

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96(4)077

※申請日期：96.11.14

※IPC 分類：H01M 2/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子二次電池用隔離膜及其製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭化成化學股份有限公司

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

藤原 健嗣

FUJIWARA, TAKETSUGU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區有樂町一丁目1番2號

1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：（共 3 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 河添 慎也
KAWASOE, SHINYA
2. 田山 博司
HATAYAMA, HIROSHI
3. 池本 貴志
IKEMOTO, TAKASHI

國 籍：（中文/英文）

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006年11月14日；特願2006-307725

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用合金系負極電極之鋰離子二次電池用隔離膜及其製造方法。

【先前技術】

鋰離子二次電池由於具有高容量、質輕、壽命長等優點，故作為行動電話、筆記型電腦、電影視頻錄影機、數位相機等可攜式電子機器之電源而得到迅速普及。近年來，對提高鋰離子二次電池之電容量的要求日益加強。先前，一直是使用難石墨化碳或者石墨等碳材料作為鋰離子電池的負極材料，但該等碳材料的有效容量就工業技術而言已達飽和狀態，難以謀求進一步之高容量化。因此，近年來，業者研究了使用所謂合金系負極例如專利文獻1中所揭示之各種矽(Si)或錫(Sn)等金屬類或半金屬類，作為新的負極材料。

然而，已知有，Si及Sn在吸藏鋰時之體積膨脹率分別為300%、250%左右，相對於碳的12%有20倍以上之體積變化；業者指出，由於電極的急遽膨脹/收縮，形成於負極表面之SEI(Solid Electrolyte Interface，固體電解質界面)在每次膨脹/收縮時會被破壞/生成，因此電池內的鋰的消耗劇烈，導致循環特性下降。儘管Si及Sn之理論容量為碳的約10倍，隱藏著非常誘人的能力，但由於上述原因而無法打開廣泛實用化之道路。例如，於專利文獻2中，研究有藉由精心設計Si系負極的形狀而緩和膨脹量，但僅憑此

卻無法充分抑制循環特性之下降。另一方面，於使用該等合金系負極材料之情形時，與該等合金系負極材料相鄰的隔離膜會受到其等的直接影響，因而要求隔離膜具有作為吸收該膨脹收縮或耐受該膨脹收縮的功能之耐壓縮性。

對於所要求之隔離膜之耐壓縮性，期待其維持正極負極間之絕緣的隔離膜之基本功能，同時亦不會引起由於因壓迫所造成的堵塞而導致循環特性下降等之電池性能下降。

專利文獻3中，對隔離膜之強度加以規定，而嘗試改善高溫時之電池特性及安全性，但合金系負極電極之膨脹收縮於常溫下亦較為劇烈，常溫下之電池特性之改善並不充分。

[專利文獻1]美國專利4950566號

[專利文獻2]日本專利特開2002-83594號公報

[專利文獻3]日本專利特開2006-134757號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種使用合金系負極電極之鋰離子二次電池用隔離膜，該隔離膜即使與膨脹收縮較為劇烈的合金系負極電極材料共同使用，亦不會產生隔離膜表層部之破損、或者緩和破損，藉此可抑制隔離膜透過性能之下降或喪失。

[解決問題之技術手段]

本發明者們對使用合金系負極電極之高容量鋰離子二次電池中的隔離膜之耐壓縮性反覆進行了努力研究，結果發

現，並非隔離膜整體破損而喪失其功能，而是僅表層部分破損而喪失透過性能。繼而發現，表層部分之破損，可藉由將隔離膜之動摩擦係數設為特定的數值範圍而加以克服，藉此獲得適宜的隔離膜作為使用合金系負極電極的高容量鋰離子二次電池用隔離膜，從而完成本發明。

即，本發明如下所述。

- (1) 一種合金系負極電極鋰離子二次電池用隔離膜，其係至少單面之動摩擦係數為0.1以上0.4以下者。
- (2) 一種合金系負極電極鋰離子二次電池用隔離膜，其係由至少2層構成，且表層之動摩擦係數為0.1以上0.4以下者。
- (3) 如上述(1)或(2)之隔離膜，其中氣孔率為10%以上80%以下。
- (4) 如上述(1)或(2)之隔離膜，其中該隔離膜之厚度變化範圍為5 μm 以上20 μm 以下。
- (5) 如上述(1)或(2)之隔離膜，其中孔徑為0.01~0.1 μm ，厚度為1~50 μm 。
- (6) 如上述(1)或(2)之隔離膜，其中穿刺強度為0.15 N/ μm 以上。
- (7) 如上述(1)或(2)之隔離膜，其主要成分為聚烯烴。
- (8) 如上述(7)之隔離膜，其中黏度平均分子量為30萬以上。
- (9) 如上述(7)之隔離膜，其中分子量分佈 M_w/M_n 為3以上且未達10。

(10) 一種如上述(1)或(2)之隔離膜之製造方法，其包括：
(a)將樹脂與塑化劑加以熔融混練之步驟、(b)將熔融物擠出成為片狀再進行冷卻固化之步驟、(c)至少沿單軸方向將片狀物加以延伸之步驟、(d)萃取塑化劑之步驟、(e)進行熱固定之步驟；並且(e)步驟中之熱固定溫度係在較隔離膜之主要組成樹脂的熔點低 10°C 之溫度以上且未達熔點。

一般而言，於捲繞電池內並未將隔離膜與電極活性物質一體化，因此當伴隨著電池充放電，電極活性物質產生膨脹收縮之時，產生沿隔離膜厚度方向上之壓縮同時於活性物質與隔離膜的表面產生摩擦。於隔離膜與活性物質之密著性為較高之情形時，隔離膜之表面會由於摩擦而產生切削或扭曲、破損等之變形。

根據本發明之隔離膜，可適度降低隔離膜與活性物質之密著性。其結果，上述現象得以消除，不會產生隔離膜表層部之破損、或者緩和破損，藉此可抑制隔離膜透過性能之下降或喪失；從而可認為，即使於使用膨脹收縮為急遽的合金系負極電極材料之高容量電池中，亦能夠維持電池性能。

[發明之效果]

本發明之隔離膜之動摩擦係數較小，與活性物質之密著性有適度下降，因而即使與膨脹收縮為急遽的合金系負極電極材料共同使用，亦不會產生隔離膜表層之破損或者緩和破損，藉此可抑制隔離膜透過性能之下降或喪失，即便於高電容電池中亦能夠維持循環性能等電池性能。

銦、銢、鉬、鈮、銀、鎘、銦、錫、銻、鉛、鎢、鉑、金、鉛、鈹、釷等。又，即使將上述合金與碳、氧化矽、非晶性物質等所形成之複合物作為負極材料，亦可適用於本發明。又，負極活性物質亦可為金屬鋰。

