(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0062473
(43) 공개일자 2024년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C04B 35/488* (2006.01) *A61C 13/00* (2017.01)
*B28B 1/00* (2006.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
*B33Y 70/00* (2020.01) *B33Y 80/00* (2015.01)
*C04B 35/626* (2006.01) *C04B 35/638* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C04B 35/488* (2013.01)
*A61C 13/00* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0143786
(22) 출원일자 2022년11월01일
심사청구일자 2022년11월01일

(71) 출원인
**고려대학교 산학협력단**
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
**고영학**
서울특별시 강남구 개포로 264 (개포동, 개포 래미안 포레스트) 128동 904호
**정재민**
서울특별시 서초구 강남대로 321 (서초동, 서초동 대우디오빌프라임) 오피스텔 705호
(74) 대리인
**특허법인다나**

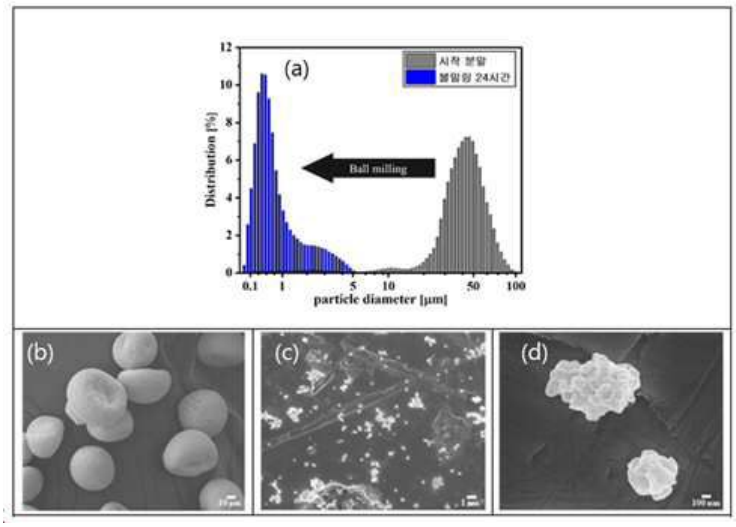
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **광경화 3D 프린팅 기술을 이용한 맞춤형 고투광성 지르코니아 크라운 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 이트리아 안정화 지르코니아, 광경화성 모노머, 희석제, 분산제 및 광경화 개시제의 함량을 최적화하여 기계적 물성과 투광도를 향상된 슬러리 조성물을 제공하고, 상기 슬러리 조성물을 이용하여 테이프-캐스팅(tape-casting) 방식 기반의 광경화성 3D 프린팅 기술을 통해 고투광도와 고강도를 가지는 세라믹 구조물에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
***B28B 1/001*** (2013.01)
***B33Y 10/00*** (2013.01)
***B33Y 70/00*** (2023.05)
***B33Y 80/00*** (2013.01)
***C04B 35/62625*** (2013.01)
***C04B 35/638*** (2013.01)
*C04B 2235/3225* (2013.01)
*C04B 2235/3246* (2013.01)
*C04B 2235/6026* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 1415167302 |
| 과제번호 | K_G012000115505 |
| 부처명 | 산업통상자원부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술평가관리원 |
| 연구사업명 | 소재부품기술개발사업 |
| 연구과제명 | 고투광성 고인성 세라믹 소재 및 이를 이용한 개인맞춤형 크라운 제조기술 개발 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 과제수행기관명 | 고려대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2018.04.01 ~ 2022.12.31 |

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

이트리아 안정화 지르코니아 80 내지 90 중량%, 광경화성 모노머 5 내지 10 중량%, 희석제 2 내지 6 중량%, 분산제 0.5 내지 3 중량%, 및 광경화 개시제 0.01 내지 0.5 중량%를 포함하는 슬러리 조성물.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이트리아 안정화 지르코니아의 입도는 0.1 내지 1.0 ㎛인 슬러리 조성물.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 이트리아 안정화 지르코니아는 이트리아를 3 내지 6 mol%로 포함하는 것인 슬러리 조성물.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 이트리아 안정화 지르코니아는 전체 조성물을 기준으로 1 내지 48 내지 52 부피%로 포함되는 슬러리 조성물.

### 청구항 5

이트리아 안정화 지르코니아를 하소하고 볼밀을 이용하여 전처리하는 단계;

광경화성 모노머 5 내지 10 중량%, 및 희석제 2 내지 6 중량%를 혼합하여 1차 혼합물을 제조하는 단계;

상기 1차 혼합물에 분산제 0.5 내지 3 중량%를 혼합하여 2차 혼합물을 제조하는 단계;

상기 2차 혼합물에 상기 전처리가 완료된 이트리아 안정화 지르코니아 80 내지 90 중량%, 및 광경화 개시제 0.01 내지 0.5 중량%를 혼합하여 슬러리 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 슬러리 조성물의 제조방법.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 전처리 하는 단계는 1000℃까지 분당 3 내지 7℃씩 승온한 후 1 내지 5시간 동안 유기 바인더를 제거하는 단계를 포함하는 슬러리 조성물의 제조방법.

### 청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 전처리 하는 단계는 이트리아 안정화 지르코니아의 입도를 0.1 내지 1.0 ㎛까지 분쇄하는 건식 볼밀링 단계를 포함하는 슬러리 조성물의 제조방법.

### 청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 2차 혼합물을 제조하는 단계에서 분산제는 이트리아 안정화 지르코니아의 1 내지 4 중량%로 혼합하는 슬러리 조성물의 제조방법.

### 청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 슬러리 조성물을 제조하는 단계에서 이트리아 안정화 지르코니아는 전체 조성물을 기준으로 48 내지 52 부피%로 혼합하는 슬러리 조성물의 제조방법.

**청구항 10**

제1항에 따른 슬러리 조성물을 이용한 세라믹 구조물.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

상기 세라믹 구조물의 밀도는 95 내지 99.9 % 인 세라믹 구조물.

**청구항 12**

제 10 항에 있어서,

상기 세라믹 구조물의 강도는 700 MPa 이상인 세라믹 구조물.

**청구항 13**

제1항에 따른 슬러리 조성물을 압출하여 블레이드로 도포하는 단계;

상기 도포된 슬러리 조성물에 광을 조사하여 프로그램화된 형상으로 광경화된 세라믹 필름을 형성하는 단계;

상기 블레이드로 도포하는 단계와 세라믹 필름을 형성하는 단계를 반복적으로 수행하여 Z축으로 적층된 세라믹 성형체를 형성하는 단계; 및

상기 세라믹 성형체를 열처리하여 세라믹 구조물을 제조하는 단계를 포함하는 세라믹 구조물의 제조방법.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서,

상기 세라믹 필름을 형성하는 단계에서 프로그램화된 형상은 슬러리 조성물의 X축과 Y축의 과경화에 따른 수축률을 보정한 것인 세라믹 구조물의 제조방법.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서,

상기 수축률을 보정하는 것은 하기 수식에 따른 것인 세라믹 구조물의 제조방법:

수축률 보정값 = XY 수축률 * (1 + $D_t$/2)

*$D_t$ : 디자인된 두께에서 과경화도

**청구항 16**

제 13 항에 있어서,

상기 세라믹 구조물을 제조하는 단계는 250℃ 내지 1800℃의 온도에서 17 내지 19시간 동안 소결하는 세라믹 구조물의 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 광경화 3D 프린팅 기술을 이용하여 맞춤형 고투광성 지르코니아 세라믹 구조물을 제조할 수 있는 제조방법에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 알루미나, 인산칼슘, 지르코니아 등의 바이오세라믹은 생체친화적인 특성과 각 세라믹 재료가 생체 내에서 나타내는 특성에 따라 바이오산업 분야에 다양하게 사용되고 있으며, 특히 지르코니아는 상대적으로 우수한 기계적 물성을 갖고 있으며 인체 내에서 생체조직과의 직접적인 화학적 반응 및 염증과 알러지 반응을 유발하지 않는 가장 대표적인 생체불활성 재료로 의료용 제품 및 치과 보철물로 널리 활용되고 있다.

