(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/194548 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/26 (2006.01) *H01M 2/14* (2006.01)
B29C 41/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067296

(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 2014-127181 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１５０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１５０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１５０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１５０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２－１１－１０ 山田ラインビルＩＩＩ８階 Tokyo (JP).

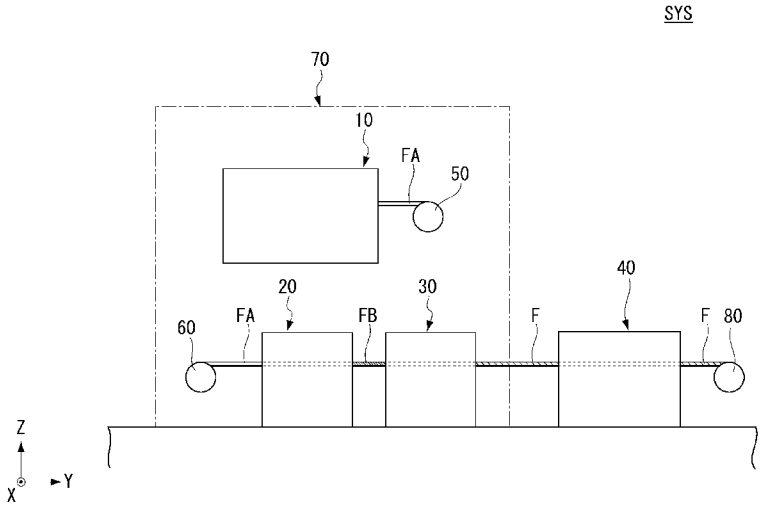
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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).

[続葉有]

(54) **Title**: IMIDE RESIN FILM PRODUCTION SYSTEM AND IMIDE RESIN FILM PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称 : イミド系樹脂膜製造システム及びイミド系樹脂膜製造方法



(57) **Abstract**: The present invention efficiently produces a high-quality imide resin film with outstanding porosity. This imide resin film production system comprises: a film-forming unit (70) which fires an unfired film containing polyamic acid, polyimide, polyamide-imide, or polyamide resin material and microparticles, and removes the microparticles from the fired film to form a porous resin film; and a chemical etching unit (40) which dissolves part of the porous resin film.

(57) 要約: 本発明は、開孔率に優れた高品質なイミド系樹脂膜を効率的に製造する。 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及び微粒子を含む未焼成膜を焼成して得られる焼成膜から微粒子を除去して多孔性樹脂膜を形成する膜形成ユニット（７０）と、多孔性樹脂膜の一部を溶解するケミカルエッチングユニット（４０）とを備える。

WO 2015/194548 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

イミド系樹脂膜製造システム及びイミド系樹脂膜製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、イミド系樹脂膜製造システム及びイミド系樹脂膜製造方法に関する。

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気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。このようなセパレータとして、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ことが知られている（例えば、特許文献１等参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 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

[0004] しかしながら、従来の多孔性のポリイミド膜は、多孔部の開孔率の点で十分ではなく、リチウムイオンの移動が妨げられる場合があった。このため、多孔性のポリイミド膜がセパレータとして用いられる場合、電池の内部抵抗が高くなるという問題があった。また、ポリイミド膜に限られず、イミド系樹脂膜において、開孔率に優れた高品質な多孔性膜が求められていた。

[0005] 以上のような事情に鑑み、本発明は、開孔率に優れた高品質なイミド系樹

脂膜を効率的に製造可能なイミド系樹脂膜製造システム及びイミド系樹脂膜製造方法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

[0006] 本発明の第１態様に係る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、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、及び微粒子を含む膜から微粒子を除去して多孔性のイミド系樹脂膜を形成する膜形成ユニットと、イミド系樹脂膜の一部を溶解するケミカルエッチングユニットを備える。

[0007] 本発明の第２態様に係るイミド系樹脂膜製造方法は、多孔性のイミド系樹脂膜を製造する製造する方法であって、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、及び微粒子を含む膜から微粒子を除去して多孔性のイミド系樹脂膜を形成することと、イミド系樹脂膜の一部を溶解するケミカルエッチング処理を行うことと、を含む。

発明の効果

[0008] 本発明の態様によれば、開孔率に優れた高品質なイミド系樹脂膜を効率的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施の形態に係る製造システムの一例を示す図である。

[図2]本実施形態に係る膜形成ユニット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ノズル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]本実施形態に係るケミカルエッチングユニットの一例を示す斜視図である。

[図7]本実施形態に係るケミカルエッチングユニットの一例を模式的に示す図である。

[図8]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9]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10]変形例に係る製造システムの一例を示す図である

[図11]変形例に係る巻き取り装置の一例を示す図である。

[図12]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

[0010] 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。

[0011] 図１は、製造システムＳＹＳの一例を示す図である。図１に示す製造システムＳＹＳ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ＳＹＳは、所定の塗布液を塗布して未焼成膜ＦＡを形成する塗布ユニット１０と、未焼成膜ＦＡを焼成して焼成膜ＦＢを形成する焼成ユニット２０と、焼成膜ＦＢ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、多孔性樹脂膜Ｆの一部を除去するケミカルエッチングユニット４０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。なお、塗布ユニット１０、焼成ユニット２０及び除去ユニット３０は、多孔性樹脂膜Ｆを形成する膜形成ユニット７０を構成している。

[0012] 製造システムＳＹＳ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、除去ユニット３０及びケミカルエッチングユニット４０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、除去ユニット３０及びケミカルエッチングユニット４０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。

[0013] なお、製造システムＳＹＳ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及びケミカルエッチングユニット４０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、各ユニットが一列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。

[0014] 製造システムＳＹＳでは、未焼成膜ＦＡが帯状に形成される。塗布ユニット１０の＋Ｙ側（未焼成膜ＦＡの搬送方向の前方）には、帯状の未焼成膜ＦＡをロール状に巻き取る巻き取り部５０が設けられる。焼成ユニット２０の－Ｙ側（未焼成膜ＦＡの搬送方向の後方）には、ロール状の未焼成膜ＦＡを焼成ユニット２０へ向けて送り出す送り出し部６０が設けられる。ケミカルエッチングユニット４０の＋Ｙ側（多孔性樹脂膜Ｆ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８０が設けられる。

[0015] このように、送り出し部６０から焼成ユニット２０、除去ユニット３０及びケミカルエッチングユニット４０を経て巻き取り部８０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ＦＡ、焼成膜ＦＢ及び多孔性樹脂膜Ｆの各膜が一続きの状態で搬送される。

[0016] ［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。

[0017] 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ＦＡ、焼成膜ＦＢ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。

[0018] 例えば、第１塗布液には、樹脂材料と微粒子とが１９：８１～４５：６５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２０：８０～５０：５０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。

[0019] 上記の場合において、第１塗布液の体積全体を１００としたときに微粒子の体積が６５以上であれば、粒子が均一に分散し、また、微粒子の体積が８１以内であれば粒子同士が凝集することもなく分散する。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ＦＡを成膜する際の剥離性を確保することができる。

[0020] 第２塗布液の体積全体を１００としたときに微粒子の体積が５０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。

[0021] 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。

[0022] 塗布液の粘度は、最終的に３００～２０００ｃＰとすることが好ましく、

４００～１５００ｃＰの範囲がより好ましく、６００～１２００ｃＰ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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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］スルフォン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルフォン、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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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を挙げることができる。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] ＜ポリイミド＞

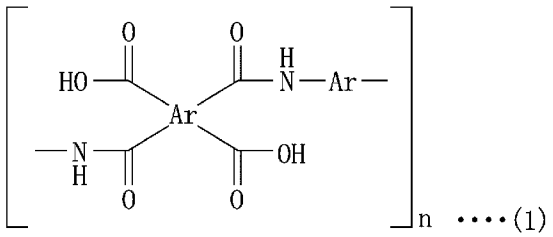
本実施形態に用いるポリイミドは、塗布液に使用する有機溶剤に溶解可能な可溶性ポリイミドなら、その構造や分子量に限定されることなく、公知のものが使用できる。ポリイミドについて、側鎖にカルボキシ基等の縮合可能な官能基又は焼成時に架橋反応等を促進させる官能基を有していてもよい。

[0047] 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じモノマーを併用することもできる。

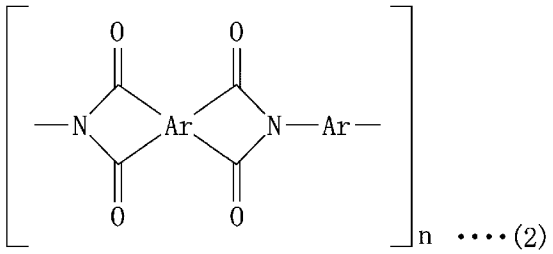
[0048] 本発明で用いられる、有機溶剤に溶解可能なポリイミドを製造する手段に特に制限はなく、例えば、ポリアミド酸を化学イミド化又は加熱イミド化させ、有機溶剤に溶解させる方法等の公知の手法を用いることができる。その

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。

[0049] [化1]



[0050] [化2]



[0051] ＜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。

[0052] 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ることなく使用できる。

[0053] 上記任意の無水トリメッ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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] ＜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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] ＜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、１００～２０００ｎｍ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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] ［塗布ユニット］

塗布ユニット１０は、搬送部１１と、第１ノズル１２と、第２ノズル１３と、乾燥部１４と、剥離部１５と、とを有する。

搬送部１１は、搬送基材（基材）Ｓと、基材送出ローラー１１ａと、支持ローラー１１ｂ～１１ｄと、基材巻取ローラー１１ｅと、搬出ローラー１１ｆとを有する。

[0064] 搬送基材Ｓは、帯状に形成されている。搬送基材Ｓは、基材送出ローラー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ー１１ｂ～１１ｄに架け渡されて、基材巻取ローラー１１ｅによって巻き取られる。搬送基材Ｓ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。

[0065] 各ローラー１１ａ～１１ｆ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、各ローラー１１ａ～１１ｆ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、各ローラー１１ａ～１１ｆ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、搬送基材Ｓ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。

[0066] 基材送出ローラー１１ａは、搬送基材Ｓが巻かれた状態で配置される。支持ローラー１１ｂは、基材送出ローラー１１ａの＋Ｚ側に配置されると共に、基材送出ローラー１１ａよりも－Ｙ側に配置される。また、支持ローラー１１ｃは、支持ローラー１１ｂの＋Ｚ側に配置されると共に、支持ローラー１１ｂよりも＋Ｙ側に配置される。この３つのローラー（基材送出ローラー１１ａ、支持ローラー１１ｂ、１１ｃ）の配置により、搬送基材Ｓは支持ローラー１１ｂの－Ｙ側端部を含む面で支持される。

[0067] また、支持ローラー１１ｄは、支持ローラー１１ｃの＋Ｙ側に配置されると共に、支持ローラー１１ｃの－Ｚ側に配置される。この場合、支持ローラー１１ｂ～１１ｄの３つのローラーの配置により、搬送基材Ｓは、支持ローラー１１ｃの＋Ｚ側端部を含む面で支持される。

[0068] なお、支持ローラー１１ｄが、支持ローラー１１ｃ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、搬送基材Ｓは、支持ローラー１１ｃから支持ローラー１１ｄに向けてＸＹ平面にほぼ平行な状態で＋Ｙ方向に送られる。

[0069] 基材巻取ローラー１１ｅは、支持ローラー１１ｄの－Ｚ側に配置される。支持ローラー１１ｄから基材巻取ローラー１１ｅに向けて、搬送基材Ｓは、－Ｚ方向に送られる。搬出ローラー１１ｆは、支持ローラー１１ｄの＋Ｙ側かつ－Ｚ側に配置される。搬出ローラー１１ｆは、乾燥部１４で形成される未焼成膜ＦＡを＋Ｙ方向に送る。この未焼成膜ＦＡは、搬出ローラー１１ｆにより、塗布ユニット１０の外部に搬出される。

[0070] なお、上記のローラー１１ａ～１１ｆは、円筒形に限られず、テーパー型のクラウンが形成されてもよい。この場合、ローラー１１ａ～１１ｆのたわみ補正に有効であり、搬送基材Ｓ又は後述の未焼成膜ＦＡがローラー１１ａ～１１ｆに均等に接触可能となる。また、ローラー１１ａ～１１ｆにラジアル型のクラウンが形成されてもよい。この場合、搬送基材Ｓ又は未焼成膜ＦＡの蛇行防止に有効である。また、ローラー１１ａ～１１ｆにコンケイブ型のクラウン（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搬送基材Ｓ又は未焼成膜ＦＡ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。以下のローラーについても、上記同様にテーパー型、ラジアル型、コンケイブ型等のクラウンを有する構成であってもよい。

[0071] 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、搬送基材Ｓに第１塗布液Ｑ１の塗布膜（以下、第１塗布膜Ｆ１とする）を形成する。第１ノズル１２は、第１

塗布液Ｑ１を吐出する吐出口１２ａを有する。吐出口１２ａは、例えば長手方向が搬送基材ＳのＸ方向の寸法とほぼ同一となるように形成される。

[0072] 第１ノズル１２は、吐出位置Ｐ１に配置される。吐出位置Ｐ１は、支持ローラー１１ｂに対して－Ｙ方向上の位置である。第１ノズル１２は、吐出口１２ａ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１２ａは、搬送基材Ｓのうち支持ローラー１１ｂ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、この搬送基材Ｓに対して、吐出口１２ａから水平方向に沿って第１塗布液Ｑ１を吐出する。

