

세라믹 3D 프린팅 소개와 치과분야에서의 활용가능성

원광대학교 치과대학 치과생체재료학교실 및 생체재료·매식 연구소
오승한

ABSTRACT

3D printing of Ceramics: Introduction and the Feasibility in Dentistry

Department of Dental Biomaterial and the Institute of Biomaterial-Implant
College of Dentistry, Wonkwang University

Seunghan Oh, PhD,

In addition to extensive research on polymer and metal three-dimensional (3D) printing, ceramic 3D printing has recently been highlighted in various fields. The biggest advantage of 3D printing has the ability to easily create any complex shape. This review introduces the 3D printing technology of ceramics according to the type of material and deals with the latest related research in the industrial field including the biomedical engineering field. Finally, the future of ceramic 3D printing technology available in dentistry will be discussed.

Keywords : Ceramic, 3D printing, Biomedical Engineering, Dentistry



Corresponding Author

오승한

전북 익산시 익산대로 460 원광대학교 치과대학 치과생체재료학교실

TEL : +82-63-850-6982 E-mail : shoh@wku.ac.kr

I. 서론

2000년대에 접어들면서 디지털 영상장비의 보급이 진행되고, 컴퓨터와 인터넷으로 대표되는 3차 산업혁명 기반의 지능정보기술들이 정보통신 기술의 융합으로 이루어진 4차 산업혁명이 도래하였다. 치과 분야에서도 기존의 아날로그 방식에서 4차 산업혁명 핵심기술들 중의 하나인 3차원(3D) 프린팅을 기반으로 하는 디지털 치과 기술이 활용되고 있다. 이러한 디지털 치과 시스템은 기본적으로 3차원 구강 스캐너, 컴퓨터 보조 설계(CAD: Computer Aided Design) 소프트웨어, 그리고 컴퓨터 보조 제조(CAM: Computer Aided Manufacturing) 장비인 밀링머신과 3D 프린터 등의 첨단 장비들로 구성되어 있다. 최첨단 디지털 치과 장비, 소재, 기술 및 임상적인 활용 보고에 대해서는 이미 치과 관련 학회지 또는 잡지에 많이 발표되었으므로, 저자는 치과 분야에서 생소한 세라믹 3D 프린팅 기술, 소재, 및 치과에서의 활용가능성에 대해서 소개하고자 한다.

3D 프린팅 기술은 1981년 Kodama Hideo가 마스크 패턴과 스캐닝 파이버 송신기로 자외선(UV)영역에서 중합되는 광경화성 열경화 고분자로 3차원 모형을 제작하여 처음 소개되었다¹⁾. 이후, 1986년 Charles Hull은 UV 레이저로 광중합체를 경화시키면서 적층하는 방식의 입체석판인쇄술(SLA: Stereolithography)을 특허 출원하였고, 이 기술을 "형성될 물체의 횡단면 패턴을 만들어서 입체 물체를 생성하는 시스템"으로 정의하였다²⁾. SLA 기술에 이어 상용화된 방식은 개인용 3D 프린터에서 많이 볼 수 있는 용융적층 모델링(FDM: Fused Deposition Modeling) 기술로서 FFF (Fused Filament Fabrication) 기술과 같은 용어로 사용되며, 1989년 Scott Crum에 의해 특허 출원되었다³⁾. 또한, 1989년 Carl Deckard가 선택적 레이저 소결(SLS: Selective Laser Sintering) 방식의 3D 프린팅 기술을 특허 출원하였다⁴⁾. SLS 기술의 또 다른 이름으로는 3D Systems사에서 사용하는 직접 용

해 인쇄(DMP: Direct Melting Printing) 기술이 있고, EOS사에서 사용하는 직접 금속 레이저 소결(DMLS: Direct Metal Laser Sintering) 기술 등이 있다. 이외에도 다양한 방식의 3D 프린팅 기술이 있고, 이에 대한 세부 설명은 본문에서 다룰 예정이다.

최근 3D 프린터의 대중화에 가장 큰 영향을 끼친 것은 관련 기술 특허 만료와 오픈소스 프로젝트의 영향이라고 볼 수 있다. SLA, FDM, 및 SLS 기술 등의 주요 3D 프린팅 기술의 특허가 만료되어 해당 기술을 이용한 3D 프린터의 개발 및 상용화에 대한 로열티를 지급할 필요가 없는 상황이다. 또한 Adrian Bowyer 교수가 2005년부터 오픈소스 프로젝트를 운영하면서 전 세계 누구나 무료로 3D 프린터 개발 소스를 사용할 수 있다⁵⁾. 이러한 트렌드가 치과 분야에서도 반영되어 3D 프린터가 절삭 가공 기반의 치과용 CAD/CAM 시스템의 한계를 극복하는 새로운 디지털 치과용 의료기기로 각광받고 있다. 3D 프린팅 기술은 치과 보철물 및 수술용 생체재료 및 의료기기 제작에도 이용되고 있는데 주로, 치과용 임플란트, 치과 교정용 모델, 금관, 임플란트 수술 가이드, 및 임시치관 제작 등에 사용되고 있다.

치과 분야에서의 세라믹 수복물의 역사를 살펴보면 18세기 말 포세린(porcelain) 틀니가, 19세기말 장식-석영-점토 성분 투명한 포세린 의치가, 그리고 1900년대 초 포세린 재킷관(PJC: porcelain jacket crown)이 각각 소개되었다. 하지만 낮은 기술력과 세라믹의 취성으로 인하여 세라믹 수복물의 파절이 많았고, 이를 극복하기 위한 금속-세라믹 결합 기술이 도입되어 1962년 루사이트(leucite) 결정 함유 포세린 기반의 우수한 금속-세라믹 수복물이 탄생하게 되었다. 그러나 금속-세라믹 수복물은 복잡한 제작과정과 기저부 금속으로 인한 심미성 저하라는 한계가 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 글라스에 알루미나 입자를 분산시켜 강도가 증가된 치과용 알루미나 포세린이 소개되었고, 리튬 디실리케이트 결정화 유리 세라믹(lithium disilicate glass-

임상가를 위한 특집 3

ceramic), CAD/CAM용 지르코니아 세라믹 수복물 등이 소개되면서 현재 디지털 치과용 세라믹 소재의 황금기를 누리고 있다⁶⁾.

