

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 2월 16일 (16.02.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/026601 A1

- (51) 국제특허분류:
C03C 12/00 (2006.01) C03B 19/01 (2006.01)
C03C 8/02 (2006.01) C03B 19/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/014572
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 31일 (31.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0113820 2015년 8월 12일 (12.08.2015) KR
- (71) 출원인: **인하대학교 산학협력단 (INHA-INDUSTRY PARTNERSHIP INSTITUTE)** [KR/KR]; 22212 인천시 남구 인하로 100, 인하대학교(용현동), Incheon (KR).
- (72) 발명자: **김형순 (KIM, Hyungsun)**; 22003 인천시 연수구 센트럴로 194, 201동 2102호(송도동, 더샵 센트럴파크 2), Incheon (KR). **정대용 (JEONG, Daeyong)**; 03068 서울시 종로구 성균관로 14길 19, 102호(명륜1가, 리치캐슬아파트), Seoul (KR). **조성환 (CHO, Sunghwan)**; 27145 충청북도 제천시 용두천로 384, 105동 706호(고암동, 두진백로아파트), Chungcheongbuk-do (KR). **서영준 (SEO, Yeongjun)**; 27422 충청북도 충주시 중원대로 3379, 108동 503호(문화동, 럭키문화아파트), Chungcheongbuk-do (KR).

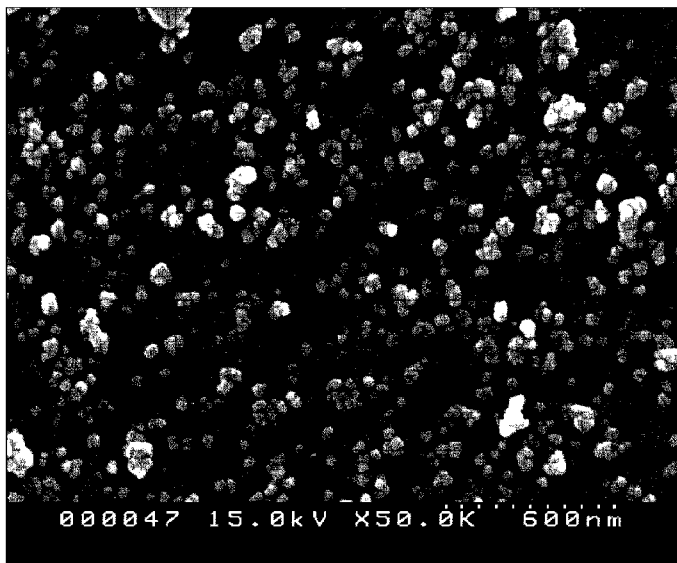
- (74) 대리인: **오위환 (OH, Wihwan)**; 06123 서울시 강남구 봉은사로 116, 5층(역삼동, 은성빌딩), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: MOLDING MATERIAL FOR 3D PRINTING BASED ON CRUSHED AMORPHOUS GLASS HAVING IRREGULAR SHAPE, MOLDING METHOD FOR 3D PRINTING, AND MOLDED BODY

(54) 발명의 명칭 : 파쇄된 불규칙 형상의 비정질 유리를 기반으로 한 3D 프린팅용 성형소재와 3D 프린팅용 성형방법 및 성형체



(57) Abstract: The present invention relates to a molding material for 3D printing, a molding method for 3D printing, and a molded body. The present invention is based on amorphous glass in powder form having an irregular shape, and guarantees excellent fluidity and sinterability, thereby enabling rapid molding of a high-quality article. The molding material for 3D printing comprises: a matrix glass powder which is formed by crushing amorphous glass to have an irregular shape in an unmelted powder state; and a spherical nanopowder having an average particle size smaller than 1/50 of the average particle size of the matrix glass powder and mixed to be positioned on the surface of the matrix material glass powder to improve the fluidity of the matrix glass powder having an irregular shape when molding through 3D printing.

(57) 요약서: 본 발명은 3D 프린팅용 성형소재와

[다음 쪽 계속]



3D 프린팅용 성형방법 및 성형체에 관한 것으로, 불규칙한 형상을 갖는 분말 상태의 비정질 유리를 기반으로 하면서도 우수한 유동성 및 소결성을 확보하여 고품질의 물품을 신속하게 성형하는 것이 가능하도록 한 것으로, 3D 프린팅용 성형소재의 경우, 비정질 유리가 파쇄되어 용융되지 않은 분말 상태로 불규칙 형상 (irregular shape)을 갖도록 형성된 모재 유리분말과; 상기 모재 유리분말 평균 입径의 1/50 보다 작은 평균 입径을 갖고 상기 모재 유리분말 표면에 위치하도록 혼합되어 3D 프린팅에 의한 성형시 불규칙 형상을 갖는 상기 모재 유리분말의 유동성을 높여주는 구형 나노분말로 이루어진 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 명칭: 파쇄된 불규칙 형상의 비정질 유리를 기반으로 한 3D 프린팅용 성형소재와 3D 프린팅용 성형방법 및 성형체

기술분야

- [1] 본 발명은 3D 프린팅 기술에 관한 것으로, 특히 파쇄되어 불규칙한 형상을 갖는 분말 상태의 비정질 유리를 기반으로 하면서도 우수한 유동성 및 소결성을 확보하여 고품질의 물품을 신속하게 성형하는 것이 가능하도록 한 3D 프린팅용 성형소재와 3D 프린팅용 성형방법 및 성형체에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로, 3D(3-Dimension, 3차원) 프린팅 기술은 특수한 소재의 잉크를 이용하여 미세한 두께로 층층이 쌓아 올리면서 입체적인 형상물을 제작하는 기술이다. 3D 프린팅 기술은 다양한 분야에서 사용이 확산되어 가고 있으며 다수의 부품으로 구성된 자동차 분야 외에도 의료용 인체모형이나 치솔이나 면도기와 같은 가정용 제품 등의 다양한 모형을 만들기 위한 용도로 널리 활용되고 있다.
- [3] 현재 3D 프린팅에 가장 많이 쓰이는 소재는 빛을 받으면 굳는 광경화성 고분자 물질 '포토폴리머(photopolymer)'이며, 전체 시장의 50% 이상을 차지하고 있다. 그 다음으로 인기 있는 소재는 녹고 굳는 것이 자유로운 고체 형태의 열가소성 플라스틱으로 시장의 40% 정도를 점유하고 있으며 추후 급속 분말도 점차 성장세를 높여갈 것으로 예상된다. 이중 열가소성 플라스틱 소재의 형태는 필라멘트(filament), 입자 또는 분말가루 형태를 가질 수 있다. 필라멘트형(filament type)의 소재를 사용한 3D 프린팅은 속도면에서 타 유형보다 빨라서 생산성이 높다는 장점이 있는 것으로 알려져 있다. 이같은 필라멘트 소재로는 폴리락트산(poly-lactic acid, PLA), ABS(acrylonitrile butadiene styrene), HDPE(high density polyethylene), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC) 등이 쓰이는데, 그 이유는 다음과 같다. 즉, 첫째, 녹는점이 적당히 높아 프린팅 후 고화 속도가 빠르므로 프린팅 속도를 빨리해도 변형이 되지 않고 치수 및 형태 안정성이 좋다. 둘째, 녹는점이 적당히 낮아 필라멘트 제조 시에 압출이 용이하고 생산효율이 높다. 더욱이 녹는점이 너무 높을 경우는 필라멘트를 녹이는 데 전력의 소모가 많고 프린터 내의 부품들이 고열에 견딜 수 있는 재질로 만들어져야 하는 등 불필요한 원가 상승 요인이 된다.
- [4] 하지만, 현재 사용되고 있는 3D 프린팅용 소재의 경우 성형성에만 주로 초점을 맞춘 포토폴리머(photopolymer)나 열가소성 플라스틱 정도로 제한되어 있는 관계로 보다 다양한 소재의 연구 및 개발이 절실한 상황이다. 특히, 3D 프린팅용으로 물품을 원활하게 성형하는 것이 가능하면서도 포토폴리머나 열가소성 플라스틱 소재로는 구현하는데 제약이 있는 투광성 및 경도를

갖추면서도 다양한 기계적 특성들을 복합하는 것이 가능한 3D 프린팅용 소재의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 이에 본 발명은 상기와 같은 종래의 제반 문제점을 해소하기 위해 제안된 것으로, 본 발명의 목적은 본 발명은 3D 프린팅 기술에 관한 것으로, 특히 파쇄되어 불규칙한 형상을 갖는 분말 상태의 비정질 유리를 기반으로 하면서도 우수한 유동성 및 소결성을 확보하여 고품질의 물품을 신속하게 성형하는 것이 가능하도록 한 3D 프린팅용 성형소재와 3D 프린팅용 성형방법 및 성형체를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [6] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 기술적 사상에 의한 3D 프린팅용 성형소재는, 비정질 유리가 파쇄되어 용융되지 않은 분말 상태로 불규칙 형상(irregular shape)을 갖도록 형성된 모재 유리분말과; 상기 모재 유리분말 평균 입경의 1/50보다 작은 평균 입경을 갖고 상기 모재 유리분말 표면에 위치하도록 혼합되어 3D 프린팅에 의한 성형시 불규칙 형상을 갖는 상기 모재 유리분말의 유동성을 높여주는 구형 나노분말로 이루어진 것을 그 기술적 구성상의 특징으로 한다.
- [7] 여기서, 상기 모재 유리분말의 소재는 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 것을 특징으로 할 수 있다.
- [8] 또한, 상기 모재 유리분말의 평균 입경은 1 내지 $200\mu\text{m}$ 범위에 속하고, 상기 구형 나노분말의 평균 입경은 100nm 이하인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [9] 또한, 상기 모재 유리분말에 대한 상기 구형 나노분말의 평균 입경은 1/200000 내지 1/50 비율 범위에 속한 것을 특징으로 할 수 있다.
- [10] 또한, 상기 모재 유리분말은 유리를 볼 밀링에 의해 1차 파쇄하여 조분을 형성한 후, 젯 밀링 또는 볼 밀링에 의해 2차 파쇄하여 미분을 형성하는 방법으로 얻어진 것을 특징으로 할 수 있다.
- [11] 또한, 상기 구형 나노분말의 소재는 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속하거나, SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO , NiO , CoO , CeO_2 , MgO , CaO , WO_3 , CuO , Fe_2O_3 를 주성분으로 하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [12] 또한, 상기 구형 나노분말은 상기 모재 유리분말의 유리전이온도보다 낮은 유리전이온도를 갖는 것으로 구비되어 상기 모재 유리분말의 소결을 촉진시키도록 한 것을 특징으로 할 수 있다.

- [13] 또한, 상기 구형 나노분말의 소재는 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 다성분계 산화물 유리인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [14] 또한, 상기 모재 유리분말의 평균 입경은 1 내지 $200\mu\text{m}$ 범위에 속하고, 상기 구형 나노분말의 평균 입경은 10nm 이하인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [15] 또한, 상기 구형 나노분말은 상기 다성분계 산화물 유리와 함께 SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO , NiO , CoO , CeO_2 , MgO , CaO , WO_3 , CuO , Fe_2O_3 중 어느 하나를 소재로 하는 평균 입경 100nm 이하의 단일산화물이 혼합되어 상기 모재 유리분말의 성형 강도까지 높일 수 있도록 한 것을 특징으로 할 수 있다.
- [16] 또한, 상기 구형 나노분말은 상기 모재 유리분말의 소결시 상기 모재 유리분말과 반응하지 않는 단일 산화물 중 어느 하나를 소재로 하여, 상기 모재 유리분말의 유동성과 함께 성형 강도를 높일 수 있도록 한 것을 특징으로 할 수 있다.
- [17] 또한, 상기 구형 나노분말은 SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO , NiO , CoO , CeO_2 , MgO , CaO , WO_3 , CuO , Fe_2O_3 중 어느 하나를 소재로 하는 평균 입경 100nm 이하의 단일산화물인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [18] 또한, 상기 구형 나노분말이 열과 정전기에 의해 상기 모재 유리분말 표면에 분산된 상태로 코팅된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [19] 또한, 상기 소성단계에서 상기 성형체의 소결은 상기 모재 유리분말의 최대수축온도와 연화온도 사이의 범위에 속한 온도로 진행되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [20] 또한, 상기 구형 나노분말은 전체 대비 $0.01\text{vol.}\%$ 내지 $1\text{vol.}\%$ 범위에 속한 혼합비로 혼합된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [21] 한편, 본 발명에 의한 3D 프린팅 성형방법은, 비정질 유리를 파쇄함으로써 용융되지 않은 분말 상태로 불규칙 형상(irregular shape)을 갖는 모재 유리분말을 제조하는 파쇄단계와; 상기 모재 유리분말 평균 입경의 $1/50$ 보다 작은 평균 입경을 갖는 구형 나노분말을 상기 모재 유리분말의 유동성을 향상시키는 유동성 향상재로서 혼합하는 혼합단계와; 상기 모재 유리분말과 상기 구형 나노분말이 혼합된 혼합분말을 소재로 하여 3D 성형체를 성형하는 성형단계와; 상기 성형단계에서 성형된 성형체를 소결하는 소성단계를 포함하는 것을 그 기술적 구성상의 특징으로 할 수 있다.
- [22] 여기서, 상기 파쇄단계에서는 유리를 볼 밀링에 의해 1차 파쇄하여 조분을 형성한 후, 젯 밀링 또는 볼 밀링에 의해 2차 파쇄하여 미분을 형성하는 단계가 순차적으로 진행되어 상기 모재 유리분말을 형성하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [23] 또한, 상기 파쇄 전 비정질 유리는 유리 원료가 용융된 용융물이 리본 롤러에 부어져 얇게 만들어진 컬릿(cullet)인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [24] 또한, 상기 혼합단계에서 상기 구형 나노분말이 상기 모재 유리분말의 표면에

분산된 상태로 코팅되도록 한 것을 특징으로 할 수 있다.