[0003] 최근 환자 개인별 특성을 고려한 3차원 형상을 제조할 수 있는 환자 맞춤형 메디컬 소재 3D 프린팅 기술 개발 연구가 전 세계적으로 주목을 받고 있다. Additive manufacturing (AM)은 적층방식의 3D 프린팅 제조 공정이며 그 중 빛을 조사하여 광경화성 세라믹 슬러리를 경화시켜 복잡 형상을 정밀하게 구현해 내는 방법으로 stereolithography (SLA)와 digital light processing (DLP) 공정 방식이 있다. 특히 DLP 방식은 적층방향으로 잘린 3D 모델의 각각의 층 별 이미지를 바탕으로 빛을 조사하여 광경화 슬러리의 중합을 유도시켜 3차원 복잡형상을 구현해 낼 수 있으며, 정밀하면서도 빠르게 모델을 제작할 수 있다는 장점이 있다. 상기 지르코니아를 이용하여 광경화 슬러리를 제조하고 최적화된 경화 시간 및 압출 비율과 열처리 조건을 통하여 지르코니아 구조체를 맞춤형으로 제작이 가능하다.

[0004] 생체에 사용되는 인공치아에 필요한 특성으로는 높은 물성과 인체 모방성 심미성, 좋은 생체적합성 등이 있다. 이를 위해 현재 널리 쓰이고 있는 재료로는 금, 티타늄, 지르코니아 등이 있으며 기존에 가장 많이 사용되던 금, 티타늄 등의 경우 물성과 생체적합성 측면에서는 훌륭한 성과를 보여주었지만 심미성이 매우 떨어져 최근에는 이를 모두 만족시킬 수 있는 지르코니아 인공치아의 수요가 점점 늘어나고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2018-0116776호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 이트리아 안정화 지르코니아, 광경화성 모노머, 희석제, 분산제 및 광경화 개시제의 함량을 최적화하여 기계적 물성과 투광도를 향상된 슬러리 조성물을 제공하고, 상기 슬러리 조성물을 이용하여 테이프-캐스팅(tape-casting) 방식 기반의 광경화성 3D 프린팅 기술을 통해 고투광도와 고강도를 가지는 세라믹 구조물을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 이트리아 안정화 지르코니아 80 내지 90 중량%, 광경화성 모노머 5 내지 10 중량%, 희석제 2 내지 6 중량%, 분산제 0.5 내지 3 중량%, 및 광경화 개시제 0.01 내지 0.5 중량%를 포함하는 슬러리 조성물을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 이트리아 안정화 지르코니아를 하소하고 볼밀을 이용하여 전처리하는 단계; 광경화성 모노머, 및 희석제를 혼합하여 1차 혼합물을 제조하는 단계; 상기 1차 혼합물에 분산제를 혼합하여 2차 혼합물을 제조하는 단계; 상기 2차 혼합물에 상기 전처리 단계를 거친 이트리아 안정화 지르코니아, 광경화 개시제를 혼합하여 슬러리 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 슬러리 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0009] 아울러, 본 발명은 상기 서술한 슬러리 조성물을 이용한 세라믹 구조물을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 서술한 슬러리 조성물을 압출하여 블레이드로 도포하는 단계; 상기 도포된 슬러리 조성물에 수축률을 보정한 광을 조사함으로써 광경화시켜 세라믹 필름을 형성하는 단계; 상기 블레이드로 도포하는 단계와 세라믹 필름을 형성하는 단계를 반복적으로 수행하여 세라믹 성형체를 형성하는 단계; 및 상기 세라믹 성형체를 열처리하여 세라믹 구조물을 제조하는 단계를 포함하는 세라믹 구조물의 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0011] 본 발명은 이트리아 안정화 지르코니아를 포함하여 고강도 및 고투광성을 가지는 슬러리 조성물로서, 상기 이트리아 안정화 지르코니아는 입방정 지르코니아 (cubic) 분율 증가로 정방정 지르코니아 (tetragonal) 결정립계에서의 빛의 반사와 굴절로 인한 투광도 저하 현상을 저감한 고투광성 지르코니아 세라믹 구조물을 제조할 수 있다. 또한, 슬러리 조성물의 수축률을 보정한 프로그램 형상을 이용하여 복잡한 형상의 개인 맞춤형 세라믹 구조물을 제조할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에 따른 5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아의 전처리 전후 입자를 분석한 결과이다: (a)는 전처리 전후 5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아의 입자 직경을 나타낸 그래프이고, (b)는 전처리 전 5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아의 이미지이고, (c) 및 (d)는 실시예에서 하소 및 볼밀과정을 거친 5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아의 주사전자현미경(SEM) 촬영 이미지이다.

도 2는 본 발명에 따른 5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아의 함량에 따른 슬러리 조성물의 흐름성 평가 결과이다.

도 3은 본 발명에 따른 경화 시간에 따른 슬러리의 경화 두께를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 세라믹 구조물의 소결 전 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 5는 본 발명에 따른 소결 후 세라믹 구조물의 치밀화 분석 결과이다: (a)는 3점 굴곡강도 결과이고, (b)는 와이블 분포 결과이다.

도 6은 본 발명에 따른 세라믹 구조물의 소결 후 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 7은 본 발명에 따른 세라믹 소결체의 XRD 결과이다.

도 8은 본 발명에 따른 세라믹 소결체의 광투과도 분석 결과이다:(a)는 일실시예에서 이트리아 안정화 지르코니아의 함량에 따른 광투과도 결과이고, (b)는 일실시예에서 제조한 원형 소결체를 이미지 상에 위치시켜 관찰한 사진이고, (c)는 일실시예에서 제조한 치아 형태의 세라믹 소결체를 이미지 상에 위치시켜 관찰한 사진이다.

도 9는 본 발명에 따른 세라믹 성형체의 XY 평면 과경화 정도를 확인한 결과이다: (a)는 XY평면에서 원기둥의 지름을 측정한 결과이고, (b)는 원기둥을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 10은 본 발명에 따른 세라믹 구조물의 XY 평면 과경화 부분을 관찰한 이미지이다: (a)는 세라믹 구조물의 단면에서 XY평면 광경하 부분의 지름을 관찰한 이미지이고, (b)는 세라믹 구조물의 과경화 부분(빨간색)을 포함하여 나타낸 사시도이다.

도 11은 본 발명에 따른 세라믹 구조물과 어버트먼트 간격의 적합도를 확인한 결과이다.

도 12는 본 발명에 따른 세라믹 구조물과 3D 모델과 유사도를 소프트웨어로 분석한 결과이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0014] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0015] 이하 본 발명에 따르는 실시예 등을 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0017] 본 발명은, 이트리아 안정화 지르코니아 80 내지 90 중량%, 광경화성 모노머 5 내지 10 중량%, 희석제 2 내지 6 중량%, 분산제 0.5 내지 3 중량%, 및 광경화 개시제 0.01 내지 0.5 중량%를 포함하는 슬러리 조성물을 제공한다.

[0018] 상기 이트리아 안정화 지르코니아는 지르코니아 내에 이트리아를 3 내지 6 mol% 농도로 포함할 수 있고, 바람직하게는 5 mol%로 포함함으로써 슬러리 조성물의 투광도를 증대할 수 있다.

