

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ C08J 5/22	(11) 공개번호 특 1999-0040319	(43) 공개일자 1999년 06월 05일
(21) 출원번호 10-1997-0060661		
(22) 출원일자 1997년 11월 17일		
(71) 출원인 주식회사 엘지화학 성재갑		
(72) 발명자 이상영	서울특별시 영등포구 여의도동 20번지	
	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 106-1106	
	김명만	
	대전광역시 동구 용전동 136-7	
	송헌식	
	대전광역시 유성구 도룡동 381-42 LG화학아파트 9-502	
(74) 대리인 김성기, 송병옥		

심사청구 : 없음

(54) 고분자 표면의 이온 입자 조사에 의한 미세 기공 막의 제조

요약

본 발명은 진공 상태에서 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 표면에 조사하여 제조된 미세 기공막(微細氣孔膜)에 관한 것이다.

본 발명에서는 기존의 기공 형성 방법들인 건식법, 습식법, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 트랙 에칭 등과는 다른 새로운 방법으로 이온 입자를 이용하여 전지 격리막용 미세 기공(氣孔) 막을 제조하고자 하였으며, 이때 동시 또는 차후 공정으로서 반응성 가스를 막 표면에 유입함으로써 친수성 및 소수성을 향상시키고자 하였다. 이온 입자를 사용하여 고분자 표면에 미세 균열을 형성시켜 막을 제조할 경우, 특히 연신 공정을 이용하는 건식법과 함께 사용할 경우, 기존의 건식법 등에서 저온 연신에 의한 미세 균열 형성의 선결 조건으로서 매우 중요시되어 온 원판 필름에 대한 요구 특성, 즉, 높은 권취비(draw down ratio), 탄성 복원율(elastic recovery), 결정화도 등에 대한 완화가 가능하다. 또한, 이온 빔이 지니고 있는 고유한 특성을 막 제조에 그대로 반영시킬 수 있어 앞서 언급한 건식법, 습식법, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 트랙 에칭 등과 같은 기존의 방식들로 제조된 막이 갖게 되는 여러 단점들의 보완이 가능하다. 즉, 기공 크기 및 모양의 균일한 조절이 가능하며, 높은 기공 밀도(pore density) 및 기공도(porosity)를 갖는 막을 얻을 수 있게 된다. 또한, 막의 부수적인 물리적 손상이 거의 없이 우수한 기계적 물성을 지닌 막의 제조가 가능하다. 이온 빔 조사 및 건식법이 모두 환경 친화 공정이므로 이는 용제를 사용하는 습식법에 비해 큰 장점을 가진다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 진공 상태에서 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 표면에 조사하여 제조된 미세 기공막(microporous membrane)의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 이온 입자 조사 후 고분자는 차후에 연신 및 열 고정을 거쳐 다양한 기공 크기를 갖는 미세 기공 막으로도 제조될 수 있다. 미세 기공 막은 다양한 분야에 널리 이용되고 있으며, 그 구체적인 예로서, 공기 정화, 수처리 등과 같은 여과 막, 전기 분해 또는 전지 등에서 격리막(separator)으로서의 이용, 가스 교환 막, 인공 장기 등에서의 이용, 각종 응용로 정화 및 효소의 정제 등 여러 가지 다양한 용도를 들 수 있겠다.

본 발명은 전지(특히, 리튬 이온 전지)에서 격리막으로서의 응용에 그 주안점을 둔다. 전지용 격리막은 기본적으로 양극(anode)과 음극(cathode)을 격리하고, 그 두 극 사이의 용융 접촉에 의한 단락을 방지하는 동시에 전해질 또는 이온을 통과시키는 역할을 한다. 전지용 격리막은 그 자체로는 전기 에너지에 기여하지 않는 불활성이지만, 그 물리적 성질에 의해 전지 성능 및 안전성에 큰 영향을 끼친다. 전지의 화학계 종류에 따라 여러 가지 다양한 격리막이 사용되어지고 있으나, 리튬 전지에는 지금까지의 전지에서 사용되어져 온 격리막과는 다른 특성이 요구되어 최근 다양한 연구 개발이 행해지고 있다.

일반적인 전지의 격리막의 재질로서는 종래 전지에 사용된 셀룰로오스 및 부직포 등을 들 수 있지만, 위

에서 언급한 특성을 만족시키기 위하여 합성 수지 재료를 이용한 새로운 미다공성(微多孔性) 격리막이 개발되었다. 리튬이온 전지에서는 전해액으로 활성이 높은 유기 용매를 사용하기 때문에 유기 용매와의 반응성이 낮고, 상대적으로 저렴한 비용으로 구할 수 있는 폴리올레핀계 수지가 사용되는 경우가 많은데, 이 이외의 재질들은 리튬 이온 전지용 격리막으로서 현재까지 아직 실용화된 것이 없는 실정이다.

폴리올레핀계 수지를 이용하여 원판 필름(precursor film)을 제조하는 방법에 있어서, 이론적 또는 실험실 규모로 이용할 수 있는 공정은 많이 있으나, 시판되고 있는 격리막은 단지 filler 또는 왁스(wax)와 용매를 사용하는 습식법, 그리고 용매를 사용하지 않는 건식법의 2종류이다. 또한, 이로부터 미다공(微多孔)을 형성하는데 관련된 연신 공정은 1축법과 2축법이 있다.

