(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0095770
(43) 공개일자 2021년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 38/10 (2006.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
B33Y 70/00 (2020.01) *C04B 35/626* (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 38/10 (2013.01)
B33Y 10/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0009373
(22) 출원일자 2020년01월23일
심사청구일자 2020년01월23일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
고영학
경기도 용인시 수지구 포은대로313번길 7-10, 101동 1004호(풍덕천동, e편한세상 수지)
맹우열
서울특별시 성북구 안암동3가 311-2 202호
이정빈
부산광역시 연제구 월드컵대로 196, 102동 3101호(거제동, 한일유앤아이 아파트)
(74) 대리인
특허법인다나

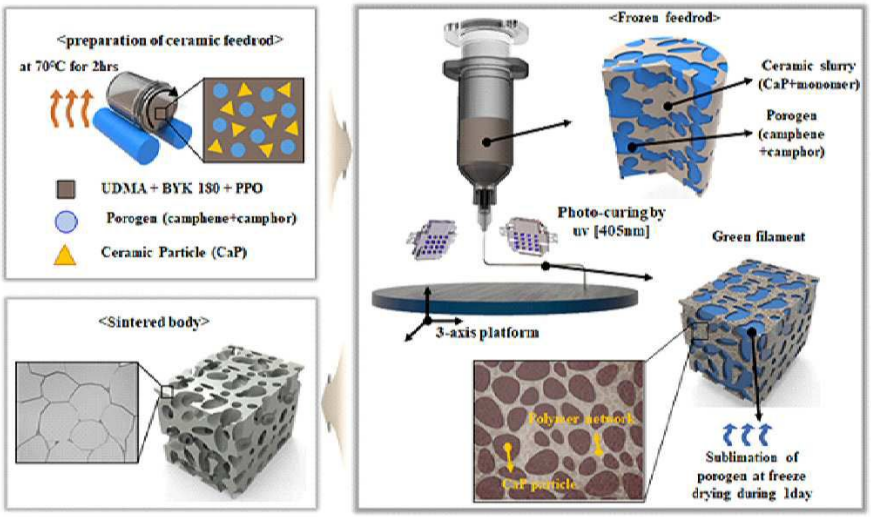
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **3차원 플라팅 기술을 이용한 다공성 구조체의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 동결주조된 세라믹 원료를 이용하여 UV 광경화 기반의 3차원 플라팅 기술을 통해 다공성 세라믹의 제조방법에 관한 것으로, 상기 다공성 세라믹의 제조방법은 단독으로 서있는(free-standing) 구조를 광 즉시 중합(in situ photocuring) 방법과 접목시킨 3차원 플라팅 기술을 이용함으로써 제조된 다공성 세라믹 필라멘트는 우수한 형상 유지력을 가질 수 있다. 또한, 다양한 기공율을 가지는 세라믹 피드라드의 조성을 제어할 수 있고, 기공제의 함유량에 따라 기공 크기 및 기공율이 제어된 다공성 세라믹을 제조할 수 있으며, 노즐을 교체함으로써 필라멘트의 두께를 조절 가능하여 다공성 구조체의 기공구조를 정밀하게 제어할 수 있고, 상호 연결된(interconnected pore) 매크로 기공(100-1000㎛) 이외에도 마이크로 기공(1-50㎛)이 동시에 존재하는 3차원 세라믹 구조체를 제작할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B33Y 70/00 (2013.01)
C04B 35/62625 (2013.01)
C04B 35/62655 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
C04B 2235/6021 (2013.01)
C04B 2235/661 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019027800
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (이공)중견연구자지원사업
연구과제명 임의 조성/구조 제어가 가능한 광경화성 세라믹 3D 플라팅 기술 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

광경화성 단량체, 분산제, 개시제, 기공제 및 세라믹 분말을 혼합하여 세라믹 피드라드를 제조하는 단계;

제조된 피드라드를 압출기를 이용하여 필라멘트로 압출하면서 광경화시켜 3차원 성형체를 제조하는 단계;

제조된 3차원 성형체를 동결 건조하는 단계; 및

동결 건조시킨 3차원 성형체를 열처리하여 소결하는 단계를 포함하는 3차원 다공성 구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

세라믹 피드라드를 제조하는 단계에서 기공제는 세라믹 피드라드의 총 부피의 10 내지 80 부피%로 혼합하는 것인 3차원 다공성 구조체의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 기공제는 캠핀과 캠퍼가 1.5 내지 2.5: 1의 중량비로 혼합된 것인 3차원 다공성 구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

세라믹 피드라드를 제조하는 단계는, 광경화성 단량체, 분산제, 개시제, 기공제 및 세라믹 분말을 50℃ 내지 100℃의 온도에서 0.5 시간 내지 3 시간 동안 분산시켜 혼합물을 제조하는 것인 3차원 다공성 구조체 의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

세라믹 피드라드를 제조하는 단계에서 제조된 세라믹 피드라드는 상온에서 고체 상태인 3차원 다공성 세라믹의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

3차원 성형체는 300N 내지 3000N의 힘으로 15 내지 30 ℃의 온도에서 압출기를 사용하여 압출하여 제조하는 3차원 다공성 세라믹의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

3차원 성형체를 제조하는 단계는 350nm 내지 450nm의 UV로 광 조사하여 압출되어 나오는 필라멘트를 경화시키는 것인 3차원 다공성 구조체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

3차원 성형체를 동결 건조하는 단계는 -80 ℃ 내지 0 ℃의 온도 및 0.1 내지 20 mTorr의 압력 조건 하에서 수행되는 3차원 다공성 구조체의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

소결하는 단계는 1차 열처리 및 2차 열처리 단계를 포함하는 3차원 다공성 구조체의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

1차 열처리는 100℃ 내지 600℃의 온도에서 5시간 내지 10시간 동안 수행하고,

2차 열처리는 1000℃ 내지 1600℃의 온도에서 1 내지 5시간 동안 수행하는 3차원 다공성 구조체의 제조방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 3차원 다공성 세라믹 구조체.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

전체 기공율이 50% 내지 90%인 3차원 다공성 세라믹 구조체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 동결주조된 세라믹 원료를 이용하여 UV 광경화 기반의 3차원 플라팅 기술을 통해 다공성 구조체의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 다공성 세라믹 필라멘트의 기공크기 및 기공율을 제어할 수 있는 세라믹 피드라드(feed rod)의 제조와 압출된 필라멘트의 높은 형상 유지력을 부여할 수 있는 광경화성 기반의 3차원 플라팅 기술을 결합하여 다공성 구조체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 다공성 세라믹 구조체는 15~95%의 체적이 기공으로 이루어진 재료로서 기존의 치밀체 세라믹이 갖지 못한 특성을 가지므로 치밀체와 더불어 그 중요성이 증대되고 있다. 기공 구조는 치밀체에 비해 높은 표면적을 가지며 이러한 기공구조는 개기공(open pore)와 폐기공(close pore)로 분류된다. 특히 의료용으로 사용되고 있는 bone

scaffold 에서는 개기공으로 이루어진 다공성 구조체는 세포 부착 및 혈액 공급 등의 이유로 핵심적인 기능을 발휘하고 있다. 앞선 연구들에 의하면 표면에 미세 기공구조를 부여시 표면적의 증가와 거칠기 등이 증가함에 따라 세포부착 및 증식·분화 등의 효율을 높여줄 수 있다는 다양한 결과들이 이미 발표되었다. 하지만 기공율이 증가함에 따라 물성이 감소하기 때문에 이를 극복하기 위한 연구들이 지속적으로 진행되고 있으며, 최근 30%의 정렬된 기공구조를 부여하여도 강도의 저하가 없음이 알려지기도 했다. 이러한 미세 기공구조는 기존의 건식 가공 기술로는 재현이 불가능하며 기공재(pore agent) 또는 발포법 등을 이용해 기술발전이 이루어져 왔다. 앞선 기술들로 제조된 기공의 경우 형상이 다양한 기공구조가 생기며 특히 상호 기공이 연결된 기공 구조(interconnected pore)를 구현하기 위한 방법으로는 자연구조를 모사한 hierarchical 이중층 구조가 대표적이다. 이러한 hierarchical 구조의 3차원 다공체 제작을 위해 버블포밍법, 동결 건조법 등 다양한 기법을 활용해 3D Printing(or AM;additive manufacturing) 또는 3D plotting(or extrusion based printing)에 접목시키는 연구들이 진행되고 있다.

