(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 9 월 12 일 (12.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/137166 A1

(51) 국제특허분류:
C01D 15/00 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
B01J 19/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/001827

(22) 국제출원일: 2014 년 3 월 6 일 (06.03.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0024765 2013 년 3 월 8 일 (08.03.2013) KR

(71) 출원인: **한국기초과학지원연구원 (KOREA BASIC SCIENCE INSTITUTE)** [KR/KR]; 305-806 대전시 유성구 과학로 169-148 (어은동), Daejeon (KR).

(72) 발명자: **정용호 (JUNG, Yong Ho)**; 143-867 서울시 광진구 자양로 11 길 45 632-1, Seoul (KR). **석동찬 (SEOK, Dong Chan)**; 302-740 대전시 서구 만년로 45 초원아파트 102-403, Daejeon (KR). **정현영 (JEONG, Hyun Young)**; 573-330 전라북도 군산시 서당길 11 현대아파트 109-1203, Jeollabuk-do (KR).

(74) 대리인: **남건필 (NAM, Kun-pil)** 등; 153-706 서울시 금천구 가산디지털 2 로 53, 한라시그마밸리 303 호 (가산동), 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 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2014/137166 A1

(54) **Title**: METHOD FOR F-PASSIVATING LITHIUM TRANSITION METAL OXIDE

(54) **발명의 명칭** : 리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for F-passivating a lithium transition metal oxide, the method comprising: (a) a step for preparing the lithium transition metal oxide in a powder or bulk form; (b) a step for producing a plasma by using a raw material gas which contains fluorine; and (c) a step for processing the lithium transition metal oxide by using the plasma.

(57) **요약서**: 본 발명은, 리튬 전이 금속 산화물의 F 패시베이션 시키는 방법에 관한 것으로서, (a) 분말 또는 벌크 형태의 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계; (b) 불소를 함유하는 원료가스를 이용하여 플라즈마를 생성시키는 단계; 및 (c) 상기 플라즈마를 이용하여 상기 리튬 전이금속 산화물을 처리시키는 단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법

기술분야

[1] 본 발명은, 리튬 전이 금속 산화물의 F 패시베이션 시키는 방법에 관한 것으로서, (a) 분말 또는 벌크 형태의 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계; (b) 불소를 함유하는 원료가스를 이용하여 플라즈마를 생성시키는 단계; 및 (c) 상기 플라즈마를 이용하여 상기 리튬 전이금속 산화물을 처리시키는 단계를 포함한다.

배경기술

[2] 이차 전지(secondary cell)는 외부의 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 바꾸어 저장해 두었다가 필요할 때에 전기를 만들어 내는 소자를 말한다. 일반적으로 사용되는 이차전지로는 납 축전지, 니켈 카드뮴(NiCd) 이차전지, 니켈 수소(NiH) 이차전지, 리튬(Li) 이차전지, 리튬 이온 폴리머(Li-ion polymer) 이차전지 등을 들 수 있다.

[3] 그 중에서도 리튬이차전지는 리튬의 산화 환원 반응 원리를 바탕으로 전기를 저장하는 소자이다. 리튬이차전지는 종래에 사용되던 니켈 수소 이차전지보다 두 배 이상의 에너지 밀도를 가지고 있으며, 다른 이차전지와 비교하여 작고 가볍기 때문에 소형화에 유리하며 사용 시간도 길다는 장점이 있다. 또한, 다른 이차전지보다 훨씬 적은 자기 방전 및 메모리 효과를 가지고 있고 우수한 충방전 사이클을 가지는 장점이 있다. 이러한 장점, 특히 잦은 충방전을 반복하여도 방전용량이 감소하는 메모리 효과가 월등하게 적은 장점 덕분에 리튬이차전지는 휴대폰, 노트북, 디지털 카메라 등의 소형 전자기기용 전원뿐만 아니라, 하이브리드 자동차, 플러그인 자동차, 전기 자동차의 중대형 전지, 태양광 에너지 저장용 대형 전지 등으로 널리 사용되고 있다.

[4] 이러한 리튬이차전지의 양극으로 현재 사용되고 있는 물질로는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ 등의 층상계 소재, $LiMn_2O_4$ 등의 스피넬계 소재, $LiFePO_4$ 등의 올리빈계 소재, Li_2MnSiO_4 등의 실리케이트계 소재가 있다.

[5] 상기 양극 활물질을 사용한 리튬 이차 전지는 충방전을 거듭함에 따라서 수명이 급속하게 떨어지는 문제점이 있다. 이는 전지 내부의 수분이나 기타 영향으로 인해 전해질이 분해되거나 활물질이 열화되고, 전지의 내부저항이 증가되어 생기는 현상에 기인한다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 많은 노력들이 진행되고 있다.

