

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2010/117195 A2

(43) 국제공개일
2010년 10월 14일 (14.10.2010)

PCT

- (51) 국제특허분류: H01M 2/16 (2006.01) H01M 2/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/002106
- (22) 국제출원일: 2010년 4월 6일 (06.04.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0031234 2009년 4월 10일 (10.04.2009) KR
10-2010-0030996 2010년 4월 5일 (05.04.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 윤수진 (YOON, Su-Jin) [KR/KR]; 대전 중구 오류동 삼성아파트 22동 406호, 301-758 Daejeon (KR). 박필규 (PARK, Pil-Kyu) [KR/KR]; 대전 중구 산성동 135-11, 301-817 Daejeon (KR). 김종훈 (KIM, Jong-Hun) [KR/KR]; 대전 서구 둔산동 샘머리아파트 218동 1002호, 302-120 Daejeon (KR). 유진녕 (YOO, Jin-Nyoung) [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 대우 푸르지오 아파트 202동 502호, 305-742 Daejeon (KR). 김인철 (KIM, In-Chul) [KR/KR]; 대전 서구 가장동 삼성래미안 2단

지아파트 201동 709호, 302-873 Daejeon (KR). 이상영 (LEE, Sang-Young) [KR/KR]; 강원도 춘천시 석사동 현대 3차 아파트 307동 1004호, 200-767 Daejeon (KR).

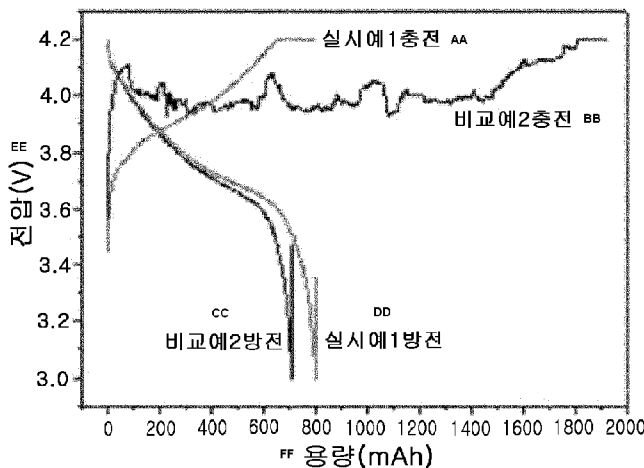
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 서울 서초구 서초동 1536-7 진석빌딩 8층, 137-872 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SEPARATOR WITH POROUS COATING LAYER, MANUFACTURING METHOD THEREFOR AND ELECTRO-CHEMICAL DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자

[Fig. 2]



AA ... Charge in Example 1
 BB ... Charge in Comparative Example 2
 CC ... Discharge in Comparative Example 2
 DD ... Discharge in Example 2
 EE ... Capacity (mAh)
 FF ... Voltage (V)

(57) Abstract: The separator of the present invention comprises: (a) a non-woven fabric base with pores; (b) fine thermoplastic powders put in the pores of the non-woven fabric base, the powders having an average particle size smaller than that of the pores and a melting point lower than the melting point or decomposition temperature of the non-woven fabric base; and (c) a porous coating layer disposed on at least one side of the non-woven fabric base, the layer containing a mixture of inorganic particles and a binder polymer having a melting point or decomposition temperature higher than the melting point of the fine thermoplastic powders, wherein the inorganic particles are interconnected and fixed with one another by the binder polymer, and interstitial volumes among the inorganic particles form pores in the porous coating layer. According to the present invention, it is possible to obtain a separator with a uniform porous coating layer since such a porous coating layer is formed after filling large pores formed in the non-woven fabric base with fine thermoplastic powders first. Therefore, by using the non-woven fabric base as the separator, an increase in CV interval due to a failure in charging or the occurrence of a leak current can be prevented. Moreover, with the fine thermoplastic powders, the separator of the present invention has a shutdown function and maintains cell stability even during a thermal runaway by means of the uniform porous coating layer.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2010/117195 A2



