

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 4월 10일 (10.04.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/054919 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/008907
- (22) 국제출원일: 2013년 10월 4일 (04.10.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0110592 2012년 10월 5일 (05.10.2012) KR
10-2013-0118631 2013년 10월 4일 (04.10.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김기영 (KIM, Kee-Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 김노마 (KIM, No-Ma); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 윤성수 (YOON, Sung-Soo); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 137-872 서울시 서초구 반포대로 63, 8층, 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

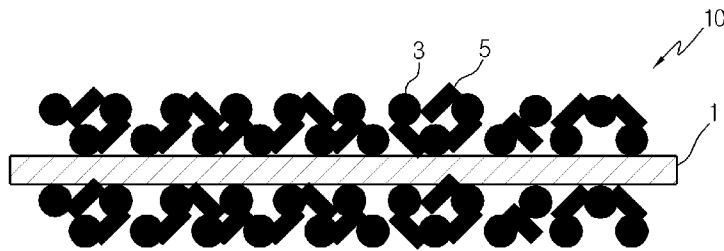
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, 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 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

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

(54) 발명의 명칭 : 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자



(57) Abstract: Disclosed are: a separator comprising a porous substrate having a plurality of pores, and a porous coating layer coated on at least one surface of the porous substrate and formed from a mixture comprising a plurality of inorganic particles and a binder polymer; and an electrochemical device comprising the same, wherein the binder polymer is a cured product of an acrylic copolymer and an isocyanate-based cross-linking agent, and the acrylic copolymer is a copolymer comprising: (a) a first monomer unit comprising a tertiary amine group; (b) a second monomer unit comprising at least one type of functional group selected from an amine group excluding a tertiary amine group, an amide group, a cyano group, and an imide group; (c) a third monomer unit comprising a (meth)acrylate comprising a carboxyl group; (d) a fourth monomer unit comprising a (meth)acrylate comprising a hydroxyl group; and (e) a fifth monomer unit comprising a (meth)acrylate comprising a C₁-C₁₄ alkyl group.

(57) 요약서: 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터로서, 상기 바인더 고분자가 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트계 가교제의 경화 반응 결과물이고, 상기 아크릴계 공중합체가 (a) 3급 아민기를 갖는 제 1 단량체 유닛; (b) 3급 아민계 이외의 아민기, 아미드기, 시아노기 및 이미드기 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 관능기를 갖는 제 2 단량체 유닛; (c) 카르복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제 3 단량체 유닛; (d) 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제 4 단량체 유닛; 및 (e) 탄소수가 1 내지 14인 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제 5 단량체 유닛을 포함하는 공중합체인 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자가 제시된다.

WO 2014/054919 A1

명세서

발명의 명칭: 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자 기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지와 같은 전기화학소자의 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 다공성 기체 표면에 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2012년 10월 5일에 출원된 한국특허출원 제10-2012-0110592호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [3] 또한, 본 출원은 2013년 10월 4일에 출원된 한국특허출원 제10-2013-0118631호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [4] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.
- [5] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 그러나 이러한 리튬 이온 전지는 유기 전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다. 최근의 리튬 이온 고분자 전지는 이러한 리튬 이온 전지의 약점을 개선하여 차세대 전지의 하나로 꼽히고 있으나 아직까지 전지의 용량이 리튬 이온 전지와 비교하여 상대적으로 낮고, 특히 저온에서의 방전 용량이 불충분하여 이에 대한 개선이 시급히 요구되고 있다.
- [6] 상기와 같은 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 이러한 전기화학소자의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전기화학소자가 오작동시 사용자에게 상해를 입혀서는 안 된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나

세퍼레이터가 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 세퍼레이터로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 기재는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 100도 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 캐소드와 애노드 사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다.

- [7] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 대한민국 특허공개공보 제10-2009-0130885호에는 메타크릴산에스테르-아크릴산에스테르 공중합체를 바인더로 적용하여 무기충전체를 포함하는 다공층을 갖는 다층 다공막 구조에 대해 제시하였다, 하지만, 상기 특허에서 제시된 아크릴계 공중합체 조성의 바인더는 실용적인 대안을 제시하지 못하였다. 특히 상기 제시된 조성으로는 코팅 두께 단면 기준 4 μm 이하의 코팅시에 전지의 열적, 물리적 안정성, 특히 내전해액성이 취약하여 전해액 침투(*swelling*)로 인한 코팅층 탈리(*delamination*) 현상이 발생하므로, 내구 신뢰성을 확보하기 어려웠다.
- [8] 한편, 대한민국 등록특허공보 제10-0923375호는 다작용성 이소시아네이트 및 이러한 다작용성 이소시아네이트의 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 작용기를 갖는 반응성 중합체를 포함하는 열가교성 접착제 조성물을 다공질 기재에 지지시켜 제조하는 세퍼레이터에 대해 제시하였다, 하지만, 상기 특허에 제시된 조성으로는 가교시간(*curing time*)이 50°C에서 7일이 소요되어 이를 생산할 경우 경화를 위한 대단위의 추가 설비 투자 및 시간을 요하는 등의 생산 효율 측면에서 한계를 보였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 전술한 문제점을 해결하여, 아크릴계 공중합체 조성 중 3급 아민계 단량체 및 (메타)아크릴산 단량체를 도입함으로써 이소시아네이트와의 경화시 촉매 역할을 수행함으로써 경화 속도를 획기적으로 단축하여 무기충전체를 포함하는 다공성 코팅층에서 세퍼레이터의 물리적 안정성 및 열적 안정성을 확보하여 내부 단락에 대한 내구 신뢰성을 확보한 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [11] 다수의 기공을 갖는 평면상의 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터로서,
- [12] 상기 바인더 고분자가 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트계 가교제의 경화 반응 결과물을 포함하고,
- [13] 상기 아크릴계 공중합체가 (a) 3급 아민기를 갖는 제1 단량체 유닛; (b) 3급

- 아민계 이외의 아민기, 아미드기, 시아노기 및 이미드기 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 관능기를 갖는 제2 단량체 유닛; (c) 카르복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제3 단량체 유닛; (d) 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제4 단량체 유닛; 및 (e) 탄소수가 1 내지 14인 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제5 단량체 유닛을 포함하는 공중합체이고,
- [14] 상기 아크릴계 공중합체 전체를 기준으로 상기 제1 단량체 유닛의 함량이 0.5 내지 20 중량부이고, 상기 제2 단량체 유닛의 함량이 30 내지 60 중량부이고, 상기 제3 단량체 유닛의 함량이 0.1 내지 2 중량부이고, 상기 제4 단량체 유닛의 함량이 0.5 내지 10 중량부이고, 상기 제5 단량체 유닛의 함량이 8 내지 68 중량부인 세퍼레이터가 제공된다.
- [15] 상기 아크릴계 공중합체 100 중량부 대비 상기 이소시아네이트계 가교제의 함량이 0.1 내지 10 중량부일 수 있다.
- [16] 상기 제1 단량체 유닛이 2-(디에틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트, 3-(디에틸아미노)프로필(메타)아크릴레이트, 및 3-(디메틸아미노)프로필(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체에서 유래될 수 있다.
- [17] 상기 제2 단량체 유닛이 2-(((부톡시아미노)카보닐)옥시)에틸(메타)아크릴레이트, 메틸 2-아세토아미도(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴아미도글리콜산, 2-(메타)아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산, (3-(메타)아크릴아미도프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드, N-(메타)아크릴로일아미도-에톡시에탄올, 3-(메타)아크릴로일아미노-1-프로판올, N-(부톡시메틸)(메타)아크릴로아마이드, N-tert-부틸(메타)아크릴아마이드, 디아세톤(메타)아크릴아마이드, N,N-디메틸(메타)아크릴아마이드, N-(이소부톡시메틸)아크릴아마이드, N-(이소프로필)(메타)아크릴아마이드, (메타)아크릴아마이드, N-페닐(메타)아크릴아마이드, N-(트리스(히드록시메틸)메틸)(메타)아크릴아마이드, N-비닐피롤리딘, N-N'-(1,3-페닐렌)디말레이미드, N-N'-(1,4-페닐렌)디말레이미드, N-N'-(1,2-디하이드록시에틸렌)비스아크릴아마이드, N-N'-에틸렌비스(메타)아크릴아마이드, 4-(메타)아크릴로일모포린, (메타)아크릴로니트릴, 2-(비닐옥시)에탄니트릴, 2-(비닐옥시)프로판니트릴, 시아노메틸(메타)아크릴레이트, 시아노에틸(메타)아크릴레이트 및 시아노프로필(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 유래될 수 있다.
- [18] 상기 제3 단량체 유닛이 (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시 아세트산,

