

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 10월 3일 (03.10.2024)



(10) 국제공개번호
WO 2024/205129 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 50/46 (2021.01) *H01M 50/446* (2021.01)
H01M 50/411 (2021.01) *H01M 50/457* (2021.01)
H01M 50/42 (2021.01) *H01M 50/431* (2021.01)
H01M 50/426 (2021.01) *B32B 7/12* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/003562

(22) 국제출원일: 2024년 3월 21일 (21.03.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0039341 2023년 3월 26일 (26.03.2023) KR
10-2023-0056577 2023년 4월 28일 (28.04.2023) KR

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

(72) 발명자: 김병수 (KIM, Byung Soo); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
김수희 (KIM, Soo Hee); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김하나 (KIM, Ha Na); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

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

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

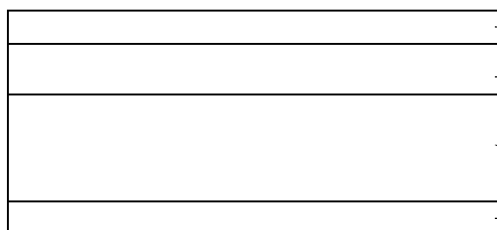
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL,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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

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

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 분리막 및 이를 포함하는 이차전지



10 (57) Abstract: Disclosed are a separator for a secondary battery, and a secondary battery comprising same, the separator comprising a porous substrate, an inorganic layer positioned on at least one surface of the porous substrate, and an adhesive layer positioned on the inorganic layer, wherein the adhesive layer contains first particles and second particles which are an organic binder of different particle sizes, and the mixing volume ratio of the first particles and the second particles is 1:5 to 1:35.

(57) 요약서: 다공성 기재, 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 무기물층 및 상기 무기물층 상에 위치한 접착층을 포함하며, 상기 접착층은 입자 크기가 상이한 유기 바인더인 제1 입자 및 제2 입자를 함유하며, 상기 제1 입자와 제2 입자의 혼합 부피비가 1:5 내지 1:35 인 이차전지용 분리막 및 이를 포함하는 이차전지가 제시된다.

WO 2024/205129 A1

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 분리막 및 이를 포함하는 이차전지 기술분야

[1] 이차전지용 분리막 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 각종 기기의 소형화, 고성능화에 부합하기 위하여 리튬전지의 소형화, 경량화가 중요해지고 있다. 또한, 전기차량(Electric Vehicle) 등의 분야에 적용되기 위하여 리튬전지의 방전용량, 에너지밀도 및 사이클 특성이 중요해지고 있다. 상기 용도에 부합하기 위하여 단위부피당 방전 용량이 크고 에너지밀도가 높은 고용량이며 수명특성 및 안전성이 우수한 리튬전지가 요구된다.

[3] 리튬전지에서 양극과 음극 사이에 단락을 방지하기 위하여 분리막이 배치된다. 양극, 음극 및 상기 양극 및 음극 사이에 배치된 분리막을 포함하는 전극조립체가 권취되어 젤리롤 형태를 가지게 되며, 상기 전극조립체에서 양극/음극과 분리막의 접착력을 향상시키기 위하여 젤리롤이 압연된다. 이러한 압연 과정에서 양극과 분리막, 음극과 분리막의 계면 저항이 증가하면서 리튬전지의 충방전사이클이 반복됨에 따라 용량, 고율 충방전 특성이 저하될 수 있다.

[4] 이에 고용량이며 수명 특성 및 안전성이 우수한 리튬전지를 제조하기 위해서는 접착력 및 안전성이 개선된 분리막이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 한 측면은 접착력 및 안전성이 개선된 이차전지용 분리막을 제공하는 것이다.

[6] 다른 측면은 상술한 분리막을 포함하여 용량 및 수명 특성이 우수하고 안전성이 향상된 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[7] 한 측면에 따라,

[8] 다공성 기재, 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 무기물층 및 상기 무기물층 상에 위치된 접착층을 포함하며,

[9] 상기 접착층은 입자 크기가 상이한 유기 바인더인 제1입자 및 제2입자를 함유하며,

[10] 상기 제1입자와 제2입자의 혼합 부피비가 1:5 내지 1:35인 이차전지용 분리막이 제공된다.

[11] 다른 측면에 따라 양극, 음극 및 이들 사이에 개재되며 상술한 분리막을 포함하는 이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[12] 일구현예에 따른 이차전지용 분리막은 접착력이 개선된 접착층을 함유하여 통기도가 양호하고 충방전 후 분리막과 전극 간의 접착력이 뛰어나 전지의 형태 변

형이 일어나지 않는다. 따라서 이를 이용하면 용량, 수명 및 안전성이 향상된 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [13] 도 1은 일구현예에 따른 리튬전지의 분리막의 단면을 나타내는 모식도이다.
- [14] 도 2는 다른 일구현예에 따른 리튬전지의 분리막의 단면을 나타내는 모식도이다.
- [15] 도 3은 또 다른 일구현예에 따른 리튬전지의 분리막의 단면을 나타내는 모식도이다.
- [16] 도 4는 일구현예에 따른 리튬전지의 모식도이다.
- [17] <도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>
- [18] 10: 분리막 20: 다공성 기재
- [19] 30: 무기물층 40: 접착층
- [20] 140: 양극 150: 음극
- [21] 160: 전극 조립체 170: 케이스

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [22] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 이차전지용 분리막 및 이를 포함하는 이차전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [23] 리튬 이차전지는 일반적으로 양극과 음극 사이에 분리막을 위치시키고, 일정 온도 및 압력으로 핫프레스(Heat press) 공정을 거친다. 이러한 핫프레스 공정에 의해 양극과 분리막 계면, 음극과 분리막 계면의 접착력이 증가하면서 전지의 형태를 잡아주게 되는데, 접착력이 부족할 경우 전극과의 계면이 들뜨면서 리튬 폴리머 전지의 사이클에 따른 용량의 지속적인 감소 및 고율 충전 및 방전 특성을 저하시키는 근본적인 원인이 되고 있을 뿐만 아니라, 전지의 안전성이 저하되어 이에 대한 개선이 요구된다.
- [24] 이에 본 발명자들은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 다공성 기재, 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 무기물층 및 상기 무기물층 상에 위치된 접착층을 포함하며,
- [25] 상기 접착층은 입자 크기가 상이한 유기 바인더인 제1입자 및 제2입자를 함유하며, 제1입자와 제2입자의 부피비는 1:5 내지 1:35인 이차전지용 분리막에 대한 발명을 완성하였다.
- [26] 일구현예에 따른 접착층은 입자 크기가 다른 유기 바인더 2종을 사용하여 무기물층에 대한 접착력이 향상된 분리막을 제공하여 전극과 분리막간의 결속력을 더욱 강하게 제어하여 충방전시 셀의 팽창과 같은 이상 거동 없이 안정적인 셀 성능을 갖는 리튬이차전지를 제조할 수 있다.
- [27] 제1입자와 제2입자의 부피비는 1:5 내지 1:35, 1:8 내지 1:30, 예를 들어 1:20이다. 제1입자와 제2입자의 부피비가 상술한 범위 대비 제2입자의 부피비가 더 큰

경우에는 저항이 상승하고, 상술한 범위 대비 제2입자의 부피비가 더 작은 경우에는 밴딩강도 감소에 따른 셀 수명이 저하된다.

- [28] 제1입자와 제2입자의 부피비는 제1입자와 제2입자의 직경비와 연결되며, 제1입자와 제2입자의 직경비는 예를 들어 1:1.25 내지 1:3.5, 1:2 내지 1:3.5, 1:2.5 내지 1:3.5 또는 1:2.5 내지 1:3.0이다.
- [29] 일구현예에 의하면, 접촉층에 함유된 제1입자와 제2입자의 혼합중량비는 1:99 내지 99:1, 1:90 내지 90:1, 1:80 내지 80:1, 70:1 내지 1:70, 50:1 내지 1:50, 30:1 내지 1:30, 20:1 내지 1:1, 10:1 내지 1:1, 또는 5:1 내지 1:1이다. 다른 일구현예에 의하면, 제1입자와 제2입자의 혼합중량비는 20:1 내지 1:1, 10:1 내지 1:1, 10:1 내지 1.5:1, 8:1 내지 1.5:1, 7:1 내지 1.5:1, 6:1 내지 1.5:1, 6:1 내지 1.5:1, 5.5:1 내지 1.5:1, 5.5:1 내지 1.7:1, 5.3:1 내지 1.9:1, 5.13:1 내지 1.97:1, 또는 5:1 내지 2:1이다. 또 다른 일구현예에 의하면, 접촉층에 함유된 제1입자와 제2입자의 중량비는 5:1 내지 1:1, 4:1 내지 1:1 또는 3:1 내지 1:1이다.
- [30] 제1입자와 제2입자의 직경비 및 중량비가 상술한 범위일 때 분리막과 전극의 계면 저항이 감소되면서 개선된 접착성을 갖는 분리막을 제조할 수 있다.
- [31] 상기 제1입자는 제2입자에 비하여 작은 크기를 가진다.
- [32] 제1입자의 크기는 100 내지 300 nm, 또는 150nm 내지 250nm이며, 제2입자의 크기는 500nm 내지 900nm, 또는 500nm 내지 870nm이다.
- [33] 본 명세서에서 "크기"는 측정하고자 하는 입자가 구형인 경우, 입경을 나타내며, 입자가 비구형인 경우에는 장축길이를 나타낸다. 상기 입경은 예를 들어 평균입경이며, 상기 장축길이는 예를 들어 평균장축길이다. 평균입경 및 평균장축길이는 각각 측정된 입경 및 측정된 장축길이의 평균치를 나타낸다. 본 개시에서 입자의 크기는 입자의 평균 크기를 나타낸다.
- [34] 본 명세서에서 입자의 크기는 입자 크기 분석기, 전자주사현미경 또는 투과전자현미경을 이용하여 평가할 수 있다. 입자 크기 분석기는 예를 들어 HORIBA, LA-950 laser particle size analyzer를 사용할 수 있다. 평균 입경은 예를 들어 전자주사현미경(SEM)으로 관찰한 평균 입경이며, SEM 이미지를 이용하여 약 10-30 개 입자의 입경의 평균값으로 계산할 수 있다.
- [35] 입자 크기가 입자 크기 분석기를 이용하여 측정하는 경우, 평균입경은 D50을 나타낸다. D50은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%에 해당하는 입자의 평균 지름을 의미하며, 입자 크기가 가장 작은 입자부터 가장 큰 입자 순서로 누적시킨 분포 곡선에서, 전체 입자 개수를 100%으로 했을 때 가장 작은 입자로부터 50%에 해당되는 입경의 값을 의미한다.
- [36] D50은 입자 크기 분석기를 이용하여 측정할 수 있다. 다르게는, D50은 동적광산란법(dynamic Light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정하고, 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 크기 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 후, 이로부터 계산을 통하여 쉽게 얻을 수 있다.

- [37] 상기 제1입자의 유리전이온도는 나타나지 않는다. 그리고 제1입자의 열분해온도는 200°C 이상, 220°C 이상, 250°C 이상, 예를 들어 250 내지 300°C이다. 제1입자의 유리전이온도 또는 열분해온도가 상기 범위일 때 제1입자가 필러 역할을 수행하여, 고내열 입자 특성을 나타낼 수 있다.
- [38] 제2입자의 유리전이온도는 40°C 내지 80°C, 42°C 내지 78°C, 45°C 내지 75°C, 48°C 내지 73°C, 또는 50°C 내지 70°C이다. 제2입자가 상술한 유리전이온도를 가질 때 전극과 접착층의 결합력이 강해진다.
- [39] 상기 제1입자와 제2입자의 총합량은 접착층 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 60 내지 98 중량부, 62 내지 98 중량부, 63 내지 98 중량부, 64 내지 98 중량부, 예를 들어 65 내지 98 중량부이다. 제1입자와 제2입자의 총합량이 상기 범위일 때 전극과 분리막의 접착력이 우수하다.
- [40] 상기 제1입자 및 제2입자는 유기물 폴리머이다. 이러한 유기물 폴리머의 중량 평균분자량이 5만 내지 50만, 10만 내지 48만, 12만 내지 47만, 15만 내지 45만, 20만 내지 45만, 예를 들어 30만 내지 45만이다. 유기물 폴리머의 중량평균분자량이 상기 범위일 때 분리막의 접착력이 개선된다.
- [41] 제1입자 및 제2입자는 예를 들어 부틸메타크릴레이트-에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 코폴리머, 부틸메타크릴레이트-에틸렌글리콜 디메타크릴레이트-아크릴로니트릴 코폴리머, 스티렌-에틸헥실아크릴레이트 코폴리머, 스티렌-에틸헥실아크릴레이트-아크릴로니트릴 코폴리머, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌코폴리머, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔코폴리머, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [42] 제1입자는 예를 들어 가교성 관능기를 갖는 중합성 모노머의 중합 반응으로 얻어진 폴리머이며, 상기 가교성 관능기는 예를 들어 글리시딜기, 아미노기, N-메틸올기, 또는 비닐기이다.
- [43] 상기 가교성 관능기를 가지는 중합성 모노머는, 예를 들어 에틸렌성 불포화 카르복실산의 히드록시 에스테르, 에틸렌성 불포화 카르복실산의 글리시딜에스테르, 에틸렌성 불포화 카르복실산의 아미노 에스테르, 메틸올기 함유 에틸렌성 불포화 아미드, 2 이상의 비닐기를 가지는 모노머 또는 그 조합이다.
- [44] 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산의 히드록시 에스테르는 (메타) 아크릴산 히드록시 프로필, (메타) 아크릴산 히드록시 에틸 또는 그 조합을 포함하고, 상기 에

