

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0051069 (43) 공개일자 2016년05월11일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 2/16</i> (2006.01) <i>H01G 11/52</i> (2013.01) <i>H01M 2/18</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-0150463 (22) 출원일자 2014년10월31일 심사청구일자 2015년12월31일	(71) 출원인 주식회사 엘지화학 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동) 도레이 배터리 세퍼레이터 필름 주식회사 일본 329-2763 도치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 (72) 발명자 성동욱 대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기술연구원) 이지은 대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기술연구원) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인필엔은지

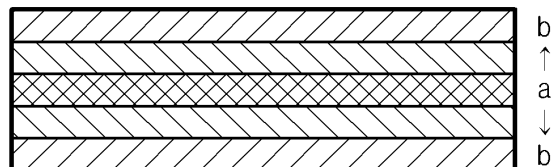
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 2차 전지용 분리막

(57) 요 약

본 발명은 이차 전지의 분리막에 대한 것이다. 더욱 상세하게는 고온 조건에서 분리막의 수축율이 개선되어 안전성이 우수한 이차 전지의 분리막에 대한 것이다. 본 발명에 따른 분리막은 고온 조건에서도 분리막의 수축율이 낮으며, 내열성 및 치수안정성이 우수하다. 따라서 본 발명에 따른 분리막을 개재하여 제조된 전지의 고온 안전성을 향상시키는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

성인혁

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

신현경

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

이주성

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

김민형

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 다공성 필름층이 순차적으로 적층된 층상 구조를 갖고, 필름층들의 적층 계면에 대해 수직인 방향을 따라 중심에서 표면으로 갈수록 상기 각 필름층들의 연신비가 점진적으로 또는 순차적으로 감소하는 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 필름층은 폴리올레핀계 고분자 수지를 포함하는 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 분리막은 중심층부, 상기 중심층부의 양측면상에 위치하는 제1 및 제2 내층부, 상기 제1 내층부상에 위치하는 제1 표면층부 및 상기 제2 내층부상에 위치하는 제2 표면층부를 포함하며, 상기 중심층부에 포함되는 필름층들의 연신비는 4배 내지 8배이고, 상기 제1 및 제2 내층부에 포함되는 필름층들의 연신비는 2배 내지 5배이고, 상기 제1 및 제2 표면층부에 포함되는 필름층들의 연신비는 1배 내지 4배인, 이차 전지용 분리막.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 중심층부는 분리막의 전체 두께 100% 대비 5 내지 50%에 해당하는 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 제1 및 제2 표면층부의 총 두께는 분리막의 전체 두께의 5% 내지 50%에 해당하는 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 제1 및 제2 내층부의 총 두께는 분리막 전체 두께 100% 내지 5% 내지 50%에 해당하는 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 중심층부에 포함되는 필름층들 중 최저 연신비를 갖는 필름층의 연신비는 상기 제1 및 제2 내층부에 포함

되는 필름층들 중 최고 연신비를 갖는 필름층의 연신비 보다 높으며, 상기 제1 및 제2 내층부에 포함되는 필름층들 중 가장 최저 연신비를 갖는 필름층의 연신비는 상기 제1 및 제2 표면층부에 포함되는 필름층들 중 최고 연신비를 갖는 필름층의 연신비 보다 높은 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 중심층부에 포함되는 필름층들 중 어느 하나의 연신비는 제1 및 제2 내층부에 포함되는 필름층들 중 최고 연신비를 갖는 필름층의 연신비 보다 높으며, 상기 제1 및 제2 내층부에 포함되는 필름층들 어느 하나의 연신비는 상기 제1 및 제2 표면층부에 포함되는 필름층들 중 최고 연신비를 갖는 필름층의 연신비 보다 높은 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 분리막은 통기도가 50sec/100cc 내지 800sec/100cc인 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 분리막은 관통강도가 100gf 내지 1,000gf인 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 분리막은, 최외부면에 무기물 입자 및 바인더 고분자 수지를 포함하는 세라믹 다공성 코팅층을 더 포함하는 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 세라믹 다공성 코팅층은 무기물 입자들이 바인더 고분자 수지를 매개로 하여 입자간 점결착 및/또는 면결착하여 서로 고정되어 있으며, 무기물 입자들의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)에 의해 형성된 복수의 미세 기공을 갖는 다공성 구조인 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 다공성 코팅층의 두께는 1 μ m 내지 30 μ m인, 이차 전지용 분리막.

