

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 10월 14일 (14.10.2021) WIPO | PCT



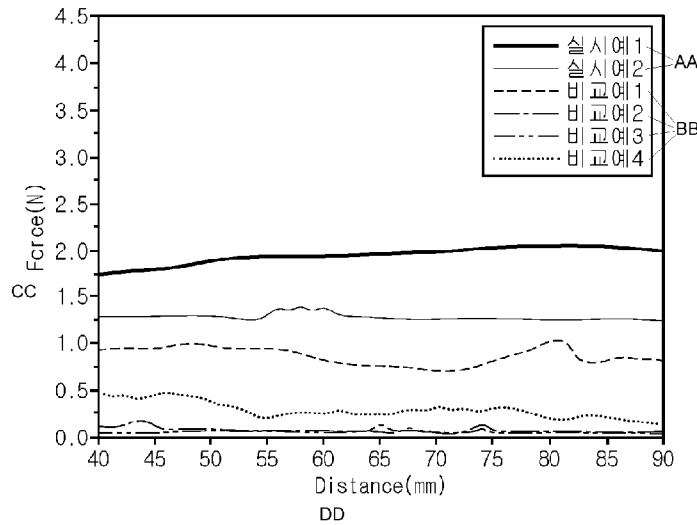
(10) 국제공개번호

WO 2021/206431 A1

- (51) 국제특허분류: **H01M 50/449** (2021.01) **H01M 10/0525** (2010.01) **TECHNOLOGY** [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). **H01M 50/446** (2021.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/004306
- (22) 국제출원일: 2021년 4월 6일 (06.04.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2020-0041791 2020년 4월 6일 (06.04.2020) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (**LG ENERGY SOLUTION, LTD.**) [KR/KR]; 07335 서울시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR). 울산과학기술원 (**ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 김지은 (**KIM, Ji-Eun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이상영 (**LEE, Sang-Young**); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 정소미 (**JEONG, So-Mi**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 서지영 (**SEO, Ji-Young**); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 이용혁 (**LEE, Yong-Hyeok**); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 이제안 (**LEE, Je-An**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (**PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM**); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).

(54) Title: SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 이를 제조하는 방법



AA ... Example  
 BB ... Comparative example  
 CC ... Force (N)  
 DD ... Distance (mm)

(57) Abstract: The present invention relates to: a separator, which is for an electrochemical element and provided with a porous coating layer including several types of binder resins; and a method for manufacturing same. The adhesiveness between the separator according to the present application and an electrode is high even when a separate adhesive layer is not disposed on the surface of the separator. Also, the adhesiveness between the electrode and the separator is greater than that between the electrode and a typical separator to which a fluorine-based binder resin such as polyvinylidene fluoride is applied. Thus, using the separator in a battery has the effects of allowing an electrode assembly to be manufactured under mild temperature and pressure conditions and improving the assembly productivity thereof, and decreasing the rate of defects and thus increasing yield. Also, the present invention has the effects in which:



WO 2021/206431 A1

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

---

the interface resistance between the separator and the electrode can be reduced because a separate adhesive layer is not formed on the separator; and output characteristics of the battery are improved due to the high affinity with electrolytes compared to semi-crystalline polymers such as fluorine-based binder resins.

(57) 요약서: 본 발명은 복수종의 바인더 수지를 포함하는 다공성 코팅층이 구비된 전기화학소자용 분리막 및 이를 제조하는 방법에 대한 것이다. 본원 발명에 따른 분리막은 분리막의 표면에 별도의 접착층이 배치되지 않더라도 전극과 분리막 사이의 접착력이 높다. 또한, 종래 통상적으로 사용되는 폴리불화비닐리덴 등 불소계 바인더 수지가 적용된 분리막보다 전극과 분리막 사이의 접착력이 높다. 따라서 상기 분리막을 전지에 도입하는 경우 온도와 압력이 완화된 조건으로 전극 조립체의 제조가 가능하며 조립 생산성이 향상되고 불량률이 감소되어 수율이 증대되는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 분리막은 별도로 접착층이 형성되지 않으므로 분리막과 전극 사이의 계면 저항을 낮출 수 있으며, 불소계 바인더 수지 등 semi-crystalline 고분자 대비 전해액에 대한 친화성이 높아 전지의 출력 특성이 향상되는 효과가 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 이를 제조하는 방법 기술분야

[1] 본 출원은 2020년 4월 6일자로 출원된 한국 특허출원 제10-2020-0041791호에 기초한 우선권을 주장한다. 본 발명은 이차 전지 등 전기화학소자에 사용되는 분리막 및 이를 제조하는 방법에 대한 것이다.

[2]

### 배경기술

[3] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 최근에는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로서 이차전지의 사용이 실현화되고 있다. 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 이차전지에 대해 많은 연구가 행해지고 있고, 특히, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지에 대한 수요가 높다. 특히, 전기자동차 및 하이브리드 전기자동차의 동력원으로 사용되는 리튬 이차전지는 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 고출력 특성이 요구된다. 전기화학소자의 분리막으로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 미세 다공막은 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 100°C 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 양극과 음극 사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다. 이러한 점을 보완하기 위해 최근에는 폴리올레핀계 미세 다공성 막과 같이 다수의 기공을 갖는 분리막 기재의 적어도 일면에, 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하는 혼합물로 된 다공성 코팅층을 형성한 분리막이 적용되고 있다. 통상적으로 상기 다공성 코팅층에 사용되는 바인더 고분자는 중합단위로 비닐리덴을 포함하는 PVdF계 바인더 수지가 사용된다. 그러나, PVdF계 바인더 수지를 사용하는 경우 고접착 특성을 구현하는데 한계가 있다. 이에 분리막의 다공성 코팅층의 바인더 수지로 적절한 바인더 수지 조성물의 개발이 요청되고 있다.

[4]

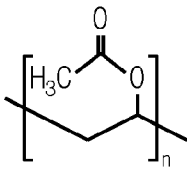
### 발명의 상세한 설명

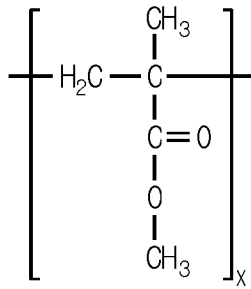
#### 기술적 과제

[5] 본 발명은 전극과의 접착력이 향상되며 수축율이 낮은 전기화학소자용 분리막 및 이를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 상기 분리막에 사용되는 바인더 수지 조성물을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다. 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에 기재된 수단 또는 방법 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

[6]

### 기술적 해결방법

- [7] 본 발명의 제1 측면은 전기화학소자용 분리막에 대한 것으로서, 상기 분리막은 다공성 분리막 기재 및 상기 기재의 표면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하며,
- [8] 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자 및 바인더 수지를 중량비를 기준으로 약 50:50 내지 99:1의 비율로 포함하며,
- [9] 상기 바인더 수지는 제1 및 제2 바인더 수지를 포함하며,
- [10] 상기 제1 바인더 수지는 유리 전이 온도(Tg) 30°C 내지 60°C이며 극성기를 갖는 에틸렌계 고분자 수지인 것이며,
- [11] 제2 바인더 수지는 유리 전이 온도(Tg)가 80°C 내지 120°C인 아크릴계 바인더 수지인 것이다.
- [12] 본 발명의 제2 측면은 상기 제1 측면에 있어서, 상기 바인더 수지는 제3 바인더 수지를 더 포함하며, 상기 제3 바인더 수지는 분자량(Mw)가 50만 이하이며, 주쇄에 시아노기가 결합된 비닐계 고분자인 것이다.
- [13] 본 발명의 제3 측면은 상기 제1 또는 제2 측면에 있어서, 상기 제1 바인더 수지는 상기 바인더 수지 100wt% 대비 50wt% 내지 90wt%의 함량으로 포함되고, 상기 제2 바인더 수지는 상기 바인더 수지 100wt% 대비 10wt% 내지 50wt%의 함량으로 포함되는 것이다.
- [14] 본 발명의 제4 측면은 제2 내지 제3 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 제3 바인더 수지는 상기 바인더 수지 100wt% 중 6wt% 이하의 함량으로 포함되는 것이다.
- [15] 본 발명의 제5 측면은 제1 내지 제4 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 제1 고분자 수지는 분자량(Mw)가 10만 내지 50만이며, 하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 포함하며,
- [16] [화학식 1]
- [17] 
- [18]
- [19] 여기에서 상기 n은 1 이상의 정수인 것이다.
- [20] 본 발명의 제6 측면은 제1 내지 제5 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 제2 고분자 수지는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA)를 포함하며
- [21] [화학식 2]
- [22]



[23]

[24] 여기에서 상기 x는 1 이상의 정수인 것이다.

[25] 본 발명의 제7 측면은 제2 내지 제6 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 제3 바인더 수지는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)을 포함하는 것이다.

[26] 또한, 본 발명의 제8 측면은 본 발명의 분리막의 구체적인 일 실시양태로서 다공성 분리막 기재 및 상기 기재의 표면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 전기화학소자용 분리막을 제안한다. 상기 분리막에서 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자 및 바인더 수지를 중량비를 기준으로 약 50:50 내지 99:1의 비율로 포함하며,

[27] 상기 바인더 수지는 제1, 제2 및 제3 바인더 수지를 포함하며,

[28] 상기 제1 바인더 수지는 유리 전이 온도(Tg) 30°C 내지 60°C이며, 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 포함하고,

[29] 상기 제2 바인더 수지는 유리 전이 온도(Tg)가 80°C 내지 120°C이고, 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA)를 포함하며,

[30] 상기 제3 바인더 수지는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)을 포함하는 것이다.

[31] 또한, 본 발명의 제9 측면은 전기화학소자에 대한 것으로서, 상기 전기화학소자는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 상기 제1 내지 제8 측면 중 어느 한 측면에 따른 것이다.

