



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0135369  
(43) 공개일자 2010년12월27일

(51) Int. Cl.

*C08J 9/22* (2006.01) *C08L 23/04* (2006.01)

*C08K 3/20* (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0053696

(22) 출원일자 2009년06월17일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

에스케이에너지 주식회사

서울 중로구 서린동 99

(72) 발명자

김용경

대전광역시 유성구 전민동 370-17 정원빌라 204호

성정문

서울특별시 광진구 광장동 현대파크빌아파트  
1010-1501

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 9 항

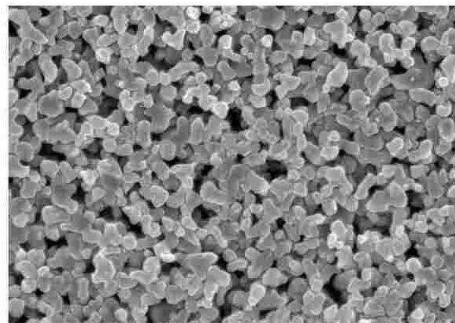
**(54) 고내열성 유/무기 피복층을 갖는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리에틸렌계 미세다공막의 한 면 이상에, 내열성 수지 및 무기물 입자를 동시에 포함하여 형성된 유/무기 복합 미세 다공성 피복층에 대한 것이다. 피복층을 포함한 전체 복합막의 투과도(Gurley)가 300sec이하이며, 150℃ 1시간 수축률이 종/횡방향 모두 0 ~ 3%, TMA 최대 수축률이 3%이하이며 TMA meltdown 온도가 145 ~ 200℃로 충분한 투과도와 내열성을 동시에 보유하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막이다.

상기 피복층으로 인하여 형성된 폴리에틸렌계 복합 미세다공막은 고온 안정성과 우수한 투과성을 동시에 보유함으로써 전지의 신뢰성과 효율성을 동시에 확보할 수 있으며, 이를 바탕으로 전지의 고출력/고용량화에 부합하는 격리막을 제공할 수 있다.

**대표도** - 도2



(72) 발명자

**이제안**

대전광역시 유성구 원촌동 (주)SK대덕기술원화학연  
구소

**주동진**

경기도 고양시 덕양구 화정동 은빛마을 6단지  
부영A 606동 1702호

**이영근**

서울특별시 서초구 잠원동 신반포한신아파트한신  
4차 211동 201호

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

폴리에틸렌계 미세다공막 표면의 적어도 한 면 이상에, 용융온도 또는 유리전이 온도가 170℃ 내지 500℃인 내열성 수지 및 무기물 입자를 동시에 포함하여 형성된 복합 미세다공막으로서,

- (1) 피복층을 포함한 전체 복합막의 투과도(Gurley)가 300sec이하이며,
- (2) 150℃ 1시간 수축률이 종/횡방향 모두 0 ~ 3%이며,
- (3) TMA 최대 수축률이 3%이하이며 Meltdown 온도가 145℃ ~ 200℃인 것.

을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 피복층을 형성하는 내열성 수지는 폴리페닐설폰(polyphenylsulfone), 폴리아릴아마이드(polyarylamide), 폴리아릴레이트(polyarylate)인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 무기물 입자는 직경이 0.1 내지 2μm인 CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>중 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막.

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 내열성 수지와 무기물의 부피비가 30/70 ~ 10/90인 피복층을 갖는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막.

### 청구항 5

제 1항에 있어서, 피복층의 총 두께는 폴리에틸렌계 미세다공막 두께의 10 ~ 60%이며, 피복층 자체의 공극률이 15 ~ 60%인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막.

### 청구항 6

고내열성 다공성 피복층 제조방법에 있어서,

- (1) 폴리페닐설폰(polyphenylsulfone), 폴리아릴아마이드(polyarylamide), 폴리아릴레이트(polyarylate)에서 선택되는 하나 이상의 내열성 수지를 용매에 혼합 및 용해하는 단계;
- (2) 혼합용액에 직경이 0.1 내지 2μm인 CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>중 적어도 1종 이상의 무기물 입자를 분산하여 혼합 용액을 제조하는 단계;
- (3) 상기 제조된 내열성 수지와 무기물의 부피비가 30/70 ~ 10/90로 포함하는 혼합 용액을 폴리에틸렌계 미세다공막 표면의 한면 또는 양면에 도포하는 단계;
- (4) 상기 형성된 피복층 내에 잔존하는 용매를 건조에 의해 제거하는 단계;

를 포함하는 피복층의 총 두께는 폴리에틸렌계 미세다공막 두께의 10 ~ 60%이며, 피복층 자체의 공극률이 15 ~

60%인 것을 특징으로 하는 고내열성 다공성 피복층의 제조방법.

**청구항 7**

제 7항에 있어서, 피복층을 형성하기 위한 혼합용액의 제조는 용매 100중량부에, 내열성 수지 및 무기물 입자를 포함하는 고휘분 함량이 8 ~ 35중량부 비율인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막.

**청구항 8**

제1항의 폴리에틸렌계 복합 미세다공막이 포함된 전지용 세퍼레이터.

**청구항 9**

제1항의 세퍼레이터가 포함된 리튬이온전지 및 연료전지 등의 전지용 기재(Battery devices)

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 기존의 폴리에틸렌계 미세다공막이 가지고 있는 고온에서의 안정성 결핍을 보완해 줄 수 있는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막에 관한 것으로 내열성 수지와 무기물 입자를 포함하여 형성된 피복층으로 인해 폴리에틸렌계 미세다공막의 고온 안정성 문제의 해결 및 전지의 안전성 증가를 동시에 도모할 수 있으며 특히 고용량/고출력의 리튬이차전지용 격리막으로서 우수한 폴리에틸렌계 복합 미세다공막에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 폴리에틸렌계 미세다공막(microporous polyethylene film)은 그 화학적 안정성과 우수한 물성으로 각종 전지용 격리막(battery separator), 분리용 필터 및 미세여과용 분리막(membrane) 등으로 널리 이용되고 있다. 이 중 이차전지용 격리막은 양극과 음극의 공간적인 차단 기능과 함께 내부 기공을 통한 높은 이온 전달력을 갖고 있다. 최근에는 이차전지의 고용량화 고출력화에 따른 전지의 전기적 안전성 향상을 위한 방법 중 하나로 격리막의 특성 향상에 대한 요구가 더욱 커지고 있다. 리튬이차전지의 경우 격리막의 열적 안정성이 떨어지면, 전지 내 온도 상승으로부터 발생하는 격리막의 손상(덴드라이트에 의한 파열) 혹은 변형(수축)과 이에 따른 전극간 단락이 발생할 수 있어, 전지의 파열 혹은 발화의 위험성이 존재하게 된다.

[0003] 기존 전지의 출력과 용량에서는 현재 사용되고 있는 폴리올레핀계 미세다공막 수준으로도 전지의 안전성이 어느 정도 확보될 수 있지만 하이브리드전기자동차(HEV), 공구 등 전지의 고출력/고용량이 요구되는 상황에서는 전지의 이상 거동시 발생하는 발화 및 폭발 가능성이 기존 전지 대비 수배 ~ 수십배가 되기 때문에 고온에서의 열안정성이 절실히 필요하다. 고온 열안정성이 우수한 격리막은 고온에서의 격리막 손상을 막아 전극 간의 직접적인 단락을 차단하는 역할을 한다. 전지의 충방전 과정 중 전극에서 생성되는 덴드라이트 등에 의해 전극간의 단락이 발생하게 되면 전지의 발열이 일어나게 되는데 이때 고온 안정성이 우수한 격리막의 경우 격리막의 근본적인 손상을 방지하여 발화/폭발 등의 발생을 억제할 수 있다.

[0004] 격리막의 열안정성을 높이기 위한 방법으로 격리막을 가교시키는 방법, 무기물을 첨가하는 방법 그리고 내열성이 있는 수지를 폴리에틸렌 수지와 혼용 또는 피복층을 형성하는 방법 등이 있다. 이 중 내열성이 우수한 수지를 혼련하여 사용하는 방법은 미국 특허 제5,641,565호에 나타나 있다. 이 기술은 폴리에틸렌과 이종 수지인 폴리프로필렌과 무기물의 첨가에 따른 물성 저하를 막기 위해 분자량 100만 이상의 초고분자량분자가 필요하다. 또한 사용된 무기물을 추출, 제거하기 위한 공정이 추가되어 공정이 복잡해지는 단점이 있다.

