

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 6월 11일 (11.06.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/084053 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/011776
- (22) 국제출원일: 2014년 12월 3일 (03.12.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0149177 2013년 12월 3일 (03.12.2013) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 446-902 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 이병민 (LEE, Byung Min); 443-803 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 김남효 (KIM, Nam Hyo); 443-803 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 김윤기 (KIM, Yun Gi); 443-803 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 김하나 (KIM, Ha Na); 443-803 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 박명국 (PARK, Myung Kook); 443-803 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 윤효상 (YUN, Hyo Sang); 443-803 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 최현선 (CHOI, Hyeon Sun); 443-803 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인에이아이피 (AIP PATENT & LAW FIRM); 135-935 서울시 강남구 테헤란로 14길 30-1, Seoul (KR).

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

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

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: SEPARATOR COMPRISING COATING LAYER, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND BATTERY USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 코팅층을 포함하는 분리막, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전지

(57) Abstract: The present invention relates to a separator comprising a coating layer and having improved moisture resistance, a method for manufacturing the same, and a battery using the same. More particularly, the present invention relates to a separator, a method for manufacturing the same, and a battery using the same, the separator: being capable of exhibiting heat resistance, strength and adhesive force suitable for the separator by comprising a binder and inorganic particles; reducing the moisture content in the separator by adjusting the composition of a solvent included in a coating layer; and having improved moisture resistance by inhibiting an increase in the moisture content even in highly humid conditions by reducing the degree of moisture re-adsorption.

(57) 요약서: 본 발명은 코팅층을 포함하며 내습성이 향상된 분리막, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는 바인더 및 무기입자를 포함하여 분리막에 적합한 내열성, 강도 및 접착력을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 코팅층을 형성하는 용매의 조성을 조절하여 분리막 내 수분함량을 감소시키고, 수분 재흡착 정도를 감소시켜 고습의 조건에서도 수분함량의 증가를 억제하여 내습성이 향상된 분리막, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전지에 관한 것이다.

WO 2015/084053 A1

명세서

발명의 명칭: 코팅층을 포함하는 분리막, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 코팅층을 포함하는 분리막, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전기 화학 전지용 분리막(separator)은 전지 내에서 양극과 음극을 서로 격리시키면서 이온 전도도를 지속적으로 유지시켜 주어 전지의 충전과 방전이 가능하게 하는 중간막을 의미한다. 최근 전자 기기의 휴대성을 높이기 위한 전기 화학 전지의 경량화 및 소형화 추세와 더불어, 수명 및 안정성이 향상된 전지에 대한 요구가 증가하고 있다. 이와 관련하여 분리막 내 수분을 감소시켜 전지의 수명 및 성능을 향상시킬 수 있음이 알려져 있다.
- [3] 분리막 내 수분 감소를 통해 전지 내 수분으로 인한 전해질의 분해를 방지하고, 전해질 분해에 따른 산(예:HF)의 발생을 감소시켜 음극 고체-전해액 인터페이스(Solid-electrolyte interphase, SEI) 및 양극 활물질의 분해 등의 반응을 최소화시켜, 전지 용량의 감소 및 내부 저항의 증가를 억제할 수 있기 때문에, 전기 화학 전지의 성능 향상을 위해서는 전지 내 수분이 적어야 할 뿐만 아니라, 전지 내로 수분이 침투하는 것을 방지하는 것이 중요하다.
- [4] 이에, 분리막 표면에 소수성을 지닌 1종 이상의 물질로 코팅층을 형성하여 소수성을 부여함으로써, 분리막 내 수분의 흡착 및 유입 등을 감소시켰으나(대한민국 공개특허 제10-2008-0025433호), 상기과 같이 소수성 물질을 이용하는 것으로는 분리막이 내열성 및 기계적 강도를 충분히 나타내지 못하며 전지 성능 및 전극과의 접착력이 감소하여 전지 조립시 분리막이 전극으로부터 이탈되어 전지의 형태 안정성을 확보하기 어려운 한계가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 분리막 내 수분함량을 감소시킴과 동시에 수분의 재흡착 및 유입을 감소시켜 고습의 조건에서도 분리막 내 수분 증가를 억제하여 내습성이 향상된 분리막 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [6] 구체적으로, 분리막의 내습성을 향상시킴과 동시에 바인더 및 무기입자를 함유하는 코팅층을 포함하는 분리막을 제공하여 전지용 분리막에 적합한 내열성, 강도 및 접착력을 확보하고자 한다.
- [7] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 내열성, 강도 및 접착력뿐만 아니라 내습성이 향상된 분리막을 이용하여, 전지 성능 및 형태 안정성이 우수한 전기 화학 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일 실시예에 따르면,
- [9] 폴리올레핀계 필름 및 상기 폴리올레핀계 필름의 일면 또는 양면에 형성된 코팅층을 포함하는 분리막으로,
- [10] 상기 분리막을 25 내지 28 °C, 상대습도 60 내지 70% 에서 72시간 방치한 후의 수분함량이 1000 ppm 이하이며,
- [11] 상기 분리막의 하기 식 1에 따른 수분함량의 증가율이 10% 이하인, 분리막을 제공하고자 한다.
- [12] [식 1]
- [13] 수분함량의 증가율(%) = $[(Y-X)/X] \times 100$
- [14] 상기 식 1에서,
- [15] X는 분리막을 25 내지 28 °C, 상대습도 60 내지 70% 에서 72시간 방치한 후의 분리막 내 수분함량(ppm)이고,
- [16] Y는 분리막을 25 내지 28 °C, 상대습도 60 내지 70% 에서 72시간 방치하고, 이후, 동일 조건에서 72시간 추가 방치한 후의 분리막 내 수분함량(ppm)이다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따르면,
- [18] 폴리올레핀계 필름 상에 코팅액을 도포하여 코팅층을 형성하는 것을 포함하고,
- [19] 상기 코팅액은 제1 용매 및 제2 용매를 포함하며, 상기 제1 용매는 극성도(polarity index)가 4 이하이고, 비점이 100°C 이하이며, 상기 코팅액 총 중량에 대하여 35 중량% 이하로 포함되는, 분리막의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 양극, 음극, 및 전해질을 포함하고, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막이거나 본 발명의 일 실시예의 제조방법에 의해 제조된 분리막인, 전기 화학 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [21] 본 발명의 일 실시예들에 따른 분리막 또는 일 실시예들의 제조방법을 통해 제조된 분리막은 분리막 내 수분함량을 감소시켜 전해질의 분해를 방지하여 산을 적게 발생시킴으로써, 음극 SEI 막 및 양극 활물질의 분해를 최소화시켜 전지의 성능 및 수명이 향상될 수 있다.
- [22] 또한, 수분의 재흡착을 방지하여 수분 함량 증가율을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 바인더 및 무기입자를 포함하는 코팅층을 형성하여 전기 화학 전지용 분리막에 적합한 내열성, 강도 및 접착력 등의 물성을 나타낼 수 있어, 전기 화학 전지의 형태 안정성 및 열에 대한 안정성을 확보할 수 있다.

