



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월20일
 (11) 등록번호 10-1837390
 (24) 등록일자 2018년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 2/14 (2006.01) *HO1M 2/16* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
HO1M 2/145 (2013.01)
HO1M 2/16 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0157178
 (22) 출원일자 2015년11월10일
 심사청구일자 2015년11월10일
 (65) 공개번호 10-2017-0055038
 (43) 공개일자 2017년05월19일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020080029427 A*
 JP1999158304 A
 JP11158304 A*
 JP2015013913 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
유벡스캠(주)
 충청남도 천안시 동남구 수신면 5산단4로 38
 (72) 발명자
최인기
 경기도 성남시 분당구 수내로 148 , 파크타운서안
 아파트112동1502호
류수선
 충청남도 천안시 성성동 우성아파트 102-303
 (74) 대리인
안승태

전체 청구항 수 : 총 4 항

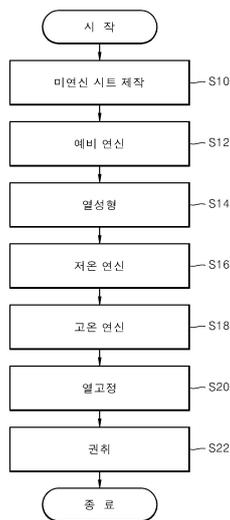
심사관 : 이옥주

(54) 발명의 명칭 **전지용 분리막의 제조방법**

(57) 요약

건식 공정으로 제조되며, 결정화도 및 통기도를 개선시켜, 기계적 강도 및 전해질 투과도를 높이고, 열수축률을 낮추는 전지용 분리막의 제조방법을 제시한다. 그 방법은 고분자 수지를 압출하여 미연신 시트를 형성하고, 미연신 시트를 종방향으로 연신하여 연신 시트를 형성한 다음, 연신 시트를 열성형하고, 열성형된 연신 시트를 저온 연신 및 고온 연신을 거쳐 분리막을 형성한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
Y02E 60/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 수지를 압출하여 미연신 시트를 형성하는 단계;
 상기 미연신 시트를 종방향으로 연신하여, 연신 시트를 형성하는 단계;
 상기 연신 시트를 열성형하는 단계;
 상기 열성형된 연신 시트를 저온 연신 및 고온 연신을 거쳐 분리막을 형성하는 단계; 및
 상기 고온 연신을 거친 상기 분리막을 열고정하는 단계를 포함하고,
 상기 압출에서 상기 열고정하는 단계까지 연속 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전지용 분리막의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 미연신 시트가 상기 열성형하는 단계를 거친 후의 결정화도에 비해, 상기 연신 시트가 상기 열성형하는 단계를 거친 후의 결정화도는 높아지는 것을 특징으로 하는 전지용 분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 미연신 시트가 상기 연신 시트를 형성하는 단계를 거치지 않고 형성된 상기 분리막의 통기도에 비해, 상기 미연신 시트가 상기 연신 시트를 형성하는 단계를 거쳐서 형성된 상기 분리막의 통기도는 짧아지는 것을 특징으로 하는 전지용 분리막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 연신 시트는 열성형 전 상기 종방향으로 20~200%만큼 연신되는 것을 특징으로 하는 전지용 분리막의 제조방법.

청구항 5

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전지용 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전지에 사용되는 분리막을 건식으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전지용 분리막은 기계적인 강도 및 전해질의 투과도와 같이 일반적으로 요구되는 물성이 좋아야 하고, 고온에서 열수축률은 낮고 기공률은 높은 것이 바람직하다. 전지용 분리막은 여러 가지 공정으로 제조될 수 있으며, 공정에 따라 분리막의 특성이 달라진다. 분리막을 제조하는 공정은 크게 건식 공정(dry process) 및 습식 공정(wet process)으로 구분할 수 있다. 습식 공정은 추출 용매를 사용하므로 친환경적이지 못하며, 생산 공정이 복잡하여 가격경쟁력이 낮다. 건식 공정은 무기물을 첨가하거나 결정구조를 제어하여 분리막을 제조하는데, 무기물을 첨가하는 방법은 기공이 균일하지 못하고 강도가 떨어지는 등 품질이 불안정하기 때문에, 결정구조를 제어하여 분리막을 제조하는 방식이 많이 활용되고 있다.

[0003] 결정구조를 제어하는 건식 공정은 용융된 고분자 수지를 압출하여 미연신 시트로 제조한 후, 열성형을 통하여 결정구조를 조절하고, 연신으로 기공을 형성하여 분리막을 제조하는 방법이다. 미국 등록특허 제5,013,439호 등에는 저온 연신과 고온 연신으로 기공을 형성하는 과정이 상세하게 설명되어 있다. 건식 공정에 의해 제조된 분

리막은 추출 용매를 사용하지 않아서 친환경적이고 생산 공정이 단순하여 높은 가격경쟁력을 가지고 있다.

