(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 4 월 3 일 (03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/051176 A1

(51) 국제특허분류:
H01B 3/12 (2006.01) *G01N 27/12* (2006.01)
H01B 3/10 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/007830

(22) 국제출원일: 2012 년 9 월 27 일 (27.09.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(71) 출원인: **경원산업 주식회사 (KYUNGWON INDUSTRY Co.,Ltd.)** [KR/KR]; 429-849 경기도 시흥시 희망공원로 241, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **김경원 (KIM, Kyoung-won)**; 435-040 경기도 군포시 산본동 계룡삼환 APT 839-1001, Gyeonggi-do (KR). **윤상옥 (YOON, Sang-ok)**; 210-110 강원도 강릉시 포남동 포남 2 주공 102 동 501 호, Gangwon-do (KR). **정광현 (CHYNG, Kwang-hyun)**; 407-070 인천시 계양구 서운동 임광그대가아파트 103 동 702 호, Incheon (KR). **김관수 (KIM, Kwan-soo)**; 429-450 경기도 시흥시 정왕동 진로 APT 105 동 105 호, Gyeonggi-do (KR). **강현규 (KANG, Hyun-gyu)**; 429-450 경기도 시흥시 정왕동 2316-3 번지 204 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **이훈 (LEE, Hoon)** 등; 135-080 서울시 강남구 역삼동 테헤란로 322, 서관-1309 호, Seoul (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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

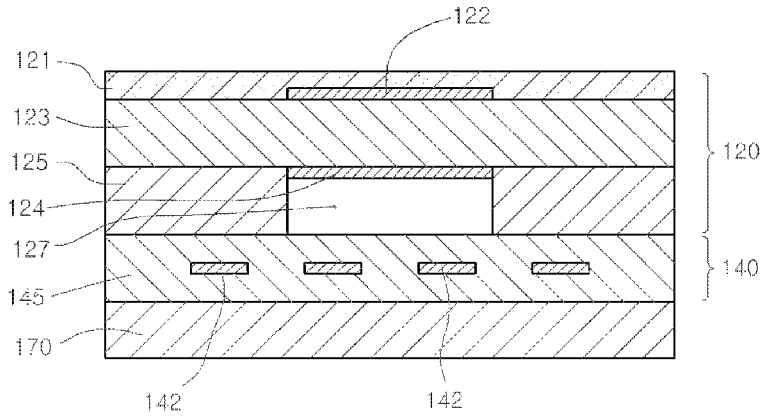
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: INSULATOR COMPOSITION FOR OXYGEN SENSOR, AND OXYGEN SENSOR USING SAME

(54) **발명의 명칭** : 산소센서용 절연체 조성물 및 이를 이용한 산소센서

[Fig. 1]



(57) **Abstract**: Disclosed is an insulator composition for an oxygen sensor having excellent airtightness and electric insulation as an insulation layer, and excellent adhesiveness to a solid electrolyte layer. The insulator composition for an oxygen sensor according to the present invention comprises magnesia, and sodium aluminosilicate glass and/or calcium aluminosilicate glass as a sintering aid.

(57) **요약서**: 본 발명에서는 절연층으로서의 기밀성과 전기 절연성이 우수하며, 고체전해질층과의 우수한 부착성을 갖는 산소센서용 절연체 조성물이 개시된다. 본 발명에 의한 산소센서용 절연체 조성물은 마그네시아와, 소결조제로서 소듐 알루미노실리케이트 유리 및 칼슘 알루미노실리케이트 유리 중 하나 이상을 포함한다.

WO 2014/051176 A1

명세서

발명의 명칭: 산소센서용 절연체 조성물 및 이를 이용한 산소센서

기술분야

[1] 본 발명은 산소센서용 절연체 조성물에 관한 것으로, 특히 절연층으로서의 기밀성과 전기 절연성이 우수하며, 고체전해질층과의 우수한 부착성을 갖는 산소센서용 절연체 조성물에 관한 것이다.

[2] 또한, 본 발명은 상기 절연체 조성물을 이용한 산소센서에 관한 것이다.

배경기술

[3] 일반적으로 자동차의 엔진은 공기와 연료의 혼합비율인 공연비에 따라 엔진의 출력, 연료 소비량 및 배기 가스량이 변하므로, 항상 최적의 공연비를 유지하도록 제어하는 것이 필요하다. 특히 이러한 효율적인 제어를 통해 에너지 절감 및 유해 배기가스의 저감이 달성된다. 이러한 공연비는 자동차의 엔진에서 배출되는 배기가스 중에 포함되어 있는 산소의 함량을 측정함으로써 얻어지는데, 이러한 측정에는 통상적으로 산소센서가 사용된다.

[4] 이러한 산소센서는 상기 배기가스 중의 산소 함량에 따라 가변되어 발생하는 내부의 양단 전압을 엔진 제어장치인 ECU(Electronic Control Unit)로 보내고 ECU에서는 산소센서로부터 전송받은 상기 전압 데이터를 기초로 엔진으로 유입되는 연료 공급량을 조절하여 공연비를 제어하게 된다.

[5] 산소센서는 튜브형 및 평판형 등 여러 종류가 있으나, 최근에는 평판형 산소센서가 많이 이용되고 있다. 평판형 산소센서는 튜브형에 비해 크기를 작게할 수 있으며 센서의 동작개시 시간을 단축시킬 수 있는 이점이 있다. 이러한 평판형 산소센서는 독일특허공개공보 제DE2907032 A1호(1980. 8. 28 공개), 국제특허출원공개공보 제WO 1998/30984호(1998. 7. 16 공개) 등에 잘 개시되어 있다.

[6] 도 1은 일반적인 평판형 산소센서의 구조를 개략적으로 도시한다.

[7] 도 1을 참조하면, 일반적인 평판형 산소센서(100)는 알루미나 등의 기판(170) 상에 센서부(120)와, 이와 전기 절연층(140)으로 연결된 히터부(140)를 포함하여 구성된다.

[8] 센서부(120)는 고체전해질층(123)을 사이에 두고 상호 대향하도록 배치된 측정전극(122) 및 기준전극(124)을 포함한다. 또한, 상기 기준전극(124)의 하부에는 (기준)대기가 흐르는 기준채널(127)을 갖는 고체전해질층(125)이 위치되며, 상기 측정전극(122)의 상단은 다공성 산화물막인 보호층(121)으로 코팅된다. 상기 고체전해질층들(123, 125)은 산소이온 전도성을 가지며 일반적으로 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia: YSZ) 조성으로 된다.

[9] 이러한 구조에서 상기 측정전극(122)은 배기가스를 대면하고 상기 기준전극(124)은 (기준)대기를 대면하므로, 이로써 상기 양 전극 간에 전위차가 발생하게 되고 이러한 전압을 검출하여 배기가스 내의 산소 함량을 검출한다.

[10] 또한, 상기 히터부(13)는 발열체, 즉 저항가열체(142)를 포함하여 상기 산소센서의 동작 가능한 온도(예를 들어, 450~900℃)로 가열함으로써 상기 센서부(120)의 작동이 신속하게 이루어지도록 한다.

