

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 8월 24일 (24.08.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/142121 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 8/1246 (2016.01) C25B 11/04 (2006.01)
H01M 8/124 (2016.01) C25D 17/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/002658
- (22) 국제출원일: 2016년 3월 16일 (16.03.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0017655 2016년 2월 16일 (16.02.2016) KR
- (71) 출원인: 한밭대학교 산학협력단 (HANBAT NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC CO-OPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 34158 대전시 유성구 동서대로 125 (덕명동), Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 김정현 (KIM, Jung Hyun); 35355 대전시 서구 도안동로 177, 101 동 404 호, Daejeon (KR). 김병준 (KIM, Byung Jun); 29156 충청북도 영동군 양강면 죽촌리 554-1 번지, Chungcheongbuk-do (KR). 임혜진 (IM, Hye Jin); 27934 충청북도 증평군 증평읍 증천리 441 번지, Chungcheongbuk-do (KR). 강서희 (KANG, Seo Hee); 17032 경기도 용인시 처인구 모현면 매산리 203-1, Gyeonggi-do (KR).

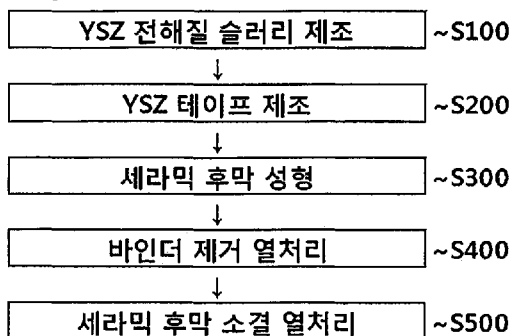
- (74) 대리인: 이한옥 (LEE, Han-Ook); 35210 대전시 서구 문예로 69 (둔산동, 오성빌딩 402 호), Daejeon (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CERAMIC THICK FILM BY USING WATER-BASED BINDER, AND MOLTEN CARBONATE FUEL CELL AND SOLID OXIDE FUEL CELL USING SAME

(54) 발명의 명칭: 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법 및 이를 이용한 용융탄산염연료전지 및 고체산화물연료전지

[도 1]



- S100 ... Prepare YSZ electrolyte slurry
S200 ... Prepare YSZ tape
S300 ... Mold ceramic thick film
S400 ... Perform thermal treatment for removing binder
S500 ... Perform thermal treatment for sintering ceramic thick film

(57) Abstract: The present invention relates to a ceramic thick film using a water-based binder, and a molten carbonate fuel cell (MCFC) and a solid oxide fuel cell (SOFC) using the same, and to a ceramic thick film using a water-based binder, and a molten carbonate fuel cell (MCFC) and a solid oxide fuel cell (SOFC) using the same, the ceramic thick film being prepared by the steps of: preparing YSZ electrolyte slurry containing the water-based binder; casting the YSZ electrolyte slurry in a tape form so as to prepare a YSZ tape; stacking the YSZ tape and molding a ceramic thick film by using a thermal pressure gauge; thermally treating the ceramic thick film at a heating rate of less than 1°C/min so as to remove a binder; and thermally treating the ceramic thick film at a heating rate of 0.5°C/min to 3°C/min so as to sinter the ceramic thick film. According to the present invention, the ceramic thick film using the water-based binder, and the molten carbonate fuel cell and the solid oxide fuel cell using the same enable a heating rate to be adjusted during a thermal treatment step for binder removal and sintering, thereby preparing the ceramic thick film using the water-based binder without the occurrence of cracks.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

**규칙 4.17 에 의한 선언서:****공개:**

- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v)) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 및 이를 이용한 용융탄산염연료전지 (MCFC) 및 고체산화물연료전지 (SOFC)에 관한 것으로, 수계 바인더를 포함하는 YSZ 전해질 슬러리를 제조하는 단계, YSZ 전해질 슬러리를 테이프 형태로 캐스팅하여 YSZ 테이프를 제조하는 단계, YSZ 테이프를 적층하여 열압력기를 이용하여 세라믹 후막을 성형하는 단계, 세라믹 후막을 1°C/min 미만의 승온 속도로 열처리하여 바인더를 제거하는 단계 및 세라믹 후막을 0.5°C/min 내지 3°C/min 이하의 승온 속도로 열처리하여 세라믹 후막을 소결하는 단계를 포함하는 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 및 이를 이용한 용융탄산염연료전지 및 고체산화물연료전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 및 이를 이용한 용융탄산염연료전지 및 고체산화물연료전지는 바인더 제거 및 소결을 위한 열처리 과정에서 승온 속도를 조절하여 균열이 발생하지 않는 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막을 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법 및 이를 이용한 용융탄산염연료전지 및 고체산화물연료전지

기술분야

- [1] 본 발명은 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법 및 이를 이용한 용융탄산염연료전지 및 고체산화물연료전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 바인더 제조 과정, 바인더 제거 및 소결을 위한 열처리 과정에서 승온 속도를 조절하여 균열이 발생하지 않는 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법 및 이를 이용한 용융탄산염연료전지 및 고체산화물연료전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 고체산화물연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, 이하 SOFC라고 한다)의 고온 안정성 확보를 위한 작동 온도의 감소 그리고 작동 온도의 감소에 따른 출력 저하를 막기 위해서 고성능 소재의 적용이 활발히 진행되고 있다. 현재 SOFC용 단위전지(unit cell)를 위한 전해질 소재로서 8YSZ(8mol% Y_2O_3 stabilized ZrO_2)와 같은 지르코니아계 전해질이 가장 널리 사용되고 있다.
- [3] 또한, 고체 전해질이기에 때문에 두께에 따라서 Ohmic저항을 최소화 시킬 수 있다. 고체 산화물 연료전지는 전해질층이 고체로 이루어져 있어 더욱 얇게 제작할 수 있는 기술을 확보 한다면 전해질층에 의한 성능 저하를 최대한으로 줄일 수 있다. 하지만 제작하는 전해질층은 우선적으로 치밀하고, 기공률은 최대한 낮아야 하며, SOFC의 작동온도 범위에서도 안정적인 특성을 유지할 수 있는 충분한 기계적 강도를 갖추어야 한다.
- [4] 용융탄산염연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, 이하 MCFC라고 한다)의 전해질은 다공성의 Ni 연료극(anode)와 NiO 공기극(cathode) 사이에 Li_2CO_3 와 K_2CO_3 의 혼합 용융탄산염 전해질을 포함하는 $LiAlO_2$ 의 세라믹 매트릭스로 구성되어 있다. 이러한 매트릭스는 MCFC의 작동 온도구간에서 안정적인 전기화학 특성 및 기계적 강도를 갖는 성형체의 조건을 만족해야 한다. 또한 탄산염의 용융에 의한 열주기에 따른 열충격 등의 온도 변화에도 매트릭스의 구조가 변화하지 않는 충분한 강도를 유지해야 한다.
- [5] 세라믹 원료를 이용한 성형체 제조에 있어서 일반적인 세라믹 성형의 경우 금형을 이용하여 제조 할 수 있으나 균일한 밀도를 갖기가 어려우며 대량생산에 문제가 있다. 이를 대체할 수 있는 방법으로는 압출 및 캐스팅 방법이 있다.
- [6] 압출공정은 100°C이상에서 휘발하기 쉽고 수용성인 고분자 유기결합제와 가소제를 사용하며 원형의 형상을 보이는 성형체를 제조하는데 있어서 유리하며, 캐스팅(Casting) 공정은 800 μ m 이하에서 매우 유효하고 그 이상의 두께에서는 압출공정이 적당한 것으로 알려져 있다.
- [7] 반면 얇은 세라믹 테이프를 제조하는데 사용하는 Tape casting 방법은 산화물

