

# 다양한 표면처리에 따른 리튬이온 이차전지용 파우치 필름을 위한 접착성에 관한 연구

## Study of Adhesion according to Various Surface Treatments for Lithium Ion Secondary Battery Pouch Film

김도현<sup>1</sup>, 배성우<sup>1</sup>, 조정민<sup>1</sup>, 유민숙<sup>2</sup>, 김동수<sup>2</sup>✉  
Do Hyun Kim<sup>1</sup>, Sung Woo Bae<sup>1</sup>, Jung Min Cho<sup>1</sup>, Min Sook Yoo<sup>2</sup>, and Dong Soo Kim<sup>2</sup>✉

<sup>1</sup> ㈜탑앤씨 기업부설연구소 (Laboratory Institute, Topnc Co., Ltd.)

<sup>2</sup> 한밭대학교 창의융합학과 (Department of Creative-Convergence Engineering, Hanbat National University)

✉ Corresponding author: kds671@hanbat.ac.kr, Tel: +82-42-828-8963

Manuscript received: 2016.1.5. / Revised: 2016.1.25. / Accepted: 2015.1.26.

*Pouch film is manufactured by laminating aluminum foil, polyamide film and polypropylene film with an adhesive or extrusion resin. However, a surface treatment is required for the aluminum because bonding does not occur easily between the aluminum foil and the polymer film. Thus, for this study, surface treatment experiments were performed in order to confirm the effect on adhesion strength. First, a variety of surface treatment solutions were coated on aluminum foil, and contact angle and surface morphology analysis was carried out for the surface-treated aluminum. For lamination of the surface-treated aluminum foil with polyamide film, a polyurethane base adhesive was prepared for the adhesive strength test specimens. The adhesive strength between the aluminum foil and the polyamide film of the resulting specimens was measured (UTM). With such an experiment, it was possible to evaluate the effect on adhesive strength of the various surface treatments.*

KEYWORDS: Lithium ion battery (리튬 이차전지), Pouch film (파우치 필름), Surface treatment (표면 처리), Lamination (합지), Adhesive strength (접착강도)

### 1. 서론

현재 다양한 분야에서 리튬이온 이차전지가 사용되고 있다. 휴대용 기기 및 전기 자동차 등의 발달로 인해 리튬이온 전지에는 다양한 형상이 요구됨과 아울러 박형화나 경량화가 요구되고 있다. 그러나 종래 사용되던 금속제의 전지용 포장 재료는 형상이 제한되고, 경량화에도 한계가 있다는

결점이 있다. 이에 따라 다양한 형상으로 가공이 용이하고, 박형화나 경량화를 실현할 수 있는 전지용 포장 재료로서, 기재층/금속층/실란트층이 순차 적층된 필름형 적층체가 제안되었다.<sup>1</sup> 하지만 이 적층체의 다양한 특성과 그 요인에 대한 연구는 보고되지 않았다. 본 논문에서는 알루미늄 박에 다양한 표면처리 용액을 코팅한 후 주사 전기현미경 (SEM)을 통해 코팅된 표면의 형상을 관찰

하고, 접촉각 (Contact Angle)을 측정하였다. 또한 표면 처리된 알루미늄 박과 폴리아미드 필름을 폴리우레탄 베이스의 접착제로 접착한 후 만능물성 시험기 (UTM)을 사용하여 접착강도를 측정하였다. 이를 통해서 표면처리가 알루미늄 표면 특성에 주는 변화와 접착강도에 미치는 영향을 연구하고 그 상관관계에 대해 분석하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 알루미늄 표면처리

알루미늄 (동일알루미늄)에 다양한 표면처리를 하기 위해 3가 크로메이트 (Surtec 650 (풍원화학 제품), SS-CLT (맥더미드 사 제품)), 인산염 피막 (#P-175 (범창케미컬 제품)), non-크로메이트 (Iridite NCP (맥더미드 사 제품)), Free-Coat (AD 케미컬 사 제품)를 사용하였다. 또한 크로메이트-인산염 복합 처리 용액을 개발하여 사용하였다. 알루미늄에 다양한 표면처리는 바코터 (Bar-Coater)를 사용하여 코팅하였다. 바코터는 3번 바를 사용하여 습도막 두께가 4-5  $\mu\text{m}$ 이 코팅되게 하였다. 다양한 표면처리 용액을 바코터를 사용하여 코팅한 후 건조오븐에서 100 $^{\circ}\text{C}$ , 30 초간 건조하여 샘플을 제조하였다.

