



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0116776
(43) 공개일자 2018년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 35/626 (2006.01) B28B 1/00 (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01) B33Y 70/00 (2015.01)
C04B 35/447 (2006.01) C04B 35/632 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01) C04B 41/00 (2006.01)
C04B 103/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 35/62625 (2013.01)
B28B 1/001 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0048991

(22) 출원일자 2017년04월17일

심사청구일자 2017년04월17일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

고영학

경기도 용인시 수지구 성북2로 86 112동 903호 (성북동, 성동마을LG빌리지1차아파트)

맹우열

서울특별시 성북구 안암동3가 311-2 202호

이정빈

부산광역시 연제구 월드컵대로 196 102동 3101호 (거제동, 한일유엔아파트)

(74) 대리인

특허법인다나

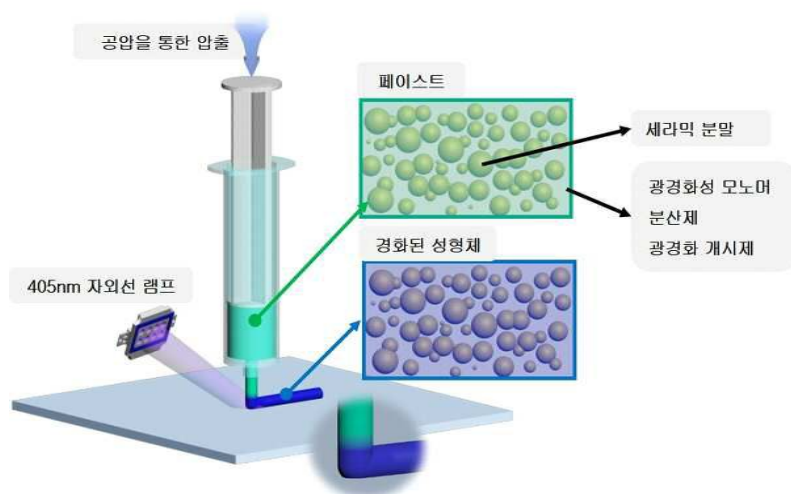
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 광경화성 세라믹 슬러리 기반 3D 플라팅 기술

(57) 요약

본 발명은 고품질 세라믹 구조체의 성형을 위해 높은 세라믹 함량(고충진)을 가짐과 동시에 3D 플라팅에 적용가능한 유동성(rheology)을 가지는 3D 플라팅용 세라믹 슬러리 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B33Y 10/00 (2013.01)
B33Y 70/00 (2013.01)
C04B 35/447 (2013.01)
C04B 35/632 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
C04B 41/0045 (2013.01)
C04B 2103/408 (2013.01)
C04B 2235/6021 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10050709
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전략적핵심소재기술개발사업
연구과제명	30μ급 고정밀 맞춤형 3D 프린팅용 유무기
기 여 율	1/1
주관기관	전자부품연구원
연구기간	2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

세라믹 분말, 광경화성 단량체, 분산제 및 광경화 개시제를 포함하며,
상기 세라믹 분말의 부피는 40 내지 60 vol%이고,
점도는 20 내지 700 Pa·s인 3D 플라팅용 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
세라믹 분말은 수산화인회석(Hydroxy Apatite; HA), 불소 함유 수산화인회석(Fluoridated Hydroxy Apatite, FHA), 삼인산칼슘(tricalciumphosphate, TCP) 등의 인산 칼슘계 화합물(Calcium Phosphates), BCP(biphasic calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconia), 실리카(silica) 및 바이오글래스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 슬러리 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
세라믹 분말의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 60 내지 90 중량부인 슬러리 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
광경화성 단량체는 아크릴레이트계 단량체인 슬러리 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
광경화성 단량체는 우레탄 디메타크릴레이트(Diurethane dimethacrylate, UDMA) 및 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)의 혼합물인 슬러리 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
광경화성 단량체의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 10 내지 35 중량부인 슬러리 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
분산제는 알킬암모늄염 공중합체 화합물, 폴리에스터/폴리에테르(Polyester/polyether)계 화합물, 인산

(Phosphoric acid)기를 함유한 공중합체 및 아민기를 가지는 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 슬러리 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

분산제의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부인 슬러리 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

광경화 개시제는 페닐비스(2,4,6-트리메틸 벤조일포스핀 옥사이드) (PPO), 1-하이드록시-사이클로헥실-펜닐-케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온, 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온, 메틸벤조일포르메이트, 옥시-페닐-아세트산-2-[2-옥소-2-페닐-아세톡시-에톡시]-에틸 에스테르, 옥시-페닐-아세트산-2-[2-하이드록시-에톡시]-에틸 에스테르, 알파-디메톡시-알파-페닐아세토페논, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐) 페닐]-1-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판온 및 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 슬러리 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

광경화 개시제의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 1 중량부인 슬러리 조성물.

청구항 11

제 1 항에 따른 3D 플라팅용 세라믹 슬러리 조성물을 3D 플라팅을 이용하여 압출하여 세라믹 성형체를 제조하는 단계; 및

상기 세라믹 성형체를 열처리하는 단계를 포함하며,

상기 세라믹 슬러리 조성물은 압출 후 자외선 조사에 의해 광경화되는 세라믹 구조체의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

슬러리 조성물은 150 내지 600 kPa의 압력으로 압출되며, 3D 플라팅의 노즐의 이동 속도는 4 내지 30 mm/s인 세라믹 구조체의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

조사되는 자외선의 세기는 1 내지 5 W인 세라믹 구조체의 제조 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

열처리 80 내지 700℃에서 2 내지 15 시간 동안 1차 열처리를 수행한 후, 1000 내지 1500℃에서 1 내지 5 시간 동안 2차 열처리(소결)를 수행하는 세라믹 구조체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3차원 세라믹 구조체를 제조할 수 있는 광경화성 세라믹 슬러리 기반 플라팅 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 세라믹 소재는 의료용 임플란트, 인공뼈 및 인공치아 등의 바이오메디컬 분야뿐만 아니라, 구조, 환경 및 에너지 등의 다양한 분야에서 광범위하게 사용되고 있는 고부가가치 소재이다. 일반적으로 세라믹 분말을 액상(고분자 등)과 혼합하여 세라믹 슬러리(slurry), 페이스트(paste) 또는 반죽(dough) 형태로 만들고, 이를 다양한 성형기술을 이용하여 3차원적 형상을 갖는 세라믹 소재로 제조하고 있다.