[6] 이러한 문제점의 여러 원인 중 하나로서, 전해질 내에 존재하는 리튬 이외의 이온 및 물질들과 양극이 불필요하게 반응하는 원인이 있다. 이 원인에 대한 여러 해결 방법으로서, 양극 물질에 불소로 패시베이션 시키면, 양극물질의 전해질과의 불필요한 반응을 차단하는 것으로 알려져 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명은 리튬 이온 이차전지 양극재로서 사용되는 리튬 전이금속 산화물에 불소(F) 패시베이션하여 전해질과의 불필요한 반응을 차단하여 리튬 이온 이차전지의 성능을 개선함을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[8] 일 측면으로서, 본 발명은, (a) 분말 또는 벌크 형태의 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계; (b) 불소를 함유하는 원료가스를 이용하여 플라즈마를 생성시키는 단계; (c) 상기 플라즈마를 이용하여 상기 리튬 전이금속 산화물을 처리시키는 단계를 포함하는, 리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법을 제공한다.

[9] 불소를 함유하는 원료가스는 불소를 함유하는 가스, 예컨대 삼불화질소(NF_3), 불소(F_2), 탄화불소(CxHyFz), 불화수소(HF), 사불화탄소(CF_4), 및 육불화항(SF_6)이다. 상기 가스는 단독 또는 다른 소정의 가스와 혼합하여 사용될 수 있다. 상기 혼합되어 사용될 가스는 대기압에서 발생될 수 있는 모든 종류의 가스일 수 있다. 목적에 따라 가스 형태 또는 에어로졸 형태일 수 있다. 예를 들어, 메탄(CH_4), 아세틸렌(C_2H_2), 하이드라진(N_2H_2), 수소(H_2), 사염화탄소(CCl_4), 이산화염소(ClO_2), 염소(Cl_2), 브롬화수소 (HBr), 및 브롬(Br_2)일 수 있다.

[10] 플라즈마를 생성시키는 방법 역시 특별하게 제한되지 아니한다. 따라서, 플라즈마를 생성시키기 위하여 일반적으로 사용되는 장치들이 본 발명에서도 이용될 수 있다. 이를 테면, 대기압 상태에서 플라즈마를 생성시키는 DBD(dielectric barrier discharge) 형의 플라즈마 장치, CCP(capacitively coupled plasma) 형의 플라즈마 장치, TCP(transformer coupled plasma)/ICP(inductively coupled plasma) 형의 플라즈마 장치, 마이크로 웨이브를 이용하여 플라즈마를 생성시키는 ECR(electron cyclotron resonance) 형의 플라즈마 장치, SWP(surface wave plasma) 형의 플라즈마 장치 등이 본 발명에서 이용될 수 있다. 또한, 본 발명에서 이용되는 플라즈마는 저온 플라즈마를 의미할 수도 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 따라서, 공지의 여러 가지 플라즈마 토치(torch)를 이용해서 생성되는 고온 플라즈마 역시 본 발명에서 이용되는 플라즈마의 범주에 포함되는 것으로 이해하여야 한다.

[11] 상기 리튬 전이금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$, Li_2MnSiO_4, 및 $LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$ (M은 Co, Mn, Mg, Fe, Ni, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속, $0<x+y<1$)로 이루어진 군에서 선택된다.

[12] 상기 (c) 단계에서의 처리는 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마와 상기 리튬 전이금속 산화물의 접촉 반응이다. 상기 접촉 반응은 플라즈마와의 직접 접촉 반응은 물론 간접 접촉 방식을 포함한다.

[13] 이 측면에 따른 방법은, 플라즈마의 직접 또는 간접 접촉 방식에 따른 방식이다.

이는 본원에 참조로서 그대로 통합되어 있는 본 발명자의 특허인, 대한민국 특허 출원 제 10-2012-0008332호가 참조된다.

[14] 다른 측면으로서, 본 발명은, (a) 분말 또는 벌크 형태의 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계; (b) 불소를 함유하는 원료가스를 플라즈마 처리하여 활성 가스를 준비하는 단계; (c) 상기 활성 가스로 상기 금속산화물을 처리시키는 단계를 포함하는, 리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법을 제공한다.

[15] 이 측면에 따른 방법은, 플라즈마의 원격 접촉 방식에 따른 방식이다. 이 장치는 플라즈마 발생 영역과 처리 영역이 별도의 공간에서 이뤄지는 방식이며, 상기 플라즈마 발생 영역으로부터 얻은 활성가스를 분말 처리 영역으로 전송시켜 플라즈마로 직접 분말을 처리하는 방식이 아닌, 플라즈마로부터 발생된 활성가스로 분말을 처리하는 장치이다. 이는 본원에 참조로서 그대로 통합되어 있는 본 발명자의 특허인, 대한민국 특허 출원 제 10-2012-0040112호 및 제 10-2012-0078234호가 참조된다.

