



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월23일  
(11) 등록번호 10-1689494  
(24) 등록일자 2016년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 5/32 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)  
B32B 27/32 (2006.01) B32B 5/18 (2006.01)  
H01M 2/14 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B32B 5/32 (2013.01)  
B32B 27/304 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7026240  
(22) 출원일자(국제) 2015년07월27일  
심사청구일자 2016년07월08일  
(85) 번역문제출일자 2015년09월23일  
(65) 공개번호 10-2016-0096536  
(43) 공개일자 2016년08월16일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/071260  
(87) 국제공개번호 WO 2016/031466  
국제공개일자 2016년03월03일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2014-175488 2014년08월29일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)  
(56) 선행기술조사문헌  
W02005049318 A1  
JP2002240215 A  
W02013058371 A1  
W02014126079 A1

(73) 특허권자  
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27번 1고  
(72) 발명자  
무라카미, 치카라  
일본 5548558 오사카후 오사카시 고노하나구 가스  
가테나카 3쵸메 1방 98고 스미토모 가가꾸 가부시  
키키가이샤 내  
오가타, 도시히코  
일본 5548558 오사카후 오사카시 고노하나구 가스  
가테나카 3쵸메 1방 98고 스미토모 가가꾸 가부시  
키키가이샤 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 적층체, 세퍼레이터 및 비수 이차 전지

(57) 요약

본 발명에 따른 적층체는, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름 중 적어도 한쪽 면에, 수지를 포함하는 다공질층을 적층시킨 적층체로서, 상기 다공질층의 최표면의 임계 표면 장력(A)과, 상기 적층체를 상기 다공질 필름과 상기 다공질층과의 계면에서 박리시킨 경우의, 다공질 필름의 계면측 임계 표면 장력(B)과의 관계가  $0 \leq (A)-(B) \leq 20\text{mN/m}$ 로 나타내어진다(발명 1).

본 발명의 적층체는, 더 높은 절연 내력을 갖는 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용할 수 있는, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름과, 수지를 포함하는 다공질층을 구비하고, (A) 다공질층의 단위 면적당 포함되는 수지의 양의 증가량에 대한 절연 내력의 상승량과, (B) 다공질 필름의 단위 면적당 포함되는 폴리올레핀의 양의 증가량에 대한 절연 내력의 상승량과의 관계가  $(A)>(B)$ 로 나타내어진다(발명 2).

컬의 발생이 억제된 적층체 및 그 이용 기술을 제공한다. 본 발명은 세퍼레이터를 구성하는 적층체에 있어서, 2점의 노점(20℃, -30℃)에서의 함수율의 차가 1000ppm 이하이고, 제2 다공층의 표면에서의,  $0.5\mu\text{m}^2$  이상의 구멍의 개공부의 면적이 30% 이하임으로써, 적층체의 컬의 발생을 억제할 수 있다(발명 3).

정극 및 부극 사이에 배치되는 비수 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 기재와, 다공질 기재 중 적어도 한쪽 면에 적층된 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공층을 구비한다. 폴리올레핀계 다공질 기재의 평균 세공 직경(C)( $\mu\text{m}$ )과 공극률(D)과의 관계가  $(C)/(D) \leq 0.13$ 을 만족하고, 다공층은, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 25℃의 전해액에 24시간 침지시킨 후의, 다공층 1평방미터당 포함되는, 상기 전해액을 흡수한 수지의 체적이 0.05 내지  $5.00\text{cm}^3$ 이다(발명 4).

(52) CPC특허분류

*B32B 27/32* (2013.01)  
*B32B 5/18* (2013.01)  
*H01M 10/0525* (2013.01)  
*H01M 2/145* (2013.01)  
*H01M 2/1653* (2013.01)  
*H01M 2/1686* (2013.01)  
*B32B 2266/025* (2013.01)  
*B32B 2457/10* (2013.01)  
*Y02E 60/122* (2013.01)

(72) 발명자

**아리세, 이치로**

일본 5548558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가스  
가데나카 3초메 1방 98고 스미또모 가가꾸 가부시  
키가이샤 내

**구라카네, 고스케**

일본 5548558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가스  
가데나카 3초메 1방 98고 스미또모 가가꾸 가부시  
키가이샤 내

**요시마루, 치카에**

일본 5548558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가스  
가데나카 3초메 1방 98고 스미또모 가가꾸 가부시  
키가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2014-175489	2014년08월29일	일본(JP)
JP-P-2014-175490	2014년08월29일	일본(JP)
JP-P-2014-175491	2014년08월29일	일본(JP)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리올레핀계 수지를 포함하는 제1 다공층과, 제2 다공층을 적층시킨 적층체로서,

상기 적층체에서의, (가) 노점 20℃ 분위기에서의 함수율과, (나) 노점 -30℃ 분위기에서의 함수율과의 차가 1000ppm 이하이고,

노점 20℃ 분위기에서의, (다) 상기 제1 다공층의 함수량과, (라) 상기 제2 다공층의 함수량과의 차가  $10\text{mg/m}^2$  이하이고,

상기 제2 다공층의 표면에서의,  $0.5\mu\text{m}^2$  이상의 구멍의 개공부의 면적이 30% 이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 다공층의 표면에서의,  $0.5\mu\text{m}^2$  이상의 구멍의 개공부의 면적이 5% 이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제2 다공층이, 직경  $1\mu\text{m}$  이하의 골격이 삼차원 그물눈 형상으로 연결된 구조를 갖거나, 또는 수지 미립자를 포함하는 것임을 특징으로 하는 적층체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제2 다공층이 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 수지 미립자가, 탄소수 2 내지 4의  $\alpha$ -올레핀에서 유래되는 구조 단위를 갖는 수지인 것을 특징으로 하는 적층체.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 적층체에서의, (가) 노점 20℃ 분위기에서의 함수율과, (나) 노점 -30℃ 분위기에서의 함수율과의 차가 100ppm 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 노점 20℃ 분위기에서의, (다) 상기 제1 다공층의 함수량과, (라) 상기 제2 다공층의 함수량과의 차가  $1\text{mg/m}^2$  이상인 것을 특징으로 하는 적층체.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 적층체로 구성되는 세퍼레이터.

#### 청구항 9

제8항에 기재된 세퍼레이터를 구비한 비수 이차 전지.

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

## 청구항 28

삭제

## 청구항 29

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 첫째, 본 발명은 적층체 및 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [0002] 둘째, 본 발명은 적층체, 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지에 관한 것이다.
- [0003] 셋째, 본 발명은 적층체, 세퍼레이터 및 그 이용에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 사용되는 적층체, 당해 적층체를 사용한 세퍼레이터 및 이것을 구비한 비수 이차 전지에 관한 것이다.
- [0004] 넷째, 본 발명은 비수 이차 전지용 세퍼레이터, 적층체, 적층체의 제조 방법 및 비수 이차 전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0005] 첫째, 리튬 이차 전지 등의 비수 전해액 이차 전지는, 현재 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등의 기기에 사용하는 전지로서 널리 사용되고 있다.
- [0006] 리튬 이차 전지로 대표되는 이들 비수 전해액 이차 전지는, 에너지 밀도가 높고, 그로 인해, 전지의 파손 또는 전지를 사용하고 있는 기기의 파손에 의해 내부 단락 또는 외부 단락이 발생한 경우에는, 대전류가 흘러서 발열하는 경우가 있다. 그 때문에, 비수 전해액 이차 전지에는, 일정 이상의 발열을 방지함으로써 높은 안전성을 확보할 것이 요구되고 있다.
- [0007] 비수 전해액 이차 전지의 안전성을 확보하는 수단으로서는, 이상 발열이 발생했을 때, 세퍼레이터에 의해 정극 및 부극간의 이온의 통과를 차단해서, 가일층의 발열을 방지하는 셧 다운 기능을 부여하는 방법이 일반적이다. 즉, 비수 전해액 이차 전지에 있어서는, 정극과 부극 사이에 배치되는 세퍼레이터에, 예를 들어 정극 및 부극간의 내부 단락 등이 원인이 되어서 당해 전지 내에 이상 전류가 흘렀을 때, 그 전류를 차단해서 과대 전류가 흐르는 것을 저지(셧 다운)해서 가일층의 발열을 억제하는 기능을 부여하는 방법이 일반적이다. 여기서, 상기 셧 다운은, 통상의 사용 온도를 초과한 경우에, 열에 의해 세퍼레이터가 용융되어, 당해 세퍼레이터에 형성되어 있는 세공을 폐색함으로써 이루어진다. 그리고, 세퍼레이터는, 상기 셧 다운을 행한 후, 전지 내가 어느 정도의 고온이 되어도 열에 의해 파괴되지 않아 셧 다운한 상태를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0008] 상기 세퍼레이터로서는, 이상 발열이 발생했을 때, 예를 들어 약 80 내지 180℃에서 용융되는 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공막이 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공막은, 폴리올레핀의 용점 이상의 고온 하에서, 막 구조를 유지할 수 없게 되어 파막을 야기함으로써, 전지의 정극과 부극이 직접 접촉하여, 단락 현상을 일으킬 우려가 있다. 또한, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공막은 전극과의 접촉성이 나쁘기 때문에, 전지 용량의 저하나 사이클 특성의 저하를 야기할 우려가 있다.
- [0009] 상기 단락 현상의 발생을 저지할 목적으로, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공막 중 적어도 한 면에, 각종 수지 및 필러로 구성되는 내열층을 적층시킨 세퍼레이터가 존재하고 있다.
- [0010] 또한, 세퍼레이터의 전극에 대한 접착성을 개선할 목적으로, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공막 중 적어도 한 면에, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공질층(접착층)을 적층시킨 세퍼레이터가 존재하고 있다.
- [0011] 또한, 상기 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공막의 습윤성(임계 표면 장력)과, 상기 내열층의 습윤성(임계 표면 장력)을 조정함으로써, 상기 내열층이 양호하게 형성된 세퍼레이터가 제안되어 있다(특허문헌 1).
- [0012] 뿐만 아니라, 상기 내열층과, 상기 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공막과의 사이의 접착성을 향상시키기 위해

서, 그리고 상기 내열층을 구성하는 미립자끼리의 접착성을 향상시킬 목적으로, 상기 내열층에 유기 결합제(예를 들어, 폴리불화비닐리덴계 수지)를 포함하고 있는 세퍼레이터도 제안되어 있다(특허문헌 1).

- [0013] 또한 그 밖에도, 세퍼레이터의 표면 습윤성, 즉 전지 조립 시의 전해액의 주액성을 개선하기 위한 방법으로서, 세퍼레이터의 표면, 즉 상기 수지를 포함하는 다공질층에 대하여 코로나 처리를 행함으로써, 상기 수지를 포함하는 다공질층의 표면에 극성 관능기를 도입하는 것 등이 일반적으로 알려져 있다.
- [0014] 둘째, 리튬 이온 이차 전지로 대표되는 비수 전해액 이차 전지는, 에너지 밀도가 높고, 그로 인해, 현재 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등의 기기에 사용하는 전지로서 널리 사용되고 있다.
- [0015] 그리고, 비수 전해액 이차 전지에 있어서는, 안전성 등의 성능의 향상을 목적으로, 정극과 부극 사이에 배치되는 세퍼레이터의 개량이 다양하게 시도되고 있다. 특히, 폴리올레핀을 포함하는 다공질 필름은 전기 절연성이 우수함과 함께 양호한 이온 투과성을 나타내는 점에서, 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터로서 널리 이용되고 있어, 당해 세퍼레이터에 관한 다양한 제안이 이루어져 있다.
- [0016] 특허문헌 2에는, 폴리올레핀계 수지에 알케닐술폰산 금속염과 발포제를 배합한 폴리올레핀계 수지 조성물을 포함하고, 상기 폴리올레핀계 수지가 전자선 가교됨과 함께, 독립 기포를 함유하여 이루어지는 폴리올레핀계 수지 가교 발포체가 기재되어 있다.
- [0017] 특허문헌 3에는, 제1 수지 조성물로 구성되는 제1 미다공성 필름과, 상기 제1 수지 조성물보다도 낮은 용점을 갖는 제2 수지 조성물로 구성되는 제2 미다공성 필름을 구비하는 적층 미다공성 필름이며, 기공률이 50 내지 70 %인 적층 미다공성 필름이 기재되어 있다.
- [0018] 또한 세퍼레이터가, 전지 제조 시에 예를 들어 전극 군에서의 권취 코어의 발취 조작 등에서 손상을 받으면, 정 부극간의 전자 절연성을 유지할 수 없어 전지 성능 불량이 발생하고, 전지 조립의 생산성을 저하시킨다. 상기 불량을 사전에 검출하기 위해서, 전지 제조에서는 일반적으로 전해액 주액 전에 전류의 누설 검사를 행한다.
- [0019] 특허문헌 4에는, 상기 누설 검사에서의 불량률을 저감시키는 내열성 수지를 포함하는 내열성 다공막과, 상기 내열성 다공막의 정극측 면 전체를 가리는 제1 폴리올레핀 다공막과, 상기 내열성 다공막의 부극측 면 전체를 가리는 제2 폴리올레핀 다공막을 갖고, 상기 내열성 수지의 용점 또는 열변형 온도가, 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 다공막에 포함되는 폴리올레핀의 용점 또는 열변형 온도보다도 높은 세퍼레이터가 기재되어 있다.
- [0020] 셋째, 리튬 이차 전지 등의 비수 전해액 이차 전지는, 현재 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등의 기기에 사용하는 전지로서 널리 사용되고 있다.
- [0021] 리튬 이차 전지로 대표되는 이들 비수 전해액 이차 전지는, 에너지 밀도가 높고, 그로 인해, 전지의 파손 또는 전지를 사용하고 있는 기기의 파손에 의해 내부 단락 또는 외부 단락이 발생한 경우에는, 대전류가 흘러서 발열하는 경우가 있다. 그 때문에, 비수 전해액 이차 전지에는, 일정량 이상의 발열을 방지함으로써 높은 안전성을 확보할 것이 요구되고 있다.
- [0022] 비수 전해액 이차 전지의 안전성을 확보하는 수단으로서, 이상 발열이 발생했을 때, 세퍼레이터에 의해 정극 및 부극간의 이온의 통과를 차단해서, 가일층의 발열을 방지하는 셋 다운 기능을 부여하는 방법이 일반적이다. 즉, 비수 전해액 이차 전지에 있어서는, 정극과 부극 사이에 배치되는 세퍼레이터에, 예를 들어 정극 및 부극간의 내부 단락 등이 원인이 되어서 당해 전지 내에 이상 전류가 흘렀을 때, 그 전류를 차단해서 과대 전류가 흐르는 것을 저지(셋 다운)하여 가일층의 발열을 억제하는 기능을 부여하는 방법이 일반적이다. 여기서, 상기 셋 다운은, 통상의 사용 온도를 초과한 경우에, 열에 의해 세퍼레이터가 용융되어, 당해 세퍼레이터에 형성되어 있는 세공을 폐색함으로써 이루어진다. 그리고, 세퍼레이터는, 상기 셋 다운을 행한 후, 전지 내가 어느 정도의 고온이 되어도 열에 의해 파괴되지 않아 셋 다운한 상태를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 세퍼레이터로서는, 이상 발열이 발생했을 때, 예를 들어 약 80 내지 180℃에서 용융되는 폴리올레핀을 주 성분으로 하는 다공질 필름이 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 상기 다공질 필름을 포함하는 세퍼레이터는 고온에서의 형상 안정성이 불충분해서, 셋 다운 기능을 발현해도, 수축이나 파막 등이 발생하면, 정극과 부극이 직접 접촉하여 내부 단락을 일으킬 우려가 있다. 즉, 상기 다공질 필름을 포함하는 세퍼레이터는, 내부 단락에 의한 이상 발열을 충분히 억제할 수 없을 우려가 있고, 따라서 보다 높은 안전성을 확보할 수 있는 세퍼레이터가 요구되고 있다.
- [0024] 내열성이 우수한 다공질 필름으로서, 예를 들어 특허문헌 5에는, 폴리올레핀의 미다공막에 방향족 아라미드 등

의 방향족 중합체를 포함하는 내열 다공층을 적층한 다공질 필름이 제안되어 있다.

- [0025] 또한, 리튬 이차 전지의 대형화에 수반하여, 세퍼레이터의 결이 현재화되기 쉬워지는 경향이 있다. 세퍼레이터에 결이 발생하면, 제조 시의 핸들링이 나빠지기 때문에, 권회 불량이나 조립 불량 등, 전지의 제작에 문제가 발생하는 경우가 있다. 이러한 과제를 해결하는 기술로서, 예를 들어 특허문헌 6에는, 특정한 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 공중합해서 얻어지는 공중합체를 포함하는 조성물로서, 상기 단량체 조성물 중에서의 불포화 카르복실산 단량체의 비율이 1.0질량% 미만이고, 상기 가교성 단량체 이외의 단량체로부터 계산되는 공중합체의 Tg가 -25℃ 이하인 다층 다공막용 공중합체 조성물과, 무기 입자를 포함하는 다공층 형성용 도포액을 사용해서 얻어지는 다층 다공막이, 고온 환경 하에서도 열수축이 억제되고, 또한 내결성을 갖는 것으로서 제안되어 있다.
- [0026] 넷째, 리튬 이차 전지 등의 비수 전해액 이차 전지(이하, 「비수 이차 전지」라고 함)는 현재, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등의 기기에 사용하는 전지로서 널리 사용되고 있다.
- [0027] 리튬 이차 전지로 대표되는 이들 비수 이차 전지는, 에너지 밀도가 높고, 그로 인해, 전지의 파손 또는 전지를 사용하고 있는 기기의 파손에 의해 내부 단락 또는 외부 단락이 발생한 경우에는, 대전류가 흘러서 발열하는 경우가 있다. 그 때문에, 비수 이차 전지에는, 일정량 이상의 발열을 방지함으로써 높은 안전성을 확보할 것이 요구되고 있다.
- [0028] 비수 이차 전지의 안전성을 확보하는 수단으로서, 이상 발열이 발생했을 때, 세퍼레이터에 의해 정극 및 부극간의 이온의 통과를 차단해서, 가일층의 발열을 방지하는 첫 다운 기능을 부여하는 방법이 일반적이다. 즉, 비수 이차 전지에 있어서는, 정극과 부극 사이에 배치되는 세퍼레이터에, 예를 들어 정극 및 부극간의 내부 단락 등이 원인이 되어서 당해 전지 내에 이상 전류가 흘렀을 때, 그 전류를 차단해서 과대 전류가 흐르는 것을 저지(첫 다운)하여 가일층의 발열을 억제하는 기능을 부여하는 방법이 일반적이다. 여기서, 상기 첫 다운은, 통상의 사용 온도를 초과한 경우에, 열에 의해 세퍼레이터가 용융되어, 당해 세퍼레이터에 형성되어 있는 세공을 폐색함으로써 이루어진다. 그리고, 세퍼레이터는, 상기 첫 다운을 행한 후, 전지 내가 어느 정도의 고온이 되어도 열에 의해 파괴되지 않아 첫 다운한 상태를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 세퍼레이터로서는, 이상 발열이 발생했을 때, 예를 들어 약 80 내지 180℃에서 용융되는 폴리올레핀을 주성분으로 하는 막 형상의 다공질 기재가 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 기재는, 폴리올레핀의 융점 이상의 고온 하에서, 막 구조를 유지할 수 없게 되어 과막을 야기함으로써, 전지의 정극과 부극이 직접 접촉하여, 단락 현상을 일으킬 우려가 있다. 또한, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공막은, 전극과의 접착성이 나쁘기 때문에, 전지 용량의 저하나 사이클 특성의 저하를 야기할 우려가 있다.
- [0030] 상기 단락 현상의 발생을 저지할 목적, 및 세퍼레이터의 전극에 대한 접착성을 개선할 목적으로, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 기재 중 적어도 한 면에, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공층(접착층)을 적층시킨 세퍼레이터의 개발이 진행되고 있다.
- [0031] 예를 들어, 특허문헌 7에는, 전극과의 접착력 및 이온 투과성을 고려하여, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공층의 공공률을 30 내지 60%로 하는 것이 나타나 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0032] (특허문헌 0001) 국제 공개 공보 제2011/129169호(2011년 10월 20일 공개)
- (특허문헌 0002) 일본 공개 특허 공보 「일본 특허 공개 제2000-1561호 공보(2000년 1월 7일 공개)」
- (특허문헌 0003) 일본 공개 특허 공보 「일본 특허 공개 제2013-28099호 공보(2013년 2월 7일 공개)」
- (특허문헌 0004) 국제 공개 공보 제2011/013300호 팜플릿(2011년 2월 3일 공개)
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2009-205959호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2012-221889호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공보 「일본 특허 5432417호 공보(발행일: 2014년 3월 5일)」



## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0033] 상기 배경 기술의 제1 점에 대해서, 종래 기술에 의한 세퍼레이터에 있어서는, 상기 수지를 포함하는 다공질층(내열층, 접착층)의 임계 표면 장력과 기재(상기 다공막)의 임계 표면 장력과의 차이가 커서, 상술한 2층간의 전해액에 대한 주액 저항의 차가 커지기 때문에, 상기 세퍼레이터 전체에서의, 비수 전해액 이차 전지의 조립 시에 있어서의 전해액에 대한 주액성이 나빠진다는 문제가 존재한다.
- [0034] 이에 의해, 비수 전해액 이차 전지를 조립할 때, 전해액을 전지 내에 주액하는 공정의 시간이 길어지는 등의 문제가 발생한다.
- [0035] 상기 배경 기술의 제2 점에 대해서, 상술한 바와 같이, 다양한 세퍼레이터가 개발되어 있지만, 양호한 전지 특성을 얻기 위해서는 이것만으로는 충분하지 않다. 특히, 누설 발생 등이 생기는 불량물은 보다 낮게 할 필요가 있다. 본 발명자들은 그 때문에, 높은 절연 내력을 갖는 새로운 이차 전지의 세퍼레이터가 필요하다고 생각하여, 더 높은 절연 내력을 갖는 세퍼레이터를 얻기 위해 검토하였다.
- [0036] 본 발명은 이러한 검토의 결과로 이루어진 것으로, 더 높은 절연 내력을 가져, 세퍼레이터로서 적합한 적층체를 제공하는 데 있다.
- [0037] 상기 배경 기술의 제3 점에 대해서, 상술한 바와 같이 다양한 세퍼레이터가 개발되어 있지만, 양호한 전지 특성을 얻기 위해서는 이것만으로는 충분하지 않다. 특히, 컬의 발생을 억제하는 기술에 대해서는, 가일층의 개선의 여지가 있다.
- [0038] 본 발명은, 상기 종래의 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 컬의 발생이 억제된 세퍼레이터용의 적층체 및 당해 적층체의 이용 기술을 제공하는 데 있다.
- [0039] 상기 배경 기술의 제4 점에 대해서, 특허문헌 7의 기술에서는, 다공층 본체의 공공률만이 고려되어 있고, 비수 이차 전지에 내장된 상태에 대해서 고려되어 있지 않다.
- [0040] 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공층은 비수 이차 전지에 내장되면, 전해액에 의해 겔화함으로써, 전극과의 밀착성을 높일 수 있다. 그러나, 다공층이 겔화함으로써 이온의 이동 속도가 저하되어, 사이클 특성의 저하를 야기할 가능성이 있다. 구체적으로는, 이온 이동 속도의 저하에 의해, 충전 시간(특히 전압 일정 충전)의 증대를 초래하고, 그 결과, 정극측에서의 전해액의 산화 분해나 부극측에서의 금속 석출 등, 용량 저하에 이르는 문제를 생각할 수 있다.
- [0041] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 전극과의 밀착성을 확보하면서, 비수 이차 전지의 사이클 특성의 저하를 억제하는 비수 이차 전지용 세퍼레이터, 적층체, 적층체의 제조 방법 및 비수 이차 전지를 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0042] [발명 1]
- [0043] 상기 제1 과제에 대해서, 본 발명은, 상기의 문제를 해결하기 위한 것으로, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름 중 적어도 한쪽 면에, 수지를 포함하는 다공질층을 적층시킨 적층체이며, 상기 다공질층의 최표면의 임계 표면 장력(A)과, 상기 적층체를 상기 다공질 필름과 상기 다공질층과의 계면에서 박리시킨 경우의, 다공질 필름의 계면측 임계 표면 장력(B)과의 관계가 이하에 나타내는 식 (1)
- [0044]  $0 \leq (A) - (B) \leq 20 \text{ mN/m}$  ... (1)
- [0045] 로 나타내어지는 것을 특징으로 한다.
- [0046] 또한, 상기 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)과 공극률(D)과의 관계가 이하에 나타내는 식 (2)
- [0047]  $(C)/(D) \leq 0.13$  ... (2)
- [0048] 로 나타내어지는 것이 바람직하다.
- [0049] 여기서, 상기 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)은, 상기 다공질 필름에서의 세공의 구멍 직경의 평균값을  $\mu\text{m}$  단위로 나타낸 값이며, 상기 공극률(D)은, 상기 다공질 필름에 공극이 없다고 가정했을 때의 그 필름의 체적을 기



준으로 한 경우의, 실제의 상기 다공질 필름에서의 공극이 차지하는 체적의 비율을 나타내는 값이다.

[0050] 또한, 상기 다공질층에 포함되는 수지가 폴리불화비닐리텐계 수지인 것이 보다 바람직하다.

[0051] 또한 그 밖에도, 본 발명은 상기의 문제를 해결하기 위한 것으로, 상기 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터인 것을 특징으로 한다.

[0052] 또한 그 밖에도, 본 발명은 상기의 문제를 해결하기 위한 것으로, 상기 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 포함하는 비수 전해액 이차 전지인 것을 특징으로 한다.

[0053] [발명 2]

[0054] 상기 제2 과제에 대해서, 본 발명자들은, 세퍼레이터를 구성하는 각 층에서의, 단위 면적당 수지의 함유량의 증가에 수반하는 절연 내력의 상승량에 착안하였다. 그리고, 다공질 필름과, 그 편면 또는 양면에 적층된, 수지를 포함하는 다공질층에 있어서, 다공질층에서의 상기 상승량이 필름에서의 상기 상승량 이상이 되는 수지를 채용함으로써, 더 높은 절연 내력을 갖는 적층체를 얻는 것이 가능해짐을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0055] 즉, 상기 과제를 해결하기 위해서 본 발명에 따른 적층체는, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름과, 상기 다공질 필름의 편면 또는 양면에 적층된, 수지를 포함하는 다공질층을 구비하고, (A) 상기 다공질층의 단위 면적당 포함되는 상기 수지의 양( $\text{g}/\text{m}^2$ )의 증가량에 대한, 당해 다공질층의 절연 내력의 상승량( $V \cdot \text{m}^2/\text{g}$ )과, (B) 상기 다공질 필름의 단위 면적당 포함되는 상기 폴리올레핀의 양( $\text{g}/\text{m}^2$ )의 증가량에 대한 당해 다공질 필름의 절연 내력의 상승량( $V \cdot \text{m}^2/\text{g}$ )의 관계가 이하에 나타내는 식 (1)

[0056]  $(A) > (B) \quad \dots (1)$

[0057] 로 나타내어지고, 또한 상기 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)과 공극률(D)의 관계가 이하에 나타내는 식 (2)

[0058]  $(C)/(D) \leq 0.13 \quad \dots (2)$

[0059] 로 나타내어지는 것을 특징으로 하고 있다.

[0060] 여기서, 상기 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)은, 상기 다공질 필름에서의 세공의 구멍 직경의 평균값을  $\mu\text{m}$  단위로 나타낸 값이며, 상기 공극률(D)은, 상기 다공질 필름에 공극이 없다고 가정했을 때의 그 필름의 체적을 기준으로 한 경우의, 실제의 상기 다공질 필름에서의 공극이 차지하는 체적의 비율을 나타내는 값이다.

[0061] 또한, 본 발명에 따른 적층체에서는, 상기 (A)와 (B)가 또한  $(A) > 2 \times (B)$ 의 관계를 만족하는 것이 바람직하다.

[0062] 본 발명에 따른 적층체에서는, 상기 수지는 폴리불화비닐리텐인 것이 보다 바람직하다.

[0063] 본 발명에 따른 적층체에서는, 상기 수지는 방향족 폴리아미드인 것이 보다 바람직하다.

[0064] 또한, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는 상기 적층체를 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0065] 또한, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 부재는, 정극, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 및 부극이 이 순서대로 배치되어 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.

[0066] 또한, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지는, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0067] [발명 3]

[0068] 상기 제3 과제에 대해서, 본 발명자들은, 상기 과제를 감안하여 예의 검토한 결과, (A) 세퍼레이터를 구성하는 적층체에서의 흡습 특성과 켄 발생이 밀접하게 관련되어 있는 것, (B) 적층체의 흡습 특성이 특정한 범위 내인 경우, 켄의 발생을 억제할 수 있는 것, (C) 세퍼레이터를 구성하는 적층체의 제2 다공층의 형상과 켄 발생이 밀접하게 관련되어 있는 것, 및 (D) 제2 다공층의 형상이 특정한 것인 경우, 켄의 발생을 억제할 수 있음을 알아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다. 즉, 본 발명은 이하의 발명을 포함한다.

[0069] (1) 폴리올레핀계 수지를 포함하는 제1 다공층과, 제2 다공층을 적층시킨 적층체로서, 상기 적층체에서의, (가)

노점 20℃ 분위기에서의 함수율과, (나) 노점 -30℃ 분위기에서의 함수율과의 차가 1000ppm 이하이고, 제2 다공층의 표면에서의,  $0.5\mu\text{m}^2$  이상의 구멍의 개공부의 면적이 30% 이하인 적층체.

[0070] (2) 노점 20℃ 분위기에서의, (다) 상기 제1 다공층의 함수량과, (라) 상기 제2 다공층의 함수량과의 차가  $10\text{mg}/\text{m}^2$  이하인, (1)에 기재된 적층체.

[0071] (3) 제2 다공층의 표면에서의,  $0.5\mu\text{m}^2$  이상의 구멍의 개공부의 면적이 5% 이하인, (1) 또는 (2)에 기재된 적층체.

[0072] (4) 상기 제2 다공층이, 직경  $1\mu\text{m}$  이하의 골격이 삼차원 그물눈 형상으로 연결된 구조를 갖거나, 또는 수지 미립자를 포함하는 것인, (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 기재된 적층체.

[0073] (5) 상기 제2 다공층이 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는, (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 기재된 적층체.

[0074] (6) 상기 수지 미립자가 탄소수 2 내지 4의  $\alpha$ -올레핀에서 유래되는 구조 단위를 갖는 수지인, (4)에 기재된 적층체.

[0075] (7) 상기 적층체에서의, (가) 노점 20℃ 분위기에서의 함수율과, (나) 노점 -30℃ 분위기에서의 함수율과의 차가 100ppm 이상인, (1) 내지 (6) 중 어느 한 항에 기재된 적층체.

[0076] (8) 상기 노점 20℃ 분위기에서의, (다) 상기 제1 다공층의 함수량과, (라) 상기 제2 다공층의 함수량과의 차가  $1\text{mg}/\text{m}^2$  이상인, (1) 내지 (7) 중 어느 한 항에 기재된 적층체.

[0077] (9) 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 기재된 적층체로 구성되는 세퍼레이터.

[0078] (10) 상기 (9)에 기재된 세퍼레이터를 구비한 비수 이차 전지.

[0079] [발명 4]

[0080] 상기 제4 과제에 대해서, 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 세퍼레이터는, 상기한 문제를 해결하기 위한 것으로, 비수 이차 전지용의 정극 및 부극 사이에 배치되는 비수 이차 전지용 세퍼레이터이며, 폴리올레핀을 주 성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재 중 적어도 한쪽 면에 적층된, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공층을 구비하고, 상기 다공질 기재에서의 세공의 구멍 직경의 평균값을  $\mu\text{m}$  단위로 나타낸 값을 상기 다공질 기재의 평균 세공 직경(C)으로 하고, 상기 다공질 기재에 공극이 없다고 가정했을 때의 그 기재의 체적을 기준으로 한 경우의, 실제의 상기 다공질 기재에서의 공극이 차지하는 체적의 비율을 나타내는 값을 상기 다공질 기재의 공극률(D)로 할 때, 평균 세공 직경(C)과 공극률(D)의 관계가  $(C)/(D) \leq 0.13$ 을 만족하고, 상기 다공층은, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 25℃의 전해액에 24시간 침지시킨 후의, 다공층 1평방미터당 포함되는, 상기 전해액을 흡수한 수지의 체적이 0.05 내지  $5.00\text{cm}^3$ 인 것을 특징으로 한다.

[0081] 또한, 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 세퍼레이터에 있어서, 상기 다공층은, 상기 전해액에 24시간 침지시킨 후의, 다공층 1평방미터당 포함되는, 상기 전해액을 흡수한 수지의 체적이 0.25 내지  $1.50\text{cm}^3$ 인 것이 바람직하다.

[0082] 또한, 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 세퍼레이터에 있어서, 상기 다공층은, 상기 전해액에 24시간 침지시킨 후의 공극률이 0.005 내지 0.55인 것이 바람직하다.