틸렌성 불포화 카르복실산의 글리시딜에스테르가 글리시딜(메타) 아크릴레이트를 포함한다. 그리고 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산의 아미노 에스테르는 디메틸 아미노 에틸(메타) 아크릴레이트를 포함하며, 상기 메틸올기 함유 에틸렌성 불포화 아미드는 N-메틸올(메타) 아크릴 아미드, N,N-디메틸올(메타) 아크릴 아미드 또는 그 조합을 포함하며, 상기 2 이상의 비닐기를 가지는 모노머는 에틸렌 디(메타) 아크릴레이트, 디비닐 벤젠 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

- [45] 일구현예에 의하면, 제1입자는 예를 들어 부틸메타크릴레이트-에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 코폴리머, 부틸메타크릴레이트-에틸렌글리콜 디메타크릴레이트-아크릴로니트릴 코폴리머 또는 그 조합이다.
- [46] 제2입자는 예를 들어 스티렌-에틸헥실아크릴레이트 코폴리머, 스티렌-에틸헥실아크릴레이트-아크릴로니트릴 코폴리머, 또는 그 조합이다.
- [47] 일구현예에 따른 이차전지용 분리막에서 접착층은 불소계 수지, 폴리아크릴산계 화합물, 또는 그 조합과 같은 추가적인 바인더를 더 함유할 수 있다. 이러한 추가 바인더의 함량은 접착층 총중량을 기준으로 하여 1 내지 3 중량부이다.
- [48] 추가적인 바인더의 총함량이 상기 범위일 때, 전극과 분리막간의 결속력을 더욱 강하게 효과적으로 제어될 수 있다.
- [49] 폴리아크릴산계 화합물의 중량평균분자량은 5만 내지 50만, 예를 들어 15만 내지 45만, 예를 들어 30만 내지 45만이다. (메타)아크릴계 고분자의 중량평균분자량이 상기 범위일 때 분리막의 접착력이 개선된다. 본 개시에서 중량평균분자량은 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 평가될 수 있다.
- [50] 폴리아크릴산계 화합물은 예를 들어 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴산, 폴리에틸아크릴산, 폴리부틸아크릴산, 폴리헥실아크릴산, 폴리하이드록시에틸메타크릴산, 폴리아미노아크릴산 또는 그 조합을 들 수 있다.
- [51] 불소계 수지는 바인더로서 다공성 기재위에 무기물 입자를 고정하는 역할을 하는 동시에, 접착층의 일면에 다공성 기재와 잘 부착되고 다른 일면에서 전극과 잘 부착될 수 있도록 우수한 접착력을 제공한다. 바인더인 불소계 수지의 평균입경은 100 내지 300nm이다. 불소계 수지가 상술한 평균입경일 때 다공성 기재에 대한 접착층의 접착력이 매우 우수하다. 분리막이 고온에 노출되더라도 바인더는 내열성이 높아 망상 구조의 매트릭스 형태를 유지할 수 있다.
- [52] 불소계 수지의 유리전이온도(Tg) 값이 50°C 이상이며, 중량평균분자량은 200,000 내지 3,000,000g/mol, 200,000 내지 2,500,000g/mol, 200,000 내지 2,000,000g/mol, 300,000 내지 1,500,000g/mol, 또는 300,000 내지 1,200,000g/mol이다. 본 명세서에서 중량평균분자량은 겔투과 크로마토그래피를 사용하여 측정된 폴리스티렌 환산 평균 분자량일 수 있다. 불소계 수지의 중량평균분자량이 상기 범위일 때 분리막이 우수한 접착력을 가질 수 있다.
- [53] 불소계 수지는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 코폴리머, 또는

그 조합이다. 그리고 메타)아크릴계 바인더는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴 또는 그 조합이다.

- [54] 상기 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머에서 비닐리덴플루오라이드 반복단위는 90 몰% 내지 99.5 몰%, 93 몰% 내지 99 몰%, 또는 95 몰% 내지 99 몰%로 포함될 수 있다. 상기 비닐리덴플루오라이드 반복단위가 상기 범위로 포함될 경우 상기 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머는 우수한 접착력 및 전해액 함침성 등을 확보할 수 있다.
- [55] 상기 불소계 수지의 결정화도는 35% 내지 45%, 예를 들어 38% 내지 45%, 또는 40% 내지 45%일 수 있다. 이러한 결정화도를 갖는 불소계 수지를 함유한 접착력을 갖는 분리막은 기재에 대한 우수한 접착력을 나타낸다.
- [56] 접착층이 (메타)아크릴계 바인더를 더 포함하는 경우, 제1입자 및 제2입자의 총중량과 (메타)아크릴계 바인더의 혼합중량비는 0.01:1 내지 1:1 중량비, 0.05:1 내지 1:1 중량비, 0.1:1 내지 1:1 중량비, 0.2:1 내지 1:1 중량비, 또는 0.25:1 내지 0.75:1로 제어될 수 있다.
- [57] 다른 일구현예에 의하면, 접착층은 예를 들어 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스, 및 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [58] 이하, 도 1을 참고하여 일구현예에 따른 이차전지용 분리막에 대하여 상세하게 살펴보도록 한다.
- [59] 이차전지는 예를 들어 리튬이차전지를 들 수 있다.
- [60] 도 1을 참고하면, 일구현예에 따른 이차전지용 분리막(10)은 다공성 기재(20), 그리고 다공성 기재(20)의 양면에 위치하는 무기물층(30)이 배치된다.
- [61] 도 1의 분리막은 다공성 기재(20)의 양면에 무기물층(30)이 위치해 있지만 다공성 기재의 일면에 도 3에 나타난 바와 같이 무기물층(30)이 배치될 수 있다. 도 3의 분리막에서 무기물층(30) 상부에 접착층(40)이 배치된다.
- [62] 상기 접착층(40)은 서로 상이한 입자 크기를 갖는 제1입자와 제2입자를 함유하며, 제1입자와 제2입자의 부피비는 1:8 내지 1:40이다. 분리막(10)은 상술한 접착층(40)을 포함함으로써, 개선된 내열성, 안정성 및 접착력을 나타낼 수 있다.
- [63] 접착층(40)의 두께는 0.01 μ m 내지 10 μ m, 0.01 μ m 내지 8 μ m, 0.01 μ m 내지 6 μ m, 0.01 μ m 내지 4 μ m, 또는 0.04 μ m 내지 1 μ m의 두께를 갖는다. 접착력의 두께가 상기 범위일 때 우수한 접착력을 나타낸다. 접착층의 두께는 필름 두께 측정기를 이용하여 측정한다. 본 개시에서 두께는 평균두께를 나타낸다.
- [64] 다른 일구현예에 따른 분리막은 도 2에 나타난 바와 같이 다공성 기재(20)의 다른 일면 상부에 무기물층(30)이 더 형성될 수 있다. 다공성 기재(20)의 다른 일면

상부에 배치된 무기물층(30)은 다공성 기재(20)의 일면 상부에 배치된 무기물층(40)와 동일하거나 또는 상이한 조성을 가질 수 있다.

[65] 또 다른 일구현예에 따른 분리막은 도면에 나타나 있지는 않으나 다공성 기재(20)의 다른 일면 상부에 접착층(40)이 배치된 적층 구조를 가질 수 있다.

[66] 무기물층(40)에 함유된 무기물 입자는 특별히 제한되지 아니하며 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 무기물 입자를 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용 가능한 무기물 입자의 구체적인 예로는 Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , 보미이트(boehmite), BaSO_4 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 클레이(clay), ZnO , CaO , CeO_2 , NiO , GaO , ZrO_2 , Y_2O_3 , SrTiO_3 및 BaTiO_3 중에서 선택된 하나 이상 등을 들 수 있다. 무기물 입자는 상술한 물질 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 무기물 입자는 보다 구체적으로, Al_2O_3 (알루미나)를 사용할 수 있다.

[67] 무기물 입자의 크기는 예를 들어 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, 2 내지 $15\mu\text{m}$ 또는 3 내지 $12\mu\text{m}$ 이다. 본 명세서에서 “크기”는 평균크기를 나타내며, 입자가 구형인 경우에는 평균입경을 나타내고, 입자가 비구형인 경우에는 평균장축길이를 나타낸다. 평균입경은 체적 기준 D50을 의미한다. 평균 입경은 예를 들어 레이저 회절 방식이나 동적 광산란 방식의 측정 장치를 사용하여 측정한다. 평균 입경은 예를 들어 레이저 산란 입도 분포계(예를 들어, 호리바사 LA-920)를 이용하여 측정하고, 부피 환산에서의 소입자 측에서부터 50% 누적되었을 때의 메디안 입자경(D50)의 값이다.

[68] 상술한 크기를 갖는 무기물 입자를 사용하는 경우, 무기물층 내에서의 무기물 입자의 분산성 및 코팅 공정성이 저하되는 것을 방지할 수 있고 무기물층의 두께가 적절히 조절되어 기계적 물성의 상승시킬 수 있다. 또한, 분리막에 생성되는 기공의 크기가 적절히 조절되어 전지의 충방전 시 내부 단락 발생 가능성이 낮아진다.

[69] 무기물층에서 무기물 입자는 무기물층 총중량 100 중량부를 기준으로 50 내지 95 중량부, 55 내지 95 중량부, 58 내지 95 중량부, 60 내지 95 중량부, 62 내지 95 중량부, 65 내지 95 중량부, 68 내지 95 중량부, 70 내지 95 중량부, 72 내지 95 중량부, 또는 75 내지 95 중량부이다. 무기물 입자의 함량이 상기 범위일 때 분리막의 열수축을 효과적으로 억제할 수 있다. 상기 범위 내로 무기물 입자를 함유하는 경우, 무기물 입자의 방열 특성이 충분히 발휘될 수 있으며 분리막의 열수축을 효과적으로 억제할 수 있다.

[70] 분리막(10)을 구성하는 무기물층(30)은 내열층이며, 높은 온도에서 수축 및 파탄 특성이 저하되지 않고 기재에 대한 접착력이 개선된다.

[71] 무기물층(30)의 두께는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ 내지 $13\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ 내지 $8\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$, 또는 $1\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다

- [72] 무기물층(30)은 무기물 입자 및 바인더를 함유한다. 바인더로는 가교성 바인더, 비가교성 바인더 또는 그 조합을 이용할 수 있다.
- [73] 가교성 바인더는 가교반응을 일으켜 가교 구조 바인더를 생성할 수 있는 물질을 의미한다. 상기 가교성 바인더는 1개 이상의 가교성 관능기를 갖는 모노머, 올리고머, 폴리머 또는 이들의 혼합물에서 선택될 수 있다. 상기 가교성 바인더를 경화시킴으로써, 상기 모노머, 올리고머 또는 폴리머들 간의 물리적, 화학적 결합이 생성될 뿐만 아니라, 가교되어 생성된 바인더와 표면처리된 무기 입자 간 물리적, 화학적 결합으로 인해 기재와의 접착력이 향상되고 코팅 밀도가 높아져 분리막의 박막화를 가능케 할 수 있다.
- [74] 상기 1개 이상의 관능기를 갖는 모노머, 올리고머 또는 폴리머는 예를 들어 아크릴레이트기, 비닐기, 히드록시기, 에폭시기, 옥산기, 옥세탄기, 카르복실기, 아민기, 옥사졸린기, 에스테르기 및 이소시아네이트기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 관능기를 갖는다. 상기 관능기는 2개 이상, 3개 이상, 또는 4개 이상이다.
- [75] 가교성 바인더는 예를 들어 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트; 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 코폴리머의 디(메타)아크릴레이트, 부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 헥사메틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 등의 2관능(메타)아크릴레이트; 트리메틸올 프로판 트리(메타)아크릴레이트, 글리세린 트리(메타)아크릴레이트, 글리세린의 에틸렌 옥사이드 부가체의 트리(메타)아크릴레이트, 글리세린의 프로필렌 옥사이드 부가체의 트리(메타)아크릴레이트, 글리세린의 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 부가체의 트리(메타)아크릴레이트 등의 3관능(메타)아크릴레이트; 디글리세린헥사(메타)아크릴레이트 등의 4관능 이상의 다관능(메타)아크릴레이트; 다관능 우레탄 아크릴레이트; 다관능에폭시 아크릴레이트; 폴리에스테르 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 아크릴레이트를 들 수 있다.
- [76] 가교성 바인더는 예를 들어 비닐피롤리돈, 비닐카프로락탐, 비닐이미다졸, 비닐메틸아세트아미드(vinyl-methylacetamide), 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 부틸비닐에테르, 펜틸비닐에테르, 헥실비닐에테르, 헵틸비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 노닐비닐에테르, 데실비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 에틸헥실비닐에테르, 도데실비닐에테르, 옥타데실비닐에테르 등을 들 수 있다.
- [77] 가교성 바인더는 예를 들어 바이페놀, 비스페놀A, 메탄디올(methanediol), 에탄디올, 프로판디올, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올, 옥탄디올, 노난디올, 데칸디올 등을 들 수 있다. 1개 이상의 에폭시기를 갖는 모노머, 올리고머 또는 폴리머의 예로는 디에폭시에탄, 디에폭시프로판, 디에폭시부탄, 디에폭시펜탄, 디에폭시헥산, 디에폭시헵탄, 디에폭시옥탄, 디에폭시노난, 디에폭시도데칸 등의 디에폭시알칸; 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 비스페놀 F 디글리시딜에테르,

