

# 고효율 가시광선 경화형 3D 프린팅 기술

Rapid and Efficient Vat Photopolymerization with Visible Light

신상빈<sup>1,2</sup> · 황치원<sup>1,2</sup> · 유영창<sup>1</sup> · 이원주<sup>1</sup> · 안도원<sup>1</sup> |

Sangbin Shin · Chiwon Hwang · Youngchang Yu · Wonjoo Lee · Dowon Ahn

<sup>1</sup>Center for Advanced Specialty Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology, Ulsan 44121, Korea

<sup>2</sup>Department of Polymer Science and Engineering Pusan National University, Busan 46241, Korea

E-mail: ahndowon@kRICT.re.kr

## 1. 서론

3D 프린팅 기술의 혁신적인 발전은 미래의 생산 혁명을 유발할 수 있는 주요 기술로 손꼽히며 많은 관심을 불러일으켜 왔고, 현재는 산업 전반의 여러 분야(기계, 자동차, 항공, 의료, 시제품 제작 등)에서 빠른 속도로 받아들여지고 있다. 기존 제작 방법인 절삭 가공(subtractive manufacturing)의 경우 도구를 이용하여 재료를 깎아서 가공을 하고 원하는 제품을 얻는 반면, 새로운 제작 방식인 3D 프린팅의 경우 물질을 원하는 위치에 직접 쌓아 올리는 적층 제조(additive manufacturing) 방식을 취함으로써, 기존의 제작 방식 대비 많은 장점을 보여주고 있다. 3D 프린팅 방식은 원재료의 낭비 없이 효율적인 제작이 가능한 점, 불필요한 여러 번의 중간 공정 과정을 제거함으로써 제작 기간이 짧아지는 점의 장점 외에도 컴퓨터 디자인의 도움을 받아서 복잡한 구조물을 손쉽게 제작할 수 있다는 장점 등을 가지고 있다. 최초의 3D 프린터는 1986년 미국의 Chuck Hull에 의해서 광경화형 적층 제조방식(stereolithography, SLA)으로 개발되었고,<sup>1</sup> 이후 fused deposition modeling (FDM), selective laser sintering(SLS) 등 다양한 기법들이 개발되어 3D system, Stratasys 등의 회사를 통해서 상용화되어 왔다. 이들 중 SLA와 digital light processing(DLP) 등은 광경화형 적층 제조 방식을 이용한 3D 프린팅 기술인데, 다른 3D 프린팅 제작 방식에 비해서 높은 해상도(< 100 μm)와 출력 속도(< 5 s/layer), 저렴한 장비 가격(20만 원 내외) 등의 장점을 가지고 있어서 널리 사용되고 있다.

이러한 광경화 3D 프린팅 기술의 개발을 위해서는 효율적 광중합(photopolymerization) 전략이 선행되어야 한다. 광중합이란 광경화 레진이 특정 파장 영역 대의 광원에 노출되었을 때 reactive species를 생성하여, 이와 반응할 수 있는 단량체 또는 올리고머를 중합시키거나, 가교제의 첨가를 통해서 3차원 네트워크를 형성하는

Author

 <p><b>신상빈</b></p> <p>2015 건국대학교 응용생화학과 (학사) 2020 부산대학교 화학교육과 (석사) 2021-현재 부산대학교 고분자공학과 (박사)</p>	 <p><b>황치원</b></p> <p>2016 경남대학교 과학교육과 (학사) 2018 울산과학기술원 화학과 (석사) 2021-현재 부산대학교 고분자공학과 (박사)</p>	 <p><b>유영창</b></p> <p>2009 인하대학교 섬유신소재공학 (학사) 2014 인하대학교 섬유신소재공학 (박사) 2014-2016 University of Michigan (Post-Doc.) 2016-2020 LG화학 책임연구원 2020-현재 한국화학연구원 선임연구원</p>
 <p><b>이원주</b></p> <p>1999 경희대학교 화학공학과 (학사) 2001 경희대학교 화학공학과 (석사) 2009 University of Maryland, 재료공학과 (박사) 2010-2013 LG화학 기술연구원 차장 2013-2020 한국화학연구원 선임연구원 2021-현재 한국화학연구원 책임연구원</p>	 <p><b>안도원</b></p> <p>2007 한양대학교 분자시스템공학 (학사) 2009 한국과학기술원 생명화학공학 (석사) 2009-2012 LG화학 기술연구원 대리 2017 University of Michigan, 고분자공학 (박사) 2017-2019 삼성SDI 책임연구원 2019-2021 University of Texas at Austin 화학과 (Post-Doc.) 2021-현재 한국화학연구원 선임연구원</p>	

과정을 통칭한다.<sup>2</sup> 이러한 광중합 기술은 용매를 사용하지 않는다는 점과 함께 에너지 효율이 좋다는 장점을 가지고 있어서 코팅이나, 점·접착제, 치과용 레진 등에 이미 폭넓게 사용되고 있는 기술이다. 기존 광중합 방식에서는 높은 에너지를 가진 자외선(190 ~ 400 nm)이 주로 광원으로 사용되었는데, 이는 단량체 또는 가교제의 빠른 중합을 가능하게 하고 또한 3D 프린팅 출력 속도를 향상시킬 수 있다는 장점을 가지고 있었기 때문이다. 하지만 자외선의 높은 에너지는 중합/출력 과정에서 물질의 분해를 일으키거나, 오존발생 등을 통한 환경오염의 우려, 생체재료에의 적용이 제한적인 점 등의 문제점을 가지고 있다. 최근에는 이러한 문제점을 해결하고자 자외선보다 장파장의 빛(가시광선, 근적외선)을 사용하여도 효율적으로 광중합을 할 수 있는 여러가지 광경화 시스템이 연구되고 있다. 자외선을 장파장 영역대로 대체함에 따라서 향상된 광 침투 깊이를 통한 빠른 출력이나 생체 재료를 이용한 bioprinting, 다양한 광반응성 작용기를 보호할 수 있는 점 등의 이점을 가질 수 있다(그림 1).<sup>3</sup>

