

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-531587

(P2019-531587A)

(43) 公表日 令和1年10月31日 (2019. 10. 31)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/80 (2006. 01)	HO 1 M 4/80 C	5 H O 1 7
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/13	5 H O 5 0
HO 1 M 4/139 (2010. 01)	HO 1 M 4/139	
HO 1 M 4/02 (2006. 01)	HO 1 M 4/02 Z	
HO 1 M 4/04 (2006. 01)	HO 1 M 4/04 Z	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)		

(21) 出願番号 特願2019-542334 (P2019-542334)
 (86) (22) 出願日 平成29年10月12日 (2017. 10. 12)
 (85) 翻訳文提出日 平成31年4月17日 (2019. 4. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2017/011236
 (87) 国際公開番号 W02018/074775
 (87) 国際公開日 平成30年4月26日 (2018. 4. 26)
 (31) 優先権主張番号 10-2016-0134849
 (32) 優先日 平成28年10月18日 (2016. 10. 18)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)

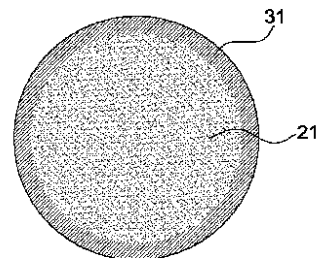
(71) 出願人 513003301
 ジェナックス インコーポレイテッド
 大韓民国 614-865 プサン プサ
 ンジン-グ ドンソン-ロ 109 (ジョ
 ンボードン)
 (71) 出願人 516015336
 ハンバッ ナショナル ユニバーシティ
 インダストリーアカデミック コーオペ
 レイション ファウンデーション
 大韓民国 305-719 テジョン ユ
 ソン-グ ドンソデロ 125 (ドンミョ
 ン-ドン)
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドーパミン系単量体が表面重合された金属不織布電極及びこのための表面改質方法

(57) 【要約】

本発明のドーパミン系単量体が表面重合された金属不織布電極及びこのための表面改質方法は、電極内部の金属繊維の表面にまでもドーパミン系重合体層、さらに水系スラリーがコーティングされるという効果を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3次元網目構造で形成され、親水性有機溶媒で表面処理された一つ以上の金属繊維；
前記金属繊維間に形成された空隙；及び
前記空隙と接する前記金属繊維の表面にコーティングされたドーパミン系重合体層；を
含む金属不織布電極。

【請求項 2】

前記ドーパミン系重合体層上にコーティングされた水系スラリー層をさらに含む、請求
項 1 に記載の金属不織布電極。

【請求項 3】

前記水系スラリー層は活物質、導電材及びバインダーを含む、請求項 2 に記載の金属不
織布電極。

【請求項 4】

a) 電極用金属不織布を親水性有機溶媒で表面処理する段階と、
b) 前記有機溶媒で表面処理された電極用金属不織布にドーパミン系単量体を表面重合
する段階と、を含む金属不織布電極の表面改質方法。

【請求項 5】

a) 電極用金属不織布内部の金属繊維の表面を親水性有機溶媒で表面処理する段階と、
b) 前記有機溶媒で表面処理された金属繊維の表面にドーパミン系単量体を表面重合す
る段階と、を含む、請求項 4 に記載の金属不織布電極の表面改質方法。

【請求項 6】

前記 a) 段階は、電極用金属不織布を親水性有機溶媒に浸漬する段階を含み、
前記 b) 段階は、前記電極用金属不織布が浸漬された前記有機溶媒にドーパミン系単量
体コーティング液を混合する段階を含む、請求項 5 に記載の金属不織布電極の表面改質方
法。

【請求項 7】

前記 a) 段階の有機溶媒と前記 b) 段階のドーパミン系単量体コーティング液との混合
比は、有機溶媒 100 重量部に対してドーパミン系単量体コーティング液 25 重量部～4
00 重量部である、請求項 6 に記載の金属不織布電極の表面改質方法。

【請求項 8】

前記金属繊維は、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、銀、金、ニッケル、スズ、パ
ラジウム、白金、亜鉛及びインジウムから選ばれるいずれか一つ以上を含む金属又は金属
合金である、請求項 4 に記載の金属不織布電極の表面改質方法。

【請求項 9】

前記有機溶媒はアルコールである、請求項 4 に記載の金属不織布電極の表面改質方法。

【請求項 10】

前記 b) 段階以後に、ドーパミン系単量体間の重合された自己重合粒子を除去する段階
をさらに含む、請求項 4 に記載の金属不織布電極の表面改質方法。

【請求項 11】

前記 b) 段階でドーパミン系単量体が金属繊維の表面に表面重合されて形成されたドー
パミン系重合体層の平均厚さは $0.001\ \mu\text{m}$ ～ $0.05\ \mu\text{m}$ である、請求項 4 に記載の
金属不織布電極の表面改質方法。

【請求項 12】

c) 金属繊維の表面に形成されたドーパミン系重合体層に水系スラリーをコーティング
する段階をさらに含む、請求項 4 に記載の金属不織布電極の表面改質方法。

【請求項 13】

前記 c) 段階の水系スラリーは活物質、導電材及びバインダーを含む、請求項 4 に記載
の金属不織布電極の表面改質方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、ドーパミン系単量体が表面重合された金属不織布電極及びこのための表面改質方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池は、その適用分野が携帯電話、ノートブック型コンピュータなどの小型電子機器産業を超えて電気自動車、大容量エネルギー貯蔵装置などの中大型二次電池に拡大されるにつれて、私達の生活に深く入り込んでいる。それによって、過去には単純にリチウム二次電池の性能改善によってより優れた二次電池を開発することが目標であったが、最近ではリチウム二次電池を製造する過程にも多くの人々が注目している。

10

【0003】

初期のリチウム二次電池製造では、正極又は負極物質を含有するスラリーを製造するために有機溶媒を用いた有機スラリーが使用されており、その結果、環境的な問題、費用的な問題、製造者の作業環境悪化などの問題が発生していた。しかし、製造工程も重要視されながら、有機溶媒よりは環境的且つ経済的な蒸留水を用いた正極又は負極物質を含有する水系スラリーを製造するために多くの研究が進められており、その結果、現在、負極では、バインダーとしてスチレン-ブタジエンゴム (Styrene-butadiene rubber、SBR) / (Carboxymethyl cellulose、CMC) を用いた水系スラリーが商用化されている。