- 3-(메타)아크릴로일옥시 프로필산, 4-(메타)아크릴로일옥시 부틸산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레산 및 말레산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 유래될 수 있다.
- [19] 상기 제4 단량체 유니트가 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메타)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트 및 2-히드록시프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 유래될 수 있다.
- [20] 상기 제5 단량체가 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, sec-부틸 (메타)아크릴레이트, 펜틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸부틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트 및 테트라데실 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 적어도 1종의 단량체로부터 유래될 수 있다.
- [21] 상기 이소시아네이트계 가교제가 4,4-메틸렌비스디사이클로헥실 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트), 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMDI), 메타-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트(TMXDI), 사이클로헥실렌 디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄-4,4-디이소시아네이트(MDI), 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트(NDI), 3,3-디메틸 4,4-비페닐렌 디이소시아네이트(TODI), 크실릴렌 디이소시아네이트(XDI) 및 페닐렌 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이거나, 또는 이들 중 1종과 폴리올의 반응 결과물일 수 있다.
- [22] 상기 바인더 고분자가 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 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 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜

(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 더 포함할 수 있다.

- [23] 상기 무기물 입자의 크기가 0.001 내지 10 μm 일 수 있다.
- [24] 상기 무기물 입자가 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [25] 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자가 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (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 , SiC 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종일 수 있다.
- [26] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자가 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열 glass($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬게르마늄티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{PzSw}$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 리튬나이트라이드(Li_xNy , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{Sz}$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 계열 glass 및 P_2S_5 (Li_xPySz , $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 계열 glass로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종일 수 있다.
- [27] 상기 바인더 고분자의 함량이 상기 무기물 입자 100 중량부를 기준으로 2 내지 30 중량부일 수 있다.
- [28] 상기 다공성 코팅층의 두께가 0.5 내지 10 μm 일 수 있다.
- [29] 상기 다공성 기재가 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴레페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종으로 형성될 수 있다.
- [30] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 세퍼레이터가 전술한 세퍼레이터인 전기화학소자가 제공된다.
- [31] 상기 전기화학소자가 리튬 이차전지일 수 있다.

발명의 효과

- [32] 본 발명의 일 측면에 따르면, 기존 플루오르계 바인더를 아크릴계 공중합체 바인더로 대체함으로써, 세퍼레이터 제조시 가격 경쟁력을 확보하고, 아크릴계 공중합체 바인더의 구성 성분으로 경화 촉진 단량체를 도입하여 가교 효율을 증진시킴으로써, 단시간 내에 코팅층이 전해액 내에서 탈리되는 현상을

억제하고, 물리적 안정성 및 열 안정성이 우수하여 내부 단락에 대한 신뢰성이 탁월한 코팅층이 형성된 세퍼레이터를 제공할 수 있다.

- [33] 비가교된 바인더는 전해액 내에서 고분자 사슬이 자유롭게 움직여 사슬 엉킴이 풀리면서 전해액에 용해되는 현상을 보인다. 그러나, 가교된 바인더는 가교된 지점들이 전해액 내에서 자유롭게 못하고, 일종의 도메인을 형성하여 전해액 내에서 고분자의 매트릭스가 유지되어 내전해액성이 우수하다. 따라서, 바인더의 가교도가 높을수록 전해액 내 탈리 방지 효과는 향상되며, 본 발명의 아크릴계 고분자 바인더 조성 적용시, 세퍼레이터 제조 후 바인더의 가교도가 90% 이상이며, 90% 이상의 가교도에 도달하는데 걸리는 시간은 가온 공정시 15분 이내이다.

도면의 간단한 설명

- [34] 명세서 내에 통합되어 있고 명세서의 일부를 구성하는 첨부도면은 발명의 현재의 바람직한 실시예를 예시하며, 다음의 바람직한 실시예의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리를 설명하는 역할을 할 것이다.
- [35] 도 1은 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터를 개략적으로 도시한 단면도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [36] 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 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 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.
- [37] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 다수의 기공을 갖는 평면상의 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터로서, 상기 바인더 고분자가 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트계 가교제의 경화 반응 결과물을 포함하고,
- [38] 상기 아크릴계 공중합체는 (a) 3급 아민기를 갖는 제1 단량체 유닛; (b) 3급 아민계 이외의 아민기, 아미드기, 시아노기 및 이미드기 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 관능기를 갖는 제2 단량체 유닛; (c) 카르복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제3 단량체 유닛; (d) 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제4 단량체 유닛; 및 (e) 탄소수가 1 내지 14인 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제5 단량체 유닛을 포함하는 공중합체이고,

