(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0056927
(43) 공개일자 2022년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 38/06 (2006.01) *A61F 2/28* (2006.01)
A61F 2/30 (2006.01) *A61L 27/42* (2006.01)
A61L 27/56 (2006.01) *B28B 1/00* (2006.01)
C04B 35/447 (2006.01) *C04B 35/622* (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01) *C04B 38/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 38/067 (2013.01)
A61F 2/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0141396
(22) 출원일자 2020년10월28일
심사청구일자 2020년10월28일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
고영학
경기도 용인시 수지구 포은대로313번길 7-10, 101동 1004호(풍덕천동, e편한세상 수지)
이윤희
서울특별시 송파구 동남로 193, 201동 1307호(가락동, 가락쌍용아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 14 항

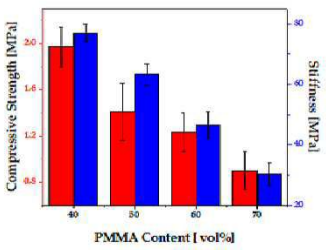
(54) 발명의 명칭 **3D 프린팅 기술에 의한 다중 스케일 기공 제어를 통한 다공성 세라믹 스캐폴드 제작**

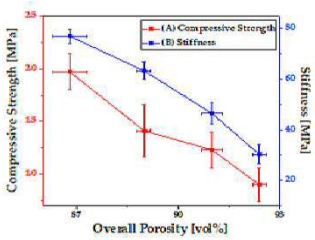
(57) 요 약

본 발명은 기공 제어를 통한 다공성 세라믹 스캐폴드 제조 기술에 관한 것이다.

본 발명은 광광경화성 단량체, 세라믹 분말, 희석제, 분산제 및 광경화 개시제를 포함하는 경화성 세라믹 슬러리 조성에 기공형성제로 PMMA를 추가 사용함으로써 매크로기공/마이크로 기공의 기공 제어가 가능한 세라믹 스캐폴드 제조를 위한 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도11





PMMA Contents [vol%]	Overall Porosity [%]	Compressive strength [MPa]	Stiffness [MPa]
40 vol%	86.8 ± 0.5	1.97±0.17	77.0 ± 2.8
50 vol%	89.0 ± 0.2	1.41±0.25	63.3 ± 3.5
60 vol%	91.0± 0.3	1.23±0.17	46.5± 4.4
70 vol%	92.4 ± 0.2	0.90±0.16	30.3 ± 3.8

(52) CPC특허분류
A61F 2/30942 (2013.01)
A61L 27/425 (2013.01)
A61L 27/56 (2013.01)
B28B 1/001 (2013.01)
C04B 35/447 (2013.01)
C04B 35/622 (2013.01)
C04B 35/62625 (2013.01)
C04B 38/0054 (2013.01)
C04B 2235/6026 (2013.01)

(72) 발명자
이현
서울특별시 성북구 한천로81길 16-4, 701호(석관동)
양서영
서울특별시 성북구 고려대로7길 70, 402호(안암동1가)
이지원
서울특별시 노원구 한글비석로 91, 104동 502호(하계동, 하계1차청구아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168064
과제번호	10050709
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	30㎛급 고정밀 맞춤형 3D 프린팅용 유무기 복합소재 핵심기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

세라믹 분말, 광경화성 단량체, 희석제, 기공형성제, 분산제 및 광경화 개시제를 포함하고,

상기 기공형성제는 PMMA(Poly(methyl methacrylate)인, 기공 제어가 가능한 세라믹 스캐폴드 제조용 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

세라믹 분말은 수산화인회석(Hydroxy Apatite; HA), 불소 함유 수산화인회석(Fluoridated Hydroxy Apatite, FHA), 삼인산칼슘(tricalciumphosphate, TCP), CaP(calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconina), 실리카(silica) 및 바이오글래스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

광경화성 단량체는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate, HDDA), 우레탄 디메타크릴레이트(Diurethane dimethacrylate, UDMA), 아크릴로일 모르폴린(Acryloyl morpholine) 및 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 희석제는 캠퍼 (camphor), 캠핀 (camphene), 멘톨 (menthol), IBA(iso-Butyl Acrylate) 또는 HEMA(hydroxyethyl methacrylate)인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

기공형성제는 세라믹 분말과 기공형성제로 구성된 조성 100 부피%를 기준으로 35 내지 55 부피%인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

분산제는 아크릴레이트 공중합체인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

광경화 개시제는 페닐비스(2,4,6-트리메틸 벤조일포스핀 옥사이드) (PPO), 1-하이드록시-사이클로헥실-펜닐-케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온, 2-히드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온, 메틸벤조일포르메이트, 옥시-페닐-아세트산-2-[2-옥소-2-페닐-아세톡시-에톡시]-에틸 에스테르, 옥시-페닐-아세트산-2-[2-하이드록시-에톡시]-에틸 에스테르, 알파-디메톡시-알파-페닐아세토페논, 2-벤질-2-(디메틸아미노)1-[4-(4-모르폴리닐) 페닐]-1-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판온 및 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

기공형성제의 평균 입도 크기 1 내지 8 ㎛이며, 입도 분포도는 0.1 내지 10 ㎛인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

전체 기공율이 80% 내지 90%인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 10

제 1 항에 따른 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 DLP 용기(vat)에 충진 후 프로그램화된 형상으로 프린팅을 진행하여 세라믹 성형체를 제조하는 단계; 및

상기 세라믹 성형체를 탈지 및 고온 열처리하여 기공형성제를 제거하는 단계;

를 포함하는 세라믹 성형체의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

세라믹 성형체의 벽 두께는 300 ㎛ 내지 500 ㎛이며, 세라믹 벽 사이의 간격은 1400 ㎛ 내지 2000 ㎛인 세라믹 성형체의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

300℃ 내지 400℃에서 시간당 15~25℃로 승온 후 2~6 시간, 400℃ 내지 600℃에서 시간당 14~18℃로 승온 후 1~5 시간, 550~650℃까지 시간당 55~65℃로 승온 후 1~3 시간 동안 탈지를 진행한 후, 1000℃ 내지 1500℃에서 1~5 시간 동안 고온 열처리 (소결)를 수행하는 것인 세라믹 성형체의 제조 방법.

청구항 13

청구항 10의 방법으로 제조된 세라믹 성형체.

청구항 14

청구항 13의 세라믹 성형체를 포함하는 골 대체재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 기공 제어를 통한 세라믹 스캐폴드 제조 및 이를 위한 광경화성 세라믹 슬러리 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 세라믹 소재는 의료용 임플란트, 인공 뼈, 인공치아 등 바이오메디컬 분야뿐만 아니라, 구조, 환경 및 에너지 등 다양한 분야에서 광범위하게 사용되고 있는 고부가가치 소재이며, 일반적으로 세라믹 분말을 액상(고분자 등)과 혼합하여 세라믹 슬러리 (slurry), 페이스트 (paste) 또는 반죽 (dough) 형태로 만들고 이를 다양한 성형 기술을 이용하여 3차원적 형상을 갖는 부품/소재로 제조하고 있다.

[0004] 최근 환자 개인별 특성을 반영한 3차원 형상과 성능을 갖춘 환자 맞춤형 메디컬 소재를 제조할 수 있는 3D 프린팅 기술 개발 연구가 전 세계적으로 주목을 받고 있다. 이는 기존의 정형화된 형상을 갖는 인공 뼈와는 달리 환자의 골 결손부를 정밀하게 모사한 3차원 형상을 가질 수 있어, 골 결손 부위가 크고 복잡한 경우에도 적용 가능할 뿐만 아니라, 체내 매식 시 빠르고 완벽한 골조직 재생을 유도할 수 있기 때문이다.

[0005] 골조직 재생의 유도를 위한 마이크로 기공을 포함한 다공성 구조체의 연구는 현재에도 계속 진행되고 있으며, 가장 대표적인 방법의 하나로는 top-down 기반의 DLP를 이용하여 제조된 layer를 3차원적으로 적층하는 방식으로 본 연구실에서 출원한 특허 문헌 1에서와같이 동결 매체를 기공 형성제로 이용하여 높은 온도에서 슬러리를 제조 후 온도 조절을 통하여 동결 매체만을 고와 시킨 후 광경화를 진행하여 마이크로 기공을 구현한 연구가 있다. 이 기술의 경우 세라믹 슬러리 및 DLP의 플랫폼의 온도 조절이 추가적으로 필요하며, 외부 표면에 skin layer가 형성되는 문제로 인하여 외부 표면에는 파단면에 비해 dense 한 layer가 형성되는 한계가 있다. 광경화 기술 기반 3D 프린팅 기술은 세라믹 또는 글래스 분말과 광경화성 수지 (포토폴리머)가 복화된 액상의 세라믹 슬러리(slurry)를 UV 등의 빔을 이용하여 선택적으로 경화시키는 방식을 이용하여 3차원 세라믹 성형체를 제조하는 기술로서 매우 복잡한 형태의 구조물을 정밀하게 제조할 수 있다는 강점이 있다. 하지만, 광경화 기반의 세라믹 3D 프린팅 기술은 다른 3D 프린팅 기술보다 기술의 성숙도가 상대적으로 낮은 편이며, 추가적으로 기 상용화된 DLP 장비를 이용하여 3차원적으로 연결된 마이크로 기공 구조를 포함한 구조물을 제조하는 기술은 보편화 되어 있지 않다.