[32] 또한, 본 발명의 제10 측면은, 리튬 이온 이차 전지에 대한 것으로서, 상기 제9 측면에 따른 전기화학소자를 포함한다.

[33]

### 발명의 효과

[34] 본원 발명에 따른 바인더 수지 조성물을 이용하여 제조된 분리막은 분리막의 표면에 별도의 접착층이 배치되지 않더라도 전극과 분리막 사이의 접착력이 높다. 또한, 종래 통상적으로 사용되는 폴리불화비닐리덴 등 불소계 바인더 수지가 적용된 분리막보다 전극과 분리막 사이의 접착력이 높다. 따라서 상기 분리막을 전지에 도입하는 경우 온도와 압력이 완화된 조건으로 전극 조립체의 제조가 가능하며 조립 생산성이 향상되고 불량률이 감소되어 수율이 증대되는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 분리막은 별도로 접착층이 형성되지

않으므로 분리막과 전극 사이의 계면 저항을 낮출 수 있으며, 불소계 바인더 수지 등 semi-crystalline 고분자 대비 전해액에 대한 친화성이 높아 전지의 출력 특성이 향상되는 효과가 있다.

[35]

### 도면의 간단한 설명

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

[37] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 분리막의 접착력을 평가하여 나타낸 것이다.

[38] 도 2는 본 발명의 비교예 2에서 제조된 분리막 시편에 대한 박리강도를 측정하여 나타낸 것이다.

[39] 도 3은 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2의 분리막의 수축율을 평가하여 나타낸 것이다.

[40] 도 4a, 도 4b, 도 4c 및 도 4d는 각각 실시예 2 내지 실시예 4 및 비교예 4의 분리막 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[41]

### 발명의 실시를 위한 형태

[42] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[43]

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

[45]

[46] 또한, 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나

절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[47]

[48] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

[49]

[50] 본원 명세서 전체에서 특별히 지시하지 않는 한 온도 단위는 섭씨온도(°C)사용하며, 함량 또는 함량비는 중량을 기준으로 한다.

[51]

[52] '상', '하', '좌' 및 '우'의 용어들은 참조가 이루어진 도면들에서의 위치나 방향을 나타내는 것으로서 제한적이지는 아니된다.

[53]

[54] 이어지는 발명의 상세한 설명에서 사용된 특정한 용어는 설명 및 이해의 편의를 위한 것이지 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다. 이러한 용어들은 위에서 열거된 단어들, 그 파생어 및 유사한 의미의 단어들을 포함한다.

[55]

[56] 본 발명은 분리막 제조시 사용되는 바인더 수지 조성물에 대한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 바인더 수지 조성물을 포함하는 분리막에 대한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 분리막을 제조하는 방법에 대한 것이다.

[57]

본 발명에 있어서 상기 전기화학소자는 전기화학적 반응에 의해 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환시키는 장치로서, 일차 전지와 이차 전지(Secondary Battery)를 포함하는 개념이며, 상기 이차 전지는 충전과 방전이 가능한 것으로, 리튬 이온 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 포괄하는 개념이다.

[58]

[59] 본 발명에 있어서, 분리막은 상기 전기화학소자에서 음극과 양극 사이의 전기적 접촉을 차단하면서 이온을 통과시키는 이온 전도성 배리어(porous ion-conducting barrier)의 역할을 하는 것이다. 이의 내부에는 복수의 기공이 형성되어 있고 상기 기공들은 상호간에 서로 연결된 구조로 되어 있어서 분리막의 일측면으로 타측면으로 기체 또는 액체가 통과 가능한 것이 바람직하다.

[60]

[61] 본 발명의 일 실시양태에 있어서 상기 분리막은 고분자 재료를 포함하는 다공성의 분리막 기재 및 상기 기재의 적어도 일측 표면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하며 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자와 바인더 수지를 포함한다. 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자들이 바인더 수지를 매개로 하여 결합되어 있으며 상기 무기물 입자 사이에 형성된 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)에 기인한 기공을 포함하는 다공성 구조를 가질 수 있다.

[62]

[63] 상기 다공성 코팅층은 바인더 수지 및 무기물 입자를 포함하며, 내부에 다수의 미세 기공을 갖고, 이들 미세 기공이 상호간에 연결된 구조로 되어 있으며, 한쪽의 면으로부터 다른쪽의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능한 다공질층의 구조적 특징을 갖는다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층 중 바인더 수지와 상기 무기물 입자는 중량비로 바인더 수지:무기물 입자가 50:50 내지 1:99의 비율로 포함된다. 상기 비율은 상기 범위 내에서 적절하게 조절될 수 있으며, 예를 들어 바인더 수지와 무기물 입자의 합 100wt% 대비 바인더 수지가 50wt% 이하, 40wt% 이하, 또는 30wt% 이하일 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서 바인더 수지가 1wt% 이상, 5wt% 이상 또는 10wt% 이상일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 이온 투과성이라는 관점에서 다공화된 구조인 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 바인더 수지의 함량이 1 중량%에 미치지 못하는 경우 분리막과 전극이 접촉되기에 충분하지 않으며, 상기 함량이 지나치게 많은 경우에는 기공도가 저하될 수 있으며, 전지 내 저항이 상승하여 전지의 전기화학적 특성이 감소될 수 있다.

[64]

[65] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자가 고분자 수지를 매개로 하여 상호간 결합하여 집적된 상태를 나타낼 수 있으며, 무기물 입자 사이의 인터스티셜볼륨(interstitial volume)에 의해 기공이 형성될 수 있다. 본원 명세서에서 상기 인터스티셜볼륨은 무기물 입자들의 충전 구조(closed packed or densely packed)에서 실질적으로 면접하는 무기물 입자들에 의해 한정되는 공간을 의미하는 것이다.

[66]

[67] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층의 기공도는 40vol% 내지 70vol%인 것이며, 상기 범위 내에서 기공도는 40vol% 이상 또는 45vol% 이상일 수 있고, 이와 동시에 또는 각각 독립적으로 70vol% 이하 또는 65vol% 이하일 수 있다. 상기 기공도는 이온 전도도를 고려했을 때, 즉, 이온이 통과할 수 있는 충분한 경로의 확보 차원에서 기공도가 40vol% 이상으로 조절될 수 있다. 또한, 내열성 및 접착성의 확보 차원에서 기공도가 65vol% 이하로 조절될 수 있다. 이에 이러한 전기화학적 특성을 고려하여 상기 범위 내에서 다공성 코팅층의 기공도를 적절하게 조절할 수 있다.

[68]

[69] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 총 두께가 1 $\mu$ m 내지 10 $\mu$ m 이하의 범위에서 적절하게 조절할 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 총 두께는 분리막 기재의 표면에 형성된 모든 측면의 다공성 코팅층의 두께를 합산한 것이다. 만일 분리막 기재의 일측면에만 다공성 코팅층이 형성된 경우 하나의 다공성 코팅층의 두께는 상기 범위를 만족할 수 있다. 만일 분리막 기재의 양측면에 모두 다공성 코팅층이 형성된 경우 각 다공성 코팅층의 두께를 합산한 것이 상기

범위를 만족할 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 두께가  $1\mu\text{m}$ 에 미치지 못하는 경우 다공성 코팅층에 포함되는 무기물 입자의 양이 적어 내열성 개선 효과가 미미하다. 한편, 다공성 코팅층이 상기 두께보다 지나치게 두껍게 형성되는 경우에는 분리막이 두꺼워져 박형 전지의 제조 및 전지의 에너지 밀도를 향상시키기 어렵다.

[70]

[71] 한편, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자 및 바인더 수지를 포함한다. 본 발명에 있어서, 상기 바인더 수지는 제1 및 제2 바인더 수지를 포함한다. 본 발명에 있어서, 상기 바인더 수지는 추가적으로 제3 바인더 수지를 포함할 수 있다. 상기 바인더 수지 중 제1 바인더 수지는 약 50wt% 내지 90wt%의 양으로 포함될 수 있다. 상기 제1 바인더 수지는 비교적 낮은 유리전이온도( $T_g$ )를 나타내기 때문에 이의 함량이 90wt%를 초과하는 경우에는 부분적으로 높은 접착력을 얻을 수는 있지만 분리막 전면에 걸쳐 고른 접착력을 확보하기 어렵다. 또한, 제조된 분리막 간에도 접착력 편차가 있어 균일한 재현성을 확보하기 어렵다. 반면 제1 바인더 수지의 함량이 50wt% 미만으로 포함되는 경우에는 함량이 저하되어 고접착력 특성 구현이 어렵다.

[72]

한편, 상기 제2 바인더 수지는 10wt% 내지 50wt%의 양으로 포함될 수 있다. 상기 제2 바인더 수지는 상대적으로 제1 바인더 수지에 비해서 유리전이 온도가 높다. 이에 상기 제2 바인더 수지가 상기 범위내로 함유되는 경우 제1 바인더 수지의 비교적 낮은  $T_g$ 로 인한 불균일한 접착성 문제를 해소할 수 있다.

[73]

한편, 상기 제3 바인더 수지는 바인더 수지 100wt% 중 약 6wt% 이하, 또는 약 5wt% 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 제3 바인더 수지의 첨가로 인해 접착력 개선의 효과를 높일 수 있으나, 과도하게 투입되는 경우 점도가 높아져 오히려 상분리가 저하되고 그 결과 소망하는 수준의 접착력이 확보되지 않을 수 있다. 이에 적절한 접착력 확보 및 점도 상승 방지를 위해서 상기 제3 바인더 수지는 상기 범위 내로 적절하게 제어되는 것이 바람직하다.

