

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7058803号  
(P7058803)

(45)発行日 令和4年4月22日(2022.4.22)

(24)登録日 令和4年4月14日(2022.4.14)

(51)Int. Cl.

F I

B 3 2 B 5/32 (2006.01)  
H O 1 M 10/0566 (2010.01)  
H O 1 M 50/417 (2021.01)  
H O 1 M 50/443 (2021.01)  
H O 1 M 50/446 (2021.01)

B 3 2 B 5/32  
H O 1 M 10/0566  
H O 1 M 50/417  
H O 1 M 50/443  
H O 1 M 50/446

M

請求項の数 9 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-530750(P2021-530750)  
(86)(22)出願日 令和2年7月10日(2020.7.10)  
(86)国際出願番号 PCT/JP2020/027149  
(87)国際公開番号 W02021/006357  
(87)国際公開日 令和3年1月14日(2021.1.14)  
審査請求日 令和3年11月11日(2021.11.11)  
(31)優先権主張番号 特願2019-128750(P2019-128750)  
(32)優先日 令和1年7月10日(2019.7.10)  
(33)優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000000033  
旭化成株式会社  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号  
(74)代理人 100099759  
弁理士 青木 篤  
(74)代理人 100123582  
弁理士 三橋 真二  
(74)代理人 100108903  
弁理士 中村 和広  
(74)代理人 100142387  
弁理士 齋藤 都子  
(74)代理人 100135895  
弁理士 三間 俊介

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層多孔膜

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン樹脂を主成分として含有する多孔膜と、前記多孔膜の少なくとも片面に積層された、無機粒子及びバインダ高分子を含む多孔層とを有する多層多孔膜であって、前記多孔層の総厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下であり、前記多孔層中の各孔の面積が $0.001\mu\text{m}^2$ 以上である孔の個数が、 $10\mu\text{m}^2$ 視野当たり65個以上180個以下であり、前記多孔層中の、面積が $0.001\mu\text{m}^2$ 以上である孔の中で、面積が $0.001\mu\text{m}^2\sim 0.05\mu\text{m}^2$ の範囲にある孔の割合が90%以上であり、前記多孔層中に無機粒子が占める割合が、90質量%以上99質量%以下であり、かつ前記無機粒子のアスペクト比が1.0以上3.0以下である多層多孔膜。

【請求項2】

前記多孔層中の層密度が、 $1.10\text{g}/(\text{m}^2\cdot\mu\text{m})$ 以上 $3.00\text{g}/(\text{m}^2\cdot\mu\text{m})$ 以下である、請求項1に記載の多層多孔膜。

【請求項3】

前記多孔層の無機粒子の平均粒径 $D_{50}$ が $0.10\mu\text{m}$ 以上 $0.60\mu\text{m}$ 以下である、請求項1又は2に記載の多層多孔膜。

【請求項4】

前記多孔層の無機粒子の粒径 $D_{90}$ が $0.30\mu\text{m}$ 以上 $1.20\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

【請求項5】

10

20

前記多孔膜の透気度に対する多層多孔膜の透気度の比が、1.0以上1.6以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

【請求項6】

前記多孔膜の目付換算突刺強度が、 $60\text{ gf} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

【請求項7】

前記多層多孔膜の透気度が、 $50\text{ sec} / 100\text{ cm}^3$ 以上 $250\text{ sec} / 100\text{ cm}^3$ 以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の多層多孔膜から成る非水電解液電池用セパレータ。 10

【請求項9】

請求項8に記載の非水電解液電池用セパレータと、正極と、負極と、非水電解液とを有する、非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層多孔膜に関し、より詳細には、電池内で正極と負極の間に配置されるセパレータとして好適に用いられる多層多孔膜に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、蓄電デバイスでは、正極板と負極板との間にセパレータを介在させた発電要素に、電解液を含浸させていた。一般に、セパレータには、イオン透過性と、シャットダウン機能などの安全性が求められるため、ポリオレフィン樹脂を含む微多孔膜を備えるセパレータが使用されている。さらに、熱暴走時の電気絶縁性、耐熱性、強度、蓄電デバイスの安全性及びサイクル特性などの観点から、ポリオレフィン微多孔膜と、無機粒子及びバインダ高分子を含む多孔層とが積層された多層多孔膜もセパレータとして検討されている（特許文献1～7）。 20

【0003】

特許文献1では、多層多孔膜の熱収縮率を抑制するため、無機粒子としてカオリン系粒子を用いた多層多孔膜について検討されている。 30

【0004】

特許文献2では、多層多孔膜の耐熱性を高めるため、無機粒子とバインダ高分子の含有比率、及び無機粒子のBET比表面積を特定範囲に設定し、多孔層を形成する塗布液の分散性又は多孔層の密度を向上させることについて検討されている。

【0005】

特許文献3では、基材と、基材の両面に形成された耐熱層とを備える耐熱性多層多孔膜について、耐熱層の厚みを増加させることなく熱収縮率を抑制するために、耐熱層に含まれる耐熱性樹脂及び耐熱性粒子の種類又は物性が検討されている。

【0006】

特許文献4には、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片面に無機多孔層を備える電池用セパレータについて、その機械的安定性に優れ、また、そのような電池用セパレータを用いて、良好なプロセス性、優れた充放電特性、及び高い安全性を備えた非水電解液電池をも提供することを目的として、電池用セパレータの $150^\circ\text{C}$ での熱収縮率が5.0%未満であり、かつ引張強度が $120\text{ MPa}$ 以上であることが提案されている。 40

【0007】

特許文献5では、負荷特性及び安全性に優れた非水電解液電池を構成し得るセパレータとして、熱可塑性樹脂を主成分として含む樹脂多孔層と、耐熱性微粒子を主成分として含む耐熱性多孔層とを備える多層多孔膜が記述されており、かつ耐熱性微粒子の粒径、粒径分布、平均粒径及びアスペクト比が検討されている。

【0008】

50

特許文献6には、多層多孔膜のイオン伝導性の観点から、多層多孔膜の基材となり得るポリオレフィン微多孔膜について、独特な孔構造が提案されている。

【0009】

特許文献7では、電池製造時にセパレータ端部のカールが発生し、カール部が折り込まれたまま積層されるという問題に鑑みて、耐熱絶縁層付きセパレータの総厚と、樹脂多孔基材の両面に形成された複数の耐熱絶縁層の各厚みとの関係が、検討されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開2010/134585号

10

【特許文献2】国際公開2014/148577号

【特許文献3】特開2015-181110号公報

【特許文献4】特開2016-139490号公報

【特許文献5】特開2010-15917号公報

【特許文献6】国際公開第2013/147071号

【特許文献7】特開2013-8481号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

近年、車載用途でのリチウムイオン二次電池の拡大に伴って、安全性の向上が重要となっている。他方、リチウムイオン二次電池の高容量化、高エネルギー密度化、軽量化、薄型化などの観点から、安全性の確保は従来の水準よりも困難になっている。セパレータの無機多孔層についても薄層化が求められる中、多孔層が所定の値より薄くなると、セパレータに対する熱収縮抑制効果が極端に損なわれる課題があり、特許文献1及び2に記載されているような従来の多層多孔膜の熱収縮抑制能では、車載用途などの高い安全性と高容量化の要求に対しては不十分である。

20

【0012】

また、車載用電池の場合には、高容量化及び薄型化を進めるため、セパレータを九十九折り状に折り畳み、そのセパレータ間に正極および負極が交互に挿入されたスタック方式で電池が組み立てられている。しかしながら、スタック方式では、従来の捲回方式と比べて、電池の中でのセパレータの張力が低く、釘刺試験において電池内で短絡が起き、釘の温度が上昇した際に九十九折りされたセパレータが縮み易く、さらなる短絡が起き易い。さらに、セパレータが九十九折り状に折り畳まれていると、所定の方向に沿ってセパレータの上面が交互に入れ替わる。そのため、セパレータのいずれの面から釘を刺した場合でも釘の穴が広がり難いことが安全性を向上するのに有効であることが考えられる。

30

【0013】

上記の事情に鑑みて、本発明は、蓄電デバイスに組み込まれたときに、従来の多層多孔膜よりも電池特性及び安全性に優れる多層多孔膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

40

本願発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、無機粒子及びバインダ高分子を含む多孔層が多孔膜に積層された多層多孔膜において、多孔層の孔構造を特定し、かつ/または、400℃はんだ試験においてははんだごてを突き刺す多層多孔膜の面と、穴面積とを特定することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。本発明の実施形態の例を以下に列記する。

〔1〕

ポリオレフィン樹脂を主成分として含有する多孔膜と、前記多孔膜の少なくとも片面に積層された、無機粒子及びバインダ高分子を含む多孔層とを有する多層多孔膜であって、前記多孔層の総厚みが0.5  $\mu\text{m}$ 以上3.0  $\mu\text{m}$ 以下であり、前記多孔層中の各孔の面積が0.001  $\mu\text{m}^2$ 以上である孔の個数が、10  $\mu\text{m}^2$ 視野当たり65個以上180個以下

50

であり、前記多孔層中の、面積が $0.001\mu\text{m}^2$ 以上である孔の中で、面積が $0.001\mu\text{m}^2\sim 0.05\mu\text{m}^2$ の範囲にある孔の割合が90%以上であり、かつ前記多孔層中に無機粒子が占める割合が、90質量%以上99質量%以下であり、かつ前記無機粒子のアスペクト比が1.0以上3.0以下である多層多孔膜。

[2]

前記多孔層中の層密度が、 $1.10\text{g}/(\text{m}^2\cdot\mu\text{m})$ 以上 $3.00\text{g}/(\text{m}^2\cdot\mu\text{m})$ 以下である、項目1に記載の多層多孔膜。

[3]

前記多孔層の無機粒子の平均粒径 $D_{50}$ が $0.10\mu\text{m}$ 以上 $0.60\mu\text{m}$ 以下である、項目1又は2に記載の多層多孔膜。

10

[4]

前記多孔層の無機粒子の粒径 $D_{90}$ が $0.30\mu\text{m}$ 以上 $1.20\mu\text{m}$ 以下である、項目1～3のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

[5]

前記多孔膜の透気度に対する多層多孔膜の透気度の比が、1.0以上1.6以下である、項目1～4のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

[6]

前記多孔膜の目付換算突刺強度が、 $60\text{gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上である、項目1～5のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

[7]

前記多層多孔膜の透気度が、 $50\text{sec}/100\text{cm}^3$ 以上 $250\text{sec}/100\text{cm}^3$ 以下である、項目1～6のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

20

[8]

項目1～7のいずれか1項に記載の多層多孔膜から成る非水電解液電池用セパレータ。

[9]

項目8に記載の非水電解液電池用セパレータと、正極と、負極と、非水電解液とを有する、非水電解液電池。

[10]

ポリオレフィン樹脂を主成分として含有する多孔膜と、  
前記多孔膜の一面に配置された、無機粒子及びバインダ高分子を含む第1多孔層と、  
前記多孔膜の他面に配置された、無機粒子及びバインダ高分子を含む第2多孔層と、  
を備える多層多孔膜であって、  
前記多層多孔膜に、直径1mm、温度 $400^\circ\text{C}$ のはんだごてを突き刺し、前記のはんだごてを突き刺した状態で3秒間保持して抜き取る $400^\circ\text{C}$ のはんだ試験において、前記のはんだごてを前記第1多孔層側と前記第2多孔層側のいずれの面から挿入した場合でも、前記多層多孔膜に形成される穴の面積が、 $10.0\text{mm}^2$ 以下である多層多孔膜。

30

[11]

前記多層多孔膜の $400^\circ\text{C}$ でののはんだ試験において、前記のはんだごてを前記第1多孔層側と前記第2多孔層側のそれぞれの面から挿入した際の前記多層多孔膜に形成される穴の面積比が、 $0.8\sim 1.2$ の範囲内である、項目10に記載の多層多孔膜。

40

[12]

前記第1多孔層と前記第2多孔層の層厚の合計が、 $5\mu\text{m}$ 以下である、項目10又は11に記載の多層多孔膜。

[13]

前記第1多孔層と前記第2多孔層のいずれかの層厚が、 $1.5\mu\text{m}$ 以下である、項目10～12のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

[14]

前記第1多孔層及び前記第2多孔層を構成する前記無機粒子の $D_{90}$ が、 $1.5\mu\text{m}$ 以下である、項目10～13のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

[15]

50

前記多孔膜の目付換算突刺強度が、 $50\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上である、項目10～14のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

[16]

前記多孔膜の $190^\circ\text{C}$ でのメルトインデックス(MI)が、 $0.02\text{ g}/10\text{ min}\sim 0.5\text{ g}/10\text{ min}$ である、項目10～15のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

[17]

前記多層多孔膜の $150^\circ\text{C}$ での熱収縮率が、 $10.0\%$ 未満である、項目10～16のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

[18]

前記多孔膜の粘度平均分子量が、 $400,000$ 以上 $1,300,000$ 以下である、項目10～17のいずれか1項に記載の多層多孔膜。 10

[19]

前記多孔膜が、前記ポリオレフィン樹脂としてポリプロピレンを含む、項目10～18のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

[20]

前記多層多孔膜の $400^\circ\text{C}$ でのはんだ試験において、前記はんだごてを前記第1多孔層側と前記第2多孔層側のいずれの面から挿入した場合でも、前記多層多孔膜に形成される穴の面積が、 $1.0\text{ mm}^2$ を超える、項目10～19のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

[21]

外装体の中に、項目10～20のいずれか1項に記載の多層多孔膜の九十九折りされた九十九折り体が収納されており、かつ前記九十九折り体の隙間に正極及び負極が交互に挿入されている、リチウムイオン二次電池。 20

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、安全性の高い多層多孔膜を提供することができ、それを用いて電池特性を維持しながら、安全性、特に釘刺試験における安全性に優れる蓄電デバイスを提供することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、本実施形態1における多孔層に関して、BIB加工による断面SEM画像の一例である。 30

【図2】図2は、本実施形態1における多孔層に関して、二値化処理を行うための多孔層の選択エリアを示す一例である。

【図3】図3は、本実施形態1における多孔層に関して、図2の選択エリアの視野面積Uを示す一例である。

【図4】図4は、本実施形態1における多孔層に関して、Gaussian Blur処理後の画像を示す一例である。

【図5】図5は、本実施形態1における多孔層に関して、図4の画像の輝度ヒストグラム、及び二値化処理を行う際の閾値の求め方を示す一例である。

【図6】図6は、本実施形態1における多孔層に関して、二値化処理後の画像を示す一例である。 40

【図7】図7は、本実施形態における $400^\circ\text{C}$ はんだ試験に用いられるはんだごての形状を示す模式図である。

【図8】図8は、本実施形態における $400^\circ\text{C}$ はんだ試験に用いられるステージの外観を示す写真である。

【図9】図9は、本実施形態における $400^\circ\text{C}$ はんだ試験において、多層多孔膜にはんだごてを突き刺す前の状態を示す模式図である。

【図10】図10は、本実施形態における $400^\circ\text{C}$ はんだ試験において、多層多孔膜にはんだごてを突き刺した状態を示す模式図である。

【図11】図11は、衝撃試験の概略図である。 50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0017】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「実施形態」と略記する。）を例示する目的で詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。本明細書において、各数値範囲の上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。また、或る部材が特定成分を主成分として含有することは、特定成分の含有量が部材の質量を基準として50質量%以上であることを意味する。特に言及しない限り、本明細書に記載の物性又は数値は、実施例において説明される方法により測定又は算出されるものである。

## 【0018】

## 〔実施形態1〕

10

## ＜多層多孔膜＞

実施形態1に係る多層多孔膜は、ポリオレフィン樹脂を主成分として含有する多孔膜（PO微多孔膜）と、上記PO微多孔膜の少なくとも片面に積層された、無機粒子及びバインダ高分子を含む多孔層とを備える多層多孔膜である。実施形態1に係る多層多孔膜は、後述する多孔層の孔構造を有する事で、イオン透過性を維持しながら、より薄い総厚みでも熱収縮抑制能に優れたものとなる。

## 【0019】

## ＜多孔層＞

実施形態1に係る多孔層は、多孔層の総厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下であって、前記多孔層中の各孔の面積が $0.001\mu\text{m}^2$ 以上である孔において、 $10\mu\text{m}^2$ 視野当たり孔の個数Sが65個以上180個以下であり、前記多孔層中の、面積が $0.001\mu\text{m}^2$ 以上である孔の全個数に対して、孔面積が $0.001\mu\text{m}^2\sim 0.05\mu\text{m}^2$ の範囲にある孔の個数の割合Tが90%以上であり、無機粒子のアスペクト比が1.0以上3.0以下である。

20

## 【0020】

上記の孔の個数Sおよび割合Tは、多孔層の断面を、操作型電子顕微鏡（SEM）を用いて撮影倍率3万倍で観察して得られる断面SEM像を二値化処理することによって、求めることができる。

## 【0021】

上記 $10\mu\text{m}^2$ 視野当たりの孔数Sと、全孔数に対して、 $0.001\mu\text{m}^2$ 以上 $0.05\mu\text{m}^2$ である孔の個数の割合Tは、具体的には、図1～6を参照して、実施例において後述される方法により算出して求めることができる。

30

## 【0022】

実施形態1の多孔層は、上記孔構造を備えることにより、高いイオン透過性を維持しながら、厚みが薄くても熱収縮抑制能が優れている。そのため、高い安全性能を有する非水電解液二次電池を実現し得る。

## 【0023】

多孔層の総厚みは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.5\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.7\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下である。多孔層の総厚みとは、PO微多孔膜の片面に多孔層が積層された場合は多孔層の厚みを、PO微多孔膜の両面に多孔層が積層された場合は多孔層の厚みの合計を示す。多孔層の総厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以上であることで、多孔膜の融点を越えた温度における変形を抑制する観点で好ましく、多孔層の総厚みが $3.0\mu\text{m}$ 以下であることで、電池容量の向上や多層多孔膜の水分吸着量の抑制の観点で好ましい。

40

## 【0024】

上記 $10\mu\text{m}^2$ 視野における孔の個数Sは、65個以上180個以下が好ましく、より好ましくは70個以上170個以下、更に好ましくは75個以上160個以下、特に好ましくは80個以上150個以下である。

## 【0025】

また、全孔数Xに対する孔面積 $0.001\mu\text{m}^2$ 以上 $0.05\mu\text{m}^2$ 以下である孔数の割

50

合Tは、90%以上が好ましく、より好ましくは、91%以上、92%以上、93%以上、94%以上、又は95%以上であり、更に好ましくは、96%以上、97%以上、98%以上、又は99%以上であり、そして理論上は100%であってもよい。

#### 【0026】

上記孔数Sが65個以上、且つ全孔数Xに対する孔面積 $0.001\mu\text{m}^2$ 以上 $0.05\mu\text{m}^2$ 以下である孔数の割合Tが90%以上であることで、PO微多孔膜の融点を越えた温度における変形を抑制する観点から好ましい。また、孔数Sが180個以下、且つ割合Tが90%であることで、電池サイクルを重ねた時の電池容量の劣化を抑制する観点で好ましい。

#### 【0027】

上記孔構造は、特に限定されないが、例えば、使用する無機粒子の形状、多孔層中に無機粒子が占める割合、無機粒子の平均粒径 $D_{50}$ 、 $D_{10}$ 、 $D_{90}$ の何れか又は2つ以上、分散剤の添加量、無機粒子の比表面積、無機粒子とバインダ高分子を含有する塗布液の粘度、多孔層の層密度等によってコントロール出来る。例えば、無機粒子の粒径を小さくすることで、多孔層中の孔数が増加する傾向にある。また塗布液の粘度を大きくすることで、全孔数Xに対する孔面積 $0.001\mu\text{m}^2$ 以上 $0.05\mu\text{m}^2$ 以下である孔数の割合Tが減少する傾向にある。

#### 【0028】

多孔層に使用する無機粒子としては、特に限定されないが、耐熱性及び電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。

#### 【0029】

無機粒子の材料としては、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、及び酸化鉄などの酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、及び窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム又はベーマイト、チタン酸カリウム、タルク、カオリナイト、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、及びケイ砂等のセラミックス；並びにガラス繊維などが挙げられる。これらの中でも、アルミナ、ベーマイト、及び硫酸バリウムから成る群から選ばれる少なくとも1つが、リチウムイオン二次電池内での安定性の観点から好ましい。また、ベーマイトとしては、電気化学素子の特性に悪影響を与えるイオン性の不純物を低減できる合成ベーマイトが好ましい。無機粒子は、単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。