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명의 세퍼레이터는 (a) 기공들을 갖는 부직포 기재; (b) 상기 부직포 기재의 기공들 내부에 위치하고, 상기 기공들의 평균입경보다 작은 평균입경을 가지며 상기 부직포 기재의 용점 또는 분해점보다 낮은 용점을 갖는 열가소성 미세분말들; 및 (c) 상기 부직포 기재의 적어도 일면 위에 위치하고, 무기물 입자들과 상기 열가소성 미세분말의 용점보다 높은 용점 또는 분해점을 갖는 바인더 고분자의 혼합물을 포함하며, 상기 무기물 입자들이 상기 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되어 있고 상기 무기물 입자들 간의 빈공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 갖는 다공성 코팅층을 포함한다. 본 발명에 따르면, 부직포 기재에 형성된 큰 기공들을 열가소성 미세분말로 먼저 채운 후에 다공성 코팅층을 형성하므로써, 균일한 다공성 코팅층이 형성된 세퍼레이터를 얻을 수 있다. 이에 따라, 부직포 기재를 세퍼레이터로 사용함에 따라 충전이 되지 않거나 누설전류(leak current)의 발생에 의해 CV 구간이 길어지는 문제점을 방지할 수 있다. 또한, 열가소성 미세분말들로 인해 본 발명의 세퍼레이터는 섀도우 기능을 가지며, 열폭주시에도 균일한 다공성 코팅층으로 인해 전지의 안전성이 유지된다.

명세서

발명의 명칭: 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자

기술분야

- [1] 본 출원은 2009년 04월 10일에 출원된 한국특허출원 제10-2009-0031234호 및 2010년 04월 05일에 출원된 한국특허출원 제10-2010-0030996호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 인용된다.
- [2] 본 발명은 리튬 이차전지와 같은 전기화학소자의 세퍼레이터, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층이 부직포 기재의 적어도 일면에 형성된 세퍼레이터, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.
- [4] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 그러나 이러한 리튬 이온 전지는 유기 전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다. 최근의 리튬 이온 고분자 전지는 이러한 리튬 이온 전지의 약점을 개선하여 차세대 전지의 하나로 꼽히고 있으나 아직까지 전지의 용량이 리튬 이온 전지와 비교하여 상대적으로 낮고, 특히 저온에서의 방전 용량이 불충분하여 이에 대한 개선이 시급히 요구되고 있다.
- [5] 상기와 같은 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 이러한 전기화학소자의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전기화학소자가 오작동시 사용자에게 상해를 입혀서는 안된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나

세퍼레이터가 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 세퍼레이터로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 막은 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 100도 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 양극과 음극 사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다.

[6] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재의 적어도 일면에, 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 코팅하여 다공성 코팅층을 형성한 세퍼레이터가 제안되었다. 예를 들어, 한국 공개특허 2007-0019958호에는 다공성 기재 상에 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 마련한 세퍼레이터에 관한 기술이 개시되어 있다.

[7] 이러한 다공성 코팅층이 형성된 세퍼레이터에 있어서, 다공성 기재로서 부직포를 사용시 부직포의 큰 기공들로 인하여 충전이 되지 않거나 누설전류(leak current)가 발생하여 CV(constant Voltage) 구간이 길어지는 문제점이 있다. 또한, 부직포 위에 형성된 다공성 코팅층은 압력이 가해지는 전지의 제조공정 중에서 부직포의 큰 기공들로 인하여 부직포 내부로 밀려 들어가므로, 전술한 문제점은 더욱 커지게 된다. 한편, 다공성 코팅층이 형성된 세퍼레이터의 경우에도, 열폭주시 전지의 안전성을 더욱 확보할 수 있도록 섯다운 기능을 가질 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 전술한 문제점을 해결하여, 섯다운 기능을 갖을 뿐만 아니라 충전이 되지 않거나 누설전류(leak current)의 발생에 따라 CV 구간이 길어지는 문제점을 방지할 수 있는, 부직포 기재 위에 다공성 코팅층이 형성된 세퍼레이터, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

[9] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 세퍼레이터는,

[10] (a) 기공들을 갖는 부직포 기재;

[11] (b) 상기 부직포 기재의 기공들 내부에 위치하고, 상기 기공들의 평균입경보다 작은 평균입경을 가지며 상기 부직포 기재의 용점 또는 분해점보다 낮은 용점을 갖는 열가소성 미세분말들; 및

[12] (c) 상기 부직포 기재의 적어도 일면 위에 위치하고, 무기물 입자들과 상기 열가소성 미세분말의 용점보다 높은 용점 또는 분해점을 갖는 바인더 고분자의 혼합물을 포함하며, 상기 무기물 입자들이 상기 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되어 있고 상기 무기물 입자들 간의 빈공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 갖는 다공성 코팅층을 포함한다.

