



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년10월10일  
 (11) 등록번호 10-1660210  
 (24) 등록일자 2016년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 HO1M 2/16 (2006.01) HO1M 10/0525 (2010.01)  
 (52) CPC특허분류  
 HO1M 2/1686 (2013.01)  
 HO1M 10/0525 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2016-0064611  
 (22) 출원일자 2016년05월26일  
 심사청구일자 2016년05월26일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2015-233932 2015년11월30일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR 101489627 B1  
 KR1020100025568 A

(73) 특허권자  
 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤  
 일본국 도쿄도 주오꾸 신카와 2쵸메 27반 1코  
 (72) 발명자  
 하세가와, 히로히코  
 일본 792-0015 에히메켄 니이하마시 오에초 1방  
 1코 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내  
 (74) 대리인  
 장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이옥주

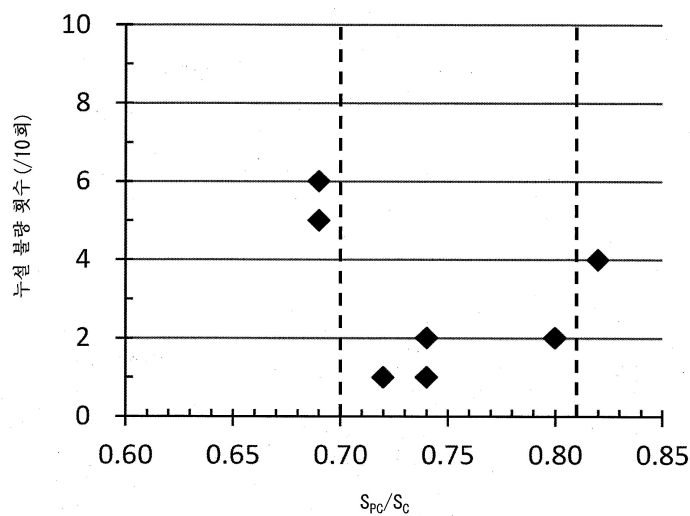
(54) 발명의 명칭 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터, 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지

**(57) 요약**

본 발명의 과제는 가열 형상 유지성 및 이온 투과성이 우수함과 함께, 박막이면서 누설 불량률의 발생을 저감시킨 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 제공하는 것이다.

본 발명의 해결 수단인 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름과 내열층을 포함하고, 막 두께가 8 내지 20 $\mu$ m, 걸리값이 250초/100cc 이하이고,  $0.70 \leq S_{PC}/S_C \leq 0.81$ 을 만족한다. 여기서,  $S_C$ 는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 소정 크기로 잘라내서 겹친 상태에서 측정된 제1 DSC 곡선에 있어서의 피크 면적이고,  $S_{PC}$ 는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로부터 내열층을 제거한 후, 소정 크기로 잘라내서 겹친 상태에서 측정된 제2 DSC 곡선에 있어서의 피크와 제1 DSC 곡선에 있어서의 피크의 겹쳐진 부분의 면적이다.

**대표도 - 도2**



(52) CPC특허분류

*H01M 2/1653* (2013.01)

*H01M 2/1673* (2013.01)

*Y02E 60/122* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

폴리올레핀을 50체적% 이상으로 포함하는 다공질 필름과, 내열층을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서,

막 두께가 8 내지 20 $\mu$ m이고,

걸리값이 250초/100cc 이하이고,

하기 식 (1)을 만족하는 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

$$0.70 \leq S_{pc}/S_c \leq 0.81 \quad \dots \text{식 (1)}$$

여기서,  $S_c$ 는 상기 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 소정 크기로 잘라내서 접친 상태에서 측정된 제1 DSC(Differential Scanning Calorimetry: 시차 주사 열량 측정) 곡선에 있어서의 피크 면적이고,

$S_{pc}$ 는 상기 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로부터 상기 내열층을 제거한 후, 소정 크기로 잘라내서 접친 상태에서 측정된 제2 DSC 곡선에 있어서의 피크와 상기 제1 DSC 곡선에 있어서의 피크의 겹쳐진 부분의 면적이다.

**청구항 2**

정극과, 제1항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 부극이 이 순서대로 배치되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지용 부재.

**청구항 3**

제1항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구비하는 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터, 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 비수 전해액 이차 전지, 특히 리튬 이차 전지는 에너지 밀도가 높으므로 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등에 사용하는 전지로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 이들 리튬 이차 전지로 대표되는 비수 전해액 이차 전지는, 전지의 과충 또는 전지를 사용하고 있는 기기의 과충 등의 사고에 의해 내부 단락·외부 단락이 발생한 경우에 대전류가 흘러서 심하게 발열한다. 그로 인해, 비수 전해액 이차 전지에는 일정 이상의 발열을 방지하고, 높은 안전성을 확보할 것이 요구되고 있다.

[0004] 이러한 안전성의 확보 수단으로서, 이상 발열 시에 세퍼레이터에 의해 정-부극간의 이온 통과를 차단하여, 한층 더 발열을 방지하는 셋 다운 기능을 부여하는 방법이 일반적이다. 셋 다운 기능을 세퍼레이터에 부여하는 방법 으로서는, 이상 발열 시에 용융되는 재질을 포함하는 다공질 필름을 세퍼레이터로서 사용하는 방법을 들 수 있다. 즉, 상기 세퍼레이터를 사용한 전지는 이상 발열 시에 다공질 필름이 용융·무공화되어 이온의 통과를 차단하여, 한층 더 발열을 억제할 수 있다.

[0005] 이러한 셋 다운 기능을 갖는 세퍼레이터로서는 예를 들어 폴리올레핀계의 다공질 필름이 사용된다. 상기 다공질 필름을 포함하는 세퍼레이터는 전지의 이상 발열 시에는 약 80 내지 180 $^{\circ}$ C에서 용융·무공화됨으로써 이온의

통과를 차단(셋 다운)함으로써, 한층 더 발열을 억제한다. 이러한 셋 다운 기능을 갖는 폴리올레핀계의 다공질 필름을 얻기 위한 여러가지 제조 방법이 제안되어 있다(특허문헌 1, 특허문헌 2, 특허문헌 3).

[0006] 그러나 발열이 심한 경우 등에는, 상기 다공질 필름을 포함하는 세퍼레이터는 수축이나 파막 등에 의해 정극과 부극이 직접 접촉하여, 단락을 일으킬 우려가 있다. 이와 같이, 폴리올레핀계의 다공질 필름을 포함하는 세퍼레이터는 형상 안정성이 불충분하여, 단락에 의한 이상 발열을 억제할 수 없는 경우가 있었다.

[0007] 따라서, 고온에서의 형상 안정성(가열 형상 유지성)이 우수한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서, 내열층을 적층한 적층 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터가 제안되어 있다(특허문헌 4, 특허문헌 5).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소60-242035호 공보(1985년 12월 2일 공개)
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평10-261393호 공보(1998년 9월 29일 공개)
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2002-69221호 공보(2002년 3월 8일 공개)
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2000-30686호 공보(2000년 1월 28일 공개)
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2004-227972호 공보(2004년 8월 12일 공개)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 그런데, 리튬 이차 전지는 용도 확대에 따라, 한층 더 고에너지 밀도화가 요구되고 있다. 에너지 밀도를 높이는 수단으로서, 적층 세퍼레이터를 박막으로 하고, 그 만큼 정극·부극의 양을 증가시키는 방법이 간편하다. 그러나, 이 방법에서는 도 3에 도시된 바와 같이, 정극이나 부극의 요철에 의해 적층 세퍼레이터가 받는 대미지의 영향이 크고, 본래의 기능인 절연성이 저하되고, 전지 조립 초기에 누설 불량이 증가된다는 문제가 발생한다. 세퍼레이터의 공극률을 작게 하면 누설 불량의 발생을 억제할 수 있지만, 이온 투과성이 저하된다.

