



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201208179 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：100120202

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 09 日

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

H01M10/05 (2010.01)

(30)優先權：2010/06/10 南韓

10-2010-0054786

(71)申請人：S K 新技術股份有限公司 (南韓) SK INNOVATION CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金容慶 KIM, YONG KYOUNG (KR)；李章源 RHEE, JANG WEON (KR)；朱東辰 JOO, DONG JIN (KR)；李濟安 LEE, JE AN (KR)；成貞文 SUNG, JUNG MOON (KR)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 46 頁

(54)名稱

具高熱穩定性之有機 / 無機覆層之微孔性複合膜

MICROPOROUS COMPOSITE FILM WITH HIGH THERMOSTABLE ORGANIC/INORGANIC COATING LAYER

(57)摘要

本發明提供一種微孔性複合膜，其具一形成於一微孔性聚烯烴膜之至少一表面上之覆層，其中該覆層同時包含高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒。更特定言之，本發明係關於一種微孔性複合膜，其在 170°C 下歷經 1 小時後之面積收縮率為 10% 或更小；在 130°C 下於機械方向及橫向上之拉伸模數各為 0.5 百萬帕至 7.0 百萬帕；微孔性複合膜之滲透率(CCS_p)與微孔性聚烯烴膜之滲透率(S_p)間的比例為 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$ ；以及微孔性複合膜之滲透率為 450 秒或更小。本發明之微孔性複合膜同時保有絕佳之高溫熱穩定性及優越滲透率，因此能確保電池之可靠性與功效，進而提供適合高電池輸出及高電池容量的效能



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201208179 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：100120202

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 09 日

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

H01M10/05 (2010.01)

(30)優先權：2010/06/10 南韓

10-2010-0054786

(71)申請人：S K 新技術股份有限公司 (南韓) SK INNOVATION CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金容慶 KIM, YONG KYOUNG (KR)；李章源 RHEE, JANG WEON (KR)；朱東辰 JOO, DONG JIN (KR)；李濟安 LEE, JE AN (KR)；成貞文 SUNG, JUNG MOON (KR)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 46 頁