- [13] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 상기 부직포 기재는, 평균 굵기가 0.5 내지 10 μm 인 극세사로 형성되고 기공의 장경이 0.1 내지 70 μm (마이크로미터)인 기공들을 전체 기공 수를 기준으로 50% 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- [14] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 상기 부직포 기재의 용점 또는 분해점은 200 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 것이 바람직하고, 상기 열가소성 미세분말들은 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리스타이렌 등으로 된 미세분말을 사용할 수 있다.
- [15] 본 발명의 세퍼레이터 제조방법은,
- [16] (S1) 기공들을 갖는 부직포 기재를 준비하는 단계;
- [17] (S2) 상기 부직포 기재의 적어도 일면에, 상기 기공들의 평균입경보다 작은 평균입경을 가지며 상기 부직포 기재의 용점 또는 분해점보다 낮은 용점을 갖는 열가소성 미세분말들을 산포하는 단계; 및
- [18] (S3) 상기 열가소성 미세분말들의 용점보다 높은 용점 또는 분해점을 갖는 바인더 고분자의 용액에 무기물 입자들이 분산된 슬러리를 상기 미세분말들이 산포된 부직포 기재 위에 도포하고 건조시켜, 상기 무기물 입자들이 상기 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되어 있고 상기 무기물 입자들 간의 빈공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 갖는 다공성 코팅층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [19] 이와 같은 본 발명의 세퍼레이터는 양극과 음극 사이에 개재되어 리튬 이차전자나 수퍼 캐패시터 소자와 같은 전기화학소자에 이용될 수 있다.

발명의 효과

- [20] 본 발명에 따라 부직포 기재에 형성된 큰 기공들을 열가소성 미세분말로 먼저 채운 후에 다공성 코팅층을 형성한 세퍼레이터는 다음과 같은 효과를 나타낸다.
- [21] 첫째, 부직포의 큰 기공들이 열가소성 미세분말로 채워지므로서 균일한 다공성 코팅층이 형성되고, 이러한 다공성 코팅층은 전지의 제조공정에서 세퍼레이터가 압력을 받는 경우에도 유지된다. 이에 따라, 충전이 되지 않거나 누설전류(leak current)의 발생에 따라 CV 구간이 길어지는 문제점을 방지할 수 있다.
- [22] 둘째, 전기화학소자가 과열되는 경우, 열가소성 미세분말이 용융하여 부직포의 기공을 막아 전기화학반응의 진행을 억제할 수 있다.
- [23] 셋째,, 전기화학소자의 열폭주시 부직포 기재가 일부 손상되는 경우에도 다공성 코팅층은 그대로 그 형상을 유지하고 있으므로, 양극과 음극 사이의 단락을 억제할 수 있어 전기화학소자의 안전성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 실시예 1에 따라 열가소성 미세분말을 산포한 후의 부직포 기재의 단면에 대한 SEM 사진이다.
- [25] 도 2는 실시예 1 및 비교예 2에 따른 전지의 충전/방전 특성을 도시한

그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 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 실시예에 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.
- [27]
- [28] 본 발명의 세퍼레이터는,
- [29] (a) 기공들을 갖는 부직포 기재;
- [30] (b) 상기 부직포 기재의 기공들 내부에 위치하고, 상기 기공들의 평균입경보다 작은 평균입경을 가지며 상기 부직포 기재의 융점 또는 분해점보다 낮은 융점을 갖는 열가소성 미세분말들; 및
- [31] (c) 상기 부직포 기재의 적어도 일면 위에 위치하고, 무기물 입자들과 상기 열가소성 미세분말의 융점보다 높은 융점 또는 분해점을 갖는 바인더 고분자의 혼합물을 포함하며, 상기 무기물 입자들이 상기 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되어 있고 상기 무기물 입자들 간의 빈공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 갖는 다공성 코팅층을 포함한다.
- [32] (a) 부직포 기재
- [33] 본 발명의 세퍼레이터는 기공들을 갖는 부직포 기재를 구비한다. 부직포 기재로 인하여 양 전극에 대한 절연성이 유지된다. 부직포 기재는 통상적으로 세퍼레이터의 기재로 사용되는 것이라면 모두 사용이 가능하나, 바람직하게는 평균 굵기가 0.5 내지 10 μm , 더욱 바람직하게는 1 내지 7 μm 인 극세사를 이용하여, 기공의 장경(기공의 최장 직경)이 0.1 내지 70 μm 인 기공들을 전체 기공 수를 기준으로 50% 이상 포함하도록 형성하는 것이 바람직하다. 장경이 0.1 μm 미만인 기공들을 다수 갖는 부직포는 제조하기 어렵고, 기공의 장경이 70 μm 을 초과하면 기공 크기로 인하여 절연성 저하의 문제점이 발생할 수 있다. 전술한 사이즈의 기공들을 부직포에 존재하는 전체 기공 수를 기준으로 50% 이상 포함되도록 형성하면, 절연성이 양호하면서도 고용량 전지에 적합한 세퍼레이터가 제조 가능하다.
- [34] 부직포 기재를 형성하는 극세사는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 아라미드와 같은 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리이미드,

폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드로, 폴리에틸렌나프탈렌 등으로 형성할 수 있으며, 이에 한정되지 않는다. 특히, 부직포 기재의 열 안전성을 향상시키기 위하여, 극세사의 용융온도는 200 °C 이상인 것이 바람직하다. 부직포 기재의 두께는 9 내지 30 um인 것이 바람직하다..

