(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 9 월 10 일 (10.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/179998 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 12/08* (2006.01)
H01M 2/14 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *C23C 16/455* (2006.01)
H01M 10/054 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/095050

(22) 국제출원일: 2019 년 12 월 19 일 (19.12.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0025857 2019 년 3 월 6 일 (06.03.2019) KR

(71) 출원인: 삼성에스디아이주식회사 (**SAMSUNG SDI CO., LTD.**) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 문정진 (**MOON, Jung Jin**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 리앤목특허법인 (**Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS**); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 12층, Seoul (KR).

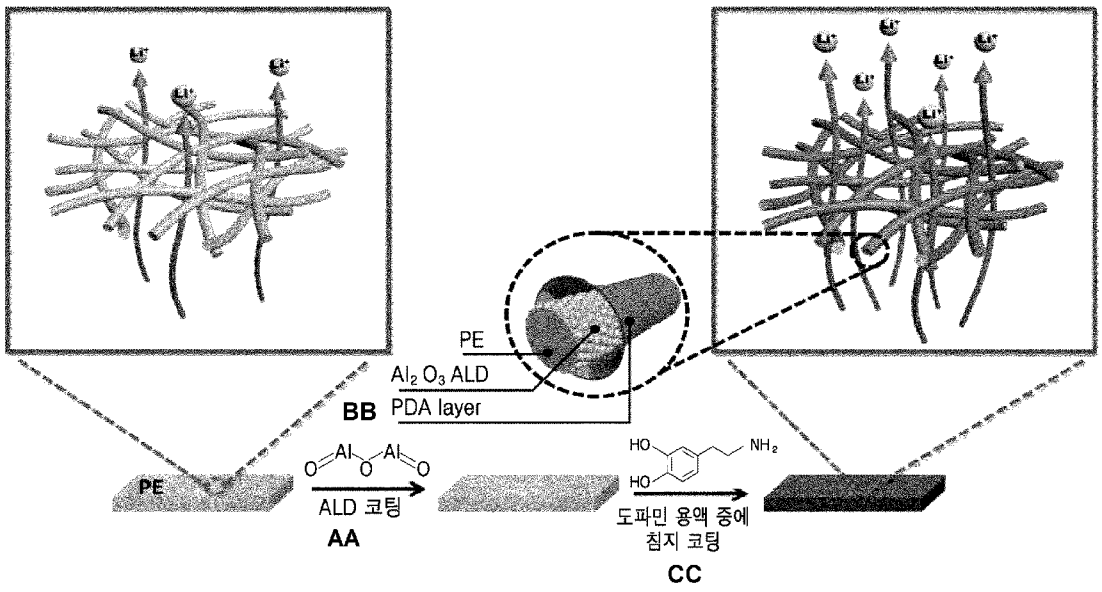
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

WO 2020/179998 A1

(54) **Title:** SEPARATOR, PREPARATION METHOD OF SAME, AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭:** 세퍼레이터, 이의 제조방법, 및 이를 포함한 이차전지



AA ... ALD coating
BB ... PDA layer
CC ... Dip coating in dopamine solution

(57) **Abstract:** The present invention relates to a separator, comprising: a web structure of organic fibers; and a composite coating layer disposed on the organic fibers, wherein the composite coating layer comprises heat-resistant inorganic particles and a hydrophilic organic compound. In addition, the present invention relates to a preparation method of the separator, and a secondary battery comprising the separator.

(57) **요약서:** 본 발명은 유기 섬유의 웹 구조물; 상기 유기 섬유 상에 배치된 복합코팅층;을 포함하고, 상기 복합코팅층은 내열성 무기 입자 및 친수성 유기 화합물을 포함하는 세퍼레이터, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 세퍼레이터, 이의 제조방법, 및 이를 포함한 이차전지

기술분야

[1] 세퍼레이터, 이의 제조방법, 및 이를 포함한 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 리튬이차전지는 고전압 및 고에너지 밀도를 가짐에 의하여 다양한 용도에 사용된다. 예를 들어, 전기자동차(HEV, PHEV) 등의 분야는 고온에서 작동할 수 있고, 많은 양의 전기를 충전하거나 방전하여야 하고 장시간 사용되어야 하므로 방전용량 및 수명특성이 우수한 리튬이차전지가 요구된다.

[3] 리튬이차전지는 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 개재시켜 조립한다. 세퍼레이터는 전지 내 이온 통로의 역할을 수행하며, 양극과 음극이 직접 접촉하여 단락되는 것을 방지하는 기능을 수행한다.

[4] 고용량 및 고출력의 리튬이차전지를 구현하기 위하여, 세퍼레이터의 두께를 낮추고 전극의 로딩량을 높이는 방향으로의 연구가 진행되고 있다. 하지만, 세퍼레이터의 두께가 얇아지는 경우, 내열성 및 기계적 강도가 낮아짐으로 인해 전지의 안정성이 심각히 문제된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 세퍼레이터 표면에 무기 산화물 코팅층을 제공하는 시도가 있어왔다. 하지만, 무기 산화물 코팅층에 의해 세퍼레이터 내에 기공이 일부 폐쇄되어 리튬 이온 통로로서의 기능이 저하되는 문제점이 발생되었다.

[5] 따라서, 내열성 및 기계적 강도가 향상되고, 이와 동시에 유기 전해액에 대한 젖음성이 우수한 세퍼레이터에 대한 요구가 여전히 존재한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명의 목적은 내열성 및 기계적 강도가 향상되고, 이와 동시에 유기 전해액에 대한 젖음성이 우수한 세퍼레이터를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[7] 일 측면에 따라,

[8] 유기 섬유의 웹 구조물;

[9] 상기 유기 섬유 상에 배치된 복합코팅층;을 포함하고,

[10] 상기 복합코팅층은 내열성 무기 입자 및 친수성 유기 화합물을 포함하는, 세퍼레이터가 제공된다.

[11] 다른 측면에 따라,

[12] 유기 섬유의 웹 구조물을 제공하는 단계;

[13] 내열성 무기 입자를 기상 증착 하는 단계; 및

[14] 친수성 유기 화합물을 포함하는 복합코팅층을 형성하는 단계;

[15] 를 포함하는, 세퍼레이터의 제조방법이 제공된다.

[16] 또 다른 측면에 따라,

[17] 양극;

[18] 음극; 및

[19] 상기 양극 및 음극 사이에 개재되며, 상기 세퍼레이터를 포함하는 이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[20] 일 측면에 따른 세퍼레이터를 포함하는 이차전지는 세퍼레이터의 내열성 및 기계적 강도, 전해액에 대한 함침성이 우수함에 의하여 우수한 수명특성 및 고율특성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[21] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 세퍼레이터의 제조 방법을 보여주는 흐름도이다.

[22] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제작된 세퍼레이터의 SEM 이미지이다.

[23] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제작된 세퍼레이터의 열 수축률을 보여주는 그래프이다.

[24] 도 4는 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제작된 세퍼레이터의 젖음성을 보여주는 도면이다.

[25] 도 5는 실리콘 웨이퍼 상에서 사이클 당 Al_2O_3 원자층 증착 코팅층의 두께 변화를 측정한 그래프이다.