[0073] 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、搬送基材Ｓ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、例えば長手方向が搬送基材Ｓ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、支持ローラー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、搬送基材Ｓのうち支持ローラー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、この搬送基材Ｓに対して、吐出口１３ａから重力方向に沿って第２塗布液Ｑ２を吐出する。

[0075] なお、第１ノズル１２及び第２ノズル１３は、Ｘ方向、Ｙ方向及びＺ方向のうち少なくとも一方向に移動可能であってもよい。また、第１ノズル１２及び第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。また、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。

[0076] 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。

[0077] 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、各ノズル位置又は搬送基材Ｓ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、０．５μｍ～５００μｍである。

[0078] 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、０．５μｍ～１０μｍ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、１μｍ～５０μｍの範囲で調整することが好ましい。

[0079] なお、第１ノズル１２及び第２ノズル１３の間に、第１塗布膜Ｆ１を乾燥させるための乾燥部（不図示）を配置してもよい。この乾燥部は加熱乾燥部を備えていることが好ましい。加熱乾燥部としては、温風送風部や赤外線ヒータを用いることが好ましい。加熱温度は、例えば５０℃～１５０℃、好ましくは５０℃～１００℃の範囲である。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、第１塗布膜Ｆ１のスジ跡の発生を抑制することができる。

[0080] 図１に示すように、乾燥部１４は、第２ノズル１３の＋Ｙ側であって、支持ローラー１１ｃと支持ローラー１１ｄとの間に配置されている。乾燥部１４は、搬送基材Ｓ上に塗布された２層の塗布膜（第１塗布膜Ｆ１及び第２塗布膜Ｆ２）を乾燥させ、未焼成膜ＦＡを形成する。

[0081] 乾燥部１４は、チャンバー１４ａと、加熱部１４ｂとを有する。チャンバ

ー１４ａは、搬送基材Ｓ及び加熱部１４ｂを収容する。加熱部１４ｂは、搬送基材Ｓ上に形成される第１塗布膜Ｆ１及び第２塗布膜Ｆ２を加熱する。加熱部１４ｂとしては、例えば赤外線ヒータなどが用いられる。加熱部１４ｂは、５０℃～１００℃程度の温度で塗布膜を加熱する。

[0082] 剥離部１５は、未焼成膜ＦＡが搬送基材Ｓ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ＦＡ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。搬送基材Ｓから剥離された未焼成膜ＦＡは、搬出ローラー１１ｆによって塗布ユニット１０の外部に搬出され、巻き取り部５０に送られる。また、未焼成膜ＦＡが剥離された搬送基材Ｓは、基材巻取ローラー１１ｅによって巻き取られる。

[0083] ［巻き取り部（１）］

図３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３に示すように、塗布ユニット１０の＋Ｙ側には、未焼成膜ＦＡを搬出する搬出口１０ｂが設けられている。搬出口１０ｂから搬出された未焼成膜ＦＡは、巻き取り部５０によって巻き取られる。

[0084] 巻き取り部５０は、軸受５１に軸部材ＳＦが装着された構成となっている。軸部材ＳＦは、搬出口１０ｂから搬出された未焼成膜ＦＡを巻き取ってロール体Ｒを形成する。軸部材ＳＦは、軸受５１に対して着脱可能に設けられる。軸部材ＳＦ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。巻き取り部５０は、軸受５１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する。

[0085] なお、巻き取り部５０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１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５１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。

[0086] なお、図１及び図３では、巻き取り部５０が塗布ユニット１０から独立して配置されているが、これに限定するものではない。例えば、巻き取り部５０は、塗布ユニット１０の内部に配置されていてもよい。この場合、塗布ユニット１０に搬出口１０ｂを配置せず、搬出ローラー１１ｆから、（又は支持ローラー１１ｄから）未焼成膜ＦＡを巻き取ってロール体Ｒを形成してもよい。

[0087] ［送り出し部］

図４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４に示すように、焼成ユニット２０の－Ｙ側には、未焼成膜ＦＡを搬入する搬入口２０ａが設けられている。送り出し部６０は、搬入口２０ａに対して未焼成膜ＦＡを送り出す。

[0088] 送り出し部６０は、軸受６１に軸部材ＳＦが装着可能な構成となっている。軸部材ＳＦは、巻き取り部５０の軸受５１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５０から取り外した軸部材ＳＦを送り出し部６０の軸受６１に装着可能である。これにより、巻き取り部５０で形成されたロール体Ｒを送り出し部６０に配置することが可能である。なお、軸受６１及び巻き取り部５０の軸受５１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。

[0089] 軸部材ＳＦ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。送り出し部６０は、軸受６１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する。駆動機構によって軸部材ＳＦ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ＦＡ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５０において、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が巻き取られるため、ロール体Ｒ

から未焼成膜ＦＡ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。

[0090] ［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とを有する。チャンバー２１は、加熱部２２及び搬送部２３を収容する。

[0091] 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。

[0092] 搬送部２３は、搬送ベルト２３ａと、駆動ローラー２３ｂと、従動ローラー２３ｃと、テンションローラー２３ｄ、２３ｅとを有する。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、駆動ローラー２３ｂと従動ローラー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。

[0093] 駆動ローラー２３ｂは、チャンバー２１の内部の＋Ｙ側端部に配置される。駆動ローラー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。駆動ローラー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。駆動ローラー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。駆動ローラー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２３ａが回転することにより、搬送ベルト２３ａ上に載置された未焼成膜ＦＡ及び焼成膜ＦＢが＋Ｙ方向に搬送される。

[0094] 従動ローラー２３ｃは、チャンバー２１の内部の－Ｙ側端部に配置される。従動ローラー２３ｃ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。従動ローラー２３ｃは、駆動ローラー２３ｂと同一の径に形成され、Ｚ方向の位置（高さ位置）が駆動ローラー２３ｂとほぼ等しくなるように配置されている。従動ローラー２３ｃ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。従動ローラー２３ｃは、搬送ベルト２３ａの回転に追従して回転する。

[0095] テンションローラー２３ｄは、従動ローラー２３ｃの＋Ｚ側に配置されている。テンションローラー２３ｄ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。テンションローラー２３ｄは、Ｚ方向に昇降移動可能に設けられる。テンションローラー２３ｄは、従動ローラー２３ｃとの間で未焼成膜ＦＡを挟むことが可能である。テンションローラー２３ｄは、未焼成膜ＦＡを挟んだ状態で回転可能である。

[0096] テンションローラー２３ｅは、駆動ローラー２３ｂの＋Ｚ側に配置されている。テンションローラー２３ｅ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。テンションローラー２３ｅは、Ｚ方向に昇降移動可能に設けられる。テンションローラー２３ｅは、駆動ローラー２３ｂとの間で焼成膜ＦＢを挟むことが可能である。テンションローラー２３ｅは、焼成膜ＦＢを挟んだ状態で回転可能である。

[0097] テンションローラー２３ｄ、２３ｅがそれぞれ従動ローラー２３ｃ及び駆動ローラー２３ｂとの間で未焼成膜ＦＡ及び焼成膜ＦＢ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ＦＡ及び焼成膜ＦＢ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ＦＡ及び焼成膜ＦＢに対して過剰な負荷がかかることを防止できる。テンションローラー２３ｄ、２３ｅは、チャンバー２１内に配置される未焼成膜ＦＡ及び焼成膜ＦＢにテンションがかからないように調整可能である。

[0098] ［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、液切部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とを有する。チャンバー３１は、エッチング部３２、洗浄部３３、液切部３４及び搬送部３５を収容する。

[0099] 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。エッチング部３２と洗浄部３３とでは内部に含む液体が異なるので、エッチング部３２から搬出される手前の位置に後述の給水ローラーを設けてもよい。吸水ローラーは、多孔性樹脂膜Ｆに対し＋Ｚ側及び－Ｚ側の少なくとも一方、好ましくは両方に配置される。

[0100] 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）を有する。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）などを有してもよい。

[0101] 液切部３４は、洗浄後の多孔性樹脂膜Ｆに付着した液体を除去する。予備乾燥等を行ってもよい。液切部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。液切部３４には、吸水ローラー等が設けられている。吸水ローラーを多孔性樹脂膜Ｆに接触させることにより、多

孔性樹脂膜Ｆを搬送しつつ、多孔性樹脂膜Ｆに付着している液体を吸収可能である。吸水ローラーの搬送方向に対する配置は液切部３４から搬出される手前であれば特に制限されない。また吸水ローラーは、多孔性樹脂膜Ｆに対し＋Ｚ側及び－Ｚ側の少なくとも一方、好ましくは両方に配置される。

[0102] 搬送部３５は、エッチング部３２、洗浄部３３及び液切部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、駆動ローラー３５ｂと、従動ローラー３５ｃとを有する。なお、駆動ローラー３５ｂ及び従動ローラー３５ｃの他に、エッチング部３２、洗浄部３３、液切部３４の内部に、搬送ベルト３５ａを支持する支持ローラーが配置されてもよい。

[0103] 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３５ａ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３５ａ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、駆動ローラー３５ｂと従動ローラー３５ｃ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３５ａに載置される。

[0104] 駆動ローラー３５ｂは、チャンバー３１の内部の＋Ｙ側端部に配置される。駆動ローラー３５ｂ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。駆動ローラー３５ｂには、例えばモータ等の回転駆動装置が設けられている。駆動ローラー３５ｂ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。駆動ローラー３５ｂが回転することで、搬送ベルト３５ａ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３５ａが回転することにより、搬送ベルト３５ａ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。

[0105] 従動ローラー３５ｃは、チャンバー３１の内部の－Ｙ側端部に配置される。従動ローラー３５ｃ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。従動ローラー３５ｃは、駆動ローラー３５ｂと同一の径に形成され、Ｚ方向の位置（高さ位置）が駆動ローラー３５ｂとほぼ等しくなるよう

に配置されている。従動ローラー３５ｃ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。従動ローラー３５ｃは、搬送ベルト３５ａの回転に追従して回転する。

[0106] 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ＦＢから消失する。この場合の微粒子の分解温度は２００～３２０℃であることが好ましく、２３０～２６０℃であることが更に好ましい。分解温度が２００℃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くなる。また、分解温度が３２０℃未満であれば、焼成膜ＦＢ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。

[0107] ［ケミカルエッチングユニット］

ケミカルエッチングユニット４０は、除去ユニット３０の＋Ｙ側に配置される。図６は、ケミカルエッチングユニット４０及び巻き取り部８０の一例を示す図である。図６に示すように、ケミカルエッチングユニット４０は、チャンバー４１と、搬送部４２と、ケミカルエッチング部４３と、洗浄部４４と、液切部４５と、加熱部４６とを有する。チャンバー４１は、多孔性樹脂膜Ｆを搬入する搬入口４０ａと、多孔性樹脂膜Ｆを搬出する搬出口４０ｂとを有する。チャンバー４１は、搬送部４２、ケミカルエッチング部４３、洗浄部４４及び液切部４５を収容する。

[0108] 搬送部４２は、ケミカルエッチング部４３、洗浄部４４及び液切部４５に亘って多孔性樹脂膜Ｆを＋Ｙ方向に搬送する。搬送部４２は、搬送ベルト４２ａと、駆動ローラー４２ｂと、従動ローラー４２ｃ～４２ｅとを有する。なお、駆動ローラー４２ｂ及び従動ローラー４２ｃ～４２ｅの他に、ケミカルエッチング部４３、洗浄部４４、液切部４５の内部に、搬送ベルト４２ａを支持する支持ローラーが配置されてもよい。

[0109] 搬送ベルト４２ａ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４２ａは、後述のエッチング液（ＥＱ）に耐久性を有する材料を用いて形成される。搬送ベルト４２ａは、例えば全面がメッシュ状に形成されており、エッチング液が搬送ベルト４２ａを通過可能となっている。搬送ベルト４２ａは、ＸＹ平面にほぼ平行となるように、テンションを有する状態で駆動ローラー４２ｂと従動ローラー４２ｃとの間に架け渡されている。多孔性樹脂膜Ｆは、搬送ベルト４２ａに載置されて搬送される。

[0110] 駆動ローラー４２ｂは、チャンバー４１の内部の＋Ｙ側端部に配置される。駆動ローラー４２ｂ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。駆動ローラー４２ｂには、例えばモータ等の回転駆動装置が設けられている。駆動ローラー４２ｂ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。駆動ローラー４２ｂが回転することで、搬送ベルト４２ａが図６の時計回りに回転するようになっている。搬送ベルト４２ａが回転することにより、搬送ベルト４２ａ上に載置された多孔性樹脂膜Ｆが＋Ｙ方向に搬送される。

[0111] 従動ローラー４２ｃは、チャンバー４１の内部の－Ｙ側端部に配置される。従動ローラー４２ｄ及び４２ｅは、それぞれ従動ローラー４２ｃ及び駆動ローラー４２ｂの－Ｚ側に配置される。従動ローラー４２ｃ～４２ｅ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。従動ローラー４２ｃは、駆動ローラー４２ｂと同一の径に形成され、Ｚ方向の位置（高さ位置）が駆動ローラー４２ｂとほぼ等しくなるように配置されている。従動ローラー４２ｄは、駆動ローラー４２ｅと同一の径に形成され、Ｚ方向の位置（

