(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 12 월 5 일 (05.12.2013)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2013/180434 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/583 (2010.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/004647

(22) 국제출원일: 2013 년 5 월 28 일 (28.05.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0057628 2012 년 5 월 30 일 (30.05.2012) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM. LTD.)** [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **강윤아 (KANG, Yoon Ah)**; 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원내, Daejeon (KR). **김제영 (KIM, Je Young)**; 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원내, Daejeon (KR). **김기태 (KIM, Ki Tae)**; 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원내, Daejeon (KR). **임진형 (LIM, Jin Hyong)**; 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원내, Daejeon (KR). **정훈 (JEONG, Hoon)**; 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원내, Daejeon (KR). **김기환 (KIM, Ki Hwan)**; 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 137-858 서울시 서초구 강남대로 343, 11 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, 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, 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.

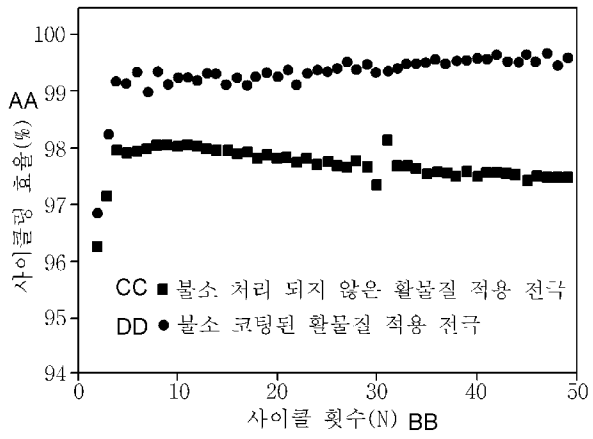
[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: NEGATIVE POLE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

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

(57) **Abstract**: The present invention relates to a negative pole active material comprising: (a) a core containing a carbon material; and (b) an organic polymer coating layer, which is on the surface of the core, comprising a polymer compound of which fluorine content is at least 50 wt.%.

(57) **요약서**: 본 발명은 (a) 탄소계 물질을 포함하는 코어; 및 (b) 상기 코어 표면에 불소 성분의 함량이 50 중량% 이상인 고분자 화합물로 이루어진 유기 고분자 코팅층을 포함하는 음극 활물질에 관한 것이다.



AA ... Cycling efficiency (%)
BB ... Number of cycles (N)
CC ... Electrode to which active material not treated with fluorine is applied
DD ... Electrode to which active material coated with fluorine is applied

WO 2013/180434 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 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 발명은 우수한 용량 특성 및 사이클 수명을 나타내는 리튬 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 최근 전자 장비의 소형화 및 경량화가 실현되고 휴대용 전자 기기의 사용이 일반화됨에 따라, 이들의 전력원으로 고에너지 밀도를 갖는 리튬 이차전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[4] 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입 및 탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기적 에너지를 생성한다.

[5] 리튬 이차전지는 유기 전해액을 사용하여 기존의 알칼리 수용액을 사용하던 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 보이는 높은 에너지 밀도를 나타낸다.

[6] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 이온이 삽입 가능한 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ $(0<x<1)$ 등과 같은 리튬 전이 금속 산화물이 주로 사용되고 있다. 또한, 리튬 이차전지의 음극 활물질로는 구조적, 전기적 성질을 유지하면서 리튬 이온을 가역적으로 받아들이거나 공급할 수 있는 물질이 사용되는데, 예를 들면 리튬 금속, 리튬 함유 금속, 또는 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 금속 리튬과 거의 유사한 천연 흑연, 하드 카본 등의 탄소계 물질이 주로 사용된다.

[7] 한편, 탄소계 음극 활물질을 단독으로 이용한 전극은 전하 용량이 360mAh/g (이론값: 372mAh/g)으로 낮기 때문에, 우수한 용량 특성을 나타내는 리튬 이차전지를 제공하는데 한계에 있었다.

[8] 이에, 탄소계 음극 활물질을 대체할 수 있는 새로운 물질로서, 리튬 (Li)과의 합금화 반응에 의해 리튬을 흡장/방출할 수 있는 실리콘 (Si), 게르마늄 (Ge), 안티몬 (Sb) 또는 티타늄 (Ti)과 같은 무기물계 활물질이 연구되고 있다. 하지만, 상기 무기물계 음극 활물질은 리튬의 삽입/탈리, 즉, 전지의 충방전시 큰 부피 변화를 야기하여 미분화 (pulverization)된 입자가 응집되는 현상이 발생한다. 그 결과, 음극 활물질이 전류 집전체로부터 전기적으로 탈리될 수 있고, 이는 긴 사이클 하에서 가역 용량의 손실을 가져올 수 있다. 이 때문에, 상기 무기물계 음극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지는 전하 용량은 높은 반면에, 사이클 수명 특성 및 용량 유지율이 낮다는 단점이 있다.

