

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 2월 5일 (05.02.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/016531 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 2/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/006749
- (22) 국제출원일: 2014년 7월 24일 (24.07.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0091244 2013년 7월 31일 (31.07.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 엄인성 (UHM, In Sung); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 유정우 (YOO, Jungwoo); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김제영 (KIM, Je Young); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 하희진 (HAH, Hoe Jin); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 권지윤 (KWON, Ji Yoon); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 손창규 (SOHN, Chang Kyu); 135-910 서울시 강남구 테헤란로 147 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY HAVING IMPROVED LIFESPAN

(54) 발명의 명칭: 수명 특성이 향상된 이차전지용 음극 활물질

(57) Abstract: The present invention relates to an anode active material for a secondary battery having an improved lifespan, and specifically, provides an anode active material, for a secondary battery, comprising silicon (Si), amorphous hard carbon, or low-crystalline soft carbon.

(57) 요약서: 본 발명은 수명 특성이 향상된 이차전지용 음극 활물질에 관한 것으로서, 상세하게는, 실리콘(Si), 및 비정질 하드 카본(hard carbon), 또는 저결정성 소프트 카본(soft carbon)을 포함하는 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.



WO 2015/016531 A1

명세서

발명의 명칭: 수명 특성이 향상된 이차전지용 음극 활물질 기술분야

- [1] 본 발명은 수명 특성이 향상된 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 특히, 전기자동차 등에 사용되는 리튬 이차전지는 높은 에너지 밀도와 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 특성과 더불어, 대전류에 의한 충방전이 단시간에 반복되는 가혹한 조건 하에서 10년 이상 사용될 수 있어야 하므로, 기존의 소형 리튬 이차전지보다 월등히 우수한 출력 특성 및 장기 수명 특성이 필연적으로 요구된다.
- [4] 종래의 소형전지에 사용되는 리튬 이온 이차전지의 음극 활물질로는 일반적으로 구조적, 전기적 성질을 유지하면서 가역적으로 리튬 이온을 받아들이거나 공급하며, 리튬 이온의 삽입 및 탈리시 화학적 전위(chemical potential)가 금속 리튬과 거의 유사한 특성을 가지는 탄소계 화합물 중 흑연계 물질이 주로 사용되어 왔다.
- [5] 그러나, 이러한 흑연계 물질로 이루어지는 음극 활물질을 포함하는 음극은 이론적 최대 용량이 372 mAh/g(844 mAh/cc)으로 용량 증대에 한계가 있어 빠르게 변모하는 차세대 모바일 기기의 에너지원으로서의 충분한 역할을 감당하기는 어려운 실정이다. 더욱이, 흑연계 물질은 고율 방전 특성이 우수하지 못하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 전동 공구 등과 같이 단시간 내에 큰 전력을 제공하여야 하는 전원으로서의 적용에 한계가 있다.
- [6] 또한, 음극 활물질로서 검토되었던 리튬 금속은 에너지 밀도가 매우 높아 고용량을 구현할 수 있지만, 반복된 충방전시 수지상 성장(dendrite)에 의한 안전성 문제와 사이클 수명이 짧은 문제점이 있다. 이외에도 탄소 나노튜브를 음극 활물질로서 사용하는 시도가 있었으나, 탄소 나노튜브의 낮은 생산성, 높은 가격, 50% 이하의 낮은 초기 효율 등의 문제가 지적되었다.
- [7] 또 다른 음극 활물질로서, 실리콘(silicon), 주석(tin), 또는 이들의 합금이 리튬과의 화합물 형성반응을 통해 다량의 리튬을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있음이 알려지면서, 이에 대한 많은 연구가 최근에 진행되고 있다. 예를 들어, 실리콘은 이론적 최대 용량이 약 4020 mAh/g(9800 mAh/cc, 비중 2.23)으로서 흑연계 물질에 비해서 매우 크기 때문에, 고용량 음극재료로서 유망하다.