[0010] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 가열 형상 유지성 및 이온 투과성이 우수함과 함께, 박막이면서 누설 불량의 발생을 저감시킨 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터, 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지를 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명자는, 내열층을 제거하기 전과 후에 있어서의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 용융 거동의 차이와 누설 불량의 발생률이 상관되어 있는 것을 처음으로 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름과, 내열층을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서, 막 두께가 8 내지 20 $\mu$ m이고, 걸리값이 250초/100cc 이하이고, 하기 식 (1)을 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0013]  $0.70 \leq S_{PC}/S_C \leq 0.81$                       ... 식 (1)

[0014] 여기서,  $S_C$ 는 상기 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 소정 크기로 잘라내서 겹친 상태에서 측정된 제1 DSC 곡선에 있어서의 피크 면적이고,  $S_{PC}$ 는 상기 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로부터 상기 내열층을 제거한 후, 소정 크기로 잘라내서 겹친 상태에서 측정된 제2 DSC 곡선에 있어서의 피크와 상기 제1 DSC 곡선에 있어서의 피크의 겹쳐진 부분의 면적이다.

[0015] 또한, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 부재는, 정극과, 상기 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 부극이 이 순서대로 배치되어 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지는, 상기 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 포함하는 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

[0017] 본 발명에 따르면, 가열 형상 유지성 및 이온 투과성이 우수함과 함께, 박막이면서 누설 불량의 발생을 저감시킬 수 있다는 효과를 발휘한다.

**도면의 간단한 설명**

[0018] 도 1은 내열층을 제거하기 전과 후에 있어서의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 DSC 곡선의 차이를 도시하는 모식도이다.

도 2는 실시예 및 비교예에 있어서의  $S_{PC}/S_C$ 와 누설 불량도의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 3은 적층 세퍼레이터의 박막화에 의한 누설 불량도의 발생을 도시하는 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 본 발명의 일 실시 형태에 대해서 이하에 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 이하에 설명하는 각 구성으로 한정되는 것은 아니고, 특히 청구 범위에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합해서 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서에 있어서 특기하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는 「A 이상 B 이하」를 의미한다.

[0020] [1. 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터]

[0021] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 비수 전해액 이차 전지에 있어서 정극과 부극 사이에 배치되고, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 필름과, 다공질 필름 중 적어도 한쪽 면에 적층된 내열층을 포함한다.

[0022] 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 막 두께는 8 내지 20 $\mu$ m이고, 10 내지 16 $\mu$ m가 보다 바람직하다. 이와 같이 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 막 두께를 얇게 함으로써 정극·부극의 양을 증가시킬 수 있고, 그 결과 고에너지 밀도화를 도모할 수 있다.

[0023] 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 투기도는 충분한 이온 투과성을 얻기 위해서, 겉리값으로 250초/100cc 이하이고, 보다 바람직하게는 200초/100cc 이하이다.

[0024] 상기한 바와 같이 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 막 두께를 8 내지 20 $\mu$ m로 하면, 비수 전해액 이차 전지의 고에너지 밀도화가 도모되지만, 누설 불량이 발생하기 쉬워진다. 또한, 겉리값이 250초/100cc 이하인 경우, 이온 투과성이 우수하지만, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터 중의 수지량이 적기 때문에 누설 불량이 발생하기 쉬워진다.

[0025] 따라서, 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와 그 적층 세퍼레이터로부터 내열층을 제거한 다공질 필름 단체(單體)의 용융 거동의 차이와, 누설 불량도의 발생률이 상관되어 있는 것을 처음으로 알아내어, 상기 막 두께 및 투기도를 갖고 있으면서 누설 불량도의 발생을 억제할 수 있는 본 발명을 완성시켰다.

[0026] 즉, 본 발명자들은 시차 주사 열량 측정(Differential Scanning Calorimetry: DSC)에서 얻어진 차트(이하, DSC 곡선이라고 함)의 결정 용해에 대응하는 피크 면적에 착안하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터에서의 측정 결과의 피크 면적에 대한, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와 그 적층 세퍼레이터로부터 내열층을 제거한 다공질 필름 단체의 측정 결과의 DSC 곡선에 있어서의 피크의 겹쳐진 부분의 면적 비율 범위를 규정했다. 여기서 피크 면적이란, DSC 곡선의 피크 이외의 부분에서 구해지는 베이스 라인과 DSC 곡선으로 둘러싸이는 영역의 면적이다.

[0027] 또한, 내열층의 제거 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 테이프에 의한 박리나, 내열층이 용해되는 용매에 의해 내열층을 제거해도 된다.

[0028] 구체적으로는, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 소정 크기로 잘라내고, 복수매를 겹쳐서 알루미늄

팬에 넣은 상태에서 제1 DSC 곡선을 측정한다. 또한, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로부터 내열층을 제거한 다공질 필름 단체를 소정 크기로 잘라내고, 복수매를 겹쳐서 알루미늄 팬에 넣은 상태에서 제2 DSC 곡선을 측정한다. 그리고, 제1 DSC 곡선에 있어서의 피크 면적  $S_c$ 에 대한, 제1 DSC 곡선과 제2 DSC 곡선의 피크의 겹쳐진 부분의 면적  $S_{pc}$ 의 비율( $=S_{pc}/S_c$ )이

[0029]  $0.70 \leq S_{pc}/S_c \leq 0.81$  ... 식 (1)

[0030] 을 만족한다.

[0031] 제1 DSC 곡선과 제2 DSC 곡선의 피크의 겹쳐진 부분은, 베이스 라인과 제1 DSC 곡선으로 둘러싸이는 영역과, 베이스 라인과 제2 DSC 곡선으로 둘러싸이는 영역이 중첩되는 부분이다.

[0032] 도 1은 제2 DSC 곡선(실선)과, 제1 DSC 곡선(점선)을 도시하는 모식도이다. 도 1에 도시하는 예에서는, 120 내지 160℃ 부근에 있어서 흡열 피크가 보이고, 제1 DSC 곡선에서는 제2 DSC 곡선보다 고온측으로 피크가 시프트되어 있다. 여기서, 다공질 필름의 흡열 피크를 확인할 수 있는 온도 범위에 있어서, 내열층의 흡열량은 다공질 필름의 흡열량에 비해 무시할 수 있을 정도로 작다. 즉, 이 피크의 시프트는 내열층이 적층되어 있는 상태와 그렇지 않은 상태에서, 다공질 필름의 결정 상태에서 기인한 용융 거동이 변화되고 있는 것에서 기인한다. 또한, DSC 곡선은 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터 1매의 단위 면적당 열량의 측정 결과를 나타내고 있다.

