

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 9월 24일 (24.09.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/141997 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/002469
- (22) 국제출원일: 2015년 3월 13일 (13.03.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0031349 2014년 3월 18일 (18.03.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR). 서울대학교산학협력단 (RESEARCH AFFAIRS OF SNU&SNU R&DB FOUNDATION)
[KR/KR]; 151-742 서울시 관악구 관악로 1 서울대학교 행정관 60동 5층, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 하회진 (HAH, Hoe Jin); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김경호 (KIM, Kyoung Ho); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김일홍 (KIM, Il Hong); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김제영 (KIM, Je Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 강기석 (KANG, Kisuk); 305-

738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍지현 (HONG, Jihyun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 손창규 (SOHN, Chang Kyu); 135-910 서울시 강남구 테헤란로 147 1403 호, Seoul (KR).

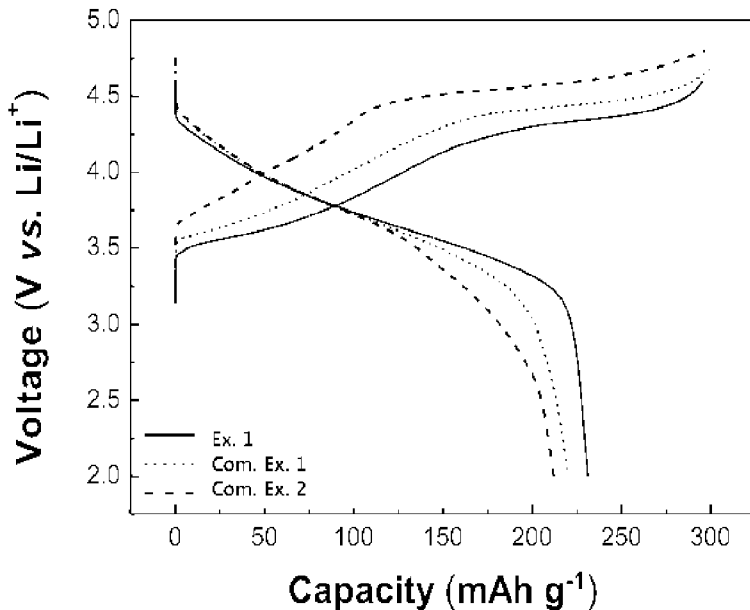
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,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

[다음 쪽 계속]

- (54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME
- (54) 발명의 명칭 : 양극 활물질과 이를 포함하는 리튬 이차전지

[Fig. 2]



(57) Abstract: The present invention provides a positive electrode active material having one or more compounds selected from Chemical Formula 1, and a lithium secondary battery comprising the same, that exhibits excellent stability and that can improve lifespan and rate properties. $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_y\text{M}'_{(1-x-y)}]\text{O}_{2-z}\text{A}_z$ (1) Where M is one or more selected from the group consisting of Ru, Mo, Nb, Te, Re, Ir, Pt, Cr, S, W, Os, and Po; M' is one or more selected from the group consisting of Ni, Ti, Co, Al, Mn, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn and the second period transition metals; A is a -1 or -2 charged negative ion; and $0 < x < 0.3$, $0.2 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z < 0.5$ and $0.2 < x+y < 0.8$.

(57) 요약서: 본 발명은 하기 화학식 1에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하여 우수한 안전성을 나타내면서도 수명 특성 및 레이트 특성을 향상시킬 수 있다. $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_y\text{M}'_{(1-x-y)}]\text{O}_{2-z}\text{A}_z$ (1) 상기 식에서, M은 Ru, Mo, Nb, Te, Re, Ir, Pt, Cr, S, W, Os, 및 Po으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고; M'은 Ni, Ti, Co, Al, Mn, Fe,

Mg, B, Cr, Zr, Zn 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며; A는 -1 또는 -2가의 음이온이며; $0 < x < 0.3$, $0.2 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z < 0.5$ 및 $0.2 < x+y < 0.8$ 이다.