그러나, 상기 음극재료는 충방전시 부피변화가 매우 크고, 고율 방전 특성이 높지 않다는 단점을 가지고 있다.

- [8] 또한, 상기 이종의 물질을 혼합한 활물질로 전지를 구성할 경우 상기 이종의 물질들이 갖는 고유의 반응 전압 차이에 따라, 전지의 충방전 간에 충전 전류가 하나의 물질에 몰리게 되고, 이는 전지의 수명 특성을 저하시키는 원인이 된다.
- [9] 따라서, 소정의 용량과 높은 방전 특성 및 수명 특성을 발휘하기 위한 음극 활물질의 필요성이 높은 실정이다.
- [10] 이와 관련하여, 우선, 결정질 탄소계 화합물에 비정질 탄소층을 피복한 음극재를 고려할 수 있다. 그러나, 이 경우, 에너지 밀도는 향상되지만, 음극재 중에 포함된 비정질 탄소계 화합물의 비율이 낮아 높은 출력 특성을 기대하기 어려우며, 피복층의 전기 전도성이 좋지 않아 소망하는 수준의 수명 특성을 얻을 수 없다.
- [11] 또 다른 예로서, 비정질 탄소계 화합물 중 난흑연화성 입자 표면에 이흑연화성 물질을 피복하고 이를 흑연화 온도까지 소성하여 결정질의 코팅층으로 피복된 구조의 음극재를 고려할 수 있다. 즉, 고열 처리에 의해 입자 표면의 이흑연화성 물질을 결정화함으로써, 높은 전기 전도성을 발휘하는 음극재를 고려할 수 있다. 그러나, 충분한 수준의 전기 전도도를 갖는 코팅층을 얻기 위해서는 상당히 높은 온도(2800°C 이상)까지 소성하여야 하고, 이 과정에서 코어인 난흑연화성 입자 역시 상단 부분 결정화된다는 문제점이 발생한다.
- [12] 따라서, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [14] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같이, 소정의 용량과 높은 방전 특성 및 수명 특성을 발휘할 수 있는 음극 활물질을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결 수단

- [15] 따라서, 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질은 실리콘(Si), 및 비정질 하드 카본(hard carbon), 또는 저결정성 소프트 카본(soft carbon)을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [16] 하나의 구체적인 예에서, 상기 음극 활물질은 실리콘 2 중량% 이상 내지 40 중량% 이하, 및 비정질 하드 카본 60 중량% 이상 내지 98 중량% 이하, 또는 저결정성 소프트 카본 60 중량% 이상 내지 98 중량%를 포함할 수 있다.
- [17] 본 출원의 발명자들은, 음극 활물질이 상기와 같이 유사한 충전 프로파일을 갖는 실리콘(Si), 비정질 하드 카본(hard carbon), 또는 저결정성 소프트 카본(soft carbon)을 소정의 범위로 포함할 경우, 상기 음극 활물질을 포함하는 전지의

충전간 상기 이종의 물질들이 같은 씨-레이트(C-rate)를 느끼게 함으로써, 상기 음극 활물질을 포함하는 이차전지의 수명 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

