

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-517637

(P2017-517637A)

(43) 公表日 平成29年6月29日 (2017.6.29)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
C 2 5 D	1/04	(2006.01)	C 2 5 D	1/04	3 1 1	5 H 0 1 7
C 2 2 C	9/00	(2006.01)	C 2 2 C	9/00		
H 0 1 M	4/66	(2006.01)	H 0 1 M	4/66	A	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

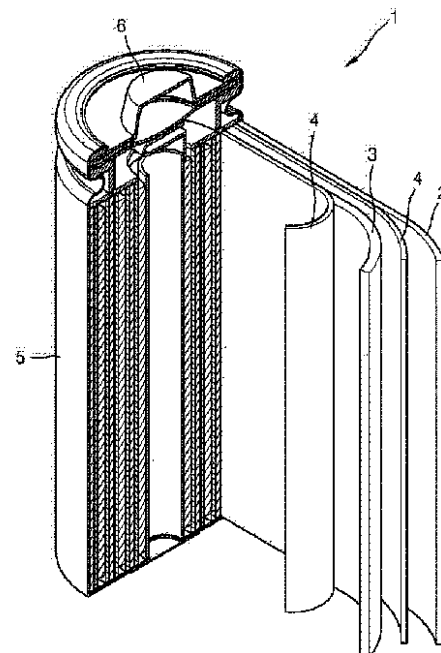
(21) 出願番号	特願2017-500783 (P2017-500783)	(71) 出願人	515059290
(86) (22) 出願日	平成27年3月20日 (2015.3.20)		イルジン マテリアルズ カンパニー リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成28年9月20日 (2016.9.20)		I L J I N M A T E R I A L S C O . , L T D .
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/002725		大韓民国、570-998、チョルラブクード、イクサンーシ、ソカムーロ 3ーギル、63-25
(87) 国際公開番号	W02015/142100	(74) 代理人	100079049
(87) 国際公開日	平成27年9月24日 (2015.9.24)		弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	10-2014-0032932	(74) 代理人	100084995
(32) 優先日	平成26年3月20日 (2014.3.20)		弁理士 加藤 和詳
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解銅箔、これを含む集電体、負極及びリチウム電池

(57) 【要約】

本発明は、比抵抗が $1.68 \sim 1.72 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、結晶子の平均直径が $0.41 \sim 0.80 \mu\text{m}$ 未満である電解銅箔を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

比抵抗が $1.68 \sim 1.72 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、結晶子の平均直径が $0.41 \sim 0.80 \mu\text{m}$ 未満の電解銅箔。

【請求項 2】

前記結晶子の E B S P (Electron Backscattering Diffraction Pattern) 分析で得られる粒径分布度で一つのピークを示す単一 (single modal) 粒径分布を有して、前記ピークの半値幅 (Full Width at Half Maximum、FWHM) が $0.7 \mu\text{m}$ 未満である請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 3】

前記電解銅箔の常温引張強度が 55 kgf/mm^2 以上である請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 4】

前記電解銅箔の常温延伸率が 2.5% 以上である請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 5】

析出面に対する XRD スペクトラムで (220) 結晶面に対する回折ピークの強度 ($I(220)$) と (111) 結晶面に対する回折ピークの強度 ($I(111)$) の比である $I(220)/I(111)$ が $0.5 \sim 2.0$ である請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 6】

前記析出面に対する XRD スペクトラムで (220) 結晶面に対する配向指数 ($M(220)$) と (111) 結晶面に対する配向指数 ($M(111)$) から得られる配向指数の比である $M(220)/M(111)$ が $3.4 \sim 8.5$ である請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 7】

厚さが $6 \sim 35 \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 7 の何れか一項による銅箔でなされた集電体。

【請求項 9】

請求項 8 による集電体、及び

前記集電体の少なくとも一面上に配置される負極活物質層を含む、負極。

【請求項 10】

前記負極活物質層が負極活物質、バインダー及び導電剤を含む請求項 9 に記載の負極。

【請求項 11】

前記負極活物質が炭素系材料、リチウムと合金可能な金属、遷移金属酸化物、及び非遷移金属酸化物でなされた群から選択された一つ以上を含む請求項 9 に記載の負極。

【請求項 12】

請求項 9 による負極、

正極、及び

前記正極と負極との間に配置される電解質を含むリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解銅箔、電解銅箔でなされた集電体、前記集電体を含む負極及びリチウム電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ハイブリッド自動車 (Hybrid Electric Vehicle、HEV) 用のうち大型リチウム電池の集電体としては、一般に銅箔が使用される。前記銅箔は圧延加工による圧延銅箔が主に使用されるが、製造費用が高価で広幅の銅箔製造が難しい。

【0003】

また、圧延銅箔は圧延加工時に潤滑油を使わなければならないため潤滑油の汚染によっ

10

20

30

40

50

て活物質との密着性が低下されて電池の充放電サイクル特性が低下されることがある。

【0004】

リチウム電池は充放電時に体積変化及び過充電による発熱現象を伴う。また、電極活物質との密着性を向上させなければならない。リチウム電池で集電体の厚さが厚ければリチウム電池の嵩当たり容量が減少することがある。よって、リチウム電池の体積変化及び発熱現象を耐えることができるし、活物質との密着性が優秀な高延伸、及び高強度銅箔が要求される。

【0005】

したがって、厚さが薄くて、機械的強度が高いながらも高延伸が可能な銅箔が要求される。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の一側面は新しい電解銅泊を提供するものである。
本発明の他の一側面は前記電解銅泊でなされた集電体を提供するものである。
本発明のまた他の一側面は前記集電体を含む負極を提供するものである。
本発明のまた他の一側面は前記負極を含むリチウム電池を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一側面によって
比抵抗が $1.68 \sim 1.72 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、
結晶子の平均直径が $0.41 \sim 0.80 \mu\text{m}$ 未満の電解銅泊が提供される。