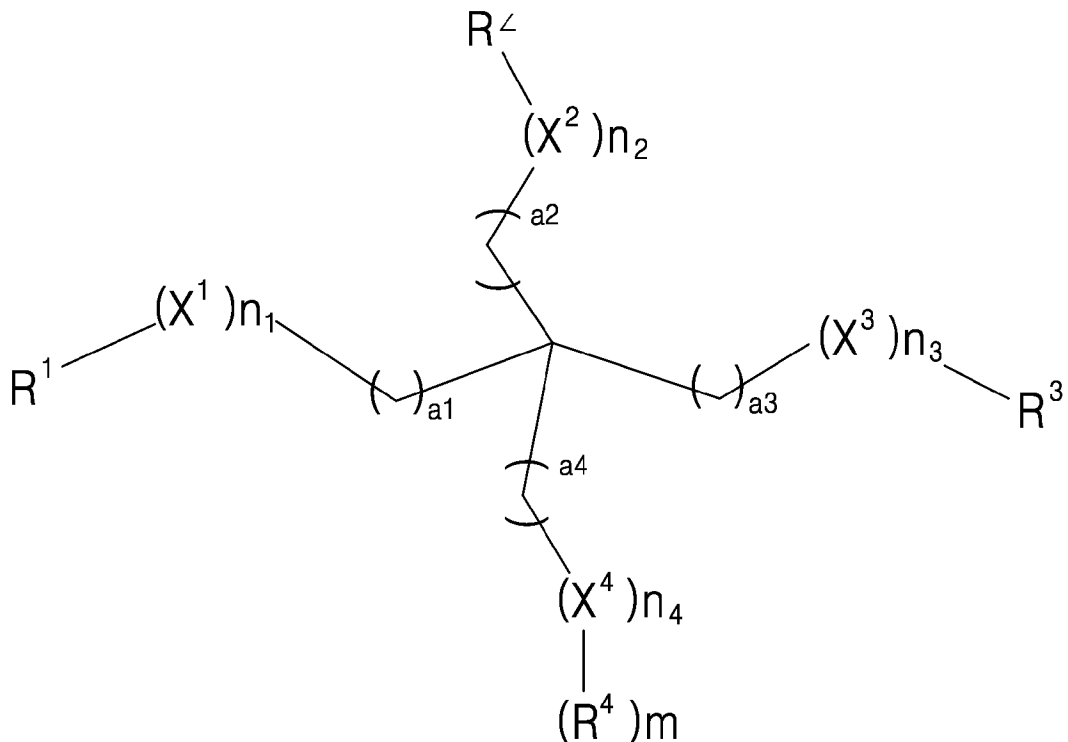
브롬화 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 페놀 노볼락 글리시딜에테르, 크레졸 노볼락 글리시딜에테르 등의 글리시딜 에테르류; 헥사하이드로프탈산 글리시딜에스테르, 다이머산 글리시딜 에스테르 등의 글리시딜 에스테르류; 글리시딜이소시아누레이트, 테트라글리시딜 디아미노 페닐메탄 등의 글리시딜 아민류; 에폭시화 폴리부타디엔 등의 선형지방족 에폭사이드류; 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸카복실레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸카복실레이트 등의 지환족 에폭사이드류 등을 들 수 있다.

[78] 가교성 바인더는 예를 들어 4,4'-디페닐렌메탄 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트, 나프틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실렌메탄 디이소시아네이트, 시클로헥실렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸페닐렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐렌메탄 디이소시아네이트, 4,6'-크실릴렌디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 3,5,5-트리메틸시클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, m-크실렌 디이소시아네이트, 트리메틸크실렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 트랜스-1,4-시클로헥실디이소시아네이트, 또는 그 조합을 들 수 있다.

[79] 또한, 가교성 바인더로서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[80] [화학식 1]

[81]



[82] 화학식 1에서, X^1 내지 X^3 은 각각 옥시에틸렌기이고, X^4 는 옥시에틸렌기 또는 탄소수가 1 내지 10인 알킬기이고, R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 (메타)아크릴레이트기, 히드록시기, 카르복실기, 에스테르기, 시아네이트기, 이소시아네이트

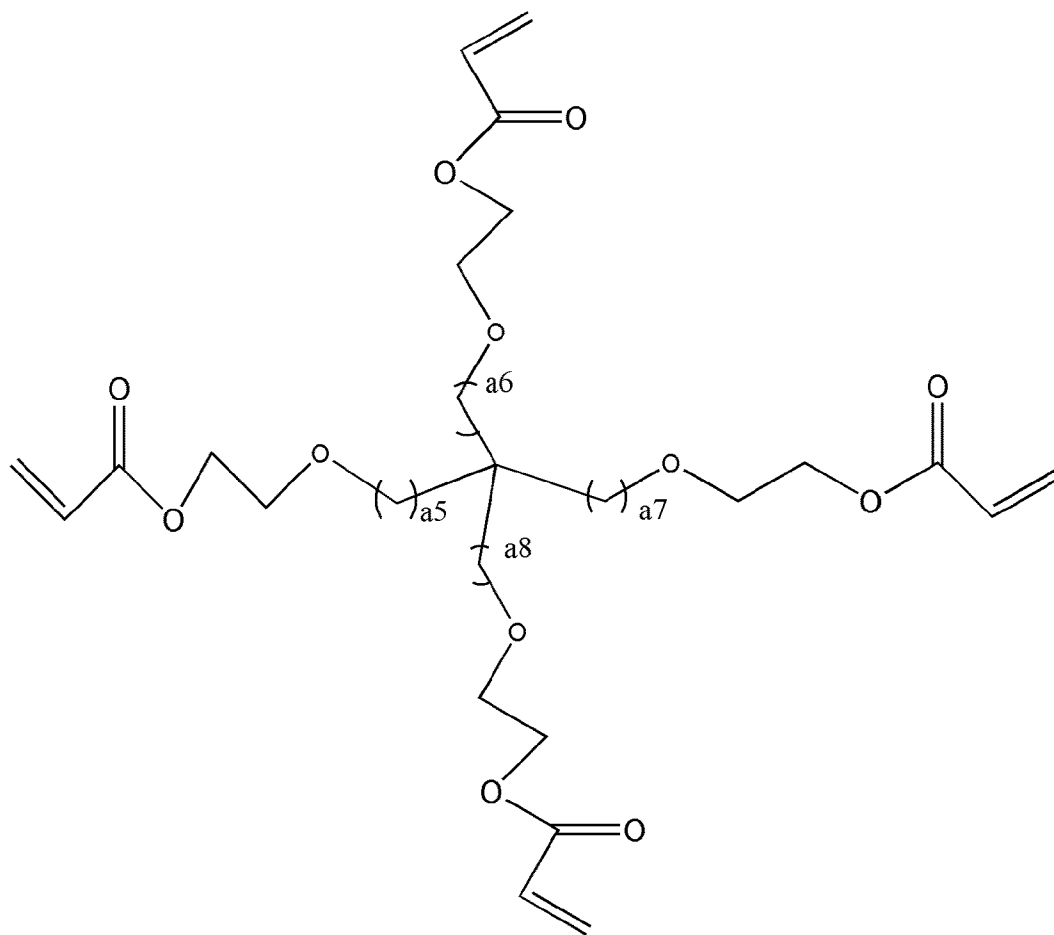
기, 아미노기, 티올기, 탄소수가 1 내지 10인 알콕시기, 비닐기, 및 헤테로고리기의 관능기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, a^1 내지 a^4 는 각각 1 내지 10의 정수이고, n^1 내지 n^3 은 각각 0 내지 10의 정수이고, n^1 내지 n^4 중 적어도 하나는 1 내지 10의 정수이며, 단, X^4 가 상기 옥시에틸렌기인 경우 n^4 는 1 내지 10의 정수이고, m 은 1이며, X^4 가 상기 탄소수가 1 내지 10인 알킬기인 경우 n^4 는 1이고 m 은 0이다.

[83] 상기 에스테르기는 $-\text{COOR}$ 로 표시될 수 있고, 아미노기는 $-\text{NR}^a\text{R}^b$ 로 표시될 수 있으며, 상기 R , R^a 및 R^b 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20인 알킬기, 탄소수 2 내지 20인 알케닐기, 탄소수 2 내지 20인 알키닐기, 탄소수 3 내지 20인 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20인 사이클로알케닐기, 탄소수 4 내지 20인 사이클로알키닐기, 및 탄소수 6 내지 30인 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 또한 상기 헤테로고리기는 탄소수 2 내지 20인 헤테로사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20인 헤테로사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 20인 헤테로사이클로알키닐기, 및 탄소수 6 내지 20인 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있고, N , O , S 로부터 선택된 헤테로 원자를 포함할 수 있다. 예를 들면, 에폭시기, 또는 옥세탄기를 들 수 있다.

[84] 상기 화학식 1의 화합물은 예를 들어 하기 화학식 2 또는 3의 화합물을 들 수 있다.

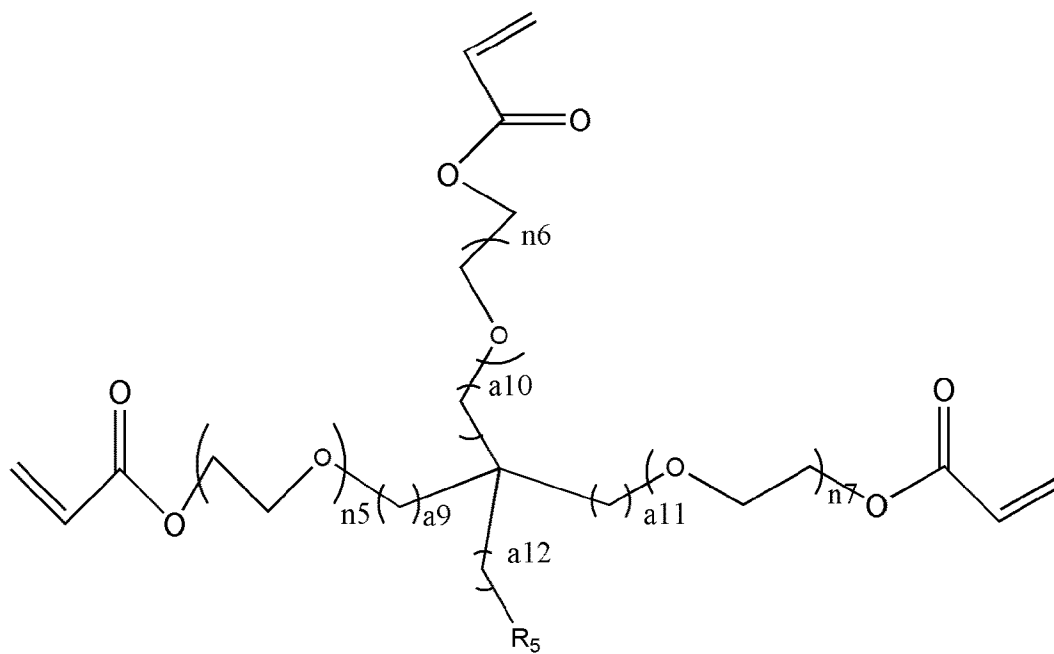
[85] [화학식 2]

[86]



[87] [화학식 3]

[88]



[89] 화학식 2 및 3 중, R⁵는 탄소수 1 내지 10인 알킬기일 수 있고, n⁵ 내지 n⁷은 각각 1 내지 5의 정수일 수 있고, a⁵ 내지 a¹²는 각각 1 내지 10의 정수일 수 있다.

