(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0138870
(43) 공개일자 2023년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/105 (2022.01) *B22F 10/12* (2021.01)
B33Y 10/00 (2015.01) *B33Y 70/10* (2020.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/105 (2023.08)
B22F 10/12 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2022-0165170
(22) 출원일자 2022년11월30일
심사청구일자 2022년11월30일
(30) 우선권주장
1020220036362 2022년03월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
갈창우
경상남도 창원시 의창구 의안로32번길 19
윤희숙
경상남도 창원시 진해구 경화로21번길 37 더 에비뉴
최영진
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동,창원 가음 한화 꿈에그린)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물 및 이를 이용한 광경화 방식의 금속-세라믹 다종소재 3D 프린팅 구조물의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물 및 이를 이용한 광경화 방식의 금속-세라믹 다종소재 3D 프린팅 구조물의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물로서, 금속 입자 및 광경화성 수지를 포함하고, 상기 광경화성 수지는 점도가 0.4 Pa.s 내지 1.5 Pa.s인, 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물 및 이를 이용한 광경화 방식의 금속-세라믹 다종소재 3D 프린팅 구조물의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도12



(52) CPC특허분류
B33Y 10/00 (2013.01)
B33Y 70/10 (2023.05)
B22F 2301/205 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711159988
과제번호	PNK8170
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국재료연구원
연구사업명	한국재료연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명	(생체소재) 생체 세라믹기반 세포 적층조형 기술(3/5)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 입자 및 광경화성 수지를 포함하고,

상기 광경화성 수지는 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가 0.4 Pa.s 내지 2.0 Pa.s미만인, 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광경화성 수지는 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가 0.4 Pa.s 내지 1.5 Pa.s이하인, 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물의 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가는 10 Pa.s 내지 36 Pa.s인, 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 입자를 20 부피% 내지 80 부피% 포함하고,

상기 광경화성 수지를 20 부피% 내지 80 부피% 포함하는, 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 입자의 평균 입도(D_{50})은 5㎛ 내지 100㎛인, 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 입자는 티타늄 또는 티타늄 합금인, 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 티타늄 합금은 Ti-6Al-4V인, 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물.

청구항 8

제1항의 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물을 광경화 방식의 3D 프린팅 장치에 공급하는 단계;를 포함하는, 3D 프린팅 구조물의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제조방법은

세라믹 입자 및 광경화성 수지를 포함하는 세라믹 슬러리 조성물을 상기 3D 프린팅 장치에 공급하는 단계;를 더 포함하는, 3D 프린팅 구조물의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제조방법은 금속 및 세라믹을 포함하는 다종소재 3D 프린팅 구조물을 제조하는, 3D 프린팅 구조물의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 3D 프린팅 장치는 DLP (Digital Light Processing) 장치인, 3D 프린팅 구조물의 제조방법.

청구항 12

제8항의 3D 프린팅 구조물의 제조방법으로 제조된 3D 프린팅 구조물.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 3D프린팅 구조물은 금속 및 세라믹을 포함하는 다종소재로 3D 프린팅된 의료용 임플란트 구조물인, 3D 프린팅 구조물.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 의료용 임플란트 구조물은 티타늄 또는 티타늄 합금; 및 인산칼슘;을 포함하는 다종소재로 3D 프린팅된 것인, 3D 프린팅 구조물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물 및 이를 이용한 광경화 방식의 금속-세라믹 다종소재 3D 프린팅 구조물의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 3D 프린팅은 적층 제조(Additive manufacturing) 공정들을 일반적으로 지칭하는 명칭으로 널리 알려져 있으며, 3차원 모델의 단면 형상에 맞게 층을 겹겹이 쌓아 제작하는 방식으로 설명된다. 적층 제조 공정은 국제 표준으로 BJ(binder jetting), DED(directed energy deposition), ME(material extrusion), MJ(material jetting), PBF(powder bed fusion), SHL(sheet lamination), VPP(vat polymerization) 총 7가지의 방식을 포함한다. 이 중 VPP(vat photopolymerization) 방식은 액조 내에서 액상 광경화성 수지가 광중합 반응에 의해서 선택적으로 경화되는 제조 공정으로 크게 SLA(stereolithogrphy)과 DLP(digital light processing)가 있다.

[0005] 이러한 방식들은 광경화성 수지를 바인더로 하여 분말 재료와의 혼합을 통해 원하는 형상으로 성형 후 탈지 및 소결 공정을 통해 최종 제품을 생산한다. 이와 관련하여 한국공개특허 제10-2018-0109042 (이하 '선행기술'이라 약칭함)는 다종 소재용 3D 프린팅 장치 및 다종 소재 3D 프린팅 방법에 관한 것으로 광경화방식의 3D 프린팅 방법으로 다종 세라믹 소재로 이루어진 3D 프린팅 구조물을 제조할 수 있는 장치 및 방법을 개시한 바 있다.

[0006] 이와 같이, 광경화성 3D 프린팅 방법은 가공이 어려운 세라믹의 일반적인 제조 공정과 유사하기에 정밀하게 제어된 구조를 갖는 세라믹 부품을 제조하기에 가장 유망한 기술로 알려졌으며, 다른 적층 방식들에 비해 높은 정밀도를 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0007] 한편 이러한 광경화성 3D 프린팅 방법에 폴리머 및 세라믹 재료뿐만 아니라 금속 재료도 적용할 수 있으나 통상적으로 금속 재료는 세라믹 재료 및 광경화성 수지에 비해 높은 이론 밀도를 지니기 때문에 슬러리내 광경화성 수지와 밀도차가 커, 침전이 발생하며 이에 입자가 균일하게 분산된 슬러리를 얻기 어려워 정밀한 구조물을 제조하기 어려운 문제가 있다. 또한 금속 재료는 일반적으로 높은 광흡수 및 굴절률을 가져 광조사시 광산란의 지배적인 영향으로 인해 효과적인 경화 깊이(curing depth)를 갖기 얻기 어려워 광경화 기반 3D 프린팅을 수행하는 데 어려움이 있다. 또한, 이러한 높은 광흡수 및 굴절률로 인해, 금속-세라믹의 다종소재 3D 프린팅 구조물을 형성하기 위해 세라믹 재료와 동시에 3D 프린팅을 수행할 경우, 광경화도 차이에 따른 경화시간의 차이를 발생시켜 궁극적으로 3D 프리팅 구조물의 건전성에 영향을 미치며, 이에 이를 해결하기 위한 기술 개발이 필요한 실정이다.

[0009] 이에 본 발명자들은 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물에 대해 연구 하던 중, 금속 재료의 입자 크기를 조절함으로써, 금속 재료의 분산성을 높일 수 있고 경화가능한 두께를 향상시킬 수 있어, 3D 프린팅의 효율을 높이고, 제조되는 3D 프린팅 구조물의 정밀도를 높일 수 있으며, 세라믹 소재와의 다중소재 3D 프린팅시 경화도 차이를 줄임으로써 건전성이 향상된 금속-세라믹의 3D 프린팅 구조물을 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2018-0109042호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 일 측면에서의 목적은

[0013] 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물 및 이를 이용한 광경화 방식의 금속-세라믹 다종소재 3D 프린팅 구조물의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0016] 일 측면에서는

[0017] 금속 입자 및 광경화성 수지를 포함하고,

[0018] 상기 광경화성 수지는 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가 0.4 Pa.s 내지 2.0 Pa.s미만인, 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물이 제공된다.