[0004] 최근 개발된 기공제가 함유된 3D 프린팅 기술의 경우 적층 방식을 이용한 3차원 성형체 제조가 가능했지만, 압출되어 나오는 필라멘트의 강도는 매우 약해 형상을 유지하는 능력이 상당히 떨어졌다. 그 결과 복잡 형상을 구현하기에는 한계점들이 존재하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2018-0116776호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Porous alumina ceramics with highly aligned pores by heat-treating extruded alumina/camphene body at temperature near its solidification point, Moon, Y. W., Shin, K. H., Koh, Y-H., Choi, W. Y. & Kim, H. E., 2012 May 1, In : Journal of the European Ceramic Society. 32, 5, p. 1029-1034 6 p.

(비특허문헌 0002) Three-dimensional Ceramic/Camphene-based Coextrusion for Unidirectionally Macrochanneled Alumina Ceramics with Controlled Porous Walls, Moon, Y. W., Shin, K. H., Koh, Y-H., Jung, H. D., & Kim, H. E. (2014). Three-dimensional ceramic/camphene-based coextrusion for unidirectionally macrochanneled alumina ceramics with controlled porous walls. Journal of the American Ceramic Society, 97(1), 32-34.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 다공성 필라멘트가 하중에 영향을 받지 않고 임의 디자인에 따른 형상유력이 우수한 3차원 플라팅 기술을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은, 광경화성 단량체, 분산제, 개시제, 기공제 및 세라믹 분말을 혼합하여 세라믹 피드라드를 제조하는 단계;

[0011] 제조된 피드라드를 압출기를 이용하여 필라멘트로 압출하면서 광경화시켜 3차원 성형체를 제조하는 단계;

[0012] 제조된 3차원 성형체를 동결 건조하는 단계; 및

[0013] 동결 건조시킨 3차원 성형체를 열처리하여 소결하는 단계를 포함하는 3차원 다공성 구조체의 제조방법을 제공한

다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 다공성 구조체의 제조방법은 단독으로 서있는(free-standing) 구조를 광 즉시 중합(in situ photocuring) 방법과 접목시킨 3차원 플라팅 기술을 이용함으로써 제조된 다공성 세라믹 필라멘트는 우수한 형상 유지력을 가질 수 있다. 또한, 다양한 기공율을 가지는 세라믹 피드라드의 조성을 제어할 수 있고, 기공제의 함유량에 따라 기공 크기 및 기공율이 제어된 다공성 세라믹을 제조할 수 있으며, 노즐을 교체함으로써 필라멘트의 두께를 조절 가능하여 다공성 구조체의 기공 구조를 정밀하게 제어할 수 있고, 상호 연결된(interconnected pore) 매크로 기공(100-1000㎛) 이외에도 마이크로 기공(1-50㎛)이 동시에 존재하는 3차원 세라믹 구조체를 제작할 수 있다.

[0016] 또한, 기존 다공성 필라멘트를 이용한 3D 플라팅 기법(비특허문헌 1 또는 2)과 비교해 성형체의 강도가 매우 우수하기 때문에, 기공이 포함되어 있음에도 불구하고 복잡형상의 3차원 성형체 및 서포터가 없는 free-standing 형상의 성형체를 제조할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 방법에 따라 제조된 3차원 다공성 구조체는 개기공을 구현함으로써 표면 거칠기 증가로 인해 세포 부착력을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 다공성 구조체의 제조방법으로 광경화성 동결 건조 세라믹 피드라드의 3차원 플라팅 기술을 나타낸 모식도이다.

도 2는 일 실시예에서 제조된 세라믹 피드라드의 광경화와 동결 건조 이후의 기공 구조를 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다.

도 3은 일 실시예에서 제조된 피드라드의 물성 및 압출조건 탐색을 위한 기초계산법을 나타낸다.

도 4는 본 발명에 따른 다공성 구조체의 제조방법으로 광경화 기반 3D플라팅 기술을 이용하여 제조한 기공 구조를 포함하는 세라믹 필라멘트를 촬영한 이미지이다.

도 5는 일 실시예에서 압출된 필라멘트의 성형체 형상 및 기공 구조를 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다.

도 6은 일 실시예에서 열처리된 필라멘트의 형상 및 기공 구조를 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다.

도 7은 일 실시예에서 제조한 필라멘트가 가지는 마이크로 기공율을 주사전자 현미경으로 촬영하고 이미지 분석 기법을 통해 나타낸 결과이다.

도 8은 일 실시예에서 제조한 다공성 구조체의 매크로와 마이크로 기공율 및 전체 기공율을 나타낸다.

도 9는 본 발명에 따른 다공성 구조체의 제조방법으로 제조한 필라멘트로 이루어진 3차원 다공성 세라믹 스캐폴드에 대한 이미지로, (가)는 3D 플라팅된 성형체와 열처리한 소결체의 비교를 나타내며, (나)는 필라멘트가 이루고 있는 격자 구조를 나타내고, (다)는 마이크로 CT를 이용한 내부 구조 분석을 나타내며, (라)는 필라멘트간 결합력을 나타낸다.

도 10은 본 발명에 따른 다공성 구조체의 제조방법을 이용하여 제조한 복잡 형상을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0021] 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.

[0023] 본 발명은, 광경화성 단량체, 분산제, 개시제, 기공제 및 세라믹 분말을 혼합하여 세라믹 피드라드를 제조하는 단계;

[0024] 제조된 피드라드를 압출기를 이용하여 필라멘트로 압출하면서 광경화시켜 3차원 성형체를 제조하는 단계;

[0025] 제조된 3차원 성형체를 동결 건조하는 단계; 및

[0026] 동결 건조시킨 3차원 성형체를 열처리하여 소결하는 단계를 포함하는 3차원 다공성 구조체의 제조방법을 제공한다.

[0027] 본 발명에서 피드라드(feedrod)는 일반적으로 캠핀/캠퍼를 함유하는 세라믹 현탁액이 분산된 상온에서 고체 상태를 의미하며, 본 발명에서 피드라드는 세라믹슬러리(slurry) 또는 반죽(dough) 상태를 포함하는 의미로 사용될 수 있다.

[0028] 하나의 예로서, 상기 세라믹 피드라드를 제조하는 단계에서 기공제는 세라믹 피드라드의 총 부피의 10 내지 80 부피%, 바람직하게 45 내지 75 부피%로 혼합할 수 있다. 이때, 상기 기공제가 10 부피% 미만인 경우에는 기공제의 함유량이 낮아 캠핀 덴드라이트 형성 시 기공 구조를 구현하는데 한계가 있으며, 80 부피%를 초과하면 세라믹 슬러리 내 바인더의 함량이 감소하게 되므로 광경화 후 필라멘트의 형상 유지력이 현저히 떨어진다.