복잡한 형상을 제작하기 위한 세라믹의 일반적인 제조기술은 사출성형, 다이 프레스, 테이프 캐스팅, 젤 캐스팅 등으로 공급 원료로는 세라믹 분말에 결합성과 가소성을 부여하기 위한 결합제와 기타 첨가제가 포함된 복합물질을 사용한다. 하지만 기존 기술로 제작된 세라믹 구조물은 매우 복잡한 형상과 내부적으로 연결된 기공들이 있는 구조물 생산은 많은 어려움이 있고, 여러 단계의 가공과정을 거쳐야만 미세한 복합형상 제작이 가능하나, 세라믹 특유의 극단적인 경도와 취성으로 인해 기술적으로 거의 불가능하다. 또한 미세 절삭공구를 이용한 2차 가공과정 중에 발생하는 국소적인 열과 심한 마모에 의하여 세라믹 부품의 균열과 결합이 발생할 수 있고, 결국 최종 제품의 정확도와 정밀도가 떨어지게 된다. 이에 반하여, 3D 프린팅은 적층제조(AM: Additive Manufacturing)라고도 하며, 디지털 방식으로 2D 단면으로 분할된 3D CAD 모델을 층층이 쌓아 올리는 방식으로 제품을 제조하는 기술이다. 3D 프린팅은 전통적

인 제조 방식으로 구현하기 어려운 매우 복잡하고 정밀한 구조를 쉽게 만들 수 있고 한번에 동일한 형태의 모형을 많이 제작할 수 있어 생산성이 우수하다. 세라믹 3D 프린팅은 1990년대에 Marcus 등과 Sachs 등에 의해 처음 소개되었고^{7,8,9)}, 공급 원료의 형태에 따라 그림 1과 같이 분류된다. 본 종설에서는 그림 1에서 언급된 세라믹 3D 프린팅 기술에 대한 기본 원리 및 응용분야에 대해서 소개하고 치과에서의 활용 가능성에 대해서 다루고자 한다.

1. 슬러리 기반 기술

슬러리 기반 세라믹 3D 프린팅 기술은 일반적으로 미세한 세라믹 입자가 골고루 분산되어 있는 세라믹-고분자 혼합체가 공급 원료로 사용되고, 세라믹 함량 및 공급 원료의 점도에 따라 잉크 또는 페이스트 형태로 제공된다. 슬러리 기반 3D 프린팅 기술로는 광중합, 잉크젯, 또는 압출 방식이 있다. 통상적으로 전처리된 세라믹-고분자 복합체로 3D 프린팅된 형상을 제작하고 열처리 과정을 통하여 세라믹으로 변신하게 된다.

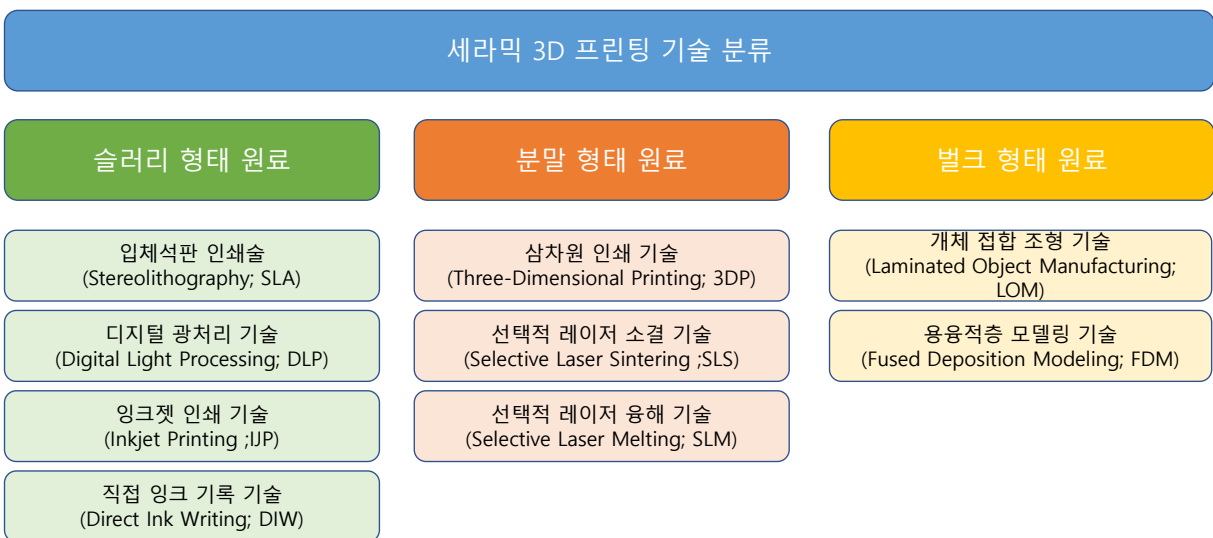


그림 1. 세라믹 3D 프린팅 기술 분류

본 절에서는 액층 광중합 적층방식인 입체석판인쇄술(SLA: Stereolithography)와 디지털 광처리 기술(DLP: Digital Light Processing), 접착제 분사방식인 잉크젯 인쇄기술(IJP: Inkjet Printing), 그리고 소재압출방식인 직접 잉크 기록 기술(DIW: Direct Ink Writing) 등을 다루고자 한다.

1.1. 입체석판인쇄술(SLA: Stereolithography)(그림 2)

SLA 기술은 앞서 설명했듯이 1986년에 Charles Hull이 처음 제안하고 개발한 후 나중에 3D Systems사에 의해 상용화된 가장 유명한 3D 프린팅 기술이다^{2,10)}. 이 기술은 빛에 반응하는 아크릴 레진이나 에폭시 계열의 광경화성 수지가 들어있는 수조에서 레이저 빔을 조사하여 원하는 형상의 물체를 제작하는 방식이다(그림 2). 레이저 빔에 의해서 한 층 씩 경화가 이루어질 때마다 약 100 μm 두께의 층이 형성되며, 이 과정은 원하는 3차원 형상의 제품이 완성될 때까지 반복된다. 완성된 3차원 제품은 최종 경화를 위하여 후경화(post-curing) 처리

를 거쳐야 한다¹¹⁾.