본 특집에서는 기존에 사용되어 왔던 자외선 경화 방식을 정리하고 최근에 활발히 연구되고 있는 가시광선을 이용한 경화 방식과 이를 응용한 3D 프린팅 기술에 대해 살펴보고자 한다. 우선 3D 프린팅에 사용되는 광중합 메커니즘에 대해 정리하고, 여기에 사용되는 광개시제 또는 광촉매 종류에 대해 살펴볼 것이다. 마지막으로 이러한 광개시제, 광촉매를 이용한 3D 프린팅 기술과 향후 가시광선 경화형 3D 프린팅 기술의 연구방향에 대해 전망해보고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 광중합 메커니즘

3D 프린팅을 위한 광중합으로는 자유 라디칼 중합과 양이온 중합이 혼하게 사용된다. 이중에서도 라디칼 중합은 빠른 반응속도와 개시제의 구조 제어를 통한 장파장 흡수의 용이성, 높은 저장 안정성 등의 이유로 가장 널리 사용되고

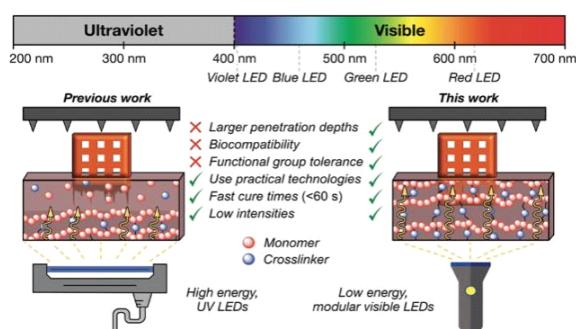


그림 1. 자외선과 가시광선을 이용한 3D 프린팅의 비교.<sup>4</sup>

있다. 음이온 중합의 경우, 빛을 흡수하여 염기를 발생시키는 화합물(photobase generator, PBG)이 약한 염기인 1, 2차 아민류 만을 생성하는 한계상 다양한 단량체의 중합에 이용되기는 어려워 3D 프린팅으로의 적용에 한계점을 보이고 있는 실정이다.<sup>5</sup>

대부분의 라디칼 광중합은 Norrish type I 광개시제를 통해서 일어난다. 단일 분자로 이루어진 type I 개시제는 빛을 흡수하여 분해되는데 이때 라디칼을 생성하여 광반응을 일으킨다(그림 2a). 이들은 빠른 중합 속도를 보여주지만, 금지된  $n \rightarrow \pi^*$  전이에 따라 발생하기 때문에 흡광도가 적고 비교적 짧은 파장대의 빛(< 420 nm)에서만 작동한다는 단점을 가지고 있다. Benzyl ketal이나 acyl phosphine oxides 등이 type I 광개시제로 흔히 사용되고 있다(그림 2b).

Norrish type II 광경화 시스템은 보통 2개의 구성요소로 이루어져 있다. 이들은 빛을 흡수하는 광촉매(photosensitizer)와 전자 전달 혹은 수소 원자 이동을 통해서 라디칼이 생성되는 공개시제(co-initiator)인데, 한 개 이상의 알킬 치환체를 가지고 있는 아민은 가장 흔하게 사용되는 공개시제이다. 아민 공개시제는 빛을 받아서 여기된 광촉매로 전자를 이동시키는데 다음 단계로 아민 공개시제로부터 광촉매로 수소 원자가 이동을 하면서 라디칼을 생성한다(그림 3a).

다양한 유기 염료들이 type II 광산화환원 촉매(photoredox catalyst, PRC)로 사용이 되고 있는데 이들은 전자 주개(electron donor, D)들이나 전자 받개(electron acceptor, A)들과 함께 사용되면서 photoinduced electron transfer(PET) 반응을 통해서 라디칼을 생성한다.<sup>13</sup> 여기에 사용되는 염료들은

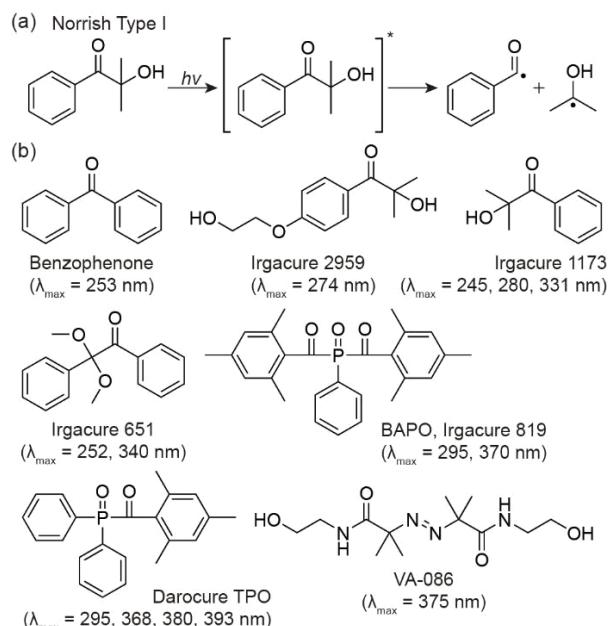


그림 2. Norrish type 광개시제: (a) 라디칼 생성 메커니즘, (b) SLA에 사용되는 자외선 광개시제의 화학적 구조 및 최대 흡수 파장.