이 중 건식법은 우선 광폭의 원판 필름 제조가 가능하고 생산 공정이 비교적 용이하며, 용제를 사용하지 않으므로 우수한 제조 환경을 가질 수 있고, 대량 생산이 용이하다는 점에서 타 방법에 비해 장점을 갖는다. 건식법을 이용하여 미세 기공 막을 제조하는 방법은 미국 특허 제3,679,538호와 제 3,801,692호에서 제시한 바와 같이 연속적인 냉연신(cold stretching)과 고온 연신(hot stretching)공정을 포함한다.

일반적으로 이 공정들은 높은 결정화도 및 탄성(elasticity)을 지닌 원판 필름을 냉연신 공정을 거쳐 연속적으로 고온 연신시켜 미세 기공이 형성된 후, 열 고정(heat setting)에 의해 막 형성을 완성시키는 일련의 공정들을 포함한다. 연속적인 냉연신 및 고온 연신 공정에 대한 기술들이 미국 특허 제3,843,761호 및 제4,238,459호에 개시되어 있다. 이 특허들은 어닐링(annealing)된 원판 필름을 초기에 냉연신시키고 이어서 다단계 고온 연신시키는 방법들을 개시한다. 또한, 미국 특허 제5,013,439호에서 연속적인 냉연신 및 고온 연신 공정에 다단계 냉연신 공정을 이용함으로써 기공 크기(pore size)가 감소하며, 기공밀도(pore density)가 증가된 막을 제조할 수 있다고 개시하고 있다. 미국 특허 제5,385,777호에 및 제 5,480,745호에 따르면 리튬 이온 전지의 안전성을 향상시키기 위하여 폴리에틸렌(PE)/폴리프로필렌(PP) 블렌드 계를 이용하여 앞서 소개한 연속적인 다단계 냉연신 및 고온 연신 공정을 거쳐 미세 기공 막을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 또한, 건식법을 이용하여 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 적층(lamination)시켜 리튬 이온 전지 격리막을 제조한 방법을 소개한 특허들로는 유럽 특허 제715,364호, 제718,901호, 제723,304호 및 미국 특허 제5,240,655호, 제5,342,695호, 제5,472,792호, 그리고 일본 공개 특허 공보 평4-181651호 등을 들 수 있겠다.

이와 같이 결정성 고분자를 소재로 하여 분리막을 제조하는 건식에서는 냉연신을 통해 상대적으로 취약한 무정형부분(amorphous region)이 파열되어 기공이 형성되는데, 제조 공정 자체가 고분자만을 사용하므로 용매 오염 등의 문제가 전혀 없는 청정 공정(clean process)이라는 장점을 가지고 있으나, 이 공정으로 제조된 분리막은 막의 다공성 및 기공의 크기가 다소 떨어지고 기공 크기 및 모양의 균일한 조절이 어려우며 분리막의 형태를 유지시키기 위하여 연신율의 증가에도 한계가 있으므로 다공성 향상에 문제가 되고 있다.

이와 같이 연신 공정을 이용하여 기공을 형성하는 건식법과는 달리 코로나 방전(corona discharge)을 이용하여 폴리올레핀 필름에 기공을 형성시키는 방법이 미국 특허 제3,471,597호에 소개되어 있다. 그러나, 이 경우 기공을 형성시키기 위해 높은 인가 전압이 필요하므로 형성된 기공의 크기가 크고 막의 투과도 역시 매우 높은 값을 보이게 되어 그 응용에 제한을 받는다. 또한, 코로나 방전과 기존의 건식법을 함께 이용한 공정이 미국 특허 제3,880,966호에 소개되어 있다. 그러나, 이 방법 역시 코로나 방전이 갖고 있는 본래의 특성, 즉 높은 인가 전압 때문에 비록 앞서의 코로나 방전을 단독으로 사용한 경우에 비해 기공 크기가 작고 투과도도 낮아졌지만, 아직도 상대적으로 높은 값을 보여 그 응용 범위가 역시 제한을 받는다.

기공을 형성하는 또 하나의 방법으로서 코로나 방전과는 달리 구형의 기공 모양을 지니며 비교적 균일한 기공 분포를 갖는 막이 트랙 에칭(track-etching) 방법에 의해 제조될 수 있다. 이 방법은 2단계 공정으로 구성되는데, 우선 첫 번째 단계에서 고분자 필름이 핵 반응기로부터 나온 전하를 띤 핵 입자들의 조사에 의해 고분자 내의 화학 결합을 깨뜨리게 된다. 이어 두 번째 단계에서, 조사 받은 고분자 필름을 에칭 조(etching bath)에 담구어 앞서 첫 번째 단계에서 상처받은 부분들을 선택적으로 에칭시킨다. 이와 같은 방법은 주로 폴리카보네이트(polycarbonate) 또는 폴리에스테르(polyester) 제조에 이용된다. 그러나, 이 방법 역시 용매를 사용하므로 환경 친화적이지 못하고, 높은 인가 에너지로 인해 고분자 필름의 분자량의 감소를 초래하며, 제조된 막의 낮은 기공도(porosity) 및 복잡한 제조 공정으로 인해 그 응용의 제한을 받는다.

한편, 리튬 이온 전지용 격리막으로서 여러 우수한 물성 및 경제성 등으로 인해 폴리올레핀계 수지가 사용되고 있으나, 이들이 본래 지니고 있는 특성인 소수성(hydrophobicity)으로 인해 전해액의 격리막에 대한 젖음성(wettability)이 낮은 값을 보이게 된다. 이러한 폴리올레핀계 막의 소수성을 보완하고자 하는 노력들이 그동안 많이 시도되어 왔다. 우선 헤chst 셀라니즈(Hoechst Celanese)사에 의해 시도되고 있는 계면 활성제를 이용한 막 표면 처리 방법을 들 수 있으며, 친수성을 지닌 모노머(monomer) 또는 고분자를 막에 화학 결합시키는 방법으로서 다양한 기술들이 미국 특허 제3,231,530호, 제 3,853,601호, 제 3,951,815호, 제 4,039,440호, 제 4,340,482호 등에 개시되어 있다. 그러나, 이러한 방법들은 여러 가지 다른 부수적인 화학 반응을 동반하게 되어 고분자 막의 분자량 감소 등 제조된 막의 내구성 결여가 야기되며, 또한 공정의 복잡성 등으로 인해 대량 생산을 위한 공정으로 채택하기에는 많은 어려움이 따르게 된다.