[35] (b) 열가소성 미세분말

[36] 본 발명의 세퍼레이터는 상기 부직포 기재의 기공들 내부에 위치하고, 상기 기공들의 평균입경보다 작은 평균입경을 가지며 상기 부직포 기재의 용점 또는 분해점보다 낮은 용점을 갖는 열가소성 미세분말들을 구비한다. 이러한 열가소성 미세분말들은 부직포에 존재하는 기공의 평균입경보다 작으므로 부직포에 존재하는 큰 기공들을 채움으로서, 후술하는 다공성 코팅층이 부직포의 큰 기공들 속으로 빠지지 않고 균일한 두께로 형성되게 한다. 이에 따라, 전지의 제조공정에서 세퍼레이터가 압력을 받는 경우에도 다공성 코팅층이 균일하게 유지된다. 물론, 부직포 기재의 기공을 채우고 남은 열가소성 미세분말들은 부직포 기재의 표면에 위치할 수 있다. 본 발명에 따른 열가소성 미세분말들의 평균입경은 전술한 목적을 달성할 수 있다면 제한되지 않는데, 예를 들어 0.1 내지 10 um이다..

[37] 또한, 열가소성 미세분말은 부직포 기재의 용점 또는 분해점보다 낮은 용점을 갖는다. 이에 따라 전기화학소자가 과열되는 경우, 열가소성 미세분말이 용융하여 부직포의 기공을 막는 섯다운 효과를 발현하여 전기화학반응의 진행을 억제할 수 있다.

[38] 본 발명에 있어서, '분해점'은 대상체가 용융되기 전에 분해되는 열경화성을 갖는 고분자로 이루어진 경우, 용점을 대신하는 용어로서 이해해야 한다. 따라서, 열가소성 미세분말은 부직포 기재가 용융되거나 분해되기 전에 먼저 용융된다. 이러한 열가소성 미세분말의 용점은 80 내지 150 °C인 것이 바람직하고, 100 내지 150 °C인 것이 더욱 바람직하다. 열가소성 미세분말로는 예를 들어 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리스타이렌 등으로 된 미세분말을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[39] (c) 다공성 코팅층

[40] 본 발명의 세퍼레이터는 상기 부직포 기재의 적어도 일면 위에 위치하도록 형성된 다공성 코팅층을 구비한다. 다공성 코팅층은 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 포함한다. 전술한 열가소성 미세분말들의 처리로 인하여, 다공성 코팅층은 부직포 기재 위에 균일하게 형성된다. 다공성 코팅층에 포함된 무기물 입자들은 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되며, 무기물 입자 간의 빈공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들이 다공성 코팅층에 존재하게 된다.

[41] 다공성 코팅층 형성에 사용되는 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는

적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li⁺ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

- [42] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT, 여기서, 0 < x < 1, 0 < y < 1임), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT), 하프니아(HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, SiC 또는 이들의 혼합체 등이 있다.
- [43] 또한, 무기물 입자로는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 즉 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 사용할 수 있다. 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li₃PO₄), 리튬티타늄포스페이트(Li_xTi_y(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), 14Li₂O-9Al₂O₃-38TiO₂-39P₂O₅ 등과 같은 (LiAlTiP)_xO_y 계열 glass (0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란탄티타네이트(Li_xLa_yTiO₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ 등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트(Li_xGe_yP_zS_w, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), Li₃N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y, 0 < x < 4, 0 < y < 2), Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등과 같은 SiS₂ 계열 glass(Li_xSi_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4), LiI-Li₂S-P₂S₅ 등과 같은 P₂S₅ 계열 glass(Li_xP_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [44] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 무기물 입자의 평균입경은 제한이 없으나, 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 가능한 한 0.001 내지 10 μm 범위인 것이 바람직하다. 0.001 μm 미만인 경우 분산성이 저하될 수 있고, 10 μm를 초과하는 경우 다공성 코팅층의 두께가 증가할 수 있다.
- [45] 또한, 다공성 코팅층에 함유되는 바인더 고분자는 당 업계에서 부직포 기재에 다공성 코팅층을 형성하는데 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있는데, 열가소성 미세분말의 융점보다 높은 융점 또는 분해점을 갖는다. 바인더 고분자의 융점 또는 분해점은 200 °C 이상인 것이 바람직하다. 특히 바인더 고분자의 융점 또는 분해점은 부직포 기재의 융점 또는 분해점보다 높은 것이 세퍼레이터의 열적 안정성 측면에서 더욱 바람직하다.
- [46] 또한, 바인더 고분자는 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g)가 -200 내지 200 °C인 고분자를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 최종적으로 형성되는 다공성 코팅층의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 이러한 바인더 고분자는 무기물 입자들 사이 또는 무기물 입자와 부직포 기재 사이를 연결 및 안정하게 고정시켜주는 바인더 역할을 수행한다.

