(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 10 월 18 일 (18.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/190559 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 4/70* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/003951

(22) 국제출원일: 2018 년 4 월 4 일 (04.04.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0048299 2017 년 4 월 14 일 (14.04.2017) KR
10-2018-0038063 2018 년 4 월 2 일 (02.04.2018) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **박창훈 (PARK, Changhun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **장민철 (JANG, Minchul)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **성다영 (SUNG, Da Young)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **박세호 (PARK, Se Ho)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김도연 (KIM, Doyeon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **강동현 (KANG, Donghyeon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

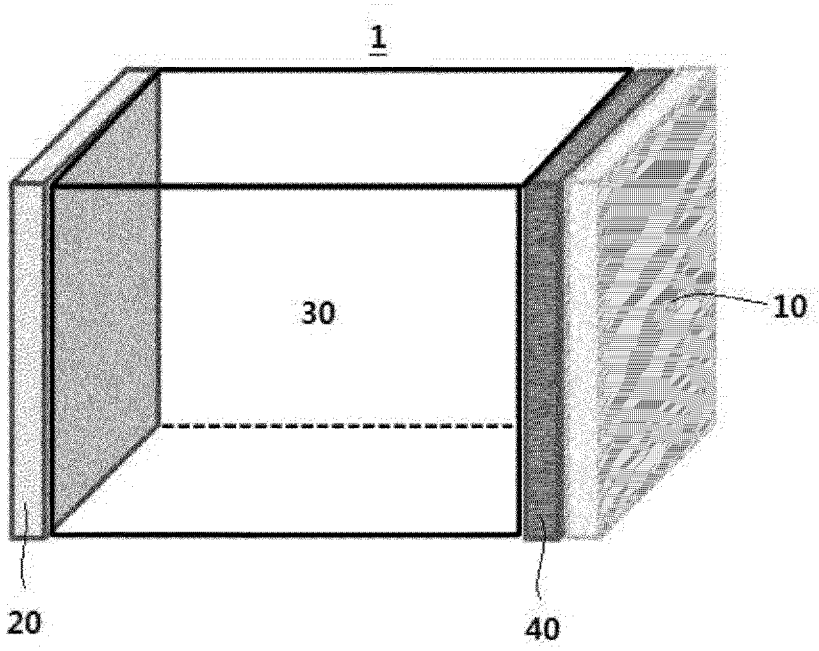
(74) 대리인: **김성호 등 (KIM, Sung Ho** et al.); 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 홍은빌딩) (워너비특허법률사무소), Seoul (KR).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

WO 2018/190559 A1

(54) **Title:** ELECTROPLATING SOLUTION FOR LITHIUM METAL, AND METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM METAL ELECTRODE BY USING SAME

(54) **발명의 명칭:** 리튬 금속용 전기 도금용액 및 이를 이용한 리튬 금속전극의 제조방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to an electroplating solution for a lithium metal, and a method for manufacturing a lithium metal electrode by using the same and, more specifically, a lithium metal electrode is manufactured using electroplating, wherein the lithium metal electrode having improved surface characteristics can be manufactured by electroplating using a plating solution comprising lithium nitride and a metal nitride, and the lifespan characteristics of a battery can be improved by applying the lithium metal electrode to the battery.

(57) **요약서:** 본 발명은 리튬 금속용 전기 도금용액 및 이를 이용한 리튬 금속전극의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 전기 도금을 이용하여 리튬 금속전극을 제조하되, 리튬 질산화물과 금속 질산화물을 포함하는 도금용액을 이용하는 전기 도금에 의해 표면 특성이 향상된 리튬 금속전극을 제조할 수 있고, 이와 같은 리튬 금속전극을 전지에 적용하여 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[다음 쪽 계속]

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 금속용 전기 도금용액 및 이를 이용한 리튬 금속전극의 제조방법

기술분야

[1] 본 출원은 2017년 4월 14일자 한국 특허 출원 제10-2017-0048299호 및 2018년 4월 2일자 한국 특허 출원 제10-2018-0038063호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[2] 본 발명은 리튬 금속용 전기 도금용액 및 이를 이용한 고 용량의 리튬 금속전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[3] 최근 전자 산업의 발달로 전자장비의 소형화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자기기의 사용이 증대되고 있다. 이와 같은 휴대용 전자기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 갖는 이차전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[4] 리튬 이차전지 중 대표적인 고 용량 전지는 리튬 설퍼전지, 리튬 공기전지 등이 있으며, 이들은 공통적으로 고 용량의 음극재로서 리튬 금속을 사용하고 있다.

[5] 리튬 금속은 이론용량이 3,862 mAh/g으로 높고, 표준 전극 전위가 낮아 (-3.04 vs SHE) 고 에너지밀도 리튬 이차전지의 음극으로 이상적인 재료이다. 그러나 리튬 덴드라이트 성장에 의한 전지의 내부 단락 등에 따른 안전성의 저하로 리튬 전지의 음극 소재로 상용화 시 문제가 되고 있다.

[6] 또한, 리튬 이온이 리튬 금속의 표면에서 환원 시 전해액의 용매와 염의 조합에 따라 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 형성하여 비가역이 발생될 수 있다.

[7] SEI 층이 불안정할 경우, 전해액과 리튬 금속의 직접적인 반응이 지속적으로 발생하여 추가적인 비가역이 발생하고, 이로 인하여 리튬 금속의 충방전 효율 저하를 초래할 수 있다. 또한, SEI 층 생성 시에 이용된 전해액 소모로 인하여 전해액이 고갈되고, 부산물로서 발생하는 가스에 의해 전지 수명이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[8] 이에, 리튬 금속을 이용한 전극 제조 시, 리튬 금속의 표면 형상을 제어하여 안전성을 확보할 수 있도록 하는 리튬 금속 제조방법에 대한 기술 개발이 필요하다.

