(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0067728
(43) 공개일자 2025년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B28B 1/00 (2006.01) *B24B 1/04* (2006.01)
B24B 35/00 (2006.01) *B24B 57/02* (2006.01)
B28B 11/08 (2006.01) *B28B 11/24* (2006.01)
C04B 35/505 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
C09G 1/02 (2006.01) *G02B 1/00* (2022.01)
G02B 3/00 (2022.01)
(52) CPC특허분류
B28B 1/001 (2013.01)
B24B 1/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0153777
(22) 출원일자 2024년11월01일
심사청구일자 2024년11월01일
(30) 우선권주장
1020230153139 2023년11월07일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
윤희숙
경상남도 창원시 진해구 경화로21번길 37 (경화동)
갈창우
경상남도 창원시 의창구 의안로32번길 19
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

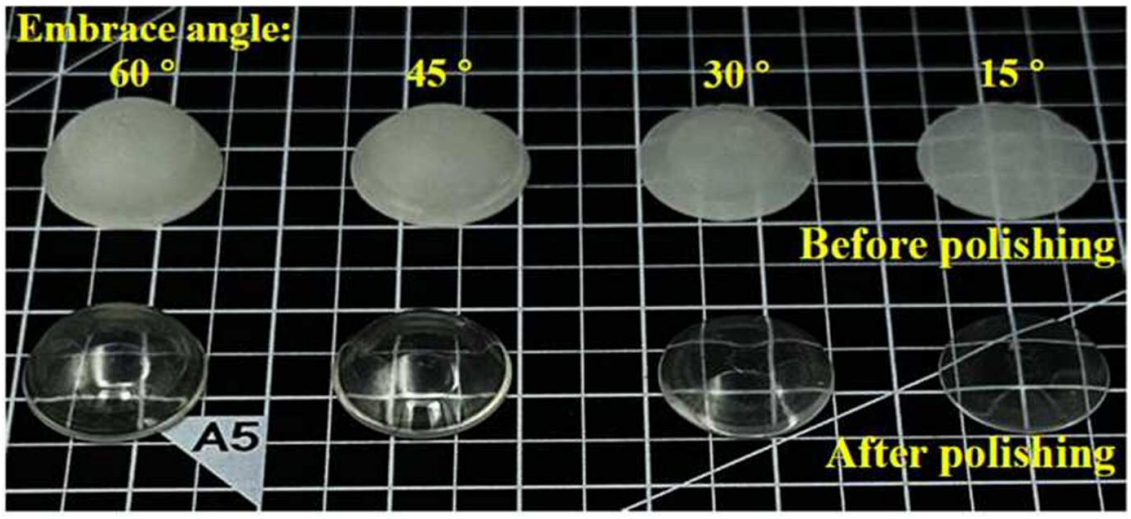
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 투명 세라믹 입자를 준비하는 단계; 상기 투명 세라믹 입자 및 광경화성 수지를 포함하는 3D 프린팅용 슬러리를 3D 장치 플레이트 상에 공급 후 광을 조사하여 인쇄층을 형성하고, 상기 인쇄층을 형성하는 과정을 반복 수행하여 3차원 프린팅 구조체를 형성하는 단계; 상기 3차원 프린팅 구조체를 소결하는 단계; 및 소결된 구조체의 표면을 연마하는 단계;를 포함하되, 상기 투명 세라믹 입자의 최대 직경은 상기 인쇄층 두께 이하이고, 상기 표면을 연마하는 단계는 화학-기계적 복합 연마하는 단계인 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도21a



(52) CPC특허분류
B24B 35/005 (2013.01)
B24B 57/02 (2013.01)
B28B 11/0845 (2013.01)
B28B 11/247 (2013.01)
C04B 35/505 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
C09G 1/02 (2013.01)
G02B 1/00 (2022.01)
G02B 3/00 (2022.01)

(72) 발명자
장시누오
경상남도 창원시 성산구 상남로 35 (상남동)

최영진
경상남도 김해시 관동로27번길 95 (관동동, 김해율하 서희스타힐스)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2710019243
과제번호 PNK9590
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 한국재료연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명 (생체소재) 생체 세라믹기반 세포 적층조형 기술(5/5)
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2024.01.01 ~ 2024.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415189834
과제번호 P0019183
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 산업기술국제협력
연구과제명 다기능 부품 생산을 위한 광중합 기반 세라믹 적층조형 기술 개발
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

투명 세라믹 입자를 준비하는 단계;

상기 투명 세라믹 입자 및 광경화성 수지를 포함하는 3D 프린팅용 슬러리를 3D 장치 플레이트 상에 공급 후 광을 조사하여 인쇄층을 형성하고, 상기 인쇄층을 형성하는 과정을 반복 수행하여 3차원 프린팅 구조체를 형성하는 단계;

상기 3차원 프린팅 구조체를 소결하는 단계; 및

소결된 구조체의 표면을 연마하는 단계;를 포함하되,

상기 투명 세라믹 입자의 최대 직경은 상기 인쇄층 두께 이하인 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 2

투명 세라믹 입자를 준비하는 단계;

상기 투명 세라믹 입자 및 광경화성 수지를 포함하는 3D 프린팅용 슬러리를 3D 장치 플레이트 상에 공급 후 광을 조사하여 인쇄층을 형성하고, 상기 인쇄층을 형성하는 과정을 반복 수행하여 3차원 프린팅 구조체를 형성하는 단계;

상기 3차원 프린팅 구조체를 소결하는 단계; 및

소결된 구조체의 표면을 연마하는 단계;를 포함하되,

상기 투명 세라믹 입자의 최대 직경은 상기 인쇄층 두께 이하이고,

상기 표면을 연마하는 단계는 연마 매체 및 화학적 연마액을 사용하여 화학적 연마 및 기계적 연마를 동시에 수행하는 단계를 포함하는 화학-기계적 복합 연마 단계인 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 인쇄층의 두께는 10 내지 100㎛인, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 투명 세라믹 입자의 최대 직경은 상기 단일 인쇄층 두께의 0.9 배 이하인, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

소결된 구조체를 후열처리하는 단계;를 더 포함하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의

제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 연마액은 CeO_2, SiO_2 및 콜로이달 실리카 중 1종 이상의 연마액인, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 연마 매체는

알루미나, SiC 및 다이아몬드 중 1종 이상을 포함하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 화학-기계적 복합 연마 단계는

연마 매체를 사용하여 기계적 연마를 수행하는 단계를 더 포함하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 화학-기계적 복합 연마 단계는

제1 연마 매체를 사용하여 기계적 연마를 수행하는 제1 단계; 및

상기 제1 연마 매체보다 작은 연마 매체를 사용하여 기계적 연마 및 화학적 연마를 동시에 수행하는 제2 단계;를 포함하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 화학-기계적 복합 연마 단계는 진동 연마기를 이용하여 수행되는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 11

제2항에 있어서,

세척하는 단계;를 더 포함하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 투명 세라믹 입자는 이트리아(Y_2O_3), YAG($Y_3Al_5O_{12}$), 마그네시아(MgO), 스피넬($MgAl_2O_4$), 지르코니아(ZrO_2), 알루미나(Al_2O_3) 및 알론(ALON, Aluminum Oxynitride) 중 1종 이상인, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 투명 세라믹 입자를 준비하는 단계는

투명 세라믹 분말 및 소결첨가제를 혼합하는 단계; 및

상기 혼합된 투명 세라믹 분말 및 소결첨가제를 하소하는 단계;를 포함하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 투명 세라믹 입자는 이트리아(Y_2O_3)이고,

상기 소결첨가제는 La, Zr, Yb, Nd, Ca 및 Al 중 1종 이상의 원소를 포함하는 화합물인, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 슬러리는 상기 세라믹 입자를 40 내지 70부피%로 포함하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 슬러리는 분산제를 더 포함하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 3차원 프린팅 구조체를 소결하는 단계는,

상기 3차원 프린팅 구조체를 공기 중에서 예비 소결하는 단계; 및

상기 3차원 프린팅 구조체를 진공 소결하는 단계;를 포함하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 투명 세라믹 입자는 이트리아(Y_2O_3)이고,

상기 예비 소결은 1310 내지 1390℃에서 수행되는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 3차원 프린팅 구조체는 곡면을 포함하는 구조를 갖는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 3D 장치는, DLP (Digital Light Processing) 장치인, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 투명 세라믹은 높은 기계적 강도, 열적 및 화학적 안정성, 광범위한 광학적 투명 파장범위와 같은 고유한 특성의 조합으로 인해 기존 광학 재료 대비 우수한 장점을 가져 최근 몇 년 동안 상당한 관심을 받고 있다.

[0004] 투명 세라믹 중에서 이트리아(Y_2O_3)는 낮은 포논 에너지, 광범위한 파장 범위에서 높은 투명도 및 우수한 화학적 안정성의 이점을 제공한다. 또한, 이트리아(Y_2O_3)의 열전도도는 이트륨 알루미늄 가넷(YAG) 단결정보다 크고 열팽창 계수가 비슷하여 광범위한 응용 분야에 사용된다. 투명 이트리아(Y_2O_3) 세라믹은 기존에 건식 프레스, 슬립 캐스팅, 몰딩을 통해 제조한 다음, 핫 프레스, 콜드 아이소스테틱 프레스(CIP), 진공 소결과 같은 열처리를 거쳐 제조되어 왔으나 이러한 종래 방법은 평평하거나 곡선 모양과 같은 간단한 기하학적 구조만 생산할 수 있어 구조 제어가 제한적 반면 투명 이트리아(Y_2O_3)에 대한 연구가 증가함에 따라 레이저 렌즈 및 센서 보호와 같은 복잡한 구조에 적용하려는 요구가 증가하고 있다(비특허문헌 1, 2).

[0006] 한편, 디지털 광 처리(DLP)와 같은 적층 제조(additive manufacturing, AM)방식의 3D프린팅 기술은 컴퓨터 기반 설계과정을 통해 높은 성형 자유도를 가져, 복잡하고 다양한 3차원 형상을 고해상도로 제조하기 위한 유망한 대안을 제안되고 있다.

[0007] 하지만, 투명 세라믹의 투명성은 미세구조 및 표면 거칠기에 의해 지배되는데 3D프린팅 방법으로 투명 세라믹을 제조하려는 경우, 인쇄 공정에서 발생하는 기공 등의 결함으로 인해 광 산란 및 흡수가 발생하여 투명도를 심각하게 저하시키는 문제가 있으며, 또한, 인쇄층을 적층하여 3차원 형상을 형성하는 과정에서 (계단 현상으로 인해) 거친 표면이 형성되어, 높은 투명성과 우수한 표면 품질을 모두 달성하기 어려운 문제가 있다.

[0008] 이와 관련하여, 종래의 경우 세라믹 시스템의 그린 바디 밀도와 경화 깊이와 같은 특성을 개선하기 위해 광 강도, 노출 시간 및 수지 제형과 같은 프린팅 공정 매개변수의 최적화를 탐구한 바 있다(비특허문헌 3).

[0009] 한편, 적층 제조방식의 3D프린팅 공정에서 단일 인쇄층의 두께는 광경화성 수지를 투과하는 빛의 양에 직접적인 영향을 미치며, 이는 경화 깊이, 경화되지 않은 영역의 존재 및 인접 층 간의 접착력에 영향을 미친다(도 1 참조). 즉, 단일 인쇄층의 두께가 얇을수록 인쇄 해상도는 높아지지만 완성품을 제조하기까지 더 많은 층이 필요

하여 잠재적으로 더 많은 계면 결함이 발생하고 기공 생성 확률도 높은 반면, 단일 인쇄층의 두께가 두꺼울수록 한 층을 경화시키는데 더 많은 광 에너지가 필요하며, 이 과정에서 심각한 과경화가 발생하여 계단 현상이 악화되거나 미경화 부분 발생으로 인한 불균일 결정 성장 또는 기공 생성 확률이 높아질 수 있다.

[0010] 본 발명자는 적층 제조방식의 3D프린팅을 이용하여 투명 세라믹 3차원 구조체를 제조하기 위해 연구하던 중, 슬러리에 포함되는 세라믹 입자의 최대 직경이 인쇄층 한 층 두께 이하가 되도록 세라믹 입자 및/또는 한 층 두께를 제어함으로써, 전술한 상충되는 요소 간의 균형을 이루어 제조된 3차원 구조체의 미세구조를 더욱 조밀하게 형성하고, 표면 거칠기를 감소시킴으로써, 궁극적으로 높은 투명성과 우수한 표면 품질을 갖는 투명 세라믹을 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) Effect of powder milling routes on the sinterability and optical properties of transparent Y2O3 ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 41 (2021) 775-780.

(비특허문헌 0002) Effects of ZrO2-La2O3 co-addition on the microstructural and optical properties of transparent Y2O3 ceramics. Ceramics International, 43(11), 8525-8530.

(비특허문헌 0003) Fabrication of highly transparent yttria by DLP-based additive manufacturing, Journal of the European Ceramic Society 44 (2024) 6037-6046.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은

[0014] 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0017] 일 측면에서는,

[0018] 투명 세라믹 입자를 준비하는 단계;

[0019] 상기 투명 세라믹 입자 및 광경화성 수지를 포함하는 3D 프린팅용 슬러리를 3D 장치 플레이트 상에 공급 후 광을 조사하여 인쇄층을 형성하고, 상기 인쇄층을 형성하는 과정을 반복 수행하여 3차원 프린팅 구조체를 형성하는 단계;

[0020] 상기 3차원 프린팅 구조체를 소결하는 단계; 및

[0021] 소결된 구조체의 표면을 연마하는 단계;를 포함하되,

[0022] 상기 투명 세라믹 입자의 최대 직경은 상기 인쇄층 두께 이하인 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법을 제공하는 데 있다.다른 일 측면에서는,

[0023] 투명 세라믹 입자를 준비하는 단계;

[0024] 상기 투명 세라믹 입자 및 광경화성 수지를 포함하는 3D 프린팅용 슬러리를 3D 장치 플레이트 상에 공급 후 광을 조사하여 인쇄층을 형성하고, 상기 인쇄층을 형성하는 과정을 반복 수행하여 3차원 프린팅 구조체를 형성하는 단계;

[0025] 상기 3차원 프린팅 구조체를 소결하는 단계; 및

[0026] 소결된 구조체의 표면을 연마하는 단계;를 포함하되,

[0027] 상기 투명 세라믹 입자의 최대 직경은 상기 인쇄층 두께 이하이고,

[0028] 상기 표면을 연마하는 단계는 연마 매체 및 화학적 연마액을 사용하여 화학적 연마 및 기계적 연마를 동시에 수행하는 단계를 포함하는 화학-기계적 복합 연마 단계인 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법이 제공된다.

[0030] 여기서, 상기 기계적 연마 및 화학적 연마를 동시에 수행하는 단계는 진동 연마 및 원심 연마 중 1종 이상의 방법을 사용하여 연마하는 것일 수 있다.

[0032] 상기 연마액은 CeO_2, SiO_2 및 콜로이달 실리카 중 1종 이상의 연마액일 수 있다.

[0033] 상기 연마 매체는 알루미나, SiC 및 다이아몬드 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0035] 상기 화학-기계적 복합 연마 단계는

[0036] 연마 매체를 사용하여 기계적 연마를 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0038] 상기 화학-기계적 복합 연마 단계는

[0039] 제1 연마 매체를 사용하여 기계적 연마를 수행하는 제1 단계; 및

[0040] 상기 제1 연마 매체보다 작은 연마 매체를 사용하여 기계적 연마 및 화학적 연마를 동시에 수행하는 제2 단계;를 포함할 수 있다.

[0042] 또한, 상기 화학-기계적 복합 연마 단계는 진동 연마기를 이용하여 수행될 수 있다.

[0044] 상기 단일 인쇄층의 두께는 10 내지 100㎛일 수 있다.

[0046] 상기 투명 세라믹 입자의 최대 직경은 상기 단일 인쇄층 두께의 0.9 배 이하일 수 있다.

[0048] 상기 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 소결된 구조체를 후열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0051] 상기 투명 세라믹 입자는 이트리아(Y_2O_3), YAG($Y_3Al_5O_{12}$), 마그네시아(MgO), 스피넬($MgAl_2O_4$), 지르코니아(ZrO_2), 알루미나(Al_2O_3) 및 알론(ALON, Aluminum Oxynitride) 중 1종 이상일 수 있다.

[0053] 상기 투명 세라믹 입자를 준비하는 단계는

[0054] 투명 세라믹 분말 및 소결첨가제를 혼합하는 단계; 및

[0055] 상기 혼합된 투명 세라믹 분말 및 소결첨가제를 하소하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0057] 여기서, 상기 투명 세라믹 입자는 이트리아(Y_2O_3)이고, 상기 소결첨가제는 La, Zr, Yb, Nd, Ca 및 Al 중 1종 이상의 원소를 포함하는 화합물일 수 있다.

[0059] 상기 슬러리는 상기 세라믹 입자를 40 내지 70부피%로 포함할 수 있다.

[0060] 상기 슬러리는 분산제를 더 포함할 수 있다.

[0062] 상기 3차원 프린팅 구조체를 소결하는 단계는,

[0063] 상기 3차원 프린팅 구조체를 공기 중에서 예비 소결하는 단계; 및

[0064] 상기 3차원 프린팅 구조체를 진공 소결하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0066] 여기서, 상기 투명 세라믹 입자는 이트리아(Y_2O_3)이고, 상기 예비 소결은 1310 내지 1390℃에서 수행될 수 있다.

[0068] 상기 3차원 프린팅 구조체는 곡면을 포함하는 구조를 가질 수 있다

[0069] 상기 3D 장치는, DLP (Digital Light Processing) 장치일 수 있다.

발명의 효과

[0071] 본 발명은 투명 세라믹 3차원 구조체를 높은 투명성 및 우수한 표면 품질로 제조할 수 있는 장점을 갖는다.

[0072] 본 발명은 특히 곡면을 포함하는 복잡하고 다양한 형태의 3차원 구조체를 높은 투명성 및 우수한 표면 품질로 제조할 수 있는 장점을 갖는다.

[0074] 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

[0076] 도 1은 일축 가압, CIP, HIP등 종래의 성형방법으로 제조된 3차원 구조체와 인쇄층이 적층되어 제조되는 3D프린팅 방법으로 제조되는 3차원 구조체를 비교하여 나타낸 모식도이다.

도 2a 및 도 2b는 인쇄층의 두께에 따른 기공 및 공극과 같은 표면 결함차이를 비교하여 나타낸 모식도이다.

도 3a 및 도 3b는 3D프린팅 과정에서 인쇄층의 두께에 따른 기공도 차이가 발생됨을 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 일 실시 예에 따라 투명 세라믹 3차원 구조체를 제조하는 과정을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

도 5는 제조 예 1에 따라 제조된 세라믹입자의 크기분포도이다.

도 6a 내지 도 6e는 실시 예에 따라 인쇄층 두께를 달리하여 제조한 3D프린팅 구조체(소결 전)의 미세구조를 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진이고, 도 6f는 이의 밀도 그래프이다.

도 7a 내지 도 7e는 실시 예에 따라 인쇄층 두께를 달리하여 제조한 투명 세라믹 구조체의 단면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진이다.

도 8a는 실시 예에 따라 제조한 투명 세라믹 구조체의 선형 수축률을 비교하여 나타낸 그래프이고, 도 8b는 실시 예에 따라 인쇄층 두께를 달리하여 제조한 투명 세라믹 구조체의 밀도 그래프이다.

도 19a 내지 도 19d는 인쇄 층의 두께에 따른 표면 거칠기 변화를 측정한 결과 그래프이다.

도 10a는 실시 예에 따라 제조한 투명 세라믹 구조체에 대해 UV-vis-NIR 분광 광도계를 이용하여 측정한 인라인 투과율 그래프이고, 도 10b는 이의 투명도를 비교하기 위한 사진이고 도 10c는 3D프린팅시 발생되는 계단 현상을 설명하기 위한 도면이다.

도 11은 실시 예에 따라 제조한 투명 세라믹 구조체의 굽힘 강도를 측정한 그래프이다.

도 12는 표면 연마한 후의 표면 거칠기를 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 13a는 연마 수행 전 및 도 12의 연마를 수행한 후의 투과율을 비교하여 나타낸 그래프이고, 도 13b는 투명 세라믹 구조체의 투명도를 비교하기 위한 사진이다.

도 14는 실시 예에 따라 수행한 연마 방법을 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 15a 내지 도 15e는 연마 전 및 실시 예에 따른 연마 후의 Z축 방향 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 16a 내지 도 16e는 연마 전 및 실시 예에 따른 연마 후의 Z축 표면을 주사탐침현미경(AFM)으로 관찰한 사진이다.

도 17a 내지 도 17f는 연마 전 및 실시 예에 따른 연마 후의 XY평면을 주사탐침현미경(AFM)으로 관찰한 사진이다.

도 18은 실시 예에 따른 연마방법에 따른 재료 제거율(MMR)을 비교한 그래프이다.

도 19a 내지 도 19d는 실시 예에 따라 연마방법을 달리하여 제조한 구조체에 대해 주사탐침현미경(AFM)으로 측정한 표면 거칠기이다.

도 20a는 실시 예에 따라 연마방법을 달리하여 제조한 구조체에 대해 UV-vis-NIR 분광 광도계로 측정한 인라인 투과율이고, 도 20b는 이의 투명도를 비교하기 위한 사진이다.

도 21a 내지 도 21d는 3D프린팅으로 제조된 곡면을 포함하는 3차원 형상의 그래디언트 각도 돔, 프레넬 렌즈 및 다공성 3차원 구조체 및 렌즈 어레이를 화학-기계적 복합 연마 수정 전 및 후의 투명도를 비교한 사진이다.

도 22a 내지 도 22f는 CT를 사용하여 상기 화학-기계적 복합 연마 전의 렌즈 어레이를 촬영한 사진이다.

도 23a 내지 도 23f는 CT를 사용하여 상기 화학-기계적 복합 연마 후의 렌즈 어레이를 촬영한 사진이다.

도 24a 및 도 24b 각각은 상업용 Y_2O_3 분말(pure Y_2O_3) 및 도핑된 Y_2O_3 분말(Doped Y_2O_3)의 미세구조 사진 및 입도분포를 나타내고, 도 24c는 이에 대한 XRD 그래프를 나타낸다.

도 25a 및 도 25b는 Y_2O_3 분말(pure Y_2O_3) 또는 도핑된 Y_2O_3 분말(Doped Y_2O_3)를 포함하는 슬러리의 분산제 함량을 달리하여 제조한 슬러리의 유동학적 거동 분석 결과그래프이다.