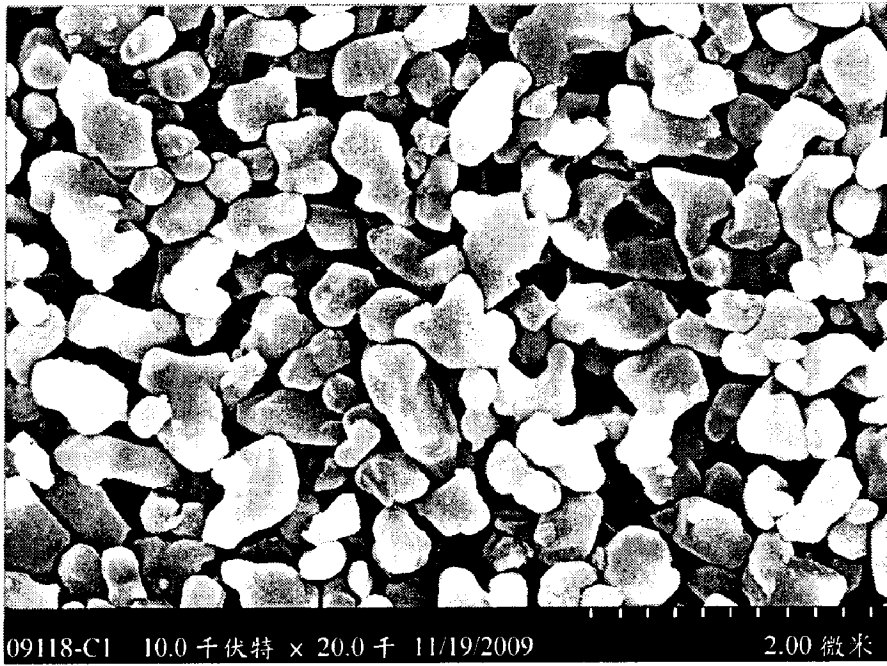
(54)名稱

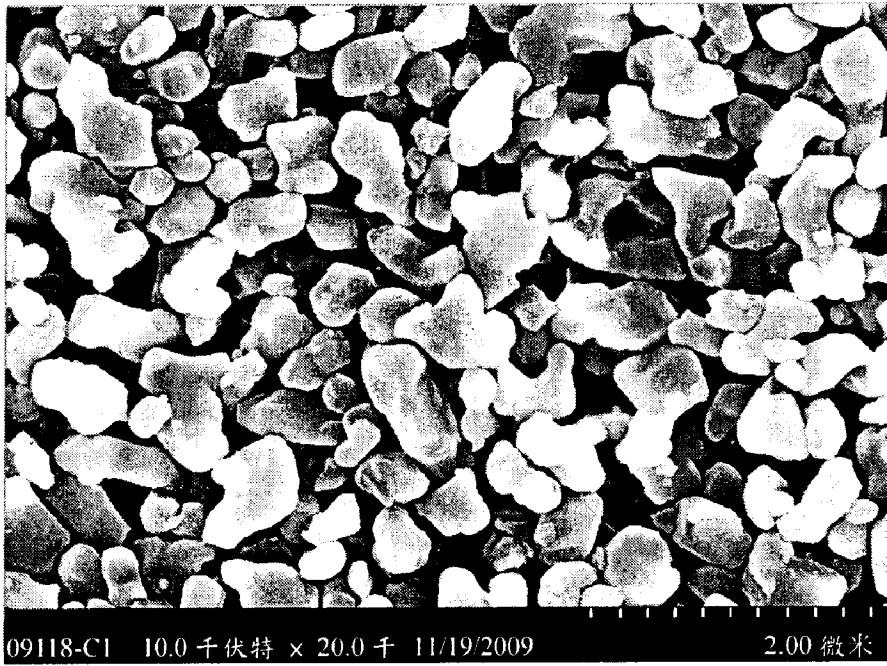
具高熱穩定性之有機 / 無機覆層之微孔性複合膜

MICROPOROUS COMPOSITE FILM WITH HIGH THERMOSTABLE ORGANIC/INORGANIC COATING LAYER

(57)摘要

本發明提供一種微孔性複合膜，其具一形成於一微孔性聚烯烴膜之至少一表面上之覆層，其中該覆層同時包含高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒。更特定言之，本發明係關於一種微孔性複合膜，其在 170°C 下歷經 1 小時後之面積收縮率為 10% 或更小；在 130°C 下於機械方向及橫向上之拉伸模數各為 0.5 百萬帕至 7.0 百萬帕；微孔性複合膜之滲透率(CCS_p)與微孔性聚烯烴膜之滲透率(S_p)間的比例為 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$ ；以及微孔性複合膜之滲透率為 450 秒或更小。本發明之微孔性複合膜同時保有絕佳之高溫熱穩定性及優越滲透率，因此能確保電池之可靠性與功效，進而提供適合高電池輸出及高電池容量的效能







(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201208179 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：100120202

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 09 日

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

H01M10/05 (2010.01)

(30)優先權：2010/06/10 南韓

10-2010-0054786

(71)申請人：S K 新技術股份有限公司 (南韓) SK INNOVATION CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金容慶 KIM, YONG KYOUNG (KR)；李章源 RHEE, JANG WEON (KR)；朱東辰 JOO, DONG JIN (KR)；李濟安 LEE, JE AN (KR)；成貞文 SUNG, JUNG MOON (KR)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 46 頁

(54)名稱

具高熱穩定性之有機 / 無機覆層之微孔性複合膜

MICROPOROUS COMPOSITE FILM WITH HIGH THERMOSTABLE ORGANIC/INORGANIC COATING LAYER

(57)摘要

本發明提供一種微孔性複合膜，其具一形成於一微孔性聚烯烴膜之至少一表面上之覆層，其中該覆層同時包含高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒。更特定言之，本發明係關於一種微孔性複合膜，其在 170°C 下歷經 1 小時後之面積收縮率為 10% 或更小；在 130°C 下於機械方向及橫向上之拉伸模數各為 0.5 百萬帕至 7.0 百萬帕；微孔性複合膜之滲透率(CCS_p)與微孔性聚烯烴膜之滲透率(S_p)間的比例為 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$ ；以及微孔性複合膜之滲透率為 450 秒或更小。本發明之微孔性複合膜同時保有絕佳之高溫熱穩定性及優越滲透率，因此能確保電池之可靠性與功效，進而提供適合高電池輸出及高電池容量的效能

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種能補償既有微孔性聚烯烴膜所缺乏之高溫穩定性的微孔性複合膜，更特定言之，本發明係關於一種具有一藉由同時含有高熱穩定性聚合物樹脂及無機顆粒而形成之覆層的微孔性複合膜。此外，本發明亦關於一種適用於需高容量/高功率之鋰二次電池（例如供近代電動車（electric drive vehicle，EDV）所用的電池）的微孔性複合膜。

