

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0017166  
(43) 공개일자 2016년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 23/06 (2006.01) B29D 7/01 (2006.01)  
C08J 3/18 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)  
C08J 9/28 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0098226  
(22) 출원일자 2014년07월31일  
심사청구일자 2014년07월31일

(71) 출원인  
삼성에스디아이 주식회사  
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)  
(72) 발명자  
홍대현  
경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연  
구단지 삼성SDI  
이상호  
경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연  
구단지 삼성SDI  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인에이아이피

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 분리막 조성물, 상기 조성물로 형성된 분리막 및 이를 이용한 전지

# (57) 요약

본 발명은 분리막 형성용 조성물 및 상기 조성물로 형성된 분리막 및 이를 이용한 전지에 관한 것으로, 분리막에 적합한 내열성 및 강도를 가짐과 동시에 통기도가 저하되지 않는 분리막에 관한 것이다.

보다 상세하게는 저점도의 가소제를 포함하는 분리막 형성용 조성물 및 이를 이용한 분리막 제조방법을 제공하여, 통기도 뿐만 아니라 공극률을 향상시켜 전지 안정성을 도모할 수 있는 분리막을 제조할 수 있다.

(72) 발명자

**이정승**

경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연구  
단지 삼성SDI

**임성철**

경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연구  
단지 삼성SDI

**조재현**

경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연구  
단지 삼성SDI

**김기욱**

경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연구  
단지 삼성SDI

**이용배**

경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연구  
단지 삼성SDI

**장정수**

경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연구  
단지 삼성SDI

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 가소제; 및

중량 평균 분자량이 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 미만인 고밀도 폴리에틸렌;를 포함하는, 폴리올레핀계 분리막 형성용 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가소제의 중량 평균 분자량이 350 g/mol 내지 500 g/mol 인, 폴리올레핀계 분리막 형성용 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 분리막 형성용 조성물은 중량 평균 분자량 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 폴리에틸렌을 추가로 포함하는, 폴리올레핀계 분리막 형성용 조성물.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 분리막 형성용 조성물 총 중량을 기준으로

상기 고밀도 폴리에틸렌은 10 내지 40 중량%로 포함되고,

상기 초고분자량 폴리에틸렌은 20 중량 % 이하로 포함되는, 폴리올레핀계 분리막 형성용 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 40 ℃에서의 점도가 60 cSt 초과인 가소제를 추가로 포함하는, 폴리올레핀계 분리막 형성용 조성물.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 분리막 형성용 조성물 총 중량을 기준으로

상기 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 가소제는 20 중량% 내지 50 중량% 포함되고,

상기 40 ℃에서의 점도가 60 cSt 초과인 가소제는 10 중량% 내지 30 중량% 포함되는, 폴리올레핀계 분리막 형성용 조성물.

### 청구항 7

폴리올레핀계 수지를 포함하며,

단위 두께당 통기도가 17 sec/100cc · μm 이하이고,

단위면적당 (1m<sup>2</sup>) 미용용켈의 수가 5개 미만인, 분리막.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 분리막의 공극률이 30 % 내지 60 %인, 분리막.

### 청구항 9

제7항에 있어서, 상기 분리막의 찌름강도가 380 gf 이상인, 분리막.

### 청구항 10

제7항에 있어서, 상기 분리막의 기계 방향(MD, Machine Direction) 및 직각 방향(TD, Transverse Direction)의 인장강도가 각각 1800 kg/cm<sup>2</sup> 이상인, 분리막.

#### 청구항 11

제7항에 있어서, 상기 분리막을 105℃에서 1시간 방치한 후의 종 방향 및 횡 방향의 열수축률이 각각 4 % 이하인, 분리막.

#### 청구항 12

제7항에 있어서,

폴리올레핀계 수지를 포함하는 다공막, 및

상기 다공막 상에 유기 바인더 및 무기입자를 포함하는 코팅층이 형성된 분리막.

#### 청구항 13

폴리올레핀계 수지와 가소제를 포함하는 분리막 형성용 조성물을 용융혼련하고 압출하여 냉각 고형화된 시트를 형성하고;

상기 시트를 종 방향(MD, Machine Direction) 및 횡 방향(TD, Transverse Direction)으로 연신한 후 가소제를 추출하고;

상기 가소제를 추출한 시트를 적어도 1축 방향으로 열고정을 수행하는 것을 포함하며,

상기 가소제는 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 제1 가소제를 포함하고,

상기 용융혼련은 폴리올레핀계 수지 및 상기 제1 가소제를 압출기에 동시 또는 순차로 투입하는, 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 수지는 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 미만인 고밀도 폴리에틸렌을 포함하는, 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 수지는 중량 평균 분자량 100만 g/mol 이상인 초고분자량 폴리에틸렌을 추가로 포함하는, 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 16

제13항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 수지 및 제1 가소제를 압출기에 순차로 투입하되,

상기 제1 가소제를 압출기에 투입하기 전에 40 ℃에서의 점도가 60 cSt 초과인 제2 가소제를 추가로 투입하는, 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된, 분리막.

#### 청구항 18

제1항 내지 제6항의 분리막 형성용 조성물로 제조된 분리막 또는

제7항 내지 제16항 중 어느 하나의 항에 따른 분리막을 포함하는, 전기 화학 전지.

### 명세서

### 기술분야

본 발명은 분리막 조성물, 상기 조성물로 형성된 분리막 및 이를 이용한 전지 에 관한 것이다.

### 배경기술

[0001]

- [0002] 전기 화학 전지용 분리막(separator)은 전지 내에서 양극과 음극을 서로 격리시키면서 이온 전도도를 지속적으로 유지시켜 주어 전지의 충전과 방전이 가능하게 하는 중간막을 의미한다.
- [0003] 최근 전자 기기의 휴대성을 높이기 위한 전기 화학 전지의 경량화 및 소형화 추세와 더불어, 고용량 전지의 생산을 위하여 통기도, 공극률이 우수하고, 더불어 전지 안정성 향상을 위해 기계적 강도 및 내열성 등이 우수한 분리막을 필요로 한다. 특히, 분리막의 통기도는 이차 전지의 출력 및 충전능과 직접적으로 관련있다.
- [0004] 분리막의 강도 및 내열성 향상과 관련하여, 폴리에틸렌계 다공성 기재필름 적어도 일면에 무기입자 및 유기 바인더 혼합물을 코팅하여 분리막의 내열성을 향상시키려는 유/무기 복합 분리막이 제안되었다(대한민국 등록특허 제10-0727248호). 그러나, 유/무기 코팅층이 형성된 분리막의 경우, 분리막의 내열성은 향상시킬 수 있으나, 통기도를 감소시키므로 전지 출력을 저하시킬 수 있다.
- [0005] 또한, 분리막의 강도 향상을 위해 초고분자량 폴리에틸렌 수지를 사용하는 것이 알려져 있으나(일본 공개특허 제1997-104775호), 초고분자량 폴리에틸렌 수지 사용시 압출공정에서의 혼련성 부족으로 미용융겔이 다량 발생하게 되어 오히려 강도가 저하될 수 있다.
- [0006] 이에, 분리막의 강도 및 내열성의 확보와 동시에 통기도가 저하되지 않는 코팅 분리막 및 이의 제조방법에 대한 개발이 필요하다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0727248호 (2007. 06. 11 공고)
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허 제1997-104775호 (1997.04.22 공개)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 이에, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 분리막의 열수축률을 확보함과 동시에 통기도를 저하시키지 않는 분리막 조성물, 상기 조성물로 형성된 분리막을 제공하고자 한다.
- [0009] 또한, 내열성 및 통기도 뿐만 아니라, 강도를 향상시켜 전지 고용량화에 따른 전지 안정성을 확보할 수 있는 분리막 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 가소제 및 중량 평균 분자량 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 미만인 고밀도 폴리에틸렌을 포함하는, 폴리에틸렌계 분리막 형성용 조성물을 제공한다.
- [0011] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 폴리에틸렌계 수지를 포함하며, 단위두께당 통기도가 12 sec/100cc · μm 이하이고, 단위면적당 (1m<sup>2</sup>) 미용융겔의 수가 5개 미만인, 폴리에틸렌계 분리막을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 폴리에틸렌계 수지와 가소제를 포함하는 분리막 형성용 조성물을 용융 혼련하고 압출하여 냉각 고형화된 시트를 형성하고; 상기 시트를 종 방향(MD, Machine Direction) 및 횡 방향(TD, Transverse Direction)으로 연신한 후 가소제를 추출하고; 상기 가소제를 추출한 시트를 적어도 1축 방향으로 열고정을 수행하는 것을 포함하며, 상기 용융혼련은 폴리에틸렌계 수지 및 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 제1 가소제를 압출기에 동시 또는 순차로 투입하는, 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막을 포함하는 전기 화학 전지를 제공한다.

