

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 10월 14일 (14.10.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/117166 A2

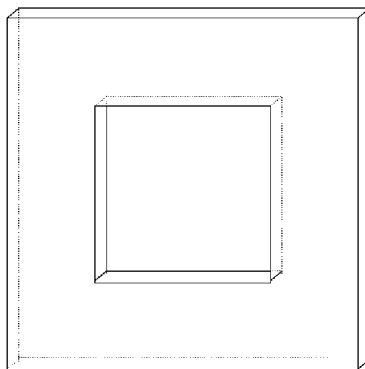
- (51) 국제특허분류: B01D 71/00 (2006.01) B01D 71/76 (2006.01) 을 세 광 2 차 엔 리 치 타 워 206 동 1402 호, 330-854 Chungcheongnam-do (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/002057 (74) 대리인: 권오식 (KWON, Oh-Sig) 등; 대전광역시 서구 둔산동 921 주은리더스텔 4층, 302-120 Daejeon (KR).
- (22) 국제출원일: 2010년 4월 5일 (05.04.2010)
- (25) 출원언어: 한국어 (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.
- (26) 공개언어: 한국어 (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 우선권정보: 10-2009-0029439 2009년 4월 6일 (06.04.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 에스케이에너지 주식회사 (SK ENERGY CO., LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 종로구 서린동 99, 110-110 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 강귀권 (KANG, Gwiwon) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리 10단지 1014동 1001호, 305-793 Daejeon (KR). 이영근 (LEE, Youngkeun) [KR/KR]; 서울특별시 서초구 잠원동 신반포한신아파트한신 4차 211동 201호, 137-797 Seoul (KR). 이장원 (RHEE, Jangweon) [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산동 목련아파트 105동 1006호, 302-120 Daejeon (KR). 정인화 (JUNG, Inhwa) [KR/KR]; 충청남도 천안시 용곡동 583 용곡마

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYOLEFIN-BASED MULTILAYER MICROPOROUS FILM WITH EXCELLENT PHYSICAL PROPERTIES AND HIGH TEMPERATURE STABILITY

(54) 발명의 명칭 : 물성과 고온 안정성이 우수한 폴리올레핀계 다층 미세다공막

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a polyolefin-based multilayer microporous film which can be used as a battery separator, and to a method for producing the film. The polyolefin-based multilayer microporous film according to the present invention comprises: at least one layer comprising 90 to 100 wt % of polyethylene with a melting point of 130 to 140°C; at least one other layer comprising 20 wt % or more of a heat-resistant resin; and 80 wt % or less of a filler selected from an organic filler, an inorganic filler, and a mixture thereof. The heat-resistant resin is preferably a semicrystalline polymer or an amorphous polymer. The semicrystalline polymer preferably has a degree of crystallinity of 10 to 45 % or a content heat of fusion of 20 to 90 J/g, a crystal melting temperature of 145 to 250°C, and a glass transition temperature of -100 to 90°C. The amorphous polymer has no crystals, and preferably has a glass transition temperature of 90 to 120°C.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2010/117166 A2

**공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 전지용 분리막으로 사용될 수 있는 폴리올레핀계 다층 미세다공막과 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리올레핀계 다층 미세다공막의 적어도 한층은 녹는 온도 130~140°C인 폴리에틸렌을 90~100 중량%를 포함하고, 적어도 다른 한층은 내열수지를 20 중량% 이상 포함하며 유기필러, 무기필러 및 이들의 혼합물에서 선택되는 필러는 80 중량% 이하 포함한다. 이들 내열수지는 반결정성고분자 또는 무정형고분자가 적당하며 반결정성고분자는 결정화도가 10~45%이거나 용융열함량이 20~90J/g이며, 결정의 녹는 온도는 145~250°C이며 유리전이온도가 -100~90°C 이고, 무정형고분자는 결정이 없으며 유리전이온도가 90~120°C인 것이 좋다.

명세서

발명의 명칭: 물성과 고온 안정성이 우수한 폴리올레핀계 다층 미세다공막

기술분야

- [1] 본 발명은 품질안정성과 내열성이 우수한 폴리올레핀계 다층 미세다공막에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 폴리에틸렌에 기인하는 낮은 단힘온도 특성과 내열수지에서 기인하는 높은 용융과단온도와 저수축 특성을 동시에 가질 뿐만 아니라 습식 방식으로 제조된 분리막의 특징인 균일한 미세다공 및 고강성/안정성의 특성과 건식으로 제조된 큰 기공에 따른 고투과/고강도 특성을 동시에 가져 고용량/고출력 이차전지에 사용시 뛰어난 효과를 보일 수 있는 폴리올레핀계 다층 미세다공막에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 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.
- [3] 폴리올레핀으로부터 미세다공막을 만드는 방법 중 폴리올레핀을 고온에서 다이루언트와 혼련하여 단일상을 만들고, 냉각과정에서 폴리올레핀과 다이루언트를 상분리시킨 후 다이루언트 부분을 추출시켜 폴리올레핀에 공극을 만드는 습식법은 막막의 필름을 만들 수 있고 강도와 투과도가 우수하며 기공이 균일하여 품질 안정성도 뛰어나 고용량/고출력 리튬이온 이차전지 등에 널리 쓰이고 있다.
- [4] 습식법에 의한 일반적 다공성필름의 제조 방법은 미국 특허 제4,247,498호에 소개되어 있는데, 이 특허에는 폴리에틸렌과 이에 맞는 다이루언트를 사용하여, 이들 혼합물을 고온에서 블렌딩하여 열역학적 단일상 용액을 만든 후 이를 냉각시켜 냉각과정에서 폴리에틸렌과 다이루언트를 상분리시키고, 이를 이용하여 폴리올레핀 다공막을 제조하는 기술이 기재되어 있다.
- [5] 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 하이브리드자동차용 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 분리막 용융과단에 의한 폭발의 위험성이 커지게 되기 때문이다.
- [6] 전지의 열안정성은 분리막의 단힘온도, 용융과단온도, 고온에서 수축률, 횡방향 (전극/분리막이 감기는 방향에 수직방향) 용융수축률, 고온에서 분리막 강도 등에 영향을 받는다.

- [7] 달힘온도는 전지의 이상 현상으로 전지의 내부온도가 비 이상적으로 증가하게 될 때 격리막의 미세다공이 닫혀 더 이상 전류를 흐르지 못하게 하는 온도이다. 용융과단온도는 달힘온도 이상으로 전지의 온도가 계속 올라갈 때 분리막이 용융과단되어 전류가 다시 흐르게 되는(전극간 단락이 발생하는) 온도이다. 전지의 열 안전성을 위해서는 분리막의 달힘온도는 낮고 용융과단 온도는 높은 것이 좋다.
- [8] 고온에서 수축률은 전지가 내/외적인 요인에 의해 승온될 때 용융전 분리막이 수축되는 정도이고, 횡방향 용융수축률은 분리막이 용융되는 과정에서 발생하는 수축의 정도로 두 수축률이 크면 전지 내부가 고온이 되었을 때 수축과정에서 전극의 가장자리 부분이 노출되어 전극 간의 단락이 발생하게 되고 이로 인해 발열/발화/폭발 등이 발생하게 된다. 분리막의 용융과단온도가 높다 하더라도 고온에서의 수축률과 횡방향 용융수축률이 크면 분리막이 용융되는 과정에서 전극의 가장자리 부분이 노출되게 되어 전극간의 단락이 발생할 수 있다.
- [9] 높은 고온 분리막 강도는 전지의 충방전 과정중 전극에서 생성되는 덴드라이트등에 의해 고온에서 발생될 수 있는 분리막 손상을 막아 전극 간의 단락을 방지하기 위해 필요하다. 또한 고온에서 분리막 강도가 약하게 되면 막과단에 의한 단락도 발생할 수 있다. 이렇게 되면 전극간 단락에 의한 발열/발화/폭발등이 발생하게 된다.
- [10] 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.
- [11] 미국 특허 제6,949,315 에는 초고분자량 폴리에틸렌에 5-15중량%의 티타늄옥사이드등의 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 충격강도등의 필름 물성 저하가 발생하게 된다. 이러한 단점은 무기물을 사용하는 분리막에는 필연적으로 나타날 수 밖에 없는 것이다.
- [12] 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 10-50중량%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.

- [13] 내열성이 있는 물질을 미세다공막 표면에 코팅하는 방법은 미국공개특허 제2006-0055075호에 나타나 있다. 그러나 코팅 방식은 코팅층의 투과도를 높이는데 한계가 있어 전체 필름의 투과도가 낮아지고 코팅층과 미다공막 필름 사이의 웨팅(wetting)성 저하로 품질 불균일이 발생할 소지가 높다.
- [14] 분리막의 열안정성을 증가시키기 위해 다층 분리막을 만드는 방법은 라미네이션을 이용하는 것이다. 미국 특허 제5,691,077호에는 단함특성이 우수한 (녹는 온도가 낮은) 폴리에틸렌에 용융과단온도가 높은 (녹는 온도가 높은) 폴리프로필렌 수지를 라미네이션하여 3층구조의 분리막을 만드는 방법이 나타나 있다. 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 문제 뿐만 아니라 라미네이션 불량에서 오는 디라미네이션 문제도 있어 널리 사용되지 못하고 있다. 이 방법은 우수한 내열성에도 불구하고 이차전지용 분리막에서 꼭 필요한 강성, 투과성, 품질균일성 및 생산성이 떨어지는 문제점을 가지고 있다.
- [15] 일본공개특허 2002-321323 과 국제공개특허 WO2004/089627 에는 습식법으로 제조되는 폴리에틸렌 미다공막층을 주(main) 층으로하고, 역시 습식법으로 제조되는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌이 혼합된 층을 표면층으로 하는 다층 분리막이 소개되어 있다. 이들 분리막은 습식공정으로 제조되어 품질 안정성은 우수할 수 있으나 폴리프로필렌 수지의 내열성 이상의 내열성을 가지는 데는 한계가 있으며 내열성 향상을 위해 폴리프로필렌의 함유량을 늘리면 높은 투과도를 구현할 수 없어 고용량/고출력 전지에 적용할 수 없다. 또한 다층의 분리막을 모두 습식법으로 제조하므로 제조공정이 까다로워지는 단점도 있다. 국제공개특허 WO2006/038532 에는 무기입자를 포함하는 다층 습식 분리막이 소개되어 있는데, 이 분리막 역시 상기 언급한대로 다층의 분리막을 모두 습식으로 제조하는데 따른 까다로운 혼련공정과 내열층에도 필름생산과정에서 반드시 추출해야만 하는 다일루언트를 50% 이상 포함하여 제품을 생산하는데 따른 낮은 물성 향상 효과 (내열층은 다일루언트가 포함되어 연화된 상태에서 연신을 수행하므로 연신 효과가 줄어들음) 를 보이게 된다. 국제공개특허 WO2007/046473에는 폴리프로필렌을 단독으로 하여 표면층을 구성하는 다층 분리막이 소개되어 있으나, 결정화도가 높은 폴리프로필렌으로 이루어지는 층을 저온에서 연신해 내부 크랙을 유발하여 높은 투과도를 구현하는 방법으로 투과도 구현은 용이한 반면 폴리프로필렌층의 네트워크가 약하게 형성되어 내열성 향상 효과가 크지 않다.
- [16] 이차전지용 분리막의 필수적인 특성은 강성, 투과성 및 품질균일성이며