흡광도가 높은  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이에 의해서 빛을 흡수하고, 장파장의 빛(> 500 nm)을 흡수하여 광중합을 이끌어 낸다는 장점 가지고 있다. 빛을 흡수하여 여기 상태가 된 PRC가 전자 주개와 우선적으로 반응하여 환원되었을 경우는 reductive

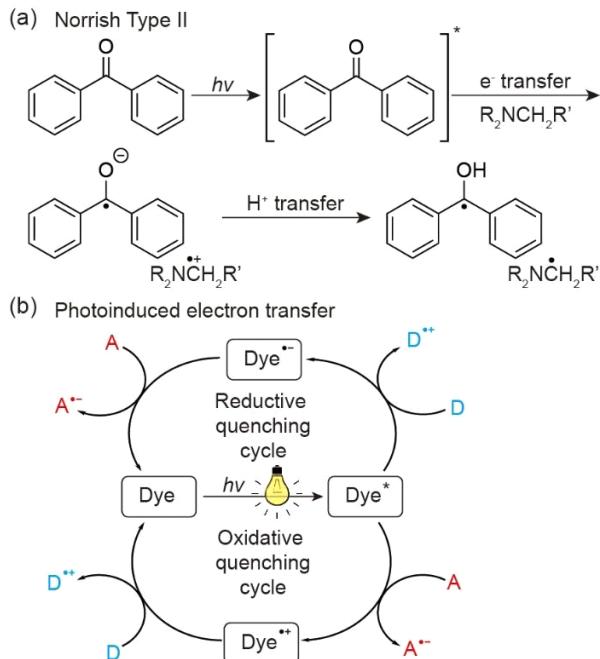


그림 3. Norrish type II 광촉매: (a) 라디칼 생성 메커니즘, (b) 염료의 photoinduced electron transfer.

quenching cycle, 전자 반개와 우선적으로 반응하여 산화되었을 경우는 oxidative quenching cycle에 따라 반응이 진행된다(그림 3b). 광촉매로 사용되는 유기 염료들은 산화·환원 반응을 거치면서 원래의 유기 염료 형태로 돌아오므로, 중합과정에서 소비되는 광개시제와는 달리 적은 양으로도 효율적인 광반응을 이끌어낼 수 있다는 장점이 있다. 주로 사용되는 PRC들은 그림 4에 정리되어 있다.

양이온 광중합은 아릴 요오도늄이나 설포늄 같은 빛을 흡수하여서 산을 발생시키는 광산발생제(photoacid generator, PAG)를 개시제로 사용하여 진행된다. 이러한 PAG들은 빛을 흡수하여 분해되면서 산을 발생시키며, 레진으로는 (메타)아크릴레이트 대신 에폭시나 vinyl ether 등이 주로 사용된다. 양이온 광중합은 라디칼 중합에 비해서 중합 속도가 느리지만, 주로 개환 반응으로 진행되어 중합 과정에서 발생하는 수축이 적고(~3%), 여러 가지 유기 염료와 함께 장파장의 빛에서도 사용될 수 있다는 장점을 가지고 있다. 최근에는 아릴 요오도늄으로 대표되는 이온성 PAG 외에도 용해도가 개선된 arylsulfonate ester나 imidosulfonates 등의 비이온성 PAG도 개발되어 사용되고 있다.<sup>5</sup>

## 2.2 3D 프린팅 용 광개시제

위에서 언급한 대로 3D 프린팅용 광중합은 주로 라디칼 또는 양이온 중합으로 진행된다. 최적화된 광중합을 위해서는 어떤 파장대의 광원을 사용할지, 또는 광원을 효율적으로