[9] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 탄소 및 실리콘계 나노 입자 복합체를 음극 활물질로 하거나, 탄소재 및 금속 또는 준금속 탄화물 (carbide) 코팅층을

포함하는 음극 활물질 (특허문헌 1 참조), 리튬-바나듐계 산화물을 포함하는 코어 표면에 무기 산화물 입자를 포함하는 코팅층을 포함하는 음극 활물질 (특허문헌 2 참조), 착염 형태의 불소계 화합물로 코팅된 음극 활물질 (특허문헌 3 참조) 및 실리콘 등의 비탄소계 물질을 포함하는 나노 튜브 상에 무정형 탄소층이 형성되어 있는 음극 활물질 (특허문헌 4 참조)이 시도된 바 있다. 그러나 이러한 음극 활물질들 역시 긴 사이클 하에서의 가역 용량의 손실이 비교적 크게 나타나 사이클 수명 특성 및 용량 유지율이 충분치 못하였다. 또한, 상기 나노 복합체에 포함된 작지 않은 함량의 탄소로 인해 용량 특성 자체도 충분치 못하였다.

[10] 이에, 고용량 및 고효율을 구현할 수 있는 리튬 이차전지를 제조할 수 있는 새로운 음극 활물질의 개발이 필요한 실정이다.

[11]

[12] <u>선행기술문헌</u>

[13] (특허문헌 1) 한국 등록특허공보 10-0666822

[14] (특허문헌 2) 한국 등록특허공보 10-0814880

[15] (특허문헌 3) 한국 등록특허공보 10-0853327

[16] (특허문헌 4) 한국 등록특허공보 10-1098518

[17]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[18] 본 발명은 음극과 전해질간 계면 안정성 및 전지의 충방전 효율과 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

[19] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 음극 활물질을 함유하는 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[20]

과제 해결 수단

[21] 구체적으로, 본 발명은

[22] (a) 탄소계 물질로 이루어진 코어; 및

[23] (b) 상기 코어 표면에 형성되는 유기 고분자 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 제공한다.

[24] 이때, 상기 유기 고분자 코팅층으로는 고분자 전체 중량 중에 불소 성분의 함량이 50중량% 이상, 구체적으로 50 내지 95중량%인 불소 함유 고분자 화합물을 포함할 수 있다.

[25] 구체적으로 상기 불소 함유 고분자 화합물은 (a) 불소 성분을 함유하는 에폭시 화합물, (b) 불소 성분을 함유하는 아크릴레이트계 화합물 및 (c) 불소 성분을 함유하는 실란계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[26] 또한, 본 발명은 (i) 양극 활물질을 포함하는 양극, (ii) 본 발명의 음극 활물질을

포함하는 음극, (iii) 분리막 및 (iv) 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[27] 상기 리튬 이차전지는 리튬 금속 이차전지, 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차전지 등일 수 있다.

[28]

발명의 효과

[29] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 이용하여 고용량 및 고효율을 구현해 내는 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[30]

도면의 간단한 설명

[31] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니다.

[32] 도 1은 본 발명의 일 실험예 1에 따른 불소 함유 고분자 코팅층으로 코팅된 음극 활물질과 불소 함유 고분자로 코팅되지 않은 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 충방전 효율을 비교한 그래프이다.

[33]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[34] 이하 본 발명의 바람직한 구현예를 상세히 설명한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 구현예에 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.

[35]

[36] 우선, 본 발명의 일 실시예에서는

[37] (a) 탄소계 물질로 이루어진 코어; 및

[38] (b) 상기 코어 표면에 형성되는 유기 고분자 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 제공한다.

[39] 상기 코어를 형성하는 탄소계 물질로는 당업계에 알려진 통상적인 탄소재를 사용할 수 있으며, 이의 비제한적인 예로는 천연흑연, 인조흑연, 섬유 (fiber)상 흑연, 비정질 카본 또는 비정질 카본이 피복된 흑연 등이 있다. 또한, 키시흑연 (Kish graphite, KG), SFG 시리즈 (SFG-6, SFG-15 등), 고방향 피롤리틱 흑연

(highly oriented pyrolyticgraphite), MPCF (Mesophase pitch based carbon fiber), MCMB 시리즈 (MCMB 2800, MCMB 2700, MCMB 2500 등) 등과 같이 탄소 원자로만 이루어져 있고, 2000℃ 이상의 온도로 열처리되어 완전히 결정화된 구조 (ordered structure)의 탄소재 등도 사용 가능하다.

[40] 이와 같이 상기 탄소계 물질을 포함하는 음극 활물질은 높은 초기 효율을 나타내며 전기전도도가 높아 충방전에 따른 사이클 수명 또한 우수하다는 장점을 가진다. 또한, 무기물계 활물질에 비해 저렴하고, 전해액과의 반응성이 보다 적은 장점을 가지고 있다. 따라서, 탄소계 음극 활물질로 전극을 구성하였을 때 전극의 안정성을 높아 리튬 이차전지의 충방전에 따른 활물질의 부피 변화로 인한 미분화 및 전기적 탈리가 감소하는 효과를 얻을 수 있다.