- [90] 화학식 1의 화합물은 예를 들어 에톡시화 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트 (Ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate), 또는 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate)을 들 수 있다.
- [91] 가교성 바인더는 무기물층 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부, 또는 1 내지 5 중량부이다. 상기 범위에서 내열 수축 및 파단 특성이 우수하다.
- [92] 무기물층에 함유된 무기물 입자는 가교성 바인더와 반응할 수 있도록 표면처리될 수 있다. 무기물 입자는 예를 들어 가교성 바인더가 갖는 관능기와 반응할 수 있는 관능기로 표면처리될 수 있다. 표면처리되는 경우, 무기 입자의 관능기와 가교성 바인더의 관능기의 반응으로 가교 반응이 일어나면서 무기입자의 관능기들의 가교반응도 함께 일어나 무기물 입자와 가교 바인더의 결합력이 향상되고, 기재와의 접착력이나 코팅 밀도가 개선될 수 있다. 예를 들어, 상기 가교성 바인더가 아크릴레이트 관능기를 갖는 경우, 무기물 입자가 아크릴레이트기를 갖도록 표면처리될 수 있다.
- [93] 무기물층에 함유된 가교성 바인더로서 수계 가교 반응성 아크릴아마이드계 코폴리머를 포함하는 바인더를 이용할 수 있다. 수계 가교 반응성 아크릴아마이드계 코폴리머는 가교가능한 2종 이상의 가교 반응성기를 함유한다. 가교제 없이 1액형으로 이용가능하며 자체 축합반응을 통해 상기 2종 이상의 가교 반응성기로서 가교 반응을 일으킬 수 있다. 이를 통해 분리막 무기물층을 형성할 수 있어 고내열 특성을 갖는 분리막을 제공할 수 있다.
- [94] 상기 가교 반응성기는, 카르복실기, 아민기 및 이소시아네이트기로부터 선택되는 적어도 하나의 제1 작용기; 및 히드록시기, 에폭시기 및 옥사졸린기로부터 선택되는 적어도 하나의 제2 작용기;를 포함할 수 있으며, 상기 제1 작용기와 제2 작용기 사이에 가교 반응이 일어나 결합 가능하다. 예를 들어, 상기 가교 반응성기로서 카르복실기 및 히드록시기를 포함할 수 있다.
- [95] 일구현예에 따르면, 상기 제1 작용기 및 상기 제2 작용기의 당량비는 30:70 내지 70:30 범위일 수 있다. 상기 제1 작용기 및 상기 제2 작용기의 당량비는 예를 들어 35:65 내지 65:35 범위, 40:60 내지 60:40 범위, 또는 45:55 내지 55:45 범위일 수 있으며, 예를 들어 약 50:50 범위일 수 있다. 상기 범위에서 상기 제1 작용기와 제2 작용기 사이에 가교 반응이 원활하게 일어날 수 있다.
- [96] 일구현예에 따르면, 상기 아크릴아마이드계 코폴리머는 (N-치환)아마이드계 모노머를 포함하며, 상기 (N-치환)아마이드계 모노머는 (메트)아크릴아마이드, N,N-디메틸(메트)아크릴아마이드, N,N-디에틸(메트)아크릴아마이드, N,N-디프로필(메트)아크릴아마이드, N,N-디이소프로필(메트)아크릴아마이드, N,N-디(n-부틸)(메트)아크릴아마이드, N,N-디(t-부틸)(메트)아크릴아마이드 등의 N,N-디알킬(메트)아크릴아마이드, N-에틸(메트)아크릴아마이드, N-이소프로필(메트)아크릴아마이드, N-부틸(메트)아크릴아마이드, N-n-부틸(메트)아크릴아마이드, N-메틸올(메트)아크릴아마이드, N-에틸올(메트)아크릴아마이드, N-메틸올프로

판(메트)아크릴아마이드, N-메톡시메틸(메트)아크릴아마이드, N-메톡시에틸(메트)아크릴아마이드, N-부톡시메틸(메트)아크릴아마이드, 및 N-아크릴로일모르폴린로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[97] 상기 (N-치환)아마이드계 모노머의 함량은 상기 아크릴아마이드계 코폴리머를 구성하는 모노머 성분의 총몰 기준으로 30 내지 90 몰%, 40 내지 80 몰%, 또는 50 내지 70 몰%이다. 상기 범위의 (N-치환)아마이드계 모노머를 갖는 아크릴아마이드계 코폴리머를 사용함으로써 200 °C 이상의 분해온도 특성이 나타날 수 있다.

[98] 일구현예에 따르면, 상기 아크릴아마이드계 코폴리머는, (N-치환)아마이드계 모노머; 및 카르복실기 함유 모노머, (메트)아크릴산알킬계 모노머, 히드록실기 함유 모노머, 이소시아네이트기 함유 모노머, 옥사졸린기 함유 모노머, 히드록실기 함유 모노머, 다관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머, 산무수물기 함유 모노머, 술폰산기 함유 모노머, 인산기 함유 모노머, 숙신이미드계 모노머, 말레이미드계 모노머, 이타콘이미드계 모노머, 시아노 함유 모노머, (메트)아크릴산아미노알킬계 모노머, (메트)아크릴산알콕시알킬계 모노머, 에폭시기 함유 아크릴계 모노머, 복소환, 할로젠 원자, 규소 원자 등을 갖는 아크릴산에스테르계 모노머, 아크릴로일모르폴린, 치환식 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르, 방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르, 및 테르펜 화합물 유도체 알코올로부터 얻어지는 (메트)아크릴산에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 아크릴계 모노머;를 포함할 수 있다.

[99] 여기서, 서로 가교가능한 2종 이상의 작용기는 (N-치환)아마이드계 모노머 및 아크릴계 모노머에 존재하거나, 또는 아크릴계 모노머에만 존재할 수 있다.

[100] 아크릴계 모노머의 구체적인 예로는, 아크릴산, (메타)크릴산, 카르복시에틸아크릴레이트, 카르복시펜틸아크릴레이트, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이소크로톤산 등의 카르복실기 함유 모노머; 에스테르 부분에 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄상의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬계 모노머, 구체적으로 예를 들면, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 이소펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 헵틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 노닐(메트)아크릴레이트, 이소노닐(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 운데실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 트리데실(메트)아크릴레이트, 테트라데실(메트)아크릴레이트, 펜타데실(메트)아크릴레이트, 헥사데실(메트)아크릴레이트, 헵타데실(메트)아크릴레이트, 옥타데실(메트)아크릴레이트, 이소옥타데실(메트)아크릴레이트, 노나데실(메트)아크릴레이트, 미리스틸(메트)아크릴레이트, 팔미틸(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, n-테트라데실(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산알킬계 모노머; (메트)아

크릴산2-히드록시에틸, (메트)아크릴산2-히드록시프로필, (메트)아크릴산2-히드록시부틸, (메트)아크릴산3-히드록시프로필, (메트)아크릴산4-히드록시부틸, (메트)아크릴산6-히드록시헥실, (메트)아크릴산8-히드록시옥틸, (메트)아크릴산10-히드록시데실, (메트)아크릴산12-히드록시라우릴, (4-히드록시메틸시클로헥실) 메틸(메타)크릴레이트 등의 (메트)아크릴산히드록시알킬 등의 히드록실기 함유 모노머; 헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트 (TPGDA), 에틸렌글리콜 디아크릴레이트(EGDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올프로판에톡시 트리아크릴레이트(TMPEOTA), 글리세린 프로폭실화 트리아크릴레이트(GPTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETA), 또는 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(DPHA) 등의 다관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머; 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 산무수물기 함유 모노머; 2-(메트)아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, (메트)아크릴아미도프로판술폰산, 술포프로필(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로일옥시나프탈렌술폰산 등의 술폰산기 함유 모노머; [2-(2-히드록시에틸)아크릴로일] 포스페이트 등의 인산기 함유 모노머; N-(메트)아크릴로일옥시메틸렌숙신이미드, N-(메트)아크릴로일-6-옥시헥사메틸렌숙신이미드, N-(메트)아크릴로일-8-옥시헥사메틸렌숙신이미드 등의 숙신이미드계 모노머; N-시클로헥실말레이미드, N-이소프로필말레이미드, N-라우릴말레이미드, N-페닐말레이미드 등의 말레이미드계 모노머; N-메틸이타콘이미드, N-에틸이타콘이미드, N-부틸이타콘이미드, N-옥틸이타콘이미드, N-2-에틸헥실이타콘이미드, N-시클로헥실이타콘이미드, N-라우릴이타콘이미드 등의 이타콘이미드계 모노머; 아크릴로니트릴, (메타)크릴로니트릴 등의 시아노 함유 모노머; (메트)아크릴산아미노에틸, (메트)아크릴산N,N-디메틸아미노에틸, (메트)아크릴산N,N-디메틸아미노에틸, (메트)아크릴산t-부틸아미노에틸 등의 (메트)아크릴산아미노알킬계 모노머; (메트)아크릴산메톡시에틸, (메트)아크릴산에톡시에틸, (메트)아크릴산프로폭시에틸, (메트)아크릴산부톡시에틸, (메트)아크릴산에톡시프로필 등의 (메트)아크릴산알콕시알킬계 모노머; (메트)아크릴산글리시딜 등의 에폭시기 함유 아크릴계 모노머; (메트)아크릴산테트라히드로푸르푸릴, 불소 원자 함유 (메트)아크릴레이트, 실리콘(메트)아크릴레이트 등의 복소환, 할로젠 원자, 규소 원자 등을 갖는 아크릴산에스테르계 모노머; 아크릴로일모르폴린; 시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐 (메트)아크릴레이트 등의 지환식 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르; 페닐(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트 등의 방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르; 테르펜 화합물 유도체 알코올로부터 얻어지는 (메트)아크릴산에스테르; 등을 들 수 있다. 상기 아크릴아마이드계 코폴리머는 상술한 아크릴계 모노머에서 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[101] 일구현예에 따르면, 상기 (N-치환)아마이드계 모노머 및 상기 아크릴계 모노머의 몰비는 1:99 내지 99:1, 20:80 내지 80:20 범위, 30:70 내지 70:30 범위, 40:60 내

지 60:40 범위, 또는 50:50 범위일 수 있다. 상기 범위에서 내열성이 개선된 분리막 코팅층을 형성할 수 있다.

- [102] 상기 아크릴아마이드계 코폴리머의 중량평균분자량은 10만 내지 100만 g/mol, 15만 내지 80만 g/mol, 18만 내지 75만 g/mol, 20만 내지 70만 g/mol, 25만 내지 65만 g/mol, 또는 30만 내지 60만 g/mol이다. 상술한 중량평균분자량 범위를 갖는 아크릴아마이드계 코폴리머를 이용하면, 고온 보관시 낮은 수축률을 갖는 분리막을 제조할 수 있다.
- [103] 상기 아크릴아마이드계 코폴리머는 유리전이온도가 150°C 이상, 150°C 내지 300 °C, 170°C 내지 280 °C, 또는 190 °C 내지 250 °C일 수 있다. 상술한 유리전이온도를 갖는 아크릴아마이드계 코폴리머를 이용하면, 내열성이 높은 분리막 무기물층을 형성할 수 있다.
- [104] 아크릴아마이드계 코폴리머는 예를 들어 아크릴산-아크릴아마이드-(2-아크릴아미도)-(2-메틸프로판설폰산) 코폴리머, 수계 가교 반응성 폴리아크릴아마이드-아크릴산-하이드록시에틸아크릴계 코폴리머, 또는 그 조합을 이용할 수 있다.
- [105] 일구현예에 따르면, 상기 아크릴아마이드계 코폴리머는 1종 이상의 비(非)아크릴계 모노머를 더 포함할 수 있다. 상기 아크릴아마이드계 코폴리머는 1종 이상의 비(非)아크릴계 모노머를 더 포함함으로써, 코폴리머의 내열성과 분리막의 다공성 기재에 대한 결합력을 더욱 개선시킬 수 있다.
- [106] 비아크릴계 모노머는 상술한 아크릴계 모노머가 아닌 공중합성 모노머라면 특별히 제한없이 사용될 수 있다. 공중합성의 비아크릴계 모노머로는 예를 들어, 비닐에스테르류, 질소 함유 복소환계 모노머, N-비닐카르복실산아마이드류, 락탐계 모노머, 올레핀계 모노머, 비닐에테르계 모노머, 방향족 비닐 화합물, 올레핀 또는 디엔류, 비닐에테르류, 염화비닐, 술폰산기 함유 모노머, 이미드기 함유 모노머, 이소시아네이트기 함유 모노머 등일 수 있으며, 이들로부터 1종 이상 선택될 수 있다.
- [107] 비아크릴계 모노머의 구체적인 예로는, 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르류; N-비닐-2-피롤리돈, N-메틸비닐피롤리돈, N-비닐피리딘, N-비닐피페리돈, N-비닐피리미딘, N-비닐피페라진, N비닐피라진, N-비닐피롤, N-비닐이미다졸, N-비닐옥사졸, N-(메트)아크릴로일-2-피롤리돈, N-(메트)아크릴로일피페리딘, N-(메트)아크릴로일피롤리돈, N-비닐모르폴린, N-비닐-2-피페리돈, N-비닐-3-모르폴리논, N-비닐2-카프로락탐, N-비닐-1,3-옥사진-2-온, N-비닐-3,5-모르폴린디온, N-비닐피라졸, N-비닐이소옥사졸, N-비닐티아졸, N-비닐이소티아졸, N-비닐피리다진 등의 질소 함유 복소환계 모노머; N-비닐카르복실산아마이드류; N-비닐카프로락탐 등의 락탐계 모노머; 이소프렌, 부타디엔, 이소부틸렌 등의 올레핀계 모노머; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르 등의 비닐에테르계 모노머; 비닐톨루엔, 스티렌 등의 방향족 비닐 화합물; 에틸렌, 부타디엔, 이소프렌, 이소부틸렌 등의 올레핀 또는 디엔류; 비닐알킬에테르 등의 비닐에테르류; 염화비닐; 스티렌술폰산, 알릴술폰산, 비닐술폰산나트륨 등의 술폰산기 함유 모노머;