[16] 상기 활성 가스는 플라즈마 처리 되어 상기 원료가스가 이온화 및 분자 해리과정을 통하여 생성되는 가스이다. 활성가스를 생성하기 위한 플라즈마는 물리학에서 일반적으로 사용되는 의미, 즉 기체 상태의 물질에 에너지를 인가하여 생성된 이온과 자유 전자를 포함하는 입자들의 집합체를 의미할 수 있다.

발명의 효과

[17] 본 발명에 따르면, 리튬 전이금속 산화물의 플라즈마 직접, 간접 또는 원격 처리에 의해 불소 패시베이션 시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[18] 도 1는 본 발명의 실시예에 사용된 장치의 개략도이다.

[19] 도 2에 F 패시베이션을 확인하기 위해 사용된 ATR-FTIR 분광기의 사진이다.

[20] 도 3은 도 2의 ATR-FTIR 분광기의 사용 개략도이다.

[21] 도 4는 도 2의 ATR-FTIR 분광기로부터 얻은 그래프 데이터이다.

[22] 도 5는 실시예 2의 XPS 그래프 및 테이블 데이터이다.

발명의 실시를 위한 형태

[23] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서,

후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭하며, 길이 및 면적, 두께 등과 그 형태는 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다.

[24] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[25]

[26] **[플라즈마 처리 장치]**

[27] 도 1는 본 발명의 방법에 사용된 장치의 개략도이다. 본 발명의 장치는 리튬 전이금속 산화물 분말 공급부(110); 활성가스 공급부(120)로서, 플라즈마를 발생시켜, 불소를 포함하는 원료가스를 플라즈마 처리하여, 생성된 활성가스를 제공하는, 활성가스 공급부(120); 및 상기 활성가스로 상기 리튬 전이금속 분말을 처리하는 분말 처리부(130)를 포함한다. 플라즈마는 DBD 방식으로 발생시켰다. 플라즈마 발생 영역과 분말 처리 영역은 이격되어 있다. 분말은 플라즈마에 직접 노출되는 것이 아닌 플라즈마로부터 발생된 활성가스에 노출되는 방식이다.

[28] 이 장치를 사용하여 아래와 같이 실험하였다.

[29]

[30] **[실시예1]**

[31] 상기 원료가스는 N_2, SF_6 및 H_2였다. 각 가스는 개별 공급부를 통해 공급되었다. 이의 각 공급 속도는 25 lpm, 2.5 lpm 및 0.25 lpm 이었다.

[32] 상기 리튬전이금속 산화물은, $Ni_{0.83}Co_{0.15}Al_{0.02}(OH)_2$와 $LiOH{\cdot}H_2O$를 1:1.03의 비율로 완전하게 섞은 후 480℃에서 4 시간 그리고 740℃에서 15 시간 동안 열처리한 후, 얻어진 분말을 체에 걸러 평균 입자 크기가 13 ㎛인 리튬 전이금속 산화물($LiNi_{0.83}Co_{0.15}Al_{0.02}O_2$)을 얻었다.

[33] 상기 산화물의 상기 분말 공급부를 통한 공급 속도는 12 kg/hr 였다.

[34] 상기 활성가스 공급부 내의 플라즈마 발생 모듈은 DBD 였고, 이의 전력은 3 kw 이고, 30 kHz의 주파수를 가졌다.

[35] 상기 처리부는 플러그 플로우 반응기이고, 이 반응기 내에서 상기 공급된 활성가스와 상기 공급된 리튬전이금속 산화물 분말을 접촉시켰다.

[36] 상기 방법에 의해 처리된 리튬전이금속 산화물 분말이 F 패시베이션되었음을 ATR-FTIR 분광법으로 분석하였다.

[37] 도 2에 예시된 바와 같은 ATR-FTIR 분광기를 준비하였다. 실시예로서, 도 3에 예시된 바와 같이, 처리된 리튬전이금속 산화물 분말을 ATR 크리스탈에 두었고, 상기 분말 위를 슬라이드 글라스로 밀착시켰고, ATR-FTIR 분광기의 시료밀착도구로 압착하였고, 분광기로 측정하였다. 비교예로서, 본 발명의 플라즈마 처리되지 아니한 리튬전이금속 산화물 분말을 상기 방법과 동일하게

ATR-FTIR 분광기로 측정하였다. 그 결과는 도 4에 그래프로 확인된다.

[38] 도 4에서 확인되는 바와 같이, 실시예에 따른 결과는 667.32 cm^{-1} 값에 피크를 확인되었다. 상기 피크는 Li-F 결합물질의 고유 적외선 흡수값이다. 따라서, 실시예에 따른 본 발명의 방법에 의해 처리된 리튬이온전이금속 산화물은 F 패시베이션이 되었음을 확인할 수 있다.