[26] 도 6는 일 구현예에 따른 리튬이차전지의 구조를 나타낸 개략도이다.

[27] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

[28] 1: 리튬전지 2: 음극

[29] 3: 양극 4: 세퍼레이터

[30] 5: 전지케이스 6: 캡 어셈블리

발명의 실시를 위한 형태

[31] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[32] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나

또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 이하에서 사용되는 "/"는 상황에 따라 "및"으로 해석될 수도 있고 "또는"으로 해석될 수도 있다.

[33] 도면에서 여러 구성요소, 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 직경, 길이, 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 도면에서 구성요소의 일부가 생략될 수 있으나, 이는 발명의 특징에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서 생략된 구성요소를 배제하려는 의도가 아니다.

[34] 본 명세서에서 "복합코팅층"은 서로 다른 물질이 물리적으로 혼합되거나 또는 화학적으로 결합을 형성하여 형성된 층 또는 영역을 의미한다.

[35] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 이차전지용 전극, 이를 포함하는 리튬이차전지, 및 상기 이차전지용 전극의 제조방법에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[36] 일 구현예에 따른 세퍼레이터는 유기 섬유의 웹 구조물; 상기 유기 섬유 상에 배치된 복합코팅층;을 포함하고, 상기 복합코팅층은 내열성 무기 입자 및 친수성 유기 화합물을 포함한다.

[37] 상기 유기 섬유 상에 내열성 무기 입자 및 친수성 유기 화합물을 포함하는 복합코팅층이 배치됨으로써, 유기 섬유의 내열성 및 전해액에 대한 함침성이 동시에 향상된다.

[38] 상기 복합코팅층은 원단층(base film layer)이다. 여기서, "원단층"은 원단, 예를 들어 유기 섬유와 물리적으로 분리되어 존재하지 않는 영역을 의미한다. 예를 들어, 복합코팅층이 원단의 전체를 덮고 있는 층, 복합코팅층이 원단의 일부를 덮고있는 층으로 존재할 수 있다.

[39] 상기 복합코팅층 내에서 친수성 유기 화합물은 내열성 무기 입자를 둘러싸도록 구성된다. 후술하겠지만, 이러한 원단층은 원자층 증착법을 이용하여 형성됨으로써, 분리막 자체의 두께를 실질적으로 증가시키지 않으면서도, 기존 폴리에틸렌계 세퍼레이터의 약점인 함침성과 고온에서의 열수축률을 동시에 개선하여, 세퍼레이터의 내부까지 전해액이 충분히 함침될 수 있도록 하여, 리튬 이온의 이동을 돕는다.

[40] 상기 복합코팅층은 상기 유기 섬유를 둘러싸도록 배치된다. 일 구현예에 따르면, 상기 복합코팅층은 상기 유기 섬유의 둘레 중 적어도 일부를 둘러싸도록 배치된다. 다른 구현예에 따르면, 상기 복합코팅층은 상기 유기 섬유의 둘레를

완전히 둘러싸도록 배치된다.

[41] 상기 복합코팅층이 상기 유기 섬유를 둘러싸도록 배치됨으로써, 열에 의한 열화를 효과적으로 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 세퍼레이터 표면에서의 전해질에 대한 함침성을 향상시킬 수 있다.

[42] 상기 복합코팅층 내에 상기 내열성 무기 입자에 기인한 Al 원자와 상기 친수성 유기 화합물에 기인한 질소 원자의 원자비는 1:1 내지 2:1이다.

[43] 상기 복합코팅층의 두께는 3 nm 내지 10 nm이다. 후술하겠지만, 일 측면에 따른 세퍼레이터는 유기 섬유의 웹 구조물에 내열성 무기 입자를 소량으로 원자층증착에 의해 증착한 후, 도파민 용액에 침지시켜서 복합코팅층을 형성하는 것이며, 이에 의하여 세퍼레이터의 전체 두께를 증가시키지 않는 범위에서, 유기 섬유의 웹 구조물 내부 및 외부 전반에 걸쳐서 균일한 복합코팅층이 형성된다. 이에 의하여, 세퍼레이터의 내부 및 외부 모두 전반에 걸쳐서 내열성 및 전해액에 대한 함침성이 향상되어, 이차전지의 내구성, 안전성 및 고율 특성이 개선된다. 이와 대조적으로, 복합코팅층이 다공성 필름에 형성되는 경우 다공성 필름의 내부에는 복합코팅층이 형성되기 어려워서, 다공성 필름 내부의 함침성 및 내열성의 개선은 이루어지기 어렵다. 뿐만 아니라, 다공성 필름 표면에 형성된 복합코팅층은 다공성 필름의 기공의 일부를 폐쇄하게 되어 저항이 상승되는 문제점도 발생될 수 있다.

[44] 상기 유기 섬유 웹 구조물은 다공성을 갖는다. 예를 들어, 상기 웹 구조물은 기공도가 30% 내지 60%이고, 기공의 평균직경은 25 nm 내지 70 nm일 수 있다. 기공도가 30% 미만인 경우, 리튬이온에 대한 저항층으로 작용할 수 있고, 60%를 초과하는 경우 기계적 물성이 취약해져서 내부 단락의 위험성이 높아진다. 또한 기공의 평균 직경이 25 nm 미만인 경우, 리튬이온에 대한 저항층으로 작용하여 이온전도도가 저하될 수 있고, 70 nm를 초과하는 경우, 기계적 물성이 약해져서 제조 공정 또는 작동 중에 쉽게 찢어질 수 있다.

[45] 상기 유기 섬유는 유기 고분자로부터 형성된 섬유이다. 예를 들어, 유기 섬유는 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리아이소부틸렌 섬유, 폴리비닐클로라이드 섬유, 폴리비닐리덴클로라이드 섬유, 폴리비닐리덴플루오라이드 섬유, 폴리메틸메타크릴레이트 섬유, 폴리아크릴로나이트릴 섬유, 폴리비닐알콜 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 폴리부틸렌테레프탈레이트 섬유, 폴리이미드 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리테트라플루오로에틸렌 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리아릴렌술피드 섬유, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않고 세퍼레이터 기재로서 사용될 수 있는 모든 유기 재료들의 섬유 형태를 모두 포함한다.

[46] 상기 내열성 무기 입자는 무기 금속 산화물, 무기 금속 수산화물, 또는 이들의 조합을 포함한다. 예를 들어, 상기 내열성 무기 입자는 α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3, 보헤마이트(Boehmite, γ-AlO(OH)), 깁사이트(gibbsite, γ-$Al(OH)_3$), SiO_2, TiO_2, SnO_2, CeO_2, ZrO_2, CaO, MgO, NiO, ZnO, Y_2O_3, $BaTiO_3$, $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$

또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않고 내열성을 갖는 무기물이라면 사용 가능하다. 상기 내열성 무기 입자는 우수한 기계적 특성을 갖고 과충전과 같은 고온 조건에서도 우수한 내열 특성을 가지므로, 이러한 내열성 무기 입자를 포함하는 세퍼레이터를 포함한 이차전지는 열 안정성이 향상될 수 있다.

