

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2023년 2월 9일 (09.02.2023)



(10) 국제공개번호

WO 2023/014121 A1

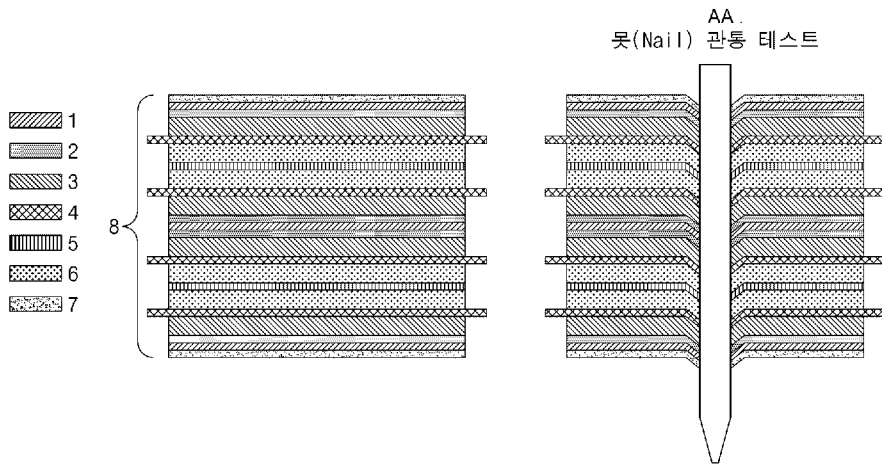
- (51) 국제특허분류:  
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 10/42 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/011575
- (22) 국제출원일: 2022년 8월 4일 (04.08.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2021-0103164 2021년 8월 5일 (05.08.2021) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김성 (JIN, Xing); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).  
최은석 (CHOI, Eun Seok); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).  
최진우 (CHOI, Jin Woo); 34122 대전광역시 유성구 문

지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).  
백가영 (BAEK, Ga Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).  
김상득 (KIM, Sang Deuk); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).  
최민준 (CHOI, Min Jun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).  
김병욱 (KIM, Byeong Uk); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).  
전해송 (JEON, Hae Song); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: ELECTRODE STACK FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 전극 적층체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



AA ... Nail penetration test

(57) Abstract: The present invention relates to an electrode stack for a lithium secondary battery, an electrode assembly comprising the electrode stack, and a lithium secondary battery, the electrode stack being an electrode stack in which one or more positive electrodes and one or more negative electrodes are alternately stacked with a separator therebetween, wherein an insulating layer having an average thickness of 1-8 μm is formed on the outermost positive electrode of the electrode stack, and the positive electrode comprises: a positive electrode current collector; a positive electrode active material layer; and a protective layer interposed between the positive electrode current collector and the positive electrode active material layer and comprising an inorganic compound.



WO 2023/014121 A1

KN, KP, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 하나 이상의 양극과 하나 이상의 음극이 분리막을 사이에 두고 교대로 적층된 전극 적층체로서, 상기 전극 적층체의 최외곽 양극 상에 평균두께가 1 $\mu$ m 내지 8 $\mu$ m인 절연층이 형성되며, 상기 양극은 양극 집전체; 양극 활물질층; 및 상기 양극 집전체 및 상기 양극 활물질층 사이에 개재된 무기 화합물을 포함하는 보호층을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 전극 적층체와, 상기 전극 적층체를 포함하는 전극 조립체 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 전극 적층체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

#### 기술분야

- [1] 본 출원은 2021년 8월 5일 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2021-0103164호의 출원일 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 발명은 리튬 이차전지용 전극 적층체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [3] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기기의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이면서 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.
- [4] 리튬 이차전지는 일반적으로 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 세퍼레이터 및 전해질로 구성되며 리튬 이온의 삽입-탈리에 의해 충전 및 방전이 이루어지는데, 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조한 다음, 전지 케이스에 삽입한 후, 최종적으로 전해질을 주입하여 제조된다.
- [5] 이러한 이차전지에 외부 충격이 가해질 경우, 예컨대, 침예한 물체가 이차 전지를 관통할 경우, 상기 양극과 음극이 접촉함으로써 단락(Short)이 발생할 수 있다. 이러한 단락은 짧은 시간에 빠른 속도로 다량의 가스 생성, 고온 상승 등을 야기시킬 수 있으며, 나아가 큰 폭발이 발생하여 대형 사고로 이어질 수도 있다.
- [6] 따라서, 이러한 안전성 문제를 해결할 수 있는 새로운 기술의 개발이 요구된다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [7] 본 발명은 외부 충격 시 발열을 감소시키고 전극 간의 단락을 방지함으로써 안전성을 개선한 리튬 이차전지용 전극 적층체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

##### 과제 해결 수단

- [8] 본 발명은
- [9] 하나 이상의 양극과 하나 이상의 음극이 분리막을 사이에 두고 교대로 적층된 전극 적층체로서,
- [10] 상기 전극 적층체의 최외곽 양극 상에 평균두께가  $1\mu\text{m}$  내지  $8\mu\text{m}$ 인 절연층이 형성되며,

- [11] 상기 양극은 양극 집전체; 양극 활물질층; 및 상기 양극 집전체 및 상기 양극 활물질층 사이에 개재된 무기 화합물을 포함하는 보호층을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 전극 적층체를 제공한다.
- [12] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 전극 적층체를 포함하는 리튬 이차전지용 전극 조립체를 제공한다.
- [13] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 전극 조립체를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