20

【0004】

しかし、このような二次電池に使用される各材料のほとんどが疎水性特性を有しており、未だに正極基盤の電極では水系電極スラリーを用いたコーティングが商業化されていない。

【0005】

韓国登録特許KR1190364B1には、負極活物質にドーパミン系単量体を浸漬方式でコーティングし、負極の親水性を増加させる技術が開示されている。この技術は、負極への電解質の濡れを誘導するための従来の熟成工程を伴わないので、より速い時間内に電極及びこれを含む二次電池を製造できるという特徴を有する。

【0006】

一方、最近、フレキシブルな小型電子機器が脚光を浴びていることによって、フレキシブルな二次電池及び電極が要求されている。フレキシブルな電極を具現するための方法のうち一つは、繊維が3次元網目構造で形成された金属不織布に電極スラリーをコーティングし、金属不織布を集電体として使用する方法である。金属不織布を使用するとき、既存の集電体は、2Dで電極の下部のみを固定していたが、3次元網目構造に電極スラリーが入り込むことによって、金属不織布が3Dで電極を固定し、フレキシブルな環境条件でも電極の劣化現象なしで優れた電気化学的性能を具現することができる。

30

【0007】

しかし、金属不織布、特に、前記不織布内部の金属繊維の表面にまで水系スラリーをコーティングすることは非常に難しい。具体的に、金属不織布は、その表面が疎水性で、その内部が3次元網目構造からなる金属繊維と、前記金属繊維によって形成された空隙とを含んで構成されている。水系スラリーコーティング液が前記空隙を介して金属不織布内部の金属繊維の表面にまで到達し、水系スラリーがコーティングされなければならないが、狭い空隙による表面エネルギーの変化により、金属不織布内部の金属繊維の表面にまで水系スラリーをコーティングすることは未だに実質的に不可能であるという限界がある。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、電極用金属不織布内部の金属繊維の表面にまでも水系スラリーがコーティングされ得る金属不織布電極及びこのための表面改質方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0009】

本発明の金属不織布電極は、3次元網目構造で形成され、親水性有機溶媒で表面処理された一つ以上の金属繊維と、前記金属繊維間に形成された空隙と、前記空隙と接する前記金属繊維の表面にコーティングされたドーパミン系重合体層とを含む。

【0010】

本発明の一例において、前記ドーパミン系重合体層上にコーティングされた水系スラリー層をさらに含み得る。

【0011】

本発明の一例において、前記水系スラリー層は、活物質、導電材及びバインダーを含み得る。

10

【0012】

本発明の一例に係る金属不織布電極の表面改質方法は、a) 電極用金属不織布を親水性有機溶媒で表面処理する段階と、b) 前記有機溶媒で表面処理された電極用金属不織布にドーパミン系単量体を表面重合する段階とを含み得る。

【0013】

本発明の一例において、前記金属不織布電極の表面改質方法は、a) 電極用金属不織布内部の金属繊維の表面を親水性有機溶媒で表面処理する段階と、b) 前記有機溶媒で表面処理された金属繊維の表面にドーパミン系単量体を表面重合する段階とを含み得る。

【0014】

本発明の一例において、前記a) 段階は、電極用金属不織布を親水性有機溶媒に浸漬する段階を含むことができ、前記b) 段階は、前記電極用金属不織布が浸漬された有機溶媒にドーパミン系単量体コーティング液を混合する段階を含み得る。

20

【0015】

本発明の一例において、前記a) 段階の有機溶媒と前記b) 段階のドーパミン系単量体コーティング液との混合比は、有機溶媒100重量部に対してドーパミン系単量体コーティング液25重量部～400重量部であり得る。

【0016】

本発明の一例において、前記金属繊維は、金属系繊維であればよく、例えば、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、銀、金、ニッケル、スズ、パラジウム、白金、亜鉛及びインジウムから選ばれるいずれか一つ以上を含む金属又は金属合金であり得る。

30

【0017】

本発明の一例において、前記有機溶媒は、大きく制限されなく、例えば、アルコールであり得る。

【0018】

本発明の一例において、前記表面改質方法は、前記b) 段階以後に、ドーパミン系単量体間の重合された自己重合粒子を除去する段階をさらに含み得る。

【0019】

本発明の一例において、前記b) 段階でドーパミン系単量体が金属繊維の表面に表面重合されて形成されたドーパミン系重合体層の平均厚さは0.001 μm ～0.05 μm であり得る。

40

【0020】

本発明の一例において、前記表面改質方法は、c) 金属繊維の表面に形成されたドーパミン系重合体層に水系スラリーをコーティングする段階をさらに含み得る。

【0021】

本発明の一例において、前記c) 段階の水系スラリーは、活物質、導電材及びバインダーを含み得る。

【発明の効果】

【0022】

本発明の金属不織布電極は、親水性有機溶媒表面処理及びドーパミン系単量体の表面重合によって、金属不織布内部の金属繊維の表面にまでも水系スラリーをコーティングでき

50

るという効果を有する。

【0023】

したがって、本発明の金属不織布電極は、平板の一般的な電極と同じかそれ以上の電極性能を有しながらも、金属不織布電極固有の特性である柔軟性などの付加的な特性を有し得るという効果を有する。

【0024】

ここで明示的に言及していない効果であっても、本発明の技術的特徴によって期待される以下の明細書で記載した効果及びその暫定的な効果は、本発明の明細書に記載した効果と同一に取り扱われることを付言する。

【図面の簡単な説明】

10

【0025】

【図1】実施例1によって製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極のドーパミン層が形成された金属繊維ストランドの断面を示した図である。

【0026】

【図2】本発明の一例に係る金属不織布電極の一部を拡大して示した図である。

【0027】

【図3】実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極及び何ら処理もされていない電極用金属不織布を示したイメージである。（右側イメージ：実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された不織布、左側イメージ：何ら処理もされていない電極用金属不織布）

20

【0028】

【図4】実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極の表面及び何ら処理もされていない電極用金属不織布の表面に蒸留水を落としたときの電極の側面及び上面を示したイメージである。（右側イメージ：実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極の場合、左側イメージ：何ら処理もされていない電極用金属不織布の場合）

【0029】

【図5】実施例2及び比較例2の金属不織布電極の表面に水系スラリーをコーティングする過程で、電極又は電極基材の表面に水系スラリーを載せた直後のイメージである。（右側イメージ：実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極の場合、左側イメージ：何ら処理もされていない電極用金属不織布の場合）

