

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025년 1월 2일 (02.01.2025)



(10) 국제공개번호
WO 2025/005668 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 50/46 (2021.01) *H01M 50/411* (2021.01)
H01M 50/446 (2021.01) *H01M 50/443* (2021.01)
H01M 50/449 (2021.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 50/414 (2021.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/008921

(22) 국제출원일: 2024년 6월 26일 (26.06.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0082152 2023년 6월 26일 (26.06.2023) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/
KR]: 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul
(KR).

(72) 발명자: 이주성 (**LEE, Joo-Sung**); 34122 대전광역시
유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

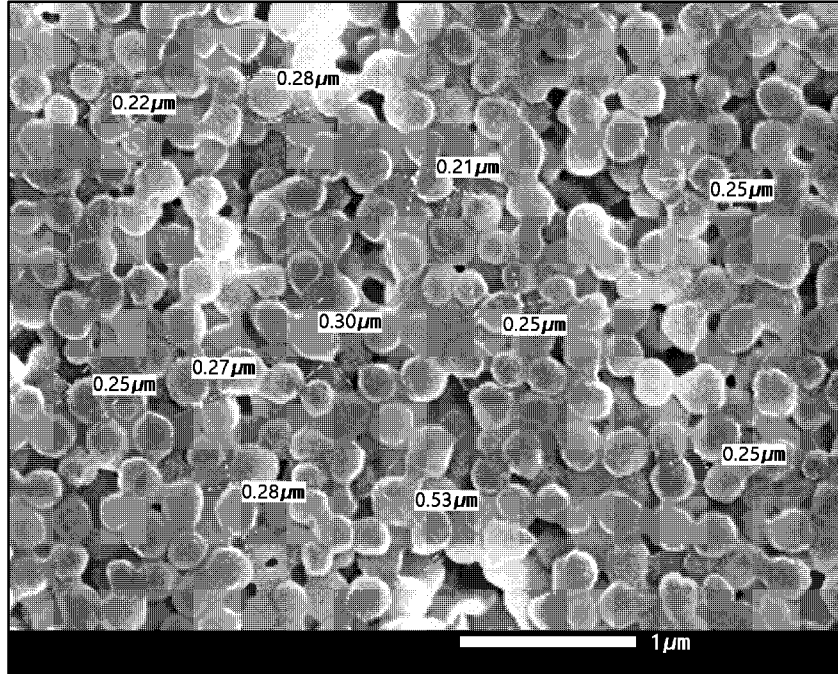
박성은 (**PARK, Seong-Eun**); 34122 대전광역시 유성구
문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이영동
(**LEE, Young-Dong**); 34122 대전광역시 유성구 문지로
188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (**PHIL & ONZI INT'L
PATENT & LAW FIRM**); 06643 서울특별시 서초구
서초중앙로 36, 3층, 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,
KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
MG, MK, MN, MU, 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.

(54) Title: SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자



(57) Abstract: The present invention provides a separator for an electrochemical device and an electrochemical device comprising same, the separator being capable of, by securing adhesion between the separator and an electrode, implementing an electrode adhesive layer having low resistance while improving lifespan characteristics, and being capable of improving electrolyte impregnation. The separator for an electrochemical device according to an embodiment of the present invention comprises: a porous layer; and an electrode adhesive layer formed on at least one surface of the porous layer, wherein the electrode adhesive layer includes a particle-type binder in the form of a disk having a convex central portion, and the short axis of the particle-type binder is 50 nm to 500 nm.

[다음 쪽 계속]

WO 2025/005668 A1

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(57) 요약서: 본 발명은, 분리막과 전극 사이의 접착력을 확보하여 수명 특성을 향상시키면서도, 저항이 낮은 전극 접착층을 구현하며, 전해액 함침성을 향상시킬 수 있는 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공한다. 본 발명의 일 실시양태에 따른 전기화학소자용 분리막은, 다공층; 및 상기 다공층의 적어도 일면에 형성된 전극 접착층; 을 포함하며, 상기 전극 접착층은 중앙부가 볼록한 원반형태의 입자형 바인더를 포함하고, 상기 입자형 바인더의 단축은 50nm 내지 500nm이다.

명세서

발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자

기술분야

- [1] 본 발명은 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2023년 6월 26일에 출원된 한국출원 제10-2023-0082152호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되면서, 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 그 중에서도 전기화학적 원리를 바탕으로 충방전이 가능한 에너지 저장장치인 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다. 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구 개발이 진행되고 있다.
- [4] 그 중 리튬 이차전지는 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 수요가 급격히 증가하고 있고, 최근에는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV)의 동력원으로서의 사용이 실현화되고 있어 이차전지 시장의 주요 성장 원동력이 되고 있다.
- [5] 이러한 이차전지는 양극/분리막/음극 구조의 충방전이 가능한 전극조립체를 전지케이스에 장착한 구조로 이루어져 있으며, 상기 양극 및 음극의 전극은 금속 집전체의 일면 또는 양면에 전극 활물질 등을 도포하고 건조 및 압연함으로써 제조된다.
- [6] 이 중 분리막은 이차전지의 수명을 결정짓는 중요한 요소 중 하나로, 양극과 음극을 전기적으로 절연시키는 역할을 하며, 분리막으로 사용되기 위해서는 전해액 통과가 원활이 일어나는 등 이온 투과성이 높고 기계적 강도가 우수하며 전해액에 대해 안정성 또한 갖는 것이 바람직하다.
- [7] 그러나, 기존에 통상적으로 사용되는 분리막은 그의 재료적 특성에 의해 전극과의 접착력이 충분하지 않아, 제조 공정에 따라 계면에서 부분적으로 들뜨거나 주름을 발생시키는 등의 문제가 있었고, 이를 해결하기 위하여 바인더 고분자의 혼합물을 다공성 기재에 코팅하여 접착층을 형성하였으나, 이 경우, 추가적인 접착층 형성에 의해 전해액 통과가 어렵고, 그 자체가 저항으로 작용하여 전지의 출력 및 사이클 특성이 열화되는 문제가 있었다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 전술한 문제점을 해결한 것으로서, 분리막과 전극 사이의 접착력을 확보하여 수명 특성을 향상시키면서도, 저항이 낮은 전극 접착층을 구현하며, 전해액 함침성을 향상시킬 수 있는 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[10]

과제 해결 수단

- [11] 본 발명자들은 하기의 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자를 통해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하였다.
- [12] 제1 구현예에 따르면,
- [13] 전기화학소자용 분리막으로서,
- [14] 상기 분리막은 다공층; 및 상기 다공층의 적어도 일면에 형성된 전극 접착층;을 포함하며,
- [15] 상기 다공층은 다공성 고분자 기재 및 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 형성된 다공성 코팅층을 포함하고,
- [16] 상기 다공성 코팅층은 바인더 고분자 및 무기 필러를 포함하고,
- [17] 상기 전극 접착층은 중앙부가 볼록한 원반형태의 입자형 바인더를 포함하고,
- [18] 상기 입자형 바인더의 단축은 50nm 내지 500nm인, 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [19] 제2 구현예에 따르면, 제1 구현예에 있어서,
- [20] 상기 전극 접착층은 상기 입자형 바인더를 스웰링 시킬 수 있는 스웰링제를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [21] 제3 구현예에 따르면, 제2 구현예에 있어서,
- [22] 하기 식 1로 계산되는 상기 입자형 바인더의 스웰링 비율은 120 내지 500%의 범위인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [23] [식 1]
- [24]
$$\text{스웰링 비율}(\%) = [\text{스웰링 후 무게}] / [\text{초기 무게}] \times 100$$
- [25] 제4 구현예에 따르면, 제2 구현예 또는 제3 구현예에 있어서,
- [26] 상기 스웰링제는 선형 카보네이트계 화합물, 환형 카보네이트계 화합물 에스테르계 화합물 또는 이들 중 2종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [27] 제5 구현예에 따르면, 제2 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [28] 상기 스웰링제는 상온에서 고체 또는 액체인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [29] 제6 구현예에 따르면, 제2 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

