

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 4월 2일 (02.04.2020)



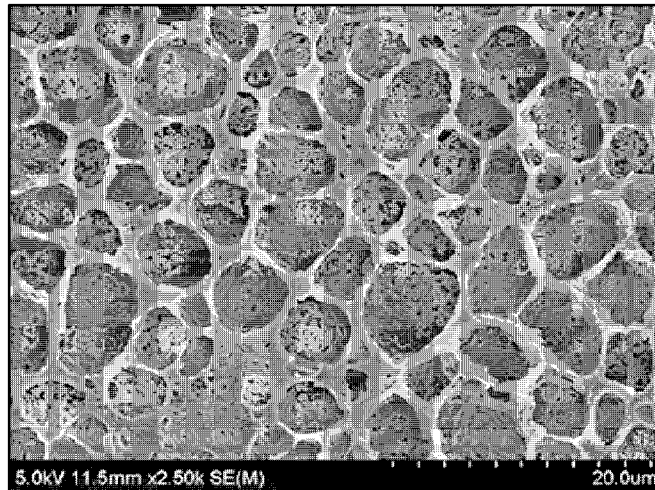
(10) 국제공개번호
WO 2020/067845 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 2/16* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01) **Sung**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/012770 (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (**PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM**); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).
- (22) 국제출원일: 2019년 9월 30일 (30.09.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0116543 2018년 9월 28일 (28.09.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정소미 (**JEONG, So-Mi**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 성동욱 (**SUNG, Dong-Wook**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 장대성 (**JANG, Dae-**

(54) **Title:** SEPARATOR, HAVING IMPROVED ELECTRODE ADHESION AND RESISTANCE PROPERTY, FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME SEPARATOR

(54) **발명의 명칭:** 개선된 전극접착력 및 저항 특성을 갖는 리튬이차전지용 분리막 및 상기 분리막을 포함하는 리튬이차전지

[도1a]



(57) **Abstract:** The present invention relates to a separator for a lithium secondary battery and a lithium secondary battery comprising same. The separator for the lithium secondary battery comprises: a porous substrate; and a porous coating layer disposed on at least one surface of the porous substrate and comprising an inorganic particle and a binder polymer, wherein: the binder polymer is a terpolymer comprising a vinylidene fluoride (VDF) derived repeating unit, a hexafluoropropylene (HFP) derived repeating unit, and a chlorotrifluoroethylene (CTFE) derived repeating unit; the terpolymer comprises 65 to 90 wt% of the VDF derived repeating unit, 1 to 28 wt% of the HFP derived repeating unit, and 5 to 28 wt% of the CTFE derived repeating unit; and the separator for the lithium secondary battery has an electrode adhesion range of 30 gf/25mm to 150 gf/25mm and a heat shrinkage of 1 to 18% in the machine direction (MD) and 1 to 17% in the transverse direction (TD). The separator for the lithium secondary battery has uniform micropores formed on a

[다음 쪽 계속]



WO 2020/067845 A1

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역 내 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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수 하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

surface thereof to increase an adhesive surface area to an electrode, thereby having an effect of improving the electrode adhesion.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬이차전지용 분리막으로서, 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면 상에 위치하고, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 구비하고, 상기 바인더 고분자가 비닐리덴플루오라이드(VDF) 유래 반복단위, 헥사플루오로프로필렌(HFP) 유래 반복단위, 및 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 유래 반복단위를 포함하는 터폴리머(삼원 공중합체, terpolymer)이며, 상기 터폴리머가 VDF 유래 반복단위 65 내지 90중량%, HFP 유래 반복단위 1 내지 28 중량% 및 CTFE 유래 반복 단위 5 내지 28 중량%를 포함하고, 상기 리튬이차전지용 분리막이 30 gf/25mm 내지 150 gf/25mm 범위의 전극접착력 및 1 내지 18%의 MD(기계방향) 열수축률과 1 내지 17%의 TD(기계횡방향) 열수축률을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 상기 리튬이차전지용 분리막은 분리막 표면에 미세하고 균일한 기공이 형성되어 전극에 대한 접착표면적이 증가하고, 그 결과 전극접착력이 개선되는 효과를 갖는다.

명세서

발명의 명칭: 개선된 전극접착력 및 저항 특성을 갖는 리튬이차전지용 분리막 및 상기 분리막을 포함하는 리튬이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 개선된 전극접착력 및 저항 특성을 갖는 리튬이차전지용 분리막 및 상기 분리막을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2018년 9월 28일자로 출원된 한국 특허출원 번호 제10-2018-0116543호에 대한 우선권주장출원으로서, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 인용에 의해 본 출원에 원용된다.

[3]

배경기술

- [4] 리튬이차전지는 양극/음극/분리막/전해액을 기본으로 구성되어 화학에너지와 전기에너지가 가역적으로 변환되면서 충방전이 가능한 에너지 밀도가 높은 에너지 저장체로, 휴대폰, 노트북 등의 소형 전자 장비에 폭넓게 사용된다. 최근에는 환경문제, 고유가, 에너지 효율 및 저장을 위한 대응으로 복합 전기 자동차(전기 자동차(hybrid electric vehicles, HEV), 플러그 전기 자동차(Plug-in EV), 전기자전거(e-bike) 및 에너지 저장 시스템(Energy storage system, ESS)으로의 응용이 급속히 확대되고 있다.
- [5] 이러한 리튬이차전지의 제조 및 사용에 있어서 이의 안전성 확보는 중요한 해결과제이다. 특히 리튬이차전지에서 통상적으로 사용되는 분리막(separator)은 그의 재료적 특성 및 제조 공정상의 특성으로 인하여 고온 등의 상황에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로써 내부 단락 등의 안정성 문제를 갖고 있다. 최근 리튬이차전지의 안전성을 확보하기 위해 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 다공성 기체에 코팅하여 다공성 무기코팅층을 형성한 유기-무기 복합 다공성 분리막이 제안되었다. 그러나 전극과 분리막을 적층하여 전극 조립체를 형성한 경우 층간 접착력이 충분하지 않아 전극과 분리막이 서로 분리될 위험이 크고 이 경우 분리 과정에서 탈리되는 무기물 입자가 소자 내에서 국부적 결함으로 작용할 수 있는 문제점이 존재한다.
- [6] 이러한 문제점을 해소하기 위해 분리막 코팅층에 접착력을 부여하기 위해 PVDF계 코폴리머, 예컨대, PVDF-HFP, PVDF-CTFE를 가습 상분리하는 방법을 통해 분리막 표면쪽으로 바인더 고분자 마이그레이션을 유도하여 접착층을 형성하는 방법이 사용되고 있다.
- [7] 상기 PVDF계 코폴리머는 코모노머 종류와 함량에 따라 용매에 대한 용해도, 전해액에 대한 함침성 및 전극에 대한 접착력이 달라진다. 예컨대, HFP, CTFE 코모노머를 사용하는 경우, 이들 코모노머는 비결정질(amorphous) 부위를 제공하여 용매에 대한 용해도, 전해액에 대한 함침성 및 전극에 대한 접착력을

제공한다. 코모노머 함량이 높을수록 비결정질 영역이 증가하여 용매에 대한 용해도, 전해액에 대한 함침성이 증가하는 반면 비용매에 대한 상전이 특성이 열위하여 가습에 의한 기공구조를 형성하기 어렵다. 또한 코모노머의 종류에 따라서도 바인더 고분자의 접착력 및 상전이 특성이 달라진다. 예컨대, PVDF-CTFE의 경우 동일 코팅 조건에서 PVDF-HFP 대비 표면적이 넓은 미세한 기공 구조를 형성하고 접착력이 높지만, 비용매에 민감하여 기공 형상 제어가 어렵고 용매에 대한 용해도가 낮아 공정 관리가 어려운 문제가 있다. 따라서, 2종 바인더 고분자의 장점이 발휘되도록 2종의 PVDF계 코폴리머를 혼합하여 사용하기도 한다. 그러나, 2종의 바인더 고분자를 혼합할 경우, 공정 복잡성이 증가되고 2종의 바인더 고분자의 상분리 속도가 상이하하여 기공 구조 및 바인더 고분자의 분포가 불균일하게 되는 문제가 발생하여, 목적하는 바인더 고분자 효과를 얻을 수 없는 문제가 발생한다.

[8]

발명의 상세한 설명 기술적 과제

[9] 본 발명은 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 구비한 리튬이차전지용 분리막에 있어서, 전극에 대한 접착력 및 저항 특성이 향상된 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[10] 또한, 본 발명은 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 구비한 리튬이차전지용 분리막에 있어서, 전극에 대한 접착력이 향상되고 감소된 계면저항 특성을 나타내는 리튬이차전지용 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[11] 또한, 본 발명은 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 구비한 리튬이차전지용 분리막에 있어서, 전극에 대한 접착력이 향상되고 감소된 계면저항 특성 및 개선된 통기도를 나타내고, 다공성 코팅층에 존재하는 인터스티셜 볼륨에 의해 우수한 열 안전성을 나타내는 리튬이차전지용 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[12] 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 한편, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에서 기재되는 수단 또는 방법, 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 본 발명의 제1 구현예에 따르면, 리튬이차전지용 분리막으로서, 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면 상에 위치하고, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 구비하고, 상기 바인더 고분자가 비닐리덴플루오라이드(VDF) 유래 반복단위, 헥사플루오로프로필렌(HFP) 유래 반복단위, 및 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 유래 반복단위를 포함하는

터폴리머(삼원 공중합체, terpolymer)이며, 상기 터폴리머가 VDF 유래 반복단위 65 내지 90중량%, HFP 유래 반복단위 1 내지 28 중량% 및 CTFE 유래 반복 단위 5 내지 28 중량%를 포함하고, 상기 리튬이차전지용 분리막이 30 gf/25mm 내지 150 gf/25mm 범위의 전극접착력 및 1 내지 18%의 MD(기계방향) 열수축률과 1 내지 17%의 TD(기계횡방향) 열수축률을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막이 제공된다.

- [15] 본 발명의 제2 구현예에 따르면, 상기 제1 구현예에서 상기 터폴리머가 비닐리덴플루오라이드(VDF) 유래 반복단위 65 내지 90 중량%, 헥사플루오로프로필렌(HFP) 유래 반복단위 1 내지 20 중량%, 및 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 유래 반복단위 7 내지 28 중량%를 포함하는 리튬이차전지용 분리막이 제공된다.
- [16] 본 발명의 제3 구현예에 따르면, 상기 제1 구현예 또는 제2 구현예에서, 상기 터폴리머가 비닐리덴플루오라이드(VDF) 유래 반복단위 70 내지 85 중량%, 헥사플루오로프로필렌(HFP) 유래 반복단위 1 내지 5 중량%, 및 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 유래 반복단위 7 내지 28 중량%를 포함하는 리튬이차전지용 분리막이 제공된다.
- [17] 본 발명의 제4 구현예에 따르면, 상기 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 하나의 구현예에서, 상기 터폴리머의 중량평균 분자량이 20만 내지 100만인 리튬이차전지용 분리막이 제공된다.
- [18] 본 발명의 제5 구현예에 따르면, 상기 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 하나의 구현예에서, 상기 상기 다공성 코팅층은 인접한 무기물 입자들이 실질적으로 접촉하여 한정되는 공간인 무기물 입자간 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막이 제공된다.
- [19] 본 발명의 제6 구현예에 따르면, 상기 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 하나의 구현예에서, F(불소) 중량비와 Cl(염소) 중량비를, 각 중량비의 합이 100이 되도록 표시하였을 때, 상기 다공성 코팅층의 표면 영역에서 Cl(염소)의 중량비(a)와, 상기 다공성 코팅층의 바닥 영역에서 Cl(염소)의 중량비(b)가 하기 조건을 만족하고, 이때, 상기 표면 영역은 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 표면에서 바닥면으로 내려온 영역으로, 바닥 영역은 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 다공성 코팅층의 바닥면에서 표면 방향으로 올라온 영역으로 각각 정의되는 리튬이차전지용 분리막이 제공된다:

[20] $0 \leq |(a-b)/a \times 100| \leq 100$

[21]

- [22] 본 발명의 제7 구현예에 따르면, 상기 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 하나의 구현예에서, F(불소) 중량비와 Cl(염소) 중량비를, 각 중량비의 합이 100이 되도록 표시하였을 때, 상기 다공성 코팅층의 표면 영역에서 Cl(염소)의 중량비(a)와, 상기 다공성 코팅층의 바닥 영역에서 Cl(염소)의 중량비(b)가 하기

조건을 만족하고, 이때, 상기 표면 영역은 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 표면에서 바닥면으로 내려온 영역으로, 바닥 영역은 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 다공성 코팅층의 바닥면에서 표면 방향으로 올라온 영역으로 각각 정의되는 리튬이차전지용 분리막이 제공된다:

[23] $0 \leq |(a-b)/a \times 100| \leq 50$

[24]

[25] 본 발명의 제8 구현예에 따르면, 상기 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 하나의 구현예에서, 상기 다공성 코팅층이 추가 바인더 고분자, 분산제, 또는 이들 중 2이상의 혼합물을 더 포함하는 리튬이차전지용 분리막이 제공된다.

[26] 본 발명의 제9 구현예에 따르면, 상기 제1 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 하나의 구현예에서, 상기 추가 바인더 고분자는 비닐리덴플루오라이드 유래 2원 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌-코-비닐 아세테이트(polyethyleneco-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카복실 메틸 셀룰로스(carboxyl methyl cellulose), 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 각각 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합한 물질인 리튬이차전지용 분리막이 제공된다.

[27] 본 발명의 제10 구현예에 따르면, 제1 구현예에 있어서, 상기 리튬이차전지용 분리막은 다공성 기재 통기도의 1.3 내지 7.0 배의 통기도를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막이 제공된다.

[28] 본 발명의 제11 구현예에 따르면, 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 리튬이차전지에 있어서, 상기 분리막이 상기 제1 구현예 내지 제10 구현예 중 어느 하나의 구현예에 따른 리튬이차전지용 분리막인 리튬이차전지가 제공된다.

[29]

발명의 효과

[30] 본 발명에 따른 리튬이차전지용 분리막은 분리막 표면에 미세하고 균일한 기공이 형성되어 전극에 대한 접촉표면적이 증가하고, 그 결과 전극접착력이

개선되는 효과를 갖는다.

- [31] 또한, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 분리막은 분리막 표면에 형성된 미세하고 균일한 기공에 의해 이온 전도 패스가 형성되므로 낮은 계면 저항을 가질 수 있으며, 또한 개선된 통기도를 가질 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 리튬이차전지용 분리막을 사용한 리튬이차전지는 출력 및 수명특성 측면에서 개선될 수 있다.

[32]

도면의 간단한 설명

- [33] 첨부된 도면은 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리를 설명하는 것으로, 발명의 범위가 이에 국한되는 것은 아니다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척 또는 비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.
- [34] 도 1a 내지 도 1d 각각은 실시예 1 분리막의 표면 및 단면과 실시참고예 1 분리막의 표면 및 단면을 SEM으로 나타낸 이미지이다.
- [35] 도 2a 내지 도 2d 각각은 비교예 1 분리막의 표면 및 단면과 비교참고예 1 분리막의 표면 및 단면을 SEM으로 나타낸 이미지이다.
- [36] 도 3a 내지 도 3c 각각은 비교예 2 분리막의 표면 및 비교참고예 2 분리막의 표면 및 단면을 SEM으로 나타낸 이미지이다.
- [37] 도 4a 내지 도 4c 각각은 비교예 3 분리막의 표면 및 비교참고예 3 분리막의 표면 및 단면을 SEM으로 나타낸 이미지이다.
- [38] 도 5a 내지 도 5c 각각은 비교예 4 분리막의 표면 및 비교참고예 4 분리막의 표면 및 단면을 SEM으로 나타낸 이미지이다.
- [39] 도 6a 내지 도 6c 각각은 비교예 5 분리막의 표면 및 비교참고예 5 분리막의 표면 및 단면을 SEM으로 나타낸 이미지이다.
- [40] 도 7은 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 9의 평가결과를 나타낸 표이다.
- [41]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [42] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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 실시예와 도면에 도시된 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.
- [43] 본 발명에 따르면, 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면 상에 위치하고, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층;을

구비하고, 상기 바인더 고분자가 비닐리덴플루오라이드(VDF) 유래 반복단위, 헥사플루오로프로필렌(HFP) 유래 반복단위, 및 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 유래 반복단위를 포함하는 터폴리머(삼원 공중합체, terpolymer)인 분리막이 제공된다.

