

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 6월 5일 (05.06.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/084684 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 2/18 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011038
- (22) 국제출원일: 2013년 11월 29일 (29.11.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0138413 2012년 11월 30일 (30.11.2012) KR
10-2013-0147441 2013년 11월 29일 (29.11.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).

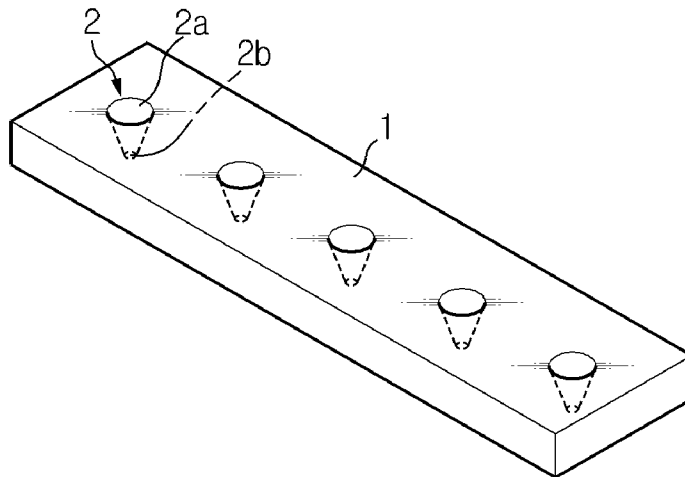
- (72) 발명자: 이주성 (LEE, Joo-Sung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 윤수진 (YOON, Su-Jin); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 성동욱 (SUNG, Dong-Wook); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 한다경 (HAN, Da-Kyung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 가경륜 (KA, Kyung-Ryun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 김종훈 (KIM, Jong-Hun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 137-872 서울시 서초구 반포대로 63, 8층, 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, LT, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SEPARATION FILM FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 그의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a separation film for an electrochemical device and a method for manufacturing the same, wherein the pores of the separation film are formed to have a truncated cone shape in a thickness direction such that both ends of the pores have different diameters. Thus, since a surface having pores with larger diameters faces an anode, the present invention solves the technical problem of blocking of the separation film by a by-product during secondary battery storage and cycle tests and obtains long-term performance of an electrochemical device.

(57) 요약서: 본 발명은 분리막 기공이 두께방향으로 원뿔대(truncated cone) 형상으로 형성되어서 기공의 양 말단 직경이 상이한 직경을 갖는 전기화학소자용 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 큰 직경의 기공이 형성된 면이 음극에 대면되어 이차전지 저장 및 사이클(cycle) 테스트에서 부산물에 의해 분리막 기공이 폐색되는 기술적 과제를 해결되고 전기화학소자의 장기성능 확보가 유리해지는 효과를 갖는다.



WO 2014/084684 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

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

명세서

발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 그의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 전기화학소자용 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 분리막의 양면에 복수개의 기공이 형성되어 있되 상기 기공 각각이 분리막 일면에서 다른 면까지 두께방향으로 원뿔대(truncated cone) 형상으로 형성되어 있고 보다 큰 기공이 형성된 분리막 면이 음극과 대면되어 텐드라이트에 의한 전지 성능 저하가 방지된 전기화학소자용 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2012년 11월 30일에 출원된 한국특허출원 제10-2012-0138413호 및 2013년 11월 29일에 출원된 한국특허출원 제10-2013-0147441호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

[3]

배경기술

- [4] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전지의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기 화학 소자는 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.
- [5] 현재 적용되고 있는 2차 전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이온 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 인해 각광받고 있다. 그러나, 이러한 리튬 이온 이차전지는 유기 전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다.
- [6] 이러한 전지는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 이러한 전지의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전지가 오작동시 사용자에게 상해를 입혀서는 안된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전지내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 그 중에서도 과충전은 가장 시급히 해결해야 할 문제이다.
- [7] 모든 전지가 과충전이 되면 위험하며, 리튬 이온 이차전지도 예외는 아니다. 과충전시에는 흑연에 결정구조상 빈 공간으로 리튬이 꽂 차 있는 상태에서 리튬

이온이 계속 양극에서 음극으로 이동하게 되면, 리튬 이온이 음극 표면에서 성장하여 수지상 구조인 덴드라이트(dendrite)를 만들며, 이러한 덴드라이트는 전지 남용(abuse)시 폭발이나 화재의 원인이 된다.