[0029] 또한 상기 기공제는 캠핀을 단독으로 사용하거나, 캠핀과 캠퍼의 함량을 조절할 수 있다. 구체적으로 상기 기공제는 캠핀과 캠퍼가 1.5 내지 2.5: 1의 중량비로 혼합된 것일 수 있고, 예를 들어, 캠핀과 캠퍼를 2:1로 혼합할 수 있다. 이때 캠핀은 기공을 형성하는 기공제의 역할을 하게 되며, 캠퍼의 경우 동일하게 기공제의 역할을 할 수 있으나 70℃의 온도에서 캠핀에 용해되어 캠핀의 고화 온도 조절 및 고화 시 물성을 조절할 수 있다. 본 발명에서 캠핀/캠퍼의 함량이 증가될수록 최종 제조된 세라믹 소결체 내부에 존재하는 마이크로 기공의 크기와 전체 기공율이 증가되기 때문에, 미리 디자인된 기공율로 소결체의 물성 및 구조를 제어할 수 있다.

[0030] 상기 세라믹 분말의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 수산화인회석(hydroxy apatite; HA), 삼인산칼슘(tricalciumphosphate; TCP) 등의 인산 칼슘계 화합물, BCP(biphasic calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconia), 실리카(silica) 및 바이오 글래스로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0031] 상기 세라믹 분말의 입자 평균 크기는 특별히 제한되지 않으며, 30 내지 1000 ㎛, 구체적으로 400 내지 900 ㎛, 보다 구체적으로 500 내지 800 ㎛일 수 있다. 상기 범위에서 기공제의 분산이 용이하다.

[0032] 기공제를 제외한 세라믹 슬러리 조성 100 부피부에 대하여, 세라믹 분말은 30-55 부피부, 광경화성 모노머, 분산제 및 개시제의 혼합물은 45-70 부피부로 포함될 수 있다.

[0033] 상기 세라믹 피드라드(기공제+세라믹 슬러리) 100 부피부에 대하여, 기공제는 30 내지 80 부피부, 세라믹 슬러리는 20 내지 70 부피부로 포함될 수 있으며, 구체적으로 기공제는 45 내지 75 부피비로 포함될 수 있다.

[0034] 또한, 상기 세라믹 분말의 함량은 전체 세라믹 조성 중 기공제를 제외한 조성의 합에서 40 내지 60 vol% 또는 45 내지 55 vol%일 수 있다. (필라멘트로 광경화 후 동결건조를 통해서 기공제는 모두 제거되며, 이때 기공 구조로 남아있는 세라믹 필라멘트에서 세라믹 분말이 차지하는 비율은 상기 범위 내 이다.

[0035] 본 발명에서 사용된 광경화성 단량체(monomer)는 자외선(uv)에 의해 생성된 자유라디칼이 반응해 연쇄작용을 일으킬 수 있는 아크릴레이트 계열의 모노머를 포함하며, 이는 제조된 피드라드의 물성과 압출되어 나오는 필라멘트의 성형체 강도에 영향을 미칠 수 있다.

[0036] 구체적으로, 기공제와 잘 혼합되어야 하며, 고충진 광경화성 세라믹 피드라드 제조에 적합 점도 및 흐름성으로 갖는 것으로, 구체적으로 광경화성 단량체는 우레탄 디메타크릴레이트(Urethane dimethacrylate, UDMA), 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA) 및 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트(Polypropylene glycol(400) dimethacrylate, PGDA)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 광경화성 단량체는 우레탄 디메타크릴레이트를 사용할 수 있다.

[0037] 상기 광경화성 단량체는 기공제 100 중량부에 대하여 10 내지 65 중량부 또는 15 내지 60 중량부를 사용할 수 있다.

[0038] 상기 광경화 개시제는 선택적으로 조절되는 특정파장대의 UV에 의해 자유라디칼을 형성할 수 있는 개시제를 선택할 수 있다. 상기 광경화 개시제는 사용되는 램프의 파장에 따라 조절될 수 있으며, 그 종류는 페닐비스

(2,4,6-트리메틸 벤조일포스핀옥사이드)(Phenylbis(2, 4, 6-trimethyl benzoylphosphine oxide), PPO), 1-하이드록시-사이클로헥실-펜닐-케톤(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone), 2-히드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온(2-Hydroxy-1-[4-(2hydroxyethoxy) phenyl]-2-methyl-1-propanone), 메틸벤조일포르메이트(Methylbenzoylformate), 옥시-페닐-아세트산-2-[2-옥소-2-페닐-아세톡시-에톡시]에틸 에스테르(oxy-phenyl-acetic acid -2-[2 oxo-2phenyl-acetoxy-ethoxy]-ethylester), 옥시-페닐-아세트산-2-[2-하이드록시-에톡시]-에틸 에스테르(oxy-phenylacetic acid-2-[2-hydroxy-ethoxy]-ethyl ester), 알파-디메톡시-알파-페닐아세토페논(alpha-dimethoxy-alpha-phenylacetophenone), 2-벤질-2-(디메틸아미노)1-[4(4-모르폴리닐) 페닐]-1-부타논(2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(4-morpholinyl)phenyl]-1-butanone), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판온35-13 2017-04-17(2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone) 및 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드(Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 405nm UV 램프를 사용하는 경우, 이 영역의 빛에서 개시가 가능한 PPO(Phenylbis(2,4,6-trimethyl benzoylphosphine oxide)를 사용할 수 있다.

[0039] 상기 광경화 개시제는 기공제 100 중량부에 대하여 0.1 내지 2 중량부 또는 0.15 내지 1.75 중량부를 사용할 수 있다.

[0040] 상기 분산제의 종류는 특별히 제한되지 않으며 실험에서 사용되는 기공제 및 바인더에 잘 용해되는 분산제를 사용하여야 하며, 구체적으로 우레탄 디메타크릴레이트 및 캠핀/캠퍼에 잘 용해되어 작용하는 KD-4 등을 사용할 수 있다.

[0041] 상기 분산제의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부, 구체적으로 1 내지 15 중량부, 보다 구체적으로 1.5 내지 12 중량부로 포함될 수 있다. 상기 분산제의 함량 범위에서 균일한 슬러리를 제조할 수 있으며, 함량이 0.5 중량부 미만이면, 세라믹 분말 입자들이 서로 응집하여 균일한 조성을 갖는 슬러리를 제조하기 어렵고, 20 중량부를 초과하면, 열 처리(탈지)시 구조물의 균열 등의 문제를 발생시킬 수 있다. 열 처리 시 분산제의 상변이 시 부피 팽창이 일어나며(그린바디 내에 분산제는 액상으로 존재하게 되며, 이를 열 처리 시 boiling point에서 액상에서 기체로 상이 변하게 되며 이때 부피가 증가하게 됨) 이는 열처리 전의 세라믹 분말의 구조를 깨뜨릴 수 있다.

[0042] 하나의 예로서, 세라믹 피드라드를 제조하는 단계는, 결합제, 분산제, 개시제, 기공제 및 세라믹 분말을 50℃ 내지 100℃의 온도에서 1 시간 내지 5 시간 동안 분산시켜 혼합물을 제조할 수 있다. 구체적으로, 50℃ 내지 90℃, 50℃ 내지 80℃ 또는 60℃ 내지 90℃의 온도에서 1 시간 내지 5 시간, 1 시간 내지 4 시간 또는 1 시간 내지 3 시간 동안 수행할 수 있다.

