(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0007928
(43) 공개일자 2016년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B28B 1/50 (2006.01) *B28B 11/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0086734
(22) 출원일자 2014년07월10일
심사청구일자 2014년07월10일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
고영학
경기도 용인시 수지구 성복2로76번길 31(성복동, 대우푸르지오)
문영욱
경기 안성시 공도읍 산책길 8-7
이정빈
부산광역시 연제구 월드컵대로 196, 101-2801(거제동, 한일유앤아이)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 11 항

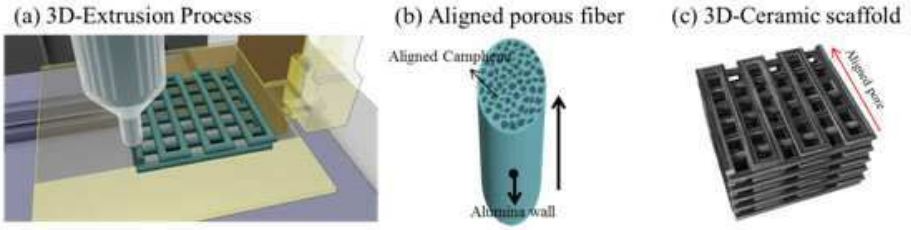
(54) 발명의 명칭 **매크로 / 마이크로 이중기공구조형 3차원 다공성 지지체의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 매크로/마이크로 이중기공구조형 3차원 다공성 지지체**

(57) 요 약

본 발명은 다공체를 이루는 전구물질, 분산제 및 동결매체를 원통형 주형에 붓고, 동결매체의 어는점 이하에서 동결 성형 후, 압출하는 단계; 상기 단계에서 압출되는 파이버를 원하는 형태로 3D 로봇을 통해 적층하는 단계 및 상기 적층물을 특정 온도에서 가압한 다음, 동결 건조하여 동결매체를 제거하는 단계를 포함하는 매크로/마이크로 이중기공구조형 3차원 다공성 지지체의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 3차원 다공성 지지체는 내부 연결 기공이 뛰어나고, 마이크로 기공과 매크로 기공의 이중 기공구조를 가지며, 동결매체의 재용융 현상을 이용하여 기공크기의 제어가 가능하다. 또한, 3D 로봇을 이용하여 간접적으로 몰드를 사용하여 복잡한 구조를 만드는 기존의 방법 대신 직접적으로 복잡한 구조를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013026146
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 (이공)일반연구자-기본(추가지원)
연구과제명 지속적 성장인자 방출이 가능한 고기능성 3차원 생체세라믹 스캐폴드 개발
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공체를 이루는 전구물질, 분산제 및 동결매체를 원통형 주형에 붓고, 동결매체의 어는점 이하에서 동결 성형 후, 압출하는 단계;

상기 단계에서 압출되는 파이버를 원하는 형태로 3D 로봇을 통해 적층하는 단계 및

상기 적층물을 동결매체의 녹는점 보다 2 내지 4 ℃ 낮은 온도에서 가압한 다음, 동결 건조하여 동결매체를 제거하는 단계를 포함하는 매크로/마이크로 이중기공구조형 3차원 다공성 지지체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

다공체를 이루는 전구물질은 세라믹 분말인 3차원 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 분산제는 올리고머 폴리에스터(oligomeric polyester)인 3차원 다공성 지지체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

동결매체는 캠핀, 캠포 또는 나프탈렌인 3차원 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

슬러리는 고분자 바인더를 추가로 포함하는 3차원 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

동결 성형은 -20 내지 40℃에서 수행하는 3차원 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

동결 성형 후, 압출은 동결매체의 녹는점 보다 2 내지 4 ℃ 낮은 온도에서 수행하는 3차원 다공성 지지체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 매크로/마이크로 이중기공구조형 3차원 다공성 지지체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

압축강도가 5 내지 40 MPa인 3차원 다공성 지지체.

청구항 10

청구항 8의 3차원 다공성 지지체를 포함하는 골 대체재.