- [8] 당업계에서는 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 많은 연구를 해왔으나, 내열성이나 기계적 물성, 비용 등의 사항을 충족시킬만한 해결책이 아직 제시되지 못한 실정이다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명에서는 음극 부산물 등으로 인해 분리막 기공이 폐색되는 문제점을 해소하고자 한다. 이를 위해, 본 발명의 일 실시양태에서는 분리막의 양 면에 상이한 직경의 기공이 형성되도록 한다.
- [11] 또한, 본 발명에서는 상기와 같은 분리막의 제조방법 및 상기와 같은 분리막을 사용한 전기화학소자를 제공하고자 한다.

[12]

과제 해결 수단

- [13] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 분리막의 양면에 기공이 형성되어 있되 상기 기공이 분리막 일면에서 다른 면까지 두께 방향으로 원뿔대(truncated cone) 형상으로 형성되어 있고, 상기 기공은 분리막 일면에서 1 내지 50 nm의 직경을 갖고, 분리막 다른 면에서는 10 내지 100 nm의 직경을 갖도록 형성되어 있는 전기화학소자용 분리막이 제공된다.
- [14] 상기 기공은 5 내지 1000 sec/100cc 범위의 통기시간을 갖도록 분리막에 형성될 수 있다.
- [15] 상기 분리막은 플루오로폴리머, 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene), 폴리설폰, 셀룰로오스 아세테이트 및 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 기재로 할 수 있다.
- [16] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 분리막이 전술한 분리막이고, 상기 분리막의 보다 큰 직경을 갖는 기공이 형성된 면이 음극에

대면하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자가 제공된다.

- [17] 상기 전기화학소자는 리튬이차전지일 수 있다.
- [18] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 트랙이 형성된 필름을 전기화학소자용 분리막 기재로 준비하는 단계; 및 필름의 양 면을 각각 상이한 정도로 에칭하는 단계를 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조방법이 제공된다.
- [19] 상기 필름의 양 면을 각각 상이한 정도로 에칭하는 단계는 필름의 일 면에만 자외선을 노출시킨 후에 계면활성제가 포함된 에칭액을 필름 양 면에 적용하는 것일 수 있다.
- [20] 상기 자외선은 280 내지 400 nm 파장 범위를 가지며, 1 내지 10 W/m²의 에너지로 조사될 수 있다.
- [21] 상기 계면활성제는 에칭액 중에 0.01 내지 0.2중량% 농도로 포함될 수 있다.
- [22] 상기 필름의 양 면을 각각 상이한 정도로 에칭하는 단계는 상이한 에칭능을 갖는 2가지 에칭액을 필름의 양 면 각각에 적용하는 것을 포함할 수 있다.
- [23] 상기 2종류의 에칭액은 1 내지 5 M 농도를 갖는 에칭액과 3 내지 10 M 농도를 갖는 에칭액일 수 있다.
- [24] 상기 2종류의 에칭액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘(Ca(OH)₂), 차아염소산나트륨(NaClO) 및 과산화수소(H₂O₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 에칭액일 수 있다.

[25]

발명의 효과

- [26] 본 발명의 일 실시양태에 따라, 분리막 양 면에 상이한 직경 크기의 기공이 형성될 수 있다. 또한, 보다 큰 직경의 기공이 형성된 분리막 면을 음극에 대면시킴으로써 이차전지 저장 및 사이클(cycle) 테스트에서 부산물에 의해 분리막 기공이 폐색되는 기술적 과제가 해결될 수 있다. 또한, 이러한 분리막을 포함하는 전기화학소자의 장기성능 확보가 가능하게 된다.

[27]