[11] 한편, 상기 절연층(140)은 일반적으로 알루미나(Al_2O_3) 조성으로 된다. 그런데, 이러한 알루미나(Al_2O_3) 조성체는 고체 전해질층(125)의 안정화 지르코니아(YSZ) 조성체와의 상이한 소결거동 특성을 가져 열팽창계수 보상을 위하여 불가피하게 다공체로 형성될 수 밖에 없다. 이러한 다공성으로 인해 배기가스가 기준채널(127) 내의 기준대기로 쉽게 확산되어 이를 오염시키므로, 센서부(120)의 측정값이 불안정해지고 히터부의 손상을 야기한다는 치명적인 문제점을 갖는다.

[12] 이러한 문제점을 개선하기 위하여 상기 제WO 1998/30984호에서는 알루미나 등의 결정성 비금속 물질과 알칼리토 실리케이트 유리로 된 유리 형성 물질로 구성된 조성물을 개시한다. 이러한 조성물은 유리의 연화특성을 이용하여 압축응력에 따른 소성변형을 제어하고 기밀성이 우수한 절연층을 형성할 수 있으며, 이로써 알루미나와 안정화 지르코니아 간의 상이한 소결거동과 열팽창계수가 보상될 수 있게 된다.

[13] 그러나, 의도하는 특성의 절연층을 형성하기 위해서는 알루미나 등의 결정성 비금속 물질의 입도가 $d_{50} < 0.4\mu m$로 미세한 분말을 사용하여야 하며, 알칼리토 실리케이트 유리로 된 유리형성물질도 50wt%로 다량 사용함에 따라 절연층의 열전도도가 저하되면서 산소센서 제품 수명이 제한된다는 문제가 있다.

[14] 따라서, 환경규제의 강화로 인해 평판형 산소센서 소자의 채용이 급증하는 추세속에서 높은 신뢰성을 확보하기 위하여 상기에서 설명한 요구 조건이 모두 만족되는 새로운 절연층 조성물의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 이에, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 기밀성과 전기 절연성이 우수하며 고체전해질층과의 우수한 부착성을 갖는 산소센서용 절연체 조성물을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

[16] 이와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 관점에 의한 산소센서용 절연체 조성물은 마그네시아와, 소결조제로서 소듐 알루미노실리케이트 유리 및 칼슘 알루미노실리케이트 유리 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[17] 이때, 상기 소결조제의 함량은 절연체 조성물 총량대비 10~40wt%, 바람직하게는 10~30wt%일 수 있다.

[18] 또한, 상기 소듐 알루미노실리케이트 유리의 조성은 다음 함량의 성분들을 포함할 수 있다:

[19] Na_2O 4~6wt%

[20] Al_2O_3 2~4wt%

[21] SiO_2 90~94wt%.

[22] 또한, 상기 칼슘 알루미노실리케이트 유리의 조성은 다음 함량의 성분들을 포함할 수 있다:

[23] CaO 7~9wt%

[24] Al_2O_3 15~18wt%

[25] SiO_2 64~71wt%

[26] B_2O_3 7~9wt%.

[27] 또한, 상기 절연체 조성물의 소성온도는 1300~1500℃의 범위로 될 수 있다.

[28] 또한, 본 발명의 다른 일 관점에 의한 산소센서는 고체전해질층과, 상기 고체전해질층의 각 일면에 각각 부착되며 배기가스를 대면하는 측정전극과 대기를 대면하는 기준전극을 포함하여 상기 측정전극 및 기준전극 간의 전위차를 검출하여 산소농도를 감지하는 센서부와; 상기 센서부의 하면에 일체로 접합되고, 마그네시아와 소결조제로서 소듐 알루미노실리케이트 유리 및 칼슘 알루미노실리케이트 유리 중 하나 이상을 포함하는 절연체 조성물로 되고 상기 고체전해질층과 접합되는 절연층과, 상기 절연층 내부에 매립된 발열체를 포함하여 상기 센서부를 가열하는 히터부를 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 일반적인 평판형 산소센서의 개략구조도.

[30] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화물혼합법에 의한 제조공정 흐름도.

[31] 도 3은 본 발명의 실시예들로서 마그네시아에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말을 첨가하였을 때의 첨가비율과 소결온도에 따른 상대밀도의 변화 그래프.

[32] 도 4는 본 발명의 다른 실시예들로서 마그네시아에 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말을 첨가하였을 때의 첨가비율과 소결온도에 따른 상대밀도의 변화 그래프.

[33] 도 5는 본 발명에 따라 마그네시아에 칼슘알루미노실리케이스 유리분말이 20wt% 첨가된 조성물로 된 절연층과 안정화 지르코니아(YSZ) 조성의 고체전해질층을 적층하여 1350℃에서 동시소성한 적층물의 결정상분석(XRD, X-선 회절분석).

[34] 도 6은 도 5의 적층물의 주사전자현미경(FE-SEM) 사진.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[35] 본 발명은 전술한 평판형 산소센서(예컨대, 도 1의 "100")에 있어서 절연층(예컨대, 도 1의 "140")으로서 유효하게 사용가능한 절연체 조성물에 관한

것이다. 이를 위해서는 상기 절연체 조성물에 우수한 기밀성 및 절연저항이 요구되며, 이러한 특성을 갖기 위한 요건으로서는 95% 이상의 상대밀도와 1MΩ · cm 이상의 비저항을 가져야 한다.

[36] 이에, 본 발명자들은 산소센서용 절연체 조성물로서 마그네시아(MgO) 조성이 전술한 종래의 알루미나 조성을 대체할 수 있음을 알아냈다. 알루미나의 열전도도가 28~32W/(m*K)인데 반해, 마그네시아는 45~60W/(m*K)로서 알루미나에 비해 2배 정도 우수하다. 즉, 이러한 마그네시아 조성은 고체전해질층(예컨대, 도 1의 "125")의 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia: YSZ) 세라믹과 열팽창계수가 비슷하면서도 열전도도가 높다.

[37] 특히, 본 발명자들은 이러한 마그네시아(MgO)에 소결조제로 알칼리 알루미노실리케이트 및/또는 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말을 첨가하여 제조하는 경우, 고체전해질층과 동시 소성이 가능하고, 열전도도, 절연 및 소결 특성이 우수함을 알아냈다.

[38] 따라서, 이와 같은 본 발명에 의한 산소센서용 절연체 조성물의 조성식은 다음 식 1과 같다:

[39] (100-x)MgO + x유리분말 (식 1)

[40] 이때, x는 wt% 단위이고 상기 유리분말은 저알칼리 알루미노실리케이트 유리 분말 또는 무알칼리 알루미노실리케이트 유리 분말로 된다. 이들 분말의 입도는 1~2㎛ 범위로 됨이 바람직하다.

[41] 또한, 상기 저알칼리 알루미노실리케이트 유리 분말 조성물은 소듐 알루미노실리케이트가 될 수 있으며, 다음 성분을 포함한다. 이때, 각 wt%는 전체 저알칼리 알루미노실리케이트 유리 분말 조성물 총량 대비이다:

[42] Na_2O 4~6wt%

[43] Al_2O_3 2~4wt%

[44] SiO_2 90~94wt%.

