



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0106232
(43) 공개일자 2020년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/626 (2006.01) B28B 1/00 (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01) B33Y 70/00 (2020.01)
C04B 35/447 (2006.01) C04B 35/632 (2006.01)

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

(21) 출원번호 10-2019-0021398
(22) 출원일자 2019년02월22일
심사청구일자 2019년02월22일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자
고영학
경기도 용인시 수지구 포은대로313번길 7-10 (풍덕천동, e편한세상 수지) 101동 1004호

이윤희
서울특별시 노원구 동일로216길 92 (상계동, 한양아파트) 5동 702호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 13 항

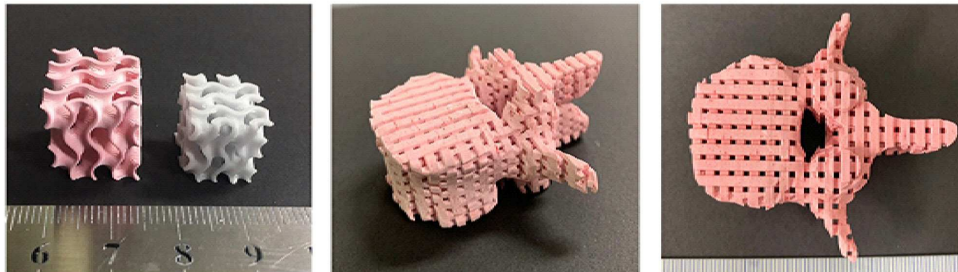
(54) 발명의 명칭 **광경화성 세라믹 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물 제조 기술**

(57) 요약

본 발명은 광경화성 세라믹 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물 제조 기술에 관한 것이다.

본 발명에서는 희석제로 캄퍼(camphor)를 사용하여 높은 세라믹 함량(고충진)을 가지면서, 동시에 낮은 점도 및 흐름성을 가지는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제조할 수 있으며, 이를 컴퓨터 제어 기반의 3차원 프린팅 기술과 광경화 성형기술의 융합을 통해 세라믹 구조체로 제조할 수 있다.

대표도 - 도9



- (52) CPC특허분류
C04B 35/447 (2013.01)
C04B 35/632 (2013.01)

이정빈

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

- (72) 발명자

맹우열

서울특별시 성북구 안암동3가 311-2 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	G01201804010057
부처명	한국산업기술평가관리원
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전략적핵심소재기술개발사업
연구과제명	30 μm급 고정밀 맞춤형 3D 프린터용 유무기 복합소재 핵심기술 개발
기여율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2018.04.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

세라믹 분말, 광경화성 단량체, 희석제, 분산제 및 광경화 개시제를 포함하고,

상기 희석제는 캄퍼(camphor)이며,

광경화성 세라믹 슬러리 조성물에서 상기 세라믹 분말의 부피는 40 내지 50 vol%인 광경화성 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), BCP(biphasic calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconia), 실리카(silica) 및 바이오글래스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

광경화성 단량체는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate, HDDA), 우레탄 디메타크릴레이트(Diurethane dimethacrylate, UDMA), 아크릴로일 모르폴린(Acryloyl morpholine) 및 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

광경화성 단량체와 희석제의 중량비는 9:1 내지 6.5:3.5인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 5

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 것인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 6

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-히드록시-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 이상을 포함하는 것인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

염료를 추가로 포함하며,

염료는 벤조퍼푸린(benzopurpurin), 브로모페놀블루(Bromophenol blue), 인도시아닌 그린(Indocyanine green) 또는 알시안 블루(Alcian blue)인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

광경화성 세라믹 슬러리 조성물의 온도는 10 내지 70℃인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 9

제 1 항에 따른 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 용기(vat)에 채우는 단계;

빌드 플레이트(build plate)가 용기의 하면에서 프로그램화된 두께만큼 상승하고, 용기 하부에서 조사되는 자외선에 의해 상기 광경화성 세라믹 슬러리 조성물이 프로그램화된 형상으로 경화되어 세라믹 성형층을 형성하는 단계; 및

상기 빌드 플레이트의 상승 및 자외선에 의한 세라믹 성형층의 형성이 반복적으로 수행되어 세라믹 성형체를 형성하는 단계;를 포함하는 세라믹 성형체의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

세라믹 성형층의 두께는 50 내지 500 μm인 세라믹 성형체의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

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

청구항 12

제 9 항에 있어서,

세라믹 성형체를 열처리하는 단계를 추가로 포함하는 것인 세라믹 성형체의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

열처리는 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 것인 세라믹 성형체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3D 프린팅용 광경화성 세라믹 슬러리 조성물의 제조 기술, 및 상기 제조된 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 사용한 3D 프린팅 방법에 관한 것이다.

배경 기술

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

[0004] 최근, 환자 개인별 특성을 반영한 3차원 형상과 성능을 갖춘 환자 맞춤형 메디컬 소재를 제조할 수 있는 3D 프린팅 기술 연구가 전 세계적으로 주목을 받고 있다. 상기 기술을 통해 기존의 정형화된 형상을 갖는 인공뼈와는 달리 환자의 골 결손부를 정밀하게 모사한 3차원 형상을 가지는 세라믹 소재를 제조할 수 있다. 상기 소재는 골 결손 부위가 크고 복잡한 경우에도 적용 가능할 뿐만 아니라, 체내 매식 시 빠르고 완벽한 골조직 재생을 유도할 수 있다.

[0005] 현재까지 세라믹 소재를 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 방식으로 제어된 형태의 기공 구조를 갖는 다공성 세라믹 소재를 제조하는 기술이다. 하지만, 이 기술은 성형된 구조물(세라믹 소재)의 정밀도는 초기 노즐을 통해 압출된 필라멘트의 직경에 의해 결정되므로, 3차원적으로 복잡하고 정밀한 형상을 갖는 고정밀 세라믹 소재/부품을 제조하기에 어려움이 있다.

[0006] 따라서, 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(포토펠리머)가 복합된 액상의 세라믹 슬러리 (slurry)를 UV 등의 빔을 이용하여 선택적으로 경화시키는 방식으로 3차원 세라믹 성형체를 성형하는 기술이다. 상기 기술은 매우 복잡한 형태의 구조물을 정밀하게 제조할 수 있는 강점이 이다.

