

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2023년 9월 7일 (07.09.2023)



(10) 국제공개번호  
WO 2023/167477 A1

(51) 국제특허분류:  
H01M 50/446 (2021.01) H01M 50/443 (2021.01)  
H01M 50/403 (2021.01) H01M 50/491 (2021.01)  
H01M 50/449 (2021.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 50/411 (2021.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/002746

(22) 국제출원일: 2023년 2월 27일 (27.02.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:  
10-2022-0026842 2022년 3월 2일 (02.03.2022) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 배원식 (BAE, Won-Sik); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이소영 (LEE, So-Yeong); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 박소정 (PARK, So-Jung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 정소미 (JEONG, So-Mi); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

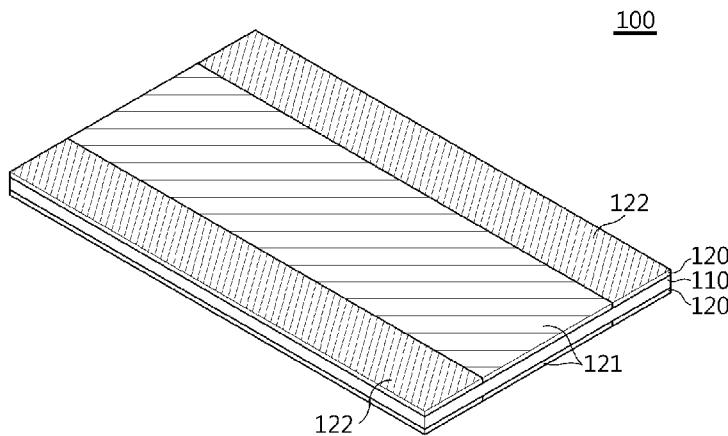
(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) Title: SEPARATOR FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬이차전지용 분리막 및 그의 제조방법



(57) Abstract: A separator according to the present invention has an organic/inorganic composite porous coating layer on the surface of a polymer substrate, wherein the organic/inorganic composite porous coating layer has arranged therein a first region having a higher content of inorganic particles and a second region having a lower content of inorganic particles, and electrolyte wettability is improved due to the first region and high adhesion to electrodes can be maintained due to the second region.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 분리막은 고분자 기체의 표면에 유/무기 복합 다공성 코팅층이 형성되어 있으며, 상기 유/무기 복합 다공성 코팅층은 무기물 입자의 함량이 높은 제1 영역과 무기물 입자의 함량이 낮은 제2 영역이 배치되어 있는 것으로서 제1 영역에 의해서 전해액 젖음성이 개선되며 제2 영역에 의해서 전극과의 높은 접착력이 유지될 수 있다.

[다음 쪽 계속]



WO 2023/167477 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬이차전지용 분리막 및 그의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 리튬이차전지용 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.  
 [2] 본 출원은 2022년 3월 2일에 출원된 한국출원 제2022-0026842호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

#### 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. 다양한 전기화학소자 중에서도 충·방전이 가능하고, 작동 전압이 높으며, 에너지 밀도가 월등히 큰 리튬 이차전지가 각광을 받고 있다.  
 [4] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극의 활물질로 각각 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 다공성 분리막을 설치한 후 액체 전해질을 주입시켜 제조되며, 상기 음극 및 양극에서의 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 따른 산화 환원반응에 의해 전기가 생성 또는 소비된다.  
 [5] 상기 다공성 분리막으로는 폴리올레핀 소재의 미세 다공막이 사용되거나 이의 기계적 물성 및 안전성 개선의 측면을 고려하여 미세 다공막의 표면에 무기물 입자를 포함하는 코팅층이 형성된 복합 분리막이 사용되고 있다.  
 [6] 한편, 전지의 에너지 밀도를 높이기 위한 일환으로 대면적의 전지 개발이 고려되고 있다. 그러나, 전지의 면적을 넓히는 경우 전지의 내측 중앙부까지 전해액의 유입이 잘 이루어지지 않으며, 전해액으로 웅텅 되지 않는 부분에서는 전해액 부족으로 리튬 이온의 이동이 제한되고, 반면 리튬 이온의 이동이 집중되는 부분에서 리튬이 석출되는 문제가 있다. 이에 대면적 전지에서도 전지 내부까지 전해액의 유입 특성이 개선된 분리막의 개발이 요청되는 실정이다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [7] 본 발명은 전해액 젖음성 및 전극과의 접착력이 우수한 전기화학소자용 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.  
 [8] 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에 기재된 수단 또는 방법 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

##### 과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 상기의 과제를 해결하기 위해서,  
 [10] 본 발명의 제1 측면은 하기 구현예에 따른 전기화학소자용 분리막을 제공한다.  
 [11] 제1 구현예에 따른 전기화학소자용 분리막은,

- [12] 다공성의 고분자 기재 및 상기 고분자 기재의 양측 표면에 또는 적어도 일측 표면에 형성되는 다공성의 유기/무기 복합 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 제1 영역 및 제2 영역으로 구획되어 있으며, 상기 제1 영역 및 제2 영역은 각각 독립적으로 무기물 입자와 바인더 재료를 포함하고, 식 1에 따른 제1 영역에서의 무기물 입자의 함량비가 식 2에 따른 제2 영역에서의 무기물 입자의 함량비보다 높은 것을 구성적 특징으로 한다.
- [13] [식 1]
- [14] 제1 영역의 무기물 입자 함량비(wt%) = [제1 영역의 무기물 입자의 양 / (제1 영역의 무기물 입자의 양 + 제1 영역의 바인더 재료의 양)] X 100,
- [15] [식 2]
- [16] 제2 영역의 무기물 입자 함량비(wt%) = [제2 영역의 무기물 입자의 양 / (제2 영역의 무기물 입자의 양 + 제2 영역의 바인더 재료의 양)] X 100
- [17] 제2 구현예에 따르면, 제1 구현예에 있어서,
- [18] 상기 코팅층에서 제1 영역의 공극율은 제2 영역의 공극율보다 높은 것일 수 있다.
- [19] 제3 구현예에 따르면, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서,
- [20] 상기 제1 영역의 무기물 입자의 함량비는 제2 영역에 비해 높으면서 70wt% 이상 90wt% 이하인 것일 수 있다.
- [21] 제4 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [22] 상기 제2 영역의 무기물 입자의 함량비는 제1 영역에 비해 낮으면서 85wt% 이하인 것일 수 있다.
- [23] 제5 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [24] 상기 제2 영역은 제1 영역의 둘레의 일부 구간에 배치되어 제1 영역의 측면부의 적어도 일부가 외부로 노출되어 있으며 상기 제2 영역은 상기 제1 영역과 경계가 접하도록 배치되어 있는 것일 수 있다.
- [25] 제6 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [26] 상기 제2 영역은 일체로 된 하나의 영역이거나 둘 이상의 유닛으로 분할되어 있으며 어느 하나의 유닛은 다른 유닛(들)과 이격되어 배치되어 있는 것일 수 있다.
- [27] 제7 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [28] 상기 제1 영역은 고분자 기재의 표면의 내측에 직사각형 모양으로 배치되고, 상기 제2 영역은 상기 제1 영역의 어느 한 변 및 이와 마주보는 다른 한 변에 각각 유닛이 배치되며, 다른 두 변에는 제2 영역이 배치되지 않는 것일 수 있다.
- [29] 제8 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [30] 상기 분리막은 중횡비 1 초과의 장방형이며, 제2 영역은 분리막의 두 단변에 각각 배치되는 것일 수 있다.
- [31]
- [32] 본 발명의 제2 측면은 하기 구현예에 따른 전기화학소자를 제공한다.
- [33] 제9 구현예에 따른 전기화학소자는,

