



- (51) 국제특허분류:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/008734
- (22) 국제출원일: 2015년 8월 21일 (21.08.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0195757 2014년 12월 31일 (31.12.2014) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 현장석 (HYUN, Jang Suk); 34076 대전시 유성구 지족로 362 반석마을아파트 303동 1501호, Daejeon (KR). 김진영 (KIM, Jin Young); 34046 대전시 유성구 유성대로 1665 번길 7-5 104호, Daejeon (KR). 김기태 (KIM, Ki Tae); 18447 경기도 화성시 동탄만석로 231 예당마을롯데캐슬아파트 153동 1101호, Gyeonggi-do (KR). 윤필상 (YUN, Pil Sang); 16332 경기도 수원시 장안구 만석로 68 번길 10 백설마을아파트 현대코오롱아파트 584동 1601호, Gyeonggi-do (KR). 차민아 (CHA, Min Ah); 16543 경기도 수원시 영통구 효원로 363 신매탄위브하늘채아파트 105동 404호, Gyeonggi-do

(KR). 김상미 (KIM, Sang Mi); 21968 인천시 연수구 먼우금로 126 현대대림 2차아파트 207동 706호, Incheon (KR). 김현범 (KIM, Hyun Beom); 21525 인천시 남동구 만수로 14-25 만수주공아파트 209동 104호, Incheon (KR).

(74) 대리인: 리엔록 특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 12층, 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, 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.

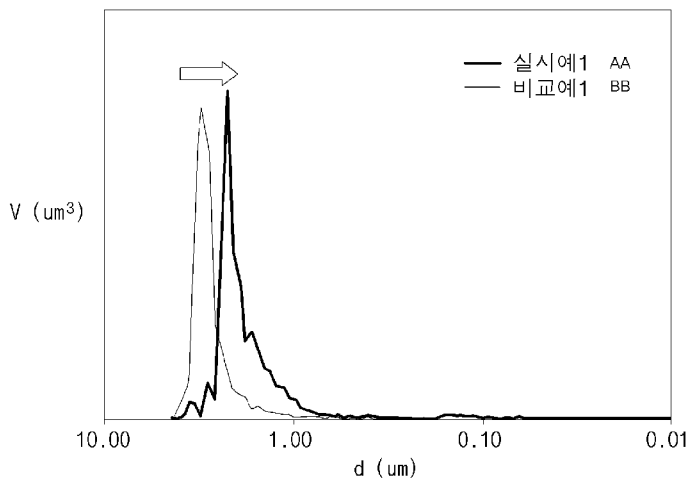
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECODNARY BATTERY, MANUFACTURING METHOD THEREFOR AND LITHIUM-ION SECODNARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 리튬이온 이차전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 이것을 포함하는 리튬이온 이차전지

[5:2]



AA ... Example
BB ... Comparative example

(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material for a lithium secondary battery, comprising a lithium transition metal oxide particle comprising: a first lithium transition metal oxide particle (first particle) including an interparticular pore; and a second lithium transition metal oxide particle (second particle) having an average particle diameter within a diameter range of the interparticular pore, which is measured by mercury intrusion porosimetry. According to the present invention, since the cathode active material includes the first particle, which includes an interparticular pore, and the second particle, which has an average particle diameter within a diameter range of the interparticular pore measured by mercury intrusion porosimetry, interparticular pores in a cathode active material are reduced, and thus a cathode active material having a high pellet density can be provided, and as a result, the energy density of a lithium secondary battery manufactured using the cathode active material can be improved.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 리튬전이금속산화물 입자를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질에 관한 것으로서, 상기 리튬전이금속산화물 입자는 입자간 공극(interparticular pore)을 포함하는 제 1 리튬전이금속산화물 입자(제 1 입자)와, 수은압입법에 의해 측정되는 상기 입자간 공극의 직경 범위내의 평균입경을 갖는 제 2 리튬전이금속산화물 입자(제 2 입자)를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르면 입자간 공극(interparticular pore)을 포함하는 제 1 입자와, 수은압입법에 의해 측정되는 상기 입자간 공극의 직경 범위내의 평균입경을 갖는 제 2 입자를 포함함으로써 양극활물질 내에 존재하는 입자간 공극이 줄어들어 펠렛밀도가 높은 양극 활물질을 제공할 수 있고, 결과적으로 상기 양극활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 리튬이온 이차전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 이것을 포함하는 리튬이온 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬이온 이차전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 이것을 포함하는 리튬이온 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 수은압입법에 의해 리튬전이금속산화물 입자간 공극을 실측하고 상기 공극의 직경 범위내의 평균입경을 갖는 리튬전이금속산화물 입자를 추가하여 입자간 공극을 줄임으로써 펠렛밀도가 높아져 부피당 에너지밀도가 향상된 리튬이차전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 이것을 포함하는 리튬이온 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전자, 정보통신 산업은 전자기기의 휴대화, 소형화, 경량화 및 고성능화를 통하여 급속한 발전을 보이고 있고, 이들 전자기기의 전원으로써 고용량, 고성능을 구현할 수 있는 리튬이차전지에 대한 수요가 급증하고 있다. 나아가 전기자동차(Electric Vehicle, EV)나 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)가 실용화되면서, 용량과 출력이 높고 안정성이 뛰어난 리튬 이차전지에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- [3] 리튬이차전지는 리튬을 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation) 할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 전지 셀에 전해액을 주입하여 사용된다.
- [4] 이러한 리튬이차전지의 구성요소 중에서 양극 활물질은 전지 내에서 전지의 용량 및 성능을 좌우하는데 중요한 역할을 한다.
- [5] 최근 모바일 기기의 다기능화에 의해 에너지 소비량이 증가되고 있고, 더욱이 친환경 전기자동차 분야로의 적용이 확대됨에 따라 높은 에너지밀도를 갖는 양극활물질에 대한 개발이 요구되고 있다.
- [6] 종래에는 양극활물질의 에너지 밀도를 높이는 방법으로서, 각기 다른 사이즈의 입자를 여러 비율로 섞어 양극활물질의 체적용량밀도, 충전밀도 또는 탭밀도 등을 높이는 방법이 사용되어 왔다.
- [7] 예컨대, 특허문헌 1(일본 특허출원공개 제2000-082466호)은 리튬 코발트 복합산화물 입자의 평균 입경이 0.1 내지 50 μm 이면서 입자 분포에서 2개의 피크가 존재하는 양극 활물질을 개시하고 있고, 상기 방법에 의하면 양극활물질 입자의 충전밀도를 개선시킬 수 있다고 기재하고 있다.
- [8] 특허문헌 2(일본 특허출원공개 제2004-119218호)는 평균 입경 7 내지 20 μm 인 양극 활물질과 평균 입경이 상기 활물질의 10 내지 30%인 양극 활물질을