청구항 11

청구항 8의 3차원 다공성 지지체를 포함하는 골 충진재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 매크로/마이크로 이중기공구조형 3차원 다공성 지지체의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 매크로/마이크로 이중기공구조형 3차원 다공성 지지체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다공성 세라믹 지지체는 연료전지, 압전소자, 생물반응기, 고온용 액체/기체 필터 및 인공뼈 등으로 널리 쓰이는 중요한 분야 중 하나이다. 하지만 이러한 다공성 세라믹 지지체를 만들기 위해서는 녹는 물질을 포함한 세라믹 페이스트 압출법(extrusion of a ceramic paste containing fugitives), 유기물로 기공구조를 가지게 하는 원심 주조법(centrifugal molding using organic pore-forming agents), 상변환 소성법(phase inversion/sintering process) 및 동결 성형(freeze casting) 등이 사용되고 있으나, 최근에는 로봇을 이용하여 원하는 형태의 형상을 만드는 방법인 3D-프린팅 기술이 모든 분야에서 주목을 받고 있다. 이러한 로봇을 이용하여 만드는 방법은 기존 프린터와 달리 원재료를 얇은 막으로 겹겹이 쌓아 올리거나 원재료 덩어리를 깍아 입체적인 모양으로 프린트한다. 안쪽에서 바깥쪽으로 찍어내기 때문에 복합한 내부구조를 가진 제품도 손쉽게 만들 수 있고, 전용 카메라로 물체를 찍거나 설계도를 입력하면 프린터가 플라스틱이나 금속과 같은 고분자 물질을 뿌려 층층이 쌓아 올려 형태를 만드는 것으로 원하는 대로 강도와 촉감을 구현할 수 있으며 설계의 수정과 공유가 쉬어 빠른 시간 안에 생산할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 이러한 3차원 프린터 기술[비특허문헌 1~5]은 세라믹의 직접 적용하기 어려우며, 3차워 세라믹 지지체를 만들기 위해서는 이러한 방법으로 제조된 고분자 음형몰드에 세라믹 슬러리 등을 부어서, 몰드를 제거하는 간접적인 방법들이 사용되고 있다. 또한, 세라믹을 직접 사용하여 3차원 지지체를 만드는 기술은 지지체의 내부에 기공구조를 가지기 어려우며, 더욱이 그 기공구조를 일방향으로 정렬시키는 기술은 찾아보기가 힘들다. 또한 단순히 세라믹을 적층하여 쌓는 방식은 소결이 완료되었을 때 그 파이버들간의 접착력이 매우 부족하다.

[0003] 따라서, 이러한 단점을 극복하기 위한 신기술 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0004] (비특허문헌 0001) Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering

applications. Biomaterials 2002, 23(4), 1169-1185

(비특허문헌 0002) Indirect solid free form fabrication of local and global porous,biomimetic and composite 3D polymer-ceramic scaffolds. Biomaterials. 2003, 24(1), 181-94.

(비특허문헌 0003) Fabrication of bioceramic scaffolds with pre-designed internal architecture by gel casting and indirect stereolithography techniques. Journal of Porous Materials 2008, 15(6), 667-671. ;

(비특허문헌 0004) Design and fabrication of CAP scaffolds by indirect solid free form fabrication. Rapid Prototyping Journal, 2005, 11(5), 312-318.

(비특허문헌 0005) Static and dynamic cultivation of bone marrow stromal cells on biphasic calcium phosphate scaffolds derived from an indirect rapid prototyping technique. J Mater Sci Mater Med. 2010, 21(11), 3039-48

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에, 본 발명자들은 압출법과 3D 로봇을 접목하여 압출법 중에서도 동결매체 중 캠핀을 사용하여, 압출된 파이버가 일방향으로 정렬된 마이크로 기공구조를 형성시키고, 파이버들 간의 매크로 기공구조를 가지도록 복합한 구조를 로봇을 통해 직접적으로 3차원 다공성 지지체를 제조하는 기술을 개발하였다. 특히, 특정 온도에서 가압하는 방법으로 파이버들간의 접착력을 높여 최종적으로 소결된 3차원 다공성 지지체가 그 형태를 유지하는 적합한 강도를 가짐을 확인함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0006] 따라서, 본 발명은 다공성 지지체를 이루는 전구물질(예를 들어, 세라믹 분말)을 함유하는 슬러리를 압출하여, 로봇을 통해 사용자가 원하는 구조를 자유롭게 제조할 수 있는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0007] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 매크로/마이크로 이중기공구조형 3차원 다공성 지지체를 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 본 발명은

[0009] 다공체를 이루는 전구물질, 분산제 및 동결매체를 원통형 주형에 붓고, 동결매체의 어는점 이하에서 동결 성형 후, 압출하는 단계;

[0010] 상기 단계에서 압출된 성형체를 원하는 형태로 3D 로봇을 통해 적층하는 단계 및

[0011] 상기 적층물을 동결매체의 녹는점 보다 2 내지 4 ℃ 낮은 온도에서_가압한 다음, 동결 건조하여 동결매체를 제거하는 단계를 포함하는 매크로/마이크로 이중 기공구조형 3차원 다공성 지지체의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명은

[0013] 상기 방법에 의해 제조된 매크로/마이크로 이중 기공구조형 3차원 다공성 지지체를 제공한다.

