

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020 년 9 월 10 일 (10.09.2020) **WIPO | PCT**

WO 2020/179977 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/009312

(22) 국제출원일: 2019 년 7 월 26 일 (26.07.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0026495 2019 년 3 월 7 일 (07.03.2019) KR

(71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (**SAMSUNG SDI CO., LTD.**) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 삼성전자주식회사 (**SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.**) [KR/KR]; 16677 경기도 수원시 영통구 삼성로 129, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 조민호 (**CHO, Minho**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김래성 (**KIM, Rae Sung**); 18412 경기도 화성시 태안로 71-6, 2동 501호, Gyeonggi-do (KR). 김하나 (**KIM, Hana**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 박명국 (**PARK, Myungkook**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 양승림 (**YANG, Seung Rim**); 13566 경기도 성남시 분당구 양현로 220, 1003동 204호, Gyeonggi-do (KR). 이병민 (**LEE, Byungmin**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 장정수 (**JANG, Jungsue**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 정보경 (**JUNG, Bokyung**); 16543 경기도 수원시 영통구 효원로 363, 105동 102호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (**PANKOREA PATENT AND LAW FIRM**); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70, 13층, 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.

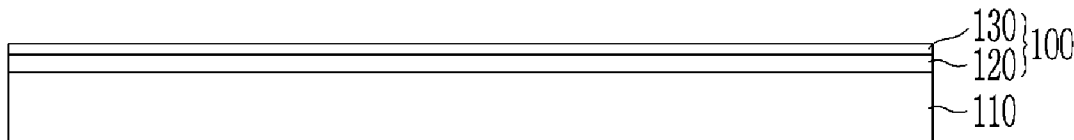
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

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

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지



(57) Abstract: The present disclosure relates to a separator for lithium secondary batteries, and a lithium secondary battery including same, the separator comprising: a porous substrate; and a heat-resistance layer positioned on at least one surface of the porous substrate, wherein the heat-resistance layer comprises a first coating layer including alumina, and a second coating layer including magnesium hydroxide, and the first coating layer and the second coating layer are in a consecutively laminated form on the porous substrate.

(57) 요약서: 본 기재는, 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 내열층을 포함하고, 상기 내열층은 알루미늄을 포함하는 제1 코팅층, 및 수산화마그네슘을 포함하는 제2 코팅층을 포함하며, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 상기 다공성 기재 상에 연속하여 적층된 형태로 위치하는 것인, 리튬 이차 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.



WO 2020/179977 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 리튬 이차 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전기 화학 전지용 분리막은 전지 내에서 양극과 음극을 격리하면서 이온 전도도를 지속적으로 유지시켜 주어 전지의 충전과 방전이 가능하게 하는 중간막이다. 그런데 전지가 비이상적인 거동으로 인해 고온의 환경에 노출되면, 분리막은 낮은 온도에서의 용융 특성으로 인해 기계적으로 수축되거나 손상을 입게 된다. 이 경우 양극과 음극이 서로 접촉하여 전지가 발화되는 현상이 일어나기도 한다. 이러한 문제를 극복하기 위해 분리막의 수축을 억제하고 전지의 안정성을 확보할 수 있는 기술이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [3] 관통 안전성 및 열 안전성이 동시에 향상될 수 있는 리튬 이차 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [4] 일 구현예에서는 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 내열층을 포함하고, 상기 내열층은 알루미늄을 포함하는 적어도 하나의 제1 코팅층, 및 수산화마그네슘을 포함하는 적어도 하나의 제2 코팅층을 포함하며, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 상기 다공성 기재 상에 연속하여 교대로 적층된 형태로 위치하는 것인, 리튬 이차 전지용 분리막을 제공한다.
- [5] 다른 구현예에서는 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 상기 리튬 이차 전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [6] 관통 안전성 및 열 안전성이 동시에 향상될 수 있는 리튬 이차 전지용 분리막을 포함함으로써 이벤트 발생 시에 안전성이 확보된 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

도면의 간단한 설명

- [7] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막의 모식도이다.
- [8] 도 2는 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막의 모식도이다.
- [9] 도 3은 또 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막의 모식도이다.
- [10] 도 4는 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.
- [11] <부호의 설명>

- [12] 110: 다공성 기재 100, 200: 내열층
- [13] 120, 120': 제1 코팅층 130, 130': 제2 코팅층
- [14]
- [15] 1: 리튬 이차 전지 11: 양극
- [16] 12: 음극 13: 분리막
- [17] 10: 전극 조립체 20: 케이스
- [18] 21: 상부 케이스 22: 하부 케이스
- [19] 40: 양극 단자 50: 음극 단자
- [20] 60: 절연 부재 221: 하부 케이스의 내부 공간
- [21] 222: 밀봉부

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [22] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [23] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 공중합체, 블렌드, 합금, 복합체, 반응 생성물 등을 의미할 수 있다.
- [24] 본 명세서에서, "(메트)아크릴"은 아크릴 및 메타크릴을 모두 의미할 수 있다.
- [25] 또한, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명하면 다음과 같다. 다만, 본 기재를 설명함에 있어서, 이미 공지된 기능 혹은 구성에 대한 설명은, 본 기재의 요지를 명료하게 하기 위하여 생략하기로 한다.
- [26] 본 기재를 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다. 또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로 본 기재가 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.
- [27] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서 설명의 편의를 위해 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [28] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막의 단면을 개략적으로 도시한 단면도이다. 이하에서는 도 1을 참고하여, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막에 대해 설명하기로 한다.
- [29] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막은 다공성 기재(110) 및 내열층(100)을 포함하고, 상기 내열층(100)은 알루미늄을 포함하는 제1 코팅층(120) 및 수산화마그네슘을 포함하는 제2 코팅층(130)을 포함하며, 상기 제1 코팅층(120) 및 상기 제2 코팅층(103)은 상기 다공성 기재(110) 상에

연속하여 적층된 형태로 위치할 수 있다.