SLA 기반 세라믹 3D 프린팅 기술은 미세 세라믹 입자(마이크로 또는 나노입자)를 친수성 또는 소수성의 광경화성 고분자 매체에 첨가하여 진행 된다^{12,13)}. 특히, 계면활성제와 기타 첨가제로 인한 고분자 매체 내 미세 세라믹 입자의 균질한 분산이 가장 중요한데, 이는 세라믹 입자는 광조사에 의한 경화(중합) 반응은 고분자에서만 발생하고, 세라믹-고분자 간의 분리가 빠른 불안정한 현탁액은 제작된 부품에 재료의 불균일성을 초래할 수 있기 때문이다. 1차로 제작된 세라믹-고분자 복합체 형상은 후처리 소결과정을 거쳐 유기물을 전부 제거하여 최대 충전 밀도를 가지는 최종 제품을 제작하게 되며, 이러한 가공 경로는 기존의 사출금형(injection molding) 기술과 유사하다⁴⁾.

일반적으로 세라믹 입자의 체적 분율이 높을수록 소결 후 수축이 적고 밀도가 높아 기계적 강도가 우수하나, 현탁액에 첨가된 불투명한 세라믹 입자에서 직접 발생하는 광 산란의 영향이 커진다. 이러한 산란은 직접적으

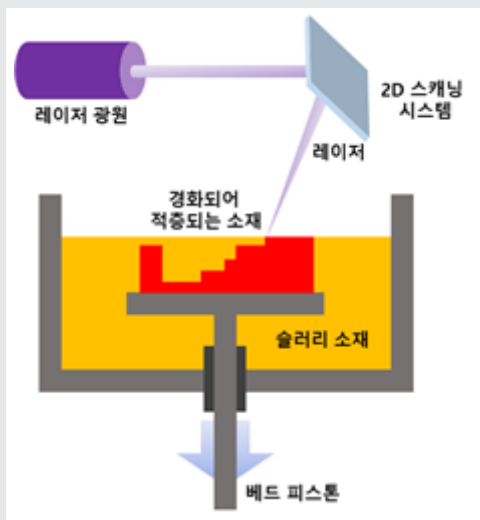


그림 2. SLA 3D 프린팅 기술 모식도

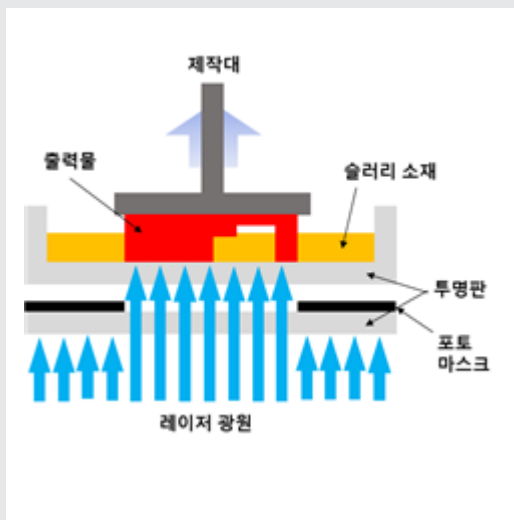


그림 3. DLP 3D 프린팅 기술 모식도

로 조사되는 광에는 바람직하지 않지만, 세라믹 입자 표면에서의 산란에 의한 경화의 폭을 넓게 해 줌으로써 경화장치에 의한 슬러리의 경화패턴 중첩에 영향을 미치고 결과적으로 제작된 제품의 정확도에 낮아지게 된다¹⁵⁾. 또한, 세라믹입자와 고분자 중합체의 굴절률 차이 이외에도 세라믹 입자크기, 광흡수도, 세라믹-고분자 현탁액 점도 등이 3D 프린팅된 최종 제품의 정확도에 상당한 영향을 미친다¹⁶⁾.

1.2. 디지털 광 처리 기술(DLP; Digital Light Processing)(그림 3)

1996년 물리적 마스크를 사용하여 처음 제안되었던 DLP 기술은 마스크 기반 SLA 기술이며¹⁷⁾, 패턴화된 마스크를 통해 광원을 한 번만 노출시켜, 일체형 이미지가 광중합성 액체 표면으로 전사되는 것이다. 대부분의 기술이 SLA 기술을 기반으로 개발되었기 때문에 3D 프린팅된 제품의 정확도에 미치는 인자들 또한 대부분 SLA 기술에서 설명되었던 인자들과 유사하다. SLA 기술에

비하여 DLP 기술은 큰 모형 제작이 가능하고 빠른 프린팅 스피드 등의 장점이 있지만, 프린터 가격이 상대적으로 비싸 대중적으로 사용하기는 아직 어렵다. 세라믹 3D 프린팅 DLP 기술은 지르코니아, 알루미나, 생체활성 유리, 및 β -TCP 등의 광범위한 분야의 세라믹 재료를 대상으로 많은 연구가 진행되고 있다¹⁸⁻²¹⁾.

1.3. 잉크젯 인쇄 기술(IJP; Inkjet Printing)(그림 4)

IJP 기술은 프린트 헤드 노즐을 통해 잉크와 같은 액상 형태 재료를 종이, 플라스틱 또는 기판에 분사하여 2차원 디지털 텍스트 및 이미지를 층층이 형성하는 기술이다²²⁾. 이 기술은 1950 년대에 개발되었고, 컴퓨터와 연동된 IJP의 상용화는 1970 년대 이후 주로 Epson, HP 및 Canon 등의 사무용 프린터 회사에서 시작되었다²³⁾. 세라믹 IJP 기술은 1950년대 ZrO₂ 및 TiO₂ 세라믹 잉크를 이용한 3D 프린팅에 대한 연구가 소개되었고, 세라믹 IJP의 성능은 세라믹 분말 입자 크기, 잉크 유형, 입자의 분산성, 장기적 안정성, 점도 및 표면 장력과 같은 유동

