

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2014년 6월 5일 (05.06.2014)



(10) 국제공개번호  
**WO 2014/084678 A1**

- (51) 국제특허분류:  
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)  
H01M 4/48 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011031
- (22) 국제출원일: 2013년 11월 29일 (29.11.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2012-0138258 2012년 11월 30일 (30.11.2012) KR  
10-2013-0147707 2013년 11월 29일 (29.11.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,  
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이용주 (LEE, Yong-Ju); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 강윤아 (KANG, Yoon-Ah); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 김제영 (KIM, Je-Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 최승연 (CHOI, Seung-

Youn); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 이미림 (LEE, Mi-Rim); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 정혜란 (JUNG, Hye-Ran); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 유정우 (YOO, Jung-Woo); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR).

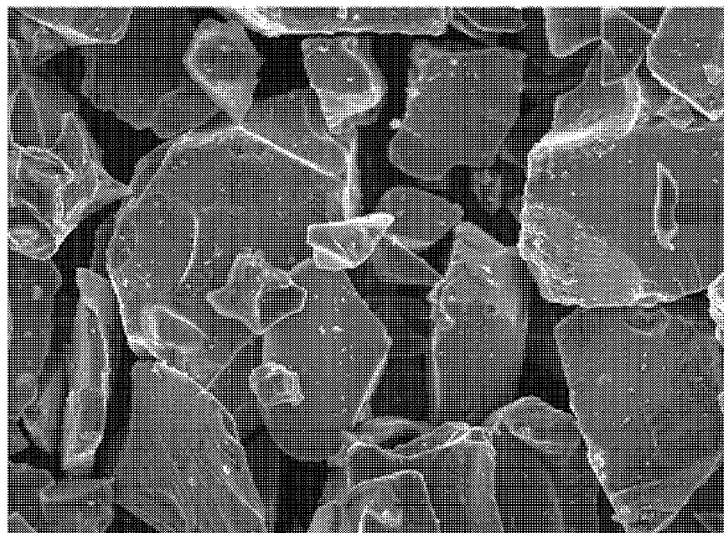
(74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 137-872 서울시 서초구 반포대로 63, 8층, Seoul (KR).

(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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함한 리튬 이차전지



(57) Abstract: An anode active material, according to the present invention, is an anode active material formed from silicon particles, and the anode active material includes at least one silicon particle among silicon, a silicon oxide and a silicon alloy, wherein the outer shape of the silicon particle is a polyhedron. The present invention provides an electrode active material having high capacity and excellent lifespan wherein the lifespan is a problem when using the anode active material formed from silicon, and a lithium secondary battery including the same.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 음극 활물질은 규소, 규소산화물 및 규소 합금 중 적어도 하나 이상의 규소 소재 입자를 포함하며, 상기 규소 소재 입자는 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자인 음극 활물질로서, 용량이 높을 뿐만 아니라 규소 소재의 음극 활물질을 사용할 때 문제되는 수명 특성이 우수한 전극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.



WO 2014/084678 A1



(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))

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함한 리튬 이차전지

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 활물질 및 이를 사용한 리튬 이차전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는 수명 특성이 향상된 고용량 규소 산화물 음극 활물질 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2012년 11월 30일에 출원된 한국출원 제10-2012-0138258호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [3] 본 출원은 2013년 11월 29일에 출원된 한국출원 제10-2013-0147707호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

#### 배경기술

- [4] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다. 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구 개발이 진행되고 있다.
- [5] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 N-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.
- [6] 일반적으로 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리(intercalation and disintercalation)가 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 음극과 양극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입 및 탈리될 때의 산화반응, 환원반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.
- [7] 현재 리튬 이차 전지의 음극을 구성하는 전극 활물질로는 탄소성 물질이 주로 사용되고 있다. 이 중 흑연의 경우, 이론 용량이 약 372 mAh/g 정도이며, 현재 상용화된 흑연의 실제 용량은 약 350 내지 360 mAh/g 정도까지 실현되고 있다. 그러나, 이러한 흑연과 같은 탄소성 물질의 용량으로는 고용량의 음극 활물질을 요구하는 리튬 이차 전지에 부합되지 못하고 있다.
- [8] 이러한 요구를 충족하기 위하여 탄소성 물질보다 높은 충방전 용량을