[0006] 매우 작은 마이크로 기공을 구현하기 위하여 가장 많이 사용된 방법으로는 기공형성제(porogen)을 이용한 방법, 동결매체(freezing vehicle)를 이용한 방법, 거품(air bubble)을 이용한 방법 등이 있다.

[0007] 동결매체 및 에어 버블을 이용하여 마이크로 기공을 구현하는 방법은 3D 프린팅 기술에 적용 시 추가로 온도의 조절 및 압력 등의 제어를 위한 시스템의 구축이 필요하게 된다. 이는 구조체의 제조에 걸리는 시간의 증가로 이루어질 수 있으며, 구축된 시스템을 DLP에 접합시키기 위해서는 기상용화된 DLP 장비로의 적용이 어렵다.

[0008] 이에, 기상용화된 DLP 장비로 매우 작은 마이크로 기공을 구현하기 위한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 국내 특허 공개 제10-2020-0027584호

(특허문헌 0002) 국내 특허 공개 제10-2020-0106232호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이에, 본 발명자들은 기상용화된 광경화 기반의 3D 프린터에 적용 가능한 광경화성 세라믹 성형체 내부에 3차원적으로 연결된 매크로/마이크로 기공 구조를 구현할 수 있도록 연구 노력한 결과, 기공형성제(porogen)로 PMMA(Poly(methyl methacrylate))를 사용하여 기종 전체 기공율 및 크기 등의 기공도를 제어할 수 있으며, 기공 구조 구현을 유지하고 기공형성제를 제거하기 위한 최적화된 탈지 및 고온 열처리 조건을 확립하여 기공 구조 제어가 가능한 다공성 자이로이드 구조의 세라믹 스캐폴드를 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0011] 따라서, 본 발명은 원하는 스트럿 두께와 작은 기공 구조의 자이로이드 구조체 제조를 위한 기공형성제로 PMMA를 사용한 3D 프린팅용 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0012] 또한, 본 발명은 기상용화된 DLP 프린터를 이용하여 다공성 구조체의 기공 구조를 제어하는 세라믹 성형체(스캐폴드)의 제조방법을 제공하는데 다른 목적이 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 세라믹 성형체 및 이를 포함하는 골 대체재를 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 희석제, 기공형성제, 분산제 및 광경화 개시제를 포함하고, 상기 기공형성제는 PMMA(Poly(methyl methacrylate)인 기공 제어가 가능한 세라믹 스캐폴드 제조용 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 전술한 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 용기(vat)에 충진 후 프로그램화된 형상으로 프린팅을 진행하여 세라믹 성형체를 제조하는 단계; 및

[0017] 상기 세라믹 성형체를 탈지 및 고온 열처리하여 기공형성제를 제거하는 단계;를 포함하는 세라믹 성형체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 광경화성 단량체, 세라믹 분말, 희석제, 분산제 및 광경화 개시제를 포함하는 기존 세라믹 슬러리 조성에 기공형성제로 PMMA를 사용하여 세라믹 기반 3D 프린팅 기술에 적용 가능하며, 기공 제어가 가능한 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제공할 수 있다.

[0020] 본 발명에서는 기존 상용화된 DLP 장비에 적용함에 있어, 온도 및 압력 등의 조절이 추가로 필요하지 않으며, 최적화된 탈지 및 소결의 조건을 확립하여 3차원적으로 연결된 기공 제어가 가능한 세라믹 구조체를 제조할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 3차원적으로 디자인된 설계를 통해 기공의 제어가 가능하며, 기공형성제의 함량의 제어를 통하여 기공도의 제어가 가능하다. 광경화를 통한 구조체의 제조 시에도 높은 형태보형성(shape retention)을 갖고 있어, 다양한 구조의 구현이 가능하여, 마이크로 기공 구조가 핵심적인 기능을 발휘하는 다양한 산업 분야(의료, 구조, 환경 등)에 활용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 기공형성제로 이용된 PMMA의 평균 크기 및 분포도를 측정한 것이다.

도 2는 동일한 경화조건 (적층 두께 100㎛, 경화시간: 8sec)으로 제조된 4가지 실험군(PMMA 40, 50, 60, 70

vol%)의 자이로이드의 CaP strut의 두께 및 벽 간의 거리를 측정한 것이다.

도 3은 프린팅된 자이로이드의 표면을 FE-SEM으로 측정한 것이다[(A): PMMA 40 vol%, (B) PMMA 50 vol%, (C) PMMA 60 vol%, (D) PMMA 70 vol%].

도 4는 결함이 없는 소결체를 제조를 위한 탈지공정의 조건을 잡기 위하여 TGA(thermogravimetric analsysis)를 진행한 결과이다.

도 5는 소결된 4가지 실험군(PMMA 40, 50, 60, 70 vol%)의 자이로이드 구조체의 소결 후 CaP strut 두께 및 벽 간의 거리를 측정한 것이다.

도 6은 각 실험군의 소결 전/후의 시편의 OM (optical image) 및 수축율을 나타낸 것이다.

도 7은 성형체를 TGA 결과 기반으로 정해진 탈지 및 소결 공정을 진행한 후 소결체의 파단면을 FE-SEM으로 측정한 것이다[(A): PMMA 40 vol%, (B) PMMA 50 vol%, (C) PMMA 60 vol%, (D) PMMA 70 vol%].

도 8은 자이로이드 구조체를 μ-CT로 측정한 이미지이다[(A): PMMA 40 vol%, (B) PMMA 50 vol%, (C) PMMA 60 vol%, (D) PMMA 70 vol%].

도 9는 μ-CT 결과를 이용하여 자이로이드 구조체의 평균 기공 크기의 및 매크로 기공율(macro-porosity)를 측정한 결과이다.

도 10은 소결된 자이로이드 구조체에 epoxy resin infiltration을 통하여 레진을 채워 넣은 후, 파단면을 FE-SEM으로 측정한 이미지이다[(A): PMMA 40 vol%, (B) PMMA 50 vol%, (C) PMMA 60 vol%, (D) PMMA 70 vol%].

도 11은 소결된 최종 자이로이드 구조체의 전체 기공율 및 압축강도, 강도(stiffness)의 물성 데이터를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 희석제, 기공형성제, 분산제 및 광경화 개시제를 포함하고,

[0025] 상기 기공형성제는 PMMA(Poly(methyl methacrylate)인 기공 구조 제어를 통한 강도 증진된 자이로이드 구조의 세라믹 스캐폴드 제조용 광경화성 세라믹 슬러리 조성물에 관한 것이다.

[0026] 이하, 본 발명의 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 보다 상세하게 설명한다.

[0027] 슬러리(slurry)는 일반적으로 고농도의 현탁 물질을 함유한 유동성이 적은 액체 상태를 의미한다. 본 발명에서 슬러리는 페이스트(paste) 또는 반죽(dough) 상태를 포함하는 의미로 사용될 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 광경화성 세라믹 슬러리 조성물(이하, 슬러리 조성물)은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 희석제, 기공형성제, 분산제 및 광경화 개시제를 포함한다.

[0029] 본 발명의 슬러리 조성물은 세라믹 분말을 고함량 포함하여 세라믹 성형체 및 구조체의 물성을 향상시킬 수 있다.

[0030] 상기 세라믹 분말의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 수산화인회석(Hydroxy Apatite; HA), 불소 함유 수산화인회석(Fluoridated Hydroxy Apatite, FHA), 삼인산칼슘(tricalciumphosphate, TCP), CaP(calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconina), 실리카(silica) 및 바이오글래스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0031] 또한, 세라믹 분말의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 20 내지 50 중량부일 수 있다. 상기 함량 범위에서 물성이 우수한 세라믹 성형체 및 구조체를 제조할 수 있다.