[0007] 하지만, 광경화성 기반 세라믹 3D 프린팅 기술은 다른 3D 프린팅 기술에 비해 기술성숙도가 상대적으로 매우 낮으며, 대학과 연구소의 소규모 연구실을 중심으로 기초연구가 진행되고 있는 수준이다. 이는 고품질의 세라믹 구조물을 성형하기 위해 세라믹 함량이 높으면서도(예, 40 vol% 이상), 3D 프린팅에 적합한 흐름성(flowability)를 갖는 고충진 광경화성 세라믹 슬러리를 제조하기 어렵기 때문이다. 특히, 세라믹 함량이 높아짐에 따라 슬러리의 점도가 급격히 증가하여 흐름성이 매우 낮게 되고, 이에 따라 기존의 광경화성 3D 프린팅 기술에 바로 적용하기에 어려움이 있다. 또한, 세라믹 입자와 광경화성 수지가 매우 균일하게 복합화 되었다 하더라도, 시간이 지남에 따라 상대적으로 무거운 세라믹 입자가 세라믹 슬러리 아래 부분에 가라 앉는 문제가 발생하기 때문에, 베스(bath) 안에 액상의 수지를 넣고 3D 프린팅하는 일반적인 원료공급 방식을 고충진 세라믹 슬러리에 적용하기에는 어려움이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 동결매체인 캠퍼(camphor)를 희석제로 포함하는 3D 프린팅용 광경화성 세라믹 슬러리 조성물의 제조 기술을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명은 고품질 세라믹 성형체 또는 구조체의 성형을 위하여 높은 세라믹 함량(40 vol% 이상)을 가지면서, 동시에 낮은 점도 및 흐름성(low viscosity 및 flowability)를 가지는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제조하는 기술을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 희석제, 분산제 및 광경화 개시제를 포함하고,
 [0013] 상기 희석제는 캄퍼(camphor)이며,
 [0014] 광경화성 세라믹 슬러리 조성물에서 상기 세라믹 분말의 부피는 40 내지 50 vol%인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 전술한 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 용기(vat)에 채우는 단계;
 [0017] 빌드 플레이트(build plate)가 용기의 하면에서 프로그램화된 두께만큼 상승하고, 용기 하부에서 조사되는 자외선에 의해 상기 광경화성 세라믹 슬러리 조성물이 프로그램화된 형상으로 경화되어 세라믹 성형층을 형성하는 단계; 및
 [0018] 상기 빌드 플레이트의 상승 및 자외선에 의한 세라믹 성형층의 형성이 반복적으로 수행되어 세라믹 성형체를 형성하는 단계;를 포함하는 세라믹 성형체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명은 광경화성 단량체, 세라믹 분말, 희석제, 분산제 및 광경화 개시제의 종류 및 함량을 최적화하여, 세라믹 기반 3D 프린팅 기술에 적용 가능하며, 높은 세라믹 함량(40 vol% 이상)을 가지면서, 동시에 적절한 흐름성을 가지는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제공할 수 있다.

[0021] 본 발명에서는 상기 광경화성 세라믹 슬러리 조성물이 염료를 포함하여, 상기 염료에 의해 프린팅 해상도(resolution)를 조절하여 빛의 산란에 의한 경화면적의 퍼짐 현상을 방지함으로써 복잡한 기공 구조의 세라믹 성형체 및 구조체를 제조할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에서는 세라믹 구조체의 메크로 기공구조를 보다 정밀하게 제어할 수 있으며, 이를 인공뼈로 활용시 높은 기계적 물성을 가지면서 동시에 3차원적으로 완벽하게 연결된 기공을 통해 빠른 골재생을 유도할 수 있다.

[0023] 본 발명의 상향식(bottom-up) 적층 방식의 3D 프린팅 기술은 기존의 전통적인 탑-다운(top-down) 적층 방식에 비해 용기(vat)에 슬러리를 부어 놓는 구조로 되어있으므로, 자동적인 세라믹 슬러리 공급이 가능하다. 이에 의해, 별도의 공급 시스템(feeding system)을 필요로 하지 않으며 공정을 단순화할 수 있다. 특히, 상향식 적층 방식은 버려지는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물의 양이 매우 적어 재료비적 측면에서의 절감이 가능하다.

[0024] 또한, 본 발명의 상향식 적층 방식은 빌드 플레이트가 위로 들어 올려지는 방식이므로, 중력에 의해 슬러리가 빠진다. 본 발명의 슬러리 조성물은 점도가 낮으므로, 미경화 잔류 슬러리의 제거가 용이하다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 분산제의 혼합비에 따른 광경화성 단량체 혼합물의 용해도 시험(solubility test) 및 점도 변화 결과를 나타낸다.
 도 2는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물의 최적화를 위하여, 분산제 및 세라믹 분말의 함량에 따른 점도 변화 결과를 나타낸다.
 도 3은 염료의 사용 유무에 따른 프린팅 시의 해상도의 차이를 나타낸다. 이는 디자인된 선의 두께를 동등 조건

에서 프린팅하는 방법으로 측정하였다.

도 4는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물의 분산 안정성을 TGA를 이용하여 평가한 결과를 나타낸다.

도 5는 삼점 굴곡강도 측정, 및 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 이용한 성형체의 물성평가 결과를 나타낸다.

도 6은 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 이용한 성형체의 기공률에 따른 물성평가 결과를 나타낸다.

도 7은 소결후 세라믹 구조체의 상변화 결과를 나타낸다.

도 8은 소결후 세라믹 구조체를 이용한 In vitro 테스트 결과를 나타낸다.

도 9는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 사용하여 제조된 다양한 형상의 세라믹 구조체를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 희석제, 분산제 및 광경화 개시제를 포함하고,
- [0028] 상기 희석제는 캄퍼(camphor)이며,
- [0029] 광경화성 세라믹 슬러리 조성물에서 상기 세라믹 분말의 부피는 40 내지 50 vol%인 광경화성 세라믹 슬러리 조성물에 관한 것이다.
- [0031] 이하, 본 발명의 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 보다 상세하게 설명한다.
- [0032] 슬러리(slurry)는 일반적으로 고농도의 현탁 물질을 함유한 유동성이 적은 액체 상태를 의미한다. 본 발명에서 슬러리는 페이스트(paste) 또는 반죽(dough) 상태를 포함하는 의미로 사용될 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 광경화성 세라믹 슬러리 조성물(이하, 슬러리 조성물)은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 희석제, 분산제 및 광경화 개시제를 포함한다.
- [0034] 본 발명의 슬러리 조성물은 세라믹 분말을 고함량 포함하여 세라믹 성형체 및 구조체의 물성을 향상시킬 수 있다. 이러한 세라믹 분말은 슬러리 조성물에 40 내지 50 vol%, 45 내지 50 vol%의 부피로 포함될 수 있다. 40 vol% 미만의 저함량의 슬러리 조성물의 경우, 제조는 용이하나 품질 저하가 발생할 우려가 있다.
- [0035] 상기 세라믹 분말의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 수산화인회석(Hydroxy Apatite; HA), 불소 함유 수산화인회석(Fluoridated Hydroxy Apatite, FHA), 삼인산칼슘(tricalciumphosphate, TCP), BCP(biphasic calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconina), 실리카(silica) 및 바이오글래스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0036] 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 성형체 및 구조체를 제조할 수 있다.
- [0037] 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.
- [0038] 본 발명에서 광경화성 단량체는 사전적 의미인 '고분자를 형성하는 단위분자'뿐만 아니라, 상기 단위분자가 낮은 정도로 중합하여 생성되는 소중합체인 올리고머를 포함하는 의미로 사용될 수 있다.
- [0039] 이러한 광경화성 단량체의 종류는 특별히 제한되지 않고, 아크릴레이트계 단량체를 사용할 수 있으며, 구체적으로 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate, HDDA), 우레탄 디메타크릴레이트(Diurethane dimethacrylate, UDMA), 아크릴로일 모르폴린(Acryloyl morpholine) 및 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0040] 상기 광경화성 단량체의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 10 내지 35 중량부, 또는 15 내지 30 중량부일 수 있다.