분말을 용매와 섞어 잉크와 같은 슬러리(slurry)를 만들고 캐스팅 장치를 이용해 얇은 필름을 만드는 공정이며 doctor blade 공정이라고도 명명되고 있다. 특히 Tape casting 방법은 전자기판과 다층 세라믹 커패시터를 생산하는데 주로 사용하는 세라믹 기술이며 얇고 평평한 세라믹 후막을 제조하는데 가장 좋은 방법으로 알려져 있다.

- [8] 테이프캐스팅을 이용할 경우 YSZ 전해질 지지체의 두께를 최소화할 수 있으며, 작동온도에서 요구하는 기계적 강도를 적층의 횟수를 최소한으로 조절하여 적용할 수 있다. 하지만 이런 테이프 캐스팅을 이용할 경우에는 분말과 바인더의 혼합을 하여 슬러리를 제조해야 한다. 현재는 기계적 특성이 우수한 유기 바인더를 주로 사용하고 있으나, 유기 바인더는 최종 소결체의 밀도가 낮으며 발암성 유기용매(Ketone, toluene, methyl ethyl ketone(MEK), benzene, Trichloroethylene) 사용에 따른 인체 유해성, 제조공정 상의 폭발 위험성, 가스 제거 비용에 따른 높은 공정비용 등의 문제가 있다.
- [9] 따라서 제조과정이 친환경적이며, 후처리가 용이한 고밀도 후막 지지체를 제조하기 위하여 수계 바인더를 이용한 MCFC 및 SOFC 용 세라믹 후막 개발이 필요한 실정이다.
- [10] <특허문헌>
- [11] 한국등록특허번호 제10-0958514호
- [12] 한국등록특허번호 제10-1054549호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 바인더 제조 과정, 바인더 제거 및 소결을 위한 열처리 과정에서 승온 속도를 조절하여 균열이 발생하지 않는 세라믹 후막 제조방법을 제공할 수 있다.
- [14] 또한, 유기용매 포집을 위한 냉각장치, 응축, 필터 및 시설 등의 유기 바인더 공정에서 추가로 발생하는 공정 비용을 절감하여 세라믹 후막 및 다층 후막의 원가 절감이 가능한 저비용의 MCFC 및 SOFC를 제공할 수 있다.

과제 해결 수단

- [15] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 내용에 따른 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법은 수계 바인더를 포함하는 YSZ 전해질 슬러리를 제조하는 단계, 상기 YSZ 전해질 슬러리를 테이프 형태로 캐스팅하여 YSZ 테이프를 제조하는 단계, 상기 YSZ 테이프를 적층하여 열압력기를 이용하여 세라믹 후막을 성형하는 단계, 상기 세라믹 후막을 1°C/min 미만의 승온 속도로 열처리하여 상기 바인더를 제거하는 단계 및 상기 세라믹 후막을 0.5°C/min 내지 3°C/min 이하의 승온 속도로 열처리하여 세라믹 후막을 소결하는 단계를 포함할 수 있다.
- [16] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 수계 바인더는 아크릴계, 에폭시계 및

우레탄계 바인더인 중 선택된 하나 이상일 수 있다.

- [17] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 전해질 슬러리 제조 단계는, YSZ(Y_2O_3 stabilized ZrO_2) 분말, 수계 바인더, 탈이온수, 탈포제 및 가소제를 혼합하는 전해질 슬러리 혼합 단계 및 혼합된 상기 전해질 슬러리에 두께 조절용 바인더, 탈이온수 및 탈포제를 혼합하는 두께 조절 단계를 포함할 수 있다.
- [18] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 전해질 슬러리 혼합 단계는, 상기 탈이온수, 탈포제 및 가소제를 혼합하여 볼밀을 진행하는 단계, 상기 YSZ 분말을 첨가하여 볼밀을 진행하는 단계 및 상기 수계 바인더를 첨가하여 12시간 이상 볼밀을 진행하는 단계를 포함할 수 있다.
- [19] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 두께 조절 단계는, 상기 전해질 슬러리에 탈포제 및 두께 조절용 바인더를 혼합하는 단계, 두께 조절용 바인더를 탈이온수에 희석하여 첨가하는 단계 및 상기 혼합된 슬러리를 4시간 이상 볼밀을 진행하는 단계를 포함할 수 있다.
- [20] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 YSZ 테이프 제조 단계는, 상기 제조한 YSZ 테이프를 40°C 에서 건조한 뒤, 상온에서 24시간 이상 건조할 수 있다.
- [21] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 바인더 제거 단계는, 350°C 까지 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온한 뒤 1시간 유지하여 열처리할 수 있다.
- [22] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 세라믹 후막 소결 단계는, 1200°C 까지 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하고, 1450°C 까지 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온한 뒤 3시간 유지하여 소결할 수 있다.
- [23] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 내용에 따른 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막은 상기 제조방법에 따라 제조 될 수 있다.
- [24] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 내용에 따른 고체산화물연료전지는 상기 세라믹 후막을 포함할 수 있다.
- [25] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 내용에 따른 용융탄산염연료전지는 상기 세라믹 후막을 포함할 수 있다.
- [26] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 내용에 따른 전해셀은 상기 세라믹 후막을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [27] 본 발명에 따른 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막은 발암 물질인 유기 바인더 용매를 사용하지 않아 국제 환경 협약 및 대기 보존 환경법에 대한 대응이 가능하다.
- [28] 또한, 수계 바인더를 이용하여, 유기용매 포집을 위한 냉각장치, 응축, 필터 및 시설 등의 공정 비용을 절감하여 세라믹 후막 및 다층 후막의 원가 절감이 가능하고, 수계 바인더 조성의 MCFC 및 SOFC 공정 비용 또한 절감 할 수 있다.
- [29] 또한, 수계 바인더를 이용하고, 바인더 제거 및 소결을 위한 열처리 과정에서 승온 속도를 조절하여 세라믹 후막의 균열이 발생하지 않는다.