- [47] 또한, 바인더 고분자는 이온 전도 능력을 반드시 가질 필요는 없으나, 이온 전도 능력을 갖는 고분자를 사용할 경우 전기화학소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 바인더 고분자는 가능한 유전율 상수가 높은 것이 바람직하다. 실제로 전해액에서 염의 해리도는 전해액 용매의 유전율 상수에 의존하기 때문에, 바인더 고분자의 유전율 상수가 높을수록 전해질에서의 염 해리도를 향상시킬 수 있다. 이러한 바인더 고분자의 유전율 상수는 1.0 내지 100 (측정 주파수 = 1 kHz) 범위가 사용 가능하며, 특히 10 이상인 것이 바람직하다.
- [48] 전술한 기능 이외에, 바인더 고분자는 액체 전해액 함침시 겔화됨으로써 높은 전해액 함침율(degree of swelling)을 나타낼 수 있는 특징을 가질 수 있다. 이에 따라, 용해도 지수가 15 내지 45 MPa^{1/2}인 고분자를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직한 용해도 지수는 15 내지 25 MPa^{1/2} 및 30 내지 45 MPa^{1/2} 범위이다. 따라서, 폴리올레핀류와 같은 소수성 고분자들보다는 극성기를 많이 갖는 친수성 고분자들을 사용하는 것이 바람직하다. 용해도 지수가 15 MPa^{1/2} 미만 및 45 MPa^{1/2}를 초과할 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 함침(swelling)되기 어렵기 때문이다.
- [49] 이러한 고분자의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 등을 들 수 있다.
- [50] 본 발명에 따라 부직포 기재에 코팅된 다공성 코팅층의 무기물 입자와 바인더 고분자의 조성비는 예를들어 50:50 내지 99:1 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 70:30 내지 95:5이다. 바인더 고분자에 대한 무기물 입자의 함량비가 50:50 미만일 경우 고분자의 함량이 많아지게 되어 다공성 코팅층의 기공 크기 및 기공도가 감소될 수 있다. 무기물 입자의 함량이 99 중량부를 초과할 경우 바인더 고분자 함량이 적기 때문에 다공성 코팅층의 내필링성이 약화될 수 있다. 부직포 기재에 대한 다공성 코팅층의 로딩량은 다공성 코팅층의 기능 및 고용량 전지에 대한 적합성을 고려할 때 5 내지 20 g/m²인 것이 바람직하다. 다공성 코팅층의 기공 크기 및 기공도는 특별한 제한이 없으나,

기공 크기는 0.001 내지 10um 범위가 바람직하며, 기공도는 10 내지 90% 범위가 바람직하다. 기공 크기 및 기공도는 주로 무기물 입자의 크기에 의존하는데, 예컨대 입경이 1 um 이하인 무기물 입자를 사용하는 경우 형성되는 기공 역시 대략 1 um 이하를 나타내게 된다. 이와 같은 기공 구조는 추후 주액되는 전해액으로 채워지게 되고, 이와 같이 채워진 전해액은 이온 전달 역할을 하게 된다. 기공 크기 및 기공도가 각각 0.001um 및 10% 미만일 경우 저항층으로 작용할 수 있으며, 기공 크기 및 기공도가 10um 및 90%를 각각 초과할 경우에는 기계적 물성이 저하될 수 있다.