- [0041] 본 발명에서 희석제는 경화시 나타나는 경화 수축을 잡아줄 수 있으며, 슬러리 조성물의 점도를 낮추기 위해 사용할 수 있다. 상기 희석제는 경화시 반응하지 않는다. 본 발명에서는 희석제를 사용하여 보다 균일한 고충진 슬러리 조성물을 제조할 수 있다.
- [0042] 본 발명에서는 이러한 희석제로 캄퍼(Camphor)를 사용할 수 있다. 일반적으로 캄퍼는 동결매체로 사용되지만, 본 발명에서는 상기 캄퍼가 슬러리 조성물의 점도를 낮추기 위한 희석제로의 역할을 수행한다.
- [0043] 상기 희석제의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부, 또는 5 내지 10 중량부일 수 있다. 또한, 상기 광경화성 단량체와 희석제의 중량비는 9:1 내지 6.5:3.5, 또는 8:2 내지 6:4일 수 있다. 상기 범위에서 광경화성 단량체가 과포화되지 않고 광경화성 단량체를 희석제에 최대한 용해시킬 수 있으며, 보다 낮은 점도를 부여할 수 있다.
- [0044] 본 발명에서 분산제는 고함량의 세라믹 분말의 분산을 용이하게 하기 위해 사용할 수 있다.
- [0045] 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.
- [0046] 상기 분산제의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부, 또는 5 내지 4 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 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-펜닐-케톤(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone), 2-히드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온(2-Hydroxy-1-[4-(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-페닐아세토펜논(alpha-dimethoxy-alpha-phenylacetophenone), 2-벤질-2-(디메틸아미노)1-[4-(4-모르폴리닐) 페닐]-1-부탄논(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 이상을 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. 또한, 광경화 개시제의 함량은 광경화성 단량체 100 중량부 대비 1 내지 5 중량부 또는 1 내지 3 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 광경화성 단량체의 광경화가 용이하게 수행될 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 광경화성 세라믹 슬러리 조성물은 염료를 추가로 포함할 수 있다. 상기 염료를 사용하여 고해상도의 복잡한 형상의 프린팅을 수행할 수 있다. 본 발명에서는 상향식 적층 방식을 통해 3D 프린팅을 수행하므로, 슬러리 조성물 내에 존재하는 세라믹 입자들이 빛의 분산과 투과도에 영향을 미칠 우려가 있다. 본 발명에서는 염료를 사용하여 이와 같은 현상을 억제할 수 있다.
- [0051] 상기 염료의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 벤조퍼푸린(benzopurpurin), 브로모페놀블루(Bromophenol blue), 인도시아닌 그린(Indocyanine green) 또는 알시안 블루(Alcian blue)를 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 염료의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 0.5 중량부, 또는 0.05 내지 0.2 중량부일 수 있다. 또한, 상기 염료의 함량은 광경화성 단량체 100 중량부 대비 0.05 내지 0.5 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 고해상도의 복잡한 형상의 프린팅을 수행할 수 있다. 함량이 증가할수록 디테일의 구현 능력이 늘어나는 반면 경화되는 경화 깊이(curing depth)가 낮아지므로, 상기 범위로 조절하는 것이 좋다.
- [0053] 본 발명에서 슬러리 조성물은 전술한 성분, 즉, 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 희석제, 분산제, 광경화 개시제

및 염료 등을 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 혼합 방법은 당업계의 일반적인 방법에 따라 수행될 수 있다.

