

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 12월 7일 (07.12.2023)

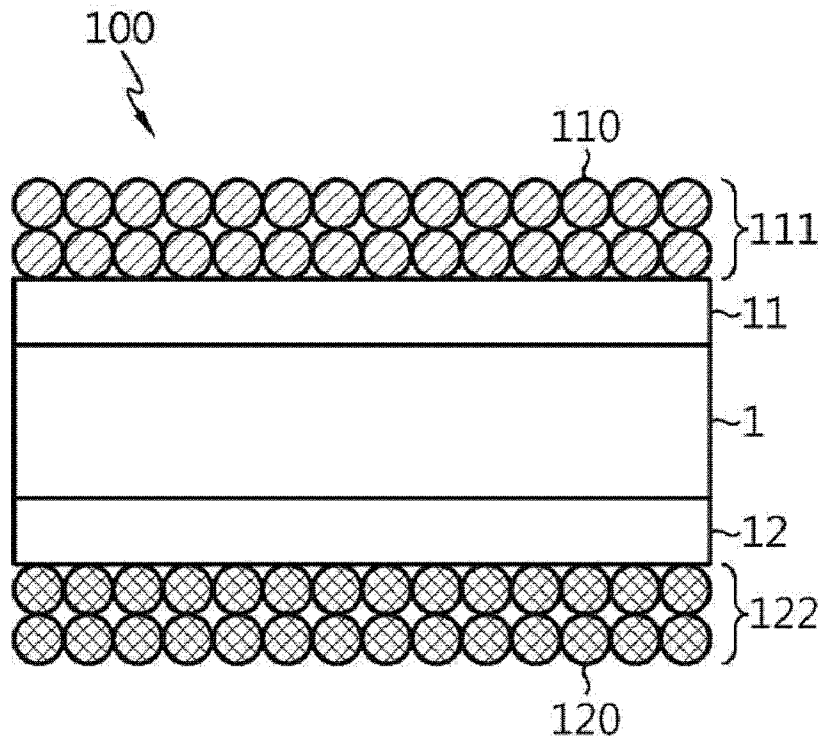


(10) 국제공개번호
WO 2023/234518 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 50/457* (2021.01) *H01M 50/489* (2021.01)
H01M 50/446 (2021.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 50/431 (2021.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/002256
- (22) 국제출원일: 2023년 2월 16일 (16.02.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2022-0068533 2022년 6월 3일 (03.06.2022) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이소영 (LEE, So Yeong); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 김경태 (KIM, Kyung Tae); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 박소정 (PARK, So Jung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 배경희 (BAE, Kyeong Hui); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 배원식 (BAE, Won Sik); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 정소미 (JEONG, So Mi); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 천지 (IPCJ PATENT & LAW FIRM); 06224 서울특별시 강남구 논현로76길 24, 2층(역삼동, 신한빌딩), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

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

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



(57) Abstract: Provided, according to the present invention, is a separator for a lithium secondary battery, the separator having excellent heat resistance, adhesive force and insulation properties. The separator for a lithium secondary battery, according to one aspect of the present invention, comprises: a porous polymer substrate; a first coating layer formed on one surface of the porous polymer substrate; a second coating layer formed on the other surface of the porous polymer substrate; a first aqueous binder layer formed on a surface of the first coating layer; and a second aqueous binder layer formed on a surface of the second coating layer, wherein the first coating layer and the second coating layer each comprise inorganic particles and a coating layer binder, the inorganic particles including aluminum nitride (AlN), and the first aqueous binder layer and the second aqueous binder layer each comprise a particulate binder which is of a different

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

type from each other, the particulate binder including one or more types selected from a fluorine-based binder and an acrylic binder.

(57) 요약서: 본 발명에 따르면 내열성, 접착력 및 절연성이 우수한 리튬 이차전지용 분리막이 제공된다. 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지용 분리막은 다공성 고분자 기재; 상기 다공성 고분자 기재의 일측 표면에 형성된 제1 코팅층; 상기 다공성 고분자 기재의 타측 표면에 형성된 제2 코팅층; 상기 제1 코팅층의 표면 상에 형성된 제1 수계 바인더층; 및 상기 제2 코팅층의 표면 상에 형성된 제2 수계 바인더층; 을 포함하고, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 무기물 입자 및 코팅층 바인더를 포함하고, 상기 무기물 입자는 질화알루미늄(ALN)을 포함하고, 상기 제1 수계 바인더층 및 상기 제2 수계 바인더층은 서로 상이한 종류의 입자형 바인더를 포함하고, 상기 입자형 바인더는 불소계 바인더 및 아크릴계 바인더 중에서 선택되는 1종 이상을 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 2022년 6월 3일에 한국특허청에 제출된 한국 특허출원 제 10-2022-0068533호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 발명에 포함된다.
- [2] 본 발명은 리튬 이차전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 최근에는 전기자동차(Electric vehicle; EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid electric vehicle; HEV) 등의 동력원으로서 이차전지의 사용이 실현되고 있다. 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 이차전지에 대해 많은 연구가 행해지고 있다. 특히, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성을 갖는 리튬 이차전지에 대한 수요가 높으며, 그 중에서도 전기자동차 및 하이브리드 전기자동차의 동력원으로 사용되는 리튬 이차전지는 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 고출력 특성이 요구된다.
- [4] 리튬 이차전지는 양극, 음극, 전해액, 및 분리막으로 구성되어 있으며, 이 중 분리막은 양극과 음극을 분리하여 전기적으로 절연시키기 위한 절연성과 높은 기공도를 바탕으로 리튬 이온의 투과성을 높이기 위하여 높은 이온 전도도가 요구된다.
- [5] 리튬 이차전지용 분리막으로서 다수의 기공을 가지며 폴리올레핀과 같은 고분자를 베이스로 하는 다공성 기재가 사용되고 있다.
- [6] 이러한 다공성 고분자 기재의 내열 특성 등을 보장하기 위해서 고분자 기재의 표면에 바인더 고분자와 무기물 입자가 포함된 다공성 코팅층이 형성된 분리막이 개발되었다.
- [7] 전술한 다공성 코팅층이 형성된 분리막은, 바인더 고분자가 용매에 용해된 고분자 용액에 무기물 입자를 분산시켜 슬러리를 제조한 후, 제조된 일액형 슬러리를 다공성 고분자 기재의 표면에 코팅 및 건조하여 제조된다. 다만, 이와 같이 제조되는 다공성 코팅층이 형성된 분리막은 여전히 내열성이 향상될 필요가 있다.
- [8] 한편, 통상적으로 전극 조립체는 분리막과 전극을 열과 압력에 의해서 접합하는 라미네이션 공정을 통해 제조된다. 최근 전극 조립체를 제조하기 위한 방법으로서, 분리막을 개재한 상태에서 한 쌍의 양극과 음극이 구비된 전극을 단위전극으로 하여 복수 개의 단위전극을 지그재그 형태로 겹겹이 쌓는 지그재그 스택킹(Zig-Zag stacking, ZZS) 방법이 개발되었으며, ZZS 방법 또한 핫 프레스(hot press)

공정을 통해 열과 압력에 의해서 분리막과 전극을 접합한다. 이러한 공정에서는 인가되는 열과 압력이 높을수록 전극과 분리막의 결합력이 높아진다.

- [9] 그런데, 전술한 다공성 코팅층이 형성된 분리막의 제조 시 유계 바인더를 이용하는 경우, 전극 조립체 내에 전해액을 주입했을 때 전극과 분리막 간의 젖(wet) 상 접착력이 충분하지 못한 문제가 있을 수 있다. 이에 따라, 최종 전지의 생산 시 전극과 분리된 분리막의 접합 문제, 전극과 분리막 간의 계면 저항 증가로 인해 Li가 석출되는 문제의 위험이 개선될 필요가 있다.

- [10] 또한, 리튬 이차전지의 높은 에너지 밀도를 구현하기 위해서는 분리막의 박막화가 요구된다. 통상적인 두께의 다공성 고분자 기재는 다공성 코팅층의 무기물 입자에 의해 국부적인 압력이 증대되어도 충분한 두께로 인하여 절연성이 문제될 가능성은 적다. 그러나, 12 μm 이하로 다공성 고분자 기재의 두께를 박막화하는 경우 다공성 코팅층의 무기물 입자들이 국부적으로 뭉쳐져 형성된 돌기가 분리막의 다공성 고분자 기재에 압력을 가해 손상을 일으키고 이에 따라 절연성이 저하될 우려가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 따라서 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 내열성, 접착력 및 절연성이 우수한 리튬 이차전지용 분리막을 제공하고자 한다.
- [12] 구체적으로, 본 발명은 다공성 고분자 기재를 구비한 분리막의 내열성뿐만 아니라 전극과의 접착력이 우수하면서도, 분리막의 박막화로 인해 절연성이 우수한 리튬 이차전지용 분리막을 제공하고자 한다.
- [13] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 전술한 특성을 갖는 분리막을 구비하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [14] 본 발명의 일 측면은 하기 구현예들에 따른 리튬 이차전지용 분리막을 제공한다.
- [15] 제1 구현예에 따르면,
- [16] 다공성 고분자 기재; 상기 다공성 고분자 기재의 일측 표면에 형성된 제1 코팅층; 상기 다공성 고분자 기재의 타측 표면에 형성된 제2 코팅층; 상기 제1 코팅층의 표면 상에 형성된 제1 수계 바인더층; 및 상기 제2 코팅층의 표면 상에 형성된 제2 수계 바인더층;을 포함하고, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 독립적으로 무기물 입자 및 코팅층 바인더를 포함하고, 상기 무기물 입자는 질화알루미늄(AIN)을 포함하고, 상기 제1 수계 바인더층은 제1 입자형 바인더를 포함하고, 상기 제2 수계 바인더층은 제2 입자형 바인더를 포함하며, 상기 제1 입자형 바인더 및 상기 제2 입자형 바인더는 서로 상이한 것으로서, 상기 제1 입자형 바인더 및 상기 제2 입자형 바인더는 각각 독립적으로 불소계 바인더, 아크릴계 바인더 또는 이들 모두를 포함하는 리튬 이차전지용 분리막이 제공된다.

