



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월08일
(11) 등록번호 10-1765817
(24) 등록일자 2017년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 2/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0113360
(22) 출원일자 2014년08월28일
심사청구일자 2015년09월07일
(65) 공개번호 10-2016-0025897
(43) 공개일자 2016년03월09일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130093836 A
Polymer Science and Technology, 22(3) 242 (2011)

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
한성재
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
송현식
대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)
(74) 대리인
특허법인필엔은지
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 17 항

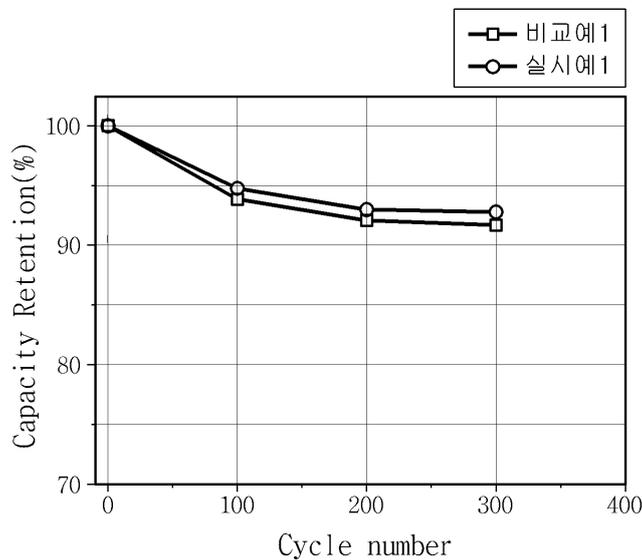
심사관 : 이옥주

(54) 발명의 명칭 **고온 안전성이 향상된 이차전지용 세퍼레이터 및 그의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 고분자 코팅층이 형성되어 고온 안전성이 확보되며, 전해질이 원활하게 이동할 수 있도록 소정 범위의 평균 직경을 갖는 기공이 형성되어 있는 이차전지용 세퍼레이터 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

임성갑

대전광역시 유성구 대학로 291, A-1301(구성동, 외
국인교수아파트)

유영민

서울특별시 송파구 잠전로9길 15, 202호(잠실동)

박관용

서울특별시 은평구 진관2로 67, 207동 108호(진관
동, 은평뉴타운우물골아파트)

김봉태

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

40 nm 내지 1 μm 범위의 평균 직경을 갖는 기공이 형성되어 있는 다공성 폴리올레핀 필름을 기체로 하고, 상기 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 고분자 코팅층이 형성되어 있는 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기공이 60 nm 내지 1 μm 범위의 평균 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 폴리올레핀 필름이 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리헥센, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, Polyvinylidene fluoride) 및 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA, Polymethylmethacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 다공성 폴리올레핀 필름이 분자량 200,000 내지 600,000 범위의 고밀도 폴리에틸렌 또는 상기 고밀도 폴리에틸렌과 분자량 1,000,000 이상의 초고밀도 폴리에틸렌의 혼합체로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고분자 코팅층이 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산, 헥사비닐 디실록산, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-디에틸닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물이 가교결합되어 형성된 것임을 특징으로 하는 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고분자 코팅층의 두께가 100 내지 400 nm인 것을 특징으로 하는 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 7

캐소드, 애노드, 및 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 이차전지에 있어서,

상기 세퍼레이터가 제1항 내지 제6항중 어느 한 항에 기재된 이차전지용 세퍼레이터인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 8

(S1) 40nm 내지 1 μm 의 평균 직경을 갖는 기공이 형성된 다공성 폴리올레핀 필름을 준비하는 단계; 및

(S2) 개시 기상화확증착 공정에 의해 상기 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 고분자 코팅층을 형성시키는 단계를 포함하는

이차전지용 세퍼레이터의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (S1)이 폴리올레핀계 수지; 및 액-액 상분리용 희석제와 보조 희석제가 중량 기준으로 9:1 내지 7:3의 비율로 혼합된 희석제를 사용하여 상분리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 수지와 희석제는 폴리올레핀계 수지 30 내지 60중량%와 희석제 70 내지 40중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 액-액 상분리용 희석제는 트리메틸올프로판 에스테르, 트리에틸렌글리콜 에스테르, 지방족 탄화수소계 용매, 식물성 기름 및 디알킬프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 보조 희석제는 액체 파라핀, 파라핀 오일(paraffin oil), 광유(mineral oil) 및 파라핀 왁스(paraffin wax)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 다공성 폴리올레핀 필름은 200 내지 220 $^{\circ}\text{C}$ 의 압출 온도, 180 내지 190 $^{\circ}\text{C}$ 의 T-die 온도 및 40 내지 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 캐스팅 온도에서 제조되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 고분자 코팅층이 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산, 헥사비닐 디실록산, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 모노머를 개시 화학기상증착시켜서 형성된 것을 특징으로 하는 이차전지용 세퍼레이터의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 개시 기상화확증착이 다공성 폴리올레핀 필름의 온도를 20 내지 35 °C로 유지하면서 수행되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 세퍼레이터의 제조방법.