[0004] 그런데, 종래의 분리막은 캐스팅된 미연신 시트를 바로 열성형한 다음, 연신을 통하여 기공을 형성하기 때문에, 분리막의 결정화도 및 통기도가 낮다. 결정화도가 낮아지면 통기성 및 전해질 투과도가 낮아지고, 열수축률이 높아진다. 또한, 종래의 방식은 각각의 공정들이 분리되어있기 때문에, 손실이 많고 생산 효율이 떨어진다. 다시 말해, 종래의 건식 공정으로 제조된 분리막은 결정화도가 낮고, 통기성 및 전해질 투과도 등의 물성이 미흡하며, 생산효율까지 낮아 만족할 만한 제품을 얻을 수 없는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 건식 공정으로 제조되며, 종래의 건식공정에서 벗어나 결정화도 및 기공률을 개선시켜, 통기성 및 전해질 투과도를 높이는 전지용 분리막의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 과제를 해결하기 위한 전지용 분리막의 제조방법은 먼저 고분자 수지를 압출하여 미연신 시트를 형성한다. 그후, 상기 미연신 시트를 열성형 전에 종방향으로 연신하여 연신 시트를 형성한다. 상기 연신 시트를 열성형한다. 상기 열성형된 연신 시트를 저온 연신 및 고온 연신, 열고정을 거쳐 분리막을 형성한다.

[0007] 본 발명의 방법에 있어서, 상기 미연신 시트가 상기 열성형하는 단계를 거친 후의 결정화도에 비해, 상기 연신 시트가 상기 열성형하는 단계를 거친 후의 결정화도는 높아진다. 상기 미연신 시트가 상기 연신 시트를 형성하는 단계를 거치지 않고 형성된 상기 분리막의 통기성에 비해, 상기 미연신 시트가 상기 연신 시트를 형성하는 단계를 거쳐서 형성된 상기 분리막의 통기성이 향상된다. 상기 연신 시트는 열성형 전 상기 종방향으로 20~200% 만큼 연신되는 것이 좋다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 전지용 분리막의 제조방법에 의하면, 열성형 이전에 미연신 시트를 예비적으로 연신을 함으로써, 결정화도 및 기공률을 개선시킨다. 이에 따라, 분리막의 통기도, 기공균일성 및 전해질 투과도를 높이고, 열수축률을 낮출 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 본 발명에 의한 전지용 분리막의 제조방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 2는 종래의 미연신 시트의 XRD 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 의한 시트의 예비 연신이 완료된 후의 결정화도를 설명하기 위한 XRD 그래프이다.
- 도 4는 종래 및 본 발명에 의한 시트의 열성형이 완료된 후의 결정화도를 설명하기 위한 XRD 그래프들이다.
- 도 5는 종래 및 본 발명에 의한 분리막의 기공 균일성 및 통기성을 설명하기 위하여, 20,000배로 확대한 사진들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다. 다음에서 설명되는 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[0011] 본 발명의 실시예는 열성형 이전에 미연신 시트를 예비적으로 연신을 함으로써, 결정화도 및 기공률을 개선시키는 전지용 분리막의 제조방법을 제시한다. 이를 위해, 결정화도 및 기공률을 개선하기 위해, 예비 연신을 포함하는 분리막 제조공정을 구체적으로 살펴보고, 상기 공정에 의해 제조된 분리막의 물성을 상세하게 설명하기로 한다. 본 발명의 분리막은 건식 공정으로 제조된다. 즉, 추출 용매를 사용하지 않지만, 경우에 따라 기공을 형성하는 입자를 첨가하는 입자연신 공정에도 적용될 수 있다.

[0012] 도 1은 본 발명의 실시예에 의한 전지용 분리막의 제조방법을 나타내는 흐름도이다. 일반적으로, 건식 공정으로

분리막을 제조하는 공정은 미연신 시트를 제조한 후, 상기 미연신 시트를 권취한다. 왜냐하면, 압출 속도에 맞춰 권취 없이 연속적인 공정으로 열성형을 진행할 경우 열성형을 위한 생산 설비가 너무 길어지기 때문이다. 예를 들어, 압출속도가 20m/min 이라면 이를 5분간 열성형 하기 위해서는 100m의 필름이 지나갈 공간이 확보되어야 한다. 따라서 일반적인 건식 분리막 공정은 상기 미연신 시트를 권취한 후에, 열성형 공정에 투입하는데, 이와 같은 오프라인(off-line) 방식은 손실(loss)가 많고 생산효율이 떨어지는 실정이다. 하지만, 본 발명의 실시예에 의한 제조방법은 도1의 공정을 연속적인 공정으로 실시하여 압출된 미연신 시트를 권취하지 않고, 곧바로 예비 연신 및 열처리를 실시함으로써, 생산효율 또한 높일 수 있다.