[9] [선행기술문헌]

[10] [특허문헌]

[11] 한국 등록특허 제0447792호, "다공성의 3차원 집전체를 이용한 리튬 전극, 그 제조방법 및 리튬 전지"

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 다각적으로 연구를 수행한 결과, 전기 도금에 의해 리튬 금속전극을 제조하되, 전기 도금 시 사용된 도금용액의 조성을 변화시켜 표면 특성이 제어된 리튬 금속전극을 제조 하였으며, 이와 같은 방법으로 제조된 리튬 금속전극은 평탄한 표면 특성을 나타내어 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다.

[13] 따라서, 본 발명의 목적은 리튬 금속전극 제조가 가능한 리튬금속용 전기 도금용액을 제공하는 것이다.

[14] 본 발명의 또 다른 목적은 고용량의 리튬 금속전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[15] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 리튬 금속용 전기 도금용액으로서, 상기 도금용액은 에테르계 용매; 리튬염; 리튬 질산화물; 및 하기 화학식 1로 표시되는 첨가제를 포함하는 리튬 금속용 전기 도금용액을 제공한다.

[16] <화학식 1>

[17] MNO_X

[18] 상기 화학식 1에서 M은 Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na 또는 Mg 이고, x는 2 또는 3이다.

[19] 상기 도금용액은 리튬 금속의 소스로서 리튬염, 리튬잉곳 및 전이금속 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[20] 상기 리튬염은 1 M 내지 7 M 의 농도로 포함될 수 있다.

[21] 상기 리튬 질산화물은 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[22] 상기 리튬 질산화물의 Li^+ 및 상기 화학식 1로 표시되는 첨가제의 M^+ 의 농도비 ($[Li^+]/[M^+]$)는 10 이상일 수 있다.

[23] 상기 에테르계 용매는 테트라 하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메틸 에테르 및 디부틸 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[24] 상기 리튬염은 LiFSI, $LiPF_6$, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiPF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬 및 4-페닐 붕산 리튬으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[25] 상기 리튬 질산화물은 질산리튬($LiNO_3$) 및 아질산리튬($LiNO_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[26] 상기 첨가제는 질산칼륨(KNO_3), 질산세슘($CsNO_3$), 질산마그네슘($MgNO_3$), 질산바륨($BaNO_3$), 아질산칼륨(KNO_2) 및 아질산세슘($CsNO_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[27] 상기 리튬 질산화물은 및 첨가제는 각각 질산리튬($LiNO_3$) 및 질산세슘($CsNO_3$

)일 수 있다.

[28]

[29] 본 발명은 또한, 전기 도금을 이용한 리튬 금속전극의 제조방법으로서, 상기 도금용액을 이용하여 집전체 상에 리튬 금속을 전기 도금하는 리튬 금속전극의 제조방법에 관한 것이다.

[30] 상기 리튬 금속전극의 제조방법은, (a) 리튬 금속의 소스와 리튬 금속을 전기 도금하고자 하는 집전체를 상기 도금용액에 침지하는 단계; 및 (b) 상기 도금용액에 환원전위를 인가하여 상기 집전체 상에 리튬 금속을 전기 도금하는 단계;를 포함한다.

[31] 상기 리튬 금속의 소스는 리튬염, 리튬잉곳 및 전이금속 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[32] 상기 집전체는 Cu, Al, Ni, Fe, SUS(steel use stainless) 및 Ti로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 3차원 구조체 형태일 수 있다.

발명의 효과

[33] 본 발명에 따른 리튬 금속용 전기 도금용액은 리튬 금속의 전기 도금용으로 사용되며, 전기 도금 중에서도 리튬 금속의 소스로서 리튬염, 리튬잉곳 및 전이금속 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 전기 도금 공정용으로 사용됨으로써, 상기 도금용액의 조성에 따라 제조되는 리튬 금속전극의 표면 특성이 제어될 수 있다.

[34] 또한, 전기 도금 시 질산리튬($LiNO_3$) 및 질산세슘($CsNO_3$)를 일정 농도로 포함하는 도금용액 및 상기 리튬 금속의 소스를 사용하여 전기 도금 공정 진행시, 평활한 표면 특성을 가지고 박막형의 리튬 금속전극을 제조할 수 있다.

[35] 또한, 종래 압연 방법에 의해서는 구현할 수 없는 20㎛ 이하 수준의 두께를 가지는 리튬 금속전극을 제조할 수 있다.

[36] 또한, 종래 압연 방법에 의해서는 사용하기 어려웠던 집전체, 예컨대, Cu, Al, Ni, Fe, SUS 및 Ti와 같은 다양한 집전체를 이용하여 리튬 금속전극을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[37] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따라 전기 도금을 실시할 수 있는 리튬 반쪽 전지의 모식도이다.

[38] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 소스를 나타낸 모식도이다.

[39] 도 3은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에서 각각 제조된 리튬 금속전극 표면의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[40] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[41] 본 명세서 및 청구범위에서 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.

[42]

[43] **리튬 금속용 전기 도금용액**

[44] 본 발명은 리튬 금속용 전기 도금용액에 관한 것으로, 에테르계 용매; 리튬염; 리튬 질산화물; 및 하기 화학식 1로 표시되는 첨가제;를 포함한다.

[45] <화학식 1>

[46] MNO_X

[47] 상기 화학식 1에서 M은 Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na 또는 Mg 이고, x는 2 또는 3이다.

[48] 본 발명의 도금용액은 리튬 금속의 전기 도금을 위한 용도로 사용되며, 특히 전기 도금 중에서도 리튬 금속의 소스로서 리튬염(Li Salt), 리튬 잉곳(Li ingot) 및 전이 금속산화물(Transition metal oxide)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 전기 도금을 위한 용도로 사용될 수 있으나, 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 이에 제한되는 것은 아니다 (도 2).