- [17] 제2 구현예에 따르면, 제1 구현예에 있어서,
 [18] 상기 제1 입자형 바인더 및 상기 제2 입자형 바인더는 각각 독립적으로 평균입경(D_{50})이 0.05 내지 0.5 μm 일 수 있다.
- [19] 제3 구현예에 따르면, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서,
 [20] 상기 불소계 바인더는, 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF); 비닐리덴 플루오라이드(vinylidene fluoride) 단량체와 트리플루오로에틸렌(trifluoroethylene, TrFE), 테트라플루오로에틸렌(tetrafluoroethylene, TFE), 헥사플루오로프로필렌(hexafluoropropylene, HFP), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TrCE), 트리클로로플루오로에틸렌(trichlorofluoroethylene, TCFE), 클로로트리플루오로에틸렌(chlorotrifluoroethylene, CTFE), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA) 및 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc) 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과의 공중합체; 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [21] 제4 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [22] 상기 아크릴계 바인더는, 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate)), 폴리에틸헥실아크릴레이트(poly(ethylhexyl acrylate)), 폴리부틸아크릴레이트(poly(butylacrylate)), 폴리아크릴로니트릴(poly(acrylonitrile)), 에틸헥실아크릴레이트(ethylhexyl acrylate)와 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate)의 공중합체, 부틸아크릴레이트와 메틸메타크릴레이트의 공중합체, 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 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [23] 제5 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [24] 상기 코팅층 바인더는 수계 입자형 바인더를 포함하고, 상기 코팅층 바인더는 상기 제1 수계 바인더층 및 상기 제2 수계 바인더층에 포함되는 바인더와 동일하거나 또는 상이한 것일 수 있다.
- [25] 제6 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [26] 상기 리튬 이차전지용 분리막의 전극과의 건식 접착력이 70 gf/25 mm 이상일 수 있다.
- [27] 제7 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [28] 상기 리튬 이차전지용 분리막의 전극과의 습식 접착력이 10 gf/25 mm 이상일 수 있다.
- [29] 제8 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [30] 상기 다공성 고분자 기재와, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층 중 어느 하나와의 또는 이들 모두와의 접착력은 60 gf/15 mm 이상일 수 있다.
- [31] 제9 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

- [32] 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층의 두께는 각각 독립적으로 5 μm 이하일 수 있다.
- [33] 제10 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제9 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [34] 상기 제1 수계 바인더층 및 상기 제2 수계 바인더층의 두께는 각각 독립적으로 2 μm 이하일 수 있다.
- [35] 제11 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [36] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 15 μm 이하일 수 있다.
- [37] 본 발명의 다른 측면은 하기 구현예들에 따른 리튬 이차전지를 제공한다.
- [38] 제12 구현예에 따르면,
- [39] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 리튬 이차전지용 분리막을 포함하는 전극 조립체를 구비한 리튬 이차전지에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 분리막은 제1 구현예 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예의 리튬 이차전지용 분리막인, 리튬 이차전지가 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [40] 본 발명의 일 측면에 따르면, 다공성 고분자 기재 상에 무기물 입자의 코팅을 통해서 내열성이 향상된 분리막을 제공할 수 있다.
- [41] 또한, 무기물 입자를 포함하는 분리막의 코팅층 상에 입자형 바인더를 포함하는 수계 바인더층을 통해 분리막과 전극 간의 접착력이 향상된 분리막을 제공할 수 있다. 특히, 분리막을 포함하는 전극 조립체에 전해액 주입 후 전극과 분리막의 접착력이 향상된 장점을 나타낼 수 있다.
- [42] 나아가, 박막화를 통해 절연성을 확보하면서도 균일한 품질을 나타내는 분리막을 제공할 수 있다.
- [43] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 위와 같은 분리막의 향상된 특성으로 인해서, 완화된 열 및 압력 조건으로 분리막과 전극 간의 접합 공정을 수행할 수 있고, 이에 따라 전극과의 접합 공정 시 분리막의 손상을 방지 및 완화할 수 있는 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [44] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- [45] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 분리막의 모식도이다.
- [46] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 분리막의 모식도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [47] 이하, 본 발명을 상세히 설명하도록 한다. 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.
- [48] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함한다"고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [49] 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"의 기재는 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [50] 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥 상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [51] 본 명세서에서 용어 '내지'를 사용하여 나타낸 수치 범위는, 상기 용어의 앞과 뒤에 기재된 값을 각각 하한 값과 상한 값으로 포함하는 수치의 범위를 나타낸다. 임의의 수치범위의 상한과 하한으로의 수치 값이 각각 복수 개로 개시된 경우, 본 명세서에서 개시하는 수치의 범위는 복수의 하한 값 중 임의의 하나의 값 및 복수의 상한 값 중 임의의 하나의 값을 각각 하한 값 및 상한 값으로 하는 임의의 수치의 범위로 이해될 수 있다.
- [52] 본원 명세서에서 "기공을 갖는다"는 특성은 대상물이 복수의 기공을 포함하여 상기 기공들 상호간에 서로 연결된 구조에 의해서 상기 대상물의 일측면으로 타측면으로 기상 및/또는 액상의 유체가 통과 가능한 것을 의미한다.
- [53] 본원 명세서에서 분리막은 다수의 기공을 포함하는 다공성 특성을 갖는 것으로서, 리튬 이차전지와 같은 전기화학소자에서 음극과 양극 사이의 전기적 접촉을 차단하면서 이온을 통과시키는 다공성 이온 전도성 배리어(porous ion-conducting barrier)의 역할을 하는 것이다.
- [54] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지용 분리막에 대해서 상세하게 설명한다.
- [55] 도 1에는 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지용 분리막의 모식도가 도시되어 있다.
- [56] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지용 분리막(100)은, 다공성 고분자 기재(1); 상기 다공성 고분자 기재의 일측 표면에 형성된 제1 코팅층(11); 상기 다공성 고분자 기재의 타측 표면에 형성된 제2 코팅층(12); 상기 제1 코팅층의 표면 상에 형성된 제1 수계 바인더층(111); 및 상기 제2 코팅층의 표면 상에 형성된 제2 수계 바인더층(122);을 포함하고, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 무기물 입자 및 코팅층 바인더를 포함하고, 상기 무기물 입자는 질화알루미늄(AIN)을 포함하고, 상기 제1 수계 바인더층은 제1 입자형 바인더(110)를 포함하고, 상기 제2

수계 바인더층은 제2 입자형 바인더(120)를 포함하고, 상기 제1 입자형 바인더 및 상기 제2 입자형 바인더는 서로 상이한 것으로서, 상기 제1 입자형 바인더 및 상기 제2 입자형 바인더는 각각 독립적으로 불소계 바인더, 아크릴계 바인더 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함한다.

- [57] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 구비하는 전극 조립체의 제조 시, 상기 분리막은 상기 양극 및 음극 각각과 맞닿는 최외층 표면에 수계 바인더층을 포함한다. 본 명세서에서, 상기 분리막의 일면의 최외층 표면에 형성된 수계 바인더층을 제1 수계 바인더층이라고 하고, 상기 분리막의 타면의 최외층 표면에 형성된 수계 바인더층을 제2 수계 바인더층이라고 한다.
- [58] 상기 제1 수계 바인더층 및 상기 제2 수계 바인더층은 각각 입자형 바인더를 포함한다. 본 명세서에서, 상기 제1 수계 바인더층에 포함되는 입자형 바인더를 제1 입자형 바인더라고 하고, 상기 제2 수계 바인더층에 포함되는 입자형 바인더를 제2 입자형 바인더라고 한다.
- [59] 본 명세서에 있어서, 상기 입자형 바인더는 수계 바인더층에서 입자 상태로 존재하는 것을 나타낸다. 구체적으로, 상기 입자형 바인더는 수계 용매에 대한 용해도가 낮고, 이에 따라 상기 수계 용매 중에 입자상으로 분산되는 형태를 갖는 것을 나타낸다.
- [60] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 수계 용매는 예를 들어 물, 염산 수용액, 수산화나트륨 수용액 또는 이들 중 2 이상의 혼합 용액을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [61] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 입자형 바인더는 예를 들어 단일상(single-phase) 또는 코어(core)-셸(shell), 코어-제1셸-제2셸 등과 같은 다중상(multi-phase)의 입자구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [62] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 입자형 바인더는 예를 들어 구형, 타원형, 판상형 또는 불규칙한 형상의 입자형태를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [63] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 입자형 바인더는 예를 들어 0.05 내지 0.5 μm , 구체적으로 0.1 내지 0.4 μm 의 평균입경(D_{50})을 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [64] 본 명세서에서, 상기 평균입경(D_{50})은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 50% 지점에서의 입경을 의미한다. 상기 평균입경(D_{50})은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입경 분포를 산출한다. 측정 장치에 있어서의 입경에

따른 입자 개수 누적 분포의 50%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써 D_{50} 을 측정할 수 있다.

- [65] 도 2에는 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지용 분리막의 모식도가 도시되어 있다.
- [66] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 제1 수계 바인더층(111)은 입자 크기가 서로 상이한 2종 이상의 제1 입자형 바인더(110, 110')를 포함할 수 있다. 또한, 상기 제2 수계 바인더층(122) 또한 입자 크기가 서로 상이한 2종 이상의 제2 입자형 바인더(120, 120')를 포함할 수 있다.
- [67] 본 발명에 있어서, 상기 입자형 바인더는 불소계 바인더, 아크릴계 바인더 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 것이다.
- [68] 상기 불소계 바인더는, 이차전지용 분리막에 접착력을 부여할 수 있는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 상기 불소계 바인더는 예를 들어 비닐리덴플루오라이드(vinylidene fluoride) 단량체의 호모폴리머, 즉 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF); 비닐리덴 플루오라이드(vinylidene fluoride) 단량체와 트리플루오로에틸렌(trifluoroethylene, TrFE), 테트라플루오로에틸렌(tetrafluoroethylene, TFE), 헥사플루오로프로필렌(hexafluoropropylene, HFP), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TrCE), 트리클로로플루오로에틸렌(trichlorofluoroethylene, TCFE), 클로로트리플루오로에틸렌(chlorotrifluoroethylene, CTFE), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA) 및 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc) 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과의 공중합체; 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [69] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 불소계 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함하는 것일 수 있다.
- [70] 상기 아크릴계 바인더는, 이차전지용 분리막에 접착력을 부여할 수 있는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 상기 아크릴계 바인더는 예를 들어 아크릴계 단량체의 호모폴리머, 또는 2종 이상의 아크릴계 단량체 간의 코폴리머, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 아크릴계 바인더는 예를 들어 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate)), 폴리에틸헥실아크릴레이트(poly(ethylhexyl acrylate)), 폴리부틸아크릴레이트(poly(butylacrylate)), 폴리아크릴로니트릴(poly(acrylonitrile)), 에틸헥실아크릴레이트(ethylhexyl acrylate)와 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate)의 공중합체, 부틸아크릴레이트와 메틸메타크릴레이트의 공중합체, 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 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