## 발명의 효과

- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막 형성용 조성물로 제조된 분리막은 저점도의 가소제를 사용함으로써 원단 자체의 충분한 통기도를 확보함과 동시에 열수축률, 강도가 저하되지 않아 분리막에 적합한 내열성 및 접착력을

나타내어 전지 안정성을 향상시킬 수 있다.

- [0015] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막 제조방법을 이용하여 미용용질의 수를 조절하여 전지의 강도를 향상 시킴으로써 전지 출력 및 전지 충전능이 향상된 전기 화학 전지를 제공할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다. 본 명세서에 기재되지 않은 내용은 본 발명의 기술 분야 또는 유사 분야에서 숙련된 자이면 충분히 인식하고 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

- [0017] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막 형성용 조성물에 대해 설명한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막 형성용 조성물은 폴리에틸렌계 수지 및 가소제를 포함할 수 있다.

- [0018] 상기 폴리에틸렌계 수지의 비제한적인 예로는 폴리에틸렌(Poly ethylene, PE), 폴리프로필렌(Polypropylene, PP), 폴리부틸렌(Polybutylene, PB), 폴리이소부틸렌 (Polyisobutylene, PIB) 또는 폴리-4-메틸-1-펜텐(Poly-4-methyl-1-pentene, PMP) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용되거나 2 종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 또한, 폴리에틸렌계 수지 공중합체 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 구체적으로, 중량 평균 분자량(Mw)이 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 미만인 고밀도 폴리에틸렌(High Density Polyethylene; HDPE), 또는 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 폴리에틸렌(Ultra High Molecular Weight Polyethylene; UHMWPE) 중 1종 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 고밀도 폴리에틸렌은 중량 평균 분자량이 200,000 g/mol 내지 900,000 g/mol일 수 있고, 예를 들어, 300,000 g/mol 내지 800,000 g/mol일 수 있다.

- [0019] 본 실시예에서 사용되는 가소제는 습식법에서 분리막 내에 기공을 형성하기 위해 사용된다.

- [0020] 구체적으로, 폴리에틸렌계 수지 및 가소제를 용융혼련한 후, 냉각시키면서 상분리를 유도하고, 이후 가소제를 제공함으로써, 기공을 형성할 수 있다.

- [0021] 또한, 본 실시예의 분리막 형성용 조성물에 함유되는 가소제로 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 저점도 가소제를 사용할 수 있고, 구체적으로 40 ℃에서의 점도는 30 cSt 내지 45 cSt일 수 있으며, 예를 들어, 40 ℃에서의 점도가 35 cSt 내지 45 cSt 일 수 있다. 본 명세서에서 용어 '저점도 가소제'는 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 가소제를 의미하고, 용어 '중점도 가소제'는 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 초과 내지 60 cSt 이하인 가소제를 의미하고, 용어 '고점도 가소제'는 40 ℃에서의 점도가 60 cSt 이상인 가소제를 의미한다.

- [0022] 가소제의 점도가 증가할수록 구조적으로 선형 고분자인 폴리에틸렌 수지와 균일한 결합을 형성하기 어렵기 때문에 가소제가 용융된 고분자 시트로부터 이탈되기 쉽다. 또한, 상분리 과정에서 가소제가 쉽게 이탈되면, 분리막의 공극률이 감소하거나 불균일 미세 포어 형성을 초래하여 통기도를 저하시키게 된다. 이에, 본 실시예에서는 상기 범위의 저점도 가소제를 사용함으로써 강도 및 열수축률을 저하시키지 않고 목적하는 통기도 및 공극률을 확보하여 전지 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서 조성물을 T-다이(die)로부터 토출시 적절한 흐름성을 나타내어 제막 형성이 용이하고, 시트의 두께 제어를 효율적으로 달성할 수 있다. 즉, 본 실시예에 따르면 가소제의 점도를 조절하여 통기도가 우수한 분리막을 제조할 수 있다.

- [0023] 또한, 본 실시예의 저점도 가소제의 중량 평균 분자량은 350 g/mol 내지 500 g/mol일 수 있으며, 구체적으로 400 g/mol 내지 450 g/mol일 수 있다. 상기 범위 내에서 적절한 점도를 나타내어 제막 형성이 용이하고, 목적하는 통기도 및 공극률을 나타낼 수 있다.

- [0024] 본 실시예의 분리막 형성용 조성물에 함유되는 가소제의 종류는 압출 온도에서 상기 폴리에틸렌계 수지와 단일 상을 이루는 임의의 유기 화합물을 사용할 수 있다.

- [0025] 상기 가소제의 비제한적인 예로는 노난 (nonan), 데칸 (decane), 데칼린 (decalin), 액체 파라핀 (Liquid paraffin, LP) 등의 유동 파라핀 (또는 파라핀 오일), 파라핀 왁스 등의 지방족 또는 사이클릭 탄화수소; 디부틸 프탈레이트 (dibutyl phthalate), 디옥틸 프탈레이트 (dioctyl phthalate) 등의 프탈산 에스테르; 팔미트산 (palmitic acid), 스테아린산 (stearic acid), 올레산 (oleic acid), 리놀레산 (linoleic acid), 리놀렌산 (linolenic acid) 등의 탄소수 10 개 내지 20 개의 지방산류; 팔미트산 알코올, 스테아린산 알코올, 올레산 알코올 등의 탄소수 10 개 내지 20 개의 지방산 알코올류 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용되거나 2 종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

- [0026] 예를 들어, 본 실시예에서는 인체에 무해하며 끓는점이 높고 휘발성 성분이 적어 분리막 제조공정의 수행이 용이한 유동 파라핀을 사용할 수 있다.

- [0027] 상기 압출 공정을 수행함에 있어서 폴리올레핀계 수지 및 가소제의 함량은 특별한 제한 없이 시트 형태의 분리막을 형성하는 목적에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 예를 들어 폴리올레핀계 수지는 분리막 형성용 조성물에 대하여 20 중량% 내지 50 중량% 포함될 수 있고, 구체적으로, 20 중량% 내지 40 중량% 포함될 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 가소제는 분리막 형성용 조성물에 대하여 30 중량% 내지 80 중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로 50 중량% 내지 80 중량%로, 예를 들어 60 중량% 내지 80 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위의 함량으로 포함되는 경우 폴리올레핀계 수지의 용융 및 압출을 용이하게 할 수 있을 뿐만 아니라 분리막에 적절한 공극률을 부여할 수 있다.
- [0029] 또한, 당업자에 선택에 따라 상기 분리막 형성용 조성물에는 산화안정제, UV 안정제, 대전방지제 등 특정 기능향상을 위한 일반적인 첨가제들이 첨가될 수 있다.
- [0030] 이하, 본 발명의 다른 실시예에 따른 분리막 형성용 조성물에 대해 설명한다.
- [0031] 본 발명의 다른 실시예에서는 선술한 실시예에 기재된 가소제(제1 가소제)와 40 ℃에서의 점도가 상이한 가소제(제2 가소제)를 병용할 수 있다. 즉, 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 제1 가소제와 40 ℃에서의 점도가 60 cSt 초과인 제2 가소제를 병용할 수 있다. 예를 들어, 40 ℃에서의 점도가 35 cSt 내지 45 cSt 인 제1 가소제와 40 ℃에서의 점도가 80 cSt 내지 120 cSt 인 제2 가소제를 병용할 수 있다. 상기 범위 내에서, 분리막 형성용 조성물의 점도를 증가시켜, 충분한 전단응력을 제공한다. 이로 인해, 중량 평균 분자량이 큰 폴리에틸렌계 수지(예: 초고분자량 폴리에틸렌 등)와의 혼련을 용이하게 수행함으로써 미용융겔의 수를 감소시켜 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0032] 본 명세서에서 '미용융겔'이란, 분리막 형성용 조성물 압출시 충분한 전단응력(shear rate)을 받지 못한 폴리올레핀계 수지가 가소제와 고르게 혼련되지 못하여 수지 분말이 응집하여 겔화된 것으로, 최종 분리막에서 불투명하게 보이는 부분을 의미한다.
- [0033] 이하, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 분리막 형성용 조성물에 대해 설명한다. 본 실시예에 따른 분리막 형성용 조성물은 중량 평균 분자량 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 미만인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 수지, 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 폴리에틸렌(Ultra High Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE) 수지 및 가소제를 포함하는 분리막 형성용 조성물을 제공한다.
- [0034] 본 실시예에서는 중량 평균 분자량 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 미만인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 수지와 함께 초고분자량 폴리에틸렌을 혼합하여 사용하는 점에서 선술한 본 발명의 일 실시예와 구분된다. 폴리올레핀계 수지 외의 다른 조성에 대하여는 일 실시예에서 선술한 바와 실질적으로 동일하므로, 이하에서는 이와 관련한 설명은 생략한다.
- [0035] 보다 구체적으로 분리막 형성용 조성물 총 중량을 기준으로 고밀도 폴리에틸렌은 10 중량% 내지 40 중량%, 예를 들어 10 중량% 내지 30 중량%로 함유될 수 있으며, 초고분자량 폴리에틸렌은 20 중량% 이하, 구체적으로 0.1 중량% 내지 15 중량%, 예를 들면, 0.1 중량% 내지 10 중량% 로 함유될 수 있다.
- [0036] 상기 범위 내에서 고밀도 폴리에틸렌과 함께 중량 평균 분자량이 상기 범위 이내인 초고분자량 폴리에틸렌을 병용함으로써, 미용융겔의 수를 감소시켜 분리막의 강도를 저하시키지 않으면서 통기도 및 공극률을 향상시킬 수 있다.
- [0037] 이하, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 분리막 형성용 조성물에 대해 설명한다. 본 실시예에 따른 분리막 형성용 조성물은 폴리올레핀계 수지 및 가소제 이외에, 폴리올레핀계를 제외한 다른 수지 및/또는 무기물을 포함할 수 있다.
- [0038] 폴리올레핀계 수지 및 가소제는 상술한 본 발명의 일 실시예와 실질적으로 동일하므로 여기서는 폴리올레핀계를 제외한 다른 수지 및 무기물을 중심으로 설명한다.
- [0039] 상기 폴리올레핀계를 제외한 다른 수지의 비제한적인 예로는 폴리아마이드(Polyamide, PA), 폴리부틸렌테레프탈레이트(Polybutylene terephthalate, PBT), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET), 폴리