청구항 14

음극, 양극 및 상기 음극 및 양극 사이에 개재되는 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 분리막인 것인, 전기화학소자.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 전기화학소자는 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 금속 이차 전지, 연료전지, 태양 전지 또는 슈퍼 커패시터인 것인, 전기화학소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차 전지의 분리막에 대한 것이다. 더욱 상세하게는 고온 조건에서 분리막의 수축율이 개선되어 안정성이 우수한 이차 전지의 분리막에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리올레핀계 미세다공막(microporous film)은 그 화학적 안정성과 우수한 물성으로 각종 전지용 분리막(battery separator), 분리용 필터 및 미세여과용 분리막(membrane) 등으로 널리 이용되고 있다.

[0003] 리튬이온 이차전지는 에너지 밀도가 매우 높은 우수한 전지이나, 단락 발생시 폭발의 위험성이 존재하여, 사용되는 분리막은 높은 품질 수준에 대한 요구와 함께 품질 안정성도 크게 요구되고 있다. 최근에는 하이브리드 자동차용 전지등과 같이 리튬이온 이차전지의 고용량, 고출력 추세에 맞추어 기존 습식제품의 품질 안정성에 더하여 분리막의 열적 안정성이 더욱 크게 요구되고 있다. 분리막의 열안정성이 떨어지면 전지 과열에 따른 분리막의 용융파단에 의한 폭발의 위험성이 커지게 되기 때문이다.

[0004] 전지내에서 분리막의 열적 안정성은 셧-다운(shut-down) 온도와 용융파단온도에 의해 결정되는데, 전지의 안정성을 위해서는 셧-다운 온도는 낮고 용융파단 온도는 높은 것이 좋다. 특히 용융파단온도는 전지의 폭발을 유발할 수도 있는 상황에서 전류를 계속 차단하여 줄 수 있는 온도로 전지의 안정성에 가장 밀접한 관계를 가지고 있다.

[0005] 분리막의 열 안정성을 향상시키기 위한 노력은 크게 세 방향으로 전개되어 왔다. 무기물 혹은 내열성이 있는 수지를 기존 폴리에틸렌에 첨가하여 분리막의 내열성을 높이는 방법과 내열성이 있는 물질을 표면에 코팅하는 방법 그리고 내열성이 있는 층이 존재하는 다층 분리막을 만드는 방법이다.

[0006] 미국 특허 제6,949,315 에는 초고분자량 폴리에틸렌에 5-15중량%의 티타늄옥사이드 등의 무기물을 혼련하여 분리막의 열안정성을 향상시킨 필름이 소개되어 있다. 그러나 이 방법은 무기물 첨가에 따른 열안정성 향상 효과는 있으나 무기물 투입에 따른 혼련성 저하 및 혼련성 저하에 따른 연신시 편향 발생 및 품질 불균일 등의 문제가 발생하기 쉽고, 무기물과 고분자수지 계면의 친화력(Compatibility) 부족으로 충격강도 등의 필름 물성 저하가 발생하게 된다. 이러한 단점은 무기물을 사용하는 분리막에는 필연적으로 나타날 수밖에 없는 것이다.

[0007] 무기물 대신 내열성이 우수한 수지를 혼련하여 제조되는 분리막은 미국 특허 제5,641,565호에 나타나 있다. 이 기술은 폴리에틸렌에 5-45 중량%의 폴리프로필렌을 혼합한 수지혼합물에 30-75 중량%의 유기 액상 화합물과 10-50 중량%의 무기물을 혼합한 후 유기 액상 화합물과 무기물을 추출하여 분리막을 만드는 기술이다. 이 기술에서는 비록 무기물을 추출해 내기는 하나 상기한 무기물 혼련시의 문제점을 그대로 가지게 되고, 상기 특허 자체에서 언급한 바와 같이 폴리에틸렌과 혼련성이 없는 폴리프로필렌의 첨가에 따른 물성 저하가 발생하게 된다. 또한 이 방법은 사용된 무기물을 추출, 제거하기 위한 공정이 추가되어 공정이 복잡해지는 단점이 있으며 충분한 내열 효과를 얻기 위해서는 비교적 많은 양의 폴리프로필렌을 필요로 하며 이 경우 분리막의 물성은 더욱 떨어지게 된다.

[0008] 내열성이 있는 물질을 미세다공막 표면에 코팅하는 방법은 US 2006-0055075A1 에 나타나 있다. 그러나 코팅 방식은 코팅층의 투과도를 높이는데 한계가 있어 전체 필름의 투과도가 낮아지고 코팅층과 미다공막 필름 사이의 웨팅성 저하로 품질 불균일이 발생할 소지가 높다.

