(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0035788
(43) 공개일자 2024년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/489 (2021.01) *B32B 27/32* (2006.01)
B32B 7/022 (2019.01) *H01M 50/417* (2021.01)
H01M 50/491 (2021.01) *H01M 50/494* (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/489 (2023.08)
B32B 27/32 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2024-7000922
(22) 출원일자(국제) 2022년06월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/025911
(87) 국제공개번호 WO 2023/002818
국제공개일자 2023년01월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-118448 2021년07월19일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
첸 얀지
일본국 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도레이 카부시키가이샤 나스 코죠 나이
카네코 케이
일본국 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도레이 카부시키가이샤 나스 코죠 나이
나카지마 코노미
일본국 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도레이 카부시키가이샤 나스 코죠 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **폴리올레핀 다층 미다공막, 적층 폴리올레핀 다층 미다공막, 전지용 세퍼레이터**

(57) 요 약

본 발명의 목적은 이온 투과성, 내압축성, 내전압 특성 및 전극의 체적 변화에 대한 변형 적응성의 밸런스가 우수한 폴리올레핀 미다공막을 제공하는 것이다. 본 발명은 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 미다공층과, 폴리에틸렌을 포함하는 제 2 미다공층을 적층해서 이루어지는 폴리올레핀 다층 미다공막으로서, 시차 주사 열량계(DSC) 측정으로부터 얻어지는 온도-융해 흡열량 곡선에 있어서의 0～157℃의 온도역의 폴리에틸렌의 1회째의 융해 시의 융해 흡열량을 ΔH1, 2회째의 융해 시의 융해 흡열량을 ΔH2라고 했을 때, (ΔH1-ΔH2)/ΔH2×100≥20이며, 폴리올레핀 다층 미다공막의 단면의 AFM-IR 측정에 있어서의 상기 제 1 미다공층의 폴리프로필렌의 함유율이 상기 제 1 미다공층의 폴리올레핀 함유량을 100질량%라고 했을 때에 10질량% 이상 50질량% 미만이며, 공공률이 35% 이상 70% 이하인 폴리올레핀 다층 미다공막이다.

(52) CPC특허분류
B32B 7/022 (2022.08)
H01M 50/417 (2021.01)
H01M 50/491 (2021.01)
H01M 50/494 (2021.01)
B32B 2305/026 (2013.01)
B32B 2307/308 (2013.01)
B32B 2307/726 (2013.01)
B32B 2457/10 (2013.01)
Y02P 70/50 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 미다공층과, 폴리에틸렌을 포함하는 제 2 미다공층을 적층해서 이루어지는 폴리올레핀 다층 미다공막으로서, 시차 주사 열량계(DSC) 측정에 의해 얻어지는 온도-융해 흡열량 곡선에 있어서의 0～157℃의 온도역의 1회째의 융해 시의 융해 흡열량을 ΔH1, 2회째의 융해 시의 융해 흡열량을 ΔH2라고 했을 때, (ΔH1-ΔH2)/ΔH2×100≥20이며, 폴리올레핀 다층 미다공막의 단면의 AFM-IR 측정에 있어서의 상기 제 1 미다공층의 폴리프로필렌의 함유율이 상기 제 1 미다공층의 폴리올레핀 함유량을 100질량%라고 했을 때에 10질량% 이상 50질량% 미만이며, 공공률이 35% 이상 70% 이하인, 폴리올레핀 다층 미다공막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 식 1에서 산출한 터프니스가 41000(MPa·%) 이상 100000(MPa·%) 이하, MD의 인장 파단 강도와 TD의 인장 파단 강도의 합이 280MPa 이상인, 폴리올레핀 다층 미다공막.

터프니스=MD 인장 파단 강도(MPa)×MD 인장 파단 신도(%)+TD 인장 파단 강도(MPa)×TD 인장 파단 신도(%) ··· 식 1

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

펌 포로미터를 사용해서 구해지는 평균 유량 구멍지름이 10㎚ 이상 또한 30㎚ 미만이며, 최대 유량 구멍지름으로부터 평균 유량 구멍지름을 차감하여 얻어지는 구멍지름 분포의 값이 20㎚ 미만인, 폴리올레핀 다층 미다공막.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

내전압이 1.5kV/12㎛ 이상인, 폴리올레핀 다층 미다공막.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

내전압이 1.5kV/12㎛ 이상인, 폴리올레핀 다층 미다공막.

청구항 6

제 1 항에 기재된 폴리올레핀 다층 미다공막의 적어도 일방의 표면에 1층 이상의 다공질층을 더 구비하는, 적층 폴리올레핀 다층 미다공막.

청구항 7

제 1 항에 기재된 폴리올레핀 다층 미다공막을 구비한, 전지용 세퍼레이터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리올레핀 다층 미다공막, 적층 폴리올레핀 다층 미다공막, 전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리올레핀 미다공막은 여과막, 투석막 등의 필터, 전지용 세퍼레이터나 전해 콘덴서용 세퍼레이터 등의 각종 분야에 사용된다. 이들 중에서도, 폴리올레핀 미다공막은 이차전지용 세퍼레이터로서 널리 사용되고, 정극과 부극 사이에 개재함으로써 양극 활물질의 접촉에 의한 단락을 방지함과 아울러, 공공 내에 유지한 전해액을 통해서 이온 전도의 통로를 형성할 수 있다.

[0003] 폴리올레핀 미다공막을 특히 리튬 이온 전지용 세퍼레이터로서 사용하는 경우, 그 성능은 전지 특성, 전지 생산성 및 전지 안전성에 깊게 관계된다. 그 때문에, 폴리올레핀 미다공막은 우수한 투과성, 기계적 특성, 내열 수축성, 셧다운 특성, 멜트다운 특성 등이 요구된다.

[0004] 최근, 리튬 이온 이차전지의 고에너지 밀도화에 따라, 충반전에 의한 체적 변화율이 300% 이상으로 되는 팽창/수축을 반복하는 규소계 부극이 개발되어 있다. 또한, 최근의 휴대전화나 전기 자동차의 장수명화에 따라, 이차전지는 다수회에 걸쳐서 충반전이 반복되어도 전지 사용 초기와 동 레벨의 용량을 유지하는 사이클 특성이 요구되고 있으며, 따라서 부극의 체적 변화에 대한 적응성이 높은 세퍼레이터가 요구되고 있다.

[0005] 또한, 이차전지의 제조 공정에 있어서 열 프레스 공정이 있다. 특히, 최근의 이차전지의 고밀도화에 따르는 전극의 체적의 증가에 의해, 전지 제작 시에 있어서의 세퍼레이터에 가해지는 압력은 커지는 경향이 있다. 압축된 세퍼레이터는 막 두께가 저하됨으로써 공정 이물에 의한 단락 내성이 저하되거나, 투기도가 저하됨으로써 전지 레이트 특성이 저하되거나 하는 경우가 있다. 따라서, 세퍼레이터에는 내압축성의 향상이 요구되고 있다.

[0006] 또한, 리튬 이온 투과에는 충분한 관통 구멍을 가질 필요가 있다. 최근에는 10C을 초과하는 바와 같은 하이레이트의 충반전도 요구되어, 보다 높은 리튬 이온 투과성이 요구된다.

[0007] 안전성으로서, 세퍼레이터의 내전압 특성도 중요한 성능으로서 위치 부여된다. 내전압 특성이란, 세퍼레이터에 일정 전압을 인가한 경우에, 세퍼레이터가 쇼트되지 않고 견딜 수 있는지의 여부를 나타내는 지표이다. 세퍼레이터의 내전압이 낮으면, 전지에 사용한 경우에, 자기 방전을 유효하게 방지하는 것이 곤란해지는 경향이 있고, 전지의 장기 보존성이 뒤떨어지는 경우가 있다. 또한, 세퍼레이터의 내전압이 낮으면, 전지의 쇼트율이 증대되기 때문에 수율이 낮아져, 공정 적성이 악화되는 경우가 있다.

[0008] 특허문헌 1에는 제 1 층이 폴리프로필렌(PP), 또는 50질량% 이상의 PP 및 폴리에틸렌(PE)계 수지의 혼합물을 포함하는 제 1 폴리올레핀(PO)으로 이루어지고, 제 2 층이 7질량% 이하의 Mw가 1×10^{6} 이상의 초고분자량 PE 및 50질량% 이하의 PP를 포함하는 제 2 PO로 이루이지고, 상기 제 1 층의 평균 세공 지름보다 상기 제 2 층의 평균 세공 지름의 쪽이 크며, 투과성, 기계적 강도, 멜트다운 특성, 전해액 흡수성 및 전해액 유지성의 밸런스가 우수한 폴리올레핀 다층 미다공막이 개시되어 있다.

[0009] 특허문헌 2에는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함하고, 막 두께를 20㎛로 환산한 투기도가 700초/100㎤ 이하이며, 막 두께를 20㎛로 환산한 돌자 강도가 2,000㎜ 이상의 투과성 및 내압축성을 향상의 세퍼레이터가 개시되어 있다.

[0010] 특허문헌 3에는 수은 압입법에서 측정되는 구멍 치밀도가 4 이상, 내전압이 1.4kV/11.5㎛ 이상의 치밀한 세공 구조를 갖는 폴리올레핀 다층 미다공막이 개시되어 있다.

[0011] 특허문헌 4에는 수지 조성물(I)로 형성되는 제 1 층과, 수지 조성물(II)로 형성되는 제 2 층이 적층된 다층막이 개시되어 있고, 융점 mp(I)과 mp(II)의 mp차를 10℃ 미만, Mv(I)와 Mv(II)의 Mv차를 50만 이하, Mv(I)와 Mv(II)의 Mv비를 5 미만으로 함으로써, 층간 혼란을 억제할 수 있고, 구멍 구조를 적합하게 보전할 수 있으며, 내전압 특성을 향상시키고 있다.

[0012] 특허문헌 5에 있어서도, A층에 포함되는 폴리프로필렌을 0질량% 이상 3질량% 미만, B층에 포함되는 폴리프로필렌을 1질량% 이상 30질량% 미만으로 함으로써, 돌자 강도가 170gf/10㎛ 이상의 다층 세퍼레이터가 얻어지는 것이 개시되어 있다.

[0013] 특허문헌 6에는, 투기도는 30~400초/100㎤/20㎛이고, 공공률은 25~80%이고, 평균 세공 지름은 0.01~1.0㎛이고, 2.2MPa의 압력 하 90℃에서 5분간 가열 압축한 후의 막 두께 변화율은 15% 이상이며, 상기 가열 압축 후의 투기도는 700초/100㎤/20㎛ 이하를 특징으로 하는 폴리올레핀 미다공막이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2008-255307호 공보

(특허문헌 0002) 국제 공개 2014/192862호 공보

(특허문헌 0003) 국제 공개 2013/146403호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 2010-036355호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 2019-072901호 공보

(특허문헌 0006) 국제 공개 2006/106783호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 전지의 사이클 특성, 공정 이물 내성, 레이트 특성, 자기 방전 특성 때문에, 세퍼레이터에는 전극의 체적 변화에 대한 적응성, 내압축성, 이온 투과성과 내전압성이 요구된다. 그러나, 리튬 이온 투과성을 목적으로 해서 세퍼레이터의 관통 구멍의 수나 용적을 증가시키면, 단위면적당의 수지량이 감소해 세퍼레이터의 압축성과 내전압 특성의 저하로 이어진다. 즉, 높은 이온 투과성, 내압축성 및 내전압 특성을 동시에 충족시키는 것은 곤란했다. 이러한 각종 특성을 밸런스 좋게 미다공막에 부여하는 것이 세퍼레이터용 미다공막에 있어서 중요한 기술 과제이다.

