

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-59733

(P2006-59733A)

(43) 公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)

|                                      |                     |             |
|--------------------------------------|---------------------|-------------|
| (51) Int. Cl.                        | F I                 | テーマコード (参考) |
| <b>HO 1 M 2/16 (2006.01)</b>         | HO 1 M 2/16 L       | 5 HO 2 1    |
| <b>HO 1 G 9/02 (2006.01)</b>         | HO 1 M 2/16 P       |             |
| <b>HO 1 G 9/00 (2006.01)</b>         | HO 1 G 9/02 3 O 1   |             |
|                                      | HO 1 G 9/00 3 O 1 C |             |
|                                      | HO 1 G 9/24 A       |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く |                     |             |

(21) 出願番号 特願2004-241903 (P2004-241903)

(22) 出願日 平成16年8月23日 (2004.8.23)

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(74) 代理人 100074136

弁理士 竹内 守

(72) 発明者 杉山 仁英

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所技術研究所内

(72) 発明者 戸塚 博己

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所技術研究所内

(72) 発明者 高畑 正則

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子部品用セパレータ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、機械的強度、寸法安定性、耐熱性に優れた電子部品用セパレータを提供することにある。また、均一な多孔質構造を有する微多孔質層をポリオレフィン製微多孔膜の片面あるいは両面に形成することが可能であり、生産性に優れた電子部品用セパレータの製造方法を提供することにある。

【解決手段】 ポリオレフィン製微多孔膜の少なくとも片面に電気絶縁性樹脂組成物からなる微多孔質層を積層してなる電子部品用セパレータにおいて、電気絶縁性樹脂組成物が180℃以上のガラス転移点を有する耐熱性樹脂化合物からなることを特徴とする電子部品用セパレータ。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリオレフィン製微多孔膜の少なくとも片面に電気絶縁性樹脂組成物からなる微多孔質層を積層してなる電子部品用セパレータにおいて、電気絶縁性樹脂組成物が 180℃以上のガラス転移点を有する耐熱性樹脂化合物からなることを特徴とする電子部品用セパレータ。

## 【請求項 2】

前記耐熱性樹脂化合物が、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリアクリロニトリルの何れか一種類、あるいはこれら 2 種類以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子部品用セパレータ。 10

## 【請求項 3】

電気絶縁性樹脂組成物に、180℃以上の融点を有するか、または実質的に融点を有しないフィラー粒子を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 2 に記載の電子部品用セパレータ。

## 【請求項 4】

フィラー粒子の含有量が、電気絶縁性樹脂組成物の全固形分に対して 25～85 重量%であることを特徴とする請求項 3 に記載の電子部品用セパレータ。

## 【請求項 5】

前記ポリオレフィン製微多孔膜が、ポリエチレン、ポリプロピレンの 1 種類以上からなる延伸多孔質膜または不織布であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の電子部品用セパレータ。 20

## 【請求項 6】

前記電子部品がリチウムイオン電池、ポリマーリチウム電池、アルミニウム電解コンデンサまたは電気二重層キャパシタであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の電子部品用セパレータ。

## 【請求項 7】

下記 (a)～(c) を含む塗料をポリオレフィン製微多孔膜に塗布し、乾燥することにより多孔質膜を形成することを特徴とする電子部品用セパレータの製造方法。

(a) ガラス転移点が 180℃以上の樹脂化合物 30

(b) 前記樹脂化合物を溶解する良溶媒の少なくとも 1 種

(c) 前記樹脂化合物を溶解しない貧溶媒の少なくとも 1 種

## 【請求項 8】

下記 (a)～(b) を含む塗料をポリオレフィン製微多孔膜に塗布した後、下記樹脂化合物を溶解する良溶媒と混合可能で該樹脂化合物を溶解しない貧溶媒中に浸漬させ、乾燥することにより多孔質膜を形成することを特徴とする電子部品用セパレータの製造方法。

(a) ガラス転移点が 180℃以上の樹脂化合物

(b) 前記樹脂化合物を溶解する良溶媒の少なくとも 1 種

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】 40

## 【0001】

本発明は、電子部品、すなわち、リチウムイオン電池、ポリマーリチウム電池、アルミニウム電解コンデンサまたは電気二重層キャパシタに好適に用いられる電子部品用セパレータおよびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、産業機器、民生機器に関わらず電気・電子機器の需要増加及びハイブリッド自動車の開発により、電子部品であるリチウムイオン二次電池及びポリマーリチウム二次電池の需要が著しく増加している。これらの電気・電子機器は高容量化、高機能化が日進月歩で進行しており、リチウムイオン二次電池及びポリマーリチウム二次電池においても高容 50