이와 같은 막 표면 개질 방법 외에 코로나 또는 플라즈마 등을 이용하여 친수성을 부여하는 방법들도 많이 연구되어 있다. 미국 특허 제 4,346,142호, 제 5,085,775호 및 제 5,294,346호에 아크릴 산(acrylic acid)과 같은 친수성 모노머 및 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)와 같은 고분자들을 막 표면에 이와 같은 방법들을 이용하여 그라프팅(grafting)시키는 방법이 설명되어 있다. 한편, 알칼리 2차 전지에서는 충전 및 방전 특성상 격리막의 친수성 및 소수성이 함께 요구되는데, 산소 및 사불화 탄소(CF₄) 가스를 막 표면에 플라즈마 처리 또는 스퍼터 에칭(sputter etching)시켜 친수, 소수성 모두를 함께 구현하는 방법이 일본 공개 특허 공보 평8-31399호에 소개되어 있다. 그러나, 이와 같이 플라즈마 등을 이

용하여 고분자 표면을 처리한 경우 플라즈마 자체가 지니고 있는 고유한 특성, 즉 높은 외부 환경 의존도, 넓은 에너지 분포 등으로 인해 기공도를 균일하게 조절하는 것이 힘들며, 또한 기타 여러 부수 반응에 의한 표면의 물리적 손상 등으로 기계적 물성 등이 감소되어 높은 수준의 물성을 갖는 막의 제조가 힘든 실정이다.

한편, 진공 상태에서 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 표면에 조사하여 고분자 표면의 접촉각을 감소시키거나 접착력을 증대시키는 것으로 이루어진 고분자 표면의 개질 방법 및 이에 의해 표면 개질된 고분자에 관한 내용은 한국 특허 출원번호 제96-2456호에 잘 설명되어 있다. 이 특허에 의하면 이와 같은 방법에 의해 개질된 고분자 중 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)는 접촉각이 8° 까지 감소되며, 폴리 카보네이트(PC)의 경우에는 물방울이 계속 흘러 측정이 가능하지 않을 정도로 고분자 표면의 접촉각의 감소가 크게 되므로 고분자 표면의 친수성이 크게 증가한다고 보고하고 있다.

이와 같이, 이온 입자를 이용하는 방법은 플라즈마 처리에 비해 고분자 표면의 물리적 손상이 적으며, 이온 입자가 하나의 에너지 값을 지니므로 조절이 용이하며, 또한 기타 다른 부수 반응이 거의 없는 장점을 지니고 있으며, 처리된 고분자 표면의 물성 역시 보다 더 개선된 특성을 보이고 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명에서는 앞서 언급한 기존의 건식법, 습식법, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 트랙 에칭 등과는 다른 새로운 방법인 이온 입자를 이용하여 미세 기공 막을 제조하고자 하였으며 이 때 기공 형성 공정과 동시에 또는 차후 공정으로서 반응성 가스를 막 표면에 유입함으로써 친수성 및 소수성을 향상시키고자 하였다. 이온 입자를 사용하여 고분자 표면에 미세 균열을 형성시켜 막을 제조할 경우, 특히 연신 공정을 이용하는 건식법과 함께 사용할 경우, 기존의 건식법 등에서 저온 연신에 의한 미세 균열 형성의 선결 조건으로서 매우 중요시되어 온 원판 필름에 대한 요구 특성, 즉, 높은 권취비(draw down ratio), 탄성 복원율(elastic recovery), 결정화도 등에 대한 완화가 가능하다. 또한, 이온 빔이 지니고 있는 고유한 특성을 막 제조에 그대로 반영시킬 수 있어 앞서 언급한 건식법, 습식법, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 트랙 에칭 등과 같은 기존의 방식들로 제조된 막이 갖게 되는 여러 단점들의 보완이 가능하다. 즉, 기공 크기 및 모양의 균일한 조절이 가능하며, 높은 기공 밀도(pore density) 및 기공도(porosity)를 갖는 막을 얻을 수 있게 된다. 또한, 막의 부수적인 물리적 손상이 거의 없어 우수한 기계적 물성을 지닌 막의 제조가 가능하다. 이온 빔 조사 및 건식법이 모두 환경 친화 공정이므로 이는 용제를 사용하는 습식법에 비해 큰 장점이라 할 수 있겠다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에서 사용되는 방법은 구체적으로 다음과 같은 방법으로 이루어진다.

