



- (51) 국제특허분류:  
H01M 2/16 (2006.01) H01M 2/18 (2006.01)  
H01M 2/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/002083
- (22) 국제출원일: 2016년 3월 2일 (02.03.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2015-0028851 2015년 3월 2일 (02.03.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR). 도레이 배터리 세퍼레이터 필름 주식회사 (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD)  
[JP/JP]; 〒329-2763 토치기현 나스시오바라시 이구치 1190-13, Tochigi (JP).
- (72) 발명자: 이주성 (LEE, Joo-Sung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06670 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, 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.

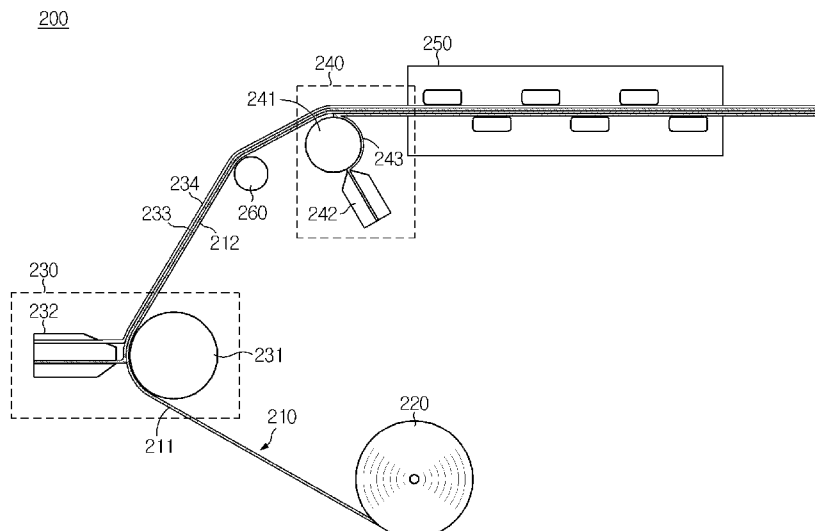
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

(54) Title: PREPARATION METHOD AND PREPARATION APPARATUS OF SEPARATION MEMBRANE FOR ELECTRO-CHEMICAL DEVICE

(54) 발명의 명칭 : 전기화학 소자용 분리막의 제조방법 및 제조장치



(57) Abstract: Presented are a preparation method of a separation membrane for an electrochemical device, and a preparation apparatus therefor, the preparation method comprising the steps of: supplying a porous separation membrane substrate; coating one surface of the porous separation membrane substrate with a first coating agent and a second coating agent by means of a first coating part of a die coating method, comprising a first roller; coating the other surface of the porous separation membrane substrate with a third coating agent by means of a second coating part of a roll coating method, comprising a second roller; and forming a first coating layer, a second coating layer and a third coating layer by drying the porous separation membrane substrate coated with the first coating agent, the second coating agent and the third coating agent, wherein a pattern is formed on the surface of the second roller.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



다공성 분리막 기재를 공급하는 단계; 상기 다공성 분리막 기재의 일면에 제 1 롤러를 포함하는 다이 코팅 방식의 제 1 코팅부에 의해, 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제를 도포하는 단계; 상기 다공성 분리막 기재의 타면에 제 2 롤러를 포함하는 롤 코팅 방식의 제 2 코팅부에 의해, 제 3 코팅제를 도포하는 단계; 및 상기 제 1 코팅제, 제 2 코팅제, 및 제 3 코팅제가 도포된 다공성 분리막 기재를 건조하여 제 1 코팅층, 제 2 코팅층, 및 제 3 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 제 2 롤러의 표면에는 패턴이 형성되어 있는 전기화학소자용 분리막의 제조방법과, 이를 이용한 제조장치가 제시된다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 전기화학 소자용 분리막의 제조방법 및 제조장치 기술분야

- [1] 본 발명은 전기화학 소자용 분리막의 제조방법 및 제조장치에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2015년 3월 2일에 출원된 한국출원 제10-2015-0028851호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

### 배경기술

- [3] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 전지에 대해 많은 연구가 행해지고 있다.
- [4] 대표적으로 전지의 형상 면에서는 얇은 두께로 휴대폰 등과 같은 제품들에 적용될 수 있는 각형 이차전지와 파우치형 이차전지에 대한 수요가 높고, 재료 면에서는 높은 에너지 밀도, 방전 전압, 출력 안정성 등의 장점을 가진 리튬이온 전지, 리튬이온 폴리머 전지 등과 같은 리튬 이차전지에 대한 수요가 높다.
- [5] 또한, 이차전지는 양극/분리막/음극 구조의 전극조립체가 어떠한 구조로 이루어져 있는지에 따라 분류되기도 하는 바, 대표적으로는, 긴 시트형의 양극들과 음극들을 분리막이 개재된 상태에서 권취한 구조의 쉘리-롤(권취형) 전극조립체, 소정 크기의 단위로 절취한 다수의 양극과 음극들을 분리막을 개재한 상태로 순차적으로 적층한 스택형(적층형) 전극조립체, 소정 단위의 양극과 음극들을 분리막을 개재한 상태로 적층한 바이셀(Bi-cell) 또는 풀셀(Full cell)들을 분리막 시트로 권취한 구조의 스택/폴딩형 전극조립체 등을 들 수 있다.
- [6] 리튬 이차전지는 양극 활물질로  $\text{LiCoO}_2$  등의 금속 산화물과 음극 활물질로 탄소 재료를 사용하며, 음극과 양극 사이에 폴리올레핀계 다공성 분리막을 넣고,  $\text{LiPF}_6$  등의 리튬염을 포함하는 비수성 전해액을 넣어서 제조하게 된다. 충전 시에는 양극 활물질의 리튬 이온이 방출되어 음극의 탄소층으로 삽입되고, 방전시에는 반대로 음극 탄소층의 리튬 이온이 방출되어 양극 활물질로 삽입되며, 이때 비수성 전해액은 음극과 양극 사이에서 리튬 이온을 이동시키는 매질 역할을 한다. 이러한 리튬 이차전지는 양극의 리튬 이온이 음극으로 삽입(intercalation)되고 탈리(deintercalation)되는 과정을 반복하면서 충방전이 진행된다.
- [7] 기본적으로 양극/분리막/음극으로 이루어져 있는 전극조립체는, 단순히 적층된 구조로 이루어질 수도 있지만, 다수의 전극(양극 및 음극)들을 분리막이 개재된 상태에서 적층한 후 가열/가압에 의해 상호 결합시킨 구조로 이루어질 수도 있다. 이 경우, 전극과 분리막의 결합은 분리막 상에 형성된 접착층과 전극을 상호 대면한 상태에서 가열/가압함으로써 달성된다.

- [8] 최근에는 이러한 분리막의 전극과의 접착력을 향상시켜 안전성 문제를 해결하기 위하여, 분리막 기재에 과량의 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하는 슬러리를 코팅한 유무기 복합 분리막이 제안되기도 하였다.
- [9] 그러나, 상기 유무기 복합 분리막의 코팅층은 무기물 입자가 거의 대부분을 차지할 정도로 과량으로 포함하도록 구성되어 있어, 침상관통 등에 따른 안전성의 문제의 해결에는 효과적이나, 상대적으로 바인더 고분자의 함량이 적어 소망하는 정도의 충분한 전극 접착력을 나타내지 못하는 문제가 있고, 바인더 고분자의 함량을 늘리는 경우에는 반대로 안전성을 상기 구성만큼 효과적으로 높일 수 없는 문제가 있다.
- [10] 한편, 상기 코팅층을 분리막의 표면에 코팅하는 방법은 일반적으로, 분리막 시트를 바인더 및 무기 성분이 분산되어 있는 혼합 용액에 침지하여 코팅층을 형성하는 딥 코팅법(dip coating)에 의해 수행될 수 있다.
- [11] 그러나, 이러한 딥 코팅 방식은 작업 속도에 한계가 있고, 딥핑 장치를 외부와 완전히 차단하기 어렵기 때문에, 공정 중 딥핑 장치의 용매가 지속적으로 증발하여 고형분 변화가 발생하는 등의 기술적 한계를 갖는 바, 이에 따라, 코팅층의 균일성이 떨어지고 지속적으로 공정 조건을 유지해 주어야 하는 문제점이 있다.
- [12] 따라서, 그 자체의 전극과의 접착력과 안전성을 동시에 향상시킬 수 있는 분리막과, 생산성을 극대화하며 코팅층의 균일성 또한 향상시킬 수 있는 상기 분리막의 제조방법에 대한 필요성이 높은 실정이다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [13] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [14] 구체적으로, 본 발명의 목적은, 다공성 분리막 기재의 일면에는 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함하는 코팅층과 바인더 고분자를 포함하는 코팅층을 순차적으로 형성시키고, 다공성 분리막 기재의 타면에는 바인더 고분자를 포함하는 코팅층만을 형성시킴으로써, 분리막과 전극의 접착력과 전지의 안전성을 동시에 향상시킨 전기화학소자용 분리막을 제공하는 것이다.
- [15] 또한, 본 발명의 목적은, 일면 코팅에는 다이 코팅 방식을, 타면 코팅에는 롤 코팅 방식을 순차적으로 적용하여, 코팅제의 타면 도포시 연질의 기재에 따라 나타날 수 있는 주행 특성의 문제를 해결하고, 분리막의 생산성 및 균일성을 향상시키는 분리막의 제조방법 및 이를 위한 코팅장치를 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [16] 이러한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자용 분리막은,
- [17] 다공성 분리막 기재;

- [18] 상기 다공성 분리막 기재의 일면에 형성되어 있고, 무기물 입자 및 제 1 바인더 고분자를 포함하는 제 1 코팅층;
- [19] 상기 제 1 코팅층 상에 형성되어 있고, 제 2 바인더 고분자를 포함하는 제 2 코팅층; 및
- [20] 상기 다공성 분리막 기재의 타면에 형성되어 있고, 제 3 바인더 고분자를 포함하는 제 3 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [21] 더욱 구체적으로, 상기 제 1 코팅층은 무기물 입자와 제 1 고분자 바인더로 구성되어 있고, 제 2 코팅층은 제 2 고분자 바인더로 구성되어 있으며, 제 3 코팅층은 제 3 바인더 고분자로 구성되어 있을 수 있다.
- [22] 종래 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하는 코팅층만을 양면에 코팅한 구성의 분리막의 경우, 상기 코팅층은 무기물 입자가 거의 대부분을 차지할 정도로 과량으로 포함하도록 구성되어 있어, 침상관통 등에 따른 안전성의 문제의 해결에는 효과적이나, 무기물 입자에 의해 그 도포 두께가 두꺼워질 수 밖에 없어 전체적으로 부피가 증가하면서도, 상대적으로 바인더 고분자의 함량이 적어 소망하는 정도의 충분한 전극 접착력을 나타내지 못하는 문제가 있고, 바인더 고분자의 함량을 늘리는 경우에는 반대로 안전성을 상기 구성만큼 효과적으로 높일 수 없는 문제가 있다.
- [23] 반면에, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막은, 다공성 분리막 기재의 일면에만 무기물 입자와 제 1 바인더 고분자를 포함하는 제 1 코팅층을 포함함으로써, 제 1 코팅층과 같은 구성이 양면에 형성된 경우와 비교하여, 분리막 전체의 부피는 감소시켜 부피 대비 용량의 저하를 방지함과 동시에 분리막 자체의 강도를 향상시키고 화성 공정시의 스웰링에 따른 전지 두께 증가 등의 문제점을 해결할 수 있을 뿐 아니라, 제 1 코팅층 상 및 다공성 분리막 기재의 타면에 각각 제 2 바인더 고분자를 포함하는 제 2 코팅층과 제 3 바인더 고분자를 포함하는 제 3 코팅층을 포함함으로써 전극과 분리막의 접착력 또한 더욱 높여, 본 발명에 따른 분리막을 포함하는 전지의 성능을 더욱 향상시키는 효과를 가질 수 있다.
- [24] 이때, 상기 제 1 코팅층은, 일면에만 도포되는 점을 고려하여 분리막의 강도를 향상시키는 등 소망하는 정도의 안전성을 나타내기 위해서,  $0.5 \text{ g/cm}^3$  내지  $6.0 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도(density), 더욱 상세하게는  $2.0 \text{ g/cm}^3$  내지  $5.0 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도와  $2 \mu\text{m}$  내지  $10 \mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있고, 상기 제 2 코팅층과 제 3 코팅층은, 분리막의 전체 두께를 크게 증가시키지 않으면서 인접하는 전극과의 충분한 접착력을 발휘할 수 있도록, 서로 독립적으로  $0.1 \mu\text{m}$  내지  $3 \mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.
- [25] 상기 범위를 벗어나, 제 1 코팅층의 밀도가 너무 낮거나 두께가 너무 얇은 경우에는, 소망하는 정도로 안전성을 향상시킬 수 없고 활성화 공정(Formation)시의 스웰링(swelling)에 따른 전지 두께의 증가를 억제할 수 없는 문제가 있고, 밀도가 너무 높거나 두께가 너무 두꺼운 경우에는, 분리막과 제 2 코팅층간의 접착력이 떨어지거나 분리막의 전체적인 부피가 증가하는 등의 문제가 있어 바람직하지 않고, 제 2 코팅층 및 제 3 코팅층의 두께가 너무 얇은

경우에는 인접하는 전극과의 충분한 접착력을 발휘할 수 없고, 너무 두꺼운 경우에는 분리막의 전체적인 부피가 증가하는 바, 바람직하지 않다.