[74]

[75]

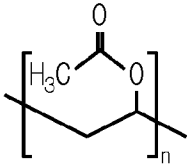
상기 제1 바인더 수지로는 극성기를 갖는 에틸렌계 고분자 수지가 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 바인더 수지의 유리 전이 온도( $T_g$ )는  $30^\circ\text{C}$  내지  $60^\circ\text{C}$ 인 것이다. 한편, 상기 제1 바인더 수지는 분자량( $M_w$ )가 10만 내지 50만의 범위를 가질 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 극성기를 갖는 에틸렌계 고분자 수지는 아래 화학식 1로 표시되는 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 포함할 수 있다. 하기 화학식 1 중  $n$ 은 1 이상의 정수이다.

[76]

[77]

[화학식 1]

[78]



[79]

[80]

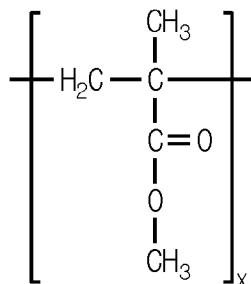
상기 제2 바인더 수지는 아크릴계 바인더 수지를 포함하며, 상기 아크릴계 바인더 수지는 유리 전이 온도(Tg)가 80°C 내지 120°C인 것이다. 제2 바인더 수지의 유리전이온도가 후술하는 건조 온도보다 낮으면 다공성 코팅층 내 바인더 수지가 국소적으로 집중되어 분포하는 등 바인더 수지의 분포가 불균일하게 될 수 있다. 반면, 유리전이온도가 120°C를 초과하는 경우에는 후술하는 전극과 분리막의 라미네이션 공정시 인가되는 온도보다 높기 때문에 소망하는 수준으로의 접착력 확보가 어렵다. 한편, 상기 제1 바인더 수지는 분자량(Mw)가 10만 내지 50만의 범위를 가질 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 아크릴계 바인더 수지는 알킬기의 탄소수가 1 내지 8인 아크릴산 알킬 에스테르 및/또는 메타크릴산 알킬 에스테르를 단량체로 포함할 수 있다. 상기 아크릴산 알킬 에스테르로서는, 예를 들면, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 및 2-에틸헥실아크릴레이트로부터 선택된 적어도 1종이 포함될 수 있다. 또한, 메타크릴산 알킬 에스테르로서는, 예를 들면, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 및 2-에틸헥실메타크릴레이트로부터 선택된 적어도 1종이 포함될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 제2 바인더 수지로 폴리메틸메타크릴레이트 (Polymethylmethacrylate, PMMA)가 사용될 수 있다. 상기 PMMA는 아래 화학식 2로 표현될 수 있다. 하기 화학식 2 중 x는 1 이상의 정수이다.

[81]

[82]

[화학식 2]

[83]



[84]

[85]

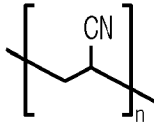
상기 제3 바인더 수지는 주쇄에 시아노기가 결합된 비닐계 고분자이며 분자량(Mw)이 50만 이하인 것이다. 상기 제3 바인더 수지는 DMF 나 NMP 등을

용매로 이용하는데 이에 대한 용해성을 고려하여 50만 이하의 낮은 분자량 범위를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 제3 바인더 수지로는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)이 사용될 수 있으며 PAN은 아래 [화학식 3]으로 표현될 수 있다. 하기 화학식 3중 n은 1 이상의 정수이다.

[86]

[87] [화학식 3]

[88]



[89]

[90] 본 발명에 있어서, 상기 분자량(Mw)은 중량평균 분자량을 의미한다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분자량(Mw)은 겔투과 크로마토그래피 (GPC) 를 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, 분자량 측정 대상 고분자 수지 200mg를 200ml Tetrahydrofuran(THF) 등의 용매에 희석하여 약 1000ppm의 샘플을 제조하여 Agilent 1200 series GPC 기기를 사용하여 1ml/min Flow로 RI detector를 통하여 측정할 수 있다.

[91]

[92] 또한, 상기 제1 내지 제3 바인더 수지 이외에, 필요한 경우, 추가적으로 단량체로 비닐리덴을 포함하는 불소계 바인더 수지, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 제4 바인더 수지를 더 포함할 수 있다. 상기 제4 바인더 수지는 바인더 수지 총 합 100wt% 대비 10wt% 이하, 또는 5wt% 이하, 또는 1wt% 이하로 포함될 수 있다.

[93]

[94] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자는 전기 화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li+기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[95]

전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>

(PZT),  $b_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (PLZT,  $0 < x < 1, 0 < y < 1$ ),  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  (PMN-PT), 하프니아( $HfO_2$ ),  $SrTiO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $NiO$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiC$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $AlOOH$  및  $TiO_2$  등이 있으며 이 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[96] 또한, 무기물 입자로는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 즉 리튬원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 사용할 수 있다. 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트( $Li_3PO_4$ ), 리튬티타늄포스페이트( $Li_xTi_y(PO_4)_3, 0 < x < 2, 0 < y < 3$ ), 리튬알루미늄티타늄포스페이트( $Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3$ ),  $14Li_2O$ - $9Al_2O_3$ - $38TiO_2$ - $39P_2O_5$  등과 같은  $(LiAlTiP)_xO_y$  계열 glass ( $0 < x < 4, 0 < y < 13$ ), 리튬란탄티타네이트( $Li_xLa_yTiO_3, 0 < x < 2, 0 < y < 3$ ),  $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$  등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트( $Li_xGe_yP_zS_w, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5$ ),  $Li_3N$  등과 같은 리튬나이트라이드( $Li_xN_y, 0 < x < 4, 0 < y < 2$ ),  $Li_3PO_4$ - $Li_2S$ - $SiS_2$  등과 같은  $SiS_2$  계열 glass( $Li_xSi_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4$ ),  $LiI$ - $Li_2S$ - $P_2S_5$  등과 같은  $P_2S_5$  계열 glass( $Li_xP_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7$ ) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

[97] 또한, 무기물 입자의 평균 직경( $D_{50}$ )은 10nm 내지  $5\mu m$ 의 범위를 가질 수 있다. 상기 입자의 평균 직경( $D_{50}$ )이 10nm 미만인 경우에는 무기물 입자의 표면적이 지나치게 높아 다공성 코팅층 형성용 슬러리 제조시 상기 슬러리 중 무기물 입자의 분산성이 저하될 수 있다. 한편, 무기물 입자의 입경이 커질수록 분리막의 기계적 특성이 저하될 수 있으므로  $5\mu m$ 를 초과하지 않는 것이 바람직하다.

[98]

[99] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자의 입경( $D_{50}$ )은 본 기술분야에서 사용되는 일반적인 입도 분포계에 의해 분급 후의 입자의 입도 분포를 측정하고, 그 측정 결과에 근거하여 산출되는 작은 입경 측으로부터의 적산값 50%의 입도를 의미한다. 이러한 입도 분포는 입자에 광이 닿음으로써 발생하는 회절이나 산란의 강도 패턴에 의해 측정할 수 있고, 이러한 입도 분포계로는 예컨대 넛키소사제의 마이크로 트랙 9220FRA나 마이크로 트랙 HRA 등을 사용할 수 있다.

[100]

[101] 전술한 바와 같이 본 발명은 본 발명에 따른 분리막은 고분자 재료를 포함하는 다공성 분리막 기체를 포함한다. 상기 분리막 기체는 고분자 수지를 포함하는 다공막으로 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등 폴리에틸렌 소재의 다공성의 고분자 필름일 수 있다. 상기 분리막 기체는 전지 온도가 상승하는 경우 적어도 부분적으로 용융되어 기공을 폐쇄하여 섯다운을 유도할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기체의 기공도는 40vol% 내지 70vol%의 범위를 가질 수 있다. 한편, 상기 분리막 기체의 기공은 기공의

최장경을 기준으로 직경이 약 10nm 내지 70nm의 범위를 가질 수 있다. 본 발명에 있어서 상기 분리막 기재는 전기화학소자의 박막화 및 고에너지 밀도화의 측면에서, 이의 두께가 5 $\mu$ m 내지 14 $\mu$ m의 범위를 가질 수 있다.

[102] 본 명세서에 있어서, 상기 용어 "기공도(porosity)"는 어느 구조체에서 전체 부피에 대해 기공이 차지하는 부피의 비율을 의미하고, 그의 단위로서 %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 질소 기체를 사용한 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법 또는 수은 침투법(Hg porosimeter) 및 ASTM D-2873에 따라 측정될 수 있다. 또는 분리막의 밀도(겉보기 밀도)와 분리막에 포함된 재료들의 조성비와 각 성분들의 밀도로부터 분리막의 진밀도를 계산하고 겉보기 밀도(apparent density)와 진밀도(net density)의 차이로부터 분리막의 기공도를 계산할 수 있다.

[103] 한편 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 기공의 크기, 기공의 분포 및 기공의 평균 직경(nm)은 캐필러리 플로우 포로미터(Capillary Flow Porometer)를 이용하여 측정할 수 있다. 이것은 표면장력을 알고 있는 액체를 이용하여 분리막의 기공을 적신 후(wetting), 여기에 공기압을 가하여 최초 유량이 발생하는 압력(bubble point=max pore)을 측정하는 방식에 의한 것이다. 이러한 캐필러리 플로우 포로미터의 구체적인 예로는 Porous Materials사의 CFP-1500-AE 등이 있다.

[104] 한편, 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기재는, 내구성 향상 등 필요한 경우, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴레페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌과 같은 고분자 수지 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다.

[105] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기재는 후술하는 방식으로 제조된 다공성 고분자 필름일 수 있으며, 한 장의 단층 필름이거나 두 장 이상이 적층되어 형성된 다층 필름일 수 있다. 두 장 이상 적층되는 경우에는 각 층이 재료의 측면에서 전술한 특징을 갖는 것이 바람직하다.