[49] 본 발명에 있어서, 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, LiC_4F9SO_3, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. $LiN(CaF_{2a+1}SO_2)(CbF_{2b+1}SO_2)$(단, a 및 b는 자연수, 바람직하게는 $1\leq a\leq 20$이고, $1\leq b\leq 20$임), LiCl, LiI 및 $LiB(C_2O_4)_2$으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[50] 상기 전이 금속산화물은 $LiM'O_2$ (M'은 Co, Ni 또는 Mn임), $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4^+$ ($0\leq x\leq 0.3$) 및 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (M은 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, $0.01\leq x\leq 0.3$임) 으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 금속산화물은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li(Ni_aMn_bCo_c)O_2$ (a+b+c=1), $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 또는 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 일 수 있다.

[51] 본 발명에 있어서, 상기 에테르계 용매는 에테르계 도금용액을 형성하기 위한 비수계 용매로서, 테트라하이드로퓨란(THF), 2-메틸테트라하이드로퓨란(MTHF), 디메틸에테르(DME) 및 디부틸에테르(DBE)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 특히, 디메틸에테르(DME)를 사용할 경우 집전체 상에 리튬 금속을 전기 도금시키는데 유리할 수 있다.

[52] 본 발명에 있어서, 상기 리튬염은 LiFSI, $LiPF_6$, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiPF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬 및 4-페닐 붕산 리튬으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 특히, LiFSI를 사용할 경우 집전체 상에 리튬 금속을 전기 도금시키는데 유리할 수 있다.

[53] 또한, 상기 리튬염의 농도는 도금용액의 조성에 따라 적절하게 조절될 수

있으며, 예를 들어 1.0 M 내지 7.0 M, 바람직하게는 1 M 내지 4 M이 될 수 있다. 상기 리튬염이 1.0 M 미만이면 도금용액의 전도도가 좋지 않아 전 고율방전 특성 및 수명 특성이 저하될 수 있고, 7.0 M 초과이면 저온방전특성 및 고율방전특성이 좋지 않아 실제 도금용액으로써의 사용특성이 저하될 수 있다.

[54]

[55] 본 발명에 있어서, 상기 도금용액은 상기 리튬 질산화물 및 화학식 1로 표시되는 첨가제는 분자 내 N-O 결합을 가짐으로써 리튬 금속 전극 상에 안정적인 피막을 형성할 수 있으며, 이에 따라, 리튬 금속과 도금용액의 부반응이 억제됨에 따라 리튬 금속 전극 및 도금용액의 안정성이 보다 개선되며, 전지의 수명을 크게 향상시킬 수 있다.

[56] 예를 들어, 상기 리튬 질산화물은 질산리튬($LiNO_3$) 및 아질산리튬($LiNO_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 상기 첨가제는 질산칼륨(KNO_3), 질산세슘($CsNO_3$), 질산마그네슘($MgNO_3$), 질산바륨($BaNO_3$), 아질산칼륨(KNO_2) 및 아질산세슘($CsNO_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[57] 상기 리튬 질산화물의 함량은 상기 화학식 1로 표시되는 도금용액 전체 중량을 기준으로 1 내지 5 중량% 포함될 수 있으며, 상기 첨가제의 함량이 1 중량% 미만이면 생성물(Li_xNO_y) 양이 과도하게 작아 보호층으로서 두께가 충분치 않은 문제가 있고, 5 중량% 초과이면 보호층 생성시 활물질인 리튬을 과량 소모하여 효율 저하등의 문제가 있을 수 있다.

[58]

[59] 상기 도금용액에 있어서, 상기 리튬 질산화물 및 화학식 1로 표시되는 첨가제의 사용량은 상기 리튬 질산화물 유래의 Li^+ 및 상기 화학식 1로 표시되는 첨가제 유래의 M^+의 농도비($[Li^+]/[M^+]$)로 규정될 수 있다.

[60] 상기 농도비($[Li^+]/[M^+]$)는 10 이상일 수 있으며, 상기 범위 미만이면 M+ 가 이온상태로 존재하지 않고 환원이 되어 버려 리튬 덴드라이트 억제 효과가 미미하여 표면 평탄화가 어려울 수 있다. 바람직하게는 상기 농도비($[Li^+]/[M^+]$)는 10 내지 40일 수 있다.

[61] 특히, 상기 도금용액은 리튬 질산화물 및 첨가제로서 각각 질산리튬($LiNO_3$) 및 질산세슘($CsNO_3$)을 포함할 경우 리튬 금속전극의 표면이 평탄화되도록 하는데 유리할 수 있다.

[62] 상기 첨가제로서 질산세슘($CsNO_3$)이 포함될 경우 도금용액 내에서 농도는, Li^+ 1M 당 0.1M 이하일 수 있다. 예컨대, Cs^+ 이온의 환원 포텐셜은 농도에 따라 변화하게 되어있는데, Nernst equation으로 계산 시 Li^+ 1M 당 Cs^+ 의 농도가 0.1M 초과일 경우 Cs^+ 이온이 Li^+ 이온의 환원 포텐셜 보다 높게 되어 Li^+ 이온보다 먼저 환원된다. Cs^+이 이온상태로 표면에 존재해야 leveler로써의 덴드라이트 억제 역할이 가능하므로, Li^+ 이온 1M당 Cs^+의 농도는 0.1M 이하일 수 있으며, 바람직하게는, Li^+ 1M당 Cs^+ 0.03 내지 0.07M 일 수 있다.

[63]

[64] **리튬 금속전극의 제조방법**

[65] 본 발명은 또한, 전기 도금을 이용한 리튬 금속전극의 제조방법에 관한 것으로, 전기 도금 시 사용하는 도금용액의 조성에 따라 제조되는 리튬 금속전극의 표면이 제어되는 것을 특징으로 하는 리튬 금속전극의 제조방법에 관한 것이다.

[66]

[67] 본 발명의 일 구현예에 따르면 리튬 반쪽 전지를 이용하여 전기 도금을 실시할 수 있다.

[68] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따라 전기 도금을 실시할 수 있는 반쪽 전지의 모식도이다.

[69] 도 1을 참고하면, 음극으로서 Cu 집전체(10), 양극으로서 리튬 금속의 소스(20) 및 에테르계 도금용액(30)을 사용하여, Cu 집전체(10) 상체 리튬 금속(40)을 전기 도금하여 리튬 금속전극을 제조할 수 있다.