- [26] 이러한 코팅층들은, 다양한 방법에 의해 다공성 분리막 기재에 도포될 수 있으나, 상세하게는, 상기 제 1 코팅층과 제 2 코팅층은 다이(die) 코팅 방식에 의해 도포될 수 있고, 상세하게는 슬라이드-슬롯 다이 코팅 방식에 의해 순차적으로 도포될 수 있으며, 상기 제 3 코팅층은 롤(roll) 코팅 방식에 의해 도포될 수 있다.
- [27] 이러한 코팅층들의 다공성 분리막 기재의 도포 방식에 대해 더욱 구체적으로 설명하기 위해, 본 발명의 일 측면에 따르면, 전기화학소자용 분리막의 제조방법이 제공된다.
- [28] 구체적으로, 상기 전기화학소자용 분리막의 제조방법은,
- [29] 다공성 분리막 기재를 공급하는 단계;
- [30] 상기 다공성 분리막 기재의 일면에 제 1 롤러를 포함하는 다이 코팅 방식의 제 1 코팅부에 의해, 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제를 도포하는 단계;
- [31] 상기 다공성 분리막 기재의 타면에 제 2 롤러를 포함하는 롤 코팅 방식의 제 2 코팅부에 의해, 제 3 코팅제를 도포하는 단계; 및
- [32] 상기 제 1 코팅제, 제 2 코팅제, 및 제 3 코팅제가 도포된 다공성 분리막 기재를 건조하여 제 1 코팅층, 제 2 코팅층, 및 제 3 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고,
- [33] 상기 제 2 롤러의 표면에는 패턴이 형성되어 있는 전기화학소자용 분리막의 제조방법이 제공된다.
- [34] 이때, 상기 다공성 분리막 기재를 외부와 차단된 시스템 내에서 40 m/min 이상의 속도로 이동시키면서, 상기 다공성 분리막 기재의 일면에 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제를, 상기 다공성 분리막 기재의 타면에 제 3 코팅제를 각각 도포할 수 있다.
- [35] 본 출원의 발명자들이 확인한 바에 따르면, 다공성 분리막 기재의 양면에 코팅제들을 도포하는 방법으로 딥 코팅 방식을 적용하는 경우에는 작업 속도에 한계가 있고, 딥핑 장치를 외부와 완전히 차단하기 어렵기 때문에, 공정 중 딥핑 장치의 용매가 지속적으로 증발하여 고형분 변화가 발생하는 등의 기술적 한계를 갖는 바, 이에 따라, 코팅층의 균일성이 떨어지고 지속적으로 공정 조건을 유지해 주어야 하는 문제점이 있었고, 전극 코팅에 사용하여 생산성을 향상시키고 코팅 균일성을 높일 수 있는 다이 코팅(die coating) 방식을 모두 적용하는 경우에는 코팅제의 타면 도포시 연질의 기재에 따라 나타날 수 있는 주행 특성의 문제에 의해 타면에 도포되는 제 3 코팅층의 표면이 불균일하거나 미코팅부가 발생하는 문제가 있었다.
- [36] 반면에, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 제조방법은, 상기 문제점들을 모두 해결하고, 모든 코팅제들의 도포 균일성을 향상시킬 뿐 아니라, 분리막의 고속 코팅이 가능한 바, 생산성을 향상시키고 용매가 증발하여 고형분의 변화가 발생하는 딥 코팅 방식의 문제점을 미연에 방지하여 코팅층의 균일성을 더욱

향상시킬 수 있다.

- [37] 한편, 상기 제 2 코팅부의 제 3 코팅제의 도포를 위한 롤 코팅 방식은, 롤러를 이용한 형태의 롤 코팅 방식이라면 한정되지 아니하나, 상세하게는, 전회전 롤(forward roll) 코팅 방식, 리버스 롤(reverse roll) 코팅 방식, 마이크로그라비아(microgravure) 코팅 방식, 및 다이렉트 미터링(direct metering) 코팅 방식으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 방식이거나 또는 둘 이상의 방식들의 조합일 수 있다.
- [38] 그러므로, 상기 제 2 코팅부는, 경우에 따라서, 제 2 롤러에 제 3 코팅제를 공급하는 코팅제 공급부를 더 포함할 수 있으며, 이러한 상기 코팅제 공급부가 제 3 코팅제를 공급하는 방법은 한정되지는 아니하나, 코팅제의 보다 균일한 도포를 가능하게 하기 위해, 상세하게는, 순환 배스(bath) 방식, 미터링 롤(metering roll) 방식 및 다이(die) 방식으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 방식이거나 또는, 둘 이상의 방식들의 조합에 의해 제 3 코팅제를 공급할 수 있다.
- [39] 또한, 상기 제 2 롤러는 롤러 몸체의 표면에 연속 또는 불연속의 돌출부를 갖는 롤러이거나, 또는 롤러 몸체 및 상기 롤러 몸체의 외측에 권취된 와이어를 구비하는 롤러일 수 있다.
- [40] 상기 돌출부는 일자 형태, 물결 형태, 격자 형태, 다각형 형태, 또는 원형 형태의 패턴일 수 있다.
- [41] 상기 일자 형태의 돌출부는 롤러의 길이 방향에 수직인 형태, 롤러의 길이 방향에 경사진 형태, 또는 롤러의 길이 방향의 수직 중심부를 경계로 서로 대칭적으로 경사진 형태일 수 있다.
- [42] 상기 돌출부 및 와이어는 서로 독립적으로 슬립 방지성 재료로 형성될 수 있다.
- [43] 상기 돌출부 및 와이어의 표면은 서로 독립적으로 평면 형태, 또는 오목 형태일 수 있다.
- [44] 상기 롤 코팅 방식의 구체적인 예들 및 코팅제의 공급 방식들의 구체적인 예들에 대해서는 당업계에 개시되어 있으므로, 이에 대한 구체적인 설명은 생략한다.
- [45] 더 나아가, 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 분리막의 제조방법을 수행하기 위한, 전기화학소자용 분리막 코팅장치가 제공된다.
- [46] 구체적으로, 상기 분리막의 코팅장치는,
- [47] 다공성 분리막 기재를 공급하는 공급부;
- [48] 상기 공급된 다공성 분리막 기재의 일면에 제 1 코팅제와 제 2 코팅제를 순차적으로 도포하고, 제 1 롤러를 포함하는 다이 코팅 방식의 제 1 코팅부;
- [49] 상기 다공성 분리막 기재의 타면에 제 3 코팅제를 도포하고, 제 2 롤러를 포함하는 롤 코팅 방식의 제 2 코팅부; 및
- [50] 상기 코팅된 다공성 분리막 기재를 건조하는 건조부;를 포함하고,
- [51] 상기 제 2 롤러의 표면에는 패턴이 형성되어 있다.

- [52] 상기 공급부는 다공성 분리막 기재의 일면에 제 1 코팅제와 제 2 코팅제를 도포하기 위하여 다공성 분리막 기재를 제 1 코팅부로 공급할 수 있는 것이라면 통상의 공급 수단이 모두 적용될 수 있고, 그 일례로는 공급 롤러가 있을 수 있다.
- [53] 구체적으로, 상기 제 1 코팅부는, 제 1 코팅제와 제 2 코팅제를 연달아 순차적으로 도포하기 위해, 제 1 코팅제를 공급하는 슬롯부와 제 2 코팅제를 공급하는 슬라이드부가 구비된 제 1 코팅 다이; 및 상기 다공성 분리막 기재의 타면에 접촉된 상태로 제 1 코팅 다이에 대향하여 위치하며, 제 1 코팅 다이에 의해 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제의 도포시 다공성 분리막 기재의 타면을 지지하는 제 1 롤러;를 포함할 수 있다.
- [54] 또는, 상기 제 1 코팅부는, 제 1 코팅제를 공급하는 슬롯 코팅 다이; 상기 슬롯 코팅 다이에 인접하여 위치하여 제 2 코팅제를 공급하는 슬라이드 코팅 다이; 및 다공성 분리막 기재의 타면에 접촉된 상태로 인접한 상기 슬롯 코팅 다이 및 슬라이드 코팅 다이에 대향하여 위치하며, 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제의 도포시 다공성 분리막 기재의 타면을 지지하는 제 1 롤러;를 포함할 수 있다.
- [55] 즉, 상기 제 1 코팅부는 슬라이드 슬롯 다이 코팅 방식을 갖는 구조라면 한정되지 아니하고, 하나의 코팅 다이에 슬라이드부와 슬롯부가 형성되어 있는 일체형이거나, 각각 독립적으로 슬롯 다이와 슬라이드 다이를 갖는 별개형일 수 있다.
- [56] 따라서, 상기 제 1 코팅부에 의해 제 2 코팅제가 제 1 코팅제의 상부면에 자연스럽게 흘러내리게 함으로써 이들의 인터-믹싱(inter-mixing)을 방지하면서 다공성 분리막 기재 상에 이중의 코팅층을 자연스럽게 형성할 수 있다.
- [57] 이때, 상기 슬롯부와 슬라이드부, 또는 슬롯 코팅 다이와 슬라이드 코팅 다이가 서로 형성하는 각도는 10도 내지 80도, 상세하게는 30도 내지 60도일 수 있고, 토출 속도는 제 2 코팅제의 토출 속도보다 제 1 코팅제의 토출 속도가 클 수 있다.
- [58] 상기 범위를 만족하는 경우, 코팅 두께의 조절이 용이하고 두 층의 인터-믹싱 없이 얇은 두께의 코팅층들을 형성할 수 있다.
- [59] 또한, 상기 제 2 코팅부는 제 3 코팅제를 연질의 기재의 주행 특성의 문제 없이 도포하기 위해, 다공성 분리막 기재의 타면에 접촉된 상태로 회전하는 제 2 롤러; 및 제 2 롤러의 외면에 제 3 코팅제를 공급하는 제 2 코팅 다이;를 포함하여, 상기 제 2 코팅 다이에서 공급된 제 3 코팅제가 제 2 롤러가 회전하여 다공성 분리막 기재의 타면에 접촉할 때 상기 타면에 도포되는 구조로 구성될 수 있다.
- [60] 한편, 상기 제 2 롤러의 표면에는, 상기 다공성 분리막 기재의 주행 특성을 더욱 향상시키기 위해 패턴, 구체적으로 미세 패턴이 형성되어 있다.
- [61] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제 2 롤러는 롤러 몸체의 표면에 연속 또는 불연속의 돌출부를 갖는 롤러이거나, 또는 롤러 몸체 및 상기 롤러 몸체의 외측에 권취된 와이어를 구비하는 롤러일 수 있다.
- [62] 또한, 상기 돌출부는 일자 형태, 물결 형태, 격자 형태, 다각형 형태, 또는 원형 형태의 패턴일 수 있고, 구체적으로 상기 일자 형태의 돌출부는 롤러의 길이



방향에 수직인 형태, 롤러의 길이 방향에 경사진 형태, 또는 롤러의 길이 방향의 수직 중심부를 경계로 서로 대칭적으로 경사진 형태일 수 있다.

[63] 상기 돌출부 및 와이어는 서로 독립적으로 슬립 방지성 재료로 형성될 수 있고, 상기 돌출부 및 와이어의 표면은 서로 독립적으로 평면 형태, 또는 오목 형태일 수 있다.