[0019] 예를 들어, 상기 이트리아 안정화 지르코니아는 전체 조성물 기준으로 1부피% 내지 50부피%, 10부피% 내지 50부피%, 20부피% 내지 50부피%, 30부피% 내지 50부피%, 40부피% 내지 50부피%, 15부피% 내지 35부피%, 35부피% 내지 45부피%, 45부피% 내지 50부피%, 15부피% 내지 50부피% 또는 35부피% 내지 50부피%로 혼합물에 분산시킬 수 있다. 바람직하게는, 이트리아 안정화 지르코니아를 48 내지 52 부피%로 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 이트리아 안정화 지르코니아를 50 부피%로 포함하는 슬러리 조성물을 블레이드로 도포시 안정적이며 얇은 슬러리 도포가 가능하고, 전단율을 최소화하여 균일한 층을 유지하여 세라믹 구조물 제조안정성을 증대할 뿐만 아니라 충분한 강도를 나타내며 미세구조에서도 치밀화가 잘 이루어지는 것을 확인하였다.

[0020] 상기 광경화성 모노머는 1,6 Hexanediol diacrylate(HDDA), Triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA), Trimethylolpropane triacrylate(TMPTA) Isodecyl acrylate(IDA) 및 Isobornyl acrylate(IBA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0021] 또한, 상기 희석제는 Decahydronaphthalene(DECALIN) 및 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one(Camphor)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0022] 하나의 예로서, 상기 분산제는 CC-9, KD-4, BYK-111, BYK-163, BYK-180, BYK-190, BYK-2001, BYK-2012, BYK-2013 및 Anti-Terra-U으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 분산제는 CC-9, KD-4, BYK-111, BYK-163, BYK-180, BYK-190, BYK-2001, BYK-2012, BYK-2013 또는 Anti-Terra-U일 수 있다.

[0023] 보다 구체적으로, 상기 분산제에서 CC-9는 VARIQUAT사의 프로필렌산화물 4차염화암모늄(Polypropylene oxide quaternary ammonium chloride)이고, KD-4는 Croda사의 12-Hydroxy octadecanoic acid homopolymer octadecanoate(CAS:58128-22-6)이며, Anti-Terra-U는 산성 폴리에스터계열의 고분자를 포함하고, BYK-111은 산성기를 함유하는 공중합체를 포함하고 BYK-163, BYK-190, BYK-2012 및 BYK-2013은 안료 친화성기를 함유하는 블록 공중합체를 포함하고, BYK-180는 산성기를 함유하는 공중합체의 알킬올 암모늄염을 포함하고, BYK-2001는 아크릴레이트 블록 공중합체를 포함한다.

[0024] 상기 분산제는 지르코니아 대비 0.5 내지 3중량%로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 분산제는 지르코니아 대비 0.5 내지 3중량%, 0.5 내지 3중량%, 0.5 내지 2.5중량%, 0.5 내지 2중량%, 1 내지 3중량%, 1 내지 2.5중량% 또는 1 내지 2중량%로 포함할 수 있다. 상기와 같은 분산제를 포함함으로써, 본 발명에 따른 슬러리 조성물은 3D 프린팅에 적용가능한 흐름성(rheology)을 가질 수 있다.

[0025] 하나의 예로서, 상기 광경화성 개시제는 광을 조사하여 경화되는 개시제라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 광경화성 개시제는 Phenylbis(2, 4, 6-trimethyl benzoylphosphine oxide)(PPO) 또는 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide(TPO)일 수 있다.

[0026] 구체적으로, 상기 광경화성 개시제는 전체 조성물 기준으로 0.01중량% 내지 0.5중량%로 포함할 수 있다. 예를 들어, 0.01중량% 내지 0.4중량%, 0.01중량% 내지 0.3중량%, 0.01중량% 내지 0.2중량%, 0.01중량% 내지 0.1중량%, 0.1중량% 내지 0.5중량%, 또는 0.1중량% 내지 0.25중량%로 포함할 수 있다. 상기와 같은 광경화성 개시제를 포함함으로써 본 발명에 따른 슬러리 조성물을 이용하여 디지털 광학 기술에 의한 형상을 구현할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명은 이트리아 안정화 지르코니아를 하소하고 볼밀을 이용하여 전처리하는 단계; 광경화성 모노머 5 내지 10 중량%, 및 희석제 2 내지 6 중량%를 혼합하여 1차 혼합물을 제조하는 단계; 상기 1차 혼합물에 분산제 0.5 내지 3 중량%를 혼합하여 2차 혼합물을 제조하는 단계; 상기 2차 혼합물에 상기 전처리가 완료된 이트리아 안정화 지르코니아 80 내지 90 중량%, 및 광경화 개시제 0.01 내지 0.5 중량%를 혼합하여 슬러리 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 슬러리 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0029] 상기 전처리하는 단계는 40~50 ㎛의 입도를 갖는 이트리아 안정화 지르코니아를 사용하여 1000℃까지 분당 3 내지 7℃씩 승온한 후 1 내지 5시간 동안 유기 바인더를 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 바인더를 제거하는 단계는 250℃ 내지 350℃, 350℃ 내지 500℃, 500℃ 내지 600℃, 600℃ 내지 70℃, 700℃ 내지 800℃, 800℃ 내지 900℃ 또는 900℃ 내지 1000℃의 온도에서 1 내지 4시간, 1 내지 3시간, 2 내지 5시간 또는 2 내지 4시간 동안 수행할 수 있다.

[0030] 또한, 전처리 하는 단계는 이트리아 안정화 지르코니아의 입도를 0.1 내지 1.0 ㎛까지 분쇄하는 건식 볼밀링 단계를 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 전처리 하는 단계에서 이트리아 안정화 지르코니아는 입자 크기가 0.1 내지 0.5㎛, 0.3 내지 0.8㎛, 0.5 내지 1.0㎛ 또는 0.8 내지 1.0㎛일 수 있다. 바람직하게는, 0.3 내지

0.8㎛ 상기와 같은 입자 크기를 가짐으로써 세라믹 구조물 제조시 결함 또는 기공이 없어 강도 및 투광도가 우수할 수 있다.

[0031] 하나의 예로서, 상기 건식 볼밀링 단계는 유기 바인더가 제거된 이트리아 안정화 지르코니아를 다른 입도 크기 및 이트리아 함량을 갖는 지르코니아 볼과 혼합하여 최소 24시간 이상, 최대 1 주일 정도 진행하여도 무방하나, 24시간 내지 50시간, 24시간 내지 40시간 또는 24시간 내지 30시간 동안 볼밀을 이용하여 볼밀링할 수 있다.

[0032] 상기와 같은 전처리 단계를 거친 이트리아 안정화 지르코니아는 표면에 유기바인더가 제거되어 빛 반사 등의 문제가 없고 광경화성 모노머와의 분산성이 우수하여 3D 프린팅에 사용가능하다.

[0033] 상기 1차 혼합물을 제조하는 단계는 광경화성 모노머 5 내지 10 중량%, 및 희석제 2 내지 6 중량%를 혼합할 수 있다. 광경화성 모노머는 전체 조성물 기준으로 6 중량% 내지 9 중량%, 7 중량% 내지 10 중량% 또는 7 중량% 내지 9 중량%로 혼합하고, 희석제는 전체 조성물 기준으로 2 중량% 내지 5 중량%, 3 중량% 내지 6 중량% 또는 3 중량% 내지 5 중량%로 혼합할 수 있다.