최근에는 추가적으로 열안정성이 크게 요구된다. 그러나, 상술한 종래 기술들은 습식공정 분리막 수준의 품질안정성과 강성/투과성과 함께 높은 열안정성을 동시에 달성하지 못하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 이에 본 발명자들은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 거듭한 결과, 결정화도가 10~45%이거나 용융열함량이 20~90J/g이고, 녹는 온도가 145~250°C, 유리전이온도가 -100~90°C인 반결정성 고분자(semicrystalline polymer) 또는 유리전이온도가 90~120°C인 무정형 고분자(amorphous polymer)에 무기물 필러나 130°C에서 고상을 유지하는 유기 필러(녹는 온도 또는 유리전이온도가 130~250°C이상인 유기물)를 혼합하여 연신하면 수지와 필러 사이의 계면이 벌어지며 기공이 형성되어 내열성과 투과성이 우수한 다공막을 제조할 수 있으며 이 다공막을 습식법으로 제조되는 다공막과 함께 별도의 층으로 사용하게 되면, 물성 및 품질안정성이 우수한 습식법으로 제조되는 폴리에틸렌 미세다공막층과 내열성이 우수한 다공막층으로 구성된 강성과 투과성을 동시에 보유하는 다층분리막을 제조할 수 있고, 또한 이 다층분리막은 강성, 투과성, 품질안정성 및 열안정성이 동시에 매우 우수하다는 사실에 착안하여 본 발명을 완성하였다.

과제 해결 수단

- [18] 본 발명에 따른 품질안정성, 강성, 투과성, 열안정성이 우수한 폴리올레핀계 다층분리막의 특징은 하기와 같다.
- [19] (1) 2층 이상을 적층한 폴리올레핀계 미세다공막이며, 적어도 한 층은 녹는 온도가 130~140°C인 폴리에틸렌을 90중량%이상 포함하며 적어도 다른 한 층은 내열수지를 20중량%이상 포함하며, 130°C에서 고상을 유지하는 유기필러, 무기필러 및 이들의 혼합물에서 선택된 필러를 80중량%이하포함한다. 내열수지는 반결정성고분자 또는 무정형고분자가 적당하며 반결정성고분자는 결정화도가 10~45%이거나 용융열함량이 20~90J/g이며 결정의 녹는 온도는 145~250°C이며 유리전이온도가 -100~90°C이고, 무정형고분자는 결정이 없으며 유리전이온도가 90~120°C인 것이 좋다. 본 발명은 상기와 같이 구성된 폴리올레핀계 다층 미세다공막을 제공한다.
- [20] (2) 상기 (1)에 있어서, 폴리에틸렌으로 구성된 다공층의 평균기공크기는 0.1 μ m이하이며 폴리에틸렌이 아닌 반결정성 고분자 또는 무정형 고분자로 구성된 다공층의 기공의 대표직경이 5~100 μ m인 폴리올레핀계 다층 미세다공막을 제공한다.
- [21] (3) 상기 (2)에 있어서, 3층 이상을 적층한 폴리올레핀계 미세다공막으로 녹는 온도가 130~140°C인 폴리에틸렌을 90~100중량% 포함하는 층을 양표면층으로 하는 폴리올레핀계 미세다공막을 제공한다.

- [22] (4) 상기 (2)와 (3) 중 어느 하나에 있어서 막두께가 9~30 μm , 천공강도 0.15N/ μm 이상, 투과도 1.5×10^{-5} Darcy 이상, 120°C에서 천공강도가 0.05N/ μm 이상, 용융과단온도가 170°C 이상인 폴리올레핀계 다층 미세다공막을 제공한다.
- [23] (5) 상기 (4)에 있어서, 막두께가 9~30 μm , 천공강도 0.20N/ μm 이상, 투과도 $2.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ Darcy, 120°C에서 천공강도가 0.06N/ μm 이상, 용융과단온도가 180°C 이상인 폴리올레핀계 다층 미세다공막을 제공한다.
- [24] (6) 상기 (5)에 있어서 종방향, 횡방향의 120°C-1hr 수축률이 0~12%이며 분리막 두께로 표준화한 외부응력 2.0mN/ μm 에서 TMA 상의 횡방향 최대 수축률이 0% 이하인 폴리올레핀계 미세다공막을 제공한다.
- [25] (7) 상기 (6)에 있어서 종방향, 횡방향의 120°C-1hr 수축률이 0~10%이며 격리막 두께로 표준화한 외부응력 1.5mN/ μm 에서 TMA 상의 횡방향 최대 수축률이 0% 이하인 폴리올레핀계 미세다공막을 제공한다.
- [26] 이하 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [27] 본 발명은 2층 이상을 적층한 폴리올레핀계 다층 미세다공막에 있어서, 적어도 한 층은 녹는 온도 130~140°C인 폴리에틸렌 90~100중량%를 포함하는 폴리에틸렌계 다공층이고, 적어도 다른 한 층은 결정화도 10~45%이거나 결정의 용융열함량이 20~90J/g이며, 결정의 녹는온도 145~250°C 및 유리전이온도 -100~90°C인 반결정성고분자, 유리전이온도 90~120°C인 무정형고분자, 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 내열수지가 포함되는 내열수지층인 것을 포함하는 폴리올레핀계 다층 미세다공막을 제공한다. 또한, 상기 내열수지층은 상기 내열수지 20~75중량%와 130°C에서 고상을 유지하는 유기필러, 무기필러 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 필러 25~80중량%를 포함할 수 있다.
- [28] 본 발명은 2층 이상을 적층한 폴리올레핀계 다층 미세다공막으로 적어도 한 층은 녹는 온도가 130~140°C인 폴리에틸렌을 90~100중량% 포함한다. 일반적인 폴리에틸렌은 녹는 온도가 135°C이하이므로 내열성의 높이에 한계가 있는 반면에 달힘 온도가 낮아 전지 안전성을 확보하는데 효과적이다. 폴리에틸렌의 녹는 온도가 130°C 미만인 경우에는 달힘 온도가 필요이상으로 낮으며 다층분리막 전체의 용융과단온도 상승을 저해할 수 있으므로 폴리에틸렌의 녹는 온도는 130~140°C인 것이 바람직하다. 또한, 폴리에틸렌층의 폴리에틸렌 함량이 90중량% 미만인 경우에는 폴리에틸렌층의 물성이 낮아짐에 따라 전체 다층분리막의 물성도 낮아져 전지 안전성을 나쁘게 할 수 있음에 따라 폴리에틸렌층의 폴리에틸렌 함량은 90~100중량%가 바람직하다.
- [29] 2층 이상을 적층한 폴리올레핀계 다층 미세다공막의 한 층은 내열수지를 20중량% 이상 포함하고, 130°C에서 고상을 유지하는 유기 또는 무기 필러를 80중량% 이상 포함할 수 있다. 내열수지는 반결정성고분자 또는 무정형고분자가 적당하며 반결정성고분자는 결정화도가 10~45%이거나 용융열함량이 20~90J/g이며 결정의 녹는온도는 145~250°C이며 유리전이온도가 90°C 이하,

종계는 -100~90°C이어야 하고, 무정형고분자는 결정이 없으며 유리전이온도가 90~120°C이어야 한다.

- [30] 본 발명은 습식으로 제조되는 폴리에틸렌 시트와 내열수지를 사용하는 시트를 적층하여 함께 연신을 실시함에 따라 폴리에틸렌 내 결정의 일부가 용융되는 온도(약 100~130°C)에서 다층 시트를 연신한다. 폴리에틸렌층과 내열층을 동시에 연신함으로써 공정을 간단하게 할 수 있어 생산성을 향상시키는데 효과적이다. 폴리에틸렌 시트를 연신하는 온도에서 내열수지가 일정 함량 이상이 유동성이 없는 고체로 존재하게 되면 내열수지는 연신 공정 중에 연신이 되지 않고 파단이 발생하여 내열성 향상 효과가 미미하며 물성이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 내열수지는 연신온도 영역(약 100~130°C)에서 일정이상의 유동성이 확보될 수 있도록 결정화도가 10~45%이거나 용융열함량이 20~90J/g이고, 유리전이온도는 90°C이하이고, 바람직하게는 -100~90°C인 반결정성 고분자 또는 유리전이온도가 90~120°C인 무정형 고분자가 바람직하다. 반결정성 고분자의 결정화도가 45%를 초과하는 경우에는 연신 온도에서 내열수지의 50%이상이 고체로 존재함(결정의 함량은 45%이지만 결정에 연결되어 있는 수지의 사슬의 일부는 유동성을 확보하지 못하여 50%이상이 유동성이 없음)에 따라 연신 과정에서 내열층 파단이 유발될 수 있으며, 결정화도가 45%이하이더라도 유리전이온도가 90°C를 초과하면 연신 온도에서 내열수지의 강직성이 높아 연신 과정에서 내열층이 파단되어 내열성 및 물성이 저하된다.

- [31] 결정화도는 DSC(differential scanning calorimeter)를 이용하여 결정한다. 그 계산법은 DSC로 측정된 용융흡열피크의 열함량을 문헌상의 100% 결정의 용융열함량으로 나누는 방법이지만 100%결정의 결정의 용융열함량을 정하는 것이 용이하지 않을 경우도 있어 용융열함량이 20~90J/g이어도 된다. 흡열피크의 열함량이 90J/g이하인 것, 특히 20~90J/g인 것은 결정화도가 낮거나 결정의 변형이 용이한 것으로 연신 과정에서 내열층의 파단이 발생하지 않는다. 또한, 반결정성 내열수지는 폴리에틸렌이 녹는 온도인 130°C이상의 온도에서 녹아 흐르지 않아야 다층 분리막의 내열성 향상을 기대할 수 있으므로 녹는 온도가 250°C이하인 것이 좋고, 145~250°C인 것이 바람직하다. 녹는 온도가 250°C를 초과하면 용융 혼련을 위한 압출 온도가 과도하게 높아져 수지의 열산화가 심하게 발생하여 품질을 저하시킬 수 있다. 무정형 고분자의 경우에는 유리전이온도가 90°C미만인 경우에 연신 온도에서 수지가 충분한 유동성을 갖게 되어 연신성은 좋지만 폴리에틸렌 이상의 내열성을 확보하기 어려우며 유리전이온도가 120°C를 초과하는 경우에는 연신 온도에서 내열수지의 유동성이 크지 않아 연신 과정에서 파단되어 내열성 향상이 크지 않으며 물성도 저하된다. 유리전이온도가 90~120°C인 무정형 고분자는 150°C이상의 온도에서도 그 흐름성이 크지 않아 다층 분리막의 내열성 향상 효과가 크다.