[0009] 분리막의 열안정성을 증가시키기 위해 다층 분리막을 만드는 방법은 라미네이션을 이용하는 것이다. 미국 특허 제5,691,077호에는 단합특성이 우수한 (녹는 온도가 낮은) 폴리에틸렌에 용융파단온도가 높은 (녹는 온도가 높

은) 폴리프로필렌 수지를 라미네이션하여 3층구조의 분리막을 만드는 방법이 나타나있다. 이 분리막은 열적 특성에서는 우수하나 저온 건식법에 의한 원단 필름 제조 과정에서의 연신불균일, 편향발생, 두께 편차 증가 등의 단점과 함께 별도 공정에서 진행되는 라미네이션 공정 추가로 인한 생산성 저하 문제이외에도 라미네이션 불량에서 오는 디라미네이션 문제도 있어 널리 사용되지 못하고 있다. 이 방법은 우수한 내열성 에도 불구하고 이차전지용 분리막에서 꼭 필요한 강성, 투과성, 품질균일성 및 생산성이 떨어지는 문제점을 가 지고 있다.

[0010] 일본공개특허 2002-321323 과 국제공개특허 W02004/089627 에는 습식법으로 제조되는 폴리에틸렌 미다공막층을 주(main) 층으로하고, 역시 습식법으로 제조되는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌이 혼합된 층을 표면층으로 하는 다 층 분리막이 소개되어있다. 이들 분리막은 습식공정으로 제조되어 품질 안정성은 우수할 수 있으나 폴리프로필 렌 수지의 내열성 이상의 내열성을 가지는 데는 한계가 있다. 또한 다층의 분리막을 모두 습식법으로 제조하므 로 제조공정이 까다로워지는 단점도 있다. 국제공개특허 W02006/038532 에는 무기입자를 포함하는 다층 습식 분 리막이 소개되어있는데, 이 분리막 역시 상기 언급한데로 다층의 분리막을 모두 습식으로 제조하는데 따른 까다 로운 혼련공정과 표면층에도 필름생산과정에서 반드시 추출해야만하는 다일루언트를 50% 이상 포함하여 제품을 생산하는데 따른 낮은 물성 향상 효과 (다일루언트가 포함된 연화된 상태에서 연신을 수행하므로 연신 효과가 줄어듦) 를 보이게 된다.

[0011] 이차전지용 분리막의 필수적인 특성은 강성, 투과성 및 품질 균일성이며 최근에는 추가적으로 열안정성이 크게 요구된다. 그러나 상술한 종래 기술들은 품질 안정성과 강성/투과성 및 높은 열안정성을 동시에 달성하지 못하 고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기 선행기술들의 문제점을 해소하기 위한 것으로서, 열수축율 및 강도가 개선된 2차 전지용 분리막 을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에서 기재되는 수단 또는 방법, 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 전술한 기술적 과제를 해결하기 위한 다층 구조의 분리막을 제공한다. 상기 분리막은 복수의 다공성 필름층이 순차적으로 적층된 층상 구조를 갖고, 필름층들의 적층 계면에 대해 수직인 방향을 따라 중심에서 표 면으로 갈수록 상기 각 필름층들의 연신비가 점진적으로 또는 순차적으로 감소한다.

[0014] 여기에서, 상기 다공성 필름층은 폴리올레핀계 고분자 수지를 포함할 수 있다.

[0015] 여기에서, 상기 분리막은 중심층부, 상기 중심층부의 양측면상에 위치하는 제1 및 제2 내층부, 상기 제1 내층부 상에 위치하는 제1 표면층부 및 상기 제2 내층부상에 위치하는 제2 표면층부를 포함하며, 상기 중심층부에 포함 되는 필름층들의 연신비는 4배 내지 8배이고, 상기 제1 및 제2 내층부에 포함되는 필름층들의 연신비는 2배 내 지 5배이고, 상기 제1 및 제2 표면층부에 포함되는 필름층들의 연신비는 1배 내지 4배일 수 있다.

[0016] 여기에서, 상기 중심층부는 분리막의 전체 두께 100% 대비 5 내지 50%일 수 있다.

[0017] 여기에서, 상기 제1 및 제2 표면층부의 총 두께는 분리막의 전체 두께의 5% 내지 50%일 수 있다.

[0018] 여기에서, 상기 제1 및 제2 내층부의 총 두께는 분리막 전체 두께 100% 내지 5% 내지 50%일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시양태에 따라서, 상기 중심층부에 포함되는 필름층들 중 최저 연신비를 갖는 필름층의 연신비 는 상기 제1 및 제2 내층부에 포함되는 필름층들 중 최고 연신비를 갖는 필름층의 연신비 보다 높으며, 상기 제 1 및 제2 내층부에 포함되는 필름층들 중 가장 최저 연신비를 갖는 필름층의 연신비는 상기 제1 및 제2 표면층 부에 포함되는 필름층들 중 최고 연신비를 갖는 필름층의 연신비 보다 높은 것이다.

