



- (51) 국제특허분류:
H01M 8/0282 (2016.01) C03C 3/066 (2006.01)
H01M 8/0286 (2016.01) C09K 3/10 (2006.01)
H01M 8/0271 (2016.01) H01M 8/124 (2016.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/011838
- (22) 국제출원일: 2016년 10월 20일 (20.10.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0181061 2015년 12월 17일 (17.12.2015) KR
- (71) 출원인: 재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 문지웅 (MOON, Ji-Woong); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 9동 603호, Gyeongsangbuk-do (KR). 이성연 (LEE, Sung-Yon); 37640 경상북도 포항시 북구 우창서길 5, 107동 1007호, Gyeongsangbuk-do (KR). 윤종훈 (YOON, Jong Hoon); 37591 경상

북도 포항시 북구 양덕로 60, 103동 1201호, Gyeongsangbuk-do (KR).

- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT & LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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, DJ, 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, KW, 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.

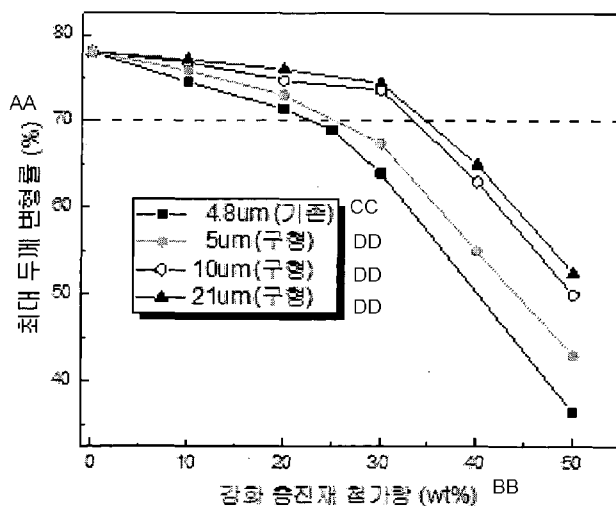
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: GLASS SEALING MATERIAL FOR SOLID OXIDE FUEL CELL AND SEALING METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 고체 산화물 연료전지용 유리 밀봉재 및 이를 이용한 밀봉 방법

【도 4】



AA ... Maximum thickness transformation rate (%)
BB ... Amount of added reinforcement filling material (wt%)
CC ... Conventional
DD ... Spherical

(57) Abstract: The present invention relates to a glass sealing material for a solid oxide fuel cell and a sealing method using the same. Provided are a glass sealing material for a solid oxide fuel cell and a solid oxide fuel cell sealing method using the same, the glass sealing material for a solid oxide fuel cell comprising reinforcement filling materials on a glass base, wherein the reinforcement filling materials are spherical oxide particles of which the average particle size is greater than $5\mu\text{m}$ and is equal to or less than $21\mu\text{m}$.

(57) 요약서: 고체 산화물 연료전지용 유리 밀봉재 및 이를 이용한 밀봉 방법에 관한 것으로, 유리 기지상에 강화 충전재를 포함하고, 상기 강화 충전재는, 평균입경이 $5\mu\text{m}$ 초과 $21\mu\text{m}$ 이하인 구형의 산화물 입자인 것인 고체 산화물 연료전지용 밀봉재 및 이를 이용한 고체 산화물 연료 전지의 밀봉 방법을 제공한다.



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

고체 산화물 연료전지용 유리 밀봉재 및 이를 이용한 밀봉 방법

【기술분야】

- 5 고체산화물 연료전지용 유리 밀봉재 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지의 밀봉 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

- 고체산화물 연료전지(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)는 전기화학적 에너지 변환장치로서, 산화물 재질의 산소 이온전도성 고체 전해질과 그 양면에 위치한 공기극(양극) 및 연료극(음극)으로 이루어진다. 공기극에서는 산소의 환원 반응에 의해 생성된 산소이온이 전해질을 통해 연료극으로 이동하여 다시 연료극에 공급된 수소와 반응함으로써 물을 생성하게 된다. 이때, 연료극에서는 전자가 생성되고 공기극에서는 전자가 소모되므로 두 전극을 서로 연결하면 전기가 흐르게 되는 것이다.

- 15 그러나, 상기 공기극, 전해질 및 연료극을 기본으로 하는 단위전지 하나에서 발생하는 전력은 상당히 작기 때문에, 여러 개의 단위전지를 적층(스택)하여 연료 전지를 구성함으로써 상당량의 전력을 출력시킬 수 있게 되고, 나아가 다양한 용도의 발전 시스템을 구성할 수 있게 된다.

- 평판형 고체 산화물 연료 전지(SOFC; solid oxide fuel cell)는 음극, 전해질 및 양극이 모두 평판형태로 이루어진 단위전지로 구성된다. 이러한 평판형의 단위전지 여러 개를 적층하여 스택을 형성하게 되며, 상기 스택의 전압을 높이기 위하여, 한 단위전지의 공기극과 다른 단위전지의 연료극이 전기적으로 직렬 연결되어야 한다. 이를 위해 각 단위전지마다 연료와 공기를 공급하고 분리 할 수 있는 구조물이 필요하며, 금속 재질의 분리판(seperator)이 사용된다.

- 이때, 이 연료전지 스택에서 연료 가스인 수소와 연소 가스인 공기의 혼합 방지, 스택 외부로의 가스 누출방지, 및 단위전지간의 절연을 위하여 금속 분리판과 단위전지 구성요소 사이를 밀봉(seal)하는 것이 중요하다. 연료전지 스택의 밀봉재 및 밀봉부위가 파손되면 공기와 연료가 직접 만나서 연소반응이 일어날 수 있으며, 이로 인하여 스택의 온도가 상승하고

급속한 성능 열화 현상이 발생하며, 심각한 경우 안전사고로 이어질 수 있기 때문에 신뢰성 있는 밀봉 기술과 이를 뒷받침 할 수 있는 밀봉재의 개선이 시급한 실정이다.

【발명의 상세한 설명】

5 【기술적 과제】

고체산화물 연료전지용 유리 밀봉재 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지 스택의 밀봉 방법을 제공하고자 한다.

【기술적 해결방법】

본 발명의 일 구현예는, 유리 기지상에 강화 충전재를 포함하고,
10 상기 강화 충전재는, 평균입경이 $5\mu\text{m}$ 초과, 및 $21\mu\text{m}$ 이하인 구형의 산화물 입자인 것인 고체 산화물 연료전지용 밀봉재를 제공한다.

상기 강화 충전재의 함량은, 유리 기지 및 강화 충전재의 총량 100중량%에 대하여, 25중량% 이상 35중량% 이하인 것일 수 있다.

상기 강화 충전재는, 알루미나(Al_2O_3), 또는 Y_2O_3 -doped 안정화 ZrO_2 중 1종
15 이상인 것일 수 있다.

상기 강화 충전재의 평균 입경은, $10\mu\text{m}$ 이상 $21\mu\text{m}$ 이하인 것일 수 있다.

상기 강화 충전재는, 알루미나(Al_2O_3)인 것일 수 있다.

상기 유리 기지상은, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{ZrO}_2, \text{ZnO}$, 또는
20 이들의 조합)계 유리를 포함하는 것일 수 있다.

상기 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{ZrO}_2, \text{ZnO}$, 또는 이들의 조합)계 유리는, 상기 유리 총량 100중량%에 대해, BaO : 40-60중량%, Al_2O_3 : 3-6중량%, B_2O_3 : 3-8중량% SiO_2 : 30-40중량%, 및 M_2O_3 : 3-6중량%를 포함하는 것일 수 있다.