[0013] 도 1에 의하면, 본 발명의 분리막은 먼저 고분자 수지를 압출하여 미연신 시트를 제작한다(S10). 이때, 상기 고분자 수지는 반결정성(semicrystalline)인 것이 바람직하고, 예로서 폴리오레핀, 폴리플루오로카본, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리설파이드, 폴리비닐알콜, 이들의 공중합체 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 고분자 화합물일 수 있다. 상기 고분자 수지는 폴리오레핀 수지가 바람직하며, 폴리오레핀 수지는 예를 들면 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도폴리에틸렌, 폴리부텐, 폴리스틸렌 등 올레핀류의 단독중합체, 또는 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부틸렌 공중합체, 프로필렌-부텐 공중합체 등 올레핀류의 공중합체 및 이들의 혼합물일 수 있다.

[0014] 또한, 고분자 수지를 압출할 때, 전지의 구동에 지장을 주지 않는 범위 내에서 보강제, 충전제, 산화방지제, 계면활성제, 중화제, 내열안정제, 내후안정제, 대전방지제, 활제, 슬립제, 안료 등과 같은 각종 첨가제를 첨가할 수 있다. 상기 첨가제는 당 업계에서 공지된 물질이면 특별히 한정되지 않는다. 이러한 첨가제 중에 장기간의 내열성 및 산화안정성 확보를 위하여 산화방지제를 첨가하는 것이 보다 바람직하다.

[0015] 미연신 시트를 위한 압출방법은 특별히 한정되지는 않으나, 싱글 스크류 또는 트윈 스크류의 압출기 및 T자 또는 환형의 다이틀을 이용할 수 있다. 용융된 고분자 수지는 상기 다이를 통하여 토출되며, 캐스팅 롤에 의해 미연신 시트로 제조된다. 한편, 토출된 수지의 온도를 조절하거나, 추후 공정에서의 분리막 상태를 양호하게 하기 위하여, 에어나이프 또는 에어링을 이용하여 상기 캐스팅 롤에 공기를 분사할 수 있다. 미연신 시트의 라멜라(lamellar)는 종방향(기계방향)에 대해 수직으로 배향되고, 종방향을 따라 라멜라의 적층이 이루어지는 것이 바람직하다. 본 발명의 미연신 시트는, 일반적으로 적어도 20%, 바람직하게는 적어도 30%, 가장 바람직하게는 50%의 결정화도를 가진다.

[0016] 그후, 미연신 시트에 대하여, 예비 연신(stretching)을 수행하여 연신 시트를 제조한다(S12). 여기서, 연신 시트는 본 발명의 예비 연신을 거친 것으로, 캐스팅 롤을 거친 미연신 시트와는 구분된다. 종래에는 예비 연신을 거치지 않고 다음 단계인 열성형을 수행하였지만, 본 발명은 예비 연신을 통하여 분리막의 물성을 개선하는 데 특징이 있다고 할 것이다. 예비 연신은 종방향(기계방향)으로 이루어지는 것이 좋다.

[0017] 본 발명의 연신 시트는 상기 미연신 시트에 대하여, 20~200% 정도 신장된다. 만일, 신장된 정도가 20%보다 작으면, 본 발명에 의한 결정화도 및 통기도의 개선 효과가 미약하다. 200%보다 크면, 시트 두께가 얇아져 열성형 및 연신 공정 중 파단을 초래할 수 있다. 또한, 200%보다 크면, 예비 연신 때의 응력이 잔류하여 고온의 열을 가하는 열성형 공정 중에 고분자의 복원력에 의해 주름이 발생할 수 있다. 본 발명의 예비 연신은 추후에 실시예 및 비교예에서 상세하게 설명하겠지만, 연신 시트의 결정화도를 높이고, 분리막의 통기성을 향상시킨다.