【先前技術】

透過拉伸處理所製得之微孔性聚烯烴膜因其化學穩定性及絕佳之物理特性而廣泛地用為各種電池中之隔膜、分離之濾材及微過濾之薄膜。二次電池之隔膜係透過內孔隙而具有高度離子傳導率，同時具有陰極與陽極間之空間分離功能。

鋰二次電池具有具高功率/容量密度，惟其係採用有機電解質。此有機電解質會因電池之異常行為所產生之過熱現象而分解，進而使電池起燃及爆炸。

既有電池中之微孔性聚烯烴膜以關閉功能來充分扮演確保電池安全性之角色，藉此關閉功能，微孔係藉由因電池異常行為所產生之熱散逸而關閉。近來，二次電池之功率/容量密度因二次電池之高容量/高功率而顯著地增加，因此，電池異常行為時所產生之熱量亦大幅增加。因此，於電池異常行為之時刻，電池溫度會瞬間上升至微孔性聚烯烴膜之關閉溫度以上，進而使隔膜熱熔化並

使膜收縮。在此情況下，會發生電極間之電氣短路 (electric short) 並使能量勢差 (energy potential difference) 瞬間下降，進而於發生電氣短路之處強烈地釋放能量。這會導致發生電池起燃，甚至爆炸之意外。由於此種具高容量/高功率之二次電池被更廣泛地應用，故發生與電池有關之人員、建築物、財產等傷害或意外之意外的可能性更高。因此亟需發展具絕佳高溫熱穩定性之隔膜。

日本專利早期公開第 2005-209570 號揭露一種具有增進之熱穩定性的多層型隔膜，其係藉由單獨使用一在 200°C 下具高熱穩定性之樹脂於一聚烯烴隔膜上形成一覆層以增進高溫熱穩定性而製得。然而，其缺點在於因單獨使用高熱穩定性聚合物樹脂，故無法充分防止於高溫下所產生之隔膜收縮。再者，由於並未提供能抑制在電池中所產生之電氣短路及能增進對異質材料（例如樹狀突起物 (dendrites)）之抵抗力的阻抗層 (resist layer)，因此在製造具有增進安全性之電池時係有所限制。

雖然已有建議添加無機物質來解決僅使用熱穩定性樹脂所造成之不穩定性問題；然而在大多數之情況下，尚有所使用樹脂會熔於電解質之問題。此即，在高溫下支撐無機物質之高熱穩定性聚合物樹脂會熔融並使無機層分離，導致不穩定且不規則之隔膜表面結構，進而使功率降低並使穩定性劣化。

日本專利早期公開第 2007-273443 號揭露一種在基層之一表面上以高熱穩定性樹脂溶液進行塗覆並隨後分離塑化劑之方法，以補償因形成覆層所致之滲透率下降。然而，此方法之缺點在於，雖然使用高熱穩定性樹脂，然而卻因基層表面上存有塑化劑而使

覆層與基層間之黏著堅硬，故覆層容易自基層上分離；因用來分離塑化劑之溶劑的影響所造成之覆層溶解而減少產物均勻性；以及因塑化劑殘留所可能造成之電池內的相對反應（counter reaction）而導致穩定性不佳。再者，因程序及分離無機物質之複雜度會使分離裝置經受污染，因此此方法並非有效的。

【發明內容】

[所欲解決之問題]

本發明之一目的在於提供一種適用於高功率/高容量之鋰二次電池的隔膜，其藉由同時使用具絕佳熱穩定性及預定之電解質滲透特性的高熱穩定性聚合物樹脂與具有預定尺寸及表面積之無機顆粒，以在既有微孔性聚烯烴膜之至少一表面上形成覆層，因而具有最高之高溫熱穩定性及增加的滲透率。

更特定言之，本發明之另一目的旨在提供一種高安全性及高功率之微孔性複合膜，該膜之面積收縮率為 10% 或更小（170°C，1 小時）、在 130°C 下於機械方向及橫向上之拉伸模數各為 0.5 百萬帕至 7.0 百萬帕、微孔性複合膜之滲透率（ CCS_p ）與微孔性聚烯烴膜之滲透率（ S_p ）間之比例為 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$ 、以及微孔性複合膜之滲透率為 450 秒或更小。