[0016] 여기서, 세퍼레이터에 요구되는 내압축성이란, 전지 제조 공정에 있어서의 열 프레스 시에 세퍼레이터의 막 두께 변화가 작은 특성의 것이다. 한편, 최근의 전지 고용량화에 따르는 충반전 시에 있어서의 전극의 체적 팽창의 증가에 의해 발생되는 전지의 팽창을, 세퍼레이터의 변형율을 증가시킴(변형 적응성)으로써 억제하는 것이 고려된다. 그러나, 종래 기술에서는 이들 특성을 양립하는 것이 곤란하다.

[0017] 상술한 특허문헌 1~6에 기재된 세퍼레이터는 이온 투과성, 내압축성, 내전압 특성 및 전극의 체적 변화에 대한 변형 적응성의 밸런스를 얻을 수 없다. 본 발명의 목적은 이온 투과성, 내압축성, 내전압 특성 및 전극의 체적 변화에 대한 변형 적응성의 밸런스가 우수한 폴리올레핀 미다공막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명자 등은 상기 사정을 감안하여 예의 검토한 결과, 폴리올레핀 다층 미다공막의 융해 흡열량비와 구멍 구조를 일정 범위로 함으로써, 높은 터프니스를 부여할 수 있고, 부극의 팽창, 수축에 의한 체적 변화에 대하여, 높은 적응성을 나타내고, 또한 열 프레스 시 막 두께 변화율이 작고, 내전압 특성과 투과성을 높은 레벨에서 유지하는 기능이 발현되는 것을 발견했다.

[0019] 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0020] [1] 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 미다공층과, 폴리에틸렌을 포함하는 제 2 미다공층을 적층해서 이루어지는 폴리올레핀 다층 미다공막으로서, 시차 주사 열량계(DSC) 측정에 의해 얻어지는 온도-융해 흡열량 곡선에 있어서의 0~157℃의 온도역의 1회째의 융해 시의 융해 흡열량을 ΔH1, 2회째의 융해 시의 융해 흡열량을 ΔH2라고 했을 때, (ΔH1-ΔH2)/ΔH2×100≥20이며, 폴리올레핀 다층 미다공막의 단면의 AFM-IR 측정에 있어서의 상기 제 1 미다공층의 폴리프로필렌의 함유율이 상기 제 1 미다공층의 폴리올레핀 함유량을 100질량%라고 했을 때에 10질량% 이상 50질량% 미만이며, 공공률이 35% 이상 70% 이하인, 폴리올레핀 다층 미다공막.

[0021] [2] [1]에 있어서,

[0022] 하기 식 1에서 산출한 터프니스가 41000(MPa·%) 이상 100000(MPa·%) 이하, MD의 인장 파단 강도와 TD의 인장 파단 강도의 합이 280MPa 이상인, 폴리올레핀 다층 미다공막.

[0023] 터프니스=MD 인장 파단 강도(MPa)×MD 인장 파단 신도(%)+TD 인장 파단 강도(MPa)×TD 인장 파단 신도(%) ··· 식 1

[0024] [3] [1] 또는 [2]에 있어서,

[0025] 펌 포로미터를 사용해서 구해지는 평균 유량 구멍지름이 10㎚ 이상 또한 30㎚ 미만이며, 최대 유량 구멍지름으

로부터 평균 유량 구멍지름을 차감하여 얻어지는 구멍지름 분포의 값이 20㎚ 미만인, 폴리올레핀 다층 미다공막.

[0026] [4] [1] 또는 [2]에 있어서,

[0027] 내전압이 1.5kV/12㎛ 이상인, 폴리올레핀 다층 미다공막.

[0028] [5] [3]에 있어서,

[0029] 내전압이 1.5kV/12㎛ 이상인, 폴리올레핀 다층 미다공막.

[0030] [6] [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 다층 미다공막의 적어도 일방의 표면에 1층 이상의 다공질층을 더 구비하는, 적층 폴리올레핀 다층 미다공막.

[0031] [7] [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 다층 미다공막을 구비한, 전지용 세퍼레이터.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막은 특정한 융해 흡열량비, 폴리프로필렌의 함유율 및 구멍지름 분포를 가짐으로써, 이온 투과성, 내압축성, 내전압 특성 및 전극의 체적 변화에 대한 변형 적응성의 밸런스가 우수한 폴리올레핀 미다공막을 제공할 수 있다. 이것으로부터, 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막을 전지 세퍼레이터로서 사용한 경우에, 전지의 고용량화하는 경우, 전지의 사이클 특성, 공정 이물 내성, 레이트 특성, 자기 방전 특성을 향상시킨다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명의 본 실시형태에 대해서 설명한다. 또한, 본 발명은 이하 설명하는 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 1. 폴리올레핀 다층 미다공막(이하, 단지 「미다공막」이라고도 함)

[0035] [융해 흡열량비]

[0036] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막은 시차 주사 열량계(DSC: Differential scanning calorimetry)에 의해 융해 흡열량을 측정해서 얻어지는 DSC 곡선(세로축을 융해 흡열량, 가로축을 온도라고 함)에 있어서 0～157℃의 온도역의 1회째의 융해시의 융해 흡열량을 ΔH1, 2회째의 융해 시의 융해 흡열량을 ΔH2라고 했을 때, 하기 식을 충족시킨다.

[0037] 미다공막의 융해 흡열량비=(ΔH1-ΔH2)/ΔH2×100≥20

[0038] 미다공막의 융해 흡열량비가 상기 범위 내이면, 미다공막의 주성분인 폴리에틸렌 수지의 1회째의 융해 흡열량이 2회째의 융해 흡열량보다 크고, 미다공막은 열적, 역학적으로 안정되며, 가열해도 연화나 기계 변형이 일어나기 어렵다고 할 수 있다. 즉, 미다공막을 융해시키고, 그 후 냉각해서 고체화한 수지를 또 한번 더 융해시킴으로써, 미다공막의 원료로부터 유래되는 흡열량(2회째의 융해)과, 그 미다공막의 원료로부터 유래되는 흡열량 및 미다공막을 제막할 때에 행한 연신 등의 가공에 의거해서 미다공막 내에 잔존하고 있는 응력을 완화하기 위해서 필요한 흡열량(1회째의 융해)을 측정할 수 있다. 그 때문에, 열 프레스 등의 외력에 의해 미다공막이 압축되어도 변형되기 어려운 것으로 이어진다. 또한, 미다공막 중의 폴리에틸렌의 결정화가 크게 진행되고 있는 것을 나타내고, 그 때문에 고강도 또한 양호하게 신장될 수 있고, 부극의 체적 변화에 대한 적응성이 향상된다. 또는, 전지에 전압이 인가되었을 때에 가속 전자가 수지에 충돌해도, 미다공막의 구조를 파괴하기 어려워지므로, 미다공막은 내전압 특성이 향상된다.

[0039] 미다공막의 융해 흡열량비를 상기 범위 내로 하기 위해서는, 예를 들면 후술의 초고분자량 폴리에틸렌과 함께 사용되는 초고분자량 폴리프로필렌의 함유율, 연신 온도나 연신 배율 등의 제조 조건을 설정하는 방법이 있다. 초고분자량 폴리에틸렌이 고결정 상태를 유지함으로써, 상기 폴리에틸렌이 피브릴 강도에 기여하므로, 전지에 대하여 압축이 가해지거나, 또는 전극의 팽창에 의해 미다공막에 대하여 압축 응력이 가해져도, 막 두께가 감소하기 어려워지고, 따라서 양호한 사이클 특성이 얻어질 때 까지의 높은 공공률을 확보할 수 있다. 미다공막의 융해 흡열량비는 20 미만의 경우, 미다공막의 구조가 열적으로 불안정해서 파괴되기 쉬워지므로, 미다공막은 내압축성이나 내전압 특성이 저하되어 버린다. 한편, 미다공막의 융해 흡열량비는 50 이하인 것이 보다 바람직하다. 융해 흡열량비가 상기 바람직한 범위 내이면 미다공막이 열적으로 안정되면서 셧다운 기능도 양호하다. 미

다공막의 융해 흡열량비는 구체적으로는 실시예에 기재된 측정 방법으로부터 구할 수 있다.

[0040] [폴리프로필렌의 함유율]

[0041] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막은 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 미다공층과, 폴리에틸렌을 포함하는 제 2 미다공층을 적층해서 이루어진다. 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막은 후술의 AFM-IR 측정에 의해, 미다공막의 단면에 있어서의 제 1 미다공층의 폴리프로필렌의 함유율을 측정했을 때, 제 1 미다공층의 폴리올레핀을 100질량%라고 했을 때의 폴리프로필렌의 함유율은 10질량% 이상이며, 15질량% 이상인 것이 바람직하고, 20질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 폴리프로필렌의 함유율이 10질량% 미만이면 미다공막의 내열성이 저하되는 경우가 있다. 폴리프로필렌의 함유율은 50질량% 미만이며, 45질량% 미만인 것이 보다 바람직하고, 40질량% 미만인 것이 더욱 바람직하다. 폴리프로필렌의 함유율이 높아질수록, 제 1 미다공층의 폴리올레핀을 100질량%라고 했을 때의 폴리에틸렌의 함유율이 감소해서 강도가 저하되는 경우가 있으므로, 폴리프로필렌의 함유율은 50질량% 미만인 것이 바람직하다.

[0042] 미다공막의 폴리프로필렌의 함유율이 상기 범위 내이면, 폴리에틸렌만을 사용한 경우와 비교해서 멜트다운 온도를 높게 할 수 있고, 내열성이 요구되는 용도에 미다공막을 사용할 수 있다. 또한, 폴리프로필렌은 폴리에틸렌의 네트워크 구조의 간극을 메우는 바와 같이 도 형상으로 점재해서 넓혀지므로, 얻어지는 미다공막의 세공 구조가 보다 치밀하게 되어 내전압 특성이 향상된다. 또한, 폴리프로필렌의 함유율(질량%)은 실시예에 기재된 방법으로 구할 수 있다.

[0043] [공공률]

[0044] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막은, 공공률은 35% 이상이고, 바람직하게는 40% 이상이며, 더욱 바람직하게는 45% 이상이다. 공공률은 70% 이하이며, 60% 이하인 것이 바람직하고, 50% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 공공률이 상기 범위이면, 전해액의 유지량을 높이고, 높은 이온 투과성을 확보할 수 있어, 레이트 특성이 향상된다. 공공률은 제조 과정에 있어서, 폴리올레핀 수지의 구성성분의 배합 비율이나 연신 배율, 열 고정 조건 등을 조절함으로써, 상기 범위로 할 수 있다.

[0045] [구멍지름 분포의 값(최대 유량 구멍지름-평균 유량 구멍지름)]

[0046] 이하에 설명하는 본 발명의 최대 유량 구멍지름, 및 평균 유량 구멍지름은 PMI사의 펌 포로미터(상품명, 형식: CFP-1500A)를 사용해서 후술하는 방법에 의해 구해지는 값이다.

[0047] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막은 구멍지름 분포의 값이 20㎚ 미만이고, 18㎚ 이하인 것이 바람직하고, 15㎚ 이하인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 구멍지름 분포의 값이란 최대 유량 구멍지름으로부터 평균 유량 구멍지름을 빼서 얻어지는 값을 말한다. 구멍지름 분포의 값이 상기 범위 내이면, 미다공막의 구조가 균해지기 때문에, 내전압 특성이 우수한 미다공막을 얻을 수 있다. 예를 들면, 전자가 가속될 때에, 전해액이 채워져 있는 영역, 즉 전극과 세퍼레이터 표면 사이의 영역 및 세퍼레이터의 관통 구멍의 영역에서 행해지기 때문에, 상기와 같은 구멍지름 분포의 균일성이 우수한 미다공막을 세퍼레이터로서 사용한 경우, 내전압 특성이 우수함과 아울러 세퍼레이터의 면내에 있어서의 내전압 특성의 밸런스가 억제된다. 또한, 이 미다공막을 포함한 전지에 있어서 충반전을 반복했을 때의 사이클 성능이 향상된다. 미다공막의 구멍지름 분포의 값을 상기 범위 내로 하기 위해서는, 후술의 초고분자량 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리프로필렌 혼합물의 결정화 속도를 제어하고, 폴리올레핀 수지의 결정을 미세화함과 아울러, 구조를 균일화하도록, 연신 온도나 연신 배율 등의 제조 조건을 설정하는 방법이 있다.