### 2.2 표면처리 된 알루미늄 표면 분석

다양한 표면처리 용액을 사용하여 표면처리 된 알루미늄 표면을 주사 전자 현미경 (SEM)을 통해 표면을 관찰하였다. 또한 표면처리 된 알루미늄 표면의 젖음성에 대해서 접촉각을 측정하여 비교 분석 하였다.

### 2.3 적층체 시편 제조

표면처리 된 알루미늄에 폴리우레탄 베이스의 접착제 (미쓰이 화학, 2액형 접착제, 주제 A-310, 경화제 A-3)를 코팅하였다. 접착제는 바코터 5번 바를 사용하여 습도막 두께가 약 10 $\mu\text{m}$ 으로 코팅하였다. 이 후 건조 오븐에서 100 $^{\circ}\text{C}$ , 30초 건조하였다. 건조 후 접착제의 코팅 두께는 약 2 $\mu\text{m}$  내외였다. 접착제가 코팅된 알루미늄과 폴리아미드 필름 (Nylon 필름, 효성)을 라미네이터 (Laminator)를 사용하여 합치하여 Fig. 1과 같은 적층체 시편을 제조하였다.

### 2.4 적층체 시편의 접착강도 분석

제조된 적층체의 알루미늄과 폴리아미드 필름을 일부분 박리한 후 ASTM D903 시험 방법에 따

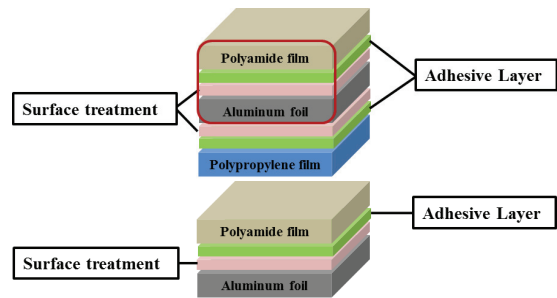


Fig. 1 Structure of pouch film (upward) and structure of laminate unit (downward)

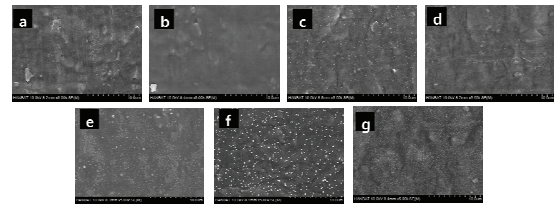


Fig. 2 Surface morphology of aluminum foil surfaces with different treatments: (a) Untreated, (b) Chromate-Phosphate conversion treatment, (c) Non-Chromate A, (d) Non-Chromate B, (e) Phosphate treatment, (f) Chromate A, (g) Chromate B

라 만능물성 시험기(UTM, 동일시마즈)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과

### 3.1 알루미늄 표면 분석

알루미늄의 표면처리는 접착강도 향상 및 내전해액성 등의 파우치 필름에 성능을 결정하는 중요한 요인이다. 알루미늄 표면의 부식 방지 및 접착력 향상을 위해 많이 상용되고 있는 크로메이트 용액에서부터 친환경을 목적으로 하고 그 성능은 크로메이트와 유사한 Non-크로메이트, 그리고 내부식성 및 표면 개질에 우수한 인산염 피막, 이들의 장점을 골고루 갖추고 있는 크로메이트-인산염 복합 피막까지 다양한 표면처리<sup>2</sup>를 진행한 후 표면 모폴로지를 관찰하였다. Fig. 2에서 보여지는 바와 같이 다양한 표면처리에 따른 알루미늄의 표면을 관찰하였다. (a) 표면처리 하지 않은 샘플에 비해 (b) 크로메이트-인산염 복합 처리 용액의 경우 표면이 매끄럽게 변한 것을 관찰할 수 있었다. Non-크로메이트 용액인 (c), (d)에서는 표면처리를