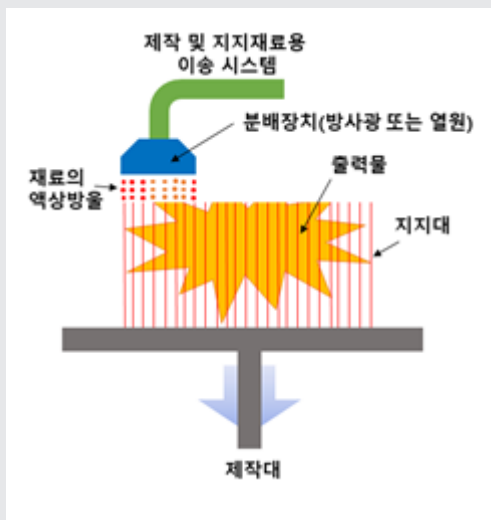


그림 4. IJP 3D 프린팅 기술 모식도

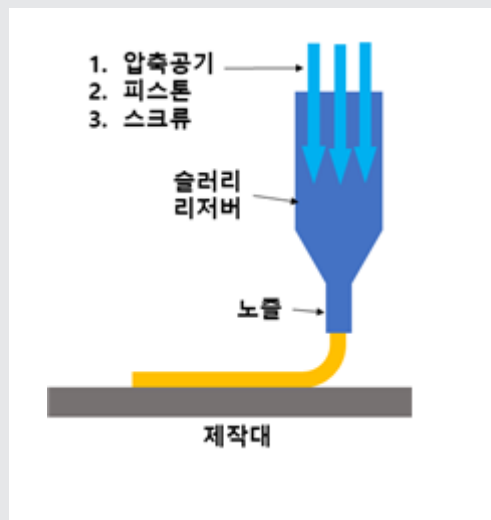


그림 5. DIW 3D 프린팅 모식도

학적 특성에 좌우 된다²⁴⁾. 이들 중에서 잉크 내의 세라믹 분말의 균일한 분산과 잉크의 점도는 잉크가 프린트 헤드 노즐을 원활하게 통과하기 위한 가장 중요한 전제 조건들이라고 볼 수 있다. 이러한 IJP 기술은 소형 세라믹 부품을 인쇄하기 위한 다목적 3D 프린팅 기술로서, 지지대 제작이 어려운 돌출부 또는 중공 구조 등의 복잡한 구조 설계에서는 사용이 제한적이나, 간단한 가공 경로 및 다양한 재료 선택 등의 장점으로 인하여 마이크로 전자 및 에너지 장치 분야에서의 응용이 활발하다.

1.4. 직접 잉크 기록 기술(DIW; Direct Ink Writing) (그림 5)

Robocasting(RC)으로도 알려진 DIW 기술은 1997년 Cesarano가 특허로 출원한 기술로서²⁵⁾, 원래 유기물 함량이 적은 세라믹 슬러리와 같은 고농도 재료를 위하여 개발되었다. 이 기술은 기존의 잉크젯의 잉크가 배출되는 방식과 유사하게 고점도의 페이스트가 필라멘트 형태로 압출되면서 3D 프린팅 제품을 제작하는 방식으로써, 압축공기, 피스톤 또는 스크류 등으로 슬러리의 배출 속도를 조절한다. 따라서 이 기술은 광경화 3D 프린팅 기술에 비해 저렴하고 빠른 제조 공정이 가능하고, 유기물 함량이 적은 반 액체 페이스트를 사용함으로써 다른 3D 프린팅 기술로는 불가능한 지지대 없이 높은 종횡비의 제품을 제작할 수 있다²⁶⁾. 또한, 바이오 세라믹 임플란트 제작에 있어서 가장 많은 연구가 진행되었는데, 다공성 격자 구조를 가진 임플란트를 제작하여 인체 조직 성장에 향상시키는 결과가 발표되었다^{27,28)}. 이에 인간 골의 자연적인 미세 구조를 모방한 다단계 다공성을 구축하는 DIW 프린팅 기술 능력은 손상된 골 복원 및 대체에 대한 큰 가능성을 보여주고 있다.

따라서 DIW 기술은 품질 및 해상도가 될 중요한 맞춤형 다공성 세라믹 구조물의 제조에 매우 적합하므로, 정밀하고 복잡한 규칙성을 가진 세라믹 제품 제작 보다는 3D 영상 기반으로 환자 맞춤형 소재 제작이 가능한 의

학 분야에서의 사용 가능성이 아주 높다고 볼 수 있다.

2. 분말 기반 기술

분말 기반 세라믹 3D 프린팅 기술은 세라믹 입자가 공급 원료인 분말 베드를 사용하고, 세라믹 입자들은 액체 결합제의 분사 또는 레이저 빔의 열에너지에 의한 분말 용해에 의해 결합된다. 이번 장에서는 세 가지 유형의 분말 기반 3D 프린팅 기술, 즉 삼차원 인쇄(3DP: Three Dimensional Printing), 선택적 레이저 소결(SLS: Selective Laser Sintering), 및 선택적 레이저 용해(SLM: Selective Laser Melting) 기술에 대해서 다루고자 한다. 3DP 기술은 프린트 헤드를 이용하여 분말 상에 액체 결합제를 선택적으로 분사하여 3차원 구조물을 제작하는 기술이고, SLS 및 SLM 기술은 레이저 빔의 열에너지를 이용하여 세라믹 분말을 선택적으로 소결 또는 용융하여 3차원 구조물을 제작하는 기술이다.

2.1. 삼차원 인쇄 기술(3DP; Three Dimensional Printing)(그림 6)

3DP 기술은 1989년 메사추세츠 공과대학 (MIT)의 Sachs 등에 의해 특허가 출원되었다²⁹⁾. 이 기술은 간접 세라믹 잉크젯 인쇄 공정을 사용하나, 분말 베드를 사용하기 때문에 분말 기반 기술로 분류된다. 액상의 유기 결합제 용액이 프린터 헤드를 통해 분사되어 분말 층 표면에 선택적으로 세라믹 입자들을 결합시킨다. 이러한 과정을 층층이 반복함으로써 유기 결합제로 결합된 3차원 세라믹 구조물이 제작되고 소결과정을 거쳐 최종 제품이 완성된다. 따라서 후처리 소결 과정에 의해 제거되는 유기 결합제의 양에 따라 제품의 수축율도 변화하게 된다. 세라믹 제조에 3DP 방법을 적용한 것은 1990 년대에 분말 재료로 알루미늄 및 탄화규소 입자를 사용하고 결합제로 콜로이드 실리카를 사용한 것이다³⁰⁾. 또한, 3DP 기술을 이용하여 HA 및 제3인산칼슘

(TCP:Tricalcium Phosphate) 등의 생체 적합성 세라믹을 골 대체용 스캐폴드로 인쇄하였다^{31,32}. 이는 이 기술이 해상도 및 표면 마무리의 정밀도가 상대적으로 덜 요구되는 고-다공성 구조의 인공 보철물 제작이 용이하기 때문에 조직공학 및 의공학 분야에서 활발한 연구가 진행되는 것을 알 수 있다.

