

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4593495号
(P4593495)

(45) 発行日 平成22年12月8日 (2010. 12. 8)

(24) 登録日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/0567 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 2

H O 1 M 10/0569 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 4

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 0 2

請求項の数 7 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2006-42628 (P2006-42628)
 (22) 出願日 平成18年2月20日 (2006. 2. 20)
 (65) 公開番号 特開2006-228741 (P2006-228741A)
 (43) 公開日 平成18年8月31日 (2006. 8. 31)
 審査請求日 平成18年2月20日 (2006. 2. 20)
 (31) 優先権主張番号 10-2005-0013526
 (32) 優先日 平成17年2月18日 (2005. 2. 18)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2005-0070970
 (32) 優先日 平成17年8月3日 (2005. 8. 3)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2005-0130616
 (32) 優先日 平成17年12月27日 (2005. 12. 27)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞 4 2 8
 - 5
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (72) 発明者 柳 永鈞
 大韓民国京畿道水原市靈通區靈通洞 9 7 2
 - 2 番地 ビョクゾクゴル 8 團地韓信アパ
 ート 8 1 3 棟 1 4 0 3 號

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液及びそれを採用したリチウム電池

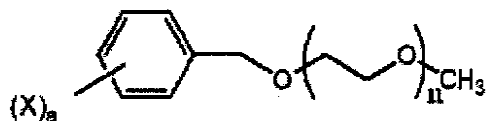
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩と、
 高誘電率の溶媒及び低沸点の溶媒を含有する有機溶媒と、
 疎水部が芳香族性を有する作用基を含む界面活性剤と、を含み、
 前記界面活性剤の含量は、前記有機溶媒の重量を基準として 0 . 1 ないし 1 0 重量 %
 あり、

前記界面活性剤は、下記化学式 1 の界面活性剤であることを特徴とする有機電解液：

【化 1】



前記式で、X はハロゲン原子であり、a は 1 ないし 5 の整数であり、n は 1 ないし 1 0
 0 である。

【請求項 2】

前記リチウム塩の濃度は、0 . 5 ないし 2 . 0 M であることを特徴とする請求項 1 に記
 載の有機電解液。

【請求項 3】

前記高誘電率の溶媒は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン及び - ブチロラクトンから構成される群から選択される一つ以上の溶媒であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液。

【請求項 4】

前記低沸点の溶媒は、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン及び脂肪酸エステル誘導体から構成される群から選択される一つ以上の溶媒であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液。

【請求項 5】

リチウム塩と、

10

高誘電率の溶媒及び低沸点の溶媒を含有する有機溶媒と、

疎水部が芳香族性を有する作用基を含む界面活性剤と、を含み、

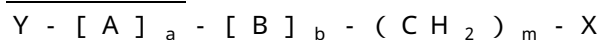
前記界面活性剤の含量は、前記有機溶媒の重量を基準として 0.1 ないし 10 重量%であり、

前記界面活性剤は、下記化学式 [1] ないし [3] で表示されることを特徴とする有機電解液：

化学式 [1]



化学式 [2]



20

化学式 [3]

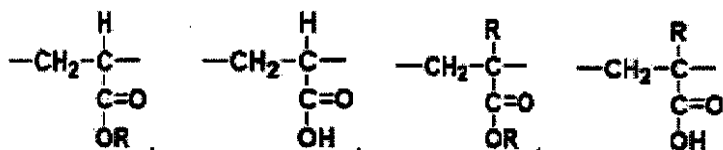


前記式で、X は、フェニル及びイミダゾリルからなる群から選択された一つの（ヘテロ）アリール基であり、

Y は、水素原子及びメトキシからなる群から選択された一つの置換基であり、

A は、下記化学式 2 からなる群から選択された一つの繰り返し単位であり、

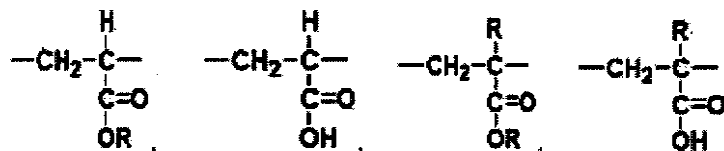
【化 2】



30

A 及び B は、下記化学式 3 からなる群から選択された二つの繰り返し単位であり、

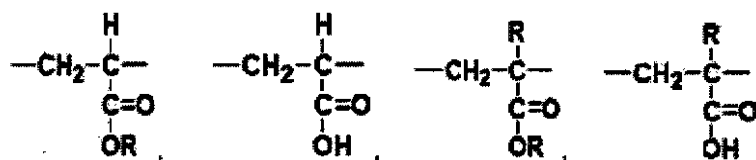
【化 3】



40

A、B 及び C は、下記化学式 4 からなる群から選択された三つの繰り返し単位であり、

【化 4】



a + b + c は 1 ないし 300 であり、a、b 及び c はそれぞれ 1 ないし 100 であり、

50

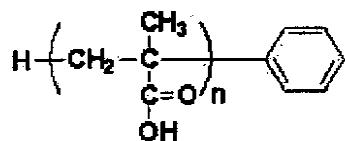
mは、0 ないし 5 であり、

R は、炭素数 1 ないし 20 の直鎖型または分枝型のアルキルである。

【請求項 6】

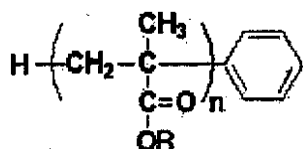
前記界面活性剤は、下記化学式 5 ないし 10 からなる群から選択される一つ以上の界面活性剤であることを特徴とする請求項 5 に記載の有機電解液：

【化 5】



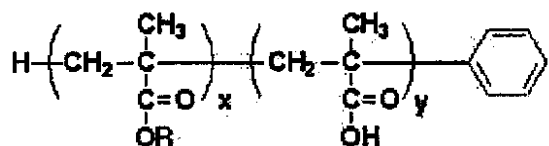
10

【化 6】



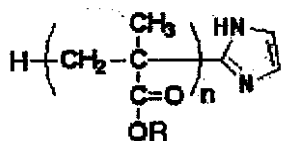
【化 7】

20



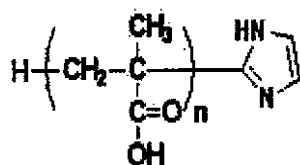
【化 8】

30

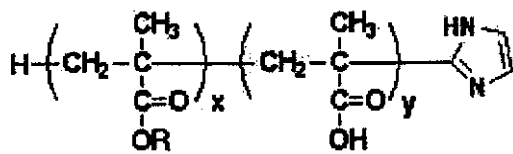


【化 9】

40



【化 10】



前記式で、 $x + y$ は 1 ないし 200 であり、 x 及び y はそれぞれ 1 ないし 100 であり、 R は炭素数 1 ないし 20 の直鎖型または分枝型のアルキルである。

10

【請求項 7】

負極と、

正極と、

請求項 1 ないし 6 のうちいずれか一項に記載の有機電解液と、を含むことを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム電池に係り、特に負極表面での副反応を抑制して充放電反応の信頼性が維持される有機電解液及びそれを採用したリチウム電池に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ビデオカメラ、携帯電話、ノート型パソコンなど携帯用の電子機器の軽量化及び高機能化が進められるにつれて、その駆動用電源として使われる電池について多くの研究が行われている。特に、充電可能なリチウム二次電池は、既存の鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、ニッケル亜鉛電池などと比較して、単位重量当たりのエネルギー密度が 3 倍ほど高く、かつ急速充電が可能であるので、研究開発が活発に進められている。