[解決問題之技術手段]

為實現上述目的，本發明提供一種微孔性複合膜，其中係於一具有關閉功能之微孔性聚烯烴膜的至少一表面上形成一有機/無機複合物微孔性覆層，該覆層係藉由同時含有具絕佳熱穩定性及預

定等級之電解質滲透特性的高熱穩定性聚合物樹脂與具有預定尺寸及表面面積之無機顆粒，而具有絕佳之熱性質。

下文將詳述本發明。

除非另有定義，否則本說明中所使用之術語均視為本發明所屬相關領域中之技藝人士所悉知之定義，且在下文說明中將忽略可能混淆本發明主旨之對已知功用及構件之描述。

本發明係關於一種微孔性複合膜，其具一形成於一微孔性聚烯烴膜之至少一表面上之覆層，該覆層之厚度為 3 至 8 微米且孔隙度為 25 至 60%，該覆層同時包含一熔點或玻璃轉移溫度為 170 至 500°C 之高熱穩定性聚合物樹脂與孔隙度為 40 至 80% 之無機顆粒，其中該微孔性複合膜具有以下特性：

- 1) 面積收縮率 (area shrinkage) 為 10% 或更小 (在 170°C 下歷經 1 小時後)；
- 2) 在 130°C 下於機械方向及橫向上之拉伸模數各為 0.5 百萬帕至 7.0 百萬帕；
- 3) 微孔性複合膜之滲透率 (CCS_p) 與微孔性聚烯烴膜之滲透率 (S_p) 間之比例為 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$ ；以及
- 4) 微孔性複合膜之滲透率為 450 秒或更小。

作為微孔性複合膜之基層的微孔性聚烯烴膜在組成上並無特殊限制，且可使用一或多層由聚乙烯及聚丙烯所構成之微孔性聚烯烴膜。

此微孔性聚烯烴膜係以下列步驟製備：混合一聚烯烴基樹脂與一稀釋劑，隨後對所得之混合物進行擠製、拉伸及分離處理（extracting process）。若需要，為實現多層結構，可進一步在該等處理中提供一適當的壓印設計及擠製機。透過拉伸處理來獲得用在電池中之隔膜之性能所需的機械強度，且藉由自經拉伸之聚烯烴膜中移除稀釋劑來形成孔隙結構。所製得之微孔性聚烯烴膜具有關閉功能，其中孔隙係因高溫下所產生之膜收縮而被阻擋。此功能係一種對抗因電池異常行為所產生之熱的安全要素，且為微孔性聚烯烴膜之最大優點之一。再者，此功能亦為現今鋰離子二次電池大多採用微孔性聚烯烴膜之最主要理由。此功能之表現係因經拉伸之微孔性膜於 120 至 150°C（該溫度範圍約為聚烯烴基樹脂熔點（ T_m ））下之收縮使得微孔被阻擋，因受阻擋的微孔而產生關閉電流之功用，藉此抑制電池進一步受熱。

本發明所展現之微孔性複合膜在 120°C 或更高、更佳在 120 至 150°C 下具有具有關閉功能，因此能首先防止在高溫下可能產生之電池異常行為。

然而，在高容量/高功率電池之情況下，因高能量密度之緣故，在電池異常行為時溫度會瞬間上升至 T_m 以上，因此，雖然已呈現關閉功能，但聚烯烴基樹脂晶體仍會熔解，此會造成大的膜收縮，導致電極間之電氣短路。

用於本發明中之基層為一製備能同時保留高熱穩定性及高功率特性之微孔性複合膜的基礎部分。該微孔性聚烯烴膜之特徵係厚度為 8 至 30 毫米、穿刺強度為 0.15 牛頓/微米或更高、氣體滲透