20

【0008】

本発明の他の一側面によって、
前記による銅箔でなされた集電体が提供される。

【0009】

本発明のまた他の一側面によって、
前記による集電体と、及び
前記集電体の少なくとも一面上に配置される負極活物質層を含む負極が提供される。

【0010】

本発明のまた他の一側面によって、
前記による負極と、
正極と、及び
前記正極と負極との間に配置される電解質を含むリチウム電池が提供される。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】例示的な具現例によるリチウム電池の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下では、望ましい具現例らによる電解銅泊、前記電解銅泊でなされた集電体、及びこれを含む負極及びリチウム電池に関してさらに詳しく説明する。

40

【0013】

例示的な一具現例による電解銅泊は比抵抗が $1.68 \sim 1.72 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、結晶子の平均直径が $0.41 \sim 0.80 \mu\text{m}$ 未満である。

【0014】

前記電解銅泊は相対的に低い比抵抗(体積抵抗率、specific resistivity)を有しながらも相対的に小さな結晶子の平均直径を有することによって高い引張強度と熱処理後向上された延伸率を提供することができる。

【0015】

前記電解銅泊の比抵抗が $1.72 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 超過であれば、熱処理後延伸率が低下される

50

か、または前記電解銅泊を集電体で採用したリチウム電池の内部抵抗が増加して高率特性または寿命特性が低下されることがある。前記電解銅泊の比抵抗が $1.68 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 未満なら引張強度が低下されることがある。

【0016】

前記電解銅泊は結晶子の平均直径が $0.41 \sim 0.80 \mu\text{m}$ 未満の範囲に該当することによって高い引張強度を有することができる。例えば、前記電解銅泊で結晶子の平均直径が $0.45 \mu\text{m}$ 乃至 $0.75 \mu\text{m}$ であることがある。例えば、前記電解銅泊で結晶子の平均直径が $0.50 \mu\text{m}$ 乃至 $0.70 \mu\text{m}$ であることがある。例えば、前記電解銅泊で結晶子の平均直径が $0.55 \mu\text{m}$ 乃至 $0.70 \mu\text{m}$ であることがある。

【0017】

前記電解銅泊で結晶子の平均直径が $0.41 \mu\text{m}$ 以下ならば熱処理後延伸率が低下されることができるし、前記平均直径が $0.80 \mu\text{m}$ 以上なら引張強度が低下されることがある。

【0018】

前記電解銅泊は前記結晶子の粒径分布度で一つのピークを示す単一(single modal)粒径分布を有して、前記ピークの半値幅(Full Width at Half Maximum、FWHM)が $0.7 \mu\text{m}$ 未満であることがある。

【0019】

具体的に、前記電解銅泊はEBS P(Electron Backscattering Diffraction Pattern)分析で得られる結晶子の粒径分布度で一つのピークを示す単一(single modal)粒径を有して、前記ピークの半値幅(Full Width at Half Maximum、FWHM)が $0.7 \mu\text{m}$ 未満であることがある。前記電解銅泊でピークの半値幅が $0.7 \mu\text{m}$ 未満であることによって常温で高い引張強度を有することができる。前記電解銅泊でピークの半値幅が $0.7 \mu\text{m}$ 以上なら常温で電解銅泊の引張強度が低くなることがある。

【0020】

前記電解銅泊の常温引張強度が 55 kg f/mm^2 以上であることがある。例えば、前記電解銅泊の常温引張強度が 57 kg f/mm^2 以上であることがある。前記常温は 25°C 乃至 130°C であることがある。前記電解銅泊は常温で 55 kg f/mm^2 以上の高い引張強度を有する高強度電解銅泊である。

【0021】

前記電解銅泊は常温で測定した延伸率が 2.5% 以上であることがある。例えば、前記電解銅泊は常温で延伸率が 2.5% 乃至 20% であることがある。例えば、前記電解銅泊は常温で延伸率が 5% 乃至 20% であることがある。例えば、前記電解銅泊は常温で延伸率が 5% 乃至 15% であることがある。例えば、前記電解銅泊は常温で延伸率が 5% 乃至 10% であることがある。前記常温は 25°C 乃至 130°C を意味する。前記延伸電解銅泊が破断される直前まで延伸された距離を電解銅泊の最初長さで分けた値である。前記電解銅泊が常温で 2.5% 以上の延伸率を有することによってリチウム電池で活物質の嵩変化を効果的に収容することができる。

【0022】

前記電解銅泊は析出面の表面粗さRzが 2.0 乃至 $0.5 \mu\text{m}$ であり、光沢面の表面粗さRzが $2.0 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であることがある。例えば、前記電解銅泊は析出面の表面粗さRzが 2.0 乃至 $0.6 \mu\text{m}$ であり、光沢面の表面粗さRzが $2.0 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であることがある。例えば、前記電解銅泊は析出面の表面粗さRzが 2.0 乃至 $0.7 \mu\text{m}$ であり、光沢面の表面粗さRzが $2.0 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であることがある。

【0023】

前記析出面の表面粗さRzが $0.4 \mu\text{m}$ 以下ならば、負極で負極活物質層との決着力が減少されて充放電時に負極活物質層の嵩変化によって集電体が負極活物質層と電氣的に短絡されてリチウム電池の寿命特性が低下されることがある。

【0024】

前記析出面の表面粗さRzが $2.0 \mu\text{m}$ 超過なら、負極活物質層の厚さの不均一が発生

10

20

30

40

50

して均一な充放電がなされなくてリチウム電池の寿命特性が低下されることがある。

【0025】

前記電解銅泊は析出面の表面粗さ R_a が 0.15 乃至 $0.3 \mu\text{m}$ であり、光沢面の表面粗さ R_a が $0.12 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることがある。例えば、前記電解銅泊は析出面の表面粗さ R_a が 0.15 乃至 $0.28 \mu\text{m}$ であり、光沢面の表面粗さ R_a が $0.13 \sim 0.28 \mu\text{m}$ であることがある。例えば、前記電解銅泊は析出面の表面粗さ R_a が 0.18 乃至 $0.26 \mu\text{m}$ であり、光沢面の表面粗さ R_a が $0.15 \sim 0.26 \mu\text{m}$ であることがある。