- [51] 본 발명의 세퍼레이터는 다공성 코팅층 성분으로서 전술한 무기물 입자 및 고분자 이외에, 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [52] 본 발명에 따른 세퍼레이터의 바람직한 제조방법을 아래에 예시하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [53] 먼저, 기공들을 갖는 부직포 기재를 준비한다(S1 단계).
- [54] 이어서, 상기 부직포 기재의 적어도 일면에, 상기 기공들의 평균입경보다 작은 평균입경을 가지며 상기 부직포 기재의 용점 또는 분해점보다 낮은 용점을 갖는 열가소성 미세분말들을 산포한다(S2 단계). 열가소성 미세분말들은 산포장치를 통해 직접 부직포 위에 산포할 수 있으나, 물과 같은 분산매에 분산시킨 다음 이를 부직포의 표면에 산포하거나 또는 열가소성 미세분말들을 분산매에 분산시킨 분산액에 부직포를 침지하는 방법으로 산포할 수 있다. 산포된 열가소성 미세분말들은 부직포 기재의 큰 기공들을 채우게 된다.
- [55] 그런 다음, 상기 열가소성 미세분말의 용점보다 높은 용점 또는 분해점을 갖는 바인더 고분자를 용매에 용해시킨 바인더 고분자 용액에, 무기물 입자들을 분산시켜 슬러리를 제조한 후, 이 슬러리를 미세분말이 산포된 부직포 기재 면에 코팅하고 건조시킨다(S3 단계)
- [56] 바인더 고분자의 용매로는 사용하고자 하는 바인더 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 아세톤 (acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane), 물 또는 이들의 혼합체 등이 있다.
- [57] 무기물 입자가 분산된 바인더 고분자의 용액을 부직포 기재에 코팅하는 방법은 당 업계에 알려진 통상적인 코팅 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들면 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다. 또한, 다공성 코팅층은 부직포 기재의 양면 모두 또는 일면에만 선택적으로 형성할 수 있다. 이와 같은 코팅방법에 따라 형성된 다공성 코팅층은 부직포 기재의 표면에 균일하게 형성된다. 다공성 코팅층 내의

무기물 입자들은 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되며, 무기물 입자 간의 빈공간(interstitial volume)으로 인해 기공이 형성된다.

- [58] 이러한 본 발명의 세퍼레이터는 양극과 음극 사이에 개재되어 전기화학소자로 제조된다. 이때, 바인더 고분자 성분으로 액체 전해액 함침시 젤화 가능한 고분자를 사용하는 경우, 상기 세퍼레이터를 이용하여 전지를 조립한 후 주입된 전해액과 고분자가 반응하여 젤화될 수 있다.
- [59] 본 발명의 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 캐패시터 소자와 같은 캐패시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.
- [60] 본 발명의 세퍼레이터와 함께 적용될 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다. 양극 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [61] 본 발명의 전기화학소자에서 사용될 수 있는 전해액은 A+B와 같은 구조의 염으로서, A는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤(γ -부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [62] 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.

- [63] 본 발명의 세퍼레이터를 전지로 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.

발명의 실시를 위한 형태

- [64] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

[65]

[66] 실시예 1

[67] 세퍼레이터의 제조

- [68] 두께가 약 14 μm 인 부직포를 준비하였다. 부직포는 평균굵기가 약 10 μm 인 폴리에틸렌테레프탈레이트 극세사로 이루어졌고, 기공의 평균입경이 약 7 μm 이었으며, 기공의 장경 분포는 1 내지 20 μm 이었다.

- [69] 평균입경이 0.3 μm 인 폴리비닐리덴플루오라이드 분말들을 60 중량%의 함량으로 물에 분산시킨 수분산액에 상기 부직포를 침지시킨 다음 열풍건조하여 물을 제거하였다. 도 1은 이와 같은 방법으로 얻은 기재의 단면에 대한 SEM 사진이다. 도 1을 참조하면, 부직포 기재(1)의 기공들에는 열가소성 미세분말인 폴리비닐리덴플루오라이드 분말들(3)이 채워져 있다.

- [70] 한편, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) 및 시아노에틸폴리비닐알콜을 10:2의 중량비로 각각 아세톤에 첨가하여 50 °C에서 약 12시간 이상 용해시켜 5중량%의 바인더 고분자가 용해된 바인더 고분자 용액을 제조하였다. Al_2O_3 입자와 BaTiO_3 분말을 9 : 1의 중량비로 혼합하여 무기물 입자들을 준비한 다음, 전술한 방법으로 제조한 바인더 고분자 용액에 바인더 고분자/ 무기물 입자 = 10/90 중량비가 되도록 첨가하고 불밀법을 이용하여 무기물 입자를 분쇄하므로서, 약 500 nm의 평균입경을 갖는 무기물 입자들이 분산된 슬러리를 제조하였다. 이와 같이 제조된 슬러리에 도 1의 기재를 침지시킨 다음 이를 건조시켜 세퍼레이터를 제조하였다. 부직포 기재에 형성된 다공성 코팅층의 로딩량은 1면에 형성된 양을 기준으로 약 10 g/m² 이었다.