量化、高機能化が要求されている。

【0003】

リチウムイオン二次電池及びポリマーリチウム二次電池は、活物質とリチウム含有酸化物とポリフッ化ビニリデン等のバインダーを1-メチル-2-ピロリドンで混合しアルミニウム製集電体上にシート化した正極と、リチウムイオンを吸蔵放出し得る炭素質材料とポリフッ化ビニリデン等のバインダーを1-メチル-2-ピロリドンで混合し銅製集電体上にシート化した負極と、ポリフッ化ビニリデンやポリエチレン等より成る多孔質電解質膜を、正極、電解質膜、負極の順に捲回もしくは積層された電極体に駆動用電解液を含浸しアルミニウムケースにより封止された構造のものである。また、アルミニウム電解コンデンサは、エッチングした後、化成処理を施して誘電体被膜を形成したアルミニウム製正極箔と、エッチングされたアルミニウム製負極箔とを、セパレータを介して捲回若しくは積層した電極体に駆動用電解液を含浸し、アルミニウムケースと封口体により封止し、短絡しないように正極リードと負極リードを封止体を貫通させて外部に引き出した構造のものである。また、電気二重層キャパシタは、活性炭と導電剤及びバインダーを混練したものをアルミニウム製正極、負極各集電体の両面に貼り付け、セパレータを介して捲回又は積層した電極体に駆動用電解液を含浸し、アルミニウムケースと封止体により梱包され、短絡しないように正極リードと負極リードを封止体を貫通させて外部に引き出した構造のものである。

【0004】

従来、前記リチウムイオン電池またはポリマーリチウム電池のセパレータとしては、特許文献1に記載のようなポリオレフィン系の多孔質膜や不織布が使用されており、アルミニウム電解コンデンサまたは電気二重層キャパシタのセパレータとしては、セルローズパルプからなる紙やセルローズ繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維等からなる不織布が使用されている。特に、ポリオレフィン製微多孔膜は、異常発熱の際にポリオレフィンの融点で細孔が塞がり、電池機能を停止させる、いわゆるシャットダウン機能を有しているために、リチウムイオン電池またはポリマーリチウム電池のセパレータとして広く利用されている。

【0005】

ところで、先述のような電子部品は、高容量化、高機能化の試みが進んでいる。高容量化することにより、充放電時の自己発熱もしくは異常充電時などの異常発熱に耐えうるための耐熱性、機械的強度、寸法安定性を持ったセパレータが求められている。一方、高機能化の一つとして急速充放電特性の向上、高出力特性の向上等が試みられており、セパレータにあたっては薄膜化および均一性の向上が強く要求されている。しかしながら、先述のような従来のセパレータでは、耐熱性が不十分であり熱収縮が生じるばかりか、薄膜化により貫通孔が存在しやすくまた機械的強度が低下し、その結果、電極間で内部短絡を生じたり、均一性が不十分でイオン移動もしくは電子移動が局所的に集中する部分が発生しやすく、信頼性の低下などの問題がある。薄膜化のなかで機械的強度を確保する方法としては、空隙率を低下させればよいが、その場合、内部抵抗の上昇を伴い、高機能化の要求を満たすことができなくなる。特に、ポリオレフィン製微多孔膜は、耐熱性が低く、それ故、先述のようなシャットダウン機能を有する優位性は極めて高いが、逆に、自己発熱が大きい場合には熱収縮が大きく、電極間が短絡を生じ、電子部品の爆発などの危険性が高くなる。

【0006】

【特許文献1】特開2003-317693号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、本発明の目的は、電子部品用セパレータにおける上記のような問題を解決し、薄膜化が容易で、かつ、機械的強度、寸法安定性、耐熱性に優れた電子部品用セパレータを提供することにある。また、均一な多孔質構造を形成することが可能であり、生産

性に優れた電子部品用セパレータの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を達成するための本発明の電子部品用セパレータは、ポリオレフィン製微多孔膜の少なくとも片面に電気絶縁性樹脂組成物からなる微多孔質層を積層、該電気絶縁性樹脂組成物が180℃以上のガラス転移点を有する耐熱性樹脂化合物からなることを特徴とする。

【0009】

また、本発明の電子部品用セパレータの製造方法は、下記(a)～(c)を含む塗料をポリオレフィン製微多孔膜に塗布し、乾燥することにより多孔質膜を形成することを特徴とする。 10

(a) ガラス転移点が180℃以上の樹脂化合物

(b) 前記樹脂化合物を溶解する良溶媒の少なくとも1種

(c) 前記樹脂化合物を溶解しない貧溶媒の少なくとも1種

【0010】

また、他の本発明の電子部品用セパレータの製造方法は、下記(a)～(b)を含む塗料をポリオレフィン製微多孔膜に塗布した後、下記樹脂化合物を溶解する良溶媒と混合可能で該樹脂化合物を溶解しない貧溶媒中に浸漬させ、乾燥することにより多孔質膜を形成することを特徴とする。

