

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 9월 25일 (25.09.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/148841 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 2/14 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002357
- (22) 국제출원일: 2014년 3월 20일 (20.03.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0029779 2013년 3월 20일 (20.03.2013) KR
10-2014-0032577 2014년 3월 20일 (20.03.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이주성 (LEE, Joo-Sung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 윤수진 (YOON, Su-Jin); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 성동욱 (SUNG, Dong-Wook); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 한다경 (HAN, Da-Kyung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 가정륜 (KA, Kyung-Ryun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 김종훈 (KIM, Jong-Hun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 137-872 서울시 서초구 반포대로 63, 8층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

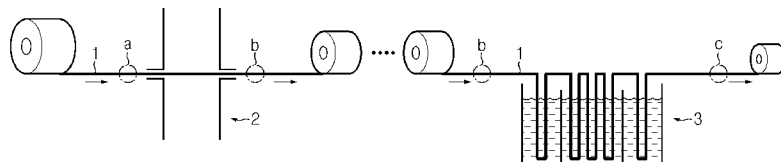
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: SEPARATION MEMBRANE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 그의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a separation membrane for an electrochemical device and a manufacturing method therefor. The separation membrane is formed so as to have pores having a certain diameter, aeration time and tortuosity so as to allow smooth movement of lithium ions therethrough. The separation membrane for an electrochemical device can optimise smooth movement of lithium ions.

(57) 요약서: 본 발명은 소정의 직경, 통기시간 및 굴곡도(tortuosity)를 갖는 기공이 형성되어 있어서 리튬이온의 원활한 이동을 확보할 수 있는 전기화학소자용 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 상기 전기화학소자용 분리막에 의해 리튬이온의 원활한 이동이 최적화될 수 있다.

WO 2014/148841 A1

명세서

발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 그의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2013년 3월 20일에 출원된 한국특허출원 제10-2013-0029779호 및 2014년 3월 20일에 출원된 한국특허출원 제10-2014-0032577호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [2] 본 발명은 전기화학소자용 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 적절한 직경 및 굴곡도(tortuosity)를 갖는 기공이 형성되어 있어 리튬 이온의 원활한 이동이 확보가능한 전기화학소자용 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

[3]

배경기술

- [4] 최근 첨단 전자 산업의 발달로 전자장비의 소형화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이러한 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 전해액으로 구성되며, 또한 양극과 음극이 직접 접촉하여 단락되는 현상을 방지하기 위하여 양극과 음극 사이에 일반적으로 분리막이 위치한다.
- [5] 전기화학소자용 분리막은 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 고분자 수지를 비롯한 여러 수지로부터 제조되어 왔다. 그런데, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀계 수지는 약 130 내지 150 °C의 낮은 용점을 가져 고온에서 쉽게 수축되고, 그로 인해 내부 단락이 발생하여 폭발 등이 일어나는 문제점이 지적되었다.
- [6] 한편, 전기화학소자용 분리막의 기재에 기공을 형성하는 방법으로서, 소재 화합물을 용융시킨 후에 결정화 속도(crystallization kinetics)를 조절하고, 이어서 연신 과정에서 기계적으로 기공을 형성시키는 건식 기공 형성 방법, 또는 전기화학소자용 분리막 기재를 구성하는 소재 화합물을 용융시킨 후에 왁스 등과 혼련하여 압출하고, 이어서 왁스를 추출하여 기공을 형성하는 습식 기공 형성 방법이 알려져 있다. 그러나, 이러한 방법으로 제조된 분리막 기재는 리튬 이온이 원활하게 이동할 수 있는 기공 굴곡도, 즉, 직진성을 갖지 못하였다.
- [7] 이에, 소재의 선택 범위가 보다 다양해지고 리튬 이온이 보다 원활하게 이동할 수 있도록 하는 전기화학소자용 분리막의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명에서는 보다 다양한 소재로 분리막을 제조할 수 있는 분리막 제조방법을 제공하고자 한다. 또한, 상기 방법으로 제조되어 리튬 이온이 보다 원활히 이동하도록 하는 직경과 굴곡도를 갖는 기공, 및 적절한 통기도(통기시간)를 갖게 된 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공하고자 한다.