클로로트리플루오로에틸렌(Polychlorotrifluoroethylene, PCTFE), 폴리옥시메틸렌(Polyoxymethylene, POM), 폴리비닐플루오라이드(Polyvinyl fluoride, PVF), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 폴리아릴레이트(Polyarylate, PAR), 폴리설폰(Polysulfone, PSF), 폴리에테리미드(Polyetherimide, PEI) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용되거나 2 종 이상을 혼합하여 사용될 수 있다. 폴리올레핀계 수지와 상술한 수지들을 병용함으로써 강도 및 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0040] 상기 무기물의 비제한적인 예로는 알루미늄, 탄산칼슘, 실리카, 황산바륨 또는 탈크 등을 들 수 있으며 필요에 따라 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 무기물은 시트 형성 후에 최종 분리막 형성 전에 제거되거나 분리막 내에 잔류할 수 있다. 무기물이 최종 분리막 형성 전에 제거되는 경우 포어 크기 및 포어 형성에 영향을 미칠 수 있다. 무기물이 최종 분리막에 잔류하는 경우 내열성 향상에 기여할 수 있다.

[0041] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 제조 방법에 대해 설명한다. 본 실시예에 따른 분리막의 제조 방법은 선술한 본 발명의 실시예들에 따른 분리막 형성용 조성물을 압출하여 시트를 형성하고, 상기 시트를 연신하여 기재필름에 미세 포어를 형성하는 것을 포함할 수 있다.

[0042] 분리막 형성용 조성물을 이용하여 미세 포어를 형성하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법에 따를 수 있으나, 예를 들어, 습식법에 따를 수 있다. 습식법에 의할 경우 건식법에 비하여 분리막의 두께를 얇고 균일하게 제어할 수 있으며 생성되는 포어의 크기를 균일하게 조절할 수 있고 기계적 강도가 보다 우수한 다공성 분리막을 제조할 수 있다.

[0043] 이하, 본 실시예에 따른 분리막 제조방법의 일 실시예에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

#### [0044] 압출 및 제막 공정

[0045] 폴리올레핀계 수지 및 가소제를 포함하는 분리막 형성용 조성물을 압출기에 주입하여 압출한다(압출). 이 때, 폴리올레핀계 수지와 가소제는 동시 또는 순차적으로 압출기에 주입될 수 있다.

[0046] 본 실시예에서 사용되는 폴리올레핀계 수지는 본 발명의 다른 실시예의 분리막 형성용 조성물에 기재된 폴리올레핀계 수지와 실질적으로 동일하다.

[0047] 구체적으로, 중량 평균 분자량 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 미만인 고밀도 폴리에틸렌 또는 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 폴리에틸렌 중 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0048] 본 실시예에서 사용되는 가소제는 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 가소제를 사용할 수 있다.

[0049] 구체적으로, 본 실시예의 가소제의 40 ℃에서의 점도는 30 cSt 내지 45 cSt일 수 있으며, 예를 들어, 40 ℃에서의 점도가 35 cSt 내지 45 cSt 일 수 있다.

[0050] 상기 범위 내에서, 분리막 형성용 조성물에 충분한 유동성을 부여하여, 압출이 용이하게 이루어질 수 있다.

[0051] 이어서, 분리막 형성용 조성물을 압출한 후 고형화 시트를 형성한다.

[0052] 구체적으로, 폴리올레핀계 수지 및 가소제를 용융혼련하고 압출한 후, 20 내지 80 ℃의 캐스팅 롤을 이용하여 냉각하거나, 에어ナイ프에서 분사되는 차가운 공기로 강제적으로 냉각하여 막을 결정화시켜 고형화된 시트를 형성할 수 있다. 상기 에어ナイ프에서 분사되는 차가운 공기의 온도는 20℃ 내지 80 ℃일 수 있다.

#### [0053] 연신공정

[0054] 이 후, 상기 고형화된 시트를 연신하는 공정을 수행한다. 본 실시예에 따른 분리막의 제조 방법은 가소제 추출 전에 연신을 수행함으로써 가소제에 의해 폴리올레핀계 수지를 유연화시켜 연신 작업을 보다 용이하도록 하여 생산 안정성을 높일 수 있으며, 상기 연신으로 인해 시트의 두께가 얇아지는 결과, 연신 후 가소제 추출 과정에서 시트로부터 가소제를 보다 용이하게 제거할 수 있다.

[0055] 구체적으로, 상기 고형화된 시트를 종 방향 및/또는 횡 방향으로 연신할 수 있으며, 상기 종 방향 또는 횡 방향 중 어느 한쪽 방향으로만 연신하거나(일축 연신) 상기 종 방향 및 횡 방향 모두로 양 방향의 연신을 수행할 수 있다(이축 연신). 또한, 상기 이축 연신 수행시 상기 고형화된 시트를 종 방향 및 횡 방향으로 동시에 연신하거나 또는 우선 종 방향 (또는 횡 방향)으로 연신하고, 그 다음 횡 방향(또는 종 방향)으로 연신할 수 있다.

[0056] 또한, 상기 연신 공정은 이축 연신으로 수행될 수 있으며, 당업자의 필요에 따라 종 방향 연신 및 횡 방향 연신



을 동시에 수행하거나(동시 이축 연신), 종 방향(또는 횡 방향) 연신 후, 횡 방향(또는 종 방향)으로 연신할 수 있다(축차 이축 연신). 예를 들어, 축차 이축 연신법에 따르는 경우, 종 방향 및 횡 방향으로의 연신 배율을 조절하는 것이 보다 용이할 수 있다. 또한, 시트 물림 장치에 의한 파지 영역과 비파지 영역간의 연신비 차이를 줄일 수 있어 최종 연신된 제품의 품질 균일성을 확보할 있으며 시트 물림 장치로부터 시트의 이탈 현상을 방지하여 생산 안정성을 확보할 수 있는 이점이 있다.

[0057] 연신을 수행함에 있어서 온도 조건 및 연신 횟수는 목적하는 바에 따라 적절하게 조절될 수 있으나 예를 들어, 80 ℃ 내지 120 ℃ 에서, 구체적으로 90 내지 110 ℃에서, MD 및 TD 방향으로 최종 연신 배율이 각각 6 배 내지 9 배가 되도록 연신할 수 있다

[0058] 가소제 추출 공정

[0059] 상기 연신에 이어 가소제를 추출할 수 있다. 구체적으로, 종 방향 및 횡 방향 연신된 시트를 가소제 추출 장치 내의 유기 용매에 침지하여 가소제를 추출한 후 건조하는 방식으로 수행될 수 있다. 가소제 추출에 사용되는 유기 용매는 특별히 제한되지 아니하며, 가소제를 추출해 낼 수 있는 용매라면 어느 것이라도 사용가능하다. 상기 유기 용매의 비제한적인 예로는 추출 효율이 높고 건조가 용이한 메틸렌 클로라이드, 1,1,1-트리클로로에탄, 플루오로카본계 등의 할로겐화 탄화수소류; n-헥산, 사이클로헥산 등의 탄화수소류; 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류; 아세톤, 2-부탄온 등의 케톤류; 등을 사용할 수 있으며, 가소제로 유동 파라핀을 사용하는 경우에는 메틸렌 클로라이드를 유기 용매로 사용할 수 있다.