[0004] 최근, 환자 개인별 특성을 반영한 3차원 형상과 성능을 갖춘 환자 맞춤형 메디컬 소재를 제조할 수 있는 3D 프린팅 기술 개발 연구가 전세계적으로 주목을 받고 있다. 이는 기존의 정형화된 형상을 갖는 인공뼈와는 달리 환자의 골 결손부를 정밀하게 모사한 3차원 형상을 가질 수 있어, 골 결손 부위가 크고 복잡한 경우에도 적용 가능할 뿐만 아니라, 체내 매식 시 빠르고 완벽한 골조직 재생을 유도할 수 있기 때문이다.

[0005] 현재까지 세라믹 구조물을 제조할 수 있는 다양한 세라믹 기반 3D 프린팅 기술이 개발되었다. 가장 대표적인 방법으로는 세라믹 슬러리(slurry)를 미세노즐을 통해 압출하여 세라믹 필라멘트를 제조하고 이를 3차원적으로 적층하는 방법으로(특허문헌 1), 상기 방법은 제어된 형태의 기공 구조를 갖는 다공성 세라믹 소재를 제조하는데 주로 활용되었다. 하지만, 이 기술의 경우 성형된 구조물의 정밀도는 초기 노즐을 통해 압출된 필라멘트의 직경에 의해 결정되므로, 3차원적으로 복잡하고 정밀한 형상을 갖는 고정밀 세라믹 소재/부품을 제조하기에는 어려움이 있다.

