(19) 대한민국 지식재산처(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2026년02월02일
(11) 등록번호 10-2920961
(24) 등록일자 2026년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B28B 1/00 (2006.01) *B28B 11/24* (2006.01)
B28B 17/00 (2024.01) *B28B 17/02* (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01) *B33Y 70/10* (2020.01)
B33Y 80/00 (2015.01) *C04B 35/48* (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01) *C04B 35/638* (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B28B 1/001 (2013.01)
B28B 11/243 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0085105
(22) 출원일자 2023년06월30일
심사청구일자 2023년06월30일
(65) 공개번호 10-2025-0004477
(43) 공개일자 2025년01월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020210047428 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자
국립목포대학교산학협력단
전라남도 무안군 청계면 영산로 1666
(72) 발명자
이상진
전라남도 목포시 남악2로22번길 10, 103동 1501호(옥암동,한라비발디)
김성도
전라남도 목포시 하당로 14, 106동 1004호(상동,신안꿈동산)
(74) 대리인
김정현

심사관 : 이수재

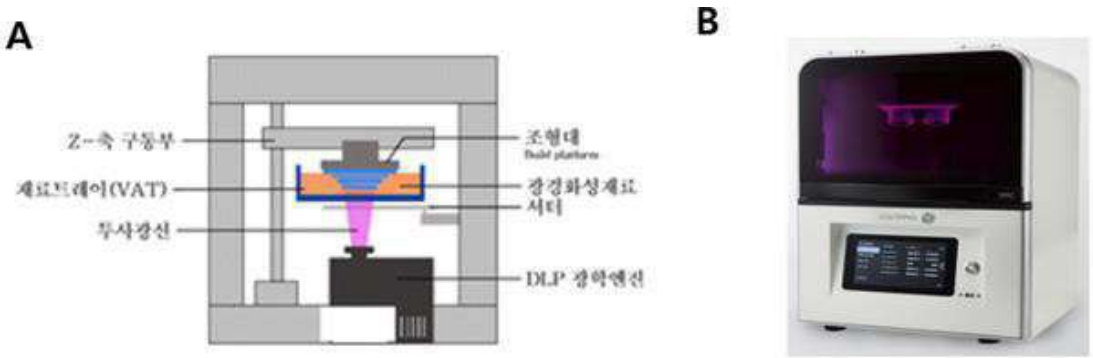
(54) 발명의 명칭 **디지털 라이트 프로세싱 3D 프린터용 슬러리 조성물 및 이를 이용한 지르코니아 소결체 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 세라믹 성분의 함량을 최대화하면서도 분산성 및 점도가 최적화되어 DLP 3D 프린팅이 용이하며, 수지성분의 종류 및 함량을 최적화하여 3D 출력물의 탈지 및 소결시 수지성분이 효율적으로 제거될 뿐 아니라 상기 수지성분이 제거된 후 에도 세라믹 제품의 강도가 저하되지 않는 장점이

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



있다.

또한 본 발명의 디지털 라이트 프로세싱(Digital Light Processing) 3D 프린터는 온도조절장치를 구비하여 슬러리 조성물 탱크의 온도를 30 내지 40℃로 유지하므로 상기 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물에 의한 조형판의 피막 형성이 용이한 장점이 있으며 상기 조형판의 거칠기가 30 내지 90방으로 조절되어 3D 출력물의 탈착시 출력물이 손상되지 않는 장점이 있다.

따라서 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물과 디지털 라이트 프로세싱(Digital Light Processing) 3D 프린터를 이용하여 지르코니아 소결체를 제조하게 되면 복잡한 형상의 3D 지르코니아 성형체를 제약 없이 제조할 수 있을 뿐 아니라 온도에 따른 점진적인 탈지 및 소결이 수행되어 소결체의 크랙이 발생하지 않는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류
B28B 17/0063 (2013.01)
B28B 17/026 (2013.01)
B33Y 10/00 (2013.01)
B33Y 70/10 (2023.05)
B33Y 80/00 (2013.01)
C04B 35/48 (2013.01)
C04B 35/634 (2013.01)
C04B 35/638 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020210085581 A*
KR1020220056927 A
KR1020220062041 A
KR1020220058795 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	202202
과제번호	20220452
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	전남테크노파크
연구사업명	뿌리산업선도기업육성사업
연구과제명	국산 지르코니아 분말을 사용한 3D 프린팅 정밀부품제조공정 확립
기 여 율	1/1
과제수행기관명	목포대학교 산학협력단, ㈜예스바이오
연구기간	2022.09.01 ~ 2024.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

지르코니아 분말 및 열분해 온도가 150 내지 600 ℃인 광투과성 모노머 혼합물을 포함하는 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 제조하는 제 1 단계;

상기 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물과 온도조절장치가 장착된 슬러리 조성물 탱크 및 거칠기가 부여된 조형판을 구비한 디지털 라이트 프로세싱(Digital Light Processing) 3D 프린터를 이용하여 지르코니아 성형체를 제조하는 제 2 단계; 및

상기 지르코니아 성형체를 분당 0.3 내지 0.7 ℃의 승온속도로 20 ℃에서 1000 내지 1500 ℃까지 승온하여 열처리하므로 지르코니아 소결체를 제조하는 제 3 단계;를 포함하며,

상기 지르코니아 성형체는 승온하여 열처리하는 과정에서 상기 광투과성 모노머 혼합물에 포함된 광투과성 모노머가 열분해 온도에 따라 단계적으로 탈지되므로 지르코니아 소결체에 크랙이 발생하지 않는 것을 특징으로 하는 3D 프린터를 이용한 지르코니아 소결체 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 pH가 6 내지 8인 것을 특징으로 하는 3D 프린터를 이용한 지르코니아 소결체 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 광투과성 모노머 혼합물은 열분해 온도가 150 내지 520 ℃인 2 내지 6 종류의 광투과성 모노머의 혼합물이며 상기 광투과성 모노머는 열분해 온도가 40 내지 370 ℃의 차이를 보이는 것을 특징으로 하는 3D 프린터를 이용한 지르코니아 소결체 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 광투과성 모노머 혼합물은 열분해 온도가 150 내지 190 ℃인 광투과성 모노머 수지; 열분해 온도가 300 내지 340℃인 광투과성 모노머 수지; 열분해 온도가 380 내지 420 ℃인 광투과성 모노머 수지; 및 열분해 온도가 480 내지 520 ℃인 광투과성 모노머 수지의 군으로부터 선택된 두 가지 이상의 광투과성 모노머 수지의 혼합물인 것을 특징으로 하는 3D 프린터를 이용한 지르코니아 소결체 제조방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 광투과성 모노머 혼합물은 자외선이 투과하며 점도가 350 내지 450 cps인 것을 특징으로 하는 3D 프린터를 이용한 지르코니아 소결체 제조방법.

