

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2022-508339
(P2022-508339A)

(43)公表日 令和4年1月19日(2022.1.19)

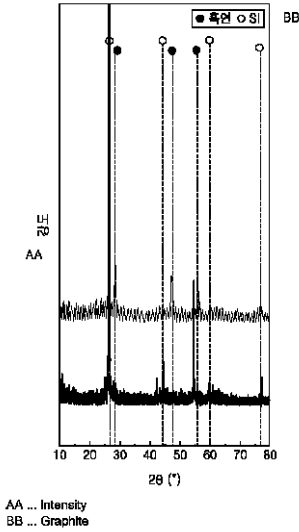
(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/587(2010.01)	H 0 1 M 4/587	4 G 1 4 6
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C 5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	E
C 0 1 B 32/21 (2017.01)	H 0 1 M 4/38	Z
	C 0 1 B 32/21	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全28頁)		

(21)出願番号	特願2021-533129(P2021-533129)	(71)出願人	521067876
(86)(22)出願日	令和1年8月13日(2019.8.13)		エスジェー・アドバンスド・マテリアルズ・カンパニー・リミテッド
(85)翻訳文提出日	令和3年2月15日(2021.2.15)		大韓民国・4 4 9 3 6・ウルサン・ウル
(86)国際出願番号	PCT/KR2019/010254		ジュグン・オンヤンウブ・パンチョンサ
(87)国際公開番号	WO2020/036397		ノプロ・9 2
(87)国際公開日	令和2年2月20日(2020.2.20)	(74)代理人	100108453
(31)優先権主張番号	10-2018-0094865		弁理士 村山 靖彦
(32)優先日	平成30年8月14日(2018.8.14)	(74)代理人	100110364
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		弁理士 実広 信哉
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR, GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦
		(72)発明者	ジェ・ビル・チョ
			大韓民国・ウルサン・4 4 9 1 9・ウル
			ジュ・グン・オンヤン・ウブ・ユニスト
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 負極活物質、その製造方法、及びそれを含む負極を具備したリチウム二次電池

(57)【要約】

炭素系材料と、該炭素系材料上に位するシリコンコーティング層と、該シリコンコーティング層上に位置する炭素コーティング層と、を含み、該シリコンコーティング層は、シリコン粒子及びシリコン系非活性マトリックスを含むリチウム二次電池用負極活物質に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素系材料と、
前記炭素系材料上に位置し、 SiC_x で表現されるシリコン含有非晶質コーティング層と、
を含み、
前記 SiC_x において、 x は、 $0.07 < x < 0.7$ であり、
前記シリコン含有非晶質コーティング層は、粒径が 5 nm 以下であるシリコン粒子を含む、
リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 2】

前記 SiC_x において、 x は、 $0.2 < x < 0.5$ である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。 10

【請求項 3】

前記シリコン粒子は、結晶質シリコン粒子を含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 4】

前記シリコン含有非晶質コーティング層は、示差容量分析 (dQ/dV) において、 0.43 V でピークを示さない、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

前記シリコンナノ粒子の粒径は、 3 ないし 5 nm である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。 20

【請求項 6】

前記シリコン含有非晶質コーティング層は、シリコンナノ粒子及び炭素マトリックスを含み、
前記炭素マトリックスは、前記シリコン含有非晶質コーティング層全体 100 重量部に対し、 10 ないし 60 重量部を占める、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 7】

前記シリコン含有非晶質コーティング層の厚みは、 5 nm ないし $4,000\text{ nm}$ である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 8】

前記シリコン含有非晶質コーティング層は、前記炭素系材料の表面において、一部または全部に配置される、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。 30

【請求項 9】

前記炭素系材料は天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、またはそれらの組み合わせを含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 10】

前記シリコン含有非晶質コーティング層上に、非晶質炭素を含む炭素コーティング層が配置される、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 11】

炭素系材料を準備する段階と、
炭素系材料の表面に、 SiC_x ($0.07 < x < 0.7$) で表現されるシリコン含有非晶質コーティング層を提供する段階と、を含む、リチウム二次電池用負極活物質の製造方法。 40

【請求項 12】

前記シリコン含有非晶質コーティング層を提供する段階は、シラン系ガス及び炭化水素系ガスを提供する段階を含む、請求項 11 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 13】

前記シラン系ガス及び前記炭化水素系ガスの体積比は、 $1 : 0.01$ 体積% ないし $1 : 1$ 体積% である、請求項 12 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 14】

前記シラン系ガス及び前記炭化水素系ガスの体積比は、 $1:0.01$ 体積%ないし $1:0.5$ 体積%である、請求項12に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項15】

前記シラン系ガス及び前記炭化水素系ガスは、順次または同時に提供される、請求項12に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項16】

前記シリコン含有非晶質コーティング層を提供する段階は、 400 ないし 900 の温度で遂行される、請求項11に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項17】

前記シリコン含有非晶質コーティング層を提供する段階以後、非晶質炭素を含む炭素コーティング層を提供する段階をさらに含む、請求項11に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。 10

【請求項18】

前記炭素コーティング層を提供する段階は、炭素前駆体を提供した後、熱処理する段階を含む、請求項17に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項19】

前記熱処理は、 800 ないし $1,100$ の温度で行われる、請求項18に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項20】

請求項1ないし10のうちいずれか1項に記載の負極活物質を含む負極と、正極と、電解質と、を含む、リチウム二次電池。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、「超長寿命EES用リチウム二次電池($>450\text{Wh/L}$)素材及びセル工程技术開発」という題目の課題固有番号1415156147の産業通商資源部の資金を支援されてなされたものであり、負極活物質、その製造方法、及びそれを含む負極を具備したリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、充放電効率及び容量にすぐれ、記憶効果がなく、使用しないときにも、自然放電が起こる程度が低く、商用化以後、携帯用電子機器の核心部品として使用されている。最近、リチウム二次電池は、その用途が、清掃機、電動工具のような中小型電池が使用される分野から、電気自動車、エネルギー保存装置及び各種ロボットのよう中大型電池が使用される分野まで拡張されている。

【0003】

炭素系負極材料を使用するリチウム二次電池は、高い価格競争力及び優秀なエネルギー寿命特性によって主に使用されている。しかし、依然として、密度及び放電容量が低いという限界点を有している。従って、向上したエネルギー密度及び容量を提供するリチウム二次電池用負極が試みられてきた。 40

【0004】

エネルギー密度及び容量の向上見地から、 $3,600\text{mAh/g}$ の理論的エネルギー密度を有するシリコンを負極活物質として使用する研究が試みされてきたが、 SiO_x 、 Si ・金属合金、 Si ・炭素複合体が候補群として研究されている。

【0005】

そのような候補群において、 Si ・炭素複合体が、効率及び寿命特性の観点で注目されているが、充放電時、 Si の体積膨脹により、負極活物質の寿命特性が低下する限界点が存在した。

【0006】

それにより、既存 Si ・炭素複合体基盤の負極活物質に比べ、安定した形態の寿命特性が向上された Si ・炭素複合体基盤の負極活物質の開発が要求される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

一側面は、新規の負極活物質を提供することである。

他の一側面は、前記負極活物質の製造方法を提供することである。

さらに他の一側面は、前記負極活物質を採用した負極を含むリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

一側面により、

炭素系材料と、

前記炭素系材料上に位置し、 SiC_x で表現されるシリコン含有非晶質コーティング層と、を含み、

前記 SiC_x において、 x は、 $0 < x < 0.5$ であり、

前記シリコン含有非晶質コーティング層は、粒径が 5 nm 以下であるシリコン粒子を含む、リチウム二次電池用負極活物質が提供される。

【0009】

他の一側面により、

炭素系材料を準備する段階と、

炭素系材料の表面に、 SiC_x ($0 < x < 0.5$) で表現されるシリコン含有非晶質コーティング層を提供する段階と、を含むリチウム二次電池用負極活物質の製造方法が提供される。

【0010】

さらに他の一側面により、

前記負極活物質を含む負極と、正極と、電解質とを含むリチウム二次電池が提供される。

【発明の効果】

【0011】

一側面による負極活物質は、炭素系材料上に、 SiC_x で表現されるシリコン含有非晶質コーティング層を含むことにより、充放電時、 Si 粒子の体積変化を抑制し、負極活物質の亀裂が緩和されるので、前記負極活物質を含む負極を採用したリチウム二次電池の寿命特性が向上されうる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】一具現例による負極活物質の XRD グラフである。

【図2】一具現例による負極活物質の表面及び断面を、SEM 及び TEM で撮影した写真である。

【図3】一具現例による負極活物質の EELS ラインスキャン結果である。

【図4】一具現例による負極活物質の元素含量分析結果である。

【図5】実施例1及び比較例1によるハーフセルの電気化学的評価データグラフである。

【図6】実施例2及び実施例1によるハーフセルの電気化学的評価データグラフである。

【図7】実施例3ないし6、及び比較例2及び3で製造されたハーフセルの示差容量グラフである。

【図8】製造例4、製造例8及び製造例10で得られた負極活物質において、シリコン含有非晶質コーティング層に係わる XRD 分析結果グラフである。

【図9】実施例7及び比較例4によるフルセルの電気化学的評価データグラフである。

【図10】実施例7及び比較例4によるフルセルの50回の充電及び放電を進めた後、負極活物質の断面を示す写真である。

【図11】実施例8ないし10で製造されたフルセルの電気化学的評価データグラフであ

10

20

30

40

50

る。

【図 1 2】一具現例によるリチウム二次電池の概路図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下で説明される本創意的思想 (present inventive concept) は、多様な変換を加えることができ、さまざまな実施例を有することができるが、特定実施例を図面に例示し、詳細な説明によって詳細に説明する。しかし、それらは、本創意的思想を、特定の実施形態について限定するものではなく、本創意的思想の技術範囲に含まれる全ての変換、均等物または代替物を含むと理解されなければならない。