[45] 특히, 상기 저알칼리 알루미노실리케이트 유리 분말 조성물의 성분들은 다음의 조성비를 갖는 것이 바람직하다. 이때, 각 wt%는 전체 저알칼리 알루미노실리케이트 유리 분말 조성물 총량 대비이다:

[46] Na_2O 5.3wt%

[47] Al_2O_3 3.0wt%

[48] SiO_2 91.7wt%.

[49] 또한, 상기 무알칼리 알루미노실리케이트 유리 조성물은 칼슘 알루미노실리케이트가 될 수 있으며, 다음을 포함한다. 이때, 각 wt%는 전체 무알칼리 알루미노실리케이트 유리 분말 조성물 총량 대비이다:

[50] CaO 7~9wt%

[51] Al_2O_3 15~18wt%

[52] SiO_2 64~71wt%

[53] B_2O_3 7~9wt%.

[54] 특히, 상기 무알칼리 알루미노실리케이트 유리 분말 조성물의 성분들은 다음의 조성비를 갖는 것이 바람직하다. 이때, 각 wt%는 전체 무알칼리 알루미노실리케이트 유리 분말 조성물 총량 대비이다:

[55] CaO 8.3wt%

[56] Al_2O_3 16.7wt%

[57] SiO_2 67.0wt%

[58] B_2O_3 8.0wt%.

[59] 또한, 본 발명에 의한 산소센서용 절연체 조성물은 산화물혼합법, 닥터블레이드 등의 후막인쇄법 등을 포함한 해당 분야에 공지된 여러 제조방법으로 제조될 수 있다. 특히, 도 2는 이러한 산화물혼합법에 의한 제조공정을 설명하지만, 본 발명의 제조방법은 이에 한정되는 것은 아니다.

[60] 도 2를 참조하면, 먼저 소결조제로서 상기 저알칼리 알루미노실리케이트 또는 무알칼리 알루미노실리케이트 유리를 밀링하여 1~2㎛ 정도의 입도가 되도록 분쇄한다(S202).

[61] 그리고, 이렇게 제조된 소결조제를 마그네시아(MgO)에 첨가하여 알코올을 용매로 밀링하여 혼합 및 분쇄한다(S204). 이후, 상기 분쇄된 혼합물을 건조시킨다(S206).

[62] 이후, 상기 건조된 혼합분말을 소정 압력으로 성형하고(예를 들어, 직경 15㎜ 몰드로 100MPa의 압력을 가하여 성형), 1300~1500℃의 온도에서 2시간 동안 소결한다(S208).

[63] 그리고, 이렇게 제조된 소결체는 상대밀도 측정을 통하여 소결 특성을 평가한 후, 그 양면에 은(Ag), 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd)을 포함한 해당 분야에 공지된 물질로 되는 전극 및 리드선을 부착하고 800℃에서 1시간 동안 열처리하여 산소센서용 절연체를 제조한다(S210).

[64] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예들을 첨부한 도면을 참조하며 상세히 설명한다. 다만, 본 발명이 하술하는 실시예들은 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위하여 제공되는 것이며, 본 발명은 하기 실시예들로만 한정되는 것은 아니다.

[65] 실시예 1

[66] 본 실시예 1에서는 마그네시아 90wt%에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 10wt%를 첨가하여 볼밀에서 알코올을 용매로 혼합 및 분쇄하여 건조시켰다. 이렇게 건조된 혼합분말을 지름이 15mm 원형의 금속몰드에서 100MPa의 압력으로 성형한 후, 전기로를 이용하여 1350℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[67] 제조된 소결체는 상대밀도 측정을 통하여 소결 특성을 평가하고, 양면에 은(Ag)전극과 은(Ag) 리드선을 부착하고 800℃에서 1시간 동안 열처리한 후 700℃에서 비저항 측정을 통하여 절연특성을 평가하였다.

[68] 그 결과, 상대밀도는 97.4%, 기공율은 2.6%, 비저항은 1.1Mcm로 나타났다.

[69] 실시예 2

[70] 본 실시예 2는 혼합분말 조성 및 제조공정이 실시예 1과 동일하나, 다만 소결온도만 상이하게 실시하였다. 즉, 실시예 1과 동일한 조성 및 공정으로 마그네시아 90wt%에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 10wt%를 첨가하여 혼합 및 분쇄하여 건조시킨 후, 건조된 혼합분말을 성형하였다. 다만, 이 성형체를 1400℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[71] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[72] 그 결과, 상대밀도는 98.1%, 기공율은 1.9%, 비저항은 1.4Mcm로 나타났다.

[73] 실시예 3

[74] 본 실시예 3에서는 마그네시아 80wt%에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 20wt%를 첨가하여 볼밀에서 알코올을 용매로 혼합 및 분쇄하여 건조시켰다. 건조된 혼합분말을 지름이 15mm 원형의 금속몰드에서 100MPa의 압력으로 성형한 후, 전기로를 이용하여 1350℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[75] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[76] 그 결과, 상대밀도는 99.7%, 기공율은 0.3%, 비저항은 1.8Mcm로 나타났다.

[77] 실시예 4

[78] 본 실시예 4는 혼합분말 조성 및 제조공정이 실시예 3과 동일하나, 다만 소결온도만 상이하게 실시하였다. 즉, 실시예 3과 동일한 조성 및 공정으로 마그네시아 80wt%에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 20wt%를 첨가하여 혼합 및 분쇄하여 건조시킨 후, 건조된 혼합분말을 성형하였다. 다만, 이 성형체를 1400℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[79] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[80] 그 결과, 상대밀도는 99.8%, 기공율은 0.2%, 비저항은 2.0Mcm로 나타났다.

[81] 실시예 5

[82] 본 실시예 5는 마그네시아 70wt%에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 30wt%를 첨가하여 볼밀에서 알코올을 용매로 혼합 및 분쇄하여 건조시켰다. 건조된 혼합분말을 지름이 15mm 원형의 금속몰드에서 100MPa의 압력으로 성형한 후, 전기로를 이용하여 1350℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[83] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[84] 그 결과, 상대밀도는 99.8%, 기공율은 0.2%, 비저항은 1.5Mcm로 나타났다.

[85] 실시예 6

[86] 본 실시예 6은 혼합분말 조성 및 제조공정이 실시예 5와 동일하나, 다만 소결온도만 상이하게 실시하였다. 즉, 실시예 5와 동일한 조성 및 공정으로

마그네시아 70wt%에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 30wt%를 첨가하여 혼합 및 분쇄하여 건조시킨 후, 건조된 혼합분말을 성형하였다. 다만, 이 성형체를 1400℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[87] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[88] 그 결과, 상대밀도는 99.5%, 기공율은 0.5%, 비저항은 1.1Mcm로 나타났다.