1. 원판 필름의 제조 : 폴리올레핀을 T-다이(T-die)가 부착된 압출기(extruder)를 이용하여 원판 필름을 제조한다.
2. 어닐링 : 제조된 원판 필름의 결정화도 및 탄성 복원율을 높이기 위해 건조 오븐에서 폴리올레핀의 용융점 아래에서 어닐링시킨다.
3. 표면 조사 : 고진공으로 유지된 진공조 내에 원판 필름을 투입한 후, 이온 총(ion gun)에 이온 생성 가스를 주입하여 에너지를 가진 입자를 생성시킨 후 이온 빔 전류를 변화시키면서 에너지를 가진 입자를 고분자 표면의 한쪽면, 또는 양면 모두에 조사한다. 이 때, 이온 총에 연결된 전원 장치를 조절하여 에너지를 가진 입자의 에너지가 0.1 - 5 KeV가 되게 한다. 이온 빔을 조사받은 고분자에 미세 균열이 형성된다. 한편, 미세 균열 형성과 동시에 고분자 표면의 개질을 위해서는 이온 빔 조사와 함께 필름 주위에 반응성 가스 주입량을 0.5 - 20 ml/분으로 변화시키면서 반응성 가스 주입기에 의해 반응성 가스를 주입하여 친수성 또는 소수성 처리를 한다. 이러한 표면 개질 단계는 미세 기공 막 제조 후에 별도로 시행될 수도 있다.
4. 저온 연신 : 이온 빔을 조사받은 필름을 롤(roll) 또는 이축 연신기를 이용하여 상온 이하의 온도에서 1 축으로 연신시켜 앞서 제조된 미세 균열을 성장시킨다.
5. 고온 연신 : 이축 연신기를 이용하여 고분자의 용융점 아래에서 앞서 이온 빔 조사 및 저온 연신 등에 의해 제조된 미세 균열을 1 축 또는 2 축 연신시켜 원하는 크기를 지닌 미세 기공을 형성하며, 또한 이러한 고온 연신을 통해 막에 기계적 물성을 부여한다.
6. 열 고정 : 고온 연신이 끝난 후 고분자의 용융점 아래에서 장력을 받은 상태 그대로 일정 시간 열 고정시킨다.

위의 단계들은 최적의 물성을 갖는 막의 제조에 대한 전체 공정을 설명한 것이며, 원하는 최종 물성에 따라 일부 단계를 생략하거나 추가공정을 부가할 수 있다.

이와 같은 방법을 이용하여 제조한 미세 기공 막을 다음과 같은 항목에 기준하여 분석하였다.

- 1) 두께
- 2} 통기도 (air permeability) : JIS P8117
- 3} 기공도 (porosity) : ASTM D2873
- 4) 기공 크기 (pore size) : SEM, TEM
- 5) 기공 밀도 (pore density) : SEM, TEM

- 6) 인장 강도 (tensile strength) 및 인장 탄성률 (tensile modulus) : ASTM D882
- 7) 돌파 강도 (puncture resistance)
- 8) 무공화 온도 (shut-down (SD) temperature)
- 9) 막파단 온도 (melt-integrity temperature)
- 10) 흡수 속도 (water absorption speed) : JIS L-1096

실시에 1

이온 빔을 이용한 폴리에틸렌 미세 가공 막의 형성

고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene)을 사용하였으며, 용융 지수(melt index)는 0.05g/10분, 밀도는 0.951g/cc이었다. 고밀도 폴리에틸렌 원판 필름(precursor film)은 T-다이가 부착된 일축 압출기(single screw extruder) 및 권취 장치(take-up device)를 이용하여 제조하였다. 압출 온도는 180℃이었으며, 권취 장치의 냉각 롤(roll) 온도는 50℃, 그리고 권취 속도는 35m/min이었으며, 이 때 권취 비는 70 이었다. 제조된 원판 필름을 건조 오븐에서 110℃에서 1 시간 동안 어닐링시켰다. 어닐링 후, 원판 필름을 $10^{-5} - 10^{-6}$ torr로 유지시킨 진공조에 투입한 다음, 아르곤 입자(Ar^+)를 이온 총을 이용하여 원판 필름의 양면에 조사하여 가공을 형성하였다. 이 때, 이온 빔의 에너지는 2 KeV, 이온 조사량은 10^{18} ions/cm²이었다. 얻어진 미세 가공 막의 여러 물성을 표 1에 나타내었다.

실시에 2

이온 빔 조사 및 저온 연신을 이용한 폴리에틸렌 미세 가공 막의 형성

실시에 1과 동일한 고밀도 폴리에틸렌을 사용하였다. 고밀도 폴리에틸렌 원판 필름은 실시에 1과 동일한 압출기 및 권취 장치를 이용하여 제조하였으며, 압출 온도는 180℃, 권취 장치의 냉각 롤 온도는 50℃, 권취 속도는 30m/분, 권취비는 60이었다. 얻어진 원판 필름은 실시에 1과 동일한 건조 오븐에서 110℃에서 1시간 동안 어닐링시켰다. 어닐링 후, 실시에 1과 동일한 진공 상태 및 이온을 사용하여 표면에 미세 균열을 만들었다. 이 때 이온 빔의 에너지는 1.5 KeV, 이온 조사량은 10^{18} ions/cm²이었다. 이온 빔 조사가 끝난 후, 롤 연신 방식을 이용하여 상온에서 초기 길이에 대해 150%의 연신 배율로 1 축 연신시켰다. 연신이 끝난 후, 115℃로 고정된 어닐링 롤을 이용하여 장력을 받은 상태로 2분간 열 고정을 시킨 후 냉각하여 미세 가공 막을 제조하였다. 얻어진 미세 가공 막의 여러 물성을 표 1에 나타내었다.