청구항 6

제 1 항이 있어서, 상기 온도조절장치는 슬러리 조성물 탱크의 온도를 30 내지 40 ℃로 유지하는 것을 특징으로 하며 상기 조형판은 거칠기가 30 내지 90 방인 것을 특징으로 하는 3D 프린터를 이용한 지르코니아 소결체 제조방법.

청구항 7

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 디지털 라이트 프로세싱 3D 프린터용 슬러리 조성물 및 이를 이용한 지르코니아 소결체 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 지르코니아 세라믹은 상온에서 높은 인성과 강도를 보이며, 화학적 내구성이 뛰어나서 여러 산업에 활용되고 있다. 2 내지 3 mole%의 이트리아(Y_2O_3)를 지르코니아(ZrO_2)에 고용시킨 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ)는 특수 절삭공구, 노즐, 펌프 부품, 정밀나사 및 섬유산업의 여러 정밀치구 등으로 사용되고 있으며 지르코니아의 심미적인 특징을 이용하여 임플란트용 인공치아에도 많이 사용되고 있다. 그러나 치아는 사람마다 모양이 다르고 비대칭적이며 복잡한 형상을 지니고 있어 종래의 성형, 소결 방법으로는 제조가 쉽지 않다. 종래에는 지르코니아로 덴탈블럭 소결체를 만든 후 CAD를 이용하여 깍아 가공하는 방법이 주로 사용되나 이는 가공 시간이 너무 오래 걸려 생산성이 저하되는 문제점이 있었다.

[0004] 최근에는 상기와 같은 단점을 극복하기 위해 세라믹 3D 프린팅 공법이 연구되고 있다. 세라믹 3D 프린팅 공법은 종래의 세라믹 성형 과정을 단축하고 특성에 맞는 유연한 제조가 가능하여 한 번의 실행으로 여러 개의 부품을 생산할 수 있는 장점이 있다. 특히 세라믹 3D 프린팅 공법을 이용하게 되면 프레스 몰드의 제작이 불필요하므로 비용 측면에서도 매우 유리한 장점이 있다.

[0005] 세라믹 3D 프린팅은 소재에 따라 슬러리 기반 세라믹 3D 프린팅, 분말 기반 세라믹 3D 프린팅, 및 벌크 소재 기반 세라믹 3D 프린팅으로 분류된다. 분말 기반 세라믹 3D 프린팅의 경우 분말베드를 깔고 일정한 부분에 바인더를 분출하여 굳힌 후 이를 적층으로 반복하는 것으로, 분말을 일정한 두께로 얇게 펴는 것이 쉽지 않고, 완제품 제조 후에도 강도가 약하여 모양이 뒤틀어지거나 허물어지는 단점이 있다. 또한 벌크 소재 기반 세라믹 3D 프린팅의 경우 고점도의 세라믹 페이스트를 치약 짜듯이 층층이 쌓아 올리는 방법으로 고점도의 세라믹 페이스트를 정밀하게 컨트롤하기 위해서는 높은 분출 압력을 가지는 매우 정밀한 노즐이 필요하나 노즐 구멍 크기의 제약으로 인하여 정밀한 제어가 어려운 단점이 있다. 이에 반하여 슬러리 기반 세라믹 3D 프린팅은 세라믹 분말, 액체 상태의 모노머 및 광개시제가 포함된 슬러리를 제조하고 이를 자외선 영역의 파장을 가진 빛을 이용하여 광중합시키며 고화시켜 쌓아가는 방법으로 정밀한 구조를 가진 성형체 및 높은 강도를 가진 성형체를 제조할 수 있는 장점이 있어 많은 연구개발이 진행되고 있는 실정이다.

[0006] 광경화를 이용한 3D 프린팅 방법은 자외선 영역의 파장을 가지는 빛을 조사하는 방식으로 레이저를 2차원 평면상에서 아날로그적으로 스캔하는 스테레오리소그라피(Stereolithograpy, SL) 공정과 마이크로 미러를 이용해 디지털화된 픽셀을 단위로 자외선을 조사하는 디지털 라이트 프로세싱(Digital Light Processing, DLP) 공정으로 나뉜다. 상기 DLP 공정은 상기 SL 공정보다 프로세스 속도가 빨라 공정시간이 크게 단축되는 장점이 있으며 수 마이크로미터에 달하는 우수한 해상도를 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0007] 종래의 세라믹 소재를 이용한 3D 프린팅 기술은 주로 알루미나에 대하여 개발된바 있다. 따라서 지르코니아 슬러리를 이용한 3D 프린팅 기술을 개발된다면 지르코니아를 이용한 임플란트용 인공치아 뿐 아니라 다양한 산업용 복잡형상 부품 제조가 가능할 것으로 기대된다.

[0008] 본 명세서에서 언급된 특허문헌 및 참고문헌은 각각의 문헌이 참조에 의해 개별적이고 명확하게 특정된 것과 동일한 정도로 본 명세서에 참조로 삽입된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국 등록 특허 10-1551255

(특허문헌 0002) 한국 등록 특허 10-0808954

비특허문헌

삭제

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 세라믹 성분의 함량을 최대화하면서도 분산성 및 점도가 최적화되어 DLP 3D 프린팅이 용이하며, 수지성분의 종류 및 함량을 최적화하여 3D 출력물의 탈지 및 소결시 수지성분이 효율적으로 제거될 뿐 아니라 상기 수지성분이 제거된 후 에도 세라믹 제품의 강도가 저하되지 않는 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물 및 상기 슬러리 조성물과 3D 프린터를 이용한 지르코니아 소결체의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0013] 본 발명의 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 발명의 상세한 설명, 청구의 범위 및 도면에 의해 보다 구체적으로 제시된다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 지르코니아 분말 및 열분해 온도가 150 내지 600 ℃인 광투과성 모노머 혼합물을 포함하는 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 제조하는 제 1 단계; 상기 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물과 온도조절장치가 장착된 슬러리 조성물 탱크 및 거칠기가 부여된 조형판을 구비한 디지털 라이트 프로세싱(Digital Light Processing) 3D 프린터를 이용하여 지르코니아 성형체를 제조하는 제 2 단계; 및 상기 지르코니아 성형체를 분당 0.3 내지 0.7 ℃의 승온속도로 20 ℃에서 1000 내지 1500 ℃까지 승온하여 열처리하므로 지르코니아 소결체를 제조하는 제 3 단계;를 포함하는 3D 프린터를 이용한 지르코니아 소결체 제조방법을 제공한다.