率（格利，Gurley）為 40 至 250 秒，及表面層之平均孔隙直徑為 25 至 75 奈米。

穿刺強度為測量微孔性聚烯烴膜被樹狀突起物及異質材料（可能因電池充電/放電而產生）刺穿時之力度。為確保電池之安全性，穿刺強度較佳為 0.15 牛頓/微米或更高。當穿刺強度小於 0.15 牛頓/微米時，微孔性膜會因微弱的抗外壓或抗變形抵抗力而容易損壞或被刺穿。此外，微孔性聚烯烴膜之厚度較佳為 8 至 30 微米。當微孔性聚烯烴膜之厚度小於 8 微米，作為阻抗體之隔膜的體積減少，雖會導致電池功效進一步增加，然而卻因即使在形成覆層後仍呈低弱的機械強度而在增進電池安全性上有所限制。而當微孔性聚烯烴膜之厚度大於 30 微米時，電池阻抗會增加且電池會變厚，因而會減少電池之功率密度。當滲透率變高時，電池之特性將會有所增進。然而，高滲透率代表高孔隙度及大孔隙尺寸，亦即穩定性下降。因此，以氣體滲透率（格利，其係一種能代表滲透率之常數）計，滲透率較佳係 40 至 250 秒。此外，本發明採用一種在微孔性聚烯烴膜之表面形成覆層之方法。因此，當微孔性聚烯烴膜本身之滲透率大於 250 秒時，難以實現充分之微孔性聚烯烴膜滲透率，導致膜難以使用在高功率電池上。當微孔性聚烯烴膜本身之滲透率小於 40 秒時，微孔性聚烯烴膜本身將具有更高的孔隙度，此將造成強度下降，導致膜無法應用於電池之上。此外，平均微孔性聚烯烴膜表面層之孔隙直徑亦為一變數，其與微孔性複合膜滲透率具有高度關聯，較佳係 25 至 75 奈米。當孔隙直徑小於 25 奈米時，滲透率基本上係貧弱的，且因在覆層形成步驟時高熱穩定性之聚合物樹脂會流進孔隙中，故大多數的孔隙會

被阻擋，導致難以實現滲透率。當孔隙直徑大於 75 奈米時，高熱穩定性聚合物樹脂會流進孔隙中並抑制關閉功能，因此無法在聚烯烴基樹脂 T_m 附近之溫度下產生充分的關閉。

對一般的微孔性聚烯烴膜而言，微孔性膜在 120°C 過更高之高溫下會被阻擋，因此確保電池之基本安全性。然而，在聚烯烴基樹脂之 T_m 或更高之高溫下，微孔性聚烯烴膜將大幅收縮，隨後可能使電池變熱並爆炸。更甚者，在高能量密度及功率密度之電池中採用既有微孔性聚烯烴膜之情況下，由於可能產生大幅度之電極間電氣短路，因此無法確保其安全性。

因此，為克服上述問題，本發明使用一種利用高熱穩定性聚合物樹脂混合無機顆粒以在微孔性聚烯烴膜之一保面上形成覆層之方法。透過此方法，可藉由同時扮演確保電池基本安全性之關閉功能、阻擋在 T_m 或更高之溫度下所產生之微孔性聚烯烴膜二次收縮以及最大地維持基層本身之滲透率，使微孔性聚烯烴膜能用於高功率/高容量之電池中。

支撐覆膜之高熱穩定性聚合物樹脂可採用具有高熱穩定性之樹脂，其熔點或玻璃轉移溫度為 170 至 500°C ，且熱變形溫度為 170°C 或更高。適用之高熱穩定性聚合物樹脂的實例有聚苯砜（polyphenylsulfone）、聚芳酯（polyarylate）、聚醚砜（polyethersulfone）、聚醯胺亞醯胺（polyamideimide）及聚苯并咪唑（polybenzimidazole）等。當以一預定厚度塗覆於基層上時，此高熱穩定性聚合物樹脂不會收縮，直至溫度達到其樹脂之熔點或玻璃轉移溫度，因此展現絕佳之熱穩定性。然而，當單獨使用

樹脂時，微孔性聚烯烴膜之孔隙將會被阻擋，因此難以充分地實現滲透率。因此，可透過使用非溶劑之相分離或非溶劑之滲透法來實現滲透率，然而，當體現出本發明所欲實現之滲透率範圍時，將在樹脂中形成一鬆散網絡結構，例如，樹脂中會產生空乏空隙（empty space）。因此，將失去在高溫下阻擋住基層於機械方向及橫向上收縮之充分抵抗力，因而使高溫安全性不足，例如，在 150°C 或更高之溫度下將發生達數十百分比或更高之面積收縮率。當樹脂之玻璃轉移溫度、熔點及熱變形溫度低於 170°C 時，此樹脂對 170°C 可能產生之變形（即收縮）鮮具抵抗力，因此不適於本發明所欲實現之高溫安全性。當樹脂之熔點或玻璃轉移溫度高於 500°C 時，此樹脂將具有絕佳之化學抵抗，導致對大多數之有機溶劑而言係呈低親合性，因而難以使用。

