(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 10 월 24 일 (24.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2013/157832 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/70 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/003214

(22) 국제출원일: 2013 년 4 월 17 일 (17.04.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0039451 2012 년 4 월 17 일 (17.04.2012) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의도동 20 번지, Seoul (KR).

(72) 발명자: **김대홍 (KIM, Daehong)**; 302-776 대전시 서구 둔산 2 동 향촌아파트 113 동 1006 호, Daejeon (KR). **이재헌 (LEE, Jae Hyun)**; 305-749 대전시 유성구 반석동 반석마을 5 단지아파트 503 동 603 호, Daejeon (KR). **박태진 (PARK, Tae Jin)**; 305-340 대전시 유성구 도룡동 LG 화학사원아파트 A 동 1001 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **손창규 (SOHN, Chang Kyu)**; 135-910 서울시 강남구 역삼 1 동 642-16 번지 성지하이츠 2 차빌딩 1403 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, 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))

WO 2013/157832 A1

(54) **Title**: METHOD OF MANUFACTURING ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND ELECTRODE MANUFACTURED BY USING SAME

(54) **발명의 명칭** : 리튬 이차전지용 전극의 제조 방법 및 이를 사용하여 제조되는 전극

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method of manufacturing an electrode for a secondary cell having a collector coated with an electrode mixture including an electrode active material, a binder, and a conductive material, and to an electrode for a secondary cell manufactured by using same. The method includes processing the surface of the collector so that a layer of aluminum oxide (Al2O3) (40 nm or less) is formed on the collector. Thus, the present invention improves the adhesive between the electrode mixture and the collector.

(57) **요약서**: 본 발명은 전극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 전극 합제가 집전체에 도포되어 있는 이차전지용 전극의 제조방법으로서, 상기 집전체에 40 nm 이하의 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 집전체의 표면을 처리하는 과정을 포함하여, 전극 합제와 집전체의 접착력을 개선시키는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법 및 이러한 방법을 사용하여 제조된 이차전지용 전극을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 전극의 제조 방법 및 이를 사용하여 제조되는 전극

기술분야

[1] 본 발명은 전극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 전극 합제가 알루미늄 집전체에 도포되어 있는 이차전지용 전극의 제조방법 및 이를 사용하여 제조되는 전극으로서, 상세하게는 상기 집전체에 40 nm 이하의 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 집전체의 표면을 처리하는 과정을 포함하여, 전극 합제와 집전체의 접착력을 개선시키는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법 및 이를 사용하여 제조되는 전극에 관한 것이다.

배경기술

[2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[3] 또한, 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속(Ni-MH) 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 되어 있다.

[4] 리튬 이차전지는 전극 집전체 상에 각각 활물질이 도포되어 있는 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막이 개재된 전극조립체에 리튬염을 포함하는 비수계 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.

[5] 이러한 리튬 이차전지는 양극의 리튬 이온이 음극으로 삽입되고 탈리되는 과정을 반복하면서 충전과 방전이 진행된다. 전극 활물질의 종류에 따라 전지의 이론 용량은 차이가 있으나, 대체로 사이클이 진행됨에 따라 충전 및 방전 용량이 저하되는 문제점이 발생하게 된다.

[6] 이러한 현상은 전지의 충전 및 방전이 진행됨에 따라 발생하는 전극의 부피 변화에 의해 전극 활물질간 또는 전극 활물질과 집전체 사이가 분리되어 상기 활물질이 그 기능을 다하지 못하게 되는 것에 가장 큰 원인이 있다. 또한, 삽입 및 탈리되는 과정에서 음극에 삽입된 리튬 이온이 제대로 빠져 나오지 못하여 음극의 활성점이 감소하게 되고, 이로 인해 사이클이 진행됨에 따라 전지의 충방전 용량 및 수명 특성이 감소하기도 한다.

[7] 이와 관련하여 바인더는 전극 활물질들 상호간 및 전극 활물질과 전류 집전체

간에 접착력을 제공하며, 전지의 충방전에 따른 부피 팽창을 억제하여 전지 특성에 중요한 영향을 끼친다.

[8] 그러나, 접착력을 증가시키기 위하여 이차전지의 제조 공정에서 바인더를 다량 사용할 경우, 상대적으로 도전재 또는 전극 활물질의 양이 감소하므로 전극의 전도성이 떨어지거나, 전지 용량이 저하되며, 또한, 전극 슬러리가 너무 묽어질 수 있어 전극을 도포하는 과정이 용이하지 않은 문제점이 있다.