[0016] 상기 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 pH가 6 내지 8인 것을 특징으로 하며 상기 광투과성 모노머 혼합물은 열분해 온도가 150 내지 520 ℃인 2 내지 6 종류의 광투과성 모노머의 혼합물이며 상기 광투과성 모노머는 열분해 온도가 40 내지 370 ℃의 차이를 보이는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상세하게는 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 pH가 6.5 내지 7.5인 것을 특징으로 하며 상기 광투과성 모노머 혼합물은 열분해 온도가 150 내지 190 ℃인 광투과성 모노머 수지; 열분해 온도가 300 내지 340 ℃인 광투과성 모노머 수지; 열분해 온도가 380 내지 420 ℃인 광투과성 모노머 수지; 및 열분해 온도가 480 내지 520 ℃인 광투과성 모노머 수지의 군으로부터 선택된 두 가지 이상의 광투과성 모노머 수지의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한 상기 광투과성 모노머 혼합물은 자외선이 투과하며 점도가 350 내지 450cps인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 디지털 라이트 프로세싱(Digital Light Processing) 3D 프린터의 온도조절장치는 슬러리 조성물 탱크의 온도를 30 내지 40 ℃로 유지하는 것을 특징으로 하며 상기 디지털 라이트 프로세싱(Digital Light Processing) 3D 프린터의 조형판은 거칠기가 30 내지 90 방인 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 지르코니아 성형체는 승온하여 열처리하는 과정에서 상기 광투과성 모노머 혼합물에 포함된 광투과성 모노머가 열분해 온도에 따라 단계적으로 탈지되므로 지르코니아 소결체에 크랙이 발생하지 않는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 세라믹 성분의 함량을 최대화하면서도 분산성 및 점도가 최적화되어 DLP 3D 프린팅이 용이하며, 수지성분의 종류 및 함량을 최적화하여 3D 출력물의 탈지 및 소결시 수지성분이 효율적으로 제거될 뿐 아니라 상기 수지성분이 제거된 후 에도 세라믹 제품의 강도가 저하되지 않는 장점이 있다.

[0023] 또한 본 발명의 디지털 라이트 프로세싱(Digital Light Processing) 3D 프린터는 온도조절장치를 구비하여 슬러리 조성물 탱크의 온도를 30 내지 40 ℃로 유지하므로 상기 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물에 의한 조형판의 피막 형성이 용이한 장점이 있으며 상기 조형판의 거칠기가 30 내지 90 방으로 조절되어 3D 출력물의 탈착

시 출력물이 손상되지 않는 장점이 있다.

[0024] 따라서 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물과 디지털 라이트 프로세싱(Digital Light Processing) 3D 프린터를 이용하여 지르코니아 소결체를 제조하게 되면 복잡한 형상의 3D 지르코니아 성형체를 제약 없이 제조할 수 있을 뿐 아니라 온도에 따른 점진적인 탈지 및 소결이 수행되어 소결체의 크랙이 발생하지 않는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 DLP 방식의 3D 프린터를 보여준다.

도 2는 본 발명의 최적화된 조형판을 보여준다.

도 3은 본 발명의 DLP 3D 프린터의 온도유지장치가 구비된 모습을 보여준다.

도 4는 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 이용하여 제조한 3D 출력물에 대한 열분해 거동을 분석한 결과를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명은 지르코니아 분말 및 열분해 온도가 150 내지 600 ℃인 광투과성 모노머 혼합물을 포함하는 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 제조하는 제 1 단계; 상기 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물과 온도조절장치가 장착된 슬러리 조성물 탱크 및 거칠기가 부여된 조형판을 구비한 디지털 라이트 프로세싱(Digital Light Processing) 3D 프린터를 이용하여 지르코니아 성형체를 제조하는 제 2 단계; 및 상기 지르코니아 성형체를 분당 0.3 내지 0.7 ℃의 승온속도로 20 ℃에서 1000 내지 1500 ℃까지 승온하여 열처리하므로 지르코니아 소결체를 제조하는 제 3 단계;를 포함하는 3D 프린터를 이용한 지르코니아 소결체 제조방법을 제공한다.

[0028] 본 발명은 세라믹 3D 프린팅 공정을 통해 세라믹을 포함하는 슬러리 조성물을 3D 프린하여 성형체를 제조 한 후 탈지 및 소결 공정을 거쳐 세라믹 성분만을 포함하는 제품(소결체)으로 제조된다.

[0029] 본 발명의 세라믹 3D 프린팅 공정에 사용되는 DLP 3D 프린터는 조형판에 슬러리 조성물을 얇게 도포한 후 특정 위치에 자외선을 조사하여 경화층 형성하고 이를 반복하는 방법으로 경화층을 쌓아 3D 출력물(성형체)을 출력하게 된다. 따라서 상기 DLP 3D 프린팅용 슬러리 조성물은 점도가 적절하여 조형판에 일정한 두께로 도포되어 피막을 형성 할 수 있어야 하며 자외선에 대한 광투과성이 우수하여 피막층 전체에 걸쳐 경화되고 특히 경화층 사이의 부착이 수월하여야 한다.

[0030] 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 세라믹 성분으로서 국산 지르코니아 분말을 포함하며; 수지성분으로서 열분해 온도가 상이한 4 종류의 광투과성 모노머 수지를 포함하며; 광개시제를 포함한다.

[0031] 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물에 포함된 세라믹 성분의 함량 및 분산정도; 및 수지성분의 종류 및 함량은 DLP 3D 프린팅 결과 및 DLP 3D 출력품의 탈지 및 소결 결과를 결정하게 된다. 예를 들어 세라믹 함량이 너무 높으면 슬러리의 분산성이 저하되어 자외선 투과율이 저하되거나; 슬러리의 점도가 너무 높아 조형판에 슬러리 조성물이 일정하게 도포되기 어려우므로 DLP 3D 프린팅의 품질이 저하되는 문제가 발생하게 된다. 또한 상기 문제점을 보정하기 위하여 수지성분을 증가시키게 되면 DLP 3D 출력시 발생하는 문제점은 해결될 수 있으나 출력물의 탈지 및 소결시 다량의 수지성분이 제거된 공간이 공극의 상태로 남게 되므로 세라믹 제품(소결체)의 강도를 저하시키는 원인이 된다.

[0032] 본 발명에서는 세라믹 성분의 함량을 최대화하면서도 분산성 및 점도가 최적화되어 DLP 3D 프린팅이 용이하도록 하였으며, 수지성분의 종류 및 함량을 최적화하여 3D 출력물의 탈지 및 소결시 수지성분이 효율적으로 제거될 뿐 아니라 상기 수지성분이 제거된 후 에도 세라믹 제품의 강도가 저하되지 않는 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 제공한다.