[41] 또한, 본 발명의 음극 활물질에 있어서, 상기 유기 고분자 코팅층은 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소로 치환된 고분자 탄화수소 화합물, 즉 불소 함유 고분자 화합물을 포함할 수 있다.

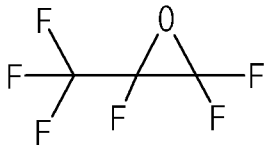
[42] 구체적으로, 상기 불소 함유 고분자 화합물은 고분자 화합물 전체 중량 중에 불소 성분의 함량이 50중량% 이상, 구체적으로 50 내지 95중량% 인 화합물로서, 만약 상기 고분자 화합물 내에 불소 성분의 함량이 50중량% 미만이면 불소 성분에 의한 전해액과의 반응 효과가 미비하다.

[43] 더욱 구체적으로, 상기 불소 함유 고분자 화합물은 (a) 불소 성분을 함유하는 에폭시 화합물, (b) 불소 성분을 함유하는 아크릴레이트계 화합물 및 (c) 불소 성분을 함유하는 실란계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[44] 더욱 구체적으로, 상기 (a) 불소 성분을 함유하는 에폭시 화합물의 예로는 하기 화학식 1로 표시되는 헥사플루오로-1,2-에폭시 프로판을 들 수 있다.

[45] [화학식 1]

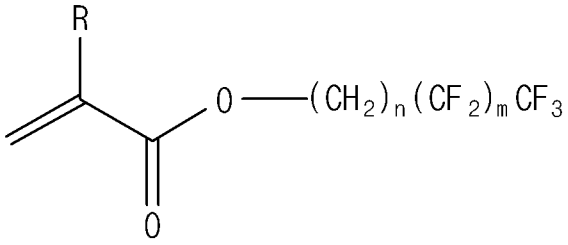
[46]



[47] 상기 (b) 불소 성분을 함유하는 아크릴레이트계 화합물의 예로 하기 화학식 2로 표시되는 아크릴레이트 화합물을 들 수 있으며, 보다 구체적인 예로 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)에틸 메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸 메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로데실)에틸 메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸 아크릴레이트를 들 수 있다.

[48] [화학식 2]

[49]



[50] 상기 식에서, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[51] n은 1 또는 2의 정수이며, m은 0 또는 1 내지 12의 정수이다.

[52] 또한, 상기 (c) 불소 성분을 함유하는 실란계 화합물의 예로 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 들 수 있으며, 보다 구체적인 예로 트리클로로(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸)실란 또는 퍼플루오로데실트리클로로실란을 들 수 있다.

[53] [화학식 3]

[54] CF_3-$(CF_2)_o$-$(CH_2)_p$-$SiCl_3$

[55] 상기 식에서, o는 1 내지 12의 정수이고, p는 1 또는 2의 정수이다.

[56] 상기 본 발명의 음극 활물질에 있어서, 상기 유기 고분자 코팅층은 단일막 또는 다층막 형태로 구성될 수 있으며, 전지의 용량 및 효율을 증대시키기 위한 범위 내에서 두께에 특별히 제한을 두지 않으나, 100㎚ 이하, 예컨대 50㎚ 내지 100㎚일 수 있다. 상기 두께가 50㎚ 이하인 경우, 유기 고분자 코팅층을 코팅함으로써 얻고자 하는 효과를 얻을 수 없고, 상기 두께가 100㎚를 초과하면 SEI (solid electrolyte interface) 막을 형성하는데 참여하는 유기 고분자의 양이 늘어나서 SEI 막이 두껍게 형성되기 때문에 전지 성능을 오히려 감소시킨다.

[57] 또한, 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질은 탄소계 물질을 포함하는 코어 표면에 당업계에서 알려진 통상적인 코팅 방법을 이용하여 유기 고분자를 코팅함으로써 제조할 수 있다.

[58] 상기 코팅 방법은 화학 기상 증착 방법 이 외에도 비제한적인 예로 용매증발법, 공침법, 침전법, 졸겔법, 흡착후 필터법 또는 스퍼터 등을 포함할 수 있다.

[59] 구체적으로, 상기 코팅 방법은 공정 압력을 0.5torr로 유지한 상태에서 니켈 와이어 (Ni/Cr 80/20)를 650℃로 가열 (heating)하고, 유기 고분자 코팅층용 소오스 가스, 예컨대 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 (hexafluoropropylene oxide; HFPO)를 50sccm 흘려주면서 HW CVD (Hot wire chemical vapor deposition; 열선 화학 기상 증착) 방법을 이용하여 탄소계 물질 (천연흑연)을 포함하는 코어 표면에 불소 함유 유기 고분자 물질, 예컨대 헥사플루오로-1,2-에폭시 프로판을 코팅한다.