(a) ガラス転移点が180℃以上の樹脂化合物 20

(b) 前記樹脂化合物を溶解する良溶媒の少なくとも1種

前記本発明の製造方法よれば、孔の均一性の高い多孔質膜が得られ、生産性に優れる。

【発明の効果】

【0011】

本発明の電子部品用セパレータは、薄膜化が容易で、かつ、機械的強度、寸法安定性、耐熱性に優れ、種種の実用特性を良好に保ちつつ、加熱時にも熱収縮が少なく高信頼性を得ることが可能であって、且つ、ポリオレフィン製微多孔膜の有するシャットダウン機能をも有し、安全性に優れたものである。また、本発明の電子部品用セパレータの製造方法は、均一な多孔質構造を形成することが可能であり、生産性に優れる。従って、本発明の電子部品用セパレータは、リチウムイオン電池、ポリマーリチウム電池、アルミニウム電 30  
解コンデンサまたは電気二重層キャパシタ等の電子部品に好適に用いられる。特に耐熱性が要求される大型の電子部品に好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の電子部品用セパレータの構成は、ポリオレフィン製微多孔膜と、その少なくとも片面に電気絶縁性樹脂組成物からなる微多孔質層を積層してなる。また、電気絶縁性樹脂組成物の構成は、ガラス転移点が180℃以上の耐熱性及び電気絶縁性を有する樹脂からなり、具体的には、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィドおよびポリテトラフルオロエチレンの少なくとも1 40  
種類からなるものが挙げられる。これらの樹脂は公知の技術を用いて製造することができる。本発明のセパレータの耐熱性、寸法安定性、機械的強度は、これら耐熱性樹脂化合物に依存するために、極めて重要であり、特に耐熱性の点ではガラス転移点が重要となる。ガラス転移点が180℃に満たないと、電子部品が180℃以上の高温に発熱した際に、寸法変化ならびに変形を起こす可能性が高く、電子部品性能の劣化に繋がるため好ましくない。電子部品の製造や電子部品の使用環境によっては、200℃以上の高温環境下にさらされることもあり、200℃以上のガラス転移点を有することがより好ましい。前記ガラス転移点の測定方法と解析方法は、JIS K-7121に記載の方法により行う。

【0013】

また、後述する本発明の製造方法においては、耐熱性樹脂化合物を溶媒中に溶解または 50

分散して使用するが、その場合、多孔質膜の機械的強度、均一性をより良好するためには、溶媒に溶解する樹脂が好ましく、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリアクリロニトリルのいずれか一種類、あるいはこれら２種類以上の混合物であることが好ましい。

#### 【0014】

更に、機械的強度に優れたポリアミドイミド、ポリフェニルスルホンが特に好適に用いられる。一方、機械的強度、寸法安定性、耐熱性を損なわない範囲で、ガラス転移点が180℃未満の樹脂化合物を含有させることも可能である。そのような樹脂化合物を含有させることによって、電子部品に用いられる電解液の塗れ性の向上、保持性の向上、可撓性の向上等の効果を有する。その場合の含有量としては全樹脂成分の20重量%以下の範囲にすることが好ましい。20重量%より多くの添加量になると、耐熱性が低下する可能性があり、本発明の目的を達成することが難しくなる。

#### 【0015】

本発明において、電気絶縁性樹脂組成物中にフィラー粒子を含有させることが好ましい。本発明の電子部品用セパレータは、実質上遮蔽構造を有さない連通孔を有した多孔質膜であるが、このような多孔質層を得るためにフィラー粒子を含有させることが有効な手段となる。フィラー粒子の存在は、本発明の製造方法、すなわち、多孔質構造化の際に、孔が存在しない緻密層（スキン層）の形成を防ぐ効果がある。その理由は定かではないが、乾式法および湿式法における本発明の製造方法において、樹脂溶液に均一分散しているフィラー粒子と樹脂界面の間に溶媒が偏在し、フィラー粒子の周囲において優先的に多孔化が進行するためと考えられる。フィラー粒子は、塗布した塗料の表面および内部に均一分散しているため、相分離状態が塗布厚方向にて均一になりやすいためと推測される。緻密層の形成を防ぐことで、多孔質層の一方の面から他方の面に連通した多孔質構造体とすることができ、電子部品内部でのイオン伝導、電子伝導を妨げることがない。