本發明之隔離膜之至少單面之動摩擦係數為0.1以上0.4以下。再者，動摩擦係數係依下述方法進行測定。可將薄膜沿MD方向上之動摩擦係數納入上述範圍，亦可將沿TD方向上之動摩擦係數納入上述範圍內；但因電池內之摩擦尤其易在MD方向上產生，因而較好的是MD方向之動摩擦係數為0.1以上0.4以下。進而，較好的是TD方向之動摩擦係數亦為0.1以上0.4以下，特別好的是MD方向之動摩擦係數為0.15以上0.3以下。若動摩擦係數超過0.4，則當捲繞而形成電池之時，隔離膜與活性物質之密著性變大，由於摩擦而導致隔離膜表面產生切削、扭曲、破損等變形，因而無法維持電池特性。另一方面，若動摩擦係數不足0.1，則將電池捲繞時所使用之卷芯與隔離膜的摩擦會變得不充分，存在無法獲得經濟的生產速度之虞。

進而，於隔離膜之至少單面之動摩擦係數不足0.1之情形時，電池(特別是圓筒型電池)之循環性會下降。其原因不明，但一般認為其原因在於，於電池(特別是圓筒型電池)中，在捲繞體的中央附近殘留有由將進行捲繞時所使用的卷芯除去後的部分所形成之空隙，因離外周附近存在著空間，故於充放電時若負極產生膨脹收縮，則電極/隔離膜處於易產生位置偏離之環境中。於隔離膜之動摩擦係

數未達0.1之情形時，在捲繞體的中央附近，電極/隔離膜之位置偏離沿MD方向會變得相對較大，容易產生電極表面之剝離等，其結果引起電極面積之減少，導致循環之劣化。

所謂MD，係指將隔離膜進行連續製膜時之長度方向、以及電池捲繞體之長度方向，係Machine Direction之簡稱。另一方面，所謂TD，係指與MD成垂直方向上之隔離膜之寬度方向，係Traverse Direction之簡稱。

於將本發明之隔離膜用於使用合金系負極電極之鋰離子二次電池之情形時，較好的是，以使隔離膜之動摩擦係數為0.1以上0.4以下的面與負極面相對之方式製作電池。

就膜強度之觀點而言，本發明之隔離膜之厚度較好的是1 μm 以上，更好的是5 μm 以上，特別好的是10 μm 以上。又，就電池之高電容化之觀點而言，較好的是50 μm 以下，更好的是30 μm 以下，特別好的是20 μm 以下。

本發明之隔離膜之特徵為如上所述對與合金系負極電極相對向之隔離膜表面的動摩擦係數加以規定，因此若負極對向面之表面的動摩擦係數為0.1以上0.4以下，則對其構成並無限定，例如可為兩層以上之積層體。於此情形時，負極對向面之最表層之層厚，較好的是1 μm 以上。

本發明之隔離膜可抑制由於充電時負極電極的膨脹而導致透過性能之下降或喪失，但就確保電池性能之觀點而言，其氣孔率較好的是10%以上，更好的是30%以上，更好的是40%以上。又，就膜強度之觀點而言，較好的是

80%以下，更好的是70%以下，更好的是60%以下。

本發明之隔離膜之透氣度亦與上述同樣，就確保電池性能之觀點而言，透氣度愈低愈好，就與厚度、氣孔率之平衡性而言，較好的是1 sec/100 cc以上，更好的是50 sec/100 cc以上。又，就透過性之觀點而言，較好的是1000 sec/100 cc以下，更好的是500 sec/100 cc以下，特別好的是300 sec/100 cc以下。

本發明之隔離膜之厚度變化範圍，較好的是5 μm 以上20 μm 以下，更好的是7 μm 以上20 μm 以下。所謂厚度變化範圍，係指以下式

$$(\text{隔離膜之厚度}(\mu\text{m})) \times (\text{氣孔率}(\%)) \div 100$$

所表示之隔離膜厚度方向上之變化量的指標。若厚度變化範圍為5 μm 以上，則可適度地吸收沿厚度方向上負極電極之膨脹力，若為20 μm 以下，則即使在隔離膜於厚度方向產生破損之時，亦可確保隔離膜本來的絕緣性，因而較好。

本發明之隔離膜之穿刺強度，較好的是0.15 N/ μm 以上，更好的是0.20 N/ μm 以上，特別好的是0.25 N/ μm 以上。若穿刺強度較低，則由於充電時合金系負極電極的膨脹，而導致隔離膜於厚度方向上產生破損，因而存在無法維持絕緣性之虞。又，因電極材料等的尖銳部突刺入隔離膜而易產生針孔或龜裂，因此較好的是穿刺強度較高。

本發明之隔離膜之拉伸強度，較好的是沿MD方向、TD方向上均為50 MPa以上，更好的是100 MPa以上。又，為

了防止由於電極材料等的突起而導致隔離膜破裂，較好的是MD方向的拉伸強度與TD方向的拉伸強度之間無大的差異。於使用充電時的膨脹為急遽之合金系負極電極之鋰離子二次電池中，MD方向、TD方向之拉伸強度比(MD/TD)較好的是0.2~7.0，更好的是0.5~5.0。

本發明之隔離膜，若考慮將其用於使用合金系負極電極之高容量鋰離子二次電池，則就物理強度、安全性方面而言，相較於不織布等，以微多孔膜為佳。

於本發明中，微多孔膜隔離膜之平均孔徑較好的是0.01 μm 以上0.1 μm 以下，更好的是0.05 μm 以上0.1 μm 以下。若平均孔徑未達0.01 μm ，則存在離子的透過性會變得不充分之虞，又，若大於0.1 μm ，則存在對絕緣性造成影響之虞。再者，平均孔徑，可依後述方法進行測定。

就確保鋰離子二次電池之安全性方面而言，較好的是，本發明之隔離膜係以熔點為135°C左右之聚乙烯等之聚烯烴為主成分。所謂135°C左右，具體而言係指130°C~138°C。

微多孔膜隔離膜，具有當電池產生異常發熱之時，由於膜的熱融解而使微多孔閉塞而阻斷電流，且防止過度發熱之保險絲功能；於著眼於該保險絲功能之情形時，可認為微多孔產生阻塞之溫度即微多孔膜之主成分之熔點愈低則電池之安全性愈高。另一方面，若微多孔膜之主成分之熔點過低，則此時會產生下述問題：膜之耐熱性下降，由於輕微的異常發熱而使隔離膜產生破裂，導致兩極發生短路

