



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I736787 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：107126899

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 02 日

(51)Int. Cl. : H01M2/16 (2006.01)

(30)優先權：2017/08/02 日本

2017-149893

(71)申請人：日商日本製鋼所股份有限公司(日本) THE JAPAN STEEL WORKS, LTD. (JP)
日本(72)發明人：中村諭 NAKAMURA, SATORU (JP)；石黑亮 ISHIGURO, RYO (JP)；片本共祐
KATAMOTO, KYOSUKE (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW I369376

JP 2012-20437A

WO 2016/080200A1

審查人員：吳韶淳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：11 共 37 頁

(54)名稱

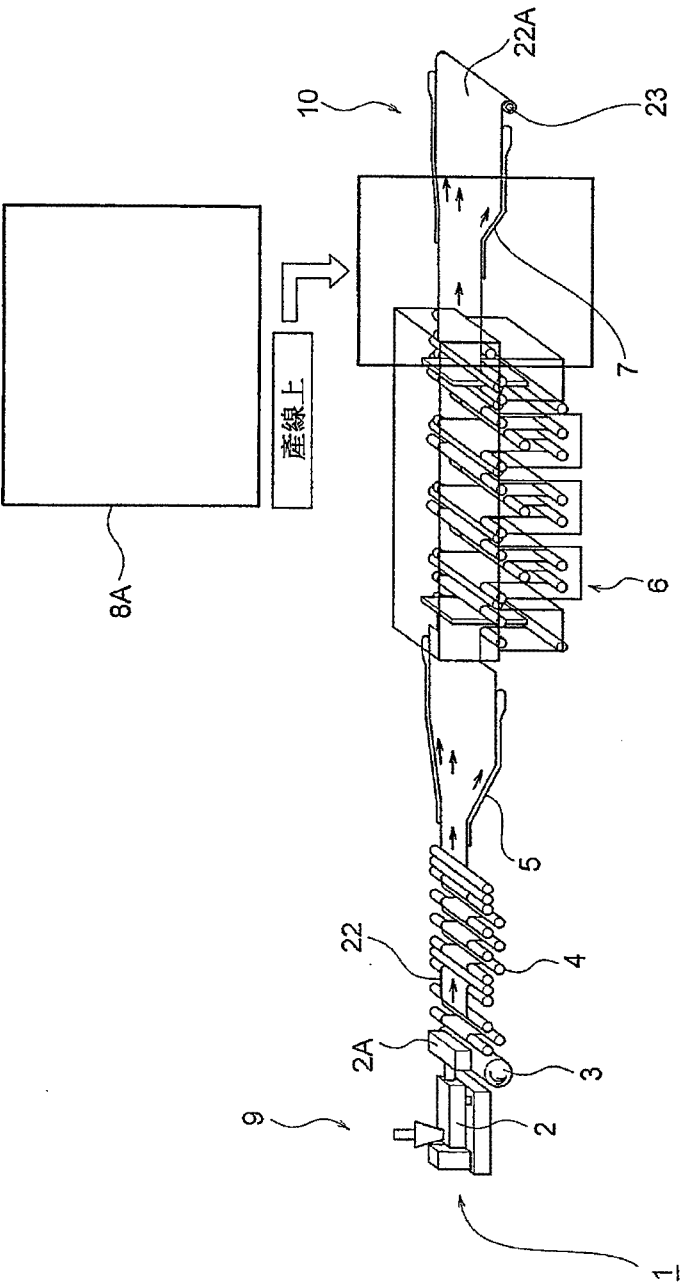
多層薄膜之製造方法

(57)摘要

本發明之多層薄膜之製造方法，係具備：由原始薄膜(22)去除多孔形成材料的步驟；在對原始薄膜抵接第 1 輥(27、28)與第 2 輥(26)之下、使用第 2 輥將含微粒子之塗佈液進行塗佈的步驟；依塗佈液具有流動性之狀態將原始薄膜朝寬方向進行延伸的步驟；與使塗佈液乾燥而形成固定了微粒子層的多層薄膜的步驟。塗佈時，連接至少一者之第 1 輥之旋轉軸位置與第 2 輥之旋轉軸位置的線、與第 2 輥按壓原始薄膜之方向間所呈角度為 0°以上且 150°以下。

指定代表圖：

圖 1



符號簡單說明：

- 1 . . . 濕式隔膜製造系統
- 2 . . . 擠出機
- 2A . . . 壓模
- 3 . . . 流延輥
- 4 . . . 縱延伸機
- 5 . . . 第 1 橫延伸機
- 6 . . . 抽出機
- 7 . . . 第 2 橫延伸機
- 8A . . . 產線塗佈器 (凹版塗佈器)
- 9 . . . 上游側
- 10 . . . 下游側
- 22 . . . 薄膜
- 22A . . . 隔膜
- 23 . . . 捲取機構

I736787

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

多層薄膜之製造方法

【中文】

本發明之多層薄膜之製造方法，係具備：由原始薄膜(22)去除多孔形成材料的步驟；在對原始薄膜抵接第 1 輥(27、28)與第 2 輥(26)之下、使用第 2 輥將含微粒子之塗佈液進行塗佈的步驟；依塗佈液具有流動性之狀態將原始薄膜朝寬方向進行延伸的步驟；與使塗佈液乾燥而形成固定了微粒子層的多層薄膜的步驟。塗佈時，連接至少一者之第 1 輥之旋轉軸位置與第 2 輥之旋轉軸位置的線、與第 2 輥按壓原始薄膜之方向間所呈角度為 0° 以上且 150° 以下。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1	濕式隔膜製造系統
2	擠出機
2A	壓模
3	流延輥
4	縱延伸機
5	第 1 橫延伸機
6	抽出機
7	第 2 橫延伸機
8A	產線塗佈器(凹版塗佈器)
9	上游側
10	下游側
22	薄膜
22A	隔膜
23	捲取機構

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

多層薄膜之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於多層薄膜之製造方法。

【先前技術】

【0002】習知以來，延伸薄膜被使用於各種製品。例如，作為鋰離子電池(以下稱為「LIB」)用隔膜，係使用由聚烯烴系材料所構成的延伸薄膜。又，為了提升此種隔膜之耐熱性，有於延伸薄膜之表面配置有機材料或無機材料的情形。

【0003】作為其一例，已使用有藉由將混合了屬於無機材料之氧化鋁或二氧化矽等之陶瓷微粒子與溶劑的塗佈液塗佈於延伸薄膜表面後，使溶劑乾燥，而在延伸薄膜表面設置由此等微粒子所構成之膜的手法(參照專利文獻 1 及專利文獻 2)。又，亦使用有藉由將屬於有機材料之聚醯胺或聚醯亞胺等樹脂材料塗佈於延伸薄膜表面，而於延伸薄膜表面設置由此等樹脂材料所構成之膜的手法。尚且，亦有將此等有機材料與無機材料混合使用的情形(參照專利文獻 3 及專利文獻 4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻 1：日本專利特開 2013-114751 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2014-203680 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2009-21265 號公報

專利文獻 4：日本專利第 4460028 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0005】於使用作為 LIB 用隔膜之延伸薄膜，一般係為了鋰離子之移動等而形成微多孔。此微多孔例如可藉由對成為延伸薄膜材料之樹脂混合了溶劑等後，形成為薄膜狀，其後將其之溶劑等抽出的手法(所謂濕式之手法)而形成。然而，在使用此手法時，由於有在將溶劑等抽出之過程中，以延伸薄膜之收縮等為起因而微多孔堵塞的情形，故一般係為了使堵塞之微多孔再次開口，而在將溶劑等抽出後對延伸薄膜進行再延伸。尚且，於此再延伸時，亦進行微多孔尺寸之調節。

【0006】然而，在上述為了提升耐熱性而於延伸薄膜上配置由各種微粒子所構成之膜(以下亦稱為「微粒子層」)的情況，由製造系統之小型化或製造步驟之合理化等觀點而言，有時較佳係在上述再延伸之前的時點，於延伸薄膜上設置微粒子層。然而，通常由於微粒子層較構成延伸薄膜之材料更難變形，故在再延伸的過程中，有發生微粒子層之龜裂、或微粒子層由延伸薄膜剝離等之虞。換言之，若在包括再延伸之各種延伸步驟前於延伸薄膜上設置微粒子層，則有微粒子層在延伸薄膜上無法維持適當固定之狀態之虞。

【0007】本發明目的之一在於提供一種多層薄膜之製造方法，其可於延伸薄膜之表面適當固定微粒子層。

(解決問題之技術手段)

【0008】[1]本發明之第 1 態樣為一種多層薄膜之製造方法，

係於多孔質之薄膜之表面設置了由微粒子所構成之微粒子層的多層薄膜之製造方法，其具備：

去除步驟，係由含有構成上述薄膜之樹脂材料與多孔形成材料的原始薄膜，去除上述多孔形成材料；

塗佈步驟，係在經過上述去除步驟之上述原始薄膜之搬送方向上的相異之 2 個位置，對上述原始薄膜之一表面抵接一對之第 1 輥，且於上述搬送方向上由上述一對之上述第 1 輥所挾持之位置，對上述原始薄膜之另一表面抵接第 2 輥，依此狀態將含有上述微粒子之塗佈液，使用上述第 2 輥塗佈於上述原始薄膜；