[39]

[40] **[실시예 2]**

[41] 상기 원료가스 N_2, SF_6 및 H_2의 공급 비율을 10: 3: 0.3으로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 조건에서 처리하였다.

[42] 실시예 2의 방법으로 리튬이온전이금속 산화물을 처리한 분말과 처리하지 않은 분말을 따로 준비하였고, 이를 XPS 분석하였다.

[43] XPS 분석 조건은 다음과 같았다.

[44] - X-ray source: Al kα 200eV

[45] - Survey: 0~1300 eV - 1.0 eV step size 5회 평균 & narrow scan

[46] - Area: 400㎛ circle

[47] XPS의 분석 데이터 및 테이블 값은 도 5가 참조된다.

[48] 도 5a는 실시예2의 방법에 의해 플라즈마 처리되지 않은 리튬이온전이금속 산화물의 XPS 값이며, 도 5b는 실시예2의 방법에 의해 플라즈마 처리된 리튬이온전이금속 산화물의 XPS 값이다.

[49] 확인되는 바와 같이, 실시예2의 방법에 의해 처리된 리튬이온전이금속 산화물은 F가 표면에 결합되어 있음을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] (a) 분말 또는 벌크 형태의 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계;
(b) 불소를 함유하는 원료가스를 이용하여 플라즈마를 생성시키는 단계;
(c) 상기 플라즈마를 이용하여 상기 리튬 전이금속 산화물을 처리시키는 단계를 포함하는,
리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 원료 가스는 삼불화질소(NF_3), 불소(F_2), 탄화불소(CxHyFz), 불화수소(HF), 사불화탄소(CF_4), 및 육불화항(SF_6) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 가스와;
메탄(CH_4), 아세틸렌(C_2H_2), 하이드라진(N_2H_2), 수소(H_2), 사염화탄소(CCl_4), 이산화염소(ClO_2), 염소(Cl_2), 브롬화수소 (HBr), 및 브롬(Br_2) 중 적어도 어느 하나의 가스와의 혼합 가스인,
리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법.

[청구항 3] 제 1항 또는 제 2항에 있어서,
상기 리튬 전이금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$, Li_2MnSiO_4, 및 $LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$ (M은 Co, Mn, Mg, Fe, Ni, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속, $0<x+y<1$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는,
리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법.

[청구항 4] 제 1항 또는 제 2항에 있어서,
상기 (c) 단계에서의 처리가 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마와 상기 리튬 전이금속 산화물의 접촉 반응인,
리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법.

[청구항 5] (a) 분말 또는 벌크 형태의 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계;
(b) 불소를 함유하는 원료가스를 플라즈마 처리하여 활성 가스를 준비하는 단계;
(c) 상기 활성 가스로 상기 금속산화물을 처리시키는 단계를 포함하는,
리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법.

[청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 원료 가스는 삼불화질소(NF_3), 불소(F_2), 탄화불소(CxHyFz), 불화수소(HF), 사불화탄소(CF_4), 및 육불화항(SF_6) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 가스와;
메탄(CH_4), 아세틸렌(C_2H_2), 하이드라진(N_2H_2), 수소(H_2),