【0014】

以下で使用される用語は、単に特定実施例について説明するために使用されたものであり、本創意的思想を限定する意図ではない。単数の表現は、文脈上、明白に異なって意味しない限り、複数の表現を含む。以下において、「含む」または「有する」というような用語は、明細書上に記載された特徴、数、段階、動作、構成要素、部品、成分、材料、またはそれらの組み合わせが存在することを示すものであり、1、またはそれ以上の他の特徴、数、段階、動作、構成要素、部品、成分、材料、またはそれらの組み合わせの存在または付加の可能性を事前に排除するものではないと理解されなければならない。以下で使用される「/」は、状況により、「及び」とも解釈され、「または」とも解釈される。

【0015】

図面において、さまざまな構成要素、層及び領域を明確に表現するために、直径、長さ、厚みを、拡大したり縮小したりして示した。明細書全体を通じ、類似した部分については、同一図面符号を付した。明細書全体において、層、膜、領域、板のような部分が、他の部分の「上」または「上部」にあるとすると、それは、他の部分の真上にある場合だけではなく、その中間にさらに他の部分がある場合も含む。明細書全体において、第1、第2のような用語は、多様な構成要素についての説明に使用されうるが、該構成要素は、用語によって限定されるものではない。該用語は、1つの構成要素を他の構成要素から区別する目的のみに使用される。図面において、構成要素の一部が省略されうるが、それは、発明の特徴に係わる理解の一助とするためのものであり、省略された構成要素を排除する意図ではない。

【0016】

以下において、例示的な具現例による負極活物質、負極活物質の製造方法、それを含む負極を採用したリチウム二次電池につき、さらに詳細に説明する。

【0017】

一具現例による負極活物質は、炭素系材料と、前記炭素系材料上に位置し、 SiC_x で表現されるシリコン含有非晶質コーティング層と、を含み、前記 SiC_x において、 x は、 $0.07 < x < 0.7$ であり、前記シリコン含有非晶質コーティング層は、粒径が5 nm以下であるシリコン粒子を含む。

【0018】

一具現例によれば、前記 SiC_x は、シリコンと炭素との複合物であり、シリコン粒子、炭素粒子、シリコンカーバイド (SiC)、またはそれらの組み合わせを含んでもよいが、それらに限定されるものではない。

【0019】

一具現例によれば、前記 SiC_x において、 x は、 $0.2 < x < 0.5$ でもある。例えば、 x は、 $0.2 < x < 0.3$ でもある。例えば、 x は、 0.25 でもある。

【0020】

前記シリコン含有非晶質コーティング層は、後述するが、シリコン原料及び炭素原料の気相共蒸着によって形成される。従って、 x 値の増大は、得られたシリコン含有非晶質コーティング層内において、炭素が占める体積増大を意味し、その結果、シリコンが占める体積、及びシリコン粒子の大きさは、 x 値が小さい場合に比べて相対的に小さくなる。

【0021】

10

20

30

40

50

そのような現象は、シリコン原料及び炭素原料の気相共蒸着による特有の結果であり、他の薄膜形成工程、例えば、スパッタリング法のような方法による場合、薄膜化過程において、シリコン粒子の大きさを調節し難い。

一具現例によれば、前記シリコン粒子は、結晶質シリコン粒子を含んでもよい。

【0022】

一具現例によれば、前記シリコン含有非晶質コーティング層は、示差容量分析 (dQ/dV) において、0.43 V でピークを示さない。一般的に、マイクロシリコン粒子を含む場合、示差容量分析において、0.43 V でピークを示すと知られている。しかし、前記シリコン含有非晶質コーティング層は、そのようなピークを示さないので、マイクロサイズの粒径を有するシリコン粒子を含まないのである。

10

【0023】

一具現例によれば、前記シリコンナノ粒子の粒径は、3 ないし 5 nm でもある。例えば、前記シリコンナノ粒子の粒径は、4 ないし 5 nm でもある。

【0024】

前記シリコンナノ粒子の粒径が小さければ小さいほど、体積膨脹による応力の大きさが小さくなることになるので、活物質の寿命特性が向上されうる。

【0025】

一方、シリコン粒子の大きさが 5 nm を超える場合、シリコン粒子の応力が大きくなることになり、シリコン含有非晶質コーティング層の空スペースが発生してしまう。また、シリコン粒子の大きさが 3 nm 未満である場合には、シリコン含有非晶質コーティング層に含まれた非晶質炭素の量が過度に多くなり、Li イオンが通過し難くなり、その結果、充電放電時に抵抗が高くなり、その結果、電池特性が劣化される。

20

【0026】

前記シリコン含有非晶質コーティング層は、炭素マトリックスに、シリコンナノ粒子が含まれた構造を有することができる。前記炭素マトリックスは、非晶質炭素でもある。前記非晶質炭素マトリックスは、充電時、シリコン粒子の膨脹を緩衝する役割が行うことができ、等方性体積膨脹し、一方向に膨脹される場合に比べ、コーティング層に印加される応力が小さくなることにより、コーティング層の亀裂が抑制されうる。

【0027】

前記シリコン含有コーティング層は、最外郭に、炭素コーティング層を追加して含んでもよいが、最外郭炭素コーティング層の蒸着のための 900 を上回る高温条件においても、非晶質状態を維持することができる。理論に拘束されるものではないが、シリコン含有非晶質コーティング層が、シリコンと非晶質炭素との混合物として存在するために、シリコン含有非晶質コーティング層内に、炭素の結晶化がなされないと見られる。

30

【0028】

前記非晶質状態の炭素マトリックスは、充電時、シリコンナノ粒子の膨脹を収容し、シリコン含有非晶質コーティング層に印加される応力を緩衝する機能を有する。それにより、シリコンナノ粒子の体積変化が抑制され、その結果、負極活物質の亀裂が防止され、サイクル特性が顕著に改善されうる。

【0029】

一具現例によれば、前記シリコン含有非晶質コーティング層は、シリコンナノ粒子及び炭素マトリックスを含み、前記炭素マトリックスは、前記シリコン含有非晶質コーティング層全体 100 重量部に対し、10 ないし 60 重量部で含まれる。

40

【0030】

例えば、前記炭素マトリックスは、前記シリコン含有非晶質コーティング層全体 100 重量部に対し、10 ないし 55 重量部、10 ないし 50 重量部、10 ないし 45 重量部、10 ないし 40 重量部、15 ないし 60 重量部、20 ないし 60 重量部、25 ないし 60 重量部、または 30 ないし 60 重量部で含まれてもよいが、それらに限定されるものではない。

【0031】

50

前記炭素マトリックスの含量が前述の範囲を満足する場合、シリコンナノ粒子の膨脹を効果的に制御することができ、寿命特性の向上を期待することができる。

【0032】

前記炭素マトリックスは、リチウムイオンに対して非活性であり、リチウムイオンの吸蔵放出に関与しない。

【0033】

一具現例によれば、前記シリコン含有非晶質コーティング層の厚みは、5 nmないし4,000 nmでもある。例えば、前記シリコン含有非晶質コーティング層の厚みは、5 nmないし3,000 nm、5 nmないし2,000 nm、5 nmないし1,000 nm、5 nmないし500 nm、5 nmないし400 nm、5 nmないし300 nm、5 nmないし200 nm、5 nmないし100 nm、5 nmないし90 nm、5 nmないし80 nm、5 nmないし70 nm、5 nmないし60 nm、または5 nmないし50 nmでもあるが、それらに限定されるのではなく、前記炭素マトリックスを含むように十分な厚みにも形成される。

10

【0034】

一具現例によれば、前記シリコン含有コーティング層は、前記炭素系材料の表面において、一部または全部にも配置される。例えば、前記シリコン含有コーティング層は、前記炭素系材料の表面において、連続した層にも配置される。

【0035】

一具現例によれば、前記炭素系材料は、多孔性でもある。多孔性構造の炭素系材料は、充放電時の少ない体積変化によって安定している。また、多孔性によって形成された空間が体積変化を収容することができるので、寿命特性の側面で有利である。一具現例によれば、前記炭素系材料は、天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、またはそれらの組み合わせを含んでもよいが、それらに制限されるものではなく、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することができる物質であり、リチウム二次電池において、一般的に使用される炭素からなる物質であるならば、いかなるものでも選択されうる。

20

【0036】

一具現例によれば、前記シリコン含有コーティング層表面に配置された前記炭素コーティング層は、非晶質炭素を含んでもよい。例えば、前記炭素コーティング層に含まれたカーボンは、炭素前駆体の焼成物でもある。前記炭素前駆体は、当該技術分野において使用されうるものであり、焼成によって炭素系材料が得られるものであるならば、いずれも使用可能である。例えば、前記炭素前駆体は、高分子、コールタールピッチ、石油ピッチ、メゾ相ピッチ、コークス、低分子中質油、石炭系ピッチ、及びそれらの誘導体からなる群のうちから選択された1以上でもある。前記複合負極活物質最外郭に、炭素コーティング層が形成されることにより、SEIを形成することになり、 Li^+ イオンの選択的通過により、金属粒子が、電解液などと接触することを防止することができる。それだけではなく、前記炭素コーティング層は、充放電時の体積膨脹を抑制し、複合負極活物質内の電子移動通路の役割を行い、電気伝導度の向上に寄与する。

30

【0037】

前記炭素コーティング層の厚みは、2 nmないし5 μm でもあり、前記範囲内で選択された2個の任意の値で表現される任意の範囲でもある。炭素コーティング層の厚みが前記範囲内にある場合、電気伝導度が向上し、それと同時に、体積膨脹も十分に抑制されうる。該炭素コーティング層の厚みが2 nm未満である場合、十分な電気伝導度を向上させ、シリコンの体積膨脹を収容することができるバッファ層の役割を期待することができず、該炭素コーティング層の厚みが5 μm を超える場合、充放電時、リチウムの吸蔵時及び放出時、炭素コーティング層が抵抗として作用し、律速低下が引き起こされる。