- [30] 다공성 기재(110)는 다수의 기공을 가지며 통상 전기화학소자에 사용되는 기재일 수 있다. 다공성 기재(110)는 비제한적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 유리 섬유, 테프론, 및 폴리테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자, 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 혼합물로 형성된 고분자막일 수 있다.
- [31] 다공성 기재(110)는 일 예로 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀계 기재일 수 있고, 상기 폴리올레핀계 기재는 섯 다운 기능이 우수하여 전지의 안전성 향상에 기여할 수 있다. 상기 폴리올레핀계 기재는 예를 들어 폴리에틸렌 단일막, 폴리프로필렌 단일막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 이중막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 삼중막 및 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 삼중막에서 선택될 수 있다. 또한, 상기 폴리올레핀계 수지는 올레핀 수지 외에 비올레핀 수지를 포함하거나, 올레핀과 비올레핀 모노머의 공중합체를 포함할 수 있다.
- [32] 다공성 기재(110)는 약 1 μm 내지 40 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 예컨대 1 μm 내지 30 μm , 1 μm 내지 20 μm , 5 μm 내지 20 μm , 5 μm 내지 15 μm , 또는 10 μm 내지 15 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [33] 내열층은 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하며 알루미늄을 포함하는 적어도 하나의 제1 코팅층 및 수산화마그네슘을 포함하는 적어도 하나의 제2 코팅층을 포함하며, 일 예로, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 그라비아 코팅 방식으로 다공성 기재의 일면 상에 코팅되어 형성될 수 있다.
- [34] 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층이 하나 이상인 경우, 제1 코팅층 및 제2 코팅층은 교대로 적층될 수 있다.
- [35] 일 예로 도 1에서와 같이 다공성 기재(110), 알루미늄을 포함하는 제1 코팅층(120), 및 수산화마그네슘을 포함하는 제2 코팅층(130)의 순서로 적층될 수 있다.
- [36] 다른 일 예로 도 2에서와 같이 다공성 기재(110), 수산화마그네슘을 포함하는 제2 코팅층(130), 및 알루미늄을 포함하는 제1 코팅층(120)의 순서로 적층될 수 있다.
- [37] 또 다른 일 예로 상기 내열층은 다공성 기재의 양면 상에 코팅되어 형성될 수 있으며, 제1 코팅층 및 제2 코팅층의 적층 순서는 각각 도 1 및 도 2에서와 같다.
- [38] 예컨대, 도 3에서와 같이 다공성 기재의 양면에 제1 코팅층(120, 120')이

- 위치하고, 각각의 제1 코팅층 상에 제2 코팅층(130, 130')이 위치하는 형태일 수 있다.
- [39] 상기 내열층은 알루미나(Al_2O_3) 및 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$)을 동시에 포함하는 코팅층을 포함함으로써 온도 상승이나 관통에 의해 분리막이 급격히 수축되거나 변형되는 것을 방지할 수 있다.
- [40] 특히, 알루미나만으로 구성된 무기물층을 포함하는 경우 관통 안정성에 취약하고, 수산화마그네슘만으로 구성된 무기물층을 포함하는 경우 온도 상승에 따른 열안정성에 취약한 반면, 일 구현예에 따른 분리막은 온도 상승에 따른 안정성이 높은 알루미나와 관통에 따른 안정성이 높은 수산화마그네슘을 각각 별도의 층으로 형성하고, 이를 순차로 적층함으로써 150°C 이상의 고온 노출 또는 관통 시에 전지 발화 폭발이 방지될 수 있고, 이에 따라 고온 및 관통 안정성이 모두 향상된 분리막을 구현할 수 있다.
- [41] 상기 알루미나의 평균 입경은 500 nm 내지 800 nm 일 수 있고, 예컨대 600 nm 내지 800 nm 일 수 있으며, 더욱 구체적으로 700 nm 내지 800 nm 일 수 있다.
- [42] 상기 수산화마그네슘의 평균 입경은 600 nm 내지 $1\text{ }\mu\text{m}$ 일 수 있고, 예컨대 800 nm 내지 $1\text{ }\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 더욱 구체적으로 800 nm 내지 850 nm 일 수 있다.
- [43] 수산화마그네슘의 평균 입경이 600 nm 미만인 경우, 통기도가 저하될 수 있고, $1\text{ }\mu\text{m}$ 를 초과하게 되면 입자의 분산성 저하 및 분리막의 코팅 균일성 저하를 야기할 수 있다. 따라서, 평균 입경 600 nm 내지 $1\text{ }\mu\text{m}$ 인 수산화마그네슘을 포함함으로써 분리막의 우수한 통기도, 분산성 및 코팅 균일성을 구현할 수 있다.
- [44] 상기 평균 입경은 누적 분포 곡선(cumulative size-distribution curve)에서 부피비로 50%에서의 입자 크기(D_{50})일 수 있다.
- [45] 상기 알루미나의 평균 입경에 대한 상기 수산화마그네슘의 평균 입경 비는 1 내지 1.6일 수 있고, 예컨대 1 내지 1.3일 수 있으며, 더욱 구체적으로 1 내지 1.1일 수 있다.
- [46] 내열층(100)의 두께는 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $7\text{ }\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $6\text{ }\mu\text{m}$, 또는 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $5\text{ }\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [47] 다공성 기재의 두께에 대한 내열층의 두께의 비율은 0.05 내지 0.5일 수 있고, 예를 들어 0.05 내지 0.4, 또는 0.05 내지 0.3일 수 있다. 이 경우 다공성 기재와 내열층을 포함하는 분리막은 우수한 통기도와 내열성을 나타낼 수 있다.
- [48] 제1 코팅층(120) 및 제2 코팅층(130)의 두께는 각각 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 초과 및 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 이하일 수 있고, 예를 들어, $2\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $3.5\text{ }\mu\text{m}$, 또는 $2\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $3\text{ }\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [49] 제1 코팅층 및 제2 코팅층 중 적어도 하나의 두께가 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 이하인 경우 극판과의 접착력 감소로 열안정성 및 관통 안정성이 저하될 수 있다.
- [50] 즉, 제1 코팅층 및 제2 코팅층의 두께가 상기 범위인 경우, 열안정성 및 관통 안정성이 향상된 분리막을 구현할 수 있다.
- [51] 내열층(100)에 포함되는 제1 코팅층(120) 및 제2 코팅층(130)은 각각 수용성

고분자 바인더(미도시)를 더 포함할 수 있다. 수용성 고분자 바인더는 내열층(100)에 포함된 무기 입자들, 즉 알루미늄 사이 혹은 수산화마그네슘 사이를 점 접촉, 또는 면 접촉 방식으로 연결하여, 무기 입자들이 탈리되는 것을 방지한다.