[0018] 다음에, 예비 연신이 완료된 연신 시트에 대하여, 열성형을 실시한다(S14). 열성형은 시트 전체에 걸쳐 결정화를 촉진시키고, 결정질의 크기를 증가시키며 결함을 제거시킨다. 열성형은 수초 내지 수시간(예컨대 5초-24시간, 더 바람직하게는 약 30초-2시간)동안 고분자 수지의 용점보다 약 5℃ 내지 50℃ 낮은 온도에서 수행된다. 예를 들면, 폴리프로필렌으로 이루어진 연신 시트는 약 100℃~160℃의 범위에서 열성형을 한다. 열성형은 굳이 제한하지 않으나, 예를 들어 열대류가 일어나는 오븐, 가열롤(heating roll)과의 접촉, 텐더(tenter)에서의 열풍 또는 IR 히터 등을 통하여 상기 연신 시트에 열을 가할 수 있다.

[0019] 이어서, 상기 연신 열성형된 시트에 대하여, 저온 연신을 수행하여 시트 표면에 크랙을 형성한다(S16). 저온 연신공정은 연신 롤(roll)을 이용하여 종방향으로 연신할 수 있다. 저온 연신공정의 온도는 연신 시트의 성분인 반결정성 고분자 화합물의 종류에 따라 무정형 영역에 크랙(crack)을 형성할 수 있는 온도로 설정할 수 있다. 예를 들면, 사용되는 고분자 화합물의 유리전이온도(Tg)를 기준으로 (Tg-20℃)에서 (Tg+70℃) 사이가 적절하다. (Tg-20℃) 미만의 온도에서는 저온 연신중에 파단 가능성이 크고, 균일한 크랙 형성이 어렵다. (Tg+70℃) 초과 온도에서는 형성된 크랙이 다시 고분자의 열운동에 의하여 회복되는 현상이 발생한다.

[0020] 저온 연신공정에서 바람직한 연신율은 10~100%이다. 연신율이 10% 이하이면, 무정형 영역에 크랙이 충분히 형성

되지 않아 고온 연신 후 통기도가 저해된다. 100% 이상이면, 저온 연신공정 중에 파단을 초래하여 생산 효율이 떨어진다. 한편, 열성형된 시트는 결정화도가 높기 때문에 경질의 상태이다. 따라서 저온에서는 신율이 낮기 때문에 열을 가하지 않으면, 높은 비율로 연신하기 어렵다. 이를 위하여, 높은 비율로 연신하기 위해서는, 이어서 설명한 고온 연신이 요구된다.

- [0021] 다음에, 상기 저온 연신한 연신 필름에 대하여, 고온 연신을 수행하여 분리막을 형성한다(S18). 고온 연신공정의 온도는 용융온도(Tm)를 기준으로 (Tm-40℃)에서 (Tm-10℃) 사이가 적절하다. (Tm-40℃) 미만의 온도에서는 저온 연신된 필름의 크랙 부위에서 기공이 확장되는 과정에서 파단될 가능성이 높다. 저온 연신을 거쳐 형성된 크랙은 고분자 내의 일부 결함과 유사한 것으로, 충분한 열을 가하지 않은 상태에서 힘을 가하게 되면 크랙을 중심으로 파단이 발생하게 된다. (Tm-10℃) 초과의 온도에서는 고분자의 유동성이 크기 때문에 기공이 닫히게 된다. 고온연신 방식은 다양하게 알려져 있으나, 종방향 연신으로 100~300% 로 연신하는 것이 바람직하다. 경우에 따라, 횡방향 연신도 실시할 수 있다.
- [0022] 고온 연신공정을 거치면서, 본 발명의 실시예에 의한 분리막은 열성형을 거친 연신 시트에 비해 100~500% 정도로 신장된다. 고온 연신공정을 거친 분리막은 열고정을 통하여 분리막에 가해진 열을 완화시키고, 미세조직을 안정시킨다(S20). 열고정을 거친 분리막은 권취물에 의해 권취된다(S22).
- [0023] 이하, 본 발명의 분리막의 물성을 상세하게 설명하기 위해, 다음과 같은 실시예를 제시한다. 하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 특별히 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 및 비교예에 나타내는 필름의 물성은 이하의 방법에 의해 측정된 값을 나타낸다.
- [0024] 1) 결정화도
- [0025] - 측정기명 : X선 회절분석기, PANalytical사의 모델 Empyrean.
- [0026] - 측정방법 : 2θ 5~50, 측정된 Peak의 결정/비결정 영역의 면적을 통해 결정화도 측정하고, 결정화도는 하식을 만족함.
- [0027] * 결정화도= Aa*100/(Aa+Ac), 여기서, Aa는 비정질(amorphous) 피크로 인식되는 부분의 넓이이고, Ac는 결정성(crystalline) peak 의 넓이.
- [0028] 2) 통기도
- [0029] - 측정기명 : 일본 Toyoseiki사의 Gurley Type Densometer 모델 G-B2C.
- [0030] - 측정방법 : JIS P8117에 준거하여, 온도 23±2℃, 습도 50±5%RH에서 100ml가 통과하는 시간인 초(sec)/100ml 측정.
- [0031] <실시예>
- [0032] 폴리프로필렌(Homo PP) 80중량% 및 기타 첨가제를 10중량%의 혼합물 수지로 이루어진 미연신 시트를 형성하였다(도 2). 이때, 미연신 시트의 결정화도는 27.4%이었다. 그후, 미연신 시트를 50%만큼 예비 연신하여 연신 시트를 제조하였으며, 이때 결정화도는 도 3에 나타내었다. 이어서, 165℃, 3분으로 열성형을 한 후, 결정화도를 측정하였다(도 4). 열성형을 거친 연신 시트를 저온 및 고온 연신공정으로 200% 연신한 다음, 155℃, 1분의 조건에서 열고정을 실시하였다. 열고정이 완료된 분리막의 통기도를 측정하였다.
- [0033] <비교예>
- [0034] 폴리프로필렌(Homo PP) 80중량% 및 기타 첨가제를 10중량%의 혼합물 수지로 이루어진 미연신 시트를 형성하였다(도 2). 이때, 미연신 시트의 결정화도는 27.4%이었다. 그후, 165℃, 3분으로 열성형을 한 후, 결정화도를 측정하였다(도 4). 열성형을 거친 연신 시트를 저온 및 고온 연신공정으로 200% 연신한 다음, 155℃, 1분의 조건에서 열고정을 실시하였다. 열고정이 완료된 분리막의 통기도를 측정하였다.
- [0035] 도 4는 종래 및 본 발명의 실시예에 의한 시트의 결정화도를 설명하기 위한 XRD 그래프들이다. 이 때, 열성형 이전의 종래 및 본 발명의 결정화도는 도 2 및 도 3을 참조하기로 한다.
- [0036] 도 4에 의하면, 종래의 시트는 비교예와 같이 예비 연신이 없이 열성형을 거친 미연신 시트 상태이고, 본 발명의 시트는 실시예와 같이 예비 연신을 하고 열성형을 거친 연신 시트이다. 종래의 미연신 시트의 결정화도는 27.4%이었으나(도 2), 본 발명의 연신 시트의 결정화도는 48%로(도 3), 예비 연신의 결과로 열성형 전 결정화도가 20.6% 증가하였다. 또한 열성형이 완료된 후, 종래의 미연신 시트의 결정화도는 58%이었으나(도 4), 본 발명

