

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0062834

(43) 공개일자 2024년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B28B 1/00 (2006.01) A61C 13/00 (2017.01)
B33Y 10/00 (2015.01) B33Y 70/00 (2020.01)
C04B 35/48 (2006.01) C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B28B 1/001 (2013.01)
A61C 13/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0144805

(22) 출원일자 2022년11월02일

심사청구일자 2022년11월02일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

고영학

서울특별시 강남구 개포로 264 (개포동, 개포 래미안 포레스트) 128동 904호

김규남

서울특별시 성북구 고려대로 44(안암동3가) 507호

최규빈

서울특별시 성북구 고려대로13길 18-23(안암동2가) 301호

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 11 항

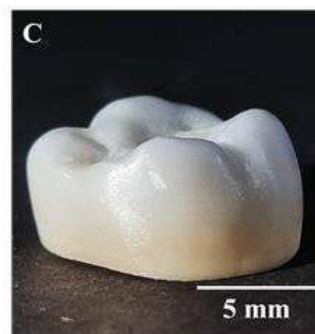
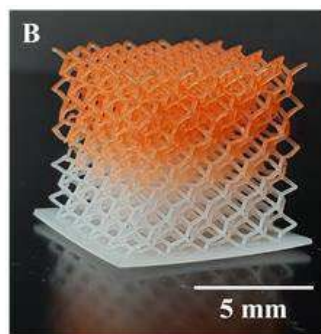
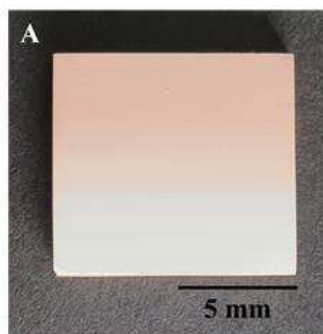
(54) 발명의 명칭 고투광성의 연속적 조성 변화를 가지는 지르코니아 세라믹의 제조를 위한 광경화 기반 DLP 3D 프린팅 기술

(57) 요약

본 발명은 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 지지체에 관한 것이다.

조성 최적화를 통해 확립한 이중 색조의 슬러리 조성물을 제조하고, 각 슬러리 조성물의 광경화능을 탐색하여 프린팅 조건에 따른 최적의 광경화 조건을 설정하며, 연속적으로 조성이 변하는 3D 프린팅 과정에서 광경화 시간 조절에 따른 광경화 및 경화 두께 조절을 통해 높은 정밀도를 가지는 지르코니아 지지체를 제조할 수 있다.

대표도 - 도16



(52) CPC특허분류

B33Y 10/00 (2013.01)
B33Y 70/00 (2023.05)
C04B 35/48 (2013.01)
C04B 35/62625 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
C04B 2235/5436 (2013.01)
C04B 2235/6025 (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

명세서

청구범위

청구항 1

두 개의 소재 공급부에서 각각 공급되는 이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물을 소재 혼합부에서 혼합하는 단계;

상기 소재 혼합부에서 혼합된 혼합 슬러리 조성물을 토출부에서 압출하고, 광경화하여 구조물을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 구조물을 열처리하여 지르코니아 지지체를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물은 프로그램화된 함량으로 혼합되며,

상기 이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물은 각각 평균 입도가 0.1 내지 30.0 μm 인 지르코니아 분말을 포함하는 경사기능형 지지체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물은 각각 지르코니아 분말 80 내지 90 중량%; 광경화성 모노머 5 내지 10 중량%, 희석제 2 내지 6 중량%, 분산제 0.5 내지 4 중량%, 및 광경화 개시제 0.01 내지 0.5 중량%를 포함하는 것인 경사기능형 지지체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물에서 지르코니아 분말의 부피는 각각 45 내지 55 부피%인 경사기능형 지지체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

하나의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물에서 지르코니아 분말은 백색 지르코니아 분말을 포함하고,

다른 하나의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물에서 지르코니아 분말은 백색 지르코니아 분말 및 유색 지르코니아 분말을 포함하는 것인 경사기능형 지지체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

지르코니아 분말은 평균 입도가 40 내지 50 μm 인 지르코니아 시작 분말을 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 하소하는 단계; 및 분쇄하는 단계를 통해 제조된 전처리된 지르코니아 분말인 경사기능형 지지체의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

전처리된 지르코니아 분말은 평균 입도가 0.1 내지 1.0 μm 인 지르코니아 분말 및 평균 입도가 10 내지 30 μm 인 지르코니아 분말을 포함하는 것인 경사기능형 지지체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

구조물을 제조하는 단계는 혼합 슬러리 조성물을 토출하여 제1 도포층을 형성하는 단계;

상기 제1 도포층에 광을 조사하여 프로그램화된 형상으로 광경화된 제1 성형층을 형성하는 단계;

상기 제1 성형층에 혼합 슬러리 조성물을 토출하여 제2 도포층을 형성하는 단계;

상기 제2 도포층에 광을 조사하여 프로그램화된 형상으로 광경화된 제2 성형층을 형성하는 단계; 및

상기 도포층을 형성하는 단계와 성형층을 형성하는 단계를 반복적으로 수행하여 Z 축으로 적층된 구조물을 형성하는 단계를 포함하는 것인 경사기능형 지지체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

닥터 블레이드를 이용하여 균일한 도포층을 형성하는 것인 경사기능형 지지체의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

도포층을 형성하는 단계들에서 토출되는 혼합 슬러리 조성물의 조성에 따라 광경화 시간을 다르게 수행하며,

성형층을 제조하는 단계들에서 프로그램화된 형상과 제조된 광경화된 성형층의 두께 오차는 10% 이하인 것인 경사기능형 지지체의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

프로그램화된 형상은 슬러리 조성물의 X축과 Y축의 광경화에 따른 수축률을 보정한 것인 경사기능형 지지체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

지르코니아 지지체를 제조하는 단계에서 열처리는 250 내지 600℃에서 1 내지 40 시간 동안 1차 열처리(탈지)를 수행한 후, 600 내지 1,700℃에서 1 내지 10 시간 동안 2차 열처리(소결)를 수행하는 것인 경사기능형 지지체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고투광성의 연속적 조성 변화를 가지는 지르코니아 세라믹의 제조를 위한 광경화 기반 DLP 3D 프린팅 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 지르코니아는 높은 기계적 물성치 및 생물학적 안정성, 자연 치아(이하, 자연치)와 유사한 광학적 성질로 인해 치의학 분야에서 치아 보철물로 많이 사용되고 있다. 지르코니아는 3 가지 동질이상을 가지고, 단사정계(monoclinic), 정방정계(tetragonal), 입방형(cubic) 상을 함유하며, 자연적으로 순수 지르코니아는 상온에서 단사정계 상을 보인다. 하지만, 이트리아(yttria), 세리아(ceria), 칼슘(calcium) 등의 상안정제의 일부 첨가를 통해 인위적으로 상온에서 다른 상을 함유하게 유도할 수 있으며, 정방정계 상으로 이루어진 지르코니아를 준안정화 지르코니아(tetragonal zirconia polycrystal, TZP)라고 한다. TZP의 3점 굴곡 강도는 보통 900~1200 MPa 이고, 파절 시 균열이 이동하며, 미세구조에 힘을 가하면 정방정계 상이 단사정계 상으로 변하고, 4% 부피 팽창을 수반하는 상변이 강화 매커니즘(transformation toughening mechanism)을 보인다[참고문헌 1]. 이 과정에서 힘의 분산 및 부피 팽창으로 균열의 지속을 막아 지르코니아는 굉장히 높은 강도 및 인성을 가진다. 또한, 90년대부터 지르코니아의 비-세포독성(non-cytotoxicity) 및 생체적합성에 관련된 실험이 많이 이루어져 세포 및 임상 실험에서 지르코니아의 식립 시 적은 염증 반응을 보이며 높은 생체적합성에 대한 연구가 보고되었다[참고문헌 2]. 마지막으로, TZP의 경우 정방정계 상의 지르코니아는 복굴절을 보이기에 투광도가 일반적으로 자연치에 비해 낮으나, 등방성 구조를 보이는 입방형 상이 지르코니아에 함유된 부분안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ)의 경우 정방정계 상의 복굴절에 의한 빛의 산란이 적어짐과 동시에, 입방형 상은 일반적으로 정방정계 상보다 큰 결정립 크기를 보이기에, 결정립계에서의 산란이 줄어들어 향상된 투과율을 보인다. 따라서, PSZ는 사람의 자연치와 유사한 색상 및 투과율 및 높은 강도를 보여 치의학 분야에서 많이 사용되고 있다.

[0004] 일반적으로 지르코니아를 치아 보철물로 사용하기 위해, computer aided design/computer aided manufacturing(CAD/CAM) machining 방법을 사용하고 있다. 이 방식은 절삭 공구를 장착한 기계를 사용해 3D 디자인에 해당하는 공구경로(toolpath)에 따라 절삭 공구가 이동하며 가공하는 방식으로, 절삭 가공(subtractive manufacturing)이라고도 불린다. 주로 가소결 및 최종 소결된 실린더 형태의 지르코니아 블록을 사용해 가공하며, 이 가공 방식은 높은 정밀도 및 반복 신뢰도 및 제작 시 자유도(degree of freedom)를 가져 다양한 형상을 제작할 수 있다. 하지만, 해당 방식의 경우 가공 과정에서 지르코니아의 높은 경도로 인해 공구의 마모가 심하게 일어나며, 절삭 과정에서 지르코니아 소재에 미세균열이 생성돼 최종 제품의 물성을 저하시키는 원인이 된다. 동시에 균열의 생성 및 진행으로 인해 정방정계 상이 단사정계 상으로 변환되게 된다. 또한, subtractive 방식의 공정 자체가 절삭 방식이기에, 30% 이하의 낮은 수율을 가진다[참고문헌 3]. 또한, 일반적으로 하나의 재료 및 색상의 보철물만 제작할 수 있어 최종 제품이 자연치에 비해 심미성이 떨어진다는 한계점이 명확하게 존재한다. 이를 해결하기 위해 멀티레이어 지르코니아 블록이 개발되었다. 멀티레이어 블록은 서로 다른 색조 및 투과율을 가지는 지르코니아를 적층해 블록으로 만든 것으로, 자연치의 색조 및 투과율 변화를 효과적으로 모사할 수 있는 장점이 있으나, CAD/CAM machining 방식을 사용해 제작하는 공정으로 인해 해당 절삭 방식의 한계점을 동일하게 가진다.