- [30] 상기 스웰링제는 물에 대한 용해도가 10g/100mL 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [31] 제7 구현예에 따르면, 제2 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [32] 상기 스웰링제는 에틸렌 카보네이트 (EC), 디메틸 카보네이트 (DMC) 또는 이들의 혼합물 인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [33] 제8 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [34] 상기 입자형 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)계 고분자, 스티렌-부타디엔계 고분자, 아크릴계 고분자, 또는 이들 중 2종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [35] 제9 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [36] 상기 다공층의 물에 대한 표면 접촉각은 30도 이하인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [37] 제10 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제9 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [38] 상기 다공성 고분자 기재의 표면에는 상기 입자형 바인더가 실질적으로 존재하지 않는 것을 특징으로 하는, 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [39] 제11 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [40] 상기 다공성 고분자 기재의 표면이 0.1 이하의 피크 면적 비율을 가지고, 상기 피크 면적 비율이 하기 식 2에 따라 계산되는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [41] [식 2]
- [42] $\text{피크 면적 비율} = \text{I}_{\text{functional group}} / \text{I}_{\text{다공성 고분자 기재}}$
- [43] 상기 식 2에서, I_{다공성 고분자 기재}는 상기 다공성 고분자 기재의 표면에 대한 IR 스펙트럼에서 SP³ C-H 결합에 대한 피크, 예를 들어 2850cm⁻¹ 내지 2950 cm⁻¹ 영역 사이에 존재하는 피크의 면적이고,
- [44] I_{functional group}는 상기 다공성 고분자 기재의 표면에 대한 IR 스펙트럼에서 입자형 바인더 고분자에 존재하는 특정 결합을 나타내는 영역에 대한 피크의 면적이고, 상기 피크는 상기 다공성 고분자 기재의 표면에 존재하는 상기 전극 접착층 성분에 대한 IR 스펙트럼의 피크에 해당된다.
- [45] 제12 구현예에 따르면,
- [46] 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자에 있어서,
- [47] 상기 분리막이 제1 구현예 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예의 분리막인 전기화학소자에 관한 것이다.
- [48] 제13 구현예에 따르면, 제12 구현예에 있어서,
- [49] 상기 전기화학소자가 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자에 관한 것이다.

[50]

발명의 효과

[51]

본 발명에 따른 분리막은 전극과의 접착력이 우수하다. 이러한 특성에 의해 분리막과 전극 계면에서 부분적으로 들뜨거나 주름이 발생되지 않고 고온 조건에서도 안전성이 향상된다.

[52]

또한, 분리막의 일 표면에 형성되어 있는 전극 접착층이 전극과 다공층 간의 이온전도를 방해하지 않아 저항 증가율이 낮고 수명 특성이 우수하다.

[53]

또한, 전극 접착층은 소정의 형상의 입자형 바인더를 포함함으로써 바인더 입자 사이의 공극 형성 및 도포면적의 제어 가능하므로 전해액 함침성이 향상된다.

[54]

도면의 간단한 설명

[55]

본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[56]

도 1은 실시예 2에 따른 분리막의 단면 SEM 이미지이다.

[57]

도 2는 실시예 4에 따른 분리막의 표면 SEM 이미지이다.

발명의 실시를 위한 형태

[58]

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[59]

[60]

본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」 또는 「구비한다」 고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함 또는 구비할 수 있는 것을 의미한다.

[61]

본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

[62]

[63]

본 발명의 발명자들은, 분리막의 최외층에 소정의 입자형 바인더를 포함하는 전극접착층을 구비함으로써, 분리막과 전극 사이의 접착력을 확보하며, 이와 동

시에 이차전지 내에서 저항이 낮고 전해액 함침성이 향상될 수 있는 분리막을 개발하였다.

[64]

[65] 본 발명의 일 실시양태에 따른 전기화학소자용 분리막은,

[66] 다공층; 및 상기 다공층의 적어도 일면에 형성된 전극 접착층;을 포함하며, 상기 전극 접착층은 중앙부가 볼록한 원반형태의 입자형 바인더를 포함하고, 상기 입자형 바인더의 단축은 50nm 내지 500nm 이다.

[67]

[68] 전극 접착층

[69] 상기 전극 접착층은 상기 다공층의 적어도 일면에 형성된 것으로, 분리막 및 전극을 접착하는 역할을 할 수 있다.

[70] 상기 전극 접착층은 중앙부가 볼록한 원반형태의 입자형 바인더를 포함하고, 상기 입자형 바인더의 단축은 50nm 내지 500nm이다. 구체적으로, 상기 입자형 바인더의 단축은 100nm 내지 500nm, 또는 120nm 내지 480nm, 또는 140nm 내지 480nm, 또는 160nm 내지 480nm, 또는 180nm 내지 480nm, 또는 220nm 내지 480nm, 또는 140nm 내지 250nm 일 수 있다. 상기 입자형 바인더의 단축은, 분리막의 단면을 절삭한 후 전자현미경(SEM)또는 광학현미경으로 관찰하여 이미지를 얻은 후 측정된 길이를 평균화하여 구할 수 있다.

[71] 상기 형상을 갖는 입자형 바인더를 포함함으로써, 상기 전극 접착층 내에는 기공 및/또는 통로가 형성될 수 있다. 이에, Li 이온의 이동이 용이하여 저항 증가율이 낮고 수명 특성이 우수하다. 또한 상기 입자형 바인더가 다공층의 기공으로 침투하지 않아 다공층의 기공도에 영향을 미치지 않으며, 복합 분리막 내 접착층 바인더 함량을 최소화할 수 있다. 구체적으로는 상기 입자형 바인더가 다공성 코팅층 내 기공으로 침투하지 않으므로, 상기 다공성 고분자 기재의 표면에는 상기 입자형 바인더가 실질적으로 존재하지 않게되어 접착층을 형성하였음에도 저항 증가율이 낮고 전해액 함침성이 우수하다.

[72] 상기 입자형 바인더의 장축은 100nm 내지 1000nm 범위 일 수 있다.

[73] 본 발명에서 '단축'은 상기 입자의 중심을 지나는 최단 직경을 의미하고, '장축'은 상기 입자의 중심을 지나는 최장 직경을 의미한다.

[74] 상기 입자형 바인더는 0.7 내지 1.0, 또는 0.7 내지 0.99, 또는 0.7 내지 0.98, 또는 0.7 내지 0.96, 또는 0.7 내지 0.88, 또는 0.7 내지 0.84, 또는 0.84 내지 0.99 범위의 종횡비를 가질 수 있다. 상기 종횡비는 입자의 최장 직경에 대한 입자의 최단 직경의 비를 의미하여, '단축의 길이/장축의 길이'로 계산될 수 있다.

[75] 상기 입자형 바인더는 상호간 결합될 수 있으며, 구체적으로는 입자의 단축 및/또는 장축이 인접 입자와 연결된 형태일 수 있다.

[76]

[77] 상기 입자형 바인더는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)계 고분자, 스티렌-부타디엔계 고분자, 아크릴계 고분자, 또는 이들 중 2종 이상을 포함할 수 있다.