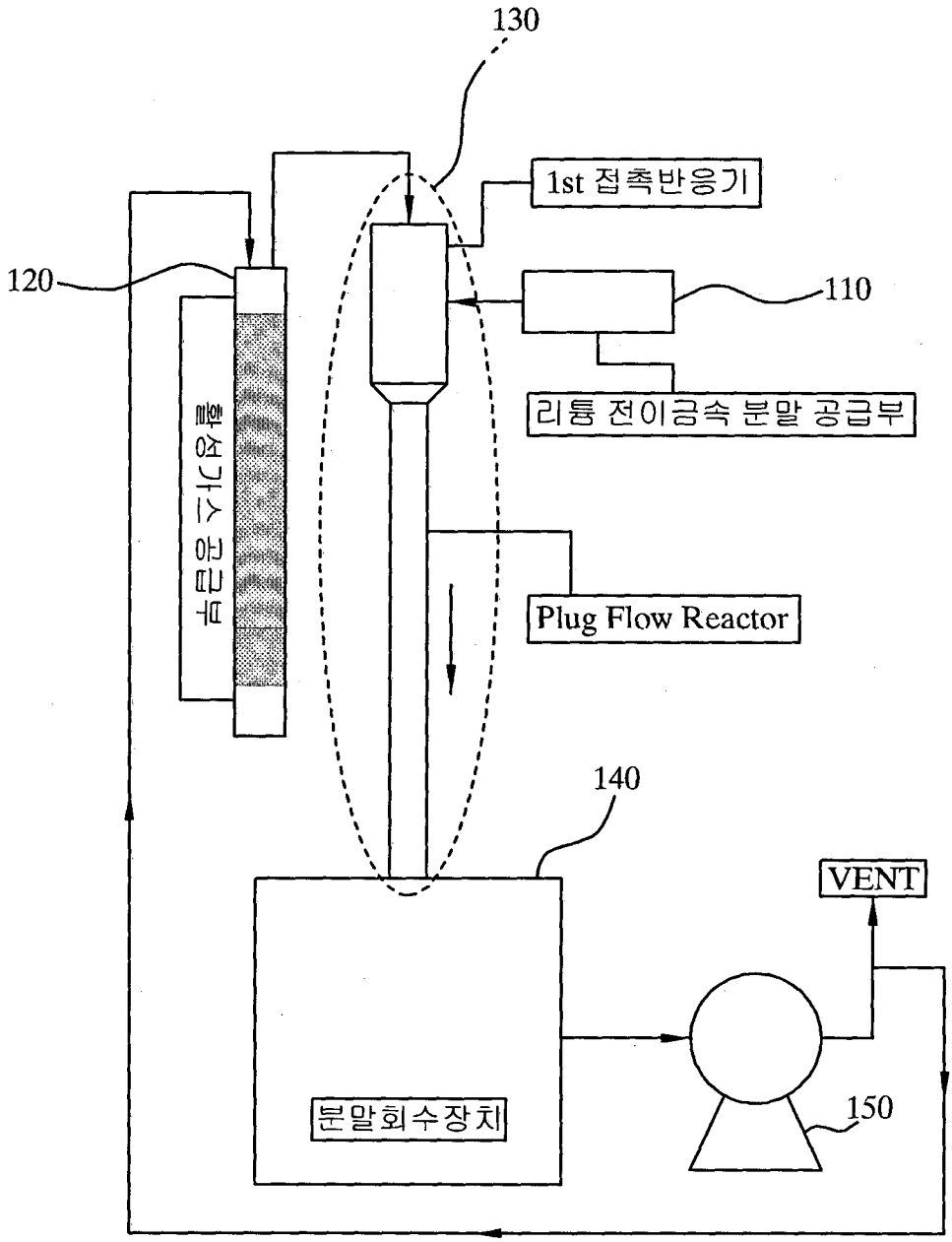
사염화탄소(CCl_4), 이산화염소(ClO_2), 염소(Cl_2), 브롬화수소 (HBr), 및 브롬(Br_2) 중 적어도 어느 하나의 가스와의 혼합 가스인,
리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법.

[청구항 7] 제 5항 또는 제 6항에 있어서,
상기 리튬 전이금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$, Li_2MnSiO_4, 및 $LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$ (M은 Co, Mn, Mg, Fe, Ni, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속, $0<x+y<1$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는,
리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법.

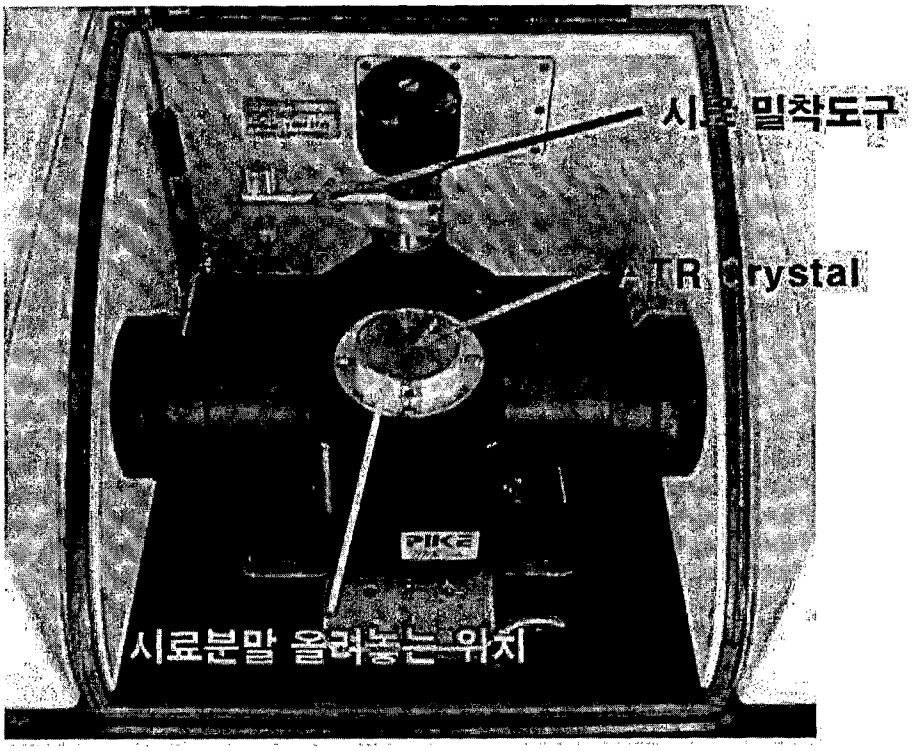
[청구항 8] 제 5항 또는 제 6항에 있어서,
상기 활성 가스는 플라즈마 처리 되어 상기 원료가스가 이온화 및 분자 해리과정을 통하여 생성되는 것을 특징으로 하는,
리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법.