#### 【0016】

本発明に用いることができるフィラー粒子は、180℃以上の融点を有するか、又は実質的に融点を有さないことが必要である。融点が180℃よりも低い場合は、加熱時に熱溶解し多孔質構造の細孔をふさぐ可能性があり、また、電解液に溶解あるいはゲル化しやすい材質であると、更に目詰まりしやすくなるために、電子部品性能を低下させる可能性があり好ましくなく、導電性であると内部短絡を起こすため使用することはできないため電気絶縁性である必要がある。フィラー粒子の形状には特に制限はなく、無定型フィラー、板状フィラー、針状フィラー、球形フィラーが用いられるが、多孔質膜に均一分散するためには球形フィラーが最も適している。フィラーの材質の具体的な例示としては、例えば、天然シリカ、合成シリカ、アルミナ、酸化チタン、ガラス等の電気絶縁性無機粒子、ポリテトラフルオロエチレン、架橋アクリル、ベンゾグアナミン、架橋ポリウレタン、架橋スチレン、メラミン等の有機粒子が挙げられる。中でも耐薬品性、耐熱性及び分散性に優れた電気絶縁性無機粒子またはポリテトラフルオロエチレン粒子が好適に用いられる。

前記融点の測定方法は、JIS K-7121に記載の方法により行う。

#### 【0017】

本発明で用いられるフィラー粒子の一次平均粒子径は、最終的に得たい電気絶縁性樹脂組成物からなる微多孔質層の層厚の1/2以下であり、最大粒子径が層厚以下であることが好ましい。粒子径が大きすぎると微多孔質層の表面上に突起状に突出する粒子が存在しやすくなり、膜厚に斑が生じる可能性があり好ましくない。最も好適な一次平均粒子径としては、層厚の1/100～1/2であり、1/2以下の粒子径で十分に緻密層の形成が防げ、これ以上の粒子径は必ずしも必要としない。また、粒子径が小さすぎると緻密層の形成を防ぐ効果が無くなり透気度が悪化する。

#### 【0018】

フィラー粒子の含有量は、電気絶縁性樹脂組成物の全固形分に対して25～85重量%が好ましい。含有量が多いほど、緻密層の形成を防ぐことが可能となるが、微多孔質層の

機械的強度を低下させることになるため85重量%以下であることが好ましい。また、25重量%未満の含有量になると、緻密層の形成を妨げる効果が減少するために、後述の透気度において満足するものが得られなくなるため好ましくない。機械的強度、透気度を両立する最適な含有量は40～70重量%である。

#### 【0019】

本発明のセパレータを構成するポリオレフィン製微多孔膜は、ポリエチレン、ポリプロピレンの1種類以上からなる延伸多孔質膜または不織布であることが好ましい。これらの微多孔膜は、電子部品の実用温度範囲である100℃以下では安定であるが、電子部品の異常発熱時の120～150℃付近になると、樹脂が溶融して微多孔質構造の細孔を塞ぐいわゆるシャットダウン機能を有している。この温度範囲の融点を有する樹脂の使用も可能であるが、耐薬品性、機械的強度、安定性等の理由から、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはこれらの変性物が最も好ましい。また、ポリエチレン、ポリプロピレンの混合併用、あるいは、2層以上の積層構造によって併用した延伸多孔質膜または不織布も好適に用いることが出来る。用いるポリオレフィン製微多孔膜の膜厚、空隙率等に特に制限はないが、電子部品の性能向上のために薄膜で空隙率が高い方がより好ましい。

10

#### 【0020】

一方、セパレータの連通性を計る手段として、JIS P8117に記載のガーレー式透気度測定装置において測定した透気度がある。透気度の数値が低いほど、空気の透過性がよいことを示しており、電子部品用セパレータにあたっては、透気度の数値が低いことが好ましい。本発明の電子部品用セパレータは、透気度が1000秒/100ml以下とすることが好ましく、電子部品に用いた場合、実用上問題のないセパレータとなる。用いるポリオレフィン製微多孔膜、フィラー粒径とその含有量、積層される微多孔質層の層厚を適宜最適化することで、透気度を300秒/100ml以下とすることも容易であり、更に好ましいセパレータとなる。

20

#### 【0021】

本発明の電子部品用セパレータは、膜厚が5～50μmの範囲にすることが好ましい。優れた機械的強度を有する本発明の電子部品用セパレータは、50μm以下の薄膜であっても実用上問題のない強度を有している。一方、5μm未満の場合、機械的強度が低下し、また、取り扱い性も悪化するため、生産性が悪く好ましくない。本発明のセパレータのより好ましい膜厚は10～30μmであり、最も好ましくは10～20μmである。20μm以下の薄膜化により、内部抵抗が低下し、優れた電子部品を得ることができるようになるし、本発明のセパレータでは20μm以下の薄膜でも充分高い機械的強度を有しているため実用上問題ない。

30

#### 【0022】

本発明のセパレータを構成する耐熱性の高い電気絶縁樹脂組成物からなる微多孔質層の層厚は、0.5～10μmであることが好ましい。層厚を0.5μm未満にすると耐熱性向上、機械的強度向上の効果が十分発揮されないため、本発明の効果を達成することが難しくなる。耐熱性、寸法安定性、機械的強度のために必要な層厚は10μmで充分である。より好ましい層厚は1～5μmであり、この範囲にすることで、上記効果とあわせて、透気度、膜厚等においてバランスの優れたセパレータとすることができる。

