(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0128225
(43) 공개일자 2019년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *B29C 55/14* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 2/14* (2006.01)
B29L 31/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1686 (2013.01)
B29C 55/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7030938
(22) 출원일자(국제) 2018년04월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년10월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/025784
(87) 국제공개번호 WO 2018/187255
국제공개일자 2018년10월11일
(30) 우선권주장
62/482,239 2017년04월06일 미국(US)

(71) 출원인
아사히 가세이 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고
셀가드 엘엘씨
미국 노스 캐롤라이나 28273 샬롯 사우스 레이크스 드라이브 13800
(72) 발명자
콘도, 타카히코
미국 노스 캐롤라이나 28209 샬럿 카네기 불러바드 5720
우치다, 카즈노리
일본 도쿄 101-8101 치요다구 칸다 진보초 1-105
하마사키, 신야
일본 도쿄 101-8101 치요다구 칸다 진보초 1-105
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 41 항

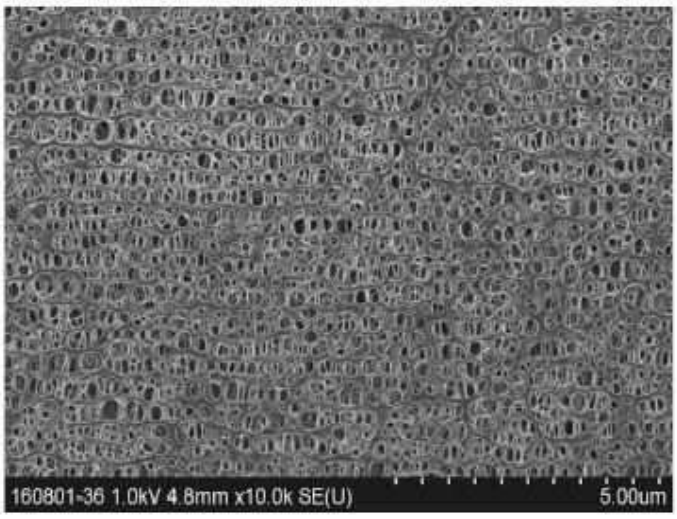
(54) 발명의 명칭 **리튬-이온 이차 전지 세퍼레이터**

(57) 요 약

과제: 본 출원은 우수한 강도, 비수성 전해질 용액과의 습윤성, 리튬-이온 이차 전지의 전압 내구성 및 사이클 특성을 나타내는 리튬-이온 이차 전지 분리기, 및 상기 분리기의 상기 천공 깊이를 증가시키는 방법을 제공한다.

해결수단: 리튬-이온 이차 전지 분리기는 주성분으로 폴리올레핀 수지(A), 및 수지(B)를 포함하는 미세 다공성 필름으로 형성되고, 상기 미세 다공성 필름의 상기 미세 기공 표면의 적어도 일부는 수지(B)로 코팅된다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 2/145 (2013.01)
H01M 2/1653 (2013.01)
B29L 2031/755 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

주성분으로, 폴리올레핀 수지(A); 및

미세 다공성 필름에서 미세 기공 표면의 적어도 한 영역에 코팅된 상기 폴리올레핀 수지(A)와 상이한 수지(B)를 포함하는 미세 다공성 필름을 포함하는 리튬-이온 이차 전지 분리기.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 미세 기공은 폴리올레핀 수지(A)의 피브릴로 형성되고, 피브릴의 외부 표면은 수지(B)로 둘러 쌓인 분리기.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 필름 두께 방향으로 분리기를 삼등분하여 획득된 삼중층(three layers) 중 선택된 중간층에서, 상기 폴리올레핀 수지(A)로 이루어진 골격의 표면층의 적어도 일부가 상기 수지(B)로 코팅된 분리기.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 분리기는 2.5㎜ 이상의 천공 깊이를 가지는 분리기.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 천공 깊이는 2.5㎜ 초과 내지 4.5㎜ 이하인 분리기.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 수지(B)는 25℃에서 700MPa 이하의 탄성률을 가지는 분리기.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 25℃에서 탄성률은 100MPa 이상 내지 700MPa 이하인 분리기.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 수지(B)는 130℃ 이하의 융점을 가지는 분리기.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 수지(B)는 소수성 수지인 분리기.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 소수성 수지는 25℃에서 옥탄에 대한 용해도가 20g/kg 이상인 분리기.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 소수성 수지는 25℃에서 700MPa 이하의 탄성률을 가지는 폴리올레핀 수지인 분리기.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 폴리올레핀 수지(A)는 폴리프로필렌 수지를 포함하는 분리기.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 분리기는 30% 이상의 공극률을 가지는 분리기.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 분리기는 0.25kgf 이상의 천공 강도를 가지는 분리기.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 분리기의 맴브레인 두께는 100㎛ 이하인 분리기.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 상기 분리기의 퓨즈 온도는 150℃ 미만인 분리기.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 연신한 후, 상기 연신 생성물에 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로 연신한 후, 상기 폭 방향-연신 생성물에 수지(B)를 함침시켜 미세 필름이 수득되는 분리기.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로 연신하고, 상기 폭 방향-연신 생성물을 캘린더링한 후, 캘린더링된 생성물에 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

청구항 20

제 18 항에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로, 연신하고, 상기 폭 방향-연신 생성물에 수지를 함침시킨 후, 상기 함침된 생성물을 캘린더링하여 수득되는 분리기.

청구항 21

제 17 항에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 전구체를 적어도 길이 방향(MD)으로, 연신한 후, 상기 길이 방향-연신 생성물에 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

청구항 22

미세 다공성 폴리올레핀 필름을 포함하고, 2.5㎜ 이상의 천공 깊이를 가지는 리튬-이온 이차 전지 분리기.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 미세 다공성 폴리올레핀 필름은 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 연신한 후, 상기 연신 생성물에 상기 폴리올레핀 수지(A)와 상이한 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 상기 미세 다공성 폴리올레핀 필름은 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로 연신한 후, 상기 폭 방향-연신 생성물에 상기 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 상기 미세 다공성 폴리올레핀 필름은 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로 연신하고, 상기 TD 연신 생성물에 캘린더링한 후, 상기 캘린더링된 생성물에 상기 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

청구항 26

제 24 항에 있어서, 상기 미세 다공성 폴리올레핀 필름은 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로 연신하고, 상기 폭 방향-연신 생성물에 상시 수지(B)를 함침시킨 후, 상기 함침된 생성물을 캘린더링하여 수득되는 분리기.

청구항 27

제 23 항에 있어서, 상기 미세 다공성 폴리올레핀 필름은 전구체를 적어도 길이 방향(MD)으로 연신한 후, 상기 길이 방향-연신 생성물에 상기 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

청구항 28

제 23 항에 있어서, 상기 필름 두께 방향으로 분리기를 삼등분하여 획득된 삼중층(three layers) 중 선택된 중간층에서, 상기 폴리올레핀 수지(A)로 이루어진 골격의 표면층의 적어도 일부가 상기 수지(B)로 코팅된 분리기.

청구항 29

제 22 항에 있어서, 상기 분리기의 퓨즈 온도는 150℃ 미만인 분리기.

청구항 30

(1) 주성분으로, 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 미세 다공성 필름을 제공하는 단계;

(2) 코팅된 미세 다공성 필름을 형성하기 위하여, 미세 다공성 필름에서 미세 기공 표면의 적어도 한 영역에 상기 폴리올레핀 수지(A)와 상이한 수지(B)를 코팅하는 단계; 및

(3) 상기 코팅된 미세 다공성 필름으로 분리기를 형성하는 단계를 포함하는 리튬-이온 이차 전지 분리기의 천공 깊이 개선 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서, 상기 단계 (2)는 미세 기공 표면의 적어도 하나 이상의 영역을 수지(B)가 용해 또는 분산된 용액으로 코팅하여 수행되는 방법.

청구항 32

제 30 항에 있어서, 상기 단계 (2)는 상기 수지(B)가 용해 또는 분산된 용액으로 미세 다공성 필름을 함침시켜 수행되는 방법.

청구항 33

제 30 항에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 단계 (1)에서 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로 연신하여 형성되는 방법.

청구항 34

제 30 항에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 단계 (1)에서 제어된 길이 방향(MD) 이완을 갖는 적어도 폭 방향(TD)에서 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 연신하여 형성되는 방법.

청구항 35

제 30 항에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 단계 (1)에서 길이 방향(MD) 및 폭 방향(TD)으로 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 연신하여 형성되는 방법.

청구항 36

제 30 항에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 단계 (1)에서 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 적어도 길이 방향(MD)으로 연신하여 형성되는 방법.

청구항 37

제 30 항에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 단계 (1)에서 적어도 길이 방향(MD)으로 상기 폴리올레핀 수지를 포함하는 전구체를 연신한 후, 제어된 길이 방향(MD) 이완과 함께 폭 방향(TD)으로 형성되는 방법.

청구항 38

제 33 항에 있어서, 상기 연신 생성물은 한 쌍의 캘린더 롤러 사이를 통과하는 방법.

청구항 39

제 30 항에 있어서, 상기 코팅된 미세 다공성 필름은 한 쌍의 캘린더 롤러 사이를 통과하는 방법.

청구항 40

제 30 항에 있어서, 상기 필름 두께 방향으로 분리기를 삼등분하여 획득된 삼중층(three layers) 중 선택된 중간층에서, 폴리올레핀 수지(A)로 이루어진 골격의 표면층의 적어도 일부가 수지(B)로 코팅되는 방법.

청구항 41

제 30 항에 있어서, 상기 분리기의 퓨즈 온도는 150℃ 미만인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 리튬-이온 이차 전지 세퍼레이터, 맴브레인 세퍼레이터, 등에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 미세 다공성 수지 필름 또는 맴브레인은 전기 절연 특성 또는 이온 투과성을 나타내므로 전지 세퍼레이터, 응축기 세퍼레이터, 연료 전지 재료, 미세 여과 맴브레인 및 통기성 방수 필름, 그리고 특히 리튬 이온 이차 전지용 분리기에 사용된다.

[0003] 최근, 리튬-이온 이차 전지는 전기 자동차 및 소형 전기 오토바이와 같은 자동차뿐만 아니라 휴대 전화 및 랩톱 컴퓨터와 같은 소형 전자 장치와 같은 응용 분야에 사용되어왔다. 리튬-이온 이차 전지 세퍼레이터는 배터리에 포함될 때 강도, 가스 투과성, 이온 투과성, 및 안전성을 가져야 한다.

[0004] 수지 필름은 일반적으로 수지의 용융 압출 후 연신에 의해 형성되고 있다. 수지 필름에서 기공 형성 방법은 주로 건식 방법 또는 습식 방법이다.

[0005] 건식 방법은 무기 입자와 같은 비-호환성(non-compatible) 입자 및 폴리올레핀을 포함하는 미연신된 시트를 처리하여, 연신 및 추출하고, 이종 물질 계면을 박리하여 기공을 형성하는 기공 형성법 뿐만 아니라, 라멜라 기공 개구 방법 및β- 결정 기공 개구 방법을 포함한다.

[0006] 라멜라 기공 개구 방법(pore opening method)은 수지의 용융 압출에 의한 시트 형성 시의 용융 결정화 조건을 제어하여 결정 라멜라 구조를 가지는 미연신 시트를 수득하고, 미연신 시트를 연신하여 라멜라 계면을 절단하고 기공을 형성하는 방법이다.

[0007] β-결정 기공 개구 방법에서, 결정 밀도가 비교적 낮은 β-결정을 갖는 미연신 시트는 폴리프로필렌(PP)의 용융 압출 동안 생성되고, 상기 생성된 미연신 시트를 연신하여 두 결정 유형 간 결정 밀도의 차이에 의해 기공을 형성하고, 비교적 높은 결정 밀도를 가지는 β-결정으로 전환된다.

[0008] 습식 방법은 폴리올레핀에 가소제와 같은 기공-형성 물질(추출성 물질)을 첨가하고 분산시킨 다음, 기공을 형성하기 위하여, 시트 형성 후 용매로 추출성 물질을 추출하고, 필요한 경우 추출 전 및/또는 후 연신을 수행하는 방법을 포함한다.

[0009] 이차 전지 분리기로서 건식 방법에 의해 제조된 미세 다공성 필름을 사용하는 것을 목적으로 하여 미세 다공성 필름 강도가 연구의 대상이 되어왔다 (특허문헌 1 내지 5).

[0010] 특허문헌 1은 제 1 PP, 제 2 PP 또는 결정 핵제로, 제 1 PP와 비-호환성인 에틸렌-옥텐 공중합체를 포함하는 시트를 β-결정 기공 개구 방법을 사용하여, 이축 연신함을 개시한다. 특허문헌 1에는 수득된 미세 다공성 필름이 길이 방향(MD)으로 적어도 40 MPa 이상의 강도를 갖고, 적어도 70% 이상의 공극률 및 40 내지 400 nm의 평균 기공 사이즈를 갖는다고 언급되어 있다.

[0011] 특허문헌 2는 β-결정 기공 개구 방법으로, 용융 압출 및 이축 연신하여 상이한 용융유동지수(MFR)를 가지는 PP의 2 가지 상이한 유형을 적용하는 방법을 개시한다.

[0012] 특허문헌 3은 β-결정 기공 개구 방법으로, PP 및 스티렌-부타디엔 엘라스토머의 혼합물을 연속적으로 이축 연신하여 적용하는 방법을 개시한다.

[0013] 특허문헌 4는 β-결정 기공 개구 방법으로 이축 연신에 의해 수득된 미세 다공성 PP 필름을 개시하고, 상기 필름은 10 내지 30 ㎛의 두께를 갖고, 70 내지 300 seconds/100 ml의 통기성 저항, 0.18 내지 0.50 N/1 ㎛ 두께의 천공 강도, 12% 이하의 폭 방향(TD) 열 수축률(135℃에서 60분), 및 60 내지 200 MPa의 인장 강도를 가진다.

[0014] 특허문헌 5는 β-결정 기공 개구 방법에서, PP 펠렛 및 폴리에틸렌(PE)과 스티렌계 엘라스토머로 이루어진 펠렛의 공-압출 및 다공성 적층 필름을 제조하기 위한 이축 연신을 개시하고, 그 목적은 강도 및 가스 투과성을 제어하기 위한 것이다.