[0032] 본 발명에서 광경화성 단량체(모노머)는 세라믹 분말의 균일한 복합화, 및 슬러리 조성물의 점도 및 성형체의 강도의 제어하는 역할을 수행할 수 있다. 종래 3D 프린터에 사용되는 슬러리 조성물은 낮은 점도를 요구한다. 하지만 세라믹 분말의 함량이 증가할수록 그 점도는 높아지고, 이에 따라 3D 프린팅 시 문제점이 발생하게 된다. 본 발명에서는 높은 점도를 가지는 슬러리 조성물을 제조하고, 이를 압출하는 방식으로 성형체를 제조할 수 있다.

[0033] 본 발명에서, 매우 작은 마이크로 기공을 구현하고, 매크로/마이크로 기공의 제어가 가능하도록 기공형성제는 평균 입도 크기 1 내지 8 μm, 바람직하게 2 내지 4 μm 이며, 입도 분포도가 0.1 내지 10 μm, 바람직하게 0.3

내지 6.6 μm인 구형 입자의 PMMA(poly methyl methacrylate)를 사용한다. 상기 입자를 사용하여 소성 시 이 입자가 깨끗이 제거되어 원하는 기공 구조를 가지는 세라믹 성형체를 제조할 수 있다. 입도 크기가 너무 큰 입자를 사용하거나, 기공형성제로 다른 고분자를 사용하는 경우에는 기공형성제의 침전으로 DLP 공정에서 고른 기공을 구현하기 어려울 수 있으며 또한 소결 후 잔여물이 빠져나가기 어려워 원하는 기공 구조를 갖는 구조체를 제조할 수 없다.

[0034] 본 발명에서 바인더 역할을 하는 광경화성 단량체는 낮은 점도와 흐름성을 가지며, 사전적 의미인 '고분자를 형성하는 단위분자'뿐만 아니라, 상기 단위분자가 낮은 정도로 중합하여 생성되는 소중합체인 올리고머를 포함하는 의미로 사용될 수 있다.

[0035] 이러한 광경화성 단량체의 종류는 특별히 제한되지 않고, 아크릴레이트계 단량체를 사용할 수 있으며, 구체적으로 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate, HDDA), 우레탄 디메타크릴레이트(Diurethane dimethacrylate, UDMA), 아크릴로일 모르폴린(Acryloyl morpholine) 및 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0036] 상기 광경화성 단량체의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 10 내지 35 중량부, 또는 15 내지 30 중량부일 수 있다.

[0037] 본 발명에서 희석제는 경화 시 나타나는 경화 수축을 잡아줄 수 있으며, 슬러리 조성물의 점도를 낮추기 위해 사용할 수 있다. 상기 희석제는 경화 시 반응하지 않는다. 본 발명에서는 희석제를 사용하여 보다 균일한 고충진 슬러리 조성물을 제조할 수 있다.

[0038] 본 발명에서는 이러한 희석제로 동결매체인 캠퍼 (camphor), 캠핀 (camphene), 멘톨 (menthol) 또는 상대적으로 점도가 낮은 1가 모노머인 IBA (iso-Butyl Acrylate), HEMA (hydroxyethyl methacrylate) 등을 사용할 수 있다.

[0039] 상기 희석제의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 5 내지 20 중량부, 또는 10 내지 15 중량부일 수 있다. 또한, 상기 광경화성 단량체와 희석제의 중량비는 2.5 ~ 3.5 : 1.5 ~ 2.5일 수 있다. 상기 범위에서 광경화성 단량체가 과포화되지 않고 광경화성 단량체를 희석제에 최대한 용해시킬 수 있으며, 보다 낮은 점도를 부여할 수 있다.

[0040] 본 발명에서 분산제는 광경화성 단량체와 희석제 및 세라믹 분말을 균일하게 혼합시키기 위하여 사용할 수 있다.

[0041] 상기 분산제로는 아크릴레이트 공중합체, 구체적으로 BYK-2000, BYK-2001, BYK2070, BYK-2150 등을 사용할 수 있다.

[0042] 상기 분산제의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부, 또는 2 내지 4 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 균일한 슬러리 조성물을 제조할 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명에서 광경화 개시제는 선택적으로 조절되는 특정 파장대의 UV에 의해 자유라디칼을 형성하여 광경화성 단량체를 중합시킨다.

[0044] 이러한 광경화 개시제의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 페닐비스(2,4,6-트리메틸 벤조일포스핀 옥사이드)(Phenylbis(2, 4, 6-trimethyl benzoylphosphine oxide), PPO), 페닐비스(2,4,6-트리메틸 벤조일포스핀 옥사이드)(Phenylbis(2, 4, 6-trimethyl benzoylphosphine oxide), PPO), 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone), 2-히드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온(2-Hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy) phenyl]-2-methyl-1-propanone), 메틸벤조일포르메이트(Methylbenzoylformate), 옥시-페닐-아세트산-2-[2-옥소-2-페닐-아세톡시-에톡시]-에틸 에스테르(oxy-phenyl-acetic acid -2-[2 oxo-2phenyl-acetoxy-ethoxy]-ethyl ester), 옥시-페닐-아세트산-2-[2-하이드록시-에톡시]-에틸 에스테르(oxy-phenyl-acetic acid-2-[2-hydroxy-ethoxy]-ethyl ester), 알파-디메톡시-알파-페닐아세토페논(alpha-dimethoxy-alpha-phenylacetophenone), 2-벤질-2-(디메틸아미노)1-[4-(4-모르폴리닐) 페닐]-1-부타논(2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(4-morpholinyl) phenyl]-1-butanone), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판온(2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone) 및 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드(Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0045] 상기 광경화 개시제의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 1 중량부, 또는 0.2 내지 0.7 중량부일 수 있다. 또한, 광경화 개시제의 함량은 광경화성 단량체 100 중량부 대비 1 내지 5 중량부 또는 1 내지 3 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 광경화성 단량체의 광경화가 용이하게 수행될 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 광경화성 세라믹 슬러리 조성물은 염료를 추가로 포함할 수 있다. 상기 염료를 사용하여 고해상도의 복합한 형상의 프린팅을 수행할 수 있다. 본 발명에서는 상향식 적층 방식을 통해 3D 프린팅을 수행하므로, 슬러리 조성물 내에 존재하는 세라믹 입자들이 빛의 분산과 투과도에 영향을 미칠 우려가 있다. 본 발명에서는 염료를 사용하여 이와 같은 현상을 억제할 수 있다.

[0047] 상기 염료의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 벤조퍼퓨린benzopurpurin), 브로모페놀블루(Bromophenol blue), 인도시아닌 그린(Indocyanine green), 알시안 블루(Alcian blue) 또는 오일 레드 오(Oil Red O)를 사용할 수 있다.

[0048] 상기 염료의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 0.5 중량부, 또는 0.005 내지 0.2 중량부일 수 있다. 또한, 상기 염료의 함량은 광경화성 단량체 100 중량부 대비 0.005 내지 0.5 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 고해상도의 복합한 형상의 프린팅을 수행할 수 있다. 함량이 증가할수록 디테일의 구현 능력이 늘어나는 반면 경화되는 경화 깊이(curing depth)가 낮아지므로, 상기 범위로 조절하는 것이 좋다.

[0049] 본 발명에서 슬러리 조성물은 전술한 성분, 즉, 세라믹 분말, 기공형성제, 광경화성 단량체, 희석제, 분산제, 광경화 개시제 및 염료 등을 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 혼합 방법은 당업계의 일반적인 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0050] 세라믹 슬러리 점도가 높아지면 빛의 산란(scattering)에 의해 세라믹 구조물이 디자인 보다 두껍게 제조되며, 잔여 슬러리가 제거되지 않고 기공이 막혀버리는 클로깅(clogging) 현상이 일어날 수 있다. 이를 최소화시키며 잔여 슬러리의 제거가 가능한 최소 크기의 기공(자이로이드를 이루는 면과 면 사이의 간격)을 구현하기 위해 저점도의 세라믹 슬러리 조성물을 제조하기 위해, 고형분(세라믹 분말과 기공형성제) 대비 기공형성제(PMMA)를 35~55 vol% 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] 따라서, 본 발명의 슬러리 조성물은 기공형성제 함량을 조절함으로써 기공율을 보다 정밀하게 제어할 수 있고 다양한 자이로이드 구조의 세라믹 성형체 및 구조체를 제조할 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명의 슬러리 조성물은 본 발명에서 사용되는 희석제는 휘발성을 지니므로, 20 내지 30℃ 에서 광경화 프린팅을 수행할 수 있다.

[0054] 또한, 본 발명은 전술한 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 DLP 용기(vat)에 충진 후 프로그램화된 형상으로 프린팅을 진행하여 세라믹 성형제를 제조하는 단계; 및

[0055] 상기 세라믹 성형체를 탈지 및 고온 열처리하여 기공형성제를 제거하는 단계;

[0056] 를 포함하는 세라믹 성형체의 제조 방법을 포함한다.