(short)。因此，就兼顧保險絲功能與防止短路而言，主成分之熔點較好的是 $130^{\circ}\text{C}\sim 138^{\circ}\text{C}$ 。

此處，所謂主成分，係指占所獲得隔離膜之構成物(除空隙部)的50重量%以上之成分(樹脂之種類)。例如，下述實施例2中，雖然係由2種聚乙烯與1種聚丙烯所構成之隔離膜，但因聚乙烯占隔離膜構成物的93重量%，故主成分為聚乙烯。

聚烯烴可僅使用1種，亦可使用複數種。對於本發明中所使用之聚烯烴並無特別限制，例如可舉出聚乙烯、聚丙烯、聚4-甲基-1-戊烯等；可使用其等中之1種以上，但較好的是使用1種以上之製膜時的延伸性為優異之聚乙烯。

作為聚乙烯，較好的是密度為 0.940 g/cm^3 以上之均聚物聚乙烯、或者 α -烯烴共單體含量為2莫耳%以下之共聚物聚乙烯，更好的是均聚物聚乙烯。對於 α -烯烴共單體之種類並無特別限制。聚乙烯之黏度平均分子量(Mv)較好的是5萬~1000萬，特別好的是10萬~300萬。

對於聚乙烯之聚合觸媒並無特別限制，可為齊格勒型觸媒(Ziegler catalyst)、Philips型觸媒、Kaminsky型觸媒等中之任一者。作為聚乙烯之聚合方法，為一階段聚合、二階段聚合、或二階段以上之多階段聚合等；藉由任一方法而獲得之聚乙烯均可使用，但較好的是以一階段聚合而獲得之聚乙烯。除主成分之聚烯烴以外，可在不損及製膜性又不脫離本發明之要點之範圍內，調配入各種聚烯烴。例如，可調配入以提昇孔阻塞特性為目的之 α -烯烴共單體的

含量較高之低熔點聚乙烯、或以提昇耐熱性為目的之聚丙烯及聚4-甲基-1-戊烯等。

本發明中作為聚丙烯，例如可使用：均聚物聚丙烯或者乙烯-丙烯無規共聚物、乙烯-丙烯嵌段共聚物等。其中較好的是均聚物聚丙烯。於共聚物之情形時，就不降低聚丙烯之結晶度、且不降低微多孔膜之透過性之觀點而言，較好的是乙烯含量為1.0重量%以下。聚丙烯之 M_v ，就所獲得微多孔膜之機械強度之觀點而言，較好的是10萬以上，就成形性之觀點而言，較好的是未達100萬，更好的是20萬~80萬，更好的是40萬~80萬。

於本發明之隔離膜中，於主成分為聚烯烴之情形時，隔離膜之黏度平均分子量較好的是30萬以上。其原因不明，當作為最終製品之隔離膜的黏度平均分子量為30萬以上時，循環特性良好，又，就膜強度之觀點而言為較好。對於隔離膜之黏度平均分子量之上限並無特別限定，就製膜性之觀點而言，較好的是300萬以下，更好的是100萬以下。

此處，所謂隔離膜之黏度平均分子量，係指構成最終的隔離膜的聚烯烴微多孔膜之高分子材料的黏度平均分子量；該隔離膜係經由延伸、萃取、熱固定等步驟而形成。

於本發明之隔離膜中，於主成分為聚烯烴之情形時，就開孔性之方面而言，隔離膜之分子量分佈 M_w/M_n 較好的是3以上且未達10。通常於薄膜加工中，當薄膜構成材料之分子量分佈較廣時，延伸加工性優異；當分子量分佈較窄

時，開孔性優異。於與膨脹收縮為急遽的合金系負極同時使用、且存在表層破損之虞之微多孔膜隔離膜中，必須使其開孔性為優異，因此較好的是分子量分佈並非過於廣。

此處，所謂隔離膜之 M_w/M_n ，係指構成最終的隔離膜的聚烯烴微多孔膜之高分子材料的 M_w/M_n ；該隔離膜係經由延伸、萃取、熱固定等步驟而形成。

在不損及性能之範圍內，可於本發明之隔離膜中添加無機物、抗氧化劑、潤滑劑、其他改良劑。其等之添加量，相對於樹脂成分，較好的是40 wt%以下，更好的是20 wt%以下。

本發明之隔離膜可藉由下述製造方法而較好地製造，該製造方法包含：(a)將樹脂與塑化劑加以熔融混練之步驟、(b)將熔融物擠出成薄片狀進行再冷卻固化之步驟、(c)至少沿單軸方向將片狀物加以延伸之步驟、(d)萃取塑化劑之步驟、(e)進行熱固定之步驟；並且(e)步驟中之熱固定之溫度為較隔離膜的主要組成樹脂的熔點低 10°C 之溫度以上且未達熔點。

以下，就本發明之隔離膜之製造方法加以說明，若所獲得之隔離膜具有滿足本發明之特性，則對於聚合物種類、溶劑種類、擠出方法、延伸方法、萃取方法、開孔方法、熱固定/熱處理方法等無任何限定。

本發明之製造方法中，較好的是使用上述聚烯烴。視需要，可於聚烯烴中混合入酚系或磷系或硫系等之抗氧化劑，硬脂酸鈣或硬脂酸鋅等金屬皂類，紫外線吸收劑、光

穩定劑、抗靜電劑、防曇劑、著色顏料等公知之添加劑而使用。

本發明之微多孔膜隔離膜，可藉由下述步驟而獲得：(a)將樹脂與塑化劑(以及視需要之抗氧化劑及無機粉體)熔融混練之步驟(熔融混練步驟)、(b)將熔融物擠出成片狀再進行冷卻固化之步驟(澆鑄步驟)、(c)至少沿一軸方向進行延伸之步驟(延伸步驟)、(d)萃取塑化劑以及視情況萃取無機粉體之步驟(萃取步驟)、(e)進行熱固定之步驟(熱固定步驟)。

對於該等步驟之順序以及次數並無特別限定，較好地舉出以下3種。

1. (a)步驟→(b)步驟→(c)步驟→(d)步驟→(e)步驟
2. (a)步驟→(b)步驟→(c)步驟→(d)步驟→(c)步驟→(e)步驟
3. (a)步驟→(b)步驟→(d)步驟→(c)步驟→(e)步驟

較好的是上述1或2。

(a)熔融混練步驟

就防止分子劣化之觀點而言，抗氧化劑之濃度，相對於原料樹脂之總量，較好的是0.2重量%(以下記作wt%)以上，就經濟性之觀點而言，較好的是3 wt%以下，更好的是0.4~3 wt%，更好的是0.5~2 wt%。再者，所謂原料樹脂，係指於主成分樹脂(較好的是聚烯烴)中調配入其他有機材料(除下述塑化劑)、無機材料所得者。