청구항 16

제8항에 있어서,

상기 개시 기상화확증착이 40 내지 60°C 온도 및 150 내지 300 mTorr 압력의 반응기 챔버에서 수행되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 세퍼레이터의 제조방법.

청구항 17

제8항에 있어서,

상기 개시 기상화확증착이 10분 내지 60분간 수행되는 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온 안전성이 향상된 이차전지용 세퍼레이터 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 고분자 코팅층이 형성되어 고온 안전성이 확보되며, 전해질이 원활하게 이동할 수 있도록 하는 기공이 형성되어 있는 이차전지용 세퍼레이터 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 Ni-MH 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 그러나, 리튬 이차전지는 사용 환경에 따라 발열 현상이 발생하여 폭발을 일으키게 될 우려가 있다. 특히, 전기화학소자의 세퍼레이터 소재로 널리 사용되는 폴리올레핀 필름은 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 100°C 이상의 온도에서 극심하게 열수축되어 캐소드와 애노드 사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다. 특히, 습식법으로 제조된 폴리올레핀 세퍼레이터는 융점이 135°C 정도이고, 가공 온도는 110 내지 130°C 에서 이루어지게 되므로, 고온 안전성에 한계를 갖게 된다.

- [0004] 이러한 한계를 극복하기 위한 세퍼레이터로, 무기물 입자와 유기 바인더 고분자를 포함하여 이루어진 다공성 코팅층이 다공성 폴리올레핀 필름의 적어도 일면에 형성되어 있는 세퍼레이터(예: 엘지화학, SRS^R)가 있는데, 상기 다공성 코팅층은 전기화학소자의 고온 안전성을 향상시키는 장점이 있는 반면, 다공성 코팅층에 포함된 유기 바인더 고분자가 전지 성능을 저하시키는 단점도 있다.
- [0005] 한편, 습식법에 의한 다공성 필름의 제조방법은 필름을 구성하는 고분자와 혼련된 희석제가 어떠한 과정을 거쳐서 상분리되어 기공을 만드는가에 따라서 고-액 상분리법과 액-액 상분리법으로 분류된다. 두 가지 방법 모두 고분자와 희석제를 고온에서 혼합하여 단일상을 만드는 단계까지는 동일하나 상분리 메커니즘의 차이로 인해 최종적으로 제조되는 다공성 폴리올레핀 필름은 다른 특성을 갖게 된다.
- [0006] 고-액 상분리의 대표적인 조성으로는 폴리올레핀 수지에, 고-액 상분리를 일으킬 수 있는 희석제를 혼합하는 경우가 널리 알려져 있으며, 냉각을 거치면서 고분자가 결정화되어 고체화될 때까지 고분자의 고체화만 진행되어 희석제가 고분자 고체상 사이로 제거되면서 상분리가 일어난다. 다시 말하면, 고분자 사슬들이 결정화되면서 결정의 바깥으로 희석제를 밀어내며 상분리가 일어나게 되므로, 이 때 발생하는 상분리 상의 크기는 고분자 결정의 크기와 비견되는 매우 작은 크기를 갖게 되며, 분리된 상의 모양 및 크기 등의 구조를 다양하게 조절할 수 없는 단점이 있다.
- [0007] 본 발명자들은, PMI Capillary Flow Porometer로 측정시 40 nm 이하의 평균 직경을 갖는 기공이 형성된 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 고분자 코팅층을 형성시키면 다공성 폴리올레핀 필름의 고온 안전성은 향상되나, 고분자 코팅층에 의해 피브릴 두께가 두꺼워지고 기공이 막히게 되어 통기도(통기시간)가 증가하고 세퍼레이터의 성능 저하가 일어나며, 궁극적으로는 전지의 성능이 저하됨을 발견하였다.
- [0008] 또한, 기존의 액-액 상분리법을 이용하여 제조된 다공성 폴리올레핀 필름으로 된 세퍼레이터는 고-액 상분리법을 이용하여 제조된 세퍼레이터에 비해 기공 크기를 수십 nm 에서 수백 nm까지 자유롭게 조절할 수 있는 반면, 기공 크기가 커짐에 따라 세퍼레이터의 안전성이 저하될 우려가 있음을 발견하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명에서는 우수한 고온 안전성을 갖는 동시에 적절한 크기의 기공이 확보되어 있는 이차전지용 세퍼레이터 및 그의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0010] 또한, 본 발명에서는 세퍼레이터의 기공 폐색에 의한 전지 성능 저하가 발생하지 않는 이차전지도 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 양태에서는 40 nm 내지 1 μm 범위의 평균 직경을 갖는 기공이 형성되어 있는 다공성 폴리올레핀 필름을 기재로 하고, 상기 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 고분자 코팅층이 형성되어 있는 이차전지용 세퍼레이터가 제공된다.
- [0012] 상기 기공은 60 nm 내지 1 μm 범위의 평균 직경을 가질 수 있다.
- [0013] 상기 다공성 폴리올레핀 필름은 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, Polyvinylidene fluoride) 및 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA, Polymethylmethacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물로부터 제조될 수 있다.
- [0014] 상기 다공성 폴리올레핀 필름은 분자량 200,000 내지 600,000 범위의 고밀도 폴리에틸렌 또는 상기 고밀도 폴리에틸렌과 분자량 1,000,000 이상의 초고밀도 폴리에틸렌의 혼합체로부터 제조될 수 있다.
- [0015] 상기 고분자 코팅층은 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산, 헥사비닐 디실록산, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜 디아크릴

레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물이 가교결합되어 형성된 것일 수 있다.