[47] 상기 친수성 유기 화합물은 자가-조립 단층(self-assembled monolayer)을 형성하고, 수산화기와 아민기를 포함하는 유기 화합물을 포함한다. 여기서, "자가-조립 단층"은 유기 화합물들이 서로 공유 결합을 통해 결합되어 형성한 단층을 의미한다. 예를 들어, 자가-조립 단층 형성용 화합물은 해드(head) 및 테일(tail)로 구성될 수 있고, 해드는 표면에 결합되고, 테일은 인접한 원자 또는 화합물과 결합하거나, 외부로 노출되어 친수성을 부여한다.

[48] 상기 친수성 유기 화합물은 카테콜기와 아민기를 포함한다. 예를 들어, 상기 친수성 유기 화합물은 도파민, 도파민 유도체 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 친수성 유기 화합물은 세퍼레이터에 친수성을 부여하는 것에 의하여, 전해액에 대한 함침성이 높아질 수 있다. 따라서, 리튬 이온이 세퍼레이터를 더 쉽고 빠르게 통과할 수 있고, 그 결과 고율에서의 충방전 특성이 향상될 수 있다.

[49] 상기 세퍼레이터의 두께는 5㎛ 내지 100㎛이다. 세퍼레이터의 두께가 상기 범위내에 속하는 경우, 리튬 이온 통로로서 기능하고 양극과 음극 사이에서 단락을 방지할 수 있다.

[50] 상기 세퍼레이터는 유기 전해액에 대한 접촉각이 60°이하이다. 여기서 유기 전해액은 리튬 염과 유기 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 세퍼레이터는 유기 전해액에 대한 접촉각이 59°이하, 58°이하, 57°이하, 또는 56°이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 세퍼레이터는 복합 코팅층 내에 포함된 친수성 유기 화합물에 의하여 함침성이 향상되는 것에 의하여 유기 전해액에 대한 접촉각이 60°이하로 낮아질 수 있다.

[51] 상기 세퍼레이터는 140℃에서의 열 수축률이 20% 미만이다. 예를 들어, 세퍼레이터는 140℃에서의 열 수축률이 19% 이하, 18% 이하, 17% 이하, 16% 이하, 15% 이하, 14% 이하, 13% 이하, 12% 이하, 11% 이하, 10% 이하, 9% 이하, 8% 이하, 7% 이하, 6% 이하, 5% 이하, 4% 이하, 3% 이하, 2% 이하, 또는 1% 이하일 수 있다. 세퍼레이터는 복합 코팅층 내에 포함된 내열성 무기 입자에 의하여 열적 안정성이 향상되어, 고온에서 세퍼레이터의 구조적 뒤틀림 또는 열 수축이 거의 관찰되지 않았다.

[52] 일 측면에 따르면, 양극; 음극; 및 전술한 세퍼레이터를 포함하는 이차전지가 개시된다. 상기 이차전지는 리튬-황 전지, 리튬공기전지, 리튬이온전지, 나트륨이온전지, 및 전고체전지 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니며, 충전 및 방전에 의해 반복적으로 전기를 제공할 수 있는 모든 전지를 포함한다.

[53] 예를 들어, 상기 이차전지는 다음과 같은 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[54] 먼저 양극이 준비된다.

[55] 예를 들어, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[56] 상기 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬함유 금속산화물로는, $Li_aA_{1-b}B^1_bD^1_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$이다); $Li_aE_{1-b}B^1_bO_{2-c}D^1_c$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $LiE_{2-b}B^1_bO_{4-c}D^1_c$(상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1_cD^1_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1_cD^1_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$이다.); $Li_aNiG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aCoG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMnG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; LiI^1O_2; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[57] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B^1는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D^1는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F^1는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[58] 예를 들어, $LiCoO_2$, $LiMn_xO_{2x}$(x=1, 2), $LiNi_{1-x}Mn_xO_{2x}$($0<x<1$), $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), $LiFePO_4$ 등이다.

[59] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅

원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[60] 상기 도전재로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[61] 상기 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[62] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[63] 상기 양극 활물질, 도전재, 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이며, 바인더의 함량은 전술한 바와 같다.

[64] 다음으로 음극이 준비된다.

[65] 예를 들어, 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극활물질 조성물이 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다.

[66] 상기 음극활물질은 당해 기술분야에서 리튬전지의 음극활물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[67] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, 또는

Te일 수 있다.

[68] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.

[69] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO_2, $SiO_x(0<x<2)$ 등일 수 있다.

[70] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.

[71] 음극활물질 조성물에서 도전재, 바인더 및 용매는 상기 양극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.

[72] 상기 음극 활물질, 도전재, 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이며, 바인더의 함량은 전술한 바와 같다.

[73] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 전술한 세퍼레이터가 준비된다.

[74] 일 구현예에 따른 세퍼레이터의 제조방법은:

[75] 유기 섬유의 웹 구조물을 제공하는 단계; 내열성 무기 입자를 기상 증착 하는 단계; 및 친수성 유기 화합물을 포함하는 복합코팅층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[76] 상기 기상 증착 하는 단계는, 화학기상증착법(CVD), 원자층증착법(ALD), 물리기상증착법(PVD), 또는 이들의 조합에 의해 수행될 수 있다.

[77] 상기 화학기상증착법은 증착하고자 하는 물질을 포함하고 있는 기체 상태의 원료 가스를 열 또는 플라즈마 등의 에너지에 의해 분해하여 기판 표면에 증착시키는 방법이다.

[78] 상기 원자층증착법은 박막 형성에 필요한 원소를 포함하는 전구체를 번갈아 공급하여 기판 위에서 한 원자층 씩 흡착되도록 하는 증착 방법으로서, 특히 복잡한 3차원 구조에서 균일한 나노 두께의 박막 증착에 용이하다.

[79] 상기 물리기상증착법은 코팅 재료를 진공 상태에서 기화시켜서 기판 표면에 증착시키는 방법이다.

[80] 일 구현예에 따르면, 상기 기상 증착 하는 단계는 원자층증착법에 의해 수행될 수 있다. 상기 기상 증착 하는 단계는 내열성 무기 입자를 원자층증착법에 의해 유기 섬유의 웹 구조물 내에 유기 섬유에 균일한 나노 두께의 층을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 유기 섬유의 웹 구조물은 3차원의 복잡한 구조를 갖고 있기 때문에, 웹 구조물 내부의 유기 섬유에도 균일한 무기 입자의 증착을 위해서는 원자층증착법을 사용하는 것이 유리하다.

[81] 기존의 세퍼레이터의 표면 코팅 방법에 따르면, 세퍼레이터의 표면이 코팅되어 마이크로이터 수준의 두께 증가가 불가피하였지만, 원자층 증착법 및 후술하는 폴리도파민 침지 코팅법을 이용하면, 나노미터 수준의 코팅이 가능하다. 또한, 일반적으로 분리막의 두께 측정은 마이크로미터 수준으로 이루어지므로, 수

나노미터 수준의 코팅이 행해지는 경우, 분리막의 두께는 실질적으로 동일하게 유지되는 것으로 판단되고, 그 결과 전지 내에서 분리막의 부피 증가 없이 내열성 및 함침성을 개선하는 유리한 효과를 갖는다.