- 혼합함으로써 체적용량밀도가 개선된 양극 활물질에 대해 기재하고 있다.
- [9] 특허문헌 3(국내 특허출원공개 제10-2010-0131921호)은 평균입경 $0.5\ \mu\text{m}$, 최대입경 $1\ \mu\text{m}$ 미만인 소구경 활물질 및 평균입경 $5\sim 20\ \mu\text{m}$, 최대입경 $100\ \mu\text{m}$ 만인 대구경 활물질을 포함함으로써 충전밀도가 개선된 양극활물질에 대해 기재하고 있다.
- [10] 그러나, 선행문헌들은 경험적(empirical) 관찰이나 반복적인 실험에 의존하여, 단순히 다양한 사이즈의 입자를 혼합해 봄으로써 입자의 밀도를 개선시키고자 한 것이다. 상기 방법들에 의하면 일부 입자의 밀도가 개선될 수는 있으나 한계가 있고, 이렇게 개선된 밀도값이 양극활물질의 입자자체에서 기인한 것인지 입도분포에 의한 것인지 알 수 없어 물성제어 인자를 선별하는데 어려움이 있다.
- [11] 이에, 본 발명에서는 입자간 공극(interparticular pore)의 크기와 부피를 수치화하여 고에너지밀도를 갖는 양극활물질을 구현하는데 활용하고자 한다.
- [12] [선행기술문헌]
- [13] [특허문헌]
- [14] (특허문헌 1) JP2000-082466 A
- [15] (특허문헌 2) JP2004-119218 A
- [16] (특허문헌 3) KR2010-0131921 A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 수은압입법에 의해 리튬전이금속 입자간 공극을 실측하고 상기 공극의 직경 범위내의 평균입경을 갖는 리튬전이금속 입자를 추가함으로써 고밀도를 갖는 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- [18] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 상기 양극 활물질의 제조방법 및 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [19] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 입자간 공극(interparticular pore)을 포함하는 제1 리튬전이금속산화물 입자(이하 "제1입자"라 칭함)와, 수은압입법에 의해 측정되는 상기 입자간 공극의 직경 범위내의 평균입경을 갖는 제2 리튬전이금속산화물 입자(이하 "제2입자"라 칭함)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [20] 상기 제1입자의 입자간 공극의 평균직경은 $0.5\ \mu\text{m}$ 이상 $15\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 상기 제1입자 및 제2입자를 포함하는 양극활물질의 입자간 공극의 평균직경은 $0.3\ \mu\text{m}$ 이상 $8\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하며, 상기 제1입자의 평균입경은 $1\ \mu\text{m}$ 이상 $30\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.
- [21] 이렇게 제조된 양극활물질의 펠렛밀도는 $3.1\text{g/cc} \sim 3.7\text{g/cc}$ 일 수 있다.

- [22] 바람직하게, 상기 리튬전이금속산화물은 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [23] 화학식 1
- [24] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$
- [25] 상기 화학식 1에서, $0 < a \leq 0.2$, $x+y+z = 1$, M1은 Co 및 Mn 중에서 선택된 하나 이상이고, M2는 없거나, F, Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Zr, Nb 및 Mo 중 선택된 하나 이상이다.
- [26] 그리고, 본 발명은 입자간 공극(interparticular pore)을 포함하는 제1 리튬전이금속산화물 입자(제1입자)를 준비하는 단계; 상기 제1입자의 입자간 공극(interparticular pore)을 수은압입법을 이용하여 측정하는 단계; 상기 입자간 공극의 직경 범위 내의 평균입경을 갖는 제2 리튬전이금속산화물 입자(제2입자)를 제조하는 단계; 및 상기 제1입자와 제2입자를 혼합하는 단계를 포함하는 양극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [27] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [28] 본 발명에 따르면 입자간 공극(interparticular pore)을 포함하는 제1입자와, 수은압입법에 의해 측정되는 상기 입자간 공극의 직경 범위내의 평균입경을 갖는 제2입자를 포함함으로써 양극활물질 내에 존재하는 입자간 공극이 줄어들어 펠렛밀도가 향상된 양극 활물질을 제공할 수 있다.
- [29] 따라서, 상기 양극활물질을 포함함으로써 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [30] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 나타내는 모식도이다.
- [31] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 양극활물질의 수은압입법에 따라 측정된 입자간 공극의 직경에 따른 체적분포를 비교하여 나타낸 그래프이다.
- [32] 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 양극활물질의 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진을 나타낸다.
- [33] 도 4는 상기 도 3의 양극활물질 내에 포함된 제1입자 부분을 확대하여 나타낸 SEM 사진이다.
- [34] 도 5는 상기 도 3의 양극활물질 내에 포함된 제2입자 부분을 확대하여 나타낸 SEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [35] 본 발명은 리튬전이금속산화물 입자를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질에 관한 것으로서, 상기 리튬전이금속산화물 입자는 입자간 공극(interparticular pore)을 포함하는 제1입자와, 수은압입법에 의해 측정되는 상기 입자간 공극의 직경 범위내의 평균입경을 갖는 제2입자를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [36] 본 발명자들은 수은 압입법을 이용하여 양극 활물질의 입자간 공극의 직경을

수치화하고, 상기 입자간 공극의 직경 범위내의 평균입경을 갖는 제2입자를 추가로 포함시킴으로써 고밀도의 양극활물질을 제조할 수 있다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다. 이때, 입자간 공극이란 양극활물질에 포함된 입자와 입자 사이에 존재하는 빈 공간을 이르는 것으로, 도 1에는 주황색으로 표시된 제1입자들 사이 공간(입자간 공극)에 파란색으로 도시된 제2입자가 포함된 본 발명에 따른 양극활물질이 모식적으로 도시되어 있다. 상기 제1입자 및 제2입자는 다수의 1차 입자들이 응집되어 형성된 하나의 조합체(2차 입자)를 나타내며, 응집조합체(2차 입자) 간의 공극을 나타낸다.

[37] 수은압입법은 고체를 적시지 않는 독특한 수은의 성질을 이용하여, 외부에서 압력을 가해 시료가 갖고 있는 공극내에 수은을 관입(intrusion)시켜 그 관입된 양으로부터 근거하여 총 공극의 부피, 공극의 크기 및 분포, 공극의 표면적 등을 구하는 방법으로서, 수은 공극측정기(Mercury Porosimeter)를 이용하여 측정할 수 있다.