[0060] 가소제를 추출하는 공정에서 사용하는 유기 용매는 휘발성이 높고 유독한 것이 대부분이므로, 필요하다면 유기 용매의 휘발을 억제하기 위해 물을 사용할 수 있다.

[0061] 열고정 공정

[0062] 상기 가소제 추출 후에 열고정 공정을 수행할 수 있다. 열고정 공정은 건조된 시트의 잔류 응력을 제거하여 최종 시트의 열수축률을 감소시키기 위한 것으로서, 상기 공정 수행 시의 온도와 고정 비율 등에 따라 분리막의 통기도, 열수축률, 강도 등을 조절할 수 있다.

[0063] 열고정 공정은 상기 추출 및 건조된 시트를 적어도 1축 방향으로 연신 및/또는 완화(수축)하는 공정일 수 있으며, 횡 방향 및 종 방향의 2축에 대해 모두 실시하여도 무방하며, 구체적으로 2축 방향 모두 연신 또는 모두 완화하거나, 2축 방향 모두 연신 및 완화하거나, 또는 어느 1축 방향으로의 연신 및 완화하고 나머지 다른 1축 방향으로의 연신 또는 완화만 하는 공정이어도 무방하다.

[0064] 예를 들어, 열고정은 횡 방향으로 연신 및 완화(수축)시키는 공정일 수 있으며, 연신 및 완화의 순서는 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 횡 방향 연신 수행 후, 횡 연신된 시트를 다시 횡 방향으로 완화시키는 방식으로 수행할 수 있다. 연신 및 완화하는 열고정을 통하여 분리막의 강도를 향상시킬 수 있으며, 분리막의 열수축률을 개선하여 내열성을 강화시킬 수 있다.

[0065] 또한, 열고정시 온도 조건은 적절하게 다양한 온도 범위로 조절될 수 있으며, 수행되는 온도 조건에 따라 제조되는 분리막의 물성이 다양해질 수 있다. 상기 횡 연신 및/또는 횡 수축 수행시의 온도는 120 ℃ 내지 145 ℃일 수 있고, 구체적으로, 125 ℃ 내지 145 ℃일 수 있고, 예를 들어, 130 ℃ 내지 145 ℃일 수 있다. 상기 온도 범위에서 열고정하여 수축률을 제어할 수 있다.

[0066] 또한, 상기 열고정은 목적하는 분리막의 강도, 열수축률 등에 따라 1회 이상 적절한 횟수로 반복 수행될 수 있다.

[0067] 이 후, 상기 연신된 시트를 와인딩하여 두께 1  $\mu\text{m}$  내지 40  $\mu\text{m}$ , 구체적으로 5  $\mu\text{m}$  내지 15  $\mu\text{m}$ , 예를 들어 10  $\mu\text{m}$  내지 15  $\mu\text{m}$ 인 분리막을 제조할 수 있다.

[0068] 이하, 본 발명의 다른 실시예에 따른 분리막의 제조방법에 대해 설명한다. 본 실시예는 압출 및 제막공정에서의 가소제 투입 방법이 상이한 점에서 상기 선술한 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 제조방법과 구분된다.

[0069] 따라서, 압출 및 제막 공정 이외의 설명들은 선술한 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 제조 방법과 동일하므로 생략한다.

- [0070] 압출 및 제막공정
- [0071] 본 실시예에서 폴리올레핀계 수지 및 가소제를 압출기에 주입하여 압출하는 방법에 있어서, 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 가소제(이하, 제1 가소제)를 폴리올레핀계 수지와 동시 또는 순차적으로 압출기에 주입하여 압출할 수 있다.
- [0072] 구체적으로, 폴리올레핀계 수지와 가소제를 순차적으로 압출기에 주입할 수 있으며, 폴리올레핀계 수지를 압출기에 주입한 후, 40 ℃에서의 점도가 60 cSt 초과인 가소제(이하, 제2 가소제)를 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 제1 가소제 투입 전에 압출기에 투입할 수 있다.
- [0073] 보다 구체적으로, 제1 가소제의 40 ℃에서의 점도는 35 cSt 내지 45 cSt 일 수 있으며, 35 cSt 내지 45 cSt 일 수 있으며, 제2 가소제의 40 ℃에서의 점도는 80 cSt 내지 120 St 일 수 있고, 90 cSt 내지 120 cSt 일 수 있으며, 예를 들어, 95 cSt 내지 110 cSt 일 수 있다.
- [0074] 본 실시예와 같이 상대적으로 점도가 높은 가소제를 먼저 투입하여 폴리올레핀계 수지와 용융혼련시, 폴리올레핀계 수지에 충분한 전단강도를 부여하여 혼련을 용이하게 할 수 있다.
- [0075] 이후, 점도가 낮은 가소제를 추가로 투입함으로써, 분리막 형성 조성물에 적절한 유동성을 부여하고, 초고분자량 폴리에틸렌 및 고밀도 폴리에틸렌의 분자량 분산도를 감소시켜, 미용융겔의 수를 감소시킬 수 있다,
- [0076] 또한, 제1 가소제의 중량 평균 분자량은 350 g/mol 내지 500g/mol일 수 있으며, 구체적으로 400 g/mol 내지 450g/mol일 수 있다.
- [0077] 또한, 제2 가소제의 중량 평균 분자량은 500 g/mol 내지 600g/mol일 수 있고, 구체적으로, 구체적으로 520 g/mol 내지 580 g/mol일 수 있다.
- [0078] 구체적으로, 상기 제1 가소제 및 제2 가소제는 분리막 형성용 조성물 총 중량에 대하여 30 중량 % 내지 80 중량 % 포함될 수 있으며, 예를 들어, 50 중량 % 내지 80 중량%로 포함될 수 있다.
- [0079] 보다 구체적으로, 분리막 형성용 조성물 총 중량에 대하여 제1 가소제는 10 중량 % 내지 30 중량% 포함될 수 있고, 예를 들어 15 중량 % 내지 30 중량% 포함될 수 있으며, 제2 가소제는 20 중량 % 내지 60 중량% 포함될 수 있고, 예를 들어, 35 중량 % 내지 50 중량% 포함될 수 있다.
- [0080] 상기 점도 범위의 가소제들의 함량을 조절함으로써, 목적하는 통기도를 확보함과 동시에 미용융겔의 수를 감소시켜 강도가 저하되지 않고, 열수축률이 우수한 분리막을 제조할 수 있다.
- [0081] 이하, 본 발명의 실시예들에 따른 분리막 형성용 조성물로 형성된 분리막에 대해 설명한다.
- [0082] 본 발명의 실시예들에 따른 분리막 형성용 조성물로 제조된 분리막은 두께 12  $\mu\text{m}$ 에서의 통기도가 150 sec/100 cc 이하일 수 있고, 구체적으로 120 sec/100 cc 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 80 sec/100 cc 내지 120 sec/100 cc 일 수 있다. 또한, 단위 두께당 통기도가 17 sec/100 cc  $\cdot \mu\text{m}$  이하일 수 있다. 이 때, 분리막 형성용 조성물 총 중량을 기준으로, 초고분자량 폴리에틸렌이 5 중량% 이하로 함유되거나, 및/또는 연신공정 수행시 면배율 55 배 이상인 경우, 단위 두께당 통기도가 12 sec/100cc  $\cdot \mu\text{m}$ 이하로 나타날 수 있다.
- [0083] 상기 범위 내에서 충분한 통기도가 확보되어, 이온전도도가 개선됨에 따라 전지 출력을 향상시킬 수 있다.
- [0084] 통기도를 측정하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 상기 통기도의 비제한적인 예는 다음과 같다: 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시편을 제작한 다음, 통기도 측정 장치 EG01-55-1MR (아사히 세이코 사)를 사용하여 상기 각 시편에서 직경 1 인치의 원형 면적의 분리막이 100 cc의 공기를 투과시키는 데에 걸리는 평균 시간을 각각 다섯 차례씩 측정한 다음 평균값을 계산하여 통기도를 측정한다.
- [0085] 본 발명의 실시예들에 따른 분리막은, 30 % 내지 60 % 의 공극률(porosity)을 나타낼 수 있고, 구체적으로 40 % 내지 60 % 일 수 있으며, 보다 구체적으로 45 % 내지 55 %일 수 있다.
- [0086] 상기 범위에서 전해액이 충분히 함침될 수 있어 전지의 성능을 향상시킬 수 있으며, 분리막의 강도를 유지할 수 있다.
- [0087] 공극률을 측정하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 다음과 같은 방법으로 수행할 수 있다. : 분리막을 10 cm  $\times$  10 cm로 시료를 재단하여 각 시료의 부피( $\text{cm}^3$ )와 질량(g)을 구하고, 상기 부피 및 질량과, 분리막의

밀도(g/cm<sup>3</sup>)으로부터 하기의 식 1을 이용하여 공극률을 계산하였다.