- [0054] 본 발명의 슬러리 조성물은 고함량의 세라믹 분말을 포함하면서도, 점도를 500 cPa·s, 또는 200 Pa·s 이하로 유지할 수 있다. 이에 따라, 다양한 형상의 고함량의 세라믹 성형체 및 구조체를 제조할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명의 슬러리 조성물의 온도는 10 내지 70℃ 또는 25 내지 70℃일 수 있다. 본 발명에서 사용되는 희석제는 휘발성을 지니므로, 상기 온도 범위를 가지는 것이 희석제의 휘발을 방지할 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명은 진술한 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 용기(vat)에 채우는 단계;
- [0058] 빌드 플레이트(build plate)가 용기의 하면에서 프로그램화된 두께만큼 상승하고, 용기 하부에서 조사되는 자외선에 의해 상기 광경화성 세라믹 슬러리 조성물이 프로그램화된 형상으로 경화되어 세라믹 성형층을 형성하는 단계; 및
- [0059] 상기 빌드 플레이트의 상승 및 자외선에 의한 세라믹 성형층의 형성이 반복적으로 수행되어 세라믹 성형체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0060] 본 발명에서는 진술한 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 사용하여 높은 세라믹 함량을 가지면서도 성형체의 형상을 유지할 수 있고, 또한 성형체의 물성을 조절할 수 있다.
- [0061] 이때, 슬러리 조성물 중의 희석제는 휘발성을 가지므로, 프린팅은 10 내지 70℃ 또는 25 내지 70℃에서 수행될 수 있다.
- [0062] 본 발명에서는 컴퓨터 제어 기반의 3차원 프린팅 기술과 광경화 성형기술의 융합을 통해 기상용화된 3D 프린터에 적용 가능한 고충진 광경화성 세라믹 기반 3D 프린팅 기술을 제공할 수 있다.
- [0063] 일 구체예에서, 본 발명은 기상용화된 상향식(bottom-up) 적층 방식의 3D 프린터를 사용하여 세라믹 성형체를 제조할 수 있다. 광경화성 소재를 기반으로 한 3D 프린팅 기술은 액상의 광경화성 수지를 미리 설정한 영역만큼 선택적으로 광경화시켜 층층이 적층시키는 방식으로 다른 3D 프린팅 방식에 비해 성형체의 정밀한 성형이 가능한 기술이다. 현재, 이 기술을 사용해 세라믹 성형체를 제조하는 연구는 다른 3D 프린팅 기술에 비해 기술성숙도가 매우 낮은 편이다. 또한, 프린팅 가능한 세라믹 점도의 한계, 경화 깊이(curing depth) 및 빌드 플레이트(build plate)의 위치 등 다양한 매개변수의 컨트롤의 요구에 의해, 세라믹 슬러리 프린팅은 탑-다운(top-down) 및 테이프 캐스팅(tape casting)의 방법으로 이용되고 있다.
- [0064] 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하여, 저점도 고함량 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제조하였으며, 상기 슬러리 조성물을 사용하여 상향식(bottom-up) 적층 방식으로 세라믹 성형체를 제조할 수 있다. 상기 상향식(bottom-up) 적층 방식을 적용하여 기존 광경화성 세라믹 프린팅 기술(즉, top-down 및 tape casting)에서 성형체의 높이에 따라 발생하는 제조 시간의 증가 및 경화반응이 끝난 성형체 내의 미반응 용액 제거 등의 한계점을 극복할 수 있다. 또한, 제작 시간 및 비용을 절감할 수 있으며, 미세 다공성 성형체 구조에서 벽사이 간격을 줄여줄 수 있다. 또한, 상향식 적층 방식의 적용을 통해 별도의 슬러리 조성물 공급 시스템을 필요로 하지 않는다.
- [0065] 즉, 본 발명은 고충진 슬러리 조성물임에도 불구하고 매우 낮은 점도를 가지므로, 주로 고분자 수지를 프린트하는 기상용화된 상향식 적층 방식의 3D 프린터에서 프린팅이 가능하다.
- [0066] 본 발명에서 단계 (S1)은 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 용기(vat)에 채우는 단계이다.
- [0067] 상기 용기는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물이 채워질 수 있다면 그 형상은 특별히 제한되지 않는다. 상기 용기는 하부면의 재질은 용기 하부에서 조사되는 자외선이 투과되도록 형성될 수 있다.
- [0068] 일 구체예에서, 용기는 내부에 빌드 플레이트(build plate)를 구비한다. 상기 빌드 플레이트는 용기에 슬러리 조성물이 채워지면 아래로 움직이고, 프로그램화된 성형층의 두께에 ?취 바닥에서 상승하게 되된다. 따라서, 그 갭에 있는 슬러리 조성물은 프로젝터 빔에 의해 선택적으로 경화하게 된다. 즉, 상기 빌드 플레이트의 표면에서 슬러리 조성물이 광경화되어 성형층이 형성될 수 있다. 그 후 빌드 플레이트는 상승하고 상승 시간 동안 슬러리가 다시 채워지게 된다. 상기 빌드 플레이트의 상부로의 이동을 통해 성형층이 적층되어 세라믹 성형체가 제조될 수 있다.
- [0069] 본 발명에서 단계 (S2)는 빌드 플레이트가 용기의 하면에서 프로그램화된 두께만큼 상승하고, 용기 하부에서 조

사되는 자외선에 의해 광경화성 세라믹 슬러리 조성물이 프로그램화된 형상으로 경화되어 세라믹 성형층을 형성하는 단계이다.

- [0070] 본 발명에서 3D 프린팅은 컴퓨터로 미리 디자인된 프로그램을 따라 3차원 도면 데이터를 프린터를 이용하여 프린트할 수 있다.
- [0071] 구체적으로, 빌드 플레이트가 용기의 하면(바닥)에서 프로그램화된 두께만큼 상승하게 되고, 빌드 플레이트 하면에 존재하는 슬러리 조성물, 즉, 빌드 플레이트의 하면과 용기 바닥 사이에 존재하는 슬러리 조성물은 프로그램화된 형상에 따라 전체적 또는 부분적으로 경화되어 세라믹 성형층을 형성하게 된다. 본 발명에서는 상향식 적층 방식으로 성형층이 형성되므로, 별도의 공급부(feeding)을 필요로 하지 않는다. 또한, 슬러리 조성물이 염료를 포함할 경우, 고해상도의 복잡한 형상을 프린트할 수 있다.
- [0072] 일 구체예에서, 세라믹 성형층의 두께는 50 내지 500 um 또는 100 내지 300 um일 수 있다.
- [0073] 일 구체예에서, 슬러리 조성물은 용기 하부에서 조사되는 자외선에 의해 광경화될 수 있다. 상기 자외선 조사 장치는 용기 하부에 별도로 위치할 수 있으며, 자외선 조사는 UV 빔 등에 의해 수행될 수 있다.
- [0074] 상기 조사되는 자외선의 세기는 1 내지 5 W일 수 있다.
- [0075] 또한, 본 발명에서 단계 (S3)은 상기 빌드 플레이트의 상승 및 자외선에 의한 세라믹 성형층의 형성이 반복적으로 수행되어 세라믹 성형체를 형성하는 단계이다.
- [0076] 단계 (S2)에서 세라믹 성형층이 형성되면, 빌드 플레이트가 프로그램화된 두께만큼 다시 상승한다. 상기 빌드 플레이트가 상승하면 세라믹 슬러리는 (S2) 단계에서 경화된 면적만큼 다시 차 들어가게 되고, 이를 경화함으로써 상기 슬러리 성형층 상에 성형층이 적층되게 된다. 즉, 본 발명에서는 autonomous feeding system을 구현할 수 있다.
- [0077] 일 구체예에서, 광경화 시간은 세라믹 성형층 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. 상기 경화 시간이 짧으면 상향식 방식의 프린터의 특성상 용기의 바닥과의 결합력이 더 높아질 수 있어, 성형층 간의 결합이 매우 약할 우려가 있다.
- [0078] 본 발명에서는 빌드 플레이트의 상승 및 자외선에 의한 세라믹 성형층의 형성이 반복적으로 수행하여 프로그램화된 형상을 가지는 세라믹 성형체를 제조할 수 있다.
- [0079] 특히, 본 발명은 성형층들의 두께 및 UV 빔의 세기 등을 조절하여 다양한 구조 및 기공 구조를 가지는 세라믹 성형체를 제조할 수 있다.
- [0080] 일 구체예에서, 제조된 세라믹 성형체를 빌드 플레이트에서 분리하는 공정을 추가로 수행할 수 있다.
- [0081] 상기 제조되는 성형체는 60 MPa 이상 또는 80 MPa 이상의 우수한 강도를 가질 수 있다.
- [0082] 본 발명에서는 세라믹 성형체를 열처리 하여 세라믹 구조체를 제조하는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 상기 세라믹 구조체는 세라믹 소결체라 표현할 수 있다.
- [0083] 상기 열처리는 1차 열처리 및 2차 열처리(소결)의 두 번의 열처리 과정을 통해 수행할 수 있다.
- [0084] 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.
- [0085] 2차 열처리(소결)에서는 세라믹 벽을 치밀화할 수 있다. 상기 2차 열처리를 통해 세라믹 벽간의 접촉을 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.
- [0086]
- [0087] 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.