[60] 이때, 상기 열에 의해 분리된 :CF_3라디칼들이 코어 표면에 용이하게 증착될 수 있도록 상기 코팅 공정을 수행하는 동안 코어 샘플 하부에 냉각수를 구비하여 냉각하는 공정을 동시에 실시한다. 또한, 상기 코어 표면에 불소 함유 유기

고분자층이 전체적으로 고르게 코팅이 될 수 있도록 천연흑연을 샘플 홀더에 적재하고, 30분 증착 후에 천연흑연을 혼합 (mixing)하여 다시 증착하는 방식으로 3회, 또는 6회 반복 증착할 수 있다.

[61] 이때, 상기 방법을 실시할 때 유기 고분자 코팅층용 소오스 가스는 15 내지 100sccm 범위, 구체적으로 50sccm에서 공급되어야 하고, 공정 압력은 1torr 이하, 구체적으로 약 0.5torr이고, 와이어 가열 온도는 550 내지 700℃, 구체적으로 약 650℃ 를 유지해야 한다. 소오스 가스 공급량 및 공정 압력이 상기 범위 미만인 경우, 박막 증착에 시간이 긴 시간이 걸리고, 와이어 가열 온도가 500℃ 이하인 경우 박막의 균일성이 떨어지게 되어 균일한 두께의 유기 고분자 코팅층을 형성할 수 없어, 전지의 전기화학적 성능이 저하된다. 또한, 소오스 가스 공급량, 와이어 가열 온도 등이 상기 범위를 초과하면 코어 표면에 결합하는 불소 성분의 결합 속도가 증가하면서 코팅층의 입자 크기가 커지기 때문에 균일한 두께의 유기 고분자 코팅층을 형성할 수 없어, 전지의 전기화학적 성능이 저하된다.

[62] 한편, SEI 막은 리튬 이온이 양극과 음극을 왕복하면서 유발되는 첫 번째 충방전 시에 음극 활물질 표면과 전해액이 반응하여 형성된다. SEI 막은 이온 터널의 역할을 수행하여 리튬 이온만 통과시켜 리튬 이온이 재차 음극 또는 다른 물질과 부반응을 하는 것을 방지한다. 즉, SEI 막이 형성되면 전해액이 추가로 분해되는 것을 억제하여 전해액 중의 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지되기 때문에 안정적인 충방전이 유지하여, 전지의 수명 특성을 개선할 수 있다.

[63] 하지만, SEI 막이 형성될 때 일정량의 리튬이 소모되기 때문에 가역성 리튬의 양이 줄어들어 결국 전지의 용량이 감소하게 된다. 특히, 리튬 공급원이 양극에 있는 현재의 이차전지 시스템에서 음극의 비가역 용량이 클 경우, 음극의 비가역을 통하여 양극 쪽에 데드볼륨 (dead volume)이 발생하게 되므로, 실제 양극에서 사용할 수 있는 용량보다 전지의 용량이 감소하는 원인이 된다.

[64] 더욱이, 종래 탄소재를 리튬 이차 전지의 음극활물질로 사용하는 이차전지는 만충전 상태에서 고온 저장 시 시간이 경과함 따라 SEI 막의 내구성이 서서히 저하하면서 음극이 노출되고, 이렇게 노출된 음극의 표면이 주위의 전해액과 반응하여 부반응을 지속적으로 일으키면서 CO, CO_2,CH_4등의 가스들이 발생하기 때문에 전지 내압의 상승을 초래할 뿐만 아니라, 전해액과의 부반응에 의한 낮은 충전 용량 및 초기 충방전 싸이클에서의 비가역 용량 발생에 의한 사이클 수명 감소 등의 문제가 발생한다.

[65] 이에 반하여, 본 발명에서는 탄소계 물질을 포함하는 코어 표면에 리튬과의 반응성이 최소화된 안정한 불소 함유 유기 고분자 코팅층을 형성함으로써, 초기 충방전시에 리튬 이온과 불소의 반응에 의해 SEI 막을 보다 용이하게 형성하여 전해액에 대한 부반응이 감소된 음극 활물질을 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 전지의 충방전 과정 동안에 음극 표면의 SEI 막 형성에 소요되는 가역성 리튬의 양을 최소화시킴으로써, 전지 충방전 사이클에 따른 가역 효율 및 수명 특성을 향상시켜 전지의 고용량 및 고효율을 구현할 수 있다.

[66] 실제로, 본 발명의 탄소-불소 결합 코팅층이 형성된 음극 활물질을 이용하는 이차전지의 충방전 효율을 확인한 결과, 본 발명의 이차전지가 약 89% 이상의 초기 충방전 효율을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[67] 또한, 불소 함유 유기 고분자 코팅층으로 표면 처리된 탄소재는 기존 탄소 보다 극성 (polarity)의 성질을 더 많이 가지게 되므로, 극성 용매로 이루어진 카보네이트 계열 전해액을 사용할 때보다 우수한 젖음성 (wetting) 효과를 나타낼 수 있으며, 이를 통해 리튬 이동이 빠르게 이루어져 전지의 속도 특성 역시 향상될 수 있다.