- [34] 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극 조립체를 포함하는 전기화학소자에 대한 것으로서, 상기 분리막이 제1 내지 제8 구현예 중 어느 하나에 따른 것이다.
- [35] 제10 구현예에 따르면, 제9 구현예에 있어서,
- [36] 상기 전기화학소자는 리튬이온 이차전지인 것일 수 있다.
- [37]
- [38] 본 발명의 제3 측면은 하기 구현예에 따른 분리막을 제조하는 방법을 제공한다.
- [39] 제11 구현예에 따른 분리막의 제조방법은,
- [40] 상기 제1 내지 제8 구현예 중 어느 하나에 따른 분리막을 제조하는 방법이며, 상기 방법은 긴 스트립 형상의 고분자 기재를 연속적으로 공급하는 롤투롤 공정에 의해서 수행되고, 상기 고분자 기재의 주행 방향(MD 방향)과 수직인 폭 방향(TD 방향)의 양단에 각각 소정 폭을 갖는 제2 영역의 형성과 상기 제2 영역 사이에 제1 영역의 형성이 수행되어 제1 영역과 제2 영역을 갖는 복합 코팅층을 포함하는 분리막 스트립을 얻는 단계를 포함한다.
- [41] 제12 구현예에 따르면, 제11 구현예에 있어서,
- [42] 상기 제1 및 제2 영역의 형성은 이중 슬롯 다이를 이용해서 제1 및 제2 영역 형성용 슬러리를 각각 구획된 부분에 도포함으로써 수행되는 것일 수 있다.
- [43] 제13 구현예에 따르면, 제11 구현예 또는 제12 구현예에 있어서,
- [44] 상기 분리막 스트립을 소정 폭으로 절단하여 분리막을 수득하며, 고분자 기재의 MD 방향 양단으로 상기 제1 영역의 측면이 노출된 것일 수 있다.

### 발명의 효과

- [45] 본 발명의 일 측면에 따른 분리막은 고분자 기재의 표면에 유/무기 복합 다공성 코팅층이 형성되어 있으며, 상기 유/무기 복합 다공성 코팅층은 무기물 입자의 함량이 높은 제1 영역과 무기물 입자의 함량이 낮은 제2 영역이 배치되어 있는 것으로서 제1 영역에 의해서 전해액 젖음성이 개선되며 제2 영역에 의해서 전극과의 높은 접착력이 유지되는 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명의 효과가 이에 한정되는 것은 아니다.

### 도면의 간단한 설명

- [46] 도 1은 본 발명에 따른 분리막을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.
- [47] 도 2는 본 발명에 따른 분리막 제조 방법을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.
- [48] 도 3은 실시예 1의 전지에서 추출한 음극면의 사진 이미지이다.
- [49] 도 4는 실시예 2의 전지에서 추출한 음극면의 사진 이미지이다.
- [50] 도 5는 비교예 1의 전지에서 추출한 음극면의 사진 이미지이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [51] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서 본 명세서 및 특허 청구범위에 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 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

- [52] 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.
- [53] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.
- [54]
- [55] 본 발명의 일 측면은 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [56] 상기 전기화학소자는 전기화학적 반응에 의해 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환시키는 장치로서, 일차 전지와 이차 전지(Secondary Battery)를 포함하는 개념이다. 또한, 상기 이차 전지는 충전과 방전이 가능한 것으로, 리튬 이온 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 포괄하는 개념이다.
- [57] 본 명세서에 있어서, 상기 분리막은 전기화학소자에서 음극과 양극 사이의 전기적 접촉을 차단하면서 이온을 통과시키는 이온 전도성 배리어(porous ion-conducting barrier)의 역할을 하는 것이다. 상기 분리막의 내부에는 복수의 기공이 형성되어 있고, 상기 기공들은 상호간에 서로 연결된 구조로 되어 있어서 분리막의 일 측면으로부터 타 측면으로 기체 및/또는 액체가 통과 가능한 것이 바람직하다.
- [58]
- [59] 본 발명의 일 측면에 따른 분리막(100)은 복수의 기공을 포함하며 고분자 재료를 포함하는 다공성의 고분자 기재(110)를 포함한다. 또한, 상기 분리막은 상기 고분자 기재(110)의 양측 표면상에 또는 적어도 일측 표면상에 다공성의 유기/무기 복합 코팅층(이하 코팅층 120)이 배치되어 있는 것이다.
- [60] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 코팅층은 무기물 입자 및 바인더 재료를 포함하며, 상기 무기물 입자들은 상기 바인더 재료에 의해서 결합되어 있는 층상 구조를 가질 수 있다. 상기 코팅층은 상기 무기물 입자들 사이에 형성된 공간(인터스티셜 볼륨, interstitial volume)에서 기인한 다공성 구조를 갖는 것이다. 이러한 다공성 구조에 의해서 분리막의 전해액 보유력이 향상되는 효과가 있다.
- [61] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막은 전체 총 부피 100 vol% 대비 상기 코팅층이 3 vol% 내지 40 vol%일 수 있으며, 이와 동시에 또는 독립적으로 상기 분리막 전체 총 두께 100% 대비 상기 코팅층의 두께가 5% 내지 50%일 수 있다.

- [62] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자 기재는 고분자 재료를 포함하며 복수의 기공을 갖는 시트(sheet)의 형태의 다공막이다. 예를 들어서 상기 고분자 기재는 다공성의 고분자 필름 및 부직포 중 선택된 1종 이상을 1매 이상 포함한 형태를 가질 수 있다. 상기 기공은 오픈형 기공을 포함하며, 상기 오픈형 기공들은 상호간에 서로 연결된 구조로 되어 있어서 고분자 기재의 일측면으로부터 타측면으로 기체 및/또는 액체가 통과 가능하다.
- [63] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자 기재는 전지의 출력 및 사이클 특성의 측면에서 2000sec/100cc 이하의 통기도 및 30vol% 내지 60vol%의 기공도를 가질 수 있다. 한편, 본 발명에 있어서, 상기 고분자 기재는 기공의 직경은 10nm 내지 100nm의 범위를 가질 수 있다.
- [64] 본 발명에 있어서, 상기 통기도는 100 ml의 공기가 4.8 인치의 일정한 공기 압력 하에서 1 평방인치 크기의 고분자 기재 또는 분리막을 통과하는데 걸리는 시간(초)을 의미한다. 상기 통기도는 예를 들어 Asahi seiko社 EG01-55-1MR 장비를 사용하여 측정 가능하다.
- [65] 본 발명에 있어서, 상기 기공도(porosity)는 전체 부피에 대해 기공이 차지하는 부피의 비율을 의미하고, 그의 단위로서 vol%를 사용하며, 공극율, 다공도 등의 용어와 상호 교환하여 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 기공도의 측정은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 일 실시예에 따라 예를 들어 질소기체를 사용한 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법 또는 수은 침투법(Hg porosimeter)에 의해 측정될 수 있다. 또는 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 기공도 측정 대상의 밀도(겉보기 밀도)와 상기 대상의 구성하는 성분들의 조성비와 각 성분들의 밀도로부터 측정 대상의 진밀도를 계산하고 겉보기 밀도(apparent density)와 진밀도(net density)의 차이로부터 측정 대상의 기공도를 계산할 수 있다.
- [66] 본 발명의 일 실시양태에 있어서 상기 고분자 기재는, 전기화학소자의 박막화 및 고에너지 밀도화의 측면에서, 이의 두께가 5 $\mu$ m 내지 20 $\mu$ m일 수 있다. 고분자 기재의 두께가 상기 수치 범위에 미치지 못하는 경우에는 전도성 배리어의 기능이 충분하지 않으며, 반면에 상기 범위를 지나치게 초과하는 경우(즉, 너무 두꺼우면) 분리막의 저항이 과도하게 증가할 수 있다.
- [67] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자 재료는 섯다운 기능을 부여하는 관점에서 용점이 200°C 이하인 열가소성 수지인 것이 바람직하며, 폴리올레핀계 수지 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 섯다운 기능이란, 전지 온도가 높아졌을 경우에, 고분자 수지가 녹아 고분자 기재의 기공을 폐쇄함으로써 양극과 음극 간 이온의 이동을 차단하여, 전지의 열폭주를 방지하는 기능을 말한다.
- [68] 상기 폴리올레핀계 수지는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리펜텐으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 특히 상기 폴리올레핀계 수지는 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌일 수 있다. 또한, 상기 고분자 재료는 상기 폴리올레핀계 수지와 함께 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴

리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌과 같은 고분자 수지 중 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[69]

[70] 다음으로 분리막의 코팅층에 포함되는 무기물 입자와 바인더 재료에 설명한다.