[0020] 이때, 상기 광경화성 수지는 바람직하게는 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가 0.4 Pa.s 내지 1.5 Pa.s 이하일 수 있다.

[0022] 또한, 상기 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물의 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가 10 Pa.s 내지 36 Pa.s일 수 있다.

[0024] 또한, 상기 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물은 상기 금속 입자를 20 부피% 내지 80 부피% 포함하고, 상기 광경화성 수지를 20 부피% 내지 80 부피% 포함할 수 있다.

[0026] 상기 금속 입자의 평균 입도(D_{50})은 5㎛ 내지 100㎛일 수 있다.

[0027] 이때 상기 금속 입자는 티타늄 또는 티타늄 합금일 수 있고, 바람직하게는 Ti-6Al-4V일 수 있다.

[0029] 다른 일 측면에서는,

[0030] 상기 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물을 광경화 방식의 3D 프린팅 장치에 공급하는 단계;를 포함하는, 3D 프린팅 구조물의 제조방법이 제공된다.

[0032] 상기 제조방법은

[0033] 세라믹 입자 및 광경화성 수지를 포함하는 세라믹 슬러리 조성물을 상기 3D 프린팅 장치에 공급하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0035] 상기 제조방법은

[0036] 금속 및 세라믹을 포함하는 다종소재 3D 프린팅 구조물을 제조할 수 있다.

[0038] 상기 3D 프린팅 장치는 DLP (film-based Digital Light Processing) 장치일 수 있다.

[0040] 또 다른 일 측면에서는

[0041] 상기 3D 프린팅 구조물의 제조방법으로 제조된 3D 프린팅 구조물이 제공된다.

[0042] 이때 상기 3D프린팅 구조물은 금속 및 세라믹을 포함하는 다종소재로 3D 프린팅된 의료용 임플란트 구조물일 수 있다.

[0043] 또한, 상기 의료용 임플란트 구조물은 티타늄 또는 티타늄 합금; 및 인산칼슘을 포함하는 다종소재로 3D 프린팅된 것일 수 있다.

발명의 효과

[0045] 본 발명의 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물은 광경화 방식의 3D 프린팅을 통해 금속으로 이루어진 3D 프린팅 구조물을 제조하는 데 사용될 수 있고, 또한, 세라믹 소재와의 동시 3D 프린팅을 통해, 금속-세라믹의 다종소재 3D 프린팅 구조물을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0046] 이에, 금속 소재뿐 아니라, 정밀한 금속-세라믹 다종소재로 이루어진 구조물이 요구되는 의료분야에서, 구체적으로 치과용 임플란트 구조물이나, 요추, 경추 척추용 케이지등 정형외과용 임플란트 구조물등을 제조하는 데 유용하게 사용될 수 있다.

[0048] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 제조 예에 따른 광경화성 수지 및 실시 예에 따른 금속 슬러리 조성물의 점도를 나타낸 그래프이다.

도 2는 점도가 상이한 실시 예 및 비교 예에 따른 금속 슬러리 조성물을 관찰한 사진이다.

도 3은 점도가 상이한 실시 예 및 비교 예의 금속 슬러리 조성물을 3D 프린팅 장치 내에 도포한 사진이다.

도 4는 제조 예에 따른 금속 입자의 입도 분포를 나타낸 그래프이다.

도 5는 크기가 다른 금속 입자를 함유한 실시 예에 따른 슬러리 조성물의 경화 두께(cure depth)를 나타낸 그래프이다.

도 6 및 도 7은 크기가 다른 금속 입자를 함유한 실시 예에 따른 금속 슬러리 조성물을 소정의 시간동안 관찰한 사진이다.

도 8은 금속 입자의 함량을 달리한 실시 예에 따른 금속 슬러리 조성물의 점도 및 경화 두께(cure depth)를 나타낸 그래프이다.

도 9는 일 실시 예에 따른 필름 기반 DLP (film-based Digital Light Processing) 장치의 모식도이다.

도 10은 일 실시 예에 따라 제조된 금속 3D 프린팅 구조물이다.

도 11은 일 실시 예에 따른 금속 및 세라믹을 포함하는 다종소재 3D 프린팅 구조물을 제조하기 위해 설정한 임플란트 루트 및 척추 케이지 모델이다.

도 12는 일 실시 예에 따른 금속 슬러리 조성물을 이용하여 도 11의 임플란트 루트 및 척추 케이지 모델을 따라 3D 프린팅한 티타늄-인산칼슘 치과용 임플란트 루트 및 척추 케이지 구조물이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위

해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0052] 본 명세서에서 "상온"은 "15℃ 내지 35℃"를 의미하고, 바람직하게는 "20℃ 내지 30℃"를 의미한다.

[0054] 일 측면에서는

[0055] 금속 입자 및 광경화성 수지를 포함하고,

[0056] 상기 광경화성 수지는 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가 0.4 Pa.s 내지 2.0 Pa.s미만인, 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물이 제공된다.

[0058] 이하, 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물을 각 구성별로 상세히 설명한다.

[0060] 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물은 광경화성 수지를 포함하며, 상기 광경화성 수지는 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가 0.4 Pa.s 내지 2.0 Pa.s미만인 것을 특징으로 한다.

[0061] 만약, 상기 광경화성 수지의 상기 점도가 0.4 Pa.s 미만인 경우 금속 입자가 광경화성 수지내에 안정적으로 분산되지 못해 상기 금속 입자 및 광경화성 수지가 분리되는 문제가 발생된다.

[0062] 또한, 상기 광경화성 수지의 상기 점도가 2.0 Pa.s이상인 경우, 상기 광경화성 수지의 점도가 너무 커 상기 슬러리 조성물로 3D 프린팅 구조물을 형성하기 위해 3D 프린팅 장치의 블레이드상에 도포되어 이동될 때 상기 슬러리가 제대로 이동되지 않아 정상적인 필름 형태를 형성하지 못하는 문제가 발생된다.

[0063] 이에, 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물은 광경화 방식의 3D 프린팅을 수행하는 데 사용하기 위해, 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가 0.4 Pa.s 내지 2.0 Pa.s미만이고, 바람직하게는 0.4 Pa.s 내지 1.5 Pa.S인 광경화성 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

[0065] 이때, 상기 광경화성 수지는 광경화성 모노머 또는 올리고머를 포함하고, 비반응성 희석제를 더 포함할 수 있다.

[0066] 상기 광경화성 수지의 점도는 바람직하게는 상기 광경화성 모노머 또는 올리고머의 점도 또는 상기 광경화성 수지 및 희석제를 혼합한 용액의 점도를 조절하여 달성할 수 있다.