실시에 3

이온 빔 조사 및 고온 연신을 이용한 폴리에틸렌 미세 가공 막의 형성

실시에 1과 동일한 방법으로 고밀도 폴리에틸렌 원판 필름을 제조하였다. 얻어진 원판 필름은 실시에 2와 동일하게 110℃에서 1 시간 동안 어닐링시켰다. 어닐링 후, 실시에 2와 동일한 진공 상태 및 이온을 사용하여 표면에 미세 균열을 만들었다. 이온 빔 조사가 끝난 후, 도요세이키(Toyoseiki Co.)사의 2 축 연신기를 이용하여 115℃에서 150%의 연신 배율로 고온 1 축 연신시켰다. 연신이 끝난 후, 115℃에서 장력을 받은 상태로 2분간 열 고정을 시킨 후 냉각하여 미세 가공 막을 제조하였다. 얻어진 미세 가공 막의 여러 물성을 표 1에 나타내었다.

실시에 4

이온 빔 조사 및 저온, 고온 연신을 이용한 폴리에틸렌 미세 가공 막의 형성

실시에 2와 동일한 방법으로 고밀도 폴리에틸렌의 원판 필름을 제조한 후 어닐링시켰다. 어닐링 후, 실시에 2와 동일한 진공 상태 및 이온을 사용하여 표면에 미세 균열을 만들었다. 이온 빔 조사가 끝난 후, 롤 연신 방식을 이용하여 상온에서 초기 길이에 대해 50%의 연신 배율로 1 축 연신시켰다. 상온 연신이 끝난 후, 도요세이키(Toyoseiki Co.)사의 2축 연신기를 이용하여 115℃에서 100%의 연신 배율로 고온 1 축 연신시켰다. 계속해서 115℃에서 장력을 받은 상태로 2 시간 열 고정을 시킨 후 냉각하여 미세 가공 막을 제조하였다. 얻어진 미세 가공 막의 여러 물성을 표 1에 나타내었다.

실시에 5

폴리프로필렌 미세 가공 막의 형성

폴리프로필렌은 이소탁틱(isotactic) 호모폴리머(homopolymer)를 사용하였으며, 용융 지수는 2.0 g/10분, 밀도는 0.90 g/cc이었다. 폴리프로필렌 원판 필름은 실시에 1 과 동일한 압출기 및 권취 장치를 이용하여 제조하였으며, 압출 온도는 230℃, 권취 장치의 냉각 롤 온도는 60℃, 그리고 권취 속도는 40 m/분이었으며, 이 때 권취비는 80이었다. 제조된 원판 필름은 실시에 1과 동일한 건조 오븐에서 140℃에서 1 시간 동안 어닐링시켰다. 어닐링 후 실시에 1과 동일한 진공 상태 빔 이온을 사용하여 원판 필름에 조사하여 표면에 미세 균열을 만들었다. 이 때, 이온 빔의 에너지는 1.5 KeV, 이온 조사량은 5×10^{17} ions/cm²이었다. 이온 빔 조사가 끝난 후, 실시에 4와 동일한 방식으로 상온에서 30%, 그리고 140℃에서 120%의 연신 배율로 1 축 연신시켰다. 계속해서 실시에 4와 동일한 방법으로 140℃에서 장력을 받은 상태로 2 분간 열 고정시킨 후 냉각하여 미세 가공 막을 제조하였다. 얻어진 미세 가공 막의 여러 물성을 표 1에 나타내었다.

실시에 6

폴리프로필렌/폴리에틸렌 블렌드로 구성된 미세 가공 막의 형성

실시에 4 및 5 에서 사용한 폴리프로필렌과 고밀도 폴리에틸렌을 사용하여 실시예 4 및 5와 동일한 압출기 및 T-다이, 그리고 권취 장치를 이용하여 원판 필름을 제조하였다. 이 때, 조성비는 폴리프로필렌/고밀도 폴리에틸렌 = 70/30 중량%이었다. 한편, 압출 온도는 230℃이었으며, 권취 장치의 냉각 롤 온도는 65℃, 그리고 권취 속도는 40 m/min 이었으며, 이 때 제조된 원판 필름의 권취비는 80이었다. 얻어진 원판 필름은 실시예 1과 동일한 건조 오븐에서 120℃에서 1 시간 동안 어닐링시켰다. 어닐링 후 실시예 1 및 2와 동일한 진공 상태 및 이온을 사용하여 표면에 미세 균열을 만들었다. 이 때, 이온 빔의 에너지는 1.5 KeV, 이온 조사량은 2.5×10^{17} ions/cm²이었다. 이온 빔 조사가 끝난 후, 실시예 4 및 5와 동일한 방법으로 상온에서 30%, 그리고 125℃에서 120%의 연신 비율로 1 축 연신시켰다. 계속해서 동일 온도에서 장력을 받은 상태로 2분간 열 고정시킨 후 냉각하여 미세 기공 막을 제조하였다. 얻어진 미세 기공 막의 여러 물성을 표 1에 나타내었다.

실시예 7

폴리프로필렌/폴리에틸렌 적층(lamination)으로 구성된 미세 기공 막의 형성

고밀도 폴리에틸렌 원판 필름은 실시예 4와 동일한 방법으로, 그리고 폴리프로필렌 원판 필름은 실시예 5와 동일한 방법으로 각각의 두께가 10 μm이 되도록 제조하였다. 이와 같이 제조된 두 원판 필름을 프레스(press)를 이용하여 고온에서 폴리프로필렌/고밀도 폴리에틸렌/폴리프로필렌의 순서로 적층시켰다. 프레스의 온도는 130℃, 압력은 50 kg/cm²이었다. 적층된 원판 필름은 실시예 6과 동일한 방법으로 진공에서 이온 빔을 조사하여 표면에 미세 균열을 만들었으며, 실시예 6과 동일한 방법으로 상온 및 고온 연신시킨 후 열 고정하여 미세 기공 막을 제조하였다. 얻어진 미세 기공 막의 여러 특성을 표 1에 나타내었다.