[70] 이때, 전기 도금의 구체적인 조건은 C-rate 0.01 내지 0.5 C 이고, 0.1 내지 5 mAh/㎠ 의 전류밀도로 전류를 이용하는 것일 수 있으며, 이와 같은 전기 도금의 조건을 벗어날 경우, 리튬 금속의 전기 도금시 형성되는 리튬 금속전극의 표면특성이 저하될 수 있다. 즉, 리튬 금속전극의 표면이 평탄하게 전기 도금되지 않거나, 전기 도금되는 두께가 두꺼워지는 것과 같은 문제가 생기 수 있다.

[71]

[72] 에테르계 도금용액(30)은 앞서 설명한 바와 같은 리튬 금속용 전기 도금용액과 동일하다.

[73] 리튬 금속의 소스(20) 역시 앞서 설명한 바와 같다.

[74] 본 발명에 있어서 리튬 금속을 전기 도금시킬 수 있는 집전체는 Cu, Al, Ni, Fe, SUS(steel use stainless) 및 Ti로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 상기 집전체는 3차원 구조체 형태일 수 있다.

[75] 이와 같은 집전체는 종래 리튬 금속시 사용하던 압연 공정에서는 사용할 수 없었던 것으로, 에테르계 도금용액을 이용한 전기 도금에 의해 보다 다양한 집전체를 사용할 수 있는 장점이 있다.

[76]

[77] 전술한 바와 같은 전기 도금 방법에 의해 제조된 리튬 금속전극은 표면 거칠기가 감소되어 보다 평탄한 표면을 가질 수 있다. 평탄한 표면의 리튬 금속전극을 이용할 때, 충방전시 발생하는 리튬 성장이 내부단락의 원인인 침상형으로 자라는 것을 방지하여 전지 구동 안전성을 향상 시킬 수 있다.

[78] 또한, 집전체 상에 직접적으로 리튬 금속을 전기 도금함으로 인하여 도금되는 리튬 금속의 두께 조절이 용이하다. 따라서, 종래 압연 공정에 의해서는 제조할 수 없었던 얇은 두께로 리튬 금속을 전기 도금할 수 있으며, 결국 압연으로 생산하는 가장 얇은 두께 20 ㎛ 이하의 리튬 금속전극을 제조할 수 있다.

[79] 또한, 전기 도금 시 사용된 에테르계 도금용액의 조성에 따라 리튬 금속전극의

표면에서 형성되는 리튬 덴드라이트의 형상 역시 제어할 수 있다. 리튬 덴드라이트가 침상형인 경우 리튬 덴드라이트가 전극으로부터 쉽게 떨어져 나가 전기 전도도를 잃게 되어 dead 리튬화가 될 확률이 높아져 효율감소를 불러일으킨다. 또한 침상형인 경우 분리막을 뚫고 단락(short-circuit)을 일으켜 과도한 열로 화재를 일으키는 등의 문제를 야기할 수 있다.

[80]

[81] 이와 같이, 에테르계 도금용액의 조성을 변화시켜 리튬 금속전극의 표면 특성, 예컨대, 거칠기, 평탄화 정도, 두께, 리튬 덴드라이트의 형상을 제어함으로써 상기 리튬 금속전극이 적용된 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[82] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[83]

[84] 하기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에서는 전기 도금에 의해 Cu 집전체 상에 리튬 금속을 도금시키되, 상기 전기 도금 시 사용한 도금용액의 조성을 아래 표 1에 기재된 바와 같이 변화시켜 리튬 금속전극을 제조하였다.

[85]

[86] [표1]

	도금용액				
	용매	리튬염	리튬 질산화물	첨가제	농도비[주1]([Li+]/[M+])
실시예 1	DME	LiFSI(3M)	$LiNO_3$(2 중량%)	$CsNO_3$(0.15M)	20
실시예 2	DME	LiFSI(1M)	$LiNO_3$(2 중량%)	$CsNO_3$(0.15M)	20
실시예 3	DME	LiFSI(3M)	$LiNO_3$(2 중량%)	$CsNO_3$(0.05M)	60
실시예 4	DME	LiFSI(3M)	$LiNO_3$(2 중량%)	$CsNO_3$(0.3M)	10
비교예 1	EC:DEC:DMC	$LiPF_6$(1M)	-	VC (2 중량%)	-
비교예 2	DME	LiFSI(1M)	$LiNO_3$(2 중량%)	-	-
비교예 3	DME	LiFSI(3M)	$LiNO_3$(2 중량%)	-	-
비교예 4	DME	LiFSI(3M)	-	$CsNO_3$(0.15M)	-

[87] 주1) 농도비 ([Li^+]/[M^+])는 리튬 질산화물의 Li^+와 첨가제의 Cs^+의 농도비를 의미함

[88]

[89] **실시예 1**

[90] 전기 도금에 의해 Cu 집전체 상에 리튬 금속을 도금시켜 리튬 금속전극을 제조하였다.

[91] 이때, 도금용액은, 에테르계 용매인 디메틸에테르(DME)에 리튬염인 LiFSI를 용해시켜 3 M이 되게 한 다음, 리튬 질산화물인 $LiNO_3$가 전체 도금용액 중량을 기준으로 2 중량%가 되도록 첨가하고, 상기 $LiNO_3$ 유래의 Li^+ 및 첨가제인 $CsNO_3$ 유래 Cs^+의 농도비 ([Li^+]/[Cs^+])가 20이 되도록 제조한 도금용액을 사용하였다 (표 1).

[92] 또한, Cu 집전체를 음극으로 하고, 리튬 소스로서 $LiCoO_2$를 포함하는 양극, 상기 양극과 음극 사이에 게재된 폴리에틸렌 분리막 및 상기 도금용액을 포함하는 리튬 반쪽전지를 이용하여, C-rate 0.2 C (0.95 mA) 및 3 mA/㎠의 전류밀도로 전류를 흘려주어 전기 도금을 실시하였다.