[9] 따라서, 적정량의 바인더를 사용하면서도 전극 활물질과 집전체 사이에 우수한 접착력을 제공하여 이차전지의 성능을 개선할 수 있는 기술에 대한 필요성이 매우 높은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[11] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같이, 40 nm 이하의 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 알루미늄 집전체의 표면을 처리한 후, 전극 합제를 도포하는 경우, 소망하는 효과를 달성할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결 수단

[12] 따라서, 본 발명은 전극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 전극 합제가 알루미늄 집전체에 도포되어 있는 이차전지용 전극의 제조방법으로서, 상기 집전체에 40 nm 이하의 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 집전체의 표면을 처리하는 과정을 포함하여, 전극 합제와 집전체의 접착력을 개선시키는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법에 관한 것이다.

[13] 일반적으로, 알루미늄은 공기 중의 산소와 반응하여 산화 알루미늄(Al_2O_3)을 형성하므로, 알루미늄 집전체의 경우, 공기 중에서 1 ~ 5 nm의 자연 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층을 형성한다.

[14] 이러한 산화 알루미늄 층은 전지 셀의 작동 과정에서 발생할 수 있는 알루미늄 집전체의 부식을 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 그 형태가 다공질이므로 전극 합제와 전극 간의 접촉 면적을 넓혀 줄 수 있어 충방전 사이클 특성 향상 등 이차전지의 제반 성능을 향상시킬 수 있다.

[15] 그러나, 전지의 고전압 충방전 과정에서 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층은 일부 분해될 수 있으므로, 산화 알루미늄 층이 좀더 두텁게 형성되도록 하는 것이 필요하다.

[16] 이에 본 발명은, 상세하게는 10 내지 40 nm, 좀더 상세하게는 20 내지 30 nm의 두께로 알루미늄 집전체에 형성되도록 표면 처리를 하는 과정을 포함한다. 이러한 산화 알루미늄 층의 두께는 전극 합제와 접착력을 늘리면서 전지의 제반 성능을 향상시킬 수 있는 최적의 범위로, 산화 알루미늄 층이 지나치게

두꺼우면, 전극 합제와 접착력은 증가하나 이온 전도성이 감소하여 바람직하지 않으며, 산화 알루미늄 층이 지나치게 얇으면 본원발명이 소망하는 전극 합제와 접착력 증가 효과가 떨어질 수 있다.

[17] 알루미늄 집전체에 표면을 처리하여 산화 알루미늄 층을 형성하는 방법은 당업계에 알려진 것이라면 제한이 없으나, 본 발명에서와 같은 특정 두께를 가지는 산화 알루미늄 층은 상세하게는, 열 처리 또는 전기적 처리를 통하여 이루어질 수 있다.

[18] 하나의 예로서, 상기 열 처리는 100 내지 500 °C의 산소 분위기의 1 내지 150 mTorr에서 0.5 내지 5시간 동안 이루어질 수 있고, 좀 더 상세하게는 200 내지 450 °C의 산소 분위기의 30 내지 100 mTorr에서 1 내지 3시간 동안 이루어질 수 있다.

[19] 상기에서 정의한 온도, 압력, 시간 범위는 본원발명에 따른 소망하는 두께의 산화 알루미늄 층을 얻기 위한 조건으로 상기 정의한 범위를 벗어날 경우 소망하는 효과를 얻을 수 없으므로 바람직하지 않다.

[20] 또 다른 예로서, 상기 전기적 처리는 30 내지 300 V의 인가 전압에서 1 mA/cm^2 내지 200 mA/cm^2의 전류 밀도 하에서 1 내지 5 시간 동안 이루어질 수 있다. 이러한 전기적 처리는 집전체에 전압을 인가하여, 전극 산화방식에 따라 이루어지며, 황산 10 내지 20 % 정도와 같은 산성 용액에 집전체를 담지하여 이루어질 수도 있다.

[21] 이러한 열 처리 조건 또는 전기적 물질 처리 조건은 본원발명에서 정의하는 알루미늄 집전체에 표면에 형성되는 산화 알루미늄의 두께가 형성될 수 있는 조건에서 결정할 수 있음은 물론이다.

[22] 상기 전극은 양극 또는 음극, 또는 양극 및 음극일 수 있다.

[23] 이차전지용 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라서는 상기 혼합물에 충진제를 더 첨가하기도 한다.

[24] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 ㎛의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 앞서 설명한 바와 같이, 알루미늄일 수 있다.