[0057] 본 발명의 일 구현예는 전술한 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 용기(vat)에 채우는 단계;

[0058] 빌드 플레이트(bulid plate)가 용기의 하면에서 프로그램화된 두께만큼 상승하고, 용기 하부에서 조사되는 자외선에 의해 상기 광경화성 세라믹 슬러리 조성물이 프로그램화된 형상으로 경화되어 세라믹 성형층을 형성하는 단계; 및

[0059] 상기 빌드 플레이트의 상승 및 자외선에 의한 세라믹 성형층의 형성이 반복적으로 수행되어 세라믹 성형체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0060] 이때, 슬러리 조성물 중의 희석제는 휘발성을 가지므로, 프린팅은 20 내지 30℃에서 수행될 수 있다.

[0061] 본 발명에서는 컴퓨터 제어 기반의 3차원 프린팅 기술과 광경화 성형기술의 융합을 통해 기상용화된 3D 프린터에 적용 가능한 고충진 광경화성 세라믹 기반 3D 프린팅 기술을 제공할 수 있다.

[0062] 일 구체예에서, 본 발명은 기상용화된 상향식(bottom-up) 적층 방식의 3D 프린터를 사용하여 세라믹 성형체를 제조할 수 있다. 광경화성 소재를 기반으로 한 3D 프린팅 기술은 액상의 광경화성 수지를 미리 설정한 영역만큼 선택적으로 광경화시켜 층층이 적층시키는 방식으로 다른 3D 프린팅 방식에 비해 성형체의 정밀한 성형이 가능

한 기술이다. 현재, 이 기술을 사용해 세라믹 성형체를 제조하는 연구는 다른 3D 프린팅 기술에 비해 기술성숙도가 매우 낮은 편이다. 또한, 프린팅 가능한 세라믹 점도의 한계, 경화 깊이(curing depth) 및 빌드 플레이트(build plate)의 위치 등 다양한 매개변수의 컨트롤의 요구에 의해, 세라믹 슬러리 프린팅은 탑-다운(top-down) 및 테이프 케스팅(tape casting)의 방법으로 이용되고 있다.

[0063] 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하여, 저점도 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제조하였으며, 상기 슬러리 조성물을 사용하여 상향식(bottom-up) 적층 방식으로 세라믹 성형체를 제조할 수 있다. 상기 상향식(bottom-up) 적층 방식을 적용하여 기존 광경화성 세라믹 프린팅 기술(즉, top-down 및 tape casting)에서 성형체의 높이에 따라 발생하는 제조 시간의 증가 및 경화반응이 끝난 성형체 내의 미반응 용액 제거 등의 한계점을 극복할 수 있다. 또한, 제작 시간 및 비용을 절감할 수 있으며, 미세 다공성 성형체 구조에서 벽 사이 간격을 줄여줄 수 있다. 또한, 상향식 적층 방식의 적용을 통해 별도의 슬러리 조성물 공급 시스템을 필요로 하지 않는다.

[0064] 즉, 본 발명은 세라믹 슬러리가 매우 낮은 점도를 가지므로, 주로 고분자 수지를 프린트하는 기상용화된 상향식 적층 방식의 3D 프린터에서 프린팅이 가능하다.

[0065] 전술된 광경화성 세라믹 슬러리 조성물로 세라믹 성형체를 제조하는 방법을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0066] 먼저, 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 용기(vat)에 채운다.

[0067] 상기 용기는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물이 채워질 수 있다면 그 형상은 특별히 제한되지 않는다. 상기 용기는 하부면의 재질은 용기 하부에서 조사되는 자외선이 투과되도록 형성될 수 있다.

[0068] 일 구체예에서, 용기는 내부에 빌드 플레이트(bulid plate)를 구비한다. 상기 빌드 플레이트는 용기에 슬러리 조성물이 채워지면 아래로 움직이고, 프로그래화된 성형층의 두께(예, 50 내지 500 ㎛)에 ?춰 바닥에서 상승하게 된다. 따라서, 그 갭에 있는 슬러리 조성물은 프로젝터 빔에 의해 선택적으로 경화하게 된다. 즉, 상기 빌드 플레이트의 표면에서 슬러리 조성물이 광경화되어 성형층이 형성될 수 있다. 그 후 빌드 플레이트는 상승하고 상승 시간 동안 슬러리가 다시 채워지게 된다. 상기 빌드 플레이트의 상부로의 이동을 통해 성형층이 적층되어 세라믹 성형체가 제조될 수 있다.

[0069] 다음으로, 빌드 플레이트가 용기의 하면에서 프로그램화된 두께만큼 상승하고, 용기 하부에서 조사되는 자외선에 의해 광경화성 세라믹 슬러리 조성물이 프로그램화된 형상으로 경화되어 세라믹 성형층을 형성한다.

[0070] 본 발명에서 3D 프린팅은 컴퓨터로 미리 디자인된 프로그램을 따라 3차원 도면 데이터를 프린터를 이용하여 프린트할 수 있다.

[0071] 구체적으로, 빌드 플레이트가 용기의 하면(바닥)에서 프로그램화된 두께만큼 상승하게 되고, 빌드 플레이트 하면에 존재하는 슬러리 조성물, 즉, 빌드 플레이트의 하면과 용기 바닥 사이에 존재하는 슬러리 조성물은 프로그램화된 형상에 따라 전체적 또는 부분적으로 경화되어 세라믹 성형층을 형성하게 된다. 본 발명에서는 상향식 적층 방식으로 성형층이 형성되므로, 별도의 공급부(feeding)을 필요로 하지 않는다. 또한, 슬러리 조성물이 염료를 포함할 경우, 고해상도의 복잡한 형상을 프린트할 수 있다.

[0072] 일 구체예에서, 슬러리 조성물은 용기 하부에서 조사되는 자외선에 의해 광경화될 수 있다. 상기 자외선 조사 장치는 용기 하부에 별도로 위치할 수 있으며, 자외선 조사는 UV 빔 등에 의해 수행될 수 있다.

[0073] 상기 조사되는 자외선의 세기는 1 내지 5 W일 수 있다.

[0074] 광경화 시간은 세라믹 슬러리 세라믹 슬러리 한층 (예, 100 μm)이 완벽히 광경화 되면서 층간 결합력을 위하여 광경화 시 결합부위가 기존 프로그램된 한층의 두께보다 조금 더 깊게 경화가 될 수 있어 상층과 overlap 될 수 있도록 결정하였다. 즉, 시간이 짧으면 bottom-up의 형식의 프린터의 특성상 바닥과의 결합력이 더 높을 수 있어, 성형 층 간의 결합이 매우 약한 현상이 발생 가능하다.

[0075] 다음 단계에서 상기 빌드 플레이트의 상승 및 자외선에 의한 세라믹 성형층의 형성이 반복적으로 수행되어 세라믹 성형체를 형성한다.

[0076] 상기 세라믹 성형층이 형성되면, 빌드 플레이트가 프로그램화된 두께만큼 다시 상승한다. 상기 빌드 플레이트가 상승하면 세라믹 슬러리는 상기 단계에서 경화된 면적만큼 다시 차 들어가게 되고, 이를 경화함으로써 상기 슬러리 성형층 상에 성형층이 적층되게 된다. 즉, 본 발명에서는 autonomous feeding system을 구현할 수 있다.

[0077] 일 구체예에서, 광경화 시간은 세라믹 성형층 한층이 완벽히 경화되고 전에 경화된 상부 층과의 결합을 위하여,

광경화 시 층의 결합부위가 기존 프로그램화된 한층의 두께 보다 조금 더 깊게 경화될 수 있도록 적절히 조절할 수 있다. 이를 통해, 경화되는 층이 상부 층과 오버랩 될 수 있다. 상기 경화 시간이 짧으면 상향식 방식의 프린터의 특성상 용기의 바닥과의 결합력이 더 높아질 수 있어, 성형층 간의 결합이 매우 약할 우려가 있다.

[0078] 본 발명에서는 빌드 플레이트의 상승 및 자외선에 의한 세라믹 성형층의 형성이 반복적으로 수행하여 프로그램화된 형상을 가지는 세라믹 성형체를 제조할 수 있다.

[0079] 특히, 본 발명은 성형층들의 두께 및 UV 빔의 세기 등을 조절하여 다양한 구조 및 기공 구조를 가지는 세라믹 성형체를 제조할 수 있다.

[0080] 일 구체예에서, 제조된 세라믹 성형체를 빌드 플레이트에서 분리하는 공정을 추가로 수행할 수 있다.

[0081] 본 발명에서는 세라믹 성형체를 탈지와 열처리하여 세라믹 구조체를 제조하는 단계를 수행할 수 있다.