[0048] [평균 유량 구멍지름]

[0049] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막은 평균 유량 구멍지름이 30㎚ 미만인 것이 바람직하고, 28㎚ 이하인 것이 보다 바람직하고, 25㎚ 이하인 것이 더 바람직하다. 평균 유량 구멍지름은 10㎚ 이상인 것이 바람직하고, 15㎚ 이상인 것이 보다 바람직하고, 20㎚ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 평균 유량 구멍지름이 상기 바람직한 범위 내이면, 미다공막의 구조가 치밀하게 되기 때문에, 내전압 특성이 우수함과 아울러, 코트층을 도포한 후의 투기 저항도의 악화가 억제된다. 즉, 평균 유량 구멍지름이 30㎚보다 작은 경우, 미다공막 내부의 구조가 복잡해지고, 전자가 가속되기 어려워지므로, 양호한 내전압 특성이 얻어진다. 또한, 전극과의 밀착성 향상 등을 목적으로 해서 미다공막의 표면에 코팅할 때, 평균 유량 구멍지름이 작은 쪽이 미다공막의 표면적이 커지고, 코트층 도포 시에 있어서 코트층의 접착제 등이 세공 심부까지 들어가기 쉬워, 미다공막과 코트층 사이의 계면에 축적되지 않으므로 미다공막 표면의 개구부가 폐쇄하기 어렵고, 결과적으로 코트 후의 투기 저항도의 악화가 억제된다. 이러한 특성을 나타내는 미다공막을 얻기 위해서는, 후술의 초고밀도 폴리에틸렌 및 초고밀도 폴리프로

필렌의 혼합물의 결정화 속도를 제어하고, 폴리올레핀 수지의 결정을 미세화함과 아울러, 구조가 복잡화되도록 연신 온도나 연신 배율 등의 제조 조건을 설정하는 방법이 있다.

[0050] [터프니스]

[0051] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막의 터프니스는 하기 식에 의해 구한다.

[0052] 터프니스=MD 인장 파단 강도(MPa)×MD 인장 파단 신도(%)+TD 인장 파단 강도(MPa)×TD 인장 파단 신도(%) ··· 식 1

[0053] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막의 터프니스는 41000(MPa·%) 이상인 것이 바람직하고, 45000(MPa·%) 이상인 것이 보다 바람직하고, 49000(MPa·%) 이상인 것이 더욱 바람직하다. 터프니스의 100000(MPa·%) 이하인 것이 바람직하고, 90000(MPa·%) 이하인 것이 보다 바람직하고, 80000(MPa·%) 이하인 것이 더욱 바람직하다. 터프니스가 상기 바람직한 범위 내이면, 전지에 대하여 낙하나 압축 등의 충격이 가해졌을 때, 폴리올레핀 미다공막은 전극의 변형에 추종함으로써 전지의 단락을 억제할 수 있다. 이 미다공막은 고강도 또한 양호하게 신장될 수 있고, 부극의 체적 변화에 대한 높은 적응성이 있고, 전극 팽창 시에 압박되어도 내전압 특성과 투과성을 높은 레벨에서 유지할 수 있다. 또한, 미다공막을 세퍼레이터로서 사용한 경우, 전극의 요철, 전지의 변형, 전지 발열에 의한 내부 응력 발생 등에 따라서 세퍼레이터가 추종될 수 있다.

[0054] 상기 바람직한 범위의 터프니스를 갖는 미다공막을 얻기 위해서는, 후술의 초고분자량 폴리에틸렌을 원료로서 사용함과 아울러, 이 수지가 가능한 한 고결정화(고강도 또한 고신도)되도록, 이 초고분자량 폴리에틸렌의 폴리올레핀을 100질량%라고 했을 때의 함유율 50질량% 이상, 초고분자량 폴리에틸렌과 함께 사용하는 초고분자량 폴리프로필렌의 폴리올레핀을 100질량%라고 했을 때의 함유율, 연신 온도나 연신 배율(제 1 연신 배율 40배 이하, 제 2 연신 배율 4배 이하) 등의 제조 조건을 설정하는 방법이 있다.

[0055] [인장 파단 강도]

[0056] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막의 MD의 인장 파단 강도는 130MPa 이상인 것이 바람직하고, 140MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 150MPa 이상인 것이 더욱 바람직하다. 미다공막의 MD의 인장 파단 강도는 400MPa 이하인 것이 바람직하고, 300MPa 이하인 것이 보다 바람직하다. 미다공막의 TD의 인장 파단 강도는, 바람직하게는 130MPa 이상이며, 보다 바람직하게는 150MPa 이상이다. 미다공막의 TD의 인장 파단 강도는, 바람직하게는 300MPa 이하이다.

[0057] 미다공막의 MD의 인장 파단 강도와 TD의 인장 파단 강도의 합은 280MPa 이상인 것이 바람직하고, 290MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 300MPa 이상인 것이 더욱 바람직하다. 미다공막의 MD의 인장 파단 강도와 TD의 인장 파단 강도의 합은 800MPa 이하인 것이 바람직하고, 700MPa 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0058] 미다공막의 인장 파단 강도가 상기 바람직한 범위인 경우, 미다공막에 높은 장력이 가해진 경우에 있어서도 파탄되기 어려워, 높은 내구성이 요구되는 용도에 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기와 같은 강도가 우수한 미다공막을 세퍼레이터로서 사용한 경우, 전지 제작 시나 전지 사용 시에 있어서의 단락을 억제함과 아울러, 높은 장력을 가하면서 세퍼레이터를 권회 가능해지므로, 부극, 세퍼레이터 및 양극으로 이루어지는 3층막의 권회 밀도를 높일 수 있고, 따라서 전지의 고용량화를 도모할 수 있다. 또한, 미다공막의 적어도 일방의 표면에 다공질층을 형성하는 경우, 미다공막에는 보다 높은 인장 파단 강도가 요구된다. 따라서, 다공질층용 도포 분산액의 도포성을 향상시킨다고 하는 관점에서, 인장 파단 강도가 상기 범위인 경우, 도포용의 기재로서 미다공막을 적합하게 사용할 수 있다.

[0059] 상기 바람직한 범위의 인장 파단 강도를 갖는 미다공막을 얻기 위해서는, 후술의 초고분자량 폴리올레핀 조성 및 초고분자량 폴리프로필렌을 원료로서 사용함과 아울러, 연신 온도나 연신 배율 등의 제조 조건을 설정하는 방법이 있다.

[0060] [인장 파단 신도]

[0061] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막의 MD의 인장 파단 신도는 100% 이상이 바람직하고, 120% 이상인 것이 보다 바람직하고, 150% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 미다공막의 MD의 인장 파단 신도는 250% 이하인 것이 바람직하고, 200% 이하인 것이 보다 바람직하다. 미다공막의 TD의 인장 파단 신도는 100% 이상이 바람직하고, 120% 이상인 것이 보다 바람직하고, 150% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 미다공막의 TD의 인장 파단 신도는 250% 이하인 것이 바람직하고, 200% 이하인 것이 보다 바람직하다. 미다공막의 인장 파단 신도가 상기 바람직한 범위인 경우, 전지에 충격이 가해졌을 때, 미다공막의 충분한 신장이 있으면, 충격에 따라 전극막이 변형되어도, 그 변

형에 미다공막이 추종할 수 있으므로, 전지의 폭 방향 양단부에 있어서 전극이 노출되지 않게 되고, 단락이 방지된다. 인장 파단 신도가 상기 바람직한 범위를 갖는 미다공막을 얻기 위해서는, 후술의 초고분자량 폴리올레핀 조성을 원료로서 사용함과 아울러, 연신 온도나 연신 배율(제 1 연신 40배 이하, 제 2 연신 4배 이하) 등의 제조 조건을 설정하는 방법이 있다.

[0062] [파막 온도(낙구 시험)]

[0063] 낙구 시험에 의한 파막 온도는 160℃ 이상인 것이 바람직하고, 170℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 180℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 파막 온도는 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 190℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 미다공막의 파막 온도가 상기 바람직한 범위 내인 경우, 미다공막에 대하여 고온에 있어서 낙하나 압축등의 충격이 가해진 경우에 있어서도 파탄되기 어려워, 내열성 또한 높은 내구성이 요구되는 용도에 사용할 수 있다.

[0064] 파막 온도가 상기 바람직한 범위 내에 있는 미다공막을 세퍼레이터로서 사용한 경우, 전지 사용 시에 외부로부터 충격이 가해진 경우, 전지에 단락이 발생해서 고온으로 되어도 세퍼레이터가 깨지기 어려우므로, 전지의 온도가 한번에 상승하지 않기 때문에 전지 폭발 등을 억제할 수 있고, 따라서 전지의 고안전화를 도모할 수 있다. 상기 바람직한 범위 내에 있는 파막 온도를 갖는 미다공막을 얻기 위해서는, 후술의 초고분자량 폴리프로필렌을 원료로서 사용함과 아울러, 초고분자량 프로필렌을 함유하는 층에 있어서의 초고분자량 폴리프로필렌의 폴리올레핀을 100질량%라고 했을 때의 함유율을 15질량% 이상, 폴리프로필렌을 함유하는 층의 두께는 1㎛ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리프로필렌을 함유하는 층은 중간층 및 스킨층 중, 후술의 실시예 및 비교예로부터 알 수 있는 바와 같이, 중간층으로서 형성하는 것이 바람직하다.

[0065] [내전압]

[0066] 미다공막의 내전압은 막 두께가 12㎛의 미다공막으로서 환산했을 때에 1.5kV/12㎛ 이상인 것이 바람직하고, 1.6kV/12㎛ 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.7kV/12㎛ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 범위의 내전압을 조정함으로써, 전지에 사용한 경우에, 자기 방전을 유효하게 방지할 수 있고, 전지의 장기 보존성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전지 제작 공정에 있어서, 이물의 부착에 의해 그대로 전지 내부에 도입된 경우, 전지 내부에서 막의 표면과 이면에 전압이 인가된 상태에 있어서도 쇼트 발생 확률이 억제되기 때문에, 공정 적성도 향상될 수 있다. 이러한 내전압 성능을 미다공막에 갖게 하기 위해서는, 구멍지름을 이미 설명된 범위로 함과 아울러, 융해 흡열량(ΔH1, ΔH2)의 관계를 이미 설명된 바와 같이 설정하고, 구멍지름 분포의 값을 더 조정함으로써 달성된다.

[0067] 2. 폴리올레핀 다층 미다공막의 층 구성 및 수지 조성

[0068] (A) [층 구성]

[0069] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막은 제 1 미다공층과 제 2 미다공층을 적층해서 이루어지지만, 일례로서 이하 설명하는 A층을 중간층(코어층)으로 하고, 그 양측에 B층이 스킨층으로서 배치된 적층막의 형태 바람직하다. A층은 이하 설명하는 제 1 미다공층에 의해 구성되고, B층은 제 2 미다공층에 의해 구성된다. 또한, 후술의 실시예에서 설명하는 바와 같이, 중간층을 B층, 스킨층을 A층으로 해도 좋다. 또한, A층이나 B층을 더 적층해도 좋다.