[64] 이와 같은 장치에 의해, 상기에서 설명한 바와 같이, 다공성 분리막 기재의 일면에는, 다공성 분리막 기재를 공급하는 공급부로부터 제 1 코팅부로 도입된 다공성 분리막 기재가 제 1 롤러에 의해 지지된 상태에서, 제 1 코팅제와 제 2 코팅제가 다이 코팅 방식으로 도포되고, 이후, 일면에 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제가 도포된 상태의 다공성 분리막 기재의 타면에는, 다공성 분리막 기재가 제 2 코팅부의 제 2 롤러에 지지된 상태에서, 제 2 코팅 다이로부터 제 2 롤러로 공급된 제 3 코팅제가, 다공성 분리막 기재의 타면에 접촉된 상태로 회전하는 제 2 롤러에 의해 도포됨으로써 본 발명에 따른 분리막이 제조된다.

[65] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 분리막 기재는 롤러들에 의해 이동하면서 건조부로 도입되는 동안, 일면에는 다이 코팅 방식으로, 타면에는 롤 코팅 방식으로 코팅제들이 도포됨으로써, 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제의 도포 균일성을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라, 타면에 제 3 코팅제의 도포시 연질의 기재에 따라 나타날 수 있는 주행 특성의 문제를 해결하여 제 3 코팅층의 표면이 불균일하거나 미코팅부가 발생할 수 있는 문제도 해결할 수 있다.

[66] 더 나아가, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학소자용 분리막 제조장치는 다공성 분리막 기재의 주행 특성과 방향성의 향상을 위해, 제 1 롤러와 제 2 롤러 사이에 위치하며, 다공성 분리막 기재의 타면에 접촉하여 다공성 분리막 기재의 진행을 유도하는 하나 이상의 가이드 롤러를 더 포함할 수 있음은 물론이다.

[67] 이때, 상기 가이드 롤러도 전술한 제 2 롤러와 같이, 그 표면에 패턴, 구체적으로 미세 패턴이 형성될 수 있고, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가이드 롤러는 롤러 몸체의 표면에 연속 또는 불연속의 돌출부를 갖는 롤러이거나, 또는 롤러 몸체 및 상기 롤러 몸체의 외측에 권취된 와이어를 구비하는 롤러일 수 있다. 이러한 패턴이 형성된 가이드 롤러를 사용하는 경우, 다공성 분리막 기재의 주행성을 더욱 더 개선시킬 수 있다.

[68] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 분리막 기재는 기공을 갖는 구조라면 한정되지 아니하며, 다공성 고분자 기재일 수 있고, 구체적으로 다공성 고분자 필름 기재 또는 다공성 고분자 부직포 기재일 수 있다.

[69] 상기 다공성 고분자 필름 기재로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀으로 이루어진 다공성 고분자 필름일 수 있으며, 이러한 폴리올레핀 다공성 고분자 필름 기재는 예를 들어 80 내지 130 °C의 온도에서 섯다운 기능을 발현한다.

[70] 이때, 폴리올레핀 다공성 고분자 필름은 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도

폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독 또는 이들의 2종 이상 혼합한 고분자 또는 이들의 유도체로 형성될 수 있다.

[71] 이러한 다공성 분리막 기재로 적용될 수 있는 폴리올레핀 다공성 고분자 필름의 시판중인 대표적인 예로는, 습식 폴리에틸렌 계열 (Asahi-Kasei E-Materials, Toray, SK Innovation, Entek), 건식 폴리프로필렌 계열 (Shenzhen Senior), 건식 폴리프로필렌/폴리에틸렌 다층 구조 계열 (Polypore, Ube) 등이 사용될 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[72] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재는 폴리올레핀 외에 폴리에스테르 등의 다양한 고분자들을 이용하여 필름 형상으로 성형하여 제조될 수도 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재는 2층 이상의 필름층이 적층된 구조로 형성될 수 있으며, 각 필름층은 전술한 폴리올레핀, 폴리에스테르 등의 고분자 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합한 고분자로 형성될 수도 있다.

[73] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재 및 다공성 부직포 기재는 상기와 같은 폴리올레핀계 외에 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성될 수 있다.

[74] 이러한 다공성 분리막 기재의 두께는 크게 제한이 없으나, 1 내지 100  $\mu\text{m}$  범위, 상세하게는 5 내지 50  $\mu\text{m}$  범위이다. 상기 두께가 이러한 범위를 만족하는 경우, 기계적 물성을 유지하면서 저항층으로 작용하는 문제점을 개선할 수 있다.

[75] 상기 다공성 분리막 기재 중 기공 크기 및 기공도는 특별한 제한이 없으나, 기공도는 10 내지 95% 범위, 기공 크기(직경)는 0.1 내지 50  $\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 기공 크기 및 기공도가 각각 0.1  $\mu\text{m}$  및 10% 미만인 경우 저항층으로 작용하게 되며, 기공 크기 및 기공도가 50  $\mu\text{m}$  및 95%를 초과할 경우에는 기계적 물성을 유지하기가 어렵게 된다. 또한, 상기 다공성 분리막 기재는 섬유 또는 막(membrane) 형태일 수 있다.

[76] 상기 제 1 코팅제는 무기물 입자, 제 1 바인더 고분자, 및 제 1 용매를 포함하고, 상기 제 2 코팅제는 제 2 바인더 고분자 및 제 2 용매를 포함하고, 상기 제 3 코팅제는 제 3 바인더 고분자 및 제 3 용매를 포함한다. 이러한 제 1 코팅제, 제 2 코팅제, 및 제 3 코팅제는 다공성 분리막 기재 상에 코팅 및 건조되어 각각 제 1 코팅층, 제 2 코팅층, 및 제 3 코팅층을 형성하게 된다.

[77] 상기 무기물 입자는, 무기물 입자들간 빈 공간의 형성을 가능하게 하여 미세 기공을 형성하는 역할과 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer)

역할을 겸하게 되고, 일반적으로 200°C 이상의 고온이 되어도 물리적 특성이 변하지 않는 특성을 갖기 때문에, 형성된 유/무기 복합 다공성 필름이 탁월한 내열성을 갖는다.

- [78] 따라서, 상기 분리막을 포함하는 전기화학소자에서는 고온, 과충전, 외부 충격 등의 내부 또는 외부 요인으로 인한 과도한 조건에 의해 전지 내부에서 분리막이 파열되더라도, 제 1 코팅층에 의해 양 전극이 완전히 단락되기 어려우며, 만약 단락이 발생하더라도 단락된 영역이 크게 확대되는 것이 억제되어 전지의 안전성 향상이 도모될 수 있다.
- [79] 이러한 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 한정되지 않고, 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전지의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li<sup>+</sup> 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 특히, 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자를 사용하는 경우, 전기화학소자 내의 이온 전도도를 높여 성능 향상을 도모할 수 있으므로, 가능한 이온 전도도가 높은 것이 바람직하다. 또한, 상기 무기물 입자가 높은 밀도를 갖는 경우, 코팅시 분산시키는데 어려움이 있을 뿐만 아니라 전지 제조시 무게 증가의 문제점도 있으므로, 가능한 밀도가 작은 것이 바람직하다. 또한, 유전율이 높은 무기물인 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [80] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 압전성(piezoelectricity)을 갖는 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [81] 상기 유전율 상수 5 이상인 무기물 입자의 예로는 SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC 또는 이들의 혼합물 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [82] 상기 압전성(piezoelectricity) 무기물 입자는 상압에서는 부도체이나, 일정 압력이 인가되었을 경우 내부 구조 변화에 의해 전기가 통하는 물성을 갖는 물질을 의미하는 것으로서, 유전율 상수가 100 이상인 고유전율 특성을 나타낼 뿐만 아니라 일정 압력을 인가하여 인장 또는 압축되는 경우 전하가 발생하여 한 면은 양으로, 반대편은 음으로 각각 대전됨으로써, 양쪽 면 간에 전위차가 발생하는 기능을 갖는 물질이다.
- [83] 상기와 같은 특징을 갖는 무기물 입자를 사용하는 경우, 로컬 크러쉬(Local crush), 네일(Nail) 등의 외부 충격에 의해 양 전극의 내부 단락이 발생하는 경우 분리막에 코팅된 무기물 입자로 인해 양극과 음극이 직접 접촉하지 않을 뿐만 아니라, 무기물 입자의 압전성으로 인해 입자 내 전위차가 발생하게 되고 이로 인해 양 전극 간의 전자 이동, 즉 미세한 전류의 흐름이 이루어짐으로써, 완만한 전지의 전압 감소 및 이로 인한 안전성 향상을 도모할 수 있다.

- [84] 상기 압전성을 갖는 무기물 입자의 예로는  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT),  $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) hafnia ( $\text{HfO}_2$ ) 또는 이들의 혼합물 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [85] 상기 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.
- [86] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 예로는 리튬포스페이트( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), 리튬티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬알루미늄티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 3$ ),  $14\text{Li}_2\text{O-9Al}_2\text{O}_3\text{-38TiO}_2\text{-39P}_2\text{O}_5$  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 리튬게르마니움티오포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ),  $\text{Li}_3\text{N}$  등과 같은 리튬나이트라이드( $\text{Li}_x\text{N}_y$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ),  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  등과 같은  $\text{SiS}_2$  계열 glass( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ),  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  등과 같은  $\text{P}_2\text{S}_5$  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.
- [87] 전술한 고유전율 무기물 입자, 압전성을 갖는 무기물 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자들을 혼용할 경우, 이들의 상승 효과는 배가 될 수 있다.
- [88] 본 발명에 따른 분리막은 제 1 코팅층을 구성하는 무기물 입자의 크기, 무기물 입자의 함량 및 무기물 입자와 바인더 고분자의 조성을 조절함으로써, 분리막 기재에 포함된 기공과 더불어 코팅층의 기공 구조를 형성할 수 있으며, 또한 상기 기공 크기 및 기공도를 함께 조절할 수 있다.
- [89] 상기 무기물 입자의 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 필름 형성 및 적절한 공극률을 위하여 가능한 한  $0.001$  내지  $10\ \mu\text{m}$  범위인 것이 바람직하다.  $0.001\ \mu\text{m}$  미만인 경우 분산성이 저하되어 분리막의 물성을 조절하기가 어려우며,  $10\ \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 동일한 고형분 함량으로 제조되는 분리막의 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하되며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충방전시 내부 단락이 일어날 확률이 높아진다.
- [90] 상기 기공도(porosity)는  $5$  내지  $95\%$  범위인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [91] 상기 무기물 입자의 함량은 특별한 제한이 없으나, 제 1 코팅층의 전체 중량을 기준으로  $100$  중량% 당  $50$  내지  $99$  중량%, 상세하게는  $60$  내지  $97$  중량%, 더 상세하게는  $70$  내지  $95$  중량%일 수 있다. 즉, 상기 무기물 입자와 제 1 바인더 고분자의 중량비는  $50:50$  내지  $99:1$ , 상세하게는  $60:40$  내지  $97:3$ , 더 상세하게는  $70:30$  내지  $95:5$ 일 수 있다. 상기 무기물 입자의 함량이 이러한 범위를 만족하는

경우, 0 중량% 미만일 경우, 바인더 고분자의 함량이 많아지게 되어 형성되는 코팅층의 기공 크기 및 기공도가 감소되는 문제가 방지될 수 있고, 바인더 고분자 함량이 적기 때문에 무기물 사이의 접착력 저하로 코팅층의 내필링성이 약화되는 문제도 해소될 수 있다.