至於抗氧化劑，較好的是作為1次抗氧化劑之酚系抗氧化劑。具體而言，可舉出：2,6-二-第三丁基-4-甲基苯

酚、季戊四醇-四-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷酯等。再者，亦可併用2次抗氧化劑。具體而言，可舉出：三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯、四(2,4-二-第三丁基苯基)-4,4-伸聯苯基-二亞磷酸酯等之磷系抗氧化劑；硫代二丙酸二月桂酯等之硫系抗氧化劑等。

塑化劑，係指當將其與原料樹脂混合時，於其熔點以上的溫度下可形成均勻溶液之非揮發性溶劑。例如可舉出：液態石蠟或固體石蠟等烴類；鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DOP)、鄰苯二甲酸二異癸酯、鄰苯二甲酸二庚酯等。其中，較好的是液態石蠟。

就膜之透過性及製膜性之觀點而言，相對於被熔融混練的原料樹脂與塑化劑的總量之原料樹脂濃度，較好的是20~95 wt%，更好的是30~80 wt%。

在不損及製膜性、繼而不損及本發明效果之範圍內，亦可調配入除聚烯烴以外之聚合物或其他材料。進而，視需要，亦可在不損及製膜性、繼而不損及本發明效果之範圍內，混合入硬脂酸鈣或硬脂酸鋅等金屬皂類，紫外線吸收劑、光穩定劑、抗靜電劑、防曇劑、著色顏料等公知之添加劑。

至於熔融混練之方法，例如可舉出：使用亨舍爾混合機、帶式混合機、滾筒摻合機等進行混合後，利用單軸擠出機、雙軸擠出機等螺旋式擠出機，捏合機，班布里混合機等進行熔融混練之方法。作為熔融混練之方法，較好的

是使用能夠連續運轉的擠出機進行熔融混練。就混練性之觀點而言，更好的是雙軸擠出機。亦可將塑化劑於上述亨舍爾混合機等中與原料樹脂加以混合。又，亦可在熔融混練時將塑化劑直接供給至擠出機。

又，就防止由於熱而導致樹脂劣化之觀點而言，較好的是於氮氣等惰性氣體環境下進行熔融混練。

就分散性之觀點而言，熔融混練時之溫度較好的是 140°C 以上，更好的是 160°C 以上，更好的是 180°C 以上。又，就防止分子劣化之觀點而言，較好的是 300°C 以下，更好的是 280°C 以下，更好的是 260°C 以下。

(b) 澆鑄步驟

至於將熔融混練步驟中所獲得之混練物成形為片狀之方法，可舉出藉由冷卻使熔融物固化之方法。至於冷卻方法，可舉出：使熔融物與冷風或冷卻水等冷卻介質直接接觸之方法、使熔融物與經冷媒冷卻之滾筒或壓製機接觸之方法等。就厚度控制為優異之方面而言，較好的是使熔融物與經冷媒冷卻之滾筒或壓製機接觸之方法。

(c) 延伸步驟

至於延伸方法，可舉出：利用滾筒延伸機與拉幅機的組合之逐次雙軸延伸、利用同時雙軸拉幅機或充氣成形之同時雙軸延伸等。其中，就高強度之觀點而言，較好的是同時雙軸延伸，更好的是利用同時雙軸拉幅機之同時雙軸延伸。

就提昇強度之觀點而言，延伸面倍率較好的是20倍以

上；為了防止由於過度延伸而導致熱收縮應力增大，延伸面倍率較好的是100倍以下，更好的是28~60倍，更好的是30~50倍。

就減低TD熱收縮之觀點而言，(c)步驟中MD相對於TD之延伸倍率比，較好的是1.0~2.5倍，更好的是1.1~2.0倍，更好的是1.4~2.0倍。

延伸溫度，可參照原料樹脂組成、濃度加以選擇。就防止由於過大的延伸應力而導致斷裂之觀點而言，延伸溫度較好的是主要組成樹脂之熔點-30℃~熔點。於主成分為聚乙烯之情形時，較好的是110℃以上，就微多孔膜之強度之觀點而言，較好的是130℃以下，更好的是115~128℃，更好的是118~125℃。

(d)萃取步驟

作為萃取溶劑，理想的是對於構成膜之聚烯烴而言為不良溶劑，且對於塑化劑而言為良溶劑，沸點低於構成膜之聚烯烴之熔點者。至於此種萃取溶劑，例如可舉出：正己烷或環己烷等烴類、二氯甲烷或1,1,1-三氯乙烷等鹵化烴類、氫氟醚或氫氟碳等非氯系鹵化溶劑、乙醇或異丙醇等醇類、二乙醚或四氫呋喃等醚類、丙酮或甲基乙基酮等酮類。自該等中加以適當選擇，且單獨使用或者混合使用。其中，較好的是二氯甲烷及甲基乙基酮。作為萃取塑化劑之方法，可為：將澆鑄步驟或延伸步驟中所獲得之片浸漬於該等萃取溶劑中、或者將該等萃取溶劑向所獲得之片進行噴淋，藉此進行萃取，其後進行充分乾燥。

又，於在(a)步驟中添加無機粉體之情形時，亦可使用可溶解無機粉體的溶劑萃取該無機粉體的一部分或全部。

(e)熱固定步驟

熱固定，係使用拉幅機或滾筒延伸機等，於特定的溫度環境下，組合實施低倍率延伸與緩和操作而實施。

本發明之熱固定步驟之處理溫度為主要組成樹脂之熔點~熔點-10℃。若在較主要組成樹脂之熔點低10℃的溫度以上之溫度下進行熱固定，則隔離膜之動摩擦係數可成為0.4以下，若於未達熔點之溫度下進行熱固定，則不會阻塞直至前一步驟所形成之微多孔，使隔離膜具有透過性。此處，所謂主要組成樹脂，係指作為隔離膜主成分之樹脂。即，係指占所獲得隔離膜之構成物(除空隙部)的50重量%以上之樹脂。又，主要組成樹脂之熔點，可藉由示差掃描熱量計(DSC)測定法而求出。

於將均聚物聚乙烯作為主要組成樹脂之情形時，因其熔點為134℃，故此時熱固定步驟之處理溫度為124℃以上且未達134℃，較好的是130℃以上。

對於膜之MD及/或TD方向而言，低倍率延伸之延伸倍率較好的是1.1~1.8倍，更好的是1.2~1.7倍，更好的是1.3~1.6倍。過度之延伸會導致膜斷裂的可能性增高，因而不好。