高さ位置）が駆動ローラー４２ｅとほぼ等しくなるように配置されている。従動ローラー４２ｃ～４２ｅ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。従動ローラー４２ｃ～４２ｅは、搬送ベルト４２ａの回転に追従して回転する。

[0112] ケミカルエッチング部４３は、多孔性樹脂膜Ｆに対してケミカルエッチングを行い、多孔性樹脂膜Ｆの一部を溶解する。図７は、ケミカルエッチング部４３の一例を模式的に示す図である。図７に示すように、ケミカルエッチング部４３は、上側ノズル４３ａと、下側ノズル４３ｂと、ローラー４３ｃとを有する。

[0113] 上側ノズル４３ａは、搬送ベルト４２ａの＋Ｚ側に配置される。上側ノズル４３ａは、例えば、Ｙ方向に複数並んで配置されている。各上側ノズル４３ａは、Ｘ方向に複数の吐出口４３ｄを有する。各吐出口４３ｄは、－Ｚ側に向けられている。各吐出口４３ｄからは、スプレー状のエッチング液ＥＱが－Ｚ方向に吐出されるようになっている。各上側ノズル４３ａには、エッチング液ＥＱの供給源（不図示）が接続されている。

[0114] 下側ノズル４３ｂは、搬送ベルト４２ａの－Ｚ側に配置される。下側ノズル４３ｂは、例えば、Ｙ方向に複数並んで配置されている。なお、図７では、上側ノズル４３ａ及び下側ノズル４３ｂがＹ方向に交互に並んだ状態が示されているが、この配置に限定するものではない。各下側ノズル４３ｂは、Ｘ方向に複数の吐出口４３ｅを有する。各吐出口４３ｅからは、スプレー状のエッチング液ＥＱが＋Ｚ方向に吐出されるようになっている。各下側ノズル４３ｂには、エッチング液ＥＱの供給源（不図示）が接続されている。

[0115] ローラー４３ｃは、例えばケミカルエッチング部４３の＋Ｙ側端部及び－Ｙ側端部にそれぞれ１つずつ配置されている。ローラー４３ｃは、搬送ベルト４２ａとの間で多孔性樹脂膜Ｆを挟持可能である。なお、ローラー４３ｃは、搬送ベルト４２ａの回転に伴って回転可能である。

[0116] なお、ケミカルエッチング部４３は、エッチング液ＥＱの廃液を回収する回収部（不図示）などを有してもよい。また、ケミカルエッチング部４３は

、内部を排気する排気部（不図示）などを有してもよい。

[0117] ケミカルエッチング部４３では、２つのローラー４３ｃが共に多孔性樹脂膜Ｆに接触する場合において、上側ノズル４３ａからエッチング液ＥＱを吐出すると、エッチング液ＥＱは、Ｙ方向について２つのローラー４３ｃの間の区間に溜まりやすくなる。上側ノズル４３ａから継続してエッチング液ＥＱを吐出することにより、この区間にはエッチング液ＥＱが貯留する貯留部４７が形成される。また、下側ノズル４３ｂから噴出されたエッチング液ＥＱは、搬送ベルト４２ａのメッシュを通過して多孔性樹脂膜Ｆの－Ｚ側の面に到達する。多孔性樹脂膜Ｆの－Ｚ側に到達したエッチング液ＥＱは、多孔性樹脂膜Ｆを＋Ｚ方向に突き上げる。この場合、突き上げられた多孔性樹脂膜Ｆと搬送ベルト４２ａとの間には、下側ノズル４３ｂから噴出されるエッチング液ＥＱが配置される。したがって、多孔性樹脂膜Ｆは、貯留部４７に貯留されたエッチング液ＥＱに見かけ上浮いた状態で浸漬され、この状態でケミカルエッチング処理が行われる。このように、搬送部４２は、多孔性樹脂膜Ｆを貯留部４７内のエッチング液ＥＱに浸漬させる。

[0118] なお、エッチング液ＥＱとしては、例えば、無機アルカリ溶液又は有機アルカリ溶液等が用いられる。無機アルカリ溶液としては、例えば、ヒドラジンヒドラートとエチレンジアミンを含むヒドラジン溶液、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物の溶液、アンモニア溶液、水酸化アルカリとヒドラジンと１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンを主成分とするエッチング液等が挙げられる。有機アルカリ溶液としては、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン等の第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性溶液が挙げられる。なお、上記の各溶液の溶

媒については、純水、アルコール類を適宜選択できる。また界面活性剤を適当量添加したものを使用することもできる。アルカリ濃度は、例えば０．０１～２０質量％である。

[0119] また、ケミカルエッチング部４３の別の態様として、上側ノズル４３ａと、ローラー４３ｃと、床部材（不図示）を有する構成であってもよい。なお、この態様では上側ノズル４３ａと、ローラー４３ｃの各部の構成は、上記実施形態と同様であるため、説明を省略する。この態様に係るケミカルエッチング部４３の床部材は、搬送ベルト４２ａのメッシュの－Ｚ側に設けられ、ＸＹ平面に沿って形成される。この床部材は、搬送ベルト４２ａに対向して配置される。床部材は、搬送ベルト４２ａに接していてもよいし、接していなくてもよい。床部材が搬送ベルト４２ａに接するように配置される場合、２つのローラー４３ｃの間の区間には、エッチング液ＥＱを貯留可能な上記貯留部４７が形成される。また、床部材が搬送ベルト４２ａに接しないように配置される場合でも、上記貯留部４７を形成することができる。この場合、例えば２つのローラー４３ｃの下部と床部材とで搬送ベルト４２ａのメッシュを挟んだ状態とすることで、搬送ベルト４２ａが２つのローラー４３ｃ及び床部材に接触する。このため、２つのローラー４３ｃの間の区間にエッチング液ＥＱを貯留可能となり、貯留部４７が形成される。このような床部材により、Ｙ方向について２つのローラー４３ｃの間の区間にエッチング液ＥＱの貯留部４７をより形成しやすくなる。このため、貯留部４７に貯留されたエッチング液ＥＱに多孔性樹脂膜Ｆを浸漬させた状態を維持しやすくなる。床部材の材料としては、搬送ベルト４２ａと同様、エッチング液ＥＱの種類または濃度に応じて、耐久性を有する材料を適宜選択すればよく、例えば、塩化ビニル等を用いて形成される。また、床部材にはＺ方向に貫通された複数の穴を設けてもよい。これにより、エッチング液ＥＱの供給源から、床部材の穴を通じて、エッチング液ＥＱを貯留部４７に供給することができる。床部材の穴を設ける場合、上側ノズル４３ａを設けなくてもよい。

[0120] 続いて、図６に示すように、洗浄部４４は、ケミカルエッチング後の多孔

性樹脂膜Ｆを洗浄する。洗浄部４４は、ケミカルエッチング部４３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４４は、洗浄液を供給する供給部（不図示）を有する。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）などを有してもよい。ケミカルエッチング部４３と洗浄部４４とでは内部に含む液体が異なるので、ケミカルエッチング部４３から搬出される手前の位置に前述の給水ローラーを設けてもよい。吸水ローラーは、多孔性樹脂膜Ｆに対し＋Ｚ側及び－Ｚ側の少なくとも一方、好ましくは両方に配置される。

[0121] 液切部４５は、洗浄後の多孔性樹脂膜Ｆに付着した液体を除去する。予備乾燥等を行ってもよい。液切部４５は、洗浄部４４の＋Ｙ側（多孔性樹脂膜Ｆの搬送方向の前方）に配置される。液切部４５には、吸水ローラー等が設けられている。吸水ローラーを多孔性樹脂膜Ｆに接触させることにより、多孔性樹脂膜Ｆを搬送しつつ、多孔性樹脂膜Ｆに付着している液体を吸収可能である。吸水ローラーの搬送方向に対する配置は液切部３４から搬出される手前であれば特に制限されない。

[0122] 加熱部４６は、チャンバー４１の＋Ｙ側（多孔性樹脂膜Ｆの搬送方向の前方）に配置される。加熱部４６は、液切部４５によって液切りが行われた後の多孔性樹脂膜Ｆを１００℃～３００℃程度で加熱し、乾燥工程又はポストベーク処理工程を行う。加熱部４６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。加熱部４６の＋Ｙ側には、多孔性樹脂膜Ｆを搬出する搬出口４６ｂが設けられている。

[0123] ［巻き取り部（２）］

図８は、ケミカルエッチングユニット４０の＋Ｙ側の構成を概略的に示す斜視図である。

図８に示すように、ケミカルエッチングユニット４０の＋Ｙ側には、多孔性樹脂膜Ｆを搬出する搬出口４６ｂが設けられている。搬出口４６ｂから搬出された多孔性樹脂膜Ｆは、巻き取り部８０によって巻き取られる。

[0124] 巻き取り部８０は、軸受８１に軸部材ＳＦが装着された構成となっている

。軸部材ＳＦは、搬出口４０ｂから搬出された多孔性樹脂膜Ｆを巻き取ってロール体ＲＦを形成する。軸部材ＳＦは、軸受８１に対して着脱可能に設けられる。軸部材ＳＦは、軸受８１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８０は、軸受８１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する。駆動機構によって軸部材ＳＦ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ＲＦが形成された状態で軸部材ＳＦを軸受８１から取り外すことにより、ロール体ＲＦを回収することが可能となる。

[0125] ［製造方法］

次に、上記のように構成された製造システムＳＹＳ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９（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。

[0126] まず、塗布ユニット１０において、未焼成膜ＦＡを形成する。塗布ユニット１０では、基材送出ローラー１１ａを回転させて搬送基材Ｓを送り出し、搬送基材Ｓを支持ローラー１１ｂ～１１ｄに掛けた後、基材巻取ローラー１１ｅで巻き取らせる。その後、基材送出ローラー１１ａから搬送基材Ｓを順次送り出すと共に、基材巻取ローラー１１ｅで巻き取りを行う。

[0127] この状態で、第１ノズル１２を第１位置Ｐ１に配置させ、吐出口１２ａを＋Ｙ方向に向ける。これにより、搬送基材Ｓのうち支持ローラー１１ｂによって支持される部分に吐出口１２ａが向けられる。その後、吐出口１２ａから第１塗布液Ｑ１を吐出させる。第１塗布液Ｑ１は、吐出口１２ａから＋Ｙ方向に向けて吐出され、搬送基材Ｓに到達した後、搬送基材Ｓの移動に伴って搬送基材Ｓ上に塗布される。これにより、搬送基材Ｓ上に第１塗布液Ｑ１による第１塗布膜Ｆ１が形成される。

[0128] 続いて、第２ノズル１２を第２位置Ｐ２に配置させ、吐出口１３ａを－Ｚ方向に向ける。これにより、搬送基材Ｓのうち支持ローラー１１ｃによって支持される部分に吐出口１３ａが向けられる。その後、吐出口１３ａから第２塗布液Ｑ２を吐出させる。第２塗布液Ｑ２は、吐出口１３ａから－Ｚ方向

に向けて吐出され、搬送基材Ｓに形成された第１塗布膜Ｆ１上に到達した後、搬送基材Ｓの移動に伴って第１塗布膜Ｆ１上に塗布される。これにより、図９（ａ）に示すように、第１塗布膜Ｆ１上に第２塗布液による第２塗布膜Ｆ２が形成される。なお、第１塗布膜Ｆ１及び第２塗布膜Ｆ２には、樹脂材料Ａ１に微粒子Ａ２が互いに異なる体積比で含まれる。なお、微粒子の含有率は、第１塗布膜Ｆ１の方が第２塗布膜Ｆ２よりも大きく設定される。

[0129] なお、搬送基材Ｓのうち支持ローラー１１ｂ、１１ｃによって支持される部分に吐出口１２ａ、１３ａを向けた状態で第１塗布液Ｑ１及び第２塗布液Ｑ２が塗布されるため、第１塗布液Ｑ１及び第２塗布液Ｑ２が搬送基材Ｓに到達するときに搬送基材Ｓに作用する力が支持ローラー１１ｂ、１１ｃによって受けられる。このため、搬送基材Ｓの撓みや振動等の発生が抑制され、搬送基材Ｓ上に均一な厚さで安定して第１塗布膜Ｆ１及び第２塗布膜Ｆ２が形成される。

[0130] 続いて、搬送基材Ｓが移動し、第１塗布膜Ｆ１及び第２塗布膜Ｆ２の積層部分が乾燥部１４のチャンバー１４ａ内に搬入された場合、乾燥部１４において第１塗布膜Ｆ１及び第２塗布膜Ｆ２の乾燥を行う。乾燥部１４では、加熱部１４ｂを用いて、例えば５０℃～１００℃程度の温度で第１塗布膜Ｆ１及び第２塗布膜Ｆ２を加熱する。この温度範囲であれば、搬送基材Ｓに歪みや変形等が発生することなく、第１塗布膜Ｆ１及び第２塗布膜Ｆ２を加熱できる。第１塗布膜Ｆ１及び第２塗布膜Ｆ２の積層体を乾燥することにより、図９（ｂ）に示すように、未焼成膜ＦＡが形成される。

[0131] なお、本明細書において、積層体とは前記第１塗布膜Ｆ１及び前記第２塗布膜Ｆ２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の液体及び第２の液体において、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塗布膜Ｆ１及び前記第２塗布膜Ｆ２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の液体及び第２の液体に同種の樹脂を使用した場合も含め、本明細書においては、積層体という。