[0015] 또한, 미세 다공성 필름 강도는 이차 전지 분리기로서 습식 방법에 의해 제조된 미세 다공성 필름을 사용하는 것을 목적으로 하여 연구의 대상이 되어 왔다(특허문헌 6). 특허문헌 6은 파단 강도 및 천공 강도의 측면에서, 필름 두께 방향에서 배향 가변 각도를 가지는 미세 다공성 폴리올레핀 필름, 및 2.2 내지 2.4 ㎜의 천공 연신율을 가지는 미세 다공성 폴리올레핀 필름을 개시한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) WO2007/46226

(특허문헌 0002) 일본 미심사 공개 특허 제 2012-7156호

(특허문헌 0003) 일본 미심사 공개 특허 제 2012-131990호

(특허문헌 0004) WO2013/54929

(특허문헌 0005) 일본 미심사 공개 특허 제 2014-4771호

(특허문헌 0006) 일본 미심사 공개 특허 제 1995(H7)-188440호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 최근, 리튬-이온 이차 전지는 소형 전자 장치 및 자동차에 포함되어, 열악한 환경에서도 사용되었다. 이와 관련하여, 미세 다공성 필름 또는 맴브레인을 포함하는 분리기는 강도, 비수성 전해질 용액에 의한 습윤성, 전압 내구성, 및 이차 전지에 포함될 때의 사이클 특성에 대한 추가 개선이 필요하다.

[0018] 그러나, 미세 다공성 필름은 특허문헌 1 내지 5에 개시된 건식 방법 또는 특허문헌 6에 개시된 습식 방법에 의해 수득되었고, 강도, 비수성 전해질 용액에 의한 습윤성, 전압 내구성(voltage endurance) 및 이차 전지의 사이클 특성을 개선시키지 못하거나, 이러한 특성들 사이에 균형을 제공하지 못한다.

[0019] 게다가, 특허문헌 1 내지 6에 개시된 상기 미세 다공성 필름은 여전히 가스 투과성을 유지하면서 천공 깊이 측면에서 개선이 필요하다.

[0020] 이러한 상황에 비추어, 본 출원의 과제는 우수한 강도, 비수성 전해질 용액에 의한 습윤성, 전압 내구성 및 리튬-이온 이차 전지의 사이클 특성을 나타내는 리튬-이온 이차 전지 분리기, 및 상기 분리기의 천공 깊이 증가 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명자는 성형된 다공성 또는 미세 다공성 폴리올레핀 시트의 네트워크에 특정 수지를 위치 시키거나, 또는 미세 다공성 폴리올레핀 필름의 천공 깊이를 지정하여 전술한 문제점을 해결할 수 있음을 발견하고, 이에 본 발명을 완성하였다.

[0022] 구체적으로, 본 출원은 다음과 같다.

[0023] [1] 주성분으로, 폴리올레핀 수지(A); 및

[0024] 미세 다공성 필름에서 미세 기공 표면의 적어도 한 영역에 코팅된 폴리올레핀 수지(A)와 상이한 수지(B)를 포함하는 미세 다공성 필름을 포함하는 리튬-이온 이차 전지 분리기.

[0025] [2] [1]에 있어서, 상기 미세 기공은 폴리올레핀 수지(A)의 피브릴로 형성되고, 피브릴의 외부 표면은 수지(B)로 둘러 쌓인 분리기.

[0026] [3] [1] 또는 [2]에 있어서, 상기 필름 두께 방향으로 분리기를 삼등분하여 획득된 삼중층(three layers) 중 선택된 중간층에서, 상기 폴리올레핀 수지(A)로 이루어진 골격의 표면층의 적어도 일부가 상기 수지(B)로 코팅된 분리기.

[0027] [4] [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 분리기는 2.5㎜ 이상의 천공 깊이를 가지는 분리기.

[0028] [5] [4]에 있어서, 상기 천공 깊이는 2.5㎜ 초과 내지 4.5㎜ 이하인 분리기.

[0029] [6] [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지(B)는 25℃에서 700MPa 이하의 탄성률을 가지는 분리기.

[0030] [7] [6]에 있어서, 상기 25℃에서 탄성률은 100MPa 이상 내지 700MPa 이하인 분리기.

[0031] [8] [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지(B)는 130℃ 이하의 융점을 가지는 분리기.

[0032] [9] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지(B)는 소수성 수지인 분리기.

[0033] [10] [9]에 있어서, 상기 소수성 수지는 25℃에서 옥탄에 대한 용해도가 20g/kg 이상인 분리기.

[0034] [11] [9] 또는 [10]에 있어서, 상기 소수성 수지는 25℃에서 700MPa 이하의 탄성률을 가지는 폴리올레핀 수지인 분리기.

[0035] [12] [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리올레핀 수지(A)는 폴리프로필렌 수지를 포함하는 분리기.

[0036] [13] [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 있어서, 상기 분리기는 30% 이상의 공극률을 가지는 분리기.

[0037] [14] [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 있어서, 상기 분리기는 0.25kgf 이상의 천공 강도를 가지는 분리기.

[0038] [15] [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 있어서, 상기 분리기의 맴브레인 두께는 100㎛ 이하인 분리기.

[0039] [16] [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 있어서, 상기 분리기의 퓨즈 온도는 150℃ 미만인 분리기.

[0040] [17] [1] 내지 [16] 중 어느 하나에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 연신한 후, 상기 연신된 생성물에 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

[0041] [18] [17]에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로 연신한 후, 상기 폭 방향-연신된 생성물에 수지(B)를 함침시켜 미세 필름이 수득되는 분리기.

[0042] [19] [18]에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로 연신하고, 상기 폭 방향-연신된 생성물을 캘린더링한 후, 캘린더링된 생성물에 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

[0043] [20] [18]에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로, 연신하고, 상기 폭 방향-연신된 생성물에 수지를 함침시킨 후, 상기 함침된 생성물을 캘린더링하여 수득되는 분리기.

[0044] [21] [17]에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 전구체를 적어도 길이 방향(MD)으로, 연신한 후, 상기 길이 방향-연신된 생성물에 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

[0045] [22] 미세 다공성 폴리 올레핀 필름을 포함하고, 2.5㎜ 이상의 천공 깊이를 가지는 리튬-이온 이차 전지 분리기.

[0046] [23] [22]에 있어서, 상기 미세 다공성 폴리올레핀 필름은 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 연신한 후, 상기 연신된 생성물에 상기 폴리올레핀 수지(A)와 상이한 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

[0047] [24] [23]에 있어서, 상기 미세 다공성 폴리올레핀 필름은 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로 연신한 후, 상기 폭 방향-연신된 생성물에 상기 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

[0048] [25] [24]에 있어서, 상기 미세 다공성 폴리올레핀 필름은 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로 연신하고, 상기 TD 연신된 생성물에 캘린더링한 후, 상기 캘린더링된 생성물에 상기 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

[0049] [26] [24]에 있어서, 상기 미세 다공성 폴리올레핀 필름은 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로 연신하고, 상기 폭 방향-연신된 생성물에 상시 수지(B)를 함침시킨 후, 상기 함침된 생성물을 캘린더링하여 수득되는 분리기.

[0050] [27] [23]에 있어서, 상기 미세 다공성 폴리올레핀 필름은 전구체를 적어도 길이 방향(MD)으로 연신한 후, 상기 길이 방향-연신된 생성물에 상기 수지(B)를 함침시켜 수득되는 분리기.

[0051] [28] [23] 내지 [27] 중 어느 하나에 있어서, 상기 필름 두께 방향으로 분리기를 삼등분하여 획득된 삼중층(three layers) 중 선택된 중간층에서, 상기 폴리올레핀 수지(A)로 이루어진 골격의 표면층의 적어도 일부가 상기 수지(B)로 코팅된 분리기.

[0052] [29] [22] 내지 [28] 중 어느 하나에 있어서, 상기 분리기의 퓨즈 온도는 150℃ 미만인 분리기.

[0053] [30] (1) 주성분으로, 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 미세 다공성 필름을 제공하는 단계;

[0054] (2) 미세 다공성 필름을 형성하기 위하여, 미세 다공성 필름에서 미세 기공 표면의 적어도 한 영역에 상기 폴리올레핀 수지(A)와 상이한 수지(B)를 코팅하여 코팅하는 단계; 및

[0055] (3) 상기 코팅된 미세 다공성 필름으로 분리기를 형성하는 단계를 포함하는 리튬-이온 이차 전지 분리기의 천공 깊이 개선 방법.

[0056] [31] [30]에 있어서, 상기 단계 (2)는 미세 기공 표면의 적어도 하나 이상의 영역을 수지(B)가 용해 또는 분산된 용액으로 코팅하여 수행되는 방법.

[0057] [32] [30]에 있어서, 상기 단계 (2)는 상기 수지(B)가 용해 또는 분산된 용액으로 미세 다공성 필름을 함침시켜 수행되는 방법.

[0058] [33] [30] 내지 [32] 중 어느 하나에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 단계 (1)에서 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 적어도 폭 방향(TD)으로 연신하여 미세 결정 필름이 형성되는 방법.

[0059] [34] [30] 내지 [32] 중 어느 하나에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 단계 (1)에서 길이 방향(MD) 이완을 조절하여 적어도 폭 방향으로 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 연신하여 형성되는 방법.

[0060] [35] [30] 내지 [32] 중 어느 하나에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 단계 (1)에서 길이 방향(MD) 및 폭 방향(TD)으로 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 연신하여 형성되는 방법.

[0061] [36] [30] 내지 [32] 중 어느 하나에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 단계 (1)에서 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 적어도 길이 방향(MD)으로 연신하여 형성되는 방법.

[0062] [37] [30] 내지 [32] 중 어느 하나에 있어서, 상기 미세 다공성 필름은 상기 단계 (1)에서 적어도 길이 방향(MD)으로 상기 폴리올레핀 수지를 포함하는 전구체를 연신한 후, 제어된 길이 방향(MD) 이완과 함께 폭 방향(TD)으로 형성되는 방법.

[0063] [38] [33] 내지 [37] 중 어느 하나에 있어서, 상기 연신된 생성물은 한 쌍의 캘린더 롤러 사이를 통과하는 방법.

[0064] [39] [30] 내지 [32] 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅된 미세 다공성 필름은 한 쌍의 캘린더 롤러 사이를 통과하는 방법.

[0065] [40] [30] 내지 [39] 중 어느 하나에 있어서, 상기 필름 두께 방향으로 분리기를 삼등분하여 획득된 삼중층(three layers) 중 선택된 중간층에서, 폴리올레핀 수지(A)로 이루어진 골격의 표면층의 적어도 일부는 수지(B)로 코팅되는 방법.

[0066] [41] [30] 내지 [40] 중 어느 하나에 있어서, 상기 분리기의 퓨즈 온도는 150℃ 미만인 방법.

발명의 효과

[0067] 본 출원에 따르면, 우수한 강도, 비수성 전해질 용액에 의한 습윤성, 전압 내구성, 및 리튬-이온 이차 전지의 사이클 특성을 나타내는 리튬-이온 이차 전지 분리기를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0068] 도 1은 종래 미세 다공성 필름 표면의 SEM 사진이다.

도 2는 종래 미세 다공성 필름 단면의 SEM 사진이다.

도 3은 본 출원의 일 실시예에 따른 미세 다공성 필름 표면의 SEM 사진이다.

도 4는 본 출원의 일 실시예에 따른 미세 다공성 필름 단면의 SEM 사진이다.

도 5는 천공(puncher) 테스트 조건 및 천공 깊이를 설명하기 위한 개략도이고, (a) 천공 테스트 시작시 바늘, 분리기 및 분리기 고정 판의 관계를 나타내는 측면도 및 평면도이며, (b) 접촉시 바늘과 분리기 사이의 위치 관계를 나타내는 측면도이고, (c) 천공 깊이를 측정하는 동안 바늘과 분리기 사이의 위치 관계를 나타내는 측면도이다.

도 6은 수지(B1)의 첨가 전 및 후 미세 다공성 필름 천공 테스트에서 깊이-응력 곡선의 비교를 위한 그래프이다.

도 7은 실시예 2에서 사용된 미세 다공성 필름의 길이-방향(MD) 부분에서 중간층의 주사 전자 현미경(TEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0069] 본 출원을 수행하기 위한 실시예(이하, "실시예"라 칭함)를 이제 상세하게 설명할 것이다. 그러나, 본 출원은 이들 실시예로 제한되지 않고, 그 요지의 범위 내에서 다양한 변형을 포함할 수 있음을 이해해야 한다.

[0070] <리튬-이온 이차 전지 분리기>

[0071] 본 출원의 한 측면은 리튬-이온 이차 전지 분리기이다. 본 출원에서 사용되는, "분리기"는 리튬-이온 이차 전지에서 복수의 전극 사이에 배치되고 리튬 이온에 대해 투과성인 부재이며, 또한 필요에 따라 셧다운(shutdown) 특성을 가질 수 있다.

[0072] 실시예 1의 리튬-이온 이차 전지 분리기는 미세 다공성 필름을 포함하고, 상기 미세 다공성 필름은 주성분으로, 폴리올레핀 수지(A) 및 미세 다공성 필름에서 미세 기공 표면의 적어도 한 영역에 피복된 상기 폴리올레핀 수지(A)와 상이한 수지(B)를 포함한다.

[0073] 분리기 내부의 미세 기공의 미세 균열에서 응력 집중을 방지하는 측면에서, 상기 필름 두께 방향으로 세개로 분리기를 균등하게 분할하여 수득된 삼중층(three layers) 중 선택된 중간층에서, 분리기는 수지(A) 및 수지(B) 포함하는 것이 바람직하고, 수지(A)로 이루어진 골격의 표면층의 적어도 일부는 수지(B)로 코팅되었다.

[0074] 골격이 수지(B)로 코팅되어 있는지의 여부를 확인하기 위하여, 분리기 및 RuO_4 (Rare Metallic Co., Ltd. 제조)가 공존하는 밀폐 용기에서, 루테늄 착색(stained) 분리기를 준비하여 4 시간 동안 증기에 의해 분리기를 착색하였다. 에폭시 임베딩 베이스 수지로서 10.6mL의 Quetol812(Nisshin EM Co., Ltd. 제조), 경화제 로서, 9.4mL의 MNA(Nisshin EM Co., Ltd. 제조) 및 촉진제로서 0.34mL의 4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.에서 제조한 특수 등급 화학 물질 DMP-30)을 혼합하며, 반죽하고 거품 제거 후, 루테늄 착색 분리기로 사출 성형하고, 에폭시 수지를 매립(embedment)하기 위하여 60℃에서 12 시간 이상 경화하였다.

