

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 3 月 2 日(02.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/033993 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074774

(22) 国際出願日: 2016 年 8 月 25 日(25.08.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-168183 2015 年 8 月 27 日(27.08.2015) JP

(71) 出願人: 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社 (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3292763 栃木県那須塩原市井口 1 1 9 0 番 1 3 Tochigi (JP).

(72) 発明者: 水野 直樹(MIZUNO, Naoki); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口 1 1 9 0 番 1 3 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社内 Tochigi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

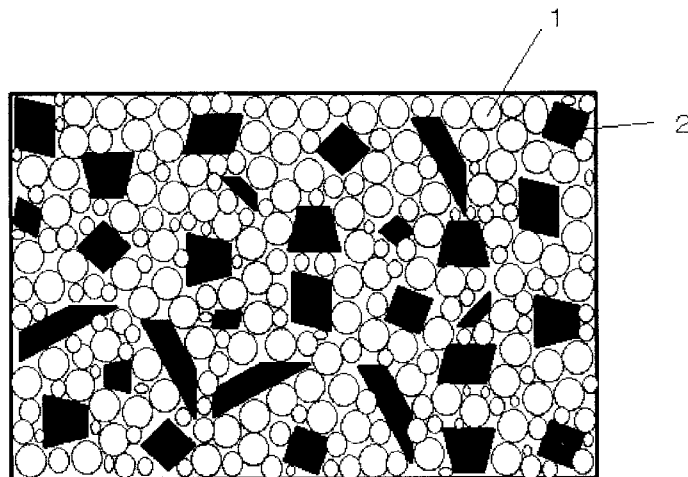
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CELL SEPARATOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 電池用セパレータおよびその製造方法



(57) Abstract: The present inventor, surmising that cell separators will continue become thinner and increase in capacitance, provides a cell separator having adhesiveness with an electrode material and that is capable of minimizing wasted space between an electrode material and a separator, and provides a cell separator in which high volume energy density can be obtained when the electrode material and separator are superimposed and formed into a wound body, and which is particularly advantageous for a lithium-ion cell separator. A cell separator in which a porous layer containing a polyolefin microporous film, and plate-shaped inorganic particles and substantially spherical organic particles composed of an acrylic resin or fluororesin are layered on the surface of the film, the substantially spherical organic particles are unevenly distributed on the surface of the porous layer, and the ratio of the average particle diameter r (μm) of the substantially spherical organic particles and the average thickness t (μm) of the plate-shaped inorganic particles satisfies formulas 1 and 2. $0.1 \mu\text{m} \leq r \leq 0.8 \mu\text{m}$... Formula 1 $0.3 \leq r/t \leq 1.0$... Formula 2

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/033993 A1



本発明者は電池用セパレータが今後ますます薄膜化と高容量化が進んだ場合を想定し、電極材料との接着性を有し、電極材料とセパレータ間の無駄な空間を最小限にすることができる電池用セパレータを提供するものであり、電極材料とセパレータを重ね合わせて捲回体とする際に高い体積エネルギー密度が得られ、特にリチウムイオン二次電池用セパレータに好適な電池用セパレータを提供する。ポリオレフィン微多孔膜と、その表面にアクリル系樹脂またはフッ素系樹脂からなる略球状有機粒子と板状無機粒子を含む多孔層が積層され、略球状有機粒子が多孔層の表面に偏在しており、略球状有機粒子の平均粒径 r (μm) と板状無機粒子の平均厚さ t (μm) の比 (r/t) が式 1 及び式 2 を満足する電池用セパレータ。

$0.1\ \mu\text{m} \leq r \leq 0.8\ \mu\text{m}$ ・・・式 1 $0.3 \leq r/t \leq 1.0$ ・・・式 2

明 細 書

発明の名称：電池用セパレータおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は電極材料との密着性を有する多孔層とポリオレフィン微多孔膜からなる、体積エネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池に適した電池用セパレータである。

背景技術

[0002] ポリエチレン微多孔膜に代表されるポリオレフィン微多孔膜は、電気絶縁性、電解液含浸によりイオン透過性、耐電解液性、耐酸化性に優れ、さらに約120～150℃という電池の異常昇温時において微多孔膜の細孔を閉塞し、電流を遮断することで過度の昇温を抑制するシャットダウン特性を備えており、非水電解質二次電池用セパレータとして好適に使用されている。しかしながら、何らかの原因でシャットダウン後も電池の昇温が続く場合、ポリオレフィンの粘度が低下し、微多孔膜が収縮することで微多孔膜の破膜を生じることがある。

[0003] 特に、リチウムイオン電池用セパレータは電池特性、電池生産性及び電池安全性に深く関わっており、透過性、機械的特性、耐熱性、シャットダウン特性、熔融破膜特性（メルトダウン特性）等が要求される。近年では、電池のサイクル特性の観点から電極材料との密着性の向上、生産性の観点からは電解液浸透性の向上などが要求され、これまでに微多孔膜に多孔層を設けることでこれら機能を向上させることが検討されている。

[0004] さらに、捲回型電池においては体積エネルギー密度の向上のため、負極、セパレータ、正極を重ね合わせた電極体を高密度に容器内に充填できることが望まれており、今後、セパレータには薄膜化のみならず、高密度の捲回性が要求されることが予測される。

[0005] 特許文献1には、電極材料との接着性を向上させるために、平均粒径1～1.8 μm の水酸化酸化アルミニウムなどの無機粒子と、アクリル系ラテッ

クスを含む塗布液を用いて、厚さ $9 \sim 18 \mu\text{m}$ のポリオレフィン樹脂多孔膜の片面に厚さ $2 \sim 7 \mu\text{m}$ の無機フィラー層を積層し、その両面に平均粒径 $60 \sim 161 \text{nm}$ でガラス転移温度 (T_g) の異なる2種のアクリル系樹脂を含むラテックスをドット状に形成させた蓄電デバイス用セパレータが例示されている。