### 발명의 효과

- [14] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 적층체는 안전성을 개선된 것이 특징이며, 구체적으로 전극 집전체 상에 보호층을 형성함과 동시에 전극 적층체의 최외곽에 특정 수치 범위의 두께를 갖는 절연층을 포함시킴으로써, 외부 충격시 양극에서 발생하는 열이 효과적으로 방출될 수 있고, 전극 간의 단락으로 인해 폭발 등의 대형사고로 이어지는 것을 방지할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [15] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 적층체 및 이에 대한 못(Nail) 관통 테스트를 도식화한 것이다.
- [16] <부호의 설명>
- [17] 1: 양극 집전체
- [18] 2: 보호층
- [19] 3: 양극 활물질층
- [20] 4: 분리막
- [21] 5: 음극 집전체
- [22] 6: 음극 활물질층
- [23] 7: 절연층
- [24] 8: 전극 적층체

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [25] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [26]
- [27] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 '포함' 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [28] 본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 '상에' 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [29] 본 명세서에서 '단면 양극'이란 양극 집전체의 양면 중 일면 상에만 양극 활물질층이 형성된 양극을 의미하며, '양면 양극'이란 양극 집전체의 양면 상에 양극 활물질층이 형성된 양극을 의미한다.

- [30] 본 명세서에서 '단면 음극'이란 음극 집전체의 양면 중 일면 상에만 음극 활물질층이 형성된 음극을 의미하며, '양면 음극'이란 음극 집전체의 양면 상에 음극 활물질층이 형성된 음극을 의미한다.
- [31]
- [32] 리튬 이차전지의 활용도가 높아지면서 여러 구동 환경에 노출됨에 따라 안전성을 확보하는 것이 매우 중요한 해결과제가 되었다. 예컨대, 외부 충격에 의해 양극과 음극의 단락이 발생하는 경우 빠른 속도로 온도가 상승하므로 급격한 가스 발생 및 발열로 인해 폭발 사고가 발생할 수 있다. 따라서 이를 미연에 방지하기 위해 제조 공정에서 못(nail) 관통 테스트를 수행하게 되는데, 본 발명에 따른 전극 적층체는 이러한 못 관통 테스트에 대한 안전성이 강화된 것이 특징이다.
- [33] 구체적으로, 상술한 과제를 해결하기 위해 제공되는 본 발명의 리튬 이차전지용 전극 적층체는 하나 이상의 양극과 하나 이상의 음극이 분리막을 사이에 두고 교대로 적층된 전극 적층체로서, 상기 전극 적층체의 최외곽 양극 상에 평균두께가  $1\mu\text{m}$  내지  $8\mu\text{m}$ 인 절연층이 형성되며, 상기 양극은 양극 집전체; 양극 활물질층; 및 상기 양극 집전체와 상기 양극 활물질층 사이에 개재된 보호층을 포함한다.
- [34]
- [35] 이하에서는 본 발명의 각 구성에 대해 보다 구체적으로 설명한다.
- [36]
- [37] <전극 조립체의 구조>
- [38] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 적층체는 상기 양극을 2개 이상 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전극 적층체의 최외곽 양면에는 양극 집전체의 일면 상에 양극 활물질층이 형성된 단면 양극이 위치하며, 상기 절연층은 상기 양극 집전체의 양극 활물질층이 형성된 면의 반대면 상에 형성될 수 있다.
- [39] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 적층체는 상기 최외곽 양면에 위치하는 단면 양극 사이에, 음극 집전체의 양면 상에 음극 활물질층이 형성된 양면 음극; 양극 집전체의 양면 상에 양극 활물질층이 형성된 양면 양극; 및 음극 집전체의 양면 상에 음극 활물질층이 형성된 양면 음극이 분리막을 사이에 두고 교대로 적층된 구조일 수 있다.
- [40] 본 발명에 따른 전극 적층체의 예시를 나타낸 도 1의 좌측 그림을 살펴보면, 본 발명의 전극 적층체(8)는 양극 집전체(1), 보호층(2) 및 양극 활물질층(3)을 포함하는 양극; 및 음극 집전체(5) 및 음극 활물질층(6)을 포함하는 음극이 분리막(4)을 사이에 두고 교대로 적층된 구조이다. 구체적으로, 전극 적층체(8)의 최외곽 양면에 위치하는 단면 양극은 내측에서 외측 방향으로 양극 활물질층(3), 보호층(2), 양극 집전체(1) 및 절연층(7)이 차례로 적층된 구조이며, 상기 최외곽 양면에 위치하는 두 단면 양극 사이에, 음극 집전체(5)의 양면 상에 음극

활물질층(6)이 형성된 양면 음극; 양극 집전체(1)의 양면 상에 양극 활물질층(3)이 형성된 양면 양극; 및 양면 음극이 분리막을 사이에 두고 교대로 적층되어 있다. 다만, 이는 대표적인 예시일 뿐이며 상기 최외곽 양면에 위치하는 단면 양극 사이 적층되는 전극 및 분리막 구성은 필요에 따라 변경될 수 있다.