40

【0038】

以下、一具現例による負極活物質の製造方法について述べる。

一具現例によれば、

炭素系材料を準備する段階と、

50

炭素系材料の表面に、 SiC_x ($0.07 < x < 0.7$) で表現されるシリコン含有非晶質コーティング層を提供する段階と、を含む負極活物質の製造方法が提供される。

【0039】

一具現例によれば、前記シリコン含有コーティング層を提供する段階は、シラン系ガス及び炭化水素系ガスを提供する段階を含んでもよい。

【0040】

一具現例によれば、前記シリコン含有非晶質コーティング層を提供する段階は、シラン系ガス及び炭化水素系ガスを、化学気相蒸着法 (CVD: chemical vapor deposition) により、炭素系材料の表面に蒸着する段階を含んでもよい。

【0041】

一具現例によれば、前記シラン系ガス及び前記炭化水素系ガスは、順次または同時に提供される。例えば、前記シラン系ガス及び前記炭化水素系ガスは、同時に提供される。

【0042】

一具現例によれば、前記シラン系ガスは、シラン (silane、 SiH_4)、ジクロロシラン (dichlorosilane、 SiH_2Cl_2)、四フッ化ケイ素 (silicon tetrafluoride、 SiF_4)、四塩化ケイ素 (silicon tetrachloride、 SiCl_4)、メチルシラン (methylsilane、 CH_3SiH_3)、ジシラン (disilane、 Si_2H_6)、またはそれらの組み合わせであるシリコン系前駆体でもある。

【0043】

一具現例によれば、前記炭化水素系ガスは、炭素及び水素からなる直鎖または分枝鎖の有機化合物をいずれも含む。前記炭化水素系ガスの非制限的な例としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、アセチレンなどがある。

【0044】

前記シラン系ガス及び前記炭化水素系ガスが同時に提供される場合、前記シラン系ガス及び前記炭化水素系ガスの体積比は、 $1:0.01$ 体積% ないし $1:1$ 体積% でもある。例えば、前記シラン系ガス及び前記炭化水素系ガスの体積比は $1:0.01$ 体積% ないし $1:0.5$ 体積% でもある。

【0045】

前記シリコン含有非晶質コーティング層は、シラン系ガス及び炭化水素系ガスを共蒸着して形成されるものである。シラン系ガスの量が増加すれば、コーティング層内に、シリコン粒子の粒径が大きくなり、シラン系ガスの量が減少すれば、コーティング層内において、シリコン粒子の粒径が小さくなる傾向を有する。反対に、炭化水素系ガスの量を増加させれば、相対的に、シリコン粒子が存在することができる空間が小さくなるために、シリコン粒子の粒径は、小さくなり、炭化水素系ガスの量を減少させれば、シリコン粒子の粒径は、大きくなりうる。そのように、前記方法により、シリコン含有非晶質コーティング層に含まれるシリコン粒子の粒径を調節することができる。

【0046】

前記シラン系ガス及び前記炭化水素系ガスの体積比が前記範囲を満足する場合、シリコン含有コーティング層内に含まれたシリコンナノ粒子の体積膨張を最小化させることができる炭素マトリックスが、シリコン含有コーティング層内に含まれるのである。それにより、充放電時、負極活物質の体積変化が最小化され、サイクル特性が向上されうる。

【0047】

一具現例によれば、前記シリコン含有コーティング層を提供する段階は、 400 ないし 900 の温度でも遂行される。例えば、前記シリコン含有コーティング層を提供する段階は、 500 ないし 900 、 600 ないし 900 、または 700 ないし 900 の温度でも遂行されるが、それらに限定されるものではなく、所望するコーティング層の組成及び厚みによっても選択される。

【0048】

一具現例によれば、前記炭素マトリックスは、非晶質炭素を含んでもよい。

10

20

30

40

50

一具現例によれば、前記炭素マトリックスが、前記シリコン含有コーティング層全体 100 重量部に対し、10 ないし 60 重量部で含まれてもよい。

【0049】

一具現例によれば、前記シリコン含有非晶質コーティング層を提供する段階以後、非晶質炭素を含む炭素コーティング層を提供する段階をさらに含んでもよい。

【0050】

例えば、前記炭素コーティング層を提供する段階は、炭素前駆体を提供した後、熱処理する段階をさらに含んでもよい。

例えば、前記熱処理は、800 ないし 1,100 の温度でも行われる。

【0051】

該熱処理温度が 800 未満である場合、熱分解が十分に起こらず、1,100 を超える場合、ナノ粒子、例えば、シリコンナノ粒子と炭素前駆体との副反応により、結晶質 SiC が形成され、容量減少が発生する。

【0052】

前記熱処理は、1 時間以上行われうる。前記熱処理が 1 時間未満行われる場合、炭素前駆体の十分な熱分解がなされず、均一な炭素コーティング層が形成され難い。

【0053】

前記炭素コーティング層を形成する段階は、非活性雰囲気下でも遂行される。例えば、アルゴン雰囲気下または窒素雰囲気下でも遂行される。それを介し、均一な炭素コーティング層の導入が可能である。

【0054】

他の側面によるリチウム二次電池用負極は、負極集電体と、前記負極集電体上の少なくとも一面に配置され、前述の負極活物質を含む負極活物質層を含む。

【0055】

前記負極は、前記負極集電体と負極活物質層との間、または負極活物質層内に、バインダを含んでもよい。前記バインダについては、後述するところを参照する。

前記負極、及びそれを含むリチウム二次電池は、次のような方法によっても製造される。

【0056】

前記負極は、前述の負極活物質を含み、例えば、前述の負極活物質、バインダ、及び選択的に、導電剤を溶媒内に混合させ、負極活物質組成物を製造した後、それを一定形状に成形するか、あるいは銅箔 (copper foil) のような集電体に塗布する方法によっても製造される。

【0057】

前記負極活物質組成物に使用されるバインダは、負極活物質と導電剤との結合や、負極活物質と集電体との結合の一助となる成分であり、前記負極集電体と負極活物質層との間、または負極活物質層内に含まれてもよく、負極活物質 100 重量部を基準にし、1 ないし 50 重量部に添加される。例えば、負極活物質 100 重量部を基準にし、1 ないし 30 重量部、1 ないし 20 重量部、または 1 ないし 15 重量部の範囲で、バインダを添加することができる。

【0058】

そのようなバインダの例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリベンジミダゾール、ポリイミド、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース (CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアニリン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、エチレン・プロピレン・ジエン、ターポリマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、フッ素ゴム、

10

20

30

40

50

多様な共重合体などを挙げることができる。

【0059】

前記負極は、前述の負極活物質に導電通路を提供し、電気伝導性をさらに向上させるために、選択的に、導電剤をさらに含んでもよい。前記導電剤としては、一般的に、リチウム電池に使用されるものであるならば、いかなるものでも使用することができ、その例として、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブレック、炭素ファイバ（例：気相成長炭素ファイバ）のような炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属ファイバなどの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはそれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

【0060】

前記溶媒としては、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトン、水などが使用されうる。前記溶媒の含量は、複合負極活物質100重量部を基準にし、1ないし10重量部を使用する。溶媒の含量が前記範囲であるとき、活物質層を形成するための作業が容易である。

【0061】

また、前記集電体は、一般的に、3ないし500 μm の厚みに作られる。前記集電体としては、当該電池に化学的变化を誘発せずに、導電性を有したものであるならば、特別に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン・ニッケル・チタン・銀などを表面処理したもの、アルミニウム・カドミウム合金などが使用されうる。また、表面に微細な凹凸を形成し、負極活物質の結合力を強化させることもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態で使用されうる。

【0062】

製造された負極活物質組成物を、集電体上に直接コーティングし、負極極板を製造するか、あるいは別途の支持体上にキャストし、前記支持体から剥離させた負極活物質フィルムを銅箔集電体にラミネーションして負極極板を得ることができる。前記負極は、前述のところで列挙した形態に限定されるものではなく、前述の形態以外の形態でもある。

【0063】

前記負極活物質組成物は、リチウム電池の電極製造に使用されるだけでなく、柔軟な（flexible）電極基板上に印刷し、印刷電池（printable battery）製造にも使用されうる。

【0064】

次に、正極が準備される。

例えば、正極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒が混合された正極活物質組成物が準備される。前記正極活物質組成物が金属集電体上に直接コーティングされ、正極板が製造される。代案としては、前記正極活物質組成物が別途の支持体上にキャストされた後、前記支持体から剥離されたフィルムが金属集電体上にラミネーションされ、正極板が製造されうる。前記正極は、前述のところで列挙した形態に限定されるものではなく、前述の形態以外の形態でもある。

【0065】

前記正極活物質は、リチウム含有金属酸化物であり、当業界で一般的に使用されるものであるならば、制限なしにいずれも使用されうる。例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_xO_2 （ $x=1, 2$ ）、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ）、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ ）、 LiFePO_4 などがある。

【0066】

ここで、前記化合物表面にコーティング層を有するものも使用することができ、あるいは前記化合物と、コーティング層を有する化合物とを混合して使用することもできることは、言うまでもない。該コーティング層は、コーティング元素のオキシド、コーティング層のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート、またはコーティング元素のヒドロキシシカーボネートのコーティング

10

20

30

40

50

元素化合物を含んでもよい。それらコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質でもある。前記コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr、またはそれらの混合物を使用することができる。該コーティング層形成工程は、前記化合物にそのような元素を使用し、正極活物質の物性に好ましくない影響を与えない方法（例えば、スプレーコーティング法、浸漬法など）によってコーティングすることができものであるならば、いかなるコーティング方法を使用してもよく、それについては、当該分野の当業者に十分に理解されうる内容であるので、詳細な説明は、省略する。