[23]

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하, 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다. 본 명세서에 기재되지 않은

내용은 본 발명의 기술 분야 또는 유사 분야에서 숙련된 자이면 충분히 인식하고 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

- [25] 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막은 폴리올레핀계 필름 및 상기 폴리올레핀계 필름의 일면 또는 양면에 형성된 코팅층을 포함할 수 있다.
- [26] 본 실시예의 분리막은 당해 분리막을 25 내지 28 °C, 상대습도 60 내지 70% 에서 72시간 방치한 후의 수분함량이 1000 ppm 이하일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 분리막 내 수분함량은 800 ppm 이하일 수 있으며, 예를 들어 600 ppm 이하일 수 있다. 상기 범위 내에서 분리막 내 수분함량이 적어 전지 내 전해질의 분해를 방지할 수 있고, 음극 SEI 막 및 양극 활물질의 분해를 감소시킬 수 있으므로, 전지의 성능 및 수명을 향상시킬 수 있다.
- [27] 상기 분리막 내 수분함량을 측정하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 비제한적인 예는 다음과 같다: 코팅층이 형성된 분리막을 제조한 후(제조 후 포장을 한 경우라면 포장을 제거한 상태에서), 25 °C 내지 28 °C, 상대습도 60% 내지 70% 조건하에 72시간 동안 보관 후 캡핑 바이알에 총 0.5 g 내지 1.0 g의 분리막을 로딩한다. 860 KF 써모프렙(Thermoprep)(메트럼 사)에 상기 바이알을 거취시키고 150 °C로 가열하여 칼 피셔법으로 10 분간 831 KF 컬로미터(coulometer)(메트럼 사)를 이용한 자동수분측정에 의해 수분함량 값(X ppm)을 측정한다.
- [28] 또한, 본 실시예에 따른 분리막은, 온도 25 내지 28 °C, 상대습도 60 내지 70% 에서 72시간 동안 추가 방치한 후의 수분함량의 증가율이 10% 이하일 수 있다. 구체적으로 8 % 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 6 % 이하일 수 있고, 예를 들어, 0% 미만의 마이너스 값을 가질 수 있다. 본 실시예에 따른 분리막은 분리막 내 수분 재흡착율이 낮아 높은 습도의 조건에서도 추가적인 분리막 내 수분 재흡착을 감소시킬 수 있다. 특히, 수분함량 증가율이 마이너스 값을 가지는 경우, 고습의 조건에서 방치한 후에도 수분 재흡착을 억제하여 수분에 의한 전지 성능 및 수명의 저하를 방지할 수 있다. 상기 수분함량의 증가율은 상기에서와 같이 25 °C 내지 28 °C, 상대습도 60% 내지 70% 조건하에 72시간 동안 보관 후 분리막 내의 수분함량을 X ppm이라 하고, 상기 조건에서 보관된 분리막을 이후, 25 °C 내지 28 °C, 상대습도 60% 내지 70% 조건하에 72시간 동안 추가 보관한 후 측정된 수분함량을 Y ppm이라 할 때, 하기의 식 1에 의해 계산할 수 있다. 구체적으로, 상기 조건은 25°C, 상대습도 65%일 수 있다.
- [29] [식 1]
- [30] 수분함량의 증가율(%) = $[(Y-X)/X] \times 100$
- [31]
- [32] 상기 실시예에 따른 분리막은 추가로, 120°C에서 1시간 동안 방치한 후의 기계 방향(Machine Direction, MD) 또는 직각 방향(Transverse Direction, TD)으로의 열수축률이, 각각 10% 이하, 구체적으로 8% 이하, 보다 구체적으로는 7% 이하일 수 있다. 상기 범위 내에서, 전극의 단락을 효과적으로 방지하여 전지의

안전성을 향상시키는 이점이 있다.

- [33] 상기 분리막의 열수축률을 측정하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다. 분리막의 열수축률을 측정하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 제조된 분리막을 가로(MD) 약 5 cm × 세로(TD) 약 5 cm 크기로 제단하고, 이를 120°C의 챔버(chamber)에서 1 시간 동안 보관한 다음, 상기 분리막의 MD 방향 및 TD 방향의 수축 정도를 측정하여 열수축률을 계산하는 방식으로 수행될 수 있다.
- [34] 상기 실시예에 따른 분리막은 추가로, MD 방향 인장 강도가 1,300 kgf/cm² 이상이고, TD 방향의 인장 강도가 1,100 kgf/cm² 이상일 수 있다. 구체적으로, MD 방향 인장 강도가 1,400 kgf/cm² 내지 2,100 kgf/cm² 이고, TD 방향의 인장 강도가 1,200 kgf/cm² 내지 2,000 kgf/cm² 일 수 있다. 보다 구체적으로는, MD 방향 인장 강도가 1,500 kgf/cm² 내지 1,800 kgf/cm² 이고, TD 방향의 인장 강도가 1,300 kgf/cm² 내지 1,700 kgf/cm² 일 수 있다.
- [35] 상기 분리막의 인장 강도를 측정하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 분리막의 인장 강도를 측정하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 제조된 분리막을 가로 (MD) 10 mm × 세로 (TD) 50 mm의 직사각형 형태로 서로 다른 10 개의 지점에서 제단한 10 개의 시편을 제작한 다음, 상기 각 시편을 UTM (인장시험기)에 장착하여 측정 길이가 20 mm가 되도록 물린 후 상기 시편을 당겨 MD 방향 및 TD 방향의 평균 인장 강도를 측정하는 방식으로 수행될 수 있다.
- [36] 상기 실시예에 따른 분리막은 추가로, 찢음 강도가 400 gf 이상, 예를 들어, 410 gf 내지 590 gf의 범위일 수 있다.
- [37] 이하에서, 본 발명의 일 실시예의 분리막에 포함된 폴리올레핀계 필름 및 코팅층에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [38] 분리막의 기재필름은 일반적으로 분리막에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 이차 전지용 분리막의 경우 셧다운(shut down) 기능이 있는 필름을 사용할 수 있으며, 구체적으로, 폴리올레핀계 필름이 이에 해당하고, 본 실시예의 폴리올레핀계 필름은 다공성일 수 있다. 상기 폴리올레핀계 필름의 비제한적인 예로 폴리에틸렌 단일막, 폴리프로필렌 단일막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 이중막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 삼중막 및 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 삼중막으로 이루어진 군에서 선택되는 분리막을 사용할 수 있다.
- [39] 상기 폴리올레핀계 필름은 폴리올레핀계 수지 조성물을 이용하여 형성할 수 있다. 상기 폴리올레핀계 수지 조성물은 1 종 이상의 폴리올레핀계 수지만으로 이루어지거나, 1 종 이상의 폴리올레핀계 수지, 폴리올레핀계를 제외한 다른 수지 및/또는 무기물을 포함하는 혼합 조성물일 수 있다. 상기 폴리올레핀계 수지의 비제한적인 예로는 폴리에틸렌(Poly ethylene, PE),

폴리프로필렌(Polypropylene, PP), 폴리부틸렌(Polybutylene, PB), 폴리이소부틸렌(Polyisobutylene, PIB) 또는 폴리-4-메틸-1-펜텐(Poly-4-methyl-1-pentene, PMP) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용되거나 2 종 이상이 혼합되어 사용될 수 있고, 폴리올레핀계 수지 공중합체 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 구체적으로, 중량 평균 분자량(M_w)이 1,000,000 g/mol 미만, 예를 들어 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 미만인 고밀도 폴리에틸렌(High Density Polyethylene; HDPE) 또는 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 폴리에틸렌(Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE) 중 1 종 이상을 사용할 수 있으며, 목적에 따라 폴리올레핀계 수지의 중량 평균 분자량 및 함량을 조절할 수 있다. 상기 폴리올레핀계를 제외한 다른 수지의 비제한적인 예로는 폴리아마이드(Polyamide, PA), 폴리부틸렌테레프탈레이트(Polybutylene terephthalate, PBT), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(Polychlorotrifluoroethylene, PCTFE), 폴리옥시메틸렌(Polyoxymethylene, POM), 폴리비닐플루오라이드(Polyvinyl fluoride, PVF), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 폴리아릴레이트(Polyarylate, PAR), 폴리설폰(Polysulfone, PSF), 폴리에테르이미드(Polyetherimide, PEI) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용되거나 2 종 이상을 혼합하여 사용될 수 있다. 상기 무기물의 비제한적인 예로는 알루미늄, 탄산칼슘, 실리카, 황산바륨 또는 탈크 등을 들 수 있으며 필요에 따라 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 본 실시예에 사용되는 필름을 형성하는 폴리올레핀계 수지 조성물의 조성, 함량 및 두께는 특별히 제한되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 조절될 수 있다.

[40] 상기 코팅층은 필름의 일면 또는 양면에 형성될 수 있다. 본 실시예의 코팅층은 전극과의 접착력 확보를 위한 바인더 및 내열성을 향상시키기 위한 무기입자를 포함할 수 있다.

[41] 코팅층 일면의 두께는 0.1 내지 10 μm 일 수 있으며, 구체적으로 1 내지 5 μm 일 수 있다. 상기 두께 범위 내에서 전체 분리막의 두께가 지나치게 두꺼워지는 것을 방지하여 전지의 내부 저항이 증가하는 것을 억제할 수 있다. 코팅층의 두께를 측정하는 방법은 제한되지 않으나, 비제한적인 예로는 SEM(Cross section) 이미지 및 마이크로 캘리퍼스를 이용하여 측정할 수 있다. 상기 두께 범위의 코팅층을 형성하여 열적 안정성을 확보할 수 있으며, 전지의 내부 저항이 증가하는 것을 억제할 수 있다.