- [41] 이와 같은 상기 전극 적층체(8)에 대해 도 1의 우측 그림과 같이 못(nail) 관통 테스트를 수행하게 된다.
- [42] 종래 기술에 따라 상기 보호층이 없는 일반적인 전극 적층체에 대해 못 관통 실험을 하게 되면 못 관통 부위가 끊어지면서 양극 집전체와 음극 활물질층이 접촉하여 단락 전류로 인해 급격히 온도가 상승하면서 폭발 등의 화재 사고로 이어질 가능성이 높다.
- [43] 이에, 본 발명에서는 양극 집전체(1)와 양극 활물질층(3) 사이에 보호층(2)을 도입함으로써, 못 관통으로 인해 전극 적층체의 구조가 망가지더라도 양극 집전체(1)와 음극 활물질층(6)이 직접적으로 접촉할 가능성을 크게 낮추었으며, 단락저항을 낮추는 역할을 하게 함으로써 사고의 위험을 낮추었다.
- [44] 더불어, 최외곽에 있는 양극 집전체(1)가 못과 직접적으로 접촉할 경우 못으로 강한 단락 전류가 흘러 발화율이 급격히 높아질 위험이 있으나, 본 발명의 전극 적층체(8)와 같이 최외곽 양극 집전체 상에 절연층(7)을 포함할 경우, 못과 최외곽부가 접촉하는 단면에서의 저항이 크게 높아져 발화율을 낮출 수 있음을 확인하였다.
- [45]
- [46] **<양극>**
- [47] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 양극은 양극 집전체 상에 무기 화합물을 포함하는 보호층 형성용 조성물을 코팅하여 보호층을 형성하고, 상기 보호층 상에 양극 활물질을 포함하는 양극 슬러리를 코팅하여 양극 활물질층을 형성함으로써 제조될 수 있다.
- [48] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 알루미늄; 스테인리스 스틸; 니켈; 티탄; 소성 탄소; 또는 알루미늄 또는 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [49] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 단면 양극의 경우 보호층은 상기 양극 집전체의 일면에 형성되며, 양면 양극의 경우 보호층은 상기 양극 집전체의 양면에 형성된다.
- [50] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 보호층에 포함되는 무기 화합물은 금속 산화물, 비금속 산화물, 금속 카바이드 및 비금속 카바이드 중 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [51] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 무기 화합물은 금속 산화물인

리튬인산철계 산화물일 수 있으며, 이 경우 다른 무기 화합물에 비해 열적 안전성이 높고 리튬 소스가 포함되어 있어 용량 발현 및 안전성에서 유리한 점에서 바람직하다.

- [52] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬인산철계 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있으며, 바람직하게는  $\text{LiFePO}_4$ 이다.
- [53] [화학식 1]
- [54]  $\text{LiFe}_{1-a}\text{M}_a\text{PO}_4$
- [55] 상기 화학식 1에서,
- [56] M은 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Y, Zn, In, Ru, Sn, Sb, Ti, Te, Nb, Mo, Cr, Zr, W, Ir 및 V 중 선택된 1종 이상이고,
- [57]  $0 \leq a < 1$ 이다.
- [58] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 보호층은 바인더, 도전제 및 분산제를 더 포함할 수 있다.
- [59] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 모노머, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 또는 이들의 다양한 공중합체일 수 있다.
- [60] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 도전제로는 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙 또는 서멀 블랙 등의 카본 블랙; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 탄소 나노 튜브 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유 또는 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말, 알루미늄 분말 또는 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연 또는 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [61] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 분산제는 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber, HNBR)일 수 있다.
- [62] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 보호층은 상기 무기 화합물, 바인더, 도전제 및 분산제를 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매에 넣고 혼합한 보호층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 코팅하는 방식으로 형성될 수 있다.
- [63] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 보호층 총 중량을 기준으로 상기 무기 화합물의 함량은 85 중량% 내지 96 중량%, 바람직하게는 90 중량% 내지 96 중량%일 수 있다.
- [64] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함하며, 상기 보호층 상에 형성된다. 후술하는 양극 활물질, 바인더, 도전제 및 용매를 포함하는 양극 슬러리를 보호층이 형성된 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 상기 단면 양극의 경우 양극 활물질층은 상기 보호층이 형성된 양극 집전체의 일면에 형성되며, 양면 양극의 경우 양극

활물질층은 상기 양극 집전체의 양면에 형성된 보호층 각각에 형성된다.

- [65] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 양극 활물질로는 리튬 전이금속 산화물이 사용될 수 있다. 상기 리튬 전이금속 산화물은 충방전시 리튬 이온의 삽입 또는 탈리가 용이하게 일어나는 것이라면 제한 없이 사용 가능하나, 예를 들면, LCO(LiCoO<sub>2</sub>), LNO(LiNiO<sub>2</sub>), LMO(LiMnO<sub>2</sub>), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub>, LFP(LiFePO<sub>4</sub>), LiNiMnCoO<sub>2</sub> 및 NMC(LiNiCoMnO<sub>2</sub>) 등을 포함하는 LiNi<sub>1-x-y-z</sub>Co<sub>x</sub>M<sup>1</sup><sub>y</sub>M<sup>2</sup><sub>z</sub>O<sub>2</sub>(M<sup>1</sup> 및 M<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 0≤x<0.5, 0≤y<0.5, 0≤z<0.5, x+y+z=1임) 중 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [66] 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [67] 보다 구체적으로, 상기 리튬 금속 산화물은 LiMnO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 리튬-망간계 산화물; LiCoO<sub>2</sub> 등의 리튬-코발트계 산화물; LiNiO<sub>2</sub> 등의 리튬-니켈계 산화물; LiNi<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(0<Y<1), LiMn<sub>2-z</sub>Ni<sub>z</sub>O<sub>4</sub>(0<Z<2) 등의 리튬-니켈-망간계 산화물; LiNi<sub>1-y1</sub>Co<sub>y1</sub>O<sub>2</sub>(0<Y1<1) 등의 리튬-니켈-코발트계 산화물; LiCo<sub>1-y2</sub>Mn<sub>y2</sub>O<sub>2</sub>(0<Y2<1), LiMn<sub>2-z1</sub>Co<sub>z1</sub>O<sub>4</sub>(0<Z1<2) 등의 리튬-망간-코발트계 산화물; Li(Ni<sub>p</sub>Co<sub>q</sub>Mn<sub>r1</sub>)O<sub>2</sub>(0<p<1, 0<q<1, 0<r1<1, p+q+r1=1), Li(Ni<sub>p1</sub>Co<sub>q1</sub>Mn<sub>r2</sub>)O<sub>4</sub>(0<p1<2, 0<q1<2, 0<r2<2, p1+q1+r2=2) 등의 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물; 및 Li(Ni<sub>p2</sub>Co<sub>q2</sub>Mn<sub>r3</sub>M<sub>s2</sub>)O<sub>2</sub>(M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p2, q2, r3 및 s2는 각각 자립적인 원소들의 원자분율로서, 0<p2<1, 0<q2<1, 0<r3<1, 0<s2<1, p2+q2+r3+s2=1) 등의 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물 중 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [68] 상기 양극 슬러리의 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매일 수 있으며, 상기 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 슬러리 중의 고형분 농도가 10 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게 40 중량% 내지 85 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [69] 상기 양극 슬러리 내 바인더는 양극제와 도전제의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1중량% 내지 30중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 모노머, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [70] 상기 양극 슬러리 내 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 부여하는 물질로서, 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로