#### 【0030】

無機粒子の形状としては、例えば、板状、鱗片状、多面体、針状、柱状、粒状、球状、紡錘状、ブロック状等が挙げられ、上記形状を有する無機粒子を複数種組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、透過性と耐熱性のバランスの観点からは、ブロック状が好ましい。

#### 【0031】

無機粒子のアスペクト比としては、1.0以上3.0以下であることが好ましく、より好ましくは、1.1以上2.5以下である。アスペクト比が3.0以下であることで、多層多孔膜の水分吸着量を抑制し、サイクルを重ねた時の容量劣化を抑制する観点、及びPO微多孔膜の融点を越えた温度における変形を抑制する観点から好ましい。

#### 【0032】

無機粒子の比表面積としては、 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $17\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、更に好ましくは、 $6.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $13\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が $17\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることで、多層多孔膜の水分吸着量を抑制し、サイクルを重ねた時の容量劣化を抑制する観点から好ましく、比表面積が $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることで、PO微多孔膜の融点を越えた温度

10

20

30

40

50

における変形を抑制する観点から好ましい。無機粒子の比表面積は、BET吸着法を用いて測定する。

#### 【0033】

無機粒子を含むスラリーの粒径分布において、無機粒子の平均粒径 $D_{50}$ は、好ましくは $0.10\mu\text{m}$ 以上 $0.60\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.20\mu\text{m}$ 以上 $0.50\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.25\mu\text{m}$ 以上 $0.45\mu\text{m}$ 以下である。 $D_{50}$ が $0.10\mu\text{m}$ 以上であることで、多層多孔膜の水分吸着量を抑制し、サイクルを重ねた時の容量劣化を抑制する観点から好ましく、 $D_{50}$ が $0.60\mu\text{m}$ 以下であることで、PO微多孔膜の融点を超えた温度における変形を抑制する観点から好ましい。

#### 【0034】

また、無機粒子を含むスラリーの粒径分布において、無機粒子の $D_{90}$ は、好ましくは $0.30\mu\text{m}$ 以上 $1.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.40\mu\text{m}$ 以上 $1.10\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.50\mu\text{m}$ 以上 $1.00\mu\text{m}$ 以下である。 $D_{90}$ が $0.30\mu\text{m}$ 以上であることで、多層多孔膜の水分吸着量を抑制し、サイクルを重ねた時の容量劣化を抑制する観点から好ましく、 $D_{90}$ が $1.20\mu\text{m}$ 以下であることで、PO微多孔膜の融点を超えた温度における変形を抑制する観点から好ましい。

#### 【0035】

また、無機粒子を含むスラリーの粒径分布において、無機粒子の $D_{10}$ は、好ましくは $0.08\mu\text{m}$ 以上 $0.50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.09\mu\text{m}$ 以上 $0.45\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.10\mu\text{m}$ 以上 $0.35\mu\text{m}$ 以下である。 $D_{10}$ が $0.08\mu\text{m}$ 以上であることで、多層多孔膜の水分吸着量を抑制し、サイクルを重ねた時の容量劣化を抑制する観点から好ましく、 $D_{10}$ が $0.50\mu\text{m}$ 以下であることで、PO微多孔膜の融点を超えた温度における変形を抑制する観点から好ましい。

#### 【0036】

無機粒子の粒径分布を上記のように調整する方法としては、例えば、ボールミル・ビーズミル・ジェットミル等を用いて無機粒子を粉砕し、所望の粒径分布を得る方法、複数の粒径分布のフィラーを調製した後にブレンドする方法等が挙げられる。

#### 【0037】

無機粒子が多孔層中に占める割合において、90質量%以上99質量%以下であることが好ましく、より好ましくは91質量%以上98質量%以下であり、更に好ましくは92質量%以上98質量%以下である。無機粒子が占める割合を低くするほど、バインダ高分子などの有機化合物が多く含有するため、孔数 $S$ は多くなる傾向ではあるが、無機粒子が占める割合を90質量%以上であることで、イオン透過性の観点、及びPO微多孔膜の融点を超えた温度における変形を抑制する観点から好ましい。また、この割合が99質量%以下であることで、無機粒子同士の結着力又は無機粒子とPO微多孔膜との界面結着力を維持する観点で好ましい。

#### 【0038】

バインダ高分子は、多孔層において複数の無機粒子同士を結び付けたり、多孔層とPO微多孔膜を結び付けたりする材料である。バインダ高分子の種類としては、多層多孔膜がセパレータとして使用される際、リチウムイオン二次電池の電解液に対して不溶であり、且つリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定なものを用いることが好ましい。

#### 【0039】

バインダ高分子の具体例としては、以下の1)～7)が挙げられる。

- 1) ポリオレフィン：例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンラバー、及びこれらの変性体；
- 2) 共役ジエン系重合体：例えば、スチレンーブタジエン共重合体及びその水素化物、アクリロニトリルーブタジエン共重合体及びその水素化物、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体及びその水素化物；
- 3) アクリル系重合体：例えば、メタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体、

10

20

30

40

50



スチレンーアクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリルーアクリル酸エステル共重合体；

4) ポリビニルアルコール系樹脂：例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル；

5) 含フッ素樹脂：例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体；

6) セルロース誘導体：例えば、エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース；

7) 融点及び／又はガラス転移温度が180℃以上の樹脂あるいは融点を有しないが分解温度が200℃以上のポリマー：例えば、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステル。

10

#### 【0040】

短絡時の安全性をさらに向上させるという観点からは、3) アクリル系重合体、5) 含フッ素樹脂、及び7) ポリマーとしてのポリアミドが好ましい。ポリアミドとしては、耐久性の観点から全芳香族ポリアミド、中でもポリメタフェニレンイソフタルアミドが好適である。

#### 【0041】

バインダ高分子と電極との適合性の観点からは上記2) 共役ジエン系重合体が好ましく、耐電圧性の観点からは上記3) アクリル系重合体及び5) 含フッ素樹脂が好ましい。

20

#### 【0042】

上記2) 共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物を単量体単位として含む重合体である。

#### 【0043】

上記共役ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換及び側鎖共役ヘキサジエン類等が挙げられ、これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。中でも、特に1, 3-ブタジエンが好ましい。

#### 【0044】

上記3) アクリル系重合体は、(メタ)アクリル系化合物を単量体単位として含む重合体である。上記(メタ)アクリル系化合物とは、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステルから成る群から選ばれる少なくとも一つを示す。

30

#### 【0045】

上記3) アクリル系重合体に用いられる(メタ)アクリル酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸を挙げることができる。

#### 【0046】

上記3) アクリル系重合体に用いられる(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアメタクリレート；エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート；が挙げられ、これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。上記の中でも、特に2-エチルヘキシルアクリレート(EHA)、ブチルアクリレート(BA)が好ましい。

40

#### 【0047】

アクリル系重合体は、衝突試験での安全性の観点から、EHA又はBAを主な構成単位として含むポリマーであることが好ましい。主な構成単位とは、ポリマーを形成するための全原料に対して40モル%以上を占めるモノマーと対応するポリマー部分をいう。

#### 【0048】

50

上記2) 共役ジエン系重合体および3) アクリル系重合体は、これらと共重合可能な他の単量体をも共重合させて得られるものであってもよい。用いられる共重合可能な他の単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸アルキルエステル、芳香族ビニル系単量体、シアニ化ビニル系単量体、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体、不飽和カルボン酸アミド単量体、クロトン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、フマル酸、イタコン酸等が挙げられ、これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。上記の中でも、特に不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体が好ましい。不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体としては、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジメチルイタコネート、モノメチルフマレート、モノエチルフマレート等が挙げられ、これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

10

【0049】

なお、上記2) 共役ジエン系重合体は、他の単量体として上記(メタ)アクリル系化合物を共重合させて得られるものであってもよい。

【0050】

バインダ高分子は、常温を超えるような高温時でさえも複数の無機粒子間の結着力が強く、熱収縮を抑制するという観点から、ラテックスの形態であることが好ましく、アクリル系重合体のラテックスであることがより好ましい。

【0051】

塗布液には、分散安定化又は塗工性の向上のために、界面活性剤等の分散剤を加えてもよい。分散剤は、スラリー中で無機粒子表面に吸着し、静電反発などにより無機粒子を安定化させるものであり、例えば、ポリカルボン酸塩、スルホン酸塩、ポリオキシエーテルなどである。分散剤の添加量としては固形分換算で0.2重量部以上5.0重量部以下が好ましく、より好ましくは0.3重量部以上1.0重量部以下が好ましい。

20

【0052】

塗布液の粘度は、B型粘度装置(60rpm時)で測定した際に、10mPa・sec以上200mPa・secであることが好ましい。より好ましくは40mPa・sec以上150mPa・sec、さらに好ましくは50mPa・sec以上130mPa・secである。10mPa・sec以上であることで、塗布液中の無機粒子の沈降抑制の観点で好ましく、200mPa・sec以下であることで、塗布液の分散安定化及び塗布液をPO微多孔膜に塗布した後の多孔層表面模様の抑制の観点で好ましい。

30

【0053】

多孔層中の層密度は、1.10g/(m<sup>2</sup>・μm)以上3.00g/(m<sup>2</sup>・μm)以下であることが好ましく、より好ましくは1.20g/(m<sup>2</sup>・μm)以上2.90g/(m<sup>2</sup>・μm)以下、更に好ましくは1.40g/(m<sup>2</sup>・μm)以上2.70g/(m<sup>2</sup>・μm)以下、特に好ましくは1.50g/(m<sup>2</sup>・μm)以上2.50g/(m<sup>2</sup>・μm)以下である。多孔層中の層密度が1.10g/(m<sup>2</sup>・μm)以上であることで、PO微多孔膜の融点を越えた温度における変形を抑制する観点から好ましく、3.00g/(m<sup>2</sup>・μm)以下であることで多孔層のイオン透過性を維持し、サイクルを重ねた時の容量劣化を抑制する観点から好ましい。

【0054】

40

<実施形態1に係るPO微多孔膜と多孔層と多層多孔膜の関係>

実施形態1では、PO微多孔膜の透気度に対する多層多孔膜の透気度の比は、1.0以上1.6以下であることが好ましく、より好ましくは1.5以下、更に好ましくは1.4以下である。PO微多孔膜の透気度に対する多層多孔膜の透気度の比が1.6以下であることで、多孔層によるPO微多孔膜表面の被覆状態が適度であることで、イオン透過性を維持しつつ、サイクルを重ねたときの目詰まりの増加を抑える観点から好ましい。

【0055】

実施形態1において、多孔層は、多層多孔膜の透過性及び蓄電デバイスのレート特性の観点から、30%を超える気孔率を有することが好ましく、この気孔率は、より好ましくは40%以上、更に好ましくは45%以上である。多孔層の気孔率の上限値は、耐熱性の観

50

点から、好ましくは70%未満、より好ましくは60%以下、更に好ましくは55%以下である。

【0056】

〔実施形態2〕

＜多層多孔膜＞

実施形態2に係る多層多孔膜は、

ポリオレフィン樹脂を主成分として含有する多孔膜（PO微多孔膜）と、

PO微多孔膜の一面に配置された、無機粒子及びバインダ高分子を含む第1多孔層と、

PO微多孔膜の他面に配置された、無機粒子及びバインダ高分子を含む第2多孔層と、

を備える。多層多孔膜は、ポリオレフィン微多孔膜の両面に配置された無機多孔層を備えており、蓄電デバイス用セパレータとして、例えば、非水電解液電池、リチウムイオン二次電池などとして使用されることができる。

10

【0057】

＜400℃はんだ試験＞

実施形態2に係る多層多孔膜に、直径1mm、温度400℃のはんだごてを突き刺し、はんだごてを突き刺した状態で3秒間保持して抜き取る400℃はんだ試験において、はんだごてを第1多孔層側と第2多孔層側のいずれの面から挿入した場合でも、多層多孔膜に形成される穴の面積が、10.0mm<sup>2</sup>以下である。

【0058】

内部短絡時の安全性試験の一つとして、例えば釘刺試験が知られている。釘刺試験は、内部短絡のシミュレーション試験であり、リチウムイオン二次電池に釘を貫通させて内部短絡を擬似的に発生させ、電池が熱暴走しないことを確認する試験である。従来、本技術分野では、はんだ試験でのセパレータの穴面積が小さいほど、電池の釘刺試験での安全性が良好であると推定されていたが、はんだごての挿入面によって穴面積が異なる場合があった。より詳細には、九十九折り状の電極及びセパレータを含む電池の所定方向において、セパレータを構成する膜の双方の面が上面となり得るため、どちら側から挿入した場合でも短絡面積を小さくする必要がある。どちらか片側でも、穴面積が大きい場合は、ジュール熱による発熱が急速に進み、熱暴走に繋がる可能性がある。本発明者らは、400℃はんだ試験を、セパレータとしての多層多孔膜の両側から実施したときの穴面積を、安全性（特に電池の釘刺試験の安全性）を向上するのに適切なセパレータの設計範囲の指標として特徴付けられることを見出した。

20

30

【0059】

上記で説明された観点から、400℃はんだ試験において、はんだごてを第1多孔層側と第2多孔層側のいずれの面から多層多孔膜に挿入した場合でも、多層多孔膜に形成される穴の面積は、10.0mm<sup>2</sup>以下であり、8mm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、6mm<sup>2</sup>以下であることがより好ましい。この場合の穴面積の下限値は、特に限定されるものではなく、0mm<sup>2</sup>を超えればよいが、はんだごて自体の面積分は強制的に破壊されるため、1.0mm<sup>2</sup>を超えることができる。

【0060】

上記穴面積の大きさは、特に限定されないが、例えば、使用する無機粒子の形状、多孔層中に無機粒子が占める割合、無機粒子の平均粒径D<sub>50</sub>及び／又はD<sub>90</sub>、分散剤の添加量、無機粒子の比表面積、無機粒子とバインダ高分子を含有する塗布液の粘度、多孔層の層密度、多孔膜の目付換算強度や最大収縮応力等によってコントロール出来る。例えば、無機粒子のD<sub>90</sub>を小さくすることで、穴面積は小さくなる傾向にある。また、多孔膜の目付換算強度を低減させることで、穴面積は小さくなる傾向にある。

40

【0061】

多層多孔膜の400℃でののはんだ試験において、はんだごてを第1多孔層側と第2多孔層側のそれぞれの面から挿入した際に、多層多孔膜に形成される穴の面積比が、0.8～1.2の範囲内であることが好ましい。この場合の面積比は、第1多孔層側の穴面積に対する第2多孔層側の穴面積の比、又は第2多孔層側の穴面積に対する第1多孔層側の穴面積

50

の比でよい。理由は定かではないが、この面積比が大きい（すなわち、多層多孔膜の両面にはんだごてを刺した際の穴面積の差が大きい）と、電池の釘刺試験中の電池内に温度差ができ、その温度差が電解液の流束を上げ、より副反応が進み易くなることが考えられる。このような観点から、はんだごてを第1多孔層側と第2多孔層側のそれぞれの面から挿入した際に、多層多孔膜に形成される穴の面積比が、0.8～1.2の範囲内であると、副反応の進行が抑制され、ひいては蓄電デバイスのデバイス特性と安全性に優れる。穴の面積比は、副反応の進行を更に抑制するという観点から、第1多孔層側の穴面積に対する第2多孔層側の穴面積の比は、好ましくは0.9～1.1、より好ましくは0.9～1.0である。

#### 【0062】

なお、400℃はんだ試験において、はんだごてを挿入した面には、変色部が形成されることがあり、その変色部は、面に形成された穴と区別されるものである。実施形態2における400℃はんだ試験において、多層多孔膜にはんだごてを突き刺す前の状態を示す模式図を図9に示し、多層多孔膜にはんだごてを突き刺した状態を示す模式図を図10に示す。図10において、多層多孔膜(10)は、400℃はんだ試験により形成された穴(11)を有し、穴の周囲には、変色部(12)を有する。穴は、多層多孔膜にはんだごて(20)を突き刺すことによって、及びはんだごて(20)の周囲の成分が加熱によって溶け落ちることによって形成される、貫通穴である。変色部とは、多層多孔膜(10)の穴が形成されていない部分のうち、加熱によって多層多孔膜の構造が変形することに基づいて色が変化した部分を意味する。変色したか否かは、後述する画像処理方法によって判断することができる。例えば、実施形態2において、400℃はんだ試験前の多層多孔膜は、多孔質部分が光を乱反射するため白色であるが、はんだごてによって加熱されることによって穴の周囲の成分が溶融し、ポリオレフィン微多孔膜、第1多孔層又は第2多孔層の多孔が閉塞して、半透明又は透明に変化する。実施形態2において、変色部は、多層多孔膜の穴が形成されていない部分のうち、加熱によって多孔が変形することに基づいて、白色から半透明又は透明に変化した部分である。

#### 【0063】

##### <多層構造>

実施形態2に係る多層多孔膜は、無機粒子及びバインダ高分子を含む第1多孔層と、ポリオレフィン微多孔膜(PO微多孔膜)と、無機粒子及びバインダ高分子を含む第2多孔層とを順に含む多層構造を有する。多層構造は、第1多孔層-PO微多孔膜-第2多孔層の三層構造に限定されるものではなく、例えば、第1多孔層とPO微多孔膜の間に、第2多孔層とPO微多孔膜の間に、又は多層多孔膜の外側に、一つ又は複数の更なる層が形成されていてもよい。更なる層としては、例えば、追加のPO微多孔膜、無機粒子及びバインダ高分子を含む追加の多孔層、ポリオレフィン(PO)以外の樹脂を50質量%以上含有する樹脂層、接着性高分子を含む接着層などが挙げられる。

#### 【0064】

##### <多孔層>

実施形態2では、PO微多孔膜が、膜形態のために少なくとも2つの面を有し、PO微多孔膜の一面に配置された多孔層が第1多孔層であり、そしてPO微多孔膜の他面に配置された多孔層が第2多孔層である。第1多孔層及び第2多孔層は、無機粒子及びバインダ高分子を含む限り、互いに同一でも異なってもよい。

#### 【0065】

実施形態2に係る多孔層に使用する無機粒子の材料及び形状としては、実施形態1において説明された材料及び形状を採用してよい。

#### 【0066】

実施形態2に係る無機粒子を含むスラリーの粒径分布において、粒径 $D_{50}$ は、好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 1.2\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲内である。 $D_{50}$ が $0.05\mu\text{m}$ 以上であると、多孔層からPO微多孔膜の孔内への無機粒子のマイグレーションが抑制されて、多層多孔膜の

10

20

30

40

50

透過性が良好になることがある。D<sub>50</sub>が1.2 μm以下であると、多孔層の耐熱性が得られ易い。

【0067】

第1多孔層及び第2多孔層を構成する無機粒子を含むスラリーの粒径分布において、無機粒子のD<sub>90</sub>は、薄層化に際して無機粒子を起点にして第1及び第2多孔層の破壊が始まらないように、1.5 μm以下であることが好ましく、1.0 μm以下であることがより好ましい。D<sub>90</sub>の下限値については、多孔層からPO微多孔膜の孔内への無機粒子のマイグレーションを抑制して多層多孔膜の透過性を良好にするという観点から、0.05 μm以上であることが好ましい。

【0068】

実施形態2に係る無機粒子の粒径分布を上記のように調整する方法としては、例えば、ボールミル・ビーズミル・ジェットミル等を用いて無機粒子を粉砕し、所望の粒径分布を得る方法、複数の粒径分布のフィラーを調製した後にブレンドする方法等が挙げられる。

【0069】

実施形態2に係る無機粒子が多孔層中に占める割合は、透過性、耐熱性等の観点から適宜決定されることができる。この割合は、50質量%以上であることが好ましく、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上、最も好ましくは95質量%以上である。また、この割合は100質量%未満であることが好ましく、より好ましくは99.9質量%以下、更に好ましくは99質量%以下、特に好ましくは98質量%以下である。

【0070】

実施形態2に係る多孔層に使用するバインダ高分子の材料及び具体例としては、実施形態1において説明された材料及び具体例を採用してよい。

【0071】

実施形態2に係る多孔層を構成するための塗布液及びその含有成分としては、実施形態1において説明された塗布液及びその含有成分を採用してよい。

【0072】

実施形態2では、第1多孔層の層厚又は第2多孔層の層厚は、耐熱性と蓄電デバイスの容量及びサイクル特性とのバランスを取るという観点から、1.5 μm以下、又は1 μm以下であることができる。第1多孔層と第2多孔層の各層厚は、同様の観点から、好ましくは0.1 μm～5 μm、より好ましくは、0.3 μm～3 μm、0.3 μm～1.5 μm、又は0.3 μm～1 μmの範囲内である。本実施形態に係る多層多孔膜をセパレータとして蓄電デバイスに組み込む場合には、セパレータの耐酸化性と蓄電デバイスのサイクル特性の両立という観点から、正極と対向する多孔層の厚みは、負極と対向する多孔層の厚みよりも小さいことが好ましい。