- [18] 상기 이차전지용 음극 활물질에 포함되는 비정질 하드 카본 또는 저결정성 소프트 카본은 350mAh/g 이상 내지 500mAh/g 이하의 용량을 가질 수 있다.
- [19] 본 발명에 따른 음극 활물질에 있어서, 상기 실리콘은 비정질 하드 카본 또는 저결정성 소프트 카본의 표면에 분산되어 있는 구조일 수 있다.
- [20] 하나의 구체적인 예에서, 상기 실리콘은 점탄성의 중합체와 혼합한 혼합물을 비정질 하드 카본 또는 저결정성 소프트 카본과 함께 혼합하여 열처리함으로써, 상기 비정질 하드 카본 또는 저결정성 소프트 카본의 표면에 분산될 수 있으며, 이러한 경우에, 상기 열처리 온도는 섭씨 800도 이상 내지 1200도 이하일 수 있다.
- [21] 하나의 구체적인 예에서, 상기 실리콘은 나노 입자 형태일 수 있는 바, 상기 실리콘 나노 입자는 5 나노미터 이상 내지 30 나노미터 이하의 크기를 갖는 구조일 수 있다.
- [22] 한편, 상기 실리콘은 나노 와이어 형태일 수 있으며, 이러한 경우에, 상기 실리콘 나노 와이어는 직경이 10 나노미터 이상 내지 500 나노미터 이하이고, 길이가 20 나노미터 이상 내지 1000 나노미터 이하일 수 있다.
- [23] 또한, 상기 실리콘 나노 와이어는 비정질 하드 카본 또는 저결정성 소프트 카본의 표면에 나선형 구조로 분산되어 있는 구조일 수 있다.
- [24] 하나의 구체적인 예에서, 상기 비정질 하드 카본 또는 저결정성 소프트 카본은 수크로오스(sucrose), 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(methylene diphenyl diisocyanate), 폴리 우레탄, 페놀 수지, 나프탈렌 수지, 폴리비닐알코올, 폴리비닐클로라이드, 퍼푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 퓨란 수지, 셀룰로오스, 스티렌, 폴리이미드, 에폭시 수지, 염화비닐 수지, 석탄계 피치, 석유계 피치, 메조페이스 피치, 타르 및 저분자량 증질유로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 탄소 전구체로부터 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [25] 본 발명은, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공하는 바, 상기 음극은 1.0 mAh/cm² 이상 내지 9.0 mAh/cm² 이하의 에너지 밀도를 가질 수 있다.
- [26] 본 발명은, 또한, 상기 음극과 함께, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극조립체에 전해액이 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공하는 바, 상기 양극은 양극 활물질로서 하기 화학식 1 또는 2로 표현되는 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [27] $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$ (1)
- [28] 상기 식에서,
- [29] 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;

- [30] A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이고;
- [31] $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \leq z < 0.2$ 이다.
- [32]
- [33] $(1-x)\text{LiM}'\text{O}_{2-y}\text{A}_y - x\text{Li}_2\text{MnO}_{3-y}\text{A}_y$ (2)
- [34] 상기 식에서,
- [35] M'은 Mn_aM_b 이고;
- [36] M은 Ni, Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며;
- [37] A는 PO_4 , BO_3 , CO_3 , F 및 NO_3 의 음이온으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고;
- [38] $0 < x < 1$, $0 < y \leq 0.02$, $0 < y' \leq 0.02$, $0.5 \leq a \leq 1.0$, $0 \leq b \leq 0.5$, $a + b = 1$ 이다.
- [39] 일반적으로, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물인 전극 합제를 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.
- [40] 상기 양극 활물질은, 상기 화학식 1 또는 2로 표현되는 리튬 전이금속 산화물 외에, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x는 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 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [41] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [42] 상기 도전제는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 도전제는 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.
- [43] 한편, 상기 탄성을 갖는 흑연계 물질이 도전재로 사용될 수 있고, 상기 물질들과 함께 사용될 수도 있다.
- [44] 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, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [45] 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 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [46] 본 발명은 또한, 상기 전극을 포함하는 이차전지를 제공하고, 상기 이차전지는 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 또는 리튬 폴리머 전지일 수 있다.
- [47] 상기 리튬 이차전지들은 일반적으로 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극에 개재되는 분리막 및 리튬염 함유 비수 전해질로 구성되어 있으며, 리튬 이차전지의 기타 성분들에 대해 이하에서 설명한다.
- [48] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라 상기에서와 같은 도전재, 바인더, 충진제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.
- [49] 상기 음극 활물질은, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 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 있고, 상세하게는 탄소계 물질 및/또는 Si를 포함할 수 있다.
- [50] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [51] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 이고, 두께는 일반적으로 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 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.
- [52] 상기 리튬염 함유 비수 전해질은, 비수 전해질과 리튬으로 이루어져 있고, 비수 전해질로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [53] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 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, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [54] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [55] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [56] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [57] 또한, 상기 리튬염 함유 비수 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 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 할로젠 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.