0.5 중량% 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다.

[71] 도전재로는 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말, 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[72] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%, 구체적으로 90 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다. 이때, 상기 양극 활물질의 함량이 80 중량% 이하인 경우 에너지 밀도가 낮아져 용량이 저하될 수 있다.

[73]

[74] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 최외곽 양면에 위치하는 단면 양극의 양극 집전체의 내측면 상에 보호층 및 양극 활물질층이 차례로 형성되고, 외측면 상에 평균두께가  $1\mu\text{m}$  내지  $8\mu\text{m}$ 인 절연층이 형성된다. 즉, 상기 절연층은 양극 집전체의 보호층이 형성된 면의 반대면에 절연층 형성용 조성물을 코팅함으로써 형성될 수 있다. 상기 절연층의 두께는  $1\mu\text{m}$  내지  $8\mu\text{m}$ 이며, 바람직하게는  $3\mu\text{m}$  내지  $7\mu\text{m}$ 일 수 있다. 절연층의 두께가  $1\mu\text{m}$  이상일 때 양극 집전체 금속의 노출을 방지할 수 있으며,  $8\mu\text{m}$  이하일 때 못 관통 실험 시 절연층 균열이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 구체적으로, 절연층 코팅은 그라비아 공정을 통해 이루어질 수 있는데, 이 때 코팅 두께는 조성물의 도포량, 조성물의 점도, 롤의 메쉬(mesh) 디자인, 롤의 회전 속도 등에 의해 조절될 수 있다.  $1\mu\text{m}$  미만의 얇은 두께로 형성하는 경우, 조성물의 점도가 낮아져서 흘러 내리는 현상으로 인해 불균일한 코팅이 이루어져 양극 집전체 금속의 노출이 발생할 수 있다. 반대로  $8\mu\text{m}$  초과로 과도하게 두껍게 절연층을 형성하는 경우 건조 과정에서 균열이 발생하면서 절연층을 제대로 유지하지 못하여 마찬가지로 양극 집전체 금속의 노출이 발생할 수 있다.

[75]

[76] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 절연층은 셀룰로오스계 화합물을 포함할 수 있으며, 상기 셀룰로오스계 화합물은

카르복시메틸셀룰로오스(Carboxymethyl Cellulose; CMC),

카르복시에틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스,

하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스 또는 이들의

혼합물일 수 있고, 바람직하게는 카르복시메틸셀룰로오스일 수 있다. 상기

셀룰로오스계 화합물은 절연층 형성용 조성물의 분산제 역할을 할 수 있다.

[77] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 절연층은 상기 셀룰로오스계 화합물을 절연층 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 1 중량%의 함량으로 포함할 수 있다.

[78] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 절연층은 세라믹을 더 포함할 수 있다.

- [79] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 세라믹은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT,  $0 < x < 1$ ),  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT,  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ),  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT,  $0 < x < 1$ ) 및 하프니아( $\text{HfO}_2$ ) 중 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 일 수 있다.
- [80] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 절연층 총 중량을 기준으로 상기 세라믹의 함량은 10 중량% 내지 49.9 중량%, 바람직하게는 15 중량% 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 20 중량% 내지 30 중량%일 수 있다.
- [81] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 절연층은 못 관통 실험 시 못(Nail)과 최외각 단면 양극이 직접 맞닿은 것을 방지하는 목적을 위해 형성되며, 관통시에도 양극 집전체가 노출되지 않도록 접착제로서 폴리부타디엔, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리에스터, 폴리페닐렌설파이드, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔계 공중합체, (메타)아크릴레이트 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐클로라이드, 폴리플루오로, 폴리비닐알코올 및 폴리시아노아크릴레이트 중 선택된 1종 이상의 고분자를 더 포함할 수 있고, 바람직하게는 스티렌-부타디엔계 공중합체를 포함할 수 있다. 스티렌-부타디엔계 공중합체는 열적 안정성이 우수하므로 못(Nail) 관통시 온도가 높아지더라도 성능을 유지할 수 있는 장점이 있다.
- [82] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 절연층 총 중량을 기준으로 상기 고분자의 함량은 50 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 중량% 내지 85 중량%, 더욱 바람직하게는 70 중량% 내지 80 중량%일 수 있다. 상기 고분자의 함량이 50 중량% 이상일 때 충분한 접착력을 확보할 수 있으며, 90 중량% 이하인 경우 상기 세라믹의 함량을 충분히 확보할 수 있으므로 열에 의해 고분자가 수축하여 양극 집전체가 노출되는 문제를 방지할 수 있다.
- [83] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 절연층은 상기 셀룰로오스계 화합물, 세라믹 및 고분자를 물, 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디메틸 술폭시드, 디메틸 포름아미드, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 퍼퍼릴 알코올 및 메탄올 중 선택된 1종 이상의 용매에 넣고 혼합한 절연층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 코팅하는 방식으로 형성될 수 있다.
- [84]
- [85] **<음극 및 분리막>**
- [86] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 적층체는 전극 조립체를 이루는 단위셀 중 하나로서 전술한 양극과 음극 사이에 분리막을 포함한다. 음극 및 분리막의 경우 통상 리튬 이차전지에서 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 본 발명에 적용 가능하다.
- [87] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및