의 연신시트의 결정화도는 73.6%로 증가하였다(도 4). 즉 열성형이 완료된 후, 예비연신을 하지 않은 종래의 미연신 시트는 결정화도가 초기 결정화도의 대략 2배 정도 증가하였으나(27.4%→58%), 본 발명의 연신 시트는 대략 3배 정도 높아졌다(27.4%→48%→73.6%).

[0037] 이에 따라, 미연신 시트를 예비 연신을 하면, 결정화도가 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 결정화도는 고분자 내에서의 분자의 서로에 대한 규칙적인 또는 구조화된 배향을 말한다. 이는 무정형 물질을 제공하는 고분자 수지 내에서의 분자의 무작위의 불규칙적 배향과 구분된다. 결정화도가 높아지면, 본 발명의 실시예에서와 같이 기공 균일도 및 기공률을 높이고 통기도를 향상시킬 수 있다.

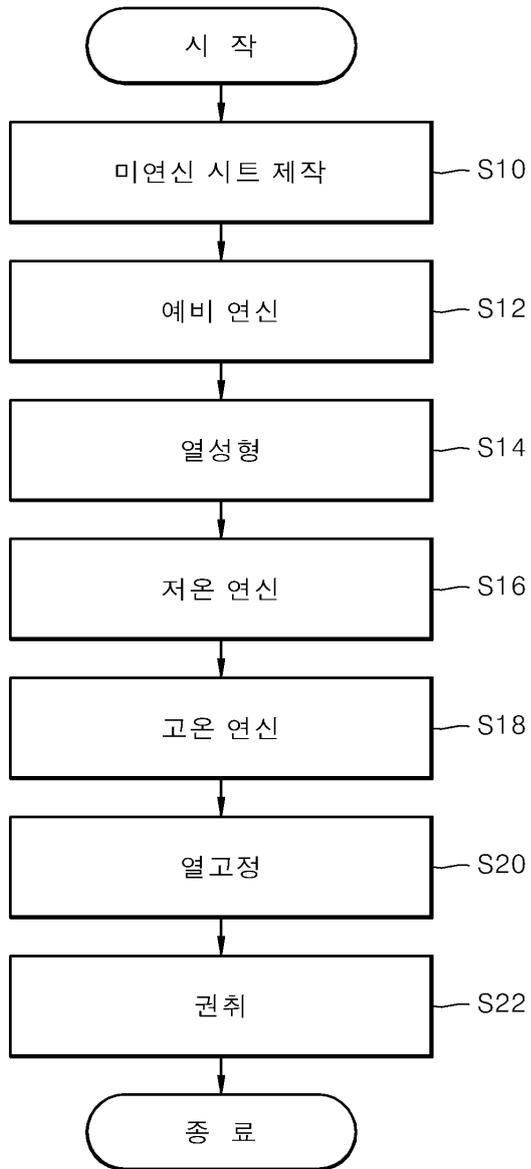
[0038] 도 5는 종래 및 본 발명의 실시예에 의한 분리막의 통기도를 설명하기 위하여, 20,000배로 확대한 사진들이다.