[71]

본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자는 소망하는 코팅층 두께보다 작은 입경, 예를 들어 코팅층 두께 대비 1/2 내지 1/1,000 크기의 입경을 가지고, 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 상기 무기물 입자의 직경은 10nm 이상일 수 있다. 한편, 예를 들어 상기 무기물 입자의 직경은 10 $\mu$ m 이하, 7 $\mu$ m 이하, 5 $\mu$ m 이하, 2 $\mu$ m 이하, 또는 1 $\mu$ m 이하일 수 있다. 즉, 상기 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li+ 기준으로 0~5 V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자를 사용하는 경우 전기화학소자 내의 이온 전도도를 높여 성능 향상을 도모할 수 있다. 또한, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[72]

전술한 이유들로 인해, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 또는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합체를 포함할 수 있다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (PLZT, 여기서, 0 < x < 1, 0 < y < 1임), Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT), 하프니아(HfO<sub>2</sub>), SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, TiO<sub>2</sub> 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 전술한 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (PLZT, 여기서, 0 < x < 1, 0 < y < 1임), Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT), 하프니아(HfO<sub>2</sub>)와 같은 무기물 입자들은 유전율 상수 100 이상인 고유전율 특성을 나타낼 뿐만 아니라, 일정 압력을 인가하여 인장 또는 압축되는 경우 전하가 발생하여 양쪽 면 간에 전위차가 발생하는 압전성(piezoelectricity)을 가짐으로써, 외부 충격에 의한 양쪽 전극의 내부 단락 발생을 방지하여 전기화학소자의 안전성 향상을 도모할 수 있다. 또한, 전술한 고유전율 무기물 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자들을 혼용할 경우 이들의 상승 효과는 배가될 수 있다.

[73]

본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 지칭하는 것으로서, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 입자 구조 내부에 존재하는 일종의 결함(defect)으로 인해 리튬 이온을 전달 및 이동시킬 수 있기 때문에, 전지 내 리튬 이온 전도도가 향상되고, 이로 인해 전지 성능 향상을 도모할 수 있다. 상기 리튬 이온 전달 능력

을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), 리튬티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬알루미늄티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 3$ ),  $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$  등과 같은  $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$  계열 glass ( $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 13$ ), 리튬란탄티타네이트( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ),  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ),  $\text{Li}_3\text{N}$  등과 같은 리튬나이트라이드( $\text{Li}_x\text{N}_y$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ),  $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  등과 같은  $\text{SiS}_2$  계열 glass( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ),  $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  등과 같은  $\text{P}_2\text{S}_5$  계열 glass( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 3$ ,  $0 < z < 7$ ) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

- [74] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 코팅층에 사용 가능한 바인더 재료의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 수지 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 그러나 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[75]

- [76] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막에 있어서, 상기 코팅층은 제1 영역 및 제2 영역으로 구획되어 있으며, 상기 제1 영역 및 제2 영역은 각각 독립적으로 무기물 입자와 바인더 재료를 포함하고, 식 1에 따른 제1 영역에서의 무기물 입자의 함량비가 식 2에 따른 제2 영역에서의 무기물 입자의 함량비보다 높은 것이 바람직할 수 있다.

[77] [식 1]

- [78] 제1 영역의 무기물 입자 함량비(wt%) = [제1 영역의 무기물 입자의 양 / (제1 영역의 무기물 입자의 양 + 제1 영역의 바인더 재료의 양)] X 100

[79] [식 2]

- [80] 제2 영역의 무기물 입자 함량비(wt%) = [제2 영역의 무기물 입자의 양 / (제2 영역의 무기물 입자의 양 + 제2 영역의 바인더 재료의 양)] X 100

[81]

- [82] 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막(100)의 형태를 나타낸 것이다. 이를 참조하면 무기물 입자의 함량비가 높은 제1 영역(121)이 배치되어 있으며, 제1 영역의 측면부의 일부가 외부로 노출되어 있으며, 상기 제1 영역의 마주보는 두 변에 무기물 입자의 함량비가 낮은 제2 영역(122)이 배치되어 있다.
- [83] 이와 같이 상기 코팅층(120)이 제1 영역과 제2 영역을 구비함으로써 본원 발명에 따른 분리막이 전극 제조에 제공되는 경우 제1 영역을 통해 전해액 유입이 촉진되고, 동시에 제2 영역은 제1 영역에 비해서 바인더 재료의 함량이 높아 제2 영역을 통해서는 분리막과 전극 사이의 높은 접착력을 달성할 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 영역의 무기물 입자의 함량비는 상기 제2 영역의 무기물 입자의 함량비보다 높은 것으로서 70wt% 이상, 75wt% 이상, 또는 80wt% 이상일 수 있다. 한편, 상기 무기물 입자의 함량은 상기 범위를 만족하는 범위에서 90wt% 이하일 수 있다. 한편, 본 발명의 바람직한 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 영역은 바인더 수지의 함량이 10wt%를 초과하는 것이 바람직하다. 바인더 수지의 함량이 상기 범위에 미치지 못하는 경우에는 분리막과 전극에서 전극 조립체의 형태 안전성 및 내구성 유지에 필요한 접착력 확보가 어렵다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 제2 영역의 무기물 입자의 함량비는 상기 제1 영역의 무기물 입자의 함량비보다 적은 것으로서 90wt% 미만, 89wt% 이하, 85wt% 이하, 또는 80wt% 이하, 또는 75wt% 이하일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자의 함량은 제1 영역의 경우 75wt% 초과이며 제2 영역의 경우 75wt% 이하일 수 있다. 또는 상기 무기물 입자의 함량은 제1 영역의 경우 80wt% 초과이며 제2 영역의 경우 80wt% 이하일 수 있다.
- [85] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 공극율은 무기물 입자의 함량 범위가 증가될수록 높아질 수 있으며, 이에 상기 제1 영역의 공극율은 제2 영역의 공극율보다 높을 수 있다. 한편, 통기도(sec/100cc)는 제1 영역이 제2 영역에 비해서 낮을 수 있다.
- [86]
- [87] 다음으로, 코팅층의 다양한 실시양태를 예들 들어 설명한다. 그러나, 제공되는 실시양태는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것이며 본 발명의 범위가 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [88] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 제2 영역은 제1 영역의 둘레의 일부 구간에 배치되어 제1 영역의 측면부의 적어도 일부가 외부로 노출되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 상기 제2 영역은 상기 제1 영역과 경계가 접하도록 배치되어 있는 것이다. 본 발명에 따른 분리막에 있어서 상기 제1 영역은 상기 코팅층 중 전해액의 내부 유입을 촉진하기 위해서 배치되는 것이다. 상기 제1 영역은 바인더 수지의 함량이 낮고 무기물 입자의 함량이 높아 제2 영역과 비교하여 상대적으로 전극과의 접착력이나 밀착력이 낮다. 제2 영역의 경우에는 분리막과 전극이 제1 영역에 비해서 상대적으로 더 높은 밀착력을 나타내므로 전해액이 그 사이

로 침투해 들어가는데 방해받을 수 있다. 이러한 연유로 제1 영역을 통한 전해액의 유입이 제2 영역을 통한 유입에 비해서 상대적으로 더 빠르고 용이하다. 전지 제조 시 분리막의 상면과 하면은 전극과 접하게 되므로 전해액의 유입은 분리막의 측면을 통해 이루어진다. 따라서 상기 제1 영역의 둘레 전구간이 이 모두 제2 영역에 의해서 둘러싸이게 되는 경우, 즉 제1 영역의 측면이 제2 영역에 의해서 전부 피복되는 경우에는 전해액 유입을 촉진하는 효과를 발휘하기 어렵다.