실시예 8

이온 빔 조사 및 저온, 고온 2 축 연신을 이용한 폴리에틸렌 미세 기공 막의 형성

실시예 4와 동일한 제조 방식으로 고밀도 폴리에틸렌 원판 필름을 제조한 후 어닐링을 시켰다. 어닐링 후 실시예 4와 동일한 진공 상태 빔 이온을 사용하여 표면에 미세 균열을 만들었다. 이온 빔 조사가 끝난 후 실시예 4와 동일한 연신 방식으로 상온 1 축 연신시켰다. 상온 연신이 끝난 후, 도요세이키(Toyoseiki Co.)사의 2축 연신기를 이용하여 115℃에서 X 축 및 Y 축으로 각각 100%의 연신 비율로 고온 2 축 연신시켰다. 계속해서 115℃에서 장력을 받은 상태로 2분간 열 고정을 시킨 후 냉각하여 미세 기공 막을 제조하였다. 얻어진 미세 기공 막의 여러 물성을 표 1에 나타내었다.

실시예 9

고온 연신, 이온 빔 조사 및 2 차 연신을 이용한 폴리에틸렌 미세 기공 막의 형성

실시예 4와 동일한 제조 방식으로 고밀도 폴리에틸렌 원판 필름을 제조한 후, 도요세이키사의 2축 연신기를 이용하여 115℃에서 X 축 및 Y 축으로 각각 100%의 연신 비율로 2축 연신시켰다. 실시예 4와 동일한 방식으로 어닐링시킨 후, 동일한 진공 상태 및 이온을 사용하여 표면에 미세 균열을 만들었다. 이온 빔 조사가 끝난 후, 실시예 8과 동일한 방식으로 상온 및 고온에서 연신을 거쳐 열 고정 후 냉각하여 미세 기공 막을 제조하였다. 얻어진 미세 기공 막의 여러 물성을 표 1에 나타내었다.

실시예 10

친수성 반응성 가스를 동반한 이온 빔 조사 및 연신을 이용한 폴리에틸렌 미세 기공 막의 형성

실시예 4와 동일한 고밀도 폴리에틸렌 및 제조 방식으로 원판 필름을 제조한 후 어닐링을 시켰다. 어닐링 후, 실시예 4와 동일한 진공 상태 및 이온을 사용하여 표면에 미세 균열을 생성시키면서 동시에 필름 주위에 반응성 가스(산소) 주입량을 4 ml로 하여 반응성 가스 주입기에 의해 주입하여 표면 처리를 하였다. 이 때, 이온 빔의 에너지는 1 KeV, 이온 조사량은 10^{16} ions/cm²이었다. 이온 빔 조사가 끝난 후, 실시예 4와 동일한 연신 방식으로 상온 및 고온에서 1 축 연신시켰다. 계속해서 115℃에서 장력을 받은 상태로 2분간 열 고정을 시킨 후 냉각하여 미세 기공 막을 제조하였다. 얻어진 미세 기공 막의 여러 물성을 표 2에 나타내었다.

실시예 11

친수성, 소수성 반응성 가스를 동반한 이온 빔 조사 및 연신을 이용한 폴리에틸렌 미세 기공 막의 형성

실시예 10과 동일한 고밀도 폴리에틸렌 및 제조 방식으로 원판 필름을 제조한 후 어닐링을 시킨다. 어닐링 후, 필름 표면의 한 쪽에 실시예 10과 동일한 진공 상태 및 이온을 사용하여 미세 균열을 생성시키면서 필름 주위에 친수성 반응성 가스(산소) 주입량을 4 ml로 하여 반응성 가스 주입기에 의해 주입하여 친수성 처리를 하였다. 그 후 다시 필름의 다른 쪽에 앞서와 동일한 진공 상태 및 이온을 사용하여 미세 균열을 생성시키면서 소수성 반응성 가스(불소) 주입량을 4 ml로 하여 주입하여 소수성 처리를 하였다. 이온 및 조사가 끝난 후 실시예 10과 동일한 연신 방식으로 상온 및 고온에서 1 축 연신시켰다. 계속해서 115℃에서 장력을 받은 상태로 2 분간 열 고정을 시킨 후 냉각하여 미세 기공 막을 제조하였다. 얻어진 미세 기공 막의 여러 물성을 표 2에 나타내었다.

실시예 12

건식법으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공 막의 반응성 가스를 동반한 이온 및 조사에 의한 친수성 증가

실시예 1과 동일한 제조 방식으로 고밀도 폴리에틸렌 원판 필름을 제조한 후, 어닐링을 시켰다. 얻어진 원판 필름은 실시예 4와 달리 아르곤 이온 빔을 조사하지 않고 일반적인 상온 연신을 이용하여 미세 균열을 형성시킨 후 차후 고온 연신 및 열 고정을 거쳐 미세 기공 막을 형성하였다. 연신은 실시예 4와 동

일한 방식으로 상온에서 50% 115℃에서 100% 1 축 연신시켰다. 얻어진 미세 기공 막의 표면에 실시예 10과 동일한 이온 입자 및 산소 가스를 이용하여 친수성 처리하였다. 이 때, 이온 빔의 에너지는 1 KeV, 이온 조사량은 10^{16} ions/cm²이었다. 제조된 미세 기공 막의 여러 물성을 표 1에 나타내었다.

