(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 2 월 2 일 (02.02.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/018655 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/66 (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006007

(22) 국제출원일: 2016 년 6 월 7 일 (07.06.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0104779 2015 년 7 월 24 일 (24.07.2015) KR
10-2016-0063598 2016 년 5 월 24 일 (24.05.2016) KR

(71) 출원인: **엘에스엠트론 주식회사 (LS MTRON LTD.)** [KR/KR]; 14119 경기도 안양시 동안구 엘에스로 127, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **김승민 (KIM, Seung-Min)**; 18105 경기도 오산시 양산로 460, 105 동 1902 호, Gyeonggi-do (KR). **김대영 (KIM, Dae-Young)**; 16826 경기도 용인시 수지구 신수로 783 번길 22, 101 동 1205 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM)**; 06670 서울시 서초구 반포대로 63, 8 층, Seoul (KR).

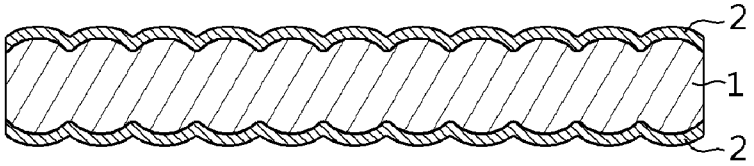
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: ELECTROLYTIC COPPER FOIL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭** : 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) **Abstract**: An electrolytic copper foil for a lithium secondary battery, according to one embodiment of the present invention, has a curl indicator (C) value of zero to 4.0, the curl indicator (C) value defined as $1.21\Delta R+1.12\Delta Cr+0.01\Delta G$, wherein the ΔR corresponds to an absolute value of a difference between luminance measured on a first surface of the electrolytic copper foil for a lithium secondary battery and luminance measured on a second surface of the electrolytic copper foil for a lithium secondary battery, the ΔCr corresponds to an absolute value of a difference between an electrodeposit amount of chrome forming an anti-corrosion layer formed on the first surface of the electrolytic copper foil for a lithium secondary battery and an electrodeposit amount of chrome forming an anti-corrosion layer formed on the second surface of the electrolytic copper foil for a lithium secondary battery, and the ΔG corresponds to an absolute value of a difference between a gloss level measured on the first surface of the electrolytic copper foil for a lithium secondary battery and a gloss level measured on the second surface of the electrolytic copper foil for a lithium secondary battery.

(57) **요약서**: 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박은, 리튬 이차전지용 전해동박으로서, $1.21\Delta R+1.12\Delta Cr+0.01\Delta G$ 로 정의되는 컬 지표(C) 값이 0 이상 4.0 이하이고, 상기 ΔR 은 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제 1 면 상에서 측정된 조도와 제 2 면 상에서 측정된 조도 차이의 절대값에 해당하며, 상기 ΔCr 은 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제 1 면 상에 형성된 방청층을 이루는 크롬의 전착량과 제 2 면 상에 형성된 방청층을 이루는 크롬의 전착량 차이의 절대값에 해당하고, 상기 ΔG 는 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제 1 면 상에서 측정된 광택도와 제 2 면 상에서 측정된 광택도 차이의 절대값에 해당한다.

WO 2017/018655 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 좀 더 구체적으로는 동박의 컬을 발생시키는 주요 인자들을 변수로 하는 컬 지표(curl indicator)가 일정 범위로 제한됨으로써 컬 발생이 최소화 된 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 출원은 2015년 7월 24일에 출원된 한국특허출원 제10-2015-0104779호 및 2016년 5월 24일에 출원된 한국특허출원 제10-2016-0063598호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

[2] 리튬 이차전지용 전해동박에 일정 수준 이상의 컬(curl)이 발생되는 경우 전지 제조 공정에서 주름이 발생될 수 있으며, 주름 발생이 심화되는 경우 겹침 현상까지 발생될 수 있는데, 이러한 주름 및 겹침 현상의 발생은 리튬 이차전지용 전해동박의 제조에 있어서 치명적인 결함이 될 수 있다.

[3] 이에 따라, 리튬 이차전지용 전해동박의 제조에 있어서는, 통상적으로 컬을 대략 7mm 이하 수준으로 관리할 필요성이 있다.

[4] 한편, 이러한 컬의 발생 원인은, 동박의 양 면 중 상대적으로 높은 광택도를 갖는 샤이니 면(shiny surface)과 상대적으로 낮은 광택도를 갖는 매트 면(matte surface)에서 발생되는 응력 및 표면특성의 차이에 따라서 발생된다.

[5] 예를 들어, 이러한 응력 및 표면특성의 차이로 인해 매트 면 쪽으로 압축 응력이 걸리는 경우 M면 컬이 발생되고, 이와 달리 샤이니 면 쪽으로 압축 응력이 걸리면 S면 컬이 발생된다.