시클로헥실말레이미드, 이소프로필말레이미드 등의 이미드기 함유 모노머; 2-이소시아네이트에틸(메트)아크릴레이트 등의 이소시아네이트기 함유 모노머; 등을 들 수 있다. 이들 비아크릴계 모노머는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [108] 아크릴아마이드계 코폴리머에 포함되는 비아크릴계 모노머의 함량은 아크릴아마이드계 코폴리머의 수계 가교 반응 특성 및 분리막의 고내열 특성을 저해하지 않는 범위 내에서 특별히 한정되지 않고 사용가능하다. 예를 들어, 아크릴아마이드계 코폴리머를 구성하는 모노머 성분의 총몰 기준으로 0.1 내지 30 몰% 범위로 비아크릴계 모노머가 포함될 수 있다.
- [109] 상기 아크릴아마이드계 코폴리머의 함량은 바인더 총 중량을 기준으로 10 내지 100 중량, 30 내지 95 중량%, 50 내지 90 중량%, 또는 60 내지 80 중량%이다. 상기 범위에서 내열성 및 기재접착력이 개선된 분리막 무기물층 형성용 조성물을 제공할 수 있다.
- [110] 무기물층은 비가교성 바인더를 더 포함할 수 있다. 무기물층이 비가교성 바인더를 추가로 포함함으로써 기재 또는 전극과의 접착력 및 내열성이 더욱 향상될 수 있다.
- [111] 비가교성 바인더는, 예를 들어 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)계 폴리머, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸플루란, 시아노에틸폴리비닐알콜, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 플루란, 카르복실 메틸 셀룰로오스, 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 비가교성 바인더는 예를 들어 비닐리덴 플루오라이드계 고분자를 사용할 수 있다.
- [112] 상기 비닐리덴 플루오라이드계 고분자는 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드 코폴리머, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 비닐리덴플루오라이드 코폴리머는 비닐리덴 플루오라이드 반복단위외 다른 종류의 반복단위를 5 중량% 이하로 포함하는 폴리머를 의미한다. 비닐리덴 플루오라이드코폴리머는 예를 들어 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머를 들 수 있다.
- [113] 상기 가교 구조 바인더 이외에 상기 비가교성 바인더를 함께 포함하는 경우, 가교 구조 바인더와 비가교성 바인더의 중량비는 8:2 내지 2:8, 구체적으로 3:7 내지 7:3일 수 있다. 비가교성 바인더를 상술한 범위로 사용할 때 접착력 및 내열성이 개선된 분리막을 제조할 수 있다.
- [114] 다공성 기재의 두께는 예를 들어 1 μ m 내지 100 μ m, 1 내지 40 μ m, 1 μ m 내지 30 μ m, 5 μ m 내지 20 μ m, 5 μ m 내지 15 μ m, 또는 5 μ m 내지 10 μ m이다. 본 개시에서 두께는 평균 두께를 나타낸다. 상기 두께 범위 내의 다공성 기재를 사용하는 경우, 전지의 양

극과 음극의 단락을 방지할 수 있을 만큼 충분히 두꺼우면서도 전지의 내부 저항을 증가시킬 만큼 두껍지는 않은, 적절한 두께를 갖는 분리막을 제조할 수 있다.

- [115] 분리막이 포함하는 다공성 기재의 기공도는 5% 내지 95%, 30% 내지 80%, 예를 들어 40% 내지 60%이며, 통기도는 250 sec/100cc 이하, 230 sec/100cc 이하, 210 sec/100cc 이하, 200 sec/100cc 이하, 180 sec/100cc 이하, 또는 150 sec/100cc 이하일 수 있다. 그리고 분리막에서 다공성 기재의 기공 크기는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, $0.01\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$, $0.01\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 또는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다. 본 개시에서 기공 크기는 기공 평균크기를 나타낸다. 분리막이 포함되는 다공성 기재의 기공도, 통기도, 및 다공성 기재의 기공크기가 상기 범위일 때 리튬 전지의 내부 저항이 증가됨이 없이 우수한 기계적 물성을 갖는 다공성 기재를 얻을 수 있다.
- [116] 다공성 기재로는 비제한적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 고분자막일 수 있다.
- [117] 일예에서, 상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 기재일 수 있으며, 폴리올레핀계 기재는 셧 다운(shut down) 기능이 우수하여 전지의 안전성 향상에 기여할 수 있다. 폴리올레핀계 기재는 예를 들어 폴리에틸렌 단일막, 폴리프로필렌 단일막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 이중막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 삼중막 및 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 삼중막으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 다른 예에서, 폴리올레핀계 수지는 올레핀 수지 외에 비올레핀 수지를 포함하거나, 올레핀과 비올레핀 모노머의 코폴리머를 포함할 수 있다.
- [118] 일구현예에 따른 분리막을 제조하는 방법은 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 방법이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 무기 입자, 제1 바인더, 및 선택적으로 무기입자를 포함하는 슬러리를 제조하여, 다공성 기재 상에 도포한 후, 건조하고 압연하는 과정 등에 따라 제조될 수 있다.
- [119] 상기 슬러리를 도포하는 방법은 특별히 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 방법이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 인쇄, 압축, 압입, 롤러 도포, 블레이드 도포, 스펀 도포, 디핑 도포, 분사 도포 또는 류연 도포 등의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [120] 분리막 기재의 일면 또는 양면에 다공성 접착층을 형성하기 전에, 접착층과의 밀착성 개선을 위해 선평화 처리, 그래프트 처리, 코로나 방전 처리, 자외선 조사 처리, 플라즈마 처리 또는 스퍼터 에칭 처리 등의 전처리가 임의로 실시될 수 있다.
- [121] 일구현예에 의한 이차전지용 분리막에서 다공성 기재와의 접착력이 0.5 N/mm 이상, 0.7N/mm 이상, 0.8N/mm 이상, 구체적으로 0.8 내지 0.99 N/mm, 예를 들어,

0.81/mm 내지 0.93 N/mm 일 수 있다. 상기 범위의 기재 접착력을 갖는 경우, 접착층과 다공성 기재 간의 접착력이 우수하여 장기간 전지의 성능이 유지될 수 있다. 상기 기재 접착력을 측정하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다.

- [122] 상기 분리막의 기재 접착력을 측정하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 한국 공업 규격 KS-A-01107(점착 테이프 및 점착 시이트의 시험 방법)에 따라, 분리막을 폭 25mm, 길이 250mm으로 재단하고, 양면에 각각 테이프(nitto 31B)를 붙여 시편을 만든 뒤, 2kg하중의 압착 롤러를 이용하여 300mm/분의 속도로 1회 왕복시켜 시편을 압착시킨다. 압착 후 30분 경과 후, 시편을 180°로 뒤집어 약 25mm를 벗겨낸 뒤, 분리막과 분리막의 일면에 붙은 테이프를 인장 강도기(Instron Series 1X/s Automated materials Tester-3343, Instron)의 위쪽 클립에 고정시킨다. 분리막의 다른 면에 붙은 테이프는 아래쪽 클립에 고정시킨 뒤, 60mm/분의 인장속도로 당겨 다공성 접착층이 다공성 기재로부터 벗겨질 때의 압력을 측정하여 기재 접착력을 구한다.
- [123] 상기 분리막은, 양극 접착력이 0.5 gf/5mm 이상이고, 음극 접착력이 0.1 gf/5mm 이상일 수 있다. 구체적으로, 양극 접착력이 0.8 gf/5mm 이상이고, 음극 접착력이 0.2 gf/5mm 이상일 수 있다. 상기 범위 내에서 양극과 음극에 충분히 접착되어 상기 분리막을 포함하는 전지의 충방전이 반복됨에 따라 전지의 팽창과 수축이 반복되는 환경에서 전지 형태의 변화가 최소화될 수 있으며, 짧은 이온 전달 거리를 확보하여 전지의 출력 효율이 개선될 수 있다.
- [124] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 위치한, 일구현예에 따른 분리막; 및 전해질을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [125] 이차전지는 예를 들어 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등과 같은 리튬 이차 전지일 수 있다.
- [126] 일구현예에 따른 이차전지를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다.
- [127] 이하, 일구현예에 따른 분리막의 제조방법을 살펴보기로 한다.
- [128] 다공성 기재 상부에 무기물층을 제공한다. 무기물층 형성시 코팅법, 라미네이션(lamination), 공압출(coextrusion) 등을 사용할 수 있다. 상기 코팅법의 비제한적인 예로는, 롤(Roll) 코팅, 스핀(Spin) 코팅, 딥(Dip) 코팅, 플로우(Flow) 코팅, 스프레이(Spray) 코팅 등이 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [129] 상기 무기물층은 다공성 기재 상부에 무기물층 형성용 조성물을 제공한 다음, 여기에 광 또는 열을 가하여 경화될 수 있다. 광경화는 구체적으로, 자외선 경화 혹은 원적외선 경화일 수 있으며, 예를 들어, 자외선 경화일 수 있다. 광경화는 예를 들어, 500 mJ/cm² 내지 3000 mJ/cm²의 광량, 구체적으로는 500 mJ/cm² 내지 2000 mJ/cm²의 광량을 다공성 내열층에 조사하는 것을 포함할 수 있다. 조사 시간은 1분 내지 15시간일 수 있다. 상기 광경화 후 후속 열처리를 통해 균질한 경

화밀도를 얻을 수 있으며, 이는 약 50°C 이상 약 180°C 이하의 온도에서 1시간 내지 10시간 동안 수행될 수 있다. 또한, 열경화의 경우 약 40°C 내지 120°C, 50°C 내지 100°C 또는 60 내지 90°C에서 1시간 내지 36시간 동안 경화, 구체적으로 약 5시간 내지 24시간 동안 경화시키는 것을 포함할 수 있다.

- [130] 상기 무기물층 형성용 조성물에는 상기 가교 바인더 형성용 물질 및/또는 가교 바인더와 표면처리된 무기입자의 가교를 위해 중합개시제를 포함할 수 있다.
- [131] 상기 중합개시제는 가열 또는 광에 의해 유리 라디칼을 발생시키는 경화제로 작용하며, 상기 가교 구조 바인더를 생성하는 물질 및 무기입자의 관능기의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다. 예를 들어 개시제는 퍼옥시드계, 아조계, 아민계, 이미다졸계 또는 이소시아네이트계 등의 열중합 개시제 혹은 오니움 염, 유기금속 염 등 광중합 개시제를 사용할 수 있다.
- [132] 이어서, 상기 무기물층 상부에 유기 바인더인 제1입자, 제2입자 및 용매를 함유한 접착층 조성물을 코팅 및 건조하여 접착층을 형성한다.
- [133] 상기 용매로서 물을 포함함으로써 슬러리 형태로 제공될 수 있다. 제1코팅층 형성용 조성물은 수계 특성을 저해하지 않는 이상 유기용매를 더 포함할 수 있다. 유기용매는 알코올계 유기용매일 수 있다. 예를 들어 유기용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알코올계 유기용매를 포함할 수 있다. 알코올계 유기용매를 사용함으로써, 신체에 무해하고 건조 특성이 우수하여 생산성 저하 없이 양산성을 확보할 수 있는 제1코팅층 형성용 조성물을 제공할 수 있다. 일구현예에 따르면, 물 및 유기용매는 100:0 내지 60:40의 부피비, 95:5 내지 80:20의 부피비 또는 85:15 내지 70:30의 부피비로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 건조 특성이 향상된 분리막 제1코팅층 형성용 조성물을 제공할 수 있다.
- [134] 용매는 분리막 제1코팅층 형성용 조성물의 코팅 후 건조를 통해 휘발되어, 최종적으로 얻어지는 분리막의 코팅층에는 존재하지 않게 된다.
- [135] 상기 코팅하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 전회전 롤(forward roll) 코팅 방법, 리버스 롤(reverse roll) 코팅 방법, 마이크로그라비아(microgravure) 코팅 방법, 및 다이렉트 미터링(direct metering) 코팅 방법 중에서 선택된 하나 이상을 선택할 수 있으나, 반드시 이러한 방법으로 한정되지 않는다. 코팅 방법은 예를 들어 다이렉트 미터링(direct metering) 코팅 방법일 수 있다.
- [136] 상기 건조는 건조기내에서 열풍에 의하여 건조될 수 있다. 건조는 예를 들어 30 내지 80°C, 35 내지 75°C, 40 내지 70°C인, 또는 45 내지 65°C에서 실시될 수 있다. 이러한 온도 범위에서 건조하여 굽힘 강도 및 박리 강도가 동시에 향상된 분리막이 제조될 수 있다.
- [137] 다른 구현예에 따른 이차전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 상술한 분리막을 포함한다. 이차전지는 예를 들어 리튬이차전지이다.
- [138] 일구현예에 따르면, 이차전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 상술한 분리막을 포함하는 전극조립체를 포함하며, 상기 전극조립체가 젤리

를 형태로 권취된 형태를 가질 수 있다. 리튬 전지가 상술한 분리막을 포함함에 의하여 전극(양극 및 음극)과 분리막 사이의 접촉력이 증가하므로 리튬 전지의 충방전 시의 부피 변화가 억제될 수 있다. 따라서, 리튬이차전지의 부피 변화에 수반되는 리튬 전지의 열화가 억제되어 리튬 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.

[139] 리튬이차전지는 예를 들어 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

[140] 먼저, 음극활물질, 도전제, 바인더 및 용매가 혼합된 음극활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[141] 음극 활물질은 탄소계 재료를 포함한다.

[142] 탄소계 재료는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형(non-shaped), 판상, 린편상(flake), 천연 흑연, 인조흑연, 그라핀, 카본블랙, 풀러렌 수트(fullerene soot) 또는 그 조합일 수 있다.

[143] 천연흑연은 천연적으로 산출되는 흑연으로, 인상(flake) 흑연, 고결정질(high crystalline) 흑연, 미정질(microcrystalline or cryptocrystalline; amorphous) 흑연 등이 있다. 인조흑연은 인공적으로 합성된 흑연으로, 무정형 탄소를 고온으로 가열하여 만들어지며, 일차(primary) 흑은 전기흑연(electrographite), 이차(secondary) 흑연, 흑연섬유(graphite fiber) 등이 있다. 팽창흑연 흑연의 층간에 산이나 알칼리 같은 화학품을 삽입(intercalation)하고 가열하여 분자 구조의 수직 층을 부풀린 것이다. 그라핀은 흑연의 단일층 또는 복수의 단일층을 포함한다. 카본블랙은 흑연보다 규칙성이 작은 결정성 물질로서, 카본 블랙을 약 3,000°C에서 장시간 가열하면 흑연으로 변할 수 있다. 풀러렌 수트는 60개 또는 그 이상의 탄소원자로 이루어진 다면체 다발모양의 화합물인 풀러렌이 적어도 3중량% 포함된 탄소 혼합물이다. 상기 결정질 탄소는 구상, 판상, 섬유상, 튜브상 또는 분말 형태를 가질 수 있다.