- [32] 그 다층 분리막 기공특성으로 폴리에틸렌층의 경우 폴리에틸렌과

다일루언트의 상분리 이후 연신 및 추출 과정을 통해 만들어지는 마이크로 기공으로 평균입경은 0.02~0.1 μm 이며 내열수지층은 매트릭스 수지와 유기 또는 무기 필러간의 계면 벌어짐을 통해 형성되는 매크로기공으로 기공의 대표 직경이 0.5~100 μm 이다.

- [33] 폴리에틸렌으로 이루어진 층의 기공은 폴리에틸렌과 다일루언트의 상분리 이후 연신 및 추출 과정을 통하여 만들어지는 마이크로기공으로 평균 크기는 0.1 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.02~0.1 μm 로 균일하게 필름 전체에 분포되어 있어 물성 및 품질 균일성, 안정성 등이 우수하다. 그리고, 내열수지로 이루어지는 층의 기공은 내열수지와 무기필러 간의 계면이나 내열수지와 유기필러 간의 계면이 연신 과정에서 벌어짐을 통해 형성되는 매크로기공으로 다공막의 면방향으로 원형의 판상으로 형성되는 기공으로 그 대표직경은 5~100 μm 로 강성과 투과성이 우수하다. 매크로기공의 대표직경이 5 μm 미만이면 투과성이 좋지 않으며 100 μm 초과하면 기공이 과도하게 커 물성 및 내열성 향상이 크지 않다.

- [34] 무기필러를 포함한 내열수지층에서 무기필러는 기공형성과정에서 기공형성의 핵으로서 역할뿐만 아니라 최종 제품 내에 잔존하여 내열성 향상에 기여하며 전해액 함침성을 향상시키는 역할을 한다. 그 함량은 50~80중량%가 바람직하며 내열수지는 20~50중량%가 바람직하다. 무기필러의 함량이 50중량%미만이면 충분한 양의 기공이 형성되지 않아 그 투과도가 높지 않으며 80중량%초과하면 내열수지 함량이 적어 연신 과정에서 내열수지의 네트워크가 파괴되어 투과도는 높지만 분리막의 내열성 향상이 크지 않으며 물성이 낮다. 유기필러를 이용하여 기공을 형성하는 경우에 유기필러는 연신 전 시트상태에서 내열수지와 상분리되어 내열수지 내에 미립자형태로 존재하며 연신 과정에서 내열수지와 계면에서 기공 벌어짐이 발생하여 기공이 형성된다. 연신 과정에서 내열수지층에 포함되어 있는 유기필러의 양은 25~45중량%가 바람직하며 내열수지는 55~75중량%가 바람직하다. 유기필러는 무기필러에 비해 밀도가 낮아 25~45중량%만으로도 충분한 기공을 형성할 수 있다. 유기필러는 연신 후 폴리에틸렌층의 다일루언트를 제거하는 과정에서 함께 제거될 수도 있다. 폴리에틸렌층의 다일루언트를 추출하는 용매에 녹을 수 있는 유기필러를 사용하면 추출과정에서 유기필러가 함께 제거되어 내열수지층의 투과도를 향상시킬 수 있으며 또한 최종 제품의 취급과정에서 필러의 탈리 등이 발생하지 않아 제품 관리가 용이하다. 이와 같은 유기필러가 사용되어 제조되는 내열수지층의 최종 제품에서 내열수지 함량은 100%이다. 반면에 다일루언트 추출용매에 녹지않는 유기필러를 사용할 때에는 유기필러가 내열수지 층에 잔존하며 내열수지층의 내열성 및 전해액 함침성 향상에 기여한다. 이와 같은 유기필러가 사용되어 제조되는 내열수지층은 최종 제품에서 내열수지의 함량이 55~75중량%이다.

- [35] 상기의 무기필러와 유기필러는 각각 단독으로 사용될 수도 있지만 혼합하여

사용할 수도 있다.

- [36] 본 발명은 2층 이상을 적층한 필름이지만 분리막의 특성 및 생산성의 관점에서 3층 이상을 적층하고 녹는온도가 130~140°C인 폴리에틸렌을 90~100중량% 포함하는 층을 양표면층으로 하는 것이 바람직하다. 폴리에틸렌을 이용하여 습식으로 제조되는 층이 표면층을 구성하면 다층분리막의 양표면층의 품질균일성이 우수하여 다층분리막의 품질균일성을 향상시킬 수 있으며 양표면층의 기공의 평균 크기가 0.02~0.1 μm 이고 중간층의 기공의 대표직경이 평균직경 5~100 μm 인 큰 기공으로 구성되어 투과성이 우수하며 표면의 기공이 작고 균일하여 전지의 과충전 특성과 전해액의 보액특성이 우수하며 내열수지층이 중간층에 위치함에 따라 필터의 탈리가 적으며 생산안정성을 확보하기에 용이하다.
- [37] 본 발명의 막두께는 막강도와 전지의 경량화, 전지 안전성을 고려하여 9 ~ 30 μm 이 바람직하다. 막두께가 9 μm 보다 얇으면 전지 제조 과정에서 외부 응력과 전지 충방전시 발생하는 덴드라이트와 같은 침상에 대한 저항력이 나빠져 안전성을 확보할 수 없으며 내열수지층이 두께가 얇아 충분한 내열성을 확보할 수 없다. 또한 막두께가 30 μm 보다 두꺼우면 투과성이 나빠지고 전지가 필요이상으로 두꺼워지는 문제가 있다. 내열수지층의 두께는 3 μm 이상이 바람직하고 5~10 μm 이 더욱 바람직하다. 내열수지층의 두께가 3 μm 미만이면 내열성 향상 효과가 크지 않으며 10 μm 초과하면 막전체의 물성 및 품질 균일성이 저하되는 문제가 있다.
- [38] 상온에서의 천공강도는 0.15N/ μm 이상이지만 바람직하게는 0.20N/ μm ~ 0.50N/ μm 이다. 0.15 N/ μm 보다 낮으면 전지 제조 과정에서 발생할 수 있는 외상에 대한 저항력이 낮아 전지 안전성을 확보할 수 없다.
- [39] 120°C에서의 천공강도는 0.05N/ μm 이상이지만 바람직하게는 0.10N/ μm ~ 0.30N/ μm 이다. 120°C에서의 천공강도가 0.05N/ μm 보다 낮으면 충방전 과정에서 형성된 덴드라이트 등에 의해 고온에서 격리막이 손상되어 그 안전성을 확보할 수 없다.
- [40] 본 발명의 다층분리막은 녹는온도가 145~250°C인 반결정성 고분자 또는 유리전이온도가 90~120°C인 내열성 수지를 이용함에 따라 고온에서 열안정성(형태유지 안정성)이 우수하여 고온 천공강도가 우수하다.
- [41] 본 발명에 따른 미세다공막의 용융파단온도는 사용되는 내열수지 및 필터의 종류 및 함량에 의해 좌우되는데 170°C 이상이 바람직하고, 180~250°C인 것이 더욱 바람직하다. 용융파단온도가 170°C 미만인 경우에는 폴리에틸렌을 단독으로 사용하는 분리막의 용융파단온도가 150°C인 것을 고려할 때 전지의 내열성 향상효과가 미미하다.
- [42] 응력이 가해지지 않는 상태에 120°C에서 수축률은 종방향 및 횡방향으로 각각 0~12%인 것이 바람직하다. 각각 0~10%인 것이 더욱 바람직하다. 수축률이 12%를 초과하면 수축에 의해 전극간의 단락이 발생하게 되어 전지의 안전성을

확보할 수 없다.

- [43] 두께로 표준화한 외부에서 가해진 힘에 대해서 TMA(thermo-mechanical analysis) 상의 횡방향 최대 수축률이 0%이하이다. TMA는 일정한 힘이 가해진 상태에서 승온시키면서 용융과정에서 시편의 수축되는 정도를 측정하는 장치로서 가해지는 힘에 따라 수축되는 정도가 다르게 측정된다. 또한 수축은 같은 힘이 가해지더라도 시편의 두께에 따라 그 크기가 달라짐에 따라 외부에서 가해진 힘을 두께로 표준화하여야 한다. 본 발명에 따른 분리막은 두께로 표준화한 외부에 가해주는 힘이 $2.0\text{mN}/\mu\text{m}$ (가해지는 힘/시편두께)인 경우에 TMA 상의 횡방향 최대 수축률이 0%이하이고 바람직하게는 $1.5\text{mN}/\mu\text{m}$ 에서 TMA 상의 횡방향 최대 수축률이 0%이하이다. 본 발명에 따른 분리막은 폴리에틸렌의 용융/수축온도에서 내열수지는 용융되지 않아 분리막의 용융에 따른 수축력이 작다. 따라서, 동일하게 외부에서 가해진 힘에 대해서 수축하는 정도가 작다. $2.0\text{mN}/\mu\text{m}$ 에서 횡방향 수축률이 0%를 초과하면 전지 내부가 고온이 되었을 때 용융 및 수축과정에서 전극의 가장자리 부분이 노출되어 전극 간의 단락이 발생하게 되고 전지의 안전성이 나빠진다.
- [44] 상기 폴리에틸렌계 다층 미세다공막을 제조하는 공정은 다음의 공정을 포함한다. 그 공정은 (a) 내열성 수지(녹는 온도가 $145\sim 250^\circ\text{C}$ 인 반결정성 고분자 또는 유리전이온도가 $90\sim 120^\circ\text{C}$ 인 무정형고분자)와 필러로 이루어진 조성물을 용융 혼련하는 단계; (b) 녹는 온도가 130°C 이상인 폴리에틸렌과 다일루엔트로 이루어진 조성물을 용융 혼련하는 단계; (c) 상기 (a) 및 (b)에서 용융 혼련된 용융물을 적층하여 다층 시트로 성형하는 단계; (d) 상기 다층 시트 중 폴리에틸렌으로 이루어진 층의 폴리에틸렌의 결정 부분의 30~80%가 녹는 온도 범위에서 상기 다층 시트를 연신하여 필름으로 성형하는 단계; (e) 상기 필름으로부터 다일루엔트와 일부 유기 필러를 추출하는 단계; 및 (f) 상기 필름을 열고정하는 단계;로 구성되어 진다.
- [45] 이하 각 단계를 좀 더 자세히 설명하면 다음과 같다.
- [46] (a) 내열수지 (녹는 온도 $145\sim 250^\circ\text{C}$ 인 반결정성 고분자 또는 유리전이온도 $90\sim 120^\circ\text{C}$ 인 무정형 고분자)와 필러로 이루어진 조성물을 용융 혼련하는 단계;를 진행시킨다.
- [47] 결정화도가 10~45%이며, 녹는온도가 $145\sim 250^\circ\text{C}$, 유리전이온도가 $-100\sim 90^\circ\text{C}$ 인 반결정성 고분자 또는 유리전이온도가 $90\sim 120^\circ\text{C}$ 인 무정형 고분자 20~75중량%와 필러 25~80중량%로 이루어진 조성물을 수지와 필러의 혼련을 위해 디자인된 이축 컴파운더, 혼련기 혹은 반바리 믹서 등을 이용하여 용융 혼련시킨다.
- [48] 용융혼련온도는 필러가 무기 필러인 경우에는 내열수지의 녹는 온도(반결정성 고분자의 경우) 또는 유리전이온도(무정형 고분자의 경우) 대비 40 내지 70°C 높은 온도에서 가공하는 것이 좋으며, 필러가 유기 필러인 경우에는 내열수지의 녹는 온도(반결정성 고분자의 경우) 또는 유리전이온도(무정형 고분자의 경우)