도면의 간단한 설명

- [28] 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막을 개략적으로 나타낸 사시도이다.
- [29] 도 2는 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막을 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- [30] 도 3은 본 발명의 일 실시양태에 따라 양극과 음극 사이에 분리막이 개재되는 구성을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[31]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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 실시예에 기재된 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] 본 발명에 따르면, 분리막의 양면에 기공이 형성되어 있되 상기 기공이 분리막 일면에서 다른 면까지 일 방향으로 원뿔대(truncated cone) 형상으로 형성되어 있고, 상기 기공은 분리막 일면에서 1 내지 50 nm의 직경을 갖고, 분리막의 다른 면에서 10 내지 100 nm의 직경을 가질 수 있다. 즉, 분리막에 형성된 기공의 직경이 두께 방향으로 상이하며, 보다 큰 기공이 형성된 분리막 면이 후속적인 전지 조립과정에서 음극과 대면하게 조립되어, 음극에서 생성된 부산물로 인한 기공 폐색을 방지하게 된다.
- [34] 본 명세서에서 기공의 '직경'이라 함은 기공의 장경(최장 직경)을 지칭하는 것으로 이해한다.
- [35] 본원 명세서에서 기공이 '두께 방향으로 원뿔대 형상으로 형성'되어 있다고 할 때 각각의 기공이 원뿔대 형상으로 분리막에 형성되어 있는 동시에, 분리막 일면에는 각 기공의 상대적으로 큰 직경을 갖는 단부가 형성되고, 분리막 다른 면에는 각 기공의 상대적으로 작은 직경을 갖는 단부가 형성되어 있음을 의미하는 것으로 이해한다. 즉, 도 1과 도 2를 참조할 때, 분리막(1)의 기공(2) 중 보다 큰 직경을 갖는 기공(2a)이 분리막의 일면에 형성되어 있고, 보다 작은 직경을 갖는 기공(2b)이 분리막의 다른 면에 형성되어 있음을 알 수 있다.
- [36] 상기 기공은 최종 생성된 분리막이 5 내지 1000 sec/100 cc 범위의 통기시간(통기도)을 갖도록 필름에 형성될 수 있다. 통기도가 상기 상한치보다 크면 분리막의 기계적 물성이 저하되고, 상기 하한치보다 작으면 리튬이온의 원활한 이동을 확보할 수 없게 된다.
- [37] 본 발명에서 분리막 기재로 사용되는 필름은 트랙 에칭이 가능하고 당업계에서 분리막으로 사용될 수 있다면 특별히 제한되지 않으며, 플루오로폴리머, 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene), 폴리설폰, 셀룰로오스 아세테이트 및 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 바람직한 필름은 플루오로폴리머 필름이고, 보다 바람직한 필름은

폴리비닐리덴플루오라이드 (PVdF) 필름이다.

[38] 상기 필름은 1 μm 내지 100 μm 또는 5 μm 내지 50 μm 의 두께를 가질 수 있으나, 분리막으로 사용될 수 있는 한, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[39] 본 발명의 일 실시양태에 따르는 분리막은 트랙이 형성된 필름을 준비하는 단계; 및 필름의 양 면을 각각 상이한 정도로 에칭하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[40] 본원 명세서에서 '트랙'이라 함은 이온빔 등에 의해 필름에 형성되는 damage-trail을 의미하는 것으로 이해한다.

[41] 본 발명에서 필름에 트랙을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대, 아르곤, 크립톤, 크세논, 비스무트 또는 이들을 조합한 이온 빔을 조사함으로써 수행될 수 있다. 이온 빔의 조사량 또는 조사 시간은 사용되는 필름이나 목적하는 트랙 밀도에 따라 달라질 수 있는데, 예컨대 100 내지 300 MeV 범위의 가속전압크기의 이온빔을 조사하며, 조사 시간은 1 내지 30분일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 트랙 밀도는 목적하는 분리막의 기공 직경 및 통기도에 따라 결정될 수 있다.

[42] 필름의 양 면을 각각 상이한 정도로 에칭하는 단계는 필름의 일 면에만 자외선을 조사한 후에 계면활성제를 포함하는 에칭액을 필름 양 면에 적용하는 방법 또는 상이한 에칭능을 갖는 2가지 에칭액을 필름의 양 면 각각에 적용하는 방법에 의해 실시될 수 있다.

[43] 필름의 일 면에만 자외선을 조사한 후에 계면활성제를 포함하는 에칭액을 적용하는 방법의 상세는 다음과 같다.

[44] 필름의 일 면에만 자외선을 조사하여, 자외선 조사된 필름 면이 소수성을 갖도록 만든다. 이어서, 계면활성제가 포함된 에칭액을 필름 양 면에 적용하면, 필름 양 면의 소수성이 상이하기 때문에, 필름의 양 면에 대한 계면활성제 흡착률도 상이하게 된다. 그 결과, 자외선이 조사되지 않은 필름 면에 계면활성제가 보다 많이 흡착되면서 에칭이 적게 일어나 보다 작은 직경의 기공이 형성되고, 이와 달리, 자외선이 조사된 필름 면에는 계면활성제가 덜 흡착되면서 에칭이 많이 일어나 보다 큰 직경의 기공이 형성된다.

