

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 10월 6일 (06.10.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/159720 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 2/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/003420
- (22) 국제출원일: 2016년 4월 1일 (01.04.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0046671 2015년 4월 2일 (02.04.2015) KR
10-2016-0039554 2016년 3월 31일 (31.03.2016) KR
- (71) 출원인: 에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO.,LTD.) [KR/KR]; 03188 서울시 중로구 중로 26, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 주동진 (JOO, Dong Jin); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 이수지 (LEE, Su Ji); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 조규영 (CHO, Kyu Young); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 김윤봉 (KIM, Yun Bong); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 김재웅 (KIM, Jae Woong); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809 10층, Daejeon (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))

(54) Title: COMPOSITE SEPARATION MEMBRANE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 리튬 이차전지용 복합 분리막 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to: a composite separation membrane for a lithium secondary battery, having an excellent effect of improving the lifetime and safety of a battery; and a lithium secondary battery comprising the same and, more specifically, to a composite separation membrane comprising: a porous base layer; a heat-resistant layer formed on one side or both sides of the porous base layer; and a fusion layer formed on an outermost layer, wherein the heat-resistant layer includes inorganic particles connected and fixed by binder polymers, and the fusion layer includes crystalline polymers in the form of particles having a melting temperature of 100°C or higher.

(57) 요약서: 본 발명은 전지의 수명 및 안전성 향상 효과가 우수한 리튬 이차전지용 복합 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다공성 기재층, 상기 다공성 기재층의 일면 또는 양면에 형성되는 내열층 및 최외층에 형성되는 용착층을 포함하고, 상기 내열층은 무기 입자가 바인더 고분자에 의해 연결 및 고정되고, 상기 용착층은 용융온도가 100 °C 이상인 입자 형태의 결정성 고분자를 포함하여 제조되는 복합 분리막에 관한 것이다.



WO 2016/159720 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 복합 분리막 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 전지의 수명 및 안전성을 개선한 리튬 이차전지용 복합 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이차전지는 하이브리드 자동차용 전지 등과 같이 리튬 이차전지의 고용량, 고출력 추세에 맞추어 품질 안정성 및 균일성이 더욱 크게 요구되고 있다. 이에 리튬 이차전지에 사용되고 있는 분리막인 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 재질의 다공성 박막형 필름에 기능성을 부여하기 위한 여러 방법들이 시도되고 있다.
- [3] 최근 전지의 형태 변경이 용이한 파우치형 전지의 사용 비율이 높아지고 있으며, 전지의 용량도 점차 증가하는 추세이다. 파우치형 전지는 각형이나 원통형 전지와는 달리 무른 필름 형태의 파우치로 전지를 감싸게 되며, 전지 용량이 커지면서 사용되는 전극판의 면적도 넓어지고 있다. 이 경우 장시간의 충방전 시 양극과 음극 전극판이 서로 밀착되지 않고 들뜬 부분이 발생하거나, 전지가 휘는 현상이 발생하여 전지의 수명이 감소하는 경우가 있다. 이를 개선하기 위해 분리막에 접착성을 부여하여 전극과 접착을 향상시켜 전극판의 들뜸 또는 전지의 변형을 방지함으로써 파우치형 전지의 수명을 개선하는 효과를 얻을 수 있다.
- [4] 폴리올레핀계 분리막의 열적 안정성이 떨어지면 전지의 이상 거동으로부터 발생하는 온도 상승으로 인하여 분리막의 손상 또는 변형과 함께 수반되는 전극 간 단락이 발생할 수 있으며, 나아가 전지의 과열 또는 발화, 폭발의 위험성이 존재한다. 최근 증가하고 있는 전지 용량으로 인해 전지의 안전성 확보가 더 어려워지고 있으나, 안전한 전지에 대한 시장의 요구도 점점 높아지고 있어, 상기와 같은 접착 특성 이외에 별도의 특성을 분리막에 부여하여 전지의 안전성을 개선하려는 접근이 진행 중이다.
- [5] 접착성에 관련한 기술로서, 전극과 분리막의 접착성을 높이는 기술이 다양하게 제안되었다. 이러한 기술의 하나로서, 종래의 폴리올레핀계 분리막에 폴리불화비닐리덴계 수지를 사용하여 접착층을 형성한 분리막에 관한 기술이 제안되었다.
- [6] 일본 등록특허공보 제 5355823호에서는 폴리올레핀 분리막 기재의 적어도 일면에 폴리불화비닐리덴계 수지로 이루어진 접착층을 구비하는 분리막을 기재하고 있다. 상기 기술은 접착층을 포함함으로써 분리막의 열적 안정성과 접착성을 모두 향상시키고자 하였으나, 내열층이 포함되지 않아 내열성이 부족하다는 점과 접착층의 두께가 두꺼워 전지의 박막화 요구에 적합하지 않은

문제점이 있으며 여전히 전극과의 접착강도의 향상이 필요하고 또한 전지 수명 연장을 위한 개선이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로, 전극과의 접착성이 우수하고, 충방전에 따른 이온의 흐름이 원활하여 전지의 출력이 우수하며, 분리막이 변형되지 않도록 내열성이 우수하고 전지의 수명이 개선되는 새로운 리튬 이차전지용 복합 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명은 다공성 기재층;
- [9] 무기 입자가 바인더 고분자에 의해 연결 및 고정되며, 상기 다공성 기재층 상에 형성된 내열층; 및
- [10] 용융온도가 100 °C 이상인 입자 형태의 결정성 고분자를 포함하며, 상기 내열층 상에 형성된 용착층;을 포함하되,
- [11] 상기 무기 입자 및 상기 결정성 고분자는 하기 식 1을 만족하는 리튬 이차전지용 복합 분리막에 관한 것이다.
- [12] [식 1]
- [13] $1.5 \leq D_1/D_2$
- [14] (상기 식 1에서, D_1 은 내열층 무기 입자의 평균 입경이고, D_2 는 용착층을 이루는 결정성 고분자 입자의 평균 입경이다.)
- [15] 본 발명의 복합 분리막은 내열층과 용착층 사이에 형성되며, 상기 무기입자와 상기 비결정성 고분자 입자가 혼화된 계면층을 더 포함할 수 있다.
- [16] 또한 본 발명에서 상기 복합 분리막의 표면 조도가 0.3 μm 이하로 유지함으로써 전지의 수명을 더욱 향상시키고 전기적 특성이 우수한 복합 분리막을 제공할 수 있다.
- [17] 본 발명에서 상기 복합 분리막은 내열층 코팅액을 도포한 후 건조하지 않고 용착층 코팅액을 도포하는 동시 코팅에 의해 내열층과 용착층이 계면에서 일정 두께로 혼화되어 결합되는 것일 수 있다.
- [18] 본 발명에서 상기 내열층은 전체 조성물 100 중량%에 대하여, 무기입자 60 내지 99 중량% 및 바인더 고분자 40 내지 1 중량%를 포함하며, 무기 입자의 크기가 0.1 내지 2.0 μm 이 바람직하며, 알루미늄, 베마이트 등의 알루미늄 산화물, 바륨 티타늄 옥사이드(Barium Titanium Oxide), 티타늄 산화물, 마그네슘 산화물, 클레이(Clay) 글래스 파우더(Glass powder)중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 무기입자를 포함 할 수 있지만, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.
- [19] 또한 본 발명에서 상기 내열층의 바인더의 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP),

폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 폴리비닐알콜(PVA), 카르복실메틸셀룰로오스(CMC) 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 것을 포함할 수 있지만 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

- [20] 본 발명에서 상기 용착층의 용융온도가 100°C 이상의 결정성 고분자 입자는 상기 용융온도 이상의 결정성을 가지는 고분자라면 제한되지 않지만, 예를 들면 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 및 폴리스티렌(PS) 등이나 이들의 혼합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 고분자가 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [21] 상기의 조건에서 전지수명이 길어지며, 특히 전극과 용착층의 접착력이 현저히 상승되며 전지의 안전성에서도 증가된다.
- [22] 본 발명에서 상기 결정성 고분자 입자의 크기는 0.05 내지 0.8 μm 이 본 발명에서 목적으로 하는 효과를 달성하는 데에 좋다. 또한 본 발명의 상기 용착층의 두께는 2.0 μm 이하인 것이 바람직하다.
- [23] 또한 본 발명에서는 상기 용착층이 내열층에서 사용하는 무기물 입자를 추가로 투입하는 경우 더욱 우수한 접착성을 부여하여, 전지의 안전성이나 성능에서 우수한 결과를 나타내는 것을 확인하였다. 이 경우, 무기입자의 함량은 용착층 전체 입자의 함량에 대하여 30부피% 이하의 것이 좋다.
- [24] 또한 본 발명에서는 상기 복합 분리막을 전극과 용착할 때, 전해액을 포함한 상태에서의 용착도 가능하지만, 전해액을 포함하지 않은 상태에서 용착을 시키는 경우 모두 가능하며, 전해액을 포함하지 않고 전극과 용착하는 경우에는 더욱 용착력 구현에 효과적이다.
- [25] 특히 원통형 및 각형 전지의 경우, 파우치형 전지와는 달리, 구성 요소인 전극과 분리막이 딱딱한 실린더 또는 캔 안에 들어가게 되나, 이 경우 전지 조립 후에 온도와 압력을 가하여 용착을 시킬 수 없게 되므로, 미리 전극과 분리막을 용착시킨 후 실린더 또는 캔에 넣고 나서 전해액을 주입하는 방법으로 용착을 적용할 경우에 효과적이다.

발명의 효과

- [26] 본 발명에 따른 복합 분리막은 리튬 이차전지의 수명 및 열적 안전성이 우수하고, 면적이 넓은 이차전지의 양극과 음극에서 균일하게 접착되며, 각 층의 균일하게 분포된 기공을 통하여 이온의 이동이 원활하게 되므로, 우수한 출력 특성을 가질 수 있다. 특히 본 발명에 따른 복합 분리막은 전기 자동차 등에 사용되는 대형 리튬 이차전지의 성능을 개선하기 위해 도입할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [27] 이하 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다. 다음에 소개되는 실시예 및 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해

예로서 제공되는 것이다. 또한, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[28]

[29] 본 발명은 다공성 기재층;

[30] 무기 입자가 바인더 고분자에 의해 연결 및 고정되며, 상기 다공성 기재층 상에 형성된 내열층; 및

[31] 용융온도가 100 °C 이상인 입자 형태의 결정성 고분자를 포함하며, 상기 내열층 상에 형성된 용착층;을 포함하되,

[32] 상기 무기 입자 및 상기 결정성 고분자는 하기 식 1을 만족하는 리튬 이차전지용 복합 분리막에 관한 것이다.

[33] [식 1]

[34] $1.5 \leq D_1/D_2$

[35] 상기 식 1에서 D_1 은 내열층 무기 입자의 평균 입경이고, D_2 는 용착층 고분자 입자의 평균 입경으로, $1.5 \leq D_1/D_2$ 의 범위내에서 전극과의 접착력을 현저하게 향상시킬 수 있다. 또한 복합 분리막의 투과도를 보다 높힐 수 있으며, 내열성 및 기계적 강도가 현저히 증가하게 된다.

[36] 본 발명에서 상기 내열층과 상기 용착층 사이에 형성되며, 상기 무기입자와 상기 비결정성 고분자 입자가 혼화된 계면층을 더 포함할 수 있으며, 상기 계면층의 두께는 상기 용착층 두께의 40% 이하일 수 있다.

[37] 본 발명에서 상기 용착층은 내열층에 적층되어 있는 상태라면 일면 적층 또는 양면 적층 어느 것이든 본 발명의 범주에 속할 수 있다.

[38] 또한 본 발명의 또 다른 양태는 복합 분리막의 표면 조도가 0.3 μ m 이하로 유지함으로써 더욱 전지의 수명을 향상시키고 전기적 특성이 우수한 고에너지의 전지를 제공할 수 있는 복합 분리막을 제조할 수 있다. 이는 전극과 접착이 보다 균일하게 이루어져 전지의 전기적 특성을 향상시킬 수 있어서 좋다.

[39]

[40] 본 발명에서 상기 다공성 기재층은 폴리올레핀계 미세다공막이라면 제한되지 않고 사용 가능하며, 나아가 부직포, 종이 및 이들의 미세다공막 내부 기공 또는 표면에 무기입자를 포함하는 등 기공을 갖고 전지에 적용될 수 있는 다공막이라면 특별히 제한되지 않는다.