[0020] 상기 분리막은 상기 중심층부에 포함되는 필름층들 중 어느 하나의 연신비는 제1 및 제2 내층부에 포함되는 필 림층들 중 최고 연신비를 갖는 필름층의 연신비 보다 높으며, 상기 제1 및 제2 내층부에 포함되는 필름층들 어

는 하나의 연신비는 상기 제1 및 제2 표면층부에 포함되는 필름층들 중 최고 연신비를 갖는 필름층의 연신비 보다 높을 수 있다.

[0021] 여기에서, 상기 분리막은 통기도가 50sec/100cc 내지 800sec/100cc일 수 있다.

[0022] 여기에서 상기 분리막은 관통강도가 100gf 내지 1,000gf일 수 있다.

[0023] 여기에서, 상기 분리막은, 최외부면에 무기물 입자 및 바인더 고분자 수지를 포함하는 세라믹 다공성 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[0024] 상기 세라믹 다공성 코팅층은 무기물 입자들이 바인더 고분자 수지를 매개로 하여 입자간 점결착 및/또는 면결착하여 서로 고정되어 있으며, 무기물 입자들의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)에 의해 형성된 복수의 미세 기공을 갖는 다공성 구조인 것이다.

[0025] 여기에서, 상기 다공성 코팅층의 두께는 1 μ m 내지 30 μ m인 것이다.

[0026] 또한, 본 발명은 음극, 양극 및 상기 음극 및 양극 사이에 개재되는 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 본 발명에 따른 분리막인 전기화학소자를 제공한다.

[0027] 여기에서, 상기 전기화학소자는 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 금속 이차 전지, 연료전지, 태양 전지 또는 슈퍼 커패시터일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 분리막은 고온 조건에서도 분리막의 수축율이 낮으며, 내열성 및 치수안정성이 우수하다. 따라서 본 발명에 따른 분리막을 개재하여 제조된 전지의 고온 안전성을 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 첨부된 도면은 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리를 설명하는 것으로, 발명의 범위가 이에 국한되는 것은 아니다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척 또는 비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.

도 1 및 도 2는 본원 발명에 따른 분리막의 단면을 개략적으로 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본원 발명을 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 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 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.

[0031] 본원 발명은 연신비가 서로 다른 복수의 다공성 필름층들이 적층된 층상 구조를 갖는 분리막에 대한 것이다. 상기 분리막은 2차 전지와 같은 전기 화학 소자의 분리막으로 사용할 수 있으며, 내열성이 우수하여 전지의 안전성 향상에 기여할 수 있다.

[0032] 도 1은 본원 발명에 따른 분리막의 일 실시양태를 개략적으로 도시한 것이다. 이하 도 1을 참조로 하여 본원 발명을 상세하게 설명한다.

[0033] 본원 발명의 분리막은 연신비가 다른 복수의 다공성 필름층이 순차적으로 적층된 층상 구조를 갖는 다층 분리막

이다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 분리막에서 각 층의 연신비는 필름들의 적층 계면에 대해 수직인 방향을 따라 중심에서 표면으로 갈수록 점진적으로 또는 순차적으로 감소한다.

[0034] 도 2는 본원 발명의 분리막에 포함되는 각 필름층의 연신비의 증감 패턴을 개략적으로 도식화 하여 나타낸 것이다. 도 2에서 a는 분리막의 중심부를 표시한 것이며, b는 분리막의 표면부를 표시한 것인데, 각 필름층들의 연신비는 a → b 방향을 따라 점진적으로 또는 순차적으로 또는 단계적으로 감소하는 경향을 갖는다.

[0035] 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 필름층은 폴리올레핀계 고분자 수지를 포함한다. 상기 폴리올레핀계 고분자 수지는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리메틸펜텐, 이들의 코폴리머에서 선택된 1종 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 폴리올레핀계 고분자 수지는 적어도 1종 이상의 폴리프로필렌계 수지를 포함할 수 있다. 상기 폴리프로필렌계 수지의 비제한적인 예로 호모프로필렌 (프로필렌 단독 중합체), 또는 프로필렌과 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센 등 탄소수 4 내지 12인 알파-올레핀과의 랜덤 공중합체 또는 그라프트 공중합체 또는 블록 공중합체와 같은 프로필렌 공중합체 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 그러나, 필름의 연신 비율이 높으면 필름의 강도 및 기공도가 높아지며 분리막 두께가 얇아 박막 전지를 제조하는데 기여할 수 있다. 그러나, 연신 비율이 지나치게 높은 경우에는 고온에 노출되었을 때 잔류 응력에 의한 수축율이 높다. 따라서 연신 비율이 높은 다공성 필름은 내열성이 떨어지는 단점이 있다.