[0089] **실시예**

[0090] **실험예 1. 희석제 선정**

[0091] 광경화성 3D 프린팅 기술을 사용하여 기상용화된 3D 프린터에 적용하기 위해서는, 기본적으로 매우 낮은 점도와 흐름성을 갖는 단량체와 경화시 나타나는 경화 수축을 잡아 주기 위한 경화시 반응하지 않지만 점도를 낮춰줄 수 있는 희석제가 필요하다. 낮은 점도의 단량체 중 이관능기 이상의 단량체를 사용하였으며, 희석제로는 실온에서 고상으로 존재하며 단량체에 녹는 동결매체(총 3종: Camphene, Camphor, Menthol)에 대해 검토하였다. 광경화성 단량체로 HDDA를 사용하였는데, 상기 HDDA는 이관능기의 단량체로 상온에서 낮은 점도(10.4 ± 0.2 mPa·s)를 가지며, 경화후 높은 강도를 가지는 장점을 가진다.

[0092] 즉, 광경화성 단량체로 HDDA를 사용하고, 희석제로 캠펜(Camphene), 캠퍼(Camphor) 또는 메탄올(Menthol)을 사용하여, 광경화성 단량체 및 희석제의 혼합 양상을 확인하였다. 이때, 광경화성 단량체 및 희석제의 혼합 비율(중량비)은 6:4였다.

[0094] 확인 결과, 캠펜(Camphene)의 경우 HDDA와 혼합시 상온에서 층의 분리가 일어났다. 메탄올의 경우 HDDA에 잘 혼합되지만, 세라믹 슬러리 제조시 슬러리의 제형이 아닌 크립 제형을 보여 기상용화된 3D 프린터에 사용이 용이하지 않았다.

[0095] 캠퍼(Camphor)의 경우 상온에서 단량체와 잘 혼합되었다.

[0096] 따라서, 희석제로 캠퍼를 선정하였다. 상기 캠퍼를 사용하여 좋은 흐름성을 가지고 낮은 점도를 가지는 슬러리를 제조할 수 있다.

[0098] **실험예 2. 희석제 함량 선정**

[0099] 광경화성 단량체로 HDDA를 사용하고, 희석제로 캠퍼(Camphor)를 사용하며, 상기 캠퍼의 혼합비를 다르게하여 상기 캠퍼의 함량에 따른 혼합 양상을 확인하였다. 이때, 광경화성 단량체 및 캠퍼의 혼합 비율(중량비)을 8:2, 7:3, 6:4 및 5:5로 조절하였다.

[0101] 본 발명에서 도 1은 광경화성 단량체 및 희석제의 혼합비에 따른 용해도 시험(solubility test) 및 점도의 변화 결과를 나타낸다.

[0102] 상기 도 1에 나타난 바와 같이, 용해도 시험 결과, 과포화 상태가 되기 전까지 캠퍼(Camphor)의 함량이 늘어날수록 점도가 낮아짐을 확인할 수 있다. 또한, 저점도용 점도계를 이용하여 점도를 측정된 결과, 캠퍼의 양이 증가할수록 점도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

[0103] 특히, 광경화성 단량체 및 캠퍼의 혼합 비율(중량비)이 6:4일 경우, 용액이 과포화 상태가 되지 않으며, 광경화성 단량체를 가장 많이 녹일 수 있었다.

[0104]

[0105] **실험예 3. 분산제 및 세라믹 분말 함량 최적화**

[0106] 분산제의 함량을 최적화하였으며, 이를 통해 최적의 프린팅 조건을 위한 세라믹 함량의 최적화를 진행하였다.

[0107] 먼저, 20 vol% 광경화성 세라믹 슬러리에서 분산제 함량의 최적화를 진행하였다.

[0108] 본 발명에서 도 2의 왼쪽 그래프 및 표는 분산제의 함량 변화에 따른 점도 변화 결과를 나타낸다.

[0109] 상기 도 2에 나타난 바와 같이, 분산제의 함량이 5 wt%인 경우 최저의 점도를 보이며, 그 이후 분산제 함량이 증가함에 따라 점도가 증가하는 경향을 나타냈다.

[0111] 한편, 분산제의 함량을 5 wt%로 고정하고, 세라믹 분말의 양을 증가시키면서 기상용화된 3D 프린터에 적용 가능한 범위의 세라믹 분말의 함량을 확인하였다.

[0112] 본 발명에서 도 2의 오른쪽 그래프 및 표는 세라믹 분말의 함량 변화에 따른 점도 변화 결과를 나타낸다.

[0113] 상기 도 2에 나타난 바와 같이, 세라믹 분말의 함량이 48 vol%에서 50 vol%로 증가할 경우 점도의 변화의 폭이 큰 것을 확인할 수 있다. 실제로 프린팅시 48 vol%의 함량에서 문제없이 프린팅이 진행 되었지만, 50 vol%의 경우 성형층이 프린팅 중간에 빌드 플레이트(Build plate)에서 떨어져 프린팅이 실패하는 경우가 나타났다.

[0115] **제조예 1. 광경화성 슬러리 조성물 제조**

[0116] 하기 표 1의 조성 및 함량(g)을 가지는 광경화성 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0117] 상기 광경화성 슬러리 조성물은 상온(25℃)에서 제조되었다.

[0118] 구체적으로, 광경화성 단량체 및 희석제를 혼합하여 혼합물을 제조한 다음, 고함량의 세라믹 분말(48 vol%) 및 분산제(세라믹 분말 대비 5 wt%)를 첨가하고, 30 분동안 shear mixer를 이용하여 혼합하였다. 또한 높은 해상도 구현을 위하여 inert dye(광경화성 단량체 대비 0.1 wt%) 및 광경화 개시제(광경화성 단량체 대비 2 wt%)를 첨가하고 30 분 동안 shear mixer를 이용하여 섞어주었다. 이를 통해 매우 균일하게 복합화된 3D 프린팅용 광경화성 세라믹 슬러리 조성물(48 vol% 세라믹 슬러리 조성물)을 제조하였다.