[25] 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[26] $Li_xM_yMn_{2-y}O_{4-z}A_z$ (1)

[27] 상기 식에서, $0.9 \le x \le 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \le z < 0.2$이고, M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며; A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

[28] 상기 리튬 금속 산화물은 더욱 상세하게는, 하기 화학식 2으로 표시될 수 있다.

[29] $Li_xNi_yMn_{2-y}O_4$ (2)

[30] 상기 식에서, $0.9 \le x \le 1.2$, $0.4 \le y \le 0.5$이고; 상기 리튬 금속 산화물은 좀 더

상세하게는 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 또는 $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$일 수 있다.

[31] 다만, 추가로 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8, $LiFe_3O_4$, V_2O_5, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $LiNi_xMn_{2-x}O_4$로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물(x = 0.01 ~ 0.6 임); 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등이 포함될 수 있다.

[32] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[33] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[34] 상기 충진제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

[35] 반면에, 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라 상기에서와 같은 도전재, 바인더, 충진제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.

[36] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 ㎛의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 앞서 설명한 바와 같이, 알루미늄일 수

있다.

[37] 상기 음극 활물질은, 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[38] $Li_aM'_bO_{4-c}A_c$ (3)

[39] 상기 식에서, M'은 Ti, Sn, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, In, Al 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고; a 및 b는 $0.1 \le a \le 4$; $0.2 \le b \le 4$의 범위에서 M'의 산화수(oxidation number)에 따라 결정되며; c는 $0 \le c < 0.2$의 범위에서 산화수에 따라 결정되고; A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

[40] 상기 리튬 금속 산화물은 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[41] $Li_aTi_bO_4$ (4)

[42] 더욱 상세하게는 상기 리튬 금속 산화물은 $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ 또는 $LiTi_2O_4$일 수 있다.

[43] 다만, 추가로, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $Li_xFe_2O_3$($0 \le x \le 1$), Li_xWO_2 ($0 \le x \le 1$), $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; $0 < x \le 1$; $1 \le y \le 3$; $1 \le \le z8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO_2, PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, GeO, GeO_2, Bi_2O_3, Bi_2O_4, and Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 사용할 수 있다.

[44] 하나의 예에서, 상기 음극 활물질로 리튬 티타늄 산화물(LTO)를 사용하는 경우, LTO 자체의 전자 전도도가 낮으므로 상기와 같은 전극 구조일 수 있다. 또한, 이 경우, LTO의 높은 전위로 인하여 상대적으로 고전위를 가지는 $LiNi_xMn_{2-x}O_4$($x = 0.01 \sim 0.6$ 임)의 스피넬 리튬 망간 복합 산화물을 양극 활물질로 사용할 수 있다.

[45] 이러한 리튬 티타늄 산화물(LTO) 및 $LiNi_xMn_{2-x}O_4$($x = 0.01 \sim 0.6$ 임)의 스피넬 리튬 망간 복합 산화물을 전극 활물질로 사용하는 전지는 고전압을 나타내므로 충방전 과정에서 알루미늄 집전체의 부식이 심화될 수 있다. 이에, 본 발명에 따른 이차전지는 산화 알루미늄이 소정의 두께로 형성되어 있는 이차전지용 전극을 사용하므로 고전압에서도 알루미늄 집전체의 부식을 방지할 수 있어 우수한 충방전 사이클 특성을 나타낼 수 있다.

[46] 또한, 본 발명은 40 nm의 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되어 있는 Al 집전체에, 전극 활물질 도전재, 바인더를 포함하는 전극 합제가 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극을 제공한다. 상기 산화 알루미늄 층은 앞서 설명한 바와 같이, 상세하게는 10 내지 40 nm, 좀더 상세하게는 20 내지 30 nm의 두께로 형성될 수 있다.

[47] 상기 전극 활물질은 양극 활물질 또는 음극 활물질 또는, 양극 활물질 및 음극 활물질이고, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 금속 산화물을 포함하고, 상기 음극 활물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 산화물을 포함할 수 있다.

[48] $Li_xM_yMn_{2-y}O_{4-z}A_z$ (1)

[49] $Li_aM'_bO_{4-c}A_c$ (3)

[50] 상기 식에서, $0.9 \le x \le 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \le z < 0.2$이고,

[51] M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며;

[52] A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

[53] 상기 식에서, M'은 Ti, Sn, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, In, Al 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고;

[54] a 및 b는 $0.1 \le a \le 4$; $0.2 \le b \le 4$의 범위에서 M'의 산화수(oxidation number)에 따라 결정되며;

[55] c는 $0 \le c < 0.2$의 범위에서 산화수에 따라 결정되고;

[56] A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

[57] 상기 양극 활물질 및 음극 활물질은 앞서 설명한 바와 같이 한정될 수 있으며, 상세하게는 양극 활물질은 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 또는 $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$일 수 있고, 음극 활물질은 $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ 또는 $LiTi_2O_4$일 수 있다.