[10]

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 양태에 따르면, 1 내지 100 nm의 직경 및 1 내지 2 범위의 굴곡도(tortuosity)를 갖는 기공이 필름에 형성되어 있고, 5 내지 500 sec/100 cc의 통기시간을 갖는 전기화학소자용 분리막이 제공된다.
- [12] 상기 기공은 원통형 형상으로 형성되어 있음을 특징으로 할 수 있다.
- [13] 상기 분리막은 플루오로폴리머, 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene), 폴리설폰, 셀룰로오스 아세테이트 및 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 기재로 할 수 있다.
- [14] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막, 및 전해액을 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 분리막이 전술한 분리막인 것을 특징으로 하는 전기화학소자가 제공된다.
- [15] 상기 전기화학소자는 리튬이차전지일 수 있다.
- [16] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 분리막 기재로 사용되는 필름에 이온빔을 조사함으로써 트랙이 형성된 필름을 수득하는 단계; 및 상기 트랙이 형성된 필름에 에칭 용액을 적용시킴으로써 필름에 기공을 형성하는 단계를 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조방법이 제공된다.
- [17] 상기 에칭 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 차아염소산나트륨(NaClO) 및 과산화수소(H_2O_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [18] 상기 이온빔은 100 내지 300 MeV 범위의 가속 전압 크기를 가질 수 있다.
- [19] 또한, 상기 에칭 용액은 1 내지 10M 농도를 가질 수 있다.
- [20] 또한, 상기 에칭 용액은 1 내지 30분동안 필름에 적용될 수 있다.
- [21] 상기 이온빔은 필름에 수직인 각도로 조사될 수 있다.

[22]

발명의 효과

[23]

본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막은 기존의 건식/습식 제조방법으로 제조된 분리막에 비해 기공의 크기가 매우 균일하다는 장점이 있다.

[24]

또한, 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막에서는 굴곡성이 전혀 혹은 거의 없는 원통형 형상의 기공(cylindrical pore)이 형성되어 리튬 이온이 보다 원활하게 이동할 수 있는 장점이 있으며, 그에 따라, 이러한 분리막을 채택한 이차전지에서는 출력이 향상되는 장점이 있다.

[25]

또한, 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막 제조방법에서는 이온빔의 조사시간을 조정함으로써 다공성 기체가 에칭되는 시간을 용이하게 조절할 수 있고, 그에 따라, 다공도가 쉽게 조절될 수 있다는 장점이 있다.

[26]

그 밖에도, 보다 다양한 소재로 분리막을 제조할 수 있는 장점도 갖는다.

[27]

도면의 간단한 설명

[28]

도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막 제조방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

[29]

도 2a, 2b 및 2c 각각은 기공 형성을 위한 공정이 이루어지기 전의 필름(도 2a), 이온빔 조사에 의해 트랙이 형성된 필름(도 2b) 및 기공이 형성된 다공성 필름(도 2c)을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[30]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31]

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예 및 도면에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[32]

이하, 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[33]

본 발명에서는 1 내지 100 nm의 직경 및 1 내지 2 범위의 굴곡도(tortuosity)를 갖는 기공이 형성되어 있고, 5 내지 500 sec/100 cc의 통기시간을 갖는 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[34]

본 명세서에서 기공의 '직경'이라 함은 기공의 장경, 즉, 최장 직경을 지칭하는 것으로 이해한다.

[35]

분리막에 형성된 기공은 1 내지 100 nm의 직경 또는 5 내지 80 nm의 직경을

가질 수 있고, 분리막의 통기시간은 5 내지 500 s/100cc 또는 10 내지 350 s/100cc 범위일 수 있다. 기공의 직경과 통기시간이 상기 하한치보다 작으면 리튬 이온의 원활한 이동이 확보되지 못할 수 있고, 상기 상한치보다 크면 분리막의 기계적 물성이 불필요하게 저하될 수 있다.

