

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

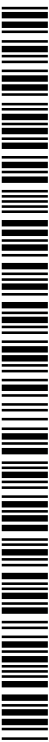
(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2014년 8월 7일 (07.08.2014)



(10) 국제공개번호  
WO 2014/119934 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 10/05 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)  
H01M 4/02 (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/000862
  - (22) 국제출원일: 2014년 1월 29일 (29.01.2014)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보: 10-2013-0010664 2013년 1월 30일 (30.01.2013) KR
  - (71) 출원인: 지에스에너지 주식회사 (GS ENERGY CORP.) [KR/KR]; 135-985 서울시 강남구 논현로 508, Seoul (KR).
  - (72) 발명자: 최권영 (CHOI, Kwon Young); 305-380 대전시 유성구 엑스포로 359 (문지동), Daejeon (KR). 안동준 (AHN, Dongjoon); 305-380 대전시 유성구 엑스포로 359 (문지동), Daejeon (KR). 이웅주 (LEE, UngJu); 305-380 대전시 유성구 엑스포로 359 (문지동), Daejeon (KR). 이상익 (LEE, SangIck); 305-380 대전시 유성구 엑스포로 359 (문지동), Daejeon (KR).
  - (74) 대리인: 특허법인 한빛 (HANBEOT PATENT & LAW FIRM); 120-013 서울시 서대문구 충정로 7 구세군빌딩 15층, 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, 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, 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, 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))
  - 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))



WO 2014/119934 A1

(54) Title: ELECTROCHEMICAL DEVICE HAVING HIGH POWER PROPERTIES

(54) 발명의 명칭 : 고출력 특성을 가진 전기화학소자

(57) Abstract: The present invention provides an electrochemical device in which there is a combined use of an electrode in which an oxide film is formed by using an atomic layer deposition (ALD), and a non-aqueous electrolyte including a dimethoxyethane-based compound, and preferably provides a lithium secondary battery. The present invention exhibits a cycle life that is equal to the conventional non-aqueous electrolyte battery, and in particular, exhibits significantly improved high power (C-rate) properties.

(57) 요약서: 본 발명은 원자층 증착법(atomic layer deposition: ALD)을 이용하여 산화물 피막이 형성된 전극; 및 디메톡시에탄계 화합물을 포함하는 비수계 전해액을 병용(並用)하는 전기화학소자, 바람직하게는 리튬 이차 전지를 제공한다. 본 발명에서는 기존 비수 전해액 전지와 대등한 사이클 수명 특성을 나타내면서, 특히 고출력(C-rate) 특성을 유의적으로 향상시킬 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 고출력 특성을 가진 전기화학소자

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 원자층 증착법(atomic layer deposition: ALD)을 이용하여 산화물 피막이 형성된 전극과 글라이머(glyme)계 전해액을 병용(並用)함으로써, 전해액 분해 억제 및 전지의 출력특성이 개선된 전기화학소자, 바람직하게는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 근래 휴대전화나 비디오 카메라, 노트형 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대용 전자 기기의 전원으로서 전지의 중요성이 높아지고 있다. 이에 따라 포터블 전자 기기의 구동 전원으로 경량이면서 고전압, 고용량, 고출력을 나타내는 전지, 특히 비수계 전해질을 사용하는 리튬 이차 전지에 대한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.
- [3] 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 분리막 및 전해질로 구성되며, 첫번째 충전에 의해 양극활물질로부터 나온 리튬 이온이 음극활물질, 예컨대 카본 입자 내에 삽입되고 방전시 다시 방출되는 등의 양 전극을 왕복하면서 에너지를 전달하는 역할을 하기 때문에 충방전이 가능하게 된다.
- [4] 상기 리튬 이차 전지는 사용하는 전해질에 따라 LiLB(lithium ion battery), LiPB(lithium ion polymer battery), LPB(lithium polymer battery) 등으로 나눌 수 있는데, 즉 LiLB는 액체 전해질을, LiPB는 겔형 고분자 전해질을, LPB는 고체 고분자 전해질을 사용한다. 상기 전지의 전해질로 사용되는 비수용매는 그 종류가 다양하지만, 전지의 성능과 안전성 향상 측면에서 환형 카보네이트와 선형 카보네이트를 혼용하는 것이 일반적이다. 그러나 고출력 특성을 갖는 전지를 제조하기 위해서는, 전술한 환형 카보네이트와 선형 카보네이트만으로 구성되는 비수 전해질을 사용하기에는 한계가 있었다. 따라서 고출력 특성 전지에 최적화된 전해질 조성 및 상기 전해질을 구비하는 이차 전지를 개발하는 것이 필요한 실정이다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [5] 본 발명자들은 글라이머(glyme)계 용매와 리튬 이온과의 용매화(solvation)된 이온의 크기가 다른 전해액에 비해 작기 때문에 이온 이동성이 높아 출력 특성이 우수하다는 것을 착안하여, 글라이머(glyme)계 용매, 즉 디메톡시에탄(dimethoxyethane, DME)계 용매를 고출력 특성을 갖는 전기 화학 소자용 전해액의 필수 구성 성분으로 사용하고자 하였다.
- [6] 그러나 상기 글라이머(glyme)계 용매는 4.0V 이상의 전압 영역에서 분해되기 때문에, 전해액 분해로 인한 양극 표면의 열화(degradation), 전지의 사이클 특성

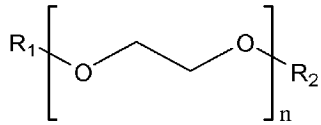
저하 및 안전성 저하 등의 문제가 발생하게 된다. 전술한 문제점을 해결하고자, 기존 전극 표면 상에 산화막이 형성된 전극을 병용(並用)하기도 하였으나, 종래 통상적인 코팅법에 의해 형성된 산화막은 산화물 막의 밀도 차이로 인해 고전압에서 전해액과의 부반응을 억제하는 역할을 온전히 수행하지 못하였다.