[0005] 폴리올레핀계 미세다공막에 피복층을 형성하는 방법은 미국 특허발명 제 5,691,077호 및 일본 특허공개 제2002-321323호에 나타나 있다. 건식법 또는 습식법을 이용하여 폴리프로필렌 층을 도입하였으나 내열층이 연신되어 있고 폴리프로필렌의 용융점의 한계로 열수축을 근본적으로 막기 힘들어 고내열성 격리막을 제조하는 데는 한계

가 있다. 또한, 대한민국 특허공개 제2007-0080245호 및 국제공개특허 W02005/049318에는 내열 수지인 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체를 피복층으로 도입하여 격리막의 내열성 및 전지 열안전성을 향상하고자 하였으나 비수계 전지의 전해액으로 사용하는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate) 및 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate) 등의 유기용매에 쉽게 용해 또는 겔화되어 전지의 열안전성 향상에는 한계가 있다.

[0006] 고내열수지를 적용한 폴리올레핀계 복합 미세다공막은 일본특허공개 제 2002-355938호에 소개되어 있다. 고내열성의 수지를 상분리법에 의해 폴리에틸렌계 미세다공막 층에 도입하였으나 박막의 피복층을 형성하는데에 단독 수지를 건조에 의해 상분리하여 기공을 형성하는 방법은 효율적인 투과성을 나타내기 어려우며 습도 및 온도 등의 건조 조건에 따라 상분리 크기 및 균일성이 크게 달라져 품질 균일성이 우수한 격리막을 생산하는 데에 한계가 있다. 또한, 전지 내부 단락과 같은 전지의 이상 거동에서 급격한 온도 상승으로 발생하는 기체층의 수축을 효과적으로 차단할 수 없다. 도포된 피복층의 내열성이 우수하여 기체층의 용융온도인 130℃에서 열변형이 일어나지 않아 기체층의 수축을 일정부분 차단할 수 있기는 하지만, 낮은 투과도 및 피복층 수지의 형성한 네트워크 구조로 인하여 기체층의 수축을 완전히 막기에는 그 저항력이 턱없이 부족하기 때문에 열안정성이 향상된 격리막을 제조하는 방법으로 적합하지 못하다.

[0007] 고내열수지층 내에 무기물을 혼합하여 피복층을 형성하는 방법은 한국공개특허 10-2004-0050149 및 10-2007-0080245에 나타나있다. 폴리올레핀계 미세다공막의 표면에 폴리머를 바인더로 하여 무기입자를 도입하였으나 무기입자의 도입목적이 주로 격리막의 전해액 함침성 증가가 목적이며, 사용되는 바인더 폴리머의 경우 주로 전해액 내에서 겔화되기 용이하여 무기물의 내열특성을 효과적으로 발휘하기 어렵다. 또한 일본특허공개 제 2007-273443에서는 내열성과 고투과성을 동시에 확보하기 위한 방법으로 용액을 도포한 뒤, 가소제를 추출하는 방법을 적용하였는데, 이 경우 기체층 표면에 가소제의 존재로 인해서 피복층이 기체층에 결착이 이루어지기가 힘들기 때문에 기체층에서 탈리가 쉽게 일어나며 가소제를 추출할 때 사용되는 용매의 영향으로 피복층의 내열수지에 손상을 입힐 수 있기 때문에 균일하고 내열성이 효과적인 격리막을 생산하는 데에 한계가 있다.

[0008] 한국 공개특허 10-2006-0101541등에 언급되어 있는 용융온도가 170℃ 가량되는 PVDF나 PVDF-공중합체, PVA 등의 경우 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate) 등의 높은 극성을 가지는 유기용매를 사용할 경우 고온에서 겔화가 일어나 기체층과의 탈리가 발생되기 때문에 열 안전성을 향상시키는 목적으로의 피복층이라고 하기에 어려움이 있다.

[0009] 전지의 고용량화 고출력화에 따른 이차전지용 격리막이 갖추어야 할 주요 특성인 내열성에 있어 종래의 기술들은, 도입되는 수지 자체의 내열성에 한계가 있거나 내열성이 높은 수지를 사용하여도 제작방법 등의 문제로 격리막의 내열성 향상에 크게 기여하지 못하며, 다른 물성 즉, 기체투과도가 낮거나 품질 균일성이 좋지 않을 것으로 평가된다. 또한, 실제 전지에 적용시 고온, 고전압 및 유기 전해액 하에서 안정적인 열안전성을 제공하지 못하는 단점이 있다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

[0010] 이에 본 발명자들은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 거듭한 결과, 아래와 같은 특성을 갖는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막이 품질 균일성 내열성과 투과도 면에서 효과적이고 품질 균일성이 뛰어나 궁극적으로 리튬이차전지용 격리막으로 우수하다는 것을 알게 되었다.

[0011] (1) 폴리에틸렌계 미세다공막 표면의 적어도 한 면 이상에 용융온도 또는 유리전이 온도가 170℃ ~500℃ 인 내열성 수지와 무기물 입자를 동시에 사용하여 형성된 열특성이 우수한 유/무기 복합 미세 다공성 피복층을 갖는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막.

[0012] (2) 피복층을 포함한 전체 복합막의 투과도(Gurley)가 300sec이하이며, 150℃ 1시간 수축률이 종/횡방향 0 ~ 3%, TMA(Thermo mechanical analysis) 최대 수축률이 3%이하이며 meltdown 온도가 145 ~ 200℃인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막.

[0013] (3) 상기 조성으로 인해 형성된 피복층은 기체층인 폴리에틸렌계 미세다공막 두께의 10 ~ 60%로 형성되는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막.

- [0014]
- [0015] 상기 발명을 적용하기 위해서 다음의 방법을 이용하였다.
- [0016] (1) 폴리에틸렌계 미세다공막을 제조하는 단계
- [0017] (2) 내열성 수지를 용매에 녹이는 단계
- [0018] (3) 제조된 용액에 무기물을 첨가하여 분산 시키는 단계
- [0019] (4) 폴리에틸렌계 미세다공막에 내열성 수지 및 무기물이 용해되어 있는 용액을 한 면 이상에 도포하는 단계
- [0020] (5) 형성된 피복층에서 용매를 충분히 건조 및 제거하는 단계
- [0021] 와 같은 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막.
- [0022] 본 발명은 상기 언급된 물성을 포함하며 품질 안정성이 우수하면서도 고온에서 격리막의 높은 열안정성과 높은 투과도를 내는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막을 제공하는 것이며, 더 나아가 전지의 고출력/고용량화에 부합하는 격리막을 제공하는 것이다.

**과제 해결수단**

- [0023] 본 발명에 따르는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막은 폴리에틸렌계 미세다공막 표면의 적어도 한 면 이상에, 내열성 수지와 무기물 입자를 동시에 사용하여 형성된 열특성이 우수한 유/무기 복합 미세 다공성 피복층을 갖는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막이다. 피복층을 포함한 전체 복합막의 투과도(Gurley)가 300sec이하이며, 150℃ 1시간 수축률이 종/횡방향 0 ~ 3%, TMA 최대 수축률이 3%이하이며 TMA meltdown 온도가 145 ~ 200℃인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막으로 상기의 투과도 및 내열성을 확보하기 위해서 유기용매 100 중량부에 내열성 수지 및 무기물 입자를 포함하는 고형분 함량이 8 ~ 35중량부이며, 내열성 수지와 무기물의 부피비가 30/70 ~ 10/90인 것을 특징으로 하며 피복층의 총 두께는 폴리에틸렌계 미세다공막의 10 ~ 60%인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌계 복합 미세다공막이다.
- [0024] 피복층을 지지시켜주는 내열성 수지가 고온에서 전해액에 의해서 팽윤 된다면 고온 안정성을 향상시켜 주기 위한 피복층은 더 이상 기재층 위에 안정적으로 존재하지 못하고 전해액에 의해 붕괴될 것이기 때문에 고온에서 전해액에 대한 저항성은 고분자 수지 선정 시 반드시 필요한 조건 중 하나이다. 이를 만족하는 수지로는 주쇄에 방향족 고리를 포함하고 용융온도 또는 유리전이온도가 170℃ 내지 500℃가 되는 수지가 바람직하며, 이러한 수지로는 폴리아릴아마이드(Polyarylamide), 폴리아릴레이트(Polyarylate), 폴리페닐설폰(Polyphenylsulfone) 등이 있으며 이들의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0025] 상기 언급된 내열성 수지만을 사용하여 피복층을 형성하면 고온에서 발생하는 기재층의 수축을 차단할 수 있다. 하지만, 격리막으로서 갖추어야 할 투과도를 충분히 구현할 수 없는 단점이 있다. 상분리법 등을 통하여 투과도를 구현할 수 있지만, 상기 언급된 투과도(Gurley) 300sec이하 범위 내에서 형성된 피복층은 영성한 네트워크 구조를 갖기 때문에 고온 안정성이 현저하게 감소되는 단점이 있다.
- [0026] 높은 투과도와 고온 안정성을 동시에 갖춘 격리막을 개발하기 위해서 본 발명에서는 직경이 0.1 ~ 2 $\mu$ m인 CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>중 적어도 1종 이상을 포함하는 무기입자를 내열성 수지와 함께 사용하였다. 상기 무기입자는 내열성 수지와 접착성을 위하여 표면처리를 할 수 있으며, 이들 무기물은 강성이 있어서 외부의 충격 및 힘에 의해서 변형이 쉽게 일어나지 않으며 200℃의 고온에서 열변형이 일어나지 않기 때문에 내열성 수지와 결합을 통하여 고온에서 발생하는 기재층의 수축을 방지할 수 있으며, 무기입자 자체가 가지고 있는 공극률과 내열성 수지와 적절한 비율을 통해서 투과도 구현이 가능하기 때문에 고투과도가 유지되면서 고온 안정성이 동시에 확보된 격리막을 제작할 수 있다.
- [0027] 본 발명에서는 폴리에틸렌계 미세다공막의 표면의 한 면 이상에 유/무기 복합막을 추가로 형성시키기 때문에 기존 폴리에틸렌계 미세다공막의 기공을 막아 투과도 감소가 일어나게 된다. 특히, 복합막 형성으로 인하여 투과도가 300s를 넘게 되면 고내열성을 보유한 복합막이라고 할지라도 전지 출력 및 전지 cycle 특성이 현저하게 감소하기 때문에 효율적인 격리막이라고 할 수 없다. 본 발명에서는 다양한 투과도를 가진 폴리에틸렌계 미세다공