표 1

[0120]

	광경화성 단량체	희석제	세라믹 분말	분산제	광경화 개시제	염료
	HDDA	Camphor	BCP	BYK-2001	PPO	Benzopurpoin 4B
밀도 (g/cm ³)	1.02	0.99	3.14	1.03	1.17	-
함량(g)	6	4	33.8	1.69	0.12	0.036

[0121] - HDDA: 1,6 Hexanediol diacrylate(Sigma Aldrich, Germany), CAS#:13048-33-4

[0122] - Camphor: Camphor(96%)(Sigma Aldrich, Germany), CAS#: 76-22-2

[0123] - BCP: Biphasic calcium phosphate(Sun Medical, Korea)

[0124] - BYK-2001(BYK USA Inc, Germany)

[0125] - PPO: Phenylbis(2, 4, 6-trimethyl benzoylphosphine oxide)(Sigma Aldrich, Germany)

[0126] - Benzopurpurin 4B(제일염료, Korea)

[0128] **제조예 2. 광경화성 슬러리 조성물을 사용한 세라믹 성형체 제조**

[0129] 제조예 1에서 제조된 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 사용하여 세라믹 성형체를 제조하였다.

[0130] 구체적으로, 제조예에서 제조된 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 기상용화된 상향식(bottom-up) 적층 방식 프린터의 용기(vat)에 부어 주었다. 빌드 플레이트가 용기의 하면에서 프로그램화된 두께(200 um)만큼 상승한 후, 하면에서 빔 프로젝터의 빔에 의한 부분적인 광경화에 의해 세라믹 성형층을 형성하였다. 이러한 세라믹 성형층의 형성 및 광경화는 빌드 플레이트의 상승에 연결되어 수행되었다.

[0132] **실험예 4. 염료의 사용에 의한 프린팅시의 해상도 차이 측정**

[0133] 상기 제조예 1에서 제조된 광경화성 세라믹 슬러리 조성물의 프린팅시 해상도를 측정하였다.

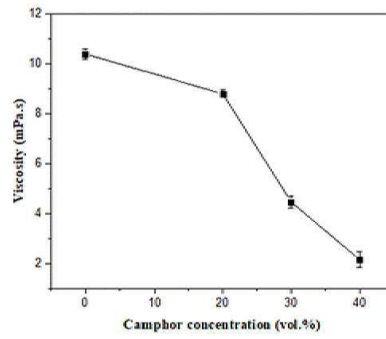
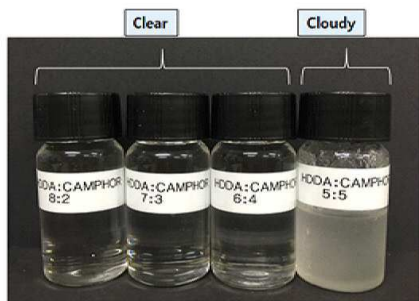
- [0134] 이때, 비교예로 염료를 포함하지 않는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 사용하였다(염료를 제외하고는 제조예 1과 조성 동일).
- [0135] 구체적으로, 제조예 1 및 비교예의 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 동일한 두께의 선형 모형으로 프린팅하였다.
- [0137] 본 발명에서 도 3은 염료의 사용 유무에 따른 프린팅 시의 해상도의 차이를 나타낸다.
- [0138] 상기 도 3에 나타난 바와 같이, 염료를 포함하는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물의 경우 염료를 포함하지 않은 광경화성 세라믹 슬러리 조성물과 비교하여, 빛의 산란에 의해 디자인된 면적보다 퍼져서 나오는 오차의 범위를 염료를 이용하여 줄일 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0139] 또한, 스캐폴드 형태로 프린팅할 경우, 기존에는 매크로 포어(macro pore)의 크기가 작을 경우 빛의 산란에 의한 경화면적의 퍼짐 현상에 의해 포어가 막히는 경우가 있었으나, 염료를 포함하는 슬러리 조성물의 경우 이를 개선 할 수 있음을 확인하였다.
- [0141] **실험예 5. 광경화성 세라믹 슬러리 조성물의 분산 안정성 측정**
- [0142] 기상용화된 상향식(bottom-up type) 적층 방식의 3D 프린터의 경우, 용기(vat)에 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 부은 후 장시간 동안 프린팅이 진행된다. 본 발명에서는 고충진 세라믹을 포함하는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 사용하므로, 상기 조성물을 장시간 동안 섞어주지 않으면, 세라믹 분말이 가라앉을 우려가 있다.
- [0143] 따라서, 광경화성 세라믹 슬러리 조성물의 분산 안정성이 중요하며, 본 실험예에서는 상기 제조예 1에서 제조된 광경화성 세라믹 슬러리 조성물의 분산 안정성을 TGA를 이용하여 측정하였다.
- [0144] 구체적으로, 스캐폴드 형태로 프린팅의 경우 약 40 분 내외의 시간이 걸리므로, 슬러리 조성물의 분산 안정성을 측정하기 위하여, 슬러리 조성물을 바이알에 넣은 후 충격이 가해지지 않는 상황에서 하루(24 hrs) 동안 보관한 후, 스포이드를 이용하여 윗면의 액과 아랫면의 액의 TGA 결과를 측정하였다. 상기 측정 결과를 통해 슬러리 조성물 내의 고형물의 양의 변화를 확인할 수 있다.
- [0146] 본 발명에서 도 4는 세라믹 슬러리 조성물의 분산 안정성 평가 결과를 나타낸다.
- [0147] 평가 결과, 윗면과 아랫면의 조성물에서의 고형물의 양의 변화는 관찰되지 않았다. 이를 통해, 프린팅시에 발생할 수 있는 성형체 내에서의 세라믹 입자의 침전에 의한 고형분 함량의 차이는 매우 낮은 수준인 것을 확인할 수 있다.
- [0149] **실험예 6. 세라믹 성형체의 물성 측정**
- [0150] 세라믹 분말의 함량에 따라 제조되는 세라믹 성형체의 물성을 측정하였다.
- [0151] 슬러리 조성물 내의 세라믹 함량을 35, 40, 45 및 48 vol%로 조절한 것을 제외하고는 제조예의 방법으로 세라믹 성형체를 제조하였다.
- [0153] 본 발명에서 도 5는 삼점 굴곡강도의 측정 및 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 이용한 성형체의 물성평가를 결과를 나타낸다.
- [0154] 도 5에 나타난 바와 같이, 세라믹 함량이 증가함에 따라 굴곡강도 및 상대 밀도 등의 물성이 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [0155] 특히, 48 vol% 세라믹 분말을 포함하는 슬러리 조성물을 사용한 경우, 상대적으로 낮은 직선 수축율($15.94 \pm 1.48\%$) 및 상대 밀도($97.12 \pm 0.02\%$)를 가지는 것을 확인할 수 있다.