[0014] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명은

[0015] 상기 매크로/마이크로 이중 기공구조형 3차원 다공성 지지체를 포함하는 골 충진재 또는 골 대체재를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명은 압출법과 3D 로봇을 사용하여 매크로/마이크로 이중 기공구조형 3차원 세라믹 지지체를 간접적인 방

법이 아닌 직접 적층하여 사용자가 원하는 형태의 지지체를 제조할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 매크로/마이크로 이중 기공구조형 3차원 세라믹 지지체는 내부 연결 기공이 뛰어나고, 동결매체의 재용융 현상을 이용하여 기공크기의 제어가 가능하다.

[0018] 또한, 3D 로봇을 이용하여 간접적으로 몰드를 사용하여 복잡한 구조를 만드는 기존의 방법 대신 직접적으로 복잡한 구조를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 매크로/마이크로 이중 기공구조형 3차원 세라믹 지지체의 제조방법에 사용되는 압출법과 3D 로봇을 나타내는 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 매크로/마이크로 이중기공구조형 3차원 세라믹 지지체의 실제 사진과 Micro-CT 이미지를 나타낸 것이다[(a) 3차원 이미지, (b) 측면 이미지, (c) 평면 이미지]

도 3은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 매크로/마이크로 이중 기공구조형 3차원 세라믹 지지체의 단면 구조를 보여주는 주사 현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 사진이다. 초기 알루미나의 함량에 따라 (a) 8g, (b) 12g, (c) 16g 이며, (d),(e),(f) 는 각각의 확대 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 매크로/마이크로 이중 기공구조형 3차원 세라믹 지지체의 측면 구조를 보여주는 주사 현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 사진이다. 초기 알루미나의 함량에 따라 (a) 8g, (b) 12g, (c) 16g 이며, (d), (e), (f)는 각각의 확대 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 가압과정을 거치지 않고 제조된 3차원 다공성 지지체(비교예 1)의 SEM 사진으로, 파이버들 간의 접착이 제대로 이루어지지 않았음을 확인할 수 있다.

도 6은 비교예 2와 실시예 2에서 제조된 다공성 지지체를 나타낸 것이다[좌: 비교예 2, 우: 실시예 2].

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은

[0021] 다공체를 이루는 전구물질, 분산제 및 동결매체를 원통형 주형에 붓고, 동결매체의 어는점 이하에서 동결 성형 후, 압출하는 단계;

[0022] 상기 단계에서 압출된 성형체를 원하는 형태로 3D 로봇을 통해 적층하는 단계 및

[0023] 상기 적층물을 동결매체의 녹는점 보다 2 내지 4 ℃ 낮은 온도에서 가압한 다음, 동결 건조하여 동결매체를 제거하는 단계를 포함하는 매크로/마이크로 이중 기공구조형 3차원 다공성 지지체의 제조방법에 관한 것이다.

[0024] 먼저, 제 1 단계는, 다공체를 이루는 전구물질, 분산제 및 동결매체를 함유하는 슬러리를 원통형 주형에 붓고, 동결매체의 어는점 이하에서 동결 성형 후, 압출하는 단계로서, 이때, 슬러리는 동결매체에 다공체를 이루는 전구물질을 분산시켜서 제조할 수 있다.

[0025] 슬러리에 포함되는 다공체를 이루는 전구물질은 다공체를 제조할 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않으며, 구체적으로는 세라믹 분말 등을 사용할 수 있다.

[0026] 상기 세라믹 분말의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 수산화인회석(Hydroxy Apatite; HA), 불소 함유 수산화인회석(Fluoridated Hydroxy Apatite, FHA), 삼인산칼슘(tricalciumphosphate, TCP) 등의 인산 칼슘계 화합물(Calcium Phosphates), BCP(biphasic calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconina), 실리카(silica) 및 바이오글래스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0027] 상기 세라믹 분말의 입자 평균 크기는 1 ㎛ 이내이어야 압출 시 원하는 방향으로 끊어짐 없이 적층하기에 용이하다.

[0028] 슬러리에 포함되는 동결매체는 본 발명에서 동결 성형을 위한 동결매체 역할 뿐만 아니라 바인더의 역할도 함께 수행할 수 있다. 이러한, 동결매체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 캠핀(camphene), 캠포(campho) 또는 나프탈렌(naphthalene) 등을 사용할 수 있으며, 구체적으로 캠핀을 사용할 수 있다.