[0067] 이때 상기 광경화성 모노머 또는 올리고머는 광경화 가능한 유기 관능기를 포함하는 아클리레이트 계열, 우레탄-아크릴에리트 계열, 에폭시 계열 및 이의 조합으로부터 선택되는 1종일 수 있다. 일례로, 1,6 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 아민 변성 에폭시 아크릴레이트 및 지방족 우레탄 디아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 싱기 비반응성 희석제로서 폴리프로필렌 글리콜(PPG)일 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다.

[0069] 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물은 광 개시제, 분산제 및 기타 첨가제 중 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0070] 상기 광 개시제는 3D프린팅에 사용되는 종래의 광 개시제가 사용될 수 있다. 일례로, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드(irgacure 819) 및 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-원(irgacure 651)(BASF, 독일)등이 사용될 수 있다.

[0071] 상기 분산제는 3D프린팅에 사용되는 종래의 분산제가 사용될 수 있다. 일례로, CC-9, KD-4, BYK-111, BYK-163,

BYK-180, BYK-2001, BYK-2013 및 Anti-Terra-U으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0073] 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물은 상기 광경화성수지를 20 부피% 내지 80 부피% 포함할 수 있고, 20 부피% 내지 70 부피% 포함할 수 있고, 40 부피% 내지 60 부피% 포함할 수 있고, 40 부피% 내지 50 부피%포함할 수 있고 45 부피% 내지 50 부피%포함할 수 있다. 또한 상기 광경화성 수지를 20 부피% 내지 80 부피% 포함할 수 있고, 20 부피% 내지 70 부피% 포함할 수 있고, 40 부피% 내지 60 부피% 포함할 수 있고 50 부피% 내지 60 부피% 포함할 수 있고, 50 부피% 내지 55 부피% 포함할 수 있다.

[0075] 또한, 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물은은 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가 10 Pa.s 내지 36 Pa.s인 것이 바람직하고, 16 Pa.s 내지 36 Pa.s인 것이 보다 바람직할 수 있다.

[0077] 만약, 상기 슬러리의 상기 점도가 10 Pa.s 미만인 경우 상기 금속 입자 및 광경화성 수지가 분리되는 문제가 발생될 수 있고, 또한, 상기 슬러리의 상기 점도가 36 Pa.s이상인 경우, 3D 프린팅을 위해 필름 형태로 도포 시, 정상적인 필름 형태를 형성하지 못하는 문제가 발생된다.

[0078] 이를 위해 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물은 상기 금속 입자를 20 부피% 내지 80 부피% 포함할 수 있고, 20 부피% 내지 70 부피% 포함할 수 있고, 40 부피% 내지 60 부피% 포함할 수 있고, 40 부피% 내지 50 부피%포함할 수 있고 45 부피% 내지 50 부피%포함할 수 있다. 또한 상기 광경화성 수지를 20 부피% 내지 80 부피% 포함할 수 있고, 20 부피% 내지 70 부피% 포함할 수 있고, 40 부피% 내지 60 부피% 포함할 수 있고 50 부피% 내지 60 부피% 포함할 수 있고, 50 부피% 내지 55 부피% 포함할 수 있다.

[0080] 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물은 금속 입자를 포함한다.

[0081] 이때 상기 금속 입자는 3D 프린팅에 사용되는 금속 입자이면 제한없이 사용될 수 있으나 바람직하게는 티타늄계 금속으로서, 티타늄 또는 티타늄 합금일 수 있다. 일례로, 상기 금속 입자는 Ti-6Al-4V일 수 있다.

[0083] 상기 금속 입자는 입자 크기가 작을 수록 경화 두께가 작아 3D 프린팅이 어려울 수 있는 반면 입자 크기가 커질수록 경화 두께(cure depth)가 커질 수 있는 반면 광경화성 수지 내의 분산성이 저하되는 문제가 있다.

[0084] 이에, 광중합성 수지와의 분리가 일어나지 않으면서 동시에 적정한 경화 두께를 갖기 위해서는 상기 금속 입자의 평균 입도(D_{50})은 바람직하게는 5㎛ 내지 100㎛일 수 있고, 보다 바람직하게는 5㎛ 내지 25㎛일 수 있다.

[0086] 만약, 상기 금속 입자의 평균 입도(D_{50})가 5㎛ 미만인 경우, 경화 두께가 10 ㎛로 작아, 금소 3D 프린팅 구조물 형성시 3D 프린팅 효율이 매우 낮을 수 있고, 또한, 세라믹 소재와의 다종소재 3D 프린팅 구조물 형성시, 세라믹 소재와의 경화 두께 차이가 커 경화가 제대로 이루지 못하거나 과경화가 발생하는 등의 문제가 발생될 수 있다.

[0087] 또한, 상기 금속 입자의 평균 입도(D_{50})가 100㎛를 초과하는 경우, 상기 금속 입자의 광경화성 수지 내에서의 분산성이 낮아 시간이 지남에 따라 광경화성 수지와의 분리가 일어나는 문제가 발생될 수 있다.

[0089] 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물은 상기 금속입자 및 광경화성 수지를 포함함으로써, 금속으로 이루어진 3D 프린팅 구조물을 제조하는 데 사용될 수 있고, 또한, 세라믹 소재와의 동시 3D 프린팅을 통해, 금속-세라믹 다종소재 3D 프린팅 구조물을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0091] 다른 일 측면에서는

[0092] 상기 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물을 광경화 방식의 3D 프린팅 장치에 공급하는 단계;를 포함하는, 3D 프린팅 구조물의 제조방법이 제공된다.

[0094] 이하, 일 실시 예에 따른 3D 프린팅 구조물의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0096] 일 실시 예에 따른 3D 프린팅 구조물의 제조방법은 광경화 방식의 3D 프린팅 바람직하게는 DLP (film-based Digital Light Processing)방식의 3D 프린팅 장치로서 보다 바람직하게는 필름 기반 DLP 방식의 3D프린팅 장치를 이용하여 3D 프린팅 구조물을 제조하는 방법일 수 있다.

[0098] 일 실시 예에 따른 3D 프린팅 구조물의 제조방법은 상기 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물을 광경화 방식의 3D 프린팅 장치에 공급하는 단계를 포함한다.

[0099] 이에, 일 실시 예에 따른 3D 프린팅 구조물의 제조방법은 금속으로 이루어진 3D 프린팅 구조물을 형성할 수 있다.

[0101] 또한, 일 실시 예에 따른 3D 프린팅 구조물의 제조방법은 세라믹 입자 및 광경화성 수지를 포함하는 세라믹 슬러리 조성물을 상기 3D 프린팅 장치에 공급하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0102] 이때 상기 세라믹 입자는 인산칼슘, 알루미나(Al_2O_3), 질화알루미늄(AlN), 지르코니아(ZrO_2) 및 실리카(SiO_2)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 세라믹 입자는 인산칼슘, 생체활성유리, 알루미나(Al_2O_3) 및 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 생체세라믹일 수 있고, 바람직하게는 인산칼슘계 물질인, 하이드록시아파타이트일 수 있다.

