

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021년 2월 25일 (25.02.2021) **WIPO | PCT**

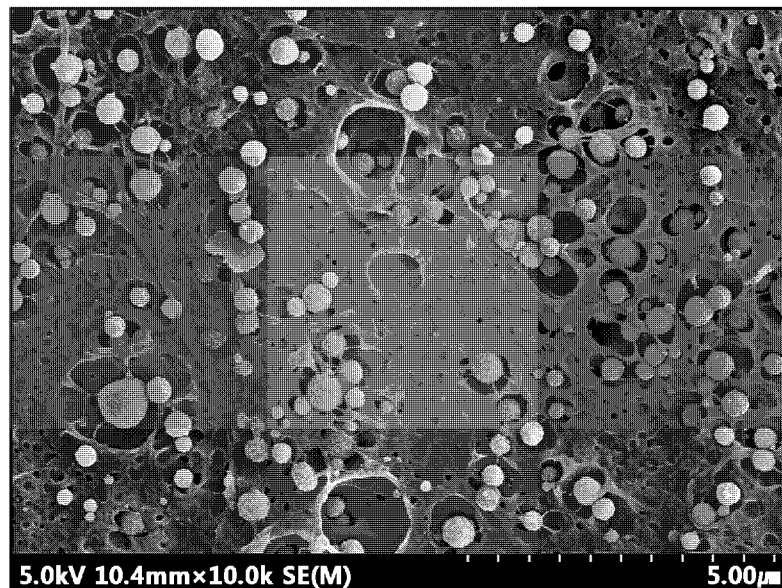


(10) 국제공개번호
WO 2021/034061 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 2/14* (2006.01) *H01M 10/42* (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/52* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/010922
- (22) 국제출원일: 2020년 8월 14일 (14.08.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0100504 2019년 8월 16일 (16.08.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정소미 (**JEONG, So-Mi**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김민지 (**KIM, Min-Ji**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 한다경 (**HAN, Da-Kyung**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (**PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM**); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SEPARATOR, FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE, COMPRISING HEAT-RESISTANT LAYER AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 내열층을 포함하는 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 이차 전지



(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing a separator comprising a heat-resistant layer comprising a ceramic material. The ceramic material is derived from a ceramic precursor. In a method for preparing a separator according to the present invention, a ceramic precursor can be transformed into an inorganic material at a temperature lower than the melting temperature of a binder and thus has high processability. In addition, in a separator formed by means of the method for preparing a separator of the present invention, inorganic particles are not partially distributed nor aggregated in a heat-resistant coating layer, and a ceramic material transformed from a ceramic precursor is uniformly distributed over the entire heat-resistant coating layer. Since there is no limit to the thickness of the heat-resistant layer in accordance with the particle size of the inorganic particles, the heat-resistant layer can very easily be formed into a thin film. Due to said structural features, a separator obtained by means of the method exhibits enhanced resistant



WO 2021/034061 A1

(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 제21조(3))

characteristics and heat-resistant characteristics.

(57) 요약서: 본 발명은 세라믹 재료를 포함하는 내열층을 포함하는 분리막을 제조하는 방법을 제공하며, 상기 세라믹 재료는 세라믹 전구체에서 유래된 것이다. 본 발명에 따른 분리막의 제조 방법은 세라믹 전구체가 바인더의 용융 온도보다 낮은 온도에서 무기물로 전환될 수 있어 공정 편의성이 높다. 또한, 본 발명의 분리막 제조 방법에 의해서 형성된 분리막은 내열 코팅층에서 무기물 입자가 국소적으로 편재되어 분포하거나 응집되지 않고 세라믹 전구체에서 변환된 세라믹 재료가 내열 코팅층 전체에 걸쳐 균일하게 분포한다. 또한, 무기물 입자의 입경 크기에 따른 내열층의 두께 제약이 없으므로 내열층의 박막화가 매우 용이하다. 이러한 구조적인 특징에 따라서 상기 방법에 의해 수득되는 분리막은 저항 특성 및 내열 특성이 개선되는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 내열층을 포함하는 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 이차 전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2019년 8월 16일자로 출원된 한국특허출원 제10-2019-0100504호에 기초한 우선권을 주장한다. 본 발명은 내열 안정성이 개선된 전기화학소자용 분리막에 대한 것이다. 상기 전기화학소자는 일차 전지이거나 이차 전지일 수 있고, 상기 이차 전지는 리튬 이온 이차 전지를 포함한다.

[2]

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 안 된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나 분리막이 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 분리막으로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 기재는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 130°C 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 양극과 음극 사이의 단락을

일으키는 문제점이 있다.

- [6] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 다공성의 분리막용 시트(기재)의 적어도 일면에, 무기물 입자와 고분자 바인더를 포함하는 혼합물을 코팅하여 다공성의 복합 코팅층을 형성한 세퍼레이터가 제안되었다. 상기 코팅층에 포함된 무기물 입자들은 고분자 재료에 비해서 내열성이 높으므로 고분자 재료만으로 이루어진 기재를 사용한 경우에 비해서 전기화학소자가 과열되는 경우에도 양극과 음극 사이의 단락을 방지하는 효과가 있었다. 그러나, 도입된 무기물 입자는 코팅층 형성용 슬러리 제조시 슬러리 중에 균일하게 분산되지 않고 응집되는 문제가 있었으며, 도포 후 건조시에 무기물 입자가 침전하여 코팅층 내에서 특정 부분으로 집중되는 문제가 발생되었다. 이러한 문제를 해소하기 위해 별도의 분산 공정을 도입하거나 분산제를 투입하여 무기물 입자의 분산성을 개선하는 방안이 제안되었으나 공정 편의성이 저하되는 문제가 있었다. 이에 분리막에 무기물 입자를 도입하는 새로운 방법의 제안이 요청되고 있다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 내열 코팅층을 포함하는 분리막을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명에 따른 분리막 제조 방법은 무기물 입자가 내열 코팅층 중 국소적으로 편재되거나 입자끼리 응집되지 않고 균일한 분산상을 나타내도록 하는 것을 목적으로 하는 것이다. 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 특허청구범위에 기재된 수단 또는 방법 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

[9]

과제 해결 수단

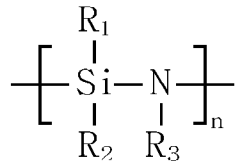
- [10] 본 발명의 제1 측면은 내열층을 포함하는 전기화학소자용 분리막의 제조 방법에 대한 것이며, 상기 내열층은 세라믹 전구체(Ceramic precursors) 및 바인더 수지를 포함하는 슬러리를 지지 부재(support member)의 적어도 일측 표면에 도포하고 건조하여 형성되며, 상기 건조 전 상기 슬러리가 도포된 지지 부재를 가습 조건하에서 유지하는 단계 및 상기 슬러리가 도포된 지지 부재를 비용매에 침지하는 단계 중 선택된 1종 이상의 단계를 포함하는 기공 형성 공정이 수행되는 것이다.
- [11] 본 발명의 제2 측면은, 상기 제1 측면에 있어서, 상기 세라믹 전구체는 상기 세라믹 전구체는 폴리실라잔(Polysilazane), 폴리카보실란(Polycarbosilane), 폴리실록산(Polysiloxane), 알루미늄 아마이드(Aluminum amide), 폴리보라진(Polyborazine) 및 폴리티타늄 이미드(Polyimide) 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것이다.