[106]

[107] 상기 분리막은 상기 구조를 갖는 제조 방법이면 특별한 제조 방법으로 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 적절한 용매에 상기 바인더 수지 조성물과 무기물 입자를 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하고, 이를 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 도포하고 건조하는 방식으로 수득될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서 상기 건조는 상대습도 약 40% 내지 약 80%의 조건 하에 소정 시간 정치시켜 바인더 수지를 고화시키는 방법으로 수행될 수 있다. 이때 바인더 수지의 상분리가 유도된다. 이와 같이 상분리의 과정에서 용매가 무기 코팅층의 표면부로 이동하며 용매의 이동을 따라 바인더 수지가 무기

코팅층의 표면부로 이동되면서 다공성 코팅층의 표면부에 바인더 수지의 함유량이 높아진다. 한편, 다공성 코팅층의 표면부 아래 부분은 무기물 입자간 인터스티셜 볼륨에 기인한 기공이 형성되면서 다공성 코팅층이 다공성 특성을 갖게 된다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 용매는 아세톤, 메틸에틸케톤, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드 등의 극성 아미드 용매 등을 예로 들 수 있으며, 이 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [108] 한편, 제3 고분자 수지는 아세톤 등 전술한 용매에 대한 용해도가 상대적으로 낮다. 이에 본 발명의 일 실시 양태에 있어서, 무기물 입자와 상기 제1 및 제2 바인더 수지를 포함하는 제1 슬러리 및 제3 바인더 수지를 포함하는 고분자 용액을 각각 별도로 준비한 후 이 둘을 혼합하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비할 수 있다. 이때 상기 고분자 용액에 있어서, 용매로 DMF(dimethylformamide) NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), DMAC(dimethylacetamide), THF(Tetrahydrofuran), MIBK(methyl isobutyl ketone), MEK(methyl ethyl ketone) 등이 사용될 수 있으며, 상기 용매는 이 중 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [109] 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리의 도포는 마이어 바, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터 등의 종래의 도공 방식을 적용할 수 있다. 상기 다공성 코팅층을 분리막 기재의 양면에 형성할 경우, 도공액을 편면씩 도공하고 나서 가습 상분리 및 건조하는 것도 가능하지만, 도공액을 양면 동시에 분리막 기재 위에 도공하고 나서 가습 상분리 및 건조하는 쪽이, 생산성의 관점에서 바람직하다.

[110]

- [111] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 이차 전지는 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극 조립체; 및 전해액을 포함한다. 상기 전극 조립체가 적절한 전지 외장재에 수납되고 여기에 전해액이 주액되어 전지가 제조될 수 있다.

[112]

- [113] 본 발명에 있어서, 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 양극 활물질, 도전재 및 전극 바인더 수지를 포함하는 양극 활물질층을 구비한다. 상기 양극 활물질은 리튬 망간복합 산화물( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등), 리튬 코발트 산화물( $\text{LiCoO}_2$ ), 리튬 니켈 산화물( $\text{LiNiO}_2$ ) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임),  $\text{LiMnO}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ );  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiV}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  등의 바나듐 산화물; 화학식  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$

(여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; 디설파이드 화합물;  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[114]

[115] 본 발명에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 음극 활물질, 도전제 및 바인더 수지를 포함하는 음극 활물질층을 구비한다. 상기 음극은 음극 활물질로 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소;  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 및 Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[116]

[117] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 도전제는, 예를 들어, 흑연, 카본블랙, 탄소 섬유 또는 금속 섬유, 금속 분말, 도전성 위스커, 도전성 금속 산화물, 활성 카본(activated carbon) 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다. 더욱 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 슈퍼 피(super-p), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 덴카(denka) 블랙, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화 아연, 티탄산 칼륨 및 산화 티탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다.

[118]

[119] 상기 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 구리, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[120]

[121] 상기 전극 바인더 수지로는 당업계에서 전극에 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있다. 이러한 바인더 수지의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트 (polyethylhexyl acrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트

(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetatepropionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[122]

[123] 본 발명에 있어서, 상기 전해액은 A+B와 같은 구조의 염으로서, A<sup>+</sup>는 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B<sup>-</sup>는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, C(CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (γ-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[124]

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

[126]

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

[128]

[129] [실시예]

[130] (1) 분리막의 제조

[131] 실시예 1

[132]  $Al_2O_3$ (D50: 500nm), PVAc(Mw: 15만, Tg: 40°C), PMMA(Mw: 13만, Tg: 116°C) 및 분산제(탄닌산)를 아세톤에 투입하여 제1 슬러리를 준비하였다. 한편, PAN(Mw: 15만, Tg: 85°C, Tm: 320°C)을 DMF에 용해하여 고분자 용액을 준비하였다. 다음으로 상기 제1 슬러리와 상기 고분자 용액을 혼합하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리(제2 슬러리)를 준비하였다. 상기 제2 슬러리의 농도는 18wt% 였으며, 상기 제2 슬러리 중  $Al_2O_3$ , PVAc, PMMA, PAN 및 분산제(탄닌산)의 함량은 80:16:2:1:1의 비율(wt%)로 하였다. 상기 슬러리를 분리막(폴리에틸렌, 기공도 45%, 두께 16 $\mu$ m, 통기도 100sec/100cc) 위에 분리막 면적 대비 13.5g/m<sup>2</sup>의 로딩량으로 도포한 후 건조하였다. 상기 건조는 온도 23°C, 상대습도 45%의 가습조건하에서 수행되었다. 다음으로 이를 60mm(길이)x25mm(폭)으로 절단하여 분리막을 수득하였다. 수득된 분리막의 두께는 25 $\mu$ m 였다.

[133]

[134] 실시예 2

[135] PAN은 사용하지 않고  $Al_2O_3$ , PVAc, PMMA 및 분산제(탄닌산)를 wt%로 80:17:2:1의 비율로 아세톤에 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 수득한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 수득하였다. 또한, 수득된 분리막 표면의 SEM 이미지를 도 4a에 나타내었다.

[136]

[137] 실시예 3

[138] PAN은 사용하지 않고  $Al_2O_3$ , PVAc, PMMA 및 분산제(탄닌산)를 wt%로 80:15:4:1의 비율로 아세톤에 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 수득한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 수득하였다. 또한, 수득된 분리막 표면의 SEM 이미지를 도 4b에 나타내었다.

[139]

[140] 실시예 4

[141] PAN은 사용하지 않고  $Al_2O_3$ , PVAc, PMMA 및 분산제(탄닌산)를 wt%로 80:9.5:9.5:1의 비율로 아세톤에 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 수득한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 수득하였다. 또한, 수득된 분리막 표면의 SEM 이미지를 도 4c에 나타내었다.

[142]

[143] 비교예 1

[144]  $Al_2O_3$ , PVdF-HFP(Mw: 40만, Tm: 145°C), PVDF-CTFE(Mw: 40만, Tm: 160°C) 및 분산제(탄닌산)를 wt%를 기준으로 80:10:1의 비율로 아세톤에 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 수득하였다. 상기 슬러리를 분리막(폴리에틸렌, 기공도 45%, 두께 16 $\mu$ m) 위에 분리막 면적 대비 13.5g/m<sup>2</sup>의 로딩량으로 도포한 후

건조하였다. 상기 건조는 온도 23°C, 상대습도 45%의 가습조건하에서 수행되었다. 다음으로 이를 60mm(길이)x25mm(폭)으로 절단하여 분리막을 수득하였다. 수득된 분리막의 두께는 25 $\mu$ m 였다.

[145]

[146] **비교예 2**

[147] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVAc 및 분산제를 80:19:1 비율(wt%)로 아세톤에 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 수득하였다. 상기 슬러리를 분리막(폴리에틸렌, 기공도 45%, 두께 16 $\mu$ m) 위에 분리막 면적 대비 13.5g/m<sup>2</sup>의 로딩량으로 도포한 후 건조하였다. 상기 건조는 온도 23°C, 상대습도 45%의 가습조건하에서 수행되었다. 다음으로 이를 60mm(길이)x25mm(폭)으로 절단하여 분리막을 수득하였다.

[148]

[149] **비교예 3**

[150] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PMMA 및 분산제를 80:19:1 비율(wt%)로 아세톤에 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 수득하였다. 상기 슬러리를 분리막(폴리에틸렌, 기공도 45%, 두께 16 $\mu$ m) 위에 분리막 면적 대비 13.5g/m<sup>2</sup>의 로딩량으로 도포한 후 건조하였다. 상기 건조는 온도 23°C, 상대습도 45%의 가습조건하에서 수행되었다. 다음으로 이를 60mm(길이)x25mm(폭)으로 절단하여 분리막을 수득하였다.

[151]

[152] **비교예 4**

[153] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVAc, PMMA 및 분산제를 80:6:13:1 비율(wt%)로 아세톤에 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 수득하였다. 상기 슬러리를 분리막(폴리에틸렌, 기공도 45%, 두께 16 $\mu$ m) 위에 분리막 면적 대비 13.5g/m<sup>2</sup>의 로딩량으로 도포한 후 건조하였다. 상기 건조는 온도 23°C, 상대습도 45%의 가습조건하에서 수행되었다. 다음으로 이를 60mm(길이)x25mm(폭)으로 절단하여 분리막을 수득하였다. 또한, 수득된 분리막 표면의 SEM 이미지를 도 4d에 나타내었다.

[154]

[155] **비교예 5 (PVAc 분자량 범위 벗어난 경우)**

[156] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(D50: 500nm), PVAc(Mw: 80만, Tg: 40°C), PMMA(Mw: 13만, Tg: 116°C) 및 분산제(탄닌산)를 아세톤에 투입하여 제1 슬러리를 준비하였다. 한편, PAN(Mw: 15만, Tg: 85°C, Tm: 320°C)을 DMF에 용해하여 고분자 용액을 준비하였다. 다음으로 상기 제1 슬러리와 상기 고분자 용액을 혼합하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리(제2 슬러리)를 준비하였다. 상기 제2 슬러리의 농도는 18wt% 였으며, 상기 제2 슬러리 중 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVAc, PMMA, PAN 및 분산제(탄닌산)의 함량은 80:16:2:1:1의 비율(wt%)로 하였다. 상기 슬러리를 분리막(폴리에틸렌, 기공도 45%, 두께 16 $\mu$ m, 통기도 100sec/100cc) 위에 분리막 면적 대비 13.5g/m<sup>2</sup>의 로딩량으로 도포한 후 건조하였다. 상기 건조는 온도 23°C,

상대습도 45%의 가습조건하에서 수행되었다. 다음으로 이를 60mm(길이)x25mm(폭)으로 절단하여 분리막을 수득하였다. 수득된 분리막의 두께는 25 $\mu$ m 였다.