40

#### 【0023】

本発明の電子部品用セパレータの表面の開孔率は、30～90%であることが好ましい。開孔率が低すぎると、内部抵抗が大きくなり電子部品の性能の悪化に繋がる。また、開孔率が高すぎると機械的強度が低下する可能性がある。

#### 【0024】

先述のような耐熱性が高く、機械的強度が高い本発明の電子部品用セパレータは、電子部品に用いられた場合、高温対応、高信頼性、長寿命などに寄与するため、リチウムイオン電池、ポリマーリチウム電池、アルミニウム電解コンデンサまたは電気二重層キャパシタに好適に用いることができる。

#### 【0025】

50

本発明のセパレータは製造方法に特徴があり生産性にも優れている。本発明の電子部品用セパレータの製造方法の一つは乾式法、すなわち、(a) ガラス転移点が180℃以上の樹脂化合物、(b) 前記樹脂化合物を溶解する良溶媒の少なくとも1種及び(c) 前記樹脂化合物を溶解しない貧溶媒の少なくとも1種、更に必要に応じて、(d) 180℃以上の融点を有するか、または実質的に融点を有しないフィラー粒子、を含む塗料をポリオレフィン製微多孔膜に塗布し、乾燥することで表面に微多孔質層を形成する方法である。ここで塗料に用いられる良溶媒には特に制限はないが、樹脂化合物を溶解できる溶剤であれば好適に使用することができる。主な例としては、1-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、2-ブタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤等が挙げられる。該樹脂化合物を溶解しない貧溶媒には特に制限はなく、実際に用いる樹脂化合物の溶解性を確認して用いればよい。貧溶媒の種類、性状、物理特性、添加量は多孔質層の孔径、空隙率等に大きく影響を与えるため、以下のような条件で適宜選択されることが好ましい。用いられる貧溶媒は用いられる良溶媒より沸点が高い方が微多孔質層の空隙率が大きくなりやすく、更に、添加量が多いほど空隙率が高くなりやすいが、多すぎると塗料の粘度等が高くなりすぎるため、取り扱い性が悪く生産性が悪化する。好ましい貧溶媒の特性と添加量は、沸点が良溶媒より10～20℃高く、添加量が全溶媒に対して10～30重量%の範囲である。上述の良溶媒を用いた場合に選択できる貧溶媒を例としてあげると、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等のグリコール類、オクタノール、デカノール等のアルコール類、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素類、フタル酸ジブチル等のエステル類が挙げられるがこれらに限定されるものではない。前記(a)～(d)の塗料への添加方法に特に制限はないが、樹脂化合物を良溶媒に溶解後、フィラー粒子を混合、分散し、貧溶媒を添加することでも容易に調製可能である。また、得られた塗料はポリオレフィン製微多孔膜の基材上にキャストイング等により塗布される。基材上に塗布されたキャストフィルムは室温からポリオレフィン製微多孔膜が変形や変質を生じない程度の範囲、すなわち、約100℃以下で乾燥し、溶媒を蒸発させることで微多孔質層が形成される。乾燥方法は減圧下でも常圧下でもよく、風乾でもよい。上述の製造方法を用いることで、簡便で生産性が良く、安価な方法として、本発明の電子部品用セパレータを製造することが可能である。

#### 【0026】

本発明の電子部品用セパレータの製造方法のもう一つは湿式法、すなわち、(a) ガラス転移点が180℃以上の樹脂化合物、及び(b) 前記樹脂化合物を溶解する良溶媒の少なくとも1種、更に必要に応じて(c) 180℃以上の融点を有するか、または実質的に融点を有しないフィラー粒子を含む塗料をポリオレフィン製微多孔膜に塗布した後、前記良溶媒と混合可能で樹脂化合物を溶解しない貧溶媒中に浸漬させ、乾燥する方法である。ここで塗料に用いられる良溶媒には特に制限はないが、樹脂化合物を溶解できる溶剤であれば好適に使用することができる。主な例としては、1-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、2-ブタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤等が挙げられる。該良溶媒と混合可能で樹脂化合物を溶解しない貧溶媒には特に制限はなく、実際に用いる樹脂化合物の溶解性、および、用いる良溶媒との混和性を確認して用いればよい。上述の良溶媒を用いた場合に選択できる貧溶媒を例としてあげると、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等のグリコール類、メタノール、エタノール等のアルコール類、水、およびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。前記(a)～(c)の塗料への添加方法に特に制限はないが、樹脂化合物を良溶媒に溶解後、フィラー粒子を混合、分散することでも容易に調製可能である。また、得られた塗料はポリオレフィン製微多孔膜の基材上にキャストイング等により塗布される。基材上に塗布されたキャストフィルムは貧溶媒中に浸漬させることにより、耐熱性高分子溶液相と貧溶媒の接触によって相分離が進行し、基材上に多孔質構造を有する層を形成する。基材上に塗布されたキャストフィルムは溶媒を蒸発させることで微多孔質層が形成される。その後、基材ごと貧溶媒中より引き出し、室温からポリオレフィン製微多孔膜が変形や変質を生じない程度の範囲、すなわち、約