[82] 상기 원자층증착법은 40 ℃의 조건에서 8분 내지 15분 동안 25 내지 50회 수행될 수 있다. 25회 미만으로 수행되는 경우, 유기 섬유 웹 구조물의 충분한 내열성이 부여되지 않고, 50회를 초과하는 경우 유기 섬유 웹 구조물의 존재하는 기공의 크기가 줄어들거나, 일부 폐쇄되어 리튬 이온 통로에 대하여 저항층으로 작용할 수 있다. 따라서, 세퍼레이터에 내열성을 부여하되, 리튬 이온 통로로서의 기능을 보유하기 위한 관점에서 원자층증착법을 25 내지 50회 이내로 수행하는 것이 타당하다.

[83] 상기 복합코팅층을 형성하는 단계는, 친수성 유기화합물을 포함하는 용액을 이용하는 침지코팅법, 가압코팅법, 스핀코팅법, 스프레이법, 롤러코팅법, 또는 이들의 조합에 의해 수행될 수 있다.

[84] 예를 들어, 상기 복합코팅층을 형성하는 단계는, 친수성 유기 화합물을 포함하는 용액에 유기 섬유의 웹 구조물을 함침한 후 일정시간 이후, 예를 들어 24시간 이후에 꺼내 세척하고 건조하는 침지코팅법에 의해 수행될 수 있다. 상기 친수성 유기 화합물은 전술한 바와 같이 자가-조립 단층(self-assembled monolayer)을 형성할 수 있는 화합물로서, pH 8.5 및 트리스(히드록시메틸) 아미노메탄 버퍼 용액과 메탄올 용매 하에서 자발적 중합에 의하여 내열성 무기 입자를 포함하는 원단층을 형성할 수 있다.

[85] 다음으로 전해질이 준비된다.

[86] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있은 것이라면 모두 사용가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.

[87] 예를 들어, 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.

[88] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ-부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

[89] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면

모두사용될 수 있다. 예를 들어, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단 x,y는 자연수), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

[90] 도 6에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스(5)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지(1)는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지(1)는 리튬이온전지일 수 있다.

[91] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

[92] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[93] 또한, 상기 리튬전지는 수명특성 및 고율특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구 등에 사용될 수 있다.

[94] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[95]

[96] <u>실시예 1 (PE/Al_2O_3/PDA)</u>

[97] 두께 16um의 폴리에틸렌 다공성 기재(SK innovation사)를 준비하였다. O2 플라즈마 장치를 이용하여 폴리에틸렌 다공성 기재 표면을 활성화시킨 후, Al_2O_3를 ALD로 증착한다. Al_2O_3 증착은 전구체인 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminium) (TMA)와 H_2O, 그리고 캐리어 가스로써 비활성 기체인 질소(N_2) 기체를 순차적으로 노출/퍼지를 반복시킴으로써 이루어지며, ALD의 1 cycle은 기재 위에 TMA 노출/N_2로 퍼지/H_2O 노출/N_2 퍼지로 구성된다. 이 때, N_2는 불필요한 반응/생성물을 막기 위해 사용한다. 1 cycle은 한 층의 Al_2O_3층을 완성시키게 되며, 40 ℃ 챔버에서 폴리에틸렌 기재 위에 25 cycle 진행하였다.

[98] 다음으로, PDA 코팅을 위해 1:1 비율의 트리스(히드록시메틸) 아미노메탄 버퍼(Tris(hydroxymethyl) aminomethane buffer) (10 mM)와 메탄올 용매에 도파민 히드로클로라이드(dopamine hydrochloride) (2 mg/ml)를 용해시킨다. 상온에서

교반시키면서 24h동안 중합시킨 후, ALD 코팅된 기재를 18시간 동안 함침시키고 분리막을 꺼내 증류수로 세척 후 진공오븐에서 건조하여 세퍼레이터를 제조하였다.

[99]

[100] 비교예 1 (PE)

[101] 16um 두께의 폴리에틸렌 다공성 기재(SK Innovation사)를 준비하였다.

[102]

[103] 비교예 2 (PE/Al_2O_3)

[104] 16um 두께의 폴리에틸렌 다공성 기재(SK Innovation사)에 Oxygen plasma 처리하여 표면을 활성화시킨다. 트리메틸알루미늄(TMA)와 H_2O를 전구체로 이용하여 40℃의 온도에서 TMA 노출/퍼지, H_2O 노출/퍼지(1 ALD cycle)를 순차 반복하여 25 ALD cycle을 진행하여 세퍼레이터를 얻었다.

[105]

[106] 비교예 3 (PE/PDA)

[107] 용매로써, 트리스(히드록시메틸) 아미노메탄 버퍼(Tris(hydroxymethyl) aminomethane buffer) (10 mM) 및 메탄올 용매를 1:1 비율로 섞어 혼합용매로 사용하고 도파민 히드로클로라이드(dopamine hydrochloride) (2 mg/ml)를 용해시켜 상온에서 24h동안 교반하여 중합시킨다. 16um 두께의 폴리에틸렌 다공성 기재(SK Innovation사)에 Oxygen plasma 처리하여 표면을 활성화한 후, 제조한 PDA 용액에 25℃에서 18 시간 동안 함침하여 PDA를 코팅한다. 코팅된 분리막을 증류수로 세척하고 진공챔버에서 건조하여 세퍼레이터를 얻었다.

[108]

[109] 평가예 1 (SEM 이미지 분석)

[110] 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 세퍼레이터의 표면 및 단면의 SEM 분석을 진행하였고, SEM 사진은 도 2에서 보여진다.

[111] 도 2을 참조하면, 실시예 1은 Al_2O_3 및 PDA 코팅이 유기 섬유 전반에 균일하게 이루어졌음을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 단면을 살펴보면, 단면의 두께는 16㎛로서 실질적으로 동일한 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 실시예 1의 세퍼레이터는 유리 섬유 전반에 균일한 복합코팅층이 형성되면서도 최초 유리 섬유의 웹 구조체(PE)와 동일한 두께를 유지한 것이다.

[112] EDS mapping을 통해 Al_2O_3에서 기인한 알루미늄(Al)과 산소(O), PDA에서 기인한 질소(N)이 분리막 단면에 전반적으로 고르게 검출되는 것으로 보아, 분리막 내부까지 균일한 코팅이 이루어졌음을 알 수 있다.

[113]

[114] 평가예 2 (열 수축률 평가)

[115] 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제작한 세퍼레이터에 대하여 140℃에서의 열 수축률을 측정하였으며, 그 결과는 도 3에서 보여진다.

[116] 도 3을 참조하면, 실시예 1의 경우 Al_2O_3/PDA의 복합코팅층을 포함함으로써,

Al_2O_3 및 PDA 중 어느 하나만을 포함하는 비교예 2 및 3에 비하여 열 수축률이 현저히 개선됨을 확인할 수 있다. 실시예 1의 경우 MD(기계방향; Mechanical direction) 및 TD(횡방향; transverse direction) 섬유 모두에서 5% 이하의 열 수축률을 보였으며, 비교예 1 내지 3은 MD 및 TD 모두에서 20% 이상의 열 수축률을 보였다.

[117] 따라서, 실시예 1과 같이 Al_2O_3/PDA의 복합코팅층을 포함하는 것이 내열성 향상 측면에서 바람직함을 알 수 있다.