[0034] 상기 광경화성 모노머는 1,6 Hexanediol diacrylate(HDDA), Triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA), Trimethylolpropane triacrylate(TMPTA) Isodecyl acrylate(IDA) 및 Isobornyl acrylate(IBA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0035] 상기 희석제는 Decahydronaphthalene(DECALIN) 및 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one(Camphor)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0036] 상기 2차 혼합물을 제조하는 단계에서 분산제는 CC-9, KD-4, BYK-111, BYK-163, BYK-180, BYK-190, BYK-2001, BYK-2012, BYK-2013 및 Anti-Terra-U으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0037] 상기 분산제는 1차 혼합물 대비 0.5 내지 4 중량%로 혼합될 수 있다. 예를 들어, 0.5 내지 3 중량%, 0.5 내지 2.5 중량%, 0.5 내지 2 중량%, 1 내지 4 중량%, 1 내지 3 중량%, 1 내지 2.5 중량% 또는 1 내지 2 중량%로 혼합할 수 있다. 상기와 같은 분산제를 혼합함으로써, 본 발명에 따른 슬러리 조성물은 3D 프린팅에 적용가능한 흐름성(rheology)을 가질 수 있다.

[0038] 상기 슬러리 조성물을 제조하는 단계는 상기 2차 혼합물에 상기 전처리가 완료된 이트리아 안정화 지르코니아 80 내지 90 중량%, 및 광경화 개시제 0.01 내지 0.5 중량%를 혼합할 수 있다. 예를 들어, 상기 이트리아 안정화 지르코니아는 전체 조성물을 기준으로 80중량% 내지 82중량%, 82중량% 내지 85중량%, 85중량% 내지 87중량% 또는 87중량% 내지 90중량%로 포함할 수 있다.

[0039] 또한, 상기 이트리아 안정화 지르코니아는 전체 조성물 기준으로 1부피% 내지 50부피%, 10부피% 내지 50부피%, 20부피% 내지 50부피%, 30부피% 내지 50부피%, 40부피% 내지 50부피%, 15부피% 내지 35부피%, 35부피% 내지 45부피%, 45부피% 내지 50부피%, 15부피% 내지 50부피% 또는 35부피% 내지 50부피%로 혼합물에 분산시킬 수 있다. 바람직하게는, 이트리아 안정화 지르코니아를 48 내지 52 부피%로 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 이트리아 안정화 지르코니아를 50 부피%로 포함하는 슬러리 조성물로 블레이드 도포시 안정적이며 얇은 슬러리 도포가 가능하고, 전단율을 최소화하여 균일한 층을 유지하여 세라믹 구조물 제조안정성을 증대할 뿐만 아니라 충분한 강도를 나타내며 미세구조에서도 치밀화가 잘 이루어지는 것을 확인하였다.

[0040] 상기 광경화성 개시제는 광을 조사하여 경화되는 개시제라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 광경화성 개시제는 Phenylbis(2, 4, 6-trimethyl benzoylphosphine oxide)(PPO) 또는 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide(TPO)일 수 있다. 예를 들어, 상기 슬러리 조성물을 제조하는 단계에서 광경화성 모노머를 기준으로 광경화성 개시제를 0.5중량% 내지 3중량%로 첨가할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 광경화성 개시제는 광경화성 모노머를 기준으로 0.5중량% 내지 2.5중량%, 0.5중량% 내지 2중량%, 1중량% 내지 3중량%, 1중량% 내지 2.5중량% 또는 1중량% 내지 2중량%로 첨가할 수 있다. 상기와 같은 광경화성 개시제를 첨가함으로써 본 발명에 따른 슬러리 조성물을 이용하여 디지털 광학 기술에 의한 형상을 구현할 수 있다.

[0042] 아울러, 본 발명은 상기 서술한 슬러리 조성물을 이용한 세라믹 구조물을 제공한다.

[0043] 본 발명에 따른 세라믹 구조물은 본 발명에 따른 슬러리 조성물을 이용한 세라믹 성형제는 프린팅 결과물로 단순한 구조뿐만 아니라 나사 또는 치아와 같은 복잡한 형상을 구현할 수 있고, 빛의 산란 현상이 발생하지 않는다. 또한, 광 경화 후 세라믹 구조물의 강도가 높아서 조작 시 부서지지 않고, 치과용 연삭 기계 등으로 형태

및 표면 수정이 가능할 정도로 가공가능성이 뛰어나다.

[0044] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 세라믹 구조물은 95 내지 99.9 % 밀도를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 세라믹 구조물은 95 내지 97%, 97 내지 98 또는 98 내지 99.9의 강도를 나타낼 수 있다.

[0045] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 세라믹 구조물은 700 MPa 이상의 강도를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 세라믹 구조물은 750 MPa 이상, 800 MPa 이상, 700 MPa 내지 1200 MPa, 700 MPa 내지 1100 MPa, 750 MPa 내지 1000 MPa 또는 800 MPa 내지 950 MPa의 강도를 나타낼 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명은 상기 서술한 슬러리 조성물을 압출하여 블레이드로 도포하는 단계; 상기 도포된 슬러리 조성물에 광을 조사하여 프로그램화된 형상으로 광경화된 세라믹 필름을 형성하는 단계; 상기 블레이드로 도포하는 단계와 세라믹 필름을 형성하는 단계를 반복적으로 수행하여 Z축으로 적층된 세라믹 성형체를 형성하는 단계; 및 상기 세라믹 성형체를 열처리하여 세라믹 구조물을 제조하는 단계를 포함하는 세라믹 구조물의 제조방법을 제공한다.

[0048] 하나의 예로서, 상기 세라믹 필름을 형성하는 단계에서 프로그램화된 형상은 슬러리 조성물의 X축과 Y축의 과경화에 따른 수축률을 보정한 것일 수 있다.

[0049] 상기 수축률을 보정하는 것은 하기 수식에 따른 것일 수 있다.

[0050] **수축률 보정값 = XY 수축률 * (1 + $D_t$/2)**

[0051] *$D_t$ : 디자인된 두께에서 과경화도

[0053] 광경화시 빛의 산란으로 인해 과경화 현상이 발생하고 이로 인해 예상 3D 모델과 차이가 나타난다. 이는 세라믹 구조물 제조시 오차를 야기하기 때문에 이를 방지하기 위하여 과경화되는 부분을 미리 보정하여 프로그램화할 수 있도록 수식을 사용할 수 있다.

[0054] 상기 수식은 세라믹 성형체를 소결하여 소결체를 제조할 때 나타나는 X, Y, 및 Z 축의 과경화도를 변수로 설정하여 수축률 보정값을 계산할 수 있다. 상기 수축률 보정값을 이용하여 세라믹 성형체를 확대 프린팅 한 후 소결을 진행하면 소결체의 정확한 크기 및 구조를 구현해낼 수 있다.

[0055] 상기 세라믹 필름을 형성하는 단계는 360nm 내지 450nm의 광을 2초 내지 60초 동안 조사하여 수행할 수 있다. 구체적으로, 세라믹 필름을 형성하는 단계는 360nm 내지 450nm의 광을 2초 내지 50초, 2초 내지 40초, 5초 내지 60초, 5초 내지 50초 또는 5초 내지 40초 동안 조사하여 광경화를 수행할 수 있다.

[0056] 상기 블레이드로 도포하는 단계 내지 세라믹 성형체를 형성하는 단계는 테이프-캐스팅(tape-casting) 방식으로 수행할 수 있다. 상기 테이프-캐스팅 방식은 적정 점도를 가지는 슬러리 조성물을 주입해 닥터 블레이드를 이용하여 얇은 필름을 형성시키고, 그 필름 위에 광원을 조사하여 형상을 조형하는 방식으로 반복적층 작업을 거쳐 3차원 형태의 형상을 제조하는 기술이다. 상기 테이핑 방식을 이용하여 세라믹 구조물을 제조함으로써 치아와 같은 복잡한 구조의 세라믹 구조물을 정교하게 제조할 수 있고, 인공 치아를 제조하기 위해 절삭되는 세라믹의 양을 현저하게 줄일 수 있다.