[0006] 최근, 프린팅 정밀도가 매우 높은 광경화 기술 기반 3D 프린팅 기술을 세라믹 구조물 성형에 응용하고자 하는 연구가 주목을 받고 있다. 이는 앞선 압출기반의 3D 프린팅 기술과는 달리 세라믹 또는 글래스 분말과 광경화성 수지(포토폴리머)가 복화된 액상의 세라믹 슬러리(slurry)를 UV등의 빛을 이용하여 선택적으로 경화시키는 방식으로, 3차원 세라믹 성형체를 성형하는 기술로서 매우 복잡한 형태의 구조물을 정밀하게 제조할 수 있는 강점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 1. 한국등록특허 제10-1481988호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 고품질 세라믹 구조체의 성형을 위해 높은 세라믹 함량(고충진)을 가짐과 동시에 3D 플라팅에 적합한 유동성(rheology)을 가지는 3D 플라팅용 세라믹 슬러리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 컴퓨터 제어 기반의 3차원 플라팅 기술과 광경화 성형기술의 융합을 통해 지지대가 필요 없는(free-standing) 세라믹 기반 3D 플라팅 기술을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 분산제 및 광경화 개시제를 포함하며,
- [0012] 상기 세라믹 분말의 부피는 40 내지 60 vol%이고,
- [0013] 점도는 20 내지 700 Pa · s인 3D 플라팅용 세라믹 슬러리 조성물을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 전술한 3D 플라팅용 세라믹 슬러리 조성물을 3D 플라팅을 이용하여 압출하여 세라믹 성형체를 제조하는 단계; 및
- [0016] 상기 세라믹 성형체를 열처리하는 단계를 포함하며,
- [0017] 상기 세라믹 슬러리 조성물은 압출 후 자외선 조사에 의해 광경화되는 세라믹 구조체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 종래 3D 프린터에 사용되는 슬러리 조성물은 낮은 점도를 요구하나, 세라믹 분말의 함량이 증가할수록 그 점도는 높아지고, 이에 따라 3D 프린팅시 문제점이 발생하게 된다.
- [0020] 본 발명에서는 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 분산제 및 광경화 개시제의 종류를 탐색 및 선정하고, 함량을 최적화하여, 세라믹 기반 플라팅 기술에 적용 가능하고, 세라믹 함량이 매우 높음과 동시에 적절한 유동성(rheology) 및 성형체의 강도를 갖는 세라믹 슬러리 조성물을 제조하고, 이를 압출하는 방식으로 성형체를 제조할 수 있다.
- [0021] 본 발명에서는 노즐의 교체에 따라 플라팅 해상도(resolution)의 조절이 용이하다. 또한, 광경화성 단량체의 종류 및 혼합비율을 조절함으로써 슬러리 조성물의 압출 거동을 자유롭게 조절 할 수 있으며, 구조체의 형태와 크기에 따라 광경화된 성형체의 강도를 적절하게 조절할 수 있다.
- [0022] 또한, 다공성 구조체(ex. 다공성 생체세라믹 스캐폴드)의 기공구조를 정밀하게 제어할 수 있으며, 이를 인공뼈로 활용시 높은 기계적 물성을 가짐과 동시에 3차원적으로 완벽하게 연결된 기공을 통해 빠른 골재생을 유도할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명에 따른 다공성 구조체의 제조 방법은 기존의 전통적인 적층방식의 3D 플라팅 기술에 비해 높이 방향(Z축)에 따른 성형체 제작의 시간을 절감할 수 있고, 미세구조 내 미반응 원료의 제거 과정이 생략되어 원료의 손실을 최소화할 수 있으며, 미세격자 구조의 기공(pore)간격을 보다 미세하게 제어할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따르면 구조내 미반응 원료의 제거 과정이 필요 없으므로, 속이 비어있는 구형(hollow sphere)의 구조를 구현할 수 있으며, 이는 생체 스캐폴드, 의료용 임플란트, 인공뼈를 포함한 다양한 구조와 형상을 갖는 고품질 세라믹 제품의 제조가 가능하다. 아울러, 속이 비어(hollow structure)있는 세라믹 구조가 핵심적인 기능을 발휘하는 다양한 산업 분야(구조, 환경 및 에너지 등)에 활용 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 슬러리 조성물 내 광경화성 단량체의 혼합비에 따른 점도 및 경화된 성형체의 굴곡강도를 나타낸다.
- 도 2는 슬러리 조성물 제조를 위한 분산제 탐구를 나타낸다.
- 도 3은 슬러리 조성물의 광경화 시간에 따른 성형체의 두께 변화를 나타낸다.
- 도 4는 슬러리 조성물을 사용한 플라팅 방식을 보여주는 모식도이다.
- 도 5(a)는 지지대 없이 제작된 세라믹 구조체를 나타내고, 5(b)는 벽 및 기공크기가 정밀하게 제어된 다공성 구조체를 나타낸다.
- 도 6(a)는 열처리 후의 다공성 구조체의 구조, 6(b)는 세라믹 구조체의 미세구조, 6(c)는 세라믹 구조체의 내부 단면과 필라멘트간의 결합을 보여주는 주사전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 분산제 및 광경화 개시제를 포함하며,
- [0028] 상기 세라믹 분말의 부피는 40 내지 70 vol%이고,
- [0029] 점도는 20 내지 700 Pa · s인 3D 플라팅용 세라믹 슬러리 조성물에 관한 것이다.
- [0031] 이하, 본 발명의 3D 플라팅용 세라믹 슬러리 조성물을 보다 상세하게 설명한다.
- [0032] 3D 플라팅(Plotting)은 생체조직에 적합한 고분자 등을 용융시켜 공압으로 노즐을 통해 밀어내면서 3차원 형상의 스캐폴드를 제작하는 기술이다.
- [0033] 슬러리(slurry)는 일반적으로 고농도의 현탁 물질을 함유한 유동성이 적은 액체 상태를 의미하며, 본 발명에서 슬러리는 페이스트(paste) 또는 반죽(dough) 상태를 포함하는 의미로 사용될 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 3D 플라팅용 세라믹 슬러리 조성물(이하, 슬러리 조성물)은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 분산제 및 광경화 개시제를 포함한다.
- [0035] 본 발명의 슬러리 조성물은 세라믹 분말을 고함량 포함하여 세라믹 구조체의 물성을 향상시킬 수 있다. 이러한 세라믹 분말은 슬러리 조성물에 40 내지 60 vol%, 45 내지 55 vol%의 부피로 포함될 수 있다. 40 vol% 미만의 저함량의 세라믹 슬러리 조성물의 경우, 제조는 용이하나 품질 저하가 발생할 우려가 있다.
- [0036] 상기 세라믹 분말의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 수산화인회석(Hydroxy Apatite; HA), 불소 함유 수산화인회석(Fluoridated Hydroxy Apatite, FHA), 삼인산칼슘(tricalciumphosphate, TCP) 등의 인산 칼슘계 화합물(Calcium Phosphates), BCP(biphasic calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconina), 실리카(silica) 및 바이오글래스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0037] 또한, 세라믹 분말의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 60 내지 90 중량부, 65 내지 80 중량부, 또는 70 내지 80 중량부일 수 있다. 상기 함량 범위에서 물성이 우수한 세라믹 구조체를 제조할 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 광경화성 단량체(모노머)는 세라믹 분말의 균일한 복합화, 및 슬러리 조성물의 점도 및 성형체의 강도의 제어하는 역할을 수행할 수 있다. 종래 3D 프린터에 사용되는 슬러리 조성물은 낮은 점도를 요구한다. 하지만 세라믹 분말의 함량이 증가할수록 그 점도는 높아지고, 이에 따라 3D 프린팅시 문제점이 발생하게 된다. 본 발명에서는 높은 점도를 가지는 슬러리 조성물을 제조하고, 이를 압출하는 방식으로 성형체를 제조할 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 광경화성 단량체는 사전적 의미인 '고분자를 형성하는 '단위 분자''뿐만 아니라, 상기 단위분자가 낮은 정도로 중합하여 생성되는 소중합체인 올리고머를 포함하는 의미로 사용될 수 있다.
- [0040] 이러한 광경화성 단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 아크릴레이트계 단량체를 사용할 수 있으며, 구체적으로 우레탄 디메타크릴레이트(Diurethane dimethacrylate, UDMA), 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA) 및 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트(Polypropylene glycol(400) dimethacrylate, PGDA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0041] 본 발명에서는 광경화성 단량체로 UDMA 및 TEGDMA의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 UDMA 및 TEGDMA는 각기 다른 물성(점도)을 가지는 단량체다. UDMA는 끈적하고 단단한 물성의 단량체이며, TEGDMA는 비교적 흐름성이 좋은 단량체이다. 즉, 상기 UDMA의 경우 TEGDMA에 비해 점도가 매우 높아 압출되는 필라멘트의 형상 유지력 및 광경화 후의 성형체의 강도는 우수하지만, 높은 함량의 고충진 세라믹 슬러리를 제조하기에는 어려움이 있으며, 압출시 무리한 압력이 가해질 우려가 있다. 따라서, UDMA와 TEGDMA를 혼합 사용함으로써, 점도를 적절히 조절하여 압출된 필라멘트의 형상유지가 가능하고 압출 거동의 제어를 용이하게 할 수 있다.
- [0042] 상기 광경화성 단량체의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 10 내지 35 중량부, 또는 15 내지 30 중량부일 수 있다. 또한, 광경화성 단량체로 UDMA와 TEGDMA를 혼합하여 사용할 경우, 그 함량비는 UDMA:TEGDMA = 10:0 내지 4, 1 내지 3, 또는 1 내지 2일 수 있다. 상기 함량비 범위에서 압출 거동의 제어가 용이하며, 압출된 필라멘트의 형상유지가 용이하다.
- [0043] 본 발명에서 분산제는 고함량의 세라믹 분말의 분산을 용이하게 하기 위해 사용할 수 있다.