막을 사용하여 복합막을 형성해 본 결과 가장 안정적이면서 전지 거동을 방해하지 않는 수준의 투과도 범위가 300s이하인 것을 알 수 있었다.

[0028] 본 발명에서 요구되는 고온 안정성과 고투과도를 구현하기 위해 적합한 무기입자의 직경은 0.1 ~ 2 $\mu$ m이다. 입자 사이즈가 0.1 $\mu$ m이하가 되면 무기입자의 표면적이 크게 증가하여 내열성 수지와 결합으로 인한 무기입자간의 공간이 현저히 줄어들면서 투과도가 감소하게 되어 본 발명에서 원하는 높은 열적 안정성과 투과도를 구현하는데 어려움이 있다. 반면 입경 사이즈가 2 $\mu$ m 이상이 되면, 무기입자 전체의 표면적이 적어지기 때문에 고내열성 수지와 상대적으로 적은 접촉면적으로 인해 다량의 고내열성 수지가 기재층 표면에 도포되어 기재층 기공을 차단하여 투과도가 크게 감소하게 되는 문제점이 발생한다. 또한, 기재층 단위 면적에 존재하는 무기물의 숫자가 적게 되어 기재층과의 무기물간의 접촉이 적어져 기재층의 수축을 효과적으로 차단을 하지 못한다. 따라서 충분한 열안정성을 확보하면서 투과도 감소를 최소화 하기 위해서는 무기물 입경 사이즈는 반드시 0.1 ~ 2 $\mu$ m 범위를 포함하여야 한다.

[0029] 피복층과 기재층의 접착력 및 고온 안정성과 충분한 투과도를 확보하기 위해서는 적절한 용액의 조성이 필요하다. 내열성 수지와 무기물은 30/70 ~ 10/90(volume %)로 제조 되어야 하고, 전체 용액에서 고휘분(내열성 수지와 무기입자의 함량, wt%)이 8 ~ 35%가 되어야 고온 안정성이 유지되면서 높은 투과도를 낼 수 있게 된다. 내열성 수지와 무기물의 부피비가 30/70(volume %) 이하로 된다면, 수지의 비율이 많아지기 때문에 피복층의 구조가 불규칙적으로 형성되며 기공 구조가 거의 생기지 않기 때문에 높은 투과도를 갖는 복합막을 제조하는데 어려움이 있으며 무기물 비율이 낮아져서 고온에서 발생하는 수축을 차단할 수 있는 효과적인 피복층이 형성되지 못한다. 반면 10/90(volume %)이상이 되면 결합제 역할을 수행하는 내열성 수지의 비율이 낮아지기 때문에 높은 투과도를 갖는 피복층을 제작할 수는 있으나, 피복층과 기재층의 연결 및 무기물간의 연결이 엉성하게 되기 때문에 열안정성은 현저히 감소하게 된다. 또한, 상기 부피비 범위 내에서 고휘분 함량이 8%이하로 내려가게 되면 용액의 점도가 너무 낮아져서 원하는 두께의 피복층을 형성하기 힘들며 충분한 고온 안정성을 유지하기에는 내열성 수지나 무기입자의 양이 현저히 적기 때문에 기재층의 변형에 대한 충분한 저항력을 갖지 못한다. 반면 고휘분 함량이 35%가 넘어가면, 용액 분산 및 무기입자 침전 문제가 발생하며 용액의 점도가 상승하여 불균일한 피복층을 형성하게 되는 문제점을 발생하게 된다.

[0030] 내열성 수지와 무기입자를 앞에서 제시한 비율로 혼합하여 제작된 피복층은 고온 안정성과 고투과도를 갖기 위해서 폴리에틸렌계 미세다공막(기재층) 두께의 10 ~ 60%으로 피복층이 제작/존재되어야만 한다. 상기 언급되었던 조성을 사용하여 제작하였다 하더라도 피복층의 두께가 기재층의 10% 이하가 된다면, 얇은 두께로 인하여 투과도 감소는 최소화 되지만, 고온에서 발생하는 기재층의 수축을 충분히 억제할 수 없게 된다. 반면, 기재층 두께의 60%이상이 되면 투과도에서 저항층으로 작용하는 피복층의 두께가 두꺼워져 투과도가 현저히 감소하며 형성되는 복합막(피복층 + 기재층)의 유연성(flexibility)이 떨어지게 되어 필름의 접힘 등의 움직임에 피복층의 깨짐이 쉽게 일어나 피복층 무기물의 날림이 발생하여 작업성 및 내열성을 떨어뜨리게 된다.

[0031] 기재층에 도포되는 피복층의 경우에 언급된 두께 범위 내에서 15 ~ 60%의 공극률을 갖는 피복층이 형성되어야 효과적인 복합막이 제조된다. 피복층의 공극률은 수지와 무기물의 부피비와 고휘분 함량을 통해서 일차적으로 조절이 가능하며 추가적으로 피복층을 도포한 뒤에 건조과정을 통해서 조절이 가능하다. 동일한 용액 조성으로 피복층의 두께가 일정할 때 공극률이 낮은 경우, 공극률이 높은 경우보다 상대적으로 단위부피당 밀도가 높은 무기물이 밀집되어 있다는 것이 되기 때문에 공극률이 높은 경우보다 단위 면적당 무게가 증가하여 전지에너지밀도(W/kg)가 크게 떨어지게 되며, 투과도를 나타낼 수 있는 공간이 작다는 의미이기 때문에 낮은 투과도를 갖게 된다. 반면, 60% 이상의 공극률을 갖는 경우에는 형성되는 기공이 엉성하거나 피복층 표면에 상당히 불규칙적인 큰 기공(피복층 형성시 잘못된 건조 조건으로 발생하는 micro-void 형태의 결합)의 형성으로 인한 결과가 많으며 이 경우에 기재층의 투과도 감소가 최소화 될 수 있지만 큰 부피를 갖는 기공구조에 의해서 기재층과 피복층의 접촉면적이 작아져 두 층간에 접착력이 감소하여 피복층의 탈리 현상이 쉽게 발생한다. 또한, 단위 부피당 무기입자와 수지의 양이 적기 때문에 고온에서의 충분한 열안정성을 보장할 수 없게 된다. 피복층의 공극률은 무기입자의 비율이 높을수록 높게 나타난다.