도 26a 및 도 26b는 Y_2O_3 분말(pure Y_2O_3) 또는 도핑된 Y_2O_3 분말(Doped Y_2O_3)를 포함하는 슬러리의 세라믹 입자 함량을 달리하여 제조한 슬러리의 유동학적 거동 분석 결과그래프이다.

도 27a 및 도 27b는 Y_2O_3 분말(pure Y_2O_3) 또는 도핑된 Y_2O_3 분말(Doped Y_2O_3)를 포함하는 슬러리의 UV노출시간에 따른 경화깊이 그래프 및 흡광 그래프이다.

도 28a 및 도 28b는 Y_2O_3 분말(pure Y_2O_3) 또는 도핑된 Y_2O_3 분말(Doped Y_2O_3)을 사용하여 제조한 프린팅 구조체의 열 중량 분석(TGA) 및 시차 중량 분석(DTG) 결과이다.

도 29a 및 도 29b는 Y_2O_3 분말(pure Y_2O_3) 또는 도핑된 Y_2O_3 분말(Doped Y_2O_3)을 사용하여 제조한 프린팅 구조체의 탈지 공정 온도 프로파일이다.

도 30a 및 도 30b 각각은 제조 예 2(Doped Y_2O_3) 및 제조 예3(Pure Y_2O_3)의 슬러리로 제조한 프린팅 구조체(green body)에 대한 미세구조 사진이고, 도 30c 및 도 30d는 소결 구조체(sintered body)에 대한 미세구조 사진이고, 도 30e는 상기 두 소결 구조체의 인라인 투과율이고, 도 30f는 상기 소결 구조체의 투명도를 비교하기 위한 사진이다.

도 31a 내지 도 31d는 예비 소결된 소결체의 미세 구조를 나타내고 도 31e는 예비 소결된 구조체의 밀도를 나타

낸다.

도 32a 내지 도 32c는 실시 예에 따라 제조된 투명 세라믹 구조체의 선형 투과율, 밀도 및 투명도 평가 사진이다.

도 33a 내지 도 33d는 실시 예에 따라 제조된 투명 세라믹 구조체의 미세구조를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0077] 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 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 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.

[0079] 일 측면에서는,

[0080] 투명 세라믹 입자를 준비하는 단계;

[0081] 상기 투명 세라믹 입자 및 광경화성 수지를 포함하는 3D 프린팅용 슬러리를 3D 장치 플레이트 상에 공급 후 광을 조사하여 인쇄층을 형성하고, 상기 인쇄층을 형성하는 과정을 반복 수행하여 3차원 프린팅 구조체를 형성하는 단계;

[0082] 상기 3차원 프린팅 구조체를 소결하는 단계; 및

[0083] 소결된 구조체의 표면을 연마하는 단계;를 포함하되,

[0084] 상기 투명 세라믹 입자의 최대 직경은 상기 인쇄층 두께 이하인 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법이 제공된다.

[0086] 이하, 일 실시 예에 따른 3D 프린팅을 이용한 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0088] 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 투명 세라믹 입자를 준비하는 단계를 포함한다.

[0090] 이때, 상기 투명 세라믹 입자는 이트리아(Y_2O_3), YAG($Y_3Al_5O_{12}$), 마그네시아(MgO), 스피넬($MgAl_2O_4$), 지르코니아(ZrO_2), 알루미나(Al_2O_3) 및 알론(ALON, Aluminum Oxynitride) 중 1종 이상일 수 있다.

[0092] 상기 투명 세라믹 입자를 준비하는 단계는

[0093] 투명 세라믹 분말 및 소결첨가제를 혼합하는 단계; 및

[0094] 상기 혼합된 투명 세라믹 분말 및 소결첨가제를 하소하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0095] 이를 통해 상기 투명 세라믹 입자는 소결첨가제에 포함된 금속 원소를 더 포함할 수 있다.

[0097] 이때, 상기 소결첨가제는 상기 투명 세라믹 분말 100mol에 대하여 5 내지 20mol로 혼합될 수 있고, 상기 하소는 1000 내지 1400℃에서 수행될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 종래에 세라믹 분말에 소결첨가제의 금속 원소를 포함(도핑)시키는 다양한 혼합비 및 온도 조건에서 수행될 수 있다.

[0099] 상기 투명 세라믹 입자로서 소결첨가제에 포함된 금속 원소를 포함하는 세라믹 입자를 사용함으로써, 소결 시 입자 성장을 억제할 수 있고, 이를 통해 소결체 내에 기공 발생을 감소시켜 궁극적으로 제조되는 투명 세라믹의 밀도 및 광투과율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0101] 이때, 상기 소결첨가제는 La, Zr, Yb, Nd, Ca 및 Al 중 1종 이상의 원소를 포함하는 화합물일 수 있고, 바람직하게는, La 및 Zr 중 1종 이상의 원소를 포함하는 산화물 또는 그 전구체 물질일 수 있다.

[0102] 일례로, 상기 투명 세라믹 입자는 La 및 Zr 중 1종 이상의 원소가 도핑된 이트리아(Y_2O_3)일 수 있다.

[0104] 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 상기 투명 세라믹 입자 및 광경화성 수지를 포함하는 3D 프린팅용 슬러리를 3D 장치 플레이트 상에 공급 후 광을 조사하여 인쇄층을 형성하고, 상기 인쇄층을 형성하는 과정을 반복 수행하여 3차원 프린팅 구조체를 형성하는 단계를 포함한다.

[0106] 상기 단계는 3차원 프린팅 구조체를 제조하는 단계이다.

[0107] 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 성형방법으로, 3D프린팅 방법, 구체적으로는 적층제조(additive manufacturing, AM)방식의 3D프린팅 방법, 보다 구체적으로는 디지털 광 처리(DLP, Digital Light Processing)기반의 적층 제조(additive manufacturing, AM)방식의 3D프린팅 방법을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0108] 이에, 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 단순한 평면 또는 곡선을 포함하는 3차원 구조뿐 아니라, 복잡한 형태의 3차원 형상을 제조할 수 있는 장점을 갖는다.

[0109]

[0110] 상기 단계에서는 상기 투명 세라믹 입자 및 광경화성 수지를 포함하는 3D 프린팅용 슬러리를 3D 장치 플레이트 상에 공급 후 광을 조사하여 인쇄층을 형성하고, 상기 인쇄층을 형성하는 과정을 반복 수행하여 인쇄층을 적층하며 이를 통해 3차원 프린팅 구조체를 제조한다.

[0112] 상기 광경화성 수지는 UV등의 광에 의해 슬러리가 경화되도록 하기 위한 것이다.

[0113] 상기 광 경화성 수지는 작용기가 2개 이상인 아크릴레이트 계열 모노머 또는 올리고머를 포함할 수 있고, 일례로, 1,6 헥세인다이올 디아크릴레이트(HDDA), 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올프로페인 트라이아크릴레이트(TMPTA) 및 우레탄 디메타크릴레이트(UDMA), 폴리프로필렌글리콜 디아크릴레이트(PPGDA)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다.

[0115] 상기 3D프린팅용 슬러리는 상기 세라믹 입자를 슬러리 전체 부피의 바람직하게는 30부피% 이상 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 30부피% 내지 70부피%, 35부피% 내지 60부피%, 40부피% 내지 55부피%로 포함할 수 있다.

[0116] 이는, 상기 광경화성 슬러리가 필름 형태로 도포될 때, 정상적인 필름 형태를 형성하도록 적절한 전단 속도에 대한 점도 값을 갖기 위한 것일 수 있다. 만약 상기 광경화성 슬러리가 정상적인 필름 형태로 도포되지 못할 경우, 3D프린팅하기 위한 단일 인쇄층(1 layer)이 정상적으로 형성되지 못할 수 있다.

[0118] 일례로, 상기 3D프린팅용 슬러리는 La 및 Zr가 도핑된 이트리아(Y_2O_3)를 44부피%이하, 바람직하게는 40 내지 44 부피%의 함량으로 포함할 수 있다.

[0119] 만약, 상기 광경화성 슬러리 내 상기 세라믹 입자가 최소 범위 미만으로 함유될 경우, 제조되는 3차원 구조체를 고밀도로 형성하기 어려우며, 궁극적으로 제조되는 투명 세라믹의 투명도가 낮아지는 문제가 발생될 수 있다.

또한 만약 슬러리 내 상기 입자를 상기 최대 범위를 초과하여 함유될 경우, 상기 슬러리의 전단속도에 대한 점도값이 너무 커, 슬러리가 필름 형태로 도포되지 못해 3D프린팅이 어려운 문제가 발생될 수 있다.

[0121] 상기 3D프린팅용 슬러리는 광개시제를 더 포함할 수 있다.

[0122] 상기 광개시제는 3D프린팅에 사용되는 종래의 광경화성 개시제가 사용될 수 있다. 일례로, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드(Irgacure)(BASF, 독일)등이 사용될 수 있다.

[0123] 상기 3D프린팅용 슬러리는 상기 광개시제를 슬러리 전체 중량에 대하여, 0.05% 내지 1중량% 포함할 수 있으나 상기 광개시제의 함량은 빛의 파장이나 빛의 세기에 따라 달라질 수 있다.

[0125] 또한, 상기 3D프린팅용 슬러리는 분산제를 더 포함할 수 있다.

[0126] 상기 분산제는 상기 슬러리의 전단속도에 대한 점도를 조절하고 분말의 분산도도 높이기 위한 것일 수 있다.

[0127] 상기 분산제는 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.

[0128] 상기 3D프린팅용 슬러리는 상기 분산제를 슬러리 전체 중량에 대하여 0.5중량% 내지 10중량%의 함량으로 포함할 수 있으나 상기 분산제의 함량은 슬러리에 포함되는 무기 입자의 종류 및 함량에 따라 달라질 수 있다.

[0129] 일례로, La 및 Zr가 도핑된 이트리아(Y_2O_3)를 포함하는 슬러리 전체 중량 대비 1 내지 3중량%의 분산제를 포함할 수 있고, 바람직하게는 1.5 내지 2.5중량%의 분산제를 포함할 수 있다.

[0131] 상기 3D 프린팅용 슬러리는 3D장치 플레이트 상에 공급 후 광을 조사하여 인쇄층을 형성하고, 상기 인쇄층을 형성하는 과정을 반복 수행하여 3차원 프린팅 구조체를 형성한다.

[0132] 이때 상기 3D장치는 바람직하게는 DLP (Digital Light Processing) 장치일 수 있다.

[0133] 상기 3D 프린팅용 슬러리는 필름 형태로 3D장치 플레이트(또는 프린팅 베드) 상에 도포되도록 공급될 수 있으며, 이때 닥터 블레이드를 이용하여 얇은 층으로 형성할 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 슬러리를 필름 형태로 도포하는 다른 부품이 사용될 수 있다.

[0134] 상기 단계에서 광은 300nm 내지 465nm의 자외선(UV)일 수 있다.

[0135] 상기 단계에서는 소정의 3D 모델을 기반으로 제1 인쇄층 인쇄 후 상기 제1 인쇄층 상에 슬러리 공급 및 광경화를 수행하여 제2 인쇄층을 적층하고, 상기 제2 인쇄층 상에 슬러리 공급 및 광경화를 수행하여 제3 인쇄층을 적층하는 방식으로, 인쇄층을 적층하여 3차원 프린팅 구조물을 형성할 수 있다.

[0137] 이때, 상기 "인쇄층"은 광 조사에 의해 경화된 인쇄층 한층(1 layer)을 의미한다.

[0138] 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 세라믹의 입자 크기 및/또는 프린팅되는 인쇄층 한층의 두께를 제어함으로써, 제조되는 투명 세라믹 3차원 구조체의 표면 품질 및 투명도를 현저히 향상시킬 수 있다.

[0139] 구체적으로, 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법에서 상기 투명 세라믹 입자의 최대 직경은 상기 인쇄층 두께 이하인 것을 특징으로 한다.

[0141] 만약, 상기 투명 세라믹 입자의 최대 직경이 인쇄층의 두께보다 클 경우, 상기 투명 세라믹 입자에 의해 제조되는 3차원 프린팅 구조체에 수많은 기공과 결함이 발생되고, 이로 인해 표면 거칠기가 커짐과 동시에 투명도가 저하되는 문제가 있다. 이에, 상기 투명 세라믹 입자의 최대 직경은 인쇄층의 두께 이하인 것이 바람직하고, 인쇄층 두께 미만인 것이 보다 바람직하고, 인쇄층 두께의 0.9배 이하, 0.8배 이하, 0.7배 이하, 0.6배 이하, 0.5배 이하인 것이 바람직하다.

[0142] 즉, 인쇄층의 두께가 상기 투명 세라믹 입자의 최대 직경 이상인 것이 바람직하고, 최대 직경을 초과하는 것이 바람직하고, 최대 직경의 1.1배 이상, 1.2배 이상, 1.3배 이상, 1.4배 이상, 1.5배 이상, 1.6배 이상, 1.7배 이상, 1.8배 이상, 1.9배 이상, 2배 이상인 것이 바람직하다.

[0144] 또한, 상기 인쇄층의 두께가 너무 두꺼울 경우, 3차원 프린팅 구조체 제조 시 3차원 구조를 적층 제조방식의 3D 프린팅으로 제조함에 발생되는 계단 현상에 의해 거친 표면이 형성되며 이로 인해 궁극적으로는 투명도가 저하되므로, 상기 인쇄층의 두께는 100 μm이하일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 100 μm일 수 있다.

[0145] 일례로, 최대 직경이 약 25μm인 세라믹 입자를 포함하는 슬러리를 이용하여 3차원 구조체를 형성하려는 경우, 상기 인쇄층의 두께는 35 내지 55 μm, 40 내지 55μm, 40 내지 50μm, 42 내지 53μm인 것이 바람직할 수 있다.

[0147] 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 상기 3차원 프린팅 구조체를 탈지하는 단계를 포함한다.

[0148] 또한, 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 상기 탈지된 3차원 프린팅 구조체를 소결하는 단계를 포함한다.

[0150] 이때 상기 탈지는 3D프린팅 구조체 내 함유된 광경화성 수지, 분산제 등의 유기물 성분을 제거하는 단계로서, 이러한 유기성분이 제거될 수 있는 적절한 온도 범위에서 수행될 수 있다. 상기 탈지는 바람직하게는 질소분위기의 200℃ 내지 700℃의 온도범위에서 수행될 수 있다.

[0152] 또한, 상기 소결하는 단계는 치밀화하여 최종 세라믹 구조체를 형성하는 단계이다.

[0154] 상기 소결하는 단계는 바람직하게는 진공분위기에서 소결하는 방법으로 수행될 수 있다.

[0155] 상기 진공 소결은 1700℃ 내지 1900℃의 온도에서 수행될 수 있고 1750℃ 내지 1850℃의 온도에서 수행될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 세라믹 입자의 종류에 따라 달라질 수 있다.

[0156] 또한, 상기 소결하는 단계는

[0157] 상기 3차원 프린팅 구조체를 공기 중에서 예비 소결하는 단계; 및

[0158] 상기 3차원 프린팅 구조체를 진공 소결하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0159] 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 진공 소결 전 공기 중에서 예비 소결하는 단계를 더 수행함으로써, 소결체의 밀도를 더욱 향상시킬 수 있고, 이를 통해 궁극적으로 투명 세라믹 3차원 구조체의 투명도를 현저히 향상시킬 수 있다.

[0160] 이때, 상기 예비 소결은 1100℃ 내지 1500℃의 온도에서 수행될 수 있고, 1100℃ 내지 1400℃의 온도에서 될 수 있고, 1300℃ 내지 1400℃의 온도에서 될 수 있다.

[0161] 일례로, 상기 투명 세라믹 입자는 이트리아(Y_2O_3)일 때 상기 예비 소결은 1310 내지 1390℃에서 수행하고, 상기 진공 소결을 1700℃ 내지 1900℃에서 수행함으로써, 제조되는 이트리아의 투명도를 현저히 향상시킬 수 있다.

[0163] 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 소결된 구조체를 후열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0164] 상기 후열처리하는 단계는, 소결체 내부에 포함되어 있을 수 있는 산소 결함을 제거하기 위한 단계로, 공기 중 1200℃ 내지 1500℃에서 수행될 수 있다.

[0166] 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 소결된 구조체의 표면을 연마하는 단계를 포함한다.

[0167] 상기 단계는 표면 거칠기를 낮추기 위한 단계로, 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 3D 프린팅 방법으로 성형체를 제조하기 때문에, 계단 현상으로 인해 소결체를 제조하는 방법보다 표면 거칠기가 높을 수 있다. 이에 상기 연마하는 단계를 통해 표면 거칠기를 낮출 필요가 있다.

[0168] 이때 상기 연마는 랩 연마(lap polishing)으로 언급되는 방법으로 수행될 수 있으나, 상기 랩 연마는 평평한 표면을 연마하는 방법이기 때문에 제조되는 3차원 구조체가 다양한 곡면 등을 포함하는 복잡한 구조를 가질 경우, 상기 랩 연마를 적용하기 어려울 수 있다.

[0170] 이에, 다양한 곡면 등을 포함하는 복잡한 구조를 갖는 3차원 구조체(의 소결체)의 표면을 연마하기 위해 상기 표면을 연마하는 단계는 3차원 구조를 연마하는 방법으로 수행되는 것이 바람직하며, 또한, 구조체의 투명도를 보다 향상시키기 위하여, 상기 표면을 연마하는 단계는 화학-기계적 복합 연마 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0171] 상기 화학-기계적 복합 연마 단계는, 연마 매체(abrasive media) 및 화학적 연마액을 사용하여 화학적 연마 및 기계적 연마를 동시에 수행하는 단계를 포함한다.

[0172] 여기서, 상기 화학적 연마액은 바람직하게는 CeO_2, SiO_2 및 콜로이달 실리카 중 1종 이상일 수 있고, 상기 연마 매체는 알루미나, SiC 및 다이아몬드 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0174] 또한, 상기 화학-기계적 복합 연마 단계는 연마 매체를 사용하여 기계적 연마를 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0175] 여기서, 상기 기계적 연마 단계는 바람직하게는 상기 화학적 연마 및 기계적 연마를 동시에 수행하는 단계 이전에 수행될 수 있다.

[0177] 또한, 상기 기계적 연마 단계와, 화학적 연마 및 기계적 연마를 동시에 수행하는 단계는 모두 크기가 상이한 복수의 연마 매체를 사용하여, 크기가 큰 연마 매체로부터 작은 연마 매체까지 순차적으로 연마하는 방법으로 복수 회 수행될 수 있다.

[0178] 이에, 상기 화학-기계적 복합 연마 단계는

[0179] 제1 연마 매체를 사용하여 기계적 연마를 수행하는 제1 단계; 및

[0180] 상기 제1 연마 매체보다 작은 연마 매체를 사용하여 기계적 연마 및 화학적 연마를 동시에 수행하는 제2 단계;를 포함할 수 있다.

[0181] 구체적으로는 상기 제1 단계에서 제1 연마 매체를 사용하여 기계적 연마를 수행하되, 크기가 큰 연마 매체로부터 작은 연마 매체까지 순차적으로 복수 회 기계적 연마를 수행하고, 이후, 상기 제2 단계에서 상기 제1 연마 매체보다 작은 제2 연마 매체를 사용하여 기계적 연마 및 화학적 연마를 동시에 수행하되, 크기가 큰 연마 매체로부터 작은 연마 매체까지 순차적으로 복수 회 화학적 연마 및 기계적 연마를 동시에 수행할 수 있다.

[0182] 이때 상기 제1 연마 매체는 100 내지 3,000 메시(mesh) 크기를 가질 수 있고, 상기 제2 연마 매체는 4,000 내지 15,000 메시(mesh) 크기를 가질 수 있다.

[0184] 또한, 상기 기계적 연마를 수행하는 단계와 화학적 연마 및 기계적 연마를 동시에 수행하는 단계는 진동 연마기 또는 원심 연마기 중 1종 이상을 사용하여 수행할 수 있고, 바람직하게는 진동 연마기를 사용하여 수행할 수 있다. 즉, 상기 화학-기계적 복합 연마 단계는 진동 연마기를 이용하여 수행할 수 있다.

[0185] 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 상기와 같은 화학-기계적 복합 연마를 통하여 다양한 곡면 등을 포함하는 복잡한 구조를 갖는 3차원 구조체의 표면 거칠기를 현저히 낮출 수 있다.

[0187] 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0188] 이때, 상기 세척하는 단계는 계면 활성제를 포함하는 수용액을 이용하여 수행될 수 있다. 이때, 상기 계면활성제는 0.1% 내지 2% 농도의 Tween 20 , 도데실황산나트륨, 트리톤 X-100, 플루로닉 F-127 등이 될 수 있다. 또한, 상기 세척하는 단계는 초음파 세척 방법이 사용될 수 있다.

[0189] 일례로, 상기 세척하는 단계는 진동 연마기를 이용하여 상기 화학-기계적 복합 연마된 구조체를 1% Tween 20 수용액으로 세척하고, 이후 탈이온수에서 초음파 세척하는 방법으로 수행될 수 있다.

[0191] 일 실시 예에 따른 투명 세라믹 3차원 구조체의 제조방법은 상기 세척하는 단계를 통해 잔여 불순물을 제거함으로써, 제조되는 구조체의 투명도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0193] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0194] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0195] <제조 예 1> 세라믹 입자 제조_doped Y_2O_3 제조

[0196] 상업용 Y_2O_3 분말(99.99%; YeeYoung Cerachem, Korea)을 소결첨가제인 La_2O_3와 ZrO_2의 전구체 물질인 $ZrO(CH_3COO)_2$와 혼합하고, 무수 알코올(99.9%; Samchun Pure Chemical, Korea)에서 2 mm ZrO_2 볼과 혼합하고 290 rpm에서 24시간 동안 밀링하였다. 이때, 사용량은 Y_2O_3 분말 100mol%에 대하여, 10 mol% La_2O_3 및 3 mol% ZrO_2가 되도록 Y_2O_3 분말, La_2O_3 및 ZrO_2를 사용하였다.

[0197] 밀링 후 현탁액을 진공 오븐에서 건조한 다음, 분쇄하고 25-μm 메쉬로 체가름하고, 1200℃에서 4시간 동안 하소시켜 도핑된 Y_2O_3 세라믹 입자(doped Y_2O_3)를 제조하였다(도 14 참조).