[0033] 후술하는 실시예에서 나타낸 바와 같이, 상기 식 (1)을 만족하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 그렇지 않은 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와 비교하여 누설 불량률이 낮아지는 것이 확인되었다. 그로 인해 상기 식 (1)을 만족함으로써, 누설 불량률의 발생을 억제할 수 있다. 특히, 막 두께: 8 내지 20 $\mu$ m, 걸리값: 250초/100cc 이하를 갖는 누설 불량률이 발생하기 쉬운 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터에 있어서, 상기 식 (1)을 만족함으로써 본 발명의 효과를 현저하게 실현시킬 수 있다.

[0034] 또한, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 MD(Machine Direction) 방향(기계 방향, 세로 방향)의 인장 탄성 계수와 막 두께의 곱인 MD 탄성력이 8N/mm 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10N/mm 이상이다. 이에 의해, 생산 상의 취급성을 향상시킬 수 있다.

[0035] [1-1. 다공질 필름]

[0036] 다공질 필름은, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질이며 막 형상의 기재(폴리올레핀계 다공질 기재)이면 되고, 그 내부에 연결된 세공을 갖는 구조를 갖고, 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체나 액체가 투과 가능한 필름이다.

[0037] 다공질 필름은 전지가 발열했을 때 용융되어 무공화됨으로써, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터에 섯다운 기능을 부여하는 것이다. 다공질 필름은 1개 층을 포함하는 것이어도 되고, 복수의 층으로 형성되는 것이어도 된다.

[0038] 다공질 필름의 막 두께는 3 내지 16 $\mu$ m가 바람직하고, 5 내지 14 $\mu$ m가 보다 바람직하다. 이에 의해, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얇게 하고, 그 만큼 정극·부극의 양을 증가시킬 수 있고, 그 결과 고에너지 밀도화를 도모할 수 있다.

[0039] 다공질 필름의 투기도는, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서 사용했을 때 충분한 이온 투과성을 얻기 위해서, 걸리값으로 50 내지 200초/100cc의 범위인 것이 바람직하고, 60 내지 180초/100cc의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0040] 다공질 필름에 있어서의 폴리올레핀 성분의 비율은, 다공질 필름 전체의 통상 50체적% 이상이고, 90체적% 이상인 것이 바람직하고, 95체적% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0041] 다공질 필름을 구성하는 폴리올레핀계 수지로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등을 중합한 고분자량의 단독 중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 이들 중에서도 에틸렌을 주체로 하는 중량 평균 분자량 100만 이상의 고분자량 폴리에틸렌이 바람직하다. 또한, 다공질 필름은 해당 층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리올레핀 이외의 성분을 포함하는 것도 무방하다.

[0042] 다공질 필름의 체적 기준의 공극률은, 전해액의 유지량을 높임과 함께 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 확실하게 저지(섯다운)하는 기능을 얻을 수 있도록, 20 내지 80체적%인 것이 바람직하고, 30 내지 75체적%인

것이 보다 바람직하다.

- [0043] 다공질 필름의 단위 면적당 중량은 강도, 막 두께, 취급성 및 중량, 나아가 비수 전해액 이차 전지에 사용한 경우의 그 전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있는 점에서, 통상 4 내지 12g/m<sup>2</sup>이고, 5 내지 8g/m<sup>2</sup>이 바람직하다.
- [0044] 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 필름의 제법은, 후술하는 바와 같이 내열층의 유무에 따라 용융 거동이 다른 결정 상태가 발현되는 조건이라면 특별히 한정되는 것은 아니고, 앞에 기재한 특허문헌 1 내지 3의 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 다공질 필름이 초고분자량 폴리에틸렌 및 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 수지로 형성되어 이루어지는 경우에는, 제조 비용의 관점에서 이하에 도시한 바와 같은 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.
- [0045] 즉, (1) 초고분자량 폴리에틸렌 100중량부와, 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리올레핀 5 내지 200중량부와, 탄산칼슘 또는 가스제 등의 구멍 형성제 100 내지 400중량부를 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정, (2) 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 사용해서 시트를 성형하는 공정, (3) 공정 (2)에서 얻어진 시트 내에서 구멍 형성제를 제거하는 공정, (4) 공정 (3)에서 얻어진 시트를 연신해서 다공질 필름을 얻는 공정을 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0046] 또한 이 제법이면, 폴리올레핀계 수지 조성물의 혼합 비율, 그 혼합 비율이나 가공 막 두께에 따른 시트 성형 시, 연신 시의 온도 등의 가공 조건의 최적화에 의해, S<sub>PC</sub>/S<sub>c</sub>가 상기 식 (1)을 만족하는 다공질 필름, 즉 내열층의 유무에 따라 용융 거동이 다른 결정 상태가 발현되는 다공질 필름을 얻을 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 (2)의 시트의 성형 공정에 있어서, 시트를 MD 방향(기계 방향)으로 인장비를 주어서 권취함으로써, 다공질 필름 및 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 MD 탄성력을 높게 할 수 있다. 여기서 인장비란, 권취 롤의 속도와 압연 롤의 속도의 비(권취 롤 속도/압연 롤 속도)이다.
- [0048] (1-2) 내열층
- [0049] 내열층은 다공질 필름의 편면 또는 양면에 적층된다. 내열층을 구성하는 수지는 전지의 전해액에 불용이며, 또한 그 전지의 사용 범위에서 전기 화학적으로 안정된 것이 바람직하다. 다공질 필름의 편면에 내열층이 적층되는 경우에는, 그 내열층은 바람직하게는 비수 전해액 이차 전지로 했을 때의 다공질 필름에 있어서의 정극과 대향하는 면에 적층되고, 보다 바람직하게는 정극과 접하는 면에 적층된다.
- [0050] 내열층의 막 두께는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 막 두께를 고려해서 적절히 결정하면 되고, 2 내지 10 $\mu$ m(다공질 필름의 양면에 적층하는 경우에는 그 합계값)가 바람직하고, 3 내지 8 $\mu$ m가 보다 바람직하다.
- [0051] 내열층의 단위 면적당 중량은 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 강도, 막 두께, 중량 및 취급성을 고려해서 적절히 결정하면 되고, 1 내지 10g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 2 내지 8g/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 내열층을 구성하는 수지로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀; 폴리불화비닐리덴(PVDF)이나 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소 함유 수지; 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체나 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 불소 함유 고무; 방향족 폴리아미드; 전체 방향족 폴리아미드(아라미드 수지); 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그의 수소화물, 메타크릴산에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌프로필렌 러버, 폴리아세탄비닐 등의 고무류; 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르 아미드, 폴리에스테르 등의 융점이나 유리전이 온도가 180℃ 이상인 수지; 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스에테르, 알긴산나트륨, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴산 등의 수용성 중합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리카르보네이트, 폴리아세탈, 폴리술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르에테르 케톤, 방향족 폴리에스테르, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 셀룰로오스에테르류 등의 내열 수지가 바람직하다. 이들 내열 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0053] 또한, 상기 내열층은 필러를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 내열층에 포함되어 있어도 되는 필러로서는, 유기물을 포함하는 필러 및 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 유기물을 포함하는 필러로서는, 구체적으로는 예를 들어 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸 등의 단량체의 단독 중합체 또는 2종류 이상의 공중합체; 폴리테트라플루오로에틸렌, 4불화에틸렌-6불화프로필렌 공중합체, 4불화에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유

수지; 멜라민 수지; 요소 수지; 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 등을 포함하는 필러를 들 수 있다. 무기물을 포함하는 필러로서는, 구체적으로는 예를 들어 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 하이드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 베마이트, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 질화티타늄, 알루미늄나(산화알루미늄), 질화알루미늄, 마이카, 제올라이트, 유리 등의 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 필러는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0054] 상기 필러 중 무기물을 포함하는 필러가 적합하며, 실리카, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 알루미늄나, 마이카, 제올라이트 등의 무기 산화물을 포함하는 필러가 보다 바람직하고, 실리카, 산화마그네슘, 산화티타늄 및 알루미늄나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 필러가 더욱 바람직하고, 알루미늄나가 특히 바람직하다. 알루미늄나에는,  $\alpha$ -알루미늄나,  $\beta$ -알루미늄나,  $\gamma$ -알루미늄나,  $\theta$ -알루미늄나 등의 많은 결정형이 존재하지만, 모두 적절하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 열적 안정성 및 화학적 안정성이 특히 높기 때문에  $\alpha$ -알루미늄나가 가장 바람직하다.