[0032] 본 발명에서 언급하는 폴리에틸렌계 미세다공막의 경우 연신과정을 통해서 제작되기 때문에 고온에서 수축이 발생하며 특히 용융온도인 130 $^{\circ}$ C 근처에서는 수축이 크게 발생하여 미세다공막 구조가 완전히 파괴된다. 앞서 언급하였지만, 내열성 수지를 단독으로 사용하는 경우에는 내열성과 고투과성을 동시에 확보할 수 없기 때문에 무기입자를 혼용해야지만 두 가지 효과를 동시에 구현할 수 있다. 고온에서 일어나는 수축은 기본적으로 2축 연신인 경우 X, Y방향의 수축이 일어나게 되는데 상기에 언급된 조건에 의해서 만들어지는 피복층을 가진 복합막의 경우에는 150 $^{\circ}$ C 가량의 고온에서 수축이 3%이상 발생하지 않는다. 고온에서 기재층은 X, Y방향으로 수축을 일으키

려고 하며, 기재층 표면에 존재하는 내열성 수지와 무기입자도 동시에 같은 방향으로 수축되는 힘을 받게 된다. 기재층이 수축하는 온도인 130℃에서 내열성 수지의 용융점까지 내열성 수지는 고체 상태를 유지하며 무기입자와의 연결 형태를 유지하게 되기 때문에 기재층의 수축은 차단되는 것이다. 예를 들면, 기재층 한 면에 피복층을 형성시켜 보면 피복층에 의한 기재층 수축 차단 효과를 분명히 확인 할 수 있게 된다. 130℃ 이상의 고온에서 피복층이 형성된 기재층 표면에서는 수축이 발생하지 않고, 피복층이 형성되지 않은 기재층 표면은 수축이 일어나게 되어서 복합막은 피복층이 형성되지 않은 방향으로 말리는 현상이 일어나게 된다. 이는 피복층은 수축이 일어나지 않아서 고온에서 전혀 변화가 없는 것을 보여주는 것이고, 기재층은 수축이 일어나서 말림이 발생하는 것을 보여주는 것이다. 이러한 현상은 분명 상기 언급되었던 조건들을 만족하는 경우에만 일어나는 현상으로 상기 조건들 중 하나라도 어긋날 경우에 복합막은 고온에서 기재층과 같이 수축하게 된다. 또한, 피복층에 의해서 기재층의 X, Y방향 수축이 차단되기 때문에 Z방향(두께 방향)으로의 수축이 관찰된다.

[0033] TMA는 보통 고온에서 시편의 열적 거동을 나타내는 실험방법으로, 6mm X 10mm의 시편에 일정 무게의 추를 달아 놓고 일정한 속도로 승온하면서 시편의 수축 및 늘어나는 정도를 측정하는 것이다. TMA 측정은 격리막 자체의 고온 안정성을 평가할 수 있는 항목일 뿐 아니라, 전지에서 열안정성을 예측할 수 있는 방법 중 하나이다. 따라서 TMA 최대 수축온도 및 TMA meltdown 온도는 격리막의 고온 안정성 나아가 전지의 열안정성을 예측할 수 있는 기준이라고 할 수 있다. 보통의 폴리에틸렌계 미세다공막의 경우 TMA 최대 수축 온도는 135℃가량이 되고, 공정상 변수로 인하여 최대 수축률 및 수축 온도가 결정되기도 하지만, TMA 최대 수축은 0 ~ 60%가량이며 TMA meltdown온도는 대략 144℃ 이하이다. 경우에 따라서는 최대 수축이 마이너스인 경우도 있지만, TMA meltdown 온도가 140℃이하로 대체로 낮다. 반면, 본 발명에서 제시한 조건을 사용하여 피복층을 형성한 복합막의 경우 폴리에틸렌계 미세다공막의 수축을 차단하기 때문에 TMA 최대 수축온도에서 최대 수축률은 3%이하이고 meltdown 온도가 145℃ ~ 200℃인 두 가지 조건을 동시에 만족한다. 최대 수축률이 3%를 초과할 경우, 기재층의 수축을 피복층이 효과적으로 차단하지 못하며, 보통 기재층의 수축으로 인하여 무기물과 내열수지로 이루어진 피복층이 깨지기 때문에 충분한 내열 특성을 갖지 못하게 된다. TMA meltdown 온도는 피복층을 형성하는 혼합용액 조성 및 공정조건에 따라서 145℃ ~ 200℃까지 다양하게 분포하는 특징을 가지고 있는데, 필름으로 제작된 폴리아릴레이트 단독의 TMA meltdown 온도는 약 210℃이다.

[0034] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 폴리에틸렌계 복합 미세다공막을 제조하는 방법은 하기의 공정을 포함한다.

[0035] (1) 폴리에틸렌계 미세다공막을 제조하는 단계

[0036] (2) 내열성 수지를 용매에 녹이는 단계

[0037] (3) 제조된 용액에 무기물을 첨가하여 분산 시키는 단계

[0038] (4) 폴리에틸렌계 미세다공막에 내열성 수지 및 무기물이 용해되어 있는 용액을 한 면 이상에 도포하는 단계

[0039] (5) 형성된 피복층에서 용매를 충분히 건조 및 제거하는 단계

[0040] 이를 좀더 상세히 살펴보면 다음과 같다.

[0041] (a) 중량평균분자량이  $2.0 \times 10^5 \sim 4.5 \times 10^5$  인 폴리에틸렌 20~50중량%와 다일루엔트 80~50중량%를 함유하는 혼합물을 상분리 온도 이상에서 용융/혼련/압출하여 압출기내에서 열역학적 단일상으로 제조하는 단계;

[0042] (b) 단일상의 용융물을 상분리가 진행되게 하여 시트 형태로 성형하는 단계;

[0043] (c) (b) 단계에서 제조한 시트를 동시2축 연신법 또는 축차2축 연신법으로 횡방향, 종방향 연신비가 각각 3.0배 이상으로 연신하는 단계;

[0044] (d) 연신된 필름에서 일정한 장력을 가한 상태에서 다일루엔트를 추출하고 건조시키는 단계;

[0045] (e) 건조된 필름의 잔류 응력 등을 제거하여 필름의 수축률을 감소시키는 열고정 단계;

[0046] (f) (e) 단계에서 제조된 격리막의 표면의 한 면 이상에 내열성 물질이 용해된 용액을 도포하는 단계;

[0047] (g) (f) 단계에서 도포된 용액에서 용매를 건조 및 제거하여 피복층을 형성하는 단계를 포함한다.