[12] 본 발명의 제3 측면은, 상기 제1 또는 제2 측면에 있어서, 상기 세라믹 전구체는 폴리실라잔을 포함하며, 상기 폴리실리잔은 하기 화학식 1로 표현되는 것을 1종 이상 포함하는 것이다:

[13]

[14] (화학식 1)

[15]



[16] 상기 식 1에서 R1, R2 및 R3은 각각 독립적으로 수소이거나, 알킬기, 알케닐기, 시클로알킬기, 아릴기, 알킬실릴기, 알킬아미노기, 알콕시기 또는 할로젠이다.

[17] 본 발명의 제4 측면은 상기 제1 내지 제3 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 바인더 수지는 중합 단위로 불화비닐리덴을 포함하는 폴리불화비닐리덴계 고분자 수지를 포함하는 것이다.

[18] 본 발명의 제5 측면은 상기 제1 내지 제4 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 슬러리는 바인더 수지를 포함하는 고분자 용액과 세라믹 전구체를 포함하는 전구체 용액을 각각 준비한 후 이들을 혼합하는 방법으로 준비되는 것이다.

[19] 본 발명의 제6 측면은 상기 제1 내지 제5 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 폴리불화비닐리덴계 고분자 수지는 중량평균 분자량이 30만 내지 150만인 것이다.

[20] 본 발명의 제7 측면은 상기 제1 내지 제6 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 폴리불화비닐리덴계 고분자 수지는 불화비닐리덴 및 상기 불화비닐리덴과 공중합이 가능한 모노머와의 공중합체를 포함할 수 있으며, 상기 공중합체에서 상기 모노머의 치환도는 1 중량% 내지 30중량%인 것이다.

[21] 본 발명의 제8 측면은 상기 제1 내지 제7 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 슬러리에서 세라믹 전구체 및 바인더 수지의 합 100중량% 중 세라믹 전구체의 함량은 10중량% 내지 85중량%인 것이다.

[22] 본 발명의 제9 측면은 상기 제1 내지 제8 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 가습 조건하에서 유지하는 단계는 상대 습도 30% 내지 60%의 조건하에서 수행되는 것이다.

[23] 본 발명의 제10 측면은 상기 제1 내지 제9 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 비용매는 물, 이소프로필알코올, 메틸알코올 및 에틸알코올 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것이다.

[24] 본 발명의 제11 측면은 상기 제1 내지 제10 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 건조 이후, 분리막에 대해 UV 조사 및/또는 플라즈마 처리 등의 추가 공정이 더 수행되는 것이다.

[25] 본 발명의 제12 측면은 내열층을 포함하는 전기화학소자용 분리막에 대한

것으로서, 상기 내열층은 세라믹 재료 및 바인더 수지의 혼합물을 포함하며, 상기 세라믹 재료는 세라믹 전구체에서 유래된 것이고, 상기 세라믹 전구체는 폴리실라잔을 포함하는 것이다.

[26]

발명의 효과

[27] 본 발명에 따른 분리막의 제조 방법은 세라믹 전구체가 바인더의 용융 온도보다 낮은 온도에서 무기물로 전환될 수 있어 공정 편의성이 높다. 또한, 본 발명의 분리막 제조 방법에 의해서 형성된 분리막은 내열 코팅층에서 무기물 입자가 국소적으로 편재되어 분포하거나 응집되지 않고 세라믹 전구체에서 변환된 세라믹 재료가 내열 코팅층 전체에 걸쳐 균일하게 분포한다. 또한, 무기물 입자의 입경 크기에 따른 내열층의 두께 제약이 없으므로 내열층의 박막화가 매우 용이하다. 이러한 구조적인 특징에 따라서 상기 방법에 의해 수득되는 분리막은 저항 특성 및 내열 특성이 개선되는 효과가 있다.

[28]

도면의 간단한 설명

[29] 본 명세서에 첨부되는 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시한 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 잘 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되는 것은 아니다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척 또는 비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.

[30] 도 1은 실시예 1의 분리막의 표면의 SEM 이미지이다.

[31] 도 2는 및 도 3은 실시예 1의 분리막에 대한 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[32] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안되며, 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 실시예와 도면에 도시된 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.

[33]

[34] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[35]

- [36] 또한, 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [37]
- [38] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.
- [39]
- [40] 이어지는 발명의 상세한 설명에서 사용된 특정한 용어는 편의를 위한 것이지 제한적인 것은 아니다. '우', '좌', '상면' 및 '하면'의 단어들은 참조가 이루어진 도면들에서의 방향을 나타낸다. '내측으로' 및 '외측으로'의 단어들은 각각 지정된 장치, 시스템 및 그 부재들의 기하학적 중심을 향하거나 그로부터 멀어지는 방향을 나타낸다. '전방', '후방', '상방', '하방' 및 그 관련 단어 및 어구들은 참조가 이루어진 도면에서의 위치들 및 방위들을 나타내며 제한적이어서는 안된다. 이러한 용어들은 위에서 열거된 단어들, 그 파생어 및 유사한 의미의 단어들을 포함한다.
- [41]
- [42] 본 발명은 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법에 대한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 수득된 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 대한 것이다. 본 발명에 있어서 상기 전기화학소자는 전기화학적 반응에 의해 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환시키는 장치로서, 일차 전지와 이차 전지(Secondary Battery)를 포함하는 개념이며, 상기 이차 전지는 충전과 방전이 가능한 것으로, 리튬 이온 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 포괄하는 개념이다.
- [43]
- [44] 본 발명의 일 실시양태에 있어서 상기 분리막은 내열층을 포함한다. 상기 내열층은 세라믹 재료와 바인더 수지의 혼합물을 포함하며 상기 세라믹 재료는 세라믹 전구체(Ceramic Precursors)에서 유래된 것을 포함한다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막은 내열층만으로 구성되거나 또는 본 발명의 목적을 훼손하지 않는 범위 내에서 내열층 이외에 적어도 하나의 다른 층을 포함하는 다층 구조를 나타낼 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 예를 들어 상기 분리막은 적어도 하나의 내열층 및 적어도 하나의 섯다운층을 포함할 수 있으며, 이들이 교대로 적층된 구조를 가질 수 있다. 예를 들어 섯다운층의 적어도 일측 표면 또는 양측 표면에 상기 내열층이 구비될 수 있다. 여기에서 상기 섯다운층은 열가소성 수지를 포함할 수 있으며 다공성의 고분자 필름일 수 있다.
- [45] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 세라믹 재료는 세라믹 전구체에서

유래된 것으로서 화학구조 내에 Si-O, Si-O-C, SiC, Si₃N₄, AlN, BN, TiN의 구조를 가질 수 있다.

[46] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 세라믹 전구체는 폴리실라잔(Polysilazane), 폴리카보실란(Polycarbosilane), 폴리실록산(Polysiloxane), 알루미늄 아마이드(Aluminum amide), 폴리보라진(Polyborazine) 및 폴리티타늄 이미드(Polyimide)를 예로 들 수 있으며, 이 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 세라믹 전구체는 폴리실라잔을 포함할 수 있다.

[47] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 내열층은 두께가 약 1 μ m 내지 50 μ m일 수 있다. 상기 두께는 분리막의 형태에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막이 내열층만으로 이루어진 단독막(free-standing type separator)인 경우에는 내열층의 두께는 상기 범위 내에서 약 10 μ m 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상기 분리막은 다공성 구조를 갖는 것으로서 약 30% 내지 70%의 범위의 기공도를 나타낼 수 있다. 기공도가 30% 이상이면 리튬 이온의 투과성 측면에서 유리하며, 기공도가 80% 이하이면, 표면 개구율이 높아 분리막과 전극간 접착력을 확보하는데 적합하다.