【0067】

前記正極活物質組成物において、導電剤、バインダ及び溶媒は、前記負極活物質組成物の場合と同一のものをを使用することができる。 10

【0068】

前記正極活物質、前記導電剤、前記バインダ及び前記溶媒の含量は、リチウム二次電池で一般的に使用するレベルである。リチウム電池の用途及び構成により、前記導電剤、前記バインダ及び前記溶媒のうち1以上が省略されうる。

【0069】

次に、前記正極と前記負極との間に挿入されるセパレータが準備される。

前記セパレータは、リチウム電池で一般的に使用されるものであるならば、いずれも使用可能である。電解質のイオン移動に対して低抵抗でありながら、電解液含湿能にすぐれたものが使用されうる。例えば、ガラスファイバ、ポリエステル、テフロン（登録商標）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、またはそれらの組み合わせ物のうちから選択されたものであり、不織布形態でも織布形態でもよい。例えば、リチウムイオン電池には、ポリエチレン、ポリプロピレンのような巻き取り可能なセパレータが使用され、リチウムイオンポリマー電池には、有機電解液含湿能にすぐれるセパレータが使用されうる。例えば、前記セパレータは、下記方法によっても製造される。 20

【0070】

高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合し、セパレータ組成物が準備される。前記セパレータ組成物が電極上部に直接コーティングされ乾燥され、セパレータが形成されうる。または、前記セパレータ組成物が、支持体上にキャストされて乾燥された後、前記支持体から剥離されたセパレータフィルムが電極上部にラミネーションされ、セパレータが形成されうる。 30

【0071】

前記セパレータ製造に使用される高分子樹脂は、特別に限定されるものではなく、電極板の結合剤に使用される物質であるならば、いずれも使用されうる。例えば、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、またはそれらの混合物などが使用されうる。

【0072】

次に、電解質が準備される。 40

例えば、前記電解質は、有機電解液でもある。また、前記電解質は、固体でもある。例えば、ボロン酸化物、リチウム酸窒化物などでもあるが、それらに限定されるものではなく、当該技術分野で固体電解質として使用されるものであるならば、いずれも使用可能である。前記固体電解質は、スパッタリングなどの方法により、前記負極上にも形成される。

【0073】

例えば、有機電解液は、有機溶媒にリチウム塩が溶解されて製造されうる。

前記有機溶媒は、当該技術分野において、有機溶媒として使用されうるものであるならば、いずれも使用されうる。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピ 50

ルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、またはそれらの混合物などである。

【0074】

前記リチウム塩も、当該技術分野において、リチウム塩として使用されうるものであるならば、いずれも使用されうる。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ただし、 x 、 y は、自然数である）、 LiCl 、 LiI 、またはそれらの混合物などである。

10

【0075】

図12から分かるように、前記リチウム電池1は、正極3、負極2及びセパレータ4を含む。前述の正極3、負極2及びセパレータ4が巻き取られたり、折り畳まれたりし、電池ケース5に収容される。次に、前記電池ケース5に有機電解液が注入され、キャップ(cap)アセンブリ6によって密封され、リチウム電池1が完成される。前記電池ケース5は、円筒状、角形、薄膜型などでもある。例えば、前記リチウム電池1は、薄膜型電池でもある。前記リチウム電池1は、リチウムイオン電池でもある。

20

【0076】

前記正極と前記負極との間にセパレータが配置され、電池構造体が形成されうる。前記電池構造体がバイセル構造に積層された後、有機電解液に含浸され、得られた結果物がポーチに収容されて密封されれば、リチウムイオンポリマー電池が完成される。

【0077】

また、前記電池構造体は、複数個積層され、電池パックを形成し、そのような電池パックが、高容量及び高出力が要求される全ての機器に使用されうる。例えば、ノート型パソコン、スマートフォン、電気車両(EV: electric vehicle)などに使用されうる。

【0078】

ここで、前記リチウム二次電池は、寿命特性及び高率特性にすぐれるので、電気車両に使用されうる。例えば、プラグインハイブリッド車(PHEV: plug-in hybrid electric vehicle)のようなハイブリッド車に使用されうる。また、多量の電力保存が要求される分野にも使用される。例えば、電気自転車、電動工具などにも使用される。

30

【0079】

以下の製造例、実施例及び比較例を介し、本発明についてさらに詳細に説明される。ただし、該実施例は、本発明を例示するためのものであり、それらだけでもって、本発明の範囲が限定されるものではない。

【実施例】

40

【0080】

(負極活物質の製造)

製造例1

炭素系材料として、(球状黒鉛)を準備し、475の条件下で、 $\text{SiH}_4(\text{g})$ 及びエチレンを、10:1.6の体積比で、50sccmの速度で40分間気相化学蒸着し、炭素系材料表面に、20nm厚のシリコン含有非晶質コーティング層が形成された負極活物質を得た。

【0081】

このとき、前記負極活物質において、前記シリコン含有非晶質コーティング層内に分散された炭素マトリックスが占める体積比は、約30%であった。

50

【 0 0 8 2 】

製造例 2

炭素系材料として球状黒鉛を準備し、475 の条件下で、 $\text{SiH}_4(\text{g})$ を 50 sccm の速度で 20 分間気相化学蒸着し、炭素系材料表面に、15 nm 厚のシリコンコーティング層が形成された負極活物質を得た。

【 0 0 8 3 】

製造例 3

炭素系材料として球状黒鉛を準備し、475 の条件下で、 $\text{SiH}_4(\text{g})$ 及びエチレンを 10 : 1.6 の体積比で、50 sccm の速度で 20 分間気相化学蒸着し、炭素系材料表面に、20 nm 厚のシリコン含有非晶質コーティング層を形成した。

10

【 0 0 8 4 】

次に、シリコンコーティング層が塗布された炭素系材料 10 g と、ピッチカーボンソース 1.5 g とをミキサに投入し、25 条件下で 120 分間混合させた後、900 で 120 分間熱処理し、炭素系材料上に、シリコン含有非晶質コーティング層及び炭素コーティング層を含む負極活物質を得た。

【 0 0 8 5 】

このとき、前記負極活物質において、前記シリコン含有非晶質コーティング層内に分散された炭素マトリックスが占める体積比は、約 30 % であった。

【 0 0 8 6 】

製造例 4

炭素系材料として球状黒鉛を準備し、475 の条件下で、 $\text{SiH}_4(\text{g})$ を 50 sccm の速度で 20 分間気相化学蒸着し、炭素系材料表面に、15 nm 厚のシリコンコーティング層を形成した。

20

【 0 0 8 7 】

次に、シリコンコーティング層が塗布された炭素系材料 10 g とピッチカーボンソース 1.5 g とをミキサに投入し、25 条件下で 120 分間混合させた後、900 で 120 分間熱処理し、炭素系材料上に、シリコンコーティング層及び炭素コーティング層を含む負極活物質を得た。

【 0 0 8 8 】

製造例 5

炭素系材料として球状黒鉛を準備し、475 の条件下で、 $\text{SiH}_4(\text{g})$ 及びエチレンを 10 : 0.4 の体積比で、50 sccm の速度で 20 分間気相化学蒸着し、炭素系材料表面に、20 nm 厚のシリコン含有非晶質コーティング層を形成した。

30

【 0 0 8 9 】

次に、シリコンコーティング層が塗布された炭素系材料 10 g と、ピッチカーボンソース 1.5 g とをミキサに投入し、25 条件下で 120 分間混合させた後、900 で 120 分間熱処理し、炭素系材料上に、シリコン含有非晶質コーティング層及び炭素コーティング層を含む負極活物質を得た。

【 0 0 9 0 】

このとき、前記負極活物質において、前記シリコン含有非晶質コーティング層内に分散された非活性マトリックスが占める体積比は、約 7 % であった。

40

【 0 0 9 1 】

製造例 6

炭素系材料として球状黒鉛を準備し、475 の条件下で、 $\text{SiH}_4(\text{g})$ 及びエチレンを 10 : 0.8 の体積比で、50 sccm の速度で 20 分間気相化学蒸着し、炭素系材料表面に、20 nm 厚のシリコン含有非晶質コーティング層を形成した。

【 0 0 9 2 】

次に、シリコンコーティング層が塗布された炭素系材料 10 g と、ピッチカーボンソース 1.5 g とをミキサに投入し、25 条件下で 120 分間混合させた後、900 で 120 分間熱処理し、炭素系材料上に、シリコン含有非晶質コーティング層及び炭素コーティ

50

ング層を含む負極活物質を得た。

【0093】

このとき、前記負極活物質において、前記シリコン含有非晶質コーティング層内に分散された非活性マトリックスが占める体積比は、約13%であった。

【0094】

製造例7

炭素系材料として球状黒鉛を準備し、475 の条件下で、 $\text{SiH}_4(\text{g})$ 及びエチレンを10:1.2の体積比で、50 s c c mの速度で20分間気相化学蒸着し、炭素系材料表面に、20 nm厚のシリコン含有非晶質コーティング層を形成した。

【0095】

次に、シリコンコーティング層が塗布された炭素系材料10 gと、ピッチカーボンソース1.5 gとをミキサに投入し、25 条件下で120分間混合させた後、900 で120分間熱処理し、炭素系材料上に、シリコン含有非晶質コーティング層及び炭素コーティング層を含む負極活物質を得た。

【0096】

このとき、前記負極活物質において、前記シリコン含有非晶質コーティング層内に分散された非活性マトリックスが占める体積比は、約20%であった。

【0097】

製造例8

炭素系材料として球状黒鉛を準備し、475 の条件下で、 $\text{SiH}_4(\text{g})$ 及びエチレンを10:1.6の体積比で、50 s c c mの速度で20分間気相化学蒸着し、炭素系材料表面に、20 nm厚のシリコン含有非晶質コーティング層を形成した。

