



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0019298
(43) 공개일자 2018년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0103464
(22) 출원일자 2016년08월16일
심사청구일자 2016년08월16일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
윤우영
서울특별시 서초구 사평대로55길 104, 401호 (반포동, 서초그린빌라)
성일원
경기도 오산시 양산로398번길 58-5, 107동 208호 (양산동, 늘푸른오스카빌아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종선, 이형석

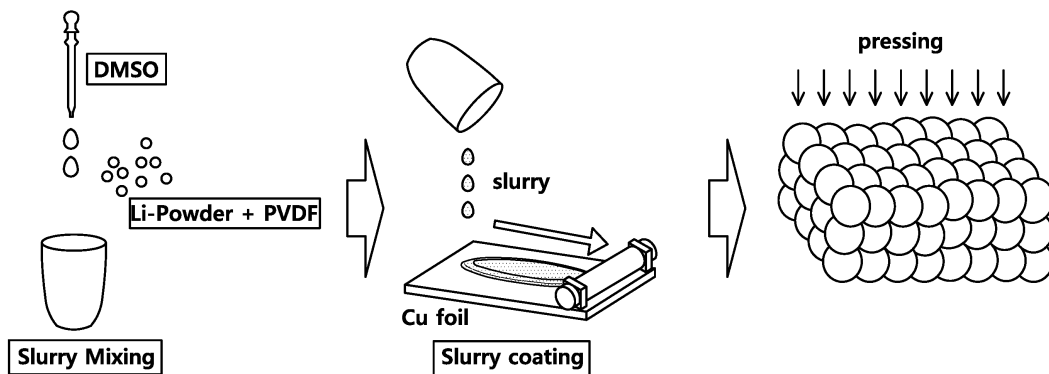
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 리튬 분말을 이용한 박막 전극용 슬러리, 그 제조방법, 이를 이용한 박막 전극 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 박막 전극 제조용 슬러리, 그 슬러리의 제조방법, 이 슬러리를 사용하는 음극용 박막 전극과 그 전극의 제조 방법에 대한 것이다. 본 발명에 따른 박막 전극 제조용 슬러리는 리튬 분말; 바인더; 및 극성 비양자성 용매;를 포함한다. 본 발명에 따르면, 도전재의 사용없이도 에너지밀도를 향상시키고 전지의 특성을 향상시킨 음극용 박막 전극을 제공할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/622 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02P 70/54 (2015.11)

(72) 발명자

김병혁

충청북도 청주시 청원구 새터로23번길 30 (우암동)

이재원

서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 16동 405호 (서초동, 삼풍아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711029172
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 중견연구자지원
 연구과제명 리튬분말을 이용한 고용량 고효율 리튬 이차전지 연구
 기 여 율 1/3
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2015.09.01 ~ 2016.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711041309
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 전자정보디바이스산업원천기술개발
 연구과제명 수지상 성장 억제 및 형상 제어가 가능한 리튬 금속 이차전지용 금속 음극 원천소재 개발
 기 여 율 1/3
 주관기관 고려대학교산학협력단
 연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711039957
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 개인연구지원
 연구과제명 금속 음극소재 연구를 통한 고용량 리튬 이차전지 연구
 기 여 율 1/3
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 분말;

바인더; 및

극성 비양자성 용매;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 전극 제조용 슬러리.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란(THF), 테트라메틸푸란(TMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸포름아미드(DMF), 모노메틸포름아미드(MMF), 모노메틸아세트아미드(MMA), 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸이미다졸리디논, 부티로락톤, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 아세토니트릴, 헥사메틸포스포아미드(HMPA), N-메틸-ε-카르볼락탐, 테트라메틸우레아, 클로로벤젠, 디옥산, 메틸 에틸 케톤(MEK), 이소부틸 메틸 케톤 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 전극 제조용 슬러리.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 슬러리는 상기 리튬 분말과 상기 극성 비양자성 용매를 중량비로 1:1 내지 1:5의 범위 내로 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 전극 제조용 슬러리.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란, 메틸 에틸 케톤(MEK), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 전극 제조용 슬러리.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 및 이들의 다양한 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 전극 제조용 슬러리.

청구항 6

리튬 분말과 바인더를 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 극성 비양자성 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하는 단계;

를 포함하는 박막 전극 제조용 슬러리의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란(THF), 테트라메틸푸란(TMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸포름아미드(DMF), 모노메틸포름아미드(MMF), 모노메틸아세트아미드(MMA), 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸이미다졸리딘, 부티로락톤, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 아세토니트릴, 헥사메틸포스포아미드(HMPA), N-메틸-ε-카롤락탐, 테트라메틸우레아, 클로로벤젠, 디옥산, 메틸 에틸 케톤(MEK), 이소부틸 메틸 케톤 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 전극 제조용 슬러리의 제조방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 리튬 분말과 상기 극성 비양자성 용매를 중량비로 1:1 내지 1:5의 범위 내로 혼합되는 것을 특징으로 하는 박막 전극 제조용 슬러리의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란, 메틸 에틸 케톤(MEK), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 전극 제조용 슬러리의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 및 이들의 다양한 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 전극 제조용 슬러리의 제조방법.