[0057] 상기 세라믹 구조물을 제조하는 단계는 250℃ 내지 1800℃의 온도에서 17 내지 19시간 동안 소결할 수 있다. 예를 들어, 상기 세라믹 구조물을 제조하는 단계는 250℃ 내지 300℃, 300℃ 내지 350℃, 350℃ 내지 400℃, 400℃ 내지 450℃, 450℃ 내지 500℃, 500℃ 내지 550℃, 550℃ 내지 700℃, 700℃ 내지 850℃, 850℃ 내지 1000℃, 1000℃ 내지 1300℃, 또는 1300℃ 내지 1800℃의 온도에서 소결할 수 있다. 상기와 같은 온도로 세라믹 구조물을 열처리하는 경우 소결하는 과정에서 결정립 조대화(grain coarsening) 현상이 발생하여 결점이나 기공 없이 고치밀화될 수 있다. 이에 따라 상기 세라믹 구조물을 인공 치아(예를 들어, 임플란트)로 사용할 때 별도의 표면 처리를 하지 않아도 되는 이점이 있다.

[0059] **제조예 1. 이트리아 안정화 지르코니아 전처리**

[0060] 입도 40~50 ㎛의 지르코니아(Tosoh社 Zpex smile)를 1000℃까지 분당 5℃ 승온 과정을 거치고 그 후 1000 ° C

에서 1시간 동안 열처리를 하여 바인더를 제거하였다. 다음 볼밀링 용 병 2L HDPE (high-density polyethylene)에 바인더가 제거된 지르코니아 500g을 넣고, 입도 10mm 및 5mm의 3 mole% 이트리아 안정화 지르코니아(3YSZ, 3 mol% yttria-stabilized zirconia)을 각각 2000g과 200g 투입하고 92RPM 속도로 24시간 동안 건식 볼밀링을 수행하였다. 볼밀링이 완료된 후 지르코니아의 입도는 최소 0.4 μm까지 분쇄되었다.

[0062] **실시예 1**

[0063] 하기 표 1에 나타낸 비율과 같이, 입도 10mm 3YSZ 볼 10개와 입도 5mm 3YSZ 볼 30g이 투입된 용기에 광경화성 모노머와 희석제를 표와 같은 비율로 용기에 넣은 후 분산제를 분말의 2 wt% 만큼 첨가하였다. 이후 페이스트 믹서를 통해 1000RPM 10분 간 혼합해주고, 혼합액에 광경화 개시제와 전처리 완료된 5 mol% 이트리아 지르코니아 분말을 총 2회에 나누어 투입하고 각각 1000RPM 30분씩 혼합하여 슬러리 조성물을 제조하였다.

*표 1*

[0064]

| 구분 | 광경화성 모노머 | 희석제 | 세라믹 분말 | 분산제 | 광경화 개시제 |
|---|---|---|---|---|---|
| 성분명 | HDDA | Decalin | 5Y PSZ | BYK-180 | TPO |
| 밀도 [g/ml] | 1.02 | 0.90 | 6.04 | 1.08 | 1.14 |
| 질량 [g] | 19.5 | 10.5 | 211.83 | 4.24 | 0.39 |
| 부피비 [%] | 21.18 | 16.70 | 50.00 | 5.60 | 0.49 |

[0065] - HDDA : 1,6 Hexanediol diacrylate (SARTOMER, Japan)- DECALIN : Decahydronaphthalene, mixture of cis + trans reagent grade, 98%, Sigma Aldrich(Sigma Aldrich, Germany)

[0066] - 5Y PSZ : 5 mol% Yttria Partially Stabilized Zirconia (Zpex smile) (Tosoh, Japan)

[0067] - BYK-180 : (DISPERBYK - 180) (BYK inc., U.S.A)

[0068] - TPO : 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide (Sigma Aldrich, Germany)

[0070] **실시예 2**

[0071] 실시예 1에서 제조한 슬러리 조성물을 3D 프린터에 주입하여 테이프-캐스팅(Tape-casting) 방법을 통해 세라믹 구조물을 제조하였다. 3D 프린터 내에 위치한 닥터 블레이드(Dr.blade)는 xy 평면 중 한방향으로 움직이며 필름을 형성하기 때문에, 블레이드가 움직이기 전 블레이드 날의 긴 방향으로 슬러리를 위치시켜 슬러리 필름을 형성하였다. 이때, 슬러리 조성물의 층간 결합력을 확보할 수 있는 약 80㎛의 두께로 경화되도록 3초 동안 광을 조사하여 경화시켰다. 이후에 Z축을 제외한 모든 축이 원점으로 돌아간 후 같은 시퀀스가 반복되어 세라믹 성형체를 형성하였다. 이후, 세라믹 성형체를 하기 표 2와 같이 열처리하여 세라믹 구조물을 제조하였다.

*표 2*

[0072]

| Target temp. (℃) | Rate (℃/min) | Dwelling time (hr) |
|---|---|---|
| 310 | 2 | 3 |
| 380 | 0.8 | 3 |
| 430 | 0.8 | 1 |
| 470 | 1 | 1 |
| 1500 | 5 | 2 |

[0074] **실시예 3**

[0075] 실시예 2에서 제조한 세라믹 구조물의 XY평면 수축률을 측정하여 하기 수축률 보정값을 계산하였다.

[0077] **수축률 보정값 = XY 수축률 * (1 + $D_t$/2)**

[0078] *$D_t$ : 디자인된 두께에서 과경화도

[0080] 상기 수축률 보정값에 따른 프로그램화 형상을 3D 프린터에 입력하여 세라믹 필름을 형성한 후 실시예 2와 같은 방법으로 세라믹 구조물을 제조하였다.

[0082] **실험예 1**

[0083] 본 발명에 5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아(5Y PSZ)의 전처리 전후 입도 분석을 위해, 제조예 1에서 제조한 5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아와 Tosoh社 Zpex 시리즈 분말을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0084] 도 1을 살펴보면, 도 1(a)에서 Tosoh社 Zpex smile의 입도 평균 40 내지 50㎛에서 평균 0.3 내지 0.4㎛ 입도로 분쇄된 것을 확인하였고, 도 1(b)에서 매끈한 표면의 Tosoh社 Zpex smile 입자와 달리 도 1(d)에서 분쇄되어 거친 표면을 갖는 입자를 확인하였다. 또한, 도 1(d)에서 실시예의 5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아 입자가 균일한 입도로 분쇄된 것을 확인하였다.

[0085] 이를 통해, 전처리를 완료하여 입도가 감소된 지르코니아를 준비하여 유동성을 부여한 3D 프린팅 이용에 적합한 슬러리 조성물을 제조할 수 있다.

[0087] **실험예 2**

[0088] 본 발명에 따른 슬러리 조성물의 유동학적 특성을 확인하기 위해서, 5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아의 부피 함량에 따른 전단 속도에 따른 점도를 측정하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다.

[0089] 도 2를 살펴보면, 전단 속도가 증가하면 전단박화현상(shear-thinning behavior)이 발생하여 슬러리 점도가 낮아지고 블레이드 도포시 안정적인 도포가 가능해진다. 하지만, 52 부피%에서는 높은 점도로 인해 기포트랩이 발생하였으며 슬러리가 균일하게 도포되지 못하는 문제가 발생하였다. 미세기포가 소결 후에도 존재하여 시편 물성저하에 큰 영향을 미치며 실제로 굴곡강도시험시 50 부피%보다 강도가 낮았다.