【0098】

次に、シリコンコーティング層が塗布された炭素系材料10 gと、ピッチカーボンソース1.5 gとをミキサに投入し、25 条件下で120分間混合させた後、900 で120分間熱処理し、炭素系材料上に、シリコン含有非晶質コーティング層及び炭素コーティング層を含む負極活物質を得た。

【0099】

このとき、前記負極活物質において、前記シリコン含有非晶質コーティング層内に分散された非活性マトリックスが占める体積比は、約25%であった。

【0100】

製造例9

炭素系材料として球状黒鉛を準備し、475 の条件下で、 $\text{SiH}_4(\text{g})$ 及びエチレンを10:2の体積比で、50 s c c mの速度で20分間気相化学蒸着し、炭素系材料表面に、20 nm厚のシリコン含有非晶質コーティング層を形成した。

【0101】

次に、シリコンコーティング層が塗布された炭素系材料10 gと、ピッチカーボンソース1.5 gとをミキサに投入し、25 条件下で120分間混合させた後、900 で120分間熱処理し、炭素系材料上に、シリコン含有非晶質コーティング層及び炭素コーティング層を含む負極活物質を得た。

【0102】

このとき、前記負極活物質において、前記シリコン含有非晶質コーティング層内に分散された非活性マトリックスが占める体積比は、約30%であった。

【0103】

製造例10

炭素系材料として球状黒鉛を準備し、475 の条件下で、 $\text{SiH}_4(\text{g})$ 及びエチレンを10:4の体積比で、50 s c c mの速度で20分間気相化学蒸着し、炭素系材料表面に、20 nm厚のシリコン含有非晶質コーティング層を形成した。

【0104】

次に、シリコンコーティング層が塗布された炭素系材料10 gと、ピッチカーボンソース

10

20

30

40

50

1.5 g とをミキサに投入し、25 条件下で120 分間混合させた後、900 で120 分間熱処理し、炭素系材料上に、シリコン含有非晶質コーティング層及び炭素コーティング層を含む負極活物質を得た。

【0105】

このとき、前記負極活物質において、前記シリコン含有非晶質コーティング層内に分散された非活性マトリックスが占める体積比は、約50 %であった。

【0106】

製造例 1 1

炭素系材料として球状黒鉛を準備し、475 の条件下で、 SiH_4 (g) 及びエチレンを10 : 5の体積比で、50 sccmの速度で20 分間気相化学蒸着し、炭素系材料表面に、20 nm厚のシリコン含有非晶質コーティング層を形成した。

【0107】

次に、シリコンコーティング層が塗布された炭素系材料10 g と、ピッチカーボンソース1.5 g とをミキサに投入し、25 条件下で120 分間混合させた後、900 で120 分間熱処理し、炭素系材料上に、シリコン含有非晶質コーティング層及び炭素コーティング層を含む負極活物質を得た。

【0108】

このとき、前記負極活物質において、前記シリコン含有非晶質コーティング層内に分散された非活性マトリックスが占める体積比は、約70 %であった。

【0109】

(第1コーティング層の結晶分析)

製造例2によって作製された負極活物質と、製造例3によって作製された負極活物質とをX線回折分析器で分析し、その結果を図1に示した。また、前記負極活物質の表面及び断面をSEM及びTEMで撮影し、写真は、図2に示される。

【0110】

図1を参照すれば、シランガスから形成されたシリコンコーティング層を含んだ製造例2による負極活物質においては、シリコン結晶ピークが明確に見える一方、シランガスとエチレンとの複合ガス(cogas)から形成されたシリコン含有非晶質コーティング層を含んだ製造例3による負極活物質においては、シリコン結晶ピークが目立たないということが分かる。それは、製造例3による負極活物質には、シリコン結晶が存在しないか、あるいは結晶サイズが分析器により分析され難い程度に小さいということを意味する。

【0111】

図2を参照すれば、製造例3によって作製された負極活物質の炭素系材料表面には、シリコン含有非晶質コーティング層が存在するということを確認することができ、そのようなシリコン含有非晶質コーティング層が、非晶質上のマトリックス材料内に、結晶質シリコン粒子が分布されて存在するということを確認することができる。具体的には、左側上段及び右側上段の写真は、製造例3によって作製された負極活物質表面のSEM写真及びTEM写真である。左側中段及び右側中段の写真は、負極活物質の断面を、SEM及びTEMで撮影した写真であり、第1コーティング層の存在が明らかに確認される。左側下段及び右側下段は、負極活物質において、第1コーティング層の境界面を拡大して撮影したSEM写真及びTEM写真であり、第1コーティング層が非晶質でありながら、その中に、シリコンナノ粒子が存在するということを確認することができる。

【0112】

(シリコン含有コーティング層の結合分析)

製造例3によって作製された負極活物質において、炭素系材料から、シリコン含有非晶質コーティング層を経て、最外郭炭素コーティング層に至る領域につき、電子エネルギー損失分光(EELS: electron energy loss spectroscopy)ラインスキャンを進め、その結果は、図3に示される。

【0113】

図3を参照すれば、製造例3によって作製された負極活物質は、炭素系材料表面のシリコ

10

20

30

40

50

ン含有非晶質コーティング層において、非晶質カーボンとシリコンとが存在することを確認することができる。また、XPS分析を介し、SiCピークが確認されるので、シリコン含有非晶質コーティング層には、Si粒子、非晶質カーボン、SiCが含まれていると確認することができる。

【0114】

(シリコン含有非晶質コーティング層の元素含量分析)

製造例3によって作製された負極活物質において、炭素系材料から、シリコン含有非晶質コーティング層を経て、最外郭コーティング層までを、TEM装置及びEDS装置を利用し、当該領域の構成元素含量分析を進めた。その結果を、図4及び下記表1に示した。

【0115】

10

【表1】

	重量%	
	シリコン	炭素
スペクトル1	9.07	90.9
スペクトル2	26.9	73.0
スペクトル3	89.0	10.9
スペクトル4	91.1	8.8
スペクトル5	90.2	9.7
スペクトル6	4.26	94.4
スペクトル7	3.0	97.0

20

【0116】

図4及び前記表1から分かるように、シリコン含有非晶質コーティング層は、シリコン原子と炭素原子とを共に含むことが分かる。また、シリコン含有非晶質コーティング層の境界面においては、炭素原子の重量比がシリコン原子に比べてはるかに高いが、シリコン含有非晶質コーティング層内部においては、シリコン原子の重量比が、炭素原子に比べてさらに高いということが確認された。それは、ほとんどのシリコン原子がシリコン含有非晶質コーティング層内部に分布されているということを示唆するものと見られる。

30

【0117】

(ハーフセルの作製)

実施例1

前記製造例1で得られた負極活物質につき、負極活物質：導電剤：バインダそれぞれが95.8：1：3.2の比率になるように、スラリーを製造した。ここで、前記導電剤においては、Super Pを使用し、前記バインダとしては、カボキシメチルセルロース(CMC)及びスチレン・ブタジエンゴム(SBR)を使用した。

【0118】

前記スラリーを銅ホイルに均一に塗布し、80℃オーブンで約2時間乾燥した後、ロールプレスし、110℃真空オーブンで約12時間さらに乾燥させ、負極を製造した。

40

【0119】

前記製造された負極を作業電極として使用し、リチウムホイルを対電極として使用し、負極と対電極との間に、セパレータとしてポリエチレン膜を挿入し、EC/EMC/DECを3/5/2の体積比で混合させた混合溶媒に、10.0重量%のFECを添加し、リチウム塩として、LiPF₆が1.3Mの濃度になるように添加した液体電解液を使用し、一般的に知られている工程により、CR2016ハーフセルを作製した。

【0120】

実施例2ないし実施例6

製造例1で得られた負極活物質の代わりに、製造例3, 6, 8, 10及び11で得られた

50

負極活物質をそれぞれ使用したという点を除いては、実施例 1 と同一方法でハーフセルを作製した。

【 0 1 2 1 】

比較例 1 ないし 3

製造例 1 で得られた負極活物質の代わりに、製造例 2 , 4 及び 5 で得られた負極活物質をそれぞれ使用したという点を除いては、実施例 1 と同一方法でハーフセルを作製した。

【 0 1 2 2 】

評価例 1 : 電気化学的特性評価 1

実施例 1 及び比較例 1 で製造されたハーフセルに対し、25 で、0.1 C - r a t e の充電率で充電を始め、電圧は、0.01 V まで充電し、このとき、一定電流で一定電圧を有するように充電した後、一定電圧で一定電流以下 0.01 C になるまで充電する。その後、0.1 C - r a t e の放電率で、1.5 V に至るまで定電流で放電させた。そのように、2 回の充放電サイクルを経た後、0.5 C - r a t e の充放電率で、電圧区間は、0.01 V ないし 1.5 V にし、連続して 30 回の充放電サイクルを反復。前記充放電実験結果の一部を下記表 2 に示し、充放電実験結果グラフは、図 5 に示される。

【 0 1 2 3 】

初期効率は、下記数式 1 からそれぞれ計算された。

[数式 1]

初期効率 [%] = [最初サイクルでの放電容量 / 3 回目サイクルでの充電容量] × 100

【 0 1 2 4 】

【 表 2 】

	容量 [mAh / g]	初期効率 [%]
実施例 1	598	92
比較例 1	610	91.7

【 0 1 2 5 】

前記表 2 から分かるように、実施例 1 及び比較例 1 によるハーフセルは、実質的に同一容量を有するが、図 5 を参照すれば、複数回の充放電サイクルが進められるにつれ、クーロン効率が顕著に上昇し、30 回充放電後の容量も、比較例 1 に比べ、すぐれることを確認することができる。そのような結果は、実施例 1 の場合、負極から、シリコン粒子の体積変化によるシリコン粒子の脱離が抑制され、サイクル特性が改善されることによる効果と見られる。