[38] 상기 수은압입법을 이용하여 측정된 상기 제1입자의 입자간 공극의 평균직경은 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $15\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 공극의 직경은 하기 식 1에 의해 계산될 수 있다.

[39] 식 1

$$[40] \quad D_p = \frac{-2\gamma \cos \theta}{P}$$

[41] 상기 식 1에서, D_p 는 공극의 직경, P 는 압력, θ 는 수은접촉각, γ 은 표면장력을 나타낸다.

[42] 상기 공극의 평균직경은 이렇게 얻어진 공극의 직경의 분포에서 얻어지는 체적 평균값 (즉, 누적 체적이 50%가 될 때의 공극 직경 또는 메디안 직경)을 의미한다.

[43] 상기 공극의 평균직경이 $0.5\mu\text{m}$ 미만일 경우 양극활물질의 이온전도도가 떨어져 율특성이 저하될 우려가 있고, 반면 $15\mu\text{m}$ 를 초과할 경우 양극활물질의 에너지 밀도가 떨어질 우려가 있다.

[44] 상기와 같이 제1입자 및 제2입자를 포함하는 양극활물질의 입자간 공극의 평균직경은 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $15\mu\text{m}$ 이하일 수 있고, 최대 $0.3\mu\text{m}$ 이상 $8\mu\text{m}$ 이하 까지 줄어들 수 있다. 이는, 상기 제1입자의 입자간 공극의 크기를 수치화하고, 이에 맞는 제2입자를 포함시킴으로써 정밀하게 공극의 크기를 제어할 수 있기 때문이며, 이로써 양극활물질의 공극을 최소화 할 수 있다.

[45] 상기 제1입자의 평균입경은 $1\mu\text{m}$ 이상 $30\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하며, 상기 평균입경이 $1\mu\text{m}$ 미만일 경우 양극 활물질의 비표면적의 증가로 인하여 원하는 전극 접착력을 유지하기 위한 바인더의 양이 증가하거나 미분으로 인하여

공정상에서 문제가 발생할 수 있고, 반면 30 μ m를 초과할 경우 비표면적의 감소로 인하여 출력이 저하될 수 있는 문제가 발생할 수 있다. 이때, 상기 평균입경은 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정에서의 체적평균값 D50(즉, 누적 체적이 50%가 될 때의 입자직경 또는 메디안 직경)으로서 측정한 값을 나타낸다.

- [46] 기체치환형 피크노미터(pycnometer)에 의해 측정된 상기 양극활물질의 진밀도는 0.5g/cc 이상 5.5g/cc이하일 수 있다. 상기 진밀도가 0.5g/cc 미만일 경우 양극활물질의 에너지밀도가 다소 떨어질 우려가 있고, 반면, 5.5g/cc을 초과할 경우 출력특성이 저하될 우려가 있다.

- [47] 제1차입자에 2차입자를 혼합하기 위한 식은 하기와 같이 표현이 가능하다.

- [48] 식 2

$$\rho' = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 \cdot N \cdot \rho}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 \cdot N + V_{inter}}$$

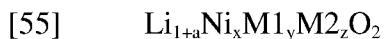
- [50] 식 3

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot n \sim V_{inter}$$

- [52] 상기 식 2에서, ρ' 는 양극활물질의 분체밀도, ρ 는 양극활물질의 진밀도, D 는 제1입자의 평균직경, N 은 제1입자의 갯수, V_{inter} 는 입자간 공극의 부피를 나타낸다. 상기 식 3에서 d 는 제2차입자의 평균직경, n 은 제2차입자의 개수를 의미한다. 즉, 입자간 공극과 제2차입자의 부피가 최대한 동일하게 하여 혼합할 때 가장 높은 분체밀도를 얻을 수 있음을 나타낸다.

- [53] 본 발명에 따른 리튬전이금속산화물은 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬망간코발트산화물, 리튬망간니켈산화물, 리튬코발트니켈산화물, 및 리튬망간코발트니켈산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 더욱 바람직하게는 하기의 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

- [54] 화학식 1



- [56] 상기 화학식 1에서, $0 < a \leq 0.2$, $x+y+z = 1$, M1은 Co 및 Mn 중에서 선택된 하나 이상이고, M2는 없거나, F, Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Zr, Nb 및 Mo중 선택된 하나 이상이다.

- [57] 또한, 본 발명은 리튬전이금속산화물 입자를 포함하는 양극활물질의 제조방법을 제공한다. 구체적으로, 상기 제조방법은 입자간 공극(interparticular pore)을 포함하는 제1 리튬전이금속산화물 입자(제1입자)를 준비하는 단계; 상기 제1입자의 입자간 공극(interparticular pore)을 수은압입법을 이용하여 측정하는

단계; 상기 입자간 공극의 직경 범위 내의 평균입경을 갖는 제2 리튬전이금속산화물 입자(제2입자)를 제조하는 단계; 및 상기 제1입자와 제2입자를 혼합하는 단계를 포함한다.

- [58] 상기 제1입자를 준비하는 단계에서, 제1입자는 회분식 반응기를 이용하여 제조될 수 있고, 또는 기존의 양극활물질 제품을 구입하여 사용하는 등 그 준비 방법에 제한을 받지 않는다.
- [59] 상기 제2입자 제조단계는 회분식 반응기를 이용하여 활물질 전구체를 제조하는 단계와, 제조된 전구체와 리튬전구체를 혼합 소성하여 양극활물질을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [60] 상기와 같이 회분식 반응기(batch reactor)를 사용할 경우, 반응열의 제어와 반응물질의 농도를 조절할 목적으로 반응물의 일부를 미리 장치 안에 넣고 여기에 다른 성분을 첨가하면서 교반과 반응을 진행한다. 회분식 반응기는 반응이 진행됨에 따라 원료물질을 연속적으로 공급할 수 있는 원료 유입부를 가지며, 반응이 완료된 후 생성물을 일시에 회수한다. 따라서 회분식 반응기에서는 반응기 내 모든 반응물의 농도, 온도 및 체류시간 등의 반응 조건이 동일하기 때문에 편차없는 균일한 생성물을 경제적으로 제조할 수 있다.
- [61] 이렇게 제조된 양극활물질의 펠렛밀도는 3.1g/cc이상 3.7g/cc이하일 수 있으며, 상기 범위의 펠렛밀도를 갖는 양극활물질의 경우 높은 에너지 밀도를 나타내어 바람직하다.
- [62] 또한, 본 발명은 상기 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다. 상기 리튬이차전지는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 분리막 및 비수 전해액을 포함하여 구성될 수 있다. 상기 리튬이차전지의 구조와 제조방법은 본 발명의 기술 분야에서 알려져 있고, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 적절히 선택할 수 있다.
- [63] 예를 들어, 상기 양극은 본 발명에 의한 양극 활물질 및 바인더를 포함하는 양극 활물질 형성용 조성물을 양극 집전체에 도포하고 건조한 이후 압연하여 제조된다.
- [64] 상기 바인더는 양극 활물질들 간의 결합과 집전체에 이들을 고정시키는 역할을 하며, 본 기술 분야에서 사용되는 바인더라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌부티렌 고무, 불소 고무 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [65] 상기 양극 활물질 형성용 조성물은 양극 활물질 및 바인더에 선택적으로 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone) 등과 같은 용매 및 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소 섬유 등과 같은 섬유 상 물질로 이루어진 충전제 등을 더 추가하여 제조될 수 있다. 또한, 본 기술 분야에서 알려진 도전제, 예컨대 하드카본, 흑연 및 탄소섬유 등을 더 포함할 수 있다.