[0055] 내열층 중의 전체 고형분을 100체적%로 했을 때, 내열 수지와 필러의 합계 체적%는 80% 이상이면 적층 다공질 필름의 가열 형상 유지성이 충분히 높아지고, 85% 이상이면 보다 바람직하다.

[0056] 내열층의 형성 방법으로서, 예를 들어 상기 내열층의 성분과 매체를 포함하는 도공액(이하, 간단히 「도공액」이라고 하는 경우가 있음)을 다공질 필름의 표면에 직접 도포한 후, 용매(분산매)를 제거하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포하고, 용매(분산매)를 제거해서 내열층을 형성한 후, 이 내열층과 다공질 필름을 압착시키고, 계속해서 지지체를 박리하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포한 후, 도포면에 다공질 필름을 압착시키고, 계속해서 지지체를 박리한 후에 용매(분산매)를 제거하는 방법; 및 도공액 중에 다공질 필름을 침지하여 딥코팅을 행한 후에 용매(분산매)를 제거하는 방법 등을 들 수 있다.

[0057] 내열층의 두께는 도공 후의 습윤 상태(웨트)의 도공막의 두께, 수지와 필러의 중량비, 도공액의 고형분 농도(수지 농도와 필러 농도의 합) 등을 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 지지체로서 예를 들어 수지체의 필름, 금속제의 벨트 또는 드럼 등을 사용할 수 있다.

[0058] 상기 도공액을 다공질 필름 또는 지지체에 도포하는 방법은, 필요한 단위 면적당 중량이나 도공 면적을 실현할 수 있는 방법이면 되고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 도공액의 도포 방법으로서, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있다.

[0059] 용매(분산매)의 제거 방법은 건조에 의한 방법이 일반적이다. 건조 방법으로서, 자연 건조, 송풍 건조, 가열 건조 및 감압 건조 등을 들 수 있지만, 용매(분산매)를 충분히 제거할 수 있는 것이면 어떠한 방법이든 상관없다. 상기 건조에는, 통상의 건조 장치를 사용할 수 있다.

[0060] 또한, 도공액에 포함되는 용매(분산매)를 다른 용매로 치환하고 나서 건조를 행해도 된다. 용매(분산매)를 다른 용매로 치환하고 나서 제거하는 방법으로서, 예를 들어 도공액에 포함되는 용매(분산매)에 용해되고, 또한 도공액에 포함되는 수지를 용해하지 않은 다른 용매(이하, 용매 X)를 사용하여, 도공액이 도포되어 도막이 형성된 다공질 필름 또는 지지체를 상기 용매 X에 침지하여, 다공질 필름 상의 또는 지지체 상의 도막 중의 용매(분산매)를 용매 X로 치환한 후에, 용매 X를 증발시키는 방법을 들 수 있다. 이 방법에 의하면, 도공액으로부터 용매(분산매)를 효율적으로 제거할 수 있다.

[0061] 또한, 다공질 필름 또는 지지체에 형성된 도공액의 도막으로부터 용매(분산매) 또는 용매 X를 제거하기 위해서 가열을 행하는 경우에는, 다공질 필름의 세공이 수축해서 투기도가 저하되는 것을 회피하기 위해서, 투기도가 저하되지 않는 온도, 구체적으로는 10 내지 120℃, 보다 바람직하게는 20 내지 80℃에서 행하는 것이 바람직하다.

[0062] [2. 비수 전해액 이차 전지용 부재, 비수 전해액 이차 전지]

[0063] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 부재는, 정극, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터 및 부극이 이 순서대로 배치되어 이루어지는 비수 전해액 이차 전지용 부재이다. 또한, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구비한다. 이하, 비수 전해액 이차 전지용 부재로서 리튬이온 이차 전지용 부재를 예로 들고, 비수 전해액 이차 전지로서 리튬이온 이차 전지를 예로 들어 설명한다. 또한, 상기 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터 이외의 비수 전해액 이차 전지용 부재, 비수 전해액 이차 전지의 구성 요소는 하기 설명의 구성 요소로 한정되는 것은 아니다.



- [0064] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지에 있어서는, 예를 들어 리튬염을 유기 용매에 용해하여 이루어지는 비수 전해액을 사용할 수 있다. 리튬염으로서는, 예를 들어  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ , 저급 지방족 카르복실산리튬염,  $\text{LiAlCl}_4$  등을 들 수 있다. 상기 리튬염은 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다. 상기 리튬염 중,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  및  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 불소 함유 리튬염이 보다 바람직하다.
- [0065] 비수 전해액을 구성하는 유기 용매로서는, 구체적으로는 예를 들어 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술폴란, 디메틸술폰사이드, 1,3-프로판술폰 등의 황 함유 화합물; 및 상기 유기 용매에 불소기가 도입되어 이루어지는 불소 함유 유기 용매 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다. 상기 유기 용매 중 카르보네이트류가 보다 바람직하고, 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트의 혼합 용매, 또는 환상 카르보네이트와 에테르류의 혼합 용매가 더욱 바람직하다. 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트의 혼합 용매로서는, 작동 온도 범위가 넓고, 또한 부극 활물질로서 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연 재료를 사용한 경우에 있어서도 난분해성을 나타내는 점에서, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트를 포함하는 혼합 용매가 더욱 바람직하다.
- [0066] 정극으로서는, 통상 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 포함하는 정극 합체를 정극 집전체 상에 담지한 시트상의 정극을 사용한다.
- [0067] 상기 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료를 들 수 있다. 상기 재료로서는, 구체적으로는 예를 들어 V, Mn, Fe, Co, Ni 등의 전이 금속을 적어도 1종류 포함하고 있는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다. 상기 리튬 복합 산화물 중, 평균 방전 전위가 높은 점에서 니켈산리튬, 코발트산리튬 등의  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물, 리튬망간스피넬 등의 스피넬형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물이 보다 바람직하다. 상기 리튬 복합 산화물은 여러가지 금속 원소를 포함하고 있어도 되고, 복합 니켈산리튬이 더욱 바람직하다. 또한, Ti, Zr, Ce, Y, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ag, Mg, Al, Ga, In 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 원소의 몰수와 니켈산리튬 중의 Ni의 몰수의 합에 대하여, 상기 적어도 1종의 금속 원소의 비율이 0.1 내지 20몰%가 되도록 그 금속 원소를 포함하는 복합 니켈산리튬을 사용하면, 고용량에서의 사용에 있어서의 사이클 특성이 우수하므로 특히 바람직하다. 그 중에서도 Al 또는 Mn을 포함하고, 또한 Ni 비율이 85% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상인 활물질이, 그 활물질을 포함하는 정극을 구비하는 비수 전해액 이차 전지의 고용량에서의 사용에 있어서의 사이클 특성이 우수한 점에서 특히 바람직하다.
- [0068] 상기 도전재로서는, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열 분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 상기 도전재는 1종류만을 사용해도 되고, 예를 들어 인조 흑연과 카본 블랙을 혼합해서 사용하는 등 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0069] 상기 결합제로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 열가소성 폴리이미드, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 열가소성 수지, 아크릴 수지 및 스티렌부타디엔 고무를 들 수 있다. 또한, 결합제는 증점제로서의 기능도 갖고 있다.
- [0070] 정극 합체를 얻는 방법으로서, 예를 들어 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 정극 집전체 상에서 가압해서 정극 합체를 얻는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 페이스트상으로 해서 정극 합체를 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0071] 상기 정극 집전체로서는, 예를 들어 Al, Ni, 스테인리스 등의 도전체를 들 수 있고, 박막으로 가공해 얇고, 저렴한 점에서 Al이 보다 바람직하다.
- [0072] 시트상의 정극 제조 방법, 즉 정극 집전체에 정극 합체를 담지시키는 방법으로서, 예를 들어 정극 합체가 되