- [39] 상기 아크릴계 공중합체 전체를 기준으로 상기 제1 단량체 유니트의 함량이 0.5 내지 20 중량부이고, 상기 제2 단량체 유니트의 함량이 30 내지 60 중량부이고, 상기 제3 단량체 유니트의 함량이 0.1 내지 2 중량부이고, 상기 제4 단량체 유니트의 함량이 0.5 내지 10 중량부이고, 상기 제5 단량체 유니트의 함량이 8 내지 68 중량부이다.
- [40] 상기 세퍼레이터의 다공성 코팅층을 구성하는 바인더 고분자는 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트계 가교제의 경화반응 결과물을 포함한다.
- [41] 일반적으로 아크릴계 공중합체는 전해액에 쉽게 침지(swelling)되는 특성으로 보이는데, 이는 통상적인 중합 방법으로 제조한 아크릴계 공중합체의 경우 취약한 무정형의 고분자가 얻어지기 때문이다. 따라서, 세퍼레이터 제조에 있어서, 아크릴계 공중합체의 코팅층은 전해액의 침지가 우수하여 리튬이온의 통로를 충분히 확보하여 전기저항이 낮은 특성을 보인다. 반면 코팅층이 전해액에 쉽게 침지되기 때문에 내전해액성이 취약하여 다공성 기재로부터 코팅층의 박리가 쉽게 일어나 내구성이 취약해지는 문제가 발생할 수 있다. 그 결과, 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터에서는 아크릴계 공중합체의 가교를 통해 무정형 고분자의 단점을 보완하고자 한다. 한편, 폴리올레핀과 같은 원료를 사용하는 일반적인 다공성 기재는 내열 특성상 120°C 이상의 고온에서 취약하기 때문에, 다공성 기재에 코팅된 아크릴계 공중합체의 가교는 120°C 이하에서 진행되어야 하므로, 아크릴계 공중합체의 가교를 위해서는 저온에서 장시간의 경화 반응이 요구되어 생산성 측면의 한계가 있을 수 있다.
- [42] 하지만, 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터의 코팅층을 구성하는 아크릴계 공중합체는 3급 아민기를 갖는 제1 단량체 유니트 및 카르복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제3 단량체 유니트를 포함하고, 이들 단량체 유니트가 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트계 가교제와의 경화 반응에서 촉매 작용을 함으로써, 우레탄 경화 효율이 우수한 특성을 가질 수 있게 된다.
- [43] 상기 아크릴계 공중합체로는 전술한 제1 단량체 유니트 내지 제5 단량체 유니트를 포함하는 공중합체라면, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 등 모든 공중합체의 형태가 포함될 수 있다.
- [44] 상기 아크릴계 공중합체에 포함된 제1 단량체 유니트 내지 제5 단량체 유니트는 무기물 사이 또는 무기물과 다공성 기재 사이에 높은 접착력을 부여한다. 또한, 이를 이용하여 형성된 다공성 코팅층은 디펙트가 적고 높은 패킹 밀도를 보인다. 이에 따라 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터를 이용하면 전지의 박막화 실현이 용이하며, 외부의 충격에도 안정성이 높으며 무기물 입자의 탈리 현상이 개선된다.
- [45] 측쇄에 3급 아민기를 갖는 제1 단량체 유니트는
2-(디에틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트,
2-(디메틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트,
3-(디에틸아미노)프로필(메타)아크릴레이트, 및

- 3-(디메틸아미노)프로필(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 단량체에서 유래될 수 있다.
- [46] 측쇄에 3급 아민계 이외의 아민기, 아미드기, 시아노기 및 이미드기 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 관능기를 갖는 제2 단량체 유니트는
 2-(((부톡시아미노)카보닐)옥시)에틸(메타)아크릴레이트, 메틸
 2-아세토아미도(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴아미도글리콜산,
 2-(메타)아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산,
 (3-(메타)아크릴아미도프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드,
 N-(메타)아크릴로일아미도-에톡시에탄올, 3-(메타)아크릴로일
 아미노-1-프로판올, N-(부톡시메틸)(메타)아크릴로아마이드,
 N-tert-부틸(메타)아크릴아마이드, 디아세톤(메타)아크릴아마이드,
 N,N-디메틸(메타)아크릴아마이드, N-(이소부톡시메틸)아크릴아마이드,
 N-(이소프로필)(메타)아크릴아마이드, (메타)아크릴아마이드,
 N-페닐(메타)아크릴아마이드,
 N-(트리스(히드록시메틸)메틸)(메타)아크릴아마이드, N-비닐피롤리디논,
 N-N'-(1,3-페닐렌)디말레이미드, N-N'-(1,4-페닐렌)디말레이미드,
 N-N'-(1,2-디하이드록시에틸렌)비스아크릴아마이드,
 N-N'-에틸렌비스(메타)아크릴아마이드, 4-(메타)아크릴로일모포린,
 (메타)아크릴로니트릴, 2-(비닐옥시)에탄니트릴, 2-(비닐옥시)프로판니트릴,
 시아노메틸(메타)아크릴레이트, 시아노에틸(메타)아크릴레이트 및
 시아노프로필(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종
 이상의 단량체로부터 유래될 수 있다.
- [47] 측쇄에 카르복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제3 단량체 유니트는
 (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시 아세트산, 3-(메타)아크릴로일옥시
 프로필산, 4-(메타)아크릴로일옥시 부틸산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레산
 및 말레산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의
 단량체로부터 유래될 수 있다.
- [48] 측쇄에 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제4 단량체 유니트는
 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트,
 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메타)아크릴레이트,
 8-히드록시옥틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸렌글리콜
 (메타)아크릴레이트 및 2-히드록시프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트로
 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 단량체로부터 유래될 수 있다.
- [49] 탄소수가 1 내지 14인 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제5 단량체
 유니트는 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필
 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸
 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, sec-부틸 (메타)아크릴레이트,
 펜틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸부틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실

(메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트, 테트라데실 (메타)아크릴레이트 등을 각각 단독으로 또는 이들을 2종 이상 사용한 단량체로부터 유래될 수 있다. 이때, 상기 제5 단량체 유니트의 알킬기에 포함된 탄소수가 14를 초과하면, 알킬기가 지나치게 길어져서 비극성도가 커지게 되므로 다공성 코팅층의 패킹 밀도가 저하될 수 있다.

- [50] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 제1 단량체 유니트의 함량은 공중합체 전체를 기준으로 0.5 내지 20 중량부이고, 더 바람직하게는 1 내지 15 중량부일 수 있다. 상기 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트계 가교제의 경화 반응 속도가 단축되고, 다공성 코팅층의 패킹 밀도가 개선되며, 아크릴계 공중합체의 분자량이 10만 미만으로 감소하여 발생하는 폴리올레핀 다공성 막과의 접착력이 감소되는 현상을 방지할 수 있다.
- [51] 제2 단량체 유니트의 함량은 공중합체 전체를 기준으로 30 내지 60 중량부고, 더 바람직하게는 35 내지 55 중량부일 수 있다. 상기 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 다공성 코팅층의 패킹 밀도와 접착력이 개선되고, 전기저항이 지나치게 높아지는 것을 방지할 수 있다.
- [52] 제3 단량체 유니트의 함량은 공중합체 전체를 기준으로 0.1 내지 2 중량부이고, 더 바람직하게는, 0.5 내지 1.5 중량부일 수 있다. 상기 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트계 가교제의 경화 반응이 촉진되고, 단량체와 전해액과의 부반응이 억제되며, 전기저항이 지나치게 높아지는 것을 방지할 수 있다.
- [53] 제4 단량체 유니트의 함량은 공중합체 전체를 기준으로 0.5 내지 10 중량부이고, 더 바람직하게는 1 내지 8 중량부일 수 있다. 상기 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 이소시아네이트계 가교제와 경화 반응이 일어나는 수산기의 함량이 적절하게 조절되어, 공중합체의 접착력 저하를 방지하고, 공중합체 내에서 적절한 가교 함량을 부여함으로써 전해액내 탈리현상이 억제되므로, 세퍼레이터의 물리적 안정성 및 열 안정성이 향상될 수 있다.
- [54] 또한, 제5 단량체 유니트의 함량은 공중합체 전체를 기준으로 8 내지 68 중량부이고, 더 바람직하게는, 20 내지 63 중량부일 수 있다. 상기 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 다공성 기재와의 접착력이 개선되고, 다공성 코팅층의 패킹성이 향상될 수 있다.
- [55] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 상기 공중합체는 전술한 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제4 단량체 유니트 이외에, 다른 가교성 관능기를 갖는 단량체 유니트를 더 포함하여, 바인더 고분자의 가교도를 조절하여 세퍼레이터의 물리적 및 열적 안정성을 더 증진시킬 수 있다. 이러한 추가적인 가교성 관능기로는 에폭시기, 옥세탄기, 이미다졸기, 옥사졸린기 등을 예시할 수 있다.
- [56] 한편, 상기 아크릴계 공중합체의 가교성 관능기는 이소시아네이트계 가교제와

경화 반응을 일으켜 그 결과물로서 바인더 고분자를 얻게 된다.