[0029] 상기 동결매체의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 다공체를 이루는 전구물질 100 중량부에 대하여 80 내지 500 중량부, 구체적으로 100 내지 400 중량부, 보다 구체적으로 120 내지 300 중량부로 포함될 수 있다. 상기 동결매체의 함량 범위에서 압출 성형에 적합한 점도를 가지는 슬러리를 제조할 수 있으며, 상기 함량이 80 중량부 미만이면, 다공성 지지체의 강도가 너무 약해 쉽게 부서질 우려가 있고, 500 중량부를 초과하면, 압출 성형에 적합한 점도를 갖는 슬러리의 제조에 어려움이 있다.

[0030] 본 발명에 따른 슬러리는 상기 동결매체와 다공체를 이루는 전구물질을 균일하게 혼합시키기 위하여 분산제를 포함한다. 상기 분산제의 종류는 균일한 슬러리가 형성될 수 있는 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 올리고머 폴리에스터(oligomeric polyester)를 사용할 수 있다.

[0031] 상기 분산제의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 다공체를 이루는 전구물질 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부, 구체적으로 1 내지 15 중량부, 보다 구체적으로 1.5 내지 12 중량부로 포함될 수 있다. 상기 분산제의 함량 범위에서 균일한 슬러리를 제조할 수 있으며, 함량이 0.5 중량부 미만이면, 전구물질 입자들이 서로 응집하여 균일한 조성을 갖는 슬러리를 제조하기 어렵고, 20 중량부를 초과하면, 강도가 저하될 우려가 있다.

[0032] 본 발명에서 슬러리는 액상으로 제조되므로, 다공체를 이루는 전구물질의 분산은 동결매체의 녹는점 이상의 온도(40 내지 70℃)에서 수행된다. 여기서 상기 전구물질을 분산 및 균일하게 혼합하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 온도 조절이 용이한 핫플레이트를 사용하여 혼합하는 방법, 혼합물의 내부에 볼 밀링 장치가 설계된 오븐을 이용하여 혼합하는 방법을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 양산(mass production)을 위해 후자의 방법이 사용될 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 슬러리에서 동결매체는 바인더의 역할을 수행하지만, 후술하는 과정에서 동결매체, 예를 들어, 캠퍼이 제거되므로, 상기 동결매체가 제거된 후에 다공체를 이루는 전구물질이 형상 유지를 더 잘할 수 있도록 상기 슬러리는 고분자 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 상기 고분자 바인더의 종류는 기공구조의 형상을 잘 재현할 수 있다면 특별히 제한되지 않으며, 구체적으로, 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐 부티랄, 젤라틴 및 키토산 등 물에 녹는 수용성 고분자 및 폴리에틸렌옥사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0034] 상기 고분자 바인더의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 다공체를 이루는 전구물질 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부, 구체적으로 1 내지 15 중량부, 보다 구체적으로 1.5 내지 12 중량부로 포함될 수 있다. 상기 고분자 바인더의 함량이 0.5 중량부 미만이면, 압출된 성형체의 강도가 떨어지는 문제가 있고, 20 중량부를 초과하면, 소결 시 균열이 발생할 우려가 있다

[0035] 본 발명에 따른 슬러리는 액체 상태의 균질한 슬러리로 존재하는데, 이는 압출 성형을 위한 슬러리를 제조하기 위한 바람직한 점도를 갖는 슬러리로서, 상기 슬러리의 점도는 60 ℃에서 0.1 내지 10 Pa·s, 구체적으로 0.5 내지 8 Pa·s, 보다 구체적으로 1 내지 5 Pa·s일 수 있다.

[0036] 상기 제조된 슬러리를 원통형의 주형에 붓고, 동결매체의 어는점 이하에서 동결 성형 후, 압출하여 기공을 정렬한다. 상기 동결 성형은 동결매체의 어는점 이하, 즉 -20 내지 40 ℃, 구체적으로 -10 내지 20 ℃, 보다 구체적으로 0 내지 10 ℃에서 수행할 수 있으며, 압출 시 압출 속도는 0.5 내지 10 ㎜/min, 구체적으로 0.8 내지 8 ㎜/min, 보다 구체적으로 1 내지 5 ㎜/min의 범위 내로 제어하여 압출된 성형체가 안정된 상태로 제조하도록 할 수 있다. 이때, 압출은 동결매체의 녹는점 보다 2 내지 4 ℃ 낮은 온도, 바람직하게는 30 내지 50 ℃에서 실시하는 것이 바람직하다. 상기 처리 온도가 30 ℃ 미만이면 압출시 과도한 힘이 필요하여 장비의 무리가 올 수 있으며, 50 ℃를 초과하면 액상형태로 바뀌어 버려서 적층할 수 없는 문제가 있다.