[41] 상기 폴리올레핀계 수지는 1종 이상의 폴리올레핀계 수지 단독 또는 혼합물인 것이 바람직하고, 특히 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 이들의 공중합체로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하다. 또한 상기 기재층은 상기 폴리올레핀 수지 단독 또는 폴리올레핀 수지를 주성분으로 하고 무기입자 또는 유기입자를 추가로 더 포함하여 제조된 것일 수도 있다. 또는 상기 기재층은

폴리올레핀계 수지가 다층으로 구성될 수 있으며, 다층으로 구성된 기재층 역시 어느 하나의 층 또는 모든 층이 폴리올레핀 수지 내 무기입자 및 유기입자가 포함하는 것도 배제하지 않는다.

[42] 상기 다공성 기재층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 5 내지 30 μm 일 수 있다. 상기 다공성 기재층은 주로 연신을 통하여 만들어진 다공성 고분자 필름이다.

[43] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리올레핀계 다공성 기재층을 제조하는 방법은 통상의 기술자가 제조하는 방법이면 제한되지는 않으나, 일 실시예로, 건식법 또는 습식법으로 제조할 수 있다. 건식법은 폴리올레핀 필름을 만든 후 저온에서 연신하여 폴리올레핀의 결정부분인 라멜라(lamella) 사이에 미세 크랙(micro crack)을 유발시켜 미세 공극을 형성시키는 방법이다. 습식법은 폴리올레핀계 수지가 용융되는 고온에서 폴리올레핀계 수지와 다일루엔트를 혼련하여 단일상을 만들고, 냉각과정에서 폴리올레핀과 다일루엔트를 상분리시킨 후 다일루엔트 부분을 추출시켜 내부에 공극을 형성시키는 방법이다. 습식법은 상분리 과정 후에 연신/추출과정을 통해 기계적 강도와 투과도를 부여하는 방법으로 건식법에 비해 필름의 두께가 얇고 기공 크기도 균일하며 물성도 우수하여 더욱 바람직할 수 있다.

[44] 상기 다일루엔트는 폴리올레핀계 수지와 단일상을 이루는 유기 물질이라면 제한없이 가능하며, 그 예로는 노난(nonane), 데칸(decane), 데칼린(decalin), 파라핀 오일(paraffin oil), 파라핀 왁스(paraffin wax) 등의 지방족(aliphatic) 또는 디부틸 프탈레이트(dibutyl phthalate), 디옥틸 프탈레이트(dioctyl phthalate) 등의 프탈산 에스테르(phthalic acid ester)와 팔미트산, 스테아린산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 등의 탄소수 10 내지 20개의 지방산류와 팔미트산알코올, 스테아린산알코올, 올레산알코올 등의 탄소수 10 내지 20개의 지방산 알코올류와 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.

[45]

[46] 다음은 본 발명의 내열층에 대하여 구체적으로 설명하지만 이에 반드시 한정하는 것은 아니다.

[47] 본 발명에서 내열층은 무기입자에 소량의 바인더를 섞어서 상기 기재층과 접합되어, 전지의 열적 안정성, 전기적 안전성, 및 전기특성을 높여주고, 또한 고온에서 발생하는 기재층의 수축을 억제하는 역할을 한다.

[48] 상기 내열층은 무기입자의 크기는 크게 제한하지 않지만, 0.1 내지 2.0 μm 크기의 무기입자에 바인더 고분자를 섞어서 기재층의 단면, 혹은 양면에 1 내지 10 μm 두께로 코팅하는 것이 본 발명에서 목적으로 하는 효과를 용이하게 달성할 수 있어서 좋다.

[49] 상기 내열층은 전체 조성물 100 중량%에 대하여, 무기입자 60 내지 99 중량% 및 바인더 고분자 40 내지 1 중량%를 포함할 수 있다. 상기의 함량에서 전지의 성능이 효과적으로 달성할 수 있어서 좋다.

- [50] 내열층에 포함되는 무기 입자는 강성이 있어서 외부의 충격 및 힘에 의해서 변형이 일어나지 않고, 고온에서도 열변형 및 부반응이 일어나지 않게 하는 것으로, 알루미나(Alumina), 베마이트(Boehmite), 알루미늄 하이드록사이드(Aluminum Hydroxide), 티타늄 옥사이드(Titanium Oxide), 바륨 티타늄 옥사이드(Barium Titanium Oxide), 마그네슘 옥사이드(Magnesium Oxide), 마그네슘 하이드록사이드(Magnesium Hydroxide), 실리카(Silica), 클레이(Clay) 및 글라스 파우더(Glass powder)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 무기 입자가 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [51] 본 발명에서 내열층에 포함되는 바인더 고분자는 무기 입자들 사이를 연결 및 안정하게 고정시켜주는 바인더 역할을 하는 것으로, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (PVdF-HFP), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 폴리비닐알콜(PVA), 카르복실메틸셀룰로오스(CMC) 및 폴리부틸아크릴레이트(Polybutylacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 바인더 고분자가 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다. 내열층은 필요에 따라 접착력을 향상시키기 위해 아크릴(Acryl)계 또는 부타디엔(butadiene)계열의 고분자를 더 포함할 수 있다.
- [52] 본 발명에서 내열층을 형성할 때 용매로는 상기 바인더를 용해할 수 있고 무기입자를 분산할 수 있는 것이라면 크게 제한 하지 않지만 예를 들면 물, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 테트라히드로퓨란, 메틸에틸케톤, 아세트산에틸, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [53] 내열층의 두께는 무기 입자에 바인더 고분자를 섞어서 기재층의 일면 혹은 양면에 1 내지 20 μm , 바람직하게는 1 내지 10 μm 두께를 가지는 것이 내열성 확보가 가능하며 상대적으로 이온 투과성이 우수하여 전지 용량이 향상 될 수 있다.
- [54]
- [55] 다음은 본 발명의 융착층에 대하여 설명한다.
- [56] 본 발명의 일 실시예에 따른 융착층은 복합 분리막의 최외층에 형성되며, 전극판과 분리막을 접착시킴으로써, 전극판 일정한 간격으로 균일하게 밀착하는 층으로서, 상기 융착층은 내열층에 적층되어 있는 상태라면 일면 적층 또는 양면 적층 어느 것이든 본 발명의 범주에 속할 수 있다. 구체적으로 융착층/내열층/다공성 기재층/내열층/융착층의 적층 형태와 융착층/다공성 기재층/내열층/융착층의 적층 형태와 다공성 기재층/내열층/융착층 등의 적층 형태를 가질 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [57]