[0082] 상기 열처리는 1차 열처리(탈지) 및 2차 열처리(소결)의 두 번의 열처리 과정을 통해 수행할 수 있다.

[0083] 1차 열처리에서는 광경화된 세라믹 성형체 내부의 폴리머 및 분산제를 제거할 수 있다. 상기 1차 열처리(탈지)는 300℃ 내지 400℃에서 시간당 15℃ 내지 25℃로 승온 후 2~6 시간, 400℃ 내지 600℃(바람직하게는 400℃ 내지 500℃)에서 시간당 14℃ 내지 18℃로 승온 후 1~5 시간, 550~650℃까지 시간당 55℃ 내지 65℃로 승온 후 1~3 시간 동안 수행할 수 있다. 또한, 온도를 단계별로 높여가면서 열처리를 수행함으로써 불순물의 제거를 더욱 용이하게 수행할 수 있다. 2차 열처리(소결)에서는 세라믹 벽을 치밀화할 수 있다. 상기 2차 열처리를 통해 세라믹 벽간의 접착을 증진시킬 수 있다. 상기 2차 열처리는 시간당 200℃ 내지 300℃로 승온 속도로 1000℃ 내지 1500℃까지 1~5 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 2차 열처리 온도가 너무 높거나 시간이 길면, 세라믹 성형체의 화학적 조성이 달라질 우려가 있다.

[0084] 상기 전체 세라믹 슬러리의 조성에서 유기물: 바인더, 분산제, 광경화제 및 기공유도제의 함량이 70 vol% 이상의 고함량을 차지하고 있는데, 유기물의 특성 상 열처리 과정 중 부피의 팽창이 발생하게 되며 이는 세라믹 구조체의 열처리 공정에서 원치 않는 결함을 초래할 수 있다. 따라서, 열 처리 과정 중 heating rate 컨트롤 및 온도 제어를 통하여 이러한 결함 (예, crack 및 distortion 등)을 제어한 것에 특징이 있다.

[0085] 광경화방식의 경우 모노머의 중합반응(polymerization)에 의해 형성된 단단한 프레임에 의한 기공형성체의 제거 및 기공 구조의 형태보형성에 대한 어려움이 제시 되었지만, 상기 최적화된 탈지 및 소결 공정에 의해 결함 없이 성형체의 제조가 가능하다.

[0086] 상기와 같은 소결 조건 확립으로 세라믹 분말 함량이 적음에도 불구하고 골 대체재로 사용할 수 있는 정도의 기계적 물성(강도)을 유지할 수 있도록 할 수 있다.

[0087] 상기 세라믹 성형체는 자이로이드 구조체라 표현할 수 있다. 자이로이드는 다공성 3차원 나노구조체를 의미하며 골대체제로서 사용이 유리한 생체 모방형 구조이다.

[0088] 제조된 세라믹 구조체의 벽 두께는 300 ㎛ 내지 500 ㎛일 수 있으며, 구조체의 전체 기공율 80% 내지 90%, 작은 기공(즉, 세라믹 벽 사이의 간격(distance between ceramic walls)은 1400 ㎛ 내지 2000 ㎛ 를 나타내었다.

[0090] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0092] **[실시예]**

[0093] **실시예 1. 광경화성 슬러리 조성물 제조**

[0094] 하기 표 1의 조성 및 함량(g)을 가지는 광경화성 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0095] 상기 광경화성 슬러리 조성물은 상온(25℃)에서 제조되었다.

[0096] 구체적으로, 광경화성 단량체 및 희석제를 혼합하여 혼합물을 제조한 다음, 저함량의 세라믹 분말, 기공형성제

및 분산제(세라믹 분말 대비 약 4 wt%)를 첨가하고, 40분 동안 shear mixer를 이용하여 혼합하였다. 또한 높은 해상도 구현을 위하여 inert dye (모노머 대비 약 0.1wt%) 및 광경화 개시제(모노머 대비 2wt%)를 첨가하고 10분 동안 shear mixer를 이용하여 섞어주었다. 이를 통해 매우 균일하게 복합화된 3D 프린팅용 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0097] 세라믹 슬러리의 경우 40~70 vol%의 기공형성제를 포함한다. 이 40~70vol%의 범위 안에서 기공형성체의 양은 전체 고형분(생체 세라믹인 BCP와 PMMA)에 대한 PMMA의 부피 비로 계산되었다 (예, BCP:PMMA=6:4, 40 vol%; BCP:PMMA=5:5, 50 vol%). 최종적으로 고형분에 대한 PMMA의 양은 40 vol%, 50 vol%, 60 vol%, 70 vol%로 확정되었으며, 아래의 표 1에 나타낸 바와 같다.

표 1

[0098]

Role	Binder	Diluent	Ceramic powder	Porogen	Dispersant	Initiator	Inert dye
Material	HDDA [Satomer]	Camphor [Sigma Aldrich]	BCP [OssGen Materials]	PMMA [Sunjin beauty science]	BYK-2001 [BYK]	PPO [Siga Aldrich]	Benzopurpurin 4B [Jae-il dye]
Density [g/cm³at 25℃]	1.02	0.99	3.14	1.19	1.03	1.17	-
Weight [g]	18.00	12.00	40.80 33.80 27.00 20.10	10.30 12.80 15.30 17.75	2.56 2.33 2.12 1.89	0.36	0.1
Volume [%]	32.6 32.8 32.9 33.2	22.4 22.5 22.6 22.8	24.0 20.0 16.0 12.0	16.0 20.0 24.0 28.0	4.6 4.2 3.8 3.5	0.6	-

- HDDA: 1,6 Hexanediol diacrylate,(Sigma Aldrich, Germany) CAS#:13048-33-4

- Camphor: Camphor(96%), (Sigma Aldrich, Germany) CAS#: 76-22-2

- BCP: CaP(calcium phosphate) 일종인 Biphasic calcium phosphate, 약 50 wt%의 수산화 인회석 (HA)와 50wt %의 삼인산 인산염 (TCP)으로 구성된 0.5~0.8 ㎛의 평균 입자 크기의 BCP 파우더 (OssGen Materials, Korea)

- BYK-2001: 아크릴레이트 공중합체 안료 친화성 그룹 (acrylate copolymer with pigment-affinic groups) (BYK USA Inc, Germany)

- PPO: Phenylbis(2, 4, 6-trimethyl benzoylphosphine oxide) (Sigma Aldrich, Germany)

- Inert Dye: Benzopurpurin 4B (Jae-il Dye, Korea)

[0099]

[0100] 본 실시예에서 사용된, 기공유도제 PMMA의 FE-SEM 이미지 및 크기 분포도에 대한 측정을 진행하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. PMMA beads의 평균 크기는 3.65㎛이며, 입도 분포도는 0.29㎛ ~ 6.55㎛이다.

[0102] **실시예 2. 광경화성 슬러리 조성물을 사용한 세라믹 성형체 제조**

[0103] 제조예 1에서 제조된 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 사용하여 세라믹 성형체를 제조하였다.

[0104] 구체적으로, 제조예 1에서 제조된 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 기상용화된 상향식(bottom-up) 적층 방식 프린터의 용기(vat)에 부어 주었다. 빌드 플레이트가 용기의 하면에서 프로그램화된 두께(100 ㎛)만큼 상승한 후, 하면에서 빔 프로젝터의 빔에 의한 부분적인 광경화(8초 경화, 자외선 세기 1 에서 5W 내외)에 의해 세라믹 성형층을 형성하였다. 이러한 세라믹 성형층의 형성 및 광경화는 빌드 플레이트의 상승에 연결되어 수행되었다.

[0106] **실시예 3. 세라믹 구조체의 탈지 및 소결 조건 확립**

[0107] 도 2는 기 상용화된 DLP 장비를 이용하여 표 1의 4가지 실험군의 자이로이드 구조체의 strut의 두께(t) 및 벽간의 간격(d)을 측정한 것이다. 빛의 산란(light scattering)에 의하여 구조체의 strut의 두께는 기존에 디자인된 두께 보다 약 3배 증가함을 확인할 수 있었으며, 반면 벽간의 간격은 strut 두께의 증가함 때문에 줄어들었음을 확인할 수 있었다.

[0108] 도 3은 성형체의 표면을 FE-SEM을 이용하여 분석한 것으로 시편의 표면과 같이 바인더의 cross-linking에 의해 만들어진 프레임웍(framework)에 세라믹 파우더와 PMMA bead가 균등하게 분산되어 있음을 확인할 수 있다. 세라믹 슬러리 내에서 같은 고형분 대비 기공형성제의 함량(40 vol%)에서 PMMA의 양이 증가함에 따라 같은 면적 안에서 PMMA bead의 양이 증가함을 볼 수 있었다. PMMA beads는 표면에도 균등하게 분포하고 있으며, 이는 소결 후 완전히 제거되며 표면 pore를 형성한다.