[44]

[45] 이하 본 발명을 구성 요소별로 상세하게 설명한다.

[46] 1. 다공성 기재

[47] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 다공성 기재는 음극 및 양극을 전기적으로 절연시켜 단락을 방지하면서 리튬 이온의 이동 경로를 제공할 수 있는 것으로서 통상적으로 리튬이차전지용 분리막 소재로 사용 가능한 것이라면 특별한 제한없이 사용이 가능하다. 이러한 다공성 기재로는, 예를 들어, 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴레페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌과 같은 고분자 수지 중 적어도 어느 하나로 형성된 다공성 기재 등이 있으나 특별히 여기에 한정되는 것이 아니다.

[48] 또한, 상기 다공성 기재로는 고분자 수지를 용융하여 성막한 시트 형태의 필름을 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자 수지를 용융하여 성막한 시트 형태의 필름인 다공성 고분자 기재이다.

[49] 구체적으로 상기 다공성 고분자 기재는 하기 중 어느 하나인 것이다.

[50] a) 고분자 수지를 용융/압출하여 성막한 다공성 필름,

[51] b) 상기 a)의 다공성 필름이 2층 이상 적층된 다층막,

[52] c) 상기 a)와 b)를 모두 포함하는 다층 구조의 다공성 복합막.

[53]

[54] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 기재의 두께는 5 내지 50 μm 의 범위내에서 적절하게 선택될 수 있다. 다공성 기재의 범위가 특별히 전술한 범위로 한정되는 것은 아니지만, 두께가 전술한 하한보다 지나치게 얇은 경우에는 기계적 물성이 저하되어 전지 사용 중 분리막이 쉽게 손상될 수 있다. 한편, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01 내지 50 μm 및 10 내지 95%일 수 있다.

[55]

[56] 2. 다공성 코팅층

[57] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 상기 고분자 기재의 일측 표면 또는 양측 표면에 층상으로 형성되는 것이다. 상기 다공성 코팅층은 복수의 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 포함하며, 상기 무기물 입자들이 바인더 고분자를 매개로 하여 집적되어 층상으로 형성된 것이다. 즉, 다공성 코팅층 내에서 무기물 입자들은 상기 바인더 고분자로 표면이 전부 또는 일부 피복되어 있어 이를 매개로 하여 무기물 입자들이 서로

접착 및/또는 면접착 되어 있다. 또한 상기 다공성 코팅층은 상기 바인더 고분자를 매개로 하여 상기 다공성 기재와 접착되어 있다. 본 발명의 분리막은 다공성 기재의 표면이 이와 같이 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층으로 코팅됨으로써 내열성 및 기계적 물성이 더욱 향상된다.

[58] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서 상기 다공성 코팅층의 바인더는 무기물 입자들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착(즉, 바인더가 무기물 입자 사이를 연결 및 고정)시킬 수 있으며, 또한 상기 바인더에 의해 무기물 입자와 다공성 고분자 기재가 결합된 상태를 유지할 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 무기물 입자들은 실질적으로 서로 접촉한 상태에서 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)을 형성할 수 있고, 이때 인터스티셜 볼륨은 무기물 입자들에 의한 충전 구조(closed packed or densely packed)에서 실질적으로 접촉하는 무기물 입자들에 의해 한정되는 공간을 의미한다. 상기 무기물 입자 사이의 인터스티셜 볼륨은 빈 공간이 되어 다공성 코팅층의 기공을 형성할 수 있다.

[59] 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자간 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)에 의해 미세 다공성 구조를 가질 뿐만 아니라 다공성 코팅층의 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 겸하게 된다. 또한, 상기 무기물 입자는 일반적으로 200 °C 이상의 고온이 되어도 물리적 특성이 변하지 않는 특성을 갖기 때문에, 형성된 다공성 코팅층은 분리막이 우수한 내열성, 예컨대, 열 수축율을 갖게 한다. 본 발명에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 1 μ m 내지 50 μ m, 또는 2 μ m 내지 30 μ m인 또는 2 μ m 내지 20 μ m 범위의 두께를 가질 수 있다.

[60] 상기 다공성 코팅층에서, 상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 함량비는 최종 제조되는 본 발명의 다공성 코팅층의 두께, 기공 크기 및 기공도를 고려하여 결정하되, 중량비를 기준으로 무기물 입자가 50 내지 99.9 중량% 또는 60 내지 99.5 중량%, 바인더 고분자가 0.1 내지 50 중량% 또는 0.5 내지 40 중량%인 것이다. 상기 무기물 입자의 함량이 50 중량% 미만일 경우 바인더 고분자의 함량이 지나치게 많게 되어 무기물 입자들 사이에 형성되는 빈 공간의 감소로 인한 기공 크기 및 기공도가 감소되어 최종 전지 성능 저하가 야기될 수 있다. 반면, 상기 무기물 입자의 함량이 99.9 중량%를 초과할 경우 바인더 고분자의 함량이 너무 적기 때문에 무기물 입자 사이의 접촉력 약화로 인해 최종 다공성 코팅층의 기계적 물성이 저하된다.

[61] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 다공성 코팅층의 무기물 입자 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 가능한 한 0.001 내지 10 μ m 범위 또는 0.01 내지 10 μ m 범위 또는 0.05 내지 5 μ m 범위 또는 0.1 내지 2 μ m 범위일 수 있다. 상기 무기물 입자 크기가 이러한 범위를 만족하는 경우, 분산성이 유지되어 분리막의 물성을 조절하기가 용이하고, 다공성 코팅층의 두께가 증가하는 현상을 피할 수 있어 기계적 물성이 개선될 수 있으며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충·방전시 내부 단락이 일어날

확률이 적다.

- [62] 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 상기 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li^+ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자를 사용하는 경우 전기화학소자 내의 이온 전도도를 높여 성능 향상을 도모할 수 있다. 또한, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [63] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 또는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합체를 포함할 수 있다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, 여기서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 임), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , γ - AlOOH , SiC , TiO_2 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 전술한 고유전율 무기물 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자들을 혼용할 경우 이들의 상승 효과는 배가될 수 있다.
- [64] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O}$ - $9\text{Al}_2\text{O}_3$ - 38TiO_2 - $39\text{P}_2\text{O}_5$ 등과 같은 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열 glass ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), Li_3N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 등과 같은 SiS_2 계열 glass($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), LiLi_2S - P_2S_5 등과 같은 P_2S_5 계열 glass($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [65] 상기 다공성 코팅층에 포함되는 바인더 고분자는 비닐리덴플로라이드(VDF) 유래 반복단위, 헥사플루오르프로필렌(HFP) 유래 반복단위 및 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 유래 반복단위를 포함하며, 바람직하게는 실질적으로 VDF 유래 반복단위, HFP 유래 반복단위 및 CTFE 유래 반복단위로 이루어지며, 더욱 바람직하게는 VDF 유래 반복단위, HFP 유래 반복단위 및 CTFE 유래 반복단위로 이루어진다. 상기 "실질적으로" 용어는 제조 공정상 불가피하게 미량 혹은 혼량의 불순물 혹은 다른 성분이 포함되지만, 이들 불순물 혹은 다른 성분이 본 발명에서 이루고자 하는 목적에 유의미한 효과를 주지 않는 양으로 포함됨을 의미하기 위해 사용된다.
- [66] 본 발명의 다공성 코팅층에 사용되는 VDF-HFP-CTFE 터폴리머는 VDF 유래

반복단위와 HFP 유래 반복단위와 CTFE 유래 반복단위로 이루어지며, 이들 유래 반복단위들의 합이 100 중량%라고 할 때 VDF 유래 반복단위 65 내지 90 중량%, HFP 유래 반복단위 1 내지 28 중량% 및 CTFE 유래 반복단위 5 내지 28 중량%로 이루어진다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 VDF-HFP-CTFE 터폴리머는 VDF 유래 반복단위 65 내지 90 중량%, HFP 유래 반복단위 1 내지 20 중량% 및 CTFE 유래 반복단위 7 내지 28 중량%로 이루어질 수 있다. 본 발명의 구체적인 또 다른 실시양태에서, VDF 유래 반복단위 70 내지 90 중량%, HFP 유래 반복단위 1 내지 5 중량% 및 CTFE 유래 반복단위 7 내지 28 중량%로 이루어질 수 있다. 본 발명의 구체적인 또 다른 실시양태에서, VDF 유래 반복단위 70 내지 85 중량%, HFP 유래 반복단위 1 내지 5 중량% 및 CTFE 유래 반복단위 7 내지 28 중량%로 이루어질 수 있다. 본 발명의 구체적인 또 다른 실시양태에서, VDF 유래 반복단위 74 내지 80 중량%, HFP 유래 반복단위 1 내지 15 중량% 및 CTFE 유래 반복단위 10 내지 26 중량%로 이루어질 수 있다. 본 발명의 구체적인 또 다른 실시양태에서, VDF 유래 반복단위 74 내지 80 중량%, HFP 유래 반복단위 1 내지 10 중량% 및 CTFE 유래 반복단위 10 내지 26 중량%로 이루어질 수 있다.

- [67] VDF 유래 반복단위의 함량이 상기 범위보다 적은 경우에는 상분리 특성이 열위하여 표면에 바인더 고분자 층을 형성하지 못하게 되고, VDF 유래 반복단위의 함량이 상기 범위보다 높은 경우에는 결정화도가 높아 전해액에 의해 팽윤(swelling)되지 않는 문제가 있다. 또한, HFP 유래 반복단위의 함량이 상기 범위보다 적은 경우에는 용매에 대한 용해도가 낮아 공정 제어가 어려우며, 상분리 속도가 빨라 코팅층 내 결합력이 낮은 문제가 있다. HFP 유래 반복단위의 함량이 상기 범위보다 많은 경우에는 용매에 대한 용해도가 높아 상분리 특성 구현에 문제가 있다. 또한, CTFE 유래 반복단위의 함량이 상기 범위보다 적은 경우에는 미세한 기공 구조 형성 효과가 미미하며, CTFE 유래 반복단위의 함량이 상기 범위보다 많은 경우에는 셀 제조시 전해액 주입 후 바인더 고분자가 팽윤되어 코팅층이 탈리되는 문제가 있다.
- [68] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 본 발명의 다공성 코팅층에 사용되는 VDF-HFP-CTFE 터폴리머는, 이들 유래 반복단위들의 합이 100 중량%라고 할 때, HFP 유래 반복단위와 CTFE 유래 반복단위의 합이 10 내지 35 중량% 또는 15 내지 30 중량% 범위일 수 있다. HFP 유래 반복단위와 CTFE 유래 반복단위의 합이 상기 범위를 만족하는 경우에, HFP 유래 반복단위와 CTFE 유래 반복단위의 합이 상기 하한치보다 적을 때 용매에 대한 용해도 및 전해액에 대한 친화성이 저하되는 문제점과 HFP 유래 반복단위와 CTFE 유래 반복단위의 합이 상기 하한치보다 많을 때 상분리 특성이 열위하여 표면 바인더 고분자 층이 잘 형성되지 않는 문제점을 회피할 수 있게 된다.
- [69] 상기 VDF-HFP-CTFE 터폴리머는 전술한 유래 반복단위 조성을 만족하면서, 중량평균 분자량 20만 내지 100만 또는 20만 내지 80만 또는 30만 내지 70만 또는

40만 내지 65만을 가질 수 있다. 중량평균 분자량이 상기 범위를 만족하는 경우에는 표면층으로의 바인더 고분자 마이그레이션이 용이하고, 충분한 접착력을 발휘할 수 있다.

[70] 상기 VDF-HFP-CTFE 터폴리머의 함량은 무기물 입자 100 중량부를 기준으로 3 내지 100 중량부 또는 3 내지 70 중량부 또는 5 내지 45 중량부 또는 5 내지 35 중량부일 수 있다. 상기 VDF-HFP-CTFE 터폴리머의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우에는 무기물 입자 사이에 접착력이 증가하여 코팅층의 기계적 물성이 개선 되고, 무기물 입자 사이의 공간이 확보되어 전지의 저항이 증가하지 않고, 코팅층의 내열 특성이 개선될 수 있다.

[71] 본 발명의 일 실시양태에서, 전술한 VDF-HFP-CTFE 터폴리머 이외에 추가 바인더 고분자가 다공성 코팅층에 사용될 수 있다. 추가 바인더 고분자의 비제한적인 예로 폴리(비닐리덴 플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-co-클로로트리플루오로에틸렌), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-co-트리플루오로에틸렌) 등을 포함하는 비닐리덴플루오라이드 유래 2원 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌-코-비닐 아세테이트(polyethyleneco-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카복실 메틸 셀룰로스(carboxyl methyl cellulose), 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide) 또는 이들의 2종 이상을 사용할 수 있다.

[72] 본 발명의 다공성 코팅층에 분산제 또는 분산성 바인더가 더 포함될 수 있다. 상기 분산제는 무기물 입자의 분산성을 개선시키는 기능을 발휘한다. 또한, 상기 분산제는 분산성을 개선시키는 기능과 더불어, 접착력을 갖는 바인더 기능을 가지므로 분산성 바인더로 지칭될 수 있다. 분산제의 비제한적인 예로 아크릴계 공중합체, 시아노에틸 폴리비닐알코올, 바이칼린, 루테올린, 탁시폴린, 미리세틴, 케르세틴, 루틴, 카테킨, 에피갈로카테킨 갈레이트, 뷰테인(butein), 피세아테놀, 탄닌산을 포함하는 페놀계 화합물, 파이로갈릭산, 아밀로즈, 아밀로펙틴, 잔탄검, 지방산계 화합물 또는 이들 2종 이상인 고분자 화합물을 들 수 있다.

[73] 아크릴계 공중합체는 OH기, COOH기, CN기, 아민기, 아미드기 또는 이들 2

이상의 작용기를 포함하는 공중합체일 수 있다.