[157]

[158] (2) 전극의 제조

[159] 천연흑연, SBR 및 CMC (중량비로 90:9:1)를 물에 투입하여 음극 슬러리를 수득하였다. 상기 음극 슬러리를 구리 박막(두께 10 $\mu$ m) 위에 125mg/cm<sup>2</sup>의 로딩량으로 도포한 후 건조하였다. 다음으로 이를 90 $\mu$ m의 두께가 되도록 압연하고 50mm(길이)x 25mm(폭)으로 절단하여 음극을 수득하였다.

[160]

[161] (3) 전극 접착력 측정

[162] 상기 각 실시예 또는 비교예를 통하여 수득한 분리막을 60mm(길이)x 25mm(폭)으로 절단하여 준비된 음극과 분리막을 프레스를 이용하여 60°C 6.5MPa조건으로 라미네이션하여 시편을 제작하였다. 준비된 시편을 양면 테이프를 이용하여 유리판에 부착하여 고정하였으며 이때 음극이 유리판에 대면하도록 배치하였다. 시편의 분리막 부분을 25°C에서 300m/min 속도로 180°의 각도로 박리하고 이 때의 강도를 측정하였다. 상기 분리막과 음극 사이의 접착력에 대해서는 아래 [표 1] 및 [도 1]에 결과를 정리하여 나타내었다. 한편, 비교예 2에서 동일한 제조 방법에 의해 수득된 분리막 시편 5개를 준비하고 25°C에서 300m/min 속도로 180°의 각도로 박리하고 거리에 따른 박리 강도를 측정하였다. 그 결과를 아래 [표 2] 및 [도 2]에 나타내었다.

[163]

[164] (4) 분리막의 수축율 측정

[165] 각 실시예 및 비교예에서 수득된 분리막을 130°C의 온도 조건하에서 0.5hr 유지한 후 분리막의 수축율을 측정하였다. 수축율은 분리막에 임의의 두 점을 표시하고 이들간의 거리(표점 거리)의 증감율을 아래 식 1에 따라 계산한 것이다. 도 2는 실시예 1 및 2의 분리막의 수축율 측정 전후 모양을 나타낸 사진이다. 이에 따르면 실시예 1 및 2의 분리막은 수축율이 1% 이내로 수축율 특성이 매우 높은 것으로 확인되었다.

[166]

[167] (식 1) 수축율(%) = {(B-A)/A}X100

[168] 상기 식 1에서 A는 고온 방치 전 초기 상태의 표점 거리이며 B는 고온 방치 후 최종 상태의 표점 거리이다.

[169]

[170] 아래 [표 1]은 상기 실험에서 수득된 결과를 정리하여 나타낸 것이다.

[171]

[172]

[표1]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
바인더 수지 조성물 성분 및 조성	PVAc/P MMA/P AN	PVAc/P MMA (9:1 중량비)	PVdF-H FP, PVDF-C TFE	PVAc	PMMA	PVAc/P MMA(2: 8, 중량비)	PVAc/P MMA/P AN
분리막의 두께( $\mu\text{m}$ )	25	25	25	25	25	25	25
분리막의 통기도(sec/10 0cc)	356	240	300	264	220	189	460
분리막과 음극의 접착력 (N)	1.907	1.270	0.857	0.048~1. 192	0.053	0.292	0.350
분리막의 열수축율(%)	0	1	2	1	4	2	0

[173] 상기 [표 1]에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2의 분리막은 전기화학소자용 분리막으로 사용 가능한 수준의 통기도를 확보하였다. 또한, 실시예 1 및 실시예 2의 분리막은 비교예 1 내지 비교예 5의 분리막에 비해서 음극과의 접착력 및 열수축율이 모두 향상된 것으로 확인되었다. 한편, 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 분리막의 열수축율 평가 전후 상태를 나타낸 사진 이미지를 나타낸 것으로서, 두 번의 실험 모두 수축율 0%를 나타내었다.

[174]

[175] [표2]

비교예 2의 각 시편	Mean Force (N)
#1	1.192
#2	0.285
#3	0.048
#4	0.815
#5	1.084

[176] 한편, 도 2에서 확인된 바와 같이 비교예 2에서 획득된 동일한 분리막에서 유래한 분리막 시편 #1 내지 #5는 각 시편의 distance 별 접착력에서도 균일성이

낮았다. 또한, 상기 [표 2]에서 정리한 바와 같이 각 시편의 Mean Force를 계산한 결과에서도 일정한 접착력의 재현이 어려운 것을 확인하였다.

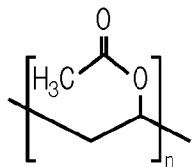
[177]

[178] 한편, 아래 실시예 2 내지 실시예 4 및 비교예 4의 분리막 표면의 SEM 이미지를 각각 도 4a, 도 4b, 도 4c 및 도 4d에 나타내었다. 이를 확인해 보면 PMMA의 함량이 증가할수록 바인더 수지 조성물의 분리막 표면쪽으로의 상분리가 잘 일어나지 않아 표면부의 바인더 수지 조성물의 함량이 낮았다. 이로부터 PMMA 등 제2 바인더 수지의 함량이 과도하게 높은 것은 접착력 저하의 원인이 될 수 있다는 점을 확인하였다.

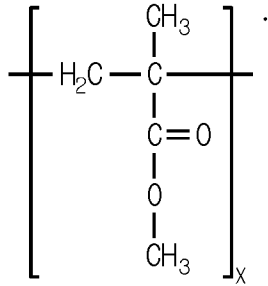
## 청구범위

- [청구항 1] 다공성 분리막 기재 및 상기 기재의 표면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 전기화학소자용 분리막이며, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자 및 바인더 수지를 중량비를 기준으로 약 50:50 내지 99:1의 비율로 포함하며 상기 바인더 수지는 제1 및 제2 바인더 수지를 포함하며, 상기 제1 바인더 수지는 유리 전이 온도( $T_g$ ) 30°C 내지 60°C이며 극성기를 갖는 에틸렌계 고분자 수지인 것이며, 제2 바인더 수지는 유리 전이 온도( $T_g$ )가 80°C 내지 120°C인 아크릴계 바인더 수지인 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 바인더 수지는 제3 바인더 수지를 더 포함하며, 상기 제3 바인더 수지는 분자량( $M_w$ )가 50만 이하이며, 주쇄에 시아노기가 결합된 비닐계 고분자인 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 제1 바인더 수지는 상기 바인더 수지 100wt% 대비 50wt% 내지 90wt%의 함량으로 포함되고, 상기 제2 바인더 수지는 상기 바인더 수지 100wt% 대비 10wt% 내지 50wt%의 함량으로 포함되는 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 제3 바인더 수지는 상기 바인더 수지 100wt% 중 6wt% 이하의 함량으로 포함되는 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 제1 고분자 수지는 분자량( $M_w$ )가 10만 내지 50만이며, 하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 포함하며, 하기 n은 1 이상의 정수인 것인 전기화학소자용 분리막:

[화학식 1]



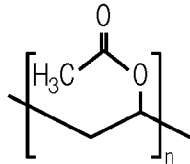
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 제2 고분자 수지는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA)를 포함하며 하기 x는 1 이상의 정수인 것인 전기화학소자용 분리막:
- [화학식 2]



[청구항 7] 제2항에 있어서,  
상기 제3 바인더 수지는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)을 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막.

[청구항 8] 제2항에 있어서,  
상기 제1 고분자 수지는 분자량(Mw)가 10만 내지 50만이며, 하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 포함하며, 하기 n은 1 이상의 정수인 것인 전기화학소자용 분리막:

[화학식 1]

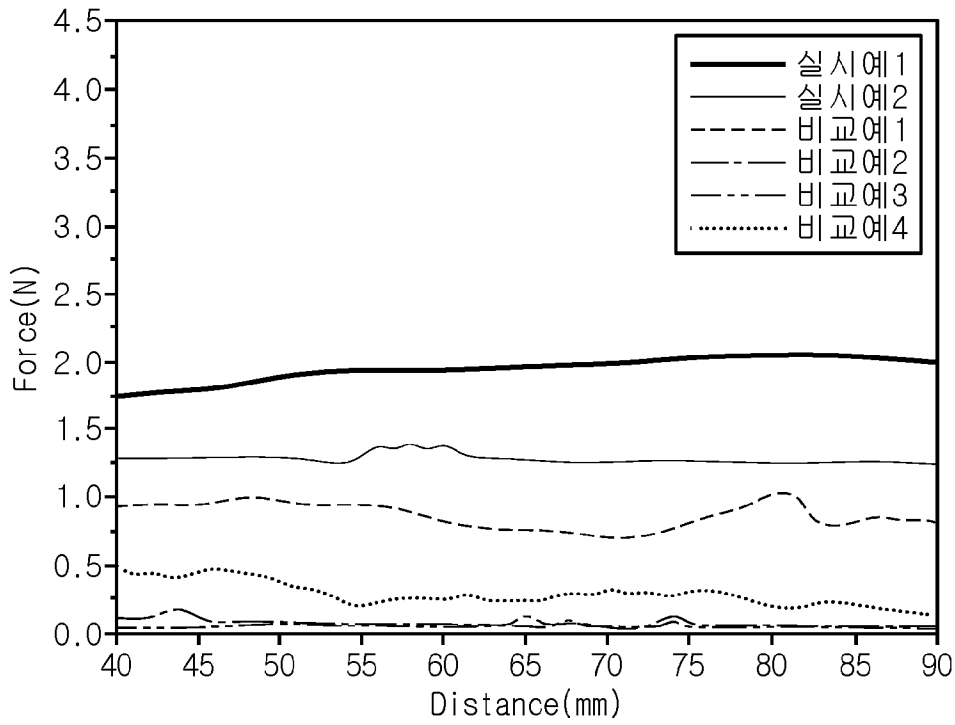


[청구항 9] 다공성 분리막 기재 및 상기 기재의 표면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 전기화학소자용 분리막이며,  
상기 다공성 코팅층은 무기물 입자 및 바인더 수지를 중량비를 기준으로 약 50:50 내지 99:1의 비율로 포함하며  
상기 바인더 수지는 제1, 제2 및 제3 바인더 수지를 포함하며,  
상기 제1 바인더 수지는 유리 전이 온도(Tg) 30°C 내지 60°C이며, 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 포함하고,  
상기 제2 바인더 수지는 유리 전이 온도(Tg)가 80°C 내지 120°C이고, 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA)를 포함하며,  
상기 제3 바인더 수지는 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막.