- [52] 상기 알루미늄 및 상기 수산화마그네슘은 내열층(100) 전체 중량 대비 85 중량% 내지 98 중량% 포함될 수 있다. 즉, 상기 알루미늄 및 상기 수산화마그네슘 : 상기 수용성 고분자 바인더의 중량비는 85 : 15 내지 98 : 2 일 수 있다.
- [53] 코팅층에 포함되는 무기입자, 즉 알루미늄 및 수산화마그네슘의 함량이 85 중량% 미만인 경우 통기도가 저하되고, 98 중량%를 초과하게 되면 분산액의 분산 안정성이 저하되어 다공성 기재 및 코팅층 간 결합력이 저하되므로 코팅층이 박리될 수 있다. 즉, 무기입자의 함량이 85 중량% 내지 98 중량%일 경우 분리막은 내열 안정성은 물론 우수한 통기도 및 내구성을 나타낼 수 있다.
- [54] 예컨대, 상기 알루미늄 및 수산화마그네슘은 내열층(100) 전체 중량 대비 88 중량% 내지 98 중량%일 수 있으며, 일 예로, 90 중량% 내지 98 중량%, 94 중량% 내지 98 중량%, 또는 95 중량% 내지 98 중량% 일 수 있다.
- [55] 구체적인 일 실시예에서, 상기 알루미늄은 상기 제1 코팅층 전체 중량 대비 85 중량% 내지 98 중량%, 88 중량% 내지 98 중량%일 수 있으며, 더욱 구체적인 일 예로, 90 중량% 내지 98 중량%, 94 중량% 내지 98 중량%, 또는 95 중량% 내지 98 중량% 일 수 있다.
- [56] 또한, 상기 수산화마그네슘은 상기 제2 코팅층 전체 중량 대비 85 중량% 내지 98 중량%, 88 중량% 내지 98 중량%일 수 있으며, 더욱 구체적인 일 예로, 90 중량% 내지 98 중량%, 94 중량% 내지 98 중량%, 또는 95 중량% 내지 98 중량% 일 수 있다.
- [57] 일 구현예에 따른 수용성 고분자 바인더는 (메트)아크릴계 바인더, 셀룰로오스계 바인더, 비닐리덴폴루오라이드계 바인더, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [58] (메트)아크릴계 바인더는 일 예로, 알킬 (메트)아크릴레이트 모노머 유래 반복단위를 포함하는 모노머 유래 반복단위를 포함하는 아크릴계 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 알킬 (메트)아크릴레이트 모노머의 예로는, n-부틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 헵틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 노닐(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 운데실(메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

예를 들어, 직쇄 또는 분지쇄의 탄소수 1 내지 20의 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 직쇄 또는 분지쇄의 탄소수 1 내지 20의 알킬 (메트)아크릴레이트가 사용될 수 있다.

[59] (메트)아크릴계 공중합체는 OH기, COOH기, CN기, 아민기 및 아마이드기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 작용기를 포함하는 공중합체일 수 있다.

[60] 이 (메트)아크릴계 공중합체는 1종 이상의 제 1 작용기 및 1종 이상의 제 2 작용기를 포함하는 공중합체일 수 있다. 여기서, 상기 제 1 작용기는 OH기 및 COOH기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 제 2 작용기는 CN기, 아민기 및 아마이드기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[61] 상기 (메트)아크릴계 공중합체는 제 1 작용기를 갖는 단량체로부터 유래되는 반복단위 및 제 2 작용기를 갖는 단량체로부터 유래되는 반복단위를 가질 수 있다.

[62] 상기 제 1 작용기를 갖는 단량체의 비제한적인 예로는 (메트)아크릴산, 2-(메트)아크릴로일옥시 아세트산, 3-(메트)아크릴로일옥시 프로필산, 4-(메트)아크릴로일옥시 부틸산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레산, 말레산 무수물, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메트)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트 및 2-히드록시프로필렌글리콜 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[63] 상기 제 2 작용기를 갖는 단량체로는 측쇄에 CN기, 아민기 및 아마이드기 중 1종 이상을 포함하는 것이 있으며, 그의 비제한적인 예로는 2-(((부톡시아미노)카보닐)옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸(메트)아크릴레이트, 3-(디에틸아미노)프로필(메트)아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)프로필(메트)아크릴레이트, 메틸 2-아세토아미도(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴아미도글리콜산, 2-(메트)아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산, (3-(메트)아크릴아미도프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드, N-(메트)아크릴로일아미도-에톡시에탄올, 3-(메트)아크릴로일 아미노-1-프로판올, N-(부톡시메틸)(메트)아크릴로아마이드, N-tert-부틸(메트)아크릴아마이드, 디아세톤(메트)아크릴아마이드, N,N-디메틸(메트)아크릴아마이드, N-(이소부톡시메틸)아크릴아마이드, N-(이소프로필)(메트)아크릴아마이드, (메트)아크릴아마이드, N-페닐(메트)아크릴아마이드, N-(트리스(히드록시메틸)메틸)(메트)아크릴아마이드,

N-N'-(1,3-페닐렌)디말레이미드, N-N'-(1,4-페닐렌)디말레이미드,
 N-N'-(1,2-디하이드록시에틸렌)비스아크릴아마이드,
 N-N'-에틸렌비스(메트)아크릴아마이드, N-비닐피롤리디논,
 (메트)아크릴로나이트릴, 알켄나이트릴, 시아노알킬(메트)아크릴레이트 또는
 2-(비닐옥시)알칸나이트릴일 수 있다. 여기서 알켄은 C1 내지 C20 알켄, C1 내지
 C10 알켄 또는 C1 내지 C6 알켄일 수 있고, 상기 알킬은 C1 내지 C20 알킬, C1
 내지 C10 알킬 또는 C1 내지 C6 알킬일 수 있고, 또한 상기 알칸은 C1 내지 C20
 알칸, C1 내지 C10 알칸 또는 C1 내지 C6 알칸일 수 있다.