[0199] <제조 예 2> 3D 프린팅용 슬러리 제조_44부피% doped Y_2O_3 포함

[0200] 제조 예 1에서 제조한 도핑된 Y_2O_3 세라믹 입자(doped Y_2O_3) 44 부피%와 분산제로서, 2 중량%의 DISPERBYK111(Altana AG, Germany), 광중합성 수지로서, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA; Sigma-Aldrich, USA), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA, Sigma-Aldrich, USA) 및 폴리프로필렌 글리콜(PPG; Sigma-Aldrich, USA)의 혼합물 사용하고, 광개시제로서, Irgacure(BASF, Ludwigshafen, Germany)를 사용하여, TMPTA, HDDA, PPG 및 광개시제의 혼합물을 자전공정형 원심 혼합기(ARE-310, THINKY, USA)에서 분당 2000회전으로 10분 동안 혼합하여 광경화성 3D 프린팅용 슬러리를 제조하였다. 이때, HDDA와 TMPTA의 중량비는 8.5:1.5이 되도록 하고, 첨가된 PPG의 양은 광경화성 수지의 30중량%가 되도록 하였다(도 14 참조).

[0202] <제조 예 3> 3D 프린팅용 슬러리 제조_50부피% pure Y_2O_3 포함

[0203] 상업용 Y_2O_3 분말(99.99%; YeeYoung Cerachem, Korea) 50 부피%를 포함하는 것으로 달리한 것을 제외하고 제조 예 2와 동일한 방법을 수행하여 3D 프린팅용 슬러리를 제조하였다.

[0205] <실시 예 1>

[0206] 3D 모델은 SolidWorks 소프트웨어(SolidWorks Corp., USA)를 사용하여 구축되었다. 3D프린팅 구조체(green body)는 제조 예 2의 3D 프린팅용 슬러리를 파장 405nm, 강도 11mW/cm^2의 UV 광원을 활용하는 DLP (Digital Light Processing) 기반 3D 세라믹 인쇄 시스템에 적용하여 제조하되, 인쇄층 한층(1 layer)의 두께를 아래의

표 1에서와 같이 20, 25, 35, 45 및 55㎛로 달리 설정하여 2㎜ 두께를 갖는 직사각형 형태의 프린팅 구조체를 제조(실시 예 (1-1 내지 1-5))하였으며, 3D프린팅 후 경화되지 않은 슬러리는 HDDA로 헹구어 제거하였다. 이후, 유기물 제거를 위해 질소 분위기에서 600℃에서 탈지하였다. 이후 잔류 탄소 제거 및 치밀화를 위해 공기 중에서 2.5℃/분의 속도로 가열 후 1350℃의 온도에서 약 4시간 동안 예비소결을 수행하고, 예비 소결된 구조체를 1.0×10^{3} Pa의 진공분위기 및 1800℃의 텅스텐로에서 10시간 동안 소결하였다. 이후, 산소 결함을 제거하기 위하여 공기 중 1400℃에서 4시간 동안 열처리하였다.

[0207] 이후, 열처리된 소결체를 자동 연마기를 사용하여 120, 500, 1200, 2000 메시, 9, 3, 1 미크론 원형 연마 패드를 순서대로 사용하여 연마하는 랩 연마(lap polishing)방법으로 표면 연마를 수행하고, 에탄올을 이용하여 초음파 세척을 실시하여 투명 세라믹 3차원 구조체 제조를 완성하였다(도 14 참조).

표 1

[0208]

	최대 입자크기(㎛)	인쇄층(1-layer) 두께(㎛)
실시 예 1-1	25	20
실시 예 1-2	25	25
실시 예 1-3	25	35
실시 예 1-4	25	45
실시 예 1-5	25	55

[0209] <실시 예 2 및 비교 예>

[0210] 실시 예 1-4(인쇄층 두께=45㎛)에서 표면 연마를 아래의 표 2와 같이 달리하고 이후 계면활성제로서 1% Tween 20을 포함하는 수용액으로 세척하고, 이후 탈이온수에서 초음파 세척을 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1-4와 동일한 방법을 수행하여 투명 세라믹 3차원 구조체 제조를 완성하였다(도 14 참조).

표 2

[0211]

	연마 방법
비교예 1	① 표면 연마를 수행하지 않음
실시예 2-1	② SiC 연마분말을 사용하여 원심 연마
실시예 2-2	③ Al_2O_3 연마분말을 사용하여 원심 연마
실시예 2-3	④ SiC 연마분말을 사용하여 진동 연마
실시예 2-4	⑤ Al_2O_3 연마분말을 사용하여 진동 연마
실시예 1	⑥ 랩 연마(lap polishing)
실시예 2-5	화학-기계적 복합 연마

[0212] 진동 연마(Vibratory polishing)

[0213] 진동 연마를 위해 진동 연마기(SP-B10, Xiamen Aobo Machinery Equipment Co., Ltd., 중국)를 사용하였다. 진동 연마기에는 중앙에 수직 진동 모터가 있는 배럴 볼이 포함된다. 진동 모터에 의한 움직임으로 3차원 진동을 유발하며, 이러한 진동으로 연마 매체가 용기 내에서 빠르게 움직이며, 연마 대상의 표면을 연마한다).

[0214]

[0215] 원심 연마(Centrifugal polishing)

[0216] 원심 연마를 위해 원심 연마기(PVC-4, POONG WON INDUSTRIES, INC., 한국)를 사용하였다. 원심 연마는 기계가 활성화되면 터릿(turret)을 중심 축 주위로 회전시키며 동시에 배럴을 반대 방향으로 회전시킨다. 이러한 동시 회전으로 연마 대상과 연마 매체를 단단히 압축하는 상당한 원심력을 생성되며, 배럴 통이 움직이는 동안 통 내부의 연마 매체와 연마 대상이 서로 부딪히며, 연마 대상의 표면을 연마한다.

[0217] 상기 진동 연마 및 원심 연마를 위해 연마 매체로, 3㎜ × 3㎜ × 3㎜ SiC 삼각형 연마재(triangular polishing abrasive)와 함께 SiC 또는 Al_2O_3 연마 분말(polishing powder, Xiamen Aobo Machinery Equipment Co., Ltd., 중국)을 사용하되 연마 분말은 크기가 큰 연마 분말에서 작은 연마 분말 순인 #300, #800, #1000, #2000, #4000, #12500 순서로 복수 회 연마하였으며, 각각마다 12시간 동안 동일한 속도로 연마하였다. 이때

SiC 연마재, (SiC, Al_2O_3) 연마 분말 및 물의 질량 비율은 모두 10:1:1로 사용하였다.

[0219] 화학-기계적 복합 연마(Chemical mechanical polishing)

[0220] 단계 1: 진동 연마기를 사용하여 기계적 연마를 수행하였다. 이때, 연마 매체로, 3mm × 3mm × 3mm SiC 삼각형 연마재와 Al_2O_3 연마 분말을 사용하되, 연마 분말은 크기가 큰 연마 분말에서 작은 연마 분말 순인 #300, #800, #1000 및 #2000 순서로 복수 회 연마하였으며, 각각마다 12시간 동안 동일한 속도로 연마하였다. 이때 SiC 연마재, Al_2O_3 연마 분말 및 물의 질량 비율은 모두 10:1:1로 사용하였다.

[0221] 단계 2: 연마 대상을 아세톤과 에탄올로 차례로 세척한 다음 오븐에 넣어 60℃에서 30분간 건조시키고, 상기 진동 연마기를 사용하여 진동 연마하되, 연마액으로 0.05-μm 콜로이드 SiO_2 현탁액(pH 9.8; ALLIED HIGH TECH PRODUCTS, INC., CA)을 사용하여 화학적 연마 및 기계적 연마를 동시에 수행하였다.

[0222] 이때, 연마 매체로, 3mm × 3mm × 3mm SiC 삼각형 연마재와 Al_2O_3 연마 분말을 사용하되, 연마 분말은 크기가 큰 연마 분말에서 작은 연마 분말 순인 #4000, #12500 순서로 복수회 연마하였으며, 각각마다 12시간 동안 동일한 속도로 연마하였다. 이때 SiC 연마재, Al_2O_3 연마 분말 및 콜로이드 SiO_2 현탁액의 질량 비율은 모두 10:1:1로 사용하였다.

[0224] <특성 평가 방법>

[0225] 세라믹 입자와 프린팅 구조체(green body) 및 소결체의 미세 구조는 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM; JSM-7500 F, JEOL, Tokyo, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 세라믹 입자의 크기 분포는 레이저 입자 크기 분석기(LS13 320, Beckman Coulter, USA)를 사용하여 결정하였다. 밀도는 아르키메데스 방법(ASTM C373-88)을 사용하여 결정하였으며, 인라인 투과율은 UV-vis-NIR 분광 광도계(Cary 5000, Varian, USA)를 사용하여 200-2000nm의 파장 범위에서 평가하였다.

[0226] 표면 거칠기 및 3D 표면 형태는 거칠기 테스터(Surfcorder SEF 3500 K, Kosaka, Japan)와 공초점 레이저 3D 현미경(NS3500, Nanoscope Systems, Inc., Korea)을 사용하여 측정하였다. 굽힘 강도는 범용 시험 시스템(Instron 6982, Massachusetts, USA)으로 측정하였다. 컴퓨터 단층 촬영(CT, V tomex m300, GE, USA)을 사용하여 표면 형태와 미세 구조를 감지하였다. X선 광전자 분광기(AXIS SUPRA+, Kratos Analytical Ltd., UK)를 사용하여 X선 광전자 분광법(XPS)을 수행하였다.

[0228] <실험 예 1> 프린팅 두께에 따른 투명도 평가

[0229] 적층 제조(AM), 특히 DLP (Digital Light Processing)는 응고된 층을 층층이 쌓아 3D 구조를 형성하는 제조 공정이다. 이에 따라서 인쇄층 한 층의 두께는 미세 구조 및 표면 거칠기는 투명 세라믹의 투과율을 결정하는 데 중요한 역할을 할 수 있다. 이에 실시 예 1에서 층 두께를 달리하여 제조한 Y_2O_3의 특성을 이하의 방법으로 평가하였다.

[0230] (1) 세라믹 입자크기

[0231] 제조 예 1에서 제조한 도핑된 Y_2O_3 세라믹 입자(doped Y_2O_3)의 크기분포를 확인하고 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0232] 도 5를 참조하면 제조 예 1에서 제조한 도핑된 Y_2O_3 세라믹 입자(doped Y_2O_3)는 D_{50}이 1914 ± 0065㎛로 나타났으나, 최대 약 25㎛의 직경을 갖는 입자가 포함되어 있는 것으로 나타났다.

[0234] (2) 3D프린팅 구조체(Green body)

[0235] 도 6a 내지 도 6e는 인쇄층 두께를 달리하여 실시 예 1-1 내지 1-5에서 제조한 3D프린팅 구조체(소결 전)의 미

세구조를 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진이고, 도 6f는 이의 밀도 그래프이다.

[0236] 도 6a 내지 도 6e를 참조하면, 층 두께가 20 또는 25 μm, 특히 20 μm일 때 3D프린팅 구조체(Green body) 표면에 여러 기공이 형성되어 있는 반면, 층 두께가 35, 45 또는 55 μm로 증가할수록 기공 수가 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0237] 이는 층 두께가 세라믹 입자의 최대 직경(약 25μm)보다 얇거나 가까울 경우 도포된 슬러리 내에서 모든 분말 입자가 완전히 캡슐화되지 못해 층 사이에 많은 수의 기공과 틈이 생겼기 때문인 것으로 볼 수 있다. 또한, 경화층의 두께가 입자 크기보다 얇을 경우 층 사이의 기계적 맞물림이 부족하여 층 박리 가능성이 더 높게 나타났다. 즉, 층 두께보다 큰 입자로 인해 인쇄층과 다음층이 제대로 부착되지 않아 접착력이 약해지고 층 사이에 기공이 형성될 수 있다. 한편 층 두께가 35, 45, 55μm일 때는 슬러리 내에서 모든 세라믹 입자가 완전히 캡슐화됨에 따라, 3D프린팅 구조체의 미세 구조가 기공 형성없이 조밀하게 나타났다.

[0238] 상기 결과로부터 인쇄층 한층의 두께를 선택할 때 층 두께가 슬러리에 포함되어 있는 세라믹 입자의 최대 직경보다는 적어도 같거나 크게, 바람직하게는 크게 형성해야함을 알 수 있다.

[0239] 한편, 도 6f를 참조하면, 인쇄층의 두께가 증가함에 따라 프린팅 구조체의 밀도를 증가함을 확인할 수 있다.

[0240] 세라믹 슬러리의 광중합 과정에서 세라믹 분말은 입사 UV 광의 산란으로 인해 표면에서 과경화를 일으킬 수 있는데, 이러한 과경화 부분은 일반적으로 층간 접착력이 약하여 층 사이에 틈을 발생시킬 수 있다. 도 6a 내지 도 6e의 SEM 이미지를 참조하면 3D프린팅 구조체는 인쇄층 사이에 틈이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 동일한 전체 높이의 구조체를 제조하는데 인쇄층 한 층의 두께가 증가하면 층간 경계 수를 줄일 수 있어 보다 밀도 있는 구조를 형성할 수 있다. 또한, 두꺼운 층은 자체 무게를 더 잘 지탱하고 모양을 유지하여 인쇄 중 구조적 무결성과 안정성을 향상시키고 층 사이에 틈이나 공극이 생길 수 있는 변형 위험을 최소화할 수 있다.

[0242] (3) 소결 구조체(Sintered body)

[0243] 도 7a 내지 도 7e는 인쇄층 두께를 달리하여 실시 예 1-1 내지 1-5에서 제조한 투명 세라믹 구조체의 단면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진이다.

[0244] 도 7a 내지 도 7e를 참조하면, 인쇄층 두께를 20 및 25μm로 설정하여 제조한 실시예 1-1 내지 1-2의 경우 마이크로 크기의 기공이 여전히 보였는데, 이는 불완전한 3D프린팅 구조체가 Y_2O_3 세라믹의 밀도 증가 과정을 방해하여 불완전한 밀도 증가로 이어졌기 때문인 것으로 볼 수 있다. 반면 인쇄층 두께를 35, 45 및 55μm로 설정하여 제조한 실시예 1-3 내지 1-5)의 경우, 명확한 기공이 발견되지 않았다.

[0246] 도 8a는 실시 예 1-1 내지 1-5에서 제조한 투명 세라믹 구조체의 선형 수축률을 비교하여 나타낸 그래프이고, 도 8b는 인쇄층 두께를 달리하여 실시 예 1-1 내지 1-5에서 제조한 투명 세라믹 구조체의 밀도 그래프이다.

[0247] 도 8a를 참조하면, Z축을 따른 수축률은 X축 및 Y축을 따른 수축률보다 상당히 높았지만 X축과 Y축 사이에는 눈에 띄는 차이가 없었다. Z축 방향은 층 적층 방향인 인쇄 방향을 말한다. 따라서 Z축의 수축률이 더 큰 것은 인쇄 방향에서 층 적층으로 인해 생성된 층간 공극에 의해 3D프린팅 구조체에서 Z축 방향이 XY축 방향보다 조밀하지 않게 형성되었기 때문인 것으로 볼 수 있다. 또한, 층 두께에 관계없이 X축 및 Y축을 따라 수축률은 약 20%로 유사하게 나타난 반면 Z축 방향의 수축률은 층 두께가 감소함에 따라 증가하여 20, 25, 35μm의 층 두께에 대해 상당한 수축이 관찰되었다. 이를 통해 층 두께가 인쇄된 샘플의 미세 구조, 특히 Z축 방향에 상당한 영향을 미친다는 것이 더욱 확인되었습니다.

[0248] 또한, 도 8b를 참조하면, 진공 소결 및 후열처리 이후 구조체의 상대 밀도는 3D프린팅 구조체의 밀도와 동일한 추세를 따라 층 두께가 증가함에 따라 증가하였으나,만 층 두께 25μm를 초과해서는 그 차이가 미비하였다. 특히 층 두께가 45 및 55μm일 때 상대 밀도는 99.93% 및 99.95%로 거의 동일하게 높게 나타났다.

[0250] 도 9는 인쇄 층의 두께에 따른 표면 거칠기 변화를 측정한 결과 그래프이다.

[0251] 3D 프린팅 시 층별 특성으로 인해 표면에 계단 현상이 발생하여 프레스 또는 사출 성형과 같은 기존 방법으로 제조된 경우보다 표면이 불규칙하다. 세라믹 표면이 거칠 경우, 입사광이 재료를 통해 직접 투과되지 않고 여러

방향으로 산란되어 투명도의 주요 결함으로 작용할 수 있다.

[0252] 도 9에 나타난 바와 같이, Z축 표면, 즉 인쇄 방향의 거칠기는 XY축 표면의 거칠기보다 상당히 높게 나타났다. 이는 층별 적층 공정으로 인해 표면이 더 거칠어 졌음을 의미한다. 또한, XY축 표면의 거칠기는 층 두께의 영향을 받지 않는 반면, Z축 표면의 거칠기는 층 두께가 증가함에 따라 감소함을 확인할 수 있다.

[0253] 이러한 경향은 인쇄층 두께가 증가함에 따라 3D프린팅에서 표면 거칠기가 증가한다는 이전 보고와 모순된다. 이전 보고에서는 두꺼운 층이 완전한 경화를 위해 더 많은 양의 UV 광 에너지가 필요하다고 알려졌으며, 또한, 광 에너지의 증가는 경화 폭을 확장하여 표면의 계단 현상을 강화하고 거칠기를 증가시키는 것으로 알려졌다. 이 현상은 경화 폭이 더 크고 과경화가 더 심한 슬러리에서 더 분명하게 나타난다. 도 9에서 층 두께가 증가함에 따라 표면 거칠기가 감소한 것은 층 두께가 세라믹 입자 크기와 비슷하거나 더 작을 때 입자 캡슐화가 완료되지 않고 기공이나 공극과 같은 표면 결함이 형성되었기 때문인 것으로 볼 수 있다.

[0255] 도 10a는 실시 예 1-1 내지 1-5에서 제조한 투명 세라믹 구조체에 대해 UV-vis-NIR 분광 광도계를 이용하여 측정한 인라인 투과율 그래프이고, 도 10b는 투명 세라믹 구조체의 투광도를 비교하기 위한 사진이다.

[0256] 도 10a 및 도 10b를 참조하면, 라인 투과율은 층 두께 20 내지 45㎛까지는 인쇄 층의 두께가 증가함에 따라 증가하고, 층 두께가 45 및 55㎛에서는 이론적 투과율 한계인 84.7%에 매우 근사한 값으로 유사한 값을 가짐을 확인할 수 있다. 구체적으로 층 두께가 45㎛일 때 1100nm 파장에서의 투과율은 82.78%로 이론적 한계(84.7%)의 97.73%에 도달했으며, 400nm 파장에서의 투과율은 71.01%로 매우 높은 값을 나타냈다.

[0257] 상기 결과로부터 인쇄층의 두께가 제조되는 LP기반 3D프린팅 방법을 사용하여 제조되는 투명 세라믹 3차원 구조체의 미세구조 및 밀도에 상당한 영향을 미치며 궁극적으로 투명도에 상당한 영향을 미침을 확인할 수 있다.

[0258] 구체적으로, DLP기반 3D프린팅 방법을 사용하여 투명 세라믹 3차원 구조체를 제조하는 경우, 인쇄층의 두께를 입자크기와 같거나 크게, 보다 바람직하게는 입자크기보다 크게, 입자크기의 2배 이상으로 형성함으로써, 인쇄층 내에 기공 발생을 감소시킬 수 있고, 이를 통해 상기 기공에 의한 광 산란 발생을 감소시키고 고밀도를 형성할 수 있으며, 표면 거칠기 또한 감소시킬 수 있어 궁극적으로는 투과율을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0259] 하지만, DLP기반 3D프린팅 방법으로 3차원 구조를 형성함에 있어, 인쇄층의 두께가 너무 두꺼울 경우 이전 보고에서와 같이 계단 현상(도 10c 참조)으로 인해 3D프린팅 정확도가 저하될 것으로 예상된다. 이에, 여기서 인쇄층 한 층의 두께는 55㎛ 이하의 범위로 형성하는 것이 바람직하다.

[0261] 도 11은 실시 예 1-1 내지 1-5에서 제조한 투명 세라믹 구조체의 굽힘 강도를 측정한 그래프이다.

[0262] 도 11을 참조하면, 굽힘 강도는 밀도 및 투과율 경향과 같이 층 두께 20 내지 45㎛까지는 두께가 증가함에 따라 증가하고, 층 두께가 45 및 55㎛에서는 약 199MPa로 유사한 값을 가짐을 확인할 수 있다. 일반적으로 밀도가 높을수록 투명 세라믹에서 강도와 파괴 인성이 높아진다. 이는 밀도가 높을수록 재료 내에 기공, 공극 또는 결함이 적어 응력 집중기 및 균열 시작 지점으로 작용하여 전반적인 기계적 무결성이 감소하기 때문이다. 일반적으로 높은 광 투과율은 내부 결함이 적고 미세 구조가 균일하며 잔류 응력이 낮아 기계적 특성이 향상된다.

[0263] 상기 결과로부터 실시 예에 따라 DLP기반 3D프린팅 방법을 사용하여 제조된 투명 세라믹 구조체는 종래의 일축 가압, CIP, HIP, SPS, 진공 소결 등의 종래 공정으로 제조된 투명 세라믹과 비교하여 동등 이상의 밀도, 기계적 특성 및 투명성을 갖는 투명 세라믹을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다. 아울러, DLP기반 3D프린팅 방법은 CIP, HIP, SPS, 진공 소결 등의 종래 공정 대비 복잡하고 정교한 3차원 구조체를 제조할 수 있는 점에서 보다 우수한 장점을 갖는다.

[0265] <실험 예 2> 3차원 구조를 연마하는 연마방법에 따른 특성 평가

[0266] (1) 물리적 연마방법 및 연마 분말 차이에 따른 특성 평가

[0267] 표면 거칠기는 투명 세라믹의 투명도를 결정하는 중요한 요소이다. 즉, 높은 투과율을 얻으려면 표면 거칠기를 최소화해야 한다. 한편, 평면뿐 아니라 곡면을 포함하는 복잡한 3차원 구조를 갖는 경우, 평평한 표면을 연마하는 랩 연마(lap polishing)로는 연마할 수 없기 때문에 3차원 구조를 연마할 수 있는 연마방법이 요구된다.

[0268] 이에, 실시 예 2에 따라, 3차원 구조를 연마할 수 있는 물리적 방법인 진동 연마 및 원심 연마를 사용하여 연마된 구조체의 미세구조, 표면 거칠기 및 투명도를 실시 예 1에 따라 기존 랩 연마(lap polishing)로 연마한 경우를 기준으로 비교하여 그 결과를 도 12, 도 13a 및 도 13b에 나타내었다:

[0269] 도 12는 표면 연마한 후의 표면 거칠기를 비교하여 나타낸 그래프이다.