30

【0030】

【図6】実施例2及び比較例2で製造された水系スラリーがコーティングされた金属不織布電極を示したイメージである。（右側イメージ：実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極の表面に水系スラリーがコーティングされた場合、左側イメージ：何ら処理もされていない電極用金属不織布の表面に水系スラリーがコーティングされた場合）

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下では、添付の各図面を参照して、本発明のドーパミン系単量体が表面重合された金属不織布電極及びこのための表面改質方法を詳細に説明する。

40

【0032】

本発明に記載されている図面は、当業者に本発明の思想を十分に伝達できるように例として提供されるものである。したがって、本発明は、提示される各図面に限定されなく、他の形態に具体化されることも可能であり、前記各図面は、本発明の思想を明確にするために誇張して図示する場合がある。

【0033】

また、本発明で使用される技術用語及び科学用語は、他の定義がない場合、本発明の属する技術分野で通常の知識を有する者が通常的に理解している意味を有し、下記の説明及び添付の図面で本発明の要旨を不明瞭にし得る公知機能及び構成に対する説明は省略する

50

。

【0034】

また、本発明で特別な言及なしで不明確に使用された%の単位は、重量%を意味する。

【0035】

本発明は、電極用金属不織布内部の金属繊維の表面にまでドーパミン重合体及び／又は水系スラリーをコーティングするためのものであって、ドーパミン重合体及び／又は水系スラリーがコーティングされた金属不織布電極及びこのための表面改質方法に関する。

【0036】

本発明の金属不織布電極20は、3次元網目構造で形成され、親水性有機溶媒で表面処理された一つ以上の金属繊維21と、前記金属繊維間に形成された空隙22と、前記空隙と接する前記金属繊維の表面にコーティングされたドーパミン系重合体層31とを含む。

10

【0037】

本発明の金属不織布電極は、金属繊維21と、各金属繊維によって形成された空隙22とを含んで構成された繊維状の導電性物質を意味することができ、これは、図1及び図2に一例として示されている。前記金属繊維21は、長さ(L)及び直径(D)を有する物体として規定され、このとき、長さ(L)は直径(D)より大きく、直径(D)は、金属繊維の横断面が内接する円の直径である。前記長さ及び直径は、本技術分野で使用される金属不織布電極に該当する程度であればよく、例えば、平均直径は $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であり得る。また、前記空隙22の大きさは、大きく制限されなく、例えば、 $0.01\text{mm}\sim 1\text{mm}$ であり得る。

20

【0038】

すなわち、本発明の金属不織布電極は、電極の内部に形成された金属繊維の表面にまでドーパミン系単量体がコーティングされて存在することによって、平板の一般的な電極と同じかそれより優れた電極性能を有しながらも、金属不織布電極固有の特性である柔軟性などの付加的な特性を有し得るという効果を有する。

【0039】

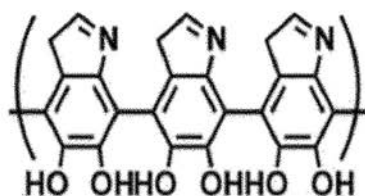
前記ドーパミン系重合体層は、ドーパミン系単量体が金属繊維に表面重合されて形成されるものであれば制限されなく、例えば、下記の表1で表される高分子化合物を含み得る。

。

【0040】

30

【化1】



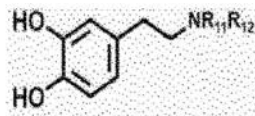
【0041】

前記ドーパミン系単量体は、カテコール基又はその誘導体を有する化合物を含み得る。具体的な一例として、前記ドーパミン系単量体は、下記の化学式2で表される化合物を含み得る。このとき、下記の化学式2において、下記 $R_{11}\sim R_{12}$ は、それぞれ独立して水素又はC1～C5アルキルから選ばれ、少なくともいずれか一つは水素であり得る。また、下記の化学式2で表されていない置換体をさらに含み得る。

40

【0042】

【化2】



【0043】

50

また、本発明の金属不織布電極は、前記ドーパミン系重合体層上にコーティングされた水系スラリー層をさらに含み得る。このとき、前記水系スラリー層は、活物質、導電材及びバインダーを含み得る。

【0044】

したがって、本発明の金属不織布電極は、電極の内部に形成された金属繊維の表面にまでドーパミン系単量体及び水系スラリーがコーティングされて存在することによって、平板の一般的な電極と同じかそれより優れた電極性能を有しながらも、金属不織布電極固有の特性である柔軟性などの付加的な特性を有することができ、水系スラリー層による追加的な電極性能の向上が可能であるという効果を有する。

【0045】

前記水系スラリーの組成比は、大きく制限されなく、例えば、水系スラリーの全体重量に対して活物質60重量%～90重量%、導電材5重量%～20重量%及びバインダー5重量%～20重量%を含み得る。前記活物質、導電材及びバインダーは、本分野で使用されるものであればよい。

【0046】

上述した本発明の金属不織布電極は、その製造のための多様な方法があり得るが、最も好ましい方法として、後述する金属不織布電極の表面改質方法が例示され得る。

【0047】

本発明の金属不織布電極の表面改質方法は、a) 電極用金属不織布を親水性有機溶媒で表面処理する段階と、b) 前記有機溶媒で表面処理された電極用金属不織布にドーパミン系単量体を表面重合する段階とを含む。

【0048】

前記「電極用金属不織布」は、3次元網目構造(Network structure)で形成された一つ以上の金属繊維21と、前記金属繊維間に形成された空隙22とを含んで構成された繊維状の導電性物質を意味し、電極として使用される金属不織布などが例示され得る。

【0049】

また、後述する「電極の外部表面」又は「不織布の外部表面」は、電極又は不織布内部の金属繊維の表面と対比されるものであって、外部に露出した不織布又は電極の一面に該当する金属繊維の表面を意味する。