[64] 상기 알켄나이트릴은 예를 들어 사이아나이드알릴, 4-펜텐나이트릴,
 3-펜텐나이트릴, 2-펜텐나이트릴 또는 5-헥센나이트릴 등일 수 있다. 상기
 시아노알킬(메트)아크릴레이트는 예를 들어 시아노메틸(메트)아크릴레이트,
 시아노에틸(메트)아크릴레이트, 시아노프로필(메트)아크릴레이트 또는
 시아노옥틸(메트)아크릴레이트 등일 수 있다. 상기 2-(비닐옥시)알칸나이트릴은
 예를 들어 2-(비닐옥시)에탄나이트릴 또는 2-(비닐옥시)프로판나이트릴 등일 수
 있다.

[65] 이러한 아크릴계 공중합체의 예로는 (메트)아크릴계 공중합체,
 (메트)아크릴-스타이렌 공중합체, (메트)아크릴-아크릴로니트릴 공중합체,
 (메트)아크릴-스타이렌계 공중합체, (메트)아크릴-아크릴로니트릴 공중합체,
 (메트)아크릴산-아크릴로니트릴-아크릴아마이드 공중합체,
 실리콘-(메트)아크릴계 공중합체, 에폭시-(메트)아크릴계, 폴리부타디엔,
 폴리이소프렌, 부타디엔-스티렌 랜덤 공중합체, 이소프렌-스타이렌 랜덤
 공중합체, (메트)아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체,
 (메트)아크릴로니트릴-부타디엔-스타이렌 공중합체, 에틸렌-비닐아세테이트
 공중합체, (메트)아크릴-우레탄 공중합체, 및 비닐아세테이트계 공중합체
 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[66] 셀룰로오스계 바인더는 일 예로, 카르복실메틸셀룰로오스,
 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트,
 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트,
 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 플루란,
 카르복시메틸셀룰로오스, 또는 이들의 염을 포함할 수 있다.

[67] 비닐리덴플루오라이드계 바인더는, 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드 모노머
 유래 구조단위만을 포함하는 호모폴리머, 또는 비닐리덴플루오라이드 유래
 구조단위와 다른 모노머 유래 구조단위와의 코폴리머를 포함할 수 있다. 상기
 코폴리머는 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드 유래 구조단위와
 클로로트리플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌,
 에틸렌 테트라플루오라이드 및 에틸렌 모노머에서 유래한 구조단위 중 1종
 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 코폴리머는
 비닐리덴플루오라이드 모노머 유래 구조단위와 헥사플루오로프로필렌 모노머

유래 구조단위를 포함하는

폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 코폴리머일 수 있다.

[68] 이때, 상기 내열층(100)은 폴리비닐알코올계 보조 바인더(미도시)를 더 포함할 수 있다. 상기 폴리비닐알코올계 보조 바인더는 폴리비닐알코올, 변성 폴리비닐알코올 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이때, 변성 폴리비닐알코올은 카르복실기, 술폰산기, 아미노기, 실란올기, 티올기 등의 관능기로 변성된 폴리비닐알코올일 수 있다.

[69] 상기 내열층(100)이 폴리비닐알코올계 보조 바인더를 더 포함하는 경우, 내열층 형성을 위한 코팅층 조성물과 다공성 기재와의 젖음성(wetting)이 향상되어 내열층(100)의 코팅 균일성을 확보할 수 있다.

[70] 상기 폴리비닐알코올계 보조 바인더는 상기 내열층(100)의 전체 중량에 대하여, 0.25 중량% 내지 3.0 중량%로 포함될 수 있다.

[71] 폴리비닐알코올계 보조 바인더가 상기 범위로 포함되는 경우, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막의 기재 및 내열층의 결합력이 더욱 향상되어 내구성 및 내열성이 보다 향상될 수 있다.

[72] 더욱 구체적으로 상기 폴리비닐알코올계 보조 바인더는 상기 내열층(100)의 전체 중량에 대하여 0.27 중량% 내지 2.8 중량%, 예컨대 0.3 중량% 내지 2.0 중량%일 수 있다.

[73] 한편, 코팅층 형성용 조성물은 상기 알루미늄, 수산화마그네슘, 수용성 고분자 바인더, 폴리비닐알코올계 보조 바인더 이외에, 개시제 및 용매를 포함할 수 있다.

[74] 상기 개시제는 예컨대 광 개시제, 열 개시제 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 광 개시제는 자외선 등을 이용한 광 중합에 의해 경화시킬 경우 사용될 수 있다.

[75] 상기 광 개시제의 예로는, 디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 벤질디메틸케탈, 1-하이드록시사이클로헥실-페닐케톤, 2-메틸-2-모르핀(4-티오메틸페닐)프로판-1-온 등의 아세토페논류; 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 등의 벤조인에테르류; 벤조페논, o-벤조일안식향산메틸, 4-페닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐아황산, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐옥시)에틸]벤젠메타나미늄클로라이드, (4-벤조일벤질)트리메틸암모늄클로라이드 등의 벤조페논류; 2,4-디에틸티옥산톤, 1-클로로-4-디클로로티옥산톤 등의 티옥산톤류; 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐벤조일옥사이드 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[76] 상기 열 개시제는 열 중합에 의해 경화시킬 경우 사용될 수 있다. 상기 열