- [71] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 아크릴계 바인더는 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 것일 수 있다.
- [72] 본 발명에 있어서, 상기 제1 수계 바인더층은 제1 입자형 바인더를 포함하고, 상기 제2 수계 바인더층은 제2 입자형 바인더를 포함하며, 이때 상기 제1 입자형 바인더 및 상기 제2 입자형 바인더는 서로 상이한 것이다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제1 입자형 바인더 및 상기 제1 입자형 바인더와 상이한 상기 제2 입자형 바인더를 사용함으로써, 건식(dry) 및 습식(wet) 상태에서 전극에 대한 분리막의 접착력을 더욱 높일 수 있다.
- [73] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 입자형 바인더는 상기 제1 수계 바인더층에 포함되는 입자형 바인더의 집합체를 나타내는 것이다. 즉, 상기 제1 입자형 바인더는 1 종 이상의 입자형 바인더를 포함할 수 있으며, 또한 서로 다른 형태를 갖는 입자형 바인더를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 입자형 바인더는 상기에서 열거된 불소계 바인더로서 2 종 이상의 것을 포함하는 집합체를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 제1 입자형 바인더는 상기에서 열거된 아크릴계 바인더로서 2 종 이상의 것을 포함하는 집합체를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 제1 입자형 바인더는 상기에서 열거된 불소계 바인더 중 1 종 이상 및 상기에서 열거된 아크릴계 바인더 중 1 종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [74] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 제2 입자형 바인더 또한 상기 제2 수계 바인더층에 포함되는 입자형 바인더의 집합체를 나타내는 것이다.
- [75] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 전극 조립체의 양극과 맞닿는 분리막의 최외층 표면에 형성된 수계 바인더층이 불소계 바인더를 포함하는 것이 분리막 및 전극(즉, 양극) 간의 접착력의 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있다. 또한, 전극 조립체의 음극과 맞닿는 분리막의 최외층 표면에 형성된 수계 바인더층이 아크릴계 바인더를 포함하는 것이 분리막 및 전극(즉, 음극) 간의 접착력의 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있다.
- [76] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 입자형 바인더가 상술한 불소계 바인더 중 1 이상을 포함하는 경우, 상기 제2 입자형 바인더가 상술한 아크릴계 바인더 중 1 이상을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 제1 입자형 바인더가 상기 불소계 바인더를 포함하고, 상기 제2 입자형 바인더가 상기 아크릴계 바인더를 포함하는 경우, 상기 분리막을 이용한 전극 조립체의 제조 시 상기 제1 수계 바인더층이 양극과 맞닿는 분리막의 최외층 표면이고, 상기 제2 수계 바인더층이 음극과 맞닿는 분리막의 최외층 표면일 수 있다.
- [77] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 입자형 바인더는 불소계 바인더 이외에도 본 발명의 목적을 저해하지 않는 함량으로 아크릴계 바인더를 더 포함할 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [78] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 제2 입자형 바인더는 아크릴계 바인더 이외에도 본 발명의 목적을 저해하지 않는 함량으로 불소계 바인더를 더 포함할 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

- [79] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 수계 바인더층 및 상기 제2 수계 바인더층은 각각 독립적으로 바인더 100 중량%일 수 있다. 또한, 상기 제1 수계 바인더층 및 상기 제2 수계 바인더층은 각각 독립적으로 상기 입자형 바인더 이외에도 본 발명의 목적을 저해하지 않는 함량으로 용해형 바인더를 더 포함할 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [80] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 수계 바인더층 및 상기 제2 수계 바인더층의 두께는 각각 독립적으로 예를 들어 $2\mu\text{m}$ 이하, 구체적으로 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $1.5\mu\text{m}$, 보다 구체적으로 $0.3\mu\text{m}$ 내지 $1\mu\text{m}$, $0.4\mu\text{m}$ 내지 $0.8\mu\text{m}$ 또는 $0.5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 수계 바인더층 각각의 두께가 상술한 범위일 때 분리막의 접착력 및 통기도의 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [81] 본 명세서에서, 달리 정의되지 않는 한, 상기 각 층(layer)의 두께는 분리막 단면의 시차주사현미경(SEM) 관찰을 통해 측정되거나, 공지의 두께 측정기를 이용하여 측정되는 것일 수 있다. 상기 공지의 두께 측정기는 예를 들어 접촉식 두께 측정기로서 Mitutoyo사의 VL-50S-B 기기를 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [82] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 수계 바인더층 및 상기 제2 수계 바인더층은 각각 독립적으로 적절한 수계 용매에 상기 입자형 바인더를 분산시킨 슬러리를 코팅층의 표면에 도포하고 건조하여 형성된 것일 수 있으나, 이의 제조방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [83] 상기 수계 용매는 상술한 바와 같이, 예를 들어 물, 염산 수용액, 수산화나트륨 수용액 또는 이들 중 2 이상의 혼합 용액을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [84] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 입자형 바인더를 분산시킨 슬러리는 예를 들어 고형분 함량이 2 내지 20 중량%, 구체적으로 3 내지 10 중량%인 것일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [85] 본 발명에 있어서, 상기 제1 수계 바인더층 및 상기 제2 수계 바인더층은 각각 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층의 표면 상에 형성된다.
- [86] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 수계 바인더층 및 상기 제2 수계 바인더층은 각각 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층의 표면에 면접하여 형성된 것일 수 있다.
- [87] 본 발명에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 무기물 입자 및 코팅층 바인더를 포함한다.
- [88] 본 발명에 있어서, 상기 무기물 입자는 분리막의 내열성 및 절연성 확보 및 분리막 내 다공성 기재와의 접착력 향상의 측면에서 질화알루미늄(AIN)을 포함하는 것이지만, 본 발명의 효과가 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 무기물 입자로 질화알루미늄을 사용함으로써 다른 무기물 입자 대비 분리막의 절연 파괴전압을 더욱 높일 수 있다.

- [89] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 독립적으로 상기 질화알루미늄(AlN) 이외에 이차전지용 분리막에 사용될 수 있는 전기화학적으로 안정한 무기물 입자를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층 각각에 더 포함될 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전지의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li^+ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [90] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층 중 적어도 하나의 층이 무기물 입자로서 질화알루미늄 이외에 추가적인 무기물 입자를 더 포함하는 경우, 하나의 층에 포함되는 무기물 입자의 총 중량을 기준으로 상기 질화알루미늄의 함량이 예를 들어 5 내지 90 중량%, 구체적으로 10 내지 85 중량%일 수 있다. 상기 질화알루미늄의 함량이 상술한 범위일 때 상기 분리막의 내열성 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [91] 전술한 더 포함될 수 있는 무기물 입자로는 유전율 상수가 1 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 압전성(piezoelectricity)을 갖는 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 등을 예시할 수 있다.
- [92] 상기 고유전율 무기물 입자는 예를 들어 SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 및 SiC 등을 예시할 수 있으며, 이들을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.
- [93] 상기 압전성을 갖는 무기물 입자는, 상압에서는 부도체이나, 일정 압력이 인가되었을 경우 내부 구조 변화에 의해 전기가 통하는 물성을 갖는 물질을 의미한다. 이러한 압전성 무기물 입자는 유전율 상수가 100 이상인 높은 유전율 값을 가진다. 또한, 일정 압력을 인가하여 인장 또는 압축되는 경우 전하가 발생한다. 한 면은 양으로, 반대편은 음으로 각각 대전됨으로써, 양쪽 면 간에 전위차가 발생한다. 이러한 압전성 무기물 입자를 사용하는 경우, Local crush, Nail 등의 외부 충격에 의해 양 전극의 내부 단락이 발생시 무기물 입자의 압전성으로 인해 입자 내 전위차가 발생하게 되고 이로 인해 양 전극 간의 전자 이동, 즉 미세한 전류의 흐름이 이루어짐으로써, 완전한 전지의 전압 감소 및 이로 인한 안전성 향상을 도모할 수 있다. 압전성을 갖는 무기물 입자의 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), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT) 하프늄 산화물 (HfO_2) 또는 이들의 혼합물 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [94] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는, 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 말한다. 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. 리

튴 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 예로는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬 티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 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 ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란타넘티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 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 이들의 혼합물 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [95] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 무기물 입자는 예를 들어 10 내지 1,500 nm 구체적으로 150 내지 1,000 nm의 평균입경(D_{50})을 갖는 것일 수 있다. 상기 무기물 입자의 평균입경(D_{50})이 상술한 범위일 때 상기 코팅층의 접착력 및 기공도의 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [96] 본 발명에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 질화알루미늄을 포함하는 무기물 입자와 함께 코팅층 바인더를 포함한다.
- [97] 상기 코팅층 바인더는 상기 무기물 입자들 사이를 연결 및 고정시키면서 코팅층의 다공성 고분자 기재 및 전극에 대한 접착성을 부여하는 것일 수 있다.
- [98] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층 바인더는 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 공중합체(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), 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 그러나 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.
- [99] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층에 포함되는 상기 코팅층 바인더의 종류는 코팅층의 표면 상에 형성되는 수계 바인더층에 포함되는 입자형 바인더의 종류와 동일하거나 상이할 수 있다. 구체적으로, 상기 코팅층에 포함되는 상기 코팅층 바인더의 종류는, 상기 코팅층에 인접하는 수계 바인더층에 포함되는 입자형 바인더의 종류와는 독립적으로 선택될 수 있다.