【 0 1 2 6 】

評価例 2 : 電気化学的特性評価 2

評価例 1 と同一方法で実施例 2 及び実施例 1 で製造されたハーフセルに対して充放電実験を進行し、その結果の一部を下記表 3 に示し、充放電実験結果グラフは図 6 に示される。

【 0 1 2 7 】

【 表 3 】

	容量 [mAh / g]	初期効率 [%]
実施例 2	489	90.5
実施例 1	598	92

10

20

30

40

50

【 0 1 2 8 】

前記表 3 から分かるように、実施例 2 によるハーフセルは、実施例 1 に比べ、容量及び初期効率が若干落ちるものの、図 6 を参照すれば、充放電サイクルが進められるにつれ、クーロン効率が顕著に向上されるということを確認することができる。そのような結果は、実施例 2 において、炭素コーティング層の付加によって電気伝導度が向上され、電解液と活物質との直接的な接触を防止することができるだけでなく、最外郭のさらなる炭素コーティング層は、シリコン系非活性マトリックスによるシリコン粒子体積膨脹抑制の一助となるためであると見られる。

【 0 1 2 9 】

評価例 3：示差容量分析 (d i f f e r e n t i a l c a p a c i t y a n a l y s i s) 10

実施例 3 ないし 6、並びに比較例 2 及び 3 で製造されたハーフセルに対し、25 で 0.1 C - r a t e の充電率で充電を始め、電圧を 0.005 V まで充電し、このとき、一定電流で一定電圧を有するように充電した後、一定電圧で一定電流以下 0.01 C になるまで充電する。その後、0.1 C - r a t e の放電率で、1.5 V に至るまで定電流で放電させた。

【 0 1 3 0 】

そこから得られた電圧プロファイル (v o l t a g e p r o f i l e) を微分して得られた示差容量グラフを図 7 に示した。図 7 を参照すれば、0.43 V ピークの有無を確認することができる。0.43 V ピークが意味するところは、リチウムがシリコンと反応し、L i ₃. 75 S i 相を形成するという意味である。L i ₃. 75 S i 相は、25 でリチウムがシリコンと反応することができる最大量であり、そのような場合、シリコンの膨脹率が、理論的に 300 % に全て膨脹し、致命的な性能劣化を起こすことになる。しかし、そのような L i ₃. 75 S i 相を形成しなくなれば、膨脹率が低下することになるので、性能向上に寄与することができる。 20

【 0 1 3 1 】

評価例 4：シリコン含有非晶質コーティング層内におけるシリコンナノ粒子の粒径測定
製造例 4、製造例 8 及び製造例 10 で得られた負極活物質内におけるシリコン含有非晶質コーティング層につき、XRD 分析を進め、XRD データは、図 8 に示される。また、前記 XRD データに基づき、シリコン含有非晶質コーティング層内におけるシリコン結晶分析を進め、シェラー方程式 (S c h e r r e r e q u a t i o n) を介して S i 結晶サイズを計算した。 30

【 0 1 3 2 】

【表 4】

	S i 粒子の粒径 (nm)
製造例 2 (x=0)	20
製造例 8 (x=0.25)	3~5
製造例 10 (x=0.5)	<2

40

【 0 1 3 3 】

(フルセルの作製)

実施例 7

負極の製造

前記製造例 3 で得られた負極活物質、導電剤として s u p e r . P、増粘剤として C M C 50

、バインダとして S B R を使用し、前記負極活物質 / 導電剤 / 増粘剤 / バインダを 9 6 : 1 : 1 . 5 : 1 . 5 の重量比にし、スラリーを製造した。前記スラリーを、18 μ m 厚の銅集電体上に、一般的な方法を使用して塗布した。前記スラリーが塗布された集電体を、常温で乾燥させた後、120 で二次乾燥させ、圧延してパンチングし、セルに適用される負極を製造した。

【0134】

正極の製造

リチウムコバルト酸化物 (L C O) 正極活物質、炭素導電剤 (s u p e r . P) 及びポリフッ化ビニリデン (P V d F) を 9 4 : 3 : 3 の重量比で混合させた混合物を、N - メチルピロリドン (N M P) と共に、ホモゲナイザを介して混合させ、正極活物質スラリーを製造した。15 μ m 厚のアルミニウム集電体上に、正極活物質スラリーを、ドクタープレートを使用し、約 120 μ m 厚に塗布し、常温で乾燥させた後、真空、120 の条件でもう一度乾燥させ、圧延 (r o l l p r e s s) し、集電体上に正極活物質層が配置された正極を製造した。

10

【0135】

リチウム二次電池の製造

前記負極を 16 mm の円形に巻き取り、正極を 15 mm の円形に巻き取った後、正極と負極との間にセパレータを配置し、2032 型のコインフルセルを製造した。

【0136】

セパレータとして、厚み 14 μ m ポリエチレン・ポリプロピレン共重合体セパレータを使用した。

20

【0137】

電解液として、電解質として、E C (エチレンカーボネート) : D E C (ジエチレンカーボネート) : F E C (フルオロエチレンカーボネート) (2 : 6 : 2 体積比) 混合溶媒に、1 . 3 M L i P F ₆ が溶解されたものを使用した。

【0138】

実施例 8 ないし 10

製造例 3 で得られた負極活物質の代わりに、製造例 7 ないし 9 で得られた負極活物質をそれぞれ使用したという点を除いては、実施例 7 と同一方法で、2032 型のコインフルセルを作製した。

30

【0139】

比較例 4

製造例 3 で得られた負極活物質の代わりに、製造例 4 で得られた負極活物質をそれぞれ使用したという点を除いては、実施例 7 と同一方法で 2032 型のコインフルセルを作製した。

【0140】

評価例 5 : 寿命特性評価

実施例 7 及び比較例 4 で製造されたフルセルに対し、25 で、0 . 2 C - r a t e の充電率で充電を始め、電圧は、4 . 2 V まで充電し、このとき、一定電流で一定電圧を有するように充電した後、一定電圧で一定電流以下 0 . 05 C になるまで充電する。その後、0 . 2 C - r a t e の放電率で、2 . 5 V に至るまで定電流で放電させた。サイクルにおいては、0 . 5 C - r a t e で充電し、一定電流で一定電圧を有するように充電した後、一定電圧で一定電流以下 0 . 1 C になるまで充電した。放電時、2 . 7 V に至るまで、1 C - r a t e で放電させた。そのような充放電サイクルを 100 回進めた。また、初期化成容量対比で、各サイクルでの放電容量を計算し、その結果を図 9 に示した。また、50 回充放電サイクルを進めた後、負極を切断し、断面を観察した。負極の断面形態は、図 10 に示される。

40

【0141】

図 9 によれば、シリコンコーティング層を含む負極活物質は、100 回の充放電サイクル以後、初期化成容量に比べ、64 % の容量維持率を示す一方、シリコン含有非晶質コーテ

50

ィング層を含む負極活物質は、84%の容量維持率を示すので、優秀な寿命特性改善効果を有するということが分かる。

【0142】

また、図10によれば、50回の充放電サイクルにおいて、シリコンコーティング層を含む負極活物質においては、亀裂が見つかった一方、シリコン含有非晶質コーティング層を含む負極活物質においては、亀裂がほとんど見つからず、充放電過程において、体積膨張による応力が十分に緩和されたことを確認することができる。

【0143】

評価例6：寿命特性評価（II）

実施例8ないし10で製造されたフルセルに対し、25℃で、0.2C-rateの充電率で充電を始め、電圧を4.2Vまで充電し、このとき、一定電流で一定電圧を有するように充電した後、一定電圧で一定電流以下0.05Cになるまで充電する。その後、0.2C-rateの放電率で、2.5Vに至るまで定電流で放電させた。サイクルにおいては、0.5C-rateで充電し、一定電流で一定電圧を有するように充電した後、一定電圧で一定電流以下0.1Cになるまで充電する。放電時、2.7Vに至るまで1C-rateで放電させる。そのような充放電サイクルを100回進めた。初期化成容量及び効率を、下記表5に示し、充放電サイクルによる容量維持率を測定し、図11に示した。

【0144】

【表5】

	容量 [mAh/g]	初期効率 [%]
実施例8	496	90.5
実施例9	508	90.0
実施例10	499.5	90.2

【0145】

前記表5から分かるように、実施例8ないし10は、いずれも良好な初期化成効率を示した。なお、実施例9の場合、もっとも高い容量を示した。また、図11を参照すれば、充放電サイクルを進めるにつれ、実施例9の場合、実施例8及び10に比べ、優秀な容量維持率を示した。

【0146】

以上においては、図面及び実施例を参照し、本発明の望ましい具現例について説明されたが、それらは、例示的なものに過ぎず、当該技術分野で通常の知識を有した者であるならば、それらから多様な変形、及び均等な他の具現例が可能であるという点を理解することができるであろう。従って、本発明の保護範囲は、特許請求の範囲によって定められるものである。