【0050】

また、本明細書で言及する「表面重合」は、ドーパミン系単量体が金属繊維の表面で自己重合されることを意味する。

【0051】

一般的な電極用金属不織布の外部表面に親水性コーティング層を形成することはそれほど難しくないが、内部の金属繊維の表面にまで親水性コーティング層を形成することは非常に難しい。これは、幾何学的構造による表面エネルギーの変化に起因すると知られている。具体的に、接する金属面が一つである不織布の外部表面と、接する金属面が二つ以上である不織布内部の金属繊維の表面とは互いに異なる表面エネルギーを有する。したがって、これらの各表面は、親水性コーティング層を形成するための親水性物質の接近性において相当な差を有する。不織布内部の金属繊維の表面と接する空隙は二つ以上の金属面を取り囲まれており、不織布の外部表面に比べて相対的に前記空隙を通じた親水性物質の接近が非常に難しい。したがって、不織布内部の金属繊維の表面にまでドーパミン重合体コーティング液、水系スラリーなどの親水性物質を直接コーティングすることは実質的に不可能である。

【0052】

しかし、本発明のように、金属不織布内部の金属繊維を親水性有機溶媒で表面処理する場合、不織布内部の金属繊維の表面にまでも空隙を通じて親水性物質を安定的且つ均一にコーティングできるだけでなく、コーティングされたドーパミン系重合体層上に水系スラリーまでも安定的且つ均一にコーティングすることができる。

10

20

30

40

50

【0053】

すなわち、本発明の金属不織布電極の表面改質方法は、a) 電極用金属不織布内部の金属繊維の表面を親水性有機溶媒で表面処理する段階と、b) 前記有機溶媒で表面処理された金属繊維の表面にドーパミン系単量体を表面重合する段階とを含み得る。

【0054】

具体的な一例として、前記a) 段階は、電極用金属不織布を親水性有機溶媒に浸漬する段階を含むことができ、前記b) 段階は、前記電極用金属不織布が浸漬された有機溶媒にドーパミン系単量体コーティング液を混合する段階を含み得る。すなわち、電極用金属不織布を親水性有機溶媒に浸漬し、金属繊維の表面に有機溶媒の濡れを誘導した後、有機溶媒の濡れ性が確保された状態で前記有機溶媒とドーパミン系単量体コーティング液とが混合されると同時に、表面重合が進められる。したがって、不織布内部の金属繊維の表面にまで効果的にドーパミン系単量体を表面重合させることができる。

10

【0055】

前記a) 段階の親水性有機溶媒と前記b) 段階のドーパミン系単量体コーティング液との混合比は、不織布の内部にまでドーパミン系重合体がコーティングされ得る程度であればよく、例えば、有機溶媒100重量部に対してドーパミン系単量体コーティング液25重量部～400重量部、具体的に50重量部～200重量部であり得る。また、使用される有機溶媒の量は、電極用金属不織布の金属繊維に有機溶媒が十分に濡れる程度であればよい。

【0056】

前記電極用金属不織布の金属繊維は、電極として使用され得る導電性物質であればよい。具体的な一例において、前記金属繊維は、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、銀、金、ニッケル、スズ、パラジウム、白金、亜鉛及びインジウムなどから選ばれるいずれか一つ以上を含む金属又は金属合金であり得る。

20

【0057】

前記親水性有機溶媒は、不織布内部の金属繊維の表面にまでドーパミン系単量体が表面重合され得る程度に親水性に優れた有機溶媒であればよい。前記親水性有機溶媒は、親水基を有する有機化合物を意味することができ、前記親水基としては、ヒドロキシ基、アミン基、カルボキシル基などが例示され得る。具体的に、親水性有機溶媒としては、アルコールなどが例示されることが好ましく、より具体的に、炭素数5以下の低級アルコールなどが例示され得る。前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、これらの1次、2次及び3次アルコールなどがあり、最も好ましい一実施例としてメタノールがあり得る。

30

【0058】

前記b) 段階のドーパミン系単量体コーティング液は、ドーパミン系単量体及び溶媒を含み得る。ドーパミン系単量体コーティング液の濃度は、金属繊維に単量体が表面重合され得る程度であればよく、例えば、コーティング液の全体重量に対してドーパミン系単量体0.001重量%～5重量%であり得る。前記溶媒は、大きく制限されなく、水系溶媒、例えば、水であることが好ましい。

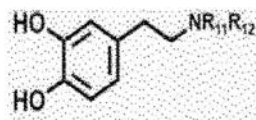
【0059】

前記ドーパミン系単量体は、カテコール基又はその誘導体を有する化合物を含み得る。より詳細に、前記ドーパミン系単量体は、下記の化学式2で表される化合物を含み得る。このとき、下記の化学式2において、下記 $R_{11} \sim R_{12}$ は、それぞれ独立して水素又はC1～C5アルキルから選ばれ、少なくともいずれか一つは水素であり得る。また、下記化学式2で表されていない置換体をさらに含み得る。

40

【0060】

【化 2】



【0061】

ドーパミン系単量体は、特定の pH 範囲でポリドーパミンとして自己重合される。このようなドーパミン系単量体は、低廉且つ環境にやさしい蒸留水などの水系緩衝溶液上で自己重合され得る。これを通じて、電極用金属不織布の金属繊維の表面にドーパミン系重合体層が形成され得る。自己重合可能な pH 範囲は、例えば、7～12、好ましくは 8～10 の範囲であり得る。

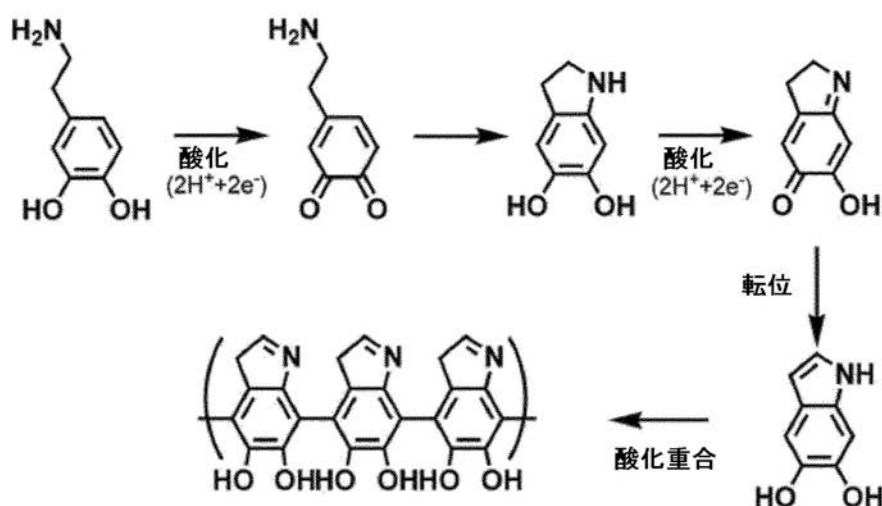
10

【0062】

具体的な一例において、ドーパミン系単量体はドーパミンであり得る。また、ドーパミンは、下記の化学式 3 のような反応で重合されることによってポリドーパミンを形成することができる。

