

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-500718

(P2010-500718A)

(43) 公表日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16 L	5 E 0 7 8
H O 1 M 4/02 (2006.01)	H O 1 M 2/16 P	5 H 0 2 1
H O 1 M 10/058 (2010.01)	H O 1 M 4/02 Z	5 H 0 2 8
H O 1 M 10/04 (2006.01)	H O 1 M 4/02 1 O 1	5 H 0 2 9
H O 1 G 9/02 (2006.01)	H O 1 M 10/00 1 1 5	5 H 0 5 0
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-523699 (P2009-523699)
 (86) (22) 出願日 平成18年12月8日 (2006.12.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年4月2日 (2009.4.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2006/005366
 (87) 国際公開番号 W02008/018657
 (87) 国際公開日 平成20年2月14日 (2008.2.14)
 (31) 優先権主張番号 10-2006-0074390
 (32) 優先日 平成18年8月7日 (2006.8.7)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

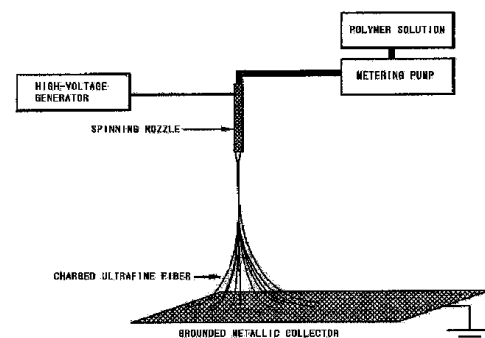
(71) 出願人 399101854
 コリア インスティテュート オブ サイ
 エンス アンド テクノロジー
 大韓民国, ソウル 136-130, スン
 ブーク, ハウォルコックードン 39-
 1
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (74) 代理人 100116919
 弁理士 齋藤 房幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性超極細繊維層を有する分離膜及びそれを利用した二次電池

(57) 【要約】

本発明においては、エレクトロスピニングにより耐熱性超極細繊維層を有するポリオレフィン分離膜を提供することによって、閉鎖機能を有し、熱収縮が小さくて耐熱性を有し、イオン伝導度に優れており、電池構成時にサイクル特性に優れ、電極との接着性に優れた分離膜、及びそれを利用した二次電池を提供する。本発明においては、エレクトロスピニング法を用いて超極細繊維層の形成と同時に溶媒除去及び気孔形成を行う、非常に単純で簡便な工程を採用している。本発明による分離膜は、高い耐熱性及び熱安定性が要求される、ハイブリッド電気自動車又は電気自動車や燃料電池自動車などに使用される電気化学素子に特に有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔膜と、

前記多孔膜の一面又は両面にコーティングされた超極細繊維層とを含み、

前記超極細繊維層は、融点が 180℃以上であるか又は融点がない耐熱性高分子物質のエレクトロスピンニングによる繊維相と、電解液で膨潤が起こる膨潤性高分子物質のエレクトロスピンニングによる繊維相とを含むことを特徴とする耐熱性分離膜。

【請求項 2】

前記耐熱性高分子物質が、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ（メターフェニレンイソフタルアミド）、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの芳香族ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリジフェノキシホスファゼン、ポリ〔ビス〔2-（2-メトキシエトキシ）ホスファゼン〕〕などのポリホスファゼン類、ポリウレタン及びポリエーテルウレタンを含むポリウレタン共重合体、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートから選択されたいずれか 1 つ、又はこれらの組み合わせを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 3】

前記繊維層が、前記耐熱性高分子物質の繊維相と前記膨潤性高分子物質の繊維相とを含む繊維を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 4】

前記繊維層が、前記耐熱性高分子物質の繊維相を含む繊維と前記膨潤性高分子物質の繊維相を含む繊維とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 5】

前記膨潤性高分子物質の繊維相の含量が、前記分離膜の高分子成分に対して 0～95 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 6】

前記膨潤性高分子物質が、ポリビニリデンフルオライド、ポリ（ビニリデンフルオライド-コーヘキサフルオロプロピレン）、ペルフルオロポリマー、ポリビニルクロライド若しくはポリビニリデンクロライド及びこれらの共重合体、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル及びポリエチレングリコールジアルキルエステルを含むポリエチレングリコール誘導体、ポリ（オキシメチレン-オリゴ-オキシエチレン）、ポリエチレンオキシド、及びポリプロピレンオキシドを含むポリオキシド、ポリビニルアセテート、ポリ（ビニルピロリドン-ビニルアセテート）、ポリスチレン及びポリスチレンアクリロニトリル共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリルメチルメタクリレート共重合体を含むポリアクリロニトリル共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート共重合体から選択されたいずれか 1 つ、又はこれらの組み合わせであることを特徴とする請求項 1 に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 7】

前記エレクトロスピンニングが、エレクトロブローイング、メルトブローン、又はフラッシュ紡糸を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 8】

前記多孔膜が、ポリオレフィン系樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 9】

前記多孔膜の融点が、100～180℃の範囲内であることを特徴とする請求項 8 に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 10】

前記多孔膜の気孔率が、30～80%の範囲内であることを特徴とする請求項 8 に記載の耐熱性分離膜。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

前記多孔膜の気孔サイズが、1～5000nmの範囲内であることを特徴とする請求項8に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 1 2】

前記繊維層を構成する繊維相の平均繊維直径が、1～3000nmの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 1 3】

前記繊維層の気孔率が、30～95%の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 1 4】

前記繊維層の厚さが、1～20μmの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 1 5】

前記繊維層が、無機添加剤をさらに含み、

前記無機添加剤が、 TiO_2 、 BaTiO_3 、 Li_2O 、 LiF 、 LiOH 、 Li_3N 、 BaO 、 Na_2O 、 Li_2CO_3 、 CaCO_3 、 LiAlO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 から選択されたいずれか1つ、又はこれらの混合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の耐熱性分離膜。

【請求項 1 6】

異なる2つの電極と、

前記2つの電極間に介在する請求項1に記載の耐熱性分離膜と、
電解質と

を含むことを特徴とする二次電池。

【請求項 1 7】

前記分離膜が、前記2つの電極の少なくとも一方の電極に結合されていることを特徴とする請求項16に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性超極細繊維層を有する分離膜に関し、特に耐熱性超極細繊維層が多孔性分離膜の一面又は両面に結合されており、閉鎖機能(shut-down function)を有し、耐熱性に優れ、熱収縮が小さく、優れたイオン透過性及び優れた充放電特性を有する分離膜、並びにそれを利用した電気化学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー電池、スーパーキャパシタ（電気二重層キャパシタ及び疑似(pseudo)キャパシタ）を含む二次電池は、電気製品のデジタル化や高性能化などにより消費者のニーズが変化するにつれて、高エネルギー密度による高容量の薄型及び軽量の電池の開発へと流れが変わりつつある。また、将来のエネルギー及び環境問題に対処するために、ハイブリッド電気自動車、電気自動車及び燃料電池自動車の開発が活発に行われており、自動車電源用に電池の大型化が要求されている。

