

(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
2015 年 12 月 23 日(23.12.2015)



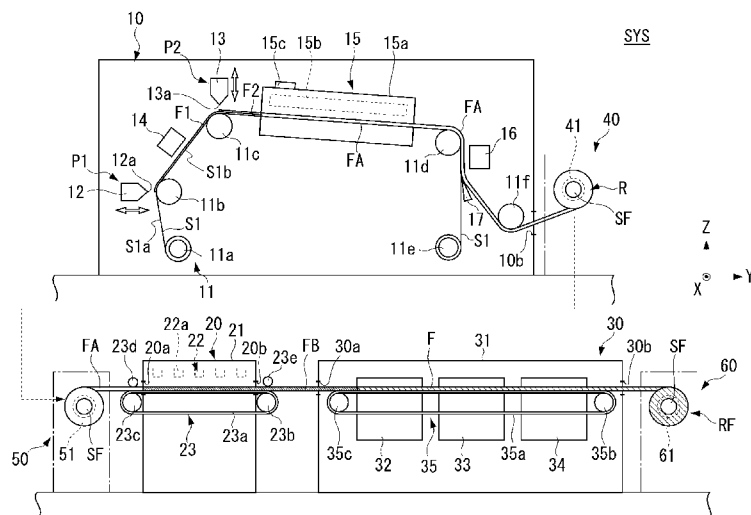
(10) 国際公開番号
WO 2015/194547 A1

- (51) 国際特許分類:
B05C 9/06 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B05C 5/02 (2006.01) *H01M 2/14* (2006.01)
B05D 1/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067295
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 16 日(16.06.2015)
- (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 2014-127180 2014 年 6 月 20 日(20.06.2014) JP
- (71) 出願人: 東京応化工業株式会社(TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 川村 芳次(KAWAMURA, Yoshitsugu); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 水木 秀行(MIZUKI, Hideyuki); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 杉山 真也(SUGIYAMA, Shinya); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 西 和哉(NISHI, Kazuya); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋 2-1-10 山田ラインビル 1118 階 Tokyo (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, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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).

[続葉有]

(54) Title: COATING APPARATUS AND SYSTEM FOR PRODUCING POROUS IMIDE RESIN FILM

(54) 発明の名称: 塗布装置及び多孔性のイミド系樹脂膜製造システム



(57) Abstract: Provided are: a coating apparatus which is capable of producing a high-quality porous imide resin film; and a system for producing a porous imide resin film. A coating apparatus which is provided with: a band-like base (S1) which moves in a predetermined direction; a first nozzle (12) which forms a first coating film (F1) by applying a first coating liquid (Q1) over the band-like base (S1), said first coating liquid (Q1) containing a polyamide acid, a polyimide, a polyamide-imide or polyamide, and fine particles; and a second nozzle (13) which forms a second coating film (F2) by applying a second coating liquid (Q2) over the first coating film (F1), said second coating liquid (Q2) containing a polyamide acid, a polyimide, a polyamide-imide or polyamide, and fine particles such that at least the content ratio of the fine particles is different from that of the first coating liquid (Q1). A system for producing a porous imide resin film.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/194547 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高品質な多孔性のイミド系樹脂膜を製造可能な塗布装置及び多孔性のイミド系樹脂膜製造システムを提供する。 所定方向に移動する帯基材 (S 1) と、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリアミド、及び微粒子を含む第 1 塗布液 (Q 1) を帯基材 (S 1) 上に塗布して第 1 塗布膜 (F 1) を形成する第 1 ノズル (1 2) と、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリアミド、及び微粒子を含み、少なくとも第 1 塗布液 (Q 1) に対して微粒子の含有率が異なる第 2 塗布液 (Q 2) を第 1 塗布膜 (F 1) 上に塗布して第 2 塗布膜 (F 2) を形成する第 2 ノズル (1 3) とを備える塗布装置及び多孔性のイミド系樹脂膜製造システム。

明 細 書

発明の名称： 塗布装置及び多孔性のイミド系樹脂膜製造システム
技術分野

[0001] 本発明は、塗布装置及び多孔性のイミド系樹脂膜製造システムに関する。

背景技術

[0002] 二次電池の一種であるリチウムイオン電池は、電解液に浸された正極と負極との間にセパレータが配置され、セパレータによって正極と負極との間の直接の電氣的接触を防ぐ構造となっている。正極にはリチウム遷移金属酸化物が用いられ、負極には例えばリチウムやカーボン（グラファイト）等が用いられている。充電時には、リチウムイオンが正極からセパレータを通過して負極へ移動し、放電時には、リチウムイオンが負極からセパレータを通過して正極へ移動する。

[0003] このリチウムイオン電池では、充電及び放電の繰り返しによって負極にリチウム金属がデントライト状に析出し、電池の電氣的特性が低下する等の問題が生じるおそれがある。これに対し、例えば多孔性のセパレータを用いることで、リチウムイオン電池の電氣的特性を向上させることが提案されている。そして、このような多孔質のセパレータとして、近年では、耐熱性が高く安全性の高い多孔性のポリイミド膜からなるセパレータを用いる試みが行われている（例えば、特許文献1等参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-111470号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記の多孔性のポリイミド膜は、例えば微粒子を含むポリアミド酸又はポリイミドの未焼成膜を塗布形成し、この未焼成膜を焼成して焼成膜を形成し、焼成膜から微粒子を除去することで製造される。しかしながら、従来の塗

布工程で形成される未焼成膜を用いた場合、製造される多孔性のポリイミド膜は、孔の均一性や密度等の点で十分ではなかった。このため、より高品質な多孔性のポリイミド膜を製造可能な塗布装置が求められていた。また、ポリイミド膜に限らず、イミド系樹脂膜において、高品質な多孔性膜を形成可能な塗布装置が求められていた。

[0006] 以上のような事情に鑑み、本発明は、高品質な多孔性のイミド系樹脂膜を製造可能な塗布装置及び多孔性のイミド系樹脂膜製造システム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

[0007] 本発明の第1態様に係る塗布装置は、多孔性のイミド系樹脂膜を形成するための塗布装置であって、所定方向に移動する基材と、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリアミド、及び微粒子を含む第1液体を基材上に塗布して第1層を形成する第1塗布部と、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリアミド、及び微粒子を含み、少なくとも第1液体に対して微粒子の含有率が異なる第2液体を第1層上に塗布して第2層を形成する第2塗布部と、を備える。

[0008] 本発明の第2態様に係る多孔性のイミド系樹脂膜製造システムは、多孔性のイミド系樹脂膜を製造する製造システムであって、第1態様に係る塗布装置を含む。

発明の効果

[0009] 本発明の態様によれば、高品質な多孔性のイミド系樹脂膜を製造可能な塗布装置及び多孔性のイミド系樹脂膜製造システムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の第1実施形態に係る製造システムの一例を示す図である。

[図2]本実施形態に係る塗布ユニットに設けられるノズルの一例を示す図である。

[図3]本実施形態に係る塗布ユニットに設けられる乾燥部の一例を示す図である。

[図4]本実施形態に係る巻き取り部の一例を示す斜視図である。

[図5]本実施形態に係る焼成ユニットの一例を示す斜視図である。

[図6]本実施形態に係る除去ユニットの一例を示す斜視図である。

[図7]本実施形態に係るイミド系樹脂膜の製造過程の一例を示す図である。

[図8]変形例に係る塗布ユニットの一例を示す図である。

[図9]本発明の第2実施形態に係る塗布ユニットの一例を示す図である。

[図10]本発明の第3実施形態に係る塗布ユニットの一例を示す図である。

[図11]変形例に係る塗布ユニットの一例を示す図である。

[図12]本発明の第4実施形態に係る塗布ユニットの一例を示す図である。

[図13]変形例に係る巻き取り装置の一例を示す図である。

[図14]実施形態に係るセパレータの一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明または本明細書において、積層体とは前記第1層及び前記第2層からなる未焼成膜をいう。本発明に係る多孔性のイミド系樹脂膜を形成する際、第1液体及び第2液体において、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリアミドのうち、それぞれ同種の樹脂を使用した場合、形成された前記第1層及び前記第2層からなる未焼成膜（または多孔性のイミド系樹脂膜）は、実質1層となるが、微粒子の含有率が異なる未焼成膜（または空孔率の異なる領域を有する多孔性のイミド系樹脂膜）が形成されるため、第1液体及び第2液体に同種の樹脂を使用した場合も含め、本発明または本明細書においては、積層体という。

[0012] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態を説明する。以下、XYZ座標系を用いて図中の方向を説明する。このXYZ座標系においては、水平面に平行な平面をXY平面とする。このXY平面に平行な一方向をX方向と表記し、X方向に直交する方向をY方向と表記する。また、XY平面に垂直な方向はZ方向と表記する。X方向、Y方向及びZ方向のそれぞれは、図中の矢印の方向が＋方向であり、矢印の方向とは反対の方向が－方向であるものとして説明する。

[0013] 図1は、製造システムS Y Sの一例を示す図である。図1に示す製造システムS Y Sは、多孔性樹脂膜F（多孔性のイミド系樹脂膜）を製造するものである。製造システムS Y Sは、所定の塗布液を塗布して未焼成膜F Aを形成する塗布ユニット（塗布装置）10と、未焼成膜F Aを焼成して焼成膜F Bを形成する焼成ユニット20と、焼成膜F Bから微粒子を除去して多孔性樹脂膜Fを形成する除去ユニット30と、上記各ユニットを統括的に制御する制御装置（不図示）とを備えている。

[0014] 製造システムS Y Sは、例えば上下2階層に構成されており、塗布ユニット10が2階部分に配置され、焼成ユニット20及び除去ユニット30が1階部分に配置される。同一階に配置される焼成ユニット20及び除去ユニット30は、例えばY方向に並んで配置されるが、これに限定するものではなく、例えばX方向又はX方向とY方向との合成方向に並んで配置されてもよい。

[0015] なお、製造システムS Y Sの階層構造や各階における各ユニットの配置等については上記に限定するものではなく、例えば塗布ユニット10及び焼成ユニット20が2階部分に配置され、除去ユニット30が1階部分に配置されてもよい。また、すべてのユニットが同一階に配置されてもよい。この場合、各ユニットが一行に配置されてもよいし、複数列で配置されてもよい。また、すべてのユニットが異なる階層に配置されてもよい。

[0016] 製造システムS Y Sでは、未焼成膜F Aが帯状に形成される。塗布ユニット10の+Y側（未焼成膜F Aの搬送方向の前方）には、帯状の未焼成膜F Aをロール状に巻き取る巻き取り部40が設けられる。焼成ユニット20の-Y側（未焼成膜F Aの搬送方向の後方）には、ロール状の未焼成膜F Aを焼成ユニット20へ向けて送り出す送り出し部50が設けられる。除去ユニット30の+Y側（焼成膜F Bの搬送方向の前方）には、多孔性樹脂膜Fをロール状に巻き取る巻き取り部60が設けられる。

[0017] このように、送り出し部50から焼成ユニット20及び除去ユニット30を経て巻き取り部60に至るまでの区間（1階部分）では、いわゆるロール

・ ツー ・ ロール方式による処理が行われる。したがって、この区間では、未焼成膜 F A、焼成膜 F B 及び多孔性樹脂膜 F の各膜が一続きの状態に搬送される。

[0018] [塗布液]

ここで、各ユニットを説明する前に、多孔性樹脂膜 F の原料となる塗布液について説明する。塗布液は、所定の樹脂材料と、微粒子と、溶剤とを含む。所定の樹脂材料としては、例えばポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド、又はポリアミドが挙げられる。溶剤としては、これらの樹脂材料を溶解可能な有機溶剤が用いられる。

[0019] 本実施形態では、塗布液として、微粒子の含有率が異なる 2 種類の塗布液（第 1 塗布液及び第 2 塗布液）が用いられる。具体的には、第 1 塗布液は、第 2 塗布液よりも微粒子の含有率が高くなるように調製される。これにより、未焼成膜 F A、焼成膜 F B 及び多孔性樹脂膜 F の強度及び柔軟性を担保することができる。また、微粒子の含有率の低い層を設けることで、多孔性樹脂膜 F の製造コストの低減を図ることができる。

[0020] 例えば、第 1 塗布液には、樹脂材料と微粒子とが 1 9 : 8 1 ~ 4 5 : 6 5 の体積比となるように含有される。また、第 2 塗布液には、樹脂材料と微粒子とが 2 0 : 8 0 ~ 5 0 : 5 0 の体積比となるように含有される。ただし、第 1 塗布液の微粒子の含有率が、第 2 塗布液の微粒子の含有率よりも高くなるように体積比が設定される。なお、各樹脂材料の体積は、各樹脂材料の質量にその比重を乗じて求めた値が用いられる。

[0021] 上記の場合において、第 1 塗布液の体積全体を 1 0 0 としたときに微粒子の体積が 6 5 以上であれば、粒子が均一に分散し、また、微粒子の体積が 8 1 以内であれば粒子同士が凝集することなく分散する。このため、多孔性樹脂膜 F に孔を均一に形成することができる。また、微粒子の体積比率がこの範囲内であれば、未焼成膜 F A を成膜する際の剥離性を確保することができる。

[0022] 第 2 塗布液の体積全体を 1 0 0 としたときに微粒子の体積が 5 0 以上であ

れば、微粒子単体が均一に分散し、また、微粒子の体積 80 以内であれば微粒子同士が凝集することもなく、また、表面にひび割れ等が生じることもないため、安定して電気特性の良好な多孔性樹脂膜 F を形成することができる。

[0023] 上記 2 種類の塗布液は、例えば微粒子を予め分散した溶剤とポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリアミドを任意の比率で混合することで調製される。また、微粒子を予め分散した溶剤中でポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリアミドを重合して調製されてもよい。例えば、微粒子を予め分散した有機溶剤中でテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを重合してポリアミド酸とするか、更にイミド化してポリイミドとすることで製造できる。

[0024] 塗布液の粘度は、最終的に 300～2500 cP とすることが好ましく、400～1500 cP の範囲がより好ましく、600～1200 cP の範囲がさらに好ましい。塗布液の粘度がこの範囲内であれば、均一に成膜をすることが可能である。

[0025] 上記塗布液には、微粒子とポリアミド酸又はポリイミドを乾燥して未焼成膜 FA とした場合において、微粒子の材質が後述の無機材料の場合は微粒子／ポリイミドの比率が 2～6（質量比）となるように微粒子とポリアミド酸又はポリイミドとを混合するとよい。3～5（質量比）とすることが、更に好ましい。微粒子の材質が後述の有機材料の場合は微粒子／ポリイミドの比率が 1～3.5（質量比）となるように微粒子とポリアミド酸又はポリイミドとを混合するとよい。1.2～3（質量比）とすることが、更に好ましい。また、未焼成膜 FA とした際に微粒子／ポリイミドの体積比率が 1.5～4.5 となるように微粒子とポリアミド酸又はポリイミドとを混合するとよい。1.8～3（体積比）とすることが更に好ましい。未焼成膜 FA とした際に微粒子／ポリイミドの質量比又は体積比が下限値以上であれば、セパレータとして適切な密度の孔を得ることができ、上限値以下であれば、粘度の増加や膜中のひび割れ等の問題を生じることなく安定的に成膜することがで

きる。ポリアミド酸又はポリイミドのかわりに樹脂材料がポリアミドイミド又はポリアミドとなる場合も、質量比は上記と同様である。

[0026] 以下、各樹脂材料について具体的に説明する。

＜ポリアミド酸＞

本実施形態で用いるポリアミド酸は、任意のテトラカルボン酸二無水物とジアミンを重合して得られるものが、特に限定されることなく使用できる。テトラカルボン酸二無水物及びジアミンの使用量は特に限定されないが、テトラカルボン酸二無水物 1 モルに対して、ジアミンを 0.50～1.50 モル用いるのが好ましく、0.60～1.30 モル用いるのがより好ましく、0.70～1.20 モル用いるのが特に好ましい。

[0027] テトラカルボン酸二無水物は、従来からポリアミド酸の合成原料として使用されているテトラカルボン酸二無水物から適宜選択することができる。テトラカルボン酸二無水物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物であっても、脂肪族テトラカルボン酸二無水物であってもよいが、得られるポリイミド樹脂の耐熱性の点から、芳香族テトラカルボン酸二無水物を使用することが好ましい。テトラカルボン酸二無水物は、2 種以上を組合せて用いてもよい。

[0028] 芳香族テトラカルボン酸二無水物の好適な具体例としては、ピロメリット酸二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2, 6, 6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカル

ボキシフェニル) エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4, 4-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス無水フタル酸フルオレン、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらの中では、価格、入手容易性等から、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びピロメリット酸二無水物が好ましい。また、これらのテトラカルボン酸二無水物は単独あるいは二種以上混合して用いることもできる。

[0029] ジアミンは、従来からポリアミド酸の合成原料として使用されているジアミンから適宜選択することができる。ジアミンは、芳香族ジアミンであっても、脂肪族ジアミンであってもよいが、得られるポリイミド樹脂の耐熱性の点から、芳香族ジアミンが好ましい。これらのジアミンは、2種以上を組合せて用いてもよい。

[0030] 芳香族ジアミンとしては、フェニル基が1個あるいは2~10個程度が結合したジアミノ化合物を挙げることができる。具体的には、フェニレンジアミン及びその誘導体、ジアミノビフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノジフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノトリフェニル化合物及びその誘