[0088] [식 1]

[0089] 공극률(%)=(부피-질량/시료의 밀도)/부피 × 100

[0090] (시료의 밀도= 폴리에틸렌의 밀도)

[0091] 또한, 본 발명의 실시예들에 따른 분리막의 찌름 강도는 380 gf 이상일 수 있고, 구체적으로 390 gf 이상일 수 있으며, 390 gf 내지 550 gf 일 수 있다.

[0092] 상기 범위에서 찌름 강도를 제어할 수 있으며, 상기 분리막의 찌름 강도를 측정하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 상기 찌름 강도를 측정하는 방법으로 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있으며, 상기 분리막의 찌름 강도를 측정하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 제조된 분리막을 가로 (MD) 50 mm × 세로 (TD) 50 mm로 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시편을 제작한 다음, KATO 테크 G5 장비를 이용하여 10 cm 구멍 위에 시편을 올려 놓은 후 1 mm 탐침으로 누르면서 뚫어지는 힘을 측정하고, 상기 각 시편의 찌름 강도를 각각 세 차례씩 측정한 다음 그 평균값을 계산하는 방식으로 측정한다.

[0093] 또한, 본 발명의 실시예들에 따른 분리막의 인장 강도는 기계 방향(MD, Machine Direction) 및 직각 방향(TD, Transverse Direction)으로 1800 kgf/cm<sup>2</sup> 이상일 수 있으며, 구체적으로 1800 kgf/cm<sup>2</sup> 내지 2500 kgf/cm<sup>2</sup> 일 수 있다.

[0094] 구체적으로, 직각 방향으로 1900 kgf/cm<sup>2</sup> 내지 2500 kgf/cm<sup>2</sup> 일 수 있으며, 예를 들어 1900 kgf/cm<sup>2</sup> 내지 2300 kgf/cm<sup>2</sup> 일 수 있다. 상기 범위에서 강도를 제어하여 전지 출력을 향상시킬 수 있다.

[0095] 상기 분리막의 인장 강도를 측정하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 분리막의 인장 강도를 측정하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 제조된 분리막을 가로 (MD) 10 mm × 세로 (TD) 50 mm의 직사각형 형태로 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시편을 제작한 다음, 상기 각 시편을 UTM (인장시험기)에 장착하여 측정 길이가 20 mm가 되도록 물린 후 상기 시편을 당겨 기계 방향 및 직각 방향의 평균 인장 강도를 측정한다.

[0096] 또한, 본 발명의 실시예들에 따른 분리막을 105 °C에서 1시간 방치한 후 측정된 열수축률은 기계 방향 및 직각 방향으로 각각 4 % 이하일 수 있으며, 예를 들어, 기계 방향 및 직각 방향으로 각각 3.5 % 이하일 수 있다. 보다 구체적으로 직각 방향으로 3 % 이하일 수 있고, 예를 들어 2 % 이하일 수 있다.

[0097] 상기 범위에서 분리막의 안정성을 확보할 수 있는 내열성을 가질 수 있으며, 기재필름의 수축을 억제하여 전극의 단락을 방지할 수 있다.

[0098] 분리막의 열수축률을 측정하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 열수축률을 측정하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 제조된 분리막을 가로(MD) 약 5 cm × 세로(TD) 약 5 cm 크기로 재단하고, 이를 105 °C의 챔버(chamber)에서 1 시간 동안 보관한 다음, 상기 분리막의 기계 방향 및 직각 방향의 수축 정도를 측정하여 열수축률을 계산하는 방식으로 수행될 수 있다.

[0099] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 분리막은 폴리올레핀계 다공막 일면 또는 양면에 유기 바인더를 함유하는 코팅층을 포함할 수 있다.

[0100] 본 실시예의 폴리올레핀계 다공막은 본 발명의 일 실시예에 기재되거나 본 발명의 다른 실시예에 기재된 방법에 의해 제조된 폴리올레핀계 분리막일 수 있다.

[0101] 본 실시예의 코팅층은 유기 바인더 및 용매를 포함 하는 코팅제 조성물로 형성될 수 있다. 다른 예에서, 코팅제 조성물은 무기입자를 추가로 포함할 수 있다.

- [0102] 코팅층은 바인더 수지에 의해 무기입자 사이가 연결 및 고정되고, 무기물 입자들간의 빈 공간으로 인해 기공 구조가 형성되거나, 바인더 수지에 기공 구조가 형성될 수 있다.
- [0103] 구체적으로, 상기 유기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 호모폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 (Polyvinylidene fluoride-Hexafluoropropylene copolymer, PVdF-HFP), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 및 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrilestyrene-butadiene copolymer)로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0104] 구체적으로, 예를 들어 PVdF계 바인더가 사용될 수 있으며, PVdF계 바인더는 중량 평균 분자량(Mw)이 500,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol 일 수 있으며, 중량 평균 분자량이 상이한 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0105] 예를 들어, 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이하인 1종 이상과 1,000,000 g/mol 이상인 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 분자량 범위 내의 PVdF계 바인더를 사용하면 코팅층과 폴리올레핀계 기재 필름 사이의 접착력이 강화되어, 열에 약한 폴리올레핀계 기재 필름이 열에 의해 수축되는 것을 효과적으로 억제할 수 있으며, 또한 전해질 함침성을 충분히 향상된 분리막을 제조할 수 있으며 이를 활용하여 전기 출력이 효율적으로 일어나는 전지를 생산할 수 있는 이점이 있다.
- [0106] PVdF계 바인더는 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 호모폴리머 및 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 코폴리머 중 1종 이상 선택될 수 있다. 구체예에서, 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 호모폴리머와 중량 평균 분자량이 800,000 g/mol 이하인 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 코폴리머를 혼합하여 사용함으로써 전극과의 접착력, 기재와의 접착력을 개선시킬 수 있다.
- [0107] 상기 무기 입자는 특별히 제한되지 아니하며 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 무기 입자를 사용할 수 있다. 예를 들어,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $TiO_2$  또는  $SnO_2$  등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 구체적으로,  $Al_2O_3$ (알루미나)를 사용할 수 있다.
- [0108] 상기 무기 입자의 크기는 특별히 제한되지 아니하나, 평균 입경이 1 nm 내지 2,000 nm일 수 있고, 예를 들어, 100 nm 내지 500 nm일 수 있다.
- [0109] 상기 크기 범위의 무기 입자를 사용하는 경우, 코팅액 내에서의 무기 입자의 분산성 및 코팅 공정성이 저하되는 것을 방지할 수 있고 코팅층의 두께가 적절히 조절되어 기계적 물성의 저하 및 전기적 저항의 증가를 방지할 수 있다. 또한, 분리막에 생성되는 기공의 크기가 적절히 조절되어 전지의 충방전 시 내부 단락이 일어날 확률을 낮출 수 있는 이점이 있다.
- [0110] 코팅제 조성물의 제조에 있어서 상기 무기 입자는 이를 적절한 용매에 분산시킨 무기 분산액 형태로 이용될 수 있다. 상기 적절한 용매는 특별히 제한되지 아니하며 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 용매를 사용할 수 있다. 상기 무기 입자를 분산시키는 적절한 용매로서 예를 들어, 아세톤을 사용할 수 있다.
- [0111] 코팅층 내에서 상기 무기입자는 코팅층 전체 중량을 기준으로 70 중량% 내지 95 중량%, 구체적으로 75 중량% 내지 90 중량%, 보다 구체적으로 80 중량% 내지 90중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 내로 무기 입자를 함유하는 경우, 무기 입자의 방열 특성이 충분히 발휘될 수 있으며 이를 이용하여 분리막을 코팅할 경우 분리막의 열수축을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0112] 본 발명에서 사용 가능한 상기 용매의 비제한적인 예로는 디메틸포름아미드(Dimethyl formamide), 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide), 디메틸아세트아미드(Dimethyl acetamide), 디메틸카보네이트(Dimethyl carbonate) 또는 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 등을 들 수 있다. 코팅제 조성물의 중량을 기준으로 용매의 함량은 20 중량% 내지 99 중량%일 수 있고, 구체적으로 50 중량% 내지 95 중량%일 수 있으며, 보다 구체적으로 70 중량% 내지 95 중량%일 수 있다. 상기 범위의 용매를 함유하는 경우 코팅제의 제조가 용이해지며 코팅층의 건조 공

정이 원활히 수행될 수 있다.