- [25] 또한, 상기 모재 유리분말과 상기 구형 유리분말의 혼합은 건식 혼합으로 이루어지는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [26] 또한, 상기 성형단계와 상기 소성단계 사이에는 성형체를 건조하는 건조단계와, 상기 성형체에 묻어 있는 남은 분말을 제거하는 분말 세척단계가 진행되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [27] 또한, 상기 성형단계와 상기 소성단계 사이에는 상기 성형단계에서 사용된 바인더를 태워 제거하는 바인더 제거단계가 진행되며, 상기 바인더의 제거온도는 상기 모재 유리분말의 유리전이온도보다 낮은 온도인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [28] 또한, 상기 구형 나노분말은 상기 모재 유리분말의 유리전이온도보다 낮은 유리전이온도를 갖는 것으로 구비되어 상기 모재 유리분말의 소결을 촉진시키도록 한 것을 특징으로 할 수 있다.
- [29] 한편 본 발명에 의한 생체 외피계 모방 3D 성형체 성형방법은 상기 성형단계에서 다수의 공극들을 형성하여 투광성 및 경량성을 갖도록 한 것을 그 기술적 구성상의 특징으로 한다.
- [30] 여기서, 상기 성형체가 다층구조를 갖도록 성형하되, 적어도 한층은 다수의 공극들이 형성된 다공층으로 성형하고, 상기 다공층과 인접한 층을 포함하여 적어도 한층은 선 형상의 단위조직들이 겹쳐진 섬유상층으로 성형하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [31] 또한, 상기 선 형상의 단위조직들은 적어도 부분적으로 교차 배열된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [32] 또한, 상기 섬유상층에서 선 형상의 단위조직들은 서로 간에 부분적으로 미세틈새를 형성하면서 겹쳐진 형상으로 성형된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [33] 또한, 상기 섬유상층 및 다공층 중 적어도 하나에 인접한 층은 판 형상의 단위조직들이 비늘 형태로 부분 겹층되어 이루어진 비늘층으로 성형하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [34] 또한, 본 발명에 의한 성형체는 생체 외피계 모방 3D 성형체 전술된 3D 프린팅용 성형소재로 성형되고, 다수의 공극들이 형성되어 투광성 및 경량성을 갖는 것을 그 기술적 구성상의 특징으로 한다.
- [35] 여기서 상기 성형체는 다층구조를 가지며, 이 중 적어도 한층은 다수의 공극들이 형성된 다공층이며, 상기 다공층을 제외한 나머지 층 중 적어도 한 층은 선 형상의 단위조직들이 겹쳐진 형상으로 형성된 섬유상층인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [36] 본 발명에 의한 3D 프린팅용 성형소재와 3D 프린팅용 성형방법은 파쇄되어 불규칙한 형상을 갖는 분말 상태의 비정질 유리를 기반으로 하면서도 우수한

유동성을 확보하여 3D 프린팅용 성형소재를 구현하는 것이 가능하다.

- [37] 또한, 본 발명은 우수한 유동성뿐만 아니라 소결성 및 성형 강도의 향상을 통해 고품질의 물품을 신속하게 성형하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [38] 도 1은 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅용 성형소재에 대한 마이크로 단위의 사진
- [39] 도 2는 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅용 성형소재에서 모재 유리분말 표면에 코팅되어 있는 구형 나노분말의 사진
- [40] 도 3a 내지 도 3g는 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅용 성형소재에서 구형 나노분말이 모재 유리분말에 미치는 영향을 단계적으로 설명하기 위한 일련의 참조도
- [41] 도 4는 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅 성형방법을 설명하기 위한 흐름도
- [42] 도 5는 본 발명의 실시예에 의한 생체 외피계 모방 3D 성형체를 설명하기 위한 종단면도
- [43] 도 6은 본 발명의 실시예에 의한 생체 외피계 모방 3D 성형체의 구성을 설명하기 위한 비늘층, 섬유상층, 다공층의 횡단면 확대도
- [44] 도 7 및 도 8은 본 발명의 실시예에 의한 생체 외피계 모방 3D 성형체의 세부 구성을 설명하기 확대 구성도
- [45] 도 9는 성형소재에서 구형 나노분말의 혼합 여부에 따른 성형체의 표면특성을 보여주는 성형체의 비교사진
- [46] 도 10은 구형 나노분말 없이 모재 유리분말만 사용하여 만든 성형체를 최대수축온도와 연화점에서 각각 소결한 소결체의 사진 및 각각의 온도에서의 수축률 그래프
- [47] 도 11은 모재 유리분말에 구형 나노분말을 첨가하여 만든 성형체를 최대수축온도에서 소결한 소결체의 사진 및 이의 수축률 그래프
- [48] 도 12는 모재 유리분말의 표면에 구형 나노분말이 균일하게 분산되어 코팅된 모습을 보여주는 사진
- [49] 도 13은 구형 나노분말이 모재 유리분말 간 입자 간격을 증진시켜 모재 유리분말 간 응집력을 감소시키는 현상을 설명하기 위한 개념도
- [50] 10: 모재 유리분말 20: 구형 나노분말
- [51] 110: 비늘층 120: 섬유상층
- [52] 130: 다공층 140: 충전제

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [53] 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 의한 3D 프린팅용 성형소재와 3D 프린팅용 성형방법 및 성형체에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시

형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하거나, 개략적인 구성을 이해하기 위하여 실제보다 축소하여 도시한 것이다.

[54] 또한, 제1 및 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[55] 도 1은 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅용 성형소재에 대한 마이크로 단위의 사진이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅용 성형소재에서 모재 유리분말 표면에 코팅되어 있는 구형 나노분말의 사진이다. 그리고 도 3a 내지 도 3g는 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅용 성형소재에서 구형 나노분말이 모재 유리분말에 미치는 영향을 단계적으로 설명하기 위한 일련의 참조도이다.

[56] 도 1 및 도 2와 같이, 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅용 성형소재는 비정질 유리가 파쇄되어 용융되지 않은 분말 상태로 불규칙 형상(irregular shape)을 갖도록 형성된 모재 유리분말(10)과, 모재 유리분말(10) 평균 입径의 1/50보다 작은 평균 입径을 갖고 상기 모재 유리분말(10) 표면에 위치하도록 혼합되어 3D 프린팅에 의한 성형시 불규칙 형상을 갖는 상기 모재 유리분말(10)의 유동성을 높여주는 구형 나노분말(20)로 이루어진다. 도 1을 살펴보면 대부분 모난 형태로 불규칙 형상을 갖는 모재 유리분말(10)이 혼재되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 이를 부분 확대한 도 2에는 그와 같이 혼재된 모재 유리분말(10) 표면에 나노 크기를 갖는 구형 나노분말(20)(사진은 구형 나노분말(20)로서 구형 유리분말이 사용된 것임)이 분산 배치되어 코팅되어 있는 모습을 확인할 수 있다.

[57]

[58] *이같은 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅용 성형소재의 경우 대부분 모난 형태를 가지면서 불규칙한 형상으로 이루어진 파쇄 유리분말을 모재로 사용한다는 점에 주목할 수 있다. 알려진 것처럼 지금까지의 3D 프린팅용

성형소재의 경우 특정 물품을 성형하기 위해 성형 가능성에 주로 초점이 맞춰져 왔으며 특히 분말 소재를 사용하는 경우에는 분말의 유동성이 성형 가능성을 좌우하는 중요 변수로 여겨졌던 관계로 파쇄 유리분말과 같이 유동성을 저해하는 것으로 여겨지는 모난 형태의 분말 사용은 극히 무모한 것으로 여겨질 수밖에 없었다. 그러나 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅용 성형소재는 상기와 같은 일반적인 편견을 과감하게 탈피하여 대부분 모난 형태로 불규칙 형상을 갖는 유리분말을 모재로 사용하더라도 그 표면에 더욱 더 미세한 나노 크기를 갖는 구형 나노분말(20)을 분산 코팅된 상태로 조성한다면 3D 프린팅을 위한 충분한 유동성을 확보할 수 있다는 사실을 발견함으로써 불규칙 형상을 갖는 모재 유리분말(10)과 구형 나노분말(20)인 혼합되어 이루어진 새로운 3D 프린팅용 성형소재를 제안하게 된 것이다. 물론, 여기에는 다양한 조건 및 구체적인 구성들이 수반되며 아래에서는 이를 중심으로 더욱 상세히 설명하기로 한다.

- [59] 상기 모재 유리분말(10)은 3D 프린팅으로 이루어지는 성형품의 모재가 되며 전술된 것처럼 비정질 유리가 파쇄되어 용융되지 않은 분말 상태로 불규칙 형상(irregular shape)을 갖도록 형성된다. 여기서 상기 모재 유리분말(10)의 소재로는 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나가 사용될 수 있다.
- [60] 또한, 상기 모재 유리분말(10)의 평균 입경은 1 내지 $200\mu\text{m}$ 범위에 속하도록 준비하는 것이 바람직하다. 이와 관련하여 모재 유리분말(10)의 입경이 작으면 작을수록 정밀하고 결합이 없는 물품을 성형하는데 유리하지만 상대적으로 입자가 작을수록 분말 간 유동성이 떨어지는 문제점이 있다. 따라서 모재 유리분말(10)은 1 내지 $200\mu\text{m}$ 범위의 평균 입경을 갖는 것으로 준비하는 것이 바람직하다. 이때 모재 유리분말(10)의 표면에 분산 코팅되도록 혼합되는 나노 분말의 경우 상기 모재 유리분말(10)의 크기에 적합한 크기의 것으로 융통성 있게 준비할 수 있으며 100nm 이하의 것을 준비하면 성형에 필요한 유동성을 확보하는 것이 가능하고 보다 작은 크기의 것으로 준비할 수 있다. 여기서 상기 모재 유리분말(10)을 마련하기 위해서는 유리 원료를 용융하여 용융물이 리본 롤러에 부어져 얇게 만들어진 컬릿(cullet)을 만들어 파쇄가 원활하게 이루어질 수 있도록 하고, 이후 컬릿을 단번에 파쇄하는 것이 아니라 단계적으로 파쇄한다. 즉, 볼 밀링에 의해 1차 파쇄하여 조분을 형성한 후, 보다 작은 입경으로 파쇄가 가능한 젯 밀링(젯 밀링이 바람직하지만 볼 밀링을 사용하는 것도 가능함)에 의해 2차 파쇄하여 미분을 형성한다. 이처럼 비정질 유리를 소재로 하는 컬릿을 만들고, 그 컬릿을 1차, 2차에 걸쳐 단계적으로 파쇄하는 방식으로 보다 균일한 입경을 갖는 모재 유리분말(10)을 마련할 수 있게 된다.
- [61] 참고로, 전술된 것처럼 상기 모재 유리분말(10)을 마련하기 위해 상기와 같은 파쇄 과정을 거치지 않고 처음부터 구형의 나노 크기를 갖는 유리입자를

구입하는 것도 생각할 수 있는 방법이지만, 이같은 방법으로는 원료를 고온에서 승화시켰다가 순간적으로 냉각하여 구형의 분말을 얻는 제조공정의 특성상 고정 수율이 떨어지므로 마이크로 단위의 크기를 갖는 모재 유리분말(10)을 대량으로 마련하는 것이 사실상 불가능하다고 볼 수 있다. 한편, 모재 유리분말(10)이 나노크기를 갖게 되면 분말 간 응집력이 강하기 때문에 성형에 필요한 유동성 확보 자체가 불가능한 지경에 이르게 된다.

- [62] 상기 구형 나노분말(20)은 불규칙 형상을 갖는 상기 모재 유리분말(10)의 최대 난점이라 할 수 있는 유동성을 높여주는 역할을 한다. 이를 위해 상기 구형 나노분말(20)은 전술된 것처럼 모재 유리분말(10) 평균 입경의 1/50보다 작은 평균 입경을 갖고 상기 모재 유리분말(10) 표면에 위치하도록 혼합된다. 도 2의 확대된 사진에는 구형 나노분말(20)이 모재 유리분말(10) 표면에 분산된 상태로 코팅된 형태를 확인할 수 있다. 이처럼 상기 구형 나노분말(20)이 모재 유리분말(10) 표면에 고르게 분산된 상태로 코팅되기 위해서는 모재 유리분말(10)에 비해 상대적으로 매우 미세하다고 할 수 있는 정도인 평균 100nm 이하의 평균 입경을 갖는 것으로 전체 혼합분말 대비 0.01vol.% 내지 1vol.% 범위에 속한 혼합비로 혼합되면 충분하다.
- [63] 이같이 구형 나노분말(20)이 모재 유리분말(10)의 표면에 분산된 상태로 코팅되면 도 3a에 도시된 것처럼 상기 구형 나노분말(20)이 모재 유리분말(10) 간 직접적인 접촉을 방지하고 이들을 이격시켜 유동거리를 확보해주는 한편 도 3b 및 도 3c에 도시된 것처럼 모재 유리분말(10)들에 유동시키려는 힘이 가해질 때 그 사이에서 베어링 역할을 하여 유동성을 향상시켜 준다.
- [64] 상기 구형 나노분말(20)의 소재로는 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 다성분계 산화물 유리로 구비될 수 있다. 이같은 구형 나노분말(20)의 소재에 따르면 모재 유리분말(10)을 구성하는 소재와 동일한 것으로 구비하는 것이 가능해지는데, 이 경우 상기 모재 유리분말(10)에 대한 오염이 없고 소결 공정에서의 폐쇄 기공으로 인한 투과율 확보에 문제가 발생하지 않는 장점을 갖는다. 또한, 상기 구형 나노분말(20)의 유리전이온도를 모재 유리분말(10)의 유리전이온도보다 낮은 것으로 구비하게 되면 상기 구형 나노분말(20)이 불규칙한 형상을 갖는 모재 유리분말(10)의 유동성을 향상시키는 것뿐만 아니라 소결 촉진체로서의 역할도 겸하게 된다. 즉, 도 3d 내지 도 3g에 도시된 것처럼 소결시 입경이 작은 구형 나노분말(20)이 먼저 소결되면서 상기 구형 나노분말(20)이 접촉하고 있는 모재 유리분말(10)의 표면부터 소결이 시작되어 이른 시기부터 모재 유리분말(10)의 소결이 진행되면서 전체 소결에 소요되는 시간을 단축할 수 있는 것이다. 이같은 소결 촉진을 위하여 상기 구형 나노분말(20)의 평균 입경을 10nm 이하 수준의 것으로 구비하는 것이 바람직하다.