[0083] 또한, 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 세퍼레이터에 있어서, 상기 다공층은, 상기 전해액에 24시간 침지시킨 후의 평균 세공 직경이 0.8 내지 95.0nm인 것이 바람직하다.

[0084] 또한, 본 발명에 따른 적층체는, 상기한 문제를 해결하기 위한 것으로, 상기 비수 이차 전지용 세퍼레이터와 전극 시트를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0085] 또한, 본 발명에 따른 적층체의 제조 방법은, 상기한 문제를 해결하기 위한 것으로, 상기 다공층을 형성하는 수지를 용해시킨 용액을, 상기 다공질 기재 또는 상기 전극 시트에 도포 건조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0086] 또한, 본 발명에 따른 비수 이차 전지는, 상기한 문제를 해결하기 위한 것으로, 상기 비수 이차 전지용 세퍼레이터

이터와 전극 시트를 포함하는 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

- [0087] [발명 1]
- [0088] 본 발명에 따른 세퍼레이터를 사용함으로써, 비수 전해액 이차 전지의 조립 시에 있어서의 전해액에 대한 주액성이 개선된다는 효과를 발휘한다.
- [0089] [발명 2]
- [0090] 본 발명에 따르면, 더 높은 절연 내력을 갖는 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터를 제공할 수 있다는 효과를 발휘한다.
- [0091] [발명 3]
- [0092] 본 발명에 따른 적층체에 의하면, 전지의 세퍼레이터로서 사용했을 때, 컬의 발생을 억제할 수 있다는 효과를 발휘한다. 그로 인해, 전지 제작 시의 핸들링이 양호해지고, 또한 전지 성능의 향상도 기대할 수 있다.
- [0093] [발명 4]
- [0094] 본 발명에 따르면, 전극과의 밀착성을 확보하면서, 비수 이차 전지의 사이클 특성의 저하를 억제하는 효과를 발휘한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0095] 도 1은 본 발명에서의 적층체를 도시하는 모식도이다(발명 1).
- 도 2는 본 발명에서의 적층체를 사용한 전해액 침투 시험의 방법을 도시하는 모식도이다(발명 1).
- 도 3은 본 발명에 따른 적층체의 제2 다공층의 표면을 주사형 전자 현미경에 의해 촬영한 화상이다(발명 3).
- 도 4는 종래의 적층체(비교예 4)의 제2 다공층의 표면을 주사형 전자 현미경에 의해 촬영한 화상이다(발명 3).

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0096] [제1 실시 형태: 발명 1]
- [0097] 본 발명자들이 예의 검토를 행한 결과, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름(이하, 다공질 필름이라고도 함) 중 적어도 한쪽 면에, 수지를 포함하는 다공질층을 적층시킨 적층체로서, 상기 다공질층의 최표면의 임계 표면 장력(A)과, 상기 적층체를 상기 다공질 필름과 상기 다공질층과의 계면에서 박리시킨 경우의, 다공질 필름의 계면측 임계 표면 장력(B)과의 차이가 작아지는 경우, 구체적으로는 상술한 차인 (A)-(B)가 0mN/m 이상, 20mN/m 이하로 되는 경우에, 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 습윤성이 양호해져, 비수 전해액 이차 전지의 조립 시에 있어서의 전해액에 대한 주액성이 종래의 세퍼레이터보다도 개선되는 것을 알아내고, 본 발명을 완성시켰다.
- [0098] 여기서, 다공질 필름의 계면측 임계 표면 장력이란, 상기 적층체로부터 상기 다공질층을 박리시킨 후에 남은 다공질 필름(기재)의 상기 다공질층과의 계면이 존재한 측의 표면에서의 임계 표면 장력을 의미한다.
- [0099] 또한, 본 명세서에서의 「전해액」에는, 비수 전해액 이차 전지에 있어서 일반적으로 사용되는 전해액이 모두 포함된다.
- [0100] (본 발명의 실시 형태)
- [0101] 이하, 본 발명의 제1 실시 형태에 대해서, 이하에 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 이하에 설명하는 각 구성에 한정되는 것은 아니며, 특허청구범위에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 서로 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합해서 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서에서 특기하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는, 「A 이상 B 이하」를 의미한다.
- [0102] (비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터)

- [0103] 본 발명의 일 실시 형태는, 다공질 필름 중 적어도 한쪽 면에, 수지를 포함하는 다공질층을 적층시킨 적층체로서, 상기 다공질층의 최표면의 임계 표면 장력(A)과, 상기 적층체를 상기 다공질 필름과 상기 다공질층과의 계면에서 박리시킨 경우의, 다공질 필름의 계면측 임계 표면 장력(B)과의 관계가 이하에 나타내는 식 (1)
- [0104]  $0 \leq (A)-(B) \leq 20 \text{mN/m}$  ... (1)
- [0105] 로 나타내어지는 구성이다.
- [0106] <다공질 필름>
- [0107] 본 발명에서의 다공질 필름은, 세퍼레이터의 기재이며, 폴리올레핀을 주성분으로 하고, 그 내부에 연결된 세공을 다수 갖고 있으며, 한쪽 면에서 다른 쪽 면으로 기체나 액체를 통과시키는 것이 가능하게 되어 있다.
- [0108] 다공질 필름에서 차지하는 폴리올레핀의 비율은, 다공질 필름 전체의 50체적% 이상이며, 90체적% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95체적% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 폴리올레핀에는, 중량 평균 분자량이  $5 \times 10^5$  내지  $15 \times 10^6$ 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다. 특히, 폴리올레핀에 중량 평균 분자량이 100만 이상인 고분자량 성분이 포함되어 있으면, 다공질 필름 및 다공질 필름을 포함하는 적층체의 강도가 향상되므로 보다 바람직하다.
- [0109] 열가소성 수지인 상기 폴리올레핀으로서의 구체적으로는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등의 단량체를 (공)중합해서 이루어지는 단독 중합체(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐) 또는 공중합체(예를 들어, 에틸렌-프로필렌 공중합체)를 들 수 있다. 이 중, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 저지(셋 다운)할 수 있기 때문에, 폴리에틸렌이 보다 바람직하다. 당해 폴리에틸렌으로서, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 폴리에틸렌(에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체), 중량 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌 등을 들 수 있고, 이 중, 중량 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌이 더욱 바람직하다.
- [0110] 다공질 필름의 막 두께는, 적층체의 막 두께를 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 다공질 필름을 기재로서 사용하고, 다공질 필름의 편면 또는 양면에 다공질층을 적층해서 적층체를 형성하는 경우에는, 4 내지  $40 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 7 내지  $30 \mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0111] 다공질 필름의 단위 면적당 중량은, 적층체의 강도, 막 두께, 중량 및 핸들링성을 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 적층체를 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우의 당해 전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있도록, 통상 4 내지  $20 \text{g/m}^2$ 인 것이 바람직하고, 5 내지  $12 \text{g/m}^2$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0112] 다공질 필름의 투기도는, 걸리(Gurley)값으로 30 내지 500sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 300sec/100mL인 것이 보다 바람직하다. 다공질 필름이 상기 투기도를 가짐으로써, 적층체를 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0113] 다공질 필름의 공극률(D)은, 전해액의 유지량을 높임과 함께, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 확실하게 저지(셋 다운)하는 기능을 얻을 수 있도록, 0.2 내지 0.8(20 내지 80체적%)인 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.75(30 내지 75체적%)인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질 필름이 갖는 세공의 구멍 직경은, 적층체를 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있고, 또한 정극이나 부극으로의 입자의 인입을 방지할 수 있도록,  $3 \mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고,  $1 \mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질 필름의 세공의 평균 구멍 직경(이하, 평균 세공 직경(C)이라고도 함)과 다공질 필름의 공극률(D)은,  $(C)/(D) \leq 0.13$ 이라는 관계를 만족하는 것이 바람직하고,  $(C)/(D) \leq 0.10$ 이라는 관계를 만족하는 것이 보다 바람직하다. 여기서, 상기 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)은, 상기 다공질 필름에서의 세공의 구멍 직경의 평균값을  $\mu\text{m}$  단위로 나타낸 값이며, 상기 공극률(D)은, 상기 다공질 필름에 공극이 없다고 가정했을 때의 그 필름의 체적을 기준으로 한 경우의, 실제의 상기 다공질 필름에서의 공극이 차지하는 체적의 비율을 나타내는 값이다.
- [0114] 또한, 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)은, PMI사 제조 펌 포로미터(형식: CFP-1500A)를 사용하여 측정된다. 여기서 측정에는, 시험액으로서 PMI사 제조 갈윅(GalWick)(상품명)을 사용하여, 다공질 필름에서의 하기 (i) 및 (ii)에 기재된 곡선을 측정한다.
- [0115] (i) 시험액에 침지한 상태의 압력-유량 곡선

- [0116] (ii) 건조한 상태에서 측정된 유량의 1/2로 하는 압력-유량 곡선
- [0117] (i) 및 (ii)의 곡선의 교점에서의 압력(P)의 값에 기초하여, 이하의 식 (3)을 사용해서 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)을 산출한다.
- [0118]  $(C)=4\cos\theta r/P \quad \dots (3)$
- [0119] 여기서, (C): 평균 세공 직경( $\mu m$ ), r: 시험액의 표면 장력(N/m), P: 위에서 나타낸 교점의 압력(Pa), 및  $\theta$ : 다공질 필름과 시험액의 접촉각( $^{\circ}$ )을 나타낸다.
- [0120] 다공질 필름의 공극률(D)은 다음의 방법에 의해 측정된다. 다공질 필름을 한 번의 길이 10cm인 정사각형으로 잘라내고, 그 잘라낸 소편의 중량: W(g) 및 두께: E(cm)를 측정한다. 측정된 중량(W) 및 두께(E), 및 다공질 필름의 진 비중( $\rho$ )( $g/cm^3$ )에 기초하여, 이하의 식 (4)를 사용해서 다공질 필름의 공극률(D)을 산출한다.
- [0121]  $공극률(D)=1-\{(W/\rho)\}/(10\times 10\times E) \quad \dots (4)$
- [0122] 상기 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)을 제어하는 방법으로서, 예를 들어 세공 직경을 작게 하는 경우, 다공질 필름 제막 시에 무기 필러 등의 개공제 또는 상분리제의 분산 상태를 균일화시키는 방법, 무기 필러 개공제의 입경을 미세화하는 방법, 상분리제를 포함한 상태에서 연신하는 방법, 및 낮은 연신 배율로 연신하는 방법 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 다공질 필름의 공극률(D)을 제어하는 방법으로서, 예를 들어 고공극률의 다공질 필름을 얻는 경우, 폴리올레핀 등의 수지에 대한 무기 필러 등의 개공제 또는 상분리제의 양을 많게 하는 방법, 상분리제를 제거한 후에 연신하는 방법, 및 높은 연신 배율로 연신하는 방법 등의 방법을 들 수 있다.
- [0123] 상술한 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)/다공질 필름의 공극률(D)은, 상기 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 폴리올레핀 기재 내부로의 전해액의 침입 용이성에 대한 지배 인자의 하나라고 생각된다.
- [0124] (C)/(D)의 값이 감소하는 것은, 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)이 감소하는 것, 및/또는 다공질 필름의 공극률(D)이 증대되는 것을 나타낸다.
- [0125] 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)이 감소하면, 상기 폴리올레핀 기재 내부의 세공에 상기 전해액을 도입하는 구동력이 되는 것으로 추정되는 모세관력이 증대된다고 생각된다. 또한, 다공질 필름의 공극률(D)이 증대되면, 상기 폴리올레핀 기재에서의 상기 전해액이 침투할 수 없는 폴리올레핀이 존재하는 개소의 체적이 감소한다고 생각된다. 그로 인해, 상술한 (C)/(D)의 값이 감소하면, 상기 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 폴리올레핀 기재 내부로의 전해액의 침입(침투) 용이성이 증대된다고 생각된다.
- [0126] 구체적으로는, 상술한 (C)/(D) $\leq 0.13$ , 바람직하게는 (C)/(D) $\leq 0.10$ 인 경우, 상기 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 폴리올레핀 기재 내부로의 전해액의 침입 용이성이, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 실제로 사용되기에 충분한 크기로 증대될 수 있다. 즉, 상술한 (C)/(D)는 상기의 임계 표면 장력(B)에 영향을 미치는 요소이며, 즉 (C)/(D)를 조정함으로써 상기 (A)-(B)의 범위를 제어할 수 있다.
- [0127] 또한, 본 발명에 따른 다공질 필름은 세공을 갖고 있으므로, 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)은 0보다도 큰 값이 된다. 그로 인해, 상술한 (C)/(D)의 값도 또한 0보다도 커진다.
- [0128] 다공질 필름의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 폴리올레핀 등의 수지에 가소제를 첨가해서 필름으로 성형한 후, 가소제를 적당한 용매로 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0129] 구체적으로는, 예를 들어 초고분자량 폴리에틸렌과, 중량 평균 분자량이 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 수지를 사용해서 다공질 필름을 제조하는 경우에는, 제조 비용의 관점에서, 이하에 나타내는 방법에 의해 당해 다공질 필름을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0130] (1) 초고분자량 폴리에틸렌 100중량부와, 중량 평균 분자량이 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀 5 내지 200중량부와, 탄산칼슘 등의 무기 충전제 100 내지 400중량부를 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정,
- [0131] (2) 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 사용해서 시트를 성형하는 공정,
- [0132] 계속해서,
- [0133] (3) 공정 (2)에서 얻어진 시트로부터 무기 충전제를 제거하는 공정,



- [0134] (4) 공정 (3)에서 무기 충전제를 제거한 시트를 연신해서 다공질 필름을 얻는 공정.
- [0135] 또는,
- [0136] (3') 공정 (2)에서 얻어진 시트를 연신하는 공정,
- [0137] (4') 공정 (3')에서 연신한 시트로부터 무기 충전제를 제거해서 다공질 필름을 얻는 공정.
- [0138] 또한, 다공질 필름은, 상술한 물성을 갖는 시판품을 사용할 수도 있다.
- [0139] 또한, 다공질 필름에는, 다공질층을 형성하기 전에, 즉 후술하는 도공액을 도공하기 전에, 친수화 처리를 실시해도 된다. 다공질 필름에 친수화 처리를 실시함으로써, 상기 임계 표면 장력(B)을 조정할 수 있다. 즉, 미리 측정된 다공질층의 최표면의 임계 표면 장력(A)에 따라, 다공질 필름에 주로 기인하는 임계 표면 장력(B)을 조정해 줌으로써, 상기 식 (1)의 관계를 만족하는 적층체를 얻을 수 있다.
- [0140] 상기 친수화 처리로서는 구체적으로는, 예를 들어 산이나 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 공지된 처리를 들 수 있다. 상기 친수화 처리 중, 비교적 단시간에 다공질 필름을 친수화할 수 있을 뿐 아니라 친수화가 다공질 필름의 표면 근방에만 한정되고, 다공질 필름의 내부를 변질시키지 않는 점에서, 코로나 처리가 보다 바람직하다.
- [0141] 다공질 필름은 필요에 따라, 수지를 포함하는 다공질층 이외에 다공질층으로 포함하고 있어도 된다. 당해 다공질층으로서, 내열층이나 접착층, 보호층 등의 공지된 다공질층을 들 수 있다. 구체적인 다공질층으로서 후술하는 수지를 포함하는 다공질층과 동일한 조성의 것을 들 수 있다.
- [0142] <다공질층>
- [0143] 본 발명의 다공질층은, 바람직하게는 다공질 필름의 편면 또는 양면에 적층되는 내열층 또는 접착층이다. 다공질층을 구성하는 수지는, 전지의 전해액에 불용이며, 또한 그 전지의 사용 범위에서 전기 화학적으로 안정되는 것이 바람직하다. 다공질 필름의 편면에 다공질층이 적층되는 경우에는, 당해 다공질층은, 바람직하게는 비수 전해액 이차 전지로 했을 때의, 다공질 필름에서의 정극과 대향하는 면에 적층되고, 보다 바람직하게는 정극과 접하는 면에 적층된다.
- [0144] 당해 수지로서는 구체적으로는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀; 폴리불화비닐리덴(PVDF)이나 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소 함유 수지; 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체나 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 불소 함유 고무; 방향족 폴리아미드; 전체 방향족 폴리아미드(아라미드 수지); 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그의 수소화물, 메타크릴산에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌프로필렌 러버, 폴리아세트산비닐 등의 고무류; 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르아미드, 폴리에스테르 등의 용점이나 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 수지; 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스에테르, 알긴산나트륨, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴산 등의 수용성 중합체 등을 들 수 있다.
- [0145] 또한, 상기 방향족 폴리아미드로서는 구체적으로는, 예를 들어 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드), 폴리(메타페닐렌이소프탈아미드), 폴리(파라벤즈아미드), 폴리(메타벤즈아미드), 폴리(4,4'-벤즈아닐리드테레프탈아미드), 폴리(파라페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 폴리(메타페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 폴리(파라페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(메타페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(2-클로로파라페닐렌테레프탈아미드), 파라페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체, 메타페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체 등을 들 수 있다. 이 중, 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드)가 보다 바람직하다.
- [0146] 상기 수지 중, 불소 함유 수지 및 방향족 폴리아미드가 보다 바람직하고, 불소 함유 수지 중에서도, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 불화비닐리덴(VDF)과 헥사플루오로프로필렌(HFP)과의 공중합체 등의 폴리불화비닐리덴계 수지가 보다 바람직하고, PVDF가 더욱 바람직하다.
- [0147] 상기 다공질층은 필러를 포함해도 된다.
- [0148] 본 발명에서 다공질층에 포함되어 있어도 되는 필러로서는, 유기물을 포함하는 필러 및 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 유기물을 포함하는 필러로서는 구체적으로는, 예를 들어 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸 등의 단량체의

단독 중합체 또는 2종류 이상의 공중합체; 폴리테트라플루오로에틸렌, 4불화에틸렌-6불화프로필렌 공중합체, 4불화에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유 수지; 멜라민 수지; 요소 수지; 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 등을 포함하는 필러를 들 수 있다. 무기물을 포함하는 필러로서는 구체적으로는, 예를 들어 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 히드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 질화티타늄, 알루미늄(산화알루미늄), 질화알루미늄, 마이카, 제올라이트, 유리 등의 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 필러는, 1종만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0149] 상기 필러 중, 일반적으로, 충전재라 불리는, 무기물을 포함하는 필러가 적합하고, 실리카, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 알루미늄, 마이카, 제올라이트 등의 무기 산화물을 포함하는 필러가 보다 바람직하고, 실리카, 산화마그네슘, 산화티타늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 필러가 더욱 바람직하고, 알루미늄이 특히 바람직하다. 알루미늄에는,  $\alpha$ -알루미늄,  $\beta$ -알루미늄,  $\gamma$ -알루미늄,  $\theta$ -알루미늄 등의 많은 결정형이 존재하는데, 모두 적절하게 사용할 수 있다. 이 중에서도, 열적 안정성 및 화학적 안정성이 특히 높기 때문에,  $\alpha$ -알루미늄이 가장 바람직하다.

[0150] 본 발명에서는 통상, 상기 수지를 용매에 용해시킴과 함께, 필요에 따라 상기 필러를 분산시킴으로써, 다공질층을 형성하기 위한 도공액을 제작한다.

[0151] 본 발명에서 임계 표면 장력이란, 물질의 표면에 액적을 적하했을 때의 접촉각이  $0^\circ$  인 경우의 표면 장력이라고 정의되는 값이며, 그 물질의 습윤성을 나타내는 지표가 된다. 임계 표면 장력의 값이 작을수록 그 물질은 젖기 쉬워, 통상은 흡액성이 양호해지지만, 적층체의 경우에는, 층과 층 사이의 흡액 저항이 흡액성에 큰 영향을 준다. 본 명세서에서의 임계 표면 장력은, JIS K 6768에 준거한 방법에 의해 측정된다.

[0152] 구체적으로는, 적층체에 있어서의 다공질층(도공층)의 최표면을 대상으로 하고,  $25^\circ\text{C}$ 의 환경 하에서 교와 카이멘 가가꾸 제조의 접촉각계 드롭 마스터(Drop Master) 500을 사용하고, 용매로서 순수 및 프로필렌카르보네이트를 사용하여, 각각의 용매 접촉각( $\theta$ )을 측정하여, 지스만 플롯(Zisman plot)에 의해 임계 표면 장력(A)을 산출한다. 또한, 마찬가지로, 적층체로부터 다공질층(도공층)을 박리한 후의 해당 다공질 필름(기재)의 해당 다공질층(도공층)이 박리된 측 표면에서의 임계 표면 장력(B)을 산출한다.

[0153] 상기 다공질층의 최표면의 임계 표면 장력(A)과, 상기 적층체를 다공질 필름과 상기 다공질층과의 계면에서 박리시킨 경우의, 다공질 필름의 계면측 임계 표면 장력(B)과의 차의 절댓값이 작아지고, 또한 상기 임계 표면 장력(A)에서 상기 임계 표면 장력(B)을 차감한 값이 0 이상이 되면, 상기 다공질 필름의 층과 상기 다공질층과의 사이의 흡액 저항 차가 저감되어, 결과적으로 세퍼레이터 전체의 흡액성이 높아진다. 구체적으로는,  $0\text{mN/m} \leq (A)-(B) \leq 20\text{mN/m}$ , 바람직하게는  $4\text{mN/m} \leq (A)-(B) \leq 19\text{mN/m}$ , 더욱 바람직하게는  $4\text{mN/m} \leq (A)-(B) \leq 15\text{mN/m}$ 인 경우에, 세퍼레이터 전체의 전해액에 대한 흡액성이 충분히 높아지므로 바람직하다.

[0154] (다공질층에서의 전해액의 침투 시간)

[0155] 본 발명에 따른 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용해서 제조되는 비수 전해액 이차 전지의 내부 저항을 실용 레벨로까지 낮추기 위해서, 상기 비수 전해액 이차 전지를 조립할 때, 일반적으로 정부극 및 세퍼레이터로 이루어지는 군에 전해액을 주입하는 공정과, 또한 세퍼레이터 내부까지 전해액을 스며들여 퍼지게 하는 에이징 공정을 실시한다. 후술하는 방법에서 측정되는 적층체(비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터)로의 전해액 침투 시간은, 상술한 2개 공정의 작업 시간(택트 타임)과 역상관 관계이다. 따라서, 상기 적층체로의 전해액 침투 시간은, 상술한 2개 공정의 작업 속도, 특히 세퍼레이터 내부까지의 전해액 침투 시간의 지표가 되는 것으로 추정된다.

[0156] 상기 적층체로의 전해액 침투 시간은, 50초 미만인 것이 바람직하고, 30초 미만인 것이 보다 바람직하다. 상기 적층체로의 전해액 침투 시간을 상기 범위 내로 함으로써, 상기 적층체를 사용한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 조립 공정, 특히 그 중 세퍼레이터 내부까지 전해액을 스며들여 퍼지게 하는 에이징 공정의 작업 시간(택트 타임)을 실용 레벨로까지 단축할 수 있다.

[0157] (비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제조 방법)

[0158] 본 발명에서의 세퍼레이터를 구성하는 적층체는, 도 1에 도시한 바와 같이, 기재가 되는 다공질 필름의 표면에, 예를 들어 이하에 나타내는 방법 (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 방법을 사용하여, 수지를 포함하는 다공질층을 형성함으로써 제조된다.



- [0159] (1) 상기 다공질층을 형성하는 수지를 용해시킨 도공액을, 상기 다공질 필름의 표면에 도공한 후, 그 필름을 상기 수지에 대하여 빈용매인 석출 용매에 침지함으로써, 상기 수지로 구성된 다공질층을 석출시키는 방법.
- [0160] (2) 상기 다공질층을 형성하는 수지를 용해시킨 도공액을, 상기 다공질 필름의 표면에 도공한 후, 저비점 프로톤 산을 사용하여 상기 도공액의 액성을 산성으로 함으로써, 상기 수지로 구성된 다공질층을 석출시키는 방법.
- [0161] (3) 상기 다공질층을 형성하는 수지를 용해시킨 도공액을, 상기 다공질 필름의 표면에 도공한 후, 원적외선 가열 또는 동결 건조를 사용하여 상기 도공액 중의 용매를 증발시켜서, 상기 수지로 구성된 다공질층을 석출시키는 방법.
- [0162] 또한, 상기 방법 (1) 및 (2)의 경우에는, 상기 다공질층이 석출된 후에, 얻어진 적층체를 또한 건조시키는 공정이 포함될 수 있다.
- [0163] 수지를 용해시키는 용매(분산매)는, 다공질 필름에 악영향을 미치지 않고, 상기 수지를 균일하면서도 또한 안정적으로 용해하고, 상기 필름을 균일하면서도 또한 안정적으로 분산시킬 수 있으면 되며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 용매(분산매)로서는 구체적으로는, 예를 들어 물; 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, t-부틸알코올 등의 저급 알코올; 아세톤, 톨루엔, 크실렌, 헥산, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 등을 들 수 있다. 상기 용매(분산매)는 1종만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다. 상기 방법에서, 예를 들어 상기 다공질층을 구성하는 수지가 PVDF계 수지인 경우에는, PVDF계 수지를 용해시키는 용매로서는, N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용매를 사용하는 것이 바람직하고, N-메틸피롤리돈이 보다 바람직하다.
- [0164] 상기 석출 용매에는, 예를 들어 도공액에 포함되는 용매(분산매)에 용해하고, 또한 도공액에 포함되는 수지를 용해하지 않는 다른 용매(이하, 용매 X)를 사용할 수 있다. 도공액이 도포되어서 도막이 형성된 다공질 필름을 상기 용매 X에 침지하고, 다공질 필름 상 또는 지지체 상의 도막 중의 용매(분산매)를 용매 X로 치환한 후에, 용매 X를 증발시킴으로써, 도공액으로부터 용매(분산매)를 효율적으로 제거할 수 있다. 석출 용매로서는 구체적으로는, 예를 들어 물; 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, t-부틸알코올 등의 저급 알코올; 아세톤 등을 들 수 있다. 상기 석출 용매는, 1종만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다. 상기 방법 (1)에서, 예를 들어 상기 다공질층을 구성하는 수지가 PVDF계 수지인 경우에는, 상기 다공질층을 석출시키기 위한 용매로서는, 이소프로필알코올 또는 t-부틸알코올이 바람직하다.
- [0165] 수지를 용해시키는 용매와 석출 용매와의 조합에 의해, 상기 임계 표면 장력(A)과 상기 임계 표면 장력(B)의 차를 조정할 수 있다. 이들 용매의 특성에 의해, 다공질 필름의 공극에 인입하는 도공액, 즉 수지의 양이 변화하기 때문에, 그 결과로서 임계 표면 장력(B)이 변동하고, 그 결과로서, 임계 표면 장력(A)과 임계 표면 장력(B)의 차가 변동된다.
- [0166] 상기 방법 (2)에서, 상기 저비점 프로톤 산으로서, 예를 들어 염산, 아세트산 등을 들 수 있다.
- [0167] 상기 방법 (3)에서, 원적외선 가열 또는 동결 건조는, 다른 건조 방법(풍건 등)과 비교하여, 상기 다공질층의 공공의 형상이 석출시에 무너지기 어렵다는 이점을 갖는다.
- [0168] 뿐만 아니라, 본 발명에서의 세퍼레이터를 구성하는 적층체는, 기체가 되는 다공질 필름의 표면 상에 이하 (4)에 나타내는 방법으로 수지를 포함하는 다공질층을 형성함으로써 제조되어도 된다.
- [0169] (4) 상기 다공질층을 형성하는 수지 미립자의 물 등 분산매에 분산시킨 도공액을 기체에 도공하고, 분산매를 건조 제거함으로써 다공질층을 형성시키는 방법.
- [0170] 상기 방법 (4)에서는, 분산매는 물인 것이 바람직하고, 또한 건조 전의 적층막을 저급 알코올류에 침지함으로써, 물 등의 분산매를 회석, 치환해도 되고, 이 경우의 저급 알코올류로서는, 이소프로필알코올 또는 t-부틸알코올이 바람직하다.
- [0171] 또한, 상기 적층체에, 또한 내열층을 적층하는 경우에는, 다공질층을 구성하는 수지 대신 상기 내열층을 구성하는 수지를 사용하는 것 이외는, 상술한 방법과 마찬가지로의 방법을 행함으로써, 내열층을 적층시킬 수 있다.
- [0172] 또한, 상기 다공질층에 필러가 포함되는 경우에는, 상기 다공질층을 형성하는 수지를 용해시킨 도공액에, 또한 필러를 분산시킨 것을 사용함으로써, 필러가 포함되는 다공질층을 형성할 수 있다.
- [0173] 도공액의 다공질 필름에의 도포 방법, 즉 필요에 따라 친수화 처리가 실시된 다공질 필름의 표면의 다공질층

의 형성 방법은, 특별히 제한되는 것은 아니다. 다공질 필름의 양면에 다공질층을 적층하는 경우에는, 다공질 필름의 한쪽 면에 다공질층을 형성한 후, 다른 쪽 면에 다공질층을 형성하는 층차 적층 방법이나, 다공질 필름의 양면에 다공질층을 동시에 형성하는 동시 적층 방법을 행할 수 있다.

[0174] 다공질층의 두께는, 도공 후의 습윤 상태(웨트)의 도공막의 두께, 수지와 필러의 중량비, 도공액의 고형분 농도(수지 농도와 필러 농도의 합) 등을 조절함으로써 제어할 수 있다.

[0175] 상기 도공액을 다공질 필름에 도포하는 방법은, 필요한 단위 면적당 중량이나 도공 면적을 실현할 수 있는 방법이라면 되며, 특별히 제한되는 것은 아니다. 도공액의 도포 방법으로서, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있고, 구체적으로는, 예를 들어 그라비아 코터법, 소직경 그라비아 코터법, 리버스 롤 코터법, 트랜스퍼 롤 코터법, 키스 코터법, 딥 코터법, 나이프 코터법, 에어 닥터 블레이드 코터법, 블레이드 코터법, 로드 코터법, 스퀴즈 코터법, 캐스트 코터법, 바 코터법, 다이 코터법, 스크린 인쇄법, 스프레이 도포법 등을 들 수 있다.

[0176] 상기 건조에는, 통상의 건조 장치를 사용할 수 있다. 건조 온도는, 다공질 필름의 세공이 수축해서 투기도가 저하되는 것을 피하기 위해서, 다공질 필름의 투기도가 저하되지 않는 온도, 구체적으로는 10 내지 120℃, 보다 바람직하게는 20 내지 80℃에서 행하는 것이 바람직하다.

[0177] 상술한 방법에 의해 형성되는 다공질층의 막 두께는, 적층체의 막 두께를 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 다공질 필름을 기재로서 사용하고, 다공질 필름의 편면 또는 양면에 다공질층을 적층해서 적층체를 형성하는 경우에는, 0.1 내지 20 $\mu\text{m}$ (양면인 경우에는 합계 값)인 것이 바람직하고, 2 내지 15 $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 다공질층의 막 두께가 상기 범위를 초과하는 경우에는, 적층체를 세퍼레이터로서 사용했을 때, 비수 전해액 이차 전지의 부하 특성이 저하될 우려가 있다. 다공질층의 막 두께가 상기 범위 미만인 경우에는, 사고 등에 의해 당해 전지에 발열이 발생했을 때, 다공질층이 다공질 필름의 열수축에 대항할 수 없어 파손되어서 세퍼레이터가 수축될 우려가 있다.

[0178] 다공질층의 단위 면적당 중량은, 적층체의 강도, 막 두께, 중량 및 핸들링성을 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 적층체를 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우의 당해 전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있도록, 통상 0.1 내지 5g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 0.5 내지 3g/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다. 다공질층의 단위 면적당 중량이 상기 범위를 초과하는 경우에는, 적층체를 세퍼레이터로서 사용했을 때, 비수 전해액 이차 전지가 무거워진다.

[0179] 다공질층의 공극률은, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있도록, 0.1 내지 0.9(10 내지 90체적%)인 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.8(30 내지 80체적%)인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질층이 갖는 세공의 구멍 직경은, 적층체를 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있고, 또한 정극이나 부극으로의 입자의 인입을 방지할 수 있도록, 3 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 1 $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 다공질 필름이 갖는 세공의 평균 구멍 직경(평균 세공 직경(C))과 다공질 필름의 공극률(D)의 관계가 (C)/(D)<0.13인 것이 바람직하고, (C)/(D)≤0.10인 것이 보다 바람직하다.

[0180] 상기 (C)/(D)가 위에 나타난 범위인 다공질 필름을 포함하는 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용하는 것은, 상기 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 폴리올레핀 기재 내부로의 전해액의 침입 용이성이, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 실제로 사용되기에 충분한 크기로 증대될 수 있기 때문에 바람직하다.

[0181] 본 발명은 상술한 각 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 청구항에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 서로 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합해서 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0182] 본 발명은 또한, 이하에 나타내는 구성을 구비하는 적층체 및 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 포함할 수 있다.