- [66] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소; 구리 및 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것; 알루미늄-카드뮴 합금 등일 수 있고, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포제, 부직포체 등 다양한 형태도 가능하다.
- [67] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 형성용 조성물을 도포하고 건조한 이후 압연하여 제조될 수 있고, 또는 리튬 금속일 수 있다. 상기 음극 활물질 형성용 조성물은 상기한 바인더 및 도전제 등을 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [68] 상기 음극 활물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질 탄소 등의 탄소질 재료, 리튬과 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 납(Pb), 아연(Zn), 비스무스(Bi), 인듐(In), 망간(Mg), 갈륨(Ga), 카드뮴(Cd), 실리콘 합금, 주석 합금, 알루미늄 합금 등과 같은 합금화가 가능한 금속질 화합물 및 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등일 수 있다.
- [69] 상기 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소; 구리 및 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것; 알루미늄-카드뮴 합금 등일 수 있고, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포제, 부직포체 등 다양한 형태도 가능하다.
- [70] 상기 분리막은 음극 및 양극 사이에 배치되며, 종래 분리막으로 사용되는 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있다. 또한, 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있다.
- [71] 상기 비수 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [72] 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, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [73] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐알코올, 폴리불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제 등이 사용될 수 있다.
- [74] 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.
- [75] 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, 저급지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [76] 상기 이차 전지는 코인형, 각형, 원통형, 파우치형 등으로 분리될 수 있고, 이들 전지의 구조와 제조방법은 본 기술 분야에서 알려져 있으므로, 상세한 설명은 생략한다.
- [77] 이하, 실시예들을 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.
- [78] 실시예 1
- [79] 자체 제작한 회분식 반응기(용량 10L, 회전모터의 교반속도는 800 rpm)에 NaOH 및 NH_4OH 수용액(모액)을 넣어 pH 11로 조정했다. 다음으로 1M 농도로 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 세 가지 원료물질이 함께 용해된 수용액(물비 5:2:3), NaOH 수용액 및 NH_4OH 수용액을 각각 준비하여 원료탱크에 주입했다.
- [80] 다음으로 상기 원료탱크로부터 원료물질 수용액, NaOH 수용액 및 NH_4OH 수용액을 모액이 교반되고 있는 반응기에 1ml/분의 속도로 투입하여 pH를 유지하며 50°C에서 30시간 동안 교반하며 반응시켰다. 반응 결과물인 슬러리는 노즐 타입의 스프레이 건조기를 이용하여 건조시켰다. 이때, 노즐은 5kgf/cm²의 압력 조건으로 했다. 건조가 완료된 Ni, Co 및 Mn 산화물 분말을 대기 분위기 산화로에서 Li_2CO_3 와 혼합하고(물 비 Li_2CO_3 : Ni, Co 및 Mn 산화물 = 1.03: 1.00), 850°C에서 4시간 열처리하여 평균입경(D50)이 12 μm 인 제1입자를 얻었다. 이때, 상기 평균입경(D50)은 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정에서의 체적평균값 D50(즉, 누적 체적이 50%가 될 때의 입자직경 또는 메디안 직경)으로서 측정한 값을 나타낸다.
- [81] 이어서, 수은 포로시미터(Poremaster 60GT: Quantachrom사)를 이용하여 상기 제1입자의 입자간 공극 크기를 측정하였고, 상기 공극의 평균직경이 3 μm 임을 확인하였다.
- [82] 그 다음 단계로, 상기 회분식 반응기를 이용하여 교반속도 1200rpm으로

20시간동안 30도에서 ph 12를 유지하는 것 이외에는 제1입자를 만드는 방식과 동일한 조건으로 평균입경(D50)이 3 μ m인 제2입자를 제조하였다.

[83] 이렇게 제조된 상기 제1입자 및 제2입자를 혼합하여 양극활물질을 제조하였다.

[84] 비교예 1

[85] 실시예 1에 따라 제조된 상기 제1입자를 양극활물질로 준비하였다.

[86] < 측정방법 >

[87] 1. 진밀도

[88] 피크노미터(AccuPyc II 1340: 마이크로메트릭스사 제조)를 이용하여, 헬륨 가스를 이용한 피크노미터법에 의해 측정하였다.

[89] 2. 펠렛밀도

[90] 직경 1cm의 원형 몰드 내에 양극활물질 1g을 투입하고 1000kgf/cm² 압력을 가하여 얻어진 펠렛 형태를 갖는 양극활물질의 부피당 질량으로 밀도를 측정하였다.

[91] 3. 기본용량

[92] 상기 실시예1과 비교예1의 양극 활물질과, 도전제인 Denka Black, 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 를 93 : 3.5 : 3.5의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 (Al) 호일 위에 닥터블레이드로 코팅하여 양극 전극 극판을 제작하였다.

[93] 음극으로는 알드리치사의 리튬 메탈, 분리막으로는 다공성 Poly Ethylene, 전해질로는 1.0M LiPF₆ EC(ethylene carbonate) : DMC(dimethyl carbonate) : EC가 6 : 2 : 2의 중량비로 혼합된 용액을 사용하여 코인 셀 타입의 리튬이차전지를 제작하였다.

[94] 제작한 코인셀은 25°C 항온에 20시간 방치 후, 리튬 이차전지 충·방전시험장치(Toyo사 Toscat 3100)를 사용하고, 테스트 셀의 전압영역을 3.0 ~ 4.3V 로 설정, CC(Constant Current)/CV(Constant Voltage) 모드에서 0.2C로 충·방전을 진행하였다.

[95] 4. 입자간 공극 분포

[96] 수은 포로시미터(Poremaster 60GT: Quantachrome사)를 이용하여 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 양극활물질의 공극 직경을 측정하고, 공극 직경에 따른 체적 분포를 비교하여 도 2에 도시하였다.