- [0048] 상기의 각 단계를 좀 더 구체적으로 살펴보면, 하기와 같다.
- [0049] 폴리에틸렌과 고온에서 단일상을 이룰 수 있는 저분자량 유기물질(이하 다일루언트)을 폴리에틸렌이 녹는 고온에서 압출/혼련하여 열역학적 단일상(single phase)을 형성한다. 이들 열역학적 단일상을 이룬 폴리에틸렌과 다일루언트 용액을 상온으로 냉각시키면 냉각과정에서 폴리에틸렌과 다일루언트의 상분리가 일어난다. 이 때 상분리되는 각 상은 폴리에틸렌이 대부분의 함량을 구성하는 폴리에틸렌 다함유 상(polyolefin rich phase)과 다일루언트에 녹아있는 소량의 폴리에틸렌과 다일루언트로 이루어진 다일루언트 다함유 상(diluents rich phase)으로 이루어진다. 상분리를 원하는 만큼 진행시킨 후 용융물을 완전히 냉각하여 폴리에틸렌 다함유 상을 고체화시킨 후 다일루언트 다함유상을 유기용제로 추출하면 폴리에틸렌 미세다공막이 만들어지게 된다.
- [0050] 미세다공막의 기본 물성은 상분리 과정에서 폴리에틸렌 다함유상 내의 폴리에틸렌 농도에 따라 결정된다. 상분리가 충분히 이루어져, 폴리에틸렌 다함유상의 폴리에틸렌 농도가 충분히 높아지게 되면, 냉각 후 연신 시 폴리에틸렌 사슬의 유동성이 저하되면서, 강제 배향 효과가 증대되는 결과를 가져오게 되어, 연신 후 기계적 강도의 증가가 더 커지게 된다. 즉 동일한 분자량의 수지를 사용하여 다일루언트와의 상분리를 충분히 발생시켰다고 가정할 때, 그렇지 않은 조성물에 비해 훨씬 우수한 기계적 강도를 나타내게 된다.
- [0051] 본 발명에서 사용되는 다일루언트는 압출가공온도에서 수지와 단일상을 이루는 모든 유기액상 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)류; 디부틸 프탈레이트(dibutyl phthalate), 디헥실 프탈레이트(dihexyl phthalate), 디옥틸 프탈레이트(dioctyl phthalate) 등의 프탈산 에스테르(phthalic acid ester)류; 디페닐 에테르(diphenyl ether), 벤질 에테르(benzyl ether) 등의 방향족 에테르류; 팔미트산, 스테아린산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 등의 탄소수 10개에서 20개 사이의 지방산류; 팔미트산알코올, 스테아린산알코올, 올레산알코올 등의 탄소수 10개에서 20개 사이의 지방산알코올류; 팔미트산 모노-, 디-, 또는 트리에스테르, 스테아린산 모노-, 디-, 또는 트리에스테르, 올레산 모노-, 디-, 또는 트리에스테르, 리놀레산 모노-, 디-, 또는 트리에스테르 등의 지방산 그룹의 탄소원소수가 4 내지 26개인 포화 및 불포화 지방산 중 한 개 혹은 두 개 이상의 지방산이, 히드록시기가 1 내지 8개이며, 탄소수가 1 내지 10개인 알코올과 에스테르 결합된 지방산 에스테르류가 있다. 상분리되는 조건을 충족시킨다면 상기 물질을 1개 이상 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0052] 본 발명에서 사용되는 폴리에틸렌과 다일루언트의 조성은 폴리에틸렌이 20~50중량%이고 다일루언트가 80~50중량%인 것이 좋다. 상기 다일루언트의 함량이 50중량% 미만이면 공극률이 감소하고 기공크기가 작아지며, 기공 간의 상호연결(inter-connection)이 적어 투과도가 크게 떨어진다. 반면 상기 다일루언트가 80중량%를 초과하면 폴리에틸렌과 다일루언트의 혼련성이 저하되어 폴리에틸렌이 다일루언트에 열역학적으로 혼련되지 않고 겔 형태로 압출되어 연신시 파단 및 두께 불균일 등의 문제를 야기시킬 수 있다.
- [0053] 상기 조성물에는 필요한 경우 격리막의 특성이 크게 저하되지 않는 범위에서 산화안정제, UV 안정제, 대전방지제 등 특정 기능향상을 위한 일반적 첨가제들이 첨가될 수 있다.
- [0054] 또한 상기 폴리에틸렌계 미세다공막에는 기공형성, 내열성 향상, 유기전해액 함침성 향상을 위해 선택된 적절한 무기 입자가 포함될 수 있다. 이에 따른 입자로는 천연 또는 유기적으로 변형된 클레이(clay), Si, Al, Ca, Ti, B, Sn, Mg, Li, Co, Ni, Sr, Ce, Zr, Y, Pb, Zn, Ba와 같은 금속 또는 반도체 원소의 단독 또는 혼합의 산화, 황화, 질화, 탄화물 등과 같은 무기입자 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0055] 용융물로부터 시트 형태의 성형물을 만드는 방법으로 일반적인 캐스팅(casting) 또는 캘린더링(calendering) 방법이 모두 사용될 수 있다. 용융/혼련/압출과정을 거친 단일상의 용융물을 상온으로 냉각시켜 일정한 두께와 폭을 가지는 시트를 제조한다. 상분리 과정을 거쳐 제조된 시트를 동시 2축 연신법 또는 축차 2축 연신법으로 횡방향, 종방향 각각 3.0배 이상이면서 총 연신비가 24~70배로 연신한다.
- [0056] 상기의 연신 단계에서 연신된 필름은 유기용매를 이용하여 내부의 다일루언트를 추출하고 건조하게 된다. 추출 방법은 침적(immersion) 방법, 용제 스프레이(solvent spray) 방법, 초음파(ultrasonic) 법 등 일반적인 모든 용매추출 방법이 각각 혹은 복합적으로 사용될 수 있다.
- [0057] 건조된 필름은 잔류응력을 제거하고 수축률을 감소시키기 위해 열고정 단계를 거친다. 열고정은 필름을 고정시키고 열을 가하여, 수축하려는 필름을 강제로 잡아 주어 잔류응력을 제거하는 것이다. 여기서 열고정 시간은 열고정 온도가 높을 경우는 상대적으로 짧게 하여야 하며, 열고정 온도가 낮을 경우는 상대적으로 길게 할 수 있다. 바람직하게는 15초~2분 정도가 적당하다.

- [0058] 상기의 폴리에틸렌계 미세다공막의 기체 투과도는  $1.5 \times 10^{-5}$  Darcy 이상, 천공강도는  $0.1N/\mu m$  이상, 인장강도는  $500Kg/cm^2$  이상이며, 단점온도는  $140^\circ C$  이하, 용융과단온도는  $140^\circ C$  이상인 것이 전지 적용시 충분한 안전성을 확보 할 수 있다.
- [0059] 이렇게 제조된 폴리에틸렌계 미세다공막에 열적 안정성을 개선하기 위해서 기재층의 한 면 이상에 고내열성 수지와 무기물을 혼합한 내열성 피복층을 형성하는 과정으로 폴리에틸렌계 미세다공막의 한 면 이상에 고내열성 수지와 무기물을 혼합한 용액을 도포하고 적절한 습도와 온도 및 풍량 하에서 용매를 제거 및 건조하는 단계를 포함한다.
- [0060] 상기 공정 (2)에서 사용되는 내열성 수지는 폴리아릴아마이드(Polyarylamide), 폴리아릴레이트(Polyarylate), 폴리페닐설폰(Polyphenylsulfone)등이 있으며 유기용매는 상기 내열성 수지를 어떠한 조건에서든지 용해시킬 수 있는 것과 상기 무기물을 분산시킬 수 있는 것이면 가능하며, 테트라클로로에탄(tetrachloroethane), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 1,1,2-트리클로로에탄(1,1,2-trichloroethane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 다이옥센(1,4-dioxane), 클로로벤젠(chlorobenzene), 사이클로헥사논(cyclohexanone), 다이메틸포름아마이드(dimethylformamide), 아세톤(acetone), 다이메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), N-메틸-2-피롤리돈(n-methyl-2-pyrrolidone) 등의 1종 이상이 포함된다.
- [0061] 피복층은 유기용매에 용해 및 분산되어 있는 상기 기술된 내열성 수지와 직경이  $0.1 \sim 2\mu m$ 인  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $BaTiO_3$ ,  $TiO_2$ 중 적어도 1종 이상을 포함하는 무기물을 포함하여 기재층인 폴리에틸렌계 미세다공막의 한 면 이상에 도포되는데, 이 때 내열성 수지와 무기물은 30/70 ~ 10/90(volume %)로 제조되며, 전체 용액에서 고형분 함량은 8 ~ 35%가 되도록 용액을 제조한다.
- [0062] 도포하는 방법으로 당 업계에 알려진 것이면 특별히 제한하지 않으며, 바(bar)코팅 법, 로드(rod) 코팅 법, 다이(die) 코팅 법, 와이어(wire) 코팅 법, 콤마(comma) 코팅 법, micro gravure/gravure법, 딥(dip) 코팅 법, 스프레이(spray) 법, 스피ن(spin) 코팅 법 또는 이들을 혼합한 방식 및 변형한 방식 등을 포함하여 사용할 수 있다. 이후 doctor blade 또는 air knife 등을 사용하여 표면의 피복층을 일부 제거하는 과정이 포함될 수 있다.
- [0063] 기재층에 용액상태로 도포된 피복층은 일정한 온도 및 습도 하에서 건조과정을 통해서 용매를 제거하는 단계를 거치게 되는데, 건조 방법은 특별히 제한하지 않으며, air blowing, IR heater, UV curing 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [0064]

**효 과**

- [0065] 본 발명에 따른 폴리에틸렌계 복합 미세다공막은 고온에서의 높은 열안정성으로 인한 전지의 고출력/고용량화에 따르는 안전성 문제를 근본적으로 해결 할 수 있으며, 피복층 형성에도 불구하고 투과도 감소가 최소화 되어 전지의 성능 감소를 최소화 할 수 있다. 또한 균일한 두께와 뛰어난 품질로 인해서 안정적이고 신뢰성 있는 전지의 제작이 가능하다.
- [0066] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0067] 이하 하기 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하지만 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.
- [0068] [실시예]
- [0069] 본 발명의 폴리에틸렌계 복합 미세다공막의 여러 특성을 아래 시험 방법으로 평가하였다.
- [0070] (1) 두께
- [0071] 두께에 대한 정밀도가  $0.1\mu m$ 인 접촉 방식의 두께 측정기를 사용하였다.