[0183] [1] 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름 중 적어도 한쪽 면에, 수지를 포함하는 다공질층을 적층시킨 적층체로서,

[0184] 상기 다공질층의 최표면의 임계 표면 장력(A)과, 상기 적층체를 상기 다공질 필름과 상기 다공질층과의 계면에 서 박리시킨 경우의, 다공질 필름의 계면층 임계 표면 장력(B)과의 관계가 이하에 나타내는 식 (1'))

[0185]  $| (A) - (B) | < 10 \text{ mN/m} \quad \dots (1')$

- [0186] 로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 적층체.
- [0187] [2] 상기 다공질층에 포함되는 수지가 폴리불화비닐리덴계 수지인 것을 특징으로 하는, [1]에 기재된 적층체.
- [0188] [3] [1] 또는 [2]에 기재된 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터.
- [0189] [제2 실시 형태: 발명 2]
- [0190] 본 발명의 제2 실시 형태에 대해서 이하에 설명하는데, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 이하에 설명하는 각 구성에 한정되는 것은 아니며, 특허청구범위에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 서로 다른 실시 형태나 실시예에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합해서 얻어지는 실시 형태나 실시예에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서 중에 기재된 학술 문헌 및 특허문헌 모두가, 본 명세서 중에서 참고 문헌으로서 인용된다. 또한, 본 명세서에서 특기하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는 「A 이상 B 이하」를 의미한다.
- [0191] <적층체>
- [0192] 본 발명에 따른 적층체는, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름과, 상기 다공질 필름의 편면 또는 양면에 적층된, 수지를 포함하는 다공질층을 구비하고, (A) 상기 다공질층의 단위 면적당 포함되는 상기 수지의 양( $\text{g}/\text{m}^2$ )의 증가량에 대한, 당해 다공질층의 절연 내력의 상승량( $\text{V} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ )과, (B) 상기 다공질 필름의 단위 면적당 포함되는 상기 폴리올레핀의 양( $\text{g}/\text{m}^2$ )의 증가량에 대한 당해 다공질 필름의 절연 내력 상승량( $\text{V} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ )과의 관계가 이하에 나타내는 식 (1)
- [0193]  $(A) > (B) \quad \dots (1)$
- [0194] 로 나타내어지고, 또한 상기 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)과 공극률(D)과의 관계가 이하에 나타내는 식 (2)
- [0195]  $(C)/(D) \leq 0.13 \quad \dots (2)$
- [0196] 로 나타내어진다. 이와 같이, 수지의 증가량에 대한 절연 내력의 향상량이 큰 수지를 채용함으로써, 더 높은 절연 내력을 갖는 세퍼레이터를 얻을 수 있다.
- [0197] 여기서, 상기 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)은, 상기 다공질 필름에서의 세공의 구멍 직경의 평균값을  $\mu\text{m}$  단위로 나타낸 값이며, 상기 공극률(D)은 상기 다공질 필름에 공극이 없다고 가정했을 때의 그 필름의 체적을 기준으로 한 경우의, 실제의 상기 다공질 필름에서의 공극이 차지하는 체적의 비율을 나타내는 값이다.
- [0198] 또한, 내전압 시험에서 불량 개소로서 검출되는 결손 개소의 발생원이 되는 도공 세퍼레이터 내전압 저하 개소의 저감에 필요한, 필름에 적층된 다공질층의 균일성에 영향을 미치는 인자로 추정되는 (C)/(D)가 0.13 이하의 값이 됨으로써, 상기 결손 개소의 발생을 억제할 수 있다.
- [0199] 다공질층 및 다공질 필름의 절연 내력은, 닛본 테크나트 제조의 임펄스 절연 시험기 IMP3800K를 사용하여, 이하의 수순으로 측정할 수 있다.
- [0200] (i) 상부 원기둥 전극  $\phi 25\text{mm}$ , 하부 원기둥 전극  $\phi 75\text{mm}$  사이에 측정 대상인 적층체를 끼운다.
- [0201] (ii) 장치 내부에 있는 콘덴서에 전하를 저류해 나감으로써, 이 내부 콘덴서에 전기적으로 접속된 상부 전극과 하부 전극 사이에 있는 상기 적층체에, 0V로부터 직선상으로 전압을 인가한다.
- [0202] (iii) 전압 강하가 검출될(즉, 절연 파괴가 발생할) 때까지 전압을 인가하고, 상기 전압 강하가 검출된 전압을 절연 파괴 전압으로서 측정한다.
- [0203] (iv) 적층체의 다공질층의 수지 단위 면적당 중량에 대하여, 절연 파괴 전압을 플롯하고, 선형 근사한 직선의 기울기로부터 절연 내력을 산출한다.
- [0204] 또한, 본 발명의 다른 실시 형태에서, 상기 비수 이차 전지용 세퍼레이터에는, 상기 다공층 이외에 내열성의 수지로 구성되는 내열층이 적층되어 있어도 된다. 상기 내열층으로서는, 아라미드 또는 알루미늄 미립자를 포함하고 있는 층이 바람직하다.
- [0205] [다공질 필름]

- [0206] 본 발명에서의 다공질 필름은 세퍼레이터의 기재이며, 폴리올레핀을 주성분으로 하고, 그 내부에 연결된 세공을 다수 갖고 있으며, 한쪽 면에서 다른 쪽 면으로 기체나 액체를 통과시키는 것이 가능하게 되어 있다.
- [0207] 다공질 필름에 포함되는 폴리올레핀의 종류 및 함유량 등은, 상기 (A) 및 (B)에서, (A)>(B)의 관계를 만족하고, 또한 다공질 필름의 세공의 구멍 직경의 평균값(평균 세공 직경(C))과 공극률(D)이  $(C)/(D) \leq 0.13$ 인 관계를 만족하는 것이면 된다. 즉, 당해 다공질층에 포함되는 수지의 종류 및 함유량, 및 목적으로 하는 다공질 필름의 성질 등에 따라, 폴리올레핀의 종류 및 함유량 등을 적절히 설정하면 된다. 이하, 당해 관계를 만족하는 것을 전제로 하여, 구체예에 대해서 설명한다.
- [0208] 다공질 필름에서 차지하는 폴리올레핀의 비율은, 다공질 필름 전체의 50체적% 이상이며, 90체적% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95체적% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 폴리올레핀에는, 중량 평균 분자량이  $5 \times 10^5$  내지  $15 \times 10^6$ 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다. 특히, 폴리올레핀에 중량 평균 분자량이 100만 이상인 고분자량 성분이 포함되어 있으면, 다공질 필름 및 다공질 필름을 포함하는 적층체의 강도가 향상되므로 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에서의 「다공질 필름의 단위 면적당 포함되는 상기 폴리올레핀의 양」은, 여기에 설명하는 다공질 필름에서 차지하는 폴리올레핀의 비율이다.
- [0209] 다공질 필름의 절연 내력은 종래 공지된 방법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 가부시끼가이샤 닛본 테크나트 제조 「리튬 이온 전지 절연 시험기 형식 IMP-1090」을 사용하여, 첨부되어 있는 설명서에 따라서 측정할 수 있다.
- [0210] 열가소성 수지인 폴리올레핀으로서는 구체적으로는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등의 단량체를 (공)중합해서 이루어지는 단독 중합체(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐) 또는 공중합체(예를 들어, 에틸렌-프로필렌 공중합체)를 들 수 있다. 이 중, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 저지(셧 다운)할 수 있기 때문에, 폴리에틸렌이 보다 바람직하다. 당해 폴리에틸렌으로서는, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 폴리에틸렌(에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체), 중량 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌 등을 들 수 있고, 이 중 중량 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌이 더욱 바람직하다.
- [0211] 다공질 필름의 막 두께는, 적층체의 막 두께를 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 다공질 필름을 기재로서 사용하고, 다공질 필름의 편면 또는 양면에 다공질층을 적층해서 적층체를 형성하는 경우에는, 4 내지  $40\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 7 내지  $30\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0212] 다공질 필름의 단위 면적당 폴리올레핀의 단위 면적당 중량(함유량)은, 적층체의 강도, 막 두께, 중량 및 핸들링성을 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 적층체를 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우의 당해 전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있도록, 통상 4 내지  $20\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 바람직하고, 5 내지  $12\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0213] 다공질 필름의 투기도는, 걸리값으로 30 내지  $500\text{sec}/100\text{mL}$ 인 것이 바람직하고, 50 내지  $300\text{sec}/100\text{mL}$ 인 것이 보다 바람직하다. 다공질 필름이 상기 투기도를 가짐으로써, 적층체를 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0214] 다공질 필름의 공극률(D)은, 전해액의 유지량을 높임과 함께, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 확실하게 저지(셧 다운)하는 기능을 얻을 수 있도록, 0.2 내지 0.8(20 내지 80체적%)인 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.75(30 내지 75체적%)인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질 필름이 갖는 세공의 구멍 직경은, 적층체를 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있고, 또한 정극이나 부극으로의 입자의 인입을 방지할 수 있도록,  $3\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고,  $1\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질 필름의 세공의 평균 구멍 직경(이하, 평균 세공 직경(C)이라고도 함)과 다공질 필름의 공극률(D)은,  $(C)/(D) \leq 0.13$ 이라는 관계를 만족하는 것이 바람직하고,  $(C)/(D) \leq 0.10$ 이라는 관계를 만족하는 것이 보다 바람직하다.
- [0215] 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)은, PMI사 제조 펌 포로미터(형식: CFP-1500A)를 사용하여 측정된다. 여기서 측정에는, 시험액으로서 PMI사 제조 갈릭(상품명)을 사용하여, 다공질 필름에서의 하기 (i) 및 (ii)에 기재된 곡선을 측정한다.
- [0216] (i) 시험액에 침지한 상태의 압력-유량 곡선



- [0217] (ii) 건조한 상태에서 측정된 유량의 1/2로 하는 압력-유량 곡선
- [0218] (i) 및 (ii)의 곡선의 교점에서의 압력(P)의 값에 기초하여, 이하의 식 (3)을 사용해서 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)을 산출한다.
- [0219]  $(C)=4\cos\theta r/P \quad \cdots(3)$
- [0220] 여기서, (C): 평균 세공 직경( $\mu m$ ), r: 시험액의 표면 장력(N/m), P: 위에서 나타낸 교점의 압력(Pa), 및  $\theta$ : 다공질 필름과 시험액의 접촉각( $^{\circ}$ )을 나타낸다.
- [0221] 다공질 필름의 공극률(D)은 다음의 방법에 의해 측정된다. 다공질 필름을 한 번의 길이 10cm인 정사각형으로 잘라내고, 그 잘라낸 소편의 중량: W(g) 및 두께: E(cm)를 측정한다. 측정된 중량(W) 및 두께(E), 및 다공질 필름의 진 비중( $\rho$ )( $g/cm^3$ )에 기초하여, 이하의 식 (4)를 사용해서 다공질 필름의 공극률(D)을 산출한다.
- [0222]  $공극률(D)=1-\{(W/\rho)\}/(10\times 10\times E) \quad \cdots (4)$
- [0223] 상기 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)을 제어하는 방법으로서, 예를 들어 세공 직경을 작게 하는 경우, 다공질 필름 제막 시에 무기 필러 등의 개공제 또는 상분리제의 분산 상태를 균일화시키는 방법, 무기 필러 개공제의 입경을 미세화하는 방법, 상분리제를 포함한 상태에서 연신하는 방법, 및 낮은 연신 배율로 연신하는 방법 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 다공질 필름의 공극률(D)을 제어하는 방법으로서, 예를 들어 고공극률의 다공질 필름을 얻는 경우, 폴리올레핀 등의 수지에 대한 무기 필러 등의 개공제 또는 상분리제의 양을 많게 하는 방법, 상분리제를 제거한 후에 연신하는 방법, 및 높은 연신 배율로 연신하는 방법 등의 방법을 들 수 있다.
- [0224] 상술한 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)/다공질 필름의 공극률(D)은, 내전압 시험에서 불량 개소로서 검출되는 결손 개소의 발생원이 되는 도공 세퍼레이터 내전압 저하 개소의 저감에 필요한, 필름에 적층된 다공질층의 균일성에 영향을 미치는 인자라고 추정된다.
- [0225] (C)/(D)의 값이 상기 범위 밖, 즉 0.13보다도 큰 값이 되는 경우로서는, 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)이 증대되는 경우, 또는 다공질 필름의 공극률(D)이 감소하는 경우가 상정된다.
- [0226] 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)이 증대되는 경우, 다공질 필름의 공극(세공)의 구멍 직경의 증대에 수반하여 적층 수지의 기재(다공질 필름) 세공 내로의 침입이 일어나기 쉬워지기 때문에, 결과적으로 국소적으로 적층 다공질층의 단위 면적당 포함되는 적층 수지량이 감소한(경우에 따라 결여된) 저내전압 개소의 발생을 초래한다고 생각된다. 한편, 다공질 필름의 공극률(D)이 감소하는 경우, 적층 수지의 다공질 필름 세공으로의 침입이 억제되기 때문에, 결과적으로, 다공질 필름과 다공질층을 포함하는 적층체에 있어서 충분한 계면 강도가 얻어지지 않아, 국소적으로 적층 다공질층이 탈락 결손된 저내전압 개소가 발생하기 쉬워진다고 생각된다.
- [0227] 그로 인해, 상술한 (C)/(D)의 값이 0.13 이하인 경우, 저내전압 개소의 발생이 억제되고, 내전압 시험에서 결손 개소가 저감된, 더 높은 절연 내력을 갖고, 세퍼레이터로서 적합한 적층체를 얻을 수 있다.
- [0228] 또한, 본 발명에 따른 다공질 필름은 세공을 갖고 있으므로, 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)은 0보다도 큰 값이 된다. 그로 인해, 상술한 (C)/(D)의 값도 또한 0보다도 커진다.
- [0229] 다공질 필름의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 폴리올레핀 등의 수지에 가소제를 첨가해서 필름으로 성형한 후, 가소제를 적당한 용매로 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0230] 구체적으로는, 예를 들어 초고분자량 폴리에틸렌과, 중량 평균 분자량이 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 수지를 사용해서 다공질 필름을 제조하는 경우에는, 제조 비용의 관점에서, 이하에 나타내는 방법에 의해 당해 다공질 필름을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0231] (1) 초고분자량 폴리에틸렌 100중량부와, 중량 평균 분자량이 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀 5 내지 200중량부와, 탄산칼슘 등의 무기 충전제 100 내지 400중량부를 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정,
- [0232] (2) 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 사용해서 시트를 성형하는 공정,
- [0233] 계속해서,
- [0234] (3) 공정 (2)에서 얻어진 시트로부터 무기 충전제를 제거하는 공정,

- [0235] (4) 공정 (3)에서 무기 충전제를 제거한 시트를 연신해서 다공질 필름을 얻는 공정.
- [0236] 또는
- [0237] (3') 공정 (2)에서 얻어진 시트를 연신하는 공정,
- [0238] (4') 공정 (3')에서 연신한 시트로부터 무기 충전제를 제거해서 다공질 필름을 얻는 공정.
- [0239] 또한, 다공질 필름은, 상술한 물성을 갖는 시판품을 사용할 수도 있다.
- [0240] 또한, 다공질 필름에는, 다공질층을 형성하기 전에, 즉 후술하는 도공액을 도공하기 전에, 친수화 처리를 실시해 두는 것이 보다 바람직하다. 다공질 필름에 친수화 처리를 실시해 둠으로써, 도공액의 도공성이 보다 향상되고, 그로 인해 보다 균일한 다공질층을 형성할 수 있다. 이 친수화 처리는, 도공액에 포함되는 용매(분산매)에서 차지하는 물의 비율이 높은 경우에 유효하다. 상기 친수화 처리로서는 구체적으로는, 예를 들어 산이나 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 공지된 처리를 들 수 있다. 상기 친수화 처리 중, 비교적 단시간에 다공질 필름을 친수화할 수 있을 뿐 아니라 친수화가 다공질 필름의 표면 근방에만 한정되고, 다공질 필름의 내부를 변질시키지 않는 점에서, 코로나 처리가 보다 바람직하다.
- [0241] [다공질층]
- [0242] 본 발명에 따른 다공질층은, 적어도 수지를 포함하여 이루어지는, 다공질 필름의 편면 또는 양면에 적층되는 내열층이다. 상기 수지는, 삼차원 그물코 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0243] 다공질층을 구성하는 수지는, 상기 (A) 및 (B)에서, (A)>(B)의 관계를 만족하는 것이면 되지만, 전지의 전해액에 불용이고, 또한 그 전지의 사용 범위에서 전기 화학적으로 안정된 것이 바람직하다. 또한, 수지가 삼차원 그물코 구조를 갖는지 여부는, 예를 들어 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 확인할 수 있다.
- [0244] 또한, 본 발명에서의 「다공질층의 단위 면적당 포함되는 상기 수지의 양」은, 다공질층을 형성할 때 사용하는 수지, 단량체, 필러 등의 양과, 제조되는 다공질층의 면적으로부터 산출할 수 있다.
- [0245] 다공질층의 절연 내력은, 상술한 다공질 필름의 절연 내력의 측정 방법과 마찬가지로의 방법으로 측정할 수 있다.
- [0246] 다공질층에 포함되는 수지로서는 구체적으로는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀; 폴리불화비닐리덴(PVDF)이나 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소 함유 수지; 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체나 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 불소 함유 고무; 방향족 폴리아미드: 전체 방향족 폴리아미드(아라미드 수지); 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그의 수소화물, 메타크릴산에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌프로필렌 러버, 폴리아세트산비닐 등의 고무류; 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르아미드, 폴리에스테르 등의 융점이나 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 수지; 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스에테르류, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴산 등의 수용성 중합체 등을 들 수 있다.
- [0247] 또한, 상기 방향족 폴리아미드로서는 구체적으로는, 예를 들어 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드), 폴리(메타페닐렌이소프탈아미드), 폴리(파라벤즈아미드), 폴리(메타벤즈아미드), 폴리(4,4'-벤즈아닐리드테레프탈아미드), 폴리(파라페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 폴리(메타페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 폴리(파라페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(메타페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(2-클로로파라페닐렌테레프탈아미드), 파라페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체, 메타페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체 등을 들 수 있다. 이 중, 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드)가 보다 바람직하다.
- [0248] 폴리아미드로서는, 방향족의 2산 무수물과 디아민과의 축중합으로 제조되는 전체 방향족 폴리아미드가 바람직하다. 2산 무수물로서는, 예를 들어 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물을 들 수 있다. 디아민으로서, 예를 들어 옥시디아닐린, 파라페닐렌디아민, 벤조페논디아민, 3,3'-메틸렌디아닐린, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 1,5'-나프탈렌디아민을 들 수 있다.
- [0249] 폴리아미드이미드로서는, 방향족 디카르복실산 및 방향족 디이소시아네이트를 사용해서 이들 축합 중합으로부터

얻어지는 것, 방향족 2산 무수물 및 방향족 디이소시아네이트를 사용해서 이들 축합 중합으로부터 얻어지는 것을 들 수 있다. 방향족 디카르복실산으로서는, 예를 들어 이소프탈산, 테레프탈산을 들 수 있다. 방향족 2산 무수물로서는, 예를 들어 무수 트리멜리트산을 들 수 있다. 방향족 디이소시아네이트로서는, 예를 들어 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 오르토티릴렌디이소시아네이트, m-크실렌디이소시아네이트를 들 수 있다.

[0250] 상기 수지 중, 폴리올레핀, 불소 함유 수지, 방향족 폴리아미드 및 수용성 중합체가 보다 바람직하다. 또한, 방향족 폴리아미드 및 폴리불화비닐리덴이 높은 절연 내력이 얻어지는 점에서 보다 바람직하다.

[0251] 다공질층은 필러를 포함해도 된다. 따라서, 다공질층이 필러를 포함하는 경우에는, 상기 수지는 결합제 수지로서의 기능을 갖게 된다.

[0252] 본 발명에서 다공질층에 포함되어 있어도 되는 필러로서는, 유기물을 포함하는 필러 및 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 유기물을 포함하는 필러로서는 구체적으로는, 예를 들어 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸 등의 단량체의 단독 중합체 또는 2종류 이상의 공중합체; 폴리테트라플루오로에틸렌, 4불화에틸렌-6불화프로필렌 공중합체, 4불화에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유 수지; 멜라민 수지; 요소 수지; 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 등을 포함하는 필러를 들 수 있다. 무기물을 포함하는 필러로서는 구체적으로는, 예를 들어 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 히드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 질화티타늄, 알루미늄(산화알루미늄), 질화알루미늄, 마이카, 제올라이트, 유리 등의 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 필러는, 1종만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0253] 상기 필러 중 무기 입자가 바람직하다. 무기 입자는, 일반적으로, 충전재라 불리는, 무기물을 포함하는 필러이다. 예를 들어 무기 입자로서는, 실리카, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 알루미늄, 마이카, 제올라이트 등의 무기 산화물을 포함하는 필러가 보다 바람직하고, 실리카, 산화마그네슘, 산화티타늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 필러가 더욱 바람직하고, 알루미늄이 특히 바람직하다. 알루미늄에는,  $\alpha$ -알루미늄,  $\beta$ -알루미늄,  $\gamma$ -알루미늄,  $\theta$ -알루미늄 등의 많은 결정형이 존재하는데, 모두 적절하게 사용할 수 있다. 이 중에서도, 열적 안정성 및 화학적 안정성이 특히 높기 때문에,  $\alpha$ -알루미늄이 가장 바람직하다.

[0254] 필러의 형상은, 원료인 유기물 또는 무기물의 제조 방법이나, 다공질층을 형성하기 위한 도공액을 제작할 때의 필러 분산 조건 등에 따라 변화하며, 구형, 타원형, 사각형, 표주박 등의 형상 또는 특정한 형상을 갖지 않는 부정형 등, 다양한 형상이 존재하지만, 하기 입자 직경을 갖고 있으면, 어떤 형상이어도 된다.

[0255] 다공질층이 필러를 포함하고 있고, 필러가 무기 입자인 경우에 있어서, 필러의 함유량은, 다공질층의 전량에 대하여 10 내지 90중량%인 것이 바람직하고, 25 내지 75중량%인 것이 보다 바람직하다. 무기 입자가 수지층의 전량에 대하여 90중량% 이하, 바람직하게는 75중량% 이하임으로써, 수지층의 절연 내력을 보다 향상시킬 수 있다. 본 발명에 따른 적층체를 제조하는 방법으로서, 예를 들어 수지를 용매에 용해시킴과 함께, 필요에 따라 상기 필러를 분산시킴으로써, 다공질층을 형성하기 위한 도공액을 제작하고, 계속해서 당해 도공액을 다공질 필름의 편면 또는 양면에 도포해서 건조시킴으로써, 본 발명에 따른 다공질층을 형성한다. 즉, 도공액을 다공질 필름의 편면 또는 양면에 도포해서 건조시킴으로써, 다공질 필름의 편면 또는 양면에 다공질층이 적층된 본 발명에 따른 적층체를 제조한다.

[0256] 본 발명에 따른 적층체는, 상술한 적층체를 얻을 수 있으면 특별히 한정되지 않고 다양한 방법으로 제조할 수 있다.

[0257] 예를 들어, 다공질층으로서, 불소 함유 수지를 사용하는 경우라면, 불소 함유 수지를 포함하는 도공액을 다공질 필름 상에 도공해서 도공층을 형성하고, 계속해서 도공층의 불소 함유 수지를 고화시킴으로써, 다공질층을 다공질 필름 상에 일체적으로 형성하는 방법으로 제조할 수 있다.

[0258] 불소 함유 수지를 포함하는 다공질층은, 예를 들어 다음의 습식 도공법에 의해 형성할 수 있고, 이러한 방법에 의해 형성함으로써 삼차원 그물코 구조를 갖는 다공질층을 얻을 수 있다. 먼저, 불소 함유 수지를 용매에 용해시키고, 이것에 필러를 분산시켜서 도공액을 제조해도 된다. 이 도공액을 다공질 필름에 도공하고, 계속해서 적절한 응고액에 침지함으로써, 상분리를 유발하면서 불소 함유 수지를 고화시킨다. 이 공정을 거쳐, 다공질 필름 상에는, 불소 함유 수지를 포함하는 다공질 구조(바람직하게는 삼차원 그물코 구조)의 층이 형성된다. 그



후, 수세와 건조를 행하여, 다공질 구조의 층으로부터 응고액을 제거한다.

- [0259] 예를 들어, 이하의 방법을 들 수 있다.
- [0260] (방법 1)
- [0261] (a) 불소 함유 수지가 용매에 용해한 용액을 제조한다.
- [0262] (b) 해당 용액을 다공질 필름에 도공하여, 도공막을 형성한다.
- [0263] (c) 습윤 상태의 해당 도공막을, 해당 불소 함유 수지를 용해하지 않는 용매로의 침지 등의 수단으로, 상기 도공막으로부터 불소 함유 수지를 석출시킨다.
- [0264] (d) 필요에 따라 습윤 상태의 해당 불소 함유 수지가 석출된 도공막을, 해당 불소 함유 수지를 용해하지 않는 용매에 추가로 침지시켜 세정한다.
- [0265] (e) 습윤 상태의 해당 불소 함유 수지가 석출된 도공막을 건조한다.
- [0266] 본 발명에 적합한 습식 도공법의 상세는 이하와 같다.
- [0267] 도공액의 제조에 사용하는, 불소 함유 수지를 용해하는 용매(이하, 「양(良)용매」라고도 함)로서는, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드 등의 극성 아미드 용매가 적절하게 사용된다.
- [0268] 양호한 다공질 구조를 형성하는 관점에서는, 상분리를 유발하는 상분리제를 양용매에 혼합시키는 것이 바람직하다. 상분리제로서는, 물, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올, 부탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등을 들 수 있다. 상분리제는, 도공에 적절한 점도를 확보할 수 있는 범위에서 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0269] 용매로서는, 양호한 다공질 구조를 형성하는 관점에서, 양용매를 60질량% 이상, 상분리제를 5질량% 내지 40질량% 포함하는 혼합 용매가 바람직하다. 도공액은, 양호한 다공질 구조를 형성하는 관점에서, 불소 함유 수지가 3질량% 내지 10질량%의 농도로 포함되어 있는 것이 바람직하다.
- [0270] 또한, 도공액은, 다공질층에 미끄럼성을 부여하는 관점과 양호한 다공질 구조를 형성하는 관점에서, 불소 함유 수지 및 필러의 총량에서 차지하는 필러의 비율이 1질량% 내지 30질량%인 것이 바람직하고, 3질량% 내지 28질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0271] 응고액은, 도공액의 제조에 사용한 양용매와 상분리제 및 물로 구성되는 것이 일반적이다. 양용매와 상분리제의 혼합비는 불소 함유 수지의 용해에 사용한 혼합 용매의 혼합비에 맞추는 것이 생산상 바람직하다. 물의 농도는, 다공질 구조의 형성 및 생산성의 관점에서, 40질량% 내지 90질량%인 것이 바람직하다.
- [0272] 다공질 필름으로의 도공액의 도공은, 메이어 바, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터 등 종래의 도공 방식을 적용해도 된다.
- [0273] 다공질층은, 상술한 습식 도공법 이외에도, 건식 도공법으로 제조할 수 있다. 여기서, 건식 도공법이란, 불소 함유 수지, 필러 및 용매를 포함한 도공액을 다공질 필름에 도공하고, 이 도공층을 건조시켜서 용매를 휘발 제거함으로써, 다공층을 얻는 방법이다. 단, 건식 도공법은, 습식 도공법과 비교해서 도공층이 치밀해지기 쉬우므로, 양호한 다공질 구조(삼차원 그물코 구조)를 얻을 수 있는 점에서 습식 도공법이 더 바람직하다.
- [0274] 세퍼레이터는, 다공질층을 독립된 시트로서 제작하고, 이 다공질층을 다공질 필름에 겹쳐서, 열 압착이나 접착제에 의해 복합화하는 방법에 의해서도 제조할 수 있다. 다공질층을 독립된 시트로서 제작하는 방법으로서, 불소 함유 수지 및 필러를 포함하는 도공액을 박리 시트 상에 도공하고, 상술한 습식 도공법 또는 건식 도공법을 적용해서 다공질층을 형성하여, 박리 시트로부터 다공질층을 박리하는 방법을 들 수 있다.
- [0275] 또한, 다공질층으로서, 불소 함유 수지 이외의 수지를 사용하는 경우에는, 다공질 필름과 다공질층을 각각 별도로 제작해서 접합하는 방법, 및 다공질층의 성분과 매체를 포함하는 도공액을 제작하여, 다공질 필름 상에 도포해서 매체를 제거하는 방법 등에 의해 적층체를 얻을 수 있다. 후자의 방법이 간편해서 바람직하다.
- [0276] 매체는 용매 또는 분산매이며, 다공질층의 성분을 균일하면서도 또한 안정적으로 용해 또는 분산시킬 수 있는 매체이면 된다. 매체로서는, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류, 아세톤, 톨루엔, 크실렌, 헥산, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 등을 들 수 있다. 매체는 단독으로 사

용하거나, 상용하는 범위에서 복수 혼합하여 사용해도 된다.

- [0277] 프로세스나 환경 부하 면에서, 매체는 80중량% 이상이 물인 것이 바람직하고, 물만인 것이 보다 바람직하다.
- [0278] 상기 도공액을 다공질 필름에 도포하는 도포 방법은, 균일하게 웨트 코팅할 수 있는 방법이라면 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있다. 도포 방법으로서, 예를 들어 모세관 코팅법, 스핀 코팅법, 슬릿 다이 코팅법, 스프레이 코팅법, 롤 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 바 코터법, 그라비아 코터법, 다이 코터법 등을 들 수 있다. 다공질층의 두께는 상기 도공액의 도포량, 상기 도공액 중의 중합체의 농도, 상기 도공액이 미립자를 포함하는 경우, 미립자의 중합체에 대한 비를 조절함으로써 제어할 수 있다.
- [0279] 상기 도공액을 얻는 방법으로서, 균질한 도공액을 얻을 수 있는 방법이라면, 특별히 한정되지 않는다. 상기 도공액이 특히 필터를 포함하는 경우에는, 기계 교반법, 초음파 분산법, 고압 분산법, 미디어 분산법 등의 방법이 바람직하고, 보다 균일하게 분산시키는 것이 용이하다는 점에서, 고압 분산법이 보다 바람직하다. 이 때의 혼합 순서도, 침전물이 발생하는 등 특별한 문제가 없는 한, 중합체와 필터 등의 기타 성분을 한번에 매체에 첨가해서 혼합해도 되고, 임의의 순서로 매체에 첨가해서 혼합해도 되고, 각각을 매체에 용해 또는 분산시킨 후에 혼합하는 등 임의이다.
- [0280] 상기 도공액의 매체가 물을 포함하는 경우, 상기 도공액을 다공질 필름 상에 도포하기 전에, 미리 다공질 필름에 친수화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 다공질 필름을 친수화 처리함으로써, 보다 도포성이 향상되어, 보다 균질한 다공질층을 얻을 수 있다. 이 친수화 처리는, 특히 매체 중의 물의 농도가 높을 때에 유효하다.
- [0281] 친수화 처리로서는, 산이나 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등을 들 수 있다.
- [0282] 비교적 단시간에 다공질 필름을 친수화할 수 있을 뿐 아니라, 코로나 방전에 의한 폴리올레핀의 개질이 다공질 필름의 표면 근방에만 한정되어, 다공질 필름 내부의 성질을 변화시키지 않아, 높은 도포성을 확보할 수 있다는 점에서, 코로나 처리가 바람직하다.
- [0283] 다공질 필름 상에 도포한 상기 도공액으로부터의 매체의 제거는 건조가 간편해서 바람직하다. 건조 방법로서는, 예를 들어 자연 건조, 송풍 건조, 가열 건조, 감압 건조 등을 들 수 있고, 가열 건조가 바람직하다. 사용하는 매체에도 의존하지만, 건조 온도는 30 내지 80℃인 것이 바람직하고, 50 내지 80℃가 보다 바람직하다. 30℃ 이상이면 충분한 건조 속도가 얻어지고, 80℃ 이하이면 외관이 양호한 적층 다공질 필름이 얻어진다.
- [0284] 상술한 방법에 의해 형성되는 본 발명에 따른 다공질층의 막 두께는, 적층체의 막 두께를 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 다공질 필름을 기재로서 사용하고, 다공질 필름의 편면 또는 양면에 다공질층을 적층해서 적층체를 형성하는 경우에는, 0.1 내지 20 $\mu\text{m}$ (양면인 경우에는 합계 값)인 것이 바람직하고, 2 내지 15 $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 다공질층의 막 두께가 상기 범위를 초과하는 경우에는, 적층체를 세퍼레이터로서 사용했을 때, 비수 전해액 이차 전지의 부하 특성이 저하될 우려가 있다. 다공질층의 막 두께가 상기 범위 미만인 경우에는, 사고 등에 의해 당해 전지에 발열이 발생했을 때, 다공질층이 다공질 필름의 열수축에 대항할 수 없어 파손되어서, 세퍼레이터가 수축할 우려가 있다.
- [0285] 다공질층의 물성에 관한 하기 설명에서는, 다공질 필름의 양면에 다공질층이 적층되는 경우에는, 비수 전해액 이차 전지로 했을 때의, 다공질 필름에서의 정극과 대향하는 면에 적층된 다공질층의 물성을 적어도 가리킨다.
- [0286] 다공질층의 단위 면적당 중량은, 적층체의 강도, 막 두께, 중량 및 핸들링성을 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 적층체를 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우의 당해 전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있도록, 통상 0.1 내지 5g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 0.5 내지 3g/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다. 다공질층의 단위 면적당 중량이 상기 범위를 초과하는 경우에는, 적층체를 세퍼레이터로서 사용했을 때, 비수 전해액 이차 전지가 무거워진다.
- [0287] 상술한 방법에 의해 다공질 필름의 편면 또는 양면에 다공질층을 적층함으로써, 본 발명에 따른 적층체가 형성된다. 즉, 본 발명에 따른 적층체는, 다공질 필름의 편면 또는 양면에 상기 다공질층이 적층되어서 구성되어 있다.
- [0288] 적층체의 투기도는, 거리값으로 30 내지 800sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 500sec/100mL인 것이 보다 바람직하다. 적층체가 상기 투기도를 가짐으로써, 적층체를 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성

을 얻을 수 있다. 투기도가 상기 범위를 초과하는 경우에는, 적층체의 공극률이 높기 때문에 적층 구조가 성기 게 되어 있는 것을 의미하고, 결과적으로 적층체의 강도가 저하되어, 특히 고온에서의 형상 안정성이 불충분해 질 우려가 있다. 한편, 투기도가 상기 범위 미만인 경우에는, 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과 성을 얻을 수 없어, 비수 전해액 이차 전지의 전지 특성을 저하시키는 경우가 있다.