[89] 실시예 7

[90] 본 실시예 7은 마그네시아 60wt%에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 40wt%를 첨가하여 볼밀에서 알코올을 용매로 혼합 및 분쇄하여 건조시켰다. 건조된 혼합분말을 지름이 15mm 원형의 금속몰드에서 100MPa의 압력으로 성형한 후, 전기로를 이용하여 1350℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[91] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[92] 그 결과, 상대밀도는 99.8%, 기공율은 0.2%, 비저항은 1.2Mcm로 나타났다.

[93] 실시예 8

[94] 본 실시예 8은 혼합분말 조성 및 제조공정이 실시예 7과 동일하나, 다만 소결온도만 상이하게 실시하였다. 즉, 실시예 7과 동일한 조성 및 공정으로 마그네시아 60wt%에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 40wt%를 첨가하여 혼합 및 분쇄하여 건조시킨 후, 건조된 혼합분말을 성형하였다. 다만, 이 성형체를 1400℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[95] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[96] 그 결과, 상대밀도는 99.3%, 기공율은 0.7%, 비저항은 0.9Mcm로 나타났다.

[97] 실시예 9

[98] 본 실시예 9는 마그네시아 90wt%에 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 10wt%를 첨가하여 볼밀에서 알코올을 용매로 혼합 및 분쇄하여 건조시켰다. 건조된 혼합분말을 지름이 15mm 원형의 금속몰드에서 100MPa의 압력으로 성형한 후, 전기로를 이용하여 1350℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[99] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[100] 그 결과, 상대밀도는 92.5%, 기공율은 7.5%, 비저항은 0.7Mcm로 나타났다.

[101] 실시예 10

[102] 본 실시예 10은 혼합분말 조성 및 제조공정이 실시예 9와 동일하나, 다만 소결온도만 상이하게 실시하였다. 즉, 실시예 9와 동일한 조성 및 공정으로 마그네시아 90wt%에 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 10wt%를 첨가하여 혼합 및 분쇄하여 건조시킨 후, 건조된 혼합분말을 성형하였다. 다만, 이 성형체를 1400℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[103] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각

평가하였다.

[104] 그 결과, 상대밀도는 96.5%, 기공율은 3.5%, 비저항은 0.9Mcm로 나타났다.

[105] 실시예 11

[106] 본 실시예 11은 마그네시아 80wt%에 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 20wt%를 첨가하여 볼밀에서 알코올을 용매로 혼합 및 분쇄하여 건조시켰다. 건조된 혼합분말을 지름이 15mm 원형의 금속몰드에서 100MPa의 압력으로 성형한 후, 전기로를 이용하여 1350℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[107] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[108] 그 결과, 상대밀도는 95.7%, 기공율은 4.3%, 비저항은 1.0Mcm로 나타났다.

[109] 실시예 12

[110] 본 실시예 12는 혼합분말 조성 및 제조공정이 실시예 11과 동일하나, 다만 소결온도만 상이하게 실시하였다. 즉, 실시예 11과 동일한 조성 및 공정으로 마그네시아 80wt%에 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 20wt%를 첨가하여 혼합 및 분쇄하여 건조시킨 후, 건조된 혼합분말을 성형하였다. 다만, 이 성형체를 1400℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[111] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[112] 그 결과, 상대밀도는 98.6%, 기공율은 1.4%, 비저항은 1.3Mcm로 나타났다.

[113] 실시예 13

[114] 본 실시예 13은 마그네시아 70wt%에 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 30wt%를 첨가하여 볼밀에서 알코올을 용매로 혼합 및 분쇄하여 건조시켰다. 건조된 혼합분말을 지름이 15mm 원형의 금속몰드에서 100MPa의 압력으로 성형한 후, 전기로를 이용하여 1350℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[115] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[116] 그 결과, 상대밀도는 99.5%, 기공율은 0.5%, 비저항은 2.1Mcm로 나타났다.

[117] 실시예 14

[118] 본 실시예 14는 혼합분말 조성 및 제조공정이 실시예 13과 동일하나, 다만 소결온도만 상이하게 실시하였다. 즉, 실시예 13과 동일한 조성 및 공정으로 마그네시아 70wt%에 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 30wt%를 첨가하여 혼합 및 분쇄하여 건조시킨 후, 건조된 혼합분말을 성형하였다. 다만, 이 성형체를 1400℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[119] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[120] 그 결과, 상대밀도는 99.8%, 기공율은 0.2%, 비저항은 2.2Mcm로 나타났다.

[121] 실시예 15

[122] 본 실시예 15는 마그네시아 60wt%에 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말

40wt%를 첨가하여 볼밀에서 알코올을 용매로 혼합 및 분쇄하여 건조시켰다. 건조된 혼합분말을 지름이 15mm 원형의 금속몰드에서 100MPa의 압력으로 성형한 후, 전기로를 이용하여 1350℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[123] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[124] 그 결과, 상대밀도는 99.6%, 기공율은 0.4%, 비저항은 1.9Mcm로 나타났다.

[125] 실시예 16

[126] 본 실시예 16은 혼합분말 조성 및 제조공정이 실시예 15와 동일하나, 다만 소결온도만 상이하게 실시하였다. 즉, 실시예 15와 동일한 조성 및 공정으로 마그네시아 60wt%에 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 40wt%를 첨가하여 혼합 및 분쇄하여 건조시킨 후, 건조된 혼합분말을 성형하였다. 다만, 이 성형체를 1400℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[127] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[128] 그 결과, 상대밀도는 99.8%, 기공율은 0.2%, 비저항은 1.9Mcm로 나타났다.

[129] 실시예 17

[130] 본 실시예 17은 마그네시아 70wt%에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 20wt%와 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 10wt%를 첨가하여 볼밀에서 알코올을 용매로 혼합 및 분쇄하여 건조시켰다. 건조된 혼합분말을 지름이 15mm 원형의 금속몰드에서 100MPa의 압력으로 성형한 후, 전기로를 이용하여 1350℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[131] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[132] 그 결과, 상대밀도는 99.8%, 기공율은 0.2%, 비저항은 1.6Mcm로 나타났다.

[133] 실시예 18

[134] 본 실시예 18은 마그네시아 70wt%에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 15wt%와 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 15wt%를 첨가하여 볼밀에서 알코올을 용매로 혼합 및 분쇄하여 건조시켰다. 건조된 혼합분말을 지름이 15mm 원형의 금속몰드에서 100MPa의 압력으로 성형한 후, 전기로를 이용하여 1350℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[135] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[136] 그 결과, 상대밀도는 99.7%, 기공율은 0.3%, 비저항은 1.6Mcm로 나타났다.

[137] 실시예 19

[138] 본 실시예 19는 마그네시아 70wt%에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 10wt%와 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 20wt%를 첨가하여 볼밀에서 알코올을 용매로 혼합 및 분쇄하여 건조시켰다. 건조된 혼합분말을 지름이 15mm 원형의 금속몰드에서 100MPa의 압력으로 성형한 후, 전기로를 이용하여

1350℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

[139] 제조된 소결체는 실시예 1과 동일한 공정으로 소결 특성과 절연특성을 각각 평가하였다.