나타내고, 리튬과 전기 화학적으로 합금화 가능한 금속인 Si, Sn 등, 이들의 산화물 또는 이들과의 합금을 음극 활물질로 이용하는 예가 있다. 그러나, 이러한 금속계 음극 활물질은 리튬의 충방전에 수반된 부피 변화로 인하여 균열이 생기고 미분화되며, 따라서 이러한 금속계 전극 활물질을 사용한 이차전지는 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되고, 사이클 수명이 짧게 되는 문제점이 있다. 따라서 이와 같은 금속계 음극 활물질의 사용시 발생하는 용량저하 및 사이클 수명 저하를 방지하고자 하였다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [9] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 기술한 문제점을 해결하고, 규소 소재 음극 활물질을 사용하여 고용량 효과 및 수명 특성을 열화시키지 않는 효과 모두 가지는 음극 활물질, 이를 포함한 음극 및 이차전지를 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [10] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면 본 발명은 규소, 규소산화물 및 규소 합금 중 적어도 하나 이상의 규소 소재 입자를 포함하며, 상기 규소 소재 입자는 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자인 음극 활물질을 제공한다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 규소 소재 입자들은 다면체의 음극 활물질이며, 상기 다면체 규소 입자들은 서로 선접촉 및 면접촉 적어도 하나 이상의 접촉 형상으로 접촉하고 있을 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다면체의 규소 소재 입자들은 규소 소재 입자의 외부형상이 전체적으로 면으로만 이루어진 다면체일 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 따르면 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자의 표면적은 상기 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자와 동일한 체적이며, 외부 형상이 구형인 규소 소재 입자의 표면적의 1.01 내지 5의 비율일 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 외부형상이 다면체인 규소 소재 입자는 0.1 내지 30 $\mu\text{m}$ 의 평균 입경을 가질 수 있다.
- [15] 또 다른 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 외부 형상이 다면체인 규소 소재의 입자는 규소와 Sn, Zr, Mn, Ni, Fe, Ca, Ce, La, Cr, Al, Co, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Cu, Bi, Mo 및 Ga로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하여 이루어진 규소 합금일 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질은 규소, 규소 산화물 및 규소 합금 중 적어도 하나 이상의 규소 소재 입자로만 이루어진 단일상일 수 있다.
- [17] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성되며 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극에 있어서, 상기 음극 활물질이 본 발명에 따른 음극 활물질인 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.

- [18] 또한, 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 선퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극이 본 발명에 따른 음극인 리튬 이차전지를 제공한다.

### 발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 음극 활물질은 규소, 규소산화물 및 규소 합금 중 적어도 하나 이상의 규소 소재 입자를 포함하는 음극 활물질이고, 상기 규소 소재 입자는 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자인 음극 활물질을 통하여 용량이 높을 뿐만 아니라 규소 소재의 음극 활물질을 사용할 때 문제되는 수명 특성이 우수한 전극 활물질 및 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [20] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- [21] 도 1은 실시예 1에 따른 Si 합금 입자의 외부 형상이 다면체일 때의 외부 형상이다.
- [22] 도 2는 비교예 1에 따른 Si 합금 입자의 외부 형상이 구형일 때의 외부 형상이다.
- [23] 도 3은 실시예 1에 따른 Si 합금 입자의 외부 형상이 다면체일 때의 SEM사진이다.
- [24] 도 4는 비교예 1에 따른 Si 합금 입자의 외부 형상이 구형일 때의 SEM사진이다.
- [25] 도 5는 실시예 1에 따른 Si 합금 입자의 외부 형상이 다면체를 제조하는데 사용되는 기구이다.
- [26] 도 6 및 도 7은 비교예 1에 따른 Si 합금 입자의 외부 형상이 구형을 제조하는데 사용되는 기구이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [27] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 기재된 구성은 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[28]

- [29] 본 발명에 따른 음극 활물질은 규소, 규소산화물 및 규소 합금 중 적어도 하나

이상의 규소 소재 입자를 포함하며, 상기 규소 소재 입자는 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자임을 특징으로 하는 음극 활물질이다.

- [30] 규소 소재 입자의 음극 활물질을 사용하는 경우에 리튬의 충방전에 수반된 부피 변화로 인하여 균열이 생기고 미분화되며, 따라서 이러한 음극 활물질을 사용한 이차전지는 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되고, 사이클 수명이 짧게 되는 문제점이 있었다. 이러한 부피팽창을 제어하기 위하여, 규소 소재 입자에서 규소 소재의 결정성을 제어하거나 Si 활성 코어 부분과 비활성 매트릭스 구조를 통하여 부피팽창을 제어하는 방법 등이 연구되어 왔다. 다만, 이러한 연구들은 규소 소재 입자의 내부 구조에 관한 연구들이었다. 본 발명자들은 이러한 규소 소재 입자의 내부 구조의 제어가 아닌 규소 소재 입자의 외부 형상의 제어를 통하여 규소 소재 입자를 음극 활물질의 충방전 중의 생기는 부피변화에 따른 수명 특성 열화를 막고자 하였다. 보다 구체적으로, 본 발명자들은 규소 소재 입자의 외부 형상을 종래의 구형이 아닌 다면체인 경우를 고려하였다. 외부 형상이 다면체인 경우 종래의 구형에 비하여 서로 입자간의 접촉이 용이하기 때문에 보다 부피 팽창에도 불구하고 이를 이용한 이차전지는 우수한 수명 특성을 가지게 될 수 있다. 즉, 동일한 조성 및 입도의 음극 활물질이라고 할지라도, 초기에 활물질간의 접촉이 초반부터 많다면, 사이클이 진행된 후에도 확률적으로 활물질끼리의 접촉이 유지하고 있는 부분이 더 많아지므로, 본 발명자들은 다면체를 고려하여 문제점을 해소하고자 하였다. 도 2을 참고하면, 도 2에서는 음극 활물질이 구형으로 활물질끼리 점접촉을 하고 있고, 도 1를 참고하면 도 1에는 양극 활물질이 다면체 형태로서 활물질끼리 선접촉 및 면접촉 적어도 하나 이상의 접촉 형상으로 접촉하고 있다. 이를 기초로 다면체인 경우에 보다 활물질끼리 접촉을 유지하는 부분이 더 많음을 알 수 있다. 도 1는 다면체를 개략적으로 나타낸 도시로서, 본 발명은 상기 모양에 제한되지 아니한다.