- [92] 상기 제 1 바인더 고분자, 제 2 바인더 고분자, 및 제 3 바인더 고분자는 상세하게는, 유리 전이 온도(glass transition temperature,  $T_g$ )가 가능한 낮은 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 -200 내지 200°C 범위이다.
- [93] 또한, 상기 바인더 고분자들은 액체 전해액 함침시 겔화되어 높은 전해액 팽윤도(degree of swelling)를 나타낼 수 있는 특징을 가질 수 있다. 실제로, 상기 바인더 고분자들이 전해액 팽윤도 (또는 함침율)이 우수한 고분자인 경우, 전지 조립 후 주입되는 전해액은 상기 고분자로 스며들게 되고, 흡수된 전해액을 보유하는 고분자는 전해질 이온 전도 능력을 갖게 된다. 또한, 종래 소수성 폴리올레핀 계열 분리막에 비해 전지용 전해액에 대한 젖음성(wetting)이 개선될 뿐만 아니라 종래에 사용되기 어려웠던 전지용 극성 전해액의 적용도 가능하다는 장점이 있다. 이에 따라, 상기 바인더 고분자의 용해도 지수, 즉 힐더브랜드 용해도 지수(Hildebrand solubility parameter)는 15 내지 45  $\text{MPa}^{1/2}$ , 상세하게는 15 내지 25  $\text{MPa}^{1/2}$ , 더 상세하게는 30 내지 45  $\text{MPa}^{1/2}$  범위이다.
- [94] 상기 용해도 지수가 15  $\text{MPa}^{1/2}$  미만 및 45  $\text{MPa}^{1/2}$ 를 초과할 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 팽윤(swelling)되기 어려울 수 있기 때문이다.
- [95] 구체적으로, 상기 제 1 바인더 고분자, 제 2 바인더 고분자 및 제 3 바인더 고분자는, 서로 독립적으로, 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리비닐리덴플로라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플로라이드-트리클로로에틸렌, 폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알콜, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복실 메틸 셀룰로오스, 아크리로나이트릴스티렌부타디엔 공중합체, 및 폴리이미드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [96] 상기 제 1 코팅층에서는 무기물 입자들은 충전되어 서로 접촉된 상태에서 상기 제 1 바인더 고분자에 의해 서로 결합되고, 이로 인해 무기물 입자들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 형성되고, 상기 무기물 입자 사이의 인터스티셜 볼륨(Interstitial Volume)은 빈 공간이 되어 기공을 형성한다.
- [97] 즉, 제 1 바인더 고분자는 무기물 입자들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착, 예를 들어, 제 1 바인더 고분자가 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키고 있다. 또한, 상기 다공성 코팅층의 기공은 무기물 입자들

간의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 빈 공간이 되어 형성된 기공이고, 이는 무기물 입자들에 의한 충전 구조(closed packed or densely packed)에서 실질적으로 면접하는 무기물 입자들에 의해 한정되는 공간이다.

- [98]     상기 제 1 용매, 제 2 용매, 및 제 3 용매는 함께 사용하고자 하는 제1 바인더 고분자, 제 2 바인더 고분자, 및 제 3 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 적용될 수 있다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다.
- [99]     이러한 제 1 용매, 제 2 용매, 및 제 3 용매의 예로는 서로 독립적으로, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 시클로헥산, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 및 물 중에서 선택된 1종의 화합물 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [100]    이때, 상기 제 1 용매, 제 2 용매, 및 제 3 용매는 함께 혼합되는 제 1 바인더 고분자, 제 2 바인더 고분자, 및 제 3 바인더 고분자의 종류에 따라서 이를 용해시키는 용매의 역할과, 이를 분산시키는 분산매의 역할을 할 수 있으며, 특히 제 1 용매는 함께 제 1 코팅제를 구성하는 무기물 입자에 대해서는 분산매의 역할도 동시에 할 수 있다.
- [101]    상기 제 1 코팅제는 제1 바인더 고분자를 제 1 용매에 용해시킨 다음 무기물 입자를 첨가하고 이를 분산시켜 제조된 슬러리 형태일 수 있다. 이때, 무기물 입자들은 적정 크기로 파쇄된 상태에서 첨가할 수 있으며, 제 1 바인더 고분자의 용액에 무기물 입자를 첨가한 후 무기물 입자를 불밀법 등을 이용하여 파쇄하면서 분산시킬 수도 있다.
- [102]    본 발명의 일 측면에 따르면, 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자가 제공되고, 상기 분리막이 전술한 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자용 분리막이다.
- [103]    이러한 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 수퍼 캐패시터 소자와 같은 캐패시터(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 바람직하다.
- [104]    본 발명의 분리막과 함께 적용될 양극과 음극의 양 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon),

그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다. 양극 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

- [105] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자에서 사용될 수 있는 전해액은  $A^+B^-$ 와 같은 구조의 염으로서,  $A^+$ 는  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고  $B^-$ 는  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(CF_3SO_2)_2^-$ ,  $C(CF_2SO_2)_3^-$ 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 (g-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- [106] 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.

### 발명의 효과

- [107] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자용 분리막의 제조방법은, 일면 코팅에는 다이 코팅 방식을, 타면 코팅에는 롤 코팅 방식을 적용함으로써, 코팅제의 타면 도포시 연질의 기재에 따라 나타날 수 있는 주행 특성의 문제를 해결하고, 코팅층의 균일성을 향상시킬 뿐 아니라, 분리막의 생산성을 극대화시킬 수 있는 효과가 있다.

- [108] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 의하면, 분리막 기재의 일면에는 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함하는 제 1 코팅층과 바인더 고분자를 포함하는 제 2 코팅층을 포함하고, 분리막 기재의 타면에는 바인더 고분자를 포함하는 제 3 코팅층을 포함하는 분리막을 제공함으로써, 분리막과 전극의 접착력과 전지의 안전성을 동시에 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [109] 도 1은 본 발명의 하나의 실시예에 따른 분리막의 모식도이다;  
 [110] 도 2는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 코팅장치를 이용한 분리막의 제조방법을 나타내는 공정도이다;  
 [111] 도 3은 도 2의 제 1 코팅부를 확대 도시한 부분 확대도이다.  
 [112] 도 4 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2 롤러의 예를 도시한

모식도이다.

[113] 도 6 내지 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 제2 롤러의 패턴을 도시한 모식도이다.

[114] 도 11 내지 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2 롤러의 예를 도시한 모식도이다.

[115] 도 13a 내지 13g는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2 롤러의 패턴의 단면을 도시한 모식도이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[116] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 도면을 참조하여 설명하지만, 이는 본 발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[117] 도 1에는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자용 분리막(100)이 모식적으로 도시되어 있다.

[118] 도 1을 참조하면, 상기 분리막(100)은, 다공성 분리막 기재(110)의 일면에 무기물 입자 및 제 1 바인더 고분자를 포함하는 제 1 코팅층(120)과 제 2 바인더 고분자를 포함하는 제 2 코팅층(130)이 순차적으로 형성되어 있고, 다공성 분리막 기재(110)의 타면에는 제 3 바인더 고분자를 포함하는 제 3 코팅층(140)이 형성되어 있어, 다공성 분리막 기재(110)를 기준으로 양면이 비대칭인 구조로 이루어져 있다.

[119] 더욱 구체적으로, 제 1 코팅층(120)은 무기물 입자 및 제 1 바인더 고분자로 구성되어 있고, 제 2 코팅층(130)과 제 3 코팅층(140)은 각각 제 2 바인더 고분자 및 제 3 바인더 고분자로 구성되어 있다.

[120] 이와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막(100)은 다공성 분리막 기재(110)의 일면에만 무기물 입자와 제 1 바인더 고분자를 포함하는 제 1 코팅층(120)을 포함함으로써, 제 1 코팅층(120)과 같은 구성이 양면에 형성된 경우와 비교하여, 분리막(100) 전체의 부피는 감소시켜 부피 대비 용량의 저하를 방지함과 동시에 분리막(100) 자체의 강도를 향상시키고 활성화 공정시의 스웰링에 따른 전지 두께 증가 등의 문제점을 해결할 수 있을 뿐 아니라, 무기물 입자를 포함하는 제 1 코팅층(120)만을 도포하는 경우 인접하는 전극과의 접착력의 향상이 충분히 이루어지지 않음을 고려하여, 다공성 분리막 기재(110)의 양면에는, 제 1 코팅층(120)이 형성된 면은 제 1 코팅층(120) 상에, 제 2 바인더 고분자 및 제 3 바인더 고분자를 각각 포함하는 제 2 코팅층(130) 및 제 3 코팅층(140)을 포함함으로써 전극과 분리막(100)의 접착력 또한 더욱 높여, 본 발명에 따른 분리막(100)을 포함하는 전지의 성능을 더욱 향상시키는 효과가 있다.

[121] 이때, 분리막(100)의 강도를 향상시키는 등으로 분리막(100)을 포함하는 전지의 안전성을 향상시키는 역할을 수행하는 제 1 코팅층(120)은, 일면에만



형성되어 있는 바, 상기 효과를 적절히 발휘할 수 있도록  $2\ \mu\text{m}$  내지  $10\ \mu\text{m}$ 의 두께(T)로 형성되고, 다공성 분리막 기재의 양면에 형성되어 전극과 직접 접촉함으로써 전극과 분리막 간의 접착력을 충분히 향상시키는 역할을 수행하는 제 2 코팅층과 제 3 코팅층은 바인더 고분자의 함량이 높아 보다 얇은 두께로 충분한 접착력을 얻을 수 있는 바,  $0.1\ \mu\text{m}$  내지  $3\ \mu\text{m}$ 의 두께(t)로 형성된다.

[122] 한편, 도 2에는 본 발명의 일 실시예에 따른 제조장치를 이용한 분리막 제조방법을 나타내는 공정도가 모식적으로 도시되어 있고, 도 3에는 도 2의 제 1 코팅부(230)를 확대 도시한 부분 확대도가 모식적으로 도시되어 있다.

[123] 이들 도면을 참조하면, 분리막 제조를 수행하는 코팅장치(200)는, 다공성 분리막 기재(210)를 공급하는 분리막 기재 공급 롤러(220); 다공성 분리막 기재(210)의 일면(211)에 제 1 코팅제(233)와 제 2 코팅제(234)를 순차적으로 도포하는 제 1 코팅부(230); 다공성 분리막 기재(210)의 타면(212)에 제 3 코팅제(243)를 도포하는 제 2 코팅부(240); 및 양면이 코팅된 다공성 분리막 기재(210)를 건조하는 건조부(250);로 구성되어 있다.

[124] 제 1 코팅부(230)는 제 1 코팅제(233)를 공급하는 슬롯부(232(a))와 제 2 코팅제(234)를 공급하는 슬라이드부(232(b))가 구비된 제 1 코팅 다이(232); 및 다공성 분리막 기재(210)의 타면(212)에 접촉된 상태로 제 1 코팅 다이(232)에 대향하여 위치하며, 제 1 코팅 다이(232)에 의해 제 1 코팅제(233) 및 제 2 코팅제(234)의 도포시 다공성 분리막 기재(210)의 타면(212)을 지지하는 제 1 롤러(231);를 포함하고 있으며, 이때, 상기 슬롯부(232(a))와 슬라이드부(232(b))가 서로 형성하는 각도( $\theta$ )는 10도 내지 80도, 상세하게는 30도 내지 60도일 수 있다.

[125] 제 2 코팅부(240)는 다공성 분리막 기재(210)의 타면(212)에 접촉된 상태로 회전하는 제 2 롤러(243); 및 제 2 롤러(243)의 외면에 제 3 코팅제(243)를 공급하는 제 2 코팅 다이(242);를 포함하고 있다.

[126] 더 나아가, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조장치(200)는 제 1 롤러(231)와 제 2 롤러 사이(232)에 위치하고 다공성 분리막 기재(210)의 타면(212)에 접촉하여 다공성 분리막 기재(210)의 진행을 유도하는 가이드 롤러(260)를 더 포함할 수 있다.

[127] 따라서, 다공성 분리막 기재(210)의 일면(211)에는, 공급 롤러(220)로부터 제 1 코팅부(230)로 도입된 다공성 분리막 기재(210)가 제 1 롤러(231)에 의해 지지된 상태에서, 제 1 코팅제(233)와 제 2 코팅제(234)가 다이 코팅 방식으로 도포된다.

[128] 이후, 제 1 코팅제(233) 및 제 2 코팅제(234)가 도포된 상태의 다공성 분리막 기재(210)는 타면(212)에 접촉한 가이드 롤러(260)에 의해 제 2 코팅부(240)로 진행되고, 제 2 코팅부(240)의 제 2 롤러(241)에 지지된 상태에서, 제 2 코팅 다이(242)로부터 제 2 롤러(241)로 공급된 제 3 코팅제(243)가, 다공성 분리막 기재(210)의 타면(212)에 접촉된 상태로 회전하는 제 2 롤러(243)에 의해 다공성 분리막 기재(210)의 타면(212)에 도포된다.