는 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 정극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 페이스트상으로 해서 정극 합제를 얻은 후, 그 정극 합제를 정극 집전체에 도공하고, 건조해서 얻어진 시트상의 정극 합제를 가압해서 정극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다.

- [0073] 부극으로서, 통상 부극 활물질을 포함하는 부극 합제를 부극 집전체 상에 담지한 시트상의 부극을 사용한다. 시트상의 부극에는, 바람직하게는 상기 도전재 및 상기 결합제가 포함된다.
- [0074] 상기 부극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료, 리튬 금속 또는 리튬 합금 등을 들 수 있다. 상기 재료로서는, 구체적으로는 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열 분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료; 정극보다 낮은 전위에서 리튬 이온의 도핑·탈도핑을 행하는 산화물, 황화물 등의 칼코겐 화합물; 알칼리 금속과 합금화하는 알루미늄(Al), 납(Pb), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 실리콘(Si) 등의 금속, 알칼리 금속을 격자간에 삽입 가능한 입방정계의 금속간 화합물(AlSb, Mg<sub>2</sub>Si, NiSi<sub>2</sub>), 리튬 질소 화합물(Li<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>N(M: 전이 금속)) 등을 사용할 수 있다. 상기 부극 활물질 중, 전위 평탄성이 높고, 또한 평균 방전 전위가 낮기 때문에 정극과 조합한 경우에 큰 에너지 밀도가 얻어지는 점에서, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료를 주성분으로 하는 탄소질 재료가 보다 바람직하고, 흑연과 실리콘의 혼합물이며, 그 C에 대한 Si의 비율이 5% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10% 이상인 부극 활물질이 더욱 바람직하다.
- [0075] 부극 합제를 얻는 방법으로서, 예를 들어 부극 활물질을 부극 집전체 상에서 가압해서 부극 합제를 얻는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 부극 활물질을 페이스트상으로 해서 부극 합제를 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0076] 상기 부극 집전체로서는, 예를 들어 Cu, Ni, 스테인리스 등을 들 수 있고, 특히 리튬 이온 이차 전지에 있어서 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 또한 박막으로 가공하기 쉬운 점에서 Cu가 보다 바람직하다.
- [0077] 시트상의 부극 제조 방법, 즉 부극 집전체에 부극 합제를 담지시키는 방법으로서, 예를 들어 부극 합제가 되는 부극 활물질을 부극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 부극 활물질을 페이스트상으로 해서 부극 합제를 얻은 후, 그 부극 합제를 부극 집전체에 도공하고, 건조해서 얻어진 시트상의 부극 합제를 가압해서 부극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 페이스트에는, 바람직하게는 상기 도전 보조제 및 상기 결합제가 포함된다.
- [0078] 상기 정극과, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 부극을 이 순서대로 배치해서 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 부재를 형성한 후, 비수 전해액 이차 전지의 하우징이 되는 용기에 그 비수 전해액 이차 전지용 부재를 넣고, 계속해서 그 용기 안을 비수 전해액으로 채운 후, 감압하면서 밀폐함으로써, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지를 제조할 수 있다. 비수 전해액 이차 전지의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니고, 박판(페이퍼)형, 원반형, 원통형, 직육면체 등의 각기동형 등의 어떤 형상이어도 된다. 또한, 비수 전해액 이차 전지의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 종래 공지된 제조 방법을 채용할 수 있다.
- [0079] <실시예>
- [0080] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0081] <각종 물성의 측정 방법>
- [0082] 이하의 실시예 및 비교예에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 각종 물성을, 이하의 방법으로 측정하였다.
- [0083] (1) 막 두께
- [0084] 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 막 두께 D(μm)를 JIS규격(K7130-1992)에 따라서 측정하였다.
- [0085] (2) 단위 면적당 중량
- [0086] 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 한번의 길이 10cm의 정사각형으로 잘라내고, 중량 W1(g)을 측정하였다. 이어서, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 내열층을 테이프(3M사: 스카치(Scotch))로 1회 박리한 후의 다공질 필름의 중량 W2(g)를 측정하였다. 그리고, 하기 식을 사용해서 다공질 필름의 단위 면적당 중량, 내열층의 단위 면적당 중량을 산출하였다.
- [0087] 다공질 필름의 단위 면적당 중량(g/m<sup>2</sup>)=W2/(0.1×0.1)