[144] 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스, 폴리머 탄화물 또는 그 조합체일 수 있다.

[145] 음극활물질은 비탄소계 재료를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 음극활물질은 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속, 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속의 합금 및 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속의 산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[146] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13~16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리

토금속, 13~16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 동일 수 있다. 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, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[147] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 동일 수 있다.

[148] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO_2 , $\text{SiO}_x (0 < x < 2)$ 동일 수 있다.

[149] 구체적으로, 상기 음극활물질은 Si, Sn, Pb, Ge, Al, $\text{SiO}_x (0 < x \leq 2)$, $\text{SnO}_y (0 < y \leq 2)$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 , LiTiO_3 , $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 비탄소계 음극활물질로서 당해 기술분야에서 사용되는 것이라면 모두 가능하다.

[150] 일구현예에 의하면 음극 활물질은 상술한 탄소계 재료와 비탄소계 재료의 혼합물 또는 상술한 탄계 재료와 비탄소계 재료를 함유한 복합체가 이용될 수 있다. 도전재로는 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유, 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 또한, 상술한 결정성 탄소계 재료가 도전재로 추가될 수 있다.

[151] 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 또는 그 조합이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 결합제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

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

[153] 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[154] 한편, 상기 음극 제조에 사용되는 바인더가 상기 분리막의 접착층에 포함되는 코팅조성물과 동일할 수 있다.

[155] 다음으로, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체상에 직접 코팅 및 건조되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다.

[156] 양극활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선

택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 이용 가능한 모든 양극활물질이 사용될 수 있다.

- [157] 예를 들어, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

- [158] 이러한 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

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

- [160] 예를 들어, LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1$, 또는 2), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFeO_2 , V_2O_5 , TiS , MoS 등이 사용될 수 있다.
- [161] 양극활물질 조성물에서 도전재, 바인더 및 용매는 상기 음극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 상기 양극활물질 조성물 및/또는 음극활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.
- [162] 양극활물질, 도전재, 일반적인 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 일반적인 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [163] 한편, 양극 제조에 사용되는 바인더가 상기 분리막의 접착층에 포함되는 접착층 조성물과 동일할 수 있다.
- [164] 다음으로, 양극과 음극 사이에 상술한 분리막이 배치된다.
- [165] 양극/분리막/음극을 포함하는 전극조립체에서 양극과 음극 사이에 배치된 분리막은 상술한 바와 같이 전 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재 상의 양면 상에 배치된 접착층을 포함하며, 상기 접착층이 상술한 분리막용 코팅조성물을 포함한다.
- [166] 분리막은 별도로 준비되어 양극과 음극 사이에 배치될 수 있다. 다르게는, 분리막은 양극/분리막/음극을 포함하는 전극조립체를 젤리롤 형태로 권취한 후, 젤리롤을 전지 케이스 또는 파우치에 수용하고, 전지 케이스 또는 파우치에 수용된 상태에서 젤리롤을 가압하에서 열적 연화시켜며 초기 충전(pre-charging)하고, 충전된 젤리롤을 열간 압연하고, 충전된 젤리롤을 냉간 압연하고, 충전된 젤리롤을 가압하에서 충방전시키는 화성 단계를 거침에 의하여 준비될 수 있다.
- [167] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [168] 전해질은 액체 또는 겔(gel) 상태일 수 있다.
- [169] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [170] 예를 들어, 유기전해액이 준비될 수 있다. 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [171] 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소

란, N, N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

[172] 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x, y 는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

[173] 이차전지의 일 예로 각형 리튬이차전지를 예시적으로 설명한다. 도 4는 일 구현예에 따른 리튬전지의 분해 사시도이다.

[174] 도 4를 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬이차전지(100)는 양극(140)과 음극(150) 사이에 일 구현예에 따른 분리막(110)을 개재하여 권취된 전극 조립체(160)와 전극 조립체(160)가 내장되는 케이스(170)를 포함한다.

[175] 전극 조립체(160)는 예컨대 분리막(110)을 사이에 두고 양극(140)과 음극(150)을 감아 형성한 젤리 롤(jelly roll) 형태일 수 있다.

[176] 양극(140), 음극(150) 및 분리막(110)은 전해액(미도시)에 함침되어 있다.

[177] 상기 리튬이차전지는 리튬이온전지일 수 있다. 상기 리튬전지는 리튬폴리머전지일 수 있다.

[178] 리튬전지는 고율특성 및 수명특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 적합하다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 적합하다.

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

[180] 제조예 1: 아크릴계 코폴리머의 제조

[181] 교반기, 온도계 및 냉각관을 갖춘 10 L의 4구 플라스크 내에, 증류수 (6361 g)와 아크릴산(72.06g, 1.0mol), 아크릴아마이드 (604.1 g, 8.5 mol), 과황산칼륨 (2.7 g, 0.01 mol), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산 (103.6 g, 0.5 mol) 및 5N 수산화리튬 수용액 (2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산의 총량에 대하여 1.05 당량)을 더한 후, 다이어프램 펌프로 내압을 10 mmHg로 감압하고, 질소로 내압을 상압에 되돌리는 조작을 3회 반복적으로 실시하였다.

[182] 반응액의 온도가 65 °C 내지 70 °C 사이에서 안정되도록 제어하면서 12 시간 동안 반응시켰다. 실온으로 냉각한 후, 25 % 암모니아 수용액을 이용해서 반응액의 pH를 7 내지 8로 조정하였다. 이와 같은 방법으로 아크릴계 코폴리머인 폴리(아크릴산-co-아크릴아마이드-co-2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산)을 제조하였다. 아크릴산, 아크릴아마이드, 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산의 몰비는 10:85:5이다. 반응액 (반응생성물)을 10 mL 정도 덜어 비휘발 성분을 측정한 결과, 9.5 중량% (이론치: 10 중량%)였다.

[183] (분리막의 제조)

- [184] 실시예 1: 접착층/무기물층/다공성 기재/무기물층/접착층 적층 구조를 갖는 분리막
- [185] 먼저 평균크기 300nm 보헤마이트(Nabaltec社, 일본)를 비드밀(beadmill)을 통해 2시간 분쇄한 후, 분쇄된 보헤마이트 40 중량% (물 70 중량%)의 무기 분산액을 얻었다. 여기에 보헤마이트 중량비 95%가 되도록 제조예 1에 따라 제조된 아크릴계 코폴리머를 혼합하였고, 전체 고형분이 25 중량%가 되도록 물을 첨가하여 무기물층 형성용 조성물을 형성하였다.
- [186] 상기 제조된 무기물층 조성물을, 다공성 기재로 이용된 두께 5.5 μ m의 폴리에틸렌 단일막 기재 필름의 단면에 그라비아(Gravure) 코팅 방식으로 코팅한 다음 이를 건조 온도 70°C, 풍속 15 m/초의 조건에서 10초 동안 건조 처리하여, 코팅 두께가 2 μ m인 무기물층을 갖는 분리막을 제조하였다.
- [187] 이와 별도로, 제 1입자인 폴리(부틸메타크릴레이트-co-에틸렌글리콜 디메타크릴레이트)Poly(butylmethacrylate-co-ethyleneglycol dimethacrylate) 코폴리머 (2550M, Zeon 社)와 제 2 입자인 폴리(스티렌-co-에틸헥실아크릴레이트-아크릴로니트릴)Poly(styrene-co-ethylhexylacrylate- acrylonitrile) 코폴리머(SP-18 A, Zeon 社)의 중량비가 5.13:1이 되게 혼합한 후, 여기에 PAA 화합물(AQC, sumittomo 社)를 부가 및 혼합하여 접착층 형성용 조성물을 형성하였다. PAA 화합물의 함량은 접착층 형성용 조성물의 총중량 100 중량%를 기준으로 하여 약 2wt%이다.
- [188] 폴리(부틸메타크릴레이트-co-에틸렌글리콜 디메타크릴레이트) 코폴리머에서 부틸메타크릴레이트와 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트의 혼합몰비는 8:2이고, 폴리(스티렌-co-에틸헥실아크릴레이트-아크릴로니트릴) 코폴리머에서 스티렌과 에틸헥실아크릴레이트와 아크릴로니트릴의 혼합몰비가 8:5:0.1이다
- [189] 상기 과정에 따라 제조된 무기물층(두께: 2 μ m)을 갖는 분리막의 다공성 기재에 상기 접착층 형성용 코팅 조성물을 그라비아(Gravure) 코팅법을 이용하여 코팅하고 이를 건조 온도 60°C, 풍속 15 m/초의 조건에서 10초 동안 건조 처리하여, 무기물층 상부에 1.0g/m²(양면)의 접착층을 형성하여 분리막을 형성하였다.
- [190] 다공성 기재의 다른 일면에 무기물층 및 접착층을 각각 상술한 방법에 따라 형성하여 접착층/무기물층/다공성 기재/무기물층/접착층 적층 구조를 갖는 분리막을 제조하였다.
- [191] 실시예 2: 접착층/무기물층/다공성 기재/무기물층/접착층 적층 구조를 갖는 분리막
- [192] 제 1입자인 Poly(butylmethacrylate-co-ethyleneglycol dimethacrylate) 코폴리머 (2550M, Zeon 社)와 제 2 입자인 780nm 크기의 Poly(styrene-co-ethylhexylacrylate-acrylonitrile) 구조의 코폴리머 (SP-18 B, Zeon 社)의 중량비가 1.97:1이 되게 혼합한 후, PAA 화합물 (AQC, sumittomo 社)를 전체 중량비의 2wt%로 이용하여 접착층 형성용 조성물을 형성하였다. 접착층 코팅층 도포는 실시예 1과 동일하게 수행하여 분리막을 제조하였다.

- [193] 실시에 3: 접착층/무기물층/다공성 기재/무기물층/접착층 적층 구조를 갖는 분리막
- [194] 제 1입자인 Poly(butylmethacrylate-co-ethyleneglycol dimethacrylate) 코폴리머 (2550M, Zeon 社)와 제 2 입자인 Poly(styrene-co-ethylhexylacrylate-acrylonitrile)의 코폴리머 (SP-18 A, Zeon 社)의 중량비가 1.97:1이 되게 혼합한 후, PAA 화합물 (AQC, sumittomo 社)를 전체 중량비의 2wt%로 이용하여 접착층 형성용 조성물을 형성하였다. 접착층 형성용 조성물의 코팅 및 도포는 실시예 1과 동일하게 수행하여 분리막을 제조하였다.
- [195] 실시에 4: 접착층/다공성 기재/무기물층/접착층 적층 구조를 갖는 분리막
- [196] 하기 표 1에 기술된 조건에 따라 접착층 형성용 조성물을 제조하고, 무기물층 및 접착층이 순차적으로 형성된 다공성 기재의 다른 면에 접착층 형성용 조성물을 코팅 및 건조하여 다공성 기재의 다른 일면에 접착층이 형성된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 분리막을 형성하였다. 이 분리막의 적층구조는 접착층/다공성 기재/무기물층/접착층 적층 구조를 가졌다.
- [197] 비교예 1: 접착층/무기물층/다공성 기재/무기물층/접착층 적층 구조를 갖는 분리막
- [198] 제 1입자인 Poly(butylmethacrylate-co-ethyleneglycol dimethacrylate) 코폴리머 (2550M, Zeon 社)에 PAA 화합물 (AQC, sumittomo 社)를 전체 중량비의 2wt% 이용하여 접착층 형성용 조성물을 형성하였다. 접착층 형성용 조성물의 코팅 및 건조는 실시예 1과 동일하게 수행하여 분리막을 제조하였다.
- [199] 비교예 2: 접착층/무기물층/다공성 기재/무기물층/접착층 적층 구조를 갖는 분리막
- [200] 제2입자인 500nm 크기의 Poly(styrene-co-ethylhexylacrylate) 구조의 코폴리머 (SP-18 A, Zeon 社)에 PAA 화합물 (AQC, sumittomo 社)를 전체 중량비의 2wt% 적용하여 접착층 형성용 조성물을 제조하였다. 접착층 형성용 조성물의 코팅 및 건조는 실시예 1과 동일하게 수행하여 분리막을 제조하였다.
- [201] 비교예 3: 접착층/무기물층/다공성 기재/무기물층/접착층 적층 구조를 갖는 분리막
- [202] 제1입자인 Poly(butylmethacrylate-co-ethyleneglycol dimethacrylate) 코폴리머 (2550M, Zeon 社)와 제 2 입자인 870nm 크기의 Poly(styrene-co-ethylhexylacrylate-acrylonitrile) 구조의 코폴리머 (SP-18 C, Zeon 社)의 중량비가 1.97:1이 되게 혼합한 후, PAA 화합물 (AQC, sumittomo 社)를 전체 중량비의 2wt%로 이용하여 접착층 형성용 조성물을 제조하였다. 접착층 형성용 조성물의 코팅 및 건조는 실시예 1과 동일하게 수행하여 분리막을 제조하였다.
- [203] 비교예 4: 접착층/무기물층/다공성 기재/무기물층/접착층 적층 구조를 갖는 분리막
- [204] 제1입자인 유기필러와 제2입자인 접착바인더의 부피비가 8:1인 경우로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 분리막을 제조하였다.