- [57] 상기 이소시아네이트계 가교제로는 4,4-메틸렌비스디사이클로헥실 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트), 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMDI), 메타-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트(TMXDI), 사이클로헥실렌 디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄-4,4-디이소시아네이트(MDI), 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트(NDI), 3,3-디메틸 4,4-비페닐렌 디이소시아네이트(TODI), 크실릴렌 디이소시아네이트(XDI) 및 페닐렌 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이거나, 또는 이들 중 1종과 폴리올의 반응 결과물 등이 있다.
- [58] 상기 폴리올로는 예를 들어 2 내지 4 개의 수산기를 갖는 폴리올로서 분자량이 약 1,000g/mol 미만의 저분자량 폴리올과 분자량이 약 1,000g/mol 내지 4,000g/mol인 고분자량 폴리올이 있다. 구체적인 저분자량 폴리올의 예로는 디올, 트리올 및 테트라올로서 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 트리메틸롤프로판, 디트리메틸롤프로판, 트리메틸롤에탄, 글리세롤, 펜타에리트리톨 및 소르비톨 등이 포함된다. 그외 기타 폴리올의 예로는 에테르폴리올, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 및 에톡실레이트화 비스페놀 A 등이 있다.
- [59] 또한, 고분자량 폴리올로는 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 폴리프로필렌 글리콜(PPG), 폴리테트라메틸렌 글리콜(PTMG) 등과 같은 폴리에테르 계열의 폴리올과, 폴리부틸렌 아디페이트 등과 같은 폴리에스테르 계열의 폴리올이 있다.
- [60] 상기 이소시아네이트계 가교제의 함량은 예를 들면, 상기 아크릴계 공중합체 100 중량부 대비 0.1 내지 10 중량부, 또는 1 내지 10 중량부이다. 상기 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 바인더 고분자의 가교밀도가 과도하게 커져서 취급이 곤란한 문제가 방지되고, 전해액 내 탈리 현상이 단시간내에 억제되며, 물리적 안정성이 개선된 다공성 코팅층을 형성할 수 있다.
- [61] 이러한 이소시아네이트계 가교제 이외에, 에폭시 화합물, 옥세탄 화합물, 아지리딘 화합물, 메탈 킬레이팅제와 같은 경화제를 첨가하여 공중합체를 서로 가교시킬 수 있다.
- [62] 이 외에도, 전술한 공중합체는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서 다른 단량체 유닛을 더 포함할 수 있다. 예를 들어 세퍼레이터의 이온전도도를 향상시키기 위하여, 탄소수가 1 내지 8인 알콕시 디에틸렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 트리에틸렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 테트라에틸렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 페녹시 디에틸렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 디프로필렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 트리프로필렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 페녹시

- 디프로필렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르와 같은 (메타)아크릴산 알킬렌 옥사이드 부가물 등을 더 공중합시킬 수 있다.
- [63] 또한, 상기 바인더 고분자로는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서 전술한 바인더 고분자 외에 다른 바인더 고분자를 혼용하여 사용할 수 있음은 당업자에게 자명하다 할 것이다.
- [64] 이러한 바인더 고분자로는 당 업계에서 다공성 코팅층 형성에 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있다. 특히, 유리 전이 온도(glass transition temperature, Tg)가 -200 내지 200°C인 고분자를 사용할 수 있는데, 이는 최종적으로 형성되는 다공성 코팅층의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [65] 이러한 바인더 고분자의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 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 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있다.
- [66] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 다공성 코팅층 형성에 사용되는 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 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.
- [67] 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.
- [68] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합체를 포함하는 것이 바람직하다. 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 , SiC , TiO_2 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[69] 특히, 전술한 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)와 같은 무기물 입자들은 유전율 상수 100 이상인 고유전율 특성을 나타낼 뿐만 아니라, 일정 압력을 인가하여 인장 또는 압축되는 경우 전하가 발생하여 양쪽 면 간에 전위차가 발생하는 압전성(piezoelectricity)을 가짐으로써, 외부 충격에 의한 양(both) 전극의 내부 단락 발생을 방지하여 전기화학소자의 안전성 향상을 도모할 수 있다. 또한, 전술한 고유전율 무기물 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자들을 혼용할 경우 이들의 상승 효과는 배가될 수 있다.

[70] 본 발명의 일 측면에서 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 지칭하는 것으로서, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 입자 구조 내부에 존재하는 일종의 결함(defect)으로 인해 리튬 이온을 전달 및 이동시킬 수 있기 때문에, 전지 내 리튬 이온 전도도가 향상되고, 이로 인해 전지 성능 향상을 도모할 수 있다. 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($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$ 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($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), LiI - Li_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 이들 중 1종 이상의 혼합물 등이 있다.

[71] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터에 있어서, 다공성 코팅층의 무기물 입자 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 가능한 한 0.001 내지 $10\ \mu\text{m}$ 범위인 것이 바람직하다. 0.001 μm 미만인 경우 분산성이 저하되어 세퍼레이터의 물성을 조절하기가 용이하지 않고, $10\ \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 다공성 코팅층의 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하될 수 있으며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충방전시 내부 단락이 일어날 확률이 높아진다.

[72] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터에 코팅된 다공성 코팅층의 바인더 고분자의 함량은 예를 들면, 무기물 입자 100 중량부를 기준으로 2 내지 30 중량부, 또는 5 내지 15 중량부이다. 상기 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 무기물의 탈리와 같은 문제점이 방지되고, 과량의 바인더 고분자가 다공성

기재의 공극을 막아 저항이 상승하는 현상이 일어나지 않고, 다공성 코팅층의 다공도를 향상시킬 수 있다.

[73] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터에 있어서, 다공성 코팅층의 패킹 밀도 D 는 다공성 기재의 단위면적(m^2)당 $1\mu m$ 의 높이에 로딩되는 다공성 코팅층의 밀도로 정의될 수 있는데, 이때 D 는 예를 들면, $0.40 \times D_{inorg} \leq D \leq 0.70 \times D_{inorg}$ 또는 $0.50 \times D_{inorg} \leq D \leq 0.70 \times D_{inorg}$ 의 범위일 수 있다:

[74] 여기서, $D = (S_g - F_g) / (S_t - F_t)$ 이고,

[75] S_g 는 다공성 코팅층이 다공성 기재에 형성된 세퍼레이터의 단위면적(m^2)의 무게(g)이고,

[76] F_g 는 다공성 기재의 단위면적(m^2)의 무게(g)이고,

[77] S_t 는 다공성 코팅층이 다공성 기재에 형성된 세퍼레이터의 두께(μm)이고,

[78] F_t 는 다공성 기재의 두께(μm)이고,

[79] D_{inorg} 은 사용된 무기물 입자의 밀도($g/m^2 \times \mu m$)이다. 만일, 사용된 무기물 입자의 종류가 2종 이상이라면, 사용된 각각의 무기물 입자의 밀도와 사용 분율을 반영하여 D_{inorg} 을 산출한다.