[0037] 본원 발명은 다양한 연신 비율을 갖는 필름이 적층되어 형성된 다층 분리막에 대한 것으로서 상기 다층 분리막은 단층 필름 분리막이 갖는 단점이 보완되어 기계적 강도 및 내열성이 우수한 특징이 있다.

[0038] 도 3은 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 따른 다층 분리막을 개략적으로 도시한 것이다. 도 3의 분리막은 제1 표면층부(C)/제1 내층부(B)/중심층부(A)/ 제2 내층부(B') /제2 표면층부(C'))를 포함한다. 각 C/B/A/B' /C' 는 각각 1개 또는 종류가 같거나 다른 2개 이상의 필름층을 포함할 수 있다.

[0039] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 중심층부(A)에 포함되는 필름층들 중 최저 연신비를 갖는 필름층의 연신비는 내층부(B, B')에 포함되는 필름층들 중 최고 연신비를 갖는 필름층의 연신비 보다 높으며, 상기 내층부(B, B')에 포함되는 필름층들 중 가장 최저 연신비를 갖는 필름층의 연신비는 표면층부(C, C')에 포함되는 필름층들 중 최고 연신비를 갖는 필름층의 연신비 보다 높다. 동일 층부에 포함되는 필름층들은 서로 연신비가 서로 같거나 다를 수 있다.

[0040] 본 발명의 다른 실시양태에 있어서, 상기 중심층부(A)에 포함되는 필름층들 중 어느 하나의 연신비는 내층부(B, B')에 포함되는 필름층들 중 최고 연신비를 갖는 필름층의 연신비 보다 높으며, 상기 내층부(B, B')에 포함되는 필름층들 어느 하나의 연신비는 표면층부(C, C')에 포함되는 필름층들 중 최고 연신비를 갖는 필름층의 연신비 보다 높다. 또한, 동일 층부에 포함되는 필름층들은 서로 연신비가 서로 같거나 다를 수 있다.

[0041] 상기 중심층부(A)에 포함되는 필름층들은 연신비가 4 내지 8배 또는 5배 내지 7배인 것이다. 중심층부는 분리막의 내부에 포함되는 것으로서 다른 층에 비해 연신 비율이 높으며 이에 따라 강도가 기공도가 높아 분리막 전체의 강도 및 기공도 향상에 기여한다. 상기 중심층부(A)의 두께는 분리막 전체 두께 100% 대비 5% 내지 50%인 것이다. 상기 중심층부의 두께가 5% 미만인 경우에는 분리막의 강도가 저하될 수 있으며, 50%를 초과하는 경우에는 분리막에서 수축율이 높은 부분의 비율이 높아지므로 내열성이 저하될 수 있다.

[0042] 상기 표면층부(C, C')에 포함되는 필름층들은 연신비가 1배 내지 4배 또는 1배 내지 3배인 것이다. 표면층부는 분리막의 표층부를 형성하는 것으로서, 다른 층들에 비해 연신 비율이 낮아 잔존응력이 적으며 이에 따라 고온 환경에 노출되는 경우에도 분리막의 수축이 크지 않아 분리막의 내열성 및/또는 사용상 안전성 향상에

기여한다.

[0043] 상기 표면층부(C, C')의 두께는 분리막 전체 두께 100% 대비 5% 내지 50%인 것이다. 상기 중심층부의 두께가 5%미만인 경우에는 분리막의 내열성이 저하될 수 있으며, 중심층부가 수축됨에 따라 표면층부가 함께 수축되어 전극의 단락을 유발할 수 있어 바람직하지 않다. 반면에 50%를 초과하는 경우에는 분리막의 기공도가 저하되어 리튬 이온의 이동을 저해하여 저항이 증가될 수 있고 분리막의 젖음성이 저하될 수 있다.