[0039] 도 5에 의하면, 종래의 분리막의 통기도는 519초이었으나, 본 발명의 실시예에 의한 분리막은 314초이었다. 통기도는 JIS P8117에 준거하여, 온도 23℃, 습도 50% RH에서 100ml가 통과하는 시간인 초(sec)/100ml를 측정하는 것이다. 통기도는 기체의 흐름이므로, 기공밀도와 직접적으로 관련된다. 기공의 밀도가 클수록, 일정한 시간 내에서 분리막을 통해 흐르는 기체의 부피를 허용하는 능력이 커진다. 통기도가 증가된 이유는 기공밀도가 높다는 것을 의미하며, 본 발명의 분리막은 기공밀도가 높으면서 기공의 균일성도 향상되었다. 이는 도면에서 확인할 수 있었다. 본 발명의 실시예에 의한 분리막은 종래의 분리막에 비하여, 기공밀도가 크고, 기공의 균일성이 높으며, 이에 따라 통기도가 개선되었다. 통기도가 개선되면, 본 발명의 실시예와 같이 분리막의 전해질 투과도를 높일 수 있다.

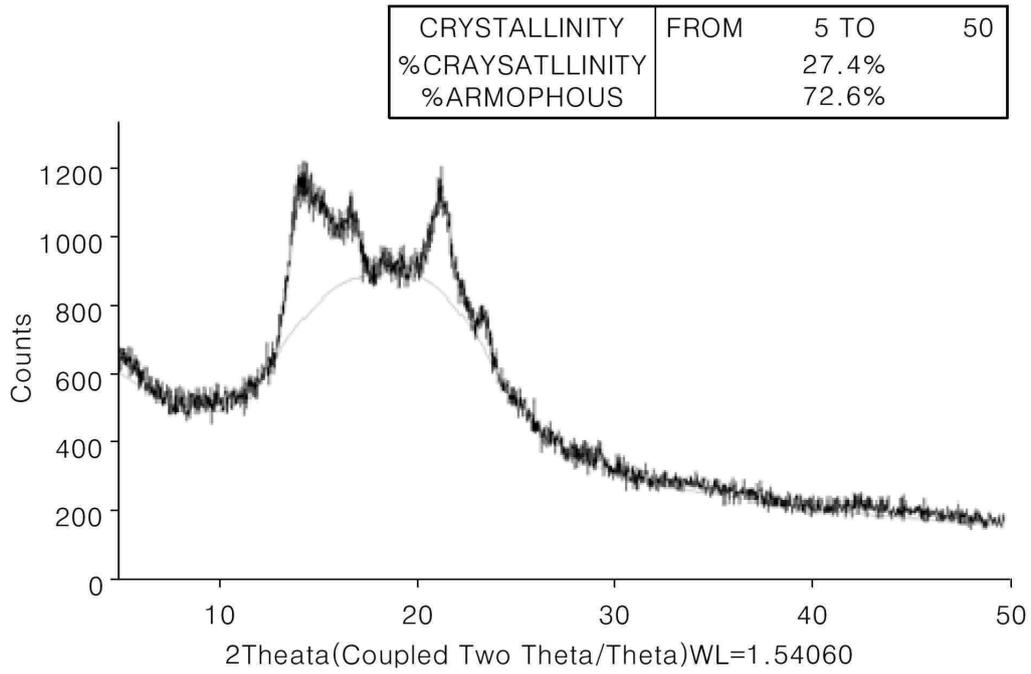
[0040] 이상, 본 발명은 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