[0043] 상기와 같이 세라믹 피드라드를 제조하는데 있어서, 세라믹 분말을 분산 및 균일하게 혼합하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 온도 조절이 용이한 핫플레이트를 사용하여 혼합하는 방법, 혼합물의 내부에 볼밀링 장치가 설계된 오븐을 이용하여 혼합하는 방법을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 양산(mass production)을 위해 후자의 방법이 사용될 수 있다.

[0044] 상기 방법을 통해, 세라믹 피드라드를 제조하는 단계에서 제조된 세라믹 피드라드는 상온에서 도우 상태일 수 있다. 이에, 세라믹 피드라드는 50℃ 내지 100℃의 온도에서는 액체 상태이고, 상기 액체 상태에서 압출기의 시린지로 이동할 수 있다. 이동한 후에 상온이 유지되면 고체 또는 도우 상태가 될 수 있다.

[0045] 하나의 예로서, 3차원 성형체는 압출기를 사용하여 300N 내지 3000N의 힘으로 15 내지 30 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0046] 구체적으로 압출 속도(Deposit speed)는 200-500 mm/min, 노즐 크기는 0.3 - 2.0mm이며, 시린지 크기는 시린지 크기와 노즐사이즈의 크기에 따라 압출속도를 계산해야 하며, 시린지의 크기가 클수록 높은 압출로드가 필요하다.

[0047] 상기 3차원 성형체를 제조하는 단계는 300㎛ 내지 2000㎛ 범위 직경의 노즐을 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 노즐은 100㎛ 내지 1000㎛, 100㎛ 내지 700㎛ 또는 300㎛ 내지 600㎛의 직경을 가지는 것을 사용할 수 있다.

[0048] 또한, dough 상태의 피드라드를 압출함으로써 압출되는 노즐의 형태에 따라 필라멘트의 형상을 잘 유지하고 동시에 빠른 광경화를 통해, 플랫폼의 움직임에 따른 필라멘트의 3차원 형상 유지력이 우수한 성형체를 제조할 수

있다.

[0049] 상기 3차원 성형체를 제조하는 단계는 350nm 내지 450nm의 UV 램프로 광 조사하여 압출되어 나오는 필라멘트를 경화시킬 수 있다. 상기 경화시간은 3초 이내(0.001 내지 3초), 2초 이내 또는 1초 이내일 수 있다. 이때 필라멘트의 두께는 100㎛ 내지 3000㎛, 300㎛ 내지 1000㎛ 또는 500㎛ 내지 600㎛일 수 있다.

[0050] 상기 3차원 성형체를 동결 건조하는 단계는 -80 ℃ 내지 0 ℃의 온도 및 0.1 내지 20 mTorr의 압력 조건 하에서 수행할 수 있다. 구체적으로, 3차원 성형체를 동결 건조하는 단계는 -70 ℃ 내지 -10 ℃, -65 ℃ 내지 -20 ℃ 또는 -65 ℃ 내지 -30 ℃의 온도 및 0.1 내지 20 mTorr, 1 내지 15 mTorr 또는 5 내지 12 mTorr의 압력 조건 하에서 수행할 수 있다.

[0051] 또한, 상기 소결하는 단계는 1차 열처리 및 2차 열처리 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 1차 열처리는 100 ℃ 내지 600℃의 온도에서 5시간 내지 10시간 동안 수행하고, 2차 열처리는 1000℃ 내지 1600℃의 온도에서 1 내지 5시간 동안 수행할 수 있다. 보다 구체적으로, 1차 열처리는 100℃ 내지 500℃, 100℃ 내지 400℃ 또는 200℃ 내지 400℃의 온도에서 0.5시간 내지 1.5시간, 1시간 내지 2시간 또는 1시간 내지 1.5시간 동안 수행하고, 2차 열처리는 1000℃ 내지 1500℃, 1000℃ 내지 1400℃ 또는 1200℃ 내지 1400℃의 온도에서 1시간 내지 4시간, 1시간 내지 3시간 또는 2시간 내지 4시간 동안 수행할 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명은 상기 서술한 3차원 다공성 구조체의 제조방법을 거쳐 제조된 3차원 다공성 세라믹 구조체를 제공한다.

[0054] 하나의 예로서, 상기 3차원 세라믹 구조체는 전체 기공율이 50% 내지 90%을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 3차원 세라믹 구조물은 전체 기공율이 70% 내지 85%, 75% 내지 90% 또는 75% 내지 85%일 수 있다.

[0055] 또한, 상기 3차원 세라믹 구조체는 마이크로 기공율(micro-porocity)이 10% 내지 90%, 40% 내지 70%, 45% 내지 75%, 45% 내지 70% 또는 60% 내지 70%일 수 있고, 매크로 기공율(macro-porocity)이 45% 내지 60%, 45% 내지 55%, 50% 내지 60% 또는 50% 내지 55%일 수 있다.

[0056] 더불어, 본 발명에 따른 3차원 세라믹 구조체는 골조직 스캐폴드, 다공성 세라믹 소재로 사용될 수 있다.

[0058] [실시예]

[0059] 이하 본 발명에 따르는 실시예 등을 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0061] **제조예 - 광경화성 피드라드 제조**

[0062] 하기 표 1의 조성을 가지는 광경화성 피드라드를 제조하였다.

[0063] 구체적으로, 하기 표 1의 조성들을 혼합하여 용기를 잘 밀폐시키고(고온에서 기공제인 캠핀/캠퍼가 승화되어 제거될 수 있음) 온도 제어가 가능한 볼밀(ball-milling)을 이용하여 70℃의 온도에서 2시간동안 균일하게 분산시켜 제조할 수 있으며, 혼합이 끝난 액체 상태의 혼합물을 시린지에 잘 담아 상온까지 냉각시키면 도우(dough) 상태의 피드라드를 제조하였다.

표 1

세라믹 피드라드 조성

구분	기공제 (중량비 2:1)		광경화성 단량체	개시제	세라믹 분말	분산제
	Camphene 0.85 g/cm³	Camphor 0.992 g/cm³	UDMA 1.11 g/cm³	PPO 1.17 g/cm³	BCP 3.14 g/cm³	KD4 0.99g/cm³
제조예 1 (기공제 약 50부피%)	6.11 g	3.055 g	5 g	0.1 g UDMA대비 2wt%	16.1 g 기공제를 제외한 조성에서 약 50vol%	0.483 g 세라믹 분말 대비 3wt%
제조예 2 (기공제 약 60부피%)	9.16 g	4.58 g				
제조예 3 (기공제 약 70부피%)	14.3 g	7.15 g				

-UDMA: diurethane dimethacrylate

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

- BCP: Biphasic calcium phosphate(Sun Medical, Korea), 500-800um

- KD4: Hypermer KD-4(UniQema, Everburg, Belgium)

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

[0064]

[0065] 표 1은 본 동결 건조 세라믹의 피드라드의 조성은 기공제(캠핀, 캠퍼), 세라믹 분말, 아크릴레이드계 바인더, 분산제, 광경화 개시제를 포함하며, 상기 세라믹 분말의 함량은 기공제를 제외한 전체 세라믹 피드라드 중 50 부피%를 차지한다. 이때, 기공제의 부피 함량은 50 내지 70vol%이고, 40vol% 미만의 저함량 세라믹 분말 함량의 경우 최종 소결된 세라믹의 품질 저하가 발생할 우려는 존재한다.