【0063】

【化 3】



20

30

【0064】

上述したように、ドーパミン系単量体コーティング液は、ドーパミン系単量体の自己重合が活性化され得る pH を満足することが好ましい。したがって、前記コーティング液は、pH 調節剤、緩衝剤などをさらに含み得る。pH 調節剤又は緩衝剤がさらに混合される場合、これらの含量比は、要求 pH に調節及び維持され得るように適宜制御できるので制限されない。

【0065】

前記 pH 調節剤は、要求 pH に調節できるものであれば制限されなく、例えば、乳酸又はその塩、ピロリドンカルボン酸又はその塩、及びアミノ酸群（リシン、ヒスチジン、アルギニン、アスパラギン酸、トレオニン、セリン、グルタミン酸、プロリン、グリシン、アラニン、バリン、メチオニン、イソロイシン、ロイシン、チロシン、フェニルアラニン、ハーフシステイン、システイン、アスパラギン、グルタミン又はトリプトファンなど）などの成分などから選ばれるいずれか一つ以上を含み得る。

40

【0066】

前記緩衝剤は、要求 pH に該当するものであれば制限されなく、例えば、トリス緩衝剤 (TRIS buffer)、クエン酸塩緩衝剤 (CITRATE buffer)、ピストリス緩衝剤 (BIS-TRIS buffer)、MOPS 緩衝剤 (MOPS buffer)、リン酸塩緩衝剤 (PHOSPHATE buffer)、カーボネート緩衝剤 (CARBONATE buffer)、HEPES 緩衝剤 (HEPES buffer)

50

er)、トリシン緩衝剤 (TRICINE buffer)、ピシン緩衝剤 (BICINE buffer) 又はTAPS緩衝剤 (TAPS buffer) などを含み得る。

【0067】

上述したように、ドーパミン系単量体は、特定のpH条件を満足する場合、溶媒上で自己重合することによって重合体を形成するので、金属繊維に表面重合する場合以外に、ドーパミン系単量体間の重合された自己重合粒子が生成され得る。前記自己重合粒子は、金属繊維の表面に再び重合されたり残留し、均一なコーティング層の形成を難しくするだけでなく、前記自己重合粒子は絶縁物質であって、電気化学的に低抗体として作用するので、電極の電気化学的反応効率を低下させるという問題をもたらす。電気化学的反応効率を著しく低下させる自己重合粒子の平均大きさは50nm以上、具体的に50nm~600nmであり得る。これによって、自己重合粒子の生成自体を防止したり、生成された自己重合粒子が金属繊維の表面に再び重合されたり残留しないように構成しなければならない。

10

【0068】

前記のような問題を解決するために、本発明の金属不織布電極の表面改質方法は、前記b) 段階以後に、ドーパミン系単量体間の重合された自己重合粒子を除去する段階をさらに含み得る。具体的に、前記自己重合粒子を除去する段階は、一定時間の間重合されるように維持した後、メタノール、水などで洗浄する段階を含み得る。このとき、前記時間は、コーティング液の濃度、温度などの条件に応じて調節可能であり、好ましくは3時間~25時間、より好ましくは5時間~20時間、さらに好ましくは7時間~17時間であり得る。このようにドーパミン系単量体が表面重合された金属不織布電極は、洗浄過程でも重合層が剥がれにくいので、自己重合粒子の除去が容易である。

20

【0069】

最終的に製造されたドーパミン系単量体が金属繊維の表面に表面重合されることによって形成されたドーパミン系重合体層の平均厚さは制限されなく、具体的に0.001μm~0.05μmであり得る。

【0070】

本発明の金属不織布電極の表面改質方法は、c) 金属繊維の表面に形成されたドーパミン系重合体層に水系スラリーをコーティングする段階をさらに含み得る。電極用金属不織布の内部に形成された空隙に接して形成された金属繊維の表面にドーパミン系重合体層が形成されていない場合、水系スラリーのコーティング自体が不可能である。すなわち、ドーパミン系重合体層が不織布内部の金属繊維の表面にまで形成され得るので、その結果、水系スラリー層が均一且つ安定的に形成され得る。

30

【0071】

前記c) 段階の水系スラリーは、活物質、導電材及びバインダーを含み得る。このとき、前記水系スラリーの組成比は、大きく制限されなく、例えば、水系スラリーの全体重量に対して活物質60重量%~93重量%、導電材5重量%~20重量%及びバインダー1重量%~20重量%を含み得る。前記活物質、導電材及びバインダーは本分野で使用されるものであればよく、活物質及び導電材としては粒子状態のものが使用可能である。また、前記水系スラリーは、場合に応じて蒸留水などの溶媒をさらに含むことができ、具体的に1重量%~20重量%をさらに含み得る。

40

【0072】

具体的な一例として、前記導電材は、カーボンブラック；アセチレンブラック；ケチエンブラック；ファーネスブラック；オイルファーネスブラック；チャンネルブラック；ランプブラック；サマーブラック；コロンビア炭素；炭素繊維；グラフィン；グラファイト；及び炭素系導電性物質などから選ばれるいずれか一つ以上を含み得る。