- [31] 본 발명에 있어서 상기 규소 소재 입자의 외부 형상이 다면체라는 것은, 다각형의 면으로 둘러싸인 입체도형인 것을 의미하며, 즉, 구형이 아닌 입체도형이 여러 다각형으로 이루어진 모든 입자를 의미한다. 이러한 다면체는 볼록다면체 혹은 오목다면체 모두 다 포함한다. 상기 규소 소재 입자들의 외부 형상, 즉 외면을 이루는 다각형의 면은 모두 일정하거나 또는 모두 일정하지 않은 비정형일 수 있고, 또한 다수의 규소 소재 입자의 모양이 서로 상이할 수 있다.

- [32] 또한, 본 발명에 따른 다면체의 규소 소재 입자들은 규소 소재 입자의 외부형상이 전체적으로 면(평면상)으로만 이루어진, 또는 일정 형상의 면(평면상)으로 이루어진, 즉 부분적으로 구형의 형태가 존재하지 않는 다면체 형상일 수 있다.

- [33] 본 발명의 일 실시예에 따르면 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자의 표면적은 상기 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자와 동일한 체적이며, 외부

형상이 구형인 규소 소재 입자의 표면적의 1.01 내지 5 또는 1.5 내지 4일 수 있다. 상기와 같은 표면적일 경우에 상기 입자간의 접촉이 더 용이하여 이를 포함한 이차전지의 경우 우수한 수명 특성을 보일 수 있다는 장점이 있다.

[34] 또 다른 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자는 0.1 내지 30 $\mu\text{m}$ 의 평균 입경을 가질 수 있다.

[35] 상기 본 발명에 따른 음극 활물질은 규소, 규소산화물 및 규소 합금 중 적어도 하나 이상의 규소 소재일 수 있으며, 바람직한 규소 소재는 규소 합금 일 수 있다. 상기 규소 합금은 규소와 Sn, Zr, Mn, Ni, Fe, Ca, Ce, La, Cr, Al, Co, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, Cu, Bi, Mo, In, Ti, Cu, Bi, Mo 및 Ga로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하여 이루어진 합금일 수 있다. 이 때 상기 규소 소재가 규소 합금인 경우, Si 단독상은 용량 발현의 역할을 하고, Si와 다른 2종의 합금 또는 2종의 원소들끼리의 합금상은 Si의 매트릭스 역할을 하므로, 단순 Si 소재에 비하여 더 우수한 수명특성 및 두께 팽창 능력을 가지게 되며, 산소가 없기 때문에 SiO에 비하여 높은 초기 효율을 가지는 점에서 바람직하다. 다만, 본원 발명의 규소 소재는 규소 합금 소재에 한정되지 아니하고, 상기 기재된 규소 소재 모두 사용 가능하다.

[36] 또한, 본 발명에 따른 음극 활물질은 규소산화물 및 규소 합금 중 적어도 하나 이상의 규소 소재 입자로만 이루어진 단일상, 즉 규소 소재 입자 이외의 음극 활물질의 종류는 포함하지 않을 수 있다.

[37] 본 발명에 따른 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자는 하기와 같은 방법으로 제조될 수 있다.

[38] 우선, 상기 기재된 바와 같은 규소 소재를 제조하고, 그 이후 제조된 규소 소재를 볼 밀(ball-mill), 제트밀(jet-mill), 진동 밀 등의 방법 등과 같이 규소 소재를 충돌에 의하여 분쇄하는 방법은 모두 사용하여 다면체를 형성할 수 있다.

[39] 이와 같이 제조된 본 발명의 음극 활물질은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 제조방법에 따라 음극으로 제조될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 양극도 상기 음극과 마찬가지로 당 분야의 통상적인 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 음극 활물질에 결합제와 용매, 필요에 따라 도전제와 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 전극을 제조할 수 있다.

[40] 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 고분자가 사용될 수 있다.

[41] 양극 활물질로는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ ,  $a+b+c=1$ ),  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}$

$\text{Co}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 < y < 1)$ ,  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1)$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1)$ ,  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2)$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2)$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2)$ ,  $\text{Li}_x\text{CoPO}_4(0.5 < x < 1.3)$  및  $\text{Li}_x\text{FePO}_4(0.5 < x < 1.3)$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 리튬함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al) 등의 금속이나 금속산화물로 코팅될 수도 있다. 또한, 상기 리튬함유 전이금속 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로젠화물(halide) 등도 사용될 수 있다.

[42] 전극이 제조되면, 이를 사용하여 당 분야에 통상적으로 사용되는, 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 전해액을 구비하는 리튬 이차전지가 제조될 수 있다.