100℃以下で乾燥し、貧溶媒を蒸発させる。乾燥方法は減圧下でも常圧下でもよく、風乾でもよい。上述の製造方法を用いることで、簡便で生産性が良く、安価な方法として、本発明の電子部品用セパレータを製造することが可能である。

次に、本発明を実施例によって説明する。

【実施例1】

【0027】

ガラス転移点が300℃であるポリアミドイミドを良溶媒のN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、貧溶媒としてデカノールを添加混合し塗料とした。最終的な塗料の固形分濃度は12重量%とした。次に厚さ20μmで透気度が120Sec./100mlのポリエチレン製延伸微多孔質膜の片面に、上記塗料を塗布し、80℃の送風乾燥機中で乾燥させ溶剤を完全に蒸発させ、本発明の電子部品用セパレータを得た。尚、得られた電子部品用セパレータの厚みは22μmであった。 10

【実施例2】

【0028】

ガラス転移点が300℃であるポリアミドイミドを良溶媒のN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、貧溶媒としてデカノール、および、フィラー粒子として一次平均粒子径が0.25μmで融点が320℃のポリテトラフルオロエチレン粒子を添加混合し塗料とした。最終的な塗料の固形分濃度は20重量%で固形分中のフィラー粒子は40重量%とした。次に厚さ20μmで透気度が120Sec./100mlのポリエチレン製延伸微多孔質膜の両面に、上記塗料を塗布し、80℃の送風乾燥機中で乾燥させ溶剤を完全に蒸発させ、本発明の電子部品用セパレータを得た。尚、得られた電子部品用セパレータの厚みは22μmであった。 20

【実施例3】

【0029】

実施例2と同様にして多孔質膜を得たが、塗布量を調節して、得られた電子部品用セパレータの厚みは25μmであった。

【実施例4】

【0030】

実施例2と同様にして多孔質膜を得たが、塗布量を調節して、得られた電子部品用セパレータの厚みは28μmであった。 30

【実施例5】

【0031】

塗料の固形分濃度を18重量%、固形分中のポリテトラフルオロエチレン粒子の量を25重量%とする以外は、実施例2と同様にして、本発明の電子部品用セパレータを得た。得られた電子部品用セパレータの厚みは25μmであった。

【実施例6】

【0032】

塗料の固形分濃度を17重量%、固形分中のポリテトラフルオロエチレン粒子の量を80重量%とする以外は、実施例2と同様にして、本発明の電子部品用セパレータを得た。得られた電子部品用セパレータの厚みは30μmであった。 40

【実施例7】

【0033】

フィラー粒子を一次平均粒径が3μmで融点が320℃のポリテトラフルオロエチレン粒子に代えた以外は、実施例2と同様にして、本発明の電子部品用セパレータを得た。得られた電子部品用セパレータの厚みは30μmであった。

【実施例8】

【0034】

フィラー粒子を一次平均粒子径が1μmで実質的に融点を有しないガラス粒子に代えた以外は実施例2と同様にして、本発明の電子部品用セパレータを得た。得られた電子部品用セパレータの厚みは25μmであった。 50

## 【実施例 9】

## 【0035】

ポリアミドイミドの代わりにガラス転移点が $185^{\circ}\text{C}$ であるポリスルホンを用いた以外は、実施例 2 と同様にして本発明の電子部品用セパレータを得た。得られた電子部品用セパレータの厚みは $22\mu\text{m}$ であった。

## 【実施例 10】

## 【0036】

ポリアミドイミドの代わりにガラス転移点が $220^{\circ}\text{C}$ であるポリフェニルスルホンを用いた以外は、実施例 2 と同様にして本発明の電子部品用セパレータを得た。得られた電子部品用セパレータの厚みは $22\mu\text{m}$ であった。

10

## 【実施例 11】

## 【0037】

ガラス転移点が $300^{\circ}\text{C}$ であるポリアミドイミドを、良溶媒の N, N-ジメチルアセトアミドに溶解し、フィラー粒子として一次平均粒子径が $0.25\mu\text{m}$ で融点が $320^{\circ}\text{C}$ のポリテトラフルオロエチレン粒子を添加混合し塗料とした。最終的な塗料の固形分濃度は 20 重量%で固形分中のフィラー粒子は 50 重量%とした。次に厚さ $20\mu\text{m}$ で透気度が $120\text{Sec.}/100\text{ml}$ のポリエチレン製延伸微多孔質膜の両面に、上記塗料を塗布した後、蒸留水に浸漬し十分に溶媒を拡散させた。水中より引き上げた後、 $50^{\circ}\text{C}$ の送風乾燥機中で乾燥させ溶剤を完全に蒸発させ、本発明の電子部品用セパレータを得た。得られた電子部品用セパレータの厚みは $25\mu\text{m}$ であった。