[89] 또한, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 제2 영역은 일체로 된 하나의 영역으로 형성될 수 있다. 또 다른 일 실시양태에 있어서, 상기 제2 영역은 둘 이상의 유닛으로 분할되어 있으며 어느 하나의 유닛은 다른 유닛(들)과 이격되어 배치되어 있을 수 있다. 한편, 제2 영역이 둘 이상의 유닛으로 나뉘어 복수개 구비되는 경우 유닛들을 이격하여 분포시킴으로써 분리막 전체에 걸쳐서 전극과의 고른 접착력을 확보할 수 있다.

[90] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 영역은 고분자 기재의 표면의 내측에 직사각형 모양으로 배치되고, 상기 제2 영역은 상기 제1 영역의 어느 한 변 및 이와 마주보는 다른 한 변에 각각 유닛이 배치되며, 다른 두 변에는 제2 영역이 배치되지 않을 수 있다. 이와 같은 모양으로 제2 영역이 배치되는 경우에는 제2 영역이 배치되지 않은 제1 영역의 측면을 통해서는 전해액의 유입이 촉진되며 분리막의 폭 방향 양단 또는 길이 방향 양단 모두에서 높은 접착력에 의해 전극과 분리막이 결합될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 전해액 유입의 측면을 고려하면 상기 분리막이 종횡비 1 초과인 장방형인 경우 제2 영역은 분리막의 두 단변에 각각 배치하고 분리막의 장변이 노출되도록 할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 후술하는 바와 같이 상기 분리막이 제조될 때에는 MD 방향으로 제조되는 길이가 TD 방향으로 제조되는 길이보다 긴 스트립 형태로 제조되므로, 제조 공정 중에는 제2 영역이 분리막 스트립의 장변에 형성될 수 있다. 다만, 제조된 분리막 스트립을 커터 등의 기구를 통해 소정 폭으로 절단하여 분리막을 수득하고, 이렇게 수득된 분리막을 전지 조립에 사용하므로, 최종적으로는 (제조 공정 시의) MD 방향이 짧고 TD 방향이 긴 장방형의 형태의 분리막이 제공될 수 있다. 이때, 제조된 분리막의 단변에 제2 영역이 배치되어 있을 수 있다.

[91] 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다. 이를 참조하면 제1 영역은 4개의 변을 갖는 직사각형 모양으로 형성되어 있으며, 제1 영역의 둘레의 일부 구간에 제2 영역이 배치되어 있다. 더욱 구체적으로 제2 영역은 두 개의 유닛으로 구성되어 있으며 이 중 하나의 유닛이 제1 영역의 어느 한 변과 접하도록 배치되어 있으며, 나머지 유닛이 이와 마주보는 다른 한 변에 배치되어 있다. 또한, 제2 영역이 배치되지 않은 남은 두 변은 제1 영역의 측면이 노출되어 있다.

[92] 도 2는 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막의 제조 방법을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다. 이를 참조하여 분리막을 제조하는 방법에 대해서 설명한다.

- [93] 상기 분리막은 롤투롤 방식의 연속 공정에 의해서 제조될 수 있다. 도 2를 참조하면, 롤투롤 장치의 주행롤에 의해서 긴 스트립 형상의 고분자 기재(110)가 연속적으로 공급되며, 상기 고분자 기재의 표면에 코팅층 형성용 슬러리가 도포된다. 상기 슬러리의 도포는 슬롯 다이 등 통상의 도포 장치(300)를 통해 수행될 수 있다. 한편, 상기 슬러리는 제1 영역 형성용 슬러리와 제2 영역 형성용 슬러리로 구분되어 각각 준비되며, 각 슬러리는 무기물 입자와 바인더 재료를 적절한 용매에 투입하여 제조될 수 있다.
- [94] 각 슬러리가 준비되면 상기 고분자 기재의 주행 방향(MD 방향)과 수직인 폭 방향(TD 방향)의 양단에는 제2 영역 형성용 슬러리가 도포되고, 상기 제2 영역 사이 부분에는 제1 영역 형성용 슬러리가 도포된다. 상기 제1 및 제2 영역 형성용 슬러리의 도포는 이중 슬롯 다이를 이용하여 동시에 도포되거나, 또는 제1 또는 제2 영역 형성용 슬러리를 도포한 후 순차적으로 나머지 다른 슬러리를 도포하는 방식으로 수행될 수 있다. 예를 들어 제1 영역 형성용 슬러리를 고분자 기재의 내측 소정 위치에 도포하고 제1 영역의 슬러리가 연속적으로 도포된 폭방향 양단에 제2 영역 형성용 슬러리가 도포될 수 있다.
- [95] 이후 도포된 슬러리를 건조하여 제1 영역과 제2 영역을 갖는 복합 코팅층을 포함하는 분리막 스트립을 얻을 수 있다. 상기 건조는 건조기(500)를 통과하면서 열이나 송풍에 의해서 수행될 수 있다. 이후 상기 분리막 스트립을 커터(400) 등의 기구를 이용해서 소정 폭으로 절단함으로써 분리막이 수득되는데 이때 수득된 분리막은 고분자 기재의 MD 방향 양단으로 상기 제1 영역의 측면이 노출되어 있다.
- [96]
- [97] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 양극과 음극 사이에, 전술한 리튬이차전지용 분리막이 개재되어 있는 전기화학소자가 제공된다.
- [98] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 전기화학소자는 리튬이온 이차전지일 수 있다.
- [99] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 전기화학소자는 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막이 순차적으로 적층되어 이루어진 전극 조립체에, 필요에 따라, 비수전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 전극 조립체를 이루는 양극, 음극 및 비수전해액은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되는 것들이 모두 사용될 수 있다.
- [100] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 양극 합제층은 양극활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.
- [101] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄

이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

- [102] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.
- [103] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 양극활물질로는, 예를 들어 리튬 전이금속 산화물; 리튬 금속 철인산화물; 리튬 니켈-망간-코발트 산화물; 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 일부가 다른 전이금속으로 치환된 산화물; 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 예를 들어 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO<sub>3</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiMnO<sub>2</sub> 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>); LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LiV<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>MO<sub>8</sub> (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 리튬 금속 인산화물 LiMPO<sub>4</sub> (여기서, M은 M = Fe, CO, Ni, 또는 Mn임); 리튬 니켈-망간-코발트 산화물 Li<sub>1+x</sub>(Ni<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(x = 0 ~ 0.03, a = 0.3 ~ 0.95, b = 0.01 ~ 0.35, c = 0.01 ~ 0.5, a+b+c=1); 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 일부가 알루미늄으로 치환된 산화물 Li<sub>a</sub>[Ni<sub>b</sub>Co<sub>c</sub>Mn<sub>d</sub>Al<sub>e</sub>]<sub>1-f</sub>M<sub>1f</sub>O<sub>2</sub> (M<sub>1</sub>은 Zr, B, W, Mg, Ce, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, F, P 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 0.8 ≤ a ≤ 1.2, 0.5 ≤ b ≤ 0.99, 0 < c < 0.5, 0 < d < 0.5, 0.01 ≤ e ≤ 0.1, 0 ≤ f ≤ 0.1); 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 일부가 다른 전이금속으로 치환된 산화물 Li<sub>1+x</sub>(Ni<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>M<sub>d</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(x = 0 ~ 0.03, a = 0.3 ~ 0.95, b = 0.01 ~ 0.35, c = 0.01 ~ 0.5, d = 0.001 ~ 0.03, a+b+c+d=1, M은 Fe, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나임), 디설파이드 화합물; Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [104] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 양극은 도전성 재료를 선택적으로 더 포함할 수 있다. 상기 도전성 재료는 다공성일 수 있다. 따라서, 상기 도전성 재료로는 다공성 및 도전성을 갖는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 다공성을 갖는 탄소계 물질을 사용할 수 있다. 이와 같은 탄소계 물질로는 카본 블랙, 그래파이트, 그래핀, 활성탄, 탄소섬유, 탄소 나노튜브(CNT) 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 도전성 재료로는 금속 섬유, 금속 메쉬 등의 금속성 도전성 재료; 구리, 은, 니켈, 알루미늄 등의 금속성 분말; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료도 사용할 수 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

