



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107614265 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201680029611.6

(22)申请日 2016.03.24

(30)优先权数据

62/138,113 2015.03.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IL2016/050314 2016.03.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/151586 EN 2016.09.29

(71)申请人 斯特拉塔西斯公司

地址 以色列雷霍沃特市

(72)发明人 以拉·优道夫因-法伯

伊法来姆·迪凡许 塔尔·伊利

(74)专利代理机构 上海翼胜专利商标事务所

(普通合伙) 31218

代理人 翟羽

(51)Int.Cl.

B33Y 10/00(2006.01)

H05C 3/00(2006.01)

H05K 3/46(2006.01)

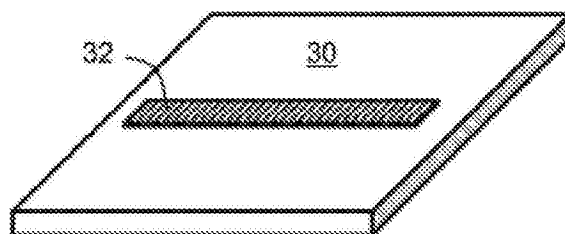
权利要求书3页 说明书23页 附图6页

(54)发明名称

导电油墨原位烧结的方法和系统

(57)摘要

本发明公开一种制造一导电元件的方法。所述方法由一积层制造系统执行,并且包括:将一建模材料分配在一接收介质上以形成一层,以及在建模材料的所述层上分配一导电油墨以形成一导电元件。在一些实施例中,所述建模材料包括一烧结诱导剂,并且在一些实施例中,将一烧结诱导组合物与所述建模材料分开地分配,并与所述导电油墨分开地分配。



1. 一种制造导电元件的方法,其特征在于:所述方法由一积层制造系统执行并且包括以下步骤:

将一建模材料分配在一接收介质上以形成一层;以及
在所述建模材料的所述层上分配一导电油墨以形成一导电元件,
其中所述建模材料包含一烧结诱导剂。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述导电油墨是不可固化的。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述导电油墨是可固化的。

4. 如权利要求1和2中任一项所述的方法,其特征在于:所述方法还包括:在分配所述导电油墨之前部分地固化所述建模材料。

5. 如权利要求1和2中任一项所述的方法,其特征在于:所述方法还包括:在分配所述导电油墨之后至少部分地干燥所述导电油墨。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于:所述方法还包括以下步骤:

分配一建模材料以在所述导电元件的顶部上形成一层,其中分配在所述导电元件的顶部上的所述建模材料亦包括一烧结诱导剂。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的方法,其特征在于:所述建模材料是可固化的,但所述烧结诱导剂是不可固化的。

8. 如权利要求1至6中任一项所述的方法,其特征在于:所述建模材料是可固化的,并且所述烧结诱导剂是可固化的。

9. 如权利要求1至7中任一项所述的方法,其特征在于:所述导电油墨是不可固化的。

10. 如权利要求1至7中任一项所述的方法,其特征在于:所述导电油墨是可固化的。

11. 一种用于多个三维物体的积层制造的组合物,其特征在于:所述组合物包含一可固化的建模材料和一不可固化的烧结诱导剂,所述不可固化的烧结诱导剂与所述可固化的建模材料混合。

12. 一种用于多个三维物体的积层制造的组合物,其特征在于:所述组合物包含一可固化的建模材料和一可固化的烧结诱导剂,所述可固化的烧结诱导剂与所述可固化的建模材料相混合。

13. 一种用于一基层制造系统的套组,其特征在于:所述套组分离包装地包括:一导电油墨;以及

如权利要求11或12所述的组合物。

14. 一种制造一导电元件的方法,其特征在于:所述方法由一积层制造系统执行并且包括以下步骤:

将一建模材料分配在一接收介质上以形成一层;以及
在所述建模材料的所述层上分配一导电油墨以形成一导电元件,以及
在所述层和所述导电元件中的至少一者上分配具有一烧结诱导剂的一烧结诱导组合物。

15. 一种制造一导电元件的方法,其特征在于:所述方法由一积层制造系统执行并且包括以下步骤:

将一建模材料分配在一接收介质上以形成一层;
在所述建模材料的所述层上分配具有一烧结诱导剂的一烧结诱导组合物,以及

在所述烧结诱导组合物上分配一导电油墨。

16. 如权利要求15所述的方法,其特征在于:所述的方法还包括将所述烧结诱导组合物分配在所述层和所述导电元件的至少一者上。

17. 如权利要求14至16中任一项所述的方法,其特征在于:所述导电油墨是可固化的。

18. 如权利要求14至16中任一项所述的方法,其特征在于:所述导电油墨是不可固化的。

19. 如权利要求14至18中任一项所述的方法,其特征在于:所述烧结诱导组合物至少分配在所述导电元件上。

20. 如权利要求1至19中任一项所述的方法、组合物或套组,其特征在于:所述烧结诱导剂包含一化合物,选自于自由基可聚合的化合物、阳离子可聚合化合物和阴离子可聚合化合物所组成的一群组。

21. 如权利要求1至20中任一项所述的方法、组合物或套组,其特征在于:所述烧结诱导剂包含一离子基团和一抗衡离子,所述离子基团为丙烯酸类化合物。

22. 如权利要求21所述的方法、组合物或套组,其特征在于:所述烧结诱导剂是一盐类。

23. 如权利要求21和22中任一项所述的方法、组合物或套组,其特征在于:所述抗衡离子是一阴离子,并且所述离子基团是一阳离子基团或包含一阳离子基团。

24. 如权利要求23所述的方法、组合物或套组,其特征在于:所述抗衡阴离子选自于卤素阴离子、硫酸根阴离子、高氯酸根阴离子、氯酸根阴离子、硝酸根阴离子、羧酸根阴离子、磺酸根阴离子、磷酸根阴离子和膦酸根阴离子所组成的一群组。

25. 如权利要求23所述的方法、组合物或套组,其特征在于:所述抗衡阴离子选自氯化物、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、羧酸盐和对甲苯磺酸盐所组成的一群组。

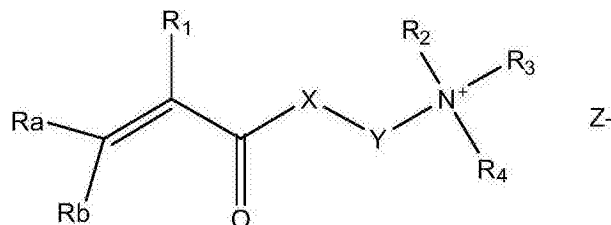
26. 如权利要求23所述的方法、组合物或套组,其特征在于:所述抗衡阴离子是氯离子。

27. 如权利要求21至26中任一项所述的方法、组合物或套组,其特征在于:所述离子基团包含丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、寡聚物和/或聚合物。

28. 如权利要求23至27中任一项所述的方法、组合物或套组,其特征在于:所述阳离子基团是一季铵基团。

29. 如权利要求23至27中任一项所述的方法、组合物或套组,其特征在于:所述离子基团选自于聚(二烯丙基二甲基氯化铵)、带阳离子电荷的聚酰亚胺、聚乙烯亚胺和聚吡咯所组成的一群组。

30. 如权利要求23所述的方法、组合物或套组,其特征在于:所述烧结诱导剂由以下通式表示:



其中:

X是O或NH;

Y是长度为1至20个碳原子的一取代或未取代的烃链;

R₁是H、烷基或环烷基；

R_a和R_b各自独立地为H、烷基或环烷基，

R₂至R₄各自独立地为烷基；以及

Z是阴离子。

31. 如权利要求30所述的方法、组合物或套组，其特征在于：所述Y是未取代的烃链。

32. 如权利要求30所述的方法、组合物或套组，其特征在于：R₂至R₄各自独立地为甲基或乙基。

33. 如权利要求30所述的方法、组合物或套组，其特征在于：R₂至R₄各自为甲基。

34. 如权利要求30至33中任一项所述的方法、组合物或套组，其特征在于：R_a和R_b各自为氢。

35. 如权利要求14至33中任一项所述的方法、组合物或套组，其特征在于：所述烧结诱导组合物还包含一烧结惰性材料。

36. 如权利要求35所述的方法、组合物或套组，其特征在于：所述烧结惰性材料是一可固化材料。

37. 如权利要求1至20中任一项所述的方法、组合物或套组，其特征在于：所述烧结诱导剂选自于铵取代的丙烯酸酯、三甲基铵甲基丙烯酸甲酯氯化物、3-三甲基铵丙基甲基丙烯酸酰胺氯化物和铵取代的丙烯酰胺所组成的一群组。

导电油墨原位烧结的方法和系统

[0001] 相关申请案

[0002] 本案主张的优先权为2015年3月25日提交申请的美国临时专利申请案第62/138,113号,其内容通过引用的方式并入本文整体中。

[0003] 技术领域及背景技术

[0004] 本发明在其一些实施方式中涉及自由成形制造 (freeform fabrication), 并且更具体地, 但不排他地, 涉及在自由成形制造期间一种用于导电油墨原位 (in situ) 烧结的方法和系统。

[0005] 实体自由成形制造 (solid freeform fabrication, SFF) 是通过积层形成步骤直接从计算机数据制造任意形状结构的技术。任何SFF系统的基本操作包括将三维计算机模型切割成薄横截面, 将结果转换成二维位置数据, 并将数据馈送到控制设备, 以分层方式制造三维结构的。

[0006] 积层制造 (additive manufacturing, AM) 包括多种制造技术, 其中逐层分配材料以形成一最终产品。一种积层制造技术被称为三维 (3D) 喷墨打印。在所述技术中, 建构材料被具有一组喷嘴的分配头部所分配, 以将多层沉积在支撑结构上。然后可取决于建构材料, 使用合适的装置使所述多层固化 (cured or solidified)。建构材料可以包括形成物体的建模材料和支撑被建构的物体的支撑材料。

[0007] 各种三维打印技术存在并且例如公开在美国专利号6,259,962、6,569,373、6,658,314、6,850,334、7,183,335、7,209,797、7,300,619、7,225,045和7,500,846以及美国公开申请号20050104241和20060054039中, 所有受让人皆相同, 其内容通过引用并入本文中。

[0008] 用于在一平面基板上打印二维 (2D) 电导电元件的沉积和打印方法也是已知的。例如, 美国专利号8,534,787号公开了一种打印桥 (printing bridge), 其容纳喷墨打印头部, 所述喷墨打印头部在物体上方移动。喷墨打印头包括用于将第一类物质喷射到物体表面上的多个第一喷嘴以及用于将第二类物质喷射到物体表面上的多个第二喷嘴。第一类物质用于打印阻焊图案 (solder mask pattern), 第二类物质用于打印铭刻图案 (legend pattern)。

发明内容

[0009] 根据本发明的一些实施例的一方面, 提供一种制造导电元件的方法, 所述方法由一积层制造系统执行并且包括以下步骤: 将一建模材料分配在一接收介质上以形成一层; 以及在所述建模材料的所述层上分配一导电油墨以形成一导电元件。在本发明的一些示例性实施例中, 所述建模材料包含一烧结诱导剂。

[0010] 根据本发明的一些实施例, 所述导电油墨是不可固化的。

[0011] 根据本发明的一些实施例, 所述导电油墨是可固化的。

[0012] 根据本发明的一些实施例, 所述方法还包括: 在分配所述导电油墨之前部分地固化所述建模材料。

[0013] 根据本发明的一些实施例,所述方法还包括:在分配所述导电油墨之后至少部分地干燥所述导电油墨。

[0014] 根据本发明的一些实施例,所述方法还包括以下步骤:分配一建模材料以在所述导电元件的顶部上形成一层,其中分配在所述导电元件的顶部上的所述建模材料亦包括一烧结诱导剂。

[0015] 根据本发明的一些实施例,所述建模材料是可固化的,但所述烧结诱导剂是不可固化的。

[0016] 根据本发明的一些实施例,所述建模材料是可固化的,并且所述烧结诱导剂是可固化的。

[0017] 根据本发明的一些实施例,所述导电油墨是不可固化的。

[0018] 根据本发明的一些实施例,所述导电油墨是可固化的。

[0019] 根据本发明的一些实施例的一方面,提供一种用于多个三维物体的积层制造的组合物。所述组合物包含一可固化的建模材料和一不可固化的烧结诱导剂,所述不可固化的烧结诱导剂与所述可固化的建模材料混合。

[0020] 根据本发明的一些实施例的一方面,提供一种用于多个三维物体的积层制造的组合物。所述组合物包含一可固化的建模材料和一可固化的烧结诱导剂,所述可固化的烧结诱导剂与所述可固化的建模材料相混合。

[0021] 根据本发明的一些实施例的一方面,提供一种用于一基层制造系统的套组。所述套组分离包装地包括:一导电油墨;以及如上所述用于三维积层制造的组合物,并且可选地在下面进一步详细描述。