導体、ジアミノナフタレン及びその誘導体、アミノフェニルアミノインダン及びその誘導体、ジアミノテトラフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノヘキサフェニル化合物及びその誘導体、カルド型フルオレンジアミン誘導体である。

[0031] フェニレンジアミンはm-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン等であり、フェニレンジアミン誘導体としては、メチル基、エチル基等のアルキル基が結合したジアミン、例えば、2，4-ジアミノトルエン、2，4-トリフェニレンジアミン等である。

[0032] ジアミノビフェニル化合物は、2つのアミノフェニル基がフェニル基同士で結合したものである。例えば、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル等である。

[0033] ジアミノジフェニル化合物は、2つのアミノフェニル基が他の基を介してフェニル基同士で結合したものである。結合はエーテル結合、スルホニル結合、チオエーテル結合、アルキレン又はその誘導体基による結合、イミノ結合、アゾ結合、ホスフィンオキシド結合、アミド結合、ウレイレン結合等である。アルキレン結合は炭素数が1～6程度のものであり、その誘導体基はアルキレン基の水素原子の1以上がハロゲン原子等で置換されたものである。

[0034] ジアミノジフェニル化合物の例としては、3，3′-ジアミノジフェニルエーテル、3，4′-ジアミノジフェニルエーテル、4，4′-ジアミノジフェニルエーテル、3，3′-ジアミノジフェニルスルホン、3，4′-ジアミノジフェニルスルホン、4，4′-ジアミノジフェニルスルホン、3，3′-ジアミノジフェニルメタン、3，4′-ジアミノジフェニルメタン、4，4′-ジアミノジフェニルメタン、4，4′-ジアミノジフェニルスルフィド、3，3′-ジアミノジフェニルケトン、3，4′-ジアミノジフェニルケトン、2，2'-ビス（p-アミノフェニル）プロパン、2，2'-ビス（p-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、4-メチル-2，4-ビス（p-アミノフェニル）-1-ペンテン、4-メチル-2，4-ビス（

p-アミノフェニル)-2-ペンテン、イミノジアニリン、4-メチル-2, 4-ビス(p-アミノフェニル)ペンタン、ビス(p-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノアゾベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニル尿素、4, 4'-ジアミノジフェニルアミド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

[0035] これらの中では、価格、入手容易性等から、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、及び4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが好ましい。

[0036] ジアミノトリフェニル化合物は、2つのアミノフェニル基と1つのフェニレン基が何れも他の基を介して結合したものであり、他の基は、ジアミノジフェニル化合物と同様のものが選ばれる。ジアミノトリフェニル化合物の例としては、1, 3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン等を挙げることができる。

[0037] ジアミノナフタレンの例としては、1, 5-ジアミノナフタレン及び2, 6-ジアミノナフタレンを挙げることができる。

[0038] アミノフェニルアミノインダンの例としては、5又は6-アミノ-1-(p-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン等を挙げることができる。

[0039] ジアミノテトラフェニル化合物の例としては、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス[p-(p'-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[p-(p'-アミノフェノキシ)

）ビフェニル] プロパン、2, 2'-ビス[p-(m-アミノフェノキシ)フェニル] ベンゾフェノン等を挙げることができる。

[0040] カルド型フルオレンジアミン誘導体は、9, 9-ビスアニリンフルオレン等が挙げられる。

[0041] 脂肪族ジアミンは、例えば、炭素数が2～15程度のものがよく、具体的には、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン等が挙げられる。

[0042] なお、これらのジアミンの水素原子がハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、フェニル基等の群より選択される少なくとも1種の置換基により置換された化合物であってもよい。

[0043] 本実施形態で用いられるポリアミド酸を製造する手段に特に制限はなく、例えば、有機溶剤中で酸、ジアミン成分を反応させる方法等の公知の手法を用いることができる。

[0044] テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、通常、有機溶剤中で行われる。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応に使用される有機溶剤は、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンを溶解させることができ、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンと反応しないものであれば特に限定されない。有機溶剤は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0045] テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応に用いる有機溶剤の例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、N,N,N',N'-テトラメチルウレア等の含窒素極性溶剤； β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン系極性溶剤；ジメチルスルホキシド；アセトニトリル；乳酸エチル、乳酸ブチル等の脂肪酸エステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソ

ルブアセテート等のエーテル類；クレゾール類等のフェノール系溶剤が挙げられる。これらの有機溶剤は単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。有機溶剤の使用量に特に制限はないが、生成するポリアミド酸の含有量が5～50質量%とするのが望ましい。

[0046] これらの有機溶剤の中では、生成するポリアミド酸の溶解性から、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、N,N,N',N'-テトラメチルウレア等の含窒素極性溶剤が好ましい。

[0047] 重合温度は一般的には-10～120℃、好ましくは5～30℃である。重合時間は使用する原料組成により異なるが、通常は3～24hr（時間）である。また、このような条件下で得られるポリアミド酸の有機溶剤溶液の固有粘度は、好ましくは1000～10万cP（センチポアズ）、より一層好ましくは5000～7万cPの範囲である。

[0048] <ポリイミド>

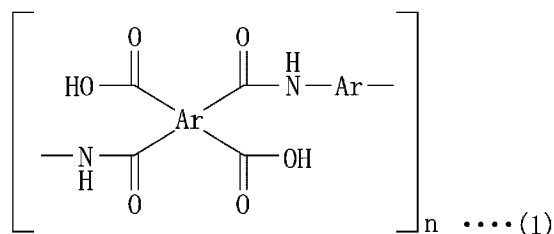
本実施形態に用いるポリイミドは、塗布液に使用する有機溶剤に溶解可能な可溶性ポリイミドなら、その構造や分子量に限定されることなく、公知のものが使用できる。ポリイミドについて、側鎖にカルボキシ基等の縮合可能な官能基又は焼成時に架橋反応等を促進させる官能基を有していてもよい。

[0049] 有機溶剤に可溶なポリイミドとするために、主鎖に柔軟な屈曲構造を導入するためのモノマーの使用、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂肪族ジアミン；2-メチル-1,4-フェニレンジアミン、o-トリジン、m-トリジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、4,4'-ジアミノベンズアニリド等の芳香族ジアミン；ポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシブチレンジアミン等のポリオキシアルキレンジアミン；ポリシロキサレンジアミン；2,3,3',4'-オキシジフタル酸無水物、3,4,

3', 4'-オキシジフタル酸無水物、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物等の使用が有効である。また、有機溶剤への溶解性を向上する官能基を有するモノマーの使用、例えば、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2-トリフルオロメチル-1, 4-フェニレンジアミン等のフッ素化ジアミンを使用することも有効である。更に、上記ポリイミドの溶解性を向上するためのモノマーに加えて、溶解性を阻害しない範囲で、上記ポリアミド酸の欄に記したものと同一モノマーを併用することもできる。

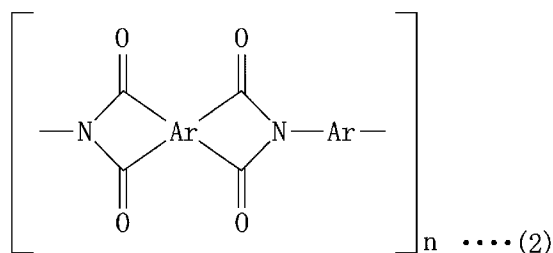
[0050] 本発明で用いられる、有機溶剤に溶解可能なポリイミドを製造する手段に特に制限はなく、例えば、ポリアミド酸を化学イミド化又は加熱イミド化させ、有機溶剤に溶解させる方法等の公知の手法を用いることができる。そのようなポリイミドとしては、脂肪族ポリイミド(全脂肪族ポリイミド)、芳香族ポリイミド等を挙げることができ、芳香族ポリイミドが好ましい。芳香族ポリイミドとしては、式(1)で示す繰り返し単位を有するポリアミド酸を熱又は化学的に閉環反応によって取得したもの、若しくは式(2)で示す繰り返し単位を有するポリイミドを溶媒に溶解したものでよい。式中Arはアリール基を示す。

[0051] [化1]



[0052]

[化2]



[0053] <ポリアミドイミド>

本実施形態に用いるポリアミドイミドは、塗布液に使用する有機溶剤に溶解可能な可溶性ポリアミドイミドなら、その構造や分子量に限定されることなく、公知のものが使用できる。ポリアミドイミドについて、側鎖にカルボキシ基等の縮合可能な官能基又は焼成時に架橋反応等を促進させる官能基を有していてもよい。

[0054] 本実施形態で用いるポリアミドイミドは、任意の無水トリメリット酸とジイソシアネートとを反応させて得られるものや、任意の無水トリメリット酸の反応性誘導体とジアミンとの反応により得られる前駆体ポリマーをイミド化して得られるものを特に限定されことなく使用できる。

[0055] 上記任意の無水トリメツと酸又はその反応性誘導体としては、例えば、無水トリメリット酸、無水トリメリット酸クロライド等の無水トリメリット酸ハロゲン化物、無水トリメリット酸エステル等が挙げられる。

[0056] ジイソシアネートとしては、例えば、メタフェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-オキシビス（フェニルイソシアネート）、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、ビス〔4-（4-イソシアネートフェノキシ）フェニル〕スルホン、2, 2'-ビス〔4-（4-イソシアネートフェノキシ）フェニル〕プロパン等が挙げられる。

[0057] ジアミンとしては、前記ポリアミド酸の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

[0058] <ポリアミド>

ポリアミドとしては、ジカルボン酸とジアミンとから得られるポリアミドが好ましく、特に芳香族ポリアミドが好ましい。

[0059] ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及びジフェン酸等が挙げられる。

[0060] ジアミンとしては、前記ポリアミド酸の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

[0061] <微粒子>

続いて、微粒子について説明する。微粒子は、例えば真球率が高く、粒径分布指数の小さいものが用いられる。このような微粒子は、液体中での分散性に優れ、互いに凝集しない状態となる。微粒子の粒径（平均直径）としては、例えば、100～2000 nm程度に設定することができる。上記のような微粒子を用いることにより、後の工程で微粒子を除去することで得られる多孔性樹脂膜Fの孔径を揃えることができる。このため、多孔性樹脂膜Fによって形成されるセパレータに印加される電界を均一化できる。

[0062] なお、微粒子の材質としては、塗布液に含まれる溶剤に不溶であって、後の工程で多孔性樹脂膜Fから除去可能な材質であれば、特に限定されることはなく公知のものを採用することができる。例えば、無機材料では、シリカ（二酸化珪素）、酸化チタン、アルミナ（ Al_2O_3 ）等の金属酸化物が挙げられる。また、有機材料では、高分子量オレフィン（ポリプロピレン、ポリエチレン等）、ポリスチレン、エポキシ樹脂、セルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテル等の有機高分子微粒子が挙げられる。また、微粒子の一例として、（単分散）球状シリカ粒子などのコロイダルシリカ、炭酸カルシウム等が挙げられる。この場合、多孔性樹脂膜Fの孔径をより均一にすることができる。

[0063] また、第1塗布液に含まれる微粒子と第2塗布液に含まれる微粒子とは、真球率、粒径、材料等の諸元が同一であってもよいし、互いに異なってもよい。第1塗布液に含まれる微粒子は、第2塗布液に含まれる微粒子よりも粒径分布指数が小さいか同じであることが好ましい。あるいは、第1塗布液に含まれる微粒子は、第2塗布液に含まれる微粒子よりも真球率が小さいか同じであることが好ましい。また、第1塗布液に含まれる微粒子は、第2塗布液に含まれる微粒子よりも微粒子の粒径（平均直径）が小さいことが好ましく、特に、第1塗布液に含まれる微粒子が100～1000nm（より好ましくは100～600nm）であり、第2塗布液に含まれる微粒子が500～2000nm（より好ましくは700～2000nm）であることが好ましい。第1塗布膜に含まれる微粒子の粒径に第2塗布液に含まれる微粒子の粒径より小さいものを用いることで、多孔性樹脂膜F表面の孔の開口割合を高く均一にすることができる。また、多孔性樹脂膜F全体を第1塗布液に含まれる微粒子の粒径とした場合よりも膜の強度を高めることができる。

[0064] なお、上記塗布液は、所定の樹脂材料と、微粒子と、溶剤の他、必要に応じて、離型剤、分散剤、縮合剤、イミド化剤、界面活性剤等種々の添加剤を含んでいてもよい。

[0065] [塗布ユニット]

本実施形態に係る塗布ユニット10は、搬送部11と、第1ノズル（第1塗布部）12と、第2ノズル（第2塗布部）13と、乾燥部14と、主加熱部（加熱部）15と、副加熱部（加熱部）16と、剥離部17とを有する。

搬送部11は、帯状基材（基材）S1と、基材送出口ローラ11aと、支持ローラ（第1ローラ）11bと、支持ローラ（第2ローラ）11cと、支持ローラ11dと、基材巻取ローラ11eと、搬出口ローラ11fとを有する。

[0066] 帯状基材S1は、帯状に形成されている。帯状基材S1は、基材送出口ローラ11aから送り出され、テンションを有するように支持ローラ11b～11dに架け渡されて、基材巻取ローラ11eによって巻き取られる。したが

って、带状基材 S 1 の下面 S 1 b は、支持ローラ 1 1 b ~ 1 1 d によって案内される。带状基材 S 1 の材質としては、例えばポリエチレンテレフタレート (PET) などが挙げられるが、これに限定するものではなく、ステンレス鋼等の金属材料であってもよい。

[0067] 各ローラ 1 1 a ~ 1 1 f は、例えば円筒状に形成され、それぞれ X 方向に平行に配置されている。なお、各ローラ 1 1 a ~ 1 1 f は、X 方向に平行な配置に限られず、少なくとも 1 つが X 方向に対して傾いて配置されてもよい。例えば、各ローラ 1 1 a ~ 1 1 f が Z 方向に平行に配置され、Z 方向の高さ位置が同一となるように配置されてもよい。この場合、带状基材 S 1 は、水平面 (XY 平面) に対して立った状態で水平面に沿って移動することになる。

[0068] 基材送出口ローラ 1 1 a は、带状基材 S 1 が巻かれた状態で配置される。支持ローラ 1 1 b は、基材送出口ローラ 1 1 a の +Z 側に配置されると共に、基材送出口ローラ 1 1 a よりも -Y 側に配置される。また、支持ローラ 1 1 c は、支持ローラ 1 1 b の +Z 側に配置されると共に、支持ローラ 1 1 b よりも +Y 側に配置される。この 3 つのローラ (基材送出口ローラ 1 1 a、支持ローラ 1 1 b、1 1 c) の配置により、带状基材 S 1 は支持ローラ 1 1 b の -Y 側端部を含む面で支持される。

[0069] また、支持ローラ 1 1 d は、支持ローラ 1 1 c の +Y 側に配置されると共に、支持ローラ 1 1 c の -Z 側に配置される。この場合、支持ローラ 1 1 b ~ 1 1 d の 3 つのローラの配置により、带状基材 S 1 は、支持ローラ 1 1 c の +Z 側端部を含む面で支持される。

[0070] なお、支持ローラ 1 1 d が、支持ローラ 1 1 c の高さ位置 (Z 方向の位置) とほぼ等しい高さ位置に配置されてもよい。この場合、带状基材 S 1 は、支持ローラ 1 1 c から支持ローラ 1 1 d に向けて XY 平面にほぼ平行な状態で +Y 方向に送られる。

[0071] 基材巻取ローラ 1 1 e は、支持ローラ 1 1 d の -Z 側に配置される。支持ローラ 1 1 d から基材巻取ローラ 1 1 e に向けて、带状基材 S 1 は、-Z 方

向に送られる。搬出口ローラ 11 f は、支持ローラ 11 d の +Y 側かつ -Z 側に配置される。搬出口ローラ 11 f は、主加熱部 15 で形成される未焼成膜 F A を +Y 方向に送る。この未焼成膜 F A は、搬出口ローラ 11 f により、塗布ユニット 10 の外部に搬出される。

[0072] なお、上記のローラ 11 a ~ 11 f は、円筒形に限られず、テーパ型のカウンが形成されてもよい。この場合、ローラ 11 a ~ 11 f のたわみ補正に有効であり、帯状基材 S 1 又は後述の未焼成膜 F A がローラ 11 a ~ 11 f に均等に接触可能となる。また、ローラ 11 a ~ 11 f にラジアル型のカウンが形成されてもよい。この場合、帯状基材 S 1 又は未焼成膜 F A の蛇行防止に有効である。また、ローラ 11 a ~ 11 f にコンケイブ型のカウン（X 方向の中央部が凹形に湾曲した部分）が形成されてもよい。この場合、X 方向に張力を付与しつつ帯状基材 S 1 又は未焼成膜 F A を搬送することが可能となるため、シワの発生防止に有効となる。以下のローラについても、上記同様にテーパ型、ラジアル型、コンケイブ型等のカウンを有する構成であってもよい。

[0073] 図 2（a）は、第 1 ノズル 12 の一例を示す斜視図である。図 1 及び図 2（a）に示すように、第 1 ノズル 12 は、帯状基材 S 1 の上面 S 1 a に第 1 塗布液 Q 1 の塗布膜（以下、第 1 塗布膜 F 1 とする）を形成する。第 1 ノズル 12 は、第 1 塗布液 Q 1 を吐出する吐出口 12 a を有する。吐出口 12 a は、例えば長手方向が帯状基材 S 1 の X 方向の寸法とほぼ同一となるように形成される。