- [100] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층 바인더는 예를 들어 수계 입자형 바인더를 포함할 수 있다. 상기 코팅층 바인더가 수계 입자형 바인더를 포함하는 경우, 상기 수계 입자형 바인더는 수계 용매에 대한 용해도가 낮고, 이에 따라 상기 수계 용매 중에 입자상으로 분산되는 형태를 갖는 것을 나타낼 수 있다. 여기서, 상기 수계 용매는 예를 들어 물, 염산 수용액, 수산화나트륨 수용액 또는 이들 중 2 이상의 혼합 용액을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [101] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층 바인더의 유리전이온도(Tg)는 예를 들어 -50°C 내지 0°C, 구체적으로 -30°C 내지 -20°C 또는 -25°C일 수 있다. 상기 코팅층 바인더의 유리전이온도가 상술한 범위일 때 분리막의 접착력 측면에서 유리한 효과가 있을 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [102] 본 명세서에서, 상기 유리전이온도(Tg)는 예를 들어 동적 기계 분석법(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)에 의해 측정된 값을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 유리전이온도는 ASTM D4065에 규정된 DMA 방법에 따라 측정된 값을 나타낼 수 있다.
- [103] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층의 조성은 서로 독립적으로 구성될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층의 조성은 서로 동일한 조성으로 형성될 수도 있으나, 상이한 조성으로 형성되는 것일 수도 있다.
- [104] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층의 조성이 서로 동일한 것이 분리막의 열 전도성 및 절연성 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [105] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 독립적으로 상기 무기물 입자 및 상기 코팅층 바인더를 1:99 내지 50:50의 중량 비율로 포함할 수 있다. 상기 중량 비율은 상기 범위 내에서 적절하게 조절될 수 있으며, 예를 들어 상기 무기물 입자 및 상기 코팅층 바인더의 합 100 중량%를 기준으로 코팅층 바인더가 1 중량% 이상, 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 30 중량% 이상일 수 있으며, 무기물 입자가 70 중량% 이상, 75 중량% 이상, 80 중량% 이상, 85 중량% 이상, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상 또는 99 중량% 이상일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층은 이온 투과성이라는 관점에서 다공성 구조인 것이 바람직하다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층 바인더의 함량이 1 중량%에 미치지 못하는 경우 다공성 고분자 기재와 코팅층의 접착력뿐만 아니라, 코팅층과 수계 바인더층의 접착력이 충분하지 않으며, 상기 함량이 지나치게 많은 경우에는 코팅층의 기공도가 저하될 수 있으며, 전지 내 저항이 상승하여 전지의 전기화학적 특성이 감소될 수 있다.
- [106] 예를 들어, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 독립적으로 5 부피% 내지 95 부피%, 10 부피% 내지 95 부피%, 20 부피% 내지 90 부피%, 30 부피% 내지 80 부피% 또는 40 부피% 내지 70 부피%의 기공도

(porosity)를 갖는 것일 수 있다. 상기 기공도는 이온이 통과할 수 있는 충분한 경로를 확보하여 이온 전도도를 확보하고, 내열성 및 접착성의 확보 차원에서 기공도가 상술한 범위로 조절될 수 있다. 이에 이러한 전기화학적 특성을 고려하여 상기 범위 내에서 다공성 코팅층의 기공도를 적절하게 조절할 수 있다.

- [107] 본 명세서에서, 상기 용어 "기공도(porosity)"는 어느 구조체에서 전체 부피에 대해 기공이 차지하는 부피의 비율을 의미하고, 그의 단위로서 %를 사용하며, 공극률, 다공도 등의 용어와 상호 교환하여 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 기공도의 측정은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 일 구현예에 따라서, 예를 들어 질소기체를 사용한 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법 또는 수은 침투법(Hg porosimeter) 및 ASTM D2873에 따라 측정될 수 있다. 또는 분리막의 밀도(겉보기 밀도)와 분리막에 포함된 재료들의 조성비와 각 성분들의 밀도로부터 분리막의 진밀도를 계산하고 겉보기 밀도(apparent density)와 진밀도(net density)의 차이로부터 분리막의 기공도를 계산할 수 있다.
- [108] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층의 총 두께는 예를 들어 1 μm 내지 10 μm 의 범위에서 적절하게 조절할 수 있다. 상기 코팅층의 총 두께는 다공성 고분자 기재의 표면에 형성된 모든 측면의 코팅층, 즉 제1 코팅층 및 제2 코팅층의 두께를 합산한 것이다. 상기 코팅층의 총 두께가 상술한 범위를 만족할 때 무기물 입자에 의한 내열성 개선 효과와 전지의 전체 두께의 박형에 유리하여 전지의 에너지 밀도를 향상하는데 유리할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [109] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층의 두께는 각각 독립적으로 예를 들어 5 μm 이하, 4 μm 이하, 구체적으로 1 내지 3 μm 일 수 있다.
- [110] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 상기 다공성 고분자 기재의 일 표면에 상기 코팅층 바인더가 용해되어 있고 상기 질화알루미늄 함유 무기물 입자가 분산된 슬러리를 도포 및 건조하여 형성되는 것일 수 있다.
- [111] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층의 형성을 위한 슬러리는, 적절한 용매에 상기 코팅층 바인더 및 질화알루미늄 함유 무기물 입자를 첨가하고 혼합하여 제조되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 코팅층 바인더를 용매에 먼저 첨가하여 바인더 용액을 제조한 후 여기에 무기물 입자를 첨가하고 혼합한 것일 수 있고, 또는 무기물 입자를 용매에 첨가한 후 코팅층 바인더를 첨가하여 혼합한 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [112] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층의 형성을 위한 슬러리는 예를 들어 수계 슬러리일 수 있고, 이때 수계 용매는 예를 들어 물, 염산 수용액, 수산화나트륨 수용액 또는 이들 중 2 이상의 혼합 용액을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [113] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 리튬 이차전지용 분리막에 통상적으로 사용되는 다수의 기공을 갖는, 고분자 소재로 구성된 필름을 나타낸다.
- [114] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 다공성 폴리올레핀계 소재의 고분자 필름일 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재로서 폴리올레핀계 소재를 이용하는 경우, 리튬 이차전지용 분리막의 섯다운 온도와 멜트 다운 온도 차이를 크게 구현할 수 있기 때문에, 분리막의 안정성을 향상시키는데 유리한 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명의 효과가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [115] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 폴리올레핀계 소재는, 예를 들어 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리부틸렌; 폴리펜텐; 폴리헥센; 폴리옥텐; 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 4-메틸펜텐, 헥센, 헵센 및 옥텐 중 2종 이상의 공중합체; 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 특히, 상기 폴리에틸렌으로는 저밀도폴리에틸렌(LDPE), 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE), 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 등이 있으며, 이 중에서 결정도가 높고 수지의 용융점이 높은 고밀도폴리에틸렌이 가장 바람직할 수 있다.
- [116] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재가 폴리올레핀으로서 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 동시에 포함하는 경우 섯다운 특성과 기계적 강도 등의 물성을 동시에 개선할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [117] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 예를 들어 30 부피% 내지 70 부피%의 범위를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 상술한 범위 내에서 42부피% 이상, 45부피% 이상, 50 부피% 이상 또는 55 부피% 이상일 수 있다. 또는 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 상술한 범위 내에서 60 부피% 이하, 55 부피% 이하 또는 55 부피% 이하일 수 있다. 예를 들어 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 40 부피% 이상 65 부피% 이하의 값을 가질 수 있다.
- [118] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재의 기공은 기공의 최장경을 기준으로 직경(D_{50})이 10nm 내지 70nm의 범위를 가질 수 있으며, 상기 범위 내에서 65nm이하, 또는 60nm 이하의 크기를 가질 수 있다. 분리막의 저항 특성의 개선을 고려했을 때 상기 분리막은 기공들의 크기 및 분리막 내 분포가 균일한 것이 바람직하다. 따라서 본 발명에 있어서, 기공의 직경이 상기 범위를 만족하면서 기공의 크기가 균일하고 분포가 고른 것이 우수한 저항 특성을 나타낼 수 있다. 상기 직경(D_{50})은 상기 D_{50} 입경에 관해 상술한 바를 준용할 수 있다. 요컨대, 상기 "직경(D_{50})"은 직경에 따른 기공 개수 누적 분포의 50% 지점에서의 직경을 의미한다.
- [119] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 기공의 크기는 캐필러리 플로우 포로미터(Capillary Flow Porometer)를 이용하여 측정할 수 있다. 이것은 표면장력을 알고 있는 액체를 이용하여 분리막의 기공을 적신 후 (wetting), 여기에 공기압을 가하여 최초 유량이 발생하는 압력(bubble point=max pore)을 측정하는 방식에 의한

것이다. 이러한 캐필러리 플로우 포로미터의 구체적인 예로는 Porous Materials사의 CFP-1500-AE 등이 있다.

- [120] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 예를 들어 15 μm 이하, 구체적으로 5 μm 내지 12 μm 인 것일 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재의 두께가 상술한 범위일 때 리튬 이차전지의 박막화 및 고에너지 밀도화의 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로 다공성 고분자 기재의 두께를 박막화하는 경우 다공성 코팅층의 무기물 입자들이 국부적으로 뭉쳐져 형성된 돌기가 분리막의 다공성 고분자 기재에 압력을 가해 손상을 일으키고 이에 따라 절연성이 저하되는 문제점이 있었다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 고분자의 기재의 두께가 상기 수치 범위 내로 낮아지더라도, 코팅층 내 무기물 입자로 질화알루미늄을 사용함으로써, 분리막의 절연과 피전압을 높여 절연성을 더욱 개선할 수 있다.
- [121] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 다공성 고분자 기재는 고분자를 용융 압출하여 시트형으로 성형한 후 연신하여 고분자의 결정부분인 라멜라(lamella) 사이에 미세 크랙(micro crack)을 유발시켜 미세 공극을 형성시키는 방법(건식법)에 의해서 제조된 것일 수 있다. 이 외에, 상기 다공성 고분자 기재는 고분자를 고온에서 가소제(diluents)와 혼련하여 단일상을 만들고, 냉각과정에서 고분자 재료와 가소제를 상분리시킨 후 가소제를 추출시켜 기공을 형성시키는 방법(습식법)에 의해서 제조된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [122] 본 발명의 일 측면에 따른 분리막은 전극과의 접착력이 우수한 특성을 나타낼 수 있다.
- [123] 상기 분리막은 전극과의 건식(dry) 접착력 및 습식(wet) 접착력 중 적어도 하나 이상의 특성에서 우수한 효과를 나타낼 수 있다.
- [124] 본 명세서에서, 상기 건식 접착력은 분리막과 전극이 접합된 전극 조립체에 전해액이 함침되기 전의 접착력을 나타낸다.
- [125] 본 명세서에서, 상기 습식 접착력은 분리막과 전극이 접합된 전극 조립체에 전해액이 함침된 후의 접착력을 나타낸다.
- [126] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기와 같은 분리막은 전극과의 건식(dry) 접착력이 예를 들어 70 gf/25 mm 이상을 나타낼 수 있다. 상기 전극과의 건식 접착력은 구체적으로 80 gf/25 mm 이상 또는 100 gf/25 mm 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로 150 gf/25 mm 내지 250 gf/25 mm 또는 160 gf/25 mm 내지 200 gf/25 mm의 값을 가질 수 있다.
- [127] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 전극과의 건식 접착력은 음극과의 건식 접착력일 수 있다.
- [128] 본 명세서에서, 상기 음극과의 건식 접착력은 다음과 같은 방법에 따라 측정된 값을 나타낸다. 천연흑연, SBR, CMC 및 카본 블랙(중량비로 90:2.5:2.5:5)을 물에 투입하여 음극 슬러리를 수득하고, 상기 음극 슬러리를 구리 박막(두께 20 μm) 위에 5mg/cm²의 로딩량으로 도포한 후 건조한다. 다음으로 이를 90°C 및 8.5MPa 조

건으로 압연하고 60mm(길이)x 25mm(폭)으로 절단하여 표준 음극을 준비한다. 다음으로, 평가 대상의 분리막을 70mm(길이)x 25mm(폭) 크기로 자른 후, 준비된 표준 음극과 코팅층이 맞닿도록 접촉한 후 프레스를 이용하여 60°C 6.5MPa, 1s 조건으로 라미네이션하여 시편을 제작한다. 준비된 시편을 양면 테이프를 이용하여 유리판에 부착하여 고정하고, 이때 음극이 유리판에 대면하도록 배치한다. 시편의 분리막 부분을 Instron 社の UTM 장비를 이용하여 25°C에서 300 mm/min 속도로 180°의 각도로 박리하고 이 때의 강도를 측정하여 건식 접착력으로 한다.