[0067] **실시예**

[0068] 3차원 성형체 제조

[0069] 제조예 1 내지 3 및 비교제조예에서 제조된 세라믹 피드라드를 사용하여 3차원 세라믹을 제조하였다.

[0070] 본 발명에서는 도 3과 같이 세라믹 피드라드를 사용한 플라팅 방식에 따라 세라믹 필라멘트를 제조하여 3차원 세라믹 구조물을 제조하였다.

[0071] 먼저, 상기 제조한 세라믹 피드라드를 실린지에 넣고 상온에서 dough 상태를 만들어주고 mechanical extruder에 연결한 다음, 압출되어 나오는 슬러리 조성물의 경화를 위해 405 nm의 파장을 가지는 자외선 램프를 부착하였다. 이때, 1초 이내로 광 경화를 실시하였다.

[0072] <압출 조건>

[0073] 300N-3000N 의 힘

[0074] 온도: 상온(room temperature, 15-30℃

[0075] Deposit speed: 4mm/s

[0076] 노즐 크기: 500um

[0077] 이에 따라, 압출기의 기계적 힘에 의해 압출되어 나오는 슬러리 조성물은 자외선 램프에 의해 경화가 되고, 이를 연속적으로 3차원 스테이지가 이동하면서 도 4와 같이 미리 디자인된 다양한 형태로 3차원 형상을 가지는 세라믹 성형체를 제작하였다.

[0078] 실린지의 노즐 직경에 따라 플라팅의 해상도(resolution)가 결정이 되며, 이는 노즐의 교체로 해상도 제어가 가능함을 의미한다.

[0079] 동결 건조

[0080] 상기 세라믹 성형체는 -60 ℃, 10 mTorr의 압력에서 동결 건조하여 세라믹 구조물의 손상 없이 기공제를 제거하였다. 도 5는 기공제가 제거된 세라믹 성형체의 기공 구조를 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 이미지이다. 기공제를 제거함으로써 그 자리가 3차원적으로 연결된 마이크로 기공으로 남은 것을 확인하였다.

[0081] 고온 열 처리

[0082] 동결 건조 단계를 거친 세라믹 성형체를 1차 열 처리(다단계 탈지공정)와 2차 열 처리(소결) 과정을 통해 수행하였다.

[0083] 구체적으로, 1차 열 처리는 100 내지 600℃에서 8시간 실시하고, 2차 열 처리는 1250℃에서 3시간 실시하여 세라믹 벽을 치밀화할 수 있었다(도 6).

[0085] **실험예 1. 기공제 함량에 따른 기공 구조**

[0086] 제조예 1 내지 3에서 제조한 세라믹 피드라드를 이용하여 각 기공제(캠핀/캠퍼)의 함량에 따라 상온에서 광경화시킨 후 기공 구조를 관찰하였고, 그 결과는 도 2에 나타내었다.

[0087] 기공은 완전 구형이 아닌 hierarchal structure이며, 기공제의 함유량이 증가할수록 기공크기가 미세하게 증가했고(1-20um 정도), 기공율 또한 증가하는 것으로 나타났다.

[0089] **실험예 2. 압출 조건 선정**

[0090] 피드라드 압출 속도에 따라 노즐을 통한 필라멘트의 압출 거동을 제어하기 위하여, 압력(pressure), 빛의 세기(W), 노즐의 이동속도(mm/s)를 선정하였다. 이때, 노즐의 입경은 500 ㎛였다.

[0091] 도 3을 살펴보면, 피드라드의 압출 속도(압출기 속도)에 따라 노즐을 통한 필라멘트의 압출 속도를 계산할 수 있으며, 이는 시린지의 크기와 노즐에 사이즈에 따라 각각 달라질 수 있다. 또한 기공재의 함유량이 증가함에 따라 피드라드의 물성은 달라지며 일반적으로 캠핀/캠퍼의 함량이 높아질수록 압출에 사용되는 힘(load)가 증가된다. 또한 점탄성 성질을 가지는 피드라드는 압출되어 나올 때 잔압(residual pressure)과 풀림의 현상으로 인해 압출이 안정화 되는 시간이 요구되며 그 시간은 달라질 수 있다.

[0093] **실험예 3. 세라믹 필라멘트 제조**

[0094] 제조예 1 및 비교제조예의 세라믹 피드라드를 압출기(extruder)를 이용하여 필라멘트를 제조하였으며, 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0095] 도 4를 살펴보면, 기존의 기공구조를 포함하는 세라믹 필라멘트의 형상유지력을 획기적으로 증가시킬 수 있음을 나타낸다. 기존 기술[비특허문헌 1 또는 2]에서 나타난 기공 구조를 함유하는 필라멘트는 적층방식을 이용해 3차원 성형체를 제조할 수 있지만 free-standing 구조에서는 서포팅재료(supporting materials) 없이는 형상을 유지하기에는 어려움이 존재한다. 하지만 본 기술에서 기공제가 함유된 광경화성 세라믹 피드라드의 경우 어떠한 부가재료 없이 3차원 형상을 필라멘트의 무너짐 없이 잘 형성해 주고 있음을 나타내며, 연속적으로 압출되는 필라멘트는 그 위치에서 즉시 구조체를 형성하기 때문에 상당한 작업시간의 단축이 가능하다.

[0096] 이를 통해, 본 발명의 3차원 세라믹의 제조방법은 기공을 포함하는 세라믹 피드라드와 광경화성 모노머의 혼합

을 통해 종래 기술이 가지지 못했던 필라멘트의 형상 유지력이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0098] **실험예 4.**

[0099] 실시예 1 내지 3에서 제조한 필라멘트를 주사전자현미경으로 관찰하였고, 그 결과는 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0100] 도 5를 살펴보면, 제조된 피드라드를 이용해 500um 노즐을 통한 필라멘트를 본 기술로 제조됨을 확인할 수 있으며, 노즐의 형태인 원형의 형상이 찌그러짐 없이 완벽하게 구현되었음을 보여줄 수 있다. 또한 제조된 필라멘트는 동결 건조를 통해 기공제(캠핀/캠퍼)를 완벽하게 제거해줌으로써 상호 연결된 기공 구조를 보이고 있음을 확인 가능했으며, 기공율이 증가함에 따라 기공크기 및 기공율이 증가함을 주사전자현미경을 통해 확인할 수 있다. 기공 크기는 1-20um의 기공크기 분포를 보이며, 또한 바인더는 광경화 후 세라믹 분말을 완벽하게 잘 고정하고 있음을 확인할 수 있다. 일 구체예에서, 노즐의 크기는 원하는 다공성 성형체의 구조에 따라 조절될 수 있으며 노즐 구멍의 단면은 원형 또는 다각형의 형상이 포함될 수 있다.

[0101] 도 6를 살펴보면, 1차 열 처리(다단계 탈지공정)와 2차 열 처리(소결) 과정을 통해 수행할 수 있으며, 1차 열처리에서는 기공제가 제거된 세라믹 성형체(greenbody)를 이루고 있는 폴리머 및 분산제를 제거할 수 있다. 열처리 온도는 100 내지 600℃에서 수행될 수 있으며, 온도를 단계별로 수행함으로써 각각의 폴리머의 제거를 용이하게 수행할 수 있다. 또한 2차 열 처리에서는 세라믹 벽을 치밀화할 수 있으며 입자간 접착을 증진시키며 열처리 온도는 분말의 종류에 따라 1000-1600℃에서 1-5시간 수행할 수 있으며 온도와 계류 시간에 따라 grain의 크기 및 결정 구조가 달라질 수 있다. 본 발명에서는 1250℃의 온도에서 3시간 계류를 시켰으며 도 6에서 나타내듯 초기 기공제의 함유량에 따라 기공크기 및 기공율이 달라짐을 확인할 수 있고, 1-2um 수준의 얇은 벽도 치밀화가 잘되었음을 확인할 수 있다.