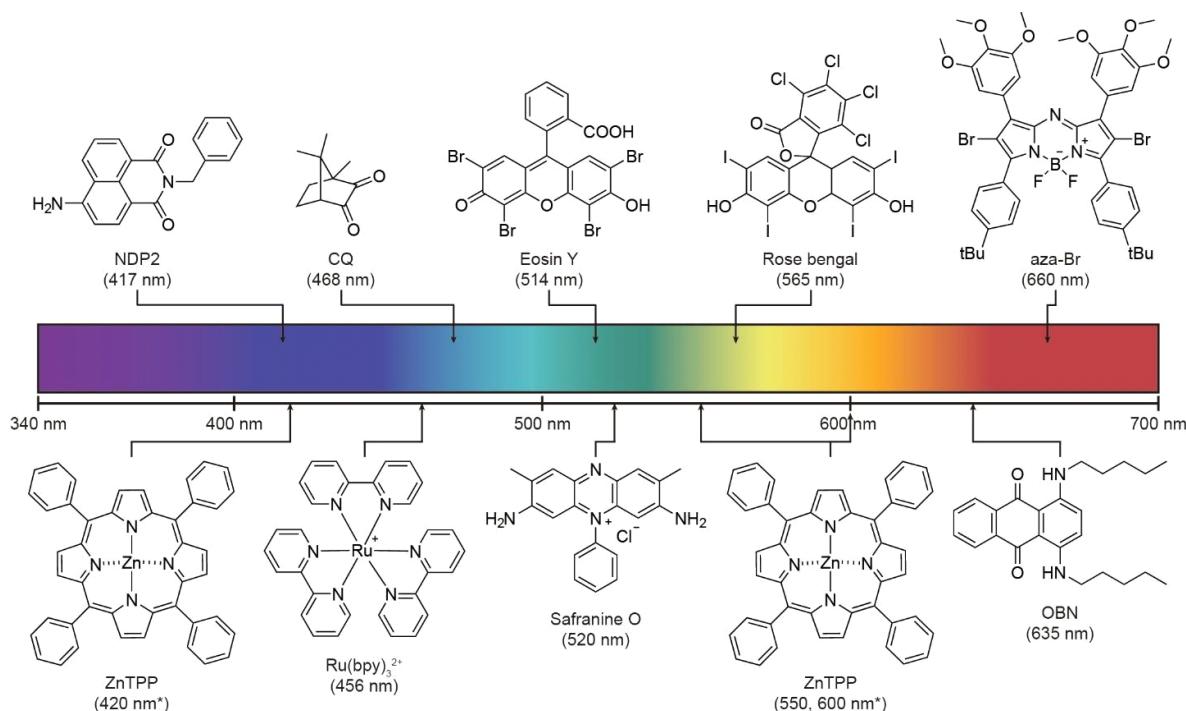


그림 4. 가시광선 광중합에 사용되는 유기염료의 대표적인 예: NDP2,<sup>6</sup> ZnTPP,<sup>3,7</sup> CQ, Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>,<sup>8</sup> Eosin Y,<sup>9</sup> Safranine O,<sup>10</sup> Rose Bengal,<sup>3</sup> OBN,<sup>11</sup> aza-Br.<sup>12</sup> ZnTPP는 여러 개의 흡수 피크를 가지고 있다.

흡수하는 적합한 광개시제나 광촉매 혹은 PAG의 사용이 중요하다. 사용하는 파장은 자외선 영역(190 ~ 400 nm)에서 가시광선 영역(400 ~ 700 nm), 더 나아가서는 근적외선 영역(700 ~ 1,000 nm)까지 다양하게 사용될 수 있다. 본 챕터에서는 광원의 파장 영역에 따른 3D 프린팅 용 광개시제 및 레진에 관해서 설명할 것이다.

### 2.2.1 자외선 광개시제

이미 많은 종류의 자외선 영역의 빛을 흡수하는 type I 광개시제가 개발되어 왔으며, 3D 프린팅에도 적용되어 왔다. 최초로 Hull에 의해 개발된 3D 프린팅에는 benzophenone (그림 2b)이 사용되었고, SLA로 사용되기 위해서 사용된 해당 개시제의 최대 흡수 파장은 253 nm였다.<sup>1</sup> Calignano 그룹은 두 가지 다른 흡수 영역대를 가지는 광개시제를 이용하여 DLP로 응용하였는데, UV 영역대의 빛을 흡수하기 위해서는 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (Irgacure 1173), near UV와 deep blue 영역대의 빛을 흡수하기 위해서는 bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide (BAPO)를 사용하여 polyethylene glycol diacrylate(PEGDA)를 이용한 3D 프린팅을 선보였다(그림 2b).<sup>14</sup>

바이오 분야의 응용을 위한 하이드로겔의 3D 프린팅을 위해서도 다양한 광개시제가 사용되었는데, Bashir 그룹에서는 SLA 방식(UV laser, 325 nm)으로 cell-encapsulated PEGDA 하이드로겔을 3D 프린팅하기 위해서 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methyl-propiophenone(Irgacure 2959)를 사용하였다(그림 2b).<sup>15</sup> Irgacure 2959외에도 2,2'-azobis[2-methyl-n-(2-hydroxyethyl) propionamide] (VA-086)은 낮은 세포 독성과 더욱 장파장의 흡수 피크(375 nm)를 가지고 있어 생체 적합성이 뛰어난 3D 프린팅 소재로 연구되었고,<sup>16</sup> 수용성 광개시제인 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (Irgacure 651)(그림 2b) 등도 다양한 형상을 가진 scaffolds를 만들기 위해 3D 프린팅으로 사용되었다.<sup>17</sup>

또 다른 범용 UV 감응 광개시제인 diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide(Darocure TPO) 역시 SLA 방식의 3D 프린팅에 사용되었다. Darocure TPO는 자외선 광개시제로 개발되었지만, 420 nm까지 흡수 피크가 존재하기 때문에 400 nm 이상의 가시광선 영역의 빛으로도 라디칼을 발생시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. Lee 그룹에서는 이를 이용하여 pentaerythritol tetraacrylate(PETA)와 1,6-hexanediol diacrylate(HDA)의 혼합물을 3D 프린팅하였다.<sup>18</sup> Darocure TPO는 가시광선 영역에서 흡광도가 적고 투명하다는 장점을 가지고 있어 3D 프린팅을 통해서 투명한 레진을 출력할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 기존에는 하이드로겔을 포함한 물성이 약하고 연한 재료들만 출력할 수 있었던 것에 비해서, 물성이 강하고 투명한 물체를 출력할

수 있다는 점은 큰 장점이다. 이외에도 Advincola 그룹에서는 SLA 방식으로 cellulose nanocrystal(CNC)를 포함한 최초의 composite을 3D 프린팅하였는데, 이를 위해 lithium phenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinate(LAP) 광개시제와 405 nm의 레이저 광원이 사용되었다.<sup>19</sup>

### 2.2.2 가시광선 광개시제

가시광선 경화를 이용한 3D 프린팅 기술은 최근 몇 년간 특히 많은 관심을 받아왔다. 높은 에너지를 갖는 자외선을 가시광선으로 대체할 경우, 열발생량이 적고, 친환경적이며 오존을 발생하지 않는다는 점에 더해, 세포 등의 바이오 소재에 대한 유해성이 적어 바이오 응용에 적합하다는 장점을 가지고 있다.<sup>20</sup> 그럼에도 해당 연구분야는 아직 연구 초기의 단계로 산업적인 응용에 이르기까지 많은 연구 개발이 필요하다.