[6] 따라서, 이러한 동박의 컬 발생을 일정 수준 이하로 하기 위해서는 동박의 양 면이 갖는 표면 특성 중에서도 동박의 컬에 특별히 많은 영향을 미치는 인자들을 찾아내어 이들의 값을 일정 수준 범위 내로 제어할 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명은, 상술한 기술적 과제를 고려하여 창안된 것으로서, 리튬 이차전지용 전해동박의 컬 특성에 많은 영향을 미치는 인자들을 찾아내고 이들의 값을 일정 수준 범위 내로 제어함으로써 리튬 이차전지용 전해동박의 제조 과정에서 컬 발생량이 최소화될 수 있도록 하는 것을 일 목적으로 한다.

[8] 다만, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 과제에 제한되지 않으며, 위에서 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래에 기재된 발명의

설명으로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[9] 본 발명자들은 상술한 기술적 과제를 달성하기 위해 연구를 진행한 결과, 몇몇 인자들이 리튬 이차전지용 전해동박의 컬 특성에 큰 영향을 미친다는 것을 알아내었고, 이러한 몇몇 인자들을 변수로 하는 컬 지표(curl indicator)를 일정 범위로 제한함으로써 리튬 이차전지용 전해동박의 컬 변화량이 원하는 수준으로 제어될 수 있음을 알아내었다.

[10] 이러한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박은, 리튬 이차전지용 전해동박으로서, $1.21\Delta R+1.12\Delta Cr+0.01\Delta G$ 로 정의되는 컬 지표(C) 값이 0 이상 4.0 이하이고, 상기 ΔR은 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에서 측정된 조도와 제2 면 상에서 측정된 조도 차이의 절대값에 해당하며, 상기 ΔCr은 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에 형성된 크롬층을 이루는 크롬의 전착량과 제2 면 상에 형성된 크롬층을 이루는 크롬의 전착량 차이의 절대값에 해당하고, 상기 ΔG는 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에서 측정된 광택도와 제2 면 상에서 측정된 광택도 차이의 절대값에 해당한다.

[11] 상기 리튬 이차전지용 동박의 양 면 각각에서 측정된 조도는 모두 0.2㎛ 내지 2.5㎛ 일 수 있다.

[12] 상기 리튬 이차전지용 동박의 양 면 상에 형성된 크롬층을 이루는 크롬의 전착량 각각은 모두 1.0mg/m^2 이상일 수 있다.

[13] 상기 리튬 이차전지용 동박의 양 면 각각에서 측정된 광택도는 모두 10GU 내지 450GU 일 수 있다.

[14] 상기 ΔR은 0 이상 2.0㎛ 이하일 수 있다.

[15] 상기 ΔCr은 0 이상 3.5mg/m^2 이하일 수 있다.

[16] 상기 ΔG는 0 이상 350GU 이하일 수 있다.

[17] 상기 리튬 이차전지용 동박의 두께는 4㎛ 내지 35㎛ 일 수 있다.

[18] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 상술한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박이 음극 집전체로 적용된 것이다.

발명의 효과

[19] 본 발명의 일 측면에 따르면, 리튬 이차전지용 전해동박의 제조 과정에서 동박에 발생되는 컬량이 기준치 이하로 억제될 수 있으며, 이로써 리튬 이차전지의 제조 공정에 있어서 동박에 주름 및 겹침이 발생되는 것을 방지할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[20] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술되는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만

한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[21] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박을 나타내는 단면도이다.

[22] 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박의 양 면에 크롬층이 형성된 상태를 나타내는 단면도이다.

[23] 도 3 및 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박에 대한 컬 측정 방법을 나타내는 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[24] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 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 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일부 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.

[25] 먼저, 도 1 및 도 2를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박을 설명하기로 한다.

[26] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박을 나타내는 단면도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박의 양 면에 방청층이 형성된 상태를 나타내는 단면도이다.

[27] 도 1 및 도 2에 도시된 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 대략 4㎛ 내지 35㎛ 두께를 갖는 것으로서, 리튬 이차전지의 음극 집전체로 사용되는 것이 바람직하다. 즉, 리튬 이차전지에 있어서 음극 활물질과 결합되는 음극 집전체로는 전해동박이 사용되는 것이 바람직하다.

[28] 반면, 리튬 이차전지의 제조에 있어서, 양극 활물질과 결합되는 양극 집전체로는 알루미늄(Al)으로 이루어진 박(foil)이 사용되는 것이 일반적이다.

[29] 이에 따라, 본 발명에 있어서는, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)이 리튬 이차전지에 적용되는 음극 집전체에 해당하는 경우를 예로 들어 설명하기로 한다.

[30] 리튬 이차전지용 전해동박(1)에 걸리는 응력은 동박이 갖는 표면 형상, 광택도 및 크롬 전착량에 의해 결정된다. 표면 형상과 광택도는 동박의 결정 구조 및 결정립 사이즈와 밀접한 관계가 있다.

[31] 결정립 사이즈가 미세하고 원형 구조로 결정이 생성되면 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 표면은 낮은 조도와 높은 광택을 가지게 되며, 이와 달리 결정립 사이즈가 크고 기둥형 구조를 가지게 되면 상대적으로 높은 조도와 낮은

광택도를 가지게 된다.

[32] 일반적으로, 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 양 면 중에서 낮은 조도와 높은 광택도를 가지는 쪽으로 압축 응력이 걸리고, 압축 응력이 걸리는 쪽으로 컬(Curl)이 발생하게 된다.