20

## 【実施例 12】

## 【0038】

用いたポリエチレン製延伸微多孔質膜を、厚さ $10\mu\text{m}$ で透気度が $200\text{Sec.}/100\text{ml}$ であるポリエチレン製延伸微多孔質膜に変更した以外は実施例 11 と同様にして、本発明の電子部品用セパレータを得た。得られた電子部品用セパレータの厚みは $15\mu\text{m}$ であった。

## 【0039】

## 【比較例】

現状のリチウムイオン二次電池または電気二重層キャパシタに広く使われているポリエチレン製延伸多孔質フィルムを比較用のセパレータとして用いた。用いたポリエチレン製セパレータの膜厚は $20\mu\text{m}$ で透気度は $120\text{Sec.}/100\text{ml}$ であった。

30

## 【0040】

上記実施例 1 ～ 12 及び比較例で得られたセパレータにおいて下記評価を行い、電子部品用セパレータとしての特性を評価した。尚、セパレータ製造に用いたポリエチレン製延伸多孔質膜、樹脂化合物の種類とガラス転移点 ( $T_g$ )、フィラー粒子の種類、一次平均粒子径、融点および全固形分中の含有量、微多孔質層の形成面、得られたセパレータの膜厚を表 1 にまとめた。なお、表 1 において P T F E とはポリテトラフルオロエチレンを意味する。

## &lt;透気度&gt;

表 2 に J I S P-8117 に準拠した安田精機社製ガーレー式デンソメーター B 型による本発明及び比較用のセパレータの透気度を示す。

40

## 【0041】

【表 1】

|        | ポリオレフィン製微多孔膜<br>膜厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | 樹脂化合物    |                                  | フイラー粒子 |                              |                                  |              | 微多孔質層の精製面 | 膜厚<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------|-----------------------------------------|----------|----------------------------------|--------|------------------------------|----------------------------------|--------------|-----------|-------------------------|
|        |                                         | 種類       | ガラス転移点<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 種類     | 融点<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 一次平均<br>粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 含有量<br>(重量%) |           |                         |
| 実施例 1  | 20                                      | ポリアミドイミド | 300                              | なし     | —                            | —                                | —            | 片面/両面     | 22                      |
| 実施例 2  | 20                                      | ポリアミドイミド | 300                              | PTFE   | 320                          | 0.25                             | 40           | 両面        | 22                      |
| 実施例 3  | 20                                      | ポリアミドイミド | 300                              | PTFE   | 320                          | 0.25                             | 40           | 両面        | 25                      |
| 実施例 4  | 20                                      | ポリアミドイミド | 300                              | PTFE   | 320                          | 0.25                             | 40           | 両面        | 28                      |
| 実施例 5  | 20                                      | ポリアミドイミド | 300                              | PTFE   | 320                          | 0.25                             | 25           | 両面        | 25                      |
| 実施例 6  | 20                                      | ポリアミドイミド | 300                              | PTFE   | 320                          | 0.25                             | 80           | 両面        | 30                      |
| 実施例 7  | 20                                      | ポリアミドイミド | 300                              | PTFE   | 320                          | 3.00                             | 40           | 両面        | 30                      |
| 実施例 8  | 20                                      | ポリアミドイミド | 300                              | ガラス    | —                            | 1.00                             | 40           | 両面        | 25                      |
| 実施例 9  | 20                                      | ポリスルホン   | 185                              | PTFE   | 320                          | 0.25                             | 40           | 両面        | 22                      |
| 実施例 10 | 20                                      | ポリアエチレン  | 220                              | PTFE   | 320                          | 0.25                             | 40           | 両面        | 22                      |
| 実施例 11 | 20                                      | ポリアミドイミド | 300                              | PTFE   | 320                          | 0.25                             | 50           | 両面        | 25                      |
| 実施例 12 | 10                                      | ポリアミドイミド | 300                              | PTFE   | 320                          | 0.25                             | 50           | 両面        | 15                      |
| 比較例    | 20                                      | なし       | —                                | なし     | —                            | —                                | —            | —         | 20                      |