[140] 그 결과, 상대밀도는 99.5%, 기공율은 0.5%, 비저항은 1.8Mcm로 나타났다.

[141] 이상과 같은 실시예 1~19의 결과는 아래 표 1과 같이 정리된다:

[142] 표 1

[Table 1]

실시예	조성(wt%)			소결온도(℃)	상대밀도(%)	기공율(%)	비저항(ohmcm)
	MgO	저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말	무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말				
1	90	10	0	1350	97.4	2.6	1.1M
2	90	10	0	1400	98.1	1.9	1.4M
3	80	20	0	1350	99.7	0.3	1.8M
4	80	20	0	1400	99.8	0.2	2.0M
5	70	30	0	1350	99.8	0.2	1.5M
6	70	30	0	1400	99.5	0.5	1.1M
7	60	40	0	1350	99.8	0.2	1.2M
8	60	40	0	1400	99.3	0.7	0.9M
9	90	0	10	1350	92.5	7.5	0.7M
10	90	0	10	1400	96.5	3.5	0.9M
11	80	0	20	1350	95.7	4.3	1.0M
12	80	0	20	1400	98.6	1.4	1.3M
13	70	0	30	1350	99.5	0.5	2.1M
14	70	0	30	1400	99.8	0.2	2.2M
15	60	0	40	1350	99.6	0.4	1.9M
16	60	0	40	1400	99.8	0.2	1.9M
17	70	20	10	1350	99.8	0.2	1.6M
18	70	15	15	1350	99.7	0.3	1.6M
19	70	10	20	1350	99.5	0.5	1.8M

[143] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 마그네시아에 저알칼리

알루미노실리케이트 유리분말 및/또는 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말을 10~40wt% 첨가한 절연체 조성물을 1350℃ 또는 1400℃에서 소결하였을 때, 상대밀도는 92.5~99.8%이고 비저항은 0.7~2.2MΩ · cm로서 우수한 절연특성을 나타내었다.

[144] 일반적으로 산소센서 절연층의 우수한 기밀성과 절연저항을 위한 95%이상의 상대밀도와 1MΩ · cm 이상의 비저항을 가져야 한다. 이러한 조건은 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 및/또는 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말로 되는 유리분말의 첨가량(즉, 상기 식 1의 x)이 10~40wt% 첨가될 때 만족되며, 특히 바람직하게는 10~30wt%이다.

[145] 도 3은 본 발명의 실시예들로서 마그네시아에 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말을 첨가하였을 때의 첨가비율과 소결온도에 따른 상대밀도의 변화 그래프이다.

[146] 도 3을 참조하면, 소결온도 1350℃ 이상에서 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말은 10~40wt%에서 모두 상대밀도가 95% 이상되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 20~40wt%에서 상대밀도는 모두 비슷한 수치를 나타내나, 소결온도가 1300℃에서 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말의 비중이 높아질수록 상대밀도도 올라가나 1350℃에서는 거의 같아지다가 1400℃에서는 반대로 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말의 비중이 높아질수록 상대밀도가 낮아지는 것을 알 수 있다.

[147] 도 4는 본 발명의 다른 실시예들로서 마그네시아에 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말을 첨가하였을 때의 첨가비율과 소결온도에 따른 상대밀도의 변화 그래프이다.

[148] 도 4를 참조하면, 대체적으로 소결온도가 올라갈수록 상대밀도도 높아지며, 특히, 소결온도 1400℃에서는 10~40wt%에서 모두 상대밀도가 95% 이상되는 것을 확인할 수 있다.

[149] 또한, 산소센서로의 적용을 위하여 통상의 안정화 지르코니아(YSZ) 조성의 고체전해질층 조성물(예컨대, 도 1의 "123")과 본 발명에 의한 절연체조성물로 된 절연층(예컨대, 도 1의 "140")을 적층하고 동시소성한 후, 이들 층의 이종접합 특성을 관찰하였다.

[150] 즉, 도 5는 본 발명에 따라 마그네시아에 칼슘알루미노실리케이스 유리분말이 20wt% 첨가된 조성물로 된 절연층과 안정화 지르코니아(YSZ) 조성의 고체전해질층을 적층하여 1350℃에서 동시소성한 적층물의 결정상분석(XRD, X-선 회절분석)을 나타낸다. 도 5를 참조하면, 고체전해질 조성물은 이트리아(Y_2O_3)가 첨가된 지르코니아 결정상이며, 절연체조성물은 마그네시아(MgO) 주상 이외에 마그네시아와 유리분말이 서로 반응에 의해 형성된 포스테라이트(Mg_2SiO_4) 2차상이 생성된 것을 확인할 수 있다.

[151] 도 6은 도 5의 적층물의 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다. 도 6을 참조하면, 1350℃에서 동시소성한 결과, 본 발명에 의한 조성물로 된 절연층(B)는 YSZ

조성의 고체전해질층(A)과 박리현상(Delamination) 없이 이종접합이 매우 양호하게 되어 우수한 부착성을 가짐을 확인할 수 있다.

[152] 이상과 같이, 본 발명에 의한 절연체 조성물은 산소센서로의 적용에 있어 절연층으로서의 기밀성과 전기 절연성이 우수하며, 특히 고체전해질층과의 우수한 부착성 및 열전도도를 부여함으로써, 산소센서의 신뢰성 및 내구성을 향상시킬 수 있다.

[153] 이상, 상술된 본 발명의 구현예 및 실시예에 있어서, 조성분말의 평균입도, 분포 및 비표면적과 같은 분말특성과, 원료의 순도, 불순물 첨가량 및 열처리 조건에 따라 통상적인 오차범위 내에서 다소 변동이 있을 수 있음은 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 지극히 당연하다.

[154] 아울러 본 발명의 바람직한 구현예 및 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이며, 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가 등이 가능할 것이고, 이러한 수정, 변경, 부가 등은 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 한다. 일 예로서, 본 발명에 의한 절연체 조성물은 도 1의 산소센서에 적용될 수 있으며, 이러한 산소센서는 고체전해질층과, 상기 고체전해질층의 각 일면에 각각 부착되며 배기가스를 대면하는 측정전극과 대기를 대면하는 기준전극을 포함하여 상기 측정전극 및 기준전극 간의 전위차를 검출하여 산소농도를 감지하는 센서부와, 상기 센서부의 하면에 일체로 접합되고, 마그네시아와 소결조제로서 소듐 알루미노실리케이트 유리 및 칼슘 알루미노실리케이트 유리 중 하나 이상을 포함하는 절연체 조성물로 되고 상기 고체전해질층과 접합되는 절연층과, 상기 절연층 내부에 매립된 발열체를 포함하여 상기 센서부를 가열하는 히터부를 포함할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 산소센서용 절연체 조성물에 있어서,
마그네시아와, 소결조제로서 소듐 알루미노실리케이트 유리 및 칼슘 알루미노실리케이트 유리 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 절연체 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 소결조제의 함량은 절연체 조성물 총량대비 10~40wt%인 것을 특징으로 하는 절연체 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 소결조제의 함량은 절연체 조성물 총량대비 10~30wt%인 것을 특징으로 하는 절연체 조성물.

