

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 5월 28일 (28.05.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/076574 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/011179
- (22) 국제출원일: 2014년 11월 20일 (20.11.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0142324 2013년 11월 21일 (21.11.2013) KR
10-2014-0041124 2014년 4월 7일 (07.04.2014) KR
10-2014-0133340 2014년 10월 2일 (02.10.2014) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 446-902 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 이경주 (LEE, Kyung Ju); 443-803 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 김남효 (KIM, Nam Hyo); 443-803 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 김양철 (KIM, Yang Seob); 443-803 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 윤효상 (YUN, Hyo Sang); 443-803 경기도

수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 최중섭 (CHOI, Jong Sup); 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).

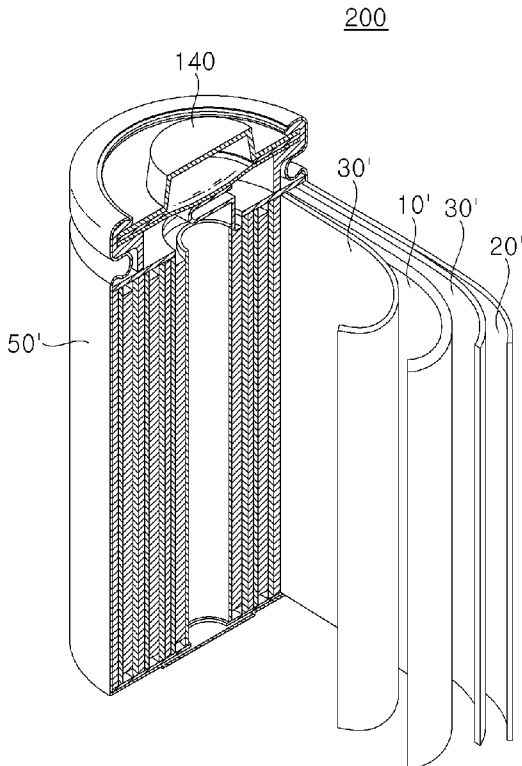
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SEPARATOR AND SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 발명의 명칭: 분리막 및 이를 이용한 이차 전지



(57) Abstract: The present invention relates to a separator and a secondary battery comprising the separator, the separator comprising: a porous substrate; and an adhesive layer formed on one side or both sides of the porous substrate, the adhesive layer containing an acrylic copolymer comprising a (meth)acrylate-based monomer derived repeat unit, and a polyvinylidene fluoride-based polymer having a weight-average molecular weight of at least 1,000,000 g/mol.

(57) 요약서: 본 발명은, 다공성 기재, 및 상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 아크릴계 공중합체 및 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머 함유 접착층을 포함하는 분리막, 및 상기 분리막을 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 분리막 및 이를 이용한 이차 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 분리막 및 이를 이용한 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 비디오 카메라, 휴대 전화, 휴대 컴퓨터와 같은 휴대용 전자기기는 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라 그 구동 전원으로 사용되는 이차 전지에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 이차 전지는, 예를 들어 니켈-카드늄 전지, 니켈-수소 전지, 니켈-아연 전지, 리튬 이차 전지 등이 사용되고 있다. 이 중, 리튬 이차 전지는 소형 및 대형화가 가능하며, 작동 전압이 높고, 단위 중량당 에너지 밀도가 높다는 이점 때문에 많은 분야에서 사용되고 있다.
- [3] 이차 전지 내의 환경에서 분리막의 대형화에 따른 면적 및/또는 중량 증가로 인해 전극과 전극 사이에 권취된 분리막이 이탈되기 쉬어, 분리막과 전극 간의 접착력 증가가 요구된다. 또한, 지속적인 충방전에 의해 전지가 뒤틀리는 등, 형태가 변화하는 것을 방지할 수 있도록 이차 전지의 형태 안정성이 우수할 것이 요구된다. 이와 관련하여, 분리막과 전극 간의 접착력 및 분리막의 내열성 향상을 위하여 분리막의 기재 필름의 일면 또는 양면에 유/무기 혼합 코팅층을 형성하는 것이 알려져 있으나(대한민국 등록특허 제10-0775310호), 목적하는 접착력을 충분히 확보할 수 없어 다양한 사이즈와 형태를 지닌 분리막에 일괄적으로 적용되기 어렵다.
- [4] 따라서, 대면적화된 이차 전지에 적용이 가능한 접착력을 지닌 분리막을 포함하며, 실제 전지가 사용되는 환경인 충방전 후에도 전지의 형태 안정성 및 접착력이 유지될 수 있는 이차 전지의 개발이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 전지의 충방전 후 양극 혹은 음극과의 접착력 및 이차 전지의 형태 안정성이 개선된 분리막 및 이를 이용한 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 일 예에 따르면, 다공성 기재, 및 상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 아크릴계 공중합체, 및 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머 함유 접착층을 포함하는, 분리막이 제공된다.
- [7] 본 발명의 다른 일 예에 따르면, 다공성 기재, 및 상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, 바인더 함유 접착층을 포함하는 분리막으로, 상기 분리막의 식 1의 충방전 후 양극 혹은 음극 활물질의 분리막으로의 전사율이 각각 50% 이상인, 분리막이 제공된다.

- [8] [식 1]
 [9] 전사율 (%) = $(A_1 / A_0) \times 100$
 [10] 상기 식 1에서,
 [11] A_0 는 음극 또는 양극의 전체 면적이고,
 [12] A_1 는 양극, 분리막 및 음극이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 형성하고 이를 20°C 내지 110°C의 온도에서, 1초 내지 5초간, 1 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 힘으로 1차 압착하고, 상기 압착된 전극조립체에 전해액을 주입하고 60 °C 내지 110 °C, 30 초 내지 180초간, 1 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 힘으로 2차 압착한 후, 충전, 방전 및 충전을 순차적으로 실시하였을 때 분리막에 전사된 양극 혹은 음극 활물질의 면적이다.
 [13] 본 발명의 다른 일 예에 따르면, 상기 일 예에 따른 분리막을 포함하는 이차 전지, 특히 리튬 이차 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [14] 본 발명의 일 예들에 따른 분리막은 전지의 충방전 후 전지의 형태 안정성 및 전극과의 접착력이 증진된 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 분리막은 개선된 형태 안정성으로 인해 고효율의 충방전 특성을 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [15] 도 1은 일 구현예에 따른 이차 전지의 분해 사시도이다.
 [16] 도 2는 다른 구현예에 따른 이차 전지의 분해 사시도이다.
 [17] 도 3은 음극 활물질이 분리막(7cm × 7cm)에 전사된 것을 도시하는 사진으로, 백색의 분리막에 흑색의 활물질이 전사되어 있음을 확인할 수 있다.