[0103] **실험예 5**

[0104] 실시예 1 내지 3에서 제조한 다공성 세라믹 구조체의 마이크로 기공율과 매크로 기공율을 확인하는 실험을 진행하였고, 그 결과는 표 2, 도 7 및 도 8에 나타내었다.

표 2

[0105]

구분	기공제 함량		
	제조예 1 50 부피%	제조예 2 60 부피%	제조예 3 70 부피%
Overall porosity, n=5	70.17±0.84	77.99±0.68	82.75±0.28
Macroporocity, n=1	50.49	52.66	53.34
Microporocity, n=10	42.92±1.66	61.85±3.02	69.99±2.20

[0106] 표 2 및 도 7를 살펴보면, 다공성 세라믹 구조체가 함유하고 있는 마이크로 기공율을 측정하기 위한 방법으로 필라멘트 내부를 γ-mps로 표면 처리한 후 에폭시를 채우고 연마를 한 다음, 주사전자현미경의 BSE(후방산란전자)의 방법으로 이미지를 촬영했다. 밝게 보이는 부분은 세라믹 벽을 나타낸 것이고, 어둡게 보이는 부분은 기공영역을 에폭시로 채운 이미지를 나타낸 것이다. 이후 이미지 J 프로그램을 이용해 에폭시(기공, 빨간색)가 차지하고 있는 부분을 %로 측정한 후 각 10장의 이미지를 이용해 평균 미세 기공율을 측정했다.표 2 및 도 8을 살펴보면, 마이크로 CT를 이용한 매크로 기공율(필라멘트와 필라멘트가 이루는 사이의 기공율)은 기존 설정된 디자인대로 50vol%±5% 를 이루고 있으며, 이미지 J를 이용한 마이크로 기공율(필라멘트가 함유하고 있는 마이크로 기공율)은 초기 피드라드 제조 시 투여된 기공제의 함량에 따라 달라질 수 있음을 나타내고 있다. 그 비율은 초기 기공제 함량에서 크게 벗어나지 않으며. 기공제의 함유량은 10-80%로 제어될 수 있다. 또한 제조된 구조체의 부피와 무게로 계산된 전체 기공율은 최종 80% 이상의 매우 높은 기공율을 포함하는 구조체를 제조할 수 있음을 나타내고 있다.

[0107] 도 9의 나)에, 스캐폴드 기공 크기가 약 500um 정도를 보이고 있으며, 이는 매크로 기공을 나타낸 것으로, 스캐폴드 제작 시 tool path를 조절하면 기공 크기의 제어가 가능하다. 여기에서 나타난 세라믹 필라멘트를 확대한 도 6의 이미지를 보면 마이크로 포어가 동시에 함유되어 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0109] **실험예 6**

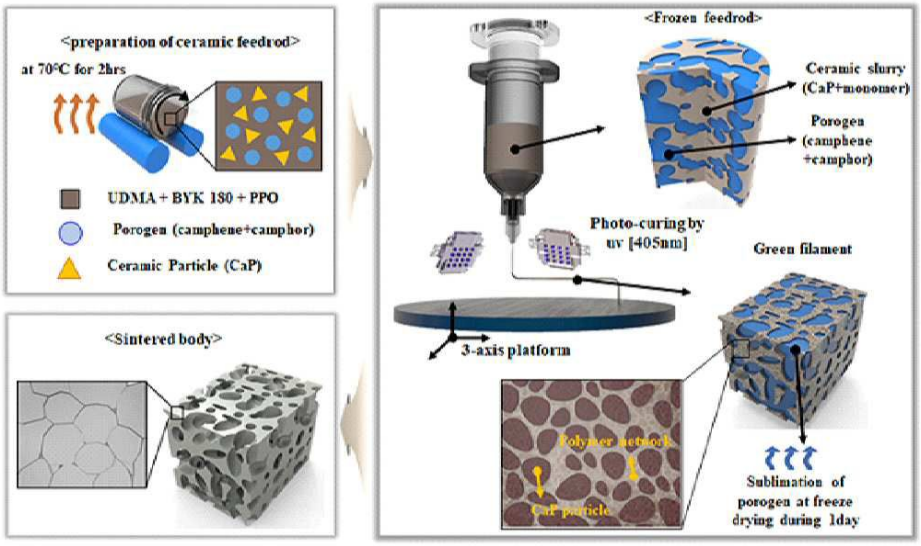
[0110] 본 발명에 따른 3차원 세라믹의 제조방법을 이용하여 정밀하게 제어된 3차원 다공성 세라믹 구조체를 제조하였고, 구체적으로 단순 격자모양 및 스파이럴(spiral) 구조 외에도 3차원의 다공성 세라믹 구조체를 제조하였으며, 그 결과는 도 9 및 도 10에 나타내었다.

[0111] 도 9를 살펴보면, 상기 필라멘트 조성을 이용해 정밀하게 제어된 3차원 다공성 세라믹 스캐폴드를 제조하고, 그 결과를 다음과 같이 나타내었다. (가)에서 제조된 50vol%의 정육면체를 격자모양의 스캐폴드를 제조하고 열처리한 결과 방향에 따라 약 20~30%의 소결수축이 발생되었으며, 형태의 변화 없이 열처리 이후에도 기존의 형상을 잘 유지할 수 있는 것으로 나타났다. (나)에서 필라멘트는 350~400um의 크기로(500um 크기의 필라멘트의 소결수축으로 인한 사이즈 감소), 기공크기(필라멘트와 필라멘트간 거리) 역시 350~400um 크기로 잘 정렬되어 있음을 나타내고 있다. (다)에서 마이크로 CT를 이용해 내부 구조를 확인한 결과 결함없이 필라멘트간 잘 접합되어 정렬되어 있음을 확인할 수 있었고, 기공제를 제외한 필라멘트의 매크로기공율 또한 약 50-53%로 정교하게 배열되어 있음을 나타냈다. (라)에서는 필라멘트간 상호 우수하게 접합되어 있음을 나타내고 있다.

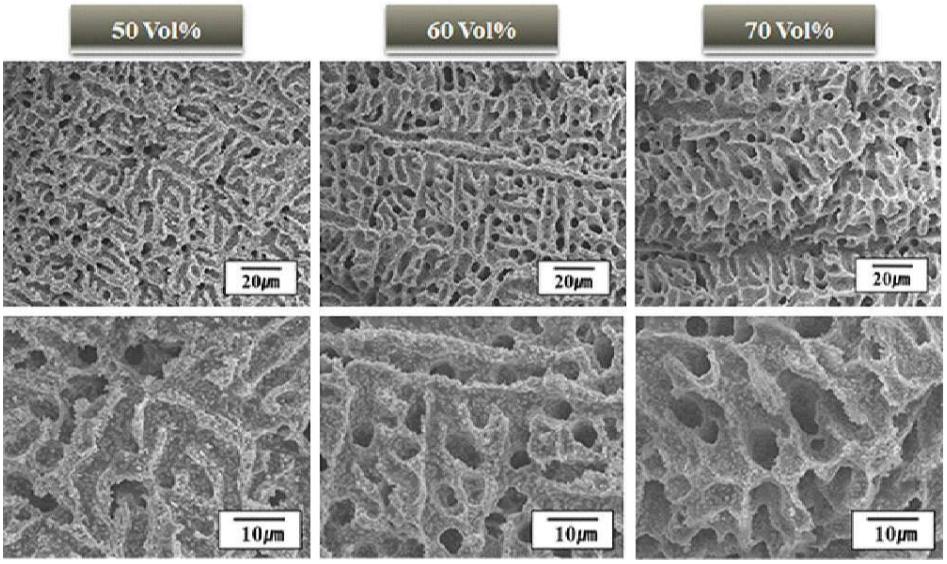
[0112] 도 10을 살펴보면, 본 기술을 이용한 제조방법으로 단순 격자모양 및 spiral 구조 이외에도 실형상의 3차원 다공성 세라믹 구조체를 제조할 수 있음을 나타낸다. 안정된 구조의 벌집(honey comb) 형태의 구현이 정교하게 제조할 수 있으며, 속은 비어 있고 바깥은 치밀하게 둘러싸고 있는 이중구조 역시 형태의 무너짐 없이 의도한 디자인을 잘 반영할 수 있음을 보여주고 있다. 이는 기공 구조를 가지는 기존의 3D 플라팅 기술과 비교해 보다 복잡한 형상이 자유롭게 제조될 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