[42] 이하, 본 실시예의 코팅층에 포함되는 바인더, 무기입자에 대하여 구체적으로 설명한다.

[43] 가. 바인더

[44] 본 실시예에 사용되는 바인더는 유기 바인더일 수 있고, 호모 폴리머 또는 2 종 이상의 단량체로 형성된 공중합체일 수 있다. 예를 들어, 플루오르계 바인더;

아크릴레이트계 바인더; 니트릴계 바인더; 폴리비닐계 바인더; 폴리에스테르계 바인더; 폴리옥사이드계 바인더; 셀룰로오스계 바인더; 시아노계 바인더; 폴루란계 바인더; 등을 사용할 수 있다.

- [45] 구체적으로, 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene, PVDF-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-trichloroethylene, PVDF-TCE), 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene, PVDF-CTFE) 등의 플루오르계 바인더; 폴리메틸(메타)아크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리부틸(메타)아크릴레이트(polybutylmethacrylate PBMA) 등의 중합체, 아크릴레이트계 단량체 및 이와 공중합 가능한 단량체로 형성된 공중합체 등의 아크릴레이트계 바인더; 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile PAN) 등의 니트릴계 바인더; 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate, PVAc), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol, PVA), 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinylacetate, PEVA) 등의 폴리비닐계 바인더; 폴리아릴레이트 (polyarylate, PAR) 등의 폴리에스테르계 바인더; 폴리에틸렌옥사이드 (polyethyleneoxide PEO), 폴리프로필렌옥사이드 (polypropyleneoxide PPO) 등의 폴리옥사이드계 바인더; 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate, CA), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetatebutyrate, CAB), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate, CAP), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC) 등의 셀룰로오스계 바인더; 시아노에틸 플루란 (cyanoethylpullulan, CYEPL), 시아노에틸 폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol, CRV), 시아노에틸 셀룰로오스(cyanoethyl cellulose, CEC), 시아노에틸 수크로오스 (cyanoethyl sucrose, CRU) 등의 시아노계 바인더; 및 플루란 (pullulan) 등의 플루란계 바인더;로 이루어지는 군에서 선택될 수 있으며, 이들은 단독으로 사용되거나 2 종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

- [46] 또한, 상기 아크릴레이트계 바인더로 메틸(메타)아크릴레이트 및 부틸(메타)아크릴레이트 중 1종 이상의 단량체로부터 중합된 공중합체, 또는 메틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 및 이와 공중합 가능한 단량체로부터 형성된 공중합체, 또는 아크릴레이트 단량체 및 비닐아세테이트 단량체가 공중합된 공중합체 등을 사용할 수 있다. 구체적으로, 부틸(메타)아크릴레이트의 공중합체, 또는 부틸(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, 비닐아세테이트 및 알릴아세테이트로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 1개 이상의 단량체의 공중합체를 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로, 부틸(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트 및 비닐아세테이트가 공중합된 3원 공중합체를 사용할 수 있다.

- [47] 코팅액에 포함되는 바인더가 동종이더라도 필요에 따라 중량 평균 분자량(M_w)이 상이할 수 있고, 2종 이상의 바인더가 포함되더라도 각 바인더의 중량 평균 분자량은 목적에 따라 동일하거나 상이할 수 있다. 본 실시예에서는 플루오르계 바인더 및 아크릴레이트계 바인더를 적절한 비율로 혼합하여 사용할 수 있다. 구체적으로 플루오르계 바인더 : 아크릴레이트계 바인더를 1 : 0.25 내지 1 : 5의 중량비로 포함함으로써, 상기 바인더가 용매 내 충분히 분산되도록 할 수 있고, 분리막에 적합한 강도 및 전극과의 접착력을 확보할 수 있다. 구체적으로, 상기 플루오르계 바인더 : 아크릴레이트계 바인더의 중량비는 1 : 1 내지 1 : 5일 수 있고, 예를 들어, 1 : 1 내지 1 : 1.5일 수 있다.
- [48] 상기 플루오르계 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드 또는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene, PVDF-HFP)일 수 있으며, 상기 플루오르계 바인더는 중량 평균 분자량이 상이한 2종의 바인더를 포함할 수 있으며, 구체적으로 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 미만인 제1 플루오르계 바인더 및 1,000,000 g/mol 이상인 제2 플루오르계 바인더를 포함할 수 있다.
- [49] 보다 구체적으로, 본 실시예의 코팅층에 포함되는 바인더는 제1 플루오르계 바인더 : 제2 플루오르계 바인더 : 아크릴레이트계 바인더를 1 : 1~2 : 2~3의 중량비가 되도록 포함할 수 있다. 상기 바인더를 본 실시예에 사용함으로써, 분리막 내 수분함량을 감소시켜, 전지의 성능 및 수명을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 상기 바인더의 사용을 통해 분리막이 전해액에 충분히 함침될 수 있으므로, 상기 분리막을 포함하여, 전기력 출력이 효율적으로 일어나는 전지를 제공할 수 있다.
- [50] 나. 무기입자
- [51] 코팅층에 함유되는 무기입자의 종류는 특별히 제한되지 아니하며 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 무기입자를 사용할 수 있다. 상기 무기입자의 비제한적인 예로는 Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 또는 SnO_2 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용되거나 2종 이상을 혼합하여 사용될 수 있으며, 예를 들어, Al_2O_3 (알루미나)를 사용할 수 있다.
- [52] 코팅층 내의 무기입자들은 코팅층의 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 한다. 이에 따라 전지 등의 조립 과정에서 코팅층 내의 무기입자가 탈리되는 문제를 방지하여 형태 안정성을 확보할 수 있으며, 코팅층과 필름 사이에 충분한 접착력을 부여하여 열에 의한 필름의 수축을 억제할 수 있을 뿐만 아니라 전극의 단락을 방지할 수 있고 고온 안정성이 우수한 이점이 있다.
- [53] 상기 무기입자의 크기는 특별히 제한되지 아니하나, 평균 입경이 100 nm 내지 1000 nm일 수 있고, 구체적으로 300 nm 내지 600 nm일 수 있다. 상기 크기 범위의 무기입자를 사용하는 경우, 코팅액 내에서의 무기입자의 분산성 및 코팅 공정성이 저하되는 것을 방지할 수 있고 코팅층의 두께를 적절히 조절할 수

있다. 상기 무기입자는 코팅층 내에서 50 내지 95 중량%로 포함될 수 있으며, 예를 들어 70 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.

[54] 이하에서, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 제조방법에 대하여 설명한다. 구체적으로, 본 실시예에 따른 분리막은 폴리올레핀계 필름 상에 코팅액을 도포한 후, 이를 건조시켜 형성될 수 있다.

[55] 상기 폴리올레핀계 필름은 다공성일 수 있으며, 상기 다공성 필름은 일반적으로 알려진 제조방법에 의해 형성될 수 있다. 비제한적인 예로, 건식법과 습식법이 알려져 있으며, 구체적으로, 본 실시예의 다공성 필름은 기체 필름용 조성물(예: 폴리올레핀계 수지 조성물)을 압출하고 연신하여 필름에 미세 포어를 형성하여 제조될 수 있다.

[56] 상기 코팅액은 선술한 바인더 및 무기입자를 포함할 수 있으며, 코팅액을 제조하는 방법에 특별한 제한은 없으나, 바인더를 용해시킨 고분자 용액 및 무기입자를 분산시킨 무기 분산액을 각각 제조한 다음, 이들을 적절한 용매와 함께 혼합하는 방식으로 코팅액을 제조할 수 있다.

[57] 상기 고분자 용액 및 무기 분산액 제조에 사용되는 용매는 고분자 바인더를 용해시킬 수 있고, 무기 입자를 충분히 분산시킬 수 있는 용매라면 특별히 제한되지 아니한다.