【0042】

10

20

30

40

【表 2】

|         | 透気度          |
|---------|--------------|
|         | (Sec./100ml) |
| 実施例 1   | 1 2 0 0      |
| 実施例 2   | 1 9 0        |
| 実施例 3   | 2 4 0        |
| 実施例 4   | 3 3 0        |
| 実施例 5   | 4 0 0        |
| 実施例 6   | 1 5 0        |
| 実施例 7   | 3 4 0        |
| 実施例 8   | 2 7 0        |
| 実施例 9   | 1 7 0        |
| 実施例 1 0 | 1 8 0        |
| 実施例 1 1 | 2 6 0        |
| 実施例 1 2 | 3 1 0        |
| 比較例     | 1 2 0        |

10

20

## 【0043】

以上の結果から、本発明の電子部品用セパレータは、いずれも低い透気度を有しており、特に実施例 2 から 1 2 では低い透気度を示し、比較例と比べても実用特性上、問題のない透気度を有していた。

30

## 【0044】

<加熱後の面積変化率と透気度>

10×10cmのサイズで、厚さが5mmの2枚のガラス板間に、実施例及び比較例のセパレータを5×5cmの正方形に切り出した試験片を挟んだ後に、水平にしてアルミニウム製のバットに静置し、120℃、150℃、180℃のオーブン中に1時間放置して熱による面積変化と透気度の変化を調べた。面積変化を、面積変化率=100-(試験後の面積/試験前の面積:25cm<sup>2</sup>)×100%として評価し耐熱寸法安定性の指標とした。その結果を表3に示した。

40

## 【0045】

【表 3】

|        | 加熱後の面積変化率 |      |      | 加熱後の透気度       |      |      |
|--------|-----------|------|------|---------------|------|------|
|        | (%)       |      |      | Sec. / 100 ml |      |      |
|        | 120℃      | 150℃ | 180℃ | 120℃          | 150℃ | 180℃ |
| 実施例 1  | 2.1       | 12.4 | 25.1 | 1200          | 無限大  | 無限大  |
| 実施例 2  | 7.0       | 18.6 | 32.4 | 190           | 無限大  | 無限大  |
| 実施例 3  | 5.1       | 21.2 | 29.0 | 240           | 無限大  | 無限大  |
| 実施例 4  | 2.8       | 8.4  | 13.7 | 330           | 無限大  | 無限大  |
| 実施例 5  | 1.8       | 10.5 | 15.3 | 400           | 無限大  | 無限大  |
| 実施例 6  | 1.8       | 5.5  | 10.0 | 150           | 無限大  | 無限大  |
| 実施例 7  | 2.1       | 6.6  | 10.5 | 340           | 無限大  | 無限大  |
| 実施例 8  | 4.9       | 18.8 | 27.5 | 270           | 無限大  | 無限大  |
| 実施例 9  | 10.5      | 26.4 | 38.2 | 170           | 無限大  | 無限大  |
| 実施例 10 | 9.4       | 22.4 | 29.8 | 180           | 無限大  | 無限大  |
| 実施例 11 | 7.0       | 18.0 | 25.7 | 260           | 無限大  | 無限大  |
| 実施例 12 | 9.2       | 21.1 | 40.1 | 310           | 無限大  | 無限大  |
| 比較例    | 25.5      | 86.6 | 90.5 | 120           | —    | —    |

10

## 【0046】

以上の結果から、ポリオレフィン製微多孔質膜の表面に耐熱性の樹脂化合物を用いて微多孔質層を形成した本発明の電子部品用セパレータは、耐熱寸法安定性が何れも良好であることが確認された。一方、耐熱性の樹脂化合物を用いない比較例のセパレータは、耐熱寸法安定性に劣るものであった。特に、比較例のセパレータは、シャットダウン温度以前の120℃において既に大きく熱変形しており、且つ150℃で完全に溶解しており形状を全く維持していなかった。さらに実施例のセパレータはシャットダウン温度以上の領域で透気度が無限大になっていることから、ポリエチレン製延伸多孔質膜の有するシャットダウン機能を阻害することはなかった。尚、比較例のセパレータは、150℃以上の加熱による形状の変形が大きく、透気度を測定することが不可能であった。

20

## 【0047】

以上の評価結果を纏めると、本発明の電子部品用セパレータは、耐熱性、耐熱寸法安定性、シャットダウン機能、メルトダウン抑制の全てにおいて優れたセパレータであることが明らかとなった。従って、本発明の電子部品用セパレータは、最近の電子部品の高容量化、高機能化の要求に充分対応できるものである。一方、比較例のセパレータは、これら要求を満たすには不十分であることが判明した。

30

---

フロントページの続き

|             |         |      |             |
|-------------|---------|------|-------------|
| (51)Int.Cl. | F I     |      | テーマコード (参考) |
|             | H O 1 G | 9/24 | Z           |

(72)発明者 深谷 和彦

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所技術研究所内

Fターム(参考) 5H021 BB12 BB13 CC02 CC04 EE02 EE04 EE06 EE07 EE30 HH01  
HH06