[0075] 에폭시 수지가 매립된 분리기의 초박형 슬라이스(약 50 내지 100 nm의 두께를 가짐)는 초미립자(Leica Microsystems Co., Ltd.에 의해 제조된 EM-UC7)를 사용하여 형성되었고, 분리기 단면의 표면은 TEM (주사 전자 현미경)으로 관찰하고 사진을 찍었으며, 상기 사진을 삼중층(three layers)으로 수득하기 위하여 두께 방향으로 삼등분하였고, 3 개의 층은 각각 두께 방향으로 표면층, 중간층 및 표면층으로 지칭된다. 수지(A) 및 수지(B)는 염색성 또는 결정성이 다르기 때문에, 사진에 기초하여 중간층의 수지(A) 표면에 대한 수지(B)의 코팅을 확인할 수 있다.

[0076] 게다가, 수지(B)의 코팅양은 제한되지 않으나, 바람직하게 총 수지 중량에 기초하여 5 내지 70 중량%일 수 있다. 상기 수지(B)의 코팅양은 미세 균열에서 응력의 집중을 방지하는 측면에서 바람직하게 5 중량% 이상이고, 리튬 이온 투과성을 유지하기에 충분한 미세 기공을 유지한다는 측면에서 바람직하게 70 중량% 이하일 수 있다.

[0077] 같은 이유로, 표면 및 중간층에서의 수지(B)의 코팅양은 바람직하게 하기 화학식으로 표시되는 관계를 만족시킨다:

[0078] 중간층의 코팅양/표면층의 코팅양=0.5 내지 1.5

[0079] 코팅양과 관련하여, 중간층은 레이저 기술 등의 방법들에 의해 표면층을 제거함으로써 분리기로부터 방출하였고, 이어서 중간층을 칭량하였다(즉, 수지(A)+수지(B)의 총 수지 중량).

[0080] 중간층의 약 30배 중량의 옥탄과 같은 용매를 사용함으로써 12 시간 동안 표면층없이 분리기로부터 중간층을 추출하고, 건조한 후 수지(B)의 중량을 측정하였다. 상기 코팅양은 하기 화학식에 따라 계산된다:

[0081] 수지(B)의 코팅양 = 수지(B)의 중량 / (수지(A)의 중량 + 수지(B)의 중량) = 추출된 중간층에서 수지(B)의 중량 / 중간층의 총 수지 중량.

[0082] 상기와 동일한 방식으로 중간층을 제거함으로써 분리기로부터 표면층을 분리한 후, 상기와 동일한 측정 및 처리를 수행하여 표면층의 코팅양을 이와 같이 "중간층의 코팅양/표면층의 코팅양"으로 계산하였다.

[0083] 미세 다공싱 필름의 미세 기공은 폴리올레핀 수지(A)로 이루어진 네트워크 구조에 의해 형성되었다. 미세 기공 중 적어도 하나는 폴리올레핀 수지(A)로 이루어진 네트워크 구조의 최소 단위로 정의하였다(이하 "피브릴(fibril)"로 지칭됨).

[0084] 수지(B)가 미세 기공의 표면의 적어도 일부 또는 전체를 덮으면, 미세 기공의 미세 균열의 응력이 집중되는 것을 방지할 수 있으므로, 분리기의 천공 강도를 향상시킬 수 있다.

[0085] 또한, 수지(B)가 매우 소수성인 미세 기공 표면의 일부를 덮으면, 카보네이트계 용매를 포함하는 비수 전해액에 의한 습윤성이 증가하고, 그 결과 이온 전도가 촉진된다. 습윤성에 의해 이차 전지의 높은 사이클 특성을 유지하는 것을 돕는다. 카보네이트계 용매를 포함하는 비수성 전해질 용액에 의한 습윤성이 증가하고, 상기 습윤성의 증가로 인해 이온 전도가 촉진될 수 있으며, 이차 전지의 높은 사이클 특성을 유지하는데 도움이 된다. 실시예 1의 분리기에 의해 제공되는 높은 사이클 특성은 종래의 미세 다공성 폴리올레핀 필름을 포함하는 분리기의 사이클 특성과 동등하거나 이를 초과하는 레벨로 유지될 수 있다.

[0086] 수지(B)가 미세 기공의 표면, 및 바람직하게 미세 기공을 포함하는 피브릴의 외주 부분을 덮는 경우, 분리기의 전압 내구성이 향상될 수 있다.

[0087] 따라서, 실시예 1의 분리기는 수지(B)에 의한 미세 기공의 표면 코팅으로 인해, 우수한 강도, 비수성 전해질 용액에 의한 습윤성, 전압 내구성 및 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 갖는다.

[0088] 미세 기공의 미세 균열에서 응력의 집중을 방지하는 측면에서, 상기 수지(B)는 상기 분리기 또는 미세 다공성 필름의 외부 표면을 덮지 않고, 상기 분리기 또는 미세 다공성 필름 내부 공극의 표면을 덮는다.

[0089] 미세 다공성 필름 및 분리기의 강도 및 비수성 전해질 용액에 의한 습윤성 측면에서, 상기 수지(B)로 코팅된 미세 기공은 바람직하게 상기 폴리올레핀 수지(A) 및 상기 수지(B)의 공유 결합을 포함하지 않거나, 또는 친수성 수지 코팅을 포함하지 않는다. 더욱 바람직하게, 미세 기공 상의 상기 수지(B)의 표면 코팅은 상기 폴리올레핀 수지(A)로 이루어진 상기 피브릴의 외주 부분에 그래프트 중합된 상기 수지(B)의 구조 단위 단량체를 갖지 않는다.

[0090] 실시예 2에 따른 상기 리튬-이온 이차 전지 분리기는 미세 다공성 폴리올레핀 필름을 포함하고, 2.5 ㎜ 이상의 천공 깊이를 갖는다.

[0091] 본 출원에서 사용되는, "천공 깊이"는 구멍이 분리기와 접촉한 순간부터 구멍이 열릴 때까지 특정 크기의 바늘의 이동 거리(깊이)이고, 상기 분리기의 주변 가장자리가 고정되어 있다고 가정하면, 상기 바늘은 상기 분리기의 외주 표면에서 두께 방향으로 상기 분리기를 뚫기 위하여 사용하였다. 상기 천공 깊이 및 천공 강도를 측정하는 방법은 실시예에서 설명하였다.

[0092] 여기에서, 우수한 강도, 비수성 전해질 용액에 의한 습윤성, 전압 내구성, 및 이차 전지의 사이클 특성을 가지는 분리기의 구성은 상기 분리기의 2.5 ㎜ 이상의 천공 깊이에 의해 특정되었다. 천공 깊이가 2.5 ㎜ 이상이면 상기 분리기의 천공 강도 또한 개선되는 경향이 있다. 2.5 ㎜ 이상의 천공 깊이의 특성은 미세 다공성 폴리올레핀 필름을 형성하는데 사용될 수 있는 폴리올레핀 재료의 선택을 위한 지표로서 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0093] 천공 강도를 더 향상시키기 위하여, 상기 분리기의 천공 깊이는 바람직하게 2.5㎜ 초과 내지 4.5㎜ 이하, 더욱 바람직하게 2.6 ㎜ 초과 내지 4.5 ㎜ 이하, 및 가장 바람직하게 2.7 ㎜ 내지 4.5 ㎜ 이하이다.

[0094] 상기 실시예 2의 미세 다공성 올리핀 필름은 실시예 1에서 사용된 동일한 폴리올레핀 수지(A)로 형성될 수 있고, 또는 상기 폴리올레핀 수지(A) 및 상기 수지(B)로 형성될 수 있다.

[0095] 상기 리튬-이온 이차 전지 분리기의 공극률은 바람직하게 30% 이상, 보다 바람직하게 30% 초과 내지 95%, 더욱 더 바람직하게 35% 이상 내지 75%, 및 가장 바람직하게 35% 이상 내지 55%이다. 상기 공극률은 이온 전도성 개선 측면에서 바람직하게 30% 이상이다. 상기 분리기의 공극률은 상기 수지 조성물, 상기 수지 및 가소제의 배합 비율, 상기 연신 조건, 상기 열 고정 조건, 등을 조절함으로써 조정될 수 있다.

[0096] 상기 분리기의 생산력 및 이차 전지의 안전성 측면에서, 상기 리튬-이온 이차 전지 분리기의 천공 강도는 바람직하게 0.25 kgf 이상 및 더욱 바람직하게 0.25 내지 0.60 kgf의 범위 내에 있다.

[0097] 천공 강도 및 천공 깊이의 균형, 및 상기 이차 전지의 소형화 관점에서, 상기 리튬-이온 이차 전지 분리기의 상기 맴브레인 두께는 바람직하게 100 ㎛ 이하이고, 더욱 바람직하게 2 내지 80 ㎛의 범위에서 및 더욱 더 바람직하게 3 내지 30 ㎛의 범위에서 이루어졌다. 상기 분리기의 맴브레인 두께는 상기 미세 다공성 필름의 생산 조건을 최적화함으로서 조정할 수 있다.

[0098] 이상, 상술한 실시예의 구성 요소를 설명한다.

[0099] <미세 다공성 필름>

[0100] 본 실시예의 미세 다공성 필름은 주성분으로 폴리올레핀 수지(A)를 포함하고, 또한 미세 기공 표면의 적어도 한 영역에 폴리올레핀 수지(A)와 상이한 수지(B)를 가진다. 상기 미세 다공성 필름은 바람직하게 낮은 전기 전도성을 갖고, 이온 전도성을 나타내며, 유기 용매에 대하여 높은 저항을 가지며 기공 직경이 미세하다.

[0101] 주성분으로 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 상기 미세 다공성 필름은 상기 미세 다공성 필름에서 상기 폴리올레핀 수지(A)의 비율이 상기 미세 다공성 필름의 질량에 대하여 적어도 50 질량% 이상인 것을 의미한다. 습윤성, 상기 필름의 두께 및 셧다운 특성 측면에서, 상기 미세 다공성 필름 내 상기 폴리올레핀 수지(A)의 비율은 바람직하게 50 질량% 내지 100 질량%, 더욱 바람직하게 55 질량% 내지 99 질량%, 및 가장 바람직하게 60 질량% 내지 98 질량%를 포함한다.

[0102] 상기 필름의 주요 성분으로 작용하는 상기 폴리올레핀 수지(A)는 미세 기공과 폴리머 네트워크를 형성하고, 상기 미세 기공의 표면은 상기 수지(B)로 코팅되었다. 상기 필름에서 상기 폴리머 네트워크를 뒷받침하는 측면에서, 상기 폴리올레핀 수지(A)는 바람직하게 실온에서 옥탄 또는 헥산에 불용성이다. 이는 상기 폴리올레핀 수지(A)의 성분이 상기 필름으로부터 수득된 옥탄- 또는 헥산- 추출물에 존재하지 않는 것을 의미한다.

[0103] 예를 들어 상기 폴리올레핀 수지(A)는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 단량체를 사용하여 수득된 단일 중합체, 공중합체 또는 다단계 중합 중합체를 포함한다. 폴리올레핀 수지(A) 용 수지는 단독으로 사용될 수 있고, 또한 2 종 이상을 혼합하여 사용될 수 있다.

[0104] 셧다운 특성 측면에서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 이들의 공중합체뿐만 아니라, 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 셧다운 특성 측면에서, 옥탄-불용성 및 헥산-불용성, 하나 또는 여러 유형의 폴리프로필렌을 더욱 바람직하게 사용하였다.

[0105] 폴리에틸렌의 구체적인 예는 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 중간밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌 및 초고 분자량 폴리에틸렌을 포함한다. 본 출원에 사용되는, "고밀도 폴리에틸렌"은 0.942 내지 0.970 g/cm^{3}의 밀도를 가지는 폴리에틸렌을 지칭한다. 상기 폴리에틸렌의 밀도는 JIS K7112(1999)에 의해 지정된 D) 밀도 구배 관법에 따라 측정된 값이다.

[0106] 폴리프로필렌의 구체적인 실시예는 아이소택틱 폴리프로필렌, 신디오택틱 폴리프로필렌 및 어택틱 폴리프로필렌을 포함한다.

[0107] 에틸렌-프로필렌 공중합체는 랜덤 또는 블록 구조, 또는 에틸렌-프로필렌 고무의 형태일 수 있다.

[0108] 주성분으로 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 미세 다공성 필름은 단층 또는 다층의 형태일 수 있다. 가스 투과성, 강도 및 옥탄-불용성 측면에서, 단층 필름은 바람직하게 상기 폴리올레핀 수지(A)로서 폴리프로필렌을 포함하는 단층으로 형성된다. 상기 수지(B)의 가스 투과성, 강도 및 내부 침투 측면에서, 다층 필름은 바람직하게 상기 폴리올레핀 수지(A)로서 폴리프로필렌을 포함하는 외층, 및 상기 폴리올레핀 수지(A)로서 폴리에틸렌을 포함하는 내층을 갖는다.

[0109] 상기 폴리올레핀 수지(A)와 상이한 수지인 상기 수지(B)는, 상기 미세 다공성 필름의 미세 기공의 표면 중 적어도 한 영역을 덮도록 위치하고, 바람직하게 상기 미세 기공을 구성하는 피브릴의 외주 부분을 덮도록 위치하였

다.

[0110] 미세 기공에 상대적으로 부드러운 수지(B)를 제공하고, 상기 미세 기공의 미세 균열의 응력 집중을 방지하기 위하여 분리기의 천공 강도를 증가시키며, 25℃에서 수지(B)의 탄성률은 바람직하게 50 내지 700 MPa, 더욱 바람직하게 80 내지 700 MPa, 훨씬 더 바람직하게 100 내지 700 MPa, 및 더욱 더 바람직하게 110 내지 650 MPa이다.

[0111] 수지(B)는 바람직하게, 내부 침투 측면에서, 예를 들면, (1) 물에 분산된 중합체로서의 라텍스; 및 (2) 옥탄과 같은 용매에 용해된 수지(B)인 중합체 용액이다. 상기 라텍스(1)로서, 분리기의 기공 크기보다 더 작은 입자 크기를 가지는 수지(B) 라텍스가 바람직하게 사용된다. 상기 중합체 용액(2)으로서, 비록 상기 메커니즘이 명확하지 않더라도, 헥산 또는 옥탄에 대한 용해성을 가지는 수지(B)가 바람직하게 사용되며, 25℃에서 옥탄 내 수지(B)의 용해도가 20 g/kg 이상인 중합체 용액이 더욱 바람직하게 사용된다.

[0112] 폴리올레핀수지(A)에 대한 습윤성 및 미세 다공성 필름의 생성력 측면에서, 상기 수지(B)의 융점은 바람직하게는 130℃ 이하 및 더욱 바람직하게는 50 내지 125℃이다. 본 출원에서 사용되는, 중합체의 "융점"은 중합체의 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 수득된 DSC 곡선에서, 상기 결정성 중합체를 용융하여 관찰된 흡열 피크에 상응하는 온도(℃)이다. 두 개의 흡열 피크가 DSC 곡선에서 관찰될 때, 더 높은 온도 끝에서 흡열 피크에 해당하는 온도가 융점으로 정의된다.