10

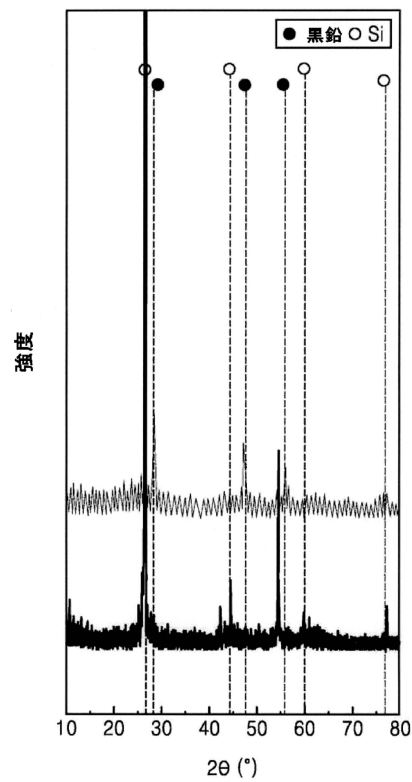
20

30

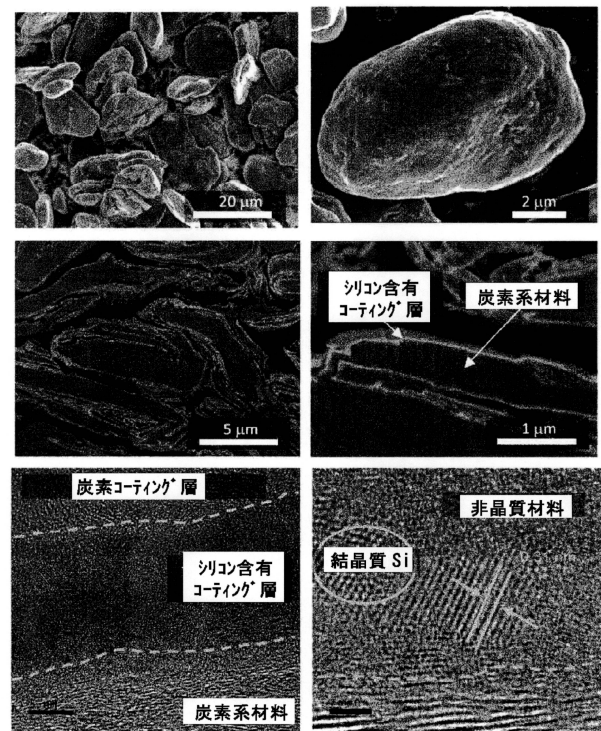
40

50

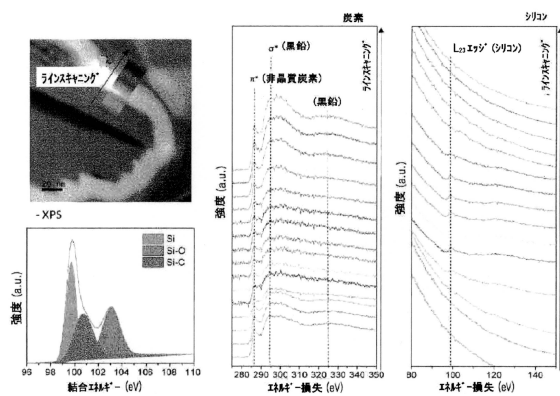
【 図 面 】
【 図 1 】



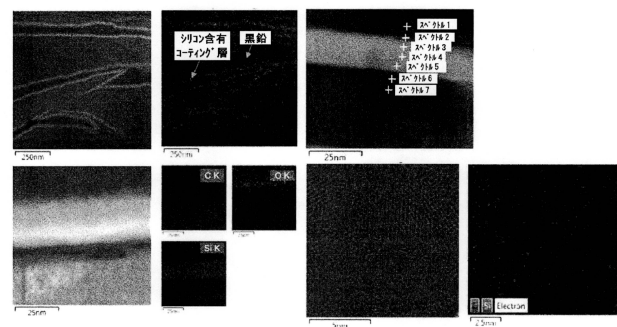
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