또는 유기 필러의 녹는 온도 (반결정성 고분자 또는 결정성 유기물 필러인 경우) 또는 유기 필러의 유리전이온도(무정형 고분자 필러인 경우) 중 가장 높은 온도 대비 40°C에서 70°C 높은 온도에서 가공하는 것이 좋다. 용융혼련온도가 상기 온도 영역보다 낮은 경우는 수지의 미용융으로 혼련 불량이 발생할 수 있고 상기 온도 영역보다 높은 경우는 온도가 너무 높아져 내열수지를 포함한 유기물의 열산화가 심하게 발생할 수 있다. 내열수지와 필러는 사전 블렌딩되어 컴파운더에 투입되거나, 분리된 공급기(feeder)로부터 각각 투입될 수 있다. 또한 사전에 타 혼련기에서 1차로 컴파운딩된 조성물 형태로도 투입될 수 있다.

- [49] 적용될 수 있는 내열 수지의 예로 폴리프로필렌, 폴리아마이드수지(나일론 계열 수지), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리비닐플로라이드(PVF), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 등의 반결정성 고분자와 폴리아크릴릭엑시드, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, ABS 수지 등의 무정형 고분자 등이다.
- [50] 상기의 수지 중 폴리프로필렌의 종류는 특별히 한정되지 않지만 프로필렌 단독 중합체는 결정화도가 높아 적용이 불가능하며 프로필렌과 다른 올레핀의 공중합체 또는 이들의 혼합물 중 어느 것이 바람직하다. 공중합체로서는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체를 모두 이용할 수 있다. 공중합되는 프로필렌 이외의 올레핀으로서에는 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1 등이 바람직하다.
- [51] 상기 내열성 수지의 바람직한 분자량은 수지의 종류에 따라서 상이하지만, 일반적으로 중량평균분자량이 $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^6$ 정도가 바람직하다.
- [52] 무기필러는 평균 입자사이즈가 0.1~3 μm 인 실리콘다이옥사이드(SiO_2), 알루미늄옥사이드(Al_2O_3), 칼슘카보네이트(CaCO_3), 바륨티타늄옥사이드(BaTiO_3), 티타늄옥사이드(TiO_2), 천연 또는 유기적으로 변형된 클레이 혹은 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [53] 유기필러는 내열층의 네트워크를 형성하는 매트릭스 수지와 이종의 수지로 녹는 온도가 130~250°C인 반결정성 고분자, 유리전이온도가 130~250°C인 무정형고분자, 녹는 온도가 130~200°C이며, 끊는 온도가 300°C이상인 유기물 등이 바람직하며 상기의 내열성 수지 외에 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리에테르이미드 등이 사용될 수 있다.
- [54] 상기 조성물에는 필요한 경우 산화안정제, UV 안정제, 대전방지제 등 특정 기능 향상을 위한 일반적 첨가제들이 더욱 첨가될 수 있다.
- [55] (b) 녹는 온도가 130°C이상인 폴리에틸렌 20-50중량%와 다이루언트 80-50중량%로 이루어진 조성물을 용융 혼련하는 단계;를 진행시킨다.
- [56] 폴리에틸렌과 다이루언트를 용융/혼련/압출하는 공정에서는 폴리에틸렌의 비율은 20~50중량%가 바람직하다. 폴리에틸렌의 비율이 20중량% 미만이면 미세다공막의 강도 및 혼련성이 확보되기 어렵고, 50중량%이상이면

- 압출성형성이 저하되고 격리막의 투과도가 크게 낮아지는 현상이 발생한다.
- [57] 사용되는 폴리에틸렌은 호모폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌코폴리머 혹은 이들의 혼합물이다. 또한, 본 발명의 폴리에틸렌은 에틸렌 단독 혹은 에틸렌과 탄소수 3-8인 알파올레핀의 공중합으로 이루어지는 호모폴리에틸렌 혹은 공중합폴리에틸렌 또는 이들의 혼합물로서 녹는 온도가 130°C 이상이다. 상기 탄소수 3 내지 8인 알파올레핀 코모노머의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-부텐, 4-메틸펜텐-1등을 들 수 있다. 폴리에틸렌의 녹는 온도가 130°C 미만인 경우는 폴리에틸렌의 결정도가 낮아 분리막의 투과도가 크게 떨어지게 되고 전체 분리막의 열안정성을 저해할 수 있다. 가장 바람직한 폴리에틸렌의 녹는 온도는 130~140°C이다.
- [58] 상기 폴리에틸렌은 중량평균분자량이 20만 내지 300만인 것이 바람직하다. 폴리에틸렌의 중량평균분자량이 20만 미만인 경우는 최종 다공막의 물성이 약해지게 되고 중량 평균분자량이 300만을 초과하게 되면 압출혼련성이 나빠져 생산성이 떨어지게 된다. 본 발명에서 폴리에틸렌의 중량평균분자량의 보다 바람직한 영역은 20만 내지 150만이다.
- [59] 액상 화합물(organic liquid)이 가능하다. 그 예로는 노난(nonane), 데칸(decane), 데칼린(decalin), 파라핀 오일(paraffin oil) 등의 지방족(aliphatic) 혹은 환형 탄화수소(cyclic hydrocarbon)와 디부틸 프탈레이트(dibutyl phthalate), 디옥틸 프탈레이트(dioctyl phthalate) 등의 프탈산 에스테르(phthalic acid ester)가 있다. 바람직하기로는 인체에 무해하며, 끓는점(boiling point)이 높고, 휘발성(volatil) 성분이 적은 파라핀 오일이 적합하며, 좀 더 바람직하게는 40°C에서의 동점도(kinetic viscosity)가 20cSt-200cSt인 파라핀 오일이 적당하다. 파라핀 오일의 동점도가 200cSt를 초과하면 압출공정에서의 동점도가 높아 부하 상승, 시트 및 필름의 표면불량 등의 문제가 발생할 수 있으며, 추출공정에서는 추출이 어려워져 생산성이 떨어지고 잔류된 오일로 인한 투과도 감소 등의 문제가 발생할 수 있다. 파라핀 오일의 동점도가 20cSt 미만이면 압출기 내에서 용융폴리에틸렌과의 점도 차이로 인하여 압출 가공시 혼련이 어려워진다.
- [60] 상기 조성물은 다일루언트와 폴리에틸렌과의 혼련을 위해 디자인된 이축 컴파운더, 혼련기 혹은 반바리 믹서 등을 이용하여 용융 혼련시킨다. 용융혼련온도는 180 내지 250°C가 적당하다. 폴리에틸렌과 다일루언트는 사전 블렌딩되어 컴파운더에 투입되거나, 분리된 공급기(feeder)로부터 각각 투입될 수 있다.
- [61] 상기 조성물에는 필요한 경우 산화안정제, UV 안정제, 대전방지제 등 특정 기능 향상을 위한 일반적 첨가제들이 더욱 첨가될 수 있다.
- [62] (c) 상기 (a) 및 (b) 에서 용융 혼련된 용융물을 적층하여 다층 시트로 성형하는 단계;를 진행시킨다.
- [63] 용융물로부터 시트 형태의 성형물을 만드는 방법에는 일반적인 캐스팅(casting) 혹은 캘린더링(calendering) 방법이 모두 사용될 수 있다. 적당한 캐스팅 혹은

캘린더링 롤의 온도는 30 내지 80°C 이다. 냉각롤의 온도가 30°C미만인 경우는 시트의 급냉에 따른 시트의 주름이 발생할 수 있으며 냉각롤의 온도가 80°C 를 초과하면, 냉각이 충분하지 않아 표면 불량등의 문제가 발생할 수 있다.