- [0016] 상기 고분자 코팅층의 두께는 100 내지 400 nm일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 캐소드, 애노드, 및 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 이차전지에 있어서, 상기 세퍼레이터가 전술한 이차전지용 세퍼레이터인 이차전지가 제공된다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, (S1) 40 nm 내지 1 μm의 평균 직경의 기공이 형성된 다공성 폴리올레핀 필름을 준비하는 단계; 및 (S2) 개시 기상화학증착 공정(initiated Chemical Vapor Deposition: iCVD)에 의해 상기 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 고분자 코팅층을 형성시키는 단계를 포함하는 이차전지용 세퍼레이터의 제조방법이 제공된다.
- [0019] 상기 (S1)은 폴리올레핀계 수지; 및 액-액 상분리를 이룰 수 있는 희석제('액-액 상분리용 희석제')와 보조 희석제가 중량 기준으로 9:1 내지 7:3의 비율로 혼합된 희석제를 사용하여 상분리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 폴리올레핀계 수지와 희석제는 폴리올레핀계 수지 30 내지 60중량%와 희석제 70 내지 40중량%로 사용될 수 있다.
- [0021] 상기 액-액 상분리용 희석제는 트리메틸올프로판 에스테르, 트리에틸렌글리콜 에스테르, 지방족 탄화수소계 용매, 식물성 기름 및 디알킬프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0022] 상기 보조 희석제는 액체 파라핀, 파라핀 오일(paraffin oil), 광유(mineral oil) 및 파라핀 왁스(paraffin wax)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0023] 상기 다공성 폴리올레핀 필름은 200 내지 220 °C의 압출 온도, 180 내지 190 °C의 T-die 온도 및 40 내지 60 °C의 캐스팅 온도에서 제조될 수 있다.
- [0024] 상기 고분자 코팅층은 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산, 헥사비닐 디실록산, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 모노머를 개시 화학기상증착시켜서 형성된 것일 수 있다.
- [0025] 상기 개시 기상화학증착은 상기 다공성 폴리올레핀 필름의 온도를 20 내지 35 °C로 유지하면서 수행될 수 있다.
- [0026] 상기 개시 기상화학증착은 40 내지 60°C 온도 및 150 내지 300 mTorr 압력의 반응기 챔버에서 수행될 수 있다.
- [0027] 상기 개시 기상화학증착은 10분 내지 60분간 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 일 실시양태에 따르는 세퍼레이터는 소정의 평균 직경을 갖는 기공이 형성되어 있는 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 개시 화학기상증착에 의해 고분자 코팅층이 형성되어 있으므로, 열적 안정성과 기계적 강도가 우수한 동시에 전해질의 원활한 이동이 확보될 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 일 실시양태에 따르는 세퍼레이터를 포함하는 이차전지는 세퍼레이터의 기공 막힘에 의한 저항 증가가 방지되어 전지 성능이 개선되는 효과를 갖게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 비교예 1 및 실시예 2 각각의 리튬이차전지의 용량 유지율(Capacity Retention, %)을 나타낸 그래프이다.
 도 2는 비교예 1 및 실시예 2 각각의 리튬이차전지의 저항 증가율(Resistance Increase, %)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0032] 본 발명의 일 양태에서는 다공성 폴리올레핀 필름을 기재로 하고, 상기 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 고분자 코팅층이 형성되어 있으며, 상기 다공성 폴리올레핀 필름에는 40 nm 내지 1 μm 범위의 평균 직경 또는 60 nm 내지 1 μm 범위의 평균 직경 또는 60 nm 내지 70 nm 범위의 평균 직경을 갖는 기공이 형성되어 있는 이차전지용 세퍼레이터가 제공되는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 다공성 폴리올레핀 필름은 전기화학소자에 사용되는 평면상의 다공성 폴리올레핀계 필름이라면 모두 사용이 가능하며, 비제한적인 예로 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리렌텐, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, Polyvinylidene