[0270] 도 12에 나타난 바와 같이, 표면 연마 방법에 따라 표면 거칠기가 다르게 나타났으며, 물리적 연마 방법의 차이를 비교하면, 동일한 연마 분말을 사용했을 때, 진동 연마를 사용했을 때가 원심 연마를 사용했을 때보다 표면 거칠기가 낮게 나타났다. 또한, 동일한 연마 기술을 사용했을 때, Al_2O_3 연마 분말을 사용했을 때가 SiC 분말을 사용했을 때보다 표면 거칠기가 낮게 나타났다.

[0272] 도 13a는 연마 수행 전 및 도 12의 연마를 수행한 후의 투과율을 비교하여 나타낸 그래프이고, 도 13b는 투명 세라믹 구조체의 투광도를 비교하기 위한 사진이다.

[0273] 도 13a 및 13b에 나타난 바와 같이 표면 연마 후 표면 거칠기가 감소됨에 따라 투과율이 증가하였음을 확인할 수 있다. 표 2의 ② 내지 ⑤의 물리적 연마 방법들 중 가장 효과적인 방법은 ⑤인 Al_2O_3 연마 분말을 사용하여 진동 연마한 경우로 나타났으며, 표면 연마를 하지 않은 경우 대비 표면 거칠기가 92.13% 감소하고 1100nm에서 인라인 투과율은 7.33%에서 63.07%로 증가하였다.

[0275] 도 15a 내지 도 15e는 연마 전 및 ② 내지 ⑤의 연마 후의 Z축 방향 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.

[0276] 도 15a 내지 도 15e를 참조하면, 연마 전에는 Z축 방향에서 뚜렷한 층상 배열의 존재하여 불규칙하고 거친 표면 질감이 나타난 반면, 연마 후에는 표면의 층상 구조가 눈에 띄지 않게 되게 효과적으로 제거되었음을 확인할 수 있다. 하지만, 연마방법 및 연마분말 차이에 따른 표면 질감을 살펴보면, 원심 연마와 SiC 연마 분말을 조합한 결과 다수의 구멍이 관찰되는 반면, Al_2O_3 연마 분말을 사용했을 때 구멍이 적게 관찰되었고, 진동 연마와 Al_2O_3 연마 분말을 조합한 경우 가장 평평한 표면을 생성되었음을 확인할 수 있다.

[0278] 도 16a 내지 도 16e는 연마 전 및 ② 내지 ⑤의 연마 후의 Z축 표면을 주사탐침현미경(AFM)으로 관찰한 사진이고, 도 17a 내지 도 17f는 XY평면을 주사탐침현미경(AFM)으로 관찰한 사진이다.

[0279] 도 16a 내지 도 16e 및 도 17a 내지 도 17f를 참조하면, 연마 전 Z축 및 XY축 표면 모두 매우 거친 질감을 나타내었으며, 특히 Z축 표면에 뚜렷한 층상 패턴이 나타난 반면 연마 후 거칠기가 현저히 감소되었음을 확인할 수 있다. ② 내지 ⑤의 물리적 연마 방법들 중 가장 효과적인 방법은 ⑤인 Al_2O_3 연마 분말을 사용하여 진동 연마한 경우로 나타났으며, XY 방향의 표면 거칠기를 0.091㎛로 현저히 감소하였다.

[0280] 한편, 도 17d를 참조하면 ⑥의 실시 예 1에 따른 랩 연마방법으로 수행하는 경우 XY 방향의 표면 거칠기는 0.060㎛으로 가장 낮게 나타났으나, 이러한 랩 연마 방법은 평평한 평면 구조에서 사용 가능하나 곡면을 포함하는 복잡한 3차원 구조에는 적용하지 못한다.

[0281] 상기 결과로부터 평면뿐 아니라 곡면을 포함하는 복잡한 구조의 3차원 구조체를 연마하기 위해서는 원심 연마 또는 진동 연마의 연마 방법을 사용할 수 있는데 그 중 진동 연마와 Al_2O_3 연마 분말을 조합하여 사용하는 경우 가장 우수한 표면 품질 및 높은 투과율을 갖는 투명 세라믹 구조체를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0283] (2) 화학-기계적 복합 연마에 따른 특성 평가

[0284] 전술한 바와 같이 진동 연마와 Al_2O_3 연마 분말을 조합할 경우, 평면뿐 아니라 곡면을 포함하는 복잡한 구조의 3차원 구조체를 연마하여 표면 품질을 크게 향상시킬 수 있으나, 투명도 향상이 더욱 요구된다.

[0285] 이에, 최종 표면 거칠기는 연마를 통해 달성한 것보다 여전히 더 커서 투과율이 손실되었습니다.

[0286] 이에, 일 실시 예에 따라 진동 연마를 수행하되 #4000 및 #12500 연마분말을 사용하고 물 대신 콜로이드 실리카 현탁액을 사용한 화학-기계적 복합 연마방법으로 연마를 수행하고, 진동 연마와 Al_2O_3 연마 분말을 조합한 경우와 비교하여, 재료 제거율(MMR, MRR = Material removal rate (μm/h)을 도 18에 나타내고, 주사탐침현미경(AFM)으로 측정한 표면 거칠기를 도 19a 내지 도 19d에 나타내고, 인라인 투과율을 측정하여 도 20a에 나타내고, 투광도를 비교한 사진을 도 20b에 나타내었다.

[0287] 도 18을 참조하면, 콜로이드 실리카 현탁액을 사용하면 물을 사용했을 때보다 MRR이 약간 낮았지만 차이가 크지 않으나, 도 19a 내지 도 19d를 참조하면, 실리카 현탁액을 사용할 경우 표면 거칠기가 상당히 감소했음을 확인할 수 있다.

[0288] 화학-기계적 복합 연마를 도입 후 표면 거칠기는 최대 95.42%까지 감소하여 투과율이 66.12% 증가하여, 연마 후 투과율을 평가한 결과 도 20a 및 도 20b에 나타낸 바와 같이 1100nm 파장에서 인라인 투과율이 74.85%로 이론 한계의 88.27%에 도달하였음을 확인할 수 있다.

[0289] 콜로이드 실리카 현탁액에 따른 반응은 아래와 같은 것으로 예상된다.

$$Y_2O_3 + H_2O \rightarrow 2YOOH$$

[0290] $$SiO_3^{2-} + 2YOOH \rightarrow Y_2SiO_5 + H_2O$$

[0291] Y_2SiO_5의 경도(모스 경도 5)는 Y_2O_3 세라믹과 Al_2O_3 연마 분말보다 낮아 보다 쉽게 제거되었을 것으로 예상된다.

[0293] 상기 방법은 평면뿐 아니라 곡면을 포함하는 복잡한 구조의 3차원 구조체에 적용할 수 있는 장점을 갖는다.

[0294] 도 21a 내지 도 21d는 3D프린팅으로 제조된 곡면을 포함하는 3차원 형상의 그래디언트 각도 돔, 프레넬 렌즈 및 다공성 3차원 구조체 및 렌즈 어레이를 상기 화학-기계적 복합 연마 수정 전 및 후의 투명도를 비교한 사진이다.

[0295] 도 21a 내지 도 21d에 나타난 바와 같이, 3D프린팅으로 제조된 3차원 구조체들은 상기 화학-기계적 복합 연마 후 투명도가 현저히 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0296] 도 22a 내지 도 22f 및 도 23a 내지 도 22f는 CT를 사용하여 상기 화학-기계적 복합 연마 전후의 렌즈 어레이의 구조적 및 형태적 변화를 평가한 사진이다. 도 22a는 연마 전 사진으로, 도 22a 내지 도 22f, 특히 도 22f의 빨간 박스에 나타난 바와 같이, 연마 전에는 3D프린팅으로 제조된 렌즈 어레이의 표면에 뚜렷한 계단 구조가 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 반면, 도 23a 내지 도 23f, 특히 도 23f의 빨간 박스에 나타난 바와 같이, 연마 후 이러한 계단 구조가 제거됨과 동시에 매우 매끈한 표면이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0297] 상기 결과로부터 곡면을 포함하는 3차원 형상을 갖는 투명 세라믹 구조체를 제조할 경우, 상기 화학-기계적 복합 연마를 통해 투명도를 현저히 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0299] <실험 예 3>

[0300] 3D프린팅 방법으로 제조되는 투명 이트리아(Y_2O_3)의 투명도를 향상시키기 위하여, 제조 예 2(Doped Y_2O_3) 및 제조 예3(Pure Y_2O_3)에서 제조한 슬러리를 실시 예 1과 동일하게 LP (Digital Light Processing) 기반 3D 세라믹 인쇄 시스템에 적용하여 제조하되, 인쇄층 한층(1 layer)의 두께를 35μm로 설정하여 1mm 두께 디스크 형태의 프린팅 구조체를 제조하고, 탈지(debinding)공정 후 1700℃에서 10시간 동안 진공 소결하고 이후, 산소 결함을 제거하기 위하여 공기 중 1400℃에서 4시간 동안 열처리하였으며, 그 결과를 도 30a 내지 도 30f 및 표 5에 나타내었다.

[0301] 이때, 슬러리 내 세라믹 분말 함량, 분사제 함량, 탈지 공정 온도 프로파일은 이하의 실험을 통해 결정되었다.

[0302] (1) 세라믹 입자 특성 평가

[0303] 상업용 Y_2O_3 분말(pure Y_2O_3)과 제조 예 1에서 제조한 La_2O_3 및 ZrO_2를 소결 첨가제로 도핑한 Y_2O_3 분말(Doped Y_2O_3)의 형태 및 입도 분포를 비교하여 도 24a, 도 24b 및 아래의 표 3에 나타내고, XRF를 통한 원소 분석 결과

를 표 4에 나타내고, XRD를 통한 상분석 결과를 도 24c에 나타내었다.

표 3

[0304]

	D_{10}, μm	D_{50}, μm	D_{90}, μm
Pure Y_2O_3	0.306 ± 0.007	0.540 ± 0.017	1.333 ± 0.021
Doped Y_2O_3	0.237 ± 0.016	1.914 ± 0.065	10.491 ± 0.127

표 4

[0305]

원소명	PureY203 /wt.%	Doped Y203 /wt.%
Y	80.6518	70.9237
O	19.3141	17.6783
La	-	9.2301
Zr	-	2.0851
Fe	0.0341	0.0411
Al	-	0.0416

[0306] 도 24a, 도 24b 및 아래의 표 3에 나타나 바와 같이, Doped Y_2O_3는 Pure Y_2O_3보다 더 넓은 입자 크기 분포를 보였고, D_{50} 및 D_{90} 값도 크게 나타났다. 이는 분말 응집에 의한 것일 수 있다. 또한, 상기 표 4를 통해 두 분말의 순도는 99.9%이상인 것으로 나타났으며, 상기 표 4 및 도 24c를 통해 Doped Y_2O_3는 La 및 Zr을 포함하나 두 개의 분말의 특성 피크는 표준 입방형 Y_2O_3(ICDD:01-071-0049)의 피크와 동일하게 나타난 것을 통해 소결 첨가제인 La 및 Zr는 Y_2O_3에 도핑되었음을 알 수 있으며, 도핑 후 XRD피크가 약간 왼쪽으로 이동한 것을 통해 격자 상수가 증가했음을 알 수 있다.

[0307] (2) 슬러리에서의 입자 함량 및 분산제 함량

[0308] 투명 세라믹은 기존 결함이나 기공이 광 산란을 일으키고 투명성을 방해할 수 있기 때문에 높은 구조적 밀도가 필요하며, 프린팅 구조체를 고밀도로 얻기 위해서는 높은 고체 로딩이 필요하다. 하지만 지나치게 높은 고체 로딩은 슬러리의 유동학적 거동을 변경하고 점도를 증가시켜 프린팅이 어려운 문제가 있다. 이에 유동학적 특정을 조절하여 고체 로딩을 최대화하는 것이 바람직하다.

[0309] 한편, 적절한 분산제 농도를 활용하면 입자 간의 인력을 효과적으로 줄이고 응집을 방지하여 슬러리의 점도를 줄일 수 있다.

[0310] 이에, 세라믹 입자로서 Pure Y_2O_3 또는 제조 예 1에서 제조한 Doped Y_2O_3를 42부피%로 포함하되 분산제의 농도를 달리한 슬러리에 대하여 전단 속도의 함수로 유동학적 거동을 분석하고 그 결과를 도 25a 및 도 25b에 나타내었다. 그 결과 도 25a 및 도 25b에 나타난 바와 같이, 두 경우 모두에서 분산제 2%에서 가장 낮은 점도가 달성됨을 확인할 수 있다.

[0311] 보다 높은 고체 로딩을 위해 2중량%의 분산제 농도를 사용하되, 세라믹입자 함유량을 44 내지 50부피%로 증가시킨 슬러리에 대하여 전단 속도의 함수로 유동학적 거동을 분석하고 도 26a 및 도 26b에 나타내었다.

[0312] 도 26a 및 도 26b에 나타난 바와 같이, Pure Y_2O_3는 50부피%까지는 프린팅 가능한 정도의 낮은 점도를 나타내는 반면, Doped Y_2O_3는 44부피%까지는 점도가 낮은 반면, 46부피%부터는 프린팅이 어려운 것으로 나타났다. 이에, 제조 예 1의 Doped Y_2O_3를 사용하는 경우는 함유량을 44부피% 이하로 설정하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0313] 일반적으로 분말의 입자 크기가 작을수록 입자 간의 비표면적과 상호 작용력이 커져 슬러리의 점도가 증가하는 하지만, 상기 Pure Y_2O_3 대비 Doped Y_2O_3는 입자가 큼에도 불구하고 입자 응집으로 불규칙한 모양의 입자가 형성됨에 따라, 점도가 보다 높게 나타난 것으로 예상된다.

[0315] 상기 유동학적 거동 평가를 반영하여, Pure Y_2O_3는 50부피%로 Doped Y_2O_3는 44부피%로 포함하는 슬러리에 대하여, UV(405nm 파장) 노출 시간을 달리하여 경화성을 조사하고 그 결과를 도 27a에 나타내고, Pure Y_2O_3 및 Doped Y_2O_3 세라믹 입자의 흡광도를 측정한 결과를 도 27b에 나타내었다.

[0316] 도 27a에 나타난 바와 같이 Doped Y_2O_3 대비 Pure Y_2O_3의 경화 깊이(curing depth)는 매우 두꺼웠다. 한편, 도 27b에 나타난 바와 같이, 405nm 파장의 UV에서 Doped Y_2O_3의 흡광도가 Pure Y_2O_3보다 상당히 높은 것을 알 수 있다.

[0317] 상기 결과를 통해 일반적으로 고체 함유량이 작고 입자 크기가 클수록 슬러리의 경화성이 커지지만, Doped Y_2O_3를 포함하는 슬러리 경우, Pure Y_2O_3를 포함하는 슬러리와 비교하여, 고체 함유량이 작고 입자크기가 큼에도 불구하고, 세라믹 입자의 흡광도가 매우 높기 때문에, 이로 인해 슬러리로의 UV 방사선 침투를 현저히 감소시킴으로써, 경화 깊이가 낮아진 것으로 볼 수 있다. 한편, Doped Y_2O_3의 경화성은 Pure Y_2O_3보다 낮았지만, 안정적인 경화층과 층간 접착력을 보장하기에 충분했다.

[0319] (3) 탈지 공정 온도 프로파일 설정

[0320] 제조 예 2(Doped Y_2O_3) 및 제조 예3(Pure Y_2O_3)에서 제조한 슬러리를 사용하여 실시 예 1과 동일하게 LP(Digital Light Processing) 기반 3D 세라믹 인쇄 시스템에 적용하여 제조하되, 인쇄층 한층(1 layer)의 두께를 35㎛로 설정하여 디스크 형성의 프린팅 구조체를 제조하고, 소결되기 전에 분산제, 수지, 광개시제와 같은 유기 물질을 제거하기 위해 탈지(debinding)공정을 수행하였다.

[0321] 이때, 도 29a 및 도 29b의 탈지 공정 프로파일은 도 28a 및 도 28b의 N2 분위기에서의 속도로 열 중량 분석(TGA 55, TA Instruments, USA) 및 시차 중량 분석(DTG) 결과를 기반으로 설계되었다.

[0322] 도 28a 및 도 28b에 나타난 바와 같이, 약 360℃ 및 415℃ 근처의 피크는 주로 가교 수지의 파괴 및 휘발에 의해 형성되었으며, 이는 탈바인딩 공정에서 가장 크고 빠른 질량 손실이기도 하므로 이 기간의 가열 속도는 0.2℃/분로 설정되었다. 반면, 나머지 단계에서는 0.5℃/분으로 설정되었다. 다만, pure Y_2O_3에서는 상기 프로파일 결과 균열이 발생되었기 때문에 초기 가열 속도를 0.2℃/분에서 0.1℃/분으로 줄여 균열 없는 탈지 샘플을 제조하였다.

[0323] 한편, 탈지된 구조체의 상대 밀도는 각각 57.04 ± 0.68%(Pure Y_2O_3) 및 50.16 ± 0.08%(Doped Y_2O_3)로 고체 로딩이 높은 제조 예 2의 슬러리로부터 제조된 탈지 구조체가 보다 높게 나타났다.

[0325] (4) 투명도 평가

[0326] 도 30a 및 도 30b 각각은 제조 예 2(Doped Y_2O_3) 및 제조 예3(Pure Y_2O_3)의 슬러리로 제조한 프린팅 구조체(green body)에 대한 미세구조 사진이고, 도 30c 및 도 30d는 소결 구조체(sintered body)에 대한 미세구조 사진이고, 도 30e는 상기 두 소결 구조체의 인라인 투과율이고, 도 30f는 상기 소결 구조체의 투명도를 비교하기 위한 사진이다.

[0327] 도 30c 및 도 30d에 나타난 바와 같이, 제조 예 2(Doped Y_2O_3)의 슬러리로 제조한 소결 구조체의 평균 결정립(grain) 크기는 약 9.97 ± 0.20㎛로 제조 예3(Pure Y_2O_3)의 슬러리로 제조한 소결 구조체의 평균 결정립(grian) 크기인 29.49 ± 0.35㎛보다 현저히 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 도핑된 소결 첨가제는 비정상적으로 빠른 입자 성장을 성공적으로 억제했음을 의미한다. 또한, 제조 예 2(Doped Y_2O_3)의 슬러리로 제조한 소결 구조체에서 상대적으로 입내 기공이 적게 형성됨을 확인할 수 있다.

[0328] 또한, 도 30e에 나타난 바와 같이, 1100nm에서 제조 예3(Pure Y_2O_3)의 슬러리로 제조한 소결 구조체의 투과율은 15.91%인 반면, 제조 예 2(Doped Y_2O_3)의 슬러리로 제조한 소결 구조체는 51.79%로 현저히 높음을 확인할 수 있다.

[0329] 상기 결과를 통해 소결 첨가제를 첨가하면 세라믹 슬러리의 유동 특성에 부정적인 영향을 미치고 최대 고체 부하가 감소하지만 궁극적으로 구조의 밀도 증가와 광학 특성 개선에 상당한 긍정적 역할을 했다는 것을 나타낸다.

[0331] <실험 예 4>

[0332] 실험 예 3에서 소결 첨가제의 첨가한 제조 예 2(Doped Y_2O_3)의 슬러리를 사용함에도 불구하고, 투명도가 51.79% 수준으로 낮기 때문에 구조체를 보다 밀도 있게 만들기 위해 소결 공정으로 1700℃에서 10시간 동안 진공 소결하는 대신 공기 중에서 예비 소결한 후 1800℃에서 진공 소결하는 것으로 달리하여 투명 세라믹 구조체를 제조하였다.

[0333] 이때 예비 소결 온도를 1150, 1250, 1350 및 1450℃로 달리하여, 예비 소결 온도에 따른 미세구조, 밀도 및 투명도를 평가하고 그 결과를 도 31a 내지 도 31e, 도 32a 내지 도 32c, 도 33a 내지 도 33d에 나타내었다.

[0334] 도 31a 내지 도 31d는 상기 예비 소결 온도에서 소결된 구조체의 미세 구조를 나타내고, 도 31e는 예비 소결된 구조체의 밀도를 나타낸다.

[0335] 도 31a 내지 도 31d에 나타난 바와 같이, 1150 및 1250℃에서 미세구조 사이에 유의미한 차이는 관찰되지 않으나 1350℃에 도달했을 때, 입자가 성장하기 시작했고 상대 밀도가 상당히 증가했음을 확인할 수 있다. 한편, 1450℃로 증가함에 따라 입자가 빠르게 성장했고 수많은 입내 기공과 폐쇄 기공이 나타남을 확인할 수 있다.

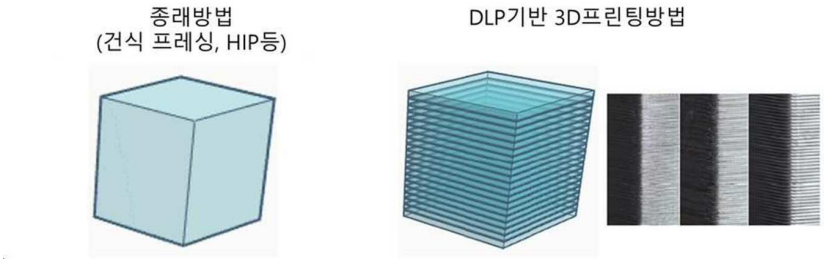
[0336] 도 32a 내지 도 32c는 1800℃ 진공 소결하고, 이후 실시 예 1과 동일한 방법으로 공기 중에서 열처리 후 연마하여 완성한 투명 세라믹 구조체의 선형 투과율, 밀도 및 투명도 평가 사진을 나타내고, 도 33a 내지 도 33d는 이의 미세구조를 나타낸다.

[0337] 도 32a 및 도 32c에 나타난 바와 같이 1150 내지 1350℃까지는 예비 소결 온도가 증가함에 따라 투과율이 크게 증가하여, 1350℃일 때 파장 1100nm에서 80.35%의 최대값으로 투명 Y_2O_3 세라믹의 이론적 한계(84.7%)의 94.86%에 도달했음을 확인할 수 있다. 반면 예비소결 온도가 1450℃일 때는 불투명해졌음을 확인할 수 있다.