[0074] 第 1 ノズル 12 は、吐出位置 P 1 に配置される。吐出位置 P 1 は、支持ローラ 11 b に対して -Y 方向上の位置である。第 1 ノズル 12 は、吐出口 12 a が +Y 方向を向くように傾いて配置される。したがって、吐出口 12 a は、帯状基材 S 1 のうち支持ローラ 11 b の -Y 側端部で支持された部分に向けられる。第 1 ノズル 12 は、この帯状基材 S 1 の上面 S 1 a に対して、吐出口 12 a から水平方向（Y 方向）に沿って第 1 塗布液 Q 1 を吐出する。

[0075] 第 1 ノズル 12 は、例えば Y 方向に移動可能に形成される。このため、第

１ノズル１２は、帯状基材Ｓ１に対して近接する方向（＋Ｙ方向）及び離間する方向（－Ｙ方向）に移動可能である。また、第１ノズル１２は、Ｘ方向又はＺ方向に移動可能であってもよい。また、第１ノズル１２は、Ｘ方向に平行な軸線の周りに回転可能に設けられてもよい。

[0076] 図２（ｂ）は、第２ノズル１３の一例を示す斜視図である。図１及び図２（ｂ）に示すように、第２ノズル１３は、帯状基材Ｓ１上に第１塗布膜Ｆ１に重ねて第２塗布液Ｑ２の塗布膜（以下、第２塗布膜Ｆ２とする）を形成する。第２ノズル１３は、第２塗布液Ｑ２を吐出する吐出口１３ａを有する。吐出口１３ａは、例えば長手方向が帯状基材Ｓ１のＸ方向の寸法とほぼ同一となるように形成される。

[0077] 第２ノズル１３は、吐出位置Ｐ２に配置される。吐出位置Ｐ２は、支持ローラ１１ｃに対応する位置であり、支持ローラ１１ｃに対して＋Ｚ方向上の位置である。第２ノズル１３は、吐出口１３ａが－Ｚ方向を向くように配置される。したがって、吐出口１３ａは、帯状基材Ｓ１のうち支持ローラ１１ｃの＋Ｚ側端部で支持された部分に向けられる。第２ノズル１３は、この帯状基材Ｓ１に対して、吐出口１３ａから重力方向（Ｚ方向）に沿って第２塗布液Ｑ２を吐出する。したがって、第１ノズル１２及び第２ノズル１３は、それぞれの吐出方向（水平方向及び重力方向：塗布方向）が互いに交差するように配置される。

[0078] 第２ノズル１３は、例えばＺ方向に移動可能に形成される。このため、第２ノズル１３は、帯状基材Ｓ１に対して近接する方向（－Ｚ方向）及び離間する方向（＋Ｚ方向）に移動可能である。また、第２ノズル１３は、Ｘ方向又はＹ方向に移動可能であってもよい。また、第２ノズル１３は、Ｘ方向に平行な軸線の周りに回転可能に設けられてもよい。

[0079] なお、第１ノズル１２及び第２ノズル１３は、塗布液を吐出しないときには不図示の待機位置に配置され、塗布液を吐出する際に待機位置から上記の吐出位置Ｐ１、Ｐ２にそれぞれ移動するようにしてもよい。また、第１ノズル１２及び第２ノズル１３の予備吐出動作を行う部分が設けられてもよい。

- [0080] 第1ノズル12及び第2ノズル13は、それぞれ接続配管（不図示）などを介して、塗布液供給源（不図示）に接続されている。第1ノズル12及び第2ノズル13は、例えば内部に所定量の塗布液を保持する保持部（不図示）が設けられる。この場合、第1ノズル12及び第2ノズル13は、上記保持部に保持された液状体の温度を調整する温調部を有してもよい。
- [0081] 第1ノズル12又は第2ノズル13から塗出される各塗布液の塗出量や、第1塗布膜F1又は第2塗布膜F2の膜厚は、各ノズル、各接続配管（不図示）、若しくは塗布液供給源（不図示）に接続されるポンプ（不図示）の圧力、搬送速度、各ノズル位置又は帯状基材S1とノズルとの距離等により、調整可能である。第1塗布膜F1又は第2塗布膜F2の膜厚は、例えば、それぞれ、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ である。
- [0082] 本実施形態のように、2種類の塗布液（第1塗布液Q1及び第2塗布液Q2）を用いる場合は、第1塗布液Q1による第1塗布膜F1の膜厚を、例えば、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲で調整し、第2塗布液Q2による第2塗布膜F2の膜厚を、例えば、 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲で調整することが好ましい。
- [0083] 乾燥部14は、第1ノズル12及び第2ノズル13の間に配置されている。乾燥部14は、帯状基材S1上に形成された第1塗布膜F1を乾燥させる。第1塗布膜F1を乾燥させた後に第2塗布膜F2を形成することで、例えば、第2塗布液に用いた微粒子が第1塗布膜F1の微粒子と、混在してしまうことを抑制することができる。
- [0084] 図3（a）及び（b）は、乾燥部14の一例を示す図である。図3（a）及び（b）に示すように、乾燥部14は、気体供給部14aと、気体噴出ノズル14bと、排気フレーム14cと、取付部14dとを有している。
- [0085] 気体供給部14aは、気体を必要に応じて所定温度に加熱して、気体噴出ノズル14bに供給する。気体供給部14aは、例えば気体を加熱する赤外線ヒータと、加熱した気体を送る気体送出部とを有している。なお、気体の加熱温度は、例えば 50°C ～ 150°C 、好ましくは 50°C ～ 100°C の範囲

である。なお、気体を加熱することなく気体噴出ノズル14bから噴出させてもよい。また、気体供給部14aから供給される気体の流量は、帯状基材S1の搬送速度や帯状基材S1の幅等に応じて適宜調整すればよい。

[0086] 気体噴出ノズル14bは、気体供給部14aから供給される気体を第1塗布膜F1へ向けて噴出する。気体噴出ノズル14bは、X方向に長手に形成されている。気体噴出ノズル14bは、接続部14eを有している。接続部14eは、気体噴出ノズル14bの+Z側の端面に設けられる。気体噴出ノズル14bは、接続部14eを介して気体供給部14aに接続される。

[0087] また、気体噴出ノズル14bは、気体を噴出する噴出口14fを有している。噴出口14fは、スリット状に形成される。噴出口14fの長手方向はX方向である。気体噴出ノズル14bは、X方向に長手の中空部を有している。気体噴出ノズル14bでは、気体供給部14aからの気体がX方向に広がり、噴出口14fのX方向の全体から噴出されるように形成される。

[0088] 噴出口14fは、長手方向（X方向）の寸法が帯状基材S1の幅（X方向の寸法）とほぼ等しくなるように形成される。なお、噴出口14fの長手方向の寸法は、帯状基材S1の幅よりも大きく形成されてもよいし、帯状基材S1の幅よりも小さく形成されてもよい。気体噴出ノズル14bには、噴出調整板14gが設けられている。噴出調整板14gは、噴出口14fの開口幅を調整可能である。

[0089] 排気フレーム14cは、図3（b）に示すように、気体噴出ノズル14bを囲うように配置されている。排気フレーム14cは、気体噴出ノズル14bとの間に隙間14hを空けて配置されている。排気フレーム14cは、気体噴出ノズル14bとの間に隙間14hが形成された状態で、気体噴出ノズル14bと一体となるように固定される。

[0090] 排気フレーム14cは、吸入口14i及び排気口14jを有している。吸入口14iは、第1塗布膜F1側（帯状基材S1側）に向けられている。吸入口14iと排気口14jとの間は、隙間14hを介して連通されている。また、排気口14jは、排気フレーム14cの+Z側の端面に形成されてい

る。排気口 14 j は、X 方向に複数並んで配置されている。本実施形態では、排気口 14 j は、2 か所に設けられている。排気口 14 j には、排気管が接続されている。この排気管には、吸引ポンプなどの不図示の吸引源が接続されている。この吸引源を駆動させることによって排気管が負圧となる。これにより、第 1 塗布膜 F 1 の表面の気体が吸入口 14 i から隙間 14 h に吸引される。また、隙間 14 h に吸引された気体が排気口 14 j から排気管を介して排気される。このため、噴出口 14 f から噴出された気体が第 1 ノズル 12 側又は第 2 ノズル 13 側へ漏れ出すのを防ぐことができ、吐出口 12 a 及び 13 a が乾燥するのを抑制できる。

[0091] 取付部 14 d は、不図示のフレームに取り付けられて固定される。取付部 14 d は、図 3 (a) に示すように、帯状基材 S 1 を X 方向に挟むように配置されている。このため、噴出口 14 f から噴出された気体が X 方向から漏れ出すのを防ぐことができる構成となっている。

[0092] 続いて、図 1 に示すように、主加熱部 15 は、第 2 ノズル 13 の +Y 側であって、支持ローラ 11 c と支持ローラ 11 d との間に配置されている。主加熱部 15 は、帯状基材 S 1 上に塗布された第 1 塗布膜 F 1 及び第 2 塗布膜 F 2 の積層体 F 3 を加熱して乾燥させ、未焼成膜 F A を形成する。

[0093] 主加熱部 15 は、チャンバー 15 a と、ヒータ 15 b とを有する。チャンバー 15 a は、帯状基材 S 1 及びヒータ 15 b を収容する。チャンバー 15 a は、帯状基材 S 1 の搬送方向に沿うように、+Y 側の端部が-Z 側に傾いて配置されている。チャンバー 15 a には、排気ダクト 15 c が設けられている。排気ダクト 15 c には、不図示の排気管が接続されている。チャンバー 15 a 内の気体は、排気ダクト 15 c 及び排気管を介して外部に排気される。

[0094] ヒータ 15 b は、第 1 塗布膜 F 1 及び第 2 塗布膜 F 2 を加熱する。ヒータ 15 b としては、例えば赤外線ヒータなどが用いられる。ヒータ 15 b は、30℃～100℃程度の温度で塗布膜を加熱する。また、ヒータ 15 b は、Y 方向に複数の領域に区切って加熱を行うように設けられてもよい。

[0095] 副加熱部 16 は、主加熱部 15 で形成された未焼成膜 F A が带状基材 S 1 から剥離しやすくなるように未焼成膜 F A を加熱する。副加熱部 16 は、気体を所定温度に加熱し、未焼成膜 F A に吹き付ける。副加熱部 16 での気体の加熱温度は、未焼成膜 F A が带状基材 S 1 から剥離しやすくなる温度に設定される。図 1 において、副加熱部 16 主加熱部 15 から独立して存在しているが、主加熱部 15 の内部に設けられていてもよい。

[0096] 剥離部 17 は、未焼成膜 F A が带状基材 S 1 から剥離される部分である。本実施形態では、作業者の手作業によって未焼成膜 F A の剥離が行われるが、これに限定するものではなく、マニピュレータ等を用いて自動的に行ってもよい。また、自動的に剥離を行う場合には、未焼成膜 F A を带状基材 S 1 から剥離可能な刃が形成された剥離用部材等を配置してもよい。带状基材 S 1 から剥離された未焼成膜 F A は、搬出口ローラ 11 f によって塗布ユニット 10 の外部に搬出され、巻き取り部 40 に送られる。また、未焼成膜 F A が剥離された带状基材 S 1 は、基材巻取ローラ 11 e によって巻き取られる。

[0097] [巻き取り部 (1)]

図 4 は、塗布ユニット 10 の +Y 側の構成を概略的に示す斜視図である。

図 4 に示すように、塗布ユニット 10 の +Y 側には、未焼成膜 F A を搬出する搬出口 10 b が設けられている。搬出口 10 b から搬出された未焼成膜 F A は、巻き取り部 40 によって巻き取られる。

[0098] 巻き取り部 40 は、軸受 41 に軸部材 S F が装着された構成となっている。軸部材 S F は、搬出口 10 b から搬出された未焼成膜 F A を巻き取ってロール体 R を形成する。軸部材 S F は、軸受 41 に対して着脱可能に設けられる。軸部材 S F は、軸受 41 に装着される場合、X 方向に平行な軸線の周りに回転可能となるように支持される。巻き取り部 40 は、軸受 41 に装着される軸部材 S F を回転させる不図示の駆動機構を有している。

[0099] なお、巻き取り部 40 では、未焼成膜 F A のうち第 1 塗布膜 F 1 側の面が外側に配置されるように未焼成膜 F A を巻き取るようにする。例えば駆動機

構によって軸部材S Fを図1の反時計回りに回転させることにより、未焼成膜F Aが巻き取られるようになっている。ロール体Rが形成された状態で軸部材S Fを軸受41から取り外すことにより、ロール体Rを他のユニットに移動させることが可能となる。

[0100] [送り出し部]

図5は、焼成ユニット20の-Y側の構成を概略的に示す斜視図である。

図5に示すように、焼成ユニット20の-Y側には、未焼成膜F Aを搬入する搬入口20aが設けられている。送り出し部50は、搬入口20aに対して未焼成膜F Aを送り出す。

[0101] 送り出し部50は、軸受51に軸部材S Fが装着可能な構成となっている。軸部材S Fは、巻き取り部40の軸受41に装着するものと共通で使用可能である。したがって、巻き取り部40から取り外した軸部材S Fを送り出し部50の軸受51に装着可能である。これにより、巻き取り部40で形成されたロール体Rを送り出し部50に配置することが可能である。なお、軸受51及び巻き取り部40の軸受41については、それぞれ床面からの高さが等しくなるように設定可能であるが、異なる高さ位置に設定されてもよい。

[0102] 軸部材S Fは、軸受51に装着される場合、X方向に平行な軸線の周りに回転可能となるように支持される。送り出し部50は、軸受51に装着される軸部材S Fを回転させる不図示の駆動機構を有している。駆動機構によって軸部材S Fを図1の時計回りに回転させることにより、ロール体Rを構成する未焼成膜F Aが搬入口20aへ向けて送り出されるようになっている。なお、上記の巻き取り部40において、未焼成膜F Aのうち第1塗布膜F1側の面が外側に配置されるように未焼成膜F Aが巻き取られるため、ロール体Rから未焼成膜F Aが引き出される場合には、第1塗布膜F1側が上方に配置されることになる。

[0103] [焼成ユニット]

焼成ユニット20は、本実施形態において、未焼成膜FAに対する高温処理を行うユニットである。焼成ユニット20は、未焼成膜FAを焼成し、微粒子を含んだ焼成膜FBを形成する。焼成ユニット20は、チャンバー21と、加熱部22と、搬送部23とを有する。チャンバー21は、未焼成膜FAを搬入する搬入口20aと、焼成膜FBを搬出する搬出口20bとを有している。チャンバー21は、加熱部22及び搬送部23を収容する。

[0104] 加熱部22は、チャンバー31内に搬入された未焼成膜FAを加熱する。加熱部22は、Y方向に並んで配置される複数のヒータ22aを有する。このヒータ22aとしては、例えば赤外線ヒータなどが用いられる。加熱部22は、チャンバー21の内部の-Y側端部から+Y側端部に亘って配置されている。加熱部22は、Y方向のほぼ全体で未焼成膜FAを加熱することが可能となっている。加熱部22は、例えば未焼成膜FAを120℃～450℃程度に加熱することが可能である。加熱部22による加熱温度は、未焼成膜FAの搬送速度や未焼成膜FAの構成成分等に応じて適宜調整する。

[0105] 搬送部23は、搬送ベルト23aと、駆動ローラ23bと、従動ローラ23cと、テンションローラ23d、23eとを有している。搬送ベルト23aは、無端状に形成されており、Y方向に沿って配置されている。搬送ベルト23aは、未焼成膜FAの焼成温度に耐久性を有する材料を用いて形成される。搬送ベルト23aは、テンションを有する状態で、XY平面にほぼ平行となるように、駆動ローラ23bと従動ローラ23cとの間に架け渡されている。未焼成膜FA及び焼成膜FBは、搬送ベルト23aに載置された状態で+Y方向に搬送される。

[0106] 駆動ローラ23bは、チャンバー21の内部の+Y側端部に配置される。駆動ローラ23bは、例えば円筒状に形成され、X方向に平行に配置されている。駆動ローラ23bには、例えばモータ等の回転駆動装置が設けられている。駆動ローラ23bは、この回転駆動装置により、X方向に平行な軸線の周りに回転可能に設けられている。駆動ローラ23bが回転することで、搬送ベルト23aが図1の時計回りに回転するようになっている。搬送ベル

ト 2 3 a が回転することにより、搬送ベルト 2 3 a 上に載置された未焼成膜 F A 及び焼成膜 F B が + Y 方向に搬送される。

[0107] 従動ローラ 2 3 c は、チャンバー 2 1 の内部の - Y 側端部に配置される。従動ローラ 2 3 c は、例えば円筒状に形成され、X 方向に平行に配置されている。従動ローラ 2 3 c は、駆動ローラ 2 3 b と同一の径に形成され、Z 方向の位置（高さ位置）が駆動ローラ 2 3 b とほぼ等しくなるように配置されている。従動ローラ 2 3 c は、X 方向に平行な軸線の周りに回転可能に設けられている。従動ローラ 2 3 c は、搬送ベルト 2 3 a の回転に追従して回転する。