fluoride), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA, Polymethylmethacrylate), 또는 이들 혼합물을 포함하는 조성물을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0034] 폴리올레핀의 분자량은 시트형상으로 성형이 가능하다면 크게 중요하지 않으나, 강한 물성을 위해서는 1×10^5 내지 1×10^6 , 더 바람직하게는 2×10^5 내지 5×10^5 범위의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 비제한적인 예로는, 상기 다공성 폴리올레핀 필름으로 고밀도 폴리에틸렌을 사용하거나 또는 고밀도 폴리에틸렌과 초고밀도 폴리에틸렌을 혼합하여 사용할 수 있으며, 이 때, 고밀도 폴리에틸렌은 200,000 내지 600,000 범위의 분자량 범위의 분자량을 가질 수 있고, 초고밀도 폴리에틸렌은 1,000,000 이상의 분자량을 가질 수 있다.
- [0035] 다공성 폴리올레핀 필름을 제조하기 위한 조성물에는 필요한 경우 산화안정제, UV 안정제, 대전방지제, 기핵제(nucleating agent) 등 특정 기능향상을 위한 일반적 첨가제들이 더욱 첨가될 수 있다.
- [0036] 다공성 폴리올레핀 필름의 두께는 크게 제한이 없으나, 1 내지 100 μm 범위 또는 5 내지 30 μm 범위일 수 있다.
- [0037] 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 형성되는 고분자 코팅층은 가교도가 높은 모노머(monomer)에 의해 형성될 수 있으며, 가교도가 높은 모노머의 비제한적인 예로는 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산, 헥사비닐 디실록산, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-디에틸렌-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 모노머 화합물을 들 수 있다.
- [0038] 상기 가교도가 높은 모노머가 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 증착 코팅됨으로써 다공성 폴리올레핀 필름의 열 수축률 및 기계적 강도가 향상된다. 또한, 2종 이상의 모노머가 함께 사용되는 경우에는 세퍼레이터의 전해액 젖음성(wettability)이 향상될 수 있다.
- [0039] 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 형성된 고분자 코팅층은 100 내지 400 nm 또는 100 내지 200 nm 범위의 두께로 형성될 수 있다.
- [0040] 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 iCVD 코팅층이 형성되면 세퍼레이터의 고온 안전성이 향상될 수 있으며, 이러한 세퍼레이터의 고온 안전성은 iCVD 코팅 두께가 두꺼워질수록 향상된다(표 1 참조). 그런데, 세퍼레이터는 복수개의 기공들이 형성되어 있는 다공성 구조이므로, 세퍼레이터의 기공이 작게 형성된 경우, iCVD 코팅층 두께에 제한이 있게 된다.
- [0041] 고분자 코팅층이 상기 범위의 두께로 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 형성되는 경우, 통상적인 직경 크기의 기공, 즉, 40 nm 미만의 직경 크기를 갖는 기공이 형성된 다공성 폴리올레핀 필름에서는 기공 직경이 더 작아지거나 기공이 막히는 현상이 발생할 수 있다. 다공성 폴리올레핀 필름에 형성된 기공은 1 μm 이하의 최대 직경을 가질 수 있다.
- [0042] 예컨대, 평균 기공 크기(직경)가 38.0 nm인 다공성 폴리올레핀 필름(비교예 2)에 140 nm 두께의 iCVD 코팅층이 형성될 때(비교예 3), 폴리올레핀 필름의 기공 크기가 30.5 nm로 축소되면서 투과도가 78 sec에서 120 sec로 저하되고, 세퍼레이터의 이온 전도도는 $1.12 \text{ S/cm} \times 10E^{-3}$ 에서 $0.98 \text{ S/cm} \times 10E^{-3}$ 로 낮아진다(표 1 참조).
- [0043] 반면에, 다공성 폴리올레핀 필름이 보다 큰 기공 직경을 갖도록, 예컨대, 68.1nm의 평균 기공 직경을 갖도록 제조한 다공성 폴리올레핀 필름에 140 nm(실시예 1), 190 nm(실시예 2), 250 nm(실시예 3) 두께의 iCVD 코팅층이 형성되는 경우에는 평균 기공 크기가 각각 63.9 nm(실시예 1), 67.5 nm(실시예 2), 62.0 nm(실시예 3)로 감소하지만, 통기도나 이온전도도와 같은 세퍼레이터의 성능 저하가 발생하지 않는다(표 1 참조). 이러한 실험 결과는, 액-액 상분리와 같은 방법에 의해 기공 크기가 충분히 크게 형성된 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에는 열안정성이 확보될 만큼 충분히 두꺼운 iCVD 코팅층이 형성되더라도 세퍼레이터의 성능이 우수하게 유지될