[93]

[94] **실시예 2**

[95] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 리튬염인 LiFSI를 용해시켜 1 M이 되게 하여 전기 도금을 실시한 후 리튬 금속전극을 제조하였다.

[96]

[97] **실시예 3**

[98] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 $LiNO_3$ 유래의 Li^+ 및 첨가제인 $CsNO_3$ 유래 Cs^+의 농도비 ($[Li^+]/[Cs^+]$)가 60이 되도록 제조한 도금용액을 사용하여 리튬 전극을 제조하였다.

[99]

[100] **실시예 4**

[101] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 $LiNO_3$ 유래의 Li^+ 및 첨가제인 $CsNO_3$ 유래 Cs^+의 농도비 ($[Li^+]/[Cs^+]$)가 10이 되도록 제조한 도금용액을 사용하여 리튬 전극을 제조하였다.

[102]

[103] **비교예 1**

[104] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 다만 도금용액을 표 1에 기재된 바와 같이, 카보네이트계 용매인 EC:DEC:DMC(25:50:25 v/v)에 리튬염인 LiPF6를 용해시켜 1 M이 되게 한 다음, VC(Vinylene Carbonate)를 전체 도금용액 중량을 기준으로 2 중량% 만큼 용해시킨 도금용액을 사용하여 리튬 금속전극을 제조하였다. 이때, EC는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), DEC는 디에틸렌 카보네이트(Diethlyene carbonate), DMC는 디메틸렌 카보네이트(Dimethlyene carbonate)이다.

[105]

[106] **비교예 2**

[107] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 다만 도금용액을 표 1에 기재된 바와 같이, 에테르계 용매인 디메틸에테르(DME)에 리튬염인 LiFSI를 용해시켜 1 M이 되도록 하고, 리튬 질산화물인 $LiNO_3$는 2 중량%만큼 첨가하며, 첨가제를 사용하지 않고 제조된 도금용액을 사용하여, 리튬 금속전극을 제조하였다.

[108]

[109] **비교예 3**

[110] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 다만 도금용액을 표 1에 기재된 바와 같이, 에테르계 용매인 디메틸에테르(DME)에 리튬염인 LiFSI를 용해시켜 2 M이 되도록 하고, 리튬 질산화물인 $LiNO_3$는 2 중량%만큼 첨가하며, 첨가제를 사용하지 않고 제조된 도금용액을 사용하여, 리튬 금속전극을 제조하였다.

[111]

[112] **비교예 4**

[113] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 다만 도금용액을 표 1에 기재된 바와

같이, 에테르계 용매인 디메틸에테르(DME)에 리튬염인 LiFSI를 용해시켜 3 M이 되도록 하고, 리튬 질산화물인 $LiNO_3$는 사용하지 않고, 첨가제인 $CsNO_3$ 를 0.15 M이 되도록 첨가하여 제조한 도금용액을 사용하여, 리튬 금속전극을 제조하였다.

[114]

[115] **실험예 1: 리튬 금속전극의 표면 특성 비교**

[116] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에서 각각 제조된 리튬 금속전극의 표면 특성을 관찰하였다.

[117] 도 3은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에서 각각 제조된 리튬 금속전극 표면의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진이다.

[118] 도 3을 참고하면, 실시예 1에서 제조된 리튬 금속전극 표면이 비교예 1 내지 4에서 제조된 리튬 금속전극의 표면이 상대적으로 평탄하게 형성된 것을 알 수 있다.

[119] 이로부터, $LiNO_3$ 및 $CsNO_3$을 함께 포함하는 도금용액을 이용하여 전기 도금된 리튬 금속전극의 표면 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

[120] 또한, 실시예 1 내지 4를 참조하면, $LiNO_3$ 및 $CsNO_3$를 함께 포함하는 도금용액을 이용하더라도, 상기 $LiNO_3$ 유래의 Li^+ 및 첨가제인 $CsNO_3$ 유래 Cs^+의 농도비 ($[Li^+]/[Cs^+]$)에 따라서 리튬 금속전극의 표면 특성이 달라지는 것을 알 수 있다.

[121] 예컨대, 실시예 3과 같이 상기 농도비 ($[Li^+]/[Cs^+]$)가 상대적으로 높은 경우 리튬 금속전극의 표면 특성이 다소 저하되는 것을 알 수 있다.

[122] 또한, 비교예 1 내지 4 중에서도 카보네이트계 용매를 사용한 비교예 1은 표면 평탄정도가 가장 좋지 않으며 리튬 덴드라이트가 침상형으로 관찰되었다.

[123] 리튬 덴드라이트가 침상형인 경우 리튬 덴드라이트가 전극으로부터 쉽게 떨어져 나가 전기 전도도를 잃게 되어 dead 리튬화가 될 확률이 높아져 효율 감소를 불러일으킨다. 또한, 리튬 덴드라이트가 침상형인 경우 분리막을 뚫고 단락(short-circuit)을 일으켜 과도한 열로 화재를 일으키는 등의 문제를 야기할 수 있다. 따라서 평탄하게 덴드라이트가 성장 할 경우 덴드라이트가 전극에서 떨어져 나가 활물질로써의 기능을 잃을 확률을 줄여 줌으로써 리튬금속 효율을 증가 시킬 수 있고, 분리막 파괴시 생기는 단락을 방지 함으로써 안전성을 크게 향상 시킬 수있다.