[68]

[69] 또한, 본 발명은 (i) 양극 활물질을 포함하는 양극, (ii) 본 발명의 음극 활물질을 포함하는 음극, (iii) 분리막 및 (iv) 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[70] 상기 리튬 이차전지는 리튬 금속 이차전지, 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차전지 등일 수 있다.

[71] 상기 (i) 양극은 양극 활물질, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 조성물을 제조한 후, 이를 알루미늄 집전체에 직접 코팅하거나 또는 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 양극 활물질 필름을 알루미늄 집전체에 라미네이션하여 제조할 수 있다.

[72] 이때, 상기 양극 활물질로는 리튬을 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 재료가 사용될 수 있으며, 구체적으로 금속 산화물, 리튬 복합 금속 산화물, 리튬 복합 금속 황화물 및 리튬 복합 금속 질화물 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ 또는 $LiMn_2O_4$ 등의 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철 산화물 또는 이들의 조합에 의하여 형성되는 복합산화물 등과 같은 리튬 흡착 물질 (lithium intercalation material) 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[73] 상기 (ii) 음극은 집전체 상에 본 발명의 음극 활물질을 직접 코팅 및 건조하여 제조하거나, 또는 상기 양극과 마찬가지로 본 발명의 음극 활물질과 결합제 및 용매를 포함하는 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 집전체 상에 라미네이션하여 제조할 수 있다.

[74] 이때 결합제로는 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[75] 상기 음극 및 양극을 제조하기 위한 집전체용 금속 재료로는 전도성이 높은 금속으로서, 상기 재료의 페이스트에 용이하게 접착될 수 있는 금속이라면 사용상 제한이 없다. 예컨대, 양극 전류 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등을 들 수 있으며, 음극 전류 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등을 들 수 있다.

[76] 상기 음극 활물질 조성물 및 양극 활물질 조성물은 선택적으로 도전제, 바인더 및/또는 분산매 등을 소량 첨가할 수 있다. 상기 도전재로는 구성된 전지 내에서 화학 변화를 일으키지 않는 전자 전도성 재료이면 무엇이든지 사용 가능하다. 예를 들면 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 파네스블랙, 서멀블랙 등의 카본 블랙, 천연흑연, 인조흑연, 금속 분말을 사용한다. 상기 바인더로는 열가소성 수지, 열경화성 수지 중 어느 하나를 사용하더라도 좋으며, 이들을 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서는 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)이 바람직하다. 또한, 분산매로는 이소프로필 알콜, N-메틸피롤리돈 (NMP), 아세톤 등이 사용 가능하다. 상기 도전재, 결합제, 바인더 및 용매 등의 함량은 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용하는 수준으로 사용될 수 있다.

[77] 상기 (iii) 분리막으로는 리튬 이차 전지에서 양극 및 음극의 내부 단락을 차단하고 전해액을 함침하는 역할을 할 수 있는 것이라면 모두 사용 가능한데, 구체적인 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀계 다공성 분리막, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있고, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수도 있다.

[78] 상기 (iv) 리튬 이차 전지에 충전되는 전해질로는 비수성 전해질 또는 공지된 고체 전해질 등을 사용할 수 있으며, 리튬염이 용해된 것을 사용할 수 있다.

[79] 상기 비수성 전해질의 용매로는 본 발명에서 사용될 수 있는 전해액은 에틸렌카보네이트, 디에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 쇄상 카보네이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤 등의 에스테르류, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라하이드로퓨란 등의 에테르류, 아세토니트릴 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이들을 단독으로 또는 복수 조합하여 사용할 수 있다. 특히 환상 카보네이트와 쇄상 카보네이트와의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 또는 폴리에틸렌옥시드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI, Li_3N등의 무기 고체 전해질도 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[80] 상기 리튬염으로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, LiCl 및 LiI로 이루어진 군에서 선택된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[81] 본 발명의 리튬 이차전지를 제조하는 방법은 당업계에 알려진 통상적인 방법을 사용할 수 있으며, 일 실시예를 들면 상기 양극, 음극 사이에 분리막을 개재(介在)하여 조립한 후 비수전해액을 주입하여 제조된다.

[82] 상기의 방법으로 제작된 리튬 이차전지의 외형은 제한이 없으나, 캔으로 된 원통형, 각형 또는 파우치 (pouch)형인 것이 바람직하다.