[0090] 따라서, 5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아 50 부피%를 포함할 때 가장 우수한 도포 안정성을 나타낼 수 있음을 확인하였다.

[0092] **실험예 4**

[0093] 본 발명에 따른 세라믹 구조물 형성시 적절한 슬러리 조성물의 경화 두께를 확인하기 위하여, 3D 프린터를 이용하여 테이프-캐스팅 방식으로 실시예 1에서 제조한 슬러리 조성물을 도포하고 광을 조사하여 광 조사 시간에 따른 경화 두께를 측정하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0094] 도 3 내지 4를 살펴보면, 3초로 경화 시간에서 경화 두께 (Photocured depth)를 80 ㎛를 형성할 때 성형체의 단면 적층구조가 균일하고 밀도가 높은 것을 확인하였다.

[0095] 이를 통해, 본 발명에 따른 세라믹 구조물은 슬러리 조성물을 이용하여 신속한 광경화 시간으로 균일한 적층구조를 형성하여 성형체 내 층간 결합력을 확보하고 인공치아 형성을 위한 고정밀 3D 프린팅이 가능함을 알 수 있으며, 더 나아가 같은 파장의 광 조건에서도 광의 강도에 따라 경화시키는 시간을 조절할 수 있음을 알 수 있다.

[0097] **실험예 5**

[0098] 본 발명에 따른 세라믹 구조물의 구조를 분석하기 위하여 실시예 2에서 제조한 세라믹 구조물을 대상으로 아르키메데스법(너비 4 ㎜, 두께 3 ㎜, 길이 25 ㎜의 시편을 12개)을 이용한 상대밀도 평가, ISO 6872에 따라 세 점 굴곡강도 시험(3-point bending strength test)을 통해 강도 평가, 및 ASTM E112에 따른 선절단법에 의거한 절단면 평가를 수행하였다. 그 결과는 하기 표 3, 도 5 및 도 6에 나타내었다.

표 3

[0099]

| 구분 | 상대밀도 |
|---|---|
| 실시예 2 | 98.93± 0.39 % |

[0100] 도 5를 살펴보면, 도 5(a)에서 굴곡 강도 평균 625.40 ± 75.49 MPa로 나타났으며, 도 5(b)에서 와이블 계수 7.9로 나타나 유닛 브릿지로 조건이 충분한 것을 확인하였다.

[0101] 도 6을 살펴보면, 세라믹 구조물 결정립 크기가 1.45 ± 0.18 μm으로 측정되어 파단면에서 결함(defect)이나 기공(pore)이 형성되지 않고 고치밀화가 유도되었음을 확인하였다.

[0102] 이를 통해, 본 발명에 따른 슬러리 조성물로 제조한 세라믹 구조물은 우수한 굴곡 강도를 가져 내구성이 우수할 뿐만 아니라 가공성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

[0104] **실험예 6**

[0105] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조한 세라믹 구조물이 치아 보철물로서 적합한기 평가하기 위해 XRD 분석을 수행하였다. 그 결과는 도 7에 나타내었다.

[0106] 도 7을 살펴보면, 5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아를 포함하는 실시예 1의 세라믹 구조물은 입방정 (cubic) 59.1 %, 정방정 (tetragonal) 40.9%로 확인되었다. 높은 입방정 수치를 나타내어 투광도를 높인 치아 보철물로서 적합함을 알 수 있다.

[0108] **실험예 7**

[0109] 또한, 본 발명에 따른 세라믹 구조물의 투광도를 알아보기 위해 세라믹 조성물을 이용하여 스펙트럼 투과율 평가 및 육안 평가를 수행하였다.

[0110] 먼저, 스텍트럼 투과율은 이트리아 함량에 따라 투과율 변화를 확인하였다. 다음, 육안 평가는 지름 20㎜, 높이 1㎜의 규격(소결체 기준)에 맞추어 원형 샘플을 제작한 후 그림 위에 위치시킨 후 사진촬영을 하였으며, 그 결과는 도 8에 나타내었다.

[0111] 도 8을 살펴보면, 도 8(a)는 이트리아를 4 mole%로 포함하는 비교예보다 이트리아를 5 mole%로 포함하는 실시예 2에서 제조한 세라믹 구조물의 투과율이 월등히 높은 것을 알 수 있다.

[0112] 또한, 도 8(b) 및 (c)를 보면 삼색 라인 상에 세라믹 구조물을 위치시켜 관찰한 사진으로 구조물에 세가지 색상이 모두 투과되어 우수한 투광도를 나타내는 것을 확인하였다.

[0113] 이를 통해, 본 발명에 따른 세라믹 구조물은 기공 및 결함이 없이 고치밀화 되어 빛의 산란 및 회절이 현저히 낮아 투광도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0115] **실험예 8**

[0116] 본 발명에 따른 세라믹 구조물을 소결할 때 XY평면에서의 수축률을 알아보기 위해 실시예 2의 세라믹 구조물 제조 과정에서 수축률을 측정하였다. 실시예 1를 이용하여 지름 700 μm인 원기둥 모델을 3D 프린터에 입력하여 제조된 세라믹 구조물의 XY평면에서 과경화 정도를 측정하였다. 그 결과를 도 9 내지 10에 나타내었다.

[0117] 도 9를 살펴보면, 입력된 모델과 달리 모든 방향의 지름이 700 μm를 초과하였다. 이는 세라믹 필름 광경화 과정에서 빛의 산란으로 인해 지정된 면적을 벗어난 부분까지 과경화되어 타겟 형상보다 크게 제조된 것으로 판단된다.

[0119] **실험예 9**

[0120] 본 발명에 따른 세라믹 구조물과 3D 모델의 일치도를 확인하기 위하여 실시예 3에서 수축률을 보정하여 제조한

세라믹 구조물을 이용하여 어버트먼트와의 적합도를 평가하였다.

[0121] 먼저, 레플리카 테크닉을 이용하여 인상재 위치에 따른 길이를 측정하여 적합도를 평가하였다.

[0122] 다음, 최종 소결된 세라믹 구조물과 3D 모델을 소프트웨어상에서 오버랩하여 일치도를 측정하였다.

[0123] 그 결과를 도 11 내지 12에 나타내었다.