[124] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

[125]

[126] [부호의 설명]

[127] 1: 리튬 반쪽전지

[128] 10: 집전체

[129] 20: 리튬 소스

[130] 30: 에테르계 도금용액

[131] 40: 리튬 금속

청구범위

[청구항 1] 리튬 금속용 전기 도금용액으로서,
상기 도금용액은 에테르계 용매; 리튬염; 리튬 질산화물; 및 하기 화학식 1로 표시되는 첨가제;를 포함하는 리튬 금속용 전기 도금용액:
<화학식 1>
MNO_X
상기 화학식 1에서 M은 Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na 또는 Mg 이고, x는 2 또는 3이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 도금용액은 리튬 금속의 소스로서 리튬염, 리튬잉곳 및 전이금속 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 리튬 금속용 전기 도금용액.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 리튬염은 1 M 내지 7 M 의 농도로 포함되는 리튬 금속용 전기 도금용액.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 리튬 질산화물은 1 내지 5 중량%로 포함되는 리튬 금속용 전기 도금용액.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 리튬 질산화물의 Li^+ 및 상기 화학식 1로 표시되는 첨가제의 M^+ 의 농도비 ($[Li^+]/[M^+]$)는 10 이상인 리튬 금속용 전기 도금용액.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 에테르계 용매는 테트라 하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메틸 에테르 및 디부틸 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 리튬 금속용 전기 도금용액.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 리튬염은 LiFSI, $LiPF_6$, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiPF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬 및 4-페닐 붕산 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 리튬 금속용 전기 도금용액.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 리튬 질산화물은 질산리튬($LiNO_3$) 및 아질산리튬($LiNO_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 리튬 금속용 전기 도금용액.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 첨가제는 질산칼륨(KNO_3), 질산세슘($CsNO_3$), 질산마그네슘($MgNO_3$), 질산바륨($BaNO_3$), 아질산칼륨(KNO_2) 및 아질산세슘($CsNO_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 리튬 금속용 전기 도금용액.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 리튬 질산화물 및 첨가제는 각각 질산리튬($LiNO_3$) 및 질산세슘($CsNO_3$)인 리튬 금속용 전기 도금용액.

[청구항 11] 전기 도금을 이용한 리튬 금속전극의 제조방법으로서,
제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 도금용액을 이용하여 집전체 상에 리튬 금속을 전기 도금하는, 리튬 금속전극의 제조방법.

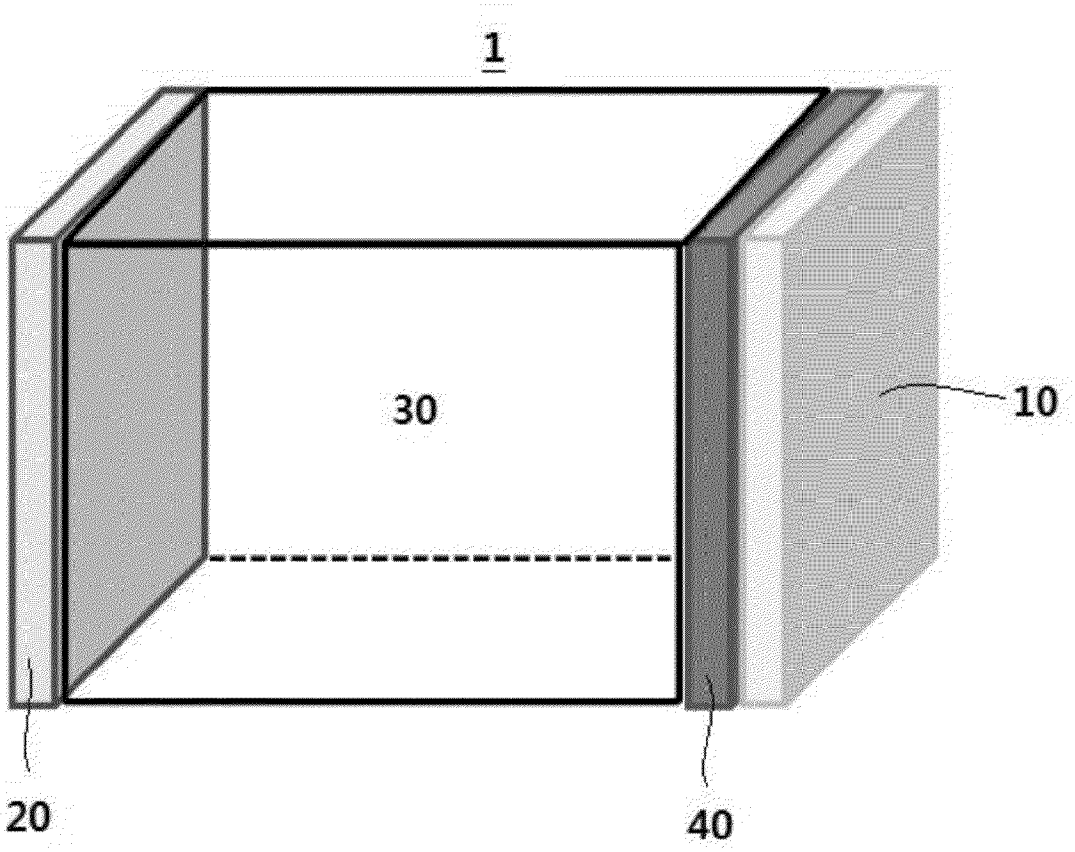
[청구항 12] 제11항에 있어서,
(a) 리튬 금속의 소스와 리튬 금속이 전기 도금될 집전체를 상기 도금용액에 침지하는 단계; 및
(b) 상기 집전체 상에 리튬 금속을 전기 도금하는 단계;
를 포함하는 리튬 금속전극의 제조방법.

[청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 리튬 금속의 소스는 리튬염, 리튬잉곳 및 전이금속 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 리튬 금속전극의 제조방법.