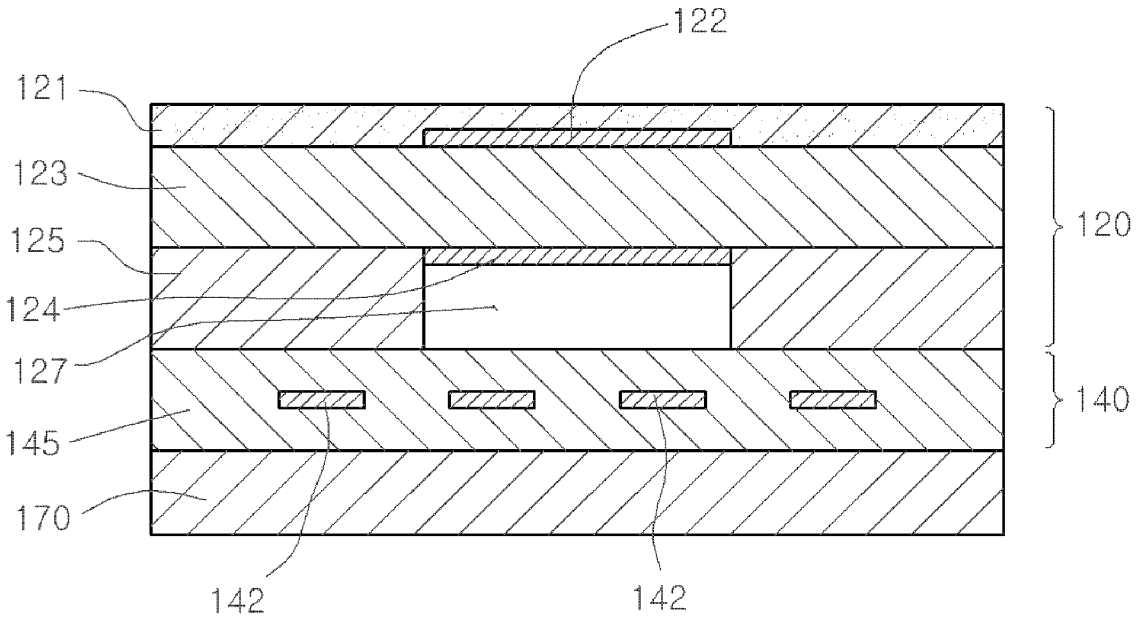
[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 소듐 알루미노실리케이트 유리의 조성은 다음 함량의 성분들을 포함하는 것을 특징으로 하는 절연체 조성물:
Na_2O 4~6wt%
Al_2O_3 2~4wt%
SiO_2 90~94wt%.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 칼슘 알루미노실리케이트 유리의 조성은 다음 함량의 성분들을 포함하는 것을 특징으로 하는 절연체 조성물:
CaO 7~9wt%
Al_2O_3 15~18wt%
SiO_2 64~71wt%
B_2O_3 7~9wt%.

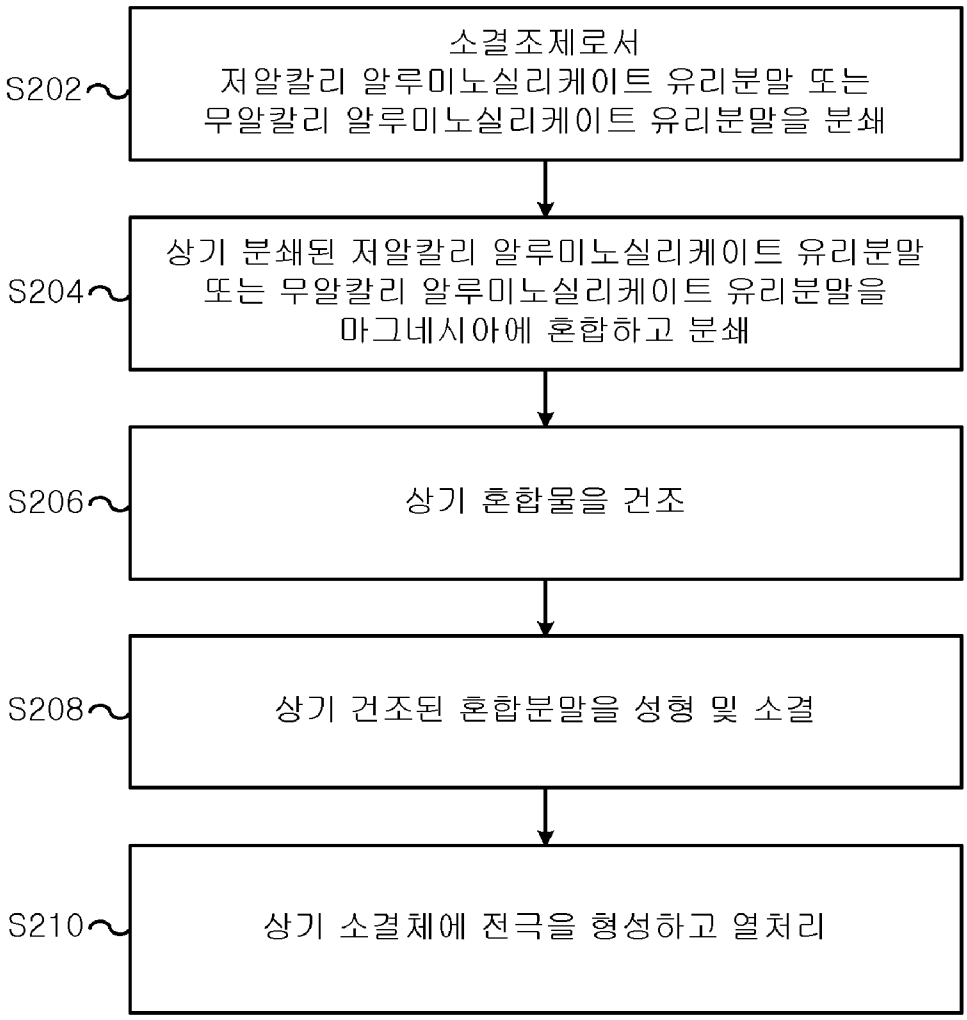
[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 절연체 조성물의 소성온도는 1300~1500℃인 것을 특징으로 하는 절연체 조성물.

[청구항 7] 고체전해질층과, 상기 고체전해질층의 각 일면에 부착되되 배기가스를 대면하는 측정전극과 대기를 대면하는 기준전극을 포함하여 상기 측정전극 및 기준전극 간의 전위차를 검출하여 산소농도를 감지하는 센서부와;
상기 센서부의 하면에 일체로 접합되고, 제1항에 의한 절연체 조성물로 되고 상기 고체전해질층과 접합되는 절연층과, 상기 절연층 내부에 매립된 발열체를 포함하여 상기 센서부를 가열하는 히터부를 포함하는 산소센서.