- [0044] 상기 분산제의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 알킬암모늄염 공중합체 화합물, 폴리에스터/폴리에테르(Polyester/polyether)계 화합물, 인산(Phosphoric acid)기를 함유한 공중합체 및 아민기를 가지는 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 BYK Chemie사에서 제조하는 BYK 시리즈를 사용할 수 있으며, 구체적으로 BYK-163 또는 BYK-180을 사용할 수 있다.
- [0045] 상기 분산제는 액상의 분산제를 사용하는 것이 좋다.
- [0046] 상기 분산제의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부, 또는 1.5 내지 2.5 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 분산제는 광경화성 단량체에 용해되며, 균일한 슬러리 조성물을 제조할 수 있다.
- [0047] 또한, 본 발명에서 광경화 개시제는 선택적으로 조절되는 특정 파장대의 UV에 의해 자유라디칼을 형성하여 광경화성 단량체를 중합시킨다.
- [0048] 이러한 광경화 개시제의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 페닐비스(2,4,6-트리메틸 벤조일포스핀 옥사이드)(Phenylbis(2, 4, 6-trimethyl benzoylphosphine oxide), PPO), 페닐비스(2,4,6-트리메틸 벤조일포스핀 옥사이드)(Phenylbis(2, 4, 6-trimethyl benzoylphosphine oxide), PPO), 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-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-(2-hydroxyethoxy) 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]-ethyl ester), 옥시-페닐-아세트산-2-[2-하이드록시-에톡시]-에틸 에스테르(oxy-phenyl-acetic acid-2-[2-hydroxy-ethoxy]-ethyl ester), 알파-디메톡시-알파-페닐아세토펜론(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-프로판온(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 이상인 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 광경화 개시제의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 1 중량부, 또는 0.2 내지 0.7 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 광경화가 용이하게 수행될 수 있다.
- [0050] 본 발명에서 슬러리 조성물은 전술한 성분, 즉, 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 분산제 및 광경화 개시제를 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 혼합 방법은 당업계의 일반적인 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 슬러리 조성물은 고함량의 세라믹 분말을 포함하면서도, 점도를 20 내지 700 Pa·s, 또는 25 내지 300 Pa·s로 유지할 수 있다. 이에 따라, 다양한 형상의 고함량의 세라믹 구조체를 제조할 수 있다.
- [0053] 또한, 본 발명은 전술한 3D 플라팅용 세라믹 슬러리 조성물을 이용한 세라믹 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0054] 본 발명에서 상기 세라믹 구조체는 3D 플라팅용 세라믹 슬러리 조성물을 3D 플라팅을 이용하여 압출하여 세라믹 성형체를 제조하는 단계; 및
- [0055] 상기 세라믹 성형체를 열처리하는 단계를 통해 제조할 수 있다. 또한, 세라믹 슬러리 조성물은 압출 후 자외선 조사에 의해 광경화될 수 있다.
- [0056] 본 발명에서는 전술한 3D 플라팅용 세라믹 슬러리 조성물을 사용하여, 높은 세라믹 함량을 가지면서도 3D 플라팅시 성형체의 형상을 유지할 수 있으며 물성을 조절할 수 있다.
- [0057] 본 발명에서 세라믹 성형체는 슬러리 조성물을 3D 플라팅을 이용하여 압출하여 제조할 수 있다. 구체적으로, 3D 컴퓨터로 미리 디자인된 프로그램을 따라 3차원 도면 데이터를 플라팅하여 세라믹 성형체를 제조할 수 있다. 본 발명에서는 슬러리 조성물이 압출된 후 광경화되어 충분한 강도를 가지며 그 형상을 유지할 수 있으므로, 별도의 지지대를 필요로 하지 않는다(free-standing).
- [0058] 본 발명에서는 3D 플라팅의 노즐에서 압출되는 슬러리 조성물을 필라멘트라 표현할 수 있다. 상기 세라믹 성형체는 필라멘트의 적층체이다.