[0033] 실시예에 따르면, 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 국산 지르코니아 분말 50 내지 73 중량%, 광투과성 모노머 수지 혼합물 47 내지 22 중량%; 광개시제 2 내지 5 중량%를 포함한다. 바람직하게는 국산 지르코니아 분말 70 중량%, 광투과성 모노머 수지 혼합물 26 중량%, 및 광개시제 4 중량%를 포함한다.

[0034] 본 발명의 세라믹 성분인 국산 지르코니아는 평균직경이 약 0.4 ㎛이며 색상이 흰색인 것을 사용하며 등전점이 pH 5 부근이다. 본 발명에서는 세라믹 성분의 분산성을 향상시키기 위하여 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물의 pH를 6 내지 8의 수준으로 조절할 수 있다. 바람직하게는 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물의 pH를

6.7 내지 6.9로 조절 할 수 있다. 상기 pH가 6 미만이면 국산 지르코니아의 분산성이 저하되어 자외선이 투과되지 않으므로 3D 프린팅시 출력품이 경화가 불규칙하여 품질이 저하될 수 있다.

[0035] 본 발명의 국산 지르코니아는 함량이 과도하게 높거나 분산정도가 낮게 되면 점도가 증가하게 되며 이는 피막형성을 방해하여 3D 출력물의 품질을 저하 시키는 원인이 된다. 본 발명의 실시예에 따르면 상기 광투과성 모노머 수지 혼합물 점도가 350 내지 450cps인 것이 바람직하다.

[0036] 본 발명에서는 열분해온도가 서로 상이한 2 내지 6 가지 광투과성 모노머 수지의 혼합물을 포함하며 상기 광투과성 모노머 수지 혼합물의 함량을 최적화하므로 승온과정에서 단계적으로 탈지되어 열처리로 인한 크랙이 발생하는 것을 방지하였다. 본 발명의 광투과성 모노머 수지 혼합물은 열분해 온도가 150 내지 520 ℃인 2 내지 6 종류의 광투과성 모노머의 혼합물로서 상기 광투과성 모노머는 열분해 온도가 40 내지 370 ℃의 차이를 보이는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 본 발명의 광투과성 모노머 수지 혼합물은 열분해 온도가 150 내지 190 ℃인 광투과성 모노머 수지(제 1 광투과성 모노머 수지); 열분해 온도가 300 내지 340 ℃인 광투과성 모노머 수지(제 2 광투과성 모노머 수지); 열분해 온도가 380 내지 420 ℃인 광투과성 모노머 수지(제 3 광투과성 모노머 수지); 및 열분해 온도가 480 내지 520 ℃인 광투과성 모노머 수지(제 4 광투과성 모노머 수지)의 혼합물이며 보다 바람직하게는 열분해 온도가 170 ℃인 광투과성 모노머 수지(제 1 광투과성 모노머 수지); 열분해 온도가 320 ℃인 광투과성 모노머 수지(제 2 광투과성 모노머 수지); 열분해 온도가 400 ℃인 광투과성 모노머 수지(제 3 광투과성 모노머 수지); 및 열분해 온도가 500 ℃인 광투과성 모노머 수지(제 4 광투과성 모노머 수지)의 혼합물이다.

[0037] 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 405 ㎚ 파장에 적합한 광개시제를 사용하였으며 바람직하게는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드)(Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide))을 사용하였다.

[0038] 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 국산 지르코니아 분말, 광투과성 모노머 혼합물 및 광개시제를 볼밀링 방법으로 혼합하여 제조하되 pH가 6 내지 8로 조절되므로 자외선에 대한 광투과성이 높은 특징이 있다. 따라서 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 이용하면 자외선이 잘 투과되어 DLP 3D 프린터의 조형판과 이에 형성된 피막의 경계면, 또는 상기 피막과 이에 추가적으로 형성되는 피막 사이의 경계면에서 경화가 잘 일어나므로 강도가 우수한 3D 출력물을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0039] 본 발명의 디지털 라이트 프로세싱(Digital Light Processing) 3D 프린터는 온도조절장치를 구비하고 조형판의 거칠기를 조절하는 방법으로 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 이용한 3D 출력에 최적화 시킨 것을 특징으로 한다. 상기 온도조절장치는 슬러리 조성물 탱크의 온도를 30 내지 40 ℃로 유지하므로 피막형성이 수월하도록 한 특징이 있으며 상기 조형판은 거칠기를 30 내지 90 방 수준으로 부여하므로 3D 출력물의 탈착이 수월하도록 한 장점이 있다.

[0040] 따라서 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물과 디지털 라이트 프로세싱(Digital Light Processing) 3D 프린터를 이용하여 지르코니아 소결체를 제조하게 되면 복잡한 형상의 3D 지르코니아 성형체를 제약 없이 제조할 수 있을 뿐 아니라 온도에 따른 점진적인 탈지 및 소결이 수행되어 소결체의 크랙이 발생하지 않는 장점이 있다.

[0041] 하기에서 실시예를 통해 본 발명을 상세히 설명한다.

[0043] **실시예**

[0045] **1. 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물**

[0046] **1) 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물의 최적화**

[0047] 본 발명은 다양한 실시예를 통해 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물의 지르코니아 함량을 최적화하였다. 먼저 국산 지르코니아 분말, 광투과성 모노머 수지 혼합물 및 광개시제(비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide))를 혼합한 후 pH를 6.78로 조절하였다. 상기 제조한 혼합물과 지르코니아 볼(볼 사이즈 2.5Ø)을 1:4의 중량비로 혼합한 후 100 rpm의 속도로 12 시간 동안 볼밀링을 수행하여 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 제조하였다(표 1 참조). 상기 제조한 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 이용하여 DLP 3D 프린팅을 수행하고 출력물을 평가하였다. 상기 DLP 3D 프린팅은 온도 35 ℃, 및 두께 0.025 ㎜의 조건으로 수행하였다.