[0037] 또한, 소결 시 따로 바인더를 사용하지 않았기 때문에 바인더 번아웃 과정(binder burn out)이 필요하지 않으며 바인더를 사용한 타 방법에서 발생할 수 있는 변형과 파괴의 위험이 없다.

[0038] 제 2 단계는 상기 단계에서 압출된 성형체를 원하는 형태로 3D 로봇을 통해 적층하는 단계로서, 압출된 성형체(파이버)의 적층은 3D 로봇을 사용하여 사용자가 원하는 구조로 프로그램하여 적층할 수 있다. 이에 의해, 복잡한 구조의 지지체를 용이하게 제조할 수 있다.

[0039] 성형체의 적층 시 로봇의 속도는 압출 속도에 따라 제어될 수 있다. 특히, 본 발명에서 적층은 3차원 구조를 가지는 지지체를 적층할 수 있는데 이러한 3D 로봇의 모식도가 도 1에 개시되어 있다. 상기 도 1에 나타난 바와 같이, 3D 로봇은 파이버를 압출하는 압출 시스템(압출기)와 연결 설치되어, 압출 시스템에서 압출된 성형체를 프로그램된 디자인에 따라 적층할 수 있다. 구체적으로 압출된 성형체를 원하는 방향에 따라 적층할 수 있으며

수회 적층할 수 있다.

[0040] 제 3 단계는 적층된 3차원 지지체를 특정 온도에서 가압한 다음, 동결 건조하여 동결매체를 제거하는 단계로서, 동결 건조 후 소결 과정을 거치며, 성형체(파이버)들 간의 접착을 증진시키는데 있다. 만약, 이 단계가 생략된다면, 소결이 완료되었을 때 성형체들간의 접착이 약하여 쉽게 부서지게 된다. 따라서, 필히 특정 온도에서 가압한 후에 소결을 하여야 하며, 이는 도 4에 이 과정을 생략한 결과를 보면 확실히 알 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명에서는 성형체들간의 접착 증진을 위하여, 특정 온도에서 가압하는데 그 시간을 조절하여, 기공크기의 조절 또한 가능하다. 상기 가압은 동결매체의 녹는점 보다 2 내지 4 ℃ 낮은 온도, 동결매체의 순도에 따라 녹는점에 차이가 나므로 바람직하게는 30 내지 50℃, 보다 바람직하게는 35 내지 45℃에서 1 내지 45 시간, 구체적으로 3 내지 12 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 가압 시 처리 온도가 30℃ 미만이면, 동결매체의 수지상 성장을 유도할 수 없으므로 접착이 용이하게 이루어지지 않으며, 기공 구조의 변화가 없다. 또한, 50℃를 초과하면, 동결매체가 녹아버리기 때문에 지지체의 형태를 유지할 수 없는 문제가 발생한다.

[0042] 상기 가압은 300 Pa 내지 3 kPa, 구체적으로 500 Pa 내지 2.5 kPa에서 수행되어야 하며, 300 Pa 미만에서는 접착이 용이하게 이루어지지 않으며, 3 kPa를 초과하면 압력으로 인하여 지지체가 찌그러지게 된다.

[0043] 본 발명에서 동결 건조는 -196 내지 -10℃, 구체적으로 -180 내지-20℃의 온도 및 0.1 내지 20 mTorr, 구체적으로 1 내지 10 mTorr에서 수행될 수 있다. 상기 온도 및 압력에서 성형체의 적층물의 손상 없이 동결매체가 용이하게 제거될 수 있다.

[0044] 상기 동결 건조에 의해 성형체 내부에 일방향으로 정렬된 동결매체가 제거되어 성형체(파이버) 내부에는 일방향성 마이크로 기공이 형성된다(상기 일방향성은 파이버가 다층으로 형성된 다공성 지지체에서 파이버들이 일정 간격으로 적층된 하나의 층을 기준으로 한 쪽 방향으로 향함을 의미함).

[0045] 추가적으로, 본 발명에서는 상기 동결 매체를 제거한 후, 소결 과정을 실시함으로써 다공성 지지체 벽이 더욱 치밀화될 수 있다.