WO 2015/141997 A1

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질과 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 양극 활물질과 이를 포함하여 우수한 안전성을 나타내면서도 수명 특성 및 레이트 특성이 향상된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV)에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속(Ni-MH) 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화되어 있다.
- [3] 특히, 전기자동차에 사용되는 리튬 이차전지는 높은 에너지 밀도와 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 특성과 더불어, 가혹한 조건 하에서 10년 이상 사용될 수 있어야 하므로, 기존의 소형 리튬 이차전지보다 월등히 우수한 안전성 및 장기 수명 특성이 필연적으로 요구된다. 또한, 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 사용되는 이차전지는 차량의 작동 조건에 따라 우수한 레이트(rate) 특성과 파워(power) 특성이 요구된다.
- [4] 이러한 리튬 이차전지의 음극 활물질로는 주로 탄소재료가 사용되고 있고, 리튬 금속, 황 화합물 등의 사용도 고려되고 있다. 또한, 양극 활물질로는 주로 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO₂)이 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO₂, 스피넬 결정구조의 LiMn₂O₄ 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO₂)의 사용도 고려되고 있다.
- [5] 상기 양극 활물질들 중 LiCoO₂은 수명 특성 및 충방전 효율이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 구조적 안정성이 떨어지고, 원료로서 사용되는 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이므로 가격 경쟁력에 한계가 있다는 단점을 가지고 있어서 전기자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용함에는 한계가 있다.
- [6] LiNiO₂은 비교적 값이 싸고 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, 충방전 사이클에 동반하는 체적 변화에 따라 결정구조의 급격한 상전이가 나타나고, 공기와 습기에 노출되었을 때 안전성이 급격히 저하되는 문제점이 있다.
- [7] 또한, LiMnO₂, LiMn₂O₄ 등의 리튬 망간 산화물은 열적 안정성이 우수하고 가격이 저렴하다는 장점이 있지만, 용량이 작고, 사이클 특성이 나쁘며, 고온 특성이 열악하다는 문제점이 있다.
- [8] 따라서, 이와는 다른 구조를 가지는 새로운 양극 활물질에 대해 많은 연구가

행해지고 있다.

- [9] 예를 들어, Mn이 고함량으로 포함된 리튬 전이금속 산화물에서 리튬의 함량이 전이금속의 함량보다 높아 4.5V 이상의 고전압 하에서 270 mAh/g 이상의 고용량을 발휘하는 리튬 과잉(excess) 조성의 산화물을 사용하려는 시도가 있었다.
- [10] 그러나, 리튬 과잉(excess) 조성의 상기 산화물은 비가역 용량이 클 뿐만 아니라, 잉여 리튬을 활용하기 위한 고전압 활성화시 리튬 외에 산소까지 활물질 구조 밖으로 빠져나오므로, 활물질 구조가 붕괴되고 그로 인한 전압 강하(voltage sagging) 현상이 발생하여 전지셀의 퇴화를 촉진시키는 문제점을 가지는 것으로 발견되었다.
- [11] 그 밖에, 층상 구조 양극 활물질의 구조적 안정성을 확보하기 위하여 많은 연구자들이 Li_2MnO_3 를 함유하는 층상 구조의 양극 활물질을 사용하는 방법이 개시된 바 있다. 이 경우, 상기 물질은 Mn을 많이 함유하고 있어서 가격이 매우 저렴하며, 고전압에서 용량이 매우 크고 안정하다는 장점을 가지고 있으나, 4.4 ~ 4.6 V의 평탄구간에 대한 활성화(activation) 구간이 지난 후에 층상 구조에서 스피넬(spinel) 구조로 전이가 일어나 도메인(domain)간의 접촉이 느슨해지므로, 구조적 변화가 심하여 전기적 특성을 향상시키는 데에는 개선의 여지가 있었다.
- [12] 상기와 같이, 아직까지 소망하는 수준의 수명 특성과 안전성을 겸비한 이차전지의 구성이 아직 제안되지 못하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [14] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같이, 화학식 1의 조성을 포함하는 이차전지용 양극 활물질을 개발하기에 이르렀고, 이러한 양극 활물질은 충방전 과정에서 구조적 안정성을 확보할 수 있으므로, 이를 포함하는 이차전지는 안전성뿐만 아니라 우수한 수명 특성 및 레이트 특성을 발휘할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결 수단

- [15] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- [16] 하기 화학식 1에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [17] $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_y\text{M}'_{(1-x-y)}]\text{O}_{2-z}\text{A}_z$ (1)
- [18] 상기 식에서,
- [19] M은 Ru, Mo, Nb, Te, Re, Ir, Pt, Cr, S, W, Os, 및 Po으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고;