[0132] 続いて、搬送基材Ｓが移動し、未焼成膜ＦＡの先端部分が支持ローラー１１ｄ（剥離部１５）に到達した場合には、例えば作業者の手作業により、この先端部分を搬送基材Ｓから剥離する。本実施形態では、搬送基材Ｓの材料として例えばＰＥＴが用いられているため、第１塗布膜Ｆ１及び第２塗布膜Ｆ２を乾燥させて未焼成膜ＦＡを形成した場合、搬送基材Ｓ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。

[0133] 未焼成膜ＦＡの先端部分を剥離した後、引き続き搬送基材Ｓが移動し、第１ノズル１２によって第１塗布膜Ｆ１が形成される。また、引き続き第２ノズル１３によって第２塗布膜Ｆ２が形成され、乾燥部１４によって未焼成膜ＦＡが形成される。これにより、未焼成膜ＦＡが帯状に形成され、乾燥部１４から＋Ｙ側に搬出される未焼成膜ＦＡの長さが徐々に長くなる。作業者は、剥離部１５において未焼成膜ＦＡを剥離し続ける。そして、剥離された未焼成膜ＦＡの先端が巻き取り部５０の軸部材ＳＦ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ＦＡを搬出ローラー１１ｆに掛けると共に、未焼成膜ＦＡの先端部分を軸部材ＳＦに取り付ける。その後、未焼成膜ＦＡが順次形成され、剥離されていくのに応じて、巻き取り部５０で軸部材ＳＦを回転させる。これにより、剥離された未焼成膜ＦＡが順次塗布ユニット１０から搬出され、巻き取り部５０の軸部材ＳＦ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ＦＡは、図９（ｃ）に示すように、搬送基材Ｓ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。

[0134] なお、未焼成膜ＦＡ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ＳＦ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等を用いて自動で行ってもよい。また、未焼成膜ＦＡの剥離性を高めるため、搬送基材Ｓの表面に離型層を形成しておいてもよい。

[0135] 所定の長さの未焼成膜ＦＡが軸部材ＳＦに巻き取られた後、未焼成膜ＦＡをカットすると共に、軸部材ＳＦをロール体Ｒごと軸受５１から取り外す。そして、新たな軸部材ＳＦを巻き取り部５０の軸受５１に装着し、未焼成膜ＦＡの切り取り端部をこの軸部材ＳＦに取り付けて回転させ、未焼成膜ＦＡ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。

[0136] 一方、例えば作業者は、軸受５１からロール体Ｒごと取り外した軸部材ＳＦを送り出し部６０に搬送し、軸受６１に装着する。この軸部材ＳＦ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ＳＦを軸受６１に装着した後、軸部材ＳＦを回転させることでロール体Ｒから未焼成膜ＦＡが順次引き出され、未焼成膜ＦＡが焼成ユニット２０のチャンバー２１内に搬入される。なお、未焼成膜ＦＡの先端をチャンバー２１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。

[0137] チャンバー２１内に搬入された未焼成膜ＦＡは、搬送ベルト２３ａ上に載置され、搬送ベルト２３ａの回転に従って＋Ｙ方向に搬送される。なお、テンションローラー２３ｄ、２３ｅ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ＦＡを搬送させつつ、加熱部２２を用いて未焼成膜ＦＡの焼成が行われる。

[0138] 焼成時の温度は、未焼成膜ＦＡの構造により異なるが、１２０℃～３７５℃程度であることが好ましく、更に好ましくは１５０℃～３５０℃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ＦＡ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２０により未焼成膜ＦＡに対し高温処理を行う場合はこの限りでない。

[0139] 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３７５℃までを３時間で昇温させた後、３７５℃で２０分間保持させる方法や、室温から５０℃刻みで段階的に３７５℃まで昇温

（各ステップ２０分保持）し、最終的に３７５℃で２０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ＦＡの端部をＳＵＳ製の型枠等に固定し変形を防ぐようにしてもよい。

[0140] このような焼成により、図９（ｄ）に示すように、焼成膜ＦＢが形成される。焼成膜ＦＢでは、イミド化又は高温処理された樹脂層Ａ３の内部に微粒子Ａ２が含まれている。焼成膜ＦＢ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、３μｍ～５００μｍであることが好ましく、５μｍ～１００μｍであることがより好ましく、１０μｍ～３０μｍであることが更に好ましい。

[0141] 焼成ユニット２０において形成された焼成膜ＦＢ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ＦＢ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。

[0142] 除去ユニット３０に搬入された焼成膜ＦＢは、搬送ベルト３５ａ上に載置され、搬送ベルト３５ａ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ＦＢの搬送に伴い、まずはエッチング部３２において微粒子Ａ２の除去が行われる。微粒子Ａ２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ＦＢが浸される。これにより、微粒子Ａ２がエッチング液に溶解して除去され、図９（ｅ）に示すように、樹脂層Ａ３の内部に多孔部Ａ４が含まれた多孔性樹脂膜Ｆが形成される。

[0143] その後、搬送ベルト３５ａの回転に従って、多孔性樹脂膜Ｆが洗浄部３３及び液切部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が洗浄される。また、液切部３４では、多孔性樹脂膜Ｆの液切りが行われ、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、ケミカルエッチングユニット４０に搬入される。

[0144] ケミカルエッチングユニット４０に搬入された多孔性樹脂膜Ｆは、搬送ベルト４２ａ上に載置され、搬送ベルト４２ａの回転に従って＋Ｙ方向に搬送される。ケミカルエッチングユニット４０では、多孔性樹脂膜Ｆの搬送に伴い、まずはケミカルエッチング部４３において多孔部Ａ４の内部に対してケミカルエッチング処理が行われる。ケミカルエッチング部４３では、多孔性樹脂膜Ｆがエッチング液ＥＱの貯留部４７に浸漬され、図９（ｆ）に示すように、多孔部Ａ４の内部が除去される。この場合、多孔部Ａ４のバリが取れると共に、連通性が確保されることになる。

[0145] その後、搬送ベルト４２ａの回転に従って、多孔性樹脂膜Ｆが洗浄部４４及び液切部４５に順に搬入される。洗浄部４４では、洗浄液によって多孔性樹脂膜Ｆが洗浄され、液切部４５で液切りが行われる。また、液切部４５では、多孔性樹脂膜Ｆの液切りが行われる。そして、加熱部４６において、液切り後の多孔性樹脂膜Ｆが１００℃～３００℃程度に加熱され、洗浄液が除去される。多孔性樹脂膜Ｆがケミカルエッチングユニット４０から搬出され、巻き取り部８０の軸部材ＳＦによって巻き取られる。

[0146] 以上のように、本実施形態に係る製造システムＳＹＳ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の樹脂材料Ａ１及び微粒子Ａ２を含む未焼成膜ＦＡを焼成して得られる焼成膜ＦＢから微粒子Ａ２を除去して多孔性樹脂膜Ｆを形成する膜形成ユニット７０と、多孔性樹脂膜Ｆの一部を溶解するケミカルエッチングユニット４０とを備えるため、未焼成膜ＦＡの形成、未焼成膜ＦＡの焼成（焼成膜ＦＢの形成）、及び微粒子Ａ２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を効率的に製造することができる。また、ケミカルエッチングユニット４０により多孔部Ａ４の内部が除去されるため、多孔部Ａ４の開孔率を向上させることができ、多孔部Ａ４の連通性を確保することができる。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、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。よって、開孔率に優れた高品質な多孔性樹

脂膜Ｆが得られる。

[0147] また、ケミカルエッチングユニット（４０）が、エッチング液（ＥＱ）を貯留する貯留部（４７）と、イミド系樹脂膜（多孔性樹脂膜Ｆ）を貯留部内のエッチング液に浸漬させる膜搬送部（搬送部４２）と、を備えるため、イミド系樹脂膜に対して効率的にケミカルエッチング処理を行うことができる。

また、イミド系樹脂膜（多孔性樹脂膜Ｆ）が、帯状に形成され、ケミカルエッチングユニット（４９）が、膜形成ユニット（７０）から送り出されたイミド系樹脂膜（多孔性樹脂膜Ｆ）を順次取り込むため、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、ケミカルエッチングユニット（４０）から排出される帯状のイミド系樹脂膜（多孔性樹脂膜Ｆ）を巻き取る巻き取り部（８０）を備えるため、ケミカルエッチング処理を行ったイミド系樹脂膜を巻き取って効率的に回収することができる。

[0148] また、本実施形態に係る多孔性樹脂膜Ｆの製造方法では、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（Ａ２）を含む膜（焼成膜ＦＢ）から微粒子を除去して多孔性のイミド系樹脂膜（多孔性樹脂膜Ｆ）を形成することと、イミド系樹脂膜の一部を溶解するケミカルエッチング処理を行うことと、を含むため、未焼成膜ＦＡの形成、未焼成膜ＦＡの焼成（焼成膜ＦＢの形成）、及び微粒子Ａ２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。また、ケミカルエッチングユニット４０により多孔部Ａ４の内部が除去されるため、多孔部Ａ４の開孔率を向上させることができ、多孔部Ａ４の連通性を確保することができる。

[0149] ［変形例］

上記実施形態では、除去ユニット３０とケミカルエッチングユニット４０とが別個のユニットとしてＹ方向に離れて並ぶように設けられた構成を例に

挙げて説明したが、これに限定するものではない。図１０は、変形例に係る製造システムＳＹＳ２の一部の例を示す図である。図１０に示すように、製造システムＳＹＳ２は、除去ユニット２３０とケミカルエッチングユニット２４０とがＹ方向に接続された構成となっている。

[0150] 除去ユニット２３０は、エッチング部３２と、洗浄部３３と、液切部３４とを有する。エッチング部３２、洗浄部３３及び液切部３４は、Ｙ方向に並んで配置される。なお、エッチング部３２、洗浄部３３及び液切部３４の各部の構成は、上記実施形態と同様であるため、説明を省略する。

[0151] ケミカルエッチングユニット２４０は、ケミカルエッチング部４３と、洗浄部４４と、液切部４５とを有する。ケミカルエッチング部４３、洗浄部４４及び液切部４５は、Ｙ方向に並んで配置される。なお、ケミカルエッチング部４３、洗浄部４４及び液切部４５の各部の構成は、上記実施形態と同様であるため、説明を省略する。

[0152] 除去ユニット２３０及びケミカルエッチングユニット２４０は、共通のチャンバー２４１と、共通の搬送部２４２を有する。チャンバー２４１は、除去ユニット２３０の各構成（エッチング部３２、洗浄部３３及び液切部３４）と、ケミカルエッチングユニット２４０の各構成（ケミカルエッチング部４３、洗浄部４４及び液切部４５）とを収容する。チャンバー２４１には、焼成膜ＦＢを搬入する搬入口２４１ａと、多孔性樹脂膜Ｆを搬出する搬出口２４１ｂとを有する。

[0153] 搬送部２４２は、除去ユニット２３０とケミカルエッチングユニット２４０とに亘って焼成膜ＦＢ及び多孔性樹脂膜Ｆを＋Ｙ方向に搬送する。搬送部２４２は、搬送ベルト２４２ａと、駆動ローラー２４２ｂと、従動ローラー２４２ｃ～４２ｅとを有する。なお、駆動ローラー２４２ｂ及び従動ローラー２４２ｃ～２４２ｅの他に、除去ユニット２３０又はケミカルエッチングユニット２４０の内部に、搬送ベルト２４２ａを支持する支持ローラーが配置されてもよい。

[0154] 搬送ベルト２４２ａ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２４２ａは、エッチング部３２で用いられるエッチング液及びケミカルエッチング部４３で用いられるケミカルエッチング液のそれぞれに耐久性を有する材料を用いて形成される。搬送ベルト２４２ａは、例えばメッシュ状に形成されている。搬送ベルト２４２ａ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、駆動ローラー２４２ｂと従動ローラー２４２ｃ～２４２ｅとの間に架け渡されている。多孔性樹脂膜Ｆは、搬送ベルト２４２ａに載置されて搬送される。

[0155] なお、搬送ベルト２４２ａは、除去ユニット２３０とケミカルエッチングユニット２４０とに亘って一続きになっていてもよいが、各ユニットで用いられるエッチング液及びケミカルエッチング液に応じて、又は各ユニットの搬送距離に応じて、適宜分割して形成されてもよい。

[0156] 駆動ローラー２４２ｂは、チャンバー２４１の内部の＋Ｙ側端部に配置される。駆動ローラー２４２ｂ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。駆動ローラー２４２ｂが回転することで、搬送ベルト２４２ａが図１０の時計回りに回転するようになっている。搬送ベルト２４２ａが回転することにより、搬送ベルト２４２ａ上に載置された多孔性樹脂膜Ｆが＋Ｙ方向に搬送される。

[0157] 従動ローラー２４２ｃは、チャンバー２４１の内部の－Ｙ側端部に配置される。従動ローラー２４２ｄ及び２４２ｅは、それぞれ従動ローラー２４２ｃ及び駆動ローラー２４２ｂの－Ｚ側に配置される。従動ローラー２４２ｃ～２４２ｅ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。従動ローラー２４２ｃ～２４２ｅは、搬送ベルト４２ａの回転に追従して回転する。