- [78] 예를 들어, 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)계 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드 호모 폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) 등을 들 수 있으며, 이 중 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 이 외에도 불화비닐리덴 반복 단위(A) 및 상기 반복 단위와 공중합이 가능한 다른 반복단위(B)를 포함하는 PVdF계 고분자를 사용할 수 있다.
- [79] 상기 스티렌-부타디엔계 고분자는 스티렌 모노머 유래 반복단위 및 부타디엔 모노머 반복단위를 함유하는 것을 의미할 수 있다.
- [80] 상기 아크릴계 고분자는 (메타)아크릴레이트 단량체로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 고분자 화합물, 또는 치환기중 일부가 (메타)아크릴로일기를 포함하는 단량체의 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물을 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기 아크릴계 바인더 수지는 알킬기의 탄소수가 1 내지 8인 아크릴산 알킬 에스테르 및/또는 메타크릴산 알킬 에스테르를 단량체로 포함할 수 있다. 상기 아크릴산 알킬 에스테르로서는, 예를 들면, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 및 2-에틸헥실아크릴레이트로부터 선택된 적어도 1종이 포함될 수 있다. 또한, 메타크릴산 알킬 에스테르로서는, 예를 들면, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 및 2-에틸헥실메타크릴레이트로부터 선택된 적어도 1종이 포함될 수 있다. 그러나 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.
- [81]
- [82] 상기 전극 접착층은 상기 입자형 바인더를 스웰링 시킬 수 있는 스웰링제를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [83] 상기 스웰링제는 상기 전극 접착층 내 입자형 바인더의 표면을 녹아 내리게 할 수 있으며, 이로 인해 입자형 바인더가 중앙부가 볼록한 원반형태의 형상을 가질 수 있다. 구체적으로, 초기 구형의 형상을 갖는 입자형 바인더의 경우 스웰링제의 도입으로 인해 상기 입자 표면이 좌우로 녹아내리게 되고 중앙부에는 구형의 형태가 남아있게 되어, 입자형 바인더가 전극 접착층 내에서 중앙부가 볼록한 원반형태의 형상을 가질 수 있다.
- [84] 상기 스웰링제는 선형 카보네이트계 화합물, 환형 카보네이트계 화합물, 에스테르계 화합물, 또는 이들 중 2종 이상을 포함할 수 있다.
- [85] 상기 선형 카보네이트계 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 등이 포함될 수 있다.

- [86] 상기 환형 카보네이트계 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 또는 이들의 할로겐화물을 포함될 수 있다.
- [87] 상기 에스테르계 화합물의 구체적인 예로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤 등이 포함될 수 있다. 그러나 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.
- [88] 구체적으로 상기 스웰링제는 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 또는 이들의 혼합물 일 수 있다.
- [89] 또한 본 발명의 일 실시양태에 따르면 상기 스웰링제는 물에 대한 용해도가 10g/100mL 이상인 것일 수 있다. 상기 스웰링제는 상온에서 용매인 물에 용해성이 있는 것이 바람직하다. 상기 스웰링제는 코팅 분리막 제조시 수분산 바인더에 용해시킴으로써 스웰링 기능을 수행할 수 있으므로, 제조공정이 간편하다는 장점이 있다.
- [90] 또한, 상기 스웰링제는 상온에서 고체 또는 액체인 것일 수 있다. 본 명세서에서 상온은 약 18°C 내지 30°C의 범위를 의미한다.
- [91]
- [92] 한편, 상기 입자형 바인더는 상기 스웰링제에 의해 스웰링 될 수 있으며, 이때 상기 입자형 바인더의 스웰링 비율은 120 내지 500%의 범위, 또는 150 내지 350% 일 수 있다. 이때, 상기 스웰링 비율은 하기 식 1로 계산될 수 있다. 이는 상기 입자형 바인더가 스웰링제와 접촉한 후, 입자형 바인더의 표면은 녹아내릴 수 있으나, 표면을 제외한 입자 전체에서는 스웰링제 및/또는 전지 내 존재하는 전해액에 의해 스웰링될 수 있다.
- [93] [식 1]
- [94]
$$\text{스웰링 비율}(\%) = [\text{스웰링 후 무게}] / [\text{초기 무게}] \times 100$$
- [95] 상기 스웰링 무게는, 상온(25°C)에서 에틸렌 카보네이트 및 에틸렌메틸렌 카보네이트를 부피비 7:3으로 포함하는 혼합 용매에 LiPF₆을 1.0M이 되도록 용해시킨 후, 상기 입자형 바인더를 투입하여 충분히 스웰링 되도록 하여 측정할 수 있다.
- [96]
- [97] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면, 상기 다공층은 다공성 고분자 기재 및 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 형성된 다공성 코팅층을 포함하면, 상기 다공성 고분자 기재의 표면에는 상기 입자형 바인더가 실질적으로 존재하지 않을 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 전극 접착층 내 입자형 바인더간 서로 결합하고 있어 상기 입자형 바인더는 다공층의 내부로 침투하지 못한다. 즉, 상기 입자형 바인더는 다공성 코팅층의 내부를 통과하지 못하므로 다공성 고분자 기재의 표면에서 상기 입자형 바인더는 존재하지 않는 것이다.

- [98] 이는, 다공성 고분자 기재의 표면을 IR 스펙트럼을 통해 분석함으로써 상기 입자형 바인더가 존재하지 않는다는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로는, 상기 다공성 고분자 기재의 표면이 0.1 이하의 피크 면적 비율을 가지고, 상기 피크 면적 비율이 하기 식 2에 따라 계산될 수 있다.
- [99] [식 2]
- [100] $\text{피크 면적 비율} = I_{\text{functional group}} / I_{\text{다공성 고분자 기재}}$
- [101] 상기 식 2에서, $I_{\text{다공성 고분자 기재}}$ 는 상기 다공성 고분자 기재의 표면에 대한 IR 스펙트럼에서 SP3 C-H 결합에 대한 피크로서, 예를 들어 2850cm^{-1} 내지 2950cm^{-1} 영역 사이에 존재하는 피크의 면적이고,
- [102] $I_{\text{functional group}}$ 는 상기 다공성 고분자 기재의 표면에 대한 IR 스펙트럼에서 입자형 바인더 고분자에 존재하는 특정 결합을 나타내는 영역에 대한 피크의 면적이고, 상기 피크는 상기 다공성 고분자 기재의 표면에 존재하는 상기 전극 접착층 성분에 대한 IR 스펙트럼의 피크에 해당된다.
- [103] 예를 들어, 전극 접착층에 포함되는 입자형 바인더 고분자로서, PVDF계 바인더를 사용한 경우, C-F 결합에 대한 피크로서, 예를 들어 1000cm^{-1} 내지 1400cm^{-1} 의 영역사이에 존재하는 피크의 면적이 $I_{\text{functional group}}$ 값이 될 수 있다. 또한 전극 접착층에 포함되는 입자형 바인더 고분자로서, 아크릴계 바인더를 사용한 경우, C=O 결합에 대한 피크로서 예를 들어 1500cm^{-1} 내지 1800cm^{-1} 의 영역사이에 존재하는 피크의 면적이 $I_{\text{functional group}}$ 값이 될 수 있다.
- [104]
- [105] 다공층
- [106] 상기 다공층은 기공을 갖는 구조라면 한정되지 아니하며, 다공성 고분자 기재 및 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 형성된 다공성 코팅층을 포함한다.
- [107] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공층의 물에 대한 표면 접촉각(contact angle)은 30도 이하인 것 일 수 있다.
- [108] 상기 범위 내의 접촉각을 가짐으로써 다공층 상에 형성되는 전극접착층의 코팅 공정성을 향상시킬 수 있다. 상기 물에 대한 표면 접촉각은 접촉각 측정기(contact angle meter)를 사용하여 25°C에서 다공층의 표면과 물 사이의 각도가 측정된 값이다. 구체적으로 상기 물에 대한 표면 접촉각은 상기 다공성 코팅층의 표면과 물 사이의 각도가 측정된 것일 수 있다.
- [109] 상기 다공성 고분자 기재는 다양한 고분자로 형성된 다공성 고분자 필름 기재, 또는 다공성 부직포 기재 등 통상적으로 이차전지에 사용되는 평면상의 다공성 고분자 기재라면 모두 사용이 가능하다.
- [110] 상기 다공성 고분자 필름 기재로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 올레핀고분자로 이루어진 다공성 고분자 필름일 수 있으며, 이러한 올레핀고분자 다공성 고분자 필름 기재는 예를 들어 80 내지 130 °C의 온도에서 섯다운 기능을 발현한다.