【0003】

リチウムイオン電池において、カソード活物質としては、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 1, 2$)、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$) などの遷移金属化合物またはそれらとリチウムとの酸化物が使われており、アノード活物質としては、リチウム金属、その合金または炭素材料、黒鉛材料などが使われている。

30

【0004】

また、電解質としては、液体電解質と固体電解質とに分類されるが、液体電解質を使用する場合には、漏液による火災の危険性及び気化による電池の破損のような安定性と関連した多くの問題点が発生する。このような問題点を解決するために、液体電解質の代わりに固体電解質を使用する方法が提案された。固体電解質は、一般的に電解液の漏れ危険がなく、加工しやすいため、多くの研究が進められており、そのうち、特に高分子の固体電解質についての研究が活発に進められている。現在公知の高分子の固体電解質は、有機電解液が全く含有されていない完全固体型と、有機電解液を含有しているゲル型とに分けられる。

40

【0005】

通常、リチウム電池は、高い作動電圧で駆動されるので、既存の水系電解液は使用できないが、これは、負極であるリチウムと水溶液とが激烈に反応するためである。したがって、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた有機電解液がリチウム電池に使われ、前記有機溶媒としては、イオン伝導度及び誘電率が高く、かつ粘度が低い有機溶媒を使用することが望ましい。このような条件をいずれも満足する単一の有機溶媒は得難いため、高誘電率の有機溶媒と低誘電率の有機溶媒との混合溶媒系、または高誘電率の有機溶媒と低粘度の有

50

機溶媒との混合溶媒系などを使用している。

【0006】

リチウム二次電池は、初期充電時、負極の炭素と電解液とが反応して負極の表面に固体電解質界面 (Solid Electrolyte Interface: SEI) 膜のようなパッシベーション層を形成し、このようなSEI膜は、電解液がそれ以上分解されずに安定な充放電を維持することを可能にし (非特許文献1)、イオントネルの役割を行ってリチウムイオンのみを通過させ、リチウムイオンと溶媒和して共に移動する有機溶媒が炭素の負極にコインターカレーションされることを防止して、負極構造の崩壊を防止する役割を持つ。

【0007】

しかし、初期充電時には、SEI膜の形成反応中に炭酸系有機溶媒の分解により電池の内部にガスが発生して電池の厚さを膨脹させるという問題点があり (非特許文献2)、充電後も、高温保存時には、経時的に増加した電気化学的エネルギー及び熱エネルギーにより前記パッシベーション層が徐々に崩壊して負極の表面が露出されれば、ガス発生量がさらに増加する。これにより、ガスが発生し続けて電池内部の圧力を上昇させ、このような内圧の上昇は、角形電池及びリチウムポリマー電池が特定の方向に膨らむなど、電池の特定面の中心部が変形される現象を誘発するだけでなく、電池の各電極の極板間の密着性に局所的な差が発生して、電池の性能及び安全性が低下し、リチウム二次電池のセット装着自体を難しくするという問題点を引き起こす。

【0008】

前記問題点を解決するために、特許文献1は、界面活性剤を電解液に添加し負極に吸着させて、電解液と負極との直接的な接触を遮断して副反応を抑制する方法を開示しており、ここに使われる界面活性剤は、従来一般的に使われる陽イオン性、陰イオン性及び非イオン性の界面活性剤である。

【0009】

特許文献2は、負極の製造時に従来の非イオン性の界面活性剤を含めて、充放電時に発生する負極の体積変化により電解質が圧出されるとき、再び電解質が負極を含浸することを促進して、負極での電解質の枯渇を防止する方法を開示している。

【0010】

しかし、前記従来の技術で使われる一般的な界面活性剤は、疎水部に非極性基としてアルキル基を主に含み、極性基としてイオン基などを主に含んでおり、芳香族が連結された構造の炭素系材料を主に使用する負極と炭酸系溶媒を主に使用する電解質との間の界面に使用する場合、その媒質それぞれ及び構造上の差があって優れた界面活性を表すのに限界があった。

【0011】

したがって、前記従来の一般的な界面活性剤としては、負極と電解質の遮断または圧出された電解液の再含浸を促進する機能に限界があるので、このような限界を克服し、非水系環境でさらに界面活性を向上させる新たな界面活性剤を含む電解液が要求される。

【特許文献1】特開2002-33118号明細書

【特許文献2】特開2004-186035号明細書

【非特許文献1】J. Power Sources, 51 (1994), 79-104

【非特許文献2】J. Power Sources, 72 (1998), 66-70

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明が解決しようとする課題は、電池の信頼性が確保され、充放電サイクルが続いても副反応が抑制される有機電解液を提供することである。

【0013】

本発明が解決しようとする他の課題は、前記電解液を採用したリチウム電池を提供することである。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0014】

前記課題を解決するために、本発明は、リチウム塩、高誘電率の溶媒と低沸点の溶媒とを含有する有機溶媒、及び疎水部が芳香族性を有する作用基を含む界面活性剤を含む有機電解液を提供する。

【0015】

本発明の一実施形態では、前記芳香族性を有する作用基は、炭素数6ないし30のアリール基または炭素数2ないし30のヘテロアリール基であることが望ましい。

【0016】

本発明の他の実施形態では、前記アリール基またはヘテロアリール基の水素原子のうち一つ以上は、それぞれ独立にハロゲンまたは炭素数1ないし20のアルキル基からなる群から選択された一つの作用基に置換されたことが望ましい。

10

【0017】

本発明の他の実施形態では、前記炭素数6ないし30のアリール基は、フェニル、インデニル、ナフタレニル、フェナントレニル、アントラセニル及びピレニルなどが望ましい。

【0018】

本発明のさらに他の実施形態では、前記炭素数2ないし30のヘテロアリール基は、ピロリル、チオフェニル、イミダゾリル、ピラゾリル、フラニル、イソチアゾリル、ピラニル、イソオキサゾリル、ピリジニル、プリニル、ピラジニル、キノリジニル、ピリミジニル、キノリニル、ピリダジニル、インドリル、カルバゾリル及びフェナジリルなどが望ましい。

20

【0019】

本発明のさらに他の実施形態では、前記界面活性剤の親水部は、アルキルオキシカルボニル基($\text{RO} - (\text{C} = \text{O}) -$)、カルボキシ基($\text{HO} - (\text{C} = \text{O}) -$)、カルボニル基($- (\text{C} = \text{O}) -$)、ジチオカルボキシ基($\text{HS} - (\text{C} = \text{S}) -$)、チオカルボキシ基($\text{HO} - (\text{C} = \text{S}) -$)、ヒドロキシ基($\text{HO} -$)及びオキシアルキレン基($- \text{R}^1 - \text{O} -$)などが望ましい。

【0020】

本発明のさらに他の実施形態では、前記アルキル基($\text{R} -$)は、炭素数1ないし20の直鎖型または分枝型のアルキルであり、前記アルキレン基($- \text{R}^1 -$)は、炭素数2ないし20の直鎖型または分枝型のアルキレン基であることが望ましい。

30

【0021】

本発明のさらに他の実施形態では、前記界面活性剤は、下記化学式[1]ないし[3]で表示されることが望ましい：

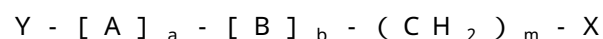
【0022】

化学式[1]



【0023】

化学式[2]



40

【0024】

化学式[3]