[0070] (B) [폴리올레핀 수지]

[0071] 폴리올레핀 다층 미다공막을 구성하는, 후술하는 제 1 및 제 2 폴리올레핀 수지는 폴리올레핀을 주성분으로 한다. 「주성분」이란, 각각의 층에 있어서의 폴리올레핀 수지 전량에 대하여 폴리올레핀을 50질량% 이상 포함하는 것이고, 바람직하게는 80질량% 이상 포함하는 것이며, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상 포함하는 것이다. 제 1 및 제 2 폴리올레핀 수지는 필요에 따라서 폴리올레핀 이외의 그 밖의 수지 성분을 포함할 수 있다. 그 밖의 수지 성분으로서는, 예를 들면 내열성 수지 등을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에 있어서, 산화 방지제, 열 안정제, 대전 방지제, 자외선 흡수제, 블록킹 방지제나 충전제, 결정 조핵제, 결정화 지연제 등의 각종 첨가제를 함유시켜도 좋다. 이하, 본 실시형태의 폴리올레핀 다층 미다공막에 대해서 설명한다.

[0072] (1) [제 1 폴리올레핀 수지]

[0073] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막에 있어서, 제 1 미다공층은 제 1 폴리올레핀 수지로 구성된다. 제 1 폴리올레핀 수지는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함한다. 이하에 각 성분에 대해서 상세를 나타낸다.

[0074] 폴리에틸렌으로서는, 초고분자량 폴리에틸렌(UHMwPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 중밀도 폴리에틸렌, 분기 폴리에틸렌, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌 등이 사용된다. 폴리에틸렌은 에틸렌의 단독 중합체여도 좋고, 에틸렌과 다른 α-올레핀의 공중합체여도 좋다. α-올레핀으로서는, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 펜텐-1,4-메틸펜텐-1, 옥텐, 아세트산 비닐, 메타크릴산 메틸, 스티렌 등이 예시된다.

[0075] 여기서, 제 1 폴리올레핀 수지는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMwPE)을 포함하는 것이 바람직하다. 원료로서 사용되는 초고분자량 폴리에틸렌은 중량 평균 분자량(Mw)이 1×10^6 이상이며, 바람직하게는 1×10^6 이상 8×10^6 이하이다. Mw가 상기 범위인 경우, 성형성이 양호해진다. 폴리에틸렌은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 병용해서 사용할 수 있고, Mw의 상이한 2종 이상의 폴리에틸렌끼리를 혼합해서 사용해도 좋다.

[0076] 초고분자량 폴리에틸렌은 제 1 폴리올레핀 수지 전체 100질량%에 대하여, 40질량% 이상 90질량% 이하 포함할 수 있다. 초고분자량 폴리에틸렌의 함유량이 40질량% 이상 90질량% 이하인 경우, 얻어지는 미다공막의 Mw를 특정의 범위로 용이하게 제어하기 쉽고, 또한 압출 혼련성 등의 생산성이 우수한 경향이 있다. 또한, 초고분자량 폴리에틸렌을 함유한 경우, 미다공막을 박막화했을 때에도 높은 기계적 강도 또한 높은 터프니스를 얻을 수 있다.

[0077] 폴리프로필렌은 Mw가 5.0×10^5보다 크고 4.0×10^6 미만인 것이 바람직하고, 1.0×10^6보다 크고 3.5×10^6 미만인 것이 보다 바람직하다. 폴리프로필렌의 분자량분포(Mw/Mn)은 1.01~100인 것이 바람직하고, 1.1~50인 것이 보다 바람직하다. 폴리프로필렌은 단독물이어도 좋고, 2종 이상의 폴리프로필렌을 포함하는 조성물이어도 좋다.

[0078] 폴리프로필렌의 함유량은 제 1 폴리올레핀 수지 전체의 질량을 100질량%로 해서 10질량% 이상 60질량% 이하 포함하는 것이 바람직하다. 폴리프로필렌의 함유량은 바람직하게는 60질량% 이하, 보다 바람직하게는 50질량% 이하이다. 폴리프로필렌의 함유량은 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 20질량% 이상이다. 폴리프로필렌의 함유량이 상기 범위 내이면 구조 균일성, 멜트다운 특성, 낙구 온도, 작은 구멍지름화 및 강도가 향상된다.

[0079] 폴리프로필렌의 융점은 150~175℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 155~165℃이다. 폴리프로필렌으로서는 단독 중합체뿐만 아니라, 다른 α-올레핀 또는 디올레핀을 포함하는 블록 공중합체 및 랜덤 공중합체 중 적어도 일방이어도 좋다.

[0080] 다른 올레핀으로서는 에틸렌 또는 탄소수가 4~8의 α-올레핀이 바람직하다. 탄소수 4~8의 α-올레핀으로서, 예를 들면 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 등이 예시된다. 디올레핀의 탄소수는 4~14가 바람직하다. 탄소수 4~14의 디올레핀으로서, 예를 들면 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔 등이 예시된다. 다른 올레핀 또는 디올레핀의 함유량은 프로필렌 공중합체를 100질량%로 해서 10질량% 미만인 것이 바람직하다.

[0081] (2) [제 2 폴리올레핀 수지]

[0082] 제 2 미다공층을 구성하는 제 2 폴리올레핀 수지의 형태는 이하와 같다.

[0083] 제 2 폴리올레핀 수지는 폴리에틸렌을 포함한다. 폴리에틸렌은 Mw가 1.0×10^6 미만인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), Mw가 1.0×10^6 이상의 초고분자량 폴리에틸렌(UHMwPE)으로 이루어지는 조성물인 것이 바람직하다. 폴리에틸렌은 제 1 폴리올레핀 수지에 기재된 폴리에틸렌을 사용할 수 있다. 제 2 폴리올레핀 수지는 폴리프로필렌을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0084] 제 2 폴리올레핀 수지에 고밀도 폴리에틸렌이 포함되면, 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막의 셧다운 온도를 낮게 할 수 있다. 이것은 고밀도 폴리에틸렌을 포함하는 층에 있어서, 폴리에틸렌 성분의 운동성이 높아지고, 세공이 보다 낮은 온도에서 폐색되기 때문인 것으로 생각된다.

[0085] 고밀도 폴리에틸렌의 중량 평균 분자량은 1.0×10^6 미만이며, 바람직하게는 8.0×10^5 이하, 보다 바람직하게는 6.0×10^5 이하이다. 고밀도 폴리에틸렌의 Mw는 6.0×10^4 이상이며, 바람직하게는 8.0×10^4 이상이다. 고밀도 폴리에틸렌의 MWD는 2~50인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4~15이다.

[0086] 고밀도 폴리에틸렌의 함유량은 제 2 폴리올레핀 수지 전체의 질량을 100질량%로 해서 50.0질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 고밀도 폴리에틸렌의 함유량은 특히 바람직하게는 40.0질량% 이하이다. 이 함유량이 상기 범위 내이면, 140℃ 이하의 셧다운 온도를 유지하면서, 투과성이 양호하고 물성 밸런스가 우수한 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻을 수 있다.

[0087] 초고분자량 폴리에틸렌의 함유량은 제 2 폴리올레핀 수지 전체의 질량을 100질량%로 해서 100질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 초고분자량 폴리에틸렌의 함유량은 특히 바람직하게는 80.0질량% 이하이다. 이 함유량이 상기 범위 내이면, 성형 시라도 압력 상승이 억제되고, 생산성이 향상되기 때문이다. 또한, 이 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 기계적 강도 유지 및 높은 터프니스 유지의 점에서 50질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0088] 3. 폴리올레핀 다층 미다공막의 제조 방법

[0089] 이어서, 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막의 제조 방법을 설명한다. 또한, 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막의 제조 방법은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0090] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막의 제조 방법의 일례는 이하와 같다.

[0091] (a) 폴리올레핀 용액의 조제

[0092] (b) 겔상 다층 시트의 성형

[0093] (c) 제 1 연신

[0094] (d) 가소제의 제거

[0095] (e) 건조

[0096] (f) 제 2 연신

[0097] (g) 열 처리

[0098] (h) 다공질층의 형성

[0099] (a) A층 및 B층의 용액의 조정

[0100] 2축 압출기 중에서 폴리올레핀 수지 조성물에 가소제를 첨가하고, 용융 혼련하고, A층 및 B층의 용액을 각각 조정한다. A층은 제 1 폴리올레핀 수지 조성물, B층은 제 2 폴리올레핀 수지 조성물이라고 한다.

[0101] 각 층 폴리올레핀 수지 조성물과 가소제의 배합 비율은 폴리올레핀 수지 조성물과 가소제의 합계를 100질량%로 해서, 폴리올레핀 수지 조성물의 함유량을 20질량% 이상 30질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 폴리올레핀 수지 조성물의 농도를 상기 범위 내로 함으로써, 폴리올레핀 용액을 압출할 때에, 다이 출구에서 스웰이나 넥 인을 방지할 수 있고, 압출 성형체의 성형성 및 자기 지지성을 양호하게 할 수 있다.

[0102] A층 및 B층의 용액을 각각 압출기로부터 1개의 다이에 송급하고, 거기서 예를 들면 A층이 코어층이 되고, B층이 그 양측을 끼워 넣는 스킨층이 되도록 양 용액을 층상 시트상으로 밀어내는 압출 성형체를 얻는다. 압출 방법은 플랫 다이법 및 인플레이션법 중 어느 것이라도 좋다. 어느 방법이라도, 용액을 별개의 매니폴드에 공급해서 다층용 다이의 립 입구에서 층상으로 적층하는 방법(다수 매니폴드법), 또는 용액을 미리 층상의 흐름으로 해서 다이에 공급하는 방법(블록법)을 이용할 수 있다. 다수 매니폴드법 및 블록법은 통상의 방법을 적용할 수 있다. 다층용 플랫 다이의 갭은 0.1㎜ 이상 5㎜ 이하로 설정할 수 있다. 압출 온도는 140℃ 이상 250℃ 이하가 바람직하고, 압출 속도는 0.2~15m/분이 바람직하다. 각 층의 용액의 압출량을 조절함으로써, 층의 막 두께비를 조절할 수 있다.

[0103] (b) 겔상 다층 시트의 성형

[0104] 얻어진 압출 성형체를 냉각함으로써 겔상 다층 시트를 성형한다. 냉각에 의해, 성막용 용제에 의해 분리된 폴리올레핀의 미크로 상을 고정화할 수 있다. 냉각 속도가 아래에 기재된 범위 내이면 결정화도가 적절한 범위로 유지되고, 연신에 적합한 겔상 시트로 된다. 냉각 방법으로서는 냉풍, 냉각수 등의 냉매에 접촉시키는 방법, 냉각 롤에 접촉시키는 방법 등을 사용할 수 있지만, 냉매로 냉각된 롤에 접촉시켜서 냉각시키는 것이 바람직하다. 냉각은 적어도 겔화 온도까지는 50℃/분 이상의 속도로 행하는 것이 바람직하다. 냉각은 25℃ 이하까지 행하는 것이 바람직하다.

[0105] (c) 제 1 연신

[0106] 이어서, 겔상 시트를 연신한다. 겔상 시트의 연신은 습식 연신이라고도 한다. 겔상 시트는 용제를 포함하므로, 균일하게 연신할 수 있다. 겔상 시트는 가열후, 텐터법, 롤법, 인플레이션법, 또는 이것들의 조합에 의해 소정의 배율로 연신하는 것이 바람직하다. 연신은 1축 연신이어도 좋고 2축 연신이어도 좋지만, 2축 연신이 바람직

하다. 2축 연신의 경우, 동시 2축 연신, 축차 연신 및 다단 연신(예를 들면, 동시 2축 연신 및 축차 연신의 조합) 중 어느 것이라도 좋다.