- [65] 한편, 상기 구형 나노분말(20)은 SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO , NiO , CoO , CeO_2 , MgO , CaO , WO_3 , CuO , Fe_2O_3 중 어느 하나를 소재로 하는 평균 입경 100nm 이하의 단일산화물을 소재로 하여 구비될 수 있다. 이같은 구형 나노분말(20)이 이같은 소재들로 구비되면 모재 유리분말(10)의 유동성을 높이는 역할을 기본적으로 하면서 소결시에는 모재 유리분말(10)과 반응하지 않는 대신 성형 강도를 높여주는 역할을 하게 된다.
- [66] 또한, 상기 구형 나노분말(20)의 소재를 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 다성분계 산화물 유리와 함께 SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO , NiO , CoO , CeO_2 , MgO , CaO , WO_3 , CuO , Fe_2O_3 중 어느 하나의 단일산화물이 복합된 형태로 구비하는 것도 가능하다. 이같이 복합된 구형 나노분말(20)이 모재 유리분말(10)과 혼합되면 모재 유리분말(10)의 유동성 향상뿐만 아니라 소결시에는 소결을 촉진하고 성형 강도까지 높일 수 있게 된다. 이 두 종류의 소재 모두 모재 유리분말(10)의 유동성 향상 기능을 중심으로 하는 가운데 소결 촉진과 성형 강도 향상의 기능을 수행하므로 소결 촉진과 성형 강도 향상 중 비중을 높이고자 하는 쪽에 함량을 높여주면 된다.
- [67] 아래에는 전술된 구형 나노분말(20)의 기능에 따른 소재를 분류하여 정리하였다.
- [68] <기능-유동성 향상>
- [69] 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 다성분계 산화물 유리
- [70] - 구형의 입자, 100 nm 이하
- [71] <기능-유동성 향상 + 소결 촉진>
- [72] 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 다성분계 산화물 유리
- [73] - 구형의 입자, 10nm 이하, 기본적으로 모재 유리분말(10)의 유리전이온도 보다 낮은 유리전이온도를 갖도록 조성
- [74] <기능-유동성 향상 + 성형 강도 향상>
- [75] - SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO , NiO , CoO , CeO_2 , MgO , CaO , WO_3 , CuO , Fe_2O_3 의 단일산화물
- [76] - 구형의 입자, 100nm 이하
- [77] <기능-유동성 향상 + 소결 촉진 + 성형 강도 향상>
- [78] 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 다성분계 산화물 유리 + SiO_2 ,

Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO , NiO , CoO , CeO_2 , MgO , CaO , WO_3 , CuO , Fe_2O_3 의 단일산화물

- [79] - 다성분계 산화물 유리의 경우 10nm 이하의 구형 입자에 모재 유리분말(10)의 유리전이온도 보다 낮은 유리전이온도를 갖도록 조성, 단일산화물의 경우 구형의 입자에 100nm 이하
- [80]
- [81] 계속해서 아래에서는 전술된 3D 프린팅용 성형소재를 기반으로 하는 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅 성형방법에 대해 설명한다.
- [82] 도 4는 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅 성형방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [83] 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅 성형방법은 컷릿 형성단계, 1차 파쇄단계, 2차 파쇄단계, 혼합단계, 성형단계, 건조단계, 분말 세척단계, 바인더 제거단계, 소성단계로 이루어진다.
- [84] 이같은 공정들을 살펴보면 상기 컷릿 형성단계, 1차 파쇄단계, 2차 파쇄단계, 혼합단계를 통해 독특한 형태의 3D 프린팅용 성형소재를 마련한 후, 그 성형소재를 가지고 성형단계, 건조단계, 분말 세척단계, 바인더 제거단계, 소성단계를 통해 원하는 물품을 제조하게 된다. 아래에서는 상기 각 단계들을 중심으로 본 발명의 실시예에 의한 3D 프린팅 성형방법에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [85] 먼저, 상기 컷릿 형성단계에서는 조성에 따라 유리 원료 분말을 정확하게 무게를 재어 혼합한 후 용융하여 그 용융물을 리본 롤러에 부어 얇은 컷릿(cullet)을 만든다. 여기서 유리 원료는 SiO_2 , Bi_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5 , PbO , TcO_2 중 어느 하나를 주성분으로 하여 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TcO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나의 유리 컷릿을 만든다.
- [86] 이후 1차 파쇄단계가 진행된다. 상기 1차 파쇄단계에서는 전 단계에서 만들어진 컷릿을 1차 파쇄하여 조분(RC powder)을 만든다. 이를 위해 볼 밀러를 사용하게 된다. 이 단계를 통해 얻어지는 유리 분말의 크기는 유리 분말의 최소 크기는 약 $15\mu m$ 수준이 적당하다. 그 보다 작은 크기를 갖는 미분을 얻기 위해서는 볼 밀링 공정 시간을 오래 해야 하지만, 공정시간이 많아질수록 오염이 심해지는 문제가 있다(ZrO , Al_2O_3 ball을 이용하는데 이러한 ball들이 서로 충돌하거나 용기의 내벽과 충돌하여 오염 물질 발생함). 따라서 그 이하의 크기를 갖는 유리 분말을 마련하기 위해서는 젯 밀링 공정을 이용해야 한다. 참고로 오염이 심해지면 유리 분말의 소결 후 투광성이 안 좋아진다.
- [87] 이후 2차 파쇄단계가 진행된다. 상기 2차 파쇄단계에서는, 젯 밀링(또는 볼 밀링)에 의해 2차 파쇄하여 유리 미분을 형성한다. 젯 밀링 공정은 제트(jet) 기류를 불어 넣어 전 단계를 통해 얻어진 조분 입자 간 충돌을 일으키는

방식으로 계속된 입자의 파쇄를 유도하는 공정으로 $15\mu\text{m}$ 크기의 조분이 2 내지 $3\mu\text{m}$ 의 최소 크기를 갖는 미분으로 더욱 조밀하게 파쇄된다. 이로써, 용융되지 않은 분말 상태로 불규칙 형상(irregular shape)을 갖는 모재 유리분말(10)을 확보하게 된다.

- [88] 이후 혼합단계가 진행된다. 상기 혼합단계에서는 상기 모재 유리분말(10)과 구형 나노분말(20)을 혼합하게 된다. 이를 위해 0.01 vol.% 내지 1 vol.%의 구형 나노분말(20)을 모재 유리분말(10)과 혼합하여 tubular mixer를 이용하여 약 4시간 건식 혼합공정을 진행한다. 여기에 사용되는 구형 나노분말(20)은 모재 유리분말(10)의 유동성 향상을 주로 염두하는 경우 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 다성분계 산화물 유리를 소재로 하는 100nm 이하의 구형 입자를 구입 혹은 제조하여 사용한다.
- [89] 한편, 모재 유리분말(10)에 대한 유동성 향상과 함께 소결 촉진까지 염두하는 경우라면 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 다성분계 산화물 유리를 소재로 하는 10nm 이하의 구형 입자를 구입 혹은 제조하여 사용하는데 이같은 구형 나노분말(20)의 경우 모재 유리분말(10)의 유리전이온도 보다 낮은 유리전이온도를 갖도록 조성하는 것이 관건이 된다.
- [90] 또한, 모재 유리분말(10)에 대한 유동성 향상과 함께 성형 강도 향상을 염두하는 경우라면, SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO , NiO , CoO , CeO_2 , MgO , CaO , WO_3 , CuO , Fe_2O_3 중 어느 하나의 단일산화물을 소재로 하는 100nm 이하의 구형 입자를 구입 혹은 제조하여 사용하는데 이같은 구형 나노분말(20)의 경우 소결시 모재 유리와 반응하지 않도록 하는 것이 관건이 된다.
- [91] 만일 모재 유리분말(10)에 대한 유동성 향상과 함께 소결 촉진 및 성형 강도 향상을 복합적으로 원하는 경우 위 두 부류의 구형 나노분말(20) 소재를 적정비율로 혼합하여 사용할 수도 있다. 이를 위해 터블러 믹서(tubular mixer) 등의 장치에서 건식 혼합을 진행할 수 있는데, 이같은 건식 혼합 과정에서 구형 나노분말(20)과 모재 유리분말(10) 사이에 높은 충돌력과 전단응력이 수반되고 그 경계면에서 순간적으로 발생하는 높은 열과 정전기에 의해 구형의 나노분말(20)이 모재 유리분말(10)에 분산된 상태로 코팅된다.
- [92] 이같은 혼합단계가 완료되면 3D 프린팅을 위한 성형소재를 얻게 되는데 이같은 성형소재는 도 2와 같이 모재 유리분말(10) 표면에 구형 나노분말(20)이 분산된 상태로 코팅된 상태가 된다.
- [93] 이후 성형단계가 진행된다. 상기 성형단계에서는 전 단계들을 통해 모재 유리분말(10)과 구형 나노분말(20)이 혼합되어 마련된 성형소재를 사용하여 3D 프린팅을 통해 3D 성형체를 성형하게 된다. 이를 위해 상기 성형소재를

이용하여 단면층을 형성하는 방법을 반복적으로 행하여 다수의 단면층을 적층시켜나가면서, 각 단면층이 형성될 때마다 액상의 바인더를 도포하여 상측에 형성되는 단면층의 고정을 유도하게 된다. 그리고 일정 주기마다 단면층이 적층되어 형성된 적층체를 롤러로 압착하여 준다. 이같은 성형방법은 한 가지로 제한되는 것은 아니며 다양하게 변형된 방식으로 진행될 수 있다.

- [94] 여기서 주목할 점은 이같은 성형단계가 진행되는 동안 도 3a에 도시된 것처럼 구형 나노분말(20)이 모재 유리분말(10) 간 직접적인 접촉을 방지하고 이들을 이격시켜 유동거리를 확보해주는 동시에 도 3b 및 도 3c에 도시된 것처럼 모재 유리분말(10)들에 유동시키려는 힘이 가해질 때 그 사이에서 베어링 역할을 하여 유동성을 극대화시켜준다. 이로써 비록 모난 형태가 거칠게 주를 이루고 있는 불규칙 형상의 모재 유리분말(10)을 성형소재의 주성분으로 사용하더라도 3D 프린팅에 의한 성형이 원활하게 이루어질 수 있는 것이다.
- [95] 이후 건조단계가 진행된다. 상기 건조단계에서는 상기 성형단계를 통해 만들어진 성형체를 건조하여 성형된 성형체에 대하여 다음 단계가 진행될 때 쉽게 허물어지지 않도록 한다.
- [96] 이후 분말 세척단계가 진행된다. 상기 분말 건조단계에서는 성형체에 묻어 있는 분말을 세척한다. 이같은 분말 세척작업은 건조단계를 전후하여 반복적으로 수행될 수 있다.
- [97] 이후 바인더 제거단계가 진행된다. 상기 바인더 제거단계에서는 열처리를 통하여 성형단계에서 사용된 바인더를 제거하게 된다. 이를 위해 바인더 제거를 위한 열을 제거하게 되는데 바인더의 제거온도는 상기 모재 유리분말(10)의 유리전이온도보다 낮은 온도로 가해진다. 이같은 바인더 제거단계가 완료되면 소결을 위한 사실상의 준비가 마쳐진다.
- [98] 이후 소성단계가 진행된다. 상기 소성단계에서는 상기 성형단계에서 성형된 성형체를 소성하게 되는데, 이 단계에서는 도 3d에 도시된 것처럼 상기 모재 유리분말(10)의 최대수축온도 이전에 입경에 작은 구형 나노분말(20)의 용융이 먼저 이루어지면서 도 3e 및 도 3f에 도시된 것처럼 상기 구형 나노분말(20)이 접촉하고 있는 모재 유리분말(10)의 표면부터 소결이 시작되어 이른 시기부터 모재 유리분말(10)의 소결이 진행된다. 이에 따라 도 3g에 도시된 것처럼 전체 소성까지 소요되는 시간이 대폭 단축되며, 원하는 물품의 소결체를 얻을 수 있게 된다. 이같은 소결 축진을 위하여 상기 구형 나노분말(20)의 평균 입경이 10nm 이하 수준의 것이면 바람직하다.
- [99]
- [100] 계속해서 아래에서는 전술된 3D 프린팅용 성형소재 및 3D 프린팅 성형방법을 기반으로 하여 성형된 생체 외피계 모방 3D 성형체에 대해 설명한다.
- [101] 도 5는 본 발명의 실시예에 의한 생체 외피계 모방 3D 성형체를 설명하기 위한 종단면도이고, 도 6은 본 발명의 실시예에 의한 생체 외피계 모방 3D 성형체의 구성을 설명하기 위한 비늘층, 섬유상층, 다공층의 횡단면 확대도이다. 그리고

도 7 및 도 8은 본 발명의 실시예에 의한 생체 외피계 모방 3D 성형체의 세부 구성을 설명하기 확대 구성도이다.