[0006] 3D 프린팅 기술의 대두 이후 지르코니아를 3D 프린팅하는 기술에 대한 관심이 크게 증가하고 있으며, 80년대 초반에 등장한 이 기술은 3D 모델을 여러 방식(적층 방향에 따라 슬라이싱 혹은 toolpath 생성)으로 정밀하게 구현할 수 있는 장점이 있다. Additive manufacturing(AM) 이라고 불리는 3D 프린팅 기술은 개발 이래 selective laser melting/sintering, stereolithography, fused deposition modeling, fused filament fabrication 등 여러 적층 방식으로 개발되었다. 그 중 digital light processing(DLP) 기술은 광경화성 소재와 자외선의 노광을 통해 액상 슬러리를 광중합해 고화하는 3D 프린팅 기술로, 여러 장점이 존재한다. 자외선 노광이 이루어지는 DLP 엔진(프로젝터)의 경우 내장되어 있는 digital mirror device(DMD) 칩의 높은 집적도로 인해 픽셀 단위로 자외선이 조사될 수 있기 때문에 다른 AM 공정과 비교해 높은 정밀도를 보인다. 또한, 3D 프린팅의 장점인 여러 복잡 형상을 구현할 수 있는 디자인 자유도를 가지고, 3D 모델을 적층 방향으로 한 층씩 자른 이미지를 자외선으로 투영하기 때문에 빠른 형상 제작 시간을 보이며, 슬러리에 탑재된 광경화성 모노머가 광중합되는 공정 원리에 따라 다양한 물질을 탑재할 수 있는 장점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 기존의 DLP 프린팅 공정을 이용해 지르코니아 치아 보철물을 제작하는 기술은 단일 소재를 사용하고, 다중 소재 및 연속적으로 조성이 변하는 경사기능형 지지체를 제작하는 것이 어려워 기술적 한계가 존재한다. 단일 소재를 사용하는 지르코니아 3D 프린팅과 관련한 기존 연구들은 지지체의 강도, 정밀도, 투과율의 향상에 집중해 왔으며, 이 경우, 단일 소재의 특성상 지르코니아 인공치의 식립에 있어 주변 자연치와의 심미적 위화감이 형성될 수 있다. 자연치는 상대적으로 하얗고 투과율이 높은 법랑질(enamel)과 상대적으로 노랗고 투과율이 낮은 상아질(dentin)로 구성되어 있으며, 법랑질에서부터 상아질로 갈수록 색조 및 투과율이 점진적으로 변화하므로[참고 문헌 4], 자연치를 모방하기 위해서는 두 가지 색조의 지르코니아 슬러리 조성물 및 연속적 조성 변화를 줄 수 있는 3D 프린팅 기술이 필요하다. 그리고, 두 슬러리 조성물은 서로 유사한 점성 및 광경화성을 보여야 균일한 3D 프린팅이 가능하다.
- [0009] 그러나, 상대적으로 노란색을 띄는 조성의 슬러리 조성물의 경우 분말 내부의 염료로 인해 광경화능이 저해되는 현상을 보이고, 하얀 색을 띄는 조성의 슬러리 조성물과 조성이 변하는 3D 프린팅 기술에 적용할 경우 광경화능의 차이로 인해 프린팅 과정에서 서로 균일하지 않은 형상 구현이 될 우려가 있으며, 높은 정밀도를 확보하기 어렵다는 한계점이 존재한다. 따라서, 연속적으로 조성이 변하는 3D 프린팅 기술과 동시에 광경화 조건이 연속적으로 변하는 기술이 필요하며, 해당 기술을 통해 조성 변화에도 불구하고 균일한 광경화 깊이 및 산란으로 인한 광경화를 조절할 수 있다.
- [0010] 이에, 본 발명에서는 이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물의 혼합 비율에 해당하는 광경화 조건을 3D 프린팅이 이루어지는 층마다 조절해, 높은 정밀도를 가지는 3D 지르코니아 경사기능형 프린팅 기술을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 두 개의 소재 공급부에서 각각 공급되는 이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물을 소재 혼합부에서 혼합하는 단계;
- [0013] 상기 소재 혼합부에서 혼합된 혼합 슬러리 조성물을 토출부에서 압출하고, 광경화하여 구조물을 제조하는 단계; 및
- [0014] 상기 제조된 구조물을 열처리하여 지르코니아 지지체를 제조하는 단계를 포함하고,
- [0015] 상기 이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물은 프로그램화된 함량으로 혼합되며,
- [0016] 상기 이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물은 각각 평균 입도가 0.1 내지 30.0 μm 인 지르코니아 분말을 포함하는 경사기능형 지지체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에서는 광경화성 모노머, 희석제, 분산제 및 광경화 개시제의 조성을 최적화함과 동시에, 상용화된 웨이드 가이드에 해당하는 지르코니아 색조를 구현하는 분말 혼합 비율을 통해 이종 색조를 가지는 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물을 제조할 수 있다. 또한, 슬러리 조성물의 조성 최적화를 통해 슬러리 조성물들 간의 유변학적 거동을 유사하게 조절할 수 있고, 지르코니아 세라믹의 고함량으로 인한 높은 강도 및 투과율을 확보할 수 있다. 또한, 3D 프린팅 과정에서 색조 및 조성의 연속적 변화에도 층간 박리 및 결함이 일어나지 않는 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물을 제조할 수 있다.
- [0019] 본 발명에서는 이종의 슬러리 조성물이 서로 혼합될 수 있는 비율을 임의대로 설정 가능해 적층 과정에서의 조성 변화 비율을 조절할 수 있다. 또한, 슬러리 조성물의 광경화 조건 탐구를 통해 3D 프린팅 전공정에서 균일한 광경화 깊이를 얻을 수 있어 박리 현상을 방지할 수 있으며, 균일한 광경화도를 확보할 수 있어 적층 과정에서 조성 변화에도 불구하고 높은 형상 구현능을 가지는 3D 모델 제작이 가능하다.

- [0020] 본 발명에서는 이종의 슬러리 조성물의 최종 소결 색상을 색상 좌표계로 변환할 수 있으므로, 11개, 혹은 그 이상 또는 이하로 구성된 ‘서브그룹’에서 정해진 혼합비로 토출된 슬러리 조성물의 최종 소결 색상을 색상 좌표계 결과를 통해 예측 가능하며, 적층해야 하는 위치에 디자인에 따른 색조의 구현이 가능하다.
- [0021] 본 발명에서는 고함량의 지르코니아 분말 함량과 상대적으로 높지 않은 슬러리의 점도, 강한 층간 결합력과 제어된 열처리 기술로 뒤틀림, 크랙과 같은 결함이 없는 지르코니아 지지체를 얻을 수 있으며, 높은 밀도 및 낮은 기공률을 확보할 수 있어 3-unit 덴탈 브릿지에 사용이 가능할 정도의 균일하고 높은 굴곡 강도[참고문헌 5] 및 높은 투과율을 확보할 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명에서는 이종의 슬러리 조성물의 혼합 비율에 따른 광경화 시간 조절에 따라, 조성 변화와 관계 없이 유사한 형상 정밀도를 확보할 수 있어 높은 마진 및 내면 적합도를 가지는 지르코니아 인공 치아를 제작할 수 있다. 또한, 혼합 비율 조절에 따라 개개인에게 색조 맞춤형 인공치아를 제공할 수 있으며, 해당 기술을 활용하여 다양한 산업 및 예술 분야에 활용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 시작 지르코니아 시작 분말 및 전처리된 지르코니아 분말의 입도 평가를 나타낸다.
- 도 2는 지르코니아 시작 분말 및 전처리된 지르코니아 분말의 형상을 나타낸다.
- 도 3은 A0 및 A3 슬러리 조성물의 유변학적 거동을 나타낸다.
- 도 4는 A0, A3 및 A0+A3(비율: 1:1) 슬러리 조성물의 광경화 깊이 및 광민감도 결과를 나타낸다.
- 도 5는 A0, A3 및 A0+A3(비율: 1:1) 슬러리 조성물의 노광 조건에 따른 광경화도 결과를 나타낸다.
- 도 6은 3D 프린팅으로 제작된 지르코니아 구조물의 파단면 미세구조를 나타낸다.
- 도 7은 A0, A3 및 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 지지체의 선형 수축률을 나타낸다.
- 도 8은 3D 프린팅으로 제작된 지르코니아 지지체의 파단면 미세구조를 나타낸다.
- 도 9는 3D 프린팅으로 제작된 지르코니아 지지체의 표면 결정립 미세구조를 나타낸다.
- 도 10은 제작된 지르코니아 지지체의 XRD 평가 결과를 나타낸다.
- 도 11은 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 지지체의 3점 굴곡 강도 및 베이불 분포를 나타낸다.
- 도 12는 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 지지체의 피로 시험 평가를 나타낸다.
- 도 13은 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 지지체의 색상 평가를 나타낸다.
- 도 14는 제작된 지르코니아 지지체의 분광 투과율 및 간접 투과율 결과를 나타낸다.
- 도 15는 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 인공 치아의 마진, 내면 적합도 결과를 나타낸다.
- 도 16은 DLP 3D 프린팅 기법으로 제작된 연속적으로 조성이 변하는 지지체를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명은 두 개의 소재 공급부에서 각각 공급되는 이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물을 소재 혼합부에서 혼합하는 단계;
- [0026] 상기 소재 혼합부에서 혼합된 혼합 슬러리 조성물을 토출부에서 압출하고, 광경화하여 구조물을 제조하는 단계; 및
- [0027] 상기 제조된 구조물을 열처리하여 지르코니아 지지체를 제조하는 단계를 포함하는 경사기능형 지지체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명에서는 상기 제조 방법에 의해 경사기능형 지지체를 제조함으로써, 연속적으로 조성이 변하는 독특한 경사기능형 구조를 가지는 지르코니아 지지체를 제조할 수 있다.

- [0030] 이하, 본 발명의 경사기능형 지지체의 제조 방법을 보다 상세하게 설명한다.
- [0031] 본 발명에서 “경사기능형 지지체”는 지지체의 일방향을 기준으로, 상기 지지체를 구성하는 주요 성분, 즉, 세라믹의 종류 및/또는 함량이 연속적으로 달라지는 경사 구조를 이루는 것을 의미한다. 본 발명에서 상기 경사 구조는 지르코니아 분말에 의해 색조가 달라지는 것을 의미할 수 있다. 이때, 일방향은 지지체의 제조시(3D 프린팅시)의 적층 방향(z 방향), 즉, 높이 방향을 의미할 수 있다.
- [0032] 본 발명에서는 “경사기능형”을 연속적으로 조성이 변하는 것”으로 표현할 수 있으며, 제조 단계에 따라 연속적으로 조성이 변하는 그룹, 구조물, 지르코니아 지지체 등으로 표현할 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명에서 “구조물”은 3D 프린팅에 의해 제조되는 성형체를 의미할 수 있다. 또한 상기 구조물(성형체)을 소결할 경우 지지체 또는 소결체라 표현할 수 있다.
- [0034] 본 발명은 3D 프린터를 이용하여 경사기능형 성형체를 제조할 수 있다. 이러한 3D 프린터는 당업계에서 사용되는 3D 프린터를 제한없이 사용할 수 있으며, 구체적으로 DLP 3D 프린팅 기술을 이용할 수 있다.
- [0035] 본 발명은 경사기능형 지지체를 제조하기 위하여, 상기 3D 프린터와 함께 이중소재 혼합 시스템을 사용할 수 있다. 상기 이중소재 혼합 시스템은 두 개의 소재 공급부, 상기 소재 공급부와 연결되어 있는 소재 혼합부 및 상기 소재 혼합부와 연결되어 있는 토출부로 구성될 수 있다.
- [0036] 일 구체예에서, 소재 공급부에는 3D 프린팅에 사용되는 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물(이하, 슬러리 조성물)이 저장된다. 상기 두 개의 소재 공급부에 저장되는 슬러리 조성물 각각은 서로 다른 종류의 조성물 성분 및 함량을 가질 수 있다.
- [0037] 일 구체예에서, 소재 혼합부는 두 개의 소재 공급부에서 각각 공급되는 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물의 혼합이 이루어진다. 상기 소재 공급부에서 공급되는 슬러리 조성물은 미리 프로그램화된 설정에 따라 공급될 수 있다. 구체적으로, 슬러리 조성물은 미리 프로그램화된 설정에 따라 압축공기의 압력 또는 모터를 통한 이송시스템의 제어를 통해 상기 소재 혼합부로 공급되는 공급량이 제어될 수 있다. 상기 소재 혼합부에서는 두 개의 슬러리 조성물이 혼합되므로, 그 혼합 비율에 따라 하나의 지지체에서 경사기능형을 가지는 구조물을 제조할 수 있다.
- [0038] 또한, 일 구체예에서, 토출부에서는 상기 소재 혼합부에서 혼합된 혼합 슬러리 조성물이 토출될 수 있다. 상기 토출부에서 토출되는 혼합 슬러리 조성물 각각은 서로 상이한 조성을 가지며, 구체적으로 후술할 지르코니아 분말의 종류 차이에 의해 서로 다른 색조를 가질 수 있다. 본 발명에서는 하나의 도포층을 형성하기 위해 토출부에서 토출되는 슬러리 조성물을 서브그룹으로 표현할 수 있다. 지지체의 크기 및 구현하고자 하는 지르코니아 색조 형상에 따라 3 내지 20 개의 서브그룹, 구체적으로 5 내지 12의 서브그룹을 사용할 수 있다.
- [0040] 본 발명은 전술한 이중소재 혼합 시스템 및 3D 프린터를 통해 이중의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물을 사용하여 경사기능형 지지체를 제조할 수 있다.
- [0041] 본 발명에서는 이중의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물을 제1 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물(또는 제1 슬러리 조성물) 및 제2 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물(또는 제2 슬러리 조성물)로 표현할 수 있다.
- [0042] 일 구체예에서, 제1 슬러리 조성물 및 제2 슬러리 조성물은 유사한 점도를 가질 수 있으며, 점도의 차이는 10% 이하, 또는 5%이하일 수 있다. 두 슬러리 조성물이 유사한 점도를 가짐으로써, 슬러리 조성물이 서로 균일하게 혼합되어 프린팅이 이루어지는 플랫폼 위로 압출될 수 있으며, 압출 후 닥터 블레이드로 플랫폼에 도포될 시 얇은 균일한 층이 형성될 수 있다.
- [0043] 본 발명에서 제1 및 제2 슬러리 조성물은 각각 지르코니아 분말을 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명에서, 제1 및 제2 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물은 각각 지르코니아 분말 80 내지 90 중량%; 광경화성 모노머 5 내지 10 중량%, 희석제 2 내지 6 중량%, 분산제 0.5 내지 4 중량%, 및 광경화 개시제 0.01 내지 0.5 중량%를 포함할 수 있다.
- [0045] 이하, 지르코니아 분말, 광경화성 모노머, 희석제, 분산제 및 광경화 개시제에 대한 설명은 달리 설명이 없는한 제1 및 제2 슬러리 조성물에 공통적으로 적용될 수 있다.
- [0046] 일 구체예에서, 지르코니아 분말은 높은 기계적 물성치 및 생물학적 안정성, 자연치와 유사한 광학적 성질을 가

지므로, 인공치로 사용될 수 있다.