[0107] 연신 배율(면 연신 배율)은 1축 연신의 경우, 2배 이상이 바람직하고, 3배 이상 30배 이하가 보다 바람직하다. 2축 연신의 경우에는, 배율은 9배 이상이 바람직하고, 16배 이상이 보다 바람직하고, 25배 이상 40배 이하가 특히 바람직하다. 또한, 길이 방향(기계 방향: MD) 및 가로 방향(폭 방향: TD) 중 어느 것이나 연신 배율은 3배 이상이 바람직하고, MD 및 TD에서의 연신 배율은 서로 같아도 좋고 달라도 좋다. 또한, 본 공정에 있어서의 연신 배율이란, 본 공정 직전의 미다공막을 기준으로 해서, 다음 공정에 제공되기 직전의 미다공막의 면적 연신 배율의 것을 말한다. 연신 배율이 상기 범위 내이면, 얻어진 미다공막이 고강도를 달성하면서, 고신도를 유지함으로써 고터프니스가 향상될 수 있다.

[0108] 연신 온도는 바람직하게는 90℃ 이상이며, 보다 바람직하게는 110℃ 이상이다. 또한, 이 연신 온도는 바람직하게는 120℃ 이하이다. 연신 온도가 상기 범위 내이면, 저융점 성분의 폴리올레핀 수지의 연신에 의한 파막이 억제되어, 고배율의 연신이 가능하다.

[0109] (d) 가소제의 제거

[0110] 세정 용매를 이용하고, 가소제의 제거를 행한다. 세정 용매 및 이것을 이용한 가소제의 제거 방법은 공지이므로 설명을 생략한다. 예를 들면, 일본 특허 제2132327호 명세서나 일본 특허 공개 2002-256099호 공보에 개시된 방법을 이용할 수 있다.

[0111] (e) 건조

[0112] 가소제를 제거한 폴리올레핀 다층 미다공막을 가열 건조법 또는 풍건법에 의해 건조한다. 가열 건조, 풍건(공기를 움직이는 것) 등의 종래의 방법을 포함하는 세정 용매를 제거하는 것이 가능한 어느 방법을 이용해도 좋다. 세정 용매 등의 휘발성 종을 제거하기 위한 처리 조건은, 예를 들면 국제 공개 WO2008/016174호 및 국제 공개 WO2007/132942호에 개시되어 있는 것과 같아도 좋다.

[0113] (f) 제 2 연신

[0114] 이어서, 건조 후의 폴리올레핀 다층 미다공막을 연신한다. 건조 후의 미다공막의 연신은 제 2 연신이라고도 한다. 구체적으로는, 건조 후의 미다공막 필름을 적어도 1축 방향으로 연신한다. 폴리올레핀 다층 미다공막의 제 2 연신은 가열하면서 상기와 마찬가지로 텐터법 등에 의해 행할 수 있다. 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막에 있어서의 A층은 동시에 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 2종의 폴리올레핀 수지를 함유하고 있기 때문에, 라멜라 구조의 균일성의 관점에서 제 2 연신은 1축 연신이 바람직하다.

[0115] 연신 배율은 TD에 1.5배 이상인 것이 바람직하고, 2.0배 이상인 것이 보다 바람직하다. 제 2 연신의 TD 연신을 1.5배 이상으로 행하면, TD에 결정 분자쇄가 고도로 배향된다. 단, 연신 배율이 지나치게 높으면 셧다운 온도나 열 수축이 상승하기 때문에 그 밸런스를 고려해서, TD 연신은 3.5배 이하인 것이 바람직하다.

[0116] 여기서, 제 2 연신에 있어서의 연신 배율이란 제 2 연신 전의 폴리올레핀 다층 미다공막의 TD의 길이를 기준으로 해서, 제 2 연신 후의 폴리올레핀 다층 미다공막의 TD의 길이의 배율을 말한다.

[0117] (g) 열 처리

[0118] 제 2 연신 후의 폴리올레핀 다층 미다공막은 열 처리하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 폴리올레핀 다층 미다공막의 TD 양단부를 클립으로 파지한 상태에서, 폭을 고정한 채 열 처리를 실시한다(TD 열 고정 처리 공정). 열 처리의 온도는 115℃ 이상 135℃ 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0119] 폴리올레핀 수지 조성물, 상기 제 1 연신 공정, 제 2 연신 공정, 열 처리 공정을 상기 바람직한 범위에서 적절히 조정함으로써, 폴리올레핀 수지의 균일한 피브릴 네트워크가 3차원적으로 기밀하게 형성되어, 미세한 세공 구조를 갖는 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻을 수 있는 경향이 있다. 그 결과, 가열 압축 후의 막 두께 변화율의 면 방향에 있어서의 표준 편차가 작고, 가열 압축 후의 막 두께 변화율이 양호하여, 저온 셧다운 특성을 갖는 폴리올레핀 다층 미다공막이 얻어진다.

[0120] (h) 다공질층의 형성

[0121] 본 발명의 적층 폴리올레핀 다층 미다공막은 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막의 적어도 일방의 표면에, 1층 이상의 다공질층을 더 구비하는 것인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막은 제 1 미다공

층과 제 2 미다공층 이외의 다공질층을 적어도 일방의 표면에 적층해서 적층 폴리올레핀 다공질막으로 해도 좋다.

[0122] 다공질층으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 바인더 성분과 무기 입자를 포함하는 코팅층을 적층해서 다공질화해도 좋다. 후술한 바와 같이, 바인더 성분의 용매를 건조시키고 추출함으로써, 바인더 수지가 수축하고, 다공질화한다. 바인더 성분으로서는 특별히 한정되지 않고, 공지의 수지를 사용할 수 있고, 예를 들면 아크릴 수지, 폴리불화비닐리덴 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리아미드 수지, 방향족 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리비닐알코올 등이 예시된다. 이들 수지를 유기용제나 물 등의 용매에 의해 용해하거나 또는 희석해서 사용할 수 있다. 무기 입자로서는 특별히 한정되지 않고, 공지의 재료를 사용할 수 있고, 예를 들면 알루미나, 보에마이트, 황산바륨, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 탄산마그네슘, 규소 등을 사용할 수 있다.

[0123] 다공층의 형성 방법으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 이하의 공정으로 얻을 수 있다.

[0124] (i) 바인더 수지, 무기 입자, 용매를 사용해서 다공질층용 도포 분산액을 제작하는 공정.

[0125] (ii) 폴리올레핀 다층 미다공막의 적어도 편면, 또는 양면에 상기 다공질층용 도포 분산액을 코팅하는 공정.

[0126] (iii) 용매를 건조시키고, 다공질층을 형성하는 공정.

[0127] 상기 (iii) 공정 대신에 (iv) 상기 용매가 용해함과 아울러 바인더 수지가 용해되지 않는 유기용매에 의해 다공질층을 형성하고, 이어서 상기 유기용매를 제거하는 공정이어도 좋다.

[0128] 본 발명의 전지용 세퍼레이터는 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막을 구비하는 것이 바람직하다. 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막은 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지, 니켈-수소 이차전지, 니켈-카드뮴 이차전지, 니켈-아연 이차전지, 은-아연 이차전지 등의 이차전지용 세퍼레이터에 바람직하지만, 특별히 리튬 이온 이차전지용 세퍼레이터에 바람직하다. 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막으로 이루어지는 세퍼레이터를 사용한 리튬 이차전지에는 공지의 전극 및 전해 액을 사용하면 좋다. 또한, 본 발명의 폴리올레핀 다층 미다공막으로 이루어지는 세퍼레이터를 사용하는 리튬 이차전지의 구조도 공지의 것이어도 좋다.

[0129] **실시예**

[0130] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 특별히 명시가 없는 한, 이하 측정은 상온 또한 결로가 생기지 않는 습도 환경에서 실시하고 있다. 또한, 본 발명은 이들 예에 한정되는 것은 아니다.

[0131] [측정 방법]

[0132] (1) [막 두께(㎛)]

[0133] 폴리올레핀 다층 미다공막의 95㎜×95㎜의 범위 내에 있어서 10㎝씩 떨어진 5점의 막 두께를 접촉 두께계(Mitutoyo Corporation제 LITEMATIC, 접촉압 0.01N, 10.5㎜φ 프로브를 사용했음)에 의해 측정하고, 그것들 측정값의 평균값을 막 두께(㎛)로 했다.

[0134] (2) [공공률(%)]

[0135] 폴리올레핀 다층 미다공막을 95㎜×95㎜의 크기로 잘라내고, 그 체적(㎤)과 질량(g)을 구하고, 그것들과 막 밀도(g/㎤)로부터, 다음 식을 사용해서 계산했다.

[0136] 식: 공공률=((체적-질량/막 밀도)/체적)×100

[0137] 여기서, 막 밀도는 0.99라고 했다. 또한, 체적의 산출에는 상술의 (1)에서 측정된 막 두께를 사용했다.

[0138] (3) [투기 저항도(sec/100㎤)]

[0139] 폴리올레핀 다층 미다공막에 대해서, JIS P-8117:2009에 준거하고, 투기 저항도계(ASAHI SEIKO CO., LTD., EGO-1T)를 사용해서 투기 저항도(sec/100㎤)를 측정했다.

[0140] (4) [돌자 강도(㎜)]

[0141] 돌자 강도는 IMADA제 디지털 포스 게이지(Model DS2-20N)를 사용하고, 직경 1㎜(선단은 0.5㎜R)의 바늘(KATO TECH CO., LTD.제 P-3000S-102G-10)을 사용하여, 속도 2㎜/sec로 파지된 막 두께 T1(㎛)의 폴리올레핀제 미다공막을 돌자했을 때의 최대 하중값(P1)으로 했다. 하기 식에 의해, 막 두께를 12㎛로 해서 환산했을 때의 12㎛ 환산 돌자 강도(P2)를 산출했다.

[0142] 식: P2=(P1×12)/T1

[0143] (5) [내압축성/가열 압축 후의 막 두께 변화율(%)]

[0144] 폴리올레핀 다층 미다공막으로부터 40㎜×40㎜(MD×TD) 사이즈의 샘플을 5매 잘라낸다. 잘라낸 샘플편 5장의 4변을 정렬해서 적층한 것을 측정 샘플로 한다. 그 측정 샘플을 수평인 판 사이에 정치하고, 압축 장치(SINTOKOGIO, LTD.제, CYPT-20특)에 의해 10초간, 70℃에서 7.8MPa의 압력 하에서 가열 압축했다. 가열 압축을 해방하고 나서 3시간 후의 폴리올레핀 다층 미다공막에 대해서, 1매당 코너부 부근 4개소 및 중앙의 1개소의 합계 5점의 두께를 측정해서 평균을 산출하고, 하기 식에 의해 가열 압축 후의 막 두께 변화율을 산출했다.

[0145] 식: 가열 압축 후의 막 두께 변화율=[(가열 압축 전의 평균 두께-가열 압축 해방 후의 평균 두께)/(가열 압축 전의 평균 두께)]×100

[0146] 여기서, 압축 전의 평균 두께의 산출에는 상술의 (1)에서 측정한 막 두께를 사용했다.

[0147] (6) [셧다운 온도(℃) 및 멜트다운 온도(℃)]

[0148] 폴리올레핀 다층 미다공막을 30℃의 분위기 중에 노출시키고, 5℃/분의 속도로 승온하면서 투기 저항도를 측정한다. 폴리올레핀 다층 미다공막의 투기 저항도가 100,000초/100㎤에 도달했을 때의 온도를 셧다운 온도로 정의했다. 멜트다운 온도는 상기 셧다운 온도에 도달 후 승온을 더 계속하고, 투기 저항도가 100,000초/100㎤ 미만이 되는 온도로 정의했다. 투기 저항도는 JIS P8117:2009에 준거하여, 투기 저항도계(ASAHI SEIKO CO., LTD.제, EGO-1T)를 사용해서 측정했다.