- [30] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 후막의 제조방법을 나타내는 흐름도이다.
- [32] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질 슬러리 제조 단계를 나타내는 흐름도이다.
- [33] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 YSZ 분말 53g 대비 수계 바인더 첨가량(g)에 따른 미세조직을 나타낸 사진이다.
- [34] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 YSZ 분말 53g 대비 두께 조절용 바인더 첨가량(g)에 따른 미세조직을 나타낸 사진이다.
- [35] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 제거 단계의 열처리 조건을 나타낸 도면이다.
- [36] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 후막 소결 단계의 열처리 조건을 나타낸 도면이다.
- [37] 도 7은 바인더 제거 단계에서 1°C/min의 승온 속도로 열처리 이후의 시편 사진이다.
- [38] 도 8은 바인더 제거 단계에서 2°C/min의 승온 속도로 열처리 이후의 시편 사진이다.
- [39] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 제거 단계에서 0.5°C/min의 승온 속도로 열처리 후의 시편 사진이다.
- [40] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 제거 단계에서 0.5°C/min의 승온 속도로 열처리한 시편의 소결 진행 후 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [41] 이하, 첨부된 도를 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 내용을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 내용의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 내용을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다. 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 내용은 첨부한 도에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.
- [42] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 후막의 제조방법을 나타내는 흐름도이다. 본 발명에 따른 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법은 YSZ

전해질 슬러리 제조 단계, YSZ 테이프 제조 단계, 세라믹 후막 성형 단계, 바인더 제거 단계 및 세라믹 후막 소결 단계를 포함한다.

- [43] 본 발명에 따른 세라믹 후막은 테이프 캐스팅 방법으로 제조하여 고체산화물연료전지의 성능저하를 줄일 수 있다. 연료전지는 고체 전해질이기에 때문에 두께에 따라서 Ohmic 저항을 최소화 시킬 수 있다. 하지만 제작하는 전해질층은 우선적으로 치밀하고, 기공률은 최대한 낮아야 하며, MCFC 및 SOFC의 작동온도 범위에서도 안정을 유지할 수 있는 충분한 기계적 강도를 갖추어야 한다. 적은 양의 분말을 이용하여 가압방법을 이용하여 지지체를 형성하여 제작하기가 어렵다.
- [44] 테이프캐스팅을 이용한 YSZ 전해질 지지체의 경우, 두께를 최소화할 수 있으며, 작동온도에서 요구하는 기계적 강도를 적층의 횟수를 조절하여 적용할 수 있다. 분말과 바인더의 혼합한 최적화된 슬러리 공정을 이용하여 전해질층을 제작하여 Ohmic저항의 감소를 통해 향상된 연료전지 성능을 구현할 수 있다.
- [45] 본 발명에 따른 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막은 발암 물질인 유기 바인더 용매를 사용하지 않아 국제 환경 협약 및 대기 보존 환경법에 대한 대응이 가능하며, 또한, 수계 바인더를 이용하여, 유기용매 포집을 위한 냉각장치, 응축, 필터 및 시설 등의 공정 비용을 절감하여 세라믹 후막 및 다층 후막의 원가 절감이 가능하고, 수계 바인더 조성의 MCFC 및 SOFC 공정 비용 또한 절감 할 수 있는 장점이 있다.
- [46] 상기 수계 바인더는 아크릴계, 에폭시계 및 우레탄계 바인더인 중 선택된 하나 이상일 수 있다. 특히 아크릴계 바인더를 사용할 수 있으며, 아크릴계 바인더는 금속산화물 등 세라믹 원료분말과의 혼합성이 좋고, 분산제와 병용하면 고농도에서 안정한 슬러리를 제조할 수 있다. 또한, 수용성 폴리머이므로, 점도 안정성이 양호한 슬러리를 제조 가능하다. 더불어 무기질을 포함하지 않아 소결잔사가 없고, 성막성이 양호하여 필요한 두께로 성형이 가능하다.
- [47] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질 슬러리 제조 단계를 나타내는 흐름도이다. 상기 YSZ 전해질 슬러리 제조 단계는 수계 바인더를 포함하는 YSZ 전해질 슬러리를 제조하는 단계이다. 상기 전해질 슬러리 제조 단계는, YSZ(Y_2O_3 stabilized ZrO_2) 분말, 수계 바인더, 탈이온수, 탈포제 및 가소제를 혼합하는 전해질 슬러리 혼합 단계 및 혼합된 상기 전해질 슬러리에 두께 조절용 바인더, 탈이온수 및 탈포제를 혼합하는 두께 조절 단계를 포함할 수 있다.
- [48] 상기 전해질 슬러리는 원료분체와 바인더, 가소제 및 용제의 혼합체이다. 이 슬러리 성질은 세라믹 원료분체의 분체특성이나 혼합분산 등의 공정조건이 영향을 주고 있는데, 세라믹 후막의 특성에 영향을 끼치기 때문에 가장 중요한 공정이다.
- [49] 상기 전해질 슬러리 혼합 단계는, 상기 탈이온수, 탈포제 및 가소제를 혼합하여 불밀을 진행하는 단계, 상기 YSZ 분말을 첨가하여 불밀을 진행하는 단계 및 상기 수계 바인더를 첨가하여 12시간 이상 불밀을 진행하는 단계를 포함할 수 있다.