[0158] このように、膜形成ユニット（７０）が、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（第１塗布液Ｑ１、第２塗布液Ｑ２）を基材（搬送基材Ｓ）に塗布して未焼成膜（ＦＡ）を形成する塗布ユニット（１０）と、塗布ユニット内又は塗布ユニット外で基材から剥離した未焼成膜を焼成し、微粒子を含んだ焼成膜（ＦＢ）を形成する焼

成ユニット（２０）と、焼成膜から微粒子を除去して多孔性のイミド系樹脂膜（多孔性樹脂膜Ｆ）を形成する除去ユニット（３０）と、を含み、ケミカルエッチングユニット（４０）が、除去ユニットに接続されるため、イミド系樹脂膜に対してケミカルエッチングを効率的に行うことができる。

[0159] また、上記搬送部２４２により、多孔性樹脂膜Ｆは、除去ユニット２３０からケミカルエッチングユニット２４０まで１つの搬送ベルト２４２ａによって搬送される。このため、除去ユニット２３０とケミカルエッチングユニット２４０との間で多孔性樹脂膜Ｆの受け渡しを行わなくても済む。これにより、多孔性樹脂膜Ｆに対して外力が作用するのを極力抑えることができる。

[0160] また、上記実施形態では、巻き取り部５０、８０として、軸部材ＳＦを軸受５１、８１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１２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５０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。

[0161] 図１１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、中継ローラー９４ａ～９４ｅと、ローラー支持部９５とを有する。フレーム９１は、軸部材ＳＦ、軸受９２、駆動部９３、中継ローラー９４ａ～９４ｅ、ローラー支持部９５の各部を支持する。

[0162] 軸部材ＳＦは、塗布ユニット１０から搬出された未焼成膜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。

[0163] 中継ローラー９４ａ～９４ｅは、未焼成膜ＦＡのテンションを調整しつつ、未焼成膜ＦＡを軸部材ＳＦに送る。中継ローラー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ＦＡは、中継ローラー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、一部の中継ローラーを用いなくてもよい。なお、中継ローラー９４ａ～９４ｅのうち少なくとも１つは、ローラー支持部９５によって移動可能であってもよい。例えば、ローラー支持部９５が中継ローラー９４ｂをＺ方向又はＹ方向に移動可能であってもよい。また、ローラー支持部９５によって、Ｘ軸に平行な軸線ＡＸの周りに中継ローラー９４ｂを回動させる構成であってもよい。この場合、中継ローラー９４ｂが移動（回動）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ＦＡのテンションを一定に保つことが可能となる。また、中継ローラー９４ｂ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ー９４ｂへの負荷を変更する構成であってもよい。この場合、中継ローラー９４ｂ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ＦＡのテンションを調整することが可能となる。

[0164] 中継ローラー９４ａ～９４ｅ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、中継ローラーＲ２１～Ｒ２５は、円筒形に限られず、テーパー型、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。

[0165] なお、上記の巻き取り装置９０は、巻き取り部８０に代えて用いてもよい。また、未焼成膜ＦＡ等の膜を巻き取る場合とは反対の方向に軸部材ＳＦを回転させることにより、未焼成膜ＦＡ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６０に代えて巻き取り装置９０を用いることも可能である。

[0166] ［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１２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１２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とを有する。金属ケース２０１

の内部には、正極２０１ａと、負極２０２ａ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２０１ａと負極２０２ａとの間に配置され、正極２０１ａと負極２０２ａとの間の電気的接触を防いでいる。正極２０１ａとしては、リチウム遷移金属酸化物が用いられ、負極２０２ａ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。

[0167] 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１２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。

[0168] 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、上記実施形態及び変形例において、多孔性樹脂膜Ｆの一部を除去する場合、ケミカルエッチング法のみ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、ケミカルエッチング法と物理的除去方法とを組合せた方法により多孔性樹脂膜Ｆの一部を除去するようにしてもよい。物理的な方法としては、例えば、プラズマ（酸素、アルゴン等）、コロナ放電等によるドライエッチング、研磨剤（例えば、アルミナ（硬度９）等）を液体に分散し、これを芳香族ポリイミドフィルムの表面に３０ｍ／ｓ～１００ｍ／ｓの速度で照射することでポリイミドフィルム表面を処理する方法等が使用できる。これらの手法は、除去ユニット３０において焼成膜Ｆ

Ｂから微粒子を除去する前及び微粒子の除去後のいずれの場合にも適用可能である。また、微粒子を除去した後に行う場合にのみ適用可能な物理的方法として、対象表面を液体で濡らした台紙フィルム（例えばＰＥＴフィルム等のポリエステルフィルム）に圧着後、乾燥しないで又は乾燥した後、多孔性樹脂膜Ｆを台紙フィルムから引きはがす方法を採用することもできる。液体の表面張力あるいは静電付着力に起因して、多孔性樹脂膜Ｆの表面層のみが台紙フィルム上に残された状態で、多孔性樹脂膜Ｆが台紙フィルムから引きはがされる。

[0169] 例えば、上記実施形態及び変形例では、微粒子の含有率が異なる２種類の塗布液を用いて未焼成膜ＦＡを形成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く、１種類の塗布液で未焼成膜を形成するものであってもよい。この場合、第１ノズル１２及び第２ノズル１３のうちいずれか一方が用いられなくてもよいし、一方のノズルを省略してもよい。一方のノズルを省略する場合は、第１ノズル１２を省略し、第２ノズル１３を使用することが好ましい。

[0170] また、上記実施形態及び変形例では、塗布ユニット１０、焼成ユニット２０、除去ユニット３０及びケミカルエッチングユニット４０が１台ずつ配置された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、上記ユニットの少なくとも１つが複数台設けられてもよい。この場合、例えば単位時間あたりに処理可能な未焼成膜ＦＡ、焼成膜ＦＢ又は多孔性樹脂膜Ｆの分量（例、長さ、等）が少ないユニットを多く配置することにより、製造システムＳＹＳ全体の製造効率を高めることができる。

[0171] また、上記実施形態及び変形例では、塗布ユニット１０、焼成ユニット２０、除去ユニット３０、及びケミカルエッチングユニット４０の各ユニットが、未焼成膜ＦＡ、焼成膜ＦＢ又は多孔性樹脂膜Ｆの各膜をＹ方向に沿って搬送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。例えば、いずれかのユニットが膜をＸ方向、Ｙ方向、Ｚ方向又はこれらの合成方向に搬送してもよいし、１つのユニット内で搬送方向を適宜変更してもよい

。

[0172] また、上記実施形態の構成に加えて、ケミカルエッチングユニット４０で一部が除去された多孔性樹脂膜Ｆに対して後処理を行う後処理ユニットが設けられてもよい。この後処理ユニットとしては、例えば多孔性樹脂膜Ｆに対して除電処理を行う帯電防止ユニットなどが挙げられる。帯電防止ユニットには、例えばイオナイザーなどの除電装置が搭載される。

[0173] 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。なお、焼成を行わない場合、微粒子を除去する除去ユニット３０から多孔性樹脂膜Ｆを搬出させた後、前述のポストベーク処理工程を行ってもよい。また、ポストベーク処理工程前に、ケミカルエッチングユニット４０を介してもよい。この場合、ポストベーク処理工程は加熱部４６により行ってもよい。

[0174] 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、ケミカルエッチングユニット４０における処理が終了した後、多孔性樹脂膜Ｆがケミカルエッチングユニット４０から搬

出された場合に、巻き取り部８０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

[0175] ＳＹＳ、ＳＹＳ２…製造システム　Ｆ…多孔性樹脂膜（イミド系樹脂膜）　ＦＡ…未焼成膜　ＦＢ…焼成膜　Ｓ…搬送基材（基材）　Ｑ１…第１塗布液（液体）　Ｑ２…第２塗布液（液体）　ＥＱ…エッチング液　Ａ１…樹脂材料　Ａ２…微粒子　Ａ４…多孔部　１０…塗布ユニット　２０…焼成ユニット　３０、２３０…除去ユニット　４０、２４０…ケミカルエッチングユニット　４２…搬送部　４３…ケミカルエッチング部　４７…貯留部　７０…膜形成ユニット　１００…セパレータ　２００…リチウムイオン電池

請求の範囲

[請求項1] 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、

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、及び微粒子を含む膜から前記微粒子を除去して前記多孔性のイミド系樹脂膜を形成する膜形成ユニットと、

前記イミド系樹脂膜の一部を溶解するケミカルエッチングユニットを備えるイミド系樹脂膜製造システム。

[請求項2] 前記ケミカルエッチングユニットは、エッチング液を貯留する貯留部と、前記イミド系樹脂膜を前記貯留部内のエッチング液に浸漬させる膜搬送部と、を備える請求項１記載のイミド系樹脂膜製造システム。

[請求項3] 前記イミド系樹脂膜は、帯状に形成され、

前記ケミカルエッチングユニットは、前記膜形成ユニットから送り出された前記イミド系樹脂膜を順次取り込む請求項１又は請求項２に記載のイミド系樹脂膜製造システム。

[請求項4] 前記ケミカルエッチングユニットから排出される前記帯状のイミド系樹脂膜を巻き取る巻き取り部を備える請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のイミド系樹脂膜製造システム。

[請求項5] 前記膜形成ユニットは、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を焼成し、前記微粒子を含んだ焼成膜を形成する焼成ユニットと、前記焼成膜から前記微粒子を除去して多孔性の前記イミド系樹脂膜を形成する除去ユニットと、を含み、

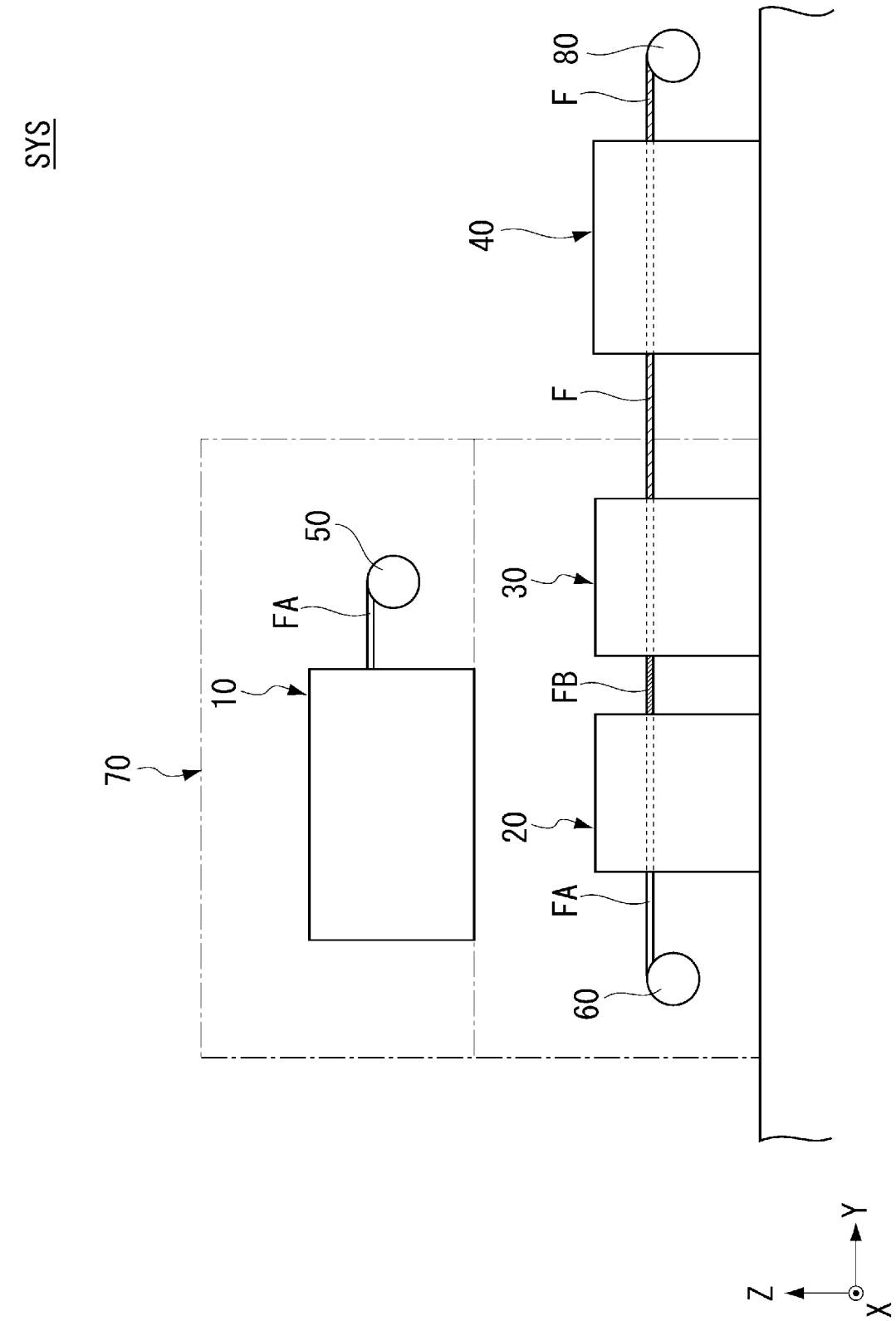
前記ケミカルエッチングユニットは、前記除去ユニットに接続される請求項１～請求項４のいずれか１項に記載のイミド系樹脂膜製造システム。