[0113] 상기 수지(B)는 가스 투과성, 천공 강도 및 상기 미세 다공성 필름의 천공 깊이 측면에서 바람직하게 소수성 수지이다. 본 출원에 사용되는, "소수성 수지"는 물에 완전히 녹지 않는 수지이고, 또는 25℃에서 1 g/kg 미만의 물에 대한 용해도를 갖는다.

[0114] 가스 투과성 및 상기 미세 다공성 필름의 강도 측면에서, 상기 수지(B)는 바람직하게 헥산 또는 옥탄에 가용성이며, 더욱 바람직하게 상기 수지(B)는 25℃에서 20 g/kg 이상의 옥탄에 대한 용해도를 가진다. 동일한 측면에서, 상기 미세 다공성 필름의 출발 물질로서 사용되는 상기 수지(B)의 탄성률은 바람직하게 헥산 또는 옥탄을 사용하는 미세 다공성 필름으로부터 수득된 추출물의 탄성률과 대략 동일하다.

[0115] 수지 함량, 두께, 가스 투과성 및 미세 가공성 필름의 강도 측면에서, 상기 수지(B)는 바람직하게 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부텐과 같은 폴리올레핀 수지 및 이들의 공중합체; 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체; 및 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리시클로올레핀, 폴리에테르설폰, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리이미드아미드, 폴리아라미드, 폴리시클로올레핀, 나일론 및 폴리테트라플루오로에틸렌이고, 이 중에서도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부텐과 같은 폴리올레핀 수지 및 이들의 공중합체가 바람직하다. 상기 수지(B)는 더욱 바람직하게 25℃에서 700 MPa 이하의 탄성률을 가지는 폴리올레핀 수지이고, 더욱 더 바람직하게, 25℃에서 110 내지 520 MPa의 탄성률 및 130℃ 이하의 융점을 가지는 저융점 폴리올레핀 수지이다.

[0116] 예를 들어 상기 수지(B)는 140,000 이하의 중량 평균 분자량을 가지는 저 분자량 폴리프로필렌, C3 단량체 및 C4 단량체의 공중합체를 포함하고(예를 들어, C4 주성분/C3 보조 성분으로 이루어진 α-올레핀 공중합체, 및 C3 주성분/C4 보조 성분으로 이루어진 α-올레핀 공중합체), 및 낮은 입체 규칙성(stereoregularity)을 가지는 폴리프로필렌을 포함한다.

[0117] 상기 수지(B)는 바람직하게 미세 다공성 필름 내 미세 기공의 표면에 위치하며, 최외부 표면(외부 표면)에 제한되지 않고, 더욱 바람직하게 상기 미세 기공 표면의 전부 또는 일부가 수지(B)로 코팅된다. 이론에 구속되기를 바라지 않지만, 적절한 레벨의 가스 투과성이 미세 다공성 필름에 대해 유지되도록 하는 정도로, 수지(B)가 미세 기공 표면에 존재할 경우, 응력이 집중되어 미세 다공성 필름에 결함 등을 유발할 수 있는 위치에서, 수지(B)는 완화되어 응력의 집중을 방지함으로써, 필름의 파괴 깊이 및 파괴 강도가 개선된다. 상기 필름의 천공 강도를 높이기 위하여, 두께를 증가시키는 단계, 상기 수지의 기본 중량을 증가시키는 단계, 또는 상기 수지 자체의 강성을 증가시키는 단계와 같이, 천공(puncher) 응력(강성)을 증가시키는 방법을 사용하는 것이 일반적이다. 본 출원에 따르면, 그러나, 이러한 방식으로 수지(B)가 상기 미세 기공의 표면에 코팅될 때, 수지 B가 미세 다공성 필름에 결함이 발생할 수 있는 응력 집중 부위에 함침되고, 상기 수지(B)는 응력이 집중되는 경향이 있는 위치에서 응력의 집중을 이완하고 방지하여 상기 미세 다공성 필름의 파단 깊이 및 파단 강도를 증가시킨다. 본 출원에 따라 수득되는 증가된 강도의 결과로서, 강성을 증가시킬 뿐만 아니라 파단 깊이를 개선하여 상기 분리기의 물리적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0118] 상기 폴리올레핀 수지(A)에 대한 상기 수지(B)의 비율과 관련하여, 바람직하게 상기 수지(B)는 수지(A)만으로

형성된 미세 다공성 필름의 공극률의 30% 내지 85%인 상기 수지(A) 및 (B)에 의해 형성된 상기 미세 다공성 필름의 공극률과 같은 비율로 상기 수지(A)에 적용된다.

[0119] 상기 미세 다공성 필름은 또한 수지(A) 및 (B) 이외의 구성 요소를 포함 할 수 있다. 이러한 구성 요소는, 예를 들어, 수지 섬유의 직물 또는 부직포, 또는 종이, 절연 물질 입자 집합체 등을 포함한다.

[0120] 상기 미세 다공성 필름의 공극률은 바람직하게 30% 이상, 더욱 바람직하게 30% 초과 내지 95%, 더욱 더 바람직하게 35% 이상 내지 75%, 및 가장 바람직하게 35% 이상 내지 55%이다. 이온 전도성 향상 측면에서, 상기 공극률은 바람직하게 30% 이상이고, 강도 측면에서 바람직하게 95% 이하이다. 상기 수지 조성, 상기 수지 및 가소제의 혼합 비율, 상기 연신 조건, 상기 열 고정 조건, 등을 조절함으로써 상기 공극률을 조절할 수 있다.

[0121] 상기 미세 다공성 필름의 천공 강도는 상기 분리기의 생산력 및 상기 이차 전지의 안정성 측면에서 바람직하게 0.25 kgf 이상, 더욱 바람직하게 0.25 내지 0.60 kgf의 범위 내이다. 천공 강도, 비수성 용매의 습윤성 및 전압 내구성 측면에서, 상기 미세 다공성 필름의 천공 깊이는 바람직하게 2.5 ㎜ 이상, 더욱 바람직하게 2.5 ㎜ 초과 내지 4.5 ㎜ 이하, 더욱 더 바람직하게 2.6 ㎜ 이상 내지 4.5 ㎜ 이하, 가장 바람직하게 2.7 ㎜ 이상 내지 4.5㎜ 이하이다.

[0122] 상기 미세 다공성 필름의 맴브레인 두께는 바람직하게 0.1 ㎛ 이상 내지 100 ㎛ 이하, 더욱 바람직하게 1 ㎛ 이상 내지 50 ㎛ 이하, 더욱 더 바람직하게 3 ㎛ 이상 내지 25 ㎛ 이하, 및 가장 바람직하게 5 ㎛ 이상 내지 20 ㎛ 이하이다. 기계적 강도 측면에서 상기 미세 다공성 필름의 맴브레인 두께는 바람직하게 0.1㎛ 이상이고, 고용량의 전지를 수득하는 측면에서 바람직하게 100㎛ 이하이다. 상기 맴브레인 두께는 상기 다이 립 간격(die lip gap), 상기 연신 조건, 등을 조절함으로써 조절될 수 있다.

[0123] 상기 미세 다공성 필름의 평균 기공 크기는 바람직하게 0.03㎛ 이상 내지 0.80㎛ 이하이고, 더욱 바람직하게 0.04㎛ 이상 내지 0.70 ㎛ 이하이다. 이온 전도성 및 전압 내구성 측면에서, 바람직하게 0.03㎛ 이상 내지 0.80㎛ 이하이다. 상기 평균 기공 크기는 상기 수지 조성, 상기 압출 조건, 상기 연신 조건, 상기 열 고정 조건, 등을 제어함으로써 조절될 수 있다.

[0124] 상기 미세 다공성 필름의 점도-평균 분자량은 바람직하게 30,000 내지 12,000,000을, 포함하고, 더욱 바람직하게 50,000 이상 내지 4,000,000 이하, 및 더욱 더 바람직하게 100,000 이상 내지 1,000,000 미만이다. 점도-평균 분자량이 30,000 이상인 경우, 용융 성형 중 용융 장력이 증가할 수 있고, 성형성이 만족스러우며, 또한 중합체 사이의 얽힘(entanglement)으로 인해 강도가 높은 경향이 있다. 점도-평균 분자량이 12,000,000 이하인 경우, 균일한 용융 혼련(kneading)을 달성하는 것이 더 쉬울 수 있고, 상기 시트 성형성, 특히 두께 안정성이, 우수한 경향이 있다.

[0125] 전지의 외부 단락, 등으로 인해 전지의 내부 온도가 상승하는 경우, 열 폭주(thermal runaway)로 인해 전지가 폭발하거나 점화될 수 있다. 그러나, 전지에서 분리기를 사용하여 열 폭주를 방지 할 수 있고, 즉, 상기 분리기는 전술한 온도에서 미세 기공을 막도록 설계하였고, 양극과 음극 사이의 반응을 방지하기 위해 상기 분리기의 전기 저항(ER) 또는 공기 투과성(Gurley)을 상승시켰다. 따라서, 분리기의 상기 전기 저항 또는 공기 투과성이 증가하는 온도를 "퓨즈 온도"라 한다. 전지에 대한 분리기의 퓨즈 온도는 바람직하게, 상기 전지의 안전성을 보장하기에 충분히 낮고, 더욱 바람직하게는 130℃ 이하, 더욱 바람직하게 50℃ 이상 내지 125℃ 이하이다.

[0126] <미세 다공성 필름 제조 방법>

[0127] 상기 미세 다공성 필름은 건식 방법 또는 습식 방법을 사용하여, 용융 혼련 생성물 또는 폴리올레핀 수지 조성물의 성형 시트에 기공을 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0128] 건식 방법은 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 용융 혼련 및 압출한 후, 열처리 및 연신에 의해 폴리올레핀 결정 계면을 박리하는 방법, 및 폴리올레핀 수지 조성물을 무기 충전재와 함께 용융 혼련하고, 상기 혼련된 혼합물을 시트로 성형한 후, 연신하는 단계를 포함하며, 상기 폴리올레핀 및 무기 충전재 사이의 계면에서 분리를 생성하도록 이를 연신하는 방법을 포함한다.

[0129] 습식 방법은 상기 폴리올레핀 수지 조성물 및 기공 형성 재료를 용융 혼련하여 필요에 따라 연신하면서 시트 형태로 성형한 후, 상기 기공 형성 재료를 추출하는 방법, 및 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 용해시킨 후, 상기 용액을 빈 용매에 침지시키고 상기 폴리올레핀을 고화시켜, 동시에 용매를 제거하는 방법을 포함한다.

[0130] 상기 폴리올레핀 수지 조성물은 상기 폴리올레핀 수지(A)를 바람직하게 50 질량% 이상, 및 더욱 바람직하게 60

질량% 내지 100 질량%로 포함한다.

[0131] 상기 폴리올레핀 수지 조성물은 또한 선택적 첨가제뿐만 아니라, 폴리올레핀 수지(A) 이외의 수지를 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 예는 무기 충전재, 항산화제, 금속 비누, 자외선 흡수제, 광안정제, 대전 방지제, 김서림 방지제 및 색소를 포함한다,

[0132] 예를 들어, 압출기, 혼련기, 라보플라스토밀(laboplastomil), 혼련 롤 또는 밴버리 믹서(banbury mixer)로 폴리올레핀 수지 조성물의 용융 혼련이 수행될 수 있다.

[0133] 상기 기공 형성 재료는 가소제, 무기 필러, 또는 이 들의 조합일 수 있다,

[0134] 가소제의 예는 액체 파라핀 및 파라핀 왁스와 같은 탄화수소; 디옥틸 프탈레이트 및 디 부틸 프탈레이트와 같은 에스테르; 및 올레일 알코올 및 스테아릴 알코올과 같은 고급 알코올을 포함한다.

[0135] 무기 충전재의 예는 알루미나, 실리카(실리콘 산화물), 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 세리아, 이트리아, 산화 아연 및 산화철과 같은 산화물계 세라믹; 질화 규소, 질화 티타늄 및 질화 붕소와 같은 질화물계 세라믹; 탄화 규소, 탄산 칼슘, 황산 알루미늄, 수산화 알루미늄, 티탄산 칼륨, 활석, 카올린 클레이, 카올리나이트, 할로이사이트, 파이로필라이트, 몬모릴로나이트, 견운모, 운모, 에임자이트, 벤토나이트, 석면, 비석, 규산 칼슘, 규산 마그네슘, 규조토 및 석영 모래와 같은 세라믹; 및 유리 섬유를 포함한다,

[0136] 상기 시트 성형은 예를 들어, T-다이 또는 금속 롤을 사용하여 수행할 수 있다. 상기 성형된 시트는 또한 더블 벨트 프레스기 등을 사용하여 롤링될 수 있다.

[0137] 상기 기공 형성 단계는 공지된 건조 방법 및/또는 습식 방법에 의해 수행될 수 있다. 연신 단계는 또한 기공 형성 단계 동안 또는 기공 형성 단계 전 또는 후에 수행될 수 있다. 연신 처리는 일축 연신 또는 이축 연신에 의해 수행 될 수 있으며, 상기 수득된 미세 다공성 필름의 강도를 향상시키는 측면에서 이축 연신이 바람직하다.

[0138] 성형된 시트를 이축 방향으로 고 비율 연신하는 것을 과제로 하는 경우, 상기 분자는 면내 방향으로 배향되어, 최종 생성물이 찢어질 가능성이 적으며, 천공 강도가 높다. 연신 방법의 예는 동시 이축 연신, 순차적 이축 연신, 다단계 연신 및 반복 연신을 포함한다. 천공 강도를 증가시키고, 연신 동안 더 큰 균일성 및 우수한 셧다운 특성을 수득하는 측면에서 동시 이축 연신이 바람직하다. 평면 배향의 제어를 용이하게 하는 측면에서는 순차적인 이축 연신이 바람직하다.

[0139] 동시 이축 연신은 MD(미세 다공성 필름의 연속 성형 중 길이 방향)로 연신 및 TD(90° 각도에서 미세 다공성 필름의 MD를 가로 지르는 방향)로 동시에 수행하는 연신 방법이고, 이러한 경우 각 방향의 연신비(draw ratio)가 다를 수 있다. 순차 이축 연신은 MD와 TD로 연신을 독립적으로 수행하는 연신 방법이고, MD 또는 TD 연신이 수행될 때, 다른 방향은 구속되지 않은 상태이거나 또는 고정된 길이를 가지는 고정 상태이다.