[0149] (7) [인장 파단 강도(MPa), 인장 파단 신도(%), 터프니스(MPa·%)]

[0150] MD 및 TD에 대응하는 인장 파단 강도(MPa) 및 인장 파단 신도(%)에 대해서는 INSTRON제의 인장 시험기, INSTRON 5543을 사용하고, ASTM D882에 준거하여, 하기 조건으로 측정했다.

[0151] · 샘플 형상: 세로 100㎜×가로 10㎜의 직사각형

[0152] · 측정 방향: MD(길이 방향), TD(폭 방향)

[0153] · 척간 거리: 20㎜

[0154] · 인장 속도: 100㎜/min

[0155] · 그립: INSTRON제 2702-018 Jaw Faces for Flats(Rubber Coated, 50×38㎜)

[0156] · 로드 셀: 500N

[0157] · 척 압: 0.50MPa

[0158] · 온도: 23℃

[0159] 인장 파단 강도(MPa)는 샘플 파탄 시의 강도를 시험 전의 샘플 단면적으로 나눔으로써 구했다. 인장 파단 신도(%)는 샘플 파단에 이르기까지의 신장량(㎜)을 척간 거리(20㎜)로 나누고, 100을 곱함으로써 구했다. 인장 파단 강도 및 인장 파단 신도에 대해서 각 방향 샘플을 5점 측정한 값의 평균값을 산출했다.

[0160] 터프니스(MPa·%)는 다음 식을 사용해서 계산했다.

[0161] 터프니스(MPa·%)=MD 인장 파단 강도(MPa)×MD 인장 파단 신도(%)+TD 인장 파단 강도(MPa)×TD 인장 파단 신도(%)

[0162] (8) [구멍지름(nm)]

[0163] 평균 유량 구멍지름(nm) 및 최대 유량 구멍지름(nm)

[0164] 미다공막의 평균 유량 구멍지름 및 최대 유량 구멍지름(nm)은 하기와 같이 측정했다. PMI사의 펌 포로미터(상품명, 형식: CFP-1500A)를 사용하고, Dry-up, wet-up의 순서로 측정했다. Dry-up에서는 폴리올레핀 미다공질막에 압력을 가하고, 관통한 공기 유량을 측정한다. Wet-up에서는 표면 장력이 이미 알려진 Galwick(상품명)에서 충분히 침지한 폴리올레핀 미다공질막에 압력을 가하고, 공기가 관통하기 시작하는 압력으로부터 환산되는 구멍지름을 최대 유량 구멍지름이라고 했다. Dry-up 측정에서 얻어지는 압력, 유량 곡선의 1/2의 기울기를 나타내는 곡선과, Wet-up 측정에서 얻어지는 곡선이 교차하는 점의 압력으로부터 평균 유량 구멍지름을 환산했다. 압력과

구멍지름의 환산은 하기 수식을 사용했다.

[0165] $d=C \cdot \gamma / P$

[0166] (식 중, d(㎛)는 미다공질막의 구멍지름, γ(dynes/cm)는 액체의 표면 장력, P(Pa)는 압력, C는 압력 정수(2860)이다)

[0167] (9) [융해 흡열량 ΔH(J/g)]

[0168] 폴리올레핀 미다공막의 DSC에서 관측되는 승온 속도의 자연 대수에 대한 융해 피크 온도 상승의 경향을 나타내는 직선 근사식의 기울기에 대해서는, 후술과 같이 Perkin-Elmer사제의 DSC 8500을 사용해서 구했다. 폴리올레핀 미다공막의 폭 방향의 중심 위치로부터 무작위로 5개소를 선택하고, 각 승온 속도로 후술하는 소정의 시료량으로 되도록 샘플을 커팅하여 겹치고, 알루미늄제 표준 용기에 채운 것을 측정 샘플로 했다.

[0169] 시료량: 약 5mg[5℃/min], 약 2mg[20℃/min], 약 0.7mg[100℃/min], 약 0.4mg[300℃/min]

[0170] 제 1 회째의 승온은 질소 분위기 하(20㎖/분)에서 측정 온도 범위를 0℃~200℃, 승온 속도는 10℃/분으로 하고, 200℃에 도달했을 때의 유지 시간을 10분으로 했다. 그 후, 질소 분위기 하(20㎖/분), 강온 속도 30℃/분으로 강온했다. 이어서, 제 2 회째의 승온(재승온)을 질소 분위기 하(20㎖/분)에서 측정 온도 범위를 0℃~200℃, 승온 속도는 10℃/min, 200℃에 도달했을 때의 유지 시간을 5분으로 했다.

[0171] 각 승온 속도로 얻어진 DSC 곡선으로부터 0℃와 157℃를 연결하는 직선을 베이스라인으로 해서 융해 흡열 피크 시의 온도를 판독하고, 미다공막의 융점을 피크 온도라고 했다(피크가 2산 이상 관측되는 경우에는, 가장 흡열되어 있는 쪽의 피크로부터 미다공막의 융점 피크 온도를 판독함). 0~157℃의 온도역의 폴리에틸렌의 1회째의 융해 시의 융해 흡열량(ΔH1)과 2회째의 융해 시의 융해 흡열량(ΔH2)을 구할 수 있다.

[0172] (10) [폴리프로필렌의 함유율(질량%)]

[0173] AFM-IR 측정

[0174] 폴리올레핀 미다공막을 잘라내어 마이크로톰에 의해 MD의 단면이 얻어지도록 절삭하고, 단면 절편을 시료로 했다. 시료를 AFM-IR용 ZnSe제 프리즘에 고정해서 프리즘측으로부터 적외 레이저광을 ATR 조건으로 제 1 층의 단면에 조사하고, 광흡수에 따르는 시료의 열 팽창을 AFM 캔틸레버의 변위로서 검출했다.

[0175] 하기 조건에서 적외 레이저를 시료에 조사하고, 측정을 행했다.

[0176] · 측정 장치: NanoIR Spectroscopy System(Anasys Instruments Corporation제)

[0177] · 광원: Tunable Pulsed Laser(1kHz)

[0178] · AFM 모드: 콘택트 모드

[0179] · 측정 파수 범위: 1575~1200cm^{-1}

[0180] · 파수 분해능: 2cm^{-1}

[0181] · Coverages: 32

[0182] · 적산 회수: 2회 이상

[0183] · 편광 각도: 45°

[0184] 다층 미다공막의 단면에 있어서의 폴리프로필렌의 분포를 가시화하기 위해서, AFM-IR을 사용해서 이하의 조건으로 측정했다. 측정 범위는 필름 폭 방향 중앙부에 있어서 길이 방향(MD 방향)으로 10㎛로서, 필름 표층부로부터 두께 방향으로 폴리프로필렌을 함유하는 층이 모두 포함되는 영역을 AFM-IR 측정했다. AFM-IR 측정 시에 시료에 1465cm^{-1}의 레이저 조사 시와 1376cm^{-1}의 레이저 조사 시의 AFM 캔틸레버의 변위를 측정하고, 그 강도 비율로부터 폴리피로피렌 함유량을 구해서 매핑을 행했다. 즉, 1465cm^{-1}의 레이저 조사로 폴리에틸렌의 CH 변각, 1376cm^{-1} 레이저 조사로 폴리프로필렌의 CH_3 변각을 측정함으로써 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 함유량을 구할 수 있다.

[0185] (11) [내전압(kV/12㎛)]

[0186] 미다공막의 내전압에 대해서는 이하의 방법으로 평가했다. 한변 150㎜의 정사각형의 알루미늄판 상에, 직경 60㎜의 원 형상으로 잘라낸 미다공막을 놓고, 그 위에 진유제의 직경 50㎜, 높이 30㎜, 무게 500g의 원기둥 전극을 놓고, Kikusui Electronics Industry제 TOS9201 내절연 파괴 특성 시험기를 접속했다. 0.1kV/초의 승압 속도로 전압을 가하고, 절연 파괴되었을 때의 전압값을 내전압으로 했다. 샘플을 교환해서 10회 반복해서 그것들 결과의 평균값을 (1)에서 구한 두께에 비례 배분함과 아울러 12㎛당의 값으로 환산해서 상기 미다공막의 내전압으로 했다. 예를 들면, 10㎛ 두께의 미다공막을 측정하고, 대전압 1kV였을 경우, 12㎛ 환산값은 1.2kV이다.

[0187] 또한, 내전압의 측정에 있어서는 노점의 영향을 받으므로 노점은 0∼-15℃ 조건 하에서 상기 방법에 의해 측정을 행했다.

[0188] (12) [단락 내성 시험]

[0189] 단락 내성의 평가는 탁상형 정밀 만능 시험기 오토그래프 AGS-X(Shimadzu Corporation제)를 사용해서 실시했다. 폴리프로필렌제 절연체(두께 0.2㎜), 리튬 이온 전지용 부극(총두께: 약 140㎛, 기재: 구리박(두께 약 9㎛), 활물질: 인조 흑연(입자지름 약 30㎛), 양면 도포), 세퍼레이터, 알루미늄 박(두께 약 0.1㎜)을 이 순번으로 적층한 샘플 적층체를 만능 시험기의 압축 지그(하측)에 양면 테이프로 고정했다. 이어서, 상기 샘플 적층체의 알루미늄 박, 부극을 콘덴서와 클래드 저항기로 이루어지는 회로에 케이블로 연결하였다. 콘덴서는 약 1.5V로 충전하고, 샘플 적층체 중의 세퍼레이터, 알루미늄 박 사이에 직경 약 500㎛의 금속구(재질: 크롬(SUJ-2))를 두었다. 만능 시험기에 압축 지그를 부착하고, 양 압축 지그 사이에 금속구를 포함하는 샘플 적층체를 놓고, 상기 회로에 흐르는 전류값을 모니터하면서 속도 0.3㎜/min으로 압축하고, 하중이 100N에 달한 시점에서 시험 종료로 했다. 이 때, 압축 방향의 두께 변화에 있어서 경시적으로 관측했을 때에 변곡점이 나타난 점을 세퍼레이터의 파막점으로 하고, 또한 금속구를 통해서 상기 회로에 있어서 전류가 검지된 순간을 쇼트 발생점이라고 했다. 압축에 의해 세퍼레이터가 파막되고 압축 응력에 변곡점을 생성했을 때의 미다공막의 두께의 압축 변위 A(t), 및 회로에 전류가 흐른 순간의 미다공막의 두께의 압축 변위 B(t)에 대해서, B(t)/A(t)로 구해지는 수치가 1.1 이상인 경우, 전지 내에 혼입된 이물에 의해 세퍼레이터가 파막되어도, 절연이 유지되는 것을 의미하기 때문에 단락 내성은 우수했다. 한편, 수치가 1.0보다 크고 1.1 미만인 경우, 세퍼레이터의 파막과 단락은 동시에는 일어나지 않지만, 전지 부재의 권회 시에 가해지는 장력이나 충반전 시의 전극의 팽창에 따르는 전지 내압 상승에 있어서도 단락이 생기지 않기 위해서는 어떤 일정이상의 내성이 필요해지기 때문에, 단락 내성은 양호라고 했다. 수치가 1.0인 경우에는, 세퍼레이터의 파막과 동시에 단락이 발생하고 있으며, 단락 내성은 불량이라고 했다.

[0190] (13) [파막 온도(℃)]

[0191] 5㎝×5㎝의 상기 다층 미다공막을 직경 12㎜의 원형 개구부를 갖는 1세트의 블록에서 상하로부터 개구부에 미다공막이 노출되도록 끼우고, 상기 원형 개구부에 있어서의 상기 다층 미다공막 상에 직경 10㎜의 텅스텐 카바이드제의 구를 얹고, 5℃/분의 승온 속도로 가열했을 때에 상기 다층 미다공막이 용융해서 파막했을 때의 온도를 파막 온도로 한다.