[0108] テンションローラ 2 3 d は、従動ローラ 2 3 c の + Z 側に配置されている。テンションローラ 2 3 d は、X 方向に平行に配置されており、X 軸周りに回転可能に設けられている。テンションローラ 2 3 d は、Z 方向に昇降移動可能に設けられる。テンションローラ 2 3 d は、従動ローラ 2 3 c との間で未焼成膜 F A を挟むことが可能である。テンションローラ 2 3 d は、未焼成膜 F A を挟んだ状態で回転可能である。

[0109] テンションローラ 2 3 e は、駆動ローラ 2 3 b の + Z 側に配置されている。テンションローラ 2 3 e は、X 方向に平行に配置されており、X 軸周りに回転可能に設けられている。テンションローラ 2 3 e は、Z 方向に昇降移動可能に設けられる。テンションローラ 2 3 e は、駆動ローラ 2 3 b との間で焼成膜 F B を挟むことが可能である。テンションローラ 2 3 e は、焼成膜 F B を挟んだ状態で回転可能である。

[0110] テンションローラ 2 3 d、2 3 e がそれぞれ従動ローラ 2 3 c 及び駆動ローラ 2 3 b との間で未焼成膜 F A 及び焼成膜 F B をそれぞれ挟んだ状態とすることにより、一続きの未焼成膜 F A 及び焼成膜 F B のうち挟まれた 2 か所の間の部分は、外部からのテンションがカットされることになる。これにより、未焼成膜 F A 及び焼成膜 F B に対して過剰な負荷がかかることを防止できる。テンションローラ 2 3 d、2 3 e は、チャンバー 2 1 内に配置される未焼成膜 F A 及び焼成膜 F B にテンションがかからないように調整可能であ

る。

[0111] [除去ユニット]

除去ユニット30は、チャンバー31と、エッチング部32と、洗浄部33と、乾燥部34と、搬送部35と、を有する。チャンバー31は、焼成膜FBを搬入する搬入口30aと、多孔性樹脂膜Fを搬出する搬出口30bとを有している。チャンバー31は、エッチング部32、洗浄部33、乾燥部34及び搬送部35を収容する。

[0112] エッチング部32は、焼成膜FBに対してエッチングを行い、焼成膜FBに含まれる微粒子を除去して、多孔性樹脂膜Fを形成する。エッチング部32では、微粒子を溶解又は分解可能なエッチング液に焼成膜FBを浸すことで微粒子を除去する。エッチング部32には、このようなエッチング液を供給する供給部（不図示）や、エッチング液を貯留可能な貯留部が設けられる。

[0113] 洗浄部33は、エッチング後の多孔性樹脂膜Fを洗浄する。洗浄部33は、エッチング部32の+Y側（多孔性樹脂膜Fの搬送方向の前方）に配置される。洗浄部33は、洗浄液を供給する供給部（不図示）を有している。また、多孔性樹脂膜Fを洗浄した後の廃液を回収する回収部（不図示）、多孔性樹脂膜Fの液切りを行う液切り部（不図示）などを有してもよい。

[0114] 乾燥部34は、洗浄後の多孔性樹脂膜Fを乾燥する。乾燥部34は、洗浄部33の+Y側（多孔性樹脂膜Fの搬送方向の前方）に配置される。乾燥部34には、多孔性樹脂膜Fを加熱する加熱部等が設けられている。

[0115] 搬送部35は、エッチング部32、洗浄部33及び乾燥部34に亘って焼成膜FB及び多孔性樹脂膜Fを搬送する。搬送部35は、搬送ベルト35aと、駆動ローラ35bと、従動ローラ35cとを有している。なお、駆動ローラ35b及び従動ローラ35cの他に、エッチング部32、洗浄部33、乾燥部34の内部に、搬送ベルト35aを支持する支持ローラが配置されてもよい。

[0116] 搬送ベルト35aは、無端状に形成されており、Y方向に沿って配置され

ている。搬送ベルト 35 a は、上記エッチング液に耐久性を有する材料を用いて形成される。搬送ベルト 35 a は、テンションを有する状態で、XY 平面にほぼ平行となるように、駆動ローラ 35 b と従動ローラ 35 c との間に架け渡されている。焼成膜 FB 及び多孔性樹脂膜 F は、搬送ベルト 35 a に載置される。

[0117] 駆動ローラ 35 b は、チャンバー 31 の内部の +Y 側端部に配置される。駆動ローラ 35 b は、例えば円筒状に形成され、X 方向に平行に配置されている。駆動ローラ 35 b には、例えばモータ等の回転駆動装置が設けられている。駆動ローラ 35 b は、この回転駆動装置により、X 方向に平行な軸線の周りに回転可能に設けられている。駆動ローラ 35 b が回転することで、搬送ベルト 35 a が図 1 の時計回りに回転するようになっている。搬送ベルト 35 a が回転することにより、搬送ベルト 35 a 上に載置された焼成膜 FB 及び多孔性樹脂膜 F が +Y 方向に搬送される。

[0118] 従動ローラ 35 c は、チャンバー 31 の内部の -Y 側端部に配置される。従動ローラ 35 c は、例えば円筒状に形成され、X 方向に平行に配置されている。従動ローラ 35 c は、駆動ローラ 35 b と同一の径に形成され、Z 方向の位置（高さ位置）が駆動ローラ 35 b とほぼ等しくなるように配置されている。従動ローラ 35 c は、X 方向に平行な軸線の周りに回転可能に設けられている。従動ローラ 35 c は、搬送ベルト 35 a の回転に追従して回転する。

[0119] なお、除去ユニット 30 では、微粒子をエッチングによって除去する場合に限定されるものではない。例えば、微粒子の材質として、ポリイミドよりも低温で分解する有機材料が用いられる場合、焼成膜 FB を加熱することによって微粒子を分解させることができる。このような有機材料としては、ポリイミドよりも低温で分解するものであれば、特に限定されることなく使用できる。例えば、線状ポリマーや公知の解重合性ポリマーからなる樹脂微粒子を挙げることができる。通常の線状ポリマーは、熱分解時にポリマーの分子鎖がランダムに切断され、解重合性ポリマーは、熱分解時にポリマーが単

量体に分解するポリマーである。いずれも、低分子量体、あるいは、 CO_2 まで分解することによって、焼成膜F Bから消失する。この場合の微粒子の分解温度は $200\sim 320^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $230\sim 260^\circ\text{C}$ であることが更に好ましい。分解温度が 200°C 以上であれば、塗布液に高沸点溶剤を使用した場合も成膜を行うことができ、焼成ユニット20における焼成条件の選択の幅が広がる。また、分解温度が 320°C 未満であれば、焼成膜F Bに熱的なダメージを与えることなく微粒子のみを消失させることができる。

[0120] [巻き取り部(2)]

図6は、除去ユニット30の+Y側の構成を概略的に示す斜視図である。

図6に示すように、除去ユニット30の+Y側には、多孔性樹脂膜Fを搬出する搬出口30bが設けられている。搬出口30bから搬出された多孔性樹脂膜Fは、巻き取り部60によって巻き取られる。

[0121] 巻き取り部60は、軸受61に軸部材S Fが装着された構成となっている。軸部材S Fは、搬出口30bから搬出された多孔性樹脂膜Fを巻き取ってロール体R Fを形成する。軸部材S Fは、軸受61に対して着脱可能に設けられる。軸部材S Fは、軸受61に装着される場合、X方向に平行な軸線の周りに回転可能となるように支持される。巻き取り部60は、軸受61に装着される軸部材S Fを回転させる不図示の駆動機構を有している。駆動機構によって軸部材S Fを回転させることにより、多孔性樹脂膜Fが巻き取られるようになっている。ロール体R Fが形成された状態で軸部材S Fを軸受61から取り外すことにより、ロール体R Fを回収することが可能となる。

[0122] [製造方法]

次に、上記のように構成された製造システムS Y Sを用いて多孔性樹脂膜Fを製造する動作の一例を説明する。図7(a)～(f)は、多孔性樹脂膜Fの製造過程の一例を示す図である。

[0123] まず、塗布ユニット10において、未焼成膜F Aを形成する。塗布ユニッ

ト 10 では、基材送出口ローラ 11 a を回転させて帯状基材 S 1 を送り出し、帯状基材 S 1 を支持ローラ 11 b ~ 11 d に掛けた後、基材巻取ローラ 11 e で巻き取らせる。その後、基材送出口ローラ 11 a から帯状基材 S 1 を順次送り出すと共に、基材巻取ローラ 11 e で巻き取りを行う。帯状基材 S 1 は、支持ローラ 11 b ~ 11 d によって下面 S 1 b が案内された状態で送られる。

[0124] この状態で、第 1 ノズル 12 を第 1 位置 P 1 に配置させ、吐出口 12 a を +Y 方向に向ける。これにより、帯状基材 S 1 のうち支持ローラ 11 b によって支持される部分に吐出口 12 a が向けられる。その後、吐出口 12 a から第 1 塗布液 Q 1 を吐出させる。第 1 塗布液 Q 1 は、吐出口 12 a から +Y 方向に向けて吐出され、帯状基材 S 1 に到達した後、帯状基材 S 1 の移動に伴って帯状基材 S 1 の上面 S 1 a に塗布される。これにより、図 7 (a) に示すように、帯状基材 S 1 の上面 S 1 a に第 1 塗布液 Q 1 による第 1 塗布膜 F 1 が形成される。第 1 塗布膜 F 1 には、樹脂材料 A 1 に微粒子 A 2 が所定の体積比で含まれる。

[0125] 第 1 塗布膜 F 1 は、帯状基材 S 1 の移動に伴って +Z 方向に移動する。第 1 塗布膜 F 1 が乾燥部 14 に到達した場合、気体噴出ノズル 14 b の噴出口 14 f から加熱気体を噴出させ、第 1 塗布膜 F 1 の表面を乾燥させる。また、排気口 14 j に接続される不図示の排気機構を作動させることにより、第 1 塗布膜 F 1 に噴射された加熱気体が吸入口 14 i、隙間 14 h 及び排気口 14 j を介して排気される。これにより、加熱気体が第 1 ノズル 12 側又は第 2 ノズル 13 側に漏れ出すのを防止でき、吐出口 12 a 及び 13 a の乾燥を抑制できる。

[0126] 続いて、第 2 ノズル 12 を第 2 位置 P 2 に配置させ、吐出口 13 a を -Z 方向に向ける。これにより、帯状基材 S 1 のうち支持ローラ 11 c によって支持される部分に吐出口 13 a が向けられる。帯状基材 S 1 の移動に伴って第 1 塗布膜 F 1 が吐出口 13 a の -Z 側に到達した場合、吐出口 13 a から第 2 塗布液 Q 2 を吐出させる。第 2 塗布液 Q 2 は、吐出口 13 a から -Z 方

向に向けて吐出され、帯状基材 S 1 に形成された第 1 塗布膜 F 1 上に到達した後、帯状基材 S 1 の移動に伴って第 1 塗布膜 F 1 上に塗布される。これにより、図 7 (b) に示すように、第 1 塗布膜 F 1 上に第 2 塗布液による第 2 塗布膜 F 2 が形成される。第 2 塗布膜 F 2 には、樹脂材料 A 1 に微粒子 A 2 が所定の体積比で含まれる。なお、微粒子の含有率は、第 1 塗布膜 F 1 の方が第 2 塗布膜 F 2 よりも大きく設定される。乾燥部 1 4 によって第 1 塗布膜 F 1 の表面が乾燥した状態となっているため、第 1 塗布膜 F 1 上に第 2 塗布膜 F 2 との間で微粒子 A 2 等がほとんど混ざり合うことなく、第 1 塗布膜 F 1 及び第 2 塗布膜 F 2 の微粒子の含有率が維持される。

[0127] なお、帯状基材 S 1 のうち支持ローラ 1 1 b、1 1 c によって支持される部分に吐出口 1 2 a、1 3 a を向けた状態で第 1 塗布液 Q 1 及び第 2 塗布液 Q 2 が塗布されるため、第 1 塗布液 Q 1 及び第 2 塗布液 Q 2 が帯状基材 S 1 に到達するときに帯状基材 S 1 に作用する力が支持ローラ 1 1 b、1 1 c によって受けられる。このため、帯状基材 S 1 の撓みや振動等の発生が抑制され、帯状基材 S 1 上に均一な厚さで安定して第 1 塗布膜 F 1 及び第 2 塗布膜 F 2 が形成される。

[0128] 続いて、帯状基材 S 1 が移動し、第 1 塗布膜 F 1 及び第 2 塗布膜 F 2 の積層部分が主加熱部 1 5 のチャンバー 1 5 a 内に搬入された場合、主加熱部 1 5 において第 1 塗布膜 F 1 及び第 2 塗布膜 F 2 の乾燥を行う。主加熱部 1 5 では、ヒータ 1 5 b を用いて、例えば 5 0℃～1 0 0℃程度の温度で第 1 塗布膜 F 1 及び第 2 塗布膜 F 2 を加熱する。この温度範囲であれば、帯状基材 S 1 に歪みや変形等が発生することなく、第 1 塗布膜 F 1 及び第 2 塗布膜 F 2 を加熱できる。第 1 塗布膜 F 1 及び第 2 塗布膜 F 2 の積層体を乾燥することにより、図 7 (c) に示すように、未焼成膜 F A が形成される。

[0129] 未焼成膜 F A が形成された後、帯状基材 S 1 の移動によって未焼成膜 F A が副加熱部 1 6 に到達した場合、所定温度に加熱された気体を副加熱部 1 6 から未焼成膜 F A に噴出させ、未焼成膜 F A を加熱する。これにより、未焼成膜 F A が帯状基材 S 1 から剥離しやすくなる。

[0130] 続いて、帯状基材 S 1 が移動し、未焼成膜 F A の先端部分が剥離部 1 7 に到達した場合には、例えば作業者の手作業により、この先端部分を帯状基材 S 1 から剥離する。本実施形態では、帯状基材 S 1 の材料として例えば P E T が用いられているため、第 1 塗布膜 F 1 及び第 2 塗布膜 F 2 を乾燥させて未焼成膜 F A を形成した場合、帯状基材 S 1 から剥がれやすくなるため、作業者は容易に剥離を行うことができる。

[0131] 未焼成膜 F A の先端部分を剥離した後、引き続き帯状基材 S 1 が移動し、第 1 ノズル 1 2 によって第 1 塗布膜 F 1 が形成される。また、引き続き第 2 ノズル 1 3 によって第 2 塗布膜 F 2 が形成され、主加熱部 1 5 によって未焼成膜 F A が形成される。これにより、未焼成膜 F A が帯状に形成され、主加熱部 1 5 から + Y 側に搬出される未焼成膜 F A の長さが徐々に長くなる。作業者は、剥離部 1 7 において未焼成膜 F A を剥離し続ける。そして、剥離された未焼成膜 F A の先端が巻き取り部 4 0 の軸部材 S F に到達する長さになった場合、作業者は手作業によって未焼成膜 F A を搬出口ローラ 1 1 f に掛けると共に、未焼成膜 F A の先端部分を軸部材 S F に取り付ける。その後、未焼成膜 F A が順次形成され、剥離されていくのに応じて、巻き取り部 4 0 で軸部材 S F を回転させる。これにより、剥離された未焼成膜 F A が順次塗布ユニット 1 0 から搬出され、巻き取り部 4 0 の軸部材 S F によって巻き取られてロール体 R が形成される。ロール体 R を構成する未焼成膜 F A は、図 7 (d) に示すように、帯状基材 S 1 から剥離された状態となり、表面及び裏面が共に露出する。

[0132] なお、未焼成膜 F A の先端部分を剥離する作業、及び剥離した先端部分を軸部材 S F に装着する作業等については、作業者が手作業で行う態様に限られず、例えばマニピュレータや剥離用部材等を用いて自動で行ってもよい。また、未焼成膜 F A の剥離性を高めるため、帯状基材 S 1 の表面に離型層を形成しておいてもよい。

[0133] 所定の長さの未焼成膜 F A が軸部材 S F に巻き取られた後、未焼成膜 F A をカットすると共に、軸部材 S F をロール体 R ごと軸受 4 1 から取り外す。

そして、新たな軸部材S Fを巻き取り部4 0の軸受4 1に装着し、未焼成膜F Aの切り取り端部をこの軸部材S Fに取り付けて回転させ、未焼成膜F Aを引き続き形成することにより、新たなロール体Rを作成可能である。

[0134] 一方、例えば作業者は、軸受4 1からロール体Rごと取り外した軸部材S Fを送り出し部5 0に搬送し、軸受5 1に装着する。この軸部材S Fの搬送動作及び装着動作は、マニピュレータや搬送装置等を用いて自動で行ってもよい。軸部材S Fを軸受5 1に装着した後、軸部材S Fを回転させることでロール体Rから未焼成膜F Aが順次引き出され、未焼成膜F Aが焼成ユニット2 0のチャンバー2 1内に搬入される。なお、未焼成膜F Aの先端をチャンバー2 1に搬入する場合には、作業者が手作業で行ってもよいし、マニピュレータ等を用いて自動的に行ってもよい。

[0135] チャンバー2 1内に搬入された未焼成膜F Aは、搬送ベルト2 3 a上に載置され、搬送ベルト2 3 aの回転に従って+ Y方向に搬送される。なお、テンションローラ2 3 d、2 3 eを用いてテンションの調整を行ってもよい。そして、未焼成膜F Aを搬送させつつ、加熱部2 2を用いて未焼成膜F Aの焼成が行われる。