【0003】

高エネルギー密度を有する二次電池は、相対的に高い作動温度範囲を有し、高率充放電状態で継続して使用されるとその温度が上昇する。従って、通常の実用分離膜よりも高い耐熱性及び熱安定性が要求されている。分離膜は、絶縁のために電池の陽極と陰極との間に位置し、電解液を保持してイオン伝導の通路を提供し、電池の温度が高すぎると電流を遮断するために分離膜の一部が溶融することで気孔を閉塞する閉鎖機能を有する。さらに温度が上昇して分離膜が溶融すると、大きいホールが生成され、陽極と陰極との間で短絡が発生する。この温度を「短絡温度(short circuit temperature)」という。一般に、分離膜は、低い閉鎖温度と、より高い短絡温度を有するべきである。

10

20

30

40

50

【0004】

ポリエチレン分離膜の場合、電池の異常発熱時、150℃以上で収縮して電極部位が露出し、短絡を引き起こす可能性がある。

【0005】

そのため、約20%の収縮が予想されるので、20%以上大きい面積を有する分離膜を使用することになるが、通常、充放電時に有利な点がなく、電池の重量の増加及び体積効率の低下を引き起こすという問題がある。特に、分離膜が薄くなるほど短絡温度は低くなるので、高エネルギー密度を実現するために、より薄い分離膜を使用するときは、高い耐熱性を有する分離膜が必要である。これにより、高エネルギー密度及び大型の二次電池のために、閉鎖機能と耐熱性の両方を有することが非常に重要である。すなわち、耐熱性に優れて熱収縮が小さく、優れたサイクル性能を有する分離膜が必要である。

10

【0006】

リチウムは分子量が非常に小さくて密度が高いためエネルギーの集積化が可能であるため、高容量電池のための対策の1つとしてリチウム二次電池が提示されており、その代表的な例としては、リチウムイオン電池やリチウムポリマー電池がある。初期のリチウム二次電池は、リチウム金属又はリチウム合金を陰極として使用して製造された。しかし、リチウム金属又はリチウム合金を陰極として使用した二次電池は、充放電が繰り返されることによって陰極上にデンドライトが形成され、サイクル特性が低いという問題がある。

【0007】

デンドライトの形成による問題を解決するために提示されたのが、リチウムイオン電池である。リチウムイオン電池は、陰極活物質、陽極活物質、有機電解液、及びポリオレフィン系分離膜から構成される。分離膜は、リチウムイオン電池の陽極と陰極との接触による内部短絡を防止し、イオンを透過させる役割を果たすもので、現在はポリエチレン又はポリプロピレンを材料とする分離膜が一般的に使用されている。

20

【0008】

ポリエチレン又はポリプロピレン分離膜は、電解液との親和性がないため液体電解液の漏液が発生するので、安全性の確保のためにケースを金属缶に入れて密封して使用する。これにより、電池が重くて、金属缶内に充填された電解質溶液が漏れて漏液及び爆発の危険性があり、過充電になるとデンドライトが発生し、電解液が分解してガスが生成されるので保護回路が必要であり、陽極、陰極、及び分離膜を巻いて円形の電池ケースに入れて使用するため、円筒型電池以外に他のタイプの電池の製造が困難であり、製造工程が多少複雑であり、製造コストが非常に高く、大型及び高容量の電池の製造が困難であるという問題がある。

30

【0009】

このようなリチウムイオン電池の問題を改善したのが、リチウムポリマー電池である。リチウムポリマー電池は、陽極と陰極との間に挿入されていた分離膜と液体電解質の代わりに高分子電解質を添加して使用するので、液体電解質を使用しないことで漏液の問題を解決し、爆発の危険性も低くなり、金属缶の代わりにアルミニウムパウチを使用することで軽くなり、高分子特有の可塑性により電池の薄型化や薄膜化などの様々なタイプの電池の製造が可能である。リチウムイオンポリマー電池に使用される高分子電解質は、ゲル高分子電解質又は可塑化された高分子電解質であり、高分子マトリクス多孔構造内に液体電解液が保持されており、常温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の十分なイオン伝導度を有するが、電解質の熱可塑性により高温で溶解するため、電池が短絡する可能性がある。すなわち、分離膜の主な機能である閉鎖機能がなく、機械的特性が弱い。

40

【0010】

このような問題を解決するために、既存のリチウムイオン電池に使用されるポリオレフィン分離膜に高分子電解質溶液をコーティングする方法がある。電池の陽極と陰極との間に分離膜を配置し、これを所定の形状に巻いてアルミニウムパウチ内に挿入する。ここに単量体、触媒、溶媒、及びリチウム塩を混合した溶液を添加して密封し、ここに熱を加えて高分子鎖を架橋させることにより、電池を製造する。このような電池は、製造方法が非

50

常に簡単であり、既存のリチウムイオン電池の分離膜を使用するために機械的特性が良好であり、高いイオン伝導度、低い界面抵抗など、電気化学的にも非常に優れた特性を有する。

【0011】

しかし、電池を完全に組み立てた状態で、内部の単量体と触媒の反応により架橋を誘導する方法を用いるため、全ての単量体の反応性基が反応に関与せずに残存し、これらが電気化学反応に関与して電池の性能を悪化させることがある。

【0012】

特開2006-92848号公報及び特開2006-92847号公報においては、エポキシ樹脂硬化剤を含有する反応性ポリマーに担持したポリオレフィン多孔質フィルムを電極に積層し、圧着し、その積層体を電解液に浸漬して電解液を注入し、反応性ポリマーをエポキシ硬化剤で架橋させる方法を提示している。しかし、陽極、陰極、及び分離膜を巻いておき、ここに液体電解質を含浸させると、液体電解質が含浸される速度が非常に遅いため、製造工程時間が長いという問題がある。含浸時間が長い理由は、使用される分離膜の気孔率が約40%にとどまり、短時間で液体電解質が含浸しないからである。