- [20] M'는 Ni, Ti, Al, Mn, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며;
- [21] A는 -1 또는 -2가의 음이온이며;
- [22] $0 < x < 0.3$, $0.2 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z < 0.5$ 및 $0.2 < x+y < 0.8$ 이다.
- [23] 앞서 설명한 바와 같이, 리튬 과잉(excess)이며 망간의 함량이 높은 양극 활물질을 사용할 경우 가격 대비 우수한 용량을 얻을 수 있지만, 잉여 리튬을 활용하기 위한 고전압 활성화시 리튬 외에 산소까지 활물질 구조 밖으로 빠져 나와 구조 붕괴가 일어날 수 있으므로 전기화학적 성능이 퇴화된다는 문제점이 있었다.
- [24] 이에, 본 출원의 발명자들은 용량 및 레이트 특성이 우수하면서, 고전압 하에서도 안정적인 결정구조를 가지는 양극 활물질을 제조하기 위해 심도 있는 연구를 수행한 결과, 소정의 원소를 포함하는 경우, 이러한 문제를 해결할 수 있음을 발견하였다.
- [25] 구체적으로, 상기 화학식 1에서 M으로 정의되는 소정의 원소가 치환되는 경우, 고전압 하에서 활물질 구조의 산소 이탈을 방지하여 구조의 안정성을 확보할 수 있으므로 우수한 용량 및 레이트 특성을 발휘할 수 있음을 확인하였다. 또한, 잉여 리튬을 활용하기 위한 고전압 활성화 전압을 낮출 수 있어 고전압 하에서 전해액 분해 및 산소 라디칼 생성을 억제에 따른 가스 발생이 방지되어 이를 사용한 전지의 안전성이 향상될 수 있음을 확인하였다.
- [26] 본 발명에서, 상기 금속 M은 리튬의 이온 반경보다 큰 이온 반경을 가지는 원소를 사용할 수 있으며, 상세하게는 Ru, Mo, S, W, Os, 및 Po으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 좀 더 상세하게는, Ru일 수 있다.
- [27] 상기 화학식 1에서 M'은 상기 조건을 만족하는 전이금속으로서, 예를 들어, Ni, Ti, Co, Al, Fe, Mg, B, Cr, Zr, 및 Zn 이루어진 군에서 선택되는 2종 이상의 원소의 조합일 수 있다.
- [28] 상세하게는, 상기 M'_(1-x-y)는 Ni_aMn_b($0 < a < 0.8$, $0 < b < 0.8$, 및 $a+b+x+y=1$)일 수 있다. M'가 니켈 및 망간의 조합을 포함하는 경우, 비용이 높은 코발트를 사용하지 않으므로 경제적으로 유리하면서도 우수한 효과를 발휘할 수 있다.
- [29] 상기 M'에서 니켈의 함량(a)이 0.8 이상인 경우에는 안전성이 저하될 수 있고, 망간의 함량(b)이 0.8 이상인 경우에는 이동시킬 수 있는 전하의 양이 줄어들어 용량이 감소하게 되므로, 상세하게는, $0.1 \leq a \leq 0.6$, $0 < b < 0.8$, $0.5 \leq a+b \leq 0.8$ 및 $a+b+x+y=1$ 일 수 있다.
- [30] 상기 화학식 1에서 x가 0.3 이상인 경우 고전압 활성화시 안전성이 낮아질 수 있으며, 0 이하인 경우 비가역 용량이 증가하여 가역 용량이 감소할 수 있으므로, 상세하게는, $0 < x \leq 0.25$ 일 수 있고, 좀 더 상세하게는 $0 < x \leq 0.2$ 일 수 있다.
- [31] 상기 화학식 1에서 y의 함량이 0.5를 초과할 경우, 용량이 저하될 우려가 있고, 0.2 미만일 경우 소망하는 효과를 얻을 수 없으므로, 층상 결정구조를 유지할 수 있는 범위 내에서 상세하게는, $0.2 \leq y \leq 0.4$ 일 수 있고, 좀 더 상세하게는