- [58] 본 발명의 용착층은 용융온도가 100°C 이상의 결정성 고분자 입자를 포함하고 있어서, 전극판과 복합 분리막의 용착층과 단단히 밀착시킬 수 있고, 양극과 음극 전극판의 전체 면적에 있어서 접착력을 증가시켜 상기 양극과 음극간의 밀착을 강하게 그리고 균일하고 일정하게 밀착하는 효과를 가져, 전지의 성능과 수명을 현저하게 증가시키는 효과를 얻을 수 있다.
- [59] 본 발명에서 용착층은 고 용융온도를 가지는 결정성 고분자 입자형태로 형성함으로써 높은 용착 특성과 더불어서 전지의 수명이 우수하여 국부적인 밀착 불량 발생하지 않은 우수한 효과를 가져서 전지의 특성이 증가될 수 있다.
- [60] 또한 본 발명의 용착층은 입자 형태의 결정성 고분자를 이용하여 제조함으로써, 명확히 설명할 수는 없지만, 액체 전해액 함침시 높은 전해액 함침율(degree of swelling)을 나타낼 수 있다.
- [61] 상기 입자 형태의 결정성 고분자는 용융온도(Melting Temperature)가 100 °C 이상일 수 있으며, 100 내지 350°C 일 수 있고, 바람직하게는 120 내지 350°C, 더욱 바람직하게는 150 내지 350°C 일 수 있다. 상기 범위내에서 이온의 이동성이 원활하여 기체투과도가 우수하고, 전지의 수명이 개선되어 바람직하다. 이는 분리막을 전극과 접착시키는 조건이 대부분 70 내지 100°C의 온도에서 이루어지게 되므로, 100°C미만의 용융온도를 가지는 고분자의 경우에는 접착 과정에서 입자 형태의 고분자가 녹아 내열층 또는 기재층에 존재하는 기공을 막아서 리튬 이온의 전달을 방해하게 되기 때문이다.
- [62] 본 발명의 복합 분리막과 전극 간의 접착력은 100°C의 온도와 1MPa의 압력에서 전극과의 접착력이 10 gf/cm 이상의 놀라운 밀착성을 보여준다.
- [63] 본 발명의 용착층에 포함되는 입자 형태의 결정성 고분자는 용융온도가 100°C 이상이라면 특별히 한정하지 않지만 예를들면 폴리아크릴로니트릴(PAN)계, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)계 및 폴리스티렌(PS)계 등이나 이들의 혼합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 고분자가 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [64] 본 발명에서 용착층의 두께는 복합 분리막의 최외층 양면에 각각 0.1 내지 2.0 μm , 바람직하게는 0.1 내지 1.0 μm 두께로 코팅할 수 있다. 상기 범위 내에서 원활하게 리튬 이온이 이동 할 수 있고, 분리막 내 저항의 증가를 방지할 수 있다.
- [65]
- [66] 본 발명의 일 실시예에 따르면 입자 형태의 결정성 고분자는 용융온도(Melting Temperature)가 100 °C 이상인 조건과 내열층의 무기 입자의 크기와 용착층의 결정성 고분자의 입자 크기가 하기 식 1의 조건을 함께 만족하였을 때 전극과의 접착성이 현저히 증가되고, 용량 및 출력을 증가시킬 수 있고 내열성 및 기계적 강도가 우수한 복합 분리막을 제조 할 수 있다.
- [67] [식 1]
- [68] $1.5 \leq D_1/D_2$

- [69] (식 1에서 D_1 은 내열층 무기 입자의 평균 입경이고, D_2 는 용착층 고분자 입자의 평균 입경이다.)
- [70] 바람직하게는 $1.5 \leq D_1/D_2$ 의 범위를 만족하는 더욱 구체적인 예로써, $1.5 \leq D_1/D_2 \leq 5.0$ 일 수 있지만 반드시 상한이 이에 한정하는 것은 아니다.
- [71] 또한 본 발명에서 표면 조도(R_a)가 $0.3\mu\text{m}$ 이하이므로 더욱 밀착성이 증가되고 또한 전지의 수명이 향상되는 효과를 얻을 수 있어서 더욱 좋다.
- [72] 본 발명의 일 실시예에 따르면 내열층에 포함되는 무기 입자의 평균 입경은 제한되는 것은 아니나, 0.1 내지 $2\mu\text{m}$ 의 범위를 가지고, 용착층에 포함되는 결정성 고분자 입자의 평균 입경은 제한되는 것은 아니나, 0.05 내지 $0.8\mu\text{m}$ 일 때, 본 발명의 목적으로 하는 효과를 쉽게 달성할 수 있다.
- [73]
- [74] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 분리막을 제조하는 방법은 다음의 단계를 포함할 수 있다.
- [75] 다공성 기재의 일면 또는 양면에 무기 입자와 바인더 고분자를 포함하는 내열층 코팅액을 도포하는 단계; 및
- [76] 상기 코팅된 내열층 코팅액 상에 용융온도가 100°C 이상인 입자 형태의 결정성 고분자를 포함하는 용착층 코팅액을 도포하는 단계;를 포함 할 수 있다.
- [77] 이 때, 상기 무기 입자의 평균 입경은 결정성 고분자 입자의 평균 입경보다 1.5 배 이상일 수 있다.
- [78] 특히, 상기 제조방법 중에서, 동시 코팅방법을 채택하는 것이 현저한 효과를 얻을 수 있다.
- [79] 즉, 내열층 코팅액을 도포한 후 건조하지 않고 용착층 코팅액을 순차적으로 도포하여 동시 코팅하는 것을 선호한다. 이러한 동시 코팅 방법을 채택함으로써, 내열층 코팅층과 용착층의 코팅층이 자유이행을 하여 두 층의 계면에서 일정 두께로 혼화함으로서 결합되고 따라서 용착층의 표면이 매우 균일하게 코팅되고, 내열층과 용착층이 접착이 반영구적으로 이루어 진다.
- [80] 이를 통해, 내열층과 용착층 사이에 상기 무기입자와 상기 비결정성 고분자 입자가 혼화된 계면층을 더 포함할 수 있으며, 계면층의 두께는 용착층 두께의 40% 이하일 수 있다.
- [81] 따라서 본 발명의 복합필름의 각 층별 적층 계면에서 장기사용에 의해서도 손상되지 않아 전지의 장기 수명이 현저히 증가되는 효과를 가지므로 좋다. 본 발명에서 내열층을 코팅하여 건조하고, 이어서 용착층을 코팅하여 건조하여 제조하는 경우 그 계면의 접착성의 열세로 장기 수명이 크게는 10% , 어떤 경우는 30% 이상 저하되고, 또한 충방전에 따른 전지 용량의 횡수가 현저히 저하되는 것을 확인하였다.
- [82] 본 발명의 상기 내열층 또는 용착층을 형성하는 코팅액으로 사용하는 용매는 제한하지 않지만 예를 들면 물, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 테트라히드로퓨란, 메틸에틸케톤, 아세트산에틸, N-메틸피롤리돈,