[58] 하나의 구체적인 예에서, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 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.

[59] 한편, 상기 이차전지는 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 또는 리튬 폴리머 전지일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[60] 본 발명은, 상기 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다.

[61] 이 때, 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[62] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[63]

[64] <실시예 1>

[65] 1400mAh/g의 용량을 갖는 SiO 와 점탄성 중합체로서, 탄화수율이 50%인 피치(pitch)를 95:5의 비율로 혼합하고, 상기 혼합물을 357mAh/g의 용량을 갖는 비정질 하드 카본과 20.6:79.4의 비율로 혼합하여, 섭씨 1200 도의 온도로 1시간 동안 배치로(batch furnace) 타입으로 열처리함으로써, 음극 활물질을 제조하였다.

[66]

[67] <실시예 2>

[68] 음극 활물질의 제조과정에서, SiO 와 피치의 혼합물과 비정질 하드 카본의 혼합 비율이 33:67인 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

[69]

[70] <비교예 1>

[71] 음극 활물질의 제조과정에서, SiO 와 피치의 혼합물과 363mAh/g의 용량을 갖는 graphite를 20.6:79.4의 비율로 혼합한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

[72]

[73] <비교예 2>

[74] 음극 활물질의 제조과정에서, SiO와 피치의 혼합물과 363mAh/g의 용량을 갖는 graphite를 33:67의 비율로 혼합한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

[75]

[76] <실험예 1>

[77] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극 합제 슬러리를 두께 10 μm 의 구리 호일에 도포하여 음극을 제조하고, 분리막으로 셀가드TM를 사용하여, 상기 음극을 포함하는 전극조립체를 제조한 후, 환형 및 선형 카보네이트 혼합 용매에 1M LiPF₆를 포함하고 있는 전해액을 첨가하여 전지를 각각 제조하고, 상기 전지의 충방전 특성을 평가하였다. 구체적으로, 충전 시 0.1C의 전류밀도로 5 mV까지 CC 모드 충전 후, CV 모드로 5 mV로 일정하게 유지시켜 전류밀도가 0.01C가 되면 충전을 완료하였다. 방전 시 0.1C의 전류밀도로 1.5V까지 CC 모드로 방전을 완료하여 첫 번째 사이클 충방전 용량과 효율을 얻었다. 이후, 전류 밀도만 0.5C로 변경하고 나머지는 위와 같은 조건으로 충방전을 50회 반복하여, 용량 유지율을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[78]

[79] 표 1

[Table 1]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
충전용량(mAh/g)	625.5	807.0	626.1	809.0
방전용량(mAh/g)	571.45	700.84	572.1	702.60
효율(%)	91.35	86.384	91.37	86.84
50회 충방전 후 용량 유지율(%)	88%	75%	79%	62%

[80] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 및 2와 같이 SiO와 비정질 하드 카본을 소정의 범위로 포함하는 음극 활물질의 경우, 50회 충방전 후 실리콘과 graphite를 혼합한 비교예 1 및 2의 음극 활물질에 비해 우수한 수명 특성을 발휘함을 확인할 수 있다.

[81] 이는 비정질 하드 카본의 충방전 전위가 SiO와 유사하여, 실시예 1 및 2의 경우, 충방전시 일정 전압에서 SiO와 비정질 하드 카본이 동시에 Li를 충방전하는 반면, SiO와 graphite를 혼합한 비교예 1 및 2의 경우, SiO와 graphite의 충방전 전위가 서로 상이하여, 상기 SiO와 graphite가 충방전에 참여하는 구간이

[82] 상이해지며, 이에 따른 rate 부담으로 인해, 전지셀의 성능이 저하되기 때문이다.
상기 실시예 1 및 2의 경우는, 비정질 하드 카본 외에 저결정성 소프트 카본의 경우도 마찬가지이다.