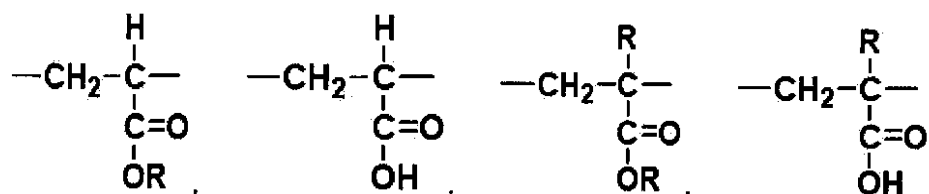
【0025】

前記式で、Xは、フェニル及びイミダゾリルからなる群から選択された一つの(ヘテロ)アリール基であり、Yは、水素原子及びメトキシ基からなる群から選択された一つの置換基であり、Aは、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン、及び下記化学式1からなる群から選択された一つの繰り返し単位であり、

【0026】

50

【化 1】

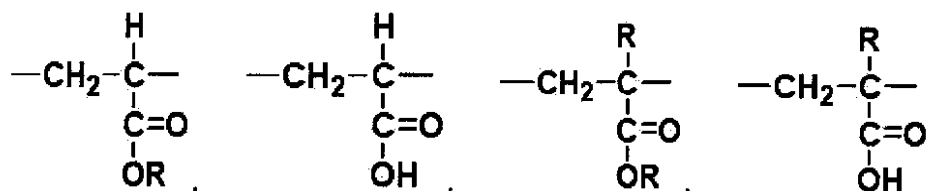


【 0 0 2 7 】

A 及び B は、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン、及び下記化学式 2 からなる群から選択された二つの繰り返し単位であり、 10

【 0 0 2 8 】

【化 2】



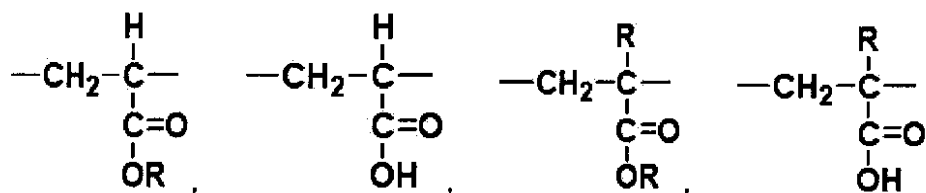
20

【 0 0 2 9 】

A、B 及び C は、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン、及び化学式 3 からなる群から選択された三つの繰り返し単位であり、

【 0 0 3 0 】

【化 3】



30

【 0 0 3 1 】

$a + b + c$ は 1 ないし 3 0 0 であり、 a 、 b 及び c はそれぞれ 1 ないし 1 0 0 であり、 m は、0 ないし 5 であり、 R は、前記に定義された通りである。

【 0 0 3 2 】

本発明のさらに他の実施形態では、前記 X の水素原子のうち一つ以上は、それぞれ独立にハロゲンまたは炭素数 1 ないし 2 0 のアルキル基からなる群から選択される一つの作用基で置換されることが望ましい。

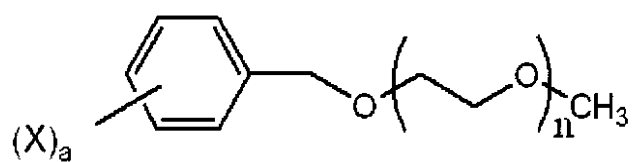
【 0 0 3 3 】

本発明のさらに他の実施形態では、前記界面活性剤は、下記化学式 4 ないし 1 0 からなる群から選択される一つ以上の界面活性剤であることが望ましい：

【 0 0 3 4 】

40

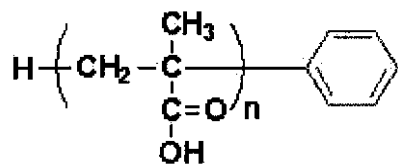
【化4】



【0035】

【化5】

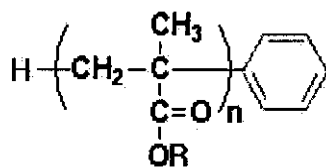
10



【0036】

【化6】

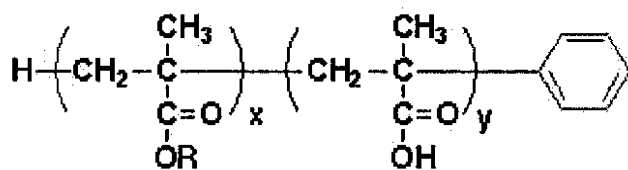
20



【0037】

【化7】

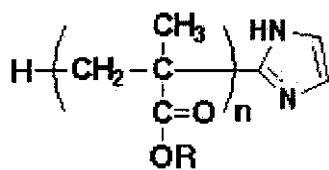
30



【0038】

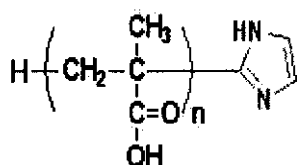
【化8】

40



【0039】

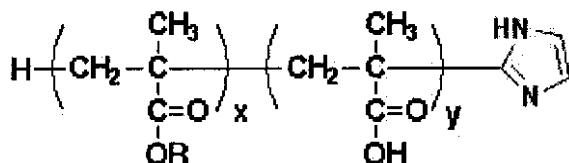
【化 9】



【 0 0 4 0 】

【化 1 0】

10



【 0 0 4 1 】

前記式で、Xはハロゲン原子であり、aは0ないし5の整数であり、nは1ないし100であり、x+yは1ないし200であり、x及びyはそれぞれ1ないし100であり、Rは前記式で定義された通りである。

20

【 0 0 4 2 】

本発明のさらに他の実施形態では、前記界面活性剤の含量は、前記有機溶媒の重量を基準として0.1ないし10重量%であることが望ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明のさらに他の実施形態では、前記リチウム塩の濃度は、0.5ないし2.0Mであることが望ましい。

【 0 0 4 4 】

本発明のさらに他の実施形態では、前記高誘電率の溶媒は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン及びγ-ブチロラクトンから構成された群から選択された一つ以上の溶媒であることが望ましい。

30

【 0 0 4 5 】

また、前記低沸点の溶媒は、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン及び脂肪酸エステル誘導体から構成された群から選択された一つ以上の溶媒であることが望ましい。

【 0 0 4 6 】

前記他の課題を解決するために、本発明は、負極、正極及び前述した有機電解液を含むリチウム電池を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 4 7 】

40

本発明の有機電解液及びそれを採用したリチウム電池は、電解液と負極との接触を効果的に遮断して負極の表面での副反応を抑制することによって、放電容量を向上させ、電池の充放電効率及び長期寿命を向上させて電池の信頼性を向上させる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 4 8 】

以下、本発明について、さらに詳細に説明する。

【 0 0 4 9 】

本発明による明細書において、親水部及び疎水部という用語は、水との親和性でなく、溶媒との親和性を基準としたものである。したがって、親水部及び疎水部という用語の代わりに親溶媒部及び疎溶媒部ということが望ましいが、従来の用語との混同を避けるため

50

に、従来のように親水部及び疎水部と表記し、前記用語の定義と関連した技術的内容は、界面活性剤の分野で公知された内容と同一である。

【0050】

本発明の有機電解液は、アルキル基を疎水部として有し且つイオン基などを親水部として有する、電池内の界面での活性に限界がある従来の界面活性剤とは異なり、芳香族性の作用基を疎水部として有し且つカルボニル基などを含む親水部を有しており、非水系電解質及び炭素系負極を有する電池システムでそれぞれの媒質に対する親和力が相対的に高いので、前記媒質の界面でさらに優れた界面活性を表して、充放電時における負極表面での副反応を効果的に抑制し、電池の信頼性を向上させる。