[0109] 기상용화된 상향식(bottom-up type) 적층 방식의 3D 프린터로 상기 세라믹 슬러리를 사용해 세라믹 구조체를 프린팅 해주었다. 이를 소니케이션을 이용해 에탄올로 세척한 뒤, 상온에서 건조하였다. 건조된 세라믹 구조체로 TGA (Thermogravimetric analysis)를 진행한 후, 이를 통하여 시편의 탈지 공정 및 소결 스케쥴을 확립하였다.

[0110] 도 4는 PMMA 50 vol%의 세라믹 구조체의 TGA 결과와 소결 스케줄을 나타낸다. 도 본 결과에 의하면 급격한 성형체의 무게 변화가 260℃, 365℃-와 445℃에서 보여졌으나, 5℃/min의 속도로 온도를 상승시키며 탈지 공정을 진행하며 확인해 본 결과 바인더 및 PMMA의 thermal expansion에 의하여 60℃부터 성형체에서 변형 및 크랙 등이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 방지하기 위하여 0도에서 600도까지 온도를 매우 느린 속도로 올리며 탈지 공정을 진행하였다.

[0111] 즉, 도 4에 나타낸 바와 같이, 탈지 공정은 335℃에서 시간당 20℃로 승온 후 4 시간, 415℃에서 시간당 16℃로 승온 후 3 시간, 600℃까지 시간당 60℃로 승온 후 2 시간 동안 진행한 후, 1200℃에서 3 시간 동안 고온 열처리 (소결)를 진행하였다.

[0112] 도 5는 4가지 실험군의 자이로이드 구조체를 TGA 결과 기반의 한 탈지/소결 공정 후 strut 두께 및 벽간의 간격을 SEM으로 측정한 것이다. PMMA의 함량이 증가함에 따라 소결 수축률이 증가하여 CaP strut의 두께 및 벽간 간격이 감소함을 확인할 수 있었다.

[0113] 도 6은 프린팅을 통해 제조된 자이로이드 성형체(왼)와 탈지 및 소결 공정을 통해 제조된 자이로이드 소결체(우)를 나타낸다. 이 기술은 아래와 같이 복잡한 매크로 기공을 갖는 자이로이드 성형체의 제조에도 용이하며, 슬러리의 점도가 높으면 제거의 어려움이 있어 작은 사이즈의 매크로 기공이 막히는 클로깅(clogging) 현상이 일어나는 경우가 많다. 본 발명에서 제시된 기공형성제를 포함한 세라믹 슬러리의 경우 매우 낮은 점도가 강점으로 성형체 표면의 잔류 슬러리 제거가 용이하여 매크로 기공의 구현이 용이함을 확인하였다. PMMA의 함량이 증가함에 따라 소결 후 수축률이 높아져서 소결 후 고형분 대비 PMMA 70 vol%의 경우 가장 큰 시편의 크기 변화가 보였다. 선형 수축률(linear shrinkage)은 3D 프린팅을 통하여 제조된 성형체의 탈지 및 소결 공정 후의 시편의 길이 변화를 통하여 측정하였다

[0114] 도 7은 소결체의 파단면을 FE-SEM으로 분석한 것으로, PMMA bead의 구형의 형태를 갖는 3차원적으로 연결된 다공성 구조체의 제조가 가능함을 확인되었다. 이는 본 발명의 탈지 및 소결 공정을 통하여 기공의 형태가 무너지지 않고 유지되는 형태보형성(shape retention)이 확인 되었으며, PMMA의 함량이 증가함에 따라 기공벽이 얇아지며 마이크로 기공의 interconnectivity가 증가함을 확인하였다.

[0116] **실험예 1: 세라믹 성형체의 기공 제어 확인**

[0117] 슬러리 조성물 내의 PMMA 함량 40~70 vol%의 세라믹 슬러리로 제조되는 세라믹 성형체의 기공율 및 기공 크기를 측정하였다.

[0118] 기공을 측정을 위해 μ-CT를 사용하였다.

[0119] 도 8은 μ-CT를 이용한 시편의 분석을 진행한 것으로, 복잡한 형상을 갖는 자이로이드 구조체가 높은 정교함으로 제조된 것을 확인할 수 있다. 또한, 프로그램을 이용하여 소결 시편의 중심부를 확인함으로써 시편이 슬러리의 경화에 의해 발생하는 매크로 포어의 막힘 등이 발생하지 않았으며, 소결 후에도 변형 없이 형태가 잘 유지되었음을 확인할 수 있었다.

[0120] 도 9는 도 8에서 이용한 μ-CT를 통하여 매크로 포어 및 포어크기의 분포에 대하여 분석한 결과를 포함한다. μ-CT 이미지에서 보이는 것과 같이, PMMA 함량이 많을수록 수축률이 증가함에 따라 strut의 두께 및 포어가 높은 소결수축을 보임에 따라 매크로 기공의 크기 및 분포가 다르게 측정되었다. PMMA의 함량이 많아짐에 따라 더 높은 수축률이 작용하게 되고, 이로 인하여 매크로 기공의 크기도 가장 작게 확인되었으며, PMMA의 함량이 적어짐에 따라 수축률이 낮아져 상대적으로 큰 매크로 기공의 크기를 갖게 됨을 확인하였다.

[0122] **실험예 2: 세라믹 성형체의 기공율 및 강도 측정**

[0123] 도 10은 소결체에 에폭시를 채운 후 표면을 사포로 가공하여 마이크로 기공을 노출시킨 후 FE-SEM으로 파단면을 측정한 것이다.

[0124] Image-J 프로그램을 이용하여 에폭시 부분의 면적을 측정함으로써 마이크로 기공율을 계산한 값을 다음 표 2에 나타내었다. 시편은 각 실험군당 8개씩 제조되었으며 각 군에서 측정된 기공율의 평균값 및 표준 편차를 계산하였다.

[0125] PMMA의 함량이 증가함에 따라 기공율이 증가함을 확인하였다. 검게 표시된 부분이 에폭시가 채워진 부분이며 회색부분이 세라믹 벽이다. 실제 고형분 대비 PMMA의 vol%와 측정된 마이크로 기공율의 차이가 발생하였는데, 이는 탈지 및 소결 공정 중 바인더 및 기공유도체가 제거됨에 의해 생기는 소결 수축에 의한 것으로 보인다.

표 2

[0126]

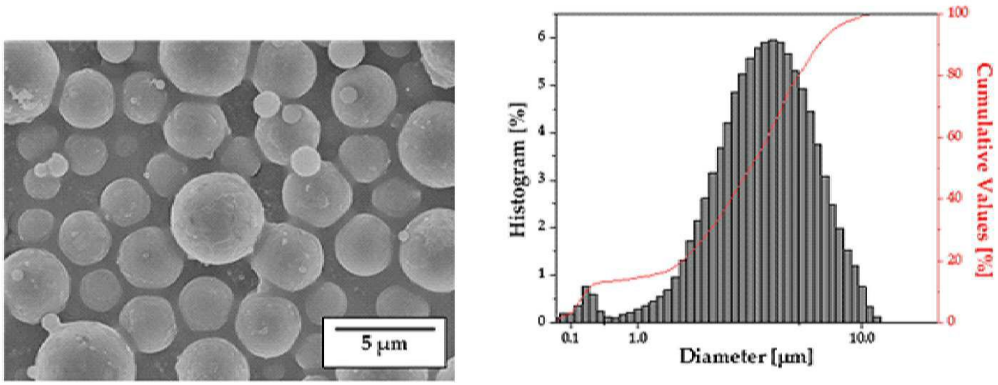
PMMA Contents	40 vol%	50 vol%	60 vol%	70 vol%
Microporosity [vol%]	31.9±2.5	40.0±1.1	47.3±1.5	55.2±1.4

[0127] 기공형성제 함량에 따른 4가지 실험군의 시편의 매크로/마이크로 기공율을 포함한 전체 기공율 및 압축강도, 강도(stiffness)를 측정하였다.

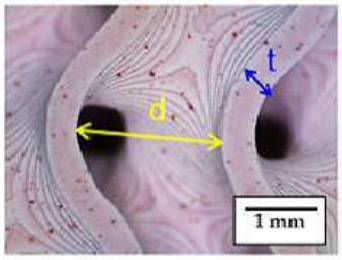
[0128] 도 11은 전체 기공율의 경우 매크로 기공을 제외한 BCP 프레임안에서 존재하는 마이크로 기공율의 비율을 계산함으로써 매크로 기공율과의 합을 통하여 계산되었다. 압축강도와 강도(stiffness)의 경우 각 군별 8개의 시편을 UTM을 이용하여 압축에 걸리는 최대 하중 및 하중에 저항하는 힘에 대하여 측정이 이루어졌다. 결과적으로, PMMA 함량이 증가함에 따라 전체 기공율이 증가함에 따라 압축강도 및 강도가 감소함을 확인하였다.