[83]

발명의 실시를 위한 형태

[84] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[85]

[86] **[실시예]**

[87] 실시예 1. 음극 활물질(1) 제조

[88] 공정 압력을 0.5torr로 유지한 상태에서 니켈 와이어 (wire)(Ni/Cr 80/20)를 650℃로 가열하면서 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 (HFPO)를 50sccm 흘려주면서 HW CVD 방법으로 탄소계 물질 (천연흑연)로 이루어진 코어 표면에 헥사플루오로-1,2-에폭시 프로판(50㎚)이 코팅된 음극 활물질(1)을 형성하였다. 이때, 증착 공정을 수행하는 동안 시에 코어 샘플 하부는 냉각수를 이용하여 냉각하였다.

[89]

[90] 실시예 2. 음극 활물질(2) 제조

[91] 상기 헥사플루오로-1,2-에폭시 프로판 대신 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 실시하여 음극 활물질 (2)을 제조하였다.

[92]

[93] 실시예 3. 음극 활물질(3) 제조

[94] 헥사플루오로-1,2-에폭시 프로판 대신 2-(퍼플루오로헥실)에틸 메타크릴레이트를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 실시하여 음극 활물질 (3)을 제조하였다.

[95]

[96] 실시예 4: 음극 (1) 제조

[97] 폴리비닐리덴플루오라이드 바인더가 용해되어 있는 N-메틸-2-피롤리돈 용액에, 실시예 1에서 제조된 음극 활물질과 카본블랙 도전재를 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 (1) 슬러리를 닥터 블레이드법에 의해 두께 12㎛ 구리 집전체에 도포하고 진공 분위기 하의 120℃에서, 10시간

건조하여 N-메틸-2-피롤리돈을 휘발시켰다. 이후 얻어진 생성물을 압연하여 본 발명의 음극(1)을 제조하였다.

[98]

[99] 실시예 5: 음극 (2) 제조

[100] 실시예 1의 음극 활물질 대신 실시예 2의 음극 활물질(2)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법을 실시하여 본 발명의 음극(2)을 제조하였다.

[101]

[102] 실시예 6: 음극 (3) 제조

[103] 실시예 1의 음극 활물질 대신 실시예 3의 음극 활물질(3)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법을 실시하여 본 발명의 음극(3)을 제조하였다.

[104]

[105] 실시예 7: 이차전지 (1) 제조

[106] 리튬 코발트 옥사이드 ($LiCoO_2$)양극 활물질과 카본블랙의 도전재를 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 폴리비닐리덴플루오라이드 바인더를 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 용해하여 바인더 용액을 제조하고, 이 바인더 용액에 상기 혼합물을 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 양극 활물질 슬러리를 닥터 블레이드법에 의해 두께 20㎛ 알루미늄박에 도포하고 진공 분위기하의 120℃에서, 10시간 건조시켜 N-메틸-2-피롤리돈을 휘발시켰다. 이후 얻어진 생성물을 압연하여 양극을 제조했다.

[107] 제조된 양극과 상기 실시예 4의 음극(1) 및 전해질로서 1M의 $LiPF_6$ /에틸렌카보네이트(EC): 에틸메틸카보네이트 (EMC) (부피비 1:1)을 이용하여 통상이 방법으로 리튬 이차전지 (1)를 제조하였다.

[108]

[109] 실시예 8: 이차전지 (2) 제조

[110] 실시예 4의 음극 대신 실시예 5의 음극(2)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법을 실시하여 본 발명의 이차전지(2)를 제조하였다.

[111]

[112] 실시예 9: 이차전지 (3) 제조

[113] 실시예 4의 음극 대신 실시예 6의 음극(3)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법을 실시하여 본 발명의 이차전지(3)를 제조하였다.

[114]

[115] 비교예 1.

[116] 코발트 아세테이트($Co(CH_3COO)_2 H_2O$)를 증류수에 녹여 코발트 아세테이트 수용액을 만든 후, 이 용액을 탄소재인 인조흑연 A(인조흑연 계열)에 탄소재 대비 코발트 중량비(Co/C)의 4중량% 양으로 첨가하였다. 이후 교반하면서 용매를 증발시켰으며, 용매를 완전히 제거한 후 얻어진 탄소재 분말을 진공

오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 분말을 아르곤이 채워진 전기 반응로에서 2시간 동안 800℃에서 표면 처리하여 코발트 탄화물로 코팅된 탄소재를 수득하였다. 이러한 방법에 얻어진 탄소재 음극활물질을 이용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 4 및 7과 동일한 방법을 수행하여 음극 및 이차전지를 제조하였다.

[117]

[118] **[실험예]**

[119] 실험예 1. 리튬 이차전지의 성능 평가

[120] 본 발명의 실시예 7에서 제조된 이차전지 (1)와 비교예 1에서 제조된 이차전지의 성능 평가를 하기와 같이 수행하였다.

[121] 각 전지들을 2.0 내지 0.005V(vs. Li/Li+)의 충방전 영역에서 충방전 효율을 측정하였다. 이때 전류 밀도는 0.1C 이며, 초기 충방전 효율(%)은 첫 번째 방전 용량 대비 첫 번째 충전 용량을 백분율화한 것이다. 초기 충방전 효율을 확인한 결과, 불소 함유 코팅층이 형성된 탄소재를 사용한 실시예 7의 리튬 이차전지는 유기 고분자로 코팅되어 있지 않은 탄소 음극 활물질을 사용한 비교예 1의 리튬 이차전지에 비하여 약 1 내지 3%의 충방전 효율 증대를 보여주었다 (도 1 참조).