[0104] 이에, 일 실시 예에 따른 3D 프린팅 구조물의 제조방법은 금속 및 세라믹을 포함하는 다종소재 3D 프린팅 구조물을 제조할 수 있다.

[0105] 일례로, 일 실시 예에 따른 3D 프린팅 구조물의 제조방법은 티타늄 또는 티타늄 합금을 포함하는 금속 슬러리 및 인산칼슘을 포함하는 세라믹 슬러리를 이용하여 다종소재 3D프린팅함으로써 티타늄 또는 티타늄 합금; 및 인산칼슘;을 포함하는 다종소재로 이루어진 의료용 구조물을 제조할 수 있다.

[0107] 이를 위해, 일 실시 예에 따른 3D 프린팅 구조물의 제조방법은

[0108] 상기 3D 프린팅 장치로 공급된 금속 슬러리 조성물 및 세라믹 슬러리 조성물을 소정의 혼합비로 혼합하여 혼합 슬러리를 제조하는 단계;

[0109] 상기 혼합 슬러리를 상기 3D 프린팅 장치의 블레이드상에 도포 및 경화시켜 필름을 형성하는 단계;

[0110] 상기 도포 및 경화를 반복적으로 수행하여 3D 프린팅된 세라믹 성형체를 형성하는 단계; 및

[0111] 상기 3D 프린팅된 세라믹 성형체를 탈지 및 소결하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0113] 또 다른 일 측면에서는

[0114] 상기 3D 프린팅 구조물의 제조방법으로 제조된 3D 프린팅 구조물이 제공된다.

[0116] 상기 3D프린팅 구조물은 바람직하게는 금속 및 세라믹을 포함하는 다종소재 구조물일 수 있고, 보다 바람직하게는 티타늄 또는 티타늄 합금; 및 인산칼슘;을 포함하는 다종소재로 3D 프린팅된 의료용 임플란트 구조물일 수 있다.

[0117] 일례로, 상기 의료용 임플란트 구조물은 적어도 일부가 세라믹, 구체적으로는 하이드로아파타이트(HA)로 이루어지고 적어도 일부가 금속, 구체적으로는 티타늄 또는 티타늄 합금으로 이루어진, 임플란트 루트등의 치과용 임플란트 구조물 또는 척추, 요추 또는 경추 고정용 케이지등의 정형외과용 임플란트 구조물일 수 있다.

[0119] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0120] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0122] <제조 예 1>

[0123] 아래의 표 1의 입자 크기 분포를 갖는 Ti-6Al-4V합금 분말을 준비하였다.

표 1

[0124]

	금속 입자	입자 크기(㎛)		
		D_{10}	D_{50}	D_{90}
제조 예 1-1	Ti-6Al-4V	2.12	3.61	4.94
제조 예 1-2	Ti-6Al-4V	4.78	11.27	16.99
제조 예 1-3	Ti-6Al-4V	6.86	12.44	16.83
제조 예 1-4	Ti-6Al-4V	20.18	32.66	44.62
제조 예 1-5	Ti-6Al-4V	63.33	103.75	151.39

[0126] <제조 예 2>

[0127] 아크릴레이트계 및 우레탄 아크릴레이트계 광경화성 수지를 회석제상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가 아래의 표 2의 값을 갖는 광경화성 수지를 준비하였다.

표 2

[0128]

	광경화성 수지	점도 (Pa.s)
제조 예 2-1	1,6-헥산디올 디아크릴레이트	0.009
제조 예 2-2	트리메틸올프로판 트리아크릴레이트49중량%, 아민 변성 에폭시 아크릴레이트 21중량%, 지방족 우레탄 디아크릴레이트 10중량%, 폴리프로필렌글리콜 20중량%	0.484
제조 예 2-3	트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 35중량%, 아민 변성 에폭시 아크릴레이트 35중량%, 지방족 우레탄 디아크릴레이트 10중량%, 폴리프로필렌글리콜 20중량%	1.301
제조 예 2-4	트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 40중량%, 아민 변성 에폭시 아크릴레이트 60중량%,	2.000

[0130] <실시 예 1> 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물

[0131] 이하의 광경화성 수지, 금속 분말, 광개시제 및 분산제를 혼합하여 금속 슬러리를 제조하였다.

[0132] 구체적으로, 상기 표 2에서 제조 예 2-2의 광경화성 수지, 광개시제 irgacure 819 및 분산제 BYK111를 전체 슬러리의 50 부피% 첨가하되, 금속 분말로서 상기 표 1의 제조 예 1-2의 Ti-6Al-4V합금 분말을 전체 슬러리의 50 부피% 첨가하여 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리를 제조하였다.

[0133] 이때 상기 광 개시제를 상기 광경화성 수지 전체 중량의 2 중량% 첨가하고, 상기 분산제를 상기 금속 분말 전체 중량의 3 중량% 첨가하였다.

[0135] <실시 예 2>

[0136] 상기 실시 예 1에서, 광경화성 수지를 상기 표 2에서 제조 예 2-3의 광경화성 수지를 사용하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리를 제조하였다.

[0138] <실시 예 3>

[0139] 상기 실시 예 1에서, Ti-6Al-4V합금 분말을 상기 표 1의 제조 예 1-3의 Ti-6Al-4V합금 분말을 사용하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리를 제조하였다.

[0141] <실시 예 4>

[0142] 상기 실시 예 1에서, Ti-6Al-4V합금 분말을 상기 표 1의 제조 예 1-4의 Ti-6Al-4V합금 분말을 사용하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리를 제조하였다.

[0144] <실시 예 5>

[0145] 상기 실시 예 1에서, Ti-6Al-4V합금 분말을 상기 표 1의 제조 예 1-5의 Ti-6Al-4V합금 분말을 사용하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리를 제조하였다.

[0147] <실시 예 6>

[0148] 상기 실시 예 1에서, Ti-6Al-4V합금 분말을 상기 표 1의 제조 예 1-1의 Ti-6Al-4V합금 분말을 사용하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리를 제조하였다.

[0150] <실시 예 7>

[0151] 상기 실시 예 1에서 슬러리 내 Ti-6Al-4V합금 분말을 전체 슬러리 중량의 48 부피% 첨가하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리를 제조하였다.

[0153] <실시 예 8>

[0154] 상기 실시 예 1에서 슬러리 내 Ti-6Al-4V합금 분말을 전체 슬러리 중량의 45 부피% 첨가하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리를 제조하였다.

[0156] <실시 예 9>

[0157] 상기 실시 예 1에서 슬러리 내 Ti-6Al-4V합금 분말을 전체 슬러리 중량의 40 부피% 첨가하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리를 제조하였다.

[0158]

[0159] <비교 예 1>

[0160] 상기 실시 예 1에서, 광경화성 수지를 상기 표 2에서 제조 예 2-1의 광경화성 수지를 사용하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리를 제조하였다.