- [7] 이에, 본 발명은 원자층 증착법(ALD)에 의해 산화물 박막이 형성된 전극과 글라임(glyme)계 전해액을 병용하여 기존 소자의 성능의 저하 없이 고출력 특성이 개선된 전기 화학 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제 해결 수단

- [8] 본 발명은 원자층 증착법(atomic layer deposition: ALD)을 이용하여 산화물 피막이 형성된 전극; 및 하기 화학식 1로 표시되는 디메톡시에탄계 화합물을 포함하는 비수계 전해액을 병용(並用)하는 전기화학소자, 바람직하게는 리튬 이차 전지를 제공한다.

- [9] 화학식 1



- [10] 상기 식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 탄소 원자수 1~5의 불소화알킬기이며, n은 1 내지 3의 정수이다.

- [11] 여기서, 상기 전극 상에 형성되는 산화물 피막은 금속 산화물 피막이거나 또는 준금속 산화물 피막일 수 있으며, 일례로 탄탈륨옥사이드(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 이트륨 산화막(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hafnium 산화막(HfO<sub>2</sub>), 지르코늄 산화막(ZrO<sub>2</sub>), 니오븀 산화막(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 스트론튬 티타늄 산화막(SrTiO<sub>3</sub>), 바륨 티타늄 산화막(BaTiO<sub>3</sub>), 바륨 스트론튬 티타늄 산화막((Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>), 실리콘 산화막(SiO<sub>2</sub>), 실리콘 모노 산화막(SiO), 및 산화 바나듐막(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이때 상기 산화물 피막의 두께는 1 내지 20 nm 범위일 수 있다.

- [12] 아울러, 본 발명에 따른 비수계 전해액은 상기 화학식 1로 표시되는 디메톡시에탄계 화합물을 비수 전해액의 전체 중량을 기준으로 20 중량% 이하로 포함할 수 있다.

- [13] 상기 화학식 1로 표시되는 디메톡시에탄계 화합물이 포함되는 비수계 전해액은 당 업계에 알려진 통상적인 환형 카보네이트계 용매 및/또는 선형 카보네이트계 용매; 및 전해질 염을 포함한다. 필요에 따라 SEI 형성용 첨가제, 과충전 방지 첨가제 등이 혼합될 수 있다.

### 발명의 효과

- [14] 본 발명에서는 원자층 증착법(atomic layer deposition: ALD)을 이용하여 산화물 피막이 형성된 양극과 글라임(glyme)계 전해액을 병용(並用)함으로써, 기존 전해액 전지 대비 C-rate 특성은 향상되며, 사이클 수명 특성은 동등 이상의

특성을 나타낼 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [15] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [16] 본 발명에서는 전지의 고출력 특성을 향상시키면서, 이와 동시에 종래 비수계 전해액 전지와 대등한 사이클 수명 특성을 나타내기 위해서, 원자층 증착법(atomic layer deposition: ALD)을 이용하여 산화물 피막이 형성된 전극; 및 하기 화학식 1로 표시되는 디메톡시에탄계 화합물을 포함하는 비수계 전해액을 병용(並用)하는 것을 특징으로 한다.
- [17]
- [18] 본 발명에 따른 전해액의 구성 성분 중 하나는, 상기 화학식 1로 표시되는 디메톡시에탄(dimethoxyethane, DME)계 화합물, 일레로 글라임(glyme)계 화합물이다.
- [19] 상기 디메톡시에탄계 화합물은 리튬 이온과 용매화 결합수가 작다. 이에 따라, 상기 디메톡시에탄계 화합물을 전해액의 용매 성분으로 포함하는 경우, 리튬과의 용매화된 이온(solvated ion)의 크기가 다른 카보네이트계 전해액 성분에 비하여 작기 때문에, 이온 이동성(ion mobility)이 높아 소자의 출력 특성이 향상된다.
- [20] 상기 디메톡시에탄계 화합물의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 일레로 비수 전해액 전체 중량에 대하여 0.1 내지 20 중량% 범위로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 15 중량% 범위이다. 이때 디메톡시에탄계 화합물의 함량은 비수 전해액의 전체 중량(예, 100 중량%)을 기준으로 하거나 또는 비수 전해액 용매의 전체 중량을 기준으로 할 수 있다. 본 발명에서, 상기 디메톡시에탄계 화합물이 전술한 함량 범위로 포함될 경우, 소자의 출력 특성 향상 효과가 충분히 발휘될 수 있다. 한편 상기 디메톡시에탄계 화합물의 함량이 전술한 범위를 초과하는 경우 흑연계 음극에 삽입(intercalation) 반응이 일어나 전지의 성능 저하가 초래될 수 있다.
- [21] 전술한 디메톡시에탄계 화합물이 첨가되는 비수계 전해액은 당 업계에 알려진 통상적인 전해액 성분, 예컨대 전해질 염과 유기용매를 포함한다.
- [22] 사용 가능한 전해질 염은 A+B와 같은 구조의 염으로서, A<sup>+</sup>는 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B<sup>-</sup>는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, C(CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이다. 특히 리튬염이 바람직하다.
- [23] 사용 가능한 리튬염의 비제한적인 예로는, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiBETI (Li bisperfluoroethanesulfonimide, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 및 LiTFSI (Lithium (bis)trifluoromethanesulfonimide, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것이 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 전해질