[33] 이와 함께, 리튬 이차전지용 전해동박(1)은 양 표면에 형성된 방청층(2)을 이루는 크롬의 전착량 차이에 의해서도 컬이 발생하게 된다. 즉, 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 양 면 중 크롬 전착량이 더 많은 쪽으로 압축 응력이 걸리고, 해당 면 쪽으로 컬이 발생하게 된다.

[34] 따라서, 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 컬 발생을 줄이기 위해서는 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 결정립 사이즈 및 결정구조 등과 관계가 있는 표면조도 및 광택도 뿐만 아니라 방청을 위해 동박의 양 표면에 형성되는 방청층(2)을 이루는 크롬의 전착량 까지도 고려되어야 하는 것이다.

[35] 본 발명에서는, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 양 면에서 측정되는 세 가지 물성의 차이를 모두 고려한 것으로서, 동박에 있어서 컬이 발생되는 정도를 나타내는 지표에 해당하는 컬 지표(C)를 이용하여 컬의 발생 정도를 나타낸다.

[36] 여기서, 상기 컬 지표(C)는 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 양 면 상에서 측정되는 평균 거칠기, 즉 표면조도의 차이, 방청을 위해 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 양 면 상에 형성된 방청층(2)을 이루는 크롬(Cr)의 전착량 차이, 그리고 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 양 면 상에서 측정되는 광택도의 차이를 변수로 하는 지표에 해당한다.

[37] 상기 컬 지표(C)는 다음과 같이 정의된다:

[38] $C=1.21\Delta R+1.12\Delta Cr+0.01\Delta G$ (단, ΔR은 제1 면(1a) 및 제2 면(1b)에서 측정된 표면조도 차이의 절대값, ΔCr은 제1 면(1a) 및 제2 면(1b) 각각에 형성된 방청층(2)을 이루는 크롬의 전착량 차이의 절대값, ΔG는 제1 면(1a) 및 제2 면(1b)에서 측정된 광택도 차이의 절대값에 해당한다.)

[39] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 컬(curl) 발생을 최소화 하기 위해 컬 특성을 나타내는 상기 컬 지표(C) 값이 0 이상 4.0 이하로 제한된다.

[40] 상기 컬 지표(C) 값이 4.0을 초과하는 경우, 이차전지의 음극 집전체로 이용하기 위해 제한되어야 하는 수치보다 더 큰 수치의 컬이 발생됨으로써 동박을 리튬 이차전지의 음극 집전체로 적용하기 어렵게 된다.

[41] 상기 컬 지표(C) 식을 구성하는 세 가지 파라미터들은 각각 그 단위가 다르지만, 표면조도 차이(ΔR)의 경우 ㎛ 단위, 크롬 전착량 차이(ΔCr)의 경우 mg/m^2 단위, 그리고 광택도 차이(ΔG) 의 경우 GU(Glossy Unit) 단위를 기준으로 하여 계산한 후 단위는 제외하고 수치끼리 더함으로써 컬 지표(C) 값을 얻는다.

[42] 한편, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 원하는 컬 특성을 얻기 위해, 컬 지표(C) 값이 일정 범위 내로 제한될 수 있으며, 바람직하게는, 컬 지표(C)를 구성하는 각각의 파라미터(ΔR, ΔCr, ΔG) 역시 일정 범위 내로 제한될 수 있다.

[43] 먼저, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 양 면(제1면 및 제2면) 상에서 측정된 표면조도 차이의 절대값인 ΔR이 0 이상 2.0㎛ 이하가 되는 것이 바람직하다. 상기 ΔR이 2.0㎛를 초과하는 경우 동박의 양 면 중 조도가 더 낮게 나타나는 면 쪽으로 기준치를 초과하는 수준의 컬이 발생되어 제품화가 곤란하게 된다.

[44] 다음으로, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 양 면(제1면 및 제2면) 상에 형성된 방청층(2)을 이루는 크롬의 전착량 차이의 절대값인 ΔCr이 0 이상 3.5mg/m^2 이하가 되는 것이 바람직하다. 상기 ΔCr이 3.5mg/m^2 를 초과하는 경우 동박의 양 면 중 전착량이 더 많은 면 쪽으로 기준치를 초과하는 수준의 컬이 발생되어 제품화가 곤란하게 된다.

[45] 마지막으로, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 양 면(제1면 및 제2면) 상에서 측정된 광택도 차이의 절댓값인 ΔG가 0 이상 350GU 이하가 되는 것이 바람직하다. 상기 ΔG가 350GU 를 초과하는 경우 전해동박의 양 면 중 더 높은 광택도를 나타내는 면 쪽으로 기준치를 초과하는 수준의 컬이 발생되어 제품화가 곤란하게 된다.

[46] 한편, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 제1면 및 제2면에서 각각 측정된 조도(즉, 양 면 조도)가 Rz(십점 평균거칠기) 기준으로 대략 0.2㎛ 내지 2.5㎛ 인 것이 바람직하다.