- [0113] 본 실시예에 따른 분리막은 단위 두께당 통기도가  $18 \text{ sec}/100 \text{ cc} \cdot \mu\text{m}$  이하일 수 있다. 상기 범위 내에서 충분한 이온 전도도가 확보되어 전기 특성을 향상시킬 수 있다. 통기도 측정방법은 상술한 바와 같다.
- [0114] 본 발명의 다른 예에 따른 코팅 분리막의 제조 방법은 유기 바인더 및 용매를 포함하는 코팅제 조성물을 형성하고, 본원에 기재된 폴리올레핀계 기재 필름의 일면 또는 양면에 상기 코팅제 조성물로 코팅층을 형성하는 것을 포함한다. 상기 코팅제 조성물은 무기입자를 추가로 포함할 수 있다.
- [0115] 우선, 상기 코팅제 조성물을 형성하는 것은 유기 바인더 및 용매를 혼합하고  $10^\circ\text{C}$  내지  $40^\circ\text{C}$ 에서 30분 내지 5시간 동안 교반하는 것을 포함할 수 있다. 이 때, 고형분의 함량은 코팅제 조성물에 대해 10 중량부 내지 20 중량부일 수 있다. 코팅제 조성물이 무기입자를 추가로 포함하는 경우 유기 바인더, 무기입자 및 용매를 혼합하고  $10^\circ\text{C}$  내지  $40^\circ\text{C}$ 에서 30분 내지 5시간 동안 교반하는 것을 포함할 수 있으며, 고형분에서 바인더와 무기입자의 중량비는 3:7 내지 0.5:9.5일 수 있다.
- [0116] 또는, 상기 무기 입자를 분산 매질에 분산시킨 무기 분산액을 제조하고, 이를 유기 바인더 및 용매를 함유하는 고분자 용액과 혼합하여 코팅제 조성물을 제조할 수 있다. 상기과 같이 무기 분산액을 별도로 제조하는 경우 무기입자 및 바인더의 분산성 및 조액 안정성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 다른 양태에서, 본 발명의 코팅제 조성물을 제조함에 있어서, 바인더 성분 및 무기 입자는 각각 적절한 용매 내에 용해 또는 분산된 상태로 제조되어 혼합될 수 있다.
- [0117] 예를 들어, 유기 바인더를 적절한 용매에 용해시킨 용액과, 무기 입자를 분산시킨 무기 분산액을 각각 제조한 다음, 이들을 적절한 용매와 함께 혼합하는 방식으로 코팅제 조성물을 제조할 수 있다. 상기 혼합에는 볼 밀(Ball mill), 비즈 밀(Beads mill) 또는 스크류 믹서(Screw mixer) 등을 이용할 수 있다.
- [0118] 이어서, 폴리올레핀계 기재 필름의 일면 또는 양면에 상기 코팅제 조성물로 코팅층을 형성한다.
- [0119] 상기 코팅제를 이용하여 폴리올레핀계 기재 필름을 코팅하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 코팅 방법의 비제한적인 예로는, 딥(Dip) 코팅법, 다이(Die) 코팅법, 롤(Roll) 코팅법 또는 콤마(Comma) 코팅법 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2 가지 이상의 방법을 혼합하여 적용될 수 있다. 본 발명의 분리막의 코팅층은 예를 들어 딥 코팅법에 의해 형성된 것일 수 있다.
- [0120] 본 발명의 실시예들에 따른 코팅층의 두께는  $0.01 \mu\text{m}$  내지  $20 \mu\text{m}$ 일 수 있으며, 구체적으로  $1 \mu\text{m}$  내지  $10 \mu\text{m}$ , 보다 구체적으로  $1 \mu\text{m}$  내지  $5 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 두께 범위 내에서, 적절한 두께의 코팅층을 형성하여 우수한 열적 안정성 및 접착력을 얻을 수 있으며, 전체 분리막의 두께가 지나치게 두꺼워지는 것을 방지하여 전지의 내부 저항이 증가하는 것을 억제할 수 있다.
- [0121] 코팅층의 두께를 측정하는 방법은 제한되지 않으나, 비제한적인 예로는 SEM(Cross section) 이미지 및 마이크로 캘리퍼스를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0122] 본 발명에서 코팅층을 건조하는 것은 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조나 진공 건조 또는 원적외선이나 전자선 등을 조사하는 방법을 사용할 수 있다. 그리고 건조 온도는 용매의 종류에 따라 차이가 있으나 대체로  $60^\circ\text{C}$  내지  $120^\circ\text{C}$ 의 온도에서 건조할 수 있다. 건조 시간 역시 용매의 종류에 따라 차이가 있으나 대체로 1분 내지 1시간 건조할 수 있다. 구체예에서,  $90^\circ\text{C}$  내지  $120^\circ\text{C}$ 의 온도에서 1분 내지 30분, 또는 1분 내지 10분 건조할 수 있다.
- [0123] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 양극, 음극, 및 전해질을 포함하며, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기 화학 전지에 있어서, 상기 분리막이 본 발명의 실시예들 중 어느 하나의 분리막인, 전기 화학 전지를 제공할 수 있다. 상기 전기 화학 전지의 종류는 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 알려진 종류의 전지일 수 있다.
- [0124] 본 실시예의 상기 전기 화학 전지는 이차 전지일 수 있으며, 구체적으로 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등과 같은 리튬 이차 전지일 수 있다.
- [0125] 본 실시예의 전기 화학 전지를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 전기 화학 전지를 제조하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 본



실시예의 폴리올레핀계 다공성 분리막을, 전지의 양극과 음극 사이에 위치시킨 후, 이에 전해액을 채우는 방식으로 전지를 제조할 수 있다.

[0126] 전기 화학 전지를 구성하는 전극은, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법에 의해 전극 활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극 활물질 중 양극 활물질은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 양극 활물질을 사용할 수 있다. 상기 양극 활물질의 비제한적인 예로는, 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 철 산화물 또는 이들을 조합한 리튬 복합 산화물 등을 들 수 있다.

[0127] 본 실시예에서 사용되는 상기 전극 활물질 중 음극 활물질은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 음극 활물질을 사용할 수 있다. 상기 음극 활물질의 비제한적인 예로는, 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유 코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착 물질 등을 들 수 있다.

[0128] 본 실시예에서 사용되는 상기 전극 전류집전체는 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 전극 전류집전체를 사용할 수 있다. 상기 전극 전류집전체 중 양극 전류집전체 소재의 비제한적인 예로는, 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등을 들 수 있다. 상기 전극 전류집전체 중 음극 전류집전체 소재의 비제한적인 예로는, 구리, 금, 니켈, 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등을 들 수 있다.

[0129] 본 실시예에서 사용되는 전해액은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 전기 화학 전지용 전해액을 사용할 수 있다. 상기 전해액은  $A^+B^-$ 와 같은 구조의 염이, 유기 용매에 용해 또는 해리된 것일 수 있다. 상기  $A^+$ 의 비제한적인 예로는,  $Li^+$ ,  $Na^+$  또는  $K^+$ 와 같은 알칼리 금속 양이온, 또는 이들의 조합으로 이루어진 양이온을 들 수 있다. 상기  $B^-$ 의 비제한적인 예로는,  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(CF_3SO_2)_2^-$  또는  $C(CF_2SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온, 또는 이들의 조합으로 이루어진 음이온을 들 수 있다.

[0130] 상기 유기 용매의 비제한적인 예로는, 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate, EC), 디에틸카보네이트(Diethyl carbonate, DEC), 디메틸카보네이트(Dimethyl carbonate, DMC), 디프로필카보네이트(Dipropyl carbonate, DPC), 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO), 아세토니트릴(Acetonitrile), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 디에톡시에탄(diethoxyethane), 테트라히드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 에틸메틸카보네이트(Ethyl methyl carbonate, EMC) 또는 감마 부티롤락톤( $\gamma$ -Butyrolactone, GBL) 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0131] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예를 기술함으로써 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기의 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명의 일 예시에 불과하며, 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0132] **[실시예 1 및 3]** 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 가소제를 포함하는 분리막 형성용 조성물을 이용한 폴리올레핀계 다공성 분리막의 제조 방법

[0133] **실시예 1**

[0134] 중량 평균 분자량(Mw)이 500,000 g/mol인 고밀도 폴리에틸렌(High Density Polyethylene; HDPE, Ticona)을 분리막 형성용 조성물 총 중량을 기준으로 30 중량% 이축 압출기에 공급한 다음, 40 ℃에서의 점도가 37 cSt이고 중량 평균 분자량 420g/mol인 유동 파라핀(SK Lubricants) 70 중량%를 상기 이축 압출기에 투입하여 압출하였다.