所謂緩和操作，係指使膜之MD及/或TD之尺寸稍許恢復之操作。就減低熱收縮之觀點而言，相對於延伸時的膜尺寸之緩和倍率，較好的是0.9倍以下，更好的是0.85倍以

下，更好的是0.8倍以下。過度之緩和會降低生產性，因而不好。

再者，視需要，亦可實施不損及本發明效果之程度之電子束照射、電漿照射、離子束照射、界面活性劑塗佈、化學性改質等之表面處理。又，亦可事先加入作為化學交聯劑之降冰片烯樹脂等。

又，對於本發明之隔離膜之表面狀態，亦可期待電解液之吸液性及電池捲繞步驟中之脫卷芯性之提昇。

根據下述試驗方法，測定本發明中所使用之各種物性。

(1)黏度平均分子量 M_v

根據ASTM-D4020，求出隔離膜於十氫萘溶劑中於135℃下之極限黏度 $[\eta]$ 。聚乙烯之 M_v 係依下式算出。

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

聚丙烯之 M_v 係依下式算出。

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

以下實施例中，例示有使用聚乙烯、聚丙烯之示例，但在任一實施例中構成隔離膜之樹脂的90%以上均為聚乙烯，因此實施例中之隔離膜之黏度平均分子量係依上述聚乙烯之式而算出。

(2)分子量分佈 M_w/M_n

藉由凝膠滲透層析法(GPC)之測定，算出構成實施例、比較例中所獲得聚烯烴製微多孔膜之高分子材料的分子量分佈 M_w/M_n 。裝置係使用Waters公司製造之商標為ALC/GPC之150-C型，且將Tosoh(股)製造的商標為TSK-

GEL GMH6-HT之60 cm管柱兩根、與昭和電工(股)製造之商標為AT-807/S管柱1根串列連接使用，將含有10 ppm季戊四醇-四-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]之1,2,4-三氯苯作為流動相溶劑，於140℃下進行測定。

利用使用市售之分子量已知的單分散聚苯乙烯作為標準物質而製作之標準曲線，將所求得之各樣品之聚苯乙烯換算的分子量分佈數據乘以0.43(聚乙烯之Q因子/聚苯乙烯之Q因子=17.7/41.3)，藉此獲得聚乙烯換算之分子量分佈數據。

(3)膜厚(μm)

使用東洋精機製造之微小測厚器KBM(商標)，於室溫 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下進行測定。

(4)氣孔率(%)

自微多孔膜中切取10 cm×10 cm見方之樣品，求出其體積(cm^3)及質量(g)，利用下式由其等及膜密度(構成膜之材料之密度)(g/cm^3)進行計算。

$$\text{氣孔率} = (\text{體積} - \text{質量} / \text{膜密度}) / \text{體積} \times 100$$

再者，將膜密度固定於0.95進行計算。

(5)透氣度(sec)

依據JIS P-8117，使用Gurley式透氣度計(東洋精器(股)製造，G-B2(商標))進行測定。

(6)平均孔徑(μm)

已知有，毛細管內部之流體，當流體的平均自由徑大於毛細管的孔徑時遵從努森流動(Knudsen flow)，當小於毛

細管的孔徑時遵從普塞流動(Poiseuille flow)。因此，假定微多孔膜之透氣度測定中的空氣流動遵從努森流動，又微多孔膜之透水性測定中水的流動係遵從普塞流動(Poiseuille flow)，利用下式求出平均孔徑 $d(\mu\text{m})$ 。

$$d=2v \times (R_{\text{liq}}/R_{\text{gas}}) \times (16\eta/3P_s) \times 10^6$$

此處， R_{gas} 為空氣之透過速度常數($\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$)， R_{liq} 為水之透過速度常數($\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$)， v 為空氣之分子速度(m/sec)， η 為水之黏度($\text{Pa} \cdot \text{sec}$)， P_s 為標準壓力(Pa)(=101325 Pa)。此處， R_{gas} 係利用下式由透氣度(sec)求出。

$R_{\text{gas}}=0.0001/(\text{透氣度} \times (6.424 \times 10^{-4}) \times (0.01276 \times 101325))$ 再者，透氣度係依據JIS P-8117而求出。

又， R_{liq} 係利用下式由透水性($\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$)求出。

$$R_{\text{liq}}=\text{透水性}/100$$

再者，透水性係以下述方式求出。將預先浸漬於醇中之微多孔膜置於直徑為41 mm之不鏽鋼製透液單元中，以水將該膜上的醇清洗後，以約50000 Pa的差壓使水透過，由經過120秒時之透水量(cm^3)計算單位時間/單位壓力/單位面積之透水量，將其作為透水性。

又， v 係利用下式由氣體常數 $R(=8.314)$ 、絕對溫度 $T(\text{K})$ 、圓周率 π 、空氣之平均分子量 $M(=2.896 \times 10^{-2} \text{ kg/mol})$ 求出。

$$v=((8R \times T)/(\pi \times M))^{1/2}$$

(7)穿刺強度($\text{N}/\mu\text{m}$)

使用 Kato Tech 製造之 KES-G5(商標)手提壓縮試驗機，以開口部之直徑為 11.3 mm 之樣品夾具將微多孔膜固定。其次，以針前端的曲率半徑為 0.5 mm、穿刺速度為 2 mm/sec 之條件，於 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 之環境下對經固定之微多孔膜之中央部進行穿刺試驗，藉此求出最大穿刺荷重(N)。

(8) 拉伸強度(MPa)、拉伸伸長率(%)

依據 JIS K7127，使用島津製作所製造之拉伸試驗機 Autograph AG-A 型(商標)，測定 MD 及 TD 樣品(形狀：寬 10 mm×長 100 mm)。又，樣品係使用將夾頭間距設為 50 mm，且於樣品的兩端部(各 25 mm)之單面上貼附有透明膠帶者(日東電工包裝系統(股)製造，商品名：N.29)。進而，為了防止試驗中之樣品滑動，而於拉伸試驗機之夾頭內側貼附有厚度為 1 mm 之氟橡膠。

拉伸伸長率(%), 係藉由將直至斷裂之伸長量(mm)除以夾頭間距離(50 mm)，再乘以 100 而求出。

拉伸強度(MPa)，係藉由將斷裂時的強度除以試驗前的樣品剖面積而求出。再者，測定，係以溫度為 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、夾頭壓為 0.30 MPa、拉伸速度為 200 mm/min(若為無法確保夾頭間距離為 50 mm 之樣品，則變形速度為 400%/min)之條件進行。

(9) 動摩擦係數

使用 Kato Tech 股份有限公司製造之 KES-SE 摩擦試驗機，以負重為 50 g、接觸子面積為 $10\times 10=100\text{ mm}^2$ (將 20 根 0.5 mm ϕ 之硬質不鏽鋼絲 SUS304 製鋼琴線，以相互之間不