[102] 본 발명의 실시예에 의한 생체 외피계 모방 3D 성형체는 생체 외피계 중 투광성을 비롯하여 쉴드 기능 및 고인성과 같은 복합적인 기능을 갖는 네일(nail) 등의 외피계 구조를 분석 및 해석하여 모방한 것이다.

[103] 이같은 성형체는 도시된 것처럼 외부에서 가해지는 충격 및 압력에 대하여 대응할 수 있는 고인성을 비롯한 기계적 강도를 담당하는 섬유상층(120)을 중심으로, 외부에서 접촉하는 먼지 수분, 소음, 불필요한 빛을 차단하기 위한 쉴드(shield) 기능을 담당하는 비늘층(110)과, 외부에서 비늘층(110) 및 섬유상층(120)을 통해 전달되는 빛이나 그 반대방향으로 전달되는 빛에 대하여 투과율을 조절하고 소음을 흡수하는 하는 기능 및 경량화의 중추적인 기능을 담당하는 다공층(130)으로 이루어진다. 또한, 상기 비늘층(110)과 섬유상층(120) 및 다공층(130)의 기공 및 단위조직(121) 간 틈새에는 필요에 따른 기능을 갖는 충전제(140)가 충전될 수도 있다.

[104] 상기 섬유상층(120)은 투광성을 확보하면서도 충격과 압력에 대하여 고인성을 비롯하여 기계적 강도를 담당하는 역할을 한다. 이를 위해 상기 섬유상층(120)은 10 μ m 이하의 직경을 갖는 선 형상의 단위조직(121)들이 빛의 투과가 가능하도록 서로 간에 부분적으로 미세틈새를 형성하면서 겹쳐진 형태로 성형된다. 이처럼 상기 섬유상층(120)이 선 형상의 단위조직(121)들로 이루어지면 높은 강도와 탄성계수를 갖게 되는데, 비정질의 모재 유리분말(10)을 기반으로 이루어지면 열적 환경에서 결정화가 일어나지 않으므로 외부 열변화에도 강도를 유지 할 수 있다.

[105] 여기서 상기 섬유상층(120)의 단위조직(121)들이 겹쳐진 형태를 살펴보면 우선, 도 7에 도시된 것처럼 상기 섬유상층(120)의 단위조직(121)들이 뭉쳐져 다발 형태를 이루도록 배열된 두 종류 이상의 군이 서로 다른 방향으로 교차 배열되도록 성형될 수 있다. 또한, 도 8에 도시된 것처럼 섬유상층(120)의 단위조직(121)들이 서로 같은 방향으로만 뭉쳐져 배열된 형태로 성형될 수도 있다. 양자 모두 고인성을 위한 탄성계수와 높은 강도를 발휘할 수 있지만, 특히 섬유상층(120)의 단위조직(121)들이 두 방향 이상으로 교차 배열된 전자의 경우에는 후자에 비해 상대적으로 기계적 강도의 방향성이 일어나지 않고 충격 흡수에서 뛰어난 효과를 보이는 장점이 있다. 또한 전자의 경우 단위조직(121)들이 일방향으로 배열된 후자의 경우보다 강한 굽힘강도 특성을 나타낸다. 하지만, 후자의 경우 전자의 경우보다 제조 측면에서 용이하다는 상대적인 장점이 있다. 이같은 섬유상층(120)은 성형체(100) 전체 두께의 1/2 이상으로 형성되도록 하여 고인성을 비롯한 기계적 강도를 충분히 확보할 수 있도록 할 수 있다.

[106] 상기 비늘층(110)은 외측에서 고속으로 충돌하는 먼지 등의 이물질들 비롯하여 공기, 수분, 소음, 불필요한 빛을 차단할 수 있도록 쉴드 기능을 담당하는 역할을

한다. 이를 위해 상기 비늘층(110)은 판 형상의 단위조직(111)들이 빛의 투과가 가능하도록 서로 간에 부분적으로 미세틈새를 형성하면서 비늘 형태로 부분 겹층되어 이루어진다. 도 6에는 이처럼 비늘층(110)의 단위조직(111)들이 비늘 형태로 부분 겹층된 모습을 잘 보여주고 있는데, 이처럼 상기 비늘층(110)에서 판 형상의 단위조직(111)들이 비늘 형태로 부분 겹층된 구성에 의하면 외측에서 충돌하는 먼지, 공기, 수분, 심지어 일부 불필요한 빛까지 침투하지 못하도록 효과적으로 차단할 수 있으며, 소음을 반사하여 차단하는 효과도 기대할 수 있다. 여기서, 비늘층(110)의 단위조직(111) 간의 틈새를 조절하여 외부로부터 전달되는 빛의 투과율을 조절하는 것이 가능하다. 예컨대, 비늘층(110) 단위조직(111)의 두께를 두껍게 하거나 단위조직(111) 간 틈새를 좁게 할수록 빛의 투과율은 낮아지고 비늘층(110) 단위조직(111)의 두께를 얇게 하거나 단위조직(111) 간 틈새를 넓게 할수록 빛의 투과율은 높아진다. 이같은 비늘층(110)은 다른 층들에 비해 성형소재를 이용한 3D 프린팅 성형방식으로 성형하기가 상대적으로 어려울 수 있다. 그러므로 다른 층들과는 달리 3D 프린팅 성형 외의 방법으로 형성한 후 다른 층들과 접합하는 방법에 따라 구성하는 것도 고려할 수 있다.

[107] 상기 다공층(130)은 비늘층(110)이나 섬유상층(120)보다 더 많은 기공도를 갖도록 형성되어 외측에서 비늘층(110) 및 섬유상층(120)을 통해 전달되거나 내측에서 외측으로 전달되는 빛에 대하여 전체 투과율을 조절하는 역할을 한다. 이를 위해 상기 다공층(130)은 다수의 기공을 갖는 해면체(海綿體) 형태로 성형된다. 이같은 다공층(130)의 구성에 의하면 비늘층(110)과 섬유상층(120)에 비해 상대적으로 빛의 투과율이 높은 반면 빛의 차단율은 낮기 때문에 다공층(130)이 위치하는 내측에서는 외측을 선명하게 볼 수 있지만, 비늘층(110)이 위치하는 외측에서는 내측을 쉽게 볼 수 없도록 하는 방향에 따른 투광성의 차별 기능을 구현 할 수 있다. 여기서 상기 다공층(130)은 쉴드 기능을 담당하는 비늘층(110)나 기계적 성질을 담당하는 섬유상층(120)에 비해 상대적으로 필수적인 기능을 담당하지 않기 때문에 변화를 주기가 용이하며 기공도 조절을 통해 전체 투광성을 조절할 수 있는 것이다.

[108] 또한, 상기 다공층(130)은 하측 표면에 물결 모양으로 저부와 산부가 반복된 형태로 이루어진 미세 굴곡(130b)이 형성되도록 할 수 있다(도 5의 확대부 참조). 이처럼 상기 다공층(130) 표면에 미세 굴곡(130b)이 형성되면 비늘층(110)나 섬유상층(120)에 비해 높은 기공도를 가질 때 강성이 약해지는 문제를 보완할 수 있으며, 표면적이 넓어지면서 접착면적을 더 넓게 확보할 수 있게 되어 본 발명의 실시예에 의한 성형체(100)를 다른 구조물에 접착해야 하는 경우 유용하게 작용한다. 그리고 다공층(130)은 소음을 흡수하는 기능도 담당하는데 이때 상기 미세 굴곡(130b)이 소음과 접촉하는 표면적을 넓혀주어 더 많은 양의 소음을 흡수할 수 있게 된다.

[109]

[110] <실험예>

[111] 본 실험에서는 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계를 소재($\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$)로 한 평균입경 $22\mu\text{m}$ 의 파쇄된 모재 유리분말을 성형소재로 하여 3D 프린팅 성형에 의해 내부 채널을 갖는 간단한 형태의 직육면체를 성형하였으며, 주성분이 SiO_2 로 동일한 유리 조성계를 소재로 한 평균입경 12nm 의 구형 나노분말을 0.5 vol.% 첨가한 후 혼합하여 성형하였을 때와 구형 나노분말을 혼합하지 않았을 때의 결과를 비교하였다. 이때 성형시 레이어 두께는 $180\mu\text{m}$, 바인더 saturation은 300%, 성형체는 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 5\text{mm}$ 로 하였으며, 이후 소성과정을 거쳤다. 이때 모재 유리분말과 SiO_2 구형 나노분말이 혼합된 분말로 3D 성형체를 만들기 위해 maltodextrin 수용액을 바인더 용액으로 사용하였다. 본 실험에서는 10% maltodextrin 수용액을 사용하였으며, 상온(21°C)에서 점도는 4.5cp이다. 참고로 3DP 프린팅 기술에 사용이 가능한 바인더 솔루션은 10%-20% maltodextrin, polyvinylalcohol, polyvinylbutyral 등이 있다.

[112] 구형 나노분말을 혼합하지 않고 모재 유리분말만을 사용했을 경우 도 9의 왼쪽(SZB glass)에서 볼 수 있는 것처럼 분말의 응집현상이 심하였고, 결과적으로 제조된 성형체의 표면이 매우 불균질한 것을 확인할 수 있었다. 반면, 도 9의 우측(SZB glass with nano-silica)에서 볼 수 있는 것처럼 구형 나노분말을 첨가하여 혼합한 혼합분말을 성형소재로 사용한 경우 성형과정에서 유동성이 유의미하게 향상되었으며 그 결과 성형체의 표면특성 또한 균질한 것을 확인할 수 있었다.

[113] 이후, 성형체를 소결했을 때의 상태를 살펴보면, 구형 나노분말을 혼합하지 않고 모재 유리분말만을 사용하여 성형한 후 소결하였을 경우(도 10)에 비해 구형 나노분말을 첨가하여 혼합한 혼합분말을 성형소재로 사용한 경우(도 11)에 성형체의 수축이 훨씬 줄어들었으며 붕괴되지 않고 본래의 형체를 유지하려는 경향이 강한 것을 확인할 수 있었다.

[114] 성형체의 적정 소결 온도는 모재 유리 분말의 최대수축온도(Maximum shrinkage temperature)와 연화점(Littleton softening temperature) 사이의 범위에 속한 온도이어야 한다. 도 10에서 볼 수 있듯이, 모재 유리 분말의 최대수축온도에서 소결을 하였을 경우, 성형체의 완전 소결이 되지 않아 높은 소결 밀도를 얻기 힘든 반면, 연화점(Littleton softening temperature)에서 소결을 하였을 경우, 높은 소결 밀도를 얻을 수 있지만 형상의 유지가 어렵기 때문이다.

[115] 이같은 결과는 도 12에서 볼 수 있는 것처럼, 모재 유리분말의 표면에 구형 나노분말이 균일하게 분산되어 코팅될 정도로 모재 유리분말과 구형 나노분말을 혼합하여 성형소재로 사용하였을 때 도 13에서 볼 수 있는 것처럼 상기 구형 나노분말이 모재 유리분말 간 입자 간격을 증진시켜(d) 결과적으로 아래 수식에 의해 분말 간 응집력(F)을 감소시키는 효과를 발생시키기 때문이다.

[116] $F = -AD_1D_2/(12d^2(D_1+D_2))$

[117] $D_1=D_2$ 인 경우,

[118] $F = -AD/(24d^2)$

[119] 이에 더해 상기 구형 나노분말이 모재 유리분말들 사이에서 구름 베어링의 역할을 하면서 상기 모재 유리분말의 유동성을 극대화시킨 것으로 판단된다.

[120]

[121] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 변경 및 균등물을 사용할 수 있다. 본 발명은 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서 상기 기재 내용은 하기 특허청구범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

청구범위

- [청구항 1] 3차원 복합체를 성형하기 위한 3D 프린팅용 성형소재로서,
비정질 유리가 파쇄되어 용융되지 않은 분말 상태로 불규칙 형상(irregular shape)을 갖도록 형성된 모재 유리분말과;
상기 모재 유리분말 평균 입경의 1/50보다 작은 평균 입경을 갖고 상기 모재 유리분말 표면에 위치하도록 혼합되어 3D 프린팅에 의한 성형시 불규칙 형상을 갖는 상기 모재 유리분말의 유동성을 높여주는 구형 나노분말로 이루어진 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 모재 유리분말의 소재는 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 모재 유리분말의 평균 입경은 1 내지 $200\mu\text{m}$ 범위에 속하고, 상기 구형 나노분말의 평균 입경은 100nm 이하인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 모재 유리분말에 대한 상기 구형 나노분말의 평균 입경은 $1/200000$ 내지 $1/50$ 비율 범위에 속한 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 모재 유리분말은 유리를 불 밀링에 의해 1차 파쇄하여 조분을 형성한 후, 젯 밀링 또는 불 밀링에 의해 2차 파쇄하여 미분을 형성하는 방법으로 얻어진 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 구형 나노분말의 소재는 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속하거나, SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO , NiO , CoO , CeO_2 , MgO , CaO , WO_3 , CuO , Fe_2O_3 를 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 구형 나노분말은 상기 모재 유리분말의 유리전이온도보다 낮은 유리전이온도를 갖는 것으로 구비되어 상기 모재 유리분말의 소결을 촉진시키도록 한 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 구형 나노분말의 소재는 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2

O₃인 유리 조성계, 주성분이 P₂O₅인 유리 조성계, 주성분이 V₂O₅인 유리 조성계, 주성분이 PbO인 유리 조성계, 주성분이 TeO₂인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 다성분계 산화물 유리인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.

- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 모재 유리분말의 평균 입경은 1 내지 200 μ m 범위에 속하고, 상기 구형 나노분말의 평균 입경은 10nm 이하인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 구형 나노분말은 상기 다성분계 산화물 유리와 함께 SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, ZrO, NiO, CoO, CeO₂, MgO, CaO, WO₃, CuO, Fe₂O₃ 중 어느 하나를 소재로 하는 평균 입경 100nm 이하의 단일산화물이 혼합되어 상기 모재 유리분말의 성형 강도까지 높일 수 있도록 한 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 구형 나노분말은 상기 모재 유리분말의 소결시 상기 모재 유리분말과 반응하지 않는 단일 산화물 중 어느 하나를 소재로 하여, 상기 모재 유리분말의 유동성과 함께 성형 강도를 높일 수 있도록 한 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 구형 나노분말은 SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, ZrO, NiO, CoO, CeO₂, MgO, CaO, WO₃, CuO, Fe₂O₃ 중 어느 하나를 소재로 하는 평균 입경 100nm 이하의 단일산화물인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 구형 나노분말이 열과 정전기에 의해 상기 모재 유리분말 표면에 분산된 상태로 코팅된 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 14] 제7항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 구형 나노분말은 전체 대비 0.01vol.% 내지 1vol.% 범위에 속한 혼합비로 혼합된 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 15] 3차원 복합체를 성형하기 위한 3D 프린팅 성형방법으로서,
비정질 유리를 파쇄함으로써 용융되지 않은 분말 상태로 불규칙 형상(irregular shape)을 갖는 모재 유리분말을 제조하는 파쇄단계와;
상기 모재 유리분말 평균 입경의 1/50보다 작은 평균 입경을 갖는 구형 나노분말을 상기 모재 유리분말의 유동성을 향상시키는 유동성 향상제로서 혼합하는 혼합단계와;
상기 모재 유리분말과 상기 구형 나노분말이 혼합된 혼합분말을 이용하여 3D 성형체를 성형하는 성형단계와;
상기 성형단계에서 성형된 성형체를 소성하는 소성단계를 포함하는 것을

특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.

- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 모재 유리분말의 소재는 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.
- [청구항 17] 제15항에 있어서,
상기 모재 유리분말의 평균 입경은 1 내지 $200\mu\text{m}$ 범위에 속하고, 상기 구형 나노분말의 평균 입경은 100nm 이하인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.
- [청구항 18] 제15항에 있어서,
상기 파쇄단계에서는 유리를 볼 밀링에 의해 1차 파쇄하여 조분을 형성한 후, 젯 밀링 또는 볼 밀링에 의해 2차 파쇄하여 미분을 형성하는 단계가 순차적으로 진행되어 상기 모재 유리분말을 형성하는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 성형소재.
- [청구항 19] 제15항에 있어서,
상기 파쇄 전 비정질 유리는 유리 원료가 용융된 용융물이 리본 롤러에 부어져 얇게 만들어진 컬릿(cullet)인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.
- [청구항 20] 제15항에 있어서,
상기 혼합단계에서 상기 구형 나노분말이 열과 정전기에 의해 상기 모재 유리분말의 표면에 분산된 상태로 코팅되도록 한 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.
- [청구항 21] 제20항에 있어서,
상기 모재 유리분말과 상기 구형 유리분말의 혼합은 건식 혼합으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.
- [청구항 22] 제15항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 구형 나노분말의 소재는 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속하거나, SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO , NiO , CoO , CeO_2 , MgO , CaO , WO_3 , CuO , Fe_2O_3 을 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.
- [청구항 23] 제15항에 있어서,
상기 성형단계와 상기 소성단계 사이에는 성형체를 건조하는 건조단계와, 상기 성형체에 묻어 있는 남은 분말을 제거하는 분말 세척단계가 진행되는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.
- [청구항 24] 제15항에 있어서,

상기 성형단계와 상기 소성단계 사이에는 상기 성형단계에서 사용된 바인더를 태워 제거하는 바인더 제거단계가 진행되며, 상기 바인더의 제거온도는 상기 모재 유리분말의 유리전이온도보다 낮은 온도인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.

[청구항 25] 제15항에 있어서,

상기 구형 나노분말은 상기 모재 유리분말의 유리전이온도보다 낮은 유리전이온도를 갖는 것으로 구비되어 상기 소성단계에서 상기 모재 유리분말의 소결을 촉진시키도록 한 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.

[청구항 26] 제25항에 있어서,

상기 구형 나노분말의 소재는 주성분이 SiO_2 인 유리 조성계, 주성분이 Bi_2O_3 인 유리 조성계, 주성분이 P_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 V_2O_5 인 유리 조성계, 주성분이 PbO 인 유리 조성계, 주성분이 TeO_2 인 유리 조성계 중 어느 하나에 속한 다성분계 산화물 유리로 구비되는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.

[청구항 27] 제26항에 있어서,

상기 모재 유리분말의 평균 입경은 1 내지 $200\mu\text{m}$ 범위에 속하고, 상기 구형 나노분말의 평균 입경은 10nm 이하인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.

[청구항 28] 제25항에 있어서,

상기 구형 나노분말은 상기 다성분계 산화물 유리와 함께 SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , NiO , CoO , CeO_2 , MgO , CaO , WO_3 , CuO , Fe_2O_3 중 어느 하나를 소재로 하는 평균 입경 100nm 이하의 단일산화물을 혼합한 것으로 구비되어 상기 모재 유리분말의 성형 강도까지 높일 수 있도록 한 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.

[청구항 29] 제15항에 있어서,

상기 구형 나노분말은 SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , NiO , CoO , CeO_2 , MgO , CaO , WO_3 , CuO , Fe_2O_3 중 어느 하나를 소재로 하는 평균 입경 100nm 이하의 단일산화물로 구비되어 상기 모재 유리분말의 유동성과 함께 성형 강도를 높일 수 있도록 한 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.

[청구항 30] 제15항에 있어서,

상기 소성단계에서 상기 성형체의 소결은 상기 모재 유리분말의 최대수축온도와 연화온도 사이의 범위에 속한 온도로 진행되는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.

[청구항 31] 제24항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구형 나노분말은 상기 혼합분말 대비 $0.01\text{vol.}\%$ 내지 $1\text{vol.}\%$ 범위에 속한 혼합비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅 성형방법.

[청구항 32] 제15항 내지 제22항, 및 제24항 내지 제30항 중 어느 한 항의 3D 프린팅

성형방법을 이용한 생체 외피계 모방 3D 성형체 성형방법으로서,
상기 성형단계에서 다수의 공극들을 형성하여 투광성 및 경량성을
갖도록 한 것을 특징으로 하는 생체 외피계 모방 3D 성형체 성형방법.

[청구항 33] 제32항에 있어서,
상기 성형체가 다층구조를 갖도록 성형하되, 적어도 한층은 다수의
공극들이 형성된 다공층으로 성형하고, 상기 다공층과 인접한 층을
포함하여 적어도 한층은 선 형상의 단위조직들이 겹쳐진 섬유상층으로
성형하는 것을 특징으로 하는 생체 외피계 모방 3D 성형체 성형방법.

[청구항 34] 제33항에 있어서,
상기 선 형상의 단위조직들은 적어도 부분적으로 교차 배열된 것을
특징으로 하는 생체 외피계 모방 3D 성형체 성형방법.

[청구항 35] 제34항에 있어서,
상기 섬유상층에서 선 형상의 단위조직들은 서로 간에 부분적으로
미세틈새를 형성하면서 겹쳐진 형상으로 성형된 것을 특징으로 하는
생체 외피계 모방 3D 성형체 성형방법.

[청구항 36] 제33항에 있어서,
상기 섬유상층 및 다공층 중 적어도 하나에 인접한 층은 판 형상의
단위조직들이 비늘 형태로 부분 겹층되어 이루어진 비늘층으로 성형하는
것을 특징으로 하는 생체 외피계 모방 3D 성형체 성형방법.

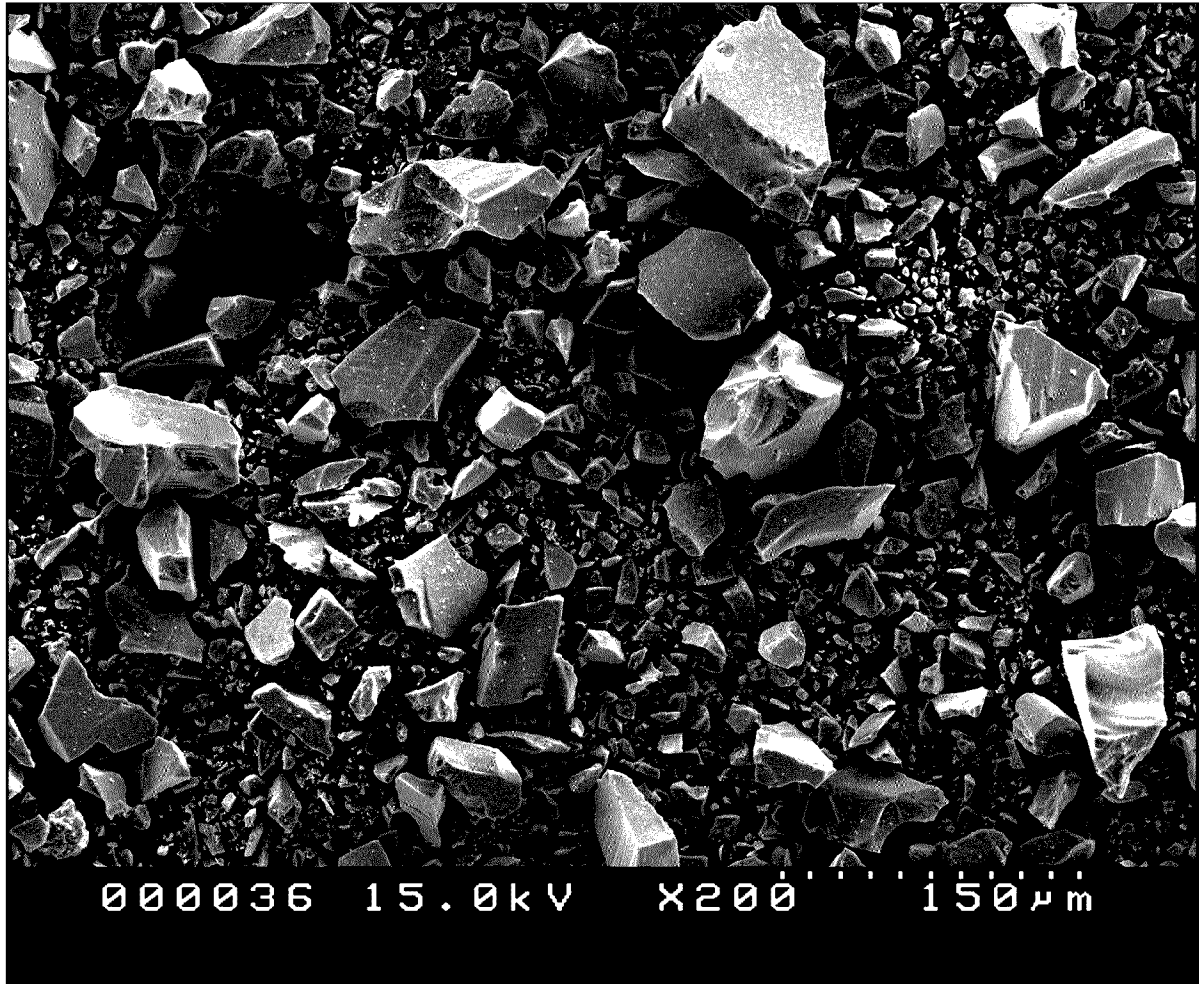
[청구항 37] 제1항 내지 제5항, 및 제7항 내지 제13항 중 어느 한 항의 3D 프린팅용
성형소재로 성형되고, 다수의 공극들이 형성되어 투광성 및 경량성을
갖는 것을 특징으로 하는 생체 외피계 모방 3D 성형체.

[청구항 38] 제37항에 있어서,
상기 성형체는 다층구조를 가지며, 이 중 적어도 한층은 다수의 공극들이
형성된 다공층이며, 상기 다공층을 제외한 나머지 층 중 적어도 한 층은
선 형상의 단위조직들이 겹쳐진 형상으로 형성된 섬유상층인 것을
특징으로 하는 생체 외피계 모방 3D 성형체.