청구항 11

리튬 분말;

바인더; 및

극성 비양자성 용매;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극용 박막 전극.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 전극의 두께가 10 ~ 80 μ m인 것을 특징으로 하는 음극용 박막 전극.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란(THF), 테트라메틸푸란(TMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸포름아미드(DMF), 모노메틸포름아미드(MMF), 모노메틸아세

트아미드(MMA), 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸이미다졸리디논, 부티로락톤, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 아세토니트릴, 헥사메틸포스포아미드(HMPA), N-메틸-ε-카르볼락탐, 테트라 메틸우레아, 클로로벤젠, 디옥산, 메틸 에틸 케톤(MEK), 이소부틸 메틸 케톤 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 음극용 박막 전극.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬 분말과 상기 극성 비양자성 용매를 중량비로 1:1 내지 1:5의 범위 내로 포함하는 것을 특징으로 하는 음극용 박막 전극.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 극성 비양자성 용매는 테트라히드로퓨란, 메틸 에틸 케톤(MEK), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 음극용 박막 전극.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 및 이들의 다양한 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 음극용 박막 전극.

청구항 17

리튬 분말과 바인더를 혼합하는 단계;

상기 혼합물을 극성 비양자성 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하는 단계; 및

기재 위에 도포하는 단계;

를 포함하는 음극용 박막 전극의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 도포하는 단계 후, 상기 도포된 전극을 압연하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 음극용 박막 전극의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 전극의 두께가 10 ~ 80μm인 것을 특징으로 하는 음극용 박막 전극의 제조방법.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 극성 비양자성 용매는 테트라히드로퓨란(THF), 테트라메틸퓨란(TMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸포름아미드(DMF), 모노메틸포름아미드(MMF), 모노메틸아세트아미드(MMA), 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸이미다졸리디논, 부티로락톤, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에

틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 아세토니트릴, 헥사메틸포스포아미드(HMPA), N-메틸-ε-카르볼락탐, 테트라 메틸우레아, 클로로벤젠, 디옥산, 메틸 에틸 케톤(MEK), 이소부틸 메틸 케톤 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 음극용 박막 전극의 제조방법.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 슬러리를 제조하는 단계에서, 상기 리튬 분말과 상기 극성 비양자성 용매를 중량비로 1:1 내지 1:5의 범위 내로 혼합하는 것을 특징으로 하는 음극용 박막 전극의 제조방법.

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 극성 비양자성 용매는 테트라히드로퓨란, 메틸 에틸 케톤(MEK), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 음극용 박막 전극의 제조방법.

청구항 23

제17항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 및 이들의 다양한 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 음극용 박막 전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 분말을 이용한 박막 전극용 슬러리, 그 제조방법, 이를 이용한 박막 전극 및 그의 제조 방법에 대한 것으로, 구체적으로는 극성 비양자성 용매를 사용하여 분산성과 전도도의 효과를 향상시키는 박막 전극용 슬러리, 그 제조방법, 이를 이용한 박막 전극 및 그의 제조 방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업 등이 급속히 발전함에 따라 고성능, 고안정성 이차전지에 대한 수요는 점차 증가되어 왔고, 특히 정밀 전기 · 전자 제품의 경박 단소화 및 휴대화 추세에 따라 이 분야의 핵심 부품인 이차전지도 박막화 · 소형화가 요구되고 있다.

[0003] 이와 같은 요구에 부응하여 최근 가장 많은 각광을 받고 있는 전지 중의 하나가 리튬이차전지(Lithium Secondary Battery)이다.

[0004] 일반적으로 리튬이차전지는 양극, 전해질, 음극으로 구성되어 있다. 이러한 구성성분은 전지의 수명, 충방전 용량, 온도 특성, 안정성 등 이차전지의 다양한 요구조건을 충족시키도록 선택된다.

[0005] 리튬이차전지에 사용되는 음극으로는 메소카본 마이크로비드(mesocarbon microbead; MCMB), 메소상 카본섬유(mesophase carbon fiber; MPCF) 등의 흑연(graphite) 또는 코크(coke) 등의 탄소계열의 재료들 또는 리튬 금속이 통상적으로 사용된다.

[0006] 전해질은 유기용매, 리튬염 및 고분자 세퍼레이터로 구성된다.

[0007] 리튬 금속을 음극으로 이용할 경우에는 리튬의 높은 반응성으로 인해 슬러리를 제작하는데 어려움이 있어, 직접 압력을 가해 전극을 제조하는 경우, 혹은 리튬 포일(foil)을 Ni foam 등의 기체에 접착하여 사용하는 경우가 있

다.