표 1

[0048]

	3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물			볼밀링 시간	결과
	국산 지르코니아 분말	광투과성 모노머 혼합물	광개시제		
실시예 1	61wt%	35wt%	4wt%	6시간	성공
실시예 2	65wt%	31wt%	4wt%	12시간	성공
실시예 3	69wt%	27wt%	4wt%	18시간	성공
실시예 4	73wt%	23wt%	4wt%	24시간	성공
실시예 5	77wt%	19wt%	4wt%	24시간	실패

[0049] 실험결과 3D 프린팅 공정시 슬러리 내 고형분에 해당하는 국산 지르코니아 분말의 함량이 출력 결과에 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 상기 고형분 함량이 75 wt% 이상으로 증가할 경우, 슬러리 내부의 고형분에 의해 빛이 투과하지 못하여 DLP 3D 프린터의 조형판에 부착되지 못하는 것으로 판단된다. 고형분의 함량이 과도하게 낮으면 탈지 및 소결 후 제조되는 세라믹 제품의 물성이 저하된다. 그러므로 본 발명의 고형분 함량은 67 내지 73 wt%의 범위로 조절하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

[0050] 상기 결과를 바탕으로 국산 지르코니아 분말이 70 wt%로 포함된 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물(pH 6.78)을 제조하고 볼밀링 조건을 최적화하였다(표 2 참조). 본 발명의 광투과성 모노머 혼합물은 열분해 온도가 상이한 4 종류의 광투과성 모노머를 사용하였다. 상기 4 종류의 광투과성 모노머의 열분해 온도는 광투과성 모노머 1의 경우 170 ℃이며; 광투과성 모노머 2의 경우 320 ℃이며; 광투과성 모노머 3의 경우 400 ℃이며; 광투과성 모노머 4의 경우 500 ℃이다.

표 2

[0051]

	3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물						볼밀링 시간	결과
	국산 지르코니아 분말	광투과성 모노머 1	광투과성 모노머 2	광투과성 모노머 3	광투과성 모노머 4	광개시제		
실시예 6	70wt%	12wt%	6wt%	5wt%	3wt%	4wt%	6시간	부적합
실시예 7	70wt%	12wt%	6wt%	5wt%	3wt%	4wt%	12시간	부적합
실시예 8	70wt%	12wt%	6wt%	5wt%	3wt%	4wt%	18시간	적합
실시예 9	70wt%	12wt%	6wt%	5wt%	3wt%	4wt%	24시간	적합

[0052] 볼밀링 시간을 각각 6시간 및 12시간 수행(실시예 6 및 7)한 결과 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물의 분산도가 매우 낮아 침전이 빠르게 나타나므로 3D 프린팅에 사용하기에는 부적합한 것으로 확인되었다. 볼밀링 시간을 각각 18시간 및 24시간 수행(실시예 8 및 9)한 결과 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물의 분산이 양호하여 DLP 3D 프린터를 이용하기에 적합한 것으로 확인되었다. 추가적으로 상기 실시예 8 및 9의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 6시간 이상 침전이 나타나지 않는 것으로 확인되었다.

[0054] **2) 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물의 보관성 평가**

[0055] 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 오랜 기간 동안 침전되지 않고 안정한 분산성을 유지하여야 장기간 보관 가능하다. 본 발명의 국산 지르코니아 분말이 70 wt%로 포함된 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 60 ℃ 오븐에서 48시간 동안 보관한 결과 열에 의한 경화나 증발은 발생하지 않는 것으로 확인되었다.

[0056] 본 발명의 DLP 3D 프린터는 자외선 파장에 해당하는 빛을 이용하여 슬러리를 경화시키는 방식이다. 따라서 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물이 광에 노출되어 경화되면 분산성이 저하되므로 상품성이 저하된다. 이에 본 발명에서는 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물의 고형분(지르코니아) 함량에 따른 노광 경화시간을 분석하여 보관성을 평가하였다(표 3 참조).

표 3

[0057]

	3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물						경화 시간	결과
	국산 지르코니아 분말	광투과성 모노머 1	광투과성 모노머 2	광투과성 모노머 3	광투과성 모노머 4	광개시제		
실시예 10	60wt%	16.6wt%	8.3wt%	6.9wt%	4.2wt%	4wt%	24시간	부적합

실시예 11	67wt%	13.4wt%	6.7wt%	5.6wt%	3.3wt%	4wt%	34시간	부적합
실시예 12	73wt%	10.6wt%	5.3wt%	4.4wt%	2.7wt%	4wt%	46시간	적합

[0058] 실험결과 고형분(국산 지르코니아 분말) 함량이 높을수록 수지 함량이 상대적으로 줄어들므로 노광으로 인한 경화에 장시간이 소요되는 것으로 파악되었다. 이는 공정 중 불가피하게 노광될 경우 고형분 함량이 적을수록 경화가 쉽게 발생할 수 있음을 의미한다. 보관의 경우 빛에 노출되지 않을 시 경화가 발생하지 않으므로 최대한 빛을 차단하여 노광으로 인한 경화를 방지하는 것이 중요한 것으로 판단된다.

[0059] 정리하면 본 발명의 최적화된 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 국산 지르코니아 분말 70 중량%, 광투과성 모노머 수지 혼합물 26 중량%, 및 광개시제 4 중량%를 포함한다. 바람직하게는 본 발명의 최적화된 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 국산 지르코니아 분말 70 중량%, 광투과성 모노머 수지 1 12 중량%, 광투과성 모노머 수지 2 6 중량%, 광투과성 모노머 수지 3 5 중량%, 광투과성 모노머 수지 4 3 중량%, 및 광개시제 4 중량%(실시예 6 내지 9의 조성물)를 포함한다.

[0061] **2. 3D 프린팅 공정의 최적화**

[0062] **1) 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물용 DLP 3D 프린터**

[0063] 본 발명의 DLP 방식 3D 프린터는 상단에서 하강하는 조형판(조형대, build platform)에 슬러리 조성물을 접촉시킨 후 마이크로 미러를 이용하여 특정 부위에만 디지털화된 픽셀 단위의 자외선을 조사하는 방법으로 경화시켜 출력물을 제조한다.

[0064] 도 1은 본 발명의 DLP 방식의 3D 프린터를 보여준다. 패널 A는 본 발명의 DLP 방식의 3D 프린터를 모식적으로 보여주며; 패널 B는 본 발명의 DLP 방식의 3D 프린터 외관을 보여준다. DLP 방식의 3D 프린터는 공정시간이 짧으며 수 마이크로미터까지 우수한 해상도를 가진 3D 출력물을 안정적으로 제조할 수 있는 장점이 있다. 본 발명의 3D 프린터는 캐리마 社의 IMC 모델을 사용하되 지르코니아 슬러리 조성물이 원활하게 도입되어 3D 출력물을 제조할 수 있도록 일부 부품을 개조하여 최적화하였다. 본 발명의 DLP 3D 프린터의 빌드사이즈는 110 ×61 × 130 ㎜이며; 광원은 365 내지 405 ㎚이며; 해상도는 30 내지 57 ㎛이며; 1회 층두께는 25 내지 100 ㎛이며; VAT 방식은 투명 우레탄 필름 방식이며; UV 엔진 출력은 150 내지 850 mW/cm^2이다.