[47] 상기 양 면 조도가 0.2㎛ 미만인 경우에는 전해동박과 활물질 간의 밀착성이 저하되는 문제점이 있으며, 이처럼 전해동박과 활물질 간의 밀착성 저하가 발생되면 리튬 이차전지의 사용 과정에서 활물질 탈리 현상이 발생될 위험이 커지게 된다.

[48] 반대로, 상기 양 면 조도가 2.5㎛를 초과하는 경우에는 높은 조도로 인해 전해동박의 표면(1a)에 활물질의 균일한 코팅이 이루어질 수 없어 밀착력이 저하될 수 있으며, 이처럼 활물질의 균일한 코팅이 이루어지지 않는 경우에는 제조된 리튬 이차전지의 방전용량 유지율이 저하될 수 있다.

[49] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 제1면 및 제2면 각각에서 측정된 광택도(즉, 양 면 광택도)가 대략 10GU 이상 450GU 이하가 되는 것이 바람직하다.

[50] 상기 양 면 광택도가 10GU 미만이거나 450GU 를 초과하는 경우 전지 제조 공정에 있어서 양 면 음극재 패턴 코팅 시에 동박 센싱에 에러를 발생시킬 수 있다.

[51] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박은, 제1면 및 제2면에 도금되는 방청층(2)의 Cr 전착량이 1.0mg/m^2 이상 4.5mg/m^2 이하가 되는 것이 바람직하다.

[52] 상기 양 면의 Cr 전착량이 1.0mg/m^2 미만이 되는 경우 대기중의 공기로 인해 전해동박이 쉽게 산화되어 이차전지용 동박으로 사용할 수 없고, 4.5mg/m^2 를 초과하는 경우에는 전해동박과 음극 활물질간의 밀착력이 저하된다.

[53] **<실시예 및 비교예>**

[54] 이하에서, 본 발명의 특성을 만족하는 실시예와 이에 비교되는 비교예의 전해동박을 제조하고, 이 실시예 및 비교예의 전해동박간의 물성을 비교하는 것에 의해 본 발명의 특징을 보다 명확히 살펴보기로 한다.

[55] 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박은, 전해조 내에 회전드럼 및 드럼에 대해 소정의 간격을 갖고 위치하는 양극판을 포함하는 구조의 제박기를 이용하여 제조된다.

[56] 본 발명의 실시예에 해당하는 전해동박은 50 ~ 100g/L의 동, 50 ~ 150g/L의 황산을 포함하는 황산동내에 2~16mg/L의 젤라틴과 2~16mg/L의 HEC로 이루어지는 첨가제를 첨가한 전해액에 대략 10ASD 내지 80ASD의 전류밀도의 전류를 인가하는 것에 의해 상기 제박기의 드럼 상에 동박을 전착시킴으로써 제조될 수 있다.

[57] 또한, 인가되는 전류에 기울기를 주어 초기 도금의 전류밀도와 말기 도금의 전류밀도에 차이를 줌으로써 동박 양 면의 광택도 및 조도 차이를 최소화 할 수 있다. 즉, 초기 도금의 전류밀도는 말기 도금의 전류밀도에 비해 대략 1.5배 이상 높게 설정되는 것이 바람직하다. 여기서, 초기 도금의 전류 밀도라 함은 제박 공정시 구리 도금의 핵이 생성되는 시간인 2~5초간에 인가되는 전류 밀도를 의미하고, 말기 도금의 전류밀도라 함은 초기 도금의 전류밀도를 제외한 도금 시점의 전류 밀도를 의미한다. 또한, 초기 도금의 전류밀도가 말기 도금의 전류밀도에 비해 1.5배 크도록 불연속적인 제어가 이루어진다. 즉, 초기 도금의 전류밀도로 전류 제어가 이루어지다가 말기 도금 시점에 도달하면 전류밀도가 1.5배 이하로 불연속적으로 뚝 떨어지도록 전류 제어가 이루어진다.

[58] 아울러, 상기 원박 제조공정을 통해 제조된 전처리 전해동박(즉, 원박)을 Cr의 농도가 0.5~1.5g/L이고, 첨가제(예를 들어, 2-디옥시리보스 등)의 농도가 1.2g/L인 방청액에 액온 20℃ ~ 35℃에서 0.5초 내지 2초 동안 침지시켜 전처리 전해동박의 양 면 상에 크롬 방청액을 도포하는 것에 의해 도 2의 방청층(2)을 형성한다. 이때, Cr의 농도와 첨가제(예를 들어, 2-디옥시리보스 등)의 농도 및/또는 원박의 양면 표면조도 및 표면형상을 적절히 조절하는 것에 의해 방청층(2)의 크롬 전착량의 차이를 최소화 할 수 있다.

[59] 반면에 비교예에 따른 전해동박은 50 ~ 100g/L의 동, 50 ~ 150g/L의 황산을 포함하는 황산동내에 젤라틴과 HEC의 농도를 아래 [표 1]과 같이 실시예와 달리하고, 전해액에 인가되는 전류의 전류밀도를 10ASD 내지 80ASD 범위로 하되, 아래 [표 1]과 같이 초기 도금의 전류밀도와 말기 도금의 전류밀도의 차이가 1.5배 미만이 되도록 조절하여 제박기의 드럼 상에 동박을 전착시켰다.