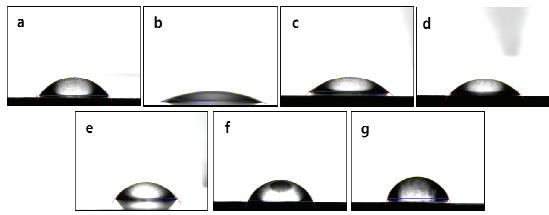


Fig. 3 Spreading of water droplet on aluminum foil surfaces with different treatment: (a) Untreated, (b) Chromate-Phosphate conversion treatment, (c) Non-Chromate A, (d) Non-Chromate B, (e) Phosphate treatment, (f) Chromate A, (g) Chromate B

Table 1 Contact angle of aluminum foil with different treatment

	1	2	3	4	5	Average
A	56	56	56	58	58	56.8
B	24	24	24	23	24	23.8
C	73	43	43	43	43	49.0
D	44	44	48	48	48	46.4
E	56	56	59	59	59	57.8
F	54	68	68	68	60	63.6
G	71	71	50	71	71	66.8

하지 않은 것과 큰 차이가 없는 것으로 관찰되었다. 인산염 피막 용액 (e)와 크로메이트 용액 (f), (g)의 경우 반응이 완료되지 않은 고형분이 표면에 흡착되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 대부분의 표면 처리 용액들은 침적이나 스프레이 방식으로 진행되기 때문에<sup>2</sup> 바코터를 사용하여 코팅하였을 때, 미 반응물이 표면에 잔존하는 것으로 확인할 수 있었으며, 이와 같은 것이 접착강도에 영향을 미칠 것으로 추정된다.

또한 표면처리 된 알루미늄 표면의 젖음성을 접촉각 측정을 통해 분석하였고 결과는 Table 1에서 보는 바와 같다. 각각 5회를 측정하였으며 그 평균 값으로 표면의 젖음성을 비교 분석하였다. Fig. 3에서는 보는 바와 같이 (e) 인산염 피막과 (f), (g)크로메이트 용액의 경우 표면처리 하지 않은 (a)와 거의 유사하거나 높은 접촉각을 가지고 있었다. 이는 고형분이 잔존하여 측정 부분에 따라 측정값의 차이가 크게 나타났다. (c), (d)의 Non-크로메이트 용액의 경우 접촉각이 약간 감소하는 경향을 보였다. (b) 크로메이트-인산염 복합 용액의 경우 접촉각이 확연하게 감소하는 것으로 관찰할 수 있었다.

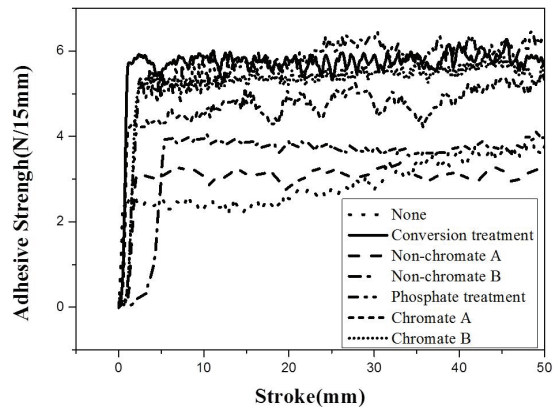


Fig. 4 Adhesive strength between the Polyamide film and the aluminum foil with different surface treatment

### 3.2 적층체 시편의 접착 강도 분석

제조한 적층체의 알루미늄과 폴리아마디 필름의 접착 강도를 ASTM D903의 실험방법<sup>3</sup>에 의해 측정된 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 전체적으로 표면 처리를 실시한 시편이 접착 강도가 높게 측정된 것을 알 수 있었다. 그 중에서 인산염 피막과 크로메이트, 크로메이트-인산염 복합 용액의 경우 접착강도가 약 2배 가량 높아진 것으로 측정되었다. 하지만 크로메이트 및 인산염 피막의 경우 접착강도 그래프에서 크로메이트-인산염 복합 피막에 비해 접착력의 요철이 심한 것을 확인할 수 있는데 이것 또한 크로메이트 및 인산염 피막의 미반응 잔존물의 영향인 것으로 판단된다.<sup>4</sup>

표면처리가 접착강도에 미치는 영향을 확인하고 각각의 표면 처리 용액에 따라 농도 별로 실험을 진행하여 접착강도를 측정된 결과 Fig. 5와 같다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 표면 처리 용액의 농도에 따른 접착강도의 차이는 거의 없었으나, 크로메이트 A의 경우 약간의 차이와 최적값이 도출 되었다. 이를 통해서 알루미늄에 표면처리가 되면 그 농도와 상관없이 표면이 개질되어 접착강도가 증가하는 것으로 추정된다. 즉, 표면처리층의 두께에 상관없이 표면의 반응을 통해 표면이 개질 되면 접착력이 향상되는 것으로 판단된다.