- [64] 다층의 시트를 만드는 방법으로는 일반적인 공압출법 혹은 열융착법 등이 사용될 수 있다. 공압출법은 시트 성형 시 각각의 압출기로부터 압출되는 용융물을 다층 T다이를 통하여 공압출하여 다층 시트를 만드는 방법이며 열융착법은 각각의 압출기로부터 얻은 시트를 중첩하여 압력을 가하며 열융착을 시키는 방법이다.
- [65] (d) 상기 다층 시트 중 폴리에틸렌으로 이루어진 층 내의 폴리에틸렌의 결정 부분이 30~80%정도로 녹는 온도 범위에서 상기 다층 시트를 연신하여 필름으로 성형하는 단계;를 진행시킨다.
- [66] 연신은 텐터타입의 동시연신 혹은 롤을 이용하여 종방향의 1차연신을 수행하고 텐터로 횡방향의 2차연신을 수행하는 축차연신등 어떤 연신법도 사용 가능하다. 연신비는 종방향 및 횡방향으로 각각 4배 이상이며, 총 연신비는 25-60배인 것이 좋다. 한쪽 방향의 연신비가 4배 미만인 경우는 한 쪽 방향의 배향이 충분하지 않고 동시에 종방향 및 횡방향간의 물성 균형이 깨져 천공강도가 저하된다. 또한, 총 연신비가 25배 미만이면 미연신이 발생하고, 60배를 초과하면 연신중 파단이 발생할 가능성이 높으며, 최종 필름의 수축률이 증가되는 단점이 있다.
- [67] 연신 온도는 사용된 폴리에틸렌의 용점과 다일루엔트의 농도 및 종류에 따라 달라진다. 최적 연신 온도는 다층 시트 폴리에틸렌층의 폴리에틸렌 결정부분의 30-80중량% 가 녹는 온도범위에서 선택되는 것이 적당하다. 온도에 따른 결정부분의 녹는 정도는 시트 성형물의 DSC(differential scanning calorimeter) 분석으로부터 얻을 수 있다. 연신 온도가 폴리에틸렌 층의 폴리에틸렌 결정부분의 30중량%가 녹는 온도보다 낮은 온도범위에서 선택되면 필름의 연질성(softness)이 없어 연신성이 나빠져 연신 시 파단이 발생할 가능성이 높고 동시에 미연신도 발생한다.
- [68] 반면, 연신 온도가 폴리에틸렌 층의 폴리에틸렌 결정부분의 80중량%가 녹는 온도보다 높은 온도범위에서 선택되면 연신이 쉽고 미연신 발생은 적으나, 부분적인 과연신으로 두께편차가 발생하며, 수지의 배향효과가 적어 물성이 크게 떨어지게 된다. 상기의 연신 온도 영역은 내열수지가 녹는 온도 영역은 아니지만 본 발명에서 사용하는 내열수지가 연신될 수 있도록 연성을 확보할 수 있는 영역이다. 이 연신을 통하여 내열수지와 필러 층에서는 내열수지가 파단되지 않고 연신되며 동시에 내열수지와 필러간의 계면이 벌어지며 기공이 생기게 되는 것이다. 이렇게 연신된 내열수지는 다일루엔트 없이 연신되어 연신효과가 높아 분리막 전체의 물성 향상에도 기여하게 되는 것이다.
- [69] (e) 상기 필름으로부터 다일루엔트와 유기 필러를 추출하는 단계;를 진행시킨다.

- [70] 연신 과정을 통하여 두께가 얇아진 시트 즉 필름을 유기용매를 사용하여 폴리에틸렌층의 다이루언트와 내열수지층의 추출가능한 유기필러를 추출하고 건조한다. 본 발명에서 사용 가능한 유기 용매로는 특별히 한정되지 않고 수지 압출에 사용된 다이루언트와 유기필러를 추출해 낼 수 있는 어떤 용매도 사용 가능하나, 바람직하게는 추출 효율이 높고 건조가 빠른 메틸 에틸 케톤, 메틸렌 클로라이드, 헥산 등이 적당하다. 추출 방법은 침적(immersion) 방법, 스프레이(solvent spray) 방법, 초음파(ultrasonic) 법 등 일반적인 모든 용매 추출 방법이 각각 혹은 복합적으로 사용될 수 있다. 추출 시 잔류 다이루언트의 함량은 1중량% 이하이어야 한다. 잔류 다이루언트가 1중량%를 초과하면 물성이 저하되고 필름의 투과도가 감소한다.
- [71] 잔류 다이루언트의 양은 추출 온도와 추출 시간에 따라 크게 좌우된다. 추출온도는 다이루언트와 용매의 용해도 증가를 위해 온도가 높은 것이 좋으나 용매의 끓음에 의한 안전성 문제를 고려할 때 20~40°C가 좋다. 추출 온도가 다이루언트의 응고점 이하이면 추출 효율이 크게 떨어지므로 다이루언트의 응고점 보다는 반드시 높아야 한다. 추출시간은 생산되는 필름의 두께에 따라 다르나, 9~30 μ m 두께의 미세다공막을 생산할 경우 2~4분이 적당하다.
- [72] (f) 상기 필름을 열고정하는 단계;를 진행시킨다.
- [73] 추출 후 건조된 필름은 마지막으로 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 열고정과정에서 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 열고정 시 텐터 형식의 기계를 이용해 단계별 열고정을 하여 인장강도와 천공강도 등의 기계적 물성을 향상시키고 수축률을 감소시킨다. 열고정 과정에서 첫번째 단계에서 20~50%만큼 횡방향으로 연신하여 투과도를 증가시키고 인장강도와 천공강도를 향상시킨다. 50%를 초과하여 연신하면 투과도 및 인장강도가 향상되는 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 제품폭을 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. 연신, 추출, 열고정 단계는 연속공정으로 실시하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [74] 본 발명에 따른 다층 미세다공막은 폴리에틸렌에 기인하는 낮은 단함온도 특성과 내열수지 및필러에 기인하는 높은 용융과단온도 특성을 동시에 가질 뿐만 아니라 습식 방식으로 제조된 분리막의 특징인 균일한 미세다공 및 고강성/안정성의 특징과 건식으로 제조된 큰 기공에 따른 고강도/고투과 특성도 가져 고용량/고출력 이차전지에 사용시 뛰어난 효과를 보일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [75] 도 1은 본 발명의 일실시예에서 제조된 미세다공막의 용융과단 온도 측정을 위한 프레임.
- [76] 도 2는 본 발명의 일실시예에서 제조된 미세다공막의 용융과단 온도 측정을 위한 프레임에 미세다공막을 테이프로 고정시킨 형태.
- [77]

발명의 실시를 위한 형태

- [78] 이하 하기 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하지만 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.
- [79] [실시예]
- [80] 1. 분자량
- [81] 폴리올레핀의 분자량 및 분자량분포의 측정은 Polymer Laboratory 사의 고온 GPC(Gel Permeation Chromatography)로 측정되었다.
- [82] 2. 열적특성 분석 (녹는 온도, 용융열함량, 결정화도, 유리전이온도 등)
- [83] 연신을 위한 시트 성형물과 내열수지의 열적특성 분석은 DSC (Differential Scanning Calorimetry, Mettler Toledo사 DSC-822E)로 분석을 하였다. 시트 성형물의 분석조건은 샘플 무게 5mg을 스캔 속도(scanning rate) 10°C/min로 시트성형물이 완전히 녹을 때까지 승온하였으며 이를 통해 폴리에틸렌층의 용융피크(peak)를 구했다. 내열수지의 분석조건은 샘플 무게 5mg을 스캔 속도(scanning rate) 10°C/min으로 수지가 완전히 녹을 때까지 승온하여 시료를

완전히 용융시킨 후 10°C/min으로 강온하여 완전히 응고시키고 10°C/min으로 재냉온하며 유리전이온도, 녹는 온도, 흡열 용융열합량을 측정하였고 결정화도는 하기의 식을 통해 계산하였다.

[84] 결정화도(%)={측정된 흡열 용융열합량}/(100% 결정의 용융열합량)}×100

[85] 3. 기체투과도 (Darcy)

[86] 기체투과도는 공극측정기(porometer: PMI 사의 CFP-1500-AEL)로부터 측정되었다. 일반적으로 기체투과도는 Gurley number로 표시되나, Gurley number는 격리막 두께의 영향이 보정되지 않아 격리막 자체의 공극 구조에 따른 상대적 투과도를 알기 어렵다. 이를 해결하기 위해 본 발명에서는 Darcy's 투과도 상수를 사용하였다. Darcy's 투과도 상수는 하기 수학적식으로부터 얻어지며 본 발명에서는 질소를 사용하였다.

[87] $C = (8 F T V) / (\pi D^2 (P^2 - 1))$

[88] 여기서 C= Darcy 투과도 상수

[89] F= 유속

[90] T= 샘플 두께

[91] V= 기체의 점도 (0.185 for N₂)

[92] D= 샘플 직경

[93] P= 압력

[94] 본 발명에서는 100 ~ 200psi 영역에서 Darcy's 투과도 상수의 평균값을 사용하였다.

[95] 4. 폴리에틸렌층의 평균공경

[96] 폴리에틸렌층의 평균공경 측정은 다층분리막에서 폴리에틸렌층을 박리하여 ASTM F316-03에 의거하여 공극측정기 (porometer: PMI 사의 CFP-1500-AEL)로부터 하프드라이법으로 측정되었다. 공경측정을 위해 PMI사에서 제공하는 Galwick액(surface tension : 15.9dyne/cm)을 사용하였다.

[97] 5. 내열수지층의 대표직경

[98] 내열수지층의 기공 대표직경은 내열수지층 표면의 전자현미경 사진으로부터 필름 표면의 겉보기 면적 중 면적이 큰 기공부터 표면적을 더해 그 총합 면적이 필름 전체 면적의 50%를 차지할 때까지의 기공 직경의 평균을 내열 수지층의 대표 직경으로 측정, 정의 하였다.

[99] 6. 천공강도

[100] Instron사의 UTM (universal testing machine)에 직경 1mm, 곡률 반경 0.5mm의 편을 장착하고, 온도 23°C에서 이동 속도를 120mm/min로 격리막을 파단시킬 때의 분리막의 강도를 측정하였다.

[101] 7. 고온 천공강도

[102] 120°C에서 천공강도는 천공강도 측정에 사용하는 장치를 그대로 사용하고 편과 샘플 지지대를 120°C로 온도가 유지되는 오븐에 장착한 상태에서 120mm/min으로 격리막을 파단시킬 때의 격리막의 강도로 하였다. 온도

안정화를 위해 샘플을 3분이상 방치한 후 천공강도를 측정하였으며 온도안정화와 시간적 효율을 고려할 때 5분이 바람직하다.

[103] 8. TMA를 이용한 횡방향 수축률

[104] 격리막의 승온과정에서의 횡방향 수축과 용융상태에서 횡방향 수축을 확인하기 위해 TMA (thermo-mechanical analysis)를 실시하였다. 측정에 사용된 장비는 Mettler toledo사의 TMA/SDTA840이다. 횡방향으로 외부응력을 가한 상태에서 30°C에서 200°C까지 5°C/min으로 승온시키면서 횡방향의 길이변화를 확인하였다. 시편의 크기는 횡방향으로 15mm이고 종방향으로 6mm 크기였다. 초기 시편의 길이를 0%로 하고 초기 길이에 대한 변화되는 길이의 비를 백분율로 표시하는 방식으로 결과를 취하였으므로 수축이 발생 하였을 때는 플러스(+)%가 되고 격리막이 고온에서 용융이 되어 길이가 늘어나면 마이너스(-)% (0%이하)가 되는 방식으로 결과가 표시되었다. 그 식은 다음과 같다.