- 염(용질)은 통상적으로 0.8 ~ 3.0 M 농도의 범위로 사용될 수 있다.
- [24] 또한 상기 비수계 전해액 용매는 환형 카보네이트계, 선형 카보네이트계, 및 디메톡시에탄계로 구성될 수 있다.
- [25] 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC), 감마부티로락톤(GBL), 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄 메틸 포메이트, 에틸 포메이트, 프로필 포메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 메틸 피발레이트, 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC),  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -에틸- $\gamma$ -부티로락톤,  $\beta$ -메틸- $\gamma$ -부티로락톤, 티오란, 피라졸리딘, 피롤리딘, 테트라하이드로퓨란, 3-메틸테트라하이드로퓨란, 술폴란, 3-메틸술폴란, 2-메틸술폴란, 3-에틸술폴란, 2-에틸술폴란 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 폴리메틸비닐 케톤 등이 있다. 또한, 상기 유기 용매의 할로젠 유도체도 사용 가능하나, 이에 특별히 한정되지 않는다. 전술한 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [26] 본 발명에 따른 비수전해액은, 당 업계에 알려진 통상적인 전해액 첨가제를 추가로 포함할 수 있으며, 일례로 SEI 형성 첨가제, 과충전 방지제, redox-shuttle제 등이 있다.
- [27] 상기 글라임(glyme)계 용매는 4.0V 이상의 고전압 영역에서 분해되기 때문에, 본 발명의 비수전해액은 과충전 방지제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 과충전 방지제는 양극의 작동 전압 이상에서 산화-환원 셔틀(redox shuttle) 작용을 통해 과충전 전류를 가역적으로 소모하는 화합물이나, 또는 양극의 작동 전압 이상에서 산화되어 가스 발생, 발열이나 부동태막을 형성하는 화합물일 수 있다.
- [28] 사용 가능한 과충전 방지제의 비제한적인 예로는 톨루엔 (toluene: TL), 불화톨루엔(fluorotoluene: FT), 부틸벤젠 (t-butyl benzene: BB), 디부틸벤젠 (di-t-butyl benzene: DBB), 아밀벤젠 (t-amyl benzene: AB), 시클로헥실벤젠(cyclohexyl benzene: CHB) 등의 알킬벤젠류, 비페닐(biphenyl: BP), 불화비페닐(fluorobiphenyl: FBP), 디플루오르아니솔(difluoroanisole) 등의 아니솔류, 플루오로디메톡시벤젠 (fluorodimethoxybenzene), 디플루오로 디메톡시벤젠 (difluoro dimethoxybenzene), 브로모디메톡시벤젠(bromo dimethoxybenzene), 디브로모디메톡시벤젠 (dibromo dimethoxybenzene), 테트라플루오로 디하이드로 벤조다이옥신 (5,6,7,8-tetrafluoro-2,3-dihydrobenzo dioxine) 등의 벤젠류, 리튬붕소염 ( $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ , 여기서  $0 \leq x \leq 3$ ) 또는 이들의

혼합물 등이 있다. 전술한 범위에서 산화되어 유사한 작용 기작을 도모할 수 있는 화합물들 역시 본 발명의 범주에 속한다. 이때, 상기 과충전 방지제의 함량은 특별한 제한은 없으며, 일례로 비수계 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량% 범위일 수 있다.