### 4. 결론

본 연구에서는 이차전지용 파우치 필름의 접착 강도 향상을 위한 다양한 표면처리 실험을 진행하

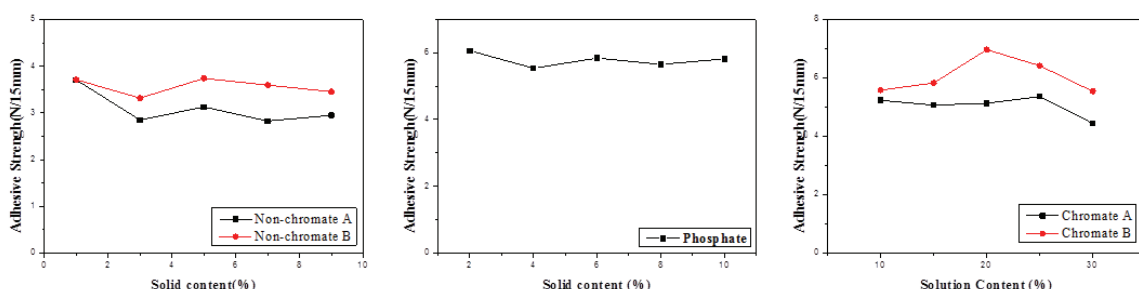


Fig. 5 Adhesive strength between the Polyamide film and the aluminum foil with different contents each other treatment solution

었다. 표면처리에 따라 알루미늄 표면의 특성의 차이를 주사 전자 현미경과 접촉각 측정을 통해 알 수 있었다. 반면 인산염 용액과 크로메이트 용액의 경우 침적 및 스프레이 분사용 용액으로 코팅 시에 충분한 특성을 나타내지 못한 것 같아 이후 추가 실험을 진행할 예정이다. 이와 같은 표면 모폴로지 및 접촉각의 변화가 접착강도의 증가에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 이는 알루미늄 표면이 무극성인 상태에서 크롬 및 인산 또는 다양한 화학 물질이 알루미늄 표면과 치환 반응이나 기타 부가적인 반응으로 극성인 상태로 변화하거나, 또는 수산화기(OH)가 표면에 존재함으로써 접착제의 이소시아네이트기와 접착이 용이하게 됨으로써 접착강도가 증가되는 것으로 판단된다.<sup>5,6</sup> 이러한 실험 결과를 바탕으로 파우치 필름을 제조할 때, 접착강도를 다양하게 변화시키며 파우치 필름의 물성 평가에도 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 연구성과실용화진흥원 산학연공동연구법인 지원사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2014-2018).

REFERENCES

1. Xia, F. and Xu, S., "Effect of Surface Pre-Treatment on the Hydrophilicity and Adhesive Properties of Multilayered Laminate Used for Lithium Battery Packaging," *Applied Surface Science*, Vol. 268, No. pp. 337-342, 2013.
2. Brunner, S., Gasser, P., Simmler, H., and Wakili, K.

- G., "Investigation of Multilayered Aluminium-Coated Polymer Laminates by Focused Ion Beam (FIB) Etching," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, No. 20, pp. 5908-5914, 2006.
3. Ashley, R., Cochran, M., and Allen, K., "Adhesives in Packaging," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 15, No. 2, pp. 101-108, 1995.
4. Hwa Sung Co., Ltd., "Glossary, COMMON SENSE of Adhesive," [http://www.hsadhesive.co.kr/data/main\\_data.php](http://www.hsadhesive.co.kr/data/main_data.php) (Accessed 19 February 2016)
5. Lin, C.-T., "Green Chemistry in Situ Phosphatizing Coatings," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 42, No. 3, pp. 226-235, 2001.
6. Chen, W.-K., Bai, C.-Y., Liu, C.-M., Lin, C.-S., and Ger, M.-D., "The Effect of Chromic Sulfate Concentration and Immersion Time on the Structures and Anticorrosive Performance of the Cr (III) Conversion Coatings on Aluminum Alloys," *Applied Surface Science*, Vol. 256, No. 16, pp. 4924-4929, 2010.