[60] 아울러, 상기 원박 제조공정을 통해 제조된 비교예에 따른 전처리 전해동박(즉, 원박)을 아래 [표 1]과 같은 방청액에 침지시켜 전처리 전해동박의 양 면 상에 크롬 방청액을 도포하는 것에 의해 방청층을 형성하였다.

[61] 이러한 실시예 및 비교예에 따른 전해동박을 제박하기 위한 구체적인 전해액의

조성과 전해 조건 및 방청층 형성조건은 다음과 같다.

[62] (1) 전해액 조성 및 전해조건

[63] 구리 : 75g/L

[64] 황산 : 100g/L

[65] 전해액 온도 : 55℃

[66] 초기 도금의 전류밀도 및 말기 도금의 전류밀도 : 아래 [표 1]참조

[67] 첨가제(젤라틴 및 HEC) 농도 : 아래 [표 1]참조

[68] (2) 방청층 형성조건

[69] 방청액의 Cr 농도 : 1.0g/L

[70] 방청액의 첨가제(2-디옥시리보스) 농도 : 아래 [표 1]참조

[71] 액온 : 20℃ ~ 35℃

[72] 침지 시간 : 0.5초 내지 2초

[73] [표1]

구분	첨가제(젤라틴)[mg/L]	첨가제(HEC)[mg/L]	초기 도금의 전류밀도[ASD]	말기 도금의 전류밀도[ASD]	Cr[g/L]	2-디옥시리보스[g/L]
실시예 1	2.1	2.3	75	40	1.0	1.2
실시예 2	2.2	15.9	75	40	1.0	1.2
실시예 3	7.5	2.2	65	40	1.0	1.2
실시예 4	7.8	15.8	65	40	1.0	1.2
실시예 5	15.8	2.3	80	40	1.0	1.2
실시예 6	15.8	15.8	80	40	1.0	1.2
실시예 7	3.7	4.9	70	40	1.0	1.2
비교예 1	**1.9**	7.6	75	40	1.0	1.2
비교예 2	**16.5**	7.4	75	40	1.0	1.2
비교예 3	7.5	**1.8**	80	40	1.0	1.2
비교예 4	7.4	**16.8**	80	40	1.0	1.2
비교예 5	7.5	7.6	**55**	40	1.0	1.2
비교예 6	7.5	7.6	**45**	40	1.0	1.2
비교예 7	2.1	2.3	65	40	1.0	**0**
비교예 8	2.1	2.3	80	40	1.0	**0**

[74] 다음은, 아래 [표 2]를 참조하여 상기 실시예 및 비교예의 전해동박이 갖는 컬

지표(C) 값에 따른 컬 발생 수준을 살펴보기로 한다.

[75] **표면 조도 측정**

[76] 전해동박의 표면 조도를 측정하기 위해 표면 거칠기 측정장치(Kosaka Laboratory Ltd.에 의해서 제조된 SE1700)가 사용되었다.

[77] **크롬 전착량 분석**

[78] 크롬 전착량은 실시예 및 비교예의 전해동박 샘플을 농도 20 질량%의 질산으로 용해 하여 VARIAN사 제조의 원자 흡광 분광 광도계 (형식: AA240FS)를 사용하여 원자 흡광법에 의해 정량 분석을 실시함으로써 측정하였다.

[79] **광택도 측정**

[80] JIS Z8741 에 준거한 닛폰 전색 공업 주식회사 제조 광택도계 핸디 글로스 미터 PG－1 을 사용하여, 입사각 60 도로 측정하였다.

[81] **컬 측정법**

[82] 도 3에 나타난 사진과 같이, 실시예 및 비교예의 전해동박의 양 면 중 상대적으로 광택도가 낮게 나타나는 매트면(matte surface)을 8cm×8cm 사이즈의 십자 형태로 절개한 후, 도 4에 나타난 사진과 같이, 컬 발생에 따라 뾰족하게 올라온 4개 부분의 높이를 자로 측정한다. 이때, 측정된 값의 산술 평균값이 해당 동박의 컬 값에 해당하는 것이다.

[83] [표2]