개시제로는 디아실퍼옥사이드류, 퍼옥시케탈류, 케톤 퍼옥사이드류, 하이드로퍼옥사이드류, 디알킬퍼옥사이드류, 퍼옥시에스테르류, 퍼옥시디카보네이트류 등의 유기 과산화물 유리 라디칼 개시제를 사용할 수 있고, 예를 들면, 라우로일 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 사이클로헥사논 퍼옥사이드, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, t-부틸하이드로퍼옥사이드 등을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [77] 상기 용매는 전술한 알루미나, 수산화마그네슘, 수용성 고분자 바인더, 폴리비닐알코올계 보조 바인더 및 개시제를 용해 또는 분산시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 물(순수, 초순수, 증류수, 이온 교환수 등); 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올과 같은 알코올; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 테트라메틸우레아, 트리에틸포스페이트, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸셀폭시드, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 사이클로헥사논 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [78] 상기 경화는 광 경화, 열 경화 또는 이들 조합의 방법으로 수행될 수 있다. 상기 광 경화는 예컨대 150 nm 내지 170 nm의 자외선(UV)를 5초 내지 60초 동안 조사하여 수행할 수 있다.
- [79] 상기 열 경화는 예컨대 60°C 내지 120°C의 온도에서 1 시간 내지 36 시간 동안, 예를 들어, 80°C 내지 100°C의 온도에서 10 시간 내지 24 시간 동안의 조건으로 수행할 수 있다.
- [80] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막은 우수한 통기도를 나타낼 수 있고, 예를 들어 1000sec/100cc 미만, 예를 들어 300 sec/100cc 미만, 예를 들어 250 sec/100cc 이하, 또는 230 sec/100cc 이하의 통기도 값을 가질 수 있다. 여기서 통기도는 100cc의 공기가 상기 분리막의 단위 두께를 투과하는데 걸리는 시간(초)을 의미한다. 단위 두께당 통기도는 분리막 전체 두께에 대해 통기도를 측정한 후, 두께로 나누어 구할 수 있다.
- [81] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막은 공지된 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어 리튬 이차 전지용 분리막은 다공성 기재의 일면 또는 양면에 코팅층 형성용 조성물을 도포한 후 건조하여 형성될 수 있다.
- [82] 상기 도포는 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 다이 코팅, 슬릿 코팅, 롤 코팅, 잉크젯 인쇄 등에 의해 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [83] 상기 건조는 예컨대 자연 건조, 온풍, 열풍 또는 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, 원적외선, 전자선 등의 조사에 의한 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 건조 공정은 예를 들어 25°C 내지 120°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [84] 리튬 이차 전지용 분리막은 전술한 방법 외에, 라미네이션, 공압출 등의 방법으로 제조될 수도 있다.
- [85] 이하 전술한 리튬 이차 전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지에 대하여

설명한다.

- [86] 리튬 이차 전지는 사용하는 분리막과 전해액의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지 등으로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [87] 여기서는 리튬 이차 전지의 일 예로 파우치형 리튬 이차 전지를 예시적으로 설명한다. 도 4에 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 나타내었다. 도 4를 참고하면, 본 기재의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지(1)는 케이스(20)와 케이스(20) 내에 삽입된 전극 조립체(10) 및 전극 조립체와 전기적으로 연결된 양극 단자(40)와 음극 단자(50)를 포함한다.
- [88] 전극 조립체(10)는, 도 4에 나타낸 것과 같이, 띠 형상의 양극(11)과 음극(12) 사이에 분리막(13)이 개재되어 권취된 후 가압하여 납작한 구조로 이루어질 수 있다. 또는 도시하지는 않았으나, 사각 시트(sheet) 형상으로 이루어진 복수 개의 양극과 음극이 분리막을 사이에 두고 교대로 적층된 구조로 이루어질 수도 있다.
- [89] 케이스(20)는 하부 케이스(22) 및 상부 케이스(21)로 이루어질 수 있고, 전극 조립체(10)는 하부 케이스(22)의 내부 공간(221)에 수용된다.
- [90] 전극 조립체(10)가 케이스(20)에 수용된 후 하부 케이스(22)의 테두리에 위치하는 밀봉부(222)에 밀봉재를 도포하여 상부 케이스(21) 및 하부 케이스(22)를 밀봉한다. 이때 양극 단자(40) 및 음극 단자(50)가 케이스(20)와 접촉하는 부분에는 절연 부재(60)를 감싸 리튬 이차 전지(1)의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [91] 또한, 양극(11), 음극(12) 및 분리막(13)은 전해액에 함침되어 있을 수 있다.
- [92] 상기 양극(11)은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 양극 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함할 수 있다.
- [93] 상기 양극 집전체로는 알루미늄, 니켈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [94] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로 코발트, 망간, 니켈, 알루미늄, 철 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 또는 복합 인산화물 중에서 1종 이상을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 리튬 철 인산화물 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [95] 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시킬 뿐 아니라 양극 활물질을 양극 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적인 예로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드,

폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드 함유 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[96] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하는 것으로, 그 예로 천연흑연, 인조흑연, 카본블랙, 탄소섬유, 금속 분말, 금속 섬유 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다. 상기 금속 분말과 상기 금속 섬유는 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속일 수 있다.

[97] 음극(12)은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 위에 형성되는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.

[98] 상기 음극 집전체로는 구리, 금, 니켈, 구리 합금 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[99] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 음극 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이금속 산화물 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[100] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 물질을 들 수 있으며, 그 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상 (plate-shape), 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연흑연 또는 인조흑연을 들 수 있다. 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다. 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다. 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-C 복합체, Si-Y 합금, Sn, SnO_2 , Sn-C 복합체, Sn-Y 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 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, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 전이금속 산화물로는 마나툼 산화물, 리튬 마나툼 산화물 등을 들 수 있다.

[101] 음극(12)에 사용되는 음극 바인더와 도전재의 종류는 전술한 양극(11)에서 사용되는 양극 바인더와 도전재와 같을 수 있다.

[102] 양극(11)과 음극(12)은 각각의 활물질 및 바인더와 선택적으로 도전재를 용매 중에 혼합하여 각 활물질 조성물을 제조하고, 상기 활물질 조성물을 각각의 집전체에 도포하여 제조할 수 있다. 이때 상기 용매는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해

분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[103] 상기 전해액은 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[104] 상기 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 유기 용매로는 예컨대 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향족 고리 또는 에테르 결합을 포함할 수 있음) 등의 니트릴류 디메틸포름아마이드 등의 아마이드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[105] 상기 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 2종 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.

[106] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진시키는 물질이다. 상기 리튬염의 예로는, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 또는 이들의 조합을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[107] 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용할 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위 내인 경우, 전해액이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해액 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[108] 이하, 실시예를 통하여 상세한 본 발명의 측면들을 더욱 상세하게 설명한다. 다만, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[109] 실시예

[110] 실시예 1

[111] 알루미늄 (AES11, Sumitomo Chemical) 55 중량%, (메트)아크릴계 공중합체(HCM-100S, 한솔케미칼) 1.1 중량%, 및 DI water 43.9 중량%를 비드밀로 혼합하여 D50 0.8 μm 의 알루미늄 분산액을 제조한다. 상기 알루미늄 분산액 70.71 중량%, PVA (대정화금) 0.33 중량%, 및 DI water 28.96 중량%를 기계적 교반장치로 혼합하여 고형분 40 중량%의 제1 코팅층 조성물을 제조한다. 상기 제1 코팅층 조성물을 이용하여 폴리에틸렌 다공성 기재 (Toray, 14 μm)의 단면에 그라비아 코팅방식으로 2 μm 두께로 코팅한 다음 70 °C에서 10분 동안 건조하여 제1 코팅층을 형성하였다.