- [50] 상기 바인더는 세라믹 원료 분체의 입자 표면 및 입자간의 공극에 충전되어 분체입자를 결합시키기 위해 사용한다. 제조되는 YSZ 테이프를 치밀하게 만들며, 첨가량이 증감함에 따라 적층성이 증가하지만, 과량 첨가 시 소결 후 테이프가 갈라지는 현상이 나타난다.
- [51] 상기 수계 바인더를 사용하는 경우, 슬러리 점도가 유기계와 비교해서 높지 않으면 후막 성형이 불가능하다. 이에 따라 점도를 높이는 경우, 발생하는 기포를 계면활성제 등의 탈포제를 사용하여 소포함으로써 표면이 평활한 테이프를 제조할 수 있다.
- [52] 또한 가소제는 상기 슬러리의 pH를 증가시키는 역할을 한다. 상기 수계 바인더가 암모니아로 중화되어 있어 pH가 6.5이하인 분말(YSZ powder의 pH는 6임)을 사용하면 산성 물질이 암모니아와 중화반응을 일으키면서 점도를 상승시켜 슬러리 제작이 불가능해지기 때문에 단계적으로 불밀 공정을 적용한다.
- [53] 상기 전해질 슬러리 혼합에는 불밀 및 샌드밀 등이 사용되지만, 양호한 분산상태를 얻도록 지르코니아 불을 첨가하여 불밀 혼합을 사용할 수 있다. 12시간 이상의 불 밀링을 통하여 YSZ 분말과 바인더의 혼합을 진행하고, 원료 분말의 입도를 감소시킨다.
- [54] 상기 두께 조절 단계는, 상기 전해질 슬러리에 탈포제 및 두께 조절용 바인더를 혼합하는 단계, 두께 조절용 바인더를 탈이온수에 희석하여 첨가하는 단계 및 상기 혼합된 슬러리를 4시간 이상 불밀을 진행하는 단계를 포함할 수 있다.
- [55] 상기 두께 조절용 바인더는 점도를 높여 최종 시편의 두께를 증가하여 보다 낮은 적층 횟수로 원하는 두께의 전해질 지지체로 제작이 가능하다. 두께 조절용 바인더를 직접 혼합 시 뭉치는 현상이 발생하기 때문에 두께 조절용 바인더를 먼저 첨가하여 충분히 분산 시키고, 두께 조절용 바인더를 탈이온수에 희석하여 첨가 할 수 있다.
- [56] 상기 전해질 슬러리의 점도가 높을 경우 테이프의 두께 조절이 어렵고 탈포 공정이 원활하지 않게 되는 문제점이 발생 할 수 있다. 상기 전해질 슬러리의 점도가 낮을 경우 탈포 공정에서 많은 시간을 필요로 하게 되어 일정한 두께의 테이프를 제조할 수 없고 테이프의 균열 및 휨과 같은 결함의 원인이 된다.
- [57] 상기 YSZ 테이프 제조 단계는 상기 YSZ 전해질 슬러리를 테이프 형태로 캐스팅하여 YSZ 테이프를 제조하는 단계이다. 닥터 블레이드의 벽면을 따라 상기 전해질 슬러리를 투입하되, 슬러리를 한번에 넣지 않고 블레이드 테이블 길이에 맞게 나누어 투입할 수 있다. 캐스팅 후, 상기 제조한 YSZ 테이프를 40°C에서 건조한 뒤, 상온에서 24시간 이상 건조할 수 있다.
- [58] 상기 세라믹 후막 성형 단계는 상기 제조된 YSZ 테이프를 적층하여 열압력기를 이용하여 세라믹 후막을 성형하는 단계이다. 작동온도에서 요구하는 기계적 강도를 제조된 YSZ 테이프의 적층을 통하여 확보할 수 있다.
- [59] 상기 바인더 제거 단계는 상기 성형된 세라믹 후막을 1°C/min 미만의 승온

속도로 열처리하여 상기 바인더를 제거하는 단계이다. 특히, 상기 바인더 제거 단계는, 350°C 까지 0.5°C/min으로 승온한 뒤 1시간 유지하여 열처리할 수 있다.

[60] 만약 상기 바인더 제거 단계에서 승온 속도가 빠르게 된다면, 바인더의 연소과정에서 시편의 균열이 발생 하며, 이 균열은 최종적으로 소결 이후까지 유지가 된다. 결과적으로 최종적인 시편에서도 균열이 발생할 수 있다.

[61] 상기 세라믹 후막 소결 단계는 상기 세라믹 후막을 0.5°C/min 내지 3°C/min 이하의 승온 속도로 열처리하여 세라믹 후막을 소결하는 단계이다. 특히, 상기 세라믹 후막 소결 단계는, 1200°C 까지 2°C/min으로 승온하고, 1450°C까지 1°C/min으로 승온한 뒤 3시간 유지하여 소결할 수 있다.

[62] 수계 바인더를 사용하므로 성형된 후막에서 표면에 바인더 피막을 만들기 쉽기 때문에 내부 수분의 증발이 문제가 될 수 있으므로, 내부까지 균일하게 가열하기 위하여 승온 속도의 제어가 필요하다. 이에 따라 바인더 제거 단계 및 소결 시에 온도에 따른 적정 승온 속도를 제어하여 균열이 발생하지 않는 세라믹 후막을 제조할 수 있다.

[63] 본 발명에 따른 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막은 상기 제조방법에 따라 제조 될 수 있으며, 본 발명에 따른 용융탄산염연료전지, 고체산화물연료전지 및 전해셀은 상기 세라믹 후막을 포함할 수 있다.

[64] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명 과정의 세부 사항을 설명하고자 한다.

[65] 1. YSZ 전해질 슬러리 제조

[66] [표 1]

[67]

ACTUAL FORMULA(grams):		wt % (질량 퍼센트)	gram (g)
전해질 슬러리 혼합단계	YSZ(TosohTZ-8Y)	44.60	53
	수계 바인더	33.66	40
	탈포제	0.42	0.5
	가소제	0.03	0.03
	탈이온수	18.51	22
두께 조절 단계	탈포제	0.42	0.5
	두께 조절용 바인더 1	0.34	0.4
	두께 조절용 바인더 2	0.34	0.4
	탈이온수	1.68	2
Total		100	118.83

[68] YSZ 전해질 슬러리 제조는 표 1의 조성과 같이 칭량하여 제조하였다. 상기 수계 바인더는 제조되는 YSZ 테이프를 치밀하게 만들며, 첨가량이 증감함에 따라 적층성이 증가하지만, 과량 첨가 시 소결 후 테이프가 갈라지는 현상이 나타난다. 상기 두께 조절용 바인더는 슬러리의 점성을 증가 시켜, 최종 시편의 두께를 증가하여 보다 낮은 적층 횟수로 원하는 두께의 전해질 지지체로 제작이 가능하다.

[69] 도 2와 같이, 전해질 슬러리 혼합 단계에서 상기 탈이온수, 탈포제 및 가소제를 표 1의 조성에 맞게 칭량하여 볼 밀링을 실시한 다음 상기 YSZ 분말을 첨가하여 볼밀을 진행하고, 이후 상기 수계 바인더를 첨가하여 지르코니아 볼과 같이

12시간이상 불 밀링을 실시하였다.

- [70] 두께 조절 단계는 상기 전해질 슬러리에 탈포제 및 두께 조절용 바인더를 혼합하고, 두께 조절용 바인더를 탈이온수에 희석하여 첨가한 뒤 상기 혼합된 슬러리를 4시간 이상 불 밀링을 진행하였다. 두께 조절용 바인더를 직접 혼합 시 뭉치는 현상이 발생하기 때문에 두께 조절용 바인더를 먼저 첨가하여 충분히 분산 시키고, 두께 조절용 바인더를 탈이온수에 희석하여 첨가 할 수 있다.