- [illegible]

		더 (525nm)										
	기타	PAA 화합물	2	2	2	2	2	2	2	2		
혼합비	제1입자:제2입자 부피비		1:8	1:30	1:8	1:8	-	-	1:42	8:1	1:4	9:1
	제1입자:제2입자 직경비		1:2	1:3.1	1:2	1:2	-	-	1:3.5	2:1	1:1.6	2.1:1

- [210] 표 1에서 유기필러(2550M, Zeon社)(크기:250nm)로는 Poly(butylmethacrylate-co-ethyleneglycol dimethacrylate)를 이용하며, .
- [211] 유기 접착 바인더(500nm)로서 SP-18 A(Zeon社)를 이용하며, Poly(styrene-co-ethylhexylacrylate-acrylonitrile) 구조를 갖는 코폴리머이며, 스티렌, 에틸헥실아크릴레이트 및 아크릴로니트릴의 혼합물비는 8:2:0.5이다.
- [212] 유기 접착 바인더(780nm)로서 SP-18 B(Zeon社)를 이용하여 Poly(styrene-co-ethylhexylacrylate-acrylonitrile) 구조를 갖는 코폴리머이며, 스티렌, 에틸헥실아크릴레이트 및 아크릴로니트릴의 혼합물비는 8:2:0.5이다.
- [213] 유기 접착 바인더(870nm)로서 SP-18 C(Zeon社)를 이용하며, Poly(styrene-co-ethylhexylacrylate-acrylonitrile) 구조를 갖는 코폴리머이며, 스티렌, 에틸헥실아크릴레이트 및 아크릴로니트릴의 혼합물비는 8:2:0.5이다.
- [214] PAA를 포함하는 화합물로는 AQC(sumitomo)를 이용하며, 이의 중량평균 분자량은 약 45만이며, 표 1에서 각 입자의 크기는 D50을 나타낸다. 그리고 상기 표 1의 조성에서 제1입자, 제2입자 및 기타의 수치는 중량부를 나타낸다.
- [215] (리튬전지의 제작)
- [216] 제작예 1
- [217] (음극의 제조)
- [218] 음극을 하기 과정에 따라 제조하였다.
- [219] 평균 입경 25 μ m의 흑연 입자 97중량%, 스티렌-부타디엔 고무(SBR)바인더 1.5중량% 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5중량%를 혼합한 후 증류수에 투입하고 기계식 교반기를 사용하여 60분간 교반하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 10 μ m 두께의 구리 집전체 위에도 포하고 100°C의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120°C의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 음극을 제조하였다.
- [220] (양극의 제조)
- [221] 이와 별도로 양극을 하기 과정에 따라 제조하였다.

- [222] LiCoO_2 97중량%, 도전재로서 카본 블랙 분말 1.5중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 1.5중량%를 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 투입한 후 기계식 교반기를 사용하여 30분간 교반하여 양극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 $20\mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 집전체 위에 도포하고 100°C 의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120°C 의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 양극을 제조하였다.
- [223] (전극 조립체 젤리롤)
- [224] 상기에서 제조한 양극과 음극 사이에 실시예 1에 따라 얻은 분리막을 개재한 후 권취하여 전극조립체 젤리롤을 준비하였다. 젤리롤을 파우치에 삽입하고 전해액을 주입한 후, 파우치를 진공밀봉하였다.
- [225] 전해액은 1.3M의 LiPF_6 가 3:5:2 부피비의 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합용매에 용해된 것을 사용하였다.
- [226] 파우치에 삽입된 젤리롤에 11.7kgf/cm^2 의 압력을 가하면서 3분 동안 80°C 의 온도로 프레스(press)를 실시하여 리튬전지를 제조하였다.
- [227] 제작예 2-4
- [228] 실시예 1의 분리막 대신 실시예 2-4의 분리막을 각각 이용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일하게 실시하여 리튬전지를 제조하였다.
- [229] 비교제작예 1-6
- [230] 실시예 1의 분리막 대신 비교예 1-6의 분리막을 각각 이용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일하게 실시하여 리튬전지를 제조하였다.
- [231] 평가예 1: 통기도
- [232] 상기 실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 6에 따라 분리막 각각의 단위두께는 통기도 측정기(Asahi Seiko OKEN Type Air Permeation Tester: EGO1-55-1MR)를 이용하여 하기 방법에 따라 측정하였다.
- [233] 직경이 1 인치 (inch) 인 원이 들어갈 수 있는 크기로 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시편을 제작한 다음, 통기도 측정 장치인 ASAHI SEIKO OKEN TYPE Air Permeation Tester EGO1-55-1MR (아사히 세이코 사)를 사용하여 상기 각 시편에서 공기 100 cc가 통과하는 시간을 측정하였다. 상기 시간을 각각 다섯 차례씩 측정한 다음 평균값을 계산하여 통기도를 측정하였다.
- [234] 통기도 측정장치 세팅 조건을 살펴 보면, 측정 압력: 0.05 mPa, 실린더 압력: 2.5 kg/cm^2 , 세팅 시간(set time): 10초, 1m 시편에 대하여 10cm 간격으로 10회 이상 측정하여 DATA의 평균을 기재하였다.
- [235] 하기 표 2에서 Δ 통기도 (sec/100cc)는 통기도 변화량을 나타내며 이는 하기 식으로 나타낸다.
- [236] <식 1>
- [237] Δ 통기도 = (테스트후 분리막 통기도) - (초기 분리막 통기도)을 나타낸다.

- [238] 통기도 테스트 조건은 다음과 같다.
- [239] - Heat Press (HP): 80 °C/ 300 kgf / 1 hr
- [240] - Cold Press (CP): 25 °C/ 300 kgf / 1 min
- [241] 평가에 2: 저항
- [242] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6의 분리막의 저항은 교류 임피던스를 측정하여 평가하였고, 그 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [243] 평가에 3: 벤딩강도
- [244] 제작예 1 내지 5, 비교제작예 1 내지 6에 따라 제조된 리튬전지에서 벤딩강도 측정은 파우치형 전지의 굽힘강도를 조사하기 위하여 실시한다. 벤딩강도는 각 리튬 전지에서, 3-포인트 벤딩(3-Point bending)법을 이용하여 측정한 양극의 활물질 층과 분리막의 접착력(벤딩강도)을 측정하였다.
- [245] 벤딩강도 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [246] 평가에 4: 수명 특성
- [247] 제작예 1-4 및 비교제작예 1-6에 따라 제조된 리튬이차전지에 있어서, 충방전 특성 등을 충방전기 (제조사: TOYO, 모델: TOYO-3100)로 평가하였다.
- [248] 첫번째 충방전은 0.1C의 전류로 4.4 V에 도달할 때까지 정전류 충전후 0.05C의 전류에 도달할 때까지 정전압 충전을 실시하였다. 충전이 완료된 셀은 약 10 분간의 휴지기간을 거친 후, 0.1C의 전류로 전압이 3 V에 이를 때까지 정전류 방전을 수행하였다. 두번째 충방전 사이클은 0.2C의 전류로 4.2V에 도달할 때까지 정전류 충전후 0.05C의 전류에 도달할 때까지 정전압 충전을 실시하였다. 충전이 완료된 셀은 약 10 분간의 휴지기간을 거친 후, 0.2C의 전류로 전압이 3 V에 이를 때까지 정전류 방전을 수행하였다.
- [249] 수명 평가는 1C의 전류로 4.4 V에 도달할 때까지 정전류 충전후 0.05C의 전류에 도달할 때까지 정전압 충전을 실시하였다. 충전이 완료된 셀은 약 10 분간의 휴지기간을 거친 후, 1C의 전류로 전압이 3 V에 이를 때까지 정전류 방전을 실시하는 사이클을 500회 반복적으로 실시하여 수명 특성을 평가하였다.
- [250] 수명 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [251] 수명은 하기 식 2에 따라 평가한다.
- [252] <식 2>
- [253] 수명=(500회 방전용량/1회 방전용량) X 100
- [254] 평가에 5: 다공성 기재에 대한 결합력 (이하, 기재 결합력)
- [255] 한국 공업 규격 KS-A-01107(점착 테이프 및 점착 시이트의 시험 방법)에 따라 Instron社 만능시험기를 이용하여 테스트하였다. 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막 각각을 폭 25mm, 길이 250mm으로 재단하고, 양면에 각각 테이프 (nitto 31B)를 붙여 시편을 만든 뒤, 2kg하중의 압착 롤러를 이용하여 300mm/분의 속도로 1회 왕복시켜 시편을 압착시켰다. 압착 후 30분 경과 후, 시편을 180°로 뒤집어 약 25mm를 벗겨낸 뒤, 분리막과 분리막의 일면에 붙은 테이프를 인장 강도기(Instron Series 1X/s Automated materials Tester-3343, Instron)의 위쪽 클립에 고

정시켰다. 분리막의 다른 면에 붙은 테이프는 아래쪽 클립에 고정시킨 뒤, 60mm/분의 인장속도로 당겨 다공성 접착층이 다공성 기재로부터 벗겨질 때의 압력을 측정하였다

[256] [표2]

구분	실시예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시예 4	비교 예1	비교 예2	비교 예3	비교 예4	비교 예5	비교 예6
통기도 (sec/100 cc)	142	147	147	162	140	315	201	178	167	227
막저항 (Ω)	0.74	0.75	0.75	0.79	0.72	1.3	0.85	0.87	0.8	1.06
수명 (500cy)	95%	96%	96%	94%	30%	34%	81%	68%	84%	1%
Bending 강도(N)	425	456	441	421	45	445	412	217	317	398
기재결 력 (N/mm)	0.7	0.8	0.8	0.7	0.02	0.8	0.6	0.1	0.7	0.8
Δ 통기 도 (sec/100cc)	154	167	165	89	49	540	298	398	315	482

[257] 표 2를 참조하여, 실시예 1 내지 4의 분리막을 각각 채용한 제작예 1 내지 4의 리튬전지는 비교예 1 내지 6의 분리막을 각각 갖는 비교제작예 1 내지 6의 리튬전지에 비교하여 수명 특성이 매우 개선됨을 알 수 있었다.

[258] 비교예 1의 분리막은 막 저항은 우수하지만, 벤딩강도, 기재결착력이 불량하여 실질적으로 적용하기가 어렵고 이러한 분리막을 채용한 리튬전지의 수명 특성이 실시예 1 내지 4 대비 크게 저하되었다. 비교예 2의 분리막은 벤딩강도 및 기재결착력은 우수하지만, 불량한 막 저항을 나타낼 뿐 만 아니라 이러한 분리막을 채용한 리튬전지의 수명 특성이 실시예 1 내지 4 대비 크게 저하되었다.

[259] 비교예 3의 분리막은 실시예들 대비 수명이 저하되고 통기도가 높은 점이 불량하고, 비교예 4의 분리막은 기재와의 접착력이 불량하여 전극과 접착층의 강한 결착력을 기재하기 어렵다. 그리고 비교예 5의 분리막은 벤딩강도가 작아 실시예 대비 수명이 저하되고 통기도가 높고, 비교예 6의 분리막은 막저항 특성이 불량하고 이를 채용한 리튬 전지의 수명 특성이 매우 나빠 실질적으로 적용하기가 곤란하다. 이러한 결과로부터 실시예 1-4의 분리막의 접착층에서 제1입자와 제2

입자의 부피비를 제어하여 전극과 분리막의 접착력을 강하게 제어하여 수명 특성이 개선된 리튬전지를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[260] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 일구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

[261] 상기에서 바람직한 제조예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위내에서 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 다공성 기재, 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 무기물층 및 상기 무기물층 상에 위치된 접착층을 포함하며,
상기 접착층은 입자 크기가 상이한 유기 바인더인 제1입자 및 제2입자를 함유하며,
상기 제1입자와 제2입자의 혼합 부피비가 1:5 내지 1:35인, 이차전지용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 제1입자는 제2입자에 비하여 작은 크기를 가지며,
상기 제1입자의 크기는 100 nm 내지 300 nm인 이차전지용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 제2입자의 크기는 500nm 내지 900nm인 이차전지용 분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제1입자의 열분해온도가 200°C 이상인 이차전지용 분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 제2입자의 유리전이온도는 40°C 내지 80°C인 이차전지용 분리막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 제1입자와 제2입자의 총합량은 접착층 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 60 내지 98 중량부인 이차전지용 분리막.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 제1입자 및 제2입자는 서로 독립적으로 부틸메타크릴레이트-에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 코폴리머, 부틸메타크릴레이트-에틸렌글리콜 디메타크릴레이트-아크릴로니트릴 코폴리머, 스티렌-에틸헥실아크릴레이트 코폴리머, 스티렌-에틸헥실아크릴레이트-아크릴로니트릴 코폴리머, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌코폴리머, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔코폴리머, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스 또는 이들의 조합을 포함하는 이차전지용 분리막.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 제1입자는 가교성 관능기를 갖는 중합성 모노머로부터 얻어진 폴리머이며,
상기 가교성 관능기는 글리시딜기, 아미노기, N-메틸올기, 또는 비닐기인 이차전지용 분리막.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 가교성 관능기를 가지는 중합성 모노머는 에틸렌성 불포화 카르복실산의 히드록시 에스테르, 에틸렌성 불포화 카르복실산의

글리시딜에스테르 글리시딜에스테르, 에틸렌성 불포화 카르복실산의 아미노에스테르, 메틸올기 함유 에틸렌성 불포화 아미드, 2 이상의 비닐기를 가지는 모노머 또는 그 조합인 이차전지용 분리막.