디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[83]

[84] 본 발명에 따른 복합 분리막을 형성하는 방법은 이 분야에서 채택하는 통상의 방법으로 제조할 수 있는 것으로 특별한 제한을 두지는 않으며 일례로써, 바(bar)코팅 법, 로드(rod) 코팅 법, 다이(die) 코팅 법, 와이어(wire) 코팅 법, 콤마(comma) 코팅 법, micro gravure/gravure법, 딥(dip) 코팅 법, 스프레이(spray) 법, 잉크젯(ink-jet) 코팅 법 또는 이들을 혼합한 방식 및 변형한 방식 등이 사용될 수 있다. 또한 본 발명은 용착층과 내열층을 다층코팅 방식을 이용하였으며, 이는 공정의 생산성을 높이기 위해 더욱 바람직하다.

[85]

[86] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 복합 분리막, 양극, 음극, 및 비수 전해액을 포함하여 제조할 수 있다.

[87] 양극 및 음극은 양극활물질 및 음극활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제 등을 혼합 및 교반하여 합제를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포하고 건조한 뒤, 프레스하여 제조할 수 있다.

[88] 양극활물질은 이차전지의 양극에 통상적으로 사용되는 활물질이면 사용 가능하다. 예를 들어, Ni, Co, Mn, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, B 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속을 포함한 리튬금속산화물 입자를 사용할 수 있다.

[89] 음극활물질은 이차전지의 음극에 통상적으로 사용되는 활물질이면 사용 가능하다. 리튬이차전지의 음극활물질은 리튬 인터칼레이션 가능한 물질이 바람직하다. 비 한정적인 일 실시예로, 음극활물질은 리튬(금속 리튬), 이흑연화성 탄소, 난흑연화성 탄소, 그라파이트, 실리콘, Sn 합금, Si 합금, Sn 산화물, Si 산화물, Ti 산화물, Ni 산화물, Fe 산화물(FeO) 및 리튬-티타늄 산화물(LiTiO₂, Li₄Ti₅O₁₂)의 음극활물질 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 물질일 수 있다.

[90] 도전제로는 통상적인 도전성 탄소제가 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

[91] 금속 재료의 집전체는 전도성이 높고 상기 양극 또는 음극 활물질의 합제가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로서, 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있고, 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[92] 양극과 음극 사이에는 분리막이 개재되는데, 분리막을 전지에 적용하는 방법으로는 일반적인 방법인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 등이 가능하다.

[93] 비수전해액은 전해질인 리튬염과 유기 용매를 포함하며, 리튬염은 리튬

이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, Li^+X^- 로 표현할 수 있다.

- [94] 리튬염의 음이온으로는 특별히 제한되지 않으며, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 중 어느 하나 또는 둘 이상이 사용될 수 있다.
- [95] 유기 용매로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 설포란, 감마-부티로락톤, 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [96] 비수 전해액은 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 주입할 수 있다.
- [97] 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [98]
- [99] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 하기 실시예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [100]
- [101] 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조한 복합 분리막 및 리튬 이차전지의 특성을 아래의 시험 방법으로 평가하였다.
- [102]
- [103] 1. 기체 투과도 측정
- [104] 분리막의 기체 투과도를 측정하는 방법은 JIS P8117 규격에 따르며, 100cc의 공기가 분리막 1inch²의 면적을 통과하는 데 걸리는 시간을 초 단위로 기록하여 비교하였다.
- [105]
- [106] 2. 130°C 열수축율 측정
- [107] 분리막의 130°C 열수축율을 측정하는 방법은, 분리막을 한 변이 10cm인 정사각형 모양으로 잘라서 시료를 만든 후, 실험 전 시료의 면적을 카메라를 이용하여 측정 및 기록한다. 시료가 정중앙에 위치하도록 시료의 위와 아래에 각각 종이를 5장씩 놓고, 종이의 네 변을 클립으로 고정한다. 종이로 감싸진 시료를 130°C 열풍건조 오븐에 1시간 방치하였다. 방치가 끝나면, 시료를 꺼내어 분리막의 면적을 카메라로 측정하여 하기 수학식 1의 수축율을 계산하였다.
- [108] [수학식 1]
- [109] 수축률(%) = (가열전 면적 - 가열후 면적) × 100 / 가열전 면적
- [110]

[111] 3. 접착강도 측정

[112] 분리막과 전극간 용착력 측정을 위한 시료는 양극 및 음극 전극판에 분리막을 한 장 끼워 넣고 전해액에 1시간 동안 담근 후 꺼내어 바로 열프레스기에 놓고 100°C, 1MPa의 열과 압력을 150초 동안 가하여 용착시킨다. 이렇게 만들어진 시편을 다시 전해액에 1시간 동안 담근 후 꺼내어 전해액이 증발하기 전에 바로 180°벋김 강도를 측정하였다.

[113]

[114] 4. 전지 수명 측정

[115] 상기 조립과정을 거쳐 제조한 각 전지들을 1C의 방전 속도로 500회 충방전 한 다음, 방전 용량을 측정하여 초기 용량 대비 감소한 정도를 측정하는 사이클 (Cycle) 평가를 진행하였다.