為解決上述問題並發展出同時具有高滲透率及高溫熱穩定性之微孔性複合膜，本發明採用無機顆粒併用高熱穩定性聚合物樹脂。無機顆粒之較佳實例包含選自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 BaTiO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 TiO_2 中之一或多者。無機顆粒較佳具有一 0.3 至 1.5 微米之平均粒徑及一 3 至 10 平方公尺/公克之表面面積，且無機顆粒之孔隙度較佳為 40 至 80%。

由於覆層通常係作為額外提供於微孔性聚烯烴膜（基層）上之第二抵抗膜，故其勢必會使滲透率下降。為解決彼等問題，本發明提供一種藉由選擇適當之無機顆粒並調整無機顆粒與高熱穩定性聚合物之比例而能最大抑制滲透率下降之方法。

為實現高滲透率，顆粒之孔隙度較佳為 40 至 80%。下列方程式

· 係用於計算顆粒之孔隙度。

[方程式 1]

$$\text{無機顆粒之孔隙度} = 100 - \left(\frac{\text{敲緊密度}}{\text{絕對密度}} \right) \times 100$$

在顆粒孔隙度低於 40%之情況下，大多數之孔隙將因黏著有熱穩定性聚合物樹脂而遭阻擋，因而將使滲透率大幅減少。因此難以實現一本發明所欲實現之供高功率/高容量電池所用之隔膜。另一方面，在顆粒孔隙度大於 80%之情況下，顆粒孔隙度將過大，因而使得每單位面積上之絕對顆粒數目不足。因此，熱穩定性將大幅減少，且黏結無機顆粒所需之熱穩定性聚合物樹脂將會過量，進而阻擋微孔性聚烯烴膜之表面，導致滲透率減少。無機顆粒可以無機表面改質劑（例如矽烷基添加物或酸基添加物）進行表面處理，以增加與高熱穩定性聚合物樹脂之黏著，並改進於液體中之分散穩定性。由於彼等無機顆粒即使在 200°C 之高溫下亦不會受異質材料及外部衝擊而變形或破壞，因此將其與高熱穩定性聚合物樹脂黏結以防止基層在高溫下收縮及被異質材料（例如鋰樹狀突起物）穿刺。此外，適當之無機顆粒與高熱穩定性聚合物樹脂間之比例可促成各種滲透率。蓋因大多數之高熱穩定性聚合物樹脂會吸附在無機顆粒之表面，因此覆層之孔隙度會變成為無機顆粒之孔隙度減去高熱穩定性聚合物樹脂之體積百分比所獲得之差距。由於此值係與整體微孔性複合膜之滲透率成比例，因此高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒之間的適當組合可促成能維持高

滲透率並確保高溫熱穩定性之微孔性複合膜製程。

當供形成覆層之無機顆粒的直徑低於 0.3 微米時，顆粒將難以分散於液體中，造成產率下降，同時因顆粒之低孔隙度而難以實現最終微孔性複合膜之滲透率。此外，當無機顆粒之直徑大於 1.5 微米時，雖然顆粒易被分散，然而顆粒之表面面積卻呈現減少。因此，高熱穩定性聚合物樹脂與顆粒間之黏結強度會大幅下降，導致不規則之表面及不規則的厚度分佈。無機顆粒須落於上述之尺寸範圍內，且表面面積須為 3 至 10 平方公尺/公克。當無機顆粒之表面面積小於 3 平方公尺/公克，樹脂與顆粒間之黏結強度將會因較低的無機顆粒表面面積而有所減少，並因此使得所形成之覆層容易脫落，再者，覆層與微孔性膜間之界面將存在大量過剩的高熱穩定性聚合物樹脂，因而使滲透率下降。而當無機顆粒之表面面積高於 10 平方公尺/公克時，覆層與微孔性膜（基層）間之黏著強度將因高的無機顆粒表面面積而明顯減少。因此，為維持黏著強度，相較於低表面面積之無機顆粒，此種無機顆粒之用量較小。在此情況下，所使用之無機顆粒的含量將不足，因而使得膜在高溫下會收縮。

下列方程式（2）係用來計算覆層本身之孔隙度，根據本發明之覆層的孔隙度為 25 至 60%。然而，當形成孔隙度小於 25% 之緻密覆層時，覆層之滲透率會降低，因此保持於電池中之電解質將會減少，進而使電池之功率密度及循環特性下降。再者，相較於具有相同厚度且有較高孔隙度之覆層，由於此覆層在每單位面積上的重量增加，因此電池之能量密度（瓦/公斤）將會減少，進而使