[129] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기와 같은 분리막은 전극과의 습식(wet) 접착력이 예를 들어 10 gf/25 mm 이상을 나타낼 수 있다. 상기 전극과의 습식 접착력은 구체적으로 15 gf/25 mm 이상, 20 gf/25 mm 이상 또는 30 gf/25 mm 이상, 보다 구체적으로 30 gf/25 mm 내지 80 gf/25 mm, 35 gf/25 mm 내지 70 gf/25 mm 또는 36.5 gf/25 mm 내지 60 gf/25 mm의 값을 가질 수 있다.

[130] 본 명세서에서, 상기 분리막의 양극과의 습식 접착력은 다음과 같은 방법에 따라 측정된 값을 나타낸다. 먼저, 모노셀을 조립한 후 전해액을 주입하여 전극 조립체를 활성화하면서 전해액으로 함침되도록 한다. 이후 모노셀로부터 꺼낸 전극 조립체를 폭 25 mm 로 샘플링하고, 샘플링된 전극 조립체의 전극이 유리판에 대면하도록 양면 테이프를 이용하여 유리판에 전극 조립체를 고정한다. 시편의 분리막 부분을 Instron 社の UTM 장비를 이용하여 25°C에서 200 mm/min 속도로 90°의 각도로 박리하고 이 때의 강도를 측정하여 습식 접착력으로 한다.

[131] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 모노셀의 조립 시 양극은 양극 활물질($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$), 도전제(카본블랙), 분산제 및 바인더 수지(PVDF-HFP과 PVDF 혼합)를 97.5:0.7:0.14:1.66의 중량비로 물과 혼합하여 고형분 50 wt%인 양극 활물질층용 슬러리를 준비하고, 이를 집전체(두께 10 μm)의 표면에 도포 및 건조하여 준비된 양극(활물질층 두께 120 μm)을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[132] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 모노셀의 조립 시 음극은 흑연, 도전제(카본블랙), 분산제 및 불소계 바인더 수지를 97.5:0.7:0.14:1.66의 중량비로 물과 혼합하여 고형분 50 wt%인 음극 활물질층용 슬러리를 준비하고, 이를 집전체(두께 10 μm)의 표면에 도포 및 건조하여 준비된 음극(활물질층 두께 120 μm)을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[133] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 조립체 준비를 위한 활성화 공정은 55°C에서 충전 SOC 60% 조건으로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[134] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 분리막은 전극과의 접착력이 우수할 뿐만 아니라, 다공성 고분자 기재와 코팅층 간의 접착력(박리 강도)이 우수한 특성을 가질 수 있다.

- [135] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 분리막은, 상기 다공성 고분자 기재와 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층 각각 간의 접착력이 예를 들어 60 gf/15 mm 이상을 나타내는 것일 수 있다.
- [136] 본 명세서에서, 상기 다공성 고분자 기재와 상기 코팅층 간의 접착력 측, 박리 강도는 예를 들어 분리막을 80 mm (길이) x 15 mm (폭)의 크기로 절단하여 각각 2개의 시험편을 준비하고, 준비된 2개의 시험편을 양면 테이프로 붙인 후 25°C에서 300 mm/min 속도로 180°각도로 박리하고 이때의 강도를 측정하는 방법에 의해 측정된 값을 나타낼 수 있다.
- [137] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 분리막은 낮은 열 수축의 특성 및 높은 절연과 피전압의 특성에서 우수한 효과를 나타낼 수 있다.
- [138] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 분리막은 기계방향(MD)의 열 수축률 및 횡방향(TD)의 열 수축률 모두 낮은 특성을 가질 수 있다.
- [139] 본 명세서에서, 상기 분리막의 기계방향(MD)은 상기 분리막의 다공성 고분자 기재의 기계방향을 나타내며, 상기 분리막의 횡방향(TD)은 상기 기계방향에 직교하는 방향을 나타낸다.
- [140] 상기 다공성 고분자 기재의 기계방향은, 상기 다공성 고분자 기재의 제조 공정 중에 다공성 고분자 기재의 생산주행 방향을 나타낸다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자 기재의 기계방향은 다공성 고분자 기재 내 섬유 배향 방향과 일치하므로, 제조되는 다공성 고분자 기재 내 섬유의 배향 방향을 통해 확인될 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재 내 섬유의 배향 방향은 상기 다공성 고분자 기재의 단면의 시차주사현미경(SEM) 이미지를 통해서 확인될 수 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 기재를 포함하는 분리막의 단면의 SEM 이미지를 통해서도 확인될 수 있다. 상기 SEM 이미지를 통해 확인되는 섬유의 배향 방향이 상기 다공성 고분자 기재의 기계방향(MD) 및 상기 분리막의 기계방향(MD)으로 확인될 수 있다.
- [141] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 분리막의 열 수축률은 예를 들어 기계방향(MD) 및 횡방향(TD) 모두 10% 이하, 5% 이하, 3% 이하, 2% 이하, 1% 이하 또는 0%를 나타내는 것일 수 있다.
- [142] 본 명세서에서, 상기 분리막의 열 수축률은 다음과 같은 방법으로 평가될 수 있다. 평가 대상의 분리막을 50mm * 50mm 크기로 재단하여 A4 용지 사이에 놓고 120°C의 컨벡션 오븐(convection oven)에 1시간 동안 넣은 후 기계방향(MD)과 횡방향(TD)의 열 수축률을 측정한다. 이때, 열 수축률(%)은 $\frac{[(\text{최초 길이} - 120^\circ\text{동안 열처리 후 길이})]}{(\text{최초 길이})} \times 100$ 으로 산정한다.
- [143] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 분리막의 열 수축률은 측정 값의 정확도를 위해, 제조 직후의 분리막을 150°C에서 30분 동안 보관 후 측정된 값을 기준으로 계산될 수 있다.

- [144] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 분리막의 절연파괴전압은 예를 들어 1,000 V 이상, 구체적으로 1,500 V 이상, 보다 구체적으로 1,500 V 내지 2,500 V의 값을 가질 수 있다.
- [145] 본 명세서에서, 상기 분리막의 절연파괴전압은 다음과 같은 방법으로 측정된 값을 나타낸다. 절연파괴전압은 AC/DC/IR Hi-Pot 테스터를 이용하여 측정한다. 구체적으로, 5 X 5cm로 절단한 평가 대상의 분리막의 상/하부에 10 X 10cm로 절단한 이형 PET를 적층한다. 이때 이형PET의 이형면이 분리막에 닿도록 한다. PET와 적층한 분리막을 온도 70°C, 압력 5.2MPa 조건에서 10초 동안 핫 프레스(Hot press)하여 압축 분리막 샘플을 제작한다. Aluminum 지그(상부 지그 직경 30mm, 하부 지그 50x100mm)사이에 준비된 압축 분리막 샘플을 올려놓고 하이-팟 테스터(Hi-pot tester)로 Fail 조건(>0.5mA, 3sec)가 발생하는 전압을 측정한다. 이 때 측정 조건은 DC, 전류0.5mA, 승압 100V/s (up to 3kV)로 설정한다. 측정 값은 30개의 샘플의 평균값으로 나타낸다.
- [146] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 분리막은 다공성 고분자 기재의 양면 상에 차례로 코팅층 및 수계 바인더층을 구비함으로써 우수한 통기도를 갖는 특성을 가질 수 있다.
- [147] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 분리막은 상기 다공성 고분자 기재의 통기도 대비 예를 들어 10% 이상, 구체적으로 15% 이상 증가된 통기도를 갖는 것일 수 있다.
- [148] 본 명세서에서, 상기 분리막 및 다공성 고분자 기재의 통기도(통기시간, 걸리)는 ASTM D-2873 방법에 의해 측정할 수 있다. 걸리값은 일본 산업 표준의 걸리(JIS Gurlye) 측정방법에 따라 Toyoseiki사 Gurley type Densometer(No.158)를 사용하여 측정한다. 통기도 값은 100 ml의 공기가 12.2 inH₂O의 압력 하에서, 분리막 1 in²의 단면을 통과하는 데 걸리는 시간(초), 즉 통기시간으로 나타낸다.
- [149] 상기에서 측정된 통기도의 측정 값을 이용하여 하기의 식에 따라 통기도 증가율을 평가할 수 있다.
- [150] 통기도 증가율(%) = [(제조된 분리막의 통기도 - 다공성 고분자 기재의 통기도)/다공성 고분자 기재의 통기도] * 100
- [151] 이상과 같이, 본 발명의 일 측면에 따른 분리막은 전극과의 우수한 접착력, 낮은 열 수축률, 높은 절연파괴전압 및 높은 통기도 중 하나 이상의 특성을 가질 수 있으나, 본 발명의 효과가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [152] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 분리막을 포함하는 리튬 이온 이차 전지가 제공된다. 상기 전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극 조립체를 포함하며, 상기 분리막은 본 발명의 일 구현예에 따른 것이다.
- [153] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극과 음극은 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질이 집전체에 결합된 형태인 것을 이용할 수 있다.