- [111] 이때, 상기 다공성 고분자 필름은 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 올레핀고분자계 고분자를 각각 단독 또는 이들의 2종 이상 혼합한 고분자 또는 이들의 유도체로 형성될 수 있다.
- [112] 이러한 다공성 고분자 필름으로 적용될 수 있는 올레핀고분자 다공성 고분자 필름의 대표적인 예로는, 습식 폴리에틸렌 계열 (Asahi-Kasei E-Materials, Toray, SK IE Technology, Shanghai Energy, Sinoma, Entek), 건식 폴리프로필렌 계열 (Shenzhen Senior, Cangzhou Mingzhu), 건식 폴리프로필렌/폴리에틸렌 다층 구조 계열 (Polypore, Ube) 등이 사용될 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [113] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재는 올레핀고분자 외에 폴리에스테르 등의 다양한 고분자들을 이용하여 필름 형상으로 성형하여 제조될 수도 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재는 2층 이상의 필름층이 적층된 구조로 형성될 수 있으며, 각 필름층은 전술한 올레핀고분자, 폴리에스테르 등의 고분자 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합한 고분자로 형성될 수도 있다.
- [114] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재 및 다공성 부직포 기재는 상기와 같은 올레핀고분자계 외에 폴리에스테르(polyester)(폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성될 수 있다.
- [115] 이러한 다공성 고분자 기재의 두께는 크게 제한이 없으나, 1 μm 이상, 3 μm 이상, 15 μm 이하, 10 μm 이하일 수 있다. 상기 두께가 이러한 범위를 만족하는 경우, 기계적 물성을 유지하면서 저항층으로 작용하는 문제점을 개선할 수 있다.
- [116] 상기 다공성 고분자 기재 중 기공 크기 및 기공도는 특별한 제한이 없으나, 기공도는 10 내지 95% 범위, 기공 크기(직경)는 0.1 내지 50 μm 일 수 있다. 기공 크기 및 기공도가 이러한 범위를 만족하는 경우, 저항층으로 작용하는 문제가 방지되고, 기계적 물성을 유지할 수 있다.
- [117]
- [118] 상기 다공성 코팅층은 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 형성될 수 있으며, 바인더 고분자 및 무기 필러를 포함한다. 상기 다공성 코팅층은 분리막의 일 구성 층으로서 양극과 음극의 단락을 방지하는 격리층의 역할을 하면서, 동시에 다공성 고분자 기재가 직접 리튬 금속과의 접촉하는 것을 방지할 수 있다.
- [119] 상기 다공성 코팅층의 기공도(porosity)는 5 내지 95% 범위일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다공성 코팅층의 두께는 1 μm 이상, 3 μm 이상, 15 μm 이하, 10 μm 이하일 수 있다. 상기 두께가 이러한 범위를 만족하는 경우, 내열성을

향상시키고 단락의 발생을 억제하며, 분리막의 박막화를 달성함과 동시에 절연 특성이 우수할 수 있다.

- [120] 상기 다공성 코팅층에서는 무기 필러들은 충전되어 서로 접촉된 상태에서 상기 바인더 고분자에 의해 서로 결합되고, 이로 인해 무기 필러들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 형성되고, 상기 무기 필러 사이의 인터스티셜 볼륨(Interstitial Volume)은 빈 공간이 되어 기공을 형성할 수 있다. 즉, 바인더 고분자는 무기 필러들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착, 예를 들어, 바인더 고분자가 무기 필러 사이를 연결 및 고정시킬 수 있다. 또한, 상기 다공성 코팅층의 기공은 무기 필러들 간의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 빈 공간이 되어 형성된 기공이고, 이는 무기 필러들에 의한 충전 구조(closed packed or densely packed)에서 실질적으로 접촉하는 무기 필러들에 의해 한정되는 공간일 수 있다.

[121]

- [122] 상기 무기 필러는, 무기 필러들간 빈 공간의 형성을 가능하게 하여 미세 기공을 형성하는 역할과 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 겸하게 되고, 일반적으로 200°C 이상의 고온이 되어도 물리적 특성이 변하지 않는 특성을 갖기 때문에, 형성된 유/무기 복합 다공성 필름이 탁월한 내열성을 가질 수 있다.

- [123] 따라서, 상기 분리막을 포함하는 리튬 이차전지에서는 고온, 과충전, 외부 충격 등의 내부 또는 외부 요인으로 인한 과도한 조건에 의해 전지 내부에서 다공성 고분자 기체가 과열되더라도, 다공성 코팅층에 의해 양 전극이 완전히 단락되기 어려우며, 만약 단락이 발생하더라도 단락된 영역이 크게 확대되는 것이 억제되어 전지의 안전성 향상이 도모될 수 있다.

- [124] 상기 무기 필러는, 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 한정되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기 필러는 적용되는 전지의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li⁺ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 이러한 무기 필러의 예로는, 알루미나(Al_2O_3), 폼드 알루미나(fumed alumina), 수산화 알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$), 수산화 마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 보헤마이트(AlOOH), 티탄산바륨(BaTiO_3) 또는 이들 중 2 이상의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

- [125] 상기 무기 필러의 평균입경(D50)은 균일한 두께의 다공성 코팅층의 형성 및 이의 적절한 공극률을 위하여 20nm 내지 700nm의 범위인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 100 nm 내지 500 nm의 범위일 수 있다. 상기 무기 필러의 평균입경(D50)이 이러한 범위를 만족하는 경우, 다공성 코팅층용 슬러리의 분산성이 유지되어 분리막의 물성을 조절하기가 용이하며, 분리막의 두께가 과도하게 증가하여 기계적 물성이 저하되거나 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충방전시 내부 단락이 일어날 문제가 방지될 수 있다. 또한, 패킹 밀도(packing density)가 증가하여

열수축율에 기여할 수 있으며, 상기 범위의 입도에서 우수한 고내열성을 나타낼 수 있다.

- [126] 본 발명에 있어서 무기 필러의 평균입경(D50)은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 본 발명에 무기 필러의 평균입경(D50)은 예를 들어, 주사전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 또는 전계 방사형 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 등을 이용한 전자 현미경 관찰이나, 또는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 레이저 회절법에 의해 측정시, 보다 구체적으로는, 무기필러를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입자 입경(D50)을 산출할 수 있다.
- [127] 또한, 상기 무기 필러는 단일 입자인 1차 입자, 또는 1차 입자의 응집체로 형성된 2차 입자일 수 있다.