2.2. 선택적 레이저 소결 기술(SLS; Selective Laser Sintering)(그림 7)

SLS 기술은 1986년 및 1994년 Deckard에 의해 특허가 출원되었다⁴. 이 기술은 고출력 레이저 빔을 분말 베드에 선택적으로 조사하고, 레이저 빔의 고온에 소결된 입자들이 층층이 적층되어 3차원 구조물을 제작하는 기술이다. 원래 금속 프로토타입의 주조용 왁스 모델을 만드는 데 사용되었고, 아크릴로 니트릴 부타디엔 스티렌과 같은 저융점/저연화점의 고분자 분말을 시작으로 광범위한 분말 재료가 연구되어 왔고, 그 후 금속 및 고용

점 재료들 사용되기 시작하였다^{33,34}. 초기의 SLS 기술 기반 세라믹 3D 프린팅 과정은 고용점 알루미늄 분말에 저융점 제2인산암모늄(Ammonium Phosphate) 및 붕소 산화물이 첨가된 혼합 세라믹 분말을 사용하였다. 이는 레이저빔으로는 세라믹 분말 소결이 충분하지 않기 때문에 2차적인 저융점 유기/무기 결합제를 추가하여 불완전 소결을 보완하기 위함이다^{35,36}. SLS 공정이 완료된 후, 유기 결합제는 고온 소성에 의해 제거되고 최종 세라믹 제품이 완성된다. 이 때, 유기 결합제로 인한 산화가 성능을 방지하기 위해 SLS 공정 및 후처리 소성 과정은 불활성 분위기(예: N₂, Ar)이 유지되어야 한다. 이에 반하여, 무기 결합제는 소성에 의해 제거 될 수 없으므로 최종 산물에 그대로 남아 있거나 모체 분말과 반응하여 2 차상을 형성하기도 한다. SLS 기술은 다공성 구조 제작이 용이하기 때문에 조직공학 및 의공학 분야에서의 스캐폴드 제작에 많은 연구가 진행되었고 점차 대중화 되어가고 있다. 특히, 생체적합성 고용점 세라믹-저융점

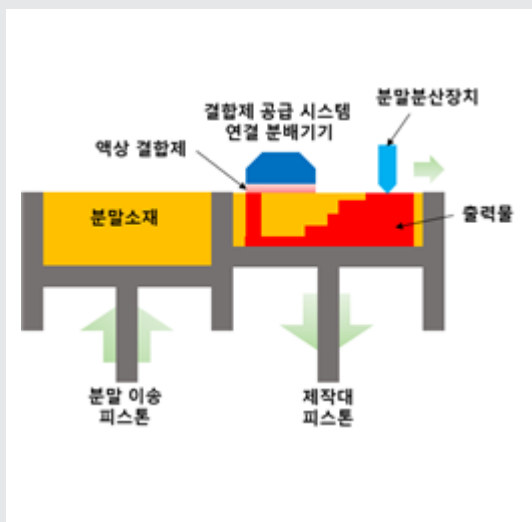


그림 6. 3DP 3D 프린팅 기술 모식도

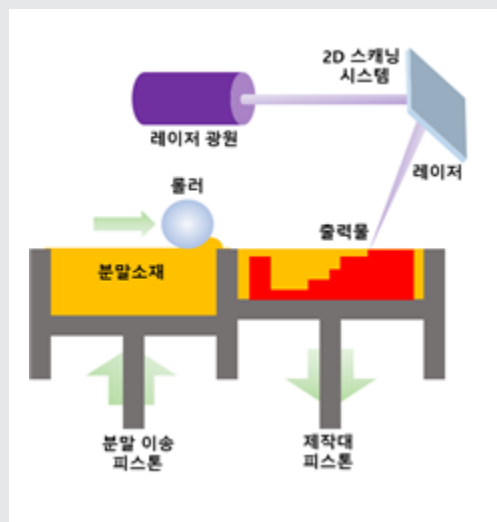


그림 7. SLS 3D 프린팅 모식도

고분자의 복합체 제작이 가능하여 HA-PC, HA-PEEK 등으로 구성된 복합 골 임플란트 개발 연구 등이 있고, 이외에도 HA-인산염계 유리 및 HA-물라이트 등의 고용점 세라믹-저융점 생체활성 유리 복합 스캐폴드 개발 연구 등이 진행되었다^{37,38,39}. 이렇게 광범위한 재료 조합을 SLS 기술과 함께 사용할 수 있으므로 기능성 및 구조적 세라믹 제조에 다양하게 적용이 가능하다.

2.3. 선택적 레이저 용해 기술(SLM; Selective Laser Melting)

SLM 기술은 1996년 Meiners에 의해 특허 출원이 이루어졌다⁴⁰. SLS 기술과 거의 동일한 방식으로 진행되지만, 에너지 밀도가 훨씬 높은 레이저 빔 조사에 의해 분말의 완전 용융으로 3차원 구조물을 제작하기 때문에 저융점의 추가 분말이 필요 없다. 이 기술은 특히 금속 성형을 위해 개발된 기술로서 우주항공 산업의 맞춤형 경량 부품 제작에 주로 사용되고 있다. 세라믹용 SLM 기술은 금속용 SLM 기술보다 훨씬 어려워, 세라믹 성형 분야에서 많은 개발이 이루어지지 않았다. 이는 레이저 빔에 대한 변수가 많이 존재하는데, 불충분한 에너지의 레이저 조사로 인하여 balling 효과(미용해된 세라믹 입자가 용해된 매트릭스 사이에 존재하는 현상)가 발생하게 되고, 과도한 에너지 조사로 인한 분말의 튕 현상이 발생하기 때문이다⁴¹. 또한, 짧은 시간 내에 레이저로 세라믹 분말을 용해시켜야하기 때문에 금속 분말에 비하여 세라믹 분말 내에서 온도 구배가 커지게 되고 급격한 가열 및 냉각에 의해 열충격이 발생하므로, 결국 제작된 제품의 균열 및 변형이 발생할 가능성이 높다⁴². 따라서 세라믹용 SLM 기술은 아직 많은 연구개발이 이루어져야 하고, 무결함 고정밀도의 완벽한 세라믹 제품 제작에는 추가적인 많은 노력이 필요할 것으로 판단된다.