[0022] 根据本发明的一些实施例的一方面,提供一种制造一导电元件的方法。所述方法由一积层制造系统执行并且包括以下步骤:将一建模材料分配在一接收介质上以形成一层;以及在所述建模材料的所述层上分配一导电油墨以形成一导电元件,以及在所述层和所述导电元件中的至少一者上分配具有一烧结诱导剂的一烧结诱导组合物。

[0023] 根据本发明的一些实施例的一方面,提供一种制造一导电元件的方法。所述方法由一积层制造系统执行并且包括以下步骤:将一建模材料分配在一接收介质上以形成一层;在所述建模材料的所述层上分配具有一烧结诱导剂的一烧结诱导组合物,以及在所述烧结诱导组合物上分配一导电油墨。根据本发明的一些实施例,所述的方法还包括将所述烧结诱导组合物分配在所述层和所述导电元件的至少一者上。

[0024] 根据本发明的一些实施例,所述烧结诱导组合物至少分配在所述导电元件上。

[0025] 根据本发明的一些实施例,所述烧结诱导剂包含一化合物,选自于自由基可聚合的化合物、阳离子可聚合化合物和阴离子可聚合化合物所组成的一群组。

[0026] 根据本发明的一些实施例,所述烧结诱导剂包含一离子基团和一抗衡离子,所述离子基团为丙烯酸类化合物。

[0027] 根据本发明的一些实施例,所述烧结诱导剂是一盐类。

[0028] 根据本发明的一些实施例,所述抗衡离子是一阴离子,并且所述离子基团是一阳离子基团或包含一阳离子基团。

[0029] 根据本发明的一些实施例,所述抗衡阴离子选自于卤素阴离子(halogen anion)、硫酸根阴离子(sulfate anion)、高氯酸根阴离子(perchlorate anion)、氯酸根阴离子

(chlorate anion)、硝酸根阴离子(nitrate anion)、羧酸根阴离子(carboxylate anion)、磺酸根阴离子(sulfonate anion)、磷酸根阴离子(sulfonate anion)和膦酸根阴离子(phosphonate anion)所组成的一群组。

[0030] 根据本发明的一些实施例,所述抗衡阴离子选自氯化物(chloride)、硫酸盐(sulfate)、硝酸盐(nitrate)、磷酸盐(phosphate)、羧酸盐(carboxylate)和对甲苯磺酸盐(p-toluenesulfonate)所组成的一群组。

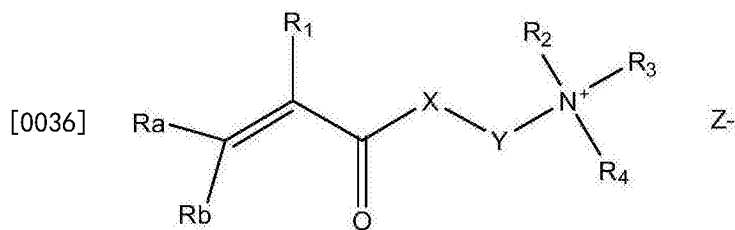
[0031] 根据本发明的一些实施例,所述抗衡阴离子是氯离子。

[0032] 根据本发明的一些实施例,所述离子基团包含丙烯酸酯(acrylate)、甲基丙烯酸酯(methacrylate)、丙烯酰胺(acrylamide)、甲基丙烯酰胺(methacrylamide)、寡聚物和/或聚合物。

[0033] 根据本发明的一些实施例,所述阳离子基团是一季铵基团(quaternary ammonium group)。

[0034] 根据本发明的一些实施例,所述离子基团选自于聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(poly(diallyldimethylammonium chloride))、带阳离子电荷的聚酰亚胺(polyimide)、聚乙烯亚胺(polyethyleneimine)和聚吡咯(polypyrrole)所组成的一群组。

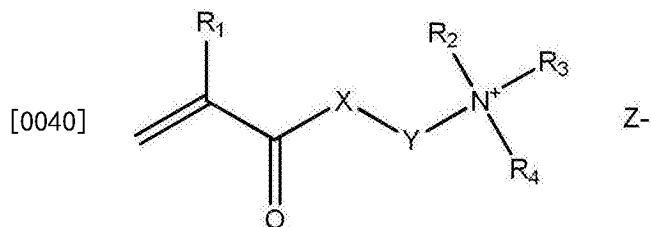
[0035] 根据本发明的一些实施例,所述烧结诱导剂由以下通式表示:



[0037] 其中:

[0038] X是O(在此情况下所述诱导剂是丙烯酸酯(acrylate)衍生物)或NH(在此情况下所述诱导剂是丙烯酰胺(acrylamide)衍生物);Y是长度为1至20个碳原子的一取代或未取代的烃链;R1是H(在此情况下所述盐是丙烯酸酯衍生物或丙烯酰胺衍生物)、烷基,优选地为甲基(CH3)(在此情况下盐是甲基丙烯酸酯(methacrylate)衍生物或甲基丙烯酰胺(methacryamide)衍生物)或环烷基;Ra和Rb各自独立地为氢(H)、烷基或环烷基,并且优选地各Ra和Rb是氢(H),R2至R4各自独立地为烷基,任选地为C₁₋₄烷基,以及Z是阴离子,如本文所述。

[0039] 根据本发明的一些实施例,所述烧结诱导剂由以下通式表示:



[0041] 其中:

[0042] X是O或NH;Y是长度为1至20个碳原子的一取代或未取代的烃链;R1是H(在此情况下所述盐是丙烯酸酯衍生物)、烷基,优选地为甲基(CH3)(在此情况下盐是甲基丙烯酸酯衍生物)或环烷基;R2至R4各自独立地为烷基,任选地为1至4个碳原子的烷基,以及Z是阴离子。

根据本发明的一些实施例,Y是未取代的烃链。根据本发明的一些实施例,R₂至R₄各自独立地为甲基或乙基。根据本发明的一些实施例,R₂至R₄各自为甲基。

[0043] 根据本发明的一些实施例,所述Y是未取代的烃链。

[0044] 根据本发明的一些实施例,R₂至R₄各自独立地为甲基或乙基。

[0045] 根据本发明的一些实施例,R₂至R₄各自为甲基。

[0046] 根据本发明的一些实施例,R_a和R_b各自为氢。

[0047] 根据本发明的一些实施例,所述烧结诱导组合物还包含一烧结惰性材料。

[0048] 根据本发明的一些实施例,所述烧结惰性材料是一可固化材料。

[0049] 根据本发明的一些实施例,所述烧结诱导剂选自于铵取代的丙烯酸酯(ammonium-substituted acrylate)、三甲基铵甲基丙烯酸甲酯氯化物(trimethyl ammonium methyl methacrylate chloride)、3-三甲基铵丙基甲基丙烯酰胺氯化物(3-trimethyl ammonium propyl methacrylamide chloride)和铵取代的丙烯酰胺(ammonium-substituted acrylamide)所组成的一群组。

[0050] 除非另有定义,否则所有本文使用的技术和/或科学术语与本发明所属领域的通常技术人员所理解的具有相同含义。尽管与本文所描述的类似或相同的方法或材料可以用于实践或测试本发明的实施例,但是仍将示例性的方法和/或材料描述如下。在冲突的情况下,以专利说明书所包含的定义为主。此外材料、方法和实施例仅是用于说明,而非旨在必然性地限制各自实施例。

[0051] 本发明实施例的方法和/或系统的实现可以涉及手动地或自动地执行或完成所选择的任务或其组合。此外,根据本发明实施例的方法和/或系统的实际仪器和设备,若干所选择的任务可以通过硬件、软件或固件或其组合使用一操作系统来实现。

[0052] 例如,根据本发明的实施例用于执行所选择的任务的硬件可以被实现为芯片或电路。至于软件,根据本发明的实施例所选择的任务可实施为多个软件指令,使用任何合适的作业系统通过一电脑执行。在本发明的一示例性实施例中,根据如本文所述的系统和/或方法的示范性实施例的一或多个任务通过一数据处理器执行,诸如用于执行多个指令的一计算平台。可选地,数据处理器包括用于存储指令和/或数据的一易失性存储器(volatile storage)和/或用于存储指令和/或数据的非易失性存储器(non-volatile storage),例如磁性硬盘和/或可移除的介质。

[0053] 任选地,设置一网络连接。可选地设置显示器和/或使用用户输入装置,诸如键盘或鼠标。

附图说明

[0054] 本发明在本文中仅以示例性的方式描述,并参考附图。现在具体详细地参照附图,重要的是其所显示的细节是通过示例的方式,仅仅是用于说明及讨论本发明的实施例。在这点上,当将说明结合附图,如何可具体实践出本发明的实施例对于领域技术人员是显而易见的。

[0055] 在图式中:

[0056] 图1A和图1B是根据本发明的一些实施例中,积层制造系统的一示意性框图;

[0057] 图2是根据本发明的各种示例性实施例中,制造导电元件的方法的一流程图;

[0058] 图3是根据本发明的一些实施例中,由建模材料所制成的层的一示意图,所述建模材料承载由导电油墨制成的导电元件;

[0059] 图4是根据本发明的一些实施例中,由多层建模材料形成的一物体,以及嵌入其中的多个导电元件的一示意图;

[0060] 图5是根据本发明的一些实施例中,由多层建模材料、多个导电元件以及一电器或电子装置所形成的一物体的一示意图;以及

[0061] 图6A至图6E是根据本发明的一些实施例中,执行实验期间所撷取的多个影像。

具体实施方式

[0062] 本发明在其一些实施方式中涉及自由成形制造 (freeform fabrication), 并且更具体地, 但不排他地, 涉及在自由成形制造期间一种用于导电油墨原位 (in situ) 烧结的方法和系统。

[0063] 在说明本发明至少一种详实施例之前, 应当理解的是, 本发明不只限于应用到下面的说明中所阐述的细节或通过实施例举例说明的细节。本发明能够实施成为其它的实施例或以各种方式被实践。

[0064] 本实施例的方法和系统通过与对象的形状对应的配置图案形成多个层, 根据计算机物体数据以分层方式制造三维物体。所述计算机物体数据可以是任何已知格式, 包括但不限于一标准镶嵌语言 (standard tessellation language, STL) 或一立体光刻轮廓 (stereo lithography contour, SLC) 格式、虚拟现实建模语言 (virtual reality modeling language, VRML)、积层制造文件 (additive manufacturing file, AMF) 格式、图形交换格式 (drawing exchange format, DXF)、多边形文件格式 (polygon file format, PLY) 或适用于计算机辅助设计 (computer-aided design, CAD) 的任何其他格式。

[0065] 这里使用的术语“物体 (object)”是指整个物体或其一部分。

[0066] 各层由积层制造装置所形成, 其扫描一二维表面并对其进行图案化。在扫描的同时, 装置到达于二维层或表面上的多个目标位置, 并且针对各个目标位置或一组目标位置决定目标位置或目标位置组是否被建构材料占据, 以及决定哪种类型的建构材料将被递送到其中。根据表面的计算机图像所做出决定。

[0067] 在本发明的优选实施例中, 积层制造包括三维打印, 更优选三维喷墨打印。在这些实施例中, 建构材料从具有一组多个喷嘴的分配头部分配, 以将建构材料分层沉积在支撑结构上。因此, 积层装置将建构材料分配到将被占用的目标位置, 并使其他目标位置维持空的 (void)。所述装置通常包括多个分配头部, 每个分配头部可以构造用以分配不同的建构材料。因此, 不同的建构材料可以占用不同的目标位置。建构材料的类型可以分为两大类: 建模材料和支撑材料。支撑材料作为一支撑基质 (supporting matrix) 或结构, 用于在制造过程和/或其它目的 (例如提供中空或多孔物体) 期间支撑物体或物体部件。支撑结构可以额外包括建模材料元件, 例如为进一步的支撑力量。

[0068] 建模材料通常是一种配制成用于积层制造的组合物, 其能够独立地形成三维物体, 即不需要与任何其他物质混合或组合。

[0069] 最终的三维物体由一建模材料制成、或多个建模材料的组合制成、或建模材料和支撑材料的组合制程、或其改性 (例如固化后) 的组合制成。所有这些操作对于实体自由形

式制造领域的技术人员来说都是公知的。

[0070] 在本发明的一些示例性实施例中,通过分配两种或更多种不同建模材料来制造物体,各种材料来自积层制造的不同分配头部。在打印头部的相同行程期间,材料可选地且优选地沉积在多个层中。根据物体的期望特性来选择层内的材料和材料的组合。

[0071] 在图1A至图1B中显示根据本发明的一些实施例中适用于一物体112的积层制造系统110的代表性且非限制性的示例。系统110包括具有一分配单元121的积层制造装置114,所述分配单元121包括多个分配头部。如图1B所示,各个头部优选地包括一或多个喷嘴122的阵列。如图1B所示,液体建构材料124通过喷嘴而被分配。