- [105] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 양극은 바인더를 선택적으로 더 포함할 수 있다. 상기 바인더로는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 바인더로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 스티렌-부타디엔 고무, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-펜타플루오로프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [106] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [107] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 양극 슬러리에 사용되는 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [108] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 양극은 양극활물질과 선택적으로 도전성 재료(도전재라고도 함), 그리고 선택적으로 바인더를 혼합하여 양극활물질층 형성용 조성물을 제조한 후, 상기 양극집전체의 적어도 일면에 도포하고 건조, 압연함으로써 제조할 수 있다. 또 다른 방법으로, 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극집전체 상에 라미네이션하여 제조할 수도 있다.
- [109] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 음극 합제층은 음극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 슬러리를 음극 집전체 상에 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.
- [110] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 음극활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이 금속 산화물 또는 이들 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [111] 상기 음극활물질의 일 예로서 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표

적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[112] 상기 음극활물질의 일 예로서 상기 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금으로는 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, Sn 또는 이들 2종 이상의 혼합물인 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금이 사용될 수 있다.

[113] 상기 음극활물질의 일 예로서 상기 금속 복합 산화물로는  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $GeO$ ,  $GeO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Bi_2O_4$ ,  $Bi_2O_5$ ,  $Li_xFe_2O_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $Li_xWO_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ), 또는 이들 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[114] 상기 음극활물질의 일 예로서 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si,  $SiO_x$  ( $0 < x \leq 2$ ), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소, 이들 2종 이상의 혼합물이며, Si은 아님), Sn,  $SnO_2$ , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소, 이들 2종 이상의 혼합물이며, Sn은 아님) 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, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 이들 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[115] 상기 음극활물질의 일 예로서 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 마나뒀 산화물, 리튬 마나뒀 산화물 등을 들 수 있다.

[116] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[117] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 음극은 바인더를 선택적으로 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 활물질 및 집전체 간, 또는 활물질, 도전재 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[118] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 음극은 도전성 재료를 선택적으로 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위

한 성분으로서, 포함되는 경우 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 양극 제조시 사용된 도전재와 동일하거나, 상이한 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙 (또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

- [119] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 음극 슬러리에 사용되는 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [120] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 비수 전해액이 사용되는 경우, 상기 비수 전해액은 리튬염과 유기 용매를 포함할 수 있으며, 당업계에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [121] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 리튬염은 양이온으로  $\text{Li}^+$ 를 포함하고, 음이온으로  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{BC}_4\text{O}_8^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  또는 이들 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [122] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 리튬염은 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 비수 전해액 내에 0.01M 내지 5M 또는 0.1M 내지 5M 또는 0.1M 내지 3M 농도로 포함될 수 있다.
- [123] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 유기용매는 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 제한이 없다. 예를 들면 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 또는 아미드계 용매 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [124] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 유기용매 중 에테르계 용매로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르, 에틸프로필 에테르 또는 이들 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [125] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 에스테르계 용매는 환형 카보네이트 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 선형 에스테르 화합물, 환형 에스테르 화합물 또는 이들 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [126] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다.
- [127] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [128] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 선형 에스테르 화합물은 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [129] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 환형 에스테르 화합물은 그 구체적인 예로  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\sigma$ -발레로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [130] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서, 상기 환형 카보네이트계 화합물은 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시킨다. 따라서, 이러한 환형 카보네이트계 화합물과 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트계 화합물 및 선형 에스테르계 화합물을 적당한 비율로 혼합하면 높은 전기 전도율을 갖는 비수 전해액을 제조할 수 있다.
- [131]
- [132] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬이차전지용 분리막은 리튬 이온 전달이 효과적으로 이루어지고, 이온 전도성 고분자 물질을 포함하는 리튬이차전지용 분리막과 전극의 계면간 부반응이 감소하며 전지 내부 초기 저항의 증가율이 현저히 감소하는 효과를 나타낼 수 있다. 그 결과, 이를 이용한 전지는 전지의 출력 밀도 특성이 향상되고, 비가역 용량의 감소에 따라 율속 특성이 향상되므로 전지의 충전 또는 방전 시 소요 시간이 단축되고, 충·방전 수명이 향상되는 효과를 나타낼 수 있다. 따라서 빠른 충전 속도가 요구되는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더 등의 휴대용 기기나, 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle,

HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차(plug-in HEV, PHEV) 등의 전기 자동차 분야, 그리고 중대형 에너지 저장 시스템에 유용할 수 있다.

[133]

[134] 이하, 본 발명의 내용에 대한 이해를 돕기 위하여 실시예, 비교예 및 실험예를 제시한다. 다만, 하기 시험예는 본 발명의 구성 및 효과에 관한 일 시험예들에 해당할 뿐, 본 발명의 권리 범위 및 효과가 이에 한정되는 것은 아니다.

[135]

[136] 실시예. 분리막의 제조

[137] [실시예 1]

[138] PVDF-HFP(분자량(Mw) 50만 g/mol, HFP 함량 15wt%) 및 알루미늄(입경 0.5 $\mu$ m)를 22.5:77.5의 중량비로 아세톤에 투입하여 고형분 20 wt%의 제1 영역 형성용 슬러리를 준비하였다.

[139] 다음으로 PVDF-HFP(분자량(Mw) 50만 g/mol, HFP 함량 15wt%) 및 알루미늄(입경 0.5 $\mu$ m)를 25:75의 중량비로 아세톤에 투입하여 고형분 20wt%의 제2 영역 형성용 슬러리를 준비하였다.

[140] 폴리에틸렌 소재의 고분자 필름(두께 9  $\mu$ m, 기공도 45vol%, 통기시간 60 sec/100cc)를 준비하고, 도 1의 모양과 같이 제1 및 제2 영역 형성용 슬러리를 순차적으로 도포하고 23°C, 상대 습도 45%의 가습 조건으로 건조하여 분리막을 수득하였다.

[141]

[142] [실시예 2]

[143] PVDF-HFP(분자량(Mw) 50만 g/mol, HFP 함량 15wt%) 및 알루미늄(입경 0.5 $\mu$ m)를 20:80의 중량비로 아세톤에 투입하여 고형분 20wt%의 제1 영역 형성용 슬러리를 준비하였다.

[144] 다음으로 PVDF-HFP(분자량(Mw) 50만 g/mol, HFP 함량 15wt%) 및 알루미늄(입경 0.5 $\mu$ m)를 25:75의 중량비로 아세톤에 투입하여 고형분 20wt%의 제2 영역 형성용 슬러리를 준비하였다.

[145] 폴리에틸렌 소재의 고분자 필름(두께 9 $\mu$ m, 기공도 45 vol%, 통기시간 60sec/100cc)를 준비하고 도 1의 모양과 같이 제1 및 제2 영역 형성용 슬러리를 순차적으로 도포하고 23°C, 상대 습도 45%의 가습 조건으로 건조하여 분리막을 수득하였다.