	두께[㎛]	제1면Rz[㎛]	제2면Rz[㎛]	**ΔR**[㎛]	제1면광택도[G.U]	제2면광택도[G.U]	**ΔG**[G.U]	제1면Cr량[mg/㎡]	제2면Cr량[mg/㎡]	**ΔCr**[mg/㎡]	컬지표[C]	**Curl**[mm]
실시예**1**	6	2.44	0.85	1.59	45	80	35	2.1	1.9	0.2	2.50	2.3
실시예**2**	6	2.45	0.85	1.60	122	85	37	2.1	1.9	0.2	2.53	6.4
실시예**3**	6	1.76	0.85	0.91	88	42	46	2.1	1.9	0.2	1.79	6.8
실시예**4**	6	1.21	0.85	0.36	211	121	90	2.1	1.3	0.8	2.23	6.4
실시예**5**	6	1.32	0.88	0.44	177	86	91	2	2.5	0.5	2.00	4.2
실시예**6**	6	0.65	0.88	0.23	362	83	279	2	2.7	0.7	3.85	5.8
실시예**7**	6	2.01	0.78	1.23	88	87	1	2	2.9	0.9	2.51	6.5
비교예**1**	6	2.92	0.85	**2.07**	32	87	55	2.8	1.9	0.9	**4.06**	7.5
비교예**2**	6	1.21	0.85	0.36	425	73	**352**	2.1	1.9	0.9	**4.18**	7.9
비교예**3**	6	2.89	0.85	**2.04**	18	82	64	2.9	1.9	1.0	**4.23**	8.2
비교예**4**	6	0.67	0.85	0.18	467	82	**385**	1.9	2.1	0.2	**4.29**	8.3
비교예**5**	6	2.88	0.67	**2.21**	18	82	64	2.9	2.1	0.8	**4.21**	8.1
비교예**6**	6	3.02	0.67	**2.35**	11	82	71	2.8	2.1	0.7	**4.34**	8.3
비교예**7**	6	2.12	0.88	1.24	89	86	3	4.1	0.5	**3.6**	**5.56**	7.9
비교예	6	1.45	0.88	0.57	268	86	182	2.2	0.7	1.5	**4.19**	7.9

8												

[84] 상기 [표 2]을 살펴보면, 동박의 컬 지표(C)가 4 이하로 나타나는 경우(실시의 예 1 내지 7)에는 컬 발생 량이 7mm 이하로 기준치를 넘지 않으나, 컬 지표 (C)가 4를 초과하는 경우(비교의 예 1 내지 8)에는 컬 발생량이 7mm 를 초과하는 것을 알 수 있다.

[85] 실시예 1 내지 실시예 7의 경우, 동박의 컬 지표(C)가 4 이하로 나타날 뿐만 아니라, $C=1.21\Delta R+1.12\Delta Cr+0.01\Delta G$(단, ΔR은 동박의 제1 면(1a) 및 제2 면(1b)에서 측정된 조도 차이의 절대값, ΔCr은 제1 면(1a) 및 제2 면(1b) 각각에 형성된 방청층(2)을 이루는 크롬의 전착량 차이의 절대값, ΔG는 제1 면(1a) 및 제2 면(1b) 상에서 측정된 광택도 차이의 절대값)과 같이 표현되는 컬 지표(C)를 구성하는 각각의 파라미터들(ΔR, ΔCr 및 ΔG) 역시 바람직한 범위를 벗어나지 않고 있음을 알 수 있다.

[86] 즉, 실시예 1 내지 실시예 7의 경우, ΔR 은 2.0㎛ 이하, ΔCr 는 3.5mg/m^2 이하, 그리고 ΔG 는 350GU 이하로 나타나고 있음을 알 수 있다.

[87] 반면, 비교예 1 내지 비교예 7의 경우, 동박의 컬 지표(C)가 4 를 초과할 뿐만 아니라, 컬 지표(C)를 구성하는 각각의 파라미터들(ΔR, ΔCr 및 ΔG)이 바람직한 기준 범위를 벗어나고 있음을 알 수 있다. 특히, 비교예 8의 경우, 컬 지표(C)를 구성하는 각각의 파라미터들인 ΔR, ΔCr 및 ΔG의 값이 본 발명에서 규정하는 수치를 만족함에도 불구하고, 컬 지표(C)가 4를 초과함으로써 컬 발생량이 7mm를 초과하는 경우이다.

[88] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 동박은, 동박의 컬을 발생시키는 주요 인자들을 변수로 하는 컬 지표(curl indicator)가 일정 범위로 제한될 뿐만 아니라, 컬 지표를 구성하는 각각의 변수들 역시 일정 범위로 제한됨으로써 컬 발생이 최소화 될 수 있다.

[89] 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.

산업상 이용가능성

[90] 본 발명은 리튬 이차전지에 적용되는 음극 집전체 소재인 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

청구범위

[청구항 1] 리튬 이차전지용 전해동박에 있어서,
1.21ΔR+1.12ΔCr+0.01ΔG 로 정의되는 컬 지표(C) 값이 0 이상 4.0 이하이고,
상기 ΔR은 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에서 측정된 조도와 제2 면 상에서 측정된 조도 차이의 절대값에 해당하고,
상기 ΔCr은 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에 형성된 방청층을 이루는 크롬의 전착량과 제2 면 상에 형성된 방청층을 이루는 크롬의 전착량 차이의 절대값에 해당하며,
상기 ΔG는 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에서 측정된 광택도와 제2 면 상에서 측정된 광택도 차이의 절대값에 해당하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1면 및 제2면에서 측정된 표면조도는 각각 0.2㎛ 내지 2.5㎛ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1면 및 제2면상에 형성된 방청층을 이루는 크롬의 전착량은 각각 1.0mg/m^2 이상 4.5mg/m^2 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1면 및 제2면에서 측정된 광택도는 각각 10GU 내지 450GU인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 ΔR은 0 이상 2.0㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 ΔCr은 0 이상 3.5mg/m^2 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 ΔG는 0 이상 350GU 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

[청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 ΔG는 0 이상 350GU 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 ΔCr은 0 이상 3.5mg/m^2 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용

전해동박.