Lalevee 그룹에서는 다양한 치환기를 가지고 있는 naphthalimide 유도체를 합성하여 가시광선 중합을 위한 PRC로 사용하였다. 전자 반개 역할을 하는 요오도늄 염과 전자 주개 역할을 하는 아민 혹은 N-vinylcarbazole(NVK) 공개시제가 함께 사용이 되었을 때, 이 광중합 시스템은 385, 395, 405, 455, 그리고 470 nm의 다양한 파장대에서 효율적으로 라디칼과 양이온을 발생시키는 것이 확인되었다. 이들의 광중합 속도는 type II 광개시제인 CQ/amine이나 type I 광개시제인 BAPO 보다 빨랐고, 에폭시의 양이온 중합과 아크릴의 라디칼 중합을 효과적으로 개시하였다. 이러한 광중합 시스템은 405 nm의 프로젝터에서 TEGDMA/tricyclodecane dimethanol diacrylate를 레진으로 사용하여 3D 프린팅하는 기술로 보고되었다.<sup>6</sup> 동일 연구팀에서는 zinc tetraphenylporphyrin (ZnTPP)를 요오도늄 염과 함께 사용하여 더욱 장파장의 광원(405, 455, 477, 530 nm)에서도 효율적으로 에폭시의 양이온 광중합이 가능함으로 보였고, 이러한 광중합 시스템을 이용해 405 nm 광원에서 3D 프린팅이 가능함도 검증되었다(그림 5a).<sup>7</sup>

생체 적합성이 뛰어난 eosin Y는 Kim 그룹에 의해서 3D 바이오 프린팅에 적용되었다.<sup>9</sup> 이 그룹에서는 최초로 cell-laden hydrogel을 3D 프린팅하였는데, gelatin methacryloyl(GelMA)를 포함한 레진을 사용하여 SLA 방식으로 출력을 하였다. 프린팅을 위해서는 전 가시광선 영역대의 빛(400 ~ 700 nm)을 방출하는 상용화된 프로젝트 빔을 사용하였다(그림 5b). Zhang 그룹에서는 최근에 metal complex인 tris(2,2'-bipyridyl)dichloro-ruthenium(II)(Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>)를 가시광선 광촉매로 사용하여 3D 프린팅을 선보였다.<sup>8</sup> 이들은 스마트폰의 카메라 빛을 이용한 DLP 시스템을 선보였는데, 이러한 시스템을 통해서도 PEGDA나 GelMA를 경화시켜서 하이드로겔을 프린팅할 수 있음을 보였다(그림 5c).

대부분의 type I 광개시제는 짧은 파장의 자외선 영역의

빛(< 405 nm)을 흡수하지만, 소수의 type I 개시제는 가시광선 영역의 빛을 흡수하는 것으로 알려져 있다. Titanocene 계열의 광개시제(Irgacure 784)는 최대 560 nm까지의 빛을 흡수할 수가 있는데, 이는 CQ/아민 공개시제와 함께 가시광선 3D 프린팅에 사용되었다. Fang 그룹에서는 이를 광개시제와 OLED 광원을 이용하여서 대면적 출력이 가능한 3D 프린팅 시스템을 개발하였다.<sup>21</sup>

Page 그룹에서는 PRC와 전자 주개 및 전자 받개를 이용한 가시광선 중합과 이를 가시광선 3D 프린팅에 응용하는 연구를 진행하였다. 유기 염료로는 mesityl-functionalized boron-dipyrrromethene(BODIPY)를 사용하고 이를 요오도늄 염과 보레이트 공개시제와 함께 사용하였다. 이때 사용된 유기 염료는 광중합 과정에서 소모가 되는 것이 아니라 촉매로 작용을 하여 산화와 환원 과정을 거쳐서 원래의

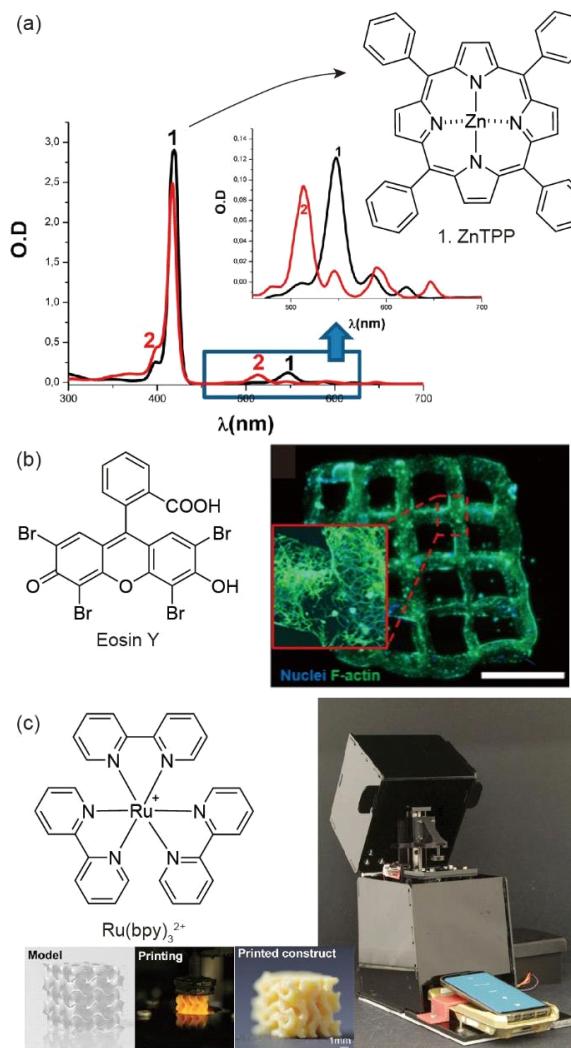


그림 5. 가시광선 3D 프린팅과 광개시제: (a) ZnTPP의 흡수 파장영역과 이를 이용한 3D 프린팅,<sup>7</sup> (b) Eosin Y를 사용한 SLA 3D 프린팅과 출력물인 cell-laden hydrogel,<sup>9</sup> (c) Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>를 이용한 3D 프린팅. 스마트폰의 카메라 빛을 이용한 프린터의 구조 및 출력물.<sup>8</sup>