[58] 상기 고분자 용액 및 무기 분산액에 추가적으로 용매를 혼합한 후 볼 밀(Ball mill), 비즈 밀(Beads mill) 또는 스크류 믹서(Screw mixer) 등을 이용하여 충분히 교반하는 공정을 거쳐 혼합물 형태의 코팅액을 제조할 수 있다.

[59] 이하, 본 실시예의 분리막 제조방법에서 고분자 용액 및 무기 분산액과 함께 코팅액을 형성하기 위해 사용되는 추가적인 용매에 대하여 구체적으로 설명한다.

[60] 용매

[61] 상기 용매는 고분자 용액 및 무기 분산액과 함께 혼합되어 조액 안정성을 나타낼 수 있는 용매일 수 있으며, 본 실시예에서는 제1 용매와 제2 용매를 병용하여 사용할 수 있다.

[62] 본 실시예의 제1 용매는 극성도가 4 이하이고, 비점이 100°C 이하인 용매일 수 있다. 상기 용어 '극성도'는 용매와 다양한 극성 용질들과의 상호 작용을 고려하여 결정한 상대적인 값으로써, 분자의 구조에 따라 결정될 수 있다. 극성도 값이 커질수록 분자 구조 내 분극이 증가하여 극성이 커지게 되어 극성 용매 또는 극성 용질과의 결합이 용이할 수 있다.

[63] 상기 용어 '비점'은 비등점과 혼용하여 사용될 수 있으며, 온도 증가에 따른 해당 용매 내 증기 발생으로 인한 압력이 외압(예: 대기압=1기압)과 같아져 용매 내부에서 끓어 오름을 시작하는 온도를 의미한다. 용매의 비점이 낮을수록 분리막에 코팅액 도포 후, 건조 공정이 용이해질 수 있다.

[64] 상기 제1 용매는 상대적으로 물(극성도 10.2 및 비점 100°C)과의 친수성이 크지 않고 증발속도가 빠르므로, 분리막 코팅시(예: 코팅 공정 중의 가습단계) 상기

용매에 의해 공기 중의 수분을 흡착하는 정도를 감소시킬 수 있으므로, 분리막 내 수분함량을 조절할 수 있다.

[65] 또한, 낮은 극성 및 낮은 비점으로 인해 코팅액에 포함된 무기입자 상에 상기 제1 용매가 잔류할 수 있어, 무기입자 자체가 가지는 친수성을 감소시킴으로써 분리막 내 수분함량을 조절할 수 있다.

[66] 상기 제1 용매는 일반적으로 알려진 문헌들에 의해 개시되어 있는 극성도 및 비점에 의해 선택될 수 있으며, 용매에 따른 극성도 및 비점을 하기의 표 1과 같이 정리한다.

[67] 표 1

[Table 1]

용매	극성도(polarity index)	비점(°C)
Pentane	0.0	36
1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	0.0	48
Cyclopentane	0.1	50
Heptane	0.1	98
n -Hexane	0.1	69
2,2,4-Trimethylpentane	0.1	98
Petroleum Ether	0.1	30-60
Cyclohexane	0.2	81
n-Butyl Chloride	1.0	77
trichloroethylene	1.0	86
carbon tetraethylene	1.6	77
diisopropyl ether	2.2	68
Toluene	2.4	111
Methyl <i>t</i> -Butyl Ether	2.5	55
<i>o</i> -Xylene	2.5	139
Chlorobenzene	2.7	132
<i>o</i> -Dichlorobenzene	2.7	180
benzene	2.7	80
Ethyl Ether	2.8	35
Diethyl ether	2.8	35
Dichloromethane	3.1	41
1,2-dichloroethane	3.5	84
n-Butyl Alcohol	3.9	117
isopropanol	3.9	82
n-Butyl Acetate	4.0	118
Isobutyl Alcohol	4.0	108
Tetrahydrofuran	4.0	65
n-propanol	4.0	97
Acetone	5.1	56

Water	10.2	100
-------	------	-----

[68]

[69] 상기 표 1에 기재되어 있는 값들은 각 용매의 극성도 및 비점을 결정하는 절대적인 값이 아니며, 참조하는 문헌에 따라 용매의 고유 특성을 해하지 않는 범위 내에서 달라질 수 있다.

[70] 본 실시예의 제1 용매는 극성도가 4 이하이고, 비점이 100°C 이하일 수 있으며, 해당 극성도 및 비점에 속하는 용매라면 특별한 제한이 없으나, 예를 들어, n-헥산(n-hexane), 사이클로헥산(cyclohexane), 카본 테트라에틸렌(carbon tetraethylene), 메틸-t-부틸 에테르(methyl-t-butyl ether), 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄(1,1,2-trichlorotrifluoroethane), 2,2,4-트리메틸펜탄(2,2,4-trimethylpentane), 사이클로펜탄(cyclopentane), 석유 에테르(petroleum ether), 벤젠(benzene), n-부틸 클로라이드(n-Butyl Chloride), 에틸에테르(Ethyl Ether), 디클로로메탄(dichloromethane), 디에틸에테르(diethylether), 헵탄(heptane), 펜탄(pentane), n-프로판올(n-propanol), 이소프로판올(isopropanol), 디이소프로필 에테르(diisopropyl ether), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene) 등이 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

[71] 상기 제1 용매는 코팅액 총 중량을 기준으로 코팅액 중에 35 중량% 이하, 구체적으로 10 내지 35 중량% 로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서 분리막 내 수분 재흡착율을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 고분자 용액, 무기 분산액 등과 혼합시 용매들끼리의 상분리가 일어나지 않아 코팅층 형성이 용이하다.

[72] 본 실시예의 제2 용매는 바인더를 용해하여 코팅액에 포함되어 조액 안정성을 도모할 수 있는 용매라면 특별히 제한되지 않으며, 고분자 용액 또는 무기 분산액의 제조시 제2 용매를 사용할 수 있다. 구체적인 예로, 아세톤(acetone), 아세톤 나이트릴(acetone nitrile), 테트라메틸암모늄클로라이드(tetramethylammonium chloride, TMAC), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC) 및 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP)으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 이들은 단독으로 사용되거나 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[73] 또한, 상기 제2 용매는 코팅액 총 중량을 기준으로 코팅액 중에 50 중량% 이상, 구체적으로 60 중량% 이상으로 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로, 상기 제2 용매로 아세톤을 사용할 수 있으며, 이는 코팅액 총 중량을 기준으로 60 중량%

- 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.
- [74] 상기 범위 내에서 고분자 바인더의 용해능이 우수하고, 무기입자를 적절히 분산시킬 수 있을 뿐만 아니라, 고분자 용액 및 무기 분산액과 제1 및 제2 용매의 혼합시 조액 안정성을 확보할 수 있다.
- [75] 본 실시예와 같이 제1 용매 및 제2 용매를 상기 범위 내에서 병용하여 사용함으로써, 분리막 내 수분함량을 감소시킬 수 있고, 가습 조건에서도 수분 재흡착을 감소시켜 수분함량의 증가를 억제할 수 있어, 전지의 성능 및 수명을 향상시킬 수 있다.
- [76] 이어서, 상기 바인더 및/또는 무기입자가 포함된 코팅액을 도포하여 폴리올레핀계 필름을 코팅할 수 있다. 상기 코팅 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 코팅 방법의 비제한적인 예로는, 딥(Dip) 코팅법, 다이(Die) 코팅법, 롤(Roll) 코팅법 또는 콤마(Comma) 코팅법 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2 가지 이상의 방법을 혼합하여 적용될 수 있다.
- [77] 예를 들어, 본 실시예에 따른 분리막의 코팅층은 딥 코팅법을 이용하여 형성된 것일 수 있다.
- [78] 상기와 같이 코팅액을 도포하여 필름을 코팅한 후, 이를 건조하여 코팅층을 형성할 수 있다. 코팅액을 건조하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다.
- [79] 본 발명에서 코팅층을 건조하는 것은 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조나 진공 건조 또는 원적외선이나 전자선 등을 조사하는 방법을 사용할 수 있다. 건조 온도 및 건조 시간은 용매의 종류에 따라 적절하게 조절될 수 있다.
- [80] 예를 들어, 60°C 내지 120°C의 온도에서 1분 내지 1시간 동안 건조할 수 있으며, 보다 구체적으로, 90°C 내지 120°C의 온도에서 1분 내지 30분, 또는 1분 내지 10분 동안 건조할 수 있다.
- [81] 상기 건조 공정에서 상전이 현상이 일어나면서, 코팅층 내 용매의 일부가 증발 및 건조되어 코팅층 상에 미세기공이 형성될 수 있다.
- [82] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기 화학 전지에 대해 설명한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전기 화학 전지는, 양극, 음극, 및 전해질을 포함하며, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함한다. 이 때, 상기 분리막이 본 발명의 실시예들에 따른 분리막이거나, 본 발명의 실시예들에 따라 제조된 분리막일 수 있다.
- [83] 상기 전기 화학 전지의 종류는 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 알려진 종류의 전지일 수 있다. 예를 들어, 이차 전지일 수 있으며, 구체적으로 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. 본 실시예의 전기 화학 전지를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 전기

화학 전지를 제조하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 본 발명의 상기 유기 및 무기 혼합물 코팅층을 포함하는 폴리올레핀계 다공성 분리막을, 전지의 양극과 음극 사이에 위치시킨 후, 이에 전해액을 채우는 방식으로 전지를 제조할 수 있다.