- [129] 이와 같이 양면에 코팅제들(233, 234, 243)이 도포된 다공성 분리막 기재(210)는 건조부(250)로 이동하고, 최종적으로 건조과정을 거침으로써 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막이 제조된다.
- [130] 여기서, 도면에 도시하지는 않았으나, 제 1 코팅부(230)는, 슬롯부(232(a)) 및 슬라이드부(232(b))가 함께 형성되어 있는 일체형의 제 1 코팅 다이(232) 대신, 제 1 코팅제(233)를 공급하는 슬롯 코팅 다이; 및 상기 슬롯 코팅 다이에 인접하여 위치하여 제 2 코팅제(234)를 공급하는 슬라이드 코팅 다이를 별개로 포함할 수도 있다.
- [131] 또한, 제 2 롤러(241)의 표면에는 상기 다공성 분리막 기재(210)의 주행 특성을 더욱 향상시키기 위해 패턴이 형성되어 있다.
- [132] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 제 2 롤러는 롤러 몸체(310) 및 상기 롤러 몸체의 외측에 권취된 와이어(320)를 구비하는 롤러(300)일 수 있다. 이때, 상기 와이어는 도 4에 도시된 바와 같이 롤러 몸체의 외측이 외부로 노출되지 않도록 이격되지 않고 완전 밀착되도록 권취될 수 있고, 또는 소정의 간격으로 이격되게 권취될 수도 있다. 상기 와이어의 지름은 1 mm 이하, 상세하게는 0.1 내지 0.1 mm 일 수 있다.
- [133] 도 4에 도시된 제 2 롤러는 권취되어 서로 맞닿아 있는 와이어들의 사이의 오목하게 함입된 골짜기 부분, 즉 홈부에 의해 표면에 소정의 패턴이 형성된다. 이때, 상기 와이어의 지름을 조절하여 상기 공간의 용적을 제어함으로써, 제 2 롤러를 통해 코팅되는 제 3 코팅제의 유량을 원하는 함량으로 계량할 수 있게 된다.
- [134] 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 제 2 롤러는 롤러 몸체(410)의 표면에 연속 또는 불연속의 돌출부(420)를 갖는 롤러(400)일 수 있다.
- [135] 상기 돌출부는 도 5에 도시된 격자 형태 이외에, 일자 형태, 물결 형태, 다각형 형태, 또는 원형 형태의 다양한 패턴이 적용될 수 있다.
- [136] 도 6 내지 도 8은 일자 형태의 돌출부를 예시하고 있으며, 상세하게는 롤러의 길이 방향에 수직인 형태(422), 롤러의 길이 방향에 경사진 형태(423), 또는 롤러의 길이 방향의 수직 중심부를 경계로 서로 대칭적으로 경사진 형태(421)이다.
- [137] 또한, 도 9에는 물결 형태(424)의 돌출부를 도시하고, 도 10에는 격자 형태(425)의 돌출부를 도시하고 있다. 이러한 격자 형태의 돌출부가 형성된 경우에는 좌우로 경사진 홈부가 서로 연통되도록 형성됨으로써, 롤러의 표면 상에서 코팅제의 유로가 일 방향이 아니 상하 좌우로 확보되어 보다 더 균일한 코팅이 가능해 질 수 있다.
- [138] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 돌출부의 폭(홈부 간의 간격)은 5 내지 30 mm, 상세하게는 10 내지 25 mm로 형성되고, 상기 돌출부 간의 간격(홈부의 폭)은 0.1 내지 3 mm, 상세하게는 0.5 내지 1 mm로 형성될 수 있다. 또한, 상기 홈부의 깊이는 0.1 내지 3 mm, 상세하게는 0.5 내지 1 mm로 형성될 수 있다.

- [139] 일반적으로 다공성 분리막 기제는 기본적으로 연질의 특성을 가지고 있고, 특히 다공성 분리막 기제의 두께가  $10\mu\text{m}$  이하인 경우에는 다공성 분리막 기제가 코팅 공정 등을 위하여 이동할 때 좌우로 비스듬하게 나아가는 현상, 즉 사행 현상이 일어나 제 3 코팅층의 표면이 불균일하거나 미코팅부가 발생할 수 있고, 그 결과 분리막의 생산성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.
- [140] 하지만 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다공성 분리막 기제가 제 2 롤러의 표면 위로 이송되는 중에, 상기 제 2 롤러의 표면에 형성된 패턴, 상세하게는 돌출부 사이의 홈부 또는 권취된 이웃 하는 와이어 사이의 홈부에 대하여 맞닿는 다공성 분리막 기제 부분이 그 홈부 내로 일정 정도 함입하게 되고, 그 결과 그 홈부에 의 이송 중인 다공성 분리막 기제를 고정시켜 주는 역할을 함으로써, 다공성 분리막 기제가 이송이나 코팅 공정시에도 좌우로 움직이며 비스듬하게 나아가는 현상인 사행 현상이 방지되고 주행의 직진성이 향상될 수 있다.
- [141] 특히, 다공성 분리막 기제의 두께가  $10\mu\text{m}$  이하로 연질인 경우에 코팅 공정시 사행 현상이 더욱 문제가 되는 바, 본 발명의 일 실시예에 따른 제 2 롤러를 적용함으로써 이러한 문제를 해소할 수 있게 된다.
- [142] 이와 같이 제 2 롤러의 표면에 형성된 패턴에 의해 다공성 분리막 기제를 고정하여 주행의 직진성을 향상하는 효과는, 그 패턴이 일자 형태, 물결 형태, 격자 형태, 다각형 형태, 또는 원형 형태의 패턴의 돌출부인 경우에 모두 기대할 수 있다. 상세하게는 상기 일자 형태의 돌출부 중 롤러의 길이 방향의 수직 중심부를 경계로 서로 대칭적으로 경사진 형태인 경우, 즉 이러한 돌출부에 의해 형성된 홈부가 롤러의 길이 방향의 수직 중심부를 경계로 롤러 양단부쪽으로 각각 경사진 형태인 경우에는, 그 홈부에 함입된 다공성 분리막 기제가 중심부를 경계로 양단부 측으로 당겨지는 현상이 발생하여 다공성 기제가 롤러의 중심부에서 어느 일측으로 기울지 않고, 직진하는 주행성이 더욱더 크게 개선될 수 있다.
- [143] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제 2 롤러에 형성되는 상기 돌출부 및 권취되는 와이어는 서로 독립적으로 다공성 분리막 기제의 직진 주행성을 개선하기 위하여 슬립 방지성 재료로 형성될 수 있다.
- [144] 이러한 슬립 방지성 재료로는 통상적으로 사용되는 미끄럼 방지 효과가 있는 재료라면 적용할 수 있고, 그 비제한적인 예로서, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체, 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체, 실리콘 수지 (유기변성 폴리실록산, 불소함유 유기변성 폴리실록산, 폴리실록산 변성 폴리이소시아네이트 등), 고무, 열가소성 엘라스토머(TPE, Thermoplastic Elastomer) (올레핀계 TPE 및 올레핀계 TPV(thermoplastic vulcanizate), 스티렌계 TPE, 우레탄계 TPE(TPU), 불소계 TPE, 폴리에스테르계 TPE, PVC계 TPE, 폴리아미드계 TPE 등) 을 단독으로 사용하거나, 이들 중 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [145] 도 11을 참조하면, 본 발명의 일 실시예 따른 제 2 롤러(500)는, 롤러

몸체(510)의 표면에 소정 간격으로 형성된 구형, 반구형, 다면체형(사면체, 육면체 등), 기타 다양한 형태의 돌출부를 구비하는 엠보싱 형태일 수 있다.

[146] 도 12를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 제 2 롤러(600)는, 롤러 몸체(610)의 표면에 무질서하고 다양한 형태의 돌기 형상의 돌출부(620)를 구비할 수 있다. 이러한 돌출부(620)는 예를 들어 롤러 몸체(610)의 표면을 샌딩 처리하여 애초 롤러 몸체의 거칠기 보다 더 큰 거칠기 값을 갖게 형성될 수 있다.

[147] 또한, 전술한 제 2 롤러의 상기 돌출부 및 와이어의 단면은 원형, 반원형, 직사각형, 정사각형, 사다리꼴 등의 다양한 다각형이 적용될 수 있고, 이러한 상기 돌출부 및 와이어의 표면, 구체적으로는 그 단면의 표면도 다양하게 적용될 수 있으며, 상세하게는 서로 독립적으로 평면 형태, 또는 오목 형태일 수 있다.

[148] 도 13a 내지 도 13g에는 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 돌출부 및 와이어의 단면의 예(사각형, 윗변이 긴 사다리꼴, 아래변이 긴 사다리꼴, 반원형 등)이 도시되어 있고, 또한, 그 표면이 평면 형태이거나, 또는 안으로 함입된 오목 형태를 도시되어 있다. 이때, 그 표면이 오목 형태인 경우에는 전술한 바와 같이 홈부가 다공성 분리막 기재를 고정하는 역할을 하는 것에 더하여, 돌출부의 표면의 오목 부분이 추가로 다공성 분리막 기재를 고정하는 역할을 수행할 수도 있다.

[149] 상기에서 설명한 바와 같이, 분리막 기제는 롤러들에 의해 이동하면서 건조기 내부로 도입되는 동안, 일면에는 다이 코팅 방식으로, 타면에는 롤 코팅 방식으로 코팅제들이 도포되는 바, 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제의 도포 균일성을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라, 타면에 제 3 코팅제의 도포시 연질의 기체에 따라 나타날 수 있는 주행 특성의 문제를 해결하여 제 3 코팅층의 표면이 불균일하거나 미코팅부가 발생할 수 있는 문제도 해결할 수 있고, 분리막의 생산성 또한 극대화시킬 수 있다.

[150]

[151] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[152]

[153] 실시예 1

[154] 제 1 코팅제로서, 제 1 바인더 고분자로

폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP)를 제 1 용매인 아세톤에 첨가하여 50 °C에서 약 12시간 동안 용해시켜 제 1 바인더 고분자 용액을 제조하고, 여기에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(입자 평균 600nm)을 혼합하여 제 1 바인더 고분자/무기물 입자의 중량비가 10 : 90가 되도록 하고, 최종 제 1 바인더 고분자 및 무기물 입자의 고형분의 함량이 20 중량%가 되는 슬러리를 준비하였다.

[155] 또한, 제 2 바인더 고분자 및 제 3 바인더 고분자로서 PVdF-HFP를 제 2 용매 및 제 3 용매로서 아세톤에 각각 2.5 중량%의 고형분이 되도록 첨가한 후 용해하여

제 2 코팅제 및 제 3 코팅제를 각각 준비하였다.

[156] 이를, 두께가  $9\ \mu\text{m}$ 인 폴리올레핀 다공성 필름을 기재로 하여, 도 2에서 도시한 바와 같은 장치로, 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제는 다이 코팅 방식의 제 1 코팅부에 의해, 제 3 코팅제는 다이 방식으로 코팅제를 공급한 롤 코팅 방식의 제 2 코팅부에 의해, 제 1 코팅제는  $5\ \mu\text{m}$ 의 두께로, 제 2 코팅제 및 제 3 코팅제는  $0.5\ \mu\text{m}$ 의 두께로 코팅한 후,  $70^\circ\text{C}$  오븐에서 건조하여 분리막을 제조하였다.

[157] 이때, 롤 코팅 방식의 제 2 코팅부의 롤러(제2 롤러)는 도 6에 도시된 바와 같이 롤러의 길이 방향의 수직 중심부를 경계로서 대칭적으로 경사진 형태의 돌출부를 갖는 롤러가 사용되었다. 이때 돌출부 간의 간격의  $20\ \text{cm}$ 이고, 돌출부 사이에 형성된 홈부의 폭은  $0.5\ \text{mm}$ 이고, 홈부의 깊이는  $1\ \text{mm}$ 이었다. 또한, 돌출부의 경사는 롤러의 길이 방향의 수직 중심부를 기준으로 양단부로  $45^\circ$  기울어진 사선 형태이었다.

[158]

[159] 비교예 1

[160] 코팅제로서 PVdF-HFP 바인더 고분자 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 중량비 10 : 90으로 혼합한 슬러리만을 사용하여 일면은 다이 코팅 방식으로, 타면은 롤 코팅 방식으로, 두께가  $9\ \mu\text{m}$ 인 폴리올레핀 다공성 필름의 양면에 각각  $5\ \mu\text{m}$ 의 두께로 코팅한 후,  $70^\circ\text{C}$  오븐에서 건조하여 분리막을 제조하였다.