橫延伸步驟，係在維持已塗佈至上述原始薄膜之上述塗佈液具有流動性的狀態下，將上述原始薄膜朝寬方向進行延伸；與

固定步驟，係使上述塗佈液乾燥而將上述微粒子層固定於上述薄膜上，形成上述多層薄膜；

於上述塗佈步驟中，在上述第 2 輥沿著既定按壓方向按壓上述原始薄膜、同時由沿著上述第 2 輥之旋轉軸之方向觀看時，連接至少一者之上述第 1 輥之旋轉軸位置與上述第 2 輥之旋轉軸位置的線，與上述按壓方向之間所呈角度的輥間角度成為 0° 以上且 150° 以下。

【0009】於上述第 1 態樣中，在塗佈步驟中，係在第 2 輥按壓原始薄膜之下將塗佈液塗佈至原始薄膜。尤其根據本案發明人所進行之實驗及考察，闡明了藉由依以上述輥間角度成為 0° 以上且 150° 以下之方式配置第 1 輥與第 2 輥的狀態將塗佈液塗佈至原始薄膜，則塗佈液所含微粒子與原始薄膜間之密黏性顯著提升。再者，橫延伸步驟中，依塗佈液具有流動性之狀態(換言之，塗佈液未完全乾

燥之狀態)，將原始薄膜朝寬方向進行延伸。藉此，由於塗佈液追隨原始薄膜之延伸而流動，故相較於依塗佈液完全乾燥而形成了微粒子層之狀態進行橫延伸的情況，最終可抑制設置於多層薄膜之微粒子層的龜裂或剝離等。藉此，根據第 1 態樣之製造方法，可於延伸薄膜表面適當固定微粒子。

【0010】 [2]本發明第 2 態樣係於第 1 態樣中，

上述橫延伸步驟係包含：

進行預熱之預備步驟；與於加熱下進行朝上述寬方向之延伸的正式步驟；

上述預備步驟中，該預備步驟前後之上述塗佈液減少量等值之乾燥量，即預備乾燥量為 20wt%以下；

上述正式步驟中，屬於該正式步驟前後之上述塗佈液減少量等值之乾燥量，即正式乾燥量為 20wt%以下。

【0011】 關於上述第 2 態樣，根據本案發明人所進行之實驗及考察等，闡明了在橫延伸步驟所包含之預備步驟及正式步驟中，藉由使塗佈液之減少量成為 20wt%以下，可提升塗佈液對原始薄膜之延伸的追隨性。因此，根據第 2 態樣之製造方法，可於延伸薄膜之表面更適當地固定微粒子。

【0012】 [3]本發明第 3 態樣係於第 2 態樣中，

上述預備步驟係包含：

依對上述原始薄膜所賦予之每單位面積之熱量為 1.5kW/h 以下之方式，對上述原始薄膜進行加熱的處理；

上述正式步驟係包含：

依對上述原始薄膜所賦予之每單位面積之熱量為 1.2kW/h 以下

之方式，對上述原始薄膜進行加熱的處理。

【0013】關於上述第 3 態樣，根據本案發明人所進行之實驗及考察等，闡明了藉由在預備步驟將對原始薄膜所賦予之每單位面積之熱量設定為 1.5kW/h 以下，並於正式步驟中將對原始薄膜所賦予之每單位面積之熱量設定為 1.2kW/h 以下，可使塗佈液之減少量設定為上述第 2 態樣。因此，根據第 3 態樣之製造方法，可於延伸薄膜之表面更適當地固定微粒子。

【0014】[4]本發明第 4 態樣係於第 1~第 3 態樣之任一態樣中，上述塗佈步驟係包含：

上述第 2 輥之旋轉速度 G 相對於上述原始薄膜之搬送速度 L 的比 G/L 為大於 0 且 10 以下的處理。

【0015】關於上述第 4 態樣，根據本案發明人所進行之實驗及考察等，闡明了藉由將第 2 輥之旋轉速度 G 相對於原始薄膜之搬送速度 L 的比 G/L 設定為大於 0 且 10 以下的值，可將塗佈液塗佈成為具有既定厚度。因此，根據第 4 態樣之製造方法，可於延伸薄膜之表面更適當地固定微粒子。

【0016】[5]本發明第 5 態樣係於第 1~第 4 態樣之任一態樣中，上述固定步驟係包含：

一邊在將上述原始薄膜朝上述搬送方向進行延伸、一邊使上述塗佈液於加熱下徐緩乾燥，藉此於上述原始薄膜之表面固定上述微粒子層的處理。

【0017】根據上述第 5 態樣，可在藉由橫延伸步驟(亦即上述再延伸)使原始薄膜之微多孔開口後，於原始薄膜之表面形成微粒子層。因此，由於在橫延伸步驟之時點尚未形成微粒子層，故最終

抑制設於多層薄膜之微粒子層的龜裂或剝離等。再者，藉由將原始薄膜朝搬送方向進行延伸，可調整微多孔之開口程度。因此，藉由第 5 態樣之製造方法，可於具有所需開口程度之微多孔的延伸薄膜的表面適當固定微粒子。

【0018】 [6]本發明第 6 態樣係於第 1~第 5 態樣之任一態樣中，上述多層薄膜係鋰離子電池用隔膜。

【0019】 根據上述第 6 態樣，可將上述第 1~第 5 態樣中任一態樣之多層薄膜之製造方法應用於工業性價值高之鋰離子電池用隔膜的製造方法中。

(對照先前技術之功效)

【0020】 根據本發明，可於延伸薄膜之表面適當固定微粒子。

【圖式簡單說明】

【0021】

圖 1 為表示本發明之 LIB 用隔膜製造系統的概略構成圖。

圖 2(a)為圖 1 之產線塗佈器的具體構成圖；圖 2(b)及圖 2(c)係表示藉由凹版輥與接近輥所特定之輥角度的概略圖。

圖 3 係圖 1 之外的形態，表示 BOPET 用產線用接黏劑塗佈方法的概略構成圖。

圖 4 係圖 1 之外的形態，表示隔膜用產線陶瓷塗佈方法的概略構成圖。

圖 5 為本發明之 LIB 用隔膜製造系統的實證裝置之構成圖。

圖 6 為表示圖 5 之實證裝置之主要部位的概略構成圖。

圖 7 為表示圖 1 之產線塗佈器之塗佈厚度調整條件的說明圖。

圖 8 為表示圖 1 之產線塗佈器用橫延伸・乾燥條件的說明圖。

圖 9 為對本發明之隔膜之剝離強度測定試驗的說明圖。

圖 10 為表示習知之離線式 LIB 用隔膜製造系統的概略構成圖。

圖 11 為表示習知之離線式之離線塗佈器的概略構成圖。

【實施方式】

【0022】以下說明在將本發明之多層薄膜之製造方法應用於 LIB 用隔膜製造系統(以下亦簡稱為「系統」)時的該系統的實施形態。本系統中，由系統之小型化或製造步驟之合理化等觀點而言，將產線塗佈器設置在抽出機與橫延伸機之間。

【0023】首先，在說明本發明之系統前，一邊參照圖 10 及圖 11，簡單說明習知系統。習知系統係具有圖 10 之濕式隔膜製造系統 1、與圖 11 之離線塗佈器 8。圖 10 中，濕式隔膜製造系統 1 係由上游側 9 起朝向下游側 10，依序具有擠出機 2、流延輥 3、縱延伸機 4、第 1 橫延伸機 5、擠出機 6、第 2 橫延伸機 7。於第 2 橫延伸機 7 之下游側 10 或其他處，設有離線塗佈器 8。離線塗佈器 8 並非涵括於濕式隔膜製造系統 1 之產線內的產線構成，獨立為離線構成。

【0024】圖 11 表示離線塗佈器 8 之具體構成。由捲出部 121 所送出之隔膜用之薄膜 122，係在藉塗佈頭 120 塗佈了含陶瓷微粒子之溶液後，藉由第 1、第 2、第 3 乾燥機 123、124、125 乾燥。其後，由捲取部 126 捲取隔膜 122A。

【0025】相對於此，應用圖 1 所示本發明之多層薄膜之製造方法的系統的實施形態中，濕式隔膜製造系統 1 係於上游側 9 具有擠出機 2。由擠出機 2 之壓模 2A 朝下游側 10 所擠出之薄膜 22，係含有構成薄膜 22 之樹脂材料與多孔形成材料(例如溶劑等)的原始薄

膜。薄膜 22 在藉由縱延伸機 4 及第 1 橫延伸機 5 進行延伸後，被供給至抽出機 6。尚且，關於與上述習知系統實質上相同之部分，係使用與圖 10 所示符號相同之符號。又，將在由擠出機 2 所擠出之樹脂經過流延輥 3 成為薄膜 22 的時點起、經過各種處理最終得到 LIB 用隔膜(多層薄膜)之前為止的薄膜 22，稱為「原始薄膜」。