【0026】

前記析出面の表面粗さ R_a が $0.15 \mu\text{m}$ 以下ならば、負極で負極活物質層との決着力が減少されて充放電時負極活物質層の嵩変化によって集電体が負極活物質層と電氣的に短絡されてリチウム電池の寿命特性が低下されることがある。

【0027】

前記析出面の表面粗さ R_a が $0.3 \mu\text{m}$ 超過なら、負極活物質層の厚さの不均一が発生して均一な充放電がなされなくてリチウム電池の寿命特性が低下されることがある。

【0028】

前記光沢面は析出面と類似な表面粗さを有することができる。前記光沢面と析出面の表面粗さが著しく違えば集電体の両面に配置された電極活物質層の厚さが不均一するようになって、リチウム電池の寿命特性が低下されることがある。

【0029】

前記電解銅泊で析出面の表面粗さ R_z と光沢面の表面粗さ R_z との差が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることがある。例えば、前記電解銅泊で析出面の表面粗さ R_z と光沢面の表面粗さ R_z との差が $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることがある。例えば、前記電解銅泊で析出面の表面粗さ R_z と光沢面の表面粗さ R_z の差が $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることがある。

【0030】

前記電解銅泊は 200°C で1時間熱処理後延伸率が 14% 以上であることがある。すなわち、前記電解銅泊は高温熱処理後延伸率が 14% 以上の高延伸率を有することができる。例えば、前記電解銅泊は 200°C で1時間熱処理後常温で測定した延伸率が 14% 以上であることがある。例えば、前記電解銅泊は 200°C で1時間熱処理後延伸率が 15% 以上であることがある。例えば、前記電解銅泊は 200°C で1時間熱処理後延伸率が 14% 乃至 30% であることがある。前記電解銅泊が高温熱処理後 14% 以上の高い延伸率を有することによってリチウム電池で活物質の嵩変化を効果的に収容することができる。前記電解銅泊で 200°C で1時間熱処理後延伸率が 14% 未満なら、高温に露出されて充放電時に活物質層の嵩変化が随伴されるリチウム電池で前記電解銅泊でなされた集電体に割れ目が発生することがある。

【0031】

前記電解銅泊は 200°C で1時間熱処理後結晶子の平均直径が $1.0 \sim 1.6 \mu\text{m}$ の範囲に該当することによって優秀な延伸率を有することができる。例えば、前記電解銅泊で熱処理後結晶子の平均直径が $1.0 \mu\text{m}$ 乃至 $1.55 \mu\text{m}$ であることがある。例えば、前記電解銅泊で熱処理後結晶子の平均直径が $1.0 \mu\text{m}$ 乃至 $1.50 \mu\text{m}$ であることがある。例えば、前記電解銅泊で熱処理後結晶子の平均直径が $1.2 \mu\text{m}$ 乃至 $1.5 \mu\text{m}$ であることがある。前記電解銅泊で熱処理後結晶子の平均直径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下ならば延伸率が低下されることができし、前記平均直径が $1.6 \mu\text{m}$ 超過なら電解銅泊が弱くなって、リチウム電池の充放電過程で割れ目が発生することがある。

【0032】

前記電解銅泊は析出面に対するXRDスペクトラムで (220) 結晶面に対する回折ピークの強度 $(I(220))$ と (111) 結晶面に対する回折ピークの強度 $(I(111))$ の比である $I(220)/I(111)$ が $0.5 \sim 2.0$ であることがある。

【0033】

例えば、電解銅泊の析出面に対するXRDスペクトラムで回折角度(2θ) $43.0^\circ \pm 1.0^\circ$ で(111)結晶面に対する回折ピークを示して、回折角度(2θ) $74.1^\circ \pm 1.0^\circ$ で(220)結晶面に対する回折ピークを示して、これらの強度比 $I(220)/I(111)$ が0.5乃至2.0であることがある。例えば、前記電解銅泊で $I(220)/I(111)$ が0.5乃至1.8であることがある。電解銅泊が前記強度比を有する範囲内で前記電解銅泊を集電体として採用したりリチウム電池の寿命特性が向上されることができる。

【0034】

前記電解銅泊で前記析出面に対するXRDスペクトラムで(220)結晶面に対する配向指数($M(220)$)と(111)結晶面に対する配向指数($M(111)$)から得られる配向指数の比である $M(220)/M(111)$ が3.4~8.5であることがある。前記配向指数(orientation index)は任意の試料に対する特定結晶面の相対的なピーク強度をすべての結晶面に対して無配向である標準試料で得られる特性結晶面の相対的なピーク強度で分けた値である。電解銅泊が前記配向指数を有する範囲内で前記電解銅泊を採用したりリチウム電池の寿命特性が向上されることができる。

【0035】

前記電解銅泊の厚さは35 μm 以下であることがある。例えば、前記電解銅泊の厚さは6乃至35 μm であることがある。例えば、前記電解銅泊の厚さは6乃至25 μm であることがある。例えば、前記電解銅泊の厚さは6乃至20 μm であることがある。例えば、前記電解銅泊の厚さは6乃至15 μm であることがある。例えば、前記電解銅泊の厚さは6乃至12 μm であることがある。前記電解銅泊の厚さ範囲で向上された電池特性が具現されることができる。

【0036】

前記電解銅泊に選択的に表面処理が追加的に実施されることができる。電解銅泊上での表面処理としては、例えば耐熱及び耐化学性処理、クロメート処理、シランカップリング処理のうち何れか一つまたはこれらの組合などを挙げることができる。

【0037】

前記耐熱及び耐化学性処理は、例えばニッケル、スズ、亜鉛、クロム、モリブデン及びコバルトなどの金属中何れか一つまたはこれらの合金をスパッタリングまたは電気鍍金、無電解鍍金によって金属箔上に薄膜形成することで実施することができる。コスト面では電気鍍金が望ましい。金属イオンの析出を易しくするためにクエン酸塩、酒石酸塩、スルファミン酸などの錯化剤を必要量添加することができる。