【0073】

実施形態2では、第1多孔層と第2多孔層の層厚の合計（多孔層の総厚み）は、蓄電デバイスの容量とサイクル特性の両立という観点から、5 μm以下であることが好ましく、4.5 μm以下又は4 μm以下であることがより好ましい。第1多孔層と第2多孔層の層厚の合計の下限値は、限定されるものではなく、例えば、0.2 μm以上、0.4 μm以上、0.6 μm以上、1 μm以上、又は2 μm以上であることができる。第1多孔層と第2多孔層の層厚は、例えば、これらの層を塗工によりPO微多孔膜に形成する際に、塗工厚みを調整することにより制御されることができる。

【0074】

実施形態2において、無機粒子とバインダ高分子を含む多孔層は、多層多孔膜の透過性及び蓄電デバイスのレート特性の観点から、30%を超える気孔率を有することが好ましく、この気孔率は、より好ましくは40%以上、更に好ましくは45%以上である。多孔層の気孔率の上限値は、耐熱性の観点から、好ましくは70%未満、より好ましくは60%以下、更に好ましくは55%以下である。

【0075】

10

20

30

40

50

## 〔実施形態3〕

## ＜多層多孔膜＞

実施形態3では、実施形態1と実施形態2に係る構成を組み合わせた多層多孔膜が提供される。

## 【0076】

実施形態3に係る多層多孔膜は、PO微多孔膜と、PO微多孔膜の両面に配置された、無機粒子及びバインダ高分子を含む第1及び第2多孔層とを備え、第1又は第2多孔層は、総厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下であり、各多孔層中に無機粒子の占める割合が90質量%以上99質量%以下であり、かつ無機粒子のアスペクト比が1.0以上3.0以下であり、実施形態1で説明された孔の個数Sが65個以上180個以下であり、かつ孔の個数の割合Tが90%以上であり、そして実施形態2で説明された400℃はんだ試験において、はんだごてを第1多孔層側と第2多孔層側のいずれの面から挿入した場合でも、多層多孔膜に形成される穴の面積が、 $10.0\text{mm}^2$ 以下である。

10

## 【0077】

実施形態1～3において、共通する構成要素、好ましい構成要素、又は他の構成要素を以下に説明する。

## 【0078】

## ＜ポリオレフィン微多孔膜＞

ポリオレフィンを主成分として含有する多孔膜（PO微多孔膜）は、ポリオレフィンを含み、好ましくはポリオレフィンから構成される。ポリオレフィンの形態は、ポリオレフィンの微多孔質体、例えば、ポリオレフィンの膜、ポリオレフィン系繊維の織物（織布）、ポリオレフィン系繊維の不織布などであってよい。ポリオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテン等をモノマーとして用いて得られるホモ重合体、共重合体、又は多段重合体等が挙げられ、これらの重合体を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。ポリオレフィンは、セパレータとして使用可能なPO微多孔膜の熔融粘度、シャットダウン及びメルトダウン特性の観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びこれらの共重合体からなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましく、ポリプロピレンを含むことがより好ましく、エチレン-プロピレン共重合体、又はポリエチレンとポリプロピレンの混合物であることが更に好ましい。

20

30

## 【0079】

ポリエチレンの具体例としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、高分子量ポリエチレン（HMWPE）、及び超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）等が挙げられる。

## 【0080】

本願明細書において、高分子量ポリエチレン（HMWPE）とは、粘度平均分子量（ $M_v$ ）が10万以上のポリエチレンを意味する。一般に、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）の $M_v$ は、100万以上であるため、本願明細書における高分子量ポリエチレン（HMWPE）は、定義上、UHMWPEを包含する。

40

## 【0081】

本願明細書において、高密度ポリエチレンとは密度 $0.942\sim 0.970\text{g}/\text{cm}^3$ のポリエチレンをいう。なお、本発明においてポリエチレンの密度とは、JIS K7112（1999）に記載のD）密度勾配管法に従って測定した値をいう。

## 【0082】

ポリプロピレンの具体例としては、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、及びアタクティックポリプロピレン等が挙げられる。

## 【0083】

エチレンとプロピレンとの共重合体の具体例としては、エチレン-プロピレンランダム共重合体、及びエチレンプロピレンラバー等が挙げられる。

50

## 【0084】

PO微多孔膜に含まれるポリオレフィン（PO）がポリエチレン（PE）を含む場合、PE含有量は、PO微多孔膜を構成する樹脂成分の全質量を基準として、50質量%以上100質量%以下であり、ヒューズ特性又はメルトダウン特性の観点から、好ましくは85質量%以上100質量%以下、より好ましくは90質量%以上95質量%以下である。

## 【0085】

PO微多孔膜に含まれるPOがポリプロピレン（PP）を含む場合、PP含有量は、PO微多孔膜を構成する樹脂成分の全質量を基準として、0質量%以上50質量%未満であり、溶融粘度及びヒューズ特性の観点から、好ましくは0質量%以上20質量%以下、より好ましくは5質量%以上10質量%以下である。

10

## 【0086】

PO微多孔膜は、上記に挙げたポリオレフィンの他にも、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロオレフィン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリアラミド、ポリフッ化ビニリデン、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン等の樹脂を更に含んでもよい。

## 【0087】

PO微多孔膜の190℃でのメルトインデックス（MI）は、製膜時にPO樹脂組成物の高粘度を抑制して不良品の発生を抑制するという観点から、0.02g/10min~0.5g/10minであることが好ましく、0.05g/10min~0.3g/10minであることがより好ましい。

20

## 【0088】

PO微多孔膜の目付（g/m<sup>2</sup>）に換算されたときの突刺強度（以下、目付換算突刺強度という。）は、50gf/（g/m<sup>2</sup>）以上、又は60gf/（g/m<sup>2</sup>）以上であることが好ましい。50gf/（g/m<sup>2</sup>）以上又は60gf/（g/m<sup>2</sup>）以上の目付換算突刺強度を有するPO微多孔膜は、蓄電デバイスの衝撃試験においてPO微多孔膜が破断し難い傾向にある。PO微多孔膜の強度を維持しながら蓄電デバイスの安全性、例えば耐衝撃性を向上させるという観点から、目付換算突刺強度は、より好ましくは70gf/（g/m<sup>2</sup>）以上、更に好ましくは80gf/（g/m<sup>2</sup>）以上である。目付換算突刺強度は、限定されるものではないが、例えば、200gf/（g/m<sup>2</sup>）以下、150gf/（g/m<sup>2</sup>）以下、又は140gf/（g/m<sup>2</sup>）以下であることができる。

30

## 【0089】

PO微多孔膜の目付に換算されていない突刺強度（以下、単に突刺強度という。）については、その下限値が、好ましくは100gf以上、より好ましくは200gf以上、更に好ましくは300以上である。100gf以上の突刺強度は、衝撃試験においてPO微多孔膜の破断を抑制する観点から好ましい。また、PO微多孔膜の突刺強度の上限値は、製膜時の安定性の観点から、好ましくは1000gf以下、より好ましくは800gf以下、更に好ましくは700gf以下である。下限値は、製膜および電池製造の安定生産できる値であれば用いることができる。上限値は他の特性とのバランスで設定される。突刺強度は、押出時に成形品に掛かる剪断力又は延伸による分子鎖の配向の増加で高めることができるが、強度の増加とともに残留応力の増加に伴う熱安定性の悪化が生じるので目的に合わせて制御される。

40

## 【0090】

PO微多孔膜の厚みは、耐電圧性を確保するという観点から、好ましくは1μm以上、より好ましくは2μm以上、更に好ましくは5μm以上であり、また蓄電デバイスの容量を確保するという観点から、好ましくは25μm以下、より好ましくは20μm以下、更に好ましくは16μm以下、特に好ましくは12μm以下である。PO微多孔膜の膜厚は、例えば、ダイリップ間隔、延伸工程における延伸倍率等を制御することにより調整されることができる。

## 【0091】

PO微多孔膜の気孔率は、透過性の観点から、好ましくは20%以上、より好ましくは3

50

0%以上、更に好ましくは35%以上であり、また膜強度の観点から、好ましくは70%以下、より好ましくは60%以下、更に好ましくは50%以下である。PO微多孔膜の気孔率は、例えば、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤の混合比率、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、及び熱固定時の緩和率等を制御すること、並びにこれらを組み合わせることにより調整されることができる。

#### 【0092】

PO微多孔膜の透気度は、複数の電極間にPO微多孔膜を介して過剰な電流が流れないようにするという観点から、好ましくは $10\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以上、より好ましくは $50\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以上、更に好ましくは $80\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以上であり、また透過性の観点から、好ましくは $1000\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以下、より好ましくは $300\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以下、更に好ましくは $200\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以下、特に好ましくは $160\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ である。

10

#### 【0093】

PO微多孔膜の粘度平均分子量(M<sub>v</sub>)は、好ましくは400,000以上1,300,000以下、より好ましくは450,000以上1,200,000以下、更に好ましくは500,000以上1,150,000以下である。PO微多孔膜のM<sub>v</sub>が400,000以上であると、熔融成形の際のメルトテンションが大きくなり、成形性が良好になると共に、重合体同士の絡み合いによって高い膜強度が得られる傾向にある。M<sub>v</sub>が1,300,000以下であると、原料の均一な熔融混練が容易となり、シート成形性、特に厚み安定性に優れる傾向にあるだけでなく、蓄電デバイス用セパレータとして使用した際に、温度上昇時に孔が閉塞され易く、良好なヒューズ機能が得られる傾向にもある。

20

#### 【0094】

PO微多孔膜の平均孔径は、好ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以上 $0.70\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.04\mu\text{m}$ 以上 $0.20\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.10\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $0.055\mu\text{m}$ 以上 $0.09\mu\text{m}$ 以下である。PO微多孔膜の平均孔径は、イオン伝導性と耐電圧性の観点から、 $0.03\mu\text{m}$ 以上 $0.70\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均孔径は、例えば、ポリオレフィンの組成比、ポリオレフィン又は可塑剤の種類、押出シートの冷却速度、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、及び熱固定時の緩和率等を制御すること、並びにこれらを組み合わせることにより調整されることができる。

30

#### 【0095】

PO微多孔膜は、電子伝導性が小さく、イオン伝導性を有し、有機溶媒に対する耐性が高く、かつ孔径の微細なものが好ましい。また、PO微多孔膜は、単独でリチウムイオン二次電池用セパレータとして利用することができ、特にラミネート型リチウムイオン二次電池用セパレータとして好適に利用することができる。

#### 【0096】

##### <多層多孔膜の他の特性>

実施形態1～3における多層多孔膜の総厚は、耐電圧性を確保するために、 $1.5\mu\text{m}$ を超えることが好ましく、 $2.5\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $5.5\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。また、多層多孔膜の総厚は、 $28\mu\text{m}$ 未満であると、多層多孔膜が実装される蓄電デバイスの容量が悪化し難くなるため好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $19\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

40

#### 【0097】

実施形態1に係る多層多孔膜の透気度は、多層多孔膜を介して複数の電極間に過剰な電流が流れないようにして蓄電デバイスの安全性を確保するという観点から、好ましくは $50\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以上、より好ましくは $80\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以上である。また、実施形態1に係る多層多孔膜の透気度は、イオン透過性の観点から、好ましくは $250\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以下、より好ましくは $200\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以下である。

#### 【0098】

50



実施形態2又は3における多層多孔膜の透気度は、多層多孔膜を介して複数の電極間に過剰な電流が流れないようにして蓄電デバイスの安全性を確保するという観点から、好ましくは $10\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以上、より好ましくは $50\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以上、更に好ましくは $80\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以上である。また、多層多孔膜の透気度は、透過性の観点から、好ましくは $1000\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以下、より好ましくは $300\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以下、更に好ましくは $250\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以下である。

【0099】

実施形態1における多層多孔膜の $130^\circ\text{C}$ 熱収縮率は、特に限定されないが、例えば、MD方向、TD方向ともに $0.0\%$ 以上 $5.0\%$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.0\%$ 以上 $3.0\%$ 以下、更に好ましくは $0.0\%$ 以上 $2.0\%$ 以下である。 $130^\circ\text{C}$ 熱収縮率がMD方向、TD方向ともに $5.0\%$ 以下であると、電池の異常発生時の多層多孔膜の破膜が抑制され、短絡を抑制する観点から好ましい。

10

【0100】

実施形態1における多層多孔膜の $150^\circ\text{C}$ 熱収縮率は、特に限定されないが、例えば、MD方向、TD方向ともに $0.0\%$ 以上 $5.0\%$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.0\%$ 以上 $3.0\%$ 以下である。 $150^\circ\text{C}$ 熱収縮率がMD方向、TD方向ともに $5.0\%$ 以下であると、電池の異常発生時の多層多孔膜の破膜が抑制され、短絡を抑制する観点から好ましい。

【0101】

実施形態2又は3に係る多層多孔膜の $150^\circ\text{C}$ での熱収縮率は、 $10.0\%$ 未満であることが好ましく、 $5.0\%$ 以下であることがより好ましい。ここで、実施形態2又は3に係る多層多孔膜の熱収縮率としては、MD熱収縮率とTD熱収縮率のうち、大きい方の値を用いる。MDは、微多孔膜又は多層多孔膜の連続成形時の機械方向であり、そしてTDは、MDを $90^\circ$ の角度で横切る方向である。 $150^\circ\text{C}$ での熱収縮率が $10.0\%$ 未満であると、実施形態2又は3に係る多層多孔膜をセパレータとして備える蓄電デバイスの釘刺試験において短絡を起こす面積が低減する傾向にある。実施形態2又は3に係る多層多孔膜の $150^\circ\text{C}$ での熱収縮率の下限値については、特に限定されず、例えば、MD、TDともに、 $-5.0\%$ 以上、 $-3.0\%$ 以上、 $0.0\%$ 以上、又は $0.0\%$ 超であることができる。

20

【0102】

実施形態2又は3に係る多層多孔膜について、 $400^\circ\text{C}$ はんだ試験における穴面積、総厚、透気度、熱収縮率などの調整は、PO微多孔膜の製造条件と多孔層の製造条件を適宜組み合わせることにより行うことができる。

30

【0103】

＜多層多孔膜の製造方法＞

実施形態1に係る多層多孔膜は、既知の方法により製造されることができ、例えば、PO微多孔膜を形成した後に、PO微多孔膜の少なくとも片面に多孔層を配置する事により製造されることができる。

【0104】

実施形態2又は3に係る多層多孔膜は、既知の方法により製造されることができる。実施形態2又は3に係る多層多孔膜は、例えば、PO微多孔膜を形成した後に、PO微多孔膜の一面に第1多孔層を配置し、かつPO微多孔膜の他面に第2多孔層を配置することにより製造されることができる。代替的には、PO微多孔膜と多孔層を共押出しにより製造したり、PO微多孔膜の両面に第1多孔層及び第2多孔層をそれぞれ押出したり、個別に製造されたPO微多孔膜と多孔層を接着したりすることができる。

40

【0105】

＜ポリオレフィン微多孔膜の製造方法＞

ポリオレフィン微多孔膜（PO微多孔膜）の製造方法としては、特に制限はなく、既知の製造方法を採用することができる。例えば、

(1) ポリオレフィン樹脂組成物と孔形成材とを溶融混練してシート状に成形後、必要に

50

応じて延伸した後、孔形成材を抽出することにより多孔化させる方法、

(2) ポリオレフィン樹脂組成物を溶融混練して高ドロ比率で押出した後、熱処理と延伸によってポリオレフィン結晶界面を剥離させることにより多孔化させる方法、

(3) ポリオレフィン樹脂組成物と無機充填材とを溶融混練してシート上に成形した後、延伸によってポリオレフィンと無機充填材との界面を剥離させることにより多孔化させる方法、

(4) ポリオレフィン樹脂組成物を溶解後、ポリオレフィンに対する貧溶媒に浸漬させてポリオレフィンを凝固させると同時に溶剤を除去することにより多孔化させる方法、  
等が挙げられる。

#### 【0106】

以下、PO微多孔膜を製造する方法の一例として、ポリオレフィン樹脂組成物と孔形成材とを溶融混練してシート状に成形後、孔形成材を抽出する方法について説明する。

#### 【0107】

まず、ポリオレフィン樹脂組成物と上記の孔形成材を溶融混練する。溶融混練方法としては、例えば、ポリオレフィン樹脂及び必要によりその他の添加剤を押出機、フィーダー、ラボプラスミル、混練ロール、バンバリーミキサー等の樹脂混練装置に投入することで、樹脂成分を加熱溶融させながら任意の比率で孔形成材を導入して混練する方法が挙げられる。

#### 【0108】

孔形成材としては、可塑剤、無機材又はそれらの組み合わせを挙げることができる。可塑剤としては、特に限定されないが、ポリオレフィンの融点以上において均一溶液を形成する不揮発性溶媒、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス等の炭化水素類；フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル等のエステル類；オレイルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる。可塑剤の中でも、流動パラフィンは、ポリオレフィン樹脂がポリエチレン及び／又はポリプロピレンの場合には、これらとの相溶性が高く、溶融混練物を延伸しても樹脂と可塑剤の界面剥離が起こり難く、均一な延伸が実施し易くなる傾向にあるため好ましい。無機材としては、特に限定されず、例えば、アルミナ、シリカ（珪素酸化物）、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス；ガラス繊維が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの無機材の中でも、電気化学的安定性の観点から、シリカ、アルミナ、チタニアが好ましく、抽出が容易である点から、シリカが特に好ましい。

#### 【0109】

次に、溶融混練物をシート状に成形する。シート状成形体を製造する方法としては、例えば、溶融混練物を、Tダイ等を介してシート状に押出し、熱伝導体に接触させて樹脂成分の結晶化温度より十分に低い温度まで冷却して固化する方法が挙げられる。冷却固化に用いられる熱伝導体としては、金属、水、空気、又は可塑剤等が挙げられる。これらの中でも、熱伝導の効率が高いため、金属製のロールを用いることが好ましい。また、押出した混練物を金属製のロールに接触させる際に、ロール間で挟み込むことは、熱伝導の効率がさらに高まると共に、シートが配向して膜強度が増し、シートの表面平滑性も向上する傾向にあるためより好ましい。溶融混練物をTダイからシート状に押出す際のダイリップ間隔は200 $\mu$ m以上3,000 $\mu$ m以下であることが好ましく、500 $\mu$ m以上2,500 $\mu$ m以下であることがより好ましい。ダイリップ間隔が200 $\mu$ m以上であると、メヤニ等が低減され、スジ、欠点等の膜品位への影響が少なく、その後の延伸工程において膜破断等のリスクを低減することができる。一方、ダイリップ間隔が3,000 $\mu$ m以下で

10

20

30

40

50

あると、冷却速度が速く冷却ムラを防げると共に、シートの厚み安定性を維持できる。

#### 【0110】

また、シート状成形体を圧延してもよい。圧延は、例えば、ダブルベルトプレス機等を使用したプレス法にて実施することができる。圧延を施すことにより、特に表層部分の配向を増すことができる。圧延面倍率は1倍を超えて3倍以下であることが好ましく、1倍を超えて2倍以下であることがより好ましい。圧延倍率が1倍を超えると、面配向が増加し最終的に得られる多孔膜の膜強度が増加する傾向にある。一方、圧延倍率が3倍以下であると、表層部分と中心内部の配向差が小さく、膜の厚さ方向に均一な多孔構造を形成することができる傾向にある。

#### 【0111】

次いで、シート状成形体から孔形成材を除去して多孔膜とする。孔形成材を除去する方法としては、例えば、抽出溶剤にシート状成形体を浸漬して孔形成材を抽出し、十分に乾燥させる方法が挙げられる。孔形成材を抽出する方法はバッチ式、連続式のいずれであってもよい。多孔膜の収縮を抑えるために、浸漬、乾燥の一連の工程中にシート状成形体の端部を拘束することが好ましい。また、多孔膜中の孔形成材残存量は多孔膜全体の質量に対して1質量%未満にすることが好ましい。