- [29] 전술한 비수계 전해액과 병용(並用)되는 본 발명에 따른 전극은, 전극활물질층 상에 형성된 산화물 피막을 포함한다. 이러한 산화물 피막은 종래 코팅법과는 달리 원자층 증착법(atomic layer deposition; ALD)에 의해 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [30] 즉, 기존 전극에 산화막을 코팅하는 방법으로는, 예컨대 스핀 코팅(Spin Coating), 스퍼터링(Sputtering), 플라즈마 레이저 증착(Plasma Laser Deposition), 화학 기상 증착(Chemical Vapor Deposition), 원자층 증착(Atomic Layer Deposition) 등의 공정으로 수행될 수 있다. 전술한 공정들은 원자층 증착 공정(ALD)에 비해 코팅 산화물 막의 두께 조절이 용이하지 않고, 산화물 코팅 공정의 온도가 높으며, 표면에 코팅된 형성된 산화물 막의 밀도 차이로 인해 고전압에서 전해액과의 부반응을 억제하는 역할을 하지 못하는 단점이 있다.
- [31] 이에 비해, 본 발명에서 원자층 증착 공정(ALD)을 수행하는 경우에는 산화물 피막을 단일층(monolayer)으로 형성할 수 있으며, 서브 마이크론 두께로 조절이 가능하다. 또한 원자층 증착 공정에 의해 형성된 다층 산화물 막(Multilayer)은 다수의 단일층 산화막(monolayer)으로 구성되므로, 전해액과의 부반응에 의해 상부 산화막이 손상되더라도 하부 산화막이 그 구조를 그대로 유지하고 있어 전해액과의 부반응을 억제하는 역할을 지속적으로 수행할 수 있다는 장점이 있다.
- [32] 이에 따라, 본 발명에서는 기제조된 전극 상에, 원자층 증착 공정(ALD)을 통해 전해액과의 부반응을 막아주는 금속/준금속 산화물 막을 코팅한다.
- [33] 상기 전극 상에 형성되는 산화물 막의 성분은 ALD 공정에 의해 형성될 수 있는 피막 성분이라면 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 금속산화물, 또는 준금속산화물일 수 있다. 상기 산화막의 비제한적인 예로는, 탄탈륨옥사이드( $Ta_2O_5$ ), 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 이트륨 산화막( $Y_2O_3$ ), hafnium 산화막( $HfO_2$ ), 지르코늄 산화막( $ZrO_2$ ), 니오븀 산화막( $Nb_2O_5$ ), 스트론튬 티타늄 산화막( $SrTiO_3$ ), 바륨 티타늄 산화막( $BaTiO_3$ ), 바륨 스트론튬 티타늄 산화막( $(Ba,Sr)TiO_3$ ), 실리콘 산화막( $SiO_2$ ), 실리콘 모노 산화막( $SiO$ ), 산화 바나듐( $V_2O_5$ ) 등이 있다. 이들은 단독으로 사용되거나 또는 2종 이상 혼용하여 산화막을 구성할 수 있다.
- [34] 상기 산화물 막은 전극 표면과 전해액과의 접촉을 막아주므로, 전극 표면에서의 전해액의 부반응물 생성 평형반응에 의한 전자의 이동이 발생하지 않는다. 이를 통해 전극 표면의 부반응을 막아주어 전지의 수명특성 저하를 방지한다.
- [35] 원자층 증착법(ALD)에 의해 형성되는 산화막은 전극활물질 표면에 균일하게

코팅될 뿐만 아니라 전극의 전도성이 저하되지 않을 정도로 얇게 코팅이 가능하다. 상기 산화막의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 일례로 20nm 이하 범위일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 20nm 범위일 수 있다.

- [36] 본 발명에서 전극 상에 형성되는 산화막은, 전기화학적으로 4.0V 이상의 고전압 영역에서 디메톡시에탄(glyme)계 전해액이 전극의 표면에서 분해되는 것을 막아주는 역할을 한다. 여기서, 원자층 증착공정은 전극 표면에 균일하게 산화막을 코팅할 수 있으므로, 대면적 전극에 전류밀도가 균일하게 된다. 또한 코팅된 산화막이 단일층이 다층으로 구성되어 있으므로 일부 전해액과의 부반응으로 상부 코팅층이 전극 표면에서 떨어지더라도 하부의 코팅층이 부반응을 억제하는 역할을 지속적으로 할 수 있다. 이는 지속적인 충전/방전이 이루어지는 동안 코팅층이 손상되더라도, 전기화학적 용량이 감소되지 않으므로 수명 특성이 개선되는 장점이 있다.
- [37] 본 발명에 따른 원자층 증착공정(ALD)은 당 업계에 알려진 통상적인 ALD 증착 공정 및 증착 조건 내에서 적절히 조절하여 실시할 수 있다. 일례로, 상기 ALD 증착법에 사용되는 장비는 고속 ALD 밸브, 전구체 canister, 샘플 챔버(chamber), 공정 가스 이송 장치와 온도 조절이 가능한 히팅 자켓(heating jacket)을 포함하여 구성될 수 있으며, 본 발명에서는 전술한 구성부가 모두 포함되는 일괄 시스템(system)을 제작하여 사용될 수 있다.
- [38] 상기 ALD를 이용하여 산화물 막, 일례로 산화알루미늄( $Al_2O_3$ ) 막을 증착하는 경우, Al의 전구체로는 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum, TMA), 트리에틸알루미늄(Triethylaluminum, TEA), 트리스(디에틸아미도)알루미늄 [Tris(diethylamido)aluminum, TBTDET], 또는 이들의 1종 이상 혼합물을 사용할 수 있다. 또한 산화물(oxide)의 전구체로는 물(water), 오존(ozone), 또는 purified air가 사용될 수 있다. 그 외, 증착하고자 하는 산화물 막의 성분에 따라 (준)금속 전구체 성분을 적절히 변경하여 사용할 수 있다.
- [39] 상기 원자층 증착법(ALD)에 의한 전극 표면의 원자층 증착 공정의 바람직한 일례를 들면, 양극물질이 코팅된 전극 샘플을 프로세싱 챔버(processing chamber)에 투입한 후 챔버 내 진공도를 특정 범위로 감압시키고, 이후 processing gas를 이용하여 일정 감압 상태를 유지한다. 이때 processing gas는 아르곤 또는 질소 가스를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다. 이후 전구체 canister, 샘플 챔버 및 vacuum exhaust line의 온도를 각각 특정 온도 범위로 상승시킨 후, 고속 ALD 밸브를 이용하여 기체화된 전구체를 순차적으로 공급하고, 이어서 (준)금속 전구체 (예, Al 전구체)와 옥사이드 전구체를 교차적으로 공급하여 일정 횟수를 반복함으로써 원자층 증착 공정이 완료된다.
- [40] 전술한 ALD 공정에 따라 산화막이 형성되는 전극은 양극 또는 음극일 수 있으며, 바람직하게는 4.0V 이상의 전압 영역에 해당되는 양극이다.
- [41] 본 발명에 따른 전극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면 양 전극활물질, 예컨대 양극활물질 및/또는