- 0.24≤y≤0.4일 수 있고, 더욱 상세하게는 0.24일 수 있다.
- [32] 또한, 상기 x+y 는 상세하게는, 0.2<x+y≤0.6 일 수 있다. .
- [33] 상기 화학식 1에서 A는 상기 조건을 만족하는 범위에서 산소이온이 소정량의 다른 음이온으로 치환될 수 있다. 상기 A 및 A'은 상세하게는, 각각 독립적으로 F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원소, 황, 및 질소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 원소일 수 있다.
- [34] 이러한 음이온의 치환에 의해 전이금속과의 결합력이 우수해지고 활물질의 구조 전이가 방지되기 때문에, 전지의 수명을 향상시킬 수 있을 것이다. 반면에, 음이온의 치환량이 0.5 몰 이상이 되면, 화합물이 안정적인 구조를 유지하지 못하여 오히려 수명 특성이 저하되므로 바람직하지 않다. 따라서, 음이온의 치환량 z는 0≤z≤0.2이고, 더욱 상세하게는 0≤z≤0.1일 수 있다.
- [35] 금속 M은 화합물 표면 및 내부에 균일하게 위치할 수 있으나, 경우에 따라서는 표면에서 내부를 향해 농도 구배를 이룰 수 있으며, 내부로 향할수록 금속 M의 함량이 더 커질 수 있다. 이 때, 화합물의 입경 대비 최외각 표면에서 중심으로 1%의 구간을 표면으로 정의하였을 때, 전체 금속 M의 중량 대비 0.1 내지 20 중량%, 상세하게는 0.2 내지 10 중량%가 표면에 위치할 수 있다.
- [36] 상기 양극 활물질은 화학식 1에 제시된 리튬, 망간 등의 몰 비율을 유지할 수 있다면, 그것의 제조 방법에는 특별히 제한이 없으나, 예를 들어 전이금속 수산화물 전구체와 탄산리튬의 반응에 의해 제조될 수 있다. 구체적으로, 반응 이후 과량의 리튬을 포함한 산화물이 만들어질 수 있는 조성의 전이금속 수산화물 전구체를 준비하고, 이를 리튬 함유 전구체 및 금속 M과 혼합하여 반응시킨 다음, 상기 혼합물을 약 800~1200 °C에서 약 8~24 시간 동안 소성하는 단계를 포함함으로써 제조될 수 있다.
- [37] 본 발명은 또한 상기 양극 활물질이 집전체 상에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극을 제공한다.
- [38] 이러한 양극에는, 양극 활물질로서, 상기 화학식 1의 화합물 이외에 상기 조건을 만족하지 않는 일반적인 리튬 전이금속 산화물이 추가로 포함될 수 있다. 이러한 일반적인 리튬 전이금속 산화물에는 Ni, Co, Mn 중에서 1 종류만으로 구성된 산화물, 2 종류 이상을 포함하는 산화물들이 모두 해당되며, 예를 들어, 당업계에 공지되어 있는 리튬 전이금속 산화물들을 들 수 있다. 이 경우, 상기 화학식 1의 화합물은 활물질 전체 중량을 기준으로 적어도 30 중량% 이상, 상세하게는 50 중량% 이상 포함될 수 있다.
- [39] 본 발명에 따른 양극은, 상기와 같은 양극 활물질에 도전체 및 바인더를 포함하는 양극 합제를, 예를 들어, 물, NMP 등의 소정의 용매에 혼합하여 슬러리를 만든 후, 이러한 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [40] 필요에 따라서는, 상기 양극 합제에 점도 조절제 및 충전제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질이 더 포함될 수도 있다.

- [41] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [42] 상기 도전제는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 전극 합제 전체 중량을 기준으로 0.01 ~ 30 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [43] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [44] 상기 점도 조절제는 전극 합제의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극 합제의 점도를 조절하는 성분으로서, 전극 합제 전체 중량을 기준으로 30 중량%까지 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시메틸셀룰로오즈, 폴리비닐레덴 플로라이드 등이 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 앞서 설명한 용매가 점도 조절제로서의 역할을 병행할 수 있다.
- [45] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [46] 본 발명은 또한 상기 양극과, 음극, 분리막, 및 리튬염 함유 비수 전해액으로 구성된 리튬 이차전지를 제공한다.
- [47] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하고 있는 음극 합제를 도포한 후 건조하여 제조되며, 상기 음극 합제에는, 필요에 따라, 앞서 설명한

바와 같은 도전재, 바인더 등의 성분들이 더 포함될 수 있다.

- [48] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [49] 상기 음극 활물질로는, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화성 탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 풀러렌, 활성탄 등의 탄소 및 흑연 재료; 리튬과 합금이 가능한 Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Pt, Ti 등의 금속 및 이러한 원소를 포함하는 화합물; 금속 및 그 화합물과 탄소 및 흑연 재료의 복합물; 리튬 함유 질화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 탄소계 활물질, 주석계 활물질, 규소계 활물질, 또는 규소-탄소계 활물질이 더욱 바람직하며, 이들은 단독 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수도 있다.
- [50] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [51] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다. 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [52] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [53] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올,

- 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제 등이 사용될 수 있다.
- [54] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [55] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [56] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene carbonate), PRS(Propene sultone), FEC(Fluoro-Ethylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [57] 본 발명에 따른 이차전지는 특히 고온 안전성 및 긴 사이클 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 사용될 수 있다.
- [58] 상세하게는, 상기 중대형 디바이스는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [59] 따라서, 본 발명은 상기 이차전지를 단위전지로 하는 중대형 전지팩을 제공한다. 중대형 전지팩의 일반적인 구조 및 제작 방법은 당업계에 공지되어 있으므로, 그에 대한 자세한 설명은 본 명세서에서 생략한다.