- [71] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 YSZ 분말 53g 대비 수계 바인더 첨가량(g)에 따른 미세조직을 나타낸 사진이다. 도 3(a), (b), (c) 및 (d)는 각각 수계 바인더가 34g, 38g, 40g 및 48g 첨가하였을 때 미세조직을 확인한 사진이며, 특히 48g 첨가한 경우는 적층이 되지 않았다.

- [72] 표 2는 YSZ 분말 53g 대비 수계 바인더 첨가량(g)에 따른 시편의 특성을 확인한 결과이다.

- [73] [표 2]

[74]

수계 바인더	혼합도	점도	적층성	편칭 갈라짐	350°C 깨짐성	1450°C 깨짐성	수축률
32g	○	○	x	◎	-	-	-
34g	○	○	○	○	△	◎	60.77
38g	○	○	○	○	△	◎	-
40g	○	○	○	○	△	◎	-
42g	○	○	◎	○	◎	△	-
44g	○	○	◎	○	◎	x	-
48g	○	○	x	○	△	◎	54.73

◎: 우수 ○:양호 △:미흡 x:불량

- [75] 표 2와 같이, 수계 바인더 34 내지 40g인 경우, 1450°C 열처리 후 깨짐이 발생하지 않아 깨짐성이 양호한 것을 확인할 수 있다. 또한 도 3과 같이 40g 첨가하였을 때, 기공이 고르고 적게 분포되는 것을 알 수 있다. 48g 이상 첨가 시에는 테이프의 적층이 진행되지 않는다.

- [76] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 YSZ 분말 53g 대비 두께 조절용 바인더 첨가량(g)에 따른 미세조직을 나타낸 사진이다. 도 4(a)는 두께 조절용 바인더를 0.1g, 도 4(b)는 두께 조절용 바인더를 0.7g 첨가하였을 때 미세조직 사진이다.

- [77] 표 3은 YSZ 분말 53g 대비 두께 조절용 바인더 첨가량(g)에 따른 시편의 특성을 확인한 결과이다.

- [78] [표 3]

[79]

두께 조절용 바인더	혼합도	점도	적층성	편칭 갈라짐	350°C 깨 짐	1450°C 후	수축률
0.1g	○	x	○	◎	x	휨	59.15
0.4g	○	○	○	○	△		51.31
0.7g	○	○	○	○	△		55.92
1.3g	△	◎	○	x	△		

◎: 우수 ○:양호 △:미흡 x:불량

- [80] 표 3과 같이, 두께 조절용 바인더 0.1 내지 0.7g인 경우, 편칭 갈라짐이 없이 양호한 것을 확인할 수 있다. 또한 도 3과 0.1 내지 0.7g인 경우, 기공이 고르고 적게 분포되는 것을 알 수 있다. 1.0g 이상 첨가 시에는 편칭 성형시 테이프가

깨지는 현상이 발생하였다.

- [81] 두께 조절용 바인더는 두꺼운 테이프 제조에 도움을 주는 바인더로서, 과량 첨가 시 점도가 높아져 탈포 공정에 어려움이 있으며, 편칭 성형 시 테이프가 깨지는 문제가 있다.

[82]

[83] **2. YSZ 테이프 제조 및 세라믹 후막 성형**

- [84] 테이프 제조 및 세라믹 후막 성형은 상기 제조된 전해질 슬러리를 얇은 테이프 형태로 제작을 한 후, 적층을 실시하여 원하는 두께를 얻는 단계이다. 닥터 블레이드의 벽면을 따라 상기 전해질 슬러리를 투입하고, 테이프 캐스팅을 실시 후 40°C에서 건조하고 이후 상온에서 24시간 이상 건조한다. 이후 열압력기를 통해 적층하고, 적층을 마무리한 시편은 약 3일 정도의 자연건조를 실시하였다.

[85]

[86] **3. 바인더 제거 및 세라믹 후막 소결**

- [87] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 제거 단계의 열처리 조건을 나타낸 도면이고, 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 후막 소결 단계의 열처리 조건을 나타낸 도면이다. 자연건조가 마무리 된 시편은 열처리를 실시하는데, 열처리 조건의 경우에도 최종시편의 많은 영향을 발생 시킬 수 있다. 도 5 및 도 6과 같이, 350°C에서 모든 수계 바인더의 연소가 종료되는 시점으로, 350°C까지의 승온 속도는 분당 약 0.5°C의 속도를 유지하여 안정적인 바인더를 연소시켰다.

- [88] 도 7은 바인더 제거 단계에서 1°C/min의 승온 속도로 열처리 이후의 시편 사진이고, 도 8은 바인더 제거 단계에서 2°C/min의 승온 속도로 열처리 이후의 시편 사진이다. 승온 속도가 빠르게 된다면, 바인더의 연소과정에서 시편의 균열이 발생 하며, 이 균열은 최종적으로 1450°C까지 유지가 된다. 결과적으로 최종적인 시편에서도 균열이 발생 한 시편을 확인할 수 있다.

- [89] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 제거 단계에서 0.5°C/min의 승온 속도로 열처리 후의 시편 사진이고, 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 제거 단계에서 0.5°C/min의 승온 속도로 열처리한 시편의 소결 진행 후 사진이다.

- [90] 상기 세라믹 후막 소결 단계에서 1200°C 까지 2°C/min으로 승온하고, 1450°C까지 1°C/min으로 승온한 뒤 3시간 유지하여 소결할 수 있다. 승온 속도를 제어함으로써 균열이 발생하지 않는 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막을 제조할 수 있다.

- [91] 위와 같이, 본 발명에 따른 수계 바인더를 이용하여 세라믹 후막을 제조함으로써 유기용매 포집을 위한 냉각장치, 응축, 필터 및 시설 등의 공정 비용을 절감하여 세라믹 후막 및 다층 후막의 원가 절감이 가능하고, 수계 바인더 조성의 SOFC 공정 비용 또한 절감 할 수 있다.

- [92] 또한, 수계 바인더를 이용하고, 바인더 제거 및 소결을 위한 열처리 과정에서 승온 속도를 조절하여 세라믹 후막의 균열이 발생하지 않는다.