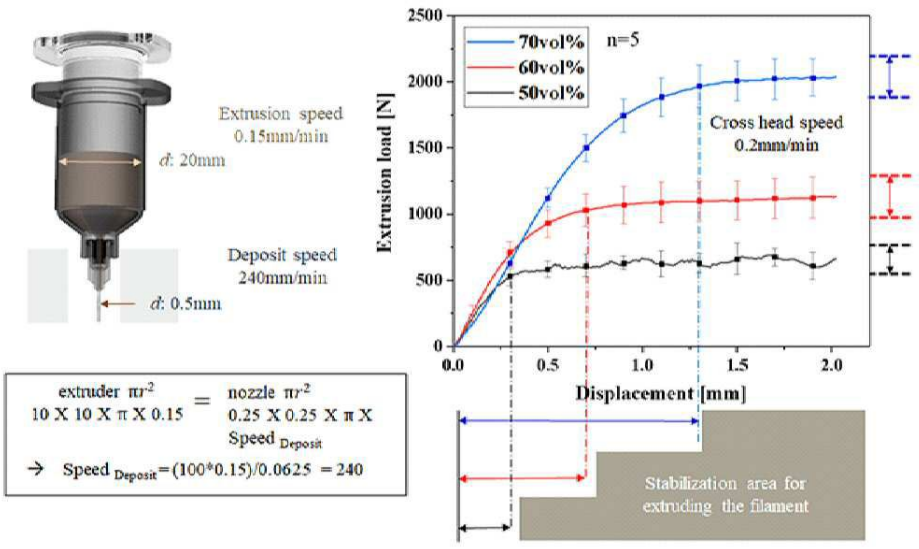
도면1



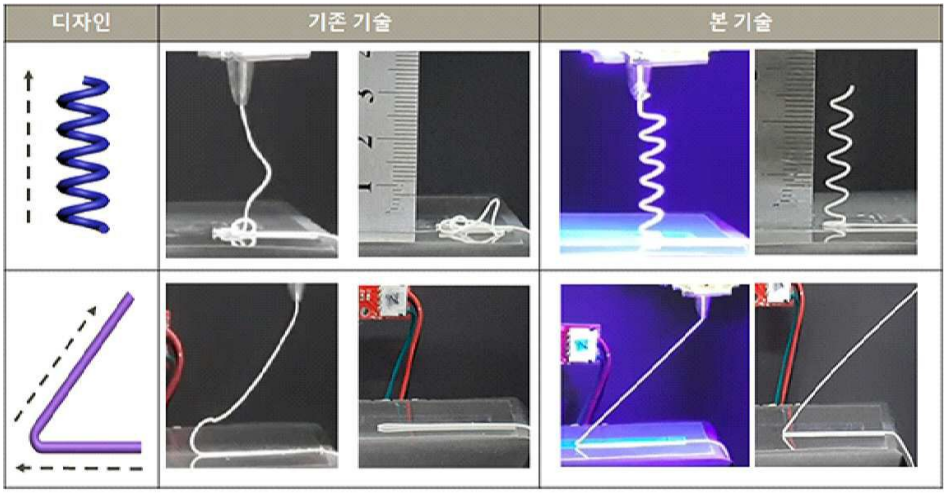
도면2


50 Vol%
60 Vol%
70 Vol%
20μm
20μm
20μm
10μm
10μm
10μm

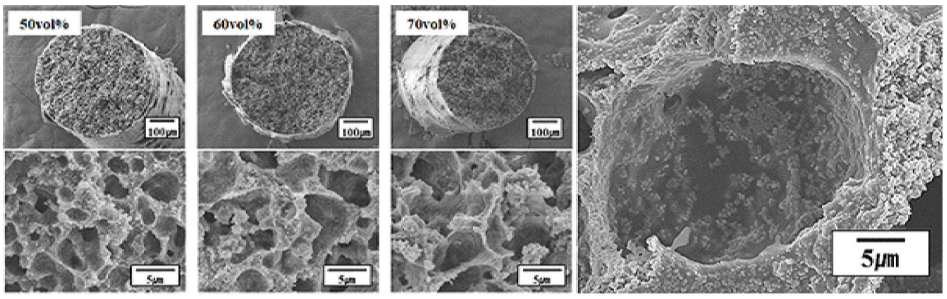
도면3


Extrusion speed
0.15mm/min
d: 20mm
Deposit speed
240mm/min
d: 0.5mm
extruder πr-2
10 X 10 X π X 0.15
=
nozzle πr-2
0.25 X 0.25 X π X
Speed Deposit
→ Speed Deposit=(100*0.15)/0.0625 =240
70vol%
60vol%
50vol%
n=5
Cross head speed
0.2mm/min
Extrusion load [N]
Displacement [mm]
Stabilization area for
extruding the filament