- [0059] 일 구체예에서, 제조되는 성형체는 필라멘트의 층이 다층을 가지는 구조일 수 있고, 하나의 층은 일방향을 가지는 필라멘트들로 구성될 수 있으며, 상기 필라멘트 간에는 일정한 간격이 형성될 수 있다. 이때, 일방향은 하나의 층을 기준으로 필라멘트가 한 쪽 방향을 향함을 의미한다. 또한, 하나의 층은 다른 층(하나의 층과 이웃되는 층)과 수직되게 형성되어, 위에서 보았을 때, 미세격자(또는 모눈금)의 형태를 가질 수 있다. 본 발명에서는 상기 미세격자 사이의 공간을 기공이라 표현할 수 있다.
- [0060] 본 발명에서는 압출 압력, 노즐 이동 속도 및 UV 빔의 세기 등을 조절하여 다양한 구조 및 기공 구조를 가지는 세라믹 성형체를 제조할 수 있다.
- [0061] 일 구체예에서, 슬러리 조성물은 150 내지 600 kPa, 또는 200 내지 550 kPa에서 압출될 수 있다. 또한, 3D 플라팅 시 노즐의 이동 속도는 4 내지 30 mm/s 또는 8 내지 20 mm/s 일 수 있다.
- [0062] 또한, 일 구체예에서, 본 발명의 슬러리 조성물은 압출 후 자외선 조사에 의해 광경화될 수 있다. 구체적으로, 상기 슬러리 조성물은 노즐에서 토출되어 바닥 또는 이미 토출된 필라멘트의 표면 등에 닿는 사이에 광경화가 수행될 수 있다(도 4 참조). 자외선 조사는 UV 빔 등에 의해 수행될 수 있다.
- [0063] 즉, 노즐에서 토출되는 필라멘트는 UV 빔에 의해 광경화되어 고형화되며, 이때, UV 빔에서 조사되는 자외선의 세기는 1 내지 5 W, 또는 2 내지 4 W일 수 있다.
- [0064] 일반적인 광경화 3D 플라팅 공정은 층간(layer-by-layer) 결합을 통한 적층 방식을 통해 3차원 형상을 성형해 나가는 방식이다. 구체적으로, 층간 경화를 위해 원료 bath 안에서 플레이트(plate)가 원 위치한 후 미리 디자인된 형상으로 광경화 하고, 광경화 된 구조체가 부착된 플레이트는 적층 방향으로의 이동을 통하여 공간을 부여하고 새로운 원료가 다시 공급되며 플레이트가 다시 원위치 했을 때 두 번째 층을 광경화 한다.
- [0065] 본 발명에서는 플레이트가 미리 디자인된 움직임에 따라 이동하는 동시에, 압출되는 필라멘트는 원위치에서 경화가 되면서 고형화(solidification)가 이루어져 성형체를 형성하게 된다.
- [0066] 구체적으로, 일반적인 광경화 3D 플라팅 공정의 경우, 높이 방향(Z축)으로의 분할된 면들을 각각 경화시켜 결합시켜 나가는 방식으로, 구조체의 높이에 따라 작업시간은 일률적으로 증가하게 된다. 반면, 본 발명에서는 연속적으로 플라팅되는 필라멘트는 그 위치에서 즉시 성형체를 형성하기 때문에 상당한 작업시간의 단축이 가능하다는 장점을 가진다. 또한, 미반응 원료의 제거 과정을 필요로 하지 않으므로, 원료의 손실을 최소화하며, 성형체를 미세격자 구조로 제조시 기공 간격을 보다 미세하게 제어할 수 있다. 또한, 본 발명에서는 코어 부분이 비어 있는 형태의 구(hollow sphere)와 같은 다양한 구조체의 제작이 가능하다.
- [0067] 일 구체예에서, 노즐의 크기는 원하는 다공성 성형체의 구조 및 치밀도 등에 따라 적절히 조절될 수 있다. 그리고, 노즐 구멍의 단면은 원형 또는 다각형의 형상일 수 있다.
- [0069] 본 발명에서는 세라믹 성형체를 열처리 하여 세라믹 구조체를 제조한다.
- [0070] 상기 열처리는 1차 열처리 및 2차 열처리(소결)의 두 번의 열처리 과정을 통해 수행할 수 있다.
- [0071] 1차 열처리에서는 광경화된 세라믹 성형체 내부의 폴리머 및 분산제를 제거할 수 있다. 상기 1차 열처리는 80 내지 700℃, 또는 100 내지 600℃에서 2 내지 15 시간, 또는 4 내지 8 시간 동안 수행할 수 있다. 또한, 온도를 단계별로 높여가면서 열처리를 수행함으로써 불순물의 제거를 더욱 용이하게 수행 할 수 있다.
- [0072] 2차 열처리(소결)에서는 세라믹 벽, 즉 압출된 필라멘트를 치밀화할 수 있다. 상기 2차 열처리를 통해 세라믹 벽간의 접착을 증진시킬 수 있다. 상기 2차 열처리는 1000 내지 1500℃에서 1 분 내지 5 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 2차 열처리 온도가 너무 높거나 시간이 길면, 세라믹 구조체의 화학적 조성이 달라질 우려가 있다.
- [0073]
- [0074] 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 의해 정의될 뿐이다.

[0076] 실시예

[0077] 제조예 1-1 내지 1-4. 슬러리 조성물 제조

[0078] 하기 표 1의 조성 및 함량을 가지는 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0079] 상기 슬러리 조성물은 각각의 성분들은 혼합한 뒤, high shear mixer를 이용하여 1000 rpm의 속도로 1 시간 동안 교반하여 제조하였다.

표 1

[0081]

		UDMA	TEGDMA	BCP	BYK-180	PPO
밀도		1.11	1.075	3.14	1.075	1.17
함량(g)	제조예 1-1 (UDMA 100)	10	0	31.59	0.9477	0.2
	제조예 1-2 (UDMA 90)	9	1	31.69	0.9507	0.2
	제조예 1-3 (UDMA 80)	8	2	31.80	0.9537	0.2
	제조예 1-4 (UDMA 70)	7	3	31.90	0.9570	0.2

[0083] 광경화성 단량체로는 UDMA(Diurethane dimethacrylate, mixture of isomers, Sigma Aldrich, Germany) 및 TEGDMA(Triethylene glycol dimethacrylate, Tokyo chemical industry, Japan)를 사용하였고, 세라믹 분말로는 BCP(Biphasic calcium phosphate)을 사용하였다. 상기 BCP는 약 60 wt%의 수산화 인회석(HA)과 40 wt%의 삼인산 인산염(TCP)으로 구성된 0.5 내지 0.8 μm 의 평균 입자 크기를 가지는 파우더로서, OssGen Co.(Korea)의 제품을 사용하였다. 또한, 분산제로는 BYK-180(BYK inc., U.S.A)을 사용했으며, 광경화 개시제로는 PPO(Phenylbis(2, 4, 6-trimethyl benzoylphosphine oxide, Sigma Aldrich, Germany)를 사용하였다.

[0085] 실험예 1. 슬러리 조성물의 점도 및 경화후 강도 측정

[0086] 상기 제조예 1-1 내지 1-4에서 제조된 슬러리 조성물의 점도 및 경화후 강도를 측정하였다.

[0087] 점도는 점도계(E Viscometer, BROOKFIELD, U.S.A)를 이용하여 측정하고, 광경화가 끝난 성형체 (greenbody)의 기계적 물성을 압축강도 시험법을 이용하여 측정하였다. 이때 광경화는 후술할 표 3의 조건으로 수행하였다.