[0162] <비교 예 2>

[0163] 상기 실시 예 1에서, 광경화성 수지를 상기 표 2에서 제조 예 2-4의 광경화성 수지를 사용하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리를 제조하였다.

[0165] <실험 예 1>

[0166] 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물의 건전성을 확인하기 위하여 광경화성 수지의 점도를 달리하여 제조한 실시 예 1, 실시 예 2, 비교 예 1, 비교 예 2의 슬러리의 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도, 침전여부 및 3D 프린팅을 위한 필름 도포성을 확인하였으며 그 결과를 표 3 및 도 1 내지 도 3에 나타내었다.

[0167] *표 3*

	광경화성수지의 점도(Pa.s)	슬러리의 점도 (Pa.s)
비교 예 1	0.009	2.4
실시 예 1	0.484	16
실시 예 2	1.301	36
비교 예 2	2.000	93

[0169] 상기 표 3 및 도 1은 광경화성 수지의 점도를 달리하여 제조한 실시 예 1, 실시 예 2, 비교 예 1, 비교 예 2의 슬러리의 점도를 나타낸다.

[0170] 도 2는 실시 예 1, 실시 예 2 및 비교 예 1에서 제조한 슬러리를 혼합한 직후 관찰한 사진이고, 도 3은 실시 예 1 및 비교 예 2의 슬러리를 필름 기반 DLP (film-based Digital Light Processing) 장치의 블레이드상에 도포한 상태를 나타낸 사진이다.

[0172] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시 예 1 및 2에서 제조한 슬러리는 침전물 발생없이 금속 입자가 광경화성 수지내에 균일하게 분산된 상태인 반면, 비교 예 1에서 제조한 슬러리는 금속 입자 및 광경화성 수지의 분리가 발생되는 것을 확인할 수 있다.

[0173] 또한, 도 3에 나타난 바와 같이, 실시 예 1에서 제조한 슬러리는 3D 프린팅 장치의 블레이드 상에 도포 시 정상적인 필름형태를 형성하는 반면, 비교 예 2에서 제조한 슬러리는 슬러리의 점도가 너무 높아 상기 닥터 블레이드 상에 도포되어 이동될 때 슬러리 이동이 고정화되면서 슬러리가 정상적인 필름 형태를 형성하지 못함을 확인할 수 있다.

[0174] 상기 결과를 통해 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리로 사용하기 위해서는 광경화성 수지가 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가 적어도 0.4 Pa.S 이상이어야 하며, 동시에 2.0 미만, 바람직하게는 1.5이하여야함을 확인할 수 있다.

[0176] <실험 예 2>

[0177] 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물에서, 함유하는 금속 입자의 크기에 따른 광경화도 및 침전여부를 확인하기 위하여 실시 예 1, 실시 예 3 내지 6에서 사용한 제조 예 1-1 내지 1-5의 금속 입자의 입도 분포를 측정하여 그 결과를 도 4에 나타내고, 상기와 같이 크기가 상이한 금속 입자를 함유하는 실

시 예 1, 실시 예 3 내지 6의 슬러리에 10초 내지 60초 동안 자외선을 조사한 경우에 형성된 경화 두께(cure depth)를 정밀 마이크로미터로 측정하고 그 결과를 도 5에 나타내었으며, 실시 예 1, 실시 예 3 내지 6의 슬러리를 0시간, 2시간, 6시간, 12시간 및 24시간 방치 후 관찰한 사진을 도 6 및 7에 나타내었다.

[0179] 도 4를 통해 제조 예 1-1 내지 1-5의 금속 입자는 상기 표 1의 입도를 가짐을 확인할 수 있다.

[0180] 또한 도 5를 통해 상기와 같이, 크기가 상이한 금속 입자를 함유하는 실시 예 1, 실시 예 3 내지 6의 슬러리에 대한 경화 두께(cure depth)는 금속 입자의 크기가 커질수록 경화 두께가 커짐을 확인할 수 있다.

[0181] 한편, 평균 입도(D_{50})가 3.61㎛인 제조 예 1-1의 금속 입자를 사용한 실시 예 1의 슬러리의 경우, 광 경화가 가능하지만 60초의 경화 시간 후에도 경화 두께가 10㎛이하로 작아, 3D 프린팅 효율이 낮은 문제가 있으며, 특히 상대적으로 경화시간이 짧고 경화 두께가 큰 세라믹과의 다종소재 3D 프린팅 구조물을 형성하기 위한 프린팅 시 한 층의 프린팅 두께를 적어도 20㎛이상으로 설정할 때 경화 깊이가 상기 설정한 프린팅 두께에 도달하지 못해 경화가 제대로 이루어지지 않는 문제가 발생될 수 있다. 이에, 평균 입도(D_{50})가 3.61㎛ 초과, 5㎛이상인 금속 입자를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0182] 또한, 도 6 및 7을 통해 평균 입도(D_{50})가 32.66㎛인 제조 예 1-4 및 평균 입도(D_{50})가 103.75㎛인 제조 예 1-5의 금속 입자를 사용한 실시 예 4 및 5의 슬러리의 경우, 시간이 경화되면서 금속 입자 및 광경화성 수지의 분리가 발생하여 슬러리의 건전성이 낮아, 3D 프린팅시 정밀성이 낮아지는 문제가 발생될 수 있다. 이에, 평균 입도(D_{50})가 32.66㎛ 미만, 25㎛ 이하인 금속 입자를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0184] <실험 예 3>

[0185] 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물에 함유된 금속 입자의 함량을 40 부피% 내지 50부피%로 달리하여 제조한 실시 예 1, 실시 예 7 내지 9의 슬러리의 점도 특성 및 경화 두께를 확인하고 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0186] 도 8에 도시된 바와 같이, 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물에 함유된 금속 입자의 함량을 40 부피% 내지 50부피%로 달리하더라도, 슬러리는 상온 및 $40s^{-1}$의 전단속도에서 측정한 점도가 10 Pa.s 내지 36 Pa.S값을 유지하며 경화 두께가 금속 입자의 최대 사이즈보다 크며, 금속 입자의 최대 사이즈에 따른 설정 가능한 최소 층 두께에서 안정적인 층간 결합력을 가질 수 있는 최소한의 범위인 층 두께 대비 120% 이상의 경화 두께를 나타내는 것으로 광중합 방식을 통한 프린팅으로 적정한 것을 확인할 수 있다.

[0187] 상기 결과로부터 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물에 함유된 금속 입자의 함량을 40 부피% 내지 50부피%로 달리하더라도, 적정한 점도 및 경화 두께를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0189] <실험 예 4>

[0190] 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물을 이용한 3D 프린팅 결과를 확인하기 위하여, 도 9의 필름기반 DLP 장치를 이용하여 실시 예 1의 슬러리를 아래의 조건으로 3D 프린팅하여 Ti-6Al-4V로 이루어진 3D 프린팅 구조물을 형성하고 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0191] - 금속 3D 프린팅 조건

[0192] : 한 층 두께를 금속 입자의 최대 사이즈가 포함될 수 있는 최소 두께인 25㎛로 설정하고, 슬러리 도포 두께를 5㎜/s의 이동속에서 $40s^{-1}$ 전단속도를 가지도록 200㎛로 설정하고, 한 층 경화시간을 30s로 설정하고, 휴식 시간으로 경화가 일어나기 전 슬러리내 기포 제거를 위한 경화전 휴식 15s, 경화 후 필름과의 안정적인 분리를 위한 경화 후 휴식 5s로 설정하여 금속 3D 프린팅을 수행하였다.