[0289] 적층체에 있어서, 상기 (A) 및 상기 (B)는 「(A)>2×(B)」의 관계를 만족하는 것이 보다 바람직하다. 상기 (A) 및 상기 (B)가 상기 관계를 만족함으로써, 얻어진 적층체의 적층 다공질층에서의 결손부의 내전압성이 향상되고, 상기 적층 다공질층에 있어서 구조 결손부나 두께가 저하된 개소 등이 존재한 경우에도, 내전압 시험에 있어서 불량화되지 않는 적층체 및 상기 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 얻을 수 있다.

[0290] 적층체에 대하여 내전압 시험을 행하는(즉, 적층체에 대하여 전압을 인가하는) 경우에, 내전압 시험에 의해 발생하는 결손 수의 수는 30개 이하인 것이 바람직하고, 25개 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 결손 수를 상기 범위 내로 억제함으로써, 당해 적층체를 세퍼레이터로서 사용해서 조립된 비수 전해액 이차 전지의 작동 불량률이 감소할 수 있다.

[0291] 또한, 본 발명에 따른 적층체는 상기 다공질 필름 및 다공질층 이외에, 필요에 따라 내열층이나 접착층, 보호층 등의 공지된 다공막을, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 포함하고 있어도 된다.

[0292] <비수 전해액 이차 전지>

[0293] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지는, 적층체를 세퍼레이터로서 포함하고 있다. 보다 구체적으로는, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지는, 정극, 적층체 및 부극이 이 순서대로 배치되어 이루어지는 비수 전해액 이차 전지용 부재를 포함하고 있다. 이하, 비수 전해액 이차 전지로서, 리튬 이온 이차 전지를 예로 들어 설명한다. 또한, 적층체 이외의 비수 전해액 이차 전지의 구성 요소는, 하기 설명의 구성 요소에 한정되는 것은 아니다.

[0294] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지에 있어서는, 예를 들어 리튬염을 유기 용매에 용해하여 이루어지는 비수 전해액을 사용할 수 있다. 리튬염으로서, 예를 들어  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ , 저급 지방족 카르복실산 리튬염,  $\text{LiAlCl}_4$  등을 들 수 있다. 상기 리튬염은, 1종만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다. 상기 리튬염 중,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  및  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 불소 함유 리튬염이 보다 바람직하다.

[0295] 비수 전해액을 구성하는 유기 용매로서는 구체적으로는, 예를 들어 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술포시드, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 및, 상기 유기 용매에 불소기가 도입되어 이루어지는 불소 함유 유기 용매 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매는, 1종만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다. 상기 유기 용매 중, 카르보네이트류가 보다 바람직하고, 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트의 혼합 용매, 또는 환상 카르보네이트와 에테르류의 혼합 용매가 더욱 바람직하다. 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트의 혼합 용매로서는, 작동 온도 범위가 넓고, 또한 부극 활물질로서 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연 재료를 사용한 경우에도 난분해성을 나타내는 점에서, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트를 포함하는 혼합 용매가 더욱 바람직하다.

[0296] 정극으로서, 통상 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 포함하는 정극합제를 정극 집전체 상에 담지한 시트 형상의 정극을 사용한다.

[0297] 상기 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온을 도프·탈도프 가능한 재료를 들 수 있다. 당해 재료로서는 구체적으로는, 예를 들어 V, Mn, Fe, Co, Ni 등의 전이 금속을 적어도 1종 포함하고 있는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다. 상기 리튬 복합 산화물 중, 평균 방전 전위가 높은 점에서, 니켈산리튬, 코발트산리튬 등의  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물, 리튬망간스피넬 등의 스피넬형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물이 보다

바람직하다. 당해 리튬 복합 산화물은, 다양한 금속 원소를 포함하고 있어도 되고, 복합 니켈산리튬이 더욱 바람직하다. 또한, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ag, Mg, Al, Ga, In 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 원소의 몰수와 니켈산리튬 중의 Ni의 몰수의 합에 대하여, 상기 적어도 1종의 금속 원소의 비율이 0.1 내지 20몰%가 되도록 당해 금속 원소를 포함하는 복합 니켈산리튬을 사용하면, 고용량으로의 사용에서의 사이클 특성이 우수하므로 특히 바람직하다.

[0298] 상기 도전재로서는, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 상기 도전재는, 1종만을 사용해도 되고, 예를 들어 인조 흑연과 카본 블랙을 혼합해서 사용하는 등, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0299] 상기 결합제로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 열가소성 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 열가소성 수지를 들 수 있다. 또한, 결합제는 증점제로서의 기능도 갖고 있다.

[0300] 정극합제를 얻는 방법으로서, 예를 들어 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 정극 집전체 위에서 가압해서 정극합제를 얻는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 페이스트상으로 해서 정극합제를 얻는 방법 등을 들 수 있다.

[0301] 상기 정극 집전체로서는, 예를 들어 Al, Ni, 스테인리스 등의 도전체를 들 수 있으며, 박막으로 가공하기 쉽고 저렴한 점에서, Al이 보다 바람직하다.

[0302] 시트 형상의 정극 제조 방법, 즉 정극 집전체에 정극합제를 담지시키는 방법으로서, 예를 들어 정극합제가 되는 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 정극 집전체 위에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 페이스트상으로 해서 정극합제를 얻은 후, 당해 정극합제를 정극 집전체에 도공하고, 건조해서 얻어진 시트 형상의 정극합제를 가압해서 정극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다.

[0303] 부극으로서, 통상 부극 활물질을 포함하는 부극합제를 부극 집전체 상에 담지한 시트 형상의 부극을 사용한다.

[0304] 상기 부극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온을 도프·탈도프 가능한 재료, 리튬 금속 또는 리튬 합금 등을 들 수 있다. 당해 재료로서는 구체적으로는, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료; 정극보다도 낮은 전위에서 리튬 이온의 도프·탈도프를 행하는 산화물, 황화물 등의 칼코겐 화합물을 들 수 있다. 상기 부극 활물질 중, 전위 평탄성이 높고, 또한 평균 방전 전위가 낮기 때문에 정극과 조합한 경우에 큰 에너지 밀도가 얻어지는 점에서, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료를 주성분으로 하는 탄소질 재료가 보다 바람직하다.

[0305] 부극합제를 얻는 방법으로서, 예를 들어 부극 활물질을 부극 집전체 위에서 가압해서 부극합제를 얻는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 부극 활물질을 페이스트상으로 해서 부극합제를 얻는 방법 등을 들 수 있다.

[0306] 상기 부극 집전체로서는, 예를 들어 Cu, Ni, 스테인리스 등을 들 수 있고, 특히 리튬 이온 이차 전지에서는, 리튬과 합금을 만들기 어렵고 또한 박막으로 가공하기 쉬운 점에서, Cu가 보다 바람직하다.

[0307] 시트 형상의 부극 제조 방법, 즉 부극 집전체에 부극합제를 담지시키는 방법으로서, 예를 들어 부극합제가 되는 부극 활물질을 부극 집전체 위에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 부극 활물질을 페이스트상으로 해서 부극합제를 얻은 후, 당해 부극합제를 부극 집전체에 도공하고, 건조해서 얻어진 시트 형상의 부극합제를 가압해서 부극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다.

[0308] 상기 정극, 적층체 및 부극을 이 순서대로 배치해서 비수 전해액 이차 전지용 부재를 형성한 후, 비수 전해액 이차 전지의 하우징이 되는 용기에 당해 비수 전해액 이차 전지용 부재를 넣고, 계속해서 당해 용기 내를 비수 전해액으로 채운 후, 감압하면서 밀폐함으로써, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지를 제조할 수 있다. 비수 전해액 이차 전지의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 박판(페이퍼)형, 원반형, 원통형, 직육면체 등의 각기둥형 등의 어떤 형상이어도 된다. 또한, 비수 전해액 이차 전지의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 종래 공지된 제조 방법을 채용할 수 있다.



- [0309] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지는 높은 절연 내력을 가지므로, 누설 등의 불량이 일어날 확률이 낮다.
- [0310] 본 발명은 상술한 각 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 청구항에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 서로 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합해서 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 각 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 조합함으로써, 새로운 기술적 특징을 형성할 수 있다.
- [0311] 본 발명은 또한, 이하에 나타내는 구성을 구비하는 적층체, 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지를 포함할 수 있다.
- [0312] [1] 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름과,
- [0313] 상기 다공질 필름의 편면 또는 양면에 적층된, 수지를 포함하는 다공질층을 구비하고,
- [0314] (A) 상기 다공질층의 단위 면적당 포함되는 상기 수지의 양( $\text{g}/\text{m}^2$ )의 증가량에 대한, 당해 다공질층의 절연 내력의 상승량( $V \cdot \text{m}^2/\text{g}$ )과,
- [0315] (B) 상기 다공질 필름의 단위 면적당 포함되는 상기 폴리올레핀의 양( $\text{g}/\text{m}^2$ )의 증가량에 대한 당해 다공질 필름의 절연 내력의 상승량( $V \cdot \text{m}^2/\text{g}$ )과
- [0316] 의 관계가 (A)>(B)인 적층체.
- [0317] [2] 상기 수지는 폴리불화비닐리덴인, [1]에 기재된 적층체.
- [0318] [3] 상기 수지는 방향족 폴리아미드인, [1]에 기재된 적층체.
- [0319] [4] 정극, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 적층체 및 부극이 이 순서대로 배치되어 이루어지는 비수 전해액 이차 전지용 부재.
- [0320] [5] [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 적층체를 세퍼레이터로서 포함하는 비수 전해액 이차 전지.
- [0321] [제3 실시 형태: 발명 3]
- [0322] 본 발명의 제3 실시 형태에 대해서 이하에 설명하는데, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 이하에 설명하는 각 구성에 한정되는 것은 아니며, 특허청구범위에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 서로 다른 실시 형태나 실시예에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합해서 얻어지는 실시 형태나 실시예에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서 중에 기재된 학술 문헌 및 특허문헌 모두가, 본 명세서 중에서 참고 문헌으로서 인용된다. 또한, 본 명세서에서 특기하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는 「A 이상 B 이하」를 의미한다.
- [0323] [1. 적층체]
- [0324] 본 발명에 따른 적층체는, 폴리올레핀계 수지를 포함하는 제1 다공층과, 제2 다공층을 적층시킨 적층체이다.
- [0325] 본 발명에서는, 상기 적층체의 흡습 특성이 중요하다. 본 발명자들은, 세퍼레이터를 구성하는 적층체의 흡습 특성과 세퍼레이터에서의 컬의 발생이 밀접하게 관련되어 있는 것, 그리고 적층체의 흡습 특성이 특정한 범위 내인 경우, 컬의 발생을 억제할 수 있는 것을 알아내었다. 구체적으로는, 상기 제1 다공층과 제2 다공층을 적층시킨 적층체에서의, (가) 노점 20℃ 분위기에서의 함수율과, (나) 노점 -30℃ 분위기에서의 함수율과의 차가 1000ppm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 (가)와 (나)의 차는 800ppm 이하인 것이 바람직하고, 600ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 500ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 400ppm 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기 (가) 및 (나)의 값은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 산출한다.
- [0326] 상기 (가)와 (나)의 차가 상기 수치 이하인 경우, 즉 상이한 2개의 노점(20℃와 -30℃)간의 함수율의 차가 소정 값 이하인 경우, 상기 적층체를 세퍼레이터로서 사용할 때 컬의 발생을 억제할 수 있다. 이 작용 기서에 대해서, 노점을 낮게 한 경우의 적층체의 수분율의 변화량이 소정 값보다 큰 경우, 적층체에 컬이 발생하기 때문에, 적층체의 수분율의 변화량을 소정 값 이하로 제어하는 것이 중요하다고, 본 발명자들은 추측하고 있다.
- [0327] 또한, 상기 적층체에서의 상기 (가)와 (나)의 차가 100ppm 이상인 것이 바람직하다. 이러한 수치 이상이면, 상기 적층체를 세퍼레이터로서 사용할 때 전해액이 침투하기 쉽고, 레이트 특성 등에 대하여 악영향을 미치기 어

렵다.

- [0328] 또한, 다른 중요한 흡습 특성으로서, 노점 20℃ 분위기에서의, (다) 상기 제1 다공층의 함수량과, (라) 상기 제2 다공층의 함수량과의 차가  $10\text{mg/m}^2$  이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 (다)와 (라)의 차는  $8\text{mg/m}^2$  이하인 것이 바람직하고,  $7\text{mg/m}^2$  이하인 것이 보다 바람직하고,  $6\text{mg/m}^2$  이하인 것이 더욱 바람직하고,  $5\text{mg/m}^2$  이하인 것이 특히 바람직하다. 상기 (다) 및 (라)의 값은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 산출한다.
- [0329] 상기 (다)와 (라)의 차가 상술한 수치 이하인 경우, 상기 적층체를 세퍼레이터로서 사용할 때, 결의 발생을 억제할 수 있다. 이것은, 적층체를 구성하는 제1 다공층이 유지하는 수분량과 제2 다공층이 유지하는 수분량의 차가 소정 값보다 큰 경우, 적층체에 결이 발생하기 때문에, 제1 다공층 및 제2 다공층의 수분량의 차를 제어하는 것이 중요하다고, 본 발명자들은 추측하고 있다. 또한, 제2 다공층이 유지하는 수분량이 적을수록, 수분에 의한 전지 내에서의 부반응을 일으키지 않아, 전지 특성을 저하시키지 않기 때문에 바람직하다.
- [0330] 또한, 상기 (다)와 (라)의 차는  $1\text{mg/m}^2$  이상인 것이 바람직하다. 이러한 범위라면, 상기 적층체를 세퍼레이터로서 사용할 때 전해액이 침투하기 쉽고, 레이트 특성 등에 대하여 악영향을 미치지 어렵다.
- [0331] 또한, 본 발명에서는, 상기 적층체를 구성하는 제2 다공층의 형상이 중요하다. 본 발명자들은, 세퍼레이터를 구성하는 적층체의 제2 다공층의 형상과 세퍼레이터에서의 결의 발생이 밀접하게 관련되어 있는 것, 그리고 제2 다공층의 형상이 특정한 것인 경우, 결의 발생을 억제할 수 있는 것을 알아내었다. 구체적으로는, 제2 다공층의 표면(제1 다공층이 적층된 측과 반대측의 표면)에서의,  $0.5\mu\text{m}^2$  이상의 매크로 구멍의 개공부의 면적은 30% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 20% 이하이고, 더욱 바람직하게는 10% 이하이고, 특히 바람직하게는 5% 이하이다. 또한, 이온 투과성의 관점에서 바람직하게는 0.001 이상이며, 보다 바람직하게는 0.1% 이상이다. 또한, 제2 다공층의 표면에서의,  $0.5\mu\text{m}^2$  이상의 매크로 구멍의 개공부의 면적은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 산출한다. 상기 제2 다공층의 표면에서의,  $0.5\mu\text{m}^2$  이상의 매크로 구멍의 개공부의 면적이 상술한 범위 내이면, 결의 발생을 효과적으로 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0332] 이어서, 본 발명에 따른 적층체를 구성하는 제1 다공층, 제2 다공층에 대해서 설명한다.
- [0333] [1-1. 제1 다공층]
- [0334] 제1 다공층은, 폴리올레핀계 수지를 포함하는 것이면 되고, 미다공막인 것이 바람직하다. 즉, 제1 다공층은, 그 내부에 연결된 세공을 갖는 구조를 갖고, 한쪽 면에서 다른 쪽 면으로 기체나 액체가 투과 가능한 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름인 것이 바람직하다. 또한, 전지가 발열했을 때 용융되어, 적층체(환언하면, 세퍼레이터)를 무공화(無孔化)함으로써, 해당 적층체에 섯 다운 기능을 부여하는 것일 수 있다. 제1 다공층은, 1개의 층으로 이루어지는 것이어도 되고, 복수의 층으로 형성되는 것이어도 된다.
- [0335] 제1 다공층에서의 폴리올레핀 성분의 비율은, 제1 다공층에 포함되는 성분 전체의 50체적% 이상인 것을 필수로 하고, 90체적% 이상인 것이 바람직하고, 95체적% 이상인 것이 보다 바람직하다. 제1 다공층의 폴리올레핀 성분에는, 중량 평균 분자량이  $5 \times 10^5$  내지  $15 \times 10^6$ 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 특히 제1 다공층의 폴리올레핀 성분으로서 중량 평균 분자량 100만 이상인 폴리올레핀 성분이 포함됨으로써, 제1 다공층 및 제1 다공층을 포함하는 적층체 전체의 강도가 높아지기 때문에 바람직하다.
- [0336] 폴리올레핀으로서, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등을 중합한 고분자량의 단독 중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 제1 다공층은, 이 폴리올레핀을 단독으로 포함하는 층, 및/또는 이들 폴리올레핀의 2종 이상을 포함하는 층일 수 있다. 특히, 에틸렌을 주체로 하는 고분자량의 폴리올레핀이 바람직하다. 또한, 제1 다공층은, 당해 층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리올레핀 이외의 성분을 포함해도 무방하다.
- [0337] 제1 다공층은, 그 내부에 연결된 세공을 갖는 구조이며, 한쪽 면에서 다른 쪽 면으로 기체, 액체 및 이온 등이 투과 가능하다. 그 투과율은 통상, 투기도로 표현된다. 제1 다공층의 투기도는 통상, 결리값으로 30 내지 1000초/100cc의 범위이며, 바람직하게는 50 내지 800초/100cc의 범위이다. 제1 다공층이 상기 범위의 투기도를 가지면, 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0338] 제1 다공층의 공극률은, 전해액의 유지량을 높임과 함께, 확실하게 섯 다운 기능을 얻을 수 있는 점에서, 20 내지 80체적%가 바람직하고, 30 내지 70체적%가 보다 바람직하다. 공극률이 20체적% 미만이면 전해액의 유지

량이 적어질 우려가 있고, 80체적%를 초과하면 셋 다운이 발생하는 강온에서의 무공화가 불충분해질 우려가 있다. 즉, 전지가 격렬하게 발열했을 때 전류를 차단하지 못하게 될 우려가 있다.

- [0339] 제1 다공층의 구멍 직경은, 본 발명의 세퍼레이터를 전지에 내장했을 때, 충분한 이온 투과성이 얻어지고, 또한 정극이나 부극으로의 입자의 인입을 방지할 수 있는 점에서, 3 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 1 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하다.
- [0340] 제1 다공층의 막 두께는, 적층체의 적층 수를 감안해서 적절히 결정된다. 특히 제1 다공층을 기재로서 사용하고, 제1 다공층의 편면(또는 양면)에 제2 다공층을 형성하는 경우에 있어서, 제1 다공층의 막 두께는 4 내지 40  $\mu$ m가 바람직하고, 5 내지 30 $\mu$ m가 보다 바람직하다. 두께가 4 $\mu$ m 미만이면 제1 다공층의 강도가 불충분해질 우려가 있고, 40 $\mu$ m를 초과하면 너무 두꺼워져, 전지 용량이 작아질 우려가 있다.
- [0341] 제1 다공층의 단위 면적당 중량은, 적층체의 강도, 막 두께, 핸들링성 및 중량, 나아가 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우의 전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있는 점에서, 통상 4 내지 15g/m<sup>2</sup>이며, 5 내지 12g/m<sup>2</sup>가 바람직하다.
- [0342] 이러한 제1 다공층으로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2013-14017호 공보의 다공질 폴리올레핀층, 일본 특허 공개 제2012-54229호 공보의 폴리올레핀 다공막 및 일본 특허 공개 제2014-040580호 공보의 폴리올레핀 기재 다공질 필름 등을 적절하게 이용할 수 있다.
- [0343] 제1 다공층의 제조 방법에 대해서도, 공지된 방법을 사용할 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 일본 특허 공개 평 7-29563호 공보에 기재된 바와 같이, 열가소성 수지에 가소제를 첨가해서 필름 성형한 후, 해당 가소제를 적당한 용매로 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0344] 구체적으로는, 예를 들어 제1 다공층이, 초고분자량 폴리에틸렌 및 중량 평균 분자량 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 수지로 형성되어 이루어지는 경우에는, 제조 비용의 관점에서, 이하에 나타난 바와 같은 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.
- [0345] (a) 초고분자량 폴리에틸렌 100중량부와, 중량 평균 분자량 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀 5 내지 200중량부와, 탄산칼슘 등의 무기 충전제 100 내지 400중량부를 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정
- [0346] (b) 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 사용해서 시트를 성형하는 공정
- [0347] (c) 공정 (b)에서 얻어진 시트 내로부터 무기 충전제를 제거하는 공정
- [0348] (d) 공정 (c)에서 얻어진 시트를 연신해서 제1 다공층을 얻는 공정
- [0349] 그 밖에, 상술한 각 특허문헌에 기재된 방법을 이용해도 된다.
- [0350] 또한, 제1 다공층에 대해서는 상술한 특성을 갖는 시판품을 사용해도 된다.
- [0351] 제1 다공층의 함수율은, 그것을 구성하는 원료에 따라 조정할 수 있는데, 제1 다공층을 친수화 처리함으로써 조정할 수도 있다. 친수화 처리함으로써, 제1 다공층의 함수율을 원하는 값으로 함으로써 본 발명의 적층체를 얻을 수 있다. 친수화 처리로서는, 산이나 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등을 들 수 있다.
- [0352] [1-2. 제2 다공층]
- [0353] 제2 다공층은, 상술한 흡습 특성을 나타내는 것이면 되고, 구체적인 구성은 특별히 한정되지 않는다. 제2 다공층은, 내부에 다수의 미세 구멍을 갖고, 이들 미세 구멍이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽 면에서 다른 쪽 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능하게 된 층일 수 있다. 또한, 제2 다공층은, 제1 다공층의 편면에 적층체의 최외층으로서 설치되어, 세퍼레이터로서 사용할 때 전극과 접촉할 수 있는 층이어도 된다.
- [0354] 제2 다공층은, 복수의 층으로 구성되는 것이어도 된다. 예를 들어, 제2 다공층은, 내열층 및 기능층 중 적어도 한쪽을 포함하는 것인 구성을 예시할 수 있다. 제2 다공층이 내열층과 기능층을 포함하는 경우, 상기 제1 다공층과 기능층과의 사이에 내열층을 형성해도 된다(즉, 제1 다공층/내열층/기능층의 순의 적층체가 됨). 다른 형태로서, 상기 제1 다공층/기능층/내열층의 순의 적층체로 해도 된다. 또한 다른 형태로서, 기능층과 내열층 사이에 상기 제1 다공층을 끼워 넣는 구조여도 된다(즉, 내열층/제1 다공층/기능층). 단, 세퍼레이터의 두께를 얇게 하기 위해서는, 제2 다공층은 기능층만을 포함하는 것이 바람직하다. 전지의 고용량화에 기여하기 위해서



이다.

[0355] 이하, 기능층과 내열층에 대해서 설명한다.

[0356] 제2 다공층의 함수율은, 그것을 구성하는 원료에 따라 조정할 수 있는데, 제2 다공층을 친수화 처리함으로써 조정할 수도 있다. 친수화 처리함으로써, 제2 다공층의 함수율을 원하는 값으로 함으로써 본 발명의 적층체를 얻을 수 있다. 친수화 처리로서는, 산이나 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등을 들 수 있다.

[0357] <기능층>

[0358] 제2 다공층을 구성하는 기능층으로서, 상술한 흡습 특성을 나타내는 것이면 되며, 그 구성은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 직경 1 $\mu$ m 이하의 골격이 삼차원 그물눈 형상으로 연결된 구조를 갖는 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 수지는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴계 수지(이하, 간단히 「PVDF계 수지」라고도 함)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0359] PVDF계 수지로서는, 불화비닐리덴의 단독 중합체(즉, 폴리불화비닐리덴); 불화비닐리덴과 다른 공중합 가능한 단량체와의 공중합체(폴리불화비닐리덴 공중합체); 이들의 혼합물을 들 수 있다. 불화비닐리덴과 공중합 가능한 단량체로서는, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 불화비닐 등을 들 수 있고, 1종류 또는 2종류 이상을 사용할 수 있다. PVDF계 수지는, 유화 중합 또는 현탁 중합으로 합성할 수 있다.

[0360] PVDF계 수지는, 그 구성 단위로서 불화비닐리덴이 95몰% 이상(보다 바람직하게는 98몰% 이상) 포함되어 있는 것이 바람직하다. 불화비닐리덴이 95몰% 이상 포함되어 있으면, 전지 제조 시의 가압이나 가열에 견딜 수 있는 기계적 강도와 내열성을 확보하기 쉽다.

[0361] 기능층은, 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 서로 다른 2종류의 PVDF계 수지(하기의 제1 수지와 제2 수지)를 함유하는 형태도 바람직하다.

[0362] · 제1 수지: 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 0몰% 초과 1.5몰% 이하인 불화비닐리덴/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 또는 불화비닐리덴 단독 중합체(헥사플루오로프로필렌의 함유량이 0몰%)

[0363] · 제2 수지: 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 1.5몰% 초과인 불화비닐리덴/헥사플루오로프로필렌 공중합체

[0364] 상기 2종류의 PVDF계 수지를 함유하는 기능층은, 어느 한쪽을 함유하지 않는 기능층에 비해, 전극과의 밀착성이 향상된다. 또한, 상기 2종류의 PVDF계 수지를 함유하는 기능층은, 어느 한쪽을 함유하지 않는 기능층에 비해, 제1 다공층과의 접착성이 향상되고, 이들 층간의 박리력이 향상된다. 제1 수지와 제2 수지의 혼합비(질량비, 제1 수지:제2 수지)는 15:85 내지 85:15가 바람직하다.

[0365] PVDF계 수지는, 중량 평균 분자량이 30만 내지 300만인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 30만 이상이면, 제2 다공층이 전극과의 접착 처리에 견딜 수 있는 역학 물성을 확보할 수 있어, 충분한 밀착성이 얻어진다. 한편, 중량 평균 분자량이 300만 이하이면, 도공 성형할 때의 도공액의 점도가 너무 높아지지 않아 성형성이 우수하다. 중량 평균 분자량은 보다 바람직하게는 30만 내지 200만의 범위이며, 더욱 바람직하게는 50만 내지 150만의 범위이다.

[0366] PVDF계 수지의 피브릴 직경은 사이클 특성의 관점에서, 10nm 내지 1000nm인 것이 바람직하다.

[0367] 상기 기능층은, PVDF계 수지 이외의 다른 수지를 포함하고 있어도 된다. 다른 수지로서는, 스티렌-부타디엔 공중합체; 아크릴로니트릴이나 메타크릴로니트릴 등의 비닐니트릴류의 단독 중합체 또는 공중합체; 폴리에틸렌옥사이드나 폴리프로필렌옥사이드 등의 폴리에테르류 등을 들 수 있다.

[0368] 또한, 상기 기능층은, 무기물 또는 유기물을 포함하는 필러를 포함하고 있어도 된다. 필러를 함유함으로써, 세퍼레이터의 미끄럼성이나 내열성을 향상시킬 수 있다. 필러로서는, 비수 전해액에서 안정되고 또한 전기 화학적으로 안정된 유기 필러 및 무기 필러 중 어느 것이어도 된다.

[0369] 유기 필러로서는, 예를 들어 가교 폴리아크릴산, 가교 폴리아크릴산에스테르, 가교 폴리메타크릴산, 가교 폴리메타크릴산에스테르, 가교 폴리메타크릴산메틸, 가교 폴리실리콘, 가교 폴리스티렌, 가교 폴리디비닐벤젠, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 가교물, 폴리이미드, 멜라민 수지, 페놀 수지, 벤조구아나민-포름알데히드 축합물 등의 가교 고분자 미립자; 폴리술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아라미드, 폴리아세탈, 열가소성 폴리이미드 등의 내

열성 고분자 미립자 등을 들 수 있다.

- [0370] 유기 필러를 구성하는 수지(고분자)는, 상기에 예시한 분자종의 혼합물, 변성체, 유도체, 공중합체(랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체), 가교체여도 된다.
- [0371] 무기 필러로서는, 예를 들어 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화크롬, 수산화지르코늄, 수산화니켈, 수산화붕소 등의 금속 수산화물; 알루미늄, 지르코니아 등의 금속 산화물; 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염; 황산바륨, 황산칼슘 등의 황산염; 규산칼슘, 탈크 등의 점토 광물 등을 들 수 있다. 난연성 부여나 제전 효과의 관점에서는, 금속 수산화물이 바람직하다.
- [0372] 각종 필러는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0373] 필러의 체적 평균 입자 직경은, 양호한 밀착성과 미끄럼성의 확보 및 세퍼레이터의 성형성의 관점에서,  $0.01\mu\text{m}$  내지  $10\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 그 하한값으로서 0.1 $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하고, 상한값으로서 5 $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하다.
- [0374] 필러의 입자 형상은 임의이며, 구형, 타원형, 판상, 막대 형상, 부정형의 어느 것이어도 된다. 전지의 단락 방지의 관점에서는, 판상의 입자나, 응집하지 않은 1차 입자인 것이 바람직하다.
- [0375] 필러는, 기능층의 표면에 미세한 요철을 형성함으로써 미끄럼성을 향상시킬 수 있는 것인데, 필러가 판상의 입자나 응집하지 않은 1차 입자인 경우에는, 필러에 의해 기능층의 표면에 형성되는 요철이 보다 미세해져, 전극과의 밀착성이 보다 양호하다.
- [0376] 상기 기능층에서는, PVDF계 수지 및 필러의 총량에서 차지하는 필러의 비율이 1질량% 내지 30질량%인 것이 바람직하다. 필러의 함유 비율이 1질량% 이상이면, 기능층의 표면에 미세한 요철을 형성해서 세퍼레이터의 미끄럼성을 향상시키는 효과가 발휘되기 쉽다. 이 관점에서는, 필러의 함유 비율은 3질량% 이상이 보다 바람직하다. 한편, 필러의 함유 비율이 30질량% 이하이면, 기능층 및 세퍼레이터의 기계적 강도가 유지되어, 예를 들어 전극과 세퍼레이터를 겹쳐서 권회하여 전극체를 제작할 때, 세퍼레이터에 갈라짐 등이 발생하기 어렵다. 이 관점에서는, 필러의 함유 비율은 20질량% 이하가 보다 바람직하고, 10질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0377] 기능층에 있어서는, 세퍼레이터를 슬릿했을 때 슬릿 단부면에 보풀이나 절곡, 슬릿 부스러기의 혼입이 발생하는 것을 억제하는 관점에서, PVDF계 수지 및 필러의 총량에서 차지하는 필러의 비율이 1질량% 이상인 것이 바람직하고, 3질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0378] 기능층의 평균 두께는, 전극과의 밀착성과 고에너지 밀도를 확보하는 관점에서, 제1 다공층의 편면에서  $0.5\mu\text{m}$  내지  $10\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 1 $\mu\text{m}$  내지 5 $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0379] 기능층은, 이온 투과성의 관점에서 충분히 다공화된 구조인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 공공률이 30% 내지 60%인 것이 바람직하다. 기능층은, 평균 구멍 직경이 20nm 내지 100nm인 것이 바람직하다.
- [0380] 기능층의 표면 조도는, 10점 평균 조도(Rz)로 0.8 $\mu\text{m}$  내지 8.0 $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 0.9 $\mu\text{m}$  내지 6.0 $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, 1.0 $\mu\text{m}$  내지 3.0 $\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다. 10점 평균 조도(Rz)는 JIS B 0601-1994(또는 JIS B 0601-2001의 Rzjis)에 준한 방법에 의해 측정되는 값이다. 구체적으로는, Rz는 고사가 경표조사 제조의 ET4000을 사용하여, 측정 길이 1.25mm, 측정 속도 0.1mm/초, 온습도 25℃/50% RH의 조건에서 측정되는 값이다.
- [0381] 기능층의 동마찰 계수는 0.1 내지 0.6이 바람직하고, 0.1 내지 0.4가 보다 바람직하고, 0.1 내지 0.3이 더욱 바람직하다. 동마찰 계수는, JIS K7125에 준한 방법에 의해 측정되는 값이다. 구체적으로는, 본 발명에서의 동마찰 계수는, 헤이돈사 제조의 표면 특성 테스터(Surface Property Tester)를 사용하여 측정되는 값이다.
- [0382] 기능층의 도공량은, 전극과의 밀착성 및 이온 투과성의 관점에서, 제1 다공층의 편면에서  $0.5\text{g}/\text{m}^2$  내지  $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 바람직하다.
- [0383] 또한, 제2 다공층을 구성하는 기능층은, 수지 미립자를 포함하는 것이어도 된다. 상기 수지 미립자는, 탄소수 2 내지 4의  $\alpha$ -올레핀에서 유래되는 구조 단위를 갖는 수지 또는 PVDF계 수지인 것이 바람직하다. 또한 이러한 기능층은, 수지 미립자 외에 결합제 수지를 포함하는 것이어도 된다. 상기 결합제 수지는, 수지 미립자끼리를 결합시키는 성질을 갖고, 전지의 전해액에 대하여 불용성이며, 전지의 사용 환경 하에서 전기 화학적으로 안정되는 중합체(즉, 결합제 수지)가 바람직하다. 또한, 결합제 수지는 수용성의 중합체여도 되고, 비수용성의 중합체여도 된다.