【0026】抽出機 6 中，進行洗淨及溶劑之抽出(去除)處理。藉由下游側之產線塗佈器 8A，於薄膜 22 上，塗佈對水系溶劑或有機系溶劑混合了陶瓷微粒子的漿料狀塗佈液，形成隔膜 22A。由產線塗佈器 8A 朝下游側 10 移送之片材狀之隔膜 22A，係藉由配置於產線塗佈器 8A 隨後的第 2 橫延伸機 7 朝寬方向進行延伸，並藉由捲取機構 23 所捲取。又，本例所使用之陶瓷微粒子之平均粒徑係大於 $10\mu\text{m}$ 且 $400\mu\text{m}$ 以下。

【0027】於此，本實施形態中之「平均粒徑」，係藉由雷射繞射散射法所求得。具體而言，使用 MicrotracBEL 股份有限公司製之 MT3300 依據 JIS Z8825 之方法進行測定。然後，將由裝置所測定及算出之粒度分佈藉由自動演算處理裝置進行解析，特定出平均粒徑。

【0028】產線塗佈器 8A 係構成為如圖 2(a)所示。藉抽出機 6 進行了抽出處理的薄膜 22，係經過複數之導輥 24 而朝刮刀室 25 之凹版輥 26(第 2 輥)搬送。薄膜 22 係依在厚度方向上由凹版輥 26、一對之入側接近輥 27 及出側接近輥 28(一對之第 1 輥)所挾持的狀態進行了上述塗佈處理後，作為片材狀之隔膜 22A 被送至第 2 橫延伸機。入側接近輥 27 及出側接近輥 28 係於薄膜 22 之搬送方向上相異之 2 個位置抵接於薄膜 22 之一表面。凹版輥 26 係於搬送方向

上由入側接近輥 27 及出側接近輥 28 所挾持之位置，抵接於薄膜 22 之另一表面。尚且，凹版輥 26 係具有使凹版輥 26 旋轉的機構(省略圖示)。

【0029】凹版輥 26 與各接近輥 27、28 之位置關係，可藉由未圖示之可變機構進行調整。具體而言，如圖 2(b)及圖 2(c)所示，配置成：在凹版輥 26 沿著既定按壓方向(參照圖中之箭頭)按壓薄膜 22、同時由沿著凹部輥 26 之旋轉軸之方向觀看時，連接入側接近輥 27 及出側接近輥 28 之至少一者之旋轉軸 28a 與凹版輥 26 之旋轉軸 26a 的線、與按壓方向之間所呈角度 θ (以下亦稱為「輥間角度」)成為 0° 以上且 150° 以下。此輥間角度 θ 可藉由將凹版輥 26 位置前後(亦即圖中的左右)移動而調整。又，在輥間角度 θ 為 0° 時，成為入側接近輥 27 及出側接近輥 28 之至少一者、與凹版輥 26 呈圖中左右相鄰之位置關係。

【0030】凹版輥 26 係如圖 2(a)所示，於其表面具有規則配列、且雕刻了包含菱形之四角形之堤 40 的凹版圖案 26A。堤 40 係於其內側形成凹部，如後述般對薄膜 22 塗佈塗佈液時，可將塗佈液貯留於內側並將塗佈液朝薄膜 22 傳送。凹版圖案 26A 係構成為縱線 26B 相對於凹版輥 26 之旋轉方向 R 的角度 θ 之(圖 2 中 $\theta=45^\circ$)為 $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ 。又，四角形之堤 40 之短邊與長邊之比為 $0 < L \leq 1$ 。堤 40 之壁高度為 $0\mu\text{m} < H \leq 1\text{mm}$ 。此凹版輥 26 係於 1 吋正方中具有 0 個 $< N \leq 500$ 個堤 40。又，產線塗佈器(凹版塗佈器)8A 並不具有習知離線塗佈器 8 所具有之僅乾燥的乾燥機能(乾燥機)，而是兼具著第 2 橫延伸機 7 的乾燥機能。

【0031】圖 1 所示產線塗佈器系統中，圖 10 所示之離線塗佈

器所必要之乾燥爐，係由隔膜製造系統中之第 2 橫延伸機 7 的乾燥機能所兼具。亦即，習知所使用之乾燥爐被省略。又，由於捲送、捲取機構 23 亦於系統內兼具，故僅將產線塗佈器 8A 配置於濕式隔膜製造系統 1 中之抽出機 6 之後且第 2 橫延伸機 7 之前即可。

【0032】接著，說明圖 1 所示系統中之塗佈液之塗佈方法。首先，作為比較對象，於圖 3 表示周知之 BOPET(Bioaxially-Oriented Polyethylene terephthalate，雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯)等所使用之塗佈方法之一例。此例中，最終於薄膜 22 表面形成接黏劑層。首先，準備將最終成為接黏劑層之聚胺基甲酸酯樹脂等約 10wt%溶解於約 90wt%水中的塗佈液。將此塗佈液依含水狀態，在橫延伸前依約 4 μ m 之厚度塗佈於薄膜 22 上。於第 2 橫延伸機 7 中之預熱步驟，由此塗佈液使水分蒸發後，將薄膜 22 朝寬方向延伸約 4 倍程度。藉此，最終成為使厚 1 μ m 程度之聚胺基甲酸酯樹脂等之層(亦即接黏劑層)積層於薄膜 22 上的狀態。在朝寬方向進行延伸時，聚胺基甲酸酯樹脂等由於呈即使塗佈液中之水分蒸發後仍具有流動性的狀態(例如，糊般之狀態)，故即使對薄膜 22 進行延伸，仍可依貼附於薄膜 22 之狀態追隨薄膜 22 之變形。

【0033】另一方面，不同於圖 3 之例，在將含陶瓷微粒子之塗佈液藉由圖 1 所示產線塗佈器系統進行塗佈而於薄膜 22 上形成微粒子層時，係於第 2 橫延伸機 7 內依塗佈液被塗佈至薄膜 22 上之狀態，進行橫延伸。又，在 LIB 用隔膜之製造中，於抽出(去除)處理時經堵塞之薄膜 22 內之微多孔由於此橫延伸而開口，而形成多孔質之薄膜 22(多層薄膜)。於此，若直接沿用圖 3 所示接黏劑層之形成方法，有於薄膜 22 延伸中發生微粒子層之剝離或破裂之虞。

因此，使用本發明之多層薄膜之製造方法。

【0034】具體而言，如圖 4 所示，與圖 3 所示之 BOPET 用相異，首先於預熱區 30 保留塗佈液之水分且不使其乾燥，在維持塗佈液具有流動性的狀態下，使薄膜 22(省略圖示)通過延伸區 31。然後，在經延伸後進行塗佈液之乾燥與薄膜之熱固定，藉此可抑制微粒子層之剝離或破裂。又，延伸、乾燥步驟相關的各種參數，係配合薄膜 22 之種類或塗佈厚度等要求而設定即可。

【0035】例如，含有陶瓷微粒子之塗佈液可構成為含有陶瓷微粒子約 30~40wt%、溶媒等 60~70wt%。尤其是在作為耐熱隔膜用，塗佈液可構成為含有作為陶瓷微粒子之氧化鋁約 40wt%、水系溶劑約 60wt%。

【0036】於隔膜 22A 之乾燥步驟中，隔膜 22A 係依於預熱步驟(預備步驟)中對薄膜所賦予之每單位面積之熱量為 1.5kW/h 以下之方式調整溫度及風量。藉此，可將屬於此處理前後之塗佈液減少量的乾燥量(預備乾燥量)抑制為 20wt%以下。又，於其後之橫延伸步驟(正式步驟)中，依對薄膜所賦予之每單位面積之熱量為 1.2kW/h 以下之方式調整溫度及風量，藉此，將屬於此處理前後之塗佈液減少量的乾燥量(正式乾燥量)抑制為 20wt%以下。又，每單位面積為例如 1m²。

【0037】以下說明使用本發明系統所製造之多層薄膜的評價。以下評價所記載之各物性值，係藉以下所示方法獲得的值。

表面觀察：對所製作之片材藉由真空蒸鍍裝置(Hitachi High-Technologies 公司製 E-1045)施行 0.3nm 厚之鉑蒸鍍。對此片材使用 FE-SEM(Carl Zeiss 公司製 SUPRA55VP)進行表面觀察。

剝離強度：使用精密萬能試驗機(Autograph，島津製作所(股)製 AG・20kNG)，依據 JIS6854-1 實施。具體而言，圖 9 表示測定隔膜 22A 之剝離強度的試驗概要。對台 50 上之隔膜 22A 上之塗佈薄膜 51 貼附低黏著性膠帶 52，經由低黏著性膠帶 52 將塗佈薄膜 51 連接至設有荷重元 53 的治具 54，測定治具 54 之最大荷重作為剝離強度。

【0038】

(實施例 1)