[0066] **(1) 조형판의 최적화**

[0067] 종래의 DLP 3D 프린터의 조형판은 표면이 매끈한 형태이다. 본 발명의 선행 연구에 따르면 조형판의 표면이 매끈하면 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 이용하여 제조한 3D 출력물이 조형판으로부터 탈착되는 과정에서 잘 분리되지 않아 손상되는 것으로 확인되었다. 이에 본 발명에서는 조형판의 표면에 거칠기를 부여하여 상기 문제를 해결하였다.

[0068] 도 2는 본 발명의 최적화된 조형판을 보여준다. ①은 본 발명의 40 방 조형판을 보여주며, ②은 본 발명의 80 방 조형판을 보여준다. 본 발명에서는 조형판 표면에 입자를 도입하여 40 방 내지 80 방 조형판으로 제조하였다. 상기 조형판은 방전 가공, 샌드 블래스트 연마 및 컴퓨터 수치 제어(Computerized Numerical Control)를 통해 정밀하게 40 방 내지 80 방으로 제조하였다. 본 발명의 최적화된 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물 및 상기 거칠기가 도입된 조형판이 구비된 DLP 3D 프린터로 3D 출력물을 제조한 결과 출력물이 조형판에서 쉽게 탈착되었으며, 탈착 과정 중 출력물이 손상되지 않은 것으로 확인되었다.

[0070] **(2) 온도 조절 장치의 최적화**

[0071] 본 발명에서는 DLP 3D 프린터 내부에서 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물의 온도가 적절히 조절되고 유지될 수 있는 온도 조절 장치를 설치하였다(도 3 참조). DLP 방식의 3D 프린팅은 슬러리 조성물의 유동성이 매우 중요하다. DLP 3D 프린터는 조형판에 슬러리 조성물을 도입한 후 자외선을 조사하여 경화시키고 그 위에 다시 슬러리 조성물을 도입한 후 자외선을 조사하는 방법으로 경화와 적층을 반복하여 3D 출력물을 제조한다. 따라서 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물이 탱크 내에서 적절한 유막을 형성한 상태로 존재하여야 조형판과 접촉시 빈 공간 없이 균질하게 도입될 수 있으며 이에 따라 정밀한 출력이 가능해 지는 것이다. 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물의 점도가 높으면 유막의 형성이 어려워 출력에 실패하는 경우가 발생하게 된다. 특히 3D 프린팅용 세라믹 슬러리의 온도가 낮으면 슬러리 내 세라믹 고형분의 양이 적절하여도 점도가 상승하게 되므로 적절한 유막이 형성되지 않아 정밀한 출력이 어렵게 된다.

[0072] 본 발명에서는 상기 문제점을 해결하기 위하여 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물 탱크의 하부로 온도조절장치를 설치하였다. 도 3은 본 발명의 온도 유지 장치가 설치된 DLP 3D 프린터를 보여준다. 상기 온도조절장치를 이용하면 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물의 온도를 적절하게 조절 및 유지할 수 있으므로 슬러리의 점도가 조절되어 최적의 유동성을 확보되며 이는 최적의 유막 형성으로 이어져 정밀한 출력이 가능하게 되는 것이다. 또한 온도를 조절하게 되면 유막형성시간을 조절할 수 있어 공정시간이 단축되는 효과가 있다.

[0073] 표 4는 본 발명의 최적화된 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물에 대하여 온도 조절장치를 이용하여 온도를 조절하고 이에 따른 유막 형성 시간을 분석한 결과를 보여준다.

표 4

[0074]

	예열 및 슬러리 유지 온도	유막 형성 시간
실시예 13	20 ℃	43 초
실시예 14	24 ℃	34 초
실시예 15	26 ℃	26 초
실시예 16	28 ℃	20 초
실시예 17	30 ℃	20 초 미만

[0075] 실험결과 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리(실시예 8 내지 9의 조성물) 유지 온도가 상승함에 따라 유막 형성이 가속화 되는 것이 확인되었다. 특히, 온도를 30 ℃ 이상으로 온도를 상승시키는 경우 유막 형성 시간이 20 초 미만인 것으로 확인되었으며 이를 활용하면 3D 프린팅 공정 시간을 단축시킬 수 있을 것으로 판단된다. 다만 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 유지 온도가 30 ℃를 초과하더라도 유막형성 시간은 20 초 미만으로 거의 동일한 것으로 확인되었으며 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 온도가 40 ℃ 이상으로 상승하게 되면 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물에 포함된 아크릴계 모노머의 변질이 발생할 가능성이 있으므로 그 이하로 조절하는 것이 바람직한 것으로 확인되었다.

[0077] **2) 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리를 이용한 DLP 3D 프린터 공정의 최적화**

[0078] DLP 3D 프린팅을 진행하기 위해서는 다양한 공정 조건을 최적화하여야 한다. 상기 공정 조건에 따라 출력물의 출력 성공, 실패 및 공정 시간 등이 결정되므로 3D 출력이 가능하면서도 공정 시간이 가장 적게 소요되는 최적의 조건을 확립하는 것이 중요하다.

[0080] **(1) 제 1 노광 단계 조건의 확립**

[0081] 제 1 노광 단계는 DLP 3D 프린터의 자외선 조사를 최대 출력으로 진행하여 조형판에 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 안정적 부착시켜 경화하는 공정이다. 제 1 노광 단계를 장시간 진행 할 경우 DLP 3D 프린터의 UV 엔진에 무리가 갈 수 있으므로 이를 최적화할 필요가 있다. 상기 제 1 노광단계를 통해 형성되는 제 1 노광 경화층은 둘 이상의 경화층으로 구성되며 경화층의 개수와 노광 시간을 조절하여 그 조건을 최적화 할 수 있다. 제 1 노광 단계의 노광 시간이 필요한 수준보다 짧게 설정될 경우 조형판에 출력물이 원활하게 부착되지 않아 3D 출력에 문제가 발생할 수 있다. 표 5는 본 발명의 제 1 노광 단계 조건에 따른 3D 출력결과를 정리한 결과를 보여준다. 표 5의 결과에서 사용한 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물은 상기 실시예 8 내지 9의 조성물이다. 노광 단계의 온도는 30 ℃로 설정하였으며 경화층의 두께는 0.025 ㎜로 설정하였다.