[116]

[117] 5. 전지 두께 측정

[118] 전지의 충방전 시 전극판과 분리막 사이의 들뜸 현상 및 전지의 변형 여부를 확인하기 위해서, 500회 충방전 후 Mitsutoyo사의 Thickness Gauge를 사용하여 전지의 두께를 측정한 다음, 충방전 전의 두께와 비교, 다음 수학식 2의 전지 두께 증가율을 측정하였다.

[119] [수학식 2]

[120] 전지두께 증가율(%) = $(B-A)/A \times 100$

[121] A : 충방전 전의 전지두께(mm)

[122] B : 충방전 후의 전지두께(mm)

[123]

[124] 6. 표면조도(surface roughness)(Ra) 평가

[125] 분리막을 5 X 5 μm 크기로 시료를 만들어 AFM(Digital Instruments Nanoscope V MMAFM-8 Multimode)을 사용하여 시료 전체 크기에서 표면조도 분석(Roughness Analysis)을 하여 Ra값을 측정하였다.

[126]

[127] 7. 전지 관통 평가

[128] 전지의 안전성을 측정하기 위하여, 제조한 각 전지들을 SOC(충전률) 100%로 완전히 충전시킨 다음, 못 관통 (nail penetration) 평가를 수행하였다. 이때, 못의 직경은 3.0mm, 못의 관통 속도는 모두 80mm/min으로 고정하였다. L1: 변화없음, L2: 소폭발열, L3: 누액, L4: 발연, L5: 발화이며, L1 내지 L3는 Pass, L4 내지 L5는 Fail로 판정한다.

[129]

[130] [실시예 1]

[131] 양극의 제조

[132] LiCoO₂(D50, 15 μm)를 94중량%, Polyvinylidene fluoride를 2.5중량%, 카본블랙(D50 : 15 μm)을 3.5중량%로, NMP(N-methyl-2 -pyrrolidone)에 첨가하고

교반하여 균일한 양극 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 30 μm 두께의 알루미늄 호일 위에 코팅, 건조 및 압착하여 150 μm 두께의 양극 전극판을 제조하였다.

[133] 음극의 제조

[134] 흑연 95 중량%, Tg가 -52°C인 Acrylic latex(고형분 20wt%)를 3 중량%, CMC(Carboxymethyl cellulose)를 2 중량%의 비율로, 용매인 물에 첨가하고 교반하여 균일한 음극 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 20 μm 두께의 구리 호일 위에 코팅, 건조 및 압착하여 150 μm 두께의 음극 전극판을 제조하였다.

[135] 복합 분리막의 제조

[136] 평균입경 1.0 μm 인 알루미나(Alumina) 입자를 94 중량%, 용융온도가 220°C이고 비누화도가 99%인 폴리비닐알콜을 2 중량%, Tg가 -52°C인 아크릴 라텍스(고형분 20wt%)를 4 중량%로, 용매인 물에 첨가하고 교반하여 균일한 내열층슬러리를 제조하였다.

[137] 용융온도가 162°C인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 주성분으로 하며, 물에 분산되어 평균 입경 0.3 μm 의 구형 형상을 유지하는 고분자 입자를 물 대비 20 중량%의 비율이 되도록 희석하여 용착층 슬러리로 사용하였다.

[138] SK이노베이션에서 제조한 두께 7 μm 의 폴리올레핀 미세다공막(기공도 35%)에, 다층 슬롯 코팅다이를 사용하여 기재의 한 면에 내열층 슬러리와 용착층 슬러리를 별도의 건조 공정 없이 연속적으로 코팅한 후, 단층 슬롯 코팅다이를 사용하여 기재의 다른 한 면에 용착층 슬러리만을 코팅하였다. 분리막은 건조기를 통하여 용매인 물을 증발시킨 후, 롤 형태로 권취하였다. 단면 내열층의 두께는 3 μm 이었고, 용착층의 두께는 각각 0.8 μm 이었다.

[139] 전지의 제조

[140] 상기에서 제조한 양극, 음극 및 분리막을 사용하여 적층(Stacking) 방식으로 파우치형 전지를 조립하였으며, 조립된 전지에 1M의 리튬헥사플로로포스페이트(LiPF₆)가 용해된 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)/디메틸카보네이트(DMC)=3:5:2(부피비)인 전해액을 주입하여 용량 1,500mAh의 리튬 이차전지를 제조하였다. 이후 양극, 음극 및 분리막을 서로 용착시키기 위해, 전지를 열프레스기에 넣고 100°C, 1MPa의 열과 압력을 150초 동안 가해서 열용착을 시켰다.

[141]

[142] [실시예 2]

[143] 실시예 1에서 기재층의 양면에 내열층과 용착층을 모두 형성한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[144]

[145] [실시예 3]

[146] 분리막을 다음과 같이 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[147] 평균입경 0.7 μm 인 베마이트(Boehmite) 입자를 94 중량%, 용융온도가

220°C이고 비누화도가 99%인 폴리비닐알콜을 2 중량%, Tg가 -52°C인 Acrylic latex를 4 중량%로, 용매인 물에 첨가하고 교반하여 균일한 내열층 슬러리를 제조하였다.

- [148] 용융온도가 310°C인 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 주성분으로 하며, 물에 분산되어 평균입경 0.15 μm 의 구형 형상을 유지하는 고분자 입자를 물 대비 12 중량%의 비율이 되도록 희석하여 용착층 슬러리로 사용하였다.
- [149] 코팅용 기재로는 SK이노베이션에서 제조한 두께 7 μm 의 폴리올레핀 미세다공막(기공도 35%)을 사용하였고, 다층 슬롯 코팅다이를 사용하여 기재의 한 면에 내열층 슬러리와 용착층 슬러리를 동시에 코팅 한 후, 단층 슬롯 코팅다이를 사용하여 기재의 다른 한 면에 용착층 슬러리만을 코팅하였다. 분리막은 건조기를 통하여 용매인 물을 증발시킨 후, 롤 형태로 권취하였다.
- [150] 단면 내열층의 두께는 3 μm 이었고, 용착층의 두께는 각각 0.5 μm 이었다.
- [151]
- [152] [실시예 4]
- [153] 실시예 3에서 기재층의 양면에 내열층과 용착층을 모두 형성한 점을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하였다.
- [154]
- [155] [실시예 5]
- [156] 분리막의 내열층을 평균 입경 0.45 μm 인 알루미나 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 분리막 및 전지를 제조하였다.
- [157]
- [158] [실시예 6]
- [159] 분리막의 내열층을 평균 입경 0.6 μm 인 알루미나 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 분리막 및 전지를 제조하였다.
- [160]
- [161] [비교예 1]
- [162] 분리막의 용착층이 없다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 분리막 및 전지를 제조하였다.
- [163]
- [164] [비교예 2]
- [165] 분리막의 내열층이 없다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 분리막 및 전지를 제조하였다.
- [166]
- [167] [비교예 3]
- [168] 분리막을 다음과 같이 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [169] 평균입경 1.0 μm 인 알루미나(Alumina) 입자를 94 중량%, 용융온도가 220°C이고 비누화도가 99%인 폴리비닐알콜을 2 중량%, Tg가 -52°C인 아크릴