[0136] 焼成時の温度は、未焼成膜F Aの構造により異なるが、1 2 0℃～3 7 5℃程度であることが好ましく、更に好ましくは1 5 0℃～3 5 0℃である。また、微粒子に有機材料が含まれる場合は、その熱分解温度よりも低い温度に設定する必要がある。なお、塗布液がポリアミド酸を含む場合、この焼成においてはイミド化を完結させることが好ましいが、未焼成膜F Aがポリイミド、ポリアミドイミド又はポリアミドから構成され、焼成ユニット2 0により未焼成膜F Aに対し高温処理を行う場合はこの限りでない。

[0137] また、焼成条件は、例えば、塗布液がポリアミド酸及び／又はポリイミドを含む場合、室温から3 7 5℃までを3時間で昇温させた後、3 7 5℃で2 0分間保持させる方法や、室温から5 0℃刻みで段階的に3 7 5℃まで昇温（各ステップ2 0分保持）し、最終的に3 7 5℃で2 0分保持させる等の段階的な加熱を行ってもよい。また、未焼成膜F Aの端部をS U S製の型枠等

に固定し変形を防ぐようにしてもよい。

[0138] このような焼成により、図7（e）に示すように、焼成膜F Bが形成される。焼成膜F Bでは、イミド化又は高温処理された樹脂層A 3の内部に微粒子A 2が含まれている。焼成膜F Bの膜厚は、例えばマイクロメータ等で複数の箇所の厚さを測定し平均することで求めることができる。好ましい平均膜厚としては、セパレータ等に用いられる場合は、 $3\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0139] 焼成ユニット20において形成された焼成膜F Bは、焼成ユニット20から搬出されると、巻き取られることなく、除去ユニット30に搬入される。なお、焼成膜F Bの先端部分を除去ユニット30に搬入する場合には、作業者が手作業で行ってもよいし、マニピュレータ等を用いて自動的に行ってもよい。

[0140] 除去ユニット30に搬入された焼成膜F Bは、搬送ベルト35 a上に載置され、搬送ベルト35 aの回転に従って+Y方向に搬送される。除去ユニット30では、焼成膜F Bの搬送に伴い、まずはエッチング部32において微粒子A 2の除去が行われる。微粒子A 2の材質として例えばシリカが用いられる場合、エッチング部32では、低濃度のフッ化水素水等のエッチング液に焼成膜F Bが浸される。これにより、微粒子A 2がエッチング液に溶解して除去され、図7（f）に示すように、樹脂層A 3の内部に多孔部A 4が含まれた多孔性樹脂膜Fが形成される。

[0141] その後、搬送ベルト35 aの回転に従って、多孔性樹脂膜Fが洗浄部33及び乾燥部34に順に搬入される。洗浄部33では、洗浄液によって多孔性樹脂膜Fが洗浄され、液切りが行われる。また、乾燥部34では、液切り後の多孔性樹脂膜Fが加熱され、洗浄液が除去される。そして、多孔性樹脂膜Fが除去ユニット30から搬出され、巻き取り部60の軸部材S Fによって巻き取られる。

[0142] 以上のように、本実施形態に係る塗布ユニット10は、所定方向に移動す

る帯状基材 S 1 と、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリ
アミドの樹脂材料 A 1 及び微粒子 A 2 を含む第 1 塗布液 Q 1 を帯状基材 S 1
上に塗布して第 1 塗布膜 F 1 を形成する第 1 ノズル 1 2 と、樹脂材料 A 1 及
び微粒子 A 2 を含み、少なくとも第 1 塗布液 Q 1 に対して微粒子 A 2 の含有
率が異なる第 2 塗布液 Q 2 を第 1 塗布膜 F 1 上に塗布して第 2 塗布膜 F 2 を
形成する第 2 ノズル 1 3 と、を備えるため、未焼成膜 F A には微粒子 A 2 の
含有率の異なる 2 つの層を形成することができる。

[0143] このため、未焼成膜 F A を焼成して焼成膜 F B を形成し、焼成膜 F B から
微粒子 A 2 を除去して多孔性樹脂膜 F を形成した場合に、多孔性樹脂膜 F の
うち第 1 塗布膜 F 1 に対応する層では、第 2 塗布膜 F 2 に対応する層に対し
て、多孔部の孔が均一で稠密に形成される。このような多孔性樹脂膜 F をリ
チウムイオン電池等のセパレータとして用いる場合、第 1 塗布膜 F 1 側を負
極面側に配置することにより、イオンがスムーズに移動するため、電池の電
気的特性を向上させることができる。また、同じ空孔率の多孔性のイミド系
樹脂膜を第 1 塗布液 Q 1 のみで形成した場合よりも膜としての強度を確保す
ることができる。このように、本実施形態に係る塗布ユニット 1 0 を用いて
形成された未焼成膜 F A をもとにして多孔性樹脂膜 F を製造することにより
、高品質な多孔性樹脂膜 F を得ることができる。

[0144] また、本実施形態に係る製造システム S Y S は、上記塗布ユニット 1 0 を
含むため、上記の未焼成膜 F A の形成、未焼成膜 F A の焼成（焼成膜 F B の
形成）、及び微粒子 A 2 の除去（多孔性樹脂膜 F の形成）の 3 つの工程を一
連の流れで行うことができる。これにより、多孔性樹脂膜 F の製造効率を向
上させることができる。

[0145] また、基材として、帯状に形成された帯状基材（S 1）が用いられるため
、帯状の未焼成膜（F A）を形成することができる。そのため、ロール・ツ
ー・ロール方式などの製造工程に適用可能であり、効率的に多孔性のイミド
系樹脂膜（多孔性樹脂膜 F）を形成することができる。

[0146] また、帯状基材（S 1）の下面（S 1 b）を案内する第 1 ローラ（支持口

ーラ 1 1 b) 及び第 2 ローラ (支持ローラ 1 1 c) を備え、第 2 塗布部 (第 2 ノズル 1 3) が、第 2 ローラに対応して配置されるため、第 2 液体 (第 2 塗布液 Q 2) が帯状基材に到達するときに帯状基材に作用する力が第 2 ローラによって受けられる。このため、帯状基材の撓みや振動等の発生が抑制され、帯状基材上に均一な厚さで安定して第 2 層 (第 2 塗布膜 F 2) が形成される。

[0147] また、第 1 ローラ (支持ローラ 1 1 b) 及び第 2 ローラ (支持ローラ 1 1 c) が、上下方向の位置が異なって配置され、第 1 塗布部 (第 1 ノズル 1 2) 及び第 2 塗布部 (第 2 ノズル 1 3) が、それぞれの塗布方向が互いに交差するように配置されるため、異なる高さ位置で第 1 層 (第 1 塗布膜 F 1) 及び第 2 層 (第 2 塗布膜 F 2) を形成することができる。これにより、スペースを効率的に利用して第 1 塗布部及び第 2 塗布部を配置することができる。

[0148] また、第 1 塗布部 (第 1 ノズル 1 2) 及び第 2 塗布部 (第 2 ノズル 1 3) のそれぞれが、基材 (帯状基材 S 1) に対して近接及び離間する方向に移動可能に形成されるため、第 1 塗布部及び第 2 塗布部と基材との間の距離を調整することができる。

[0149] また、第 1 塗布部 (第 1 ノズル 1 2) と第 2 塗布部 (第 2 ノズル 1 3) との間に、少なくとも第 1 層 (第 1 塗布膜 F 1) の表面を乾燥させるための乾燥部 (1 4) を備えるため、第 1 塗布膜 F 1 と第 2 塗布膜 F 2 との間で樹脂材料や微粒子等が混合するのを防ぐことができる。

[0150] また、基材 (帯状基材 S 1) 上の第 1 層 (第 1 ノズル 1 2) 及び第 2 層 (第 2 ノズル 1 3) からなる積層体 (F 3) を加熱する加熱部 (1 5、1 6) を備えるため、微粒子の含有率が異なる 2 層を有する未焼成膜 F A を形成することができる。

[0151] また、加熱部 (1 5、1 6) は、積層体 (F 3) を加熱する主加熱部 (1 5) と、主加熱部から搬送された積層体 (未焼成膜 F A) を所定温度に加熱する副加熱部 (1 6) と、を含むため、未焼成膜 F A を効率的に形成できると共に、未焼成膜 F A を基材 (帯状基材 S 1) から剥離しやすい状態とする

ことができる。

[0152] また、基材（帯状基材S 1）上の第1層（第1塗布膜F 1）及び第2層（第2塗布膜F 2）からなる積層体（未焼成膜F A）を基材から剥離する剥離部（1 7）を備えるため、未焼成膜F Aを効率的に剥離することができる。

[0153] [変形例1]

上記第1実施形態では、第1ノズル1 2について、帯状基材S 1のうち支持ローラ1 1 bによって支持される部分に吐出口1 2 aを向けた状態で第1塗布液Q 1を塗布する場合を例に挙げて説明したが、これに限定するものではない。

[0154] 図8（a）及び（b）は、変形例に係る塗布ユニット1 0 A、1 0 Bの部の構成例を示す図である。

図8（a）に示すように、塗布ユニット1 0 Aでは、支持ローラ1 1 bから+Z側にずれた位置に吐出位置P 1 Aが設定されている。この場合、第1ノズル1 2は、帯状基材S 1のうち支持ローラ1 1 bの支持から外れた部分（例えば、+Z側に外れた部分）に吐出口1 2 aを向けた状態で第1塗布液Q 1を塗布する。帯状基材S 1の下面S 1 bと支持ローラ1 1 bとの間に異物が挟まる場合、帯状基材S 1側が盛り上がるように突起が形成される場合がある。このような突起が形成された部分に第1塗布液Q 1を塗布すると、第1塗布膜F 1にピンホール等が形成されるおそれがある。これに対して、本変形例では、帯状基材S 1のうち支持ローラ1 1 bの支持から外れた部分に第1塗布液Q 1を到達させることにより、第1塗布膜F 1にピンホール等が形成されるのを防ぐことができる。

[0155] また、図8（b）に示すように、塗布ユニット1 0 Bでは、支持ローラ1 1 bと支持ローラ1 1 cとの間に別の支持ローラ1 1 gを配置し、帯状基材S 1が支持ローラ1 1 b、支持ローラ1 1 g、支持ローラ1 1 cによって案内される状態となっている。また、塗布ユニット1 0 Bでは、支持ローラ1 1 bから+Z側にずれた位置に吐出位置P 1 Bが設定されている。この場合、第1ノズル1 2は、帯状基材S 1のうち支持ローラ1 1 bと支持ローラ1

1 g とで支持される間の部分に吐出口 1 2 a を向けた状態で第 1 塗布液 Q 1 を吐出する。これにより、上記同様に、第 1 塗布膜 F 1 にピンホール等が形成されるのを防ぐことができる。

[0156] [第 2 実施形態]

次に、第 2 実施形態を説明する。図 9 は、第 2 実施形態に係る塗布ユニット 2 1 0 の一例を示す図である。上記実施形態では、基材として P E T 等の樹脂材料によって形成された帯状基材 S 1 が用いられる構成を例に挙げて説明したが、本実施形態では帯状基材の材料等が第 1 実施形態とは異なっている。以下、第 1 実施形態との相違点を中心に説明する。

[0157] 図 9 に示すように、本実施形態に係る塗布ユニット 2 1 0 の搬送部 2 1 1 では、基材として、ステンレス鋼等の金属材料によって形成された帯状基材 S 2 が用いられている。帯状基材 S 2 が金属材料で形成されることにより、シワ等が形成されにくくなる。帯状基材 S 2 は、無端状に形成されており、支持ローラ 2 1 1 a と、支持ローラ 1 1 b、1 1 c、1 1 d と、支持ローラ 2 1 1 e との間にテンションを有するように掛け渡されている。したがって、帯状基材 S 2 の下面 S 2 b は、支持ローラ 2 1 1 a、1 1 b、1 1 c、1 1 d、2 1 1 e によって案内される。各帯状基材 S 2 は、これらの支持ローラ 2 1 1 a、1 1 b、1 1 c、1 1 d、2 1 1 e の間を、例えば図 9 の時計回りの方向に循環する。

[0158] また、第 1 ノズル 1 2 は、帯状基材 S 2 の上面 S 2 a に第 1 塗布膜 F 1 を形成する。また、第 2 ノズル 1 3 は、帯状基材 S 2 の上面 S 2 a に第 1 塗布膜 F 1 に重ねて第 2 塗布膜 F 2 を形成する。

[0159] 主加熱部 1 5 では、帯状基材 S 2 上に形成された積層体 F 3 が加熱される。帯状基材 S 2 が金属材料によって形成されるため、樹脂材料で形成された基材を用いる場合に比べて、主加熱部 1 5 における加熱温度を高く設定することができる。このため、高温かつ短時間で加熱を行うことができるため、未焼成膜 F A を効率的に形成することができる。なお、帯状基材 S 2 の上面 S 2 a は、形成した未焼成膜 F A を剥離しやすくするように、例えば鏡面に

形成されている。なお、上面 S 2 a には、予め剥離剤などによって剥離層が形成されてもよい。

[0160] 支持ローラ 2 1 1 e と支持ローラ 2 1 1 a との間には、洗浄部 2 1 2 が配置されている。洗浄部 2 1 2 は、未焼成膜 F A が剥離された後の帯状基材 S 2 を洗浄する。洗浄部 2 1 2 は、帯状基材 S 2 の上面 S 2 a の異物を除去する除去部を有している。また、洗浄部 2 1 2 は、イオナイザーなどの除電部を有し、帯状基材 S 2 を除電可能な構成であってもよい。

[0161] このように、本実施形態では、帯状基材 (S 2) が、無端状に形成されて循環するため、帯状基材を形成する資材を節約することができ、低コスト化を図ることができる。また、帯状基材 (S 2) が金属材料で形成されるため、帯状基材が樹脂材料で形成される場合に比べて、シワ等が形成されにくく、耐久性に優れた構成となる。これにより、安定的に未焼成膜 F A を形成することができる。

[0162] [第 3 実施形態]

次に、第 3 実施形態を説明する。図 10 は、第 3 実施形態に係る塗布ユニット 3 1 0 の一例を示す図である。本実施形態では、帯状基材 S 1 を搬送する搬送部 3 1 1 の構成が第 1 実施形態とは異なっている。以下、第 1 実施形態との相違点を中心に説明する。

[0163] 図 10 に示すように、搬送部 3 1 1 は、第 1 実施形態と同様、帯状基材 (基材) S 1 と、基材送出口ローラ 1 1 a と、支持ローラ (第 1 ローラ) 1 1 b と、支持ローラ (第 2 ローラ) 1 1 c と、支持ローラ 1 1 d と、基材巻取ローラ 1 1 e と、搬出口ローラ 1 1 f とを有する。

[0164] また、搬送部 3 1 1 は、搬送部材 S 3 と、支持ローラ 3 1 1 a、3 1 1 e とを有する。搬送部材 S 3 は、帯状に形成され、例えばステンレス鋼などの金属材料を用いて無端状に形成されている。搬送部材 S 3 は、支持ローラ 3 1 1 a と、支持ローラ 1 1 b、1 1 c、1 1 d と、支持ローラ 3 1 1 e との間にテンションを有するように掛け渡されている。したがって、搬送部材 S 3 の下面は、支持ローラ 3 1 1 a、1 1 b、1 1 c、1 1 d、3 1 1 e によ

って案内される。搬送部材 S 3 は、これらの支持ローラ 3 1 1 a、1 1 b、1 1 c、1 1 d、3 1 1 e の間を、例えば図 1 0 の時計回りの方向に循環する。

[0165] 帯状基材 S 1 は、帯状に形成されている。帯状基材 S 1 は、基材送出口ローラ 1 1 a から送り出され、テンションを有するように搬送部材 S 3 に架け渡されて、基材巻取ローラ 1 1 e によって巻き取られる。したがって、帯状基材 S 1 の下面 S 1 b は、搬送部材 S 3 によって案内される。

[0166] また、第 1 ノズル 1 2 は、搬送部材 S 3 に支持された帯状基材 S 1 の上面 S 1 a に第 1 塗布膜 F 1 を形成する。また、第 2 ノズル 1 3 は、搬送部材 S 3 に支持された帯状基材 S 1 の上面 S 1 a に第 1 塗布膜 F 1 に重ねて第 2 塗布膜 F 2 を形成する。このため、第 1 塗布膜 F 1 及び第 2 塗布膜 F 2 を安定して形成できる。

[0167] 主加熱部 1 5 では、帯状基材 S 1 上に形成された積層体 F 3 が加熱される。この帯状基材 S 1 は、搬送部材 S 3 上に重ねて配置されるため、帯状基材 S 1 を単独で用いる場合に比べて、シワ等が形成されにくく、耐久性に優れた構成となる。また、樹脂材料を用いて形成された帯状基材 S 1 が表面側に配置されるため、剥離性に優れた構成となる。このため、搬送部材 S 3 の表面を鏡面にする必要が無い。このため、効率よくかつ安定的に未焼成膜 F A を形成することができる。

[0168] 剥離部 1 7 では、帯状基材 S 1 上に形成された未焼成膜 F A が剥離される。したがって、金属材料の帯状基材に形成された未焼成膜 F A を剥離する場合に比べて、容易に剥離を行うことができる。