- [74] 이러한 아크릴계 공중합체의 예로는 에틸 아크릴레이트-아크릴산-N,N-디메틸아크릴아마이드 공중합체, 에틸 아크릴레이트-아크릴산-2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸 아크릴레이트-아크릴산-N,N-디에틸아크릴아마이드 공중합체, 에틸 아크릴레이트-아크릴산-2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트 공중합체 또는 이들 2종 이상이 포함되지만 이에 국한되지 않는다.
- [75] 본 발명에서 다공성 코팅층은 면방향 및 두께 방향으로 HFP 유래 반복 단위와 CTFE 유래 반복 단위가 균일하게 분포하는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 다공성 코팅층은 두께 방향으로 HFP 유래 반복 단위와 CTFE 유래 반복 단위가 균일하게 분포하는 것을 특징으로 한다. 그 결과, 본 발명의 다공성 코팅층은 전극과 접하는 표면 부분과 다공성 기체와 접하는 표면 부분 각각에서 F 원자와 Cl 원자의 조성이 유의미한 차이를 나타내지 않는다. 보다 구체적으로, 본 발명의 다공성 코팅층은 전극과 접하는 표면 부분으로부터 두께 방향으로 1 μm 이내인 영역과 다공성 기체와 접하는 표면 부분으로부터 두께 방향으로 1 μm 이내인 영역에서 F 원자와 Cl 원자의 조성이 유의미한 차이를 나타내지 않는다.
- [76] 본원 명세서에서 'F 원자와 Cl 원자의 조성이 균일하여 유의미한 차이를 나타내지 않는다'라고 함은, F(불소) 중량비와 Cl(염소) 중량비를, 각 중량비의 합이 100이 되도록 표시하였을 때, 상기 다공성 코팅층의 표면 영역에서 Cl(염소)의 중량비(a)와, 상기 다공성 코팅층의 바닥 영역에서 Cl(염소)의 중량비(b)의 조건식인 " $| (a-b)/a \times 100 |$ "의 값으로부터 상기 다공성 코팅층의 표면 영역과 바닥 영역에서 F(불소):Cl(염소)의 중량비가 균일하게 분포하는 지로부터 평가될 수 있다.
- [77] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 조건식은 $0 \leq | (a-b)/a \times 100 | \leq 100$ 일 수 있고, 상세하게는 $0 \leq | (a-b)/a \times 100 | \leq 50$ 일 수 있다.
- [78] 이 때, 상기 표면 영역은 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 표면에서 바닥면으로 내려온 영역으로, 상기 바닥 영역은 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 다공성 코팅층의 바닥면에서 표면 방향으로 올라온 영역으로 각각 정의된다.
- [79] 상기 F(불소) 중량비와 Cl(염소) 중량비는 전자현미경에 부착된 Energy Dispersive Spectrometer(EDS)를 이용하여 다공성 코팅층이 형성된 분리막 단면 시료의 바닥 영역과 표면 영역의 불소와 염소의 검출비율을 확인함으로써 결정되었다.
- [80] 한편, 다공성 코팅층의 기공 크기 및 기공도는 주로 무기물 입자의 크기에 의존하는데, 예컨대 입경이 1 μm 이하인 무기물 입자를 사용하는 경우, 형성되는 기공 역시 1 μm 이하가 된다. 이와 같은 기공 구조는 추후 주액되는 전해액으로 채워지게 되고, 이와 같이 채워진 전해액은 이온 전달 역할을 하게 된다. 따라서 상기 기공의 크기 및 기공도는 다공성 무기 코팅층의 이온 전도도 조절에 중요한

영향 인자이다.

[81] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면, 다공성 코팅층의 기공 크기는 0.001 내지 10 μm 또는 0.001 내지 1 μm 범위일 수 있다.

[82] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면, 본 발명의 다공성 코팅층의 기공도(porosity)는 5 내지 95% 범위 또는 10 내지 95 % 범위 또는 20 내지 90 % 범위 또는 30 내지 80 % 범위일 수 있다. 상기 기공도는 상기 다공성 무기 코팅층의 두께, 가로, 및 세로로 계산한 부피에서, 상기 코팅층의 각 구성성분의 무게와 밀도로 환산한 부피를 차감(subtraction)한 값에 해당한다.

[83] 상기 다공성 무기 코팅층에 상기 범위의 기공 크기 및/또는 기공도가 형성되는 경우에, 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막이 비정상적인 상황에서의 단락을 방지할 수 있으면서 적절한 저항 특성 및 통기도를 동시에 구비할 수 있다.

[84]

[85] 3. 다공성 코팅층의 제조 방법

[86] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 용매에 전술한 무기물 입자와 바인더 고분자를 혼합하여 다공성 코팅층용 슬러리를 준비하고 이를 다공성 기재상에 도포하고 건조시킴으로써 형성된다.

[87] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 용매는 유기 용제인 것으로서, 상기 무기물 입자 및 바인더 고분자를 균일하게 분산할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[88] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 유기 용제는 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 고리형 지방족 탄화수소류; 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 아세톤, 에틸메틸케톤, 디이소프로필케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등의 케톤류; 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소 등 염소계 지방족 탄화수소; 아세트산에틸, 아세트산 부틸, γ -부티로락톤, ϵ -카프로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등의 아실로니트릴류; 테트라하이드로푸란, 에틸렌글리콜디에틸에테르 등의 에테르류; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올류; N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류를 들 수 있으며, 상기 용매는 건조 공정상 이점을 고려하여 아세톤을 포함할 수 있다.

[89] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 용매는 단독으로 사용해도 되고, 이들을 2 종 이상 혼합한 혼합 용매를 사용해도 된다. 이들 중에서도 특히, 비점이 낮고 휘발성이 높은 용매가 단시간에 또한 저온에서 제거할 수 있으므로 바람직하다. 구체적으로는, 아세톤, 톨루엔, 시클로헥사논, 시클로펜탄, 테트라하이드로푸란, 시클로헥산, 자일렌, 혹은 N-메틸피롤리돈, 또는 이들의 혼합 용매인 것이 바람직하다.

[90] 상기 슬러리 중 무기물 입자 및 바인더 고분자의 함유 비율은 다공성 코팅층에 대해 상기 서술한 바와 같은 비율로 하는 것이 바람직하다.

- [91] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 슬러리를 다공성 기체 상에 도포하여 다공성 코팅층을 형성하는 방법은 제한이 없으며, 딥(Dip) 코팅법, 다이(Die) 코팅법, 롤(roll) 코팅법, 콤마(comma) 코팅법, 닥터 블레이드 코팅법, 리버스롤 코팅법, 다이렉트롤 코팅법 등의 방법을 들 수 있다.
- [92] 다공성 코팅층을 형성하기 위한 코팅 과정은 가습 상분리 조건, 즉, 15 °C 내지 70 °C 범위의 온도 또는 20 °C 내지 50 °C 범위의 온도 및 15 % 내지 80 % 범위의 상대습도 또는 30 % 내지 50 % 범위의 상대습도에서 실시하는 것이 바람직하다. 슬러리의 코팅 후, 건조 과정을 거치면서 코팅층(슬러리)에 용해되어 있는 본 발명에 따른 VDF-HFP-CTFE 터폴리머는 당업계에서 공지되어 있는 상분리(vapor-induced phase separation) 현상에 의해 상전이 특성을 갖게되며, 다공성 코팅층에 인터스티셜 볼륨 구조를 형성하게 된다.
- [93] 일반적으로, 비용매(non-solvent)에 의한 PVDF-HFP의 상전이 속도는 HFP 함량이 낮을수록 상분리 속도가 빠르고 상전이에 의한 기공 구조를 잘 형성하지만 상분리에 의해 코팅층 내 잔류 바인더 고분자의 양이 감소하여 코팅층의 결착 특성이 저하되며, HFP 함량이 낮을수록 용매에 대한 용해도와 전해액에 대한 팽윤 특성이 저하되어 HFP 함량을 낮추는데 한계가 있다.
- [94] PVDF-CTFE의 경우 PVDF-HFP 대비 바인더 고분자 자체의 접착력이 높고 표면적이 넓은 기공 구조를 형성하는 특징이 있으나 CTFE 함량이 20wt% 이상으로 높은 경우에도 비용매에 민감하여 가습 상분리와 동시에 고분자 침전이 발생한다. 따라서, PVDF-CTFE를 단독으로 적용할 경우 표면의 바인더 고분자층을 형성하지 않아 PVDF-CTFE의 높은 접착 특성을 발현하지 못한다.
- [95] 따라서, 이종(異種) 바인더 고분자의 특성을 결합하기 위하여 PVDF-HFP와 PVDF-CTFE를 혼합하여 사용하는 경우도 있다. 그러나, 단순히 이종 바인더 고분자를 혼합하는 경우, 바인더 고분자의 상분리 특성이 다르기 때문에 균일한 기공을 형성하지 않고 거대 기공과 미세 기공이 혼재된 형태로 기공 구조가 형성되며, HFP 단위와 CTFE 단위가 코팅층 내에 균일하게 분포하지 않는다.
- [96] 이에 반해, 본 발명에 따른 VDF-HFP-CTFE 터폴리머는 상분리시에 PVDF-HFP와 유사한 공정 윈도우(window)를 가지면서 고분자 사슬 내에 HFP 단위와 CTFE 단위가 모두 존재하기 때문에 코팅층 내 치환기 분포가 균일하며, 단일 바인더 고분자를 통해 기공을 형성하기 때문에 균일한 기공 구조를 형성한다. 또한 본 발명의 VDF-HFP-CTFE 터폴리머는 PVDF-HFP 대비 미세한 기공을 형성하는 특징이 있어 표면 접착층의 표면적을 넓히고 저항을 개선하는 효과를 나타낼 수 있다.
- [97] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 상분리를 위해 비용매가 기체 상태로 도입될 수 있다. 상기 비용매는, 바인더 고분자를 용해시키지 않고, 용매와 부분 상용성이 있는 것이면 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 또는 이들 2종 이상일 수 있다.
- [98] 기체 상태의 비용매를 도입하여 첨가하는 경우, 적은 양의 비용매를 이용하여

- 상분리시키는 것이 가능하고, 무기물 슬러리의 건조가 보다 용이한 장점이 있다.
- [99] 이 때, 기체 상태의 비용매를 첨가하는 온도는 15 °C 내지 70 °C 일 수 있고, 15 °C 미만인 경우에는 비용매가 기체 상태를 유지하기 어렵고 무기물 슬러리의 건조 속도가 느려서 생산성이 낮으며, 70 °C 초과인 경우에는 용매 및 비용매의 건조 속도가 너무 빨라서 상분리가 충분히 일어나기 어렵다.
- [100] 또한, 상분리 과정에서, 비용매의 증기압이 포화 증기압 대비 15% 내지 80% 또는 30% 내지 50%가 되도록 비용매를 첨가하고, 상분리시키는 과정이 순차적으로 진행될 수 있다. 상기 비용매의 증기압이 포화 수증기 대비 15% 미만인 경우에는 비용매의 양이 너무 적어서 상분리가 충분히 일어나기 어렵고, 80% 초과인 경우에는 상분리가 너무 많이 일어나서 균일한 코팅을 얻기 어렵다.
- [101] 기체 상태로 비용매를 첨가하여 상분리가 일어나기 위해서는 용매의 비점이 낮아서 증발이 쉽게 일어나는 것이 유리하다. 즉, 용매가 증발하면서 온도를 낮추면 기체 상의 비용매가 응축(condensation)되면서 용매와 교환이 용이할 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 기체 상태의 비용매를 첨가하는 경우, 상기 용매는 비점이 30 °C 내지 80 °C 일 수 있다. 또한, 상기 기체 상태의 비용매가 첨가되는 무기물 슬러리의 용매는 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 이들 2종 이상일 수 있다.
- [102] 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막은 상분리 과정에서 혹은 상분리 이후에 침지 공정을 거치지 않는다. 침지 공정은 다공성 코팅층에 인터스티셜 볼륨에 의해 형성된 기공을 폐색시킬 수 있으므로, 본 발명의 저항 감소라는 본 발명이 목적하는 효과에 부합하지 않는다.
- [103] 본 발명의 분리막은 상분리후에 건조될 수 있다. 건조는 당업계에 공지되어 있는 방법을 사용할 수 있으며, 사용된 용매의 증기압을 고려한 온도 범위에서 오븐 또는 가열식 챔버를 사용하여 배치식 또는 연속식으로 가능하다. 상기 건조는 상기 슬러리 내에 존재하는 용매를 거의 제거하는 것이며, 이는 생산성 등을 고려하여 가능한 빠른 것이 바람직하며, 예컨대 1분 이하 또는 30초 이하의 시간 동안 실시될 수 있다.
- [104] 상기 다공성 코팅층의 형성은 다공성 기재의 양면 모두 또는 일면에만 선택적으로 수행될 수 있다.
- [105] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면, 본 발명의 분리막은 30 gf/25mm 내지 150 gf/25mm 범위 또는 50 gf/25mm 내지 100 gf/25mm 범위의 전극접착력을 가질 수 있으며, 이 때 상기 전극접착력은 하기 방법으로 측정한다: 분리막을 25 mm x 70 mm 크기로 재단하여 준비하였다. 준비된 분리막과 애노드를 서로 겹친 뒤, 100 μm의 PET 필름 사이에 끼운 후 평판 프레스를 사용하여 접착시켰다. 이 때, 평판 프레스기의 조건은 70 °C의 온도, 600 kgf의 압력으로 1초동안 가열 가압하였다. 접착된 분리막과 애노드는 양면 테이프를 이용하여 슬라이드 글라스에 부착하였다. 분리막 접착면의 일부, 즉, 접착면 끝에서 10 mm 이하를 떼어내어 25 x 100 mm PET 필름과 단면 접착 테이프를 이용하여 길이 방향이

연결되도록 붙였다. UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)의 아래쪽 홀더에 슬라이드 글라스를 끼우고 UTM 장비의 위쪽 홀더에는 분리막과 붙어있는 PET 필름 부위를 끼워 300 mm/min으로 180도로 힘을 가해 분리막과 애노드를 박리하는데 필요한 힘을 측정한다. 본 발명의 분리막이 상기 범위 내의 전극접착력을 갖는 경우에 전극과 분리막을 적층하여 전극 조립체를 제조하기 용이하며 전극과 분리막의 계면을 밀착시켜 계면 저항을 감소하고 활물질 표면의 전극-전해액의 부반응을 감소시키는 효과를 가질 수 있다.

- [106] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면, 본 발명의 분리막은 MD 방향으로 1 내지 18%의 열수축률 또는 5 내지 18%의 열수축률 및 TD 방향으로 1 내지 17% 또는 4 내지 17%의 열수축률을 가질 수 있으며, 이 때 상기 열수축률은 분리막 샘플을 50 mm (길이) x 50 mm (폭) 의 크기로 절단하여 시험편을 준비하고, 이를 150 °C로 가열된 오븐에 30분 동안 유지시키고, 이후 시편을 회수하고 MD 방향 및 TD 방향에 대해 변화된 길이를 측정하여 계산한다: 수축율(%) = {(수축 전 치수 - 수축 후 치수)/수축 전 치수} X 100
- [107] 본 발명의 분리막이 상기 범위 내의 열수축률을 갖는 경우에 고온에서 안전성을 나타낼 수 있다.
- [108] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면, 본 발명의 분리막은 다공성 기재 자체의 통기도와 비교할 때 다공성 기재 통기도의 1.3 내지 7.0 배 또는 2.0 내지 6.5 배 또는 3.9 내지 6.6배 또는 3.9 내지 4.1배의 통기도를 가질 수 있다. 예컨대, 100 sec/100 mL을 갖는 다공성 기재를 사용하여 제조된 분리막은 130 내지 700 sec/100 mL 범위의 통기도를 가질 수 있다. 본 발명의 분리막이 상기 범위의 통기도를 갖는 경우에 리튬 이온이 원활하게 전달될 수 있으면서 전류 누설을 방지할 수 있다. 이 때, 통기도는 JIS P-8117에 따라, Gurley식 공기 투과도계를 이용하여 측정하되, 직경 28.6 mm, 면적 645 mm²의 분리막을 공기 100 ml가 통과하는 시간을 측정한다.
- [109] 이와 같이 제조된 본 발명에 따른 분리막은 전기화학소자의 분리막으로 이용될 수 있다. 상기 전기 화학 소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 2차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차 전지가 바람직하다.
- [110] 본 발명에 따른 구체적인 일 실시양태에 있어서, 리튬 이차 전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 본원 발명에 따른 일 실시양태에 따르면 양극과 음극 사이에 전술한 분리막을 개재(介在)시켜 전극 조립체를 준비하고 이를 전지 케이스에 수납한 후 전해액을 주입함으로써 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [111] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 이차 전지의 전극은 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 접촉된 형태로 제조할

수 있다. 상기 전극 활물질 중 양극 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기 화학 소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극 활물질이 사용가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들의 조합에 의하여 형성되는 복합산화물 등과 같은 리튬흡착물질(lithium intercalation material) 등이 바람직하다. 음극 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기 화학 소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극 활물질이 사용가능하며, 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. 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.