- 압연하여 음극 활물질층을 형성함으로써 제조할 수 있다.
- [88] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 및 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [89] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있고, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 및 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [90] 상기 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금으로는 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금이 사용될 수 있다.
- [91] 상기 금속 복합 산화물로는  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $GeO$ ,  $GeO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Bi_2O_4$ ,  $Bi_2O_5$ ,  $Li_xFe_2O_3(0 \leq x \leq 1)$ ,  $Li_xWO_2(0 \leq x \leq 1)$  및  $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ )로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [92] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si,  $SiO_x(0 < x < 2)$ , Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn,  $SnO_2$ , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와  $SiO_2$ 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 구체적으로, 상기 원소 Y는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db(dubnium), 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 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [93] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [94] 상기 음극 집전체는 일반적으로  $3\mu m$  내지  $500\mu m$ 의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리; 스테인리스 스틸; 알루미늄; 니켈; 티탄; 소성 탄소; 구리 또는 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것; 또는 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될

수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [95] 상기 음극 슬러리의 용매는 물; 또는 NMP(N-메틸-2-피롤리돈), 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [96] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 60 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 80 중량% 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.
- [97] 상기 음극 슬러리 내 바인더는 도전제, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분이다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 설폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 및 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [98] 상기 바인더는, 음극 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 15중량%, 보다 바람직하게는 1중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [99] 상기 음극 슬러리 내 도전제는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분이다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [100] 상기 도전제는 음극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 15중량%, 보다 바람직하게는 1중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [101]
- [102] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌과 부텐의 공중합체, 에틸렌과 헥센의 공중합체 또는 에틸렌과 메타크릴레이트의 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한

다공성 고분자 필름; 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 제조된 부직포가 사용될 수도 있다. 또한, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 필름, 섬유 또는 파우더 형태의 고분자 물질이 포함되거나 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[103]

[104] <리튬 이차전지>

[105] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 조립체는 전술한 전극 적층체를 포함한다. 상기 전극 조립체는 상기 전극 적층체를 단위셀로서 복수개 포함할 수 있으며, 하나 이상의 단위셀을 감는 방식으로 제조하는 권취형, 순차적으로 적층하여 제조하는 적층형, 또는 폴딩분리막 상에 단위셀들을 나란히 올려놓은 후 폴딩하여 제조하는 스택엔폴딩형 등의 형태일 수 있다.

[106] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 전술한 전극 조립체를 포함한다. 구체적으로, 전극 조립체, 상기 전극 조립체를 수납하는 전지 케이스, 상기 전지 케이스 수납 후 주입되는 전해질 및 상기 전지 케이스를 밀봉하는 밀봉 부재를 포함한다.

[107] 상기 전지 케이스는 재질에 따라 파우치 형(Pouch Type) 및 캔 형(Can Type) 등으로 분류되며, 파우치 형(Pouch Type)은 연성의 폴리머 재질로 제조된 파우치를, 캔 형(Can Type)은 금속 또는 플라스틱 등의 재질로 제조된 케이스를 의미한다. 상기 전지 케이스에 전극 조립체를 삽입한 후 전해질을 주입하여 밀봉함으로써 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[108] 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등이 제한 없이 사용될 수 있으나, 본 명세서에서는 대표적으로 유기계 액체 전해질에 대해 설명한다.

[109] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[110] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate),  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -butyrolactone),  $\epsilon$ -카프로락톤( $\epsilon$ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계

용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있음.) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설펜(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

- [111] 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 양이온으로  $\text{Li}^+$ 를 포함하고, 음이온으로는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{BC}_4\text{O}_8^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{CHF}^-$ ,  $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^+$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$  및  $\text{SCN}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [112] 구체적으로, 상기 리튬염은  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI),  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$ , 리튬 비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드(Lithium bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide, LiBETI),  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ , 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(Lithium bis(oxalate)borate, LiBOB), 리튬 디플루오로(옥살레이트)보레이트(Lithium difluoro(oxalate)borate, LiFOB), 리튬 디플루오로(비스옥살레토)포스페이트(Lithium difluoro(bisoxalato)phosphate, LiDFBP), 리튬 테트라플루오로(옥살레이트)포스페이트(Lithium tetrafluoro(oxalate)phosphate, LiTFOP), 및 리튬 플루오로말로나토(디플루오로)보레이트(Lithium fluoromalonato(difluoro) borate, LiFMDFB)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [113] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 고전압 환경에서 전해질이 분해되어 전극 붕괴가 유발되는 것을 방지하거나, 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온에서의 전지 팽창 억제 효과 등을 더욱 향상시키기 위하여, 필요에 따라 첨가제들을 선택적으로 포함할 수 있다.
- [114] 상기 첨가제는 환형 카보네이트계 화합물, 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물, 설펜계 화합물, 설펜이테계 화합물, 포스페이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 아민계 화합물, 실란계 화합물, 벤젠계 화합물 및 리튬염계 화합물중 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 첨가제의 함량은 전해질

전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

- [115] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기 및 전기 자동차 분야 등에 적용될 수 있다.
- [116] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [117] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[118]

### 발명의 실시를 위한 형태

- [119] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[120]