수 있음을 나타낸다.

- [0044] 본 발명의 일 양태에서는 40 nm 내지 1 μm 범위의 평균 직경 또는 60 nm 내지 1 μm 범위의 평균 직경 또는 60 nm 내지 70 nm 범위의 평균 직경의 기공이 형성된 다공성 폴리올레핀 필름에 고분자 코팅층이 형성되므로, 상기 고분자 코팅층에 의해 기공 직경이 더 작아지거나 기공이 막히는 문제점이 발생하지 않으며 전해질의 원활한 이동도 가능하게 된다.
- [0045] 고분자 코팅층이 상기 하한치 미만의 두께로 형성되는 경우에는 세퍼레이터의 고온 열수축률이 커질 수 있으며, 상기 상한치보다 큰 두께로 형성되는 경우에는 기공을 막아 이차전지의 저항층으로 작용하여 이차전지의 성능을 저하시킬 우려가 있다.
- [0046] 본 발명의 다른 양태는 (S1) 40 nm 내지 1 μm 범위의 평균 직경의 기공이 형성된 다공성 폴리올레핀 필름을 준비하는 단계; 및 (S2) 개시 기상화확장 공정에 의해 상기 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 고분자 코팅층을 형성시키는 단계를 포함하는 이차전지용 세퍼레이터의 제조방법이다.
- [0047] 먼저, (S1) 단계를 살펴보면, 세퍼레이터의 고온 안전성(150 $^{\circ}\text{C}$, 30 min 수축률)을 현저하게 향상시킬 수 있을 만큼의 iCVD 코팅층 두께를 확보하기 위해서, 폴리올레핀계 수지 30 내지 60중량%; 및 액-액 상분리용 희석제와 보조 희석제가 9:1 내지 7:3의 비율로 이루어진 희석제 70 내지 40 중량%를 혼합하여 상분리하여 40 nm 내지 1 μm 범위의 평균 직경의 기공이 형성된 다공성 폴리올레핀 필름을 제공한다. 보다 바람직하게, 폴리올레핀계 수지와 희석제는 폴리올레핀계 수지 30 내지 40중량%와 희석제 70 내지 60중량%로 사용될 수 있다.
- [0048] 세퍼레이터의 고온 안전성(150 $^{\circ}\text{C}$, 30 min 수축률)을 현저하게 향상시킬 수 있을 만큼의 iCVD 코팅층 두께를 확보하기 위해서, 폴리올레핀에 따라, 액-액 상분리의 온도 및 분리되는 상의 크기를 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 열역학적 액-액 상분리 온도(cloud point)와 고액 상분리 온도와의 차이만큼 액-액 상분리에 의한 상(droplet)이 성장할 수 있는 시간이 존재하도록 한다. 따라서, 필름 제조시 압출기 티-다이(T-die)와 캐스팅 롤(casting roll) 사이에 급냉 공정을 거치게 될 때 액-액 상분리 상태에서의 체류 시간 및 액-액 상분리 상태가 유지되는 시간을 조절하여 droplet의 응집을 조절할 수 있고, 이러한 droplet은 추출에 의해 기공이 되므로 droplet의 크기를 조절하는 것으로부터 기공 크기를 조절할 수 있게 된다. 즉, 체류 시간에 따라 기공의 크기를 조절할 수 있으며 고-액 상분리법에 의한 필름의 기공크기 대비 수 배 이상의 기공크기를 가지는 필름으로 제조될 수 있다.
- [0049] 상기 액-액 상분리용 희석제의 비제한적인 예로는 트리메틸올프로판 에스테르, 트리에틸렌글리콜 에스테르, 지방족 탄화수소계 용매, 식물성 기름 및 디알킬프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.
- [0050] 트리메틸올프로판 에스테르의 비제한적인 예로는 엘지화학사의 제품명 BET가 있고, 구체적으로 BET는 트리메틸올프로판 트리(2-에틸헥사노에이트) (Trimethylolpropane tri(2-ethylhexanoate)) ('A'), 트리메틸올프로판디(2-에틸헥사노에이트)벤조에이트 (Trimethylolpropane di(2-ethylhexanoate)benzoate) ('B'), 트리메틸올프로판 (2-에틸헥사노에이트)디벤조에이트(Trimethylolpropane (2-ethylhexanoate) dibenzoate) ('C'), 및 트리메틸올프로판 트리벤조에이트 (Trimethylolpropane tribenzoate) ('D')을 포함하고, A:B:C:D의 조성비는 24 \pm 5: 43 \pm 5: 25 \pm 5 : 4 \pm 5일 수 있다.
- [0051] 트리에틸렌글리콜 에스테르의 비제한적인 예로는 엘지화학사의 제품명 EBN.W가 있고, 구체적으로 EBN.W는 트리에틸렌 글리콜 디(2-에틸헥사노에이트) (Tri-ethylene glycol di(2-ethylhexanoate)) ('A'), 트리에틸렌 글리콜 (2-에틸헥사노에이트) 벤조에이트 (Tri-ethylene glycol (2-ethylhexanoate)) benzoate ('B'), 및 트리에틸렌 글리콜 디벤조에이트 (Tri-ethylene glycol dibenzoate) ('C')를 포함하고, A:B:C의 조성비는 45 \pm 5: 43 \pm 5: 9 \pm 3일 수 있다.
- [0052] 지방족 탄화수소계 용매의 비제한적인 예로는 파라핀 오일, 미네랄 오일 등을 들 수 있고, 식물성 기름의 예로는 대두유(soybean oil), 해바라기유, 함유, 올리브유, 옥수수유, 면실유, 참깨유, 들깨유 등을 들 수 있으며, 디알킬프탈레이트의 비제한적인 예로는 디옥틸프탈레이트(Dioctylphthalate, DOP), 디부틸프탈레이트, 부틸벤질프탈레이트, 디이소데실프탈레이트, 디이소노닐프탈레이트, 디에틸헥실프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디펜틸프탈레이트, 디프로필프탈레이트를 들 수 있다. 상기 대두유는 리놀산, 올레산, 리노신산 등을 주성분으로 하는 것일 수 있다.
- [0053] 보조 희석제로는 폴리올레핀이 용융되는 전 온도 영역에서 폴리올레핀과 열역학적으로 단일상을 이루는 유기 액상 화합물을 사용할 수 있으며, 공정 안전성을 고려할 때 액체 파라핀, 파라핀 오일(paraffin oil), 광유