3. 벌크소재 기반 기술

3.1. 개체 접합 조형 기술(LOM; Laminated Object Manufacturing)

LOM 기술은 1984년 Kunieda에 의해 처음 소개되었다⁴³. 이 기술은 원래 종이, 플라스틱 및 금속 부품을 생산하기 위해 개발된 기술로서, 일반적으로 슬라이스된 디지털 모델에 따라 얇은 재료 시트를 단면으로 레이저 절단하고 접착(가열 및 기계적 압축)하는 과정을 통하여 사전 코팅된 하나의 가공 시트를 다른 시트 위에 순차적으로 접착함으로써 3차원 구조물을 제작하는 기술이다. 세라믹 관련 LOM 기술은 테이프 캐스팅 알루미늄과 지르코니아 그린 시트를 기반으로 1994년 처음 소개되었다⁴⁴. 유기물 결합제가 첨가된 세라믹 시트를 작업 플랫폼으로 연속 롤링하면서 절단-적층 과정을 수행하여 3차원 구조물을 제작하고 결합제 제거 및 고온 소결 후, 고밀도의 3차원 세라믹 제품을 얻을 수 있다. 이 기술의 장점은 제조공정에서 열충격이 발생하지 않아 왜곡과 변형이 적다는 것이고, 단점으로는 층간 박리, 계면 간 기공 형성 및 이방성 등이 있다. 특히, 이러한 형태의 기술은 구형의 구조체 표면을 처리에 많은 제약이 있다. 따라서 이 기술은 복잡한 형상의 세라믹 제품 제작보다는 덜 복잡한 단순 구조의 큰 치수의 세라믹 제품 생산에 더 적합하다고 볼 수 있다.

3.2. 용융적층 모델링 기술(FDM; Fused Deposition Modeling)(그림 8)

FDM 기술은 가장 일반적으로 사용되는 3D 인쇄 기술 중 하나로서, Crump 등이 1989년 특허를 출원하였다³. 현재 프린팅 과정의 단순성, 다양한 장치 크기, 사용 편의성, 및 기기와 재료의 저렴한 비용 등으로 인하여 모든 유형의 3D 프린팅 기술 중에서 가장 많이 사용되고 있다. FDM 기술은 필라멘트 재료를 용점 바로 위의 온도에서 이동 노즐로 연속적으로 공급하여 용해된 재료가

임상가를 위한 특집 3

노즐을 통해 쉽게 압출되어 기판 뒤에 2차원 분할 이미지를 층층이 프린팅하는 방식으로 3차원 구조물을 제작하는 기술이다. FDM 3D 프린팅 소재로는 아크릴로나이트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 폴리카보네이트(PC), 폴리아미드(PA) 및 폴리락트산(PLA)을 포함한 열가소성 고분자가 가장 많이 사용되고 있다. 이 기술은 제품의 지지대까지 같이 출력해야 하고, 제품의 수직 치수 분해능은 층간 레이어의 두께에 의해 결정되는데, 이는 소재를 압출하는 노즐의 직경에 따라 달라진다. 세라믹은 취성이 강하여 필라멘트 형태로 제작하는 것이 불가능하므로, 세라믹 입자(~ 60 vol%)를 열가소성 결합제를 첨가한 복합 필라멘트를 제조하여 사용되는데⁴⁵⁾, 결합제 제거를 위하여 후처리 소성 과정이 필요하므로, 소성 후 제품 수축 및 공극/결합이 발생한다. 과거에는 세라믹 센서 부품 제작을 위해 주로 FDM 기술이 사용되어 왔으나 최근 바이오 세라믹 스캐폴드 제조에 대한 연구도 활발하게 이루어지고 있다^{46,47)}. FDM 기술은 계단 효과(층과 층 사이의 정확도가 낮아서 압출된 재료가 계단처럼 층층

이 쌓이는 효과), 낮은 균질성 및 거친 표면 등의 현재 가지고 있는 단점들을 보완한다면 더 광범위하게 넓은 분야에서 대중적으로 사용 될 것이다.

II. 결론

세라믹 3D 프린팅 기술은 기존의 제조 방법으로는 제조할 수 없는 매우 복잡한 구조의 세라믹 부품의 제조가 가능케 함으로써 치의학 분야를 포함한 의생명 분야 뿐만 아니라 산업 전반에 걸쳐 기존 제품을 대체하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 본 종설에서도 슬러리, 분말, 그리고 벌크형태의 소재를 기반으로 3D 프린팅 기술을 분류하여 소개하였다. 슬러리 기반 세라믹 3D 프린팅 기술들 중 광중합 기반 기술(SLA 및 DLP)들은 높은 해상도로 3차원 제작이 가능하고 바람직한 기계적 성능을 갖는 표면 마무리를 보여줌으로써 제조된 제품의 완성도가 높다는 특징을 보였다. 이에 반하여 SLS 및 SLM 기술