[0006] 特許文献2には、平均粒径 250nm のフッ化ビニリデン-アクリル共重合体樹脂を含む微粒子と、平均粒径 $200 \sim 1800 \text{nm}$ の無機粒子または有機粒子と、水系エマルジョンを混合した塗工液を膜厚 $9 \sim 12 \mu\text{m}$ のポリオレフィン微多孔膜の両面に塗工厚 $1.3 \sim 15 \mu\text{m}$ で積層した非水系二次電池用セパレータを例示されている。

[0007] ポリオレフィン微多孔膜と多孔層を備えた電池用セパレータにおいて、溶融破膜特性や電極材料との接着性を付与または向上させるためにこれら機能を多孔層に持たせた場合、多孔層の厚みを厚くするほどその機能は十分に発揮される。一方で、多孔層の厚みを厚くすることで高密度の捲回が難しくなり捲回型電池の体積エネルギー密度が低下するといった問題が生じる。すなわち、多孔層に求める機能と高密度の捲回性とは二律背反の関係にあると言っても過言ではない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開2014/017651号

特許文献2：国際公開2013/133074号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は今後ますます電池の高容量化が進んだ場合を想定し、電池用セパレータを薄膜化した場合においても電極材料との接着性を有し、かつ、電極材料とセパレータ間の不要な空間を最小限にすることで電極体の巻き数、積層数を増加させ、高い体積エネルギー密度の電極体を得ることができる、特

にリチウムイオン二次電池用セパレータに好適な電池用セパレータの提供を目指したものである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するために本発明の電池用セパレータは以下の構成を有する。

すなわち、

(1) ポリオレフィン微多孔膜と、少なくともその片面にアクリル系樹脂またはフッ素系樹脂からなる略球状有機粒子と板状無機粒子を含む多孔層とを有し、略球状有機粒子が膜厚方向に対して多孔層の表面に偏在しており、略球状有機粒子の平均粒径 r (μm) と板状無機粒子の平均厚さ t (μm) の比 (r/t) が式1及び式2を満足する電池用セパレータ、である。

$$0.1\mu\text{m} \leq r \leq 0.8\mu\text{m} \cdots \text{式1}$$

$$0.3 \leq r/t \leq 1.0 \cdots \text{式2}$$

(2) 本発明の電池用セパレータは、板状無機粒子はアルミナまたはベーマイトであることが好ましい。

(3) 本発明の電池用セパレータは、略球状有機粒子の体積が略球状有機粒子と板状無機粒子の総体積に対して10～30体積%であることが好ましい。

(4) 本発明の電池用セパレータは、リチウムイオン二次電池用セパレータであることが好ましい。

上記課題を解決するために本発明の電池用セパレータの製造方法は以下の構成を有する。

すなわち、

(5) 以下の工程(a)及び(b)を順次含む電池用セパレータの製造方法、である。

(a) ポリオレフィン微多孔膜に板状無機粒子を含む塗工液Aをリバースグラビアコート法で塗布し、乾燥させ、板状無機粒子層を積層させる工程。

(b) 板状無機粒子層上にアクリル系樹脂またはフッ素系樹脂からなる略

球状有機粒子を含む塗工液Bをリバースグラビアコート法で塗布し、乾燥させ電池用セパレータを得る工程。

(6) 本発明の電池用セパレータの製造方法は、塗工液Aの粘度が $10 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

(7) 本発明の電池用セパレータの製造方法は、塗工液Bの粘度が $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明は今後ますます電池の高容量化が進んだ場合を想定し、電池用セパレータを薄膜化した場合においても電極材料との接着性を有し、かつ、電極材料とセパレータ間の不要な空間を最小限にすることで電極体の巻き数、積層数を増加させ、高い体積エネルギー密度の電極体を得ることができる、特にリチウムイオン二次電池用セパレータに好適な電池用セパレータである。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明のセパレータの断面拡大模式図である。

[図2]本発明のセパレータにおける多孔層表面の拡大模式図である。

[図3]本発明に用いる塗工装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 1. ポリオレフィン微多孔膜

まず、本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜について説明する。

ポリオレフィン微多孔膜は、充放電反応の異常時に孔が閉塞する機能の観点から、融点（軟化点）が $70 \sim 150^\circ\text{C}$ のポリオレフィン樹脂を含有することが好ましい。ポリオレフィン樹脂は、ポリエチレンやポリプロピレンなどの単一物、これらの混合物、2種以上の異なるポリオレフィン樹脂の混合物、又は異なるオレフィンの共重合体であってもよい。特に、孔が閉塞する機能の観点からポリエチレン樹脂が好ましい。

[0014] ポリオレフィン微多孔膜は、単層であってもよいし、分子量あるいは平均細孔径の異なる二層以上からなる多層膜であってもよい。二層以上からなる多層膜の製造方法としては、例えば、A1層またはA2層を構成するポリオ

レフィン樹脂をそれぞれ成膜用溶剤と溶融混練し、得られた溶融混合物をそれぞれの押出機から1つのダイに供給し各成分を構成するゲルシートを一体化させて共押出する方法や、各層を構成するゲルシートを重ね合わせて熱融着する方法のいずれでも作製できる。共押出法の方が、高い層間接着強度を得やすく、層間に連通孔を形成しやすいために高透過性を維持しやすく、生産性にも優れているためにより好ましい。

[0015] ポリオレフィン微多孔膜の膜厚は、今後、進むであろう電池の体積エネルギーの高密度化の観点から、 $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満が好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $9.0\mu\text{m}$ 未満、さらに好ましくは $6\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 未満である。

[0016] ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径は、孔閉塞速度と孔閉塞温度の観点から、 $0.01\sim 1.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ である。ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径が上記好ましい範囲内であると、多孔層を積層した際に透気抵抗度が大幅に悪化することなく、多孔層の樹脂によるアンカー効果が得られる。