표 5

[0082]

	제 1 노광 단계			출력결과
	노광 시간	UV 세기	경화층 수	
실시예 18	80 초	850 mW/cm^2	11 개	실패
실시예 19	100 초	850 mW/cm^2	11 개	실패
실시예 20	120 초	850 mW/cm^2	11 개	실패
실시예 21	150 초	850 mW/cm^2	11 개	성공

[0083] 제 1 노광 단계의 경우, 경화층의 수와 노광 시간을 최적화하는 것이 중요하다. 본 발명에서는 제 1 노광 경화

층의 수를 11 개로 설정한 후 노광 시간을 변화시켜 테스트를 진행하였다. 제 1 노광 단계의 노광 시간이 120 초 이하인 실시예 18 내지 20의 경우 조형판에 제 1 노광 경화층이 적절하게 형성되지 않아 출력이 실패하는 것으로 확인되었다. 이에 반하여 제 1 노광 단계의 노광 시간이 150 초인 실시예 21의 경우 조형판에 제 1 노광 경화층이 적절하게 형성되어 출력물이 잘 부착되었으므로 3D 출력이 성공한 것으로 수행된 것으로 확인되었다. 정리하면 제 1 노광 경화층은 경화층 당 평균 13.6 초의 노광 시간이 필요한 것으로 확인되었다. 따라서 본 발명에서는 UV 엔진을 무리하지 않으면서도 최적의 제 1 노광 경화층을 형성하는 조건은 경화층 당 평균 13 내지 15 초 동안 자외선을 조사(노광)하는 것으로 판단된다.

[0085] **(2) 제 2 노광 단계 조건 확립**

[0086] 제 2 노광 단계는 제 1 노광 단계를 통해 형성한 제 1 노광 경화층에 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 도입한 후 이를 경화시켜 추가적인 경화층(제 2 노광 경화층)을 형성하는 단계를 의미한다. 표 6은 본 발명의 제 2 노광 단계의 조건에 따른 출력결과를 정리한 결과를 보여준다. 노광 단계의 온도는 30 ℃로 설정하였으며 경화층의 두께는 0.025 ㎜로 설정하였다.

표 6

[0087]

	제 1 노광 단계			제 2 노광 단계			출력결과
	노광 시간	UV 세기	경화층 수	노광 시간	UV 세기	경화층 수	
실시예 22	150 초	850 mW/cm^2	11 개	8 초	450 mW/cm^2	1 개	실패
실시예 23	150 초	850 mW/cm^2	11 개	10 초	450 mW/cm^2	1 개	실패
실시예 24	150 초	850 mW/cm^2	11 개	12 초	450 mW/cm^2	1 개	실패
실시예 25	150 초	850 mW/cm^2	11 개	14 초	450 mW/cm^2	1 개	성공
실시예 26	150 초	850 mW/cm^2	11 개	14 초	650 mW/cm^2	1 개	부분 실패
실시예 27	150 초	850 mW/cm^2	11 개	14 초	550 mW/cm^2	1 개	부분 실패
실시예 28	150 초	850 mW/cm^2	11 개	14 초	250 mW/cm^2	1 개	실패
실시예 29	150 초	850 mW/cm^2	11 개	14 초	300 mW/cm^2	1 개	성공
실시예 30	150 초	850 mW/cm^2	11 개	14 초	450 mW/cm^2	1 개	성공

[0088] 제 1 노광 시간의 경우 경화층 당 자외선을 조사하는 시간을 의미하며 설계에 따라 수 십 내지 수 백 층의 경화 시간에 대한 조건인 만큼 공정에 큰 영향을 끼치게 된다. 실시예 17 내지 20은 제 2 노광 단계의 UV 세기를 450 mW/cm^{2}으로 고정하고 경화층 1개에 대한 제 2 노광 시간을 조절하여 분석한 것이다. 실시예 23의 경우 조형판에 제 1 노광 경화층만이 확인될 뿐 출력물(제 2 노광 경화층)이 형성되지 않아 출력에 실패한 것으로 확인되었다. 실시예 23 및 24의 경우 제 1 노광 경화층에 제 2 노광 경화층이 형성되었으나 제 2 노광 경화층의 두께가 설계했던 수준보다 미흡한 것으로 확인되었다. 이는 제 2 노광 경화층의 경화가 불완전하였기 때문으로 판단된다. 이에 반하여 실시예 25의 경우 출력된 제 2 노광 경화층의 두께가 설계했던 수준과 동일한 것으로 확인되었으며 제 2 노광 경화층이 분리되어 떨어진 흔적도 발견되지 않는 것으로 보아 성공적으로 출력된 것으로 판단되었다. 상기 실시예 22 내지 25의 결과를 통해 UV를 450 mW/cm^{2}의 세기로 조사하는 경우 기본 노광 시간은 14 초 이상으로 조건을 설정하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다.

[0089] 실시예 26 및 27은 제 2 노광 단계의 노광 시간을 14 초로 설정하고 UV 세기를 각각 650 mW/cm^2 및 550 mW/cm^{2}으로 설정하여 수행하였다. 실험 결과 실시예 26 및 27의 제 2 노광 경화층은 제 2 노광 경화층에 부착된 상태로 출력되었으나 UV 세기가 너무 강하여 설계 수준 이상의 경화가 관찰되었다. 경화층의 경화가 과도하면 성형 정밀도가 저하되므로 설계된 3D 출력물을 제조할 수 없게 되는 문제점이 있다.

[0090] 실시예 28은 제 2 노광 단계의 노광 시간을 14 초로 설정하고 UV 세기를 250 mW/cm^{2}으로 설정하여 수행하였다. 그 결과 제 2 노광 경화층의 경화가 불완전하여 제 1 노광 경화층으로부터 분리된 것으로 확인되었다.

[0091] 실시예 29 및 30은 제 2 노광 단계의 노광 시간을 14 초로 설정하고 UV 세기를 각각 300 mW/cm^2 및 450 mW/cm^{2}으로 설정하여 수행하였다. 그 결과 경화층이 설정한 대로 잘 형성된 것이 확인되었다.

[0093] **(3) 경화층의 두께에 따른 노광 조건의 확립**

[0094] 본 발명의 DLP 3D 프린팅은 장치 하부에서 UV를 조사하여 경화층이 조형판에 부착하는 방식이므로 조사한 UV가 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 투과하여 조형판에 안정적으로 도달하여 경화시키는 것이 매우 중요하다.

[0095] 경화층의 두께의 경우 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물의 분산성과 더불어 투과에 많은 영향을 주는 요소로 출력 조건에 따른 적절한 두께를 선정하여야만 성공적인 3D 출력이 진행될 수 있다.

[0096] 표 7은 경화층의 두께에 따른 최적의 노광 조건을 확인한 결과를 보여준다. 경화층의 두께는 제 1 노광 경화층 및 제 2 노광 경화층의 층 당 두께를 의미한다. 본 발명의 DLP 3D 프린터(캐리마 社의 IMC 모델)의 경우 두께를 0.025 ㎜, 0.05 ㎜, 0.1 ㎜로 설정하여 출력이 가능하다. 두께가 증가함에 따라 출력 공정 시간은 감소하지만 충분히 경화가 진행되도록 출력 조건의 설정이 필요하다.