10

#### 【0112】

孔形成材を抽出する際に用いられる抽出溶剤としては、ポリオレフィン樹脂に対して貧溶媒で、かつ孔形成材に対して良溶媒であり、沸点がポリオレフィン樹脂の融点より低いものを用いることが好ましい。このような抽出溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；塩化メチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ハイドロフルオロエーテル、ハイドロフルオロカーボン等の非塩素系ハロゲン化溶剤；エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。なお、これらの抽出溶剤は、蒸留等の操作により回収して再利用してよい。また、孔形成材として無機材を用いる場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液を抽出溶剤として用いることができる。

20

#### 【0113】

また、上記シート状成形体または多孔膜を延伸することが好ましい。延伸は前記シート状成形体から孔形成材を抽出する前に行ってもよい。また、前記シート状成形体から孔形成材を抽出した多孔膜に対して行ってもよい。さらに、前記シート状成形体から孔形成材を抽出する前と後に行ってもよい。

30

#### 【0114】

延伸処理としては、一軸延伸又は二軸延伸のいずれも好適に用いることができるが、得られるPO微多孔膜の強度等を向上させる観点から二軸延伸が好ましい。シート状成形体を二軸方向に高倍率延伸すると、分子が面方向に配向し、最終的に得られる微多孔膜が裂け難くなり、高い突刺強度を有するものとなる。

#### 【0115】

延伸方法としては、例えば、同時二軸延伸、逐次二軸延伸、多段延伸、多数回延伸等の方法を挙げることができる。突刺強度の向上、延伸の均一性、シャットダウン性の観点からは同時二軸延伸が好ましい。また面配向の制御容易性の観点からは逐次二軸延伸が好ましい。

40

#### 【0116】

ここで、同時二軸延伸とは、MD（PO微多孔膜連続成形の機械方向）の延伸とTD（PO微多孔膜のMDを90°の角度で横切る方向）の延伸が同時に施される延伸方法をいい、各方向の延伸倍率は異なってもよい。逐次二軸延伸とは、MD及びTDの延伸が独立して施される延伸方法をいい、MD又はTDに延伸がなされているときは、他方向は非拘束状態又は定長に固定されている状態とする。

#### 【0117】

延伸倍率は、面倍率で20倍以上100倍以下の範囲であることが好ましく、25倍以上

50

70倍以下の範囲であることがより好ましい。各軸方向の延伸倍率は、MDに4倍以上10倍以下、TDに4倍以上10倍以下の範囲であることが好ましく、MDに5倍以上8倍以下、TDに5倍以上8倍以下の範囲であることがより好ましい。総面積倍率が20倍以上であると、得られるPO微多孔膜に十分な強度を付与できる傾向にあり、一方、総面積倍率が100倍以下であると、延伸工程における膜破断を防ぎ、高い生産性が得られる傾向にある。

【0118】

PO微多孔膜の収縮を抑制するために、延伸工程後、又は、PO微多孔膜形成後に熱固定を目的として熱処理を行うこともできる。また、PO微多孔膜に、界面活性剤等による親水化処理、電離性放射線等による架橋処理等の後処理を行ってもよい。

10

【0119】

PO微多孔膜には、収縮を抑制する観点から熱固定を目的として熱処理を施すことが好ましい。熱処理の方法としては、物性の調整を目的として、所定の温度雰囲気及び所定の延伸率で行う延伸操作、及び／又は、延伸応力低減を目的として、所定の温度雰囲気及び所定の緩和率で行う緩和操作が挙げられる。延伸操作を行った後に緩和操作を行っても構わない。これらの熱処理は、テンター又はロール延伸機を用いて行うことができる。

【0120】

延伸操作は、膜のMD及び／又はTDに1.1倍以上、より好ましくは1.2倍以上の延伸を施すことが、さらなる高強度かつ高気孔率なPO微多孔膜が得られる観点から好ましい。

20

【0121】

緩和操作は、膜のMD及び／又はTDへの縮小操作のことである。緩和率とは、緩和操作後の膜の寸法を緩和操作前の膜の寸法で除した値のことである。なお、MD、TD双方を緩和した場合は、MDの緩和率とTDの緩和率を乗じた値のことである。緩和率は、1.0以下であることが好ましく、0.97以下であることがより好ましく、0.95以下であることがさらに好ましい。緩和率は膜品位の観点から0.5以上であることが好ましい。緩和操作は、MD、TD両方向で行ってもよいが、MD或いはTD片方だけ行ってもよい。

【0122】

この可塑剤抽出後の延伸及び緩和操作は、プロセスコントロールの観点及び400℃はんだ試験における穴面積の制御の観点から、好ましくはTDに行う。延伸及び緩和操作における温度は、ポリオレフィン樹脂の融点（以下、「 $T_m$ 」ともいう。）より低いことが好ましく、 $T_m$ より1℃から25℃低い範囲がより好ましい。延伸及び緩和操作における温度が上記範囲であると、熱収縮率低減と気孔率とのバランスの観点から好ましい。

30

【0123】

<多孔層の配置>

PO微多孔膜の少なくとも片面に多孔層を配置する方法としては、既知の配置方法、塗工方法、積層方法、押出方法などを採用することができる。例えば、PO微多孔膜に、上記で説明した無機粒子及びバインダ高分子を含む塗布液を塗布して多孔層を形成する方法が挙げられる。

40

【0124】

ポリオレフィン微多孔膜（PO微多孔膜）の一面に第1多孔層を配置し、かつPO微多孔膜の他面に第2多孔層を配置する方法としては、既知の配置方法、塗工方法、積層方法、押出方法などを採用することができる。例えば、PO微多孔膜に、上記で説明された無機粒子及びバインダ高分子を含む塗布液を塗布して多孔層を形成する方法が挙げられる。

【0125】

塗布液中のバインダ高分子の形態としては、水に溶解または分散した水系溶液であっても、一般的な有機媒体に溶解又は分散した有機媒体系溶液であってもよいが、樹脂製ラテックスが好ましく、アクリル重合体のラテックスがより好ましい。「樹脂製ラテックス」とは樹脂が媒体に分散した状態のものを示す。樹脂製ラテックスをバインダとして用いた場

50

合、無機粒子とバインダとを含む多孔層をP O微多孔膜の少なくとも片面に積層した際、イオン透過性が低下し難く、高出力特性が得られ易い。加えて異常発熱時の温度上昇が速い場合においても、円滑なシャットダウン特性を示し、高い安全性が得られ易い。

#### 【0126】

塗布液を形成するときに、無機粒子の使用量に対するバインダ高分子の使用量は、限定されるものではないが、後述されるとおり、セパレータ形成後の多孔層の動摩擦係数を0.1～0.6の範囲内に調整するのに十分な量であることが好ましい。

#### 【0127】

樹脂製ラテックスバインダの平均粒径は、50nm以上1,000nm以下であることが好ましく、より好ましくは60nm以上500nm以下であり、更に好ましくは65nm以上250nm以下であり、特に好ましくは70nm以上150nm以下である。平均粒径が50nm以上である場合、イオン透過性が低下し難く、高出力特性が得られ易い。加えて異常発熱時の温度上昇が速い場合においても、円滑なシャットダウン特性を示し、高い安全性が得られ易い。平均粒径が1,000nm以下である場合、無機粒子とバインダ高分子とを含む多孔層をP O微多孔膜の少なくとも片面に積層した際、良好な結着性を発現し、セパレータとした場合に熱収縮が良好となり安全性に優れる傾向にある。平均粒径は、バインダ高分子を製造する際の重合時間、重合温度、原料組成比、原料投入順序、pH、攪拌速度等を調整することで制御することが可能である。

#### 【0128】

塗布液の媒体としては、無機粒子及びバインダ高分子を均一かつ安定に分散又は溶解できるものが好ましく、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、水、エタノール、トルエン、熱キシレン、塩化メチレン、ヘキサン等が挙げられる。

#### 【0129】

塗布液には、分散安定化又は塗工性の向上、さらに多孔層の表面部の接触角の調整のために、界面活性剤等の増粘剤；湿潤剤；消泡剤；酸、アルカリを含むPH調整剤等の各種添加剤を加えてもよい。これら添加剤の総添加量は、無機粒子100質量部に対して、その有効成分（添加剤が溶媒に溶解している場合は溶解している添加剤成分の質量）は20質量部以下が好ましく、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下である。

#### 【0130】

添加剤については、アニオン性界面活性剤として、例えば、高級脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルファスルホ脂肪酸メチルエステル塩、メチルタウリン酸塩などがある。ノニオン界面活性剤としては、例えば、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシドなどがある。両性界面活性剤としては、例えば、アルキルベタイン、脂肪酸アミドプロピルベタイン、アルキルアミンオキシドなどがある。カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩などがある。その他、フッ素系界面活性剤やセルロース誘導体、ポリカルボン酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩などの高分子界面活性剤がある。

#### 【0131】

無機粒子とバインダ高分子とを、塗布液の媒体に分散又は溶解させる方法については、塗布工程に必要な塗布液の分散特性を実現できる方法であれば特に限定はない。例えば、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、

10

20

30

40

50

アトライター、ロールミル、高速インペラー分散、ディスパーザー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、超音波分散、攪拌羽根等による機械攪拌等が挙げられる。

#### 【0132】

塗布液をPO微多孔膜に塗布する方法については、必要とする層厚又は塗布面積を実現できる方法であれば特に限定はなく、例えば、グラビアコーター法、小径グラビアコーター法、リバーシロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコーター法、ディップコーター法、ナイフコーター法、エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。

#### 【0133】

さらに、塗布液の塗布に先立ち、PO微多孔膜表面に表面処理を施すと、塗布液を塗布し易くなると共に、塗布後の無機粒子含有多孔層とPO微多孔膜表面との接着性が向上するため好ましい。表面処理の方法は、PO微多孔膜の多孔質構造を著しく損なわない方法であれば特に限定はなく、例えば、コロナ放電処理法、プラズマ放電処理法、機械的粗面化法、溶剤処理法、酸処理法、紫外線酸化法等が挙げられる。

#### 【0134】

塗布後に塗布膜から媒体を除去する方法については、PO微多孔膜に悪影響を及ぼさない方法であれば特に限定はなく、例えば、PO微多孔膜を固定しながら、その融点以下の温度で乾燥する方法、低温で減圧乾燥する方法、抽出乾燥等が挙げられる。また蓄電デバイス特性に著しく影響を及ぼさない範囲においては、溶媒を一部残存させてよい。PO微多孔膜と多孔層を積層した多層多孔膜について、MD方向の収縮応力を制御する観点から、乾燥温度、巻取り張力等は適宜調整することが好ましい。

#### 【0135】

##### ＜蓄電デバイス用セパレータ＞

実施形態1～3に係る多層多孔膜は、蓄電デバイス用セパレータとして使用されることができる。蓄電デバイスは、正極と、セパレータと、負極と、所望により電解液とを備える。蓄電デバイスとしては、具体的には、リチウム電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ナトリウム二次電池、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウム二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウム二次電池、カルシウムイオン二次電池、アルミニウム二次電池、アルミニウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、レドックスフロー電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、亜鉛空気電池などが挙げられる。これらの中でも、実用性の観点から、リチウム電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、又はリチウムイオンキャパシタが好ましく、リチウムイオン二次電池がより好ましい。

#### 【0136】

蓄電デバイスは、例えば、正極と負極とを、実施形態1～3に係る多層多孔膜から成るセパレータを介して重ね合わせて、必要に応じて、捲回又は九十九折りして、積層電極体又は捲回電極体又は九十九折り体を形成した後、これを外装体に装填し、正負極と外装体の正負極端子とをリード体などを介して接続し、さらに、鎖状又は環状カーボネート等の非水溶媒とリチウム塩等の電解質を含む非水電解液を外装体内に注入した後外装体を封止して作製することができる。

#### 【0137】

##### ＜電池＞

実施形態1～3に係る多層多孔膜をセパレータとして使用し、セパレータを介して複数の電極と重ねることにより、セパレータと電極とが積層している積層体を得ることができる。得られた積層体又は積層体を捲回又は九十九折りすることにより得られる捲回体又は九十九折り体は、非水電解液電池の製造に使用されることができる。実施形態1～3に係る多層多孔膜をセパレータとして用いた非水電解液電池は、釘刺試験及び衝突試験に優れることがある。

10

20

30

40

50

## 【0138】

積層体の製造方法は、特に限定されないが、例えば、セパレータと電極とを重ね、必要に応じて加熱及び／又はプレスする工程を含んでよい。加熱及び／又はプレスは、電極とセパレータとを重ねる際に行われることができる。電極とセパレータとを重ねた後に円又は扁平な渦巻き状に捲回して得られる捲回体に対して、加熱及び／又はプレスを行ってもよい。積層体の加熱及びプレス工程は、積層体の作製後に行われ、積層体を外装体内に収納して外装体に電解液を注入した後に行われてもよい。

## 【0139】

非水電解液電池は、円筒缶、パウチ型ケース、ラミネートケース等の外装体内に、上記で説明された積層体、積層体が捲回されている捲回体、又は積層体が九十九折りされている九十九折り体を非水電解液とともに備える。

10

## 【0140】

非水電解液電池が二次電池である場合には、正極集電体と正極活物質層から成る正極積層体の端部に正極端子を溶接し、かつ負極集電体と負極活物質層から成る負極積層体の端部に負極端子を溶接することによって、端子付き正極積層体及び端子付き負極積層体を含む二次電池の充放電を行うことができる。

## 【0141】

さらに、端子付き正極積層体と端子付き負極積層体を、セパレータを介して積層し、所望により捲回又は九十九折りして、得られた積層体、捲回体又は九十九折り体を外装体に収納し、外装体に非水電解液を注入し、外装体を封口することによって、二次電池を得ることができる。

20

## 【0142】

実施形態1～3に係る多層多孔膜をセパレータとして用いて、非水電解液二次電池を製造する場合には、既知の正極、負極及び非水電解液を使用してよい。

## 【0143】

正極材料としては、特に限定されないが、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、スピネル型 $\text{LiMnO}_4$ 、オリビン型 $\text{LiFePO}_4$ 等のリチウム含有複合酸化物等が挙げられる。

## 【0144】

負極材料としては、特に限定されないが、例えば、黒鉛質、難黒鉛化炭素質、易黒鉛化炭素質、複合炭素体等の炭素材料；シリコン、スズ、金属リチウム、各種の合金材料等が挙げられる。

30

## 【0145】

非水電解液としては、特に限定されないが、電解質を有機溶媒に溶解した電解液を用いることができる。有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が挙げられる。電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩が挙げられる。

## 【0146】

＜スタック方式リチウムイオン二次電池＞

40

本発明の別の態様は、外装体の中に、実施形態2又は3に係る多層多孔膜の九十九折りされた九十九折り体が収納されており、かつ九十九折り体の隙間に正極及び負極が交互に挿入されている、スタック方式リチウムイオン二次電池である。スタック方式リチウムイオン二次電池は、上記で説明された電解液をさらに含むことができる。実施形態2又は3に係る多層多孔膜をセパレータとして用いたスタック方式リチウムイオン二次電池は、釘刺試験及び衝突試験に優れることがある。

## 【実施例】

## 【0147】

以下、実施例及び比較例により本発明の実施形態を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例に限定されるものではない。

50

【0148】

＜試験シリーズⅠ（実施形態Ⅰに関連する）＞

【0149】

試験及び評価方法

＜BIB断面SEM観察＞

多層多孔膜を、BIB（ブロードイオンビーム）により断面加工を行う。断面加工は、加工条件として、日立ハイテック社製IM4000を用いて、加速電圧3kV、ビーム電流60～65 $\mu$ Aで行う。加工の際、熱ダメージを抑制するために、必要に応じて、多層多孔膜を加工の直前まで冷却させる。具体的には、-40℃の冷却装置に多層多孔膜を一昼夜放置する。これにより、平滑な多層多孔膜の断面が得られる。

10

【0150】

次に、得られた多層多孔膜の断面を、Cペースト及びOsコーティングにより、導通処理を行い、その後、「HITACHI（商標）S-4800」（日立ハイテック製）を用いて、撮影倍率3万倍、加速電圧1.0kV、検出器：二次電子（上方UPPER）の設定で断面SEM像の電子画像を撮影する。

【0151】

撮影する際に、図1に示す断面SEM画像のように、多孔層を中心として、また撮影画像の下部にPO微多孔膜と多孔層の界面部、及び前記界面部から0.1～0.2 $\mu$ m厚みの範囲のPO微多孔膜も含めるように画像を取得する。

この手順で、3視野の画像を取得する。

20

【0152】

＜二値化処理法＞

上記孔数Sと、全孔数に対して0.001 $\mu$ m<sup>2</sup>以上～0.05 $\mu$ m<sup>2</sup>である孔の個数の割合Tは、画像処理ソフト「Fiji」（Fiji Is Just ImageJ）を用いて以下の方法で算出する。算出する上で、二値化処理法の実例を示すため、図2～図6を参照する。

【0153】

まず、「File」→「Open」を開き、対象となる断面SEMの電子画像を開いた。

次に、線選択ツール「Straight」を用いて画像中にある既知の距離を測定する。

「Analyze」→「SET SCALE」を開き、測定単位及び既知の距離を入力し、スケールの設定を行う。

30

【0154】

次に、二値化処理を行うための評価エリアを選択するため、「Rectangular selections」を用いて、所望の領域（多孔層）を選択する。所望の領域として、図の高さ方向（図の縦方向）に関しては、多孔層の厚みが1.0 $\mu$ m以上である場合は、図2のように、PO微多孔膜と多孔層との界面から多孔層側に0.2 $\mu$ m厚みまでの部位、及び、多孔層の最表面から0.2 $\mu$ m厚みまでの部位を除外し、残部を選択する。多孔層の最表面が図に表れていない場合は、図の上部から0.2 $\mu$ mまでの部位を除外する。一方、多孔層の厚みが1.0 $\mu$ m未満である場合は、界面及び最表面からの厚み1割ずつを除外し、残り8割を残部として選択する。そして、図の横方向に関しては、画像全体を選択する。

40

【0155】

次に、「Image」→「Crop」を用いて、選択エリアのみを表示する。この時、図3に示すとおり、選択したエリアの視野面積Uを算出する。

【0156】

次に、断面SEM画像のコントラストの平坦化処理を行う。具体的には、「Process」→「Enhance Contrast」を開き、「Saturated pixels」に0.3%、「Equalize histogram」にチェック（レ点）を入力し、「OK」とする。この処理を行う事で、画像のコントラストが強調され、明るい（無機フィラー粒子のエッジ）部位はより明るく、暗い（孔）部位はより暗く変換される。

50



## 【0157】

次に、「Plugins」→「Process」→「Bilateral Filter」を開き、「Spatial radius」に16、「range radius」に64をそれぞれ入力し、「OK」とする。この処理を行う事で、フィルター粒子のエッジを保持しながら、ノイズを除去できる。

## 【0158】

次に、「Process」→「Filters」→「Gaussian Blur」を開き、「Sigma (radius)」に1.0を入力し、「OK」とする。その結果、図4の画像が得られる。

## 【0159】

次に、二値化処理を行うために、図4を用いて閾値の設定を行う。具体的には、「Analysis」→「Histogram」を選択し、図5のように、0から255階調までの各輝度（横軸）に対するその個数（縦軸）を表したグラフと「List」を用いる。この際、図5のとおり、ヒストグラム中央にある最大の山の頂点の個数Eを「List」から読み取る。上記山の頂点から輝度0側の方向（山の左側）に対して、Eの20%以下の個数、且つ山に最も近い極小値に当たる輝度FをListから読み取り、その輝度Fを閾値とする。

## 【0160】

次に、「Image」→「Adjust」→「Threshold」を選択する。次に「Set」を押し、「Lower threshold level」に0を、「Upper threshold level」に輝度F（閾値）を入力し、OKとする。図4の画像の、孔部が黒色に塗りつぶされた図6が得られる。

## 【0161】

次に、上記二値化処理を行う。具体的には、「Analyze」→「Analyze particles」を選択し、「Size ( $\mu\text{m}^2$ )」の項目に「0.001-Infinity」を入力し、さらに、「Display results」「Clear results」「Exclude on edges」「Include holes」「Add to Manager」に各々チェック（レ点）を入力し、「OK」とすることで、視野面積 $U\mu\text{m}^2$ に対して、 $0.001\mu\text{m}^2$ 以上の孔の個数Xと各孔の面積値が得られる。