【0073】

具体的な一例として、前記活物質は、粒子状態の正極活物質又は粒子状態の負極活物質であり得る。

【0074】

50

前記正極活物質は、リチウムイオンの可逆的な脱／挿入が可能な物質であればいずれも使用可能であり、通常のリチウム二次電池の正極に使用される電極物質であればよい。一例として、正極活物質は、 LiCoO_2 で代表される層状構造の酸化物、 LiMn_2O_4 で代表されるスピネル構造の酸化物又は LiFePO_4 で代表されるオリビン構造のホスフェート系物質などであり得る。前記層状構造のリチウム－金属酸化物は、 LiMO_2 (Mは、Co及びNiから一つ又は二つ以上選ばれる転移金属)；Mg、Al、Fe、Ni、Cr、Zr、Ce、Ti、B及びMnから一つ又は二つ以上選ばれる異種元素に置換されたり、このような異種元素の酸化物でコーティングされた LiMO_2 (Mは、Co及びNiから一つ又は二つ以上選ばれる転移金属)； $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_\beta\text{M}_\gamma\text{O}_2$ ($0.9 \leq x \leq 1.1$ である実数、 $0.7 \leq a \leq 0.9$ である実数、 $0.05 \leq \beta \leq 0.35$ である実数、 $0.01 \leq \gamma \leq 0.1$ である実数、 $a + \beta + \gamma = 1$ 、Mは、Mg、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Fe、Cr、Mn及びCeからなる群から一つ以上選ばれる元素)；又は $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ ($0.9 \leq x \leq 1.1$ である実数、 $0.3 \leq a \leq 0.6$ である実数、 $0.3 \leq b \leq 0.4$ である実数、 $0.1 \leq c \leq 0.4$ である実数、 $a + b + c + d = 1$ 、Mは、Mg、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Fe、Cr及びCeからなる群から一つ以上選ばれる元素)などを含み得る。前記スピネル構造のリチウム－金属酸化物は、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Al、Co、Ni、Cr、Fe、Zn、Mg、B及びTiから一つ又は二つ以上選ばれる元素、 $1 \leq a \leq 1.1$ である実数、 $0 \leq x \leq 0.2$ である実数)又は $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ などを含み得る。前記オリビン構造のホスフェート系物質は、 LiMPO_4 (Mは、Fe、Co、Mn)などを含み得る。また、前記正極活物質は、単一の物質又は二つ以上の物質(第1正極活物質及び第2正極活物質)の複合体であり得る。このような複合体は、第1正極活物質及び第2正極活物質が単純に混合された構造；第1正極活物質のコア－第2正極活物質のシェルであるコアシェル構造；第1正極活物質のマトリックスに第2正極活物質が担持された構造；0次元、1次元及び2次元ナノ構造の第1正極活物質に第2正極活物質がコーティング又は担持された構造；又は第1正極活物質と第2正極活物質がそれぞれ層をなして積層された積層構造；であり得る。しかし、本発明が正極活物質の具体的な物質及び複合化された構造によって限定され得ないことは当然である。

【0075】

前記負極活物質は、リチウム二次電池の負極に通常的に使用される物質であればいずれも使用可能であり、負極活物質は、リチウムインターカレーション可能な物質であればよい。非限定的な一例として、負極活物質は、リチウム(金属リチウム)、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、グラファイト、シリコン、Sn合金、Si合金、Sn酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Ni酸化物、Fe酸化物(FeO)及びリチウム－チタン酸化物(LiTiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)などから選ばれるいずれか一つ以上を含み得る。

【0076】

前記バインダーは、電解液と化学的に反応しなく、前記活物質又は導電材を結着させるものであればよい。具体的な一例として、バインダーは、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド－トリクロロエチレン共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、ポリエチレン－ビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキサイド、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルフルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、フルラン、カルボキシルメチルセルロース、スチレン－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－スチレン－ブタジエン共重合体、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン又はこれらの混合物などを挙げることができる。

【0077】

本発明の金属不織布電極は、携帯電話、ノートブック型コンピュータなどの小型電子機器から電気自動車、大容量エネルギー貯蔵装置などの中大型二次電池に至るまで多様な二

次電池分野、具体的に、負極材に適用及び応用され得る。

【0078】

以下、本発明を実施例を通じて詳細に説明するが、これらは、本発明をより詳細に説明するためのものであって、本発明の権利範囲が下記の実施例によって限定されることはない。

【0079】

[実施例1]

【0080】

まず、金属繊維の平均粒径が $5\mu\text{m}$ であるFe材質の電極用金属不織布を準備した。前記電極用金属不織布の繊維の表面にメタノールが十分に濡らされるようにメタノール100mlが入った容器に前記基材を10分間浸漬した。

10

【0081】

そして、 25°C で蒸留水基盤の緩衝溶液(10mM tris buffer solution、pH8.5)にドーパミン単量体を投入して30秒間攪拌及び溶解し、ドーパミン単量体水溶液の濃度が 2mg/ml になるようにドーパミンコーティング液を製造した。

【0082】

ドーパミンコーティング液内でドーパミン単量体間の重合による自己重合粒子の生成が最小化され得るように前記ドーパミンコーティング液が製造された直後、前記ドーパミンコーティング液250gを前記基材が浸漬されたメタノール250gの容器に投入し、これらがうまく混合されるように容器を振った。このとき、ドーパミンコーティング液は、メタノールが濡らされた基材内部の金属繊維の表面にまで表面重合されるように 25°C で12時間重合させた。その後、ドーパミンが表面重合された金属不織布電極を自己重合粒子が不織布の表面に残留しないように蒸留水で洗浄し、ドーパミンが表面重合された金属不織布電極を製造した。

20

【0083】

実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極と、何ら処理もされていない電極用金属不織布に対する水の表面接触角試験を行った。その結果は図4に示しており、図4は、実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極の表面と、何ら処理もされていない電極用金属不織布の表面に蒸留水を落としたときの側面及び上面を示したイメージである。このとき、実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極の場合は右側イメージであり、何ら処理もされていない電極用金属不織布の場合は左側イメージである。

30

【0084】

図4に示すように、実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極の表面に蒸留水を落とした場合は、表面に形成された蒸留水の接触角が非常に小さく、電極内部の金属繊維間の空隙を通じて直ぐ吸収されることを確認した。その一方で、何ら処理もされていない電極用金属不織布の表面に蒸留水を落とした場合は、表面に形成された蒸留水の接触角が非常に大きく、蒸留水を落とした後、長い時間が経過しても不織布内部の金属繊維間の空隙を通じた吸収自体が不可能であることを確認した。

40

【0085】

[比較例1]

【0086】

電極用金属不織布にメタノールを濡らして使用する代わりに、メタノールを濡らしていない電極用金属不織布を使用したことを除いては実施例1と同一に行った。

【0087】

その結果、メタノールを濡らさずに製造された金属不織布電極である比較例1の場合、ドーパミンコーティング液が不織布内部の金属繊維にまで到達しなく、不織布の外部表面にのみコーティングされることを確認した。これは、不織布内部の金属繊維間に形成された空隙にドーパミンコーティング液が到達できなかったことに起因すると判断される。