[112] 본 발명에서 사용될 수 있는 전해액은 A⁺B⁻와 같은 구조의 염으로서, A⁺는 Li⁺, Na⁺, K⁺와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B⁻는 PF₆⁻, BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, C(CF₂SO₂)₃⁻와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (γ -부티로락톤), 또는 이들의 2종 이상의 혼합물인 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[113] 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다. 본 발명의 전극 조립체를 전지로 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.

[114] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[115]

발명의 실시를 위한 형태

[116] 실시예

[117] 실시예 1

[118] P(VDF-HFP-CTFE)터폴리머 (Vinylidene

fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene terpolymer) (중량평균분자량: 50만, 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 90중량%, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 5중량% 함유, 클로로트리플루오로에틸렌 유래 반복단위 5중량%)를 아세톤에 첨가하여 50 °C에서 약 4시간 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조하였다. 무기물 입자로 500 nm Al_2O_3 분말과 250 nm $\gamma-AlOOH$ 분말을 9:1 중량비로 섞어 바인더 고분자:총 무기물 입자 = 1:4의 중량비가 되도록 상기 바인더 고분자 용액에 첨가하였다. 분산제인 시아노에틸 폴리비닐알코올을 총 무기물 입자의 함량의 2중량%가 되도록 첨가한 후 총 12 시간 동안 불밀법을 이용하여 무기물 입자를 파쇄 및 분산하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 제조하였다. 이 때 용매와 고형분의 비율은 4:1이 되도록 하였다. 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 딥 코팅으로 6 cm x 15 cm 크기의 폴리에틸렌 다공성 기재 (두께 9 μm , 다공도 43%, 통기시간 110 sec, 저항 0.45 Ω)에 23 °C, 상대습도 42% 조건에서 다공성 기재의 양면에 도포된 전체 코팅량이 13.5 g/m^2 이 되도록 양면에 도포하고 23 °C에서 1분동안 건조하여 다공성 코팅층이 형성된 분리막을 제조하였다. 상기 다공성 코팅층은 SEM 이미지로부터 확인할 수 있었다.

[119]

[120] 실시예 2

[121] 바인더 고분자 용액의 제조에 P(VDF-HFP-CTFE)터폴리머 (Vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene terpolymer) (중량평균분자량: 50만, 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 80중량%, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 1중량% 함유, 클로로트리플루오로에틸렌 유래 반복단위 19중량%)를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 코팅층이 형성된 분리막을 제조하였다.

[122]

[123] 실시예 3

[124] 바인더 고분자 용액의 제조에 P(VDF-HFP-CTFE)터폴리머 (Vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene terpolymer) (중량평균분자량: 50만, 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 73중량%, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 1중량% 함유, 클로로트리플루오로에틸렌 유래 반복단위 26중량%)를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 코팅층이 형성된 분리막을 제조하였다.

[125]

[126] 실시예 4

[127] 바인더 고분자 용액의 제조에 P(VDF-HFP-CTFE)터폴리머 (Vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene terpolymer) (중량평균분자량: 50만, 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 80중량%, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 10중량% 함유, 클로로트리플루오로에틸렌 유래 반복단위 10중량%)를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 코팅층이 형성된

분리막을 제조하였다.

[128]

[129] 실시에 5

[130] 바인더 고분자 용액의 제조에 P(VDF-HFP-CTFE)터폴리머 (Vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene terpolymer) (중량평균분자량: 50만, 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 80중량%, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 15중량% 함유, 클로로트리플루오로에틸렌 유래 반복단위 5중량%)를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 코팅층이 형성된 분리막을 제조하였다.

[131]

[132] 실시참고예 1

[133] 실시예 1의 다공성 코팅층 형성용 슬러리 대신에, 실시예 1의 바인더 고분자 용액을 딥 코팅으로 6 cm x 15 cm 크기의 폴리에틸렌 다공성 기재 (두께 9 μm , 다공도 43%, 통기시간 110 sec, 저항 0.45 Ω)에 23 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 42% 조건에서 2cm/sec의 속도로 딥코팅하였다.

[134]

[135] 비교예 1

[136] 바인더 고분자로 P(VDF-HFP-CTFE) 터폴리머를 대신하여 HFP 유래 반복단위의 함량이 15중량%인 P(VDF-HFP) 바인더 고분자(중량평균분자량: 50만) 및 CTFE 유래 반복단위 함량이 20중량%인 P(VDF-CTFE) 바인더 고분자 (중량평균분자량: 45만)을 사용하여 바인더 고분자 용액을 제조하고, P(VDF-HFP), P(VDF-CTFE), 분산제, 무기물 입자를 17:3:2:78 중량비로 용제에 첨가하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[137]

[138] 비교참고예 1

[139] 비교예 1의 다공성 코팅층 형성용 슬러리 대신에, 비교예 1의 바인더 고분자 용액을 딥 코팅으로 6 cm x 15 cm 크기의 폴리에틸렌 다공성 기재 (두께 9 μm , 다공도 43%, 통기시간 110 sec, 저항 0.45 Ω)에 23 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 42% 조건에서 2cm/sec의 속도로 딥코팅하였다.

[140]

[141] 비교예 2

[142] 바인더 고분자로 P(VDF-HFP-CTFE)를 대신하여 HFP 유래 반복단위의 함량이 15중량%인 P(VDF-HFP)(중량평균분자량: 45만)를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[143]

[144] 비교참고예 2

[145] 비교예 2의 바인더 고분자 용액을 딥 코팅으로 6 cm x 15 cm 크기의 폴리에틸렌 다공성 기재 (두께 9 μm , 다공도 43%, 통기시간 110 sec, 저항 0.45 Ω)에 23 $^{\circ}\text{C}$,

상대습도 42% 조건에서 2cm/sec의 속도로 딥코팅하였다.

[146]

[147] 비교예 3

[148] 바인더 고분자로 P(VDF-HFP-CTFE)를 대신하여 HFP 유래 반복단위의 함량이 8중량%인 P(VDF-HFP)(중량평균분자량: 45만)를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[149]

[150] 비교참고예 3

[151] 비교예 3의 바인더 고분자 용액을 딥 코팅으로 6 cm x 15 cm 크기의 폴리에틸렌 다공성 기재 (두께 9 μm , 다공도 43%, 통기시간 110 sec, 저항 0.45 Ω)에 23 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 42% 조건에서 2cm/sec의 속도로 딥코팅하였다.

[152]

[153] 비교예 4

[154] 바인더 고분자로 P(VDF-HFP-CTFE)를 대신하여, CTFE 유래 반복단위의 함량이 20중량%인 P(VDF-CTFE) (중량평균분자량: 45만) 를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[155]

[156] 비교참고예 4

[157] 비교예 4의 바인더 고분자 용액을 딥 코팅으로 6 cm x 15 cm 크기의 폴리에틸렌 다공성 기재 (두께 9 μm , 다공도 43%, 통기시간 110 sec, 저항 0.45 Ω)에 23 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 42% 조건에서 2cm/sec의 속도로 딥코팅하였다.

[158]

[159] 비교예 5

[160] 바인더 고분자 용액에 P(VDF-HFP-CTFE)터폴리머 (Vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene terpolymer) (중량평균분자량: 45만, 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 70중량%, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 1중량% 함유, 클로로트리플루오로에틸렌 유래 반복단위 29중량%)를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 코팅층이 형성된 분리막을 제조하였다.

[161]

[162] 비교예 6

[163] P(VDF-HFP-CTFE)터폴리머 (Vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene terpolymer) (중량평균분자량: 50만, 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 90중량%, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 5중량% 함유, 클로로트리플루오로에틸렌 유래 반복단위 5중량%)를 N-메틸 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 4시간 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조하고, 무기물 입자로 500 nm Al_2O_3 분말과 250 nm $\gamma\text{-AlOOH}$ 분말을 9:1 중량비로 섞어 바인더 고분자:총 무기물 입자 = 1:4의 중량비가 되도록 상기

바인더 고분자 용액에 첨가하였다. 분산제인 시아노에틸 폴리비닐알코올을 총 무기물 입자의 함량의 2중량%가 되도록 첨가한 후 총 12 시간 동안 불밀법을 이용하여 무기물 입자를 파쇄 및 분산하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 제조하였다. 이 때 용매와 고형분의 비율은 9:1 이 되도록 하였다. 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 딥 코팅으로 6 cm x 15 cm 크기의 폴리에틸렌 다공성 기재 (두께 9 μm , 다공도 43%, 통기시간 110 sec, 저항 0.45 Ω)에 23 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 42% 조건에서 다공성 기재의 양면에 도포된 전체 코팅량이 13.5 g/m^2 이 되도록 양면에 도포하고 비용매인 물을 NMP에 기반하여 50vol%로 첨가된 용액에 30초간 침지하여 응고시키고 수세하였다. 이후 100 $^{\circ}\text{C}$ Heat-gun으로 열풍 건조하여 분리막을 제조하였다. 분리막의 다공성 코팅층에는 인터스티셜 불륨이 형성되어 있지 않았으며, 용매와 비용매의 교환에 의해 용매가 차지하던 부분이 기공으로 형성되었다.

[164]

[165] 비교예 7

[166] 바인더 고분자 용액의 제조에 P(VDF-HFP-CTFE)터폴리머 (Vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene terpolymer) (중량평균분자량: 50만, 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 80중량%, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 1중량% 함유, 클로로트리플루오로에틸렌 유래 반복단위 19중량%)를 사용한 것을 제외하고 비교예 6과 동일한 방법으로 다공성 코팅층이 형성된 분리막을 제조하였다. 분리막의 다공성 코팅층에는 인터스티셜 불륨이 형성되어 있지 않았으며, 용매와 비용매의 교환에 의해 용매가 차지하던 부분이 기공으로 형성되었다.

[167]

[168] 비교예 8

[169] P(VDF-HFP-CTFE)터폴리머 (Vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene terpolymer) (중량평균분자량: 50만, 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 90중량%, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 5중량% 함유, 클로로트리플루오로에틸렌 유래 반복단위 5중량%)를 아세톤에 첨가하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 4시간 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조하였다. 무기물 입자로 500 nm Al_2O_3 분말과 250 nm $\gamma\text{-AlOOH}$ 분말을 9:1 중량비로 섞어 바인더 고분자:총 무기물 입자 = 1:4의 중량비가 되도록 상기 바인더 고분자 용액에 첨가하였다. 분산제인 시아노에틸 폴리비닐알코올을 총 무기물 입자의 함량의 2중량%가 되도록 첨가한 후 총 12 시간 동안 불밀법을 이용하여 무기물 입자를 파쇄 및 분산하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 제조하였다. 이 때 용매와 고형분의 비율은 4:1이 되도록 하였다. 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 딥 코팅으로 6 cm x 15 cm 크기의 폴리에틸렌 다공성 기재 (두께 9 μm , 다공도 43%, 통기시간 110 sec, 저항 0.45 Ω)에 23 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 10% 조건에서 다공성 기재의 양면에 도포된 전체 코팅량이 13.5 g/m^2 이 되도록

양면에 도포하고 23 °C에서 1분간 건조하여 분리막을 제조하였다. 분리막의 인접한 무기물 사이에 기공 일부가 바인더에 폐색되어 인터스티셜 볼륨이 균일하게 형성되지 않았다.

[170]

[171] 비교예 9

[172] 바인더 고분자 용액의 제조에 P(VDF-HFP-CTFE)터폴리머 (Vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene terpolymer) (중량평균분자량: 50만, 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 66중량%, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 29중량% 함유, 클로로트리플루오로에틸렌 유래 반복단위 5중량%)를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 코팅층이 형성된 분리막을 제조하였다.

[173]

[174] 평가예 1: 다공성 코팅층의 기공 형상 관찰

[175] 주사형 전자 현미경(SEM)으로 분리막의 표면 혹은 단면을 촬영하여 확인할 수 있다.

[176] 구체적으로는, 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 5에서 수득된 분리막 각각에 대하여 시야 폭 60 μ m, 또한 표면으로부터 소정의 깊이 (예를 들어, 다공성 코팅층 두께의 1/5 내지 1/100)까지의 범위 내에 존재하는 공극을 화상 처리하여 분리막 표면 형상의 이미지를 촬영하고, 그 결과를 도 1a, 도 2a, 도 3a, 도 4a, 도 5a, 도 6a에 각각 개재하였다.

[177] 또한, 상기와 동일한 방식으로, 실시예 1 및 비교예 1에서 수득한 분리막의 단면 형상의 이미지를 촬영하고, 그 결과를 도 1b와 도 2b에 개재하였다.

[178] 한편, 무기물 입자를 포함하는 슬러리가 다공성 기재에 코팅, 건조된 경우에는 단면 형상을 SEM 이미지로 촬영하더라도 바인더 고분자 종류에 따른 기공 형태의 차이를 확인할 수 없다. 이에, 바인더 고분자 종류에 따른 기공의 형태를 명확히 비교하기 위해 실시참고예 1, 비교참고예 1, 비교참고예 2, 비교참고예 3, 비교참고예 4, 및 비교참고예 5에서는 무기물 입자를 포함하지 않은 코팅 조성물, 바인더 고분자 용액을 다공성 기재에 코팅, 건조한 분리막이 제공되었으며, 이들 분리막 각각에 시야 폭 60 μ m, 또한 표면으로부터 소정의 깊이 (예를 들어, 다공성 코팅층 두께의 1/5 내지 1/100)까지의 범위 내에 존재하는 공극을 화상 처리하여 분리막 표면 형상을 촬영하고, 그 결과를 각각 도 1c, 도 2c, 도 3b, 도 4b, 도 5b 및 도 6b에 개재하였다. 또한, 실시참고예 1, 비교참고예 1, 비교참고예 2, 비교참고예 3, 비교참고예 4, 및 비교참고예 5의 분리막의 단면 형상의 이미지를 도 1d, 도 2d, 도 3c, 도 4c, 도 5c 및 도 6c에 개재하였다.

[179] 상기 SEM 이미지로부터, PVDF-HFP-CTFE 터폴리머 바인더 고분자를 사용한 실시예 1 및 실시참고예 1의 경우에는 미세하고 균일한 기공이 형성되는 것으로 확인되었다. 특히, 실시예 1의 분리막의 경우에는, 다공성 코팅층이 인접한

무기물 입자들이 실질적으로 접촉하여 한정되는 공간인 무기물 입자간 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)을 포함하는 것을 확인할 수 있었다.