[118]

[119] 평가예 3 (젖음성 평가)

[120] 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제작한 세퍼레이터에 대하여, 리튬염 및 유기용매를 포함하는 유기 전해액에 대한 함침성을 테스트 하였고, 그 결과는 도 4에서 보여진다.

[121] 도 4를 참조하면, 실시예 1의 경우 비교예 1 내지 3에 비해 약 10°이상의 접촉각이 작았으며, 함침성이 우수함을 알 수 있다.

[122]

[123] 평가예 4: Al_2O_3의 두께 측정

[124] 실시예 1에서 Al_2O_3 원자층 증착법과 동일한 방법으로, 실리콘 웨이퍼 상에 Al_2O_3를 원자층 증착에 의해 증착하였다. 그 결과, 도 5에서 보는 바와 같이, 1 사이클 당, 약 1.5Å의 두께 증가가 발생하는 것을 확인하였다. 따라서, 실시예 1의 경우 복합층 내에 Al_2O_3가 이루는 층의 두께는 약 3.8 nm인 것으로 계산될 수 있다.

[125]

[126] 평가예 5: Al_2O_3 원자층 증착의 사이클 수 최적화

[127] 두께 16um의 폴리에틸렌 다공성 기재(SK innovation사)를 준비하였다. O_2 플라즈마 장치를 이용하여 폴리에틸렌 다공성 기재 표면을 활성화시킨 후, Al_2O_3를 ALD로 증착한다. Al_2O_3 증착은 전구체인 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminium) (TMA)와 H_2O, 그리고 캐리어 가스로써 비활성 기체인 질소(N_2) 기체를 순차적으로 노출/퍼지를 반복시킴으로써 이루어졌다.

[128] 그 후, 동일한 사이클을 25회, 50회 및 100회 진행하면서, XPS 분석을 통해 Al원자의 비율을 확인하였다. 그 결과는 하기 표에서 보여진다.

[129]

[표1]

샘플	C(%)	O(%)	Al(%)
PE	99.79	0.21	-
25회 사이클	29.00	49.13	21.86
50 사이클	19.22	54.01	26.78
100 사이클	19.29	53.09	27.63

[130] 상기 표에서 보는 바와 같이, 25회 사이클에서 Al의 비율이 큰 폭으로 증가하였으나, 50회 및 100회 ALD가 진행되면서 Al의 증가율이 현저하게 감소하는 것이 확인된다. 이는 다공성 PE의 내부에 Al이 충분히 증착되어 기공이 대부분 폐쇄되고, PE의 외면에만 Al이 증착되기 때문이라고 생각된다. 따라서, 세퍼레이터의 전해액 및 리튬이온 통과 기능을 고려하여, ALD 증착은 25회 정도 진행하는 것으로 결정하였다.

[131] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 일 구현예에 대하여 상세히 설명했지만 본 발명은 이에 한정되지 않는다. 본 발명이 속한 기술 분야의 통상의 지식을 가진 사람이라면 특허청구의 범위에 기재된 기술적 사상의 범주 내에서 각종 변경예 또는 수정예를 예상 할 수 있는 것이 분명하므로 이들에 대해서도 당연히 본 발명의 기술적 범위에 속하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

청구범위

[청구항 1] 유기 섬유의 웹 구조물;
상기 유기 섬유 상에 배치된 복합코팅층;을 포함하고,
상기 복합코팅층은 내열성 무기 입자 및 친수성 유기 화합물을 포함하는, 세퍼레이터.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 복합코팅층은 원단층(base film layer)인, 세퍼레이터.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 복합코팅층이 상기 유기 섬유를 둘러싸도록 배치된, 세퍼레이터.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 복합코팅층에서, 친수성 유기 화합물은 내열성 무기 입자를 둘러싸는, 세퍼레이터.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 복합코팅층의 두께는 3 nm 내지 10 nm인, 세퍼레이터.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 유기 섬유 웹 구조물은 다공성을 갖는, 세퍼레이터.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
유기 섬유는 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리아이소부틸렌 섬유, 폴리비닐클로라이드 섬유, 폴리비닐리덴클로라이드 섬유, 폴리비닐리덴플루오라이드 섬유, 폴리메틸메타크릴레이트 섬유, 폴리아크릴로나이트릴 섬유, 폴리비닐알콜 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 폴리부틸렌테레프탈레이트 섬유, 폴리이미드 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리테트라플루오로에틸렌 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리아릴렌술피드 섬유, 또는 이들의 조합을 포함하는, 세퍼레이터.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 내열성 무기 입자는 무기 금속 산화물, 무기 금속 수산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는, 세퍼레이터.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 내열성 무기 입자는 α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3, 보헤마이트(Boehmite, γ-AlO(OH)), 깁사이트(gibbsite, γ-$Al(OH)_3$), SiO_2, TiO_2, SnO_2, CeO_2, ZrO_2, CaO, MgO, NiO, ZnO, Y_2O_3, $BaTiO_3$, $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ 또는 이들의 조합을 포함하는, 세퍼레이터.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 친수성 유기 화합물은 자가-조립 단층(self-assembled monolayer)을 형성하고, 수산화기와 아민기를 포함하는 유기 화합물을 포함하는, 세퍼레이터.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 친수성 유기 화합물은 카테콜기와 아민기를 포함하는, 세퍼레이터.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 친수성 유기 화합물은 도파민, 도파민 유도체 또는 이의 조합을 포함하는, 세퍼레이터.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 세퍼레이터의 두께는 5㎛ 내지 100㎛인, 세퍼레이터.

[청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 세퍼레이터는 유기 전해액에 대한 접촉각이 60°이하인, 세퍼레이터.

[청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 세퍼레이터는 140℃에서의 열 수축률이 20% 미만인, 세퍼레이터.

[청구항 16] 유기 섬유의 웹 구조물을 제공하는 단계;
내열성 무기 입자를 기상 증착 하는 단계; 및
친수성 유기 화합물을 포함하는 복합코팅층을 형성하는 단계;
를 포함하는, 세퍼레이터의 제조방법.