[45] 자외선의 조사는 280 내지 400 nm 파장 범위를 가지며, 1 내지 10 W/m²의 에너지로 조사하여 실시된다.

[46] 계면활성제로는 수용성 또는 수분산성 계면활성제가 사용될 수 있으며, 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽성 및 썬비터이온 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 계면활성제일 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 비이온성 계면활성제는 비제한적으로 에톡시화 및 프로폭시화된 알코올을 비롯한 알콕시화된 알코올 뿐만 아니라 에톡시화 및 프로폭시화된 알킬 페놀을 포함한다. 다른 종류는 소르비탄 지방 에스테르 및 불포화 알코올의 지방산을 포함한다. 다른 종류의 비이온성 계면활성제는 약 6 내지 30개의 탄소원자, 바람직하게는 약 10 내지 16개의 탄소원자를 함유하는 소수성 기를 갖는

알킬폴리사카라이드 뿐만 아니라 폴리글리코사이드, 친수성 기와 같은 폴리사카라이드를 포함한다. 상기 계면활성제는 에칭액 중에 0.01 내지 0.2중량%의 농도 또는 0.02 내지 0.1중량% 농도로 포함될 수 있다.

- [47] 에칭액은 필름에 따라 상이한 종류가 선택될 수 있으며, 예컨대, 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 차아염소산나트륨(NaClO) 및 과산화수소(H_2O_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [48] 필름에 에칭액을 적용시키는 방법으로는 필름을 에칭액에 통과시키거나 침지하는 방법 등이 있으나, 이들 방법에 한정되는 것은 아니다.
- [49] 트랙이 형성된 필름의 양 면에 2가지 에칭액을 적용하는 방법의 상세는 다음과 같다:
- [50] 2가지 에칭액은 에칭능에 따라 구분된다. 에칭능은, i) 에칭액에 사용되는 에칭 화합물의 종류 또는 ii) 에칭액의 농도를 차별화함으로써 적절하게 조절할 수 있다. 보다 큰 기공을 형성하고자 하는 필름 면에 에칭능이 보다 큰 에칭액을 적용할 수 있다.
- [51] 사용가능한 에칭액의 종류는 예컨대, 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 차아염소산나트륨(NaClO) 및 과산화수소(H_2O_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [52] 사용가능한 에칭액의 농도는 보다 큰 기공의 형성을 위해서는 3 내지 10 M 농도의 에칭액을 사용하고, 보다 작은 기공의 형성을 위해서는 1 내지 5 M 농도의 에칭액을 사용할 수 있다.
- [53] 2가지 에칭액을 필름 양면에 적용하는 방법으로는 트랙이 형성된 필름의 양면을 2가지 에칭액으로 적신 2개 천으로 각각 일정 기간동안 덮어놓는 방법, 트랙이 형성된 필름의 일 면에 제1 에칭액을 붓거나 스프레이하여 에칭한 후에, 뒤집어서 필름의 다른 면에 제2 에칭액을 붓거나 스프레이하는 방법 등이 있으나, 이러한 방법은 모두 예시적인 것으로 이에 한정되는 것은 아니다.
- [54] 또한, 동일한 에칭능을 가지는 에칭액을 사용한다 하더라도, 계면활성제를 일면에 도포하여 기재의 양 면의 에칭능 차이를 줄 수도 있다. 즉, 에칭액에 침지하기 전 기재의 일면에만 계면활성제를 도포하여 에칭액 침지 후 젖음성을 향상시킴으로써 일 면에 대한 에칭 속도를 증가시킬 수 있다.
- [55] 에칭 시간은 1 내지 30분 범위 내에 있는 것이 기공이 지나치게 커지거나 부산물이 발생되지 않으면서 목적하는 기공 직경의 에칭이 이루어질 수 있기 때문에 바람직하다.
- [56] 에칭 단계에 이어서 세척, 건조 등 당업계에서 통상적인 절차를 실시할 수 있다.
- [57] 전술한 바와 같이 제조된 분리막은 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전기화학소자에 사용될 수 있으나, 전술한 바와 같이, 분리막(1)중 상대적으로 큰 직경을 갖는 기공(2a)이 형성된 면이 음극(A)에 접하도록 하고, 분리막(1)중

상대적으로 작은 직경을 갖는 기공(2b)이 형성된 면이 양극(B)에 접하도록 한다(도 3 참조).