[請求項6] 多孔性のイミド系樹脂膜を製造する製造する方法であって、

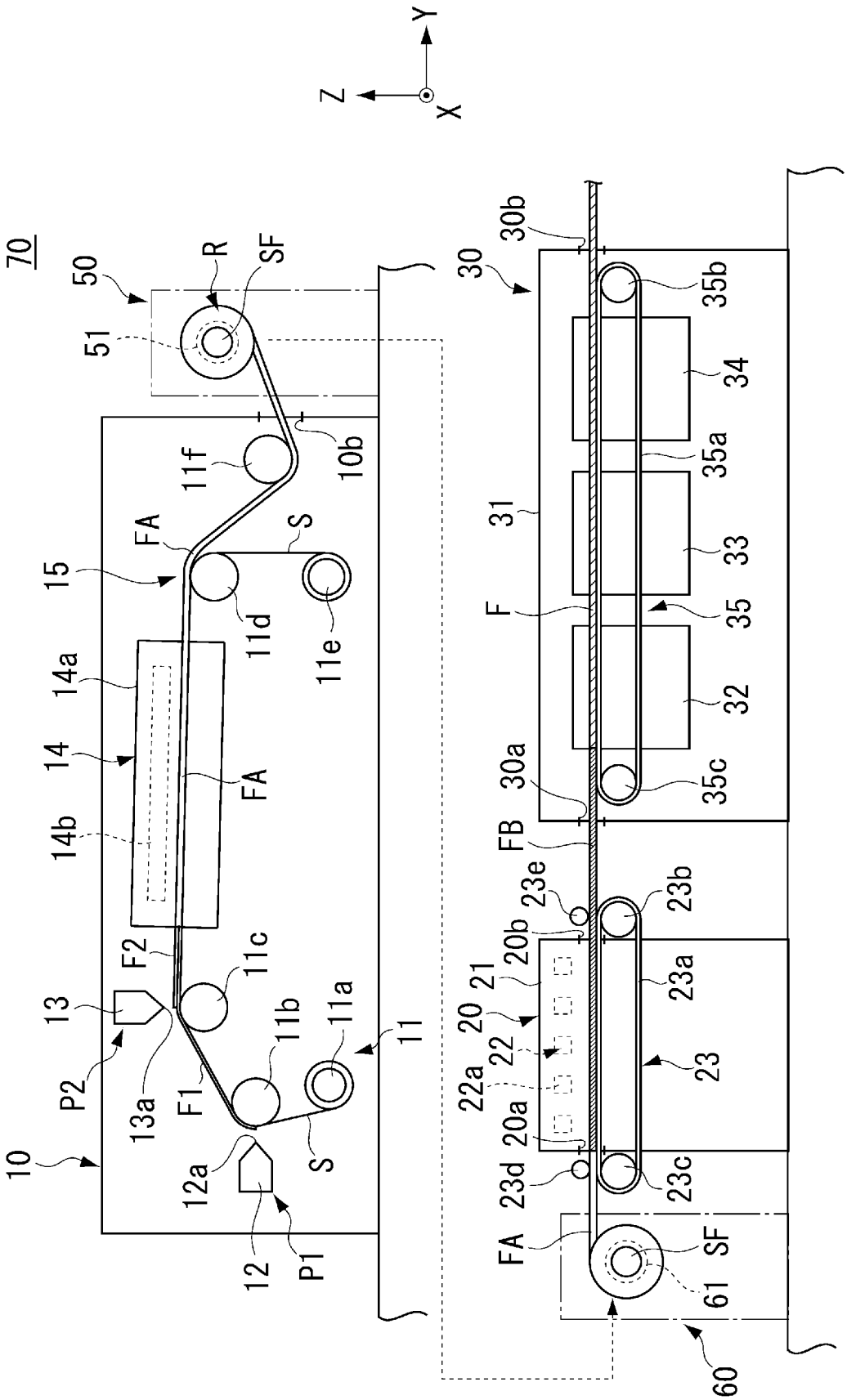
ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリアミド、及び微粒子を含む膜から前記微粒子を除去して前記多孔性のイミド系樹脂膜を形成することと、

前記イミド系樹脂膜の一部を溶解するケミカルエッチング処理を行うことと、を含むイミド系樹脂膜製造方法。

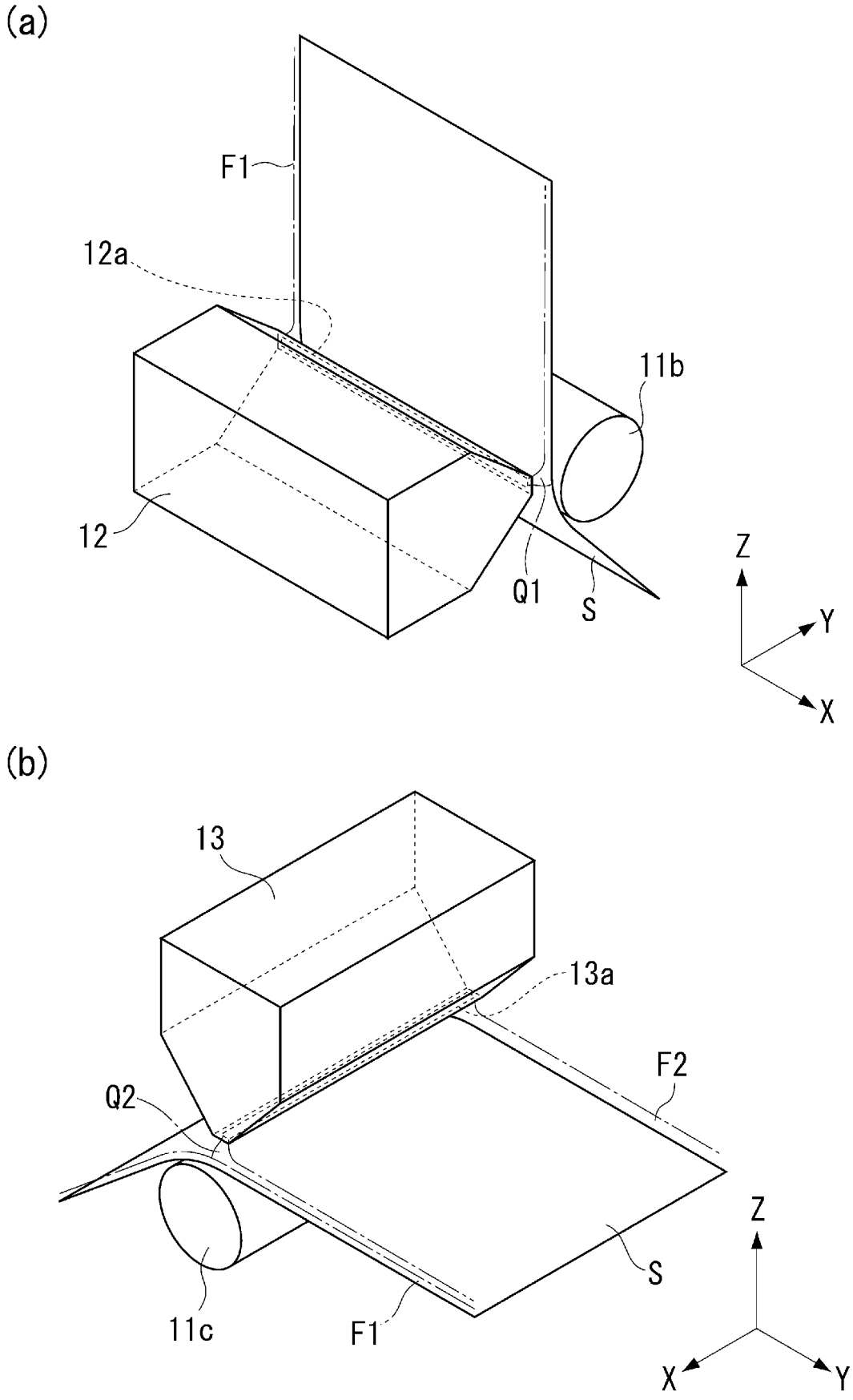
[図1]



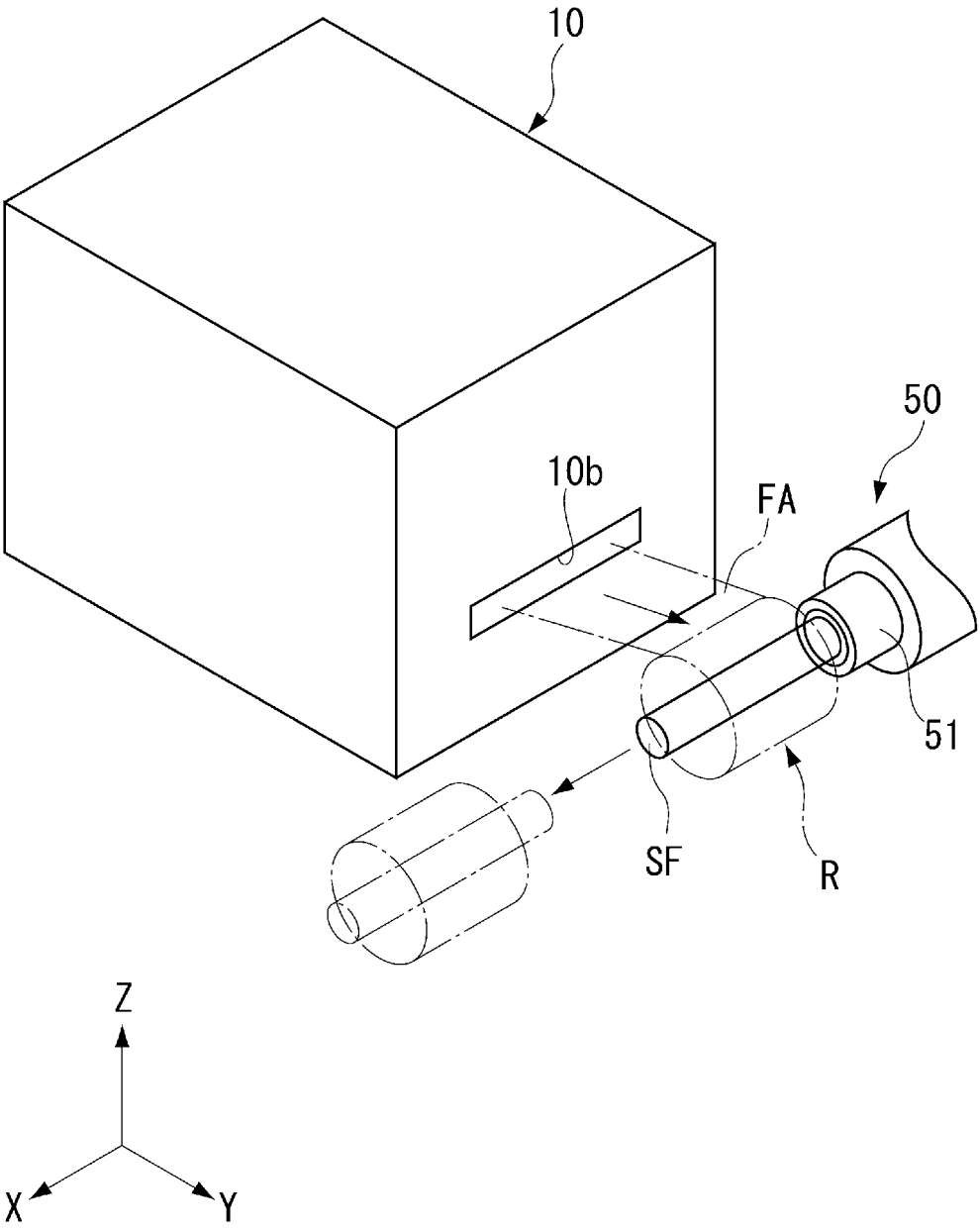
[図2]


Y
Z
X
70
50
51
R
SF
10b
11f
FA
S
15
11d
11e
14a
14
14b
FA
F2
13
11c
11b
11a
11
P2
13a
F1
12a
S
10
12
P1
30
30b
35b
34
35a
31
33
F
35
32
30a
35c
FB
23e
23b
20b
21
20
22
22a
20a
23a
23
23d
23c
FA
SF
61
60