【0038】

前記クロメート処理として、望ましくは6価クロムイオンを含む水溶液を利用する。クロメート処理は単純な浸漬処理でも可能であるが、望ましくは負極処理で行うことができる。

【0039】

前記シランカップリング処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えば3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3、4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ官能性シラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ官能性シラン、ビニルシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シランなどのオレフィン官能性シラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのアクリル官能性シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのメタクリル官能性シラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプト官能性シランなどが利用される。これらは単独で利用することもできて、複数個を混合して利用することもできる。これらシランカップリング剤は金属箔表面の防錆処理金属の水酸基と縮合結合することで被膜を形成する。

【0040】

例示的な一具現例による集電体が前記電解銅泊でなされる。電気部品は前記集電体が上

10

20

30

40

50

述した電解銅泊でなされることによって高い電気伝導度と高強度を提供しながらも電極活物質の嵩変化を容易に収容することができる。

【0041】

例示的な一具現例による負極は上述した集電体と、及び前記集電体の少なくとも一面上に配置される負極活物質層を含む。

【0042】

前記負極で負極活物質層は負極活物質、バインダー及び導電剤を含むことができる。

【0043】

前記負極で負極活物質炭素系材料、リチウムと合金可能な金属、遷移金属酸化物、及び非遷移金属酸化物でなされた群から選択された一つ以上を含むことができる。

10

【0044】

例えば、前記負極は次のような方法で製造されることができる。

【0045】

先ず、負極活物質、導電材、バインダー及び溶媒が混合された負極活物質組成物が設けられる。前記負極活物質組成物が金属集電体の上に直接コーティングされて負極板が製造される。異なるように、前記負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て負極板が製造されることができる。前記負極は前記で列挙した形態に限定されるものではなくて、前記形態以外の形態であることができる。

20

【0046】

前記負極活物質は非炭素系材料であることができる。例えば、前記負極活物質はリチウムと合金可能な金属、リチウムと合金可能な金属と異なる金属の合金、リチウムと合金可能な金属の酸化物、遷移金属酸化物、及び非遷移金属酸化物でなされた群から選択された一つ以上を含むことができる。

【0047】

例えば、前記リチウムと合金可能な金属は、Si、Sn、Al、Ge、Pb、Bi、Sb Si-Y合金(前記Yはアルカリ金属、アルカリ土金属、13~16族元素、遷移金属、希土類元素またはこれらの組合元素であり、Siではない)、Sn-Y合金(前記Yはアルカリ金属、アルカリ土金属、13~16族元素、遷移金属、希土類元素またはこれらの組合元素であり、Snではない)などであることができる。前記元素YではMg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、またはこれらの組合であることができる。

30

【0048】

例えば、前記遷移金属酸化物はリチウムチタン酸化物、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などであることができる。

【0049】

例えば、前記非遷移金属酸化物は SnO_2 、 SiO_x ($0 < x < 2$)などであることができる。

40

【0050】

具体的に、前記負極活物質は、Si、Sn、Pb、Ge、Al、 SiO_x ($0 < x \leq 2$)、 SnO_y ($0 < y \leq 2$)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiO_2 、 LiTiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ でなされた群から選択された一つ以上であることがあるが、必ずこれらに限定されないし非炭素系負極活物質として当該技術分野で使用されるものならすべて可能である。

【0051】

また、前記非炭素系負極活物質と炭素系材料の複合体も使用されることができるし、前記非炭素系材料外に炭素系負極活物質を追加的に含むことができる。

【0052】

前記炭素系材料としては結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの混合物であることがで

50

きる。前記結晶質炭素は無定形(non-shaped)、板状、鱗片状(flake)、球形または繊維型の天然黒煙または人造黒煙のような黒煙であることができるし、前記非晶質炭素はソフトカーボン(soft carbon: 低温塑性炭素)またはハードカーボン(hard carbon)、メソフェースピッチ(mesophase pitch)炭化物、塑性されたコークスなどであることができる。

【0053】

前記導電材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、天然黒煙、人造黒煙、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末、金属繊維、などを使用することができるし、また、ポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種または1種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されないし、当該技術分野で導電材で使用されることができるものならすべて使用されることができる。また、前述した結晶性炭素系材料が導電材で加えられることができる。

10

【0054】

前記バインダーとしては、ビニリデンフルオリド/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、ポリテトラフルオロエチレン及びその混合物またはスチレンブタジエンゴム系ポリマーなどが使用されることができるが、これらに限定されないし当該技術分野で結合剤で使用されることができるものならすべて使用されることができる。

【0055】

前記溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトンまたは水などが使用されることができるが、これらに限定されないし当該技術分野で使用されることができるものならすべて使用されることができる。

20

【0056】

前記負極活物質、導電材、バインダー及び溶媒の含量はリチウム電池で通常的に使用される水準である。リチウム電池の用途及び構成によって前記導電材、バインダー及び溶媒中の一つ以上が省略されることができる。

【0057】

例示的な一具現例によるリチウム電池は、前記による負極と、正極と、及び前記正極と負極との間に配置される電解質を含む。

【0058】

前記リチウム電池は前記電解銅箔でなされた集電体を含む負極を採用することによって向上された寿命特性、高率特性を提供することができる。特に、前記リチウム電池は高温で優秀な寿命特性を提供することができる。

30

【0059】

例えば、前記リチウム電池は次のように製造されることができる。

【0060】

まず、前記のように負極が設けられる。

【0061】

次に、正極活物質、導電材、バインダー及び溶媒が混合された正極活物質組成物が設けられる。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及び乾燥されて正極板が製造される。異なるようには、前記正極活物質組成物が別途の支持体上にキャストイングされた後、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て正極板が製造されることができる。