- [154] 상기 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 예를 들어 리튬 전이금속 산화물; 리튬 금속 철인산화물; 리튬 니켈-망간-코발트 산화물; 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 일부가 다른 전이금속으로 치환된 산화물; 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 예를 들어 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 리튬 금속 인산화물 LiMPO_4 (여기서, M 은 $\text{M} = \text{Fe}, \text{CO}, \text{Ni}$, 또는 Mn 임); 리튬 니켈-망간-코발트 산화물 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0 \sim 0.03$, $a = 0.3 \sim 0.95$, $b = 0.01 \sim 0.35$, $c = 0.01 \sim 0.5$, $a+b+c=1$); 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 일부가 알루미늄으로 치환된 산화물 $\text{Li}_a[\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Al}_e]_{1-f}\text{M}_1\text{O}_2$ (M_1 은 $\text{Zr}, \text{B}, \text{W}, \text{Mg}, \text{Ce}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{La}, \text{Ti}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{F}, \text{P}$ 및 S 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b \leq 0.99$, $0 < c < 0.5$, $0 < d < 0.5$, $0.01 \leq e \leq 0.1$, $0 \leq f \leq 0.1$); 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 일부가 다른 전이금속으로 치환된 산화물 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0 \sim 0.03$, $a = 0.3 \sim 0.95$, $b = 0.01 \sim 0.35$, $c = 0.01 \sim 0.5$, $d = 0.001 \sim 0.03$, $a+b+c+d=1$, M 은 $\text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Mg}$ 및 Mo 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나임), 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [155] 상기 전극활물질 중 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; 황(S); $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me}: \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Ge}; \text{Me}': \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}$, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , 및 Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 리튬 티타늄 복합 산화물, 티타늄 산화물 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [156] 상기 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 상기 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

- [157] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 조립체는, 전술한 리튬 이차전지용 분리막을 스트립 형태로 구비하고, 상기 스트립 형태의 분리막을 사이에 두고 상면, 하면 각각에 소정의 간격을 두고 한 쌍 이상의 양극 및 음극을 구비하여, 이를 지그재그 형태로 접철한 후 핫 프레스(hot press)하여 열 및/또는 압력을 가하여 지그재그 스택킹(zig-zag stacking, ZZS) 공정에 의해 제조될 수 있다.
- [158] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 분리막은 내열성 및 전극 접착력이 우수하므로, 상기 분리막과 전극의 고정을 위한 핫 프레스 시 종래 분리막과 전극의 라미네이션을 위한 가압 및/또는 가열 공정보다 완화된 조건으로 수행할 수 있는 장점을 나타낼 수 있다.
- [159] 예를 들어, 상기 핫 프레스 공정이 50°C 내지 110°C의 온도 하에서 3MPa 내지 10MPa의 압력으로 수행되어도, 상기 분리막과 전극(양극, 음극)의 접착력이 우수하면서 분리막의 우수한 이온 전도성, 내열성 및 절연성이 나타나는 장점을 나타낼 수 있다.
- [160] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 이차전지는 상술한 전극 조립체가 케이스에 수납된 것을 나타낸다. 상기 케이스는 전지 케이스로서 통상적으로 사용되는 것을 채택할 수 있으며, 전지의 용도에 따른 외형에 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 상기 케이스는 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다. 상기와 같은 전극 조립체가 완성되면 통상적인 방법으로 케이스에 수납하고 전해액을 주입하고 밀봉하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.
- [161] 상기 전해액의 비제한적인 예로는 A^+B^- 와 같은 구조의 염으로서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$ 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 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [162] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스가 제공될 수 있다. 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골

프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [163] 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 아니 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[164] **[제조예: 분리막의 제조]**

[165] **실시예 1**

- [166] 다음의 방법에 따라서 제2 수계 바인더층/제2 코팅층/다공성 고분자 기재/제1 코팅층/제1 수계 바인더층 구조의 분리막을 제조하였다.

[167] 다공성 고분자 기재의 준비

- [168] 다공성 고분자 기재로서 Toray사의 Porosity 45%인 습식 폴리에틸렌 기재(두께 9 μ m)를 준비하였다.

[169] 제1, 제2 코팅층의 형성

- [170] 다음과 같이 무기물 입자와 코팅층 바인더가 분산되어 있는 슬러리를 준비하였다.

- [171] 물 100 중량부에 대하여 시아노에틸폴리비닐알콜(MW=10만 g/mol) 4 중량부를 첨가한 후 천천히 분산시켰다. 이후 시아노에틸폴리비닐알콜이 분산된 현탁액(Suspension)에 평균입경(D₅₀)이 500 nm인 질화알루미늄 입자(AIN)를 투입하여 혼합하고 충분히 교반 및 분산시켜 코팅층 형성용 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리의 고형분은 23 wt%이었으며, 슬러리 내 질화알루미늄 입자 및 시아노에틸폴리비닐알콜의 중량비율은 95:5이었다.

- [172] 제조된 슬러리를 준비된 다공성 고분자 기재의 양면에 도포한 후 60°C 온풍으로 충분히 건조하여 각각의 두께가 2 μ m인 제1 및 제2 코팅층을 형성하였다.

[173] 제1, 제2 수계 바인더층의 형성

- [174] 다음과 같이 입자형 바인더가 분산된 슬러리를 준비하였다.

- [175] 물에 수계 입자형 바인더로서 PVDF-HFP(MW=40만 g/mol, 평균입경(D₅₀) 250 nm, HFP 5 wt%)를 분산시켜 제1 수계 바인더층 형성용 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리의 고형분은 5 wt%이었다.

- [176] 수계 입자형 바인더로서 PVDF-HFP 대신에 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)(MW= 20만 g/mol, 평균입경(D₅₀)=350 nm)를 이용하고, 슬러리의 고형분을 5 wt%로 한 것 외에 상기와 같은 방법에 따라 제2 수계 바인더층 형성용 슬러리를 제조하였다.

- [177] 준비된 상기 제1 수계 바인더층 형성용 슬러리 및 상기 제2 수계 바인더층 형성용 슬러리 각각을 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층의 표면에 코팅하고 60°C 조건에서 건조하여 각각의 두께가 0.5 μ m인 수계 바인더층을 형성하였다.

[178] **실시예 2**

- [179] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하되, 상기 실시예 1의 제1 수계 바인더층 형성용 슬러리에서 PVDF-HFP 대신에 폴리비닐리덴플루오라이드 (poly(vinylidene fluoride), PVDF)(Mw=40만g/mol, 평균입경(D₅₀)=250nm)를 사용하였고, 상기 실시예 1의 제2 수계 바인더층 형성용 슬러리에서 폴리메틸메타아크릴레이트 대신 폴리에틸헥실아크릴레이트(poly(ethylhexyl acrylate)(MW= 20만 g/mol, 평균입경(D₅₀)=350 nm)를 사용하였다.
- [180] **비교예 1**
- [181] 다음과 같이 용해형 PVDF-HFP 바인더 및 알루미나를 이용하여 안전성 강화 분리막(SRS)을 제조하였다.
- [182] 구체적으로, 용매인 아세톤에 PVDF-HFP(MW 40만 g/mol, HFP 8 wt%) 및 평균 입경(D₅₀) 500 nm의 알루미나를 1:4의 중량비로 투입하고, 비즈밀 혼합기를 이용하여 약 2시간 동안 혼합하여 코팅층 형성용 슬러리를 준비하였다.
- [183] 실시예 1과 동일한 다공성 고분자 기재의 양면에 상기에서 준비한 코팅층 형성용 슬러리를 바 코터(bar coater)를 이용하여 도포하고, 상대습도 45%, 상온(23°C)에서 건조하여 분리막을 수득하였다.
- [184] 수득된 분리막에는 다공성 고분자 기재(9 μm)의 양면에 다공성 코팅층이 형성되었고, 이때 각각의 다공성 코팅층의 두께는 6 μm 였다.
- [185] **비교예 2**
- [186] 용매인 물에 알루미나(평균입경(D₅₀)=500nm) 및 수계 입자형 바인더로서 PVDF-HFP(MW 40만 g/mol, 평균입경(D₅₀)=250 nm, HFP 5 wt%)를 95:5의 중량비로 투입하고 비즈밀 혼합기를 이용하여 2시간 동안 혼합하여 슬러리를 준비하였다.
- [187] 준비된 슬러리를 바 코터를 이용하여 실시예 1과 동일한 다공성 고분자 기재의 양면에 도포한 후 90°C에서 건조하여 분리막을 제조하였다.
- [188] **비교예 3**
- [189] 제1, 제2 수계 바인더층을 형성하지 않은 것 외에 실시예 1과 동일한 방법에 따라 분리막을 제조하였다.
- [190] **비교예 4**
- [191] 제1 수계 바인더층 형성용 슬러리를 이용하여 제1 수계 바인더층 및 제2 수계 바인더층을 형성한 것 외에 실시예 1과 동일한 방법에 따라 분리막을 제조하였다.
- [192] **비교예 5**
- [193] 제2 수계 바인더층 형성용 슬러리를 이용하여 제1 수계 바인더층 및 제2 수계 바인더층을 형성한 것 외에 실시예 1과 동일한 방법에 따라 분리막을 제조하였다.
- [194] **비교예 6**

- [195] 제1, 제2 코팅층 형성용 슬러리 각각에 무기물 입자로서 질화알루미늄을 이용한 것 대신에 알루미나(평균입경(D_{50}) 500 nm)를 이용한 것 외에 실시예 1과 동일한 방법에 따라서 제1, 제2 코팅층을 형성하였다.
- [196] 이후, 제2 수계 바인더층 형성용 슬러리를 이용하여 제1 수계 바인더층 및 제2 수계 바인더층을 형성한 것 외에 실시예 1과 동일한 방법에 따라 분리막을 제조하였다.
- [197] **비교예 7**
- [198] 제1, 제2 코팅층 형성용 슬러리 각각에 무기물 입자로서 질화알루미늄을 이용한 것 대신에 알루미나(평균입경(D_{50}) 500 nm)를 이용한 것 외에 실시예 1과 동일한 방법에 따라 분리막을 제조하였다.
- [199] **비교예 8**
- [200] 실시예 1에서 준비한 제1 코팅층 형성용 슬러리와 제1 수계 바인더층 형성용 슬러리를 혼합하여 제1 다공성 코팅층 형성용 수계 슬러리를 준비하였다.
- [201] 실시예 1에서 준비한 제2 코팅층 형성용 슬러리와 제2 수계 바인더층 형성용 슬러리를 혼합하여 제2 다공성 코팅층 형성용 수계 슬러리를 준비하였다.
- [202] 실시예 1과 동일한 다공성 고분자 기재의 일면에는 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 슬러리를, 타면에는 상기 제2 코팅층 형성용 슬러리를 동시에 코팅하고, 60°C 온풍으로 충분히 건조하여 각각 두께 2.5 μm 의 제1, 제2 다공성 코팅층을 형성하여 분리막을 제조하였다.
- [203] [분리막의 물성 평가]
- [204] 다음의 방법에 따라 상기에서 제조한 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 8의 분리막의 물성을 평가하였다.
- [205] **열 수축률(%)**
- [206] 평가 대상의 분리막을 50mm * 50mm 크기로 재단하여 A4 용지 사이에 놓고 120°C의 컨베이션 오븐(convection oven)에 1시간 동안 넣은 후 기계방향(MD)과 횡방향(TD)의 열 수축률을 측정하였다.
- [207] 이때, 열 수축률(%)은 [(최초 길이 - 120°C/1hr 동안 열처리 후 길이)/(최초 길이)] X 100으로 산정하였다.
- [208] **절연파괴전압(V)**
- [209] 절연파괴전압은 AC/DC/IR Hi-Pot 테스터를 이용하여 측정하였다.
- [210] 구체적으로, 5X5cm로 절단한 평가 대상의 분리막의 상/하부에 10x10cm로 절단한 이형 PET를 적층하였다. 이때 이형PET의 이형면이 분리막에 닿도록 하였다. PET와 적층한 분리막을 온도 70°C, 압력 5.2MPa 조건에서 10초 동안 핫 프레스(Hot press)하여 압축 분리막 샘플을 제작하였다.
- [211] Aluminum 지그(상부 지그 직경 30mm, 하부 지그 50x100mm)사이에 준비된 압축 분리막 샘플을 올려놓고 하이-팟 테스터(Hi-pot tester)로 Fail 조건(>0.5mA, 3sec)가 발생하는 전압을 측정하였다. 이 때 측정 조건은 DC, 전류0.5mA, 승압

100V/s(up to 3kV)로 설정하였다. 측정 값은 30개의 샘플의 평균값으로 나타내었다.