[청구항 10] 제5항에 있어서,
상기 ΔCr은 0 이상 3.5mg/m^2 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

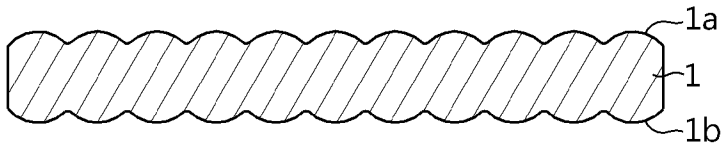
[청구항 11] 제7항에 있어서,
상기 ΔCr은 0 이상 3.5mg/m^2 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 전해동박의 두께는 4㎛ 내지 35㎛인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

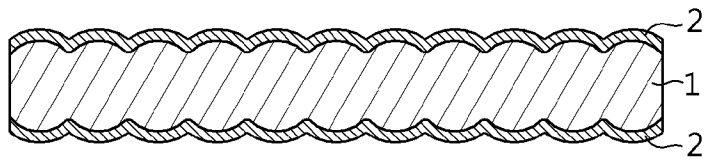
[청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 전해동박이 음극 집전체로 적용된 리튬 이차전지.

WO 2017/018655 PCT/KR2016/006007

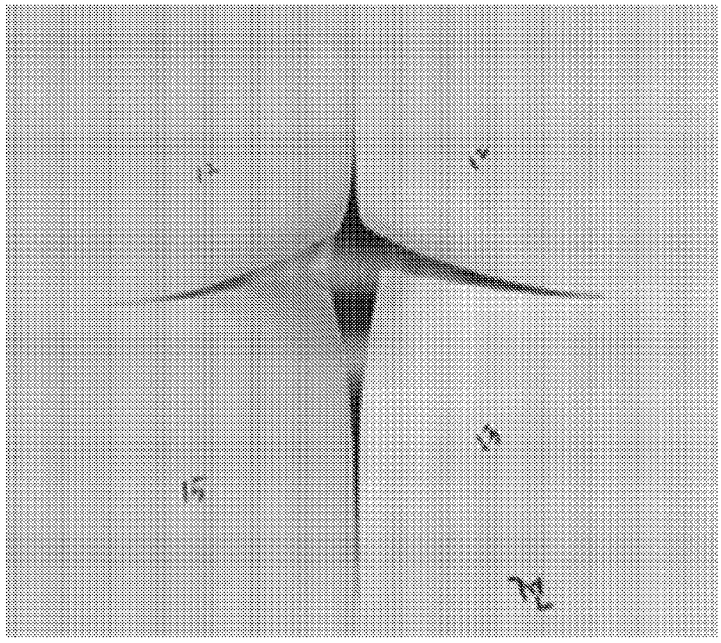
[도1]



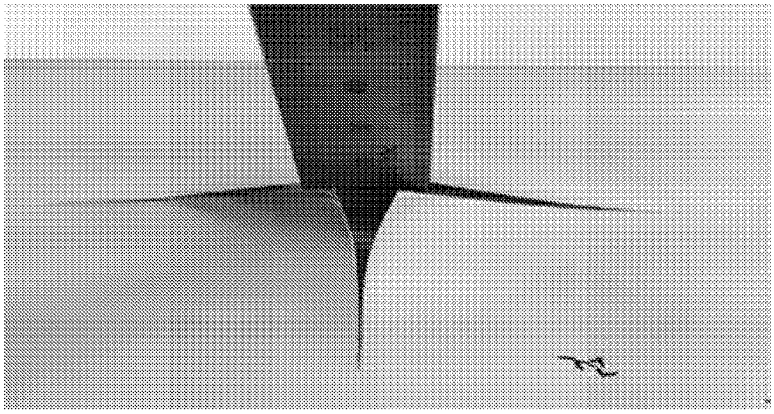
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/006007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/66(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C25D 1/04(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 4/66; B32B 15/20; C25D 7/06; H01M 4/13; C25D 1/04; C25D 1/00; H01M 10/052; H01M 2/02

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 secondary battery, electrolytic copper foil, curl indicator, illumination, chrome, anticorrosive layer, glossiness

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2007-0107803 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 07 November 2007 See paragraphs [0049], [0122]-[0125], [0137]-[0139] and [0147]; claims 1, 4, 7, 9 and 11; and table 6.	1-13
A	KR 10-2014-0090069 A (CHANG CHUN PETROCHEMICAL CORPORATION) 16 July 2014 See paragraph [0017]; claims 1 and 5; and table 2.	1-13
A	KR 10-2014-0003511 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 09 January 2014 See paragraphs [0108], [0171]-[0173] and [0307]; claim 1; and tables 2-11.	1-13
A	KR 10-2014-0041804 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 04 April 2014 See paragraphs [0063]-[0065]; claim 1; and table 4.	1-13
A	KR 10-2013-0102849 A (LS MTRON LTD.) 23 September 2013 See claims 1-4.	1-13

☐ 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
12 OCTOBER 2016 (12.10.2016)	**12 OCTOBER 2016 (12.10.2016)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/006007