25 상기 고체 산화물 연료전지용 밀봉재는, 최대 두께 변형률이 70%이상인 것일 수 있다.

본 발명의 또 다른 일 구현 예는, 유리 분말 및 강화 충전재를 혼합하는 단계; 상기 혼합된 유리 분말 및 강화 충전재에 바인더, 및 용매를 투입하여 페이스트를 제조하는 단계; 상기 페이스트를 고체산화물
30 연료전지 스택의 밀봉부에 도포하는 단계; 및 상기 도포된 페이스트를

열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 강화 충전재는, 평균입경이 $5\mu\text{m}$ 초과 $21\mu\text{m}$ 이하인 구형의 산화물 입자인 것일 수 있다.

상기 유리 분말 및 강화 충전재를 혼합하는 단계;에서, 상기 강화 충전재의 함량은, 상기 유리 분말 및 강화 충전재 총량 100중량%에 대하여,
5 25중량% 이상 35중량% 이하인 것일 수 있다.

상기 페이스트를 고체산화물 연료전지 스택의 밀봉부에 도포하는 단계;는 로봇 디스펜싱 공정에 의해 수행되는 것일 수 있다.

상기 도포된 페이스트를 열처리하는 단계;는 800°C 이상 900°C 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

10 상기 강화 충전재는, 알루미나(Al_2O_3)인 것일 수 있다.
상기 알루미나의 평균 입경은, $10\mu\text{m}$ 이상 $21\mu\text{m}$ 이하인 것일 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 일 구현예는, 고체산화물 연료전지용 유리 밀봉재 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지의 스택의 밀봉 방법을 제공한다. 이를 통하여
15 밀봉재의 공차 흡수능력을 유지하면서 내구성을 개선한 밀봉재를 제조할 수 있다. 또한, 고체산화물 연료전지 스택의 열싸이클에 대한 내구성이 개선될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 평균 입경이 $4.8\mu\text{m}$ 인 기존의 비구형 알루미나 충전재의
20 입자의 SEM 사진이다.

도 2는 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 인 구형 알루미나 입자의 SEM 사진이다.

도 3은 평균 입경이 $21\mu\text{m}$ 인 구형 알루미나 입자의 SEM 사진이다.

도 4은 강화 충전재의 함량에 따른 최대 두께 변형률 비교 그래프이다.

25 도 5는 최대 두께 변형률 측정을 위해 스트립(strip)형태로 제작한 밀봉재의 사진이다.

도 6은 최대 두께 변형률 측정 실험 구성의 모식도 이다.

도 7은 기체 누설률 측정 실험을 위하여 STS444 plate 상에 형성된 밀봉재 및 스토퍼(stopper)의 사진이다.

30 도 8은 기체 누설률 측정 실험 구성의모식도이다.

도 9은 열싸이클에 따른 내구성 비교 결과 그래프이다.

도 10은 열 싸이클시 가열로의 승온 및 강온 스케줄에 관한 개략도이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

- 5 이하, 본 발명의 구현 예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

본 명세서에서 “입경”은 별도의 정의가 없는 한 구형 물질의 지름을 의미한다. 만약 물질이 비구형일 경우, 상기 비구형 물질을
10 구형으로 근사하여 계산한 구의 지름을 의미한다.

본 명세서에서 “평균 입경”은 다른 정의가 없는 한 측정 단위 내 존재하는 구형 물질의 평균 지름을 의미한다. 만약 물질이 비구형일 경우, 상기 비구형 물질을 구형으로 근사하여 계산한 구의 지름을 의미한다.

고체 산화물 연료 전지의 스택에서, 수소, 천연가스 등의 연료가스와
15 공기의 혼합 방지, 스택 외부로의 가스 누출방지, 및 단위전지간의 절연을 위해 금속 분리판과 단위전지 구성요소 사이를 밀봉하는 것은 중요하다.

일반적으로 사용되는 유리계 밀봉재는 계면 밀착력이 우수하여 가스 누설을 막는데 효과적일 뿐 아니라, 고온의 산화 및 환원 분위기에서 장기 내구성이 우수하다. 또한 밀봉 과정에서 두께 방향으로 큰 변형률을 갖기
20 때문에 분리판, 집전체, 셀 등의 구성요소 제작 시에 발생하는 두께 편차 및 휨, 스택 적층 시의 구성요소간 어긋남(misalignment), 면압과 온도의 편차에 의하여 발생하는 공차를 흡수 할 수 있다.

그러나 유리계 밀봉재 소재는 물질 특성상 강도와 파괴인성이 낮은 단점이 있다. 그렇기 때문에 스택의 제조 및 운전 중에 발생하는 열적, 기계적 응력이 누적되면, SOFC 작동 중에 밀봉재의 취성 파괴가 일어날 수
25 있다. 특히 상기 유리 밀봉재의 단점은 고체 산화물 연료 전지 시스템의 운전온도인 700~800℃ 에서 상온부근까지 열싸이클을 하거나, 운전 중에 순간적인 부하중단(Load Trip)등 외부 요인에 의하여 스택의 온도가 급변하는 경우에 발생할 수 있다.

30 일반적으로, 유리계 밀봉재의 강도를 향상 시키기 위하여 유리보다

강도와 탄성계수가 크고, 내화도가 높은 산화물 입자를 충전재(filler)로 첨가한다. 충전재 입자에 의하여 유리 기지상의 균열이 방해 받고 균열 방향이 꺾일 수 있기 때문에, 균열 전파 경로 증가에 따른 파괴인성 향상을 통하여 유리 밀봉재의 강건성을 개선 할 수 있다.

- 5 그러나, 일반적으로 상기 탄성율, 경도, 및 내화도가 높은 산화물 충전재(filler)는, 점성유동에 의하여 유리 입자가 치밀화되는 것을 방해한다. 이에, 밀봉재 내부에 잔류기공이 증가하거나 밀봉부의 접합강도가 저하되어 가스 누설이 발생 할 수 있다. 또한, 상기 산화물 충전재의 함량을 높이면, 유리 기지상의 변형을 억제하기 때문에 밀봉재의
- 10 최대 두께 변형률이 감소할 수 있다.

게다가, 상기 산화물 충전재의 함량을 높이면, 금속 분리판과 밀봉재의 계면에서 유리상의 접촉 면적이 상대적으로 감소하고, 이에 따라 산화물 입자의 접촉면적이 상대적으로 증가하기 때문에 가스 누설이 발생할 수 있다.

- 15 SOFC의 상용화를 위해서는 대면적 고적층 스택의 개발이 필요하다. 그러나 SOFC 스택을 고적층화 대면적 화 할수록 각 구성요소의 품질 편차로 적층 작업 공차, 또는 면압 및 온도의 국부적 불균일에 의한 변형 등의 누적되기 때문에상기 누적 공차를 흡수해줄 수 있는밀봉재가 사용되어야 한다.

- 20 밀봉재의 공차 흡수능은 밀봉재의 최대 두께 변형률로 표현 될 수 있다. 그러므로 밀봉재의 내구성 증진을 추구하는 과정에서 밀봉재의 최대 두께변형률이 크게 감소한다면 고적층 대면적 스택에 적용하기 어렵게 된다. 본 발명은 상기 문제점을 일으키기 않으면서, 강화 충전재의 함량을 증가시켜 충분한 강화효과를 얻을 수 있는 고체 산화물 연료전지용 유리
- 25 밀봉재를 제공한다.

본 발명의 일 구현예에서는 유리 기지상에 강화 충전재를 포함하고, 상기 강화 충전재는, 평균입경이 $5\mu\text{m}$ 초과 $21\mu\text{m}$ 이하인 구형의 산화물 입자인 것인 고체 산화물 연료전지용 밀봉재를 제공한다.