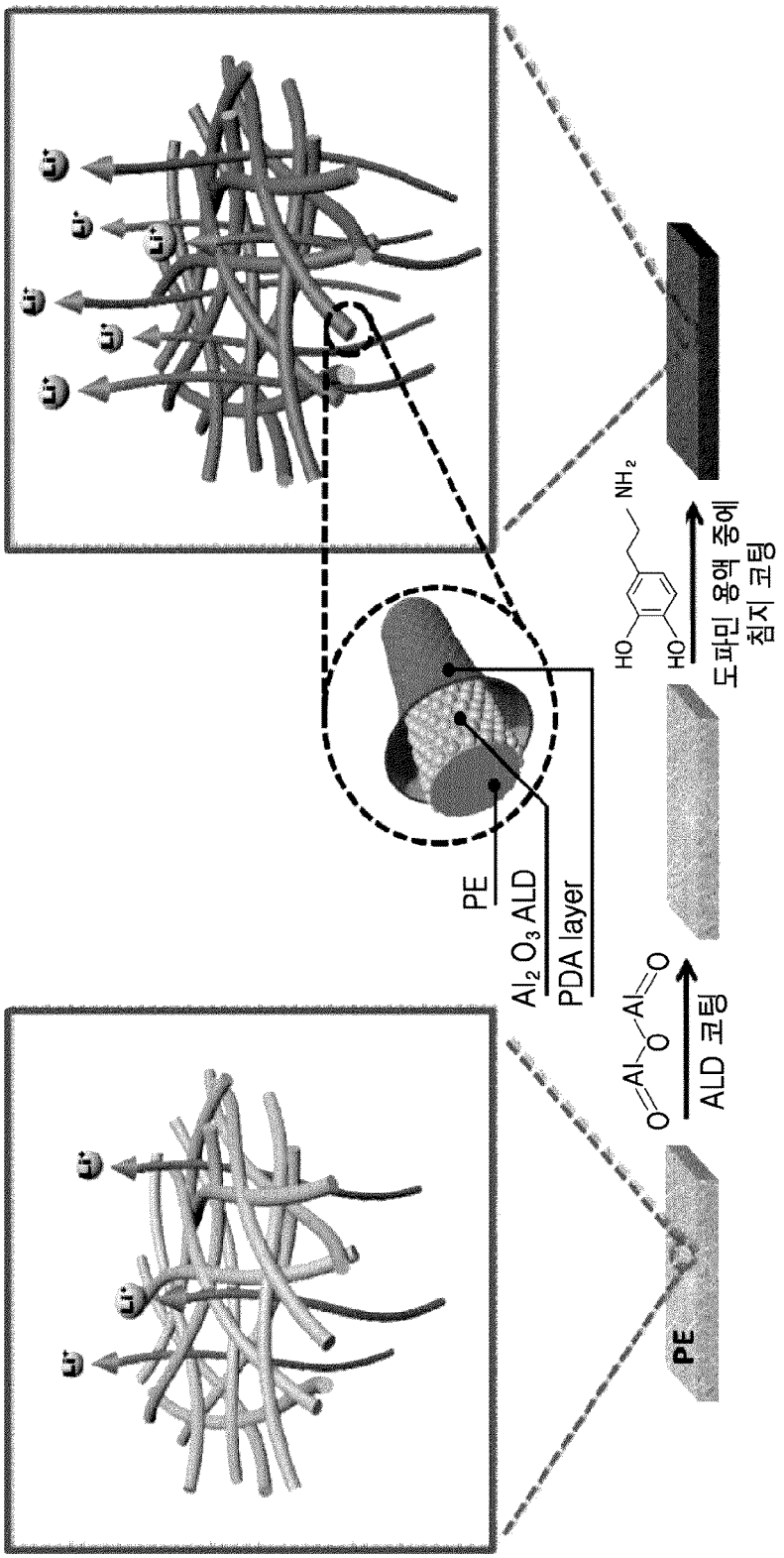
[청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 기상 증착 하는 단계는, 화학기상증착법(CVD), 원자층 증착법(ALD), 물리기상증착법(PVD), 또는 이들의 조합에 의해 수행되는, 세퍼레이터의 제조방법.

[청구항 18] 제16항에 있어서,
상기 복합코팅층을 형성하는 단계는, 친수성 유기화합물을 포함하는 용액을 이용하는 침지코팅법, 가압코팅법, 스핀코팅법, 스프레이법, 롤러코팅법, 또는 이들의 조합에 의해 수행되는, 세퍼레이터의 제조방법.

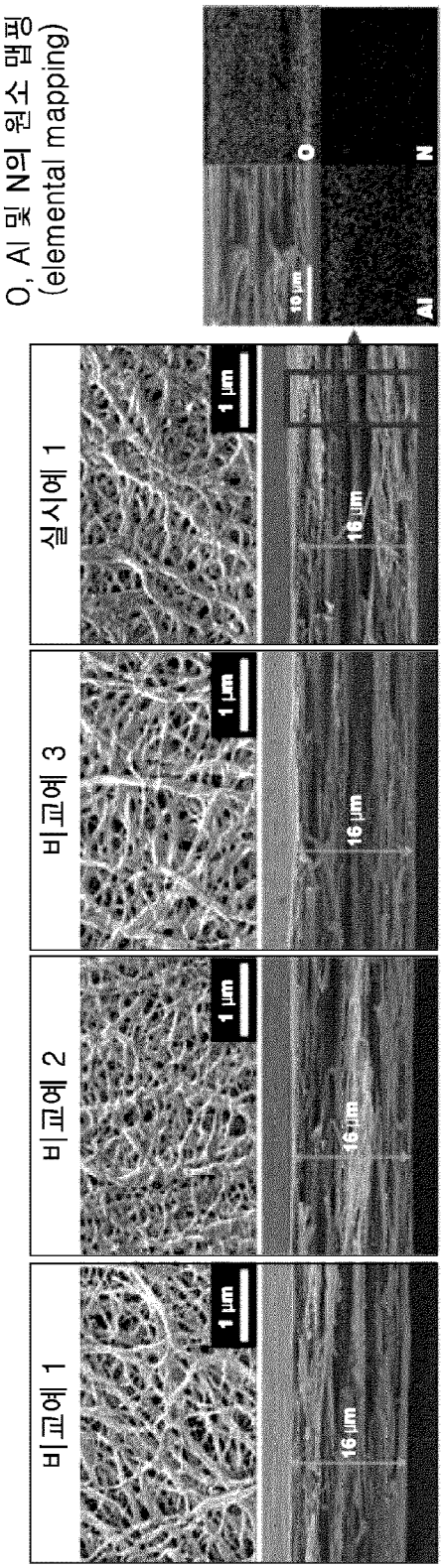
[청구항 19] 양극;
음극; 및
상기 양극 및 음극 사이에 개재되며, 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 세퍼레이터를 포함하는 이차전지.

[청구항 20] 제19항에 있어서,
상기 이차전지는 리튬-황 전지, 리튬공기전지, 리튬이온전지, 나트륨이온전지, 및 전고체전지 중에서 선택된 어느 하나인, 이차전지.