【0013】

韓国特許公報10-0470314においては、電解質注入速度の向上及び電解液の均一な吸収を図り、優れた機械的強度及び電極との結着力を有する分離膜を製造するために、エレクトロスピンニング(electrospinning)によりポリオレフィン多孔膜にポリビニリデンフルオライドの単独重合体又は共重合体の超極細繊維層を集積させた複合膜を提示している。しかし、自動車用などの高容量及び大面積の電池に要求される耐熱性は有していない。

【0014】

米国特許公開公報2006/0019154 A1においては、ポリオレフィン分離膜を、融点180℃以上のポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド溶液に含浸させた後、凝固液に浸漬し、溶媒を抽出して多孔性耐熱性樹脂薄層を接着した耐熱性ポリオレフィン分離膜を提示し、熱収縮が小さくて優れた耐熱性及び優れたサイクル性能を有することを特許請求している。溶媒抽出により耐熱性薄層に多孔性を付与し、使用されるポリオレフィン分離膜も通気度(air permeability)が200秒/分以下のものに限定されている。

【0015】

特開2005-209570号公報においても、高エネルギー密度化及び大型化時に十分な安全性を確保するために、200℃以上の溶融点を有する芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミドなどの耐熱性樹脂溶液をポリオレフィン分離膜の両面に塗布し、これを凝固液に浸漬、水洗、乾燥することにより、耐熱性樹脂を接着したポリオレフィン分離膜を提示している。イオン伝導度の低下を低減するために、多孔性を付与するための相分離剤が耐熱性樹脂溶液に含有され、耐熱性樹脂層も0.5~6.0g/m²に限定されている。

【0016】

しかし、耐熱性樹脂への浸漬は、ポリオレフィン分離膜の気孔を閉塞してリチウムイオンの移動を制限し、これにより充放電特性の低下が発生するので、耐熱性を確保したとしても自動車用などの大容量電池の要求は満たしていない。さらに、耐熱性樹脂の塗布及び凝固液への浸漬、水洗、乾燥を含む、多孔性耐熱樹脂層を製造する工程が非常に複雑であり、コストが大きく増大するという問題がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、閉鎖機能を有し、熱収縮が小さくて耐熱性を有し、優れたイオン伝導度及び電極との接着性を有するので、電池構成時に優れたサイクル特性を有し、かつ高エネルギー密度及び高容量を有するリチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー電池、スーパーキャパシタ(電気二重層キャパシ

10

20

30

40

50

タ及び疑似キャパシタ)を含む二次電池に使用される分離膜、並びにそれを利用した二次電池を提供することを目的とする。

【0018】

本発明の他の目的は、ポリオレフィン分離膜に耐熱性多孔層を付与するために、従来の工程で用いられていた耐熱性樹脂の含浸、凝固、水洗、気孔形成などの複雑な工程を必要とせず、非常に簡単で経済的にポリオレフィン分離膜に耐熱性多孔層を導入する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記の目的を達成するための本発明の一態様による耐熱性超極細繊維層を有する分離膜は、多孔膜の一面又は両面に繊維層がコーティングされた分離膜であって、前記繊維層は、融点が180℃以上であるか又は融点がない耐熱性高分子物質のエレクトロスピンニングによる繊維相を含むことを特徴とする。

10

【0020】

ここで、前記繊維層は、電解液で膨潤が起こる膨潤性高分子物質のエレクトロスピンニングによる繊維相をさらに含むことが好ましい。

【0021】

また、前記エレクトロスピンニングは、エレクトロブローイング(electro-blowing)、メルトブローン(meltblown)、又はフラッシュ紡糸(flash spinning)を含んでもよい。

20

【0022】

また、前記多孔膜は、ポリオレフィン系樹脂を含んでもよい。

【0023】

一方、上記の目的を達成するための本発明の他の態様による二次電池は、異なる2つの電極と、前記2つの電極間に介在し、多孔膜の一面又は両面に融点が180℃以上であるか又は融点がない耐熱性高分子物質のエレクトロスピンニングによる繊維状を含む繊維層がコーティングされた、耐熱性超極細繊維層を有する分離膜と、電解質とを含むことを特徴とする。

【0024】

ここで、前記繊維層は、電解液で膨潤が起こる膨潤性高分子物質のエレクトロスピンニングによる繊維状をさらに含むことが好ましい。

30

【発明の効果】

【0025】

本発明においては、エレクトロスピンニングにより耐熱性超極細繊維層を有するポリオレフィン分離膜を提供することによって、閉鎖機能を有し、熱収縮が小さくて耐熱性を有し、イオン伝導度に優れており、電池構成時にサイクル特性に優れ、電極との接着性に優れた分離膜、及びそれを利用した二次電池を提供する。

【0026】

多孔性耐熱性樹脂層を導入するために、従来技術においては含浸法を用いて溶媒除去、水洗、乾燥、気孔制御などの複雑な工程を行うのに対し、本発明においては、エレクトロスピンニング法を用いて超極細繊維層の形成と同時に溶媒除去及び気孔形成を行う、非常に単純で簡便な工程を採用している。

40

【0027】

従って、本発明による耐熱性超極細繊維層を有するポリオレフィン分離膜、及びそれを利用したリチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー電池、スーパーキャパシタ(電気二重層キャパシタ及び疑似キャパシタ)を含む二次電池は、ハイブリッド電気自動車、電気自動車及び燃料電池自動車などのように、高い耐熱性及び熱安定性が要求される電気化学素子に特に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0028】

50

【図 1】本発明の一実施形態による耐熱性超極細繊維層を有する分離膜を製造するためのエレクトロスピングを示す図である。

【図 2】本発明の一実施形態によりエレクトロスピングで製造したポリイミド／ポリ（ビニリデンフルオリド－コーヘキサフルオロプロピレン）複合超極細繊維層の表面の SEM 写真である。

【図 3】本発明の一実施形態による耐熱性高分子超極細繊維層でコーティングされたポリエチレン多孔膜の閉鎖機能を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、添付図面を参照して本発明による耐熱性超極細繊維層を有する分離膜の実施態様を詳細に説明する。

【0030】

本発明は、エレクトロスピングなどの方法で製造した耐熱性高分子樹脂の超極細繊維層と多孔性ポリオレフィン膜とが接着されて一体化したポリオレフィン分離膜を提供する。

【0031】

本発明によれば、エレクトロスピングはポリオレフィン多孔膜の一面又は両面に耐熱性超極細繊維層を形成させる方法であり、エレクトロスピングの代表的な原理は様々な文献に明示されており（G. Taylor, Proc. Roy. Soc. London A, 313, 453(1969); J. Doshi and D. H. Reneker, K. Electrostatics, 35 151(1995)）、簡単に説明すると次の通りである。閾値電圧以上の高電圧電場下で低粘度の液体が極微細液滴としてスプレーされる現象である静電スプレー（electrostatic spray）とは異なり、十分な粘度を有する高分子溶液や溶融体に高電圧静電気力が与えられたときに極細繊維が形成され、これをエレクトロスピングという。