상태로 돌아오기 때문에, 0.1 mol%의 소량만으로도 빠른 광중합을 이끌어낼 수 있었다. 530 nm의 green light이 3D 프린팅에 사용되어서, octet-truss lattice 구조 등의 복잡한 구조물을 출력할 수 있음을 보였다(그림 6a).<sup>12</sup>

같은 그룹에서는 다양한 가시광선 파장(405, 455, 530, 620 nm)을 흡수하는 3성분 광개시 시스템을 개발하여 3D 프린팅에 적용하였다(그림 6b).<sup>3</sup> 전자 주개 및 전자 받개와 함께 PRC로는 5,7-diido-3-butoxy-6-fluorone(H-Nu470), rose bengal, ZnTPP가 사용되었고, 각각 blue(455 nm),

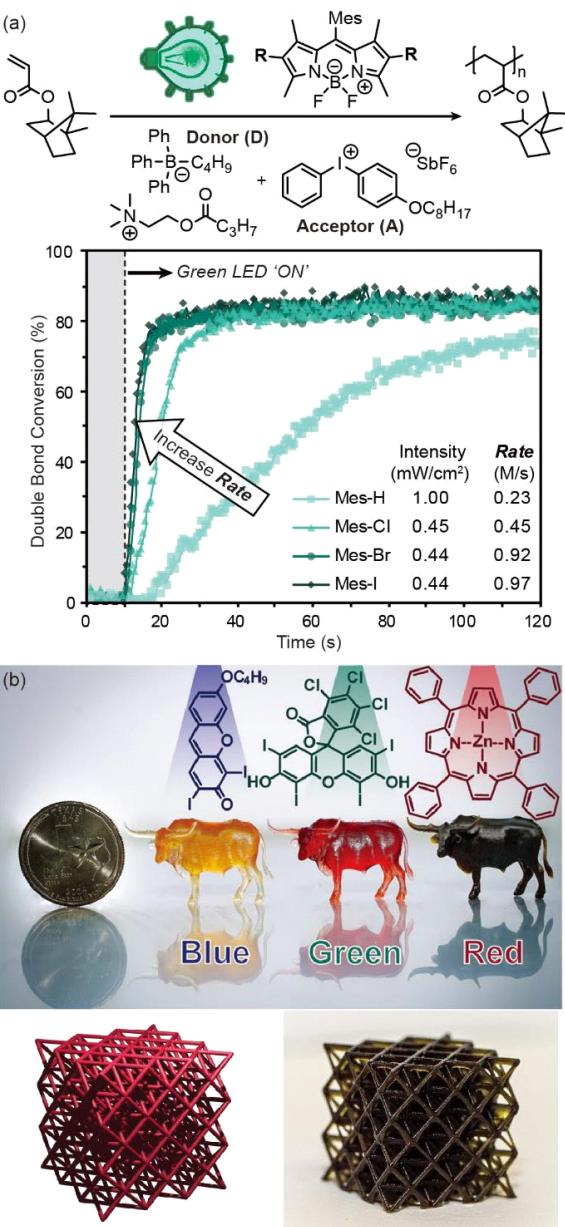


그림 6. 가시광선 3D 프린팅을 위한 광중합 시스템과 출력물: (a) BODIPY 염료와 공개시제들을 통한 아크릴 레진의 광중합 및 광조사 시간에 따른 중합 conversion,<sup>12</sup> (b) 가시광선 3D 프린팅에 사용된 PRC들. 왼쪽은 출력물의 컴퓨터 디자인 이미지, 오른쪽은 실제 출력물.<sup>3</sup>

green(530 nm), red(620 nm) 영역대의 빛에서 효율적으로 광중합 됨을 보였다. 통상적으로 0.5 wt%가 사용되는 자외선 광개시제인 BAPO에 비해서 적은 양인 0.1 ~ 0.3 wt%의 PRC만이 사용되었지만, 이들은 기존 자외선 3D 프린팅과 비슷한 출력 속도와 동등한 수준의 해상도를 갖는 복잡한 구조체를 출력할 수 있음을 보였다. 위 연구에서 드러난 단점 중에 하나는 PRC의 낮은 산소 저항성이다. 여기 상태에서의 PRC는 삼중향(triplet) 산소와 반응하여 일중향(singlet) 산소를 발생시키면서 자신들은 quenching 되는데, 이러한 과정이 광중합의 효율을 크게 떨어트린다. 또한 중합 과정에서 propagating radical이 산소와 만나서 peroxy radical을 생성하고 추가적인 중합을 억제하게 되는데, 이러한 문제를 해결하기 위해서 질소나 아르곤 등의 비활성 기체를 넣어주어 산소가 제거된 환경을 만들어 주어야 했다. 하지만 최근의 연구에서는 multifunctional thiol을 첨가제로 넣어서 산소 저항성 문제 없이 red(620 nm) 영역대의 빛에서 효율적인 3D 프린팅이 가능한 시스템을 개발하여 보고하였다.<sup>22</sup>