50

【0088】

〔実施例2〕

【0089】

実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極の表面に水系スラリーコーティング層を形成した。

【0090】

具体的に、シリコンパウダー80重量%、炭素系導電性粒子（Carbon black、Super-P、TIMCAL）10重量%及びバインダー（ポリアクリル酸）10重量%を含む水系スラリーを製造した。実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極の表面に前記水系スラリーを金属ロールを用いて塗布した後、これを80℃で2時間乾燥した。

10

【0091】

〔比較例2〕

【0092】

ドーパミンが表面重合された金属不織布電極の表面に水系スラリーコーティング層を形成する代わりに、何ら処理もされていない電極用金属不織布の表面に水系スラリーコーティング層を形成したことを除いては実施例2と同一に行った。

【0093】

図5は、実施例2及び比較例2の水系スラリーをコーティングする過程で、電極又は不織布の表面に水系スラリーを載せた直後のイメージである。このとき、実施例1で製造されたドーパミンが表面重合された金属不織布電極の表面に水系スラリーがコーティングされた場合は右側イメージであり、何ら処理もされていない電極用金属不織布の表面に水系スラリーがコーティングされた場合は左側イメージである。

20

【0094】

図5から分かるように、実施例2の場合は、水系スラリーが金属不織布電極内部の空隙に到達し、電極内部の金属繊維の表面に吸収されることを確認した。その一方で、何ら処理もされていない電極用金属不織布の表面に水系スラリーを載せた場合は、不織布内部の空隙にまで到達しないので、不織布内部の金属繊維の表面に吸収されなく、不織布の外部表面に固まった状態で存在することを確認した。

【0095】

30

したがって、最終的に製造された実施例2の金属不織布電極は、図6に示すように、電極内部の金属繊維の表面にまでも水系スラリーが吸収されて均一にコーティングされたことを確認した。これは、電極内部の金属繊維の表面にまでドーパミン重合体がコーティングされることによって親水性が増加したことに起因すると判断される。その一方で、ドーパミンが表面重合されていない電極用金属不織布に水系スラリーをコーティングした比較例2の場合は、不織布内部の金属繊維の表面に水系スラリーがコーティングされなく、不織布の外部表面にも不均一にコーティングされていることを確認した。

【0096】

〔比較例3〕

【0097】

40

ドーパミンが表面重合された金属不織布電極の表面に水系スラリーコーティング層を形成する代わりに、比較例1のドーパミンが表面重合された金属不織布電極の表面に水系スラリーコーティング層を形成したことを除いては実施例2と同一に行った。

【0098】

その結果、比較例2の場合と同様に、不織布内部の金属繊維の表面にまでは水系スラリーが吸収されないで、コーティングされていないことを確認することができた。これは、不織布内部の金属繊維の表面にまでドーパミン重合体が吸収されなく、コーティングされていないことによるものであって、比較例1及び比較例2の場合と同じ理由に起因すると判断される。