도면

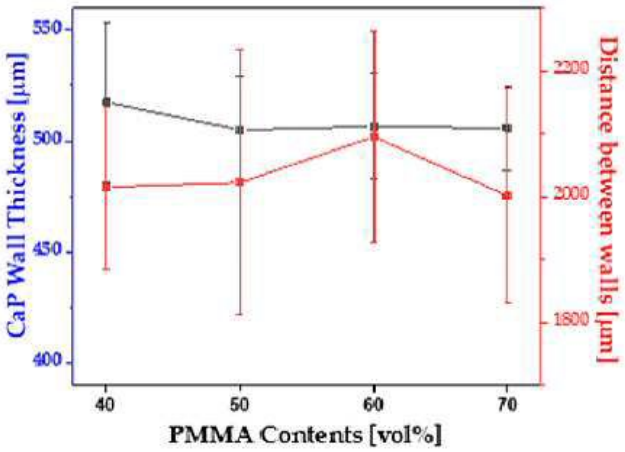
도면1



도면2

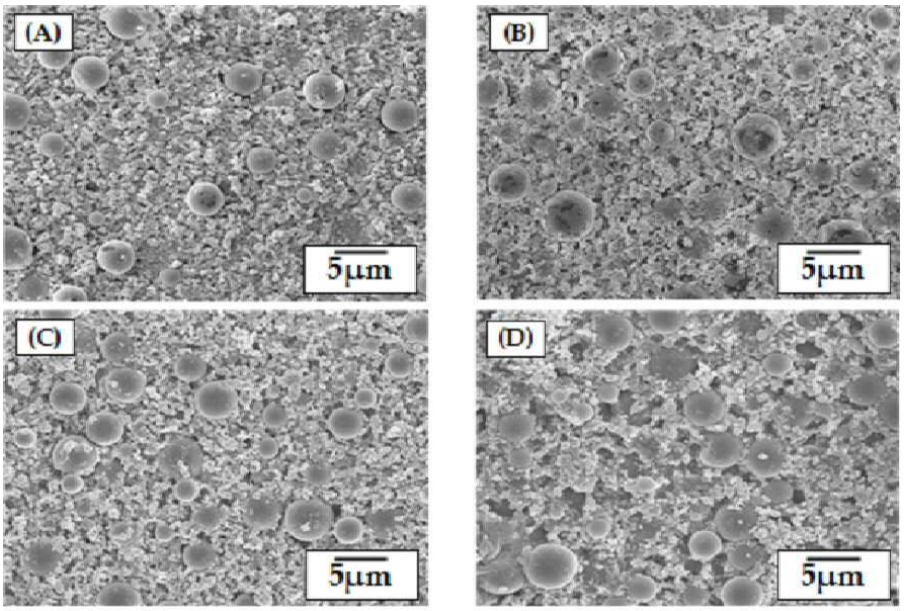


t: CaP Wall Thickness
d: Distance between walls

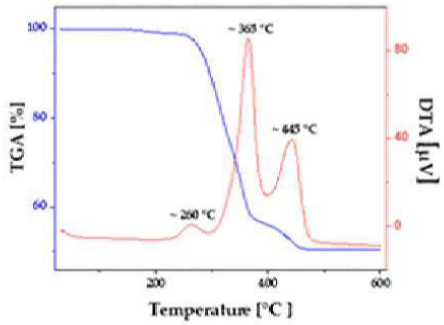


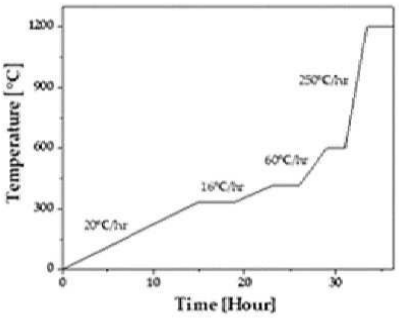
PMMA Contents [vol%]	Initial Design	40	50	60	70
CaP Wall Thickness [μm]	115	517.5 ± 36.2	505.0 ± 24.5	506.6 ± 23.8	505.8 ± 19.0
% broadening		350.0±24.5	339.1±16.5	340.5±16.0	339.8±12.8
Distance between walls [μm]	2475	2014.8 ± 129.6	2022.5 ± 210.2	2095.0 ± 168.1	2001.3 ±170.7
% broadening		-18.6±-1.2	-18.3±-1.9	-15.4±-1.6	-19.1±-1.6

도면3



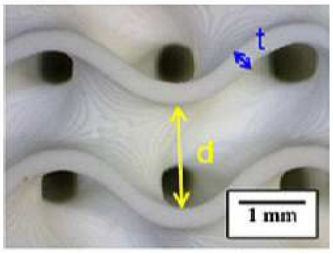
도면4



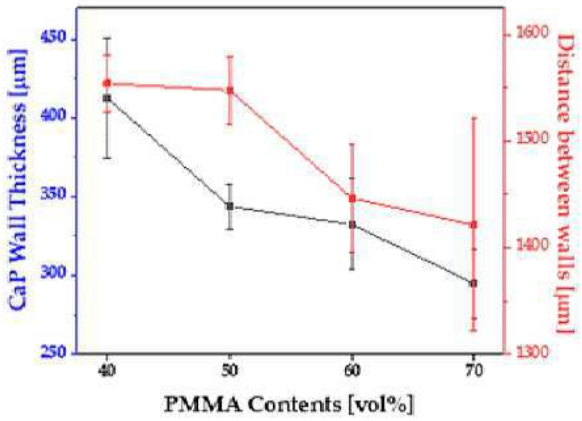


Step	1	2	3	4
Heating Rate [°C/hr]	20	16	60	250
Target Temperature [°C]	335	415	600	1200
Dwelling Time [hr]	4	3	2	3

도면5

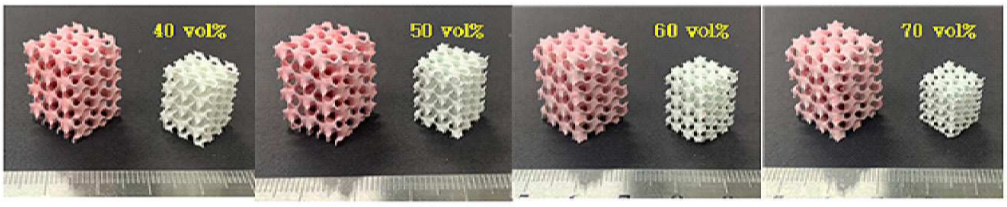


t: CaP Wall Thickness
d: Distance between walls



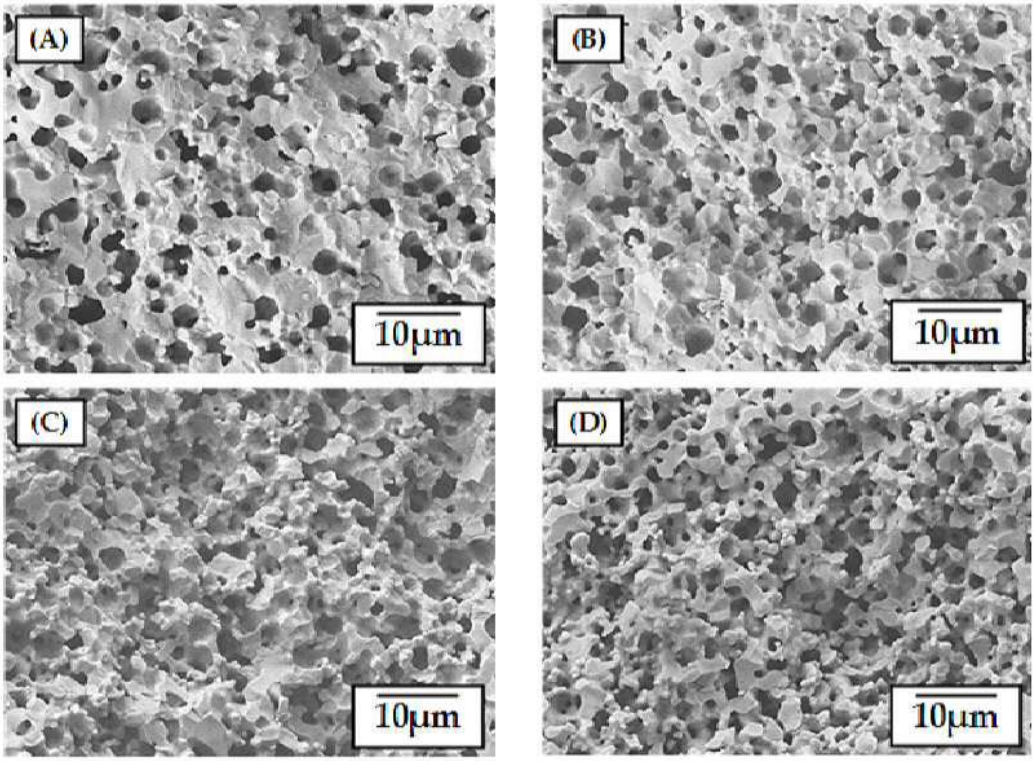
PMMA Contents [vol%]	40	50	60	70
CaP Wall Thickness [μm]	412.5 ± 38.1	343.8 ± 14.1	332.5 ± 28.7	295.0 ± 22.0
Distance between walls [μm]	1553.8 ± 27.2	1547.5 ± 32.0	1446.3 ± 51.1	1421.3 ±99.3