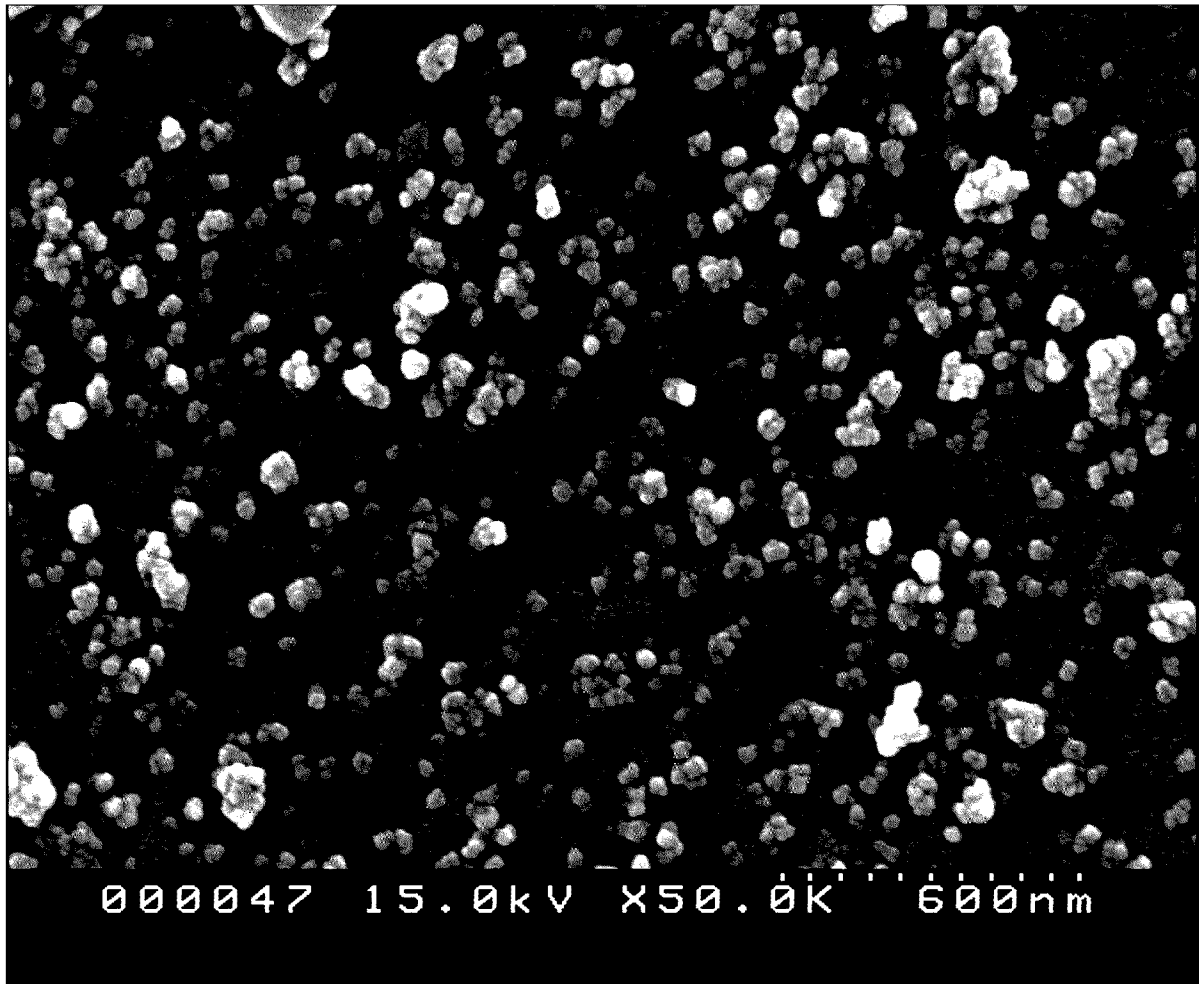
[청구항 39] 제15항 내지 제21항, 및 제23항 내지 제30항 중 어느 한 항의 3D 프린팅
성형방법에 의해 다수의 공극들을 갖도록 성형되어 투광성 및 경량성을
갖도록 한 것을 특징으로 하는 생체 외피계 모방 3D 성형체.

[청구항 40] 제39항에 있어서,
상기 성형체는 다층구조를 가지며, 이 중 적어도 한층은 다수의 공극들이
형성된 다공층이며, 상기 다공층을 제외한 나머지 층 중 적어도 한 층은
선 형상의 단위조직들이 겹쳐진 형상으로 형성된 섬유상층인 것을
특징으로 하는 생체 외피계 모방 3D 성형체.

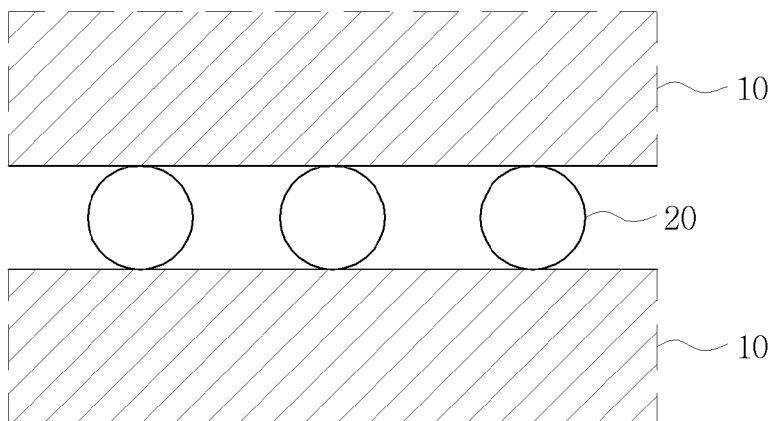
[도1]



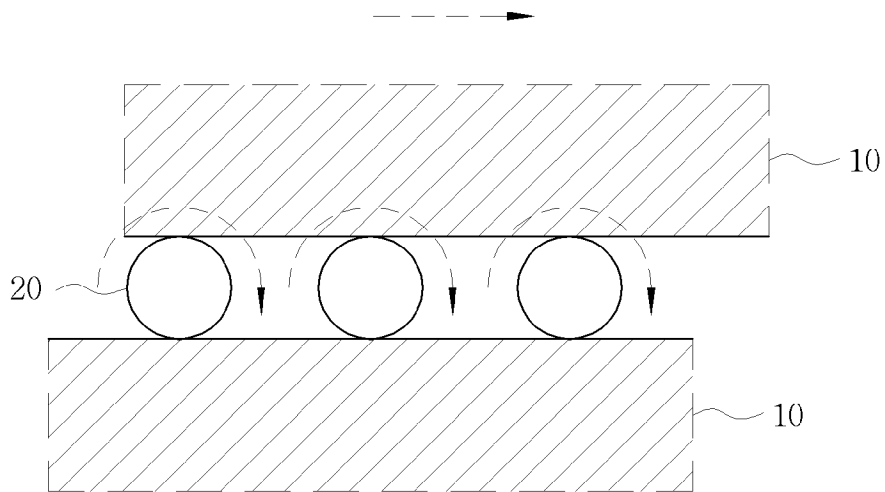
[도2]



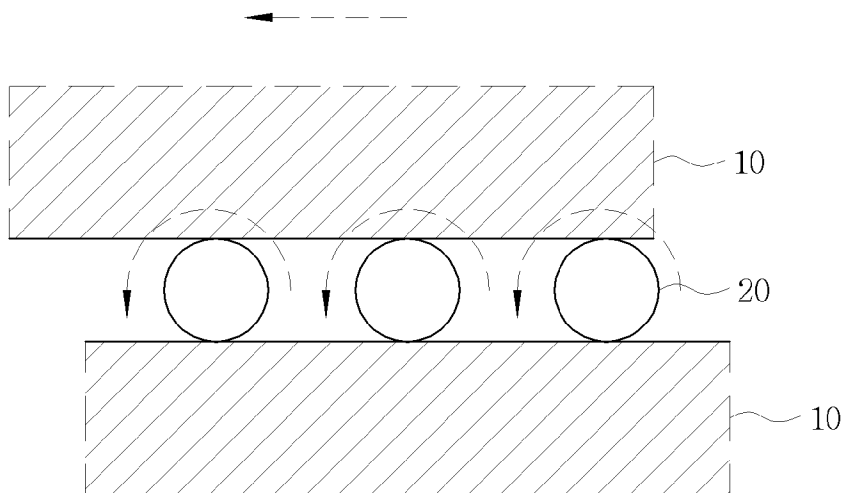
[도3a]



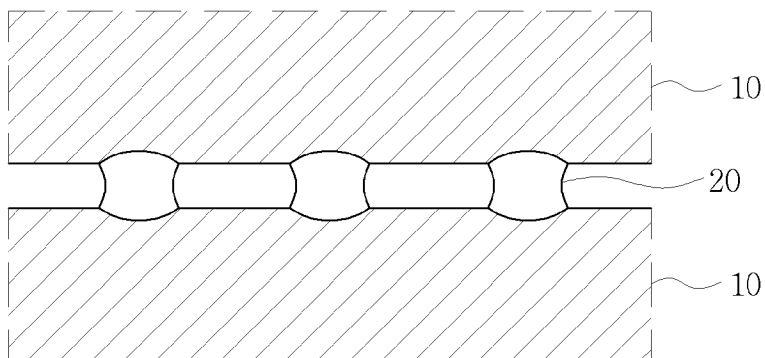
[도3b]



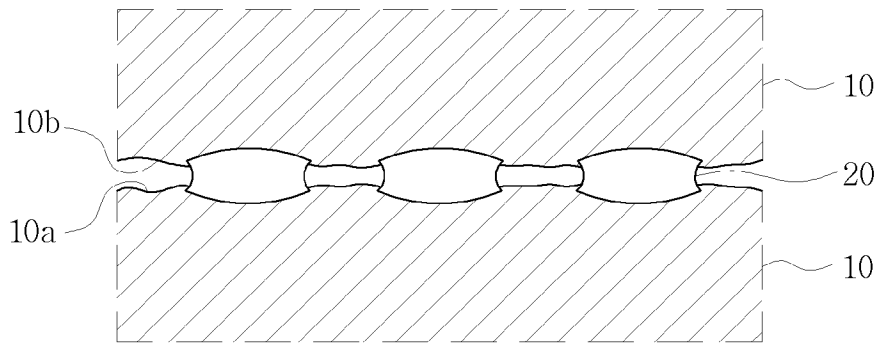
[도3c]



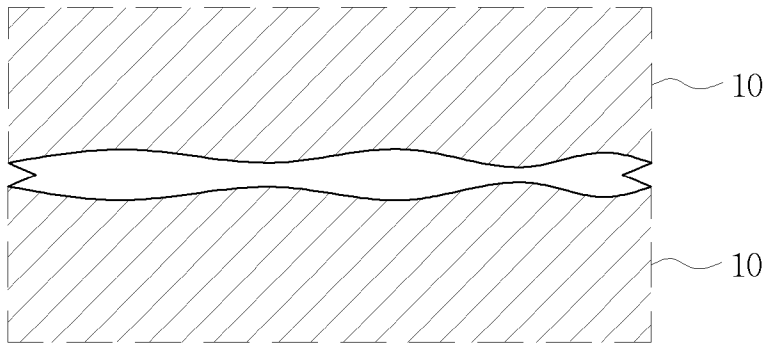
[도3d]



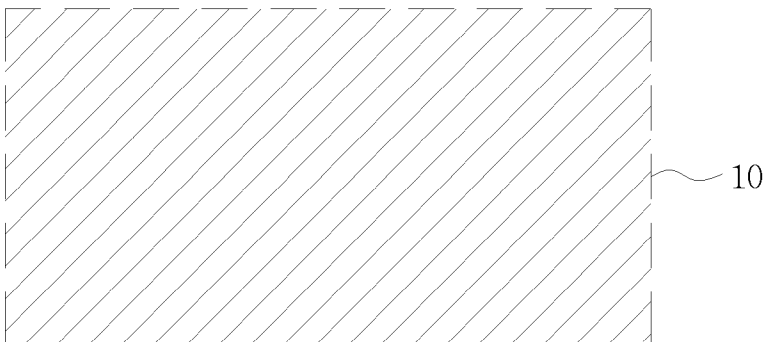
[도3e]



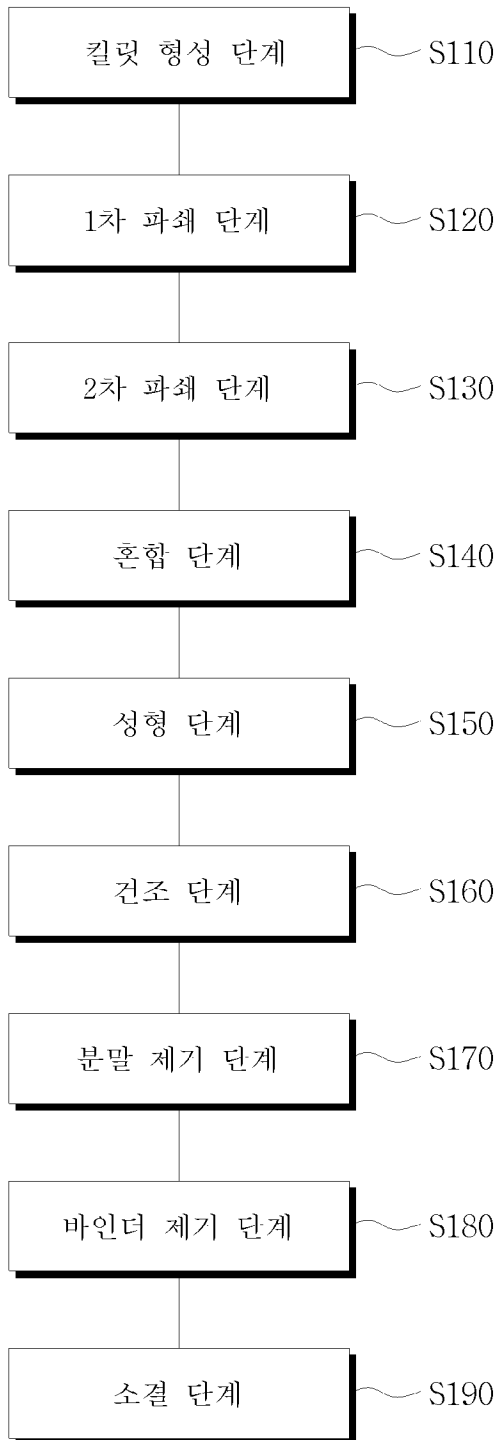
[도3f]