- [84] 전기 화학 전지를 구성하는 전극은, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법에 의해 전극 활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극 활물질 중 양극 활물질은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 양극 활물질을 사용할 수 있다. 상기 양극 활물질의 비제한적인 예로는, 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 철 산화물 또는 이들을 조합한 리튬 복합 산화물 등을 들 수 있다. 본 발명에서 사용되는 상기 전극 활물질 중 음극 활물질은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 음극 활물질을 사용할 수 있다. 상기 음극 활물질의 비제한적인 예로는, 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유 코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착 물질 등을 들 수 있다.
- [85] 상기 전극 전류집전체는 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 전극 전류집전체를 사용할 수 있다. 상기 전극 전류집전체 중 양극 전류집전체 소재의 비제한적인 예로는, 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등을 들 수 있다. 상기 전극 전류집전체 중 음극 전류집전체 소재의 비제한적인 예로는, 구리, 금, 니켈, 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등을 들 수 있다.
- [86] 상기 전해액은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 전기 화학 전지용 전해액을 사용할 수 있다. 상기 전해액은 A^+B^- 와 같은 구조의 염이, 유기 용매에 용해 또는 해리된 것일 수 있다. 상기 A^+ 의 비제한적인 예로는, Li^+ , Na^+ 또는 K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온, 또는 이들의 조합으로 이루어진 양이온을 들 수 있다. 상기 B^- 의 비제한적인 예로는, PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$ 또는 $C(CF_3SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온, 또는 이들의 조합으로 이루어진 음이온을 들 수 있다.
- [87] 상기 유기 용매의 비제한적인 예로는, 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate, EC), 디에틸카보네이트(Diethyl carbonate, DEC), 디메틸카보네이트(Dimethyl carbonate, DMC), 디프로필카보네이트(Dipropyl carbonate, DPC), 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO), 아세토니트릴(Acetonitrile), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 디에톡시에탄(diethoxyethane), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 에틸메틸카보네이트 (Ethyl methyl carbonate, EMC) 또는 감마 부티롤락톤(γ -Butyrolactone, GBL) 등을 들 수

있다. 이들은 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[88]

[89] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예를 기술함으로써 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기의 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명의 일 예시에 불과하며, 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[90] **실시예 1**

[91] 고분자 용액의 제조

[92] 제1 고분자 바인더로 중량 평균 분자량(Mw) 50 내지 70만 g/mol인 PVdf-HFP (21216, 솔베이 사)을 아세톤(대정화금)에 10 중량%로 첨가하고 교반기를 이용하여 25 °C에서 4시간 동안 교반하여 제1 고분자용액을 제조하였다.

[93] 제2 고분자 바인더로 중량 평균 분자량 100 내지 150만 g/mol PVdF계 바인더(KF 9300, 쿠레하 사)을 아세톤에 7 중량%로 첨가하여 교반기를 이용하여 40 °C에서 4시간 동안 교반하여 제2 고분자용액을 제조하였다.

[94] 제3 고분자 바인더로 중량 평균 분자량 30 내지 35만 g/mol인 PBMA(Poly(butylmethacrylate))(Aldrich 社)를 아세톤에 5 중량%로 첨가하여 교반기를 이용하여 40°C에서 4시간 동안 교반하여 제3 고분자용액을 제조하였다.

[95] 무기 분산액의 제조

[96] Al₂O₃를 (LS235, 일본 경금속 사) 아세톤에 25 중량%로 첨가하고 비즈밀을 이용하여 25 °C에서 2 시간 동안 밀링하여 분산시켜 무기 분산액을 제조하였다.

[97] 코팅액(coating slurry)의 제조

[98] 상기 제1 고분자 바인더 용액: 제2 고분자 바인더 용액: 제3 고분자 바인더 용액: 무기 분산액을 1:2:5:9의 중량비가 되도록 혼합하고 n-헥산이 코팅액 총 중량에 대하여 35% 중량%이 되도록 n-헥산 및 아세톤을 추가하여 파워 믹서로 25°C에서 2 시간 동안 교반하여 코팅액을 제조하였다.

[99] 코팅층 형성 및 분리막의 제조

[100] 두께 9 μm의 폴리에틸렌 필름(W Scope, PE)의 양면에 상기 코팅액을 이용하여 딥 코팅 방식으로 코팅한 후, 이를 120 °C에서 1분 내지 3분 건조하여 2 μm의 코팅층이 필름의 양면에 각각 형성된 분리막을 형성하였다.

[101] **실시예 2**

[102] 실시예 1에 있어서, 상기 코팅액 제조시 n-헥산 대신 사이클로헥산(삼전순약)을 사용하여 코팅액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.

[103] **실시예 3**

[104] 실시예 1에 있어서, 상기 코팅액 제조시 n-헥산 대신 카본 테트라에틸렌(삼전순약)을 사용하여 코팅액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.

[105] **실시예 4**

- [106] 실시예 1에 있어서, 상기 코팅액 제조시 n-헥산 대신 메틸-t-부틸 에테르(삼전순약)를 사용하여 코팅액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [107] **실시예 5**
- [108] 실시예 1에 있어서, 상기 코팅액 제조시 n-헥산 대신 1,2-디클로로에탄(삼전순약)을 사용하여 코팅액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [109] **실시예 6**
- [110] 실시예 1에 있어서, 상기 코팅액 제조시 n-헥산 대신 테트라하이드로퓨란(대정화금)을 사용하여 코팅액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [111] **실시예 7**
- [112] 실시예 1에 있어서, 상기 코팅액 제조시 제1 고분자 바인더 용액: 제2 고분자 바인더 용액: 제3 고분자 바인더 용액: 무기 분산액 = 1:2:5:9의 중량비가 되도록 혼합하고 n-헥산이 전체 코팅액 중량에 대해 17 중량%가 되도록 n-헥산 및 아세톤을 추가하여 코팅액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [113] **실시예 8**
- [114] 실시예 7에 있어서, 상기 제1 고분자 바인더 용액: 제2 고분자 바인더 용액: 제3 고분자 바인더 용액: 무기 분산액 = 1:2:5:9의 중량비로 혼합하고 n-헥산이 전체 코팅액 중량에 대해 10중량%가 되도록 n-헥산 및 아세톤을 추가하여 코팅액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [115] **실시예 9**
- [116] 실시예 1에 있어서, 상기 코팅액 제조시 PBMA 대신 BMV (Butylmethacrylate-co-Methylmethacrylate-co-Vinylacetaate)을 사용하여 코팅액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [117] **비교예 1**
- [118] 실시예 1에 있어서, 상기 코팅액 제조시 제1 용매로써 n-헥산을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [119] **비교예 2**
- [120] 실시예 1에 있어서, 상기 코팅액 제조시 n-헥산 대신 톨루엔(대정화금)을 사용하여 코팅액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [121] **비교예 3**
- [122] 실시예 1에 있어서, 상기 코팅액 제조시 n-헥산 대신 자일렌(대정화금)을 사용하여 코팅액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및

조건으로 분리막을 제조하였다.