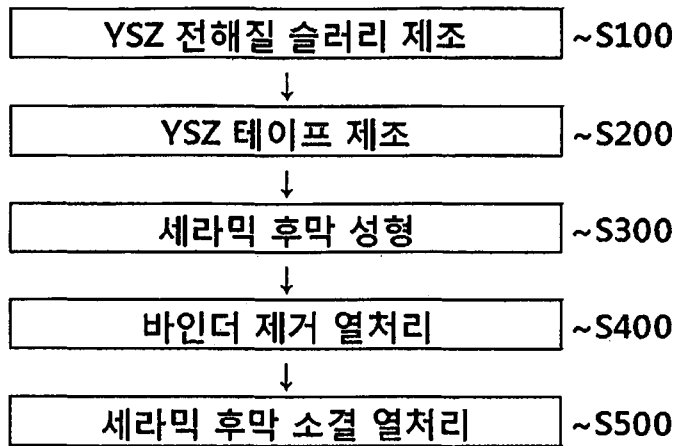
- [93] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 내용을 전술한 실시예 및 첨부된 도에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 내용을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 내용에 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

청구범위

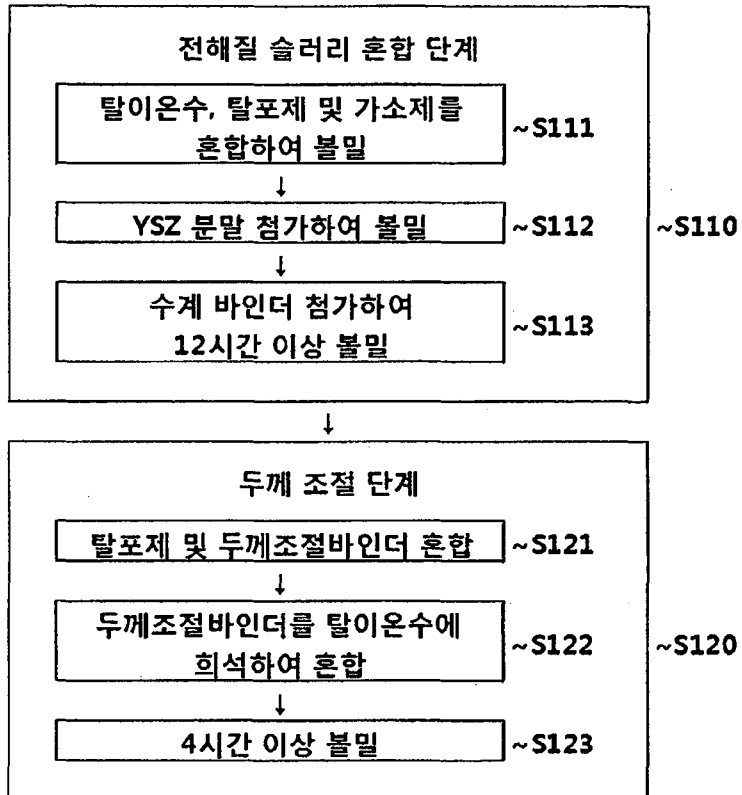
- [청구항 1] 수계 바인더를 포함하는 YSZ 전해질 슬러리를 제조하는 단계;
상기 YSZ 전해질 슬러리를 테이프 형태로 캐스팅하여 YSZ 테이프를 제조하는 단계;
상기 YSZ 테이프를 적층하여 열압력기를 이용하여 세라믹 후막을 성형하는 단계;
상기 세라믹 후막을 1°C/min 미만의 승온 속도로 열처리하여 상기 바인더를 제거하는 단계; 및
상기 세라믹 후막을 0.5°C/min 내지 3°C/min 이하의 승온 속도로 열처리하여 세라믹 후막을 소결하는 단계를 포함하는 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 수계 바인더는 아크릴계, 에폭시계 및 우레탄계 바인더인 중 선택된 하나 이상인 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 전해질 슬러리 제조 단계는,
YSZ(Y_2O_3 stabilized ZrO_2) 분말, 수계 바인더, 탈이온수, 탈포제 및 가소제를 혼합하는 전해질 슬러리 혼합 단계; 및
혼합된 상기 전해질 슬러리에 두께 조절용 바인더, 탈이온수 및 탈포제를 혼합하는 두께 조절 단계를 포함하는 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 전해질 슬러리 혼합 단계는,
상기 탈이온수, 탈포제 및 가소제를 혼합하여 불밀을 진행하는 단계;
상기 YSZ 분말을 첨가하여 불밀을 진행하는 단계; 및
상기 수계 바인더를 첨가하여 12시간 이상 불밀을 진행하는 단계를 포함하는 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법.
- [청구항 5] 제3항에 있어서, 상기 두께 조절 단계는,
상기 전해질 슬러리에 탈포제 및 두께 조절용 바인더를 혼합하는 단계;
두께 조절용 바인더를 탈이온수에 희석하여 첨가하는 단계; 및
상기 혼합된 슬러리를 4시간 이상 불밀을 진행하는 단계를 포함하는 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 YSZ 테이프 제조 단계는,
상기 제조한 YSZ 테이프를 40°C에서 건조한 뒤, 상온에서 24시간 이상 건조하는 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 바인더 제거 단계는,
350°C 까지 0.5°C/min으로 승온한 뒤 1시간 유지하여 열처리하는 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 세라믹 후막 소결 단계는,

- 1200°C 까지 2°C/min으로 승온하고, 1450°C까지 1°C/min으로 승온한 뒤 3시간 유지하여 소결하는 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막 제조방법.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 수계 바인더를 이용한 세라믹 후막.
- [청구항 10] 제9항에 따른 세라믹 후막을 포함하는 용융탄산염연료전지.
- [청구항 11] 제9항에 따른 세라믹 후막을 포함하는 고체산화물연료전지.
- [청구항 12] 제9항에 따른 세라믹 후막을 포함하는 전해셀.

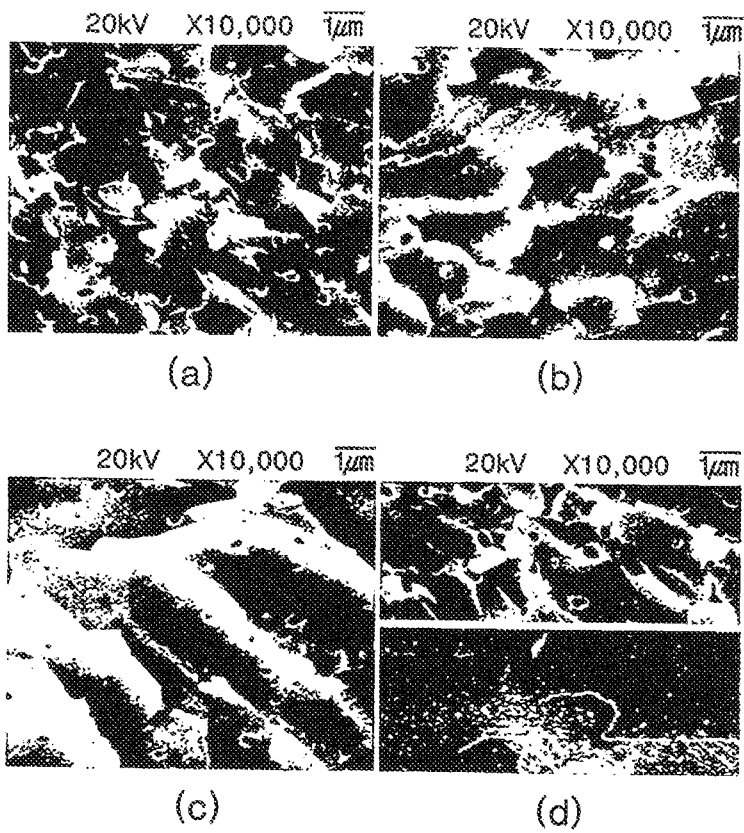
[도 1]