- [0072] (2) 피복층 두께
- [0073] 미세다공막 표면에 피복층이 형성된 경우, 피복 전 미세다공막의 두께와 피복후 두께를 측정하여 두 두께의 차이로부터 피복층의 두께를 계산하였다. 양면의 경우 피복전과 피복후의 두께 차이의 1/2을 피복층 두께로 사용하였다. 필요에 따라서 마이크로토턃(또는 Cryo토턃)을 하여 단면을 커팅하고 전자현미경을 사용하여 단면을 관찰, 두께를 측정하였다.
- [0074] (3) 피복층 기공율 (%)
- [0075] Acmm으로 샘플을 잘라내고 무게/두께를 측정하여 피복층 단독의 무게/두께를 측정한다. A/B 모두 각각 5~20cm의 범위로 잘라서 측정을 하였다.
- [0076] [수학식1]
- [0077] 
$$\text{기공율} = \{1 - (M \cdot \text{WR}_{\text{poly}} / \rho_{\text{poly}} + M \cdot \text{WR}_{\text{cera}} / \rho_{\text{cera}}) / (A \cdot B \cdot t)\} \cdot 100$$
- [0078] 여기서 M = 피복층 무게(전체 무게 - 기재층 무게)
- [0079]  $\text{WR}_{\text{poly}}$  = 초기 내열성 수지의 weight ratio
- [0080]  $\text{WR}_{\text{cera}}$  = 초기 무기물의 weight ratio
- [0081]  $\rho_{\text{poly}}$  = 내열성 수지의 밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
- [0082]  $\rho_{\text{cera}}$  = 무기물의 밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
- [0083] t = 피복층 두께(전체 두께 - 기재층 두께)
- [0084] (4) 입자 크기
- [0085] 입자 크기는 필름 표면의 전자현미경 사진으로부터 측정되는 겉보기 기공 크기로부터 측정하였다.
- [0086] (5) 기체투과도 (Gurley densometer)
- [0087] 기체투과도는 기공측정기(Gurley densometer: Toyoseiki 사)로부터 측정되었다. 일정부피(100ml)의 기체가 일정 압력(약 1~2psig)으로 일정 면적( $1\text{in}^2$ )
- [0088] 을 통과하는데 걸리는 시간으로 초(second)를 단위로 한다.
- [0089] (6) 천공강도 ( $\text{N}/\mu\text{m}$ )
- [0090] INSTRON사의 UTM(Universal Test Machine) 3345를 사용하여 120mm/min의 속도로 눌러 측정하였다. 이때 pin은 직경이 1.0mm이며 곡률반경이 0.5mm인 pin tip을 사용하였다.
- [0091] [수학식 2]
- [0092]  $\text{천공강도}(\text{N}/\mu\text{m}) = \text{측정Load}(\text{N}) / \text{격리막두께}(\mu\text{m})$
- [0093] (7) 인장강도는 ASTM D882로 측정되었다.
- [0094] (8) 수축률은 폴리에틸렌계 미세다공막은 130℃오븐에 1시간 방치하여 측정하며, 피복층이 형성된 폴리에틸렌계 복합 미세다공막의 경우에는 150℃오븐에 1시간 방치 후 종방향 및 횡방향의 수축을 %로 측정하였다. 또한, 두께 방향의 수축(z방향)도 (1)항의 두께측정기를 사용하여 두께를 측정하고 수축을 %로 표기하였다.
- [0095] (9) TMA meltdown
- [0096] METTLER TOLEDO사의 TMA(Thermo-mechanical analysis)장비를 사용하여 6mm X 10mm의 시편에 0.015N의 추를 달아놓고 5℃/min의 속도로 승온한다. 연신과정을 거쳐 제작된 시편의 경우 일정온도에서 수축이 일어나게 되며, Tg 및 Tm을 넘어서게 되면 추의 무게로 인하여 시편이 늘어나게 된다. 폴리에틸렌계 미세다공막의 경우 Tm인 135℃정도의 고온에서 최대수축이 발생하는데, 상기 조건이 적용되어 피복층이 형성된 복합막의 경우에는 135℃정도의 온도에서 시편의 크기 변화가 거의 관찰되지 않는다. 폴리에틸렌의 Tm인 135℃가량에서 TMA 최대 수축 point가 관찰되고 이 온도를 TMA 최대 수축 온도라고 표기를 하며, TMA 최대 수축 온도를 지나서 melt상태의 폴

리에틸렌은 추의 무게에 의하여 늘어나기 시작하는데, 이때 시편의 초기 길이(zero point)를 넘어서기 시작하는 온도를 TMA meltdown이라고 정의한다. 또한 수축이 일어나지 않는 샘플의 경우에는 기울기가 최대일 때를 기준으로 x 축과의 만나는 온도로 정의한다.

[0097] (10) 열노출 측정(Hot box test)

[0098] 폴리에틸렌계 복합 미세다공막을 격리막으로 사용하여 전지를 조립하였다. 리튬코발트옥사이드(LiCoO<sub>2</sub>)를 활물질로 사용한 양극과 그래파이트 카본(graphite carbon)을 활물질로 사용한 음극을 제조된 격리막과 함께 권취하여 알루미늄 팩(aluminum pack)에 투입한 후, 에틸렌카보네이트와 디에틸렌카보네이트 1:1 용액에 리튬헥사플로로포스페이트(LiPF<sub>6</sub>)을 1몰 농도로 녹인 전해액을 주입하고 밀봉하여 전지를 조립하였다.

[0099] 조립된 전지를 오븐에 넣고 5°C/min으로 승온하여 150°C에 도달한 후 30분간 방치하여 전지의 변화를 측정하였다.

[0100] (11) 전지관통(nail penetration) 측정

[0101] 폴리에틸렌계 복합 미세다공막을 격리막으로 사용하여 전지를 조립하였다. 리튬코발트옥사이드(LiCoO<sub>2</sub>)를 활물질로 사용한 양극과 그래파이트 카본(graphite carbon)을 활물질로 사용한 음극을 제조된 격리막과 함께 권취하여 알루미늄 팩(aluminum pack)에 투입한 후, 에틸렌카보네이트와 디에틸렌카보네이트 1:1 용액에 리튬헥사플로로포스페이트(LiPF<sub>6</sub>)을 1몰 농도로 녹인 전해액을 주입하고 밀봉하여 전지를 조립하였다.

[0102] 조립된 전지를 고정시키고 직경이 2.5mm인 nail을 사용하여 80mm/sec의 속도로 관통하여 전지의 거동을 관찰하였다.

[0103] (12) 단힘온도 및 용융과단온도

[0104] 폴리에틸렌계 복합 미세다공막의 단힘온도 및 용융과단온도는 임피던스를 측정할 수 있는 간이 셀에서 측정하였다. 간이 셀은 폴리에틸렌계 복합 미세다공막을 두 흑연 전극 사이에 위치시키고 내부에 전해액을 주입한 상태로 조립되었으며 1kHz 교류전류를 사용하여 25에서 200까지 5/min으로 승온시키며 전기저항을 측정하였다. 이때 전기저항이 수백~수천 Ω이상 급격히 증가하는 지점의 온도를 단힘온도로 하였으며, 전기저항이 다시 감소하여 100 Ω이하로 떨어지는 지점의 온도를 용융과단온도로 하였다. 전해액은 리튬헥사플로로포스페이트(LiPF<sub>6</sub>)를 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트 1:1 용액에 1몰 농도로 녹인 것을 사용하였다.

[0105] [실시예 1]

[0106] 폴리에틸렌계 미세다공막의 제조를 위해 중량평균분자량이 3.810<sup>5</sup>인 고밀도폴리에틸렌을 사용하였고, 다이루엔트로는 디부틸 프탈레이트와 40 동점도가 160cSt인 파라핀 오일을 1:2로 혼합 사용하였으며, 폴리에틸렌과 다이루엔트의 함량은 각각 30중량%, 70중량%이었다. 상기 조성물을 T-다이가 장착된 이축 컴파운더를 이용하여 240로 압출하고 170로 설정된 구간을 통과하여 단일상으로 존재하는 폴리에틸렌과 다이루엔트의 상분리를 유발하고 캐스팅롤을 이용하여 시트를 제조하였다. 축차 2축 연신기를 사용하여 제조된 시트를 종횡방향으로 연신온도 128°C에서 각각 6배 연신 하였으며, 연신 후 열고정 온도는 128°C이었으며, 열고정 폭은 1-1.2-1.1로 제조되었다. 제조된 분리막의 최종두께는 16μm, 기체투과도(Gurley)는 130sec였으며, 130°C 수축률이 종횡방향으로 각각 20%, 25%이다.

[0107] 제조된 폴리에틸렌계 미세다공막의 표면 전자현미경(SEM) 사진을 그림 1에 나타내었다.