[0169] なお、支持ローラ 3 1 1 e と支持ローラ 3 1 1 a との間には、洗浄部 3 1 2 が配置されている。洗浄部 3 1 2 は、搬送部材 S 3 を洗浄する。洗浄部 3 1 2 は、搬送部材 S 3 の上面 S 3 a の異物を除去する除去部を有している。これにより、搬送部材 S 3 と帯状基材 S 1 との間に異物が挟まるのを防ぐことができるため、未焼成膜 F A にピンホール等が形成されるのを抑制できる。また、洗浄部 3 1 2 は、イオナイザーなどの除電部を有し、搬送部材 S 3

を除電可能な構成であってもよい。

[0170] このように、本実施形態によれば、基材として、帯状に形成された帯状基材（S 1）が用いられ、少なくとも第 1 塗布部（第 1 ノズル 1 2）及び第 2 塗布部（第 2 ノズル 1 3）に対応する範囲において帯状基材を搬送する搬送部材（S 3）を備え、搬送部材が、帯状かつ無端状に形成されて循環するため、第 1 層（第 1 塗布膜 F 1）及び第 2 層（第 2 塗布膜 F 2）を安定して形成することができる。また、搬送部材（S 3）が、金属材料により形成されるため、帯状基材 S 1 にシワ等が形成されにくく、耐久性に優れた構成となる。

[0171] [変形例 2]

上記第 3 実施形態では、支持ローラ 1 1 b から支持ローラ 1 1 c にかけて、帯状基材 S 1 が搬送部材 S 3 上に支持された状態で搬送される場合を例に挙げて説明したが、これに限定するものではない。

[0172] 図 1 1 は、変形例に係る塗布ユニット 3 1 0 A の一部の構成例を示す図である。

図 1 1 に示すように、支持ローラ 1 1 b と支持ローラ 1 1 c との間には、補助ローラ 1 1 h が設けられている。この補助ローラ 1 1 h は、帯状基材 S 1 と搬送部材 S 3 との間に配置され、帯状基材 S 1 をテンションが掛かった状態で支持する。補助ローラ 1 1 h は、搬送部材 S 3 とは非接触に設けられる。したがって、支持ローラ 1 1 b と支持ローラ 1 1 c との間では、帯状基材 S 1 が搬送部材 S 3 から離れた状態で搬送される。

[0173] また、第 1 ノズル 1 2 は、帯状基材 S 1 のうち支持ローラ 1 1 b の支持から外れた部分（例えば、+ Z 側に外れた部分）に吐出口 1 2 a を向けた状態で第 1 塗布液 Q 1 を塗布する。これにより、帯状基材 S 1 の下面と搬送部材 S 3 との間に異物が挟まっている場合であっても、第 1 塗布膜 F 1 にピンホール等が形成されるのを防ぐことができる。

[0174] なお、乾燥部 1 4 は、例えば支持ローラ 1 1 b と補助ローラ 1 1 h との間に配置されるが、これに限定するものではなく、補助ローラ 1 1 h に対応し

て配置されてもよいし、補助ローラ 11h と支持ローラ 11c との間に配置されてもよい。

[0175] [第4実施形態]

次に、第4実施形態を説明する。図12は、第4実施形態に係る塗布ユニット410の一例を示す図である。本実施形態では、未焼成膜FAを巻き取るための巻き取り装置が塗布ユニット410に設けられる点で第1実施形態とは異なっている。以下、第1実施形態との相違点を中心に説明する。

[0176] 図12に示すように、塗布ユニット410には、巻き取り部（ロール体保持部）440が設けられている。巻き取り部440は、帯状基材S1から剥離され、支持ローラ11iによって送られた未焼成膜FAを巻き取る。巻き取り部440の構成は、第1実施形態の巻き取り部40の構成とほぼ同一となっている。例えば、巻き取り部440は、軸受441に軸部材SFが装着された構成となっている。軸部材SFは、支持ローラ11iによって送られた未焼成膜FAを巻き取ってロール体Rを形成する。軸部材SFは、軸受441に対して着脱可能に設けられる。巻き取り部440は、軸受441に装着される軸部材SFを回転させる不図示の駆動機構を有している。また、巻き取り部440では、未焼成膜FAのうち第1塗布膜F1側の面が外側に配置されるように未焼成膜FAを巻き取るようにする。例えば駆動機構によって軸部材SFを図18の反時計回りに回転させることにより、未焼成膜FAが巻き取られるようになっている。ロール体Rが形成された状態で軸部材SFを軸受441から取り外すことにより、ロール体Rを他のユニットに移動させることが可能となる。なお、未焼成膜FAが剥離された帯状基材S1は、基材巻取ローラ（巻き取り部）11eによって巻き取られる。

[0177] このように、本実施形態によれば、帯状基材（S1）のロール体（R）を保持するロール体保持部（巻き取り部440）と、ロール体から引き出された帯状基材を巻き取る巻き取り部（基材巻取ローラ11e）と、を備えるため、ロール体をロール・ツー・ロール方式などの製造工程に適用可能であり、効率的に多孔性のイミド系樹脂膜（多孔性樹脂膜F）を形成することがで

きる。また、未焼成膜F Aを剥離した後の帯状基材を巻き取り部で巻き取る
ことにより、効率的に帯状基材を回収することができる。

[0178] [変形例3]

上記実施形態では、巻き取り部40、60、440として、軸部材SFを
軸受41、61、441に着脱させる構成を例に挙げて説明したが、これに
限定するものではなく、例えば図13に示すような巻き取り装置90が用い
られてもよい。以下、巻き取り部40に代えて巻き取り装置90が用いられ
る場合を例に挙げて説明する。

[0179] 図13に示すように、巻き取り装置90は、フレーム91と、軸部材SF
と、軸受92と、駆動部93と、中継ローラ94a～94eと、ローラ支持
部95とを有する。フレーム91は、軸部材SF、軸受92、駆動部93、
中継ローラ94a～94e、ローラ支持部95の各部を支持する。

[0180] 軸部材SFは、塗布ユニット10から搬出された未焼成膜F Aを巻き取っ
てロール体Rを形成する。軸部材SFは、軸受92に対して着脱可能に設け
られている。軸部材SFは、軸受92に装着される場合、X方向に平行な軸
線の周りに回転可能となるように軸受92に支持される。ロール体Rが形成
された状態で軸部材SFを軸受92から取り外すことにより、ロール体Rを
他のユニットに移動又は回収することができる。

[0181] 中継ローラ94a～94eは、未焼成膜F Aのテンションを調整しつつ、
未焼成膜F Aを軸部材SFに送る。中継ローラ94a～94eは、例えば円
筒状に形成され、それぞれX方向に平行に配置されている。本実施形態では
、未焼成膜F Aは、中継ローラ94a、94b、94c、94d、94eの
順に架け渡されるが、これに限定されるものではなく、一部の中継ローラを
用いなくてもよい。なお、中継ローラ94a～94eのうち少なくとも1つ
は、ローラ支持部95によって移動可能であってもよい。例えば、ローラ支
持部95が中継ローラ94bをZ方向又はY方向に移動可能であってもよい
。また、ローラ支持部95によって、X軸に平行な軸線AXの周りに中継ロ
ーラ94bを回動させる構成であってもよい。この場合、中継ローラ94b

が移動（回転）する量（距離）を軸受 92 の巻取り速度にフィードバックさせることにより、未焼成膜 F A のテンションを一定に保つことが可能となる。また、中継ローラ 94 b の－Y 側にあり、支点軸を介して配置される移動可能な重り（不図示）を移動させて中継ローラ 94 b への負荷を変更する構成であってもよい。この場合、中継ローラ 94 b にかかる負荷を前記重りにより調整することで、未焼成膜 F A のテンションを調整することが可能となる。

[0182] 中継ローラ 94 a ～ 94 e は、X 方向に平行な配置に限られず、X 方向に対して傾いて配置されてもよい。また、中継ローラ R 21 ～ R 25 は、円筒形に限られず、テーパ型、ラジアル型、コンケイブ型等のクラウンが形成されたものが用いられてもよい。

[0183] なお、上記の巻き取り装置 90 は、巻き取り部 60 に代えて用いてもよい。また、未焼成膜 F A 等の膜を巻き取る場合とは反対の方向に軸部材 S F を回転させることにより、未焼成膜 F A 等の膜を送り出すことができる。このため、例えば上記の送り出し部 50 に代えて巻き取り装置 90 を用いることも可能である。

[0184] [セパレータ]

次に、実施形態に係るセパレータ 100 を説明する。図 14 は、リチウムイオン電池 200 の一例を示す模式図であり、一部が切り開かれた状態を示している。図 14 に示すように、リチウムイオン電池 200 は、正極端子を兼ねた金属ケース 201 と、負極端子 202 とを有している。金属ケース 201 の内部には、正極 201 a と、負極 202 a と、セパレータ 100 とが設けられており、不図示の電解液に浸されている。セパレータ 100 は、正極 201 a と負極 202 a との間に配置され、正極 201 a と負極 202 a との間の電氣的接触を防いでいる。正極 201 a としては、リチウム遷移金属酸化物が用いられ、負極 202 a としては、例えばリチウムやカーボン（グラファイト）等が用いられている。

[0185] 上記実施形態に記載の多孔性樹脂膜 F は、このリチウムイオン電池 200

のセパレータ１００として用いられる。この場合、例えば第１塗布膜Ｆ１が形成される面をリチウムイオン電池の負極２０２a側とすることにより、電池性能を向上することができる。なお、図１４では、角型のリチウムイオン電池２００のセパレータ１００を例に挙げて説明しているが、これに限定するものではない。上記の多孔性樹脂膜Ｆは、円筒型やラミネート型等のいずれのタイプのリチウムイオン電池のセパレータであっても用いることができる。なお、リチウムイオン電池のセパレータの他、上記の多孔性樹脂膜Ｆは、燃料電池電解質膜、ガス又は液体の分離用膜、低誘電率材料として使用することが可能である。

[0186] 以上、実施形態について説明したが、本発明は、上述した説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。

例えば、上記実施形態では、塗布ユニット１０の内部に設けられる剥離部１７において未焼成膜ＦＡを帯状基材Ｓ１から剥離する構成を例に挙げて説明したが、これに限定するものではない。例えば、塗布ユニット１０において未焼成膜ＦＡと帯状基材Ｓ１とを剥離せずに一体で巻き取り、塗布ユニット１０の外部で水などの液体中に浸しながら未焼成膜ＦＡを帯状基材Ｓ１から剥離してもよい。

[0187] また、未焼成膜ＦＡを液体に浸漬させる態様としては、未焼成膜ＦＡを帯状基材Ｓ１から剥離する場合に限定されない。例えば、帯状基材Ｓ１から剥離された後の未焼成膜ＦＡを水などの液体に浸漬させてもよい。これにより、未焼成膜ＦＡを焼成する際にシワが形成されるのを抑制できる。なお、帯状基材Ｓ１から剥離された未焼成膜ＦＡを水などの液体に浸漬させた後、当該未焼成膜ＦＡを強制する工程を有してもよい。強制する手段としては、当該未焼成膜ＦＡをプレスする工程が挙げられる。これにより、未焼成膜ＦＡを乾燥または焼成する際にシワが形成されるのを抑制できる。

[0188] また、上記実施形態及び変形例では、塗布ユニット１０は、搬送部１１と、第１ノズル（第１塗布部）１２と、第２ノズル（第２塗布部）１３と、乾燥

部 14 と、主加熱部（加熱部）15 と、副加熱部（加熱部）16 と、剥離部 17 とを有する構成であることを説明したが、これらのうち、副加熱部（加熱部）16 を除いた構成であってもよい。

また、上記実施形態及び変形例では、塗布ユニット 10 における塗布、焼成ユニット 20 における焼成、除去ユニット 30 における除去、の 3 つの工程を行う場合を例に挙げて説明したが、これに限定するものではない。例えば、塗布膜の材料としてポリイミド、ポリアミドイミド、又はポリアミドが用いられる場合、焼成を行わなくてもよい。このため、焼成を行わない場合、例えば焼成ユニット 20 と除去ユニット 30 との間に巻き取り装置及び送り出し装置等を設けることにより、塗布ユニット 10 で形成された未焼成膜 FA を、焼成ユニット 20 を介することなく、除去ユニット 30 に搬入させることが可能となる。また、焼成を行わない場合、多孔性のイミド系樹脂膜を製造する製造システムは、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリアミド及び微粒子を含む液体を基材に塗布して未焼成膜を形成する塗布ユニットと、前記塗布ユニット内又は前記塗布ユニット外で前記基材から剥離した前記未焼成膜から前記微粒子を除去する除去ユニットとを含む製造システムとすることができる。

[0189] また、上記実施形態及び変形例では、いわゆるロール・ツー・ロール方式によって多孔性樹脂膜 F を形成する構成を例に挙げて説明したが、これに限定するものではない。例えば、除去ユニット 30 における処理が終了した後、多孔性樹脂膜 F が除去ユニット 30 から搬出された場合に、巻き取り部 60 で巻き取らせることなく所定の長さで切断し、切断したものを回収してもよい。

符号の説明

[0190] S Y S …製造システム F …多孔性樹脂膜 FA …未焼成膜 S 1、S 2 …
帯状基材 S 1 b …下面 Q 1 …第 1 塗布液 F 1 …第 1 塗布膜 Q 2 …第
2 塗布液 F 2 …第 2 塗布膜 F 3 …積層体 R …ロール体 A 1 …樹脂材

料 A 2 …微粒子 A 3 …樹脂層 A 4 …多孔部 S 3 …搬送部材 1 0、
1 0 A、1 0 B、2 1 0、3 1 0、3 1 0 A、4 1 0…塗布ユニット 1 1
…搬送部 1 1 b…支持ローラ（第 1 ローラ） 1 1 c…支持ローラ（第 2
ローラ） 1 1 e…基材巻取ローラ（巻き取り部） 1 2…第 1 ノズル（第
1 塗布部） 1 3…第 2 ノズル（第 2 塗布部） 1 4…乾燥部 1 5…主加
熱部（加熱部） 1 6…副加熱部（加熱部） 1 7…剥離部

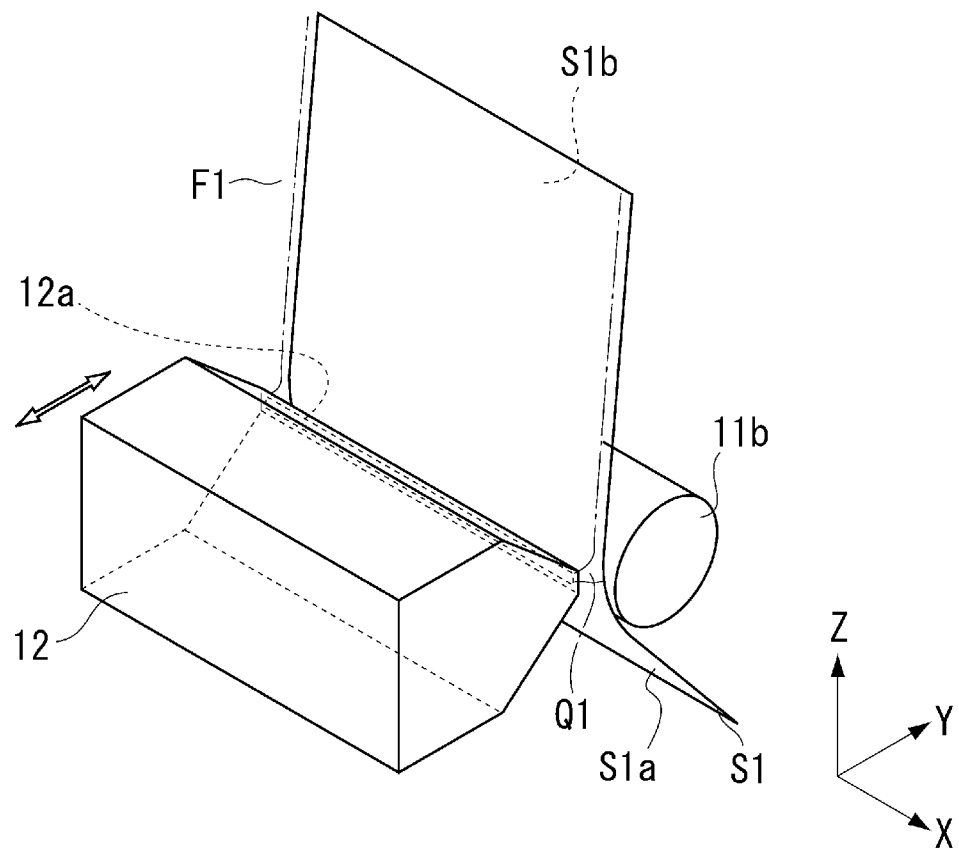
請求の範囲

- [請求項1] 多孔性のイミド系樹脂膜を形成するための塗布装置であって、
所定方向に移動する基材と、
ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリアミド、及び微粒子を含む第1液体を前記基材上に塗布して第1層を形成する第1塗布部と、
ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリアミド、及び微粒子を含み、少なくとも前記第1液体に対して微粒子の含有率が異なる第2液体を前記第1層上に塗布して第2層を形成する第2塗布部と、を備える塗布装置。
- [請求項2] 前記基材として、帯状に形成された帯状基材が用いられる請求項1記載の塗布装置。
- [請求項3] 前記帯状基材の下面を案内する第1ローラ及び第2ローラを備え、
前記第2塗布部は、前記第2ローラに対応して配置される請求項2に記載の塗布装置。
- [請求項4] 前記第1ローラ及び前記第2ローラは、上下方向の位置が異なって配置され、
前記第1塗布部及び前記第2塗布部は、それぞれの塗布方向が互いに交差するように配置される請求項3記載の塗布装置。
- [請求項5] 前記第1塗布部及び前記第2塗布部のそれぞれは、前記基材に対して近接及び離間する方向に移動可能に形成される請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の塗布装置。
- [請求項6] 前記第1塗布部と前記第2塗布部との間に、少なくとも前記第1層の表面を乾燥させるための乾燥部を備える請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の塗布装置。
- [請求項7] 前記基材上の前記第1層及び前記第2層からなる積層体を加熱する加熱部を備える請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の塗布装置。