[48]

[49] 한편, 본 발명에 있어서, 기공도와 기공의 크기는 질소 등의 흡착 기체를 이용하여 BEL JAPAN사의 BELSORP (BET 장비)를 이용하여 측정하거나 수은 압입법(Mercury intrusion porosimetry) 또는 캐필러리 흐름 측정방법(capillary flow porosimetry)과 같은 방법으로 측정될 수 있다. 또는 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 수득된 코팅층의 두께와 무게를 측정하여 이를 코팅층의 이론 밀도로부터 기공도를 계산할 수 있다.

[50]

[51] 다음으로 상기 내열층을 형성하는 방법에 대해서 설명한다.

[52] 우선 바인더 수지 및 세라믹 전구체를 포함하는 내열층용 슬러리를 준비한다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 내열층용 슬러리 중 세라믹 전구체는 바인더 수지와 세라믹 전구체의 합 100중량% 대비 10중량% 내지 85중량%의 범위로 포함될 수 있다. 한편, 상기 슬러리 중 용매(제1 및 제2 용매)를 제외한 고형분의 농도가 약 10중량% 내지 30중량% 인 것이다. 상기 슬러리 중 세라믹 전구체의 양이 적으면 내열층 중 포함되는 세라믹 재료의 양이 적어져서 열적 안정성을 확보하기 어렵다. 또한, 바인더 수지의 상분리에 의해 기공도가 높아져 내열층 단독의 분리막의 경우에는 절연성을 확보하기 어렵다. 한편, 세라믹 전구체의 양이 너무 많은 경우에는 후술하는 단계에서 상분리에 참여하는 바인더 수지의 함량이 부족하여 적절한 기공도를 확보하기 어렵고 이에 따라 저항 특성이 나빠진다. 또한, 분리막 내에 세라믹을 고정하는데 충분한 바인더 수지의 양이 확보되지 않으므로 분리막의 형태 안정성이 저하될 수 있다.

[53]

- [54] 상기 내열충용 슬러리는 바인더 수지를 포함하는 고분자 용액과 세라믹 전구체를 포함하는 전구체 용액을 각각 준비한 후 이들을 혼합하는 방법으로 준비될 수 있다.
- [55]
- [56] 상기 고분자 용액은 바인더 수지와 제1 용매를 혼합하여 준비될 수 있다. 구체적인 예를 들어, 바인더 수지와 제1 용매를 혼합하고 약 60°C에서 약 3시간 동안 homodisper 등 장치를 이용하여 교반하여 고분자 용액을 준비할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 바인더 수지는 중합 단위로 불화비닐리텐을 포함하는 폴리불화비닐리텐계 고분자 수지(PVdF계 고분자 수지)를 포함하며, 바람직하게는 상기 바인더 수지 100중량% 대비 상기 PVdF계 고분자 수지가 60중량% 이상 또는 80중량% 이상 또는 90 중량% 이상인 것이다. 상기 PVdF계 고분자 수지는 중량 평균 분자량(M_w)이 30만 내지 150만일 수 있다. 상기 PVdF계 고분자 수지의 분자량(M_w)이 30만 이하일 경우 바인더의 결합력이 충분하지 못하며 150만 이상일 경우 용매에 대한 용해도가 낮으며 슬러리의 점도가 높아 코팅 공정시 제어가 어렵다. 여기에서 PVdF계 고분자 수지의 중량 평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC법)에 의해 구할 수 있다. 상기 분자량의 단위는 g/mol로 표시할 수 있다.
- [57]
- [58] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 불화비닐리텐계 바인더 수지는 불화비닐리텐의 단독 중합체(즉 폴리불화비닐리텐), 불화비닐리텐과 공중합이 가능한 모노머와의 공중합체 및 이들 혼합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 불화비닐리텐계 바인더 수지는 불화비닐리텐과 공중합이 가능한 모노머와의 공중합체일 수 있다. 바람직하게는 상기 공중합체에서 상기 모노머의 치환도가 1중량% 내지 30중량%일 수 있다. 상기 치환기의 함량이 30wt% 이상인 경우 바인더 수지의 상분리가 잘 이루어지지 않아 코팅층의 기공 형성에 불리하며 바인더 수지의 용융점(TM)이 낮아져서 코팅층의 내열 특성이 저하될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 모노머의 치환도는 Varian 500MHz을 이용하여 $^1\text{H-NMR}$ 로 측정할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 모노머로서는, 예를 들면 불소화된 단량체 및/또는 염소계 단량체 등을 사용할 수 있다. 상기 불소화된 단량체의 비제한적인 예로는 불화비닐; 트리플루오로에틸렌(TrFE); 클로로플루오로에틸렌(CTFE); 1,2-디플루오로에틸렌; 테트라플루오로에틸렌(TFE); 헥사플루오로프로필렌(HFP); 퍼플루오로(메틸비닐)에테르(PMVE), 퍼플루오로(에틸비닐)에테르(PEVE) 및 퍼플루오로(프로필비닐)에테르(PPVE) 등의 퍼플루오로(알킬비닐)에테르; 퍼플루오로(1,3-디옥솔); 및 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔)(PDD)등이 있으며 이 중 하나 이상이 포함될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 불화비닐리텐계 바인더 수지는

PVdF-HFP를 포함하는 것이 바람직하다.

- [59] 상기 불화비닐리덴계 바인더 수지는 후술하는 내열층의 제조시 가습 상분리 및/또는 침지 상분리에 의해 내열층에 기공을 형성하는 역할을 한다. 또한, 내열층의 유연성과 전극과의 접착력을 제공하는 역할을 한다.

[60]

- [61] 한편, 상기 바인더 수지는 접착력 개선을 고려하여 불화비닐리덴계 바인더 수지 외에 (메타)아크릴계 고분자 수지를 더 포함할 수 있다. 상기 (메타)아크릴계 중합체는 단량체로서 (메타)아크릴산에스테르 함유하는 것이며, 이의 비제한적인 예로써 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, n-옥실(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 테트라 데실(메타)아크릴레이트를 모노머로 포함하는 (메타)아크릴계 중합체를 들 수 있다. 상기 (메타)아크릴계 중합체는 바인더 수지 총 100중량% 대비 40중량% 이하 또는 20 중량% 이하의 범위로 포함될 수 있다.

- [62] 상기 제1 용매는 불화비닐덴계 바인더 수지 수지를 용해할 수 있는 성분이면 특별한 성분으로 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 상기 제1 용매로는 아세톤, 메틸에틸케톤, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 등의 극성 아미드 용매를 적절하게 선택하여 사용할 수 있으며 이 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[63]

- [64] 상기 전구체 용액은 세라믹 전구체와 제2 용매를 혼합하여 준비될 수 있다.

[65]

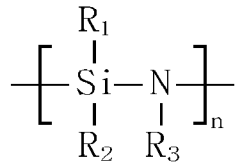
- [66] 본 발명에 있어서, 상기 세라믹 전구체는 폴리실라잔(Polysilazane), 폴리카보실란(Polycarbosilane), 폴리실록산(Polysiloxane), 알루미늄 아마이드(Aluminum amide), 폴리보라진(Polyborazine) 및 폴리티타늄 이미드(Polyimide) 를 예로 들 수 있으며, 이 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 세라믹 전구체는 폴리실라잔을 포함할 수 있다. 상기 폴리실라잔은 수분과의 접촉에 의해 세라믹 재료인 무기물로 변환될 수 있으며 고온 조건이 필요하지 않으므로 제조 공정 중 바인더 수지가 용융되지 않아 공정상 편의성이 높다. 상기 폴리실라잔은 세라믹 전구체 중 Si-N 결합을 포함하는 것으로서, 유기 폴리 실라잔 및 무기 폴리 실라잔 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [67] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 폴리실라잔은 하기 (화학식 1)로 표현되는 것을 1종 이상 포함할 수 있다.