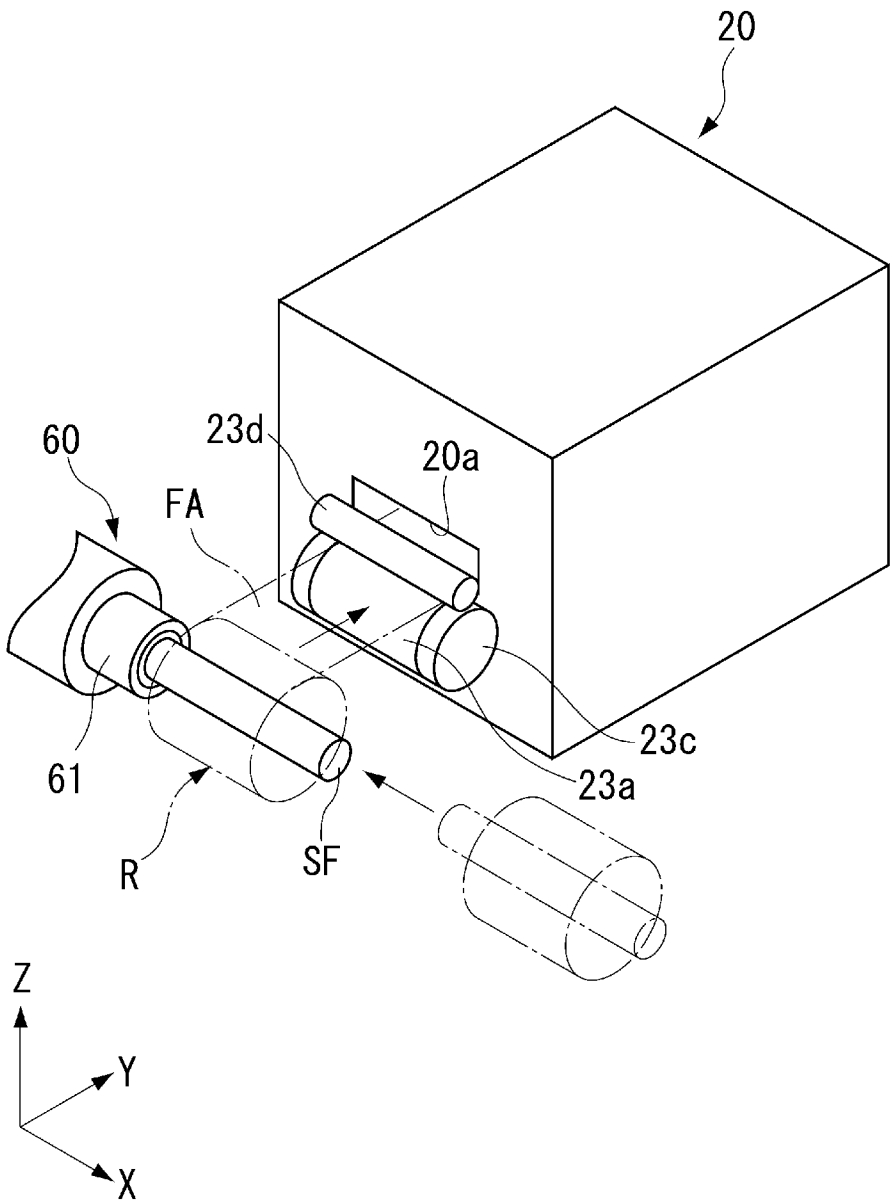
[図3]



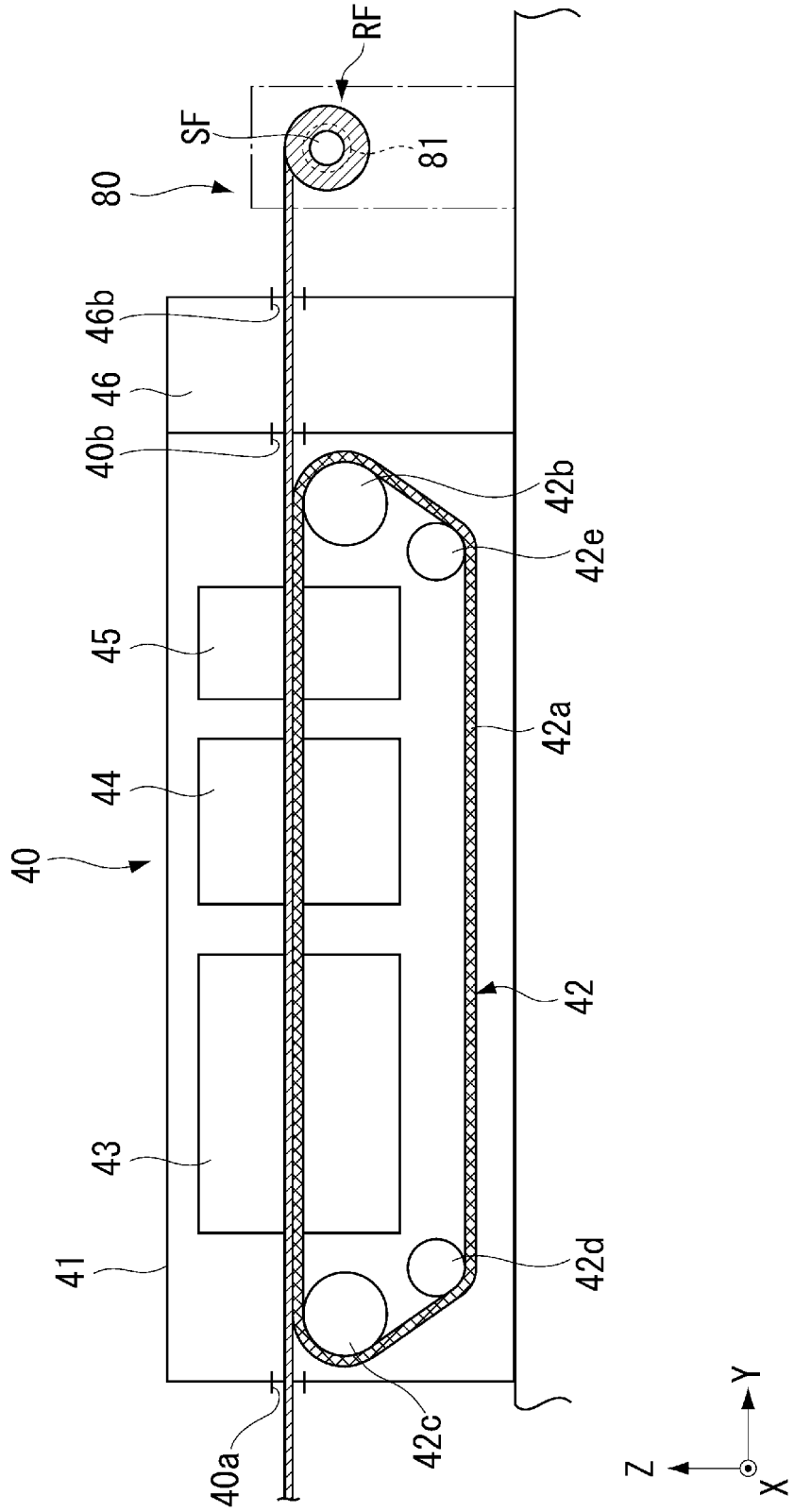
[図4]



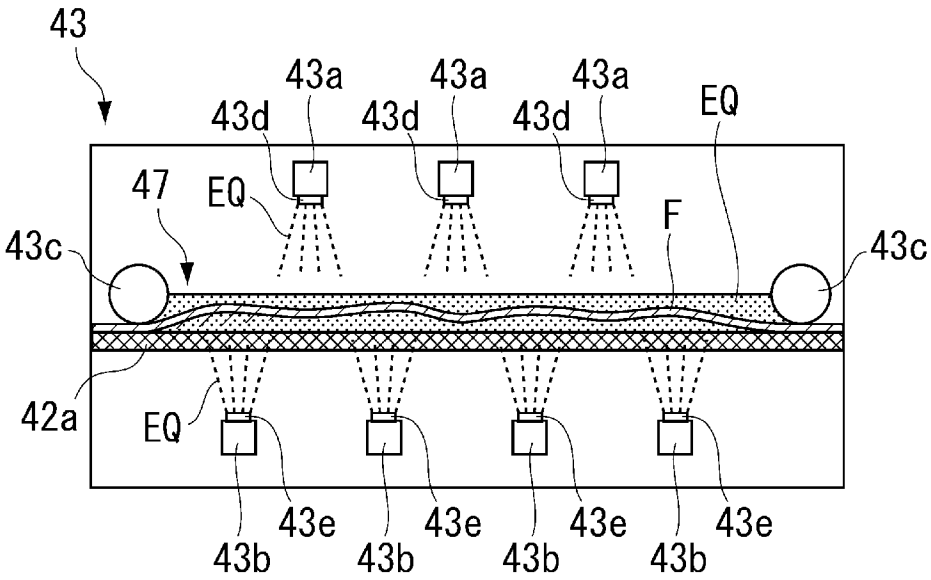
[図5]

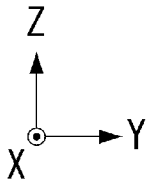


[図6]

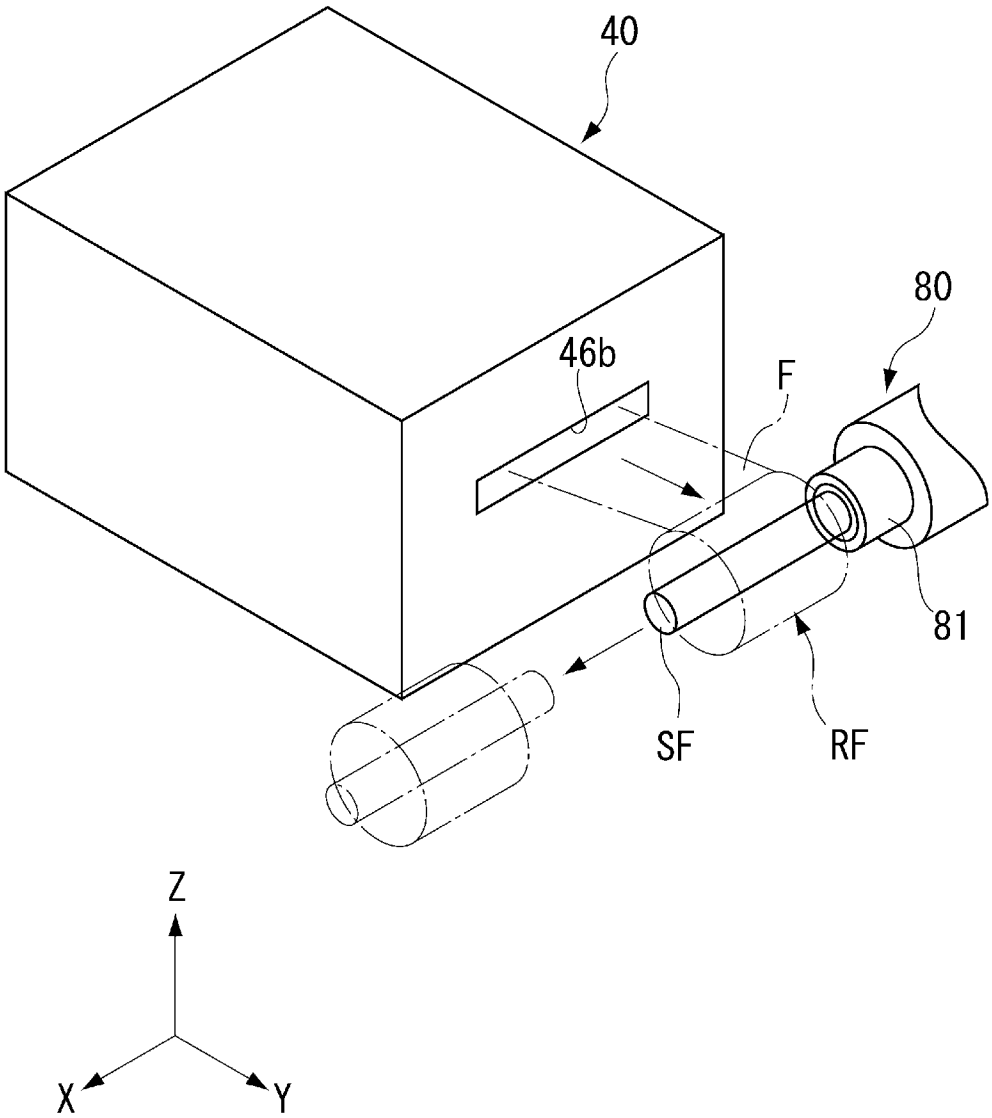


[図7]

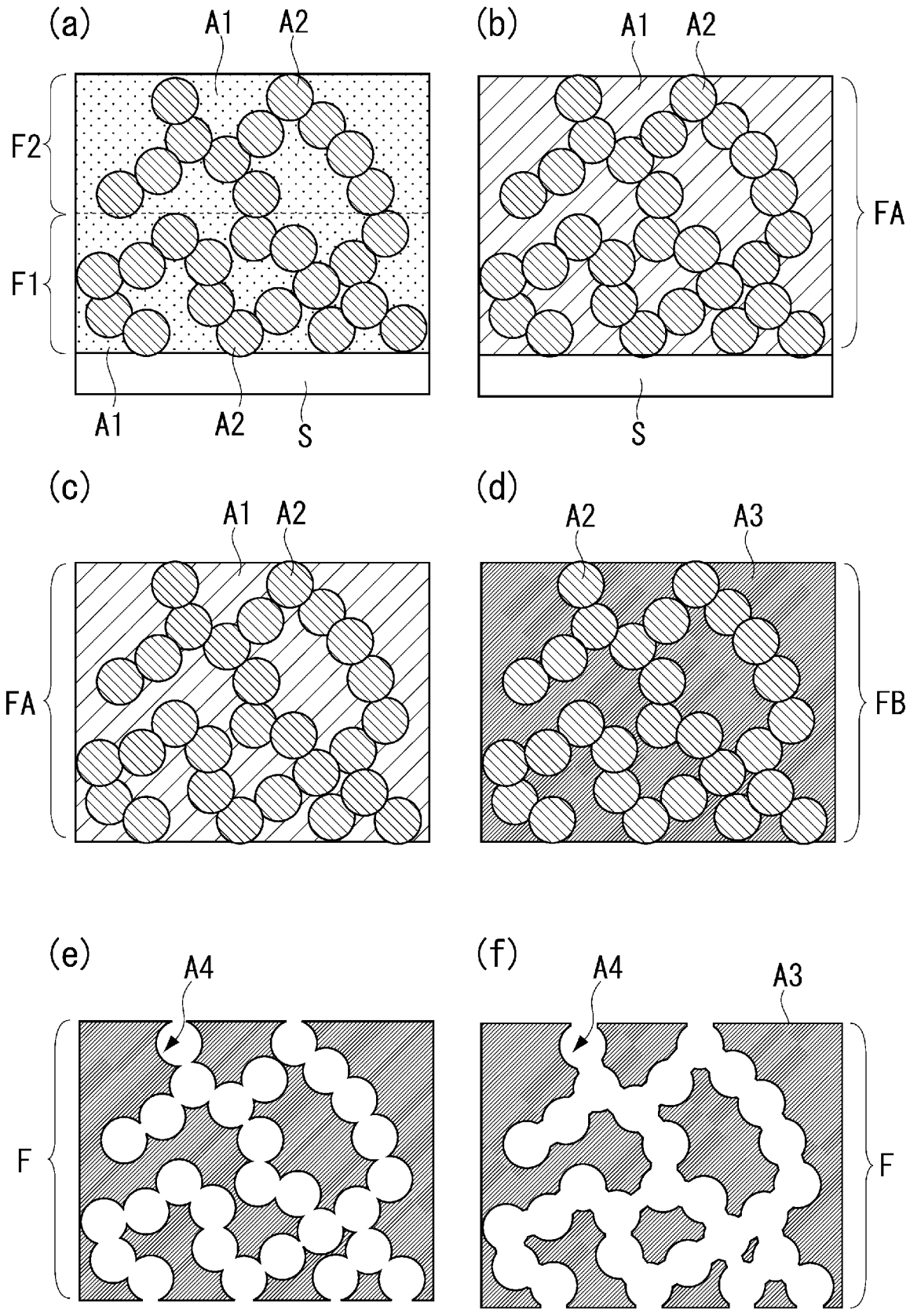

43
43a
43a
43a
43d
43d
43d
EQ
47
EQ
F
43c
43c
42a
EQ
43e
43e
43e
43e
43b
43b
43b
43b