使用圖 5 及圖 6 所示裝置，簡易地進行塗佈液之塗佈及延伸。作為薄膜 22，使用市售之 FUTAMURA 化學(股)製聚乙烯薄膜(LL-XMTM)。作為塗佈液中所含有之陶瓷微粒子，使用日本 ZEON 製 BM-2000M。為了使塗佈液之塗佈厚度條件固定，如圖 7 所示般，將產線塗佈器 8A 之凹版輥 26 之旋轉速度 $G(\text{m}/\text{min})$ 與薄膜搬送速度(=產線速度， m/min) L 的比 G/L 控制為 $0 < G/L \leq 10$ 。具體而言，作為尤其可安定地於薄膜 22 上均勻塗佈塗佈液的條件，將搬送速度設定為 $6\text{m}/\text{min}$ 且設為 $G/L=2$ 。將依此條件塗佈了塗佈液之薄膜 22，經由圖 8 所示之橫延伸機之 10 區進行處理。以圖 8 所示入口之第 1 區作為預熱部、以第 2 區作為延伸部、以剩餘之 8 區作為熱固定部，設定以下表 1 之實施例 1 所示條件。又，於延伸部係將薄膜 22 延伸為 1.2 倍。

【0039】 [表 1]

	產線速度 (m/min)	①預熱區數 (通過時間 sec)	②延伸區數 (通過時間 sec)	③熱固定區數 (通過時間 sec)	膜厚(μm)	①+②熱量 (kW/h)
實施例 1 產線上	6	1 (15.2)	1 (15.2)	8 (121.6)	6.8	4.9
實施例 2 產線上	12	1 (7.6)	1 (7.6)	8 (60.8)	7.5	2.4
實施例 3 產線上	16	1 (5.7)	1 (5.7)	8 (45.6)	7.2	1.8
實施例 4 產線上	20	1 (4.5)	1 (4.5)	8 (36)	7.4	1.5
實施例 5 產線上	24	1 (3.8)	1 (3.8)	8 (30.4)	7.3	1.2
比較例 1 產線上	6	1 (15.2)	3 (45.6)	6 (91.2)	6.9	9.7
比較例 2 產線上	12	1 (7.6)	3 (22.8)	6 (45.6)	7.4	4.9

【0040】**(實施例 2)**

依與實施例 1 相同之條件，將薄膜搬送速度設為 12m/min 並依表 1 之實施例 2 所示條件進行實驗。

【0041】**(實施例 3)**

依與實施例 1 相同之條件，將薄膜搬送速度設為 16m/min 並依表 1 之實施例 3 所示條件進行實驗。

【0042】**(實施例 4)**

依與實施例 1 相同之條件，將薄膜搬送速度設為 20m/min 並依表 1 之實施例 4 所示條件進行實驗。

【0043】**(實施例 5)**

依與實施例 1 相同之條件，將薄膜搬送速度設為 24m/min 並依表 1 之實施例 5 所示條件進行實驗。

【0044】**(比較例 1)**

於圖 8 所示橫延伸機之 10 區中，以入口之第 2 區作為預熱部、以第 3 區作為延伸部、以剩餘之 4 區作為熱固定部並設定上述表 1 之實施例 1 所示條件，其他則依與實施例 1 相同之條件進行實驗。

【0045】**(比較例 2)**

於圖 8 所示橫延伸機之 10 區中，以入口之第 2 區作為預熱部、

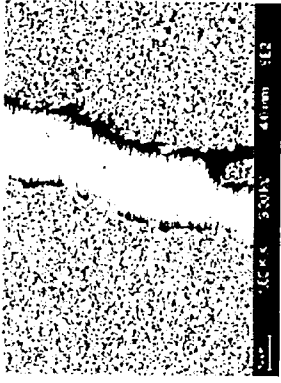
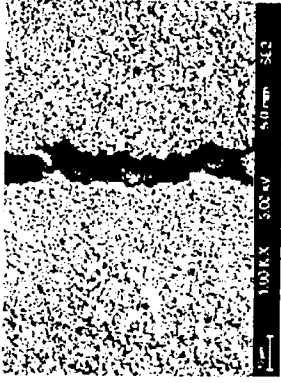
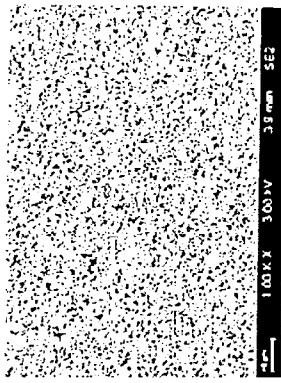
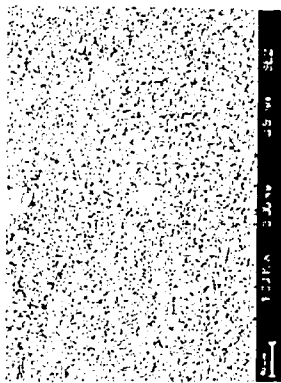
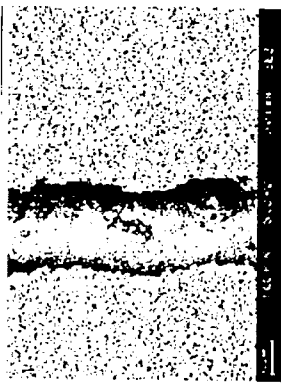
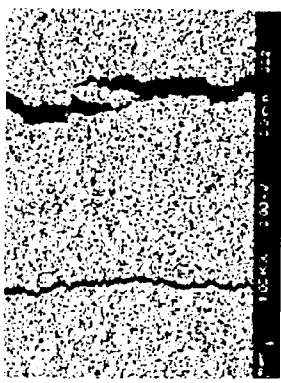
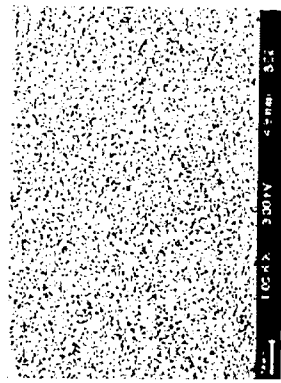
以第 3 區作為延伸部、以剩餘之 4 區作為熱固定部並依與上述表 1 之實施例 2 相同之條件進行實驗。

【0046】

(評價)

以下表 2 表示評價結果。實施例 1~2 及 3 條件的 SEM 照片中，觀察到由陶瓷微粒子所構成之微粒子層因薄膜延伸而部分龜裂的情形。於比較例 1、2 亦相同。可認為其原因在於在預熱部與延伸部所賦予的熱量較多、依塗佈液之水分減少之狀態進行延伸所致。

【0047】 [表 2]

No.	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4
產線速度 (m/min)	6	12	16	20
剝離強度(N)	0.70	0.94	1.35	1.98
SEM 影像				
No.	實施例 5	比較例 1	比較例 2	參考例(離線)
產線速度 (m/min)	24	5	12	10
剝離強度(N)	2.00	0.72	1.0	1.75
SEM 影像				

【0048】若比較實施例 1~3，有隨著對預熱部與延伸部所賦予之熱量下降，龜裂之狀態獲得改善、且剝離強度提升的傾向。再者，於實施例 4、5 中，微粒子層未出現龜裂，且剝離強度較實施例 1~3 更加提升。

【0049】表 2 中，作為參考例，表示使用圖 10 所示離線式之 LIB 用隔膜製造系統依最佳條件所製造的多層薄膜之微粒子層之觀察結果。相對於此參考例，使用本發明系統所製造之實施例 4、5 係 SEM 影像所示微粒子層之表面性狀幾乎相同，剝離強度顯示了同等以上的值。如此，若將預熱部及延伸部之熱量與延伸條件最佳化，則藉由本發明之系統，可製造具有與離線式之 LIB 用隔膜製造系統同等以上之機械物性的多層薄膜。

【0050】如以上所說明，在對薄膜 22 塗佈塗佈液的步驟中，在凹版輥 26 按壓薄膜 22 之下將塗佈液塗佈至薄膜 22。尤其根據上述實驗及考察，闡明了藉由依輥間角度成為 0° 以上且 150° 以下之方式配置了接近輥 27、28 與凹版輥 26 的狀態將塗佈液塗佈至薄膜 22，則塗佈液所含微粒子與薄膜 22 間之密黏性顯著提升。再者，於橫延伸步驟中，依塗佈液具有流動性之狀態(換言之，塗佈液未完全乾燥之狀態)，使薄膜 22 於寬方向延伸。藉此，由於塗佈液追隨薄膜 22 之延伸而流動，故相較於依塗佈液完全乾燥而形成了微粒子層之狀態進行橫延伸的情況，可抑制最終設置於多層薄膜之微粒子層之龜裂或剝離等。因此，根據本實施形態之製造方法，可於延伸薄膜之表面適當地固定微粒子。