[0108] 상기의 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 미세다공막을 사용하여, 피복층 형성을 위해 용융온도가 231°C인 폴리아릴아마이드, 30 volume %와 BaTiO<sub>3</sub>(평균입경 0.4μm)분말 70 volume %를 테트라클로로에탄에 용해시켜 전체 고형분 함량이 25%가 되도록 제조하였다. 바코팅 방식을 사용하여 기재층 단면에 도포한 뒤, 50°C 오븐, 습도 80%에서 일정한 풍량을 가하여 테트라클로로에탄을 제거/건조하고, 최종적으로 두께 5.1μm의 피복층을 기재층에 형성하였다.

[0109] 해당 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 복합 미세다공막을 사용한 전지의 관통 test를 그림 4-(a)에 나타내었다. 전지 관통test 결과 발연이 있기는 하지만, 전지의 팽창 및 폭발은 발견되지 않았다.

[0110] 상기 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 복합 미세다공막의 TMA 측정 결과를 그림 5에 나타내었다.

[0111] [실시예 2]

[0112] 상기 실시예 1의 폴리에틸렌계 미세다공막 제작방법으로 제작되었으며, 연신온도 131°C에서 각각 7.5배 연신 하였으며, 연신 후 열고정 온도는 130°C이었으며, 열고정 폭은 1-1.3-1.1로 제조되었다. 제조된 분리막의 최종두께는 25 $\mu$ m, 기체투과도(Gurley)는 100sec였으며, 130°C 수축률이 종횡방향으로 각각 25%, 28%이다.

[0113] 상기 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 미세다공막을 사용하였고, 피복층 형성을 위해 유리전이온도가 201°C 인 폴리아릴레이트 24 volume %와 SiO<sub>2</sub>(평균입경 0.8 $\mu$ m)분말 76 volume %를 클로로벤젠에 용해시켜 전체 고형분 함량이 30%가 되도록 용액을 제조하였다. 딥코팅 방식을 사용하여 기재층 양면에 도포한 뒤, 50°C 오븐, 습도 80%에서 일정한 풍량을 가하여 클로로벤젠을 제거/건조하고, 최종적으로 한면의 두께가 3 $\mu$ m, 총 피복층의 두께가 6.3 $\mu$ m인 피복층을 기재층에 형성하였다.

[0114] 상기 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 복합 미세다공막의 TMA 측정 결과를 그림 5에 나타내었다.

[0115] [실시예 3]

[0116] 상기 실시예 1의 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 미세다공막을 사용하였고, 피복층 형성을 위해 용융온도가 231°C인 폴리페닐설폰, 13 volume %와 SiO<sub>2</sub>(평균입경 0.2 $\mu$ m)분말 87 volume %를 n-메틸피롤리돈에 용해시켜 전체 고형분 함량이 35%가 되도록 용액을 제조하였다. 마이크로-그라비아(Micro-gravure)코팅 방식을 사용하여 기재층 단면에 도포한 뒤, 50°C 오븐, 습도 80%에서 일정한 풍량을 가하여 n-메틸피롤리돈을 제거/건조하고, 최종적으로 두께 5.4 $\mu$ m의 피복층을 기재층에 형성하였다.

[0117] [실시예 4]

[0118] 상기 실시예 1의 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 미세다공막을 사용하였고, 기재층 양면에 피복층 형성을 위해 유리전이온도가 231°C 인 폴리아릴아마이드, 30 volume %와 BaTiO<sub>3</sub>(평균입경 0.4 $\mu$ m)분말 70 volume %를 메틸렌클로라이드에 용해시켜 전체 고형분 함량이 11%가 되도록 용액을 제조한 뒤, 콤팩코팅 방식을 사용하여 기재층 단면에 도포한 뒤, 50°C 오븐, 습도 80%에서 일정한 풍량을 가하여 메틸렌클로라이드를 제거/건조하고, 최종적으로 두께 3 $\mu$ m가량의 피복층을 기재층 한면에 형성하였으며, 동일한 방법으로 반대면에 3 $\mu$ m가량의 두께로 피복층을 형성하여 최종적으로 두께 5.8 $\mu$ m의 피복층을 기재층에 형성하였다.

[0119] 150°C 오븐에서 1시간 가량 방치한 뒤에 관찰한 결과 종횡방향 모두 1%미만의 수축이 일어남을 확인하였다(그림 3-(b)).

[0120] 상기 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 복합 미세다공막의 TMA 측정 결과를 그림 5에 나타내었다.

[0121] [실시예 5]

[0122] 상기 실시예 2의 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 미세다공막을 사용하였고, 피복층 형성을 위해 유리전이온도가 201°C 인 폴리아릴레이트 14 volume %와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (평균입경 0.2 $\mu$ m)분말 86 volume %를 테트라하이드로퓨란에 용해시켜 전체 고형분 함량이 18%가 되도록 용액을 제조하였다. 다이코팅 방식을 사용하여 기재층 단면에 도포한 뒤 50°C 오븐, 습도 80%에서 일정한 풍량을 가하여 테트라하이드로퓨란을 제거/건조하고, 최종적으로 두께 3.1 $\mu$ m의 피복층을 기재층에 형성하였다.

[0123] [실시예 6]

[0124] 상기 실시예 1의 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 미세다공막을 사용하였고, 피복층 형성을 위해 유리전이온도가 201°C 인 폴리페닐설폰, 15 volume %와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(평균입경 0.4 $\mu$ m)분말 85 volume %를 트리클로로에탄에 용해시켜

전체 고형분 함량이 22%가 되도록 용액을 제조하였다. 다이코팅 방식을 사용하여 기재층 단면에 도포한 뒤, 50℃ 오븐, 습도 80%에서 일정한 풍량을 가하여 트리클로로에탄을 제거/건조하고, 최종적으로 두께가 4.3um인 피복층을 기재층에 형성하였다.

[0125] 무기물 분말을 사용하여 제조된 폴리에틸렌계 복합 미세다공막의 표면 전자현미경(SEM) 사진을 그림 2에 나타내었다.

[0126] **[비교예 1]**

[0127] 상기 실시예 1의 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 미세다공막을 단독으로 사용하였다.

[0128] 폴리에틸렌계 미세다공막의 표면 전자현미경(SEM)사진을 그림 1에 나타내었다.

[0129] 150℃ 오븐에서 1시간 가량 방치한 뒤에 관찰한 결과, 전체면적으로 69%가량 수축이 일어남을 확인하였다(그림 3-(a)).

[0130] 상기 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 복합 미세다공막의 TMA 측정 결과를 그림 5에 나타내었다.

[0131] **[비교예 2]**

[0132] 상기 실시예 1의 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 미세다공막을 사용하였고, 피복층 형성을 위해 유리전이온도가 201℃인 폴리아릴레이트를 다이클로로에탄에 용해시켜 전체 고형분 함량이 5%가 되도록 용액을 제조하였다. 바코팅 방식을 사용하여 기재층 단면에 도포한 뒤, 50℃ 오븐, 습도 80%에서 일정한 풍량을 가하여 다이클로로에탄을 제거/건조하고, 최종적으로 두께 2.7um의 피복층을 기재층에 형성하였다.

[0133] **[비교예 3]**

[0134] 상기 비교예 1의 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 미세다공막을 사용하였고, 피복층 형성을 위해 유리전이온도가 189℃인 폴리아릴아마이드, 15 volume %와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(평균입경 0.1um)분말 85 volume %를 테트라하이드로퓨란에 용해시켜 전체 고형분 함량이 7%가 되도록 용액을 제조하였다. 바코팅 방식을 사용하여 기재층 단면에 도포한 뒤, 50℃ 오븐, 습도 80%에서 건조하여 테트라하이드로퓨란을 제거하고, 최종적으로 두께 1.3um의 피복층을 기재층에 형성하였다.

[0135] **[비교예 4]**

[0136] 상기 비교예 1의 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 미세다공막을 사용하였고, 피복층 형성을 위해 용융온도 160℃의 비방향족 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP) 35 volume %와 BaTiO<sub>3</sub>(평균입경 0.4um)분말 65 volume %를 아세톤(Acetone)에 용해시켜 전체 고형분 함량이 25%가 되도록 용액을 제조하였다. 다이코팅 방식을 사용하여 기재층 단면에 도포한 뒤, 50℃ 오븐, 습도 80%에서 일정한 풍량을 가하여 아세톤을 제거/건조하고, 최종적으로 두께 5.2um의 피복층을 기재층에 형성하였다.