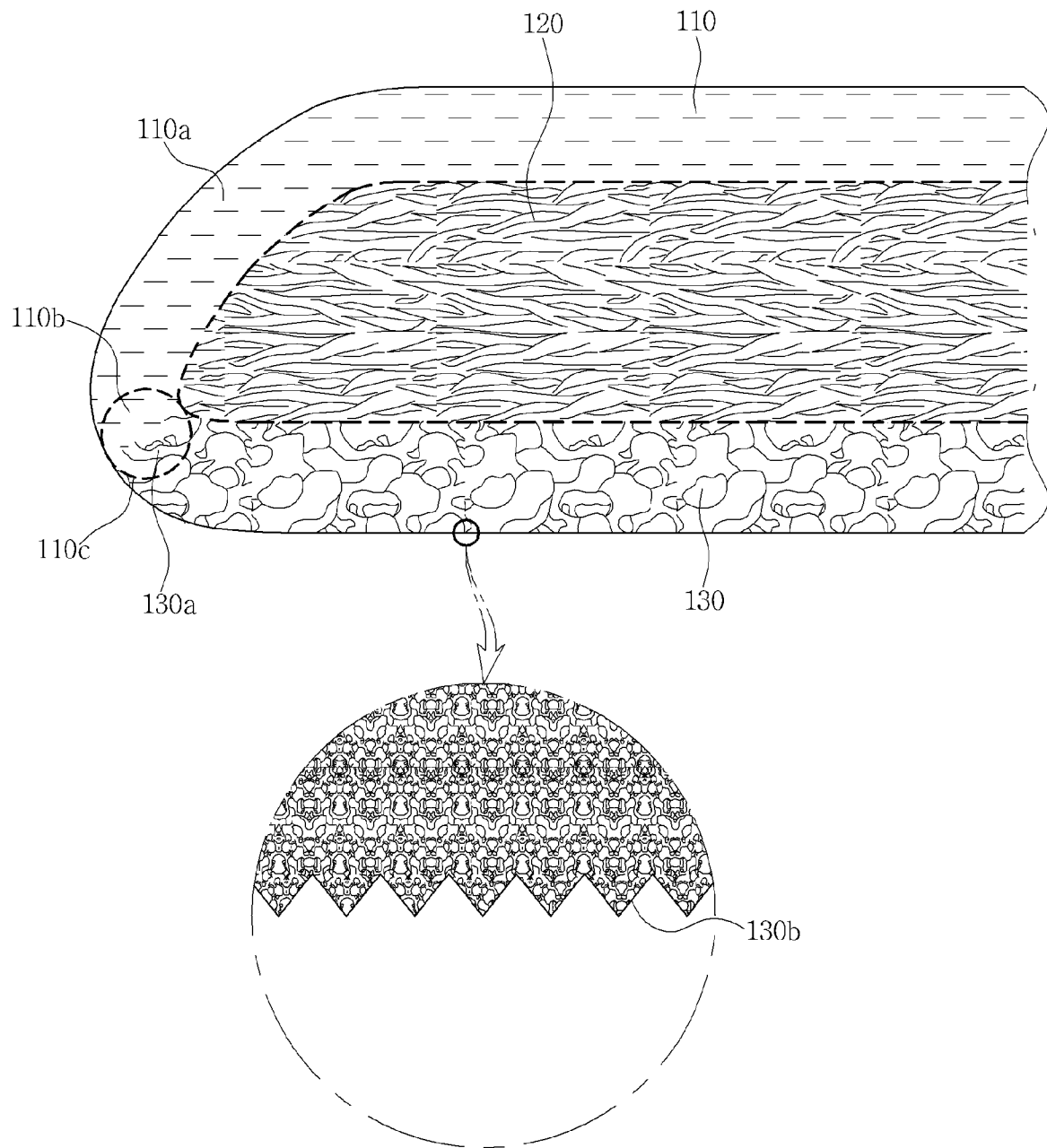
[도3g]



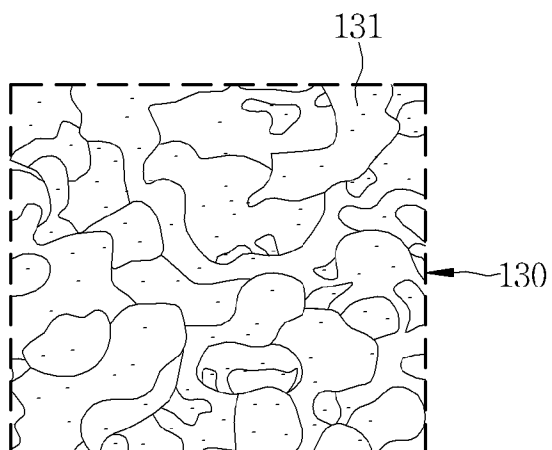
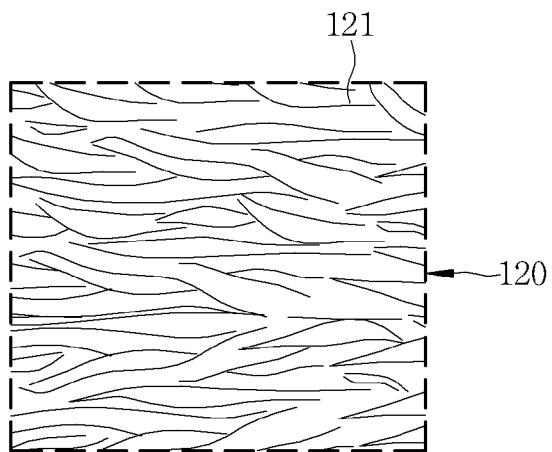
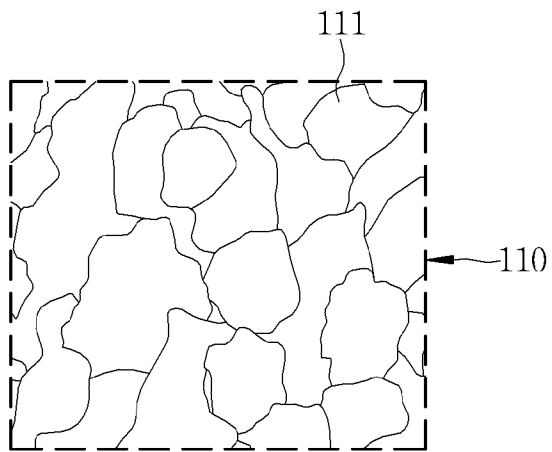
[도4]



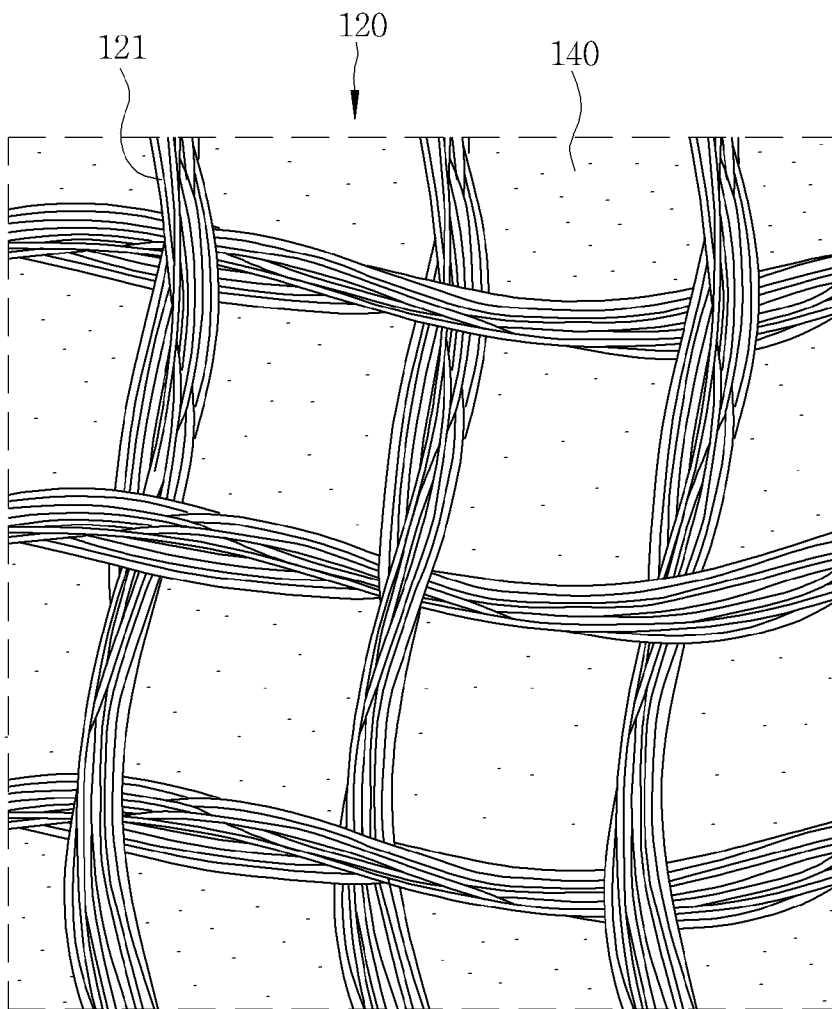
[도5]



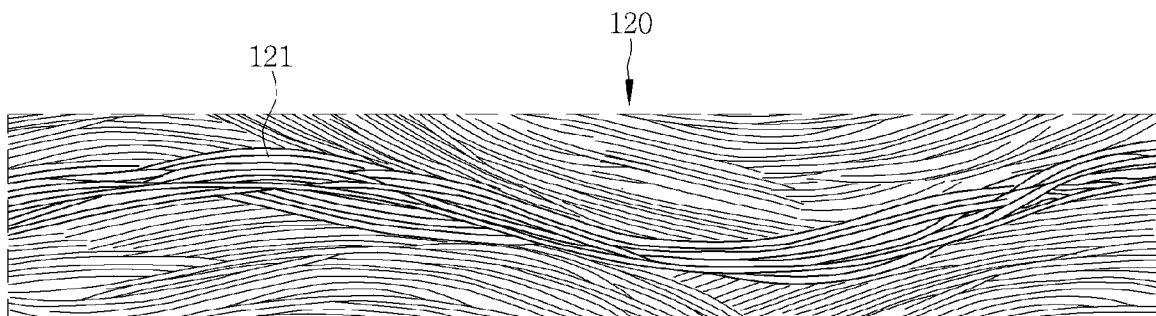
[도6]



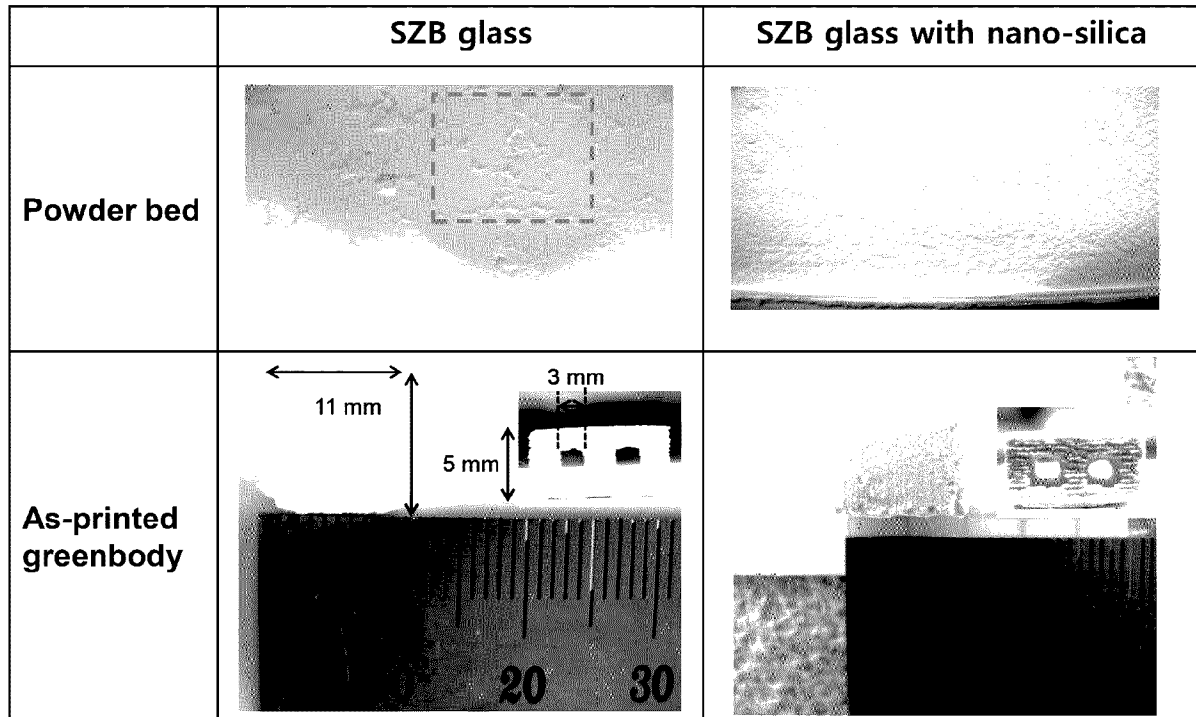
[도7]