[105] $TMA \text{ 수축률} (\%) = 100 \times (\text{초기길이} - \text{각 온도에서 시편의 길이}) / \text{초기길이}$

[106] TMA 수축률에서 (-)% 수축(0%이하)은 수축이 발생하지 않고 가해진 외부응력에 의해 시편이 늘어나는 것을 의미하고 이는 가해진 외부응력에 비해 수축하는 힘이 적은 것으로 분리막의 열안정성이 확보된 것을 의미한다.

[107] 9. 120°C-1hr 수축률

[108] 분리막을 15cm×15cm로 재단한 후 종방향과 횡방향으로 10cm간격으로 표시하고 종이 사이에 끼워 120°C로 온도안정화가 이루어진 오븐에 넣고 60분간 방치한 후 간격변화를 측정하여 수축률을 산출하였다. 수축률 산출은 하기의 식을 따랐다.

[109] $\text{수축률} (\%) = 100 \times (\text{초기 간격} - 120^\circ\text{C 방치 후 간격}) / \text{초기 간격}$

[110] 10. 용융파단온도

[111] 필름의 용융파단 온도 측정을 위하여 [도1] 과 같은 (외곽: 7.5cm × 7.5cm, 내경: 2.5cm × 2.5cm) 프레임에 [도2] 와 같이 필름 (5cm × 5cm) 을 폴리이미드 테이프로 고정시킨 후 설정된 온도로 유지되는 열풍 오븐(convection oven)에서 5분간 방치 후 필름의 파단 여부를 관찰하였다. 오븐 내에서 열풍이 직접적으로 시편에 가해지는 것을 막기 위해 열풍 토출구에 철제 칸막이를 설치하여 열풍이 직접 시편에 가해지는 것을 방지하였다. 5분이 지나도 필름이 파단되지 않는 최고 온도를 용융파단 온도로 정의하였다.

[112] [실시에 1]

[113] 폴리에틸렌층에는 중량평균분자량이 3.0×10^5 이고 녹는 온도가 135°C인 폴리에틸렌과 40°C 동점도가 95cSt인 파라핀 오일이 사용되었으며 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 상기 폴리에틸렌과 파라핀오일은 $\Phi=46\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련되었으며, 혼련온도는 220°C였다. 상기 폴리에틸렌은 메인 호퍼로 투입되었으며, 다일루언트인 파라핀오일은 사이드피더를 이용하여 압출기로 투입되었다. 내열층에는 중량평균분자량이 2.5×10^5 이고 에틸렌이 코모노머로 사용되어 녹는 온도가 153°C이며 결정화도가

42%인 폴리프로필렌과 필러로서 평균 입자 크기가 $1.5\mu\text{m}$ 인 CaCO_3 이 사용되었으며, 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 내열수지층의 폴리프로필렌과 필러는 $\Phi=40\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련/압출되었으며, 혼련/압출 온도는 220°C 였다. 이렇게 혼련/압출된 조성물은 폴리에틸렌층을 압출하는 압출기에 장착되어있는 다층시트제조를 위해 설계된 다층T자형 다이에 붙어있는 $\Phi=15\text{mm}$ 인 별도의 압출기를 통하여 220°C 에서 압출되어 폴리에틸렌 조성물과 함께 30°C 캐스팅 물에 의해 성형되어 2층(폴리에틸렌층/내열수지층)의 시트로 제조되었다. 두 조성물의 압출량 조절을 통해 폴리에틸렌으로 구성된 시트의 두께는 $680\mu\text{m}$, 내열수지로 구성된 시트의 두께는 $140\mu\text{m}$ 이었다.

[114] 상기 2층 시트는 종방향으로 114°C 에서 6배, 횡방향으로 125°C 에서 6배로 축차연신하였다. 연신된 필름은 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 의 메틸렌 클로라이드를 이용하여 폴리에틸렌층의 다이루언트를 추출하였다. 열고정은 127°C 에서 실시하고 연신단계에서 횡방향으로 초기폭에 비해 130%까지 늘리고 수축단계에서 연신단계 최종폭에 비해 15.4% 수축시켰다. 얻어진 격리막의 물성은 하기표 1에 나타내었다.

[115] [실시에 2]

[116] 폴리에틸렌층에는 중량평균분자량이 3.0×10^5 이고 녹는 온도가 135°C 인 폴리에틸렌과 40°C 동점도가 95cSt인 파라핀 오일이 사용되었으며 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 상기 폴리에틸렌과 파라핀오일은 $\Phi=46\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련되었으며, 혼련온도는 220°C 였다. 상기 폴리에틸렌은 메인 호퍼로 투입되었으며, 다이루언트인 파라핀오일은 사이드피더를 이용하여 압출기로 투입되었다. 내열수지층에는 중량평균분자량이 3.5×10^5 이고 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)이 혼합되어 녹는 온도가 164°C 이며 결정화도가 41%인 폴리프로필렌과 필러로서 유리전이온도가 200°C 인 폴리아릴레이트(Polyarylate)가 사용되었으며, 두 성분의 함량은 각각 60중량%, 40중량% 였다. 내열수지층의 폴리프로필렌과 필러는 $\Phi=40\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련/압출되었으며, 혼련/압출 온도는 250°C 였다. 이렇게 혼련/압출된 조성물은 폴리에틸렌층을 압출하는 압출기에 장착되어있는 다층시트제조를 위해 설계된 다층T자형 다이에 붙어있는 $\Phi=15\text{mm}$ 인 별도의 압출기를 통하여 250°C 에서 압출되어 폴리에틸렌 조성물과 함께 30°C 캐스팅 물에 의해 성형되어 3층의 시트(폴리에틸렌층/내열수지층/폴리에틸렌층)로 제조되었다. 두 조성물의 압출량 조절을 통해 폴리에틸렌으로 구성된 시트의 두께는 각각 $420\mu\text{m}$, 내열수지로 구성된 시트의 두께는 $150\mu\text{m}$ 이었다.

[117] 상기 3층 시트는 종방향으로 110°C 에서 6.5배, 횡방향으로 124°C 에서 6배로 축차연신하였다. 연신된 필름은 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 의 메틸렌 클로라이드를 이용하여 폴리에틸렌층의 다이루언트를 추출하였다. 열고정은 130°C 에서 실시하고 연신단계에서 횡방향으로 초기폭에 비해 140%까지 늘리고 수축단계에서

연신단계 최종폭에 비해 21.4% 수축시켰다. 얻어진 격리막의 물성은 하기표 1에 나타내었다.

[118] [실시에 3]

[119] 폴리에틸렌층에는 중량평균분자량이 3.0×10^5 이고 녹는 온도가 135°C 인 폴리에틸렌과 40°C 동점도가 95cSt인 파라핀 오일이 사용되었으며, 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 상기 폴리에틸렌과 파라핀오일은 $\Phi=46\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련되었으며, 혼련온도는 220°C 였다. 상기 폴리에틸렌은 메인 호퍼로 투입되었으며, 다일루언트인 파라핀오일은 사이드피더를 이용하여 압출기로 투입되었다. 내열수지층에는 중량평균분자량이 6.0×10^5 이고 녹는 온도가 231°C 이며 용융흡열용량이 40J/g 인 폴리메틸펜텐(poly4-methyl-1pentene)과 필러로서 평균입자크기가 $2.5\mu\text{m}$ 인 탄산칼슘을 사용하였으며, 두 성분의 함량은 각각 35중량%, 65중량% 였다. 내열수지층의 폴리메틸펜텐과 필러는 $\Phi=40\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련/압출되었으며, 혼련/압출 온도는 280°C 였다. 이렇게 혼련/압출된 조성물은 폴리에틸렌층을 압출하는 압출기에 장착되어있는 다층시트제조를 위해 설계된 다층T자형 다이에 붙어있는 $\Phi=15\text{mm}$ 인 별도의 압출기를 통하여 280°C 에서 압출되어 폴리에틸렌 조성물과 함께 30°C 캐스팅 롤에 의해 성형되어 3층의 시트(폴리에틸렌층/내열수지층/폴리에틸렌층)로 제조되었다. 두 조성물의 압출량 조절을 통해 폴리에틸렌으로 구성된 시트의 두께는 각각 $500\mu\text{m}$, 내열수지로 구성된 시트의 두께는 $100\mu\text{m}$ 이었다.

[120] 상기 3층 시트는 종방향으로 116°C 에서 7배, 횡방향으로 128°C 에서 6배로 축차연신하였다. 연신된 필름은 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 의 메틸렌 클로라이드를 이용하여 폴리에틸렌층의 다일루언트를 추출하였다. 열고정은 130°C 에서 실시하고 연신단계에서 횡방향으로 초기폭에 비해 150%까지 늘리고 수축단계에서 연신단계 최종폭에 비해 20% 수축시켰다. 얻어진 격리막의 물성은 하기표 1에 나타내었다.

[121] [실시에 4]

[122] 폴리에틸렌층에는 중량평균분자량이 3.0×10^5 이고 녹는 온도가 135°C 인 폴리에틸렌과 40°C 동점도가 95cSt인 파라핀 오일이 사용되었으며 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 상기 폴리에틸렌과 파라핀오일은 $\Phi=46\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련되었으며, 혼련온도는 220°C 였다. 상기 폴리에틸렌은 메인 호퍼로 투입되었으며, 다일루언트인 파라핀오일은 사이드피더를 이용하여 압출기로 투입되었다. 내열수지층에는 중량평균분자량이 2.0×10^5 이고 CTFE(chlorotrifluoroethylene)이 공중합된 녹는 온도가 167°C 이며 결정화도가 34.6%인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)와 필러로서 평균입자크기가 $0.4\mu\text{m}$ 인 바륨티타늄옥사이드(BaTiO_3)을 사용하였으며, 두 성분의 함량은 각각 35중량%, 65중량% 였다. 내열수지층의 폴리비닐리덴플루오라이드와 필러는 $\Phi=40\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서

혼련/압출되었으며, 혼련/압출 온도는 230°C였다. 이렇게 혼련/압출된 조성물은 폴리에틸렌층을 압출하는 압출기에 장착되어있는 다층시트제조를 위해 설계된 다층T자형 다이에 붙어있는 $\Phi=15\text{mm}$ 인 별도의 압출기를 통하여 230°C에서 압출되어 폴리에틸렌 조성물과 함께 30°C 캐스팅 롤에 의해 성형되어 2층의 시트(폴리에틸렌층/내열수지층)로 제조되었다. 두 조성물의 압출량 조절을 통해 폴리에틸렌으로 구성된 시트의 두께는 800 μm , 내열수지로 구성된 시트의 두께는 60 μm 이었다.