[58] 이러한 이차전지용 전극은 앞서 설명한 바와 같은 제조방법으로 제조될 수 있음은 물론이다.

[59] 또한, 본 발명은 상기 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극조립체에 리튬염 함유 전해액이 함침되어 있는 구조로 이루어진 이차전지를 제공한다.

[60] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 ㎛이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[61] 상기 리튬염 함유 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[62] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸,

프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[63] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제 등이 사용될 수 있다.

[64] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N, LiI, Li_5NI_2, Li_3N-LiI-LiOH, $LiSiO_4$, $LiSiO_4$-LiI-LiOH, Li_2SiS_3, Li_4SiO_4, Li_4SiO_4-LiI-LiOH, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[65] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[66] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[67] 하나의 예에서, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiN(SO_2CF_3)_2$ 등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.

[68] 본 발명은 또한, 상기 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공하고, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩을 제공한다.

[69] 상기 전지팩은 고온 안정성 및 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.

[70] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[71] <실시예 1>

[72] 알루미늄 집전체를 200 °C의 산소 분위기의 50 mTorr에서 2 시간 동안 열처리를 하여 알루미늄 집전체 표면에 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 하였다. 그 후, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(양극 활물질) 90 중량%, Super-P(도전제) 5 중량% 및 PVdF(결합제) 5 중량%를 NMP에 첨가하여 제조한 양극 합제를 상기에서 제조된 알루미늄 집전체에 도포하여 이차전지용 양극을 제조하였다.

[73]

[74] <실시예 2>

[75] 실시예 1에서 400 °C의 산소 분위기의 50 mTorr에서 2 시간 동안 열처리를 하여 알루미늄 집전체 표면에 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지용 양극을 제조하였다.

[76]

[77] <실시예 3>

[78] 실시예 1에서 200 °C의 산소 분위기의 100 mTorr에서 2 시간 동안 열처리를 하여 알루미늄 집전체 표면에 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지용 양극을 제조하였다.

[79]

[80] <실시예 4>

[81] 실시예 1에서 400 °C의 산소 분위기의 100 mTorr에서 2 시간 동안 열처리를 하여 알루미늄 집전체 표면에 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지용 양극을 제조하였다.

[82]

[83] <실시예 5>

[84] 실시예 1에서 100 °C의 산소 분위기의 50 mTorr에서 2 시간 동안 열처리를 하여 알루미늄 집전체 표면에 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지용 양극을 제조하였다.

[85]

[86] <실시예 6>

[87] 알루미늄 집전체 상에 열처리를 하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지용 양극을 제조하였다.

[88]

[89] <실험예 1>

[90] 상기 실시예 1 내지 6에서 제조된 양극의 산화 알루미늄 층의 두께 및 접착력을 측정하여 하기 하였다.

[91]

[92] 표 1

[Table 1]

	Al_2O_3 두께 (nm)	접착력(gf/cm)
실시예 1	15	38
실시예 2	20	42
실시예 3	25	43
실시예 4	30	49
비교예 1	5	36

[93] 상기 표 1에 따르면 실시예 1 내지 6에서 온도 또는 압력이 커질 수록 알루미늄과 산소가 잘 반응하여 산화 알루미늄 층이 두께가 커지는 것을 알 수 있고, 산화 알루미늄의 두께가 커질수록 접착력이 증가하는 것을 알 수 있다.

[94]

산업상 이용가능성

[95] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 이차전지용 전극의 제조방법은 소정의 두께를 가지는 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 알루미늄 집전체의 표면을 처리하는 과정을 포함하여 집전체의 표면적을 증가시킴으로써, 집전체와 전극 합제 사이의 접착력을 향상시켜, 충방전 사이클 특성 향상 등 이차전지의 제반 성능을 향상시킬 수 있다.

[96]

[97] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

[98]

청구범위

[청구항 1] 전극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 전극 합제가 알루미늄 집전체에 도포되어 있는 이차전지용 전극의 제조방법으로서, 상기 집전체에 40 nm 이하의 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 집전체의 표면을 처리하는 과정을 포함하여, 전극 합제와 집전체의 접착력을 개선시키는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 집전체에 10 내지 40 nm의 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 집전체의 표면을 처리하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법.