- [0157] **실험예 7. 세라믹 성형체의 기공률 차이에 따른 물성 측정**
- [0158] 제조예에서 제조된 세라믹 성형체의 기공률 차이에 따른 물성을 측정하였다.
- [0159] 구체적으로, 제조예 1에서 제조된 광경화성 세라믹 슬러리 조성물을 사용하여 도 6과 같이 스캐폴드 Strut간의 간격의 변화를 통하여 세가지 기공률, 즉, 50.6 ± 0.2 , 57.7 ± 0.6 , $69.3 \pm 0.7\%$ 의 기공율을 가지는 스캐폴드를 제조하였다. 그리고, 상기 스캐폴드에 대하여 압축강도 및 물성평가를 진행하였다.
- [0161] 본 발명에서 도 6은 광경화성 슬러리 조성물을 이용한 성형체의 기공률에 따른 물성평가 결과를 나타낸다.
- [0162] 도 6에 나타난 바와 같이, Strut 사이 간격이 증가함에 따라 기공율이 증가하였고, 기공율이 증가함에 따라 압축강도는 감소하는 경향을 나타내었다.
- [0163] 특히, 상기 실험예에서는 HDDA:캡퍼의 비율인 6:4인 슬러리 조성물의 매우 낮은 점도에 의해, 2차원 면의 크기로 계산하였을 때 0.425 mm^2 의 매우 정교한 메크로 기공(macro pore)도 프린팅이 가능함을 확인할 수 있다. 이는 기공 사이에 남아있는 잔류 슬러리 조성물의 제거가 용이하다는 것을 의미하기도 한다.
- [0165] **실험예 8. 소결에 따른 상변화 측정**
- [0166] 제조예 1에서 사용된 세라믹 분말, 제조예 2에서 제조된 세라믹 성형체, 그리고 상기 세라믹 성형체를 1250°C 에서 소결한 구조체의 상변화를 XRD로 측정하였다.
- [0168] 상기 측정 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0169] 상기 도 7에 나타난 바와 같이, 세라믹 분말(BCP 생체 세라믹 분말)과 이를 포함하는 광경화성 세라믹 슬러리 조성물로 제조한 세라믹 성형체는 Hydroxyapatite(HA)와 β -Tricalcium phosphate(β -TCP)의 피크들이 확인되었다. 세라믹 구조체의 경우 β -Tricalcium phosphate(β -TCP)가 상변화된 α -Tricalcium phosphate(α -TCP)의 피크도 확인되었다. 이는 β -Tricalcium phosphate(β -TCP)가 1200°C 이상에서 소결시 상변화 (β phase to α phase)가 일어나는 특성에 의한 것으로 확인되었다.
- [0171] **실험예 9. 세라믹 구조체의 In vitro 테스트**
- [0172] 제조예에서 제조된 세라믹 성형체를 1250°C 에서 소결한 세라믹 구조체의 생체 적합도 테스트를 수행하였다.
- [0173] 구체적으로, 계대배양 후 CLMS를 이용하여 스캐폴드 표면의 세포질 및 세포핵의 형성을 확인하였다. 또한, 세포의 증식을 확인하기 위한 MTS 테스트를 진행하였으며, 알칼리 인산염 형성 테스트(ALP)를 진행하였다.
- [0175] 상기 테스트 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0176] 상기 도 8에 나타난 바와 같이, 스캐폴드 표면에 세포질과 세포핵이 형성됨을 확인하였다(도 8 왼쪽 도면). 이는 본 발명에 따른 스캐폴드가 생체 적합성이 좋은 재료임을 의미한다.
- [0177] 또한, MTS와 ALP 테스트에서도 비교군으로 선정된 Tissue culture plate에 비하여 높은 결과치를 보여주었다(도 8 가운데 및 오른쪽 그래프). 이를 통해 스캐폴드 이용시 세포의 증식 및 인산염 형성에 더 긍정적인 영향을 줌을 확인하였다.
- [0179] 한편, 도 9는 본 발명에 따른 광경화성 슬러리 조성물을 사용하여 제조된 다양한 형상의 세라믹 구조체를 나타낸다.
- [0180] 본 발명에 따른 광경화성 세라믹 슬러리를 이용하여 다양하고 복잡한 형상을 가지는 프린팅이 가능하다. 특히, 기공률이 70%에 근접하는 자이로이드 형태의 프린팅도 가능하며, 척추 모양 등의 복잡한 형상의 프린팅도 가능

하다.

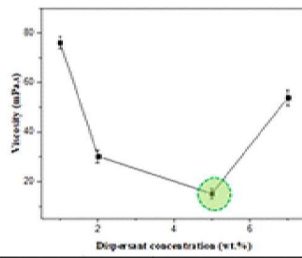
도면

도면1

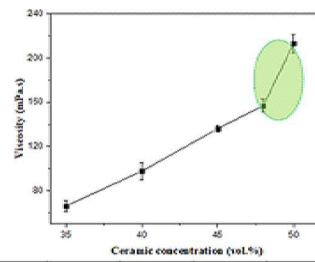


n=4	HDDA only	HDDA: Camphor 8:2	HDDA: Camphor 7:3	HDDA: Camphor 6:4
Viscosity [mPa.s]	10.4 ± 0.2	8.80 ± 0.15	4.47 ± 0.25	2.17 ± 0.3

도면2

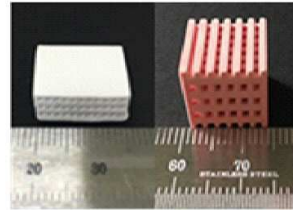
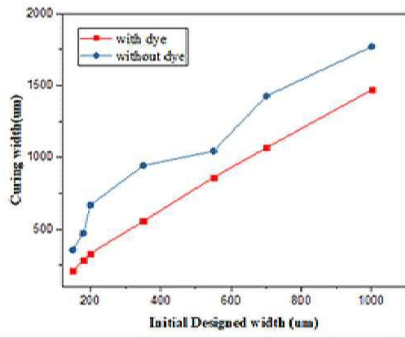


n=1	1 wt.%	3 wt.%	5 wt.%	7 wt.%
Viscosity [mPa.s]	76.2 ± 2.5	30.1 ± 2.65	15.1 ± 2.0	53.8 ± 3.1



n=1	35 vol.%	40 vol.%	45 vol.%	48 vol.%	50 vol.%
Viscosity [mPa.s]	66.0 ± 5.0	97.6 ± 7.6	136.0 ± 3.0	157.0 ± 6.0	213.0 ± 8.4