[80] D 가 이러한 범위를 만족하는 경우, 다공성 코팅층의 구조가 느슨해져서 다공성 기재의 열수축을 억제 기능이 저하되거나, 기계적 충격에 대한 저항성이 저하되는 문제를 방지할 수 있고, 패킹 밀도 증가에 의한 물성과 다공성 코팅층의 다공도가 향상되어 세퍼레이터의 전기전도도가 개선될 수 있다.

[81] 무기물 입자와 바인더 고분자로 구성되는 다공성 코팅층의 두께는 특별한 제한이 없으나, 예를 들면, 0.5 내지 $10\mu m$, 또는 1 내지 $7\mu m$ 의 범위일 수 있다.

[82] 또한, 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터에 있어서, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재로는 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴레페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌 중 적어도 어느 하나로 형성된 다공성 기재와 같이 통상적으로 전기화학소자의 다공성 기재로 사용 가능한 것이라면 모두 사용이 가능하다. 다공성 기재로는, 막(membrane)이나 부직포 형태를 모두 사용할 수 있다. 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 5 내지 $50\mu m$ 일 수 있고, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면 각각 0.01 내지 $50\mu m$ 및 10 내지 95%일 수 있다.

[83] 본 발명의 일 측면에 따른 다공성 코팅층이 코팅된 세퍼레이터의 일 제조방법을 아래에 예시하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[84] 먼저, 전술한 제1 단량체 내지 제5 단량체의 혼합물을 질소 가스가 환류되는 반응기에 투입하고, 이어서 아세톤, 에틸아세테이트와 같은 용제를 투입한다. 이후, 산소 제거를 위하여 질소 가스를 퍼징한 후, 반응기의 온도를 48 내지 52 °C로 유지하고, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)과 같은 중합반응 개시제 및

노말도데실머캡탄과 같은 중합조절제를 투입하여 24 내지 48 시간 동안 중합 반응을 시킨다. 반응이 완료되면 아세톤 등으로 희석하여 아크릴계 중합체를 얻는다.

- [85] 다음으로, 이렇게 얻어진 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트계 가교제를 용매에 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조한다.
- [86] 이어서, 바인더 고분자의 용액에 무기물 입자를 첨가하여 분산시킨다. 용매로는 사용하고자 하는 바인더 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것을 선택할 수 있다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 아세톤 (acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane), 물 또는 이들의 혼합체 등이 있다. 바인더 고분자 용액에 무기물 입자를 첨가한 후, 무기물 입자의 파쇄를 실시할 수 있다. 이때 파쇄 시간은 1 내지 20 시간이 적절하며, 파쇄된 무기물 입자의 입도는 상기에 언급된 바와 같이 0.001 내지 10 μ m일 수 있다. 파쇄 방법으로는 통상적인 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들면 볼밀(ball mill)법이 적용될 수 있다.
- [87] 그런 다음, 무기물 입자가 분산된 바인더 고분자의 용액을 10 내지 80%의 습도 조건 하에서 다공성 기체에 코팅하고, 70 내지 100°C의 온도 조건에서 5 내지 15 분, 또는 5 내지 10 분 동안 건조 및 경화 반응을 시킨다.
- [88] 무기물 입자가 분산된 바인더 고분자의 용액을 다공성 기재상에 코팅하는 방법은 당 업계에 알려진 통상적인 코팅 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들면 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다. 또한, 다공성 코팅층은 다공성 기재의 양면 모두 또는 일면에만 선택적으로 형성할 수 있다.
- [89] 도 1에 따르면, 본 발명의 일 측면에 따라서, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재(1)의 적어도 일면에, 무기물 입자(3)와 바인더 고분자(5)의 혼합물을 코팅하여, 경화 및 건조하여 형성된 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터(10)가 도시되어 있다.
- [90] 이와 같이 제조된 본 발명의 세퍼레이터는 전기화학소자의 세퍼레이터로 사용될 수 있다. 즉, 캐소드와 애노드 사이에 개재시킨 세퍼레이터로서 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터가 유용하게 사용될 수 있다.
- [91] 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 캐패시터 소자와 같은 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 적용될 수 있다.
- [92] 전기화학소자는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수

- 있으며, 이의 일 실시예를 들면 캐소드와 애노드 사이에 전술한 세퍼레이터를 개재(介在)시켜 조립한 후 전해액을 주입함으로써 제조될 수 있다.
- [93] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터와 함께 적용될 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다.
- [94] 상기 전극활물질 중 캐소드활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 캐소드에 사용될 수 있는 통상적인 캐소드활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용할 수 있다. 애노드활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 애노드에 사용될 수 있는 통상적인 애노드활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유 코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 사용될 수 있다.
- [95] 캐소드 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 애노드 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [96] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자에서 사용될 수 있는 전해액은 A+B와 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 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [97] 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.
- [98] 본 발명의 일 측면에 따르면, 세퍼레이터를 전지로 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다. 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 내필링성이 우수하므로, 전술한 전지 조립 공정에서 무기물 입자들이 잘 탈리되지 않는다.
- [99] 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 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[100]

[101] 아크릴계 공중합체의 제조

[102] 제조예 1

[103] 질소 가스가 환류되고, 온도 조절이 용이하도록 냉각 장치를 설치한 1L 반응기에 에틸아크릴레이트 55.5 중량부, 아크릴로니트릴 15 중량부, N,N-디메틸아크릴아미드 20 중량부, 2-(디메틸아미노) 에틸아크릴레이트 5 중량부, 4-히드록시부틸 아크릴레이트 4 중량부, 아크릴산 0.5 중량부를 포함하는 단량체 혼합물을 투입하고, 이어서 용제로서 아세톤 100 중량부를 투입하였다. 그 후, 산소 제거를 위하여 질소 가스를 1시간 동안 퍼징한 후, 온도를 50°C로 유지하였다. 이어서, 반응 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.03 중량부 및 중합 조절제로서 노말도데실머캡탄(DDM) 0.05 중량부를 투입한 후, 24시간 동안 반응시켰다. 반응 종료후에 반응 결과물을 아세톤으로 희석하여, 고형분 농도 25 중량%이고, 중량평균분자량이 330,000g/mol인 아크릴계 공중합체를 제조하였다.

[104] 제조예 2 내지 9

[105] 하기 표 1에 기재된 함량비(중량비)의 단량체를 사용하여, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조예 2 내지 9의 아크릴계 공중합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 공중합체의 중량평균분자량은 하기 표 1에 기재된 바와 같다. 또한, 각 단량체의 수치는 중량부를 나타낸다.

[106] 표 1

[Table 1]

	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7	제조예 8	제조예 9
DMAAm	20	20	35	30	24	24	35	35	35
AN	15	10	15	20	15	15	15	15	15
DMAEA	5	20	-	5	-	10	10	4	4
DMAPA	-	-	5	-	-	-	-	-	-
AA	0.5	1.5	0.5	1	-	-	2	0.5	-
HBA	4	8	4	1	4	4	-	15	-
EA	55.5	40.5	35.5	38	57	47	38	30.5	46
BA	-	-	5	5	-	-	-	-	-
중량평균 분자량	33만	18만	30만	29만	31만	20만	20만	31만	31만

[107]

[108]

상기 표 1에서 DMAAm은 N,N-디메틸아크릴아미드(N,N-dimethylacrylamide)이고, AN은 아크릴로니트릴(Acrylonitrile)이고, DMAEA는 2-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(2-dimethylaminoethyl acrylate)이고, DMAPA는 3-디메틸아미노프로필 아크릴레이트(3-dimethylaminopropyl acrylate)이고, AA는 아크릴산(Acrylic acid)이고, HBA는 4-히드록시부틸 아크릴레이트(4-Hydroxybutyl acrylate)이고, EA는 에틸아크릴레이트(Ethyl acrylate)이고, BA는 n-부틸 아크릴레이트(N-butyl acrylate)이다.