40

【0062】

前記正極活物質としてリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、リン酸鉄リチウム、及びリチウムマンガン酸化物でなされた群から選択された一つ以上を含むことができるが、必ずこれらに限定されないし当該技術分野で利用可能なすべての正極活物質が使用されることができる。

【0063】

50

例えば、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_xO_2 ($x=1, 2$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$)、 LiFeO_2 、 V_2O_5 、 TiS 、 MoS などが使用されることができる。

【0064】

正極活物質組成物で導電材、バインダー及び溶媒は前記負極活物質組成物の場合と同一なものを使用することができる。一方、前記正極活物質組成物及び/または負極活物質組成物に可塑剤をさらに付け加えて電極板内部に気孔を形成することも可能である。

【0065】

次に、前記正極と負極との間に挿入されるセパレーターが設けられる。

【0066】

前記セパレーターはリチウム電池で通常的に使用されるものならすべて使用可能である。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力が優秀なものが使用されることができる。例えば、硝子繊維、ポリエステル、テフロン、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、これらの組合物のうちで選択されたものであり、不織布または織布形態でも関係ない。例えば、リチウムイオン電池にはポリエチレン、ポリプロピレンなどのような巻取可能なセパレーターが使用されて、リチウムイオンポリマー電池には有機電解液含浸能力の優秀なセパレーターが使用されることができる。例えば、前記セパレーターは下記方法によって製造されることができる。

【0067】

高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合してセパレーター組成物が設けられる。前記セパレーター組成物が電極上部に直接コーティング及び乾燥されて、セパレーターが形成されることができる。または、前記セパレーター組成物が支持体上にキャスト及び乾燥された後、前記支持体から剥離させたセパレーターフィルムが電極上部にラミネーションされてセパレーターが形成されることができる。

【0068】

前記セパレーター製造に使用される高分子樹脂は特別に限定されないし、電極板の結合材に使用される物質らがすべて使用されることができる。例えば、ビニリデンフルオリド/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これらの混合物などが使用されることができる。

【0069】

次に電解質が設けられる。

【0070】

例えば、前記電解質は有機電解液であることができる。また、前記電解質は固体であることがある。例えば、ホウ素酸化物、リチウムオキシナイトライドなどであることができるが、これらに限定されないし当該技術分野で固体電解質で使用されるものであればすべて使用可能である。前記固体電解質はスパッタリングなどの方法で前記負極上に形成されることができる。

【0071】

例えば、有機電解液が設けられることができる。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ることができる。

【0072】

前記有機溶媒は当該技術分野で有機溶媒で使用されることができるものならすべて使用されることができる。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

10

20

30

40

50

-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、ジメチルエテルまたはこれらの混合物などである。

【0073】

前記リチウム塩も当該技術分野でリチウム塩で使用されることができるものならすべて使用されることができる。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 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (但し、 x 、 y は自然数)、 LiCl 、 LiI またはこれらの混合物などである。

【0074】

図1で見られるように、前記リチウム電池1は正極3、負極2及びセパレーター4を含む。前述した正極3、負極2及びセパレーター4がワインディングされるか、または畳まれて電池ケース5に収容される。続いて、前記電池ケース5に有機電解液が注入されて、キャップ(cap)アセンブリー6で密封されてリチウム電池1が完成される。前記電池ケースは円筒状、角形、薄膜型などであることができる。例えば、前記リチウム電池は薄膜形電池であることができる。前記リチウム電池はリチウムイオン電池であることができる。

【0075】

前記正極及び負極との間にセパレーターが配置されて電池構造体が形成されることができる。前記電池構造体がバイセル構造で積層された後、有機電解液に含浸されて、得られた結果物がパウ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。

【0076】

また、前記電池構造体は複数ヶ積層されて電池パックを形成して、このような電池パックが高容量及び高出力が要求されるすべての機器に使用されることができる。例えば、ノートブック、スマートフォン、電気車両などに使用されることができる。

【0077】

特に、前記リチウム電池は高率特性及び寿命特性が優秀であるので、電気車両(electric vehicle、EV)に適している。例えば、プラグインハイブリッド車両(plug-in hybrid electric vehicle、PHEV)などのハイブリッド車両に適している。

【0078】

前述した電解銅泊の製造で使用する銅電解液の温度は30乃至60℃であることができるが、必ずこのような範囲に限定されるものではなく、本発明の目的を達成することができる範囲内で適切に調節されることができる。例えば、前記銅温度は40乃至50℃であることがある。

【0079】

前記製造方法で使用する電流密度は20乃至90 A/dm²であることができるが、必ずこのような範囲で限定されるものではなく、本発明の目的を達成することができる範囲内で適切に調節されることができる。例えば、前記電流密度は40乃至70 A/dm²であることがある。

【0080】

前記銅電解液は硫酸-硫酸銅の銅電解液であることができる。前記硫酸-硫酸銅の銅電解液で硫酸銅5水和物濃度は200 g/L乃至400 g/Lであることがあって、硫酸濃度は50 g/L乃至140 g/Lであることがあって、添加剤1(Iron(II) sulfate heptahydrate)の濃度は0.001 g/L乃至0.5 g/Lであることがあって、添加剤2(Nickel(II) sulfate hexahydrate)の濃度は0.005 g/L乃至0.2 g/Lであることがある。

【0081】

前記電解銅泊の製造方法は上述した銅電解液を使ったことを除き公知の方法で製造されることができる。

【0082】

例えば、前記電解銅泊は回転するチタン製ドラム状チタンの曲面上負極表面と正極との間に前記銅電解液を供給して電解して負極表面に電解銅泊を析出させ、これを連続的に巻取して電解銅泊を製造することができる。

10

20

30

40

50

【0083】

(発明の実施のための形態)

以下、望ましい実施例らを挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0084】

(電解銅箔の製造)

【0085】

実施例1～4及び比較例1～3

電解による電解銅箔を製造するために正極で大きさが $10 \times 10 \text{ cm}^2$ のDSE(Dimensionally Stable Electrode)極板を使ったし、負極は正極と等しい大きさを持ったチタン極板を使った。