음극활물질; 및 상기 전극 첨가제를 혼합하여 전극 슬러리를 제조하고, 제조된 전극 슬러리를 각 전류 집전체에 도포한 후 용매나 분산매를 건조 등으로 제거하고, 집전체에 활물질을 결착시킴과 더불어 활물질간을 결착시켜 제조할 수 있다. 이때 선택적으로 도전제 및/또는 바인더를 소량 첨가할 수 있다.

[42] 본 발명의 전극활물질 중 양극활물질은 종래 전기 화학 소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 이의 비제한적인 예로는  $\text{LiM}_x\text{O}_y$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c$ )와 같은 리튬 전이금속 복합산화물(예를 들면,  $\text{LiMnO}_4$  등의 리튬 망간 복합산화물,  $\text{LiNiO}_2$  등의 리튬 니켈 산화물,  $\text{LiCoO}_2$  등의 리튬 코발트 산화물 및 이들 산화물의 망간, 니켈, 코발트의 일부를 다른 통상적인 전이금속 등으로 치환한 것 또는 리튬을 함유한 산화바나듐 등) 또는 칼코겐 화합물(예를 들면, 이산화망간, 이황화티탄, 이황화몰리브덴 등) 등이 있다.

[43] 또한, 본 발명의 전극활물질 중 음극활물질은 종래 전기 화학 소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 이의 비제한적인 예로는 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소(carbon), 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 있으며, 기타 리튬을 흡장 및 방출할 수 있고 리튬에 대한 전위가 2V 미만인  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  또는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 같은 금속 산화물도 사용 가능하다.

[44] 도전제로는 구성된 전지 내에서 화학변화를 일으키지 않는 전자전도성 재료이면 무엇이든지 사용 가능하다. 예를 들면 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 파네스블랙, 서멀블랙 등의 카본블랙; 천연흑연, 인조흑연, 도전성 탄소섬유 등을 사용할 수 있다. 특히 카본블랙, 흑연분말, 탄소섬유가 바람직하다.

[45] 바인더로는 열가소성 수지, 열경화성 수지 중 어느 하나를 사용하더라도 좋으며, 이들을 조합하여 사용할 수도 있다. 일례로, 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 또는 그 공중합체, 스티렌부타디엔고무(SBR), 셀룰로오스 등이 있다.

[46] 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 재료의 페이스트가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 일례로, 알루미늄, 구리 또는 스테인레스 스틸 등의 메쉬(mesh), 호일(foil) 등이 있다.

[47]

[48] 또한, 본 발명은 전술한 전극, 비수계 전해액 및 분리막을 포함하는 전기 화학 소자를 제공한다.

[49] 여기서, 전기 화학 소자(electrochemical device)는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 2차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차 전지가 바람직하다.

- [50] 전기 화학 소자는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면 양극과 음극 사이에 다공성 분리막을 개재(介在)시켜 조립한 후 전해질을 주입함으로써 제조될 수 있다.
- [51] 상기 분리막은 양극과 음극의 내부 단락을 차단하고 전해액을 함침하는 역할을 하는 당 업계에 알려진 통상적인 다공성 분리막을 제한 없이 사용 가능하다. 이의 비제한적 예로는 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계, 폴리올레핀계 다공성 분리막 또는 상기 다공성 분리막에 무기물 재료가 첨가된 복합 다공성 분리막 등이 있다.
- [52] 본 발명에 따른 전기 화학 소자의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [53] 이하 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[54]

[55] 실시예 1

[56] 1-1. 양극의 제조

- [57] 양극 활물질, 도전제(super P), 바인더(solef)를 92 : 4 : 4의 중량비로 혼합하여 슬러리(양극 활물질층 형성용 조성물)를 제조하고, 제조된 슬러리를 알루미늄 집전체 상에 도포 및 건조시켜 양극을 형성하였다. 상기와 같이 제조된 양극에 원자층 증착법(atomic layer deposition: ALD)을 이용하여  $Al_2O_3$  층을 5nm 두께로 제조하였다.
- [58] 보다 구체적으로, 상기 원자층 증착법(ALD)에 사용된 장비는 고속 ALD 밸브, 전구체 canister, 샘플 챔버(chamber), 공정 가스 이송 장치와 온도 조절이 가능한 히팅 자켓(heating jacket)을 포함하는 일괄 시스템(system)으로 제작하였다. ALD를 이용한  $Al_2O_3$ 의 원자층 증착시,  $Al_2O_3$  한 층의 growth rate는 0.08 ~ 0.1nm/cycle 이며 1nm 두께의  $Al_2O_3$  증착시 약 10회의 사이클(cycle)을 반복하게 된다. Al의 전구체로는 Trimethylaluminum (TMA), Triethylaluminum (TEA), Tris(diethylamido)aluminum (TBTDET)를 사용하며, 산화물(oxide)의 전구체로는 물(water), 오존(ozone), 또는 purified air가 사용되었다.
- [59] 상기 원자층 증착법(ALD)에 의한 양극 표면의 원자층 증착 공정은 아래와 같은 순서에 의해 수행되었다.
- [60] (1) 양극물질이 코팅된 전극 샘플을 프로세싱 챔버(processing chamber)에 넣었다.
- [61] (2) 챔버 내 진공도를  $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-3}$  범위로 감압시켰다.
- [62] (3) Processing gas (Ar 또는  $N_2$ )를 이용하여 일정 감압 상태를 유지하였다.
- [63] (4) 전구체 canister, 샘플 챔버 및 vacuum exhaust line의 온도를 상승시켰다. [예, Al 전구체 canister = 25~ 80°C, 샘플 챔버 = 120 ~180°C]
- [64] (5) 고속 ALD 밸브(valve)를 이용하여 기체화된 전구체를 순차적으로 챔버로