[0072] 装置114优选地但非强制性地为一三维打印装置,在此情况下,所述多个分配头部是多个打印头部,并且建构材料通过喷墨技术而被分配。这不一定是这样的情况,因为对于一些应用,所述积层制造装置可能不需要采用三维打印技术。根据本发明的各种示例性实施例所构想的积层制造装置的代表性实例包括,但不限于,基于粘合剂喷射粉末的装置(binder jet powder based apparatus),熔融沉积建模装置(used deposition modeling apparatus)和熔融材料沉积装置(fused material deposition apparatus)。

[0073] 各分配头部可选地且优选地经由一建构材料储存器所供给,所述建构材料储存器可选地包括温度控制单元(例如温度传感器和/或加热装置)和材料水平传感器。为了分配建构材料,例如在压电喷墨打印技术(piezoelectric inkjet printing)中那样,将电压信号施加到分配头部以经由多个分配头部喷嘴选择性地沉积材料液滴。各个头部的分配速度取决于喷嘴的数量、喷嘴的类型和所施加的电压信号速率(频率)。这种分配头对于固体自由成形制造领域的技术人员是已知的。

[0074] 优选地但非强制性地,分配喷嘴或喷嘴阵列的总数被选择为一半分配喷嘴被指定为分配支撑材料,并且一半分配喷嘴被指定为分配建模材料,即喷射建模材料的喷嘴数量与喷射支撑材料的喷嘴数量相同。在图1A的代表性例子中,显示四个分配头部121a、121b、121c和121d。各头部121a、121b、121c和121d具有一喷嘴阵列。在此示例中,头部121a和121b可以指定为建模材料,头121c和121d可以指定为支撑材料。因此,头部121a可以分配第一建模材料,头部121b可以分配第二建模材料,并且头部121c和121d都可以分配支撑材料。在另一替代性实施例中,头部121c和121d例如可以组合在具有两个喷嘴阵列的单一头部中,用于沉积支撑材料。

[0075] 然而应该理解的是,此意图并非限制本发明的范围,并且建模材料沉积头部(建模头部)的数量和支撑材料沉积头部(支撑头部)的数量可以不同。通常选择建模头部的数量、支撑头部的数量和各头部中喷嘴的数量,以提供支撑材料的最大分配速率与建模材料的最大分配速率之间的一预定比率a。优选地选择所述预定比率a的数值,以确保在各制造层,建模材料的高度等于支撑材料的高度。a的典型数值约为0.6至约1.5。

[0076] 如本文所使用的术语“约”是指 $\geq 10\%$ 。

[0077] 例如对于 $a=1$,当操作所有造型头部和支撑头部时,支撑材料的总分配速率通常与造型材料的总分配速率相同。

[0078] 在优选实施例中,存在M个建模头部,各具有p个喷嘴的m个阵列,以及S个支撑头部,各具有q个喷嘴的s个阵列,使得 $M \times m \times p = S \times s \times q$ 。所述 $M \times m$ 个建模阵列的各者和所述 $S \times s$ 个支撑阵列的各者可被制造为单独的物理单元,其可以从阵列组中组装和拆卸。在所

述实施例中,每个这样的阵列可选地且优选地包括一温度控制器和其自身的材料水平传感器,并且为了本身的操作,接收一各自控制的电压。

[0079] 装置114可以进一步包括一硬化装置324,所述硬化装置324可以包括任何配置为发出光、热或类似物的装置,所述装置可以使沉积的材料硬化。例如取决于所使用的建模材料,硬化装置324可以包括一或多个辐射源,其例如可以是紫外光或可见光或红外光灯,或其他电磁辐射源或电子束源。在本发明的一些实施例中,硬化装置324用于固化(curing or solidifying)模材料。

[0080] 分配头部和辐射源优选地安装在框架或块体128中,所述框架或块体128优选地可操作地在作为工作表面的托盘360上往复移动。在本发明的一些实施例中,辐射源被安装在块体中,使得它们在分配头部后面跟随,以至少部分固化刚刚由分配头部所分配的材料。托盘360水平放置。根据惯例,选择X-Y-Z笛卡尔坐标系,使得X-Y平面平行于托盘360。托盘360优选地构造成垂直(沿着Z方向)移动,通常为向下移动。在本发明的各种示例性实施例中,装置114还包括一或多个调平装置132,例如一辊326。调平装置326用于连续层在其上形成之前拉直、平整和/或建立新形成的层的厚度。调平装置326优选地包括废物收集装置136,用于收集在调平期间产生的过量材料。废物收集装置136可以包括将材料输送到废物箱(waste tank)或废料筒(waste cartridge)的任何机构。

[0081] 在使用中,单元121的分配头部在扫描方向(在本文称为X方向)上移动,并且在其通过托盘360的过程中选择性地以一预定配置分配建构材料。建构材料通常包括一或多种类型的支撑材料和一或多种类型的建模材料。在单元121的多个分配头部的通过之后,通过辐射源126固化建模材料。在头部的反向通过时,返回到刚刚沉积的层的起始点,可以按照一预定配置进行额外地分配建构材料。在分配头部的前向和/或后向通过时,由此形成的层可以通过调平装置326校直,校准装置326优选地遵循分配头部向前和/或向后运动的路径。一旦所述分配头部沿着X方向返回其起始点,它们可以沿着一指向方向(在这里被称为Y方向)移动到另一位置,并且继续沿着X方向往复移动来建立相同的层。或者,分配头部可以在正向和反向运动之间或者在多于一次正反向运动之后沿Y方向移动。由分配头部执行多个系列扫描以完成单一层,在本文中被称作单一扫描周期。

[0082] 一旦完成所述,根据随后要打印的层的期望厚度,托盘360沿Z方向降低到预定的Z水平。以分层方式重复所述过程形成三维物体112。

[0083] 在另一实施例中,在所述层内,于单元121的分配头部的前向和反向通过之间,托盘360可以在Z方向上移位。进行这样的Z位移是为了使调平装置与表面在一方向上接触并防止在另一方向上的接触。

[0084] 系统110可选地并且优选地包括建构材料供应系统330,建构材料供应系统330包括建构材料容器或卡匣(cartridge)并且将多个建构材料供应到制造装置114。

[0085] 控制单元340控制制造装置114,并且可选地并且优选地还提供系统330。控制单元340通常包括被配置为执行控制操作的电子电路。控制单元340优选地与一数据处理器154通信,所述数据处理器154根据计算机物体数据(例如以标准镶嵌语言(standard tessellation language, STL)格式等的形式,在计算机可读介质上所表示的CAD配置)发送关于制造指令的数字数据。通常地,控制单元340控制施加到各分配头部或喷嘴阵列的电压,以及相应打印头部中的建构材料的温度。

[0086] 处理器154例如可以包括一中央处理单元处理器(CPU)、芯片或任何合适的计算装置、存储器和存储单元。存储器例如可以包括随机存取存储器(random access memory, RAM)、只读存储器(read only memory, ROM)、动态随机存取存储器(dynamic RAM, DRAM)、同步动态随机存取存储器(synchronous DRAM, SD-RAM)、双倍数据速率(double data rate, DDR)存储器芯片(memory chip)、快闪存储器(flash memory)、易失性存储器(volatile memory)、非易失性存储器(non-volatile memory)、高速缓冲存储器(cache memory)、缓冲器(buffer)、短期存储器单元(short term memory unit)、长期存储器单元(long term memory unit)或其他合适的存储器单元或存储单元。存储器可包括多个可能不同的存储单元。

[0087] 存储器可以包括可执行代码,例如应用程序(application)、程序(program)、进程(process)、任务(task)或脚本(script)。根据本文描述的实施例,可执行代码可以包括用于控制系统110制造三维物体的代码或指令。例如,存储器可以包括用于创建所述层的代码,例如使用分配建构材料和硬化建构材料的分配头部。所述代码还可以包括分配导电油墨以在所述层上形成一导电元件。

[0088] 一旦制造数据被加载到控制单元340,其可以在没有用户干预的情况下运行。在一些实施例中,例如控制单元340使用数据处理器154或使用与单元340通信的用户界面116来接收来自操作者的额外输入。用户界面116可以是本领域中已知的任何类型,例如但不限于键盘,触摸屏等。例如控制单元340可以接收一或多个建构材料类型和/或属性,例如但不限于颜色、特性扭曲和/或转变温度、粘度、电特性、磁性特性作为额外输入。其他属性和属性组合也是可以预期的。

[0089] 将认知到的是,用户界面116中可以包括任何合适数量的输入装置。用户界面116可以进一步包括输出装置,诸如一或多个显示器、扬声器和/或任何其他合适的输出装置。应该认知到,用户界面116中可以包括任何合适数量的输出装置。任何适用的输入/输出(I/O)装置可以连接到控制器340。例如,有线或无线网络介面卡(network interface card, NIC),调制解调器(modem)、打印机或传真机,通用串行总线(universal serial bus, USB)装置或外部硬盘驱动器可被包括在用户界面116中。

[0090] 一些实施例考虑了通过分配来自不同分配头部的不同材料来制造物体。这些实施例尤其提供了一种能力,所述能力可从给定数量的材料中选择材料并限定所选材料及其特性的期望组合。根据本发明实施例,定义了每个材料与所述层的沉积的空间位置,以实现不同材料占据不同三维空间位置,或者实现通过两种或更多种不同材料占据基本上相同的三维位置或相邻的三维位置,以允许所述层内的材料的后沉积空间组合(post deposition spatial combination),由此在相应的一或多个位置处形成复合材料。

[0091] 建模材料的任何后期沉积组合或混合物是可预期。例如,一旦分配了某种材料,其可以保持原始属性。然而,当建模材料与在相同或附近位置被分配的另一种建模材料或其他分配材料同时分配时,形成具有与分配材料不同性质的不同性质的复合材料。

[0092] 因此,本实施例可根据期望表征物体的各部分的性质,在物体的不同部分中沉积各种的材料组合以及制造由多种不同材料组合所构成的物体。

[0093] 诸如系统110之类的积层制造系统的原理和操作的进一步细节,可在美国公开申请号20100191360中找到,其内容通过引用结合于此。

[0094] 在本发明的一些实施例中,积层制造系统用于选择性地分配建模材料和导电油墨,以在建模材料层上形成导电元件。积层制造系统可选地且优选地被操作以形成一层状三维物体,其包括在沉积所述多个层期间所形成的导电图案。本发明的实施例可以用于沿着任何方向形成图案化材料的多个片段(例如,多个导电片段),包括水平方向(平面内或平行于水平面),相对于水平面的倾斜方向,以及垂直方向(垂直于水平方向)。

[0095] 在一些实施例中,电性或电子组件可在沉积过程期间插入到三维物体内部,诸如微芯片、电池、灯或PCB,同时通过选择性地沉积导电材料来建立到达电性装置或电子组件的电性连接,所述导电材料在建构材料的沉积过程中形成电性接触。

[0096] 在一些实施例中,导电材料被间歇地分配以形成多个互连的导电元件。每个导电元件的厚度优选地不同于建构材料沉积层的厚度。通常,导电元件的厚度比建模材料层的厚度小至少3倍或至少5倍,或至少10倍或至少50倍,图案元件被分配在所述建模材料层上方或下方。例如,建构(建模或支撑)材料的多个层可以具有5至1000微米的厚度,更优选10至100微米,而导电元件可以具有0.1至100微米的厚度,更优选地0.1至10微米,更优选地0.1至5微米,更优选地0.1至3微米。

[0097] 导电油墨优选包含导电颗粒,任选且优选地为分散在一液体溶剂中导电的(例如金属)微米颗粒或纳米颗粒。在本发明的一些实施例中,所述液体溶剂是不可固化的,并且在本发明的一些实施方式中,所述液体溶剂是可固化的。当溶剂蒸发时,所述油墨占据的区域的厚度例如减小到上述厚度范围。导电油墨任选且优选地包含配制助剂(formulation aides),例如分散稳定剂(dispersion stabilizers)、乳化剂(emulsifiers)、润湿和流变添加剂(wetting and rheological additives)等。

[0098] 根据本发明的一些实施例中使用的颗粒是具有纳米尺度的至少一尺寸的固体颗粒,例如约0.1至约900纳米、或约0.1至约500纳米的平均尺寸、约0.1至约100纳米、约0.1至约10纳米、或0.1至约5纳米、或约1至约10纳米、或约10至约30纳米、或约10至约100纳米。在本发明的一些实施例中,所述颗粒具有约1至约100微米的粒径。

[0099] 所述颗粒可以是任何形状或形式,包括,但不限于,杆状(例如纳米棒),球形颗粒、线状(例如纳米线状)、片状(例如纳米片状)、量子点以及核-壳粒子(core-shell particle)等。当颗粒通常是球形时,粒径是指球体的直径。当颗粒不是球形时,颗粒大小是指颗粒的最大维度尺寸。