【0051】

本発明は、リチウム塩、高誘電率の溶媒と低沸点の溶媒とを含有する有機溶媒、及び疎水部が芳香族性を有する作用基のみからなる界面活性剤を含む有機電解液を提供する。

【0052】

前記疎水部が芳香族性を有する作用基のみからなる界面活性剤は、ベンゼン構造が反復された形態を有する黒鉛のような炭素系負極に使われる場合に、前記疎水部の芳香族性の作用基が黒鉛などと優れた親和力を有しうる。

【0053】

これをさらに具体的に説明するが、本発明の範囲が以下の説明に制限されるものではない。前記疎水部の芳香族性を有する作用基は、オービタルに存在する電子、すなわち電子が $[4n+2]$ 個（ここで、 n は1以上の整数）のとき、芳香族性を有して単純な環状化合物に比べて電子的に安定化される。したがって、相対的に化学反応性が低く、一般的な環状化合物とは異なる色々な物性を表す。特に、このような芳香族性の作用基に存在するオービタルは非局在化されており、黒鉛の表面に存在する非局在化されたオービタルと重なる場合、一種の共鳴が可能であってオービタルに存在する電子がさらに広いオービタル、すなわち空間上の色々な位置に存在でき、これにより、多数の電子配置構造を有することが可能であるので、電子的にさらに安定した構造を有する。すなわち、このような疎水部を有する界面活性剤が炭素系電極と互いに重なる場合、疎水部にアルキル基を主に有する界面活性剤に比べて相対的にさらに安定化される。

【0054】

一方、静電力の側面でも類似した構造を有する芳香族ベンゼンリングなどが近く位置する場合、ファンデルワールス力が作用して吸着が容易になる。このような理由により、前記界面活性剤が炭素系負極の表面に稠密かつ強く吸着される場合、前記界面活性剤は、負極の表面で電気化学的還元により溶媒分子と反応して、負極の表面のSEI膜を改質する役割を行い、また、負極の表面に吸着される緻密度も高いため、負極の表面と電解質との副反応を効果的に抑制して電解質の分解など電池の寿命の劣化を防止し、信頼性を向上させる役割を行う。

【0055】

本発明において、前記芳香族性を有する作用基は、具体的には、炭素数6ないし30のアリール基または炭素数2ないし30のヘテロアリール基であることが望ましく、前記置換基であるアリール基は、単独または組み合わせて使われて、一つ以上の環を含む炭素数6ないし30の炭素環芳香族システムを意味し、前記環は、ペンダント方法で共に付着または融合されうる。ホモアリールという用語は、フェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、インダン及びビフェニルのような芳香族ラジカルを含むが、これに限定されず、前記アリール基のうち、フェニル、インデニル、ナフタレニル、フェナントレニル、アントラセニル及びピレニルなどがさらに望ましい。

【0056】

前記他の置換基であるヘテロアリール基は、N、OまたはSのうちから選択された1、2または3個のヘテロ原子を含み、残りの環原子がCである環原子数2ないし30の1価一環式または二環式の芳香族ラジカルを意味する。また、前記用語は、環内のヘテロ原子が酸化されるか、または四級化されて、例えばN-オキシドまたは4級塩を形成する1価

10

20

30

40

50

一環式または二環式の芳香族ラジカルを意味する。代表的な例としては、チエニル、ベンゾチエニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、キノリニル、キノキサリニル、イミダゾリル、フラニル、ベンゾフラニル、チアゾリル、イソオキサゾリル、ベンズイソオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、トリアゾリル、ピラゾリル、ピロリル、インドリル、2 - ピリドニル、4 - ピリドニル、N - アルキル - 2 - ピリドニル、ピラジノニル、ピリダジノニル、ピリミジノニル、オキサゾロニル及びそれらの相応するN - オキシド（例えば、ピリジルN - オキシド、キノリニルN - オキシド）、それらの4級塩などが望ましいが、これに限定されず、さらに望ましくは、前記炭素数2ないし30のヘテロアリール基は、ピロリル、チオフェニル、イミダゾリル、ピラゾリル、フラニル、イソチアゾリル、ピラニル、イソオキサゾリル、ピリジニル、プリニル、ピラジニル、キノリジニル、ピリミジニル、キノリニル、ピリダジニル、インドリル、カルバゾリル及びフェナジリルなどである。

10

【0057】

また、本発明において、前記アリール基またはヘテロアリール基の水素原子のうち一つ以上は、それぞれ独立にハロゲンまたは炭素数1ないし20のアルキル基からなる群から選択される一つの作用基に置換されることが望ましい。ハロゲンとしては、F、Cl、Br、Iが特に望ましく、最も望ましくはFである。

【0058】

特に、前記アリール基またはヘテロアリール基の水素原子がFに置換される場合、フッ素系の界面活性剤を形成する。フッ素系化合物は、特に表面張力が低く（例えば、テフロン（登録商標））、フッ素系の界面活性剤も表面張力を下げる効果が優れていると知られており、炭素系負極と極性溶媒との界面への吸着がさらに容易である。そして、ハロゲン原子の場合、最外殻電子の個数が増加してオービタルの体積が大きくなって先端面との相互作用も増加するので、炭素系負極に効果的に吸着されて電解液の遮断がさらに完璧に行われ、充放電の第一のサイクルで非可逆的な溶媒分解反応を、水素のみが（ヘテロ）アリール基に存在する場合より効果的に抑制できる。

20

【0059】

本発明において、前記界面活性剤の親水部は、アルキルオキシカルボニル基（RO - (C = O) - ）、カルボキシ基（HO - (C = O) - ）、カルボニル基（- (C = O) - ）、ジチオカルボキシ基（HS - (C = S) - ）、チオカルボキシ基（HO - (C = S) - ）、ヒドロキシ基（HO - ）及びオキシアルキレン基（- R¹ - O - ）などを含むことが望ましい。

30

【0060】

前記親水部において、アルキル基（R - ）は、炭素数1ないし20の直鎖型または分枝型のラジカルを含み、望ましくは、炭素数1ないし12の直鎖型または分枝型のラジカルを含む。さらに望ましいアルキルラジカルは、炭素数1ないし8の低級アルキルである。このようなラジカルの例としては、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、t - ブチル、ペンチル、iso - アミル、ヘキシルなどが挙げられる。炭素数1ないし5の低級アルキルラジカルがさらに望ましい。

40

【0061】

また、前記親水部において、アルキレン（- R¹ - ）は、炭素数2ないし20の直鎖型または分枝型のラジカルを含み、望ましくは、炭素数2ないし10の直鎖型または分枝型のラジカルを含む。さらに望ましいアルキレンラジカルは、炭素数2ないし8の低級アルキレンである。このようなラジカルの例としては、エチレン、n - プロピレン、イソプロピレン、n - ブチレン、イソブチレン、sec - ブチレン、t - ブチレン、ペンチレン、iso - アミレン、ヘキシレンなどが挙げられる。炭素数1ないし5の低級アルキレンラジカルがさらに望ましい。

【0062】

望ましくは、本発明において、前記界面活性剤は、下記化学式[1]ないし[3]で表示されることが望ましい。

50

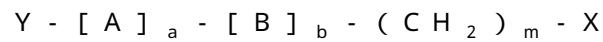
【 0 0 6 3 】

化学式[1]



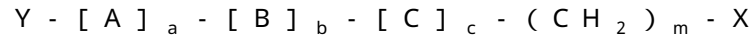
【 0 0 6 4 】

化学式[2]



【 0 0 6 5 】

化学式[3]