- [180] 이와 달리, PVDF-HFP(HFP 15wt%)와 PVDF-CTFE(CTFE 20wt%)를 조합하여 바인더 고분자로 사용한 비교예 1 및 비교참고예 1의 경우에는 불규칙한 크기의 기공이 형성됨을 확인할 수 있다. 또한, PVDF-HFP (HFP 15 wt%)를 단독으로 바인더 고분자로 사용한 비교예 2 및 비교참고예 2의 경우에는 상대적으로 커다란 크기의 기공이 형성됨을 확인할 수 있고, PVDF-HFP(HFP 8wt%)를 단독으로 바인더 고분자로 사용한 비교예 3 및 비교참고예 3의 경우에도 상대적으로 커다란 크기의 기공이 형성됨을 확인할 수 있다. 또한, PVDF-HFP(HFP 8wt%)와 PVDF-CTFE(CTFE 20wt%)를 조합하여 바인더 고분자로 사용한 비교예 4 및 비교참고예 4의 경우에는 불규칙한 크기의 기공이 형성됨을 확인할 수 있고, PVDF-CTFE(CTFE 20wt%)를 단독으로 바인더 고분자로 사용한 비교예 5의 경우에는 상기 바인더 고분자가 상분리에 민감하여 내부 기공 형성 전에 침전이 이루어져, 적절한 기공이 형성되지 않음을 확인할 수 있다.

[181]

[182] 평가예 2: 전극접착력 테스트

- [183] 실시예 1 내지 실시예 5와 비교예 1 내지 비교예 9에서 제조된 분리막을 25 mm x 70 mm 크기로 재단하여 준비하였다. 준비된 분리막과 애노드를 서로 겹친 뒤, 100 μ m의 PET 필름 사이에 끼운 후 평판 프레스를 사용하여 접착시켰다. 이 때, 평판 프레스기의 조건은 70 °C 온도, 600 kgf의 압력으로 1초동안 가열 가압하였다. 접착된 분리막과 애노드는 양면 테이프를 이용하여 슬라이드 글라스에 부착하였다. 분리막 접착면의 일부 (접착면 끝에서 10 mm 이하)를 떼어내어 25 x 100 mm PET 필름과 단면 접착 테이프를 이용하여 길이 방향이 연결되도록 붙였다. UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)의 아래쪽 홀더에 슬라이드 글라스를 끼우고 UTM 장비의 위쪽 홀더에는 분리막과 붙어있는 PET 필름 부위를 끼워 300 mm/min으로 180도로 힘을 가해 분리막과 애노드를 박리하는데 필요한 힘을 측정하였다. 전극 접착력은 전극과 코팅된 분리막 간의 접착력 수준을 반영하는 값으로, 그 결과를 하기 도 7에 기재하였다.

[184]

[185] 평가예 3: 분리막의 저항 테스트

- [186] Hoshen사 2032 코인셀에 실시예 1 내지 실시예 5와 비교예 1 내지 비교예 9 각각의 분리막을 절단하여 적치하고, 전해액에 함침시켰을 때의 저항값으로, 1M LiPF₆-에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트(중량비 3:7) 전해액을 이용하여 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)로 25 °C에서 교류법으로 측정하고, 그 결과를 하기 도 7에 기재하였다.

[187]

[188] 평가예 4: 분리막의 통기 시간 테스트

- [189] JIS P-8117에 따라, Gurley식 공기 투과도계를 이용하여 측정하였다. 이 때, 직경 28.6 mm, 면적 645 mm²의 실시예 1 내지 실시예 5와 비교예 1 내지 비교예 9 각각의 분리막을 공기 100 ml가 통과하는 시간을 측정하고, 그 결과를 하기 도 7에 기재하였다.
- [190]
- [191] 평가예 5: 분리막의 열수축율 테스트 (MD/TD)
- [192] 각 실시예 또는 비교예에서 수득한 분리막 샘플을 50 mm (길이) x 50 mm (폭)의 크기로 절단하여 시험편을 준비하였다. 이를 150 °C로 가열된 오븐에 30분 동안 유지시켰다. 이후 시험편을 회수하고 MD 방향 및 TD 방향에 대해 변화된 길이를 측정하였다.
- [193] 수축율(%) = {(수축 전 치수 - 수축 후 치수)/수축 전 치수} X 100
- [194]
- [195] 도 7 검토
- [196] 도 7로부터, 실시예 1 내지 5의 분리막은 최대 688 sec/ml의 공기 투과도를 가져, 공기 투과도가 양호 내지 우수함을 확인할 수 있다. 이에 반해, 비교예 1, 2 및 8의 분리막은 1447 sec/ml 이상의 공기 투과도를 가져, 공기 통기도가 현저하게 불량한 것으로 확인되었다.
- [197] 또한, 실시예 1 내지 5의 분리막의 음극에 대한 접착력은 66 gf/24 mm 이상으로, 양호 내지 우수한 접착력을 갖는 것으로 확인되었으며, 이로부터 본 발명 분리막의 표면에 균일하고 미세한 기공이 형성되어, 전극과 접촉하는 분리막 비표면적이 넓게 형성됨을 유추할 수 있다. 이에 반해, 비교예 3은 기재와의 접착력이 불량하여 기재로부터 다공성 코팅층이 박리되는 것으로 확인되었고, 비교예 4 내지 9의 분리막의 음극에 대한 접착력은 24 gf/24 mm 이하이어서, 불량한 접착력을 갖는 것으로 확인되었다.
- [198] 또한, 실시예 1 내지 5의 분리막은 0.96 Ohm 이하의 저항을 갖는 반면, 비교예 1 내지 3, 8 및 9의 분리막은 0.98 Ohm 이상의 저항을 갖는 것으로 확인되었다.
- [199] 또한, 실시예 1 내지 5의 분리막은 17% 이하의 MD 방향 열수축율, 16% 이하의 TD 방향 열수축율을 갖는 반면, 비교예 2, 4 내지 8의 분리막은 19% 이상의 MD 방향 열수축율, 18% 이상의 TD 방향 열수축율을 갖는 것으로 확인되었으며, 특히, 상전이를 통해 형성된 기공을 포함한 비교예 6 내지 8 및 터폴리머 바인더 중 HFP 함량이 높은 비교예 9의 분리막에서 열수축율이 큰 것으로 확인되었다.
- [200] 상기로부터, 본 발명의 바인더 고분자를 VDF-HFP-CTFE 유래 반복단위로 이루어진 바인더 고분자를 다공성 코팅층에 사용하는 경우, 통기도, 전극접착력, 저항 특성 및 열 수축율이 우수한 분리막을 형성하는 것으로 확인되었다.
- [201]
- [202] 평가예 5: 분리막 두께방향에서 F:Cl 분포 균일성 평가
- [203] F(불소) 중량비와 Cl(염소) 중량비를, 각 중량비의 합이 100이 되도록 표시하였을 때, 상기 다공성 코팅층의 표면 영역에서 Cl(염소)의 중량비(a)와,

상기 다공성 코팅층의 바닥 영역에서 Cl(염소)의 중량비(b)의 조건식인 " $| (a-b)/a \times 100 |$ "의 값으로부터 상기 다공성 코팅층의 표면 영역과 바닥 영역에서 F(불소):Cl(염소)의 분포를 평가하였다. 이때, 상기 표면 영역은 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 표면에서 바닥면으로 내려온 영역으로, 바닥 영역은 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 다공성 코팅층의 바닥면에서 표면 방향으로 올라온 영역으로 각각 정의된다.

- [204] 상기 조건식이 $0 \leq | (a-b)/a \times 100 | \leq 100$, 보다 바람직하게는 $0 \leq | (a-b)/a \times 100 | \leq 50$ 인 경우에 상기 다공성 코팅층 두께에 따른 바인더 고분자 분포가 균일한 것으로 판단할 수 있다.
- [205] 이를 위해, 실시예 1 및 비교참고예 1 분리막의 다공성 코팅층의 두께를 5 영역으로 구분하고, 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 표면에서 바닥면으로 내려온 표면 영역을 Spectrum 1로 명명하고, 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 다공성 코팅층의 바닥면에서 표면 방향으로 올라온 영역을 Spectrum 5로 명명하였으며, Spectrum 1과 Spectrum 5을 두께 방향으로 균등하게 3등분하여 Spectrum 1 아래 부분부터 Spectrum 2, Spectrum 3, Spectrum 4로 명명하였다.
- [206] 상기 F(불소) 중량비와 Cl(염소) 중량비는 전자현미경에 부착된 Energy Dispersive Spectrometer(EDS)를 이용하여 다공성 코팅층이 형성된 분리막 단면 시료의 바닥 영역과 표면 영역의 불소와 염소의 검출비율을 확인함으로써 결정되었다.
- [207]
- [208] 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.
- [209]

[표1]

	실시예 1					비교예 1				
	F (wt%)	Cl (wt%)	a	a-b	$ (a-b)/a \times 100 $	F (wt%)	Cl (wt%)	a	a-b	$ (a-b)/a \times 100 $
Spectrum 1	94.4	5.6	5.6	-1.9	34	95	5	5	-7.3	146
Spectrum 2	95.7	4.3				85.5	14.5			
Spectrum 3	91.4	8.6				70.7	29.3			
Spectrum 4	93.2	6.8				92	8			
Spectrum 5	92.5	7.5				87.7	12.3			

- [210] 상기 표 1에 따르면, 실시예 1의 다공성 코팅층 표면 영역과 다공성 코팅층 바닥 영역에서의 Cl(염소) 함량은 34 정도의 수치를 나타내어 다공성 코팅층 두께에 따른 Cl(염소) 분포, 즉, 바인더 고분자 분포가 균일함을 확인할 수 있는 반면, 비교예 1의 다공성 코팅층 표면 영역과 다공성 코팅층 바닥 영역에서의 Cl(염소) 함량은 150에 가까운 수치를 나타내어, 다공성 코팅층 두께에 따른 Cl(염소) 분포, 즉 바인더 고분자 분포가 불균일함을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 리튬이차전지용 분리막으로서,
다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면 상에 위치하고, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 구비하고,
상기 바인더 고분자가 비닐리덴플루오라이드(VDF) 유래 반복단위, 헥사플루오로프로필렌(HFP) 유래 반복단위, 및 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 유래 반복단위를 포함하는 터폴리머(삼원 공중합체, terpolymer)이며,
상기 터폴리머가 VDF 유래 반복단위 65 내지 90중량%, HFP 유래 반복단위 1 내지 28 중량% 및 CTFE 유래 반복 단위 5 내지 28 중량%를 포함하고,
상기 리튬이차전지용 분리막이 30 gf/25mm 내지 150 gf/25mm 범위의 전극접착력 및 1 내지 18%의 MD(기계방향) 열수축률과 1 내지 17%의 TD(기계횡방향) 열수축률을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 터폴리머가 비닐리덴플루오라이드(VDF) 유래 반복단위 65 내지 90 중량%, 헥사플루오로프로필렌(HFP) 유래 반복단위 1 내지 20 중량%, 및 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 유래 반복단위 7 내지 28 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 터폴리머가 비닐리덴플루오라이드(VDF) 유래 반복단위 70 내지 85 중량%, 헥사플루오로프로필렌(HFP) 유래 반복단위 1 내지 5 중량%, 및 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 유래 반복단위 7 내지 28 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 터폴리머의 중량평균 분자량이 20만 내지 100만인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 다공성 코팅층은 인접한 무기물 입자들이 실질적으로 접촉하여 한정되는 공간인 무기물 입자간 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
F (불소) 중량비와 Cl (염소) 중량비를, 각 중량비의 합이 100이 되도록 표시하였을 때, 상기 다공성 코팅층의 표면 영역에서 Cl(염소)의 중량비(a)와, 상기 다공성 코팅층의 바닥 영역에서 Cl(염소)의 중량비(b)가 하기 조건을 만족하고, 이때, 상기 표면 영역은 다공성 코팅층의 전체

두께 대비 10% 만큼 표면에서 바닥면으로 내려온 영역으로, 바닥 영역은 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 다공성 코팅층의 바닥면에서 표면 방향으로 올라온 영역으로 각각 정의되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막:

$$0 \leq |(a-b)/a \times 100| \leq 100.$$

[청구항 7]

제6항에 있어서,

F (불소) 중량비와 Cl (염소) 중량비를, 각 중량비의 합이 100이 되도록 표시하였을 때, 상기 다공성 코팅층의 표면 영역에서 Cl(염소)의 중량비(a)와, 상기 다공성 코팅층의 바닥 영역에서 Cl(염소)의 중량비(b)가 하기 조건을 만족하고, 이때, 상기 표면 영역은 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 표면에서 바닥면으로 내려온 영역으로, 바닥 영역은 다공성 코팅층의 전체 두께 대비 10% 만큼 다공성 코팅층의 바닥면에서 표면 방향으로 올라온 영역으로 각각 정의되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막:

$$0 \leq |(a-b)/a \times 100| \leq 50.$$

[청구항 8]

제1항에 있어서,

상기 다공성 코팅층이 추가 바인더 고분자, 분산제, 또는 이들 중 2이상의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막.

[청구항 9]

제8항에 있어서,

상기 추가 바인더 고분자는 비닐리덴플루오라이드 유래 2원 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌-코-비닐 아세테이트(polyethyleneco-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카복실 메틸 셀룰로스(carboxyl methyl cellulose), 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 각각 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합한 물질인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막.

[청구항 10]

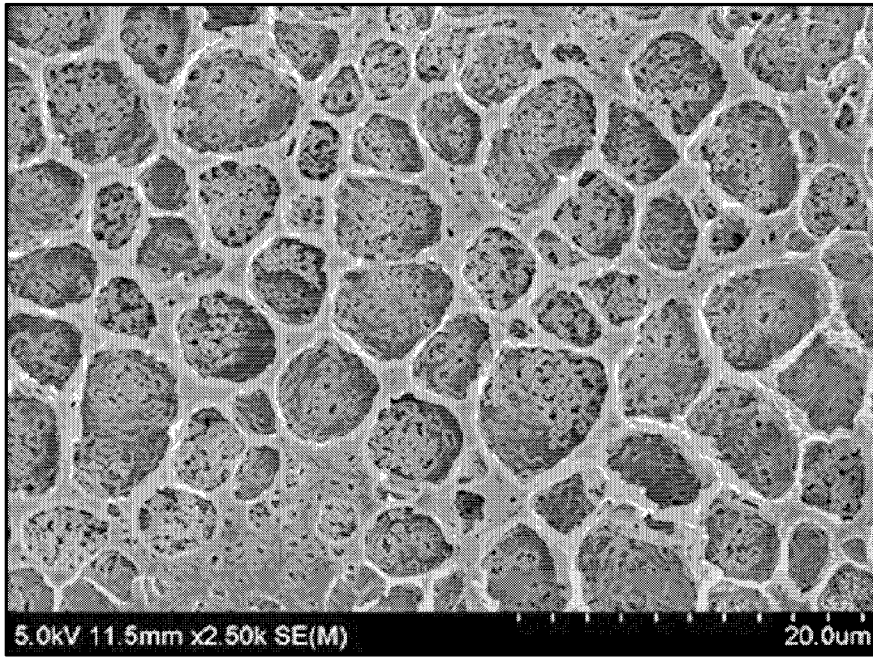
제1항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 분리막은 다공성 기재 통기도의 1.3 내지 7.0 배의 통기도를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 분리막.