도면6

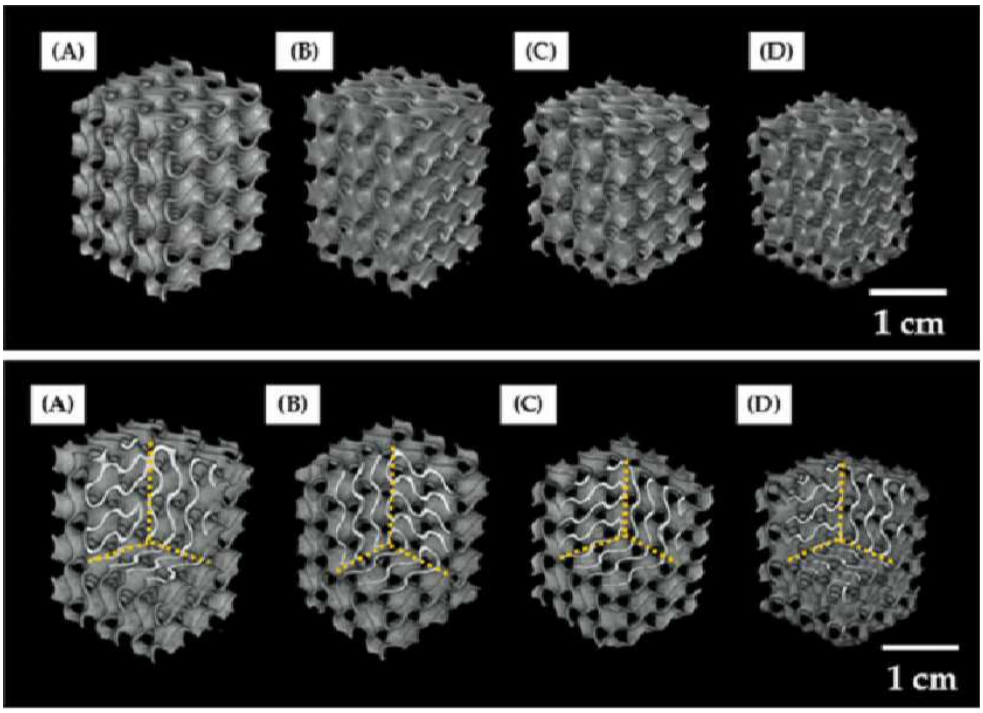


PMMA Contents [vol%]	40	50	60	70
Linear Shrinkage [%]	23.9±0.1	26.3±0.1	29.0±0.1	34.1±0.2

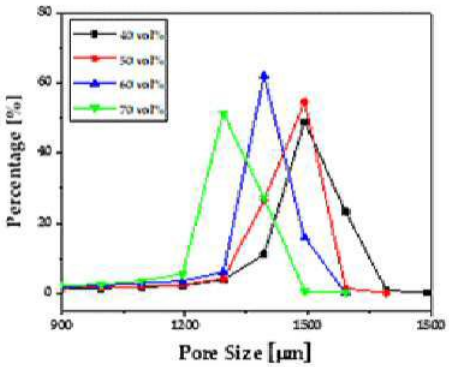
도면7

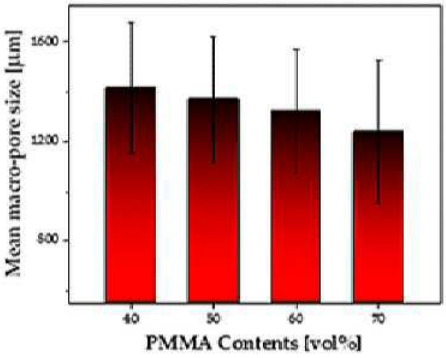


도면8



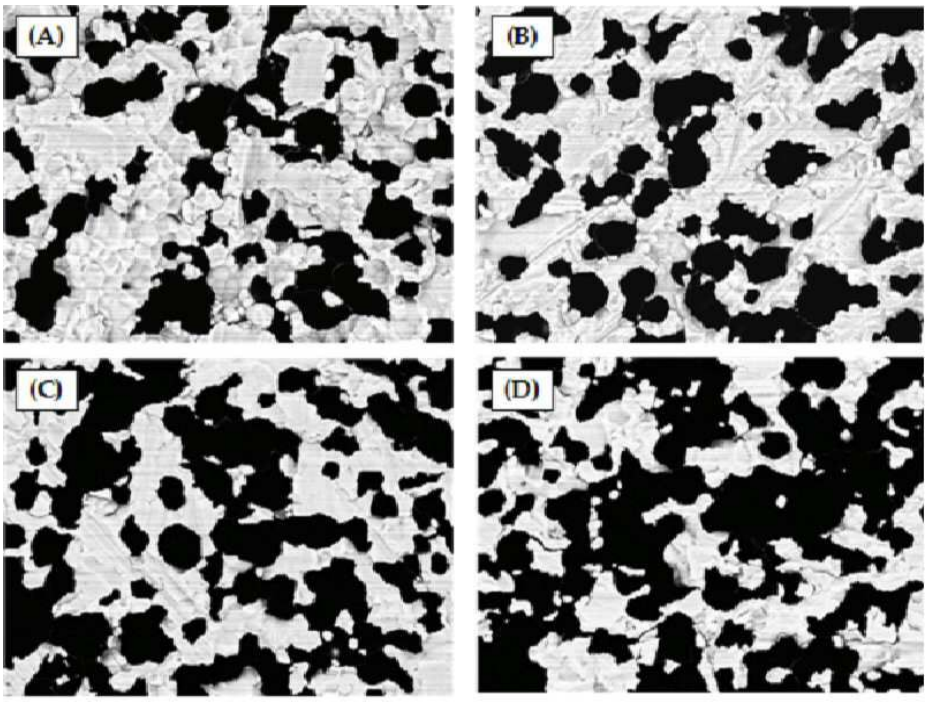
도면9



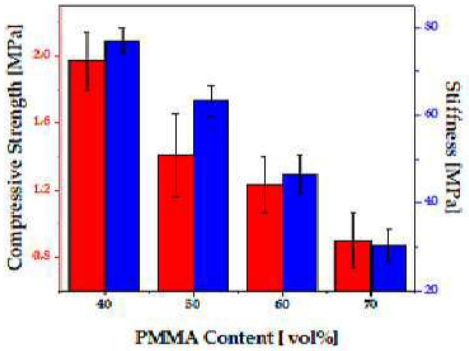


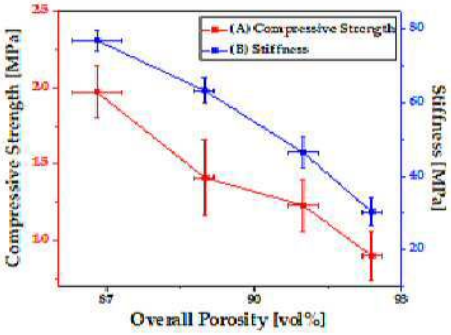
PMMA Contents [vol%]	40 vol%	50 vol%	60 vol%	70 vol%
Mean Macro-pore Size [μm]	1415.5 ± 261.8	1370.5 ± 251.7	1321.9 ± 248.8	1239.5 ±285.1
Macroporosity [vol%]	80.6	81.7	82.9	83.1

도면10



도면11





PMMA Contents [vol%]	Overall Porosity [%]	Compressive strength [MPa]	Stiffness [MPa]
40 vol%	86.8 ± 0.5	1.97±0.17	77.0 ± 2.8
50 vol%	89.0 ± 0.2	1.41±0.25	63.3 ± 3.5
60 vol%	91.0± 0.3	1.23±0.17	46.5± 4.4
70 vol%	92.4 ± 0.2	0.90±0.16	30.3 ± 3.8