[43] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $(\text{SF}_3)_3\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  및  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[44] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있다. 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[45] 선택적으로, 본 발명에 따라 저장되는 전해액은 통상의 전해액에 포함되는 과충전 방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[46] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 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 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[47] 본 발명에서 사용되는 전지 케이스는 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[48]

[49] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예 등을 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[50]

[51] **실시예 1 (외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자를 포함하는 음극 활물질)**

[52] Si/Al/Fe = 75/15/10의 원자%로 혼합 및 가열하여 Si 합금 용탕을 제조하였다. 이를 도 5와 같이 진공상태에서 회전하는 구리 휠 상에 아르곤 가스의 압력을 이용하여 분사하여 얇은 판상의 SiAlFe합금을 제조하였다. 이를 분쇄 및 분급하여  $D_{50}=5\mu\text{m}$ 가 되도록 하였다. 상기 음극 활물질의 SEM 이미지는 도 3와 같다.

[53] **비교예 1 (외부 형상이 구형인 규소 소재 입자를 포함하는 음극 활물질)**

[54] 실시예 1과 동일한 방법으로 Si 용탕을 제조한 후, 이를 아래 도 6 및 도 7과 같이 가스 아토마이저(gas atomizer)의 노즐을 이용하여 Si 합금 용탕을 뿜어내면서, 아르곤 가스 분위기에서 냉각시켜 구형의 Si합금 입자를 제조하였다. 입도 측정 결과  $D_{50}=5\mu\text{m}$ 가 되도록 하였다. 상기 음극 활물질의 SEM 이미지는 도 4와 같다

[55] **제조예 1. 코인형 반쪽전지의 제조**

[56] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 음극 활물질로 전극 슬러리를 제조하였다. 제조된 전극 슬러리를 구리 집전체의 일면에  $65\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하고 건조 및 압연한 후에 필요한 크기로 펀칭하여 음극을 제조하였다.

[57] 양극으로 리튬 금속을 사용하였으며, 상기 제조된 음극과 양극의 사이에 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재하여 전극조립체를 제조하였다.

[58] 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합하고, 상기 비수전해액 용매에  $\text{LiPF}_6$  및 FEC 5%를 첨가하여, 1M  $\text{LiPF}_6$  비수전해액을 제조하였다

[59]

[60] **시험예 1. 전지의 충방전 특성**

[61] 실시예 1 및 비교예 1의 음극 활물질을 사용하여 제조된 상기 제조예 1의 코인전지에 대하여 하기 조건에서의 첫번째 충방전 특성 및 수명특성을

측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[62] <코인형 반쪽전지의 충방전 조건>

[63] - 전지의 충전: 5 mV까지 정전류로 충전을 한 후, 5 mV에서 전류가 0.005 C에 도달할 때까지 정전압으로 충전하였다.

[64] - 전지의 방전: 1.0 V까지 정전류로 방전을 시행하였다.

[65] 표 1

[Table 1]

|       | 방전용량(mAh/g) | 충전전용량(mAh/g) | 초기 효율 (%) | Normalized Capacity(%)@ 50 <sup>th</sup> cycle |
|-------|-------------|--------------|-----------|------------------------------------------------|
| 실시예 1 | 1050        | 1235         | 85.0      | 86                                             |
| 비교예 1 | 1042        | 1229         | 84.8      | 64                                             |

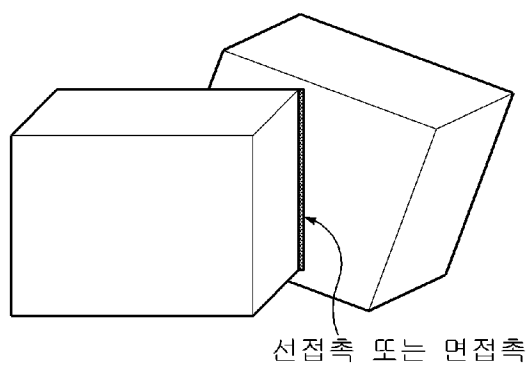
[66]

[67]