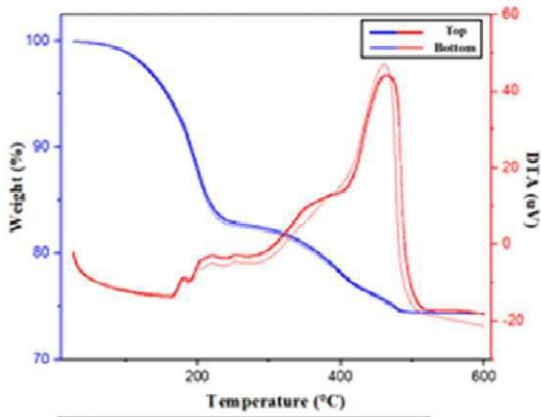
도면3



(염료 無/염료 有)

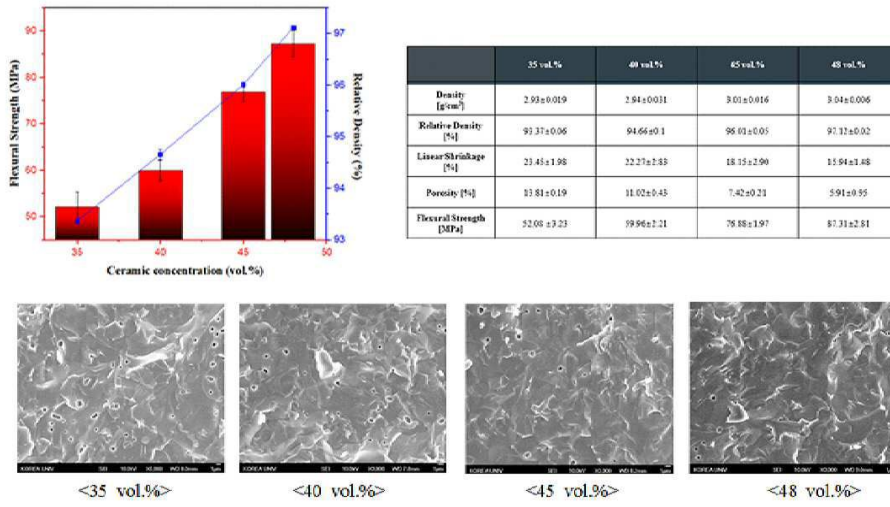
N=5		150	180	200	350	550	700	1000
Curing width (um)	w/ dye	211.42 ± 2.7	286.64 ± 4.21	334.08 ± 8.89	555.32 ± 14.45	861.34 ± 4.68	1066.48 ± 13.74	1470.02 ± 8.89
	w/o dye	356.75 ± 16.48	472.7 ± 18.95	669.15 ± 19.16	943.15 ± 0.21	1044.8 ± 7.28	1426.6 ± 9.76	1771.2 ± 14.14

도면4

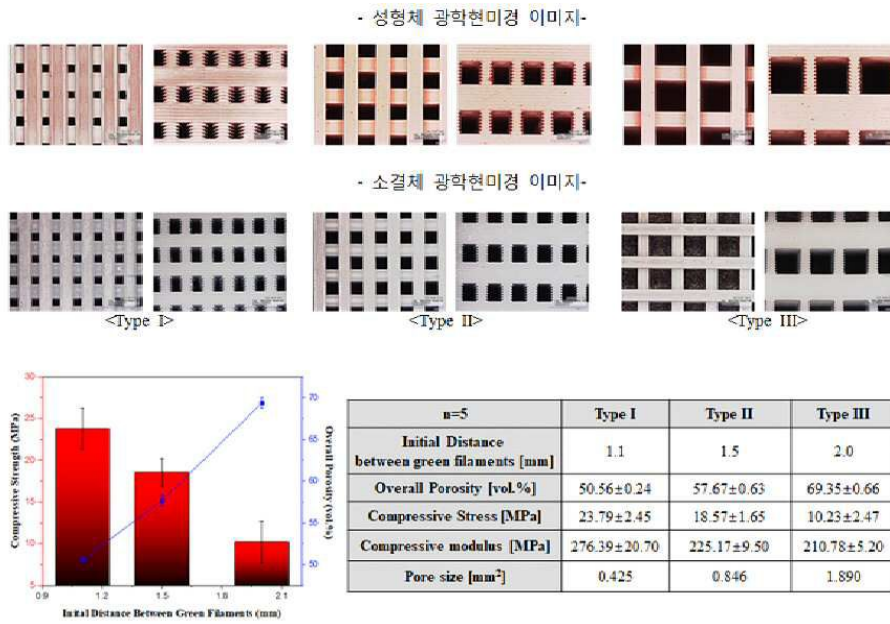


Ceramic loading [wt%]		
	TGA result	Theoretical Calculation
Top	74.42 %	~ 74.07 % (w/ camphor)
Bottom	74.40 %	

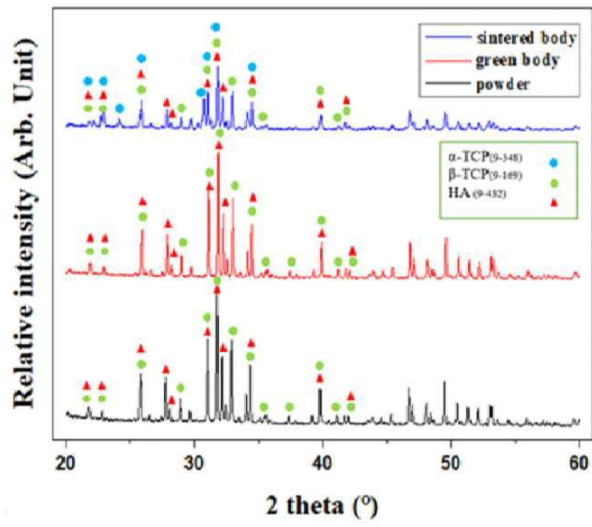
도면5



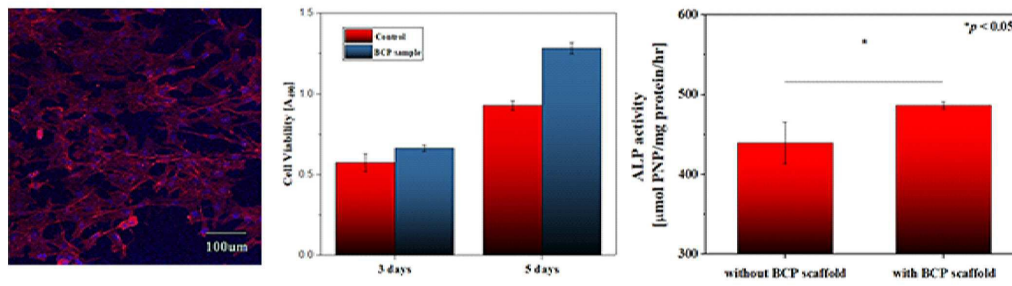
도면6



도면7



도면8



도면9