【 0 0 6 6 】

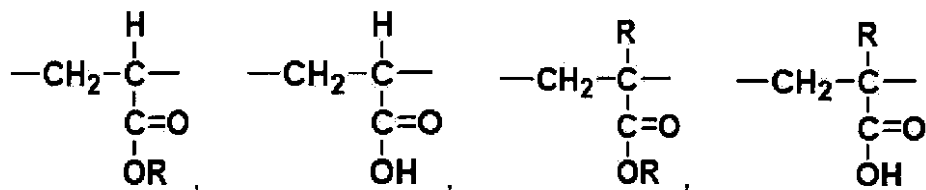
前記式で、Xは、フェニル及びイミダゾリルからなる群から選択された一つの(ヘテロ)アリール基であり、Yは、水素原子及びメトキシ基からなる群から選択された一つの置換基であり、

【 0 0 6 7 】

Aは、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン、及び下記化学式 1 1 からなる群から選択された一つの繰り返し単位であり、

【 0 0 6 8 】

【 化 1 1 】

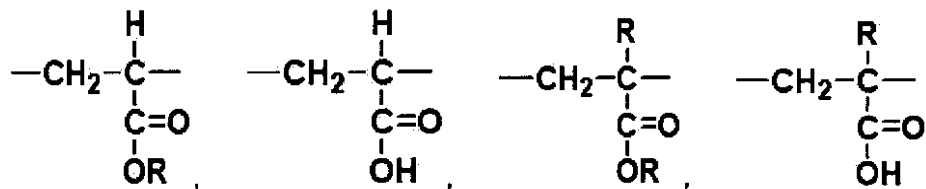


【 0 0 6 9 】

A及びBは、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン、及び下記化学式 1 2 からなる群から選択された二つの繰り返し単位であり、

【 0 0 7 0 】

【 化 1 2 】

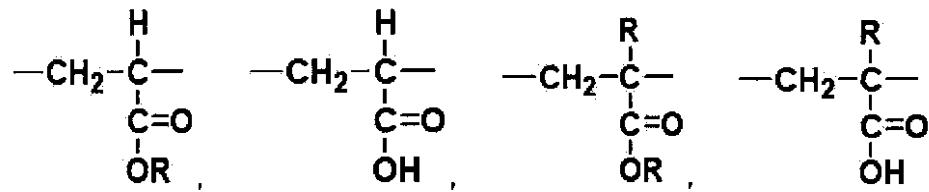


【 0 0 7 1 】

A、B及びCは、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン、及び下記化学式 1 3 からなる群から選択された三つの繰り返し単位であり、

【 0 0 7 2 】

【化 1 3】



【0073】

10

a + b + c は 1 ないし 3 0 0 であり、a, b 及び c はそれぞれ 1 ないし 1 0 0 であり、m は、0 ないし 5 であり、R は、前記に定義された通りである。

【0074】

また、本発明において、前記 X の水素原子のうち一つ以上は、それぞれ独立にハロゲンまたは炭素数 1 ないし 2 0 のアルキル基からなる群から選択された一つの作用基に置換されることが望ましい。ハロゲンとしては、F、Cl、Br、I が特に望ましく、最も望ましくは F である。

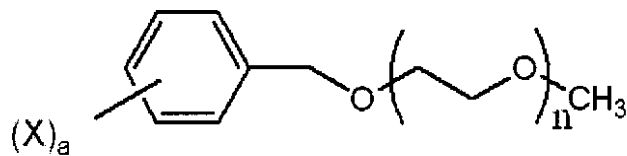
【0075】

さらに望ましくは、本発明において、前記界面活性剤は、下記化学式 1 4 ないし 2 0 からなる群から選択される一つ以上の界面活性剤である。

20

【0076】

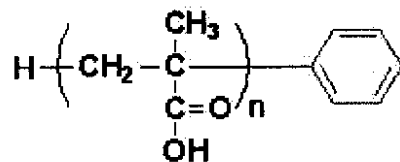
【化 1 4】



30

【0077】

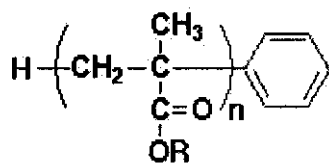
【化 1 5】



【0078】

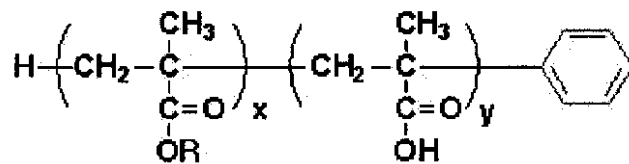
【化 1 6】

40



【0079】

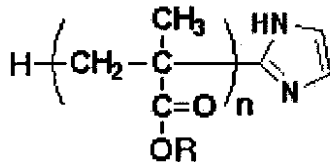
【化 17】



【0080】

【化 18】

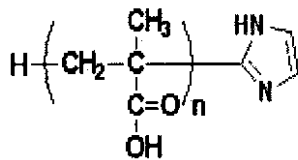
10



【0081】

【化 19】

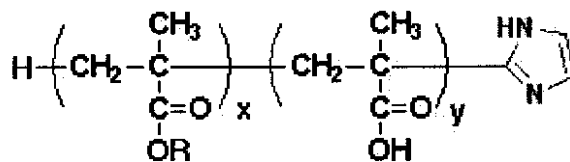
20



【0082】

【化 20】

30



【0083】

前記式で、Xはハロゲン原子であり、aは0ないし5の整数であり、nは1ないし100であり、x+yは1ないし200であり、x及びyはそれぞれ1ないし100であり、Rは前記式で定義された通りである。

【0084】

40

前記界面活性剤の含量は、前記有機溶媒の重量を基準として0.1ないし10重量%、望ましくは、1ないし3重量%であるが、前記含量が10重量%を超えれば、電池の性能を左右する有効物質の含量に足りなくて充放電特性が低下するという問題があり、0.1重量%未満である場合、本発明の所望の効果が十分に得られないという問題がある。

【0085】

本発明に使われる高誘電率の溶媒としては、当業界で通常に使われるものであれば特別に制限されず、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレンのような環状炭酸またはγ-ブチロラクトンなどを使用できる。

【0086】

また、低沸点の溶媒も、当業界で通常に使われるものであって、炭酸ジメチル、炭酸エ

50

チルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピルのような鎖型炭酸、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンまたは脂肪酸エステル誘導体などを使用でき、特別に制限されない。

【0087】

前記高誘電率の溶媒と低沸点の溶媒との混合体積比は、1 : 1 ないし 1 : 9 であることが望ましく、前記範囲を逸脱するときには、放電容量及び充放電寿命の側面で望ましくない。

【0088】

また、前記リチウム塩は、リチウム電池で通常的に使われるものならば、いずれも使用可能であり、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 LiBF_4 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ からなる群から選択される一つ以上の化合物が望ましい。

10

【0089】

有機電解液中の前記リチウム塩の濃度は、0.5 ないし 2 M ほどであることが望ましいが、リチウム塩の濃度が 0.5 M 未満であれば、電解液の伝導度が下がって電解液性能が低下し、2.0 M を超えるときには、電解液の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が低下するという問題点があるので望ましくない。

【0090】

以下では、本発明の有機電解液を採用したリチウム電池及びその製造方法について説明する。

【0091】

本発明のリチウム電池は、負極、正極及び前記本発明による有機電解液を含むことを特徴とする。

20

【0092】

本発明のリチウム電池は、その形態が特別に制限されず、また、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、リチウム硫黄電池のようなリチウム二次電池はいうまでもなく、リチウム一次電池も可能である。