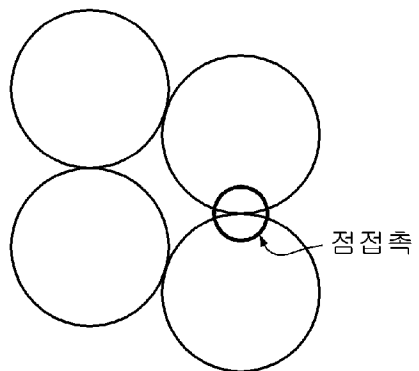
## 청구범위

- [청구항 1] 규소, 규소산화물 및 규소 합금 중 적어도 하나 이상의 규소 소재 입자를 포함하며, 상기 규소 소재 입자들은 외부 형상이 다면체인 음극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 규소 소재 입자들은 다면체의 음극 활물질이며, 상기 다면체 규소 소재 입자들은 서로 선접촉 및 면접촉 적어도 하나 이상의 접촉 형상으로 접촉하고 있는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 다면체의 규소 소재 입자들은 규소 소재 입자의 외부형상이 전체적으로 면으로만 이루어진 다면체인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자의 표면적은, 상기 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자와 동일한 체적이며, 외부 형상이 구형인 규소 소재 입자의 표면적의 1.01 내지 5의 비율인 음극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 외부 형상이 다면체인 규소 소재 입자는 0.1 내지 30 $\mu\text{m}$ 의 평균 입경을 가지는 음극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 외부 형상이 다면체인 규소 소재의 입자는 규소와 Sn, Zr, Mn, Ni, Fe, Ca, Ce, La, Cr, Al, Co, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Cu, Bi, Mo 및 Ga로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하여 이루어진 규소 합금을 포함하는 음극 활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 음극 활물질은 규소, 규소산화물 및 규소 합금 중 적어도 하나 이상의 규소 소재 입자로만 이루어진 단일상인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 8] 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성되며 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극에 있어서,  
상기 음극 활물질이 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 음극 활물질인 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 9] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,  
상기 음극이 제8항에 따른 음극인 리튬 이차전지.

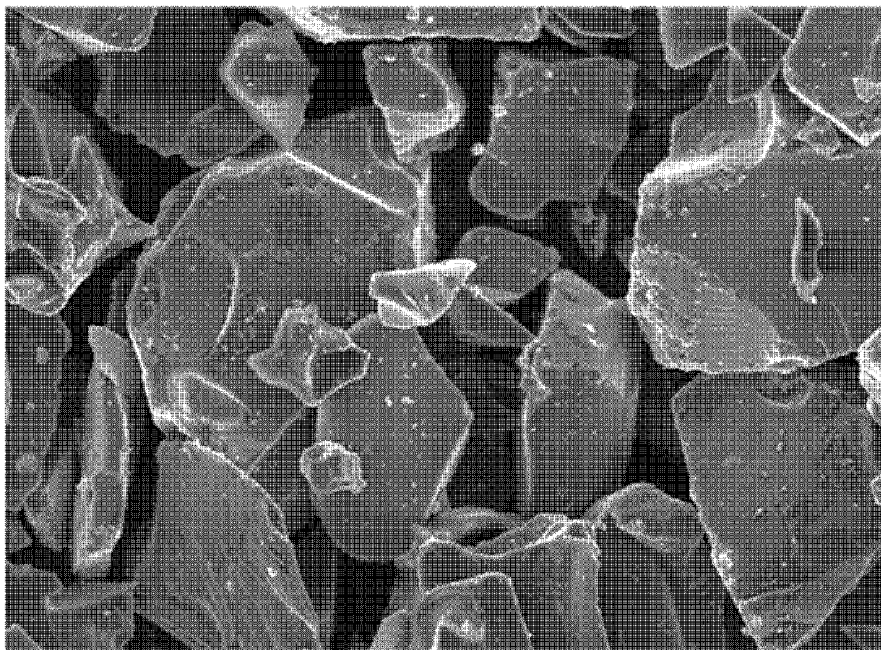
[Fig. 1]



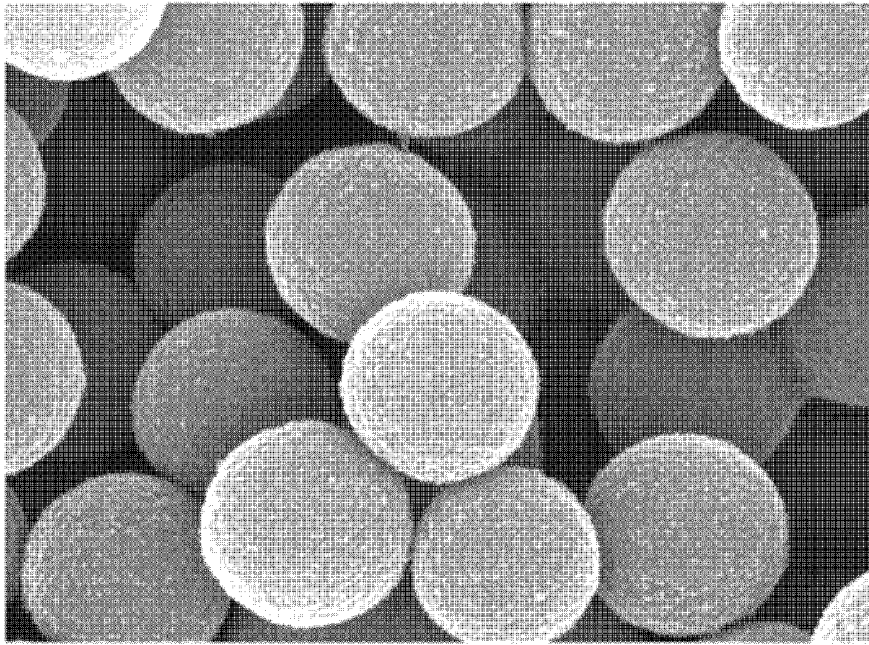
[Fig. 2]



[Fig. 3]