そして、得られた孔数Xと視野面積 $U\mu\text{m}^2$ に対して、 $10\mu\text{m}^2$ 視野での孔数を算出する。

さらに、 $0.001\mu\text{m}^2$ 以上 $0.05\mu\text{m}^2$ 以下である孔の個数を算出し、全孔数Xに対する $0.001\mu\text{m}^2$ 以上 $0.05\mu\text{m}^2$ 以下である孔数の割合を算出する。

上記方法にて、撮影した3つの画像から $10\mu\text{m}^2$ 視野での孔数、及び全孔数Xに対する $0.001\mu\text{m}^2$ 以上 $0.05\mu\text{m}^2$ 以下である孔数の割合をそれぞれ算出し、それらの平均値を、孔数S、及び全孔数Xに対する $0.001\mu\text{m}^2$ 以上 $0.05\mu\text{m}^2$ 以下である孔数の割合Tとする。

## 【0162】

＜PO微多孔膜、多層多孔膜、及び多層膜の膜厚（ $\mu\text{m}$ ）＞

東洋精機株式会社製の微小測厚器「KBM（商標）」を用いて、室温（ $23\pm 2^\circ\text{C}$ ）でポリオレフィン微多孔膜及び多層多孔膜の厚みを測定して、それぞれの厚みから多孔層の塗工厚みを算出した。また、多層多孔膜からの検出の観点から、断面SEM像を用いて各層の厚みを計測することも可能である。

## 【0163】

＜ポリオレフィン微多孔膜のメルトインデックス（MI）（ $\text{g}/10\text{分}$ ）＞

JIS K7210：1999（プラスチック熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト（MFR）及びメルトポリウムフローレイト（MVR））に従って、ポリオレフィン微多孔膜（PO微多孔膜）のメルトインデックス（MI）を測定した。 $190^\circ\text{C}$ で $21.6\text{kgf}$ の荷重を膜に加えて、直径 $1\text{mm}$ 、長さ $10\text{mm}$ のオリフィスから10分

10

20

30

40

50

で流出した樹脂量（g）を測定し、小数点以下第一位を四捨五入した値をM Iとした。

【0164】

＜多孔層中の、無機粒子のアスペクト比＞

多層膜の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）「H I T A C H I（商標） S-4800」（日立ハイテック製）を用いて撮影倍率1万倍で撮影し、B層中の無機粒子を画像処理することにより、アスペクト比を求めた。無機粒子同士が相互に結着している場合でも、無機粒子単体としての縦及び横の長さを明確に認識できるものを選択し、これらに基づいてアスペクト比を算出した。具体的には、上記縦及び横の長さを明確に認識できるものを10個選択し、各々の無機粒子の長軸を短軸の長さで割算した値の平均値をアスペクト比とした。縦及び横の長さを明確に認識できるものが1視野上に10個に満たない場合は、複数視野の画像から10個を選択した。

10

【0165】

＜無機粒子の平均粒径及び粒径分布＞

無機粒子分散液又はスラリー塗工液の粒径分布及びメジアン径（ $\mu\text{m}$ ）について、レーザー式粒度分布測定装置（日機装（株）製マイクロトラックMT3300EX）を用いて、無機粒子分散液又はスラリー塗工液の粒径分布を測定した。必要に応じて、ベースラインとして水又はバインダ高分子の粒径分布を用いて、無機粒子分散液又はスラリー塗工液の粒径分布を調整した。累積頻度が50%となる粒径を $D_{50}$ 、累積頻度が10%となる粒径を $D_{10}$ 、累積頻度が90%となる粒径を $D_{90}$ とした。

【0166】

＜透気度（ $\text{sec}/100\text{cm}^3$ ）、及び多層多孔膜とポリオレフィン微多孔膜に対する多層多孔膜の透気度比率＞

J I S P-8117に準拠した透気抵抗度を透気度とした多層多孔膜の透気度及びP O微多孔膜の透気度の測定は、J I S P-8117に準拠し、東洋精器（株）製のガーレー式透気度計「G-B2（商標）」を用いて、温度23℃、湿度40%の雰囲気下で、多層多孔膜及びP O微多孔膜の透気抵抗度を測定することにより行われた。

また、多層多孔膜の透気度をP O微多孔膜の透気度で割算した値を、多層多孔膜とポリオレフィン微多孔膜に対する多層多孔膜の透気度比率、とした。

20

【0167】

＜多孔層中の、無機粒子の含有量（質量%）＞

塗布液を調製する際の、構成材料配合比から算出できる。

また、多層多孔膜からの検出する観点から、T G-D T Aを使用して、有機物と無機粒子のそれぞれの重量変化を測定することも可能である。具体的には、多層多孔膜から、ガラス板で多孔層部位を削り、8mg～10mg採取する。採取した多孔層の試料を、試料を装置にセットして、A i r雰囲気下で、室温から10℃/minの昇温速度で600℃まで上げていき、重量変化を測定し、算出する。

30

【0168】

＜気孔率（%）＞

10cm×10cm角の試料を微多孔膜から切り取り、その体積（ $\text{cm}^3$ ）と質量（g）を求め、それらと膜密度（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）より、次式を用いて気孔率を計算した。

40

気孔率（%）＝（体積－質量／密度）／体積×100

【0169】

＜突刺強度（gf）及び目付換算突刺強度（ $\text{gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ ）＞

カトーテック製のハンディー圧縮試験器「K E S-G5（商標）」を用いて、開口部の直径11.3mmの試料ホルダーで微多孔膜を固定した。次に、固定された微多孔膜の中央部に対して、針先端の曲率半径0.5mm、突刺速度2mm/secで、温度23℃、湿度40%の雰囲気下の突刺試験を行うことにより、最大突刺荷重として生の突刺強度（gf）を得た。得られた突刺強度（gf）を目付に換算した値（ $\text{gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ ）も算出した。

【0170】

50

＜130℃、150℃での熱収縮率（％）＞

サンプルとして、多層多孔膜をMD方向に100mm、TD方向に100mmに切り取り、130℃、又は150℃のオープン中に1時間静置した。このとき、温風が直接サンプルに当たらないように、サンプルを10枚の紙に挟んだ。サンプルをオープンから取り出して冷却した後、長さ（mm）を測定し、下式にて熱収縮率を算出した。測定はMD方向、TD方向で行い、数値の大きい方を熱収縮率とした。

熱収縮率（％）＝{(100－加熱後の長さ)／100}×100

【0171】

＜釘刺試験＞

（正極の作製）

正極活物質であるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉末（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）とリチウムマンガン複合酸化物粉末（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）を質量比率70：30で機械混合した混合正極活物質：85質量部、導電助剤であるアセチレンブラック：6質量部、及びバインダであるPVdF：9質量部を、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を溶剤として均一になるように混合して、正極合剤含有ペーストを調製した。この正極合剤含有ペーストを、アルミニウム箔から成る厚さ20μmの集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形を行って、全厚が130μmになるように正極合剤層の厚みを調整した。短辺95mm、長辺120mmの長方形シートに、短辺上部に長さ20mmの活物質未塗工のアルミニウム箔をリードタブとした正極を作製した。

【0172】

（負極の作製）

負極活物質である黒鉛：91質量部と、バインダであるPVdF：9質量部とを、NMPを溶剤として均一になるように混合して、負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを、銅箔から成る厚さ15μmの集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形を行って、全厚が130μmになるように負極合剤層の厚みを調整した。短辺95mm、長辺120mmの長方形シートに、短辺上部に長さ20mmの活物質未塗工の銅箔をリードタブとした負極を作製した。

【0173】

（非水電解液の調製）

非水電解液については、エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：ジメチルカーボネート＝1：1：1（体積比）の混合溶媒に、溶質として $\text{LiPF}_6$ を濃度1.0mol／リットルとなるように溶解させて調製した。

【0174】

（セル作製）

上記の正極シート27枚、負極シート28枚を交互に重ね、それぞれをセパレータとしての多層多孔膜にて隔離することで電極板積層体を作製した。セパレータは125mm幅の帯状のセパレータで、これを交互に九十九折に折り畳むことで電極板積層体を作製した。この電極板積層体を平板状にプレス後、アルミニウム製ラミネートフィルムに収納し、3辺をヒートシールした。なお、正極リードタブと負極リードタブをそれぞれラミネートフィルム1辺から導出させた。さらに、乾燥後、この3辺シールされたラミネートフィルム内に上記の非水電解液を注入し、残りの1辺を封口した。こうして作製されるラミネート型リチウムイオン二次電池は、容量が10Ahとなるように設計された。

【0175】

（釘刺し評価）

ラミネート型リチウムイオン二次電池を、温調可能な防爆ブース内の鉄板上に静置した。ラミネート型リチウムイオン二次電池の中央部に、防爆ブース内の温度を40℃に設定し、直径3.0mmの鉄製釘を、2mm／秒の速度で貫通させ、釘は貫通した状態で維持した。釘内部に、釘が貫通した後にラミネート電池内部の温度が測定できるように設置した熱電対の温度を測定し、発火の有無および最高到達温度を以下のように評価した。

A：発火せず、最高到達温度が300℃未満

B：発火せず、最高到達温度が300℃以上

C：試験開始15秒以後に発火

D：試験開始15秒未満に発火

【0176】

<レート特性>

(a. 正極の作製)

正極活物質としてリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 ( $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ) を91.2質量部、導電材としてりん片状グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ2.3質量部、樹脂製バインダとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を4.2質量部用意し、これらをN-メチルピロリドン (NMP) 中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを正極となる厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にダイコーターを用いて、正極活物質塗布量が120 $\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布した。130℃で3分間乾燥後、ロールプレス機を用いて、正極活物質かさ密度が2.90 $\text{g}/\text{cm}^3$ となるように圧縮成形し、正極とした。この正極を面積2.00 $\text{cm}^2$ の円形に打ち抜いた。

【0177】

(b. 負極の作製)

負極活物質として人造グラファイトを96.6質量部、樹脂製バインダとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩1.4質量部とスチレンブタジエン共重合体ラテックス1.7質量部を用意し、これらを精製水に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体となる厚さ16 $\mu\text{m}$ の銅箔の片面にダイコーターを用いて負極活物質が53 $\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布した。120℃で3分間乾燥後、ロールプレス機を用いて、負極活物質かさ密度が1.35 $\text{g}/\text{cm}^3$ となるように圧縮成形し、負極とした。これを面積2.05 $\text{cm}^2$ の円形に打ち抜いた。

【0178】

(c. 非水電解液の調製)

エチレンカーボネート：エチルカーボネート＝1：2（体積比）の混合溶媒に、溶質として $\text{LiPF}_6$ を濃度1.0 $\text{mol}/\text{L}$ となるように溶解させて、非水電解液を調製した。

【0179】

(d. 電池組立)

正極と負極の活物質面が対向するように、下から負極、多層多孔膜、正極の順に重ねた。この積層体を、容器本体と蓋が絶縁されている蓋付きステンレス金属製容器に、負極の銅箔、正極のアルミ箔が、それぞれ、容器本体、蓋と接するように収納することによりセルを得た。このセルを、減圧下、70℃で10時間乾燥を行った。その後、アルゴンボックス中でこの容器内に非水電解液を注入して密閉し、評価電池とした。

【0180】

(e. レート特性の評価)

上記(d. 電池組立)において組み立てた電池を、温度25℃、電流値3mA（約0.5C）で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を3mAから絞り始めるという方法で、合計約6時間、電池作製後の最初の充電を行い、その後、電流値3mAで電池電圧3.0Vまで放電した。

次に、25℃において、電流値6mA（約1.0C）で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値6mAから絞り始めるという方法で、合計約3時間充電を行い、その後、電流値6mAで電池電圧3.0Vまで放電して、その時の放電容量を1C放電容量 (mAh) とした。

次に、25℃において、電流値6mA（約1.0C）で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を6mAから絞り始めるという方法で、合計約3時間充電を行い、その後、電流値60mA（約1.0C）で電池電圧3.0Vまで放電して、その時の放電容量を10C放電容量 (mAh) とした。

10

20

30

40

50

1 C放電容量に対する10 C放電容量の割合を算出し、この値をレート特性とした。

10 Cでのレート特性 (%) = (10 C放電容量 / 1 C放電容量) × 100

10 Cでのレート特性を以下の基準で評価した。

A : 22 %以上の10 Cでのレート特性

B : 20 %以上22 %未満の10 Cでのレート特性

C : 18 %以上20 %未満の10 Cでのレート特性

D : 18 %未満の10 Cでのレート特性

【0181】

<サイクル試験>

上記<レート特性>の試験を行った電池を、温度25℃の条件下で、放電電流1 Cで放電 10  
終止電圧3 Vまで放電を行った後、充電電流1 Cで充電終止電圧4.2 Vまで充電を行っ  
た。これを1サイクルとして充放電を繰り返した。そして、初期容量（第1回目のサイク  
ルにおける容量）に対する300サイクル後の容量保持率を用いて、以下の基準でサイク  
ル特性を評価した。

A : 65 %以上の容量維持率

B : 60 %以上65 %未満の容量維持率

C : 60 %未満の容量維持率

【0182】

[実施例1]

タンブラーブレンダーを用いて、表1に示されるとおり、粘度平均分子量 (M<sub>v</sub>) 70万 20  
のホモポリマーのポリエチレン (PE) 46.5質量%とM<sub>v</sub> 25万のホモポリマーのP  
E 46.5質量%とM<sub>v</sub> 40万のホモポリマーのポリプロピレン (PP) 7質量%のポリ  
マー混合物を形成した。ポリマー混合物99質量部に対して、酸化防止剤としてペンタエ  
リスリチルテトラキスー [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)  
プロピオネート] を1質量部添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンド  
することにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行  
った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィン  
(37.78℃における動粘度7.59 × 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s) を押出機シリンダーにプラ  
ンジャーポンプにより注入した。

【0183】

混合物を溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が68質量% 30  
(樹脂組成物濃度が32質量%) となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融  
混練条件は、設定温度200℃であり、スクリー回転数70 rpm、吐出量145 kg  
/hで行った。

【0184】

続いて、溶融混練物を、T-ダイを経て表面温度25℃に制御された冷却ロール上に押出 40  
しキャストすることにより、厚み1350 μmのゲルシートを得た。

【0185】

次に、ゲルシートを同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は 40  
、MD倍率7.0倍、TD倍率6.38倍、設定温度122℃とした。次に、塩化メチレ  
ン槽に導き、塩化メチレン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後、塩  
化メチレンを乾燥除去し、多孔化体を得た。

【0186】

次に、多孔化体をTDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は132℃で、TD 40  
最大倍率を1.85倍、緩和率は0.784とし、厚さ12 μmのポリオレフィン微多孔  
膜を得た。

【0187】

次に、表1に示されるとおり、無機粒子として水酸化酸化アルミニウム (ベーマイト、ブ 50  
ロック状、D<sub>50</sub> = 0.3 μm) 94.6質量部に対して、水100質量部とポリカルボ  
ン酸アンモニウム水溶液 (固形分換算で) 0.5質量部を混合し、ビーズミル処理を行っ

た。ビーズミル処理は、条件として、ビーズ径0.1mm、ミル内の回転数2000rpmで行った。処理後の混合液に、増粘剤としてキサンタムガムを固形分換算で0.2質量部、アクリルラテックス（固形分濃度40%）を固形分換算で4.7質量部を添加し、塗布液を調製した。この時の塗布液中の無機粒子の粒径が、 $D_{10}=0.13\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=0.25\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=0.50\mu\text{m}$ であった。また、塗布液の粘度は、 $130\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

【0188】

ポリオレフィン微多孔膜の表面に、コロナ放電処理を実施した後、その処理表面にグラビアコーターを用いて塗布液を塗布した。その後、ポリオレフィン微多孔膜上の塗布液を60℃にて乾燥して、水を除去し、ポリオレフィン微多孔膜の一面に、塗工厚み3.0μmの多孔層を形成して、多層多孔膜を得た。得られた多層多孔膜の膜物性及び、多層多孔膜をセパレータとして備える電池評価結果も表1に併記する。

【0189】

〔実施例2～13及び比較例1～6〕

ポリオレフィン微多孔膜の原料組成及び物性と、多孔層の原料種及び塗工条件とを、それぞれ表1～3のいずれかに示すように設定したこと以外は実施例1と同様にして、多層多孔膜を形成した。得られた多層多孔膜、及びそれをセパレータとして備える電池の各種特性を上記方法により評価した。評価結果を表1～3に示す。

【0190】

〔実施例14〕

ポリオレフィン微多孔膜の原料組成としてMv100万のホモポリマーのポリエチレン（PE）70質量%とMv25万のホモポリマーのPE30質量%とし、また前記多孔膜の製造方法として、吐出量を130kg/h、ゲルシートの厚みを1200μm、同時二軸延伸の設定温度を117℃、TDテンターでの熱固定温度を135℃、TD最大倍率を1.90倍とした以外は、実施例4と同様にして、多層多孔膜を形成した。得られた多層多孔膜、及びそれをセパレータとして備える電池の各種特性を上記方法により評価した。評価結果を表2に示す。

【0191】

〔実施例15〕

ポリオレフィン微多孔膜の製造方法として、吐出量を125kg/h、ゲルシートの厚みを1250μm、同時二軸延伸の設定温度を120℃、TDテンターでの熱固定温度を130℃、TD最大倍率を1.50倍とし、また多孔層の厚みを1.0μmとした以外は、実施例4と同様にして、多層多孔膜を形成した。得られた多層多孔膜、及びそれをセパレータとして備える電池の各種特性を上記方法により評価した。評価結果を表2に示す。

【0192】

10

20

30

40

50



【表2】

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
PE量 (%)	93	93	93	93	93	93	100	93
PP量 (%)	7	7	7	7	7	7	0	7
MI (g/10min)	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.15	0.47
厚み ( $\mu\text{m}$ )	12	12	12	12	12	12	9	9
気孔率 (%)	42	42	42	42	42	42	39	37
透気度 ( $\text{sec}/100\text{cm}^3$ )	150	150	150	150	150	150	125	160
突刺強度 (gf)	500	500	500	500	500	500	480	340
目使換算突刺強度 ( $\text{gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ )	76	76	76	76	76	76	98	62
無機粒子種	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	アルミナ	硫酸バリウム	硫酸バリウム	ペーマイト	ペーマイト
無機粒子形状	ブロック状	ブロック状	板状	球状	粒状	粒状	ブロック状	ブロック状
無機粒子の粒径 $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	0.55	0.55	0.62	0.60	0.25	0.25	0.55	0.55
無機粒子比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	7.0	7.0	6.2	6.5	12.0	12.0	7.0	7.0
分散剤添加量 (質量部)	0.4	0.4	0.4	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4
ビーズ径 (mm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ミル回転数 (rpm)	3300	3300	3300	2000	2000	2000	3300	3300
バインダ高分子種	アクリル ラテックス	アクリル ラテックス	アクリル ラテックス	アクリル ラテックス	アクリル ラテックス	アクリル ラテックス	アクリル ラテックス	アクリル ラテックス
バインダ高分子添加量 (質量部)	7.9	9.4	3.8	2.9	1.9	1.9	3.8	3.8
塗布液中の 無機粒子粒径	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ ) $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) $D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	0.22 0.42 0.68	0.22 0.42 1.05	0.24 0.45 1.10	0.11 0.20 0.50	0.11 0.20 0.50	0.22 0.42 0.68	0.22 0.42 0.68
塗布液の粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{sec}$ )	120	130	130	120	120	120	120	120
多孔層中の 無機粒子含有量 (%)	91.5	90.0	95.6	96.3	97.3	97.5	95.6	95.6
多孔層厚み ( $\mu\text{m}$ )	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	1.5	3.0	1.0
孔数S (個)	83	90	72	105	144	155	90	110
割合T (%)	96	95	93	100	100	100	96	96
無機粒子アスペクト比	1.8	1.8	2.5	1.3	1.4	1.4	1.8	1.8
多孔層密度 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \mu\text{m}$ )	1.51	1.45	1.50	1.80	2.50	2.51	1.71	1.55
厚み ( $\mu\text{m}$ )	15	15	15	14	14	13.5	12	10
透気度 ( $\text{sec}/100\text{cm}^3$ )	195	200	165	165	175	167	140	168
P0微多孔膜に対する 多層多孔膜の透気度比率	1.30	1.33	1.10	1.10	1.17	1.11	1.12	1.05
130°C熱収縮率	MD (%) TD (%)	1.8 1.6	2.0 2.0	1.0 1.0	1.0 1.0	1.5 1.5	1.0 1.0	2.0 2.0
150°C熱収縮率	MD (%) TD (%)	3.0 3.0	5.0 5.0	1.0 1.0	1.0 1.0	2.0 2.0	1.0 1.0	4.0 4.0
電池評価	針刺試験 サイクル試験	A A	A B	A A	A A	A A	A A	A A