[0192] (14) [층비]

[0193] 폴리올레핀 다층 미다공막의 층비는 이하의 측정 조건으로 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용해서 관찰했다.

[0194] 측정 조건

[0195] ·시료 조정: 폴리올레핀 다층 미다공막을 사산화루테늄에 의해 염색하고, 울트라 마이크로톰으로 단면 절단한다.

[0196] ·측정 장치: 투과형 전자 현미경(JEOL, Ltd.제 JEM1400 Plus형)

[0197] ·관찰 조건: 가속 전압 100kV

[0198] ·관찰 방향: TD/ZD(ZD: 막 두께 방향).

[0199] (15) [중량 평균 분자량(Mw)/분자량 분포(MWD)]

[0200] 폴리올레핀 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 및 분자량 분포(MWD)는 이하의 조건으로 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 구했다.

[0201] ·측정 장치: Water Corporation제 GPC-150C

[0202] · 컬럼: Showa Denko K. K.제 Shodex UT806M

[0203] · 컬럼 온도: 135℃

[0204] · 용매(이동 상): o-디클로로벤젠

[0205] · 용매 유속: 1.0㎖/분

[0206] · 시료 농도: 0.1질량%(용해 조건: 135℃/1h)

[0207] · 인젝션량: 500㎕

[0208] · 검출기: Water Corporation제 Differential Refractometers(RI 검출기)

[0209] · 검량선: 단분산 폴리스티렌 표준 시료를 사용해서 얻어진 검량선으로부터, 폴리에틸렌이 환산 계수(0.46)를 사용해서 작성되었다.

[0210] (16) 폴리올레핀 미다공막의 MD 또는 TD의 분석

[0211] 폴리올레핀 미다공막은 이하의 방법에 의해 MD 또는 TD를 견분한다. 전지로부터 폴리올레핀 미다공막을 얻은 경우에는, 전지 권회 방향(길이 방향)이 MD, 스택 타입에서도 길이 방향이 MD이다.

[0212] 또한, 사각형의 커트 필름의 경우에는, 열 수축률을 측정하고, 커트 필름의 4변 중 서로 평행한 2변이 향하는 방향과, 그것들 2변에 직교하는 2변이 향하는 방향 중, 열 수축률이 높은 방향이 MD이다. 원형의 커트 필름의 경우에는, 원의 중심으로부터 방사상의 연장되는 지름 방향 중 열 수축률이 가장 높은 방향이 MD이다. 이것은 폴리올레핀 미다공막의 제조 과정에 있어서는, 다음 항에 기재된 바와 같이, MD에 장력을 걸어서 제막을 행하기 위해 최후의 열 처리 공정을 경과해도 MD에는 보다 큰 잔류 응력이 잔존하기 때문이다. 또한, 열 수축률은 하기 방법에 의해 측정했다.

[0213] 열 수축률

[0214] 폴리올레핀 미다공막을 95×95㎜로 잘라내고, 40℃의 오븐에 24시간 투입했다. 오븐 투입 전후의 폴리올레핀 미다공막에 대해서, MD, TD의 2변의 길이를 각각 측정하고, 하기 식에 의해 산출된 값을 말한다.

[0215] 식: 열 수축률=[(오븐 투입 전의 1변의 길이-오븐 투입 후의 1변의 길이)/(오븐 투입 전의 1변의 길이)]×100

[0216] (17) 단층 또는 다층 폴리올레핀 미다공막의 분석

[0217] 폴리올레핀 미다공막은 층에 포함되어 있는 성분에 착안하여, 그 두께 방향에서의 분포를 분석함으로써 판단할 수 있다.

[0218] 예를 들면, 폴리올레핀의 중합에 있어서는 촉매가 사용되지만, 다공질막 중에 잔존하는 촉매에 착안함으로써 분석이 가능하고, 이 경우, 미다공막의 두께 방향(MD/ZD 또는 TD/ZD)면을 2차 이온 질량 분석법(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)에 의해 분석하고, 촉매에 기인하는 미량 금속 원소의 농도 분포를 측정한다. TD/ZD면에서 금속 원소가 균일하게 분포되어 있으면 단층이라고 판단하고, 금속종이 상이하거나 농도 분포가 나타내어지면 다층이라고 판단할 수 있다.

[0219] 측정 조건

[0220] · 시료 조정: 폴리올레핀 미다공막을 울트라 마이크로톰에 의해 TD/ZD면으로 단면 절단한다.

[0221] · 측정 장치: NanoSIMS50L(CAMEKA제)

[0222] · 진공도: 1.33×10^{-8}Pa

[0223] · 1차 이온: O^-

[0224] · 1차 이온 가속 전압: 25kV

[0225] · 2차 이온 극성: 정

[0226] · 2차 이온 검출 에리어: $300\times300\mu m^2$

[0227] 또한, 다른 방법으로서, 폴리올레핀 미다공막을 에칭하여 표층과 내층 성분에 나눈다. 각 개소의 분자량 분포나

융점, 흡수 스펙트럼을 측정하고, 표층과 내층의 분석 결과가 동등하면 단층이라고 판단할 수 있고, 차이가 나타나면 다층이라고 판단할 수 있다. 또한, 분자량 분포와 융점은 상기 GPC 및 DSC 분석에 의해 얻어지고, 흡수 스펙트럼은 하기 방법에 의해 얻어진다.

[0228] 흡수 스펙트럼

[0229] 폴리올레핀 미다공막의 흡수 스펙트럼은 적외 흡수 분광법(Infrared absorption spectrometry: IR) 분석을 이용해서 구했다.

[0230] 측정 조건

[0231] · 측정 장치: HORIBA, Ltd.제 FT-720

[0232] · 측정 모드: 싱글 측정(투과법)

[0233] · 검출기: MCT

[0234] · 스캔 스피드: 5kHz

[0235] · 적산 회수: 64회

[0236] · 분해능: $4cm^{-1}$

[0237] · 측정 파장: $600\sim4000cm^{-1}$

[0238] (18) 적층 폴리올레핀 다층 미다공막의 다공질층의 제거

[0239] 폴리올레핀 다층 미다공막에 다공질층이 적층된 전지용 세퍼레이터의 다공질층 중의 수지 성분이 가용한 경우, 그 수지 성분을 가용한 용매로 세정, 건조하여, 다공질층이 제거된 것을 확인하고, 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻어서 각 물성을 측정해도 좋다. 예를 들면, 폴리올레핀 다층 미다공막의 투기 저항도는 전지용 세퍼레이터의 단면 SEM을 촬상해서 전지용 세퍼레이터에 있어서의 다공질층의 두께를 측정하고, 그 다공질층의 두께 분만큼 전자선을 사용한 에칭 등에 의해 물리적으로 상기 다공질층을 제거하고, 그 후 세정한 후에 폴리올레핀 다층 미다공질막을 얻어서 측정해도 좋다.

[0240] [실시예 1]

[0241] (1) A층의 용액 조정

[0242] 표 1에 나타내는 중량 평균 분자량(Mw) 1.0×10^{6}g/mol의 초고분자량 폴리에틸렌 70질량%와, 중량 평균 분자량(Mw) 2.6×10^{6}g/mol, 분자량 분포(MWD(Mw/MD)) 6의 아이소태틱 폴리프로필렌 30질량%로 이루어지는 폴리올레핀 조성물 100질량%에 대해, 산화 방지제로서 테트라키스(메틸렌-3-(3,5-디터셔리 부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트)메탄 0.2질량%를 드라이 블렌딩해서 얻어진 원료를 2축 압출기에 투입하고, 2축 압출기의 사이드 피더로부터 유통 파라핀을 더 공급하고, 2축 압출기 내에서 폴리올레핀 조성물이 20질량%, 유통 파라핀이 80질량%로 되도록 혼합한 것을 용융 혼련하고, A층의 폴리올레핀 용액을 조제했다.

[0243] (2) B층의 용액 조정

[0244] 표 1에 나타내는 중량 평균 분자량(Mw) 1.5×10^{6}g/mol의 초고분자량 폴리에틸렌 80질량%와, 중량 평균 분자량 1.0×10^{5}g/mol, 융점 132.5℃의 폴리에틸렌 20질량%로 이루어지는 폴리올레핀 조성물 100질량%에 대하여, 산화 방지제로서 테트라키스(메틸렌-3-(3,5-디터셔리 부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트)메탄 0.2질량%를 드라이 블렌딩해서 얻어진 원료를 2축 압출기에 투입하고, 또한 2축 압출기의 사이드 피더로부터 유통 파라핀을 공급하고, 2축 압출기 내에서 폴리올레핀 조성물이 20질량%, 유통 파라핀이 80질량%가 되도록 혼합한 것을 용융 혼련하고, B층의 폴리올레핀 용액을 조제했다.

[0245] (3) 겔상 다층 시트의 성형

[0246] 각 용액을 2축 압출기로부터 3층용 T다이에 공급하고, B층의 용액/A층의 용액/B층의 용액이 층 두께비 35/30/35가 되도록 압출했다. 압출 성형체를 25℃로 온조한 냉각 롤로 인출 속도 4m/분으로 인출하면서 냉각하고, 겔상 3층 시트를 형성했다.

[0247] (4) 제 1 연신, 성막용제의 제거, 건조

[0248] 겔상 3층 시트를 텐터 연신기에 의해 115℃에서 MD 및 TD 모두 5배로 동시 2축 연신하고, 그대로 텐터 연신기 내에서 시트폭을 고정하고, 110℃의 온도에서 열 고정했다. 이어서, 연신한 겔상 3층 시트를 세정조에서 염화메틸렌 배스 중에 침지 하고, 유동 파라핀을 제거하고, 실온에서 풍건했다.

[0249] (5) 제 2 연신, 열 처리

[0250] 그 후, 127℃에서 예열하고 나서 텐터 연신기에 의해 TD로 1.6배 연신을 한 후, TD로 15%의 완화를 실시하고, 텐터에 유지하면서 127℃에서 열 고정하고, 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻었다. 얻어진 폴리올레핀 다층 미다공막의 각 특성을 표 1에 나타낸다.

[0251] [실시예 2]

[0252] 겔상 다층 시트의 층 두께비를 42/16/42로 하고, 제 1 연신 온도를 116℃, 제 2 연신 온도를 124℃, 완화 온도를 128℃로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻었다.

[0253] [실시예 3]

[0254] A층의 용액 조정에 있어서, Mw 1.0×10^{6}의 초고분자량 폴리에틸렌 80질량%, 아이소태틱 폴리프로필렌 20질량%로 이루어지는 폴리올레핀 조성물로 하고, 제 1 연신 온도를 113℃로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻었다.

[0255] [실시예 4]

[0256] 겔상 다층 시트의 층 구성을 A층의 용액/B층의 용액/A층의 용액으로 하고, 층 두께비 15/70/15가 되도록 압출했다. 제 1 연신 온도 112℃로 한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 해서 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻었다.

[0257] [실시예 5]

[0258] A층, B층, 전체, 제조 조건에 대해서 표 1에 기재된 바와 같이 하고, 실시예 1과 마찬가지로 해서 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻었다.

[0259] [실시예 6]

[0260] B층의 용액 조정에 있어서, 초고분자량 폴리에틸렌의 함유량 80질량%, Mw 1.0×10^{5}의 폴리에틸렌의 함유량 20질량%로 이루어지는 폴리올레핀 조성물로 하고, 겔상 다층 시트의 층구성을 A층의 용액/B층의 용액/A층의 용액으로 하고, 층 두께비 20/60/20으로 되도록 밀어낸 후, 제 1 연신 온도를 115℃, 제 2 연신 온도와 완화 온도를 각각 129℃로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 해서 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻었다.