- [0384] 결합제 수지로서는, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리불화비닐리덴이나 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소 함유 수지, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체나 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 불소 함유 고무, 스티렌-부타디엔 공중합체나 그의 수소화물, 메타크릴산에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌프로필렌 러버, 폴리아세탄비닐 등의 고무류, 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르아미드, 폴리에스테르 등의 용점이나 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 수지, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스에테르류, 알긴산나트륨, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴산 등의 중합체를 들 수 있다. 이들 결합제 수지는, 단독 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 셀룰로오스에테르류로서는, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 히드록시에틸셀룰로오스(HEC), 카르복시에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 시안에틸셀룰로오스, 옥시에틸셀룰로오스 등을 들 수 있다.
- [0385] 또한, 기능층의 그 밖의 형태로서, 기능층은, 탄소수 2 내지 4의  $\alpha$ -올레핀에서 유래되는 구조 단위를 갖는 수지 또는 PVDF계 수지를 포함하는 미립자의 집합체층을 들 수 있다. 이 기능층에는, 또한 유기 화합물 및 무기 화합물 중 적어도 한쪽을 포함하는 필러가 포함되어 있다. 필러의 함유량은, 제1 실시 형태에서는, 미립자와 필러의 합계 질량에 대하여 20질량% 내지 80질량%이며, 제2 실시 형태에서는, 미립자의 체적과 필러의 체적의 합계 체적에 대한 필러의 체적이 15체적% 내지 90체적%이다. 또한, 기능층 1층당 미립자의 함유량은  $0.1\text{g}/\text{m}^2$  내지  $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 이다. 필러는, 상술한 것을 적절하게 예시할 수 있다.
- [0386] 기능층이 이러한 구성임으로써, 세퍼레이터의 이온 투과성 및 핸들링성이 우수하고, 또한 전극과 세퍼레이터를 열 프레스에 의해 접합한 경우에 양호한 밀착성을 확보할 수 있다.
- [0387] 기능층은, 상기 미립자를 집합체로서 포함하는 미립자의 집합체층으로 되어 있어도 된다. 여기서 「미립자의 집합체층」으로서, 예를 들어 다음의 (i)의 구성과, (ii)의 구성을 들 수 있다.
- [0388] (i)의 구성은, 미립자가 1차 입자로 제1 다공층에 고정화된 구성, 또는 미립자끼리 또는 미립자와 필러의 응집체(2차 입자)로서 제1 다공층에 고정화된 구성이다.
- [0389] (ii)의 구성은, 서로 인접하는 복수의 미립자끼리 또는 미립자와 필러가 일체적으로 연결되어 층상으로 되어 있고, 이 층에서의 미립자의 적어도 일부가 제1 다공층의 표면에 고정되어, 층상을 이루는 전체가 제1 다공층에 고정(일체화)된 구성이다.
- [0390] 또한, 미립자가 집합체로 되어 있는 것은, 세퍼레이터 표면(기능층 표면)을 주사형 전자 현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)으로 관찰함으로써 확인할 수 있다.
- [0391] 기능층은, 충분한 이온 투과성을 갖는 것이라면, 그 구조는 특별히 제한되는 것은 아니다. 이온 투과성이라는 관점에서는, 기능층은 다공화된 구조인 것이 바람직하다. 다공화된 기능층을 접착성 다공질층이라고도 한다.
- [0392] 또한, 상기 미립자는, 기능층 중에서 입자 형상을 유지하고 있는 것이 바람직하다.
- [0393] 여기에서 말하는 「입자 형상을 유지하고 있는」이란, 예를 들어 주사형 전자 현미경으로 본 발명의 비수계 이차 전지용 세퍼레이터를 관찰했을 때, 상기 미립자의 입자 계면을 식별할 수 있는 상태를 말한다.
- [0394] 미립자의 평균 입경은  $0.01\mu\text{m}$  내지  $1\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고,  $0.02\mu\text{m}$  내지  $1\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하고,  $0.05\mu\text{m}$  내지  $1\mu\text{m}$ 인 것이 특히 바람직하다.
- [0395] 미립자의 평균 입경이  $0.01\mu\text{m}$  이상임으로써, 비수계 이차 전지용 세퍼레이터의 미끄럼성 및 핸들링성이 우수하다. 한편, 미립자의 평균 입경이  $1\mu\text{m}$  이하임으로써, 기능층을 균일하게 얇은 두께로 하기 쉽다.
- [0396] 기능층의 1층당에서의 미립자의 질량은  $0.1\text{g}/\text{m}^2$  내지  $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 인데,  $1.0\text{g}/\text{m}^2$  내지  $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 의 범위인 것이 바람직하다.
- [0397] 기능층의 1층당에서의 미립자의 질량이  $0.1\text{g}/\text{m}^2$  이상임으로써, 세퍼레이터와 전극의 밀착성이 향상된다. 또한, 기능층의 1층당에서의 미립자의 질량이  $6.0\text{g}/\text{m}^2$  이하임으로써, 이온이 세퍼레이터를 투과하기 쉽고, 전지의 부하 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0398] 기능층은, 전해액을 포함한 상태에서 압착 또는 열 프레스함으로써 전극과 접촉하는 층이다.
- [0399] 또한, 상기 수지 미립자가, 탄소수 2 내지 4의  $\alpha$ -올레핀에서 유래되는 구조 단위를 갖는 수지인 것이 바람직하다. 예를 들어, 에틸렌과 아세트산비닐의 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0400] 미립자의 평균 입경은 0.01 $\mu\text{m}$  내지 1 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 0.02 $\mu\text{m}$  내지 1 $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하고, 0.05 $\mu\text{m}$  내지 1 $\mu\text{m}$ 인 것이 특히 바람직하다.
- [0401] 탄소수 2 내지 4의  $\alpha$ -올레핀으로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐 등을 들 수 있고, 바람직하게는 에틸렌이다. 탄소수 2 내지 4의  $\alpha$ -올레핀에서 유래되는 구조 단위를 갖는 수지는, 이들 탄소수 2 내지 4의  $\alpha$ -올레핀과 그 밖의 단량체와의 공중합체여도 된다. 그 밖의 단량체로서는, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 라우르산비닐, 카프로산비닐, 스테아르산비닐, 팔미트산비닐, 버사트산비닐 등의 지방산 비닐; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산헥실, 아크릴산옥틸, 아크릴산라우릴 등의 탄소수 1 내지 16의 알킬기를 갖는 아크릴산에스테르; 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산헥실, 메타크릴산옥틸, 메타크릴산라우릴 등의 탄소수 1 내지 16의 알킬기를 갖는 메타크릴산에스테르; 아크릴산, 메타크릴산, 2-아크릴로일옥시에틸숙시네이트, 2-메타크릴로일옥시에틸숙시네이트, 카르복시에틸아크릴레이트, 카르복시에틸메타크릴레이트 등의 산성기 함유 비닐 단량체; 스티렌, 아크릴산벤질, 메타크릴산벤질 등의 방향족 비닐 단량체; 1,3-부타디엔, 이소프렌 등의 디엔; 및 아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 그 중에서도 지방산 비닐, 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르가 바람직하고, 아세트산비닐, 아크릴산에틸이 보다 바람직하다.
- [0402] 탄소수 2 내지 4의  $\alpha$ -올레핀에서 유래되는 구조 단위를 갖는 수지는, 바람직하게는 탄소수 2 내지 4의  $\alpha$ -올레핀과 그 밖의 단량체에서 유래되는 구조 단위를 갖는 수지이며, 보다 바람직하게는, 지방산 비닐, 아크릴산에스테르 및 메타크릴산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종에서 유래되는 구조 단위와, 탄소수 2 내지 4의  $\alpha$ -올레핀에서 유래되는 구조 단위를 갖는 수지이다.
- [0403] <내열층>
- [0404] 내열층은, 내열성 재료를 포함하고, 쏜 다운이 발생하는 고온에서 내열성을 갖고 있는 층이면 되며, 그 밖의 구성은 특별히 한정되지 않는다. 내열층도, 내부에 다수의 미세 구멍을 갖고, 이들 미세 구멍이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽 면에서 다른 쪽 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능하게 된 층인 것이 바람직하다.
- [0405] 제2 다공층이 내열층을 포함하는 경우, 당해 제2 다공층은 고온에서도 형상 안정성을 가질 수 있다. 또한, 본 명세서에서 내열성 재료란, 제1 다공층이 용융되는 온도(예를 들어, 제1 다공층이 폴리에틸렌을 포함하는 경우에는, 약 130℃)에서, 용융 또는 열분해하지 않는 재료라 정의한다.
- [0406] 내열성 재료로서는, 예를 들어 내열성 수지, 및 필러를 포함하는 내열성 수지 조성물 등을 들 수 있다.
- [0407] 내열성 수지로서는, 예를 들어 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리카르보네이트, 폴리아세탈, 폴리술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르에테르케톤, 방향족 폴리에스테르, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 셀룰로오스에테르류 등을 들 수 있다. 이들 내열 수지는, 단독 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0408] 상술한 내열성 수지 중에서도, 내열성을 보다 높이는 점에서, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드가 바람직하고, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드가 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 방향족 폴리아미드(파라 배향 방향족 폴리아미드, 메타 배향 방향족 폴리아미드), 방향족 폴리이미드, 방향족 폴리아미드이미드 등의 질소 함유 방향족 중합체이며, 특히 바람직하게는 방향족 폴리아미드이다. 내열성의 관점에서 특히 바람직한 것은, 파라 배향 방향족 폴리아미드(이하, 「파라 아라미드」라고도 함)이다.
- [0409] 파라 아라미드는, 파라 배향 방향족 디아민과 파라 배향 방향족 디카르복실산할라이드와의 축합 중합에 의해 얻어지는 것이며, 아미드 결합이 방향족 환의 파라 위치 또는 거기에 준한 배향 위치(예를 들어, 4,4'-비페닐렌, 1,5-나프탈렌, 2,6-나프탈렌 등과 같은 반대 방향으로 동축 또는 평행하게 연장되는 배향 위치)에서 결합되는 반복 단위를 실질적으로 포함하는 것이다. 파라 아라미드로서는, 예를 들어 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드), 폴리(파라벤즈아미드), 폴리(4,4'-벤즈아닐리드테레프탈아미드), 폴리(파라페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 폴리(파라페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(2-클로로-파라페닐렌테레프탈아미드), 파라페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체 등의 파라 배향형 또는 파라 배향형에 준한 구조를 갖는 파라 아라미드를 들 수 있다.



- [0410] 방향족 폴리이미드로서는, 방향족의 2산 무수물과 디아민과의 축중합으로 제조되는 전체 방향족 폴리이미드가 바람직하다. 2산 무수물로서는, 예를 들어 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물을 들 수 있다. 디아민으로서는, 예를 들어 옥시디아닐린, 파라페닐렌디아민, 벤조페논디아민, 3,3'-메틸렌디아닐린, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐술포, 1,5'-나프탈렌디아민을 들 수 있다.
- [0411] 방향족 폴리아미드이미드로서는, 방향족 디카르복실산 및 방향족 디이소시아네이트를 사용해서 이들 축합 중합으로부터 얻어지는 것, 방향족 2산 무수물 및 방향족 디이소시아네이트를 사용해서 이들 축합 중합으로부터 얻어지는 것을 들 수 있다. 방향족 디카르복실산으로서, 예를 들어 이소프탈산, 테레프탈산을 들 수 있다. 방향족 2산 무수물로서는, 예를 들어 무수 트리멜리트산을 들 수 있다. 방향족 디이소시아네이트로서는, 예를 들어 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 오르토티릴렌디이소시아네이트, m-크실렌디이소시아네이트를 들 수 있다.
- [0412] 셀룰로오스에테르류로서는, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 히드록시에틸셀룰로오스(HEC), 카르복시에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 시안에틸셀룰로오스, 옥시에틸셀룰로오스 등을 들 수 있다.
- [0413] 그 중에서도, 화학적, 열적인 안정성이 우수한 CMC, HEC가 바람직하고, CMC가 보다 바람직하다.
- [0414] 필러로서는, 유기 필러 또는 무기 필러를 사용할 수 있다. 유기 필러로서는, 예를 들어 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸 등의 단독 또는 2종류 이상의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 4불화에틸렌-6불화프로필렌 공중합체, 4불화에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드(폴리불화비닐리덴계 수지) 등의 불소계 수지, 멜라민 수지, 요소 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메타크릴레이트 등을 포함하는 미립자를 들 수 있다.
- [0415] 무기 필러로서는, 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 하이드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 알루미늄(예를 들어, α-알루미늄), 마이카, 제올라이트, 유리 등을 포함하는 미립자를 들 수 있다.
- [0416] 또한, 상기 필러의 수화물과 같은, 상기 필러와 유사한 물질을 사용해도 된다. 이들 필러는, 단독 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0417] 상기 필러 중에서도, 화학 안정성, 고온에서의 형상 안정성을 보다 높이는 점에서, 무기 산화물의 필러가 바람직하고, 그 중에서도 α-알루미나가 보다 바람직하다.
- [0418] 또한, 필러는, 제2 다공층에서의 이온 투과성을 확보하기에 충분한 정도의 구멍을 형성할 수 있는 것인 것이 바람직하다.
- [0419] 필러의 중량 비율은, 내열성 수지 및 필러의 합계 100중량%당 20 내지 99중량%일 수 있는데, 바람직하게는 30 내지 99중량%이며, 보다 바람직하게는 40 내지 99중량%이며, 보다 바람직하게는 50 내지 99중량%이며, 더욱 바람직하게는 60 내지 99중량%이다. 필러의 중량 비율이 상기 특정한 범위임으로써, 이온 투과성과 분말 낙하의 곤란성의 밸런스가 우수한 제2 다공층이 얻어진다. 또한, 분말 낙하란, 적층 다공질 필름으로부터 필러가 박리되는 현상이다.
- [0420] 내열층에는, 내열층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 내열성 재료 이외의 성분이 포함되어 있어도 된다. 그러한 성분으로서, 예를 들어 분산제, 가소제, pH 제조제를 들 수 있다.
- [0421] 내열층의 두께는 1 내지 25 $\mu\text{m}$  이하일 수 있는데, 바람직하게는 5 내지 20 $\mu\text{m}$  이하의 범위이다. 두께가 1 $\mu\text{m}$  이상이면, 사고 등에 의해 전지의 발열이 발생했을 때 제1 다공층의 열수축을 억제할 수 있어, 세퍼레이터가 수축될 우려를 피할 수 있다. 한편, 두께가 25 $\mu\text{m}$  이하인 경우, 제2 다공층의 두께가 지나치게 두꺼워지지 않아, 전지의 용량이 작아질 우려를 피할 수 있다.
- [0422] [2. 적층체를 사용한 세퍼레이터]
- [0423] 본 발명의 적층체는, 세퍼레이터(예를 들어, 비수 이차 전지용 세퍼레이터)로서 이용 가능하다. 이러한 세퍼레이터는, 기계 강도와 전지로 했을 때의 에너지 밀도의 관점에서, 전체의 막 두께가 5 $\mu\text{m}$  내지 35 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 10 $\mu\text{m}$  내지 20 $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.

- [0424] 세퍼레이터의 공공률은, 전극과의 밀착성, 핸들링성, 기계적 강도 및 이온 투과성의 관점에서, 30% 내지 60% 인 것이 바람직하다.
- [0425] 세퍼레이터의 걸리값(JIS P8117)은, 기계 강도와 막 저항의 밸런스가 좋은 점에서, 50초/100cc 내지 800초/100cc인 것이 바람직하다. 세퍼레이터는, 이온 투과성의 관점에서, 제1 다공층의 걸리값과, 상기 제1 다공층 상에 제2 다공층을 형성한 세퍼레이터의 걸리값과의 차가 300초/100cc 이하인 것이 바람직하고, 150초/100cc 이하인 것이 보다 바람직하고, 100초/100cc 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0426] 세퍼레이터의 곡로율(tortuosity)은 이온 투과성의 관점에서, 1.5 내지 2.5인 것이 바람직하다.
- [0427] 세퍼레이터의 막 저항은 전지의 부하 특성의 관점에서,  $1\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$  내지  $10\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ 인 것이 바람직하다. 여기서 막 저항이란, 세퍼레이터에 전해액을 함침시켰을 때의 저항값이며, 교류법으로 측정된다. 당연히, 전해액의 종류, 온도에 따라 상이하지만, 상기의 수치는 전해액으로서 1M  $\text{LiBF}_4$ -프로필렌카르보네이트/에틸렌카르보네이트 (질량비 1/1)를 사용하여, 20℃에서 측정한 수치이다.
- [0428] 세퍼레이터의 105℃에서의 열수축률은, MD 방향, TD 방향 모두 10% 이하인 것이 바람직하다. 열수축률이 이 범위에 있으면, 세퍼레이터의 형상 안정성과 셋 다운 특성의 밸런스가 잡힌 것이 된다. 보다 바람직하게는 5% 이하이다.
- [0429] [3. 세퍼레이터의 제조 방법]
- [0430] 본 발명에 따른 적층체를 사용한 세퍼레이터의 제조 방법에 대해서도, 당해 세퍼레이터를 얻을 수 있으면 특별히 한정되지 않고, 다양한 방법으로 제조할 수 있다.
- [0431] 예를 들어, 제2 다공층의 기능층으로서, PVDF계 수지를 사용하는 경우라면, PVDF계 수지를 포함하는 도공액을 제1 다공층(기재) 상에 도공해서 도공층을 형성하고, 계속해서 도공층의 PVDF계 수지를 고화시킴으로써, 제2 다공층을 제1 다공층 상에 일체적으로 형성하는 방법으로 제조할 수 있다.
- [0432] PVDF계 수지를 포함하는 제2 다공층은, 예를 들어 다음의 습식 도공법에 의해 형성할 수 있다. 먼저, PVDF계 수지를 용매에 용해시키고, 이것에 필터를 분산시켜서 도공액을 제조해도 된다. 이 도공액을 제1 다공층에 도공하고, 계속해서 적절한 응고액에 침지함으로써, 상분리를 유발하면서 PVDF계 수지를 고화시킨다. 이 공정을 거쳐, 제1 다공층 상에는, PVDF계 수지를 포함하는 다공질 구조의 층이 형성된다. 그 후, 수세와 건조를 행하여, 다공질 구조의 층으로부터 응고액을 제거한다.
- [0433] 예를 들어, 이하의 방법을 들 수 있다.
- [0434] (방법 1)
- [0435] (a) PVDF계 수지가 용매에 용해된 용액을 제조한다.
- [0436] (b) 해당 용액을 제1 다공층에 도공하여, 도공막을 형성한다.
- [0437] (c) 습윤 상태의 해당 도공막을, 해당 PVDF계 수지를 용해하지 않는 용매에의 침지 등의 수단으로, 상기 도공막으로부터 PVDF계 수지를 석출시킨다.
- [0438] (d) 필요에 따라 습윤 상태의 해당 PVDF계 수지가 석출된 도공막을, 해당 PVDF계 수지를 용해하지 않는 용매에 추가로 침지시켜 세정한다.
- [0439] (e) 습윤 상태의 해당 PVDF계 수지가 석출된 도공막을 건조한다.
- [0440] (방법 2)
- [0441] (a) 필요에 따라 결합제 수지가 물에 용해된 수용액에, PVDF계 수지가 분산된 도공막을 제조한다. 이때, PVDF계 수지는 미립자이어도 된다.
- [0442] (b) 도공액을 제1 다공층에 도공하여, 도공막을 형성한다.
- [0443] (c) 물을 건조 제거한다.
- [0444] 이러한 방법에 의해 제조된 제2 다공층은, 통상 직경  $1\mu\text{m}$  이하의 골격이 삼차원 그물눈 형상으로 연결된 구조를 갖는다. 직경  $1\mu\text{m}$  이하의 골격이 삼차원 그물눈 형상으로 연결된 구조를 갖는 것은, 주사형 전자 현미경에 의

해 제2 다공층의 표면을 관찰함으로써 확인할 수 있다.

- [0445] 본 발명에 적합한 습식 도공법의 상세는 이하와 같다.
- [0446] 도공액의 제조에 사용하는, PVDF계 수지를 용해하는 용매(이하, 「양용매」라고도 함)로서는, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드 등의 극성 아미드 용매가 적절하게 사용된다.
- [0447] 양호한 다공질 구조를 형성하는 관점에서는, 상분리를 유발하는 상분리제를 양용매에 혼합시키는 것이 바람직하다. 상분리제로서는, 물, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올 등을 들 수 있다. 단, 트리프로필렌글리콜 및 에틸렌글리콜 등의 비점이 150℃를 초과하는 친수성의 상분리제를 양용매에 혼합시키지 않는 것이 바람직하다. 폴리올레핀계 수지를 포함하는 제1 다공층은 80℃ 내지 150℃에서 용융 변형되기 때문에, 본 발명에 따른 적층체는 150℃를 초과하는 온도에서의 건조를 행할 수 없다. 그 때문에, 비점이 150℃를 초과하는 친수성의 상분리제는, 적층체 중에 잔존하기 쉽고, 노점 20℃ 분위기에서의 흡수율을 상승시키는 경향이 있다. 상분리제는, 도공에 적절한 점도를 확보할 수 있는 범위에서 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0448] 용매로서는, 양호한 다공질 구조를 형성하는 관점에서, 양용매를 60질량% 이상, 상분리제를 5질량% 내지 40질량% 포함하는 혼합 용매가 바람직하다. 도공액은, 양호한 다공질 구조를 형성하는 관점에서, PVDF계 수지가 3질량% 내지 10질량%의 농도로 포함되어 있는 것이 바람직하다.
- [0449] 또한, 도공액은, 제2 다공층에 미끄럼성을 부여하는 관점과 양호한 다공질 구조를 형성하는 관점에서, PVDF계 수지 및 필러의 총량에서 차지하는 필러의 비율이 1질량% 내지 30질량%인 것이 바람직하고, 3질량% 내지 28질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0450] 응고액(PVDF계 수지를 용해하지 않는 용매)은 도공액의 제조에 사용한 양용매와 상분리제 및 물로 구성되는 것이 일반적이다. 양용매와 상분리제의 혼합비는 PVDF계 수지의 용해에 사용한 혼합 용매의 혼합비에 맞추는 것이 일반적이다. 물의 농도는, 다공질 구조의 형성 및 생산성의 관점에서, 40질량% 내지 90질량%인 것이 바람직하다. 상기 양용매와 마찬가지로의 이유에 의해, 응고액에도 비점이 150℃를 초과하는 친수성의 상분리제는 포함되지 않는 것이 바람직하다.
- [0451] 제1 다공층으로의 도공액의 도공은, 메이어 바, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터 등 종래의 도공 방식을 적용해도 된다.
- [0452] 제2 다공층은, 상술한 습식 도공법 이외에도, 건식 도공법으로 제조할 수 있다. 여기서, 건식 도공법이란, PVDF계 수지, 필러 및 용매를 포함한 도공액을 제1 다공층에 도공하고, 이 도공층을 건조시켜서 용매를 휘발 제거함으로써 다공층을 얻는 방법이다. 단, 건식 도공법은 습식 도공법과 비교해서 도공층이 치밀해지기 쉽고, 또한 도공액의 양용매가 제2 다공질 중에 잔존하기 쉬우므로, 양호한 다공질 구조를 얻을 수 있는 점에서 습식 도공법이 더 바람직하다.
- [0453] 건식 도공법에 있어서는, 다공질 구조를 형성하기 위해서 PVDF계 수지를 용해하는 용매로서, 양용매와 해당 양용매보다도 비점이 높은 빈용매와의 혼합 용매를 사용하는 경우가 있지만, 적층체의 겔을 억제한다는 관점에서는, 이러한 혼합 용매를 사용하는 것은 바람직하지 않다. 당해 혼합 용매를 사용한 경우, 양용매가 먼저 증발하고, 빈용매가 잔존함으로써 다공층의 구멍이 형성된다. 즉, 빈용매가 증발한 자국이 구멍이 되는데, 이러한 방법에 의해 제2 다공층을 형성한 경우, 상기 구멍의 크기가 커지는 경향이 있다. 구체적으로는, 제2 다공층의 표면에서의,  $0.5\mu\text{m}^2$  이상의 매크로 구멍의 개공부의 면적이 30%를 초과하는 경향이 있다.
- [0454] 상기 구멍의 크기가 커지고, 제2 다공층의 표면에서의,  $0.5\mu\text{m}^2$  이상의 매크로 구멍의 개공부의 면적이 30%를 초과하는 경우, 제1 다공층과 제2 다공층의 계면에서의, 제2 다공층의 구멍의 크기도 커지고, 제1 다공층과 제2 다공층의 접착점이 조잡해진다. 그 결과, 습도의 변화에 수반하는 제1 다공층의 수축 응력을 제2 다공층이 억제할 수 없게 되어, 적층체의 결이 발생한다.
- [0455] 세퍼레이터는, 제2 다공층을 독립된 시트로서 제작하고, 이 제2 다공층을 제1 다공층에 겹쳐서, 열 압착이나 접착제에 의해 복합화하는 방법에 의해서도 제조할 수 있다. 제2 다공층을 독립된 시트로서 제작하는 방법으로서, PVDF계 수지 및 필러를 포함하는 도공액을 박리 시트 상에 도공하고, 상술한 습식 도공법 또는 건식 도공법을 적용해서 제2 다공층을 형성하여, 박리 시트로부터 제2 다공층을 박리하는 방법을 들 수 있다.
- [0456] 또한, 제2 다공층이 내열층인 경우에는, 제1 다공층과 제2 다공층을 각각 별도로 제작해서 접합하는 방법, 제2



다공층의 성분과 매체를 포함하는 도공액을 제작하여, 제1 다공층 상에 도포해서 매체를 제거하는 방법을 들 수 있으며, 후자의 방법이 간편해서 바람직하다.

[0457] 매체는 용매 또는 분산매이며, 제2 다공층의 성분이 균일하면서도 또한 안정적으로 용해 또는 분산시킬 수 있는 매체이면 된다. 매체로서는, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류, 아세톤, 톨루엔, 크실렌, 헥산, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 등을 들 수 있다. 매체는 단독으로 사용하거나, 상용하는 범위에서 복수 혼합하여 사용해도 된다.

[0458] 프로세스나 환경 부하 면에서, 매체는, 80중량% 이상이 물인 것이 바람직하고, 물만인 것이 보다 바람직하다.

[0459] 상기 도공액을 제1 다공층에 도포하는 도포 방법은, 균일하게 웨트 코팅할 수 있는 방법이라면 특별히 제한은 없으며, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있다. 도포 방법으로서, 예를 들어 모세관 코팅법, 스핀 코팅법, 슬릿 다이 코팅법, 스프레이 코팅법, 롤 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 바 코터법, 그라비아 코터법, 다이 코터법 등을 들 수 있다. 제2 다공층의 두께는 상기 도공액의 도포량, 상기 도공액 중의 중합체의 농도, 상기 도공액이 미립자를 포함하는 경우, 미립자의 중합체에 대한 비를 조절함으로써 제어할 수 있다. 통상, 제1 다공층으로의 상기 도공액의 도포, 및 제1 다공층에 도포한 상기 도공액으로부터의 매체의 제거는, 제1 다공층을 반송하면서 연속해서 행하여진다. 이렇게 함으로써, 제1 다공층이 긴 형상이어도, 연속적으로 제1 다공층과 제2 다공층을 적층하는 것이 가능하다.

[0460] 상기 도공액을 얻는 방법으로서, 균질한 도공액을 얻을 수 있는 방법이라면, 특별히 한정되지 않는다. 상기 도공액이, 폴리올레핀 이외의 중합체 이외에 다른 성분, 특히 필러를 포함하는 경우에는, 기계 교반법, 초음파 분산법, 고압 분산법, 미디어 분산법 등의 방법이 바람직하고, 보다 균일하게 분산시키는 것이 용이하다는 점에서, 고압 분산법이 보다 바람직하다. 그때의 혼합 순서도, 침전물이 발생하는 등 특별한 문제가 없는 한, 중합체와 필러 등의 기타 성분을 한번에 매체에 첨가해서 혼합해도 되고, 임의의 순서로 매체에 첨가해서 혼합해도 되고, 각각을 매체에 용해 또는 분산시킨 후에 혼합하는 등 임의이다.

[0461] 상기 도공액의 매체가 물을 포함하는 경우, 상기 도공액을 제1 다공층 상에 도포하기 전에, 미리 제1 다공층에 친수화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 제1 다공층을 친수화 처리함으로써, 보다 도포성이 향상되고, 보다 균질한 제2 다공층을 얻을 수 있다. 이 친수화 처리는, 특히 매체 중의 물의 농도가 높을 때 유효하다.

[0462] 친수화 처리로서는, 산이나 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등을 들 수 있다.

[0463] 비교적 단시간에 제1 다공층을 친수화할 수 있을 뿐 아니라, 코로나 방전에 의한 폴리올레핀의 개질이 제1 다공층의 표면 근방에만 한정되어, 제1 다공층 내부의 성질을 변화시키지 않아, 높은 도포성을 확보할 수 있다는 점에서, 코로나 처리가 바람직하다.

[0464] 제1 다공층 상에 도포한 상기 도공액으로부터의 매체의 제거는 건조가 간편해서 바람직하다. 건조 방법로서는, 예를 들어 자연 건조, 송풍 건조, 가열 건조, 감압 건조 등을 들 수 있고, 가열 건조가 바람직하다. 사용하는 매체에도 의존하지만, 건조 온도는 30 내지 80℃인 것이 바람직하고, 50 내지 80℃가 보다 바람직하다. 30℃ 이상이라면 충분한 건조 속도가 얻어지고, 80℃ 이하이면 외관이 양호한 적층 다공질 필름이 얻어진다.

[0465] 또한, 제2 다공층으로서, PVDF계 수지를 포함하는 미립자를 사용하는 경우를 예로 들어 설명한다. 세퍼레이터의 제조 방법은, PVDF계 수지를 포함하는 미립자와 유기 화합물 및 무기 화합물 중 적어도 한쪽을 포함하는 필러를 함유하는 수계 분산물을 제1 다공층의 편면 또는 양면에 도공하는 도공 공정과, 도공된 수계 분산물을 건조하는 건조 공정을 갖고, 세퍼레이터를 제조한다.

[0466] 세퍼레이터의 제조 방법을 상기 구성으로 함으로써, 수계 분산물의 용매를 증발시킴으로써, 본 발명의 비수계 이차 전지용 세퍼레이터를 제조할 수 있다. 그 때문에, 세퍼레이터의 제조에 일반적으로 사용되는 아세톤 등의 유기 용제를 취급하는 설비가 불필요해서, 세퍼레이터의 제조 비용을 저감할 수 있기 때문에, 생산성 높게 세퍼레이터를 제조할 수 있다.

[0467] [도공 공정]

[0468] 도공 공정에서는, PVDF계 수지를 포함하는 미립자와 유기 화합물 및 무기 화합물 중 적어도 한쪽을 포함하는 필러를 함유하고, 상기 필러의 함유량이, 상기 미립자 및 상기 필러의 합계 질량에 대하여 20질량% 이상 80질량% 이하인 수계 분산물을, 상기 미립자가 1층당 0.1g/m<sup>2</sup> 내지 6.0g/m<sup>2</sup>가 되도록, 제1 다공층의 편면 또는 양면에

도공한다.