[122]

[123] 이러한 결과에 의해, 본 발명의 불소 함유 유기 고분자 코팅층으로 코팅된 음극 활물질을 이용하는 이차전지의 경우, 종래 음극 활물질로 사용하는 이차전지에 반하여 음극의 초기 비가역 용량을 감소시켜 전지의 충방전 효율을 유의적으로 증가시킴을 확인할 수 있었으며, 또한 비활성/고온처리를 통한 본 발명의 표면 개질법이 탁월한 음극 특성 강화를 일으킨다는 것을 알 수 있었다.

[124]

청구범위

[청구항 1] (a) 탄소계 물질을 포함하는 코어; 및
(b) 상기 코어 표면에 형성되는 유기 고분자 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

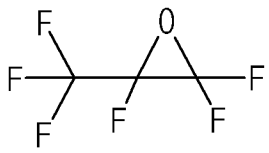
[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 탄소계 물질은 천연흑연, 인조흑연, 섬유상 흑연, 비정질 카본 및 비정질 카본이 피복된 흑연으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 유기 고분자 코팅층은 불소 성분의 함량이 50중량% 이상인 고분자 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

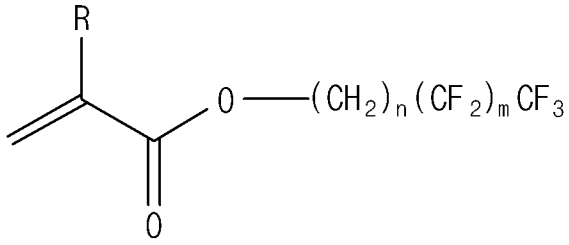
[청구항 4] 청구항 3에 있어서,
상기 유기 고분자 코팅층은 불소 성분의 함량이 50 내지 95중량%인 고분자 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

[청구항 5] 청구항 3에 있어서,
상기 고분자 화합물은 (a) 불소 성분을 함유하는 에폭시 화합물, (b) 불소 성분을 함유하는 아크릴레이트계 화합물 및 (c) 불소 성분을 함유하는 실란계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

[청구항 6] 청구항 5에 있어서,
상기 (a) 불소 성분을 함유하는 에폭시 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질:
[화학식 1]



[청구항 7] 청구항 5에 있어서,
상기 (b) 불소 성분을 함유하는 아크릴레이트계 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질:
[화학식 2]



(상기 식에서, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,
n은 1 또는 2의 정수이며, m은 0 또는 1 내지 12의 정수이다.).

[청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 (b) 불소 성분을 함유하는 아크릴레이트계 화합물은
2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)에틸
메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸 메타크릴레이트,
2-(퍼플루오로데실)에틸 메타크릴레이트 및
2-(퍼플루오로옥틸)에틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터
선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

[청구항 9] 청구항 5에 있어서,
상기 (c) 불소 성분을 함유하는 실란계 화합물은 하기 화학식
3으로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극
활물질:
[화학식 3]
CF_3-$(CF_2)_o$-$(CH_2)_p$-$SiCl_3$
(상기 식에서, o는 1 내지 12의 정수이고, p는 1 또는 2의 정수이다).

[청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 (c) 불소 성분을 함유하는 실란계 화합물은 트리클로로(1H,
1H, 2H, 2H-퍼플루오로옥틸)실란 또는
퍼플루오로데실트리클로로실란인 것을 특징으로 하는 음극
활물질.

[청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 유기 고분자 코팅층은 단일막 또는 다층막으로 이루어진
것을 특징으로 하는 음극 활물질.