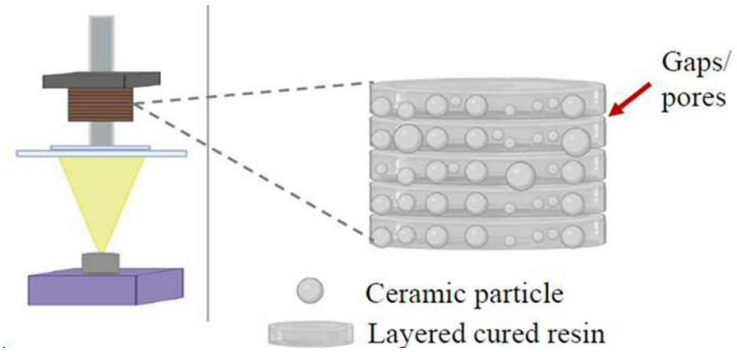
[0338] 또한, 각 샘플의 상대 밀도도 도 32b에서 볼 수 있듯이 투과율과 일치하게 나타났다. 즉, 예비 소결 온도가 1350℃일 때 상대 밀도는 99.89%로 최대값을 나타냈다. 도 33a 내지 도 33d의 미세구조 사진을 참조하면, 1150 및 1250℃에서는 미세구조 내 기공이 관찰된 반면, 1350℃에 도달했을 때 기공 없이 조밀한 구조가 형성되었음을 확인할 수 있다. 상기 결과를 통해 예비 소결을 1350℃로 수행하고, 진공 소결을 1800℃로 수행함으로써, Y_2O_3 세라믹의 투명도를 보다 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

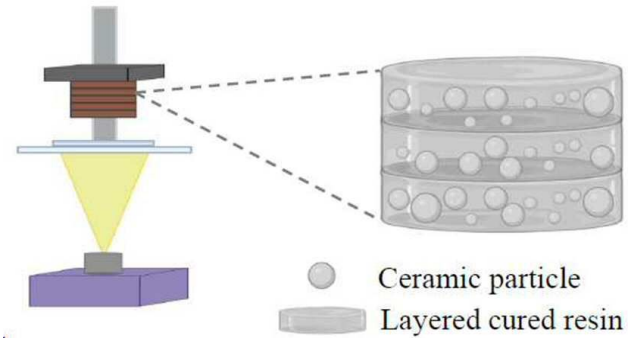
도면1



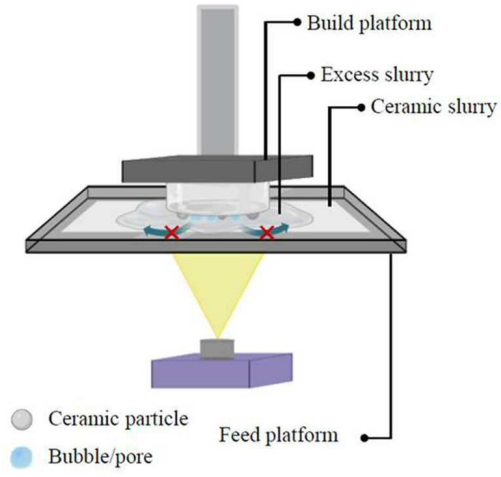
도면2a



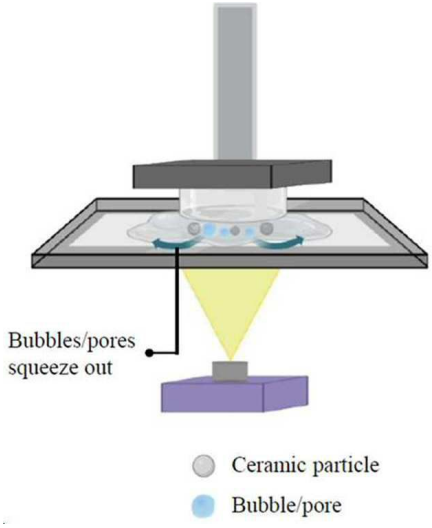
도면2b



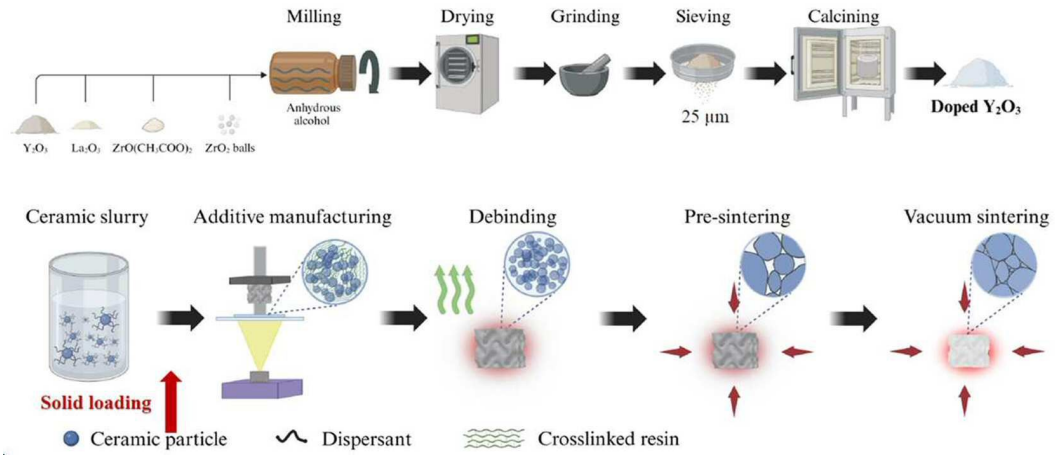
도면3a



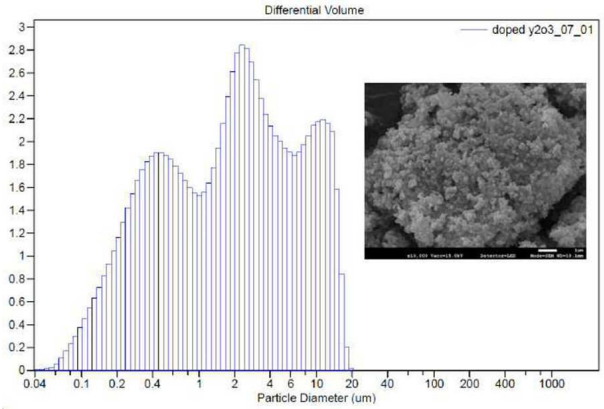
도면3b


Bubbles/pores
squeeze out
Ceramic particle
Bubble/pore

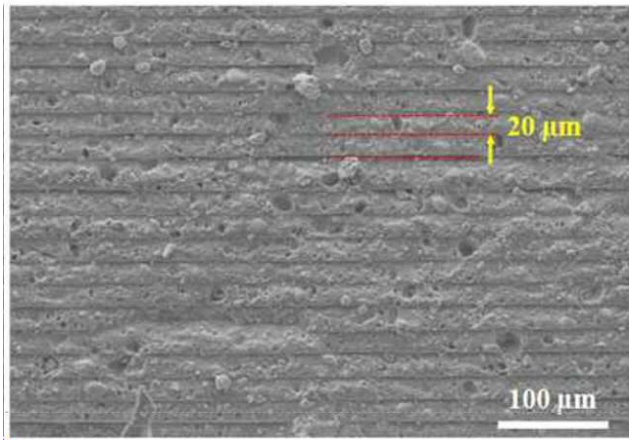
도면4


Milling
Drying
Grinding
Sieving
Calcining
Anhydrous alcohol
25 μm
Doped Y2O3
Y2O3
La2O3
ZrO(CH3COO)2
ZrO2 balls
Ceramic slurry
Additive manufacturing
Debinding
Pre-sintering
Vacuum sintering
Solid loading
Ceramic particle
Dispersant
Crosslinked resin

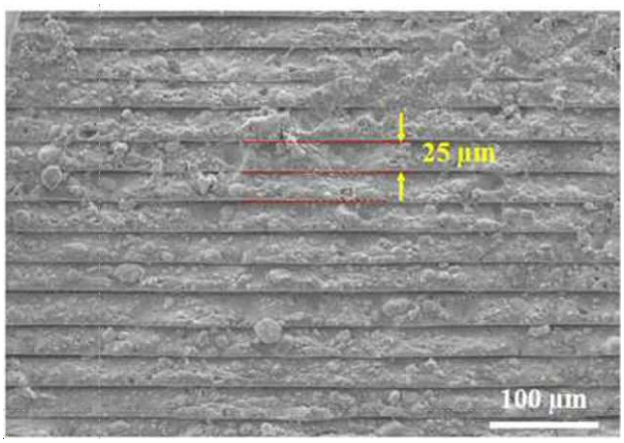
도면5


Differential Volume
doped y2o3_07_01
Particle Diameter (um)

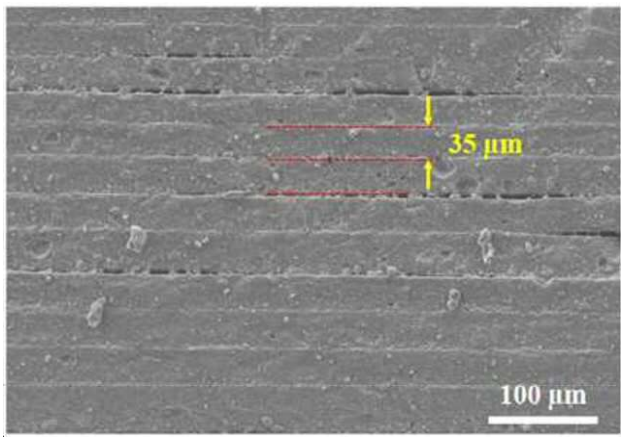
도면6a



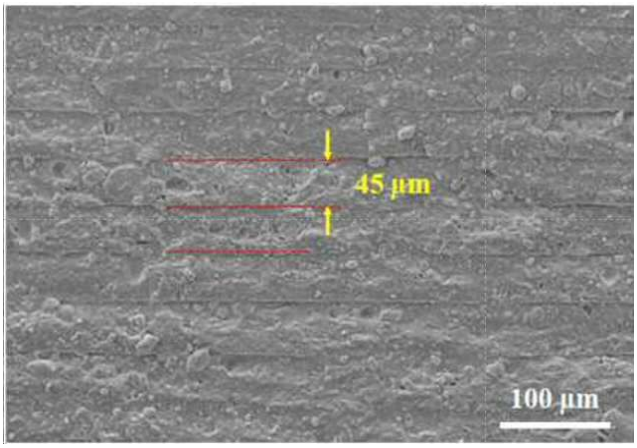
도면6b



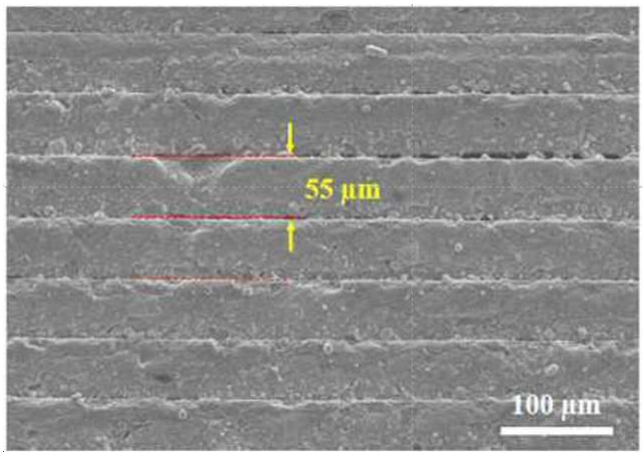
도면6c



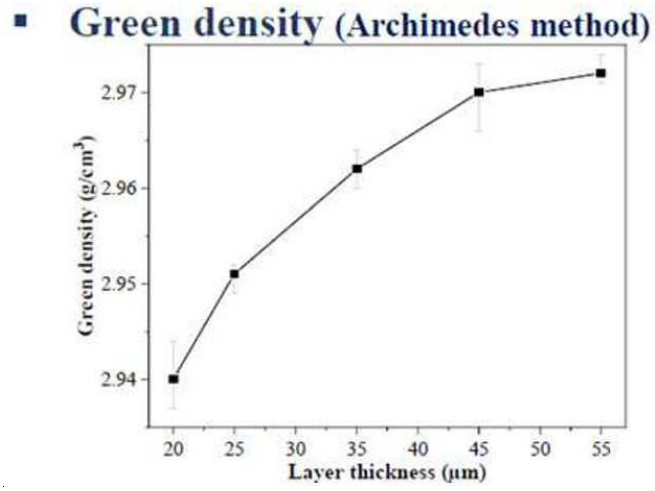
도면6d



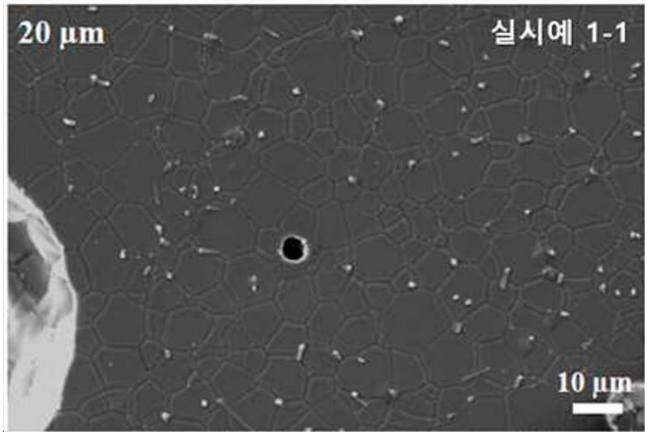
도면6e



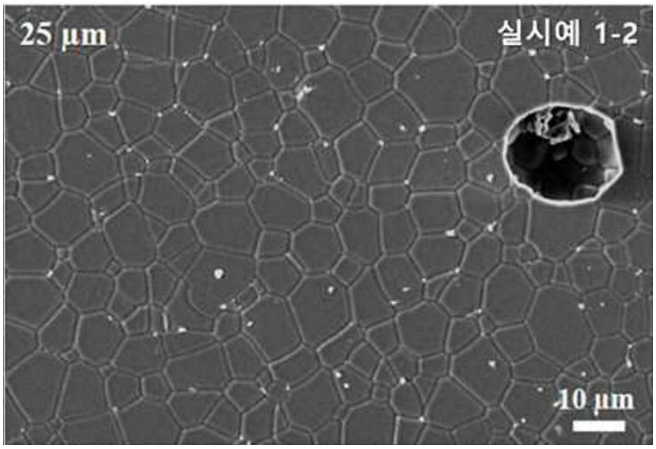
도면6f



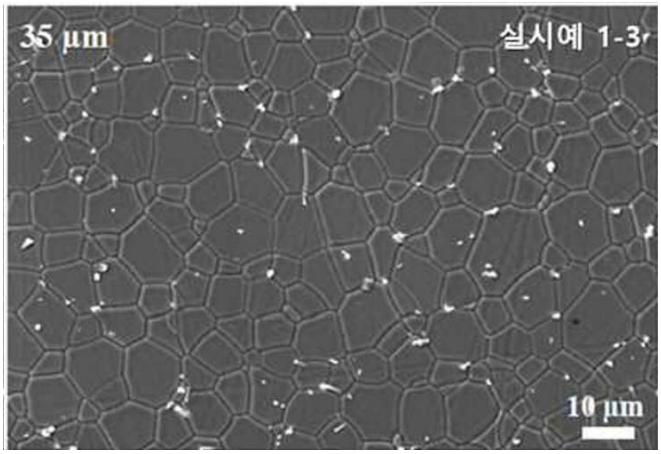
도면7a



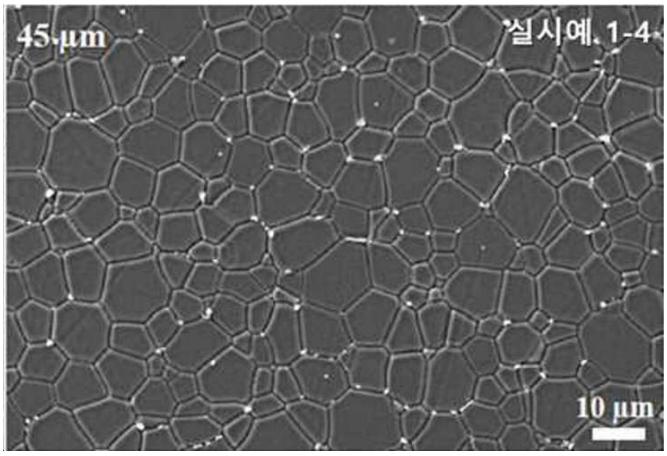
도면7b



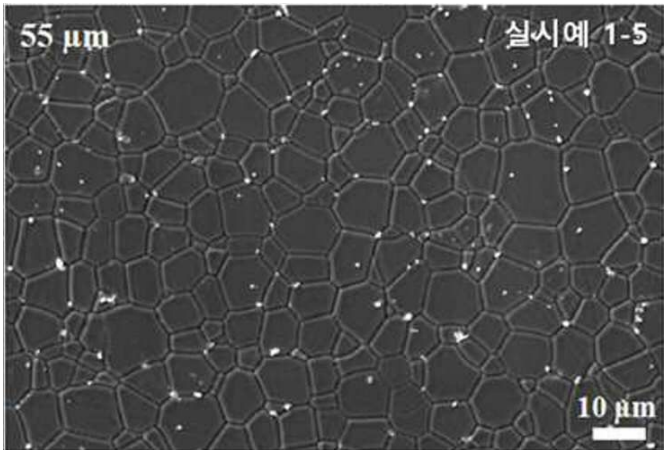
도면7c



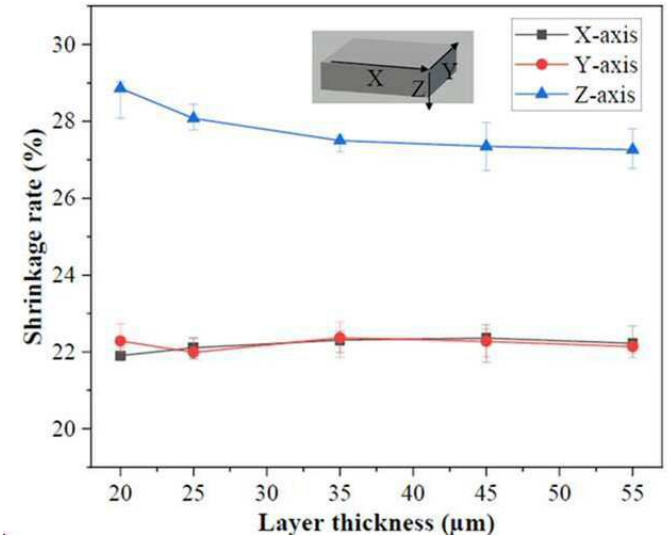
도면7d



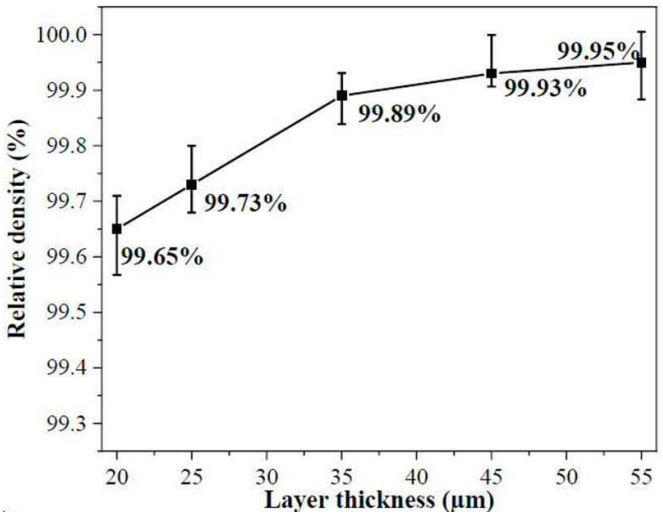
도면7e



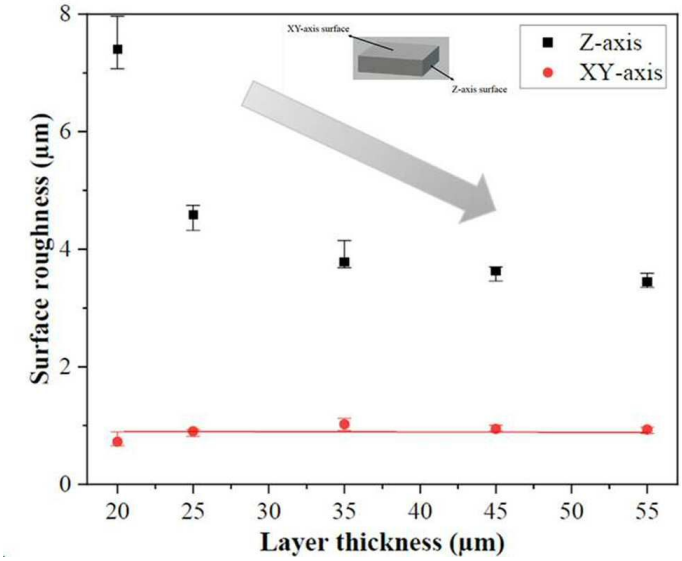
도면8a



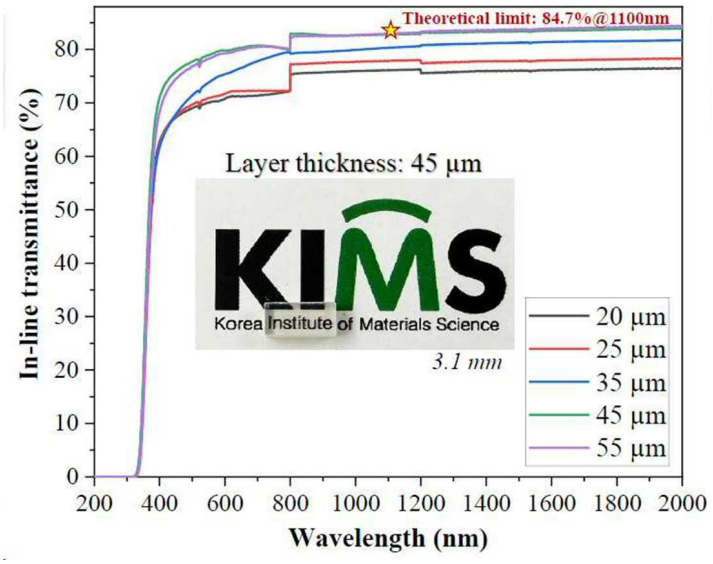
도면8b


Relative density (%)
Layer thickness (μm)
99.65%
99.73%
99.89%
99.93%
99.95%

도면9


Surface roughness (μm)
Layer thickness (μm)
Z-axis
XY-axis
XY-axis surface
Z-axis surface