[0100] 所述颗粒可以由一金属所组成,选自于元素周期表中d区的IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB或IIB族金属。在一些实施例中,所述颗粒包含一或多种元素,选自于Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Tc、Ru、Mo、Rh、W、Au、Pt、Pd、Ag、Mn、Co、Cd、Hf、Ta、Re、Os、Al、Sn、In、Ga和Ir。在一些实施方式中,所述颗粒包含选自Cu、Ni、Ag、Au、Pt、Pd、Al、Fe、Co、Ti、Zn、In、Sn和Ga的一种或多种元素。在一些实施例中,所述颗粒包含一或多种元素,选自于Cu、Ni和Ag。在一些实施例中,所述颗粒包含一种或多种元素,选自于Ag和Cu。在一些实施例中,所述颗粒包括Ag。

[0101] 在本发明的各种优选实施例中,建构材料的后分配过程不同于导电油墨的后分配过程。例如,建构(建模、支撑)材料在被分配之后通常被硬化或固化,如上文进一步详述。导电油墨任选且优选地被干燥以蒸发溶剂。由于导电油墨中存在各种组分,干燥可导致导电性降低,所述组分在颗粒之间形成绝缘层。在这些情况下,导电油墨较佳地被烧结(sinter)

以使其中的导电颗粒固结 (consolidate)。

[0102] 在本发明的各种示例性实施例中,使用化学烧结。化学烧结的一优点是不需要在分配块体中使用烧结装置。化学烧结的另一优点是减少了建构材料暴露不必要的辐射量,并且这可能导致建构材料层的形状变形。

[0103] 化学烧结任选且优选地通过将被分配的导电元件与选择用于诱导烧结的物质接触来实现。所述物质可以任选和优选地包括选自自由基可聚合化合物、阳离子可聚合化合物和阴离子可聚合化合物的化合物,如下文有更详细描述。

[0104] 所述物质可以提供作为一独立组合物,从基层制造系统的单独分配头部所分配。可选地或另外地,所述物质可以被提供为包含(例如混合)在非导电材料中的烧结剂。

[0105] 当所述非导电材料中含有一烧结诱导剂时,在建模材料固化完成之前,导电油墨可选择并优选地分配在建模材料层上,以使导电油墨中的颗粒与建模材料中的烧结诱导剂接触。可替代地、更优选地、或另外地,可以将含有烧结诱导剂的非导电材料施加到导电元件上。这可以在导电油墨干燥后,导电油墨部分干燥后(例如,导电油墨蒸发大约10%至90%的溶剂之后),或导电油墨分配之后和干燥之前,立即完成。

[0106] 优选地,非导电建模材料中的烧结诱导剂是不可固化的。本发明人发现,将不可固化组分与可固化建模材料结合是有利的,因为它们通过使不可固化的试剂与导电油墨反应而促进更好的化学烧结。

[0107] 本发明的实施例考虑了UV反应性的烧结诱导剂(例如UV可固化的)和非UV反应性的(非UV可固化的)烧结诱导剂。

[0108] 在本发明的各种示例性实施例中,所述烧结诱导组合物或试剂包含一离子基团。这允许通过电荷交换反应降低油墨中导电颗粒的静电稳定性。优选地,所述烧结诱导组合物或试剂包含一离子基团和一抗衡离子,所述离子基团任选并且优选为丙烯酸单体(acrylic monomer)或衍生物,其中离子基团用作为一载体,并且抗衡离子用于去偶联(decoupling)或抑制(suppressing)分散剂分子偶联到导电颗粒,从而允许它们固结(consolidate)。

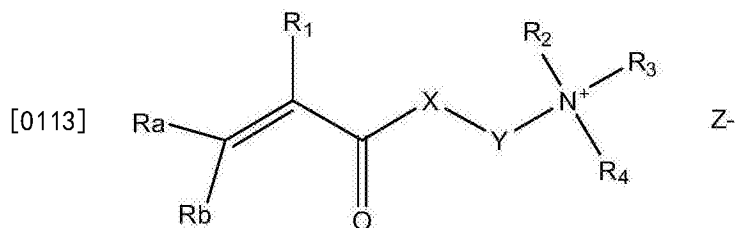
[0109] 在本发明的各种示例性实施例中,抗衡离子是阴离子,离子基团是阳离子的,即离子基团是阳离子基团或包含阳离子基团。烧结诱导剂可以任选且优选地选自盐类。

[0110] 抗衡阴离子可以例如是卤阴离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和/或 I^-)、硫酸根阴离子(SO_4^{2-} 和/或 RSO_4^- ,其中R是氢、烷基、环烷基或芳基、优选为氢)、高氯酸根阴离子(ClO_4^-)、氯酸根阴离子(ClO_3^-)、硝酸根阴离子(NO_3^-)、羧酸根阴离子(例如 RCO_2^- ,其中R为烷基、环烷基或芳基,优选为烷基)、磺酸根阴离子(例如 SO_3^{2-} 或 RSO_3^- ,其中R为氢、烷基、环烷基或芳基,优选地,烷基提供链烷磺酸盐(alkanesulfonate),如甲磺酸根阴离子,或芳基例如提供对甲苯磺酸根阴离子(p-toluenesulfonate anion))、磷酸根阴离子(phosphate anion, $P(=O)-O_3^{3-}$ 和/或 $P(=O)(OR)O_2^{2-}$ 和/或 $P(=O)(OR)_2O^-$,其中R是氢、烷基、环烷基或芳基)、膦酸根阴离子(phosphonate anion, $R'P(=O)-O_2^{2-}$ 和/或 $R'P(=O)(OR)O^-$,其中R为氢、烷基、环烷基或芳基)抗衡阴离子选自氯离子、硫酸根、硝酸根、磷酸根、羧酸根(如乙酸根)和卤素。在一些实施例中,抗衡阴离子为氯离子。

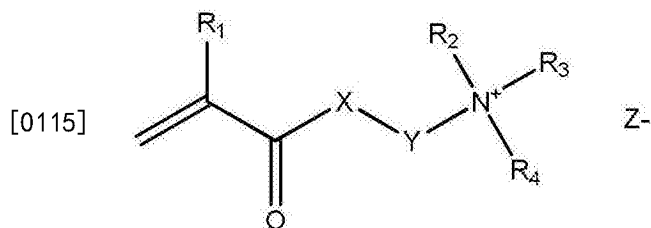
[0111] 本发明的实施案涵盖各种丙烯酸酯(acrylates)、甲基丙烯酸酯(methacrylates)、丙烯酰胺(acrylamides)、甲基丙烯酰胺(methacrylamides)及其低聚物

和聚合物,在此统称为丙烯酸(acrylic)或(甲基)丙烯酸化合物((meth)acrylic compounds),其含有一或多个带电荷基团,优选为带正电荷的基团(阳离子基团)。适用于本发明实施例的阳离子基团的代表性实例包括但不限于季铵基团(quaternary ammonium group)。

[0112] 在一些实施例中,包含阴离子(例如本文所述)和阳离子的丙烯酸类化合物的盐由以下通式表示:



[0114] 其中X是O(在此情况下所述诱导剂是丙烯酸酯衍生物)或NH(在此情况下所述诱导剂是丙烯酰胺衍生物);Y是长度为1至20个碳原子的一取代或未取代的烃链;R₁是H(在此情况下所述盐是丙烯酸酯衍生物或丙烯酰胺衍生物)、烷基,优选地为甲基(CH₃)(在此情况下盐是甲基丙烯酸酯衍生物或甲基丙烯酰胺衍生物)或环烷基;Ra和Rb各自独立地为氢(H)、烷基或环烷基,并且优选地各Ra和Rb是氢(H),R₂至R₄各自独立地为烷基,任选地为C₁₋₄烷基,以及Z是阴离子。在一些实施例中,包含阴离子(例如本文所述)和阳离子的丙烯酸类化合物的盐由以下通式表示:



[0116] 其中:

[0117] X是O或NH,如本文所述;

[0118] Y是长度为1至20个碳原子的取代或未取代的烃链;

[0119] R₁是H或烷基,优选为CH₃,如本文所述;

[0120] R₂至R₄各自独立地为烷基;和

[0121] Z是阴离子,如本文所述。

[0122] 在一些实施例中,Y是未取代的烃链(亚烷基,alkylene)。

[0123] 在一些实施例中,Y的长度为1至10个碳原子。在一些实施例中,Y的长度为1至4个碳原子。在一些实施例中,Y的长度为2或3个碳原子(例如,-CH₂CH₂-or-CH₂CH₂CH₂-)。

[0124] 在一些实施例中,R₁是CH₃。

[0125] 在一些实施例中,R₂至R₄各自独立地为甲基或乙基。在一些实施方案中,R₂至R₄各自是甲基。

[0126] 可以用作烧结诱导剂的丙烯酸类化合物的代表性实例包括,但不限于,铵取代的丙烯酸酯(ammonium-substituted acrylate,例如Adamquat MQ 80),三甲基铵甲基丙烯酸甲酯氯化物(trimethyl ammonium methyl methacrylate chloride,例如Visiomer TMAEMC),3-三甲基丙基铵(例如Visiomer MAPTAC30)和铵取代的丙烯酰胺(例如DMPAAQ,

例如Rahn, RCX-14/705)。

[0127] 可以用作为一烧结诱导剂的物质包括可自由基聚合的化合物 (free-radical polymerizable compounds), 可以在可聚合的反应性官能基团中选择, 例如 (甲基) 丙烯酸 ((meth) acrylic) 和甲基 (丙烯酰基) 酰胺 (meth (acryl) amide) 官能基团。

[0128] 术语“(甲基) 丙烯酸 ((meth) acrylic)”或“(甲基) 丙烯酸酯 ((meth) acrylate)”及其变体 (diversion) 是指丙烯酸和甲基丙烯酸化合物。

[0129] 可自由基聚合的化合物可包括 (甲基) 丙烯酸 ((meth) acrylic) 或甲基 (丙烯酰基) 酰胺 (meth (acryl) amide) 单体、(甲基) 丙烯酸或 (甲基) 丙烯酰胺低聚物 (oligomers)、甲基丙烯酸或 (甲基) 丙烯酰胺聚合物 (polymers) 及其任何组合。上文已描述了此化合物的示例。

[0130] 可以用作烧结诱导剂的物质可以包括阳离子可聚合单体, 例如根据环氧化合物 (epoxide compounds)、氧杂环丁烷 (oxetane)、乙烯基醚和/或低聚物 (vinyl ether and/or oligomers), 带有阳离子部分的单体, 例如可以是季铵盐 (quaternary ammonium salt)。环氧化合物的非限制性实例包括缩水甘油基三甲基氯化铵 (glycidyl trimethylammonium chloride)。

[0131] 可以用作为一烧结诱导剂的物质可选地或额外地包括异氰酸酯化合物 (isocyanate compounds), 任选且优选地具有用于聚氨酯化学 (polyurethane chemistry) 的季铵基团 (quaternary ammonium groups), 以及/或者基于己内酰胺的化合物 (caprolactam based compounds), 任选且优选地具有用于阴离子聚合的季铵基团。

[0132] 阳离子基团的额外的实例包括, 但不限于, 聚 (二烯丙基二甲基氯化铵) (poly (diallyldimethylammonium chloride))、带阳离子电荷的聚酰亚胺 (cationically charged polyimides)、聚乙烯亚胺 (polyethyleneimine) 和聚吡咯 (polypyrroles)。

[0133] 在本文所述的任何实施例中的一些中, 所述烧结诱导剂形成一烧结诱导组合物。在这些实施例的一些中, 例如当烧结诱导剂是如本文所述的带有季铵基团的一丙烯酸类化合物时, 这样的组合物可能表现出高粘度, 这可能限制其在三维喷墨打印工艺中的使用。这种丙烯酸类化合物可能进一步表现出相对较低的反应性, 其可能影响其三维建构能力。

[0134] 为了提高这种烧结诱导组合物的性能, 可以在烧结诱导组合物中加入对烧结呈惰性的“非活性 (non-active)”材料, 这样的材料在本文也被称为烧结惰性材料 (sintering inert materials)。在一些实施例中, 所述烧结惰性材料是一可固化材料。在一些实施例中, 所述烧结惰性材料是一UV可固化材料。可替代地, 烧结惰性材料是可自由基聚合的材料, 或是可通过阳离子聚合进行聚合。

[0135] 在一些实施方案中, 所述烧结诱导组合物中烧结惰性材料的量为占组合物总重量的至少20%、至少30%、至少40%、至少45%、至少50%、至少55%、至少60重量%。

[0136] 在一些实施方案中, 所述烧结惰性材料是亲水性的并且优选地与盐中的可聚合离子基团 (例如与季铵丙烯酸化合物, quaternary ammonium acrylic compounds) 相容。