- [0088] 내열층의 단위 면적당 중량( $\text{g}/\text{m}^2$ ) =  $(W1-W2)/(0.1 \times 0.1)$
- [0089] (3) 투기도
- [0090] 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 투기도는 JIS P8117에 기초하여, 가부시키가이샤 도요세끼세이사꾸쇼 제조의 디지털 타이머식 걸리식 덴소미터로 측정하였다.
- [0091] (4) MD 탄성력
- [0092] ASTM-D882에 준거해서 측정한 MD 방향의 인장 탄성 계수에 막 두께를 곱한 값을 MD 탄성력이라 하였다.
- [0093] (5) DSC 측정
- [0094] 알루미늄 팬(5mm  $\phi$ )에 한번의 길이가 3mm인 사각형으로 잘라낸 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 17매 겹쳐서 넣고, 알루미늄의 뚜껑을 엮고, 전용 지그로 코킹하여 측정 샘플 A를 제작하였다.
- [0095] 마찬가지로, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로부터 내열층을 제거한 후에 남은 다공질 필름을 한번의 길이가 3mm인 사각형으로 잘라내어 알루미늄 팬(5mm  $\phi$ )에 17매 겹쳐서 넣고, 알루미늄의 뚜껑을 엮고, 전용 지그로 코킹하여 측정 샘플 B를 제작하였다.
- [0096] 측정 샘플 각각에 대해서, 세이코 인스트루먼트사 제조 DSC-7020을 사용해서 승온 속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 DSC 곡선을 측정하였다. 여기에서는, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터 또는 다공질 필름 1매의 단위 면적당 열량을 산출하였다.
- [0097] 얻어진 DSC 곡선(횡축: 온도, 종축: DSC( $\text{W}/\text{m}^2$ ))으로부터, 하기  $S_c$ ,  $S_{pc}$ 를 산출하였다.
- [0098]  $S_c$ : 베이스 라인과 측정 샘플 A의 DSC 곡선(제1 DSC 곡선)으로 둘러싸인 영역의 면적(즉, 제1 DSC 곡선에 있어서의 피크 면적)
- [0099]  $S_{pc}$ : 베이스 라인과 제1 DSC 곡선으로 둘러싸인 부분과, 베이스 라인과 측정 샘플 B의 DSC 곡선(제2 DSC 곡선이라고 함)으로 둘러싸인 부분이 중첩된 부분(즉, 제1 DSC 곡선과 제2 DSC 곡선의 피크의 겹쳐진 부분)의 면적.
- [0100] (6) 누설 불량도
- [0101] 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 #1000의 사포에 끼우고, 직경 25mm의 원기둥을 엮고, 그 위에 추(원기둥과 추의 합계 4kg)를 10초 엮었다. 그리고, 내전압 시험기(닛본테크네이트사 제조 IMP3800)의 직경 25mm(500g)의 전극을 상기 다공질 필름의 가압부에 엮어, 파괴 전압을 측정하였다.
- [0102] 마찬가지로 작업을 10회 반복하여, 0.9kV 이하가 된 횟수를 누설 불량도라 하였다.
- [0103] <비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 제작>
- [0104] 먼저, 다공질 필름에 적층되는 내열층을 형성하기 위한 도공액으로서, 이하의 도공액 A 및 도공액 B를 제작하였다.
- [0105] (도공액 A)
- [0106] 교반 날개, 온도계, 질소 유입관 및 분체 첨가구를 갖는 3리터의 분리형 플라스크를 사용하여, 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)의 제조를 행하였다. 플라스크를 충분히 건조하고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 2200g을 넣고, 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 진공 건조한 염화칼슘 분말 151.07g을 첨가하고, 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온해서 완전히 용해시켰다. 실온으로 되돌리고, 파라페닐렌디아민 68.23g을 첨가하고, 완전히 용해시켰다. 이 용액을 20 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 유지한 채, 테레프탈산디클로라이드 124.97g을 10분할해서 약 5분 간격으로 첨가하였다. 그 후에도 교반하면서, 용액을 20 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 유지한 채 1시간 숙성하였다. 그 후, 1500메쉬의 스테인리스 금망으로 여과하였다. 얻어진 용액은 파라아라미드 농도 6%였다. 이 파라아라미드 용액 100g을 플라스크에 칭량하고, 300g의 NMP를 첨가하고, 파라아라미드 농도가 1.5중량%인 용액으로 제조해서 60분간 교반했다. 상기 파라아라미드 농도가 1.5중량%인 용액에, 알루미늄 C(닛본에어로실사 제조)를 6g, 어드밴스드 알루미늄 AA-03(스미토모가가꾸사 제조)을 6g 혼합하여, 240분간 교반했다. 얻어진 용액을 1000메쉬의 금망으로 여과하고, 그 후 산화칼슘 0.73g을 첨가해서 240분간 교반해서 중화를 행하고, 감압 하에서 탈포해서 슬러리상의 도공액 A를 얻었다.
- [0107] (도공액 B)

- [0108] 35중량% 에탄올 수용액에 고형분 농도가 20중량%가 되도록, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC, 다이셀과인켄사 제조: 1110)와 알루미나(스미토모가가꾸가부시끼가이샤 제조: AKP3000)를 4:100의 중량비로 첨가, 혼합하고, 고린(Gaulin) 호모게나이저를 사용한 고압 분산 조건(50MPa)으로 3회 처리함으로써, 도공액 B를 제조했다.
- [0109] 도공액 A 또는 도공액 B를 사용하여, 이하와 같이 하여 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 제작하였다.
- [0110] (실시예 1)
- [0111] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4012, 티코나사 제조)을 80중량% 및 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛본세이로사 제조) 20중량%와, 그 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계량 100중량부에 대하여, 산화 방지제(Irg1010, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조)를 0.4중량%, 산화 방지제(P168, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조)를 0.1중량%, 스테아르산나트륨을 1.3중량% 첨가하고, 또한 전체 부피에 대하여 37체적%가 되도록 평균 구멍 직경 0.1 $\mu$ m의 탄산칼슘(마루오칼슘사 제조)을 첨가하고, 이들을 분말 상태 그대로 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다.
- [0112] 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 145 $^{\circ}$ C인 한 쌍의 압연 롤로 압연하고, 속도비(인장비(권취 롤 속도/압연 롤 속도):1.4배)를 바꾼 권취 롤로 잡아 당기면서 단계적으로 냉각하여, 막 두께 약 54 $\mu$ m의 시트를 제작하였다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서 105 $^{\circ}$ C에서 TD 방향(가로 방향, 폭 방향)으로 5.8배로 연신하여 다공질 필름을 얻었다.
- [0113] 이 다공질 필름의 편면에 도공액 A를 도포하고, 50 $^{\circ}$ C 70%의 분위기 하에서 1분간 석출시키고, 5분간 유수로 세정 후, 70 $^{\circ}$ C의 오븐에 5분간 넣고 건조시켜서 내열층을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 특성을 표 2에 정리하였다.
- [0114] DSC 곡선을 측정함에 있어서의 내열층의 제거는 테이프(3M사 제조: 스카치)로 3회 박리시켜 행하였다. DSC 측정 결과 및 누설 불량도를 표 3에 정리하였다.
- [0115] (실시예 2)
- [0116] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4012, 티코나사 제조)을 80중량% 및 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛본세이로사 제조) 20중량%와, 그 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계량 100중량부에 대하여, 산화 방지제(Irg1010, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조)를 0.4중량%, 산화 방지제(P168, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조)를 0.1중량%, 스테아르산나트륨을 1.3중량% 첨가하고, 또한 전체 부피에 대하여 41체적%가 되도록 평균 구멍 직경 0.1 $\mu$ m의 탄산칼슘(마루오칼슘사 제조)을 첨가하고, 이들을 분말 상태 그대로 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다.
- [0117] 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 150 $^{\circ}$ C인 한 쌍의 압연 롤로 압연하고, 속도비(인장비(권취 롤 속도/압연 롤 속도):1.3배)를 바꾼 권취 롤로 잡아 당기면서 단계적으로 냉각하여, 막 두께 약 54 $\mu$ m의 시트를 제작하였다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서 105 $^{\circ}$ C에서 TD 방향으로 5.8배로 연신하여 다공질 필름을 얻었다.
- [0118] 이 다공질 필름의 편면에 도공액 A를 도포하고, 50 $^{\circ}$ C 70%의 분위기 하에서 1분간 석출시키고, 5분간 유수로 세정 후, 70 $^{\circ}$ C의 오븐에 5분간 넣고 건조시켜서 내열층을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 특성을 표 2에 정리하였다.
- [0119] DSC 곡선을 측정함에 있어서의 내열층의 제거는 테이프(3M사 제조: 스카치)로 3회 박리시켜 행하였다. DSC 측정 결과 및 누설 불량도를 표 3에 정리하였다.
- [0120] (실시예 3)
- [0121] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4012, 티코나사 제조)을 80중량% 및 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛본세이로사 제조) 20중량%와, 그 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계량 100중량부에 대하여, 산화 방지제(Irg1010, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조)를 0.4중량%, 산화 방지제(P168, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조)를 0.1중량%, 스테아르산나트륨을 1.3중량% 첨가하고, 또한 전체 부피에 대하여 41체적%가 되도록 평균 구멍 직경 0.1 $\mu$ m의 탄산칼슘(마루오칼슘사 제조)을 첨가하고, 이들을 분말 상태 그대로 헨셀 믹서

로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다.