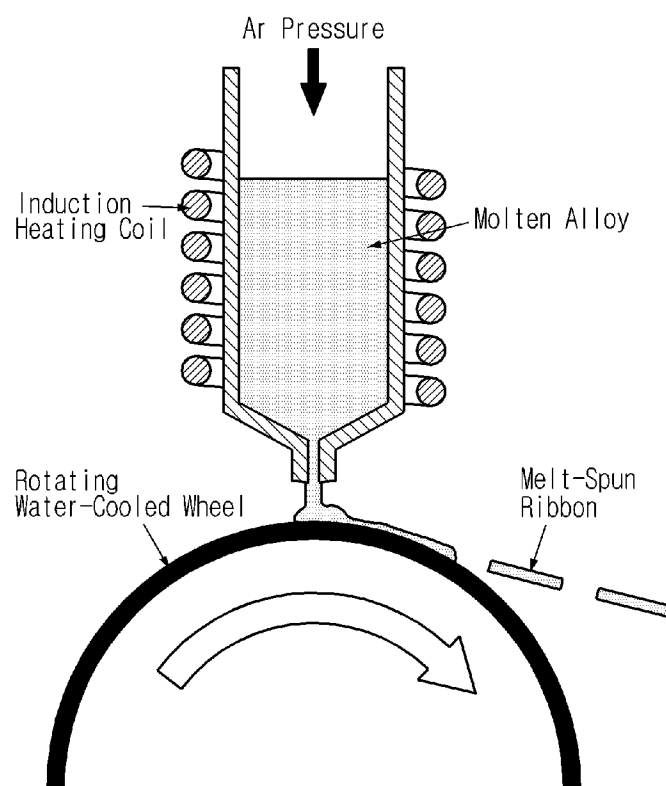


[Fig. 4]

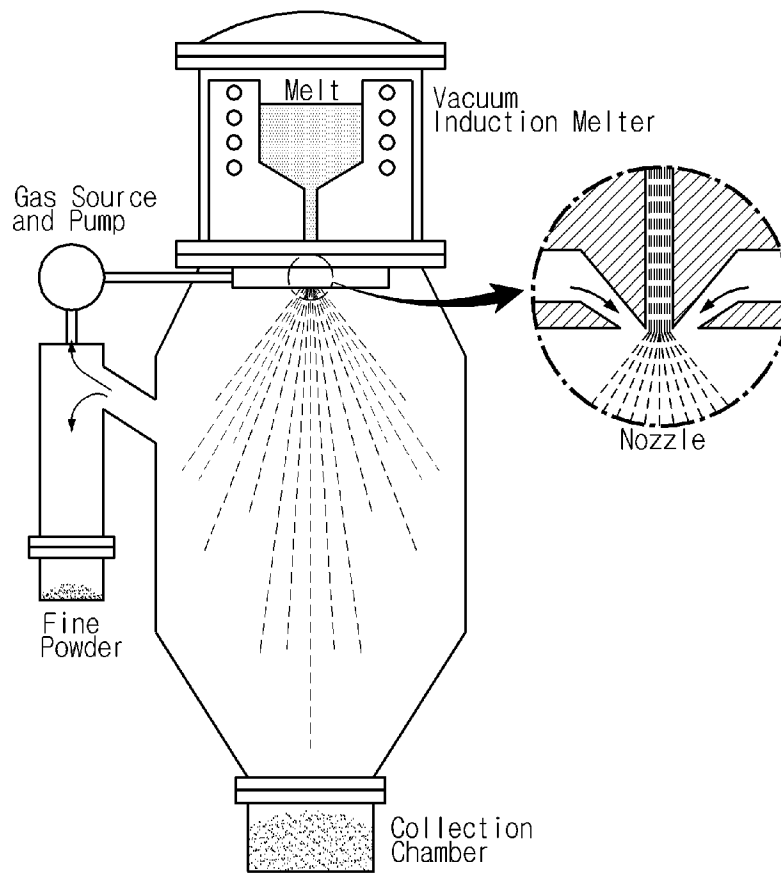


[Fig. 5]

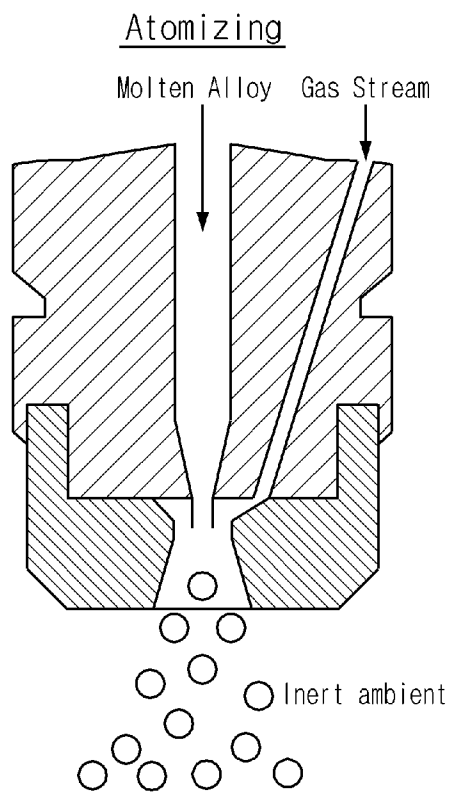
### Melt spinning



[Fig. 6]



[Fig. 7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2013/011031****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/13(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 4/38; H01M 4/583; H01M 4/525; H01M 10/0525; H01M 4/66; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/48; H01M 4/13