- [0008] 리튬 분말에 직접 압력을 가하여 전극을 형성하는 경우, 혹은 리튬 포일(foil) 형태의 리튬 금속을 Ni foam 등에 압착하여 전극을 형성하는 경우는 전극의 형상을 유지하기 위해 과량의 리튬이 필요하다.
- [0009] 또한, 리튬 금속을 음극으로 이용할 경우에는 방전과정에서 세퍼레이터로 이용되는 전해질에 용해된 리튬 이온이 충방전시 리튬 금속 표면에 균일하게 석출되지 못하는 문제점이 있다.
- [0010] 따라서, 충방전 과정이 반복됨에 따라 리튬 금속 표면에 리튬 이온이 바늘 형태로 성장하는 덴드라이트(dendrite) 현상이 발생되며, 이와 같은 덴드라이트 현상은 리튬이차전지의 충방전 사이클을 단축시키고, 전극 간의 단락을 발생시키는 원인으로써 작용한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2000-0069643
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 10-2014-0078173
(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 10-2016-0047301

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명은 리튬 분말의 손상을 최소화할 수 있고, 전지 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 분말을 사용하는 박막 전극 제조용 슬러리를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 본 발명은 또한, 전지 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 분말을 사용하는 박막 전극 제조용 슬러리의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0014] 본 발명은 또한, 전지 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 분말을 사용하는 음극용 박막 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0015] 본 발명은 또한, 전지 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 분말을 사용하는 음극용 박막 전극의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 박막 전극 제조용 슬러리는 리튬 분말; 바인더; 및 극성 비양자성 용매;를 포함한다.
- [0018] 상기에서, 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란(THF), 테트라메틸푸란(TMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸포름아미드(DMF), 모노메틸포름아미드(MMF), 모노메틸아세트아미드(MMA), 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸이미다졸리디논, 부티로락톤, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 아세토니트릴, 헥사메틸포스포아미드(HMPA), N-메틸-ε-카르볼락탐, 테트라메틸우레아, 클로로벤젠, 디옥산, 메틸 에틸 케톤(MEK), 이소부틸 메틸 케톤 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하포함하는 것이 바람직하다.
- [0019] 더욱 바람직하기로는, 상기에서 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란, 메틸 에틸 케톤(MEK), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함한다.
- [0020] 상기에서, 슬러리는 리튬 분말과 극성 비양자성 용매를 중량비로 1:1 내지 1:5의 범위 내로 포함하는 것이 바람직하다.

- [0021] 상기에서, 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 및 이들의 다양한 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 박막 전극 제조용 슬러리의 제조 방법은, 리튬 분말과 바인더를 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 극성 비양자성 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0024] 상기에서, 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란(THF), 테트라메틸푸란(TMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸포름아미드(DMF), 모노메틸포름아미드(MMF), 모노메틸아세트아미드(MMA), 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸이미다졸리딘, 부티로락톤, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 아세트니트릴, 헥사메틸포스포아미드(HMPA), N-메틸-ε-카르볼락탐, 테트라메틸우레아, 클로로벤젠, 디옥산, 메틸 에틸 케톤(MEK), 이소부틸 메틸 케톤 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0025] 더욱 바람직하기로는, 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란, 메틸 에틸 케톤(MEK), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함한다.
- [0026] 상기에서 리튬 분말과 극성 비양자성 용매는 중량비로 1:1 내지 1:5의 범위 내로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기에서, 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 및 이들의 다양한 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- [0029] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 음극용 박막 전극은 리튬 분말; 바인더; 및 극성 비양자성 용매;를 포함한다.
- [0030] 상기에서, 상기 전극은 두께가 10 ~ 80μm인 것이 바람직하다.
- [0031] 상기에서, 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란(THF), 테트라메틸푸란(TMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸포름아미드(DMF), 모노메틸포름아미드(MMF), 모노메틸아세트아미드(MMA), 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸이미다졸리딘, 부티로락톤, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 아세트니트릴, 헥사메틸포스포아미드(HMPA), N-메틸-ε-카르볼락탐, 테트라메틸우레아, 클로로벤젠, 디옥산, 메틸 에틸 케톤(MEK), 이소부틸 메틸 케톤 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것 중 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기에서, 리튬 분말과 극성 비양자성 용매를 중량비로 1:1 내지 1:5의 범위 내로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0033] 상기에서, 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란, 메틸 에틸 케톤(MEK), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- [0034] 상기에서, 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 및 이들의 다양한 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다.