실시예 13

습식법으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공 막의 반응성 가스를 동반한 이온 및 조사에 의한 친수성 증가

실시예 1과 동일한 고밀도 폴리에틸렌 및 초고분자량 폴리에틸렌(중량 평균 분자량(Mw)=2,500,000), 그리고 유동 파라핀(60 cst/40℃)을 사용하여 일반적인 습식법 공정을 이용하여 원판 필름을 제조하였다. 이들 각각의 조성은 고밀도 폴리에틸렌 : 초고분자량 폴리에틸렌 : 유동파라핀 = 2 : 13 : 85 중량%이었다. 실시예 1과 동일한 T-다이가 부착된 1축 압축기(single screw extruder) 및 권취 장치(take-up device)를 이용하여 원판 필름을 제조하였다. 압출 온도는 180℃이었으며, 권취 장치의 냉각 롤(roll) 온도는 30℃, 그리고 권취 속도는 5m/min이었으며, 이 때 권취비는 10이었다. 제조된 원판 필름을 도요세이키(Toyoseiki Co.)사의 2축 연신기를 이용하여 115℃에서 X 축 및 Y 축으로 각각 100%의 연신 배율로 고온 2축 연신시켰다. 연신이 끝난 후, 메틸렌 클로라이드와 같은 염소화 탄화수소류를 이용하여 잔류 유동 파라핀을 제거하였다. 이와 같은 유출이 끝난 후, 물로 세척하고 건조하여 미세 기공 막을 제조하였다. 얻어진 미세 기공 막의 표면을 실시예 12와 동일한 이온 입자 및 산소 가스를 사용하여 친수성 처리하였다. 제조된 미세 기공 막의 여러 물성을 표 2에 나타내었다.

비교예 1

일반 건식법을 이용한 폴리에틸렌 미세 기공 막의 제조

실시예 12와 동일한 방식으로 일반 건식법 공정에 의해 미세 기공 막을 제조한 후, 앞서의 실시예와는 달리 이온 입자와 반응성 가스 처리는 시행하지 않았다. 얻어진 미세 기공 막의 여러 물성을 표 1에 나타내었다.

비교예 2

코로나 처리를 이용한 폴리에틸렌 미세 기공 막의 제조

실시예 1과 동일한 방식으로 고밀도 폴리에틸렌 원판 필름을 제조하였다. 얻어진 원판 필름은 실시예 4와는 달리 가변 전이 테슬라(Tesla) 코일을 이용하여 전압 12,000 V에서 필름의 1 in² 면적당 3 - 5초의 속도로 코로나 방전 처리하였다. 코로나 처리가 끝난 후, 실시예 4와 동일한 연신 방식으로 상온 및 고온에서 1축 연신 시켰다. 계속해서 115℃에서 장력을 받은 상태로 2 분간 열 고정을 시킨 후 냉각하여 미세 기공 막을 제조하였다. 얻어진 미세 기공 막의 여러 물성을 표 1에 나타내었다.

비교예 3

일반 습식법을 이용한 폴리에틸렌 미세 기공 막의 제조

실시예 13과 동일한 방식으로 일반 습식법 공정에 의해 미세 기공 막을 제조한 후, 앞서의 실시예와는 달리 이온 입자와 반응성 가스 처리는 시행하지 않았다. 얻어진 미세 기공 막의 여러 물성을 표 1에 나타내었다.

비교예 4

폴리에틸렌 미세 기공 막의 플라즈마 처리를 이용한 친수성 증가

비교예 1의 건식법 공정으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공 막의 표면에, 조사 에너지 0.8 W/cm², 처리 시간 30 초, 처리 기압 1 torr의 조건으로 산소 가스를 도입 가스로 해서 플라즈마 처리를 하였다. 플라즈마 처리된 미세 기공 막의 여러 물성을 표 2에 나타내었다.

[표 1a]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
두께(μm)	23	24	24	24	25	25
공경(pore size, μm)	0.01 x 0.01	0.02 x 0.01	0.03 x 0.02	0.05 x 0.02	0.03 x 0.02	0.05 x 0.02
기공율 (porosity, %)	36	37	38	40	48	45
기공밀도 (pore density, pores/cm ³)	20 x 10 ⁹	15 x 10 ⁹	15 x 10 ⁹	15 x 10 ⁹	18 x 10 ⁹	16 x 10 ⁹
통기도 (sec/100cc)	700	670	650	630	610	620
돌자강도 (puncture resistance, g)	560	500	510	515	530	520
인장강도 (tensile strength, kg/cm ²) (MD/TD)	1250/160	1300/165	1450/180	1500/200	1580/199	1650/180
인장탄성률 (tensile modulus, kg/cm ²)	6500	6620	6800	6850	7200	7000
무공화온도 (SD temp, °C)	123	123	124	124	158	127
막과단온도 (°C)	150	150	150	150	180	180

[표 1b]

	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 1	비교예 2	비교예 3
두께(μm)	26	24	24	25	25	25
공경(pore size, μm)	0.06 x 0.03	0.06 x 0.05	0.05 x 0.04	0.13 x 0.06	7 x 4	0.1 x 0.1
기공율 (porosity, %)	47	42	41	37	50	36
기공밀도 (pore density, pores/cm ²)	17 x 10 ⁹	15 x 10 ⁹	15 x 10 ⁹	6 x 10 ⁹	1 x 10 ⁶	5 x 10 ⁹
통기도 (sec/100cc)	615	595	600	660	18	670
뚫자강도 (puncture resistance, g)	520	660	720	460	210	600
인장강도 (tensile strength, kg/cm ²) (MD/TD)	1590/220	1900/1300	2050/1500	1350/150	700/50	1400/850
인장탄성율 (tensile modulus, kg/cm ²)	7100	6900	7500	6700	5200	6400
무공화온도 (SD temp, oC)	125	125	125	125	134	127
막파단온도 (oC)	180	151	152	149	149	150

[표 2]