- [0047] 상기 지르코니아 분말의 함량은 슬러리 조성물 전체 중량 대비 80 내지 90 중량%일 수 있으며, 부피는 슬러리 조성물을 기준으로 45 내지 55 부피%, 또는 48 내지 52 부피%일 수 있다. 상기 부피에서 슬러리 조성물을 블레이드로 도포시 안정적이며 얇은 슬러리 도포가 가능하고, 전단율을 최소화하여 균일한 층을 유지하여 지지체의 제조안정성을 증대할 뿐만 아니라, 충분한 강도를 나타내며 미세구조에서도 치밀화가 잘 이루어질 수 있다.
- [0048] 상기 지르코니아 분말은 인공치를 위한 셰이드 가이드의 색조에 맞추기 위하여, 백색 지르코니아 및 유색 지르코니아 분말 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0049] 구체적으로, 제1 슬러리 조성물에서 지르코니아 분말은 백색 지르코니아 분말을 포함할 수 있다. 또한, 제2 슬러리 조성물에서 지르코니아 분말은 백색 지르코니아 분말 및 유색 지르코니아 분말을 포함할 수 있다. 이러한 두 슬러리 조성물은 연속적인 비율로 다양하게 혼합되어 경사기능형의 색조를 구현할 수 있다.
- [0050] 상기 백색 지르코니아 분말은 지르코니아 내에 이트리아를 3 내지 6 mol%, 바람직하게는 4 내지 5.5 mol%로 포함함으로써 슬러리 조성물의 소결 시 투광도를 증대시킬 수 있다. 이러한 백색 지르코니아 분말의 종류는 특별히 제한되지 않으며, ZPEX4일 수 있다.
- [0051] 또한, 유색 지르코니아 분말은 자연치의 색조를 모사할 수 있는 분말로서, 노란색을 띄는 분말 및/또는 분홍색을 띄는 분말을 포함할 수 있다. 상기 유색 지르코니아 분말은 Fe_2O_3 , Er_2O_3 을 포함함으로써 분말에 색조를 구현할 수 있다. 또한, 유색 지르코니아 분말은 지르코니아 내에 이트리아를 포함할 수 있으며, 그 함량은 3 내지 6 mol%, 바람직하게는 4 내지 5.5 mol%일 수 있다. 이러한 유색 분말의 종류는 특별히 제한되지 않으며, ZPEX4 Yellow 및 ZPEX Pink 분말을 사용할 수 있다. 상기 유색 분말은 소결 후 자연치와 유사한 색상을 확보할 수 있다.
- [0052] 본 발명에서는 이중혼합 시스템을 통해 제1 슬러리 조성물 및 제2 슬러리 조성물이 연속적이고 다양한 비율로 혼합된 혼합 슬러리 조성물을 제공하며, 이를 3D 프린팅하여 경사기능 구조를 가지는 구조물을 제조할 수 있다. 3D 프린팅시 이중혼합 시스템에서 토출되는 서브그룹의 개수는 목적하는 지지체의 크기 및 용도에 따라 달라질 수 있으며, 3 내지 20 개의 서브그룹, 또는 5 내지 12개의 서브그룹이 사용될 수 있다. 즉, 지지체의 제조시 3 내지 20 개, 또는 5 내지 12 개의 혼합 슬러리 조성물이 적용될 수 있다.
- [0053] 일 구체예에서, 지르코니아 분말의 평균 입도는 0.1 내지 30.0 μm 일 수 있다.
- [0054] 일 구체예에서, 지르코니아 분말은 전처리된 지르코니아 분말일 수 있으며, 상기 전처리는 평균 입도가 40 내지 50 μm 인 지르코니아 시작 분말을 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 하소하는 단계; 및 분쇄하는 단계를 통해 수행할 수 있다. 상기 전처리된 지르코니아 분말은 표면에 유기바인더가 제거되어 빛 반사 등의 문제가 없고 광경화성 모노머와의 분산성이 우수하여 3D 프린팅에 사용가능하다.
- [0055] 시중에서 시판되는 일반적인 지르코니아 분말(시작 분말)은 40 내지 50 μm 의 평균 입도를 가지며, 유기 바인더가 일정량 함유되어 있다. 따라서, 전처리 과정이 필요하다. 본 발명에서는 지르코니아 시작 분말을 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온해 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 1 시간동안 하소할 수 있다. 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 유색 분말을 하소할 경우, 분말 내 Fe_2O_3 등의 산화로 인해 노란색 색조를 가지던 분말이 주황색으로 변화해 광경화능이 저하될 수 있으므로 하소 온도를 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0056] 또한, 하소된 지르코니아 분말을 분쇄하여 지르코니아 분말의 입도를 0.1 내지 30.0 μm 로 조절할 수 있다. 상기 와 같은 입자 크기를 가짐으로써 지지체의 제조시 결함 또는 기공이 없어 강도 및 투광도가 우수할 수 있다.
- [0057] 상기 분쇄는 볼밀링을 통해 수행할 수 있으며, 24 내지 50 시간, 24 내지 40 시간 또는 24 내지 30 시간 동안 볼밀을 이용하여 볼밀링할 수 있다.
- [0058] 일 구체예에서, 지르코니아 분말은 바이모달 형태일 수 있다. 즉, 본 발명의 지르코니아 분말은 평균 입도가 0.1 내지 1.0 μm 또는 0.3 내지 0.6 μm 인 지르코니아 분말(미립 분말) 및 평균 입도가 10 내지 30 μm , 또는 15 내지 25 μm 인 지르코니아 분말(조립 분말)을 포함할 수 있다. 이러한 미립 분말 및 조립 분말의 부피비율은 1:1 내지 2:1 일 수 있다.
- [0059] 상기 바이모달 형태는 동일 부피비의 지르코니아 분말 탑재 시 유니모달(unimodal) 형태의 지르코니아 분말을 사용한 경우보다 낮은 점도를 가지는 슬러리 조성물을 제조할 수 있다.

- [0060] 일 구체예에서, 광경화성 모노머는 1,6 Hexanediol diacrylate(HDDA), Triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA), Trimethylolpropane triacrylate(TMPTA) Isodecyl acrylate(IDA) 및 Isobornyl acrylate(IBA)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0061] 상기 광경화성 모노머의 함량은 슬러리 조성물 전체 중량에 대하여 5 내지 10 중량%일 수 있다. 상기 함량비 범위에서 압출 거동의 제어가 용이하며, 압출물의 형상유지가 용이하다.
- [0062] 일 구체예에서, 희석제는 Decahydronaphthalene(DECALIN) 및 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one(Camphor)으로 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0063] 상기 희석제의 함량은 슬러리 조성물 전체 중량에 대하여 2 내지 6 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 광경화성 모노머가 파괴화되지 않고 광경화성 모노머를 희석제에 최대한 용해시킬 수 있으며, 보다 낮은 점도를 부여할 수 있다.
- [0064] 일 구체예에서, 분산제는 CC-9, KD-4, BYK-111, BYK-163, BYK-180, BYK-190, BYK-2001, BYK-2012, BYK-2013 및 Anti-Terra-U으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 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.
- [0065] 상기 분산제의 함량은 슬러리 조성물 전체 중량에 대하여 0.5 내지 4 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 분산제는 광경화성 모노머에 용해되며, 균일하며, 3D 프린팅에 적용가능한 흐름성(rheology)을 가질 수 있다.
- [0066] 또한, 일 구체예에서, 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.
- [0067] 상기 광경화 개시제의 함량은 슬러리 조성물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 0.5 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 광경화가 용이하게 수행될 수 있다.
- [0069] 본 발명은 전술한 제1 및 제2 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물을 사용하여, 3D 프린터 및 이종소재 혼합 시스템을 통해 경사기능형 지지체를 제조한다.
- [0070] 상기 제조 방법은 (S1) 두 개의 소재 공급부에서 각각 공급되는 이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물을 소재 혼합부에서 혼합하는 단계;
- [0071] (S2) 상기 소재 혼합부에서 혼합된 혼합 슬러리 조성물을 토출부에서 압출하고, 광경화하여 구조물을 제조하는 단계; 및
- [0072] (S3) 상기 제조된 구조물을 열처리하여 지르코니아 지지체를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0073] 먼저, (S1) 단계에서는 두 개의 소재 공급부에서 공급되는 이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물을 소재 혼합부에서 혼합한다.
- [0074] 상기 단계는 이종소재 혼합 시스템을 사용하여 수행할 수 있다. 사용되는 제1 슬러리 조성물 및 제2 슬러리 조성물은 서로 상이한 슬러리 조성을 가지는데, 구체적으로, 제1 슬러리 조성물은 백색 지르코니아 분말을 포함하고, 제2 슬러리 조성물은 백색 지르코니아 분말 및 유색 지르코니아 분말을 포함하므로, 두 슬러리 조성물은 색조에서 차이를 나타낸다. 본 발명에서는 이러한 두 슬러리 조성물을 다양한 비율로 혼합함으로써 연속적으로 조성이 변하는 경사기능형 지지체를 제조할 수 있다. 즉, 제조되는 지지체는 색조가 연속적으로 변하는 구조를 가질 수 있다.
- [0075] 일 구체예에서, 소재 혼합부에서는 이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물이 혼합되며, 미리 프로그램화된 양상에 따라 각각의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물이 수지 혼합부 내로 투입될 수 있다. 상기 수지 혼합부 내로의 투입은 압축공기의 압력 또는 모터 등의 이송시스템을 사용하여 정밀하게 제어될 수 있다.
- [0076] 예를 들어, 시간이 지남에 따라 제1 슬러리 조성물의 토출량은 감소하고, 제2 슬러리 조성물의 토출량이 증가하도록 프로그램화 할 수 있다.
- [0077] 본 발명에서 (S2) 단계는 상기 소재 혼합부에서 혼합된 혼합 조성물을 토출부에서 압출하고, 광경화하여 구조물을 제조하는 단계이다. 상기 단계에서는 소재 혼합부에서의 혼합과 토출부에서의 수지 조성물의 토출이 동시에

수행되어 연속적인 수지 조성 분포를 가지는 지지체를 제조할 수 있다.