- 본 발명의 강화 충전재가 포함된 고체산화물 연료전지용 밀봉재는,
- 30 상기 언급한 기존의 밀봉재에 비해 강화 충전재의 함량을 늘릴 수 있기

때문에 밀봉재의 내구성이 향상될 수 있다. 또한, 강화 충전재의 함량 증가에도 불구하고 높은 최대 두께 변형률을 유지하여, 대면적 고적층의 스택에 적용 가능하다.

- 상기 강화 충전재는 구형일 수 있다. 여기서 구형입자의 형태, 가장 짧은 지름에 대한 가장 긴 지름의 비율(장단경비)이 1.0인 진구의 형태가 가장 이상적이다.

강화 충전재가 구형인 경우, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)의 구성요소, 예를 들어 금속 분리판과 강화 충전재가 계면에서 접촉하는 면적이 최소화 될 수 있다.

- 강화 충전재 함량이 증가할수록, 접합부 계면의 가스 기밀성 확보에 기여하지 못하는 강화 충전재의 분율이 증가하여, 강화충진재 간의 네트워크가 형성되면 계면을 따라 가스 누설이 발생 할 수 있다.

- 밀봉재 내부의 강화 충전재 함량이 동일한 경우, 상기 강화 충전재의 형상이 구형인 경우에 접합부 계면에서 점접촉을 형성함으로써 계면에서의 충전재 접촉면적이 최소화 될 수 있고, 이에, 계면의 가스 누설을 방지할 수 있다.

상기 구형 강화 충전재의 평균 입경은 $5\mu\text{m}$ 초과 $21\mu\text{m}$ 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 $5\mu\text{m}$ 초과 $21\mu\text{m}$ 미만; $8\mu\text{m}$ 이상 $21\mu\text{m}$ 이하; $10\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하; 또는 $10\mu\text{m}$ 이상 $21\mu\text{m}$ 이하 것일 수 있다.

- 강화 충전재의 평균 입경이 너무 큰 경우, 유리 기지내에 입자를 균일하게 분산시키는 것이 어렵기 때문에, 조직의 불균일성에 의하여 밀봉재의 내구성이 저하될 수 있다. 충전재의 입경이 너무 작은 경우, 강화 충전재와 유리 분말 입자의 접촉이 증가한다. 그러나, 강화 충전재와 유리 분말 입자의 접촉면적과 접촉 포인트의 개수가 증가 하면, 유리 분말의 점성유동을 억제하는 효과가 증가하여 점성유동에 의한 유리계 밀봉재의 치밀화를 방해하는 요인이 된다. 이에 따라 강화 충전재 주위를 중심으로 잔류 기공이 발생할 수 있다. 더불어 밀봉재의 최대 두께 변형률 역시 감소할 수 있다.

- 상기 구형 강화 충전재는 함량은 전체 밀봉재 100중량%에 대해 25중량% 이상 35 중량% 이하일 수 있다. 보다 구체적으로는 25 중량% 이상

33 중량% 이하, 27중량% 이상 33중량% 이하, 29중량% 이상 31중량% 이하, 또는 30중량% 일 수 있다.

일반적으로 단일상의 유리는 다결정 산화물 소재 대비 파괴인성이 매우 낮은 소재이다. 그러므로 유리에 비하여 강도, 경도, 탄성률, 파괴인성이 모두 우수한 산화물계 강화 충전재는 첨가량이 많을수록 기지상인 유리의 균열 성장을 억제하는 효과가 크다.

이에, 강화 충전재의 함량이 너무 적은 경우 밀봉재의 내구성이 충분히 향상 될 수 없다. 한편, 강화 충전재의 함량이 너무 많은 경우 최대 두께 변형률이 70%이하로 감소되어 충분한 최대 두께 변형률을 확보하기 어려울 수 있다. 일반적으로 대면적 고적층 스택에서 셀과 분리판 등 스택 구성요소의 공차를 충분한 흡수하기 위해서는 밀봉재의 최대 두께 변형률이 70%이상 되어야 충분한 신뢰성을 확보할 수 있다.

상기 강화 충전재는 알루미나(Al_2O_3) 또는 Y_2O_3 -doped ZrO_2 중 1종 이상일 수 있다. 다만, 이러한 종류는 예시일 뿐 이에 제한되지 않는다. 보다 구체적으로는 알루미나(Al_2O_3)일 수 있다.

본 발명의 유리 기지상은 $BaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-M_2O_3$ ($M = ZrO_2, ZnO$, 또는 이들의 조합) 계 유리를 포함할 수 있다. 상기 유리의 각 성분의 함량은 상기 유리 총량 100중량%에 대해 BaO : 40-60중량%, Al_2O_3 : 3-6중량%, B_2O_3 : 3-8중량% SiO_2 : 30-40중량%, M_2O_3 : 3-6중량%이 포함될 수 있다.

본 발명의 또 다른 일 구현 예에서는, 유리 분말 및 강화 충전재를 혼합하는 단계; 상기 혼합된 유리 분말 및 강화 충전재에 바인더, 및 용매를 투입하여 페이스트를 제조하는 단계; 상기 페이스트를 고체산화물 연료전지 스택의 밀봉부에 도포하는 단계; 및 상기 도포된 페이스트를 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 강화 충전재는, 평균입경이 $5\mu m$ 초과 $21\mu m$ 이하인 구형의 산화물 입자인 것인 고체 산화물 연료전지의 밀봉방법을 제공한다.

상기 유리 분말 및 강화 충전재를 혼합하는 단계;에서, 상기 강화 충전재의 함량은, 상기 유리 분말 및 강화 충전재 총량 100중량%에 대하여, 25중량% 이상 35중량% 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 25 중량% 이상 33 중량% 이하, 27중량% 이상 33중량% 이하, 29중량% 이상 31중량%

이하, 또는 30중량% 일 수 있다.

상기 페이스트를 고체산화물 연료전지 스택의 밀봉부에 도포하는 단계;는 디스펜싱 공정에 의해 수행되는 것일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니고 테이프 캐스팅, 테이프 캘린더링, 압출, 스크린프린팅, 바 코팅 등 밀봉재 원료의 페이스트 혹은 슬러리를 원하는 두께와 폭으로 제조 가능한 방법이면 모두 가능하다.

상기 도입된 페이스트를 열처리하는 단계;의 열처리 온도는 800℃ 이상 900℃ 이하일 수 있다. 열처리 온도가 800℃보다 낮은 경우는 밀봉재가 충분히 치밀화 할 수 없으며, 900℃이상인 경우는 스택 구성요소 중 금속소재의 산화 및 변형이 심하게 발생할 수 있다.

고체산화물 연료전지 스택의 전처리 및 및 운전 중에는 스택전체에 면압을 인가하여 밀봉부에 일정한 압축력을 인가하여 밀봉부 계면의 밀착성을 확보하고 열기계적 파손을 방지한다. 압축력의 범위는 0.5kgf/cm² 이상 4kgf/cm² 이하 정도이다.

15 【발명의 실시를 위한 형태】

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

20 실시예 및 비교예

실시예 1

P5 (BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂-M₂O₃ (M= ZrO₂, ZnO) 계이며, 상기 유리분말에 포함된 각 성분의 함량은 BaO: 40~60wt%, Al₂O₃: 3~6wt%, B₂O₃: 3~8wt% SiO₂: 30~40wt%, M₂O₃: 3~6wt%인 유리, 및 구형 알루미나 분말(평균입경 10μm, Showa Denko, CB-A10S)을 이용하였다.