[0140] 미세 다공성 필름의 수축을 최소화하기 위하여, 연신 후 또는 기공 형성 후에 열 고정(heat setting)을 형성하도록 열처리가 수행될 수 있다. 상기 열처리는 물리적 특성을 조절하기 위해 소정의 온도 환경 및 소정의 연신 각도로 연신 작업을 수행하는 것, 및/또는 상기 연신 응력을 감소시키기 위해 소정의 온도 환경 및 소정의 이완 각도로 이완 작업을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 상기 이완 작업은 또한 상기 연신 작업 후에 수행될 수 있다. 상기 열처리는 텐터(tenter) 또는 롤 스트레쳐(roll stretcher)을 사용하여 수행할 수 있다.

[0141] 건조 라멜라 기공 개구 방법에 의해 미세 다공성 필름을 제조하는 방법은 이제 실시예로 설명할 것이다. 건조한 라멜라 기공 개구 방법에서, 라멜라 구조를 갖는 수많은 스페로 결정(sphero crystal)이 비정질 중합체를 통해 결합된 전구체는, 물 또는 유기 용매와 같은 용매를 사용하지 않고. 라멜라 계면을 절단하여 기공을 형성하도록 연신된다,

[0142] 건조 라멜라 기공 개구 방법은 바람직하게 (i) 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 압출하는 단계, 및 (ii) 압출된 전구체의 일축 연신 단계를 포함한다. 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 상기 전구체는 상기 길이 방향(MD) 또는 폭 방향(TD)에서 적어도 하나 이상의 연신 작업을 위해 공급되고, 예를 들어, 용융 수지, 수지 조성물 또는 성형 수지일 수 있다. 단계 (i)에서 압출 성형된 전구체는 예를 들어, 압출 성형 물품, 마스터-롤 시트 또는 미처리 필름일 수 있다. 단계 (i) 및 (ii)를 포함하는 건식 라멜라 기공 개구 방법에 의해 수득된 상기 미세 다공성 필름은 바람직하게 수지(B)로 코팅, 침지 또는 함침된다.

[0143] 단계 (i)은 종래 압출 방법에 의해 수행될 수 있다. 사용된 압출기는 길쭉한 구멍을 가지는 T-다이 또는 사이클릭 다이(cyclic die)를 포함 할 수 있다.

[0144] 단계 (ii)에서의 일축 연신은 상기에서 개시된 방식으로 수행될 수 있다. 일축 연신은 길이 방향(MD) 또는 폭 방향(TD)일 수 있다. 일축 연신 후 폭 방향 (TD)으로 전구체가 연신되는 이축 연신이 바람직하다. 이축 연신에서는 MD 방향으로 동시에 이완을 제어하여 길이 방향(MD) 연신 및 폭 방향(TD) 연신을 수행할 수 있다.

[0145] MD 스트레칭은 냉각 연신(cold stretching) 및 열 연신(hot stretching)을 모두 포함할 수 있다. 단계 (ii)에서 연신에 의해 수득된 미세 다공성 필름은 바람직하게 수지(B)로 코팅, 침지 또는 함침된다.

[0146] 상기 전구체의 내부 변형을 최소화하는 측면에서, 전구체는 단계 (i), 단계 (ii) 후 또는 단계 (ii)에서 연신 전 동안 어닐링될 수 있다. 상기 어닐링은 상기 폴리올레핀 수지(A)의 융점보다 낮은 50℃의 온도, 및 상기 폴리올레핀 수지(A)의 융점 보다 낮은 15℃의 온도 사이의 범위에서 수행될 수 있고, 또는 상기 폴리올레핀 수지(A)의 융점보다 낮은 50℃의 온도 및 상기 폴리올레핀 수지(A)의 융점 보다 낮은 15℃의 온도 사이의 범위에서 수행될 수 있다.

[0147] 단계 (ii) 동안 또는 후, MD 및/또는 TD 방향으로 연신된 상기 생성물은 바람직하게 캘린더 처리된다. 캘린더링된 생성물은 바람직하게 수지(B)로 코팅, 침지 또는 함침된다. 상기 캘린더 처리는 적어도 한 쌍의 캘린더 롤을 통해 연신된 생성물을 통과시킴으로써 수행될 수 있다. 상기 캘린더 롤 한 쌍은 예를 들어, 강철 롤 및 탄성 롤 세트, 또는 두 강철 롤 세트를 포함할 수 있다. 캘린더 롤 한쌍은 캘린더 처리 동안 가열 또는 냉각될 수 있다.

[0148] 미세 다공성 필름 및 수지(B)의 후처리 측면에서, 상기 건조 라멜라 기공 개구 방법으로 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 MD 및 TD 방향으로 연속 또는 동시 연신시키는 공정을 이용하고, 그리고 캘린더 처리를 위해 공급하는 것이 더욱 바람직하다(이하 "MD/TD/캘린더 공정"이라 함). 강도를 향상시키는 측면에서, MD 연신 후에 TD 연신이 수행되는 연속 연신이 MD/TD/캘린더 공정에 더욱 더 바람직하다.

[0149] <리튬-이온이차전지분리기의 천공 깊이 개선 방법>

[0150] 본 출원의 다른 측면은 상기에서 개시된 상기 미세 다공성 필름을 사용하여 리튬-이온 이차 전지 분리기의 천공 깊이를 증가시키는 방법이다.

[0151] 실시예 3에 따른 상기 분리기의 천공 깊이를 증가시키는 방법은:

[0152] (1) 주성분으로 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 미세 다공성 필름을 제공하는 단계;

[0153] (2) 코팅된 미세 다공성 필름을 형성하기 위하여, 미세 다공성 필름에서 상기 미세 기공 표면의 적어도 한 영역에 상기 폴리올레핀 수지(A)와 상이한 수지(B)를 코팅하는 단계; 및

[0154] (3) 상기 코팅된 미세 다공성 필름으로 분리기를 형성하는 단계를 포함한다.

[0155] 분리기 천공 깊이를 증가시키는 방법에서 사용된 상기 폴리올레핀 수지(A) 및 수지(B)는 상기에 개시된 바와 동일하다.

[0156] 단계 (1)에서, 주성분으로 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 미세 다공성 필름은 상기에 개시된 바와 같이 미세 다공성 필름을 제조하는 방법에 의해 형성된다.

[0157] 단계 (1)에서, 상기에서 기재된 상기 건조 라멜라 기공 개구 방법에 의해 미세 다공성 필름을 형성하는 것이 바람직하지만, 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 연신시키는 것이 더욱 바람직하며, 길이 방향(MD) 및/또는 폭 방향(TD)으로 상기 폴리올레핀 수지(A)를 포함하는 전구체를 연신하는 것이 더욱 더 바람직하고, 또는 길이 방향(MD)으로 제어된 이완과 함께 적어도 폭 방향(TD)으로 연신하여, 적어도 한 쌍의 캘린더 롤을 통해 상기 연신된 생성물을 통과시키는 것이 훨씬 더 바람직하다.

[0158] 단계 (2)에서, 상기 미세 다공성 필름의 미세 기공 표면의 전부 또는 일부는 수지(B)로 덮여있다. 단계 (2)에서, 모든 수지(B)는 상기 미세 다공성 필름의 최외부(즉, 상기 필름 표면)에 고정되지 않으나, 오히려 상기 폴리올레핀 수지(A)로 형성된 상기 미세 다공성 필름의 미세 기공 네트워크를 통해 침투하고, 미세 기공 표면에 도달하며, 이에 의해 상기 미세 다공성 필름의 상기 가스 투과성을 유지하면서 천공 깊이를 증가시킬 수 있다. 상기 분리기의 전압 내구성 측면에서, 상기 미세 기공으로 이루어진 피브릴은 바람직하게 단계 (2)에서 수지(B)로 덮힌다.

[0159] 수지(B)로 더 많은 피브릴을 덮는 측면에서, 단계 (2)는 바람직하게 수지(B)가 용해 또는 분산된 용액을 사용하여 수행된다. 같은 측면에서, 수지(B)가 용해된 상기 용액은 보다 바람직하게 헥산, 옥탄 또는 염화 메틸렌과 같은 유기 용매에 용해된 수지(B)의 용액이다. 수지(B)가 분산된 용액은 보다 바람직하게 수지(B), 이소 프로필

알코올(IPA) 및/또는 계면 활성제, 및 물을 포함하는 수성 라텍스이다.

[0160] 분리기 강도 및 비수성 전해질 용액에 의한 습윤성 측면에서, 단계 (2)는 바람직하게 수지(B)가 용해 또는 분산된 상기 용액으로 상기 미세 다공성 필름을 함침시킴으로써 수행된다.

[0161] 분리기 강도 측면에서, 단계 (2)는 더욱 바람직하게 상기 폴리올레핀 수지(A)로 제조된 피브릴에 대한 수지(B) 상에 단량체 구조 단위의 전자 빔 그래프트 중합을 포함하지 않는다.

[0162] 수지(B)가 용해 또는 분산된 용액에 상기 미세 다공성 필름의 함침은 수지(B)가 분산 또는 용해된 용액을 포함하는 탱크에 상기 미세 다공성 필름을 침지함으로써 수행되거나, 또는 수지(B)가 분산 또는 용해된 용액으로 상기 미세 다공성 필름의 외부 표면을 코팅하여, 수지(B)가 미세 다공성 필름 내부의 상기 미세 기공에 침투할 수 있도록 한다.

[0163] 수지(B)가 분산 또는 용해된 용액을 포함하는 탱크에 상기 미세 다공성 필름을 담그는 것은 0.5 내지 15분에 걸쳐 20 내지 60℃에서 수행될 수 있다.

[0164] 수지(B)가 상기 미세 다공성 필름의 상기 외부 표면에 분산 또는 용해된 용액을 코팅하는 것은 프린터 또는 코터(coater)로 응용에 의해 또는 수작업에 의해, 액적으로 상기 필름 상에 수지(B) 용액 또는 수지 (B) 분산액을 첨가하여 수행될 수 있다.

[0165] 단계 (2)에서 코팅된 상기 미세 다공성 필름은 적어도 한 쌍의 캘린더 롤을 통과할 수 있다. 상기 한 쌍의 캘린더 롤은 상기에서 기재된 상기 건조 라멜라 기공 개구 방법에서와 동일한 방식으로 사용된다.

[0166] 상기 미세 다공성 표면 상에 수지 (B)를 고정시키는 측면에서, 단계 (2)는 바람직하게 20 내지 100℃의 온도에서 대기 분위기 또는 불활성 기체 분위기 하에 상기 코팅된 미세 다공성 필름을 건조한다.

[0167] 단계 (3)에서, 리튬-이온 이차 전지 분리기를 형성하기 위하여 단계 (2)에서 수득된 상기 코팅된 미세 다공성 필름을 사용한다.

[0168] 단계 (3)에서, 상기 미세 기공 표면의 적어도 한 영역 상에 수지(B)로 코팅되는 상기 코팅된 미세 다공성 필름은 리튬-이온 이차 전지 분리기로 직접 사용될 수 있고, 또는 다른 다공성 필름과 적층되거나, 또는 기능성 코팅 물질로 코팅될 수 있다. 기능성 코팅 물질로 표면 코팅하는 경우, 상기 기능성 코팅 물질의 표면 코팅 및 외부 표면 상의 코팅, 상기 다공성 필름의 미세 기공에 수지(B)를 침투 시키기 위하여, 생성 공정 단순화 측면에서, 바람직하게 단일 공정으로 동시에 수행된다.

[0169] 리튬-이온 이차 전지 분리기를 제조하는 방법의 한 예는 실시예 3에 따른 상기 분리기의 천공 깊이를 증가시키는 방법에 의해 종래의 리튬-이온 이차 전지 분리기를 변형시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0170] 별도의 규정이 없는 한, 상기 기재된 다양한 물리적 특성에 대하여 측정된 값은 하기 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된 값이다.

[0171] 본 출원의 실시예는 이제 실시예 및 비교예에 의해 보다 상세히 설명될 것이고, 본 출원은 그 요지를 유지하는 한 실시예에 제한되지 않는다는 것을 이해한다. 사용된 출발 물질을 평가하는 방법 및 다양한 특성은 다음과 같다.

[0172] 용융유동지수(MFR)은 폴리프로필렌 수지의 경우 2.16 kg으로 210℃에서(단위: g/10 min), 폴리에틸렌 수지의 경우 2.16 kg으로 190℃에서(단위: kg/m^3) JIS K 7210에 따라 측정되었다.

[0173] 상기 필름의 물성은 하기와 같이 측정되었다.

[0174] (1) 두께(㎛)

[0175] Mitsutoyo Corp의 IDC112 디지털 표시기는 실온(23±2℃)에서 다공성 필름의 두께를 측정하는데 사용되었다.

[0176] (2) 공극률(%)

[0177] 다공성 필름에서 5 cm × 5 cm으로 정사각형 샘플을 잘라내고, 하기 일반식을 사용하여 상기 샘플의 부피 및 질량으로부터 공극률을 계산하였다.

[0178] 공극률(%) = (부피(cm^3) - 질량(g)/수지 조성물 밀도(g/cm^3))/부피(cm^3) × 100

[0179] (3) 가스투과성 (초/100 cc)

[0180] 상기 다공성 필름의 가스 투과성은 JIS P-8117에 따라, 걸리 공기 투과성 테스터를 사용하여 측정되었다.

[0181] (4) 천공 강도(gf) 및 천공 깊이(mm)

[0182] 도 5는 천공 시험 조건 및 천공 깊이의 설명을 위한 개략도를 나타낸다. 천공 시험 동안, 직경 0.5 mm의 반구형 팁을 가지는 바늘(1)을 제조하였고, 상기 분리기(2)는 11 mm의 개구 직경(dia.)을 가지는 두 개의 플레이트(3, 3) 사이에 끼워졌고, 그리고 상기 바늘(1), 분리기(2) 및 판(3, 3)은 도 5(a)에 나타낸 위치 관계로 설치되었다. Imada Co., Ltd의 MX2-50N은 사용되었다.

[0183] 0.5 mm의 바늘 팁 곡률 반경, 1.1 mm의 분리기 홀딩 판 개구 직경 및 2 mm/sec의 천공 속도의 조건 하에서 천공 시험을 사용하였고, 상기 바늘(1) 및 분리기(2)는 접촉되었으며(도 5(b)), 상기 최대 천공 하중(즉, 천공 강도(gf))은 측정되었으며, 그리고 상기 최대 천공 하중(천공 강도)에 도달할 때까지 상기 바늘과 상기 분리기를 접촉한 순간부터 바늘 변위 정도(mm)를 천공 깊이(D)로 측정하였다(도 5 (c)).