[0137] 烧结惰性材料的非限制性实例包括单官能或多官能 (例如二官能、三官能等) 丙烯酸酯 (acrylates) 或甲基丙烯酸酯 (methacrylates), 例如丙烯酰吗啉 (acryloyl morpholine, ACMO)、丙烯酸羟乙酯 (hydroxyethyl acrylate, BASF)、羟乙基丙烯酰胺 (hydroxyethyl acrylamide, Rahn) (HEAA)、二丙烯酸酯 (polyethylene glycol

diacrylate, Sartomer, SR344)、乙氧基化三羟甲基丙烷丙烯酸酯(ethoxylated trimethylol propane acrylate, Sartomer, SR415)、丙烯酸羟乙酯(hydroxyethyl acrylate), 双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯(bisphenol A ethoxylated dimethacrylate, Sartomer, SR9036)等。

[0138] 烧结惰性材料的额外非限制性实例包括单官能或多官能(例如二官能, 三官能等)乙烯基醚(vinyl ethers), 如羟基丁基乙烯基醚(hydroxybutyl vinyl ether, HBVE)、乙基乙烯基醚(ethyl vinyl ether)、丁二醇乙烯基醚(butanediol vinyl ether)、二甘醇二乙烯基醚(diethyleneglycol divinyl ether)、三甘醇二乙烯基醚(triethyleneglycol divinyl ether)等等。

[0139] 在本文所述的任何实施例中的一些中, 当烧结诱导组合物包含可固化材料(例如可固化的烧结诱导剂和/或烧结惰性可固化的材料)时, 所述组合物还包含一引发剂以引发聚合。

[0140] 在一些实施例中, 引发剂用于引发自由基聚合, 并且在一些实施例中, 其为可通过UV照射而活化的光引发剂。

[0141] 在一些实施例中, 自由基光引发剂适于使用中压汞灯(medium pressure mercury lamp)的UV活化。

[0142] 光引发剂可以是单一化合物或两种或更多种化合物的组合, 形成一引发体系。合适的UV自由基引发剂的非限制性实例是1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propane-1-one)可从Ciba Specialty Chemicals (Switzerland)购得, 商品名称为IGRACURE I-2959。也可以使用其他 α -羟基酮(α -hydroxy ketones), 包括Ciba公司的Darocure 1173、Irgacure184, 以及酰基膦(acyl phosphines), 包括Darocur TPO。

[0143] 当烧结诱导剂不具有UV反应性时, 可以选自于一盐所组成的一群组, 例如, 但不限于KCl、NaCl、MgCl₂、AlCl₃、LiCl、CaCl₂、有机或无机酸, 例如HCl、H₂SO₄、HNO₃、H₃PO₄以及有机或无机碱, 例如氨、有机胺(例如氨基甲基丙醇(aminomethyl propanol, AMP)、NaOH和KOH)。

[0144] 在一些实施例中, 所述烧结处于一室温(例如约25℃), 并且在本发明的一些实施例中, 所述烧结处于所述积层制造系统的操作温度下, 例如约40℃至约50℃。也可考虑更高的温度。

[0145] 图2是根据本发明的各种示例性实施例中一种制造导电元件的方法的流程图。所述方法可以由一积层制造系统执行(例如系统110)。优选地, 所述方法由三维喷墨打印系统执行。

[0146] 应该理解的是, 除非另有定义, 本文以下文描述的操作可以在许多执行组合或顺序同时或依序执行。具体而言, 流程图的顺序不应被视为限制。例如出现在下面的描述中或以一特定顺序出现在流程图中的两个或更多个的操作可以以不同的顺序(例如相反的顺序)执行, 或本质上同时执行。此外, 以下描述的若干操作是可选择的, 并且可以不执行的。

[0147] 所述方法从步骤10开始, 并继续到步骤11, 在此建模材料被分配在一接收介质上以形成一层。所述接收介质可以是一积层系统的托盘、放置在托盘上的基板或预先由所述积层系统的一或多个分配头部所分配的层。在步骤12处, 一导电油墨被分配在所述层上以形成一导电元件。所述导电元件可以具有任何形状, 包括但不限于线性形状(例如直线或曲

线),或任何其他平面形状。在本发明的一些实施例中,所述建模材料优选地包括混合烧结诱导剂,如上文进一步详述。可替代地或额外地,包含烧结诱导剂的一组合物可以分配在所述层和/或导电元件上,如步骤13所示。所述组合物可以直接分配在导电元件上(可选地也可以在导电元件附近的层的区域上),在这种情况下步骤13在步骤12之后执行。可选地或额外地,步骤13可以在步骤12之前执行,在这种情况下,所述导电油墨被分配在含有所述被分配的组合物层的所述区域上。

[0148] 在本发明的一些实施例中,所述方法循环回到步骤11以形成建模材料的附加的层。附加的层可以在所述导电元件上分配。当所述建模材料与所述烧结诱导剂混合时,由于导电油墨能够与导电元件上方的烧结诱导剂反应,所以附加层进一步促进烧结。

[0149] 在本发明的一些实施例中,所述方法进行到步骤14,在其中将电子或电性装置放置在所形成的层中的一者上,使得装置的电性端子接触导电元件。所述装置可以是任何类型,包括,但不限于,微芯片、电池、PCB、发光装置(例如发光二极管或灯)、射频识别(RFID)标签、晶体管和类似物。当所述装置包括两个或更多个端子接合于同一平面时,可选地且优选地在其上放置所述装置之前,两个或更多个相应的导电元件先分配在所述层上,其中一旦装置设置就位,所述导电元件被分配在所述层上的位置,以允许装置的电性端子与导电元件建立电性通信。

[0150] 所述方法在步骤15结束。

[0151] 根据本发明一实施例的方法,其中将建模材料与烧结诱导剂混合可概括如下:将包含一烧结诱导剂的一建模材料分配到一接收介质上以形成一层,在所述建模材料层上分配一导电油墨以形成导电元件。

[0152] 根据本发明的一实施例的方法,其中将包含烧结诱导剂的组合物分配在导电元件或建模材料上可以概括如下:将一建模材料分配在一接收介质上以形成一层,将一导电油墨分配在所述建模材料的所述层上,以形成一导电元件,并且在所述层和所述导电元件中的至少一者上分配具有一烧结诱导剂的一烧结诱导组合物。

[0153] 根据本发明的一实施例的方法,其中将导电油墨分配在包含烧结诱导剂的组合物上可概括如下:将一建模材料分配在一接收介质上以形成一层,将具有一烧结诱导剂的一烧结诱导组合物分配在所述层上,并将一导电油墨分配到所述被分配的烧结诱导组合物上以形成一导电元件。优选地,在所述层和所述导电元件中的至少一者上分配另一层烧结诱导组合物。例如,可以分配烧结诱导组合物的附加的层,使得所述导电元件夹在两层烧结诱导组合物之间。

[0154] 在本发明的任何实施例中,所述方法的选择性操作可选地且优选地被重复,以提供具有任何数量层的一分层的物体、任何数量的导电元件和任何数量的电性或电子装置。

[0155] 在图3中示意性地显示由建模材料制成的层30和由导电油墨制成的导电元件32的代表性示例。在图4中示意性地显示由建模材料的多个层30所形成的物体40以及嵌入其中的多个导电元件32的代表性示例。在图5中示意性地显示实施例中的物体40的代表性示例,其中物体40还包括电性或电子装置50。在图5的示意图中,装置50连接到装置上方的一导电元件和装置下方的另一个导电元件。然而这并非一定是这种情况,因为对于一些应用,可以设想其他配置。例如在一些实施例中,装置50可以连接到装置50下方的两个单独的导电元件,并且在一些实施例中,装置50可以连接到装置50上方的两个单独的导电元件。也可设想

装置50连接到两个以上的导电元件。当装置50具有三个或更多个端子时,这些实施例是特别有用的。一代表性的例子是一种晶体管,其中一导电元件被用于将装置50连接到一源电极,一导电元件被用于将装置连接到一漏电极,并且一图案被用于将装置导电元件连接到栅电极。另一例子是多端子的微芯片,其中所述微芯片的三个或更多个端子连接到多个不同的导电元件。

[0156] 如本文所用的术语“约”是指 $\pm 10\%$ 。

[0157] 本文中所用的词汇“示例性(exemplary)”表示“用作为一示例(exemple),实例(instance)或例证(illustration)”。任何被描述为“示例性”实施例未必被解释为优选或优于其它实施例和/或排除与来自其它实施例的特征结合。

[0158] 本文中所用的词汇“可选择地(optionally)”表示“在一些实施例中提供,而在其它实施例中不提供”。任何本发明的特定实施例可以包括多个“可选择的”特征,除非此类特征相冲突。

[0159] 术语“包括(comprises)”、“包括(comprising)”、“包括(includes)”、“包含(including)”、“具有(having)”及其词形变化是指“包括但不限于”。

[0160] 术语“由...组成(consisting of)”意指“包括并且限于”。

[0161] 术语“基本上由.....组成(essentially consisting of)”是指组合物、方法或结构可包括额外的成分、步骤及/或部件,但只有当额外的成分、步骤及/或部件实质上不改变所要求保护的组合物、方法或结构的基本特征及新特征。

[0162] 本文所使用的单数形式“一”、“一个”及“至少一”包括复数引用,除非上下文另有明确规定。例如,术语“一化合物”或“至少一种化合物”可以包括多个化合物,包括其混合物。

[0163] 在整个本申请中,本发明的各种实施例可以以一个范围的形式存在。应当理解,以一范围形式的描述仅仅是因为方便及简洁,不应理解为对本发明范围的硬性限制。因此,应当认为所述的范围描述已经具体公开所有可能的子范围以及该范围内的单一数值。例如,应当认为从1到6的范围描述已经具体公开子范围,例如从1到3,从1到4,从1到5,从2到4,从2到6,从3到6等,以及所数范围内的单一数字,例如1、2、3、4、5及6,此不管范围为何皆适用。

[0164] 每当在本文中指出数值范围,是指包括所指范围内的任何引用的数字(分数或整数)。术语,第一指示数字及第二指示数字“之间的范围”及第一指示数字“到”第二指示数字“的范围”在本文中可互换,并指包括第一及第二指示数字,及其间的所有分数及整数。

[0165] 在本文中,术语“烃(hydrocarbon)”总体上描述主要由碳和氢原子所组成的化学基团。烃可以由烷烃(alkyl)、烯烃(alkene)、炔烃(alkyne)、芳基(aryl)和/或环烷基(cycloalkyl)组成,各自可以被取代或未被取代,并且可以被一或多个杂原子间隔。碳原子的数目可以在2至20的范围内,并且优选地较低,例如1至10、或1至6、或1至4。

[0166] 如本文所用,术语“胺(amine)”描述 $-NR'R''$ 基团和 $-NR'$ -基团,其中 R' 和 R'' 各自独立地为氢、烷基,环烷基,芳基,术语是如同在下文中定义。

[0167] 因此,胺基(amine group)可以是伯胺(primary amine),其中 R' 和 R'' 都是氢,仲胺(secondary amine),其中 R' 是氢, R'' 是烷基、环烷基或芳基,叔胺(tertiary amine),其中每个 R' 和 R'' 独立地为烷基、环烷基或芳基。

[0168] 或者 R' 和 R'' 可以各自独立地为羟基烷基(hydroxyalkyl)、三卤代烷基

(trihaloalkyl)、环烷基、烯基(alkynyl)、炔基(alkynyl)、芳基(aryl)、杂芳基(heteroaryl)、杂脂环(heteroalicyclic)、胺(amine)、卤化物(halide)、磺酸酯(sulfonate)、亚砷(sulfoxide)、磷酸酯(phosphonate)、羟基(hydroxy)、烷氧基(alkoxy)、芳氧基(aryloxy)、巯基(thiohydroxy)、硫代烷氧基(thioalkoxy)、硫代芳氧基(thioaryloxy)、氰基(cyano)、硝基(nitro)、偶氮(azo)、磺酰胺(sulfonamide)、羰基(carbonyl)、C-羧酸酯(C-carboxylate)、O-羧酸酯(O-carboxylate)、N-硫代氨基甲酸酯(N-thiocarbamate)、O-硫代氨基甲酸酯(O-thiocarbamate)、脲(urea)、硫脲(thiourea)、N-氨基甲酸酯(N-carbamate)、O-氨基甲酸酯(O-carbamate)、C-酰胺(C-amide)、N-酰胺(N-amide)、脒基(guanyl)、胍(guanidine)和肼(hydrazine)。

[0169] 如本文所用的“铵(ammonium)”基团描述了 $+N-R'R''R'''$ ，其中 R' 和 R'' 如本文所述， R''' 如 R' 和 R'' 所述。当 R' 、 R'' 和 R''' 各自独立地为烷基、环烷基或芳基(或如本文所述为烃基(hydrocarbon))时，铵为季铵(quaternary ammonium)。