【0093】

本発明のリチウム電池は、次のように製造できる。

【0094】

まず、カソード活物質、導電剤、バインダー及び溶媒を混合して、カソード活物質組成物を準備する。前記カソード活物質組成物をアルミニウム集電体上に直接コーティング及び乾燥してカソード極板を準備した後、次いで、前記カソード活物質組成物を別途の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得たフィルムを前記アルミニウム集電体上にラミネーションして、カソード極板を製造することも可能である。

30

【0095】

前記カソード活物質としては、リチウム含有の金属酸化物であって、当業界で通常的に使われるものならばいずれも使用可能であり、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2+x}$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2+x}$ ($x = 1, 2$)、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$) などが挙げられる。

【0096】

導電剤としては、カーボンブラックを使用し、バインダーとしては、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、フッ化ポリビニリデン (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 (PTFE) 及びその混合物、スチレンブタジエンゴム系ポリマーを使用し、溶媒としては、N-メチルピロリドン (NMP)、アセトン、水などを使用する。このとき、カソード活物質、導電剤、バインダー及び溶媒の含量は、リチウム電池で通常使用するレベルである。

40

【0097】

前述したカソード極板の製造時と同様に、アノード活物質、導電剤、バインダー及び溶媒を混合して負極活物質組成物を製造し、それを銅集電体に直接コーティングするか、または別途の支持体上にキャストした後、その支持体から剥離させたアノード活物質フィ

50

ルムを銅集電体にラミネーションして負極極板を得る。このとき、アノード活物質、導電剤、バインダー及び溶媒の含量は、リチウム電池で通常使用するレベルである。

【0098】

前記負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、炭素材または黒鉛を使用する。負極活物質組成物において、導電剤、バインダー及び溶媒は、負極の場合と同じものを使用する。場合によっては、前記負極活物質組成物及び負極活物質組成物に可塑剤をさらに付加して電極板の内部に気孔を形成することもある。

【0099】

セパレータとしては、リチウム電池で通常使われるものならば、いずれも使用可能である。特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ電解液の含湿能力に優れたものが望ましい。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、PTFE、及びそれらの組み合わせのうちから選択された材質であって、不織布または織布形態であってもよい。さらに詳細に説明すれば、リチウムイオン電池の場合には、ポリエチレン、ポリプロピレンのような材料からなる巻き取り可能なセパレータを使用し、リチウムイオンポリマー電池の場合には、有機電解液の含湿能力に優れたセパレータを使用するが、このようなセパレータは、下記の方法によって製造可能である。

10

【0100】

すなわち、高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合してセパレータ組成物を準備する。次いで、前記セパレータ組成物を電極の上部に直接コーティング及び乾燥して、セパレータフィルムを形成するか、または、前記セパレータ組成物を支持体上にキャスト及び乾燥した後、前記支持体から剥離させたセパレータフィルムを電極の上部にラミネーションして形成できる。

20

【0101】

前記高分子樹脂は、特別に限定されず、電極板のバインダーに使われる物質はいずれも使用可能である。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、PVdF、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びその混合物を使用できる。特に、ヘキサフルオロプロピレンの含量が8ないし25重量%であるフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマーを使用することが望ましい。

【0102】

30

前述したような負極極板と正極極板との間にセパレータを配置して、電池構造体を形成する。このような電池構造体をワインディングするか、または折り畳んで円筒形の電池ケースや角形の電池ケースに入れた後、本発明の有機電解液を注入すれば、リチウムイオン電池が完成される。

【0103】

また、前記電池構造体をバイセル構造に積層した後、それを有機電解液に含浸させ、得られた結果物をポーチに入れて密封すれば、リチウムイオンポリマー電池が完成される。

【0104】

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

40

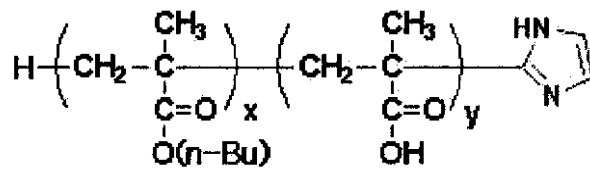
【0105】

実施例1：電解液の製造

炭酸プロピレン30体積%及び炭酸ジメチル70体積%からなる混合有機溶媒に、添加剤として下記化学式21の化合物を1重量%添加し、リチウム塩としては1M LiPF₆を使用して有機電解液を製造した。下記式で、xは1、yは1であった。

【0106】

【化 2 1】



【 0 1 0 7 】

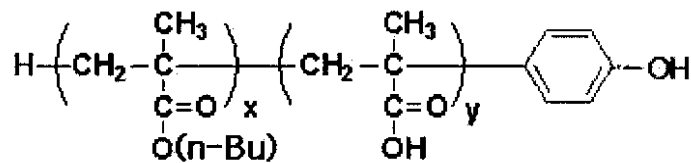
実施例 2：電解液の製造

10

前記化学式 2 1 の化合物の代わりに下記化学式 2 2 の化合物を 1 重量%とした点を除いては、前記実施例 1 と同じ方法で有機電解液を製造した。下記式で、x は 1、y は 1 であった。

【 0 1 0 8 】

【化 2 2】



20

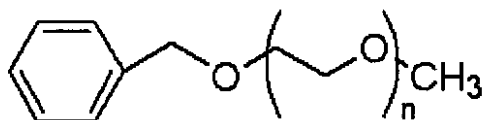
【 0 1 0 9 】

参考例 1：電解液の製造

前記化学式 2 1 の化合物の代わりに下記化学式 2 3 の化合物を 1 重量%とした点を除いては、前記実施例 1 と同じ方法で有機電解液を製造した。下記式で、n は 7 ないし 8 であった。

【 0 1 1 0 】

【化 2 3】



30

【 0 1 1 1 】

比較例 1：電解液の製造

炭酸プロピレン 3 0 体積%及び炭酸ジメチル 7 0 体積%からなる混合有機溶媒に、リチウム塩としては 1 M LiPF₆ を使用して、界面活性剤なしに有機電解液を製造した。

【 0 1 1 2 】

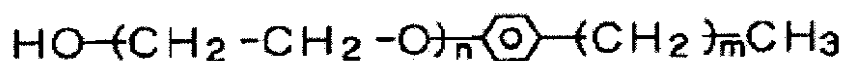
40

比較例 2：電解液の製造

炭酸プロピレン 3 0 体積%及び炭酸ジメチル 7 0 体積%からなる混合有機溶媒に、添加剤として下記化学式 2 4 のトリトン X 1 0 0 を 1 重量%添加し、リチウム塩としては 1 M LiPF₆ を使用して有機電解液を製造した。下記式で、n 及び m はそれぞれ 1 0 及び 7 であった。

【 0 1 1 3 】

【化 2 4】



【0114】

実施例 3 及び 4、及び参考例 2：半電池の製造

活物質として黒鉛系粉末（N I C A B E A D、日本カーボン株式会社製、平均粒径 25 μm ）96 wt %、バインダーとして P V d F 4 wt % 及び N M P 100 ml を添加してよく混合した後、セラミックボールを入れて約 10 時間よく混練させた。前記混合物を厚さ 19 μm の銅箔上に 300 μm 間隔のドクターブレードでキャストし、炭素系電極を得た後、それを 90 ° オープンに入れて約 10 時間乾燥させて N M P を完全に蒸発させた。次いで、前記電極をロールプレスして厚さ 120 μm の炭素系電極を得た。

10

【0115】

対向電極としてリチウム金属を使用した。

【0116】

セパレータとしては、厚さ 20 μm のポリエチレン / ポリプロピレン微細多孔性膜（米国、H o e s t C e l l a n e s e 社製）を使用した。

【0117】

前記のような方法で製造された電極の間に前記セパレータを介在させて圧縮して缶に入れた後、前記実施例 1 及び 2、参考例 1 により製造された電解液を注入して半電池を製造した。