- [0036] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 음극용 박막 전극의 제조 방법은 리튬 분말과 바인더를 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 극성 비양자성 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하는 단계; 기재 위에 도포하는 단계;를 포함한다.
- [0037] 상기에서, 도포하는 단계 후, 도포된 전극을 압연하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기에서, 전극의 두께는 10 ~ 80 μ m인 것이 바람직하다.
- [0039] 상기에서, 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란(THF), 테트라메틸푸란(TMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸포름아미드(DMF), 모노메틸포름아미드(MMF), 모노메틸아세트아미드(MMA), 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸이미다졸리딘은, 부티로락톤, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 아세트니트릴, 헥사메틸포스포아미드(HMPA), N-메틸- ϵ -카르볼락탐, 테트라메틸우레아, 클로로벤젠, 디옥산, 메틸 에틸 케톤(MEK), 이소부틸 메틸 케톤 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- [0040] 상기에서, 슬러리를 제조하는 단계에서, 상기 리튬 분말과 상기 극성 비양자성 용매를 중량비로 1:1 내지 1:5의 범위 내로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0041] 상기에서, 극성 비양자성 용매는 테트라히드로푸란, 메틸 에틸 케톤(MEK), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- [0042] 상기에서, 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 및 이들의 다양한 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- 발명의 효과**
- [0044] 상기한 바와 같은 본 발명에 따른 박막 전극용 슬러리 및 그 슬러리에 의해서 제조된 음극용 박막 전극은 리튬 포일(foil) 대신 리튬 분말을 사용할 수 있기 때문에 리튬(음극)의 양을 조절할 수 있는 효과를 제공할 수 있으며, 리튬 분말을 사용하면서도 그 리튬 분말의 분산성이 우수하여 전도성이 전극에 걸쳐서 균일하면서도 전도도가 향상되는 효과를 제공할 수 있다.
- [0045] 또한, 본 발명에 따르면, 리튬 포일보다 비표면적이 큰 리튬 분말을 사용하기 때문에 전지의 특성을 향상시킬 수 있는 효과를 제공할 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명에 따르면, 도전재를 사용하지 않고 전극을 형성시킬 수 있기 때문에 에너지밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0047] 또한, 본 발명에 따르면, 극성 비양자성 용매를 사용하여 전극을 형성하기 때문에 리튬 분말의 손상을 최소화할 수 있는 효과를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0049] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 박막 전극의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극의 SEM 사진으로 각각 (a) 100 μ m 단위에서 그 전극의 표면을 촬영한 SEM 사진, (b) 40 μ m 단위에서 그 전극의 표면을 촬영한 SEM 사진, (c) 100 μ m 단위에서 그 전극의 표면을 촬영한 SEM 사진, (d) 50 μ m 단위에서 그 전극의 표면을 촬영한 SEM 사진을 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예 및 비교예에 따라 제조되는 슬러리가 적용될 구리 포일을 촬영한 사진으로서, 그 하

단에 각 실시예 및 비교예들에 따라 사용되는 용매의 이름이 기재되어 있다.

도 4a 및 도 4b는 비교예 1에 따라 제조된 슬러리를 구리 포일에 적용하는 것을 사진 촬영하여 나타낸 것이다.

도 5a 및 도 5b는 비교예 2에 따라 제조된 슬러리를 구리 포일에 적용하는 것을 사진 촬영하여 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 슬러리를 구리 포일에 적용하는 것을 사진 촬영하여 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예 및 비교예 1, 비교예 2에 따라 제조된 슬러리를 구리 포일에 적용한 것을 사진 촬영하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0052] 본 발명은 박막 전극 제조용 슬러리에 대한 것으로, 본 발명의 박막 전극 제조용 슬러리는 리튬 분말, 바인더, 및 극성 비양자성 용매를 포함한다.
- [0054] 리튬 분말은 리튬 포일보다 비표면적이 크기 때문에 전지의 특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있지만, 이를 이용한 음극 제조는 리튬 분말의 높은 반응성과, 사용되는 용매로 인하여 리튬 분말이 손상되는 등의 문제로 인하여 제한적이었다.
- [0055] 리튬 분말을 이용하여 제조하는 리튬 전극은 특히, 리튬 포일(foil)을 사용하는 경우보다 덴드라이트(dendrite) 성장을 억제할 수 있는 장점이 있다. 리튬 덴드라이트의 성장은 음극으로 사용되는 리튬 금속 표면에 전류 밀도 분포가 불균일하여, 충방전시 리튬 이온이 음극 표면 일부에만 집중적으로 고착되어 성장하는 현상을 의미한다. 음극으로 리튬 포일을 사용할 경우, 리튬 표면에서만 반응이 일어나는데 비해, 리튬 분말은 상기 리튬 포일보다 비표면적이 크므로 전기화학적 반응을 일으킬 수 있는 site가 많고, 전류의 국부화를 막아 음극 내 전류 밀도를 고르게 하는 것이 용이하여, 리튬 덴드라이트의 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 박막 전극 제조용 슬러리는 이러한 리튬 분말을 이용하고 있기 때문에, 본 발명의 슬러리를 사용할 경우, 덴드라이트의 성장이 억제되는 효과로 인하여 음극 내 전류 밀도를 고르게 할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 박막 전극 제조용 슬러리는, 리튬 분말, 즉 고체의 리튬으로 형성된 분말 형태를 사용한다.
- [0059] 본 발명의 박막 전극 제조용 슬러리의 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 바람직하기로는, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 및 이들의 다양한 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 슬러리는 상기 리튬 분말과 상기 바인더를 중량비로 2:98 ~ 5: 95의 범위내로 포함할 수 있다. 리튬 분말의 중량비가 바인더에 비해 2 중량%보다 적을 때는, 그 슬러리로 전극을 제조했을 때 도전성이 좋지 않아 전극으로서의 기능을 기대하기 힘들고, 5 중량%보다 많을 때는, 바인더가 리튬 분말을 제대로 분산하지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 상기 범위 내에 있을 때, 바람직한 점도를 가진 슬러리를 제조할 수 있다.
- [0063] 상기 슬러리를 제조하기 위해 용매를 포함한다. 본 발명에서는 극성 비양자성 용매가 사용될 수 있다.
- [0064] 극성 용매는 액체 용매 내에서 수소이온을 낼 수 있는 극성 양자성 용매와 수소이온을 내지 않는 극성 비양자성 용매 두 가지로 분류될 수 있다.
- [0065] 극성 비양자성 용매는 양이온의 용매화가 높지만 음이온에 수소 결합을 제공하지 못하므로 음이온의 용매화가