[0017] ポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度は $50\sim 500\text{sec}/100\text{cc Air}$ が好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の空孔率は $30\sim 70\%$ が好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度及び空孔率が上記好ましい範囲内であると、十分な電池の充放電特性、特にイオン透過性（充放電作動電圧）、電池の寿命（電解液の保持量と密接に関係する）を得ることができる。

[0018] 2. 多孔層

次に多孔層について説明する。

多孔層は板状無機粒子と略球状有機粒子を含む。板状無機粒子はその耐熱性によりポリオレフィン微多孔膜を補強し溶融破膜特性を向上させる役割を担う。略球状有機粒子は電極材料との接着性を向上させ、電池に組み込んだときのサイクル特性を向上させる役割を担う。多孔層はポリオレフィン微多孔膜に板状無機粒子を含む塗工液A、略球状有機粒子を含む塗工液Bを順次塗布することで形成される。ポリオレフィン微多孔膜に多孔層を設けること

で高い安全性を確保でき、さらに長寿命の電池が得られる。

[0019] (1) 塗工液 A

塗工液 A は板状無機粒子と分散媒を含み、必要に応じてバインダーを含んでもよい。

板状無機粒子の材質は特に限定されないが、アルミナ、ベーマイト、雲母が比較的入手しやすく好適である。特に、ベーマイトは硬度が低く、塗工ロールなどの摩耗を抑えられるという観点から好ましい。

[0020] 本明細書でいう板状無機粒子とは、アスペクト比（長径／厚さ）が 1.5 以上であり、長径／短径の比は 1 以上、10 以下のものをいう。板状無機粒子のアスペクト比の下限值は 2 が好ましく、より好ましくは 3、さらに好ましくは 5 である。上限値は 50 が好ましく、より好ましくは 20、さらに好ましくは 10 である。板状無機粒子の平均粒径（平均長径）は 0.5 μm から 2.0 μm が好ましく、平均厚さは 0.1 μm 以上、0.5 μm 未満が好ましい。板状無機粒子のアスペクト比と平均粒径が上記好ましい範囲内であると、板状無機粒子をポリオレフィン微多孔膜の面方向に対して略平行方向に配置しやすい。略平行方向に配置することによって、多孔層に比較的高密度に充填でき、多孔層に大きさ 1 μm を超えるような粗大な空隙や表面突起の発生を抑制できる。

[0021] 板状無機粒子の平板面の長軸方向長さとの短軸方向長さの比（長径／短径）の平均値は 3 以下が好ましく、より好ましくは 2 以下、1 に近い値であることが望ましい。

[0022] バインダーは、ポリオレフィン微多孔膜と多孔層の接着性を付与し、板状無機粒子同士を接着させるものであれば特に限定されない。作業環境の観点から、水溶性樹脂または水分散性樹脂が好ましい。水溶性樹脂または水分散性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸等のアクリル系樹脂が挙げられる。特に、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂が好ましい。アクリル系樹脂は市販されているアクリルエマルジョンを用いることができ、例えば、（株）日本触媒製 “

アクリセット “（登録商標）TF-300、昭和電工（株）製 “ポリゾール “（登録商標）AP-4735が挙げられる。

[0023] 塗工液Aの分散媒は水を主成分とし、塗工性を向上させるためにエチルアルコール、ブチルアルコール等を添加してもよい。さらに必要に応じてバインダー、分散剤、増粘剤を添加してもよい。

[0024] 塗工液Aの粘度は10～30 mPa・sが好ましく、より好ましくは12～25 mPa・s、さらに好ましくは15～25 mPa・sである。塗工液Aの板状無機粒子の含有量は40～60質量%が好ましい。塗工液Aの粘度及び板状無機粒子の含有量が上記好ましい範囲内であると、板状無機粒子をポリオレフィン微多孔膜の面方向に対して略平行方向にしやすくなる。

[0025] 塗工量は、破膜強度や電極体として捲回体にした時に体積エネルギー密度を考慮すると1 g/m²以上、3 g/m²以下が好ましい。

[0026] (2) 塗工液B

塗工液Bは略球状有機粒子と分散媒を含み、必要に応じてバインダーを含んでもよい。

略球状有機粒子の円形度は0.97以上、好ましくは0.98以上、最も好ましくは0.99～1.00である。上記略球状有機粒子の円形度とは、例えば、粒子の投影像（粒子画像）から周囲長と面積を算出し、次の式により求めることができる。

$$\text{円形度} = L_0 / L_1$$

ここで、上記式中のL₀は実際に測定した対象の粒子の投影像（粒子画像）から算出された面積と同一の面積を有する理想円（真円）の周囲長であり、L₁は当該測定対象の粒子の粒子投影像（粒子画像）から測定した実際の周囲長である。

[0027] 略球状有機粒子の平均粒径（r）は、下限値が0.1 μmであることが好ましく、より好ましくは0.2 μmであり、さらに好ましくは0.3 μmである。上限値は0.8 μmであることが好ましく、より好ましくは0.7 μmであり、さらに好ましくは0.6 μmである。平均粒径（r）が0.1 μ

m未満であると板状無機粒子間の隙間に奥まで入り込み、電極材料との接着性向上に十分寄与しない場合がある。0.8 μm を超えると脱落しやすくなり好ましくない。

[0028] 略球状有機粒子は、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂または両方を含むことが好ましい。フッ素系樹脂は、フッ化ビニリデン単独重合体、フッ化ビニリデン／フッ化オレフィン共重合体、フッ化ビニル単独重合体、及びフッ化ビニル／フッ化オレフィン共重合体からなる群より選ばれる1種以上を使用することができる。特に、電極材料との接着性の観点からフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体が好ましい。この共重合体はヘキサフルオロプロピレンのモル％が1～3モル％であることがより好ましい。この重合体は優れた電極材料との接着性を有し、非水電解液に対して適度な膨潤性を有し、非水電解液に対する化学的、物理的な安定性が高いため、高温下での使用にも電解液との親和性を十分維持できる。