#### [실시예 및 비교예: 전극 적층체의 제조]

[122] <실시예 1>

- [123] LiFePO<sub>4</sub> 90.5 중량%, 아세틸렌 블랙 4 중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 4 중량% 및 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(HNBR) 1.5 중량% 를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 고형분 함량이 60 중량%가 되도록 혼합하여 보호층 형성용 조성물을 제조하였다.
- [124] 이와 별도로, LiCoO<sub>2</sub> 96.8 중량%, 도전재로서 카본 블랙 1.5 중량%, 바인더로서 PVdF 1.5 중량% 및 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(HNBR) 0.2 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 고형분 함량이 75 중량%인 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [125] Al 호일 집전체 상에 상기에서 제조한 보호층 형성용 조성물을 도포한 후, 건조하여 10 $\mu$ m 두께의 보호층을 형성하였다. 이어서, 상기 보호층 상에 상기 양극 활물질 슬러리를 도포하고, 건조한 후, 롤 프레스를 실시하여, 양극 집전체 상에 차례로 보호층 및 양극 활물질층이 형성된 단면 양극을 제조하였다. 양면 양극의 경우 양극 집전체의 양면에 각각 상기 보호층 및 양극 활물질층을 형성한 것을 제외하고는 단면 양극과 동일한 방식으로 제조하였다.
- [126] 한편, 음극 활물질로서 Graphite, 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 도전재로서 카본 블랙, 분산제로서 CMC 및 용매로서 증류수를 각각 76.4:1.95:0.5:1.15:20의 중량비로 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께가 20 $\mu$ m인 Cu 집전체의 양면에 도포하고 건조한 후, 롤 프레스를 실시하여 양면 음극을 제조하였다.
- [127] 상기에서 제조한 단면 양극, 양면 음극, 양면 양극, 양면 음극 및 단면 양극을 폴리에틸렌 분리막과 교차하여 적층함으로써 바이셀 구조의 전극 적층체를 제조하였다. 그 다음 최외곽 양극 상에 형성된 보호층 상에 절연층 형성용

조성물을 그라비아 코팅법으로  $\text{cm}^2$  당 1mg 도포 후 건조하여 평균 두께가  $5\mu\text{m}$ 인 절연층을 형성함으로써 도 1과 같은 구조의 리튬 이차전지를 제조하였다.

[128] 상기 절연층 형성용 조성물은 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 20 중량%, 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 79.9 중량%, 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 0.1 중량%를 물에 녹여 고형분 함량이 40 중량%가 되도록 혼합한 것을 사용하였다.

[129]

[130] <비교예 1>

[131] 상기 실시예 1에서 절연층을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[132]

[133] <비교예 2>

[134] 상기 실시예 1에서 보호층을 형성하지 않은 양극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[135]

[136] <비교예 3>

[137] 상기 실시예 1에서 최외곽 양극 상에 형성된 보호층 상에 절연층 형성용 조성물을  $\text{cm}^2$  당 0.5mg 도포 후 건조하여 평균두께가  $0.5\mu\text{m}$ 인 절연층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[138]

[139] <비교예 4>

[140] 상기 실시예 1에서 최외곽 양극 상에 형성된 보호층 상에 절연층 형성용 조성물을  $\text{cm}^2$  당 1.8mg 도포 후 건조하여 평균두께가  $9\mu\text{m}$ 인 절연층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[141]

[142] **[실험예: 못(Nail) 관통 실험]**

[143] 상기 실시예 1 및 비교예 1~4에서 제조된 전극 적층체를 파우치형 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌

카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC)가 30:70의 부피비로 혼합된 유기용매에 1.0M 농도의  $\text{LiPF}_6$ 를 용해시켜 제조하였다.

[144] 상기와 같이 제조된 리튬 이차전지를  $25^\circ\text{C}$ 에서 CC/CV, 0.5C 조건으로 4.47V(0.05C cut off)로 SOC 100%까지 만충전하고 24시간 동안 상온에서 보관하여 에이징한 후 침상관통 시험기를 이용하여 못(Nail) 관통 실험을 수행하였다.

[145] 구체적으로, 실시예 1 및 비교예 1~4에서 제조된 각각의 리튬 이차전지를 평판 위에 올려 놓고 스테인리스 스틸 재질의 직경  $3\pm 0.2\text{mm}$ 의 못을 각도  $32^\circ$ , 관통 속도  $50\text{mm/sec}$  조건으로 셀의 중앙에 관통시켜 발화여부를 측정하였다. 실시예 1 및 비교예 1~4에서 제조된 각각의 전지에 대하여 10개씩 동일한 실험을

수행하여 발화율을 측정하였고 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[146]

[147] [표1]

	실시에 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
발화 전지 개수 / 전체 전지 개수 (발화율, %)	0/10 (0%)	3/10 (30%)	10/10 (100%)	3/10 (30%)	2/10 (20%)

[148]