【0032】

本発明における耐熱性超極細繊維層の形成は、前記エレクトロスピングの概念を拡張した、通常のメルトブローン紡糸やフラッシュ紡糸過程などの変形であって、高電圧電場とエア噴射により超極細繊維を製造する方法も可能である。例えば、エレクトロブローイング法も可能である。従って、本発明におけるエレクトロスピングはこのような全ての方法を含む。

【0033】

図 1 はエレクトロスピング装置を示す概略図である。前記装置は、耐熱性高分子樹脂溶液を貯蔵するバレル 1 と、所定の速度で耐熱性高分子溶液を吐出する定量ポンプ 2 と、高電圧発生器 3 が連結された紡糸ノズル 4 とを含む。定量ポンプから吐出される耐熱性高分子溶液は、高電圧発生器により荷電された紡糸ノズルを通過して超極細繊維 6 として放出され、所定の速度で移動するコンベア形態の接地された集電板 5 上に位置するポリオレフィン多孔膜上に収集される。このような耐熱性高分子溶液のエレクトロスピングによれば、図 2 から分かるように、数 nm ～数千 nm の大きさを有する超極細繊維の製造が可能であり、繊維の生成と同時に、3 次元のネットワーク構造に融着して積層された多孔性ウェブの製造が可能である。この超極細繊維ウェブは、超薄膜、超軽量であり、既存の繊維に比べて体積に対する表面積の比が非常に大きく、高い気孔率を有する。

【0034】

引用特許においては、有機溶剤に溶解させた耐熱性高分子樹脂溶液をポリオレフィン隔離膜に塗工し、エアギャップ工程を経て、塗工された膜を水又は有機溶剤水溶液の凝固液に浸漬し凝固させ、水洗、乾燥することにより、耐熱性高分子層及び多孔構造を形成させている。従って、ポリオレフィン膜の気孔構造が耐熱性高分子樹脂により閉塞されてイオン伝導度が低くなり、耐熱性高分子層の気孔率及び気孔サイズの分布の制御が非常に難しく、溶媒抽出、水洗及び乾燥など、非常に複雑な工程を行う。

【0035】

しかし、本発明のエレクトロスピング法による耐熱性超極細繊維層の形成は、図 1 か

10

20

30

40

50

ら分かるように、超極細繊維形成過程で溶媒が蒸発し、気孔構造は蓄積された超極細繊維と繊維間の空隙により形成されるので、均一な気孔が得られ、引用特許のように別途の溶媒抽出工程又は気孔形成工程を行う必要がない。

【0036】

リチウム二次電池は、電池を密閉した後に最初に充電するとき、電池の内部で多くのガスが発生する。このようなガス発生は、電極と高分子電解質層との間での気泡の発生を引き起こし、接触不良による電池性能の急激な低下を招く。引用特許などにおけるコーティングされた耐熱性多孔層においては、このようなガス発生により電池性能の低下が起こることがあるが、本発明における耐熱性超極細繊維層においては、ガス発生による問題が生じない。

10

【0037】

本発明で使用されるポリオレフィン系多孔膜は、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、及びこれらの共重合体などを含むポリオレフィン系樹脂で製造された分離膜及び不織布を含む。また、ポリオレフィン系多孔膜は、閉鎖機能のために融点が100～180℃であり、120～150℃であることが好ましい。ポリオレフィン系多孔膜の気孔サイズは1～5000nmである。気孔率は、30～80%の範囲であり、40～60%の範囲であることが好ましい。

【0038】

本発明で使用される耐熱性高分子樹脂は、ポリオレフィン分離膜が閉鎖機能を発揮した後も温度が継続して上昇するとき分離膜が溶融により崩壊しないように、融点が180℃以上である耐熱性樹脂である。例えば、耐熱性高分子超極細繊維層を構成する耐熱性高分子樹脂は、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ（メターフェニレンイソフタルアミド）、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの芳香族ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリジフェノキシホスファゼン、ポリ〔ビス〔2-（2-メトキシエトキシ）ホスファゼン〕〕などのポリホスファゼン類、ポリウレタン及びポリエーテルウレタンを含むポリウレタン共重合体、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートなどのように、融点が180℃以上であるか又は融点がない樹脂である。ここで、融点がない樹脂とは、180℃以上でも溶解する過程を経ることなく焦げてしまう樹脂をいう。

20

30

【0039】

本発明で使用される耐熱性高分子樹脂は、エレクトロスピンニングなどの超極細繊維化のために有機溶媒に溶解することが好ましい。

【0040】

本発明によれば、耐熱性高分子樹脂を適正濃度で有機溶媒に溶解させた耐熱性樹脂溶液をエレクトロスピンニングして、通常の繊維製造方法では製造が非常に難しい超極細繊維をポリオレフィン多孔膜の一面又は両面に蓄積させることにより、耐熱性超極細繊維層を形成する。

【0041】

繊維の平均直径は、超極細繊維層の気孔率及び気孔サイズの分布に非常に大きな影響を及ぼす。繊維の直径が小さいほど、気孔サイズが小さくなり、気孔サイズの分布も小さくなる。また、繊維の直径が小さいほど、繊維の比表面積が大きくなり、電解液保液能力が大きくなるので、電解液が漏液する可能性が低くなる。従って、本発明において、耐熱性超極細繊維層における繊維の直径は、1～3000nmの範囲であり、1～1000nmの範囲であることが好ましく、50～800nmの範囲であることがより好ましい。

40

【0042】

また、耐熱性超極細繊維層の気孔サイズは、1～5000nmであり、1～3000nmであることが好ましく、1～1000nmに維持することが、電解液が漏液しないように優れた電解液保液能力を有するのでより好ましい。

【0043】

50

耐熱性超極細繊維層の気孔率は、ポリオレフィン多孔膜の気孔率よりも小さくない場合、耐熱性繊維層が積層されたポリオレフィン分離膜が高いイオン伝導度を維持することができ、電池構成時に優れたサイクル特性を得ることができる。従って、耐熱性超極細繊維層の気孔率は、30～95%であり、40～90%に維持することが好ましい。