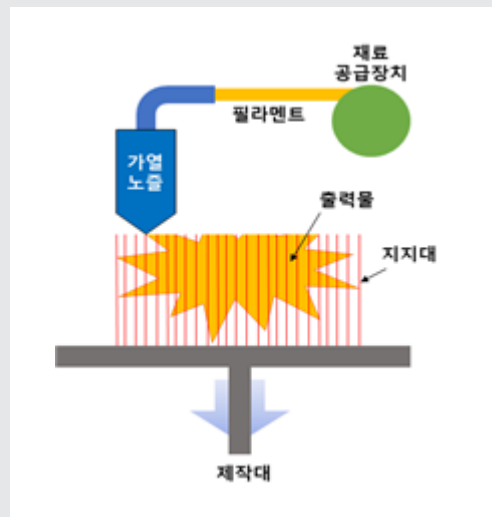


그림 8. FDM 3D 프린팅 기술 모식도

과 같은 분말 기반 3D 프린팅 기술은 세라믹보다는 고분자와 금속 재료에 더 적합한 기술로서 이와 관련된 기술 개발이 많이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 특히, 세라믹의 높은 용점과 낮은 열전도성으로 인한 레이저 가열 및 냉각 속도에 의한 열 구배와 잔류 응력의 존재가 세라믹을 분말 기반 3D 프린팅 기술에 적용하는데 많은 제한점으로 작용된다. 또한, 제작되는 제품의 크기에 따라 3D 프린팅 기술을 구분할 수 있는데, 소형 및 다공성 제품은 IJP 및 3DP 기술이 더 유리하고, DIW 및 FDM 기술은 거대 다공성 세라믹 격자 구조의 제조에 적합하다.

바이오 세라믹 스캐폴드 제작의 경우, 마이크로 단위의 정밀도, 깨끗한 표면 마무리, 우수한 기계적 강도보다는 복잡한 다공성 3차원 구조, 및 다양한 종류의 소재의 활용 가능성이 더 중요한 인자이므로 기존의 제조방식보다는 3D 프린팅 기술이 가장 적합하다고 볼 수 있다. 따라서 3D 프린팅 기술 기반 다공성 바이오 세라믹 스캐폴드 제작은 지속적인 진보가 이루어졌다. 하지만, 치과 분야에서도 임시치관재료, 스프린트, surgical guide, 교정용 모형 등 다양한 종류의 3D 프린팅 기술을 사용하고 있으나, 주로 고분자 소재를 사용하고 있고, 세라믹 보철물은 우수한 기계적 강도, 정밀도 및 정확도를 요구하기 때문에 현재는 절삭가공용 밀링 머신이 적층가공용 3D 프린팅 기기보다는 더 유용하게 많이 사용되고 있다.

세라믹 3D 프린팅 기술의 최신 경향을 살펴보면,

2018년 Porimy 3D Printing Technology사가 슬러리 기반 3D 프린팅 기술로 지르코니아 세라믹 의치를 제작하여 중국식품의약품안전처로부터 의료기기 인증을 받았고, 2019년 오스트리아 적층가공 회사인 Lithoz가 슬러리 기반의 Lithography-based Ceramic Manufacturing(LCM) 기술로 복잡한 형태의 환자맞춤형 지르코니아 세라믹 크라운, 비니어, 및 임플란트 등을 제조하였다. 또한, 하악의 손상된 부위를 복원하기 위하여 LCM 기술로 3D 프린팅된 환자맞춤형 세라믹 골수복재 개발하였는데, 높은 하중을 지속적으로 받는 외부는 지르코니아 소재로, 빠른 골형성이 필요한 내부는 생체 흡수성 재료인 β -TCP 소재로 처리는 2중 구조의 세라믹 골수복재를 3D 프린팅한 이중 구조의 세라믹 골수복재에 관한 연구가 수행되기도 하였다⁴⁸⁾.