[97] [표1]

	진밀도(g/cc)			기본용량 (mAh/g)	펠렛밀도 (g/cc)	부피당에너지밀 도(mAh/cc)
	제1입자	제2입자	양극활물 질			
실시예1	4.68	4.65	4.67	165	3.3	544.5
비교예1	4.68	-	4.68	164	2.9	475.6

[98] 상기 표 1을 살펴보면, 실시예 1에 따라 제조된 양극활물질의 경우 비교예 1의 양극활 물질에 비교하여 진밀도와 기본용량은 동등한 수준으로 확인되었으나 펠렛밀도 및 부피당 에너지밀도는 향상되었음을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1에 따라 제조된 양극활물질의 단위 무게당 부피가 현저히 떨어진 것으로, 양극활물질 내 공극이 현저히 줄어들었음을 알 수 있다.

[99] 또한, 도 2를 살펴보면, 실시예 1에 따라 제조된 양극활물질의 경우, 평균입경 $3\mu\text{m}$ 의 제2입자를 포함하지 않는 비교예 1의 양극활물질에 비하여 입자간 공극의 직경이 작은 것이 많은 체적을 차지하는 것을 확인할 수 있고, 이로써 양극활물질 전체로 보았을 때 평균공극이 $1.8\mu\text{m}$ 로 줄어들었음을 알 수 있다.

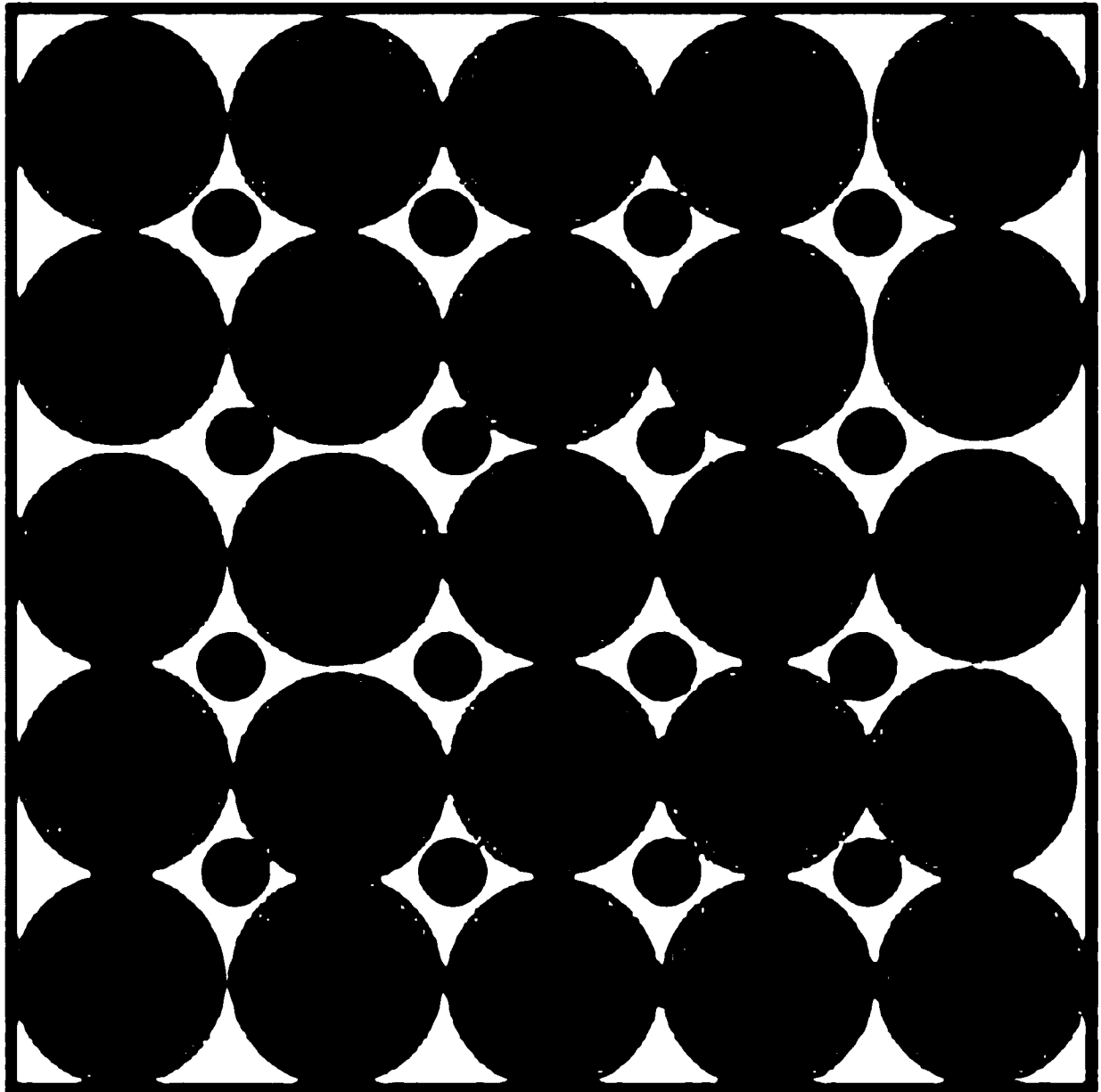
[100] 이상, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