[123] 상기 2층 시트는 종방향으로 7배, 횡방향으로 5.5배로 117°C에서 동시연신하였다. 연신된 필름은 25~30°C의 메틸렌 클로라이드를 이용하여 폴리에틸렌층의 다이루언트를 추출하였다. 열고정은 129°C에서 실시하고 연신단계에서 횡방향으로 초기폭에 비해 150%까지 늘리고 수축단계에서 연신단계 최종폭에 비해 26.7% 수축시켰다. 얻어진 격리막의 물성은 하기표 1에 나타내었다.

[124] [실시에 5]

[125] 폴리에틸렌층에는 중량평균분자량이 3.0×10^5 이고 녹는 온도가 135°C인 폴리에틸렌과 40°C 동점도가 95cSt인 파라핀 오일이 사용되었으며 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 상기 폴리에틸렌과 파라핀오일은 $\Phi=46\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련되었으며, 혼련온도는 220°C였다. 상기 폴리에틸렌은 메인 호퍼로 투입되었으며, 다이루언트인 파라핀오일은 사이드피더를 이용하여 압출기로 투입되었다. 내열수지층에는 중량평균분자량이 5.0×10^5 이고 유리전이온도가 98°C인 ABS 수지와 필러로서 중량평균분자량이 2.5×10^5 이고 녹는 온도가 163°C인 호모폴리프로필렌이 사용되고 두 성분의 함량은 각각 65중량%, 35중량% 였다. 내열수지층의 ABS수지와 필러는 $\Phi=40\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련/압출되었으며, 혼련/압출 온도는 240°C였다. 이렇게 혼련/압출된 조성물은 폴리에틸렌층을 압출하는 압출기에 장착되어있는 다층시트제조를 위해 설계된 다층T자형 다이에 붙어있는 $\Phi=15\text{mm}$ 인 별도의 압출기를 통하여 240°C에서 압출되어 폴리에틸렌 조성물과 함께 30°C 캐스팅 롤에 의해 성형되어 3층의 시트(폴리에틸렌층/내열수지층/폴리에틸렌층)로 제조되었다. 두 조성물의 압출량 조절을 통해 폴리에틸렌으로 구성된 시트의 두께는 각각 400 μm , 내열수지로 구성된 시트의 두께는 200 μm 이었다.

[126] 상기 3층 시트는 종방향으로 5.5배, 횡방향으로 5.5배로 118°C에서 동시연신하였다. 연신된 필름은 25~30°C의 노말헥산을 이용하여 폴리에틸렌층의 다이루언트를 추출하였다. 열고정은 125°C에서 실시하고 연신단계에서 횡방향으로 초기폭에 비해 130%까지 늘리고 수축단계에서 연신단계 최종폭에 비해 15.4% 수축시켰다. 얻어진 격리막의 물성은 하기표 1에 나타내었다.

[127] [실시에 6]

- [128] 폴리에틸렌층에는 중량평균분자량이 3.0×10^5 이고 녹는 온도가 135°C 인 폴리에틸렌과 40°C 동점도가 95cSt인 파라핀 오일이 사용되었으며 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 상기 폴리에틸렌과 파라핀오일은 $\Phi=46\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련되었으며, 혼련온도는 220°C 였다. 상기 폴리에틸렌은 메인 호퍼로 투입되었으며, 다일루언트인 파라핀오일은 사이드피더를 이용하여 압출기로 투입되었다. 내열수지층에는 중량평균분자량이 4.0×10^5 이고 녹는 온도가 225°C 이며 결정화도가 35%인 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutylene terephthalate)와 필러로서 평균입자크기가 $0.8\mu\text{m}$ 인 탄산칼슘(CaCO_3)사용되고 두 성분의 함량은 각각 40중량%, 60중량% 였다. 내열수지층의 폴리부틸렌테레프탈레이트와 필러는 $\Phi=40\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련/압출되었으며, 혼련/압출 온도는 280°C 였다. 이렇게 혼련/압출된 조성물은 폴리에틸렌층을 압출하는 압출기에 장착되어있는 다층시트제조를 위해 설계된 다층T자형 다이에 붙어있는 $\Phi=15\text{mm}$ 인 별도의 압출기를 통하여 280°C 에서 압출되어 폴리에틸렌 조성물과 함께 30°C 캐스팅 롤에 의해 성형되어 2층의 시트(폴리에틸렌층/내열수지층)로 제조되었다. 두 조성물의 압출량 조절을 통해 폴리에틸렌으로 구성된 시트의 두께는 $700\mu\text{m}$, 내열수지로 구성된 시트의 두께는 $100\mu\text{m}$ 이었다.
- [129] 상기 2층 시트는 종방향으로 7.0배, 횡방향으로 6.0배로 115°C 에서 동시연신하였다. 연신된 필름은 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 의 메틸렌클로라이드를 이용하여 폴리에틸렌층의 다일루언트를 추출하였다. 열고정은 129°C 에서 실시하고 연신단계에서 횡방향으로 초기폭에 비해 140%까지 늘리고 수축단계에서 연신단계 최종폭에 비해 17.9% 수축시켰다. 얻어진 격리막의 물성은 하기표 1에 나타내었다.
- [130] [비교예1]
- [131] 폴리에틸렌층에는 중량평균분자량이 3.0×10^5 이고 녹는 온도가 135°C 인 폴리에틸렌과 40°C 동점도가 95cSt인 파라핀 오일이 사용되었으며 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 상기 폴리에틸렌과 파라핀오일은 $\Phi=46\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련되었으며, 혼련온도는 220°C 였다. 상기 폴리에틸렌은 메인 호퍼로 투입되었으며, 다일루언트인 파라핀오일은 사이드피더를 이용하여 압출기로 투입되어 T자형 다이를 통해 압출되어 30°C 캐스팅 롤에 의해 성형되어 1층의 시트(폴리에틸렌층)로 제조되었다. 폴리에틸렌층 시트의 두께는 $1100\mu\text{m}$ 이었다.
- [132] 상기 폴리에틸렌시트는 종방향으로 116°C 에서 7.0배, 횡방향으로 124°C 에서 5배로 축차연신하였다. 연신된 필름은 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 의 메틸렌클로라이드를 이용하여 폴리에틸렌층의 다일루언트를 추출하였다. 열고정은 128°C 에서 실시하고 연신단계에서 횡방향으로 초기폭에 비해 140%까지 늘리고 수축단계에서 연신단계 최종폭에 비해 21.4% 수축시켰다. 얻어진 격리막의 물성은 하기표 1에 나타내었다.

[133] [비교예2]

[134] 폴리에틸렌층에는 중량평균분자량이 3.0×10^5 이고 녹는 온도가 135°C 인 폴리에틸렌과 40°C 동점도가 95cSt 인 파라핀 오일이 사용되었으며 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 상기 폴리에틸렌과 파라핀오일은 $\Phi=46\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련되었으며, 혼련온도는 220°C 였다. 상기 폴리에틸렌은 메인 호퍼로 투입되었으며, 다일루언트인 파라핀오일은 사이드피더를 이용하여 압출기로 투입되었다. 내열수지층에는 중량평균분자량이 5.7×10^5 이고 녹는 온도가 163°C 이며 결정화도가 51%인 호모폴리프로필렌과 필러로서 평균입자크기가 $1.5\mu\text{m}$ 인 탄산칼슘(CaCO_3)을 사용하였으며, 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 내열수지층의 호모폴리프로필렌과 필러는 $\Phi=40\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련/압출되었으며, 혼련/압출 온도는 230°C 였다. 이렇게 혼련/압출된 조성물은 폴리에틸렌층을 압출하는 압출기에 장착되어있는 다층시트제조를 위해 설계된 다층T자형 다이에 붙어있는 $\Phi=15\text{mm}$ 인 별도의 압출기를 통하여 230°C 에서 압출되어 폴리에틸렌 조성물과 함께 30°C 캐스팅 롤에 의해 성형되어 3층의 시트(폴리에틸렌층/내열수지층/폴리에틸렌층)로 제조되었다. 두 조성물의 압출량 조절을 통해 폴리에틸렌으로 구성된 시트의 두께는 각각 $400\mu\text{m}$, 내열수지로 구성된 시트의 두께는 $150\mu\text{m}$ 이었다.

[135] 상기 3층 시트는 종방향으로 112°C 에서 7배, 횡방향으로 122°C 에서 6배로 축차연신하였다. 연신된 필름은 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 의 메틸렌 클로라이드를 이용하여 폴리에틸렌층의 다일루언트를 추출하였다. 열고정은 130°C 에서 실시하고 연신단계에서 횡방향으로 초기폭에 비해 150%까지 늘리고 수축단계에서 연신단계 최종폭에 비해 26.7% 수축시켰다. 얻어진 격리막의 물성은 하기표 1에 나타내었다.

[136] [비교예3]

[137] 폴리에틸렌층에는 중량평균분자량이 3.0×10^5 이고 녹는 온도가 135°C 인 폴리에틸렌과 40°C 동점도가 95cSt 인 파라핀 오일이 사용되었으며 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 상기 폴리에틸렌과 파라핀오일은 $\Phi=46\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련되었으며, 혼련온도는 220°C 였다. 상기 폴리에틸렌은 메인 호퍼로 투입되었으며, 다일루언트인 파라핀오일은 사이드피더를 이용하여 압출기로 투입되었다. 수지-필러층에는 중량평균분자량이 1.5×10^5 이고 녹는 온도가 134°C 이며 결정화도가 72%인 고밀도폴리에틸렌과 평균입자크기가 $2.5\mu\text{m}$ 인 탄산칼슘(CaCO_3)을 사용하였으며, 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 수지-필러층의 고밀도폴리에틸렌과 필러는 $\Phi=40\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련/압출되었으며, 혼련/압출 온도는 220°C 였다. 이렇게 혼련/압출된 조성물은 폴리에틸렌층을 압출하는 압출기에 장착되어있는 다층시트제조를 위해 설계된 다층T자형 다이에 붙어있는 $\Phi=15\text{mm}$ 인 별도의 압출기를 통하여 220°C 에서 압출되어

폴리에틸렌 조성물과 함께 30°C 캐스팅 롤에 의해 성형되어 2층의 시트(폴리에틸렌층/수지-필러층)로 제조되었다. 두 조성물의 압출량 조절을 통해 폴리에틸렌으로 구성된 시트의 두께는 600 μm , 내열수지로 구성된 시트의 두께는 200 μm 이었다.