	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	비교예 4	
두께(μm)	24	25	25	25	25	
공경(pore size, μm)	0.08 x 0.03	0.08 x 0.03	0.12 x 0.07	0.1 x 0.1	0.16 x 0.09	
기공율 (porosity, %)	38	38	37	36	40	
기공밀도 (pore density, pores/cm ²)	15 x 10 ⁹	15 x 10 ⁹	8 x 10 ⁹	5.5 x 10 ⁹	7 x 10 ⁹	
통기도 (sec/100cc)	630	630	650	645	640	
뚫자강도 (puncture resistance, g)	535	535	490	600	410	
인장강도 (tensile strength, kg/cm ²) (MD/TD)	1480/195	1490/195	1300/150	1400/850	1200/100	
인장탄성률 (tensile modulus, kg/cm ²)	6800	6800	6700	6350	6450	
부공화온도 (SD temp, oC)	124	124	125	124	124	
막과단온도 (oC)	150	150	149	149	149	
흡수 속도 (sec)	2.2	2.3	2.6	2.5	5.3	

발명의 효과

본 발명의 이온 입자를 이용한 미세 기공 막 제조 방법을 사용하면 친수성 및 소수성이 향상되며, 높은 권취비, 탄성 복원율, 결정화도 등에 대한 완화가 가능하고 기존 방식들로 제조된 막이 갖게되는 여러 단점들의 보완이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

진공 상태에서 높은 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 표면에 조사시켜 크기가 0.005-10 μm이며 구형 또는 타원형의 형태를 지닌 미세 기공 막을 고분자 표면에 형성시키는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

에너지를 가진 이온 입자를 고분자 표면의 한쪽 면, 또는 양면 모두에 조사시키는 미세 기공 막 형성 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

에너지를 가진 이온 입자가 아르곤, 산소, 공기, 크립톤 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되는 미세 기공 막 형성 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
진공도가 10^{-3} - 10^{-6} torr이고, 조사 거리가 25-55 cm인 미세 기공 막 형성 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
진공도가 10^{-6} torr 이하이고, 조사 거리가 55 cm 이상인 미세 기공 막 형성방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
진공도가 10^{-3} torr 이하이고, 조사 거리가 25 cm 이상인 미세 기공 막 형성 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
진공도가 10^{-3} torr 이하이고, 이온 입자의 에너지가 0.1-5 keV인 미세 기공 막 형성 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,
에너지를 가진 이온 입자의 조사량이 10^5 - 10^{19} ions/cm²인 미세 기공 막 형성방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,
고분자 표면에 이온 입자 조사와 동시에 어닐링, 저온, 고온 연신 및 열 고정을 선택적으로 이용하는 미세 기공 막 형성 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,
고분자의 용융점 이하의 온도에서 어닐링을 시키는 미세 기공 막 형성 방법.

청구항 11

제 9항에 있어서,
실온 이하의 온도에서 1 축으로 연신시키는 미세 기공 막 형성 방법.

청구항 12

제 9항에 있어서,
고분자의 용융점에 근접한 온도에서 1 축 또는 2 축으로 연신시키는 미세 기공 막 형성 방법.

청구항 13

제 9항에 있어서,
고분자의 용융점에 근접한 온도에서 장력을 가하면서 열 고정시키는 미세 기공 막 형성 방법.

청구항 14

제 9항에 있어서,
이온 입자 조사 단계 전에 고분자 재료를 용융점에 근접한 온도에서 1 축 또는 2 축 연신을 시행하는 미세 기공 막 형성 방법.

청구항 15

진공 상태에서 높은 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 표면에 조사시켜서 크기가 0.005-10 μ m이며 구형 또는 타원형의 형태를 지닌 미세 기공을 형성시키면서 동시에 반응성 가스를 고분자 표면에 불어 넣어 고분자 막의 친수성 및 소수성을 증가시키는 방법.

청구항 16

진공 상태에서 높은 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 표면에 조사시켜서 크기가 0.005-10 μ m이며 구형 또는 타원형의 형태를 지닌 미세 기공 막을 형성한 후에 반응성 가스를 고분자 표면에 불어 넣어 고분자 막의 친수성 및 소수성을 증가시키는 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,
반응성 가스가 산소, 질소, 수소, 암모니아, 일산화탄소, 사불화 탄소 또는 이들의 혼합 가스 중에서 선택되는 방법.

청구항 18

제 16항에 있어서,
반응성 가스의 주입량이 0.5-20 m/인 방법.

청구항 19

폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 또는 이들의 블렌드 중에서 선택되는 고분자의 표면에 진공 상태에서 높은 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 표면에 조사시켜 크기가 0.005-10 μm 이며 구형 또는 타원형의 형태를 지닌 미세 기공 막을 고분자 표면에 형성시키는 방법.

청구항 20

고분자의 표면에 진공 상태에서 높은 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 표면에 조사시켜서 형성된 크기가 0.005-10 μm 이며 구형 또는 타원형의 형태를 지닌 미세 기공 막을 가진 복수개의 폴리올레핀 고분자 층을 포함하는 적층체.

청구항 21

고분자의 표면에 진공 상태에서 높은 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 표면에 조사시켜서 형성된 크기가 0.005-10 μm 이며 구형 또는 타원형의 형태를 지닌 미세 기공 막을 가진 복수개의 폴리올레핀 고분자 층을 포함하는 적층체를 포함하는 전지용 격리막.

청구항 22

제 21항에 있어서,
리튬 이온 2차 전지에 사용되는 격리막.

청구항 23

제 21항에 있어서,
알칼리 2차 전지에 사용되는 격리막.