[청구항 9] 제 5항 또는 제 6항에 있어서,
상기 (c) 단계에서의 처리가 상기 (b) 단계에서 생성된 활성 가스와 상기 리튬 전이금속 산화물의 접촉 반응인,
리튬 전이 금속 산화물을 F 패시베이션 시키는 방법.

[Fig. 1]

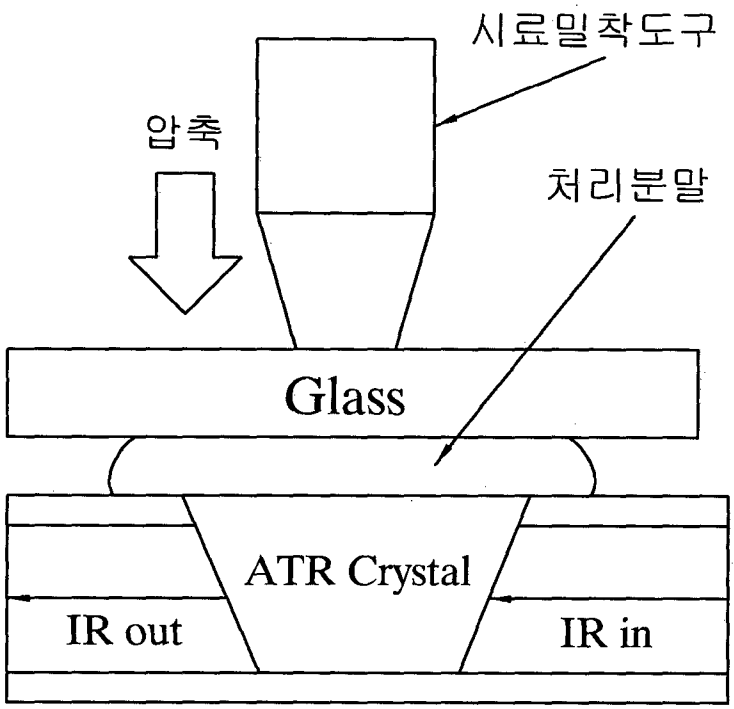

130
1st 접촉반응기
120
110
활성가스 공급부
리튬 전이금속 분말 공급부
Plug Flow Reactor
140
VENT
분말회수장치
150

[Fig. 2]