- [0122] 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 147℃인 한 쌍의 압연 롤로 압연하고, 속도비(인장비(권취 롤 속도 / 압연 롤 속도):1.4배)를 바꾼 권취 롤로 잡아 당기면서 단계적으로 냉각하여, 막 두께 약 54 $\mu$ m의 시트를 제작하였다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서 105℃에서 TD 방향으로 5.8배로 연신하여 다공질 필름을 얻었다.
- [0123] 이 다공질 필름의 편면에 도공액 A를 도포하고, 50℃ 70%의 분위기 하에서 1분간 석출시키고, 5분간 유수로 세정 후, 70℃의 오븐에 5분간 넣고 건조시켜서 내열층을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 특성을 표 2에 정리하였다.
- [0124] DSC 곡선을 측정함에 있어서의 내열층의 제거는 테이프(3M사 제조: 스카치)로 3회 박리시켜 행하였다. DSC 측정 결과 및 누설 불량도를 표 3에 정리하였다.
- [0125] (실시에 4)
- [0126] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4012, 티코나사 제조)을 80중량% 및 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛본세이로사 제조) 20중량%와, 그 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계량 100중량부에 대하여, 산화 방지제(Irg1010, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조)를 0.4중량%, 산화 방지제(P168, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조)를 0.1중량%, 스테아르산나트륨을 1.3중량% 첨가하고, 또한 전체 부피에 대하여 41체적%가 되도록 평균 구멍 직경 0.1 $\mu$ m의 탄산칼슘(마루오칼슘사 제조)을 첨가하고, 이들을 분말 상태 그대로 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다.
- [0127] 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 150℃인 한 쌍의 압연 롤로 압연하고, 속도비(인장비(권취 롤 속도 / 압연 롤 속도):1.4배)를 바꾼 권취 롤로 잡아 당기면서 단계적으로 냉각하여, 막 두께 약 54 $\mu$ m의 시트를 제작하였다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서 105℃에서 TD 방향으로 5.8배로 연신하여 다공질 필름을 얻었다.
- [0128] 이 다공질 필름의 편면에 도공액 B를 도포하고, 70℃의 오븐에 5분간 넣고 건조시켜서 내열층을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 특성을 표 2에 정리하였다.
- [0129] DSC 곡선을 측정함에 있어서의 내열층의 제거는, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 물에 침지시키고, 초음파를 쏘아 3분간 세정하고, 실온에서 건조시킴으로써 행하였다. DSC 측정 결과 및 누설 불량도를 표 3에 정리하였다.
- [0130] (비교예 1)
- [0131] 시트 두께를 54 $\mu$ m로 한 것 이외에는, 일본 특허 공개 제2011-032446호 공보의 실시예 1과 마찬가지로 조작으로 다공질 필름을 얻었다. 이 다공질 필름의 편면에 도공액 A를 도포하고, 50℃ 70%의 분위기 하에서 1분간 석출시키고, 5분간 유수로 세정 후, 70℃의 오븐에 5분간 넣고 건조시켜서 내열층을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 특성을 표 2에 정리하였다.
- [0132] DSC 곡선을 측정함에 있어서의 내열층의 제거는 테이프(3M사 제조: 스카치)로 3회 박리시켜 행하였다. DSC 측정 결과 및 누설 불량도를 표 3에 정리하였다.
- [0133] (비교예 2)
- [0134] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4012, 티코나사 제조)을 80중량% 및 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛본세이로사 제조) 20중량%와, 그 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계량 100중량부에 대하여, 산화 방지제(Irg1010, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조)를 0.4중량%, 산화 방지제(P168, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조)를 0.1중량%, 스테아르산나트륨을 1.3중량% 첨가하고, 또한 전체 부피에 대하여 37체적%가 되도록 평균 구멍 직경 0.1 $\mu$ m의 탄산칼슘(마루오칼슘사 제조)을 첨가하고, 이들을 분말 상태 그대로 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다.
- [0135] 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 143℃인 한 쌍의 압연 롤로 압연하고, 속도비(인장비(권취 롤 속도 / 압연 롤 속도): 1.4배)를 바꾼 권취 롤로 잡아 당기면서 단계적으로 냉각하여, 막 두께 약 54 $\mu$ m의 시트를 제작

하였다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서 105℃에서 TD 방향으로 5.8배로 연신하여 다공질 필름을 얻었다.

[0136] 이 다공질 필름의 편면에 도공액 A를 도포하고, 50℃ 70%의 분위기 하에서 1분간 석출시키고, 5분간 유수로 세정 후, 70℃의 오븐에 5분간 넣고 건조시켜서 내열층을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 특성을 표 2에 정리하였다.

[0137] DSC 곡선을 측정함에 있어서의 내열층의 제거는 테이프(3M사 제조: 스카치)로 3회 박리시켜 행하였다. DSC 측정 결과 및 누설 불량도를 표 3에 정리하였다.

[0138] (비교예 3)

[0139] 시판의 폴리올레핀 다공질 필름(폴리올레핀 세퍼레이터)에 도공액 A를 도포하고, 50℃ 70%의 분위기 하에서 1분간 석출시키고, 5분간 유수로 세정 후, 70℃의 오븐에 5분간 넣고 건조시켜서 내열층을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 얻어진 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 특성을 표 2에 정리하였다.

[0140] DSC 곡선을 측정함에 있어서의 내열층의 제거는 테이프(3M사 제조: 스카치)로 3회 박리시켜 행하였다. DSC 측정 결과 및 누설 불량도를 표 3에 정리하였다.