- [0078] 상기 단계 (S2)는 혼합 슬러리 조성물을 토출하여 제1 도포층을 형성하는 단계;
- [0079] 상기 제1 도포층에 광을 조사하여 프로그램화된 형상으로 광경화된 제1 성형층을 형성하는 단계;
- [0080] 상기 제1 성형층에 혼합 슬러리 조성물을 토출하여 제2 도포층을 형성하는 단계;
- [0081] 상기 제2 도포층에 광을 조사하여 프로그램화된 형상으로 광경화된 제2 성형층을 형성하는 단계; 및
- [0082] 상기 도포층을 형성하는 단계와 성형층을 형성하는 단계를 반복적으로 수행하여 Z 축으로 적층된 구조물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0083] 상기 도포층의 적층 및 광경화는 프로그램화된 양상에 의해 제어될 수 있다. 구체적으로, 미리 설계된 프로그램에 따라 3차원 도면 데이터를 프린팅하여 2층 이상의 성형층을 가지는 지지체를 제조할 수 있다. 본 발명에서는 혼합 슬러리 조성물이 압출된 후 광경화되어 충분한 강도를 가지며 그 형상을 유지할 수 있으므로, 별도의 지지대를 필요로 하지 않는다.
- [0084] 일 구체예에서, 닥터 블레이드를 이용하여 토출되는 혼합 슬러리 조성물이 균일한 도포층을 형성하도록 할 수 있다.
- [0085] 일 구체예에서, 혼합 슬러리 조성물의 서브그룹은 3 내지 20, 또는 5 내지 12일 수 있으며, 이에 따라 도포층을 형성하는 단계와 성형층을 형성하는 단계가 각각 3 내지 20 회, 또는 5 내지 12 회 수행될 수 있다.
- [0086] 상기 도포층을 형성하는 단계와 성형층을 형성하는 단계를 반복적으로 수행하므로, 상기 구조물은 Z 축으로 적층된 3 내지 20 층, 또는 5 내지 12 층을 가지는 구조물일 수 있다.
- [0087] 일 구체예에서, 각각의 층을 형성하는 혼합 슬러리 조성물은 100 내지 700 kPa의 압력으로 압출될 수 있다.
- [0088] 일 구체예에서, 혼합 슬러리 조성물은 자외선 조사에 의해 광경화될 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합 슬러리 조성물은 노즐에서 토출되어 도포층을 형성한 후, 광경화가 수행되고, 상기 광경화된 성형층에 다른 혼합 슬러리 조성물이 토출될 수 있다. 이때, 자외선 조사는 UV 빔 등에 의해 수행될 수 있다.
- [0089] 상기 광경화는 405 nm 파장대의 DLP 프로젝터에서 조사되는 자외선에 의해 수행될 수 있다. 이때, 조사되는 자외선의 세기는 1 내지 300 mW/cm²일 수 있다.
- [0090] 일 구체예에서, 광경화 시간은 도포층 한층을 완벽하게 광경화시킬 수 있도록 결정될 수 있으며, 이때 시간이 짧으면 성형층 간의 결합이 매우 약한 현상이 발생할 수 있다. 또한, 광경화 시간은 세라믹 도포층 한층이 완벽히 경화되고 전에 경화된 상부 층과의 결합을 위하여, 광경화시 층의 결합부위가 기존 프로그램화된 한층의 두께보다 조금 더 깊게 경화될 수 있도록 적절히 조절할 수 있다. 이를 통해, 경화되는 층이 상부 층과 오버랩 될 수 있다.
- [0091] 일 구체예에서, 광경화 시간은 도포층 당 1 내지 60 초, 2초 내지 50 초일 수 있다. 상기 조건에서 30 내지 100 μ m, 또는 40 내지 60 μ m의 광경화 깊이를 가지는 성형층을 제조할 수 있으며, 상기 광경화 깊이에서 높은 층간 결합력의 확보 및 과경화로 인한 정밀도 감소를 최소화할 수 있다.
- [0092] 일 구체예에서, 혼합 슬러리 조성물의 서브그룹들은 균일한 광경화 깊이 및 과경화도를 가질 수 있도록 광경화 시간이 조절될 수 있다.
- [0093] 구체적으로, 하나의 도포층을 형성하는 혼합 슬러리 조성물의 조성에 따라 광경화 시간을 다르게 할 수 있다. 상기 광경화 시간은 혼합 슬러리 조성물의 UV 경화 깊이를 측정한 다음, 이를 바탕으로 층 두께에 해당하는 광경화 시간을 선정하는 방식으로 선택할 수 있다.
- [0094] 일 구체예에서, 각 서브그룹의 광경화 시간은 하기 식 1과 같이 계산될 수 있다.

[0096] <식 1>

[0097]
$$t_n = t_0 + (n-1) \cdot (t_1-t_0)/ntot$$

- [0099] 식 1에서, t_n 은 n 번째 서브그룹에서의 광경화 시간, t_0 및 t_1 은 두 가지 광경화성 슬러리 조성물의 광경화 시간 중 각각 짧은 시간 및 긴 시간, $ntot$ 은 총 서브그룹의 개수를 의미한다.
- [0100] 이를 통해, 프로그램화된 형상과 제조된 광경화된 성형층의 두께 오차는 10% 이하 또는 5% 이하일 수 있다.
- [0101] 일 구체예에서, 프로그램화된 형상은 슬러리 조성물의 X축과 Y축의 광경화에 따른 수축률을 보정한 것일 수 있다. 광경화시 빛의 산란으로 인해 광경화 현상이 발생하고 이로 인해 예상 3D 모델과 차이가 나타날 우려가 있다. 이는 세라믹 구조물 제조시 오차를 야기하기 때문에 이를 방지하기 위하여 본 발명에서는 X축과 Y축의 광경화에 따른 수축률을 보정할 수 있다.
- [0102] 본 발명에서는 구조물을 제작한 다음, 유기 용매를 분사해 잔류 슬러리의 제거하는 단계를 추가로 수행할 수 있다.
- [0103] 본 발명에서 (S3) 단계는 전술한 단계에서 제조된 구조물을 열처리하여 지르코니아 지지체를 제조하는 단계이다. 상기 열처리를 통해, 유기화합물(폴리머, 잔류 모노머, 분산제, 희석제 등)을 제거할 수 있으며, 높은 밀도 및 강도 및 투과율을 가지는 지지체를 제조할 수 있다.
- [0104] 일 구체예에서, 열 처리는 250 내지 600℃에서 1 내지 40 시간동안 1차 열처리(탈지)를 수행한 후, 600 내지 1,700℃에서 1 내지 10 시간동안 2차 열처리(소결)를 수행할 수 있다.
- [0105] 일 구체예에서, 1차 열처리(탈지)는 광경화 방식으로 제조된 구조물 내부에 존재하는 유기화합물을 효과적으로 제거할 수 있다. 상기 열처리 온도가 너무 낮거나 시간이 너무 짧은 경우에는, 기계적 강도가 낮아지고 유기화합물이 잘 제거되지 않을 우려가 있다. 또한, 온도를 단계별로 높여가면서 열처리를 수행함으로써 불순물의 제거를 더욱 용이하게 수행할 수 있다.
- [0106] 2차 열처리(소결)에서는 결정립 조대화(grain coarsening) 현상이 발생하여 결점이나 기공 없이 고치밀화될 수 있다. 이에 따라 상기 지르코니아 지지체를 인공 치아(예를 들어, 임플란트)로 사용할 때 별도의 표면 처리를 하지 않아도 되는 이점이 있다.
- [0107] 일 구체예에서, 열처리 과정을 통해 구조물의 내부 유기물의 열분해가 진행되고 지르코니아 분말의 치밀화가 일어나므로 부피 수축이 수반되므로, 전술한 프린팅 시 이를 반영하여 프린팅을 진행할 수 있다.
- [0109] 또한, 본 발명은 전술한 경사기능형 지지체의 제조 방법에 의해 제조되고, 둘 이상의 성형층이 적층되어 형성된 지지체에 관한 것이다.
- [0110] 본 발명의 지지체에서 각각의 성형층은 연속적으로 조성이 변하는 경사기능형 지지체이다. 상기 경사기능형 지지체는 지지체의 일방향을 기준으로, 상기 지지체를 구성하는 색조가 연속적으로 또는 임의로 변하는 경사기능형 구조를 가질 수 있다.
- [0111] 본 발명에 따른 지르코니아 지지체는 프린팅 결과물로 단순한 구조뿐만 아니라 나사 또는 치아와 같은 복잡한 형상을 구현할 수 있고, 빛의 산란 현상이 발생하지 않는다. 또한, 광경화 후 지지체의 강도가 높아져 조작 시 부서지지 않고, 치과용 연삭 기계 등으로 형태 및 표면 수정이 가능할 정도로 가공가능성이 뛰어나다.
- [0112] 일 구체예에서, 본 발명에 따른 지지체는 95 내지 99.9% 밀도를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 지지체는 95 내지 97%, 97 내지 98 또는 98 내지 99.9의 밀도를 나타낼 수 있다.
- [0113] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 지지체는 600 MPa 이상의 강도를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 지지체는 750 MPa 이상, 800 MPa 이상, 700 MPa 내지 1200 MPa, 700 MPa 내지 1100 MPa, 700 내지 900 MPa의 강도를 나타낼 수 있다.
- [0116] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의

해 정의될 뿐이다.

[0118] **실시예**

[0119] **실시예 1-1. 전처리된 지르코니아 분말 제조**

[0120] 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 구조물 및 지지체를 제작하기 위하여, 고강도/고투광성 및 생체적합성이 우수한 지르코니아 시작 분말을 탐색하였다. 즉, 자연치의 색조를 모사하기 위하여, 광경화성 3D 프린팅이 가능한 첨가물을 포함하는 지르코니아 분말을 포함하는 지르코니아 슬러리 조성물의 조성을 탐구하였다.

[0121] 먼저, 시작 분말을 선정하였다.

[0122] 높은 강도 및 투과율을 동시에 확보하기 위해, Tosoh社의 ZPEX 4 시리즈 지르코니아 분말인 ZPEX4를 검토하였다. 해당 분말은 흰색을 띄며, 4 mol%의 이트리아(Yttrium Oxide)가 상 안정제로써 함유되어 최종 소결 시 25~50%의 단상정(cubic) 상을 포함하여 높은 투과율을 보인다. 또한, 자연치의 색조를 모사할 수 있는 색조 분말의 경우, Fe_2O_3 , Er_2O_3 이 포함되어 있는 ZPEX4 Yellow(이트리아 4 mol% 포함) 및 ZPEX Pink 분말을 검토하였다. 해당 분말들은 자연치와 유사한 색상을 소결 후 확보할 수 있도록 하였다.

[0123] 시작 분말의 선정 후, 상기 분말의 전처리 과정을 진행하였다.

[0124] 시작 분말은 40 내지 50 μm 의 평균 입도를 가지며, 유기 바인더가 일정량 함유되어 있어 유기물의 제거 및 입도 감소를 위해 전처리 과정이 필수적으로 요구된다. 사용되는 모든 분말을 분당 5 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온해 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 동안 열처리(하소)를 진행하였다. 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 유색 분말을 하소할 경우, 분말 내 Fe_2O_3 의 산화로 인해 노란색 색조를 가지던 분말이 주황색으로 변화해 슬러리 제작 시 광경화능의 현저한 감소가 관찰되었다. 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 과정을 거치고 난 후 다시 노란 색조로 변화해 광경화능이 상승한 것을 확인하였다.

[0125] 하소 과정 이후 과립 형상의 시작 분말을 일차 입자(primary particle) 형태로 분쇄하기 위해 건식 볼밀 과정을 진행하였다.

[0126] 2L HDPE(high-density polyethylene) 병에 10 mm 지름의 3YSZ(yttria-stabilized zirconia) 볼 및 5 mm 지름의 지르코니아 볼을 각각 2 kg 및 200 g씩 탑재한 후, 하소가 완료된 분말 500 g을 투입하였다. 준비가 완료된 HDPE 병을 볼밀 기계에 장착 후 90 rpm으로 24 시간동안 건식 볼밀을 진행하였다. 볼밀 과정 이후 체거름을 통해 지르코니아 분말의 전처리 과정을 종료하였다.

[0128] **실험예 1. 전처리된 지르코니아 분말의 특성**

[0129] 본 발명에서 도 1은 (A) 지르코니아 시작 분말 및 (B) 전처리된 지르코니아 분말의 입도 평가 결과를 나타낸다. 또한 도 2는 (A) ZPEX4 시작 분말, (B) ZPEX4 Yellow 시작 분말, (C) ZPEX Pink 시작 분말, (D) 전처리된 ZPEX4 분말, (E) 전처리된 ZPEX4 Yellow 분말 및 (F) 전처리된 ZPEX Pink 분말의 SEM 이미지를 나타낸다.

[0130] 상기 도면에 나타난 바와 같이, 전처리 과정을 통해 40 내지 50 μm 의 평균 입도를 가지던 시작 분말이 ~ 0.5 μm 및 20 μm 의 바이모달(bimodal) 형태 분말로 분쇄됨을 확인할 수 있다. 이러한 바이모달의 입도 분포는 동일 부피비의 분말 탑재 시 유니모달(unimodal)의 입도 분포에 비해 낮은 점도를 가질 수 있다.

[0132] **실시예 1-2. 지르코니아 광경화성 슬러리 조성물 제조**

[0133] 실시예 1-1에서 선택된 세 종류의 전처리된 지르코니아 분말을 아래 표와 같이 계산하였다. 페이스트 믹서(paste mixer)에 바인더, 희석제 및 분산제를 넣고 1000 rpm에서 10 분간 믹싱하였다. 바인더, 희석제 및 분산제가 균일하게 혼합된 용액에 상기 전처리된 지르코니아 분말을 총 3 회에 나누어 각각 30 분동안 슬러리 복합화를 유도하였다. 광경화 기반 3D 프린팅 직전 광경화 개시제를 첨가하고 30 분간 페이스트 믹서에서 1000 rpm으로 믹싱하였다.