[146]

[147] [비교예 1]

[148] PVDF-HFP(분자량(Mw) 50만 g/mol, HFP 함량 15wt%) 및 알루미늄(입경 0.5 $\mu$ m)를 25:75의 중량비로 아세톤에 투입하여 고형분 20wt%의 코팅층 형성용 슬러리를 준비하였다.

[149] 폴리에틸렌 소재의 고분자 필름(두께 9 $\mu$ m, 기공도 45vol%, 통기시간 60sec/100cc)를 준비하고 상기 슬러리를 도포하고 23°C, 상대 습도 45%의 가습 조건으로 건조하여 분리막을 수득하였다.

[150]

[151] 실험예. 분리막의 물성 평가

[152] 다음과 같은 평가 방법에 따라서 상기에서 제조한 분리막의 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1 및 도 3 내지 도 5에 나타내었다.

[153] [평가 결과]

[154] [표1]

	두께 ( $\mu$ m)	통기도 (sec/100cc)		전극 접착력 (gf/25mm)		젖음성 평가
		제1영역	제2영역	제1영역	제2영역	모노셀 증양부 웨팅
실시예1	17.3	161	187	103	134	O (도 3)
실시예2	17.5	139	198	82	143	O (도 4)
비교예1	17.3	189	191	138	142	X (도 5)

[155] [평가 방법]

[156] 1. 통기시간

[157] 분리막의 통기도는 JIS P8117에 따라 통기도 측정기(Asahi Seiko, EGO-IT)를 사용하여 측정하였다. 한편, 제1 및 제2 영역의 통기도를 각각 측정하기 위해서 분리막 제조 후 나이프를 이용해서 제1 영역과 제2 영역을 분할하는 방법으로 통기시간 측정 시료를 얻었다.

[158]

[159] 2. 전극 접착력

[160] 활물질[천연흑연 및 인조흑연(중량비 5:5)], 도전제[super P], 바인더[폴리비닐리덴플루라이드(PVdF)]를 92:2:6의 중량비로 혼합하고 물에 분산시킨 후 구리 호일에 250 mm 폭으로 코팅하여 음극을 제조하였다.

[161] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1과 같이 분리막을 제조하여 준비하였다.

[162] 준비된 분리막은 나이프를 이용해서 제1 영역과 제2 영역으로 분할하였다.

[163] 준비된 분리막과 음극을 서로 겹친 뒤 100 $\mu$ m의 PET 필름 사이에 끼운 후 롤 라미네이션 기계를 이용하여 접착시켰다. 이때, 롤 라미네이션기의 조건은 60°C의 2.4kgf/mm의 압력에서 5m/min의 속도로 접착시켰다.

[164] 접착된 분리막과 음극을 폭 25mm, 길이 70mm 크기로 재단하고, 분리막과 음극의 말단부를 UTM 장비(Instron社)에 장착 후 측정 속도 300mm/min으로 180°로 힘을 가해 음극과 음극에 접착된 분리막이 분리되는 데 필요한 힘을 측정하였다.

[165]

[166] 3. 전해액 젖음성 확인

[167] (1) 음극의 제조

[168] 음극 활물질로서 인조 흑연, 도전재로서 카본 블랙, 분산제로서 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무(SBR, Zeon社 BM-L301)을 95.8:1:1.2:2의 중량비로 물과 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 50um의 두께로 구리 호일(Cu-foil) 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후 135°C에서 3시간 이상 건조시킨 후 압연(Pressing) 하여 음극을 제조하였다.

[169] (2) 양극의 제조

[170] 양극 활물질로서 LiCoO<sub>2</sub>, 도전재로서 카본 블랙, 바인더로서 폴리비닐리덴플루라이드(PVDF)를 98:1:1의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 20um 두께로 알루미늄 호일 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후 135°C에서 3시간 이상 건조시킨 후 압연(Pressing)하여 양극을 제조하였다.

[171] (3) 리튬 이차 전지 제조

[172] 다음으로 상기 제조된 분리막을 음극 및 양극 사이에 개재한 후 적층하여 스택형 전극조립체를 준비하고, 이를 파우치 외장재에 삽입하고, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 1M의 LiPF<sub>6</sub>가 용해된 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[173] 상기와 같이 제조된 이차전지를 SOC 60 상태에서 분해하여 음극면을 관찰하여 웨팅을 관찰하였다. 웨팅이 양호할 경우 음극 전면에서 균일한 충전 상태를 보이거나(도 3 및 도 4), 웨팅이 불량할 경우 음극면(도 5)에서 미충전 된 어두운 부분이 관찰된다.

[174]

[175] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

[176]

[177] [부호의 설명]

[178] 100 분리막,

[179] 110 고분자 기재,

[180] 120 유기/무기 복합 코팅층,

[181] 121 제1 영역,

[182] 122 제2 영역,

[183] 300 도포 장치,

[184] 500 건조기,

[185] 400 커터

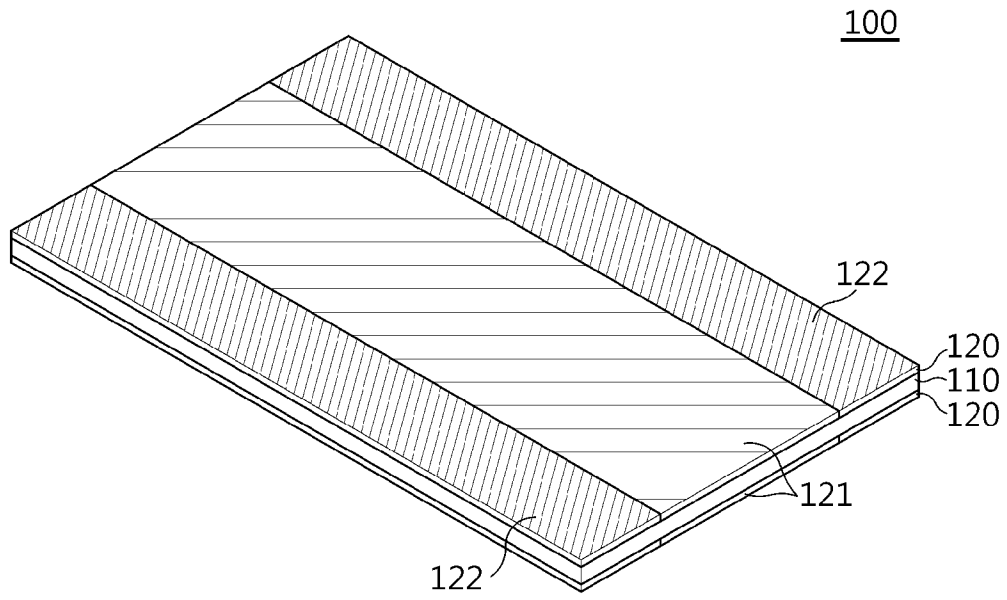
## 청구범위

- [청구항 1] 다공성의 고분자 기재 및 상기 고분자 기재의 양측 표면상에 또는 적어도 일측 표면상에 형성되는 다공성의 유기/무기 복합 코팅층을 포함하며, 상기 유기/무기 복합 코팅층은 제1 영역 및 제2 영역으로 구획되어 있으며, 상기 제1 영역 및 제2 영역은 각각 독립적으로 무기물 입자와 바인더 재료를 포함하고, 하기 식 1에 따른 제1 영역에서의 무기물 입자의 함량비가 하기 식 2에 따른 제2 영역에서의 무기물 입자의 함량비보다 높은 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막:
- [식 1]  
제1 영역의 무기물 입자 함량비(wt%) = [제1 영역의 무기물 입자의 양 / (제1 영역의 무기물 입자의 양 + 제1 영역의 바인더 재료의 양)] X 100,
- [식 2]  
제2 영역의 무기물 입자 함량비(wt%) = [제2 영역의 무기물 입자의 양 / (제2 영역의 무기물 입자의 양 + 제2 영역의 바인더 재료의 양)] X 100.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 코팅층에서 제1 영역의 공극율은 제2 영역의 공극율보다 높은 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 영역의 무기물 입자의 함량비는 제2 영역에 비해 높으면서 70wt% 이상 90wt% 이하인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 분리막.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 제2 영역의 무기물 입자의 함량비는 제1 영역에 비해 낮으면서 85wt% 이하인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 분리막.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 제2 영역은 제1 영역의 둘레의 일부 구간에 배치되어 제1 영역의 측면부의 적어도 일부가 외부로 노출되어 있으며 상기 제2 영역은 상기 제1 영역과 경계가 접하도록 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 제2 영역은 일체로 된 하나의 영역이거나 둘 이상의 유닛으로 분할되어 있으며 어느 하나의 유닛은 다른 유닛(들)과 이격되어 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 7] 청구항 5에 있어서, 상기 제1 영역은 고분자 기재의 표면의 내측에 직사각형 모양으로 배치되고, 상기 제2 영역은 상기 제1 영역의 어느 한 변 및 이와 마주보는 다른 한