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0107803 A	07/11/2007	CN 101146933 A	19/03/2008
		CN 101146933 B	24/11/2010
		CN 101851769 A	06/10/2010
		CN 101851769 B	04/07/2012
		EP 1876266 A1	09/01/2008
		JP 2007-217787 A	30/08/2007
		JP 2007-217788 A	30/08/2007
		JP 2007-217791 A	30/08/2007
		JP 3910623 B1	25/04/2007
		JP 4065004 B2	19/03/2008
		JP 4976725 B2	18/07/2012
		KR 10-0975491 B1	11/08/2010
		TW 285686 A	21/08/2007
		US 2010-0038115 A1	18/02/2010
		US 8722199 B2	13/05/2014
		WO 2006-106956 A1	12/10/2006
KR 10-2014-0090069 A	16/07/2014	CN 103911633 A	09/07/2014
		JP 2014-132106 A	17/07/2014
		JP 5696179 B2	08/04/2015
		US 2014-0193660 A1	10/07/2014
		US 9365942 B2	14/06/2016
KR 10-2014-0003511 A	09/01/2014	CN 103314474 A	18/09/2013
		EP 2654111 A1	23/10/2013
		JP 2012-151106 A	09/08/2012
		JP 5276158 B2	28/08/2013
		TW 201301641 A	01/01/2013
		TW I466367 B	21/12/2014
		US 2014-0017564 A1	16/01/2014
		WO 2012-091060 A1	05/07/2012
KR 10-2014-0041804 A	04/04/2014	CN 103649378 A	19/03/2014
		JP 5379928 B2	25/12/2013
		TW 201311940 A	16/03/2013
		TW I526578 B	21/03/2016
		US 2014-0199588 A1	17/07/2014
		WO 2013-002279 A1	03/01/2013
KR 10-2013-0102849 A	23/09/2013	KR 10-1381932 B1	31/03/2014

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2016/006007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/66(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C25D 1/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/66; B32B 15/20; C25D 7/06; H01M 4/13; C25D 1/04; C25D 1/00; H01M 10/052; H01M 2/02

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 이차전지, 전해동박, 컬 지표, 조도, 크롬, 방청층, 광택도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2007-0107803 A (미쓰이 긴조꾸 고교 가부시키가이샤) 2007.11.07 단락 [0049][0122]-[0125], [0137]-[0139] 및 [0147]; 청구항 1, 4, 7, 9 및 11; 및 표 6 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0090069 A (창춘 페트로케미칼 컴퍼니 리미티드) 2014.07.16 단락 [0017]; 청구항 1 및 5; 및 표 2 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0003511 A (후루카와 덴키 고교 가부시키가이샤) 2014.01.09 단락 [0108], [0171]-[0173] 및 [0307]; 청구항 1; 및 표 2-11 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0041804 A (후루카와 덴키 고교 가부시키가이샤) 2014.04.04 단락 [0063]-[0065]; 청구항 1; 및 표 4 참조.	1-13
A	KR 10-2013-0102849 A (엘에스엠트론 주식회사) 2013.09.23 청구항 1-4 참조.	1-13

☐ 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
2016년 10월 12일 (12.10.2016)	2016년 10월 12일 (12.10.2016)

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

심사관
조기윤
전화번호 +82-42-481-5655

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/006007

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0107803 A	2007/11/07	CN 101146933 A	2008/03/19
		CN 101146933 B	2010/11/24
		CN 101851769 A	2010/10/06
		CN 101851769 B	2012/07/04
		EP 1876266 A1	2008/01/09
		JP 2007-217787 A	2007/08/30
		JP 2007-217788 A	2007/08/30
		JP 2007-217791 A	2007/08/30
		JP 3910623 B1	2007/04/25
		JP 4065004 B2	2008/03/19
		JP 4976725 B2	2012/07/18
		KR 10-0975491 B1	2010/08/11
		TW 285686 A	2007/08/21
		US 2010-0038115 A1	2010/02/18
		US 8722199 B2	2014/05/13
		WO 2006-106956 A1	2006/10/12
KR 10-2014-0090069 A	2014/07/16	CN 103911633 A	2014/07/09
		JP 2014-132106 A	2014/07/17
		JP 5696179 B2	2015/04/08
		US 2014-0193660 A1	2014/07/10
		US 9365942 B2	2016/06/14
KR 10-2014-0003511 A	2014/01/09	CN 103314474 A	2013/09/18
		EP 2654111 A1	2013/10/23
		JP 2012-151106 A	2012/08/09
		JP 5276158 B2	2013/08/28
		TW 201301641 A	2013/01/01
		TW I466367 B	2014/12/21
		US 2014-0017564 A1	2014/01/16
		WO 2012-091060 A1	2012/07/05
KR 10-2014-0041804 A	2014/04/04	CN 103649378 A	2014/03/19
		JP 5379928 B2	2013/12/25
		TW 201311940 A	2013/03/16
		TW I526578 B	2016/03/21
		US 2014-0199588 A1	2014/07/17
		WO 2013-002279 A1	2013/01/03
KR 10-2013-0102849 A	2013/09/23	KR 10-1381932 B1	2014/03/31