[0134] 이를 통해, 이중 조성 및 색조를 가지는 지르코니아 슬러리 조성물을 제조하였다(지르코니아 분말의 부피비: 50 vol%). 제조된 슬러리 조성물을 각각 A0 슬러리 조성물(또는, A0) 및 A3 슬러리 조성물(또는 A3)로 표현하였다.

표 1

		광경화성 모노머 및 희석제		전처리된 지르코니아 분말			분산제	광경화 개시제
		HDDA	Decalin	W	Y	P	BYK-180 (2wt%)	TPO (2wt%)
밀도 [g/ml]		1.08	0.99	6.07	6.07	6.33	1.08	1.14
Weight [g]	A0	19.50	10.50	213.20	0	0	4.27	0.42
	A3	19.50	10.50	125.62	80.06	7.81	4.27	0.42

- HDDA: 1,6 Hexanediol diacrylate(SARTOMER, Japan)

- DECALIN: Decahydronaphthalene, mixture of cis + trans reagent grade, 98%, Sigma Aldrich(Sigma Aldrich, Germany)

- W: Zirconia(Zpex4)(Tosoh, Japan)

- Y: Zirconia(Zpex4 Yellow)(Tosoh, Japan)

- P: Zirconia(Zpex Pink)(Tosoh, Japan)

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

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

상기 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물의 조성 및 함량은 향후 물성, 형상 유지 능력, 장기저장성, 광경화능 및 색조모방성 등에 의해 조절될 수 있다.

실험예 2. 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물의 유변학적 거동 탐색

표 1의 비율을 바탕으로 제작된 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물(A0 및 A3)의 유변학적 거동을 측정하였고, 전단 속도(shear rate)에 따른 점도 변화를 관찰하였다.

도 3은 A0, A3의 유변학 거동 평가 결과를 나타낸다.

도면에 나타난 바와 같이, 두 슬러리 조성물은 모두 전단 유동화(shear thinning) 현상이 관찰됨과 더불어 유사한 점도를 가짐을 확인할 수 있다. 이는, 광경화 전 슬러리 조성물 도포 과정에서 두 가지 이점을 가진다. 첫 번째는 압출 과정에서 이중 조성의 슬러리 조성물이 서로 균일하게 스테틱 믹서에서 혼합되어 프린팅이 이루어지는 플랫폼 위로 압출될 수 있는 것이며, 두 번째는 압출 후 닥터 블레이드로 플랫폼에 도포될 시 얇은 균일한 층이 만들어질 시에는 전단 속도가 높아짐에 따라 슬러리의 점도가 낮아져 도포에 유리하고, 층 형성 이후에는 슬러리에 가해지는 힘이 제거되어 점도가 증가함에 따라 얇은 두께의 층 유지에 유리하다는 점이다.

실험예 3. 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물의 광경화 거동 탐색

광경화성 지르코니아 슬러리 조성물(A0 및 A3)의 광경화 거동을 탐색하였다. 광경화 거동은 광경화 깊이(curing depth) 및 과경화도(overcuring %)로 구분할 수 있다.

광경화 깊이는 특정 광경화성 슬러리 조성물을 프린팅에 사용되는 UV 광으로 노광하였을 때 시간에 따라 폴리머화되어 굳는 두께를 의미한다. 슬러리 조성물의 광경화 과정에서 특정 파장을 가지는 빛이 슬러리를 투과할 때, 슬러리 조성물 내부의 광경화 개시제에서 자유 라디칼이 생성되어 광경화성 모노머를 폴리머화 시킴에 따라 경화가 된다. 이 과정에서 2D 이미지에 해당하는 빛을 조사할 때 옆으로의 산란이 불가피하며, 옆으로의 산란에 의해 투영된 이미지보다 넓은 면적이 고화된다. 과경화도는 광경화 과정에서의 산란이 얼마나 일어났는지를, 특

정 2D 이미지를 광경화성 슬러리 조성물에 일정 시간동안 조사하였을 때 2D 이미지에 비해 프린팅된 면적을 계산하는 것으로, 이는 3D 프린팅의 정밀도 및 형상 구현능에 큰 영향을 끼친다. 시간에 따른 광경화 깊이 및 광경화도를 탐색하는 것은 프린팅 정밀도 및 프린팅 시 층간 결합력 및 경화 수축률에 큰 영향을 끼치는 중요한 인자이다.

[0156] 광경화 깊이는 A0 슬러리 조성물, A3 슬러리 조성물 및 A0+A3(비율: 1:1) 슬러리 조성물에 대하여 측정하였다. 노광 조건은 13.6 mW/cm^2 이고, 405 nm 파장에서 피크 세기를 가진다. 슬러리 조성물을 1 내지 25 초간 광경화하며 광경화 깊이를 측정하였다. 프린팅 조건에서의 층 두께는 $50 \mu\text{m}$ 이며, 높은 층간 결합력의 확보 및 광경화로 인한 정밀도 감소를 최소화하기 위해 $80 \mu\text{m}$ 의 광경화 깊이를 확보할 수 있는 시간을 노광 시간으로 선정하였다.

[0158] 도 4는 A0, A3 및 A0+A3(비율: 1:1)의 (A) 시간에 따른 광경화 깊이, (B) 광민감도 분석 결과를 나타낸다.

[0159] 도 4(A)에 나타난 바와 같이, A0의 광경화 시간이 3 초, A3의 광경화 시간은 25 초일 때 $80 \mu\text{m}$ 이상의 광경화 깊이를 보임을 확인할 수 있으며, A0+A3(비율: 1:1)의 경우 14 초일 때 광경화 깊이가 $80 \mu\text{m}$ 이상임을 확인할 수 있다. 이를 통해, 연속적으로 조성이 변하는 3D 프린팅을 위해서는 노광 시간의 조절이 필수적임을 확인할 수 있다.

[0160] 노광 시간의 조절은 광민감도가 서로 다른 슬러리 조성물을 경화하기 위한 효율적인 방안이다. 서로 다른 조성의 슬러리 조성물의 프린팅 정밀도, 광경화 깊이를 유사하게 조절할 수 있으며 프린팅 시간을 최소화할 수 있다. 측정을 통해 확보한 시간-광경화 깊이 데이터를 통해, 제작한 이중 조성의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물의 광민감도를 Beer-Lambert 법칙에 따른 Jacob's equation을 통해 계산하였다(식 2).

[0162] <식 2>

[0163] $Cd = Dp \cdot \ln(E/Ec)$

[0165] 식 2에서, Cd 는 광경화 깊이, Dp 는 광민감도, E 는 UV 광량, Ec 는 폴리머화를 위한 최소 광량을 의미한다.

[0166] 도 4(B)는 광민감도를 나타낸 것으로, 백색의 A0의 경우 $50.1 \mu\text{m}$, 노란색을 띄는 A3의 경우 $18.5 \mu\text{m}$, A0+A3(비율: 1:1)의 경우 $26.3 \mu\text{m}$ 임을 확인할 수 있다. 이를 통해, 이중의 슬러리 조성물을 혼합할 경우 광민감도가 혼합에 의해 변화하는 것을 확인할 수 있다.

[0168] 실험예 4. 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물의 광경화 시간 탐색

[0169] 따라서, 연속적으로 조성이 변하는 슬러리 조성물의 광민감도에 따른 광경화능 조절을 위해, 조성이 변함에 따라 광경화 시간을 조절하였다.

[0170] 연속적인 조성 변화를 구현하기 위해 적층 높이에 따라 혼합 비율을 층 별로 조절하였고, 서로 다른 혼합 비율의 '서브그룹'을 n개 설정해 연속적으로 변하는 조성의 정도를 선정하였다. n이 낮으면 조성의 변화율이 커져 프린팅된 구조물의 소결 후 조성이 변하는 경계가 보임과 동시에 색의 변화가 가시적으로 확인된다. 또한, n이 높으면 층간 조성 변화율이 낮아 자연스럽게 조성이 변함을 확인 가능하다.

[0171] 광경화 시간 조절을 위해 하기 식 1을 사용하였다.

[0173] <식 1>

[0174] $t_n = t_0 + (n-1) \cdot (t_1-t_0)/n_{tot}$

[0176] 식 1에서, t_n 은 n번째 서브그룹에서의 광경화 시간, t_0 및 t_1 은 두 가지 광경화성 슬러리 조성물의 광경화 시간 중 각각 짧은 시간 및 긴 시간, n_{tot} 은 총 서브그룹의 개수이다.

[0177] 본 실험예에서는 총 11개의 서브그룹을 사용하고, t0은 3 초, t1은 25 초로 설정해 linear한 광경화 조건으로 선정하였다. 광경화도 측정을 위해 일률적으로 A3의 광경화 시간인 25 초로 경화한 군과, 조성 변화에 해당하는 광경화 시간으로 경화한 군의 광경화도를 200 μm 부터 1,000 μm 직경의 원기둥 형태를 3D 프린팅해 SEM을 통해 실제 경화된 직경을 측정하였다.

[0179] 도 5는 A0, A3 및 A0+A3(비율: 1:1)의 (A) 일률적으로 노광 시간이 설정되었을 때의 광경화도, (B) 노광 시간이 조성비에 따라 제어되었을 때의 광경화도를 나타낸다.

[0180] 일률적으로 경화 시간을 선정해 경화한 경우(A), 특히 A0의 광경화도가 다른 슬러리 조성물들보다 큰 것으로 측정되며, 작은 직경의 지지체의 경우 광경화도가 타 조성에 비해 높은 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 200 μm 직경의 지지체는 A0의 경우 66.9%, A3의 경우 31.6%, A0+A3의 경우 40.0%였으며, 1,000 μm 직경의 지지체는 A0의 경우 19.0%, A3의 경우 10.3%, A0+A3의 경우 12.2%로 측정되어 지지체 직경이 상승함에 따라 광경화도는 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 조성 변화에 따라 광경화 조건을 변경한 군의 광경화도의 경우, 200 μm 직경의 지지체는 A0의 경우 45.7%, A3의 경우 31.6%, A0+A3의 경우 34.6%였으며, 1,000 μm 직경의 지지체는 A0의 경우 11.9%, A3의 경우 10.3%, A0+A3의 경우 11.8%로 측정되어 일률적으로 경화한 군에 비해 광경화도가 상당히 감소함을 확인하였으며, 광경화 조건 조절에 따라 프린팅 정밀도가 상승될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0182] 실시예 1-3. 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 DLP 3D 프린팅

[0183] 실시예 1-2에서 제조된 이종의 광경화성 지르코니아 슬러리 조성물, 즉, A0 및 A3에 대하여, 유변학적/광경화 거동의 조건 확립이 완료된 이후 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 3D 프린팅을 진행하였다.

[0184] 본 실시예에서는 11개의 서브그룹, 즉 지르코니아 지지체 내부에서 총 11번의 조성 변화가 이루어지도록 설계하였다(하기 표 2 참조). 60 ml 용량의 두 주사기에 각각 A0 및 A3를 탑재한 후 디자인에 따라 특정 층에 원하는 비율대로 두 슬러리를 독립적으로 압출한 후 장착된 스테틱 믹서를 통해 균일하게 토출되도록 하였다. 한 층의 두께인 50 μm 만큼 플랫폼이 하강하고, 닥터 블레이드를 사용해 슬러리 조성물이 균일하게 도포되도록 하였다. 도포된 슬러리 조성물에 알맞은 노광 조건에 따라 광경화 이후 압출-토출-도포-광경화를 반복해 경사기능형 지르코니아 구조물을 제작하였다. 프린팅 이후 에탄올 등 유기 용매를 사용해 세척을 완료한 후 24h 동안 상온, 상압 조건에서 건조하였다. 3D 프린팅이 완료된 지르코니아 성형체(green-body)(이하, 구조물) 내부 및 계면의 균열 혹은 결함을 확인하기 위해 SEM을 사용해 시편을 관찰하였다.

표 2

	A0	A3
서브그룹 1	100%	0%
서브그룹 2	90%	10%
서브그룹 3	80%	20%
서브그룹 4	70%	30%
서브그룹 5	60%	40%
서브그룹 6	50%	50%
서브그룹 7	40%	60%
서브그룹 8	30%	70%
서브그룹 9	20%	80%
서브그룹 10	10%	90%
서브그룹 11	0%	100%

[0188] 실험예 5. 프린팅으로 제작된 구조물의 이미지

[0189] 조성이 변함에 따라 미세구조가 변하는지 여부를 확인하기 위하여, 서브그룹 1(A0 구역), 서브그룹 6(A0-A3 조성 변화 중간 구역), 서브그룹 11(A3 구역)의 파단면 미세구조를 확인하였다.