[83]

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

산업상 이용가능성

[85] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질은, 유사한 범위의 충전 프로파일(profile)을 갖는 실리콘(Si), 비정질 하드 카본(hard carbon), 및 저결정성 소프트 카본(soft carbon)을 소정의 범위로 포함함으로써, 상기 이종의 물질들이 전지의 충전 간에 같은 씨-레이트(C-rate)를 느끼게 함으로써, 이차전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

청구범위

- [청구항 1] 실리콘(Si), 및 비정질 하드 카본(hard carbon), 또는 저결정성 소프트 카본(soft carbon)을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질은 실리콘 2 중량% 이상 내지 40 중량% 이하, 및 비정질 하드 카본 60 중량% 이상 내지 98 중량% 이하, 또는 저결정성 소프트 카본 60 중량% 이상 내지 98 중량%를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 비정질 하드 카본 및 저결정성 소프트 카본은 350mAh/g 이상 내지 500mAh/g 이하의 용량을 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 실리콘은 비정질 하드 카본 또는 저결정성 소프트 카본의 표면에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서, 상기 실리콘은 점탄성의 중합체와 혼합한 혼합물을 비정질 하드 카본 또는 저결정성 소프트 카본과 함께 혼합하여 열처리함으로써, 상기 비정질 하드 카본 또는 저결정성 소프트 카본의 표면에 분산되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서, 상기 열처리 온도는 섭씨 800도 이상 내지 1200도 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 실리콘은 나노 입자 형태인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 실리콘 나노 입자는 5 나노미터 이상 내지 30 나노미터 이하의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 실리콘은 나노 와이어 형태인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서, 상기 실리콘 나노 와이어는 직경이 10 나노미터 이상 내지 500 나노미터 이하이고, 길이가 20 나노미터 이상 내지 1000 나노미터 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서, 상기 실리콘 나노 와이어는 비정질 하드 카본 또는 저결정성 소프트 카본의 표면에 나선형 구조로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서, 상기 비정질 하드 카본 또는 저결정성 소프트 카본은 수크로오스(sucrose), 메틸렌 디페닐

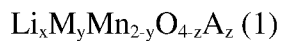
다이소시아네이트(methylene diphenyl diisocyanate), 폴리 우레탄, 페놀 수지, 나프탈렌 수지, 폴리비닐알코올, 폴리비닐클로라이드, 퍼푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 플란 수지, 셀룰로오스, 스티렌, 폴리이미드, 에폭시 수지, 염화비닐 수지, 석탄계 피치, 석유계 피치, 메조페이스 피치, 타르 및 저분자량 증질유로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 탄소 전구체로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

[청구항 13] 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 하나에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극.

[청구항 14] 제 13 항에 있어서, 상기 음극은 1.0 mAh/cm^2 이상 내지 9.0 mAh/cm^2 이하의 에너지 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 음극.

[청구항 15] 제 13 항에 따른 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극조립체에 전해액이 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지.

[청구항 16] 제 15 항에 있어서, 상기 양극은 양극 활물질로서 하기 화학식 1 또는 2로 표현되는 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지:

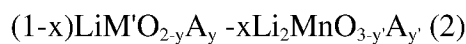


상기 식에서,

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 음이온이고;

$0.9 \leq x \leq 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \leq z < 0.2$ 이다.



상기 식에서,

M'은 Mn_aM_b 이고;

M은 Ni, Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며;

A는 PO_4 , BO_3 , CO_3 , F 및 NO_3 의 음이온으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고;

$0 < x < 1$, $0 < y \leq 0.02$, $0 < y' \leq 0.02$, $0.5 \leq a \leq 1.0$, $0 \leq b \leq 0.5$, $a + b = 1$ 이다.

[청구항 17] 제 15 항에 있어서, 상기 이차전지는 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 또는 리튬 폴리머 전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

[청구항 18] 제 15 항에 따른 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.