[0029] フッ素系樹脂は、市販のフッ素系樹脂を必要により球状に微細化加工して用いることができる。市販のフッ素系樹脂とは例えば、ARKEMA社製KYNAR FREX（登録商標）2851-00、2801-00、2821-00、2501-20等が挙げられる。

[0030] アクリル系樹脂は、電極材料との接着性を有するものであれば特に限定されないが、好ましくはアクリレートモノマーを重合してなる樹脂が好ましい。アクリレートモノマーは、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、n-テトラデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキ

シプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートが挙げられる。また、市販のアクリル系樹脂粒子を分散させた塗工液を用いてもよい。市販のアクリル系樹脂粒子を分散させた塗工液とは例えば、J S R株式会社製アクリルラテックス商品名：TRD202Aなどが挙げられる。架橋していない有機粒子が電極材料との接着性の観点から好ましい。

[0031] 塗工液Bの分散媒は水を主成分とし、塗工性を向上させるために必要に応じてエチルアルコール、ブチルアルコール等を添加してもよい。さらに必要に応じて、バインダー、分散剤、増粘剤を添加してもよい。

[0032] バインダーは、ポリオレフィン微多孔膜と多孔層の接着性を付与し、略球状有機粒子同士を接着させるものであれば特に限定されない。例えば、第一の層と同じバインダーを用いることができる。

[0033] 塗工液Bの粘度は、 $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましく、より好ましくは $2 \sim 8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。塗工液Bの略球状有機粒子の含有量は、 $3 \sim 10$ 質量%が好ましい。塗工液Bの略球状有機粒子の粘度及び含有量が上記好ましい範囲内であると、略球状有機粒子が板状無機粒子の上を転がり、板状無機粒子間の表面凹部入り込みやすくなり、図1及び2に示すような、略球状有機粒子の集合体と板状無機粒子の海島構造状態を得やすくなる。

[0034] 略球状有機粒子の体積は、略球状有機粒子と板状無機粒子の総体積に対して $10 \sim 30$ 体積%であることが好ましい。 10 体積%以上であればと電極材料との接着性を付与または向上させる機能が得られやすい。 30 体積%以下であれば相対的に板状無機粒子の含有量を多く保つことができ、十分な破膜強度を得られやすい。

[0035] 略球状有機粒子の平均粒径 r (μm) と板状無機粒子の平均厚さ t (μm) の比 (r/t) を $0.3 \leq r/t \leq 1.0$ の範囲内にすることが重要である。上記好ましい範囲内であると、板状無機粒子層に塗工液Bを塗布する際に略球状有機粒子が板状無機粒子層の表面を転がり、板状無機粒子層の凹部

に入り込みやすくなる。この結果、多孔層の断面は略球状有機粒子が電極との接着性を有するように板状無機粒子層の表面の凹部に入り込んだ形態を有する（図1参照）。多孔層の表面を拡大観察すると、略球状有機粒子が板状無機粒子層の表面の凹部を埋めるように存在することで板状無機粒子と球状有機粒子の集合体が認められ、海島構造様の形態を有する（図2参照）。なお、図2は板状無機粒子が島、球状有機粒子の集合体が海の例である。ここで全ての略球状有機粒子が凹部に入り込む必要はない。多孔層が海島構造の形態となることで、多孔層の厚さが増加するのを抑制しながら、電極材料との接着性向上が図れる。強いては得られる電池の体積エネルギー密度の向上に繋がる。

[0036] 多孔層の膜厚は得られた電池の使用目的によっても異なるが、0.5～2.5 μm が好ましく、より好ましくは0.8～2.2 μm 、さらに好ましくは1.0～2.0 μm である。多孔層の膜厚が上記好ましい範囲内であると、電極材料との接着性を付与または向上させることができる。また、ポリオレフィン微多孔膜がポリオレフィンの融点以上で溶融・収縮した際の破膜強度を維持し、絶縁性を確保できる。さらに、電極体として捲回体にした時に高い体積エネルギー密度が得られる。

[0037] 多孔層の空孔率は、膜の電気抵抗と膜強度の観点から30～90%が好ましい。

[0038] 多孔層の透気抵抗度は、膜強度とサイクル特性の観点から、JIS P 8117に準拠した方法により測定した値が1～600 sec/100 cc Airであることが好ましい。

[0039] 3. 電池用セパレータ

電池用セパレータについて説明する。

本発明の電池用セパレータは、板状無機粒子を含む塗工液Aと略球状有機粒子を含む塗工液Bをポリオレフィン微多孔膜に塗布することで得られる。例えば、板状無機粒子をポリオレフィン微多孔膜に対して略平行方向となるように塗工液Aをポリオレフィン微多孔膜に塗工し、乾燥して板状無機粒子

層を形成し、その後、板状無機粒子層上に塗工液Bを塗工、乾燥して、ポリオレフィン微多孔膜に多孔層を設けることで得られる。つまり、2段階の塗工工程を得て多孔層を積層するのが好ましい。これにより、略球状有機粒子を板状無機粒子層の表面に偏在させ薄くて十分な電極材料との接着性を得ることができる。あらかじめ板状無機粒子と略球状有機粒子を混合した塗工液を用いると、略球状有機粒子を多孔層の表層に偏在させることが困難となる。また、十分な電極材料との接着性を得ようとすれば多孔層を厚くする必要がある。さらに、板状無機粒子の方向が不規則となり、多孔層内に大きさ $1\mu\text{m}$ を超えるような空隙ができやすく、略平行になっていない板状無機粒子が表面に突起として発生しやすくなり電極体として捲回した際、空隙が発生しやすくなる。

[0040] 塗工液Bは板状無機粒子層上にのみ塗布してもよいし、さらに板状無機粒子層が設けられていないポリオレフィン微多孔膜のもう一方の面に塗布してもよい。電極材料との接着性を得るため塗工液Bの略球状有機粒子が表面に偏在するように塗布できればよい。