[36] 본 명세서에서 '굴곡도'라 함은 기공이 얼마나 굴곡성을 가지는지를 나타내는 지표로서 기공 내를 이동하는 분자가 실제로 이동하는 거리를 동일 지점간의 직선 거리로 나누어 계산할 수 있다. 즉, 굴곡도가 1이면 이동 거리가 직선인 기공을 의미하고 굴곡도가 1보다 커질수록 굴곡성이 심한 기공을 의미한다.

[37] 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막에 형성된 기공의 굴곡도는 1 내지 2가 바람직하며, 굴곡도가 상기 상한치보다 크면 리튬 이온의 원활한 이동이 확보될 수 없다. 즉, 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막은 굴곡성이 전혀 혹은 거의 없는 원통형 기공이 형성되어 있는 특징을 갖는다. 이러한 기공 구조는 리튬 이온의 원활한 이동을 가능하게 하여, 결과적으로는 전기화학소자의 출력을 향상시키는 효과로 이어진다.

[38] 본원 명세서에서 '원통형 기공' 혹은 '원통형 형상의 기공'이라 함은 분리막의 상면과 하면을 통해 형성된 하나의 기공이 상면 및 하면 둘다에서 원형 또는 거의 원형에 가까운 단면을 갖고, 상기 상면과 하면 각각에 형성된 단면의 직경이 동일한 또는 매우 유사한 크기를 갖도록 형성된 기공을 의미한다.

[39] 또한, 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막은 균일한 크기로 형성된 기공을 특징으로 한다. 즉, 종래의 건식 분리막 제조방법이나 습식 분리막 제조방법에 의해 제조된 분리막에 비해 기공 크기가 매우 균일하다.

[40] 다공성 기재용 필름은 트랙 에칭이 가능하고 전기화학소자용 분리막으로 사용될 수 있는 소재라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다.

[41] 필름 소재의 비제한적인 구체적인 예로는 플루오로폴리머, 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene), 폴리설폰, 셀룰로오스 아세테이트 및 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 바람직한 필름은 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate) 필름이다.

[42] 상기와 같은 필름 소재를 사용하여 당업계에 통상적인 방법으로 필름을 제조할 수 있으며, 그의 일 양태가 하기에 예시 목적으로 기재되었으나, 필름 제조방법이 이에 제한되는 것은 아니다.

- [43] 필름 소재의 수지를, 필요에 따라서는, 산화 방지제, 가소제, 난연제, 착색제, 상용화제 등과 같은 첨가제와 함께, 이축 압출기(twin screw extruder) 또는 반바리(banbury) 혼련기 등의 적당한 혼련기를 사용하여 블렌딩을 수행한다. 이렇게 수득된 혼합 블렌드는 T-다이 압출이나 필름 블로우잉(film blowing)과 같은 열가소성 수지의 일반적인 필름 성형 방법을 이용하여 필름을 성형할 수 있다.
- [44] 상기의 방법으로 얻은 필름의 탄성 회복율을 50 % 이상으로 증가시키기 위하여 아닐링(annealing)을 실시할 수 있다.
- [45] 이와 같이 제조된 다공성 기재용 필름은 1 내지 100 μm 또는 5 내지 50 μm 의 두께를 가질 수 있다. 필름이 상기 범위의 두께를 갖는 경우, 본 발명의 일 실시양태에 따른 제조방법에서 이루고자 하는 기공이 바람직하게 형성될 수 있고, 또한, 분리막의 내구성 및 불필요한 부피 방지 측면에서 바람직하다.
- [46] 이어서, 다공성 기재용 필름(a)에 이온빔(2)을 조사하는 공정(도 1 참조)에 의해, 트랙이 형성된 필름(b)을 수득한다.
- [47] 조사되는 이온빔(2)은 아르곤, 크립톤, 크세논, 비스무트 및 이들 조합물로부터 선택된 원자의 이온빔일 수 있다.
- [48] 이온빔(2)이 조사되어 형성되는 트랙의 밀도, 즉, 이온빔에 의해 생성된 필름 표면적 유닛당 트랙(11)의 수는 다공성 기재에 형성시키고자 하는 통기도(통기시간)에 따라 결정될 수 있으며, 트랙 밀도가 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [49] 이온빔(2)의 조사는 챔버내에서, 이온빔 처리중 이온빔의 가속 전압 크기를 100 내지 300 MeV로 하고, 이온빔의 입사각은 필름 표면에 대해서 0° ~ 90° 범위로 실시할 수 있으며, 바람직하게는 수직으로 이온빔을 조사한다.
- [50] 이온빔의 조사 시간은 특별히 제한되지 않으나, 조사 시간이 길어짐에 따라 조사되는 이온의 양이 많아져 트랙을 많이 형성시키게 된다.
- [51] 이어서, 이온빔 조사에 의해 트랙이 형성된 필름(b)을 에칭 용액을 담은 bath(3)에 침지시키거나 이에 통과시켜서 트랙 부분이 기공으로 형성된 다공성 필름(c)을 형성한다. 에칭 용액은 필름의 종류에 따라 상이할 수 있으며, 필름에 형성된 트랙을 용해시키되, 필름과는 화학적으로 반응하지 않아야 한다. 에칭 용액의 비제한적인 예로 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 차아염소산나트륨(NaClO) 및 과산화수소(H_2O_2)를 들 수 있다. 바람직한 에칭 용액은 수산화나트륨(NaOH), 또는 수산화칼륨(KOH)이다.
- [52] 에칭 용액의 농도를 1 내지 10 M 농도 또는 2 내지 7 M 농도로 하면 트랙을 효과적으로 제거하면서 필름 손상을 방지할 수 있다.
- [53] 에칭 온도는 40 내지 80°C 가 바람직하다.
- [54] 에칭 시간은 목적하는 기공의 직경 및 필름 두께에 따라 달라질 수 있으나, 실질적으로 기공을 형성하면서 불필요한 시간 낭비를 방지하는 측면에서 1 내지 30분의 시간이 바람직하다.