[0135] 상기 압출 후 T-다이(die)를 통해 얻어진 겔상을 냉각롤을 이용하여 시트로 제작하고, 상기 시트로부터 유동 파라핀을 추출하기 전에 종연신 설비 및 횡연신 설비에서 축차 이축 연신법에 따라, 7.5 × 8.5 (MD × TD) 연신

배율로 100 ℃에서 중 연신하였다

[0136] 상기 연신된 폴리에틸렌 기재 필름을 메틸렌 클로라이드(삼성 정밀 화학)에 세척하여 유동 파라핀을 추출한 후 건조하였다. 그 다음, 온도 135 ℃에서 상기 건조된 필름을 가소제 추출 후 시트 폭 방향을 기준으로 1.45 배로 횡방향 연신 후에 다시 가소제 추출 후 시트 폭 방향을 기준으로 1.25 배가 되도록 횡방향 이완하는 열고정을 실시하고 와인딩 (winding) 하여 두께가 12  $\mu\text{m}$ 인 폴리오레핀계 다공성 분리막을 제조하였다.

[0137] **실시예 2**

[0138] 실시예 1에 있어서, 40 ℃에서의 점도가 42 cSt이고 중량 평균 분자량이 430 g/mol 인 유동 파라핀 (극동유화)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.

[0139] **실시예 3**

[0140] 실시예 1에 있어서, 중량 평균 분자량 600,000 g/mol 인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 30 중량% 사용하고, 40 ℃에서의 점도가 43 cSt이고 중량 평균 분자량이 440 g/mol 인 유동 파라핀 (극동유화)을 70 중량% 사용한 것 및 연신배율이  $7 \times 8.5$ (MD  $\times$  TD)인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.

[0141] **[비교예 1 내지 4] 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 초과인 가소제를 포함하는 분리막 형성용 조성물을 이용한 폴리오레핀계 다공성 분리막의 제조 방법**

[0142] **비교예 1**

[0143] 실시예 1에 있어서, 40 ℃에서의 점도가 47 cSt이고 중량 평균 분자량이 450 g/mol 인 유동 파라핀 (SK Lubricants)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.

[0144] **비교예 2**

[0145] 실시예 1에 있어서, 40 ℃에서의 점도가 68 cSt이고 중량 평균 분자량이 520 g/mol 인 유동 파라핀 (극동유화)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.

[0146] **비교예 3**

[0147] 실시예 1에 있어서, 40 ℃에서의 점도가 101 cSt이고 중량 평균 분자량이 540 g/mol 인 유동 파라핀 (SK Lubricants)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.

[0148] **비교예 4**

[0149] 실시예 1에 있어서, 40 ℃에서의 점도가 102 cSt이고 중량 평균 분자량이 545 g/mol 인 유동 파라핀 (SK Lubricants)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.

[0150] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 각 분리막의 조성 및 각 분리막의 제조 조건을 하기 표 1에 나타낸다.

**표 1**

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
원료	폴리오레핀계 수지의 MW (g/mol)	50만	50만	60만	50만	50만	50만	50만
	가소제 점도 (cSt @40 ℃)	37	42	43	47	68	101	102
	PE(wt%)/LP(wt%)	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70
공정조건								
연신비		7.5 X 8.5	7.5 X 8.5	7 X 8.5	7.5 X 8.5	7.5 X 8.5	7.5 X 8.5	7.5 X 8.5
두께 ( $\mu\text{m}$ )		12	12	9	12	12	12	12

[0152] **[실시예 4 내지 6] 초고분자량 폴리에틸렌 및 점도가 상이한 가소제를 사용한 분리막의 제조방법**

[0153] **실시예 4**



- [0154] 중량 평균 분자량(Mw)이 600,000 g/mol인 고밀도 폴리에틸렌 (High Density Polyethylene; HDPE, Mitsui chemical)을 분리막 형성용 조성물 총 중량을 기준으로 27 중량% 및 중량 평균 분자량이 300만인 초고분자량 폴리에틸렌(Ultra High Molecular Weight Polyethylene; UHMWPE, 미츠이화학) 3 중량%를 이축 압출기에 공급한 다음, 40 ℃에서의 점도가 102 cSt이고 중량 평균 분자량이 545 g/mol 인 유동 파라핀 (SK Lubricants) 47 중량%를 상기 이축 압출기에 투입하고, 40 ℃에서의 점도가 40 cSt이고 중량 평균 분자량이 425 g/mol 인 유동 파라핀 (극동유화) 23 중량%를 상기 이축 압출기에 투입하여 압출한다.
- [0155] 상기 압출 후 T-다이(die)를 통해 얻어진 겔상을 냉각물을 이용하여 시트로 제작하고, 상기 시트로부터 유동 파라핀을 추출하기 전에 중연신 설비 및 횡연신 설비에서 축차 이축 연신법에 따라, 7×7 연신배율(MD × TD)로 100 ℃에서 중 연신하였다.
- [0156] 상기 연신된 폴리에틸렌 기재 필름을 메틸렌 클로라이드 (삼성 정밀 화학)에 세척하여 유동 파라핀을 추출한 후 건조하였다. 그 다음, 온도 135 ℃에서 상기 건조된 필름을 가소제 추출 후 시트 폭 방향을 기준으로 1.45 배로 횡방향 연신 후에 다시 가소제 추출 후 시트 폭 방향을 기준으로 1.25 배가 되도록 횡방향 이완하는 열고정을 실시하고 와인딩 (winding) 하여 두께가 9 μm인 폴리올레핀계 다공성 분리막을 제조하였다.
- [0157] **실시예 5**
- [0158] 실시예 4에 있어서, 고밀도 폴리에틸렌을 24 중량%, 초고분자량 폴리에틸렌을 6 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [0159] **실시예 6**
- [0160] 실시예 4에 있어서, 고밀도 폴리에틸렌을 21 중량%, 초고분자량 폴리에틸렌을 9 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [0161] **[비교예 5 내지 8] 초고분자량 폴리에틸렌 및 점도가 동일한 가소제를 사용한 분리막의 제조방법**
- [0162] **비교예 5**
- [0163] 실시예 4에 있어서, 40 ℃에서의 점도가 103 cSt이고 중량 평균 분자량이 550 g/mol 인 유동 파라핀 (SK Lubricants) 을 70 중량% 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [0164] **비교예 6**
- [0165] 실시예 5에 있어서, 40 ℃에서의 점도가 103 cSt이고 중량 평균 분자량이 550 g/mol 인 유동 파라핀 (SK Lubricants) 을 70 중량% 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [0166] **비교예 7**
- [0167] 실시예 4에 있어서, 40 ℃에서의 점도가 43 cSt이고 중량 평균 분자량이 440 g/mol 인 유동 파라핀 (극동유화) 을 70 중량% 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [0168] **비교예 8**
- [0169] 실시예 5에 있어서, 40 ℃에서의 점도가 43 cSt이고 중량 평균 분자량이 440 g/mol 인 유동 파라핀 (극동유화) 을 70 중량% 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법 및 조건으로 분리막을 제조하였다.
- [0170] 이하, 표 2에서 상기 실시예 및 비교예들에서 사용된 조성 및 분리막 제조 조건에 대하여 정리한다.

표 2

	단위 (wt%)	실시예4	실시예5	실시예6	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8
원료 (wt%)	HDPE	27 (60만)	24 (60만)	21 (60만)	27 (60만)	24 (60만)	27 (60만)	24 (60만)
	초고분자량PE	3 (300만)	6 (300만)	9 (300만)	3 (300만)	6 (300만)	3 (300만)	6 (300만)
	LP1	47 (102cSt @40℃)	47 (102cSt @40℃)	47 (102cSt @40℃)	47 (103cSt @40℃)	47 (103cSt @40℃)	47 (43cSt @40℃)	47 (43cSt @40℃)
	LP2	23 (40cSt @40℃)	23 (40cSt @40℃)	23 (40cSt @40℃)	23 (103cSt @40℃)	23 (103cSt @40℃)	23 (43cSt @40℃)	23 (43cSt @40℃)
	Resin/LP	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70
MD × TD 연신배율		7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7
두께(μm)		9 μm	9 μm	9 μm	9 μm	9 μm	9 μm	9 μm

[실시예 7] 코팅 분리막의 제조

실시예 7

(1) 코팅액 조성물의 제조

1) 중량 평균 분자량이 700,000 g/mol인 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(이하, 'PVdF-HFP') 코폴리머(솔베이)를 아세톤(대정화금)에 10 중량%로 첨가하고, 교반기를 이용하여 25℃에서 4 시간 동안 교반하여 제1 고분자 용액을 제조하였다.