留空隙且不重疊之方式捲繞而形成者)、接觸子運送速度為1 mm/sec、張力為6 kPa、溫度為25℃、濕度為50%之條件,對尺寸為寬度50 mm×測定方向200 mm之樣品,沿MD、TD方向各測定3次,求出其平均值。再者,表1中之動摩擦係數之值係表述製作電池時與負極相接觸面之值。

(10)隔離膜熔點

使用島津製作所製造之DSC60進行測定。將隔離膜衝壓成直徑為5 mm之圓形,使用將幾片重疊達3 mg者作為測定樣品。將其鋪滿於直徑為5 mm之鋁製開口樣品盤中,蓋上夾持蓋,以樣品封口機將其固定於鋁盤內。於氮氣環境下,以10℃/min之升溫速度自30℃升溫至180℃,進行測定,將成為融解吸熱曲線最大值之溫度作為隔離膜熔點。

(11)電池性能評價

正極之製作:將包含92.2重量%之作為活性物質之鋰鈷複合氧化物 LiCoO_2 、分別為2.3重量%之作為導電助劑之鱗片狀石墨及乙炔黑、3.2重量%之作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)的混合物分散於N-甲基吡咯啉酮(NMP)中,而製備漿料。以模塗佈機將該漿料塗佈於成為正極集電體之厚度20 μm 鋁箔的兩面上,於130℃下乾燥3分鐘後,以滾筒壓製機進行壓縮成形。此時,將正極之活性物質塗佈量調整為250 g/m^2 ,將活性物質松密度調整為3.00 g/cm^3 。將其切割成寬度為54 mm之帶狀。

負極之製作1(錫系合金負極):將包含85重量%作為活性物質之以機械合金化法製備之Co-Sn-C粉末(元素組成比

10-50-40%)、5重量%作為導電助劑之碳黑、10重量%作為黏合劑之PVdF的混合物分散於NMP中，而製備漿料。以模塗佈機將該漿料塗佈於作為負極集電體之厚度12 μm 銅箔的兩面上，於125 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥3分鐘後，以滾筒壓製機進行壓縮成形。此時，使負極之活性物質塗佈量成為53 g/m^2 ，使活性物質松密度成為1.35 g/cm^3 。將其切割成寬度為56 mm之帶狀。

負極之製作2(矽系合金負極)：將直徑未達43 μm 之矽金屬粉末1 g、分子量為500之聚乙烯醇(PVA)粉末1 g、以及草酸3 g加以混合，使用高能機械式研磨器(SPEX Certi Prep 8000M)進行粉碎。繼而，將上述經粉碎之混合物，於氫氣環境下於800 $^{\circ}\text{C}$ 下進行10小時熱處理以使PVA完全碳化，然後以研鉢加以粉碎，而製造負極活性物質。將該活性物質粉末1 g、平均粒徑為10 μm 之石墨粉末8.6 g、10 wt%丁苯橡膠(SBR)2 g、以及羧甲基纖維素(CMC)0.2 g加以混合，加入20 mL蒸溜水，然後以機械式攪拌器攪拌30分鐘，而製造漿料。使用塗膠刀，將該漿料於銅(Cu)集電體上塗佈成約200 μm 之厚度再進行乾燥，之後於110 $^{\circ}\text{C}$ 之真空狀態之條件下進行再次乾燥，而製造負極板。將其切割成寬度約56 mm之帶狀。

負極之製作3(碳系負極)：將作為活性物質之人造石墨96.9重量%、作為黏合劑之羧甲基纖維素的銨鹽1.4重量%、及苯乙烯-丁二烯共聚物乳膠1.7重量%分散於純水中，而製備漿料。將該漿料以模塗佈機塗佈於成為負極集電體

之厚度 12 μm 銅箔的兩面上，於 120 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥 3 分鐘後，以滾筒壓製機進行壓縮成形。此時，使負極之活性物質塗佈量成為 106 g/m^2 ，活性物質松密度成為 1.55 g/cm^3 ，形成高填充密度。將其切割成寬度約 56 mm 之帶狀。

非水電解液之製備：以使濃度成為 1.0 mol/L 之方式將作為溶質之 LiPF_6 溶解於碳酸乙烯酯：碳酸甲乙酯 = 1：2 (體積比) 之混合溶劑中，而製備非水電解液。

電池組裝：將上述聚烯烴製微多孔膜、帶狀正極及帶狀負極 (負極之製作 1 中所製作之錫系合金負極)，依帶狀負極、隔離膜、帶狀正極、隔離膜之順序重疊且捲繞複數次而成為螺旋狀，藉此製作電極板捲繞體。將該電極板捲繞體收納於外徑為 18 mm、高度為 65 mm 之鋁製容器中，將自正極集電體導出的鎳製引板焊接於容器壁上，將自負極集電體導出之鎳製引板焊接於容器蓋端部。其後，於真空下於 85 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥 12 小時，其次於氬氣箱內將上述非水電解液注入容器內，封口。

充放電試驗：作為所組裝之電池之初充放電，首先以 1/6 C 的電流值進行恆定電流充電直至電壓達 4.2 V，然後以保持 4.2 V 的恆定電壓之方式開始減小電流值，進行合計 8 小時之初充電，其次以 1/6 C 的電流進行放電直至達 2.5 V 之終止電壓。繼而，以下述循環條件進行總計 50 次之充放電作為循環充放電：(i) 電流量為 0.5 C、上限電壓為 4.2 V、總計 8 小時之恆定電流、恆定電壓充電，(ii) 中止 10 分鐘，(iii) 電流量為 0.5 C、終止電壓為 2.5 V 之恆定電流放

電，(iv)中止10分鐘。以上之充放電處理全部係分別於20℃及45℃之環境下實施。其後，將上述第50次循環時的放電容量相對於上述初充電時的放電容量之比作為100倍，藉此求出容量維持率(%)

[實施例]

根據實施例來說明本發明。

[實施例1]

使用滾筒摻合機，將95 wt%之Mv為25萬熔點為134℃的均聚物之聚乙烯、與5 wt%之Mv為40萬的均聚物之聚丙烯進行乾摻。於99 wt%之所獲得純聚合物混合物中，添加1 wt%之季戊四醇-四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]作為抗氧化劑，再次使用滾筒摻合機進行乾摻，藉此獲得聚合物等混合物。將所獲得之聚合物等混合物以氮氣進行置換後，於氮氣環境下利用送料機供給至雙軸擠出機中。又，利用柱塞泵將液態石蠟(37.78℃下之動黏度為 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)注入擠出機滾筒中。