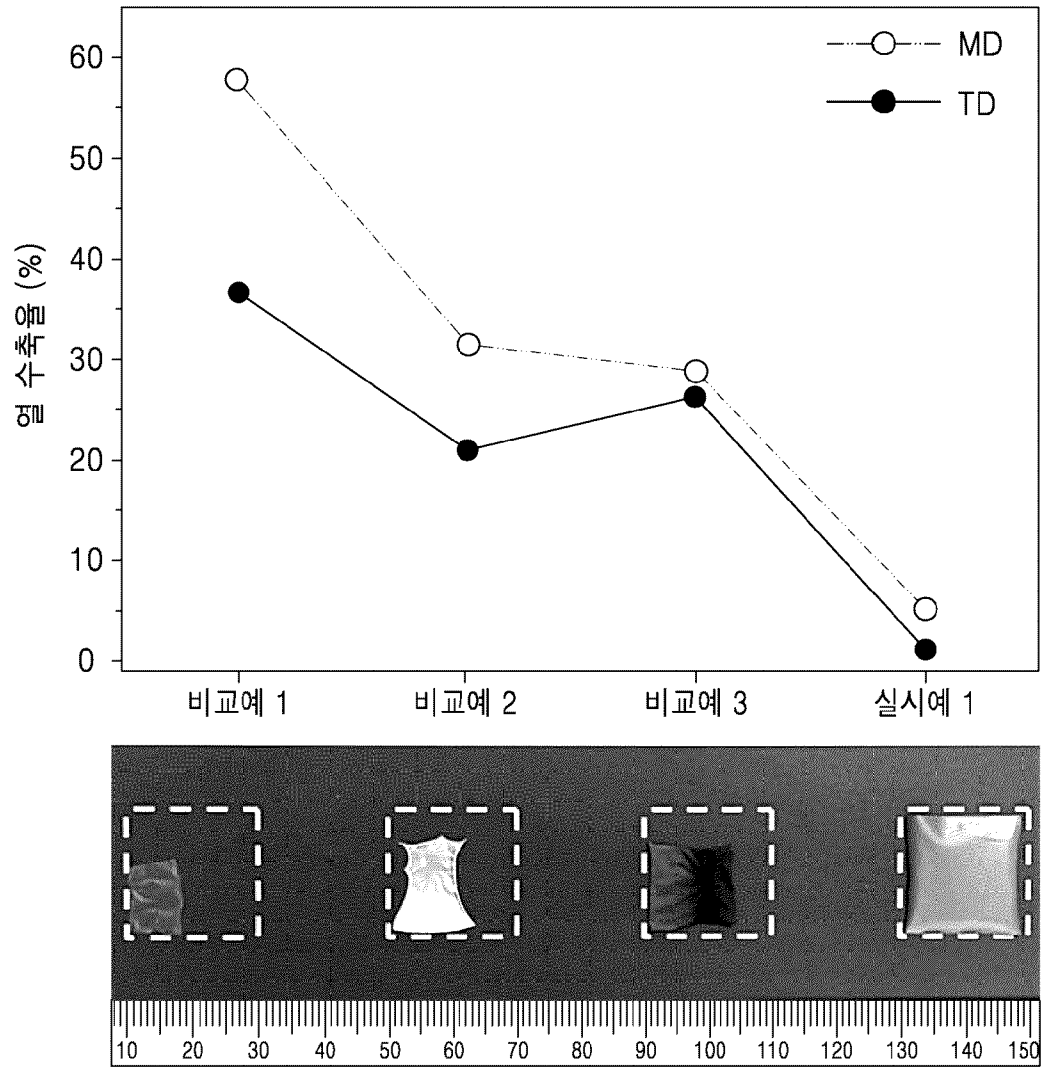
[도1]



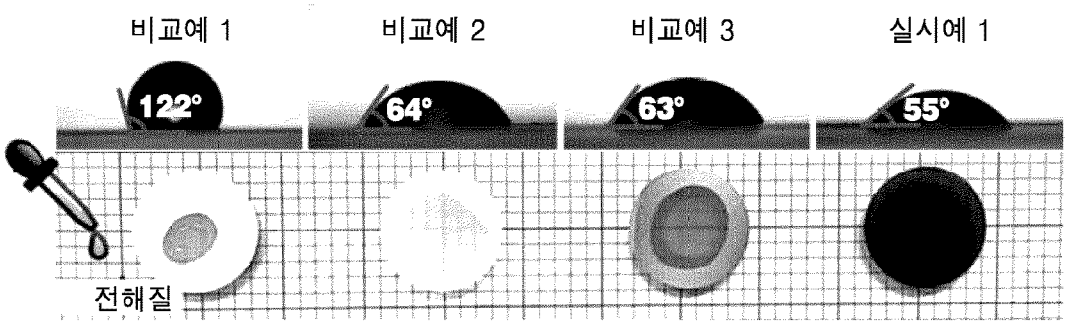
[도2]


O, Al 및 N의 원소 맵핑
(elemental mapping)
O
N
Al
10 μm
실시예 1
비교예 3
비교예 2
비교예 1
1 μm
16 μm

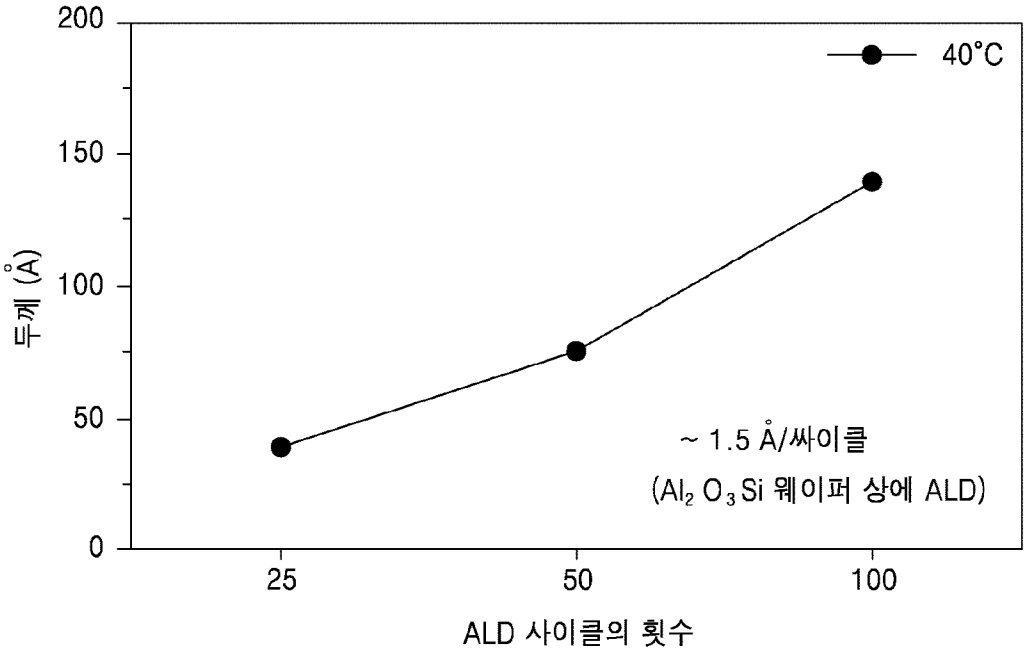
[도3]


MD
TD
열 수축율 (%)
0
10
20
30
40
50
60
비교예 1
비교예 2
비교예 3
실시예 1
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150