라텍스(Acrylic latex)를 4 중량%로, 용매인 물에 첨가하고 교반하여 균일한 내열층 슬러리를 제조하였다.

[170] 용융온도가 90°C인 폴리불화비닐리덴-헥사플로로프로필렌(PVdF-HFP)를 주성분으로 하며, 물에 분산되어 평균입경 0.2 μm 의 구형 형상을 유지하는 고분자 입자를 물 대비 20 중량%의 비율이 되도록 희석하여 용착층슬러리로 사용하였다.

[171] 코팅용 기재로는 SK이노베이션에서 제조한 두께 9 μm 의 폴리에틸렌 미세다공막제품(SK LiBS)을 사용하였고, 다층 슬롯 코팅다이를 사용하여 기재의 한 면에 내열층 슬러리와 용착층 슬러리를 동시에 코팅 한 후, 단층 슬롯 코팅다이를 사용하여 기재의 다른 한 면에 용착층 슬러리만을 코팅하였다. 분리막은 건조기를 통하여 용매인 물을 증발시킨 후, 롤 형태로 권취하였다.

[172] 단면 내열층의 두께는 3 μm 이었고, 양면 용착층의 두께는 각각 0.5 μm 이었다.

[173]

[174] [비교예 4]

[175] 비교예 3에서 기재층의 양면에 내열층과 용착층을 모두 형성한 점을 제외하고는 비교예 3과 동일하게 실시하였다.

[176]

[177] [비교예 5]

[178] 분리막의 내열층을 평균 입경 0.43 μm 인 알루미나 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 분리막 및 전지를 제조하였다.

[179]

[180] [비교예 6]

[181] 분리막의 내열층을 평균 입경 0.35 μm 인 알루미나 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 분리막 및 전지를 제조하였다.

[182]

[183] [표1]

항목	단위	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6
D1	μm	1.0	1.0	0.7	0.7	0.45	0.6
D2	μm	0.3	0.3	0.15	0.15	0.3	0.3
D1/D2	-	3.33	3.33	4.67	4.67	1.5	2.0
기체투과도	sec/100cc	251	247	362	376	392	405
130°C 수축률	%	2.1	1.8	2.6	2.2	1.9	1.7
접착강도	gf/cm	15.2	12.5	14.3	11.9	14.8	13.7
상온수명	%	87.1	88.2	85.3	86.9	82.9	85.3
전지두께 증가율	%	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2
Ra	μm	0.15	0.15	0.18	0.19	0.21	0.22
관통평가		L3(pass)	L3(pass)	L3(pass)	L3(pass)	L3(pass)	L3(pass)

[184]

[185] [표2]

항목	단위	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6
D1	μm	1.0	-	1.0	0.7	0.43	0.35
D2	μm	-	0.3	0.2	0.15	0.3	0.3
D1/D2	-	-	-	5.0	4.67	1.43	1.17
기체투과도	sec/100cc	209	197	278	273	549	657
130°C 수축률	%	2.5	37.3	2.3	2.2	2.5	2.1
접착강도	gf/cm	접착안됨	15.5	5.7	4.7	5.9	4.9
상온수명	%	58.3	85.7	63.3	65.4	67.9	62.3
전지두께 증가율	%	9.7	1.2	5.9	6.2	6.1	5.9
Ra	μm	0.57	0.31	0.18	0.15	0.41	0.17
관통평가		L3(pass)	L5(fail)	L3(pass)	L3(pass)	L3(pass)	L3(pass)

[186]

[187] (D₁은 내열층 무기 입자의 평균 입경이고,[188] D₂는 용착층 고분자 입자의 평균 입경이다.)

[189]

[190] 상기 결과를 통해, 용융온도가 100°C 이상인 결정성 고분자의 입자로 구성된 용착층과 무기물과 바인더로 구성된 내열층을 동시에 보유한 경우가, 전지 수명 및 안전성을 동시에 만족시키는 것이 가능함을 확인하였다. 또한 상기 $1.5 \leq D_1/D_2$ 조건을 만족하는 실시예의 결과가 비교예에 비해 우수한 효과를 나타냄을 알 수 있었다.

[191]

[192] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니며, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 다공성 기재층;
무기 입자가 바인더 고분자에 의해 연결 및 고정되며, 상기 다공성 기재층 상에 형성된 내열층; 및
용융온도가 100 °C 이상인 입자 형태의 결정성 고분자를 포함하며, 상기 내열층 상에 형성된 용착층;을 포함하되,
상기 무기 입자 및 상기 결정성 고분자는 하기 식 1을 만족하는 리튬 이차전지용 복합 분리막.
- [식 1]
 $1.5 \leq D_1/D_2$
식 1에서, D_1 은 내열층 무기 입자의 평균 입경이고, D_2 는 용착층 결정성 고분자 입자의 평균 입경이다.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 복합 분리막의 표면조도(Ra)가 0.3 μm 이하인 리튬 이차전지용 복합 분리막.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 내열층과 상기 용착층 사이에 형성되며, 상기 무기입자와 상기 비결정성 고분자 입자가 혼화된 계면층을 더 포함하는 리튬 이차전지용 복합 분리막.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 내열층은 알루미늄, 베마이트, 바륨 티타늄 옥사이드, 티타늄 산화물, 마그네슘 산화물, 클레이, 글래스 파우더, 질화붕소, 알루미늄 질화물 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 무기입자를 포함하는 리튬 이차전지용 복합 분리막.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 내열층의 바인더 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리이미드, 폴리에틸렌 옥사이드, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리비닐알콜, 카르복실메틸셀룰로오스 및 폴리부틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 리튬 이차전지용 복합 분리막.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 내열층의 두께는 1 내지 10 μm 인 리튬 이차전지용 복합 분리막.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 결정성 고분자는 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리스티렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인