[0184] (5) 전해질 용액 습윤성

[0185] TD(폭 방향)에서 5 cm 길이 및 MD(길이 방향)에서 1 cm 길이로 절단된 다공성 필름을 1:1(부피비)의 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)의 혼합 용액(Kishida Chemical Co., Ltd.)에 담갔고, 팁의 최대 1 cm, 그리고 120초 동안 방치하였으며, 이 후, 침지되지 않은 부분까지 끌어 올렸을 때의 액위 높이를 측정하여, 습윤성 지수로서 사용하였다.

[0186] (6) 퓨즈 온도

[0187] 10 ㎛의 두께를 가지는 니켈 포일 두 시트(A, B)를 준비하고, 니켈 호일의 한 시트(A)는 상기 시트(A)의 10mm x 10mm 정사각형 부분이 노출되도록 유리 슬라이드에 테플론(등록 상표) 테이프로 마스킹하였으며, 상기 유리 슬라이드 상에 상기 시트(A)를 고정시켰다.

[0188] 열전대에 연결된 세라믹 판에, 니켈 호일의 다른 시트(B)를 배치하고, 측정 샘플로서, 3시간 동안 전해질 용액에 상기 필름을 침지시킴으로써 전해질 용액이 완전히 함침된 미세 다공성 필름을, 상기 시트(B)에 배치하며, 니켈 호일의 상기 시트(A)에 부착된 상기 유리 슬라이드를 상기 미세 다공성 필름에 배치하고, 실리콘 고무는 상기 유리 슬라이드 상에 있다.

[0189] 상기 전해질 용액으로서 리튬 보로플루오라이드 용액(프로필렌 카보네이트/에틸렌 카보네이트/감마-부티로락톤 = 1/1/2) 1mol/L로 상기 미세 다공성 필름을 침지시켰다.

[0190] 상기에서 형성된 세라믹 판, 니켈 호일 및 유리 슬라이드 시트(A, B)를 핫 플레이트에 설치하고, 이의 온도는 오일 유압식 프레스 장치에 의해 1.5MPa의 압력을 가하면서 15℃의 속도로 상승하였다.

[0191] 고온에서, 임피던스 변화는 1V 및 1kHz의 상기 교류 전류 조건 하에 LCR 미터로 측정하였다. 이 측정에서, 최소값의 고온 측에서 임피던스의 최소값의 1.5배에 달하는 임피던스 온도는 퓨즈 온도로서 수득된다.

[0192] [실시예 1]

[0193] 폴리올레핀 수지(A)로서 폴리프로필렌 수지(MFR: 2.0, 밀도: 0.91)를 기공 직경 = 30 mm, L/D(아래에 동일하게, L: 압출기의 구멍을 배출하기 위한 재료 공급 포트 거리(m), D: 압출기의 내부 직경(m)) = 30 및 온도 = 200℃로 설정되어 있는 단일 스크류 압출기로 공급기를 통해 공급하고, 압출기의 팁에 설치된 2.5 mm의 립 두께를 가지는 T-다이(200℃)로부터 압출하였다. 이 즉시, 용융 수지 상에 25℃의 냉기를 불어넣기 위하여 에어 나이프를 사용하였고, 200의 연신 비 및 20 m/min의 권취 속도에서 95℃로 설정된 캐스트 롤 상에, 상기 수지를 흡수하며, 필름으로 형성하였다.

[0194] 상기 수득된 필름을 145℃로 가열된 열풍 순환 오븐에서 1 시간 동안 어닐링하였다. 이어서, 상기 어닐링된 필름을 25℃의 온도에서 길이 방향으로 1.2 배 일축 연신하여 냉간 인발 필름(cold drawn film)을 수득하였다. 이어서, 상기 냉간 인발 필름은 140℃의 온도에서 길이 방향으로 2.5배로 일축 연신시켰다, 상기 일축 연신 필름을 수득하기 위하여 150℃로 열을 설정하고, 미세 다공성 필름(C0)을 수득하기 위하여, 145℃로 열을 설정하였다.

[0195] 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 25℃에서 260 MPa의 탄성률을 갖는 10 g의 C4/C3 α-올레핀 공중합체(B1, Mitsui Chemicals, Inc.의 TAFMER BL2491)를 칭량한 후, C4/C3 α-올레핀 공중합체를 용해시킨 5% C4/C3

α-올레핀 공중합체 옥탄 용액을 수득하였다. 미세 기공 표면 상에 수지(B)를 가지는 미세 다공성 필름(C1)을 수득하기 위하여, 상기 미세 다공성 필름(C0)을 10 분간 용액에 침지한 후 제거하였고, 표면에 남아있는 용액을 닦은 후, 실온에서 유리 판 상에 1 시간 동안 건조하였다. 침지 전 및 후의 필름 중량에 기초하여, 상기 미세 다공성 필름(C1)은 1.1 g/m^2의 수지(B1)를 가지는 것으로 확인되었다. 상기 수득된 미세 다공성 필름(C1)의 천공 강도는 240 gf로 높았고, 상기 천공 깊이는 2.80 mm로 높았으며, 상기 가스 투과성은 129 초였다. 상기 전해질 용액 습윤성은 5.0 mm의 만족스러운 값이었다.

[0196] [실시예 2]

[0197] 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 260 MPa의 탄성률을 가지는 C4/C3 α-올레핀 공중합체(B1, Mitsui Chemicals, Inc.의 TAFMER BL2491)를 14 g으로 계량한 후, 186 g의 옥탄(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)을 칭량하고, C4/C3-올레핀 공중합체를 용해시키는 7% C4/C3 α-올레핀 공중합체 옥탄 용액을 수득하였다.

[0198] 미세 기공 표면 상에 수지(B)를 가지는 미세 다공성 필름(C1)을 수득하기 위하여, 실시예 1에서 수득된 미세 다공성 필름(C0)을 10 분간 용액에 침지한 후 제거하였고, 상기 표면에 남아있는 용액을 닦은 후, 실온에서 유리 판 상에 1 시간 동안 건조하였다. 침지 전 및 후의 필름 중량에 기초하여, 상기 미세 다공성 필름(C2)은 1.9 g/m^2의 수지(B1)를 가지는 것으로 확인되었다. 상기 수득된 미세 다공성 필름(C2)의 천공 강도는 270 gf로 높았고, 상기 천공 깊이는 2.89 mm로 높았으며, 상기 가스 투과성은 244 초였다. 상기 전해질 용액 습윤성은 5.5 mm의 만족스러운 값이었다.

[0199] 도 1은 수지(B1)를 첨가하기 전 미세 다공성 필름(C0) 표면의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 나타내고, 도 2는 상기 미세 다공성 필름(C0) MD 단면의 SEM 사진을 나타낸다.

[0200] 도 3은 수지(B1)의 첨가 후 미세 다공성 필름(C2) 표면의 SEM 사진을 나타내고, 도 4는 상기 미세 다공성 필름(C2) MD 단면의 SEM 사진을 나타낸다.

[0201] 도 1과 도 3을 비교하고 도 2와 도 4를 비교하여, 수지(B1)는 상기 미세 다공성 필름(C2)의 상기 기공 내부로 침투되고, 상기 미세 다공성 필름(C2)의 최외부 표면에 위치하지 않으며, 상기 기공 표면에 수지(B1)를 코팅하는 것을 나타낸다.

[0202] 도 7은 미세 다공성 필름(C2)의 MD 단면에서 3개의 층 중 선택된 중간층의 TEM 사진을 나타낸다.

[0203] 도 7에서는 수지(B1)가 결정성으로 인해 스트라이프 패턴으로 관찰되는 것이 분명하고, 미세 다공성 필름(C2)의 중간층에 있는 것으로 확인되며, 기공 표면을 덮는다.

[0204] 미세 다공성 필름(C2)에서 표면층을 제거한 후, 12 시간 동안 상기 중간층 중량의 30 배로 상기 중간층을 옥탄에 침지시켜 상기 중간층으로부터 수지(B1)를 추출한 후, 건조하여 상기 중량을 측정한 결과, 상기 중간층의 코팅 량은 36%였다. 상기 표면층의 코팅량은 상기와 동일한 방식으로 확인하였고, 상기 표면층의 코팅량에 대한 상기 중간층의 코팅량의 비를 계산하여 다음 결과를 얻었다:

[0205] 중간층의 코팅량/표면층의 코팅량 = 1.1.

[0206] 도 6은 수지(B1)를 첨가하기 전 상기 미세 다공성 필름(C0)의 천공 테스트에서 깊이-응력 곡선 및 수지(B1) 첨가 후 상기 미세 다공성 필름(C2)의 천공 테스트에서의 깊이-응력 곡선을 나타낸다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 상기 미세 다공성 필름의 기공 내부로 수지(B1)의 침투는 응력이 집중되는 경향이 있는 곳에서 응력의 집중을 피할 수 있고, 결과적으로, 상기 파단 깊이 및 파단 강도는 모두 증가하였다.

[0207] [실시예 3]

[0208] 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 260 MPa의 탄성률을 가지는 C4/C3 α-올레핀 공중합체(B1, Mitsui Chemicals, Inc.의 TAFMER BL2491)를 10 g으로 계량한 후, 190 g의 옥탄(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)을 칭량하고, C4/C3-올레핀 공중합체를 용해시키는 5% C4/C3 α-올레핀 공중합체 옥탄 용액을 수득하였다.

[0209] 75 ㎛의 클리어런스(clearance)를 가지는 어플리케이터(applicator)를 사용하여 유리 판 상에 실시예 1에서 수득된 상기 미세 다공성 필름(C0) 상에 상기 용액을 코팅한 후, 상기 유리 판 상에 실온에서 1 시간 동안 건조시키고, 상기 미세 기공 표면에 수지(B)를 가지는 미세 다공성 필름을 획득하였다. 침지 전 및 후의 필름 중량에 기초하여, 상기 미세 다공성 필름(C3)은 1.8 g/m^2의 수지(B1)를 가지는 것으로 확인되었다. 상기 수득된 미세 다공성 필름(C3)의 천공 강도는 264 gf로 높았고, 상기 천공 깊이는 2.88 mm로 높았으며, 그리고 상기 가스 투

과성은 220초였다. 상기 전해질 수용액 습윤성은 5.0 mm의 만족스러운 값이었다.

[0210] [실시예 4]

[0211] 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 520 MPa의 탄성률을 가지는 C4/C3 α-올레핀 공중합체(B2, Mitsui Chemicals, Inc.의 TAFMER XM7090)를 14 g으로 계량한 후, 186 g의 옥탄(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)을 칭량하고, C4/C3-올레핀 공중합체를 용해시키는 7% C4/C3 α-올레핀 공중합체 옥탄 용액을 수득하였다.

[0212] 상기 미세 기공 표면 상에 수지(B)를 가지는 미세 다공성 필름(C4)을 수득하기 위하여, 실시예 1에서 수득된 상기 미세 다공성 필름(C0)을 10 분간 용액에 침지한 후 제거하였고, 상기 표면에 남아있는 용액을 닦은 후, 실온에서 유리 판 상에 1 시간 동안 건조를 수행하였다. 침지 전 및 후의 상기 필름 중량에 기초하여, 상기 미세 다공성 필름(C4)은 1.8 g/m^2의 수지(B2)를 가지는 것으로 확인되었다. 상기 수득된 미세 다공성 필름(C2)의 천공 강도는 262 gf로 높았고, 상기 천공 깊이는 2.81 mm로 높았으며, 상기 가스 투과성은 288 초였다. 상기 전해질 용액 습윤성은 5.0 mm의 만족스러운 값이었다.

[0213] [실시예 5]

[0214] 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 110 MPa의 탄성률을 가지는 낮은 입체 규칙성(stereoregular) 폴리프로필렌 수지(B3, Idemitsu Kosan Co., Ltd.의 L-MODU S901)를 14 g으로 계량한 후, 186 g의 옥탄(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)을 칭량하고, 낮은 입체 규칙성 폴리프로필렌 수지를 용해시키는 7% 낮은 입체 규칙성 폴리프로필렌 수지 용액을 수득하였다.

[0215] 상기 미세 기공 표면 상에 수지(B)를 가지는 미세 다공성 필름(C5)을 수득하기 위하여, 실시예 1에서 수득된 상기 미세 다공성 필름(C0)을 10 분간 용액에 침지한 후 제거하였고, 상기 표면에 남아있는 용액을 닦은 후, 실온에서 유리 판 상에 1 시간 동안 건조를 수행하였다. 침지 전 및 후의 상기 필름 중량에 기초하여, 상기 미세 다공성 필름(C5)은 1.8 g/m^2의 수지(B3)를 가지는 것으로 확인되었다. 상기 수득된 미세 다공성 필름(C5)의 천공 강도는 258 gf로 높았고, 상기 천공 깊이는 2.82 mm로 높았으며, 상기 가스 투과성은 183 초였다. 상기 전해질 용액 습윤성은 6.0 mm의 만족스러운 값이었다.

[0216] [실시예 6]

[0217] 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 폴리우레탄 아크릴레이트계 공중합체 수성 분산액(B4, Sanyo Chemical Industries, Ltd.의 UCOAT UWS-145, 고형분: 35.5 wt%)의 15.0 g을 칭량한 후, 18.0 g의 증류수 및 9.5 g의 이소프로필 알코올(Kanto Kagaku Co.,Ltd.)을 계량하였고, 폴리우레탄 아크릴계 공중합체를 분산시키는 15% 폴리우레탄 아크릴계 공중합체를 수득하였다.

[0218] 상기 미세 기공 표면 상에 수지(B)를 가지는 미세 다공성 필름(C6)을 수득하기 위하여, 실시예 1에서 수득된 상기 미세 다공성 필름(C0)을 10 분간 상기 분산액에 침지한 후 제거하였고, 상기 표면에 남아있는 분산액을 유리 판의 수지 롤러로 제거한 후, 실온에서 유리 판 상에 1 시간 동안 건조를 수행하였다. 침지 전 및 후의 상기 필름 중량에 기초하여, 상기 미세 다공성 필름(C6)은 3.4 g/m^2의 수지(B4)를 가지는 것으로 확인되었다. 상기 수득된 미세 다공성 필름(C6)의 천공 강도는 233 gf로 높았고, 상기 천공 깊이는 2.64 mm로 높았으며, 상기 가스 투과성은 312 초였다. 상기 전해질 용액 습윤성은 6.0 mm의 만족스러운 값이었다.