[0261] [실시예 7]

[0262] B층의 용액 조정에 있어서, 초고분자량 폴리에틸렌 100질량%로 이루어지는 폴리올레핀 조성물로 하고, 용융 혼련물의 수지 농도를 17질량%로 함과 아울러, 제 2 연신 온도와 완화 온도를 각각 127℃로 한 것 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 해서 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻었다.

[0263] [실시예 8]

[0264] A층의 용액 조정에 있어서, Mw를 1.6×10^{6}의 초고분자량 폴리에틸렌 90질량%, 아이소태틱 폴리프로필렌을 10질량%로 이루어지는 폴리올레핀 조성물로 하고, B층의 용액 조정에 있어서, 폴리올레핀 조성물 중의 초고분자량 폴리에틸렌의 Mw를 1.6×10^{6}으로 해서, 제 2 연신 온도와 완화 온도를 각각 127℃로 한 것 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 해서 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻었다.

[0265] [실시예 9]

[0266] 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP) 고분자를 5질량%로 아세톤에 넣고, 50℃에서 약 12시간 이상 용해해서 바인더 고분자 용액을 제조했다. 제조한 바인더 고분자 용액에 Al_2O_3 분말을 바인더 고분자/Al_2O_3=10/90의 질량비가 되도록 첨가하고, 12시간 이상 볼 밀(ball mill)을 사용해서 Al_2O_3 분말을 파쇄 및 분산시킴으로써, 다공질층의 형성을 위한 다공질층용 도포 분산액을 제조했다. 이렇게 제조된 다공질층용 도

포 분산액의 Al_2O_3 입자지름은 약 400㎚였다. 이렇게 제조된 다공질층용 도포 분산액을 딥(dip) 코팅법에 의해 실시예 1에서 얻어진 폴리올레핀 다층 미다공막의 양면에 코팅하고, 코팅 후, 용매를 드라이어로 건조시켜 다공질층을 형성했다. 상기 다공질층의 두께는 각각 약 3㎛가 되도록 했다.

[0267] 상기 적층 폴리올레핀 다층 미다공막의 다공질층을 박리 처리했다. 물/아세톤=50/50wt% 용액에 넣고, 초음파로 1시간 세정, 30분 건조하고, 단면 SEM에서 다공질층이 제거된 것을 확인하고, 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻어서 각 물성을 측정했다.

[0268] [비교예 1]

[0269] A층의 용액 조정에 있어서, Mw 2.0×10^6의 초고분자량 폴리에틸렌 8질량%, Mw 3.5×10^5의 폴리에틸렌 90질량%와 Mw 5.3×10^5의 폴리프로필렌 2질량%로 이루어지는 폴리올레핀 조성물을 사용하고, 용융 혼련물의 수지 농도를 30%로 한다고 하고, B층의 용액 조정에 있어서, Mw 3.5×10^5의 폴리에틸렌 92질량%와 Mw 5.3×10^5의 폴리프로필렌 8질량%의 폴리올레핀 수지 조성물을 사용하고, 용융 혼련물의 수지 농도를 35질량%로 해서, 각 층 두께를 30/40/30, 제 2 연신 온도와 완화 온도를 각각 125℃, 제 2 연신 배율을 1.0배, 완화율을 0%로 한 것 이외에는 실시예 8과 마찬가지로 해서 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻었다.

[0270] [비교예 2]

[0271] A층의 용액 조정에 있어서, Mw 3.5×10^5의 폴리에틸렌 80질량%와, Mw 2.6×10^6의 폴리프로필렌 20질량%로 이루어지는 폴리올레핀 조성물을 사용하고, 용융 혼련물의 수지 농도를 25질량%로 함과 아울러, B층의 용액 조정에 있어서, Mw 2.0×10^6의 초고분자량 폴리에틸렌 40질량%와, Mw 3.5×10^5의 폴리에틸렌 60질량%로 이루어지는 폴리올레핀 조성물을 사용하고, 용융 혼련물의 수지 농도를 23질량%로 해서, 제 2 연신 온도와 완화 온도를 각각 128℃, 제 2 연신 배율을 1.6배로 한 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 해서 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻었다.

[0272] [비교예 3]

[0273] A층의 용액 조정에 있어서, Mw 2.0×10^6의 초고분자량 폴리에틸렌 15질량%와, Mw 3.5×10^5의 폴리에틸렌 75질량%와, Mw 2.6×10^6의 아이소태틱 폴리프로필렌10질량%로 이루어지는 폴리올레핀 조성물을 사용하여, 용융 혼련물의 수지 농도를 25질량%로 하고, 겔상 시트의 층비 구성은 A층만으로 함과 아울러, 제 2 연신 배율을 TD로 1.41배, 완화율 14%라고 한 것 이외에는 비교예 2와 마찬가지로 해서 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.

[0274] [비교예 4]

[0275] A층의 용액 조정에 있어서, Mw 1.0×10^6의 초고분자량 폴리에틸렌 20질량%와, Mw 3.5×10^5의 폴리에틸렌 60질량%와, Mw 8.0×10^5의 폴리프로필렌 20질량%로 이루어지는 폴리올레핀 조성물을 사용하고, 용융 혼련물의 수지 농도를 38%로 한다. B층의 용액 조정에 있어서, Mw 1.0×10^6의 초고분자량 폴리에틸렌 35질량%와, Mw 3.5×10^5의 폴리에틸렌 60질량%와, Mw 8.0×10^5의 폴리프로필렌 5질량%로 이루어지는 폴리올레핀 조성물을 사용하고, 용융 혼련물의 수지 농도를 42질량%로 했다. 겔상 다층 시트의 층 두께비 22/56/22가 되도록 압출한 후, 제 1 연신 온도를 120℃에서 MD 5배 및 TD 9배로 동시에 축 연신하고, 제 2 연신 온도를 128℃에서 TD 1.5배 연신하고, 제 2 연신 후의 완화 온도를 130℃에서 완화율 7%로 한 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 해서 폴리올레핀 다층 미다공막을 얻었다.

[0276] (표 1-1)

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
A 층	UHMWPE	분자량Mw(×10^4)	100	100	100	100	150	150	160	160	100
		함유량(질량%)	70	70	80	80	90	90	90	90	70
	HDPE	분자량Mw(×10^4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		함유량(질량%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PP	분자량Mw(×10^4)	260	260	260	260	260	260	260	260	260
		함유량(질량%)	30	30	20	20	10	10	10	10	30
	용융 혼련물의 수지 농도(질량%)		20	20	20	20	20	20	20	20	20
B 층	UHMWPE	분자량Mw(×10^4)	150	150	150	150	150	150	160	160	150
		함유량(질량%)	80	80	80	80	70	80	100	80	80
	HDPE	분자량Mw(×10^4)	10	10	10	10	10	10	-	10	10
		함유량(질량%)	20	20	20	20	30	20	-	20	20
	PP	분자량Mw(×10^4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		함유량(질량%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	용융 혼련물의 수지 농도(wt%)		20	20	20	20	20	20	20	20	20
전체	층 조성		B/A/B	B/A/B	B/A/B	A/B/A	B/A/B	A/B/A	A/B/A	A/B/A	B/A/B
	각 층 두께비		35/30/35	42/16/42	35/30/35	15/70/15	30/40/30	20/60/20	20/60/20	20/60/20	35/30/35
제조 조건	제 1 연신	온도(℃)	115	116	113	112	114	115	115	115	115
		면배율	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
	제 2 연신	온도(℃)	127	124	127	127	123	129	127	127	127
		배율(TD)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	제 2 연신 후의 완화 온도(℃)		127	128	127	127	126	129	127	127	127
	완화율(%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15

[0277]

[0278] (표 1-2)

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
물성	막 두께(μm)	12.0	7.0	12.0	12.0	7.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	투기 저항도(sec/100cm^3)	180	102	143	120	81	120	105	145	191
	공공률(%)	43	43	45	46	43	43	48	44	42
	돌자 강도(mN)	3695	2234	3763	3724	2401	3969	4067	3567	3695
	인장 강도 (MPa) MD	158	157	158	162	161	149	160	145	158
	인장 강도 (MPa) TD	179	166	188	178	177	174	184	167	179
	인장 강도 (MPa) MD+TD	337	323	346	340	338	323	344	312	337
	인장 신도 (%) MD	175	157	173	175	149	175	159	202	175
	인장 신도 (%) TD	157	156	164	164	147	149	144	174	157
	인장 신도 (%) MD+TD	332	313	337	339	296	324	303	376	332
	터프니스(MPa%)	55753	50545	58166	57542	50008	52001	51936	58348	55753
	용해 흡열량비 (ΔH1-ΔH2)/ΔH2 ×100	21	23	25	28	26	27	32	22	21
	셧다운 온도 (℃)	139	138	138	138	138	136	142	137	139
	멜트다운 온도 (℃)	177	177	178	175	171	171	174	174	177
	평균 유량 구멍지름(nm)	26	32	29	28	33	38	35	29	25
	최대 유량 지름(nm)	44	47	45	43	48	55	55	45	43
	최대 유량 지름-평균유량 구멍지름(nm)	18	15	16	15	15	17	20	16	18
	내전압(kV)	1.81	1.79	1.83	1.79	1.84	1.74	1.63	1.72	1.81
	피막 온도(℃)	191	176	185	180	171	153	153	153	191
	가열 압축 후의 막 두께 변화율(%)	11	9	10	12	11	10	12	8	11
	단락 내성	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수

[0279]

[0280] (표 2)

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
A 층	UHMWPE	분자량 Mw(×10^4)	200	-	200	100
		함유량(질량%)	8	-	15	20
	HDPE	분자량 Mw(×10^4)	35	35	35	35
		함유량(질량%)	90	80	75	60
	PP	분자량 Mw(×10^4)	53	260	260	80
		함유량(질량%)	2	20	10	20
	용융 혼련물의 수지 농도(질량%)		30	25	25	38
B 층	UHMWPE	분자량 Mw(×10^4)	-	200	-	100
		함유량(질량%)	-	40	-	35
	HDPE	분자량 Mw(×10^4)	35	35	-	35
		함유량(질량%)	92	60	-	60
	PP	분자량 Mw(×10^4)	53	-	-	80
		함유량(질량%)	8	-	-	5
	용융 혼련물의 수지 농도(wt%)		35	23	-	42
전체	층 구성		A/B/A	A/B/A	A	A/B/A
	각 층 두께비		30/40/30	10/80/10	100	22/56/22
제조 조건	제 1 연신	온도(℃)	115	115	115	120
		면배율	5×5	5×5	5×5	9×5
	제 2 연신	온도(℃)	125	128	128	128
		배율(TD)	1.0	1.6	1.41	1.5
	제 2 연신 후의 완화 온도(℃)		125	128	129	130
	완화율(%)		0	0	14	7
물성	막 두께(μm)		20.0	11.5	12.0	18.0
	투기 저항도(sec/100cm^3)		320	145	140	400
	공공률(%)		39	46	39	41
	돌자 강도(mN)		3361	3626	2832	5194
	인장 강도 (MPa)	MD	134	120	107	214
		TD	121	175	117	190
		MD+TD	255	295	224	404
	인장 신도 (%)	MD	140	160	143	90
		TD	220	100	129	96
		MD+TD	360	260	272	186
	터프니스(MPa%)		45380	36700	30394	37500
	융해 흡열량비	(ΔH1-ΔH2)/ΔH2×100	15	17	14	19
	셧다운 온도(℃)		135	135	135	143
	멜트다운 온도(℃)		165	168	165	175
	평균 유량 구멍지름(nm)		36	32	43	35
	최대 유량 지름(nm)		60	55	81	48
	최대 유량 지름-평균 유량 구멍지름(nm)		24	23	38	13
	내전압(kV)		1.54	1.55	1.43	1.40
	파막 온도(℃)		150	165	150	165
	가열 압축 후의 막 두께 변화율(%)		15	20	16	13
	단락 내성		불량	불량	불량	불량

[0281]