[71] 음극의 제조

- [72] 음극 활물질로 탄소 분말, 결합제로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량%, 1 중량%로 하여, 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기

음극 혼합물 슬러리를 두께가 10 um인 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포, 건조를 통하여 음극을 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

[73] 양극의 제조

[74] 양극 활물질로 리튬 코발트 복합산화물 92 중량%, 도전제로 카본 블랙 (carbon black) 4 중량%, 결합제로 PVDF 4 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 um인 양극 집전체의 알루미늄(Al) 박막에 도포, 건조를 통하여 양극을 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

[75] 전지의 제조

[76] 이상과 같이 제조된 양극과 음극 사이에 전술한 세퍼레이터를 개재시켜 리튬 이차전지를 조립하였다. 이어서, 에틸렌카보네이트(EC)/프로필렌카보네이트(PC)/디에틸카보네이트(DEC) = 30/20/50(중량비)의 혼합 유기용매에 리튬헥사플로로포스페이트 1몰이 용해된 전해액을 조립된 전지에 주입하였다.

[77] 실시예 2

[78] 열가소성 미세분말로서 폴리비닐리덴플루오라이드 분말 대신 평균입경이 0.5 um인 폴리스타이렌 분말을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터 및 전지를 제조하였다.

[79] 실시예 3

[80] 열가소성 미세분말로서 폴리비닐리덴플루오라이드 분말 대신 평균입경이 3 um인 폴리에틸렌 분말을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터 및 전지를 제조하였다.

[81] 비교예 1

[82] 열가소성 미세분말의 수분산액을 처리하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터 및 전지를 제조하였다.

[83] 비교예 2

[84] 열가소성 미세분말로서 폴리비닐리덴플루오라이드 분말 대신 평균입경이 15 um인 폴리에틸렌 분말을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터 및 전지를 제조하였다.

[85]

[86] 실험예 1(과충전 실험)

[87] 용량이 800 mAh의 각형 타입으로 제조한 각 전지들을 5.25V/550mAml 조건으로 충전하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

[88] 표 1

[89]

실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
발화 및 폭발	발화 및 폭발	발화 및 폭발	발화 및 폭발	발화 및 폭발
없음	없음	없음		

[90] 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1-3의 전지는 과충전시 안전한 상태를 유지한 반면, 비교예 1-2의 전지는 발화하여 폭발되었다.

[91] **실험예 2(임팩트 실험)**

[92] 용량이 1000 mAh의 원통형 타입으로 제조한 각 전지들을 4.4 V까지 충전하였다. 충전된 전지 위에 직경 15.8 mm의 봉을 올려 놓은 후, 봉 위로 61 cm의 높이에서 9.1 kg의 물체를 낙하시킨 후 전지의 상태를 하기 표 2에 나타냈다.

[93] **표 2**

[94]

실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
발화, 폭발 및 내부	발화, 폭발 및 내부	발화, 폭발 및 내부	발화, 폭발 및 내부	발화, 폭발 및 내부
젤리롤의 분출 없음	젤리롤의 분출 없음	젤리롤의 분출 없음	젤리롤의 분출 발생	젤리롤의 분출 발생

[95] 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1-3의 전지는 임팩트 실험에서 안전한 상태를 유지한 반면, 비교예 1-2의 전지는 발화하여 폭발되었고, 내부 젤리롤의 분출 현상이 나타났다.

[96] **실험예 3(충전/방전 실험)**

[97] 용량이 800 mAh의 각형 타입으로 제조한 각 전지들을 0.2C의 속도로 충/방전을 수행하였으며, 이들의 충/방전 특성을 도 2에 나타냈다.

[98] 실시예 1의 전지는 우수한 충전/방전 특성을 나타낸 반면, 비교예 2의 전지는 충전시 누설전류가 발생함에 따라 CV 구간이 길어지는 현상이 나타났다.