【0044】

一般に、ポリオレフィン分離膜の場合、150℃の温度にさらされると20%以上の熱収縮が起こる。従って、本発明による耐熱性超極細繊維層の厚さは、熱収縮を20%以下に維持できれば特に限定されないが、最小1μmから最大ポリオレフィン分離膜の厚さであり、1～20μmであることが好ましく、1～10μmであることがより好ましい。

【0045】

本発明による耐熱性超極細繊維層は、電極と耐熱性超極細繊維層間及び耐熱性超極細繊維層とポリオレフィン分離膜間の接着力の増大と電解液保液能力の増大のために、融点が180℃以下であり、かつ電解液に対して膨潤特性を有する高分子樹脂を含んでもよい。このような高分子樹脂は、エレクトロスピンニング法により超極細繊維に形成できるものであれば特に限定されない。融点が180℃以下であり、かつ電解液で膨潤が起こる樹脂の例としては、ポリビニリデンフルオライド、ポリ（ビニリデンフルオライドーコーヘキサフルオロプロピレン）、ペルフルオロポリマー、ポリビニルクロライド若しくはポリビニリデンクロライド及びこれらの共重合体、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル及びポリエチレングリコールジアルキルエステルを含むポリエチレングリコール誘導体、ポリ（オキシメチレンーオリゴオキシエチレン）、ポリエチレンオキシド、及びポリプロピレンオキシドを含むポリオキシド、ポリビニルアセテート、ポリ（ビニルピロリドンービニルアセテート）、ポリスチレン及びポリスチレンアクリロニトリル共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリルメチルメタクリレート共重合体を含むポリアクリロニトリル共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート共重合体、並びにこれらの混合物がある。しかし、これらの樹脂に限定されるものではなく、電気化学的に安定で、有機電解液との親和力があり、電極との接着力に優れたものであれば如何なる高分子でも使用できる。本発明においては、ポリビニリデンフルオライドなどのフッ素樹脂が好ましく使用される。

【0046】

本発明によれば、電解液に対して膨潤特性を有する高分子樹脂は、耐熱性高分子樹脂と混合溶液を形成し、耐熱性超極細繊維層を形成するためのエレクトロスピンニング溶液として使用することができる。しかしながら、電解液に対して膨潤特性を有する高分子樹脂溶液と耐熱性高分子樹脂溶液とを別途の紡糸ノズルからエレクトロスピンニングすることにより、2種類の超極細繊維が混在する耐熱性繊維層を形成することもできる。

【0047】

本発明によれば、耐熱性超極細繊維層に含有される、融点が180℃以下であり、かつ電解液に対して膨潤特性を有する高分子成分の含量は、0～95重量%である。

【0048】

本発明によれば、機械的特性、イオン伝導度、電気化学的特性、及び支持体である多孔膜との相互作用を向上させるために、耐熱性超極細繊維層、すなわち耐熱性高分子樹脂若しくは膨潤性高分子樹脂又はこれらの両方に無機添加剤を含有させてもよい。本発明で使用可能な無機添加剤の例としては、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物としてTiO₂、BaTiO₃、Li₂O、LiF、LiOH、Li₃N、BaO、Na₂O、Li₂CO₃、CaCO₃、LiAlO₂、SiO₂、Al₂O₃、PTFE、及びこれらの混合物が挙げられ、その含量は、通常、超極細繊維層を構成する高分子に対して1～95重量%であり、5～50重量%であることが好ましい。特に、陰極と電解液間の分解反応による電池温度の上昇及びガス発生を伴う化学反応を抑制するために、SiO₂を含むガラス成分が好ましい。

【0049】

本発明においては、ポリオレフィン層と耐熱性超極細繊維層間の結着力をより増大させ

10

20

30

40

50

、耐熱性超極細繊維層の気孔率及び厚さを調節するために、ポリオレフィン分離膜に耐熱性超極細線維層を蓄積させて特定温度以下で加圧ラミネートするか、又は陽極と陰極との間に分離膜を挟んで特定温度以下で加圧ラミネートする。ここで、ラミネート温度は、ポリオレフィン分離膜の物性がラミネートにより破壊されない温度でなければならない。

【0050】

本発明による二次電池は、陽極活物質を含有する陽極と陰極活物質を含有する陰極との間に、本発明による耐熱性超極細繊維層を有するポリオレフィン分離膜を挟んで加圧ラミネートし、その後、有機電解液又は高分子電解質を注入することにより製造される。陽極活物質は、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、ニッケルマンガン複合酸化物、オリビン型リン酸塩化合物などであり、陰極活物質は、リチウム二次電池などの非水系電解質電池として使用できれば特に限定されない。その例としては、黒鉛やコークスなどの炭素材料、スズ酸化物、金属リチウム、二酸化ケイ素、酸化チタン化合物、及びこれらの混合物がある。

【0051】

有機電解液又は高分子電解質中に含有されるリチウム塩の種類は特に限定されず、リチウム二次電池分野において通常使用されるリチウム塩であれば如何なるものでも可能であり、その例としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_6-x(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$ 、 $N = 1$ 又は 2)のいずれか1つ又は2つ以上の混合物であり、そのうち LiPF_6 がより好ましい。リチウム塩の濃度は、 $0.5 \sim 3.0 \text{ M}$ であるが、主に 1 M の有機電解液が使用される。

【0052】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。しかしながら、以下の実施例は本発明の例示にすぎず、本発明の範囲がこれに限定されるものではない。

【0053】

実施例1-1

エレクトロスピンニングにより耐熱性高分子超極細繊維を製造するために、 15 g のポリ(メターフェニレンイソフタルアミド)(Al dr ich)を 85 g のジメチルアセトアミド(DMAc)に添加して常温で攪拌することにより、耐熱性高分子樹脂溶液を得た。その耐熱性高分子樹脂溶液を図1に示すようなエレクトロスピンニング装置のバレルに投入し、定量ポンプを使用して高分子溶液を $100 \mu\text{l}/\text{min}$ の速度で吐出した。このとき、高電圧発生器を使用して紡糸ノズルに 17 kV の荷電を付与し、厚さ $21 \mu\text{m}$ 、気孔率 43% のポリエチレン多孔膜(Celgard 2730)の両面にそれぞれ厚さ $10 \mu\text{m}$ のポリ(メターフェニレンイソフタルアミド)超極細繊維層を積層した。このとき、積層量は $2.5 \text{ g}/\text{m}^2$ であった。