- 리튬 이차전지용 복합 분리막.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 용착층의 두께는 0.1 내지 2 μm 인 리튬 이차전지용 복합 분리막.
- [청구항 9] 다공성 기재의 일면 또는 양면에 무기 입자와 바인더 고분자를 포함하는
내열층 코팅액을 도포하는 단계; 및
상기 코팅된 내열층 코팅액 상에 용융온도가 100°C 이상인 입자 형태의
결정성 고분자를 포함하는 용착층 코팅액을 도포하는 단계;를 포함하는
리튬 이차전지용 복합 분리막의 제조방법.
- [청구항 10] 제 9항에 있어서,
상기 내열층 코팅액을 도포한 후 건조하지 않고 용착층 코팅액을
도포하여 동시 코팅하는 것인 리튬 이차전지용 복합 분리막의 제조방법.
- [청구항 11] 제 9항에 있어서,
상기 무기 입자의 평균 입경은 결정성 고분자 입자의 평균 입경보다 1.5배
이상인 리튬 이차전지복합 분리막의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/003420**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 2/16; B01D 69/08; H01M 10/05; C08F 14/22; C08F 8/00; H01M 2/14; H01M 10/052; B01D 71/34; H01M 10/0525

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: separation membrane, melting temperature, diameter, crystalline polymer, inorganic particle, polyacrylonitrile

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0057079 A (LG CHEM. LTD.) 31 May 2011 See abstract; paragraphs [0029], [0030] and [0037]-[0068]; and claims 1-21.	1-11
Y	KR 10-2013-0136149 A (LG CHEM. LTD.) 12 December 2013 See abstract; paragraphs [0008]-[0034]; and claims 1-7.	1-11
A	KR 10-2013-0110848 A (UNIVERSITY OF SEOUL INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION.) 10 October 2013 See abstract; paragraphs [0006]-[0025]; and claim 1.	1-11
A	WO 2014-142450 A1 (FINETEX ENE, INC.) 18 September 2014 See abstract; paragraphs [0110]-[0169]; and claims 1-14.	1-11
A	KR 10-2007-0113374 A (MYONGJI UNIVERSITY INDUSTRY AND ACADEMIA COOPERATION FOUNDATION) 29 November 2007 See abstract; paragraphs [0026]-[0061]; and claims 1-10.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 JULY 2016 (15.07.2016)

Date of mailing of the international search report

15 JULY 2016 (15.07.2016)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/003420

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0057079 A	31/05/2011	CN 102668172 A	12/09/2012
		CN 102668172 B	06/01/2016
		EP 2506339 A2	03/10/2012
		JP 2013-511806 A	04/04/2013
		JP 5703306 B2	15/04/2015
		US 2012-0015254 A1	19/01/2012
		US 8426053 B2	23/04/2013
		WO 2011-062460 A2	26/05/2011
KR 10-2013-0136149 A	12/12/2013	KR 10-1535198 B1	08/07/2015
KR 10-2013-0110848 A	10/10/2013	KR 10-1492906 B1	12/02/2015
WO 2014-142450 A1	18/09/2014	KR 10-1402976 B1	03/06/2014
		KR 10-1402979 B1	03/06/2014
		KR 10-1402981 B1	03/06/2014
		KR 10-1447564 B1	07/10/2014
		KR 10-1447565 B1	07/10/2014
		KR 10-1479749 B1	07/01/2015
KR 10-2007-0113374 A	29/11/2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/16; B01D 69/08; H01M 10/05; C08F 14/22; C08F 8/00; H01M 2/14; H01M 10/052; B01D 71/34; H01M 10/0525

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, 용융온도, 입경, 결정성 고분자, 무기입자, 폴리아크릴로니트릴

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2011-0057079 A (주식회사 엘지화학) 2011.05.31 요약; 단락 [0029], [0030] 및 [0037]-[0068]; 및 청구항 1-21 참조.	1-11
Y	KR 10-2013-0136149 A (주식회사 엘지화학) 2013.12.12 요약; 단락[0008]-[0034]; 및 청구항 1-7 참조.	1-11
A	KR 10-2013-0110848 A (서울시립대학교 산학협력단) 2013.10.10 요약; 단락 [0006]-[0025]; 및 청구항 1 참조.	1-11
A	WO 2014-142450 A1 (FINETEX ENE, INC.) 2014.09.18 요약; 단락 [0110]-[0169]; 및 청구항 1-14 참조.	1-11
A	KR 10-2007-0113374 A (명지대학교 산학협력단) 2007.11.29 요약; 단락 [0026]-[0061]; 및 청구항 1-10 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 07월 15일 (15.07.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 07월 15일 (15.07.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



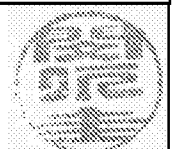
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2011-0057079 A	2011/05/31	CN 102668172 A	2012/09/12
		CN 102668172 B	2016/01/06
		EP 2506339 A2	2012/10/03
		JP 2013-511806 A	2013/04/04
		JP 5703306 B2	2015/04/15
		US 2012-0015254 A1	2012/01/19
		US 8426053 B2	2013/04/23
		WO 2011-062460 A2	2011/05/26
KR 10-2013-0136149 A	2013/12/12	KR 10-1535198 B1	2015/07/08
KR 10-2013-0110848 A	2013/10/10	KR 10-1492906 B1	2015/02/12
WO 2014-142450 A1	2014/09/18	KR 10-1402976 B1	2014/06/03
		KR 10-1402979 B1	2014/06/03
		KR 10-1402981 B1	2014/06/03
		KR 10-1447564 B1	2014/10/07
		KR 10-1447565 B1	2014/10/07
		KR 10-1479749 B1	2015/01/07
KR 10-2007-0113374 A	2007/11/29	없음	