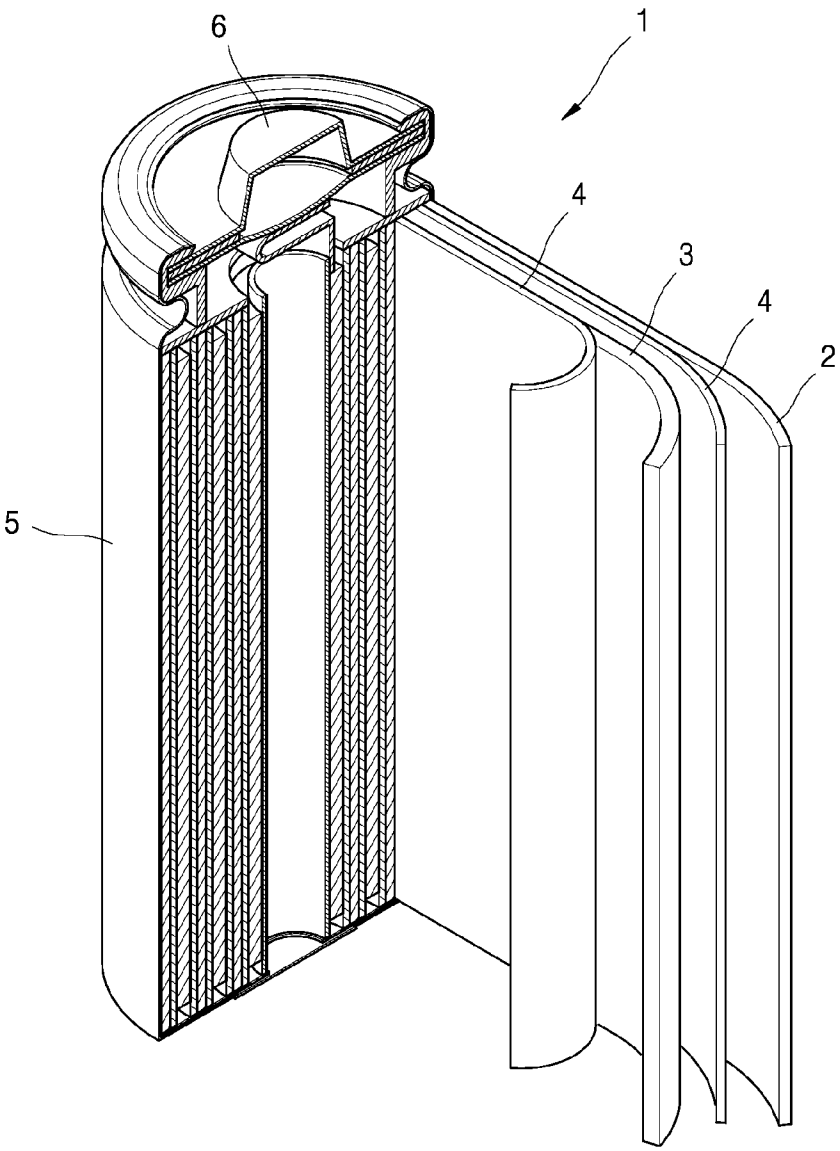
[도4]


비교예 1
비교예 2
비교예 3
실시예 1
122°
64°
63°
55°
전해질

[도5]


200
150
100
50
0
두께 (Å)
40°C
~ 1.5 Å/싸이클
(Al_2O_3Si 웨이퍼 상에 ALD)
25
50
100
ALD 사이클의 횟수

[도6]


6
1
4
3
4
2
5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/095050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/054(2010.01)i, H01M 12/08(2006.01)i, C23C 16/40(2006.01)i, C23C 16/455(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; B32B 27/32; H01M 10/02; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 2/14; H01M 4/13; H01M 4/86; H01M 4/88; H01M 10/054; H01M 12/08; C23C 16/40; C23C 16/455

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: secondary battery, separator, hydrophilic, heat resistance, deposition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0107550 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 02 October 2013 See paragraphs [0005], [0029], [0038], [0054], [0119]-[0121], [0126]-[0128]; claims 1, 16-18; and figure 1.	1-20
Y	KR 10-1283013 B1 (AMOGREENTECH CO., LTD.) 05 July 2013 See paragraph [0094]; claims 1, 7, 9; and figures 1-6.	1-20
Y	KR 10-2013-0118582 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 30 October 2013 See paragraph [0021]; claim 5; and figure 1.	10
Y	KR 10-1593314 B1 (LG CHEM, LTD.) 11 February 2016 See paragraphs [0024]-[0028]; and figures 1a-2b.	11-12
Y	WO 2012-128460 A2 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 27 September 2012 See paragraph [0057]; and figure 8.	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	Date of mailing of the international search report
28 APRIL 2020 (28.04.2020)	**28 APRIL 2020 (28.04.2020)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/095050

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0107550 A	02/10/2013	CN 103325975 A	25/09/2013
		CN 103325975 B	12/04/2017
		EP 2642554 A1	25/09/2013
		EP 2642554 B1	21/02/2018
		JP 2013-197092 A	30/09/2013
		JP 6234026 B2	22/11/2017
		KR 10-1711982 B1	03/03/2017
		US 2013-0252066 A1	26/09/2013
		US 9083035 B2	14/07/2015
KR 10-1283013 B1	05/07/2013	KR 10-2011-0093714 A	18/08/2011
KR 10-2013-0118582 A	30/10/2013	US 2013-0280636 A1	24/10/2013
		US 9362567 B2	07/06/2016
KR 10-1593314 B1	11/02/2016	KR 10-2015-0013038 A	04/02/2015
		US 2015-0030921 A1	29/01/2015
		US 9431659 B2	30/08/2016
WO 2012-128460 A2	27/09/2012	KR 10-1198493 B1	06/11/2012
		WO 2012-128460 A3	22/11/2012

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/095050

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/054(2010.01)i, H01M 12/08(2006.01)i, C23C 16/40(2006.01)i, C23C 16/455(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 2/16; B32B 27/32; H01M 10/02; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 2/14; H01M 4/13; H01M 4/86; H01M 4/88; H01M 10/054; H01M 12/08; C23C 16/40; C23C 16/455

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: 이차전지(secondary battery), 세퍼레이터(separator), 친수성(hydrophilic), 내열성(heat resistance), 증착(deposition)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0107550 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.10.02 단락 [0005], [0029], [0038], [0054], [0119]-[0121], [0126]-[0128]; 청구항 1, 16-18; 및 도면 1 참조.	1-20
Y	KR 10-1283013 B1 (주식회사 아모그린텍) 2013.07.05 단락 [0094]; 청구항 1, 7, 9; 및 도면 1-6 참조.	1-20
Y	KR 10-2013-0118582 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.10.30 단락 [0021]; 청구항 5; 및 도면 1 참조.	10
Y	KR 10-1593314 B1 (주식회사 엘지화학) 2016.02.11 단락 [0024]-[0028]; 및 도면 1a-2b 참조.	11-12
Y	WO 2012-128460 A2 (한국과학기술원 등) 2012.09.27 단락 [0057]; 및 도면 8 참조.	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

"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	국제조사보고서 발송일
2020년 04월 28일 (28.04.2020)	2020년 04월 28일 (28.04.2020)

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

심사관
김연경
전화번호 +82-42-481-3325

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/095050

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0107550 A	2013/10/02	CN 103325975 A	2013/09/25
		CN 103325975 B	2017/04/12
		EP 2642554 A1	2013/09/25
		EP 2642554 B1	2018/02/21
		JP 2013-197092 A	2013/09/30
		JP 6234026 B2	2017/11/22
		KR 10-1711982 B1	2017/03/03
		US 2013-0252066 A1	2013/09/26
		US 9083035 B2	2015/07/14
KR 10-1283013 B1	2013/07/05	KR 10-2011-0093714 A	2011/08/18
KR 10-2013-0118582 A	2013/10/30	US 2013-0280636 A1	2013/10/24
		US 9362567 B2	2016/06/07
KR 10-1593314 B1	2016/02/11	KR 10-2015-0013038 A	2015/02/04
		US 2015-0030921 A1	2015/01/29
		US 9431659 B2	2016/08/30
WO 2012-128460 A2	2012/09/27	KR 10-1198493 B1	2012/11/06
		WO 2012-128460 A3	2012/11/22