[18]

발명의 실시를 위한 형태

- [19] 이하 본 발명에 대해 보다 상세히 설명한다. 본원 명세서에 기재되어 있지 않은 내용은 본 발명의 기술 분야 또는 유사 분야에서 숙련된 자이면 충분히 인식하고 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.
 [20] 본 발명의 일 예에서, 다공성 기재, 및 상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 아크릴계 공중합체 및 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머 함유 접착층을 포함하는, 분리막이 제공된다.
 [21] 상기 다공성 기재는 다수의 기공을 가지며 통상 전기화학소자에 사용될 수 있는 다공성 기재를 사용할 수 있다. 다공성 기재로는 비제한적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로

이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 이종 이상의 혼합물로 형성된 고분자막일 수 있다. 일 예에서, 상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 기재일 수 있으며, 폴리올레핀계 기재는 섯 다운(shut down) 기능이 우수하여 전지의 안전성 향상에 기여할 수 있다. 폴리올레핀계 기재는 예를 들어 폴리에틸렌 단일막, 폴리프로필렌 단일막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 이중막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 삼중막 및 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 삼중막으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 다른 예에서, 폴리올레핀계 수지는 올레핀 수지 외에 비올레핀 수지를 포함하거나, 올레핀과 비올레핀 모노머의 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 다공성 기재의 두께는 1 μm 내지 40 μm 일 수 있고, 보다 구체적으로는 5 내지 15 μm 일 수 있다. 상기 두께 범위 내의 기재를 사용하는 경우, 전지의 양극과 음극의 단락을 방지할 수 있을 만큼 충분히 두꺼우면서도 전지의 내부 저항을 증가시킬 만큼 두껍지는 않은, 적절한 두께를 갖는 분리막을 제조할 수 있다.

- [22] 상기 접착층은 접착층 조성물로 형성될 수 있으며, 접착층 조성물은 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 아크릴계 공중합체, 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머 및 용매를 포함할 수 있다. 다른 예에서, 상기 접착층 조성물은 무기입자를 추가로 포함할 수 있다. 충방전 전 전극과 분리막의 접착력이 양호한 경우라도 충방전 후에는 접착력이 현저히 저하될 수 있으나, 본원에서는 접착층의 바인더로 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 아크릴계 공중합체 및 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머를 함께 사용하여, 충방전 전 전극과의 접착력은 물론이고 분리막이 실제 사용되는 환경인 충방전 후 전극과의 접착력이 개선될 수 있고 또한 충방전 후 전지의 형태 안정성을 개선시킬 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체는 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위 외에 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위를 추가로 더 포함할 수 있다.

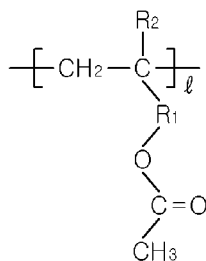
- [23] 상기 아크릴계 공중합체 및 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머의 중량비는 5:5 내지 8:2, 구체적으로 6:4 내지 8:2, 보다 구체적으로 7:3 내지 8:2일 수 있다. 상기 중량비 범위 내인 것은 충방전 후에도 양극 혹은 음극과 양호한 접착력 및 전해액 함침성의 측면에서 유리할 수 있다. 아크릴계 공중합체의 중량비가 높을수록 충방전 후 음극과 분리막의 접착력이 증가되는 경향이 있으므로 아크릴계 공중합체의 중량비가 높을수록 접착력 측면에서 유리하나 중량비가 지나치게 높은 경우 접착층이 전해액에 녹을 수 있다. 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머로는 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 호모폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(Polyvinylidene fluoride-Hexafluoropropylene, PVdF-HFP) 코폴리머, 또는 이의 변형 폴리머를 들 수 있으며, 구체적으로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌

코폴리머 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 호모폴리머를 사용할 수 있다. 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머의 중량평균분자량(Mw)은 1,000,000 g/mol 내지 1,700,000 g/mol의 범위일 수 있다. 보다 더욱 구체적으로는 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol의 범위일 수 있다. 상기 분자량 범위 내의 PVdF계 바인더를 사용하면 분리막과 다공성 기재 사이의 충방전 후 접착력이 강화되어 전기 출력이 효율적으로 일어나는 전지를 생산할 수 있는 이점이 있다. 상기 아크릴계 공중합체의 유리전이온도(Tg)는 100°C 이하, 예를 들어, 20 °C 내지 60 °C일 수 있다. 상기 범위이면 분리막을 전극 사이에 위치시키고 이를 압착하는 온도에서 양호한 접착을 형성하여 수축률 개선 및 내열도 증진에 유리할 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체의 중량 평균 분자량은 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol이고, 구체적으로는 300,000 내지 800,000 g/mol, 또는 400,000 내지 700,000 g/mol 의 범위일 수 있다. 본원에서 사용될 수 있는 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 아크릴계 공중합체는 상기와 같이 양극과 음극 사이에서 양호한 접착력을 형성할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 부틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 메틸 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 (메트)아크릴레이트계 단량체를 중합시켜 생성된 공중합체일 수 있다. 또는 상기 아크릴계 공중합체는 부틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 또는 메틸 (메트)아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴레이트계 단량체와, 기타 단량체, 예를 들어, 비닐 아세테이트 또는 알릴 아세테이트와 같은 아세테이트기 함유 단량체를 중합시켜 생성된 공중합체일 수 있다.

[24] 상기 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위는 화학식 1의 반복단위일 수 있다:

[25] [화학식 1]

[26]



[27] 상기 화학식 1에서, R₁은 단일 결합이거나, 직쇄 또는 분지된 탄소수 1 내지 6의 알킬이고, R₂는 수소이거나 메틸이고, n은 각각 1 내지 100 사이의 정수이다. 예를 들어, 상기 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위는 비닐 아세테이트 및 알릴 아세테이트로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위일 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체가 (메트)아크릴레이트계 단량체와 (메트)아크릴레이트계 외의 기타 단량체, 예를

들어, 아세테이트기 함유 단량체를 중합시켜 제조된 경우, (메트)아크릴레이트계 단량체와 기타 단량체, 구체적으로 아세테이트기 함유 단량체는 몰비 3:7 내지 7:3, 구체적으로 4:6 내지 6:4, 보다 구체적으로는 약 5:5의 비로 중합하여 제조될 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체는 예를 들어, 부틸 (메트)아크릴레이트 단량체, 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체, 및 비닐 아세테이트 및/또는 알릴 아세테이트 단량체를, 중량비 3 내지 5 : 0.5 내지 1.5 : 3 내지 7, 구체적으로, 4 : 1 : 5로 중합 반응시켜 제조될 수 있다.