청구범위

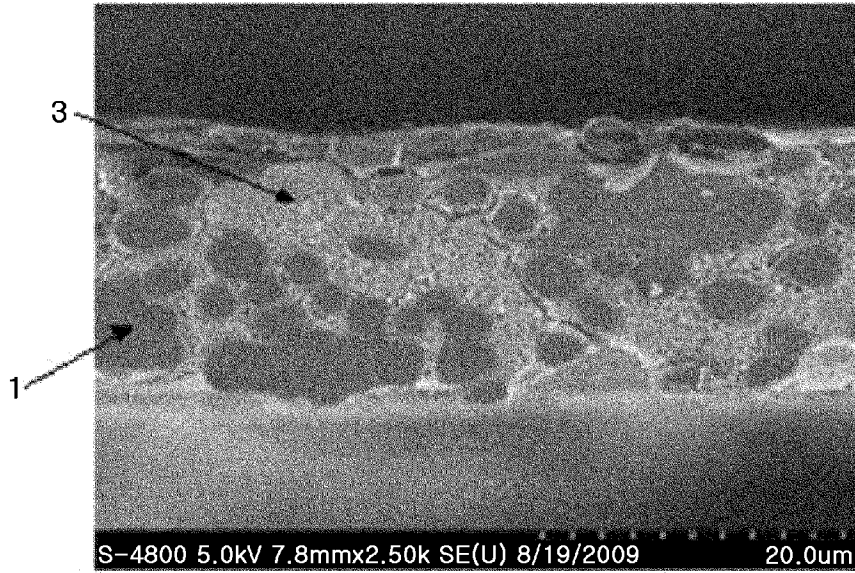
- [청구항 1] (a) 기공들을 갖는 부직포 기재;
 (b) 상기 부직포 기재의 기공들 내부에 위치하고, 상기 기공들의 평균입경보다 작은 평균입경을 가지며 상기 부직포 기재의 용점 또는 분해점보다 낮은 용점을 갖는 열가소성 미세분말들; 및
 (c) 상기 부직포 기재의 적어도 일면 위에 위치하고, 무기물 입자들과 상기 열가소성 미세분말의 용점보다 높은 용점 또는 분해점을 갖는 바인더 고분자의 혼합물을 포함하며, 상기 무기물 입자들이 상기 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되어 있고 상기 무기물 입자들 간의 빈공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 갖는 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
 상기 부직포 기재는,
 평균 굵기가 0.5 내지 10 μm 인 극세사로 형성되고,
 기공의 장경이 0.1 내지 70 μm 인 기공들을 전체 기공 수를 기준으로 50% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
 상기 부직포 기재의 용점 또는 분해점은 200 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
 상기 부직포 기재는 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
 상기 부직포 기재의 두께는 9 내지 30 μm 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
 상기 열가소성 미세분말들의 평균입경은 0.1 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
 상기 열가소성 미세분말들의 용점은 80 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
 상기 열가소성 미세분말들의 용점은 100 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을

- 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 열가소성 미세분말들은 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에틸렌 및 폴리스타이렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 무기물 입자들의 평균입경은 0.001 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 바인더 고분자의 용점 또는 분해점은 200 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 12] 제 1항에 있어서,
상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 바인더 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 13] 제 1항에 있어서,
상기 다공성 코팅층의 무기물 입자들과 바인더 고분자의 중량비가 50:50 내지 99:1 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 14] 제 1항에 있어서,
상기 부직포 기재에 대한 다공성 코팅층의 로딩량은 5 내지 20 g/m^2 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

- [청구항 15] (S1) 기공들을 갖는 부직포 기재를 준비하는 단계;
 (S2) 상기 부직포 기재의 적어도 일면에, 상기 기공들의 평균입정보다 작은 평균입경을 가지며 상기 부직포 기재의 용점 또는 분해점보다 낮은 용점을 갖는 열가소성 미세분말들을 산포하는 단계; 및
 (S3) 상기 열가소성 미세분말들의 용점보다 높은 용점 또는 분해점을 갖는 바인더 고분자의 용액에 무기물 입자들이 분산된 슬러리를 상기 미세분말들이 산포된 부직포 기재 위에 도포하고 건조시켜, 상기 무기물 입자들이 상기 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되어 있고 상기 무기물 입자들 간의 빈공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 갖는 다공성 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 세퍼레이터의 제조방법.
- [청구항 16] 제 15항에 있어서,
 상기 부직포 기재의 용점 또는 분해점은 200 °C 이상인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.
- [청구항 17] 제 15항에 있어서,
 상기 열가소성 미세분말들의 평균입경은 0.1 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.
- [청구항 18] 제 1항에 있어서,
 상기 열가소성 미세분말들의 용점은 80 내지 150 °C인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.
- [청구항 19] 제 18항에 있어서,
 상기 열가소성 미세분말들의 용점은 100 내지 150 °C인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.
- [청구항 20] 제 15항에 있어서,
 상기 열가소성 미세분말들은 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에틸렌 및 폴리스타이렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.
- [청구항 21] 제 15항에 있어서,
 상기 바인더 고분자의 용점 또는 분해점은 200 °C 이상인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.
- [청구항 22] 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서,
 상기 세퍼레이터가 제 1항의 세퍼레이터인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.
- [청구항 23] 제 22항에 있어서,
 상기 전기화학소자는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는

전기화학소자.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