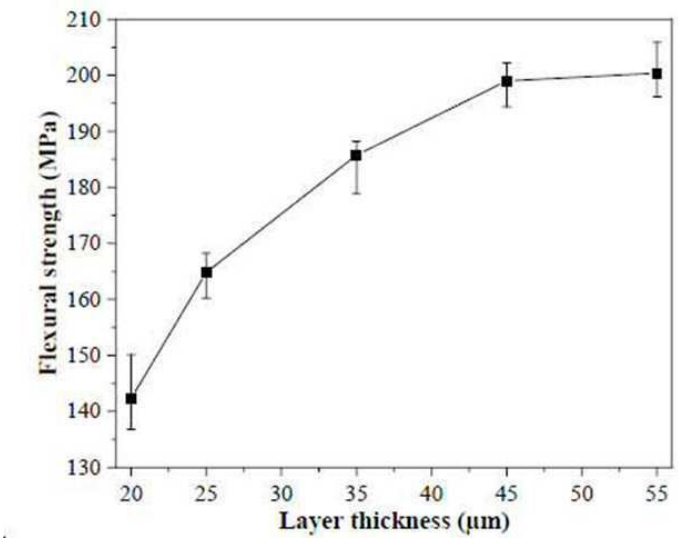
도면10a



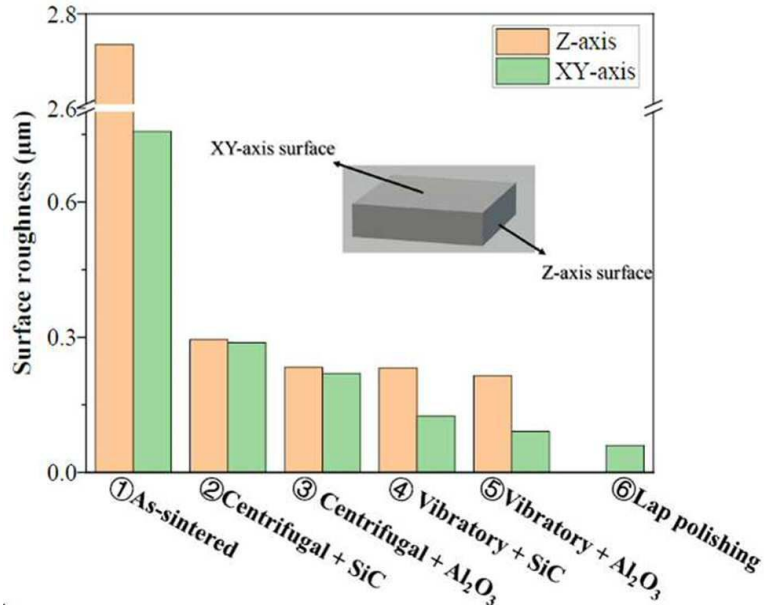
도면10b



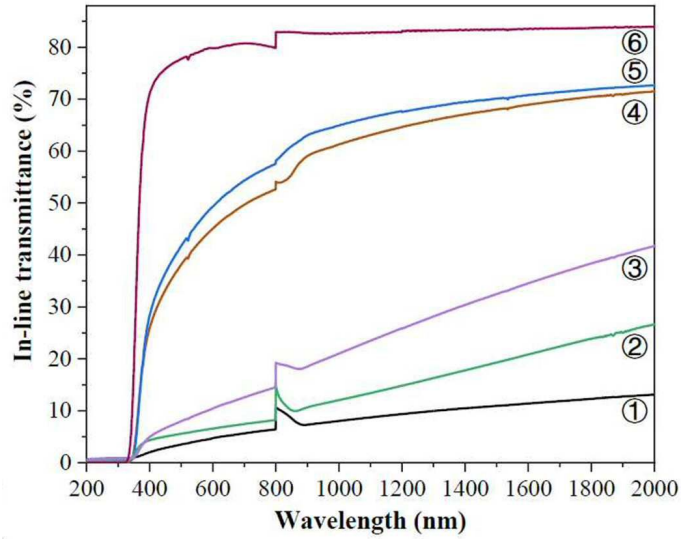
도면11



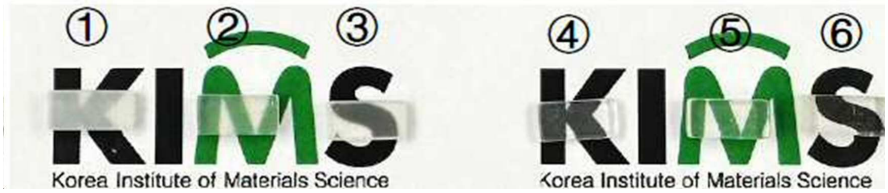
도면12



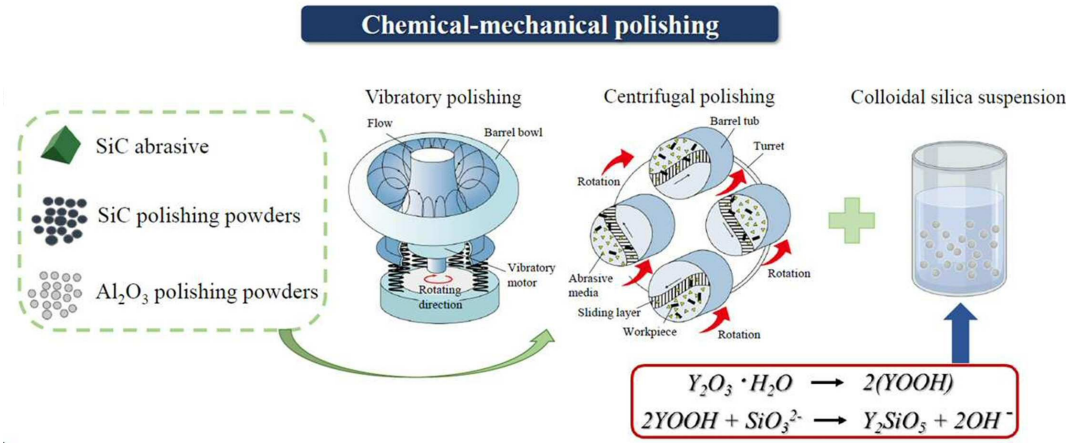
도면13a



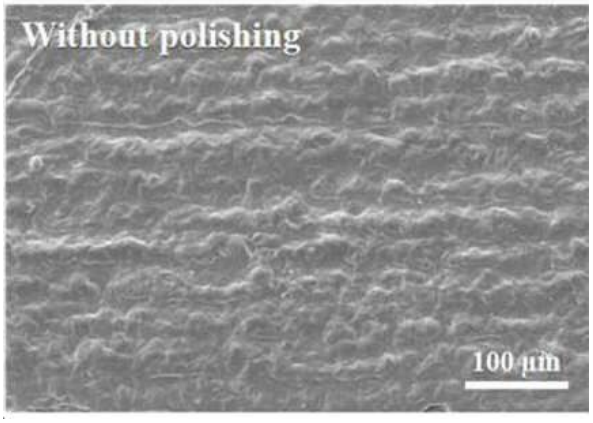
도면13b



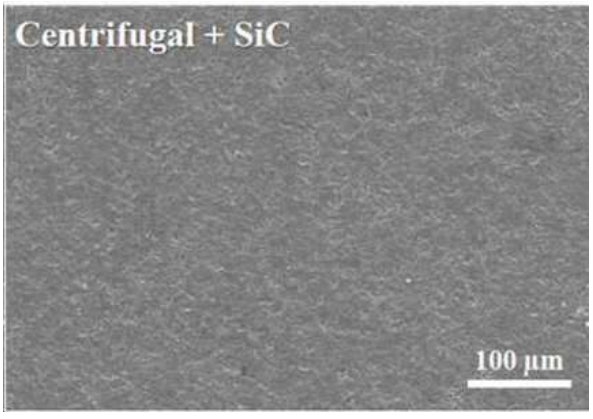
도면14



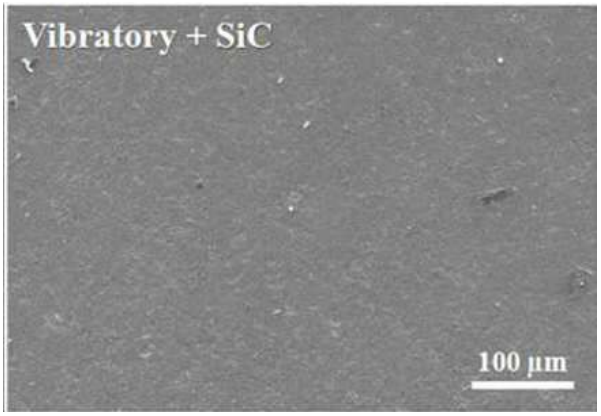
도면15a



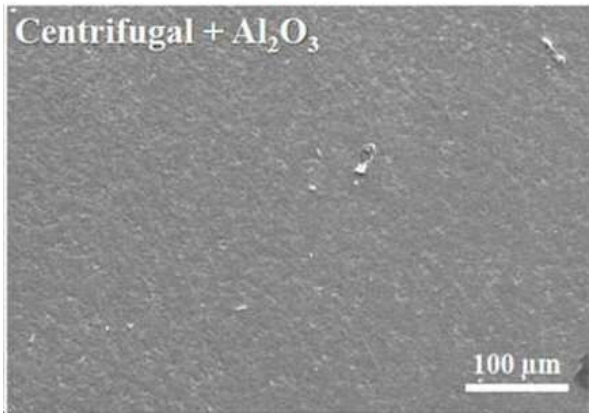
도면15b



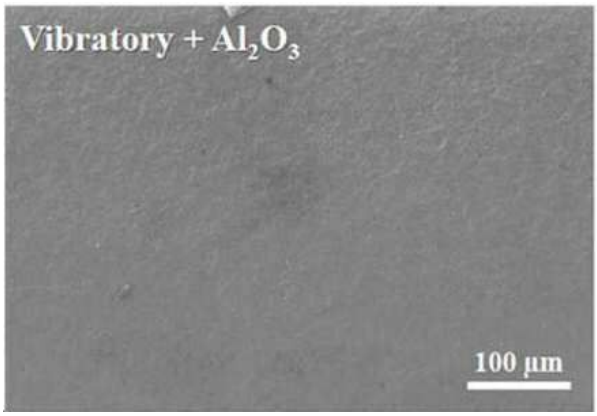
도면15c



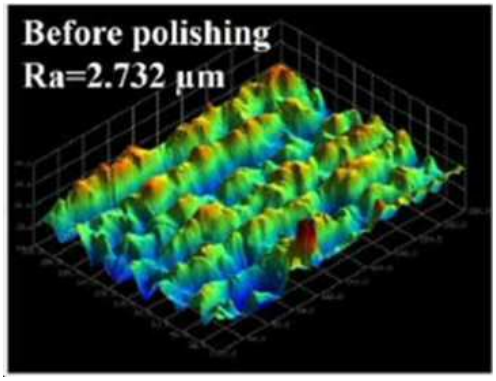
도면15d



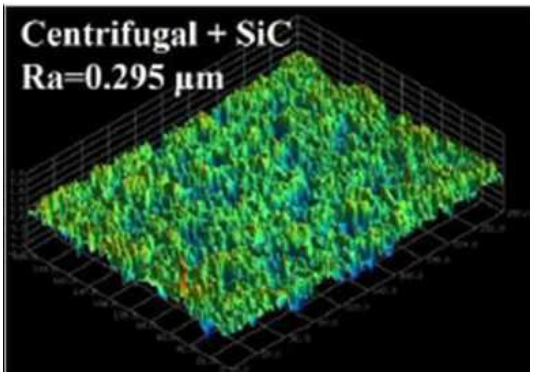
도면15e



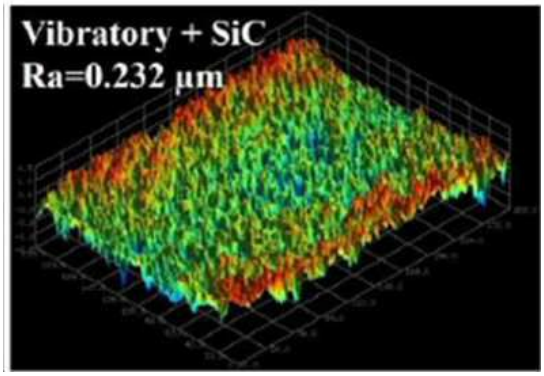
도면16a



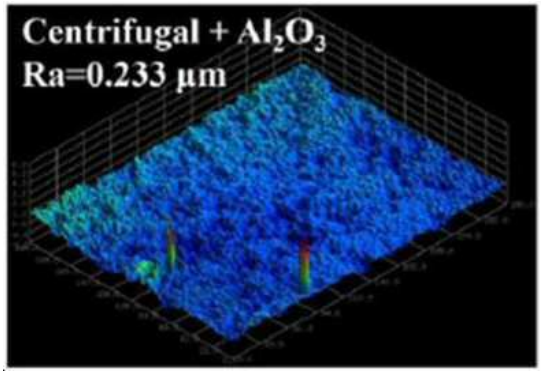
도면16b



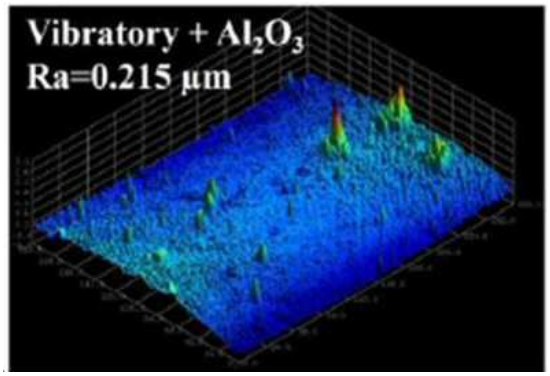
도면16c



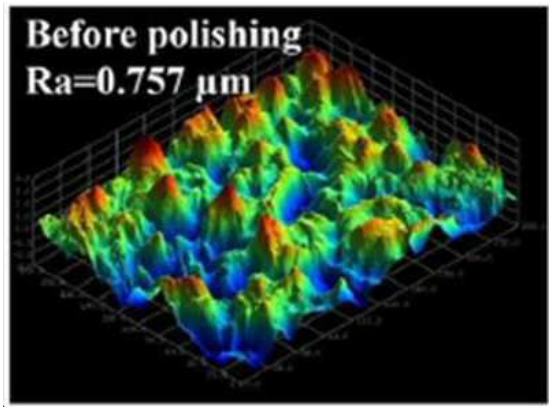
도면16d



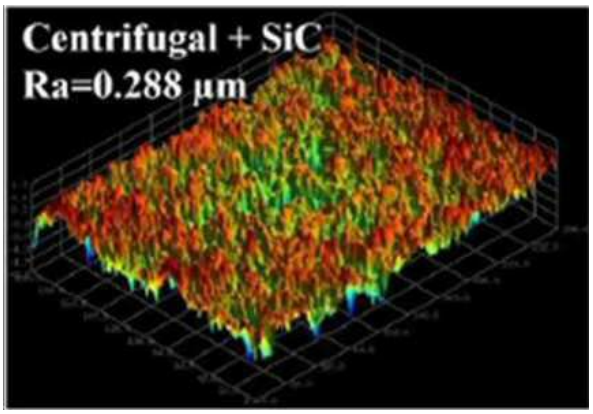
도면16e



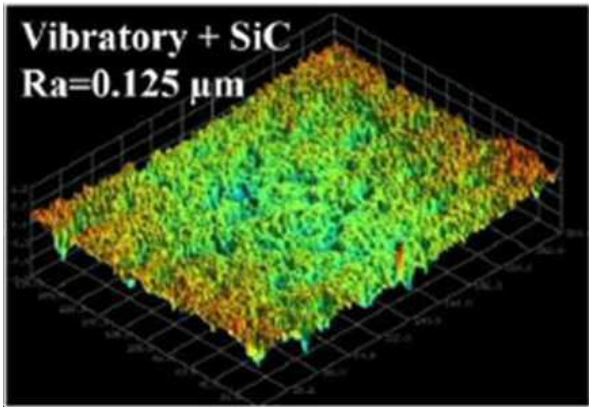
도면17a



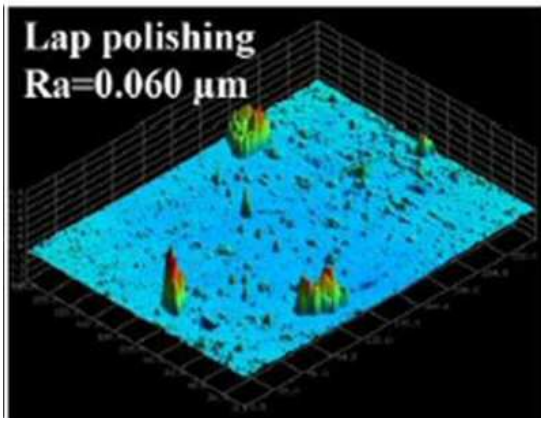
도면17b



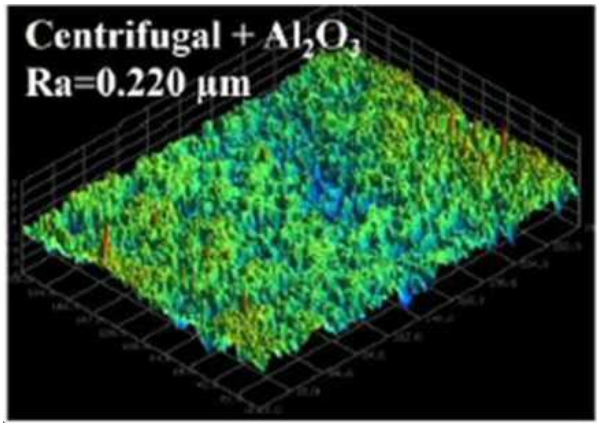
도면17c



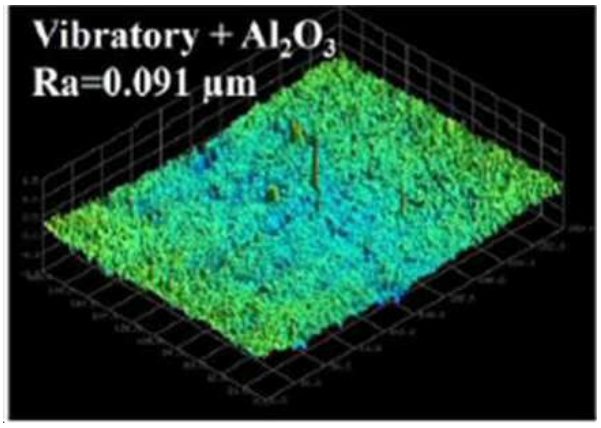
도면17d



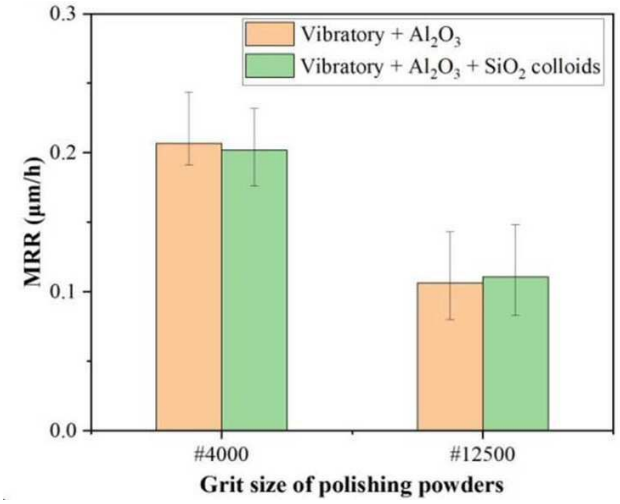
도면17e



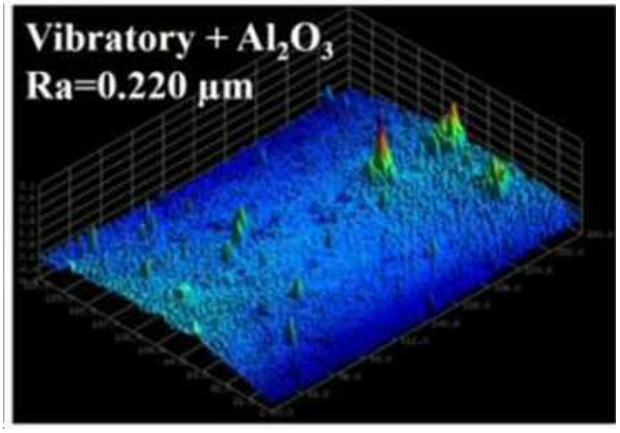
도면17f



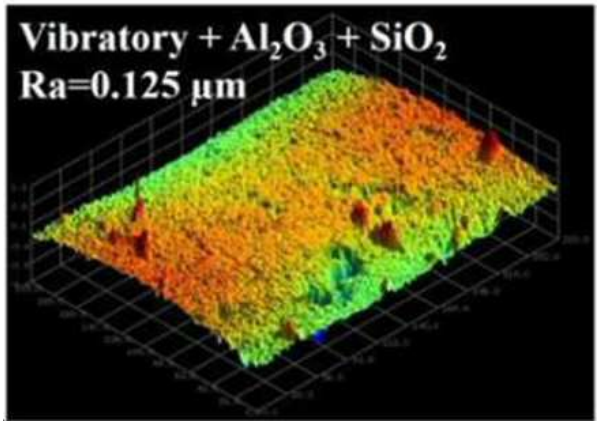
도면18



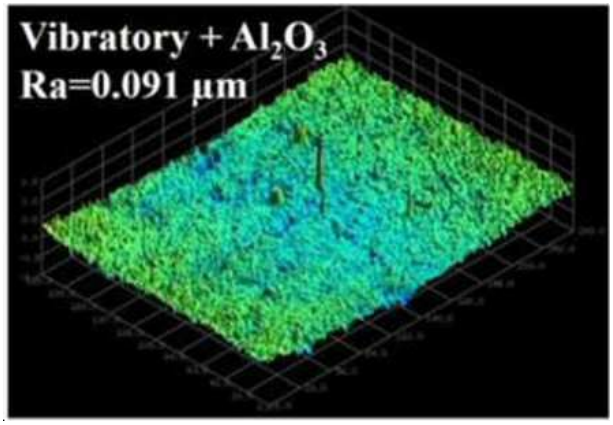
도면19a



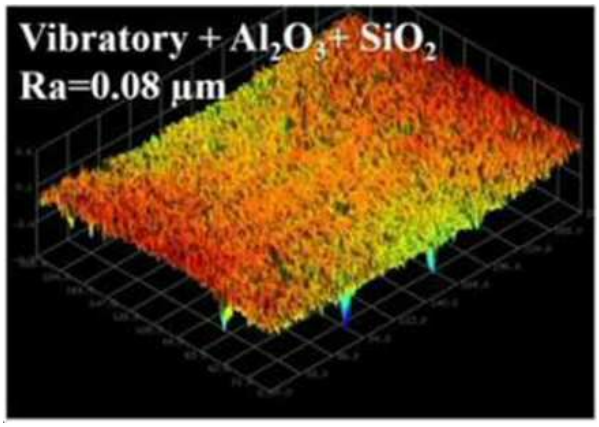
도면19b



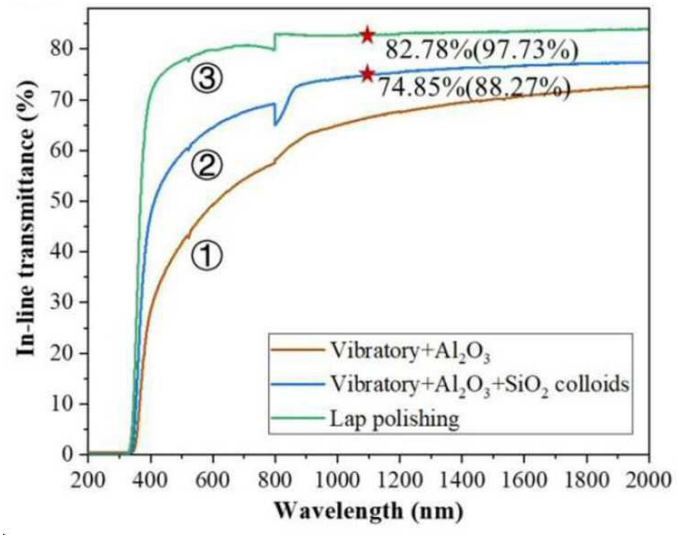
도면19c