【0051】再者，根據上述實驗及考察等，闡明了藉由於橫延伸步驟所包含之預熱步驟及正式步驟中，使塗佈液減少量成為 20wt%

以下，可提升塗佈液對薄膜 22 延伸的追隨性。

【0052】再者，根據上述實驗及考察等，闡明了藉由於預備步驟中將對薄膜 22 所賦予之每單位面積之熱量設定為 1.5kW/h 以下，並於正式步驟中將對薄膜 22 所賦予之每單位面積之熱量設定為 1.2kW/h 以下，可將塗佈液之減少量調整為固定於上述範圍。

【0053】再者，根據上述實驗及考察等，闡明了藉由將凹版輥 26 之旋轉速度 G 相對於薄膜 22 之搬送速度 L 的比 G/L 設定為大於 0 且 10 以下之值，可將塗佈液塗佈成具有所需厚度。

【0054】再者，藉由於抽出機與橫延伸機之間配設產線塗佈器並依上述條件進行多層薄膜之製造，可達成迄今僅由離線式製造系統可製造之、藉由陶瓷微粒子對延伸薄膜之塗佈所得之高耐熱性隔膜的製造的產線上化。藉此，可抑制高耐熱性隔膜之製造成本，且可飛躍性地提升高耐熱性隔膜之生產性。

【0055】尚且，作為本系統所使用之多層薄膜之製造方法之其他特徵，藉由陶瓷微粒子具有上述平均粒徑，則陶瓷微粒子對薄膜 22 之接黏性變得良好。又，藉由由凹版輥 26、刮刀室 25、入側接近輥 27、出側接近輥 28 及複數之導輥 24 構成產線塗佈器 8A，可使作為產線塗佈器 8A 之構成小型化。因此，容易於抽出機 6 與第 2 橫延伸機 7 之間配置產線塗佈器。又，藉由於產線塗佈器 8A(凹版塗佈器)不設置乾燥機能，而使用第 2 橫延伸機 7 之乾燥機作為乾燥用乾燥機，可大幅有助於產線塗佈器 8A 之小型化。又，藉由配合所塗佈之材料的種類等設定在凹版輥 26 表面所設之上述堤 40 的角度、高度及個數，可進行最佳之塗佈。

【0056】本發明並不限定於上述各實施形態，可於本發明之範

圍內採用各種變形例。例如，本發明並不限定於上述實施形態，可適當進行變形、改良等。此外，上述實施形態中各構成要素之材質、形狀、尺寸、數量、配置處等係若可達成本發明則為任意，並無限定。

【0057】本申請案係根據 2017 年 8 月 2 日申請之日本專利申請案(特願 2017-149893)，其內容引用於此作為參照。

(產業上之可利用性)

【0058】本發明之多層薄膜之製造方法，可於延伸薄膜之表面適當固定微粒子。具有此效果之本發明可利用於例如鋰離子電池用隔膜之製造。

【符號說明】

【0059】

- 1 濕式隔膜製造系統
- 2 擠出機
- 2A 壓模
- 3 流延輥
- 4 縱延伸機
- 5 第 1 橫延伸機
- 6 抽出機
- 7 第 2 橫延伸機
- 8 離線塗佈器
- 8A 產線塗佈器(凹版塗佈器)
- 9 上游側
- 10 下游側

22	薄膜
22A	隔膜
23	捲取機構
24	導輥
25	刮刀室
26	凹版輥(第 2 輥)
26a	旋轉軸
26A	凹版圖案
26B	縱線
27	入側接近輥(第 1 輥)
28	出側接近輥(第 1 輥)
28a	旋轉軸
30	預熱區
31	延伸區
40	堤
50	台
51	塗佈薄膜
52	低黏著性膠帶
53	荷重元
54	治具
120	塗佈頭
121	捲出部
122	薄膜
122A	隔膜

123	第 1 乾燥機
124	第 2 乾燥機
125	第 3 乾燥機
126	捲取部
R	旋轉方向
H	高度

申請專利範圍

1. 一種多層薄膜之製造方法，係於多孔質之薄膜之表面設置了由微粒子所構成之微粒子層的多層薄膜之製造方法，其具備：

塗佈步驟，係在經過由含有構成上述薄膜之樹脂材料與多孔形成材料的原始薄膜去除上述多孔形成材料的抽出機之上述原始薄膜之搬送方向上的相異之 2 個位置，對上述原始薄膜之一表面抵接一對之第 1 輥，且於上述搬送方向上由上述一對之上述第 1 輥所挾持之位置，對上述原始薄膜之另一表面抵接第 2 輥，依此狀態將含有上述微粒子之塗佈液，使用上述第 2 輥塗佈於上述原始薄膜；

橫延伸步驟，係在維持已塗佈至上述原始薄膜之上述塗佈液具有流動性的狀態下，將上述原始薄膜朝寬方向進行延伸；與

固定步驟，係使上述塗佈液乾燥而將上述微粒子層固定於上述薄膜上，形成上述多層薄膜；

於上述塗佈步驟中，在上述第 2 輥沿著既定按壓方向按壓上述原始薄膜、同時由沿著上述第 2 輥之旋轉軸之方向觀看時，連接至少一者之上述第 1 輥之旋轉軸位置與上述第 2 輥之旋轉軸位置的線，與上述按壓方向之間所呈角度的輥間角度為 0° 以上且 150° 以下。