このようにして製造されたポリ(メターフェニレンイソフタルアミド)超極細繊維層が積層されたポリエチレン多孔膜を 100°C で加圧ラミネートして、ポリエチレン多孔膜の一面のポリ(メターフェニレンイソフタルアミド)超極細繊維層の厚さを $5 \mu\text{m}$ に圧着することにより、分離膜を製造した。ポリ(メターフェニレンイソフタルアミド)超極細繊維層の気孔率は 80% であった。 120°C 及び 150°C での収縮率は 2.2% 及び 5.5% であり、電解液吸収率は 210% であった。

【0054】

実施例1-2

エレクトロスピンニングにより耐熱性高分子超極細繊維を製造するために、 7.5 g のポリ(メターフェニレンイソフタルアミド)(Al dr ich)と 7.5 g のポリ(ビニルデンフルオリド-コーヘキサフルオロプロピレン)共重合体(Kynar 2801)を 85 g のジメチルアセトアミド(DMAc)に添加して常温で攪拌することにより、耐熱性高分子樹脂混合溶液を得た。その耐熱性高分子樹脂混合溶液を実施例1と同様の方法でポリエチレン多孔膜(Celgard 2730)の両面にそれぞれ耐熱性高分子超極細繊維層が厚さ $5 \mu\text{m}$ に積層、圧着されて一体化した分離膜を積層した。このとき、積層

量は 2.42 g/m^2 であった。ここで、繊維層は、耐熱性高分子物質の繊維相と膨潤性高分子物質の繊維相とを含む繊維を含む。超極細繊維層の気孔率は 79% であった。 120°C 及び 150°C での収縮率は 0.5% 及び 3.2% であり、電解液吸収率は 250% であった。

【0055】

実施例 1-3

ポリ（ビニリデンフルオライドーコーヘキサフルオロプロピレン）共重合体（Kynar 2801）の代わりにポリ（ビニリデンフルオライド）（PVdF、Kynar 761）を使用したことを除いては、実施例 1-2 と同様である。ここでは、積層量は 2.7 g/m^2 であった。超極細繊維層の気孔率は 84.2% であった。 120°C 及び 150°C での収縮率は 0.2% 及び 1.8% であり、電解液吸収率は 300% であった。

【0056】

実施例 1-4

2つのエレクトロスピンングノズルを使用して、一方のノズルからは 15 重量%のポリ（メターフェニレンイソフタルアミド）溶液を、他方のノズルからは 15 重量%のポリ（ビニリデンフルオライドーコーヘキサフルオロプロピレン）共重合体溶液を、それぞれ $100 \mu\text{l/min}$ の速度でエレクトロスピンングして、ポリ（メターフェニレンイソフタルアミド）超極細繊維とポリ（ビニリデンフルオライドーコーヘキサフルオロプロピレン）共重合体超極細繊維とが混在する繊維層を製造したことを除いては、実施例 1-1 と同様である。すなわち、前記繊維層は 2 種の繊維を含むが、一方は耐熱性高分子物質の繊維状を含む繊維であり、他方は膨潤性高分子物質の繊維相を含む繊維である。このとき、積層量は 2.61 g/m^2 であった。超極細繊維層の気孔率は 86% であった。 120°C 及び 150°C での収縮率は 1.1% 及び 3.5% であり、電解液吸収率は 320% であった。

【0057】

実施例 1-5

実施例 1-2 で製造された耐熱性分離膜を陽極と陰極との間に挟み、約 80°C に予熱されたローラを使用して加熱圧着するラミネート工程を行い、これを 1 M の $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}/\text{DEC}$ ($1/1/1$) 溶液に含浸して電解液を注入した後、アルミニウムプラスチックパウチで真空密封することにより、リチウム二次電池を製造し、使用前に約 50°C で保存して熟成させた。その電池を室温で 200 サイクル充放電した後に維持する電池の容量は 95% であった。

【0058】

比較例 1

15 g のポリ（メターフェニレンイソフタルアミド）（Aldrich）を 85 g のジメチルアセトアミド（DMAc）に添加して常温で攪拌することにより、耐熱性高分子樹脂溶液を得た。その耐熱性高分子樹脂溶液に厚さ $21 \mu\text{m}$ 、気孔率 43% のポリエチレン多孔膜（Celgard 2730）を含浸させて、両面にそれぞれコーティング厚さが $5 \mu\text{m}$ であるコーティング膜を製造した後、ジメチルアセトアミドと水の混合凝固液（ $1:1$ ）に浸漬し、水洗及び乾燥した。ポリ（メターフェニレンイソフタルアミド）耐熱性膜がコーティングされたポリエチレン多孔膜の熱収縮は 120°C 及び 150°C でそれぞれ 0.6% 及び 2.3% であった。電解液吸収率は 120% であった。その膜を使用して製造した電池は、室温で 200 サイクル充放電した後に維持する容量が 79% であった。

【0059】

比較例 2

7.5 g のポリ（メターフェニレンイソフタルアミド）（Aldrich）と 7.5 g のポリ（ビニリデンフルオライドーコーヘキサフルオロプロピレン）共重合体（Kynar 2801）を 85 g のジメチルアセトアミド（DMAc）に添加して常温で攪拌することにより、透明な耐熱性高分子樹脂溶液を得た。その耐熱性高分子樹脂溶液に厚さ $21 \mu\text{m}$ 、気孔率 43% のポリエチレン多孔膜（Celgard 2730）を含浸させて、

両面にそれぞれコーティング厚さが $5\text{ }\mu\text{m}$ であるコーティング膜を製造した後、ジメチルアセトアミドと水の混合凝固液（１：１）に浸漬し、水洗及び乾燥した。ポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）耐熱性膜がコーティングされたポリエチレン多孔膜の熱収縮は 120°C 及び 150°C でそれぞれ 0.15% 及び 2.3% であった。電解液吸収率は 125% であった。その膜を使用して製造した電池は、室温で 200 サイクル充放電した後維持する容量が 83% であった。

【0060】

実施例 2-1

エレクトロスピンニングにより耐熱性高分子超極細繊維を製造するために、 80 g のジメチルアセトアミド（DMAc）に 20 g のポリイミド（Matrimid 5218、Ciba Specialty Co.）を溶解した溶液を使用したことを除いては、実施例 1-1 と同様の方法で、ポリイミド超極細繊維が積層されて一体化したポリエチレン多孔膜（Celgard 2730）を製造した。このとき、積層量は 2.85 g/m^2 であった。 120°C 及び 150°C での収縮率は 5.95% 及び 15.8% であり、電解液吸収率は 214% （ポリエチレン多孔膜 118% ）であった。超極細繊維層の気孔率は 81% であった。