- [28] 본 발명에서 사용되는 무기 입자는 특별히 제한되지 아니하며 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 무기 입자를 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용 가능한 무기 입자의 비제한적인 예로는 Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 또는 SnO_2 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 무기 입자로는 예를 들어, Al_2O_3 (알루미나)를 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 무기 입자의 크기는 특별히 제한되지 아니하나, 평균 입경이 1 nm 내지 2,000 nm일 수 있고, 예를 들어, 100 nm 내지 1,000 nm, 또는 400 nm 내지 600 nm일 수 있다. 상기 크기 범위의 무기 입자를 사용하는 경우, 접착층 조성물 내에서의 무기 입자의 분산성 및 접착층 형성의 공정성이 저하되는 것을 방지할 수 있고 접착층의 두께가 적절히 조절되어 기계적 물성의 저하 및 전기적 저항의 증가를 방지할 수 있다. 또한, 분리막에 생성되는 기공의 크기가 적절히 조절되어 전지의 충방전 시 내부 단락이 일어날 확률을 낮출 수 있는 이점이 있다. 접착층 조성물의 제조에 있어서 상기 무기 입자는 이를 적절한 용매에 분산시킨 무기 분산액 형태로 이용될 수 있다. 상기 적절한 용매는 특별히 제한되지 아니하며 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 용매를 사용할 수 있다. 상기 무기 입자를 분산시키는 적절한 용매로서 예를 들어, 아세톤을 사용할 수 있다. 상기 무기 분산액을 제조하는 방법은 특별한 제한없이 통상적인 방법에 의할 수 있으며, 예를 들어 Al_2O_3 를 아세톤에 적정 함량으로 첨가하고 비즈 밀(Beads mill)을 이용해 밀링하여 분산시키는 방식으로 무기 분산액을 제조할 수 있다. 접착층 내에서 상기 무기입자는 접착층 전체 중량을 기준으로 50 내지 99 중량%, 구체적으로 75 내지 95중량%, 보다 구체적으로 80 내지 95중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 내로 무기 입자를 함유하는 경우, 무기 입자의 방열 특성이 충분히 발휘될 수 있으며 이를 이용하여 다공성 기재에 접착층을 형성할 경우 분리막의 열수축을 효과적으로 억제할 수 있다.

- [29] 본 발명에서 사용 가능한 상기 용매의 비제한적인 예로는 아세톤, 디메틸포름아미드(Dimethyl formamide, DMF), 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO), 디메틸아세트아미드(Dimethyl acetamide, DMAc), 디메틸카보네이트(Dimethyl carbonate, DMC) 또는 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP) 등을 들 수 있다. 접착층 조성물의 중량을 기준으로 용매의 함량은 20 내지 99 중량%일 수 있고, 구체적으로 50 내지 95 중량%일 수 있으며, 보다 구체적으로 70 내지 95 중량%일 수 있다. 상기

범위의 용매를 함유하는 경우 접착층 조성물의 제조가 용이해지며 접착층의 건조 공정이 원활히 수행될 수 있다.

- [30] 본 발명의 또 다른 예에 따른 접착층 또는 접착층 조성물은 상기 아크릴계 공중합체나 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머 외에 다른 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 추가될 수 있는 바인더의 예로, 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate, CA), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate, CAB), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate, CAP), 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan, CYEPL), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol, CR-V), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose, CEC), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC), 및 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체(acrylonitrilestyrene-butadiene copolymer)로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 일 예에서, 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 미만인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머가 추가로 사용될 수 있다
- [31] 본 발명의 다른 예에 따른 분리막은, 다공성 기재, 및 상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, 바인더 함유 접착층을 포함하는 분리막으로, 상기 분리막의 식 1의 충방전 후 양극 혹은 음극 활물질의 분리막으로의 전사율이 각각 50% 이상일 수 있다.
- [32] [식 1]
- [33] 전사율 (%) = $(A_1 / A_0) \times 100$
- [34] 상기 식 1에서,
- [35] A_0 는 음극 또는 양극의 전체 면적이고, A_1 는 양극, 분리막 및 음극이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 형성하고 이를 20°C 내지 110°C의 온도에서, 1초 내지 5초간, 1 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 힘으로 1차 압착하고, 상기 압착된 전극조립체에 전해액을 주입하고 60°C 내지 110°C, 30 초 내지 180초간, 1 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 힘으로 2차 압착한 후, 충전, 방전 및 충전을 순차적으로 실시하였을 때 분리막에 전사된 양극 혹은 음극 활물질의 면적이다. 상기 양극 혹은 음극 활물질의 면적 측정 방법은 활물질 면적을 측정할 수 있는 것이라면 제한이 없으나, 예를 들어, 공지된 이미지 촬영기(예: lumenara 사 고해상도 카메라)로 분리막을 촬영한 후, 공지된 이미지 분석기(예: Easy Measure converter 1.0.0.4)를 사용하여 양극 혹은 음극 활물질의 전사된 면적을 측정할 수 있다.
- [36] 상기 충전, 방전 및 충전의 조건의 예는 하기 표 1과 같다:

[37] 표 1

[Table 1]

충/방/충	(충) 4.35V, 0.2C, 50 mA cut-off	5 hrs
	(방) 0.2C, 3V cut-off	5 hrs
	(충) 0.5C, 4V cut-off	2 hrs

- [38] 상기 양극 혹은 음극 활물질의 분리막으로의 전사율이 50% 이상인 것은 충방전 후 전지의 형태 안정성 및 접착력과 관련이 있다. 상기 전사율은 구체적으로 55% 이상, 보다 구체적으로 60% 이상, 보다 더 구체적으로는 70% 이상일 수 있다.
- [39] 상기 예에서 접착층 내 바인더로 전술한 바와 같은 아크릴계 공중합체 및 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머가 사용될 수 있으며, 그 외 무기입자나 용매 등도 상술한 바와 같은 방법, 종류 및 함량으로 사용될 수 있다.
- [40] 상기 예에 따른 분리막은 추가적으로 하기 식 2의 두께 변화율이 7% 이하일 수 있다. 구체적으로 하기 두께 변화율은 5% 이하, 보다 구체적으로 3% 이하일 수 있다.
- [41] [식 2]
- [42] $\text{두께 변화율}(\%) = [(T_1 - T_2) / T_1] \times 100 \times 100$
- [43] 상기 식 2에서, T_1 은 양극 및 음극 사이에 분리막을 개재하고, 상기 양극, 분리막 및 음극이 순차적으로 적층된 적층물을 7 cm (길이방향) × 6.5 cm (폭방향)의 크기로 권취하여 전극 조립체를 형성하여 측정된 두께이고, 상기 T_2 는 상기 형성된 전극 조립체를 20°C 내지 110°C에서 1 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 압력으로 1 내지 5초간 프레스한 후 측정된 두께이다. 상기 두께 변화율이 상기 범위이면 전지의 형태 안정성이 우수하다.
- [44] 본 발명의 실시예들에 따른 분리막은 통기도가 500 sec/100cc 이하, 구체적으로 50 내지 400 sec/100cc, 보다 구체적으로 50 내지 300 sec/100cc일 수 있다. 본 발명의 실시예들에 따른 분리막의 MD 방향의 인장강도가 1750 kg/cm² 이상이고, TD 방향의 인장강도가 1650 kg/cm² 이상일 수 있다. 구체적으로 분리막의 MD 방향의 인장강도는 1750 kg/cm² 내지 2550 kg/cm² 이고, TD 방향의 인장강도가 1700 kg/cm² 내지 2500 kg/cm² 일 수 있다. 본 발명의 예들에 따른 분리막은 위와 같이 충방전 후 형태안정성 및 접착성이 우수할 뿐 아니라 분리막으로 요구되는 통기도 및 기계적 강도 등의 기본 물성도 만족할 수 있다.
- [45] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 제조방법에 대해 설명한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 제조 방법은 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 아크릴계 공중합체, 및 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머를 포함하는 바인더; 및