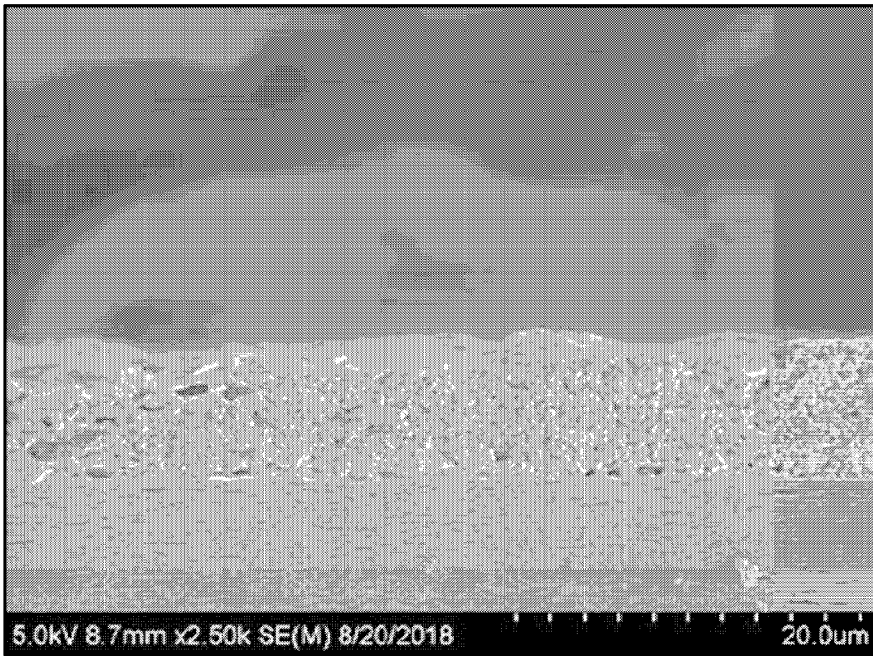
[청구항 11]

양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 리튬이차전지에 있어서, 상기 분리막이 제1항 내지 제10항중 어느 한 항의 리튬이차전지용 분리막인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

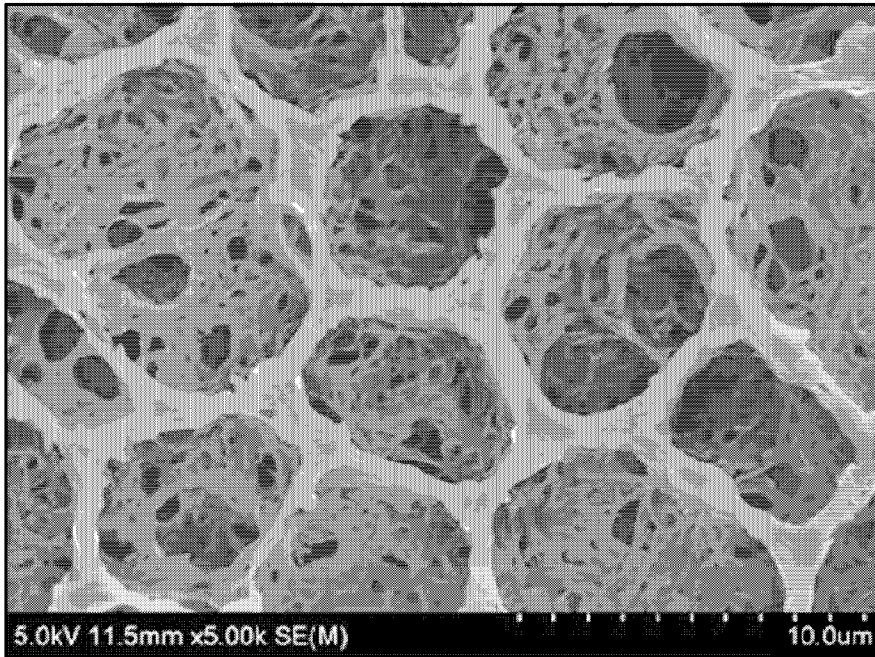
[도 1a]



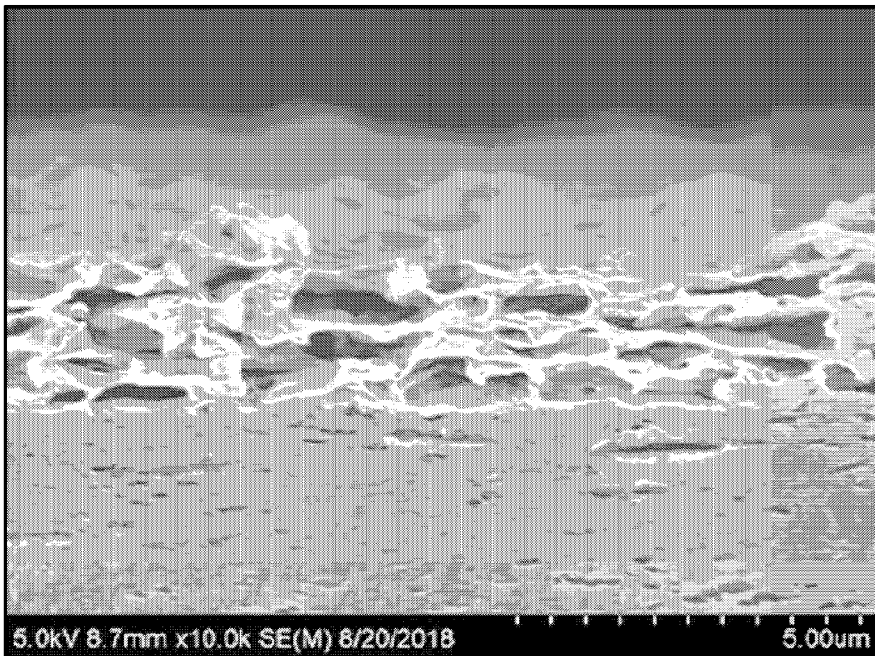
[도 1b]



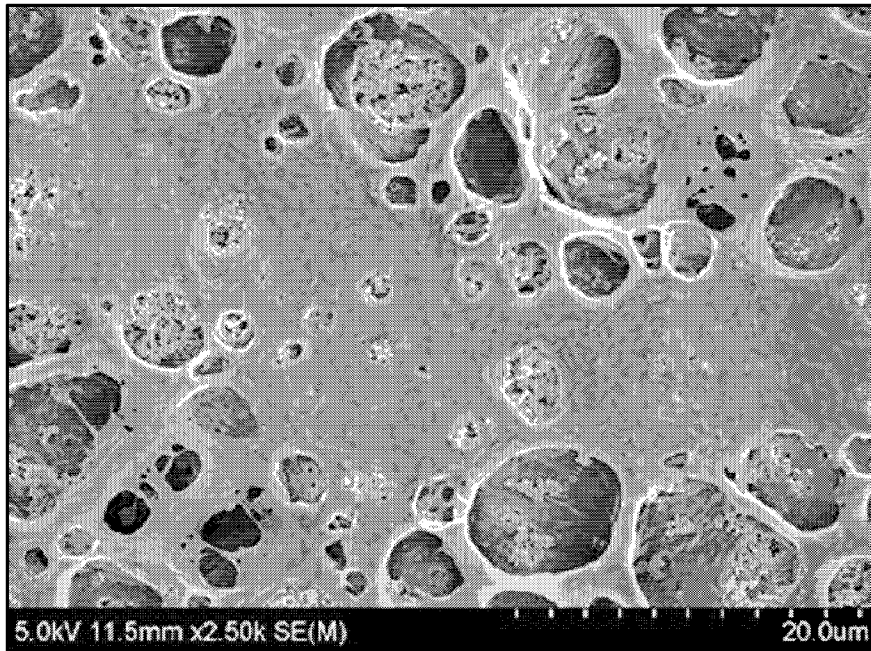
[도 1c]



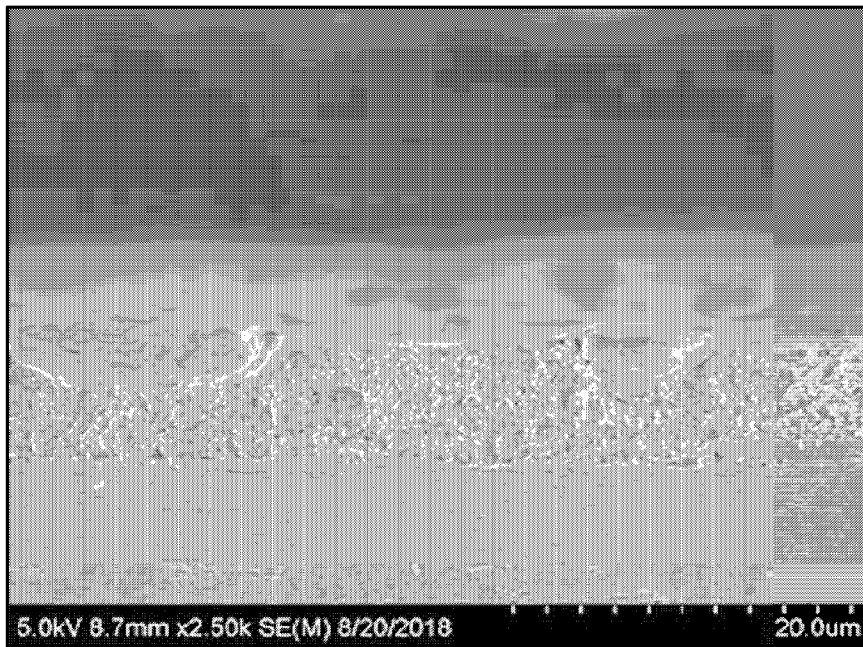
[도 1d]



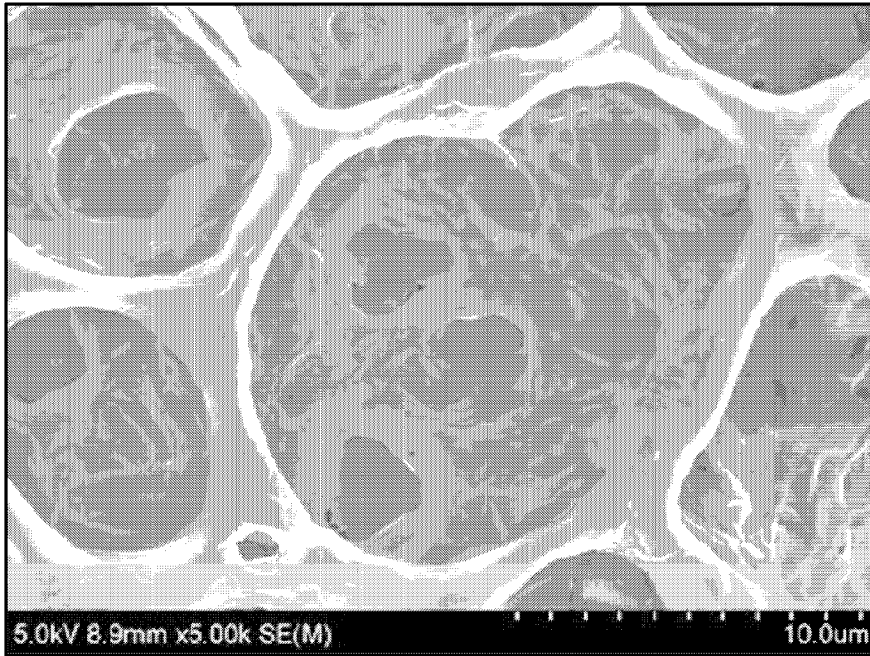
[도2a]



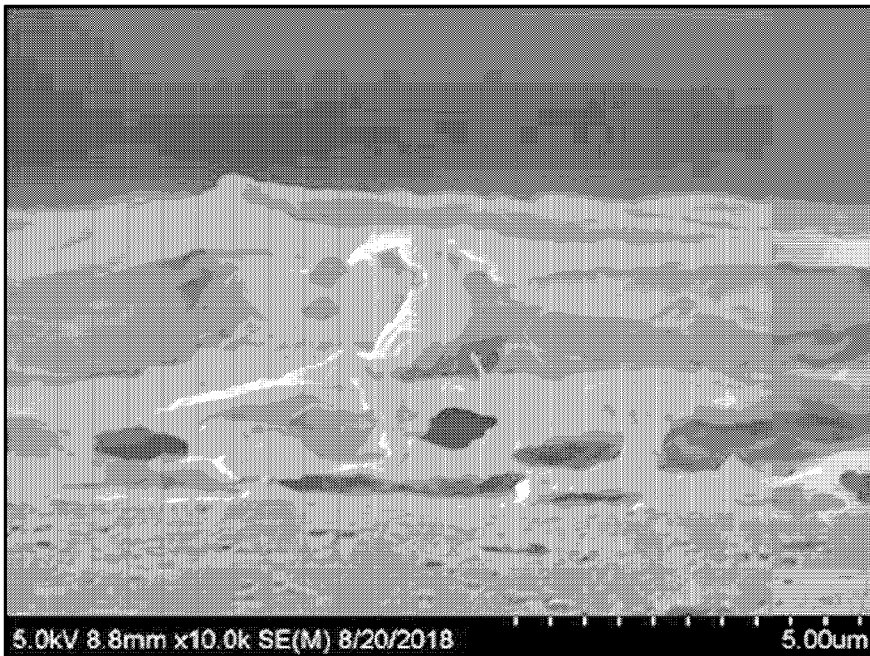
[도2b]



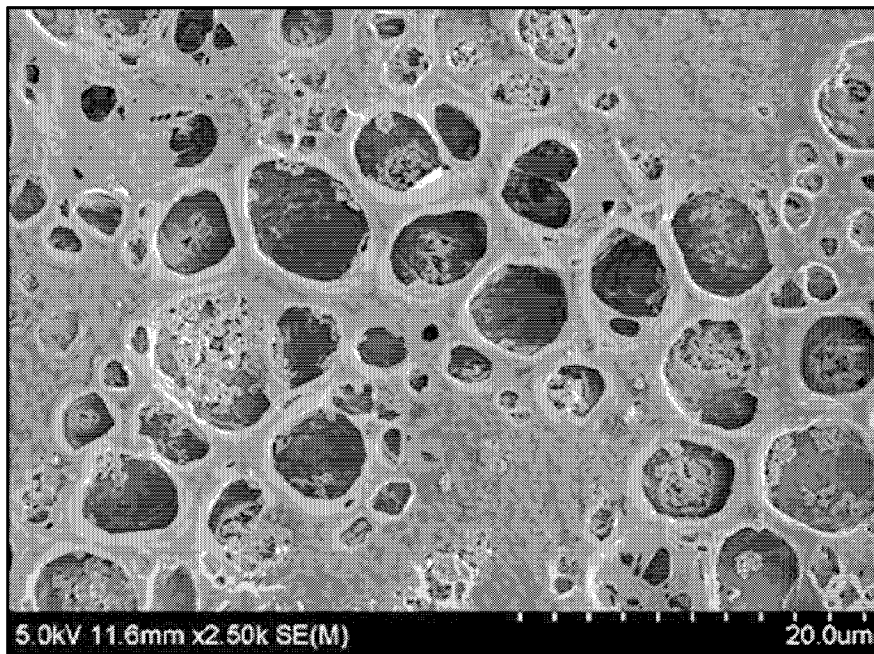
[도2c]



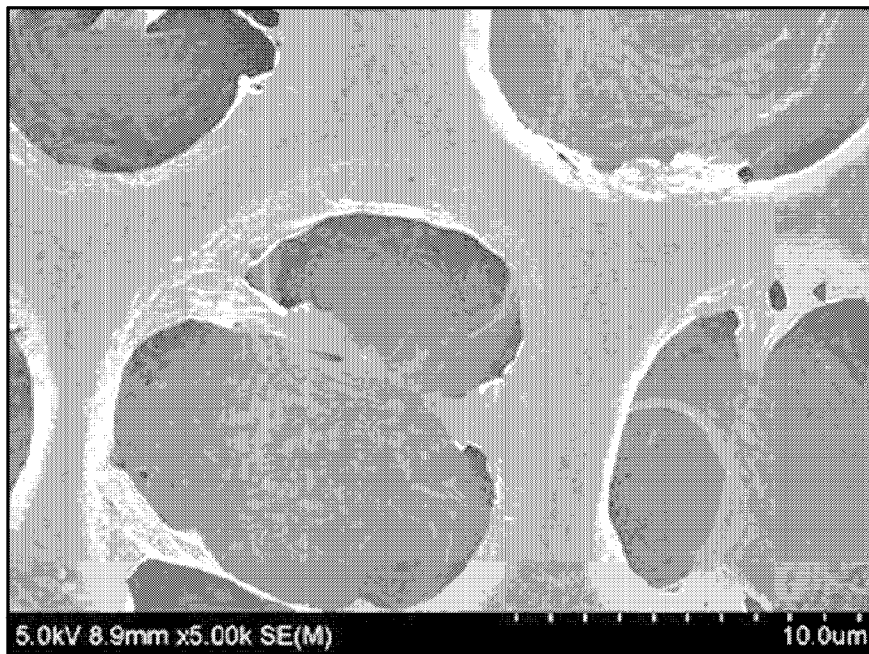
[도2d]