10

20

30

40

50



【0194】

【表3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
PE量 (%)	93	93	93	93	93	93
PP量 (%)	7	7	7	7	7	7
MI (g/10min)	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
厚み ( $\mu\text{m}$ )	12	12	12	12	12	12
気孔率 (%)	42	42	42	42	42	42
透気度 ( $\text{sec}/100\text{cm}^3$ )	150	150	150	150	150	150
突刺強度 (gf)	500	500	500	500	500	500
目使換算突刺強度 (gf/( $\text{g}/\text{m}^2$ ))	76	76	76	76	76	76
無機粒子種	ベーマイト	ベーマイト	焼成カオリン	ベーマイト	アルミナ	ベーマイト
無機粒子形状	ブロック状	ブロック状	りん片状	ブロック状	球状	ブロック状
無機粒子の粒径 $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	0.83	1.45	2.12	0.34	0.03	0.55
無機粒子比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	5.1	3.8	20.5	15.0	25.0	7.0
分散剤添加量 (質量部)	0.4	0.4	0.4	0.1	0.5	0.4
ビーズ径 (mm)	0.1	0.1	0.1	0.1	未処理	0.1
ミル回転数 (rpm)	2000	2000	2000	2000	未処理	3300
バインダ高分子種	アクリル ラテックス	アクリル ラテックス	アクリル ラテックス	アクリル ラテックス	アクリル ラテックス	アクリル ラテックス
バインダ高分子添加量 (質量部)	3.8	3.8	4.7	6.5	6.5	14.4
塗布液中の 無機粒子粒径	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ ) $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) $D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	0.51 0.75 1.35	0.60 1.02 1.78	0.98 1.91 4.90	0.25 0.55 2.50	0.22 0.42 0.68
塗布液の粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{sec}$ )	120	120	120	300	160	120
多孔層中の 無機粒子含有量 (%)	95.6	95.6	94.7	93.2	92.9	85.0
多孔層厚み ( $\mu\text{m}$ )	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
孔数S (個)	46	25	95	90	45	108
割合T (%)	92	81	93	85	100	98
無機粒子アスペクト比	2.0	2.2	10.5	1.8	1.2	1.8
多孔層密度 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \mu\text{m}$ )	1.40	1.29	0.88	1.21	1.81	1.40
厚み ( $\mu\text{m}$ )	15	15	15	15	15	15
透気度 ( $\text{sec}/100\text{cm}^3$ )	160	158	155	160	210	245
P0微多孔膜に対する 多層多孔膜の透気度比率	1.07	1.05	1.03	1.07	1.40	1.63
130°C熱収縮率	MD (%) TD (%)	6.0 4.0	10.0 4.0	6.0 4.0	3.0 3.0	3.0 3.0
150°C熱収縮率	MD (%) TD (%)	>50 >50	>50 >50	>50 >50	5.0 5.0	>50 >50
釘刺試験	B	C	C	C	A	B
サイクル試験	A	A	A	A	C	C

【0195】  
 <試験シリーズ I I (実施形態 2 に関連する)>

【0196】  
 試験及び評価方法

10

20

30

40

50

### ＜400℃はんだ試験＞

以下の測定装置及び器具を用いた。

#### （１）高出力小型温調式はんだごて

白光株式会社製 MODEL FM-202（廃盤：現行FM-203を代用可能）

こて部 型番 FM-2027

こて先 型番 T7-C1

クリーニングスポンジ 型番 A1519

図7は、はんだごての形状を示す模式図である。はんだごて（20）の先端は、直径1mmの円柱形であり、その先端は円柱の中心軸に対して角度60°で斜めにカットされている。

10

#### （２）ステージ

駿河精機株式会社製 自動直動X軸ステージ X軸リニアボールガイド

型番 PG430-L05AG（C/N 120300125）

オリエンタルモーター株式会社製 ユニット用モーター搭載

図8は、ステージの外観を示す図である。ステージ（30）は、高さを上下に調節して固定することができるサンプル台（31）を有する。ステージは、サンプル台の中央上部に、はんだごて（20）を鉛直下向きに保持するはんだごて保持部（32）を有する。

#### （３）AC100V系ステッピングモータコントローラ

駿河精機株式会社製 型番 DS102

コントローラは、ハンディーターミナル 型番 DT100を備え、ハンディーターミナルは、ステージのはんだごて保持部を上下に操作することができる。コントローラは、はんだごて保持部を（すなわち、はんだごてを）速度10mm/秒で30mm降下させ、最下点で3秒保持し、再び速度10mm/秒で元の位置まで上昇させるようにプログラムされている。

20

#### （４）サンプルホルダー

サンプルホルダーとして、以下のサイズの2枚の金属枠を使用した。

金属枠の外寸：50mm×60mm

内寸：30mm×40mm

サンプルホルダーは、上記ステージのサンプル台に載置して固定することができる。

#### 【0197】

30

以下の手順で、400℃はんだ試験を行う。

試験は、測定環境として25℃±5℃、相対湿度40±10%、及び風の影響を受けない場所の条件下で行った。

ピンセットを用いてエタノールを付けたキムワイプ又は綿棒ではんだごての先端を拭く。はんだごてを昇温装置に接続し、400℃に昇温する。400℃に到達したら、温度が安定するまで90秒以上静置する。

サンプルホルダーの外寸に合わせて多層多孔膜を切り出し、サンプルに皺が入らないよう2枚のサンプルホルダーに挟み、四隅をクリップ（図示せず）で固定する。

コントローラの電源を入れ、ハンディーターミナルではんだごて保持部を操作して、はんだごての先端を一番上まで上げる。

40

はんだごてを最下点まで下げたとき、はんだごてが、はんだごての先端から5mmの位置まで多層多孔膜に刺さるような位置に、ステージのサンプル台の高さを調整する。

サンプルホルダーで挟持した多層多孔膜をサンプル台の中央に載置して固定する。

図9は、多層多孔膜にはんだごてを突き刺す前の状態を示す模式図である。図は模式図であって縮尺は正確ではないが、多層多孔膜からはんだごての先端までの距離は25mmである。

ハンディーターミナルを操作し、予めプログラムされたはんだごての動作：速度10mm/秒で30mm降下、最下点で3秒保持、再び速度10mm/秒で元の位置まで上昇、を実行する。

図10は、多層多孔膜にはんだごてを突き刺した状態を示す模式図である。図は模式図で

50

あって縮尺は正確ではないが、はんだごてが最下点にあるとき、はんだごては、はんだごての先端から5 mmの位置まで多層多孔膜に突き刺さる。はんだごて及びはんだごての熱によって多層多孔膜に穴(11)が形成される。また、はんだごての熱によって多孔が変形した変色部(12)が穴の周囲に形成される場合がある。

上記のはんだごての動作を1回行った後、サンプルをサンプル台から外して室温まで冷却する。

#### 【0198】

(画像処理方法)

##### (1) 画像の取り込み

上記400℃はんだ試験後のサンプルを、「RICOH MP C5503」(株式会社リコー製)のスキナー機能を用いてスキャンする。その際、サンプルに折れやシワ等が入らないよう注意して原稿ガラスへサンプルを直接セットし、サンプルの横には金尺を置いてスケールが分かるようにする。それらの上に背景として黒画用紙「再生画用紙 フレッシュカラー C-55」(大王製紙株式会社製)を乗せ、原稿カバーを閉じ、読取条件「フルカラー:文字・写真」、解像度「600 dpi」、ファイル形式「JPEG」の設定でスキャンし、サンプルの電子画像を取得する。

10

#### 【0199】

##### (2) 面積の算出

得られたサンプルの電子画像を用いて、400℃はんだ試験による穴面積(S)を算出する。面積Sは、画像処理ソフト「ImageJ」(ver.1.50i)を用いて、以下の方法で算出する。

20

#### 【0200】

「File」から「Open」をクリックし、対象のサンプルの電子画像を選択してファイルを開き、線選択ツール「Straight」を用いて、画像中に含まれる金尺の目盛り間距離を既知距離「Known Distance」として測定する。「Analyze」から「Set Scale」を開くと、線選択ツールで選択した距離(ピクセル数)が「Distance in pixels」に表示されているので、「Known Distance」と「Unit of length」を入力し、スケールの設定を行なう。

次に、四角形の範囲選択ツール「Rectangular」を用いて、4.5 mm角の正方形を描き、その正方形の内側に、面積Sが収まる位置へと正方形をドラッグして移動させ、「Image」から「Crop」をクリックして選択範囲の画像を抽出する。

30

なお、4.5 mm角の正方形を描く際には、例えば、「Plugins」、「Macros」、「Record」と順にクリックしてRecorderウインドウを開き、「makeRectangle(0, 0, X, X);」と入力して「Create」をクリックし、所定サイズの四角形選択ツールを描画するマクロを作成することで作業が容易となる。上記入力式中のXは、当該画像において4.5 mmに相当する、前述のスケール設定値から算出されるピクセル数である。ピクセル数が小数になる場合は、小数点第一位で四捨五入して得られた整数値を入力する。

#### 【0201】

続いて、抽出した画像を2値化処理する。「Image」から「Type」をクリックし、画像を8 bitに変換した後、「Image」、「Adjust」、「Threshold」をクリックし、閾値を設定する。面積Sの算出においては、アルゴリズムはデフォルト(Default)のまま、閾値の下限値を0とし、上限値を以下に示す方法で決定する。

40

前述の操作により表示された輝度ヒストグラムにおいて、最も階調が0に近い(黒色に近い)側にあるピークのピークトップから階調を1ずつ上げていった際に、輝度ヒストグラム下部に表示された累積%の変化量が最初に0.3%以下になった点を、穴面積(S)の閾値の上限値とする。

なお、上記操作においてピークを見極め難い場合は、「Analyze」から「Histogram」をクリックし、別途ヒストグラムを表示し、必要に応じて「Log」をクリックして表示を変更することでピーク検出の参考にする。このようにして面積(S)の閾値の上限値を決定した後、「Apply」をクリックすることでそれぞれの2値化画像を得る。

また、輝度ヒストグラムにおいて最も階調が255に近い(白色に近い)側にあるピーク

50

のピークトップから階調を1ずつ下げていった際に、輝度ヒストグラム下部に表示された累積%の変化量が最初に0.1%以下になった点を、穴面積及び変色部の合計面積の閾値の上限値とすることができる。

サンプルの状態によっては2つのピークが連続しており、上記方法で適切な閾値を選択できない場合があるが、その際は、各ピークの谷の最底部をそれぞれの閾値とする。

#### 【0202】

最後に、得られた2値化画像から穴面積Sを、以下の操作により算出する。

「Analyze」から「Set Measurements...」を選択し、「Area」、「Shape descriptors」、「Fit ellipse」ボックスにチェックを入れて「OK」を押した後、「Analyze」から「Analyze Particles...」を選択する。

10

「Size(mm<sup>2</sup>)」欄へ「1」を入力し、「Show」欄から「Outlines」を選択、「Display results」、「Clear results」、「Exclude on edges」、及び「Include holes」の各ボックスにチェックを入れて「OK」をクリックすることで、面積S、アスペクト比などの算出結果を得ることができる。なお、面積は、分析結果の「Area」の欄に表示され、アスペクト比の算出結果は、分析結果の「AR」の欄に表示される。

#### 【0203】

＜粘度平均分子量(M<sub>v</sub>)＞

A STM-D4020に基づき、デカリン溶媒における135℃での極限粘度[η] (dl/g)を求めた。

ポリエチレン及びポリオレフィン微多孔膜のM<sub>v</sub>については、次式により算出した。

20

$$[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$$

ポリプロピレンのM<sub>v</sub>については、次式により算出した。

$$[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} M_v^{0.80}$$

#### 【0204】

＜ポリオレフィン微多孔膜のメルトインデックス(MI) (g/10分)＞

試験シリーズIと同様に試料のMIを測定した。

#### 【0205】

＜膜厚(μm)＞

東洋精機株式会社製の微小測厚器「KBM(商標)」を用いて、室温(23±2℃)でポリオレフィン微多孔膜又は多層多孔層、および第1多孔層のみを塗工した膜の厚みを測定して、それらの厚みからの第1多孔層および第2多孔層の塗工厚みを算出した。また、他社品の検出の観点から、断面SEM像を用いて各層の厚みを計測することも可能である。

30

#### 【0206】

＜気孔率(%)＞

10cm×10cm角の試料を微多孔膜から切り取り、その体積(cm<sup>3</sup>)と質量(g)を求め、それらと膜密度(g/cm<sup>3</sup>)より、次式を用いて気孔率を計算した。

$$\text{気孔率}(\%) = (\text{体積} - \text{質量} / \text{密度}) / \text{体積} \times 100$$

#### 【0207】

＜透気度(秒/100cm<sup>3</sup>)＞

試験シリーズIと同様に試料の透気度を測定した。

40

#### 【0208】

＜突刺強度(gf)及び目付換算突刺強度(gf/(g/m<sup>2</sup>))＞

試験シリーズIと同様に試料の突刺強度を測定して、目付換算突刺強度も算出した。

#### 【0209】

＜TMAの最大収縮応力(gf)＞

島津製作所製TMA50(商標)を用いてサンプルの収縮応力を測定した。MD(TD)方向の値を測定する場合は、TD(MD)方向に幅3mmに切り出したサンプルを、チャック間距離が10mmとなるようにチャックに固定し、専用プローブにセットする。初期荷重を1.0g、定長測定モードとし、30℃から200℃まで10℃/minの昇温速度でサンプルを加熱し、その時に発生する荷重(gf)を測定した。MD、TDそれぞれ

50

について測定し、荷重の最大値の大きい方を最大熱収縮応力（ $gf$ ）とした。

【0210】

＜無機粒子の平均粒径及び粒径分布＞

試験シリーズ I と同様に試料の粒径分布、 $D_{50}$  及び  $D_{90}$  を測定した

【0211】

＜150℃での熱収縮率（％）＞

サンプルとして、多層多孔膜を MD 方向に 100 mm、TD 方向に 100 mm に切り取り、150℃のオープン中に 1 時間静置した。このとき、温風が直接サンプルに当たらないように、サンプルを 2 枚の紙に挟んだ。サンプルをオープンから取り出して冷却した後、長さ（mm）を測定し、下式にて熱収縮率を算出した。測定は MD 方向、TD 方向で行い、数値の大きい方を熱収縮率とした。

10

熱収縮率（％）＝ $\{(100 - \text{加熱後の長さ}) / 100\} \times 100$

【0212】

＜釘刺試験＞

試験シリーズ I と同様に釘刺試験を行って、試験結果を評価した。

【0213】

＜衝撃試験＞

図 11 は、衝撃試験の概略図である。

衝撃試験では、試験台上に配置された試料の上に、試料と丸棒（ $\phi = 15.8 \text{ mm}$ ）が概ね直交するように、丸棒を置いて、丸棒から 61 cm の高さの位置から、丸棒の上面へ 18.2 kg の錘を落すことにより、試料に対する衝撃の影響を観察する。

20

図 11 を参照して、衝撃試験の手順を以下に説明する。

上記＜釘刺試験＞において組み立てて評価のために選定されたラミネート型リチウムイオン二次電池について、電流値 3000 mA（1.0 C）、及び終止電池電圧 4.2 V の条件下で 3 時間定電流定電圧（CCCV）充電した。

次に、25℃の環境下で、電池を平坦な面に横向きに置き、電池の中央部を横切るように、直径 15.8 mm のステンレスの丸棒を配置した。丸棒は、その長軸がセパレータの長手方向と平行となるように配置した。電池の中央部に配置した丸棒から電池の縦軸方向に対して、直角に衝撃が加わるように、18.2 kg の錘を 61 cm の高さから落下させた。衝突後、電池の表面温度を測定した。5 セルずつ試験を行い、下記基準に即して評価した。本評価項目については、A（良好）と B（許容）を合格の基準とした。なお、電池の表面温度とは、電池の外装体の底側から 1 cm の位置を熱電対（K 型シールタイプ）で測定した温度である。

30

A：全てのセルにおいて、表面温度上昇が 30℃以下。

B：表面温度が 30℃超過 100℃以下のセルがあるが、全てのセルにおいて表面温度が 100℃以下。

C：1 個以上のセルで表面温度が 100℃を超過。

D：1 個以上のセルが発火。

【0214】

＜レート特性とサイクル試験＞

40

サイクル試験の評価基準を以下のように変更したこと以外は試験シリーズ I と同様にして、レート特性の評価試験及びサイクル試験を行った。

（試験シリーズ I I のサイクル特性評価基準）

A：70％以上の容量維持率

B：65％以上 70％未満の容量維持率

C：60％以上 65％未満の容量維持率

D：60％未満の容量維持率

【0215】

〔実施例 I I - 1〕

タンブラーブレンダーを用いて、表 4 に示されるとおり、ポリエチレン（PE）含有量 9

50

3%とポリプロピレン（PP）含有量7%のポリマー混合物を形成した。ポリマー混合物99質量部に対して、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキスー〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕を1質量部添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィン（37.78℃における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ）を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

#### 【0216】

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が62質量%（樹脂組成物濃度が38質量%）となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度200℃であり、スクリー回転数100rpm、吐出量230kg/hで行った。

10

#### 【0217】

続いて、溶融混練物を、T-ダイを経て表面温度25℃に制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、厚み1700μmのゲルシートを得た。

#### 【0218】

次に、ゲルシートを同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率6.38倍、設定温度123℃とした。次に、塩化メチレン槽に導き、塩化メチレン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後、塩化メチレンを乾燥除去し、多孔化体を得た。

20

#### 【0219】

次に、多孔化体をTDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は125℃で、TD最大倍率を1.47倍、緩和率は0.864とし、厚さ12μmのポリオレフィン微多孔膜を得た。

#### 【0220】

ポリオレフィン微多孔膜の表面に、コロナ放電処理を実施した。表4に示されるとおり、水酸化酸化アルミニウム（ペーマイト、ブロック状、 $D_{50}=0.25 \mu\text{m}$ 、 $D_{90}=0.49 \mu\text{m}$ ）を95.0質量部と、アクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径145nm）を固形分換算で4.0質量部、並びにポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ社製 SNディスパーサント5468）固形分換算で1.0質量部を100質量部の水に均一に分散させて塗布液を得て、ポリオレフィン微多孔膜の処理表面にグラビアコーターを用いて塗布液を塗布した後、60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン微多孔膜の一面に、塗工厚み3μm及び気孔率50%の第1多孔層を形成し、ポリオレフィン微多孔膜の他面に、同様にコロナ処理を実施し、塗工厚み1μm及び気孔率50%の第2多孔層を形成して、多層多孔膜を得た。得られた多層多孔膜は、総厚16.0μm、透気度 $170 \text{ sec}/100 \text{ cm}^3$ 、150℃での熱収縮率1.5%であった。多層多孔膜をセパレータとして備える電池評価結果も表4に併記する。

30

#### 【0221】

〔実施例II-2～II-27及び比較例II-1～II-3〕

ポリオレフィン微多孔膜の原料組成及び物性と、第1又は第2多孔層の原料種及び塗工条件とを、それぞれ表4～9のいずれかに示すように設定したこと以外は実施例II-1と同様にして、多層多孔膜を形成した。なお、比較例II-1及び比較例II-3では、PO微多孔膜の片面のみに多孔層を配置した。得られた多層多孔膜、及びそれをセパレータとして備える電池の各種特性を上記方法により評価した。評価結果を表4～9に示す。

40

#### 【0222】

〔実施例II-28〕

接着性樹脂（アクリルポリマー、ガラス転移温度90℃、平均粒径380nm、電解液膨潤度2.8）を80質量部と、異なるガラス転移温度を有する接着性樹脂（アクリルポリマー、ガラス転移温度-6℃、平均粒径132nm、電解液膨潤度2.5）を20質量部とを混合し、イオン交換水を加えることで接着性樹脂含有塗布液（接着性樹脂濃度3質量

50

%)を調製した。これを実施例 I I - 1 に記載の多孔層を備えるポリオレフィン微多孔膜の表面にグラビアコーターを用いてドット状に塗布した。その後、60℃にて乾燥して水を除去した。さらに、もう片面も同様にして塗布液を塗工し、乾燥させることにより、接着性樹脂の重量0.2 g/m<sup>2</sup>、表面被覆率30%、ドットの平均長径50 μm、厚さ0.5 μmの接着層を有するセパレータを得た。評価結果を表9に併記する。