[청구항 19] 제 18 항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

- [청구항 20] 제 19 항에 따른 전지팩을 전원으로 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스.
- [청구항 21] 제 20 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/KR2014/006749**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/587; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 4/1393; H01M 10/052; B82Y 30/00; H01M 4/505; H01M 2/10

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: silicon, amorphous, hard carbon, low crystalline, soft carbon, cathode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0004536 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 11 January 2013 See abstract; claims 1-23; paragraphs [0020]-[0076], [0093]-[0095]; and figure 1.	1,3,7,12-21
Y		2,4-6,8-11
Y	KR 10-2013-0037150 A (KNU-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 15 April 2013 See abstract; claims 1-17; paragraphs [0031]-[0047], [0065]-[0068]; and figures 1-2.	2,4-6
Y	KR 10-0752058 B1 (SODIFF ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 27 August 2007 See claims 1-2, 9-10, 13-14; pages 5-7; and figures 1-3.	8
Y	KR 10-2013-0037090 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 15 April 2013 See abstract; claims 1, 11-13; paragraphs [0037]-[0057]; and figure 1.	9-11
A	KR 10-2013-0016727 A (KNU-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 18 February 2013 See abstract; claims 1-31; paragraphs [0054]-[0106]; and figures 1a-1b.	1-21



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

"I" 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

03 NOVEMBER 2014 (03.11.2014)

Date of mailing of the international search report

03 NOVEMBER 2014 (03.11.2014)

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/KR2014/006749

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0004536 A	11/01/2013	KR 10-1342601 B1 US 2013-0004846 A1	19/12/2013 03/01/2013
KR 10-2013-0037150 A	15/04/2013	KR 10-1309241 B1	16/09/2013
KR 10-0752058 B1	27/08/2007	NONE	
KR 10-2013-0037090 A	15/04/2013	CN 103107335 A EP 2579365 A1 JP 2013-084601 A US 2013-0089784 A1	15/05/2013 10/04/2013 09/05/2013 11/04/2013
KR 10-2013-0016727 A	18/02/2013	KR 10-1396521 B1	22/05/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/587; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 4/1393; H01M 10/052; B82Y 30/00; H01M 4/505; H01M 2/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 실리콘, 비정질, 하드 카본, 저결정성, 소프트 카본, 음극

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0004536 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.01.11 요약; 청구항 1-23; 단락 [0020]-[0076], [0093]-[0095]; 및 도면 1 참조.	1,3,7,12-21
Y		2,4-6,8-11
Y	KR 10-2013-0037150 A (강원대학교산학협력단) 2013.04.15 요약; 청구항 1-17; 단락 [0031]-[0047], [0065]-[0068]; 및 도면 1-2 참조.	2,4-6
Y	KR 10-0752058 B1 (주식회사 소디프신소재) 2007.08.27 청구항 1-2, 9-10, 13-14; 페이지 5-7; 및 도면 1-3 참조.	8
Y	KR 10-2013-0037090 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.04.15 요약; 청구항 1, 11-13; 단락 [0037]-[0057]; 및 도면 1 참조.	9-11
A	KR 10-2013-0016727 A (강원대학교산학협력단) 2013.02.18 요약; 청구항 1-31; 단락 [0054]-[0106]; 및 도면 1a-1b 참조.	1-21

☐ 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

2014년 11월 03일 (03.11.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 11월 03일 (03.11.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

신주철

전화번호 +82-42-481-8656



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0004536 A	2013/01/11	KR 10-1342601 B1 US 2013-0004846 A1	2013/12/19 2013/01/03
KR 10-2013-0037150 A	2013/04/15	KR 10-1309241 B1	2013/09/16
KR 10-0752058 B1	2007/08/27	없음	
KR 10-2013-0037090 A	2013/04/15	CN 103107335 A EP 2579365 A1 JP 2013-084601 A US 2013-0089784 A1	2013/05/15 2013/04/10 2013/05/09 2013/04/11
KR 10-2013-0016727 A	2013/02/18	KR 10-1396521 B1	2014/05/22