[0191] 도 6은 3D 프린팅으로 제작된 지르코니아 구조물의 저배율(A-C, A: 서브그룹 1, B: 서브그룹 6, C: 서브그룹 11) 및 고배율(D-F, D: 서브그룹 1, E: 서브그룹 6, F: 서브그룹 11) 이미지를 나타낸다.

[0192] 도면에 나타난 바와 같이, 모든 이미지에서 DLP 프린팅에서 흔히 나타나는 계면 구조가 관찰되었다. 고배율 이미지를 통해, 지르코니아 분말이 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있으며, 저배율 이미지를 통해, 계면에서의 분리 또는 시편 내 결함이 관찰되지 않음을 확인할 수 있다.

[0194] 실험예 6. 지르코니아 지지체의 상대 밀도 및 소결 수축률 분석

[0195] 열처리 과정이 완료된 지르코니아 지지체의 상대 밀도 및 소결 수축률을 분석하였다.

[0196] 지지체의 치밀화 정도를 보여주는 상대 밀도는 기계적 강도 및 투과율에 큰 영향을 미치는데, 시편 내부의 기공 혹은 결함이 존재할 경우 두 파라미터에 큰 악영향을 끼친다. A0 및 A3를 사용해 단일 조성으로 3D 프린팅한 두 개의 그룹 및 연속적으로 A0에서 A3으로 조성이 변하는 그룹(이하, 연속적으로 조성이 변하는 그룹)의 상대 밀도를 아르키메데스법으로 측정하였으며, 각 그룹 당 12 개의 시편을 측정하였다. 측정 결과, A0의 경우 $98.81 \pm 0.35\%$, A3의 경우 $98.37 \pm 0.36\%$, 연속적으로 조성이 변하는 그룹의 경우 $98.79 \pm 0.19\%$ 의 상대 밀도를 가짐을 확인하였다.

[0198] 실시예 1-3에서 프린팅이 완료된 구조물은 열처리 과정을 통해 탈지 및 소결되며, 해당 과정에서 내부 유기물들의 열분해가 진행되고 지르코니아 분말의 치밀화가 일어남에 따라 부피 수축이 수반된다. 부피 수축은 지지체의 가로, 세로, 높이 축에 따라 선형 수축의 곱과 동일하며, 디자인 수치와 동일한 크기의 지지체를 제작하기 위해 선형 수축률의 분석은 필수적이다.

[0199] A0, A3를 사용해 단일 조성으로 3D 프린팅한 두 개의 그룹 및 연속적으로 조성이 변하는 그룹의 선형 수축률을 소결 전, 후로 나누어 버니어 캘리퍼스로 계측하였으며 각 그룹 당 12개의 시편을 측정하였다.

[0201] 도 7은 A0, A3 및 연속적으로 조성이 변하는 그룹(지지체)의 소결 수축률을 나타낸다.

[0202] 연속적으로 조성이 변하는 지지체의 경우, X축 방향(프린팅 시 닥터 블레이드의 이동 방향과 수직): $17.53 \pm 0.08\%$, Y축 방향(프린팅 시 닥터 블레이드의 이동 방향과 평행): $17.56 \pm 0.09\%$, Z축 방향(적층 방향과 평행): $18.94 \pm 0.15\%$ 임을 확인할 수 있다. 프린팅이 이루어지는 평면인 XY평면에서의 선형 수축률은 거의 동일하나, XY 수축률과 Z축 수축률은 1.3% 가량 차이가 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 정밀함이 요구되는 지지체를 제작할 경우, 각 축에서의 선형 수축률을 대입한다면 기존 기술보다 향상된 정밀/정확도의 확보가 가능하다.

[0204] 실시예 1-4. 지르코니아 구조물의 열처리

[0205] 실시예 1-3에서 제조된 지르코니아 구조물을 열처리하였다.

[0206] 지르코니아 구조물을 600°C 이하의 온도에서 1차 열처리(탈지)하여 구조물의 유기물을 제거하였으며, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온해 $1,500^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 동안 2차 열처리(소결)하여 지르코니아 지지체를 제조하였다.

[0208] 실험예 7. 지르코니아 지지의 미세구조 및 XRD 분석

[0209] 실시예 1-4에서 제작된 지르코니아 지지체의 미세구조를 SEM을 이용하여 평가하였다. 조성이 변함에 따라 미세구조가 변하는지 여부를 확인하기 위하여, 구조물과 동일하게 서브그룹 1, 서브그룹 6, 서브그룹 11의 파단면 및 표면의 미세구조를 확인하였다.

[0211] 도 8은 지르코니아 지지체의 저배율(A-C, A: 서브그룹 1, B: 서브그룹 6, C: 서브그룹 11) 및 고배율(D-F, D: 서브그룹 1, E: 서브그룹 6, F: 서브그룹 11) 이미지를 나타낸다.

- [0212] 도면에 나타난 바와 같이, 파단면 저배율 이미지를 통해, 성형체에서 특징적으로 관찰되었던 층-층을 구분 짓는 선이 확인되지 않았다. 이는 소결 과정에서 지르코니아 분말들이 우수하게 결합되었다는 것을 보여준다. 또한, 고배율 이미지에서 A0, A3, 연속적으로 조성이 변하는 지지체의 중간 부분 모두 입계 및 입내 파절의 혼합이 관찰되었으며, 이는 조성 변화와 무관하게 균일한 파절 양상을 의미한다.
- [0214] 한편, 지르코니아 지지체의 표면 미세구조가 관찰되었고, ASTM E112 선절단법에 의거한 실험방법을 이용해 결정립 크기를 확인하였다. 결정립 크기는 A0, A3, 및 A0+A3(비율: 1:1) 지지체에 대해 측정하였다.
- [0215] 도 9는 (A) A0, (B) A3 및 (C) 및 A0+A3(비율: 1:1)의 결정립 미세구조 이미지를 나타낸다.
- [0216] 도면에 나타난 바와 같이, 지르코니아 지지체의 결정립 크기는 각각 $0.83 \pm 0.10 \mu\text{m}$, $0.87 \pm 0.11 \mu\text{m}$, $0.85 \pm 0.15 \mu\text{m}$ 였으며 A0에서 A3로 조성이 변화할수록 결정립 크기는 증가하는 것으로 나타났으나, 일원분산분석을 통한 통계분석 결과 모든 군에 대해 통계적으로 유의미한 차이는 없는 것으로 확인되었다($p=0.7453$). 소결체 표면 미세구조 분석을 통해, 표면에 기공 혹은 결함 등이 없음이 관찰되었으며, 이는 높은 상대밀도 결과와 동일하다.
- [0218] 또한, 지르코니아 지지체의 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 진행하였다. 이트리아가 4 몰% 함유된 지르코니아 지지체의 XRD 피크를 특정화하기 위해 두 개의 JCPDS 카드를 참조하였다(t-ZrO₂: JCPDS No. 01-079-1767, c-ZrO₂: JCPDS No. 01-081-1550).
- [0219] 도 10은 지르코니아 지지체의 XRD 평가 결과를 나타낸다.
- [0220] 도면에 나타난 바와 같이, 소결 후 지르코니아 내 단사정계(monoclinic) 상은 검출되지 않았다. A0, A3 지르코니아 지지체 및 A0+A3(비율: 1:1) 지지체에서의 회절 피크 분석 결과 유의미한 차이는 보이지 않았으며, 이는 시작 분말인 ZPEX4와 ZPEX4 Yellow가 동일한 양의 이트리아를 함유하고 있음에 기인하는 것으로 예측되었다. 이트리아가 4 몰% 함유된 지르코니아 시작 분말을 사용하였으므로, 소결 이후 상온에서 입방형 상이 검출되었다. 리트발트 분석을 사용해 A0, A3, 및 A0+A3(비율: 1:1) 지지체의 입방형 상 분율은 각각 36.3%, 37.0%, 37.2%임이 확인되었다.
- [0222] **실험예 8. 지르코니아 지지체의 기계적 강도 분석**
- [0223] 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 소결체의 3점 굴곡 강도 평가를 수행하였다.
- [0225] 도 11은 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 지지체의 (A) 3점 굴곡 강도 평가 및 (B) 베이불 분포를 나타낸다.
- [0226] 도면에 나타난 바와 같이, A0에서 A3로 조성이 연속적으로 변하는 벤딩 바 형태의 지지체 시편을 12개 제작하여 평가한 결과, $702.3 \pm 29.3 \text{ MPa}$ 의 3점 굴곡 강도를 얻을 수 있었으며, 해당 결과의 베이불 분포 분석 결과 베이불 모듈러스가 25.8 임을 확인할 수 있다. 해당 3점 굴곡 강도 결과는 ISO 6872 에 따라 ‘monolithic ceramic for three-unit prostheses involving molar restoration’ 및 ‘partially or fully covered substructure for three-unit prostheses involving molar restoration’ 으로 사용 가능하다.
- [0228] 지르코니아 지지체의 기계적 신뢰성을 확인하기 위해 피로시험을 진행하였다. 일반적으로 4점 굴곡강도 지그를 활용한 피로시험 대신, 임상에서의 조건을 모사하기 위해 three-unit fixed partial denture 모델이 사용되었다 [참고문헌 6]. 연속적으로 A1(서브그룹 4에 해당하는 색조 조성)에서 A3로 조성이 변하는 구조물을 제작한 후, 소결이 완료된 지지체를 PMMA die 모델에 부착하였다.
- [0229] 상기 피로시험은 250 N의 힘으로 10^6 번, 2 Hz로 진행되었다.
- [0230] 도 12는 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 지지체의 피로 시험 평가 결과를 나타낸다.
- [0231] 도면에 나타난 바와 같이, 시험 후 시편 내/외부에 균열 및 결함이 관찰되지 않았다. 피로시험 결과를 통해, 3D

프린팅으로 제작된 지르코니아 보철물(지지체)의 임상에서의 사용 가능성을 확인할 수 있다.

[0233] **실험예 9. 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 지지체의 광학적 평가**

[0234] 자연치의 색조 및 투과율 변화를 효과적으로 모사할 수 있는 지르코니아 지지체의 조성 변화가 디자인과 동일하게 연속 및 선형적으로 이루어지는지를 확인하기 위하여, 시편의 색상 및 투과율을 평가하였다.

[0235] 색상 평가를 위해 지지체는 소결 이후 1 서브그룹 당 1 mm의 높이를 가지도록 제작하였다. 시편을 분광방사휘도계를 사용해 1 서브그룹당 2 번 측정이 가능하도록 0.5 mm 간격으로 CIELab 색상좌표계를 적용해 측정하였다. 상기 CIELab 색상 좌표계에서 L* 값은 밝기를 관장하는 파라미터로, 0은 흑색, 100은 백색을 의미하고, a* 값은 녹색-적색을 관장하는 파라미터로, -100은 녹색, 100은 적색을 의미하며, b* 값은 청색-황색을 관장하는 파라미터로, -100은 청색, 100은 황색을 의미한다.

[0236] 도 13은 (A) 및 (B)는 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 지지체 및 (C)는 상기 지지체의 색상 평가 결과를 나타낸다.

[0237] 도면에 나타난 바와 같이, 제작된 시편에서 A0(서브그룹 1) 및 A3(서브그룹 11) 색상 좌표는 각각 L*, a*, b*이 96.0 ± 0.6 , -0.2 ± 0.1 및 1 ± 0.5 , 및 89.4 ± 0.5 , 0.7 ± 0.1 , 17.2 ± 0.8 로 평가되었다. 제작된 시편의 A3는 A0에 비해 어둡고 황색인 것으로 확인되었으며, 이는 각각 자연치의 법랑질 및 상아질의 색조 변화를 표현하는데 용이하다. 총 22번의 색상 평가를 통해 디자인과 같이 색조가 선형적으로 어두워짐과 동시에 황색으로 변하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 자연치의 색상 변화가 성공적으로 모사될 수 있으며, 또한 본 발명의 3D 프린팅 기술을 통해 지지체 내부 조성 역시 연속적으로 변하는 것을 확인할 수 있다.

[0239] 자연치는 법랑질 부근에서 상아질 부근으로 갈수록 색조가 변하는 동시에 투과율이 감소하는 성질을 가진다. 따라서, 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 지지체가 치아 보철물로 사용되기 위해서는 투과율 변화 측면에서 자연치를 모사해야 식립 시 주위 자연치와의 위화감을 감소시킬 수 있다. A0, A3 및 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 시편의 투과율을 분광측색계를 사용해 360 내지 740 nm까지 가시광선 영역 내 및 D65 노광 조건에서의 전반사투과율을 측정하였다.