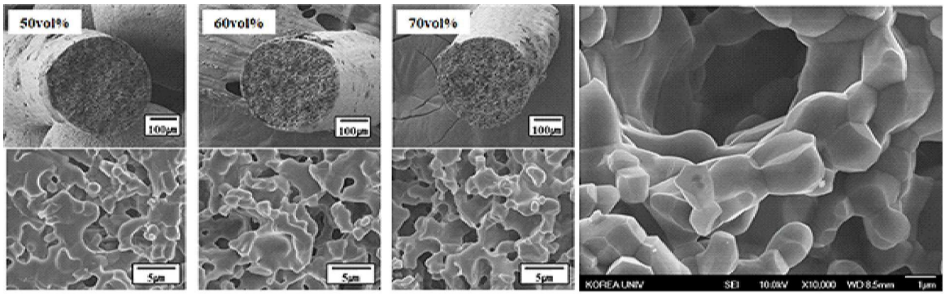
도면4


디자인
기존 기술
본 기술

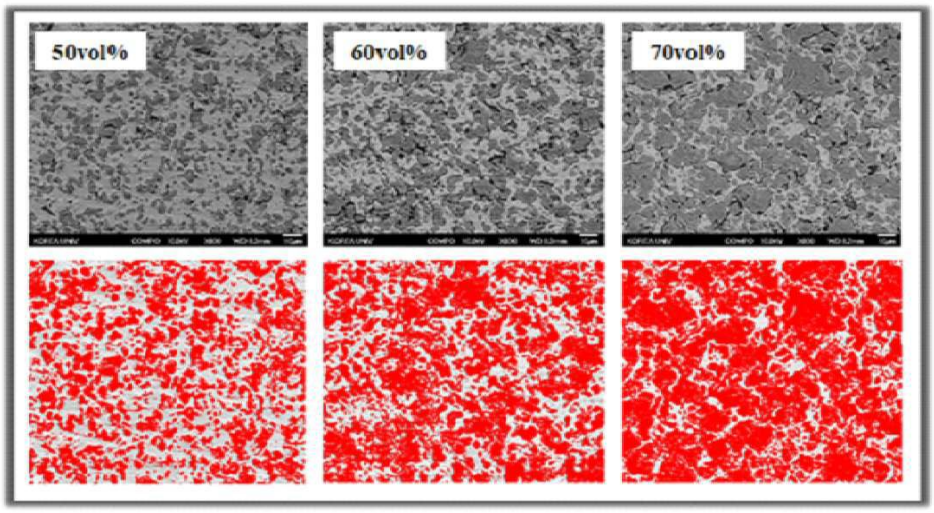
도면5


50vol%
60vol%
70vol%
100μm
5μm

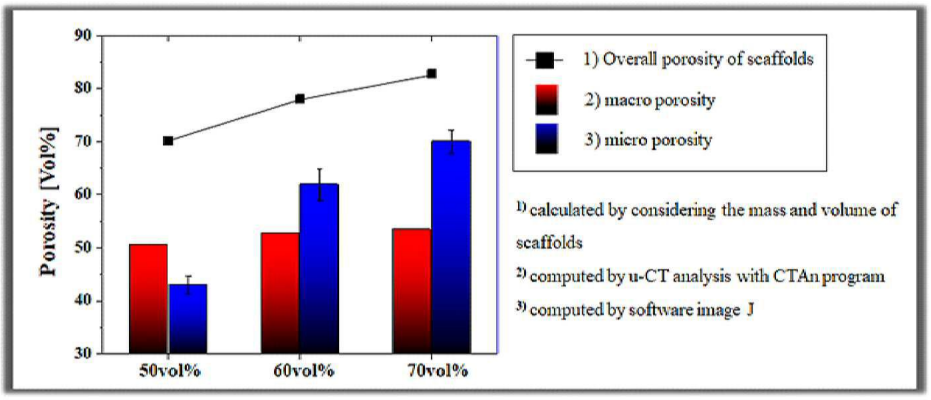
도면6


50vol%
60vol%
70vol%
100μm
5μm
KOREA UNIV

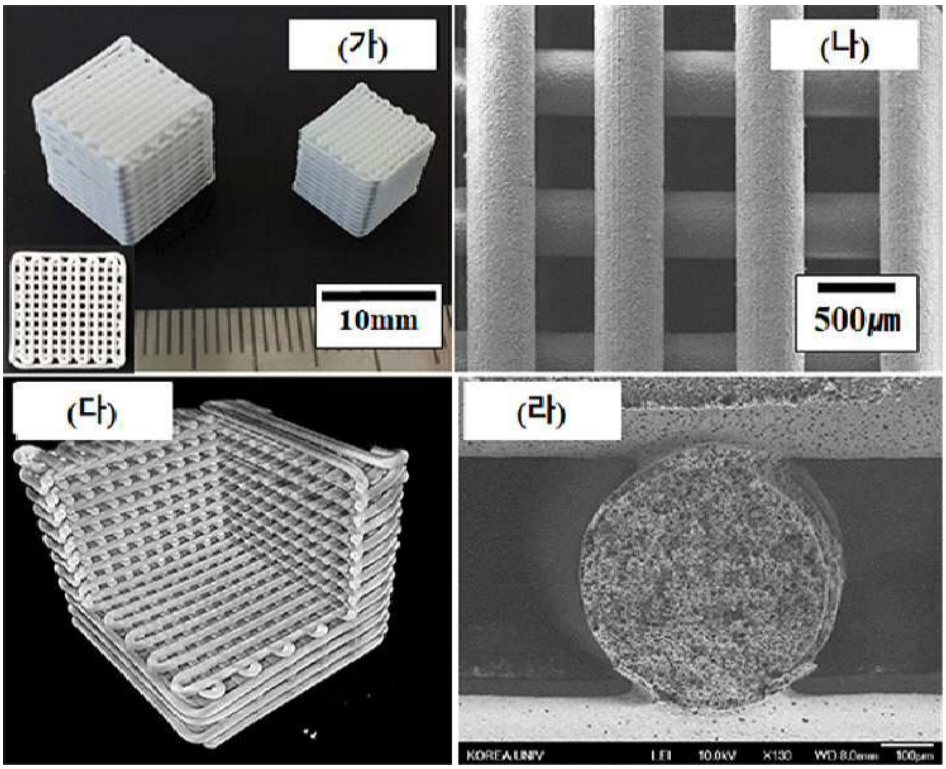
도면7


50vol%
60vol%
70vol%

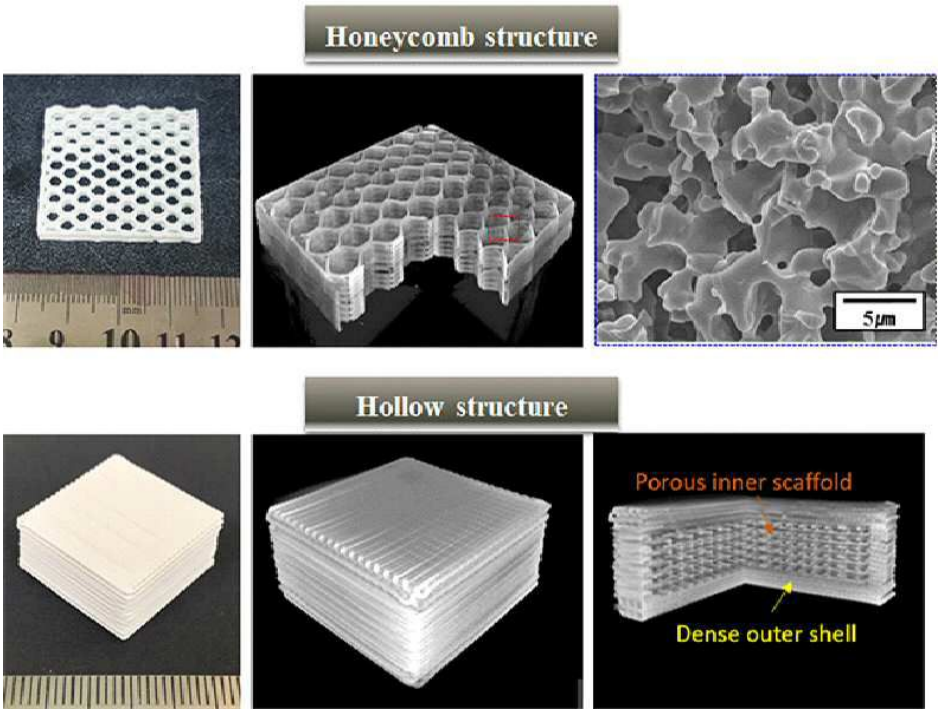
도면8


Porosity [Vol%]
90
80
70
60
50
40
30
50vol%
60vol%
70vol%
1) Overall porosity of scaffolds
2) macro porosity
3) micro porosity
1) calculated by considering the mass and volume of scaffolds
2) computed by u-CT analysis with CTAn program
3) computed by software image J

도면9


(가)
10mm
(나)
500μm
(다)
(라)

도면10


Honeycomb structure
5μm
Hollow structure
Porous inner scaffold
Dense outer shell