(mineral oil) 및 파라핀 왁스(paraffin wax)로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

- [0054] 폴리올레핀계 수지와 희석제의 혼합물은, 예컨대, 압출 온도 200 내지 220 °C, T-die 온도 180 내지 190 °C, 캐스팅(casting) 온도 40 내지 60 °C로 조절하여 통상의 필름 제조 방식을 따라 두께 약 800 내지 1200 μm의 시트로 제조된 후, MD 방향으로 105 내지 120 °C에서 4 내지 7배, TD 방향으로 4 내지 7배 축차 연신된다. 이어서, 상온의 염화 메틸렌을 이용하여 액체 파라핀을 추출한다. 이어서, 128 °C 내지 132 °C의 온도에서 30초 내지 2분간 열고정하여 다공성 폴리올레핀 필름을 수득한다.
- [0055] 상기 압출시 압출기의 T-die와 캐스팅 롤(casting roll)의 온도차(delta T)를 작게 하는 것이 폴리올레핀 필름의 결정화도를 높이고 균일한 기공 크기를 형성함에 있어서 유리하다. 따라서 상기 온도차를 예를 들면, 120 내지 160°C로 조절할 수 있다.
- [0056] 폴리올레핀계 수지와 희석제의 혼합물을 시트로 성형한 후에 연신하여 필름을 제조하고, 상기 연신된 필름을 유기 용매를 사용하여 추출 및 건조하고, 상기 건조된 필름을 열고정하여 폴리올레핀 필름을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 제조된 다공성 폴리올레핀 필름을 에이징하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 에이징하는 단계는 예를 들면, 24 시간 동안 50 내지 80°C의 온도에서 실시될 수 있다.
- [0058] 이와 같이 제조된 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 가교도가 높은 모노머를 개시 화학기상증착시킨다. 이를 위해, 기상의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 모노머의 중합을 일으키는 화학기상증착 반응기 챔버를 사용할 수 있다. 개시제로는 tert-butyl peroxide(TBPO)와 같은 과산화물(peroxide)이 주로 사용되는데, 이 물질은 110°C 정도의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서, 약 150°C 전후에서 열분해를 하게 된다. 상기 개시제로 tert-butyl peroxide(TBPO)와 같이 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 것 말고도, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등을 이용할 수도 있다.
- [0059] 개시 화학기상증착 공정은 가열된 필라멘트 열원이나 UV 등의 에너지 공급으로 코팅층의 증착이 일어나기 때문에 기존의 무기박막 증착에 사용되는 화학기상증착 공정과 크게 다를 것이 없어 보이지만, 개시 화학기상증착 공정은 200°C 내지 350°C 범위의 낮은 필라멘트 온도에서 공정이 이루어지며, 증착이 이루어지는 기관 표면의 온도가 10~50°C 또는 20 내지 35 °C로 낮게 유지될 수 있어서 기계적/열적 특성이 취약한 폴리올레핀 필름에 적용하기에 바람직하다. 또한, 다공성 폴리올레핀 필름의 온도가 10 내지 50°C 또는 20 내지 35 °C 범위로 유지되면서 증착이 이루어지므로, 증착이 적절한 속도로 이루어질 수 있는 동시에 'foggy'하지 않은 상태의 피브릴 코팅층이 형성될 수 있다.
- [0060] 또한, 개시 화학기상증착 공정을 50 내지 1000mTorr 또는 150 내지 300 mTorr 범위의 진공 상태에서 수행함으로써, 증착이 형성되지 않는 현상이나 증착 속도가 느려지는 현상을 방지할 수 있고, 또한, 고진공 장비가 필요하지 않은 공정상 이점이 있다.
- [0061] 개시 화학기상증착 공정은 5분 내지 60분동안 수행함으로써 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 100 내지 400 nm 두께의 고분자 코팅층을 형성시킬 수 있다. 상기 시간동안 개시 화학기상증착 공정을 실시함에 따라 증착 코팅층의 두께가 너무 얇게 형성되거나 두껍게 형성되는 현상을 방지할 수 있다.
- [0062] 본 발명은 또한, 캐소드, 애노드, 상기 세퍼레이터 및 전해질을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0063] 상기 이차 전지 중 리튬 이차 전지가 바람직하며, 이의 구체적인 예로는 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등이 있다.
- [0064] 이차전지는 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면 양 전극과 전술한 세퍼레이터를 개재하여 조립한 후 전해질을 주입하여 제조한다.
- [0065] 상기 전극으로는 크게 제한이 없으나, 캐소드 활물질은 이차전지의 캐소드에 사용될 수 있는 통상적인 캐소드 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물 또는 이들의 조합에 의해서 형성되는 복합 산화물 등과 같이 리튬 흡착 물질 등이 바람직하다. 또한, 애노드 활물질은 이차전지의 애노드에 사용될 수 있는 통상적인 애노드 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속, 또는 리튬 합금과 카본, 석유 코크, 활성화 카본, 그라파이트 또는 기타 카본류 등과 같은 리튬 흡착 물질 등이 바람직하다.
- [0066] 전술한 캐소드/애노드 활물질을 각각 캐소드 전류 집전체, 즉 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의해서 제조