[0194] 도 10을 통해 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물을 이용하여 정밀구조의 Ti-6Al-4V로 이루어진 3D 프린팅 구조물을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0196] <실험 예 4>

[0197] 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물을 이용한 3D 프린팅 결과를 확인하기 위하여, 도 11의 금속-세라믹 프린팅 모델을 형성하기 위하여, 도 9의 필름기반 DLP 장치를 이용하여 실시 예 1의 슬러리 및 아래의 조성의 세라믹 슬러리를 아래의 조건으로 3D 프린팅하여 3D 프린팅 구조물을 형성하고 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[0198] - 세라믹 슬러리 조성

[0199] : 이하의 광경화성 수지, 세라믹 분말, 광개시제 및 분산제를 혼합하여 세라믹 슬러리를 제조하였다.

[0200] 구체적으로, 광경화성 수지로서 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 및 폴리프로필렌글리콜(PPG)와 광개시제 irgacure 819 및 분산제 BYK111를 전체 슬러리의 50 부피% 첨가하고, 세라믹 분말로서 하이드로아파타이트(Hydroxyapatite, HA)를 전체 슬러리의 50 부피% 첨가하여 광경화 방식의 3D 프린팅용 세라믹 슬러리를 제조하였다.

[0201] 이때 상기 광 개시제를 상기 광경화성 수지 전체 중량의 0.3 중량% 첨가하고, 상기 분산제를 상기 세라믹 분말 전체 중량의 5 중량% 첨가하였다.

[0202]

[0203] - 금속 3D 프린팅 조건

[0204] : 한 층 두께를 금속 입자의 최대 사이즈가 포함될 수 있는 최소 두께인 25㎛로 설정하고, 슬러리 도포 두께를 5㎜/s의 이동속에서 $40s^{-1}$ 전단속도를 가지도록 200㎛로 설정하고, 한 층 경화시간을 30s로 설정하고, 휴식 시간을 경화가 일어나기 전 슬러리내 기포 제거를 위한 경화전 휴식 15s, 경화 후 필름과의 안정적인 분리를 위한 경화 후 휴식 5s로 설정하여 금속 3D 프린팅을 수행하였다.

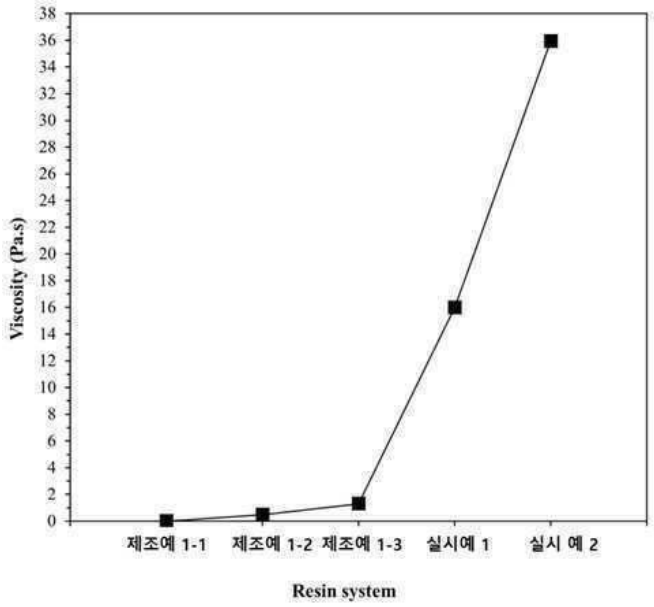
[0206] - 세라믹 3D 프린팅 조건

[0207] : 한 층 두께를 25㎛로 설정하고, 슬러리 도포 두께를 5㎜/s의 이동속에서 $40s^{-1}$ 전단속도를 가지도록 200㎛로 설정하고, 한 층 경화 시간을 2s로 설정하고, 휴식 시간으로 경화가 일어나기 전 슬러리내 기포 제거를 위한 경화전 휴식 15s, 경화 후 필름과의 안정적인 분리를 위한 경화 후 휴식 5s로 설정하여 세라믹 3D 프린팅을 수행하였다.

[0209] 도 12를 통해 일 실시 예에 따른 광경화 방식의 3D 프린팅용 금속 슬러리 조성물을 세라믹 슬러리와 함께 동시 프린팅하여, 정밀구조의 금속-세라믹 다종소재 3D 프린팅 구조물로서, 티타늄-인산칼슘으로 이루어진 치과용 임플란트 루트 및 척추용 케이지를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