[68]

[69] (화학식 1)

[70]



[71]

[72] 상기 식 1에서 n은 중합도를 나타내는 수로 1 이상인 것이다. 또한 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 상기 화학식 1의 R1, R2 및 R3은 각각 독립적으로 수소이거나, 알킬기, 알케닐기, 시클로알킬기, 아릴기, 알킬실릴기, 알킬아미노기, 알콕시기 또는 할로젠일 수 있다.

[73]

[74] 본 발명에 있어서, 상기 제2 용매로는 (a) 방향족 화합물, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 트리에틸벤젠 등, (b) 포화 탄화수소 화합물, 예를 들어 n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산, n-헵탄, i-헵탄, n-옥탄, i-옥탄, n-노난, i-노난, n-데칸, i-데칸 등, (c) 지환식 탄화수소 화합물, 예를 들어 에틸시클로헥산, 메틸시클로헥산, 시클로헥산, 시클로헥센, p-멘탄, 데카하이드로나프탈렌, 디펜텐, 리모넨 등, (d) 에테르류, 예를 들어 디프로필에테르, 디부틸에테르, 디에틸에테르, 메틸터셔리부틸에테르, 아니솔 등, 및 (e) 케톤류, 예를 들어 메틸이소부틸케톤 등을 들 수 있으며, 이 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 제2 용매는 아세톤 등 수분 함량이 높은 용매를 사용하는 경우에는 전구체 용액이나 내열충용 슬러리에서 세라믹 전구체와 수분이 반응할 수 있어 바람직하지 않다. 따라서, 상기 제2 용매는 수분을 포함하지 않거나 수분 함량이 적은 전술한 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[75]

[76] 이와 같이 고분자 용액과 전구체 용액을 준비한 후 이 둘을 혼합하여 내열충용 슬러리를 준비한다. 이러한 방식으로 준비된 내열충용 슬러리는 입자 상태의 무기물을 포함하지 않으므로 무기물 입자의 분산을 돕기 위한 분산제를 투입하거나 밀링 공정을 수행하지 않아도 좋다.

[77]

[78] 다음으로 전술한 방법에 의해서 수득된 상기 슬러리를 이형지나 다른 분리막 기재층 등의 지지 부재(support member)의 표면에 도포하고 다음으로 기공 형성 공정을 진행한다. 상기 이형지는 분리막을 손상키지 않고 제거되는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니며 예를 들어 테레프탈레이트 소재의 고분자 필름을 사용할 수 있다. 내열충만으로 이루어진 분리막을 수득하기 위해서는 이형지에 상기 슬러리를 도포하고 건조한 후 이형지를 제거하여 내열충만으로 구성된 분리막을 수득할 수 있다. 또는 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기

분리막 기재층은 예를 들어 폴리올레핀계 고분자 수지를 포함하는 다공성 필름 기재일 수 있다. 이러한 다공성 필름 기재는 전기화학소자용 분리막 기재로서 사용될 수 있고 이온 전도성을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기재층은 전지 내부 온도 상승시 기공을 폐쇄하여 양극과 음극의 통전을 차단하는 섯다운 기능을 수행하는 섯다운층일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 내열층과 섯다운층을 포함하는 분리막을 제조하는 경우에는 섯다운층의 표면에 상기 슬러리를 도포하고 건조하는 방법으로 내열층과 섯다운층이 일체화된 복합 분리막을 수득할 수 있다.

[79] 상기 슬러리의 도포는 마이어 바, 닥터 블레이드, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터 등의 종래의 도포 방식을 적용할 수 있다. 상기 복합 분리막의 경우에는 예를 들어 섯다운층을 상기 슬러리에 딥코팅하는 방법으로 섯다운층의 양면에 상기 슬러리를 도포하는 방법을 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 분리막은 내열층과 섯다운층을 별개로 제작해 두고, 이들 시트를 포개어 합하고, 열압착이나 접착제에 의해 복합화하는 방법 등에 의해서도 제조할 수 있다.

[80]

[81] 본 발명에 있어서, 상기 기공 형성 공정은 가습 상분리 및/또는 침지 상분리의 방법으로 수행될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 기공 형성 공정은 침지 상분리를 적용하는 방식으로 수행되며 필요에 따라 침지 상분리 수행 전 추가적으로 가습 상분리를 진행할 수 있다. 침지 상분리 전 가습 상분리 공정을 수행하는 경우 침지 상분리에 비해 비용면에 대한 급격한 노출이 방지되어 기공이 더 작고 균일하게 형성되는데 유리하며 세라믹 전구체의 세라믹화 진행 속도를 적절하게 제어할 수 있다. 이와 같이 상기 가습 상분리 및/또는 침지 상분리가 수행되는 동안 바인더 수지의 상분리에 의해 내열층에 기공이 형성될 수 있다. 또한, 가습 상분리 및/또는 침지 상분리에 의해 세라믹 전구체 전부 또는 적어도 일부가 수분과 반응하여 세라믹으로 전환된다.

[82] 설명한 바와 같이 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 기공 형성 공정은 아래와 같은 두 단계의 상분리 공정을 진행하는 방식으로 수행될 수 있다.

[83]

[84] 우선, 전술한 단계에서 슬러리가 도포된 지지체를 가습 조건하에서 소정 시간 유지하여 가습에 의해 바인더 수지의 상분리를 유도한다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 가습 조건은 상대 습도 30% 내지 60%인 것이며, 가습 노출 시간은 약 1분 내지 30분일 수 있다. 바람직한 일 실시양태에 있어서, 상기 가습 상분리는 약 20°C 내지 25°C의 온도 조건에서 수행될 수 있다.

[85]

[86] 다음으로, 가습 조건에서 상분리가 진행된 결과물을 비용면에 침지하여 소정

시간 유지한 후 꺼낸다(침지 상분리). 비용매는 물 이나 이소프로필알코올, 메틸알코올, 에틸알코올 등의 저분자성 알코올 등을 사용할 수 있으며 이 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 침지 시간은 5분 이내, 3분 이내 또는 1분 이내인 것이 바람직하다. 상기 비용매는 약 20°C 내지 25°C의 온도 범위로 조절될 수 있다.

[87]

[88] 다음으로 침지 상분리 후 수득된 결과물을 건조하여 용매 및 비용매를 제거하고 분리막을 수득할 수 있다. 상기 건조는 자연건조나 송풍 건조의 방법으로 수행될 수 있으며 용매나 비용매의 제거를 촉진하기 위해 가온 조건하에서 이루어질 수 있다.

[89]

[90] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 필요에 따라서 수득된 분리막에 대해 추가적으로 UV 조사나 플라즈마 처리 등을 더 적용할 수 있다.

[91]

[92] 상기의 방법으로 수득된 내열층은 내열층 전체에 걸쳐 세라믹 재료가 균일하게 분포되어 있어 분리막의 내열성이 확보될 수 있으며 바인더 수지의 상분리에 의해 다공질 특성이 부여되므로 분리막의 소망하는 수준의 전해액 함침성 및 이온 전도도를 확보할 수 있다. 또한, 무기 재료가 입자의 형태가 아니라 세라믹 전구체에서 유래되므로 입자의 크기에 따른 두께 제약이 해소되므로 내열층을 수 마이크로 수준으로 박막화할 수 있다.