청구범위

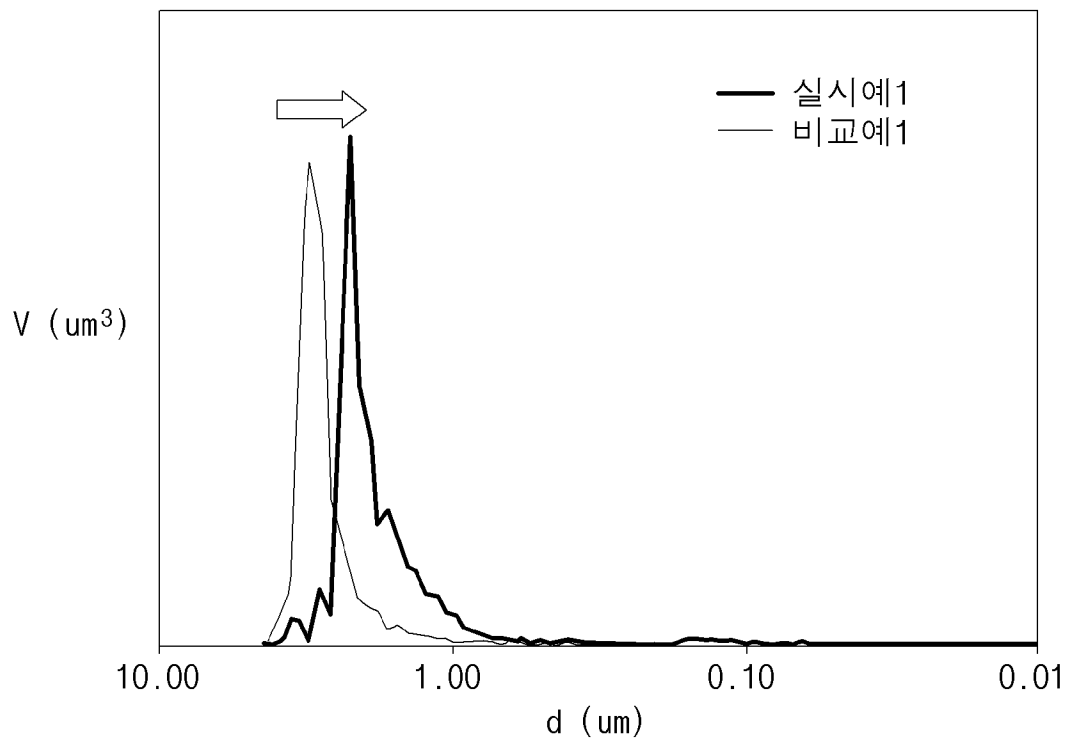
- [청구항 1] 리튬전이금속산화물 입자를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질로서, 상기 리튬전이금속산화물 입자는 입자간 공극(interparticular pore)을 포함하는 제1 리튬전이금속산화물 입자(제1입자)와, 수은압입법에 의해 측정되는 상기 입자간 공극의 직경 범위내의 평균입경을 갖는 제2 리튬전이금속산화물 입자(제2입자)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 제1입자의 입자간 공극의 평균직경은 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $15\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 제1입자 및 제2입자를 포함하는 양극활물질의 입자간 공극의 평균직경은 $0.3\mu\text{m}$ 이상 $8\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제1입자의 평균입경은 $1\mu\text{m}$ 이상 $30\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서, 상기 양극 활물질의 펠렛밀도는 $3.1\text{g/cc} \sim 3.7\text{g/cc}$ 인 리튬이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 리튬전이금속산화물은 하기의 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질:
- 화학식 1
- $$\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$$
- 상기 화학식 1에서, $0 < a \leq 0.2$, $x+y+z = 1$, M1은 Co 및 Mn 중에서 선택된 하나 이상이고, M2는 없거나, F, Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Zr, Nb 및 Mo중 선택된 하나 이상이다.
- [청구항 7] 리튬전이금속산화물 입자를 포함하는 양극활물질의 제조방법으로서, 입자간 공극(interparticular pore)을 포함하는 제1 리튬전이금속산화물 입자(제1입자)를 준비하는 단계; 상기 제1입자의 입자간 공극(interparticular pore)을 수은압입법을 이용하여 측정하는 단계; 상기 입자간 공극의 직경 범위 내의 평균입경을 갖는 제2 리튬전이금속산화물 입자(제2입자)를 준비하는 단계; 및 상기 제1입자와 제2입자를 혼합하는 단계를 포함하는 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는

리튬이차전지.

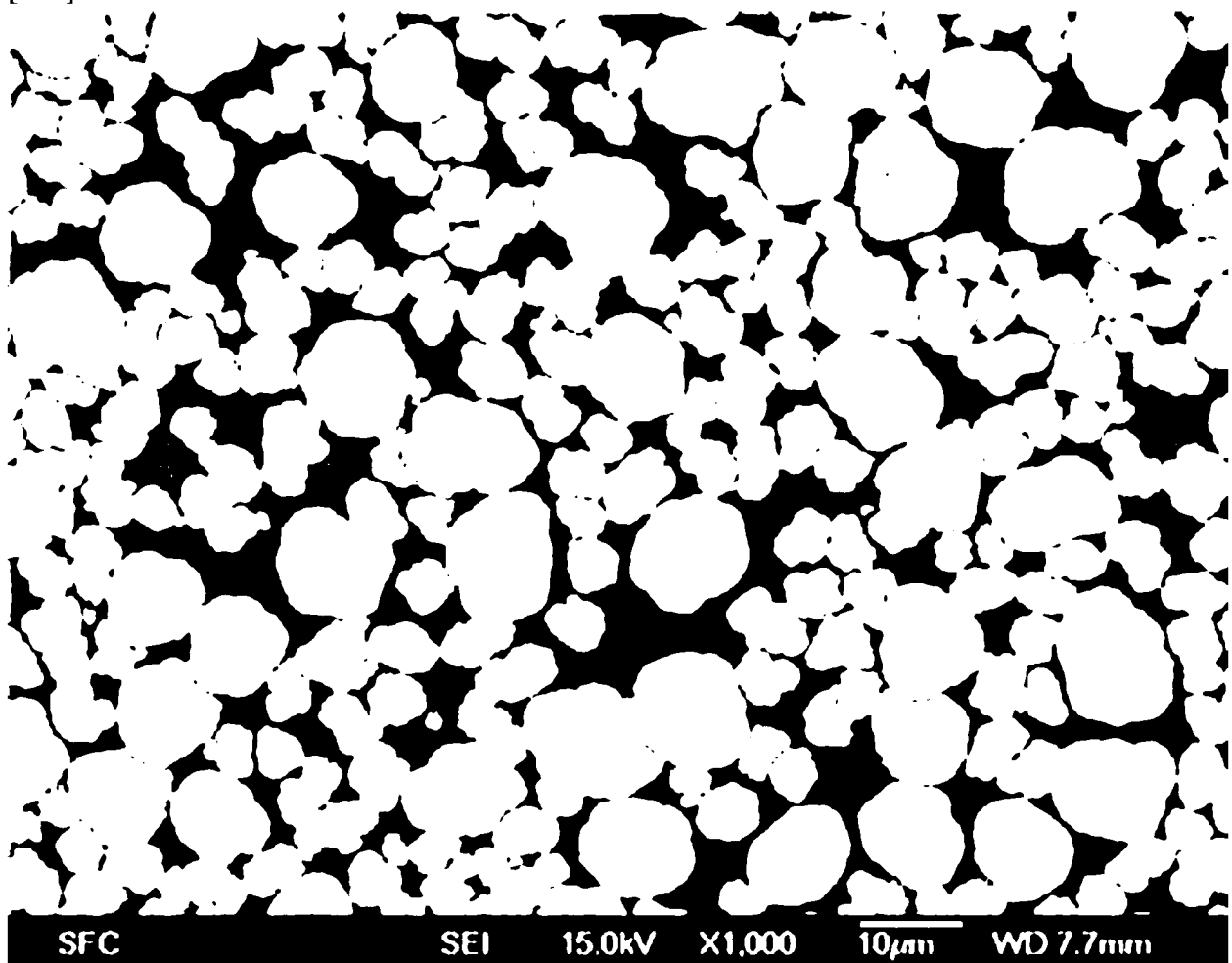
[도1]