[0469] [수계 분산물]

[0470] 수계 분산물은, 먼저, PVDF계 수지를 포함하는 미립자와, 유기 화합물 및 무기 화합물 중 적어도 한쪽을 포함하는 필러를, 각각 용매에 고체 상태로 분산, 현탁, 또는 유화함으로써 제조된다. 얻어진 수계 분산물이, 제1 다공층에 도공하는 도공액이 된다. 수계 분산물은 에멀전이거나 서스펜션이어도 된다.

[0471] 수계 분산물의 용매로서는, 적어도 물이 사용되고, 또한 물 이외의 용매를 첨가해도 된다.

[0472] 물 이외의 용매로서는, PVDF계 수지 및 필러를 용해하지 않고, 고체 상태로 분산, 현탁 또는 유화할 수 있는 용매라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 등의 알코올, 아세톤, 테트라히드로푸란, 메틸에틸케톤, 아세트산에틸, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드 등의 유기 용제를 들 수 있다.

[0473] 본 발명에 있어서, 수계 에멀전이란, PVDF계 수지를 포함하는 미립자와 필러를, 물, 또는 물과 상기 유기 용제와의 혼합액에 유화한 것이다.

[0474] 환경, 안전 및 경제적인 관점에서는, 물 또는 물과 알코올과의 혼합액에 PVDF계 수지를 포함하는 미립자와 필러를 유화한 수계 에멀전을 사용하는 것이 바람직하다.

[0475] 수계 분산물의 조성은, 물과 미립자와 필러를 함유하고 있으면 되지만, 또한 필러의 함유량이, 미립자 및 필러의 합계 질량에 대하여 20질량% 이상 80질량% 이하가 되는 양, 또는 미립자의 체적과 필러의 체적과의 합계 체적에 대한 필러의 체적이 15체적% 이상 90체적% 이하인 것이 바람직하다.

[0476] 또한, 도공에 적절한 점도를 확보할 수 있는 범위에서, 공지된 증점제를 더 함유하고 있어도 되고, 수계 분산물에서의 미립자 및 필러의 분산성을 향상시키기 위해서, 공지된 계면 활성제를 함유하고 있어도 된다.

[0477] 수계 분산물 중의 PVDF계 수지를 포함하는 미립자의 함유량은, 수계 분산물의 전체 질량에 대하여 1질량% 내지 50질량%인 것이 바람직하다. 미립자의 농도를 조절함으로써, 비수계 이차 전지용 세퍼레이터에 존재하는 PVDF계 수지를 포함하는 미립자의 질량을 조정할 수 있다.

[0478] 제1 다공층(예를 들어, 폴리올레핀 미다공막)으로의 수계 분산물의 도공에는, 예를 들어 메이어 바, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터, 마이크로그라비아 코터, 스프레이 코팅 등 종래의 도공 방식을 적용하는 것이 가능하다. PVDF계 수지를 포함하는 미립자를 제1 다공층의 표리 양면에 고정화하는 경우, 수계 분산물을 편면씩 도공해서 건조해도 된다. 생산성의 관점에서는, 수계 분산물을 양면 동시에 제1 다공층에 도공하여, 수계 분산물을 건조하는 것이 바람직하다.

[0479] [건조 공정]

[0480] 건조 공정에서는, 도공 공정에서 제1 다공층에 도공된 수계 분산물을 건조한다.

[0481] 제1 다공층(예를 들어, 폴리올레핀 미다공막) 중 적어도 한쪽 면에 도공된 수계 분산물을 건조시킴으로써, 수계 분산물의 용매를 증발시키면서 PVDF계 수지를 포함하는 미립자의 집합체와 필러를 포함하는 기능층을 형성한다.

[0482] 건조 공정을 거침으로써 얻어진 기능층 중의 PVDF계 수지를 포함하는 미립자는, 입자 형상을 유지하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 건조 공정을 행함으로써, PVDF계 수지 미립자가 결합체로서 기능하고, 기능층 전체가, 폴리올레핀 미다공막 등의 제1 다공층 상에 일체적으로 형성된 상태가 된다.

[0483] [4. 비수 이차 전지]

[0484] 본 발명에 따른 비수 이차 전지는, 리튬의 도프·탈도프에 의해 기전력을 얻는 비수계 이차 전지이며, 정극과, 부극과, 앞서 서술한 세퍼레이터를 구비하는 것이면 되며, 그 밖의 구성은 특별히 한정되지 않는다. 비수 이차 전지는, 부극과 정극이 상술한 세퍼레이터를 통해 대향한 구조체에 전해액이 함침된 전지 요소가 외장재 내에 봉입된 구조를 갖는다. 비수 이차 전지는, 비수전해질 이차 전지, 특히 리튬 이온 이차 전지에 적합하다. 또한, 도프란, 흡장, 담지, 흡착 또는 삽입을 의미하고, 정극 등의 전극의 활물질에 리튬 이온이 생기는 현상을 의미한다. 상술한 세퍼레이터를 사용해서 제조된 비수 이차 전지는, 세퍼레이터의 핸들링성이 우수하므로, 제조 수율이 높다.

[0485] 정극은, 정극 활물질 및 결합제 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조로 해도 된다. 활물질층

은, 또한 도전 보조제를 포함해도 된다.

- [0486] 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 함유 전이 금속 산화물 등을 들 수 있고, 구체적으로는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$  등을 들 수 있다.
- [0487] 결합제 수지로서는, 예를 들어 PVDF계 수지 등을 들 수 있다.
- [0488] 도전 보조제로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말과 같은 탄소 재료를 들 수 있다.
- [0489] 집전체로서는, 예를 들어 두께  $5\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄 박, 티타늄 박, 스테인리스 박 등을 들 수 있다.
- [0490] 부극은, 부극 활물질 및 결합제 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조로 해도 된다. 활물질층은, 또한 도전 보조제를 포함해도 된다. 부극 활물질로서는, 리튬을 전기 화학적으로 흡장할 수 있는 재료를 들 수 있고, 구체적으로는, 예를 들어 탄소 재료; 규소, 주석, 알루미늄 등과 리튬과의 합금 등을 들 수 있다.
- [0491] 결합제 수지로서는, 예를 들어 PVDF계 수지, 스티렌-부타디엔 고무 등을 들 수 있다. 본 발명의 세퍼레이터는, 부극 결합제로서 스티렌-부타디엔 고무를 사용한 경우에도, 부극에 대하여 충분한 밀착성을 확보할 수 있다.
- [0492] 도전 보조제로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말과 같은 탄소 재료를 들 수 있다.
- [0493] 집전체로서는, 예를 들어 두께  $5\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 의 구리박, 니켈 박, 스테인리스 박 등을 들 수 있다. 또한, 상기 부극 대신에, 금속 리튬 박을 부극으로서 사용해도 된다.
- [0494] 전해액은, 리튬염을 비수계 용매에 용해한 용액이다. 리튬염으로서, 예를 들어  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  등을 들 수 있다.
- [0495] 비수계 용매로서는, 예를 들어 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트, 디플루오로에틸렌카르보네이트 등의 환상 카르보네이트; 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 및 그의 불소 치환체 등의 쇄상 카르보네이트;  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤 등의 환상 에스테르 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용하거나 혼합하여 사용해도 된다.
- [0496] 전해액으로서, 환상 카르보네이트와 쇄상 카르보네이트를 질량비(환상 카르보네이트/쇄상 카르보네이트) 20/80 내지 40/60으로 혼합하고, 리튬염을 0.5M 내지 1.5M 용해한 것이 적합하다.
- [0497] 외장재로서는, 금속 캔이나 알루미늄 적층 필름제 팩 등을 들 수 있다. 전지의 형상은 각형, 원통형, 코인형 등이 있다.
- [0498] 비수 이차 전지는, 예를 들어 정극과 부극 사이에 상술한 세퍼레이터를 배치한 적층체에 전해액을 함침시켜서 외장재(예를 들어, 알루미늄 적층 필름제 팩)에 수용하고, 상기 외장재 위로부터 상기 적층체를 프레스함으로써 제조할 수 있다.
- [0499] 또한, 세퍼레이터로서, PVDF계 수지를 사용하는 경우, 당해 세퍼레이터는 전극과 겹침으로써 접착할 수 있다. 따라서, 전지 제조에 있어서 상기 프레스는 필수적인 공정이 아니지만, 전극과 세퍼레이터와의 밀착성을 높이기 위해서는, 프레스를 행하는 것이 바람직하다. 또한 전극과 세퍼레이터와의 밀착성을 높이기 위해서, 프레스는 가열하면서의 프레스(열 프레스)로 하는 것이 바람직하다.
- [0500] 정극과 부극 사이에 세퍼레이터를 배치하는 방식은, 정극, 세퍼레이터, 부극을 이 순서대로 적어도 1층씩 적층하는 방식(소위 스택 방식)이어도 되고, 정극, 세퍼레이터, 부극, 세퍼레이터를 이 순서대로 겹쳐서, 길이 방향으로 권취하는 방식이어도 된다.
- [0501] [제4 실시 형태: 발명 4]
- [0502] 본 발명의 제4 실시 형태에 대해서 이하에 설명하는데, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 이하에 설명하는 각 구성에 한정되는 것은 아니며, 특허청구범위에 나타낸 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 서로 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합해서 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서에서 특기하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는 「A 이상 B 이하」를 의미한다.
- [0503] [1. 비수 이차 전지용 세퍼레이터]

- [0504] 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 설퍼레이터는, 비수 이차 전지에 있어서 정극과 부극 사이에 배치되고, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 막 형상의 다공질 기재와, 다공질 기재 중 적어도 한쪽 면에 적층된 다공층을 포함한다.
- [0505] 또한, 본 발명의 다른 실시 형태에 있어서, 상기 비수 이차 전지용 설퍼레이터에는, 상기 다공층 이외에 내열성의 수지로 구성되는 내열층이 적층되어 있어도 된다. 상기 내열층으로서는, 방향족 폴리아미드를 포함하고 있는 층이 바람직하다.
- [0506] 이하에, 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 설퍼레이터를 구성하는 다공질 기재 및 다공층에 대해서 설명한다.
- [0507] [1-1. 다공질 기재]
- [0508] 다공질 기재는, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질이면서 또한 막 형상의 기재(폴리올레핀계 다공질 기재)이면 되고, 미다공막인 것이 바람직하다. 즉, 다공질 기재는, 그 내부에 연결된 세공을 갖는 구조를 갖고, 한쪽 면에서 다른 쪽 면으로 기체나 액체가 투과 가능한 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름인 것이 바람직하다. 또한, 전지가 발열했을 때 용융되어, 비수 이차 전지용 설퍼레이터를 무공화함으로써, 해당 비수 이차 전지용 설퍼레이터에 켜 다운 기능을 부여하는 것일 수 있다. 다공질 기재는, 1개 층을 포함하는 것이어도 되고, 복수의 층으로 형성되는 것이어도 된다.
- [0509] 다공질 기재의 체적 기준의 공극률(D)은, 전해액의 유지량을 높임과 함께, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 확실하게 저지(셴 다운)하는 기능을 얻을 수 있도록, 0.2 내지 0.8(20 내지 80체적%)인 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.75(30 내지 75체적%)인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질 기재가 갖는 세공의 구멍 직경은, 설퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있고, 또한 정극이나 부극으로의 입자의 인입을 방지할 수 있도록, 3 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하고, 1 $\mu$ m 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질 기재의 세공의 평균 구멍 직경(이하, 평균 세공 직경(C)이라고도 함)과 다공질 기재의 공극률(D)은 (C)/(D) $\leq$ 0.13이라는 관계를 만족하고, (C)/(D) $\leq$ 0.10이라는 관계를 만족하는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 다공질 기재의 평균 세공 직경(C)은, 상기 다공질 기재에서의 세공의 구멍 직경의 평균값을  $\mu$ m 단위로 나타낸 값이며, 상기 공극률(D)은, 상기 다공질 기재에 공극이 없다고 가정했을 때의 그 필름의 체적(E)을 기준으로 한 경우의, 실제의 상기 다공질 기재에서의 공극이 차지하는 체적(F)의 비율((E)/(F))을 나타내는 값이다.
- [0510] 다공질 기재의 평균 세공 직경(C)은, PMI사 제조 폼 포로미터(형식: CFP-1500A)를 사용하여 측정된다. 여기서 측정에는, 시험액으로서 PMI사 제조 갈워(상품명)를 사용하여, 다공질 기재에서의 하기 (i) 및 (ii)에 기재된 곡선을 측정한다.
- [0511] (i) 시험액에 침지한 상태의 압력-유량 곡선
- [0512] (ii) 건조 상태에서 측정한 유량의 1/2로 는 압력-유량 곡선
- [0513] i) 및 ii)의 곡선의 교점에서의 압력(P)의 값에 기초하여, 이하의 식 (1)을 사용해서 다공질 기재의 평균 세공 직경(C)을 산출한다.
- [0514] 
$$C=4\cos\theta r/P \quad \dots (1)$$
- [0515] 여기서, C: 평균 세공 직경( $\mu$ m), r: 시험액의 표면 장력(N/m), P: 위에서 나타낸 교점의 압력(Pa), 및  $\theta$ : 적층체와 시험액의 접촉각( $^{\circ}$ )을 나타낸다.
- [0516] 다공질 기재의 공극률(D)은 다음의 방법에 의해 측정된다. 다공질 기재를 한 번의 길이 10cm인 정사각형으로 잘라내고, 그 잘라낸 소편의 중량: W(g) 및 두께: E(cm)를 측정한다. 측정된 중량(W) 및 두께(E), 및 다공질 기재의 진 비중( $\rho$ )(g/cm<sup>3</sup>)에 기초하여, 이하의 식 (2)를 사용해서 다공질 필름의 공극률(D)을 산출한다.
- [0517] 
$$\text{공극률}(D)=1-\{(W/\rho)\}/(10\times 10\times E) \quad \dots (2)$$
- [0518] 상기 다공질 기재의 평균 세공 직경(C)을 제어하는 방법으로서, 예를 들어 세공 직경을 작게 하는 경우, 다공질 기재의 제막시에 무기 필러 등의 개공제 또는 상분리제의 분산 상태를 균일화시키는 방법, 무기 필러 개공제의 입경을 미세화하는 방법, 상분리제를 포함한 상태에서 연신하는 방법, 및 낮은 연신 배율로 연신하는 방법 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 다공질 기재의 공극률(D)을 제어하는 방법으로서, 예를 들어 고공극률의 다공질 기재를 얻는 경우, 폴리올레핀 등의 수지에 대한 무기 필러 등의 개공제 또는 상분리제의 양을 많게



하는 방법, 상분리제를 제거한 후에 연신하는 방법, 및 높은 연신 배율로 연신하는 방법 등의 방법을 들 수 있다.

- [0519] 상술한 다공질 기재의 평균 세공 직경(C)/다공질 기재의 공극률(D)은, 상기 다공질 기재를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 폴리올레핀 기재 내부로의 전해액의 침입 용이성에 대한 지배 인자의 하나라고 생각된다.
- [0520] (C)/(D)의 값이 감소하는 것은, 다공질 기재의 평균 세공 직경(C)이 감소하는 것, 및/또는 다공질 기재의 공극률(D)이 증대하는 것을 나타낸다.
- [0521] 다공질 기재의 평균 세공 직경(C)이 감소하면, 상기 폴리올레핀 기재 내부의 세공에 상기 전해액을 도입하는 구동력이 되는 것으로 추정되는 모세관력이 증대한다고 생각된다. 또한, 평균 세공 직경(C)이 작음으로써, 리튬 금속에 의한 덴드라이트(수지 형상 결정)의 생성을 억제할 수 있다.
- [0522] 또한, 다공질 기재의 공극률(D)이 증대하면, 상기 폴리올레핀 기재에서의 상기 전해액이 침투할 수 없는 폴리올레핀이 존재하는 개소의 체적이 감소한다고 생각된다. 그로 인해, 상술한 (C)/(D)의 값이 감소하면, 상기 다공질 기재를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 폴리올레핀 기재 내부로의 전해액의 침입(침투) 용이성이 증대된다고 생각된다.
- [0523] 구체적으로는, 상술한 (C)/(D)  $\leq 0.13$ , 바람직하게는 (C)/(D)  $\leq 0.10$ 인 경우, 상기 다공질 기재를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 폴리올레핀 기재 내부로의 전해액의 침입 용이성이, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 실제로 사용되기에 충분한 크기로 증대될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 다공질 기재는, 세공을 갖고 있는 점에서, 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)은 0보다도 큰 값이 된다. 그로 인해, 상술한 (C)/(D)의 값도 또한 0보다도 커진다.
- [0524] 다공질 기재에 있어서의 폴리올레핀 성분의 비율은, 다공질 기재 전체의 50체적% 이상인 것을 필수로 하고, 90체적% 이상인 것이 바람직하고, 95체적% 이상인 것이 보다 바람직하다. 다공질 기재의 폴리올레핀 성분에는, 중량 평균 분자량이  $5 \times 10^5$  내지  $15 \times 10^6$ 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 특히 다공질 기재의 폴리올레핀 성분으로서 중량 평균 분자량 100만 이상인 폴리올레핀 성분이 포함됨으로써, 다공질 기재 및 비수 이차 전지용 세퍼레이터 전체의 강도가 높아지기 때문에 바람직하다.
- [0525] 폴리올레핀으로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등을 중합한 고분자량의 단독 중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 다공질 기재는, 이들 폴리올레핀을 단독으로 포함하는 층, 및/또는 이들 폴리올레핀의 2종 이상을 포함하는 층일 수 있다. 특히, 에틸렌을 주체로 하는 고분자량의 폴리에틸렌이 바람직하다. 또한, 다공질 기재는, 당해 층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리올레핀 이외의 성분을 포함해도 무방하다.
- [0526] 다공질 기재의 투기도는, 통상 길이값으로 30 내지 500초/100cc의 범위이며, 바람직하게는 50 내지 300초/100cc의 범위이다. 다공질 기재가 상기 범위의 투기도를 가지면, 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0527] 다공질 기재의 막 두께는, 비수 이차 전지용 세퍼레이터의 적층 수를 감안해서 적절히 결정된다. 특히 다공질 기재의 편면(또는 양면)에 다공층을 형성하는 경우에 있어서, 다공질 기재의 막 두께는 4 내지 40 $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 7 내지 30 $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.
- [0528] 다공질 기재의 단위 면적당 중량은, 적층체의 강도, 막 두께, 핸들링성 및 중량, 나아가 비수 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우의 당해 전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있는 점에서, 통상 4 내지 20 $\text{g/m}^2$ 이며, 5 내지 12 $\text{g/m}^2$ 가 바람직하다.
- [0529] 이러한 다공질 기재로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2013-14017호 공보의 다공질 폴리올레핀층, 일본 특허 공개 제2012-54229호 공보의 폴리올레핀 다공막 및 일본 특허 공개 제2014-040580호 공보의 폴리올레핀 기재 다공질 필름 등을 적절하게 이용할 수 있다.
- [0530] 다공질 기재의 제조 방법에 대해서도, 공지된 방법을 사용할 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 일본 특허 공개 평 7-29563호 공보에 기재된 바와 같이, 열가소성 수지에 가소제를 첨가해서 필름 성형한 후, 해당 가소제를 적당한 용매로 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0531] 구체적으로는, 예를 들어 다공질 기재가, 초고분자량 폴리에틸렌 및 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴



리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 수지로 형성되어 이루어지는 경우에는, 제조 비용의 관점에서, 이하에 나타낸 바와 같은 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.

- [0532] (1) 초고분자량 폴리에틸렌 100중량부와, 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리올레핀 5 내지 200중량부와, 탄산칼슘 등의 무기 충전제 100 내지 400중량부를 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정
- [0533] (2) 폴리올레핀 수지 조성물을 사용해서 시트를 성형하는 공정
- [0534] (3) 공정 (2)에서 얻어진 시트 내로부터 무기 충전제를 제거하는 공정
- [0535] (4) 공정 (3)에서 얻어진 시트를 연신해서 A층을 얻는 공정
- [0536] 그 밖에, 상술한 각 특허문헌에 기재된 방법을 이용해도 된다.
- [0537] 또한, 다공질 기재에 대해서는 상술한 특성을 갖는 시판품을 사용해도 된다.
- [0538] [1-2. 다공층]
- [0539] 본 발명에 따른 다공층은, 폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF계 수지)를 포함한다. 다공층은, 내부에 다수의 세공을 갖고, 이들 세공이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽 면에서 다른 쪽 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능하게 된 층일 수 있다. 또한, 본 실시 형태에서, 다공층은, 다공질 기재의 편면에 세퍼레이터의 최외층으로서 설치되어, 전극과 접촉할 수 있는 층이 된다.
- [0540] 본 발명자들은, 예의 검토를 행한 결과, 다공층을, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 전해액에 25℃에서 24시간 침지시킨 후, 다공층 1평방미터당 포함되는 다공층(여기서는, 전해액을 흡수한 수지)의 체적을 0.05 내지 5.00 $\text{cm}^3$ 로 함으로써, 전극과의 밀착성을 확보하면서, 사이클 특성의 저하를 억제시킬 수 있음을 알아내었다.
- [0541] 특히, 평균 세공 직경(C)과 공극률(D)이  $(C)/(D) \leq 0.13$ 의 관계를 만족하는 다공질 기재와, 전해액 침지 후의 다공층 1평방미터당 포함되는, 당해 전해액을 흡수한 수지의 체적이 0.05 내지 5.00 $\text{cm}^3$ 인 다공층을 조합함으로써, 전극과의 밀착성을 확보하면서, 사이클 특성의 저하를 억제시킬 수 있음을 알아내었다. 즉, 폴리올레핀계의 다공질 기재와, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공층이 적층된 구조를 갖는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터에서는, 다공질 기재의 평균 세공 직경(C)과 공극률(D)이  $(C)/(D) \leq 0.13$ 인 관계를 만족하는 것과, 전해액 침지 후의 다공층 1평방미터당 포함되는 체적이 0.05 내지 5.00 $\text{cm}^3$ 인 것의 양자를 충족함으로써, 전극과의 밀착성을 확보하면서, 사이클 특성의 저하를 억제시킬 수 있다.
- [0542] 또한, 평균 세공 직경(C)과 공극률(D)이  $(C)/(D) \leq 0.13$ 인 관계를 만족하는 다공질 기재와, 전해액 침지 후의 다공층 1평방미터당 포함되는, 당해 전해액을 흡수한 수지의 체적이 0.05 내지 5.00 $\text{cm}^3$ 인 다공층을 조합함으로써, 덴드라이트의 생성을 또한 억제할 수 있음과 함께, 쏜 다운 특성의 향상을 도모할 수 있다.
- [0543] 상술한 바와 같이,  $(C)/(D) \leq 0.13$ 의 관계를 만족하도록 다공질 기재의 평균 세공 직경(C)을 작게 함으로써, 다공질 기재에서의 리튬 금속에 의한 덴드라이트(수지 형상 결정)의 생성을 억제할 수 있다. 그리고, 전해액을 흡수한 수지의 체적이 5.00 $\text{cm}^3$  이하가 되는 다공층을 사용함으로써, 전해액을 흡수한 경우에도, 다공층을 구성하는 수지(겔)가 적당한 경도를 유지할 수 있어, 덴드라이트의 생성을 억제할 수 있다. 전해액을 흡수한 수지의 체적이 5.00 $\text{cm}^3$ 를 초과하면, 다공층을 구성하는 겔이 너무 부드러워져, 덴드라이트의 생성을 억제하는 것이 곤란해진다. 이와 같이, 본 실시 형태에 따르면, 다공질 기재 및 다공층의 양자에 있어서, 덴드라이트의 생성을 억제할 수 있다. 또한, 다공층을 구성하는, 전해액을 흡수한 수지(겔)가 적당한 경도를 유지하기 때문에,  $(C)/(D) \leq 0.13$ 의 관계를 만족하는 다공질 기재의 세공에 당해 겔이 들어가기 어려워진다. 이에 의해, 당해 겔이 다공질 기재의 세공에 들어감으로 인한 쏜 다운 특성의 저하를 방지할 수 있다. 즉, 쏜 다운 특성의 향상을 도모할 수 있다.
- [0544] 여기서, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 전해액이란, 비수 이차 전지에 사용되는 전해액의 일례이다. 따라서, 25℃의 당해 전해액에 24시간 침지시켜진 다공층은, 비수 이차 전지에 내장된 상태의 다공층을 모의적으로 나타내고 있다.

- [0545] 또한, 전해액을 흡수한 수지관, 다공층을 구성하는 수지가 전해액에 의해 팽윤된 상태, 즉 겔화한 상태를 나타내고 있다.
- [0546] 또한, 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적(체적 단위 면적당 중량)은 이하와 같이 측정 산출하였다.
- [0547] 1) 전해액 팽윤 후 증가 중량의 산출
- [0548] 폴리불화비닐리덴계 수지를 알루미늄제 컵에 도포하고, 120℃, 8시간 진공 건조시켰다. 거기에서 얻어진 필름형상의 무공성의 폴리불화비닐리덴계 수지를 2cm 사방으로 절단하여, 시료의 중량(W1)을 측정하였다. 이 시료를, 농도 1.0몰/리터의 LiPF<sub>6</sub>을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 전해액에, 25℃에서 24시간 침지한 후에, 시료를 취출해서 중량(W2)을 측정하여, 하기 식으로부터 팽윤 후 증가 중량을 산출하였다.
- [0549] 팽윤 후 증가 중량  $W2' = W2 - W1$
- [0550] [식 중, W1은 침지 전의 중량을 나타내며, W2는 침지시키고 나서 24시간 후의 중량을 나타냄]
- [0551] 2) 전해액 팽윤 후 수지의 체적 팽윤도의 산출
- [0552] 폴리불화비닐리덴계 수지의 전해액 팽윤 후의 체적 팽윤도를 하기 식으로부터 산출하였다.
- [0553] 체적 팽윤도 =  $(W1 / \rho_1 + W2' / \rho_2) / (W1 / \rho_1)$
- [0554] [식 중,  $\rho_1$ 은 25℃에서의 PVDF계 수지의 비중을,  $\rho_2$ 는 25℃에서의 농도 1.0몰/리터의 LiPF<sub>6</sub>을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 전해액의 비중을 나타냄]
- [0555] 3) 전해액 팽윤 후의 다공층의 체적 단위 면적당 중량의 산출
- [0556] 건조 상태에서의 다공층의 단위 면적당 중량(1평방미터당 중량)(Wd)을 측정하고, 당해 단위 면적당 중량을, 25℃에서의 PVDF계 수지의 비중으로 나눔으로써, 건조 상태에서의 다공층의 수지 성분의 체적 단위 면적당 중량(1평방미터당 수지 체적)(Vd)을 산출하였다.
- [0557] 당해 건조 상태에서의 다공층의 수지 성분의 체적 단위 면적당 중량(Vd)에, 상기 전해액 팽윤 후 수지의 체적 팽윤도를 적산함으로써, 전해액 팽윤 후의 다공층의 체적 단위 면적당 중량(즉, 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적)(Vw)을 구할 수 있다.
- [0558] 그리고, 전해액에 침지한 후의 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적을 0.05cm<sup>3</sup> 이상으로 함으로써, 다공층과 전극의 밀착성을 확보할 수 있다. 즉, 다공층 1평방미터당 전해액을 흡수한 수지의 체적이 0.05cm<sup>3</sup> 미만인 경우, 겔화한 수지의 양이 적어, 전극과의 밀착성을 유지하는 것이 곤란해지지만, 0.05cm<sup>3</sup> 이상으로 함으로써, 전극과의 밀착성을 확보할 수 있다. 또한, 다공층 1평방미터당 전해액을 흡수한 수지의 체적을 0.25cm<sup>3</sup> 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0559] 또한, 전해액에 침지한 후에 있어서, 다공층 1평방미터당 전해액을 흡수한 수지의 체적을 5.00cm<sup>3</sup> 이하로 함으로써, 당해 다공층이 내장된 비수 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 즉, 다공층 1평방미터당 전해액을 흡수한 수지의 체적이 5.00cm<sup>3</sup>보다도 큰 경우, 겔화한 다공층에 있어서의 이온의 투과 저항의 증대를 초래하게 된다. 그러나, 5.00cm<sup>3</sup> 이하로 함으로써, 겔화한 다공층에서의 이온의 이동 속도의 저하를 억제하여, 충전 시간의 증가를 억제할 수 있다. 그 결과, 당해 다공층을 비수 이차 전지에 내장했을 때, 정극측에서의 전해액의 산화 분해나 부극측에서의 금속 석출을 억제할 수 있어, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0560] 또한, 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적을 1.50cm<sup>3</sup> 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0561] 또한, 본 발명에 따른 다공층에 있어서, 25℃의 상기 전해액에 24시간 침지한 후의 공극률을 0.5 내지 55.0%로 하는 것이 바람직하다.

- [0562] 여기서, 전해액에 24시간 침지한 후의 다공층의 공극률은, 다음과 같이 해서 구할 수 있다. 먼저, 전해액에 24시간 침지한 후의 다공층의 체적(A)을, 공극을 포함한 상태에서 계측한다. 또한, 전해액에 24시간 침지한 후의 다공층의 중량을 측정하고, 당해 중량을 전해액을 흡수한 수지의 진밀도로 나눔으로써, 수지(전해액에 의해 겔화한 수지) 자체의 체적(B)을 구한다. 그리고, 공극률= $100 \times (A-B)/A$ 에 의해 공극률을 구한다.
- [0563] 비수 이차 전지에 다공층을 내장하고, 전해액에 의해 다공층이 겔화하면, 겔 내에서의 전해액의 확산 속도는 느려진다. 그 때문에, 어떤 영향에 의해 다공층 내에서 국소적으로 전해액이 고갈되면, 당해 개소에 전해액을 공급할 수 없게 된다. 그 결과, 전해액이 고갈된 상태가 유지되어, 사이클 특성이 저하될 가능성이 있다.
- [0564] 그러나, 전해액에 24시간 침지한 후의 다공층의 공극률을 0.005(0.5체적%) 이상으로 함으로써, 당해 다공층을 비수 이차 전지에 내장했을 때, 공극의 부분에 전해액이 액체 상태로 존재하게 되어, 국소적인 전해액의 고갈이 발생했다고 해도, 근방의 공극에 존재하는 전해액이 당해 개소에 공급된다. 그 결과, 전해액이 고갈된 상태가 유지되는 것을 방지할 수 있어, 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0565] 또한, 전해액에 24시간 침지한 후의 다공층의 공극률을 0.55(55체적%) 이하로 함으로써, 겔화한 다공층의 강도를 유지할 수 있음과 함께, 비수 이차 전지에 내장했을 때, 전극과 접촉하는 겔화한 다공층의 면적을 확보할 수 있기 때문에, 전극과의 밀착성의 저하를 방지할 수 있다. 이에 의해, 충방전 사이클 중의 정극-부극간 거리의 증대에 의한 용량 저하를 방지할 수 있다.
- [0566] 또한, 본 발명에 따른 다공층에 있어서, 25℃의 상기 전해액에 24시간 침지한 후의 평균 세공 직경을 0.8 내지 95.0nm로 하는 것이 바람직하다.
- [0567] 여기서, 전해액에 24시간 침지한 후의 평균 세공 직경은, 주사형 프로브 현미경(SPM)에 의해 측정할 수 있다.
- [0568] 비수 이차 전지에서는, 약간 혼입된 수분에 의해 무기 고체물이 생성되는 경우가 있을 수 있다. 이러한 무기 고체물이 다공층에서의 세공을 폐색하면, 전지의 용량 저하를 발생시키게 된다.
- [0569] 그러나, 전해액에 24시간 침지한 후의 다공층의 평균 세공 직경을 0.8nm 이상으로 함으로써, 이러한 무기 고체물이 세공을 폐색하는 확률을 저감할 수 있어, 전지의 용량 저하를 억제할 수 있다.
- [0570] 또한, 전해액에 24시간 침지한 후의 다공층의 평균 세공 직경을 95.0nm 이하로 함으로써, 겔화한 다공층의 강도를 유지할 수 있음과 함께, 비수 이차 전지에 내장했을 때, 전극과 접촉하는 겔화한 다공층의 면적을 확보할 수 있기 때문에, 전극과의 밀착성을 유지할 수 있다. 이에 의해, 충방전 사이클 중의 정극-부극간 거리의 증대에 의한 용량 저하를 방지할 수 있다.
- [0571] 다공층을 구성하는 수지는, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 것이며, 직경 1 $\mu$ m 이하의 골격이 삼차원 그물눈 형상으로 연결된 구조를 갖는 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0572] 폴리불화비닐리덴계 수지로서는, 불화비닐리덴의 단독 중합체(즉, 폴리불화비닐리덴); 불화비닐리덴과 다른 공중합 가능한 단량체와의 공중합체(폴리불화비닐리덴 공중합체); 이들의 혼합물을 들 수 있다. 불화비닐리덴과 공중합 가능한 단량체로서는, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 불화비닐 등을 들 수 있고, 1종류 또는 2종류 이상을 사용할 수 있다. 폴리불화비닐리덴계 수지는 유화 중합 또는 현탁 중합으로 합성할 수 있다.
- [0573] 폴리불화비닐리덴계 수지는, 그 구성 단위로서 불화비닐리덴이 95몰% 이상(보다 바람직하게는 98몰% 이상) 포함되어 있는 것이 바람직하다. 불화비닐리덴이 95몰% 이상 포함되어 있으면, 전지 제조 시의 가압이나 가열에 견딜 수 있는 기계적 강도와 내열성을 확보하기 쉽다.
- [0574] 또한, 다공층은, 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 서로 다른 2종류의 폴리불화비닐리덴계 수지(하기의 제1 수지와 제2 수지)를 함유하는 형태도 바람직하다.
- [0575] · 제1 수지: 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 0몰% 초과 1.5몰% 이하인 불화비닐리덴/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 또는 불화비닐리덴 단독 중합체(헥사플루오로프로필렌의 함유량이 0몰%)
- [0576] · 제2 수지: 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 1.5몰% 초과인 불화비닐리덴/헥사플루오로프로필렌 공중합체
- [0577] 상기 2종류의 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 다공층은, 어느 한쪽을 함유하지 않는 다공층에 비해, 전극과의 접촉성이 향상된다. 또한, 상기 2종류의 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 다공층은, 어느 한쪽을 함

유하지 않는 다공층에 비하여, 다공질 기재와의 접착성이 향상되고, 이들 층간의 박리력이 향상된다. 제1 수지와 제2 수지의 혼합비(질량비, 제1 수지:제2 수지)는 15:85 내지 85:15가 바람직하다.