20

【0118】

比較例 3、4：半電池の製造

前記比較例 1 及び 2 により製造された有機電解液を使用した点を除いては、前記実施例 3 と同じ方法で半電池を製造した。

【0119】

実験例 1：半電池の充放電特性テスト

前記実施例 1 及び 2、参考例 1、比較例 1 及び 2 で製造された有機電解液を採用して得られた半電池（実施例 3 及び 4、参考例 2、比較例 3 及び 4）に対して、活物質 1 g 当たり 50 mA の電流で L i 電極に対して 0.001 V に達するまで定電流充電し、次いで、0.001 V の電圧を維持しつつ、電流が活物質 1 g 当たり 5 mA に低下するまで定電圧充電を実施した。

30

【0120】

前記実施例 1 及び 2、参考例 1、比較例 1 及び 2 で製造された有機電解液を採用して得られた半電池（実施例 3 及び 4、参考例 2、比較例 3 及び 4）に対して 1 回充放電を実施した後、その結果を図 1 に示した。添加剤を全く添加していない比較例 3 の場合、電解質分解が非可逆的に発生して充放電が不可能であるということが分かる。これと異なり、実施例 3 及び 4、参考例 2 及び比較例 4 の場合、充放電時に電圧が広い容量範囲で低く表れ、特に実施例 3、4 の場合に、比較例 4 に比べて 20 % 以上向上した放電容量を表し、参考例 2 の場合、比較例 4 に比べて 40 % 以上向上した放電容量を表す。これは、従来の通常の界面活性剤に比べて、本発明による界面活性剤の場合、界面への吸着がさらに稠密かつ強く行われて、電子の伝達時に負極の表面で電解質の分解など副反応が抑制され、ほとんどの電子が外部回路に移動した結果と見なされる。

40

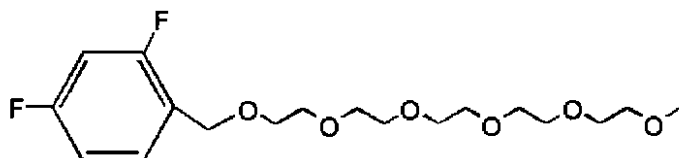
【0121】

実施例 5：電解液の製造

炭酸プロピレン 30 体積 % 及び炭酸ジメチル 70 体積 % からなる混合有機溶媒に、添加剤として下記化学式 25 の化合物を 0.5 重量 % 添加し、リチウム塩としては 1 M L i P F₆ を使用して有機電解液を製造した。

50

【化 2 5】



10

【 0 1 2 4 】

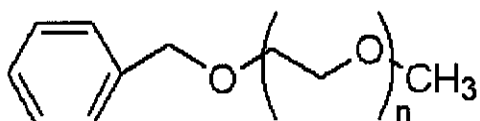
【 0 1 2 5 】

20

参考例 3：電解液の製造

【 0 1 2 7 】

【化 2 6】



30

前記式で、 n は 7 ないし 8 である。

参考例 4：電解液の製造

【 0 1 2 9 】

40

【 0 1 3 0 】

参考例 6：電解液の製造

【 0 1 3 1 】

実施例 9 ないし 12：半電池の製造

50

てよく混合した後、セラミックボールを入れて約 10 時間よく混練させた。前記混合物を厚さ 19 μm の銅箔上に 300 μm 間隔のドクターブレードでキャストし、炭素系電極を得た後、それを 90 ° オープンに入れて約 10 時間乾燥させて NMP を完全に蒸発させた。次いで、前記電極をロールプレスして厚さ 120 μm の炭素系電極を得た。

【0132】

対向電極としてリチウム金属を使用した。

【0133】

セパレータとしては、厚さ 20 μm のポリエチレン/ポリプロピレン微細多孔性膜（米国、Hoescht Cellanese 社製）を使用した。

【0134】

前記のような方法で製造された電極の間に前記セパレータを介在させて圧縮して缶に入れた後、前記実施例 5 ないし 8 により製造された電解液を注入して半電池を製造した。

【0135】

参考例 7 ないし 10：半電池の製造

前記参考例 3 ないし 6 により製造された有機電解液を使用した点を除いては、前記実施例 9 と同じ方法で半電池を製造した。

【0136】

実験例 2：半電池の充放電特性テスト

前記実施例 9 ないし 12、参考例 7 ないし 10 で製造された半電池に対して、活物質 1 g 当たり 50 mA の電流で Li 電極に対して 0.001 V に達するまで定電流充電し、次いで、0.001 V の電圧を維持しつつ、電流が活物質 1 g 当たり 5 mA に低下するまで低電圧充電を実施した。その結果を図 2、図 3 及び下記表 1 に示した。

【0137】

【表 1】

	Li 充電量 (mAh)	Li 放電量 (mAh)	効率 (%)	Li 充電量 (mAh)	Li 放電量 (mAh)	効率 (%)
実施例 9	22.6	14.6	64.6	20.31	12.29	60.5
実施例 10	21.96	14.5	66.0	8.85	3.09	34.9
実施例 11	17.84	15.22	85.3	17.86	15.19	85.1
実施例 12	17.98	14.67	81.4	18.71	15.24	81.5
参考例 7	21.1	12.5	59.2	19.1	11.76	61.6
参考例 8	25.27	16.06	63.6	24.66	15.43	62.6
参考例 9	20.57	13.85	67.3	21.146	14.4	68.1
参考例 10	15.94	10.85	68.1	17.3	12.2	70.5

【0138】

図 2 及び図 3 に示したように、ハロゲンがアリール基に置換された実施例 9 ないし 12 の場合、ハロゲンが置換されていない参考例 7 ないし 10 の場合に比べて向上した放電効率を表した。それを明確にするために、実施例 9 ないし 12 及び参考例 7 ないし 10 の半電池の初期充放電容量を 2 回ずつ測定して、放電効率を比較して前記表 1 に示した。表 1 に示したように、ハロゲンがアリール基に置換された実施例の場合に、最高 85 % に達する放電効率を表した。このような放電効率の増加は、発明の詳細な説明の部分に記載されたように、ハロゲンによる添加剤の炭素系電極に対する吸着力の増加のためであると判断される。

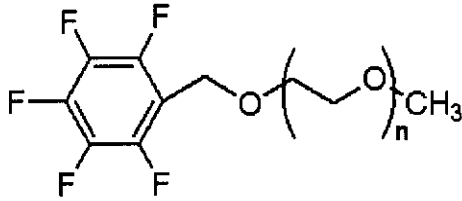
【0139】

実施例 13：電解液の製造

炭酸プロピレン 30 体積 % 及び炭酸ジメチル 70 体積 % からなる混合有機溶媒に、添加剤として下記化学式 27 の化合物を 0.5 重量 % 添加し、リチウム塩としては 1 M LiPF₆ を使用して有機電解液を製造した。