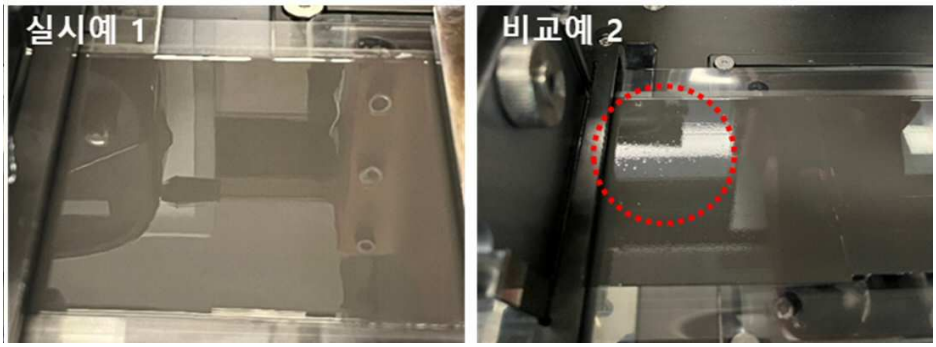
도면1



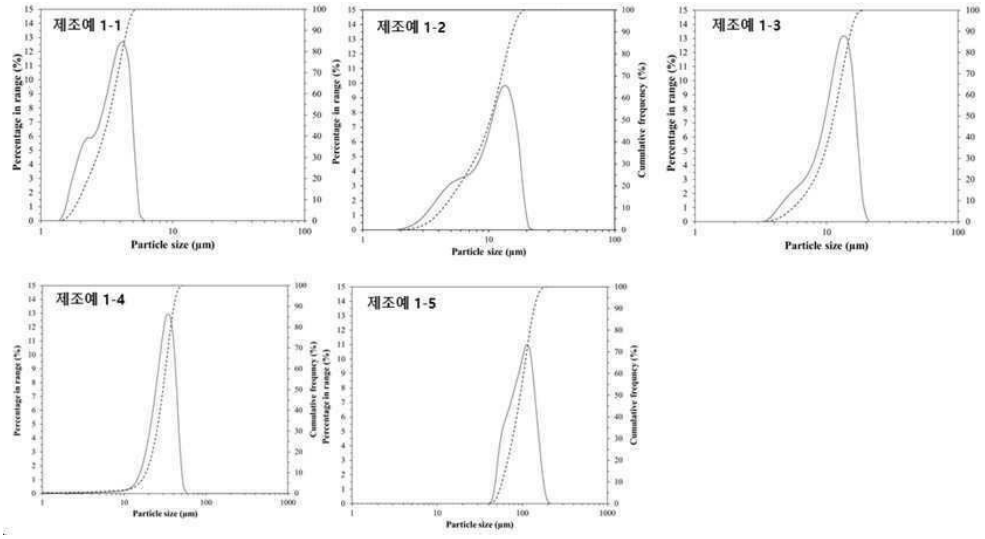
도면2



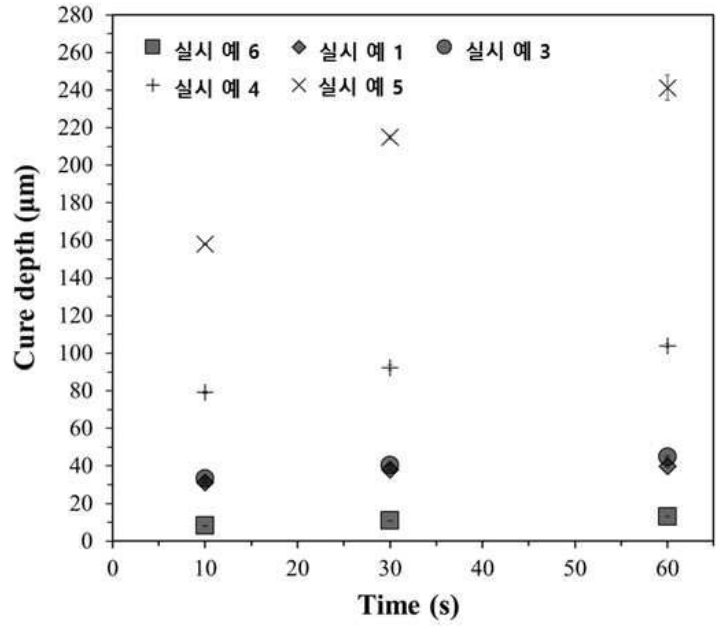
도면3



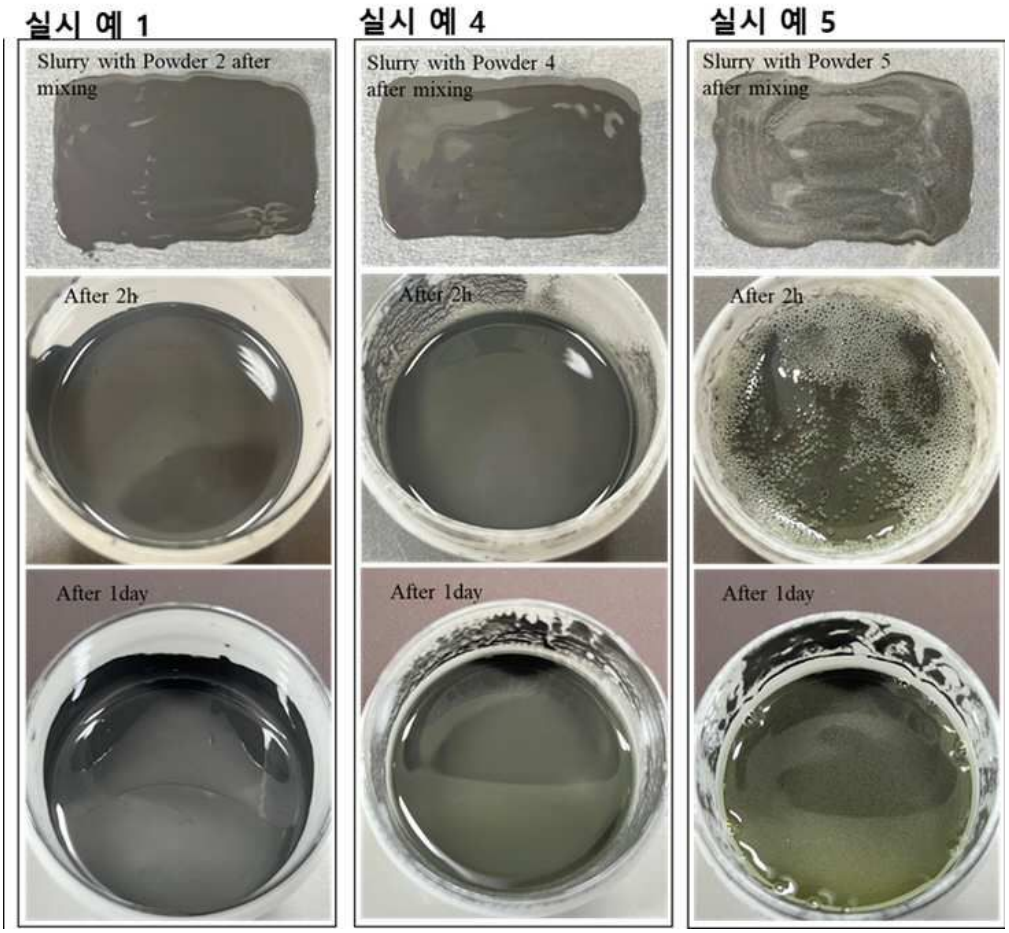
도면4


제조예 1-1
제조예 1-2
제조예 1-3
제조예 1-4
제조예 1-5
Percentage in range (%)
Cumulative frequency (%)
Particle size (μm)

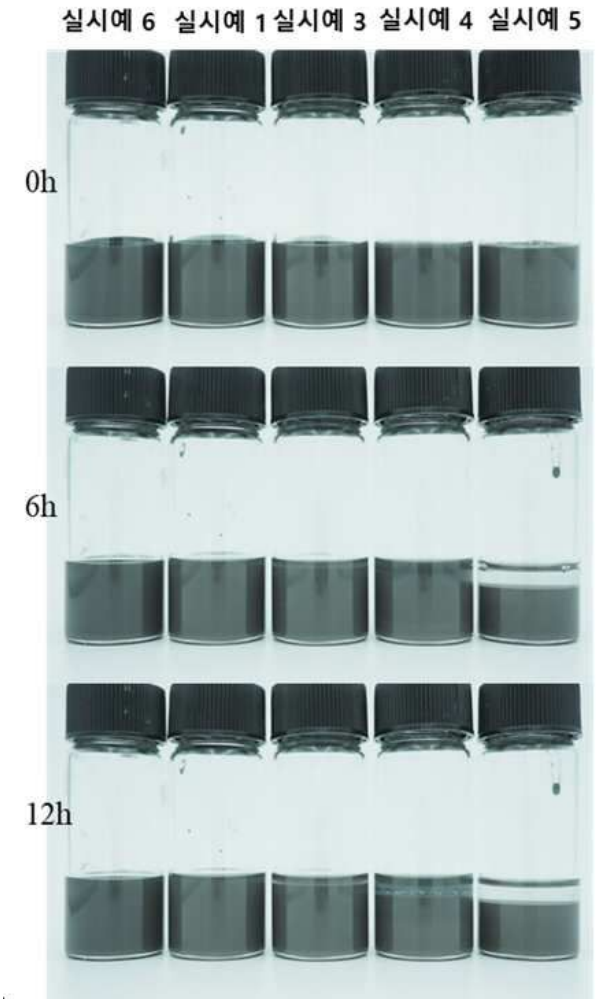
도면5


실시 예 6
실시 예 1
실시 예 3
실시 예 4
실시 예 5
Cure depth (μm)
Time (s)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
0
10
20
30
40
50
60