[109]

세퍼레이터의 제조

[110]

실시예 1. 무기입자/바인더 고분자 슬러리 코팅된 세퍼레이터

[111]

제조예 1의 아크릴계 공중합체 100 중량부와 이소시아네이트계 가교제로서 톨릴렌다이소시아네이트 어덕트 6.8 중량부를 아세톤 1,674 중량부에 용해시켜 6 중량%의 바인더 고분자 용액을 제조하였다. 제조된 바인더 고분자 용액 13 중량부와 무기물 입자인 Al_2O_3 15 중량부를 혼합하여 바인더 고분자/무기물 입자 = 5/95의 중량비를 갖는 슬러리를 제조하여, 딥 코팅 방식으로 두께 12 μm 의 폴리에틸렌 다공성 막(기공도 45%)의 양면에 코팅하고, 80°C의 건조 오븐에서

10분간 경화 및 건조를 진행하였다. 최종적으로 일면에 형성된 코팅층의 두께는 약 2 μ m 정도가 되도록 조절된 세퍼레이터를 제조하였다.

[112]

[113] 실시예 2 내지 7

[114] 하기 표 2에 나타낸 조성의 슬러리, 건조 및 경화 온도, 시간을 적용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[115]

[116] 비교예 1 내지 7

[117] 하기 표 2에 나타낸 조성의 슬러리, 건조 및 경화 온도, 시간을 적용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[118] 표 2

[Table 2]

	바인더 고분자 종류	바인더 고분자 함량 (중량부)	무기입 자 함량 (중량부)	가교제 함량 (중량부, 바인더 100 중량부 대비)	건조 및 경화 온도 (°C)	건조 및 경화 시간 (분)	코팅 후 층 두께 (μm)
실시예 1	제조예 1	5	95	6.8	80	5	16±0.5
실시예 2	제조예 1	3	97	6.8	80	10	16±0.5
실시예 3	제조예 2	5	95	10	70	5	16±0.5
실시예 4	제조예 2	10	90	10	70	5	16±0.5
실시예 5	제조예 3	5	95	6.8	80	5	16±0.5
실시예 6	제조예 4	5	95	0.5	100	10	16±0.5
실시예 7	제조예 4	5	95	2	70	15	16±0.5
비교예 1	제조예 5	5	96	6.8	80	10	16±0.5
비교예 2	제조예 5	5	96	6.8	80	180	16±0.5
비교예 3	제조예 6	5	95	6.8	80	60	16±0.5
비교예 4	제조예 7	5	95	5	100	15	16±0.5
비교예 5	제조예 8	5	95	10	70	5	16±0.5
비교예 6	제조예 8	5	95	15	70	5	16±0.5
비교예 7	제조예	5	95	0	70	5	16±0.5

	9						
--	---	--	--	--	--	--	--

[119]

[120] 시험예 1. 세퍼레이터의 성능 평가

[121] 제조된 세퍼레이터를 50 mm × 50 mm로 재단한 후 아래 방법에 따라 접착력, 통기도, 열안정성, 내전해액성, 다공성 코팅층의 패킹 밀도 D를 측정하여 하기 표 3에 나타냈다.

[122] 내전해액성은 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 세퍼레이터를 가로 1 cm × 세로 5 cm의 크기로 재단하고, 전해액

(에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC) = 1/2(부피비),

리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆ 1 몰)내 침지한 후 꺼내어 코팅층과

폴리올레핀 다공성 막 사이의 계면에서의 분리 정도를 면적으로 계산하였다.

[123] ○: 코팅층과 다공성 막과의 분리 없음

[124] ○: 코팅층과 다공성 막과의 분리 5% 미만

[125] x: 코팅층과 다공성 막과의 분리 5% 이상

[126] 접착력은 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 세퍼레이터를 길이 100 mm, 폭 15 mm로 재단한 뒤에, 양면 테이프가 부착된 유리 위에 부착하여 시료를 준비하였다. 인장 시험기(texture analyzer, Stable micro systems사)를 이용하여 코팅층과 폴리올레핀 다공성 막 계면을 인장속도 0.3 m/min으로 박리하여 값을 측정하였다. 각 시료는 5회 이상 측정하여 평균값을 취하였다.

[127]

[128] 통기도는 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 세퍼레이터에 대하여, 공기 100 ml가 상기 세퍼레이터를 완전히 통과하는데 걸리는 시간(s)으로 평가하였다.

[129]

[130] 열안정성은 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 세퍼레이터를 가로 5 cm × 세로 5 cm의 크기로 재단하고, 150 °C에서 30분간 보관한 후에 치수의 변화를 측정하였다.

[131] ○: 가로 및 세로의 치수 변화가 30% 미만인 경우

[132] x: 가로 및 세로의 치수 변화가 30% 이상인 경우

[133]

[134] 다공성 코팅층의 패킹 밀도 D는 다공성 기재의 단위면적((m²)당 1 μm의 높이에 로딩되는 다공성 코팅층의 밀도이고, 하기 식으로 구하였다:

[135]
$$D = (S_g - F_g) / (S_t - F_t)$$

[136] S_g는 다공성 코팅층이 다공성 기재에 형성된 세퍼레이터의 단위면적(m²)의 무게(g)이고,[137] F_g는 다공성 기재의 단위면적(m²)의 무게(g)이고,[138] S_t는 다공성 코팅층이 다공성 기재에 형성된 세퍼레이터의 두께(μm)이고,[139] F_t는 다공성 기재의 두께(μm)이다.

[140]

[141] 전기저항은, 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 세퍼레이터에 전해액(EC:DMC = 1:2 부피%, LiPF₆ 1.0 몰)을 주입하여 반쪽 코인전지를 제작하고, 상기 반쪽 코인전지의 저항을 측정하였다.

[142]

[143] 표 3

[Table 3]

	바인더 고분자 종류	코팅 후 총 두께 (μm)	내 전해액 성	접착력(g f/15mm)	통기도(S/100m L air)	패킹밀 도 (g/cm^3)	열안정 성	코인셀 전기저 항 (Ω)
실시예 1	제조예 1	16 \pm 0.5	⊙	42	205	2.29	○	0.889
실시예 2	제조예 1	16 \pm 0.5	⊙	38	195	2.19	○	0.901
실시예 3	제조예 2	16 \pm 0.5	⊙	32	201	2.31	○	0.931
실시예 4	제조예 2	16 \pm 0.5	⊙	32	205	2.24	○	0.928
실시예 5	제조예 3	16 \pm 0.5	⊙	34	202	2.21	○	0.910
실시예 6	제조예 4	16 \pm 0.5	⊙	40	207	2.14	○	0.915
실시예 7	제조예 4	16 \pm 0.5	⊙	37	202	2.14	○	0.922
비교예 1	제조예 5	16 \pm 0.5	×	38	196	2.23	○	1.192
비교예 2	제조예 5	16 \pm 0.5	○	36	190	2.30	○	0.923
비교예 3	제조예 6	16 \pm 0.5	⊙	38	205	2.17	○	0.905
비교예 4	제조예 7	16 \pm 0.5	×	36	204	2.29	○	1.235
비교예 5	제조예 8	16 \pm 0.5	⊙	<15	191	2.13	○	1.127
비교예 6	제조예 8	16 \pm 0.5	⊙	<15	187	2.07	○	1.089
비교예 7	제조예 9	16 \pm 0.5	×	35	207	2.25	○	1.235

[145] 리튬 이차전지의 제조

[146] 실시에 8

[147] 애노드의 제조

[148] 애노드 활물질로 탄소 분말, 결합제로 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 도전제로 카본 블랙 (carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량%, 1 중량%로 하여, 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 애노드 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 애노드 혼합물 슬러리를 두께가 10 μm 인 애노드 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포, 건조하고, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 애노드를 제조하였다.