- [58] 상기 전기화학소자에 사용가능한 전극 활물질 중 양극 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극 활물질이 사용 가능하며, 예컨대, 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용할 수 있다.
- [59] 음극 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극 활물질이 사용 가능하며, 예컨대, 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 있다.
- [60] 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [61] 본 발명에서 사용될 수 있는 전해액은 A^+B^- 와 같은 구조의 전해질 염이 전해액 용매에 용해 또는 해리되어 이루어진 것으로, 전해질 염에서 A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하며, 전해질 용매는 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 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [62] 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.
- [63] 본 발명에 따른 전극은, 필요에 따라 도전제, 바인더 및 충전제 등의 성분들을 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [64] 상기 도전제는 아세틸렌 블랙이나 카본블랙류를 사용하며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [65] 상기 음극과 양극에 사용되는 바인더는 폴리테트라 플루오르 에틸렌, 폴리불화 비닐리덴, 폴리불화비닐, 폴리 아크릴로니트릴, 니트릴고무, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 스티렌 부타디엔 고무, 다황화 고무, 부틸고무, 수첨 스티렌 부타디엔 고무, 니트로 셀룰로오스 및 카복시메틸셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되어 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [66] 본 발명에 따른 전지는 당업계에 알려진 통상적인 방법, 예컨대, 전극 활물질과 바인더를 유기 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하고, 이를 전극 집전체에 코팅한

후 건조 및 압착하여 제조하여서, 양극과 음극 사이에 분리막을 개재시켜 전극 조립체를 제작하고 비수전해액을 주입하는 단계를 실시하여 제조한다.

[67]

발명의 실시를 위한 형태

[68] 이하의 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것이 아니다.

[69] 실시예 1: 분리막의 제조

[70] 12 μ m 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 시편을 5 cm x 5 cm 크기로 진공 챔버내에 넣고, 진공도를 0.01 mTorr 이하로 유지시킨 다음, 진공 챔버내 크세논 이온을 170 MeV로 시편 표면에 수직으로 배향되게 고정시키고 조사하였다. 연이어, 300 nm의 자외선을 3.5 W/m²으로 조사하였다.

[71] 이어서, 상기 시편의 일 면에만 코팅 방식으로 계면활성제 Dowfax 2A1(Dowchemicals 社)를 도포한 후, 4 M 농도의 수산화나트륨 용액에 60°C에서 20분동안 에칭하였다.

[72] 제조된 분리막의 양면 각각에는 평균 20 nm와 45 nm의 기공 직경을 갖는 세공이 260 s/100cc 통기 시간으로 형성되었으며, 상기 기공의 굴곡도는 단면부로 측정시 1로 측정되었다.

[73]

[74] 비교예 1: 분리막의 제조

[75] 12 μ m 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 시편을 5 cm x 5 cm 크기로 진공 챔버내에 넣고, 진공도를 0.01 mTorr 이하로 유지시킨 다음, 진공 챔버내 크세논 이온을 170 MeV로 시편 표면에 수직으로 배향되게 고정시키고 조사하였다.

[76] 이어서, 상기 시편을 4 M 농도의 수산화나트륨 용액에 Dowfax 2A1 (Dow Chemicals 社) 0.05wt 첨가하여 60°C에서 10분동안 에칭하였다.

[77] 제조된 분리막에는 평균 30 nm의 기공 직경을 갖는 세공이 120 s/100cc 통기 시간으로 형성되었으며, 상기 기공의 굴곡도는 단면부로 측정시 1로 측정되었다.

[78]

[79] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[80]

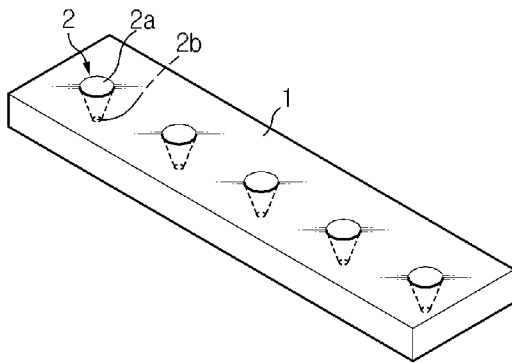
[81]