[청구항 3] 제 2 항에 있어서, 상기 집전체에 20 내지 30 nm의 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되도록 집전체의 표면을 처리하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 표면처리 과정은 열 처리 또는 전기적 처리를 통하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법.

[청구항 5] 제 4 항에 있어서, 상기 열 처리는 100 내지 500 °C의 산소 분위기의 1 내지 150 mTorr에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법.

[청구항 6] 제 5 항에 있어서, 상기 열 처리는 200 내지 450 °C의 산소 분위기의 30 내지 100 mTorr에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법.

[청구항 7] 제 4 항에 있어서, 상기 전기적 처리는 30 내지 300 V의 인가 전압에서 1 mA/cm^2 내지 200 mA/cm^2의 전류 밀도 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법.

[청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 전극은 양극 또는 음극, 또는 양극 및 음극인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법.

[청구항 9] 제 8 항에 있어서, 상기 양극은 양극 활물질로 하기 화학식 1로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법:

$Li_xM_yMn_{2-y}O_{4-z}A_z$ (1)

상기 식에서, $0.9 \le x \le 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \le z < 0.2$이고,

M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며;

A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

[청구항 10] 제 9 항에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법:

$Li_xNi_yMn_{2-y}O_4$ (2)

상기 식에서, $0.9 \le x \le 1.2$, $0.4 \le y \le 0.5$이다

[청구항 11] 제 10 항에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 또는 $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법.

[청구항 12] 제 8 항에 있어서, 상기 음극은 음극 활물질로 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법:

$Li_aM'_bO_{4-c}A_c$ (3)

상기 식에서, M'은 Ti, Sn, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, In, Al 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고;

a 및 b는 $0.1 \le a \le 4$; $0.2 \le b \le 4$의 범위에서 M'의 산화수(oxidation number)에 따라 결정되며;

c는 $0 \le c < 0.2$의 범위에서 산화수에 따라 결정되고;

A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

[청구항 13] 제 12 항에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법:

$Li_aTi_bO_4$ (4)

상기 식에서, $0.5 \le a \le 3$, $1 \le b \le 2.5$ 이다.

[청구항 14] 제 13 항에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ 또는 $LiTi_2O_4$인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조 방법.

[청구항 15] 전극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 전극 합제가 알루미늄 집전체에 도포되어 있는 이차전지용 전극으로서, 상기 집전체에 40 nm 이하의 산화 알루미늄(Al_2O_3) 층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

[청구항 16] 제 15 항에 있어서, 상기 전극 활물질은 양극 활물질 또는 음극 활물질 또는, 양극 활물질 및 음극 활물질이고, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 금속 산화물을 포함하고, 상기 음극 활물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극:

$Li_xM_yMn_{2-y}O_{4-z}A_z$ (1)

$Li_aM'_bO_{4-c}A_c$ (3)

상기 식에서, $0.9 \le x \le 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \le z < 0.2$이고,

M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며;

A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

상기 식에서, M'은 Ti, Sn, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, In, Al 및 Zr로

이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고;
a 및 b는 $0.1 \leq a \leq 4$; $0.2 \leq b \leq 4$의 범위에서 M'의 산화수(oxidation number)에 따라 결정되며;
c는 $0 \leq c < 0.2$의 범위에서 산화수에 따라 결정되고;
A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

[청구항 17] 제 15 항에 따른 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

[청구항 18] 제 17 항에 있어서, 상기 이차전지는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

[청구항 19] 제 18 항에 따른 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.

[청구항 20] 제 19 항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

[청구항 21] 제 20 항에 따른 전지팩을 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스.

[청구항 22] 제 21 항에 있어서, 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 디바이스.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/003214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/70(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)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 4/70; H01G 9/04; H01M 4/66; H01M 4/64; H01M 10/36; H01M 4/02; H01G 9/00; H01M 2/02; H01M 10/26; H01M 4/48; H01M 4/131; H01M 10/052