- [0578] 폴리불화비닐리덴계 수지는, 중량 평균 분자량이 30만 내지 300만인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 30만 이상이면, 다공층이 전극과의 접촉 처리에 견딜 수 있는 역학 물성을 확보할 수 있어, 충분한 접착성이 얻어진다. 한편, 중량 평균 분자량이 300만 이하이면, 도공 성형할 때의 도공액의 점도가 너무 높아지지 않아 성형성이 우수하다. 중량 평균 분자량은 보다 바람직하게는 30만 내지 200만의 범위이며, 더욱 바람직하게는 50만 내지 150만의 범위이다.
- [0579] 폴리불화비닐리덴계 수지의 피브릴 직경은 사이클 특성의 관점에서, 10nm 내지 1000nm인 것이 바람직하다.
- [0580] 다공층은, 폴리불화비닐리덴계 수지 이외의 다른 수지를 포함하고 있어도 된다. 다른 수지로서는, 스티렌-부타디엔 공중합체; 아크릴로니트릴이나 메타크릴로니트릴 등의 비닐리트리류의 단독 중합체 또는 공중합체; 폴리에틸렌옥시드나 폴리프로필렌옥시드 등의 폴리에테르류 등을 들 수 있다.
- [0581] 또한, 다공층은, 무기물 또는 유기물을 포함하는 필러를 포함하고 있어도 된다. 필러를 함유함으로써, 세퍼레이터의 미끄럼성이나 내열성을 향상시킬 수 있다. 필러로서는, 비수 전해액에서 안정되고 또한 전기 화학적으로 안정된, 유기 필러 및 무기 필러 중 어느 것이어도 된다. 전지의 안전성을 확보하는 관점에서는, 내열 온도가 150℃ 이상인 필러가 바람직하다.
- [0582] 유기 필러로서는, 예를 들어 가교 폴리아크릴산, 가교 폴리아크릴산에스테르, 가교 폴리메타크릴산, 가교 폴리메타크릴산에스테르, 가교 폴리메타크릴산메틸, 가교 폴리실리콘, 가교 폴리스티렌, 가교 폴리디비닐벤젠, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 가교물, 폴리이미드, 멜라민 수지, 페놀 수지, 벤조구아나민-포름알데히드 축합물 등의 가교 고분자 미립자; 폴리술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아라미드, 폴리아세탈, 열가소성 폴리이미드 등의 내열성 고분자 미립자 등을 들 수 있다.
- [0583] 유기 필러를 구성하는 수지(고분자)는, 상기에 예시한 분자종의 혼합물, 변성체, 유도체, 공중합체(랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체), 가교체여도 된다.
- [0584] 무기 필러로서는, 예를 들어 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화크롬, 수산화지르코늄, 수산화니켈, 수산화붕소 등의 금속 수산화물; 알루미늄, 지르코니아 등의 금속 산화물; 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염; 황산바륨, 황산칼슘 등의 황산염; 규산칼슘, 탈크 등의 점토 광물 등을 들 수 있다. 난연성 부여나 제전 효과의 관점에서는, 금속 수산화물이 바람직하다.
- [0585] 각종 필러는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0586] 필러의 체적 평균 입자 직경은, 양호한 접착성과 미끄럼성의 확보 및 세퍼레이터의 성형성의 관점에서, 0.01 $\mu$ m 내지 10 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 그 하한값으로서는 0.1 $\mu$ m 이상이 보다 바람직하고, 상한값으로서는 5 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하다.
- [0587] 필러의 입자 형상은 임의이며, 구형, 타원형, 판상, 막대 형상, 부정형의 어느 것이어도 된다. 전지의 단락 방지의 관점에서는, 판상의 입자나, 응집하지 않은 1차 입자인 것이 바람직하다.
- [0588] 필러는, 다공층의 표면에 미세한 요철을 형성함으로써 미끄럼성을 향상시킬 수 있는 것인데, 필러가 판상의 입자나 응집하지 않은 1차 입자인 경우에는, 필러에 의해 다공층의 표면에 형성되는 요철이 보다 미세해져, 전극과의 접착성이 보다 양호하다.
- [0589] 다공층에 있어서는, 폴리불화비닐리덴계 수지 및 필러의 총량에서 차지하는 필러의 비율이 1질량% 내지 30질량%인 것이 바람직하다. 필러의 함유 비율이 1질량% 이상이면, 다공층의 표면에 미세한 요철을 형성해서 세퍼레이터의 미끄럼성을 향상시키는 효과가 발휘되기 쉽다. 이 관점에서는, 필러의 함유 비율은 3질량% 이상이 보다 바람직하다. 한편, 필러의 함유 비율이 30질량% 이하이면, 다공층의 기계적 강도가 유지되어, 예를 들어 전극과 세퍼레이터를 겹쳐서 권회하여 전극체를 제작할 때, 세퍼레이터에 갈라짐 등이 발생하기 어렵다. 이 관점에서는, 필러의 함유 비율은 20질량% 이하가 보다 바람직하고, 10질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0590] 다공층에 있어서는, 세퍼레이터를 슬릿했을 때 슬릿 단부면에 보풀이나 절곡, 슬릿 부스러기의 혼입이 발생하는 것을 억제하는 관점에서, 폴리불화비닐리덴계 수지 및 필러의 총량에서 차지하는 필러의 비율이 1질량% 이상인 것이 바람직하고, 3질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0591] 다공층의 평균 막 두께는, 전극과의 접착성과 고에너지 밀도를 확보하는 관점에서, 다공질 기재의 편면에서 0.5



$\mu\text{m}$  내지  $10\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고,  $1\mu\text{m}$  내지  $5\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.

- [0592] 다공층은, 이온 투과성의 관점에서 충분히 다공화된 구조인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 공공률이 30% 내지 60%인 것이 바람직하다. 다공층은, 평균 구멍 직경이 20nm 내지 100nm인 것이 바람직하다.
- [0593] 다공층의 표면 조도는, 10점 평균 조도( $R_z$ )로  $0.8\mu\text{m}$  내지  $8.0\mu\text{m}$ 가 바람직하고,  $0.9\mu\text{m}$  내지  $6.0\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고,  $1.0\mu\text{m}$  내지  $3.0\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다. 10점 평균 조도( $R_z$ )는 JIS B 0601-1994(또는 JIS B 0601-2001의  $R_{zjs}$ )에 준한 방법에 의해 측정되는 값이다. 구체적으로는,  $R_z$ 는 고사가 갱규쇼사 제조의 ET4000을 사용하여, 측정 길이 1.25mm, 측정 속도 0.1mm/초, 온습도 25℃/50% RH의 조건에서 측정되는 값이다.
- [0594] 다공층의 동마찰 계수는 0.1 내지 0.6이 바람직하고, 0.1 내지 0.4가 보다 바람직하고, 0.1 내지 0.3이 더욱 바람직하다. 동마찰 계수는, JIS K7125에 준한 방법에 의해 측정되는 값이다. 구체적으로는, 본 발명에서의 동마찰 계수는, 헤이돈사 제조의 표면 특성 테스터를 사용하여 측정되는 값이다.
- [0595] 다공층의 도공량은, 전극과의 접촉성 및 이온 투과성의 관점에서, 다공질 기재의 편면에서  $0.5\text{g/m}^2$  내지  $1.5\text{g/m}^2$ 인 것이 바람직하다.
- [0596] [2. 비수 이차 전지용 세퍼레이터의 제조 방법]
- [0597] 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 세퍼레이터는, 상술한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 얻을 수 있으면 특별히 한정되지 않고, 다양한 방법으로 제조할 수 있다.
- [0598] 예를 들어, 다공질 기재가 되는 폴리올레핀계 수지 미다공막의 표면 상에, 이하에 나타내는 방법 (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 방법을 사용하여, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공층을 형성함으로써 제조된다.
- [0599] (1) 상기 다공층을 형성하는 수지를 용해시킨 용액을, 다공질 기재의 표면에 도포한 후, 그 다공질 기재를 상기 수지에 대하여 빈용매인 석출 용매에 침지함으로써, 상기 수지로 구성된 다공층을 석출시키는 방법.
- [0600] (2) 상기 다공층을 형성하는 수지를 용해시킨 용액을, 다공질 기재의 표면에 도포한 후, 저비점 유기산을 사용하여, 상기 용액의 액성을 산성으로 함으로써, 상기 수지로 구성된 다공층을 석출시키는 방법.
- [0601] (3) 상기 다공층을 형성하는 수지를 용해시킨 용액을, 다공질 기재의 표면에 도포한 후, 원적외선 가열 또는 동결 건조를 사용하여, 상기 용액 중의 용매를 증발시켜서, 상기 수지로 구성된 다공층을 석출시키는 방법.
- [0602] 또한, 상기 방법 (1) 및 (2)의 경우에는, 상기 다공층이 석출된 후에, 얻어진 적층체를 또한 건조시키는 공정이 포함될 수 있다.
- [0603] 상기 방법에 있어서, 예를 들어 상기 다공층을 구성하는 수지가 PVDF계 수지인 경우에는, PVDF계 수지를 용해시키는 용매로서는, N-메틸피롤리돈을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0604] 상기 방법 (1)에서, 예를 들어 상기 다공층을 구성하는 수지가 PVDF계 수지인 경우에는, 상기 다공층을 석출시키기 위한 용매로서는, 이소프로필알코올 또는 t-부틸알코올이 바람직하다.
- [0605] 또한, 상기 방법 (1)에서 제조된 다공층에 전자선(EB: Electric Beam)을 조사해도 된다. 이에 의해, 다공층의 수지에서의 가교를 증가시킬 수 있다.
- [0606] 상기 방법 (2)에서, 상기 유기산으로서, 예를 들어 파라톨루엔술폰산, 아세트산 등을 들 수 있다.
- [0607] 상기 방법 (3)에서, 원적외선 가열 또는 동결 건조는, 다른 건조 방법(풍건 등)과 비교하여, 상기 다공층의 공극의 형상이 석출시에 무너지기 어렵다는 이점을 갖는다.
- [0608] 또한, 상기 적층체에, 또한 내열층을 적층하는 경우에는, 다공층을 구성하는 수지 대신 상기 내열층을 구성하는 수지를 사용하는 것 이외는, 상술한 방법과 마찬가지로의 방법을 행함으로써 내열층을 적층시킬 수 있다.
- [0609] 또한, 상기 다공층에 필러가 포함되는 경우에는, 상기 다공층을 형성하는 수지를 용해시킨 용액 대신에, 그 용액에 또한 필러를 분산시킨 것을 사용함으로써, 필러가 포함되는 다공층을 형성할 수 있다.
- [0610] 본 실시 형태에서는, 상기 방법 (1) 내지 (3)에서, 다공층을 형성하는 수지를 용해시킨 용액 중의 수지량을 변화시킴으로써, 전해액에 침지한 후의 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적을 조정할 수 있다.
- [0611] 또한, 다공층을 형성하는 수지를 용해시키는 용매량을 변화시킴으로써, 전해액에 침지한 후의 다공층의 공극률,



평균 세공 직경을 조정할 수 있다.

- [0612] [3. 비수 이차 전지]
- [0613] 본 발명에 따른 비수 이차 전지는, 리튬의 도프·탈도프에 의해 기전력을 얻는 비수계 이차 전지이며, 정극 시트와, 부극 시트와, 앞서 서술한 본 발명의 비수계 이차 전지용 세퍼레이터가 적층된 적층체를 구비하는 것이면 되고, 그 밖의 구성은 특별히 한정되지 않는다. 비수 이차 전지는, 부극 시트와 정극 시트가 상술한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 통해 대향한 구조체에 전해액이 함침된 전지 요소가 외장재 내에 봉입된 구조를 갖는다. 비수 이차 전지는, 비수전해질 이차 전지, 특히 리튬 이온 이차 전지에 적합하다. 또한, 도프란, 흡장, 담지, 흡착 또는 삽입을 의미하고, 정극 등의 전극의 활물질에 리튬 이온이 생기는 현상을 의미한다. 상술한 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 사용해서 제조된 비수 이차 전지는, 세퍼레이터의 핸들링성이 우수하므로, 제조 수율이 높다.
- [0614] 정극 시트는, 정극 활물질 및 결합제 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조로 해도 된다. 활물질층은, 또한 도전 보조제를 포함해도 된다.
- [0615] 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 함유 전이 금속 산화물 등을 들 수 있고, 구체적으로는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$  등을 들 수 있다.
- [0616] 결합제 수지로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴계 수지 등을 들 수 있다.
- [0617] 도전 보조제로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말과 같은 탄소 재료를 들 수 있다.
- [0618] 집전체로서는, 예를 들어 두께  $5\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄 박, 티타늄 박, 스테인리스 박 등을 들 수 있다.
- [0619] 부극 시트는, 부극 활물질 및 결합제 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조로 해도 된다. 활물질층은, 또한 도전 보조제를 포함해도 된다. 부극 활물질로서는, 리튬을 전기 화학적으로 흡장할 수 있는 재료를 들 수 있고, 구체적으로는, 예를 들어 탄소 재료; 규소, 주석, 알루미늄 등과 리튬과의 합금 등을 들 수 있다.
- [0620] 결합제 수지로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴계 수지, 스티렌-부타디엔 고무 등을 들 수 있다. 본 발명의 세퍼레이터는, 부극 결합제로서 스티렌-부타디엔 고무를 사용한 경우에도, 부극에 대하여 충분한 접착성을 확보할 수 있다.
- [0621] 도전 보조제로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말과 같은 탄소 재료를 들 수 있다.
- [0622] 집전체로서는, 예를 들어 두께  $5\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 의 구리박, 니켈 박, 스테인리스 박 등을 들 수 있다. 또한, 상기 부극 대신에, 금속 리튬 박을 부극으로서 사용해도 된다.
- [0623] 전해액은, 리튬염을 비수계 용매에 용해한 용액이다. 리튬염으로서는, 예를 들어  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  등을 들 수 있다.
- [0624] 비수계 용매로서는, 비수 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 용매가 모두 포함되고, 상술한 혼합 용매(에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30)에 한정되는 것은 아니다.
- [0625] 예를 들어, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트, 디플루오로에틸렌카르보네이트 등의 환상 카르보네이트; 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 및 그의 불소 치환체 등의쇄상 카르보네이트;  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤 등의 환상 에스테르 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용하거나 혼합하여 사용해도 된다.
- [0626] 전해액으로서, 환상 카르보네이트와쇄상 카르보네이트를 질량비(환상 카르보네이트/쇄상 카르보네이트) 20/80 내지 40/60(보다 바람직하게는 30/70)으로 혼합한 용매에 리튬염을 0.5M 내지 1.5M 용해한 것이 적합하다.
- [0627] 외장재로서는, 금속 캔이나 알루미늄 적층 필름제 팩 등을 들 수 있다. 전지의 형상은 각형, 원통형, 코인형 등이 있다.
- [0628] 비수 이차 전지는, 예를 들어 정극 시트와 부극 시트 사이에 상술한 세퍼레이터를 배치한 적층체에 전해액을 함침시켜서 외장재(예를 들어, 알루미늄 적층 필름제 팩)에 수용하고, 상기 외장재 위로부터 상기 적층체를 프레스함으로써 제조할 수 있다.

- [0629] 또한, 상기 비수 이차 전지용 세퍼레이터로서, 폴리불화비닐리덴계 수지를 사용하는 경우, 당해 세퍼레이터는 전극과 겹침으로써 접착할 수 있다. 따라서, 전지 제조에 있어서 상기 프레스는 필수적인 공정은 아니지만, 전극과 세퍼레이터와의 접착성을 높이기 위해서는, 프레스를 행하는 것이 바람직하다. 또한 전극과 세퍼레이터의 접착성을 높이기 위해서, 프레스는 가열하면서의 프레스(열 프레스)로 하는 것이 바람직하다.
- [0630] 정극 시트와 부극 시트 사이에 세퍼레이터를 배치하는 방식은, 정극 시트, 세퍼레이터, 부극 시트를 이 순서대로 적어도 1층씩 적층하는 방식(소위 스택 방식)이어도 되고, 정극 시트, 세퍼레이터, 부극 시트, 세퍼레이터를 이 순서대로 겹쳐서, 길이 방향으로 권회하는 방식이어도 된다.
- [0631] [그 밖의 실시 형태]
- [0632] 상술한 설명에서는, 다공질 기재 상에 다공층을 형성한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 제조하고, 당해 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 사이에 두도록 정극 시트 및 부극 시트를 겹침으로써, 비수 이차 전지용 세퍼레이터와 전극을 포함하는 적층체를 제조하는 것으로 하였다. 그러나, 본 발명에 따른 비수 이차 전지의 제조 방법은, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0633] 예를 들어, 다공층을 형성하는 수지를 용해시킨 용액을, 정극 시트 또는 부극 시트 중 적어도 한쪽 면 상에 도포함으로써, 다공층을 형성해도 된다. 이 형성 방법으로서, 상술한 방법 (1) 내지 (3) 중 어느 하나를 사용하면 된다. 그리고, 다공질 기재를 사이에 두도록 정극 시트 및 부극 시트를 겹쳐서, 열 프레스함으로써, 비수 이차 전지용 세퍼레이터와 전극을 포함하는 적층체를 제조한다. 이때, 다공층이 형성된 전극 시트에 대해서는, 다공층이 다공질 기재와 대향하도록 배치하면 된다. 이에 의해, 전극, 다공층, 다공질 기재, (다공층), 전극이 적층된 적층체를 제조할 수 있다. 그 결과, 전극과 다공질 기재 사이에 다공층이 배치되고, 다공질 기재와 전극의 밀착성을 확보하면서, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0634] [실시예]
- [0635] [발명 1에 관한 실시예]
- [0636] (다공질 필름의 평균 세공 직경(C))
- [0637] PMI사 제조 펌 포로미터(형식: CFP-1500A)를 사용해서 평균 세공 직경(C)을 측정하였다. 여기서 측정에는, 시험액으로서 PMI사 제조 갈워(상품명)를 사용하여, 다공질 필름에서의 하기 (i) 및 (ii)에 기재된 곡선을 측정하였다.
- [0638] (i) 시험액에 침지한 상태의 압력-유량 곡선
- [0639] (ii) 건조한 상태에서 측정한 유량의 1/2로 하는 압력-유량 곡선
- [0640] (i) 및 (ii)의 곡선의 교점에서의 압력(P) 값에 기초하여, 이하의 식 (3)을 사용해서 다공질 필름의 평균 세공 직경(C)을 산출하였다.
- [0641] 
$$(C)=4\cos\theta r/P \quad \dots (3)$$
- [0642] 여기서, (C): 평균 세공 직경( $\mu\text{m}$ ), r: 시험액의 표면 장력(N/m), P: 위에서 나타낸 교점의 압력(Pa), 및  $\theta$ : 다공질 필름과 시험액의 접촉각( $^{\circ}$ )을 나타낸다.
- [0643] (다공질 필름의 공극률(D))
- [0644] 다공질 필름을 한 변의 길이 10cm인 정사각형으로 잘라내고, 그 잘라낸 소편의 중량: W(g) 및 두께: E(cm)를 측정하였다. 측정한 중량(W) 및 두께(E), 및 다공질 필름의 진 비중( $\rho$ )( $\text{g}/\text{cm}^3$ )에 기초하여, 이하의 식 (4)를 사용해서 다공질 필름의 공극률(D)을 산출하였다.
- [0645] 
$$\text{공극률}(D)=1-\{(W/\rho)\}/(10\times 10\times E) \quad \dots (4)$$
- [0646] (세퍼레이터의 제조)
- [0647] [실시예 1]
- [0648] 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HEP) 공중합체를 N-메틸피롤리돈에 7중량%의 농도로 용해시켜, 도공액을 제작하였다. 이것을 막 두께 17 $\mu\text{m}$ 이며, 또한 이하의 표 1에 나타내는 평균 세공 직경(C) 및 공극률(D)을 갖고, (C)/(D)=0.08인 폴리에틸렌 다공질 필름(기재)의 편면에 도공하고, 이소프로필알코올에 침지함으로써, 폴

리불화비닐리텐계 수지(PVDF-HEP 공중합체)로 구성된 다공질층을 석출시켰다. 또한, 상기의 다공질층이 그 표면에 석출된 폴리에틸렌 다공질 필름을 건조시킴으로써 폴리불화비닐리텐계 수지(PVDF-HEP 공중합체)로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[0649] [실시예 2]

[0650] PVDF-HEP 공중합체 대신에 폴리불화비닐리텐(PVDF) 수지를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, PVDF로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[0651] [실시예 3]

[0652] PVDF-HEP 공중합체 대신에 미쯔이 가가꾸 제조 폴리올레핀 수성 디스퍼전 케미컬 W401을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 미쯔이 가가꾸 제조 폴리올레핀 수성 디스퍼전 케미컬 W401로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[0653] [실시예 4]

[0654] 기재로서, (C)/(D)=0.08인 폴리에틸렌 다공질 필름 대신에, 이하의 표 1에 나타내는 평균 세공 직경(C) 및 공극률(D)을 갖고, (C)/(D)=0.13인 폴리에틸렌 다공질 필름을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, PVDF-HEP 공중합체로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[0655] [비교예 1]

[0656] 기재로서, (C)/(D)=0.08인 폴리에틸렌 다공질 필름 대신에, 이하의 표 1에 나타내는 평균 세공 직경(C) 및 공극률(D)을 갖고, (C)/(D)=0.18인 폴리에틸렌 다공질 필름을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, PVDF-HEP 공중합체로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[0657] [비교예 2]

[0658] PVDF-HEP 공중합체 대신에 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, CMC로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[0659] [비교예 3]

[0660] PVDF-HEP 공중합체 대신에 미쯔이 가가꾸 제조 폴리올레핀 수성 디스퍼전 케미컬 S300을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 미쯔이 가가꾸 제조 폴리올레핀 수성 디스퍼전 케미컬 S300으로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[0661] [비교예 4]

[0662] PVDF-HEP 공중합체 대신에 미쯔이 가가꾸 제조 폴리올레핀 수성 디스퍼전 케미컬 S600을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 미쯔이 가가꾸 제조 폴리올레핀 수성 디스퍼전 케미컬 S600으로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[0663] [비교예 5]

[0664] 기재로서, (C)/(D)=0.08인 폴리에틸렌 다공질 필름 대신에, 이하의 표 1에 나타내는 평균 세공 직경(C) 및 공극률(D)을 갖고, (C)/(D)=0.16인 폴리에틸렌 다공질 필름을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, PVDF-HEP 공중합체로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[0665] (임계 표면 장력 시험)

[0666] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5에서 얻어진 각각의 적층체에 대해서, 당해 적층체에서의 상기 다공질층(도공층)의 최표면을 대상으로 하고, 25℃의 환경 하에서 교와 카이텐 가가꾸 제조의 접촉각계 드롭 마스터 500을 사용하고, 용매로서 순수 및 프로필렌카르보네이트를 사용하여, 각각의 용매 접촉각( $\theta$ )을 측정하여, 지스만 플롯에 의해 임계 표면 장력(A)을 산출하였다. 또한, 마찬가지로의 방법으로, 상기 적층체로부터 상기 다공질층(도공층)을 박리한 후의 상기 다공질 필름(기재)의 상기 다공질층(도공층)이 박리된 측 표면에서의 임계 표면 장력(B)을 산출하였다.

[0667] (전해액 침투 시험)

[0668] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 얻어진 각각의 적층체에 대해서, 도 2에 도시한 바와 같이, 얻어진 적

층체를, 다공질층을 상부로 해서, 유리판 상에서 양면 테이프를 사용하여 고정된 뒤에, 노점 -20℃의 환경 하에서 피펫을 사용해서 전해액(디에틸카르보네이트(DEC)) 2 μl를 상기 다공질층 위에서 적하하였다. 계속해서, 적하 후부터 적하한 액면의 광택이 사라질 때까지의 시간을, 상기 적하한 전해액이 상기 적층체 내부로 침투할 때까지의 시간(이하, 침투 시간이라고 함)으로서 측정하였다.

(측정 결과)

실시에 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 얻어진 각각의 적층체에 대해서, 사용한 기재(다공질 필름)의 평균 세공 직경(C), 공극률(D) 및 평균 세공 직경(C)/공극률(D), 및 얻어진 적층체에서의 임계 표면 장력(A), 임계 표면 장력(B) 및 그 차이((A)-(B)), 및 침투 시간의 측정 결과를 통합해서 표 1에 나타내었다.

표 1

표 1 : 기재 (다공질 필름) 및 적층체의 성질, 및 침투 시험의 결과

	기재 (다공질 필름)			임계 표면 장력 $\gamma_c$ (mN/m)			침투 시험
	평균 세공 직경 (C) ( $\mu\text{m}$ )	공극률 (D)	평균 세공 직경 (C) / 공극률 (D)	도공층 (A)	도공층 박리 후 기재 (B)	차 (A)-(B)	
실시에 1	0.035	0.44	0.08	40	27.8	12.2	21
실시에 2	0.035	0.44	0.08	40.2	35.3	4.9	21
실시에 3	0.035	0.44	0.08	29.7	14.3	15.4	22
실시에 4	0.040	0.30	0.13	39	20.1	18.9	28
비교예 1	0.096	0.54	0.18	40.2	15.4	24.8	57
비교예 2	0.035	0.44	0.08	14.1	15.9	-1.8	297
비교예 3	0.035	0.44	0.08	21.9	25.8	-3.9	140
비교예 4	0.035	0.44	0.08	20.4	24.1	-3.7	380
비교예 5	0.063	0.39	0.16	38.8	16.3	22.5	51

실시에 1 내지 4에서 얻어진 적층체는 하기 식 (1)의 관계를 만족한다.

$$0\text{mN/m} \leq (A)-(B) \leq 20\text{mN/m} \quad \dots (1)$$

한편, 비교예 1 내지 5에서 얻어진 적층체는 상기 식 (1)의 관계를 만족하지 않는다.

또한, 실시에 1 내지 4 및 비교예 2 내지 4에서 얻어진 적층체는 하기 식 (2)의 관계를 만족한다.

$$(C)/(D) \leq 0.13 \quad \dots (2)$$

한편, 실시에 6, 비교예 1 및 비교예 5에서 얻어진 적층체는 상기 식 (2)의 관계를 만족하지 않는다.

실시에 1 내지 4에서 얻어진 적층체의 침투 시간과, 비교예 1 내지 5에서 얻어진 적층체의 침투 시간을 비교하면, 실시에 1 내지 4에서 얻어진 적층체의 침투 시간이 더 단시간이 되는 것을 알았다. 즉, 상술한 식 (1)을 만족하는 적층체는, 상술한 식 (1)을 만족하지 않는 적층체보다도, 전해액의 침투가 용이한 것을 알았다.

또한, 실시에 1에서 얻어진 적층체의 침투 시간과, 다공질 필름의 (C)/(D)가 상이하며, 다공질층의 구성 요소가 동일한 실시에 4, 및 비교예 1 및 비교예 5에서 얻어진 적층체의 침투 시간을 비교하면, 다공질 필름에서의 평균 세공 직경(C)/공극률(D)의 값이 작은 것이 침투 시간이 더 짧아, 전해액의 침투가 용이한 것을 알았다.

[발명 2에 관한 실시에]

(다공질 필름의 평균 세공 직경(C))

PMI사 제조 펌 포로미터(형식: CFP-1500A)를 사용해서 평균 세공 직경(C)을 측정하였다. 여기서 측정에는, 시험액으로서 PMI사 제조 갈워(상품명)를 사용하여, 다공질 필름에서의 하기 (i) 및 (ii)에 기재된 곡선을 측정하였다.

(i) 시험액에 침지한 상태의 압력-유량 곡선

(ii) 건조한 상태에서 측정한 유량의 1/2로 하는 압력-유량 곡선

(i) 및 (ii)의 곡선의 교점에서의 압력(P)의 값에 기초하여, 이하의 식 (3)을 사용해서 다공질 필름의 평균 세

공 직경(C)을 산출하였다.

$$(C)=4\cos\theta r/P \quad \dots (3)$$

여기서, (C): 평균 세공 직경( $\mu\text{m}$ ), r: 시험액의 표면 장력(N/m), P: 위에서 나타낸 교점의 압력(Pa), 및  $\theta$ : 다공질 필름과 시험액의 접촉각( $^{\circ}$ )을 나타낸다.

(다공질 필름의 공극률(D))

다공질 필름을 한 변의 길이 10cm인 정사각형으로 잘라내고, 그 잘라낸 소편의 중량: W(g) 및 두께: E(cm)를 측정하였다. 측정한 중량(W) 및 두께(E), 및 다공질 필름의 진 비중( $\rho$ )( $\text{g}/\text{cm}^3$ )에 기초하여, 이하의 식 (4)를 사용하여 다공질 필름의 공극률(D)을 산출하였다.

$$\text{공극률}(D)=1-\{(W/\rho)\}/(10\times 10\times E) \quad \dots (4)$$

(세퍼레이터의 제조)

[실시에 5]

전체 방향족 폴리아미드(아라미드 수지)를 N-메틸피롤리돈에 7중량%의 농도로 용해시키고, 또한 알루미늄 입자를 분산시킨 도공액을 제작하였다. 이것을 막 두께 17 $\mu\text{m}$ 이며, 또한 이하의 표 2에 나타내는 평균 세공 직경(C) 및 공극률(D)을 갖고, (C)/(D)=0.08인 폴리에틸렌 다공질 필름(기재)의 편면에 도공하고, 이소프로필알코올에 침지함으로써, 아라미드 수지 매트릭스에 알루미늄 입자가 분산된 수지로 구성된 다공질층을 석출시켰다. 또한, 상기 다공질층이 그 표면에 석출된 폴리에틸렌 다공질 필름을 건조시킴으로써, 아라미드 수지 매트릭스에 알루미늄 입자가 분산된 수지로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[실시에 6]

아라미드 수지 및 알루미늄 입자 대신에 폴리불화비닐리덴계 수지(불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HEP) 공중합체)를 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여, 폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF-HEP 공중합체)로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[실시에 7]

기재로서, (C)/(D)=0.08인 폴리에틸렌 다공질 필름 대신에, 이하의 표 2에 나타내는 평균 세공 직경(C) 및 공극률(D)을 갖고, (C)/(D)=0.13인 폴리에틸렌 다공질 필름을 사용한 것 이외는, 실시예 6과 마찬가지로 하여, 폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF-HEP 공중합체)로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[비교예 6]

기재로서, (C)/(D)=0.08인 폴리에틸렌 다공질 필름 대신에, 이하의 표 2에 나타내는 평균 세공 직경(C) 및 공극률(D)을 갖고, (C)/(D)=0.16인 폴리에틸렌 다공질 필름을 사용한 것 이외는, 실시예 6과 마찬가지로 하여, 폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF-HEP 공중합체)로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[비교예 7]

기재로서, (C)/(D)=0.08인 폴리에틸렌 다공질 필름 대신에, 이하의 표 2에 나타내는 평균 세공 직경(C) 및 공극률(D)을 갖고, (C)/(D)=0.18인 폴리에틸렌 다공질 필름을 사용한 것 이외는, 실시예 6과 마찬가지로 하여, 폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF-HEP 공중합체)로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.