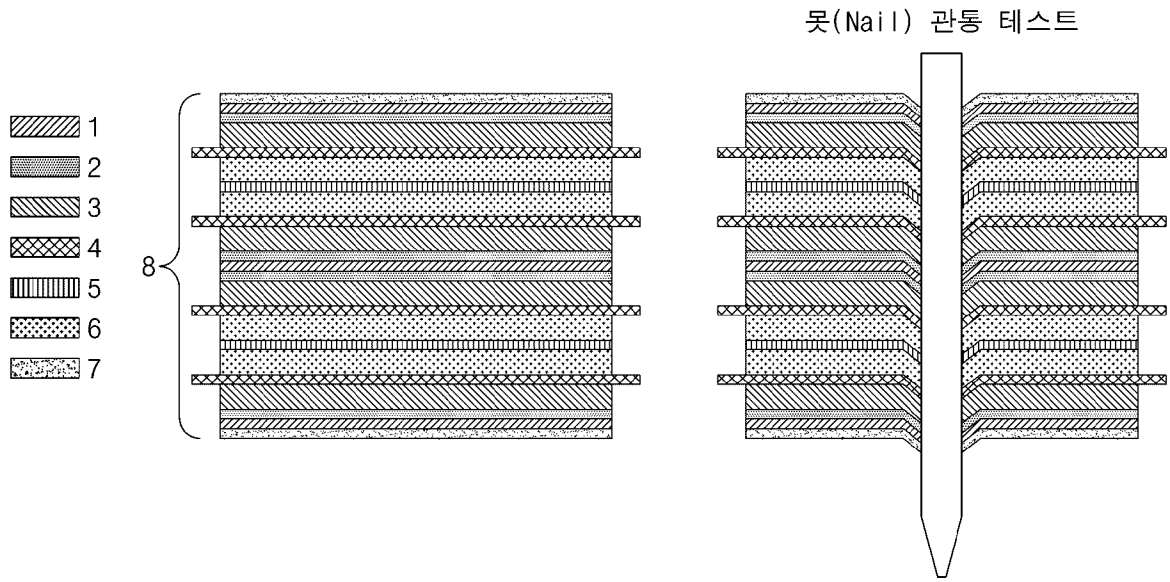
[149] 상기 표의 결과를 통해 절연층 및 보호층을 모두 포함하는 실시예 1의 리튬 이차전지는 못 관통 실험에서 발화가 전혀 일어나지 않지만, 절연층을 포함하지 않거나(비교예 1), 보호층을 포함하지 않는 경우(비교예 2) 발화가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라, 두께가 1 $\mu$ m 미만인 절연층을 포함하는 비교예 3의 경우, 절연층 코팅 과정에서 점도가 낮아 흘러내리는 현상이 발생하면서 절연층이 균일하게 형성되지 않고 AI 호일이 노출되면서, 절연층을 포함하지 않는 비교예 1과 동일한 발화율을 나타냈으며, 절연층이 8 $\mu$ m를 초과하여 지나치게 두껍게 형성된 비교예 4의 경우, 건조 과정에서 절연층에 균열이 발생하면서 AI 호일이 노출되어 발화가 일어난 것을 확인할 수 있다.

## 청구범위

- [청구항 1] 하나 이상의 양극과 하나 이상의 음극이 분리막을 사이에 두고 교대로 적층된 전극 적층체로서,  
상기 전극 적층체의 최외곽 양극 상에 평균두께가  $1\mu\text{m}$  내지  $8\mu\text{m}$ 인 절연층이 형성되며,  
상기 양극은 양극 집전체; 양극 활물질층; 및 상기 양극 집전체 및 상기 양극 활물질층 사이에 개재된 무기 화합물을 포함하는 보호층을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 전극 적층체.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
상기 양극이 2개 이상 포함된 리튬 이차전지용 전극 적층체.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서,  
상기 전극 적층체의 최외곽 양면에는 양극 집전체의 일면 상에 양극 활물질층이 형성된 단면 양극이 위치하며,  
상기 절연층은 상기 양극 집전체의 양극 활물질층이 형성된 면의 반대면 상에 형성된 것인 전극 적층체.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,  
상기 최외곽 양면에 위치하는 단면 양극 사이에,  
음극 집전체의 양면 상에 음극 활물질층이 형성된 양면 음극;  
양극 집전체의 양면 상에 양극 활물질층이 형성된 양면 양극; 및  
음극 집전체의 양면 상에 음극 활물질층이 형성된 양면 음극이 분리막을 사이에 두고 교대로 적층되어 있는 리튬 이차전지용 전극 적층체.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,  
상기 절연층은 셀룰로오스계 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 전극 적층체.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,  
상기 절연층은 세라믹을 더 포함하는 것인 리튬 이차전지용 전극 적층체.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서,  
상기 세라믹은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT,  $0 < x < 1$ ),  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT,  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ),  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT,  $0 < x < 1$ ) 및 하프니아( $\text{HfO}_2$ ) 중 선택된 1종 이상인 것인 리튬 이차전지용 전극 적층체.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,  
상기 절연층은 폴리부타디엔, 폴리우레탄, 폴리이미드,  
폴리비닐아세테이트, 폴리에스터, 폴리페닐렌설파이드, 폴리프로필렌,  
스티렌-부타디엔계 공중합체, (메타)아크릴레이트 공중합체,  
폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐클로라이드, 폴리플루오로,  
폴리비닐알코올 및 폴리시아노아크릴레이트 중 선택된 1종 이상의

- 고분자를 더 포함하는 것인 리튬 이차전지용 전극 적층체.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,  
상기 절연층 총 중량을 기준으로 상기 고분자의 함량은 50 중량% 내지 90 중량%인 것인 리튬 이차전지용 전극 적층체.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,  
상기 절연층의 평균두께는 3 $\mu$ m 내지 7 $\mu$ m인 리튬 이차전지용 전극 적층체.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,  
상기 무기 화합물은 리튬인산철계 산화물인 것인 리튬 이차전지용 전극 적층체.
- [청구항 12] 청구항 1의 리튬 이차전지용 전극 적층체를 포함하는 리튬 이차전지용 전극 조립체.
- [청구항 13] 청구항 12의 리튬 이차전지용 전극 조립체를 포함하는 리튬 이차전지.