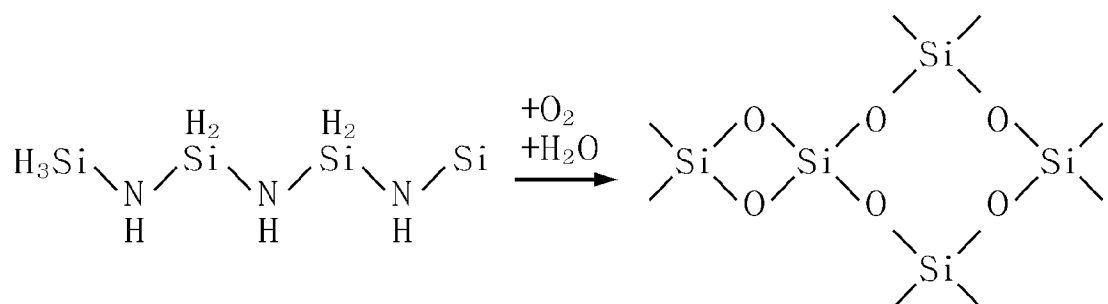
[93]

[94] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 세라믹 재료는 화학구조 내에 Si-O 결합을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 세라믹 재료는 아래 화학 반응식(1)에 의해 폴리실라잔으로부터 유래된 것으로서 화학 구조 내에 Si-O 결합을 갖는 실리케이트계 화합물일 수 있다.

[95]

[96] [화학 반응식 1]

[97]



[98]

[99] 또한, 본 발명의 내열층 형성 방법은 가습 상분리 및/또는 침지 상분리에 의해서 바인더 수지의 상분리와 세라믹 전구체의 세라믹 변환이 동시에 이루어지므로 공정상 편의성이 매우 높다. 또한, 상온 조건에서 세라믹 전구체가 세라믹으로 전환되므로 가열 장치가 필요하지 않으며 바인더 수지의 고온

열분해와 같은 부반응이 방지되는 효과가 있다.

[100]

[101] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 셋다운층은 전지 온도가 높아졌을 경우에, 열가소성 수지가 용해하여 다공질 기재의 구멍을 폐쇄함으로써 이온의 이동을 차단하여, 전지의 열폭주를 방지할 수 있다. 상기 열가소성 수지로서는, 용점 200°C 미만의 열가소성 수지가 적당하며, 특히 폴리올레핀이 바람직하다. 또한, 이외에도 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴레페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌과 같은 고분자 수지 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다. 상기 다공성 기재는 부직포 또는 다공성 고분자 필름 또는 이 중 둘 이상의 적층물 등이 있으나 특별히 여기에 한정되는 것이 아니다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 셋다운층은 전기화학소자에 사용되는 평면상의 다공성 고분자 박막이라면 특별한 제한 없이 사용이 가능하다. 예컨대, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지며 기공 직경은 일반적으로 10nm 내지 100nm이고, 두께는 일반적으로 5 μ m 내지 12 μ m인 절연성 박막이 사용될 수 있다. 이와 같이 분리막이 내열층과 함께 고분자 소재의 박막을 포함하는 경우에는 고분자 박막에 의한 유연성이 더 부여될 수 있다.

[102]

[103] 한편, 본 발명은 상기 분리막을 포함하는 이차 전지를 제공한다. 상기 전지는 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 전술한 특징을 구비한 내열층을 포함하는 것이다.

[104]

[105] 본 발명에 있어서, 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 양극 활물질, 도전재 및 바인더 수지를 포함하는 양극 활물질층을 구비한다. 상기 양극 활물질은 리튬 망간복합 산화물(LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등), 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 리튬 복합 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임) 또는 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$, $x+y+z=1$)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[106]

- [107] 본 발명에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 음극 활물질, 도전제 및 바인더 수지를 포함하는 음극 활물질층을 구비한다. 상기 음극은 음극 활물질로 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , 및 Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [108]
- [109] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 도전제는, 예를 들어, 흑연, 카본블랙, 탄소 섬유 또는 금속 섬유, 금속 분말, 도전성 위스커, 도전성 금속 산화물, 활성 카본(activated carbon) 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다. 더욱 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 슈퍼 피(super-p), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 덴카(denka) 블랙, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화 아연, 티탄산 칼륨 및 산화 티탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다.
- [110]
- [111] 상기 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 구리, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [112]
- [113] 상기 바인더 수지로는 당업계에서 전극에 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있다. 이러한 바인더 수지의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트(polyethylhexyl acrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose

acetatepropionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[114]

[115] 상기와 같이 준비된 전극 조립체는 적절한 케이스에 장입하고 전해액을 주입하여 전지를 제조할 수 있다.

[116]

[117] 본 발명에 있어서, 상기 전해액은 A+B-와 같은 구조의 염으로서, A⁺는 Li⁺, Na⁺, K⁺와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B⁻는 PF₆⁻, BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, C(CF₂SO₂)₃⁻와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 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), 에스테르계 화합물 및 이 중 선택된 1종 이상의 혼합물을 포함하는 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[118]

[119] 또한, 본 발명은, 상기 전극 조립체를 포함하는 전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다. 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[120]

이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[121]

[122] 실시예 1 내지 실시예 3

[123] 폴리실라잔 20wt%의 (용매 디부틸에테르, AZ Electronic Material,

NL-110)전구체 용액을 준비하였다. 다음으로 PVdF-HFP(Mw 80만, HFP 함량 5wt%)를 DMF에 투입하고 혼합하여 고분자 용액을 준비하였다. 상기 고분자 용액에 상기 전구체 용액을 투입하고 혼합하여 내열충용 슬러리를 준비하였다. 상기 슬러리에서 용매를 제외한 고형분의 농도는 약 20wt%였다. 또한, 각 실시예 및 비교예에서 슬러리 중 에서 폴리실라잔과 PVdF-HFP의 함량비는 아래 [표 1]에 정리한 바와 같다. 다음으로 상기에서 준비된 슬러리를 폴리에틸렌 소재의 다공성 박막(두께 9 μ m, 기공도 45%)에 바 코터를 이용해서 단면 도포하였다. 도포된 결과물을 상대습도 40%의 가습 조건에 약 10분간 노출시켰다. 이때 온도는 약 23°C로 하였다. 다음으로 이를 25°C 물에 약 30초간 침지하였다. 이후 100°C Heat-gun으로 열풍 건조하여 분리막을 수득하였다.

[124]

[125] **실시예 4**

[126] 폴리실라잔 20wt%의 (용매 디부틸에테르, AZ Electronic Material, NL-110)전구체 용액을 준비하였다. 다음으로 PVdF-HFP(Mw 80만, HFP 함량 5wt%)를 DMF에 투입하고 혼합하여 고분자 용액을 준비하였다. 상기 고분자 용액에 상기 전구체 용액을 투입하고 혼합하여 내열충용 슬러리를 준비하였다. 상기 슬러리에서 용매를 제외한 고형분의 농도는 약 20wt%였다. 또한, 각 실시예 및 비교예에서 슬러리 중 에서 폴리실라잔과 PVdF-HFP의 함량비는 아래 [표 1]에 정리한 바와 같다. 다음으로 상기에서 준비된 슬러리를 PET 소재 이형 필름에 바 코터를 이용해서 단면 도포하였다. 도포된 결과물을 상대습도 40%의 가습 조건에 약 10분간 노출시켰다. 이때 온도는 약 23°C로 하였다. 다음으로 이를 25°C 물에 약 30초간 침지하였다. 이후 100°C Heat-gun으로 열풍 건조하여 분리막을 수득하였다.