- [55] 본 발명의 일 실시양태에 따른 공정에서 필름(1)의 공정 단계에 따른 변화, 즉, 트랙이 형성되기 전의 필름(a), 트랙이 형성된 후의 필름(b), 및 기공이 형성된 후의 필름(c)을 각각 도 2a, 2b 및 2b에 나타내었으며, 도 2b로부터 필름(1)에 형성된 트랙(11)을 확인할 수 있고, 도 2c로부터 필름(1)에 형성된 기공(12)을 확인할 수 있다.
- [56] 이와 같이 기공이 형성된 필름을 당업계에서 통상적인 방법으로 세척, 건조시킨다.
- [57] 본 발명의 일 실시양태에 따른 다공성 기재는 전기화학소자용 분리막으로 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막이 채용될 수 있는 전기화학소자의 비제한적인 예로는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 일차 전지, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 커패시터 소자와 같은 커패시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.
- [58] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자에 적용될 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극 활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다.
- [59] 상기 전극 활물질 중 양극 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용할 수 있다.
- [60] 음극 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극 활물질이 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 있다.
- [61] 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [62] 본 발명에서 사용될 수 있는 전해액은 A+B와 같은 구조의 전해질 염이 전해액 용매에 용해 또는 해리되어 이루어진 것으로, 전해질 염에서 A⁺는 Li⁺, Na⁺, K⁺와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B⁻는 PF₆⁻, BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, C(CF₂SO₂)₃⁻와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하며, 전해질 용매는 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 또는

이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[63] 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.

[64] 본 발명에 따른 전극은, 필요에 따라 도전재, 바인더 및 충진제 등의 성분들을 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[65] 상기 도전재는 아세틸렌 블랙이나 카본블랙류를 사용하며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[66] 상기 음극과 양극에 사용되는 바인더는 폴리테트라 플루오르 에틸렌, 폴리 불화 비닐리덴, 폴리불화비닐, 폴리 아크릴로니트릴, 니트릴고무, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 스티렌 부타디엔 고무, 다황화 고무, 부틸고무, 수첨 스티렌 부타디엔 고무, 니트로 셀룰로오스 및 카복시메틸셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것이 바람직하다.