[149] 캐소드의 제조

[150] 캐소드 활물질로 리튬 코발트 복합산화물 92 중량%, 도전제로 카본 블랙 (carbon black) 4 중량%, 결합제로 PVDF 4 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 캐소드 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 캐소드 혼합물 슬러리를 두께가 20 μm 인 캐소드 집전체의 알루미늄(Al) 박막에 도포, 건조하고, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 캐소드를 제조하였다.

[151] 리튬 이차전지의 제조

[152] 실시예 1에서 제조된 세퍼레이터를 앞서 제조된 음극 및 양극 사이에 스택킹(stack) 방식을 이용하여 조립하고, 전해액 (에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC) = 1 / 2 (부피비), 리튬헥사플로로포스페이트 (LiPF₆) 1 몰)을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[153]

[154] 실시에 9 내지 14

[155] 실시예 2 내지 7의 세퍼레이터를 각각 사용한 점을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[156]

[157] 비교예 8 내지 14

[158] 비교예 1 내지 7의 세퍼레이터를 각각 사용한 점을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[159]

[160] 시험예 2. 리튬 이차전지의 성능 평가

[161] 핫 박스(Hot Box) 평가

[162] 상기 실시예 8 내지 14 및 비교예 8 내지 14에서 제조된 세퍼레이터를 사용하여 제조된 전지를 완전히 충전한 상태에서 150 °C 또는 160 °C에서 1 내지 2 시간 동안 보관하면서 전지의 안정성(폭발) 유무를 관찰하여 하기 표 4에 나타내었다.

[163] ○: 폭발하지 않은 경우

[164] x: 폭발한 경우

[165]

[166] 표 4

[Table 4]

	150°C		160°C	
	1 시간	2 시간	1 시간	2 시간
실시예 8	○	○	○	○
실시예 9	○	○	○	○
실시예 10	○	○	○	○
실시예 11	○	○	○	○
실시예 12	○	○	○	○
실시예 13	○	○	○	○
실시예 14	○	○	○	○
비교예 8	○	○	○	×
비교예 9	○	○	○	○
비교예 10	○	○	○	○
비교예 11	○	○	○	×
비교예 12	○	○	○	○
비교예 13	○	○	○	○
비교예 14	○	○	○	×

[167]

[168] [부호의 설명]

[169] 1: 다공성 기재, 3: 무기물 입자

[170] 5: 바인더 고분자, 10: 세퍼레이터

청구범위

- [청구항 1] 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터로서, 상기 바인더 고분자가 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트계 가교제의 경화 반응 결과물을 포함하고, 상기 아크릴계 공중합체가 (a) 3급 아민기를 갖는 제1 단량체 유닛; (b) 3급 아민계 이외의 아민기, 아미드기, 시아노기 및 이미드기 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 관능기를 갖는 제2 단량체 유닛; (c) 카르복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제3 단량체 유닛; (d) 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제4 단량체 유닛; 및 (e) 탄소수가 1 내지 14인 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로 된 제5 단량체 유닛을 포함하는 공중합체이고, 상기 아크릴계 공중합체 전체를 기준으로 상기 제1 단량체 유닛의 함량이 0.5 내지 20 중량부이고, 상기 제2 단량체 유닛의 함량이 30 내지 60 중량부이고, 상기 제3 단량체 유닛의 함량이 0.1 내지 2 중량부이고, 상기 제4 단량체 유닛의 함량이 0.5 내지 10 중량부이고, 상기 제5 단량체 유닛의 함량이 8 내지 68 중량부인 세퍼레이터.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체 100 중량부 대비 상기 이소시아네이트계 가교제의 함량이 0.1 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 제1 단량체 유닛이 2-(디에틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트, 3-(디에틸아미노)프로필(메타)아크릴레이트, 및 3-(디메틸아미노)프로필(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체에서 유래되는 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제2 단량체 유닛이 2-(((부톡시아미노)카보닐)옥시)에틸(메타)아크릴레이트, 메틸 2-아세토아미도(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴아미도글리콜산,

2-(메타)아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산,
 (3-(메타)아크릴아미도프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드,
 N-(메타)아크릴로일아미도-에톡시에탄올, 3-(메타)아크릴로일
 아미노-1-프로판올, N-(부톡시메틸)(메타)아크릴로아마이드,
 N-tert-부틸(메타)아크릴아마이드,
 디아세톤(메타)아크릴아마이드,
 N,N-디메틸(메타)아크릴아마이드,
 N-(이소부톡시메틸)아크릴아마이드,
 N-(이소프로필)(메타)아크릴아마이드, (메타)아크릴아마이드,
 N-페닐(메타)아크릴아마이드,
 N-(트리스(히드록시메틸)메틸)(메타)아크릴아마이드,
 N-비닐피롤리디논, N-N'-(1,3-페닐렌)디말레이미드,
 N-N'-(1,4-페닐렌)디말레이미드,
 N-N'-(1,2-디하이드록시에틸렌)비스아크릴아마이드,
 N-N'-에틸렌비스(메타)아크릴아마이드,
 4-(메타)아크릴로일모포린, (메타)아크릴로니트릴,
 2-(비닐옥시)에탄니트릴, 2-(비닐옥시)프로판니트릴,
 시아노메틸(메타)아크릴레이트, 시아노에틸(메타)아크릴레이트
 및 시아노프로필(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터
 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 유래되는 것을 특징으로 하는
 세퍼레이터.

[청구항 5]

제1항에 있어서,
 상기 제3 단량체 유니트가 (메타)아크릴산,
 2-(메타)아크릴로일옥시 아세트산, 3-(메타)아크릴로일옥시
 프로필산, 4-(메타)아크릴로일옥시 부틸산, 아크릴산 이중체,
 이타콘산, 말레산 및 말레산 무수물로 이루어진 군으로부터
 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 유래되는 것을 특징으로 하는
 세퍼레이터.