[128]

- [129] 상기 바인더 고분자는 무기 필러간 결합력, 다공성 코팅층과 다공성 고분자 기재간 결합력, 및 다공성 코팅층과 전극 사이에 결합력을 제공할 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예컨대 바인더 수지는, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene: PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 바인더 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, Tm이 높은(150°C 이상 또는 180°C 이상의) 내열성 고분자인 폴리아세탈, 폴리술폰(PSF), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리아크릴아마이드(PAAm), 폴리아릴레이트(PA), 폴리카보네이트, 폴리아미드이미드(PAI), 폴리이미드(PI), 폴리아미드, 전방향족 폴리아미드(아라미드), 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르 케톤, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [130] 상기 바인더 고분자의 함량은 다공성 코팅층 총 중량 대비 0.1 내지 10% 일 수 있다. 구체적으로는, 바인더 고분자의 함량은 다공성 코팅층 총 중량 대비 0.1% 이상, 1% 이상, 3% 이상, 10% 이하, 8% 이하일 수 있다. 상기 함량 범위의 바인더 고분자를 포함하는 경우, 내열 특성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 분리막의 저항을 감소시킬 수 있으며, 전지의 에너지 밀도 상승이 가능한 이점이 있다.
- [131]
- [132] 본 발명에 따른 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막을 포함한다. 본 발명에 적용될 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다.
- [133] 상기 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 리튬 이차전지의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용될 수 있으며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물이 사용되는 것이 바람직하다.
- [134] 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 리튬 이차전지의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다.
- [135] 양극 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [136]
- [137] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [138]
- [139] 실시예
- [140] [분리막의 제조]
- [141] 실시예 1
- [142] 1) 다공성 고분자 기재로서 폴리에틸렌 기재 필름(Toray 社 B09PJ1 두께: 9um)을 준비하였다.
- [143] 2) 상기 폴리에틸렌 기재 상에 알루미늄 Al_2O_3 (대한세라믹스社, ALK-S1): 아크릴계 바인더 고분자 (Toyo社, CSB-400): 분산제 CMC (지엘켄, SG-L02) = 96:2:2)를 용매인 물에 혼합한 슬러리를 2um 씩 양면으로 도포하여 세라믹 코팅(다공성 코팅층) 분리막을 준비하였다.

[144] 3) 상기 세라믹 코팅 분리막의 일면에, 용매인 물 97wt% 및 아크릴계 고분자 입자(ZEON사, 상표명 AFL, BM2570, D50=500nm, 중형비=0.96) 3wt%를 혼합한 수분산 에멀전을 도포 및 건조하여 전극 접착층을 형성하였다. 상기 접착층 형성 후 상기 AFL 입자의 단축의 길이는 480nm이었다.

[145]

[146] 실시예 2

[147] 상기 실시예 1의 2)에서 준비된 세라믹 코팅 분리막의 일면에, 용매인 물 97wt% 및 PVDF-HFP 입자(Arkema社, LBG4330LX, D50:200nm, 중형비=0.98) 3wt%를 혼합한 수분산 에멀전을 도포 및 건조하여 전극 접착층을 형성하였다. 상기 접착층 형성 후 상기 PVDF-HFP 입자의 단축의 길이는 180 nm이었다. 제조된 분리막의 표면 SEM image는 도 1에 나타내었다.

[148]

[149] 실시예 3

[150] 상기 실시예 1의 2)에서 준비된 세라믹 코팅 분리막의 일면에, 용매인 물 97wt% 과 바인더 입자 3wt%를 혼합한 수분산 에멀전을 도포 및 건조하여 전극 접착층을 형성하였다. 이때 상기 바인더 입자는 PVDF-HFP 입자(Arkema社, LBG4330LX, D50:200nm, 중형비: 0.98) 및 아크릴계 입자(한솔케미칼社, HES202, D50:250nm, 중형비: 0.99) 를 혼합하여 사용하였다. 상기 접착층 형성 후 상기 PVDF-HFP 입자 및 아크릴계 입자의 단축의 길이는 각각 180nm, 220nm이었다.

[151]

[152] 실시예 4

[153] 상기 실시예 1의 2)에서 준비된 세라믹 코팅 분리막의 일면에, 용매인 물 97wt %, PVDF-HFP 입자(Arkema社, LBG4330LX, D50:200nm, 중형비: 0.98) 2.7wt% 및 에틸렌 카보네이트 0.3wt%를 혼합한 혼합물을 도포 및 건조하여 전극 접착층을 형성하였다. PVDF-HFP입자는 스웰링제 도입으로 인해 코팅 후 중형비는 0.88로 감소하였다. 상기 접착층 형성 후 상기 PVDF-HFP 입자의 단축의 길이는 160nm이었다. 제조된 분리막의 표면 SEM image는 도 2에 나타내었다.

[154]

[155] 실시예 5

[156] 상기 실시예 1의 2)에서 준비된 세라믹 코팅 분리막의 일면에, 용매인 물 95wt %, PVDF-HFP 입자(Arkema社, LBG4330LX, D50:200nm, 중형비: 0.98) 2.5wt% 및 디메틸 카보네이트 2.5wt% 를 혼합한 혼합물을 도포 및 건조하여 전극 접착층을 형성하였다. PVDF-HFP입자는 스웰링제 도입으로 인해 코팅 후 중형비는 0.84로 감소하였다. 상기 접착층 형성 후 상기 PVDF-HFP 입자의 단축의 길이는 140 nm이었다.

[157]

[158] 비교예 1

[159] 상기 실시예 1의 1)의 폴리에틸렌 분리막의 일면에, 실시예 2와 동일한 전극 접착층을 형성하였다.

[160]

[161] 비교예 2

[162] 상기 실시예 1의 2)에서 준비된 세라믹 코팅 분리막의 일면에, 아세톤 98wt%에 PVDF-HFP 파우더(Arkema社, LBG) 2wt%를 용해시킨 후, 도포 및 건조하여 전극 접착층을 형성하였다.

[163]

[164] [양극 및 음극의 제조]

[165] LiCoO_2 97중량%, 도전재로서 카본 블랙 분말 1.5중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, Kureha) 1.5중량%를 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 투입한 후 기계식 교반기를 사용하여 30분간 교반하여 양극활물질 슬러리를

[166] 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 $20\mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 집전체 위에 약 $60\mu\text{m}$ 두께로 도포하고 100°C 의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120°C 의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 양극을 제조하였다.

[167] 평균 입경 $16\mu\text{m}$ 의 인조 흑연 입자(LC1, Shanshan) 96.5중량%, 스티렌-부타디엔 고무(SBR)바인더(ZEON) 2.3중량% 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC, Daicel) 1.2중량%를 혼합한 후 증류수에 투입하고 기계식 교반기를 사용하여 60분간 교반하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 $8\mu\text{m}$ 두께의 구리집전체 위에 약 $60\mu\text{m}$ 두께로 도포하고 100°C 의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120°C 의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 음극을 제조하였다.

[168]

[169] 이차전지의 제조

[170] 상기에서 제조된 양극과 음극 사이에 분리막을 개재시켜 전극 조립체를 제조하여 전극 케이스에 내장한 후, 1M의 LiPF_6 가 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)의 3/7(부피비) 혼합용매에 용해된 유기 전해액을 주액하여 이차전지를 제조하였다.

[171]

[172] 평가 결과

[173] 상기 실시예 및 비교예의 물성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[174] [표1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2

분리막 두께 (μm)	14.5	14.8	14.6	14.7	14.7	14.9	15.0
음극/분리막 접착력(gf/2 5mm)	15.9	18.2	21.3	20.9	21.2	20.3	25.8
접착 후 전 해액 함침 길이(mm)	14.2	11.8	13.2	13.8	14.1	4.9	6.3
저항(ohm)	0.83	0.82	0.84	0.79	0.77	1.04	0.89
종횡비	0.96	0.98	0.99	0.88	0.84	0.98	특정불 가
$I_{\text{functional group}} / I_{2920}$	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.3

[175]

[176] [입자형 바인더의 단축] 실시예 1 내지 5에 사용된 입자형 바인더의 단축은 분리막의 단면을 절삭한 후 전자현미경(SEM)으로 관찰하여 이미지를 얻은 후 측정된 길이를 평균화하여 구하였다.