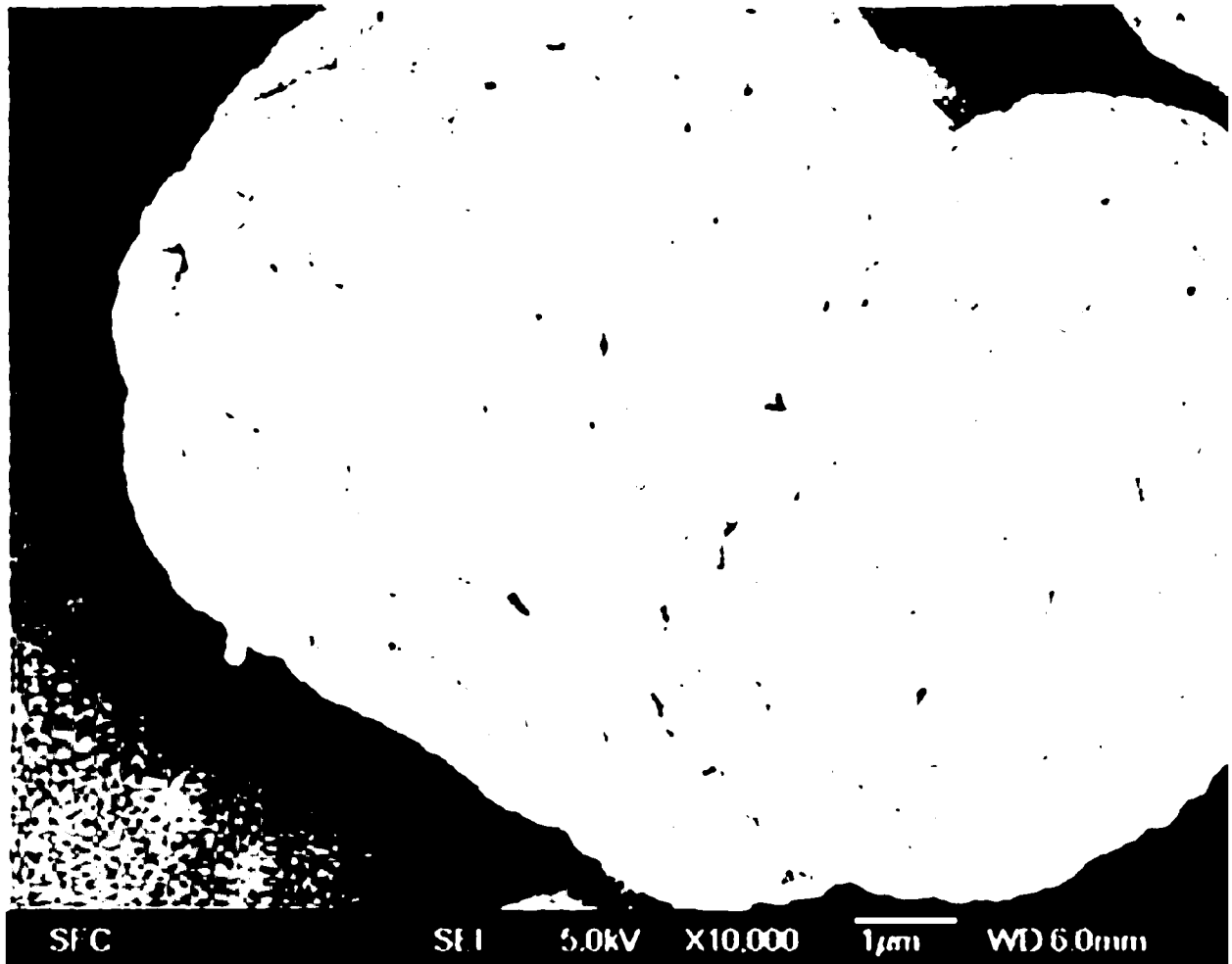
[도2]



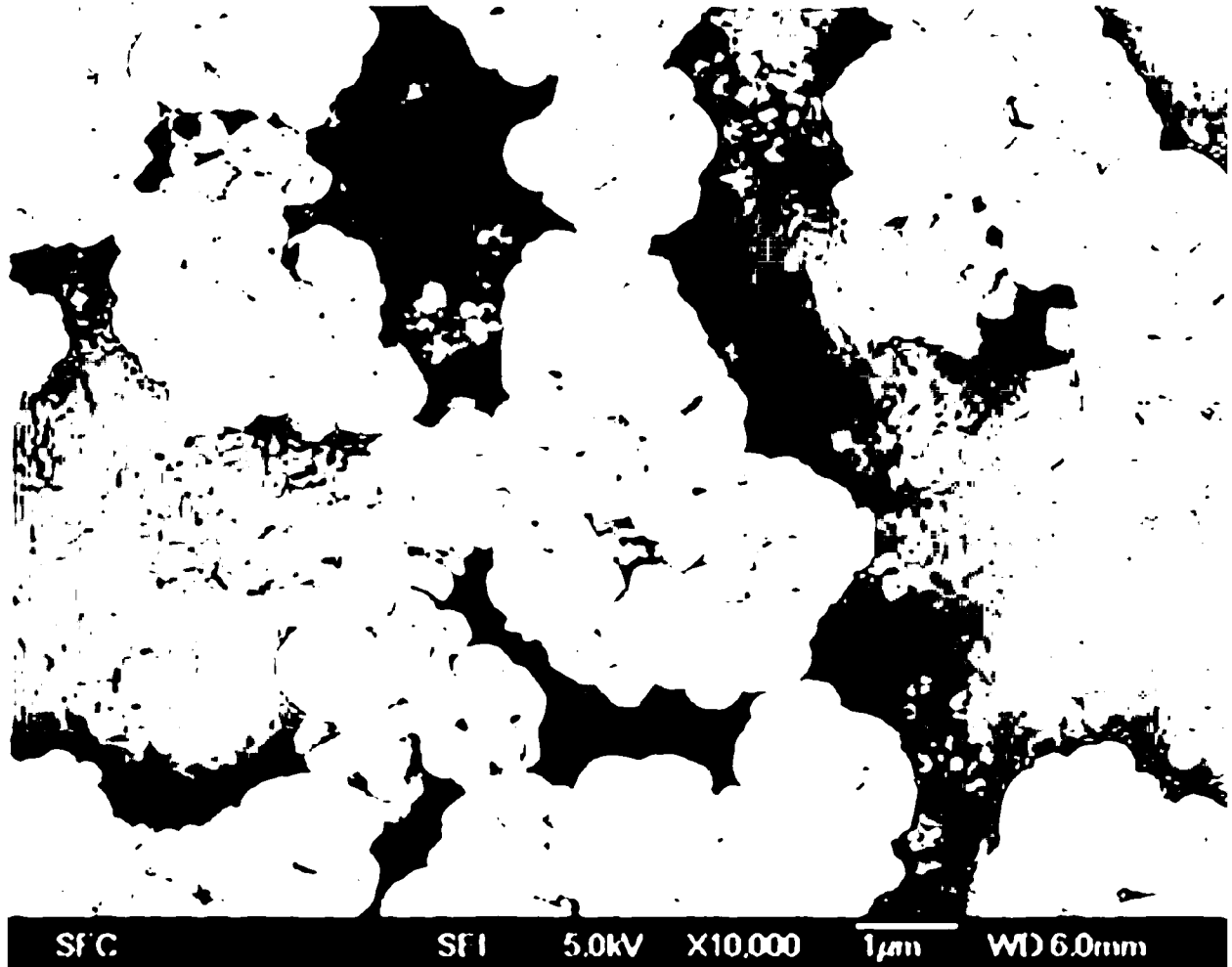
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/008734**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(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 4/525; C01G 51/04; H01M 4/62; H01M 4/13; C01G 51/00; H01M 4/133; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/505