[127]

[128] **비교예 1**

[129] PVdF-HFP(Mw 80만, HFP 함량 5wt%)를 DMF에 투입하고 혼합하여 고형분 20중량%의 고분자 용액을 준비하였다. 다음으로 상기 고분자 용액을 폴리에틸렌 소재의 다공성 박막(두께 9 μ m, 기공도 45%)에 바 코터를 이용해서 단면 도포하였다. 도포된 결과물을 상대습도 40%의 가습 조건에 약 10분간 노출시켰다. 이때 온도는 약 23°C로 하였다. 다음으로 이를 25°C 물에 약 30초간 침지하였다. 이후 100°C Heat-gun으로 열풍 건조하여 분리막을 수득하였다.

[130]

[131] **비교예 2**

[132] 폴리실라잔 20wt%의 (용매 디부틸에테르, AZ Electronic Material, NL-110)전구체 용액을 준비하였다. 다음으로 상기 전구체 용액을 폴리에틸렌 소재의 다공성 박막(두께 9 μ m, 기공도 45%)에 바 코터를 이용해서 단면 도포하였다. 도포된 결과물을 상대습도 40%의 가습 조건에 약 10분간 노출시켰다. 이때 온도는 약 23°C로 하였다. 다음으로 이를 25°C 물에 약 30초간

침지하였다. 이후 100°C Heat-gun으로 열풍 건조하여 분리막을 수득하였다.

[133]

[134] **비교예 3**

[135] 폴리실라잔 20wt%의 (용매 디부틸에테르, AZ Electronic Material, NL-110)전구체 용액을 준비하였다. 다음으로 PVdF-HFP(Mw 80만, HFP 함량 5wt%)를 DMF에 투입하고 혼합하여 고분자 용액을 준비하였다. 상기 고분자 용액에 상기 전구체 용액을 투입하고 혼합하여 내열충용 슬러리를 준비하였다. 상기 슬러리에서 용매를 제외한 고형분의 농도는 약 20wt%였다. 또한, 각 실시예 및 비교예에서 슬러리 중 에서 폴리실라잔과 PVdF-HFP의 함량비는 아래 [표 1]에 정리한 바와 같다. 다음으로 상기에서 준비된 슬러리를 폴리에틸렌 소재의 다공성 박막(두께 9 μ m, 기공도 45%)에 바 코터를 이용해서 단면 도포하였다. 도포된 결과물을 약 23°C의 조건에서 100°C Heat-gun으로 열풍 건조하여 용매를 제거하고 분리막을 수득하였다.

[136]

[137] **비교예 4**

[138] PVdF-HFP(Mw 80만, HFP 함량 5wt%)를 DMF에 투입하고 혼합하여 고형분 20 중량%의 고분자 용액을 준비하였다. 다음으로 상기 고분자 용액을 PET 소재 이형 필름에 바 코터를 이용해서 단면 도포하였다. 도포된 결과물을 상대습도 40%의 가습 조건에 약 10분간 노출시켰다. 이때 온도는 약 23°C로 하였다. 다음으로 이를 25 °C 물에 약 30초간 침지하였다. 이후 100°C Heat-gun으로 열풍 건조하여 분리막을 수득하였다.

[139]

[140] **비교예 5**

[141] 폴리실라잔 20wt%의 (용매 디부틸에테르, AZ Electronic Material, NL-110)전구체 용액을 준비하였다. 다음으로 PVdF-HFP(Mw 80만, HFP 함량 5wt%)를 DMF에 투입하고 혼합하여 고분자 용액을 준비하였다. 상기 고분자 용액에 상기 전구체 용액을 투입하고 혼합하여 내열충용 슬러리를 준비하였다. 상기 슬러리에서 용매를 제외한 고형분의 농도는 약 20wt%였다. 또한, 각 실시예 및 비교예에서 슬러리 중 에서 폴리실라잔과 PVdF-HFP의 함량비는 아래 [표 1]에 정리한 바와 같다. 다음으로 상기에서 준비된 슬러리를 PET 소재 이형 필름에 바 코터를 이용해서 단면 도포하였다. 도포된 결과물을 약 100°C Heat-gun으로 열풍 건조하여 용매를 제거하고 분리막을 수득하였다.

[142]

[143] **비교예 6**

[144] 용매 디메틸포름아마이드(DMF)에 SiO₂(입자 직경: 500nm), 폴리불화비닐리덴헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP, 중량평균분자량 80만, HFP 함량 5중량%)를 중량비 50:50로 투입하고 상기 PVDF-HFP가 완전히 용해되도록 교반한 후 산화 지르코늄 비즈를 넣어 페인트 셰이커로 3 시간 동안

분산시켜 코팅 용액을 제조하였다. 상기 코팅 용액의 고형분의 농도는 20%였다. 다음으로 상기에서 준비된 슬러리를 폴리에틸렌 소재의 다공성 박막(두께 $9\mu\text{m}$, 기공도 45%)에 바 코터를 이용해서 단면 도포하였다. 도포된 결과물을 상대습도 40%의 가습 조건에서 약 10분간 노출시켰다. 이때 온도는 약 23°C 로 하였다. 다음으로 이를 25°C 의 물에 약 30초간 침지하였다. 이후 약 100°C Heat-gun으로 열풍 건조하여 용매를 제거하고 분리막을 수득하였다.

[145]

[146]

[표1]

	세라믹 전구체 함량 ¹⁾	기재필 름 포함여 부	분리막의 두께(μm)	전기저항(ohm)	열수축율(%)150°C, 30분(MD/T D)	비고
실시예 1	25wt%	포함	13.1	0.98	37/36	
실시예 2	50wt%	포함	12.9	0.81	28/28	
실시예 3	75wt%	포함	12.7	0.88	19/17	
실시예 4	50wt%	불포함	20.7	1.4	5/4	
비교예 1	0	포함	12.7	1.31	56/54	
비교예 2	100wt%	포함	13	-	-	기공구조 형성되지 않아 저항 측정 불가
비교예 3	50wt%	포함	12.1	2.12	35/34	
비교예 4	0	불포함	20.9	측정불가	25/23	절연성 확보 불가
비교예 5	50wt%	불포함	20.5	측정불가	19/18	기공구조 형성되지 않아 저항 측정 불가
비교예 6	50wt%(세 라믹 전구체 대신 SiO_2 입자를 사용함)	포함	13	1.2	36/36	

[147] 1) 세라믹 전구체와 바인더 수지의 총 합 100중량% 대비

[148]

[149] 상기 [표 1]에서 확인할 수 있는 바와 같이 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4의 분리막은 내열층 중 세라믹 전구체에서 유래된 세라믹 재료가 포함되어 있어 열수축율, 전기 저항 특성이 모두 우수한 것으로 확인되었다. 도 1은 실시예 1에서 수득된 분리막의 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 이에 따르면

분리막의 표면에 구형의 세라믹 입자가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 2 및 도 3은 실시예 1의 분리막에 대한 EDS(Energy Dispersive Spectrometry) 분석 결과를 나타낸 것으로서 세라믹 전구체 중 질소(N)이 확인되지 않았다. 따라서 본 발명에 따른 분리막은 세라믹 전구체로부터 세라믹 재료로 변환이 이루어지는 것으로 확인된다. 비교예 1의 분리막은 세라믹 전구체 없이 분리막 기재의 표면에 바인더 수지만으로 내열층을 형성함으로써 저항이 높으며 특히 수축율이 높아 내열성이 저하된 것을 확인할 수 있었다. 비교예 4의 분리막은 분리막 기재 없이 바인더 수지만으로 내열층을 형성한 것으로서 저항 및 열수축율이 모두 높게 나타났다. 비교예 2의 분리막의 경우에는 세라믹 전구체만 포함되어 있어 내열층이 부스러져 분리막을 기능하기 어려웠다. 비교예 3과 비교예 5는 세라믹 전구체가 세라믹 재료로 전환되지 못하였으며 기공 구조가 제대로 형성되지 않아 저항이 높게 나타났다. 한편, 비교예 6은 세라믹 전구체 대신 동량의 세라믹 입자를 사용하여 분리막을 제조한 것으로서, 분리막 두께가 유사한 실시예 1 내지 실시예 3에 비해서 저항 특성이 저하된 것을 확인할 수 있었다.