### 2.3 기능성 3D 프린팅

Reversible addition-fragmentation chain-transfer(RAFT) 중합은 중합 후에도 trithiocarbonate 등 RAFT agent의 reactivation을 통해서 post-printing transformation이 가능하다는 점 때문에 3D 프린팅에도 활발하게 적용되었다. Jin 그룹에서는 최초의 가시광선을 이용한 photo-RAFT 중합을 405 nm 광원을 이용하여서 3D 프린팅에 접목하였다. Trithiocarbonate 기반의 iniferter를 사용하여서 PEGDA를 출력하였는데, RAFT 중합의 특성상 광조사 시간이 길다(> 8 분/layer)는 단점을 보여주었다.<sup>23</sup> 하지만 프린팅 후에 출력물의 표면에 기능성 관능기를 조절하여 부착시킬 수 있다는 것을 보였다. Boyer 그룹에서는 erythrosine B를 광촉매로 이용한 PET-RAFT 중합 시스템을 통해서 중합 속도를 향상시켰는데, 525 nm 광원 조사 시 layer 당 광 조사 시간을 20 ~ 30초로 줄일 수 있었고, 출력물의 post-modification을 통해서 4D 프린팅으로써 적용 가능성을 보였다.<sup>24</sup> 같은 그룹에서는 BAPO나 TPO등 상용화된 type I 광개시제를 RAFT 중합 시스템에 접목시켜서 출력 속도 및 해상도를 높이는 연구도 진행하였는데, 중합에 사용된 RAFT agent를 reactivation 시켜서 자가 치유가 가능한 기능성 3D 프린팅 제품을 출력 가능하게 함을 보였다(그림 7a).<sup>25</sup>

두 가지 다른 파장의 광원을 이용하여 3D 프린팅의 출력 속도를 높이는 연구도 보고가 되었다. Scott 연구팀에서는 bis[2-(o-chlorophenyl)-4,5-diphenylimidazole] (*o*-Cl-H ABI)를 photoinhibitor로 CQ/아민 광중합 시스템에 적용하였다. 365 nm의 자외선 영역대의 파장을 조사하였을 때는 *o*-Cl-HABI가 lophyl radical을 생성하여 중합을 억제하지만, 470

nm의 가시광선 영역의 빛을 조사하였을 때는 HABI가 빛을 흡수하지 않아서 CQ/아민의 광중합을 방해하지 못했다. 이를 통해서 광중합을 선택적으로 제어할 수 있게 되었으며, 이는 3D 프린팅에서 layer 단위로 경화를 해야만 하는 기존의 한계를 넘어, 연속적인 경화가 가능하게 구현하여 출력 속도를 비약적으로 향상시키는데 기여하였다(그림 7b).<sup>26</sup>

### 3. 결론

본 특집에서는 가시광선 광중합을 위한 여러 가지 광개시제와 광중합 시스템에 대해서 알아보았다. 기존 자외선을

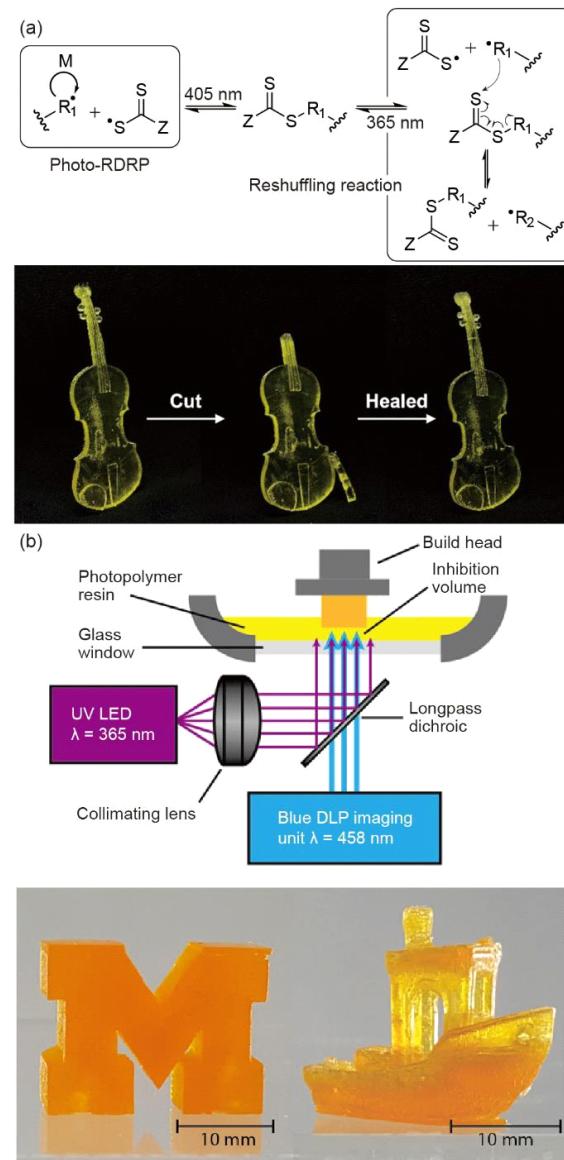


그림 7. 가시광선을 이용한 기능성 3D 프린팅; (a) Photo-reversible deactivation radical polymerization (photo-RDRP)와 reshuffling 반응 및 이를 이용한 3D 프린팅 출력물의 치유,<sup>25</sup> (b) Photoinhibitor와 photoinitiator를 사용한 continuous 3D printing의 도식 및 출력물.<sup>26</sup>

기반으로 한 광중합 시스템에서 점차 장파장의 빛을 흡수하여 가시광선에서도 효율적으로 중합을 이끌어낼 수 있는 여러가지 광촉매들과 광중합 시스템들이 개발되었다. 또한 이들은 가시광선을 기반으로 한 3D 프린팅 기술의 개발에 접목되었다.