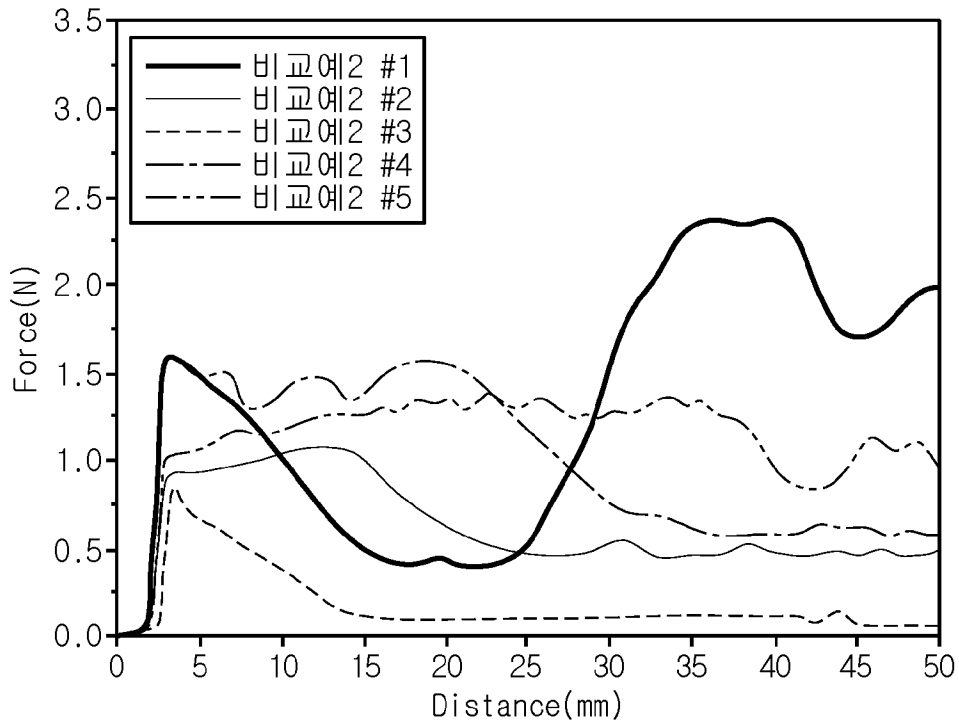
[청구항 10] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 제1 항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 것인 전기화학소자.

[청구항 11] 제10항에 따른 전기화학소자를 포함하는 리튬이온 이차 전지.

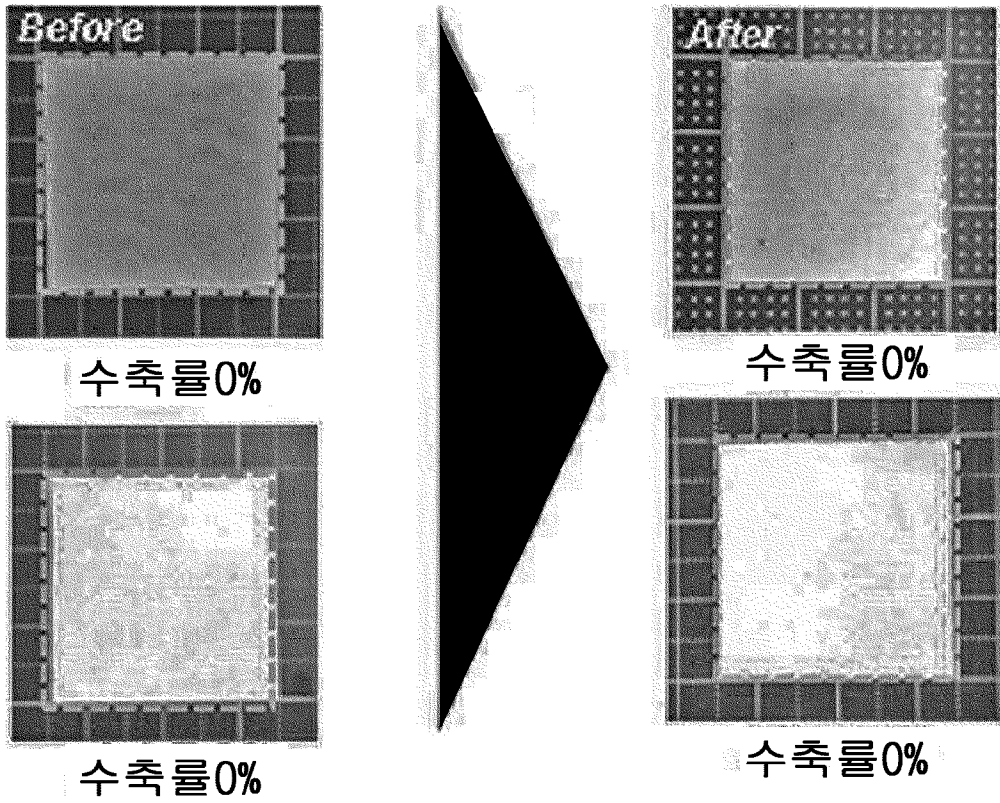
[도1]



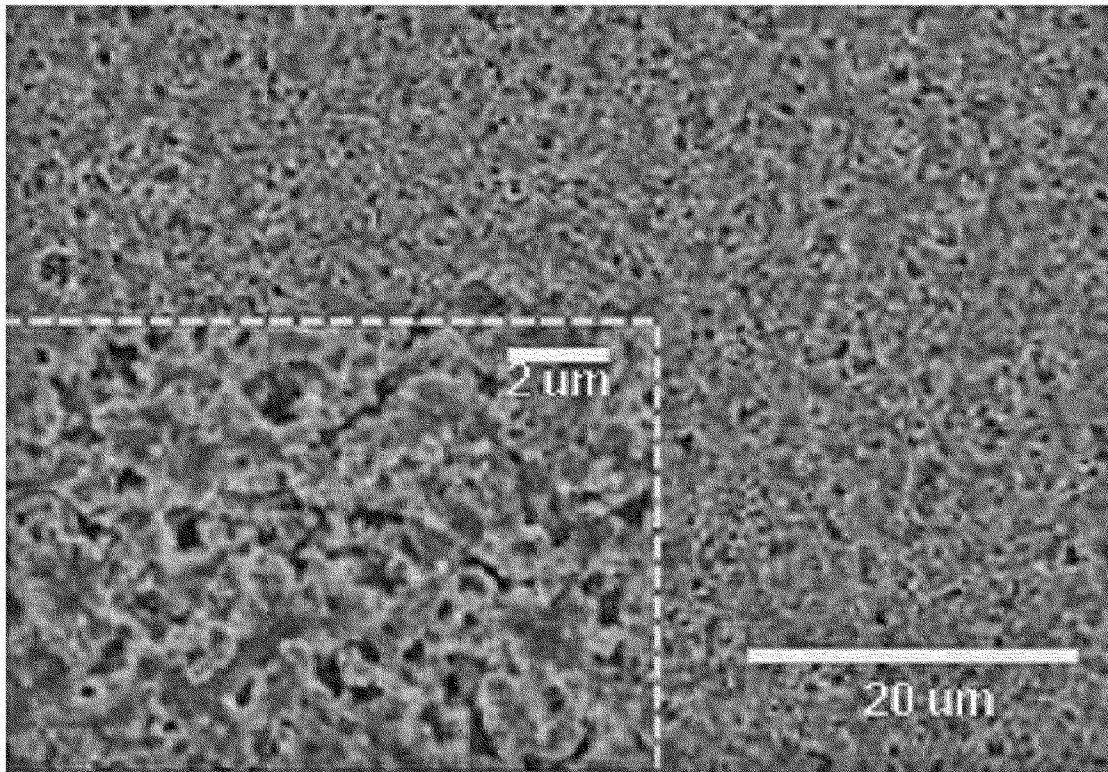
[도2]