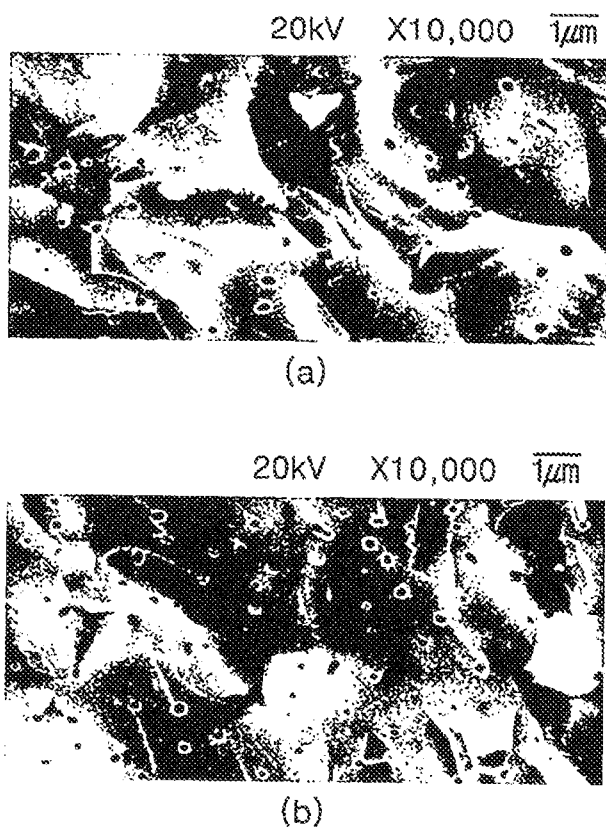
[도 2]



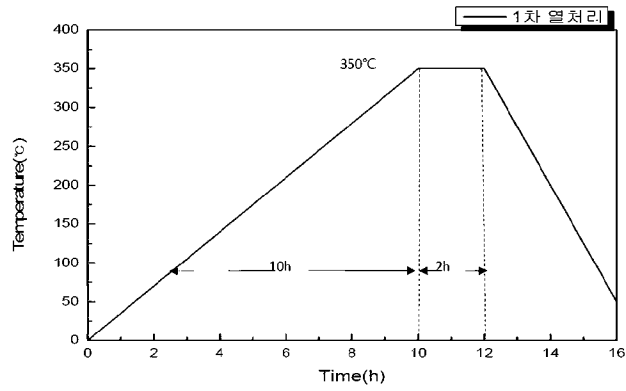
[도 3]



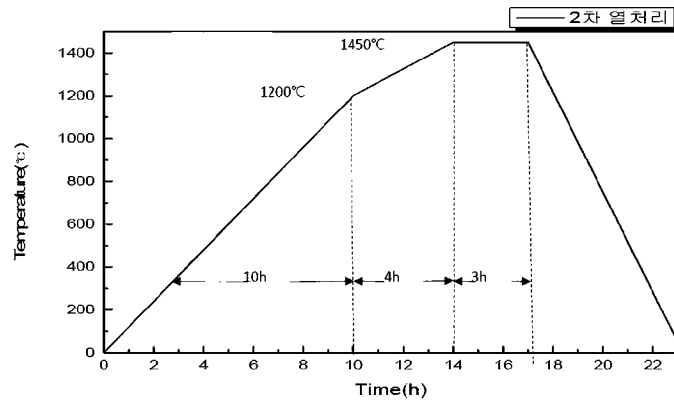
[도 4]



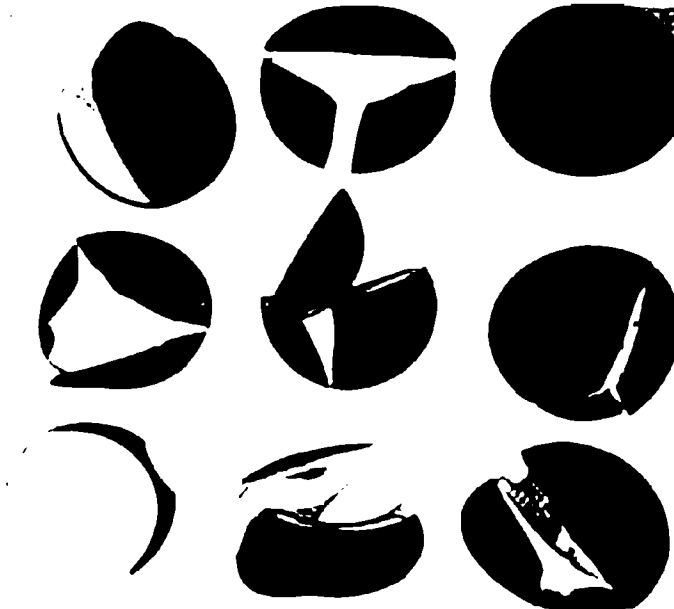
[도5]



[도6]



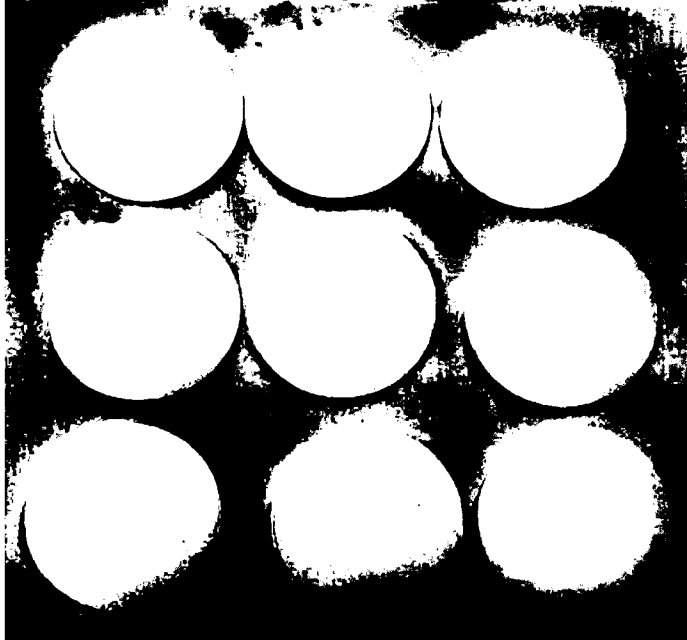
[도7]