[0170] 术语“烷基、烷烃(alkyl)”描述了包括直链和支链基团的饱和脂族烃。烷基优选具有1至20个碳原子。每当一数值范围在本文中被描述；例如“1至20”，其暗示所述基团(在此情况下为烷基)可包含1个碳原子、2个碳原子、3个碳原子等，直至并包含20个碳原子。更优选地，所述烷基具有1至10个碳原子的中等大小的烷基。最优选地，除非另有说明，烷基是具有1至4个碳原子的低级烷基(C1至C4的烷基)。所述烷基可以是取代或未取代的。取代的烷基可以具有一或多个取代基，其中每个取代基可以独立地例如为羟基烷基(hydroxyalkyl)、三卤代烷基(trihaloalkyl)、环烷基、烯基(alkynyl)、炔基(alkynyl)、芳基(aryl)、杂芳基(heteroaryl)、杂脂环(heteroalicyclic)、胺(amine)、卤化物(halide)、磺酸酯(sulfonate)、亚砷(sulfoxide)、磷酸酯(phosphonate)、羟基(hydroxy)、烷氧基(alkoxy)、芳氧基(aryloxy)、巯基(thiohydroxy)、硫代烷氧基(thioalkoxy)、硫代芳氧基(thioaryloxy)、氰基(cyano)、硝基(nitro)、偶氮(azo)、磺酰胺(sulfonamide)、羰基(carbonyl)、C-羧酸酯(C-carboxylate)、O-羧酸酯(O-carboxylate)、N-硫代氨基甲酸酯(N-thiocarbamate)、O-硫代氨基甲酸酯(O-thiocarbamate)、脲(urea)、硫脲(thiourea)、N-氨基甲酸酯(N-carbamate)、O-氨基甲酸酯(O-carbamate)、C-酰胺(C-amide)、N-酰胺(N-amide)、脒基(guanyl)、胍(guanidine)和肼(hydrazine)。

[0171] 所述烷基可以是一末端基团(end group)，如所述短语在上文中所定义，其中它连接于一单一相邻原子或一连接基团，如短语于上文所定义，其通过其链中的至少两个碳原子连接两个或多个基团。当烷基为一连接基团时，在本文中也称为“亚烷基(alkylene)”或“亚烷基链(alkylene chain)”。

[0172] 在此，本文中短语“亲水基团(hydrophilic group)”包括被本文所定义的被亲水基团取代的(1个碳至4个碳)的烷基。

[0173] 如本文所用，烯烃(alkene)和炔烃(alkyne)是分别含有一或多个双键或三键的烷基，如本文所定义。

[0174] 术语“环烷基(cycloalkyl)”描述一全碳单环(all-carbon monocyclic ring)或多个融合环(即共享相邻碳原子对的环)的基团，其中单环或多环不具有完全共轭 π 电子系统。实例包括但不限于环己烷(cyclohexane)、金刚烷(adamantine)、降冰片基(norbornyl)、异冰片基(isobornyl)等。环烷基可以是取代或未取代的。环烷基可以具有一

或多个取代基,其中各取代基可以独立地例如为羟基烷基(hydroxyalkyl)、三卤代烷基(trihaloalkyl)、环烷基、烯基(alkynyl)、炔基(alkynyl)、芳基(aryl)、杂芳基(heteroaryl)、杂脂环(heteroalicyclic)、胺(amine)、卤化物(halide)、磺酸酯(sulfonate)、亚砷(sulfoxide)、磷酸酯(phosphonate)、羟基(hydroxy)、烷氧基(alkoxy)、芳氧基(aryloxy)、巯基(thiohydroxy)、硫代烷氧基(thioalkoxy)、硫代芳氧基(thioaryloxy)、氰基(cyano)、硝基(nitro)、偶氮(azo)、磺酰胺(sulfonamide)、羰基(carbonyl)、C-羧酸酯(C-carboxylate)、O-羧酸酯(O-carboxylate)、N-硫代氨基甲酸酯(N-thiocarbamate)、O-硫代氨基甲酸酯(O-thiocarbamate)、脲(urea)、硫脲(thiourea)、N-氨基甲酸酯(N-carbamate)、O-氨基甲酸酯(O-carbamate)、C-酰胺(C-amide)、N-酰胺(N-amide)、脒基(guanyl)、胍(guanidine)和肼(hydrazine)。所述环烷基可以是一末端基团(end group),如所述短语在上文中所定义,其中它连接于一单一相邻原子或一连接基团,如所述短语于上文所定义,所述连接基团于其两个和更多个位置连接两个或更多个基团。

[0175] 本文中短语“亲水基团(hydrophilic group)”包括被本文所定义的被两个和更多个亲水基团取代的1至6个碳原子的环烷基。

[0176] 术语“杂脂族(heteroalicyclic)”描述一全碳单环(all-carbon monocyclic ring)或融合的环的基团,在所述环中具有一或多个原子,例如氮、氧和硫。环也可以具有一或多个双键。然而,环不具有完全共轭 π 电子系统。代表性实例是哌啶(piperidine)、哌嗪(piperazine)、四氢呋喃(tetrahydrofuran)、四氢吡喃(tetrahydropyran)、吗啉代(morpholino)、草酰胺(oxalidine)等。杂脂环可以是取代或未取代的。取代的杂脂环可以具有一或多个取代基,其中各取代基可以独立地例如为羟基烷基(hydroxyalkyl)、三卤代烷基(trihaloalkyl)、环烷基、烯基(alkynyl)、炔基(alkynyl)、芳基(aryl)、杂芳基(heteroaryl)、杂脂环(heteroalicyclic)、胺(amine)、卤化物(halide)、磺酸酯(sulfonate)、亚砷(sulfoxide)、磷酸酯(phosphonate)、羟基(hydroxy)、烷氧基(alkoxy)、芳氧基(aryloxy)、巯基(thiohydroxy)、硫代烷氧基(thioalkoxy)、硫代芳氧基(thioaryloxy)、氰基(cyano)、硝基(nitro)、偶氮(azo)、磺酰胺(sulfonamide)、羰基(carbonyl)、C-羧酸酯(C-carboxylate)、O-羧酸酯(O-carboxylate)、N-硫代氨基甲酸酯(N-thiocarbamate)、O-硫代氨基甲酸酯(O-thiocarbamate)、脲(urea)、硫脲(thiourea)、N-氨基甲酸酯(N-carbamate)、O-氨基甲酸酯(O-carbamate)、C-酰胺(C-amide)、N-酰胺(N-amide)、脒基(guanyl)、胍(guanidine)和肼(hydrazine)。所述杂脂基团(heteroalicyclic group)可以是一末端基团(end group),如所述短语在上文中所定义,其中它连接于一单一相邻原子或一连接基团,如此短语于上文所定义,所述连接基团通于其两个和更多个位置连接两个或更多个基团。

[0177] 本文中,短语“亲水基团”包括一杂脂族基团,其包括一或多个供电子原子,如氮和氧,并且其中碳原子与杂原子的数字比例为5:1或更低。

[0178] 术语“芳基(aryl)”描述一全碳单环(all-carbon monocyclic ring)或多个融合的环(即共享相邻碳原子对的环)的基团,其中单环或多环具有完全共轭 π 电子系统。所述芳基可以是取代或未取代的。取代的芳基可以具有一或多个取代基,其中各取代基可以独立地例如为羟基烷基(hydroxyalkyl)、三卤代烷基(trihaloalkyl)、环烷基、烯基(alkynyl)、炔基(alkynyl)、芳基(aryl)、杂芳基(heteroaryl)、杂脂环(heteroalicyclic)、胺

(amine)、卤化物(halide)、磺酸酯(sulfonate)、亚砷(sulfoxide)、膦酸酯(phosphonate)、羟基(hydroxy)、烷氧基(alkoxy)、芳氧基(aryloxy)、巯基(thiohydroxy)、硫代酰氧基(thioalkoxy)、硫代芳氧基(thioaryloxy)、氰基(cyano)、硝基(nitro)、偶氮(azo)、磺酰胺(sulfonamide)、羰基(carbonyl)、C-羧酸酯(C-carboxylate)、O-羧酸酯(O-carboxylate)、N-硫代氨基甲酸酯(N-thiocarbamate)、O-硫代氨基甲酸酯(O-thiocarbamate)、脲(urea)、硫脲(thiourea)、N-氨基甲酸酯(N-carbamate)、O-氨基甲酸酯(O-carbamate)、C-酰胺(C-amide)、N-酰胺(N-amide)、胍基(guanyl)、胍(guanidine)和肼(hydrazine)。所述芳基(aryl)可以是一末端基团(end group),如所述短语在上文中所定义,其中它连接于一单一相邻原子或一连接基团,如此短语于上文所定义,所述连接基团通于其两个和更多个位置连接两个或更多个基团。

[0179] 术语“杂芳基(heteroaryl)”描述一全碳单环(all-carbon monocyclic ring)或多个融合中环(即共享相邻碳原子对的环)的基团,在所述环中具有一或多个原子,例如氮、氧和硫,并具有完全共轭的 π 电子系统。杂芳基(heteroaryl)的非限制实例包括吡咯(pyrrole)、呋喃(furan)、噻吩(thiophene)、咪唑(imidazole)、恶唑(oxazole)、噻唑(thiazole)、吡唑(pyrazole)、吡啶(pyridine)、嘧啶(pyrimidine)、喹啉(quinoline)、异喹啉(isoquinoline)和嘌呤(purine)。杂芳基可以是取代或未取代的。取代的杂芳基可以具有一或多个取代基,其中每个取代基可以独立地例如为羟基烷基(hydroxyalkyl)、三卤代烷基(trihaloalkyl)、环烷基、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)、芳基(aryl)、杂芳基(heteroaryl)、杂脂环(heteroalicyclic)、胺(amine)、卤化物(halide)、磺酸酯(sulfonate)、亚砷(sulfoxide)、膦酸酯(phosphonate)、羟基(hydroxy)、烷氧基(alkoxy)、芳氧基(aryloxy)、巯基(thiohydroxy)、硫代酰氧基(thioalkoxy)、硫代芳氧基(thioaryloxy)、氰基(cyano)、硝基(nitro)、偶氮(azo)、磺酰胺(sulfonamide)、羰基(carbonyl)、C-羧酸酯(C-carboxylate)、O-羧酸酯(O-carboxylate)、N-硫代氨基甲酸酯(N-thiocarbamate)、O-硫代氨基甲酸酯(O-thiocarbamate)、脲(urea)、硫脲(thiourea)、N-氨基甲酸酯(N-carbamate)、O-氨基甲酸酯(O-carbamate)、C-酰胺(C-amide)、N-酰胺(N-amide)、胍基(guanyl)、胍(guanidine)和肼(hydrazine)。所述杂芳基(heteroaryl)可以是一末端基团(end group),如所述短语在上文中所定义,其中它连接于一单一相邻原子或一连接基团,如此短语于上文所定义,所述连接基团通于其两个和更多个位置连接两个或更多个基团。代表性实例是吡啶(pyridine)、吡咯(pyrrole)、恶唑(oxazole)、吲哚(indole)、嘌呤(purine)等。

[0180] 术语“卤素(halogen)”和“卤代(halo)”描述氟、氯、溴或碘。

[0181] 术语“卤化物(halide)”和“卤素(halo)”表示氟、氯、溴或碘。

[0182] 术语“卤烷基(haloalkyl)”描述如上定义的烷基,进一步被一或多种卤化物取代。

[0183] 术语“硫酸基(sulfate)”表示 $-O-S(=O)_2-OR'$ 基团或 $-O-S(=O)_2-O-$ 基团,其中 R' 如上所定义。

[0184] 术语“硫代硫酸基(thiosulfate)”表示 $-O-S(=S)(=O)-OR'$ 基团或 $-O-S(=S)(=O)-O-$ 基团,其中 R' 如上所定义。

[0185] 本文所用的术语“羰基(carbonyl)”或“碳酸酯(carbonate)”表示 $-C(=O)-R'$ 基团

或 $-C(=O)-$ 基團,其中R' 本文所定义。

[0186] 本文所用的術語“硫代羰基(thiocarbonyl)”表示 $-C(=S)-R'$ 基團或 $-C(=S)-$ 基團,其中R' 本文所定义。’