[0088] 상기 측정 결과를 도 1에 나타내었다.

[0089] 광경화성 조성물 중 TEGDMA의 혼합비율이 증가함에 따라 슬러리 조성물의 점도가 감소하며 특히, 소량을 첨가하여도 점도의 감소폭이 큰 것을 확인할 수 있다. 또한, TEGDMA의 혼합비율이 증가할수록 성형체의 굴곡 강도 역시 일정하게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0090] 상기 결과를 통해 두 종류의 단량체(UDMA 및 TEGDMA)의 혼합을 통해 성형체의 강도 및 압출 거동을 효율적으로 제어할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0092] 실험예 2. 분산제에 따른 광경화성 단량체의 용해 평가

[0093] 제조예 1-1 내지 1-4에서 사용되는 광경화성 단량체(UDMA 및 TEGDMA)에 적합한 분산제를 선택하기 위하여, 분산제에 따른 광경화성 단량체의 용해 평가를 수행하였다.

- [0094] 시중에서 시판되는 8 종의 분산제를 대상으로 실험을 수행했으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0095] 상기 도 2를 통해 BYK-163 및 BYK-180 분산제가 UDMA 및 TEGDMA에 모두 잘 용해되는 것을 확인할 수 있다. 특히, BYK-180는 슬러리 제조 후 광경화시 균일하게 경화되는 가장 효과적인 분산제이다.

[0097] **실험예 3. 경화시간에 따른 슬러리 조성물의 두께 변화 측정**

- [0098] 슬러리 조성물의 광경화 거동을 확인하기 위하여, 제조예 1-2에서 제조된 슬러리 조성물을 압출한 후, 경화시간에 따른 경화 두께를 측정하였다. 이때 압출은 후술할 표 3의 조건으로 수행하였다.
- [0099] 상기 측정 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0100] 상기 도 3에 나타난 바와 같이, 경화 시간이 증가함에 따라 경화 두께는 지속적으로 일률적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는, 3 차원 플라팅을 위해 압출되는 필라멘트의 두께에 따라 슬러리의 경화시간을 조절할 수 있음을 의미한다.
- [0101] 또한, 60 초 경화시 경화된 슬러리의 경화 두께는 약 1231 μm 로 나타났으며, 이는 3차원 형상 제작이 끝난 성형체의 전체 또는 일부분은 후공정(post-curing)이 가능한 슬러리의 광경화 특성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0103] **실시예 1-1 내지 1-4. 세라믹 구조체 제조**

- [0104] 제조예 1-1 내지 1-4에서 제조된 슬러리 조성물을 사용하여 세라믹 구조체를 제조하였다.
- [0105] 본 발명에서 도 4는 슬러리 조성물을 사용한 플라팅 방식을 보여주는 모식도로서, 본 발명에서는 상기 도 4의 모식도에 따라 세라믹 성형체를 제조하였다.
- [0106] 먼저, 컴퓨터 기반의 3차원 이동 스테이지와 그 상부에 세라믹 슬러리의 압출이 가능하도록 공압(pneumatic) 실린지를 제작하였다. 그 후, 실린지에 슬러리 조성물을 담고 압축공기의 압력이 조절이 가능하도록 압력조절장치(regulator)에 연결한 다음, 압출되어 나오는 슬러리 조성물의 경화를 위해 405 nm의 파장을 가지는 자외선 lamp를 부착하였다.
- [0107] 이에 따라, 공압에 의해 압출되어 나오는 슬러리 조성물은 자외선 램프에 의해 경화가 되고, 이를 연속적으로 3차원 스테이지가 이동하면서 미리 디자인된 다양한 형태로 3차원 형상을 가지는 세라믹 성형체를 제작하였다. 실린지의 노즐 직경에 따라 플라팅의 해상도(resolution)가 결정이 되며, 이는 노즐의 교체로 해상도 제어가 가능함을 의미한다.
- [0109] 상기 세라믹 성형체를 하기 표 2의 조건에 따라 열처리하였다.
- [0110] 구체적으로, 세라믹 성형체의 경화 응력제거를 위해 100℃에서 열처리하고, 폴리머를 효과적으로 제거하기 위해 335℃, 415℃ 및 600℃에서 열처리한 후, 최종적으로 1250℃에서 열처리하여 세라믹 벽을 치밀화 하였다.
- [0111] 구체적으로 20 분에 걸쳐 온도를 100℃로 상승시킨 후(단계 1), 100℃에서 60 분 동안 계류시키고(단계 2), 47 분에 걸쳐 온도를 335℃로 상승시킨 후(단계 3), 60 분 동안 계류시켰으며(단계 4), 다시 80 분에 걸쳐 온도를 415℃로 상승시킨 후(단계 5), 415℃에서 120 분 동안 계류시켰다(단계 6). 그 후, 92.5 분에 걸쳐 온도를 600℃로 상승시킨 후(단계 7), 600℃에서 60 분 동안 계류시키고(단계 8), 130 분에 걸쳐 온도를 1250℃로 상승시킨 후(단계 9), 1250℃에서 180 분 동안 계류시켰다(단계 10).

표 2

[0113]

단계	온도(℃)	시간(분)	계류(분)
1,2	100	20	60
3,4	335	47	60
5,6	415	80	120
7,8	600	92.5	60

9,10	1250	130	180
------	------	-----	-----

실험예 4. 압출 조건 선정

광경화성 단량체(UDMA 및 TEGDMA)의 혼합 함량에 따라 제조된 슬러리 조성물의 압출 거동을 제어하기 위하여, 압력(pressure), 빛의 세기(W), 노즐의 이동속도(mm/s)를 선정하였다. 이때, 노즐의 입경은 500 μm 였다.