[도 1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/011575

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 10/42(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0585(2010.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 2/16(2006.01); H01M 2/34(2006.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/12(2006.01); H01M 4/13(2010.01)		
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: 절연층(insulation layer), 보호층(protective layer), 리튬인산철(LiFePO <sub>4</sub> ), 두께(thickness), 셀룰로오스(cellulose), 못(nail), 관통(penetration)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1750839 B1 (BLUE SOLUTIONS) 26 June 2017 (2017-06-26) See claims 8 and 16; paragraphs [0014], [0015], [0086]-[0088], [0092], [0114] and [0125]; and figures 1-5.	1-4,10,12,13
Y		5-9,11
Y	KR 10-2019-0071317 A (LG CHEM, LTD.) 24 June 2019 (2019-06-24) See claims 1, 6 and 8; and paragraph [0088].	5-9
Y	KR 10-2009-0106841 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 12 October 2009 (2009-10-12) See claims 12 and 13; and paragraphs [0013] and [0014].	11
A	JP 2000-021386 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 21 January 2000 (2000-01-21) See entire document.	1-13
A	JP 2002-504741 A (POLYPLUS BATTERY COMPANY INC.) 12 February 2002 (2002-02-12) See entire document.	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>15 November 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>15 November 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2022/011575**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1750839	B1	26 June 2017	CA	2799364	A1	01 December 2011
				CA	2799364	C	25 September 2018
				CN	102906901	A	30 January 2013
				CN	102906901	B	03 May 2017
				EP	2577772	A1	10 April 2013
				EP	2577772	B1	26 October 2016
				ES	2610656	T3	28 April 2017
				FR	2960705	A1	02 December 2011
				FR	2960705	B1	02 December 2011
				JP	2013-530497	A	25 July 2013
				JP	6230418	B2	15 November 2017
				KR	10-2013-0111972	A	11 October 2013
				KR	10-2014-0119160	A	08 October 2014
				KR	10-2098414	B1	07 April 2020
				US	10147924	B2	04 December 2018
				US	2015-0311491	A1	29 October 2015
				WO	2011-148100	A1	01 December 2011
-----							
KR	10-2019-0071317	A	24 June 2019	None			
-----							
KR	10-2009-0106841	A	12 October 2009	US	2009-0253043	A1	08 October 2009
				US	8263266	B2	11 September 2012
-----							
JP	2000-021386	A	21 January 2000	None			
-----							
JP	2002-504741	A	12 February 2002	AU	1999-32959	A1	06 September 1999
				AU	1999-32959	B2	31 January 2002
				AU	743685	B2	31 January 2002
				BR	9908010	A	24 October 2000
				CA	2322131	A1	26 August 1999
				CN	1297588	A	30 May 2001
				EP	1057222	A1	06 December 2000
				KR	10-2001-0024927	A	26 March 2001
				US	2001-0041294	A1	15 November 2001
				US	6402795	B1	11 June 2002
				US	6723140	B2	20 April 2004
				WO	99-43034	A1	26 August 1999
				-----			

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 10/42(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0585(2010.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 2/16(2006.01); H01M 2/34(2006.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/12(2006.01); H01M 4/13(2010.01) 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: 절연층(insulation layer), 보호층(protective layer), 리튬인산철(LiFePO4), 두께(thickness), 셀룰로오스(cellulose), 못(nail), 관통(penetration)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1750839 B1 (블루솔루션즈) 2017.06.26 청구항 8, 16; 단락 [0014], [0015], [0086]-[0088], [0092], [0114], [0125]; 도면 1-5	1-4,10,12,13
Y		5-9,11
Y	KR 10-2019-0071317 A (주식회사 엔지화학) 2019.06.24 청구항 1, 6, 8; 단락 [0088]	5-9
Y	KR 10-2009-0106841 A (삼성에스디아이 주식회사) 2009.10.12 청구항 12, 13; 단락 [0013], [0014]	11
A	JP 2000-021386 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 2000.01.21 전체 문헌	1-13
A	JP 2002-504741 A (POLYPLUS BATTERY COMPANY INC.) 2002.02.12 전체 문헌	1-13
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2022년11월15일(15.11.2022)	2022년11월15일(15.11.2022)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	박혜련	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-3463	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1750839 B1	2017/06/26	CA 2799364 A1	2011/12/01
		CA 2799364 C	2018/09/25
		CN 102906901 A	2013/01/30
		CN 102906901 B	2017/05/03
		EP 2577772 A1	2013/04/10
		EP 2577772 B1	2016/10/26
		ES 2610656 T3	2017/04/28
		FR 2960705 A1	2011/12/02
		FR 2960705 B1	2011/12/02
		JP 2013-530497 A	2013/07/25
		JP 6230418 B2	2017/11/15
		KR 10-2013-0111972 A	2013/10/11
		KR 10-2014-0119160 A	2014/10/08
		KR 10-2098414 B1	2020/04/07
		US 10147924 B2	2018/12/04
		US 2015-0311491 A1	2015/10/29
		WO 2011-148100 A1	2011/12/01
KR 10-2019-0071317 A	2019/06/24	없음	
KR 10-2009-0106841 A	2009/10/12	US 2009-0253043 A1	2009/10/08
		US 8263266 B2	2012/09/11
JP 2000-021386 A	2000/01/21	없음	
JP 2002-504741 A	2002/02/12	AU 1999-32959 A1	1999/09/06
		AU 1999-32959 B2	2002/01/31
		AU 743685 B2	2002/01/31
		BR 9908010 A	2000/10/24
		CA 2322131 A1	1999/08/26
		CN 1297588 A	2001/05/30
		EP 1057222 A1	2000/12/06
		KR 10-2001-0024927 A	2001/03/26
		US 2001-0041294 A1	2001/11/15
		US 6402795 B1	2002/06/11
		US 6723140 B2	2004/04/20
		WO 99-43034 A1	1999/08/26