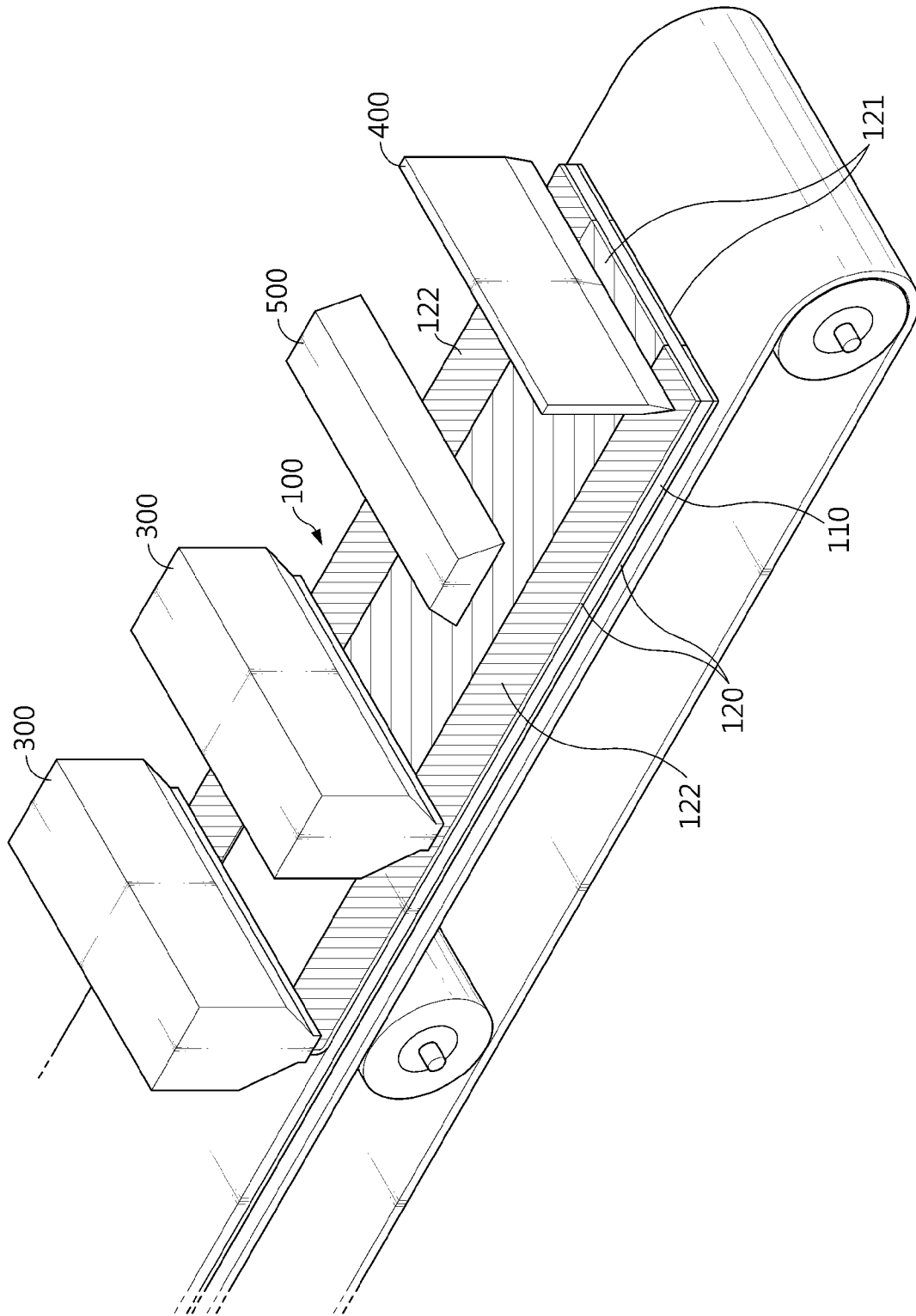
변에 각각 유닛이 배치되며, 다른 두 변에는 제2 영역이 배치되지 않는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.

- [청구항 8] 청구항 6에 있어서,  
상기 분리막은 종횡비 1 초과인 장방형이며, 제2 영역은 분리막의 두 단변에 각각 배치되는 것을 특징으로 하는 분리막.
- [청구항 9] 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극 조립체를 포함하며,  
상기 분리막이 청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 청구항에 따른 분리막인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,  
상기 전기화학소자는 리튬이온 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.
- [청구항 11] 청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 청구항에 따른 분리막을 제조하는 방법이며,  
상기 방법은 긴 스트립 형상의 고분자 기재를 연속적으로 공급하는 롤투롤 공정에 의해서 수행되고,  
상기 고분자 기재의 주행 방향(MD 방향)과 수직인 폭 방향(TD 방향)의 양단에 각각 소정 폭을 갖는 제2 영역의 형성과 상기 제2 영역 사이에 제1 영역의 형성이 수행되어 제1 영역과 제2 영역을 갖는 복합 코팅층을 포함하는 분리막 스트립을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,  
상기 제1 및 제2 영역의 형성은 이중 슬롯 다이를 이용해서 제1 및 제2 영역 형성을 슬러리를 각각 구획된 부분에 도포함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법.
- [청구항 13] 청구항 11에 있어서,  
상기 분리막 스트립을 소정 폭으로 절단하여 분리막을 수득하며, 고분자 기재의 MD 방향 양단으로 상기 제1 영역의 측면이 노출된 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법.

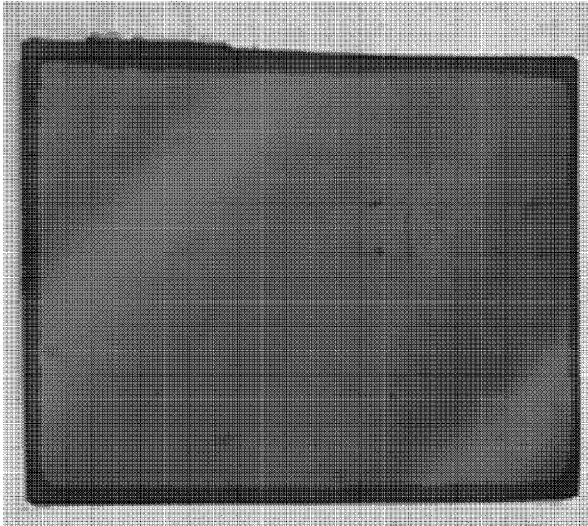
[도 1]