도면

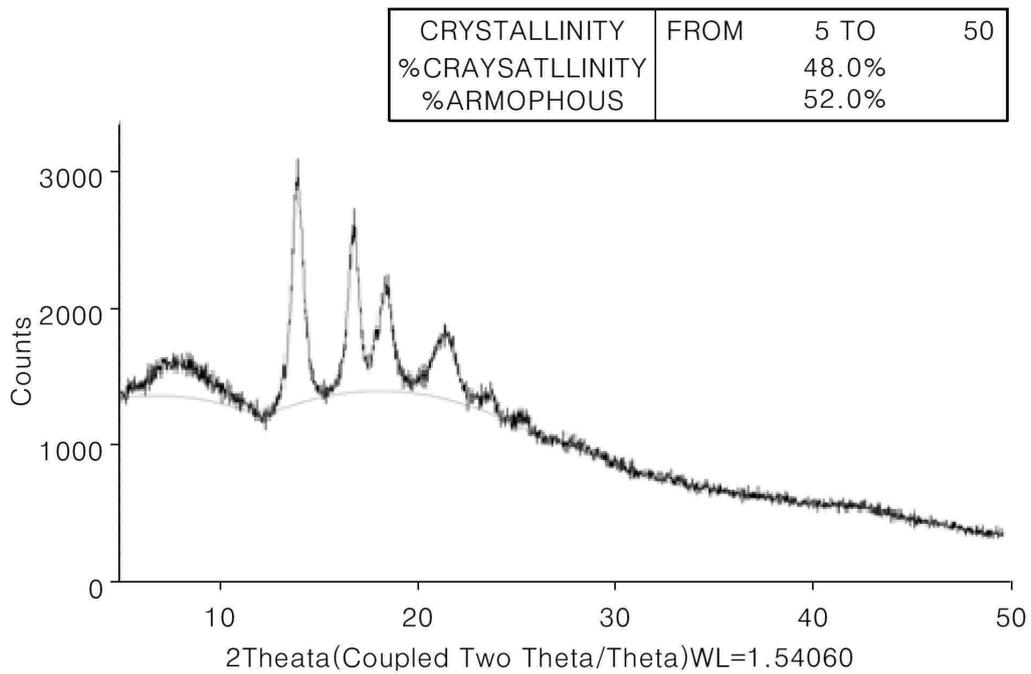
도면1



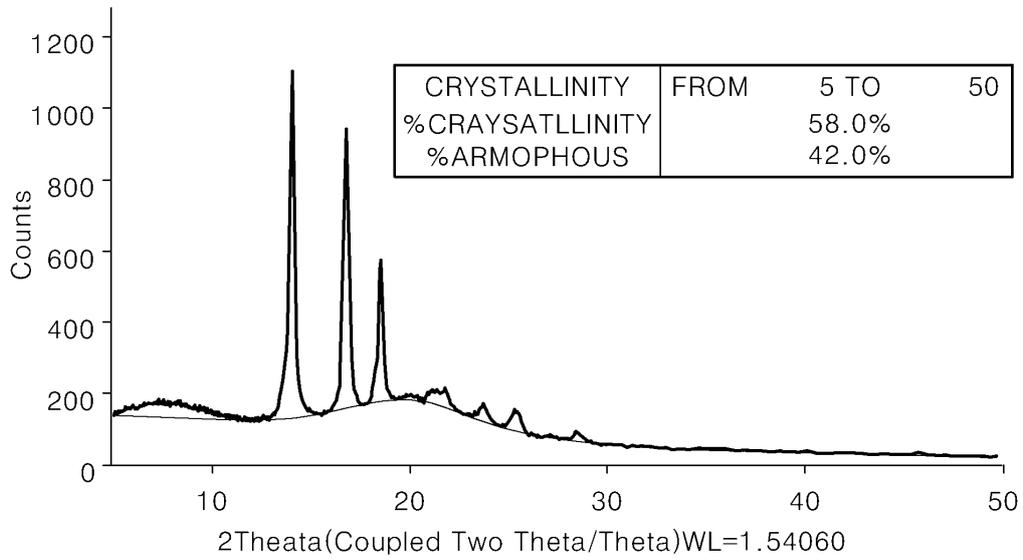
도면2



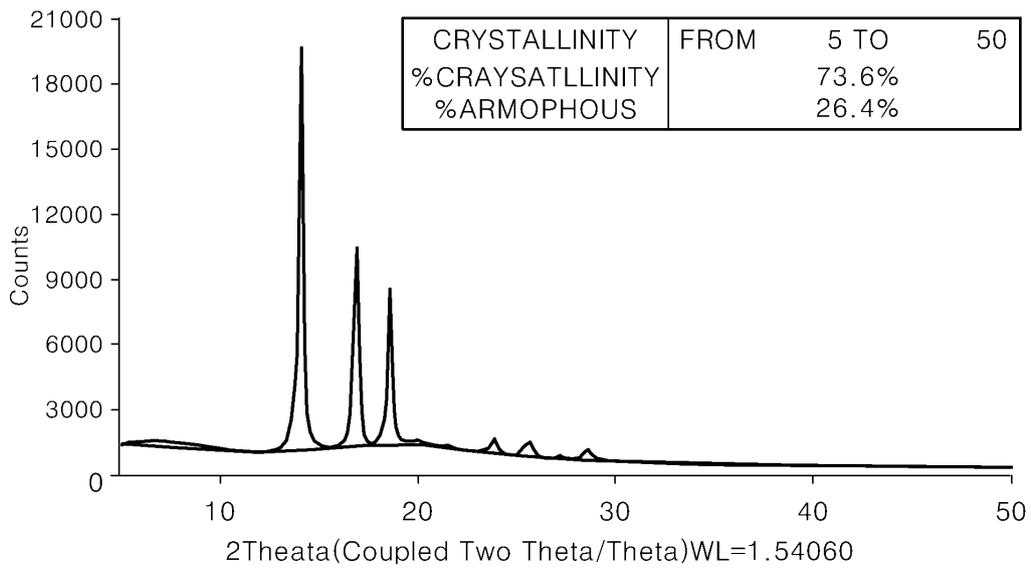
도면3



도면4

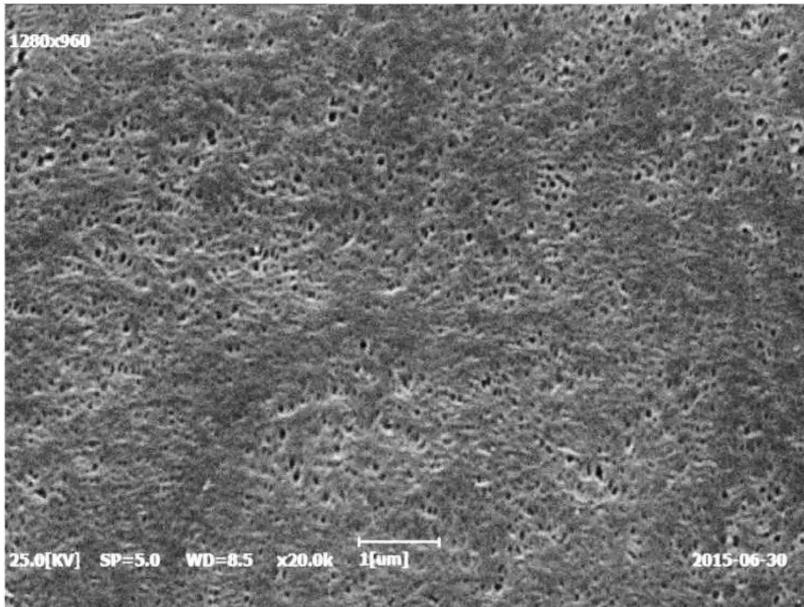