[67] 본 발명에 따른 전지는 당업계에 알려진 통상적인 방법, 예컨대, 전극 활물질과 바인더를 유기 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하고, 이를 전극 집전체에 코팅한 후 건조 및 압착하여 제조하여서, 양극과 음극 사이에 분리막을 개재시켜 전극 조립체를 제작하고 비수전해액을 주입하는 단계를 실시하여 제조한다.

[68]

발명의 실시를 위한 형태

[69] 이하, 본 발명의 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자의 제조방법을 실시예에 의거하여 상세하게 설명하며, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[70]

[71] 실시예 1-1: 분리막의 제조

[72] 필름 형태로 제조된 12 μm 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 시편을 5 cm x 5 cm 크기로 준비하였다. 진공도를 0.01 mTorr 이하로 유지시킨 진공 챔버내에 상기 시편을 넣고, 진공 챔버내 크세논 이온을 170 MeV로 시편 표면에 수직으로 배향되게 고정시키고 조사하였다.

[73] 이어서, 상기 시편을 4 M 농도의 수산화나트륨 용액에 Dowfax 2A1 (Dow Chemicals 社) 0.05wt% 첨가하여 60°C에서 10분동안 에칭하였다. 이어서, 기공이 형성된 필름을 증류수로 세척하고, 건조시켜서, 분리막용 다공성 기재를 수득하였다.

[74] 상기 다공성 기재에는 평균 30nm의 직경을 갖는 기공이 형성되어 있되, 120 s/100cc 통기 시간을 갖도록 형성되었으며, 상기 기공의 굴곡도는 단면부로 측정시 1의 굴곡도를 갖는 것으로 측정되었다.

[75]

[76] 실시예 1-2: 리튬이차전지의 제조[77] 음극의 제조

[78] 음극 활물질로 탄소 분말, 바인더 고분자로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량%, 1 중량%로 하여, 용매인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 10 μm 인 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포, 건조하여 음극을 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

[79]

[80] 양극의 제조

[81] 양극 활물질로 리튬 코발트 복합산화물 92 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 4 중량%, 바인더 고분자로 PVdF 4 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 μm 인 양극 집전체의 알루미늄(Al) 박막에 도포, 건조하여 양극을 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

[82]

[83] 전지의 제조

[84] 상기에서 제조된 양극 및 음극과 함께, 실시예 1-1에서 제조된 분리막을 사용하여 전지를 제조하였다. 이들 양극, 음극 및 분리막을 스택킹(stack) 방식으로 조립하고, 조립된 전지에 전해액 (에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC) = 1 / 2 (부피비), 리튬헥사플로로포스페이트 (LiPF_6) 1몰)을 주입하여서 전지를 제조하였다.

[85]

[86] 비교예 1-1: 분리막의 제조

[87] 에칭 시간을 12시간으로 변경하는 것을 제외하고 실시예 1-1과 동일한 방법으로 분리막용 다공성 기재를 제조하였다.

[88] 제조된 다공성 기재에는 평균 500 nm의 기공 직경을 갖는 세공이 0 s/100 cc 통기 시간으로 형성되었으며, 상기 기공의 굴곡도는 단면부로 관찰시 1로 측정되었다.

[89]

[90] 비교예 1-2: 리튬이차전지의 제조

[91] 비교예 1-1의 분리막을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1-2와 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.

[92]

[93] 실험예

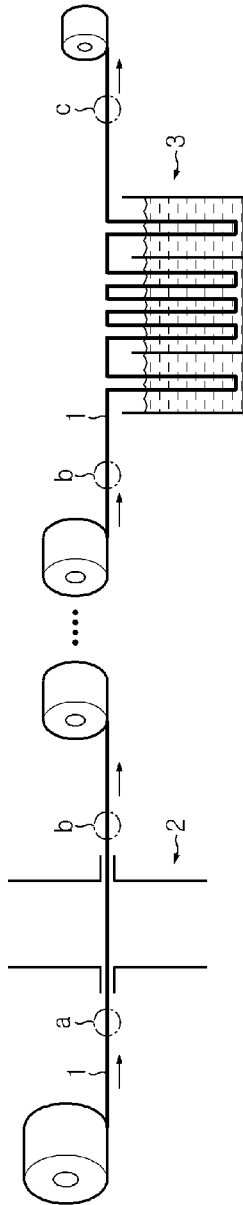
[94] 실시예 1-1 및 비교예 1-1에 의해 준비된 분리막을 양극과 음극 사이에 개재한 후 전해액을 주입하여 활성화하였다. 실시예의 리튬이차전지는 충방전이 정상적으로 진행되었으나, 비교예의 리튬이차전지는 CV (constant voltage) 구간에서 충전이 종료되지 못하는 문제가 발생되었다.