調整送料機以及泵，以使液態石蠟量在熔融混練且經擠出的總混合物中所占之比成為50 wt%。熔融混練條件如下：設定溫度為200℃，螺桿旋轉速度為240 rpm，吐出量為12 kg/h。繼而，藉由將熔融混練物經由T模擠出澆鑄至將表面溫度控制為25℃的經冷卻之滾筒上，而獲得厚度為1650 μm之凝膠片。其次，將凝膠片導入同時雙軸拉幅延伸機中，進行雙軸延伸。設定延伸條件如下：MD倍率為7.0倍，TD倍率為6.5倍，設定溫度為123℃。其次，導入

甲基乙基酮槽中，充分浸漬於甲基乙基酮中以萃取除去液態石蠟，其後乾燥除去甲基乙基酮。其次，導入TD拉幅機中，沿TD方向延伸1.65倍，然後以緩和率為0.80倍、溫度為133℃之條件進行熱固定。所獲得之聚烯烴製微多孔膜之黏度平均分子量為26萬，將其他各物性及電池性能評價結果展示於表1中。

[實施例2]

使用滾筒摻合機，將48%之Mv為25萬熔點為134℃之均聚物聚乙烯、47%之Mv為60萬熔點為134℃之均聚物聚乙烯、及5 wt%之Mv為40萬之均聚物聚丙烯進行乾摻。於99 wt%之所獲得之純聚合物混合物中，添加1 wt%之季戊四醇-四-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]作為抗氧化劑，再次使用滾筒摻合機進行乾摻，藉此獲得聚合物等混合物。將所獲得之聚合物等混合物以氮氣進行置換後，於氮氣環境下利用送料機供給至雙軸擠出機中。又，利用柱塞泵將液態石蠟(37.78℃下之動黏度為 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)注入擠出機滾筒中。

調整送料機以及泵，使液態石蠟量在熔融混練且經擠出的總混合物中所占之比成為34 wt%。熔融混練條件如下：設定溫度為200℃，螺桿旋轉速度為240 rpm，吐出量為12 kg/h。繼而，藉由將熔融混練物經由T模擠出澆鑄至將表面溫度控制為25℃的經冷卻之滾筒上，而獲得厚度為1800 μm之凝膠片。其次，將凝膠片引入同時雙軸拉幅延伸機中，進行雙軸延伸。設定延伸條件如下：MD倍率為7.0

倍，TD倍率為6.5倍，設定溫度為124℃。其次，導入甲基乙基酮槽中，且充分浸漬於甲基乙基酮中以萃取除去液態石蠟，其後乾燥除去甲基乙基酮。其次，導入TD拉幅機中，沿TD方向延伸1.65倍，然後以緩和率為0.85倍、溫度為131℃之條件進行熱固定。所獲得之聚烯烴製微多孔膜之黏度平均分子量為43萬，將其他各物性及電池性能評價結果展示於表1中。

[實施例3]

使用滾筒摻合機，將50%之Mv為25萬熔點為134℃之均聚物聚乙烯、與50%之Mv為90萬熔點為134℃之均聚物聚乙烯進行乾摻。於99 wt%之所獲得之純聚合物混合物中，添加1 wt%之季戊四醇-四-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]作為抗氧化劑，再次用滾筒摻合機進行乾摻，藉此獲得聚合物等混合物。將所獲得之聚合物等混合物以氮氣進行置換後，於氮氣環境下利用送料機供給至雙軸擠出機中。又，利用柱塞泵將液態石蠟(37.78℃下之動黏度為 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)注入擠出機滾筒中。

調整送料機以及泵，以使液態石蠟量在熔融混練且經擠出的總混合物中所占之比成為30 wt%。熔融混練條件如下：設定溫度為200℃，螺桿旋轉速度為180 rpm，吐量為12 kg/h。繼而，藉由將熔融混練物經由T模擠出澆鑄至將表面溫度控制於25℃的經冷卻之滾筒上，而獲得厚度為1800 μm之凝膠片。其次，將凝膠片導入同時雙軸拉幅延伸機中，進行雙軸延伸。設定延伸條件如下：MD倍率為

7.0倍，TD倍率為6.5倍，設定溫度為123℃。其次，導入甲基乙基酮槽中，且充分浸漬於甲基乙基酮中以萃取除去液態石蠟，其後乾燥除去甲基乙基酮。其次，導入TD拉幅機中，沿TD方向延伸1.80倍，然後以緩和率為0.80倍、溫度為130℃之條件進行熱固定。所獲得之聚烯烴製微多孔膜之黏度平均分子量為60萬，將其他各物性及電池性能評價結果展示於表1中。

[實施例4]

除使用負極之製作2中所製作的矽系合金負極來代替負極之製作1中所製作的錫系合金負極作為帶狀負極以外，其餘以與實施例3同樣之方式組裝電池。將電池性能評價之結果展示於表1中。

[比較例1]

使用滾筒摻合機，將50%之Mv為25萬熔點為134℃之均聚物聚乙烯、與50%之Mv為90萬熔點為134℃之均聚物聚乙烯進行乾摻。於99 wt%之所獲得之純聚合物混合物中，添加1 wt%之季戊四醇-四-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]作為抗氧化劑，再次用滾筒摻合機進行乾摻，藉此獲得聚合物等混合物。將所獲得之聚合物等混合物以氮氣進行置換後，於氮氣環境下利用送料機供給至雙軸押出機中。又，利用柱塞泵將液態石蠟(37.78℃下之動黏度為 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)注入擠出機滾筒中。

調整送料機以及泵，以使液態石蠟量在熔融混練且擠出的總混合物中所占之比成為30 wt%。熔融混練條件如下：

設定溫度為200℃，螺桿旋轉速度為180 rpm，吐出量為12 kg/h。繼而，藉由將熔融混練物經由T模擠出澆鑄至將表面溫度控制為25℃之經冷卻之滾筒上，而獲得厚度為1600 μm之凝膠片。繼而，將凝膠片引入同時雙軸拉幅延伸機中，進行雙軸延伸。設定延伸條件如下：MD倍率為7.0倍，TD倍率為6.5倍，設定溫度為123℃。其次，導入甲基乙基酮槽中，且充分浸漬於甲基乙基酮中以萃取除去液態石蠟，其後乾燥除去甲基乙基酮。其次，導入TD拉幅機中，沿TD方向延伸1.60倍，然後以緩和率為0.80倍、溫度為120℃之條件進行熱固定。所獲得之聚烯烴製微多孔膜之黏度平均分子量為60萬，將其他各物性及電池性能評價結果展示於表1中。

[比較例2]