[150]

[151] 저항 측정 방법

[152] 각 실시예 및 비교예의 분리막에 대해 다음과 같은 방법으로 저항을 측정하였다. Hoshen사 2032 코인셀에 각 실시예 및 비교예의 분리막을 절단하여 적치하고, 전해액에 함침시켰을 때의 저항값으로, 1M LiPF₆-에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트(중량비 3:7) 전해액을 이용하여 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)로 25 °C에서 교류법으로 측정하였다.

[153]

[154] 수축율 평가 방법

[155] 각 실시예 또는 비교예에서 수득한 분리막 샘플을 50 mm (길이) x 50 mm (폭)의 크기로 절단하여 시험편을 준비하였다. 이를 150°C로 가열된 오븐에 30분 동안 유지시켰다. 이후 시험편을 회수하고 MD 방향 및 TD 방향에 대해 변화된 길이를 측정하였다.

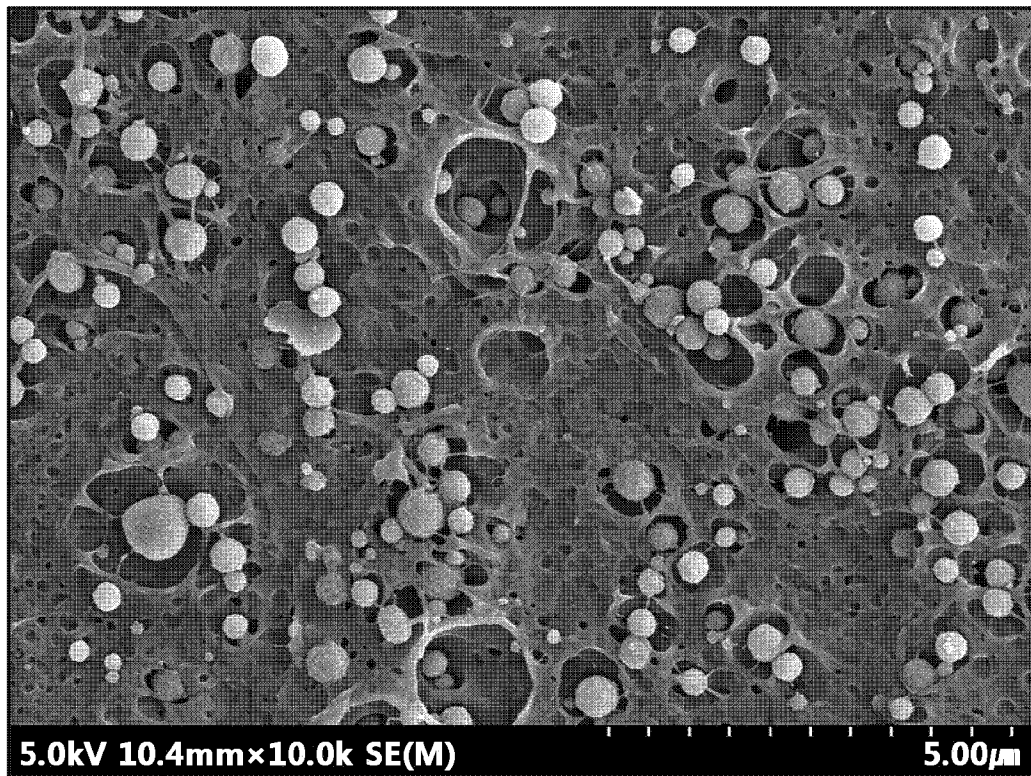
[156] 수축율(%) = {(수축 전 치수 - 수축 후 치수)/수축 전 치수} X 100

청구범위

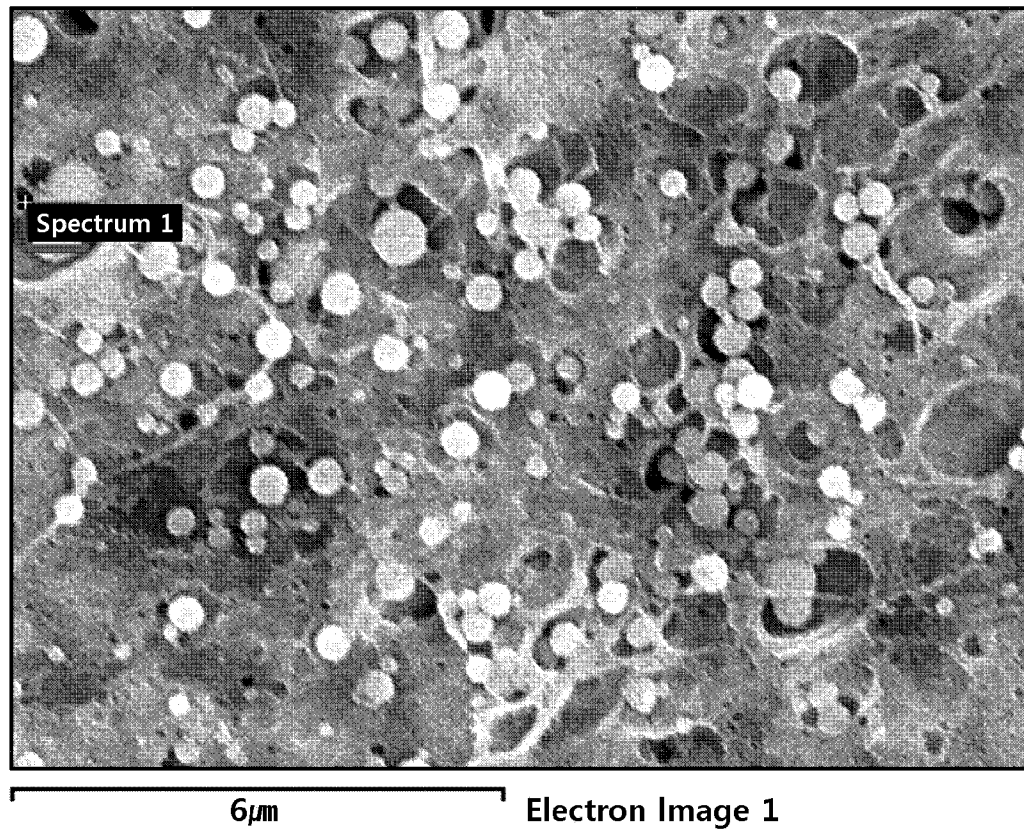
- [청구항 1] 내열층을 포함하는 전기화학소자용 분리막의 제조 방법에 대한 것이며, 상기 내열층은 세라믹 전구체(Ceramic precursors) 및 바인더 수지를 포함하는 슬러리를 지지 부재(support member)의 적어도 일측 표면에 도포하고 건조하여 형성되며, 상기 건조 전 상기 슬러리가 도포된 지지 부재를 가습 조건하에서 유지하는 단계 및 상기 슬러리가 도포된 지지 부재를 비용매에 침지하는 단계 중 선택된 1종 이상의 단계를 포함하는 기공 형성 공정이 수행되는 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 세라믹 전구체는 상기 세라믹 전구체는 폴리실라잔(Polysilazane), 폴리카보실란(Polycarbosilane), 폴리실록산(Polysiloxane), 알루미늄 아마이드(Aluminum amide), 폴리보라진(Polyborazine) 및 폴리티타늄 이미드(Polyimide) 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 세라믹 전구체는 폴리실라잔을 포함하며, 상기 폴리실라잔은 하기 화학식 1로 표현되는 것을 1종 이상 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법:
(화학식 1)
- $$\left[\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ \text{Si} - \text{N} \\ | \quad | \\ R_2 \quad R_3 \end{array} \right]_n$$
- 상기 식 1에서 R1, R2 및 R3은 각각 독립적으로 수소이거나, 알킬기, 알케닐기, 시클로알킬기, 아릴기, 알킬실릴기, 알킬아미노기, 알콕시기 또는 할로젠이다.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 바인더 수지는 중합 단위로 불화비닐리텐을 포함하는 폴리불화비닐리텐계 고분자 수지를 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 슬러리는 바인더 수지를 포함하는 고분자 용액과 세라믹 전구체를 포함하는 전구체 용액을 각각 준비한 후 이들을 혼합하는 방법으로 준비되는 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 폴리불화비닐리텐계 고분자 수지는 중량평균 분자량이 30만 내지