공급하였다.

[65] (6) Al 전구체와 옥사이드 전구체를 교차적으로 공급하여 일정 횟수를 반복한 후 원자층 증착 공정을 완료하였다.

[66] 1-2. 리튬 이차 전지의 제조

[67] 상기 실시예 1-1에서 제조된 양극, 통상의 방법으로 제조된 흑연계 음극, EC/EMC/DEC (40/30/30, 부피비) 및 1M의 LiPF<sub>4</sub>로 구성된 전해액에 글라임(Glyme)계 용매, 즉 디메톡시에탄(dimethoxyethane)이 5wt% 중량비로 첨가된 전해액을 사용하여 통상적인 방법에 따라 리튬이차 전지를 제조하였다

[68]

[69] **실시예 2**

[70] 글라임(glyme)계 용매가 10 wt% 중량비로 포함된 전해액을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[71]

[72] **실시예 3**

[73] 글라임(glyme)계 용매가 15 wt% 중량비로 포함된 전해액을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[74]

[75] **실시예 4**

[76] 글라임(Glyme)계 용매가 20 wt% 중량비로 포함된 전해액을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[77]

[78] **비교예 1**

[79] 양극 활물질, 도전제(super P), 바인더(solef)를 92 : 4 : 4의 중량비로 혼합하여 슬러리(양극 활물질층 형성용 조성물)를 제조하고 상기 슬러리를 알루미늄 집전체 상에 도포 및 건조시켜 양극을 형성하였다

[80] 상기와 같이 제조된 제조된 양극, 흑연계 음극, EC/EMC/DEC (40/30/30 vol%) 및 LiPF<sub>4</sub> 1M로 구성된 전해액을 사용하여 통상적인 방법으로 리튬이차 전지를 제조하였다.

[81]

[82] **비교예 2**

[83] 양극 활물질, 도전제(super P), 바인더(solef)를 92 : 4 : 4의 중량비로 혼합하여 슬러리(양극 활물질층 형성용 조성물)를 제조하고, 제조된 슬러리를 알루미늄 집전체 상에 도포 및 건조시켜 양극을 형성하였다.

[84] 상기와 같이 제조된 양극, 통상의 방법으로 제조된 흑연계 음극, EC/EMC/DEC (40/30/30 vol%) 및 LiPF<sub>4</sub> 1M로 구성된 전해액에 Glyme계 용매를 10wt% 중량비로 혼합한 후 통상적인 방법으로 리튬이차 전지를 제조하였다.

[85]

[86] **비교예 3**

- [87] 양극 활물질, 도전재(super P), 바인더(solef)를 92 : 4 : 4의 중량비로 혼합하여 슬러리(양극 활물질층 형성용 조성물)를 제조하고, 상기 슬러리를 알루미늄 집전체 상에 도포 및 건조시켜 양극을 형성하였다. 상기 제조된 양극에 화학 기상 증착(Chemical Vapor Deposition)법에 따라 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 900nm 두께로 제조하였다.
- [88] 상기와 같이 제조된 양극, 통상의 방법으로 제조된 흑연계 음극, EC/EMC/DEC (40/30/30 vol%) 및 LiPF<sub>4</sub> 1M로 구성된 전해액에 Glyme계 용매를 10wt% 중량비로 혼합한 후 통상적인 방법으로 리튬이차 전지를 제조하였다.

[89]

## [90] 실험예 1. 리튬 이차 전지의 성능 평가

- [91] 실시예 1~4 및 비교예 1~3에서 제조된 리튬 이차 전지를 사용하여 0.2C 대비 5.0C의 방전출력, 25°C에서 1.0C 200회 수명 특성을 각각 측정하여 하기와 같이 평가하였다. 이들의 평가 결과는 각각 하기 표 1에 나타내었다.