용매를 포함하는 접착층 조성물을 형성하고, 이를 다공성 기재의 일면 또는 양면에 상기 접착층 조성물로 접착층을 형성하는 것을 포함한다. 상기 아크릴계 공중합체는 비닐 아세테이트 또는 알릴 아세테이트 단량체와 같은 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위를 추가로 포함할 수 있다.

- [46] 우선, 상기 접착층 조성물을 형성하는 것은 아크릴계 공중합체 및 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머를 포함하는 바인더, 및 용매를 혼합하고 10 내지 40°C에서 30분 내지 5시간 동안 교반하는 것을 포함할 수 있다. 무기입자를 포함하는 경우, 상기 교반 용액에 무기입자가 포함될 수 있다. 이 때, 고형분의 함량은 접착층 조성물에 대해 10 내지 20 중량부일 수 있으며, 고형분에서 바인더와 무기입자의 중량비는 5:5 내지 0.1:9.9일 수 있다.
- [47] 또는, 상기 무기 입자를 분산 매질에 분산시킨 무기 분산액을 제조하고, 이를 아크릴계 공중합체 및 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머를 포함하는 바인더 및 용매를 함유하는 고분자 용액과 혼합하여 접착층 조성물을 제조할 수 있다. 상기와 같이 무기 분산액을 별도로 제조하는 경우 무기입자 및 바인더의 분산성 및 조액 안정성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 다른 양태에서, 본 발명의 접착층 조성물을 제조함에 있어서, 바인더 성분 및 무기 입자는 각각 적절한 용매 내에 용해 또는 분산된 상태로 제조되어 혼합될 수 있다. 예를 들어, 아크릴계 공중합체와 폴리비닐리덴 플루오라이드계 바인더 각각을 적절한 용매에 용해시킨 용액과, 무기 입자를 분산시킨 무기 분산액을 각각 제조한 다음, 이들을 적절한 용매와 함께 혼합하는 방식으로 접착층 조성물을 제조할 수 있다. 상기 혼합에는 볼 밀(Ball mill), 비즈 밀(Beads mill) 또는 스크류 믹서(Screw mixer) 등을 이용할 수 있다.
- [48] 이어서, 다공성 기재의 일면 또는 양면에 상기 접착층 조성물로 접착층을 형성한다. 다공성 기재에 접착층을 형성시키는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법, 예를 들어 코팅법, 라미네이션(lamination), 공압출(coextrusion) 등을 사용할 수 있다. 상기 코팅 방법의 비제한적인 예로는, 딥(Dip) 코팅법, 다이(Die) 코팅법, 롤(Roll) 코팅법 또는 콤마(Comma) 코팅법 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2 가지 이상의 방법을 혼합하여 적용될 수 있다. 본 발명의 분리막의 접착층은 예를 들어 딥 코팅법에 의해 형성된 것일 수 있다.
- [49] 본 발명의 접착층의 두께는 0.01 내지 20 μm 일 수 있으며, 구체적으로 1 내지 10 μm , 보다 구체적으로 1 내지 5 μm 일 수 있다. 상기 두께 범위 내에서, 적절한 두께의 접착층을 형성하여 우수한 열적 안정성 및 접착력을 얻을 수 있으며, 전체 분리막의 두께가 지나치게 두꺼워지는 것을 방지하여 전지의 내부 저항이 증가하는 것을 억제할 수 있다.
- [50] 본 발명에서 접착층을 건조하는 것은 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조나 진공 건조 또는 원적외선이나 전자선 등을 조사하는 방법을 사용할 수 있다. 그리고

건조 온도는 용매의 종류에 따라 차이가 있으나 대체로 60 내지 120°C의 온도에서 건조할 수 있다. 건조 시간 역시 용매의 종류에 따라 차이가 있으나 대체로 1분 내지 1시간 건조할 수 있다. 구체예에서, 70 내지 120 °C의 온도에서 1분 내지 30분, 또는 1분 내지 10분 건조할 수 있다.

[51]

[52] 본 발명의 또 다른 일 예에 따르면, 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 위치한, 본원에 개시된 접착층을 포함하는 다공성 분리막; 및 전해질을 포함하는 이차 전지를 제공한다.

[53] 상기 이차 전지의 종류는 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 알려진 종류의 전지일 수 있다.

[54] 본 발명의 상기 이차 전지는 구체적으로는 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.

[55] 본 발명의 이차 전지를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다.

[56] 상기 이차 전지를 제조하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 본 발명의 상기 접착층을 포함하는 다공성 분리막을, 전지의 양극과 음극 사이에 위치시킨 후, 이에 전해액을 채우는 방식으로 전지를 제조할 수 있다.

[57] 도 1 및 도 2는 일 구현예 혹은 다른 구현예에 따른 이차 전지의 분해 사시도이다. 상기 구현예에 따른 이차 전지는 각형 혹은 원통형 전지인 것으로 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 파우치형 전지, 리튬 폴리머 전지 등 다양한 형태의 전지에 적용될 수 있다.

[58] 도 1 및 도 2를 참고하면, 일 구현예에 따른 이차 전지(100, 200)는 양극(10, 10')과 음극(20, 20') 사이에 분리막(30, 30')을 개재하여 권취된 전극 조립체(40)와, 상기 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50, 50')를 포함한다. 상기 양극(10, 10'), 상기 음극(20, 20') 및 상기 분리막(30, 30')은 전해액(미도시)에 함침된다.

[59] 상기 분리막(30, 30')은 전술한 바와 같다.

[60] 상기 양극(10, 10')은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함할 수 있다.