되는 호일(foil) 및 애노드 전류 집전체, 즉 구리, 금, 니켈 혹은 구리 합금 혹은 이들의 조합에 의해서 제조되는 호일에 결합시킨 형태로 전극을 구성한다.

[0067] 본 발명에서 사용될 수 있는 전해액은 A^+B^- 와 같은 구조의 염으로서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온이나 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온이나 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디프로필카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 아세토니트릴(acetonitrile), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 디에톡시에탄(diethoxyethane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 에틸메틸카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 감마 부티로락톤(GBL) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 및 해리된 것이 바람직하다.

[0068] 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0069] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0070] 비교예 1: 세퍼레이터의 제조 (액-액 상분리법)

[0071] 분자량(Mw) 500,000인 HDPE(High Density Poly Ethylene) 35 중량%, 및 상기 수지와 열역학적으로 액-액 상분리를 이룰 수 있는 희석제(soybean oil, 백설)와 보조 희석제인 액체 파라핀(극동유화 LP-350F)이 중량 기준으로 8:2의 비율로 혼합된 희석제 65중량%를 혼합하고 압출 온도는 210 °C, T-die 온도는 185 °C, casting 온도는 50 °C로 조절하고 통상의 필름 제조 방식을 따라 두께 약 800 내지 1200 μm의 시트를 제조한 후 MD 방향으로 105 °C에서 6배, TD 방향으로 124 °C에서 6.5배 축차 연신을 시켰다. 이어서, 상온의 염화 메틸렌을 이용하여 액체 파라핀을 추출하였다. 이어서, 131 °C의 온도에서 1분간 열고정하여 다공성 폴리올레핀 필름을 얻었다.

[0072] 비교예 2: 세퍼레이터의 제조 (고-액 상분리법)

[0073] 분자량(Mw) 500,000인 HDPE(High Density Poly Ethylene)와 액체 파라핀(극동유화 LP-350F)을 30:70 또는 40:60의 중량비로 혼합하고 통상의 필름 제조 방식을 따라 두께 약 800 내지 1200 μm의 시트를 제조한 후 MD 방향으로 115°C 에서 6배, TD 방향으로 120°C에서 6.5배 축차 연신을 시켰다. 이어서, 상온의 염화 메틸렌을 이용하여 액체 파라핀을 추출하였다. 이어서, 131°C의 온도에서 1분간 열고정하여 다공성 폴리올레핀 필름을 얻었다.

[0074] 비교예 3: 세퍼레이터의 제조

[0075] 45°C의 온도 및 250 mtorr의 압력을 갖는 반응기 챔버 내에서, 비교예 2에서 수득한 다공성 폴리올레핀 필름이 25 °C의 온도로 유지되도록 하면서 헥사비닐 디실록산(hexavinyl disiloxane: HVDS) 모노머를 개시 화학기상증착시켜서, 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 140 nm 두께의 고분자 코팅층이 형성된 이차전지용 세퍼레이터를 제조하였다.

[0076] 실시예 1: 세퍼레이터의 제조

[0077] 45 °C의 온도 및 250 mtorr의 압력을 갖는 반응기 챔버 내에서, 비교예 1에서 수득한 다공성 폴리올레핀 필름이 25 °C의 온도로 유지되도록 하면서 헥사비닐 디실록산 모노머를 개시 화학기상증착시켜서, 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 140 nm 두께의 고분자 코팅층이 형성된 이차전지용 세퍼레이터를 제조하였다.

[0078] 실시예 2: 세퍼레이터의 제조

[0079] 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 190 nm 두께의 고분자 코팅층을 형성시키는 것을 제외하고, 실시예 1 과 동일한 방법으로 이차전지용 세퍼레이터를 제조하였다.

[0080] 실시예 3: 세퍼레이터의 제조

[0081] 다공성 폴리올레핀 필름의 표층 피브릴에 250 nm 두께의 고분자 코팅층을 형성시키는 것을 제외하고, 실시예 1 과 동일한 방법으로 이차전지용 세퍼레이터를 제조하였다.