[0044] 상기 내층부(B, B')에 포함되는 필름층들은 연신비가 2배 내지 6배, 또는 3배 내지 5배인 것이다. 상기 내층부는 상기 중심층부 및 표층부 사이에 위치하며 중심층부가 수축되는 경우 수축에 의해 표면층부에 전달되는 응력을 차단하거나 감소하는 역할을 한다. 연신비의 차이가 큰 중심층부와 표면층부가 직접 맞닿아 라미네이트 되어 있는 경우 고온 환경에서 중심층부가 큰 수축율로 수축하여 변형되는 경우 변형에 의해 발생하는 응력이 표면층부로 전달되고 이로 인해 표면층부가 함께 수축될 수 있다. 이러한 문제 발생을 방지하기 위해 상기 표면층부와 중심층부 사이에 내층부를 더 구비하고 중심층부의 변형 응력을 내층부가 흡수 차단함으로써 표면층부의 손상을 방지할 수 있다. 상기 내층부(B, B')의 두께는 분리막 전체 두께 100% 대비 5% 내지 50%인 것이다. 상기 내층부의 두께가 5%미만인 경우에는 기계적 강도가 저하되어 중심층부의 형태 변형 응력을 억제하지 못하여 내층부의 필름층이 변형 및/또는 손상될 수 있고 이는 분리막 전체의 형태 변형으로 이어질 수 있다. 예를 들어, 다층 분리막의 내열성이 저하될 수 있으며, 중심층부가 수축됨에 따라 표면층부가 함께 수축되어 전극의 단락을 유발할 수 있어 바람직하지 않다. 반면에 상기 내층부의 필름층이 50%를 초과하는 경우에는 분리막의 기공도가 저하되어 리튬 이온의 이동을 저해하여 저항이 증가될 수 있고 분리막의 젖음성이 저하될 수 있다.

[0045] 다음으로 상기 다층 분리막의 제조 방법에 대해 설명한다. 그러나 하기 기술되는 제조 방법은 본원 발명의 다층 분리막을 제조하는 여러 방법 중 하나의 예시인 것으로서 본 발명의 상기 다층 분리막의 제조는 하기 방법으로 한정되는 것은 아니다.

[0046] 상기 다층 분리막은 각 필름층들을 습식법 및/또는 건식법에 의해 준비하고 이들을 적층하여 제조될 수 있다. 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 필름층은 건식 제조 방법에 따라 제조될 수 있다. 상기 건식 제조 방법은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 수행되는 방법이 사용될 수 있다. 건식 제조 방법은 연신으로 폴리머 박막에 미세 크랙을 발생시켜 다공화하는 방법이다. 또한, 상기 필름층은 습식법에 의해 제조될 수 있다. 상기 습식 제조 방법은 폴리에틸렌 수지를 고온에서 기공형성제와 혼련하여 단일상을 만들고, 냉각 과정에서 폴리오레핀과 기공형성제를 상분리시킨 후, 기공형성제 부분을 추출시켜 폴리오레핀에 기공을 형성시키는 방법이다.

[0047] 건식 또는 습식 방법에 의해 미연신 필름을 얻은 후 이러한 미배향 상태의 고분자를 용점 이하, 일반적으로 2차 전이점 이상의 온도에서 1축 또는 2축 방향으로 연신하여 늘려 분자를 그 방향으로 배향시킨다. 이에 의해 필름의 충격강도와 투명성이 증가하고 차단성이 증가되며, 필름의 결정화도가 높아진다. 또한, 연신에 의해 필름 중 미세 기공이 형성되어 기공도가 높아진다.

[0048] 다음으로 상기 연신 처리를 거친 필름들은 잔류응력을 제거하여 최종 필름의 수축률을 감소시키기 위해 열고정 단계를 거친다. 열고정 공정은 열을 가한 상태에서 수축하려는 필름을 강제로 잡아주어 잔류응력을 제거하는 것으로 열고정 온도와 고정 비율에 따라 수축률과 고온 천공강도는 영향을 받는다. 열고정 온도가 높으면 수지의 응력이 낮아져 수축률이 작아지고 고온 천공강도도 높아지게 된다. 천공강도는 측정 온도가 상승할수록 수지의 응력완화가 발생하면서 낮아지는 현상이 나타나지만 열고정 온도가 높은 경우에는 열고정 과정에서 충분한 응력완화가 이루어져 온도 상승에 따른 천공강도 감소폭이 크지 않아 고온 천공강도가 높게 되는 것이다. 그러나, 열고정 온도가 너무 높을 경우 필름이 부분적으로 녹아 형성된 미세다공이 막혀 투과도가 저하된다. 바람직한 열고정 온도는 폴리에틸렌층의 결정부분의 10~40중량%가 녹는 온도범위에서 선택되는 것이 좋다. 상기 열고정 온도가 상기 폴리에틸렌층의 결정부분의 10중량%가 녹는 온도보다 낮은 온도범위에서 선택되면 필름 내 폴리에틸렌 분자의 재배열(reorientation)이 미비하여 필름의 잔류 응력 제거효과가 없으며, 폴리에틸렌층의 결정부분의 40중량%가 녹는 온도보다 높은 온도범위에서 선택되면 부분적 용융에 의하여 미세다공이 막혀 투과도가 저하된다. 또한 열고정시 텐터 형식의 기계를 이용해 단계별 열고정을 하여 인장강도와 천공강도 등의 기계적 물성을 향상시키고 수축률을 감소시킬 수 있다. 열고정 과정에서 첫번째 단계에서 20~50%만큼 횡방향으로 연신하여 투과도를 증가시키고 인장강도와 천공강도를 향상시킨다. 50%를 초과하여 연신하면 투과도 및 인장강도가 향상