- [212] 절연파괴전압 값이 1000 V 이상일 때, 전극 조립체의 조립 시 쇼트 발생 없이 조립 가능한 수준으로 판단되었다.
- [213] 통기도 증가율(%)
- [214] 하기 식에 따라 분리막의 통기도 증가율을 평가하였다.
- [215] 통기도 증가율(%) = [(제조된 분리막의 통기도 - 다공성 고분자 기재의 통기도)/다공성 고분자 기재의 통기도] * 100
- [216] 통기도(통기시간, 거리)는 ASTM D-2873 방법에 의해 측정하였다. 거리 값은 일본 산업 표준의 거리(JIS Gurlye) 측정방법에 따라 Toyoseiki사 Gurley type Densometer(No.158)를 사용하여 측정하였다. 통기도 값은 100 ml의 공기가 12.2 inH₂O의 압력 하에서, 분리막 1 in²의 단면을 통과하는 데 걸리는 시간(초), 즉 통기시간으로 나타내었다.
- [217] 음극과 분리막의 Dry 접착력
- [218] 천연흑연, SBR, CMC 및 카본 블랙(중량비로 90:2.5:2.5:5)을 물에 투입하여 음극 슬러리를 수득하고, 상기 음극 슬러리를 구리 박막(두께 20 μ m)위에 5mg/cm²의 로딩량으로 도포한 후 건조하였다. 다음으로 이를 90°C 8.5MPa 조건으로 압연하고 60mm(길이)x 25mm(폭)으로 절단하여 표준 음극을 준비하였다.
- [219] 다음으로, 평가 대상의 분리막을 70mm(길이)x 25mm(폭) 크기로 자른 후, 준비된 표준 음극과 코팅층이 맞닿도록 접촉한 후 프레스를 이용하여 60°C 6.5MPa, 1s 조건으로 라미네이션하여 시편을 제작하였다.
- [220] 준비된 시편을 양면 테이프를 이용하여 유리판에 부착하여 고정하고, 이때 음극이 유리판에 대면하도록 배치하였다. 시편의 분리막 부분을 Instron 社の UTM 장비를 이용하여 25°C에서 300 mm/min 속도로 180°의 각도로 박리하고 이 때의 강도를 측정하였다.
- [221] Dry 접착력은 70 gf/25 mm 이상 확보되어야 전극 접착을 통한 전극 조립체의 제조가 가능한 것으로 판단되었다.
- [222] 전극과 분리막의 wet 접착력
- [223] 다음과 같이 모노셀을 조립한 후, 전해액을 주입하여 전극 조립체를 활성화하면서 전해액으로 함침되도록 하였다. 이후 모노셀로부터 전극 조립체를 꺼내고, 전극 조립체를 폭 25 mm 로 샘플링하고, 샘플링된 전극 조립체의 전극이 유리판에 대면하도록 양면 테이프를 이용하여 유리판에 전극 조립체를 고정하였다. 시편의 분리막 부분을 Instron 社の UTM 장비를 이용하여 25°C에서 200 mm/min 속도로 90°의 각도로 박리하고 이 때의 강도를 측정하였다.
- [224] Wet 접착력은 모노셀의 양극-분리막 및 음극-분리막 간의 접착력 모두에 대해 평가하였으며, wet 접착력은 10 gf/25 mm 이상 확보되어야 전극 접착을 통한 전극 조립체의 제조가 가능한 것으로 판단되었다.

[225] 모노셀은 다음과 같이 제조하였다.

[226] 1) 양극의 제조

[227] 양극 활물질($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$), 도전재(카본블랙), 분산제 및 바인더 수지(PVDF-HFP 과 PVDF 혼합)를 97.5:0.7:0.14:1.66의 중량비로 물과 혼합하여 물을 제외한 나머지 성분 50 wt% 농도의 양극 활물질층용 슬러리를 준비하였다. 다음으로 상기 슬러리를 알루미늄 박막(두께 $10\mu\text{m}$)의 표면에 도포하고 건조하여 양극 활물질층(두께 $120\mu\text{m}$)을 갖는 양극을 제조하였다.

[228] 2) 음극의 제조

[229] 흑연(천연흑연 및 인조흑연 블렌드), 도전재(카본블랙), 분산제 및 바인더 수지(PVDF-HFP 과 PVDF 혼합)를 97.5:0.7:0.14:1.66의 중량비로 물과 혼합하여 물을 제외한 나머지 성분 50 wt% 농도의 음극 활물질층용 슬러리를 준비하였다. 다음으로 상기 슬러리를 구리 박막(두께 $10\mu\text{m}$)의 표면에 도포하고 건조하여 음극 활물질층(두께 $120\mu\text{m}$)을 갖는 음극을 제조하였다.

[230] 3) 라미네이션

[231] 상기 제조된 음극과 양극 사이에 평가 대상의 분리막을 개재하여 적층시키고 라미네이션 공정을 수행하여 전극 조립체를 수득하였다. 상기 라미네이션 공정은 핫 프레스를 이용해서 70°C , 5.2MPa 의 조건으로 10초 동안 수행되었다.

[232] 4) 전해액 주입

[233] 전해액은 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/디에틸카보네이트(EC/EMC/DEC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)를 용해시켜 제조하였다.

[234] [표1]

구분	열 수축(%)		절연과괴전압(V)	통기도 증가율(%)	Dry 접착력(gf/25 mm)	Wet 접착력(gf/25 mm)	
	MD	TD			음극	양극	음극
비교예 1	57	51	832	114	75	24	11
비교예 2	1	1	796	21	0	0	0
비교예 3	1	0	1739	20	0	0	0
비교예 4	1	1	1803	23	24	41	3
비교예 5	0	1	1792	24	151	1	34
비교예 6	1	1	1002	21	81	2	21
비교예 7	1	0	867	19	157(acryl면)	49	36
비교예 8	43	38	1599	33	121(acryl면)	11	9

실시예 1	0	1	1813	20	168(acryl면)	58	37
실시예 2	1	1	1799	18	150(acryl면)	61	35

- [235] 표 1의 평가 결과를 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 1 및 2가 비교예 1 내지 비교예 8의 분리막 대비 물성이 우수한 것으로 확인되었다.
- [236] 구체적으로, 비교예 1에 따른 분리막은 높은 열 수축률을 나타내며, 절연과괴전압 및 통기도 증가율의 측면에서 특히 불량한 것으로 확인되었다. 수계 바인더층을 구비하지 않고, 코팅층에 무기물 입자로서 알루미늄이 적용된 비교예 2의 경우 절연과괴전압이 불량하고, dry 및 wet 상태 모두 전극과의 접착력이 불량한 것으로 확인되었다. 코팅층에 무기물 입자로서 질화알루미늄이 적용된 비교예 3의 경우 수계 바인더층이 구비되지 않아서 dry 및 wet 상태 모두 전극과의 접착력이 불량한 것으로 확인되었다.
- [237] 비교예 4의 경우 코팅층에 무기물 입자로서 질화알루미늄이 적용되고 수계 바인더층이 구비되었지만, 분리막의 양면에 모두 불소계 입자형 바인더가 적용되어서 dry 및 wet 상태 모두 음극과의 접착력이 불량한 것으로 확인되었다. 비교예 5의 경우 마찬가지로 분리막의 양면에 모두 아크릴계 입자형 바인더가 적용되어서 양극과의 접착력이 불량한 것으로 확인되었다. 비교예 6의 경우 비교예 5와 같이 양면에 모두 아크릴계 입자형 바인더가 적용되고, 코팅층에 무기물 입자로서 알루미늄이 적용됨으로써 절연과괴전압 값이 낮아지고, dry 및 wet 상태 모두 전극과의 접착력이 더욱 불량해진 것이 확인되었다.
- [238] 비교예 7의 경우 분리막의 양면에 각각 불소계 입자형 수계 바인더층, 아크릴계 입자형 수계 바인더층이 적용되었으나, 코팅층에 무기물 입자로서 알루미늄이 적용됨으로써 절연과괴전압이 매우 불량한 것으로 확인되었다.
- [239] 한편, 비교예 8의 경우, 분리막의 코팅층에 무기물 입자로서 질화알루미늄이 이용되고, 분리막의 양면에 각각 바인더로서 불소계 입자형 바인더, 아크릴계 입자형 바인더가 적용되었으나, 코팅층 형성 시 무기물 입자와 입자형 바인더가 함께 혼합된 일액형 슬러리를 이용함으로써 열 수축률과 전극 접착력 측면에서 열위 한 특성을 보이는 것이 확인되었다.
- [240] [부호의 설명]
- [241] 100: 분리막
- [242] 1: 다공성 고분자 기재
- [243] 11: 제1 코팅층
- [244] 12: 제2 코팅층
- [245] 111: 제1 수계 바인더층
- [246] 122: 제2 수계 바인더층
- [247] 110, 110': 제1 입자형 바인더