[123] **비교예 4**

[124] 실시예 1에 있어서, 상기 코팅액 제조시 n-헥산 대신 n-부틸 아세테이트(대정화금)을 사용하여 코팅액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.

[125] **비교예 5**

[126] 실시예 1에 있어서, 제1 고분자 바인더 용액: 제2 고분자 바인더 용액: 제3 고분자 바인더 용액: 무기 분산액 = 1:2:5:9의 중량비로 혼합하고 n-헥산이 전체 코팅액 중량에 대해 45중량%가 되도록 n-헥산 및 아세톤을 추가하여 코팅액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.

[127] 상기 실시예들 및 비교예들에 따른 분리막의 코팅층에 포함된 조성들을 하기 표 2에 정리하였다.

[128] **표 2**

[Table 2]

	플루오르계		아크릴레이트계		Al ₂ O ₃ 분산액	제1용매(중량%)
	21216 용액	9300 용액	PBMA 용액	BMV 용액		
실시예1	1	2	5	-	9	n-hexane(35)
실시예2	1	2	5	-	9	Cyclohexane(35)
실시예3	1	2	5	-	9	Carbon Tetraethylene(35)
실시예4	1	2	5	-	9	Methyl-t-butyl ether(35)
실시예5	1	2	5	-	9	1,2-Dichlorethane(35)
실시예6	1	2	5	-	9	THF(35)
실시예7	1	2	5	-	9	n-hexane(17)
실시예8	1	2	5	-	9	n-hexane(10)
실시예9	1	2	-	5	9	n-hexane(35)
비교예1	1	2	5	-	9	-
비교예2	1	2	5	-	9	Toluene(35)
비교예3	1	2	5	-	9	xylene(35)
비교예4	1	2	5	-	9	n-butyl acetate(35)
비교예5	1	2	-	5	9	n-hexane(45)

[129]

[130] **실험예 1**[131] 분리막 내 수분함량 측정

[132] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막 내 수분함량을 측정하기 위하여 하기의 방법을 수행하였다.

[133] 실시예 및 비교예들에 따라 코팅층이 형성된 분리막을 제조한 후, 상기 분리막을 72시간 동안 온도 25 °C, 상대습도 65 % 조건에서 방치한 후, 캡핑 바이알에 0.5 내지 1.0g의 분리막을 로딩하였다. 860 KF 써모프렙(Thermoprep)(메트럼 사)에 바이알을 거취시키고 150°C로 가열하여 칼 피셔법으로 10 분간 831 KF 쿨로미터(coulometer)(메트럼 사)를 이용한 자동수분측정에 의해 분리막 내 수분함량을 측정하였다. 상기 측정된 수분함량을 분리막 내 수분함량 X ppm으로 하였다.

[134] **실험예 2**[135] 분리막의 수분함량 증가율 측정

[136] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막의 수분함량 증가율을 측정하기 위하여 하기의 방법을 수행하였다.

[137] 상기 실시예 및 비교예들에 따라 코팅층이 형성된 분리막을 제조한 후, 상기 제조된 분리막을 72시간 동안 온도 25 °C, 상대습도 65 % 조건에서 방치하고, 이후, 상기 분리막을 다시 온도 25 °C, 상대습도 65 % 에서 72 시간 동안 방치한 후에 캡핑 바이알에 0.5 내지 1.0g의 분리막을 로딩하였다. 이후, 상기 실험예 1에서와 동일한 방법으로 칼피셔법으로 831 KF 쿨로미터를 이용하여 수분함량 Y ppm을 측정하였다. 상기 실험예 1의 방법으로 측정된 분리막 내의 수분함량은 X ppm이라 한다. 상기와 같이 측정된 X ppm과 Y ppm을 이용하여, 하기의 식 1에 의해 수분함량의 증가율을 계산하였다.

[138] [식 1]

[139] 수분함량의 증가율(%) = $[(Y-X)/X] \times 100$ [140] **실험예 3**[141] 분리막의 열수축률 측정

[142] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막의 열수축률을 측정하기 위하여 하기의 방법을 수행하였다.

[143] 실시예 및 비교예들에 따라 제조된 분리막 각각을 가로(MD) 5 cm × 세로(TD) 5 cm로 재단하여 총 7개의 시료를 제작하였다. 상기 각 시료를 120 °C의 챔버에서 각각 1 시간 동안 보관한 다음, 각 시료의 MD 방향 및 TD 방향의 수축 정도를 측정한 다음, 평균값을 계산하여 열수축률을 측정하였다.

[144] **실험예 4**[145] 분리막의 인장 강도 측정

[146] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막의 인장 강도를 측정하기 위하여 하기의 방법을 수행하였다.

- [147] 실시예 및 비교예들에 따라 제조된 분리막 각각을 가로 (MD) 10 mm × 세로 (TD) 50 mm의 직사각형 형태로 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시편을 제작한 다음, 상기 각 시편을 UTM (인장시험기)에 장착하여 측정 길이가 20 mm가 되도록 물린 후 상기 시편을 당겨 MD 방향 및 TD 방향의 평균 인장 강도를 측정하였다.
- [148] **실험예 5**
- [149] 분리막의 찢음 강도 측정
- [150] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막의 찢음 강도를 측정하기 위하여 하기의 방법을 수행하였다.
- [151] 상기 실시예 및 비교예들에 따라 제조된 분리막 각각을 가로 (MD) 50 mm × 세로 (TD) 50 mm로 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시편을 제작한 다음, KATO 테크 G5 장비를 이용하여 10 cm 구멍 위에 시편을 올려 놓은 후 1 mm 탐침으로 누르면서 뚫어지는 힘을 측정하였다. 상기 각 시편의 찢음 강도를 각각 세 차례씩 측정한 다음 평균값을 계산하였다.
- [152] 상기 실험예 1 내지 5에 따른 측정결과를 하기 표 3에 정리한다.
- [153] 표 3

[Table 3]

	분리막 내 수분 함량(X ppm)	수분 함량 증가율(%)	열수축률(%)		인장강도(kgf/cm ²)		찢힘 강도(g f)
			MD	TD	MD	TD	
실시예1	450	-25.6	5	2	1545.91	1382.61	435
실시예2	468	-20.9	5	3	1681.62	1469.95	445
실시예3	501	-18.0	6	2	1643.84	1468.96	439
실시예4	520	-18.2	5	2	1846.65	1650.20	424
실시예5	548	-16.0	6	3	1763.61	1574.65	427
실시예6	570	-17.0	5	3	1701.06	1529.73	411
실시예7	526	-15.8	5	3	1588.90	1472.85	512
실시예8	580	-14.3	5	2	1807.28	1661.87	491
실시예9	448	-26.0	5	2	1780.85	1610.77	479
비교예1	740	+13.5	5	3	1372.20	1291.49	487
비교예2	580	+100.5	6	3	1607.92	1502.64	466
비교예3	610	+111.9	5	3	1708.74	1571.26	458
비교예4	680	+84.8	6	2	1525.91	1482.61	455
비교예5	측정불가	측정불가	측정불가	측정불가	측정불가	측정불가	측정불가

- [155] 실시예 1 내지 9의 경우, 극성도(polarity index)가 4 이하이고, 비점이 100°C 이하인 제1 용매를 코팅액 총 중량에 대하여 35 중량% 이하로 포함하여, 분리막 내 수분 함량이 1000ppm 이하이고, 25 °C, 상대습도 65 % 에서 72시간 방치한 후, 측정된 수분함량의 증가율이 10% 이하로 나타나, 열수축률, 인장강도 및 찢림강도를 저하시키지 않고 수분함량을 감소시켜 내습성이 우수한 분리막을 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [156] 또한, 고습의 조건에서도 수분함량이 증가하지 않고, 오히려 감소된 점에서 전해질의 분해를 방지함으로써, 본 발명의 분리막을 이용한 전지의 성능 및 수명이 향상될 수 있음을 확인하였다.
- [157] 반면, 코팅액 제조시 극성도(polarity index)가 4 이하이고, 비점이 100°C 이하인 제1 용매를 사용하지 않은 경우(비교예 1 내지 4), 수분함량이 크게 증가하였고, 상기 제1 용매를 35 중량% 초과로 함유한 코팅액을 사용한 경우(비교예 5), 알루미늄이 분산되지 못하였고 상분리로 코팅층 자체의 형성이 불가하여, 실험예 1 내지 5에 따른 물성 측정이 불가하였다.
- [158]
- [159] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.
- [160]