[0046] 상기 소결은 1300 내지 1800 ℃에서 1 내지 5 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 소결 온도가 너무 낮거나 시간이 너무 짧은 경우에는, 기계적 강도가 낮아지고 고분자 바인더 및/또는 분산제가 잘 제거되지 않을 우려가 있으며, 소결 온도가 너무 높거나 시간이 너무 길면, 화학적 조성이 달라질 우려가 있다.

[0047] 본 발명은, 또한 상기 방법으로 제조된 매크로/마이크로 이중 기공구조형 3차원 다공성 지지체에 관한 것이다.

[0048] 특히, 상기 3차원 다공성 지지체는 평균 직경(지름)이 1 내지 100㎛, 구체적으로 5 내지 50 ㎛, 보다 구체적으로 10 내지 30 ㎛인 마이크로 기공 구조를 가진 성형체(파이버)가 하나의 층마다 일방향으로 형성되며, 성형체(파이버)들 간의 평균 직경(지름)이 200 내지 1000㎛, 구체적으로 300 내지 700 ㎛인 매크로 기공 구조를 동시에 가진다. 또한, 기공율은 40 내지 70 %이며, 기공이 정렬된 방향에서의 높은 강도를 가지는 특징을 가진다.

[0049] 또한, 본 발명의 3차원 다공성 지지체는 하기 일반식 1을 만족할 수 있다:

[0050] [일반식 1]

[0051] $5 \leq X \leq 35$

[0052] 상기 X는 만능재료시험기(OTU-05D)의 크로스헤드 스피드를 1 ㎜/min으로 하여 측정된 압축강도(MPa)를 나타낸다.

[0053] 본 발명은, 또한 상기 3차원 다공성 지지체를 포함하는 제품에 관한 것이다.

[0054] 본 발명에 따른 3차원 다공성 지지체는 매크로/마이크로 이중 기공구조 및 우수한 물성을 가지므로, 골 대체재 또는 골 충진재 뿐만 아니라, 압전소자, 생물반응기 또는 연료전지 분야에서도 용이하게 사용될 수 있다.

[0055] 본 발명은 캠핀과 다공성을 이루는 물질을 기반으로 압출하고, 3D 로봇을 이용하여 직접적으로 3차원 형상의 지지체를 제조할 수 있는 매크로/마이크로 이중 기공구조형 3차원 다공성 지지체의 새로운 제조 방법으로, 이러한 방법으로 제조된 3차원 다공성 세라믹 지지체는 정렬된 매크로/마이크로 이중 기공구조를 가지므로 기존 소재에

비해 월등히 우수한 기계적 물성(강도)을 가질 수 있다. 또한, 압출법은 압출이 가지는 장점을 그대로 가지기 때문에 일방향성 마이크로 기공구조를 가지는 3차원 다공성 지지체를 만드는데 있어서 길이의 한계를 받지 않으며, 대량 생산이 가능하다.

[0056] 이하, 본 발명에 따르는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0057] **실시예 1: 매크로/마이크로 이중기공구조형 3차원 다공성 지지체의 제조**

[0058] 유통되고 있는 알루미나 분말(고순도 입자크기 0.3 ㎛, Kojundo Chem-ical Co., Ltd, Japan) 8 g과 캠핀[$C_{10}H_{16}$, Alfa Aesar/Avocado Organics, Ward Hill, MA, USA] 10 g을 다공체를 이루는 전구물질과 동결매체로 각각 사용하였다. 분산제로 올리고머 폴리에스터(Hypermer KD-4, UniQema, Everburg, Belgium) 0.25 g을 사용하여 60 ℃에서 24 시간 동안 볼밀하여 슬러리를 제조하였다. 이때, 슬러리의 점도는 60 ℃에서 약 1 Pa·s였다.

[0059] 슬러리를 20 mm 지름을 가진 다이에 부어 넣고 -20℃에서 30분 정도 완전히 고형화되기를 기다렸다.

[0060] 압출 크기가 지름 1 mm인 구멍을 통해 만능재료시험기(OTU-05D, Oriental TM Corp., Korea)를 이용하여 다이의 온도가 40℃에서 1 mm/min로 압출하였다.

[0061] 압출된 성형체는 3D 로봇을 사용하여 파이버를 적층하였으며, 지름이 1 mm로 압출되는 파이버를 뱃찐과 같이 지그재그로 움직였으며, 파이버들간의 간격 역시 1mm를 주었다. 그 다음 층은 90도 회전하여, 위에서 바라보았을 때 모눈눈금을 나타내게 하였다. 가로방향으로 20 mm, 세로방향으로 20mm 되도록 적층하였으며, 높이방향으로 8 mm가 되도록 적층 횟수를 8회 하였다.