청구범위

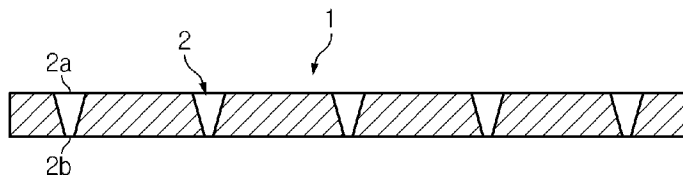
- [청구항 1] 분리막의 양면에 복수개의 기공이 형성되어 있되 상기 기공이 분리막 일면에서 다른 면까지 두께 방향으로 원뿔대(truncated cone) 형상으로 형성되어 있고, 상기 기공 각각이 분리막 일면에서 1 내지 50 nm의 직경을 갖고, 분리막의 다른 면에서 10 내지 100 nm의 직경을 갖는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 분리막이 5 내지 1000 sec/100cc 범위의 통기시간을 갖는 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 분리막은 플루오로폴리머, 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene), 폴리설폰, 셀룰로오스 아세테이트 및 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 기재로 하는 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 4] 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함하는 전기화학소자에 있어서,
상기 분리막이 제1항 내지 제3항중 어느 한 항의 분리막이고, 10 내지 100 nm의 직경을 갖는 기공이 형성된 분리막 면이 음극에 대면하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 전기화학소자가 리튬이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.
- [청구항 6] 트랙이 형성된 필름을 전기화학소자용 분리막 기재로 준비하는 단계; 및
필름의 양 면을 각각 상이한 정도로 에칭하는 단계를 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

- [청구항 7] 제6항에 있어서,
필름의 양 면을 각각 상이한 정도로 에칭하는 단계가 필름의 일
면에만 자외선을 노출시킨 후에 계면활성제가 포함된 에칭액을
필름 양 면에 적용하는 것임을 특징으로 하는 전기화학소자용
분리막의 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 자외선이 280 내지 400 nm 파장 범위를 가지며, 1 내지 10
W/m²의 에너지로 조사되는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용
분리막의 제조방법.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 계면활성제가 에칭액 중에 0.01 내지 0.2중량% 농도로
포함되는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 10] 제6항에 있어서,
필름의 양 면을 각각 상이한 정도로 에칭하는 단계가 상이한
에칭능을 갖는 2가지 에칭액을 필름의 양 면 각각에 적용하는
것임을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 2가지 에칭액이 1 내지 5 M 농도를 갖는 에칭액과 3 내지 10
M 농도를 갖는 에칭액인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용
분리막의 제조방법.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 2가지 에칭액이 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH),
수산화칼슘(Ca(OH)₂), 차아염소산나트륨(NaClO) 및 과산화수소(H
₂O₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인
에칭액인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

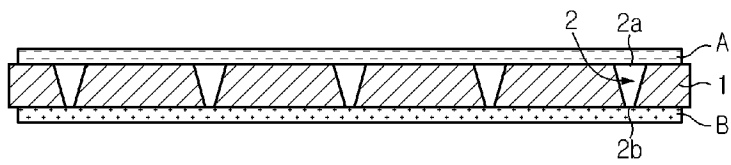
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011038**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 2/18(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 2/18; H01M 10/0525; H01M 4/72; H01M 4/36; H01M 2/14; H01M 4/04; H01M 10/04; H01M 4/86; H01M 4/88; H01M 2/16

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, pore, circular truncated cone, diameter

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2008-0007692 A (LG CHEM. LTD.) 23 January 2008 See abstract, paragraphs [0002]-[0032], [0047] and figures 1a, 1b.	1-9
A		10-12
A	WO 03-058734 A1 (NEAH POWER SYSTEMS, INC.) 17 July 2003 See abstract, pages 8-13 and figures 2A-6.	1-12
A	KR 10-1040572 B1 (KOREA FOREST RESEARCH INSTITUTE) 16 June 2011 See abstract, paragraphs [0012]-[0023], [0054]-[0060] and figures 4, 5.	1-12
A	KR 10-0925643 B1 (LG CHEM. LTD.) 06 November 2009 See abstract, paragraphs [0044]-[0068] and figures 2-10.	1-12
A	US 2001-0041289 A1 (HIKMET, Rifat Ata Mustafa et al.) 15 November 2001 See abstract, paragraphs [0079]-[0087] and figures 1-3.	1-12