본 실시예에서 사용한 구형 알루미나 분말의 평균입경은 제조사에서 제시하는 D50 기준 평균입경이며, Showa Denko 사의 CB-A10S 의 경우는 Coulter Counter Methode 로 측정한 값이다.

도 2는 상기 구형의 알루미나의 SEM 사진이다.

상기 유리 분말 70g, 및 구형 알루미나 분말 30g을 혼합한 후에 후

바인더로 R910(위너테크)를 진공 컨디셔닝믹서(Musashi Engineering, AW-MV310)로 혼합하여 로봇디스펜싱용 페이스트를 제조하였다.

실시예 2

상기 실시예 1에서, 유리 분말 90g, 구형 알루미나 분말 10g으로
5 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

실시예 3

상기 실시예 1에서, 유리 분말 80g, 구형 알루미나 분말 20g으로
10 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

실시예 4

상기 실시예 1에서, 유리 분말 60g, 구형 알루미나 분말 40g으로
변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

15 실시예 5

상기 실시예 1에서, 유리 분말 50g, 구형 알루미나 분말 50g으로
변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

실시예 6

20 상기 실시예 1에서, 평균입경인 21 μ m인 구형 알루미나 분말(Showa Denko CB-A20S)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다. 본 실시예에서 사용한 구형 알루미나 분말의 평균입경은 제조사에서 제시하는 D50 기준 평균입경이며, Showa Denko 사의 CB-A20S의 경우는 Coulter Counter Methode로 측정한 값이다.

25 도 3는 상기 구형의 알루미나의 SEM 사진이다.

실시예 7

상기 실시예 6에서, 유리 분말 90g, 구형 알루미나 분말 10g으로
변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

30 실시예 8

상기 실시예 6에서, 유리 분말 80g, 구형 알루미나 분말 20g으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

실시예 9

- 5 상기 실시예 6에서, 유리 분말 60g, 구형 알루미나 분말 40g으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

실시예 10

- 10 상기 실시예 6에서, 유리 분말 50g, 구형 알루미나 분말 50g으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

비교예 1

- 15 상기 실시예 1에서, 평균입경인 5 μ m인 구형 알루미나 분말(Showa Denko, CB-A05S)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다. 본 비교예에서 사용한 구형 알루미나 분말의 평균입경은 제조사에서 제시하는 D50 기준 평균입경이며, Showa Denko 사의 CB-A05S 의 경우는 Coulter Counter Methode 로 측정한 값이다.

비교예 2

- 20 상기 비교예 1에서, 유리 분말 90g, 구형 알루미나 분말 10g으로 변경한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

비교예 3

- 25 상기 비교예 1에서, 유리 분말 90g, 구형 알루미나 분말 10g으로 변경한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

비교예 4

상기 비교예 1에서, 유리 분말 80g, 구형 알루미나 분말 20g으로 변경한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

- 30 비교예 5

상기 비교예 1에서, 유리 분말 60g, 구형 알루미나 분말 40g으로 변경한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

비교예 6

- 5 상기 실시예 1에서, 기존에 사용되어 왔던 비구형의 알루미나 분말(AM21, 평균입경 $4.8\mu\text{m}$, Sumitomo)을 이용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다. 본 비교예에서 사용한 비구형의 알루미나 분말의 평균입경은 제조사에서 제시하는 D50 기준 평균입경이며, AM21 sumitomo 사의 경우 Laser Diffraction (MT3300)으로
- 10 측정한 결과이다.

도 1는 상기 비구형의 알루미나의 SEM 사진이다. 도 1에서 알 수 있듯이, 기존의 판상 및 다면체 형태로 이루어져 있다.

비교예 7

- 15 상기 비교예 6에서, 유리 분말 90g, 비구형 알루미나 분말 10g으로 변경한 것을 제외하고, 비교예 6과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

비교예 8

- 20 상기 비교예 6에서, 유리 분말 80g, 비구형 알루미나 분말 20g으로 변경한 것을 제외하고, 비교예 6과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

비교예 9

상기 비교예 6에서, 유리 분말 75g, 비구형 알루미나 분말 25g으로 변경한 것을 제외하고, 비교예 6과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

25 비교예 10

상기 비교예 6에서, 유리 분말 50g, 비구형 알루미나 분말 50g으로 변경한 것을 제외하고, 비교예 6과 동일한 방법으로 밀봉 실험 샘플을 제조하였다.

실험예

30 실험예 1 : 최대 두께 변형률 측정

최대 두께 변형률은 셀이나 집전체와 같이 밀봉재의 변형을 멈추게 하는 스톱퍼(stopper)역할을 하는 구성요소가 없는 상태에서의, 밀봉온도 및 면압에서 두께 변형률이며, 고체산화물 연료전지(SOFC) 스택 적층시 각 구성요소의 공차를 밀봉재가 흡수 할 수 있는 능력의 지표이다.

5 본 실험에 에서는 스택 면압 $3\text{kgf}/\text{cm}^2$ 스택에서의 밀봉재의 최대 두께 변형률 실험을 실시하였다. 도 5와 같이 두께 2mm, 150mm x 150mm 면적의 Ferritic Stainless Steel(STS 444) 재질의 금속판에 로봇 디스펜싱 공정에 의하여 두께 1.0mm, 폭 5.5mm 의 스트립(strip) 형태의 밀봉재를 형성하였다. 일반적으로 스택 면압은 [밀봉재 나중면적(~설계면적)+셀
10 면적]]x $3\text{kgf}/\text{cm}^2$ 이기 때문에, 본 실험에서는 스택 면압 $3\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 실제 스택의 일레에서 밀봉재의 초기 면적이 250cm^2 인 경우 약 3,000kgf의 면압을 인가하는 것을 반영하여, 동일 비율로 최대 두께 변형률 시험용 밀봉재의 초기면적 x $12\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 면압을 인가한 상태에서 850°C 까지 분당 1°C 로 승온하여 4시간 동안 유지한 후 분당 1°C 로 상온 까지 냉각하여 최대
15 두께 수축률을 평가하였다. 이때 최대 두께 변형률은 밀봉재의 초기 높이 대비 나중 높이를 측정하여 $[(\text{초기두께}-\text{나중두께})/\text{초기두께}] \times 100(\%)$ 로 계산하였다. 상기 실시예 1 내지 10과 비교예 1 내지 10의 실험을 통하여 밀봉재의 최대 두께 변형률을 측정하였다. 측정 결과는 도 4에 나타내었다.

도 4를 참고하면, 충전재 함량에 따른 최대 두께변형률을 측정한
20 결과, 평균입경 $10\mu\text{m}$, 또는 $21\mu\text{m}$ 의 구형 알루미나 입자를 첨가하면 30 중량% 에서도 73% 의 두께 변형률이 유지된다는 것을 확인하였다. 또한, 약 35 중량%의 함량에까지 70% 이상의 최대 두께 변형률을 보이고 있다.

최대 두께 변형률 증가 효과는 구형 알루미나의 평균 입경이
21 μm 에서 그 효과가 포화 되는 경향을 보였다. 충전재 입자의 크기가 너무
25 커지면 균일한 분산이 어렵고, 상기 두께 변형률 증진 효과가 포화상태에 도달하였기 때문에 평균 입자 크기가 보다 큰 알루미나 입자를 첨가할 필요는 없다고 판단하였다.