도면의 간단한 설명

- [60] 도 1은 실험예 1에 따른 실시예 1과 비교예 1 및 2에 따른 양극 활물질의 X-ray 회절패턴의 Rietveld refinement를 나타낸다; 및
- [61] 도 2는 실험예 2에 따른 전지의 첫번째 사이클에서 충방전 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [62] <실시예 1>
- [63] 전이금속 전구체로서 금속 수산화물 $\text{M}_1(\text{OH})_2$ ($\text{M}_1=\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.36}$)을 준비하고, 상기

금속 수산화물과 도핑 금속원으로서 Ru 염, 리튬 공급원으로서 Li_2CO_3 를 화학양론적 비율로 적절히 혼합하여, 혼합물을 공기 중에서 섭씨 800 도 내지 1200 도의 온도 범위에서 10 시간 동안 소결하여, Ru 이 도핑된 양극 활물질 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.36}\text{Ru}_{0.24}\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[64]

[65] <비교예 1>

[66] 금속 수산화물 $\text{M}_1(\text{OH})_2$ ($\text{M}_1=\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.48}$) 및 Ru 염을 적절히 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.48}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[67]

[68] <비교예 2>

[69] Ru 염을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[70] <실험예 1>

[71] 실시예 1과 비교예 1 및 2에 따른 양극 활물질들의 X-ray 회절패턴의 Rietveld refinement를 각각 도 1에 나타내었다.

[72]

[73] <실험예 2>

[74] 상기 실시예 1 및 비교예 1, 및 2에서 각각 제조된 양극 활물질 87 중량%에 도전체로서 덴카블랙 7 중량%와 바인더로 PVDF 6 중량%를 첨가하여 양극 합체를 제조하였다. 이러한 양극 합체를 NMP에 첨가하여 슬러리를 만들고, 이를 양극 집전체에 도포한 후 압연 및 건조하여 이차전지용 양극을 제조하였다. 이러한 양극과 리튬 금속을 기반으로 한 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하고, 리튬 전해액을 주입하여, 코인형 리튬 반전지를 제작하였다.

[75] 상기 코인형 리튬 반전지의 첫번째 사이클에서 충방전 결과를 도 2에 나타내었다.

[76] 이들 도면을 참조하면, 실시예 1의 전지의 경우 비교예 1 및 2의 전지와 비교하여 상대적으로 낮은 전압에서 고용량을 발휘하는 것을 확인할 수 있고, 전압 강하 현상이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

산업상 이용가능성

[77] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 양극 활물질은 리튬 과잉의 조성을 가지면서도 특정 원소들이 소정 함량으로 도핑되어 있으므로, 잉여 리튬을 활용하기 위한 고전압 활성화시에도 산소 이탈을 방지하여 구조적 안정성을 확보할 수 있어, 사이클 진행시 구조 변화에 의한 전압 강하를 억제할 수 있고 수명 특성이 향상될 수 있다.

[78] 또한, 잉여 리튬을 충분히 활용할 있어 비가역 용량이 감소하므로 우수한 충방전 효율을 가지며 레이트 특성이 향상될 수 있다.

[79] 마지막으로, 고전압 활성화 전압 또한 낮출 수 있으므로 전해액 분해 억제로

인한 산소 라디칼 생성이 방지되어 전지의 안전성이 향상될 수 있다.

[80]

[81] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

[82]