청구범위

- [청구항 1] 폴리올레핀계 필름 및 상기 폴리올레핀계 필름의 일면 또는 양면에 형성된 코팅층을 포함하는 분리막으로, 상기 분리막을 25 내지 28 °C, 상대습도 60 내지 70% 에서 72시간 방치한 후의 수분함량이 1000 ppm 이하이며, 상기 분리막의 하기 식 1에 따른 수분함량의 증가율이 10% 이하인, 분리막.
- [식 1]
수분함량의 증가율(%) = $[(Y-X)/X] \times 100$
상기 식 1에서,
X는 분리막을 25 내지 28 °C, 상대습도 60 내지 70% 에서 72시간 방치한 후의 분리막 내 수분함량(ppm)이고,
Y는 분리막을 25 내지 28 °C, 상대습도 60 내지 70% 에서 72시간 방치하고, 이후, 동일 조건에서 72시간 추가 방치한 후의 분리막 내 수분함량(ppm)이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 코팅층은 바인더 및 무기입자를 함유하는, 분리막.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 바인더는 플루오르계 바인더, 아크릴레이트계 바인더, 니트릴계 바인더, 폴리비닐계 바인더, 폴리에스테르계 바인더, 폴리옥사이드계 바인더, 셀룰로오스계 바인더, 시아노계 바인더 및 플루란계 바인더로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 분리막.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 바인더가 플루오르계 바인더 및 상기 아크릴레이트계 바인더를 포함하고, 상기 플루오르계 바인더와 상기 아크릴레이트계 바인더의 중량비가 1 : 0.25 내지 1 : 5인, 분리막.
- [청구항 5] 제3항에 있어서, 상기 아크릴레이트계 바인더는 메틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 알릴아세테이트 및 비닐아세테이트로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 공중합하여 형성된 것인, 분리막.
- [청구항 6] 폴리올레핀계 필름 상에 코팅액을 도포하여 코팅층을 형성하는 것을 포함하고, 상기 코팅액은 제1 용매 및 제2 용매를 포함하며, 상기 제1 용매는 극성도(polarity index)가 4 이하이고, 비점이 100°C 이하이며, 코팅액 총 중량에 대하여 35 중량% 이하로 포함되는, 분리막의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 제1 용매는 n-헥산(n-hexane),

[청구항 8]

사이클로헥산(cyclohexane), 카본 테트라에틸렌(carbon tetraethylene), 메틸-t-부틸 에테르(methyl-t-butyl ether), 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄(1,1,2-Trichlorotrifluoroethane), 2,2,4-트리메틸펜탄(2,2,4-Trimethylpentane), 사이클로펜탄(Cyclopentane), 석유 에테르(Petroleum Ether), 벤젠(benzene), n-부틸 클로라이드(n-Butyl Chloride), 에틸에테르(Ethyl Ether), 디클로로메탄(dichloromethane), 디에틸에테르(diethylether), 헵탄(heptane), 펜탄(pentane), n-프로판올(n-propanol), 이소프로판올(isopropanol), 디이소프로필 에테르(diisopropyl ether) 및 트리클로로에틸렌(trichloroethylene)로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상인, 분리막의 제조방법.

제6항에 있어서, 상기 제2 용매는 아세톤(acetone), 아세톤 나이트릴(acetone nitrile), 테트라메틸암모늄클로라이드(tetramethylammonium chloride, TMAC), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC) 및 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP)으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상이며, 코팅액 총 중량에 대하여 50 중량% 이상으로 포함되는, 분리막의 제조방법.

[청구항 9]

제6항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 코팅액은 바인더를 포함하며, 상기 바인더는 플루오르계 바인더 및 아크릴레이트계 바인더를 1 : 0.25 내지 1 : 5의 중량비로 포함하는, 분리막의 제조방법.

[청구항 10]

제9항에 있어서, 상기 아크릴레이트계 바인더는 메틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 알릴알세테이트 및 비닐아세테이트로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 공중합하여 형성된 공중합체인, 분리막의 제조방법.

[청구항 11]

양극, 음극, 및 전해질을 포함하며, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하고, 상기 분리막은 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 분리막 또는 제6항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 분리막인, 전기 화학 전지.

[청구항 12]

제11항에 있어서, 상기 전기 화학 전지는 이차 전지인, 전기 화학

[청구항 13] 전지.
제12항에 있어서, 상기 이차 전지는 리튬 이차 전지인, 전기 화학 전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/011776**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****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 2/16; C08J 9/28; B01D 71/26; B29C 41/02; B01D 67/00; B01D 71/00; H01M 10/052

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: battery, moisture content, polyolefin, membrane, binder, acrylate, solvent, fluorine and polarity index

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-526831 A (THREE M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 20 October 2011 See paragraphs [0011], [0023]-[0026], [0030]-[0031], claim 1.	6-7
Y		8
A		1-5,9-10
Y	KR 10-2012-0015729 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 22 February 2012 See abstract, paragraphs [0024]-[0033], claims 1-3.	8
A	KR 10-2009-0113300 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 29 October 2009 See abstract, paragraphs [0030]-[0038], claims 1-2.	1-10
A	WO 2013-058421 A1 (LG CHEM., LTD. et al.) 25 April 2013 See abstract, paragraphs [0010]-[0019], claim 1.	1-10
A	KR 10-2011-0002889 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 10 January 2011 See abstract, paragraphs [0086]-[0089], [0092]-[0095], [0139] and claims 1-2.	1-10
A	KR 10-2012-0108686 A (LG CHEM, LTD.) 05 October 2012 See abstract, paragraphs [0007]-[0011] and claims 1-5.	1-10



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

22 APRIL 2015 (22.04.2015)

Date of mailing of the international search report

22 APRIL 2015 (22.04.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/011776**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **12-13**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 12 and 13, which directly or indirectly refer to claim 11, fail to comply with PCT Rule 6.4(a), and thus do not meet the requirement of PCT Article 6.

3. ☒ Claims Nos.: **11**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/011776

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2011-526831 A	20/10/2011	CN 102131567 A US 2011-0092606 A1 WO 2010-002512 A1	20/07/2011 21/04/2011 07/01/2010
KR 10-2012-0015729 A	22/02/2012	EP 2603310 A2 JP 2013-533370 A KR 10-1394624 B1 TW 201206708 A US 2013-0287937 A1 WO 2012-021044 A2 WO 2012-021044 A3	19/06/2013 22/08/2013 14/05/2014 16/02/2012 31/10/2013 16/02/2012 10/05/2012
KR 10-2009-0113300 A	29/10/2009	CN 101583474 A EP 2127842 A1 EP 2127842 A4 EP 2127842 B1 JP 2008-179749 A JP 4018741 B1 KR 10-1122799 B1 US 2008-0182024 A1 US 7931848 B2 WO 2008-090634 A1	18/11/2009 02/12/2009 03/03/2010 29/01/2014 07/08/2008 05/12/2007 22/03/2012 31/07/2008 26/04/2011 31/07/2008
WO 2013-058421 A1	25/04/2013	EP 2750219 A1 JP 2014-500589 A JP 5678201 B2 KR 10-2014-0097193 A US 2013-101885 A1	02/07/2014 09/01/2014 25/02/2015 06/08/2014 25/04/2013
KR 10-2011-0002889 A	10/01/2011	AU 2006-332600 A1 AU 2006-332600 B2 CA 2629888 A1 CA 2637174 C CA 2660715 A1 CA 2662637 A1 CA 2662637 C CA 2759760 A1 CN 101512792 A CN 101512792 B CN 101512925 A CN 101512925 B CN 101529663 A CN 101529663 B CN 101689721 A CN 101689721 B CN 103165842 A CN 103220765 A EP 1957401 A2 EP 2062372 A1	12/07/2007 13/10/2011 12/07/2007 04/01/2011 13/03/2008 20/03/2008 20/03/2012 13/03/2008 19/08/2009 27/03/2013 19/08/2009 13/03/2013 09/09/2009 24/07/2013 31/03/2010 07/08/2013 19/06/2013 24/07/2013 20/08/2008 27/05/2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/011776