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: secondary battery, aluminum oxide, active material, adhesive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2005-0030441 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 30 March 2005 See abstract, page 2, lines 26-29, page 3, lines 14-24, 31-44.	1-22
X	JP 11-260350 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 24 September 1999 See abstract, column 3, lines 28-38, column 5, line 32-column 6, line 22 and claim 1.	1-22
X	US 2008-0212260 A1 (ROH, Whanjin et al.) 04 September 2008 See abstract, paragraphs [0011]-[0013], [0015] and claim 1.	1-22
X	US 2011-0111290 A1 (UCHIDA, Yozo et al.) 12 May 2011 See abstract, paragraphs [0093]-[0095], [0097]-[0098] and [0118]-[0119], claim 1 and figures 3-5.	1-22
X	JP 2006-107812 A (TOSHIBA CORPORATION) 20 April 2006 See abstract, paragraphs [0024]-[0029] and claim 1.	1-22

☐ 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
08 JULY 2013 (08.07.2013)	**09 JULY 2013 (09.07.2013)**

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 application No.
PCT/KR2013/003214

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2005-0030441 A	30/03/2005	NONE	
JP 11-260350A	24/09/1999	NONE	
US 2008-0212260 A1	04/09/2008	KR 10-0523728 B1	26/10/2005
		KR 10-2005-0015491 A	21/02/2005
		US 7558050 B2	07/07/2009
		WO 2005-015587 A1	17/02/2005
US 2011-0111290 A1	12/05/2011	CN 102089905 A	08/06/2011
		EP 2316146 A1	04/05/2011
		JP 04730405 B2	20/07/2011
		JP 2010-021075 A	28/01/2010
		WO 2010-004398 A1	14/01/2010
JP 2006-107812 A	20/04/2006	CN 1755975 A	05/04/2006
		JP 04381273 B2	09/12/2009
		JP 2006-205886 A	10/08/2006
		JP 2006-205887A	10/08/2006
		US 07901468 B2	08/03/2011
		US 2006-0073388 A1	06/04/2006
		US 2006-0175124 A1	10/08/2006
		US 2008-0011538 A1	17/01/2008
		US 2010-0062343 A1	11/03/2010
		US 7458593 B2	02/12/2008
		US 7540511 B2	02/06/2009
		US 7648537 B2	19/01/2010

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/003214

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/70(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/70; H01G 9/04; H01M 4/66; H01M 4/64; H01M 10/36; H01M 4/02; H01G 9/00; H01M 2/02; H01M 10/26; H01M 4/48; H01M 4/131; H01M 10/052

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: 이차전지, 산화 알루미늄, 활물질, 접착력

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2005-0030441 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.03.30 초록, 페이지 2, 라인 26-29, 페이지 3, 라인 14-24, 라인 31-44 참조.	1-22
X	JP 11-260350 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 1999.09.24 초록, 칼럼 3, 라인 28-38, 칼럼 5, 라인 32-칼럼 6, 라인 22 및 청구항 1 참조.	1-22
X	US 2008-0212260 A1 (ROH, WHANJIN 외 1인) 2008.09.04 초록, 단락 [011]-[0013], [0015] 및 청구항 1 참조.	1-22
X	US 2011-0111290 A1 (UCHIDA, YOZO 외 1인) 2011.05.12 초록, 단락 [0093]-[0095], [0097]-[0098], [0118]-[0119], 청구항 1 및 도면 3-5 참조.	1-22
X	JP 2006-107812 A (TOSHIBA CORPORATION) 2006.04.20 초록, 단락 [0024]-[0029], 및 청구항 1 참조.	1-22

☐ 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
2013년 07월 08일 (08.07.2013)	2013년 07월 09일 (09.07.2013)

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

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/003214

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2005-0030441 A	2005/03/30	없음	
JP 11-260350A	1999/09/24	없음	
US 2008-0212260 A1	2008/09/04	KR 10-0523728 B1	2005/10/26
		KR 10-2005-0015491 A	2005/02/21
		US 7558050 B2	2009/07/07
		WO 2005-015587 A1	2005/02/17
US 2011-0111290 A1	2011/05/12	CN 102089905 A	2011/06/08
		EP 2316146 A1	2011/05/04
		JP 04730405 B2	2011/07/20
		JP 2010-021075 A	2010/01/28
		WO 2010-004398 A1	2010/01/14
JP 2006-107812 A	2006/04/20	CN 1755975 A	2006/04/05
		JP 04381273 B2	2009/12/09
		JP 2006-205886 A	2006/08/10
		JP 2006-205887A	2006/08/10
		US 07901468 B2	2011/03/08
		US 2006-0073388 A1	2006/04/06
		US 2006-0175124 A1	2006/08/10
		US 2008-0011538 A1	2008/01/17
		US 2010-0062343 A1	2010/03/11
		US 7458593 B2	2008/12/02
		US 7540511 B2	2009/06/02
		US 7648537 B2	2010/01/19