[112] 수산화마그네슘 (Kisuma5, Kisuma Chemical) 50 중량%, (메트)아크릴계 공중합체(HCM-100S, 한솔케미칼) 1.0 중량%, 및 DI water 49 중량%를 비드밀로 혼합하여 D50 0.8 μm 의 수산화마그네슘 분산액을 제조한다. 상기 수산화마그네슘 분산액 87.5 중량%, PVA (대정화금) 0.375 중량%, 및 DI water 12.125 중량%를 기계적 교반장치로 혼합하여 고형분 45 중량%의 제2 코팅층 조성물을 제조한다. 상기 제2 코팅층 조성물을 이용하여 상기 제1 코팅층 상단면에 그라비아 코팅방식으로 2 μm 두께로 코팅한 다음 70 °C에서 10분 동안 건조하여 제2 코팅층을 형성함으로써 2층의 무기물층으로 구성된 이차전지용 분리막을 제조하였다.

[113]

[114] 실시예 2

[115] 폴리에틸렌 다공성 기재 (Toray, 14 μm)의 단면에 상기 실시예 1의 제2 코팅층을 먼저 형성하고, 이어서 상기 실시예 1의 제1 코팅층을 상기 제2 코팅층 상단면에 형성한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지용 분리막을 제조하였다.

[116]

[117] 비교예 1

[118] 제2 코팅층을 형성하지 않고, 제1 코팅층을 4 μm 의 두께로 코팅한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지용 분리막을 제조하였다.

[119]

[120] 비교예 2

[121] 제1 코팅층을 형성하지 않고, 다공성 기재 상에 제2 코팅층을 4 μm 의 두께로 코팅한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지용 분리막을 제조하였다.

[122]

[123] 비교예 3

[124] 알루미늄 (AES11, Sumitomo Chemical) 55 중량%와 (메트)아크릴계

공중합체(HCM-100S, 한솔케미칼) 1.1 중량%, DI water 43.9 중량%를 비드밀로 혼합하여 D50 0.8 μm 의 알루미나 분산액을 제조한다. 수산화마그네슘 (Kisuma5, Kisuma Chemical) 50 중량%와 (메트)아크릴계 공중합체(HCM-100S, 한솔케미칼), DI water 49 중량%를 비드밀로 혼합하여 D50 0.8 μm 의 수산화마그네슘 분산액을 제조한다. 상기 알루미나 분산액 30.9 중량%와 상기 수산화마그네슘 분산액 56.0 중량%, PVA (대정화금) 0.35 중량%, DI 12.75 중량%를 기계적 교반장치로 혼합하여 고형분 45 중량%의 코팅층 조성물을 제조한다.

- [125] 상기 코팅층 조성물을 이용하여 폴리에틸렌 다공성 기재 (Toray, 14 μm)의 단면에 그라비아 코팅방식으로 4 μm 두께로 코팅한 다음 70 °C에서 10분 동안 건조하여 이차전지용 분리막을 제조하였다.
- [126]
- [127] 평가예
- [128] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 3에 따른 분리막을 이용하여 1.5Ah 용량의 파우치 셀을 제작한 후, 하기 방법에 따라 열 노출 안정성 평가 및 관통 안정성 평가를 수행하였고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [129] (열 노출 안정성 평가 방법)
- [130] 4.3 V, 1.5 Ah의 셀을 챔버에 넣고 3 °C/min의 승온 속도로 챔버 온도 170 °C까지 상승시켜 전지의 안정성을 평가하였다.
- [131] (관통 안정성 평가 방법)
- [132] 4.3 V의 1.5 Ah 셀을 챔버에 넣고 2.5 파이의 Nail을 이용하여 80 cm/min의 속도로 셀을 관통시켜 전지의 안정성을 평가하였다.
- [133] (평가 기준)
- [134] L0: 반응 없음
- [135] L1: 전지의 성능에 가역적 손상이 발생함
- [136] L2: 전지의 성능에 비가역적 손상이 발생함
- [137] L3: 전지의 전해액의 무게가 50% 미만 감소함
- [138] L4: 전지의 전해액의 무게가 50% 이상 감소함
- [139] L5: 발화 또는 불꽃이 발생함(파열 혹은 폭발은 없음)
- [140] L6: 전지 파열(폭발 없음)
- [141] L7: 전지 폭발

[142] [Table 1]

	열노출 안정성 평가	관통 안정성 평가
실시예 1	L3	L3
실시예 2	L4	L3
비교예 1	L4	L6
비교예 2	L6	L3
비교예 3	L6	L5

[143] 종합하면, 실시예에서 제조한 분리막은 특정 조성 및 구조의 내열층을 포함함으로써, 우수한 열 안정성 및 관통 안정성이 동시에 향상된 이차 전지를 구현할 수 있음을 확인할 수 있다.

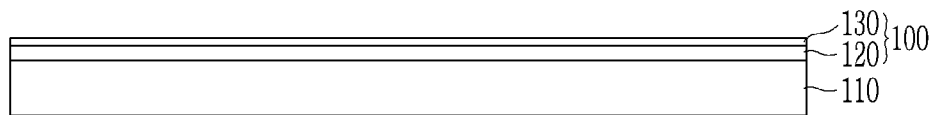
[144] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