낮고, 용매화가 낮은 친핵체는 자유로워지기 때문에 높은 SN2 반응속도를 나타내는 특징이 있다.

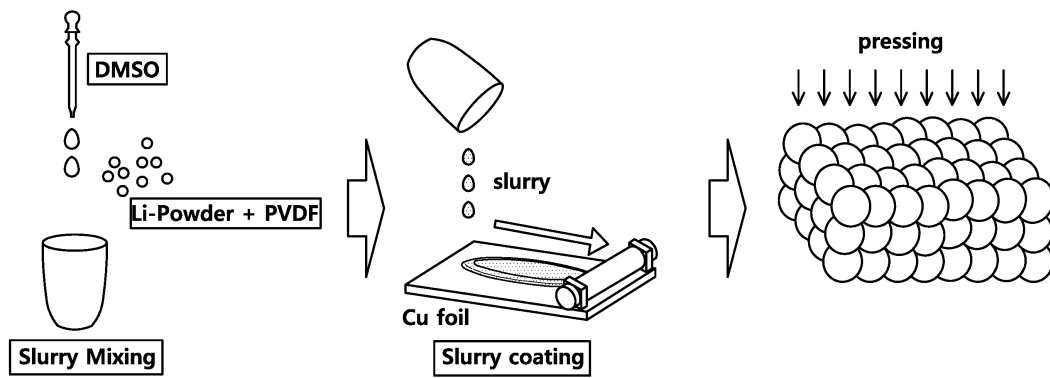
- [0067] 본 발명에서, 극성 비양자성 용매는 바인더를 용해하여 리튬 분말과 리튬 분말 간 접착력을 부여하고, 리튬 분말과 집전체 간 접착력을 부여하는 역할을 한다. 바람직한 예로는, 테트라하이드로푸란(THF), 테트라메틸푸란(TMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸포름아미드(DMF), 모노메틸포름아미드(MMF), 모노메틸아세트아미드(MMA), 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸이미다졸리돈, 부티로락톤, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 아세토니트릴, 헥사메틸포스포아미드(HMPA), N-메틸-ε-카르볼락탐, 테트라메틸우레아, 클로로벤젠, 디옥산, 메틸 에틸 케톤(MEK), 이소부틸 메틸 케톤 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함할 수 있으며, 특히 테트라하이드로푸란, 메틸 에틸 케톤(MEK), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것이 바람직하지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 일반적으로 사용되는 알코올류와 같은 극성 양자성의 유기 용매의 경우 반응성이 너무 높아서 슬러리의 안정성이 떨어지기 때문에 전극으로 제조하기 곤란한 문제가 있다. 또한, 헥산, 톨루엔과 같은 무극성 비양자성의 유기 용매를 사용할 경우, 상기 용매는 바인더를 용해하지 못하여 슬러리를 제조할 수 없는 문제가 있다. 특히, 무극성 비양자성의 유기 용매를 사용할 경우에는, 리튬 분말과 리튬 분말 간 접착력 및 리튬 분말과 집전체 간 접착력이 없어 극판에서 리튬 분말이 벗겨진다.
- [0070] 그러나, 본원 발명의 일 실시예에 따른 극성 비양자성의 용매를 사용할 경우, 상기 용매는 바인더를 용해하여 리튬 분말과 리튬 분말 간 접착력 및 리튬 분말과 집전체 간 접착력을 부여함으로써 리튬 분말의 손상을 최소화하면서 극판을 형성할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 슬러리는 상기 리튬 분말과 상기 극성 비양자성 용매를 중량비로 1:1 내지 1:5의 범위 내로 포함할 수 있다. 상기 범위 내에 있을 때, 리튬 분말의 중량비가 상기 범위보다 적을 경우에는 집전체에 리튬 분말이 응결되어 균일한 도포가 어려운 문제가 있고, 리튬 분말의 중량비가 상기 범위보다 많을 경우에는 리튬 금속의 낮은 밀도로 인해 슬러리 내 균일한 분산이 되지 않는 문제가 있다. 따라서, 본 발명을 실시하기 위해서, 상기 리튬 분말과 상기 극성 비양자성 용매의 중량비는 상기 범위 이내인 것이 바람직하다.
- [0074] 본 발명은 또한, 상술한 슬러리로 제조된 음극용 박막 전극을 제공한다.
- [0075] 상기 박막 전극은 그 두께가 10 ~ 80 μ m인 것이 바람직하다.
- [0076] 박막 전극의 두께가 10 μ m 보다 얇으면, 박막 전극의 편평성 및 균질성을 유지하기 곤란한 점이 있고, 박막 전극의 두께가 80 μ m보다 두꺼우면 박막으로서의 효용성이 떨어진다.
- [0078] 본 발명은 상기와 같은 박막 전극 제조용 슬러리를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0079] 본 발명에 따르면, 박막 전극 제조용 슬러리의 제조 방법은,
- [0080] 리튬 분말과 바인더를 혼합하는 단계;
- [0081] 상기 혼합물을 극성 비양자성 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0082] 상기와 같은 슬러리의 제조 방법에서, 리튬 분말과 바인더, 극성 비양자성 용매는 상술한 바와 같다.
- [0084] 본 발명은 상기와 같은 슬러리를 제조한 후, 이를 사용하여 음극용 박막 전극을 제조하는 방법을 제공한다.