[177]

[178] [분리막 두께]

[179] 코팅된 분리막을 50x50mm 타발기 활용하여 제단 후 MITUTOYO社 VL-50S-B 활용하여 두께를 측정한다. 한 샘플 당 5포인트 측정하여 그 값의 평균값을 기재하였다.

[180]

[181] [접착력]

[182] 코팅된 분리막(폭 25mm x 길이 13cm) 과 전극을 A4 용지 사이에 넣고 heat press 장비를 활용하여 온도 60°C, 1000kg의 압력으로 10초간 눌러 서로 접착시킨 후 접착된 전극과 분리막을 UTM 장비를 활용하여 180°방향으로 힘을 가해 PEEL 박리를 진행하여 분리막의 전극 접착력을 측정하였다.

[183]

[184] [접착 후 전해액 함침 길이]

[185] 코팅된 분리막(폭 25mm x 길이 13cm) 과 전극을 A4 용지 사이에 넣고 heat press 장비를 활용하여 온도 60°C, 1000kg의 압력으로 10초간 눌러 서로 접착시키고, EC : EMC = 30 : 70를 부피비로 혼합한 용매에 리튬염 LiPF₆ 1M 및 VC 2중량%를 첨가하여 제조한 전해액에 합지된 분리막/전극 샘플의 단축 끝을 함침시킨 후, 10분후 전해액이 침투한 거리를 측정하였다.

[186]

[187] [저항]

[188] 코팅된 분리막을 하기 코인셀 구조에 맞게 타발기 활용하여 자른 후 하기 구조에 맞게 조립하였다. 이때 전해액은 $EC : EMC = 30 : 70$ 를 부피비로 혼합한 용매에 리튬염 $LiPF_6$ 1M 및 VC 2중량%를 첨가하여 제조되며, 4~5방울 떨어뜨린 후 코인셀 압축기에 넣고 완전 Cap을 밀봉하였다. 그 후 3시간 동안 상온 Aging 한 후에 저항을 측정하였다.

청구범위

- [청구항 1] 전기화학소자용 분리막으로서,
 상기 분리막은 다공층; 및 상기 다공층의 적어도 일면에 형성된 전극 접착층;을 포함하며,
 상기 다공층은 다공성 고분자 기재 및 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하고,
 상기 다공성 코팅층은 바인더 고분자 및 무기 필러를 포함하고,
 상기 전극 접착층은 중앙부가 볼록한 원반형태의 입자형 바인더를 포함하고,
 상기 입자형 바인더의 단축은 50nm 내지 500nm인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 전극 접착층은 상기 입자형 바인더를 스웰링 시킬 수 있는 스웰링제를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
 하기 식 1로 계산되는 상기 입자형 바인더의 스웰링 비율은 120 내지 500%의 범위인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.
- [식 1]

$$\text{스웰링 비율}(\%) = [\text{스웰링 후 무게}] / [\text{초기 무게}] \times 100$$
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
 상기 스웰링제는 선형 카보네이트계 화합물, 환형 카보네이트계 화합물, 에스테르계 화합물 또는 이들 중 2종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
 상기 스웰링제는 상온에서 고체 또는 액체인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
 상기 스웰링제는 물에 대한 용해도가 10g/100mL 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 7] 제2항에 있어서,
 상기 스웰링제는 에틸렌 카보네이트 (EC), 디메틸 카보네이트 (DMC) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 입자형 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)계 고분자, 스티렌-부타디엔계 고분자, 아크릴계 고분자, 또는 이들 중 2종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,

상기 다공층의 물에 대한 표면 접촉각은 30도 이하인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 기재의 표면에는 상기 입자형 바인더가 실질적으로 존재하지 않는 것을 특징으로 하는, 전기화학소자용 분리막.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 기재의 표면이 0.1 이하의 피크 면적 비율을 가지고,
상기 피크 면적 비율이 하기 식 2에 따라 계산되는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막:

[식 2]

$$\text{피크 면적 비율} = I_{\text{functional group}} / I_{\text{다공성 고분자 기재}}$$

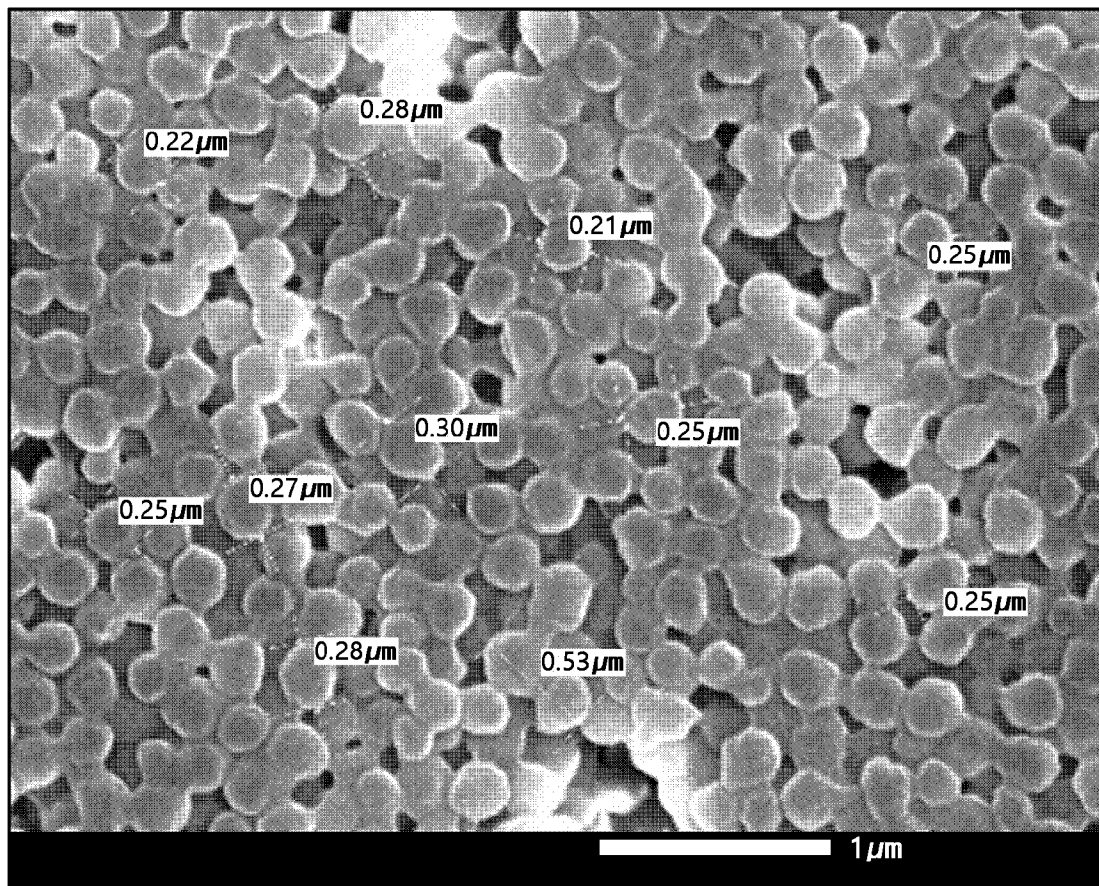
상기 식 2에서, $I_{\text{다공성 고분자 기재}}$ 는 상기 다공성 고분자 기재의 표면에 대한 IR 스펙트럼에서 SP3 C-H 결합에 대한 피크의 면적이고,

$I_{\text{functional group}}$ 는 상기 다공성 고분자 기재의 표면에 대한 IR 스펙트럼에서 입자형 바인더 고분자에 존재하는 특정 결합을 나타내는 영역에 대한 피크의 면적이고, 상기 피크는 상기 다공성 고분자 기재의 표면에 존재하는 상기 전극 접착층 성분에 대한 IR 스펙트럼의 피크에 해당된다.