[161]

[162] 실시예 1

[163] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조한 분리막을 2장 겹쳐  $100^\circ\text{C}$ 에서 합지 후, 인장 강도 측정기를 이용하여 접착력을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[164] [Table 1]

|               | 실시예 1 | 비교예 1 |
|---------------|-------|-------|
| 접착력 (gf/25mm) | 85    | n/a   |

[165] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1에 따른 분리막을 사용하는 경우, 비교예 1에 따른 분리막을 사용하는 경우와 비교하면, 전극과 보다 높은 접착력을 나타낼 수 있다.

[166] 실시예 2

[167] 실시예 1에서, 도 2의 제 2 코팅부에 마이크로그라비아(microgravure) 코팅 방식을 적용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.

[168]

[169] 실시예 3

[170] 실시예 1에서, 도 2의 제 2 코팅부에 다이렉트 미터링(direct metering) 코팅 방식을 적용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.

[171]

[172] 비교예 2

[173] 실시예 1에서, 도 2의 제 2 코팅부에 다이(die) 코팅 방식을 적용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.

[174]

[175] 실험예 2

[176] 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 2의 제조된 분리막의 코팅 표면을 관찰하여 미코팅부 발생 여부를 확인하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[177] 이때, 1,000 m 코팅한 분리막의 코팅 표면 관찰 결과, 직경 2 mm 이하의 미코팅부가 전혀 발견되지 않는 경우는 X이고, 직경 2 mm 이하의 미코팅부가 하나 이상 발견 되는 경우는 O이었다.

[178] [Table 2]

|         | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 비교예 2 |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| 미코팅부 발생 | X     | X     | X     | O     |

[179] 상기 표 2를 참조하면, 다공성 분리막 기재의 양면을 모두 다이 코팅 방식으로 적용한 비교예 2의 경우 미코팅부가 발생하는 반면, 본 발명에 따른 코팅제들의 코팅 방식을 적용하여 분리막을 제조하는 경우 미코팅부가 발생하지 않음을 확인할 수 있다.

[180] 실시예 4

[181] 제 2 코팅부의 롤러(제2 롤러)를 도 12에 도시된 바와 같이, 롤러 몸체의 표면을 샌딩 처리하여 미세 요철이 형성된 롤러를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[182]

[183] 실험예 3

[184] 상기 실시예 1, 실시예 4, 및 비교예 1에 따라서, 1,000 m 길이로 코팅하여 제조된 분리막을 리와인더(rewinder)에서 사행의 길이를 스틸(steel)자로 측정하였다.

[185] [Table 3]

|            | 실시예 1 | 실시예 4 | 비교예 1 |
|------------|-------|-------|-------|
| 사행의 길이(mm) | 1 이하  | 1 이하  | 3     |

[186]

[187] 상기 표 3을 참조하면, 제 2 코팅부에서 그 표면에 일절 패턴이 없는 롤러를 사용한 비교예 1의 경우는 사행의 길이가 3 mm로 매우 큰 값을 나타내는 반면, 제 2 코팅부에서 대칭된 경사 형태의 돌출부 또는 미세 요철이 형성된 롤러를 사용한 실시예 1 및 4는 사행의 길이는 1 mm 이하로 현저하게 작은 값 나타내고 있어, 실시예 1 및 4에 따른 제조 방법에서 분리막 기재의 주행성이 크게 향상되었음을 확인할 수 있다.

[188]

[189] 실험예 4

[190] 상기 실시예 1, 실시예 4, 및 비교예 1에 따른 제조방법에서, EPC 장치(Edge Position Control 장치, Nireco제품)를 이용하여, 1,000 m 길이로 코팅하는 동안, EPC 장치에 측정되는 EPC 부하를 측정하였다. 이때, EPC 부하는 EPC 장치가 이동 범위 셋팅(setting)치 대비 작업 중 실제 움직인 최대 거리를 의미한다.

[191] [Table 4]

|           | 실시예 1 | 실시예 4 | 비교예 1 |
|-----------|-------|-------|-------|
| EPC 부하(%) | 32    | 37    | 79    |

[192]

[193] 상기 표 4를 참조하면, 제 2 코팅부에서 일절 패턴이 없는 롤러를 사용한 비교예 1의 경우는 EPC 부하가 79%로 매우 큰 값을 나타내는 반면, 제 2 코팅부에서 대칭된 경사 형태의 돌출부 또는 미세 요철이 형성된 롤러를 사용한 실시예 1 및 4는 EPC 부하가 32% 및 37%로 사행의 길이는 1 mm 이하로 그 값이 매우 작아졌는 바, 실시예 1 및 4의 경우 다공성 분리막 기재의 코팅 및 이송시에 사행 문제가 해소되고, 주행성의 직진성이 매우 개선되었음을 알 수 있다.

[194]

[195] 이상 본 발명의 실시예 및 도면을 참조하여 설명하였지만, 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

## 청구범위

- [청구항 1] 다공성 분리막 기재를 공급하는 단계;  
 상기 다공성 분리막 기재의 일면에 제 1 롤러를 포함하는 다이 코팅 방식의 제 1 코팅부에 의해, 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제를 도포하는 단계;  
 상기 다공성 분리막 기재의 타면에 제 2 롤러를 포함하는 롤 코팅 방식의 제 2 코팅부에 의해, 제 3 코팅제를 도포하는 단계; 및  
 상기 제 1 코팅제, 제 2 코팅제, 및 제 3 코팅제가 도포된 다공성 분리막 기재를 건조하여 제 1 코팅층, 제 2 코팅층, 및 제 3 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고,  
 상기 제 2 롤러의 표면에는 패턴이 형성되어 있는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
 상기 다공성 분리막 기재를 외부와 차단된 시스템 내에서 40 m/min 이상의 속도로 이동시키면서, 상기 다공성 분리막 기재의 일면에 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제를, 상기 다공성 분리막 기재의 타면에 제 3 코팅제를 각각 도포하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,  
 상기 제 2 코팅부의 롤(roll) 코팅 방식은 전회전 롤(forward roll) 코팅 방식, 리버스 롤(reverse roll) 코팅 방식, 마이크로그라비아(microgravure) 코팅 방식, 및 다이렉트 미터링(direct metering) 코팅 방식으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 방식이거나 또는 둘 이상의 방식들의 조합인 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,  
 상기 제 2 코팅부는 제 2 롤러에 제 3 코팅제를 공급하는 코팅제 공급부를 더 포함하고 있고,  
 상기 코팅제 공급부는 순환 배스(bath) 방식, 미터링 롤(metering roll) 방식 및 다이(die) 방식으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 방식이거나 또는, 둘 이상의 방식들의 조합에 의해 제 3 코팅제를 공급하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,  
 상기 제 2 롤러는 롤러 몸체의 표면에 연속 또는 불연속의 돌출부를 갖는 롤러이거나, 또는 롤러 몸체 및 상기 롤러 몸체의 외측에 권취된 와이어를 구비하는 롤러인 전기화학소자용 분리막의 제조방법.



- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,  
상기 돌출부는 일자 형태, 물결 형태, 격자 형태, 다각형 형태, 또는 원형 형태의 패턴인 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,  
상기 일자 형태의 돌출부는 롤러의 길이 방향에 수직인 형태, 롤러의 길이 방향에 경사진 형태, 또는 롤러의 길이 방향의 수직 중심부를 경계로 서로 대칭적으로 경사진 형태인 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 8] 제 5 항에 있어서,  
상기 돌출부 및 와이어는 서로 독립적으로 슬립 방지성 재료로 형성되는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 9] 제 5 항에 있어서,  
상기 돌출부 및 와이어의 표면은 서로 독립적으로 평면 형태, 또는 오목 형태인 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,  
상기 다공성 분리막 기체는 폴리올레핀계 고분자로 이루어진 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,  
상기 제 1 코팅제는 무기물 입자, 제 1 바인더 고분자, 및 제 1 용매를 포함하고, 상기 제 2 코팅제는 제 2 바인더 고분자 및 제 2 용매를 포함하고, 상기 제 3 코팅제는 제 3 바인더 고분자 및 제 3 용매를 포함하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서  
상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상인 고유전율 무기물 입자, 압전성(piezoelectricity)을 가진 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 가진 무기물 입자, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물인 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 13] 제 11 항에 있어서,  
상기 무기물 입자와 제 1 바인더 고분자의 중량비는 50:50 내지 99:1인 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 14] 제 11 항에 있어서,  
상기 제 1 바인더 고분자, 제 2 바인더 고분자 및 제 3 바인더 고분자는, 서로 독립적으로, 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리비닐리덴 플로라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플로라이드-트리클로로에틸렌, 폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌 비닐 아세테이트

공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알콜, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복실 메틸 셀룰로오스, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 및 폴리이미드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

[청구항 15]

제 11 항에 있어서,  
상기 제 1 용매, 제 2 용매, 및 제 3 용매는 서로 독립적으로, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 시클로헥산, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 및 물 중에서 선택된 1종의 화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

[청구항 16]

제 1 항에 있어서,  
상기 제 1 코팅층은  $0.5 \text{ g/cm}^3$  내지  $6.0 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도(density)와  $2 \mu\text{m}$  내지  $10 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

[청구항 17]

제 1 항에 있어서,  
상기 제 2 코팅층과 제 3 코팅층은, 서로 독립적으로,  $0.1 \mu\text{m}$  내지  $3 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

[청구항 18]

다공성 분리막 기재를 공급하는 공급부;  
상기 공급된 다공성 분리막 기재의 일면에 제 1 코팅제와 제 2 코팅제를 순차적으로 도포하고, 제 1 롤러를 포함하는 다이 코팅 방식의 제 1 코팅부;  
상기 다공성 분리막 기재의 타면에 제 3 코팅제를 도포하고, 제 2 롤러를 포함하는 롤 코팅 방식의 제 2 코팅부; 및  
상기 코팅된 다공성 분리막 기재를 건조하는 건조부;를 포함하고,  
상기 제 2 롤러의 표면에는 패턴이 형성되어 있는 전기화학소자용 분리막 제조장치.

[청구항 19]

제 18 항에 있어서,  
상기 제 1 코팅부는,  
상기 다공성 분리막 기재의 일면에 제 1 코팅제를 공급하는 슬롯부와 제 2 코팅제를 공급하는 슬라이드부를 구비하는 제 1 코팅 다이; 및  
상기 다공성 분리막 기재의 타면에 접촉된 상태로 제 1 코팅 다이에 대향하여 위치하며, 제 1 코팅 다이에 의해 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제의 도포시 다공성 분리막 기재의 타면을 지지하는 제 1 롤러;를 포함하는 전기화학소자용 분리막 제조장치.

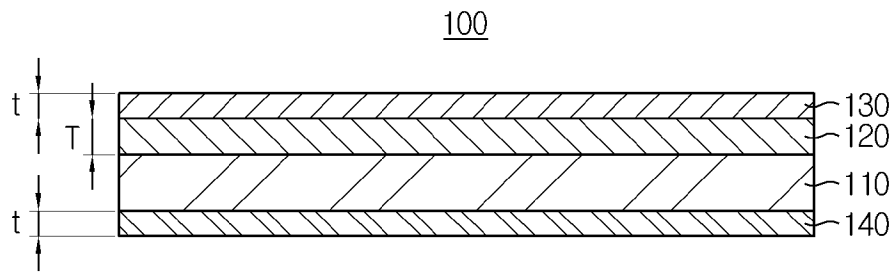
[청구항 20]