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) &amp; Keywords: silicon, polyhedron, three-dimensional figure, lithium, secondary battery

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | KR 10-2009-0054834 A (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 01 June 2009<br>See paragraphs [0017]-[0025], [0123], [0140] and [0172]-[0173]; claims 1-10 and 20;<br>example 1; and figures 1-3. | 1-9                   |
| A         | KR 10-2012-0051828 A (KCC CORPORATION) 23 May 2012<br>See paragraphs [0009]-[0013] and [0033]-[0036]; and claims 1-10.                                                                 | 1-9                   |
| A         | KR 10-2010-0127990 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)<br>07 December 2010<br>See paragraphs [0010]-[0012]; claims 1-12; and figures 1-2.                                    | 1-9                   |
| A         | JP 2012-178299 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. et al.) 13 September 2012<br>See paragraphs [0007]-[0013]; and claims 1-8.                                                               | 1-9                   |
| A         | JP 4703785 B2 (NGK INSULATORS LTD.) 15 June 2011<br>See 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 MARCH 2014 (19.03.2014)

Date of mailing of the international search report

**20 MARCH 2014 (20.03.2014)**

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/KR2013/011031**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-2009-0054834 A                      | 01/06/2009          | CN 101447563 A          | 03/06/2009          |
|                                           |                     | CN 101447563 B          | 07/12/2011          |
|                                           |                     | EP 2065955 A1           | 03/06/2009          |
|                                           |                     | EP 2065955 B1           | 18/04/2012          |
|                                           |                     | JP 2009-129914 A        | 11/06/2009          |
|                                           |                     | JP 5065233 B2           | 31/10/2012          |
|                                           |                     | US 2009-0186273 A1      | 23/07/2009          |
| KR 10-2012-0051828 A                      | 23/05/2012          | WO 2012-067298 A1       | 24/05/2012          |
| KR 10-2010-0127990 A                      | 07/12/2010          | US 2010-0301276 A1      | 02/12/2010          |
| JP 2012-178299 A                          | 13/09/2012          | JP 2012-178309 A        | 13/09/2012          |
|                                           |                     | KR 10-2013-0119447 A    | 31/10/2013          |
|                                           |                     | TW 2012-36249 A         | 01/09/2012          |
|                                           |                     | WO 2012-117991 A1       | 07/09/2012          |
| JP 4703785 B2                             | 15/06/2011          | CN 102171863 A          | 31/08/2011          |
|                                           |                     | CN 102171864 A          | 31/08/2011          |
|                                           |                     | CN 102171865 A          | 31/08/2011          |
|                                           |                     | CN 102171866 A          | 31/08/2011          |
|                                           |                     | CN 102171867 A          | 31/08/2011          |
|                                           |                     | CN 102239587 A          | 09/11/2011          |
|                                           |                     | CN 102239588 A          | 09/11/2011          |
|                                           |                     | EP 2369660 A1           | 28/09/2011          |
|                                           |                     | EP 2369661 A1           | 28/09/2011          |
|                                           |                     | EP 2369662 A1           | 28/09/2011          |
|                                           |                     | EP 2369663 A1           | 28/09/2011          |
|                                           |                     | EP 2369664 A1           | 28/09/2011          |
|                                           |                     | EP 2369665 A1           | 28/09/2011          |
|                                           |                     | EP 2369666 A1           | 28/09/2011          |
|                                           |                     | JP 4703786 B2           | 15/06/2011          |
|                                           |                     | JP 4745463 B2           | 10/08/2011          |
|                                           |                     | JP 4745464 B2           | 10/08/2011          |
|                                           |                     | JP 4755727 B2           | 24/08/2011          |
|                                           |                     | JP 5043203 B2           | 10/10/2012          |
|                                           |                     | US 2010-0159325 A1      | 24/06/2010          |
|                                           |                     | US 2010-0159326 A1      | 24/06/2010          |
|                                           |                     | US 2010-0159329 A1      | 24/06/2010          |
|                                           |                     | US 2010-0159330 A1      | 24/06/2010          |
|                                           |                     | US 2010-0159332 A1      | 24/06/2010          |
|                                           |                     | US 2010-0159333 A1      | 24/06/2010          |
|                                           |                     | US 2010-0173204 A1      | 08/07/2010          |
|                                           |                     | US 2013-0045424 A1      | 21/02/2013          |
|                                           |                     | WO 2010-074298 A1       | 01/07/2010          |
|                                           |                     | WO 2010-074299 A1       | 01/07/2010          |
|                                           |                     | WO 2010-074299 A9       | 01/07/2010          |
|                                           |                     | WO 2010-074299 A9       | 05/08/2010          |
|                                           |                     | WO 2010-074302 A1       | 01/07/2010          |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2013/011031**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
|                                           |                     | WO 2010-074303 A1       | 01/07/2010          |
|                                           |                     | WO 2010-074304 A1       | 01/07/2010          |
|                                           |                     | WO 2010-074313 A1       | 01/07/2010          |
|                                           |                     | WO 2010-074314 A1       | 01/07/2010          |

