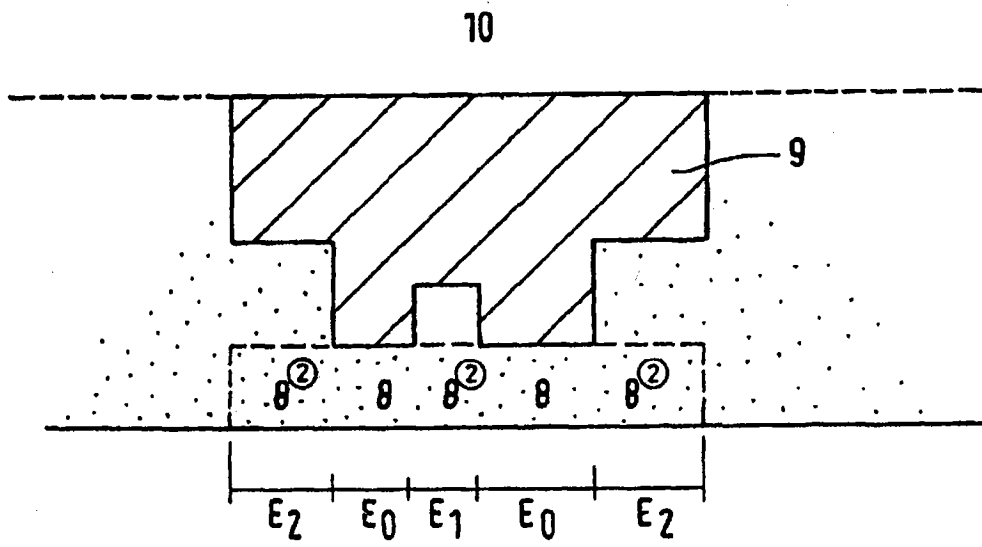


图 3

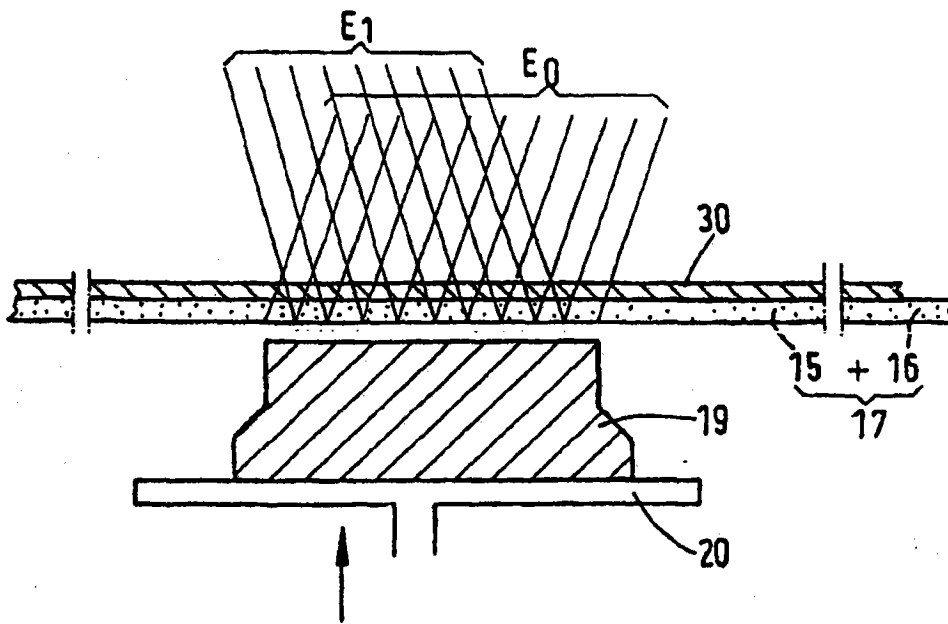


图 4

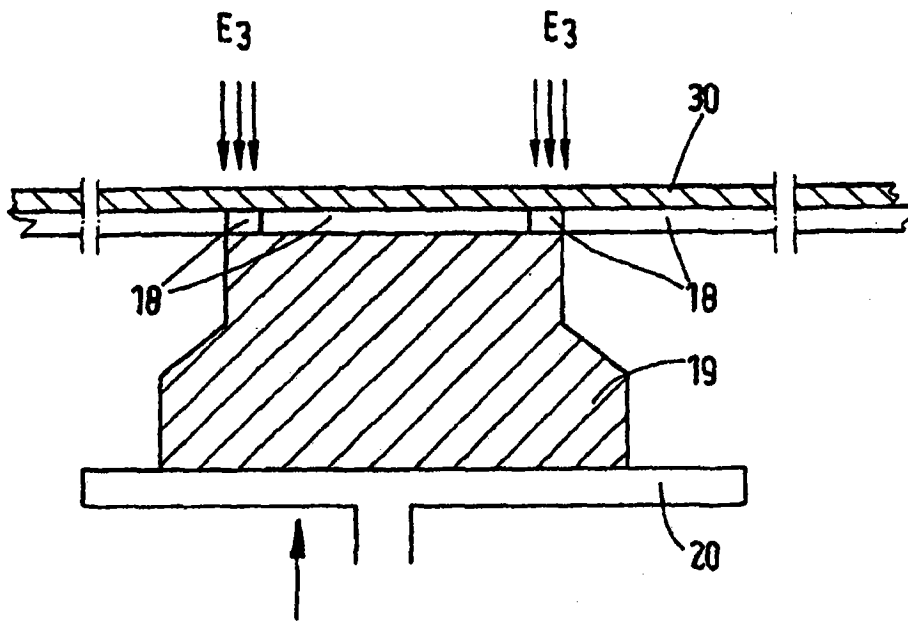


图 5A