제 18 항에 있어서,

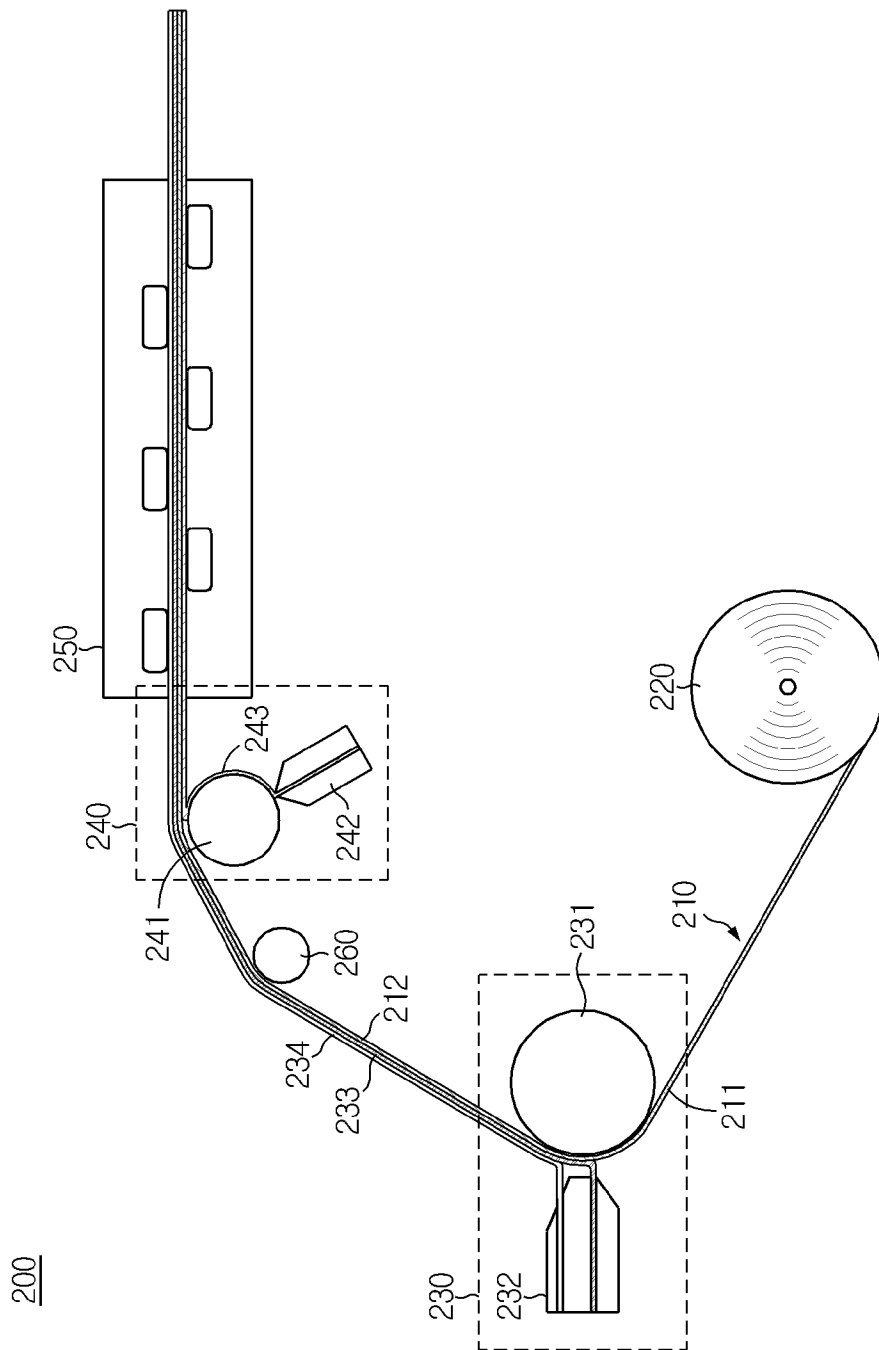
- 상기 제 1 코팅부는,  
 상기 다공성 분리막 기재의 일면에 제 1 코팅제를 공급하는 슬롯 코팅 다이;  
 상기 슬롯 코팅 다이에 인접하여 위치하여 제 2 코팅제를 공급하는 슬라이드 코팅 다이; 및  
 상기 다공성 분리막 기재의 타면에 접촉된 상태로 상기 슬롯 코팅 다이 및 슬라이드 코팅 다이에 대향하여 위치하며, 제 1 코팅제 및 제 2 코팅제의 도포시 다공성 분리막 기재의 타면을 지지하는 제 1 롤러;를 포함하는 전기화학소자용 분리막 제조장치.
- [청구항 21] 제 18 항에 있어서,  
 상기 제 2 코팅부는,  
 상기 다공성 분리막 기재의 타면에 접촉된 상태로 회전하는 제 2 롤러; 및  
 제 2 롤러의 외면에 제 3 코팅제를 공급하는 제 2 코팅 다이;를 포함하고,  
 상기 제 2 코팅 다이에서 공급된 제 3 코팅제는 제 2 롤러가 회전하여 다공성 분리막 기재의 타면에 접촉할 때 상기 타면에 도포되는 전기화학소자용 분리막 제조장치.
- [청구항 22] 제 18 항에 있어서,  
 상기 제 2 롤러는 롤러 몸체의 표면에 연속 또는 불연속의 돌출부를 갖는 롤러이거나, 또는 롤러 몸체 및 상기 롤러 몸체의 외측에 권취된 와이어를 구비하는 롤러인 전기화학소자용 분리막 제조장치.
- [청구항 23] 제 22 항에 있어서,  
 상기 돌출부는 일자 형태, 물결 형태, 격자 형태, 다각형 형태, 또는 원형 형태의 패턴인 전기화학소자용 분리막 제조장치.
- [청구항 24] 제 23 항에 있어서,  
 상기 일자 형태의 돌출부는 롤러의 길이 방향에 수직인 형태, 롤러의 길이 방향에 경사진 형태, 또는 롤러의 길이 방향의 수직 중심부를 경계로 서로 대칭적으로 경사진 형태인 전기화학소자용 분리막 제조장치.
- [청구항 25] 제 22 항에 있어서,  
 상기 돌출부 및 와이어는 서로 독립적으로 슬립 방지성 재료로 형성되는 전기화학소자용 분리막 제조장치.
- [청구항 26] 제 22 항에 있어서,  
 상기 돌출부 및 와이어의 표면은 서로 독립적으로 평면 형태, 또는 오목 형태인 전기화학소자용 분리막 제조장치.
- [청구항 27] 제 18 항에 있어서,

상기 제 1 롤러와 제 2 롤러 사이에 위치하며, 상기 다공성 분리막 기재의 타면에 접촉하여 다공성 분리막 기재의 진행을 유도하는 하나 이상의 가이드 롤러를 더 포함하는 전기화학소자용 분리막 제조장치.

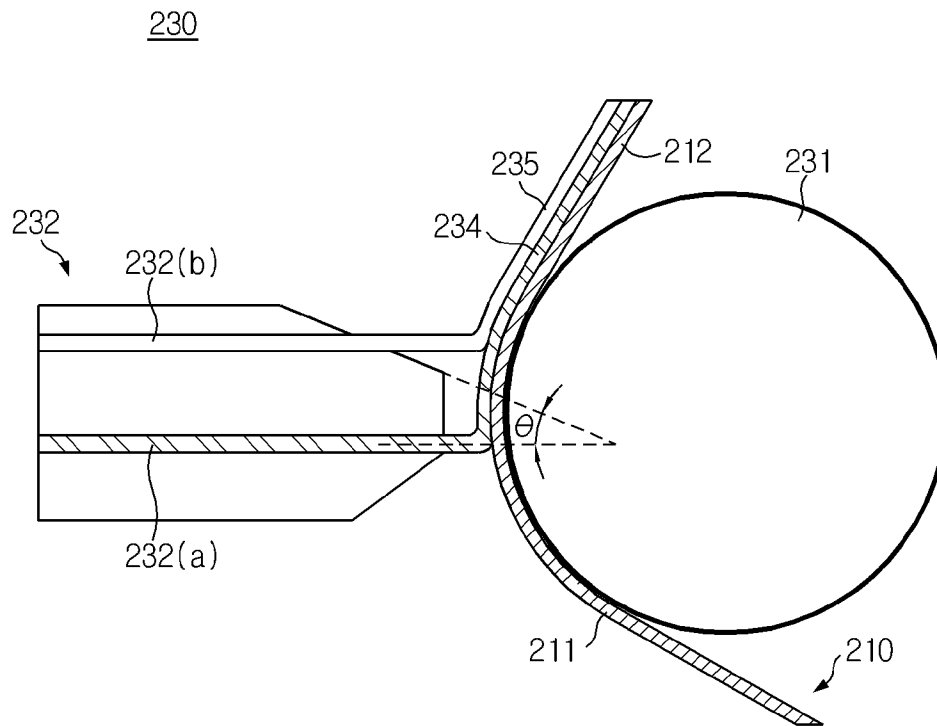
[Fig. 1]



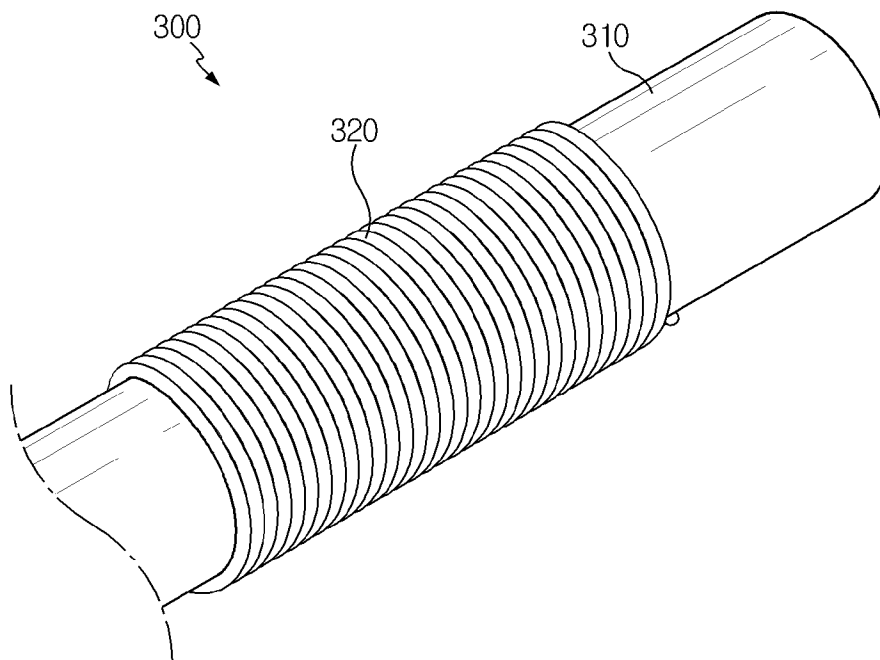
[Fig. 2]



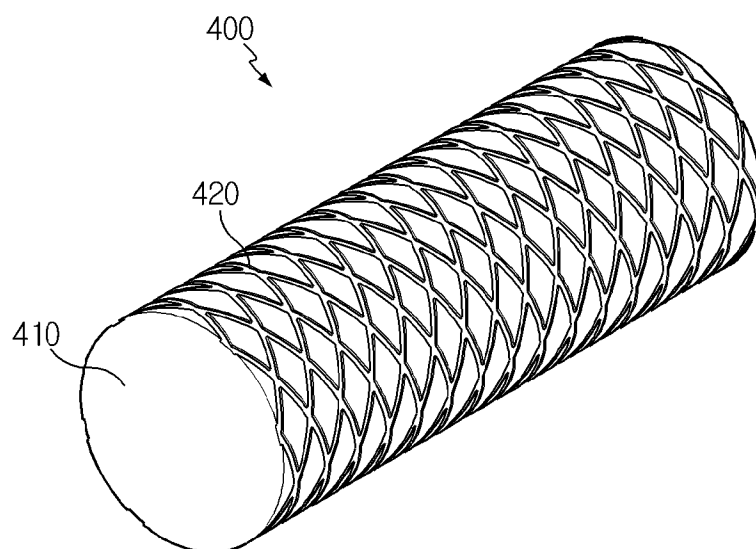
[Fig. 3]



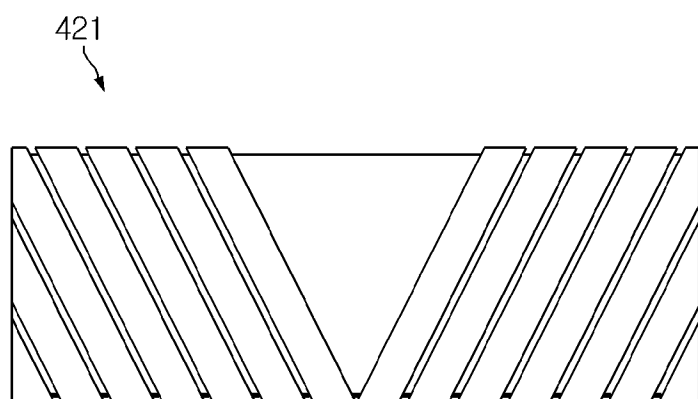
[Fig. 4]