반면에, 기존에 사용되어 왔던 평균입경 $4.8\mu\text{m}$ 급 비구형 알루미나
입자를 첨가한 경우와, 평균입경 $5\mu\text{m}$ 급 구형 입자를 첨가한 경우에는,
30 충전재 함량이 약 25중량%인 지점에서 최대 두께 변형률이 70% 이하로

감소하여 고체산화물 연료전지 스택에 적용하기 적합하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

실험예 2 : 기체 누설률(기밀도) 및 열사이클 내구성 평가

실시예 1, 실시예 6 및 비교예 1의 밀봉 실험 샘플의 기체 누설률 및
5 내구성을 평가하였다. 구체적으로 도 7 좌측 사진과 같은 Stainless Steel Plate(STS444) 금속판과 도 8의 모식도와 같은 누설률 측정 모사판(소재 Crofer 22APU)도 7의 우측 사진)를 이용하여, 실시예 1, 및 실시예 6의 밀봉재의 기밀성이 확보되었는지 여부와, 열사이클에 따른 누설률 변화를 측정하여 각 밀봉재의 열사이클 내구성을 비교하였다.

10 누설률 평가 모사판에 밀봉재의 최종면적(~설계면적)과 스톱퍼 면적의 합에 대하여 3.0kgf/cm^2 의 면압을 인가하고, 온도를 850°C 까지 1°C/min 로 승온하여 4시간 동안 유지하여 밀봉을 형성하였다. 밀봉온도까지 승온하는 과정에서 밀봉재는 유리분말의 점성유동에 의하여 치밀화 되면서 두께가 감소하다가 스톱퍼의 높이만큼 도달하면 더 이상 높이 변형이
15 불가능하므로 두께 변화는 정지하게 된다.

본 실험에서는 두께 1mm 폭 5.5mm 의 밀봉재를 기준으로 0.5mm의 알루미늄 기판을 stopper로 사용하였다. 밀봉 형성 후 가열로의 온도를 운전 평가 온도인 700°C 까지 냉각 후 이 때, 밀봉재로 외부와 차단된 누설률 평가 모사판리판 내부에 N_2 가스를 주입하여 1 기압에 도달하면 가스
20 공급을 차단하고 시간에 따른 압력 변화를 10분간 체크하여 압력 감소를 시간에 따라 기록하고 이를 0°C 에서 밀봉재 단위 길이당 단위시간당 누설되는 기체의 양으로 누설률을 (sccm/cm) 측정하였다.

일반적으로 밀봉재를 통한 가스 누설률이 0.01sccm/cm 이하의 이면 고체산화물 연료 전지(SOFC) 밀봉재로서 충분한 기밀성을 확보했다고 할 수
25 있다.

실험 결과 도 9에 나타난 바와 같이 밀봉 형성 직후에는 기존의 평균입경 $4.8\mu\text{m}$ 의 비구형 알루미늄을 충전재로 사용한 비교예 1, 평균입경 $10\mu\text{m}$ 급 및 평균입경 $21\mu\text{m}$ 의 구형 알루미늄 입자를 충전재로 사용한 실시예 1, 및 실시예 6의 샘플에서도 모두 가스 누설이 발생하지 않았음을
30 확인하였다.

실시예 1과 비교예 1의 샘플의 내구성을 비교하기 위하여 도 10과 같은 형태의 열싸이클 인가에 따른 상기 누설률 평가하였다. 실험결과는 도 9에 나타내었다.

5 밀봉유리에 기존에 사용해왔던 평균 입경 $4.8\mu\text{m}$ 의 비구형 알루미나 분말을 첨가한 비교예 1은 열싸이클에 따라 누설률이 증가하여 13회 이후에 누설률 한계치에 도달하는 것이 관찰되었다. 반면에 본 발명에서 제공하는 $10\mu\text{m}$ 의 구형 알루미나를 30중량% 첨가한 실시예 1, 및 $10\mu\text{m}$ 의 구형 알루미나를 30중량% 첨가한 실시예 2는 13회까지 가스 누설이 발생하지 않았음이 확인되었다.

10 이를 통해, 본 발명이 동일한 유리 분말에 기존 보다 입경이 크고 형상이 구형인 강화 필러를 사용함으로써 내구성이 크게 개선된 밀봉재를 제공하는 것을 확인 할 수 있었다.

본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 15 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

【부호의 설명】

- 20 21 : 상부 가압판
22 : 밀봉재
23 : 누설률 평가 모사판
24 : 스톱퍼(stopper)
25 : 하부 가압판

25

【청구범위】**【청구항 1】**

- 유리 기지상에 강화 충전재를 포함하고,
상기 강화 충전재는, 평균입경이 $5\mu\text{m}$ 초과 $21\mu\text{m}$ 이하인 구형의 산화물
5 입자인 것인 고체 산화물 연료전지용 밀봉재.

【청구항 2】

- 제 1항에서,
상기 강화 충전재의 함량은,
유리 기지 및 강화 충전재의 총량 100중량%에 대하여,
10 25중량% 이상 35중량% 이하인 것인 고체 산화물 연료전지용 밀봉재.

【청구항 3】

- 제 1항에서,
상기 강화 충전재는,
알루미나(Al_2O_3) 또는 Y_2O_3 -doped 안정화 ZrO_2 중 1종 이상인 것인 고체
15 산화물 연료전지용 밀봉재.

【청구항 4】

- 제 3항에서,
상기 강화 충전재의 평균 입경은,
 $10\mu\text{m}$ 이상 $21\mu\text{m}$ 이하인 것인 고체 산화물 연료전지용 밀봉재.

20 **【청구항 5】**

- 제 4항에서,
상기 강화 충전재는,
알루미나(Al_2O_3)인 것인 고체 산화물 연료전지용 밀봉재.

【청구항 6】

- 25 제 1항에서,
상기 유리 기지상은, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{ZrO}_2, \text{ZnO}$, 또는 이들의 조합)계 유리를 포함하는 것인 고체 산화물 연료전지용 밀봉재.

【청구항 7】

- 제 6항에서,
30 상기 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{ZrO}_2, \text{ZnO}$, 또는 이들의 조합)계 유리는,

상기 유리 총량 100중량%에 대해, BaO: 40-60중량%, Al₂O₃: 3-6중량%, B₂O₃: 3-8중량% SiO₂: 30-40중량%, 및 M₂O₃: 3-6중량%를 포함하는 것인 고체 산화물 연료전지용 밀봉재.

【청구항 8】

- 5 제 1항에서,
상기 고체 산화물 연료전지용 밀봉재는,
최대 두께 변형률이 70%이상인 것인 고체 산화물 연료전지용 밀봉재.

【청구항 9】

- 유리 분말 및 강화 충전재를 혼합하는 단계;
10 상기 혼합된 유리 분말 및 강화 충전재에 바인더, 및 용매를 투입하여 페이스트를 제조하는 단계;
상기 페이스트를 고체산화물 연료전지 스택의 밀봉부에 도포하는 단계; 및
상기 도포된 페이스트를 열처리하는 단계;를 포함하고,
상기 강화 충전재는, 평균입경이 5 μ m 초과 21 μ m 이하인 구형의 산화물
15 입자인 것인 고체 산화물 연료전지의 밀봉방법.

【청구항 10】

- 제 9항에서,
상기 유리 분말 및 강화 충전재를 혼합하는 단계;에서,
상기 강화 충전재의 함량은, 상기 유리 분말 및 강화 충전재 총량
20 100중량%에 대하여, 25중량% 이상 35중량% 이하인 것인 고체 산화물 연료전지의 밀봉방법.

【청구항 11】

- 제 10항에서,
상기 페이스트를 고체산화물 연료전지 스택의 밀봉부에 도포하는 단계;는
25 로봇 디스펜싱 공정에 의해 수행되는 것인 고체 산화물 연료전지의 밀봉방법.