[0041] 湿式塗工方法は公知の方法を採用することができる。例えば、ロールコート法、グラビアコート法、キスコート法、ディップコート法、スプレーコート法、エアナイフコート法、マイヤーバーコート法、パイプドクター法、ブレードコート法およびダイコート法などが挙げられる。特に、ポリオレフィン微多孔膜上で塗工液に比較的強い剪断力を加えながら塗工する方法が好ましく、ロールコート法、グラビアコート法の内、リバースロールコート法、リバースグラビアコート法が好ましい。これらの塗工方法はポリオレフィン微多孔膜の走行方向と対する塗工ロールの回転方向が逆であるため、塗工液に強い剪断力を与えることができ、板状無機粒子がポリオレフィン微多孔膜に対して略平行になるようにできる。

[0042] ポリオレフィン微多孔膜の搬送速度（F）と逆回転する塗工ロールの周速（S）との比（以下、 S/F 比と略記する。）は、 1.02 以上が好ましい。より好ましい下限値は 1.05 、さらに好ましくは 1.07 である。 $1.$

0.2以上であれば塗工液に十分な剪断力を掛けることができる。上限は特に定めないが1.20とすることができる。

- [0043] 電池用セパレータの全体の膜厚は、機械強度と絶縁性の観点から、6～13 μm が好ましく、より好ましくは7～12 μm である。また、電極体として捲回体にした時に高い体積エネルギー密度が得られことができる。

実施例

- [0044] 以下実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、実施例中の測定値は以下の方法で測定した値である。

- [0045] 1. 高密度捲回性の評価

実施例、比較例で得られた電池用セパレータを外形96 mm、肉厚1.0 mmの紙管に50 N/mの張力でセパレータの肉厚が1.5 mmになるまで巻き付け、その巻き長さを計測した。セパレータの肉厚は巻き取り前の任意の紙管表面位置を0 mmとし、レーザーセンサーによって検知した。比較例1の巻き長さを100とし、各実施例、比較例のセパレータ巻き長さを相対的に比較した。値が大きいほど高密度捲回性が優れることを意味する。

- [0046] 2. 略球状有機粒子の平均粒径の測定

(1) 分散媒に分散されている場合

試料を適当な濃度（固形分濃度2～3質量％）に希釈し、該希釈液をスライドガラス上に滴下し、光学顕微鏡で観察した。光学顕微鏡観察で得られた画像上で任意の20個を選択し、それら20個の粒径の平均値を略球状有機粒子の平均粒径とした。

(2) 粉末の場合

測定用セルの上に両面テープを貼り、該両面テープ上全面に略球状有機粒子を固着させた。次いで、プラチナまたは金を数分間真空蒸着させ、SEM観察用試料を得た。得られた試料を倍率20,000倍でSEM観察をおこなった。SEM測定で得られた画像上で任意の20個を選択し、それら20個の粒径の平均値を略球状有機粒子の平均粒径とした。

[0047] 3. 板状無機粒子の平均厚さの測定

測定用セルに上に両面テープを貼り、該両面テープ上全面に板状無機粒子を固着させた。次いで、プラチナまたは金を数分間真空蒸着させSEM観察用試料を得た。得られた試料を倍率20,000倍でSEM観察をおこなった。SEM測定で得られた画像上で両面テープに対し、垂直に立っている任意の20個を選択し、それら20個の板状無機粒子の厚さの平均値を板状無機粒子の平均厚さとした。

[0048] 4. 板状無機粒子の平均粒径

上記3で用いたSEM測定で得られた画像上の中から、両面テープに対し画像上で平面形状が観察される任意の20個を選択し、それら20個の長径の長さの平均値を板状無機粒子の平均粒径とした。

[0049] 5. 膜厚

接触式膜厚計（ソニーマニュファクチャリングシステムズ（株）製 デジタルマイクロメーター M-30）を使用して測定した。

[0050] 6. 電極材料との接着性

負極および電池用セパレータをそれぞれ2cm×5cmの大きさに切り出し、負極の活物質面と電池用セパレータの改質多孔層面を合わせ、1MのLiPF₆濃度の1:2の重量組成を有するEC（Ethylene Carbonate）／EMC（Ethyl Methyl Carbonate）を含んでなる液体電解質に浸した。貼り合わせ面の温度を50℃に保持しながら2MPaの圧力で3分間プレスした。その後、負極と電池用セパレータを剥がし、電池用セパレータの剥離面を観察して以下の基準より判定した。なお、負極電極としてパイオトレック社製、層コート電極A100（1.6mAh/cm²）を用いた。

◎：負極の活物質が電池用セパレータの改質多孔層に面積比で80%以上付着

○：負極の活物質が電池用セパレータの改質多孔層に面積比で50%以上、80%未満付着

△：負極の活物質が電池用セパレータの改質多孔層に面積比で30%以上、

50%未満付着

×：負極の活物質が電池用セパレータの改質多孔層に面積比で30%未満付着

[0051] 7. 熔融破膜特性（メルトダウン特性）

実施例及び比較例で得られたセパレータを5℃/分の昇温速度で加熱しながら、王研式透気抵抗度計（旭精工株式会社製、EGO-1T）により透気抵抗度を測定し、透気抵抗度が検出限界である $1 \times 10^5 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ に到達した後、再び $1 \times 10^5 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ 以下に降下し始めた温度を求め、メルトダウン温度（℃）とした。

判定

メルトダウン温度（℃）が200℃を超える場合・・・○

メルトダウン温度（℃）が200℃以下の場合・・・×

[0052] 8. 塗工液の粘度

粘度計（BROOKFIELD社製DV-I PRIME）を用い、25℃での塗工液の粘度を測定した。

[0053] 実施例1

（塗工液Aの調製）

イオン交換水58質量部とブタノール1質量部からなる混合液に（平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.4 \mu\text{m}$ の板状ベーマイト、長径／短径比2）を40質量部、バインダーとしてケン化度95%のポリビニルアルコール1質量部を添加しよく分散させた。次いで、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）添加し、液粘度を $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に調整して塗工液A1とした。