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

25 MARCH 2014 (25.03.2014)

Date of mailing of the international search report

26 MARCH 2014 (26.03.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/011038

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0007692 A	23/01/2008	NONE	
WO 03-058734 A1	17/07/2003	AU 2003-202208 A1 CA 2472232 A1 CN 100349314 C CN 100349314 C0 CN 1613160 A0 EP 1461838 A1 JP 2005-530307 A US 2003-194598 A1 US 7157177 B2	24/07/2003 17/07/2003 14/11/2007 14/11/2007 04/05/2005 29/09/2004 06/10/2005 16/10/2003 02/01/2007
KR 10-1040572 B1	16/06/2011	CN 103270639 A EP 2629355 A1 JP 2013-542069 A US 2013-0251890 A1 WO 2012-050277 A1	28/08/2013 21/08/2013 21/11/2013 26/09/2013 19/04/2012
KR 10-0925643 B1	06/11/2009	CN 101432906 A CN 101432906 B EP 2025020 A1 EP 2541645 A2 EP 2541645 A3 JP 2009-535764 A TW 200816545 A US 2009-0311589 A1 US 2013-0011549 A1 WO 2007-126242 A1	13/05/2009 15/06/2011 18/02/2009 02/01/2013 28/08/2013 01/10/2009 01/04/2008 17/12/2009 10/01/2013 08/11/2007
US 2001-0041289 A1	15/11/2001	CN 1236517 C0 CN 1372702 A0 EP 1181732 A1 JP 2003-526185 A US 6680141 B2 WO 01-65624 A1	11/01/2006 02/10/2002 27/02/2002 02/09/2003 20/01/2004 07/09/2001

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 2/18(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/18; H01M 10/0525; H01M 4/72; H01M 4/36; H01M 2/14; H01M 4/04; H01M 10/04; H01M 4/86; H01M 4/88; H01M 2/16

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, 기공, 원뿔대, 직경

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2008-0007692 A (주식회사 엘지화학) 2008.01.23 요약, 문단번호 [0002]-[0032],[0047] 및 도면 1a,1b 참조.	1-9
A		10-12
A	WO 03-058734 A1 (NEAH POWER SYSTEMS, INC.) 2003.07.17 요약, 페이지 8-13 및 도면 2A-6 참조.	1-12
A	KR 10-1040572 B1 (대한민국) 2011.06.16 요약, 문단번호 [0012]-[0023],[0054]-[0060] 및 도면 4,5 참조.	1-12
A	KR 10-0925643 B1 (주식회사 엘지화학) 2009.11.06 요약, 문단번호 [0044]-[0068] 및 도면 2-10 참조.	1-12
A	US 2001-0041289 A1 (RIFAT ATA MUSTAFA HIKMET 외 4명) 2001.11.15 요약, 문단번호 [0079]-[0087] 및 도면 1-3 참조.	1-12

☐ 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

2014년 03월 25일 (25.03.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 03월 26일 (26.03.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

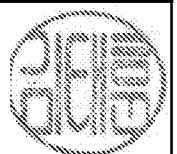
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김태훈

전화번호 +82-42-481-8407



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0007692 A	2008/01/23	없음	
WO 03-058734 A1	2003/07/17	AU 2003-202208 A1 CA 2472232 A1 CN 100349314 C CN 100349314 C0 CN 1613160 A0 EP 1461838 A1 JP 2005-530307 A US 2003-194598 A1 US 7157177 B2	2003/07/24 2003/07/17 2007/11/14 2007/11/14 2005/05/04 2004/09/29 2005/10/06 2003/10/16 2007/01/02
KR 10-1040572 B1	2011/06/16	CN 103270639 A EP 2629355 A1 JP 2013-542069 A US 2013-0251890 A1 WO 2012-050277 A1	2013/08/28 2013/08/21 2013/11/21 2013/09/26 2012/04/19
KR 10-0925643 B1	2009/11/06	CN 101432906 A CN 101432906 B EP 2025020 A1 EP 2541645 A2 EP 2541645 A3 JP 2009-535764 A TW 200816545 A US 2009-0311589 A1 US 2013-0011549 A1 WO 2007-126242 A1	2009/05/13 2011/06/15 2009/02/18 2013/01/02 2013/08/28 2009/10/01 2008/04/01 2009/12/17 2013/01/10 2007/11/08
US 2001-0041289 A1	2001/11/15	CN 1236517 C0 CN 1372702 A0 EP 1181732 A1 JP 2003-526185 A US 6680141 B2 WO 01-65624 A1	2006/01/11 2002/10/02 2002/02/27 2003/09/02 2004/01/20 2001/09/07