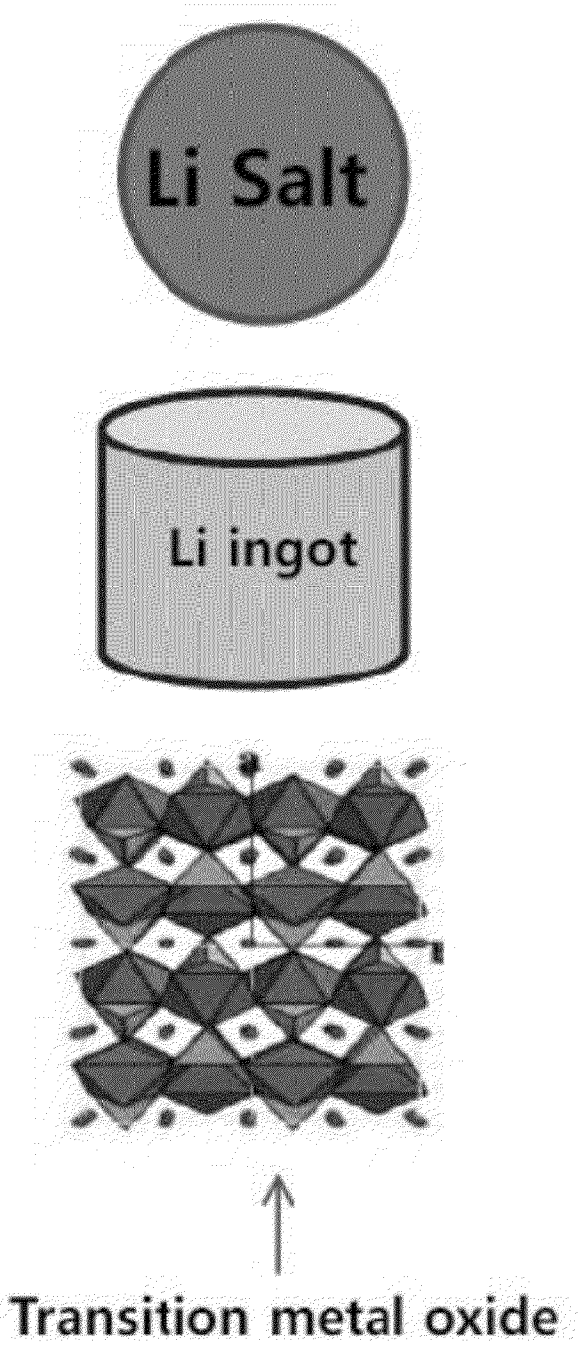
[청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 집전체는 Cu, Al, Ni, Fe, SUS(steel use stainless) 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 리튬 금속전극의 제조방법.

[청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 집전체는 3차원 구조체 형태인 리튬 금속전극의 제조방법.

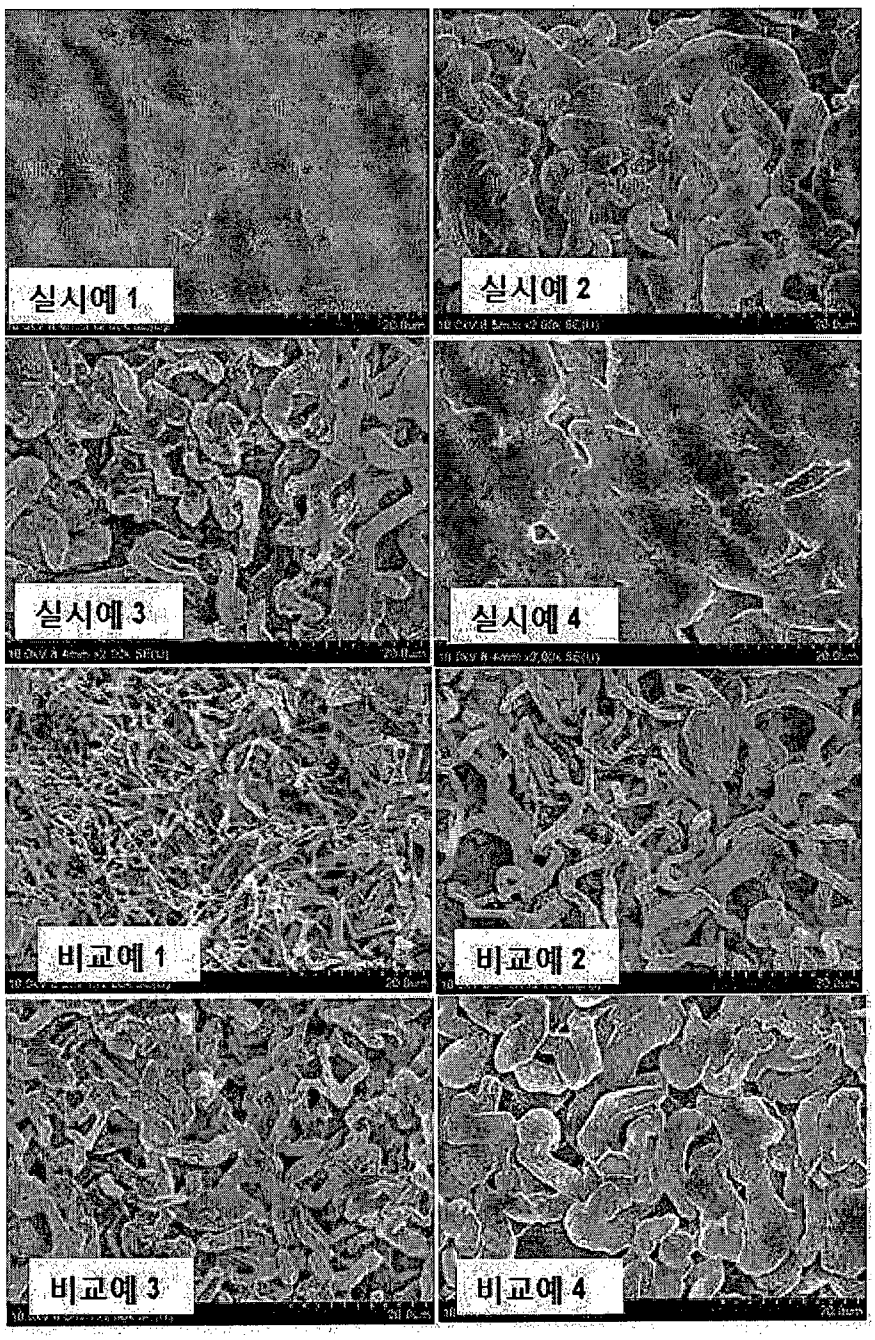
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/003951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/1395(2010.01)i, H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/70(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/04; H01M 10/0561; H01M 12/08; H01M 10/42; H01M 10/05; H01M 4/134; H01M 10/052; H01M 4/1395; H01M 4/66; H01M 4/70