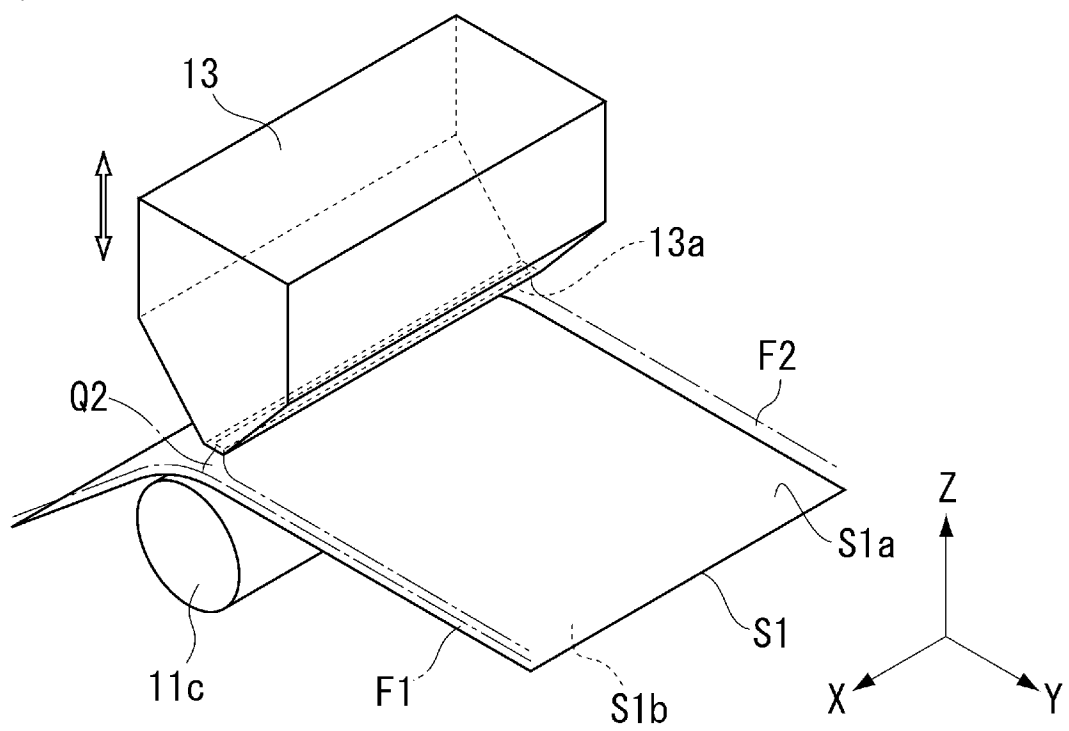
- [請求項8] 前記加熱部は、前記積層体を加熱する主加熱部と、前記主加熱部から搬送された前記積層体を所定温度に加熱する副加熱部と、を含む請求項7記載の塗布装置。
- [請求項9] 前記基材上の前記第1層及び前記第2層からなる積層体を前記基材から剥離する剥離部を備える請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の塗布装置。
- [請求項10] 前記帯状基材のロール体を保持するロール体保持部と、前記ロール体から引き出された前記帯状基材を巻き取る巻き取り部と、を備える請求項2記載の塗布装置。
- [請求項11] 前記帯状基材は、無端状に形成されて循環する請求項2記載の塗布装置。
- [請求項12] 前記基材として、帯状に形成された帯状基材が用いられ、
少なくとも前記第1塗布部及び前記第2塗布部に対応する範囲において前記帯状基材を搬送する搬送部材を備え、
前記搬送部材は、帯状かつ無端状に形成されて循環する請求項2～請求項12のいずれか1項に記載の塗布装置。
- [請求項13] 前記搬送部材は、金属材料により形成される請求項12記載の塗布装置。
- [請求項14] 多孔性のイミド系樹脂膜を製造する製造システムであって、
請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の塗布装置を含む多孔性のイミド系樹脂膜製造システム。

[図2]

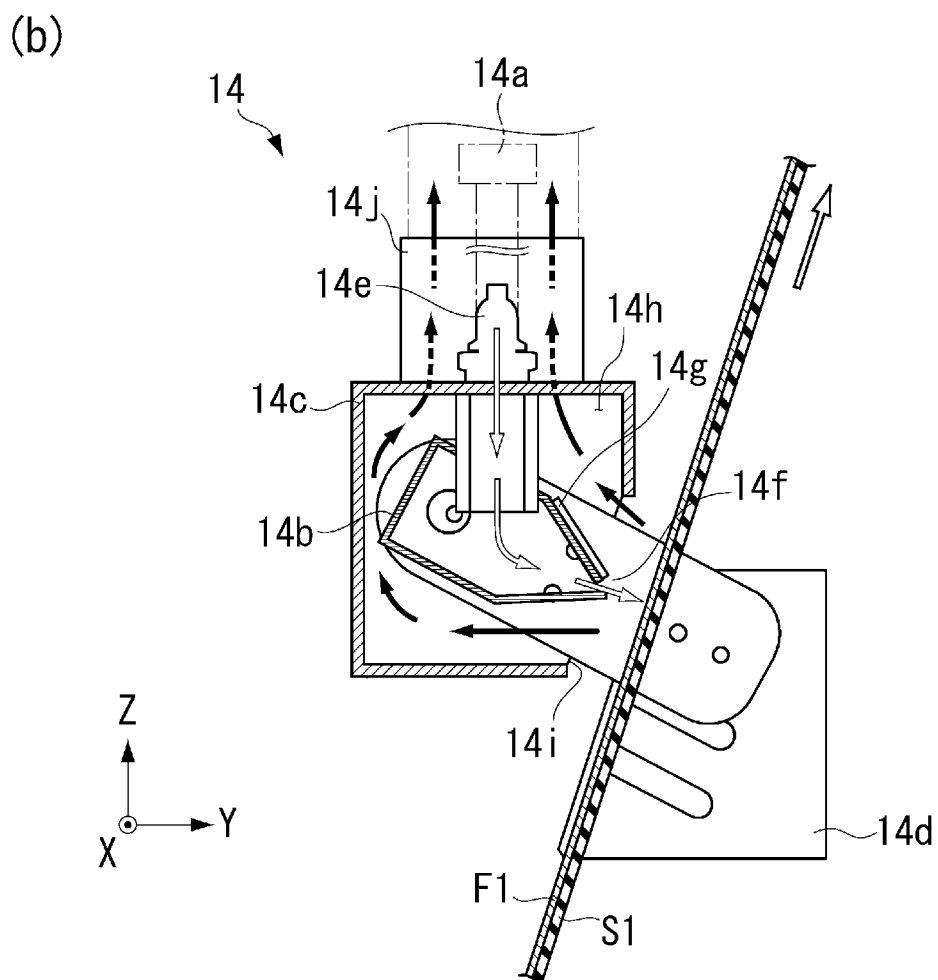
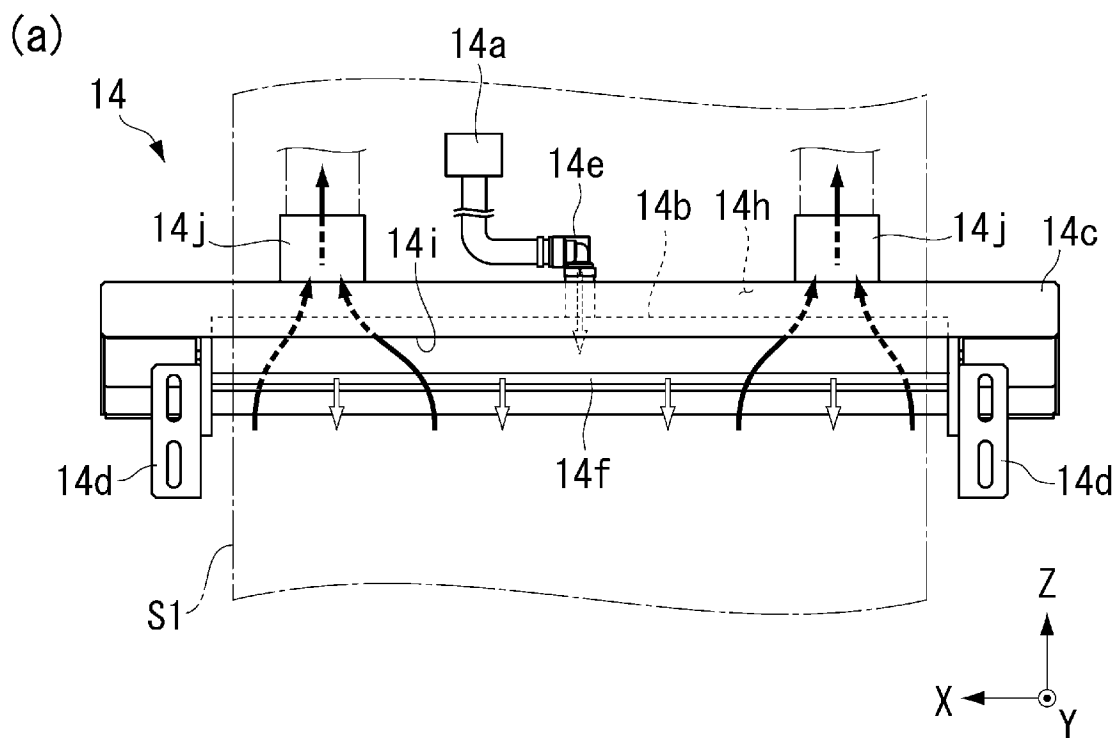
(a)



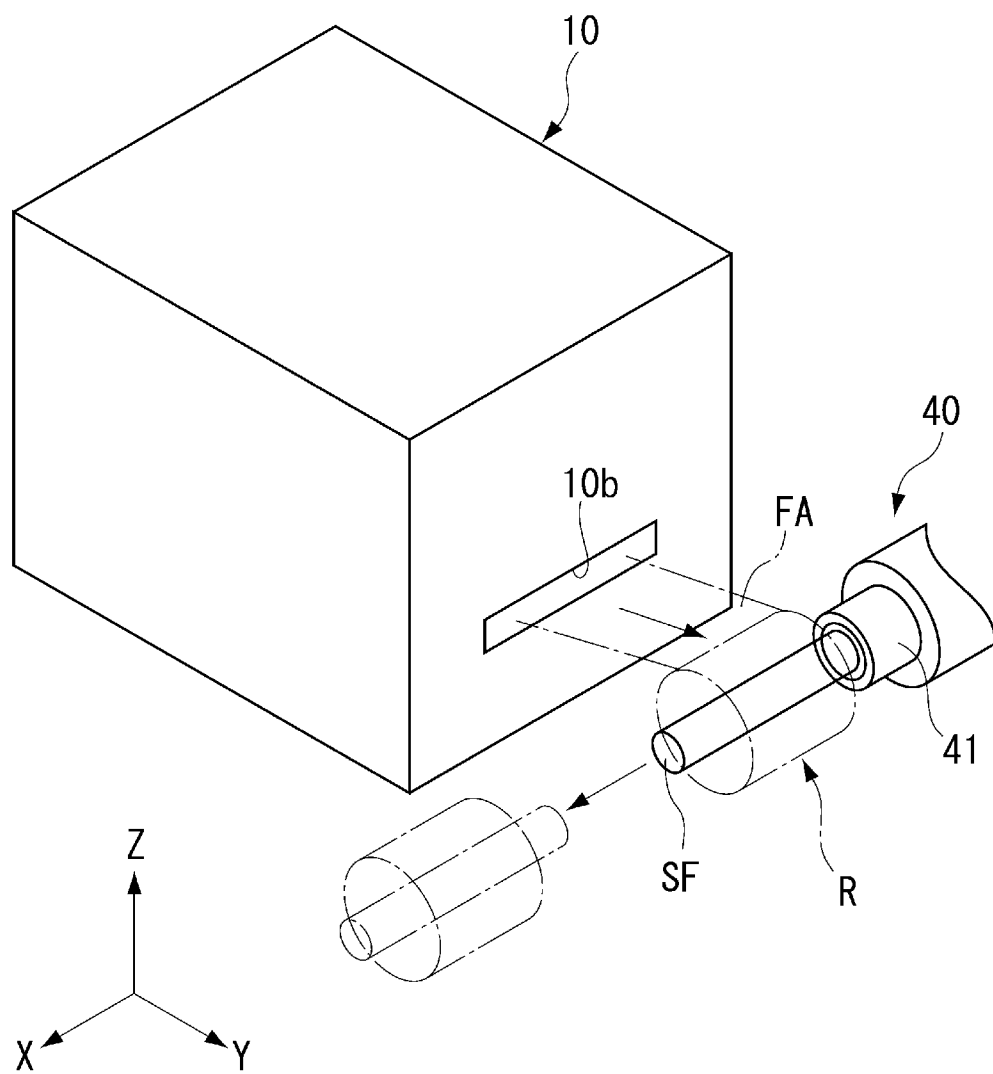
(b)



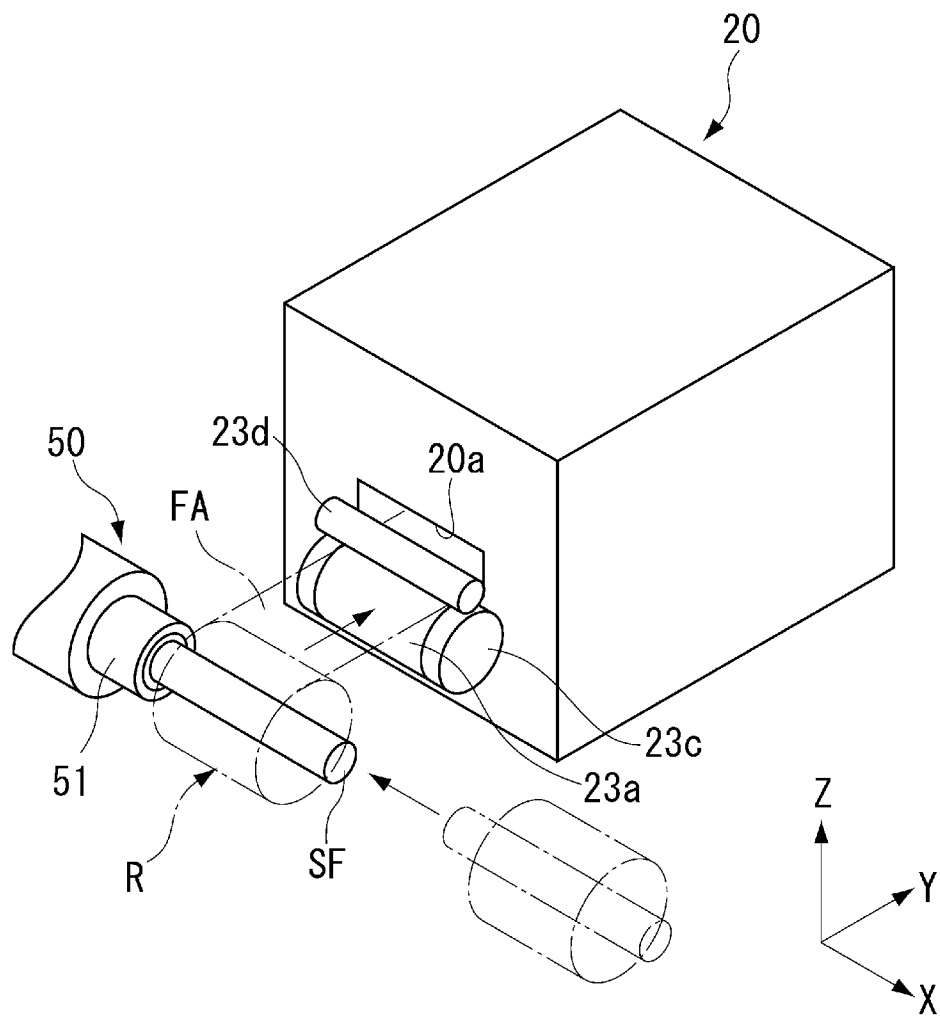
[図3]