【符号の説明】

50

【 0 0 9 9 】

2 0 : 金属不織布電極又は電極用金属不織布

【 0 1 0 0 】

2 1 : 金属繊維

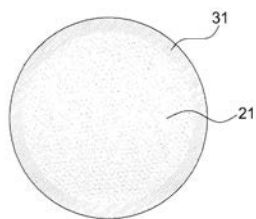
【 0 1 0 1 】

2 2 : 金属繊維間に形成された空隙

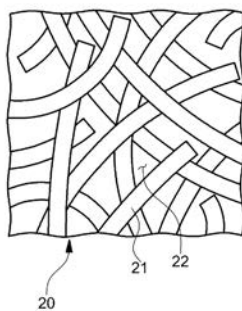
【 0 1 0 2 】

3 1 : ドーパミン系重合体層

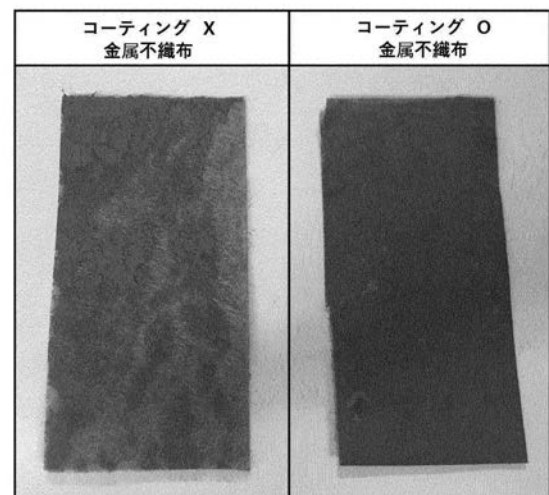
【 図 1 】



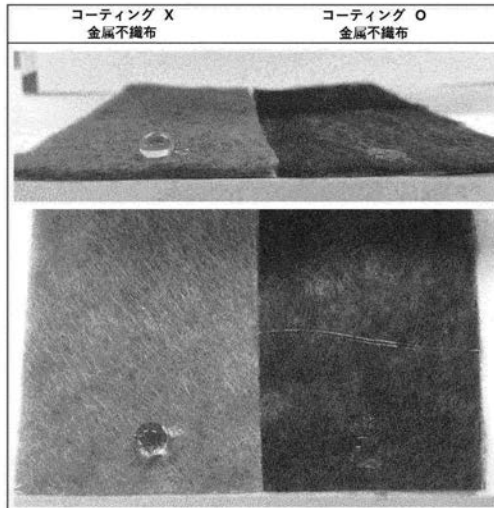
【 図 2 】



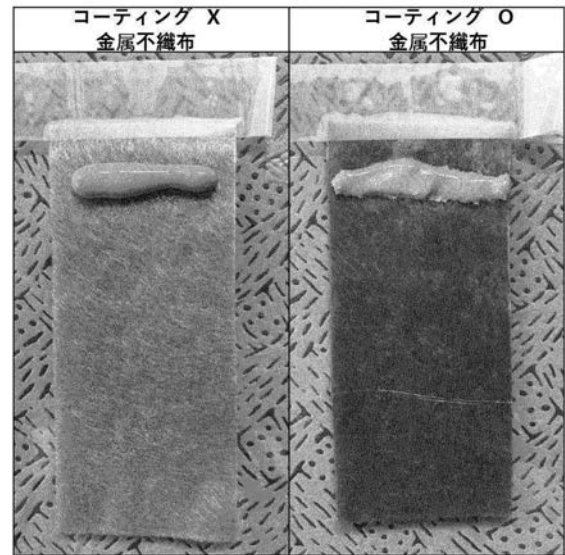
【 図 3 】



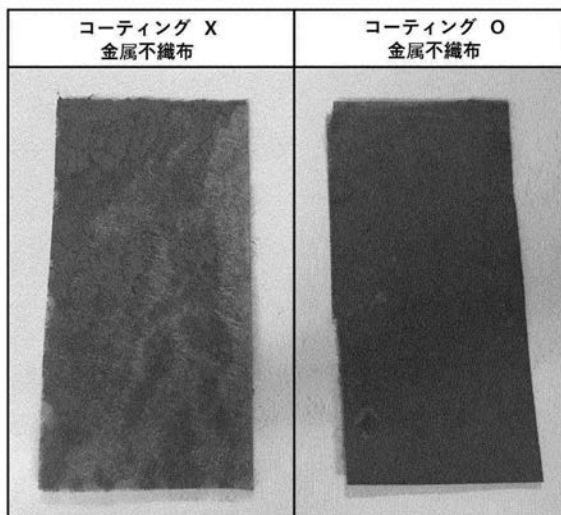
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/011236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/80(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i</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 4/13; H01M 10/05; H01M 4/66; H01M 4/139; H01M 4/1391; H01M 10/052; H01M 4/80; H01M 4/04; H01M 4/62 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: 3D network structure, pore, dopamine, coating, metal non-woven fabric electrode		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHO, I. et al., "Mussel-inspired Polydopamine-treated Copper Foil as a Current Collector for High-performance Silicon Anodes", Scientific Reports, [Electronic publishing] 17 August 2016, vol. 6, article no. 30945, inner pages 1-9 See abstract, inner page 7; and figure 1.	1-13
A	KR 10-2013-0118268 A (LG CHEM, LTD.) 29 October 2013 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2015-0085278 A (HANBAT NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION et al.) 23 July 2015 See the entire document.	1-13
A	CN 105118958 A (SHENZHEN 3SUN ELECTRONICS CO., LTD.) 02 December 2015 See the entire document.	1-13
A	JP 2014-060015 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 03 April 2014 See the entire document.	1-13
☐ 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 31 JANUARY 2018 (31.01.2018)		Date of mailing of the international search report 31 JANUARY 2018 (31.01.2018)
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. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/011236

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0118268 A	29/10/2013	KR 10-1506284 B1	26/03/2015
KR 10-2015-0085278 A	23/07/2015	CN 105594020 A	18/05/2016
		EP 3012888 A1	27/04/2016
		JP 2016-529657 A	23/09/2016
		JP 6203399 B2	27/09/2017
		KR 10-2016-0066057 A	10/06/2016
		US 2016-0164071 A1	09/06/2016
		WO 2015-108268 A1	23/07/2015
CN 105118958 A	02/12/2015	NONE	
JP 2014-060015 A	03/04/2014	NONE	

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2017/011236
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/80(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류들 기재) H01M 4/13; H01M 10/05; H01M 4/66; H01M 4/139; H01M 4/1391; H01M 10/052; H01M 4/80; H01M 4/04; H01M 4/62 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)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 3차원 망목구조, 공극, 도파관, 코팅, 금속 부직포 전극		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	CHO, I. 등, "Mussel-inspired polydopamine-treated copper foil as a current collector for high-performance silicon anodes", Scientific Reports, [전자공개]2016.08.17., 6권, 아티클 넘버 30945, 내부 페이지 1-9 초록; 내부 페이지 7; 및 도면 1 참조.	1-13
A	KR 10-2013-0118268 A (주식회사 엘지화학) 2013.10.29 전문 참조.	1-13
A	KR 10-2015-0085278 A (한밭대학교 산학협력단 등) 2015.07.23 전문 참조.	1-13
A	CN 105118958 A (SHENZHEN 3SUN ELECTRONICS CO., LTD.) 2015.12.02 전문 참조.	1-13
A	JP 2014-060015 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 2014.04.03 전문 참조.	1-13
☐ 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 우선일일 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 복제 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 2018년 01월 31일 (31.01.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 01월 31일 (31.01.2018)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김선희 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2017/011236

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0118268 A	2013/10/29	KR 10-1506284 B1	2015/03/26
KR 10-2015-0085278 A	2015/07/23	CN 105594020 A	2016/05/18
		EP 3012888 A1	2016/04/27
		JP 2016-529657 A	2016/09/23
		JP 6203399 B2	2017/09/27
		KR 10-2016-0066057 A	2016/06/10
		US 2016-0164071 A1	2016/06/09
		WO 2015-108268 A1	2015/07/23
CN 105118958 A	2015/12/02	없음	
JP 2014-060015 A	2014/04/03	없음	

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JO, JP, KE, KG, KH, 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

(72)発明者 キム チャンヒョン

大韓民国 3 2 6 2 1 チュンチョンナムード コンジューシ バンポーミョン ジョングワント
1ーギル 1 6 0ー1

(72)発明者 イ ヨンミン

大韓民国 3 4 1 7 7 テジョン ユソング ケリョンーロ 3 8 ボンーギル 9 6

(72)発明者 リュ ミョンヒョン

大韓民国 3 4 1 3 8 テジョン ユソング ノンデーロ 5 5 ジーードン 3ーホ

(72)発明者 ソン ダノ

大韓民国 3 3 6 3 6 チュンチョンナムード ソチョンーグン ソチョンーウプ サゴクーロ
7 5 ボンーギル 6 1 0 5ー7 0 1

(72)発明者 チョ ヘリン

大韓民国 3 2 9 1 9 チュンチョンナムード ノンサンーシ クァンソクーミョン サウォルー
ギル 2 8 9ー1 6

(72)発明者 オ ジョンフン

大韓民国 3 1 1 3 3 チュンチョンナムード チョナンーシ ソブクーグ サンギョンーデロ
2 8 9ー2 8 2 0 4ー2 0 7

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS01 BB08 BB12 BB13 CC25 DD05 DD06 EE01 EE04
EE05 EE06 EE09 EE10 HH01 HH03
5H050 AA14 AA17 AA19 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CA29 CB02
CB03 CB08 CB09 CB11 CB12 DA04 EA02 EA03 EA04 EA05
EA23 FA16 FA17 FA18 GA10 GA12 GA13 GA21 GA22 HA01
HA04