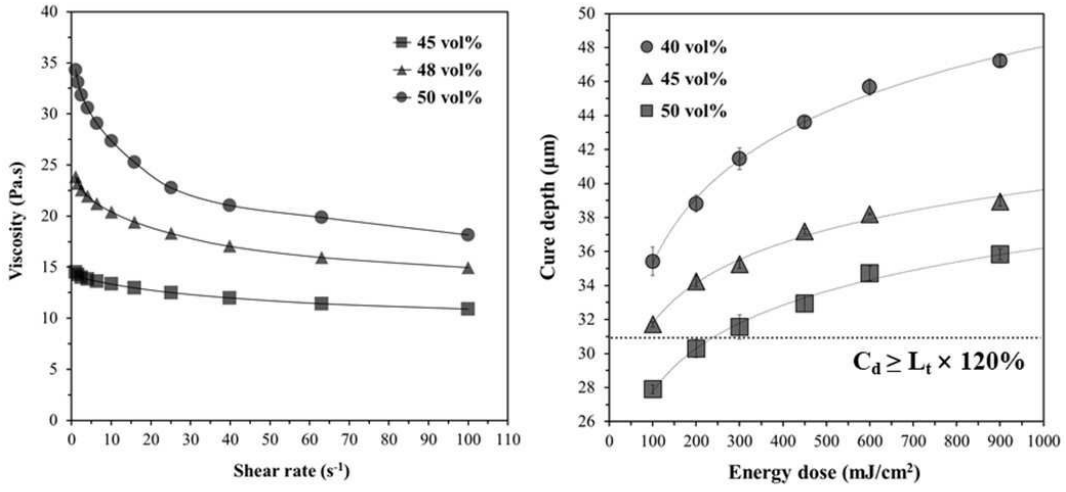
도면6


실시 예 1
Slurry with Powder 2 after mixing
After 2h
After 1day
실시 예 4
Slurry with Powder 4 after mixing
After 2h
After 1day
실시 예 5
Slurry with Powder 5 after mixing
After 2h
After 1day

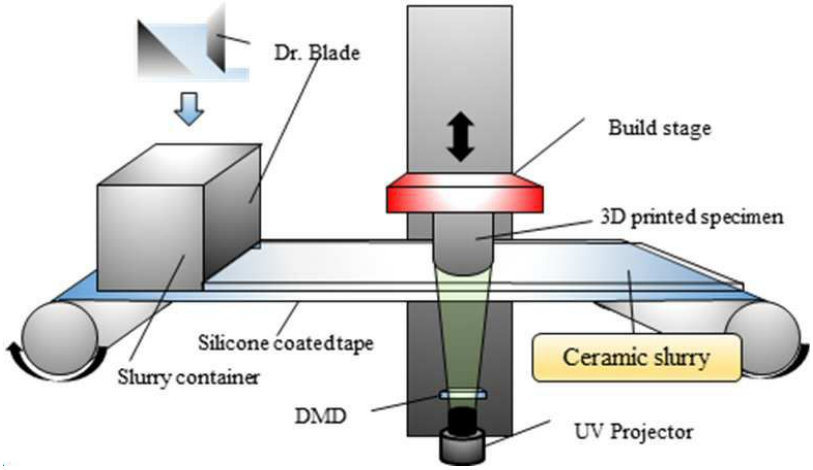
도면7


실시예 6
실시예 1
실시예 3
실시예 4
실시예 5
0h
6h
12h

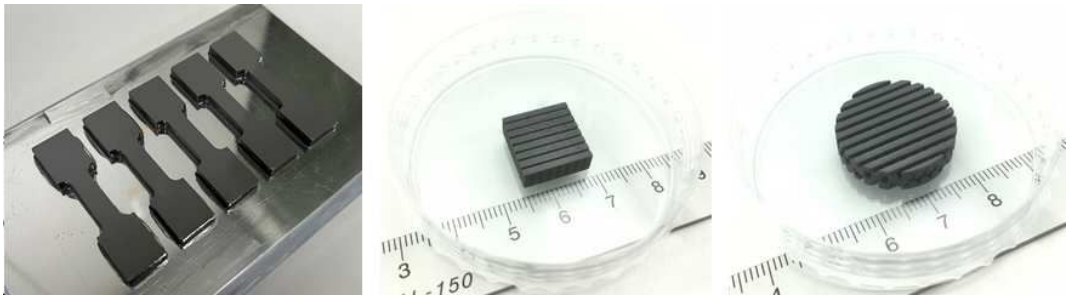
도면8


45 vol%
48 vol%
50 vol%
Viscosity (Pa.s)
Shear rate (s-1)
40 vol%
45 vol%
50 vol%
Cure depth (μm)
Cd ≥ Lt × 120%
Energy dose (mJ/cm2)

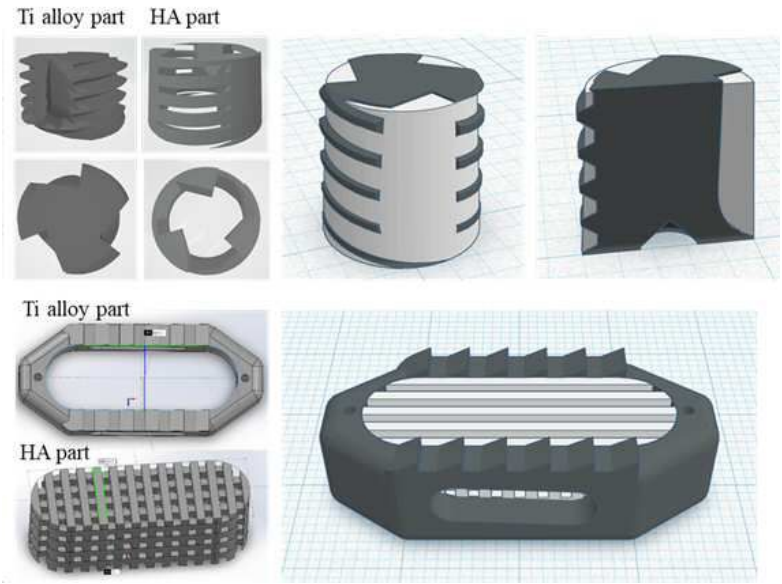
도면9



도면10



도면11



도면12