10

【0086】

電流密度は $40 \sim 70 \text{ A/dm}^2$ で鍍金を実施したし、 $12 \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔を製造した。鍍金浴の温度は 50°C であった。

【0087】

銅基本組成は次のようである：

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : 200 \sim 400 \text{ g/L}$

$\text{H}_2\text{SO}_4 : 50 \sim 140 \text{ g/L}$

【0088】

前記銅電解液に添加剤1及び添加剤2が加えられて、添加された添加剤1、添加剤2及び塩素イオンの組成は下記表1に示した。下記表1でppmは mg/L と等しい濃度である。

20

【0089】

【表1】

	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [g/L]	H_2SO_4 [g/L]	添加剤1 [ppm]	添加剤2 [ppm]	電流密度 [A/dm ²]
実施例1	350	125	10	5	60
実施例2	350	125	50	10	70
実施例3	280	80	20	5	50
実施例4	310	110	10	10	50
比較例1	280	80	-	-	50
比較例2	320	140	-	-	50
比較例3	300	120	-	-	50

30

【0090】

前記表1で添加剤1は、硫酸鉄(II)七水和物(Iron(II)sulfate heptahydrate)であり、添加剤2は硫酸ニッケル(II)六水和物(Nickel(II) sulfate hexahydrate)である。前記添加剤を使用することによって電解銅箔の物性が向上されることができる。

40

【0091】

(負極及びリチウム電池の製造)

【0092】

実施例5

人造黒煙とポリフッ化ビニリデン(PVdF)バインダーをN-メチルピロリドン溶媒で混合して活物質：バインダー=94：6の重量比になるように負極活物質スラリーを製造した。

50

【0093】

実施例1で製造された電解銅泊の析出面上に前記負極活物質スラリーを60 μ m厚さでコーティングした後100 $^{\circ}$ Cの熱風乾燥器で0.5時間の間に乾燥した後真空、120 $^{\circ}$ Cの条件で4時間の間でもう一度乾燥して、圧延(roll press)して負極を製造した。

【0094】

リチウム電池製造時対極(counter electrode)としては金属リチウムを使ったし、隔離膜で厚さ20 μ mポリエチレン隔離膜を使って、電解質としてはEC(エチレンカーボネート):EMC(エチルメチルカーボネート):DEC(ジエチルカーボネート)(3:3:4嵩比)混合溶媒に1.15M LiPF₆が溶解されたものを使った。

【0095】

10

実施例6～8及び比較例4～6

実施例1の電解銅泊の代りに実施例2～4及び比較例1～3の電解銅泊をそれぞれ使ったことを除き実施例5と等しい方法で負極とリチウム電池を製造した。

【0096】

評価例1:EBSP(Electron Backscattering Diffraction Pattern)、比抵抗測定
実施例1乃至4及び比較例1乃至3で得られた電解銅泊に対してEBSP(Electron Backscattering Diffraction Pattern)を測定し、これから結晶子平均直径(grain mean diameter)及び結晶子粒径分布度で結晶子粒径分布ピークの半値幅を計算して、4-プローブ法で析出面の比抵抗を測定して、その結果を下記表2に示した。実施例1乃至4の電解銅泊で得られる結晶子粒径分布度は結晶子大きさ(x軸)と結晶子が占める面積分率(area fraction、y軸)に対して図示されて、一つのピークを示す単一(single modal)粒径分布を示した。

20

【0097】

前記表3で見られるように、実施例1～5の電解銅泊は常温引張強度が55kgf/mm²以上であったし、高温熱処理後延伸率が14%以上であったし、高温熱処理後結晶子の平均直径が1.0～1.5 μ mであったが、比較例の電解銅泊は前記範囲を脱した。

【0098】

また、実施例1～5の電解銅泊はI(220)/I(111)が0.5から2.0であり、M(220)/M(111)が3.4～8.5であったが、比較例の電解銅泊は前記範囲を脱した。

30

【0099】

前記電解銅泊の引張強度が55kgf/mm²未満なら機械的強度が弱くて取り扱いが難しいことがあって、高温熱処理後延伸率が14%未満ならリチウム電池の充放電時に活物質層の嵩変化によって割れ目が発生することがある。

【0100】

また、前記実施例1の電解銅泊の常温延伸率は2.91%であったし、前記実施例2の電解銅泊の常温延伸率は5.51であった。

【0101】

【表 2】

	結 晶 子 平 均 直 径 [μm]	結晶子粒径分布ピーク の半値幅(FWHM) [μm]	比抵抗 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]
実施例 1	0. 6 3	0. 5 2	1. 6 8
実施例 2	0. 5 8	0. 4 6	1. 7 2
実施例 3	0. 6 7	0. 5 5	1. 7
実施例 4	0. 6 2	0. 4 7	1. 6 9
比較例 1	0. 8	0. 7 6	1. 7 5
比較例 2	0. 8 3	0. 7 1	1. 7 7
比較例 3	0. 8 2	0. 7 0	1. 7 5

10

【0102】

前記表 2 で見られるように、実施例 1～4 の電解銅泊は比抵抗が 1. 6 8～1. 7 2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、結晶子の平均直径が 0. 4 1～0. 8 0 μm であったが、比較例の電解銅泊は前記範囲を脱した。

20

【0103】

評価例 2：XRD 実験

実施例 1 乃至 4 及び比較例 1 乃至 3 で得られた電解銅泊の析出面に対して XRD (X-ray diffraction) スペクトラムを測定した。

【0104】

前記スペクトラムで (2 2 0) 結晶面に対する回折ピークの強度 ($I(2 2 0)$) と (1 1 1) 結晶面に対する回折ピークの強度 ($I(1 1 1)$) の比である $I(2 2 0)/I(1 1 1)$ を計算して下記表 3 に示した。