[248] 120, 120' : 제2 입자형 바인더

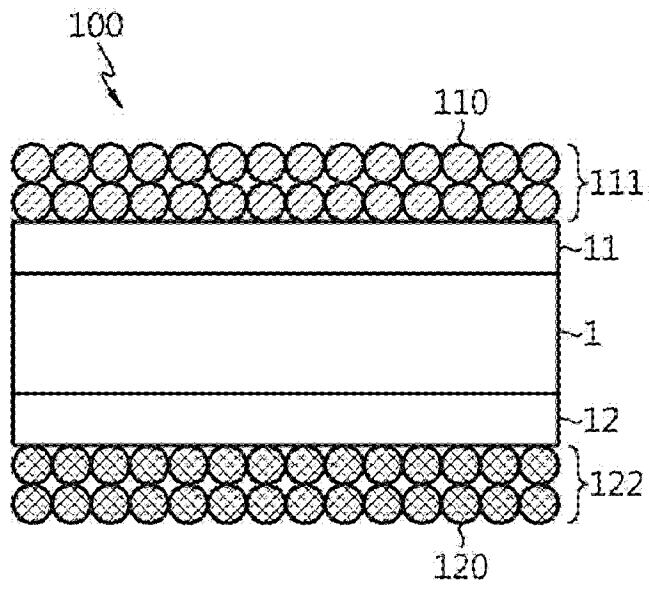
청구범위

- [청구항 1] 다공성 고분자 기재;
 상기 다공성 고분자 기재의 일측 표면에 형성된 제1 코팅층;
 상기 다공성 고분자 기재의 타측 표면에 형성된 제2 코팅층;
 상기 제1 코팅층의 표면 상에 형성된 제1 수계 바인더층; 및
 상기 제2 코팅층의 표면 상에 형성된 제2 수계 바인더층;을 포함하고,
 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 독립적으로 무기물 입자 및 코팅층 바인더를 포함하고, 상기 무기물 입자는 질화알루미늄(AlN)을 포함하고,
 상기 제1 수계 바인더층은 제1 입자형 바인더를 포함하고, 상기 제2 수계 바인더층은 제2 입자형 바인더를 포함하며,
 상기 제1 입자형 바인더 및 상기 제2 입자형 바인더는 서로 상이한 것으로서, 상기 제1 입자형 바인더 및 상기 제2 입자형 바인더는 각각 독립적으로 불소계 바인더, 아크릴계 바인더 또는 이들 모두를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1 입자형 바인더 및 상기 제2 입자형 바인더는 각각 독립적으로 평균입경(D_{50})이 0.05 내지 0.5 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 불소계 바인더는, 폴리비닐리덴플루오라이드 (poly(vinylidene fluoride), PVDF); 비닐리덴 플루오라이드 (vinylidene fluoride) 단량체와 트리플루오로에틸렌(trifluoroethylene, TrFE), 테트라플루오로에틸렌(tetrafluoroethylene, TFE), 헥사플루오로프로필렌(hexafluoropropylene, HFP), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TrCE), 트리클로로플루오로에틸렌(trichlorofluoroethylene, TCFE), 클로로트리플루오로에틸렌(chlorotrifluoroethylene, CTFE), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate, PMMA) 및 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc) 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과의 공중합체; 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
 상기 아크릴계 바인더는, 폴리메틸메타크릴레이트 (poly(methylmethacrylate)), 폴리에틸헥실아크릴레이트(poly(ethylhexyl acrylate)), 폴리부틸아크릴레이트(poly(butylacrylate)), 폴리아크릴로니트릴 (poly(acrylonitrile)), 에틸헥실아크릴레이트(ethylhexyl acrylate)와 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate)의 공중합체, 부틸아크릴레이트와 메틸메타크릴레이트의 공중합체, 에틸 아크릴레이트-아크릴산-N,N-디메틸

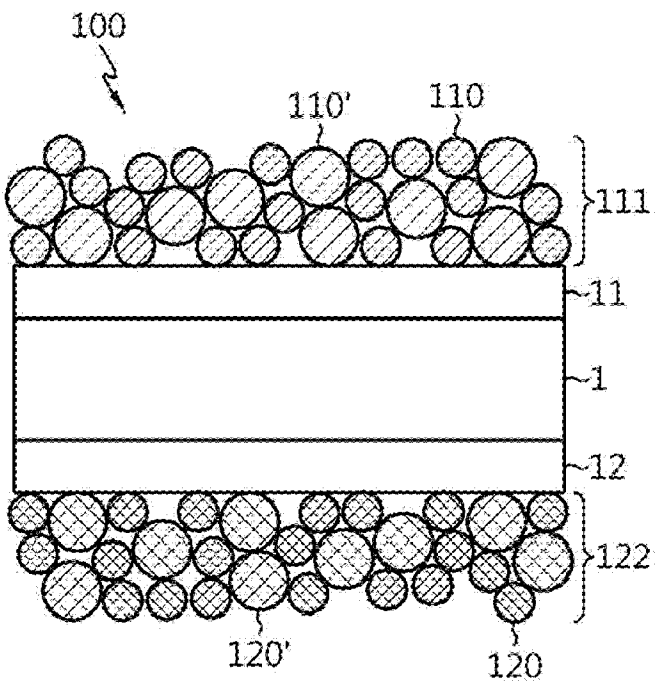
아크릴아마이드 공중합체, 에틸 아크릴레이트-아크릴산-2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸 아크릴레이트-아크릴산-N,N-디에틸아크릴아마이드 공중합체, 에틸 아크릴레이트-아크릴산-2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트 공중합체 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 코팅층 바인더는 수계 입자형 바인더를 포함하고,
상기 코팅층 바인더는 상기 제1 수계 바인더층 및 상기 제2 수계 바인더층에 포함되는 바인더와 동일하거나 또는 상이한 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 분리막의 전극과의 건식 접착력이 70 gf/25 mm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 분리막의 전극과의 습식 접착력이 10 gf/25 mm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 다공성 고분자 기재와, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층 중 어느 하나와의 또는 이 둘 모두와의 접착력은 60 gf/15 mm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층의 두께는 각각 독립적으로 5 μm 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 수계 바인더층 및 상기 제2 수계 바인더층의 두께는 각각 독립적으로 2 μm 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 다공성 고분자 기재의 두께는 15 μm 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 12] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 리튬 이차전지용 분리막을 포함하는 전극 조립체를 구비한 리튬 이차전지에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 분리막은 청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 분리막인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/002256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/457(2021.01)i; **H01M 50/446**(2021.01)i; **H01M 50/431**(2021.01)i; **H01M 50/489**(2021.01)i;
H01M 10/0525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 50/457(2021.01); H01M 2/16(2006.01); H01M 50/403(2021.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/446(2021.01);
H01M 50/449(2021.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 분리막(separator), 무기물 입자(inorganic particle), 불소계 바인더(fluorine-based binder), 아크릴레이트계 바인더(acrylate-based binder)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2020-0051370 A (LG CHEM, LTD.) 13 May 2020 (2020-05-13) See paragraphs [0097], [0117], [0121], [0161], [0163], [0167]-[0168] and [0171]; and claims 1, 12 and 14-15.	1-12
Y	KR 10-2016-0069431 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 16 June 2016 (2016-06-16) See paragraph [0020]; and claims 1 and 5.	1-12
A	KR 10-2022-0011097 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 27 January 2022 (2022-01-27) See entire document.	1-12
A	KR 10-2022-0047200 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 15 April 2022 (2022-04-15) See entire document.	1-12
A	JP 2016-042454 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 31 March 2016 (2016-03-31) See entire document.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 2023

Date of mailing of the international search report

30 May 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/002256

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0051370	A	13 May 2020	CN	111742425	A	02 October 2020
				EP	3764427	A1	13 January 2021
				EP	3764427	A4	23 June 2021
				JP	2021-513190	A	20 May 2021
				JP	7142708	B2	27 September 2022
				KR	10-2385925	B1	11 April 2022
				US	2020-0350546	A1	05 November 2020
				WO	2020-096310	A1	14 May 2020
KR	10-2016-0069431	A	16 June 2016	KR	10-2295367	B1	31 August 2021
				US	2016-0164059	A1	09 June 2016
				US	9871242	B2	16 January 2018
KR	10-2022-0011097	A	27 January 2022	CN	115803959	A	14 March 2023
				EP	4152509	A1	22 March 2023
				WO	2022-019572	A1	27 January 2022
KR	10-2022-0047200	A	15 April 2022	EP	4138198	A1	22 February 2023
				WO	2022-075823	A1	14 April 2022
JP	2016-042454	A	31 March 2016	CN	105374968	A	02 March 2016
				CN	105374968	B	26 March 2021
				EP	2985813	A1	17 February 2016
				EP	3605650	A1	05 February 2020
				JP	6585906	B2	02 October 2019
				KR	10-2016-0020283	A	23 February 2016
				KR	10-2246767	B1	30 April 2021
				US	10217985	B2	26 February 2019
				US	2016-0049628	A1	18 February 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 50/457(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/431(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 50/457(2021.01); H01M 2/16(2006.01); H01M 50/403(2021.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/446(2021.01); H01M 50/449(2021.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 분리막(separator), 무기물 입자(inorganic particle), 불소계 바인더 (fluorine-based binder), 아크릴레이트계 바인더(acrylate-based binder)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2020-0051370 A (주식회사 엘지화학) 2020.05.13 단락 [0097], [0117], [0121], [0161], [0163], [0167]-[0168], [0171]; 청구항 1, 12, 14-15 참조.	1-12
Y	KR 10-2016-0069431 A (삼성에스디아이 주식회사) 2016.06.16 단락 [0020]; 청구항 1, 5 참조.	1-12
A	KR 10-2022-0011097 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.01.27 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2022-0047200 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.04.15 전체 문헌 참조.	1-12
A	JP 2016-042454 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 2016.03.31 전체 문헌 참조.	1-12
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년05월30일(30.05.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년05월30일(30.05.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 박혜련 전화번호 +82-42-481-3463

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0051370 A	2020/05/13	CN 111742425 A	2020/10/02
		EP 3764427 A1	2021/01/13
		EP 3764427 A4	2021/06/23
		JP 2021-513190 A	2021/05/20
		JP 7142708 B2	2022/09/27
		KR 10-2385925 B1	2022/04/11
		US 2020-0350546 A1	2020/11/05
		WO 2020-096310 A1	2020/05/14
KR 10-2016-0069431 A	2016/06/16	KR 10-2295367 B1	2021/08/31
		US 2016-0164059 A1	2016/06/09
		US 9871242 B2	2018/01/16
KR 10-2022-0011097 A	2022/01/27	CN 115803959 A	2023/03/14
		EP 4152509 A1	2023/03/22
		WO 2022-019572 A1	2022/01/27
KR 10-2022-0047200 A	2022/04/15	EP 4138198 A1	2023/02/22
		WO 2022-075823 A1	2022/04/14
JP 2016-042454 A	2016/03/31	CN 105374968 A	2016/03/02
		CN 105374968 B	2021/03/26
		EP 2985813 A1	2016/02/17
		EP 3605650 A1	2020/02/05
		JP 6585906 B2	2019/10/02
		KR 10-2016-0020283 A	2016/02/23
		KR 10-2246767 B1	2021/04/30
		US 10217985 B2	2019/02/26
		US 2016-0049628 A1	2016/02/18