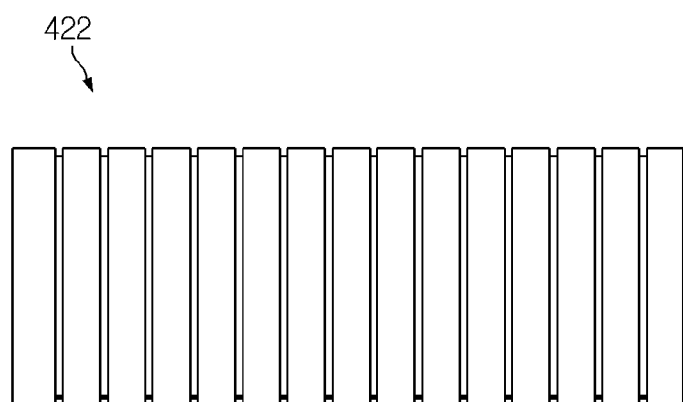
[Fig. 5]



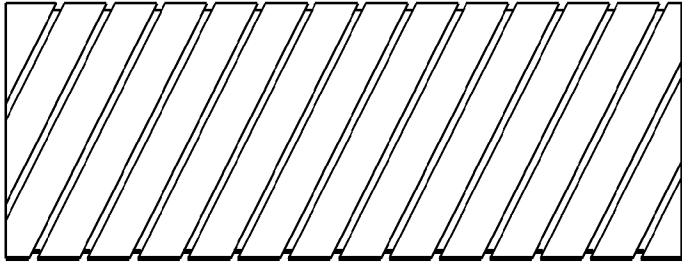
[Fig. 6]



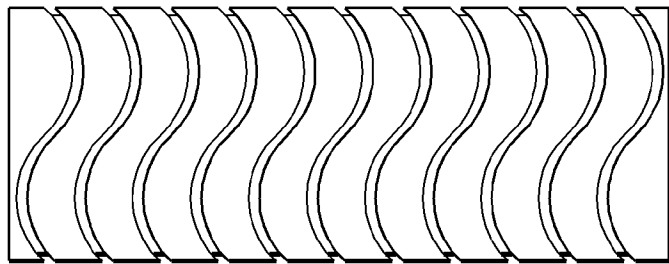
[Fig. 7]



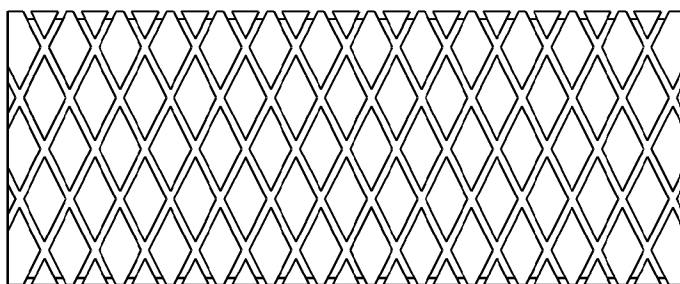
[Fig. 8]

423  


[Fig. 9]

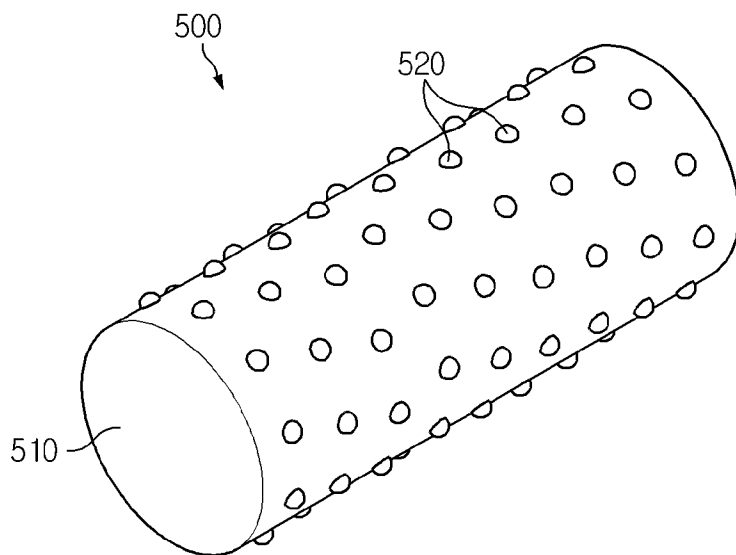
424  


[Fig. 10]

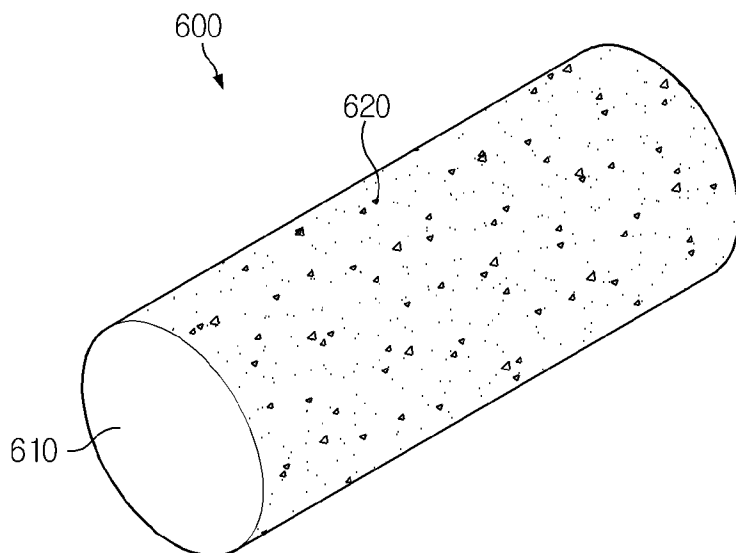
425  




[Fig. 11]



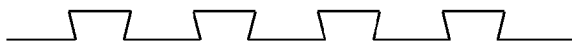
[Fig. 12]



[Fig. 13a]



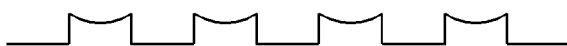
[Fig. 13b]



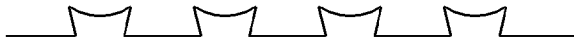
[Fig. 13c]



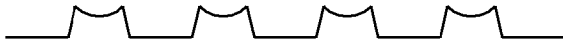
[Fig. 13d]



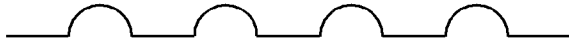
[Fig. 13e]



[Fig. 13f]



[Fig. 13g]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/002083

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 2/18(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; B05D 3/00; H01M 2/14; H01M 10/052; H01M 10/04; H01M 2/18

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) &amp; Keywords: porous separation membrane, die-coating, roll coating, pattern, roller, 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 10-2013-0011973 A (LG CHEM. LTD.) 30 January 2013<br>See abstract; paragraphs [0029]-[0086]; claims 1-34; and figures 1 and 5.                    | 1-27                  |
| Y         | KR 10-2012-0121152 A (LG CHEM. LTD.) 05 November 2012<br>See abstract; paragraphs [0013]-[0031]; claims 1-14; and figure 1.                          | 1-27                  |
| Y         | KR 10-2013-0123744 A (LG CHEM. LTD.) 13 November 2013<br>See abstract; paragraphs [0010]-[0015] and [0024]-[0042]; claims 1-10; and figures 6 and 7. | 5-9,22-26             |
| A         | KR 10-2015-0001963 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 07 January 2015<br>See abstract; paragraphs [0009]-[0021]; and claims 1-11.                             | 1-27                  |
| A         | KR 10-2013-0066746 A (KOKAM CO., LTD.) 21 June 2013<br>See abstract; paragraphs [0039]-[0058]; and claims 1-7.                                       | 1-27                  |



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

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 JUNE 2016 (21.06.2016)

Date of mailing of the international search report

21 JUNE 2016 (21.06.2016)

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/KR2016/002083**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-2013-0011973 A                      | 30/01/2013          | CN 103493253 A          | 01/01/2014          |
|                                           |                     | EP 2736093 A2           | 28/05/2014          |
|                                           |                     | JP 2014-512650 A        | 22/05/2014          |
|                                           |                     | JP 5834322 B2           | 16/12/2015          |
|                                           |                     | KR 10-1283487 B1        | 12/07/2013          |
|                                           |                     | TW 201320446 A          | 16/05/2013          |
|                                           |                     | TW 1467833 B            | 01/01/2015          |
|                                           |                     | US 2013-0244082 A1      | 19/09/2013          |
|                                           |                     | US 9287545 B2           | 15/03/2016          |
|                                           |                     | WO 2013-012292 A2       | 24/01/2013          |
| KR 10-2012-0121152 A                      | 05/11/2012          | KR 10-1307384 B1        | 11/09/2013          |
| KR 10-2013-0123744 A                      | 13/11/2013          | KR 10-1491061 B1        | 10/02/2015          |
| KR 10-2015-0001963 A                      | 07/01/2015          | WO 2014-209021 A1       | 31/12/2014          |
| KR 10-2013-0066746 A                      | 21/06/2013          | CN 104081576 A          | 01/10/2014          |
|                                           |                     | EP 2793305 A1           | 22/10/2014          |
|                                           |                     | JP 2015-505137 A        | 16/02/2015          |
|                                           |                     | KR 10-1344939 B1        | 27/12/2013          |
|                                           |                     | US 2014-0370358 A1      | 18/12/2014          |
|                                           |                     | WO 2013-089313 A1       | 20/06/2013          |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 2/18(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/16; B05D 3/00; H01M 2/14; H01M 10/052; H01M 10/04; H01M 2/18

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: 다공성 분리막, 다이코팅, 롤코팅, 패턴, 롤러, 바인더

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                    | 관련 청구항     |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Y     | KR 10-2013-0011973 A (주식회사 엘지화학) 2013.01.30<br>요약; 단락 [0029]-[0086]; 청구항 1-34; 및 도면 1 및 5 참조.                 | 1-27       |
| Y     | KR 10-2012-0121152 A (주식회사 엘지화학) 2012.11.05<br>요약; 단락 [0013]-[0031]; 청구항 1-14; 및 도면 1 참조.                     | 1-27       |
| Y     | KR 10-2013-0123744 A (주식회사 엘지화학) 2013.11.13<br>요약; 단락 [0010]-[0015] 및 [0024]-[0042]; 청구항 1-10; 및 도면 6 및 7 참조. | 5-9, 22-26 |
| A     | KR 10-2015-0001963 A (제일모직주식회사) 2015.01.07<br>요약; 단락 [0009]-[0021]; 및 청구항 1-11 참조.                            | 1-27       |
| A     | KR 10-2013-0066746 A (주식회사 코캠) 2013.06.21<br>요약; 단락 [0039]-[0058]; 및 청구항 1-7 참조.                              | 1-27       |

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 06월 21일 (21.06.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 06월 21일 (21.06.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

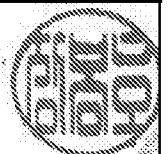
대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

장봉호

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서  
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

|                      |            |                    |            |
|----------------------|------------|--------------------|------------|
| KR 10-2013-0011973 A | 2013/01/30 | CN 103493253 A     | 2014/01/01 |
|                      |            | EP 2736093 A2      | 2014/05/28 |
|                      |            | JP 2014-512650 A   | 2014/05/22 |
|                      |            | JP 5834322 B2      | 2015/12/16 |
|                      |            | KR 10-1283487 B1   | 2013/07/12 |
|                      |            | TW 201320446 A     | 2013/05/16 |
|                      |            | TW I467833 B       | 2015/01/01 |
|                      |            | US 2013-0244082 A1 | 2013/09/19 |
|                      |            | US 9287545 B2      | 2016/03/15 |
|                      |            | WO 2013-012292 A2  | 2013/01/24 |
| KR 10-2012-0121152 A | 2012/11/05 | KR 10-1307384 B1   | 2013/09/11 |
| KR 10-2013-0123744 A | 2013/11/13 | KR 10-1491061 B1   | 2015/02/10 |
| KR 10-2015-0001963 A | 2015/01/07 | WO 2014-209021 A1  | 2014/12/31 |
| KR 10-2013-0066746 A | 2013/06/21 | CN 104081576 A     | 2014/10/01 |
|                      |            | EP 2793305 A1      | 2014/10/22 |
|                      |            | JP 2015-505137 A   | 2015/02/16 |
|                      |            | KR 10-1344939 B1   | 2013/12/27 |
|                      |            | US 2014-0370358 A1 | 2014/12/18 |
|                      |            | WO 2013-089313 A1  | 2013/06/20 |