<종래>

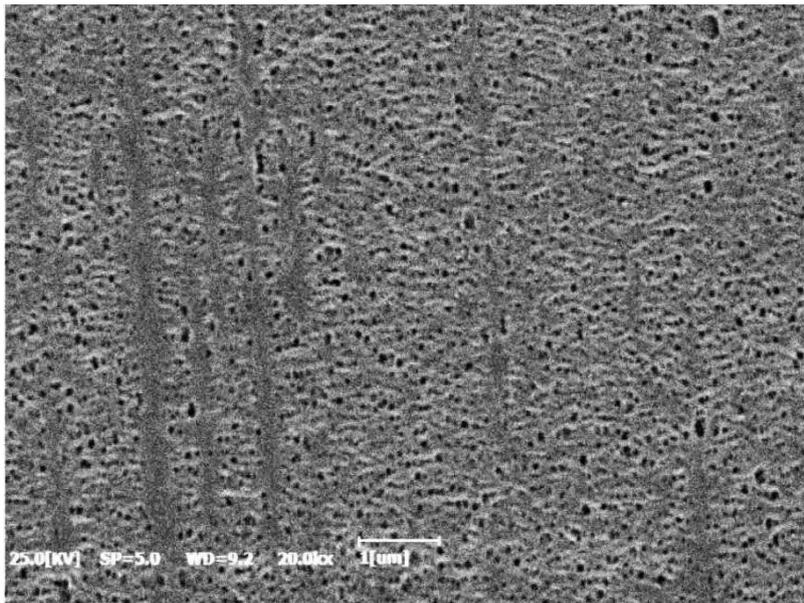


<본발명>

도면5



<종래>



<본 발명>

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

상기 고연 연신을 거친

【변경후】

상기 고온 연신을 거친