[61] 상기 양극 집전체로는 알루미늄(Al), 니켈(Ni) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[62] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로 코발트, 망간, 니켈, 알루미늄, 철 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 또는 복합 인산화물 중에서 1종 이상을 사용할 수 있다. 더욱 구체적으로, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 리튬 철 인산화물 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

- [63] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시킬 뿐 아니라 양극 활물질을 양극 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적인 예로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드 함유 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [64] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하는 것으로, 그 예로 천연흑연, 인조흑연, 카본블랙, 탄소섬유, 금속 분말, 금속 섬유 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 금속 분말과 상기 금속 섬유는 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속을 사용할 수 있다.
- [65] 상기 음극(20, 20')은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 위에 형성되는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [66] 상기 음극 집전체는 구리(Cu), 금(Au), 니켈(Ni), 구리 합금 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [67] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 포함할 수 있다.
- [68] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이금속 산화물 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [69] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 물질을 들 수 있으며, 그 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연흑연 또는 인조흑연을 들 수 있다. 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다. 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다. 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-C 복합체, Si-Y 합금, Sn, SnO_2 , Sn-C 복합체, Sn-Y 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 전이금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [70] 상기 음극에 사용되는 바인더와 도전제의 종류는 전술한 양극에서 사용되는

바인더와 도전재와 같다.

- [71] 상기 양극과 음극은 각각의 활물질 및 바인더와 선택적으로 도전재를 용매 중에 혼합하여 각 활물질 조성물을 제조하고, 상기 활물질 조성물을 각각의 집전체에 도포하여 제조할 수 있다. 이때 상기 용매는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [72] 상기 전해액은 유기용매와 리튬염을 포함한다.
- [73] 상기 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 그 구체적인 예로는, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 및 비양성자성 용매에서 선택될 수 있다.
- [74] 상기 카보네이트계 용매의 예로는, 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등을 들 수 있다. 구체적으로, 사슬형 카보네이트 화합물과 환형 카보네이트 화합물을 혼합하여 사용하는 경우 유전율을 높이는 동시에 점성이 작은 용매로 제조될 수 있다. 이때 환형 카보네이트 화합물 및 사슬형 카보네이트 화합물은 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [75] 상기 에스테르계 용매의 예로는, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등을 들 수 있다. 상기 에테르계 용매의 예로는, 디부틸에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등을 들 수 있다. 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등을 들 수 있고, 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등을 들 수 있다.
- [76] 상기 유기용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 2종 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.
- [77] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진시키는 물질이다.
- [78] 상기 리튬염의 예로는, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [79] 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용할 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위 내인 경우, 전해액이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로

우수한 전해액 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[80]

[81] 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.

[82] 실시예

[83] 실시예 1: 분리막의 제조

[84] 부틸 메타아크릴레이트(Buthyl Methacrylate, BMA), 메틸 메타크릴레이트(Methyl Methacrylate, MMA), 비닐 아세테이트(Vinyl Acetate, VAc) 가 4/1/5 몰비율로 중합된 아크릴계 공중합체 바인더를 아세톤(acetone)에 용해시켜 고형분 5 중량% 인 제1 바인더 용액과, PVdF계 폴리머 (쿠레하사 KF9300, Mw: 1,200,000 g/mol)을 아세톤, DMAc 혼합 용매에 용해시켜 고형분 7 중량% 용액인 제2 바인더 용액을 각각 제조하였다. 알루미늄 (LS235, 일본경금속)를 아세톤에 25 중량%로 첨가 후 3시간 동안 비즈밀 분산을 하여 알루미늄 분산액을 제조하였다. 위의 아크릴계 바인더와 PVdF계 바인더의 중량비가 6:4가 되도록, 바인더 고형분과 알루미늄 고형분의 중량비가 1/6 비율이 되도록 제1, 제2 바인더 용액 및 알루미늄 분산액을 혼합하였으며, 전체 고형분이 12 중량%가 되도록 아세톤을 첨가하여 코팅액을 제조하였다. 두께가 7 μm 인 폴리에틸렌 원단(SK 社)의 양면에 상기 코팅액으로 각각 2 μm 두께로 코팅하여 총 두께 11 μm 정도의 분리막을 제작하였다.

[85] 실시예 2: 분리막의 제조

[86] 상기 실시예 1에서 아크릴계 바인더와 PVdF계 바인더의 중량비가 7:3이 되게 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 실시예 2의 분리막을 제조하였다.

[87] 실시예 3: 분리막의 제조

[88] 상기 실시예 1에서 아크릴계 바인더와 PVdF계 바인더의 중량비가 8:2가 되게 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 실시예 3의 분리막을 제조하였다.

[89] 실시예 4: 분리막의 제조

[90] 상기 실시예 1에서 제2 바인더로 KF9300 대신 5130(솔베이사, 중량 평균 분자량: 1,000,000 내지 1,200,000 g/mol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 실시예 4의 분리막을 제조하였다.

[91] 실시예 5: 분리막의 제조

[92] 상기 실시예 4에서 아크릴계 바인더와 5130 바인더의 중량비가 7:3이 되게 한 것을 제외하고는 상기 실시예 4과 동일하게 실시하여 실시예 5의 분리막을 제조하였다.

[93] 실시예 6: 분리막의 제조

[94] 상기 실시예 4에서 아크릴계 바인더와 5130 바인더의 중량비가 8:2가 되게 한

것을 제외하고는 상기 실시예 4과 동일하게 실시하여 실시예 6의 분리막을 제조하였다.

[95] **비교예 1: 분리막의 제조**

[96] 상기 실시예 1에서 제2 바인더로 KF9300 대신 21216(솔베이사, 중량 평균 분자량: 570,000 내지 700,000 g/mol, PVDF-HFP 코폴리머)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 비교예 1의 분리막을 제조하였다.

[97] **비교예 2: 분리막의 제조**

[98] 상기 비교예 1에서 아크릴계 바인더와 21216 바인더의 중량비가 7:3이 되게 한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 비교예 2의 분리막을 제조하였다.

[99] **비교예 3: 분리막의 제조**

[100] 상기 비교예 1에서 아크릴계 바인더와 21216 바인더의 중량비가 8:2이 되게 한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 비교예 3의 분리막을 제조하였다.

[101] **비교예 4: 분리막의 제조**

[102] 상기 실시예 1에서 제2 바인더로 KF9300 대신 6020(솔베이사, 중량 평균 분자량: 670,000 내지 700,000 g/mol, PVDF 호모폴리머)를 7:3의 중량비로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 비교예 4의 분리막을 제조하였다.

[103] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에 따른 각 분리막의 조성을 하기 표 2에 나타낸다.