청구범위

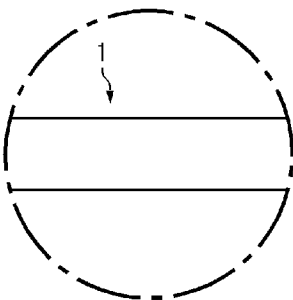
- [청구항 1] 1 내지 100 nm의 직경 및 1 내지 2 범위의 굴곡도(tortuosity)를 갖는 기공이 필름에 형성되어 있고, 5 내지 500 s/100cc의 통기시간을 갖는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 기공이 원통형 형상으로 형성되어 있음을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 분리막이 플루오로폴리머, 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene), 폴리설폰, 셀룰로오스 아세테이트 및 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 기재로 하는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 4] 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막, 및 전해액을 포함하는 전기화학소자에 있어서,
상기 분리막이 제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 따른 분리막인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 전기화학소자가 리튬이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.
- [청구항 6] 분리막 기재용 필름에 이온빔을 조사함으로써 트랙이 형성된 필름을 수득하는 단계; 및 상기 트랙이 형성된 필름에 에칭 용액을 적용함으로써 필름에 기공을 형성하는 단계를 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 이온빔이 100 내지 300 MeV 범위의 가속 전압 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 에칭 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH),
수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 차아염소산나트륨(NaClO) 및 과산화수소(H_2O_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인
것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 에칭 용액이 1 내지 10M 농도를 가지는 것을 특징으로 하는
전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 10] 제6항에 있어서,
상기 에칭 용액이 1 내지 30분동안 필름에 적용되는 것을 특징으로
하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 11] 제6항에 있어서,
상기 이온빔이 필름에 수직인 각도로 조사되는 것을 특징으로
하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

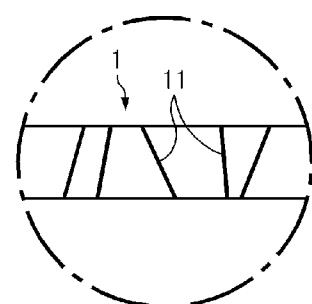
[Fig. 1]



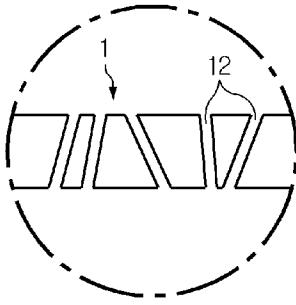
[Fig. 2a]



[Fig. 2b]



[Fig. 2c]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002357**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 2/14(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 2/14; H01M 2/16; C08J 9/28; H01M 10/05; B32B 27/32; B01D 71/06; C08J 9/00

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: tortuosity, aeration time, membrane, ion-beam, etching, pore

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0409017 B1 (LG CHEM. LTD.) 06 December 2003 See abstract, claims 1, 16, 25 and figure 1.	1-5
A		6-11
A	KR 10-2012-0046101 A (SAMIL, Garrin et al.) 09 May 2012 See abstract, paragraphs [0066]-[0099] and claim 1.	1-11
A	JP 2008-255307 A (TONEN CHEM. CORP.) 23 October 2008 See paragraphs [0012]-[0020], claims 1-9 and figures 1-2.	1-11
A	KR 10-2010-0072825 A (HYOSUNG CORPORATION) 01 July 2010 See paragraphs [0013]-[0018], claims 1-5 and figures 1-2.	1-11
A	US 2010-0009265 A1 (HATAYAMA, Hiroshi et al.) 14 January 2010 See abstract, paragraphs [0021]-[0048] and figures 1-3.	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