30

【0105】

また、実施例 1 乃至 4 及び比較例 1 乃至 3 の電解銅泊の析出面に対する XRD スペクトラムで (1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)、(3 1 1)、(2 2 2) 結晶面に対する配向指数 (orientation index、M) を測定した。配向指数は Electrochim. Acta 39、589 (1994) で提案した配向指数 (M) を使って測定した。

【0106】

例えば、(1 1 1) 面を有する試片の場合に次のような方法で配向指数 (orientation index) (M) を計算する。

$$I\text{FR}(1 1 1) = I\text{F}(1 1 1) / \{ I\text{F}(1 1 1) + I\text{F}(2 0 0) + I\text{F}(2 2 0) + I\text{F}(3 1 1) \}$$

40

$$I\text{R}(1 1 1) = I(1 1 1) / \{ I(1 1 1) + I(2 0 0) + I(2 2 0) + I(3 1 1) \}$$

$$M(1 1 1) = I\text{R}(1 1 1) / I\text{FR}(1 1 1)$$

【0107】

$I\text{F}(1 1 1)$ は JCPDS カード (Cards) での XRD 強度であり、 $I(1 1 1)$ は実験値である。 $M(1 1 1)$ が 1 より大きければ (1 1 1) 面に平行な優先方位を有して、M が 1 より小さければ優先方位が減少することを意味する。

【0108】

実施例 1 乃至 4 及び比較例 1 乃至 3 の電解銅泊の析出面に対する XRD スペクトラムで (2 2 0) 結晶面に対する配向指数 ($M(2 2 0)$) と (1 1 1) 結晶面に対する配向指数 ($M(1 1 1)$) から得られる配向指数の比である $M(2 2 0)/M(1 1 1)$ を測定して下記表 3 に示

50

した。

【0109】

評価例3：常温引張強度、及び高温延伸率測定

実施例1乃至4及び比較例1乃至3で得られた電解銅泊を幅12.7mm X ゲージ長さ50mmで引張試片を採取した後50.8mm/minのクロスヘッド速度で引張試験をIPC-TM-650 2.4.18B規格によって実施して測定される引張強度の最大荷重を常温引張強度と称して、破断時の延伸率を常温延伸率と称した。前記常温は25℃である。

【0110】

常温での引張強度及び延伸率測定に使用された電解銅泊と等しい電解銅泊を200℃で1時間熱処理後取り出して前記と等しい方法で引張強度及び延伸率を測定して高温熱処理後引張強度及び高温熱処理後延伸率と称した。

【0111】

前記測定方法で得られた常温引張強度、高温熱処理後延伸率を下記表3に示した。また、前記高温熱処理後電解銅泊に対してEBSP(Electron Backscattering Diffraction Pattern)を測定して、これから結晶子平均直径(grain mean diameter)を測定して、その結果を下記表3に示した。

【0112】

【表3】

	常温引張強度[kgf/mm ²]	高温熱処理後の延伸率[%]	高温熱処理後結晶子平均直径[μm]	I(220)/I(111)	M(220)/M(111)
実施例1	59.07	14.02	1.36	1.03	5.14
実施例2	62.35	14	1.34	0.68	3.40
実施例3	60.2	18.1	1.16	1.23	6.15
実施例4	64.7	18.6	1.04	1.69	8.48
比較例1	51.7	12.7	1.54	2.2	8.77
比較例2	53.9	12.9	1.57	2.14	8.67
比較例3	54.2	13.4	1.58	2.23	9.66

【0113】

前記表3で見られるように、実施例1～5の電解銅泊は常温引張強度が55kgf/mm²以上であったし、高温熱処理後延伸率が14%以上であったし、高温熱処理後結晶子の平均直径が1.0～1.5μmであったが、比較例の電解銅泊は前記範囲を脱した。

【0114】

また、実施例1～5の電解銅泊はI(220)/I(111)が0.5から2.0であり、M(220)/M(111)が3.4～8.5であったが、比較例の電解銅泊は前記範囲を脱した。

【0115】

前記電解銅泊の引張強度が55kgf/mm²未満なら機械的強度が弱くて取り扱いが難しいことがあって、高温熱処理後延伸率が14%未満ならリチウム電池の充放電時活物質層の嵩変化によって割れ目が発生することがある。

【0116】

また、前記実施例1の電解銅泊の常温延伸率は2.91%であったし、前記実施例2の電解銅泊の常温延伸率は5.51であった。

【0117】

評価例4：高温充放電特性評価

前記実施例5～8及び比較例4～6で製造された前記コインセルを25℃で0.2C rateの電流で電圧が0.01V(vs. Li)に至るまで静電類充電して、0.01Vを維持しながら電流が0.01Cになるまで静電圧充電した。続いて、放電時に電圧が1.5V(vs. Li)に至るまで0.2Cの静電流で放電した。

【0118】

続いて、0.5C rateの電流で電圧が0.01V(vs. Li)に至るまで静電類充電して、0.01Vを維持しながら電流が0.01Cになるまで静電圧充電した。続いて、放電時に電圧が1.5V(vs. Li)に至るまで0.5Cの静電流で放電した(化成段階)。

10

【0119】

前記化成段階を経たリチウム電池を45℃で1.0C rateの電流で電圧が0.01V(vs. Li)に至るまで静電類充電して、0.01Vを維持しながら電流が0.01Cになるまで静電圧充電した。続いて、放電時に電圧が1.5V(vs. Li)に至るまで1.0Cの静電流で放電するサイクルを100回繰り返した。

【0120】

高温容量維持率は下記数学式1で表示される。

<数学式1>

高温容量維持率[%]=[100thサイクルでの放電容量/1stサイクルでの放電容量]×100

20

【0121】

実施例5～8のリチウム電池は比較例4～6のリチウム電池に比べて向上された高温寿命特性(容量維持率)を示した。特に、実施例7～8のリチウム電池は実施例5～6のリチウム電池に比べて寿命特性がさらに向上された。