【청구항 12】

- 제 10항에서,
상기 도포된 페이스트를 열처리하는 단계;는
30 800℃ 이상 900℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인 고체 산화물 연료전지의

밀봉방법.

【청구항 13】

제 10항에서,

상기 강화 충전재는,

- 5 알루미나(Al_2O_3)인 것인 고체 산화물 연료전지의 밀봉방법.

【청구항 14】

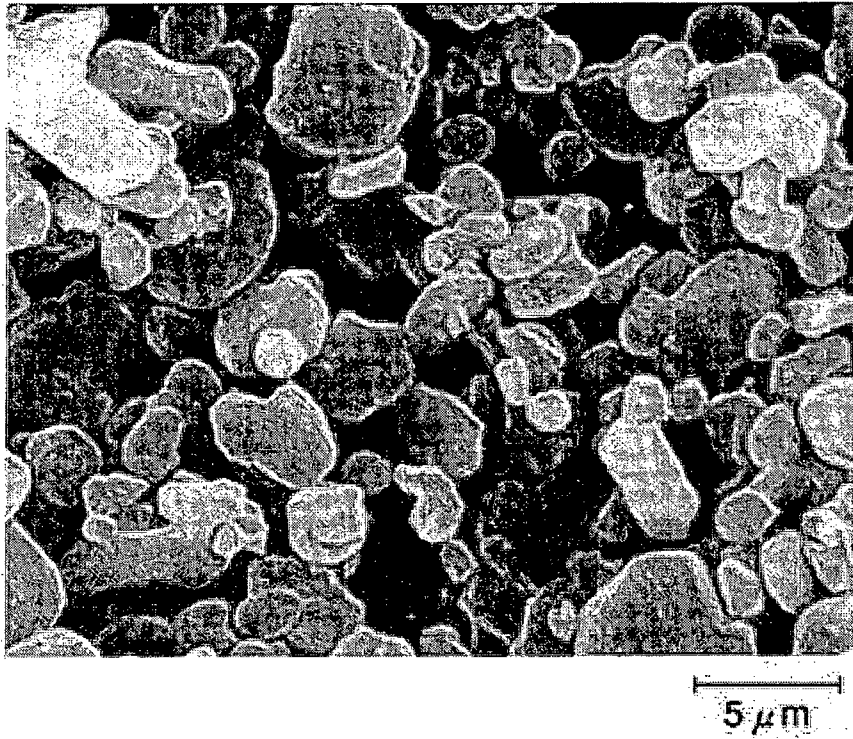
제 13항에서,

상기 알루미나의 평균 입경은,

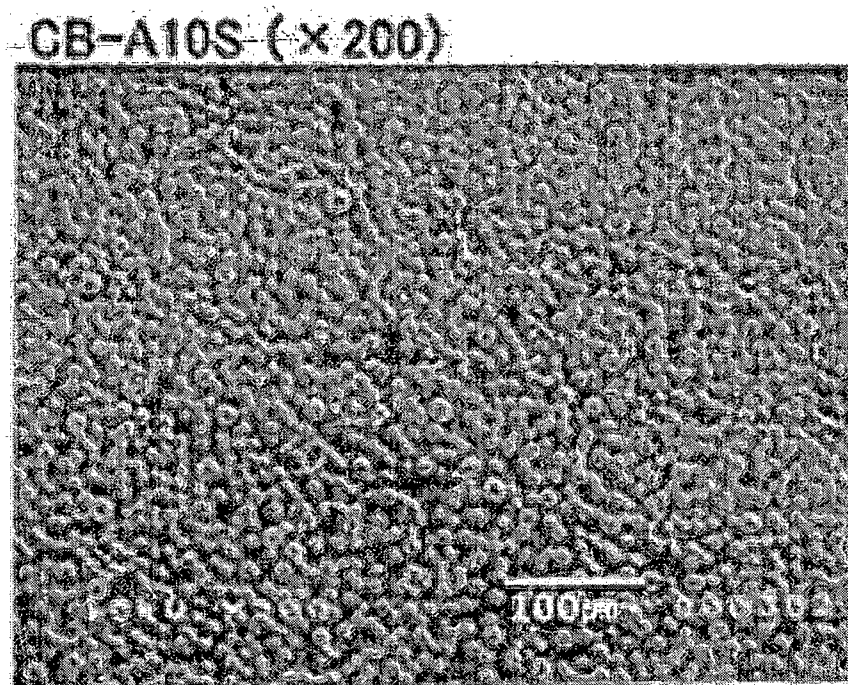
10 μm 이상 21 μm 이하인 것인 고체 산화물 연료전지의 밀봉방법.