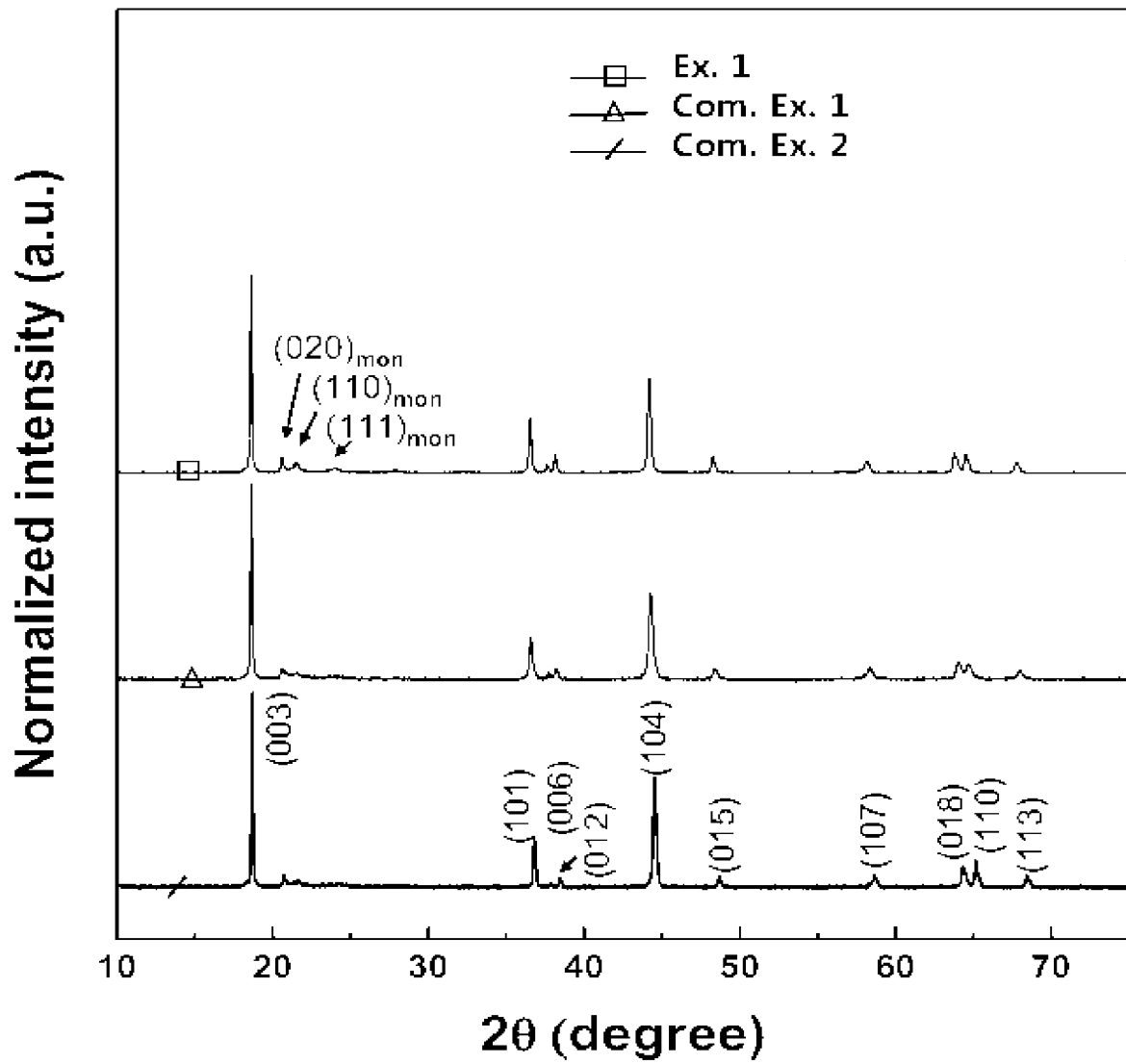
청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질:

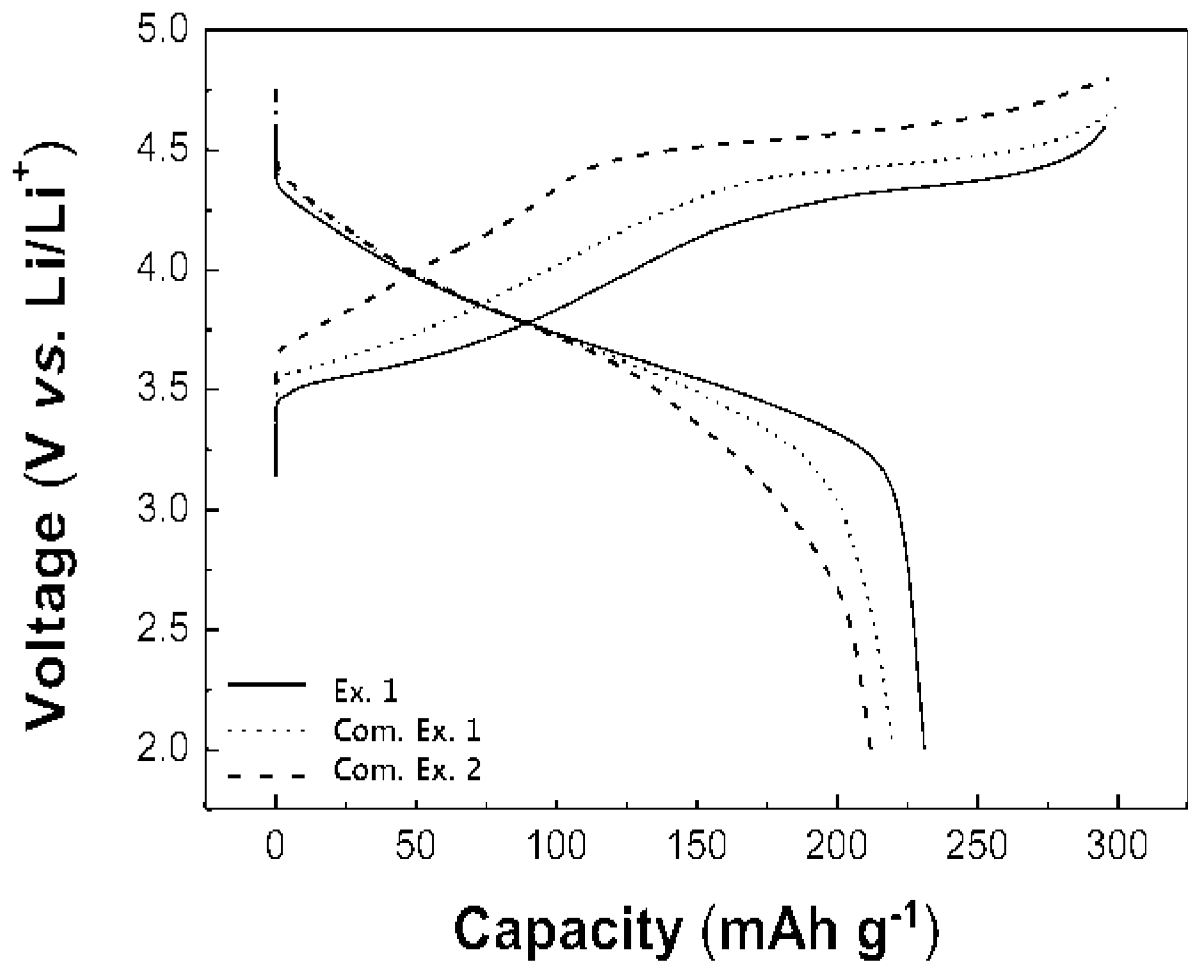
$$\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_y\text{M}'_{(1-x-y)}]\text{O}_{2-z}\text{A}_z \quad (1)$$
 상기 식에서,
 M은 Ru, Mo, Nb, Te, Re, Ir, Pt, Cr, S, W, Os, 및 Po으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고;
 M'는 Ni, Ti, Co, Al, Mn, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며;
 A는 -1 또는 -2가의 음이온이며;
 $0 < x < 0.3$, $0.2 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z < 0.5$ 및 $0.2 < x + y < 0.8$ 이다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 M은 Ru, Mo, S, W, Os, 및 Po으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서, 상기 M은 Ru인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 M'은 Ni, Ti, Co, Al, Fe, Mg, B, Cr, Zr, 및 Zn 이루어진 군에서 선택되는 2종 이상의 원소인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 M'_{(1-x-y)}는 Ni_aMn_b($0 < a < 0.8$, $0 < b < 0.8$, 및 $a + b + x + y = 1$)인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서, 상기 a 및 b는 각각 $0.1 \leq a \leq 0.6$, $0 < b < 0.8$, $0.5 \leq a + b \leq 0.8$ 및 $a + b + x + y = 1$ 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 x는 $0 < x \leq 0.25$ 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 y는 $0.2 \leq y \leq 0.4$ 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 x+y는 $0.2 < x + y \leq 0.6$ 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 상기 A는 할로젠 원소, 황, 및 질소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 11] 제 1 항에 따른 양극 활물질이 집전체 상에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.
- [청구항 12] 제 11 항에 따른 이차전지용 양극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 13] 제 12 항에 따른 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.
- [청구항 14] 제 13 항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

- [청구항 15] 제 14 항에 따른 전지팩을 전원으로 사용하는 것을 특징으로 하는 디바이스
- [청구항 16] 제 15 항에 있어서, 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드-전기자동차, 플러그-인 하이브리드 자동차, 또는 전력저장장치인 것을 특징으로 하는 디바이스.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/002469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/525(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 4/48; H01M 4/02; H01M 4/58; C01G 53/00; H01M 4/36; H01M 10/05; H01M 4/04; H01M 4/58; H01M 4/485; H01M 4/505; H01M 4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: cathode material, lithium excess, lithium-transition metal oxide, Ru, Mo, Nb, Cr