[104] 표 2

[Table 2]

	원단/두께(μm)	바인더 조성		무기입자 함량(중량%)
		아크릴/PVdF계 중량비	PVdF계 Mw(g/mol)	
실시예 1	PE/7	6/4	120만	86
실시예 2	PE/7	7/3	120만	86
실시예 3	PE/7	8/2	120만	86
실시예 4	PE/7	6/4	100만~120만	86
실시예 5	PE/7	7/3	100만~120만	86
실시예 6	PE/7	8/2	100만~120만	86
비교예 1	PE/7	6/4	57만~70만	86
비교예 2	PE/7	7/3	57만~70만	86
비교예 3	PE/7	8/2	57만~70만	86
비교예 4	PE/7	7/3	67만~70만	86

[105]

[106] 실험예

[107] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 분리막에 대해 아래에 개시된 측정 방법으로 통기도; 인장강도; 충방전 전 및 충방전 후 활물질의 전사율; 전극 조립체의 두께 변화율을 측정하고 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[108] 표 3

[Table 3]

		실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4
통기도(sec/100cc)		197	194	204	212	183	198	209	206	245	267
인장강도 (kgf/cm ²)	MD	1799	1795	1796	1803	1751	1776	1807	1792	1765	1777
	TD	1714	1704	1699	1717	1682	1689	1709	1713	1680	1687
두께 변화율(%)		3% 미만	3% 미만	3% 미만	3% 미만	3% 미만	3% 미만	3~7 %	3~7 %	3~7 %	7% 초과
충방전 전 전사율(%)	음극	95	90	95	70	70	70	93	93	95	-
	양극	99	99	99	99	99	99	99	99	99	-
충방전 후 전사율(%)	음극	90	90	99	64	80	80	0	0	0	-
	양극	99	99	99	99	99	99	30	30	30	-

[109]

[110] 1. 통기도

[111] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막 각각을 지름이 1 인치 (inch) 인 원이 들어갈 수 있는 크기로 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시료를 제작한 다음, 통기도 측정 장치 (아사히 세이코 사)를 사용하여 상기 각 시료에서 공기 100cc가 통과하는 시간을 측정하였다. 상기 시간을 각각 다섯 차례씩 측정한 다음 평균값을 계산하여 이를 통기로 하였다.

[112] 2. 인장강도

[113] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막 각각을 가로(MD) 50 mm × 세로(TD) 150 mm, 그리고 가로(MD) 150 mm × 세로(TD) 50 mm의 직사각형 형태로 각각 5개씩 재단한 10 개의 시료를 제작한 다음, 상기 각 시료를 UTM (인장시험기)에 장착하여 측정 길이가 20 mm가 되도록 물린 후 상기 시료를 당겨 MD 방향 및 TD 방향의 평균 인장 강도를 측정하였다.

[114] 3. 두께 변화율

[115] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막을 양극 및 음극 사이에 개재한 전극 조립체의 두께 및 이의 변화율을 측정하기 위하여 하기의 방법을 수행하였다.

[116] 양극 활물질로 LCO (LiCoO₂)을 두께 14 μ m의 알루미늄 호일에 두께 94 μ m 로

양면 코팅하고 건조, 압연하여 총 두께 108 μm 의 양극을 제조하고, 음극 활물질로 천연 흑연(Natural Graphite): 인조 흑연(Artificial Graphite) = 1:1 을 두께 8 μm 의 구리 호일에 120 μm 로 양면 코팅하고 건조, 압연하여 총 두께 128 μm 의 음극을 제조하였다.

[117] 상기 양극 및 음극을 100 cm(길이 방향) × 6.3 cm(폭 방향)으로 각각 재단하고, 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막을 100 cm(길이 방향) × 6.5 cm(폭 방향)으로 재단한 후, 양극 및 음극 사이에 개재시켜 7 cm(길이 방향) × 6.5 cm(폭방향)로 권취하여 전극 조립체를 형성하고 전극 조립체의 두께를 30cm 스틸 자를 이용해 측정하였다(T_1).

[118] 이후 상기 전극 조립체를 100°C에서 5 kgf/cm²의 압력으로 3초간 프레스한 후 30 cm 스틸 자를 이용하여 전극조립체의 두께를 측정하고(T_2), 하기 식 2에 의해 두께 변화율을 계산하였다.

[119] [식 2]

[120] 두께 변화율(%) = $[(T_1 - T_2) / T_1] \times 100$

[121] 4. 충방전 전 및 충방전 후 활물질의 전사율

[122] 양극 활물질로 LCO (LiCoO₂)를 두께 14 μm 의 알루미늄 호일에 두께 94 μm 로 양면 코팅하고 건조, 압연하여 총 두께 108 μm 의 양극을 제조하였다. 음극 활물질로 천연 흑연과 인조 흑연(1:1)을 두께 8 μm 의 구리 호일에 120 μm 로 양면 코팅하고 건조, 압연하여 총 두께 128 μm 의 음극을 제조하였다. 전해액으로는 EC/EMC/DEC + 0.2%LiBF₄ + 5.0% FEC + 1.0% VC + 3.00%SN + 1.0%PS + 1.0%SA 의 유기용매에 혼합된 1.5M LiPF₆ (PANAX ETEC CO., LTD.)을 사용하였다.

[123] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막을 상기 양극 및 음극 사이에 개재시켜 7cm×6.5cm의 전극 조립체로 권취하였다. 상기 전극 조립체를 100°C에서 3초, 5kgf/cm²의 압력하에 1차 압착하여 알루미늄 코팅 파우치(8cm×12cm)에 넣고 인접한 두 모서리를 143°C의 온도로 실링(sealing)한 후 상기 전해액 6.5g을 투입, 3분 이상 degassing machine을 이용하여 전지 내 공기가 남아있지 않도록 실링하였다. 상기 제조된 전지를 12시간 25°C에서 에이징(aging)한 후 110°C에서 120초, 20kgf/cm²의 압력하에 2차 압착하였다. 이어서, 전지를 해체하여 음극 혹은 양극의 활물질이 분리막에 전사된 면적을 촬영하고(lumenera 사 고해상도 카메라) 이를 이미지 분석기(Easy Measure converter 1.0.0.4)을 사용하여 전사된 면적을 계산하고 이를 충방전 전 전사율로 하였다. 또한, 상기 에이징 및 상기 2차 압착 후 계속해서 전극 조립체를 12시간 25°C에서 2차 에이징(aging)하고 4.35V, 0.2C, 1시간 동안 pre-charge후 전지 내 가스를 제거하고, 아래 충전, 방전 및 충전의 조건으로 충방전을 실시한 후 전지를 해체하고 음극 혹은 양극의 활물질이 분리막에 전사된 면적을 상기 충방전 전 전사율과 동일한 방법으로 측정하고 이를 충방전 후 전사율로 하였다.