Z
Y
X

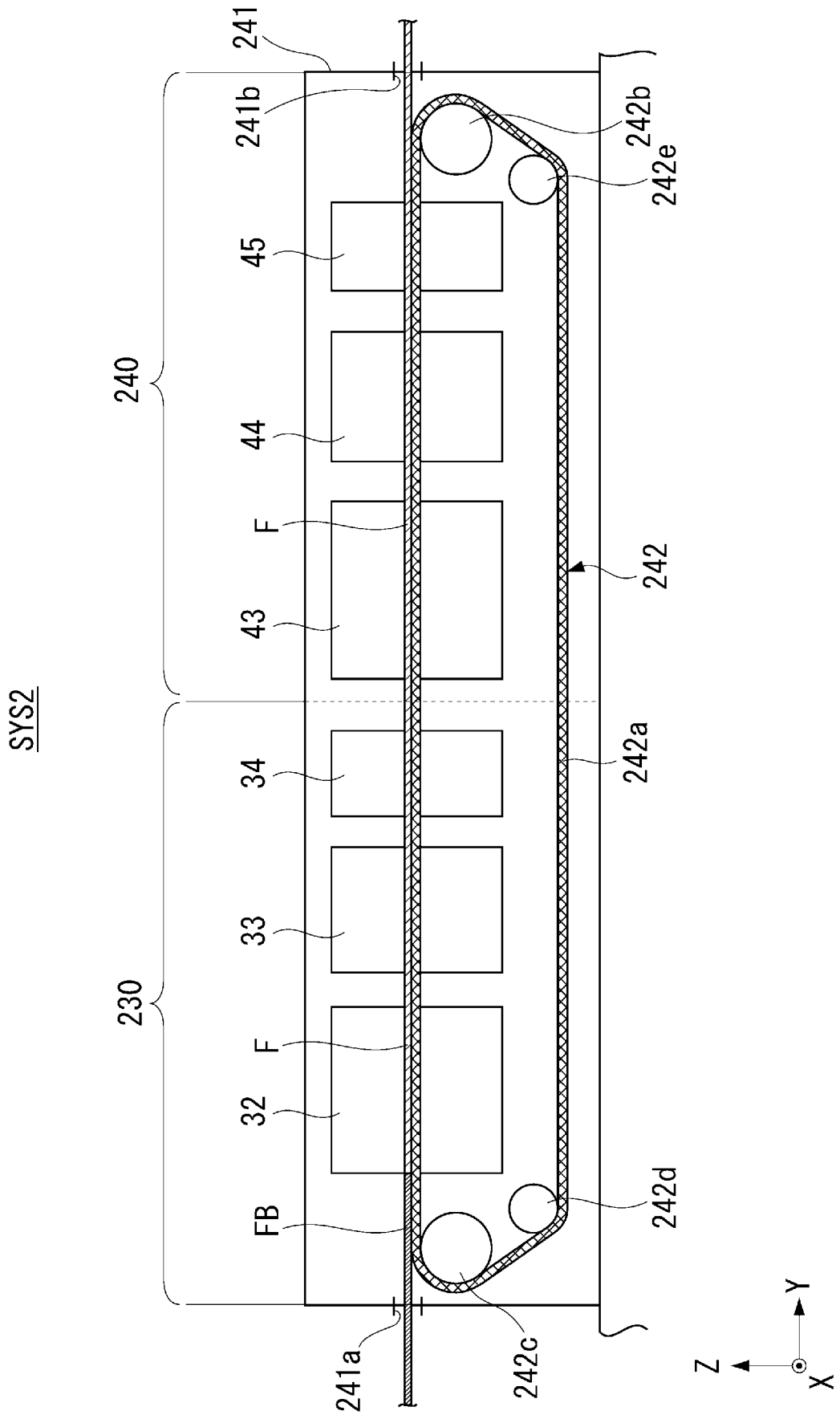
[図8]



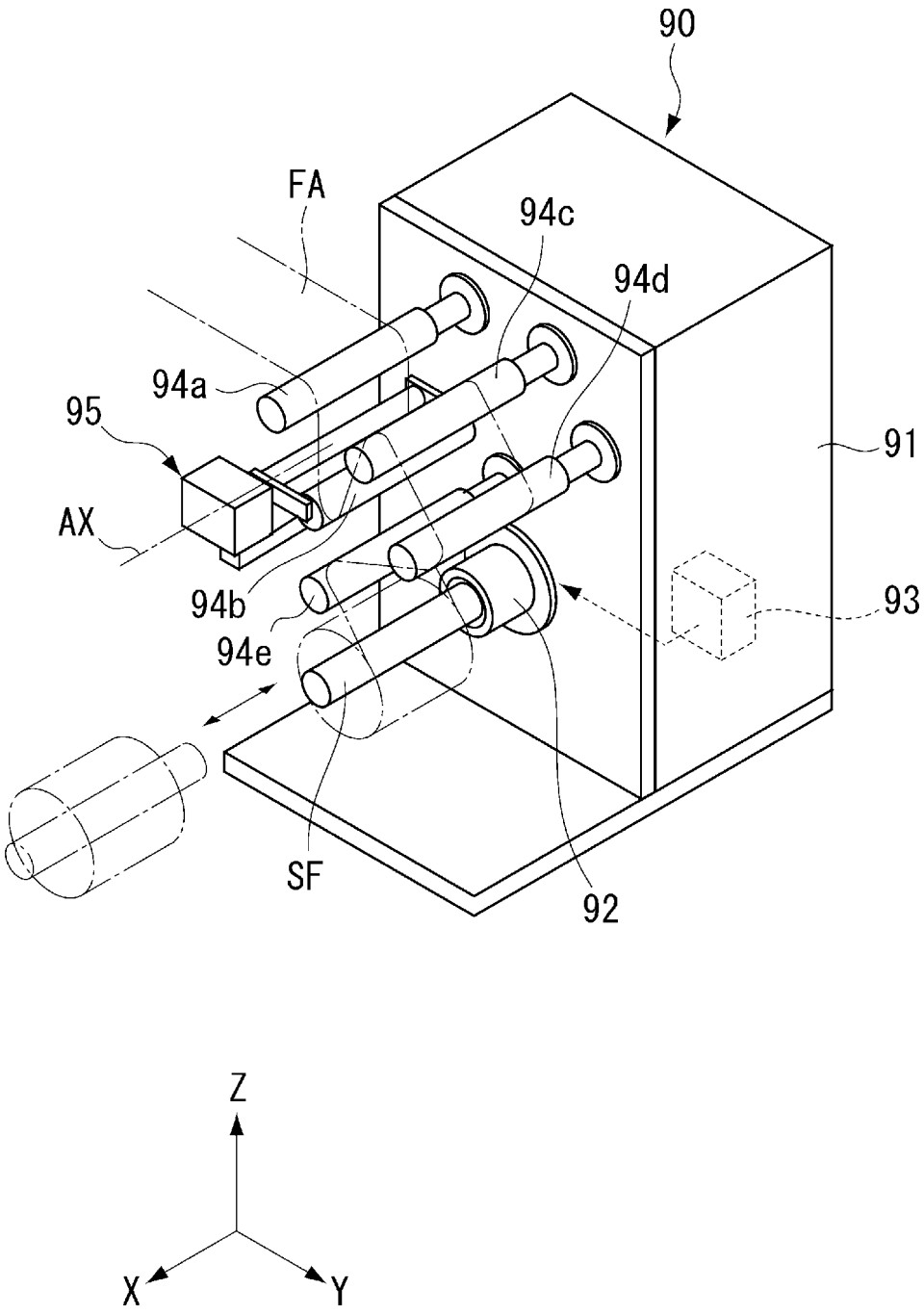
[図9]



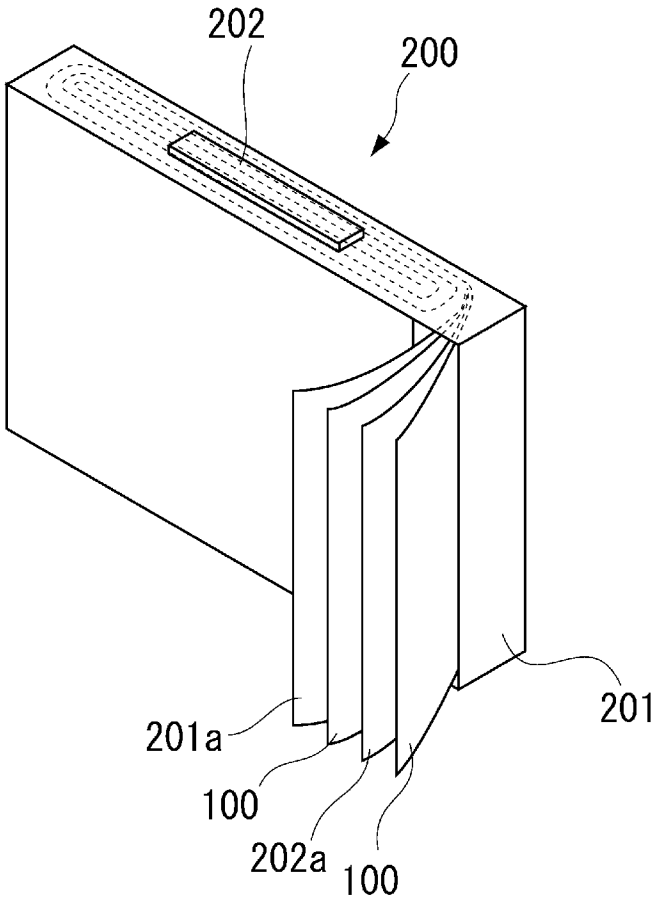
[図10]


SYS2
241
241b
242b
242e
45
44
F
43
240
242
242a
34
33
F
32
230
FB
242d
241a
242c
Y
Z
X

[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/067296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J9/26(2006.01)i, *B29C41/24*(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)
C08J9/26, B29C41/24, 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	WO 2013/084368 A1 (Tokyo Metropolitan University), 13 June 2013 (13.06.2013), claims 4, 6, 9 & US 2014/0329130 A1 & EP 2790248 A1	1-6
A	JP 2012-167181 A (Daicel Corp.), 06 September 2012 (06.09.2012), claims 1 to 9; paragraph [0029] (Family: none)	1-6
A	JP 11-21369 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 26 January 1999 (26.01.1999), claims 2, 3 (Family: none)	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14 September 2015 (14.09.15)	29 September 2015 (29.09.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/067296

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 2011-060539 A (Tokyo Metropolitan University), 24 March 2011 (24.03.2011), claims 4, 5 (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６７２９６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J9/26(2006.01)i, B29C41/24(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J9/26, B29C41/24, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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	WO 2013/084368 A1（公立大学法人首都大学東京）2013.06.13, 請求の範囲「４」「６」「９」 & US 2014/0329130 A1 & EP 2790248 A1	１－６
A	JP 2012-167181 A（株式会社ダイセル）2012.09.06, 【請求項１】～【請求項９】【００２９】　（ファミリーなし）	１－６
A	JP 11-21369 A（日本電信電話株式会社）1999.01.26, 【請求項２】【請求項３】　（ファミリーなし）	１－６

☑　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	国際調査報告の発送日
１４．０９．２０１５	２９．０９．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｆ　３９７４
横島　隆裕
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

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	JP 2011-060539 A（公立大学法人首都大学東京）2011.03.24, 【請求項４】【請求項５】　（ファミリーなし）	１－６