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AMMUNDSEN, BRETT et al., "Local Structure and First Cycle Redox Mechanism of Layered Li _{1.2} Cr _{0.4} Mn _{0.4} O ₂ Cathode Material", Journal of The Electrochemical Society, 2002, vol. 149, no. 4, pages A431-A436 See abstract; pages A431-A435.	1,7-9,11-16
Y		2-6,10
Y	JP 2005-235628 A (NEC CORPORATION) 02 September 2005 See abstract; claims 1-6 and 9; paragraphs [0012]-[0017]; examples 1-2.	2-3,5-6
Y	JP 2012-178295 A (HITACHI, LTD.) 13 September 2012 See abstract; claims 1 and 8-10; paragraphs [0020]-[0043]; table 1.	4
Y	KR 10-2009-0045152 A (AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) 07 May 2009 See abstract; claims 1, 3 and 16-17; paragraphs [0051]-[0053].	10
X	KR 10-1083860 B1 (SONY CORPORATION) 15 November 2011 See abstract; claims 1-3 and 10; paragraphs [0044]-[0058] and paragraphs [0091]-[0103]; tables 3 and 5.	1,7-9,11-16



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

"I" 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

27 MAY 2015 (27.05.2015)

Date of mailing of the international search report

28 MAY 2015 (28.05.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

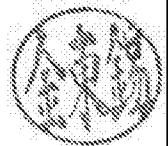
INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/002469

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2005-235628 A	02/09/2005	JP 04539816 B2	08/09/2010
JP 2012-178295 A	13/09/2012	JP 05629609 B2	26/11/2014
KR 10-2009-0045152 A	07/05/2009	CN 101489936 A	22/07/2009
		CN 102263259 A	30/11/2011
		JP 05112318 B2	09/01/2013
		KR 10-1085368 B1	21/11/2011
		TW 200843164 A	01/11/2008
		TW I412170 B	11/10/2013
		US 2009-0148772 A1	11/06/2009
		US 8192715 B2	05/06/2012
		WO 2008-084679 A1	17/07/2008
		KR 10-1083860 B1	15/11/2011
CN 1571193 A	26/01/2005		
JP 04106651 B2	25/06/2008		
JP 2004-006293 A	08/01/2004		
KR 10-2004-0086813 A	12/10/2004		
US 2004-0234855 A1	25/11/2004		
US 7638240 B2	29/12/2009		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/48; H01M 4/02; H01M 4/58; C01G 53/00; H01M 4/36; H01M 10/05; H01M 4/04; H01M 4/58; H01M 4/485; H01M 4/505; H01M 4/525 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극 활물질, 리튬 과잉, 리튬 전이금속 산화물, Ru, Mo, Nb, Cr		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	AMMUNDSEN, BRETT 외 7명, "Local Structure and First Cycle Redox Mechanism of Layered Li _{1.2} Cr _{0.4} Mn _{0.4} O ₂ Cathode Material", Journal of The Electrochemical Society, 2002, 제149권, 제4호, A431-A436페이지 요약; A431-A435페이지 참조.	1,7-9,11-16
Y		2-6,10
Y	JP 2005-235628 A (NEC CORPORATION) 2005.09.02 요약; 청구항 1-6 및 9; 단락 [0012]-[0017]; 실시예 1-2 참조.	2-3,5-6
Y	JP 2012-178295 A (HITACHI, LTD.) 2012.09.13 요약; 청구항 1 및 8-10; 단락 [0020]-[0043]; 표 1 참조.	4
Y	KR 10-2009-0045152 A (AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) 2009.05.07 요약; 청구항 1, 3 및 16-17; 단락 [0051]-[0053] 참조.	10
X	KR 10-1083860 B1 (SONY CORPORATION) 2011.11.15 요약; 청구항 1-3 및 10; 단락 [0044]-[0058] 및 단락 [0091]-[0103]; 표 3 및 5 참조.	1,7-9,11-16
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 2015년 05월 27일 (27.05.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 05월 28일 (28.05.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-235628 A	2005/09/02	JP 04539816 B2	2010/09/08
JP 2012-178295 A	2012/09/13	JP 05629609 B2	2014/11/26
KR 10-2009-0045152 A	2009/05/07	CN 101489936 A	2009/07/22
		CN 102263259 A	2011/11/30
		JP 05112318 B2	2013/01/09
		KR 10-1085368 B1	2011/11/21
		TW 200843164 A	2008/11/01
		TW I412170 B	2013/10/11
		US 2009-0148772 A1	2009/06/11
		US 8192715 B2	2012/06/05
		WO 2008-084679 A1	2008/07/17
KR 10-1083860 B1	2011/11/15	CN 100324735 C	2007/07/04
		CN 1571193 A	2005/01/26
		JP 04106651 B2	2008/06/25
		JP 2004-006293 A	2004/01/08
		KR 10-2004-0086813 A	2004/10/12
		US 2004-0234855 A1	2004/11/25
		US 7638240 B2	2009/12/29