【0223】

10

20

30

40

50

【表 4】

	実施例II-1	実施例II-2	実施例II-3	実施例II-4	実施例II-5
	93	93	93	93	93
ポリブタジエン系樹脂	PE量 (%)	7	7	7	7
	PP量 (%)	0.27	0.27	0.27	0.27
	MI (g/10min)	12	12	12	12
	厚み (μm)	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%
	気孔率 (%)	130	130	130	130
	透気度 (sec/100cm <sup>3</sup> )	500	500	500	500
	突刺強度 (gf)	83	83	83	83
	目使換算突刺強度 (gf/(g/m <sup>2</sup> ))	5.1	5.1	5.1	5.1
	TMA最大収縮応力 (gf)	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
	無機粒子材料	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状
無機粒子樹脂	無機粒子形状	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス
	バインダ高分子種	0.25	0.25	0.25	0.25
	無機粒子粒径D <sub>50</sub> (μm)	0.49	0.49	0.49	0.49
	無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)	50%	50%	50%	50%
	多孔層気孔率 (%)	3	2	2	1.5
	多孔層の厚み (μm)	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
	無機粒子材料	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状
	無機粒子形状	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス
	バインダ高分子種	0.25	0.25	0.25	0.25
	無機粒子粒径D <sub>50</sub> (μm)	0.49	0.49	0.49	0.49
400℃で硬化した樹脂	無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)	50%	50%	50%	50%
	多孔層気孔率 (%)	1	2	1	1.5
	多孔層の厚み (μm)	16.0	16.0	17.0	15.0
	総厚 (μm)	170	170	180	160
	透気度 (sec/100cm <sup>3</sup> )	1.5%	1.8%	0.5%	4.9%
	熱収縮率 (%)@150℃	5.8	5.7	4.8	6.8
	第1多孔層側から挿入した際の穴面積 (mm <sup>2</sup> )	5.5	5.7	2.5	6.8
	第2多孔層側から挿入した際の穴面積 (mm <sup>2</sup> )	1.05	1.00	1.92	1.00
	第1多孔層側/第2多孔層側の面積比	A	A	B	A
	釘刺試験	A	A	A	A
試験結果	衝撃試験	B	B	B	A
	レーン試験	A	B	B	A
	サイクル試験	A	B	B	B



【表5】

試験項目	実施例II-6	実施例II-7	実施例II-8	実施例II-9	実施例II-10
	93	93	93	93	93
PE量(%)	93	93	93	93	93
PP量(%)	7	7	7	7	7
MI(g/10min)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
厚み(μm)	12	12	12	12	12
気孔率(%)	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%
透気度(sec/100cm <sup>3</sup> )	130	130	130	130	130
突刺強度(gf)	500	500	500	500	500
目使換算突刺強度(gf/(g/m <sup>2</sup> ))	83	83	83	83	83
TMA最大収縮応力(gf)	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
無機粒子材料	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
無機粒子形状	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状
バインダ高分子種	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス
無機粒子粒径D <sub>50</sub> (μm)	0.25	0.5	0.65	0.78	0.25
無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)	0.49	0.95	1.22	1.95	0.60
多孔層気孔率(%)	50%	50%	50%	50%	48%
多孔層の厚み(μm)	2.5	3	3	3	3
無機粒子材料	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
無機粒子形状	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状
バインダ高分子種	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス
無機粒子粒径D <sub>50</sub> (μm)	0.25	0.5	0.65	0.78	0.25
無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)	0.49	0.95	1.22	1.95	0.60
多孔層気孔率(%)	50%	50%	50%	50%	48%
多孔層の厚み(μm)	0.5	1	1	1	1
総厚(μm)	15.0	16.0	16.0	16.0	16.0
透気度(sec/100cm <sup>3</sup> )	160	165	165	165	175
熱収縮率(%)@150℃	3.7%	4.0%	8.0%	45.0%	1.2%
400℃ はげれ試験	第1多孔層側から挿入した 際の穴面積(mm <sup>2</sup> )	7	7.9	9.3	5.2
はげれ試験	第2多孔層側から挿入した 際の穴面積(mm <sup>2</sup> )	6.4	7.5	8.6	5
はげれ試験	第1多孔層側/第2多孔層側 の面積比	1.31	1.04	1.08	1.04
釘刺試験	B	A	B	B	A
衝撃試験	A	A	B	B	A
レート試験	A	B	B	B	B
サイクル試験	B	A	A	A	B

【0225】

10

20

30

40

50

【表6】

測定項目	測定方法	実施例II-11	実施例II-12	実施例II-13	実施例II-14	実施例II-15
		93 7 0.27 12 47.5% 130 500 83 5.1	93 7 0.27 12 47.5% 130 500 83 5.1	93 7 0.27 12 47.5% 130 500 83 5.1	93 7 0.27 12 41.5% 165 565 83 5.3	93 7 0.27 12 47.5% 130 500 83 5.1
機械的性質	PE量 (%)	93	93	93	93	93
	PP量 (%)	7	7	7	7	7
	MI (g/10min)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
	厚み (μm)	12	12	12	12	12
	気孔率 (%)	47.5%	47.5%	47.5%	41.5%	47.5%
	透気度 (sec/100cm <sup>3</sup> )	130	130	130	165	130
	突刺強度 (gf)	500	500	500	565	500
	目使換算突刺強度 (gf/(g/m <sup>2</sup> ))	83	83	83	83	83
	TMA最大収縮応力 (gf)	5.1	5.1	5.1	5.3	5.1
	無機粒子材料	アルミナ	硫酸バリウム	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
熱特性	無機粒子形状	粒状	粒状	ブロック状	ブロック状	ブロック状
	バインダ高分子種	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	PVdF
	無機粒子粒径D <sub>50</sub> (μm)	0.35	0.25	0.25	0.25	0.25
	無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)	0.75	0.52	0.49	0.49	0.49
	多孔層気孔率 (%)	46%	44%	50%	50%	50%
	多孔層の厚み (μm)	3	3	3	3	3
	無機粒子材料	アルミナ	硫酸バリウム	硫酸バリウム	ベーマイト	ベーマイト
	無機粒子形状	粒状	粒状	粒状	ブロック状	ブロック状
	バインダ高分子種	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	PVdF
	無機粒子粒径D <sub>50</sub> (μm)	0.35	0.25	0.25	0.25	0.25
400℃ 熱安定性	無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)	0.75	0.52	0.52	0.49	0.49
	多孔層気孔率 (%)	46%	44%	44%	50%	50%
	多孔層の厚み (μm)	1	1	1	1	1
	総厚 (μm)	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	透気度 (sec/100cm <sup>3</sup> )	175	180	175	205	190
	熱収縮率 (%)@150℃	2.0%	1.0%	1.2%	2.5%	2.5%
	第1多孔層側から挿入した 際の穴面積 (mm <sup>2</sup> )	6	5.2	5.2	5.8	7.5
	第2多孔層側から挿入した 際の穴面積 (mm <sup>2</sup> )	5.9	4.9	5.3	5.5	7.2
	第1多孔層側/第2多孔層側 の面積比	1.02	1.06	0.98	1.05	1.04
	釘刺試験	A	A	A	A	B
衝撃試験	衝撃試験	A	A	A	A	A
	シート試験	B	B	B	C	C
	サイクル試験	B	B	A	B	A

【0226】

10

20

30

40

50

【表 7】

実施例II-16	実施例II-17	実施例II-18	実施例II-19	実施例II-20
PE量 (%)	93	93	93	93
PP量 (%)	7	7	7	7
MI (g/10min)	0.27	0.27	0.27	0.27
厚み (μm)	12	12	12	12
気孔率 (%)	41.5%	47.5%	47.5%	47.5%
透気度 (sec/100cm <sup>3</sup> )	165	130	130	130
突刺強度 (gf)	565	600	450	400
目使換算突刺強度 (gf/(g/m <sup>2</sup> ))	83	100	75	67
TMA最大収縮応力 (gf)	5.1	5.4	4.2	3.8
無機粒子材料	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
無機粒子形状	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状
バインダ高分子種	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス
無機粒子粒径D <sub>50</sub> (μm)	0.25	0.25	0.25	0.25
無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)	0.49	0.49	0.49	0.49
多孔層気孔率 (%)	50%	50%	50%	50%
多孔層の厚み (μm)	2	3	3	3
無機粒子材料	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
無機粒子形状	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状
バインダ高分子種	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス
無機粒子粒径D <sub>50</sub> (μm)	0.25	0.25	0.25	0.25
無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)	0.49	0.49	0.49	0.49
多孔層気孔率 (%)	50%	50%	50%	50%
多孔層の厚み (μm)	1	1	1	1
総厚 (μm)	16.0	16.0	16.0	16.0
透気度 (sec/100cm <sup>3</sup> )	195	170	170	170
熱収縮率 (%)@150°C	7.0%	4.8%	1.5%	1.0%
第1多孔層側から挿入した際の穴面積 (mm <sup>2</sup> )	7.5	7.2	4	3.5
第2多孔層側から挿入した際の穴面積 (mm <sup>2</sup> )	7.2	6.8	3.7	3.2
第1多孔層側/第2多孔層側の面積比	1.04	1.06	1.08	1.09
釘刺試験	B	B	A	A
衝撃試験	A	A	B	C
シート試験	B	B	B	B
サイクル試験	B	A	A	A

【0227】

10

20

30

40

50

【表 8】

	実施例II-21	実施例II-22	実施例II-23	実施例II-24	実施例II-25
PE量 (%)	93	93	93	93	100
PP量 (%)	7	7	7	7	0
MI (g/10min)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.8
厚み (μm)	12	8	8	6	12
気孔率 (%)	47.5%	47.5%	47.5%	37.5%	47.5%
透気度 (sec/100cm <sup>3</sup> )	130	100	130	110	140
突刺強度 (gf)	350	400	400	350	500
目使換算突刺強度 (gf/(g/m <sup>2</sup> ))	58	100	100	100	83
TMA最大収縮応力 (gf)	2.5	5.1	5.1	3.5	5.2
無機粒子材料	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
無機粒子形状	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状
バインダ高分子種	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス
無機粒子粒径D <sub>50</sub> (μm)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
多孔層気孔率 (%)	50%	50%	50%	50%	50%
多孔層の厚み (μm)	3	3	1	1	3
無機粒子材料	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
無機粒子形状	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状
バインダ高分子種	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス
無機粒子粒径D <sub>50</sub> (μm)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
多孔層気孔率 (%)	50%	50%	50%	50%	50%
多孔層の厚み (μm)	1	1	1	1	1
総厚 (μm)	16.0	12.0	16.0	8.0	16.0
透気度 (sec/100cm <sup>3</sup> )	170	140	120	130	180
熱収縮率 (%)@150°C	1.0%	0.8%	9.5%	2.5%	2.0%
400°C 第1多孔層側から挿入した際の穴面積 (mm <sup>2</sup> )	2.8	2.5	7.8	5.6	6.9
400°C 第2多孔層側から挿入した際の穴面積 (mm <sup>2</sup> )	2.6	2.3	7.8	5.4	6.7
第1多孔層側/第2多孔層側の面積比	1.08	1.09	1.00	1.04	1.03
釘刺試験	A	A	B	A	B
衝撃試験	D	B	B	B	A
シート試験	B	A	A	A	B
サイクル試験	A	A	A	B	B

【0220】

10

20

30

40

50

【表9】

ポリオレフィン 樹脂	実施例II-26	実施例II-27	実施例II-28	比較例II-1	比較例II-2	比較例II-3
	PE量 (%) 81	93	93	93	93	93
ポリオレフィン 樹脂	PP量 (%) 19	7	7	7	7	7
	MI (g/10min) 0.2	0.56	0.47	0.47	0.47	0.47
ポリオレフィン 樹脂	厚み (μm) 12	12	12	12	12	12
	気孔率 (%) 47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%
ポリオレフィン 樹脂	透気度 (sec/100cm <sup>3</sup> ) 130	140	130	130	130	130
	突刺強度 (gf) 500	500	500	500	500	350
ポリオレフィン 樹脂	目使換算突刺強度 (gf/(g/m <sup>2</sup> )) 83	83	83	83	83	58
	TMA最大収縮応力 (gf) 5	5	5.1	5.1	5.1	3.8
ポリオレフィン 樹脂	無機粒子材料 ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
	無機粒子形状 ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状	ブロック状
ポリオレフィン 樹脂	バインダ高分子種 アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス
	無機粒子粒径D <sub>50</sub> (μm) 0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
ポリオレフィン 樹脂	無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm) 0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
	多孔層気孔率 (%) 50%	50%	50%	50%	50%	50%
ポリオレフィン 樹脂	多孔層の厚み (μm) 3	3	3	4	1	4
	無機粒子材料 ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	-	ベーマイト	-
ポリオレフィン 樹脂	無機粒子形状 ブロック状	ブロック状	ブロック状	-	ブロック状	-
	バインダ高分子種 アクリルラテックス	アクリルラテックス	アクリルラテックス	-	アクリルラテックス	-
ポリオレフィン 樹脂	無機粒子粒径D <sub>50</sub> (μm) 0.25	0.25	0.25	-	0.25	-
	無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm) 0.49	0.49	0.49	-	0.49	-
ポリオレフィン 樹脂	多孔層気孔率 (%) 50%	50%	50%	-	50%	-
	多孔層の厚み (μm) 1	1	1	-	1	-
ポリオレフィン 樹脂	総厚 (μm) 16.0	16.0	16.0	16.0	15.0	16.0
	透気度 (sec/100cm <sup>3</sup> ) 170	170	170	170	140	170
ポリオレフィン 樹脂	熱収縮率 (%)@150°C 1.2%	3.5%	1.4%	1.0%	45.0%	0.4%
	第1多孔層側から挿入した 際の穴面積 (mm <sup>2</sup> ) 5.1	6.5	5.7	14	10.1	10.2
ポリオレフィン 樹脂	第2多孔層側から挿入した 際の穴面積 (mm <sup>2</sup> ) 4.8	5.9	5.4	5.4	9.8	2.4
	第1多孔層側/第2多孔層側 の面積比 1.06	1.10	1.06	2.59	1.03	4.25
ポリオレフィン 樹脂	釘刺試験 A	B	A	D	C	C
	衝撃試験 A	A	A	A	A	D
ポリオレフィン 樹脂	シート試験 B	B	B	B	A	B
	サイクル試験 A	A	A	A	C	A

【0229】

&lt;試験シリーズIII (実施形態3に関連する)&gt;

[実施例III-1~III-4]

10

20

30

40

50

ポリオレフィン微多孔膜の原料組成及び物性と、第1又は第2多孔層の原料種及び塗工条件とを、それぞれ表10に示すように設定したこと以外は試験シリーズIIと同様にして、多層多孔膜を形成した。形成されたポリオレフィン微多孔膜、多孔層及び多層多孔膜を試験シリーズIと同様に測定して評価し、多層多孔膜の400℃はんだ試験を試験シリーズIIと同様に行なって評価し、そして多層多孔膜をセパレータとして備える電池の各種特性を試験シリーズIIと同様に測定して評価した。

【0230】

【表10】

試験項目	試験条件	実施例Ⅲ-1				実施例Ⅲ-2				実施例Ⅲ-3				実施例Ⅲ-4			
		93	7	0.27	12	47.5%	130	500	83	93	7	0.27	12	42.0%	150	500	76
ポリオレフィン微多孔膜	PE量(%)	93	7							93	7						
	PP量(%)			0.27								0.47					
	MI(g/10min)				12								12				
	厚み(μm)				47.5%								42.0%				
	気孔率(%)				130								150				
	透気度(sec/100cm <sup>3</sup> )				500								500				
	突刺強度(gf)																
	目付換算突刺強度(gf/(g/m <sup>2</sup> ))				83								76				
	TMA最大収縮応力(gf)				5.1								4.0				
	無機粒子材料				ベーマイト								ベーマイト				
第1多孔膜	無機粒子形状				ブロック状								ブロック状				
	ハインダ高分子種				アクリルラテックス								アクリルラテックス				
	無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)				0.22								0.42				
	無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)				0.49								0.68				
	多孔層気孔率(%)				50%								48%				
	多孔層厚み(μm)				2.0								1.5				
	孔数S(個)				138								109				
	割合I(%)				99								96				
	無機粒子アスペクト比				1.7								1.8				
	多孔層中の無機粒子含有量(%)				95.0								95.6				
第2多孔膜	無機粒子材料				ベーマイト								ベーマイト				
	無機粒子形状				ブロック状								ブロック状				
	ハインダ高分子種				アクリルラテックス								アクリルラテックス				
	無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)				0.25								0.42				
	無機粒子粒径D <sub>90</sub> (μm)				0.49								0.68				
	多孔層気孔率(%)				50%								48%				
	多孔層厚み(μm)				1.0								1.5				
	孔数S(個)				148								109				
	割合I(%)				100								96				
	無機粒子アスペクト比				1.7								1.8				
多層多孔膜	多孔層中の無機粒子含有量(%)				95								95.6				
	総厚(μm)				15.0								15.0				
	透気度(sec/100cm <sup>3</sup> )				160								165				
	熱収縮率(%)@150℃				4.0%								4.9%				
	第1多孔層側から挿入した際の穴面積(mm <sup>2</sup> )				6.8								6.8				
	第2多孔層側から挿入した際の穴面積(mm <sup>2</sup> )				6.4								6.8				
	第1多孔層側/第2多孔層側の面積比				1.06								1.00				
	釘刺試験				A								A				
	衝撃試験				A								A				
	レータ試験				A								A				
400℃はんだ試験	サイクル試験				B								B				

【符号の説明】

【0231】

- 10 多層多孔膜
- 11 穴
- 12 変色部
- 20 はんだごて
- 30 ステージ
- 31 サンプル台
- 32 はんだごて保持部
- 40 サンプルホルダー