（塗工液Bの調製）

イオン交換水79質量部とブタノール1質量部からなる混合液にアクリル系樹脂からなる略球状有機粒子分散液（JSR株式会社製TRD202A、平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ 、固形分濃度40質量%）を20質量部添加し、攪拌して均一に分散させた。次いで、カルボキシメチルセルロース（CMC）添加

し、液粘度を $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に調整して塗工液 B 1 とした。

(多孔層の積層)

ポリエチレン微多孔膜（厚さ $7 \mu\text{m}$ 、空孔率 21%、透気抵抗度 $120 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ ）の片面にリバースグラビアコート法を用いて搬送速度 $30 \text{ m} / \text{分}$ 、S/F 比 1.05 の条件で塗工液 A 1 を塗布、乾燥し、板状無機粒子層を積層した。板状無機粒子層の乾燥時の目付は $2.5 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。次いで、板状無機粒子層上に塗工液 B 1 を塗工液 A 1 と同様に塗布、乾燥して電池用セパレータを得た。なお、塗工目付は略球状有機粒子と板状無機粒子の総体積に対して、略球状有機粒子の体積が 15 体積%となるようにした。

[0054] 実施例 2

板状ベーマイトに替えて板状ベーマイト粒子（平均粒径 $2.0 \mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.4 \mu\text{m}$ 、長径/短径比 3）とした塗工液 A 2 を用いた以外は実施例 1 と同様に電池用セパレータを得た。

[0055] 実施例 3

液粘度を $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に調整した塗工液 A 3 を用いた以外は実施例 1 と同様に電池用セパレータを得た。

[0056] 実施例 4

液粘度を $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に調整した塗工液 A 4 を用いた以外は実施例 1 と同様に電池用セパレータを得た。

[0057] 実施例 5

板状ベーマイト粒子の平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ 、平均厚さを $0.2 \mu\text{m}$ 、長径/短径比 3 とした塗工液 A 5 を用いた以外は実施例 1 と同様に電池用セパレータを得た。

[0058] 実施例 6

板状ベーマイト粒子を平均粒径 $2.0 \mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.6 \mu\text{m}$ 、長径/短径比 3 とした塗工液 A 6 を用いた以外は実施例 1 と同様に電池用セパレータを得た。

[0059] 実施例 7

塗工液 B の塗工量を調整し、略球状有機粒子と板状無機粒子の総体積に対して略球状有機粒子の体積が 25 体積%となるようにした以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0060] 実施例 8

塗工液 A を塗布する際に S/F 比 1.18 の条件とした以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0061] 実施例 9

塗工液 B の調製において、液粘度を 10 mPa・s に調整した塗工液 B 2 を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0062] 実施例 10

塗工液 B の調製において、液粘度を 2 mPa・s に調整した塗工液 B 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0063] 比較例 1

(塗工液の調製)

イオン交換水 58 質量部とブタノール 1 質量部からなる混合液に平均粒径 1.0 μm 、平均厚さ 0.4 μm の板状ベーマイトを 40 質量部、バインダーとしてケン化度 95% のポリビニルアルコール 1 質量部、及び平均粒径 0.2 μm のアクリル系樹脂からなる略球状有機粒子分散液 (JSR 株式会社製 TRD202A、固形分濃度 40 質量%) を略球状有機粒子と板状無機粒子の総体積に対して略球状有機粒子の体積が 15 体積%となるように添加し、よく分散させた。この分散液に増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) を添加し、液粘度を 20 mPa・s に調整して塗工液 C とした。

(多孔層の積層)

ポリエチレン微多孔膜 (厚さ 7 μm 、空孔率 21%、透気抵抗度 120 秒/100 cc) に図 3 に示す塗工装置 (リバースグラビアコート法) を用いて搬送速度 30 m/分、S/F 比 1.05 の条件で塗布、乾燥し、多孔層を積層し、電池用セパレータを得た。多孔層の乾燥時の目付は 2.7 g/m² で

あった。

[0064] 比較例 2

塗工液 A の調製において、板状ベーマイトに替えて平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子とした塗工液 A 7 を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0065] 比較例 3

塗工液 A の調製において、液粘度を $8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に調整した塗工液 A 8 を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0066] 比較例 4

塗工液 B の調製において、液粘度を $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に調整した塗工液 B 4 を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0067] 比較例 5

塗工液 B の調製において、略球状有機粒子分散液をメラミン・ホルムアルデヒド縮合物球状粒子（平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ ）の水分散液（固形分濃度 15 質量％）に替えた塗工液 B 5 を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0068] 比較例 6

塗工液 B の塗工量を調整し、略球状有機粒子と板状無機粒子の総体積に対して略球状有機粒子の体積が 5 体積％となるようにした以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0069] 比較例 7

塗工液 A を塗布する際に S/F 比 0.50 の条件とした以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0070] 比較例 8

塗工液 A 1 を塗布する際にグラビアロールの回転方向をポリエチレン微多孔膜の搬送方向と同じにし、S/F 比 1.25 の条件で塗工液 A 1 を塗布した以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0071] 比較例 9

比較例 1 の電池用セパレータと同厚みのポリエチレン微多孔膜（空孔率 23 %、透気抵抗度 110 秒／100 cc）を電池用セパレータとした。

[0072] 実施例 1～10 及び比較例 1～9 で得られた電池用セパレータの特性を表 1 に示す。

なお、多孔層の表面、及び断面を拡大観察した結果、実施例 1～10、及び、比較例 3、5～7 は略球状有機粒子が多孔層の表面に偏在し、板状無機粒子が島、略球状有機粒子を海とする海島構造であった。比較例 1 及び 4 は板状無機粒子と略球状有機粒子が混在し、海島構造ではなかった。

[0073] [表1]