02 JULY 2014 (02.07.2014)

Date of mailing of the international search report

07 JULY 2014 (07.07.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2014/002357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0409017 B1	06/12/2003	CN 1383390 A	04/12/2002
		EP 1324817 A1	09/07/2003
		EP 1324817 B1	11/09/2013
		JP 2003-535683 A	02/12/2003
		JP 2008-302359 A	18/12/2008
		JP 4209669 B2	14/01/2009
		JP 4988656 B2	01/08/2012
		TW 572775 A	21/01/2004
		US 2004-0213985 A1	28/10/2004
		US 7087269 B2	08/08/2006
		WO 01-97957 A1	27/12/2001
KR 10-2012-0046101 A	09/05/2012	CA 2751752 A1	19/08/2010
		WO 2010-093368 A1	19/08/2010
JP 2008-255307 A	23/10/2008	NONE	
KR 10-2010-0072825 A	01/07/2010	NONE	
US 2010-0009265 A1	14/01/2010	CN 101516975 A	26/08/2009
		CN 101516975 B	27/06/2012
		EP 2065432 A1	03/06/2009
		EP 2065432 A4	03/11/2010
		EP 2065432 B1	09/11/2011
		JP 5172683 B2	27/03/2013
		KR 10-1057844 B1	19/08/2011
		KR 10-2009-0053832 A	27/05/2009
		PT 2065432 E	10/01/2012
		WO 2008-035674 A1	27/03/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

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

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/14; H01M 2/16; C08J 9/28; H01M 10/05; B32B 27/32; B01D 71/06; C08J 9/00

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: 굴곡도, 통기시간, 분리막, 이온빔, 에칭, 기공

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0409017 B1 (주식회사 엘지화학) 2003.12.06 요약, 청구항 1, 16, 25 및 도면 1 참조.	1-5
A		6-11
A	KR 10-2012-0046101 A (새미 개린 외 3명) 2012.05.09 요약, 단락 [0066]-[0099] 및 청구항 1 참조.	1-11
A	JP 2008-255307 A (TONEN CHEM. CORP.) 2008.10.23 단락 [0012]-[0020], 청구항 1-9 및 도면 1-2 참조.	1-11
A	KR 10-2010-0072825 A (주식회사 효성) 2010.07.01 단락 [0013]-[0018], 청구항 1-5 및 도면 1-2 참조.	1-11
A	US 2010-0009265 A1 (HATAYAMA HIROSHI 외 1명) 2010.01.14 요약, 단락 [0021]-[0048] 및 도면 1-3 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

“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

2014년 07월 02일 (02.07.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 07월 07일 (07.07.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

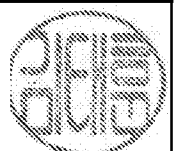
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김태훈

전화번호 +82-42-481-8407



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0409017 B1	2003/12/06	CN 1383390 A EP 1324817 A1 EP 1324817 B1 JP 2003-535683 A JP 2008-302359 A JP 4209669 B2 JP 4988656 B2 TW 572775 A US 2004-0213985 A1 US 7087269 B2 WO 01-97957 A1	2002/12/04 2003/07/09 2013/09/11 2003/12/02 2008/12/18 2009/01/14 2012/08/01 2004/01/21 2004/10/28 2006/08/08 2001/12/27
KR 10-2012-0046101 A	2012/05/09	CA 2751752 A1 WO 2010-093368 A1	2010/08/19 2010/08/19
JP 2008-255307 A	2008/10/23	없음	
KR 10-2010-0072825 A	2010/07/01	없음	
US 2010-0009265 A1	2010/01/14	CN 101516975 A CN 101516975 B EP 2065432 A1 EP 2065432 A4 EP 2065432 B1 JP 5172683 B2 KR 10-1057844 B1 KR 10-2009-0053832 A PT 2065432 E WO 2008-035674 A1	2009/08/26 2012/06/27 2009/06/03 2010/11/03 2011/11/09 2013/03/27 2011/08/19 2009/05/27 2012/01/10 2008/03/27