[124]

충/방/충	(충) 4.35V, 0.2C, 50 mA cut-off	5 hrs
	(방) 0.2C, 3V cut-off	5 hrs
	(충) 0.5C, 4V cut-off	2 hrs

[125]

[126]

상기 표 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본원 아크릴계 공중합체 및 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머를 포함하는 접착층이 형성된 실시예 1 내지 6의 분리막의 경우 충방전 전 및 충방전 후 전사율이 모두 50% 이상으로 양호한 반면, 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 미만인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 코폴리머를 아크릴계 공중합체와 함께 사용한 비교예 1 내지 3의 경우 충방전 전 전사율은 50% 이상이었으나, 충방전 후 전사율이 50% 미만으로 현저히 저하되었다. 또한, 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 미만인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 호모폴리머를 아크릴계 공중합체와 함께 사용한 비교예 4의 경우 두께 변화율이 7% 초과로 컸을 뿐 아니라 충방전 전, 후 모두에서 분리막이 음극 혹은 양극과 분리되어 전사율의 측정이 불가하였다.

[127]

[부호의 설명]

[128]

100, 200: 이차 전지

[129]

10, 10': 양극

[130]

20, 20': 음극

[131]

30, 30': 분리막

[132]

40: 전극 조립체

[133]

50, 50': 케이스

[134]

140: 봉입 부재

청구범위

- [청구항 1] 다공성 기재; 및
상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된 접착층을 포함하고,
상기 접착층은, (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를
포함하는 아크릴계 공중합체, 및 중량 평균 분자량이 1,000,000
g/mol 이상인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머 함유
접착층을 포함하는, 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체가 아세테이트기 함유
단량체 유래 반복단위를 추가로 포함하는, 분리막.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위가
비닐 아세테이트 및 알릴 아세테이트 중 하나 이상의 단량체 유래
단복단위인, 분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래
반복단위가, 부틸 (메트)아크릴레이트, 프로필
(메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 메틸
(메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의
단량체로부터 유래된 반복단위인, 분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머가,
폴리비닐리덴 플루오라이드 호모폴리머, 폴리비닐리덴
플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 및 이의 변형
폴리머 중 1종 이상인, 분리막.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착층이
무기입자를 추가로 포함하는, 분리막.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 아크릴계
공중합체와 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머의
중량비가 5:5 내지 8:2인, 분리막.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 폴리비닐리덴
플루오라이드계 폴리머의 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol
내지 1,700,000 g/mol의 범위인, 분리막.
- [청구항 9] 다공성 기재, 및
상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, 바인더 함유
접착층을 포함하는 분리막으로,
상기 분리막의 식 1의 충방전 후 양극 혹은 음극 활물질의
분리막으로의 전사율이 각각 50% 이상인, 분리막.
- [식 1]
전사율 (%) = $(A_1 / A_0) \times 100$
상기 식 1에서,

A_0 는 음극 또는 양극의 전체 면적이고,

A_1 는 양극, 분리막 및 음극이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 형성하고 이를 20°C 내지 110°C의 온도에서, 1초 내지 5초간, 1 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 힘으로 1차 압착하고, 상기 압착된 전극조립체에 전해액을 주입하고 60 °C 내지 110 °C, 30 초 내지 180초간, 1 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 힘으로 2차 압착한 후, 충전, 방전 및 충전을 순차적으로 실시하였을 때 분리막에 전사된 양극 혹은 음극 활물질의 면적이다.

[청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 분리막의 식 2의 두께 변화율이 7% 이하인 분리막.

[식 2]

$$\text{두께 변화율}(\%) = [(T_1 - T_2) / T_1] \times 100$$

상기 식 2에서,

T_1 은 양극 및 음극 사이에 분리막을 개재하고, 상기 양극, 분리막 및 음극이 순차적으로 적층된 적층물을 7 cm (길이방향) × 6.5 cm (폭방향)의 크기로 권취하여 전극 조립체를 형성한 측정된 두께이고,

T_2 는 상기 형성된 전극 조립체를 20°C 내지 110°C에서 1 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 압력으로 1 내지 5초간 프레스한 후 측정된 두께이다.

[청구항 11] 제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 접착층이 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 아크릴계 공중합체 및 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머를 포함하는, 분리막.

[청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체가 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위를 추가로 포함하는, 분리막.

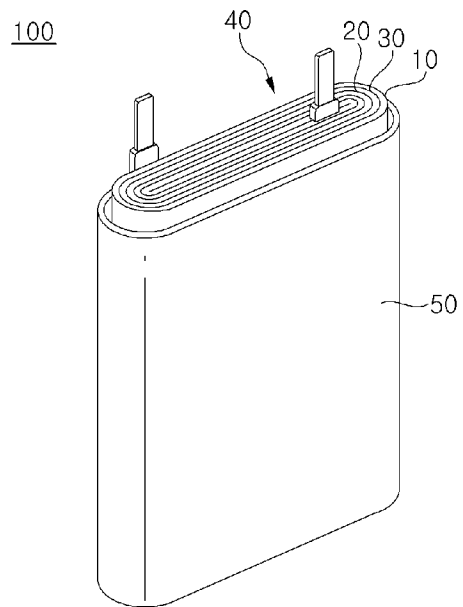
[청구항 13] 제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체와 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머의 중량비가 5:5 내지 8:2인, 분리막.

[청구항 14] 제9항 내지 제13항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착층이 무기 입자를 추가로 포함하는, 분리막.

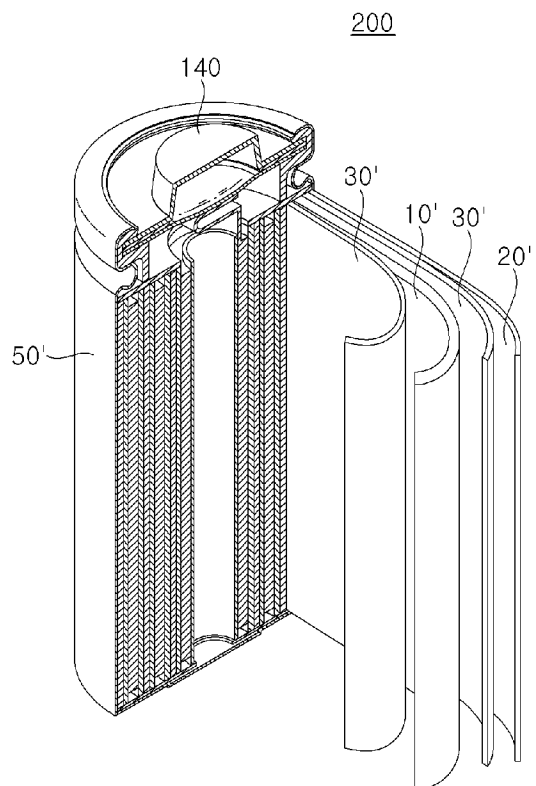
[청구항 15] 제1항 내지 제14항 중 어느 하나의 항에 따른 분리막을 포함하는 이차 전지.

[청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 이차 전지는 리튬 이차 전지인 이차 전지.