【도면】

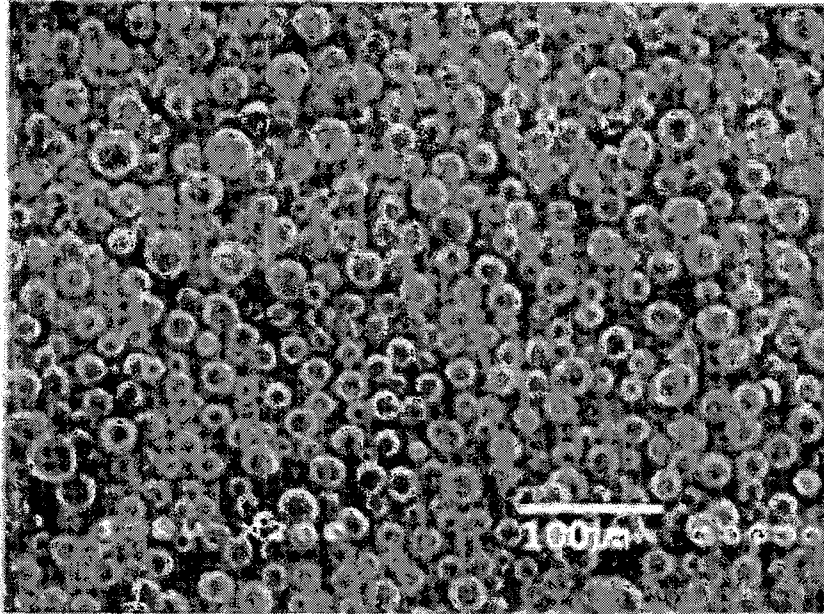
【도 1】



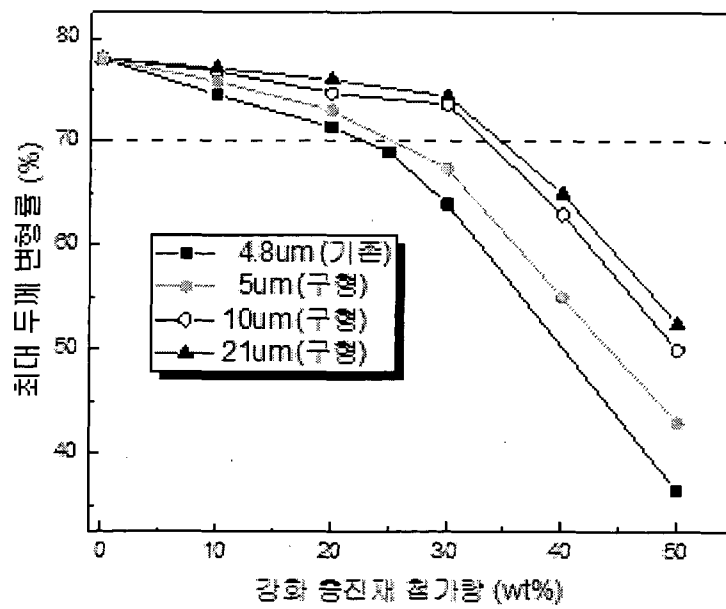
【도 2】



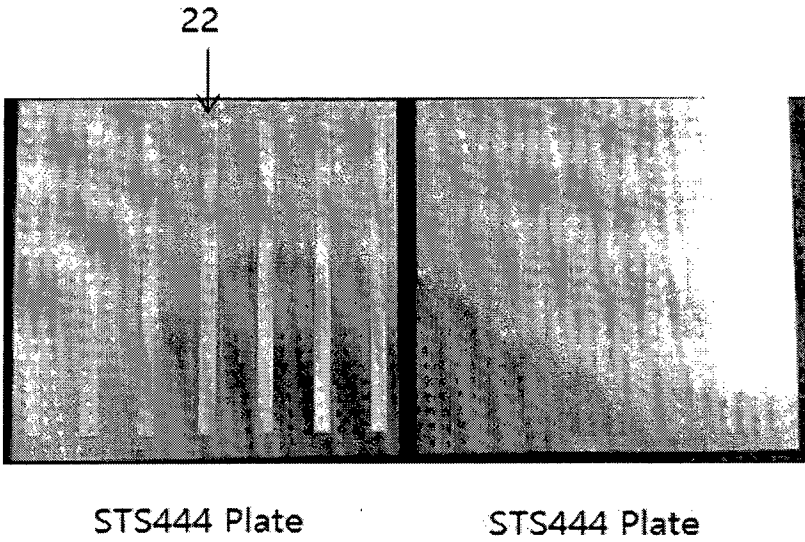
【도 3】

CB-A20S ($\times 200$)