[비교예 8]

20중량% 에탄올 수용액에 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨(CMC, 다이이찌 고교 세야꾸 가부시끼가이샤 제조: 셀로젠 3H)을 용해시켜서 얻은 CMC 용액(CMC 농도: 0.70중량%) 100중량부에 알루미늄(AKP3000, 스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조) 25중량부를 첨가하여 혼합한 도공액을 제작하였다. 이것을, 이하의 표 2에 나타내는 평균 세공 직경(C) 및 공극률(D)을 갖고, (C)/(D)=0.18인 폴리에틸렌 다공질 필름(기재)의 편면에 도공하여 건조함으로써, 알루미늄과 CMC로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.



- [0704] [비교예 9]
- [0705] 기재로서,  $(C)/(D)=0.18$ 인 폴리에틸렌 다공질 필름 대신에, 이하의 표 2에 나타내는 평균 세공 직경(C) 및 공극률(D)을 갖고,  $(C)/(D)=0.08$ 인 폴리에틸렌 다공질 필름을 사용한 것 이외는, 비교예 8과 마찬가지로 하여, 알루미늄과 CMC로 구성된 다공질층이 폴리에틸렌 다공질 필름의 표면에 형성된 적층체를 얻었다.
- [0706] (절연 내력 시험)
- [0707] 실시예 5 내지 7 및 비교예 6 내지 9에서 얻어진 적층체에 대해서, 닛본 테크나트 제조의 임펄스 절연 시험기 IMP3800K를 사용하여, 이하의 수순으로 다공질층 및 다공질 필름의 절연 내력 시험을 행하였다.
- [0708] (i) 상부 원기둥 전극  $\phi 25\text{mm}$ , 하부 원기둥 전극  $\phi 75\text{mm}$  사이에 측정 대상인 적층체를 끼웠다.
- [0709] (ii) 장치 내부에 있는 콘덴서에 전하를 저류해 나감으로써, 이 내부 콘덴서에 전기적으로 접속된 상부 전극과 하부 전극 사이에 있는 상기 적층체에, 0V로부터 직선상으로 전압을 인가하였다.
- [0710] (iii) 절연 파괴가 발생하는, 즉 전압 강하가 검출될 때까지 전압을 인가하여, 상기 전압 강하가 검출된 전압을 절연 파괴 전압으로서 측정하였다.
- [0711] (iv) 적층체의 다공질층의 수지 단위 면적당 중량에 대하여 절연 파괴 전압을 플롯하여, 선형 근사한 직선의 기울기로부터 절연 내력을 산출하였다.
- [0712] (내전압 불량 수 판정 시험)
- [0713] 실시예 5 내지 7 및 비교예 6 내지 9에서 얻어진 적층체에 대해서, 각각의 적층체를  $13\text{cm}\times 13\text{cm}$ 의 크기로 절단하여, 기쿠스이 텐시 고교 가부시끼가이샤 제조의 내전압 시험기 TOS-9201을 사용해서 내전압 시험을 실시하였다. 상기 내전압 시험의 시험 조건은 이하와 같았다.
- [0714] (i) 상부 원기둥 전극  $\phi 25\text{mm}$ , 하부 원기둥 전극  $\phi 75\text{mm}$  사이에 측정 대상인 적층체를 끼웠다.
- [0715] (ii) 상기 전극간에 있어서, 승전압 속도  $40\text{V/s}$ 로  $800\text{V}$ 까지 승전압한 후, 그 전압( $800\text{V}$ )을 60초간 유지하였다.
- [0716] (iii) 동일한 적층체 내에서의 25군데에 있어서, (i), (ii)에 기재된 방법과 마찬가지로의 방법으로 내전압 시험을 행하였다.
- [0717] (iv) 디지털 스틸 카메라를 사용하여, (iii)에 기재된 내전압 시험 후의 적층체를 사진 촬영하였다.
- [0718] (v) (iv)에서 촬영된 사진의 데이터를 퍼스널 컴퓨터에 도입하여, 미국 국립 위생 연구소(NIH: National Institutes of Health)가 발행하는 화상 해석의 무료 소프트웨어 IMAGEJ를 사용해서, 내전압 불량 수 판정을 행하여, 결손 개소의 개수를 산출하였다.
- [0719] (측정 결과)
- [0720] 실시예 5 내지 7 및 비교예 6 내지 9에서 얻어진 각각의 적층체에 대해서, 사용한 기재(다공질 필름)의 평균 세공 직경(C), 공극률(D) 및 평균 세공 직경(C)/공극률(D), 및 얻어진 적층체에서의 다공질층의 절연 내력(A) 및 다공질 필름의 절연 내력(B), 및 내전압 불량 수 판정 시험의 측정 결과를 통합해서 표 2에 나타내었다.

표 2

표 2 : 기재(다공질 필름) 및 적층체의 성질, 및 내전압 불량 수 판정 시험의 결과

	기재(다공질 필름)			절연 내력 시험( $V \cdot m^2/g$ )		내전압 시험 불량
	평균 세공 직경 (C) [ $\mu m$ ]	공극률 (D)	평균 세공 직경 (C) / 공극률 (D)	절연 내력 (A) 다공질층	절연 내력 (B) 다공질 폴리올레핀 필름	결손 수
실시예 5	0.035	0.44	0.08	690	176	3
실시예 6	0.035	0.44	0.08	270	176	5
실시예 7	0.040	0.30	0.13	270	176	22
비교예 6	0.063	0.39	0.16	270	176	36
비교예 7	0.096	0.54	0.18	270	254	77
비교예 8	0.096	0.54	0.18	21	254	200
비교예 9	0.035	0.44	0.08	21	176	46

[0721]

[0722]

실시예 6, 7과 비교예 6, 7의 비교로부터, 마찬가지로의 절연 내력을 구비하는 적층체에 있어서, (C)/(D)가 작은 쪽이, 내전압 시험에서의 결손 수의 수가 적어지고, 특히 (C)/(D)가 0.13 이하인 경우, 결손 수는 바람직한 범위인 30개 이하로 되는 것을 알았다.

[0723]

실시예 5 내지 7과 비교예 7, 8의 비교로부터, 이하의 식 (1)을 만족하는 적층체는, 식 (1)을 만족하지 않는 적층체보다도 결손 수가 감소하는 것을 알았다.

[0724]

(A)>(B) ... (1)

[0725]

실시예 5와 실시예 6, 7의 비교로부터, (A)>2×(B)를 만족하는 실시예 5에서 얻어진 적층체가, (A)>2×(B)를 만족하지 않는 실시예 6, 7에서 얻어진 적층체보다도 결손 수가 보다 감소하는 것을 알았다.

[0726]

[발명 3에 관한 실시예]

[0727]

이하의 각 실시예, 비교예 및 참고예에서, 적층체의 흡습성, 쉘 특성 등의 물성은 이하의 방법으로 측정하였다.

[0728]

(1) 적층체의 흡습성

[0729]

· 적층체의 함수율:

[0730]

적층체를 8cm×8cm 사각의 정사각형을 3매 잘라내고, 실온 하에서, 노점 20℃ 및 -30℃에서 1일 유지한 후, 미량 수분 측정 장치(가부시끼가이샤 미쯔비시 가가꾸 어닐리테크 제조; CA-200, VA-230)를 사용하여, 200mL/min의 유속으로 질소 기류 하 150℃에서 가열해서 검출되는 수분량을 측정하였다. 150℃에서 가열하기 전의 적층체의 전체 중량에 대한 상기 수분량의 비율을 함수율(질량%)로서 구하였다.

[0731]

· 함수율 차:

[0732]

노점 20℃에서의 함수율에서, 노점 -30℃에서의 함수율을 차감한 값을 함수율 차로 하였다.

[0733]

· 특정 노점에서의 폴리올레핀 다공막(제1 다공층)과 도공막(제2 다공층)의 함수량 차:

[0734]

노점 20℃에서의 폴리올레핀 다공막 및 도공막 각각의 함수율에, 1평방미터당 폴리올레핀 또는 도공막 중량을 적산하여, 폴리올레핀 다공막 및 도공막 각각의 1평방미터당 함수량을 산출하고, 이 차의 절대값을, 폴리올레핀 다공막과 도공막의 함수량 차로 하였다.

[0735]

(2) 제2 다공층의 표면에서의,  $0.5\mu m^2$  이상의 구멍의 개공부 면적의 측정

[0736]

주사형 전자 현미경(가부시끼가이샤 히타치 하이테크놀러지즈 제조, SU1510)을 사용하여, 제2 다공층의 표면을 2000배로 관찰하고, 그 화상을 미국 국립 위생 연구소(NIH: National Institutes of Health)가 발행하는 화상 해석의 무료 소프트웨어 IMAGEJ를 사용하여, 구멍을 검출할 수 있는 휘도로 분리하였다. 구멍 내가 모두 구멍 면적

으로서 검출될 수 있도록, 구멍 내에 있는 휘도의 구멍을 매립하였다. 그 후, 측정 범위로부터, 면적이  $0.5\mu\text{m}^2$  이상인 구멍을 모두 검출하여, 그 면적의 합계를 산출하였다. 측정 범위의 총 면적으로부터 면적이  $0.5\mu\text{m}^2$  이상인 구멍이 차지하는 비율을 산출하였다.

[0737] (3) 쉘 측정

[0738] 적층체를  $8\text{cm}\times 8\text{cm}$  사각의 정사각형으로 잘라내어, 실온 하에서, 노점  $-30^\circ\text{C}$ 에서 하루 유지한 후, 단부가 일어난 높이를 측정하였다. 또한, 외관을 이하의 기준에서 판단하였다. 또한, C는 완전히 켈링된 상태를 나타내고, A 및 B의 상태가 바람직하고, A가 가장 바람직한 상태로 한다.

[0739] ·A: 단부의 일어남이 없음.

[0740] ·B: 단부의 일어남은 있지만, 단부 이외의 대부분은 일어남이 없어 평탄한 상태.

[0741] ·C: 양단부가 가까워져서, 통 형상으로 말려진 상태.

[0742] (실시예 8)

[0743] PVDF계 수지(아르케마사 제조; 상품명 「KYNAR2801」)를, 고형분이 7질량%가 되도록, N-메틸-2-피롤리돈(이하, 「NMP」라고도 함)에,  $65^\circ\text{C}$ , 30분의 조건에서 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 도공액으로 하고, 폴리에틸렌의 다공막(두께  $17\mu\text{m}$ , 공극률 36%) 상에, 닥터 블레이드법에 의해, 도공액 중의 PVDF계 수지 1평방미터당  $1.0\text{g}$ 이 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체를, 도막이 NMP 습윤 상태인 그대로 2-프로판올 중에 침지하여,  $25^\circ\text{C}$ 에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(1-i)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(1-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 또한 별도의 2-프로판올 중에 침지하여,  $25^\circ\text{C}$ 에서 5분간 정치시켜 적층 다공질 필름(1-ii)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(1-ii)을  $65^\circ\text{C}$ 에서 5분간 건조시켜서, 도공 세퍼레이터(1)를 얻었다. 얻어진 도공 세퍼레이터(1)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다. 또한, 도공 세퍼레이터(1)가 갖는 제2 다공층은, 직경  $1\mu\text{m}$  이하의 골격이 삼차원 그물눈 형상으로 연결된 구조를 갖는다.

[0744] (실시예 9)

[0745] 도공액 중의 PVDF계 수지 1평방미터당 양이  $3.0\text{g}$ 이 되도록 변경한 점 이외는, 실시예 8과 마찬가지로의 방법으로, 도공 세퍼레이터(2)를 얻었다. 얻어진 도공 세퍼레이터(2)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다. 또한, 도공 세퍼레이터(2)가 갖는 제2 다공층은, 직경  $1\mu\text{m}$  이하의 골격이 삼차원 그물눈 형상으로 연결된 구조를 갖는다.

[0746] (비교예 10)

[0747] 알루미늄 미립자(스미토모 가가꾸사 제조; 상품명 「AKP3000」) 100중량부, 카르복시메틸셀룰로오스(다이셀 파인켄 제조; 제품 번호 1110) 3중량부의 혼합물에, 고형분이 29질량%가 되도록 물을 첨가하여, 얻어진 혼합물을 자전·공전 믹서 「아와토리 렌타로」(가부시끼가이샤 신키 제조; 등록 상표)로 실온 하에서, 2000rpm, 30초의 조건에서 2회 교반·혼합하였다. 얻어진 혼합물에 2-프로판올 14질량부를 첨가해서, 혼합하여, 고형분이 28질량%인 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액을, 코로나 처리  $20\text{W}/(\text{m}^2/\text{분})$ 를 실시한 폴리에틸렌 다공막(두께  $17\mu\text{m}$ , 공극률 36%) 상에, 도공액 중의 알루미늄 미립자와 카르복시메틸셀룰로오스와의 무게의 합이 1평방미터당  $7.0\text{g}$ 이 되도록, 닥터 블레이드법에 의해 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체를  $65^\circ\text{C}$ 에서 5분간 건조시켜서, 적층 다공질 필름(3)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(3)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다. 또한, 적층 다공질 필름(3)이 갖는 제2 다공층은, 직경  $1\mu\text{m}$  이하의 골격이 삼차원 그물눈 형상으로 연결된 구조를 갖지 않는다.

[0748] (비교예 11)

[0749] PVDF계 수지(아르케마사 제조; 상품명 「KYNAR2801」)를, 고형분이 7질량%가 되도록, 디메틸아세트아미드/트리프로필렌글리콜=7/3[WR]의 혼합 용매에,  $65^\circ\text{C}$ , 30분의 조건에서 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 도공액으로 하여, 폴리에틸렌의 다공막(두께  $17\mu\text{m}$ , 공극률 36%) 상에, 닥터 블레이드법에 의해, 도공액 중의 PVDF계 수지 1평방미터당  $1.0\text{g}$ 이 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체를, 도막이 혼합 용매 습윤 상태 그대로 물/디메틸아세트아미드/트리프로필렌글리콜=57/30/13[WR] 중에 침지하여,  $25^\circ\text{C}$ 에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(2-i)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(2-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 또한 별도의 2-프로판올 중에 침지하여,  $25^\circ\text{C}$ 에서 5분간 정치시켜 적층 다공질 필름(2-ii)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(2-ii)을  $65^\circ\text{C}$ 에서 5분간 건조시켜서, 도공 세퍼레이터(4)를 얻었다. 얻어진 도공 세퍼레이터(4)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다. 또한, 도공 세퍼레이터(4)가 갖는 제2 다공층은, 직경  $1\mu\text{m}$  이하의 골격이 삼차원 그물눈 형상으로 연

결된 구조를 갖는다.

[0750] (비교예 12)

[0751] 적층 다공질 필름(2-ii)을 65℃에서 1시간 건조시킨 점 이외는, 비교예 11과 마찬가지로의 방법으로, 도공 세퍼레이터(5)를 얻었다. 얻어진 도공 세퍼레이터(5)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다. 또한, 도공 세퍼레이터(5)가 갖는 제2 다공층은, 직경 1μm 이하의 골격이 삼차원 그물눈 형상으로 연결된 구조를 갖는다.

[0752] (비교예 13)

[0753] PVDF계 수지(아르케마사 제조; 상품명 「KYNAR2801」)를, 고형분이 7질량%가 되도록, 아세톤(양용매)/2-프로판올(빈용매)/물=130/10/5[WR]의 혼합 용매에, 40℃, 30분의 조건에서 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 도공액으로 하여, 폴리에틸렌의 다공막(두께 17μm, 공극률 36%) 상에, 닥터 블레이드법에 의해, 도공액 중의 PVDF계 수지 1평방미터당 1.0g이 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체를, 습도 40%로 조정된 박스 내에서, 25℃에서 5분간 건조시켜서 도공 세퍼레이터(6)를 얻었다. 얻어진 도공 세퍼레이터(6)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.

[0754] (참고예 1)

[0755] 실시예 8 및 9, 및 비교예 10, 11, 12 및 13에서 사용한 폴리에틸렌의 다공막의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

	세퍼레이터 함유율 (wtppm)		함수율 차 (wtppm)	노점 20℃에서의 제 1 다공층과 제 2 다공층의 함수량 차 (mg/m <sup>2</sup> )	제 2 다공층의 표면에서의, 0.5 μm <sup>2</sup> 이상의 구멍이 차지하는 비율	컬
	노점 -30℃	노점 20℃				
실시예 8	161	445	284	4	3%	A
실시예 9	253	577	324	2	26%	A
비교예 10	926	2632	1706	35	-	C
비교예 11	152	4946	4794	46	-	C
비교예 12	88	2215	2127	16	-	B
비교예 13	60	579	519	3	61%	B
참고예	33	450	417	-	-	A

[0756]

[0757] [발명 4에 관한 실시예]

[0758] <세퍼레이터의 제작>

[0759] 이하와 같이, 실시예 10 내지 13 및 비교예 14 내지 18에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 제작하였다.

[0760] (실시예 10)

[0761] PVDF계 수지(아르케마사 제조; 상품명 「KYNAR2801」)를, 고형분이 7질량%가 되도록, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 65℃, 30분으로 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 도공액으로 해서, 폴리에틸렌을 포함하는 다공질 기재(두께 12μm, 공극률 0.44(44 체적%), 평균 세공 직경(C)/공극률(D)=0.08) 상에, 닥터 블레이드법에 의해, 도공액 중의 PVDF계 수지 함유량의 1평방미터당 1.0g이 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물을, 도막이 NMP 습윤 상태 그대로 2-프로판올 중에 침지하여, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(1-i)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(1-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 또한 별도의 2-프로판올 중에 침지하여, 25℃에서 5분간 정치시켜 적층 다공질 필름(1-ii)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(1-ii)을 65℃에서 5분간 건조시켜서, 실시예 10에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다.

[0762] 실시예 10에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를, 농도 1.0몰/리터의 LiPF<sub>6</sub>을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 25℃의 전해액에 24시간 침지

시킨 후의, 상기 PVDF계 수지를 포함하는 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적은  $0.8\text{cm}^3$  이었다.

[0763] (실시예 11)

[0764] 실시예 10의 다공질 기재 대신에, 다른 폴리에틸렌을 포함하는 다공질 기재(두께  $9\mu\text{m}$ , 공극률 0.35(35체적%), 평균 세공 직경(C)/공극률(D)=0.13)를 사용한 점 이외는, 실시예 10과 동일 조건에서 실시예 11에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다.

[0765] 실시예 11에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨  $25^\circ\text{C}$ 의 전해액에 24시간 침지시킨 후의, 상기 PVDF계 수지를 포함하는 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적은  $0.8\text{cm}^3$  이었다.

[0766] (실시예 12)

[0767] PVDF계 수지(아르케마사 제조; 상품명 「KYNAR2801」) 대신에, PVDF계 수지(아르케마사 제조; 상품명 「KYNAR2500」)를 사용한 것 이외는, 실시예 10과 동일 조건에서 실시예 12에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다.

[0768] 실시예 12에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨  $25^\circ\text{C}$ 의 전해액에 24시간 침지시킨 후의, 상기 PVDF계 수지를 포함하는 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적은  $1.3\text{cm}^3$  이었다.

[0769] (실시예 13)

[0770] PVDF계 수지(아르케마사 제조; 상품명 「KYNAR2801」) 대신에, PVDF계 수지(아르케마사 제조; 상품명 「KYNAR2801」)와 에틸렌-아세트산비닐 공중합체계 수지를 70:30의 비로 혼합한 수지를 사용한 것 이외는 실시예 10과 동일 조건에서 실시예 13에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다.

[0771] 실시예 13에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨  $25^\circ\text{C}$ 의 전해액에 24시간 침지시킨 후의, PVDF계 수지와 에틸렌-아세트산비닐 공중합체계 수지를 포함하는 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적은  $4.3\text{cm}^3$  이었다.

[0772] (비교예 14)

[0773] 실시예 10의 다공질 기재 대신에, 다른 폴리에틸렌을 포함하는 다공질 기재(두께  $16\mu\text{m}$ , 공극률 0.39(39체적%), 평균 세공 직경(C)/공극률(D)=0.16)를 사용한 점 이외는, 실시예 10과 동일 조건에서 비교예 14에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다.

[0774] 비교예 14에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨  $25^\circ\text{C}$ 의 전해액에 24시간 침지시킨 후의, PVDF계 수지를 포함하는 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적은  $0.8\text{cm}^3$  이었다.

[0775] (비교예 15)

[0776] 실시예 10의 다공질 기재 대신에, 다른 폴리에틸렌을 포함하는 다공막(두께  $17\mu\text{m}$ , 공극률 0.54(54체적%), 평균 세공 직경(C)/공극률(D)=0.18)을 사용한 점 이외는, 실시예 10과 동일 조건에서 비교예 15에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다.

[0777] 비교예 15에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨  $25^\circ\text{C}$ 의 전해액에 24시간 침지시킨 후의, PVDF계 수지를 포함하는 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적은  $0.8\text{cm}^3$  이었다.



다.

[0778] (비교예 16)

[0779] PVDF계 수지(아르케마사 제조; 상품명 「KYNAR2801」) 대신에, PVDF계 수지(아르케마사 제조; 상품명 「KYNAR2801」)와 에틸렌-아세트산비닐 공중합체계 수지를 55:45의 비로 혼합한 수지를 사용한 것 이외는, 실시예 10과 동일 조건에서 비교예 16에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다.

[0780] 비교예 16에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 25℃의 전해액에 24시간 침지시킨 후의, PVDF계 수지와 에틸렌-아세트산비닐 공중합체계 수지를 포함하는 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적은  $6\text{cm}^3$ 이었다.

[0781] (비교예 17)

[0782] PVDF계 수지(아르케마사 제조; 상품명 「KYNAR2801」) 대신에, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체계 수지를 사용한 것 이외는 실시예 10과 동일 조건에서 비교예 17에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다.

[0783] 비교예 17에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 25℃의 전해액에 24시간 침지시킨 후의, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체계 수지를 포함하는 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적은  $12\text{cm}^3$ 이었다.

[0784] (비교예 18)

[0785] PVDF계 수지(아르케마사 제조; 상품명 「KYNAR2801」)의 고형분 농도를 0.3질량%가 되도록 한 것 이외는 실시예 10과 동일 조건에서 비교예 18에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다.

[0786] 비교예 18에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 25℃의 전해액에 24시간 침지시킨 후의, PVDF계 수지를 포함하는 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적은  $0.03\text{cm}^3$ 이었다.

[0787] <비수 전해액 이차 전지의 제작>

[0788] 이어서, 상기와 같이 해서 제작한 실시예 10 내지 13 및 비교예 14 내지 18의 비수 이차 전지용 세퍼레이터 각각을 사용해서 비수 이차 전지를 이하에 따라서 제작하였다.

[0789] (정극)

[0790]  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /도전재/PVDF(중량비 92/5/3)를 알루미늄 박에 도포함으로써 제조된, 시판하고 있는 정극을 사용하였다. 상기 정극을, 정극 활물질층이 형성된 부분의 크기가  $40\text{mm} \times 35\text{mm}$ 이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 정극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록 알루미늄 박을 잘라내서, 정극으로 하였다. 정극 활물질층의 두께는  $58\mu\text{m}$ , 밀도는  $2.50\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다.

[0791] (부극)

[0792] 흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)을 구리박에 도포함으로써 제조된, 시판하고 있는 부극을 사용하였다. 상기 부극을, 부극 활물질층이 형성된 부분의 크기가  $50\text{mm} \times 40\text{mm}$ 이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 부극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록 구리박을 잘라내서, 부극으로 하였다. 부극 활물질층의 두께는  $49\mu\text{m}$ , 밀도는  $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다.

[0793] (조립)

[0794] 라미네이트 파우치 내에서, 상기 정극, 비수 이차 전지용 세퍼레이터 및 부극을 이 순서대로 적층(배치)함으로써, 비수 전해액 이차 전지용 부재를 얻었다. 이때, 정극의 정극 활물질층에서의 주면 전부가, 부극의 부극 활물질층에서의 주면 범위에 포함되도록(주면에 겹치도록), 정극 및 부극을 배치하였다.

[0795] 계속해서, 상기 비수 전해액 이차 전지용 부재를, 알루미늄층과 히트 시일층이 적층되어 이루어지는 주머니에 넣고, 또한 이 주머니에 비수 전해액을 0.25mL 넣었다. 상기 비수 전해액은, 농도 1.0몰/리터의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸 메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 25℃의 전해액을 사용하였다. 그리고, 주머니 내를 감압하면서, 당해 주머니를 히트 시일함으로써 비수 이차 전지를 제작하였다.

[0796] 비교예 18을 제외한 비수 이차 전지용 세퍼레이터에 대해서는 상기 방법에 의해 비수 이차 전지를 제작할 수 있었지만, 비교예 18에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터에 대해서는, 전극과 밀착되지 않아, 비수 이차 전지를 제작할 수 없었다. 이와 같이, 전해액 침지 후의 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적이  $0.05\text{cm}^3$  미만인 비교예 18에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터에서는, 전극과의 밀착성을 확보할 수 없음이 확인되었다. 한편, 비교예 18을 제외한 실시예 10 내지 13 및 비교예 14 내지 17에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터에서는, 전해액 침지 후의 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적이  $0.05\text{cm}^3$  이상이며, 전극과의 밀착성을 확보할 수 있음이 확인되었다.

[0797] <사이클 시험>

[0798] 충방전 사이클을 거치지 않은 새로운 비수 이차 전지에 대하여, 25℃에서 전압 범위; 4.1 내지 2.7V, 전류값; 0.2C(1시간율의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1시간 동안 방전하는 전류값을 1C로 함, 이하도 마찬가지임)을 1 사이클로 하여, 4 사이클의 초기 충방전을 행하였다.

[0799] 계속해서, 55℃에서 다음 식

[0800] 초기 전지 특성 유지율(%)=(20C 방전 용량/0.2C 방전 용량)×100

[0801] 에 따라, 초기 전지 특성 유지율을 산출하였다.

[0802] 계속해서, 55℃에서 충전 상태 50%로부터, 충전 전류값; 1.0C, 방전 전류값; 10C의 정전류로, 충방전 용량이 4mAh가 되도록 충방전을 행하는 것을 1 사이클로 하여, 100 사이클의 충방전을 행하였다. 그리고, 다음의 식

[0803] 전지 특성 유지율(%)=(100 사이클째의 20C 방전 용량/100 사이클째의 0.2C 방전 용량)×100

[0804] 에 따라, 100 사이클 후의 전지 특성 유지율을 산출하였다. 표 4에 결과를 나타낸다.

표 4

	전해액 침지 후의 다공층 1 m <sup>2</sup> 당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적 (c m <sup>3</sup> )	다공질 기재에서의 평균 세공 직경 (C) / 공극률 (D)	초기 전지 특성 유지율 (%)	100 사이클 후의 전지 특성 유지율 (%)
실시예 1 0	0. 8	0. 08	73	65
실시예 1 1	0. 8	0. 13	64	54
실시예 1 2	1. 3	0. 08	76	73
실시예 1 3	4. 3	0. 08	64	62
비교예 1 4	0. 8	0. 16	46	31
비교예 1 5	0. 8	0. 18	59	40
비교예 1 6	6	0. 08	33	27
비교예 1 7	12	0. 08	37	31

[0805]

[0806] 표 4에 나타낸 바와 같이, 전해액 침지 후의 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적이  $5.00\text{cm}^3$ 를 초과하는 비교예 16, 17에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 사용한 비수 이차 전지에 대해서는, 초기 전지 특성 유지율이 60% 미만, 100 사이클 후의 전지 특성 유지율이 40% 이하로 낮은 것이 확인되었다. 또한, 다공질 기재에서의 평균 세공 직경(D)/공극률(C)이 0.13을 초과하는 비교예 14, 15에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 사용한 비수 이차 전지에 대해서는, 초기 전지 특성 유지율이 37% 미만, 100 사이클 후의 전지 특성 유지율이 31% 이하로 더 낮은 것이 확인되었다.

[0807] 이에 반해, 전해액 침지 후의 다공층 1평방미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적이  $0.05$  내지  $5.00\text{cm}^3$ 이며, 또한 다공질 기관에서의 평균 세공 직경(D)/공극률(C)이  $0.13$  이하인 실시예 10 내지 13에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 사용한 비수 이차 전지에 대해서는, 초기 전지 특성 유지율이  $60\%$  이상이며, 100 사이클 후의 전지 특성 유지율도  $50\%$  이상으로, 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있음이 확인되었다.

### 산업상 이용가능성

[0808] [발명 1]

[0809] 본 발명은 적층체 및 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 관한 것이다. 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 비수 전해액 이차 전지 조립 시의 전해액에 대한 주액성이 개선되어, 전해액을 전지 내에 주액하는 공정의 시간이 단축된다. 그로 인해, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 전지의 조립에 필요한 시간이 짧아, 생산성이 우수한 비수 전해액 이차 전지의 제조에 사용할 수 있다.

[0810] [발명 2]

[0811] 본 발명에 따른 다공질층 및 다공질층을 적층하여 이루어지는 적층체는, 비수 전해액 이차 전지의 제조 분야에 있어서 광범위하게 이용할 수 있다.

[0812] [발명 3]

[0813] 본 발명은 비수 전해액 이차 전지의 제조 분야에 있어서 광범위하게 이용할 수 있다.

[0814] [발명 4]

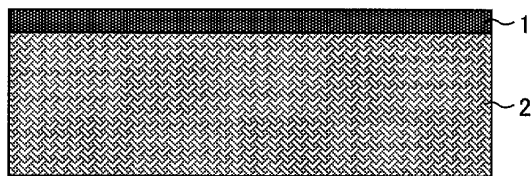
[0815] 본 발명은 비수 이차 전지의 제조 분야에 있어서 광범위하게 이용할 수 있다.

### 부호의 설명

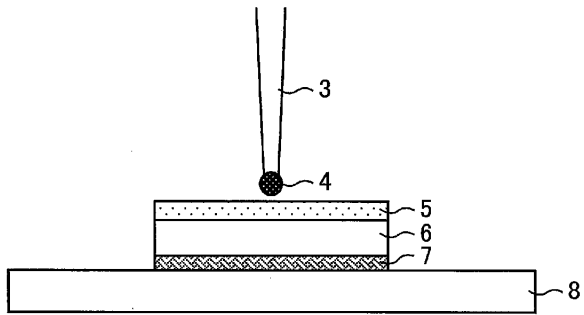
- [0816] 1 : 수지를 포함하는 다공질층  
 2 : 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름  
 3 : 피켓  
 4 : 전해액  
 5 : 다공질층  
 6 : 다공질 필름  
 7 : 양면 테이프  
 8 : 유리판

### 도면

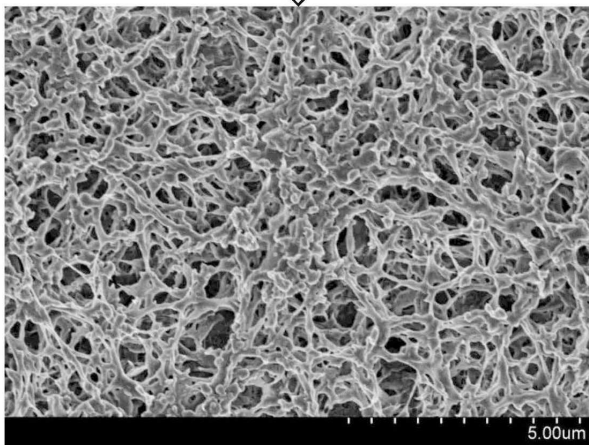
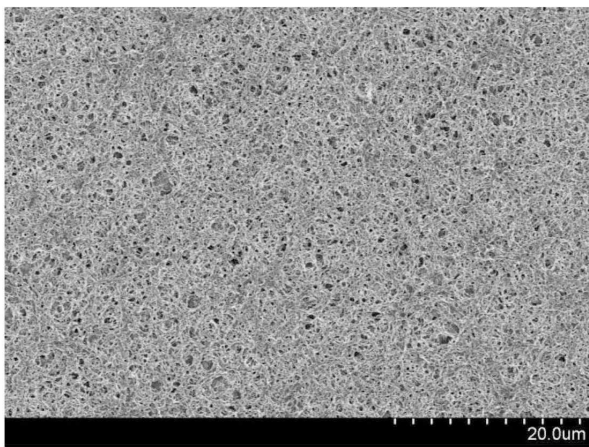
#### 도면1



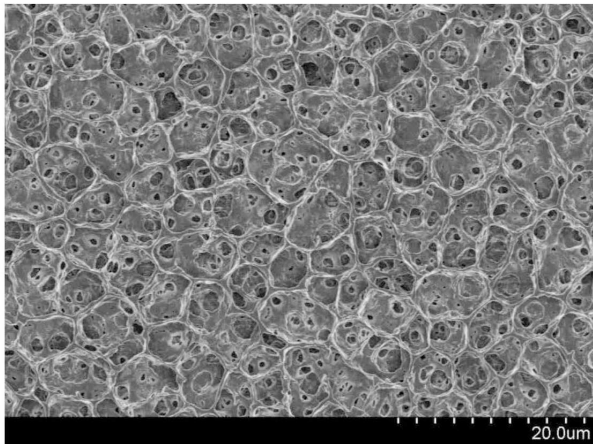
도면2



도면3



도면4



↓ 확대