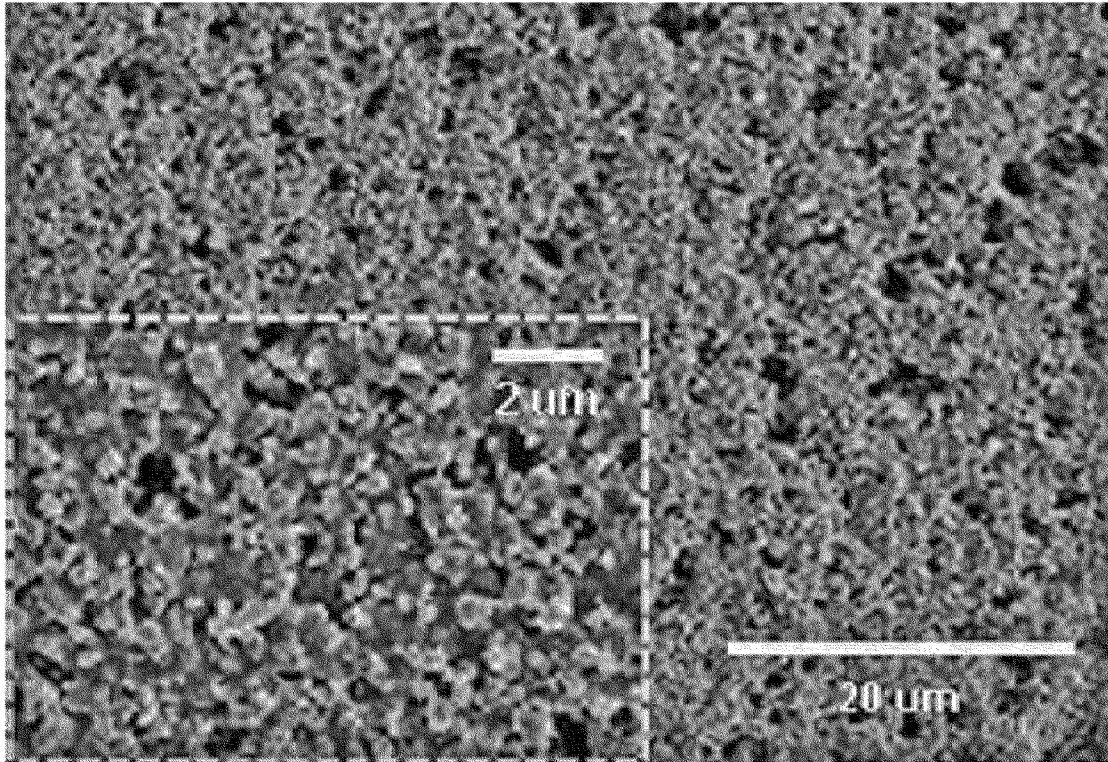
[도3]



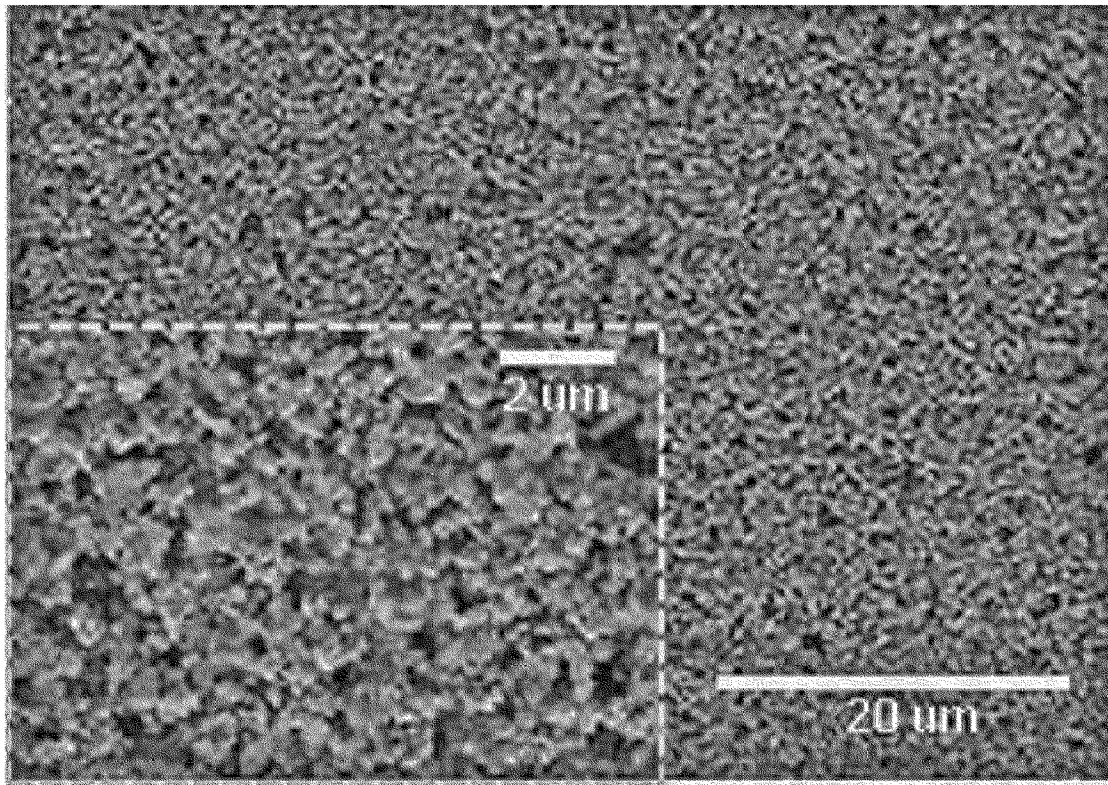
[도4a]



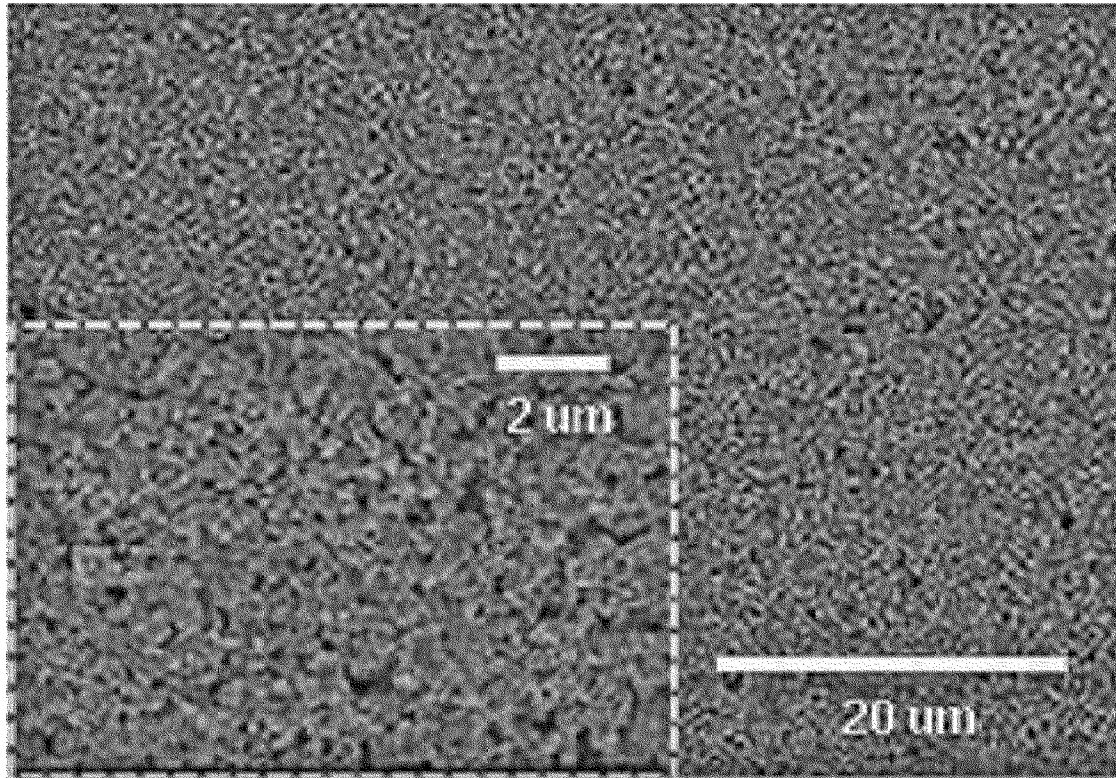
[도4b]



[도4c]



[도4d]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/004306

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 10/0525(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 50/449(2021.01); C08J 7/04(2006.01); H01G 11/52(2013.01); 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), Google & keywords: 다공성 분리막(porous separator), 코팅(coating), 무기물 입자(inorganic particle), 유리전이온도(Tg, glass transition temperature), 폴리비닐아세테이트(PVAc, polyvinyl acetate), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, polymethyl methacrylate)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2020-0034470 A (LG CHEM, LTD.) 31 March 2020 (2020-03-31) See abstract; and claims 1-13.	1-11
Y	WO 2020-067778 A1 (LG CHEM, LTD.) 02 April 2020 (2020-04-02) See paragraph [0026]; and claims 1, 3 and 7.	1-11
Y	LEE, Y. M. et al. Electrochemical effect of coating layer on the separator based on PVdF and PE non-woven matrix. Journal of power sources. 03 June 2005, vol. 146, nos. 1-2, pp. 431-435. See abstract; and page 431, right column.	5,8
A	KR 10-2015-0059621 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 01 June 2015 (2015-06-01) See claims 1-13.	1-11
A	KR 10-2006-0072065 A (LG CHEM, LTD.) 27 June 2006 (2006-06-27) See claims 1-16.	1-11
<input checked="" 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>22 July 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>23 July 2021</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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SOHN, J.-Y. et al. PVDF-HFP/PMMA-coated PE separator for lithium ion battery. Journal of Solid State Electrochemistry. 12 April 2011, vol. 16, no. 2, pp. 551-556. See abstract; and page 551, right column.	1-11

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

International application No.