【0061】

実施例 2-2

エレクトロスピンニングにより耐熱性高分子超極細繊維を製造するために、 80 g のジメチルアセトアミド（DMAc）とテトラヒドロフランの混合液（７：３）に 7.5 g のポリイミド（Matrimid 5218、Ciba Specialty Co.）と 7.5 g のポリ（ビニリデンフルオライド-コーヘキサフルオロプロピレン）共重合体（Kynar 2801）を溶解した溶液を使用したことを除いては、実施例 1-1 と同様の方法で、ポリイミド超極細繊維が積層されて一体化したポリエチレン多孔膜（Celgard 2730）を製造した。このとき、積層量は 2.49 g/m^2 であった。超極細繊維層の気孔率は 86% であった。 120°C 及び 150°C での収縮率は 2.45% 及び 5.4% であり、電解液吸収率は 224% であった。その膜を使用して製造した電池は、室温で 200 サイクル充放電した後維持する容量が 91% であった。

【0062】

実施例 2-3

エレクトロスピンニングにより耐熱性高分子超極細繊維を製造するために、 80 g のジメチルアセトアミド（DMAc）に 5 g のポリイミド（Matrimid 5218、Ciba Specialty Co.）と 15 g のポリ（ビニリデンフルオライド）を溶解した溶液を使用したことを除いては、実施例 1-1 と同様の方法で、ポリイミド超極細繊維が積層されて一体化したポリエチレン多孔膜（Celgard 2730）を製造した。このとき、積層量は 2.30 g/m^2 であった。超極細繊維層の気孔率は 86.3% であった。 120°C 及び 150°C での収縮率は 1.5% 及び 5.0% であり、電解液吸収率は 302% であった。その膜を使用して製造した電池は、室温で 200 サイクル充放電した後維持する容量がそれぞれ 94% であった。

【0063】

実施例 3

エレクトロスピンニングにより耐熱性高分子超極細繊維を製造するために、 86 g の 1, 1, 2-トリクロロエタン（TCE）に 14 g のポリエーテルイミド（ULTEM 1000、General Electric Co.）を溶解した溶液を使用したことを除いては、実施例 1-1 と同様の方法で、ポリエーテルイミド超極細繊維が積層されて一体化したポリエチレン多孔膜（Celgard 2730）を製造した。このとき、積層量は 2.2 g/m^2 であった。超極細繊維層の気孔率は 78% であった。 120°C 及び 150°C での収縮率は 1.6% 及び 6.5% であり、電解液吸収率は 220% であった。その膜を使用して製造した電池は、室温で 200 サイクル充放電した後維持する容量がそれぞれ 87% であった。

【0064】

実施例 4

エレクトロスピンニングにより耐熱性高分子超極細繊維を製造するために、90 g のトリフルオロ酢酸とメチレンクロライドの混合液（1：1）に10 g のポリトリメチレンテレフタレート（固有粘度0.92、Shell Co.）を溶解した溶液を使用したことを除いては、実施例1-1と同様の方法で、ポリトリメチレンテレフタレート超極細繊維が積層されて一体化したポリエチレン多孔膜（Celgard 2730）を製造した。このとき、積層量は 2.53 g/m^2 であった。超極細繊維層の気孔率は81%であった。120℃及び150℃での収縮率は1.35%及び7.3%であり、電解液吸収率は240%であった。

10

【0065】

実施例 5

エレクトロスピンニングにより耐熱性高分子超極細繊維を製造するために、85 g のジメチルアセトアミド（DMAc）とアセトンの混合液（7：3）に7.5 g のポリウレタン（Pelletan 22363-80AE、Dow Chemical Co.）と7.5 g のポリ（ビニリデンフルオライド-コーヘキサフルオロプロピレン）共重合体（Kynar 2801）を溶解した溶液を使用したことを除いては、実施例1-1と同様の方法で、ポリウレタン超極細繊維が積層されて一体化したポリエチレン多孔膜（Celgard 2730）を製造した。このとき、積層量は 2.81 g/m^2 であった。超極細繊維層の気孔率は86%であった。120℃及び150℃での収縮率は1.2%及び3.5%であり、電解液吸収率は210%であった。

20

【0066】

気孔率評価

耐熱性超極細繊維層の気孔率評価においては、下記式により見掛け気孔率（%）を評価した。

$$P(\%) = \{1 - (\rho M / \rho P)\} \times 100\%$$

（P：見掛け気孔率、 ρM ：耐熱性繊維層の密度、 ρP ：耐熱性高分子の密度）

本実施例1-1のポリエチレン分離膜の見掛け気孔率は45%であった。

【0067】

電解液吸収量測定方法

実施例1-1で製造した耐熱性超極細繊維層が一体化したポリエチレン分離膜3cm×3cmを室温で約2時間1MのLiPF₆EC/DMC/DEC（1/1/1）電解質溶液に浸漬した後、表面についた過量の電解液を濾過紙で除去し、重量を測定して電解液吸収量を決定した。本実施例1-1のポリエチレン分離膜の電解液吸収量は120%であった。

30

【0068】

熱収縮測定

実施例1-1で製造した耐熱性超極細繊維層が一体化したポリエチレン分離膜5cm×2cmを2枚のスライドガラス間に入れてクリップで留め、120℃及び150℃でそれぞれ10分放置した後、収縮率を計算した。本実施例1-1のポリエチレン分離膜の熱収縮は、それぞれ10%及び38%であった。

40

【0069】

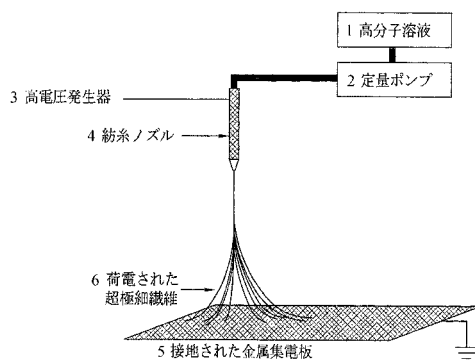
電極の製造

上記の実施例及び比較例においては、陽極として、PVdFバインダ、スーパーPカーボン、LiCoO₂（Japan Chemical社製）から構成されたスラリーをアルミニウムホイールにキャストしたものを使用し、陰極として、MCMB（Osaka Gas社製）、PVdF、スーパーPカーボンから構成されたスラリーを銅ホイールにキャストしたものを使用した。この電極の理論容量は145mAh/gであった。しかしながら、本発明によるリチウム二次電池に含まれる陽極及び陰極が前記のような構成を有するものに限定されるものではなく、本発明の属する技術の分野における通常