[0187] 本文所用的術語“氧代(oxo)”表示 $(=O)$ 基團,其中氧原子通過雙鍵連接到指定位置處的原子(例如,碳原子)。

[0188] 本文所用的術語“硫氧基(thiooxo)”表示 $(=S)$ 基團,其中硫原子通過雙鍵連接到指定位置處的原子(例如碳原子)。

[0189] 術語“肟基(oxime)”表示 $=N-OH$ 基團或 $=N-O-$ 基團。

[0190] 術語“羥基(hydroxyl)”表示 $-OH$ 基團。

[0191] 術語“烷氧基(alkoxy)”表示如本文所定義的 $-O-$ 烷基和 $-O-$ 環烷基。

[0192] 術語“芳氧基(aryloxy)”表示如本文所定義的 $-O-$ 芳基和 $-O-$ 雜芳基。

[0193] 術語“硫代羥基(thiohydroxy)”表示 $-SH$ 基團。

[0194] 術語“硫代烷氧基(thioalkoxy)”表示如本文所定義的 $-S-$ 烷基和 $-S-$ 環烷基。

[0195] 術語“硫代芳氧基(thioaryloxy)”表示如本文所定義的 $-S-$ 芳基和 $-S-$ 雜芳基。

[0196] “羥基烷基(hydroxyalkyl)”在本文中也稱為“醇(alcohol)”,並且表示以羥基取代的本文所定義的烷基。

[0197] 術語“氰基(cyano)”表示 $-C\equiv N$ 基團。

[0198] 術語“異氰酸基(isocyanate)”表示 $-N=C=O$ 基團。

[0199] 術語“異硫氰酸基(isothiocyanate)”表示 $-N=C=S$ 基團。

[0200] 術語“硝基(nitro)”表示 $-NO_2$ 基團。

[0201] 術語“酰卤(acyl halide)”描述瞭如上所定义的 $-(C=O)R''$ 基团,其中R''是卤素。

[0202] 本文所用的術語“羧酸(carboxylate)”包括 $C-$ 羧酸基和 $O-$ 羧酸基。

[0203] 術語“C羧酸基(C carboxylate)”描述 $-C(=O)-OR'$ 基团或 $-C(=O)-O-$ 基团,其中R' 如本文所定义。

[0204] 術語“O羧酸基(O carboxylate)”描述 $-OC(=O)R'$ 基团或 $-OC(=O)-$ 基团,其中R' 如本文所定义。当R' 不是H时,所术术语表示为酯。

[0205] 術語“C硫代羧酸基(C-thiocarboxylate)”表示 $-C(=S)-OR'$ 基团或 $-C(=S)-O-$ 基团,其中R' 如本文所定义。

[0206] 術語“O硫代羧酸基(O-thiocarboxylate)”表示 $-OC(=S)R'$ 基团或 $-OC(=S)-$ 基团,其中R' 如本文所定义。

[0207] 本文所用的術語“氨基甲酸基(carbamate)”包括 $N-$ 氨基甲酸酯和 $O-$ 氨基甲酸酯。

[0208] 術語“N-氨基甲酸基(N-carbamate)”表示 $R''OC(=O)-NR'$ 基团或 $OC(=O)-NR'$ 基团,其中R' 和R''如本文所定义。

[0209] 術語“O-氨基甲酸基(O-carbamate)”表示 $-OC(=O)-NR'R''$ 基团或 $-OC(=O)-NR'-$ 基团,其中R' 和R''如本文所定义。

[0210] 本文所用的術語“硫代氨基甲酸基(thiocarbamate)”包括 $N-$ 硫代氨基甲酸酯和 $O-$ 硫代氨基甲酸酯。

[0211] 術語“O-硫代氨基甲酸基(O-thiocarbamate)”表示 $-OC(=S)NR'R''$ 基团或 $-OC(=$

S) NR' -基团,其中R' 和R"如本文所定义。

[0212] 术语“N-硫代氨基甲酸基 (N-thiocarbamate)”表示R"OC(=S) NR' -基团或-OC(=S) NR' -基团,其中R' 和R"如本文所定义。

[0213] 硫代氨基甲酸基可以是直链或环状的,如本文所述的氨基甲酸基。

[0214] 本文所用的术语“二硫代氨基甲酸盐 (dithiocarbamate)”包括S-二硫代氨基甲酸酯和N-二硫代氨基甲酸盐。

[0215] 术语“S-二硫代氨基甲酸基 (S-dithiocarbamate)”描述了-SC(=S) NR' R"基团或-SC(=S) NR' -基团,其中R' 和R"如本文所定义。

[0216] 术语“N-二硫代氨基甲酸基 (N-dithiocarbamate)”表示R"SC(=S) NR' -基团或-SC(=S) NR' -基团,其中R' 和R"如本文所定义。

[0217] 本文所用的术语“酰胺 (amide)”包括C-酰胺和N-酰胺。

[0218] 术语“C-酰胺”表示-C(=O) -NR' R"基或-C(=O) -NR' -基,其中R' 和R"如本文所定义。

[0219] 术语“N-酰胺”表示R' C(=O) -NR" -基团或R' C(=O) -N-基团,其中R' 和R"如本文所定义。

[0220] 本文所用的术语“酰肼 (hydrazide)”表示-C(=O) -NR' -NR"R"基团或C(=O) -NR' -NR" -基团,其中R' ,R"和R'"如本文所定义。

[0221] 如本文所用,术语“硫代酰肼 (thiohydrazide)”表示-C(=S) -NR' -NR"R"基团或-C(=S) -NR' -NR"基团,其中R' ,R"和R'"如本文所定义。

[0222] 如本文所用,术语“亚烷基二醇 (Alkylene glycol)”描述了-O-[(CR' R")_x-O]_y-R'"末端基团或-O-[(CR' R")_z-O]_y-连接基团,其中R' ,R"和R'"如本文所定义,并且z为1至10的整数,优选为2-6,更优选为2或3,y为1以上的整数。R' 和R"优选都是氢。当z为2且y为1时,所述基团为乙二醇。当z为3且y为1时,所述基团为丙二醇。

[0223] 当y大于4时,亚烷基二醇在本文中称为聚(亚烷基二醇)。在本发明的一些实施例中,聚(亚烷基二醇)基团 (group or moiety) 可以具有10至200个重复链烯二醇单元,使得z为10至200,优选为10-100,更优选为10-50。

[0224] 可以理解,本发明中的特定特征,为清楚起见,在分开的实施例的内文中描述,也可以在单一实施例的组合中提供。相反地,本发明中,为简洁起见,在单一实施例的内文中所描述的各种特征,也可以分开地、或者以任何合适的子组合、或者在适用于本发明的任何其他描述的实施例中提供。在各种实施例的内文中所描述的特定特征,并不被认为是那些实施方案的必要特征,除非该实施例没有那些元素就不起作用。

[0225] 在本文如上所述的以及如上权利要求部分所要求保护的本发明的各种实施例和方面在以下实施例中找到实验支持。

[0226] 示例:

[0227] 现在参考以下实施例,其连同以上述描述,以非限制的方式说明了本发明的一些实施例。

[0228] 根据本发明的一些实施例,进行实验。使用积层制造系统,使用建模材料制备含有沟槽的物体。沟槽的尺寸是宽10毫米,长40毫米,深2毫米。

[0229] 导电油墨中含有银 (Ag) 颗粒,确定为S.Magdassi油墨,批号为IC-3-9-14-2。

[0230] 在实验中测试了两种烧结诱导剂。两种诱导剂都是带有季铵基团的聚合丙烯酸单体 (polymerized acrylic monomers)。第一种诱导剂包括Visiomer TMAEMC, 第二种诱导剂包括Adamquat MC 80。加入3%w/w TPO光引发剂 (0.45克TPO对15克单体) 至这些单体中, 然后在40℃加热15分钟并剧烈混合。

[0231] 使用2W的万用电表 (fluke multimeter) 进行表面电阻测量。

[0232] 实验1:

[0233] 将包括光引发剂的约0.7克丙烯酸烧结诱导剂施加到沟槽中, 随后使用UV中压汞灯进行固化。在一沟槽 (表示为沟槽1) 中的样品暴露8个循环以实现半聚合表面, 并且在另一沟槽 (表示为沟槽2) 中的样品暴露6个循环。使用另外的沟槽作为对照, 并且不用烧结诱导剂。

[0234] 所施加的沟槽的一影像如图6A所示, 在影像的左侧显示施加了Adamquat MC 80的沟槽, 在影像的右侧显示施加了Visiomer TMAEMC的沟槽。沟槽分别用表示沟槽1和沟槽2的数字“1”和“2”标记。未标记的壕沟是控制组, 没有丙烯酸材料被应用。

[0235] 本实验中电阻测量的结果总结在下表1中。

[0236] 表1

[0237]

	Visiomer TMAEMC	Adamquat MC 80
沟槽1	0.13MΩ	0.20MΩ
沟槽2	0.10MΩ	0.17MΩ

[0238] 实验2:

[0239] 在实验1的沟槽1和2以及控制沟槽中施加约0.1克的墨水。因此在沟槽1和2中, 将导电油墨施加在丙烯酸烧结诱导剂上, 以及在没有丙烯酸材料的控制沟槽中。

[0240] 紧接着施加墨水之后的沟槽的图像示于图6B中。符号与图6A中的相同。具有Adamquat MC 80的沟槽在左侧, 具有Visiomer TMAEMC的沟槽在右侧, 标记“1”和“2”分别代表沟槽1和沟槽2, 并且未标记的沟槽是控制组。

[0241] 在室温下30分钟后, 沟槽1和2的银色改变了颜色。在对照组沟槽中没有观察到颜色变化。这在图6C的影像中显示 (符号与图6A相同)。

[0242] 然后将样品保持在40℃的温度下1小时以蒸发溶剂 (图6D符号与图6A相同)。

[0243] 实验3:

[0244] 然后用约0.7克包括光引发剂的丙烯酸烧结诱导剂重新施用于实验2的沟槽1和2。丙烯酸与导电油墨的混合不明显, 因为导电油墨在施加丙烯酸材料之前被干燥。使用UV中压汞灯进行固化。沟槽1暴露8个周期以获得半聚合表面, 沟槽2暴露6个周期 (图6E符号与图6A相同)。

[0245] 如前所述测量表面的电阻。所施加的图案相交以允许与导电油墨直接接触以进行电导率测量。

[0246] 电阻测量的结果总结在下面的表2中, 其中A行对应于未重新施加丙烯酸烧结诱导剂的导电油墨的电阻, 而B行对应于重新施加丙烯酸烧结诱导剂的电阻。

[0247] 表2

[0248]

	Visiomer TMAEMC	Adamquat MC 80	控制组
A	18-22k Ω	13-14k Ω	3.5M Ω
B	1-20 Ω	1-20 Ω	3.5M Ω

[0249] 表2表明根据本发明的一些实施例中含有季铵基团的建模材料与烧结诱导剂成功地提高了油墨的导电性。在油墨下面使用烧结诱导剂使电导率比控制组增加约3个数量级，并且使用烧结诱导剂在油墨下面以及上面使电导率比控制组增加约6个数量级。

[0250] 实验4:

[0251] 下面的表3显示根据本发明的一些实施例中包含烧结惰性材料的示例性烧结诱导组合物，其适于原位烧结被沉积的导电路径。

[0252]

配方编号 成分	#1	#2	#3	#4
ACMO	25			
HBVE	12			
DMA PAAQ	63	63	63	69
HEAA		12	12	
SR 415		25		15.5
SR344			25	
SR 9036				15.5

[0253] 电阻测量的结果总结在下表4中。表4的A行对应于在一实验中的导电油墨的电阻，所述实验中导电油墨沉积在具有烧结诱导剂的烧结诱导组合物上。表4的B行对应于在一实验中的导电油墨的电阻，所述实验中导电油墨被夹在两层烧结诱导组合物之间（导电油墨沉积在烧结诱导组合物上，然后是一层烧结诱导组合物沉积在被沉积的导电油墨上）。表4的最右栏提供了控制组实验的电阻，在所述控制组实验中沉积导电油墨，而未使用烧结诱导组合物。如表所示，本实施例的烧结诱导组合物提供了几个数量级提高的导电性的意想不到的效果。

[0254] 表四:

[0255]

	#1	#2	控制组
A	10-50k Ω	10-50k Ω	2-5M Ω
B	1-100 Ω	1-100 Ω	2-5M Ω

[0256] 尽管本发明已经结合具体实施方案进行了描述，但显然的，许多替换，修改和变化

对于本领域的技术人员将是显而易见。因此，其意在涵盖落入所附权利要求的精神和范围内的所有替换，修改和变型。

[0257] 在本说明书中提及的所有出版物、专利及专利申请以其整体在此通过引用并入本说明书中。其程度如同各单独的出版物、专利或专利申请被具体及单独地指明而通过引用并入本文中。此外，所引用的或指出的任何参考文献不应被解释为承认这些参考文献可作为本发明的现有技术。本申请中标题部分在本文中用于使本说明书容易理解，而不应被解释为必要的限制。