2) 중량 평균 분자량이 1,100,000 g/mol인 폴리비닐리덴 플루오라이드(이하, 'PVdF') 호모폴리머(솔베이)를 DMF(대정화금)에 10 중량%로 첨가하고, 교반기를 이용하여 25℃에서 4 시간 동안 교반하여 제2 고분자 용액을 제조하였다.

3) 알루미늄(일본경금속)를 아세톤(대정화금)에 25 중량%로 첨가하고, 불밀을 이용하여 25℃에서 3 시간 동안 밀링하여 무기 분산액을 제조하였다.

상기 제조된 제1 고분자 용액, 제2 고분자 용액 및 무기 분산액을 제1 고분자 용액:제2 고분자 용액:무기 분산액:용매(아세톤) = 1:1:3:6의 조성비로 혼합하고 파워 믹서로 25℃에서 2 시간 동안 교반하여 코팅액 조성물을 제조하였다.

(2) 코팅 분리막의 제조

상기 코팅액 조성물을, 상기 실시예 3의 폴리올레핀계 다공막의 양면에 각 코팅층 두께가 2μm가 되도록 딥 코팅 방식으로 코팅한 다음 이를 건조하여 코팅 분리막을 제조하였다.

실험예 1

분리막의 통기도 측정

상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 각 분리막의 통기도를 측정하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막 각각을 지름이 1 인치 (inch)인 원 모양으로 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시료를 제작한 다음, 통기도 측정 장치 (아사히 세이코 사)를 사용하여 상기 각 시료에서 공기 100 cc가 통과하는 시간을 측정하였다. 상기 시간을 각각 다섯 차례씩 측정한 다음 평균값을 계산하여 통기도를 측정하였다.

실험예 2

분리막의 공극률 측정

상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막의 공극률을 측정하기 위하여 하기의 방법을 수행하였다.

[0188] 분리막을 가로 10 cm × 세로 10 cm로 서로 다른 10개의 지점에서 시료를 재단하여 각 시료의 부피( $\text{cm}^3$ )와 질량(g)을 구하고, 상기 부피 및 질량과, 분리막의 밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ )으로부터 하기의 식 1를 이용하여 각 공극률을 측정하였다.

[0189] [식 1]

[0190] 공극률(%)=(부피-질량/시료의 밀도)/부피×100

[0191] (시료의 밀도= 사용된 폴리올레핀계 수지(예;폴리에틸렌)의 밀도)

### [0192] 실험예 3

#### [0193] 분리막의 찌름 강도 측정

[0194] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막의 찌름 강도를 측정하기 위하여 하기의 방법을 수행하였다.

[0195] 상기 실시예 및 비교예들에 따라 제조된 분리막 각각을 가로 (MD) 50 mm × 세로 (TD) 50 mm로 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시편을 제작한 다음, KATO 테크 G5 장비를 이용하여 10 cm 구멍 위에 시편을 올려 놓은 후 1 mm 탐침으로 누르면서 뚫어지는 힘을 측정하였다. 상기 각 시편의 찌름 강도를 각각 세 차례씩 측정한 다음 평균값을 계산하였다.

### [0196] 실험예 4

#### [0197] 분리막의 인장 강도 측정

[0198] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막의 인장 강도를 측정하기 위하여 하기의 방법을 수행하였다.

[0199] 상기 실시예 및 비교예들에 따라 제조된 분리막 각각을 가로 (MD) 10 mm × 세로 (TD) 50 mm의 직사각형 형태로 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시편을 제작한 다음, 상기 각 시편을 UTM (인장시험기)에 장착하여 측정 길이가 20 mm가 되도록 물린 후 상기 시편을 당겨 MD 방향 및 TD 방향의 평균 인장 강도를 측정하였다.

### [0200] 실험예 5

#### [0201] 분리막의 열수축률 측정

[0202] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막의 열수축률을 측정하기 위하여 하기의 방법을 수행하였다.

[0203] 상기 실시예 및 비교예들에 따라 제조된 분리막 각각을 가로(MD) 5 cm × 세로(TD) 5 cm로 재단하여 총 10개의 시료를 제작하였다. 상기 각 시료를 105 ℃의 챔버에서 각각 1 시간 동안 보관한 다음, 각 시료의 MD 방향 및 TD 방향의 수축 정도를 측정한 다음, 평균값을 계산하여 열수축률을 측정하였다.

### [0204] 실험예 6

#### [0205] 미용융겔 수의 측정

[0206] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막의 미용융겔 수를 측정하기 위하여 하기의 방법을 수행하였다.

[0207] 제조된 분리막을 50cm x 50cm로 재단하고, 암실에서 형광등 위에 올려놓고 형광불빛이 투과되지 않는 백점(白點) 포인트의 개수를 측정하는 방식으로, 미용융겔의 수를 측정하였다.

[0208] 상기 실험예 1 내지 6에 따른 측정결과를 하기 표 3 내지 표 5 에 정리한다.

표 3

		실 시 예					
		1	2	3	4	5	6
분리막 두께( $\mu\text{m}$ )		12	12	9	9	9	9
통기도( $\text{sec}/100\text{cc}$ )		96	108	95	100	120	150
공극률(%)		48.5	47.2	47.9	45.6	42.8	40.7
찌름강도(gf)		483	506	392	400	412	440
인장강도 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )	MD	1830	1850	1950	2000	2100	2300
	TD	1998	1929	2000	1900	1900	2000
열수축률, % (105℃, 1hr)	MD	2.5	2	3.0	3	3.5	3.5
	TD	0	0	1.0	1.0	1.0	1.0

미용용겔 수 (갯수/50cm x 50cm)	0	0	0	0	0	0
----------------------------	---	---	---	---	---	---

표 4

		비 교 예							
		1	2	3	4	5	6	7	8
분리막 두께( $\mu\text{m}$ )		12	12	12	12	9	9	9	9
통기도(sec/100cc)		120	144	156	180	140	170	160	200
공극률(%)		46.0	44.8	42.2	40.5	41.5	39.8	38.2	35.5
찌름강도(gf)		485	489	483	484	380	420	370	400
인장강도 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )	MD	1850	1878	1831	1866	2000	2000	1800	1900
	TD	1929	1994	1964	1968	1900	1950	1700	1750
열수축률, % (105℃, 1hr)	MD	2.0	1.5	1.5	1.5	3.5	4.0	5.0	5.0
	TD	0	0	0	0	1.0	1.5	2.5	3.0
미용용겔 수 (갯수/50cm x 50cm)		8	8	10	15	15	50	100<	100<

표 5

		실시예 7
분리막 두께( $\mu\text{m}$ )		13
통기도(sec/100cc)		227
공극률(%)*		47.9
찌름강도(gf)		564
인장강도 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )	MD	1675
	TD	1399
열수축률(%) (105℃, 1hr)	MD	0.5
	TD	0
미용용겔 수* (갯수/50cm x 50cm)		0

\* 실시예 7에서의 공극률 및 미용용겔 수는 코팅층을 제외한 폴리올레핀계 다공막이 가지는 공극률 및 미용용겔의 수를 의미한다.

상기 표 5 및 표 6을 참조하면, 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 가소제의 사용을 통해(실시예 1 내지 실시예 3), 해당 점도 범위 초과인 가소제를 사용한 경우에 비하여(비교예 1 내지 비교예 4), 통기도를 크게 개선하고, 미용용겔의 수를 현저하게 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

따라서, 상기 물성들을 나타내는 분리막을 사용함으로써, 열수축률 및 접착력을 저하시키지 않고, 통기도 및 강도를 확보함으로써, 전지 출력 및 전지 충전능이 향상된 전기 화학 전지를 제공할 수 있다.

또한, 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 초과인 가소제 및 40 ℃에서의 점도가 45 cSt 이하인 가소제를 병용하되, 상대적으로 점도가 높은 가소제를 먼저 투입하고, 이후 45 cSt 이하인 가소제를 투입함으로써(실시예 4 내지 실시예 6), 1종의 가소제를 사용한 경우에 비해(비교예 5 내지 비교예 8) 강도를 저하시키지 않으면서, 동시에 통기도 및 공극률을 향상시키고, 나아가 미용용겔의 수를 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

상기 표 7을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막에 코팅층을 형성하더라도, 강도 및 열수축률이 저하되지 않고, 통상의 코팅분리막이 나타낼 수 있는 통기도를 나타내어 이차 전지에 적용할 수 있음을 확인하였다.

이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한

구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.