2. 如請求項 1 之多層薄膜之製造方法，其中，

上述橫延伸步驟係包含：

進行預熱之預備步驟；與於加熱下進行朝上述寬方向之延伸的正式步驟；

上述預備步驟中，該預備步驟前後之上述塗佈液之減少量等值之乾燥量，即預備乾燥量為 20wt% 以下；

上述正式步驟中，該正式步驟前後之上述塗佈液之減少量等值之

乾燥量，即正式乾燥量為 20wt%以下。

3. 如請求項 2 之多層薄膜之製造方法，其中，

上述預備步驟係包含：

依對上述原始薄膜所賦予之每單位面積之熱量為 1.5kW/h 以下之方式，對上述原始薄膜進行加熱的處理；

上述正式步驟係包含：

依對上述原始薄膜所賦予之每單位面積之熱量為 1.2kW/h 以下之方式，對上述原始薄膜進行加熱的處理。

4. 如請求項 1 至 3 中任一項之多層薄膜之製造方法，其中，

上述塗佈步驟係包含：

上述第 2 輥之旋轉速度 G 相對於上述原始薄膜之搬送速度 L 的比 G/L 為大於 0 且 10 以下的處理。

5. 如請求項 1 至 3 中任一項之多層薄膜之製造方法，其中，

上述固定步驟係包含：

一邊將上述原始薄膜朝上述搬送方向進行延伸、一邊使上述塗佈液於加熱下徐緩乾燥，藉此於上述原始薄膜之表面固定上述微粒子層的處理。

6. 如請求項 1 至 3 中任一項之多層薄膜之製造方法，其中，上述多層薄膜係鋰離子電池用隔膜。

7. 如請求項 4 之多層薄膜之製造方法，其中，

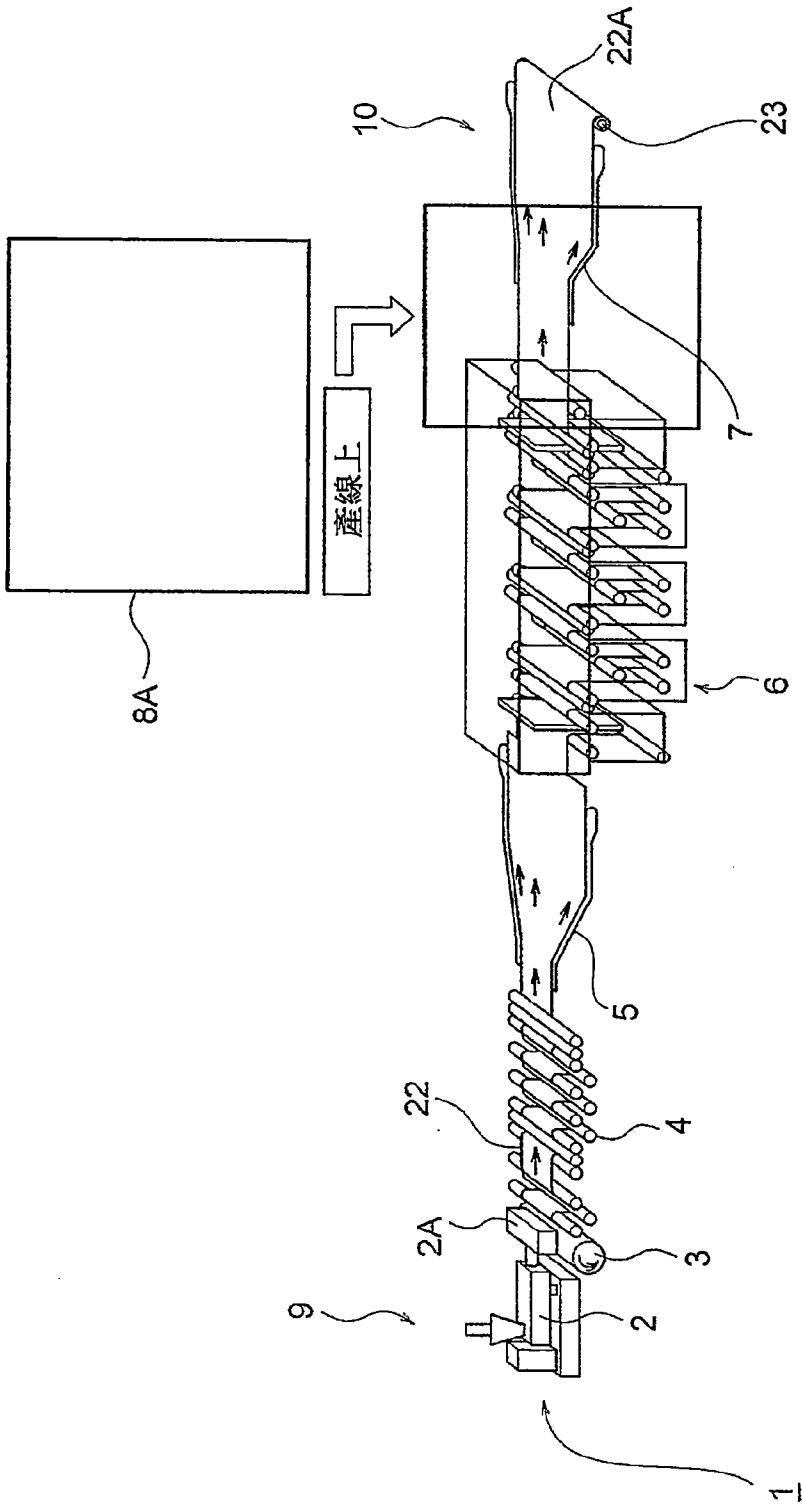
上述固定步驟係包含：

一邊將上述原始薄膜朝上述搬送方向進行延伸、一邊使上述塗佈液於加熱下徐緩乾燥，藉此於上述原始薄膜之表面固定上述微粒子層的處理。

8. 如請求項 4 之多層薄膜之製造方法，其中，上述多層薄膜係鋰離子電池用隔膜。
9. 如請求項 5 之多層薄膜之製造方法，其中，上述多層薄膜係鋰離子電池用隔膜。
10. 如請求項 7 之多層薄膜之製造方法，其中，上述多層薄膜係鋰離子電池用隔膜。