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: cathode material, pore, average particle size, intrusion porosimetry, pellet density

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2010-0131921 A (LG CHEM. LTD.) 16 December 2010 See claims 1-4, 7, 18; paragraphs [0040]-[0041]; example 1; table 1.	1-8
A	KR 10-2012-0105056 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 24 September 2012 See claims 1, 5, 7; paragraph [0046].	1-8
A	WO 2012-063369 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 18 May 2012 See abstract; claims 1-9.	1-8
A	JP 2010-070427 A (AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) 02 April 2010 See abstract; claims 1, 9-10.	1-8
A	KR 10-2014-0125381 A (BALLAST ENERGY, INC.) 28 October 2014 See abstract; claims 1, 25, 37.	1-8



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

14 DECEMBER 2015 (14.12.2015)

Date of mailing of the international search report

14 DECEMBER 2015 (14.12.2015)

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/KR2015/008734

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0131921 A	16/12/2010	CN 102449822 A	09/05/2012
		CN 102449822 B	24/06/2015
		EP 2437336 A2	04/04/2012
		EP 2437336 B1	10/12/2014
		JP 2012-528451A	12/11/2012
		JP 5682970 B2	11/03/2015
		KR 10-1165063 B1	12/07/2012
		US 2012-0156560 A1	21/06/2012
		US 8338026 B2	25/12/2012
		WO 2010-137889 A2	02/12/2010
		WO 2010-137889 A3	31/03/2011
KR 10-2012-0105056 A	24/09/2012	CN 102714301 A	03/10/2012
		CN 102714301 B	10/12/2014
		JP 5773209 B2	02/09/2015
		KR 10-2015-0016339 A	11/02/2015
		US 2012-0295157 A1	22/11/2012
		WO 2011-089702 A1	28/07/2011
WO 2012-063369 A1	18/05/2012	CA 2817483 A1	18/05/2012
		CN 103348510 A	09/10/2013
		EP 2639862 A1	18/09/2013
		EP 2639862 A4	17/09/2014
		KR 10-1503195 B1	16/03/2015
		KR 10-2013-0087035 A	05/08/2013
		US 2013-0295456 A1	07/11/2013
JP 2010-070427 A	02/04/2010	JP 5162388 B2	13/03/2013
KR 10-2014-0125381 A	28/10/2014	CN 104053507 A	17/09/2014
		EP 2804697 A1	26/11/2014
		JP 2015-509269 A	26/03/2015
		WO 2013-109641 A1	25/07/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/525; C01G 51/04; H01M 4/62; H01M 4/13; C01G 51/00; H01M 4/133; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/505

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: 양극 활물질, 공극, 평균입경, 수은압입법, 펠렛밀도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2010-0131921 A (주식회사 엘지화학) 2010.12.16 청구항 1-4, 7, 18; 단락 [0040]-[0041]; 실시예 1; 표 1 참조.	1-8
A	KR 10-2012-0105056 A (도요타지도샤가부시키가이샤) 2012.09.24 청구항 1, 5, 7; 단락 [0046] 참조.	1-8
A	WO 2012-063369 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 2012.05.18 요약; 청구항 1-9 참조.	1-8
A	JP 2010-070427 A (AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) 2010.04.02 요약; 청구항 1, 9-10 참조.	1-8
A	KR 10-2014-0125381 A (밸러스트 에너지, 인크.) 2014.10.28 요약; 청구항 1, 25, 37 참조.	1-8

☐ 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

2015년 12월 14일 (14.12.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 12월 14일 (14.12.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0131921 A	2010/12/16	CN 102449822 A CN 102449822 B EP 2437336 A2 EP 2437336 B1 JP 2012-528451A JP 5682970 B2 KR 10-1165063 B1 US 2012-0156560 A1 US 8338026 B2 WO 2010-137889 A2 WO 2010-137889 A3	2012/05/09 2015/06/24 2012/04/04 2014/12/10 2012/11/12 2015/03/11 2012/07/12 2012/06/21 2012/12/25 2010/12/02 2011/03/31
KR 10-2012-0105056 A	2012/09/24	CN 102714301 A CN 102714301 B JP 5773209 B2 KR 10-2015-0016339 A US 2012-0295157 A1 WO 2011-089702 A1	2012/10/03 2014/12/10 2015/09/02 2015/02/11 2012/11/22 2011/07/28
WO 2012-063369 A1	2012/05/18	CA 2817483 A1 CN 103348510 A EP 2639862 A1 EP 2639862 A4 KR 10-1503195 B1 KR 10-2013-0087035 A US 2013-0295456 A1	2012/05/18 2013/10/09 2013/09/18 2014/09/17 2015/03/16 2013/08/05 2013/11/07
JP 2010-070427 A	2010/04/02	JP 5162388 B2	2013/03/13
KR 10-2014-0125381 A	2014/10/28	CN 104053507 A EP 2804697 A1 JP 2015-509269 A WO 2013-109641 A1	2014/09/17 2014/11/26 2015/03/26 2013/07/25