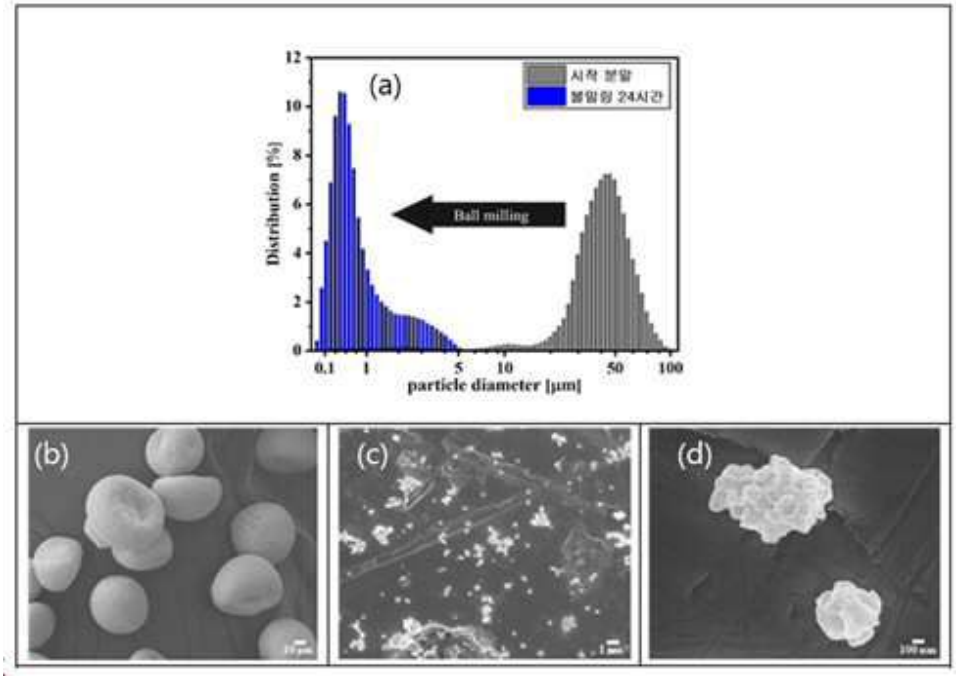
[0124] 도 11을 살펴보면, 세라믹 구조물과 어버트먼트 사이가 빈틈없이 잘 채워져 있은 것을 확인할 수 있으며, 특히 치아와 보철물의 경계인 마진(marginal) 평균값이 임상에 사용할 수 있는 조건인 120 μm 보다 한참 낮은 약 55 μm으로 측정되어 높은 적합성을 나타내었다.

[0125] 도 12를 살펴보면, 3D 모델과 실제 세라믹 구조물간의 오차가 36.20 ± 3.02 μm로서 내부 뿐 아니라 외부 복잡형상에서도 높은 유사도를 나타내었다

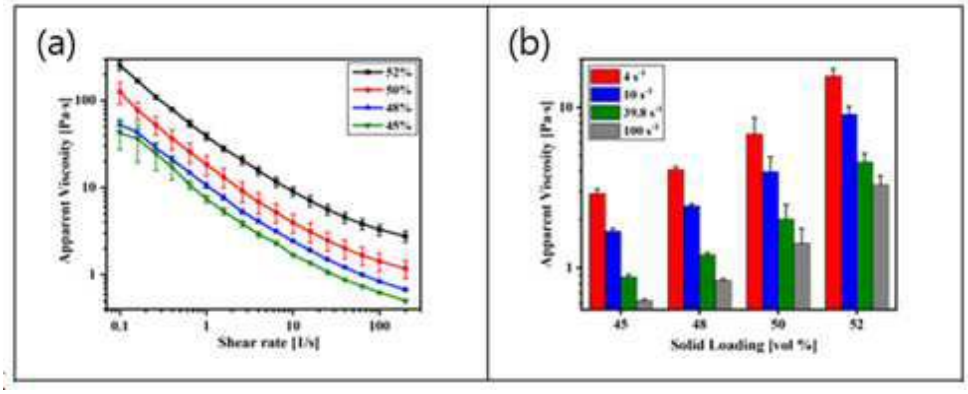
[0126] 이를 통해, 본 발명에 따른 세라믹 구조물은 보정된 수축률을 반영하여 오차율을 줄임으로써 맞춤형 치아 보철물 제작에 적합함을 알 수 있다.

## 도면

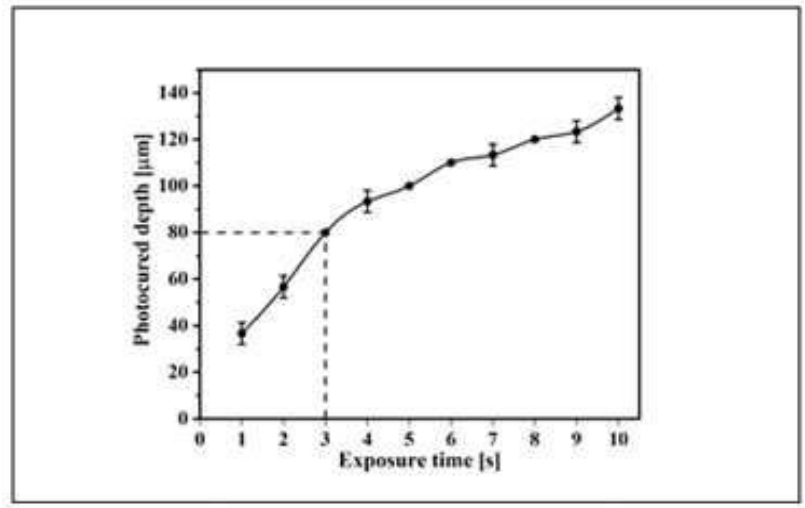
### 도면1



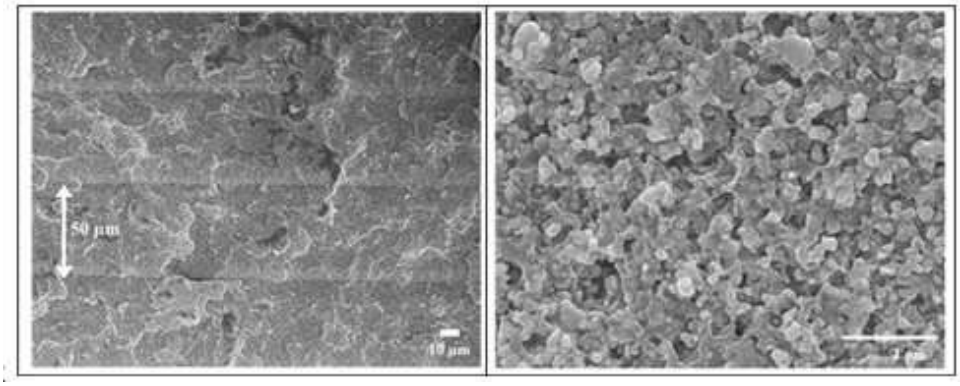
도면2


(a)
Apparent Viscosity [Pa·s]
Shear rate [1/s]
52%
50%
48%
45%
(b)
Apparent Viscosity [Pa·s]
Solid Loading [vol %]

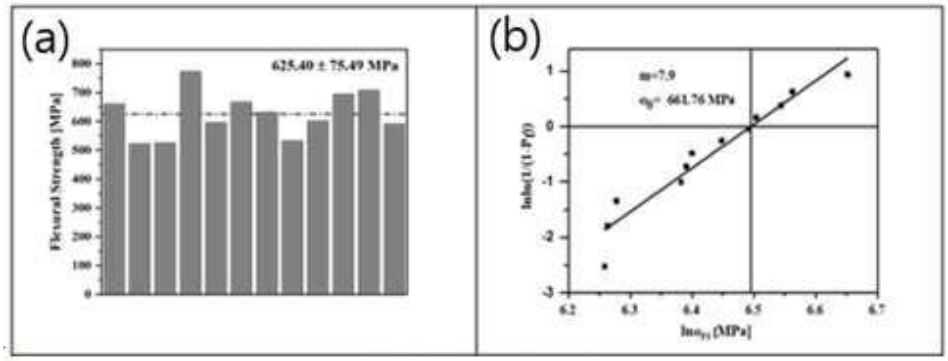
도면3


Photocured depth [μm]
Exposure time [s]