UDMA의 함량이 높을수록 압출에 필요한 압력이 높아졌다. TEGDMA의 혼합비율이 높아질수록 점도는 급격하게 떨어지면서 이때 필요한 압력은 200 kPa 정도로 상당히 낮아짐을 확인할 수 있다. 또한 압출되어 나오는 필라멘트의 이동속도 및 이를 경화시키는 빛의 세기는 조금씩 달라질 수 있다.

하기 표 2는 전술한 제조예 1-1 내지 1-4의 슬러리 조성물의 최적 압출 조건을 나타낸다.

표 3

	압력(kPa)	빛(W)	이동속도(mm/s)
제조예 1-1 (UDMA 100)	550	2.15	8
제조예 1-2 (UDMA 90)	450	2.15	8
제조예 1-3 (UDMA 80)	400	2.15	8
제조예 1-4 (UDMA 70)	200	3.53	20

구체적으로, UDMA와 TEGDMA를 9:1로 혼합한 경우, 450 kPa의 압력으로 500 μm 의 노즐을 통해 압출되어 나오는 슬러리를 2.15 W 세기의 UV lamp를 조사하면서, 8 mm/s 이동속도로 3차원 구조체(세라믹 구조체)를 제작할 수 있다.

실험예 5. 세라믹 구조체 성형

실시에 1-2의 조건(제조예 1-2의 슬러리 조성물 사용)으로 세라믹 구조체(green body)를 제작하였다.

본 발명에서 도 5(a)는 지지대 없이 제작된 세라믹 구조체를 나타내고, 5(b)는 벽 및 기공크기가 정밀하게 제어된 세라믹 구조체를 나타낸다.

상기 도 5(a)를 통해 본 발명에 따른 방법을 통해 지지대(support) 없이도 자유롭게 세라믹 구조체를 제작할 수 있음을 확인할 수 있다.

구체적으로, 본 발명에서는 플레이트가 미리 디자인된 움직임에 따라 이동하는 동시에, 압출되어 나오는 필라멘트는 원위치에서 경화가 되면서 고체화(solidification)가 되므로, 지지대 없이도 원하는 형상의 세라믹 구조체를 성형할 수 있다. 즉, 연속적으로 플라팅되는 필라멘트는 그 위치에서 즉시 구조체를 형성하기 때문에 상당한 작업시간의 단축이 가능하다.

또한, 도 5(b)를 통해, 압출되는 필라멘트의 벽 및 기공크기가 정밀하게 제어된 다공성 스캐폴드를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

기존 세라믹 플라팅에서 미세구조 제작의 경우, 광경화가 끝난 구조체내에 광경화 반응을 하지 않은 잔류 용액의 제거의 어려움이 수반되어 기공크기의 축소는 제한되었다(<1000 μm). 그러나, 본 발명에서는 잔류 용액의 제거 과정이 생략되기 때문에, 약 500 μm 의 벽 간격을 가지는 미세 구조체(스캐폴드)의 제작이 가능하고, 구조체 제작을 위한 원료의 양을 현저히 줄일 수 있다.

[0131] 또한 특정 구조체의 경우, 예를 들어 속이 빈공(hollow sphere)의 형태에서 기존의 광경화 3D 플라팅에서는 미반응 용액의 제거가 불가능하기 때문에 제작할 수 없는 구조체 역시 본 발명의 방법을 통해 제작이 가능함을 예상할 수 있다.

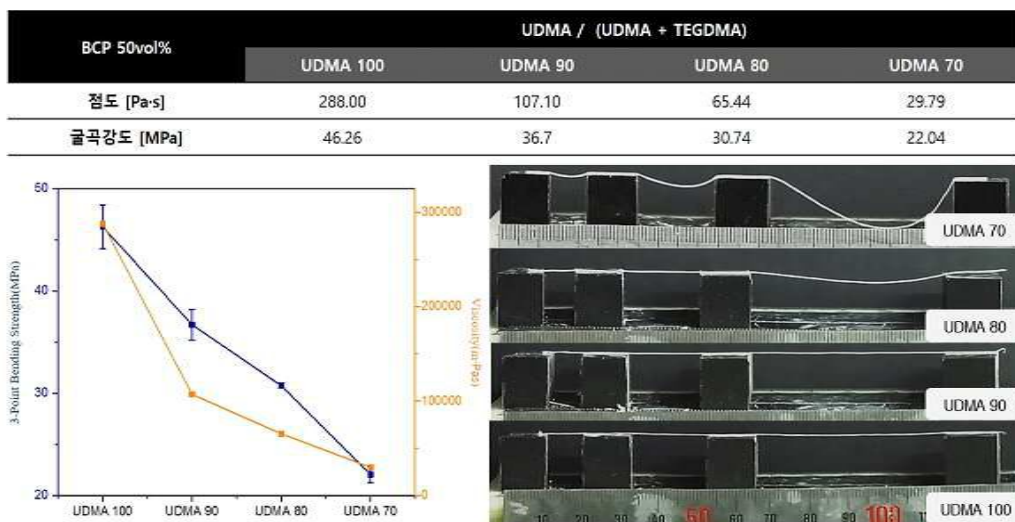
[0133] 또한, 도 6(a)는 열처리후의 다공성 구조체의 구조, 6(b)는 세라믹 구조체의 미세구조, 6(c)는 세라믹 구조체의 내부단면과 필라멘트간의 결합을 보여주는 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

[0134] 도 6(a)를 통해, 본 발명의 방법을 통해 벽 및 기공크기가 정밀하게 제어된 다공성 구조체(스캐폴드)를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다. 상기 제조된 구조체의 벽의 두께는 약 394 μm 이고, 기공 크기는 약 443 μm 이며, 소결에 따른 수축율은 약 21 내지 26% 였다.