[92] 표 1

[Table 1]

|       | 증착 공정/산화물 피막                        | 글라임 용매 함량 [wt%] | 방전출력 [%] | 수명특성 [%] |
|-------|-------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| 실시예 1 | ALD/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5 wt%           | 30       | 90.1     |
| 실시예 2 | ALD/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10 wt%          | 35       | 90.1     |
| 실시예 3 | ALD/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15 wt%          | 33       | 90.0     |
| 실시예 4 | ALD/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20 wt%          | 29       | 90.0     |
| 비교예 1 | -                                   | -               | 25       | 90.1     |
| 비교예 2 | -                                   | 10 wt%          | 35       | 80.0     |
| 비교예 3 | CVD/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10 wt%          | 23       | 85.0     |

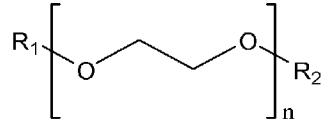
- [93] 상기 표 1의 결과를 살펴보면, 원자층 증착법(ALD)을 통하여 산화막이 형성된 양극과 글라임(Glyme)계 용매를 혼용(混用)할 경우 기존 비수계 전해액 전지보다 방전 C-rate 특성이 증가하고, 전지의 수명특성은 기존 비수계 전해액과 유사함을 알 수 있었다. 그리고 글라임계 용매의 함량이 10wt% 중량비에서 전지의 방전 C-rate 특성이 가장 우수하였다. 이는 글라임계 용매의 함량이 10wt% 보다 증가할 경우 Glyme계 용매가 흑연계 음극에 삽입 반응이 많이 진행되는 것으로 추정된다.
- [94] 한편 상기 표 1의 비교예 2를 보면, 글라임계 용매에 의한 전지의 방전 C-rate 특성은 증가하나, 양극 표면에서의 전해액 산화 반응에 의하여 전지의 수명 특성이 현저히 저하됨을 알 수 있었다.
- [95] 또한 상기 표 1의 비교예 3을 살펴본 결과, 화학 기상 증착법(CVD)을 통하여

산화막이 형성된 양극의 경우, 산화막의 코팅 두께를 얇게 조절할 수 없으므로 글라임계 용매가 전해액 성분으로 적용되더라도 전지의 방전 C-rate 특성이 향상되지 않고, 수명 특성은 저항 증가에 의하여 오히려 감소하는 현상을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

## 청구범위

- [청구항 1] 원자층 증착법(atomic layer deposition: ALD)을 이용하여 산화물 피막이 형성된 전극; 및  
 하기 화학식 1로 표시되는 디메톡시에탄계 화합물을 포함하는 비수계 전해액을 포함하는 전기화학소자:

[화학식 1]



상기 식에서,

$R_1$  및  $R_2$ 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 탄소 원자수 1~5의 불소화알킬기이며,  $n$ 은 1 내지 3의 정수이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 산화물 피막은 탄탈륨옥사이드( $Ta_2O_5$ ), 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 이트륨 산화막( $Y_2O_3$ ), 하프늄 산화막( $HfO_2$ ), 지르코늄 산화막( $ZrO_2$ ), 니오븀 산화막( $Nb_2O_5$ ), 스트론튬 티타늄 산화막( $SrTiO_3$ ), 바륨 티타늄 산화막( $BaTiO_3$ ), 바륨 스트론튬 티타늄 산화막( $(Ba,Sr)TiO_3$ ), 실리콘 산화막( $SiO_2$ ), 실리콘 모노 산화막( $SiO$ ), 및 산화 바나듐( $V_2O_5$ )로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 화학 소자.

- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 산화물 피막의 두께는 1 내지 20 nm 범위인 것을 특징으로 하는 전기 화학 소자.

- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 산화물 피막이 형성된 전극은 양극인 것을 특징으로 하는 전기 화학 소자.

- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 디메톡시에탄계 화합물의 함량은 비수계 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자.

- [청구항 6] 제1항에 있어서, 고출력 리튬 이차 전지인 것을 특징으로 하는 전기 화학 소자.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/000862

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 10/05(2010.01)i, H01M 4/02(2006.01)i, H01M 10/0569(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 10/05; H01M 2/16; B05D 5/12; C23C 16/06; H01B 1/08; H01M 6/00; H01M 4/02; C23C 16/50; H01M 10/26; H01M 4/88; H01M 10/0569

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) &amp; Keywords: atomic layer deposition method, oxide coating film, dimethoxyethane-based, nonaqueous electrolyte, anode, lithium secondary battery

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | US 2012-0077082 A1 (LEE, Se-Hee et al.) 29 March 2012<br>See abstract; paragraphs [0006], [0008], [0009], [0032], [0046], [0066], [0067], [0072], [0075] - [0077], [0087], [0093]; and claims 1, 2, 6, 7, 11. | 1-6                   |
| A         | US 2011-0076556 A1 (KARTHIKEYAN, D. K. K. et al.) 31 March 2011<br>See paragraphs [0076], [0077], [0080], [0081], [0083], [0096], [0104], [0106], [0113] and claim 15.  | 1-6                   |
| A         | US 2012-0202103 A1 (YU, C. A. et al.) 09 August 2012<br>See abstract; paragraph [0097]; and claim 1.  | 1-6                   |
| A         | US 2012-0276305 A1 (HAMALAINEN, J. et al.) 01 November 2012<br>See abstract; paragraphs [0018], [0032], [0126]; and claim 1.  | 1-6                   |
| A         | US 2011-0311882 A1 (KIM, Gi-Heon et al.) 22 December 2011<br>See abstract; paragraph [0033]; and claim 1.   | 1-6                   |

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 MAY 2014 (23.05.2014)