[0219] [실시예 7]

[0220] 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 아크릴계 중합체 수성 분산액(B5, Asahi Kasei Corp.의 AKL-CG1, 고형분: 24.0 wt%)을 36.5 g으로 칭량한 후, 19.5 g의 증류수, 14.0 g의 이소프로필 알코올(Kanto Kagaku Co.,Ltd.) 및 4.5 g의 N-메틸-2-피롤리돈(Kanto Kagaku Co.,Ltd.)을 계량하였고, 아크릴계 중합체를 분산시키는 12.5% 아크릴계 중합체를 수득하였다.

[0221] 상기 미세 기공 표면 상에 수지(B)를 가지는 미세 다공성 필름(C7)을 수득하기 위하여, 실시예 1에서 수득된 상기 미세 다공성 필름(C0)을 10 분간 분산액에 침지한 후 제거하였고, 상기 표면에 남아있는 분산액을 유리판의 수지 롤러로 제거한 후, 실온에서 유리 판 상에 1 시간 동안 건조를 수행하였다. 침지 전 및 후의 상기 필름 중량에 기초하여, 상기 미세 다공성 필름(C7)은 3.4 g/m^2의 수지(B5)를 가지는 것으로 확인되었다. 상기 수득된 미세 다공성 필름(C7)의 천공 강도는 224 gf로 높았고, 상기 천공 깊이는 2.85 mm로 높았으며, 상기 가스 투과성은 59 초였다. 상기 전해질 용액 습윤성은 6.0 mm의 만족스러운 값이었다.

[0222] [실시예 8]

[0223] 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 폴리올레핀계 공중합체 수성 분산액(B6, Unitika,Ltd.의 DB-4010,고형분: 25.0 wt%)을 30.0 g으로 칭량한 후, 30.0 g의 증류수 및 15.0 g의 이소프로필 알코올(Kanto Kagaku Co.,Ltd.)을 계량하였고, 폴리올레핀계 중합체를 분산시키는 10% 폴리올레핀계 중합체 분산액을 수득하였다.

[0224] 실시예 1에서 수득된 상기 미세 다공성 필름(C0)을 10분간 상기 분산액에 침지한 후 제거하였고, 상기 표면 상에 남아있는 상기 분산액을 유리 판의 수지 롤러로 제거한 후, 실온에서 유리 판 상에 1시간 동안 건조를 수행하여, 상기 미세 기공 표면에 수지(B)를 가지는 미세 다공성 필름(C8)을 수득하였다.

[0225] 침지 전 및 후의 필름 중량에 기초하여, 상기 미세 다공성 필름(C8)은 1.9 g/m^2의 수지(B6)를 가지는 것으로 확인되었다. 상기 수득된 미세 다공성 필름(C8)의 천공 강도는 221 gf로 높았고, 상기 천공 깊이는 2.61 mm로 높았으며, 그리고 상기 가스 투과성은 286초였다. 상기 전해질 수용액 습윤성은 5.0 mm의 만족스러운 값이었다.

[0226] [실시예 9]

[0227] 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 폴리올레핀계 공중합체 수성 분산액(B7, Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.의 ZAIKTHENE L, 고형분: 24.5 wt%)을 20.0 g으로 칭량한 후, 36.0 g의 증류수, 18.0 g의 이소프로필 알코올(Kanto Kagaku Co.,Ltd.) 및 6.0 g의 N-메틸-2-피롤리돈(Kagaku Co.,Ltd.)을 계량하였고, 폴리올레핀계 중합체를 분산시키는 6% 폴리올레핀계 중합체 분산액을 수득하였다.

[0228] 바 코터(#18)를 사용하여 실시예 1에서 수득된 상기 미세 다공성 필름(C0)에 상기 수득된 분산액을 코팅하였고, 먼지가 없는 시트에 유리판 위로 피며, 그 후, 유리판 위에 펼쳐진 먼지가 없는 시트 상에 실온에서 1 시간 동안 건조를 수행하며, 상기 미세 기공 표면에 수지(B)를 가지는 미세 다공성 필름(C9)을 수득하였다.

[0229] 침지 전 및 후의 필름 중량에 기초하여, 상기 미세 다공성 필름(C9)은 1.9 g/m^2의 수지(B7)를 가지는 것으로 확인되었다. 상기 수득된 미세 다공성 필름(C9)의 천공 강도는 230 gf로 높았고, 상기 천공 깊이는 2.70 mm로 높았으며, 그리고 상기 가스 투과성은 200초였다. 상기 전해질 수용액 습윤성은 5.0 mm의 만족스러운 값이었다. 상기 퓨즈 온도는 104℃였다.

[0230] [실시예 10]

[0231] 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 폴리올레핀계 공중합체의 수분산액(B8, Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.의 ZAIKTHENE N, 고형분: 24.5 wt%)을 20.0 g으로 칭량한 후, 36.0 g의 증류수, 18.0 g의 이소프로필 알코올(Kanto Kagaku Co.,Ltd.) 및 6.0 g의 N-메틸-2-피롤리돈(Kagaku Co.,Ltd.)을 계량하였고, 폴리올레핀계 중합체를 분산시키는 6% 폴리올레핀계 중합체 분산액을 수득하였다.

[0232] 바 코터(#18)를 사용하여 실시예 1에서 수득된 상기 미세 다공성 필름(C0)에 상기 수득된 분산액을 코팅하였고, 먼지가 없는 시트에 유리판 위로 피며, 그 후, 유리판 위에 펼쳐진 먼지가 없는 시트 상에 실온에서 1 시간 동안 건조를 수행하며, 상기 미세 기공 표면에 수지(B)를 가지는 미세 다공성 필름(C10)을 수득하였다.

[0233] 침지 전 및 후의 필름 중량에 기초하여, 상기 미세 다공성 필름(C10)은 1.6 g/m^2의 수지(B8)를 가지는 것으로 확인되었다. 상기 수득된 미세 다공성 필름(C10)의 천공 강도는 228 gf로 높았고, 상기 천공 깊이는 2.65 mm로 높았으며, 그리고 상기 가스 투과성은 161초였다. 상기 전해질 수용액 습윤성은 5.0 mm의 만족스러운 값이었다. 상기 퓨즈 온도는 99℃였다.

[0234] [실시예 11]

[0235] 유기 충전재로 사용하기 위한 2.3g의 수산화 알루미늄 입자(평균 입자 크기: 2.0mm) 및 플라스크에 수지(B)로 사용하기 위한 10.0g의 폴리올레핀계 중합체의 수분산액(B7, Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.에 의해 제조된 ZAIKTHENEL, 고형분: 24.5wt%)을 칭량하고, 11.3 g의 증류수, 9.0g의 이소 프로필 알코올(Kanto Kagaku Co., Ltd.) 및 3.0 g의 N-메틸-2-피롤리돈(Kanto Kagaku Co., Ltd.)을 칭량하였고, 폴리올레핀계 중합체를 분산시킨 6% 폴리올레핀계 중합체 분산액을 수득하였다.

[0236] 바 코터(#18)를 사용하여 실시예 1에서 수득된 상기 미세 다공성 필름(C0)에 상기 수득된 분산액을 코팅하였고, 먼지가 없는 시트에 유리판 위로 피며, 그 후, 유리판 위에 펼쳐진 먼지가 없는 시트 상에 실온에서 1 시간 동안 건조를 수행하며, 상기 미세 기공 표면에 수지(B)뿐만 아니라 무기 충전재 다공성 층을 가지는 미세 다공성

필름(C11)을 수득하였다. 침지 전 및 후의 필름 중량에 기초하여, 상기 미세 다공성 필름(C11)은 2.1 g/m^{2}의 수지(B7)를 가지는 것으로 확인되었다. 상기 수득된 미세 다공성 필름(C11)의 천공 강도는 246 gf로 높았고, 상기 천공 깊이는 2.60 mm로 높았으며, 그리고 상기 가스 투과성은 139초였다. 상기 전해질 수용액 습윤성은 5.1 mm의 만족스러운 값이었다.

[0237] [비교예 1]

[0238] 수지(B)로 처리하지 않고 실시예 1에서 수득된 상기 미세 다공성 필름(C0)의 성능을 평가하였다. 상기 미세 다공성 필름(C0)의 천공 강도는 178 gf이고, 상기 천공 깊이는 2.23 mm이며, 상기 가스 투과성은 39초였다. 상기 전해질 용액의 습윤성은 3.0 mm였다. 상기에서 언급한 바와 같이, 도 1은 비교예 1에서 수지(B1)를 첨가하지 않은 상기 미세 다공성 필름(C0) 표면의 SEM 사진을 나타낸다.

[0239] 도 2는 MD 단면의 SEM 사진을 나타내고, 도 6은 상기 천공 테스트에서 깊이-응력 곡선을 나타낸다.

[0240] [비교예 2]

[0241] 95 wt%의 폴리프로필렌 수지(MFR: 2.0, 밀도: 0.91) 및 108 MPa(Dow Chemical Corp.의 ENGAGE)의 탄성률을 가지는 5 wt%의 폴리올레핀 엘라스토머를 혼합한 후, 상기 혼합물을 30 mm의 기공 직경, L/D = 30 및 200℃의 온도로 설정되어 있는 단일 스크류 압출기로 공급기를 통해 공급하고, 상기 압출기의 팁에 설치된 2.5 mm의 립 두께를 가지는 T-다이(200℃)로부터 압출하였다. 이 즉시, 상기 용융 수지 상에 25℃의 냉기를 불어넣기 위하여 에어 나이프를 사용하였고, 200의 연신 비 및 20 m/min의 권취 속도에서 95℃로 설정된 캐스트 롤 상에, 상기 수지를 흡수하며, 필름으로 형성하였다.

[0242] 상기 수득된 필름을 145℃로 가열된 열풍 순환 오븐에서 1 시간 동안 어닐링하였다. 상기 어닐링된 필름을 25℃의 온도에서 길이 방향으로 1.2 배 일축 연신하여 냉간 인발 필름(cold drawn film)을 수득하였다. 이어서, 상기 냉간 일반 필름을 140℃의 온도에서 길이 방향으로 2.5 배 일축 연신하고, 150℃로 열을 설정하여 일축 연신된 필름을 수득하였다. 상기 일축 연신된 필름을 145℃의 온도에서 상기 폭 방향으로 4.0 배 일축 연신하여 처리하고, 145℃로 열을 설정하여 미세 다공성 필름(C10)을 수득하였다.

[0243] 상기 미세 다공성 필름(C10)의 천공 강도는 184 gf이고, 상기 천공 깊이는 2.34 mm이며, 상기 가스 투과성은 54초였다. 상기 전해질 용액의 습윤성은 3.0 mm였다. 용융 혼련에 의한 폴리올레핀 엘라스토머의 혼합물만, 아마도 상기 엘라스토머는 상기 미세 기공 필름의 상기 미세 기공 표면에 충분히 존재하지 않았고, 따라서 상기 천공 깊이 및 천공 강도가 적절하게 증가하지 못했으며, 상기 전해질 용액 습윤성이 증가하는 것은 보이지 않았다.

[0244] [비교예 3]

[0245] 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 1600 MPa의 탄성률을 가지는 폴리프로필렌 수지(B8, Prime Polymer Co., Ltd.의 F113G) 6 g 및 옥탄(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 194 g을 칭량한 후, 폴리프로필렌 수지의 용해를 시도하였으나, 상기 옥탄에는 용해되지 않았다.

[0246] [비교예 4]

[0247] 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 1600 MPa의 탄성률을 가지는 폴리프로필렌 수지(B8, Prime Polymer Co., Ltd.의 F113G) 6 g 및 옥탄(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 194 g을 칭량한 후, 폴리프로필렌 수지의 용해를 시도하였으나, 상기 옥탄에는 용해되지 않았다. 수지(B)로 사용하기 위한 플라스크에서 무기 충전재로서 사용하기 위한 수산화 알루미늄 입자 2.3g 및 폴리올레핀계 중합체 수성 분산액(B7, Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.에 의해 제조된 ZAIKTHENE L, 고형분: 24.5wt%) 10.0g을 칭량한 후, 23.3g의 증류수를 칭량하였고, 폴리올레핀계 중합체를 분산시킨 6% 폴리올레핀계 중합체 분산액을 수득하였다.

[0248] 바 코터(#18)를 사용하여 실시예 1에서 수득된 상기 미세 다공성 필름(C0)에 상기 수득된 분산액을 코팅하였고, 먼지가 없는 시트에 유리판 위로 피며, 그 후, 유리판 위에 펼쳐진 먼지가 없는 시트 상에 실온에서 1 시간 동안 건조를 수행하였으며, 상기 미세 기공 표면에 수지(B)뿐만 아니라 무기 충전제 다공성 층을 가지는 미세 다공성 필름(C24)를 수득하였다. 침지 전 및 후의 필름 중량에 기초하여, 상기 미세 다공성 필름(C24)은 1.9 g/m^{2}의 수지(B7)를 가지는 것으로 확인되었다. 상기 수득된 미세 다공성 필름(C24)의 천공 강도는 183 gf로 높았고, 상기 천공 깊이는 2.20 mm이며, 그리고 상기 가스 투과성은 120초였다. 상기 전해질 수용액 습윤성은 3.1 mm였다.

[0249] 상기 미세 다공성 필름(C24)의 MD 단면의 TEM 측정에서, 수지(B7)는 미세 다공성 필름(C24)의 중간층에 존재하는 것이 확인되지 않았다.

[0250] 상기 수지를 구체적으로, 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 4에서 사용된 베이스 필름 및 다공성 필름을 표 1 내지 3에 나타내었다.