청구범위

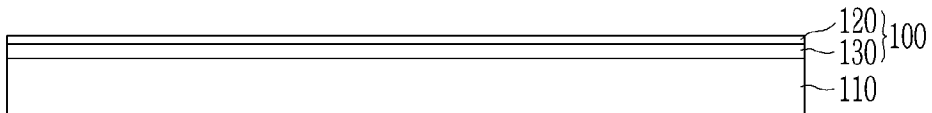
- [청구항 1] 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 내열층을 포함하고,
상기 내열층은 알루미늄을 포함하는 적어도 하나의 제1 코팅층, 및 수산화마그네슘을 포함하는 적어도 하나의 제2 코팅층을 포함하며,
상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 상기 다공성 기재 상에 연속하여 교대로 적층된 형태로 위치하는 것인, 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에서,
상기 다공성 기재의 적어도 일면에 상기 제1 코팅층이 위치하고, 상기 제1 코팅층 상에 상기 제2 코팅층이 위치하는 것인, 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에서,
상기 다공성 기재의 적어도 일면에 상기 제2 코팅층이 위치하고, 상기 제2 코팅층 상에 상기 제1 코팅층이 위치하는 것인, 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 4] 제1항에서,
상기 알루미늄의 평균 입경은 500 nm 내지 800 nm 이고, 상기 수산화마그네슘의 평균 입경은 600 nm 내지 1 μm 인, 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 5] 제1항에서,
상기 알루미늄의 평균 입경에 대한 상기 수산화마그네슘의 평균 입경 비는 1 내지 1.6인, 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 6] 제1항에서,
상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층의 두께는 각각 1.5 μm 초과 및 3.5 μm 이하인, 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 7] 제1항에서,
상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 수용성 고분자 바인더를 더 포함하는, 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 8] 제7항에서,
상기 알루미늄 및 상기 수산화마그네슘 : 상기 수용성 고분자 바인더의 중량비는 85 : 15 내지 98 : 2인, 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 9] 제7항에서,
상기 수용성 고분자 바인더는 아크릴계 바인더, 셀룰로오스계 바인더, 비닐리덴폴루오라이드계 바인더, 또는 이들의 조합을 포함하는, 리튬 이차 전지용 분리막.

- [청구항 10] 제7항에서,
상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 폴리비닐알코올계
보조 바인더를 더 포함하는, 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 11] 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 제1항 내지
제10항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지용 분리막을 포함하는
리튬 이차 전지.

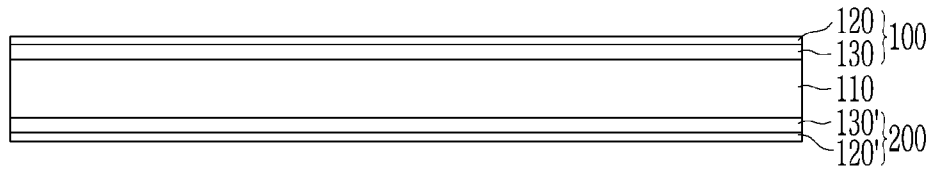
[Fig. 1]



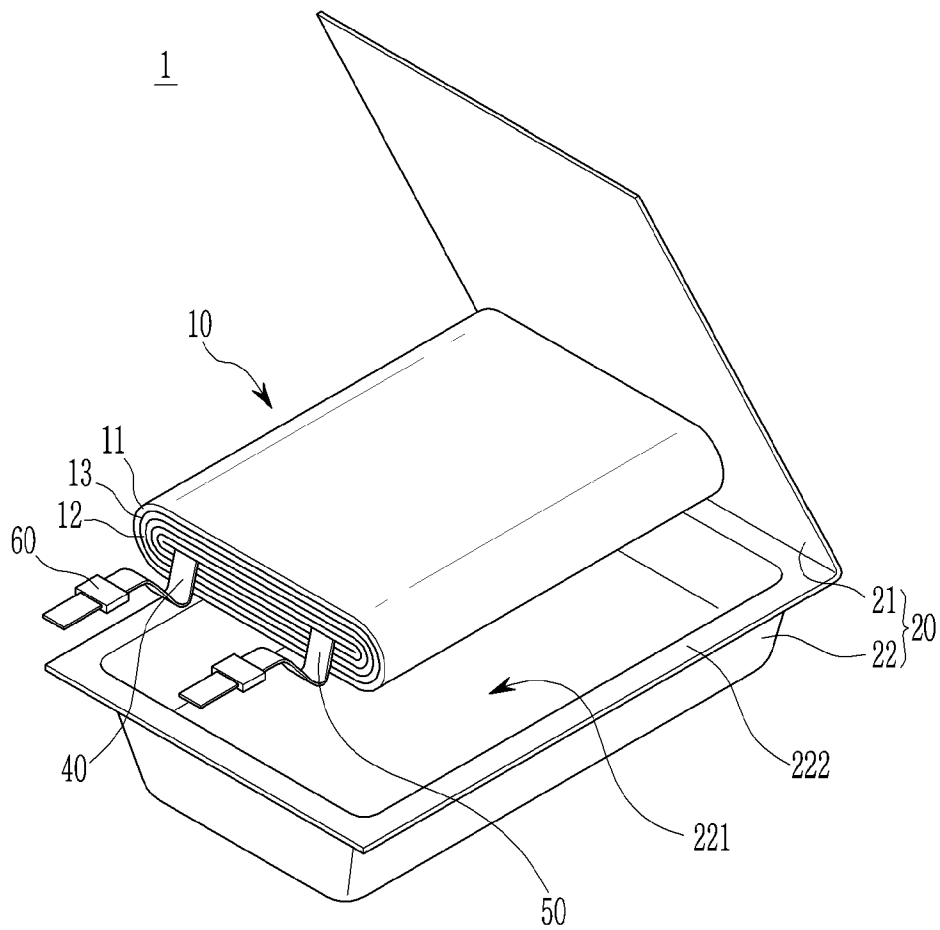
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/009312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 2/16; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/42

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: porous substrate, heat-resistance layer, first coating layer, second coating layer, lithium, secondary battery, separator

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0070484 A (LG CHEM, LTD.) 10 June 2014 See paragraphs [0025], [0059], [0061], [0062]; example 1, claims 1, 6-8; and figure 1.	1-11
Y	KR 10-2018-0023878 A (LG CHEM, LTD.) 07 March 2018 See paragraph [0059]; and claim 1.	1-11
A	KR 10-2017-0129641 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 27 November 2017 See the entire document.	1-11
A	US 2011-0171514 A1 (NISHIKAWA, Satoshi et al.) 14 July 2011 See the entire document.	1-11
A	KR 10-2014-0073957 A (LG CHEM, LTD.) 17 June 2014 See the entire document.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 DECEMBER 2019 (06.12.2019)

Date of mailing of the international search report

06 DECEMBER 2019 (06.12.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-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/KR2019/009312