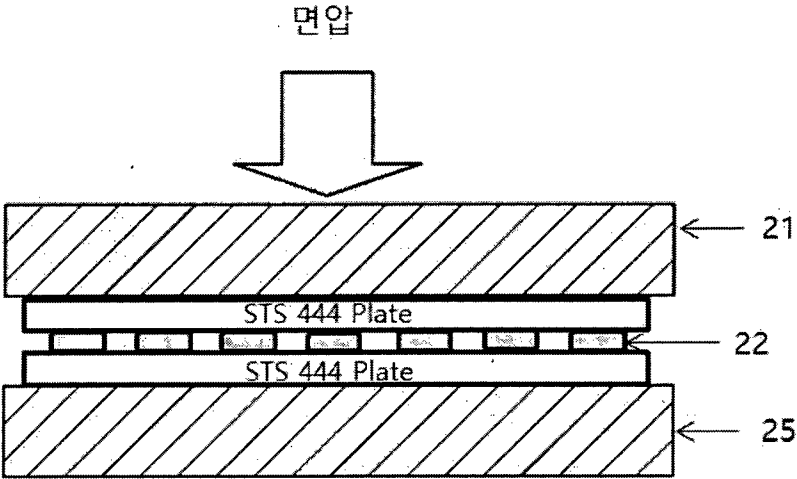
【도 4】



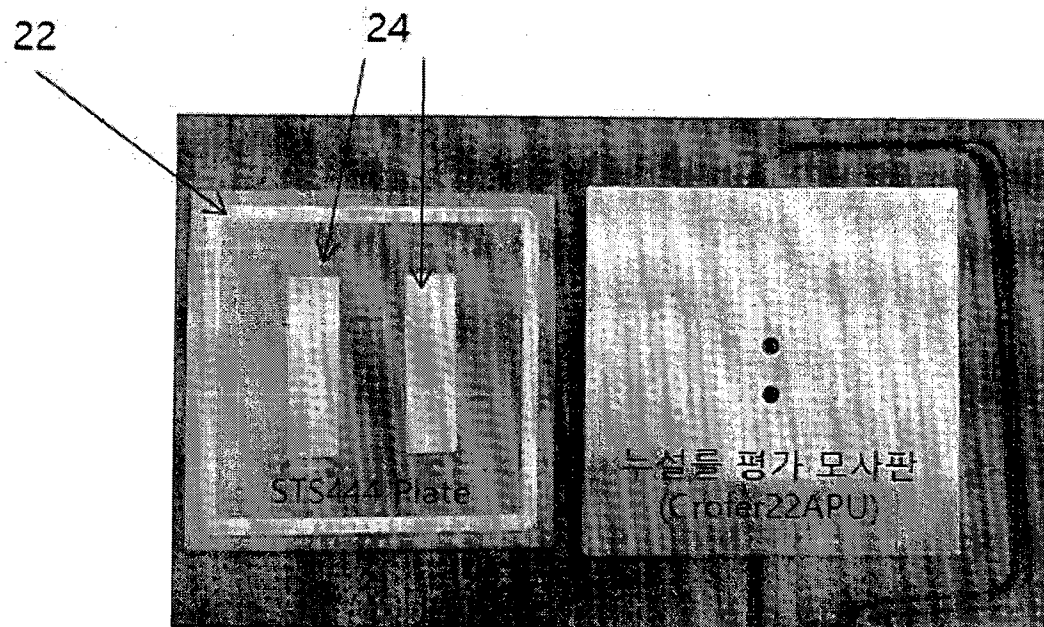
【도 5】



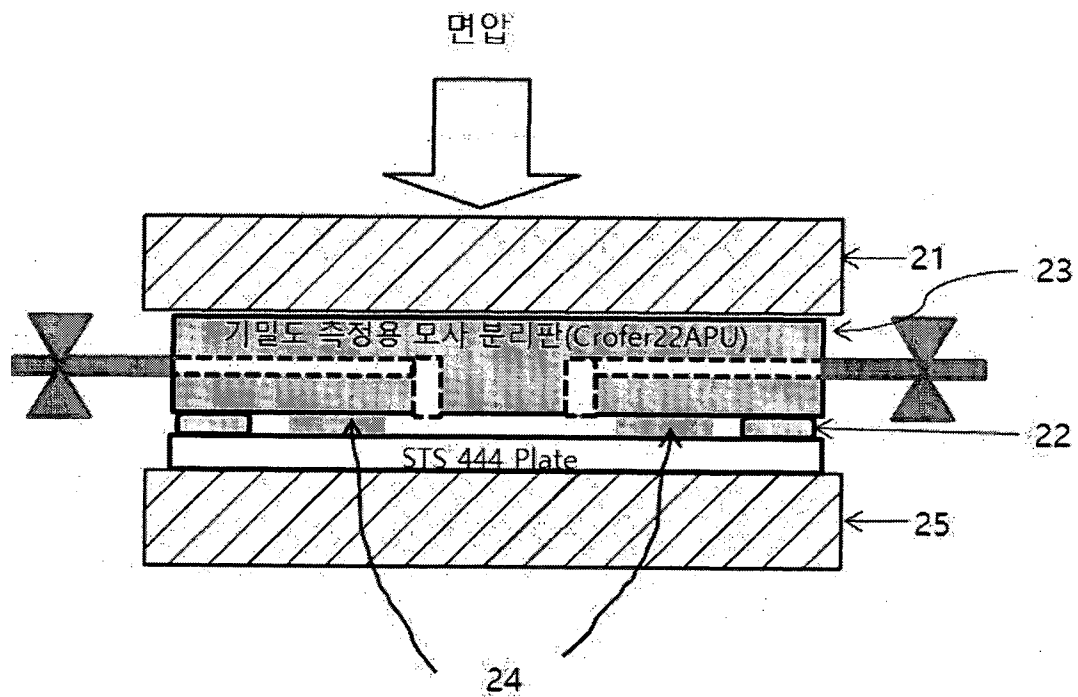
【도 6】



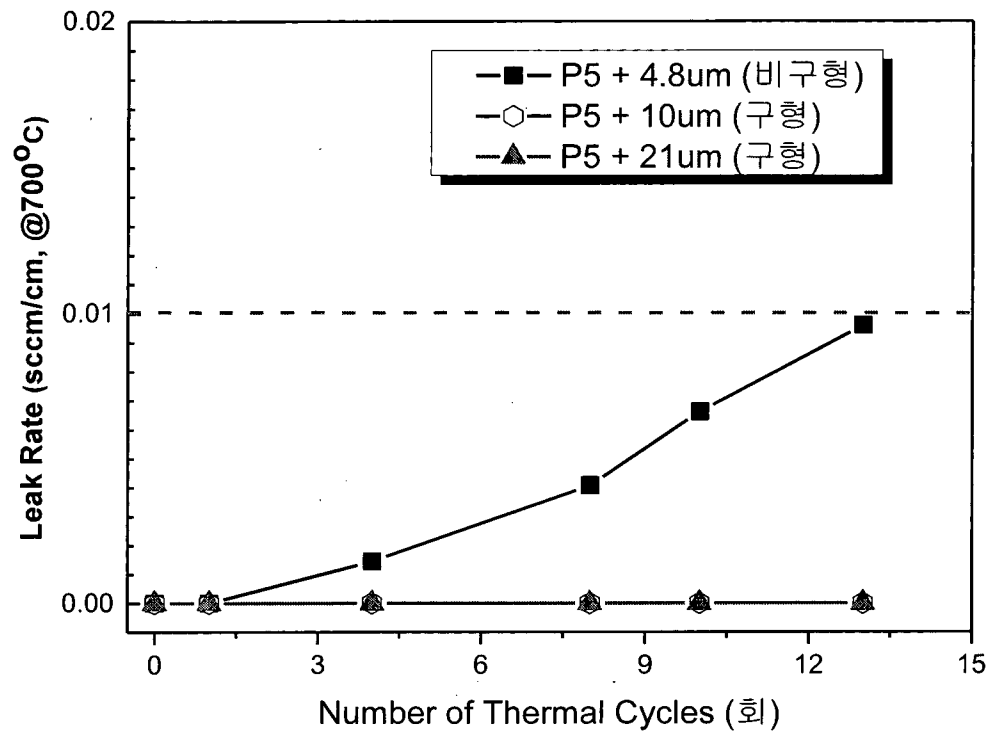
【도 7】



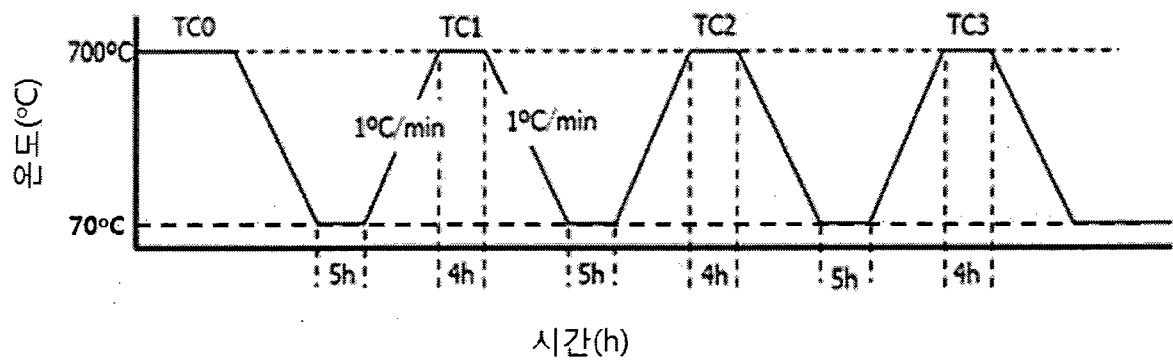
【도 8】



【도 9】



【도10】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/011838**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 8/0282(2016.01)i, H01M 8/0286(2016.01)i, H01M 8/0271(2016.01)i, C03C 3/066(2006.01)i, C09K 3/10(2006.01)i, H01M 8/124(2016.01)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 8/0282; H01M 8/12; H01M 8/04; C04B 14/22; C04B 35/10; H01M 8/02; C03C 3/083; H01M 8/0286; H01M 8/0271; C03C 3/066; C09K 3/10; H01M 8/124

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: fuel cell, sealing, filling, alumina, oxide, particle, glass powder

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0052566 A (MYONGJI UNIVERSITY INDUSTRY AND ACADEMIA COOPERATION FOUNDATION) 26 May 2009 See abstract and paragraphs [0008], [0032]-[0035].	1,3-5,8
Y		2,6-7,9-14
Y	KR 10-2014-0083765 A (POSCO) 04 July 2014 See paragraphs [0021], [0031].	2,6-7,9-14
Y	JP 5105780 B2 (JAPAN FINE CERAMICS CENTER) 26 December 2012 See paragraphs [0022], [0031]-[0033].	9-14
A	KR 10-2010-0073833 A (POSCO et al.) 01 July 2010 See claim 1.	1-14
A	US 6541146 B1 (XUE, L. A. et al.) 01 April 2003 See abstract.	1-14



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

20 JANUARY 2017 (20.01.2017)

Date of mailing of the international search report

20 JANUARY 2017 (20.01.2017)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/011838

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0052566 A	26/05/2009	KR 10-0905217 B1	01/07/2009
KR 10-2014-0083765 A	04/07/2014	KR 10-1439687 B1	12/09/2014
JP 5105780 B2	26/12/2012	JP 2008-010191 A	17/01/2008
KR 10-2010-0073833 A	01/07/2010	NONE	
US 6541146 B1	01/04/2003	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 8/0282(2016.01)i, H01M 8/0286(2016.01)i, H01M 8/0271(2016.01)i, C03C 3/066(2006.01)i, C09K 3/10(2006.01)i, H01M 8/124(2016.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 8/0282; H01M 8/12; H01M 8/04; C04B 14/22; C04B 35/10; H01M 8/02; C03C 3/083; H01M 8/0286; H01M 8/0271; C03C 3/066; C09K 3/10; H01M 8/124

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: 연료전지, 밀봉, 충전, 알루미늄, 산화물, 입자, 유리 분말

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0052566 A (명지대학교 산학협력단) 2009.05.26 요약 및 단락 [0008], [0032]-[0035] 참조.	1,3-5,8
Y		2,6-7,9-14
Y	KR 10-2014-0083765 A (주식회사 포스코) 2014.07.04 단락 [0021], [0031] 참조.	2,6-7,9-14
Y	JP 5105780 B2 (JAPAN FINE CERAMICS CENTER) 2012.12.26 단락 [0022], [0031]-[0033] 참조.	9-14
A	KR 10-2010-0073833 A (주식회사 포스코 등) 2010.07.01 청구항 1 참조.	1-14
A	US 6541146 B1 (XUE, L. A. 등) 2003.04.01 요약 참조.	1-14

☐ 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

2017년 01월 20일 (20.01.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 01월 20일 (20.01.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



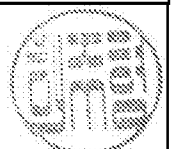
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0052566 A	2009/05/26	KR 10-0905217 B1	2009/07/01
KR 10-2014-0083765 A	2014/07/04	KR 10-1439687 B1	2014/09/12
JP 5105780 B2	2012/12/26	JP 2008-010191 A	2008/01/17
KR 10-2010-0073833 A	2010/07/01	없음	
US 6541146 B1	2003/04/01	없음	