	塗工液		略球状有機粒子の体積%	r/t	S/F	高密度捲回性	溶融破膜特性	接着性
	塗工液A	塗工液B						
実施例1	A1	B1	15	0.5	1.05	105	○	○
実施例2	A2	B1	15	0.5	1.05	105	○	○
実施例3	A3	B1	15	0.5	1.05	103	○	○
実施例4	A4	B1	15	0.5	1.05	107	○	○
実施例5	A5	B1	15	1.0	1.05	102	○	○
実施例6	A6	B1	15	0.3	1.05	107	○	○
実施例7	A1	B1	25	0.5	1.05	104	○	◎
実施例8	A1	B1	15	0.5	1.18	106	○	○
実施例9	A1	B2	15	0.5	1.05	107	○	○
実施例10	A1	B3	15	0.5	1.05	103	○	○
比較例1	C		15	0.5	1.05	100	○	○
比較例2	A7	B1	15	0.5	1.05	96	○	○
比較例3	A8	B1	15	0.5	1.05	97	○	○
比較例4	A1	B4	15	0.5	1.05	95	○	○
比較例5	A1	B5	15	0.5	1.05	100	○	×
比較例6	A1	B1	5	0.5	1.05	100	○	△
比較例7	A1	B1	15	0.5	0.5	98	○	○
比較例8	A1	B1	15	0.5	1.25	94	○	○
比較例9	—		—	—	—	100	×	×

符号の説明

- [0074] 1. 略球状有機粒子
 2. 板状無機粒子
 3. ポリオレフィン微多孔膜

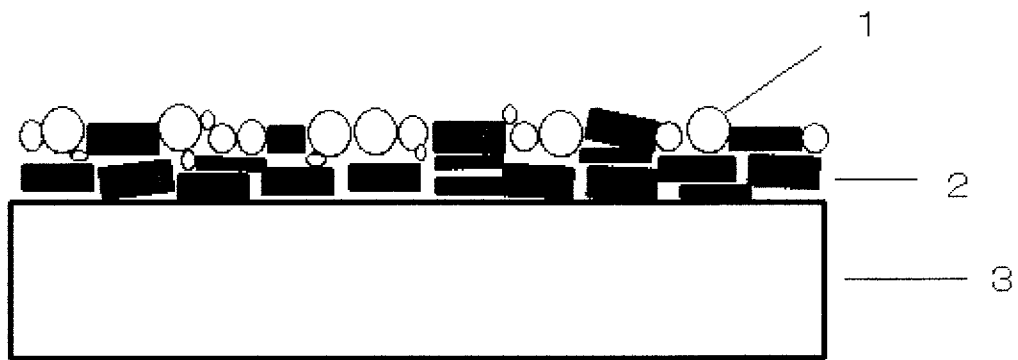
4. ポリオレフィン微多孔膜の搬送方向
5. グラビアロール
6. グラビアロールの回転方向

請求の範囲

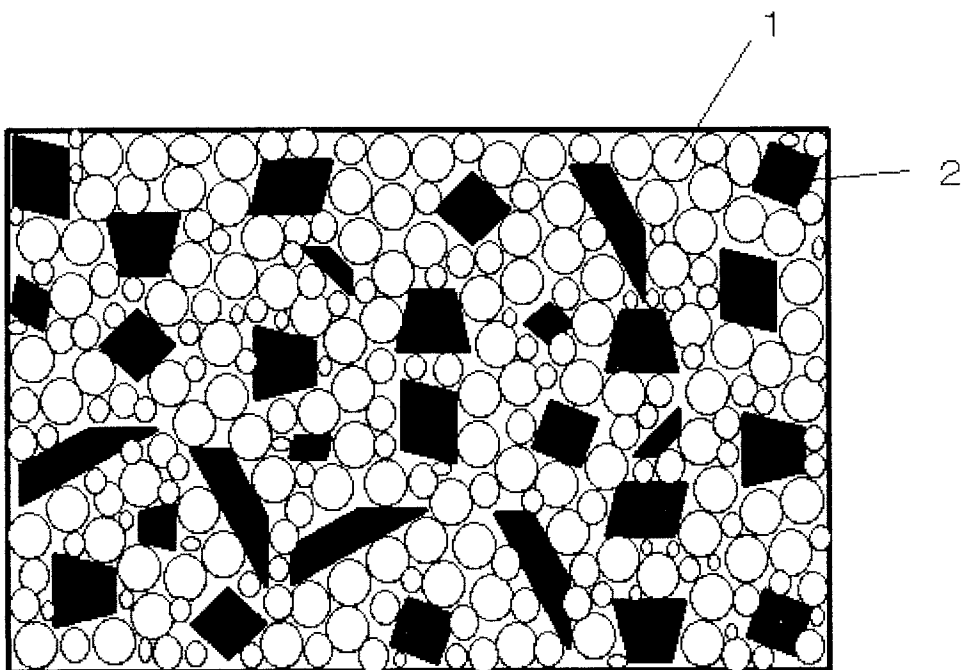
- [請求項1] ポリオレフィン微多孔膜と、少なくともその片面にアクリル系樹脂またはフッ素系樹脂からなる略球状有機粒子と板状無機粒子を含む多孔層と、を有し、
前記略球状有機粒子が膜厚方向に対して前記多孔層の表面に偏在しており、
前記略球状有機粒子の平均粒径 r (μm) と前記板状無機粒子の平均厚さ t (μm) の比 (r/t) が式1及び式2を満足する電池用セパレータ。
- $0.1\mu\text{m} \leq r \leq 0.8\mu\text{m}$ 式1
- $0.3 \leq r/t \leq 1.0$ 式2
- [請求項2] 前記板状無機粒子がアルミナまたはベーマイトである請求項1に記載の電池用セパレータ。
- [請求項3] 前記略球状有機粒子の体積が前記略球状有機粒子と前記板状無機粒子の総体積に対して10～30体積%である請求項1又は2に記載の電池用セパレータ。
- [請求項4] 前記電池用セパレータがリチウムイオン二次電池用セパレータである請求項1～3のいずれか1項に記載の電池用セパレータ。
- [請求項5] 以下の工程(a)及び(b)を順次含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の電池用セパレータの製造方法。
- (a) ポリオレフィン微多孔膜に板状無機粒子を含む塗工液Aをリバースグラビアコート法で塗布し、乾燥させ、板状無機粒子層を積層させる工程。
- (b) 前記板状無機粒子層上に電極材料との密着性を付与または向上させる樹脂からなる略球状有機粒子を含む塗工液Bをリバースグラビアコート法で塗布し、乾燥させ電池用セパレータを得る工程。
- [請求項6] 前記塗工液Aの粘度が10～30mPa・sである請求項5に記載の電池用セパレータの製造方法。