표 1

	탄산 칼슘량 체적 %	압연 롤 온도 ℃	인장비	도공액
실시예 1	3.7	145	1.4	A
실시예 2	4.1	150	1.3	A
실시예 3	4.1	147	1.4	A
실시예 4	4.1	150	1.4	B
비교예 1	3.8	150	1.0	A
비교예 2	3.7	143	1.4	A

[0141]

표 2

	막 두께 μm	다공질 필름의 단위 면적당 중량 g/m <sup>2</sup>	내열층의 단위 면적당 중량 g/m <sup>2</sup>	투기도 sec/100cc	MD 탄성력 N/mm
실시예 1	15.9	6.2	1.8	205	21.5
실시예 2	14.1	6.0	2.0	194	15.5
실시예 3	14.4	5.9	2.0	182	17.4
실시예 4	15.0	5.6	5.2	120	18.7
비교예 1	13.9	5.9	1.9	189	11.6
비교예 2	15.9	5.8	2.1	194	13.7
비교예 3	19.2	8.5	2.1	372	16.7

[0142]

표 3

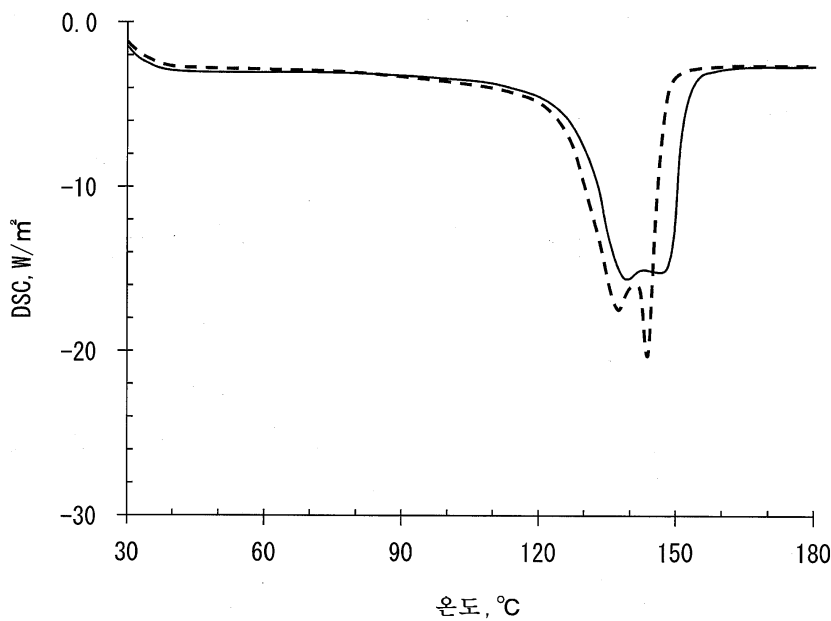
	S <sub>PC</sub> /S <sub>C</sub>	누설 불량도
실시예 1	0.72	1
실시예 2	0.74	1
실시예 3	0.80	2
실시예 4	0.74	2
비교예 1	0.69	6
비교예 2	0.69	5
비교예 3	0.82	4

[0143]

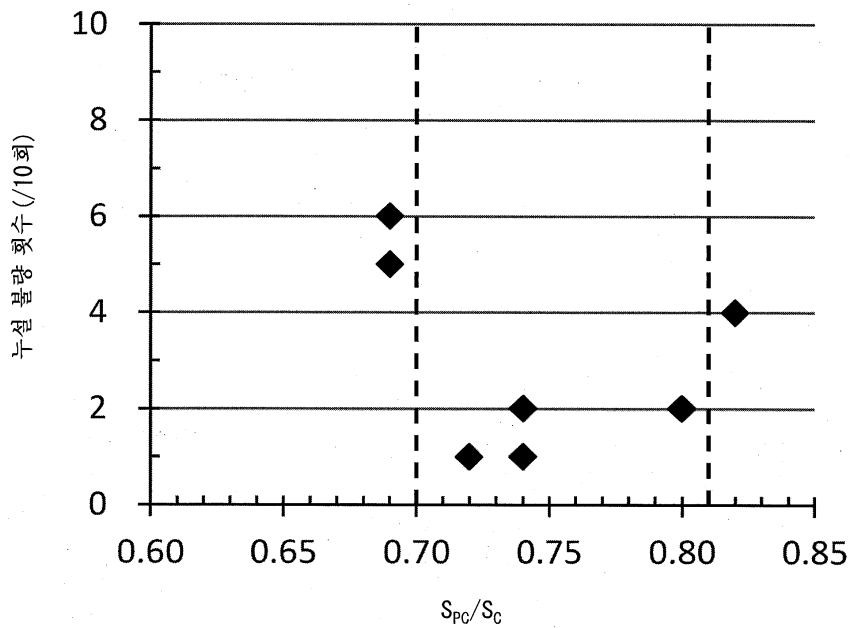
- [0144] 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1, 2의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 막 두께가 20 $\mu$ m 이하로 고에너지 밀도화를 도모할 수 있는 박막이고, 투기도가 겉리값으로 250초/100cc 이하로 충분한 이온 투과성을 갖고 있다. 이러한 두께 및 이온 투과성을 가지면서, 실시예 1 내지 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는  $S_{PC}/S_C$ 가 0.70 내지 0.81의 범위 내이고, 누설 불량도가 2이하로 누설 불량도의 발생도가 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이에 비해  $S_{PC}/S_C$ 가 0.70 미만인 비교예 1, 2에서는, 누설 불량도가 5 이상으로 누설 불량도의 발생도가 높았다.
- [0145] 또한, 비교예 3은 단위 면적당 중량이 크고(투기도가 낮고), 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구성하는 수지량이 많지만,  $S_{PC}/S_C$ 가 0.81을 초과하고 있기 때문에 누설 불량도의 발생도가 높았다.
- [0146] 도 2는  $S_{PC}/S_C$ 와 누설 불량도의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 2에 도시된 바와 같이,  $S_{PC}/S_C$ 가 0.70 내지 0.81의 범위 내에서 누설 불량도를 저감시킬 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0147] 또한, 실시예 1 내지 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는 내열충을 갖고 있기 때문에 가열 형상 유지성이 우수하다. 또한, MD 탄성력은 8N/mm 이상이며, 취급성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

**도면**

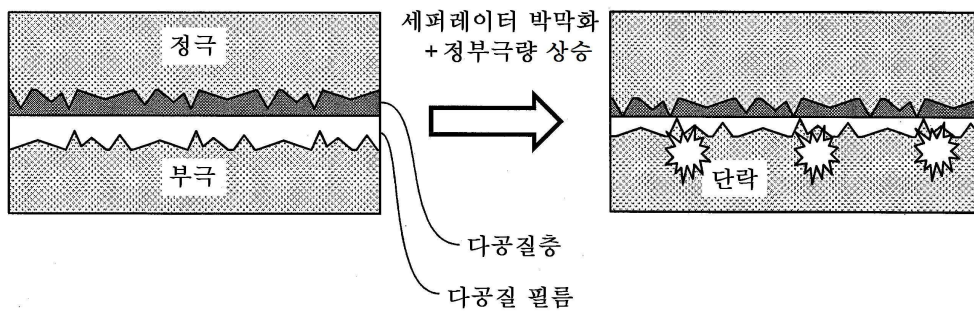
**도면1**



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 명세서

【보정세부항목】 [0028]

【변경전】

제1 DSC 곡선에 있어서의 피크 면적  $S_p$ 에 대한

【변경후】

제1 DSC 곡선에 있어서의 피크 면적  $S_c$ 에 대한

【직권보정 2】

【보정항목】 명세서

【보정세부항목】 [0028]

【변경전】

면적  $SPC$ 의 비율(= $SPC/S_p$ )이



**【변경후】**

면적 SPC의 비율(=SPC/Sc)이

**【직권보정 3】**

**【보정항목】** 명세서

**【보정세부항목】** [0046]

**【변경전】**

SpC/Sp

**【변경후】**

SpC/Sc

**【직권보정 4】**

**【보정항목】** 명세서

**【보정세부항목】** [0029]

**【변경전】**

$0.70 \leq \text{SpC}/\text{Sp} \leq 0.81$

**【변경후】**

$0.70 \leq \text{SpC}/\text{Sc} \leq 0.81$