요약하면, 세라믹 재료의 선택 범위의 확대, 가공 변수 및 후처리의 최적화 기술의 진보 등에 따라 세라믹 3D 프린팅 기술 도약이 많이 이루어졌으나, 세라믹 3D 프린팅 기술을 광범위하게 사용하기에는 아직 많은 제약이 존재한다. 세라믹 3D 프린팅 기술의 적용 범위를 넓히고 세라믹 제품의 대규모 생산을 실현하기 위해서는 다양한 3D 프린팅 소재 개발과 세라믹 소재에 적합한 3D 프린팅 공정 최적화 등이 우선적으로 이루어져야 치과 분야에서 좀 더 대중적으로 사용될 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- Kodama H. Automatic method for fabricating cubic shapes, as a three-dimensional information display method. *Journal of the Institute Electronics, Information and Communication Engineers*. 1981; J64-C:237-241.
- Hull C. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. 1986. US 4575330A.
- Crump S. Apparatus and method for creating three-dimensional objects. 1989. US 5121329A.
- Deckard C. Method and apparatus for producing parts by selective sintering. 1989. US 4863538A.
- <https://reprap.org/mediawiki/index.php?title=RepRap&oldid=186891>.
- 한국치과재료학회수협의회. 치과재료학 제7판. 군자출판사. 2015.
- Gibson I, Rosen D, Stucker B. Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing. Springer. 2014.
- Marcus HL, Beaman JJ, Barlow JW, Bourell DL. Solid freeform fabrication-powder processing. *Am Ceram Soc Bull*. 1990;69(6):1030-1031.
- Sachs E, Cima M, Cornie J. Three-dimensional printing: Rapid tooling and prototypes directly from a CAD model. *CIRP Ann-Manuf Techn*. 1990;39(1):201-204.
- Jacobs PF. Rapid prototyping & manufacturing: fundamentals of stereolithography. Society of Manufacturing Engineers. 1992.
- ISO/ASTM, 17296 Standard on Additive Manufacturing (AM) Technologies.
- Griffith ML, Halloran JW. Freeform fabrication of ceramics via stereolithography. *J Am Ceram Soc*. 1996;79(10):2601-2608.
- Chen Z, Li D, Zhou W, Wang L. Curing characteristics of ceramic stereolithography for an aqueous-based silica suspension. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: J Eng Manuf*. 2010; 224(4):641-651.
- Lombardo SJ. Minimum time heating cycles for diffusion-controlled binder removal from ceramic green bodies. *J Am Ceram Soc*. 2015;98(1):57-65.
- Gentry SP, Halloran JW. Depth and width of cured lines in photopolymerizable ceramic suspensions. *J Eur Ceram Soc*. 2013;33(10):1981-1988.
- Zimbeck W, Pope M, Rice R. Microstructures and strengths of metals and ceramics made by photopolymer-based rapid prototyping. *Solid Freeform Fabrication Symposium*. 1996. 411-418.
- Nakamoto T, Yamaguchi K. Consideration on the producing of high aspect ratio micro parts using UV sensitive photopolymer, *Micro Machine and Human Science*, 1996, Proceedings of the Seventh International Symposium. 1996. 53-58.
- He R, Liu W, Wu Z, An D, Huang M, Wu H, Jiang Q, Ji X, Wu S, Xie Z. Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP- stereolithography-based 3D printing method. *Ceram Int*. 2018;44:3412-3416.
- Schwentenwein M, Homa J. Additive manufacturing of dense alumina ceramics. *Int J Appl Ceram Tec*. 2015;12:1-7.
- Felzmann R, Gruber S, Mitteramskogler G, Tesavibul P, Boccaccini AR, Liska R, Stampfl J. Lithography-based additive manufacturing of cellular ceramic structures. *Adv Eng Mater*. 2012;14:1052-1058.
- Tesavibul P, Felzmann R, Gruber S, Liska R, Thompson I, Boccaccini AR, Stampfl J. Processing of 45S5 Bioglass® by lithography-based additive manufacturing. *Mater Lett*. 2012;74:81-84.
- Le HP. Progress and trends in ink-jet printing technology. *J Imaging Sci Techn*. 1998;42:49-62.
- Singh M, Haverinen HM, Dhagat P, Jabbour GE. Inkjet printing—process and its applications. *Adv Mater*. 2010;22673-22685.
- Peymannia M, Soleimani-Gorgani A, Ghahari M, Jalili M. The effect of different dispersants on the physical properties of nano CoAl₂O₄ ceramic ink-jet ink. *Ceram Int*. 2015;41:9115-9121.
- Cesarano J, Calvert PD. Freeforming objects with low-binder slurry. 2000. US 6027326A.
- Li JP, Habibovic P, van den Doel M, Wilson CE, de Wijn JR, van Blitterswijk CA, de Groot K. Bone ingrowth in porous titanium implants produced by 3D fiber deposition. *Biomater*. 2007;28:2810-2820.
- Miranda P, Saiz E, Gryn K, Tomsia AP. Sintering and robocasting of β -tricalcium phosphate scaffolds for orthopaedic applications. *Acta Biomater*. 2006;2:457-466.
- Martínez-Vázquez FJ, Perera FH, Miranda P, Pajares A, Guiberteau F. Improving the compressive strength of bioceramic robocast scaffolds by polymer infiltration. *Acta Biomater*. 2010;6:4361-4368.
- Sachs E, Haggerty J, Cima M, Williams P. Three-dimensional printing methods. 1993. US 6146567A.
- Sachs E, Cima M, Williams P, Brancazio D, Cornie J. Three dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly from a CAD model. *J Eng Ind*. 1992;114:481-488.
- Will J, Melcher R, Treul C, Travitzky N, Kneser U, Polykandriotis E, Horch R, Greil P. Porous ceramic bone scaffolds for vascularized bone tissue regeneration. *J Mater Sci-Mater M*. 2008;19:2781-2790.
- Ke D, Bose S. Effects of pore distribution and chemistry on physical, mechanical, and biological properties of tricalcium phosphate scaffolds by binder-jet 3D printing. *Additive Manufacturing*. 2018;22:111-117.
- Ho H, Gibson I, Cheung W. Effects of energy density on morphology and properties of selective laser sintered polycarbonate. *J Mater Process Tech*. 1999;89:204-210.
- Schmidt M, Pohle D, Rechtenwald T. Selective laser sintering of PEEK. *CIRP Ann-Manuf Techn*. 2007;56:205-208.
- Tang HH. Direct laser fusing to form ceramic parts, *Rapid Prototyping J*. 2002;8:284-289.
- Liu J, Zhang B, Yan C, Shi Y. The effect of processing parameters on characteristics of selective laser sintering dental glass-ceramic powder. *Rapid Prototyping J*. 2010;16:138-145.
- Xiao HS, Wei L, Ping HS, Qing YS, Qing SW, Yu SS, Kai L, Wen

● 참 고 문 헌 ●

GL. Selective laser sintering of aliphatic polycarbonate/hydroxyapatite composite scaffolds for medical applications. *Int J Adv Manuf Tech.* 2015; 81:15-25.

38. Lorrison J, Dalgarno K, Wood D. Processing of an apatite-mullite glass-ceramic and an hydroxyapatite/phosphate glass composite by selective laser sintering. *J Mater Sci-Mater M.* 2005;16:775-781.

39. Goodridge RD, Wood DJ, Ohtsuki C, Dalgarno KW. Biological evaluation of an apatite-mullite glass-ceramic produced via selective laser sintering. *Acta Biomater.* 2007;3:221-231.

40. Meiners W, Wissenbach K, Gasser A. Selective laser sintering at melting temperature. 2001. US6215093B1

41. Hao L, Dadbakhsh S, Seaman O, Felstead M. Selective laser melting of a stainless steel and hydroxyapatite composite for load-bearing implant development. *J Mater Process Tech.* 2009;209:5793-5801.

42. Merceles P, Kruth JP. Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid Prototyping J.* 2006;12:254-265.

43. Kunieda M, Nakagawa T. Manufacturing of laminated deep drawing dies by laser beam cutting. *Advanced Technology of Plasticity.* 1984;1:520-525

44. Griffin C, Daufenbach J, McMillin S. Desktop manufacturing: LOM vs. pressing. *Am Ceram Soc Bull.* 1994;73:109-113.

45. Khatri B, Lappe K, Habedank M, Mueller T, Megnin C, Hanemann T. Fused deposition modeling of ABS-barium titanate composites: A simple route towards tailored dielectric devices. *Polymers.* 2018;10(6):666.

46. Xu N, Ye X, Wei D, Zhong J, Chen Y, Xu G, He D. 3D artificial bones for bone repair prepared by computed tomography-guided fused deposition modeling for bone repair. *Acs Appl Mater Inter.* 2014;6:14952-14963.

47. Sa M, Nguyen B, Moriarty R, Kamalidinov T, Fisher J, Kim J. Fabrication and evaluation of 3D printed BCP scaffolds reinforced with ZrO₂ for bone tissue applications. *Biotechnol Bioeng.* 2018;115:989-999.

48. Bomze D, Schweiger J, Russmüller G, Ioannidis A. 3D-printing of high-strength and bioresorbable ceramics for dental and maxillofacial surgery applications - the LCM Process. *Ceramic Applications.* 2019;7:38-43.