[0135] 또한, 도 6(b)를 참조하여, 세라믹 벽, 즉 필라멘트의 미세구조를 관찰한 결과, 결함이 없이 잘 소결되어 있음을 확인할 수 있으며, 매우 잘 치밀화 되어 있음을 확인할 수 있다. 또한 도 6(c)를 참조하여, 필라멘트 들는 층간 분리 또는 결함 없이 잘 결합되어 있음을 확인할 수 있다.

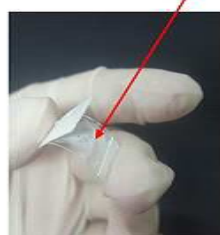
도면

도면1



도면2

분산제 [밀도]	CC-9 [1.08]	KD4 [0.9]	KD1 [0.9]	TOPO [0.88]	BYK 163 [0.9925]	BYK 180 [1.075]	BYK 190 [1.06]	BYK 2012 [1.056]
형태	Liquid	Liquid	Powder	Powder	Liquid	Liquid	Liquid	Powder
UDMA	Δ	Δ	X	X	○	○	Δ	X
TEGDMA	Δ	Δ	X	X	○	○	Δ	Δ

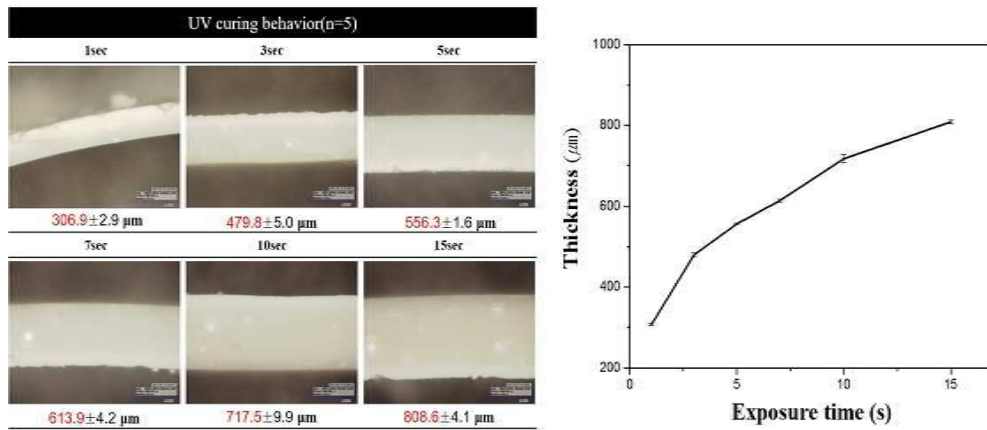


BYK 163

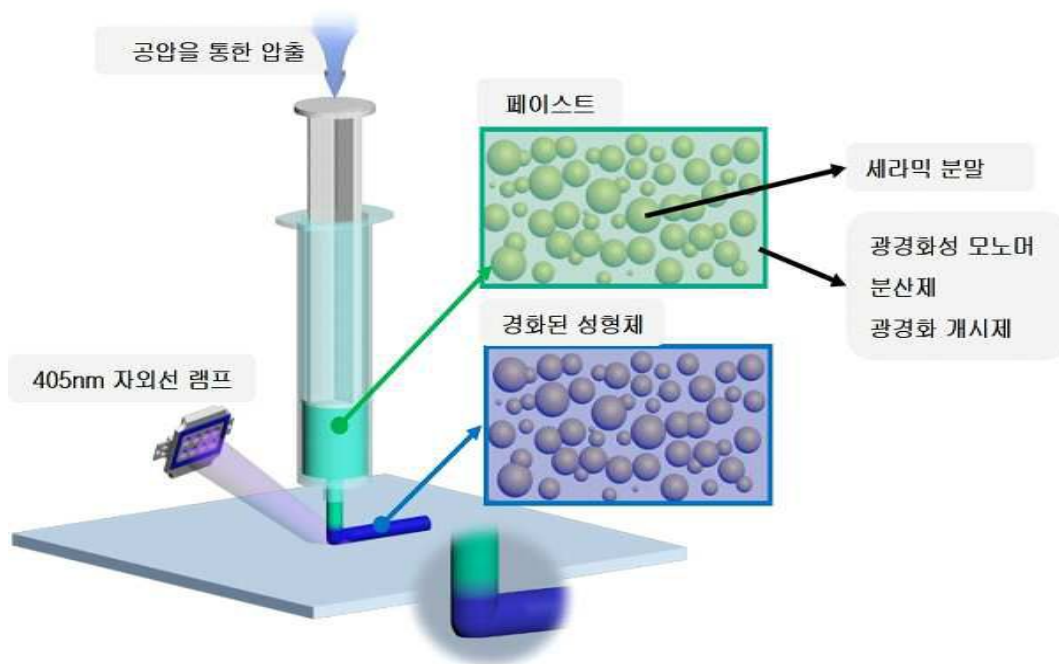


BYK 180

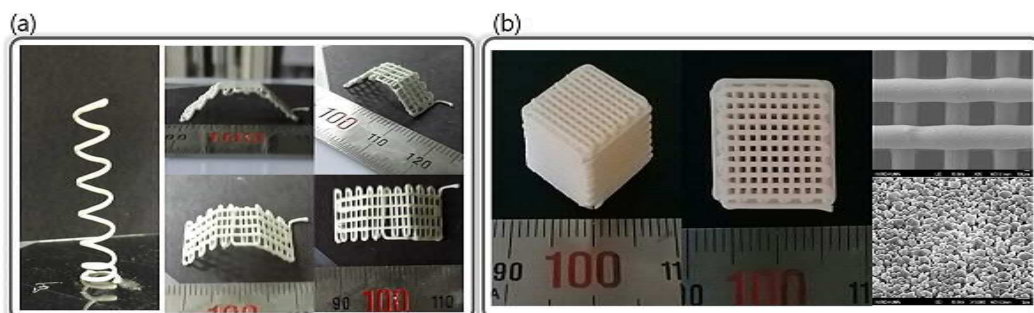
도면3



도면4



도면5



도면6