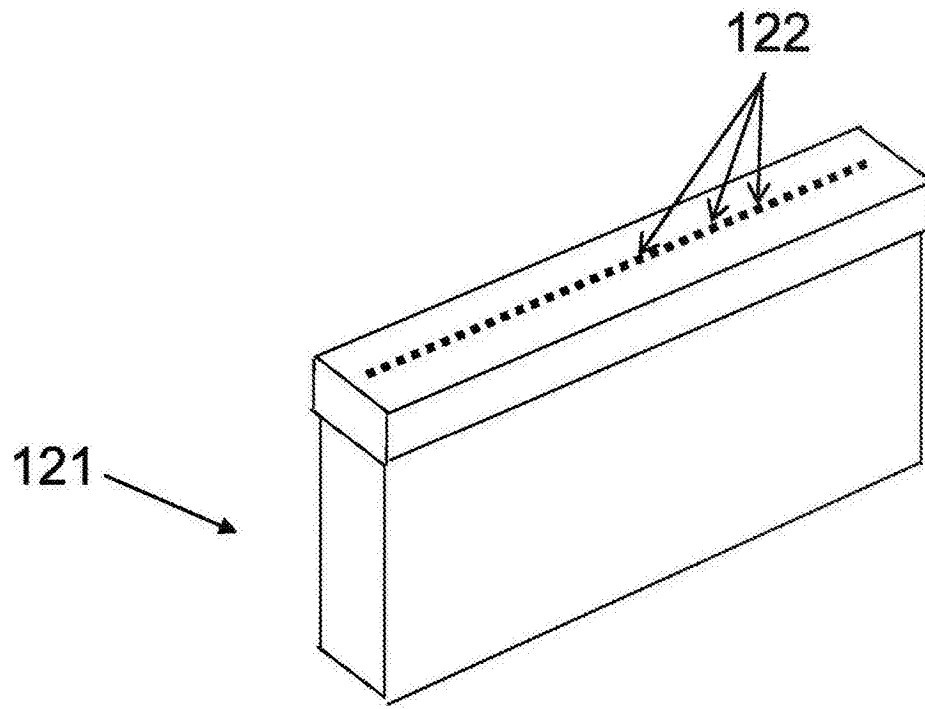


图1B

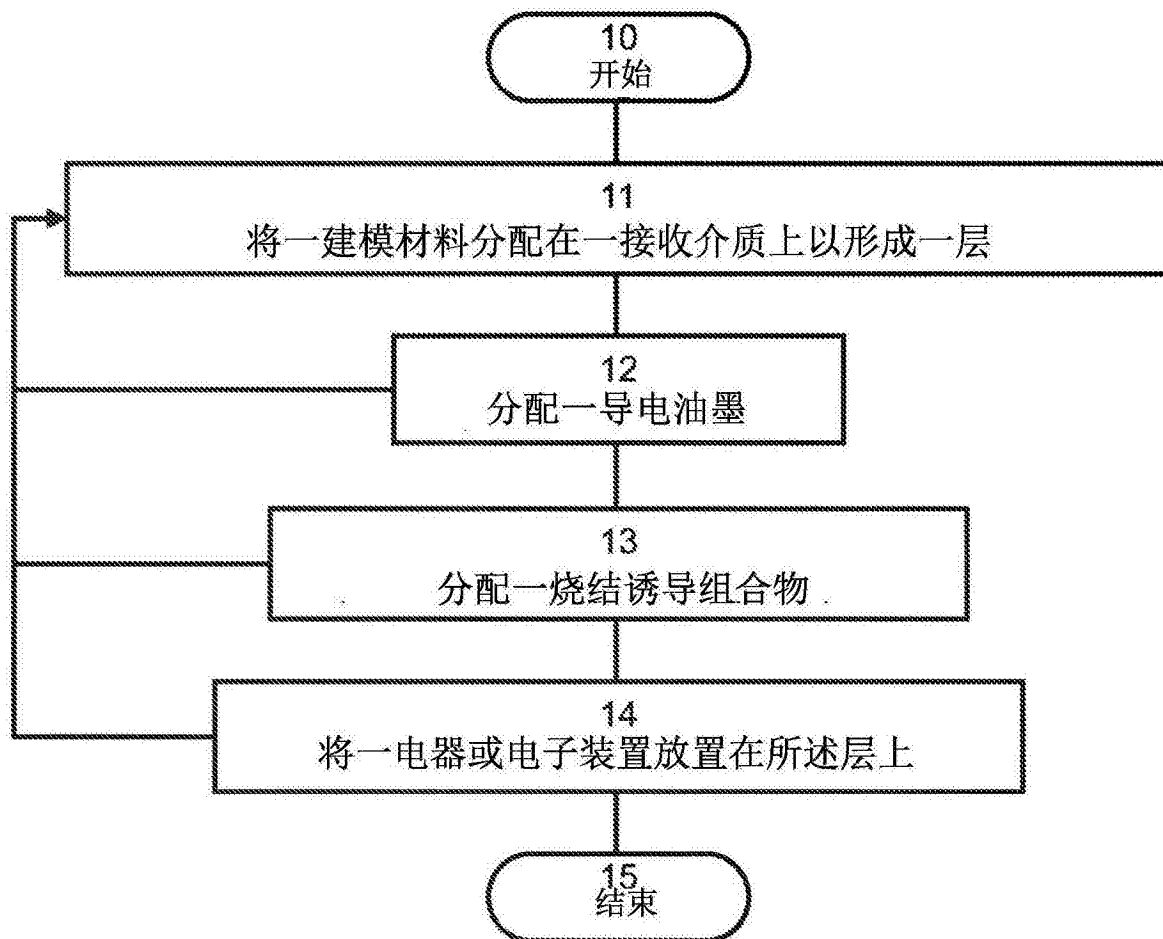


图2

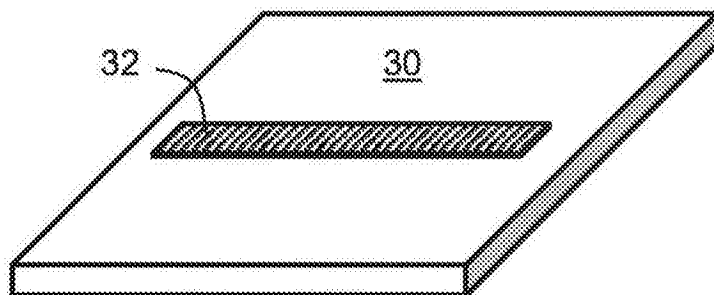


图3

40 →

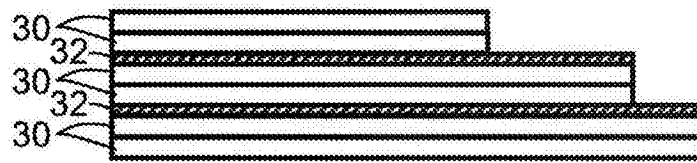


图4

40 →

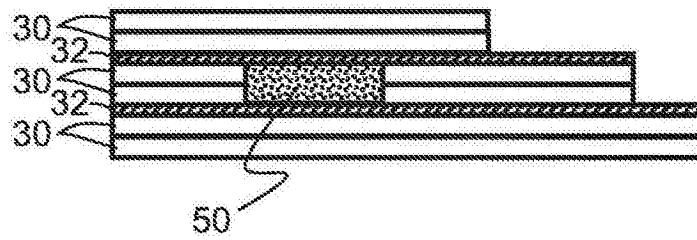


图5

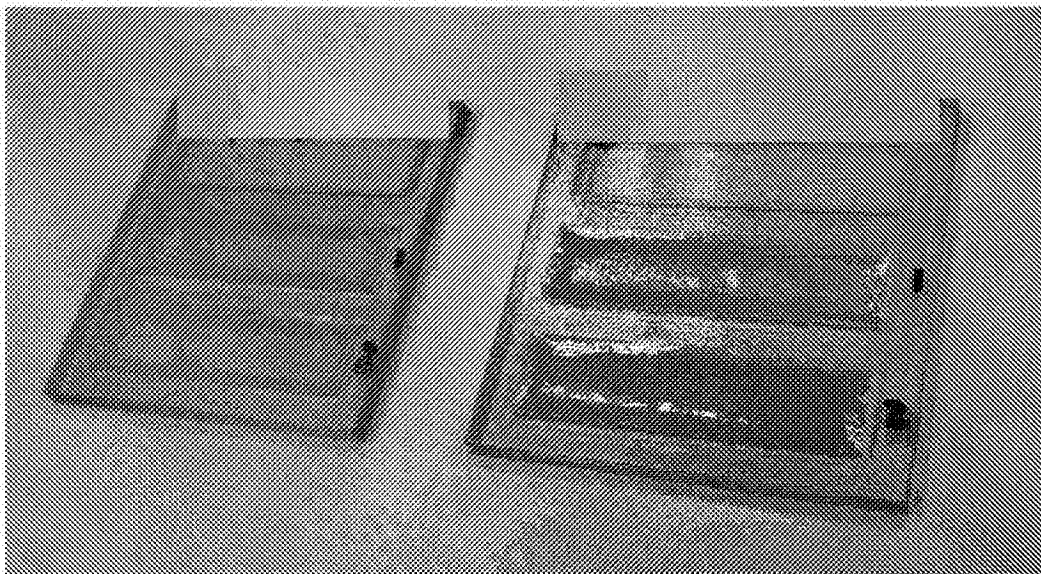


图6A

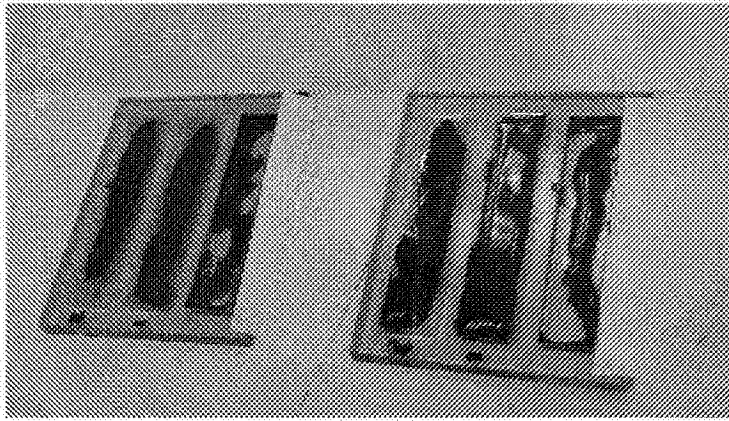


图6B

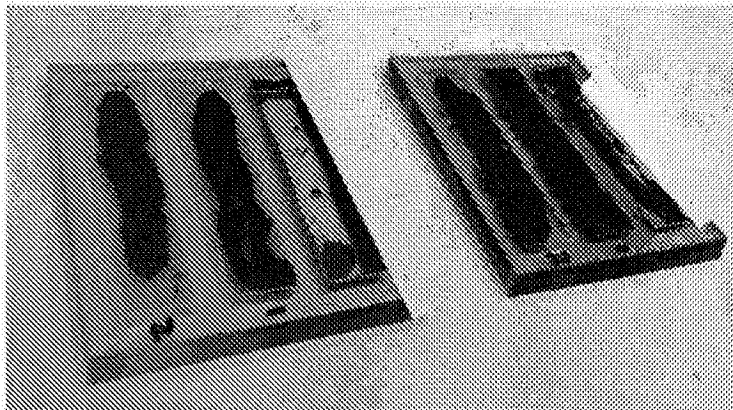


图6C

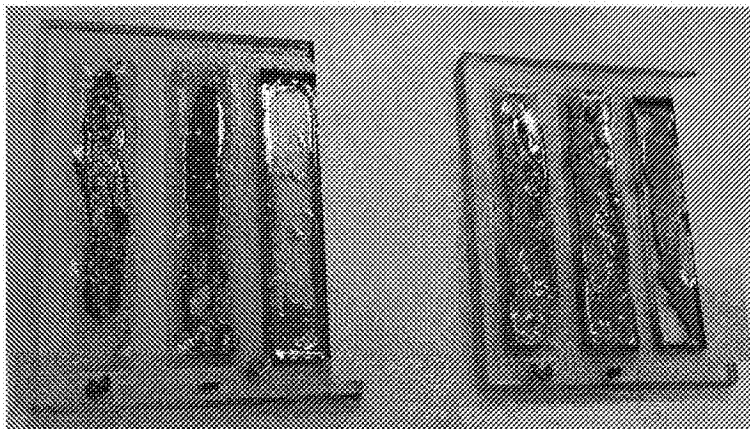


图6D

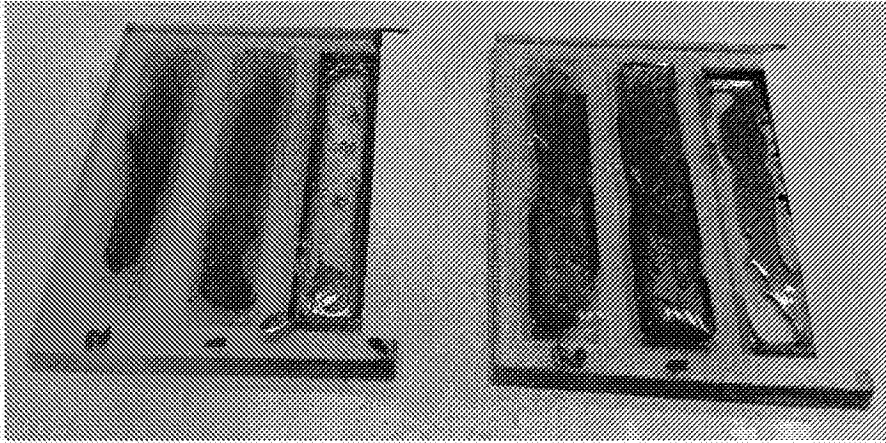


图6E