[청구항 6]

제1항에 있어서,
 상기 제4 단량체 유니트가 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트,
 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸
 (메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메타)아크릴레이트,
 8-히드록시옥틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸렌글리콜
 (메타)아크릴레이트 및 2-히드록시프로필렌글리콜
 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의
 단량체로부터 유래되는 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

[청구항 7]

제1항에 있어서,
 상기 제5 단량체가 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸

(메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, sec-부틸 (메타)아크릴레이트, 펜틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸부틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트 및 테트라데실 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 적어도 1종의 단량체로부터 유래되는 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

[청구항 8]

제1항에 있어서,
 상기 이소시아네이트계 가교제가 4,4-메틸렌비스디사이클로헥실 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트), 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMDI), 메타-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트(TMXDI), 사이클로헥실렌 디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄-4,4-디이소시아네이트(MDI), 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트(NDI), 3,3-디메틸 4,4-비페닐렌 디이소시아네이트(TODI), 크실릴렌 디이소시아네이트(XDI) 및 페닐렌 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이거나, 또는 이들 중 1종과 폴리올의 반응 결과물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

[청구항 9]

제1항에 있어서,
 상기 바인더 고분자가 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 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 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan),

시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol),
 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose),
 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 및
 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진
 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을
 더 포함하는 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

[청구항 10]

제1항에 있어서,
 상기 무기물 입자의 크기가 0.001 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는
 세퍼레이터.

[청구항 11]

제1항에 있어서,
 상기 무기물 입자가 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬
 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진
 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

[청구항 12]

제11항에 있어서,
 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자가 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$,
 (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),
 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 ,
 CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC 및 TiO_2 로
 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는
 세퍼레이터.

[청구항 13]

제11항에 있어서,
 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자가
 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x$
 < 2 , $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 <$
 $x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열 glass($0 < x < 4$, $0 < y <$
 13), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$),
 리튬게르마늄티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$,
 $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$),
 SiS_2 계열 glass ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 및 P_2S_5 계열
 glass ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 로 이루어진
 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

[청구항 14]

제1항에 있어서,
 상기 바인더 고분자의 함량이 상기 무기물 입자 100 중량부를
 기준으로 2 내지 30 중량부인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

[청구항 15]

제1항에 있어서,
 상기 다공성 코팅층의 두께가 0.5 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는
 세퍼레이터.

[청구항 16]

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재가 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴레페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종으로 형성된 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

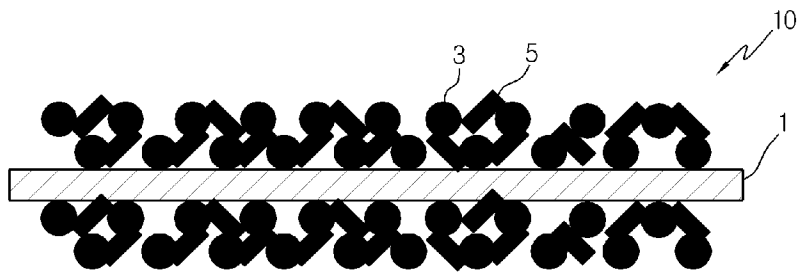
[청구항 17]

캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 세퍼레이터가 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 세퍼레이터인 전기화학소자.

[청구항 18]

제17항에 있어서, 상기 전기화학소자가 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/008907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16(2006.01)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 10/40; B29C 47/00; B32B 27/32; B32B 27/20; H01M 10/052; H01M 2/02

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: inorganic, binder, separator, acryl, isocyanate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2010-0088663 A (NITTO DENKO CORPORATION et al.) 10 August 2010 See abstract, paragraphs [0033]-[0034],[0068] and claims 1-2.	1-18
A	KR 10-2012-0097238 A (LG CHEM. LTD.) 03 September 2012 See abstract, paragraphs [0021]-[0050] and claims 1-25.	1-18
A	KR 10-2009-0130885 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORPORATION) 24 December 2009 See abstract, paragraphs [0091]-[0100] and claims 1-12.	1-18
A	US 2005-0258566 A1 (NAARMANN, Herbert et al.) 24 November 2005 See abstract, paragraphs [0021]-[0029] and claims 1-3.	1-18
A	JP 3858465 B2 (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 13 December 2006 See paragraphs [0022]-[0028] and claims 1-5.	1-18



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

14 FEBRUARY 2014 (14.02.2014)

Date of mailing of the international search report

14 FEBRUARY 2014 (14.02.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/008907

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0088663 A	10/08/2010	CN 101836313 A	15/09/2010
		EP 2214227 A1	04/08/2010
		JP 2009-110683 A	21/05/2009
		US 2010-0325877 A1	30/12/2010
		WO 2009-054477 A1	30/04/2009
KR 10-2012-0097238 A	03/09/2012	NONE	
KR 10-2009-0130885 A	24/12/2009	CN 101687404 A	31/03/2010
		CN 101687404 B	05/06/2013
		EP 2153990 A1	17/02/2010
		EP 2517879 A1	31/10/2012
		EP 2517880 A1	31/10/2012
		JP 04789274 B2	12/10/2011
		TW 200919806 A	01/05/2009
		TW 1380496 B	21/12/2012
		US 2010-0203396 A1	12/08/2010
		WO 2008-149986 A1	11/12/2008
US 2005-0258566 A1	24/11/2005	AU 2003-266290 A1	11/03/2004
		DE 10237870 A1	04/03/2004
		DE 10237870 B4	27/06/2013
		WO 2004-018538 A2	04/03/2004
		WO 2004-018538 A3	01/04/2004
JP 3858465 B2	13/12/2006	JP 2000-048860 A	18/02/2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 2/16(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 2/16; H01M 10/40; B29C 47/00; B32B 27/32; B32B 27/20; H01M 10/052; H01M 2/02

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: 무기물, 바인더, 세퍼레이터, 아크릴, 이소시아네이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2010-0088663 A (닛토덴코 가부시카이가이샤 외 1) 2010.08.10 요약, 문단번호 [0033]-[0034],[0068] 및 청구항 1-2 참조.	1-18
A	KR 10-2012-0097238 A (주식회사 엘지화학) 2012.09.03 요약, 문단번호 [0021]-[0050] 및 청구항 1-25항 참조.	1-18
A	KR 10-2009-0130885 A (아사히 가세이 이-메타리얼즈 가부시카이가이샤) 2009.12.24 요약, 문단번호 [0091]-[0100] 및 청구항 1-12항 참조.	1-18
A	US 2005-0258566 A1 (HERBERT NAARMANN 외 2) 2005.11.24 요약, 문단번호 [0021]-[0029] 및 청구항 1-3 참조.	1-18
A	JP 3858465 B2 (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 2006.12.13 문단번호 [0022]-[0028] 및 청구항 1-5 참조.	1-18

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
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2014년 02월 14일 (14.02.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 02월 14일 (14.02.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김승범 전화번호 +82-42-481-3371
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0088663 A	2010/08/10	CN 101836313 A EP 2214227 A1 JP 2009-110683 A US 2010-0325877 A1 WO 2009-054477 A1	2010/09/15 2010/08/04 2009/05/21 2010/12/30 2009/04/30
KR 10-2012-0097238 A	2012/09/03	없음	
KR 10-2009-0130885 A	2009/12/24	CN 101687404 A CN 101687404 B EP 2153990 A1 EP 2517879 A1 EP 2517880 A1 JP 04789274 B2 TW 200919806 A TW I380496 B US 2010-0203396 A1 WO 2008-149986 A1	2010/03/31 2013/06/05 2010/02/17 2012/10/31 2012/10/31 2011/10/12 2009/05/01 2012/12/21 2010/08/12 2008/12/11
US 2005-0258566 A1	2005/11/24	AU 2003-266290 A1 DE 10237870 A1 DE 10237870 B4 WO 2004-018538 A2 WO 2004-018538 A3	2004/03/11 2004/03/04 2013/06/27 2004/03/04 2004/04/01
JP 3858465 B2	2006/12/13	JP 2000-048860 A	2000/02/18