使用滾筒摻合機，將45%之Mv為25萬熔點為134℃之均聚物聚乙烯、48%Mv為60萬熔點134℃之均聚物聚乙烯、7wt%之Mv為40萬之均聚物聚丙烯進行乾摻。於99 wt%之所獲得之聚合物混合物中，添加1 wt%之季戊四醇-四-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]作為抗氧化劑，再次用滾筒摻合機進行乾摻，藉此獲得聚合物等混合物。將所獲得之聚合物等混合物以氮氣進行置換後，於氮氣環境下利用送料機供給至雙軸擠出機中。又，利用柱塞泵將液態石蠟(37.78℃下之動黏度為 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)注入擠出機滾筒中。

調整送料機以及泵，以使液態石蠟量在熔融混練且經擠

出的總混合物中所占之比成為34 wt%。熔融混練條件如下：設定溫度為200℃，螺桿旋轉速度為180 rpm，吐量為10 kg/h。繼而，藉由將熔融混練物經由T模擠出澆鑄至將表面溫度控制為25℃的經冷卻之滾筒上，而獲得厚度為1450 μm之凝膠片。其次，將凝膠片導入同時雙軸拉幅延伸機中，進行雙軸延伸。設定延伸條件如下：MD倍率為7.0倍，TD倍率為6.5倍，設定溫度為123℃。其次，導入甲基乙基酮槽中，且充分浸漬於甲基乙基酮中以萃取除去液態石蠟，其後乾燥除去甲基乙基酮。其次，導入TD拉幅機中，沿TD方向延伸1.20倍，然後以緩和率為0.85倍、溫度為123℃之條件進行熱固定。所獲得之聚烯烴製微多孔膜之黏度平均分子量為46萬，將其他各物性及電池性能評價結果展示於表1中。

[比較例3]

除使用負極之製作3中所製作的碳系負極來代替負極之製作1中所製作的錫系合金負極作為帶狀負極以外，其餘以與比較例1同樣之方式組裝電池。將電池性能評價結果展示於表1中。

[實施例5]

將於實施例2中將凝膠片的厚度設為一半即900 μm而製作的微多孔膜A，與於比較例1中將凝膠薄片的厚度設為一半即800 μm而製作的微多孔膜B進行壓接，獲得總膜厚為20 μm之微多孔膜。將微多孔膜A之面配置於負極面上，而製作電極板捲繞體。將各物性及電池性能評價結果展示於

表 1 中。

[比較例 4]

使用市售之厚度為 20 μm 的聚乙烯單層之延伸開孔膜(沿 MD、TD 方向上，動摩擦係數均為 0.08)，製作電極板捲繞體。以同樣之方式評價電池性能，常溫循環特性為 50%，高溫循環特性為 35%。

[比較例 5]

使用市售之厚度為 20 μm 的聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯 3 層積層之延伸開孔膜(動摩擦係數沿 MD 方向上為 0.65，沿 TD 方向上為 0.62)，製作電極板捲繞體。以同樣之方式評價電池性能，常溫循環特性為 40%，高溫循環特性為 30%。

[表 1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
膜厚(μm)	20	20	18	18	20	20	18	20	20	20
氣孔率(%)	40	40	42	42	40	40	47	40	-	-
透氣度(秒/100 cc)	250	260	250	250	280	250	180	250	-	-
穿刺強度(N)	4.4	6.0	5.5	5.5	5.5	5	3.5	5	-	-
MD拉伸強度(MPa)	103	132	137	137	138	147	114	147	-	-
TD拉伸強度(MPa)	99	127	145	145	120	118	49	118	-	-
平均孔徑(μm)	0.085	0.075	0.060	0.060	0.065	0.045	0.053	0.045	-	-
Mw/Mn	4	6	6	6	6	6	7	7	-	-
動摩擦係數	MD	0.14	0.36	0.25	0.36	0.50	0.45	0.50	0.08	0.65
	TD	0.14	0.38	0.27	0.38	0.45	0.45	0.45	0.08	0.62
常溫循環特性(%)	65	85	90	85	85	55	50	90	50	40
高溫循環特性(%)	50	70	75	70	70	40	35	75	35	30

使用動摩擦係數在本發明之數值範圍內的隔離膜之實施例1~5之合金系負極電極鋰離子二次電池，其常溫循環特性、高溫循環特性均顯示較高值，顯示出優異之作為電池之性能。

另一方面，使用動摩擦係數大於本發明之數值範圍的隔離膜之比較例1、2、5之電池，以及使用動摩擦係數小於本發明之數值範圍的隔離膜之比較例4之電池，其常溫循環特性、高溫循環特性均較低，作為電池之性能較差。

又，即便於使用動摩擦係數大於本發明之數值範圍之隔離膜之情形時，於使用碳系負極作為負極之比較例3之電池中，未見循環特性之下降。由此認為，藉由將本發明之隔離膜與合金系負極加以組合而發揮隔離膜之效果。

[產業上之可利用性]

本發明之隔離膜之耐摩擦性優異，於用於使用膨脹收縮較為急遽的合金系負極電極之高容量鋰離子二次電池中之情形時，表現出優異之循環特性。具體而言，例如，本發明之隔離膜能夠較好地用於筆記型電腦用等的2.8 Ah以上的高容量之18650型圓筒型電池中。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種至少單面之動摩擦係數為0.1以上0.4以下之合金系負極電極鋰離子二次電池用隔離膜、及其製造方法。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種合金系負極電極鋰離子二次電池用隔離膜，其係至少單面之動摩擦係數為0.1以上0.4以下者。
2. 如請求項1之隔離膜，其係含至少兩層。
3. 如請求項1或2之隔離膜，其氣孔率為10%以上80%以下。
4. 如請求項1或2之隔離膜，其厚度變化範圍為5 μm 以上20 μm 以下。
5. 如請求項1或2之隔離膜，其平均孔徑為0.01~0.1 μm ，厚度為1~50 μm 。
6. 如請求項1或2之隔離膜，其穿刺強度為0.15 N/ μm 以上。
7. 如請求項1或2之隔離膜，其主要成分為聚烯烴。
8. 如請求項7之隔離膜，其中黏度平均分子量為30萬以上。
9. 如請求項7之隔離膜，其中分子量分佈Mw/Mn為3以上且未達10。
10. 一種如請求項1或2之隔離膜之製造方法，其包括：(a)將樹脂與塑化劑加以熔融混練之步驟，(b)將熔融物擠出成薄片狀再進行冷卻固化之步驟，(c)沿至少單軸方向將薄片狀物加以延伸之步驟，(d)萃取塑化劑之步驟，(e)進行熱固定之步驟；並且，(e)步驟中之熱固定之溫度為較隔離膜的主要組成樹脂的熔點低10 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度以上且未達熔點。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)