[0240] 도 14는 (A) A0, A3 및 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 시편의 분광 투과율, (B) 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 지지체의 간접 투과율을 나타낸다.

[0241] 도면에 나타난 바와 같이, D65 노광 조건에서의 A0, 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 시편, A3 지르코니아 시편의 투과율은 각각 $24.0 \pm 0.4\%$, $19.3 \pm 0.5\%$, $15.0 \pm 0.3\%$ 로 조성 변화에 따라 투과율이 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 가시광선 영역 내에서의 투과율 역시 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 연속적으로 조성이 변하는 시편의 투과율 변화를 측정하였고 이는 색상 평가로 얻은 Y(illuminance) 값을 사용한 CR(contrast ratio) 값으로 계산하였다(식 3 참조).

[0243] <식 3>

[0244] $CR = Y_b/Y_w$

[0246] 식 3에서, Y_b는 흑색 타일에서 측정한 Y값, Y_w는 백색 타일에서 측정한 Y값을 나타내고, CR=0은 완전 투명을, CR=1은 완전 불투명을 의미한다.

[0247] A0 및 A3의 CR 값은 각각 0.785 ± 0.026 , 0.874 ± 0.031 이며, 조성 변화에 따라 연속적 및 선형적으로 CR 값이 증가(불투명) 하는 것을 확인할 수 있다. 지르코니아 지지체의 투과율 평가를 통해 자연치의 투과율 변화가 모사됨을 확인하였으며, 색조 평가와 동일하게 지지체의 조성이 연속적, 선형적으로 변하는 것을 확인할 수 있다.

[0249] **실험예 10. 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 인공 크라운의 적합도 평가**

[0250] 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 인공 크라운의 적합도 평가를 위하여, 실리콘 레플리카 티크닉을 사용해

생체의 평가를 진행하였다.

[0251] 사용한 크라운 및 다이 모델은 26번 치아를 사용하였다. 치아 보철물의 경우 보철물의 마진(보철물의 한계선; 보철물과 자연치가 맞닿는 부분. 얇고 높은 정확도가 요구되는 부위) 부위의 정확한 피팅이 요구되며 임상에서 통상적으로 허용되는 보철물의 마진 거리는 $120\ \mu\text{m}$ 이다[참고문헌 7]. 3D 프린팅으로 제작된 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 크라운의 마진 적합도는 $41.3\pm15.9\ \mu\text{m}$ 였으며, 이는 통상적으로 허용되는 마진 적합도를 상회하는 높은 수치이다. 내면 적합도 역시 평가되었다.

[0252] 도 15는 연속적으로 조성이 변하는 지르코니아 인공 치아의 마진 및 내면 적합도 결과를 나타낸다.

[0253] 도면에 나타난 바와 같이, axial, line angle, occlusal 부위에서의 간극을 평가하였고, 각각 $114.7\pm32.9\ \mu\text{m}$, $102.3\pm39.0\ \mu\text{m}$, $98.8\pm35.8\ \mu\text{m}$ 임을 확인할 수 있다. 해당 내면 적합도 수치에 대한 일원분산분석을 진행하였고, 내면 적합도에 대해 모든 부위에서 통계적으로 유의미한 차이가 없음을 확인하였다($p=0.193$). 유사한 내면 간극은 인공 크라운 식립 시 접착 시멘트가 균일하게 내면에 도포될 수 있음을 의미한다. 마진 및 내면 적합도 평가를 통해, 3D 프린팅으로 제작된 연속적 조성 변화의 지르코니아 인공 치아의 임상에서의 사용 가능성을 확인할 수 있다.

[0255] 실험예 11. 3D 프린팅으로 제작된 연속적 조성 변화를 가지는 지지체

[0256] 이종 조성의 광경화성 슬러리 및 액상 수지를 사용해 여러 가지 지지체를 제작하였다.

[0257] 도 16은 DLP 3D 프린팅 기법으로 제작된 연속적으로 조성이 변하는 지지체이다.

[0258] 기존 공법으로 제작이 어려운 지지체를 포함한 여러 디자인들이 본 발명에서의 연속적 조성 변화를 가지는 3D 프린팅 기술을 통해 제작할 수 있다. 향후 본 발명을 통해 치아 보철물 분야뿐만 아니라, 다양한 산업 및 예술 분야에 적용이 가능할 것으로 보여진다.

[0260] [참고문헌]

[0261] [1] M. Guazzato, M. Albakry, S. P. Ringer, M. V. Swain, Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics, Dent. Mater., 20 (2004) 449-456, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2003.05.002>

[0262] [2] P. F. Manicone, P. R. Iommetti, L. Raffaelli, An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications, J. Dent., 35 (2007) 819-826, <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.07.008>

[0263] [3] F. Chen, Y. R. Wu, J. M. Wu, H. Zhu, S. Chen, S. B. Hua, Z. X. He, C. Y. Liu, J. Xiao, Y. S. Shi, Preparation and characterization of ZrO₂-Al₂O₃ bioceramics by stereolithography technology for dental restorations, Addit. Manuf., 44 (2021) 102055, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102055>

[0264] [4] A. Hasegawa, A. Motonomi, I. Ikeda, S. Kawaguchi, Color of natural tooth crown in Japanese people, Color Res. Appl., 25 (2000) 43-48, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6378\(200002\)25:1<43::AID-COL6>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6378(200002)25:1<43::AID-COL6>3.0.CO;2-P)

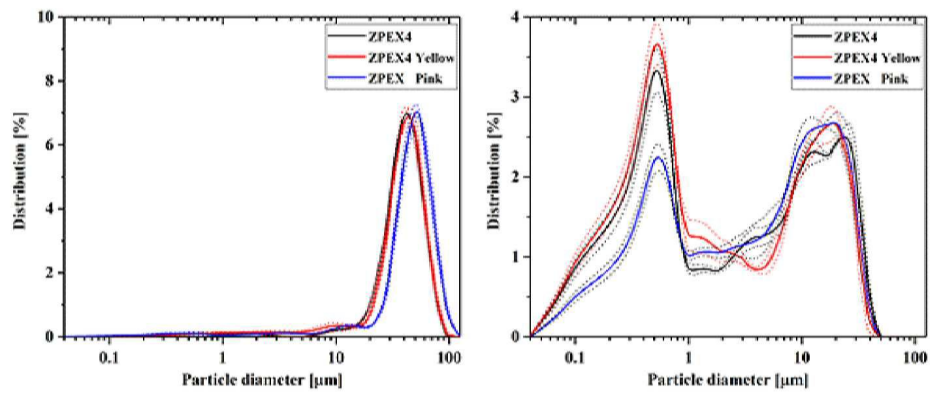
[0265] [5] ISO 6872:2015(E), Dentistry - ceramic materials, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2015

[0266] [6] S.D. Heintze, D. Monreal, M. Reinhardt, A. Eser, A. Peschke, J. Reinshagen, V. Rousson, Fatigue resistance of all-ceramic fixed partial dentures - fatigue tests and finite element analysis, Dent. Mater., 34 (2018) 494-507, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.12.005>

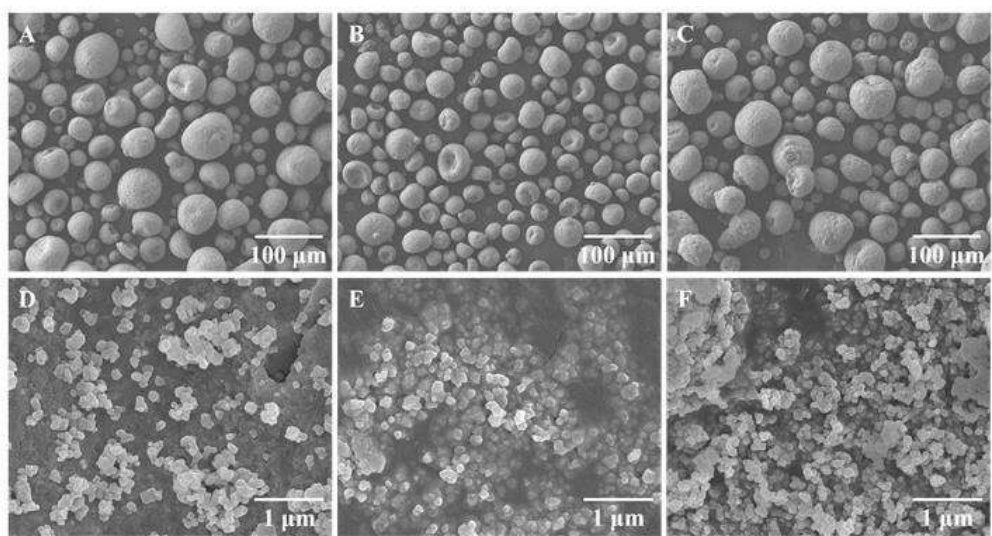
[0267] [7] J. M. McLean, J. A. von Fraunhofer, The estimation of cement film thickness by an in vivo technique, Br. Dent. J., 131 (1971) 107-111, <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.4802708>