10

20

30

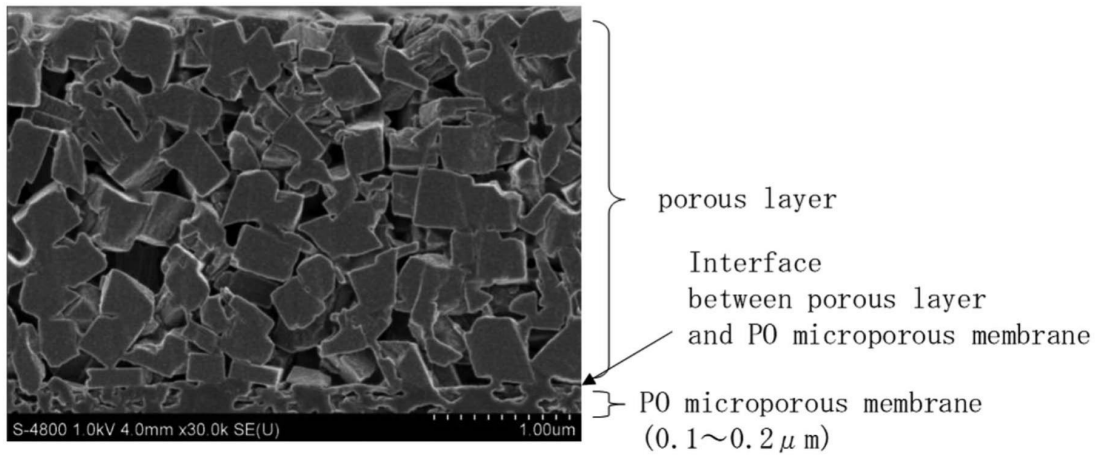
40

50

【図1】

図1

断面SEM画像例

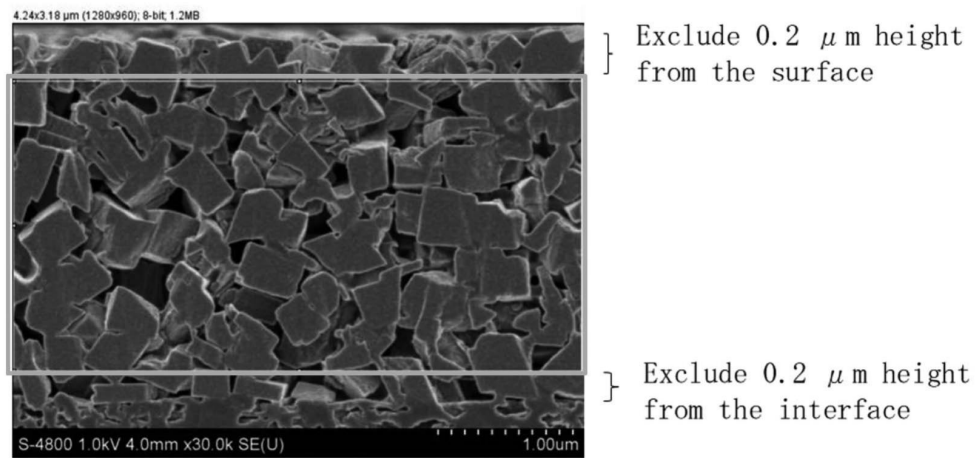


10

【図2】

図2

多孔層層選択エリア例



20

30



: Selection area of porous layer

40

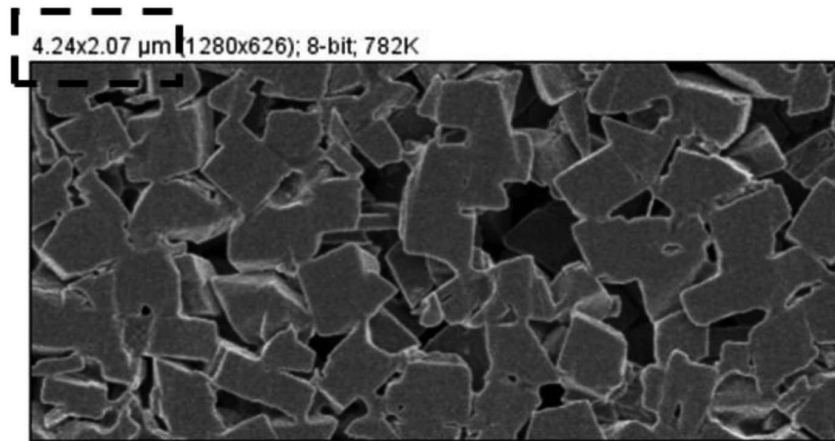
50

【図3】

図3

視野面積U

$$U = 4.27 \times 2.07 = 8.7768 (\mu\text{m}^2)$$



10

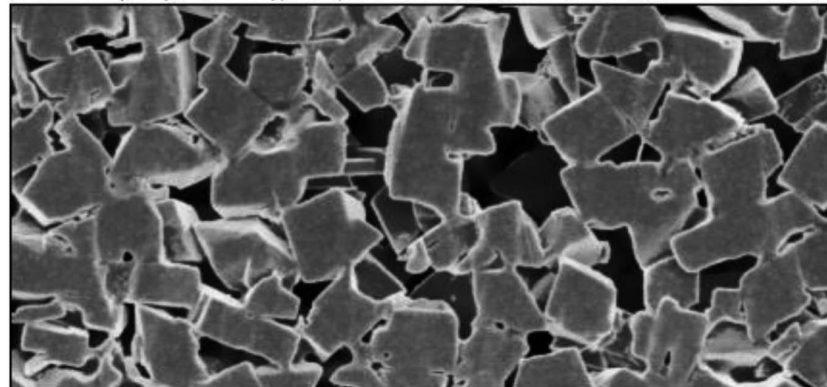
20

【図4】

図4

G u s i a n B l u r 処理後の画像例

4.24x2.07 μm (1280x626); 8-bit; 782K



30

40

50



【図5】

図5

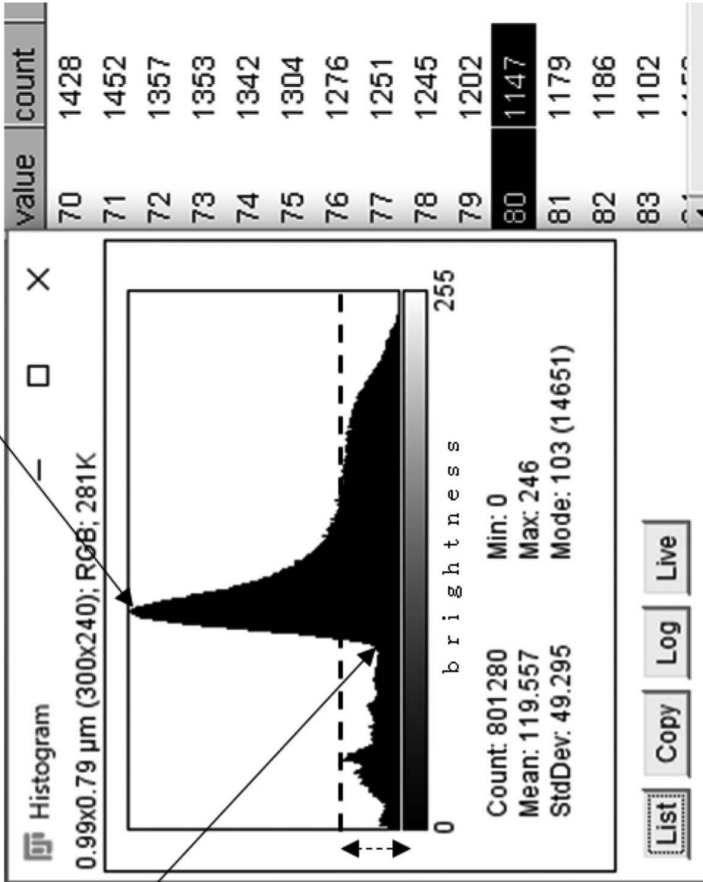
図4の輝度ヒストグラムと閾値の求め方

Minimum brightness  
closest to  
the Right mountain

=Threshold:F

Range of 20%  
or less of E

Max Count : E



10

20

30

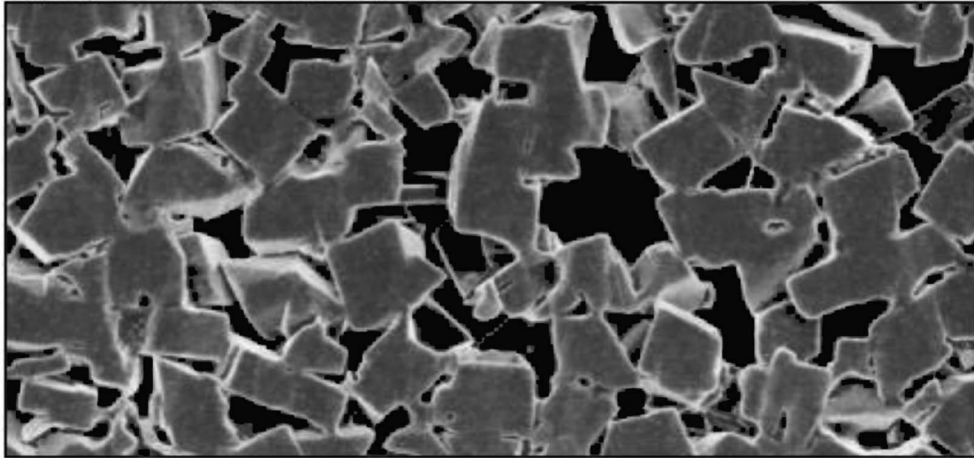
40

50

【図6】

図6

二値化処理後の画像

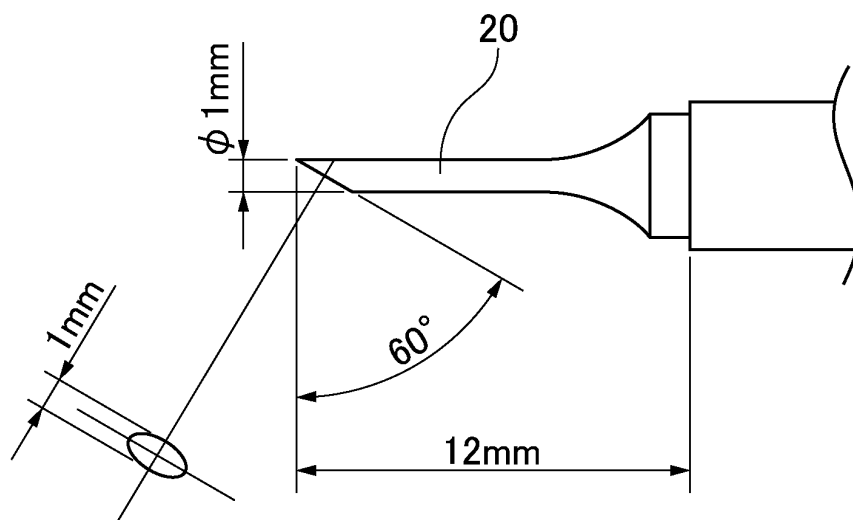
4.24x2.07  $\mu\text{m}$  (1280x626); 8-bit; 782K

10

20

【図7】

図7



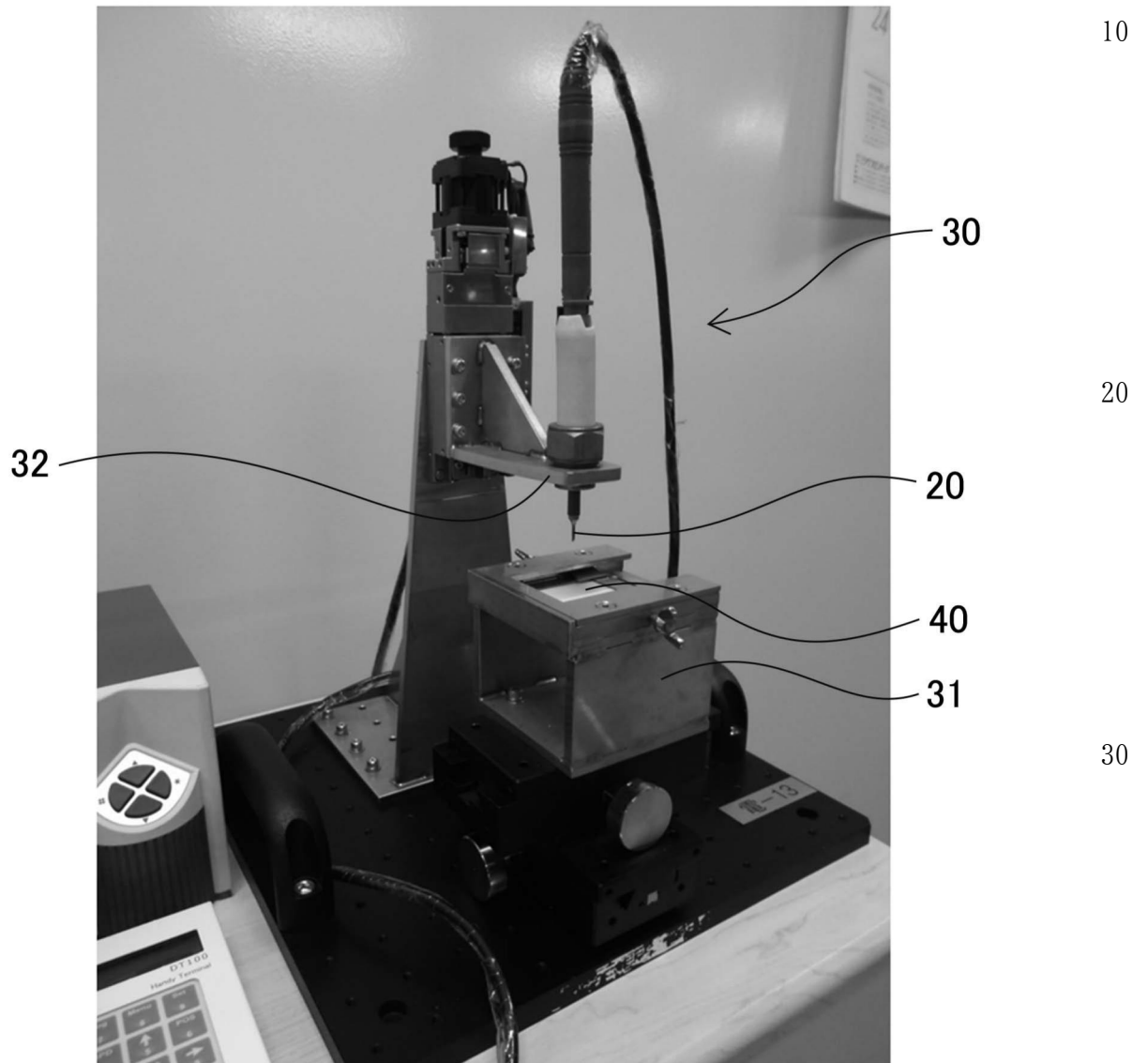
30

40

50

【図8】

図8



10

20

30

20

40

31

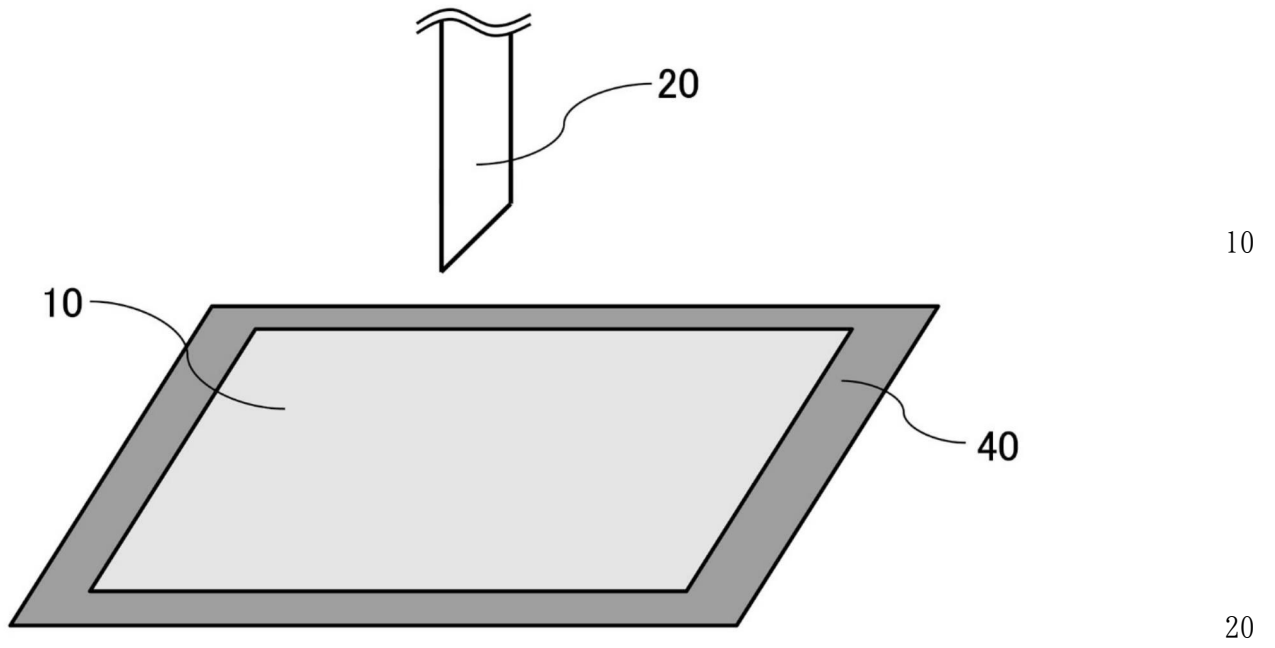
30

40

50

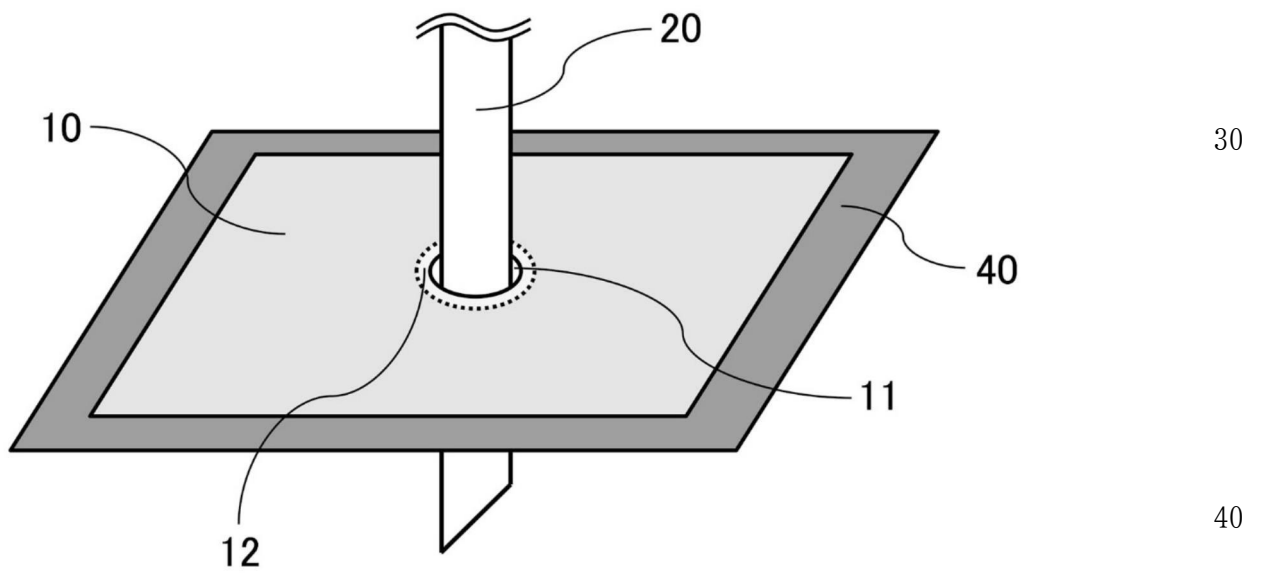
【図9】

図9



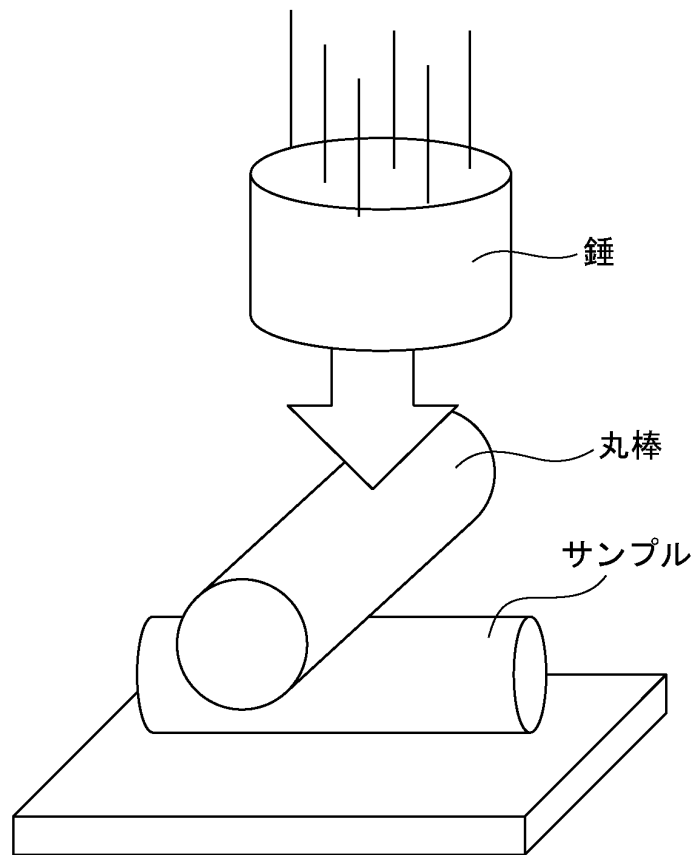
【図10】

図10



【図 1 1】

図11



10

錘

丸棒

サンプル

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I
H 0 1 M	50/489	(2021.01)	H 0 1 M 50/489
H 0 1 M	50/466	(2021.01)	H 0 1 M 50/466
H 0 1 M	50/451	(2021.01)	H 0 1 M 50/451
H 0 1 M	50/457	(2021.01)	H 0 1 M 50/457
H 0 1 M	50/414	(2021.01)	H 0 1 M 50/414
H 0 1 M	50/434	(2021.01)	H 0 1 M 50/434
H 0 1 M	50/42	(2021.01)	H 0 1 M 50/42
H 0 1 M	50/426	(2021.01)	H 0 1 M 50/426

- (72)発明者 内田 優紀  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- (72)発明者 町田 直貴  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- (72)発明者 細木原 睦士  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- (72)発明者 川口 遼馬  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- (72)発明者 片桐 健  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

審査官 小石 真弓

- (56)参考文献 特表2014-508662 (JP, A)  
特開2010-092881 (JP, A)  
特開2016-139490 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |         |                         |
|---------|-------------------------|
| B 3 2 B | 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0     |
| H 0 1 M | 1 0 / 0 5 6 6           |
| H 0 1 M | 5 0 / 4 0 - 5 0 - 4 9 7 |