[138] 상기 2층 시트는 종방향으로 110°C에서 6배, 횡방향으로 127°C에서 5.5배로 축차연신하였다. 연신된 필름은 25~30°C의 메틸렌 클로라이드를 이용하여 폴리에틸렌층의 다이루언트를 추출하였다. 열고정은 126°C에서 실시하고 연신단계에서 횡방향으로 초기폭에 비해 130%까지 늘리고 수축단계에서 연신단계 최종폭에 비해 15.4% 수축시켰다. 얻어진 격리막의 물성은 하기표 1에 나타내었다.

[139] [비교예 4]

[140] 폴리에틸렌층에는 중량평균분자량이 3.0×10^5 이고 녹는 온도가 135°C인 폴리에틸렌과 40°C 동점도가 95cSt인 파라핀 오일이 사용되었으며 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 상기 폴리에틸렌과 파라핀오일은 $\Phi=46\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련되었으며, 혼련온도는 220°C였다. 상기 폴리에틸렌은 메인 호퍼로 투입되었으며, 다이루언트인 파라핀오일은 사이드피더를 이용하여 압출기로 투입되었다. 내열층에는 중량평균분자량이 2.5×10^5 이고 에틸렌이 코모노머로 사용되어 녹는 온도가 153°C이며 결정화도가 42%인 폴리프로필렌과 필러로서 평균 입자 크기가 1.5 μm 인 CaCO_3 이 사용되었으며, 두 성분의 함량은 각각 65중량%, 35중량% 였다. 내열수지층의 폴리프로필렌과 필러는 $\Phi=40\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련/압출되었으며, 혼련/압출 온도는 220°C였다. 이렇게 혼련/압출된 조성물은 폴리에틸렌층을 압출하는 압출기에 장착되어있는 다층시트제조를 위해 설계된 다층T자형 다이에 붙어있는 $\Phi=15\text{mm}$ 인 별도의 압출기를 통하여 220°C에서 압출되어 폴리에틸렌 조성물과 함께 30°C 캐스팅 롤에 의해 성형되어 3층의 시트(폴리에틸렌층/내열수지층/폴리에틸렌층)로 제조되었다. 두 조성물의 압출량 조절을 통해 폴리에틸렌으로 구성된 시트의 두께는 각각 370 μm , 내열수지로 구성된 시트의 두께는 100 μm 이었다.

[141] 상기 3층 시트는 종방향으로 6배, 횡방향으로 6배로 119°C에서 동시연신하였다. 연신된 필름은 25~30°C의 메틸렌 클로라이드를 이용하여 폴리에틸렌층의 다이루언트를 추출하였다. 열고정은 120°C에서 실시하고 연신단계에서 횡방향으로 초기폭에 비해 135%까지 늘리고 수축단계에서 연신단계 최종폭에 비해 18.5% 수축시켰다. 얻어진 격리막의 물성은 하기표 1에 나타내었다.

[142] [비교예 5]

[143] 폴리에틸렌층에는 중량평균분자량이 3.0×10^5 이고 녹는 온도가 135°C인 폴리에틸렌과 40°C 동점도가 95cSt인 파라핀 오일이 사용되었으며 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 상기 폴리에틸렌과 파라핀오일은

$\Phi=46\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련되었으며, 혼련온도는 220°C 였다. 상기 폴리에틸렌은 메인 호퍼로 투입되었으며, 다일루언트인 파라핀오일은 사이드피더를 이용하여 압출기로 투입되었다. 내열층에는 중량평균분자량이 2.0×10^5 이고 유리전이온도가 150°C 인 폴리카보네이트(polycarbonate)와 필러로서 평균 입자 크기가 $2.5\mu\text{m}$ 인 CaCO_3 이 사용되었으며, 두 성분의 함량은 각각 30중량%, 70중량% 였다. 내열수지층의 폴리카보네이트와 필러는 $\Phi=40\text{mm}$ 인 이축 컴파운더에서 혼련/압출되었으며, 혼련/압출 온도는 240°C 였다. 이렇게 혼련/압출된 조성물은 폴리에틸렌층을 압출하는 압출기에 장착되어있는 다층시트제조를 위해 설계된 다층T자형 다이에 붙어있는 $\Phi=15\text{mm}$ 인 별도의 압출기를 통하여 240°C 에서 압출되어 폴리에틸렌 조성물과 함께 30°C 캐스팅 롤에 의해 성형되어 2층의 시트(폴리에틸렌층/내열수지층)로 제조되었다. 두 조성물의 압출량 조절을 통해 폴리에틸렌으로 구성된 시트의 두께는 $600\mu\text{m}$, 내열수지로 구성된 시트의 두께는 $150\mu\text{m}$ 이었다.

[144] 상기 2층 시트는 종방향으로 5.5배, 횡방향으로 5.5배로 120°C 에서 동시연신하였다. 연신 과정에서 내열수지층이 연신되지 않아 추출 등의 이후 공정은 실시하지 않았다.

[145] [표 1]

[146]

구분	막두께 (μm)	투과도 (Darcy $\times 10^{-5}$)	폴리에틸렌 층 평균공경 (μm)	내열수지층 대표직경 (μm)	침공강도 (N/ μm)	고온침공 강도 (120 $^{\circ}\text{C}$, N/ μm)	평방향 TMA 최대수축률 (%)		용융파단 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	수축률 (120 $^{\circ}\text{C}$, 1hr)	
							2.0mN/ μm	0%이하		중방향	횡방향
실시예1	20	3.2	0.04	18	0.20	0.08	0%이하	0%이하	185	10%	12%
실시예2	20	3.0	0.04	13	0.23	0.11	0%이하	0%이하	190	9%	8%
실시예3	20	4.9	0.05	21	0.19	0.08	0%이하	0%이하	210	9%	10%
실시예4	20	2.5	0.04	15	0.25	0.12	0%이하	0%이하	190	8%	7%
실시예5	29	2.7	0.04	12	0.18	0.06	0%이하	0%이하	185	9%	11%
실시예6	16	2.2	0.03	17	0.27	0.14	0%이하	0%이하	215	8%	9%
비교예1	20	3.0	0.04	-	0.21	0.06	0%이하	0%이하	145	10%	11%
비교예2	21	4.5	0.04	>50	0.15	0.02	11%	11%	165	10%	8%
비교예3	23	3.3	-	15	0.20	0.06	6%	6%	155	11%	15%
비교예4	18	0	0.03	<5	0.20	0.10	0%이하	0%이하	185	10%	10%
비교예5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

산업상 이용가능성

[147] 본 발명에 따른 다층 미세다공막은 폴리에틸렌에 기인하는 낮은 단함온도 특성과 내열수지 및필러에 기인하는 높은 용융파단온도 특성을 동시에 가질 뿐만 아니라 습식 방식으로 제조된 분리막의 특징인 균일한 미세다공 및 고강성/안정성의 특징과 건식으로 제조된 큰 기공에 따른 고강도/고투과 특성도

가져 고용량/고출력 이차전지에 사용시 뛰어난 효과를 보일 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 2층 이상을 적층한 폴리올레핀계 다층 미세다공막에 있어서, 적어도 한 층은 녹는 온도 130~140°C인 폴리에틸렌 90~100중량% 포함하는 폴리에틸렌계 다공층이고, 적어도 다른 한층은 결정화도 10~45%이거나 결정의 용융열함량이 20~90J/g이며, 결정의 녹는온도 145~250°C 및 유리전이온도 -100~90°C인 반결정성고분자, 유리전이온도 90~120°C인 무정형고분자, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 내열수지가 포함되는 내열수지층인 것을 포함하는 폴리올레핀계 다층 미세다공막.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 내열수지층은 상기 내열수지 20~75중량%와 130°C에서 고상을 유지하는 유기필러, 무기필러 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 필러 25~80중량% 를 포함하는 폴리올레핀계 다층 미세다공막.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서, 상기 폴리에틸렌계 다공층은 평균기공크기가 0.02~0.1 μm 이고, 내열수지층은 기공의 대표직경이 5~100 μm 인 폴리올레핀계 다층 미세다공막.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 다층 미세다공막은 3층 이상을 적층한 폴리올레핀계 미세다공막으로 녹는온도가 130°C이상인 폴리에틸렌을 90~100중량%를 포함하는 층을 양표면층으로 하는 폴리올레핀계 미세다공막.
- [청구항 5] 제 1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 미세다공막은 막두께가 9~30 μm , 천공강도 0.15N/ μm 이상, 투과도 1.5×10^{-5} Darcy이상이며 120°C에서 천공강도가 0.05N/ μm 이상, 용융과단온도가 170°C이상인 폴리올레핀계 다층 미세다공막.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 미세다공막은 막두께가 9~30 μm , 천공강도 0.20N/ μm 이상, 투과도 2.0×10^{-5} Darcy이상이며, 120°C에서 천공강도가 0.06N/ μm 이상, 용융과단온도가 180°C이상인 폴리올레핀계 다층 미세다공막.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 다층 미세다공막은 종방향 및 횡방향의 120°C-1hr 수축률이 각각 0~12%이며, 격리막 두께로 표준화한 외부 응력 2.0mN/ μm 에서 TMA상의 횡방향 최대 수축률이

0%이하인 폴리올레핀계 다층 미세다공막.

$TMA \text{ 수축률 } (\%) = 100 \times (\text{초기길이} - \text{각 온도에서 시편의 길이}) / \text{초기길이}$

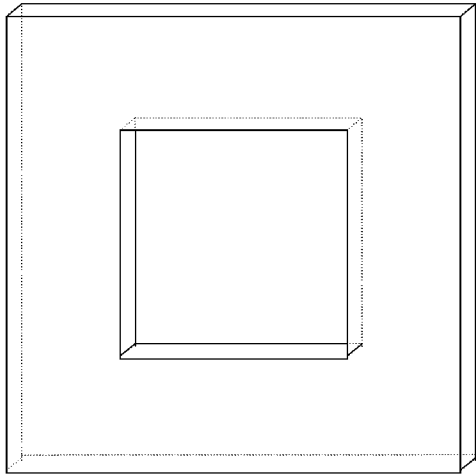
[청구항 8]

제 7항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 다층 미세다공막은 종방향 및 횡방향의 120°C-1hr 수축률이 각각 0~10%이며 격리막 두께로 표준화한 외부 응력 1.5mN/ μm 에서 TMA상의 횡방향 최대 수축률이 0%이하인 폴리올레핀계 다층 미세다공막.

$TMA \text{ 수축률 } (\%) = 100 \times (\text{초기길이} - \text{각 온도에서 시편의 길이}) / \text{초기길이}$

[Fig. 1]



[Fig. 2]