[請求項7] 前記塗工液Bの粘度が $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である請求項5または6に記載の電池用セパレータの製造方法。

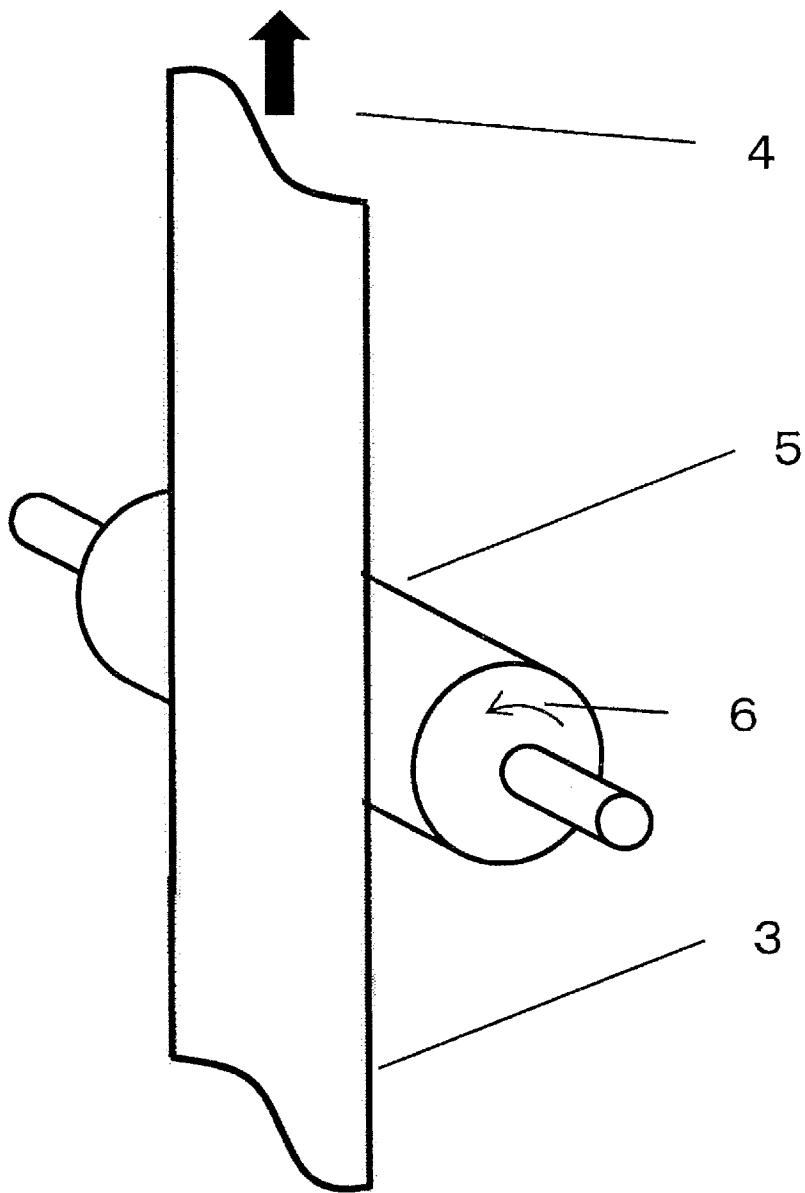
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/16, B32B27/14, B32B27/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-131470 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), & US 2012/0270090 A1 & WO 2011/078098 A1 & EP 2517873 A1 & CN 102666090 A & TW 201145646 A & KR 10-2012-0110111 A & CN 105206784 A	1-7
A	JP 2014-137985 A (Toyota Motor Corp.), 28 July 2014 (28.07.2014), (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 November 2016 (16.11.16)

Date of mailing of the international search report
29 November 2016 (29.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074774

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/066768 A1 (Hitachi Maxell, Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), & JP 4151852 B2 & US 2009/0067119 A1 & US 2007/0264577 A1 & EP 1965454 A1 & EP 1826842 A1 & CN 101218695 A & KR 10-2011-0079744 A & CA 2586062 A & KR 10-2009-0075741 A & CN 102244220 A & CN 102244221 A & KR 10-2007-0083975 A & CN 101048892 A	1-7
A	US 2014/0308565 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.), 16 October 2014 (16.10.2014), & KR 10-2014-0124321 A & KR 10-2014-0124322 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/16, B32B27/14, B32B27/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-131470 A（住友化学株式会社）2011.07.07, & US 2012/0270090 A1 & WO 2011/078098 A1 & EP 2517873 A1 & CN 102666090 A & TW 201145646 A & KR 10-2012-0110111 A & CN 105206784 A	1-7
A	JP 2014-137985 A（トヨタ自動車株式会社）2014.07.28, (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.11.2016

国際調査報告の発送日

29.11.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井原 純

4 X

9 3 5 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/066768 A1 (日立マクセル株式会社) 2007. 06. 14, & JP 4151852 B2 & US 2009/0067119 A1 & US 2007/0264577 A1 & EP 1965454 A1 & EP 1826842 A1 & CN 101218695 A & KR 10-2011-0079744 A & CA 2586062 A & KR 10-2009-0075741 A & CN 102244220 A & CN 102244221 A & KR 10-2007-0083975 A & CN 101048892 A	1-7
A	US 2014/0308565 A1 (SAMSUNG SDI CO, LTD.) 2014. 10. 16, & KR 10-2014-0124321 A & KR 10-2014-0124322 A	1-7