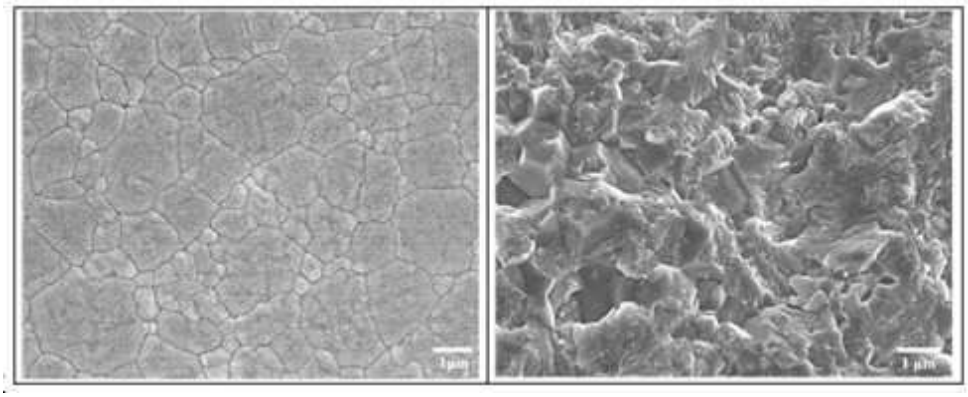
도면4


50 μm

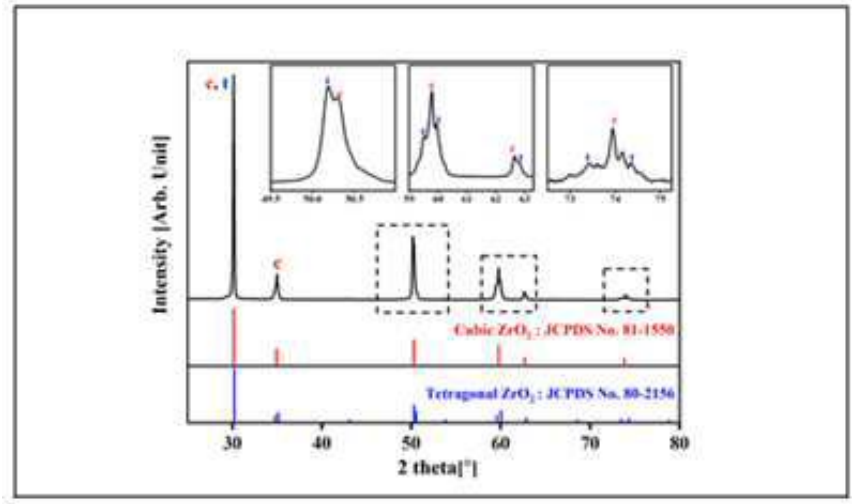
도면5


(a)
625.40 ± 75.49 MPa
Flexural Strength [MPa]
(b)
m=7.9
σ0= 661.76 MPa
ln(1/(1-P(j))
lnσ(j) [MPa]

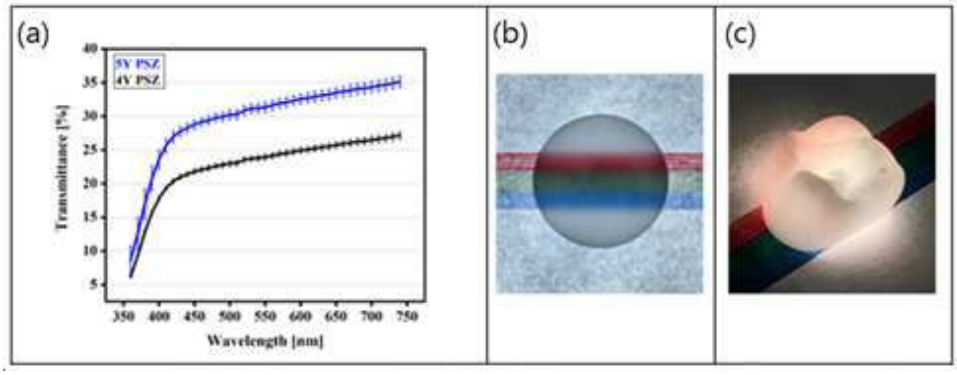
도면6


1μm
1 μm

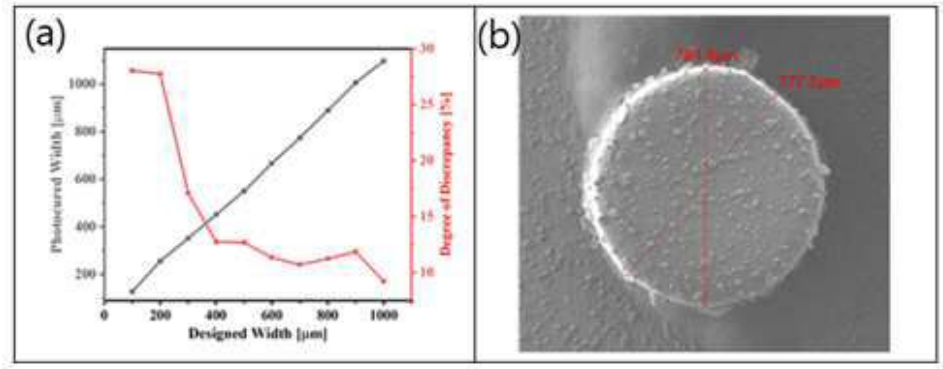
도면7


c, t
c
Intensity [Arb. Unit]
Cubic ZrO2 : JCPDS No. 81-1550
Tetragonal ZrO2 : JCPDS No. 80-2156
30
40
50
60
70
80
2 theta[°]

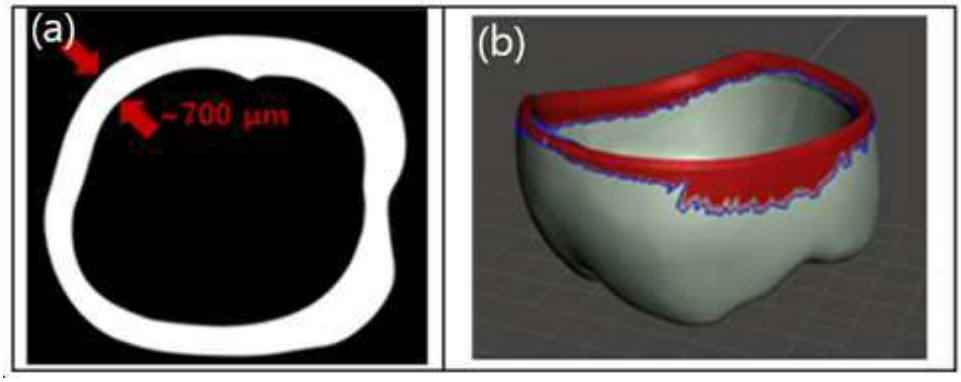
도면8



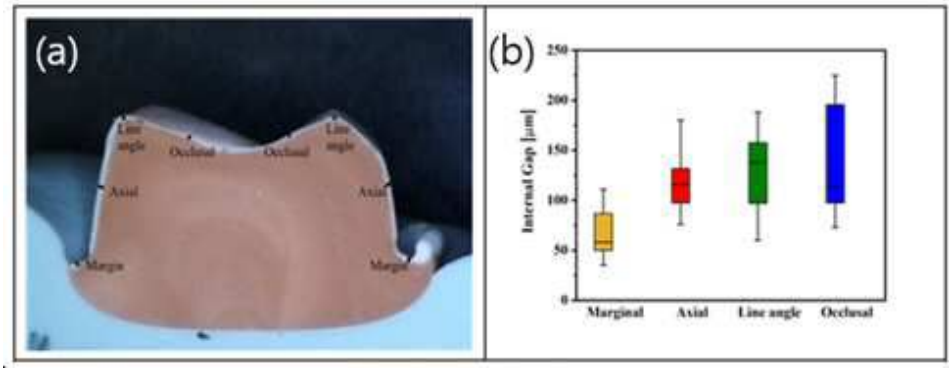

도면9




도면10




도면11



도면12