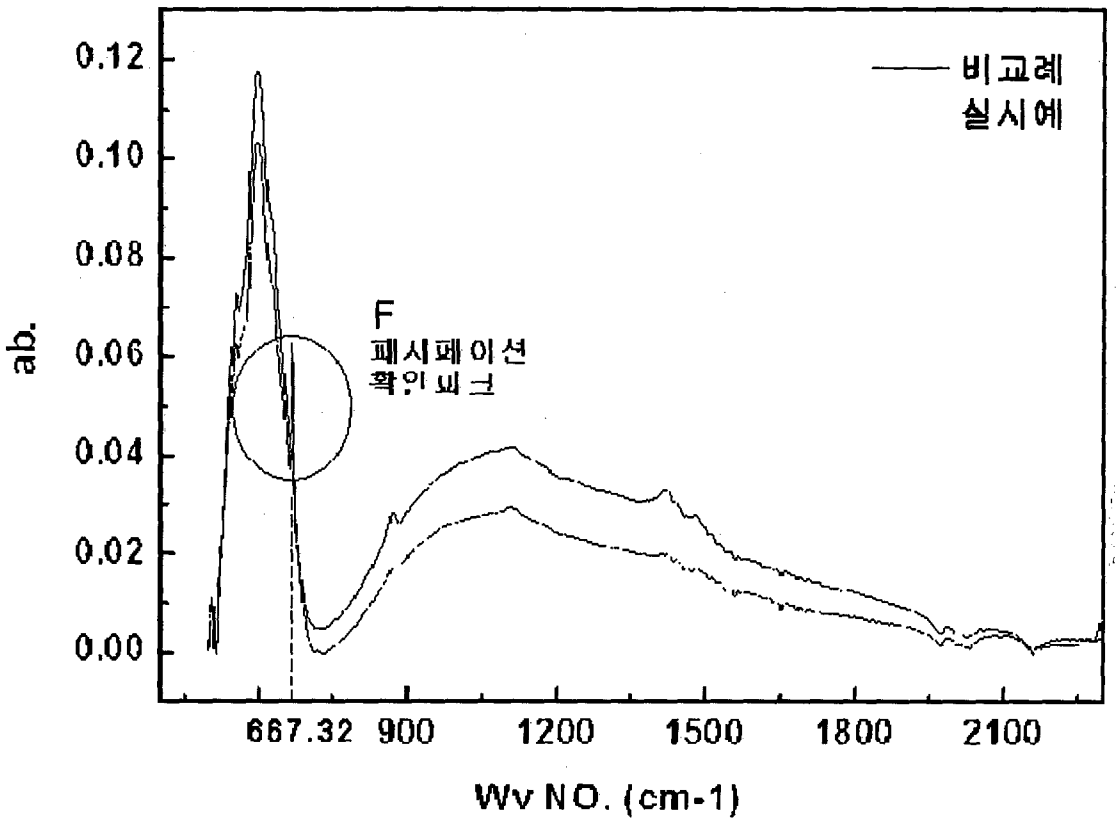
FTIR 장치에서 ATR 액세서리 장착 모습

[Fig 3]

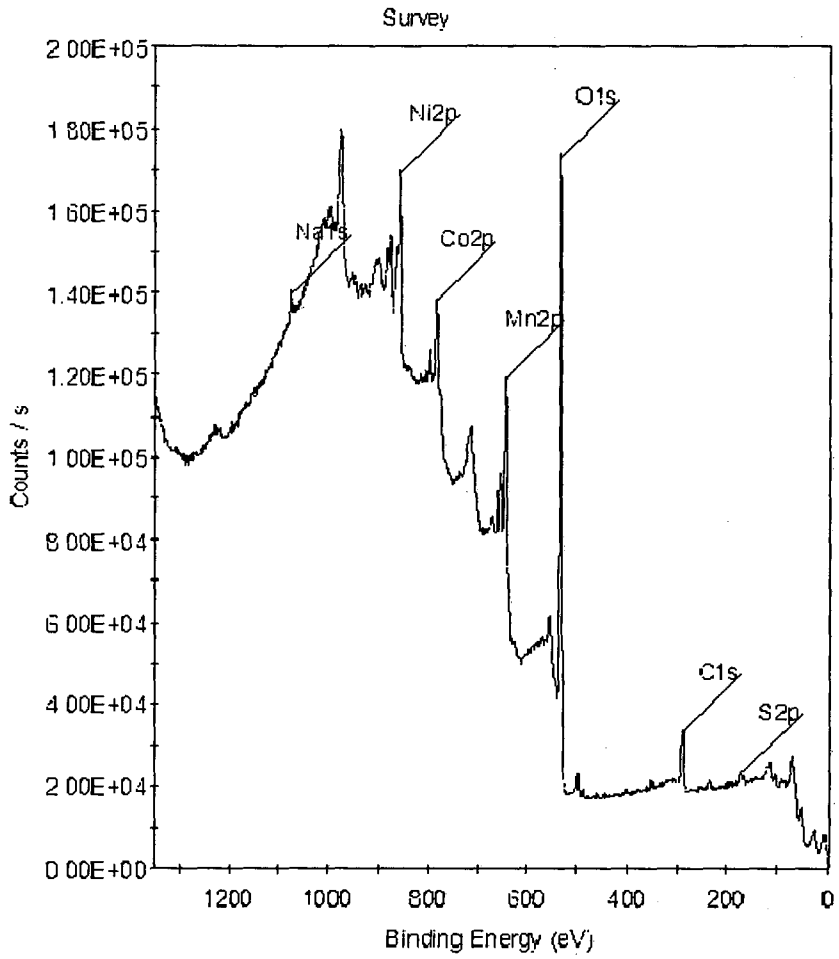


좌측사진 모식도

[Fig 4]


0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
ab.
비교예
실시예
F
페시페이션
확인피크
667.32
900
1200
1500
1800
2100
Wv NO. (cm-1)

[Fig 5a]