되는 장점이 있는 반면에 수축률이 커지고 횡방향의 배향성이 증가하여 횡방향 TMA 수축률도 증가하고 기공의 크기가 과도하게 증가하는 단점이 있다. 두번째 단계에서는 첫번째 연신된 필름의 폭을 15 ~ 40% 가량 수축시킨다. 열을 가한 상태에서 횡방향 수축을 통해 응력을 완화시키고 수지의 배향성을 완화하여 수축률과 횡방향 TMA 수축률을 감소시킨다. 이때 40%이상으로 필름의 폭을 수축시키면 투과도와 천공강도가 과도하게 낮아지는 문제가 있고 15%이하로 수축을 시키면 응력 및 수지 배향성이 완화가 되지 않아 수축률과 횡방향 TMA 수축률이 커지고 기공의 크기가 크게 유지되어 전지의 안정성을 확보할 수 없다. 그리고, 열고정 시간은 열고정 온도가 높을 경우는 상대적으로 짧게, 열고정 온도가 낮을 경우는 상대적으로 길게 할 수 있다. 바람직하게는 15초~1분 정도가 적당하다.

[0049] 다음으로, 전술한 방법으로 연신비가 서로 다른 각각의 필름층을 제조한 후 이를 적층하여 다층 분리막을 제조한다. 적층된 각 필름층 사이에는 층간 접착을 위해 접착층(미도시)이 개재될 수 있다. 또는 각각의 필름을 순차적으로 적층하여 적층 구조체를 형성하고 상기 적층 구조체를 압착하여 층간 접착을 달성할 수 있다. 상기 필름층을 적층하는 방법은 예를 들어 가열 및 가압 조건에서 각 필름층을 접합할 수 있다. 그러나 상기 방법에 한정되는 것은 아니며, 본원 발명의 범위 내에서 다양한 방법이 적용될 수 있다.

[0050] 전술한 바와 같이 본원 발명의 다층 분리막은 분리막 중심부에서 표면부까지 순차적으로 및/또는 단계적으로 연신비가 감소하고, 강도가 높은 고연신 필름층이 중심부에 위치하고 통기도가 우수한 저연신 필름층이 표면부에 위치하게 되므로 통기도가 우수하면서도 기계적 강도가 향상된다. 본원 발명에 따른 분리막은 100gf 내지 1,000gf의 관통강도를 가지며, 50sec/100cc 내지 800sec/100cc의 통기도를 갖는다. 상기 관통강도와 통기도는 본 발명의 범위 내에서 각 필름층의 두께 등 물성을 조절하여 최종 제품의 사용 목적에 따라 적절한 범위를 선택할 수 있다.

[0051] 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 다층 분리막은 일측 또는 양측 표면에 무기물 입자를 포함하는 세라믹 다공성 코팅층이 더 형성될 수 있다.

[0052] 상기 무기물 입자는 무기물 입자들간의 빈 공간(interstitial volume)을 형성하여 미세 기공을 제공하는 역할을 한다. 또한 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 겸하게 된다. 추가적으로 상기 무기물 입자는 일반적으로 200℃ 이상의 고온이 되어도 물리적 특성이 변하지 않는 특성을 갖기 때문에, 형성된 세라믹 다공성 코팅층에 의해 세퍼레이터는 우수한 내열성을 갖게 된다. 상기 다공성 코팅층은 두께가 1 μ m 내지 30 μ m, 또는 2 μ m 내지 20 μ m인 또는 2 μ m 내지 14 μ m인 것이다.

[0053] 상기 무기물 입자의 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 필름 형성 및 적절한 공극률을 위하여 0.001 내지 10 μ m 범위인 것이 바람직하며, 세라믹 다공성 코팅층이 형성되는 기재(다공성 막 또는 부직포 웹)의 기공도를 참조하여 적절하게 조절할 수 있다. 입자의 크기가 0.001 μ m 미만인 경우 분산성이 저하되어 세라믹 다공성 코팅층의 물성을 조절하기가 어려우며, 10 μ m를 초과하는 경우 세라믹 다공성 코팅층의 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하되며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충방전시 내부 단락이 일어날 확률이 높아진다.

[0054] 상기 무기물 입자의 함량은 세라믹 다공성 코팅층을 구성하는 무기물 입자와 바인더 고분자 수지의 혼합물 100 중량% 당 50 중량% 내지 99 중량% 범위가 바람직하며, 특히 60 중량% 내지 95 중량%가 더욱 바람직하다.