| <b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b><br><b>H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                |                                                                                                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B. 조사된 분야</b><br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>H01M 4/38; H01M 4/583; H01M 4/525; H01M 10/0525; H01M 4/66; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/48; H01M 4/13<br>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 규소, 다면체, 입체도형, 리튬, 이차전지                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                |                                                                                                                             |
| <b>C. 관련 문헌</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                |                                                                                                                             |
| 카테고리*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                     | 관련 청구항                                                                                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | KR 10-2009-0054834 A (삼성에스디아이 주식회사 외 1명) 2009.06.01<br>단락 [0017]-[0025], [0123], [0140] 및 [0172]-[0173]; 청구항 1-10 및 20;<br>실시에 1; 및 도면 1-3 참조. | 1-9                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | KR 10-2012-0051828 A (주식회사 케이씨씨) 2012.05.23<br>단락 [0009]-[0013] 및 [0033]-[0036]; 및 청구항 1-10 참조.                                                | 1-9                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | KR 10-2010-0127990 A (한국과학기술연구원) 2010.12.07<br>단락 [0010]-[0012]; 청구항 1-12; 및 도면 1-2 참조.                                                        | 1-9                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | JP 2012-178299 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. 외 1명) 2012.09.13<br>단락 [0007]-[0013]; 및 청구항 1-8 참조.                                              | 1-9                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | JP 4703785 B2 (NGK INSULATORS LTD.) 2011.06.15<br>청구항 1-6 참조.                                                                                  | 1-9                                                                                                                         |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                |                                                                                                                             |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리:<br>“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌<br>“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌<br>“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌<br>“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌<br>“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌<br>“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌<br>“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 |                                                                                                                                                |                                                                                                                             |
| 국제조사의 실제 완료일<br>2014년 03월 19일 (19.03.2014)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                | 국제조사보고서 발송일<br>2014년 03월 20일 (20.03.2014)                                                                                   |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br> 대한민국 특허청<br>(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,<br>4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-472-7140                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                | 심사관<br>신주철<br>전화번호 +82-42-481-8656<br> |

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 공개일                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-----------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2009-0054834 A  | 2009/06/01 | CN 101447563 A<br>CN 101447563 B<br>EP 2065955 A1<br>EP 2065955 B1<br>JP 2009-129914 A<br>JP 5065233 B2<br>US 2009-0186273 A1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 2009/06/03<br>2011/12/07<br>2009/06/03<br>2012/04/18<br>2009/06/11<br>2012/10/31<br>2009/07/23                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| KR 10-2012-0051828 A  | 2012/05/23 | WO 2012-067298 A1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 2012/05/24                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| KR 10-2010-0127990 A  | 2010/12/07 | US 2010-0301276 A1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 2010/12/02                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| JP 2012-178299 A      | 2012/09/13 | JP 2012-178309 A<br>KR 10-2013-0119447 A<br>TW 2012-36249 A<br>WO 2012-117991 A1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 2012/09/13<br>2013/10/31<br>2012/09/01<br>2012/09/07                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| JP 4703785 B2         | 2011/06/15 | CN 102171863 A<br>CN 102171864 A<br>CN 102171865 A<br>CN 102171866 A<br>CN 102171867 A<br>CN 102239587 A<br>CN 102239588 A<br>EP 2369660 A1<br>EP 2369661 A1<br>EP 2369662 A1<br>EP 2369663 A1<br>EP 2369664 A1<br>EP 2369665 A1<br>EP 2369666 A1<br>JP 4703786 B2<br>JP 4745463 B2<br>JP 4745464 B2<br>JP 4755727 B2<br>JP 5043203 B2<br>US 2010-0159325 A1<br>US 2010-0159326 A1<br>US 2010-0159329 A1<br>US 2010-0159330 A1<br>US 2010-0159332 A1<br>US 2010-0159333 A1<br>US 2010-0173204 A1<br>US 2013-0045424 A1<br>WO 2010-074298 A1<br>WO 2010-074299 A1<br>WO 2010-074299 A9<br>WO 2010-074299 A9<br>WO 2010-074302 A1 | 2011/08/31<br>2011/08/31<br>2011/08/31<br>2011/08/31<br>2011/08/31<br>2011/11/09<br>2011/11/09<br>2011/09/28<br>2011/09/28<br>2011/09/28<br>2011/09/28<br>2011/09/28<br>2011/09/28<br>2011/09/28<br>2011/09/28<br>2011/06/15<br>2011/08/10<br>2011/08/10<br>2011/08/24<br>2012/10/10<br>2010/06/24<br>2010/06/24<br>2010/06/24<br>2010/06/24<br>2010/06/24<br>2010/06/24<br>2010/07/08<br>2013/02/21<br>2010/07/01<br>2010/07/01<br>2010/07/01<br>2010/08/05<br>2010/07/01 |

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌            | 공개일        |
|-----------------------|-----|-------------------|------------|
|                       |     | WO 2010-074303 A1 | 2010/07/01 |
|                       |     | WO 2010-074304 A1 | 2010/07/01 |
|                       |     | WO 2010-074313 A1 | 2010/07/01 |
|                       |     | WO 2010-074314 A1 | 2010/07/01 |