- [청구항 10] 제9항에 있어서,
 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산의 히드록시 에스테르는 (메타) 아크릴산 히드록시 프로필, (메타) 아크릴산 히드록시 에틸 또는 그 조합을 포함하고,
 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산의 글리시딜에스테르는 글리시딜(메타) 아크릴레이트를 포함하며,
 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산의 아미노에스테르는 디메틸아미노 에틸(메타)아크릴레이트를 포함하며,
 상기 메틸올기 함유 에틸렌성 불포화 아미드는 N-메틸올(메타)아크릴아미드, N, N-디메틸올(메타)아크릴아미드 또는 그 조합을 포함하며,
 상기 2 이상의 비닐기를 가지는 모노머는 에틸렌 디(메타)아크릴레이트, 디비닐벤젠 또는 그 조합을 포함하는 이차전지용 분리막.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 분리막은 다공성 기재의 다른 면에 배치된 접착층 또는 무기물층을 포함하는 이차전지용 분리막.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 접착층의 제1입자와 제2입자의 부피비는 1:8 내지 1:40인 이차전지용 분리막.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 접착층은 불소계 수지, 폴리아크릴산계 화합물, 및 (메타)아크릴계 수지 중에서 선택된 하나 이상의 접착 바인더를 더 포함하는 이차전지용 분리막.
- [청구항 14] 제13항에 있어서, 상기 불소계 수지는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 코폴리머, 또는 그 조합이며,
 상기 폴리아크릴산계 화합물은 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴산, 폴리에틸아크릴산, 폴리부틸아크릴산, 폴리헥실아크릴산, 폴리하이드록시에틸 메타크릴산, 폴리아미노아크릴산 또는 그 조합이며,
 상기 (메타)아크릴계 수지는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴 또는 그 조합인 이차전지용 분리막.
- [청구항 15] 제1항에 있어서, 상기 다공성 기재의 다른 면에 접착층이 배치되며,
 상기 접착층과 다공성 기재 사이에 무기물층을 더 포함하는 이차전지용 분리막.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 무기물층은 무기물 입자와, 바인더를 포함하며,

상기 무기물 입자는 Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , 뽕마이트, BaSO_4 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 클레이(clay), ZnO , CaO , CeO_2 , NiO , GaO , ZrO_2 , Y_2O_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , 또는 이들의 조합인 이차전지용 분리막.

[청구항 17] 제16항에 있어서, 상기 무기물 입자의 함량은 무기물층 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 50 내지 95 중량부인 이차전지용 분리막.

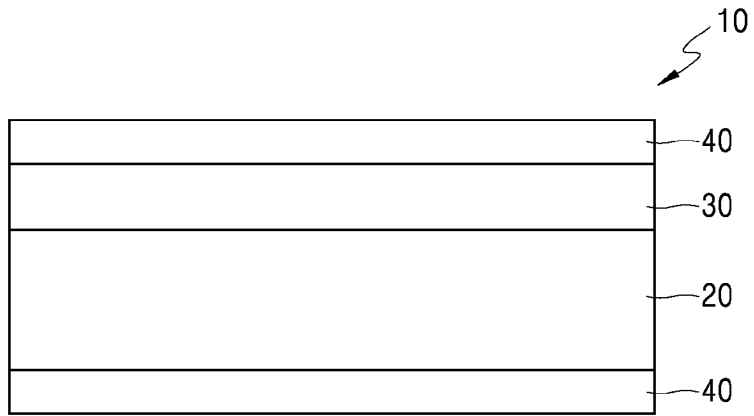
[청구항 18] 제16항에 있어서, 상기 바인더는 가교성 바인더, 비가교성 바인더 또는 그 조합이며,

상기 비가교성 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)계 폴리머, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알콜, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복실 메틸 셀룰로오스, 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물인 이차전지용 분리막.

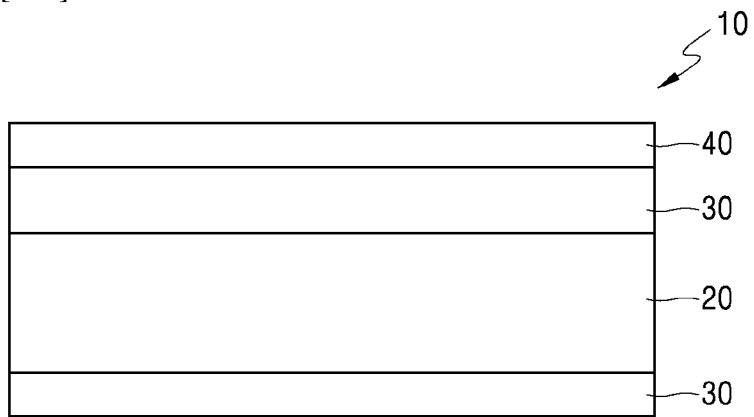
[청구항 19] 제18항에 있어서, 상기 가교성 바인더는 폴리(아크릴산-co-아크릴아마이드-co-2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산), 폴리아크릴아마이드-아크릴산-하이드록시에틸아크릴계 코폴리머, 또는 그 조합인 이차전지용 분리막.

[청구항 20] 양극, 음극 및 이들 사이에 개재되며 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항의 분리막을 포함하는 이차전지.

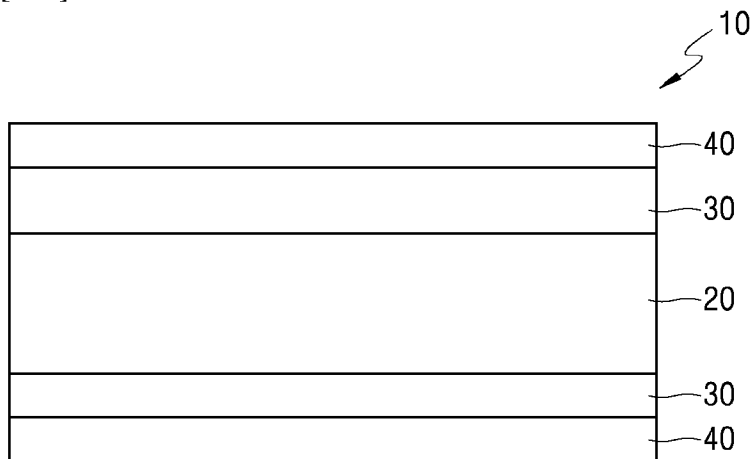
[도1]



[도2]

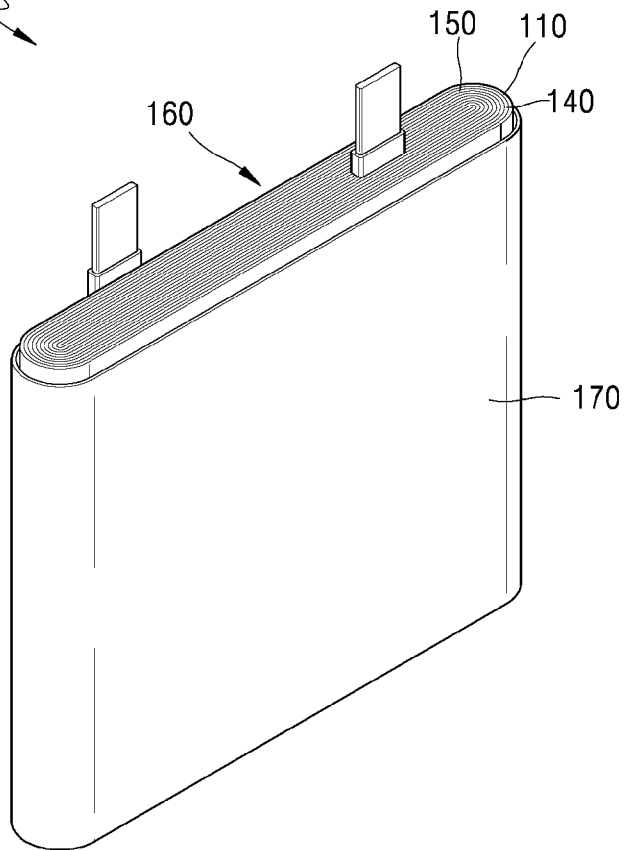


[도3]



[도4]

100



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/003562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/46(2021.01)i; **H01M 50/411**(2021.01)i; **H01M 50/42**(2021.01)i; **H01M 50/426**(2021.01)i;
H01M 10/052(2010.01)i; **H01M 50/446**(2021.01)i; **H01M 50/457**(2021.01)i; **H01M 50/431**(2021.01)i; **B32B 7/12**(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 50/46(2021.01); H01M 50/403(2021.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/443(2021.01); H01M 50/446(2021.01);
H01M 50/449(2021.01); H01M 50/451(2021.01); H01M 50/457(2021.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 분리막(separator), 무기물(inorganic), 접착층(adhesive layer), 바인더
(binder), 다공성(porous), 이차전지(secondary battery)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2022-0070098 A (W-SCOPE KOREA CO., LTD. et al.) 30 May 2022 (2022-05-30) See claims 1, 5, 8 and 10, and paragraphs [0042] and [0045].	1-6,15-20
Y		7-14
Y	KR 10-2019-0097531 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 21 August 2019 (2019-08-21) See claims 1, 4, 5, 7 and 9, and paragraphs [0032], [0033] and [0056].	7-14
A	KR 10-2022-0018951 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 15 February 2022 (2022-02-15) See claims 1 and 8.	1-20
A	KR 10-2023-0031807 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 07 March 2023 (2023-03-07) See claims 1 and 5.	1-20
A	JP 2023-040938 A (TELJIN LTD.) 23 March 2023 (2023-03-23) See claims 1-3.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 2024

Date of mailing of the international search report

17 June 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/003562

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0070098	A	30 May 2022	KR	10-2442905	B1	15 September 2022
KR	10-2019-0097531	A	21 August 2019	CN	111712943	A	25 September 2020
				CN	111712943	B	25 August 2023
				EP	3754751	A1	23 December 2020
				KR	10-2211371	B1	03 February 2021
				US	2020-0403205	A1	24 December 2020
				WO	2019-156410	A1	15 August 2019
KR	10-2022-0018951	A	15 February 2022	CN	116057771	A	02 May 2023
				EP	4191778	A1	07 June 2023
				US	2023-0282937	A1	07 September 2023
				WO	2022-031131	A1	10 February 2022
KR	10-2023-0031807	A	07 March 2023	CN	117099254	A	21 November 2023
				EP	4254636	A1	04 October 2023
				JP	2023-551001	A	06 December 2023
				US	2023-0420801	A1	28 December 2023
				WO	2023-027558	A1	02 March 2023
JP	2023-040938	A	23 March 2023	JP	7304388	B2	06 July 2023
				KR	10-2024-0035893	A	18 March 2024
				WO	2023-037990	A1	16 March 2023

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/411(2021.01)i; H01M 50/42(2021.01)i; H01M 50/426(2021.01)i;
H01M 10/052(2010.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/457(2021.01)i; H01M 50/431(2021.01)i; B32B 7/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 50/46(2021.01); H01M 50/403(2021.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/443(2021.01); H01M 50/446(2021.01);
H01M 50/449(2021.01); H01M 50/451(2021.01); H01M 50/457(2021.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 분리막(separator), 무기물(inorganic), 접착층(adhesive layer), 바인더(binder), 다공성(porous), 이차전지(secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2022-0070098 A (더블유스코프코리아 주식회사 등) 2022.05.30 청구항 1, 5, 8, 10, 단락 [0042], [0045]	1-6,15-20
Y		7-14
Y	KR 10-2019-0097531 A (삼성에스디아이 주식회사) 2019.08.21 청구항 1, 4, 5, 7, 9, 단락 [0032], [0033], [0056]	7-14
A	KR 10-2022-0018951 A (주식회사 엔지에너지솔루션) 2022.02.15 청구항 1, 8	1-20
A	KR 10-2023-0031807 A (주식회사 엔지에너지솔루션) 2023.03.07 청구항 1, 5	1-20
A	JP 2023-040938 A (TEIJIN LTD.) 2023.03.23 청구항 1-3	1-20

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

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

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

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

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년06월17일(17.06.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년06월17일(17.06.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김연경

전화번호 +82-42-481-3325

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0070098 A	2022/05/30	KR 10-2442905 B1	2022/09/15
KR 10-2019-0097531 A	2019/08/21	CN 111712943 A	2020/09/25
		CN 111712943 B	2023/08/25
		EP 3754751 A1	2020/12/23
		KR 10-2211371 B1	2021/02/03
		US 2020-0403205 A1	2020/12/24
		WO 2019-156410 A1	2019/08/15
KR 10-2022-0018951 A	2022/02/15	CN 116057771 A	2023/05/02
		EP 4191778 A1	2023/06/07
		US 2023-0282937 A1	2023/09/07
		WO 2022-031131 A1	2022/02/10
KR 10-2023-0031807 A	2023/03/07	CN 117099254 A	2023/11/21
		EP 4254636 A1	2023/10/04
		JP 2023-551001 A	2023/12/06
		US 2023-0420801 A1	2023/12/28
		WO 2023-027558 A1	2023/03/02
JP 2023-040938 A	2023/03/23	JP 7304388 B2	2023/07/06
		KR 10-2024-0035893 A	2024/03/18
		WO 2023-037990 A1	2023/03/16