[0062] 적층된 지지체는 파이버들간의 접착 증진과 기공크기를 조절하기 위하여, 43℃에서 3 시간 동안 2kPa로 가압하였다. 그런 다음, 동결 건조(-54 ℃, 10 mTorr 이하의 진공)하여 캠핀을 제거하고 알루미나 벽을 치밀화하기 위하여 1600 ℃에서 3시간 동안 소결하여(소결 전 또는 후에 스캐폴드 가장자리를 다듬어) 매크로/마이크로 이중기공구조형 3차원 다공성 지지체를 제조하였다.

[0063] **실시예 2**

[0064] 가압 시 온도 조건을 33℃에서 실시한 경우를 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 다공성 지지체를 제조하였다[도 6의 우측 도면].

[0065] **비교예 1: 가압을 실시하지 않은 경우**

[0066] 가압 과정을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 다공성 지지체를 제조하였다[도 5]. 형성된 파이버들간의 접착이 이루어지지 않기 때문에 형태의 유지가 힘들다.

[0067] **비교예 2: 가압 시 온도 조건을 다르게 한 경우**

[0068] 가압 시 온도 조건을 53℃에서 실시한 경우를 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 다공성 지지체를 제조하였다. 가압시 온도가 너무 높은 경우 동결매체가 녹아버리거나, 결합이 약해지기 때문에 형태 유지가 되지 않았다[도 6의 좌측 도면].

[0069] **실험예: 물성 증진 확인**

[0070] 1) 실험 과정

[0071] 실시예 1에서 제작된 매크로/마이크로 이중기공구조형 3차원 다공성 지지체에 대하여 정렬된 기공구조를 확인하기 위하여 전계 방사 주사전자현미경(FE-SEM; JSM-6701F; JEOL Techniques, Tokyo, Japan)으로 관찰하였다.

[0072] 상기 다공성 지지체의 전체 기공율(porosity)과 기공크기는 수은침투법을 이용하여 측정되었으며, 정렬된 기공 구조를 가지는 다공성 지지체의 압축강도를 측정하였다. 상기 압축강도의 측정은 만능재료시험기(OTU-05D, Oriental TM Corp., Korea)의 크로스헤드 스피드를 1 mm/min하여 측정하였다.

[0073] 2) 실험 결과

표 1

[0074]

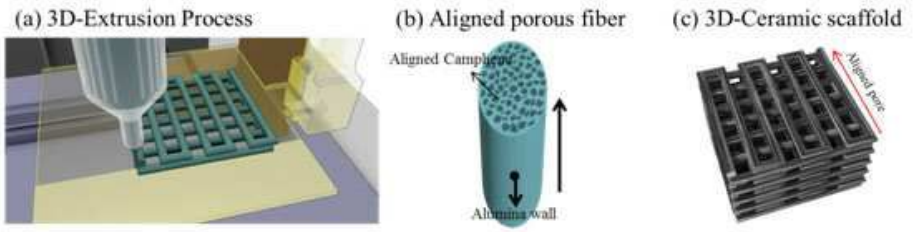
알루미나 함량(g)	기공율 [%]	압축강도 [MPa]
8	67.69±1.72	9.49±0.84
12	55.37±2.75	12.4±2.68
16	47.89±2.68	29.3±7.61

[0075] 측정된 기공율은 알루미나의 함량에 따라 약 47% 내지 67%을 가지는 것을 확인하였으며, 또한 압축강도는 약 9 MPa 내지 29 MPa을 가지는 것을 확인하였다.

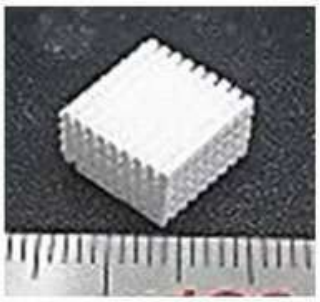
[0076] 또한, 파이버의 존재하는 기공크기의 범위는 약 10 ㎛ 내지 30 ㎛를 가지는 것을 확인하였다.