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		EP 2544492 A1	09/01/2013
		EP 2560443 A2	20/02/2013
		EP 2560443 A3	19/11/2014
		JP 2009-224341 A	01/10/2009
		JP 2010-157521 A	15/07/2010
		JP 2010-503344 A	28/01/2010
		JP 2010-503963 A	04/02/2010
		JP 2013-030497 A	07/02/2013
		JP 2013-042489 A	28/02/2013
		JP 4724223 B2	13/07/2011
		JP 5101569 B2	19/12/2012
		JP 5102298 B2	19/12/2012
		JP 5134638 B2	30/01/2013
		JP 5326036 B2	30/10/2013
		JP 5575847 B2	20/08/2014
		KR 10-1043447 B1	23/06/2011
		KR 10-1043512 B1	23/06/2011
		KR 10-1079361 B1	02/11/2011
		KR 10-1117753 B1	12/03/2012
		KR 10-1137112 B1	20/04/2012
		KR 10-2009-0051085 A	20/05/2009
		TW 200832964 A	01/08/2008
		US 2007-0111612 A1	17/05/2007
		US 2008-0070446 A1	20/03/2008
		US 2008-0119215 A1	22/05/2008
		US 2010-0209528 A1	19/08/2010
		US 2011-0003209 A1	06/01/2011
		US 2011-0021085 A1	27/01/2011
		US 7118429 B1	10/10/2006
		US 7462079 B2	09/12/2008
		US 7497721 B2	03/03/2009
		US 7993154 B2	09/08/2011
		US 8195097 B2	05/06/2012
		WO 2007-079287 A2	12/07/2007
		WO 2007-079287 A3	14/02/2008
		WO 2007-089825 A1	09/08/2007
		WO 2008-029922 A1	13/03/2008
		WO 2008-031059 A1	13/03/2008
		WO 2008-033258 A2	20/03/2008
		WO 2008-033258 A3	04/09/2008
		WO 2009-023117 A1	19/02/2009
KR 10-2012-0108686 A	05/10/2012	KR 10-1491059 B1	10/02/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 2/16(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/16; C08J 9/28; B01D 71/26; B29C 41/02; B01D 67/00; B01D 71/00; H01M 10/052

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: 전지, 수분함량, 폴리올레핀, 분리막, 바인더, 아크릴레이트, 용매, 플루오르 및 극성도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2011-526831 A (THREE M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 2011.10.20 문단번호 [0011], [0023]-[0026], [0030]-[0031], 청구항 1 참조.	6-7
Y		8
A		1-5, 9-10
Y	KR 10-2012-0015729 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2012.02.22 요약, 문단번호 [0024]-[0033], 청구항 1-3 참조.	8
A	KR 10-2009-0113300 A (캐논 가부시끼가이샤) 2009.10.29 요약, 문단번호 [0030]-[0038], 청구항 1-2 참조.	1-10
A	WO 2013-058421 A1 (LG CHEM., LTD. 외 7명) 2013.04.25 요약, 문단번호 [0010]-[0019], 청구항 1 참조.	1-10
A	KR 10-2011-0002889 A (히다치 막셀 가부시끼가이샤) 2011.01.10 요약, 문단번호 [0086]-[0089], [0092]-[0095], [0139] 및 청구항 1-2 참조.	1-10
A	KR 10-2012-0108686 A (주식회사 엘지화학) 2012.10.05 요약, 문단번호 [0007]-[0011] 및 청구항 1-5 참조.	1-10

☐ 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

2015년 04월 22일 (22.04.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 04월 22일 (22.04.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



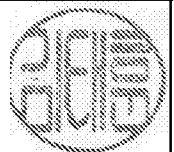
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

김태훈

전화번호 +82-42-481-8407



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 12-13
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 12-13은 PCT 규칙 제6.4(a)조 규정을 따르지 않는 청구항 11을 직접, 혹은 간접적으로 인용하고 있으므로 PCT 제 6조의 요건을 충족시키지 않습니다.
3. ☒ 청구항: 11
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2011-526831 A	2011/10/20	CN 102131567 A US 2011-0092606 A1 WO 2010-002512 A1	2011/07/20 2011/04/21 2010/01/07
KR 10-2012-0015729 A	2012/02/22	EP 2603310 A2 JP 2013-533370 A KR 10-1394624 B1 TW 201206708 A US 2013-0287937 A1 WO 2012-021044 A2 WO 2012-021044 A3	2013/06/19 2013/08/22 2014/05/14 2012/02/16 2013/10/31 2012/02/16 2012/05/10
KR 10-2009-0113300 A	2009/10/29	CN 101583474 A EP 2127842 A1 EP 2127842 A4 EP 2127842 B1 JP 2008-179749 A JP 4018741 B1 KR 10-1122799 B1 US 2008-0182024 A1 US 7931848 B2 WO 2008-090634 A1	2009/11/18 2009/12/02 2010/03/03 2014/01/29 2008/08/07 2007/12/05 2012/03/22 2008/07/31 2011/04/26 2008/07/31
WO 2013-058421 A1	2013/04/25	EP 2750219 A1 JP 2014-500589 A JP 5678201 B2 KR 10-2014-0097193 A US 2013-101885 A1	2014/07/02 2014/01/09 2015/02/25 2014/08/06 2013/04/25
KR 10-2011-0002889 A	2011/01/10	AU 2006-332600 A1 AU 2006-332600 B2 CA 2629888 A1 CA 2637174 C CA 2660715 A1 CA 2662637 A1 CA 2662637 C CA 2759760 A1 CN 101512792 A CN 101512792 B CN 101512925 A CN 101512925 B CN 101529663 A CN 101529663 B CN 101689721 A CN 101689721 B CN 103165842 A CN 103220765 A EP 1957401 A2 EP 2062372 A1	2007/07/12 2011/10/13 2007/07/12 2011/01/04 2008/03/13 2008/03/20 2012/03/20 2008/03/13 2009/08/19 2013/03/27 2009/08/19 2013/03/13 2009/09/09 2013/07/24 2010/03/31 2013/08/07 2013/06/19 2013/07/24 2008/08/20 2009/05/27

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		EP 2544492 A1	2013/01/09
		EP 2560443 A2	2013/02/20
		EP 2560443 A3	2014/11/19
		JP 2009-224341 A	2009/10/01
		JP 2010-157521 A	2010/07/15
		JP 2010-503344 A	2010/01/28
		JP 2010-503963 A	2010/02/04
		JP 2013-030497 A	2013/02/07
		JP 2013-042489 A	2013/02/28
		JP 4724223 B2	2011/07/13
		JP 5101569 B2	2012/12/19
		JP 5102298 B2	2012/12/19
		JP 5134638 B2	2013/01/30
		JP 5326036 B2	2013/10/30
		JP 5575847 B2	2014/08/20
		KR 10-1043447 B1	2011/06/23
		KR 10-1043512 B1	2011/06/23
		KR 10-1079361 B1	2011/11/02
		KR 10-1117753 B1	2012/03/12
		KR 10-1137112 B1	2012/04/20
		KR 10-2009-0051085 A	2009/05/20
		TW 200832964 A	2008/08/01
		US 2007-0111612 A1	2007/05/17
		US 2008-0070446 A1	2008/03/20
		US 2008-0119215 A1	2008/05/22
		US 2010-0209528 A1	2010/08/19
		US 2011-0003209 A1	2011/01/06
		US 2011-0021085 A1	2011/01/27
		US 7118429 B1	2006/10/10
		US 7462079 B2	2008/12/09
		US 7497721 B2	2009/03/03
		US 7993154 B2	2011/08/09
		US 8195097 B2	2012/06/05
		WO 2007-079287 A2	2007/07/12
		WO 2007-079287 A3	2008/02/14
		WO 2007-089825 A1	2007/08/09
		WO 2008-029922 A1	2008/03/13
		WO 2008-031059 A1	2008/03/13
		WO 2008-033258 A2	2008/03/20
		WO 2008-033258 A3	2008/09/04
		WO 2009-023117 A1	2009/02/19
KR 10-2012-0108686 A	2012/10/05	KR 10-1491059 B1	2015/02/10