圖式

圖 1



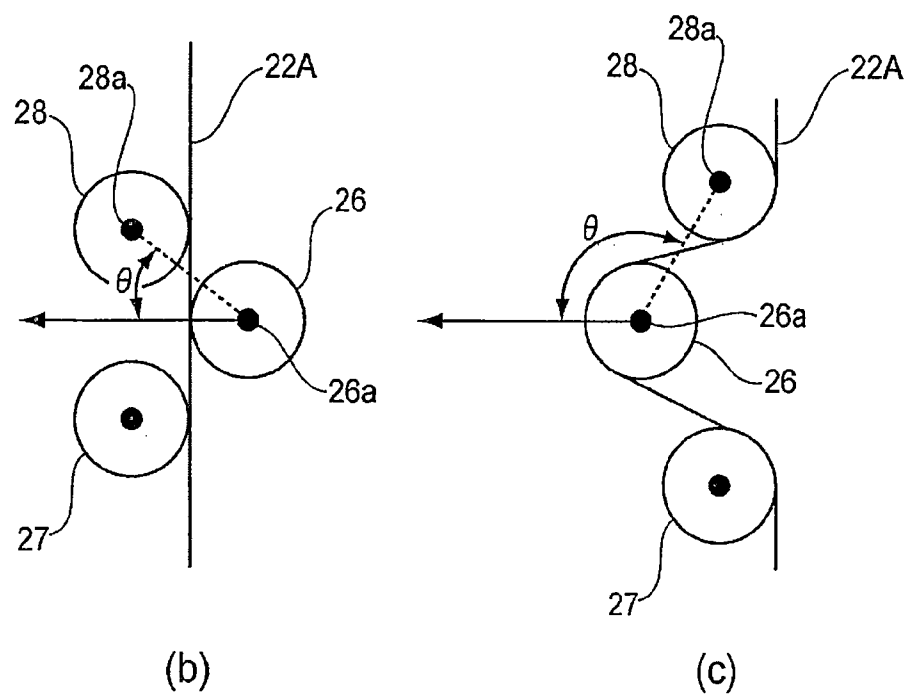


圖 3

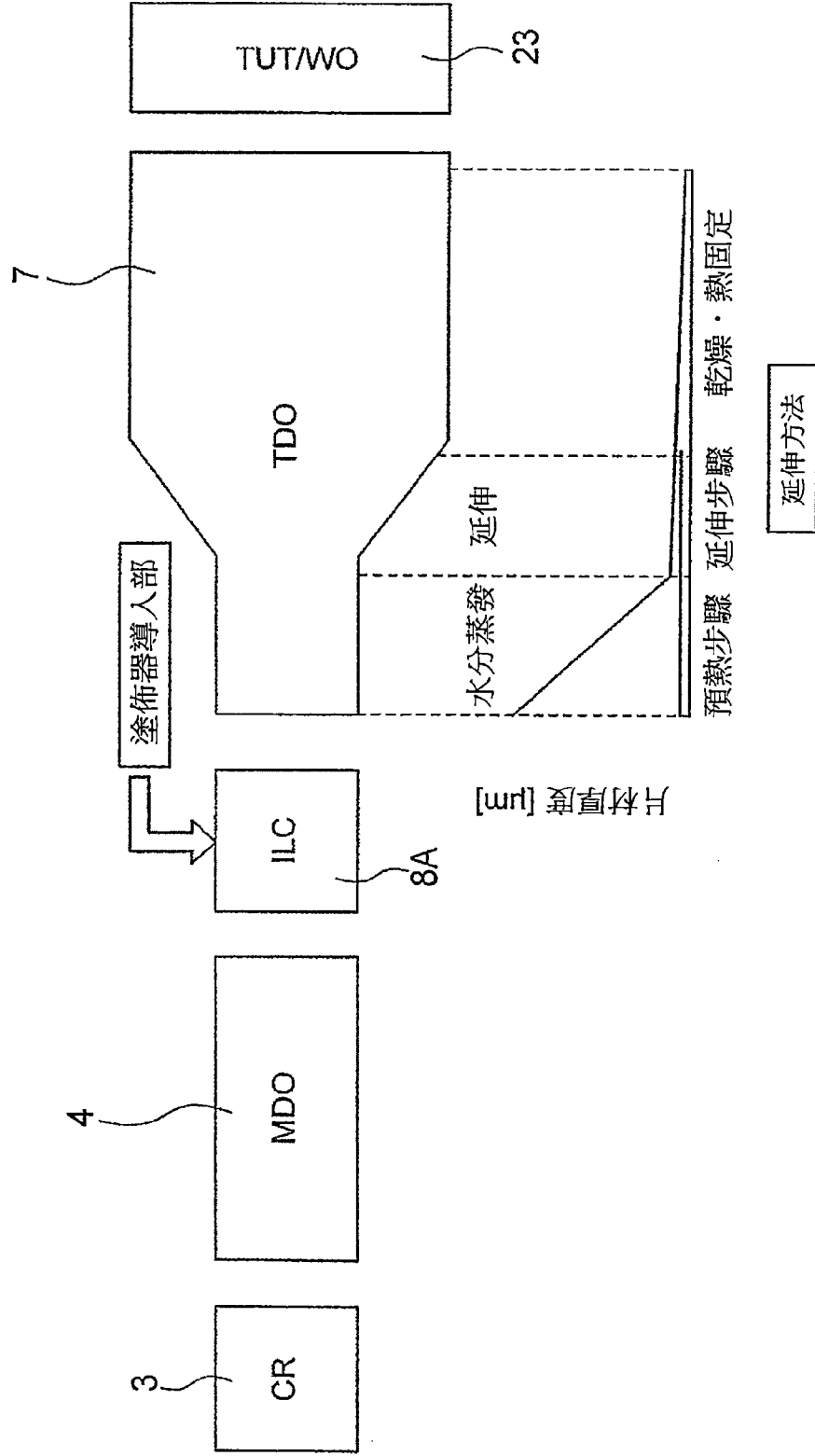


圖 4

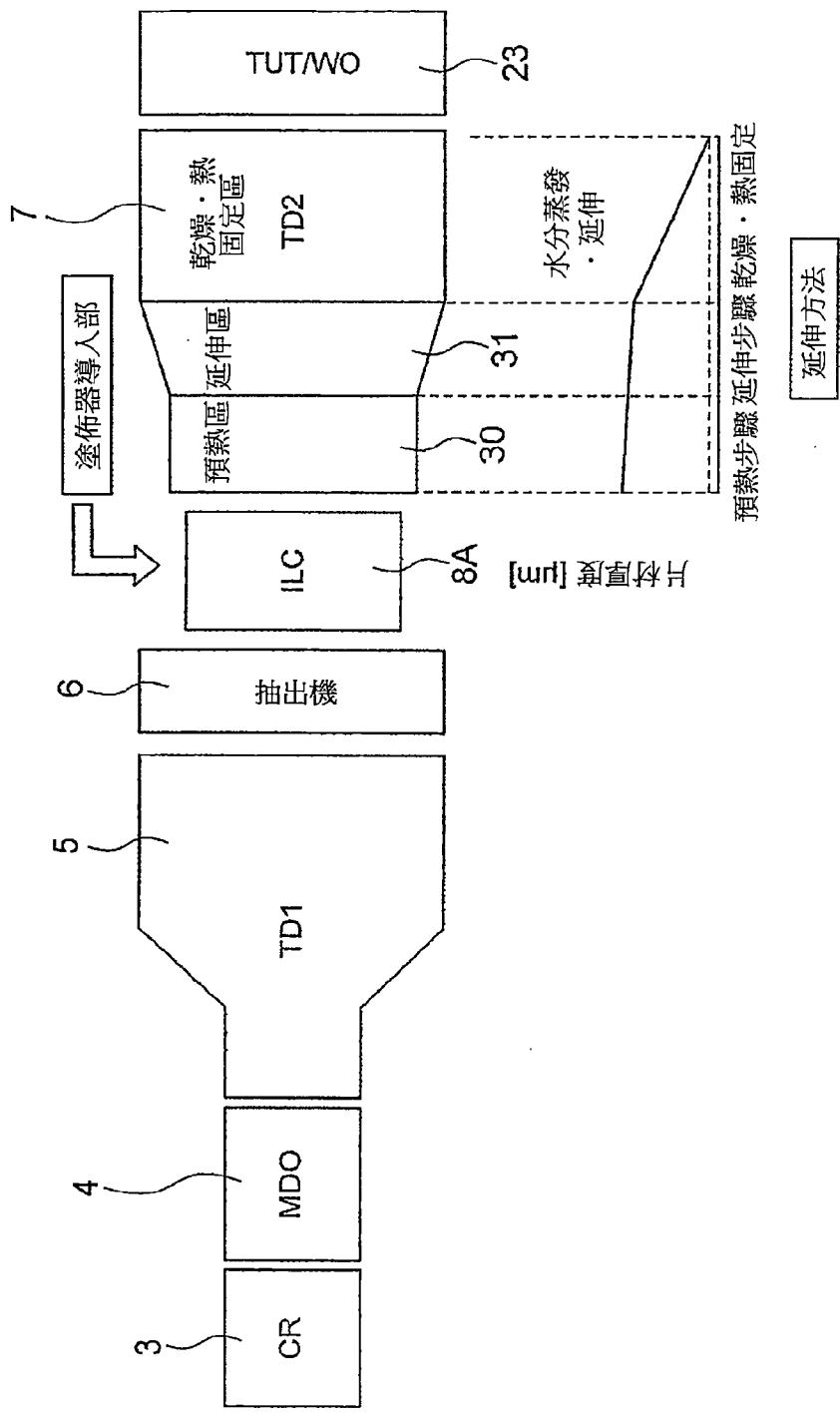


圖 5

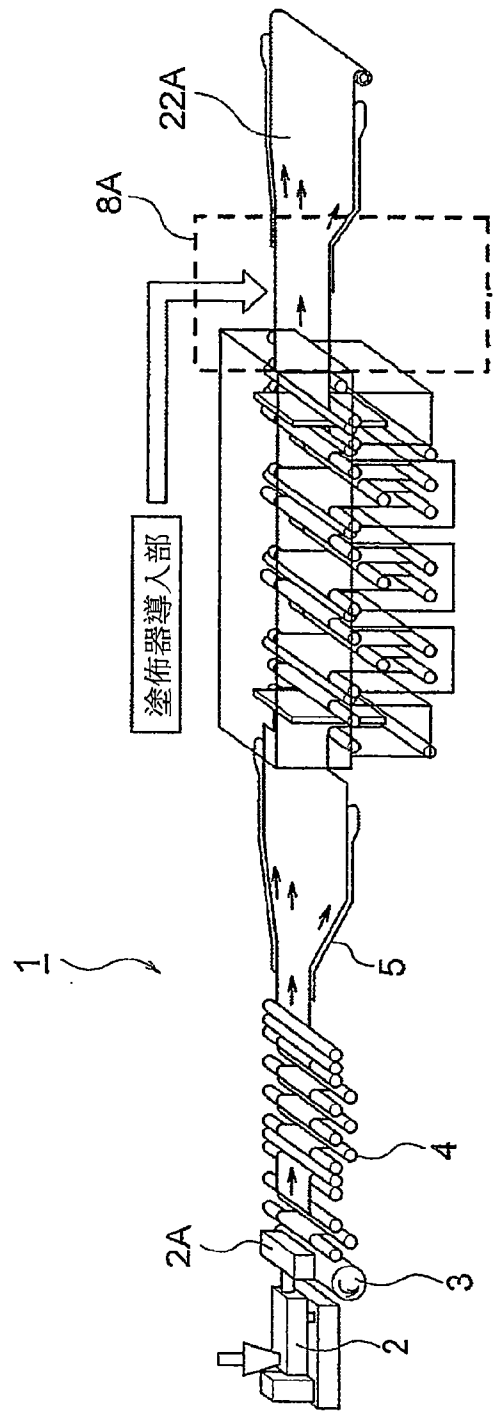


圖 6