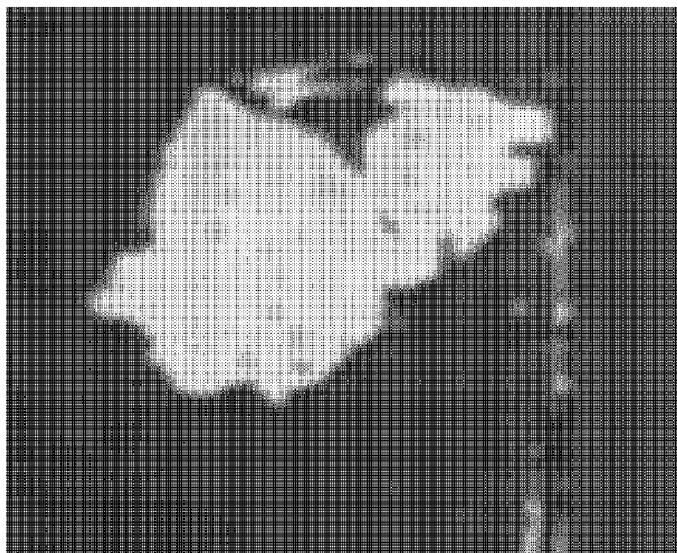
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/011179**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(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; H01M 10/40; H01M 10/05; H01M 2/14; H01M 4/02; 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: secondary battery, membrane, porosity, bonding layers, molecular weight, replication ratio

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0057079 A (LG CHEM. LTD.) 31 May 2011 See paragraphs [0014]-[0055], claims 1, 10 and figures 1-3.	1-6
Y		9-12
Y	KR 10-0727248 B1 (LG CHEM. LTD.) 11 June 2007 See paragraphs [0033], claims 1-4 and figure 1.	9-12
A	KR 10-2013-0123568 A (LG CHEM. LTD.) 13 November 2013 See abstract, paragraphs [0033]-[0036] and figure 2.	1-6,9-12
A	JP 2004-063343 A (TOSHIBA CORP.) 26 February 2004 See paragraphs [0013]-[0048], claim 1 and figure 2.	1-6,9-12
A	KR 10-2008-0101043 A (LG CHEM. LTD.) 21 November 2008 See paragraphs [0016]-[0024], claims 1-4 and figure 1.	1-6,9-12



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

13 FEBRUARY 2015 (13.02.2015)

Date of mailing of the international search report

13 FEBRUARY 2015 (13.02.2015)

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/KR2014/011179

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.: **16**
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:
Claim 16 refers to a claim which does not meet the requirements of PCT Rule 6.4(a), and thus claim 16 cannot be defined.
Therefore, a meaningful international search cannot be carried out.

3. ☒ Claims Nos.: **7-8, 13-15**
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/KR2014/011179

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
		EP 2506339 A2	03/10/2012
		JP 2013-511806 A	04/04/2013
		KR 10-1055431 B1	08/08/2011
		US 2012-0015254 A1	19/01/2012
		US 8426053 B2	23/04/2013
		WO 2011-062460 A2	26/05/2011
		WO 2011-062460 A3	03/11/2011
KR 10-0727248 B1	11/06/2007	CN 101542777 A	23/09/2009
		DE 202008018204 U1	19/04/2012
		EP 2122714 A1	25/11/2009
		EP 2122714 A4	20/10/2010
		EP 2693526 A1	05/02/2014
		EP 2693527 A1	05/02/2014
		JP 2010-517811 A	27/05/2010
		JP 2012-009445 A	12/01/2012
		JP 4846849 B2	28/12/2011
		TW 200849695 A	16/12/2008
		TW 201246661 A	16/11/2012
		TW 1364864 B	21/05/2012
		US 2009-0111026 A1	30/04/2009
		US 7709152 B2	04/05/2010
		WO 2008-097013 A1	14/08/2008
KR 10-2013-0123568 A	13/11/2013	NONE	
JP 2004-063343 A	26/02/2004	JP 4177612 B2	05/11/2008
KR 10-2008-0101043 A	21/11/2008	KR 10-0983438 B1	20/09/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

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

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/16; H01M 10/40; H01M 10/05; H01M 2/14; H01M 4/02; 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: 이차전지, 분리막, 다공성, 접착층, 분자량, 전사율

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0057079 A (주식회사 엘지화학) 2011.05.31 단락 [0014]-[0055], 청구항 1, 10 및 도면 1-3 참조.	1-6
Y		9-12
Y	KR 10-0727248 B1 (주식회사 엘지화학) 2007.06.11 단락 [0033], 청구항 1-4 및 도면 1 참조.	9-12
A	KR 10-2013-0123568 A (주식회사 엘지화학) 2013.11.13 요약, 단락 [0033]-[0036] 및 도면 2 참조.	1-6, 9-12
A	JP 2004-063343 A (TOSHIBA CORP.) 2004.02.26 단락 [0013]-[0048], 청구항 1 및 도면 2 참조.	1-6, 9-12
A	KR 10-2008-0101043 A (주식회사 엘지화학) 2008.11.21 단락 [0016]-[0024], 청구항 1-4 및 도면 1 참조.	1-6, 9-12

☐ 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 02월 13일 (13.02.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 02월 13일 (13.02.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



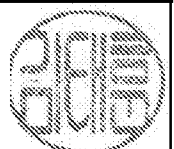
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 3473

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: 16
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 16는 PCT 규칙 제6.4조(a)의 규정을 충족시키지 않는 청구항을 인용하고 있어 청구범위 해석이 곤란하므로 유효한 국제조사를 할 수 없습니다(PCT 제6조).
3. ☒ 청구항: 7-8, 13-15
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
KR 10-2011-0057079 A	2011/05/31	CN 102668172 A EP 2506339 A2 JP 2013-511806 A KR 10-1055431 B1 US 2012-0015254 A1 US 8426053 B2 WO 2011-062460 A2 WO 2011-062460 A3	2012/09/12 2012/10/03 2013/04/04 2011/08/08 2012/01/19 2013/04/23 2011/05/26 2011/11/03
KR 10-0727248 B1	2007/06/11	CN 101542777 A DE 202008018204 U1 EP 2122714 A1 EP 2122714 A4 EP 2693526 A1 EP 2693527 A1 JP 2010-517811 A JP 2012-009445 A JP 4846849 B2 TW 200849695 A TW 201246661 A TW I364864 B US 2009-0111026 A1 US 7709152 B2 WO 2008-097013 A1	2009/09/23 2012/04/19 2009/11/25 2010/10/20 2014/02/05 2014/02/05 2010/05/27 2012/01/12 2011/12/28 2008/12/16 2012/11/16 2012/05/21 2009/04/30 2010/05/04 2008/08/14
KR 10-2013-0123568 A	2013/11/13	없음	
JP 2004-063343 A	2004/02/26	JP 4177612 B2	2008/11/05
KR 10-2008-0101043 A	2008/11/21	KR 10-0983438 B1	2010/09/20