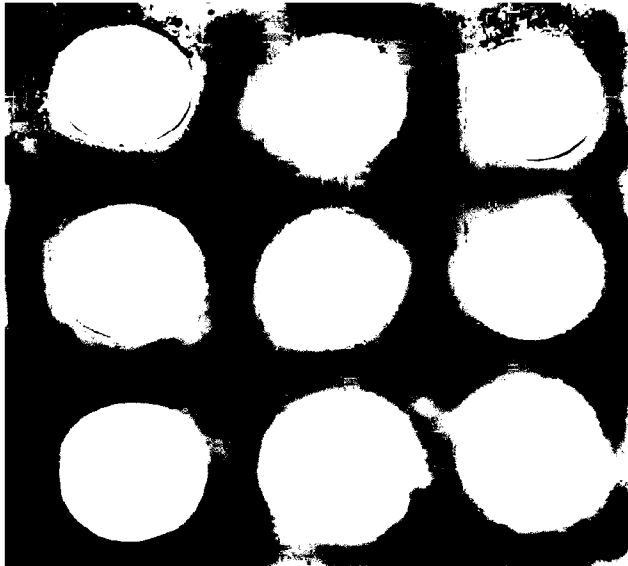
[도8]



[도9]



[도10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/002658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/1246(2016.01)i, H01M 8/124(2016.01)i, C25B 11/04(2006.01)i, C25D 17/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/1246; H01M 8/12; H01M 8/02; C04B 35/622; H01M 8/00; C01B 25/00; B82Y 30/00; H01M 4/88; C25B 11/04; C25D 17/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: aqueous binder, YSZ electrolyte slurry, binder, ceramic thick film, tape casting, heat treatment, sintering, molten carbonate fuel cell, solid oxide fuel cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-245856 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 22 October 2009 See abstract; and paragraphs [0002], [0018]-[0021], [0029], [0051], [0069], [0070], [0074], [0076], [0091], [0107], [0109], [0129]	1,2,6-12
A		3-5
A	JP 2012-028346 A (THE UNIVERSITY COURT OF THE UNIVERSITY OF ST ANDREWS) 09 February 2012 See paragraphs [0029], [0034], [0041], [0044], [0046], [0048], [0049], [0053].	1-12
A	KR 10-0958514 B1 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 17 May 2010 See paragraph [0046]; claims 10, 12; and figure 1.	1-12
A	KR 10-1054549 B1 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 04 August 2011 See paragraphs [0033], [0034], [0037], [0038]; and claim 3.	1-12
A	KR 10-2014-0070761 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION et al.) 11 June 2014 See paragraphs [0041], [0054]; claims 1, 4.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 OCTOBER 2016 (12.10.2016)

Date of mailing of the international search report

12 OCTOBER 2016 (12.10.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/002658

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-245856 A	22/10/2009	NONE	
JP 2012-028346 A	09/02/2012	AT 445239 T	15/10/2009
		AU 2002-334198 B2	26/04/2007
		CA 2464392 A1	01/05/2003
		CA 2464392 C	08/03/2011
		CN 1572041 A	26/01/2005
		CN 1572041 C	11/10/2006
		DE 60233972 D1	19/11/2009
		DK 1461839T3	18/01/2010
		EP 1461839 A2	29/09/2004
		EP 1461839 B1	07/10/2009
		ES 2333646 T3	25/02/2010
		GB 0125276 D0	12/12/2001
		JP 2005-507545 A	17/03/2005
		JP 5072169 B2	14/11/2012
		US 2004-0247970 A1	09/12/2004
		US 7569304 B2	04/08/2009
		WO 03-036746 A2	01/05/2003
		WO 2003-036746 A3	01/07/2004
KR 10-0958514 B1	17/05/2010	KR 10-2009-0061870 A	17/06/2009
KR 10-1054549 B1	04/08/2011	KR 10-2010-0108956 A	08/10/2010
KR 10-2014-0070761 A	11/06/2014	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 8/1246(2016.01)i, H01M 8/124(2016.01)i, C25B 11/04(2006.01)i, C25D 17/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 8/1246; H01M 8/12; H01M 8/02; C04B 35/622; H01M 8/00; C01B 25/00; B82Y 30/00; H01M 4/88; C25B 11/04; C25D 17/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 수계 바인더, YSZ 전해질 슬러리, 바인더, 세라믹 후막, 테이프 캐스팅, 열처리, 소결, 용융탄산염연료전지, 고체산화물연료전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2009-245856 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2009.10.22 요약; 및 단락 [0002], [0018]-[0021], [0029], [0051], [0069], [0070], [0074], [0076], [0091], [0107], [0109], [0129] 참조.	1, 2, 6-12
A		3-5
A	JP 2012-028346 A (THE UNIVERSITY COURT OF THE UNIVERSITY OF ST ANDREWS) 2012.02.09 단락 [0029], [0034], [0041], [0044], [0046], [0048], [0049], [0053] 참조.	1-12
A	KR 10-0958514 B1 (한국생산기술연구원) 2010.05.17 단락 [0046]; 청구항 10, 12; 및 도면 1 참조.	1-12
A	KR 10-1054549 B1 (한국생산기술연구원) 2011.08.04 단락 [0033], [0034], [0037], [0038]; 및 청구항 3 참조.	1-12
A	KR 10-2014-0070761 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단 등) 2014.06.11 단락 [0041], [0054]; 및 청구항 1, 4 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 10월 12일 (12.10.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 10월 12일 (12.10.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-245856 A	2009/10/22	없음	
JP 2012-028346 A	2012/02/09	AT 445239 T AU 2002-334198 B2 CA 2464392 A1 CA 2464392 C CN 1572041 A CN 1572041 C DE 60233972 D1 DK 1461839T3 EP 1461839 A2 EP 1461839 B1 ES 2333646 T3 GB 0125276 D0 JP 2005-507545 A JP 5072169 B2 US 2004-0247970 A1 US 7569304 B2 WO 03-036746 A2 WO 2003-036746 A3	2009/10/15 2007/04/26 2003/05/01 2011/03/08 2005/01/26 2006/10/11 2009/11/19 2010/01/18 2004/09/29 2009/10/07 2010/02/25 2001/12/12 2005/03/17 2012/11/14 2004/12/09 2009/08/04 2003/05/01 2004/07/01
KR 10-0958514 B1	2010/05/17	KR 10-2009-0061870 A	2009/06/17
KR 10-1054549 B1	2011/08/04	KR 10-2010-0108956 A	2010/10/08
KR 10-2014-0070761 A	2014/06/11	없음	