표 7

[0097]

	경화층의 두께	제 1 노광 단계			제 2 노광 단계		온도	출력 결과
		경화층의 수	노광 시간	UV 세기	노광 시간	UV 세기		
실시예 31	0.1 ㎜	11 개	150 초	850 mW/cm^2	14 초	350 mW/cm^2	35 ℃	실패
실시예 32	0.05 ㎜	11 개	150 초	850 mW/cm^2	14 초	350 mW/cm^2	35 ℃	실패
실시예 33	0.025 ㎜	11 개	150 초	850 mW/cm^2	14 초	350 mW/cm^2	35 ℃	성공

[0098] 실험결과 경화층의 두께를 0.1 ㎜ 또는 0.05 ㎜로 설정한 실시예 31 및 32의 경우 3D 출력물의 경화가 완전하지 않아 품질이 저하 된 것으로 확인되었으며 실시예 33의 경우 성공적으로 3D 출력물이 제조된 것으로 확인되었다.

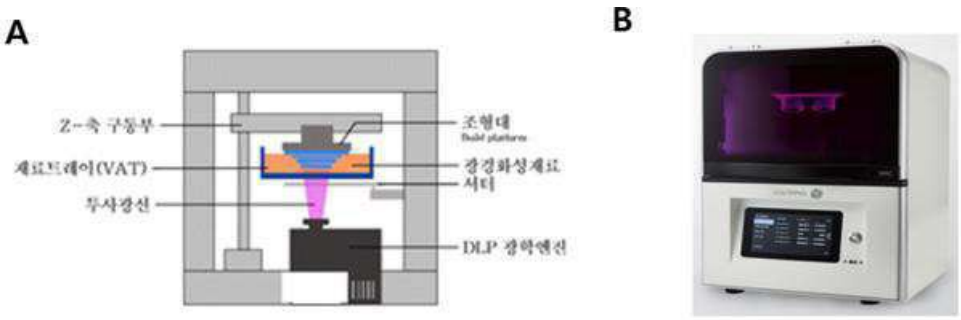
[0100] **3) 3D 출력물의 열거동 분석**

[0101] **본 발명의 3D 프린팅용 지르코나아 슬러리 조성물로 제조한 3D 출력물에 대하여 분당 0.5 ℃의 승온속도로 1200 ℃까지 승온하면서 열분해 거동을 분석하였다. 도 4는 본 발명의 3D 프린팅용 지르코니아 슬러리 조성물을 이용하여 제조한 3D 출력물에 대한 열분해 거동을 분석한 결과를 보여준다. 열분해 거동 분석결과 170 ℃, 320 ℃, 400 ℃, 및 500 ℃에서 각 수지성분이 열분해 및 탈지되어 3D 출력물의 열중량이 감소하는 것으로 확인되었으며 각 온도에서 1시간씩 유지하며 바인더를 탈착한 결과 3D 출력물에 크랙이 발생하지 않는 것을 확인하였다.**

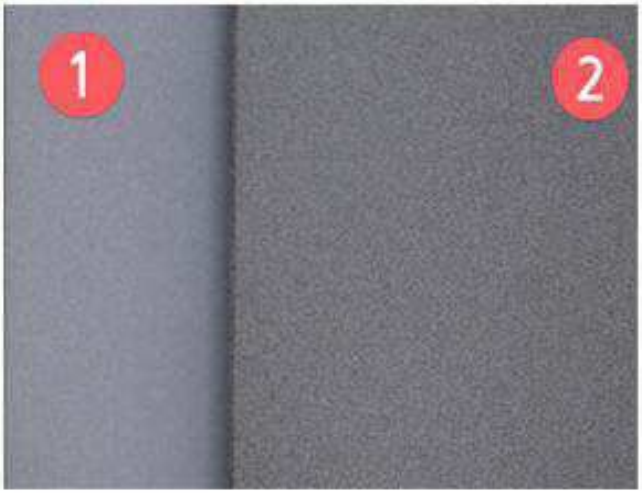
[0102] 본 명세서에서 설명된 구체적인 실시예는 본 발명의 바람직한 구현예 또는 예시를 대표하는 의미이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되지는 않는다. 본 발명의 변형과 다른 용도가 본 명세서 특허청구범위에 기재된 발명의 범위로부터 벗어나지 않는다는 것은 당업자에게 명백하다.

도면

도면1

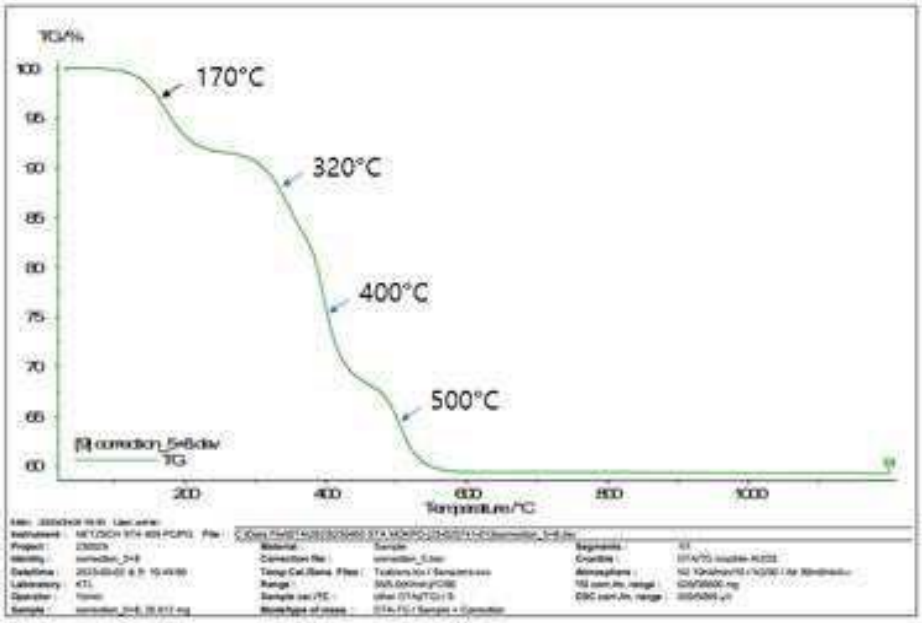


도면2



도면3

도면4


TG/%
100
95
90
85
80
75
70
65
60
170°C
320°C
400°C
500°C
TG
200
400
600
800
1000
Temperature/°C