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0070484 A	10/06/2014	CN 104205415 A	10/12/2014
		EP 2806483 A1	26/11/2014
		EP 2806483 A4	30/03/2016
		JP 2015-524991 A	27/08/2015
		JP 6045121 B2	14/12/2016
		KR 10-1541473 B1	05/08/2015
		US 2014-0322586 A1	30/10/2014
		US 9698396 B2	04/07/2017
		WO 2014-084681 A1	05/06/2014
KR 10-2018-0023878 A	07/03/2018	CN 108475753 A	31/08/2018
		EP 3392931 A1	24/10/2018
		EP 3392931 A4	06/02/2019
		JP 2019-502248 A	24/01/2019
		KR 10-2016717 B1	14/10/2019
		US 2019-0020008 A1	17/01/2019
		WO 2018-038584 A1	01/03/2018
KR 10-2017-0129641 A	27/11/2017	CN 107394087 A	24/11/2017
		CN 108963148 A	07/12/2018
		EP 3246969 A1	22/11/2017
		EP 3246969 B1	12/12/2018
		JP 2017-208343 A	24/11/2017
		KR 10-2017-0129637 A	27/11/2017
		KR 10-2017-0129638 A	27/11/2017
		KR 10-2017-0129639 A	27/11/2017
		KR 10-2017-0129640 A	27/11/2017
		KR 10-2017-0129642 A	27/11/2017
		KR 10-2017-0129643 A	27/11/2017
		KR 10-2017-0129644 A	27/11/2017
		KR 10-2017-0129645 A	27/11/2017
		KR 10-2017-0129646 A	27/11/2017
		KR 10-2041591 B1	06/11/2019
		KR 10-2041592 B1	06/11/2019
		US 2017-0338461 A1	23/11/2017
		US 2018-0337381 A1	22/11/2018
		WO 2018-212566 A1	22/11/2018
US 2011-0171514 A1	14/07/2011	CN 101689624 A	31/03/2010
		CN 104393219 A	04/03/2015
		CN 104393219 B	29/08/2017
		EP 2169743 A1	31/03/2010
		EP 2169743 A4	11/04/2012
		EP 2169743 B1	05/06/2013
		EP 2549566 A1	23/01/2013
		EP 2549566 B1	16/12/2015
		JP 4364940 B2	18/11/2009
		KR 10-0971108 B1	20/07/2010
		KR 10-2010-0038196 A	13/04/2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/009312

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		TW 200917548 A	16/04/2009
		TW 1437749 B	11/05/2014
		US 2010-0173187 A1	08/07/2010
		US 2012-0321929 A1	20/12/2012
		US 7976987 B2	12/07/2011
		US 8597816 B2	03/12/2013
		US 9029002 B2	12/05/2015
		WO 2008-156033 A1	24/12/2008
KR 10-2014-0073957 A	17/06/2014	KR 10-1745631 B1	09/06/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/16; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/42

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 기재(porous substrate), 내열층(heat-resistance layer), 제1 코팅층(first coating layer), 제2 코팅층(second coating layer), 리튬(lithium), 이차 전지(secondary battery), 분리막(separator)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0070484 A (주식회사 엘지화학) 2014.06.10 단락 [0025], [0059], [0061], [0062]; 실시예 1; 청구항 1, 6-8; 및 도면 1 참조.	1-11
Y	KR 10-2018-0023878 A (주식회사 엘지화학) 2018.03.07 단락 [0059]; 및 청구항 1 참조.	1-11
A	KR 10-2017-0129641 A (삼성에스디아이 주식회사) 2017.11.27 전체 문헌 참조.	1-11
A	US 2011-0171514 A1 (NISHIKAWA, SATOSHI 등) 2011.07.14 전체 문헌 참조.	1-11
A	KR 10-2014-0073957 A (주식회사 엘지화학) 2014.06.17 전체 문헌 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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

2019년 12월 06일 (06.12.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 12월 06일 (06.12.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김연정

전화번호 +82-42-481-3325



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0070484 A	2014/06/10	CN 104205415 A EP 2806483 A1 EP 2806483 A4 JP 2015-524991 A JP 6045121 B2 KR 10-1541473 B1 US 2014-0322586 A1 US 9698396 B2 WO 2014-084681 A1	2014/12/10 2014/11/26 2016/03/30 2015/08/27 2016/12/14 2015/08/05 2014/10/30 2017/07/04 2014/06/05
KR 10-2018-0023878 A	2018/03/07	CN 108475753 A EP 3392931 A1 EP 3392931 A4 JP 2019-502248 A KR 10-2016717 B1 US 2019-0020008 A1 WO 2018-038584 A1	2018/08/31 2018/10/24 2019/02/06 2019/01/24 2019/10/14 2019/01/17 2018/03/01
KR 10-2017-0129641 A	2017/11/27	CN 107394087 A CN 108963148 A EP 3246969 A1 EP 3246969 B1 JP 2017-208343 A KR 10-2017-0129637 A KR 10-2017-0129638 A KR 10-2017-0129639 A KR 10-2017-0129640 A KR 10-2017-0129642 A KR 10-2017-0129643 A KR 10-2017-0129644 A KR 10-2017-0129645 A KR 10-2017-0129646 A KR 10-2041591 B1 KR 10-2041592 B1 US 2017-0338461 A1 US 2018-0337381 A1 WO 2018-212566 A1	2017/11/24 2018/12/07 2017/11/22 2018/12/12 2017/11/24 2017/11/27 2017/11/27 2017/11/27 2017/11/27 2017/11/27 2017/11/27 2017/11/27 2017/11/27 2017/11/27 2017/11/27 2019/11/06 2019/11/06 2017/11/23 2018/11/22 2018/11/22
US 2011-0171514 A1	2011/07/14	CN 101689624 A CN 104393219 A CN 104393219 B EP 2169743 A1 EP 2169743 A4 EP 2169743 B1 EP 2549566 A1 EP 2549566 B1 JP 4364940 B2 KR 10-0971108 B1 KR 10-2010-0038196 A	2010/03/31 2015/03/04 2017/08/29 2010/03/31 2012/04/11 2013/06/05 2013/01/23 2015/12/16 2009/11/18 2010/07/20 2010/04/13

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		TW 200917548 A	2009/04/16
		TW 1437749 B	2014/05/11
		US 2010-0173187 A1	2010/07/08
		US 2012-0321929 A1	2012/12/20
		US 7976987 B2	2011/07/12
		US 8597816 B2	2013/12/03
		US 9029002 B2	2015/05/12
		WO 2008-156033 A1	2008/12/24
KR 10-2014-0073957 A	2014/06/17	KR 10-1745631 B1	2017/06/09