Date of mailing of the international search report

26 MAY 2014 (26.05.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2014/000862**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| US 2012-0077082 A1                     | 29/03/2012       | NONE                 |                  |
| US 2011-0076556 A1                     | 31/03/2011       | CN 102484249 A       | 30/05/2012       |
|  |                  | CN 102870256 A       | 09/01/2013       |
|  |                  | EP 2471133 A2        | 04/07/2012       |
|  |                  | EP 2471134 A2        | 04/07/2012       |
|  |                  | JP 2013-503449 A     | 31/01/2013       |
|  |                  | JP 2013-503450 A     | 31/01/2013       |
|  |                  | KR 10-2012-0089845 A | 14/08/2012       |
|  |                  | KR 10-2012-0099375 A | 10/09/2012       |
|  |                  | US 2011-0052981 A1   | 03/03/2011       |
|  |                  | US 2011-0052989 A1   | 03/03/2011       |
|  |                  | US 8394534 B2        | 12/03/2013       |
|  |                  | US 8475959 B2        | 02/07/2013       |
|  |                  | US 8535832 B2        | 17/09/2013       |
|  |                  | WO 2011-031544 A2    | 17/03/2011       |
|  |                  | WO 2011-031544 A3    | 28/07/2011       |
|  |                  | WO 2011-031546 A2    | 17/03/2011       |
|  |                  | WO 2011-031546 A3    | 04/08/2011       |
| US 2012-0202103 A1                     | 09/08/2012       | CN 102629676 A       | 08/08/2012       |
|  |                  | JP 2012-181921 A     | 20/09/2012       |
|  |                  | US 2013-0260184 A1   | 03/10/2013       |
|  |                  | US 8512892 B2        | 20/08/2013       |
| US 2012-0276305 A1                     | 01/11/2012       | NONE                 |                  |
| US 2011-0311882 A1                     | 22/12/2011       | NONE                 |                  |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
H01M 10/05(2010.01)i, H01M 4/02(2006.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i

**B. 조사된 분야**  
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
H01M 10/05; H01M 2/16; B05D 5/12; C23C 16/06; H01B 1/08; H01M 6/00; H01M 4/02; C23C 16/50; H01M 10/26; H01M 4/88; H01M 10/0569

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: 원자층 증착법, 산화물 피막, 디메톡시에탄계, 비수계 전해액, 양극, 리튬 이차 전지

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재  | 관련 청구항 |
|-------|---|--------|
| X     | US 2012-0077082 A1 (LEE, SE-HEE 외 4 인) 2012.03.29<br>요약; 단락 [0006], [0008], [0009], [0032], [0046], [0066], [0067], [0072], [0075] - [0077], [0087], [0093]; 및 청구항 1, 2, 6, 7, 11 참조. | 1-6    |
| A     | US 2011-0076556 A1 (KARTHIKEYAN, D. K. K. 외 3인) 2011.03.31<br>단락 [0076], [0077], [0080], [0081], [0083], [0096], [0104], [0106], [0113] 및 청구항 15 참조.                                  | 1-6    |
| A     | US 2012-0202103 A1 (YU, C. A. 외 2인) 2012.08.09<br>요약; 단락 [0097]; 및 청구항 1 참조.  | 1-6    |
| A     | US 2012-0276305 A1 (HAMALAINEN, J. 외 4인) 2012.11.01<br>요약; 단락 [0018], [0032], [0126]; 및 청구항 1 참조.   | 1-6    |
| A     | US 2011-0311882 A1 (KIM, GI-HEON 외 1인) 2011.12.22<br>요약; 단락 [0033]; 및 청구항 1 참조.   | 1-6    |

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: 2014년 05월 23일 (23.05.2014)  
국제조사보고서 발송일: 2014년 05월 26일 (26.05.2014)

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

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌  | 공개일  |
|-----------------------|------------|---|--|
| US 2012-0077082 A1    | 2012/03/29 | 없음  |  |
| US 2011-0076556 A1    | 2011/03/31 | CN 102484249 A<br>CN 102870256 A<br>EP 2471133 A2<br>EP 2471134 A2<br>JP 2013-503449 A<br>JP 2013-503450 A<br>KR 10-2012-0089845 A<br>KR 10-2012-0099375 A<br>US 2011-0052981 A1<br>US 2011-0052989 A1<br>US 8394534 B2<br>US 8475959 B2<br>US 8535832 B2<br>WO 2011-031544 A2<br>WO 2011-031544 A3<br>WO 2011-031546 A2<br>WO 2011-031546 A3 | 2012/05/30<br>2013/01/09<br>2012/07/04<br>2012/07/04<br>2013/01/31<br>2013/01/31<br>2012/08/14<br>2012/09/10<br>2011/03/03<br>2011/03/03<br>2013/03/12<br>2013/07/02<br>2013/09/17<br>2011/03/17<br>2011/07/28<br>2011/03/17<br>2011/08/04 |
| US 2012-0202103 A1    | 2012/08/09 | CN 102629676 A<br>JP 2012-181921 A<br>US 2013-0260184 A1<br>US 8512892 B2   | 2012/08/08<br>2012/09/20<br>2013/10/03<br>2013/08/20   |
| US 2012-0276305 A1    | 2012/11/01 | 없음  |  |
| US 2011-0311882 A1    | 2011/12/22 | 없음  |  |