도면

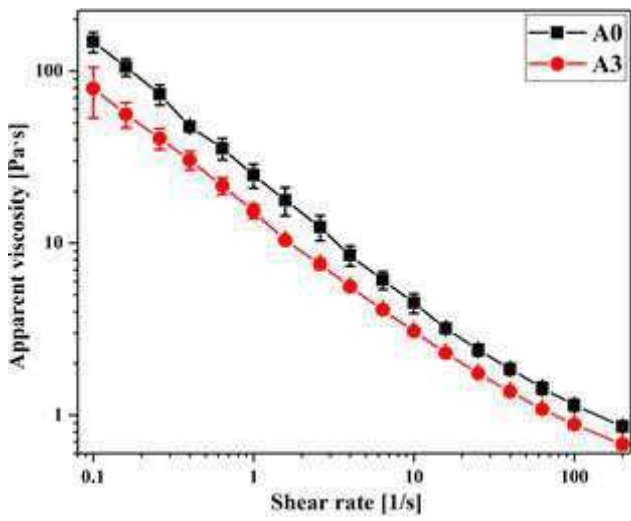
도면1



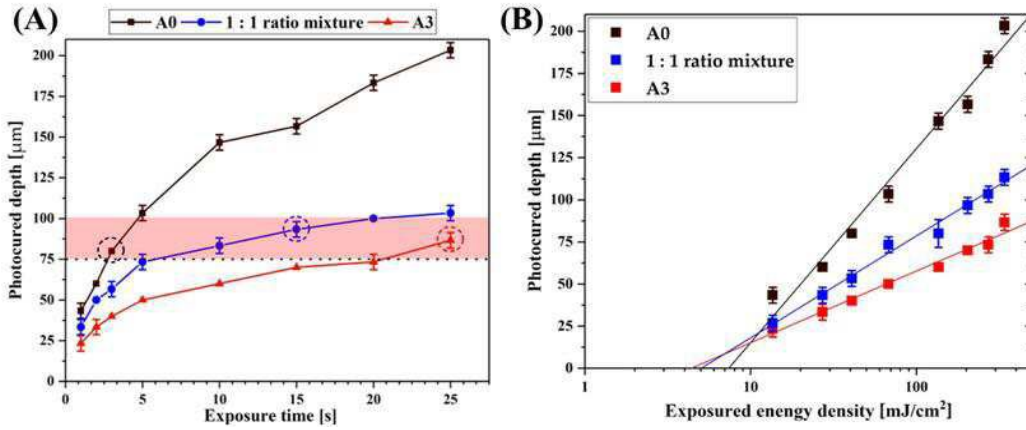
도면2



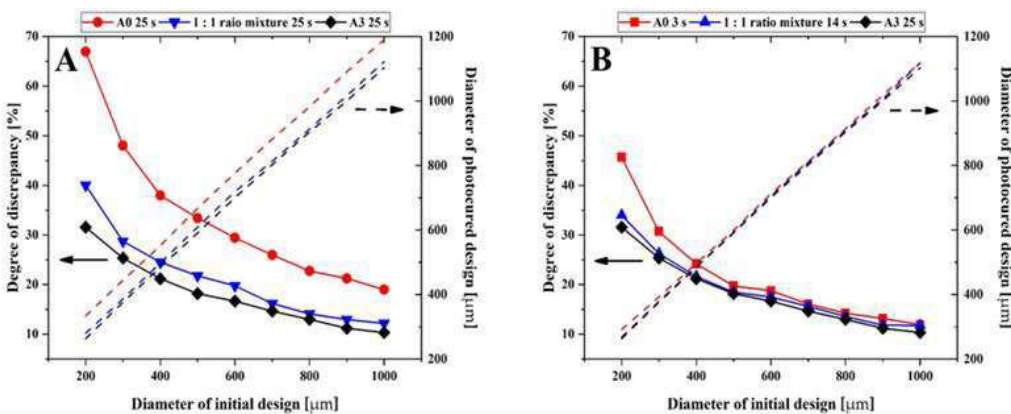
도면3



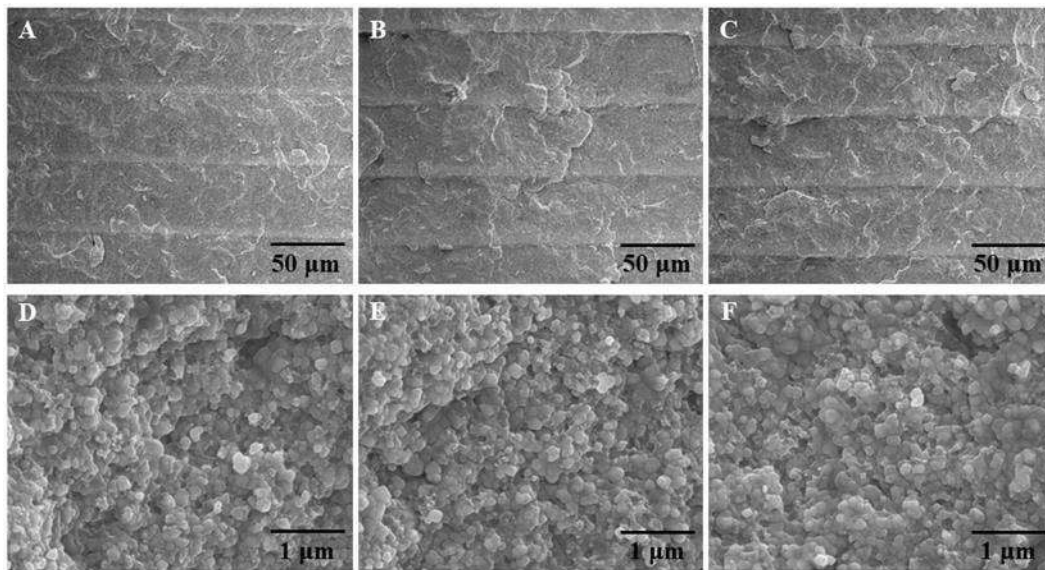
도면4



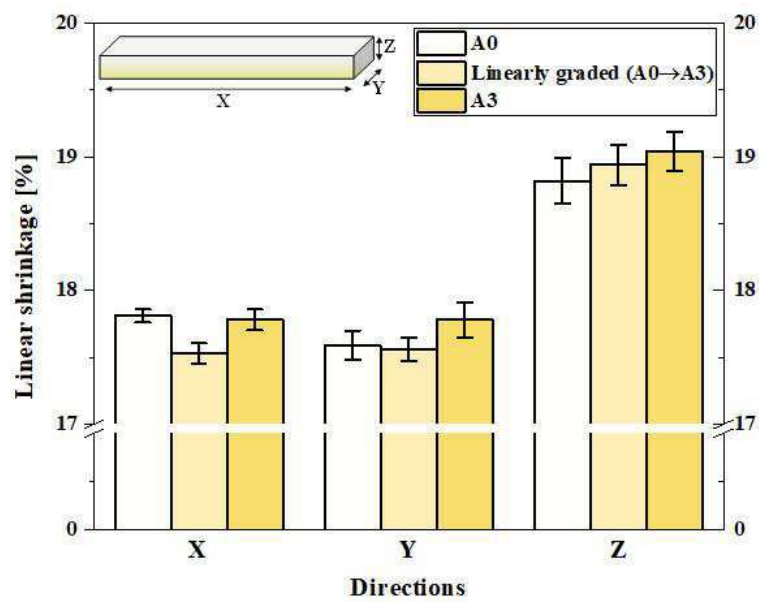
도면5



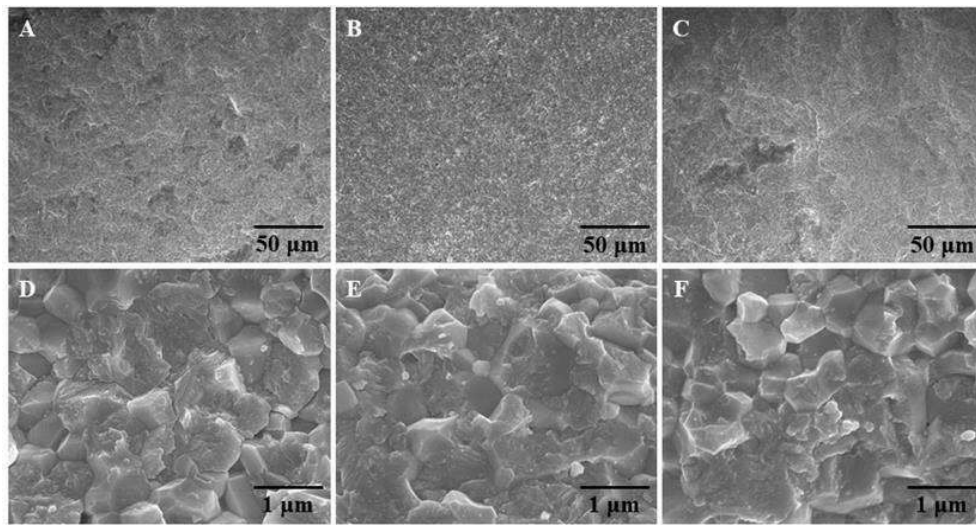
도면6



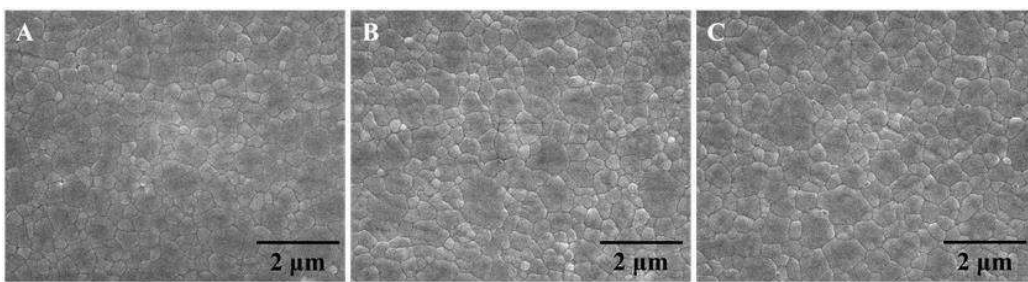
도면7



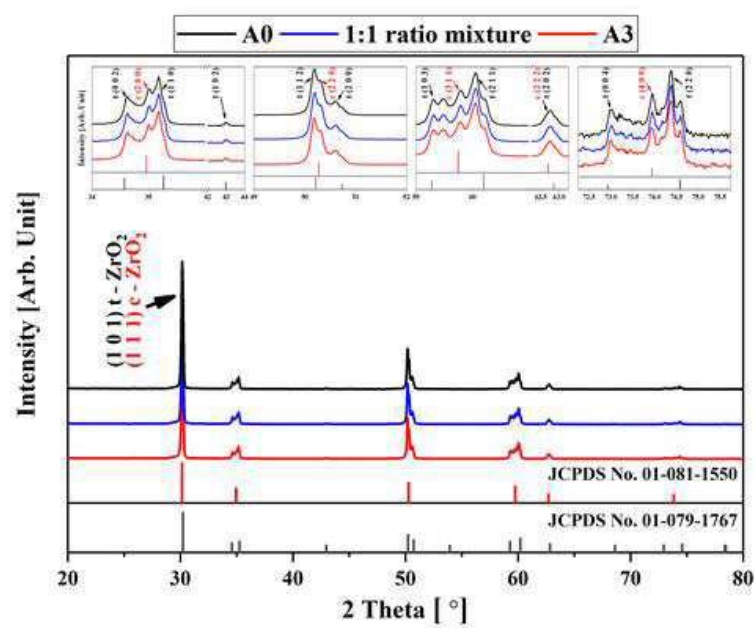
도면8



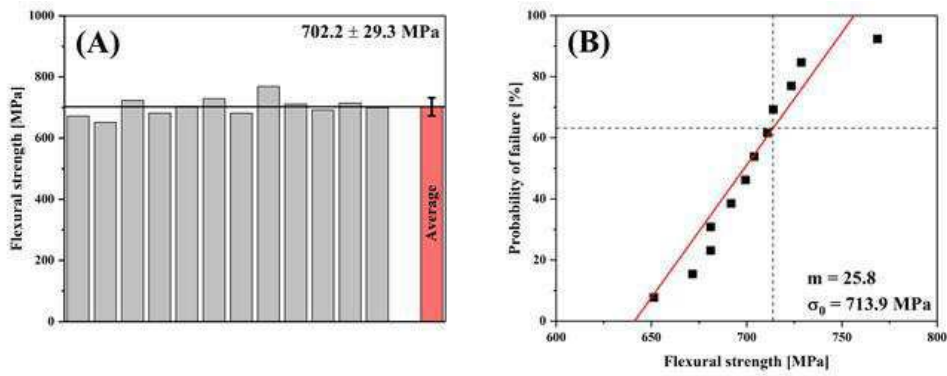
도면9



도면10



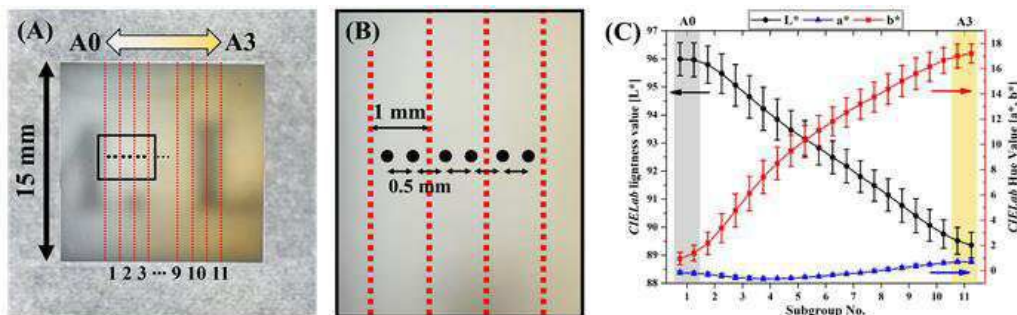
도면11



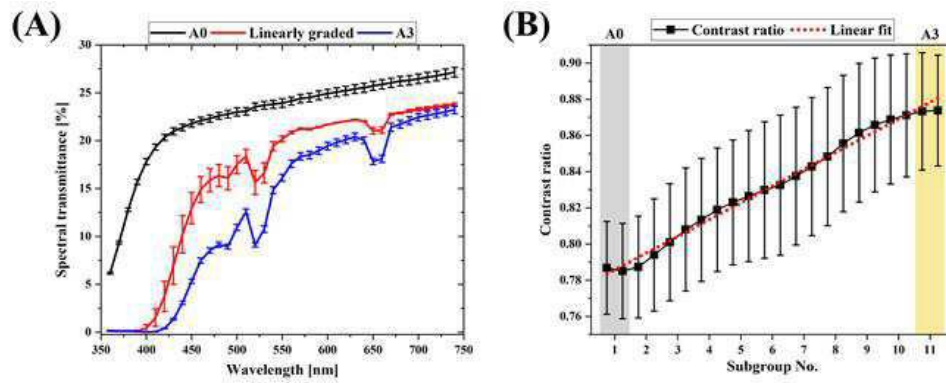
도면12



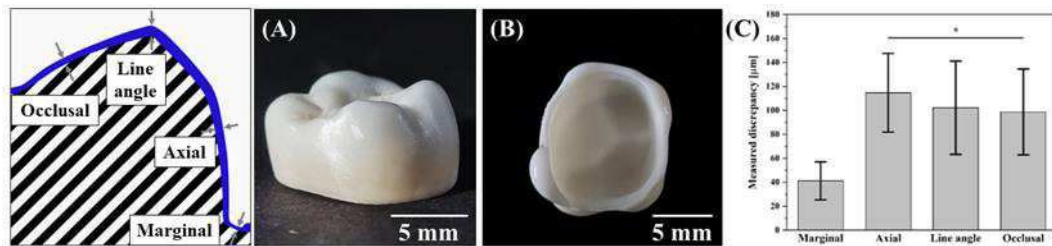
도면13



도면14



도면15



도면16