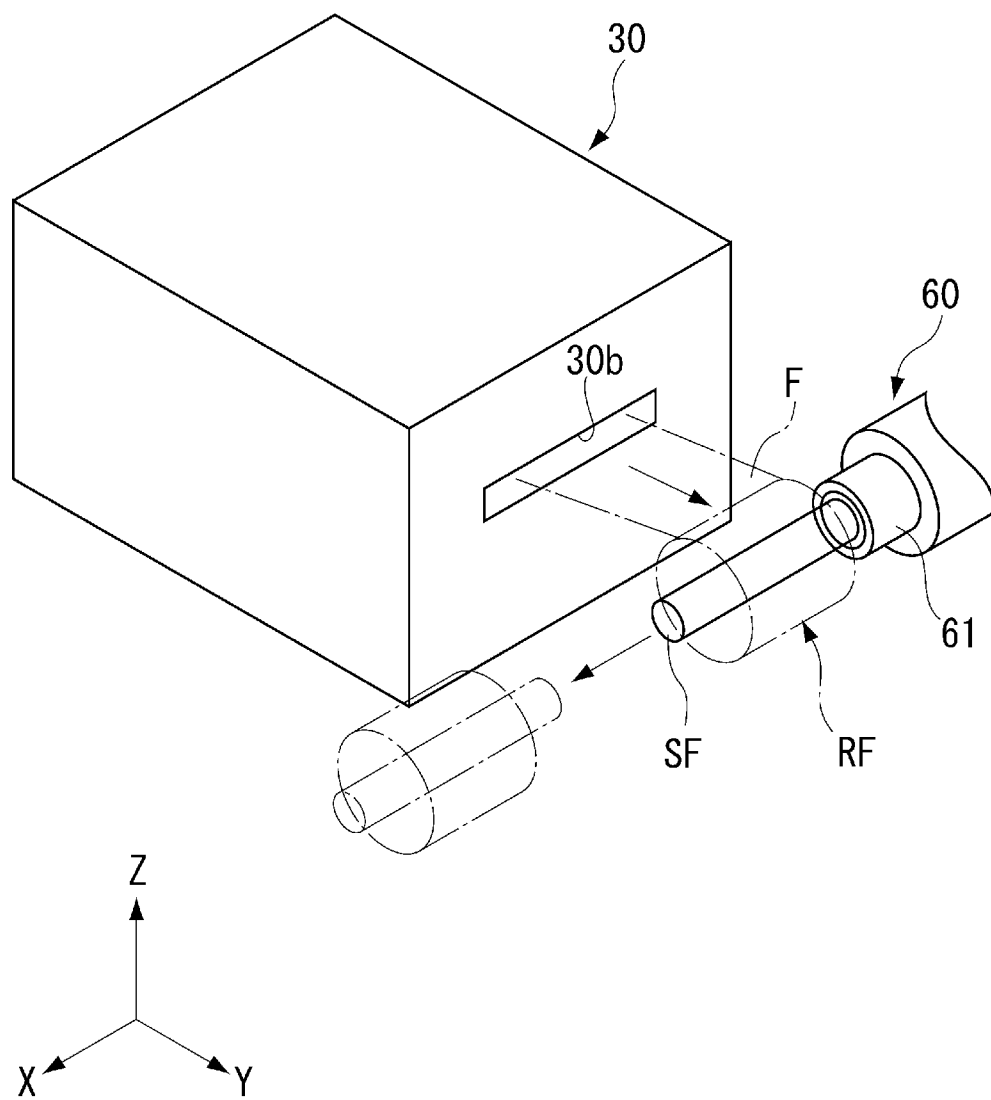
[図4]



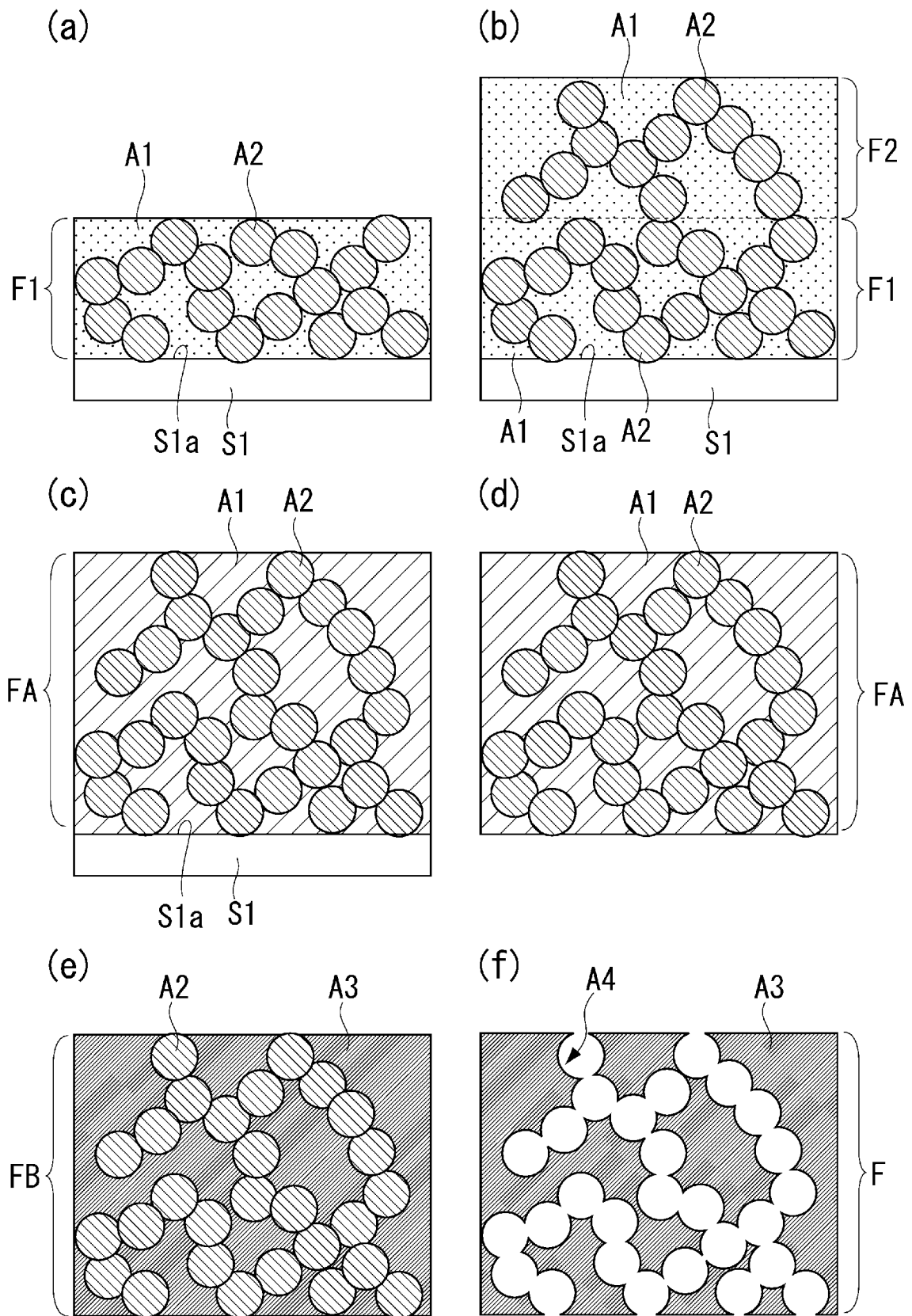
[図5]



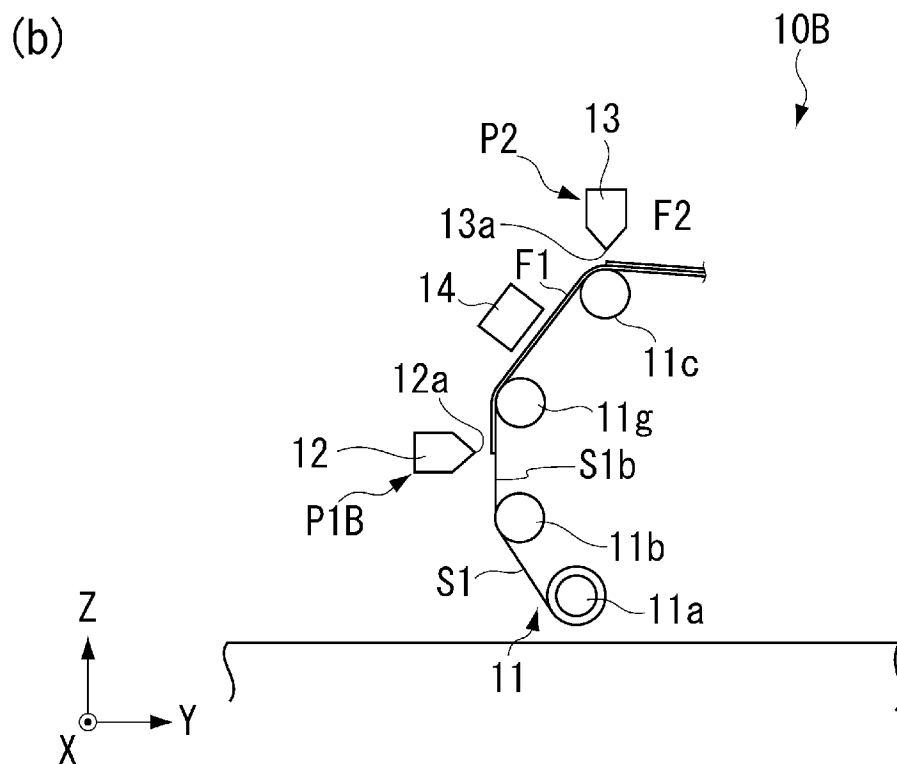
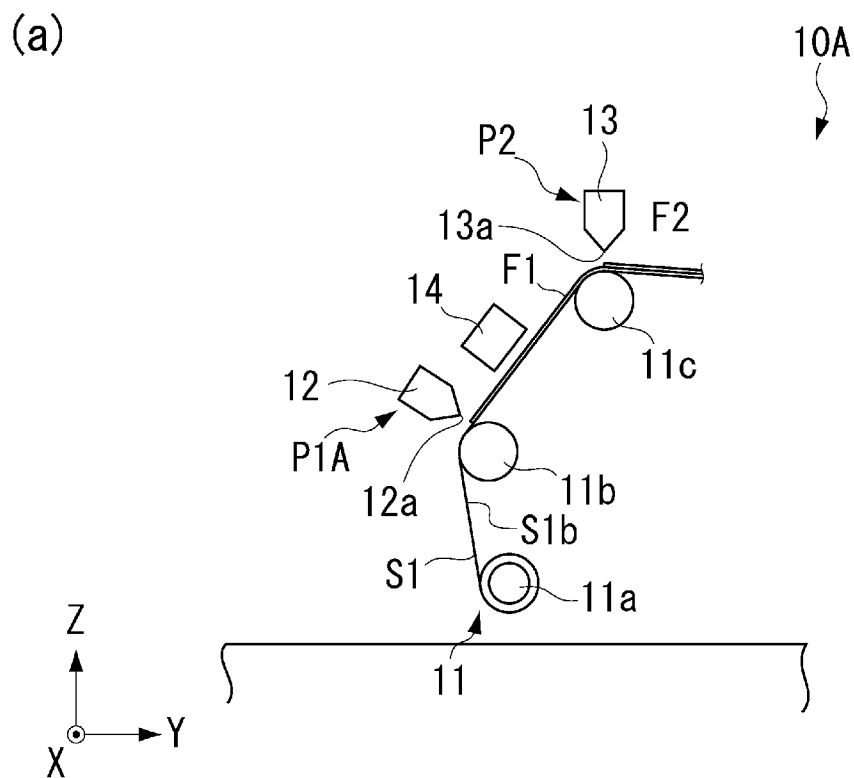
[図6]



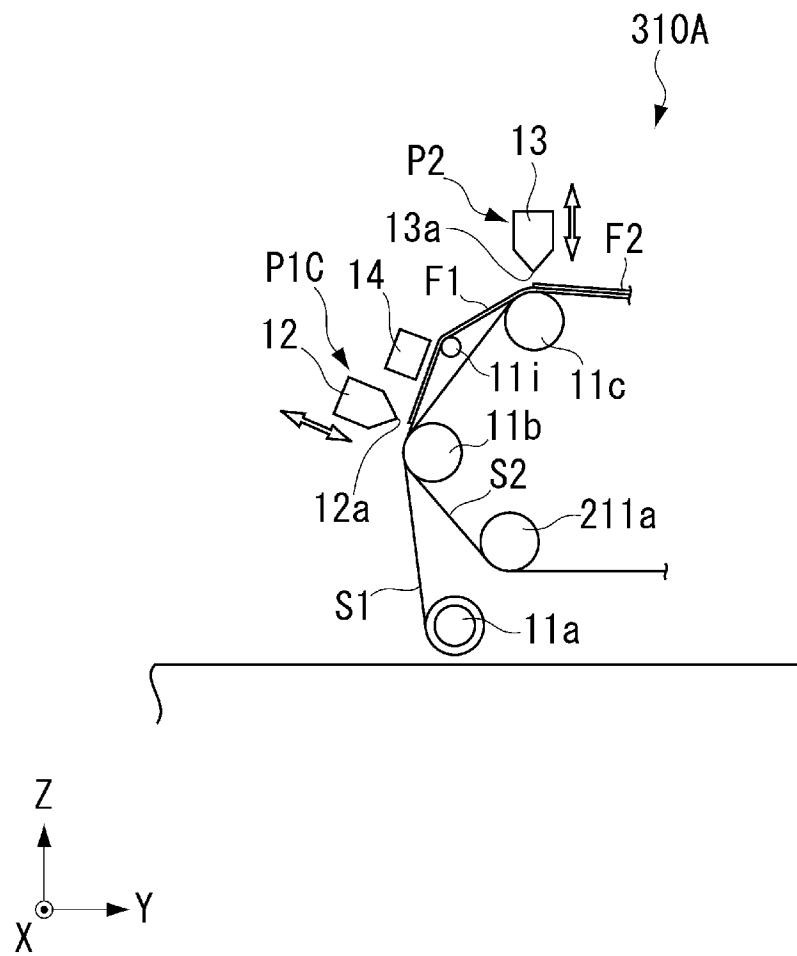
[図7]



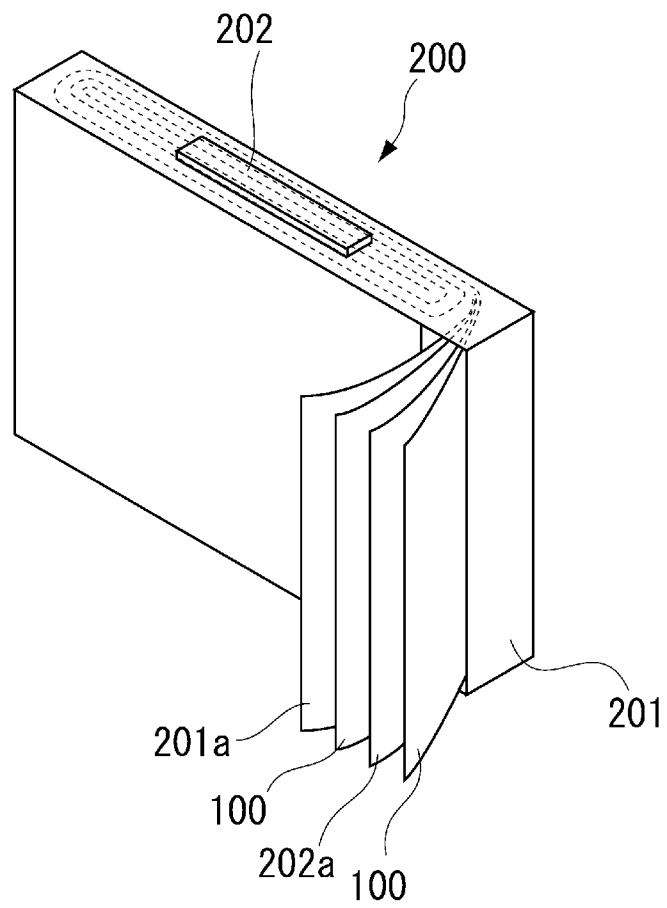
[図8]



[図11]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05C9/06(2006.01)i, B05C5/02(2006.01)i, B05D1/26(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, H01M2/14(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)

B05C9/06, B05C5/02, B05D1/26, B05D7/24, H01M2/14

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2009-268966 A (JFE Steel Corp.), 19 November 2009 (19.11.2009), paragraph [0036]; fig. 5 (Family: none)	1-14
A	WO 2009/041395 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd., Toyobo Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; paragraphs [0008] to [0009], [0021] to [0023], [0034] to [0037]; fig. 1 & US 2010/0255380 A1 & CN 101809784 A & KR 10-2010-0081301 A	1-14

☒ 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
24 August 2015 (24.08.15)

Date of mailing of the international search report
01 September 2015 (01.09.15)

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/JP2015/067295

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-163806 A (Toray Industries, Inc.), 22 August 2013 (22.08.2013), claims; paragraphs [0038], [0040] to [0046], [0064] to [0070] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B05C9/06(2006.01)i, B05C5/02(2006.01)i, B05D1/26(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, H01M2/14(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（I P C））

Int.Cl. B05C9/06, B05C5/02, B05D1/26, B05D7/24, H01M2/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2009-268966 A（J F E スチール株式会社）2009. 11. 19, 段落【0036】, 図5（ファミリーなし）	1-14
A	WO 2009/041395 A1（三洋電機株式会社・東洋紡績株式会社）2009. 04. 02, 請求の範囲, 段落[0008]-[0009], [0021]-[0023], [0034]-[0037], 図1 & US 2010/0255380 A1 & CN 101809784 A & KR 10-2010-0081301 A	1-14
A	JP 2013-163806 A（東レ株式会社）2013. 08. 22, 特許請求の範囲, 段落【0038】, 【0040】-【0046】, 【0064】-【0070】（ファミリーなし）	1-14

☐ 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

2 4 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

加藤 昌人

3 F

9 2 5 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 5 1