도면19d



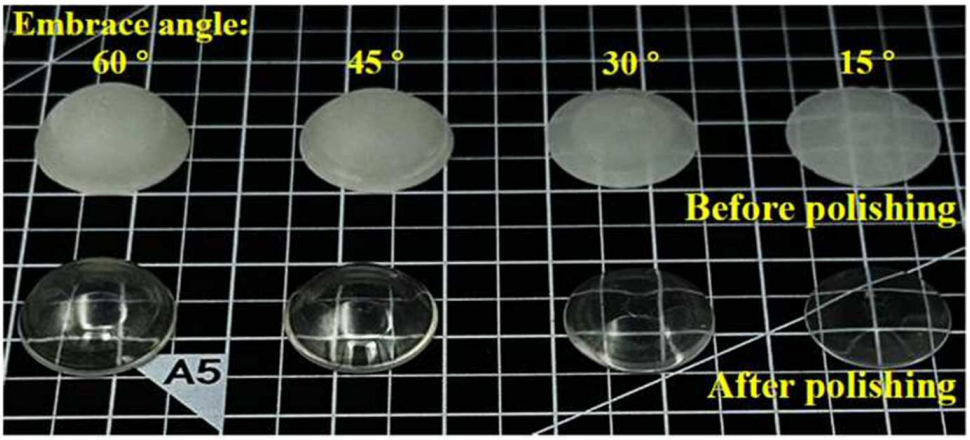
도면20a



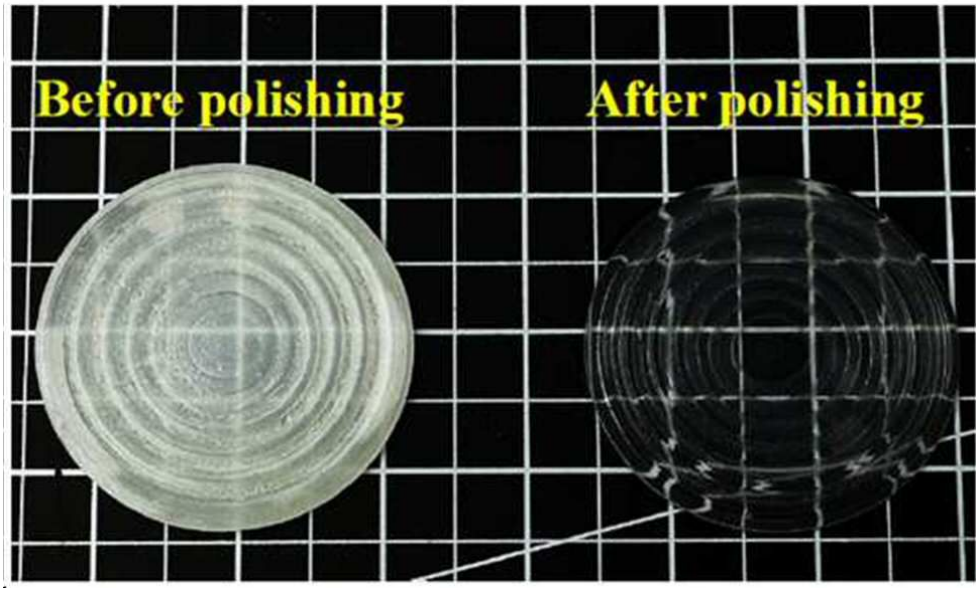
도면20b



도면21a



도면21b


Before polishing
After polishing

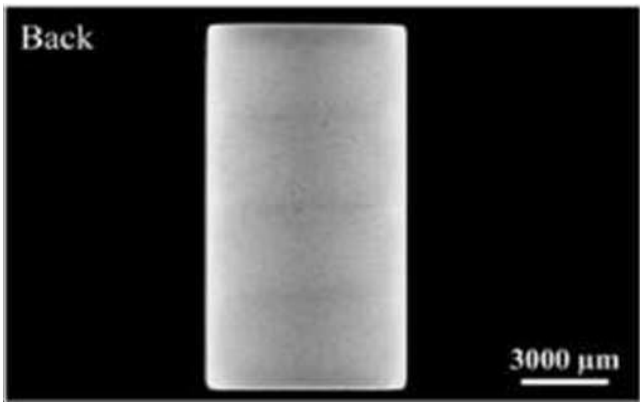
도면21c


Green body
As-sintered
After polishing

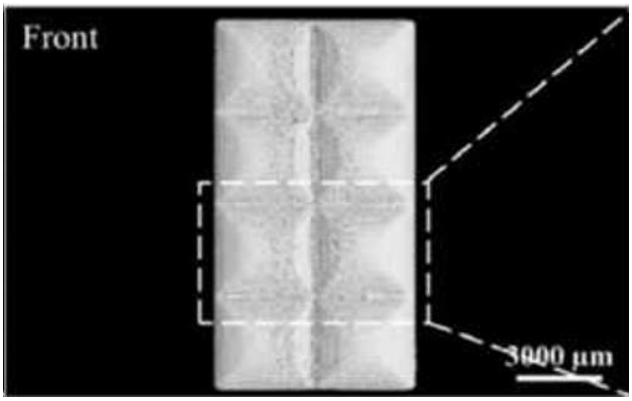
도면21d



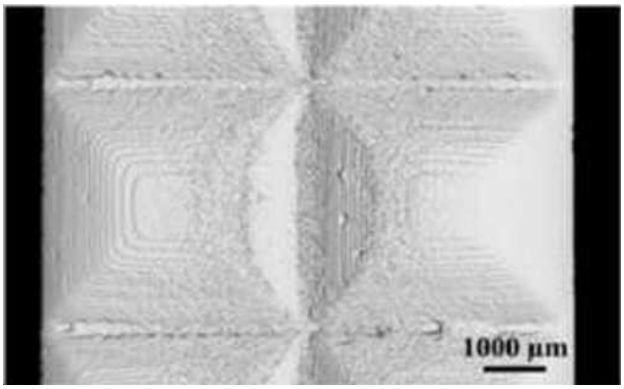
도면22a



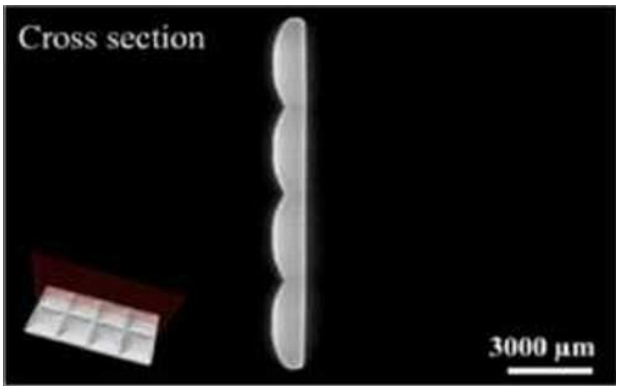
도면22b



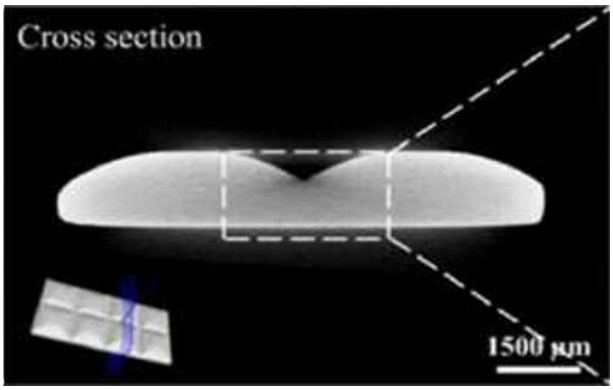
도면22c



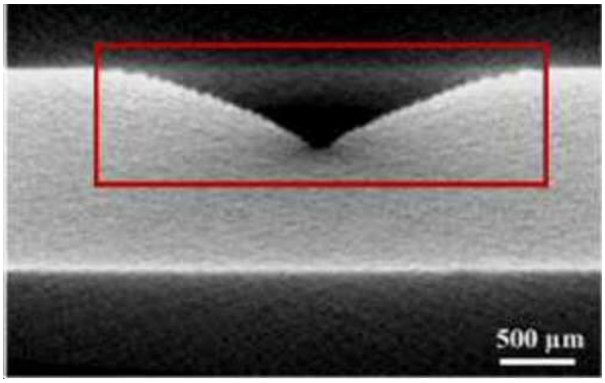
도면22d



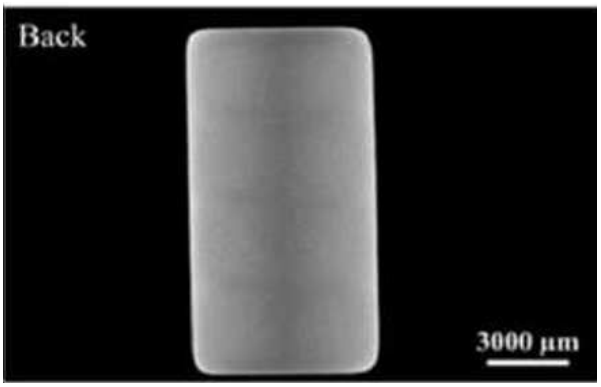
도면22e



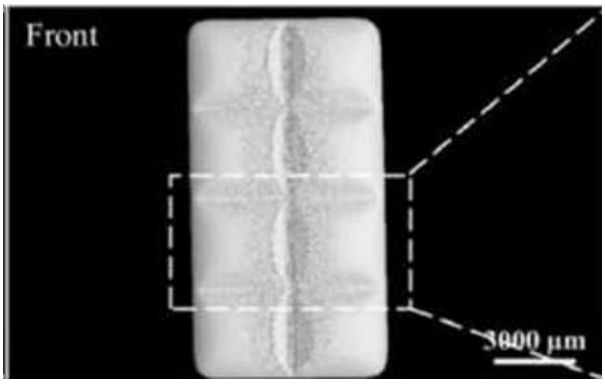
도면22f



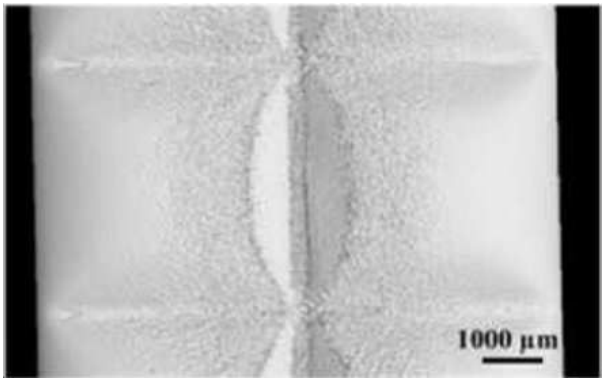
도면23a



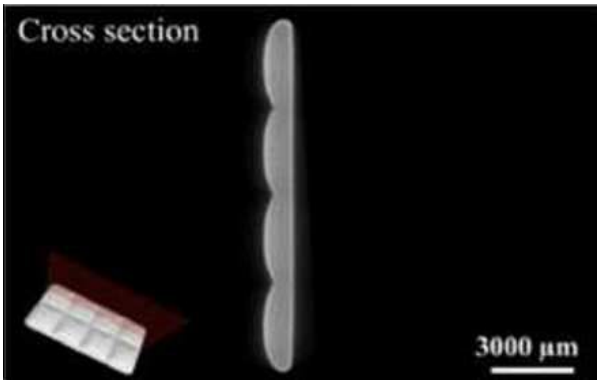
도면23b



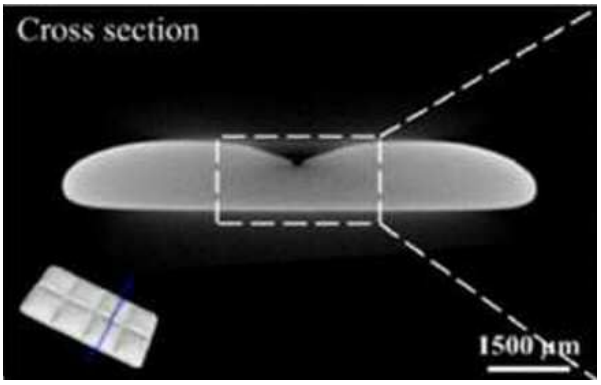
도면23c



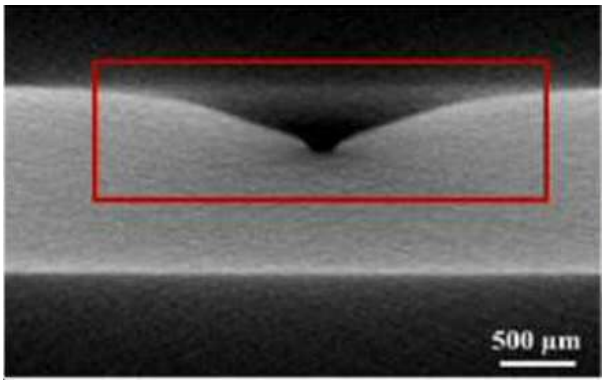
도면23d



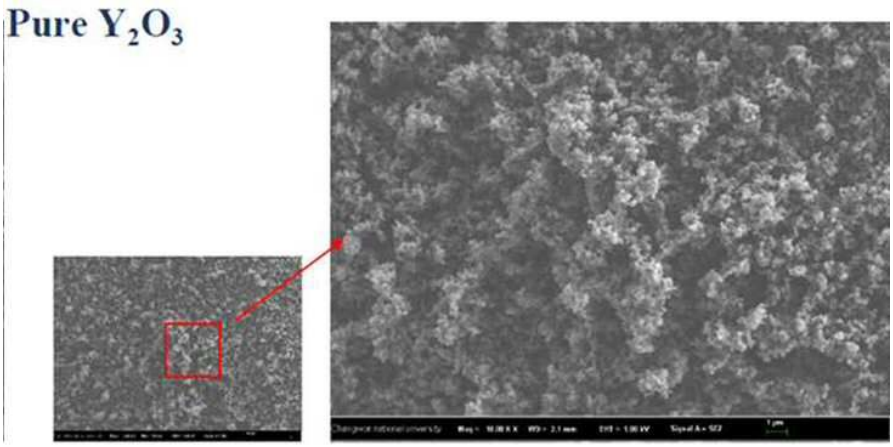
도면23e

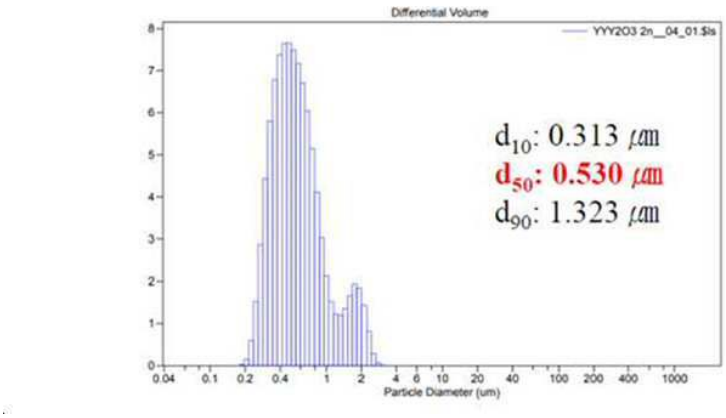


도면23f

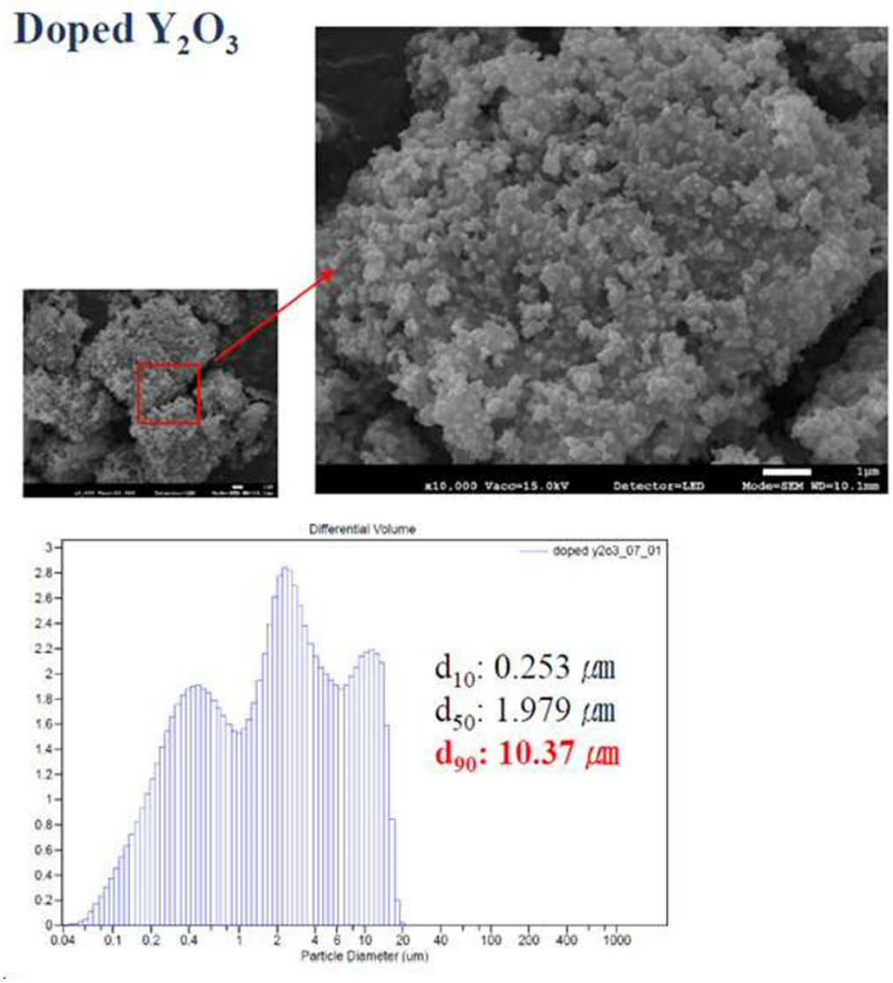

500 μm

도면24a

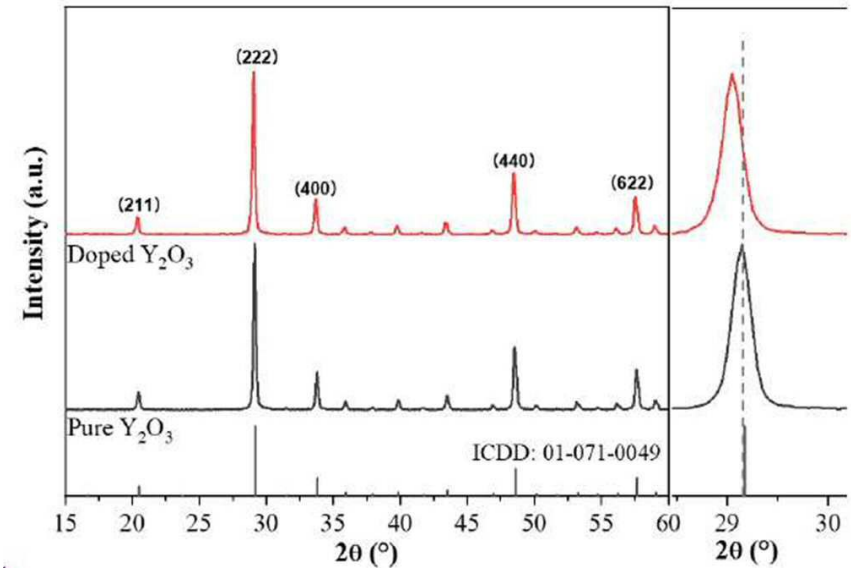

Pure Y_2O_3


Differential Volume
YYY2O3 2n__04_01.$ls
d_{10}: 0.313 μm
d_{50}: 0.530 μm
d_{90}: 1.323 μm
Particle Diameter (um)

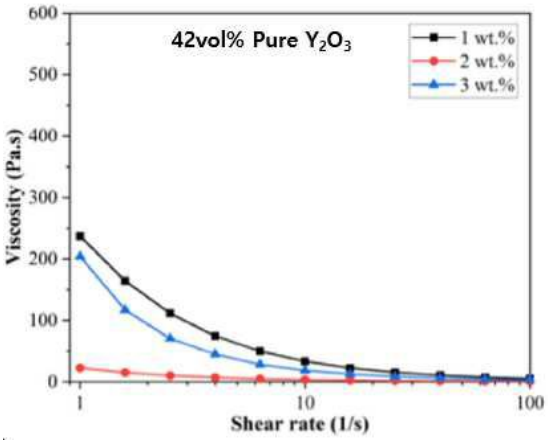
도면24b


Doped Y_2O_3
x10,000 Vaco=15.0kV
Detector=LED
Mode=SEM WD=10.1mm
Differential Volume
doped y2o3_07_01
d_{10}: 0.253 μm
d_{50}: 1.979 μm
d_{90}: 10.37 μm
Particle Diameter (um)