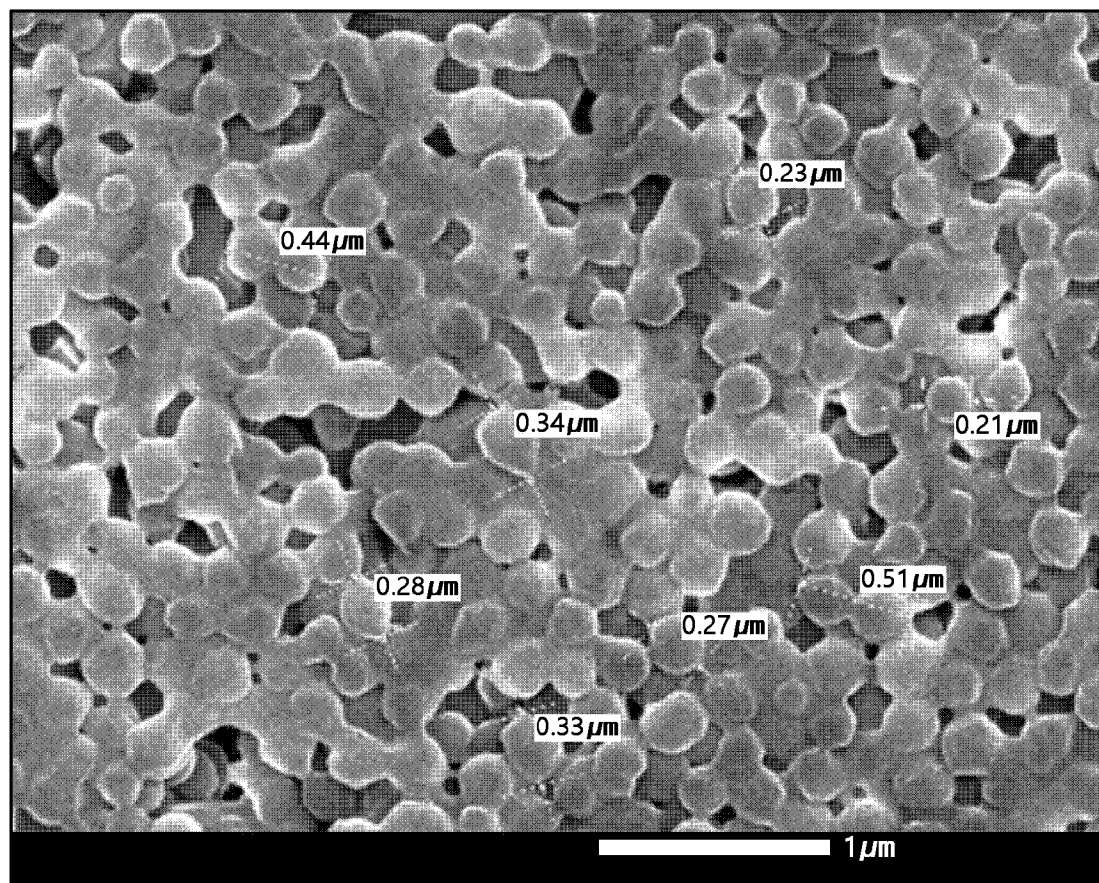
[청구항 12] 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자에 있어서,
상기 분리막이 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 분리막인 전기화학소자.

[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 전기화학소자가 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/008921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/46(2021.01)i; **H01M 50/446**(2021.01)i; **H01M 50/449**(2021.01)i; **H01M 50/414**(2021.01)i;
H01M 50/411(2021.01)i; **H01M 50/443**(2021.01)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 50/46(2021.01); H01M 10/02(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/14(2006.01);
H01M 50/409(2021.01); H01M 50/446(2021.01); H01M 50/449(2021.01)

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: 전기화학 소자(electrochemical device), 분리막(separator), 다공성 코팅층(porous coating layer), 접착층(adhesive layer), 입자형 바인더(particulate binder)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2020-0078416 A (LG CHEM, LTD.) 01 July 2020 (2020-07-01) See paragraph [0001]; and claims 1 and 4.	1,8-9,12-13
A		2-7,10-11
Y	KR 10-2020-0140637 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 16 December 2020 (2020-12-16) See paragraphs [0119] and [0124]; and claim 17.	1,8-9,12-13
Y	KR 10-0754746 B1 (LG CHEM, LTD.) 03 September 2007 (2007-09-03) See claim 1.	9
A	KR 10-2023-0050168 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 14 April 2023 (2023-04-14) See paragraphs [0064]-[0124]; and figures 2-3.	1-13
A	KR 10-2017-0129643 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 27 November 2017 (2017-11-27) See paragraphs [0016]-[0148]; and figures 1-2.	1-13



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
“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

29 October 2024

Date of mailing of the international search report

29 October 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/008921

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0078416	A	01 July 2020	None			
KR	10-2020-0140637	A	16 December 2020	CN	112054150	A	08 December 2020
				CN	112054150	B	28 February 2023
				EP	3748730	A1	09 December 2020
				EP	3748730	B1	24 August 2022
				KR	10-2416526	B1	01 July 2022
				US	11764441	B2	19 September 2023
				US	2020-0388808	A1	10 December 2020
				US	2024-0006717	A1	04 January 2024
KR	10-0754746	B1	03 September 2007	BR	PI0808258	A2	08 July 2014
				BR	PI0808258	A8	31 October 2017
				BR	PI0808258	B1	12 November 2019
				CN	101542779	A	23 September 2009
				CN	101542779	B	08 August 2012
				EP	2132807	A1	16 December 2009
				EP	2132807	B1	18 December 2013
				EP	2693530	A2	05 February 2014
				EP	2693530	A3	30 November 2016
				EP	2693530	B1	04 July 2018
				EP	2698844	A2	19 February 2014
				EP	2698844	A3	30 November 2016
				EP	2698844	B1	26 December 2018
				EP	3457461	A1	20 March 2019
				EP	3457461	B1	27 November 2019
				EP	3611780	A1	19 February 2020
				EP	3611780	B1	05 May 2021
				EP	3832788	A1	09 June 2021
				EP	3832788	B1	01 May 2024
				EP	4366069	A2	08 May 2024
				EP	4366069	A3	07 August 2024
				HU	E043131	T2	29 July 2019
				HU	E048657	T2	28 September 2020
				HU	E055218	T2	29 November 2021
				JP	2010-520095	A	10 June 2010
				JP	4694641	B2	08 June 2011
				PL	2698844	T3	28 June 2019
				PL	3457461	T3	01 June 2020
				PL	3611780	T3	02 November 2021
				RU	2009136983	A	20 April 2011
				RU	2460177	C2	27 August 2012
				TW	200913352	A	16 March 2009
				TW	I377720	B	21 November 2012
				US	2009-0246613	A1	01 October 2009
				US	7695870	B2	13 April 2010
				WO	2008-108583	A1	12 September 2008
KR	10-2023-0050168	A	14 April 2023	CA	3210567	A1	13 April 2023
				CN	117063344	A	14 November 2023
				EP	4274015	A1	08 November 2023
				JP	2024-504665	A	01 February 2024
				KR	10-2608232	B1	29 November 2023