표 1

[0251]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
다공성 필름 베이스	C0	C0	C0	C0	C0	C0
수지 A	폴리프로필렌 수지	폴리프로필렌 수지	폴리프로필렌 수지	폴리프로필렌 수지	폴리프로필렌 수지	폴리프로필렌 수지
수지 B	C4/C3 α-올레핀 공중합체	C4/C3 α-올레핀 공중합체	C4/C3 α-올레핀 공중합체	C4/C3 α-올레핀 공중합체	저 입체 규칙성 폴리프로필렌	폴리우레탄 아크릴레이트
수지 B 탄성률 (@25℃)	260 MPa	260 MPa	260 MPa	520 MPa	110 MPa	--
다공성 필름	C1	C2	C3	C4	C5	C6
두께 (㎜)	13	13	13	13	13	12
기본 중량 (g/m^2)	4.5	5.3	5.2	5.2	5.2	6.8
공극률 (%)	62	55	56	56	56	41
천공 강도 (gf)	240	270	264	262	258	233
천공 깊이 (㎜)	2.80	2.89	2.88	2.81	2.82	2.64
공기 투과성 (sec/100 cc)	129	244	220	288	183	312
습윤성 (㎜)	5.0	5.5	5.0	5.0	6.0	6.0

표 2

[0252]

	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
다공성 필름 베이스	C0	C0	C0	C0	C0
수지 A	폴리프로필렌수지	폴리프로필렌수지	폴리프로필렌수지	폴리프로필렌수지	폴리프로필렌수지
수지 B	아크릴 공중합체	폴리올레핀 중합체	폴리올레핀 중합체	폴리올레핀 중합체	폴리올레핀 중합체
수지 B 탄성률 (@25℃)	--	--	--	--	--
다공성 필름	C7	C8	C9	C10	C11
두께 (㎜)	12	12	12	12	--
기본 중량 (g/m^2)	6.8	5.3	5.3	5.0	--
공극률 (%)	53	56	55	58	--
천공 강도 (gf)	224	221	230	228	246
천공 깊이 (㎜)	2.85	2.61	2.70	2.65	2.60
공기 투과성 (sec/100 cc)	59	286	200	161	139
습윤성 (㎜)	6.0	5.0	5.0	5.0	5.1
퓨즈 온도(℃)	--	--	104	99	--

표 3

[0253]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
다공성 필름 베이스	C0	C10	C0	C0
수지 A	폴리프로필렌수지	폴리프로필렌수지/폴리올레핀 엘라스토머	폴리프로필렌수지	폴리프로필렌수지
수지 B	--	--	폴리프로필렌수지	폴리올레핀 중합체

수지 B 탄성률 (@25℃)	--	--	1600 MPa	--
다공성 필름	C0	C22	--	C24
두께 (mm)	13	13	--	--
기본 중량 (g/m^2)	3.4	3.6	--	--
공극률 (%)	71	70	--	--
천공 강도 (gf)	178	184	--	183
천공 깊이 (mm)	2.23	2.34	--	2.20
공기 투과성 (sec/100 cc)	39	54	--	120
습윤성 (mm)	3.0	3.0	--	3.1
퓨즈 온도(℃)	178	180	--	--

부호의 설명

[0254] 1: 직경 0.5 mm의 반구형 팁을 가지는 바늘

2: 분리기

3: 분리기 고정 판

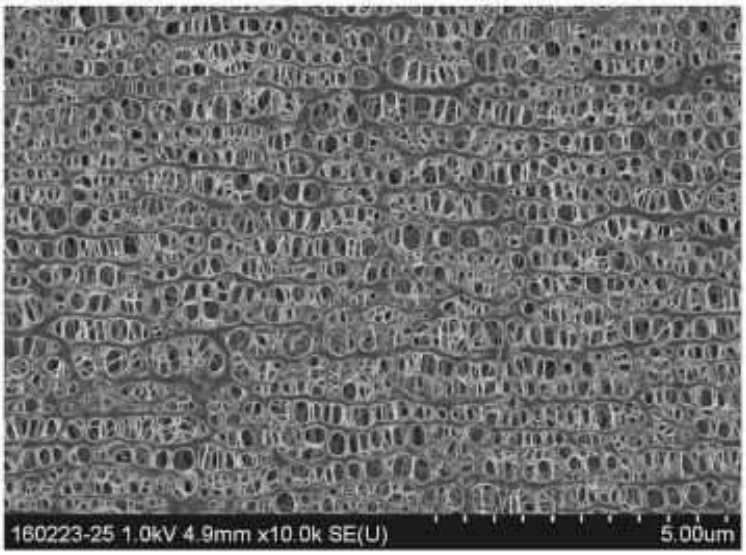
dia.: 판 개구부의 직경(11 mm)

D: 최대 천공 하중에서의 천공 깊이(천공 강도)(mm)

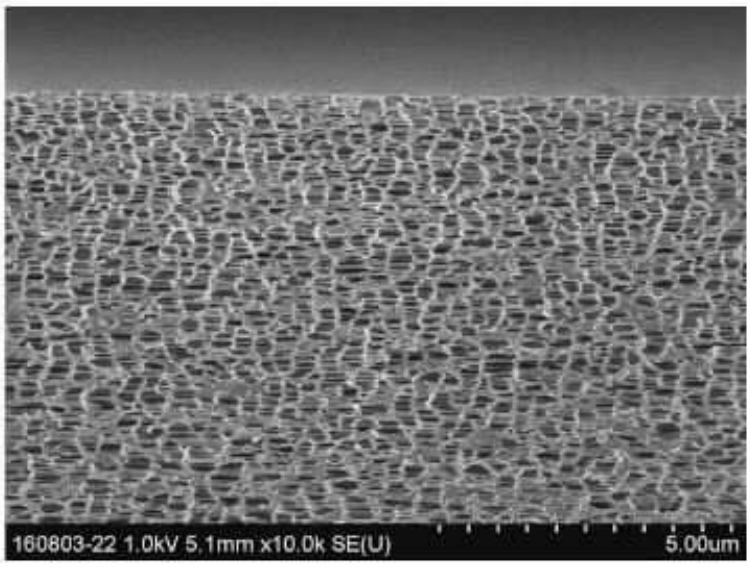
본 기재 또는 출원은 상기 실시예(example) 또는 실시예(embodiment)로 제한되지 않는다. 예를 들어, 일 실시예의 상기 리튬-이온 이차 전지 분리기는 전구체 또는 미세기공 필름, 주 성분으로 폴리올레핀 수지(A) 및 상기 기공 또는 미세 기공 필름의 상기 기공 또는 미세 기공의 표면 중 적어도 한 영역에 피복된 수지(B)를 포함할 수 있다. 실시예 1에서, 상기 수지(B)는 상기 폴리올레핀 수지(A)와 상이하고, 상기 수지(B)는 결과적으로 미세 기공을 생성하기 위하여 충분히 상기 필름의 기공을 충전할 수 있다.

도면

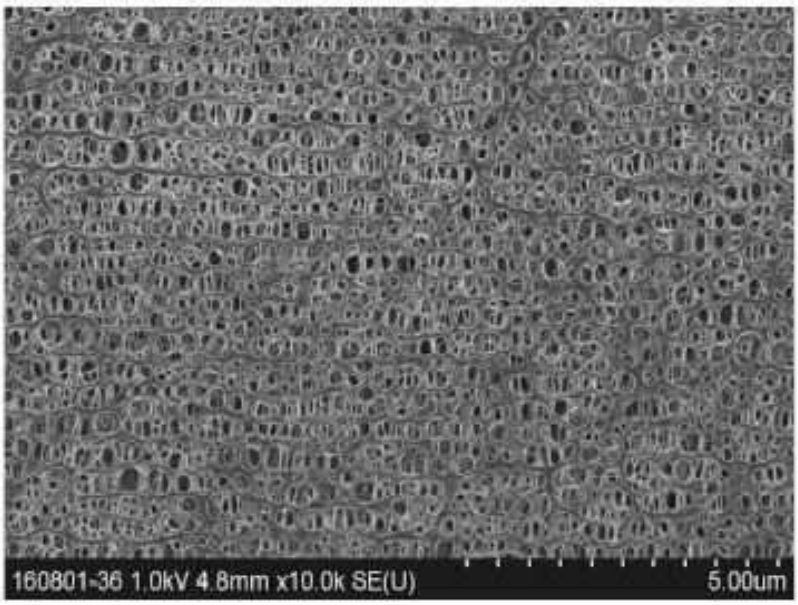
도면1



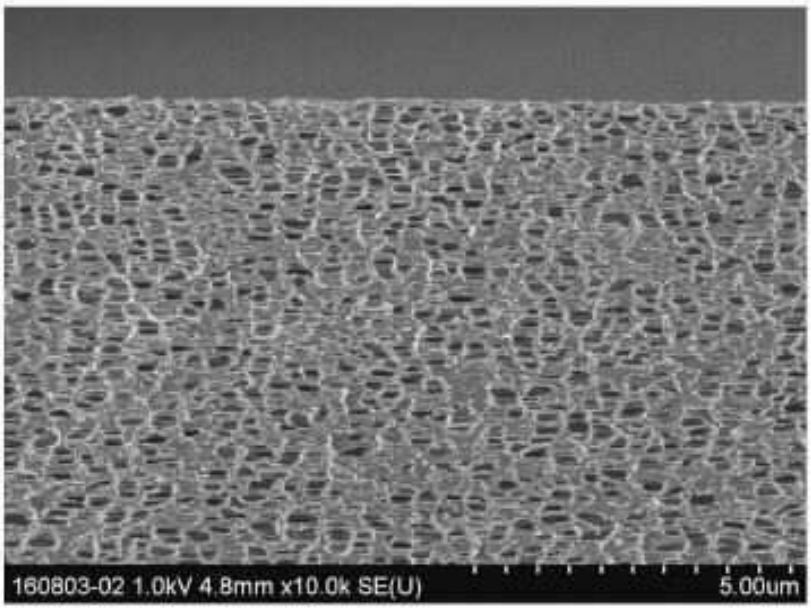
도면2


160803-22 1.0kV 5.1mm x10.0k SE(U)
5.00um

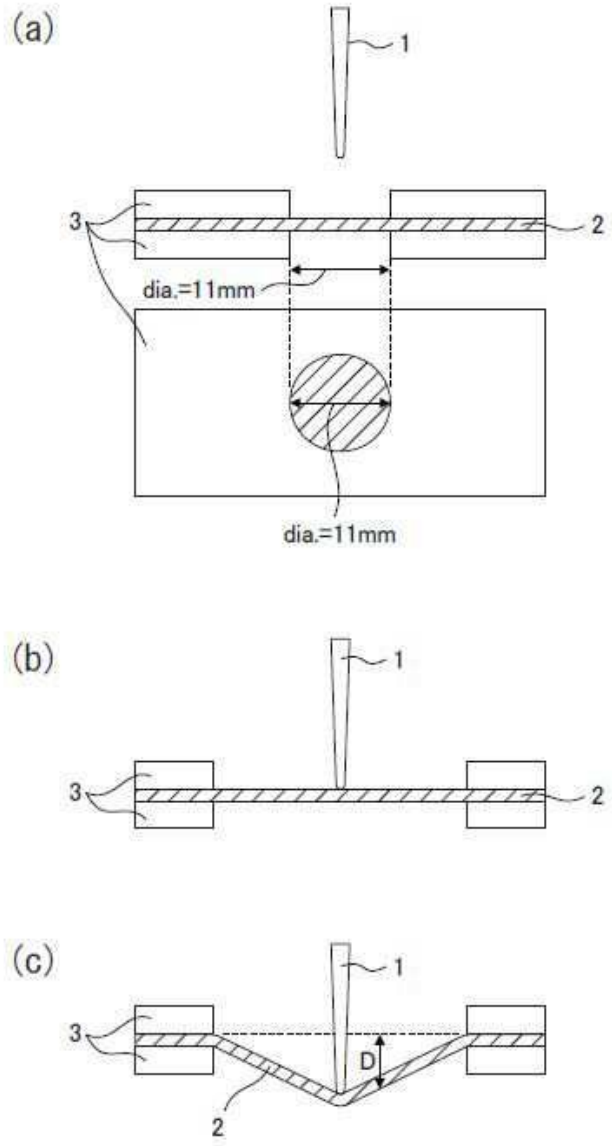
도면3


160801-36 1.0kV 4.8mm x10.0k SE(U)
5.00um

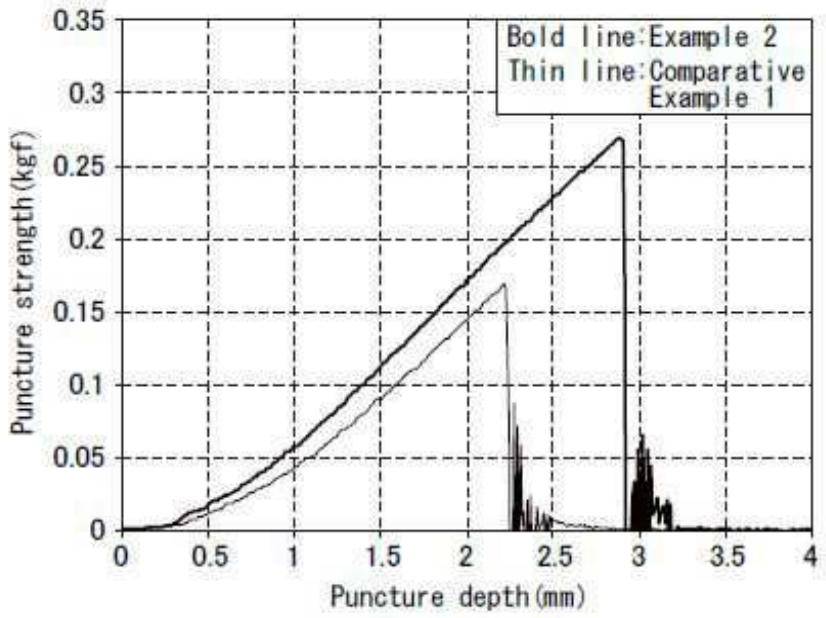
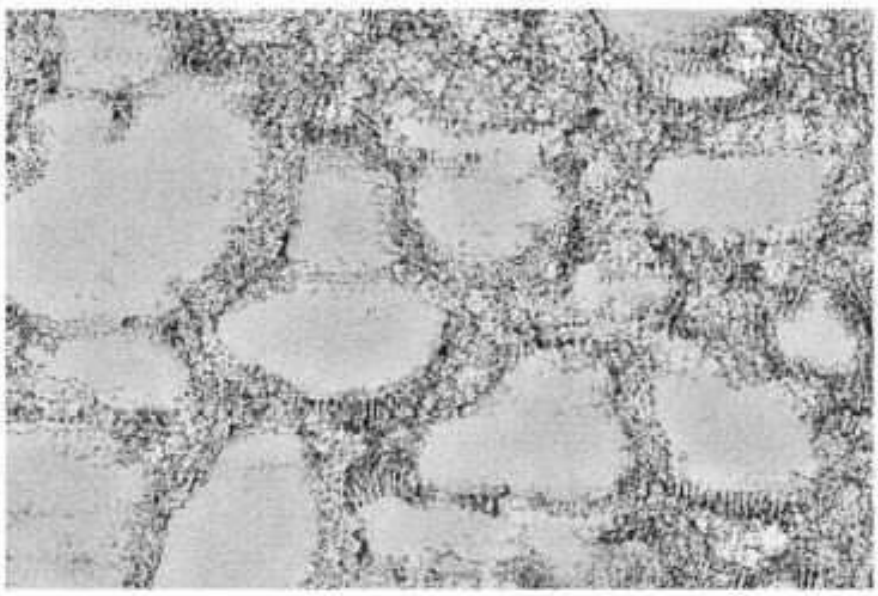
도면4



도면5



도면6


Bold line:Example 2
Thin line:Comparative Example 1
Puncture strength(kgf)
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
Puncture depth(mm)

도면7