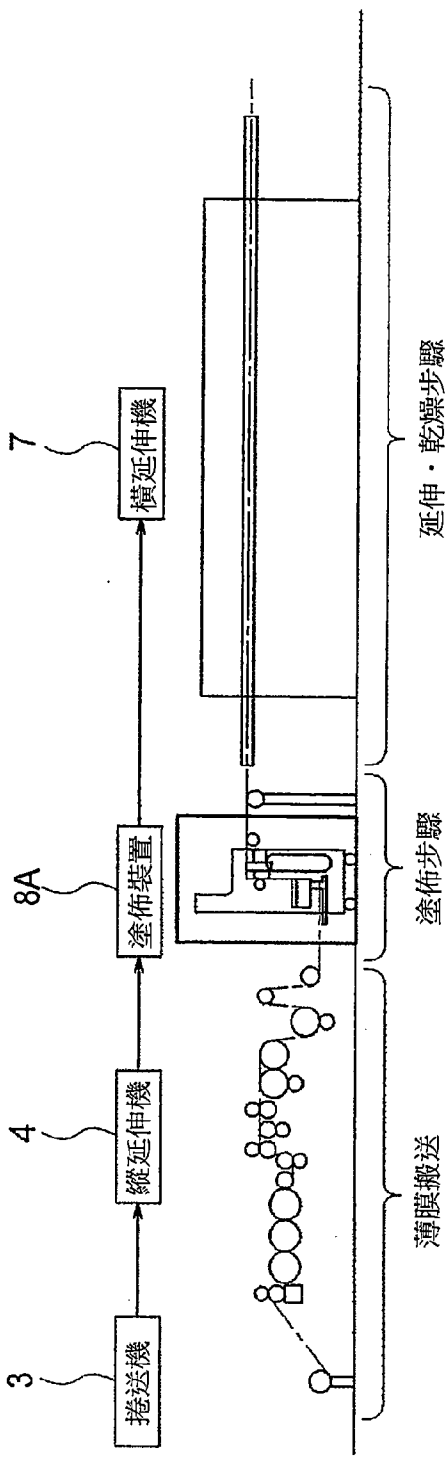


圖 7

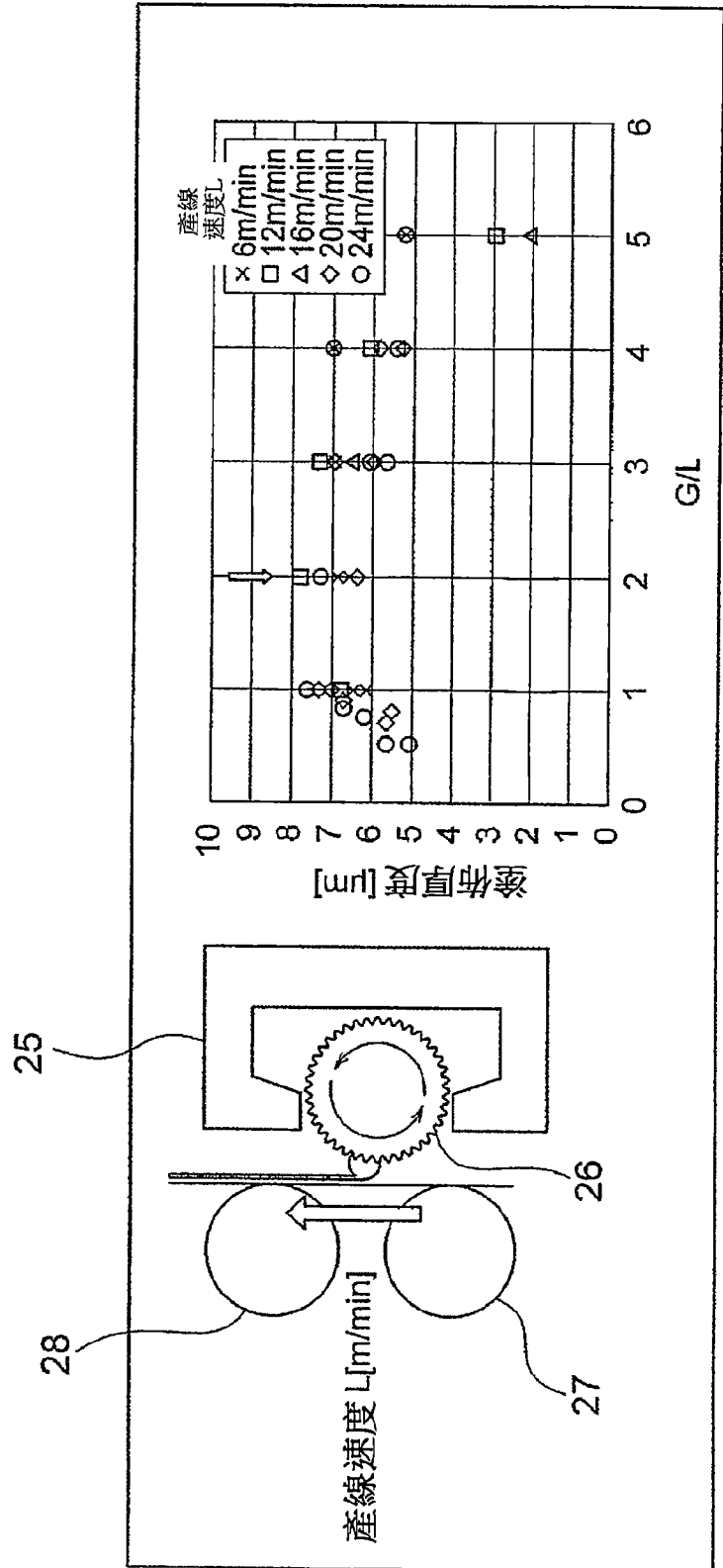


圖 8

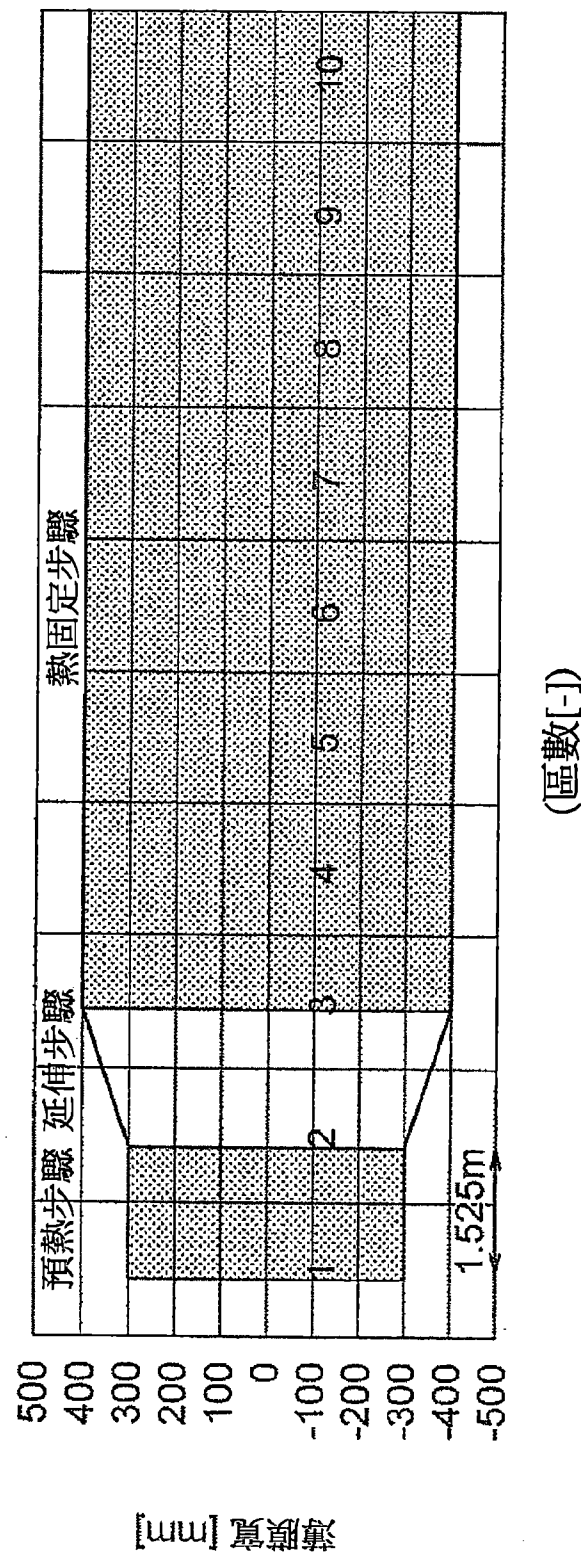


圖 9

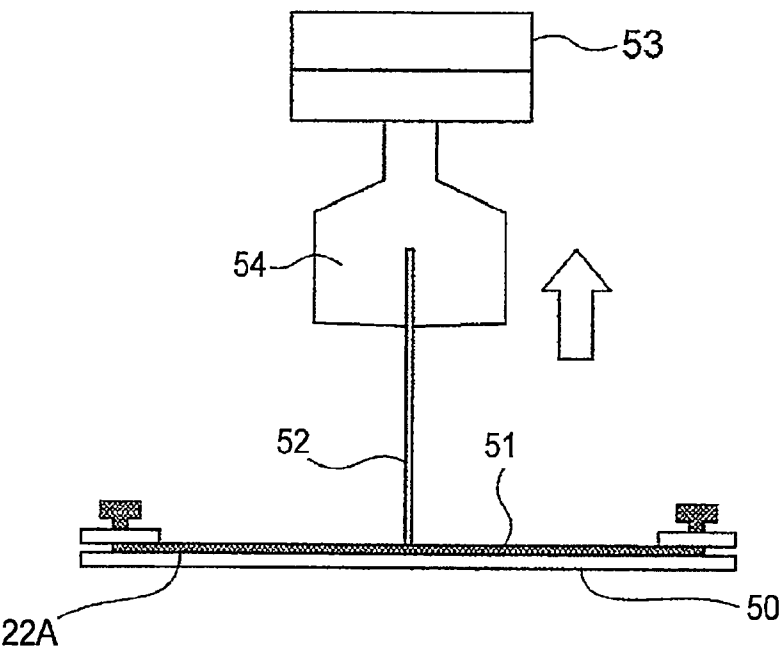


圖 10

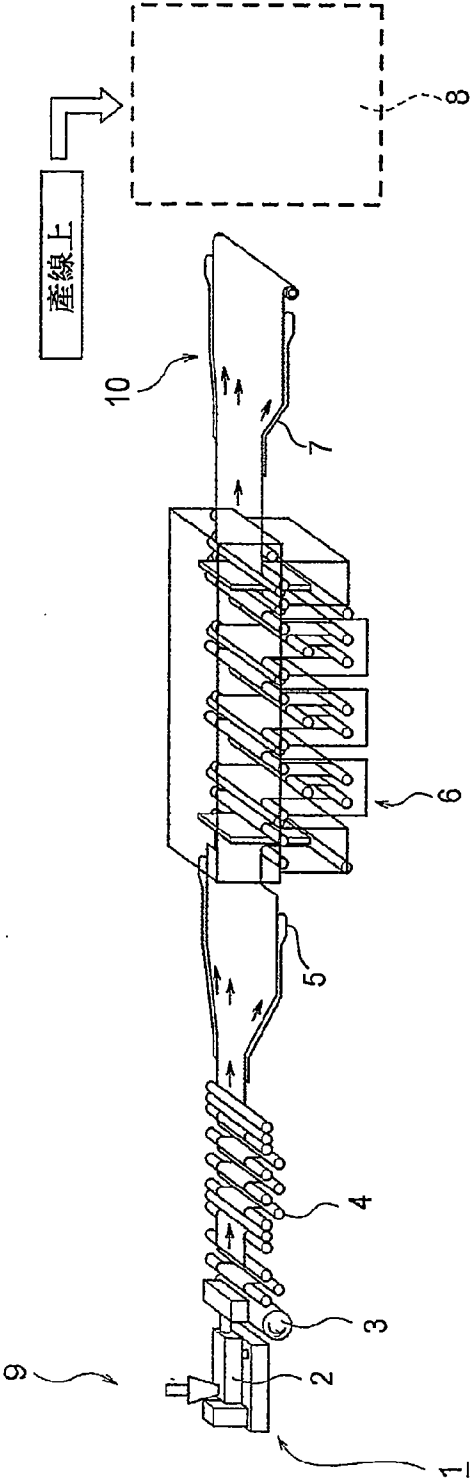


圖 11