- [0086] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극용 박막 전극을 제조하는 방법을 개략적으로 도시하여 설명하고 있다.
- [0088] 먼저, 리튬 분말과 바인더를 용기 중에 혼합하고, 그 다음, 이 혼합물에 극성 비양자성 용매를 첨가하고 분산시켜 슬러리를 제조한다.
- [0090] 그 다음, 이 슬러리를 구리 기판과 같은 기재 위에 도포한다. 도포된 슬러리를 건조시킨다. 그 다음, 이 건조된 슬러리를 압연하여 전극을 제조한다.
- [0092] 상기에서, 기재는 구리 포일, 니켈 포일, 스테인레스강 포일, 티타늄 포일, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 기재는 집전체의 역할을 할 수 있다.
- [0094] 상기에서 압연하는 단계는 Roll press를 이용하여 수행할 수 있다.
- [0096] 상기와 같은 압연하는 단계에 의해서, 전극 내에서의 밀도를 향상시켜 리튬 분말간의 접촉을 용이하게 함으로써 전지의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0098] 상기한 바와 같은 본 발명에 따르면, 전극 물질에 별도의 도전재의 사용 없이도 도전재를 사용하는 전극에 상응하는 수준의 전도성의 효과를 기대할 수 있다.
- [0100] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0102] {실시예}
- [0103] 실시예
- [0104] 리튬 분말(5 ~ 50 μ m) 0.098g, 바인더(PVdF) 0.002g을 혼합하고, 용매(DMSO) 0.25g에 상기 혼합 분말을 분산시켜 슬러리를 제조하였다.
- [0105] 그런 다음, 구리 포일(5 ~ 25 μ m) 위에 어플리케이터(100 μ m gap)를 이용하여 상기 슬러리를 일정한 두께(10 ~ 80 μ m)로 도포한 후, 70 ~ 110℃의 컨벡션 오븐(convection oven)에 2시간 건조하여 전극을 제작하였다.
- [0106] 그런 다음, Roll press(90 μ m)를 이용하여 압연하였다.
- [0107] 상기 방법으로 제작된 전극을 펀치(직경 14mm)를 이용해 타발하여 최종 전극을 완성하였다.
- [0109] 비교예 1
- [0110] 용매로 톨루엔(toluene)을 사용한 것을 제외하고는 실시예와 동일하게 제조하였다.
- [0112] 비교예 2
- [0113] 용매로 헥산(hexane)을 사용한 것을 제외하고는 실시예와 동일하게 제조하였다.