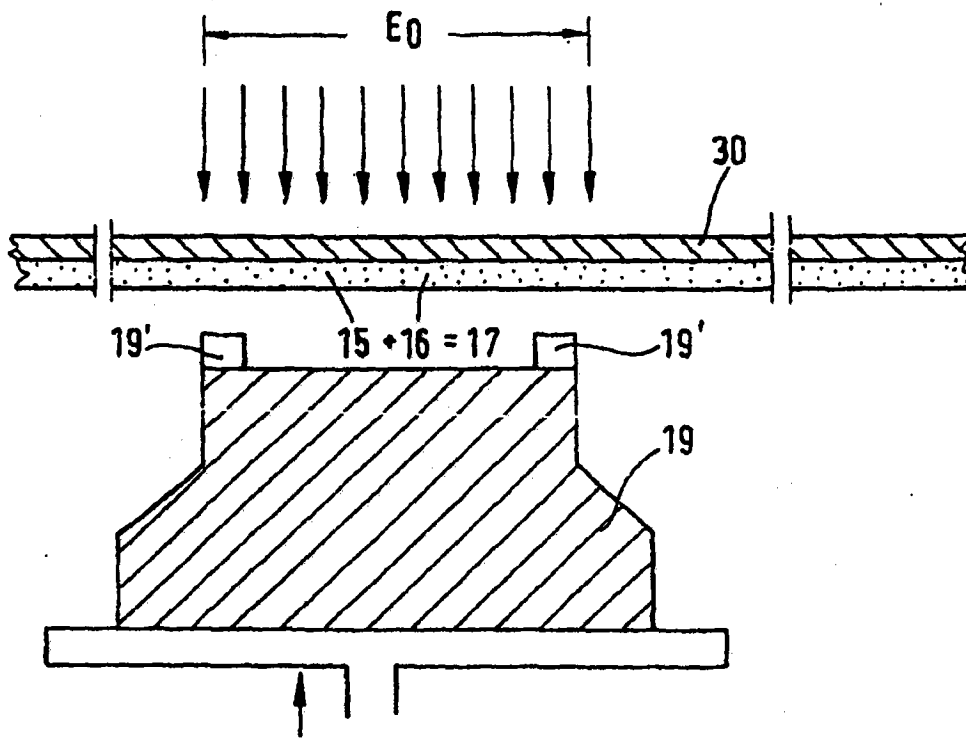


图 5B



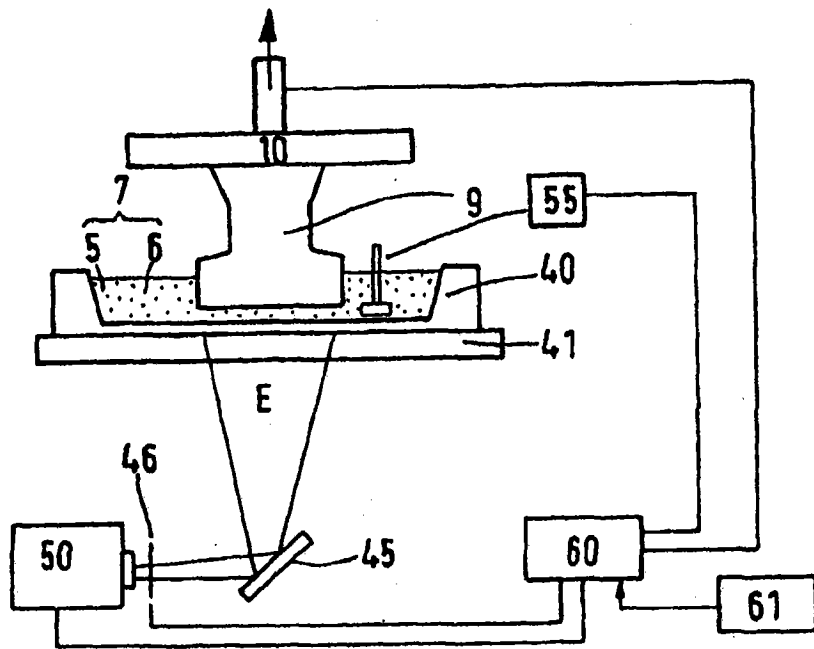


图 6

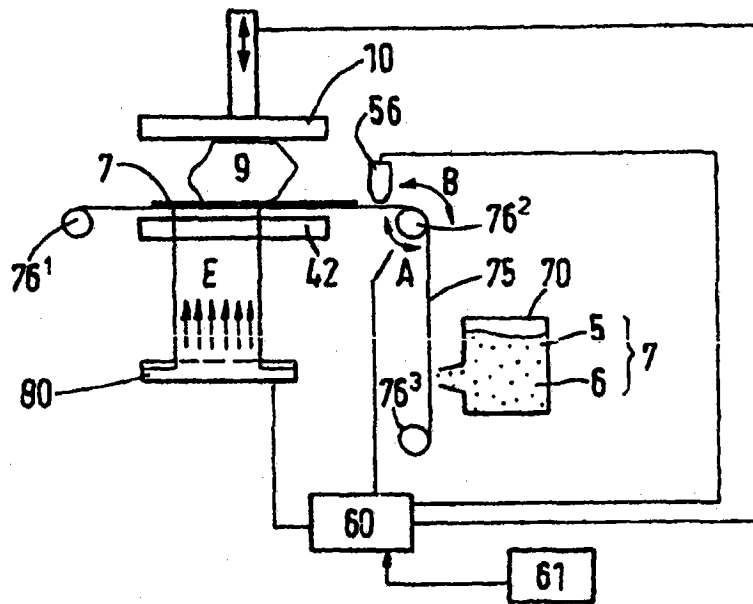


图 7