10

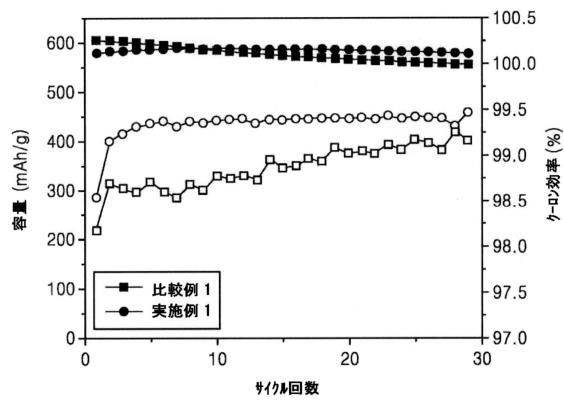
20

30

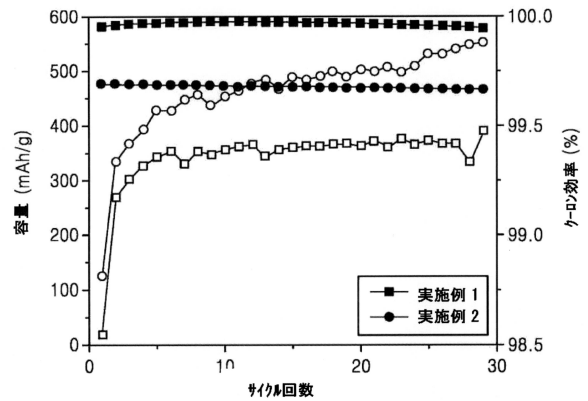
40

50

【図 5】

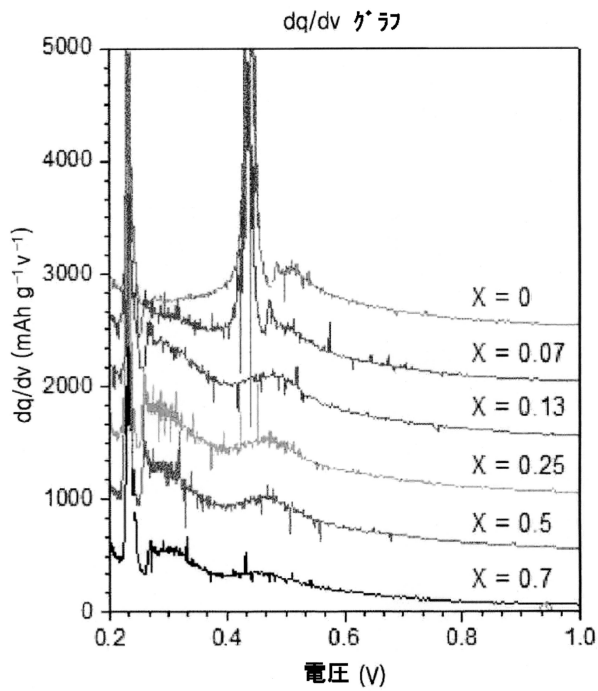


【図 6】

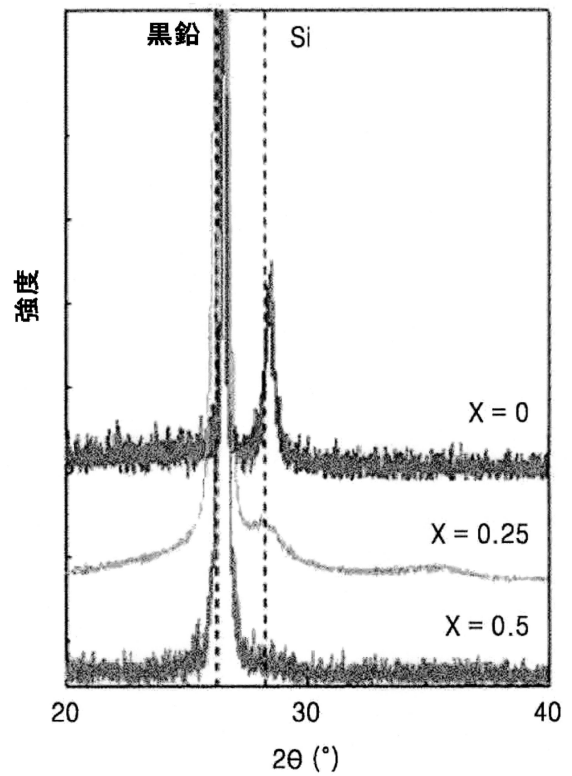


10

【図 7】



【図 8】



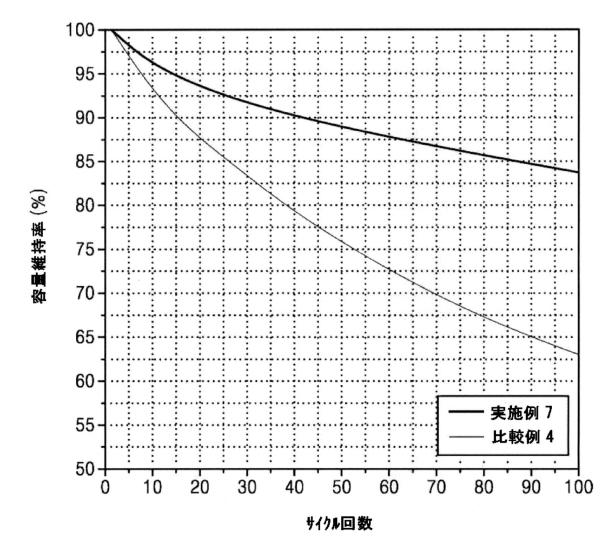
20

30

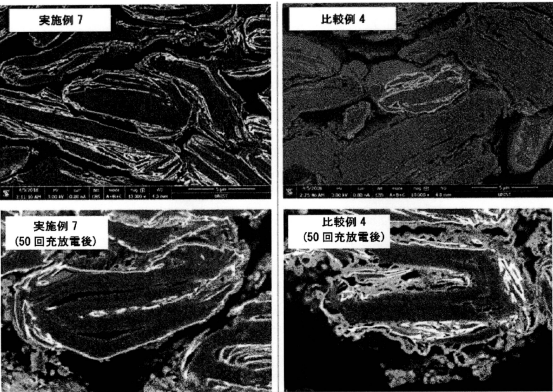
40

50

【図 9】

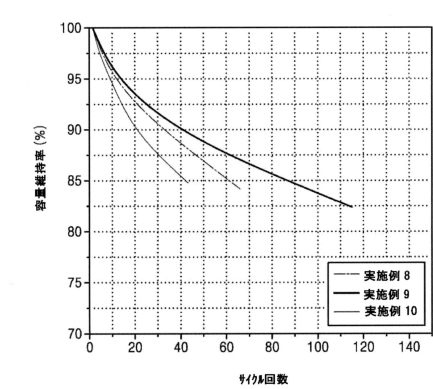


【図 10】

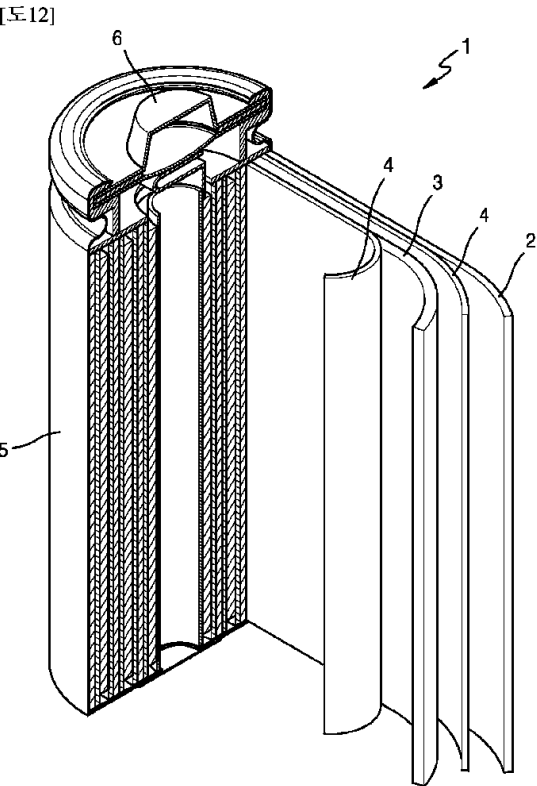


10

【図 11】



【図 12】



20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/010254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/36(2006.01); H01M 4/587(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 10/052(2010.01); C01B 32/05(2017.01); C01B 32/963(2017.01);</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 4/36; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/139; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/587; H01M 4/62; C01B 32/05; C01B 32/963 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-based material, SiCx, coating layer, silicon particle, anode active material, chemical vapor deposition		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0589309 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 14 June 2006 See paragraphs [0045]-[0146]; and figures 2, 5.	1-20
Y	KR 10-2012-0029317 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 26 March 2012 See paragraphs [0008]-[0037], [0139]-[0144].	1-20
Y	KR 10-2014-0067789 A (TOKAI CARBON KOREA CO., LTD.) 05 June 2014 See paragraphs [0016]-[0029]; and figures 1-3.	12-16
A	KR 10-2015-0109057 A (OCI COMPANY LTD.) 01 October 2015 See the entire document.	1-20
A	US 2015-0228967 A1 (INDUSTRY-ACADEMIA COOPERATION GROUP OF SEJONG UNIVERSITY) 13 August 2015 See the entire document.	1-20
☐ 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 "I" 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 21 NOVEMBER 2019 (21.11.2019)		Date of mailing of the international search report 22 NOVEMBER 2019 (22.11.2019)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongse-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

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

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/010254

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0589309 B1	14/06/2006	CN 1220291 C	21/09/2005
		CN 1374712 A	16/10/2002
		JP 2002-255529 A	11/09/2002
		JP 2002-255530 A	11/09/2002
		JP 2002-260658 A	13/09/2002
		JP 4104829 B2	18/06/2008
		JP 4104830 B2	18/06/2008
		JP 4308446 B2	05/08/2009
		KR 10-0424636 B1	24/03/2004
		KR 10-0589308 B1	14/06/2006
		KR 10-2002-0070762 A	11/09/2002
		KR 10-2002-0070763 A	11/09/2002
		KR 10-2002-0070764 A	11/09/2002
		US 2002-0164479 A1	07/11/2002
KR 10-2012-0029317 A	26/03/2012	US 6733922 B2	11/05/2004
		CN 102403497 A	04/04/2012
		CN 102403497 B	16/07/2014
		EP 2432050 A1	21/03/2012
		EP 2432050 B1	01/04/2015
		JP 2012-064565 A	29/03/2012
		JP 5669143 B2	12/02/2015
		KR 10-1223626 B1	17/01/2013
		US 2012-0070745 A1	22/03/2012
KR 10-2014-0067789 A	05/06/2014	KR 10-1418835 B1	17/07/2014
KR 10-2015-0109057 A	01/10/2015	KR 10-1612603 B1	14/04/2016
US 2015-0228967 A1	13/08/2015	KR 10-1528121 B1	11/06/2015
		US 2018-0248176 A1	30/08/2018
		US 9985279 B2	29/05/2018

10

20

30

40

50

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2019/010254																		
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01B 32/05(2017.01)i, C01B 32/963(2017.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/139; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/587; H01M 4/62; C01B 32/05; C01B 32/963 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: 탄소계 재료(carbon-based material), SiCx, 코팅층(coating layer), 실리콘 입자(silicon particle), 음극활물질(anode active material), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition)																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-0589309 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2006.06.14 단락 [0045]-[0146]; 및 도 2, 5 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2012-0029317 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.03.26 단락 [0008]-[0037], [0139]-[0144] 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2014-0067789 A (주식회사 티씨케이) 2014.06.05 단락 [0016]-[0029]; 및 도 1-3 참조.</td> <td>12-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2015-0109057 A (오씨아이 주식회사) 2015.10.01 문헌 전체 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2015-0228967 A1 (INDUSTRY-ACADEMIA COOPERATION GROUP OF SEJONG UNIVERSITY) 2015.08.13 문헌 전체 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	KR 10-0589309 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2006.06.14 단락 [0045]-[0146]; 및 도 2, 5 참조.	1-20	Y	KR 10-2012-0029317 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.03.26 단락 [0008]-[0037], [0139]-[0144] 참조.	1-20	Y	KR 10-2014-0067789 A (주식회사 티씨케이) 2014.06.05 단락 [0016]-[0029]; 및 도 1-3 참조.	12-16	A	KR 10-2015-0109057 A (오씨아이 주식회사) 2015.10.01 문헌 전체 참조.	1-20	A	US 2015-0228967 A1 (INDUSTRY-ACADEMIA COOPERATION GROUP OF SEJONG UNIVERSITY) 2015.08.13 문헌 전체 참조.	1-20
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	KR 10-0589309 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2006.06.14 단락 [0045]-[0146]; 및 도 2, 5 참조.	1-20																		
Y	KR 10-2012-0029317 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.03.26 단락 [0008]-[0037], [0139]-[0144] 참조.	1-20																		
Y	KR 10-2014-0067789 A (주식회사 티씨케이) 2014.06.05 단락 [0016]-[0029]; 및 도 1-3 참조.	12-16																		
A	KR 10-2015-0109057 A (오씨아이 주식회사) 2015.10.01 문헌 전체 참조.	1-20																		
A	US 2015-0228967 A1 (INDUSTRY-ACADEMIA COOPERATION GROUP OF SEJONG UNIVERSITY) 2015.08.13 문헌 전체 참조.	1-20																		
☐ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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 2019년 11월 21일 (21.11.2019)		국제조사보고서 발송일 2019년 11월 22일 (22.11.2019)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371																		

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

10

20

30

40

50

국제조사보고서 대응특허에 관한 정보		국제출원번호 PCT/KR2019/010254	
국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0589309 B1	2006/06/14	CN 1220291 C	2005/09/21
		CN 1374712 A	2002/10/16
		JP 2002-255529 A	2002/09/11
		JP 2002-255530 A	2002/09/11
		JP 2002-260658 A	2002/09/13
		JP 4104829 B2	2008/06/18
		JP 4104830 B2	2008/06/18
		JP 4308446 B2	2009/08/05
		KR 10-0424636 B1	2004/03/24
		KR 10-0589308 B1	2006/06/14
		KR 10-2002-0070762 A	2002/09/11
		KR 10-2002-0070763 A	2002/09/11
		KR 10-2002-0070764 A	2002/09/11
		US 2002-0164479 A1	2002/11/07
		US 6733922 B2	2004/05/11
KR 10-2012-0029317 A	2012/03/26	CN 102403497 A	2012/04/04
		CN 102403497 B	2014/07/16
		EP 2432050 A1	2012/03/21
		EP 2432050 B1	2015/04/01
		JP 2012-064565 A	2012/03/29
		JP 5669143 B2	2015/02/12
		KR 10-1223626 B1	2013/01/17
		US 2012-0070745 A1	2012/03/22
KR 10-2014-0067789 A	2014/06/05	KR 10-1418835 B1	2014/07/17
KR 10-2015-0109057 A	2015/10/01	KR 10-1612603 B1	2016/04/14
US 2015-0228967 A1	2015/08/13	KR 10-1528121 B1	2015/06/11
		US 2018-0248176 A1	2018/08/30
		US 9985279 B2	2018/05/29

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2019년 7월)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K
G,KH,KN,KP,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,N
O,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

- ギル・ 5 0

(72)発明者 ジェ・キョン・スン

大韓民国・ウルサン・ 4 4 9 1 9 ・ウルジュ - グン・オンヤン - ウブ・ユニスト - ギル・ 5 0

(72)発明者 ジ・ヨン・マ

大韓民国・ウルサン・ 4 4 9 1 9 ・ウルジュ - グン・オンヤン - ウブ・ユニスト - ギル・ 5 0

F ターム (参考) 4G146 AA02 AA17 AB01 AC27A AC27B AD25 BA02 CB22

5H050 AA19 BA17 CA01 CA08 CA09 CB07 CB08 CB09 CB11 FA17

FA18 FA19 FA20 GA02 GA24 HA01 HA02 HA04 HA05 HA07 HA14

HA18