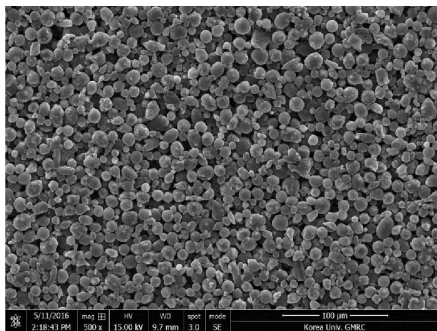
- [0115] 도 3 내지 7은 상기 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 슬러리를 구리 포일 상에 도포하여 전극으로 만드는 과정 중 일부를 사진으로 촬영한 것이다.
- [0117] 도 3은 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 슬러리가 각각 적용될 구리 포일을 배치해 두고, 각 구리 포일 하단에, 각 슬러리에 사용된 용매로서 표시하여 나타내었다.
- [0118] 톨루엔으로 표시된 것은 비교예 1에 따라 제조된 슬러리가 적용될 구리포일, 헥산으로 표시된 것은 비교예 2에 따라 제조된 슬러리가 적용될 구리 포일, DMSO라고 표시된 것은 실시예에 따라 제조된 슬러리가 적용될 구리 포일을 나타낸다.
- [0120] 도 4의 a 및 b를 참조하면, 비교예 1에 따라 제조된 슬러리의 경우에는, 리튬 분말이 용매 중에 분산이 되지 않아 슬러리가 제대로 형성되지 않아서, 구리 포일 상에 슬러리를 도포할 수 없음을 확인할 수 있다. 즉, 톨루엔을 용매로 하여 슬러리를 제조하고 이를 기재에 적용할 경우, 기재상에서 리튬 분말이 벗겨져 나가기 때문에 전극을 형성할 수 없음을 알 수 있다.
- [0122] 도 5의 a 및 b를 참조하면, 비교예 2에 따라 제조된 슬러리의 경우에는, 리튬 분말이 용매 중에 분산이 되지 않아 슬러리가 제대로 형성되지 않아서, 구리 포일 상에 슬러리를 도포할 수 없음을 확인할 수 있다. 즉, 헥산을 용매로 하여 슬러리를 제조하고 이를 기재에 적용할 경우, 기재상에서 리튬 분말이 벗겨져 나가기 때문에 전극을 형성할 수 없음을 알 수 있다.
- [0124] 도 6의 a 및 b를 참조하면, 실시예에 따라 제조된 슬러리의 경우에는, 리튬 분말이 용매 중에 제대로 분산이 되고, 이 슬러리를 구리 포일상에 도포하여 전극판이 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0126] 도 7을 참조하면, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 방법으로는 슬러리를 제대로 형성할 수 없고, 이러한 슬러리를 사용하여 전극판을 제조할 수 없음을 확인할 수 있다. 반면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 슬러리를 사용할 경우에는 구리 포일상에 균일한 도포가 가능하고 전극판을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0128] 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예를 예로 들어 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서라면 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능하며, 그러한 변경과 수정은 본 발명의 범위에 해당되는 것이다.

도면

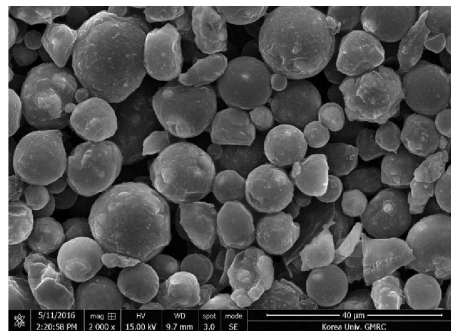
도면1



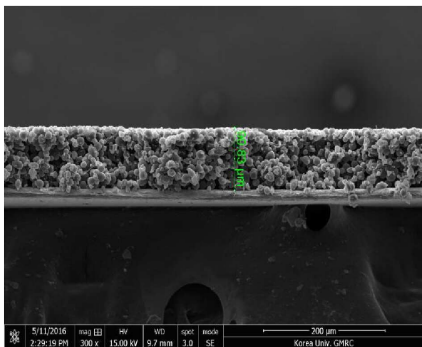
도면2



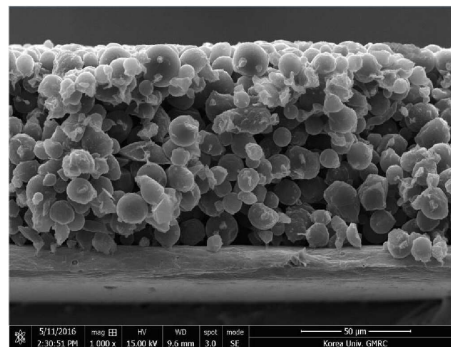
(a)



(b)