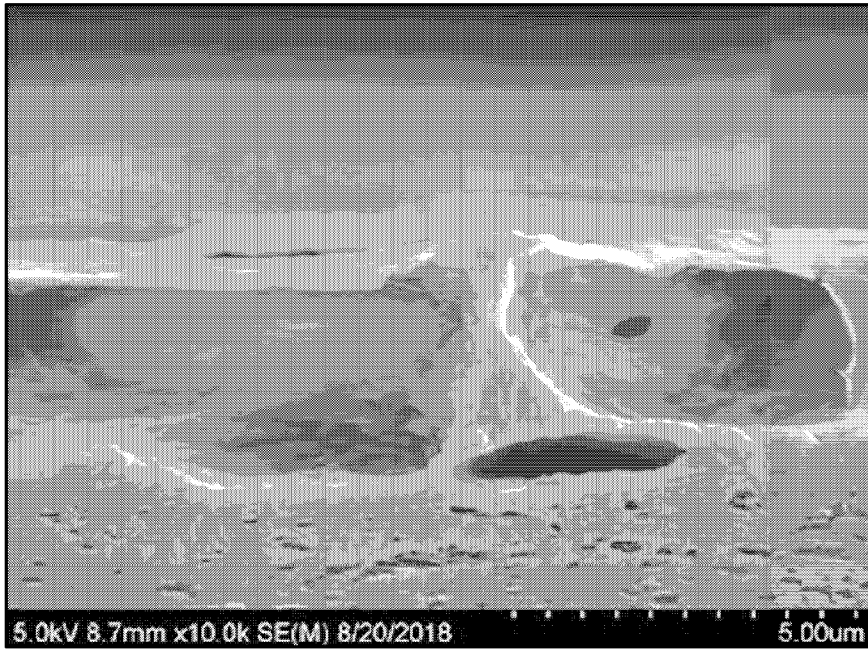
[도3a]



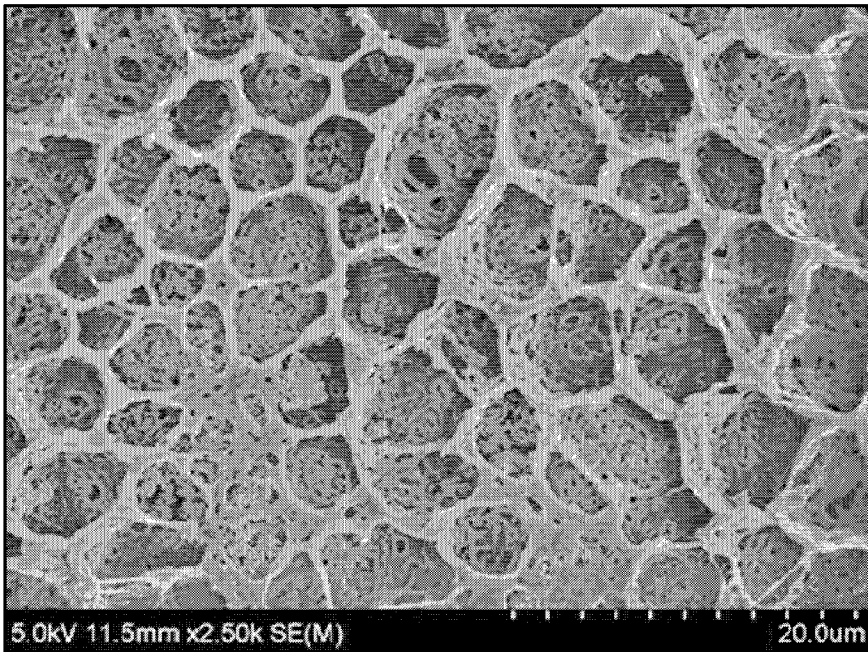
[도3b]



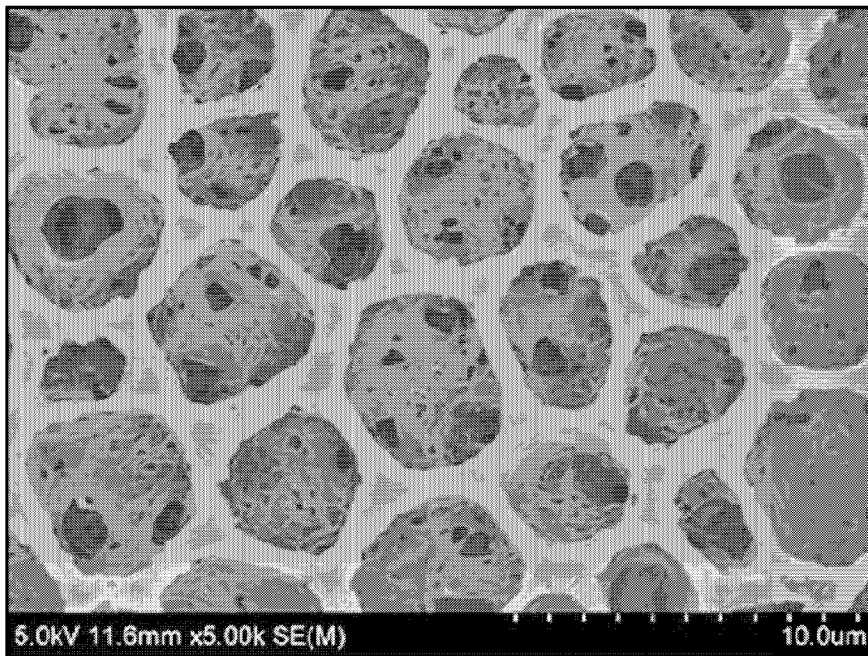
[도3c]



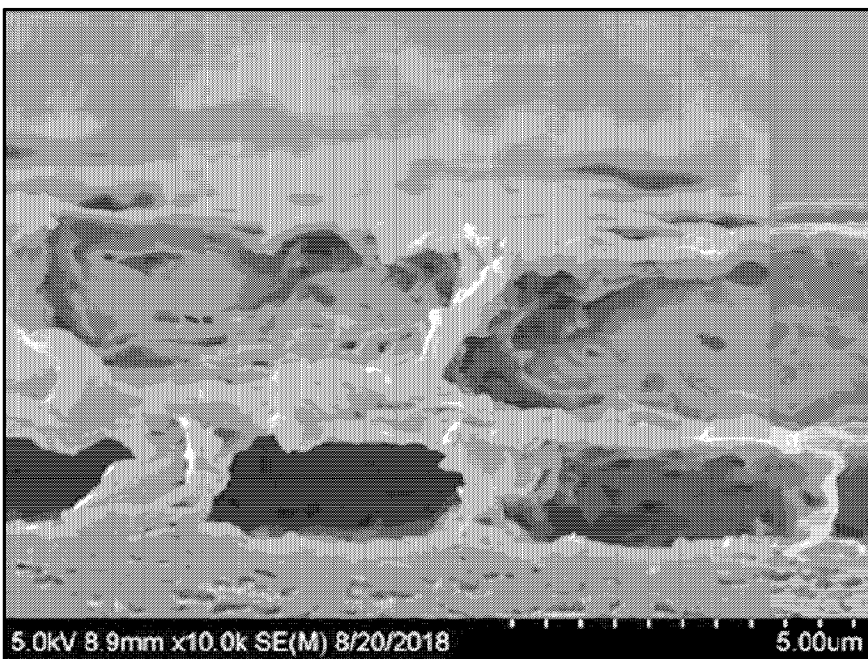
[도4a]



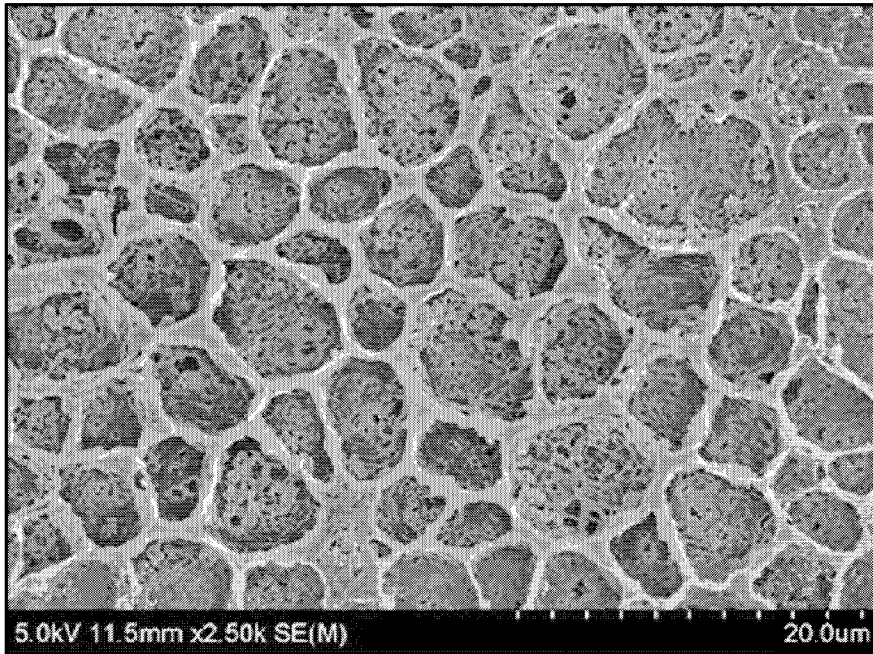
[도4b]



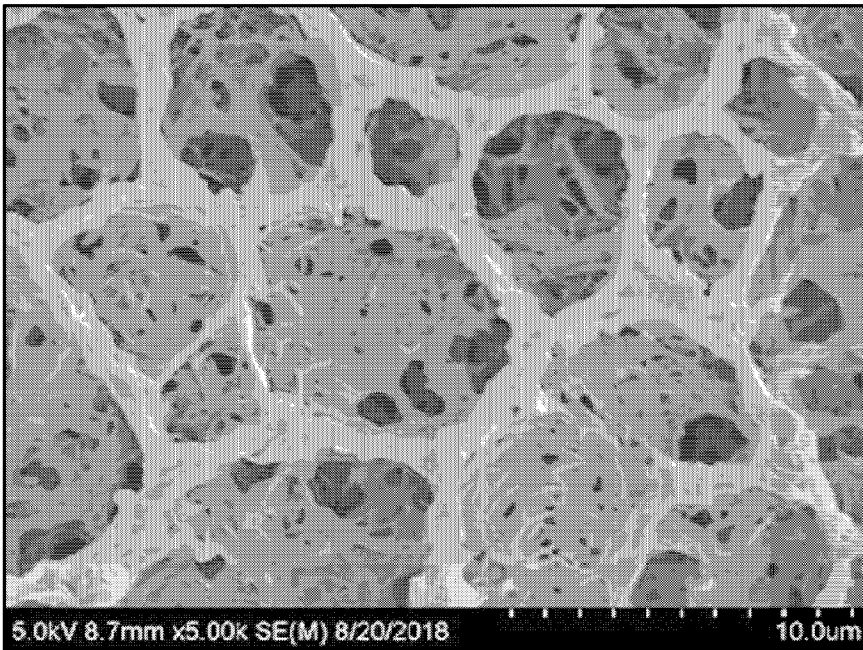
[도4c]



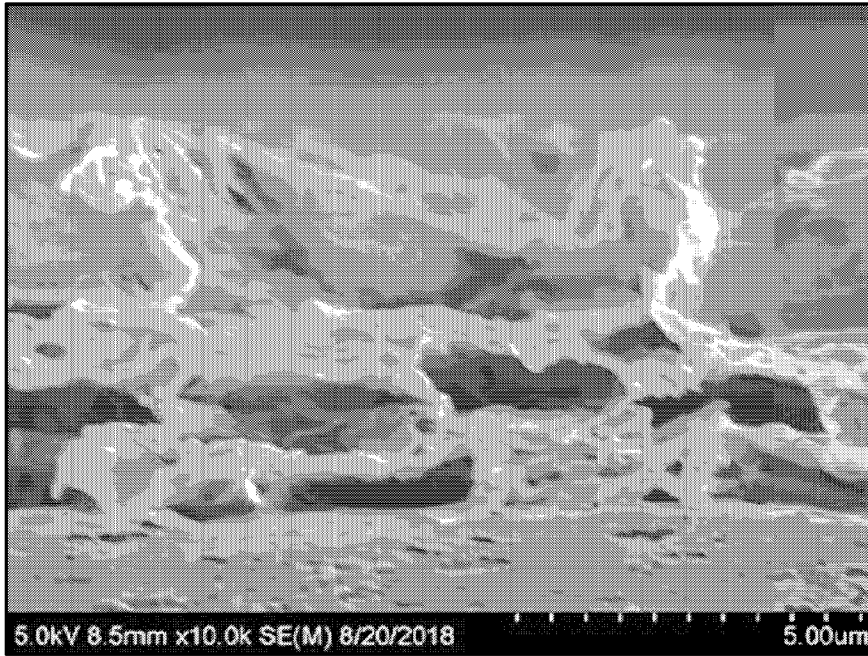
[도5a]



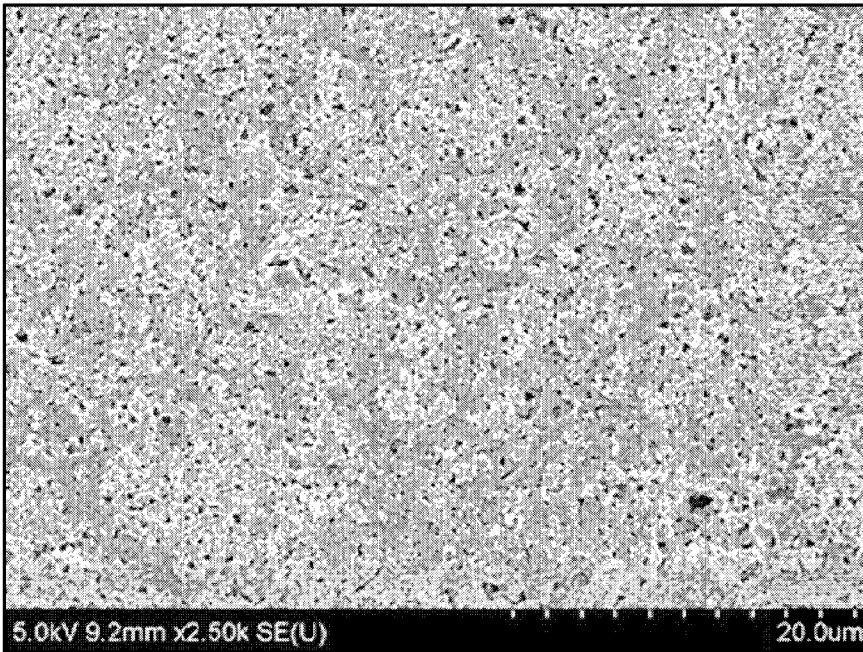
[도5b]