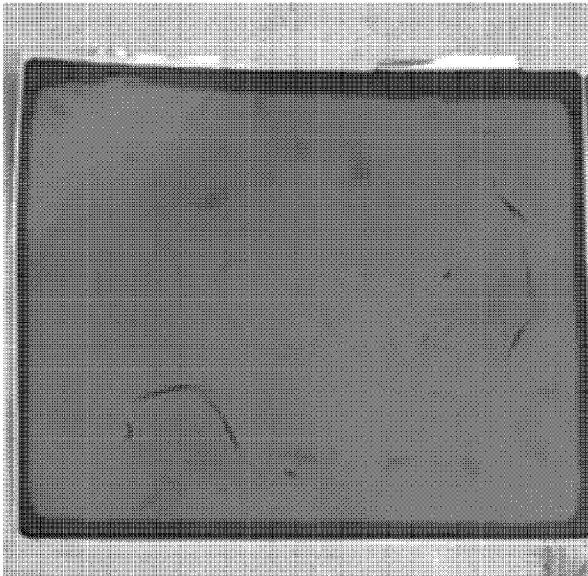
[도2]



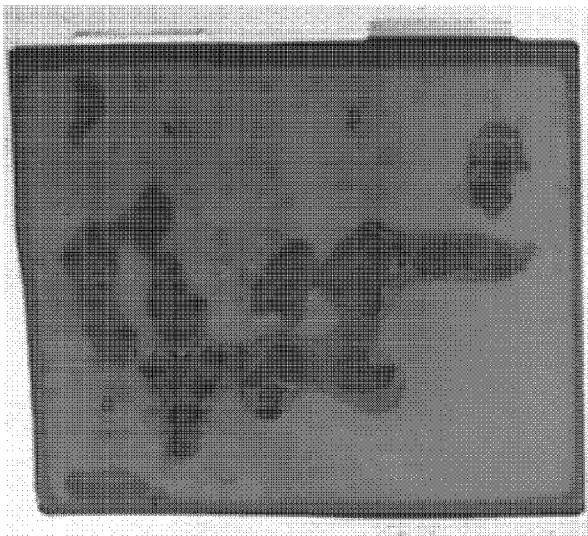
[도3]



[도4]



[도5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2023/002746**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 50/446</b> (2021.01)i; <b>H01M 50/403</b> (2021.01)i; <b>H01M 50/449</b> (2021.01)i; <b>H01M 50/411</b> (2021.01)i; <b>H01M 50/443</b> (2021.01)i; <b>H01M 50/491</b> (2021.01)i; <b>H01M 10/0525</b> (2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 50/446(2021.01); B32B 27/32(2006.01); H01M 10/02(2006.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 2/14(2006.01); H01M 2/16(2006.01)		
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: 전기 화학소자(electrochemical device), 분리막(separator), 코팅층(coating layer), 무기물 입자(inorganic particle)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0135956 A (SONY CORPORATION) 27 November 2014 (2014-11-27) See paragraphs [0053], [0063] and [0066]; and claims 1 and 12.	1-13
A	KR 10-2009-0056811 A (LG CHEM, LTD.) 03 June 2009 (2009-06-03) See entire document.	1-13
A	JP 2017-224634 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 21 December 2017 (2017-12-21) See entire document.	1-13
A	KR 10-2017-0057761 A (LG CHEM, LTD.) 25 May 2017 (2017-05-25) See entire document.	1-13
A	KR 10-2015-0025825 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 11 March 2015 (2015-03-11) See entire document.	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>12 June 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>12 June 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2023/002746**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2014-0135956 A	27 November 2014	CN 104160528 A	19 November 2014
		CN 104160528 B	09 June 2017
		JP 5935872 B2	15 June 2016
		KR 10-1955061 B1	06 March 2019
		US 10243189 B2	26 March 2019
		US 2015-0171396 A1	18 June 2015
		US 2017-0069895 A1	09 March 2017
		US 9496534 B2	15 November 2016
		WO 2013-133025 A1	12 September 2013
		KR 10-2009-0056811 A	03 June 2009
CN 101874319 B	23 July 2014		
EP 2225787 A2	08 September 2010		
EP 2225787 A4	06 March 2013		
EP 2225787 B1	16 April 2014		
JP 2011-505663 A	24 February 2011		
JP 5551077 B2	16 July 2014		
KR 10-1002161 B1	17 December 2010		
US 10916754 B2	09 February 2021		
US 2010-0316903 A1	16 December 2010		
US 2016-0056438 A1	25 February 2016		
WO 2009-069928 A2	04 June 2009		
WO 2009-069928 A3	27 August 2009		
JP 2017-224634 A	21 December 2017	CN 106104851 A	09 November 2016
		CN 106104851 B	17 December 2019
		EP 3113246 A1	04 January 2017
		EP 3113246 A4	29 March 2017
		EP 3113246 B1	05 June 2019
		JP 6234546 B2	22 November 2017
		JP 6404426 B2	10 October 2018
		KR 10-2016-0132916 A	21 November 2016
		KR 10-2059720 B1	26 December 2019
		US 10763480 B2	01 September 2020
		US 2017-0018749 A1	19 January 2017
		WO 2015-137461 A1	17 September 2015
		KR 10-2017-0057761 A	25 May 2017
KR 10-2015-0025825 A	11 March 2015	KR 10-1636857 B1	20 July 2016

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/403(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/411(2021.01)i;</b> <b>H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/491(2021.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 50/446(2021.01); B32B 27/32(2006.01); H01M 10/02(2006.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 2/14(2006.01); H01M 2/16(2006.01) 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: 전기화학소자(electrochemical device), 분리막(separator), 코팅층(coating layer), 무기물 입자(inorganic particle)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2014-0135956 A (소니 주식회사) 2014.11.27 단락 [0053], [0063], [0066]; 청구항 1, 12 참조.	1-13
A	KR 10-2009-0056811 A (주식회사 엘지화학) 2009.06.03 전체 문헌 참조.	1-13
A	JP 2017-224634 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 2017.12.21 전체 문헌 참조.	1-13
A	KR 10-2017-0057761 A (주식회사 엘지화학) 2017.05.25 전체 문헌 참조.	1-13
A	KR 10-2015-0025825 A (제일모직주식회사) 2015.03.11 전체 문헌 참조.	1-13
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 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	국제조사보고서 발송일	
2023년06월12일 (12.06.2023)	2023년06월12일 (12.06.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	박혜련	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-3463	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0135956 A	2014/11/27	CN 104160528 A	2014/11/19
		CN 104160528 B	2017/06/09
		JP 5935872 B2	2016/06/15
		KR 10-1955061 B1	2019/03/06
		US 10243189 B2	2019/03/26
		US 2015-0171396 A1	2015/06/18
		US 2017-0069895 A1	2017/03/09
		US 9496534 B2	2016/11/15
		WO 2013-133025 A1	2013/09/12
		KR 10-2009-0056811 A	2009/06/03
CN 101874319 B	2014/07/23		
EP 2225787 A2	2010/09/08		
EP 2225787 A4	2013/03/06		
EP 2225787 B1	2014/04/16		
JP 2011-505663 A	2011/02/24		
JP 5551077 B2	2014/07/16		
KR 10-1002161 B1	2010/12/17		
US 10916754 B2	2021/02/09		
US 2010-0316903 A1	2010/12/16		
US 2016-0056438 A1	2016/02/25		
WO 2009-069928 A2	2009/06/04		
WO 2009-069928 A3	2009/08/27		
JP 2017-224634 A	2017/12/21	CN 106104851 A	2016/11/09
		CN 106104851 B	2019/12/17
		EP 3113246 A1	2017/01/04
		EP 3113246 A4	2017/03/29
		EP 3113246 B1	2019/06/05
		JP 6234546 B2	2017/11/22
		JP 6404426 B2	2018/10/10
		KR 10-2016-0132916 A	2016/11/21
		KR 10-2059720 B1	2019/12/26
		US 10763480 B2	2020/09/01
		US 2017-0018749 A1	2017/01/19
WO 2015-137461 A1	2015/09/17		
KR 10-2017-0057761 A	2017/05/25	KR 10-2109830 B1	2020/05/12
KR 10-2015-0025825 A	2015/03/11	KR 10-1636857 B1	2016/07/20