【 0 1 4 0 】

【 化 2 7 】



前記式で、 n は 8 である。

10

【 0 1 4 1 】

実施例 1 4 : 電解液の製造

添加剤として前記化学式 2 7 の化合物を 1 重量 % 添加した点を除いては、実施例 1 3 と同じ方法で有機電解液を製造した。

【 0 1 4 2 】

実施例 1 5 : 電解液の製造

添加剤として前記化学式 2 7 の化合物を 5 重量 % 添加した点を除いては、実施例 1 3 と同じ方法で有機電解液を製造した。

【 0 1 4 3 】

実施例 1 6 : 電解液の製造

添加剤として前記化学式 2 7 の化合物を 1 0 重量 % 添加した点を除いては、実施例 1 3 と同じ方法で有機電解液を製造した。

20

【 0 1 4 4 】

実施例 1 7 ないし 2 0 : 半電池の製造

活物質として黒鉛系粉末 (N I C A B E A D、日本カーボン株式会社製、平均粒径 2 5 μm) 9 6 w t %、バインダーとして P V d F 4 w t % 及び N M P 1 0 0 m l を添加してよく混合した後、セラミックボールを入れて約 1 0 時間よく混練させた。前記混合物を厚さ 1 9 μm の銅箔上に 3 0 0 μm 間隔のドクターブレードでキャストニングして炭素系電極を得た後、それを 9 0 $^{\circ}\text{C}$ オープンに入れて約 1 0 時間乾燥させて N M P を完全に蒸発させた。次いで、前記電極をロールプレスして厚さ 1 2 0 μm の炭素系電極を得た。

30

【 0 1 4 5 】

対向電極としてリチウム金属を使用した。

【 0 1 4 6 】

セパレータとしては、厚さ 2 0 μm のポリエチレン / ポリプロピレン微細多孔性膜 (米国、H o e s t C e l l a n e s e 社製) を使用した。

【 0 1 4 7 】

前記のような方法で製造された電極の間に前記セパレータを介させて圧縮して缶に入れた後、前記実施例 1 3 ないし 1 6 により製造された電解液を注入して半電池を製造した。

【 0 1 4 8 】

実験例 3 : 半電池の充放電特性テスト

40

前記実施例 1 7 ないし 2 0 で製造された半電池に対して、活物質 1 g 当たり 5 0 m A の電流で L i 電極に対して 0 . 0 0 1 V に達するまで定電流充電し、次いで、0 . 0 0 1 V の電圧を維持しつつ、電流が活物質 1 g 当たり 5 m A に低下するまで定電圧充電を実施した。その結果を図 4 及び下記表 2 に示した。

【 0 1 4 9 】

【表 2】

	Li 充電量 (mAh)	Li 放電量 (mAh)	効率 (%)
実施例 17	20.5	14.7	71.7
実施例 18	15.8	11.9	75.3
実施例 19	15.6	13.9	89.1
実施例 20	16.2	14.7	90.7

10

【0150】

表 2 及び図 4 に示したように、ハロゲンがアリール基に置換された実施例 17 ないし 20 の場合、70%以上の高い放電効率を表した。そして、表 2 に示したように、ハロゲンがアリール基に置換された実施例の場合に、最高 90%に達する放電効率を表した。このような放電効率の向上は、発明の詳細な説明の部分に記載されたように、ハロゲンによる添加剤の炭素系電極に対する吸着力の増加のためであると判断される。

20

【0151】

本発明は、図面に示した一実施形態を参考にして説明されたが、これは、例示的なものに過ぎず、当業者であれば、これから多様な変形及び均等な他の実施形態が可能であるという点を理解できるであろう。したがって、本発明の真の技術的保護範囲は、特許請求の範囲の技術的思想により決まらねばならない。

【産業上の利用可能性】

【0152】

本発明は、リチウム電池関連の技術分野に適用可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【0153】

【図 1】本発明の実施例 3 及び 4、参考例 2 及び比較例 3、4 による有機電解液を採用したリチウム電池の充放電特性を示すグラフである。

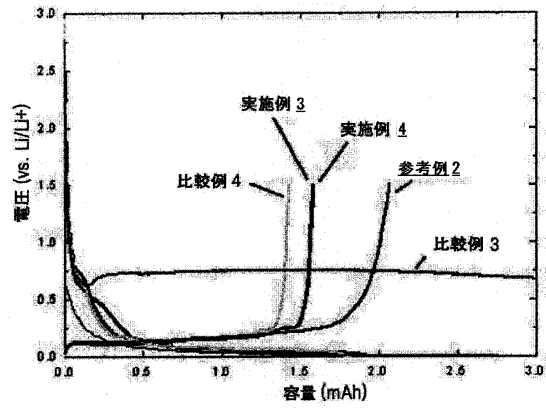
【図 2】本発明の参考例 7 ないし 10 による有機電解液を採用したリチウム電池の充放電特性を示すグラフである。

【図 3】本発明の実施例 9 ないし 12 による有機電解液を採用したリチウム電池の充放電特性を示すグラフである。

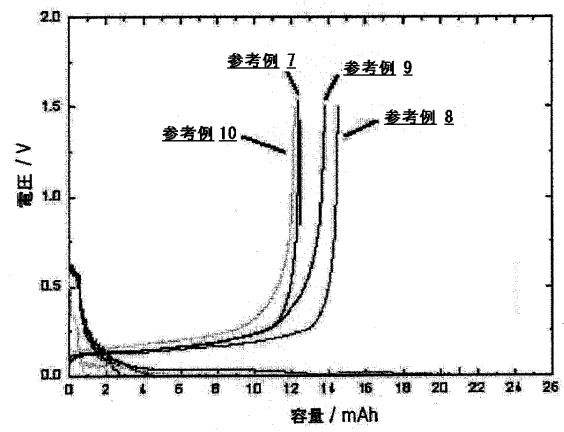
【図 4】本発明の実施例 17 ないし 20 による有機電解液を採用したリチウム電池の充放電特性を示すグラフである。

40

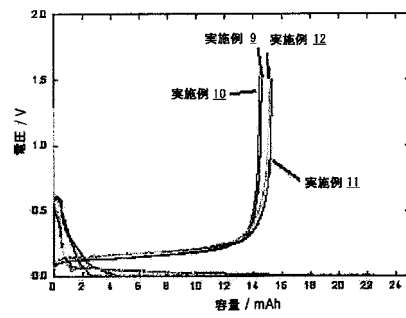
【図 1】



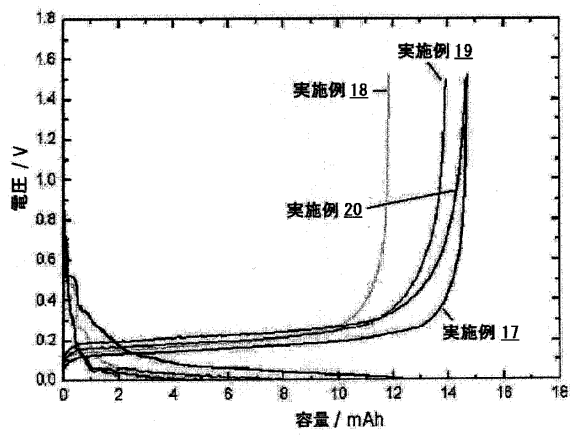
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 崔 在榮
大韓民国京畿道水原市靈通區靈通洞 9 5 5 - 1 番地 鳳谷マウル住公 1 團地アパート 1 5 5 棟 8 0
2 號
- (72)発明者 李 殷成
大韓民国京畿道龍仁市器興區上葛洞 6 4 6 1 番地 金花マウル大宇現代アパート 1 1 1 棟 1 3 0 4
號
- (72)発明者 李 錫守
大韓民国京畿道水原市長安區華西 2 洞 4 3 6 - 3 番地 住公 4 團地アパート 4 0 8 棟 1 1 0 6 號
- (72)発明者 金 度 ユン
大韓民国京畿道城南市盆唐區蘆內洞 1 番地 ロッテアパート 1 3 4 棟 1 0 0 2 號
- (72)発明者 宋 相勳
大韓民国京畿道華城市台安邑陳雁里 5 7 3 - 1 番地

審査官 松岡 徹

- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 1 8 5 7 8 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 9 2 2 8 0 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 1 9 4 3 3 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
C A / R E G I S T R Y (S T N)