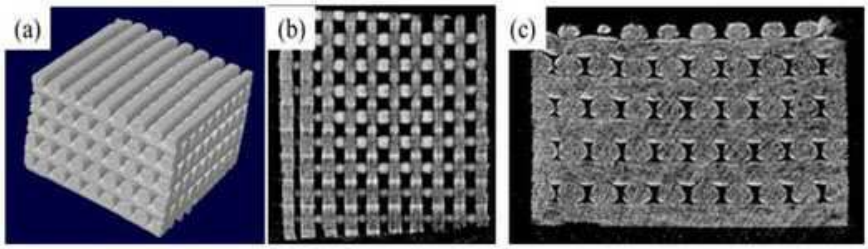
도면

도면1

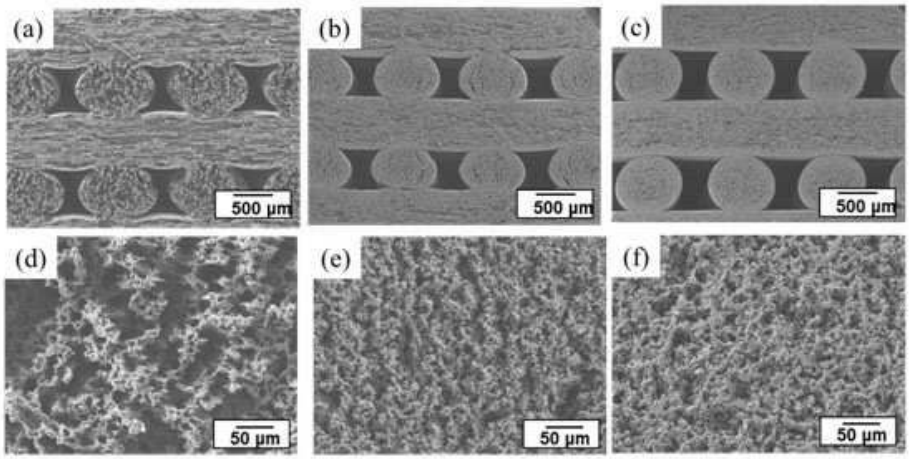


도면2

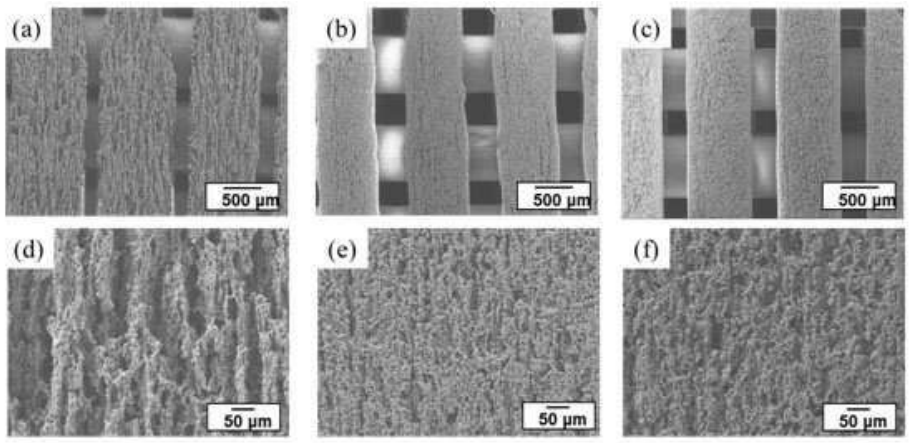




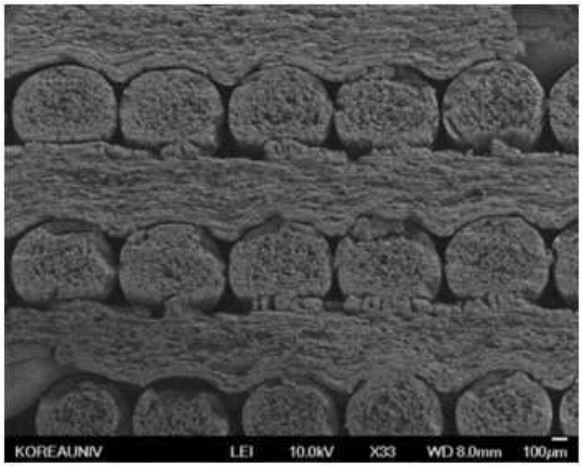
도면3


(a)
500 μm
(b)
500 μm
(c)
500 μm
(d)
50 μm
(e)
50 μm
(f)
50 μm

도면4


(a)
500 μm
(b)
500 μm
(c)
500 μm
(d)
50 μm
(e)
50 μm
(f)
50 μm

도면5


KOREAUNIV
LEI
10.0kV
X33
WD 8.0mm
100μm

도면6