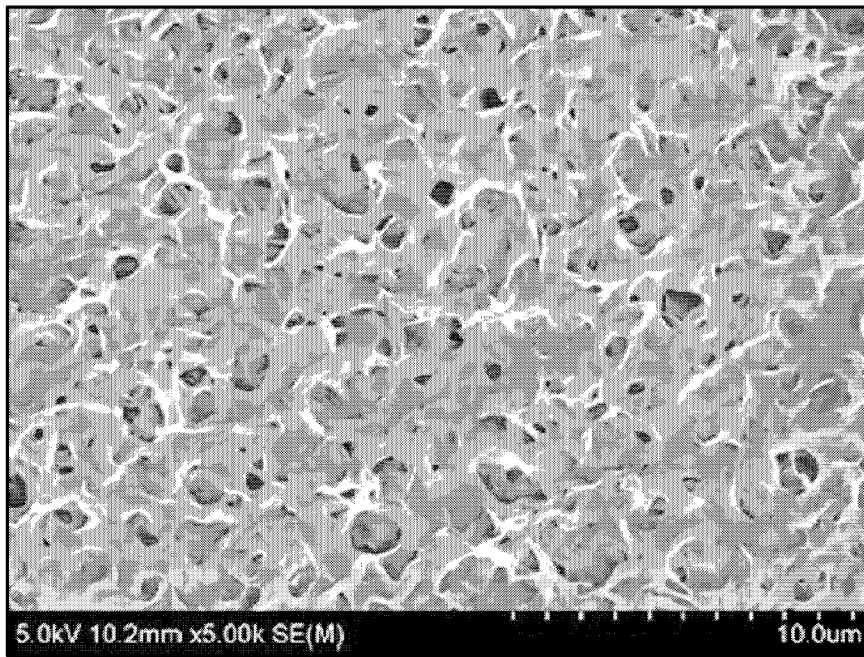
[도5c]



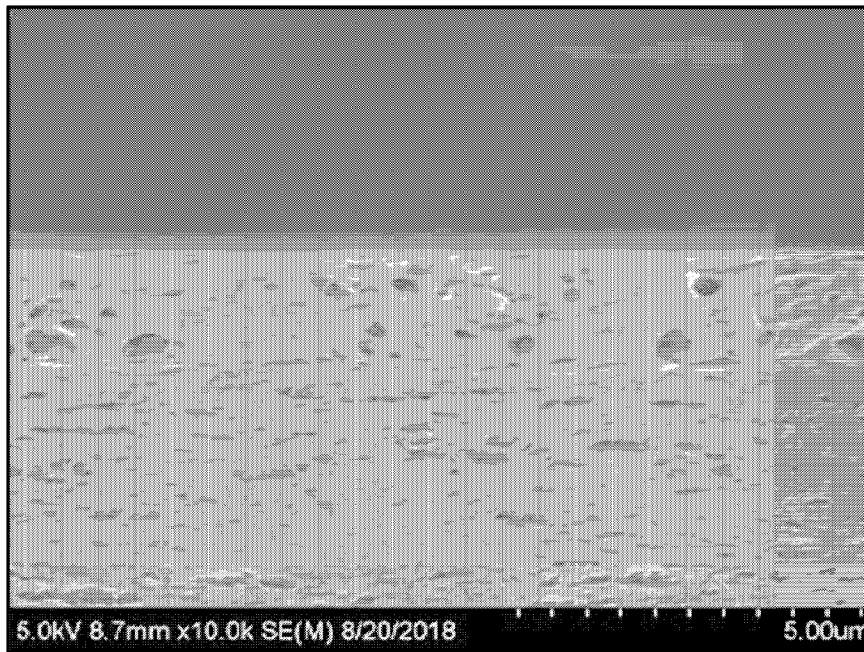
[도6a]



[도6b]



[도6c]



[표 7]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8	비교예9
바인더 고분자 형태	터폴리머	터폴리머	터폴리머	터폴리머	터폴리머	코폴리머 혼합물	코폴리머	코폴리머	코폴리머	터폴리머	터폴리머	터폴리머	터폴리머	터폴리머
PVDF-VDF	90	80	74	80	80					70	90	80	90	66
HFP	5	1	1	10	15	-	-	-	-	1	5	1	5	29
CTFE	5	19	26	10	5					29	5	19	5	5
PVDF-HFP	-	-	-	-	-	15	15	8	-	-	-	-	-	-
PVDF-CTFE	-	-	-	-	-	20	-	-	20	-	-	-	-	-
바인더 마이그레이션 조건	가습 상분리	가습 상분리	가습 상분리	가습 상분리	가습 상분리	가습 상분리	가습 상분리	가습 상분리	가습 상분리	가습 상분리	침지 상분리	침지 상분리	저가습 조건 코팅	가습 상분리
분리막 총 두께 [μm]	18.8	18.5	18.5	18.3	17.9	18.2	17.9	18.5	17	17.5	20.1	19.5	16.2	16.9
코팅 로딩량 [g/m^2]	13.9	13.8	13.8	13.7	13.5	13.6	13.7	13.5	13.9	13.8	13.5	13.4	13.7	13.3
공기 투과도 [$\text{sec}/100 \text{ ml}$]	486	435	466	634	688	1447	1474	523	468	479	432	426	1652	1821
음극-분리막 접착력 [$\text{gf}/25\text{mm}$]	81	92	89	73	66	66	57	43 (단, 기재와 다공성 코팅층이 접착력 부족으로 박리)	24	21	13	18	2	14
전기 저항 [Ω]	0.85	0.82	0.85	0.93	0.96	1.07	1.25	0.98	0.91	0.92	0.92	0.82	1.2	1.73
열수축률 [%]	MD	9	8	17	16	15	21	18	19	22	36	32	25	45
	TD	9	7	8	16	13	21	15	18	24	35	31	24	43

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/012770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16(2006.01)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 2/16; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/0565

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: separator, binder, vinylidene fluoride, hexafluoropropylene, chlorotrifluoroethylene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0024574 A (LG CHEM, LTD.) 07 March 2017 See paragraphs [0077], [0102], [0128] and claims 1-4.	1-11
Y	KR 10-2012-0136355 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 18 December 2012 See claim 1.	1-11
Y	JP 6171117 B1 (TEIJIN LTD.) 26 July 2017 See paragraphs [0061], [0084].	1-11
A	KR 10-2003-0051606 A (ACCENTUS PLC.) 25 June 2003 See claims 1-5.	1-11
A	KR 10-2017-0091149 A (CELGARD, LLC.) 08 August 2017 See claim 6.	1-11
A	JP 2007-317675 A (TEIJIN LTD.) 06 December 2007 See claims 1-9.	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 JANUARY 2020 (22.01.2020)

Date of mailing of the international search report

22 JANUARY 2020 (22.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/012770

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0024574 A	07/03/2017	CN 108260363 A	06/07/2018
		JP 2018-530860 A	18/10/2018
		KR 10-1998832 B1	27/09/2019
		US 2018-0123106 A1	03/05/2018
		WO 2017-034353 A1	02/03/2017
KR 10-2012-0136355 A	18/12/2012	CN 102754267 A	24/10/2012
		US 2012-0301794 A1	29/11/2012
		WO 2011-096564 A1	11/08/2011
JP 6171117 B1	07/07/2017	CN 108352485 A	31/07/2018
		CN 108352486 A	31/07/2018
		EP 3376562 A1	19/09/2018
		EP 3376562 B1	25/12/2019
		JP 6205525 B1	08/09/2017
		JP 6371905 B2	08/08/2018
		KR 10-2018-0077190 A	06/07/2018
		KR 10-2018-0081072 A	13/07/2018
		KR 10-2063594 B1	09/01/2020
		TW 201731149 A	01/09/2017
		TW 201733186 A	16/09/2017
		US 2018-0331342 A1	15/11/2018
		WO 2017-082259 A1	18/05/2017
		WO 2017-082260 A1	18/05/2017
		WO 2017-082261 A1	18/05/2017
KR 10-2003-0051606 A	25/06/2003	AU 2001-70819 A1	13/02/2002
		AU 7081901 A	13/02/2002
		EP 1305839 A1	02/05/2003
		GB 0018635 D0	13/09/2000
		JP 2004-505432 A	19/02/2004
		TW 520387 A	11/02/2003
		TW 520387 B	11/02/2003
		US 2003-0157410 A1	21/08/2003
		WO 02-11230 A1	07/02/2002
KR 10-2017-0091149 A	08/08/2017	CN 107210411 A	26/09/2017
		EP 3227940 A1	11/10/2017
		JP 2017-536677 A	07/12/2017
		US 2016-0164060 A1	09/06/2016
		WO 2016-090199 A1	09/06/2016
JP 2007-317675 A	06/12/2007	AT 496399 T	15/02/2011
		AU 2001-41054 A1	17/09/2001
		AU 2001-41054 B2	10/02/2005
		AU 4105401 A	17/09/2001
		AU 779797 B2	10/02/2005
		CA 2373904 A1	13/09/2001
		CA 2373904 C	26/01/2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/012770

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		CA 2403061 A1	28/03/2003
		CA 2403061 C	26/01/2010
		CA 2621132 A1	13/09/2001
		CN 100444937 C	24/12/2008
		CN 1197192 C	13/04/2005
		CN 1372706 A	02/10/2002
		CN 1408466 A	09/04/2003
		CN 1591931 A	09/03/2005
		CN 1591931 C	13/12/2006
		DE 60143873 D1	03/03/2011
		EP 1191622 A1	27/03/2002
		EP 1191622 B1	19/01/2011
		EP 1298740 A2	02/04/2003
		EP 1298740 A3	11/11/2009
		EP 1298740 B1	12/12/2018
		JP 2003-171495 A	20/06/2003
		JP 2011-012266 A	20/01/2011
		JP 4030312 B2	09/01/2008
		JP 4588286 B2	24/11/2010
		JP 5171150 B2	27/03/2013
		JP 5226744 B2	03/07/2013
		KR 10-0733735 B1	02/07/2007
		KR 10-0944652 B1	04/03/2010
		KR 10-2003-0027754 A	07/04/2003
		KR 10-2009-0076860 A	13/07/2009
		TW 531916 A	11/05/2003
		TW 531916 B	11/05/2003
		TW 1252166 B	01/04/2006
		US 2002-0197413 A1	26/12/2002
		US 2003-0003363 A1	02/01/2003
		US 2003-0017386 A1	23/01/2003
		US 2005-0079406 A1	14/04/2005
		US 6818352 B2	16/11/2004
		US 6881438 B2	19/04/2005
		US 7094497 B2	22/08/2006
		WO 01-67536 A1	13/09/2001

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 2/16; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/0565

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: 분리막(separator), 바인더(binder), 비닐리덴플루오라이드(vinylidene fluoride), 헥사플루오로프로필렌(hexafluoropropylene), 클로로트리플루오로에틸렌(chlorotrifluoroethylene)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0024574 A (주식회사 엘지화학) 2017.03.07 단락 [0077], [0102], [0128] 및 청구항 1-4 참조.	1-11
Y	KR 10-2012-0136355 A (다이킨 고교 가부시키키가이샤) 2012.12.18 청구항 1 참조.	1-11
Y	JP 6171117 B1 (TEIJIN LTD.) 2017.07.26 단락 [0061], [0084] 참조.	1-11
A	KR 10-2003-0051606 A (엑센투스 피엘씨) 2003.06.25 청구항 1-5 참조.	1-11
A	KR 10-2017-0091149 A (셀가드 엘엘씨) 2017.08.08 청구항 6 참조.	1-11
A	JP 2007-317675 A (TEIJIN LTD.) 2007.12.06 청구항 1-9 참조.	1-11

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 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “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 2020년 01월 22일 (22.01.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 01월 22일 (22.01.2020)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김연경 전화번호 +82-42-481-3325
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0024574 A	2017/03/07	CN 108260363 A JP 2018-530860 A KR 10-1998832 B1 US 2018-0123106 A1 WO 2017-034353 A1	2018/07/06 2018/10/18 2019/09/27 2018/05/03 2017/03/02
KR 10-2012-0136355 A	2012/12/18	CN 102754267 A US 2012-0301794 A1 WO 2011-096564 A1	2012/10/24 2012/11/29 2011/08/11
JP 6171117 B1	2017/07/07	CN 108352485 A CN 108352486 A EP 3376562 A1 EP 3376562 B1 JP 6205525 B1 JP 6371905 B2 KR 10-2018-0077190 A KR 10-2018-0081072 A KR 10-2063594 B1 TW 201731149 A TW 201733186 A US 2018-0331342 A1 WO 2017-082259 A1 WO 2017-082260 A1 WO 2017-082261 A1	2018/07/31 2018/07/31 2018/09/19 2019/12/25 2017/09/08 2018/08/08 2018/07/06 2018/07/13 2020/01/09 2017/09/01 2017/09/16 2018/11/15 2017/05/18 2017/05/18 2017/05/18
KR 10-2003-0051606 A	2003/06/25	AU 2001-70819 A1 AU 7081901 A EP 1305839 A1 GB 0018635 D0 JP 2004-505432 A TW 520387 A TW 520387 B US 2003-0157410 A1 WO 02-11230 A1	2002/02/13 2002/02/13 2003/05/02 2000/09/13 2004/02/19 2003/02/11 2003/02/11 2003/08/21 2002/02/07
KR 10-2017-0091149 A	2017/08/08	CN 107210411 A EP 3227940 A1 JP 2017-536677 A US 2016-0164060 A1 WO 2016-090199 A1	2017/09/26 2017/10/11 2017/12/07 2016/06/09 2016/06/09
JP 2007-317675 A	2007/12/06	AT 496399 T AU 2001-41054 A1 AU 2001-41054 B2 AU 4105401 A AU 779797 B2 CA 2373904 A1 CA 2373904 C	2011/02/15 2001/09/17 2005/02/10 2001/09/17 2005/02/10 2001/09/13 2010/01/26

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		CA 2403061 A1	2003/03/28
		CA 2403061 C	2010/01/26
		CA 2621132 A1	2001/09/13
		CN 100444937 C	2008/12/24
		CN 1197192 C	2005/04/13
		CN 1372706 A	2002/10/02
		CN 1408466 A	2003/04/09
		CN 1591931 A	2005/03/09
		CN 1591931 C	2006/12/13
		DE 60143873 D1	2011/03/03
		EP 1191622 A1	2002/03/27
		EP 1191622 B1	2011/01/19
		EP 1298740 A2	2003/04/02
		EP 1298740 A3	2009/11/11
		EP 1298740 B1	2018/12/12
		JP 2003-171495 A	2003/06/20
		JP 2011-012266 A	2011/01/20
		JP 4030312 B2	2008/01/09
		JP 4588286 B2	2010/11/24
		JP 5171150 B2	2013/03/27
		JP 5226744 B2	2013/07/03
		KR 10-0733735 B1	2007/07/02
		KR 10-0944652 B1	2010/03/04
		KR 10-2003-0027754 A	2003/04/07
		KR 10-2009-0076860 A	2009/07/13
		TW 531916 A	2003/05/11
		TW 531916 B	2003/05/11
		TW I252166 B	2006/04/01
		US 2002-0197413 A1	2002/12/26
		US 2003-0003363 A1	2003/01/02
		US 2003-0017386 A1	2003/01/23
		US 2005-0079406 A1	2005/04/14
		US 6818352 B2	2004/11/16
		US 6881438 B2	2005/04/19
		US 7094497 B2	2006/08/22
		WO 01-67536 A1	2001/09/13