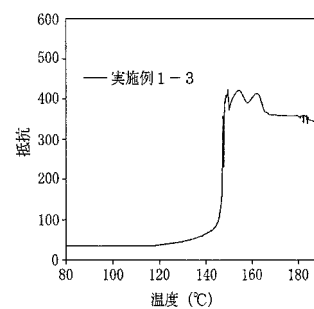
50

の知識を有する者に明らかにされた陽極及び陰極を使用して本発明によるリチウム二次電池を構成することができる。一方、前記陽極及び陰極において、スラリーをそれぞれキャストした後、粒子間及び金属ホイールとの接着力を増大させるために、ロールプレスにより電極の厚さが約 $50\text{ }\mu\text{m}$ になるようにした。

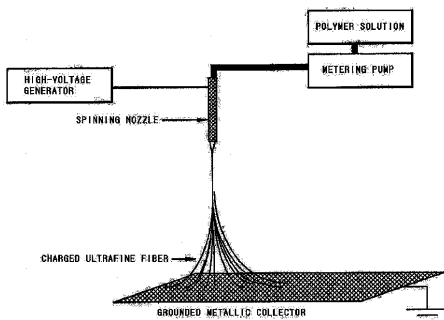
【図 1】



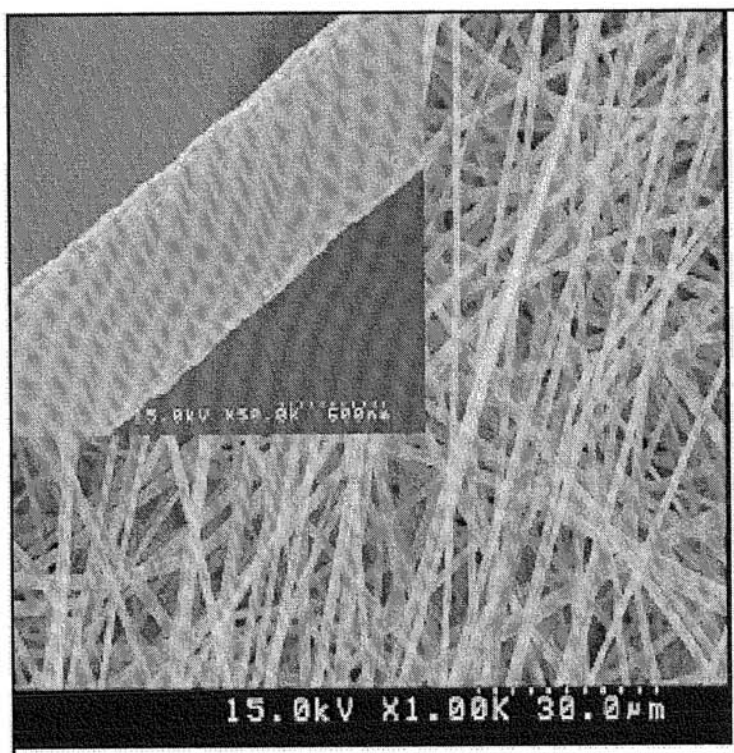
【図 3】



[Fig. 1]



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2006/005366
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 2/16(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) IPC 8 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched KR,JP : classes as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS (KIPO internal)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 05609976 A, (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 March 1997 (11.03.1997) see the abstract, figures 1 - 5, column 5: line 7 - column 9: line 9, claims.	1 - 18
A	US 06296969 B1, (Noritake Co., Ltd. & Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 02 October 2001 (02.10.2001) see the abstract, figure 1, claims.	1 - 18
A	US 04994335 A, (Ube Industries, Ltd.), 19 February 1991 (19.02.1991) see the abstract, figures 1 and 2, column 4: line 48 - column 20: line 35, claims 1 - 3.	1 - 18
☐ 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 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 07 MAY 2007 (07.05.2007)		Date of mailing of the international search report 07 MAY 2007 (07.05.2007)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer JOUNG, Meyoung Ju Telephone No. 82-42-481-8493 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2006/005366

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 05609976 A	11.03.1997	JP08111232	30.04.1996
		JP3499930B2	23.02.2004
		JP8111232A2	30.04.1996
		US5609976A	11.03.1997
US 06296969 B1	02.10.2001	DE19914272A1	07.10.1999
		FR2776839A1	01.10.1999
		JP11283603A2	15.10.1999
		JP11283603	15.10.1999
		US6296969B1	02.10.2001
		US6296969BA	02.10.2001
US 04994335 A	19.02.1991	JP02075151	14.03.1990
		JP02088649	28.03.1990
		JP2075151A2	14.03.1990
		JP2088649A2	28.03.1990
		JP6076502B4	28.09.1994
		JP7058613B4	21.06.1995
		US05173235	22.12.1992
		US4994335A	19.02.1991
		US5173235A	22.12.1992

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 10/04 Z
H 0 1 G 9/00 3 0 1 C

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 チョ・ソンム

大韓民国、ソウル 1 3 6-8 2 5、ソンプックグ、ソンプック１ードン 1 7 7-1 4

(72)発明者 キム・ドンヨン

大韓民国、ソウル 1 3 0-7 9 2、ドンデムング、フェギードン 6 5、シンヒョンデアパート 1-1 1 0 3

(72)発明者 チン・ビョンドウ

大韓民国、キョンギド 4 6 3-7 5 1、ソンナム、ブندانグ、チョンジャードン 1 9 9、
チョンダウンマウル 2 0 2-2 1 0 2

Fターム(参考) 5E078 AA09 AB02 AB03 CA02 CA10 CA12 CA17 CA19
5H021 AA06 BB07 CC01 CC04 EE02 EE04 EE05 EE06 EE07 EE08
EE09 EE10 EE21 EE22 EE31 HH01 HH02 HH03 HH06
5H028 AA08 EE04 EE05 EE06 HH01 HH05 HH08
5H029 AJ01 AJ03 AJ05 AJ14 AK01 AK03 AL02 AL06 AL07 AL12
AM03 AM05 AM07 AM16 BJ04 CJ06 CJ22 DJ04 DJ15 EJ03
EJ05 EJ12 HJ02 HJ04 HJ05 HJ06 HJ09 HJ14
5H050 AA01 AA07 AA08 AA19 BA08 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02
CB07 CB08 CB12 DA19 EA08 EA24 FA02 FA13 FA16 FA18
GA07 HA01 HA02 HA04 HA05 HA06 HA09 HA14