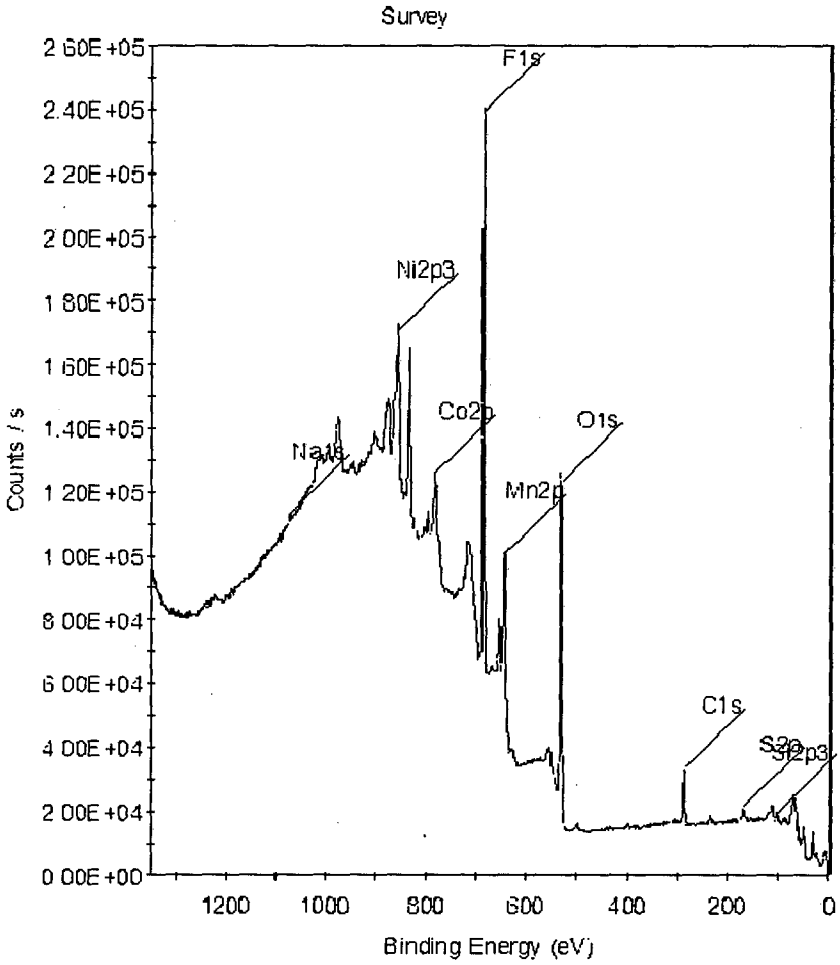


Survey - Ref

Name	Start BE	Peak BE	End BE	At. %
O1s	539.08	531.04	523.08	60.51
Mn2p	660.08	643.03	631.58	8.02
Ni2p	884.08	855.46	842.08	5.49
Co2p	811.08	780.92	774.08	2.5
C1s	298.08	286.35	278.58	19.81
Na1s	1078.08	1072.23	1062.08	1.92
S2p	175.08	169.77	165.08	1.75

Table 1. Peak table - Ref

[Fig 5b]



Survey - Plasma treatment

Name	Start BE	Peak BE	End BE	At. %
F1s	692.58	685.07	678.08	29.27
O1s	537.08	530.83	523.08	34.08
Mn2p	660.08	642.46	632.08	7.25
Ni2p3	869.08	856.5	845.58	7.77
Co2p	812.08	781	774.08	2.55
C1s	293.58	284.97	281.08	12.26
S2p	175.08	169.05	160.08	2.34
Na1s	1079.08	1071.74	1067.08	0.52
Si2p3	106.58	102.67	93.08	3.96

Table 2. Peak table - Plasma treatment

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/001827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01D 15/00(2006.01)i, B01J 19/12(2006.01)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)

C01D 15/00; H01M 4/48; H01L 21/324; H01M 10/0525; H01L 21/20; B01J 19/12

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: lithium, oxide, fluorine, plasma

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0110701 A (KOREA BASIC SCIENCE INSTITUTE) 07 October 2011 See abstract, claims 1-26.	1-9
Y	KR 10-1146993 B1 (SAMSUNG MOBILE DISPLAY CO., LTD.) 22 May 2012 See abstract, claims 1-15.	1-9
A	KR 10-2001-0102593 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 November 2001 See abstract, claims 1-6.	1-9

☐ 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
30 MAY 2014 (30.05.2014)	**30 MAY 2014 (30.05.2014)**
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.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2014/001827

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0110701 A	07/10/2011	NONE	
KR 10-1146993 B1	22/05/2012	CN 102270570 A US 2011-0300674 A1 US 8546201 B2	07/12/2011 08/12/2011 01/10/2013
KR 10-2001-0102593 A	16/11/2001	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/001827

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01D 15/00(2006.01)i, B01J 19/12(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01D 15/00; H01M 4/48; H01L 21/324; H01M 10/0525; H01L 21/20; B01J 19/12

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: 리튬, 산화물, 불소, 플라즈마

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2011-0110701 A (한국기초과학지원연구원) 2011.10.07 요약, 청구항 1-26 참조.	1-9
Y	KR 10-1146993 B1 (삼성모바일디스플레이주식회사) 2012.05.22 요약, 청구항 1-15 참조.	1-9
A	KR 10-2001-0102593 A (한국과학기술원) 2001.11.16 요약, 청구항 1-6 참조.	1-9

☐ 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
2014년 05월 30일 (30.05.2014)	2014년 05월 30일 (30.05.2014)

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

심사관
장기완
전화번호 +82-42-481-8388

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/001827

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0110701 A	2011/10/07	없음	
KR 10-1146993 B1	2012/05/22	CN 102270570 A	2011/12/07
		US 2011-0300674 A1	2011/12/08
		US 8546201 B2	2013/10/01
KR 10-2001-0102593 A	2001/11/16	없음	