본 특집에서 소개된 기술들은 최근에 특히 각광받고 있는 연구 분야로 기술의 성숙을 위해서는 많은 부분에서 연구 및 발전이 이루어져야 한다. 첫째로는, 좀 더 효율적인 가시광선 경화 시스템의 개발이 필요하다. 자외선 경화는 보통 한 종류의 광개시제를 사용함으로써 사용이 간편하고 중합 속도가 빠른 반면에, 가시광선 경화는 보통 2종 이상의 광촉매와 공개시제가 함께 사용되고 중합 속도도 느리다. 광촉매에서 흔히 발생하는 산소 저항성의 문제나 경화 후에 레진에 잔존해 있는 공개시제들이 발생시킬 수 있는 여러가지 문제점들을 개선시킬 수 있는 효율적인 가시광선 경화 시스템이 개발되어야 하고, 이들이 3D 프린팅 기술에 접목되어야 할 것이다. 두번째 보완이 되어야 할 부분은 가시광선 경화 레진의 저장 안정성이다. 자외선 경화 레진의 경우 자외선 차단 필름을 이용하여 어느 정도의 자외선 차단이 가능한데 반하여, 가시광선의 차단은 쉽지 않은 실정이다. 가시광선 경화 레진의 저장 안정성 확보에 대한 연구는 흔치 않은데, 조금 더 실용적인 응용을 위해서는 이에 관한 연구가 선행되어야 할 것이다. 마지막으로 3D 프린팅 소재는 가교제를 이용하여 만드는 열경화성 고분자이다. 이러한 물질은 분해하는데 많은 에너지가 필요하고 재활용이 불가능하다는 문제점을 가지고 있다. 이를 해결하기 위해서는 환경 친화적 소재를 이용한 3D 프린팅이나 기능성 관능기가 도입되어 분해/재가공이 가능한 3D 프린팅 기술의 개발이 시급하다. 두 가지 이상의 광원을 이용한 파장 선택성 광화학의 발전이 이를 위한 하나의 대안이 될 수 있을 것이다.

가시광선 경화를 이용한 3D 프린팅 기술은 빠른 속도로 진행되고 있는 만큼 많은 부분에서 연구할 여지가 있고, 다양한 분야로의 접목이 가능하다. 본 특집에서 소개된 가시광선 3D 프린팅 기술의 발전을 통해서 산업과 수 많은 응용분야에서 유용한 새로운 많은 기술들이 개발되기를 기대해 본다.

## 감사의 글

본 특집은 한국화학연구원 기본 사업(SS2341-10)의 지원을 받아 작성되었다.

## 참고문헌

- C. W. Hull, U. S. Patent, Appl. No. 638,905, Filed (1984).
- Y. Bao, *Macromol. Rapid Commun.*, **43**, 2200202 (2022).

- D. Ahn, L. M. Stevens, K. Zhou, and Z. A. Page, *ACS Cent. Sci.*, **6**, 1555 (2020).
- D. A. Estabrook and E. M. Sletten, *ACS Cent. Sci.*, **6**, 1482 (2020).
- N. Zivic, P. K. Kuroishi, F. Dumur, D. Gigmes, A. P. Dove, and H. Sardon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 10410 (2019).
- J. Zhang, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, D. Bardelang, D. Gigmes, J. P. Fouassier, and J. Lalevée, *Macromolecules*, **48**, 2054 (2015).
- A. Al Mousawi, C. Poriel, F. d. r., Dumur, J. Toufaily, T. Hamieh, J. P. Fouassier, and J. Lalevée, *Macromolecules*, **50**, 746 (2017).
- W. Li, M. Wang, L. S. Mille, J. A. Robledo Lara, V. Huerta, T. Uribe Velázquez, F. Cheng, H. Li, J. Gong, and T. Ching, *Adv. Mater.*, **33**, 2102153 (2021).
- Z. Wang, H. Kumar, Z. Tian, X. Jin, J. F. Holzman, F. Menard, and K. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 26859 (2018).
- B. Metral, A. Bischoff, C. Ley, A. Ibrahim, and X. Allonas, *ChemPhotoChem*, **3**, 1109 (2019).
- P. Xiao, F. Dumur, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes, and J. Lalevée, *Macromolecules*, **46**, 6744 (2013).
- A. Stafford, D. Ahn, E. K. Raulerson, K.-Y. Chung, K. Sun, D. M. Cadena, E. M. Forrister, S. R. Yost, S. T. Roberts, and Z. A. Page, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 14733 (2020).
- N. A. Romero and D. A. Nicewicz, *Chem Rev.*, **116**, 10075 (2016).
- A. Chiappone, E. Fantino, I. Roppolo, M. Lorusso, D. Manfredi, P. Fino, C. F. Pirri, and F. Calignano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 5627 (2016).
- V. Chan, P. Zorlutuna, J. H. Jeong, H. Kong, and R. Bashir, *Lab Chip*, **10**, 2062 (2010).
- P. Occhetta, R. Visone, L. Russo, L. Cipolla, M. Moretti, and M. Rasponi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **103**, 2109 (2015).
- J. Warner, P. Soman, W. Zhu, M. Tom, and S. Chen, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **2**, 1763 (2016).
- H. K. Park, M. Shin, B. Kim, J. W. Park, and H. Lee, *NPG Asia Mater.*, **10**, 82 (2018).
- N. B. Palaganas, J. D. Mangadlao, A. C. C. de Leon, J. O. Palaganas, K. D. Pangilinan, Y. J. Lee, and R. C. Advincula, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 34314 (2017).
- A. Bagheri and J. Jin, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **1**, 593 (2019).
- K. Kowsari, W. Lee, S.-S. Yoo, and N. X. Fang, *iScience*, **24**, 103372 (2021).
- D. Ahn, L. M. Stevens, K. Zhou, and Z. A. Page, *Adv. Mater.*, **33**, 2104906 (2021).
- A. Bagheri, K. E. Engel, C. W. A. Bainbridge, J. Xu, C. Boyer, and J. Jin, *Polym. Chem.*, **11**, 641 (2020).
- Z. Zhang, N. Corrigan, A. Bagheri, J. Jin, and C. Boyer, *Angew. Chem.*, **131**, 18122 (2019).
- Z. Zhang, N. Corrigan, and C. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202114111 (2022).
- M. P. De Beer, H. L. Van Der Laan, M. A. Cole, R. J. Whelan, M. A. Burns, and T. F. Scott, *Sci. Adv.*, **5**, eaau8723 (2019).