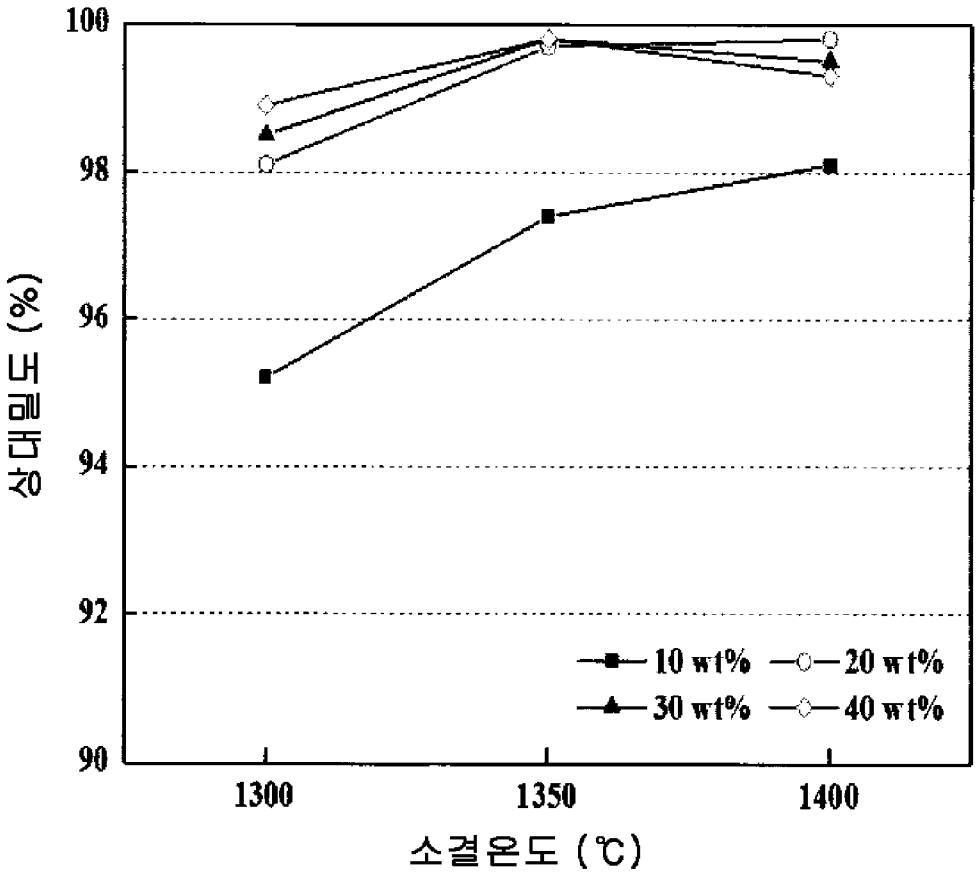
[Fig. 1]


122
121
123
125
124
127
145
170
142
142
120
140

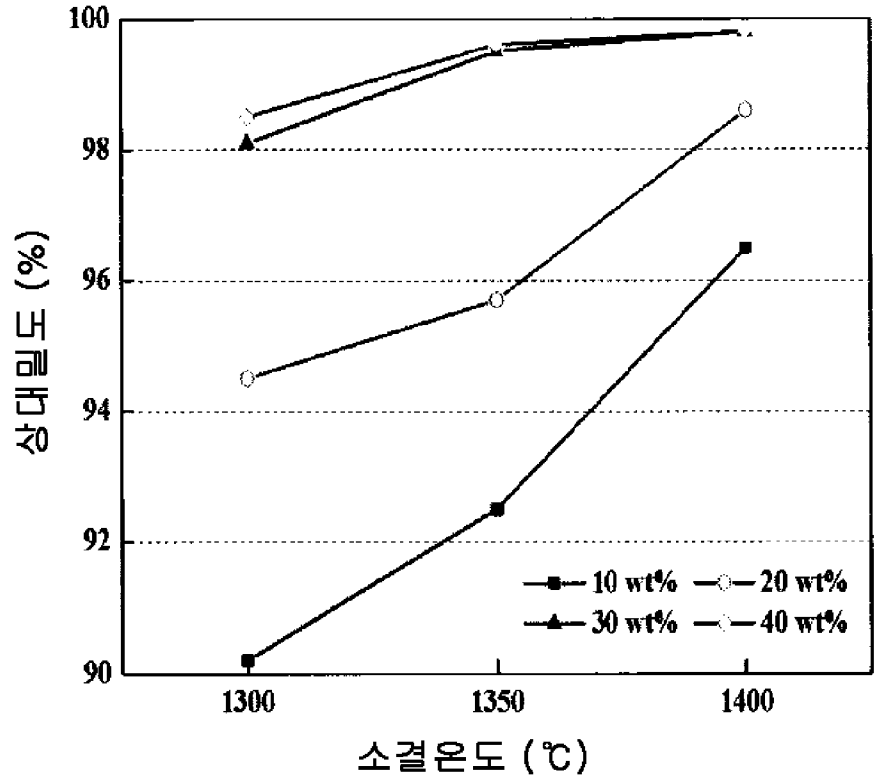
[Fig. 2]


S202
소결조제로서
저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말 또는
무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말을 분쇄
S204
상기 분쇄된 저알칼리 알루미노실리케이트 유리분말
또는 무알칼리 알루미노실리케이트 유리분말을
마그네시아에 혼합하고 분쇄
S206
상기 혼합물을 건조
S208
상기 건조된 혼합분말을 성형 및 소결
S210
상기 소결체에 전극을 형성하고 열처리

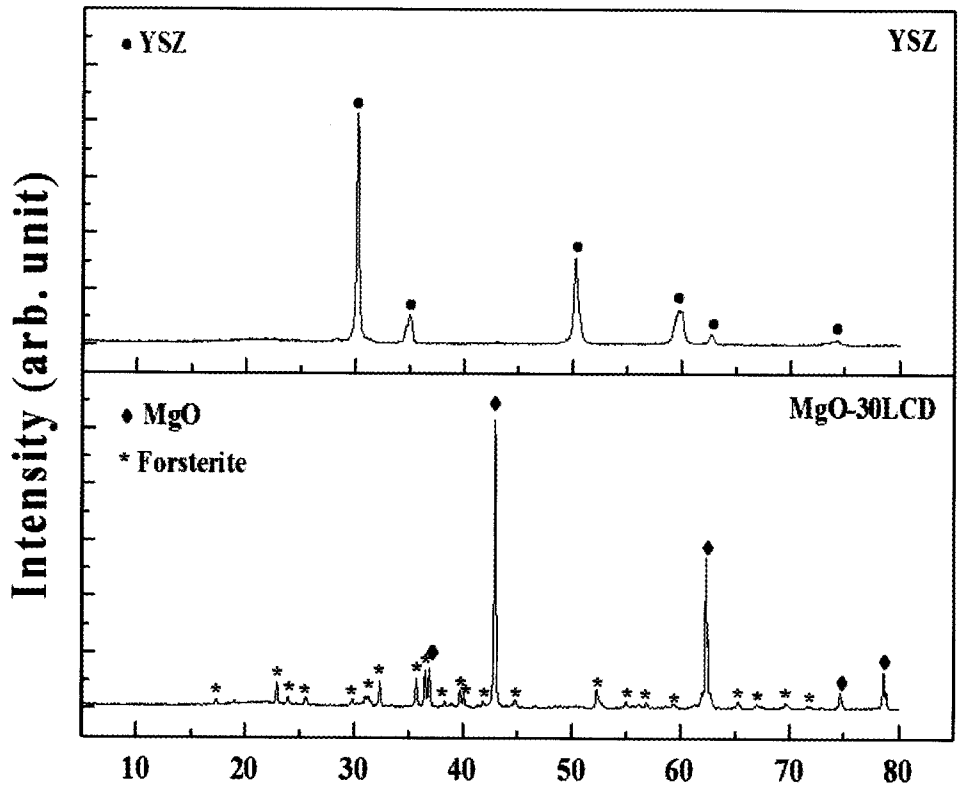
[Fig. 3]