[0055] 상기 바인더 고분자 수지는 당 업계에서 통상적으로 사용되는 고분자 수지를 사용할 수 있다. 특히, 유리 전이 온도(glass transition temperature, Tg)가 가능한 낮은 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 -200 내지 200 ℃ 범위이다. 이는 최종 필름의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 상기 고분자 수지는 무기물 입자들과 입자 사이를 연결 및 안정하게 고정시켜주는 바인더 역할을 충실히 수행함으로써, 최종 제조되는 세라믹 다공성 코팅층의 기계적 물성 저하 방지에 기여한다.

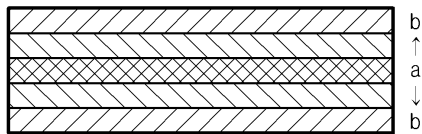
- [0056] 본원 발명의 일 실시양태에 따르면 상기 세라믹 다공성 코팅층은 무기물 입자, 바인더 고분자 수지를 적절한 용매와 혼합하여 세라믹 다공성 코팅층용 슬러리를 제조한 후 이를 적용 대상인 기재 표면에 딥 코팅법이나 닥터 블레이드 코팅법과 같은 공지의 방법으로 상기 슬러리를 도포하고 이를 건조하여 형성할 수 있다.
- [0057] 본원 발명에 있어서, 상기 슬러리에 포함되는 무기 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 상기 무기 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li⁺ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 이온 전달 능력이 있는 무기 입자를 사용하는 경우 전기화학소자 내의 이온 전도도를 높여 성능 향상을 도모할 수 있다. 또한, 무기 입자로서 유전율이 높은 무기 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0058] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기 입자는 유전율 상수가 5 이상, 또는 10 이상인 고유전율 무기 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기 입자 또는 이들의 혼합체를 포함할 수 있다. 유전율 상수가 5 이상인 무기 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT, 여기서, 0 < x < 1, 0 < y < 1임), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT), 하프니아(HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, SiC, TiO₂등을 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 전술한 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT, 여기서, 0 < x < 1, 0 < y < 1임), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT), 하프니아(HfO₂)와 같은 무기 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 양(兩) 전극의 내부 단락 발생을 방지하여 전기화학소자의 안전성 향상을 도모할 수 있다. 또한, 전술한 고유전율 무기 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기 입자들을 혼용할 경우 이들의 상승 효과는 배가될 수 있다.
- [0059] 본 발명에서 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기 입자는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기 입자를 지칭하는 것으로서, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기 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 능력을 갖는 무기 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li₃PO₄), 리튬티타늄포스페이트(Li_xTi_y(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), 14Li₂O-9Al₂O₃-38TiO₂-39P₂O₅ 등과 같은 (LiAlTiP)_xO_y 계열 glass (0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란탄티타네이트(Li_xLa_yTiO₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트(Li_xGe_yP_zS_w, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), Li₃N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y, 0 < x < 4, 0 < y < 2), Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등과 같은 SiS₂ 계열 glass(Li_xSi_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4), LiI-Li₂S-P₂S₅등과 같은 P₂S₅ 계열 glass(Li_xP_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [0060] 한편, 유/무기 복합 다공층의 기공 크기 및 기공도는 주로 무기 입자의 크기에 의존하는데, 예컨대 입경이 1 μ m 이하인 무기 입자를 사용하는 경우, 형성되는 기공 역시 1 μ m 이하가 된다. 이와 같은 기공 구조는 추후 주입되는 전해액으로 채워지게 되고, 이와 같이 채워진 전해액은 이온 전달 역할을 하게 된다. 따라서 상기 기공의 크기 및 기공도는 유/무기 복합 다공성 필름의 이온 전도도 조절에 중요한 영향 인자이다. 본원 발명의 유/무기 복합 다공층의 기공 크기 및 기공도(porosity)는 각각 0.001 내지 10 μ m이고, 5 내지 95% 범위인 것이 바람직하다.
- [0061] 또한, 본 발명의 유/무기 복합 다공층의 두께는 특별한 제한은 없으나 전지 성능을 고려하여 조절될 수 있다. 1

내지 $100\mu\text{m}$ 범위인 것이 바람직하며, 특히 2 내지 $30\mu\text{m}$ 범위인 것이 더욱 바람직하다. 상기 두께 범위를 조절함으로써 전지 성능 향상을 도모할 수 있다.

[0062] 본원 발명에 따른 분리막은 에너지 저장장치와 같은 전기 화학 소자에 분리막으로 이용이 가능하다. 상기 전기 화학 소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 일차 전지, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 커패시터 소자와 같은 커패시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 이차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.

도면

도면1



도면2