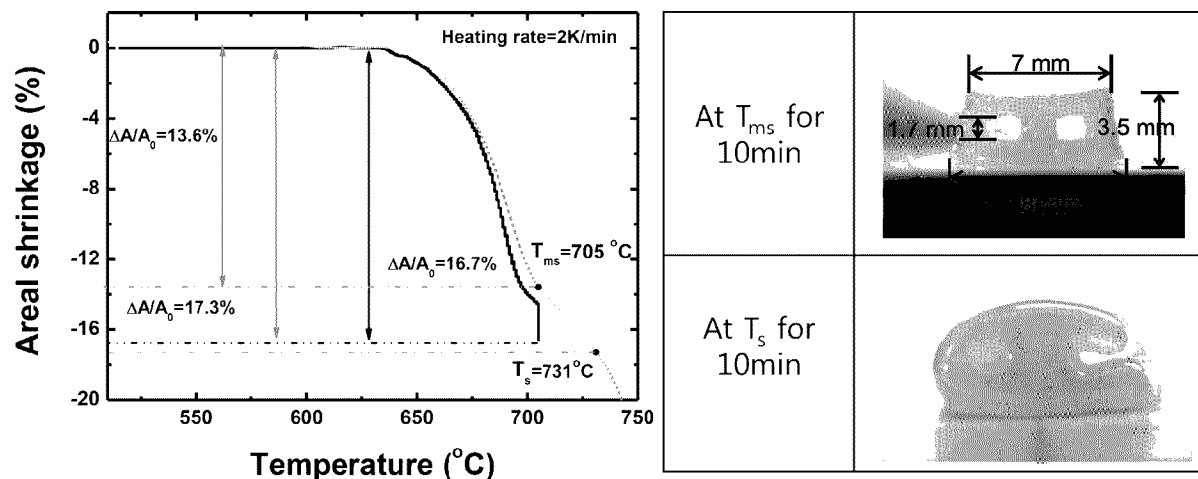
[도8]



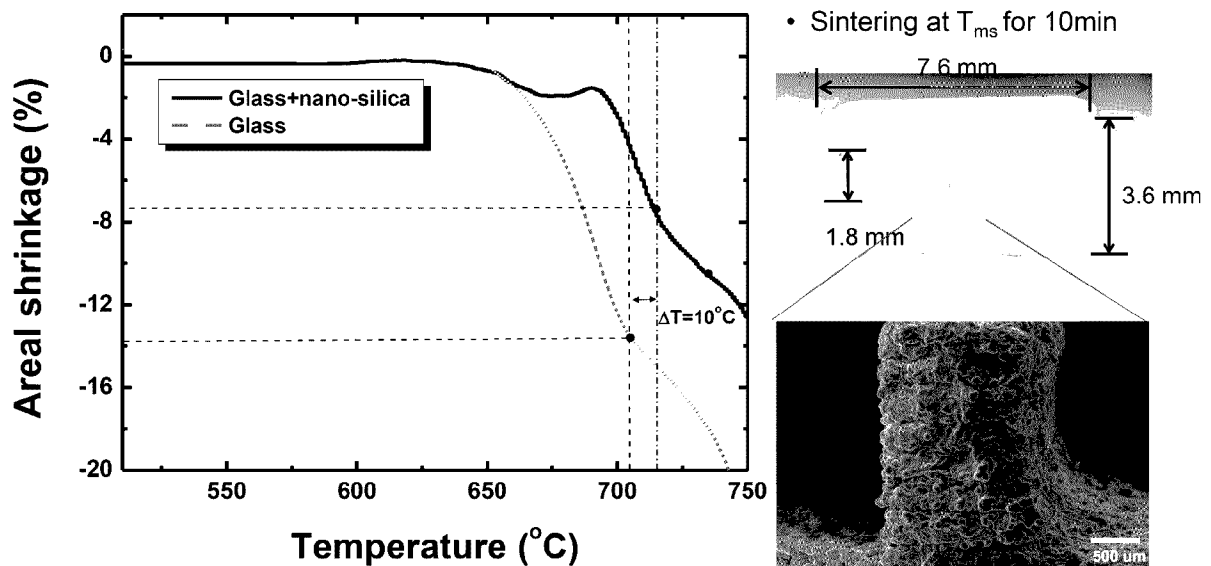
[도9]



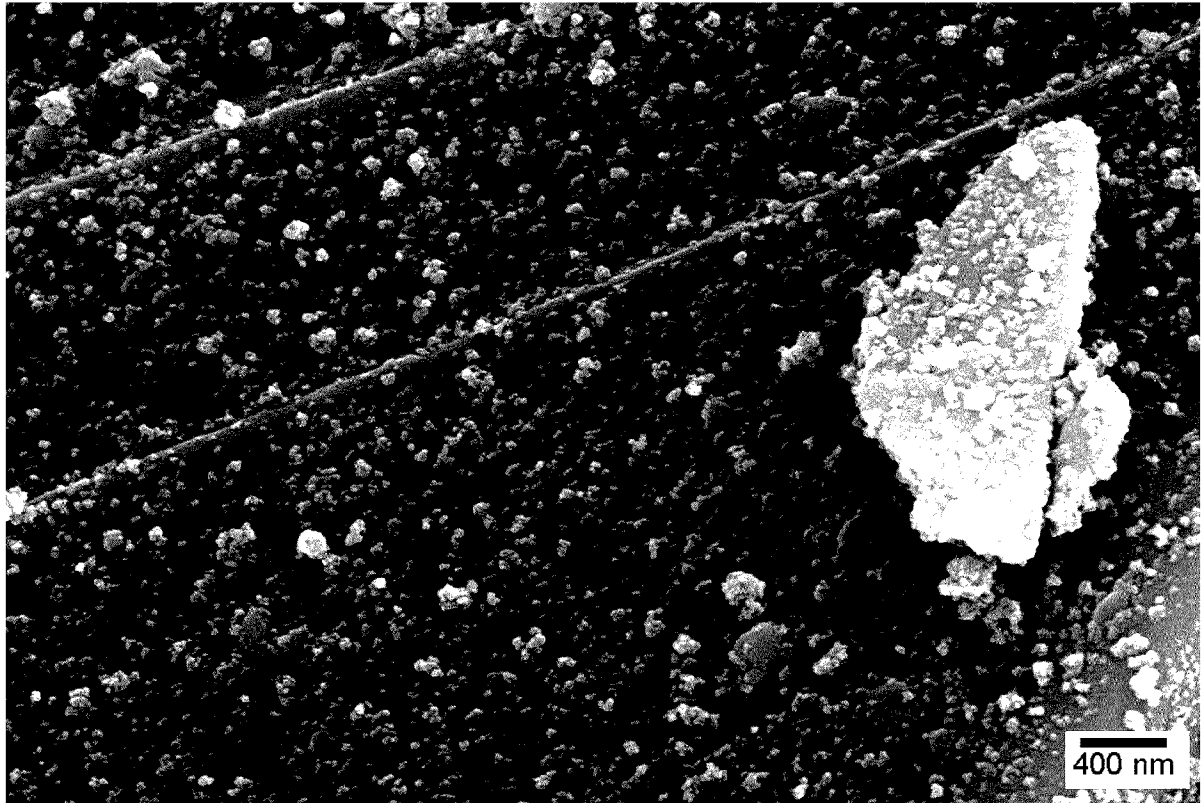
[도10]



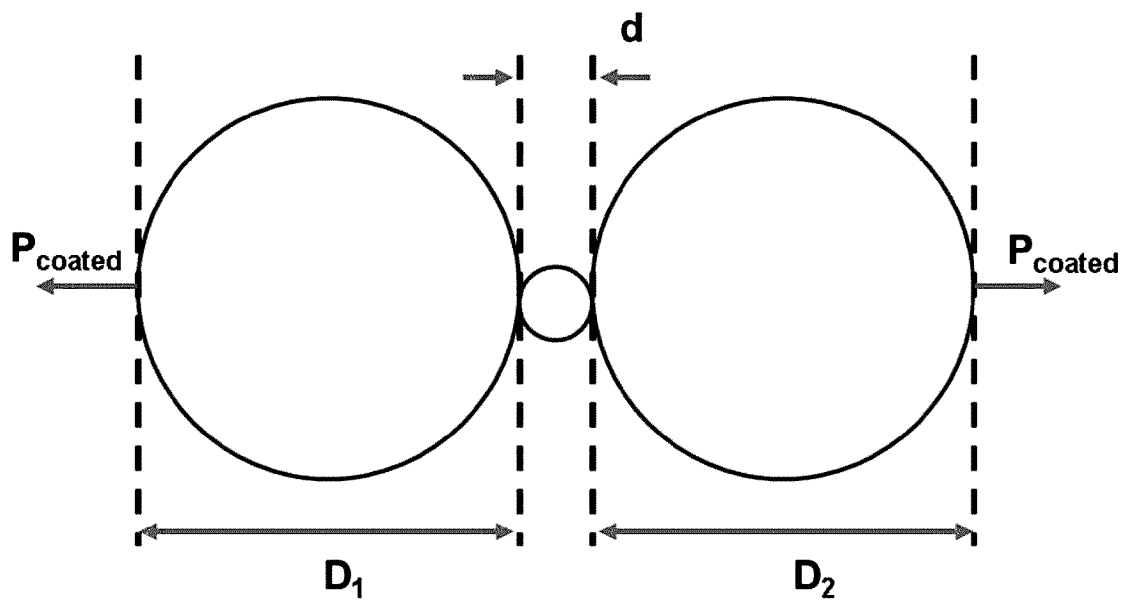
[도11]



[도12]



[도13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/014572**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C03C 12/00(2006.01)i, C03C 8/02(2006.01)i, C03B 19/01(2006.01)i, C03B 19/06(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C 12/00; C03C 8/24; B32B 7/02; H01J 11/02; C04B 35/10; B32B 17/00; C03C 3/076; C04B 35/58; D06M 11/77; C03C 3/083; D06M 13/348; C03C 8/02; C03B 19/01; C03B 19/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: amorphous glass, glass powder, nano powder, 3D printing, molding material

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-194120 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 21 July 2005 See paragraphs [0034], [0041]; and claims 1, 3.	1-31,37-40
A	KR 10-1374232 B1 (INHA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 14 March 2014 See paragraphs [0001], [0042]; and claim 1.	1-31,37-40
A	KR 10-2008-0048755 A (INHA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 03 June 2008 See claims 1, 2.	1-31,37-40
A	KR 10-2013-0081430 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 July 2013 See claim 1.	1-31,37-40
A	KR 10-2012-0097945 A (INHA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 05 September 2012 See claim 13.	1-31,37-40

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 MAY 2016 (24.05.2016)

Date of mailing of the international search report

25 MAY 2016 (25.05.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/014572

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **33-36**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 33-36 refer to claims not meeting the requirement of PCT Rule 6.4(a), and thus claims 33-36 are unclear.

3. ☒ Claims Nos.: **32**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/014572

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2005-194120 A	21/07/2005	NONE	
KR 10-1374232 B1	14/03/2014	WO 2014-065470 A1	01/05/2014
KR 10-2008-0048755 A	03/06/2008	KR 10-0868921 B1	17/11/2008
KR 10-2013-0081430 A	17/07/2013	KR 10-1355542 B1	05/02/2014
KR 10-2012-0097945 A	05/09/2012	KR 10-1371287 B1	07/03/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C03C 12/00(2006.01)i, C03C 8/02(2006.01)i, C03B 19/01(2006.01)i, C03B 19/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C03C 12/00; C03C 8/24; B32B 7/02; H01J 11/02; C04B 35/10; B32B 17/00; C03C 3/076; C04B 35/58; D06M 11/77; C03C 3/083; D06M 13/348; C03C 8/02; C03B 19/01; C03B 19/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 비정질 유리, 유리분말, 나노분말, 3D 프린팅, 성형소재

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2005-194120 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2005.07.21 단락 [0034],[0041]; 및 청구항 1, 3 참조.	1-31,37-40
A	KR 10-1374232 B1 (인하대학교 산학협력단) 2014.03.14 단락 [0001],[0042]; 및 청구항 1 참조.	1-31,37-40
A	KR 10-2008-0048755 A (인하대학교 산학협력단) 2008.06.03 청구항 1, 2 참조.	1-31,37-40
A	KR 10-2013-0081430 A (한국과학기술원) 2013.07.17 청구항 1 참조.	1-31,37-40
A	KR 10-2012-0097945 A (인하대학교 산학협력단) 2012.09.05 청구항 13 참조.	1-31,37-40

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 05월 24일 (24.05.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 05월 25일 (25.05.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이정아

전화번호 +82-42-481-8740



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 33-36
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 제33항 내지 제36항은 PCT 규칙 6.4(a)의 규정을 충족시키지 않는 항을 인용하고 있으므로 불명료합니다.
3. ☒ 청구항: 32
이 청구항은 종속청구항이나 PCT 규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-194120 A	2005/07/21	없음	
KR 10-1374232 B1	2014/03/14	WO 2014-065470 A1	2014/05/01
KR 10-2008-0048755 A	2008/06/03	KR 10-0868921 B1	2008/11/17
KR 10-2013-0081430 A	2013/07/17	KR 10-1355542 B1	2014/02/05
KR 10-2012-0097945 A	2012/09/05	KR 10-1371287 B1	2014/03/07