- 150만인 것인 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 폴리불화비닐리덴계 고분자 수지는 불화비닐리덴 및 상기 불화비닐리덴과 공중합이 가능한 모노머와의 공중합체를 포함할 수 있으며, 상기 공중합체에서 상기 모노머의 치환도는 1 중량% 내지 30중량%인 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 슬러리에서 세라믹 전구체 및 바인더 수지의 합 100중량% 중 세라믹 전구체의 함량은 10중량% 내지 85중량%인 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 가습 조건하에서 유지하는 단계는 상대 습도 30% 내지 60%의 조건하에서 수행되는 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 비용매는 물, 이소프로필알코올, 메틸알코올 및 에틸알코올 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
 상기 건조 이후, 분리막에 대해 UV 조사 및/또는 플라즈마 처리 등의 추가 공정이 더 수행되는 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 12] 내열층을 포함하는 전기화학소자용 분리막이며, 상기 내열층은 세라믹 재료 및 바인더 수지의 혼합물을 포함하며, 상기 세라믹 재료는 세라믹 전구체에서 유래된 것이고, 상기 세라믹 전구체는 폴리실라잔을 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막.

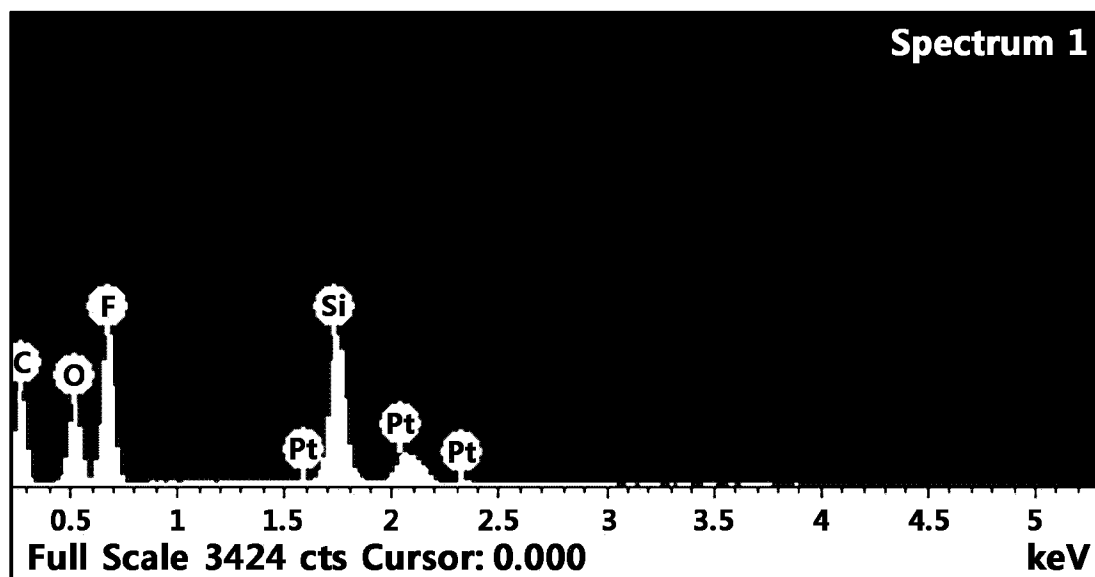
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/010922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 2/14**(2006.01)i; **H01M 2/16**(2006.01)i; **H01M 10/42**(2006.01)i; **H01M 10/52**(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 2/14; B05D 7/04; B05D 7/24; H01G 11/52; H01M 10/52; H01M 2/16; H01M 10/42

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 분리막(separator), 바인더(binder), 폴리비닐리덴(PVDF), 폴리실라잔(polysilazane), 세라믹 전구체(ceramic precursor)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2018-0337379 A1 (CORNELL UNIVERSITY) 22 November 2018. See claims 1, 10, 16, 18 and 20; and paragraphs [0022], [0062], [0133] and [0134].	12
Y		1-11
Y	KR 10-2019-0086253 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 22 July 2019. See claims 11 and 12; and paragraph [0070].	1-11
Y	KR 10-2019-0092307 A (LG CHEM, LTD.) 07 August 2019. See claim 1.	7
Y	JP 3771314 B2 (TONEN CORP.) 26 April 2006. See paragraph [0033].	9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“D” document cited by the applicant in the international application

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 2020

Date of mailing of the international search report

25 November 2020

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/010922

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0071539 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 22 June 2016. See claim 1; and paragraph [0075].	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/010922

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2018-0337379	A1	22 November 2018	US	10355257	B2	16 July 2019
				US	2019-288258	A1	19 September 2019
				WO	2018-213484	A1	22 November 2018
KR	10-2019-0086253	A	22 July 2019	None			
KR	10-2019-0092307	A	07 August 2019	None			
JP	3771314	B2	26 April 2006	JP	09-019658	A	21 January 1997
KR	10-2016-0071539	A	22 June 2016	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 2/14(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/14; B05D 7/04; B05D 7/24; H01G 11/52; H01M 10/052; H01M 2/16; H01M 10/42

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 분리막(separator), 바인더(binder), 폴리비닐리덴(PVDF), 폴리실라잔(polysilazane), 세라믹 전구체(ceramic precursor)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2018-0337379 A1 (CORNELL UNIVERSITY) 2018.11.22 청구항 1, 10, 16, 18, 20; 단락 [0022], [0062], [0133], [0134]	12
Y		1-11
Y	KR 10-2019-0086253 A (삼성에스디아이 주식회사) 2019.07.22 청구항 11, 12; 단락 [0070]	1-11
Y	KR 10-2019-0092307 A (주식회사 엘지화학) 2019.08.07 청구항 1	7
Y	JP 3771314 B2 (TONEN CORP.) 2006.04.26 단락 [0033]	9
Y	KR 10-2016-0071539 A (삼성에스디아이 주식회사) 2016.06.22 청구항 1; 단락 [0075]	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

“D” 본 국제출원에서 출원일이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

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

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

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 11월 24일 (24.11.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 11월 25일 (25.11.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

강민정

전화번호 +82-42-481-8131



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2018-0337379 A1	2018/11/22	US 10355257 B2 US 2019-288258 A1 WO 2018-213484 A1	2019/07/16 2019/09/19 2018/11/22
KR 10-2019-0086253 A	2019/07/22	없음	
KR 10-2019-0092307 A	2019/08/07	없음	
JP 3771314 B2	2006/04/26	JP 09-019658 A	1997/01/21
KR 10-2016-0071539 A	2016/06/22	없음	