100
98
96
94
92
90
상대밀도 (%)
10 wt%
20 wt%
30 wt%
40 wt%
1300
1350
1400
소결온도 (℃)

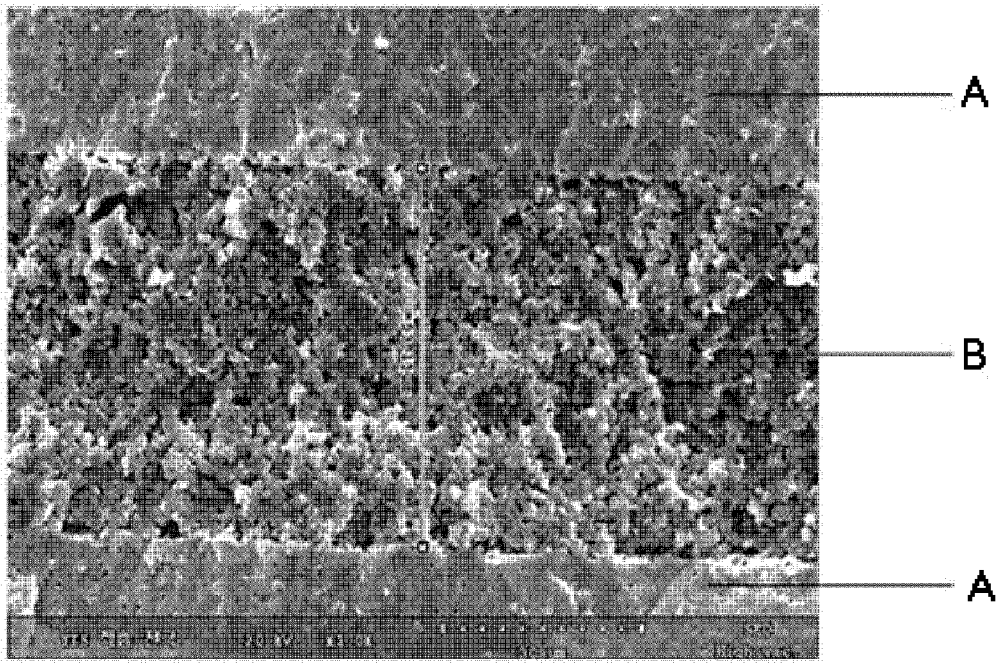
[Fig. 4]


100
98
96
94
92
90
상대밀도 (%)
10 wt%
20 wt%
30 wt%
40 wt%
1300
1350
1400
소결온도 (℃)

[Fig. 5]


• YSZ
YSZ
♦ MgO
* Forsterite
MgO-30LCD
Intensity (arb. unit)
10
20
30
40
50
60
70
80

[Fig. 6]


A
B
A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2012/007830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 3/12(2006.01)i, H01B 3/10(2006.01)i, G01N 27/12(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)

H01B 3/12; G01N 27/409; H01R 43/00; G01N 27/58; G01N 27/407; F02D 35/00

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: oxygen sensor, insulator, insulator, magnesia, magnesium oxide, MgO, sintering additive, sodium alumino silicate, calcium alumino silicate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-077127 A (KYOCERA CORP.) 24 March 2005 See abstract, claim 1, paragraphs [0016], [0029], and figure 1.	1-7
A	US 2010-0050739 A1 (NACHLAS, Jesse et al.) 04 March 2010 See claims 1, 4, and paragraphs [0021], [0029].	1-7
A	US 04127463 A (ROHR, Franz-Josef et al.) 28 November 1978 See abstract and claims 1, 4.	1-7
A	G. V. SAMSONOV. et al., "Study of elementary mechanisms during sintering of MgO with Mn203, Mn02 and NiO additives", Journal de Physique, Colloque, December 1976, vol. 37, pp. C7415-C7422, see abstract.	1-7
A	YU-HAI SUN et al., "Microstructure and bending strength of 3Y-TZP ceramics by liquid-phase sintering with CAS addition", Ceramics International, 2003, vol. 29, pp. 229-232, see abstract.	1-7

☐ 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	Date of mailing of the international search report
17 DECEMBER 2012 (17.12.2012)	**18 DECEMBER 2012 (18.12.2012)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2012/007830

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2005-077127 A	24.03.2005	JP 4113479 B2	09.07.2008
US 2010-0050739 A1	04.03.2010	NONE	
US 04127463 A	28.11.1978	JP 53-037093 A	05.04.1978

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2012/007830

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01B 3/12(2006.01)i, H01B 3/10(2006.01)i, G01N 27/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01B 3/12; G01N 27/409; H01R 43/00; G01N 27/58; G01N 27/407; F02D 35/00

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: 산소센서, 절연체, 인슐레이터, 마그네시아, 산화마그네슘, MgO, 소결조제, 소듐 알루미노실리케이트, 칼슘알루미노실리케이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2005-077127 A (KYOCERA CORP.) 2005.03.24 요약, 청구항1, 단락 [0016], [0029], 및 도면1 참조.	1-7
A	US 2010-0050739 A1 (JESSE NACHLAS 외 5명) 2010.03.04 청구항1,4, 및 단락 [0021], [0029] 참조.	1-7
A	US 04127463 A (FRANZ-JOSEF ROHR 외 1명) 1978.11.28 요약 및 청구항1,4 참조.	1-7
A	G. V. SAMSONOV. et al., "Study of elementary mechanisms during sintering of MgO with Mn2O3, MnO2 and NiO additives", Journal de Physique, Colloque, December 1976, Vol. 37, pp. C7415-C7422, 요약 참조.	1-7
A	YU-HAI SUN et al., "Microstructure and bending strength of 3Y-TZP ceramics by liquid-phase sintering with CAS addition", Ceramics International, 2003, Vol. 29, pp.229-232, 요약 참조.	1-7

☐ 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

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2012년 12월 17일 (17.12.2012)	**2012년 12월 18일 (18.12.2012)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관
황윤구
전화번호 82-42-481-5715

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/007830

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-077127 A	2005.03.24	JP 4113479 B2	2008.07.09
US 2010-0050739 A1	2010.03.04	없음	
US 04127463 A	1978.11.28	JP 53-037093 A	1978.04.05