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/008921

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				US	2023-0361430	A1	09 November 2023
				WO	2023-058998	A1	13 April 2023
KR 10-2017-0129643 A			27 November 2017	CN	107394087	A	24 November 2017
				CN	107394087	B	21 September 2021
				CN	108963148	A	07 December 2018
				CN	108963148	B	29 October 2021
				CN	110651381	A	03 January 2020
				CN	110651381	B	17 May 2022
				EP	3246969	A1	22 November 2017
				EP	3246969	B1	12 December 2018
				EP	3627587	A1	25 March 2020
				EP	3627587	B1	19 July 2023
				JP	2017-208343	A	24 November 2017
				JP	2020-521278	A	16 July 2020
				JP	6802392	B2	16 December 2020
				JP	7097674	B2	08 July 2022
				KR	10-2017-0129637	A	27 November 2017
				KR	10-2017-0129638	A	27 November 2017
				KR	10-2017-0129639	A	27 November 2017
				KR	10-2017-0129640	A	27 November 2017
				KR	10-2017-0129641	A	27 November 2017
				KR	10-2017-0129642	A	27 November 2017
				KR	10-2017-0129644	A	27 November 2017
				KR	10-2017-0129645	A	27 November 2017
				KR	10-2041591	B1	06 November 2019
				KR	10-2041592	B1	06 November 2019
				KR	10-2071381	B1	30 January 2020
				KR	10-2071382	B1	30 January 2020
				KR	10-2071383	B1	30 January 2020
				KR	10-2071384	B1	30 January 2020
				KR	10-2071386	B1	30 January 2020
				KR	10-2071387	B1	30 January 2020
				KR	10-2138821	B1	28 July 2020
				US	10840493	B2	17 November 2020
				US	11312871	B2	26 April 2022
				US	11535763	B2	27 December 2022
				US	11584861	B2	21 February 2023
				US	2017-0338461	A1	23 November 2017
				US	2018-0337381	A1	22 November 2018
				US	2020-0119323	A1	16 April 2020
				WO	2018-212566	A1	22 November 2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 50/46(2021.01); H01M 50/446(2021.01); H01M 50/449(2021.01); H01M 50/414(2021.01); H01M 50/411(2021.01); H01M 50/443(2021.01); H01M 10/052(2010.01)		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 50/46(2021.01); H01M 10/02(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/14(2006.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/446(2021.01); H01M 50/449(2021.01)		
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: 전기화학 소자(electrochemical device), 분리막(separator), 다공성 코팅층 (porous coating layer), 접착층(adhesive layer), 입자형 바인더(particulate binder)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2020-0078416 A (주식회사 엘지화학) 2020.07.01 단락 [0001]; 및 청구항 1, 4	1,8-9,12-13
A		2-7,10-11
Y	KR 10-2020-0140637 A (삼성에스디아이 주식회사) 2020.12.16 단락 [0119], [0124]; 및 청구항 17	1,8-9,12-13
Y	KR 10-0754746 B1 (주식회사 엘지화학) 2007.09.03 청구항 1	9
A	KR 10-2023-0050168 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2023.04.14 단락 [0064]-[0124]; 및 도면 2-3	1-13
A	KR 10-2017-0129643 A (삼성에스디아이 주식회사) 2017.11.27 단락 [0016]-[0148]; 및 도면 1-2	1-13
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 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 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년10월29일(29.10.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년10월29일(29.10.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이강하 전화번호 +82-42-481-5687

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0078416 A	2020/07/01	없음	
KR 10-2020-0140637 A	2020/12/16	CN 112054150 A	2020/12/08
		CN 112054150 B	2023/02/28
		EP 3748730 A1	2020/12/09
		EP 3748730 B1	2022/08/24
		KR 10-2416526 B1	2022/07/01
		US 11764441 B2	2023/09/19
		US 2020-0388808 A1	2020/12/10
		US 2024-0006717 A1	2024/01/04
KR 10-0754746 B1	2007/09/03	BR PI0808258 A2	2014/07/08
		BR PI0808258 A8	2017/10/31
		BR PI0808258 B1	2019/11/12
		CN 101542779 A	2009/09/23
		CN 101542779 B	2012/08/08
		EP 2132807 A1	2009/12/16
		EP 2132807 B1	2013/12/18
		EP 2693530 A2	2014/02/05
		EP 2693530 A3	2016/11/30
		EP 2693530 B1	2018/07/04
		EP 2698844 A2	2014/02/19
		EP 2698844 A3	2016/11/30
		EP 2698844 B1	2018/12/26
		EP 3457461 A1	2019/03/20
		EP 3457461 B1	2019/11/27
		EP 3611780 A1	2020/02/19
		EP 3611780 B1	2021/05/05
		EP 3832788 A1	2021/06/09
		EP 3832788 B1	2024/05/01
		EP 4366069 A2	2024/05/08
		EP 4366069 A3	2024/08/07
		HU E043131 T2	2019/07/29
		HU E048657 T2	2020/09/28
		HU E055218 T2	2021/11/29
		JP 2010-520095 A	2010/06/10
		JP 4694641 B2	2011/06/08
		PL 2698844 T3	2019/06/28
		PL 3457461 T3	2020/06/01
		PL 3611780 T3	2021/11/02
		RU 2009136983 A	2011/04/20
		RU 2460177 C2	2012/08/27
		TW 200913352 A	2009/03/16
		TW I377720 B	2012/11/21
		US 2009-0246613 A1	2009/10/01
		US 7695870 B2	2010/04/13
		WO 2008-108583 A1	2008/09/12
KR 10-2023-0050168 A	2023/04/14	CA 3210567 A1	2023/04/13
		CN 117063344 A	2023/11/14
		EP 4274015 A1	2023/11/08
		JP 2024-504665 A	2024/02/01
		KR 10-2608232 B1	2023/11/29

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2023-0361430 A1	2023/11/09
		WO 2023-058998 A1	2023/04/13
-----	-----	-----	-----
KR 10-2017-0129643 A	2017/11/27	CN 107394087 A	2017/11/24
		CN 107394087 B	2021/09/21
		CN 108963148 A	2018/12/07
		CN 108963148 B	2021/10/29
		CN 110651381 A	2020/01/03
		CN 110651381 B	2022/05/17
		EP 3246969 A1	2017/11/22
		EP 3246969 B1	2018/12/12
		EP 3627587 A1	2020/03/25
		EP 3627587 B1	2023/07/19
		JP 2017-208343 A	2017/11/24
		JP 2020-521278 A	2020/07/16
		JP 6802392 B2	2020/12/16
		JP 7097674 B2	2022/07/08
		KR 10-2017-0129637 A	2017/11/27
		KR 10-2017-0129638 A	2017/11/27
		KR 10-2017-0129639 A	2017/11/27
		KR 10-2017-0129640 A	2017/11/27
		KR 10-2017-0129641 A	2017/11/27
		KR 10-2017-0129642 A	2017/11/27
		KR 10-2017-0129644 A	2017/11/27
		KR 10-2017-0129645 A	2017/11/27
		KR 10-2041591 B1	2019/11/06
		KR 10-2041592 B1	2019/11/06
		KR 10-2071381 B1	2020/01/30
		KR 10-2071382 B1	2020/01/30
		KR 10-2071383 B1	2020/01/30
		KR 10-2071384 B1	2020/01/30
		KR 10-2071386 B1	2020/01/30
		KR 10-2071387 B1	2020/01/30
		KR 10-2138821 B1	2020/07/28
		US 10840493 B2	2020/11/17
		US 11312871 B2	2022/04/26
		US 11535763 B2	2022/12/27
		US 11584861 B2	2023/02/21
		US 2017-0338461 A1	2017/11/23
		US 2018-0337381 A1	2018/11/22
		US 2020-0119323 A1	2020/04/16
		WO 2018-212566 A1	2018/11/22
-----	-----	-----	-----