**PCT/KR2021/004306**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR 10-2020-0034470	A	31 March 2020	CN 111418088	A	14 July 2020		
			EP 3734701	A1	04 November 2020		
			US 2021-0066692	A1	04 March 2021		
			WO 2020-060310	A1	26 March 2020		
<hr/>							
WO 2020-067778	A1	02 April 2020	CN 112424991	A	26 February 2021		
			KR 10-2020-0036648	A	07 April 2020		
<hr/>							
KR 10-2015-0059621	A	01 June 2015	KR 10-1690515	B1	29 December 2016		
			KR 10-2015-0059622	A	01 June 2015		
			KR 10-2015-0106808	A	22 September 2015		
			KR 10-2015-0106809	A	22 September 2015		
			KR 10-2015-0106810	A	22 September 2015		
			KR 10-2015-0106811	A	22 September 2015		
			US 10020481	B2	10 July 2018		
			US 10658641	B2	19 May 2020		
			US 2016-0293923	A1	06 October 2016		
			US 2016-0293999	A1	06 October 2016		
			US 2016-0301055	A1	13 October 2016		
			WO 2015-076571	A1	28 May 2015		
			WO 2015-076573	A1	28 May 2015		
			WO 2015-076574	A1	28 May 2015		
			WO 2015-076575	A1	28 May 2015		
			WO 2015-076602	A1	28 May 2015		
WO 2015-076611	A1	28 May 2015					
<hr/>							
KR 10-2006-0072065	A	27 June 2006	BR PI0518118	A	04 November 2008		
			CA 2591941	A1	29 June 2006		
			CA 2591941	C	31 July 2012		
			CN 101088183	A	12 December 2007		
			CN 101088183	B	06 June 2012		
			CN 102646802	A	22 August 2012		
			CY 1114997	T1	14 December 2016		
			CY 1115697	T1	25 January 2017		
			DE 202005021948	U1	16 December 2011		
			DE 202005022138	U1	04 September 2015		
			DE 202005022139	U1	04 September 2015		
			DK 1829139	T3	03 March 2014		
			DK 2528141	T3	17 November 2014		
			EP 1829139	A1	05 September 2007		
			EP 1829139	B1	01 January 2014		
			EP 2528139	A2	28 November 2012		
			EP 2528139	A3	10 July 2013		
			EP 2528140	A2	28 November 2012		
			EP 2528140	A3	10 July 2013		
			EP 2528141	A2	28 November 2012		
EP 2528141	A3	10 July 2013					
EP 2528141	B1	13 August 2014					
EP 2528142	A2	28 November 2012					
EP 2528142	A3	10 July 2013					
EP 2763210	A2	06 August 2014					
EP 2763210	A3	06 May 2015					
EP 2763211	A2	06 August 2014					

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

International application No.

**PCT/KR2021/004306**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		EP 2763211 A3	06 May 2015
		EP 3567655 A1	13 November 2019
		EP 3716360 A1	30 September 2020
		ES 2446440 T3	07 March 2014
		ES 2523828 T3	01 December 2014
		JP 2008-524824 A	10 July 2008
		JP 2012-124183 A	28 June 2012
		JP 2012-132023 A	12 July 2012
		JP 2012-134177 A	12 July 2012
		JP 2012-140015 A	26 July 2012
		JP 2012-146677 A	02 August 2012
		JP 2012-153897 A	16 August 2012
		JP 2012-167280 A	06 September 2012
		JP 2012-169284 A	06 September 2012
		JP 2013-014142 A	24 January 2013
		JP 2013-062257 A	04 April 2013
		JP 2014-082216 A	08 May 2014
		JP 2014-232730 A	11 December 2014
		JP 5460962 B2	02 April 2014
		JP 5883762 B2	15 March 2016
		KR 10-0775310 B1	08 November 2007
		PL 1829139 T3	30 June 2014
		PL 2528141 T3	31 December 2014
		PT 1829139 E	03 March 2014
		PT 2528141 E	10 September 2014
		RU 2007128001 A	27 January 2009
		RU 2364011 C2	10 August 2009
		SI 1829139 T1	31 March 2014
		SI 2528141 T1	30 October 2014
		SI EP1829139 T1	31 March 2014
		SI EP2528141 T1	30 October 2014
		TW 200640674 A	01 December 2006
		TW I311102 B	21 June 2009
		US 2009-0111025 A1	30 April 2009
		US 7662517 B2	16 February 2010
		WO 2006-068428 A1	29 June 2006

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 50/449(2021.01); H01M 50/446(2021.01); H01M 10/0525(2010.01)</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 50/449(2021.01); C08J 7/04(2006.01); H01G 11/52(2013.01); 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), 구글 & 키워드: 다공성 분리막(porous separator), 코팅(coating), 무기물 입자(inorganic particle), 유리전이온도(Tg, glass transition temperature), 폴리비닐아세테이트(PVAc, polyvinyl acetate), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, polymethyl methacrylate)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2020-0034470 A (주식회사 엔지화학) 2020.03.31 요약; 청구항 1-13	1-11
Y	WO 2020-067778 A1 (LG CHEM, LTD.) 2020.04.02 단락 [0026]; 청구항 1, 3, 7	1-11
Y	LEE, Y. M. 등, "Electrochemical effect of coating layer on the separator based on PVdF and PE non-woven matrix", Journal of power sources, 2005.06.03, 146권, 1-2호, 페이지 431-435 초록; 페이지 431, 오른쪽 컬럼	5.8
A	KR 10-2015-0059621 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.06.01 청구항 1-13	1-11
A	KR 10-2006-0072065 A (주식회사 엔지화학) 2006.06.27 청구항 1-16	1-11
<input checked="" 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		
국제조사의 실제 완료일 <b>2021년07월22일(22.07.2021)</b>		국제조사보고서 발송일 <b>2021년07월23일(23.07.2021)</b>
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 박혜련 전화번호 +82-42-481-3463

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	SOHN, J.-Y. 등, "PVDF-HFP/PMMA-coated PE separator for lithium ion battery", Journal of Solid State Electrochemistry, 2011.04.12, 16권, 2호, 페이지 551-556 초록; 페이지 551, 오른쪽 컬럼	1-11

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0034470 A	2020/03/31	CN 111418088 A	2020/07/14
		EP 3734701 A1	2020/11/04
		US 2021-0066692 A1	2021/03/04
		WO 2020-060310 A1	2020/03/26
WO 2020-067778 A1	2020/04/02	CN 112424991 A	2021/02/26
		KR 10-2020-0036648 A	2020/04/07
KR 10-2015-0059621 A	2015/06/01	KR 10-1690515 B1	2016/12/29
		KR 10-2015-0059622 A	2015/06/01
		KR 10-2015-0106808 A	2015/09/22
		KR 10-2015-0106809 A	2015/09/22
		KR 10-2015-0106810 A	2015/09/22
		KR 10-2015-0106811 A	2015/09/22
		US 10020481 B2	2018/07/10
		US 10658641 B2	2020/05/19
		US 2016-0293923 A1	2016/10/06
		US 2016-0293999 A1	2016/10/06
		US 2016-0301055 A1	2016/10/13
		WO 2015-076571 A1	2015/05/28
		WO 2015-076573 A1	2015/05/28
		WO 2015-076574 A1	2015/05/28
		WO 2015-076575 A1	2015/05/28
		WO 2015-076602 A1	2015/05/28
WO 2015-076611 A1	2015/05/28		
KR 10-2006-0072065 A	2006/06/27	BR PI0518118 A	2008/11/04
		CA 2591941 A1	2006/06/29
		CA 2591941 C	2012/07/31
		CN 101088183 A	2007/12/12
		CN 101088183 B	2012/06/06
		CN 102646802 A	2012/08/22
		CY 1114997 T1	2016/12/14
		CY 1115697 T1	2017/01/25
		DE 202005021948 U1	2011/12/16
		DE 202005022138 U1	2015/09/04
		DE 202005022139 U1	2015/09/04
		DK 1829139 T3	2014/03/03
		DK 2528141 T3	2014/11/17
		EP 1829139 A1	2007/09/05
		EP 1829139 B1	2014/01/01
		EP 2528139 A2	2012/11/28
		EP 2528139 A3	2013/07/10
		EP 2528140 A2	2012/11/28
		EP 2528140 A3	2013/07/10
		EP 2528141 A2	2012/11/28
EP 2528141 A3	2013/07/10		
EP 2528141 B1	2014/08/13		
EP 2528142 A2	2012/11/28		
EP 2528142 A3	2013/07/10		
EP 2763210 A2	2014/08/06		
EP 2763210 A3	2015/05/06		
EP 2763211 A2	2014/08/06		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		EP 2763211 A3	2015/05/06
		EP 3567655 A1	2019/11/13
		EP 3716360 A1	2020/09/30
		ES 2446440 T3	2014/03/07
		ES 2523828 T3	2014/12/01
		JP 2008-524824 A	2008/07/10
		JP 2012-124183 A	2012/06/28
		JP 2012-132023 A	2012/07/12
		JP 2012-134177 A	2012/07/12
		JP 2012-140015 A	2012/07/26
		JP 2012-146677 A	2012/08/02
		JP 2012-153897 A	2012/08/16
		JP 2012-167280 A	2012/09/06
		JP 2012-169284 A	2012/09/06
		JP 2013-014142 A	2013/01/24
		JP 2013-062257 A	2013/04/04
		JP 2014-082216 A	2014/05/08
		JP 2014-232730 A	2014/12/11
		JP 5460962 B2	2014/04/02
		JP 5883762 B2	2016/03/15
		KR 10-0775310 B1	2007/11/08
		PL 1829139 T3	2014/06/30
		PL 2528141 T3	2014/12/31
		PT 1829139 E	2014/03/03
		PT 2528141 E	2014/09/10
		RU 2007128001 A	2009/01/27
		RU 2364011 C2	2009/08/10
		SI 1829139 T1	2014/03/31
		SI 2528141 T1	2014/10/30
		SI EP1829139 T1	2014/03/31
		SI EP2528141 T1	2014/10/30
		TW 200640674 A	2006/12/01
		TW I311102 B	2009/06/21
		US 2009-0111025 A1	2009/04/30
		US 7662517 B2	2010/02/16
		WO 2006-068428 A1	2006/06/29