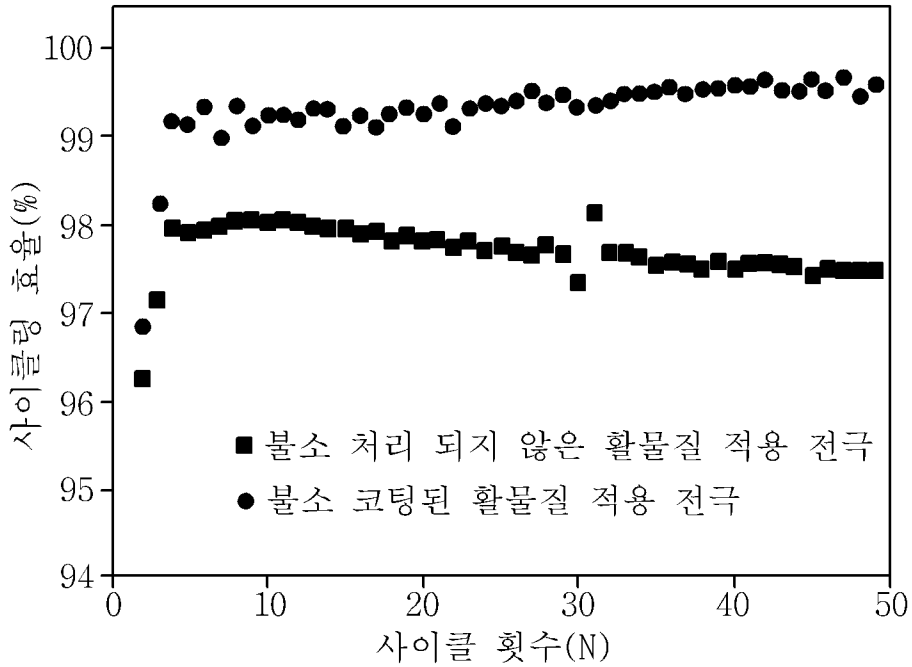
[청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 유기 고분자 코팅층의 두께는 50㎚ 내지 100㎚인 것을
특징으로 하는 음극 활물질.

[청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 유기 고분자 코팅층은 화학 기상 증착 방법, 용매증발법,
공침법, 침전법, 졸겔법, 흡착후 필터법 또는 스퍼터 방법에 의해
형성되는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

[청구항 14] (i) 양극 활물질을 포함하는 양극,
(ii) 청구항 1에 기재된 음극 활물질을 포함하는 음극,
(iii) 분리막, 및
(iv) 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 15] 청구항 14에 있어서,
상기 (ii) 음극은 집전체 상에 음극 활물질을 코팅 및 건조하여 제조하거나, 또는 음극 활물질과 바인더를 포함하는 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 집전체 상에 라미네이션하여 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[Fig. 1]


100
99
98
97
96
95
94
사이클링 효율(%)
0
10
20
30
40
50
사이클 횟수(N)
불소 처리 되지 않은 활물질 적용 전극
불소 코팅된 활물질 적용 전극

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/004647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/60(2006.01)i, H01M 4/133(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 4/583; H01M 10/058; H01M 10/0525; H01M 4/04; B82Y 30/00; H01M 4/58; H01M 4/70; H01M 4/60; H01M 4/133

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: carbon, graphite, carbon, anode material, fluorine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0646546 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 23 November 2006 See abstract and claims 1, 3.	1,2,11-15
A		3-10
X	KR 10-0327488 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 13 March 2002 See abstract and claims 1-10.	1,2,11-15
X	KR 10-1120437 B1 (LG CHEM. LTD.) 13 March 2012 See abstract and claims 1-11.	1,2,11-15
X	KR 10-0759556 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 18 September 2007 See abstract and claims 1-18.	1,2,11-15

☐ 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
05 SEPTEMBER 2013 (05.09.2013)	**06 SEPTEMBER 2013 (06.09.2013)**

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. 82-42-472-7140	Telephone No.

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

International application No.
PCT/KR2013/004647

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0646546 B1	23/11/2006	NONE	
KR 10-0327488 B1	13/03/2002	NONE	
KR 10-1120437 B1	13/03/2012	NONE	
KR 10-0759556 B1	18/09/2007	CN 101165948 A0	23/04/2008
		CN 101165948 B	20/04/2011
		JP 04861120 B2	25/01/2012
		JP 2007-115687 A	10/05/2007
		US 2007-0087268 A1	19/04/2007
		US 2010-0258761 A1	14/10/2010
		US 7767346 B2	03/08/2010

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/004647

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/60(2006.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/583; H01M 10/058; H01M 10/0525; H01M 4/04; B82Y 30/00; H01M 4/58; H01M 4/70; H01M 4/60; H01M 4/133

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: 탄소, 흑연, 카본, 음극활물질, 불소

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0646546 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2006.11.23 요약 및 청구항 1, 3 참조.	1,2,11-15
A		3-10
X	KR 10-0327488 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2002.03.13 요약 및 청구항 1-10 참조.	1,2,11-15
X	KR 10-1120437 B1 (주식회사 엘지화학) 2012.03.13 요약 및 청구항 1-11 참조.	1,2,11-15
X	KR 10-0759556 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2007.09.18 요약 및 청구항 1-18 참조.	1,2,11-15

☐ 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
2013년 09월 05일 (05.09.2013)	2013년 09월 06일 (06.09.2013)

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

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/004647

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0646546 B1	2006/11/23	없음	
KR 10-0327488 B1	2002/03/13	없음	
KR 10-1120437 B1	2012/03/13	없음	
KR 10-0759556 B1	2007/09/18	CN 101165948 A0	2008/04/23
		CN 101165948 B	2011/04/20
		JP 04861120 B2	2012/01/25
		JP 2007-115687 A	2007/05/10
		US 2007-0087268 A1	2007/04/19
		US 2010-0258761 A1	2010/10/14
		US 7767346 B2	2010/08/03