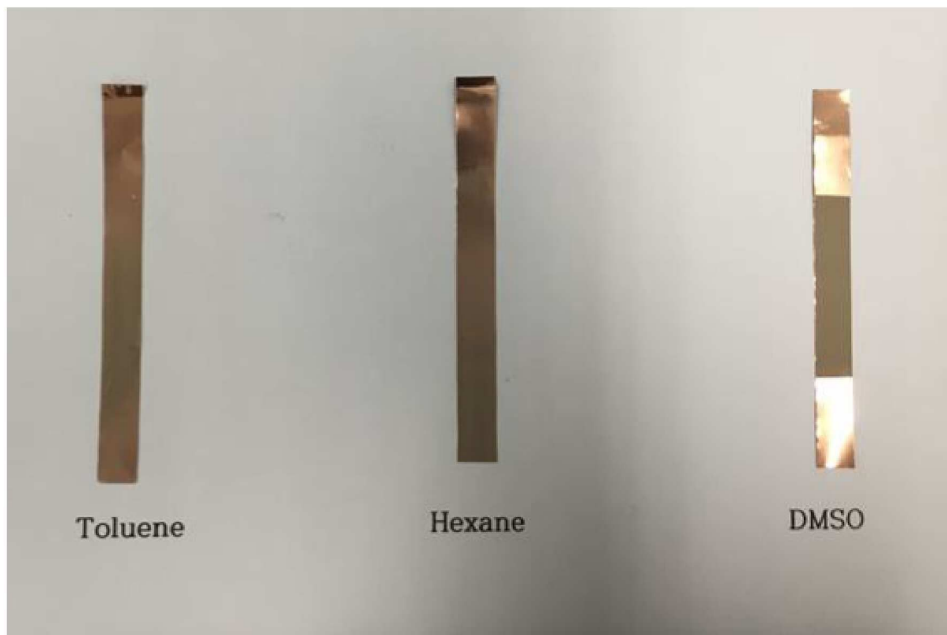


(c)

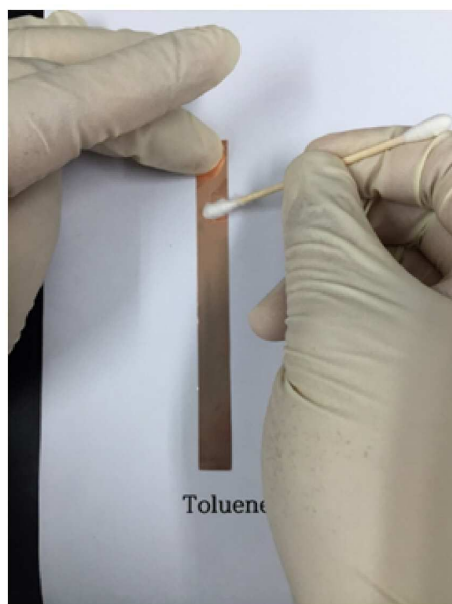


(d)

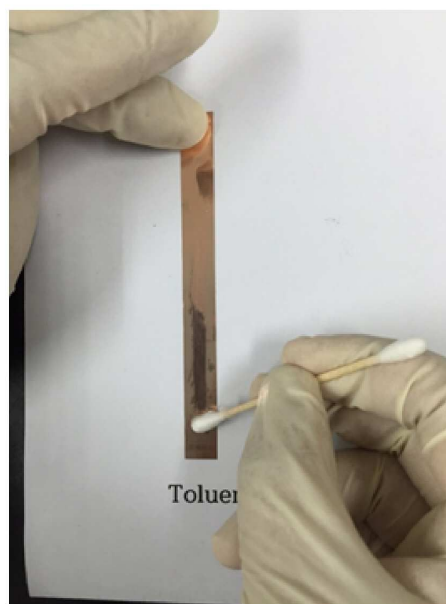
도면3



도면4

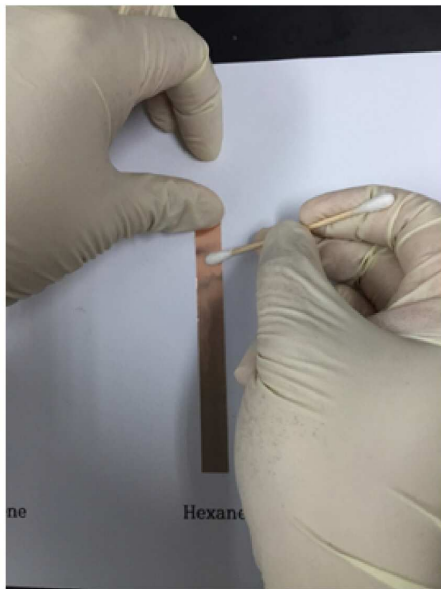


(a)

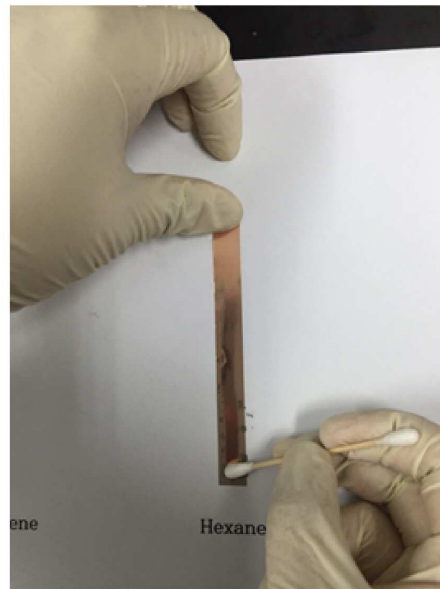


(b)

도면5



(a)



(b)

도면6



(a)



(b)

도면7