[0082] 평가예 1: 세퍼레이터의 물성 평가

[0083] 상기 비교예와 실시예에서 제조한 세퍼레이터의 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

		비교예1	비교예2	비교예3	실시예1	실시예2	실시예3
코팅층 두께 (nm)		0	0	140	140	190	250
세퍼레이터 두께 (μm)		14.3	14.4	14.6	14.4	14.5	14.6
평균기공직경/ 최대기공직경 (nm)		68.1/100.1	38.0/44.3	30.5/41.2	63.9/94.0	67.5/91.0	62.0/90.0
공극율 (%)		51.3	50.2	-	-	-	-
투과도(sec)		55	78	120	67	67	65
열수축율 MD/TD (%)	120℃, 1 hr	5.1/1.1	4.8/1.7	0/0	0/0	0/0	0/0
	130℃, 30 min	13.8/11.8	14.6/12.3	2.3/0.3	2.8/0.6	2.0/0.0	1.2/0.0
	150℃, 30 min	-	-	48.8/46.4	50.0/47.2	24.8/23.5	10.5/9.8
AC 임피던스 (Ω)		0.52	0.68	0.87	0.53	0.54	0.54
이온 전도도 (S/cm*10E-3)		1.38	1.12	0.98	1.41	1.43	1.43

[0085] 상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 실시예 1 내지 3에서 제조된 세퍼레이터는 비교예 1 및 2에서 제조된 세퍼레이터보다 보다 적은 열수축율을 나타내어 고온 안전성 측면에서 현저하게 우수한 것으로 증명되었다. 특히, 실시예 2의 세퍼레이터는 150℃, 30분에서의 열수축률이 MD/TD 25% 정도이어서, 알루미늄 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 다공성 폴리올레핀 필름에 형성시킨 세퍼레이터와 유사한 수준에 상응하는 수축률을 나타낸다.

[0086] 또한, 실시예 1 내지 3에서 제조된 세퍼레이터는 비교예 2 및 3에서 제조된 세퍼레이터보다 큰 평균 기공 직경 및 최대 기공 직경을 나타내어 공극율, AC 임피던스 및 이온 전도도 측면에서 현저하게 우수한 것으로 증명되었다.

[0087] 상기 표 1에서 공극율 항목은 비교예 1과 비교예 2 각각에서 수득된 다공성 폴리올레핀 필름이 유사한 공극율을 갖지만 상이한 직경의 기공으로 형성될 수 있음을 나타내기 위해 기재한 것이며, 비교예 3 및 실시예 1 내지 3의 세퍼레이터의 경우에는 세퍼레이터가 두 가지 물질로 이루어져 있기 때문에 정확한 공극율 측정이 곤란하였다.

[0088] 개시 화학기상증착 코팅층이 형성되지 않은 비교예 1 및 비교예 2의 세퍼레이터에서는 폴리에틸렌 특성상, 용융(melting) 온도보다 높은 150℃에서 용융이 일어나 수축률을 측정하는 것이 불가능하였다.

[0089] 평가예 2: 이차전지의 성능 평가

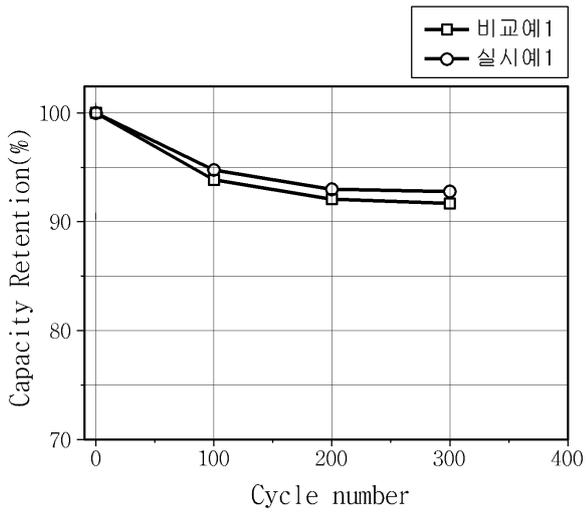
[0090] 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 세퍼레이터를 사용하는 것을 제외하고, 상기 세퍼레이터를 채용한 전지셀의 물성을 평가하기 위해, LiMn₂O₄ (LMO)/3성분계 양극 활물질(NMC)를 블렌딩하여 제조한 양극, 흑연/비정질 탄소를

블렌딩하여 제조한 음극, 카보네이트계 전해액을 사용하여 동일하게 제작된 40 mAh 용량의 리튬 이차전지에 대하여 2C에서 300회 사이클 충/방전한 결과를 측정하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0091] 도 1과 도 2에 따르면, 실시예 2의 세퍼레이터를 채용한 리튬이차전지가 비교예 1의 세퍼레이터를 채용한 리튬이차전지에 비해 저항 증가율이 낮고 용량 유지율은 높은 것으로 증명되었다.

도면

도면1



도면2