【0122】

実施例5～8のリチウム電池の向上された寿命特性は、電解銅泊が向上された引張強度と熱処理後延伸率を有することによって高温で電極の嵩変化を効果的に収容しながらも集電体の割れ目が抑制されたためであると判断される。

【0123】

評価例5：高率充放電実験

前記実施例5～8及び比較例4～6で製造されたリチウム電池に対して0.05C rateの電流で電圧が0.01V(vs. Li)に至るまで静電類充電して、0.01Vを維持しながら電流が0.01Cになるまで静電圧充電した。続いて、放電時に電圧が1.5V(vs. Li)に至るまで電流密度を順次に増加させながら静電流で放電した。放電時の電流密度はそれぞれ0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C rateであった。

30

【0124】

高率特性は下記数学式2で表示される。

【0125】

<数学式2>

高率特性[%]=[7thサイクルでの放電容量(5Cで放電する場合)/1stサイクルでの放電容量(0.05Cで放電する場合)]×100

40

【0126】

実施例5～8のリチウム電池は比較例4～6のリチウム電池に比べて向上された高率特性を示した。特に、実施例7～8のリチウム電池は実施例5～6のリチウム電池に比べて寿命特性がさらに向上された。

【0127】

このような向上された寿命特性は電解銅泊が向上された引張強度と熱処理後延伸率を有することによって活物質層と集電体の密着性が向上されて活物質層と集電体との間の界面抵抗が減少したためであると判断される。

【符号の説明】

50

【 0 1 2 8 】

- 1 リチウム電池
- 2 負極
- 3 正極
- 4 セパレーター
- 5 電池ケース
- 6 キャップアセンブリー

【産業上の利用可能性】

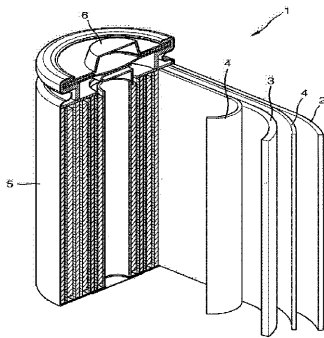
【 0 1 2 9 】

以上説明したように、本発明の一側面によれば新しい電解銅箔は、一定な範囲の比抵抗と結晶子平均直径を有することによって高強度を有しながらも高延伸が可能な薄い電解銅箔が得られることができる。

10

【 図 1 】

[Fig. 1]



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/002725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/66; H01M 10/40; H01G 9/016; H01M 4/64; H01M 4/70; H01M 4/13; H01M 10/052 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: electrolytic copper foil, elongation, crystal, full width at half maximum, diameter, tensile		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-103006 A (SONY CORP.) 06 May 2010 See : abstract, claims 1, 4, 6, 10	1,3,4,7-12
A		2,5,6
Y	JP 2002-305034 A (NISSHINBO IND. INC.) 18 October 2002 See : abstract, claim 1, paragraphs [0012]-[0013]	1,3,4,7-12
A		2,5,6
Y	KR 10-2014-0023235 A (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) 26 February 2014 See : abstract, claims 1-3, paragraph [0011]	4,8-12
A		1-3,5-7
☐ 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 "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 25 JUNE 2015 (25.06.2015)		Date of mailing of the international search report 26 JUNE 2015 (26.06.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/002725

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2010-103006 A	06/05/2010	CN101728537 A CN101728537 B JP 05-407273B2 KR 10-2010-004592B A US 2010-0104951 A1 US 8383272 B2	09/06/2010 28/05/2014 05/02/2014 04/05/2010 29/04/2010 26/02/2013
JP 2002-305034 A	18/10/2002	NONE	
KR 10-2014-0023235 A	26/02/2014	JP 2014-037582A TW201410923 A	27/02/2014 16/03/2014

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/002725
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류들 기재) H01M 4/66; H01M 10/40; H01G 9/016; H01M 4/64; H01M 4/70; H01M 4/13; H01M 10/052 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: 전계동박, 신장, 결정, 반가폭, 입경, 인장		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2010-103006 A (SONY CORP) 2010.05.06 참고 : 요약, 청구항 1, 4, 6, 10	1, 3, 4, 7-12
A		2, 5, 6
Y	JP 2002-305034 A (NISSHINBO IND INC) 2002.10.18 참조 : 요약, 청구항 1, 식별번호[0012-0013]	1, 3, 4, 7-12
A		2, 5, 6
Y	KR 10-2014-0023235 A (제이엑스 닷코 닷세키 킨조쿠 가부시카이가이샤) 2014.02.26 참조 : 요약, 청구항 1-3, 식별번호[0011]	4, 8-12
A		1-3, 5-7
☐ 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 우선일일 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 복제 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 06월 25일 (25.06.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 06월 26일 (26.06.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 박상호 전화번호 +82-42-481-8709 

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2015/002725

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2010-103006 A	2010/05/06	CN101728537 A CN101728537 B JP 05-407273B2 KR 10-2010-0045928 A US 2010-0104951 A1 US 8383272 B2	2010/06/09 2014/05/28 2014/02/05 2010/05/04 2010/04/29 2013/02/26
JP 2002-305034 A	2002/10/18	없음	
KR 10-2014-0023235 A	2014/02/26	JP 2014-037582A TW201410923 A	2014/02/27 2014/03/16

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国 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, 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, NE, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(72)発明者 ソン、 キ デク

大韓民国 441-862 キョンギード スウォンーシ クォンソンーク セリユーロ 40ビ
ョンーギル 28

(72)発明者 リ、 サン ヒョン

大韓民国 570-775 チョルラブクード イクサンーシ ムワンーロ 26ーギル 11ー
5 ブロック 103 ユニット 903

(72)発明者 ジョ、 テ ジン

大韓民国 462-813 キョンギード ソンナムーシ チュンウォンーク パクソクーロ 5
ビョンーギル 46 ユニット 401

(72)発明者 パク、 スル キ

大韓民国 539-814 チョルラナムード チンドーグン コグンーミョン ジンドーダエロ
288

Fターム(参考) 5H017 AA03 HH00 HH03 HH10