[0137] 해당 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 복합 미세다공막을 사용한 전지의 관통 test를 그림 4-(b)에 나타내었다. 전지 관통test 결과 발연이 일어나면서 전지의 팽창 및 발화가 일어났다.

[0138] 상기 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 복합 미세다공막의 TMA 측정 결과를 그림 5에 나타내었다.

[0139] **[비교예 5]**

[0140] 상기 비교예 1의 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 미세다공막을 사용하였고, 피복층 형성을 위해 유리전이온도가 189℃인 폴리페닐설폰, 21 volume %와 CaCO<sub>3</sub>(평균입경 0.08um)분말 79 volume %를 메틸렌클로라이드에 용해시켜 전체 고형분 함량이 30%가 되도록 용액을 제조하였다. 콤팩코팅 방식을 사용하여 기재층 단면에 도포한 뒤, 50℃ 오븐, 습도 80%에서 일정한 풍량을 가하여 메틸렌클로라이드를 제거/건조하고, 최종적으로 두께 5.1um의 피

복층을 기재층에 형성하였다.

[0141] [비교예 6]

[0142] 상기 비교예 1의 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 미세다공막을 사용하였고, 피복층 형성을 위해 유리전이온도가 201°C 인 폴리아릴레이트를 30 volume %와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(평균입경 2.6 $\mu$ m)분말 30 volume %를 테트라하이드로퓨란에 용해시켜 전체 고형분 함량이 27%가 되도록 용액을 제조하였다. 마이크로 그라비아 방식을 사용하여 기재층 단면에 도포한 뒤, 50°C 오븐, 습도 80%에서 일정한 풍량을 가하여 테트라하이드로퓨란을 제거/건조하고, 최종적으로 두께 7.8 $\mu$ m의 피복층을 기재층에 형성하였다.

[0143] 상기 방법으로 제작된 폴리에틸렌계 복합 미세다공막의 TMA 측정 결과를 그림 5에 나타내었다.

[0144] 상기 실시예 및 비교예의 실험조건 및 이로부터 얻어진 결과를 하기 표 1 ~ 2에 정리하여 나타내었다. 본 발명에 의해서 제작되는 복합막의 경우 고내열성과 고투과성을 동시에 보유하여야 하기 때문에 최종평가는 하기의 조건을 모두 만족하는 경우 pass, 한 조건이라도 만족하지 못 할 경우 fail로 기재하였다.

- [0145] 1. 피복층을 포함하는 전체 복합막의 투과도가 300sec이하
- [0146] 2. 150°C 1시간 수축률 종/횡방향 모두 0 ~ 3%이하
- [0147] 3. TMA 최대수축온도에서 최대 수축률이 3%이하이며 동시에 meltdown 온도가 145°C ~ 200°C
- [0148] 4. Hotbox test 및 Nail penetration test 통과

표 1

		단위	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6
기재층			PE	PE	PE	PE	PE	PE
내열 처리	수지		PAA <sup>1</sup>	PAR <sup>2</sup>	PPSF <sup>3</sup>	PAA	PAR	PPSF
	용매		Tetrachloro-ethane	Chloro-benzene	NMP	MC	THF	Trichloro-ethane
기재층 두께		μm	15.8	24.3	15.6	15.8	23.8	16.0
피복층 두께		μm	5.1	6.3	5.4	5.8	3.1	4.3
기체투과도		Sec	194	284	271	240	173	210
피복층 공극률		%	37	51	23	57	19	32
천공강도		N/μm	0.227	0.177	0.218	0.192	0.182	0.227
인장 강도	MD	Kgf/cm <sup>2</sup>	1437	1259	1440	1394	1354	1583
	TD	Kgf/cm <sup>2</sup>	793	600	882	837	595	929
150°C 1시간 수축률	MD	%	0.7	0.2	0.4	1.1	2.4	0.8
	TD	%	0.5	0.7	0.2	0.9	1.6	0.6
TMA	최대수축률	%	0.5	0.2	0.2	0	1.2	0
	Meltdown	°C	151	163	159	187	146	174
Hot box (150°C, 30분)		Pass/Fail	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass
Nail penetration		Pass/Fail	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass
최종평가		Pass/Fail	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass

PAA<sup>1</sup>: 폴리아릴아마이드(Polyarylamide)  
 PAR<sup>2</sup>: 폴리아릴레이트(Polyarylate)  
 PPSF<sup>3</sup>: 폴리페닐설폰(Polyphenylsulfone)

[0149]



표 2

		단위	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6
기재층			PE	PE	PE	PE	PE	PE
내열처리	수지		-	PAR <sup>2</sup>	PAA <sup>1</sup>	PVDF-HFP <sup>4</sup>	PPSF <sup>3</sup>	PAR <sup>2</sup>
	용매		-	Dichloro-ethane	THF	Acetone	MC	THF
기재층 두께		μm	15.8	15.8	16.0	23.8	24.2	15.7
피복층 두께		μm	-	2.7	1.3	5.2	5.1	7.8
기체투과도		Sec	130	∞	124	273	1507	953
피복층 공극률		%	-	0	60	47	29	26
천공강도		N/μm	0.281	0.227	0.255	0.233	0.215	0.173
인장강도	MD	Kgf/cm <sup>2</sup>	1707	1472	1571	1501	1473	1278
	TD	Kgf/cm <sup>2</sup>	1043	943	953	767	782	665
150°C 1시간 수축률	MD	%	69	0.1	63	13	7	54
	TD	%	57	0.1	54	11	6	56
TMA	최대수축률	%	38	0	16	27	27	32
	Meltdown	°C	140	190	141	143	144	142
Hot box (150°C, 30분)		Pass/Fail	Fail	Pass	Fail	Fail	Fail	Fail
Nail penetration		Pass/Fail	Fail	-	Fail	Pass	Fail	Fail
최종평가		Pass/Fail	Fail	Fail	Fail	Fail	Fail	Fail

PVDF-HFP<sup>4</sup>: Polyvinylidene fluoride hexafluoroethylene

[0150]

**도면의 간단한 설명**

[0151] [그림 1] 비교예 1의 미세다공막 표면에 대한 전자현미경 사진 (20,000배)

[0152] [그림 2] 실시예 6의 미세다공막 표면에 대한 전자현미경 사진 (10,000배)

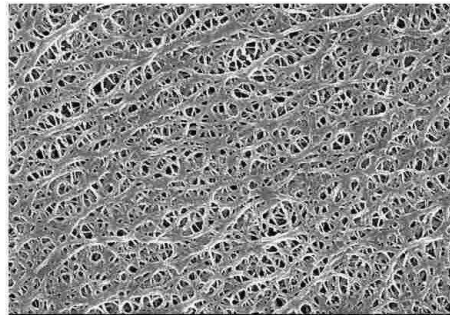
[0153] [그림 3] 실시예 4과 비교예 1의 150도 1시간 방치 후의 비교 사진

[0154] [그림 4] 실시예 1과 비교예 4의 전지관통(nail penetration) test 사진

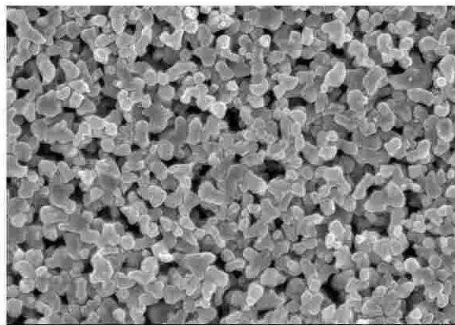
[0155] [그림 5] TMA meltdown 결과 graph

도면

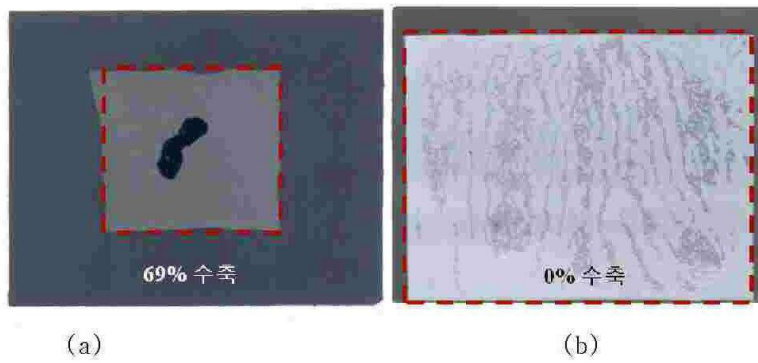
도면1



도면2



도면3



도면4



도면5