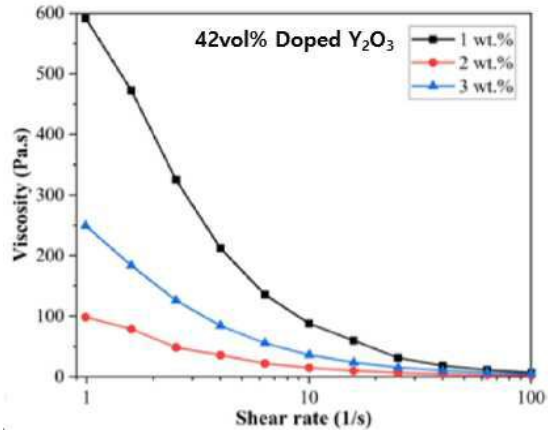
도면24c


(222)
(211)
(400)
(440)
(622)
Intensity (a.u.)
Doped Y_2O_3
Pure Y_2O_3
ICDD: 01-071-0049
2θ (°)
2θ (°)

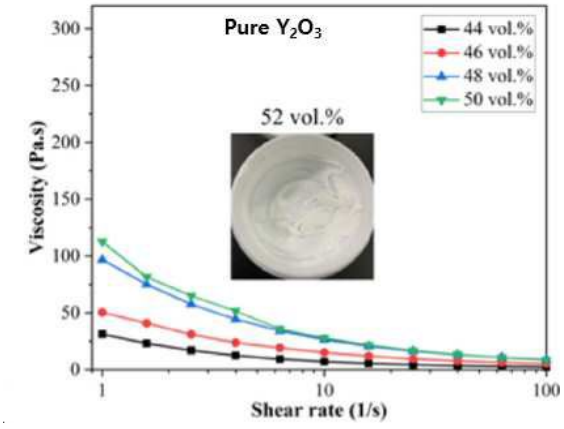
도면25a



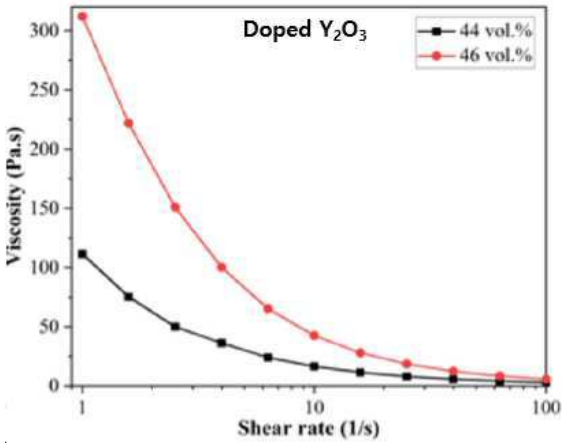
도면25b



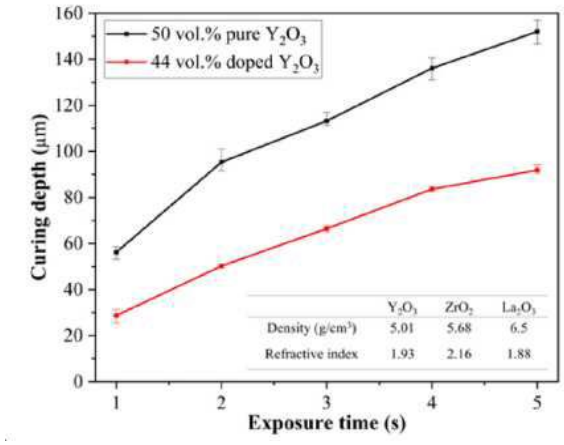
도면26a



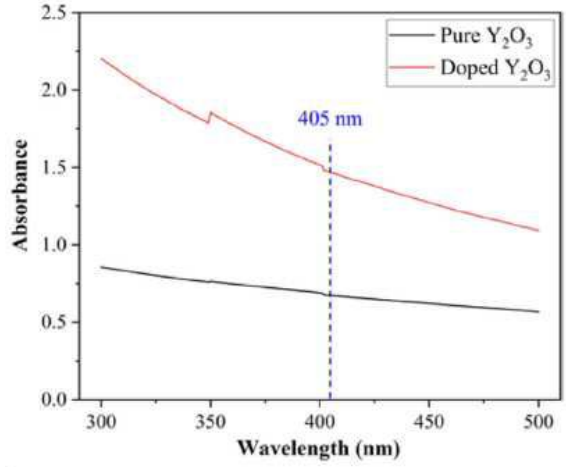
도면26b



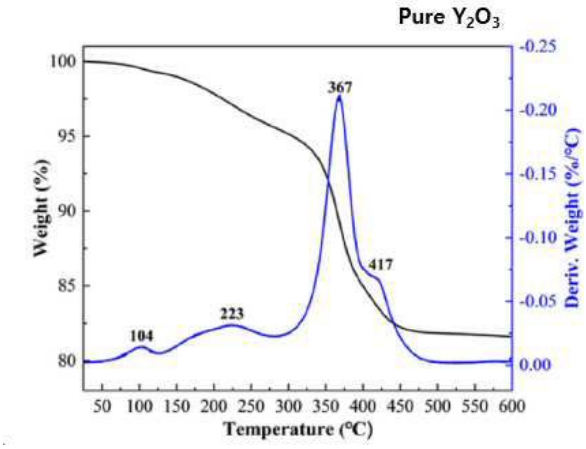
도면27a



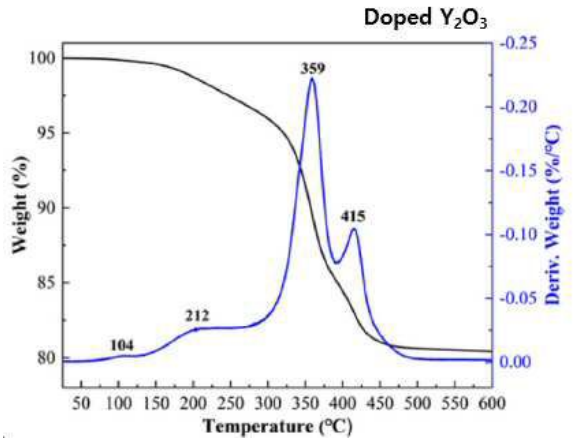
도면27b



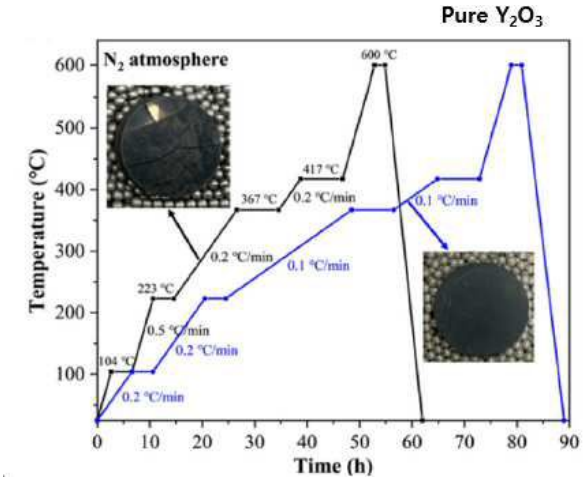
도면28a



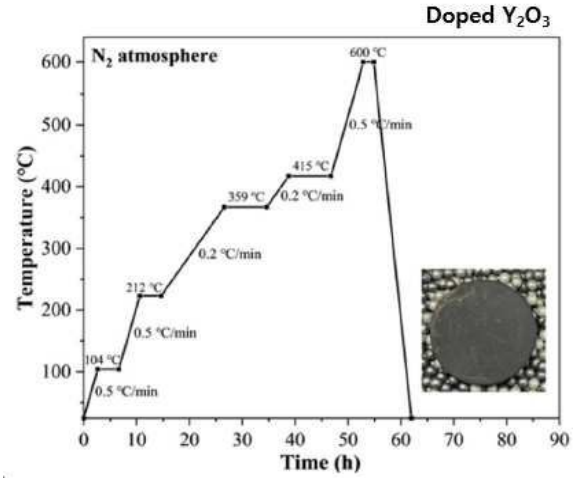
도면28b



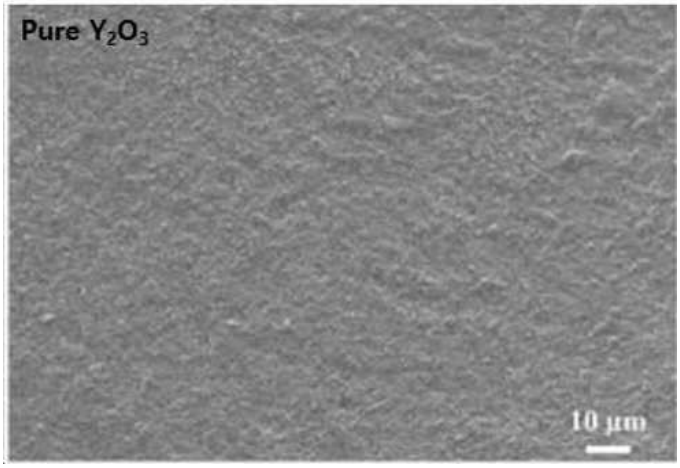
도면29a



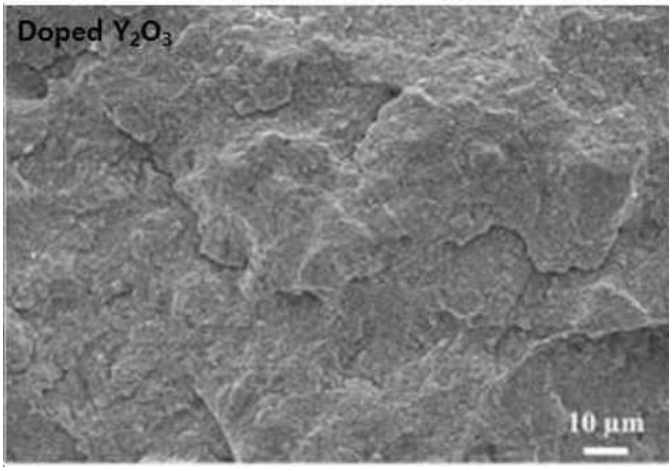
도면29b



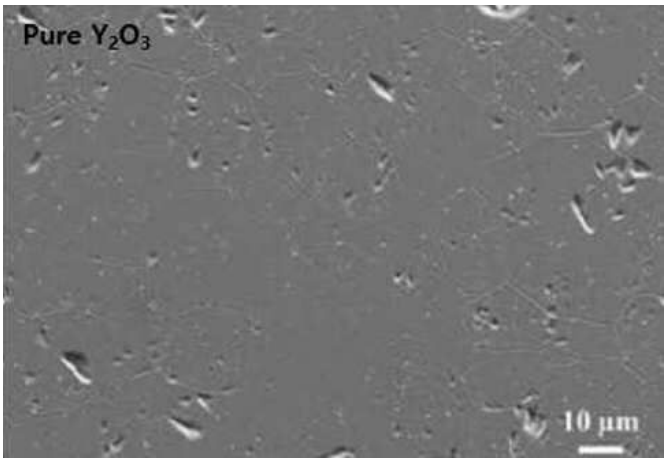
도면30a



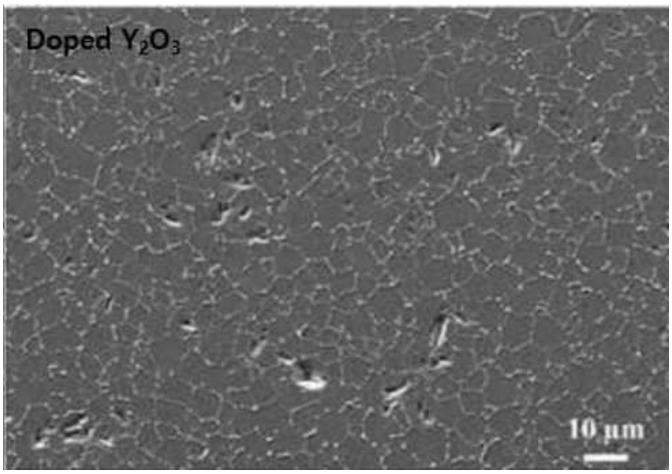
도면30b



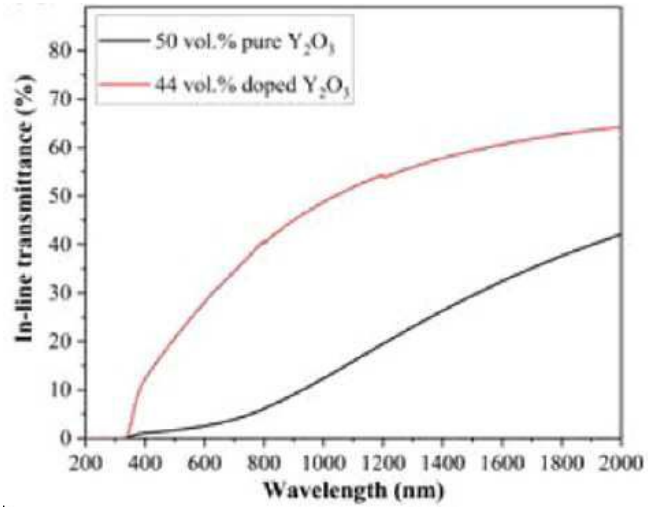
도면30c



도면30d



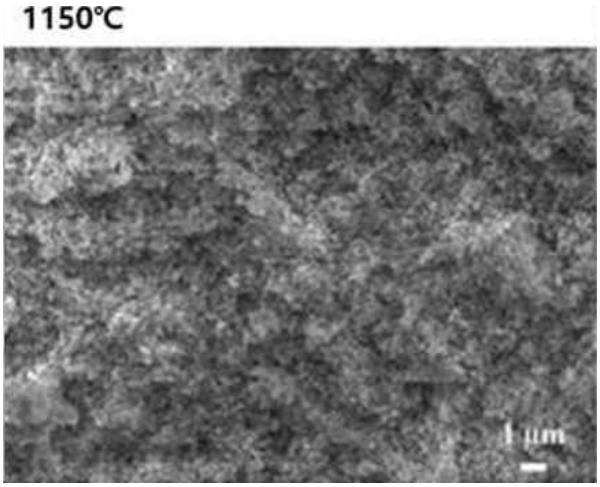
도면30e



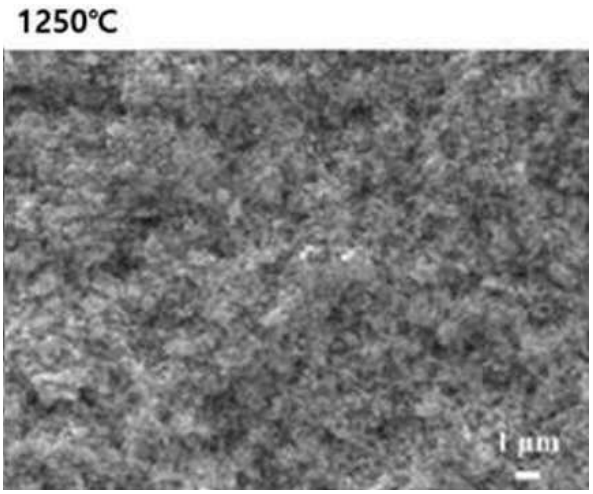
도면30f



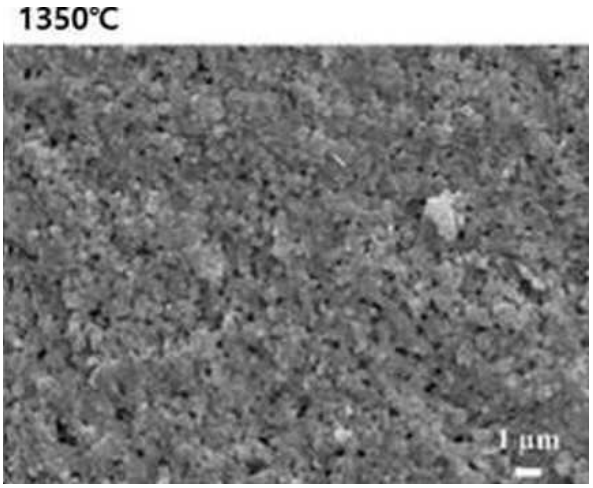
도면31a



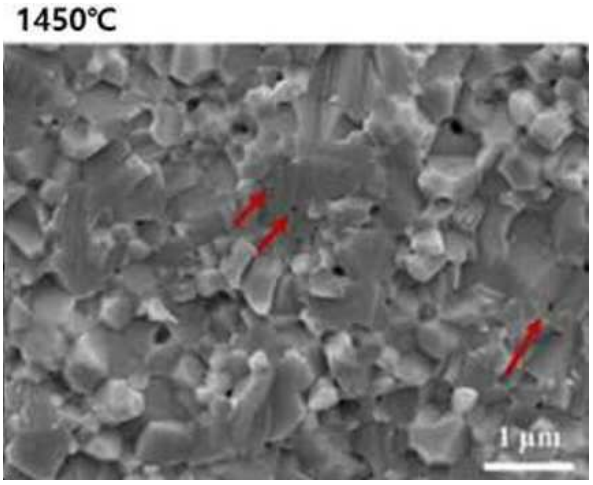
도면31b



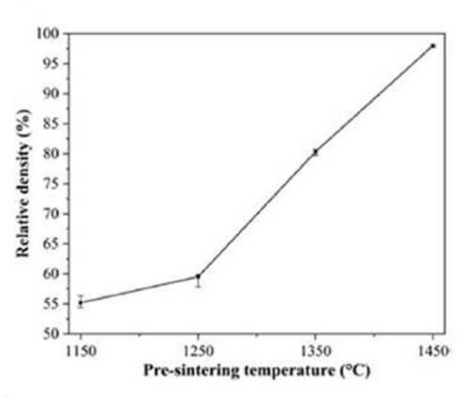
도면31c



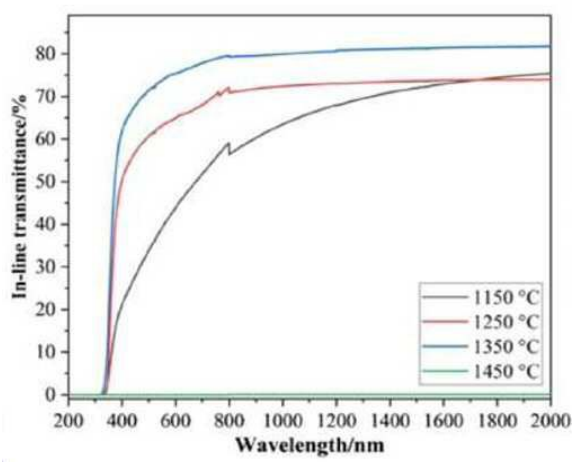
도면31d



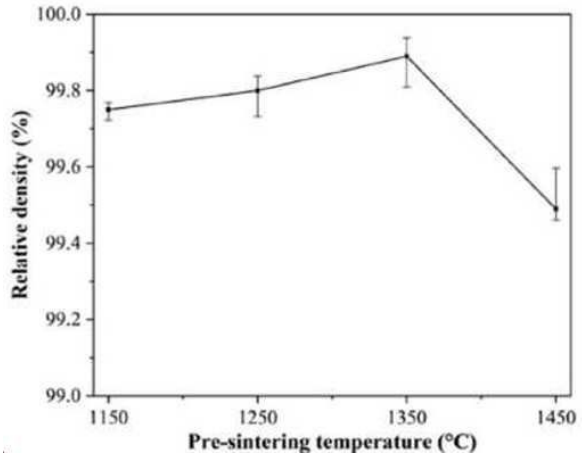
도면31e



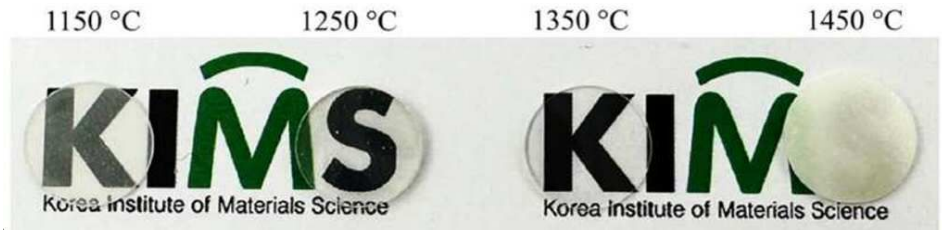
도면32a



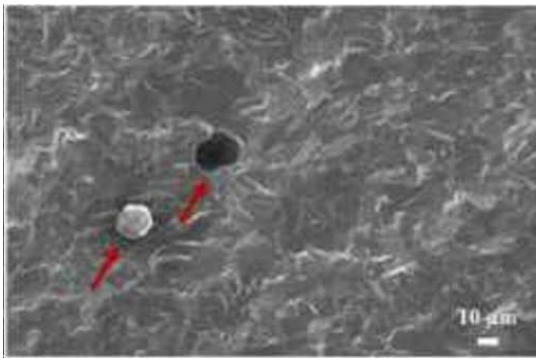
도면32b



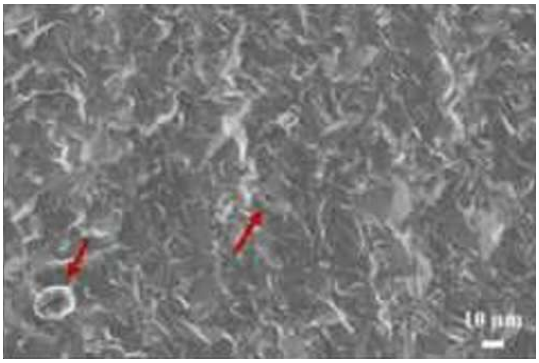
도면32c



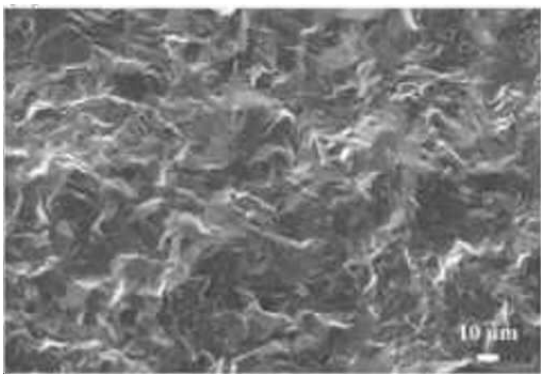
도면33a



도면33b



도면33c



도면33d