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 metal electrode, electroplating solution, ether solvent, lithium salt, lithium nitrogen oxide, additive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0038735 A (LG CHEM, LTD.) 07 April 2016 See paragraphs [0016], [0022], [0040], [0042], [0047], [0067], [0070], [0075], [0077], [0079]; and claim 1.	1-15
Y	KR 10-2006-0125853 A (SION POWER CORPORATION) 06 December 2006 See paragraphs [0021], [0028], [0045], [0051], [0054], [0055], [0057], [0061]; and claim 1.	1-15
A	KR 10-2016-0050222 A (LG CHEM, LTD.) 11 May 2016 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2014-0051251 A (SION POWER CORPORATION) 30 April 2014 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2016-0107506 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 19 September 2016 See the entire document.	1-15

☐ 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
31 JULY 2018 (31.07.2018)	**01 AUGUST 2018 (01.08.2018)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/003951

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0038735 A	07/04/2016	CN 105684208 A	15/06/2016
		EP 3038202 A1	29/06/2016
		JP 2016-539487 A	15/12/2016
		TW 201630247 A	16/08/2016
		TW I614931 B	11/02/2018
		US 2016-0254572 A1	01/09/2016
		WO 2016-052881 A1	07/04/2016
KR 10-2006-0125853 A	06/12/2006	CA 2552418 A1	28/07/2005
		CN 101834310 A	15/09/2010
		CN 1930725 A	14/03/2007
		CN 1930725 B	26/05/2010
		EP 1702383 A2	20/09/2006
		JP 2007-518230 A	05/07/2007
		JP 5094124 B2	12/12/2012
		KR 10-1166274 B1	17/07/2012
		US 2005-0147886 A1	07/07/2005
		US 2007-0082264 A1	12/04/2007
		US 2011-0059350 A1	10/03/2011
		US 2014-0287326 A1	25/09/2014
		US 7358012 B2	15/04/2008
		US 8748043 B2	10/06/2014
		US 9859588 B2	02/01/2018
		WO 2005-069409 A2	28/07/2005
		WO 2005-069409 A3	15/09/2005
KR 10-2016-0050222 A	11/05/2016	KR 10-1771295 B1	24/08/2017
KR 10-2014-0051251 A	30/04/2014	CN 103718337 A	09/04/2014
		CN 103718337 B	26/09/2017
		EP 2721665 A1	23/04/2014
		JP 2014-520370 A	21/08/2014
		JP 6228915 B2	08/11/2017
		KR 10-1807911 B1	11/12/2017
		US 2013-0017441 A1	17/01/2013
		US 2017-0141402 A1	18/05/2017
		US 9548492 B2	17/01/2017
		WO 2012-174393 A1	20/12/2012
KR 10-2016-0107506 A	19/09/2016	KR 10-1689856 B1	26/12/2016

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2018/003951

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/1395(2010.01)i, H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/70(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/04; H01M 10/0561; H01M 12/08; H01M 10/42; H01M 10/05; H01M 4/134; H01M 10/052; H01M 4/1395; H01M 4/66; H01M 4/70

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 금속 전극, 전기 도금용액, 에테르계 용매, 리튬염, 리튬 질산화물, 첨가제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0038735 A (주식회사 엘지화학) 2016.04.07 단락 [0016], [0022], [0040], [0042], [0047], [0067], [0070], [0075], [0077], [0079]; 및 청구항 1 참조.	1-15
Y	KR 10-2006-0125853 A (싸이언 파워 코포레이션) 2006.12.06 단락 [0021], [0028], [0045], [0051], [0054], [0055], [0057], [0061]; 및 청구항 1 참조.	1-15
A	KR 10-2016-0050222 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.11 문헌 전체 참조.	1-15
A	KR 10-2014-0051251 A (시온 파워 코퍼레이션) 2014.04.30 문헌 전체 참조.	1-15
A	KR 10-2016-0107506 A (한국화학연구원) 2016.09.19 문헌 전체 참조.	1-15

☐ 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
2018년 07월 31일 (31.07.2018)	2018년 08월 01일 (01.08.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/003951

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0038735 A	2016/04/07	CN 105684208 A	2016/06/15
		EP 3038202 A1	2016/06/29
		JP 2016-539487 A	2016/12/15
		TW 201630247 A	2016/08/16
		TW I614931 B	2018/02/11
		US 2016-0254572 A1	2016/09/01
		WO 2016-052881 A1	2016/04/07
KR 10-2006-0125853 A	2006/12/06	CA 2552418 A1	2005/07/28
		CN 101834310 A	2010/09/15
		CN 1930725 A	2007/03/14
		CN 1930725 B	2010/05/26
		EP 1702383 A2	2006/09/20
		JP 2007-518230 A	2007/07/05
		JP 5094124 B2	2012/12/12
		KR 10-1166274 B1	2012/07/17
		US 2005-0147886 A1	2005/07/07
		US 2007-0082264 A1	2007/04/12
		US 2011-0059350 A1	2011/03/10
		US 2014-0287326 A1	2014/09/25
		US 7358012 B2	2008/04/15
		US 8748043 B2	2014/06/10
		US 9859588 B2	2018/01/02
		WO 2005-069409 A2	2005/07/28
		WO 2005-069409 A3	2005/09/15
KR 10-2016-0050222 A	2016/05/11	KR 10-1771295 B1	2017/08/24
KR 10-2014-0051251 A	2014/04/30	CN 103718337 A	2014/04/09
		CN 103718337 B	2017/09/26
		EP 2721665 A1	2014/04/23
		JP 2014-520370 A	2014/08/21
		JP 6228915 B2	2017/11/08
		KR 10-1807911 B1	2017/12/11
		US 2013-0017441 A1	2013/01/17
		US 2017-0141402 A1	2017/05/18
		US 9548492 B2	2017/01/17
		WO 2012-174393 A1	2012/12/20
KR 10-2016-0107506 A	2016/09/19	KR 10-1689856 B1	2016/12/26