電池之功效大幅減少。同時，當為了將滲透率之下降減至最小而形成孔隙度大於 60%之覆層時，覆層將具有非常鬆散之結構。因此，基層與覆層（熱阻抗層）間之接觸面積將會減少，進而使覆層容易脫落。此外，無機顆粒與在高溫時維持基層形狀之高熱穩定性聚合物樹脂將變得不足，進而大幅下降電池之熱穩定性。覆層之孔隙度係透過高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒之質量比例及無機顆粒之敲緊密度（tap density）與絕對密度（分別為下列式（2）中之術語）來調整。特定言之，無機顆粒之密度（特別是展現無機顆粒之孔隙度的敲緊密度）為無機顆粒之固有特性，且根據顆粒尺寸分佈及形狀而有不同的值。由於敲緊密度可決定整體整體複合膜孔隙度及滲透率，因此可根據於所欲形成之孔隙度及滲透率（在上述範圍內）來多方選擇無機顆粒種類。在微孔性複合膜中，為同時展現本發明所欲體現之高滲透率與高熱穩定下，須於一特定比例下混合用於形成覆層之高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒。就該比例而言，以 100 重量份之溶劑計，包含高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒之固體含量為 10 至 30 重量份。滿足方程式（2）之高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒之質量比例較佳為 30/70 至 5/95，然不以此為限。

[方程式 2]

$$\begin{aligned}
 25\% \leq 100 - & \left(\frac{\frac{\text{無機顆粒之質量比例}}{\text{無機顆粒之絕對密度}}}{\frac{\text{無機顆粒之質量比例}}{\text{無機顆粒之絕對密度}} + \frac{\text{樹脂之質量比例}}{\text{樹脂之絕對密度}}} \times \frac{\text{無機顆粒之敲緊密度}}{\text{無機顆粒之絕對密度}} \times 100 \right) \\
 - & \left(\frac{\frac{\text{樹脂之質量比例}}{\text{樹脂之絕對密度}}}{\frac{\text{無機顆粒之質量比例}}{\text{無機顆粒之絕對密度}} + \frac{\text{樹脂之質量比例}}{\text{樹脂之絕對密度}}} \times 100 \right) \leq 60\%
 \end{aligned}$$

覆層係由高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒組成，且彼等之結合可製造出多種能同時確保高溫熱穩定性與滲透率、並能因絕佳之表面穩定性而防止覆層脫落及損壞之產物。當高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒間之質量比例低於 30/70 時，覆層之孔隙度將因較多量之高熱穩定性聚合物樹脂（相較於無機顆粒之量）而減少，並因此使整體微孔性複合膜之滲透率下降。雖然高熱穩定性聚合物樹脂之含量高，但亦無法防止高溫下之膜收縮。這是因為，即使防止基層在聚合物樹脂之熔點或更高之溫度下收縮而使高熱穩定性聚合物樹脂含量變高，但能防止收縮之力會因確保滲透率之網絡結構變鬆而消失、基層本身之收縮率增加及無機顆粒間之距離變長。同時，當高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒間之質量比例超過 5/95 時，雖然可製備高滲透率之微孔性複合膜，然而，扮演無機顆粒與基層間之連接角色之高熱穩定性聚合物樹脂的量

將會減少，因此黏著強度亦會大幅下降，例如，基層與覆層將會彼此分離且無機粉體將自膜之表面脫落。因此，將無法防止高溫下基層之收縮且基層容易脫落。此外，此會造成無機物質在電池組裝時會被吹落，導致二次污染。

另一方面，慮及上述高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒間之比例，具有相對高密度之無機顆粒構成了固含量之大部分（溶劑中高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒之總合比例，其中高熱穩定性聚合物樹脂係溶解於溶劑之中）。因此，含高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒之固體含量較佳係 10 至 30 重量份，以 100 重量份之溶劑計。當固含量小於 10 重量份時，雖然所述之固含量係利於分散於溶液中及形成覆層，然而卻因低黏度而難以形成具有標的厚度之覆層。再者，無機顆粒與維持基層形狀之高熱穩定性聚合物樹脂的絕對含量不足，因此覆層之結構不穩定且容易從基層上脫落，導致可加工性劣化。當固含量大於 30 重量份時，在溶液中固含量將會增加，特別是在慮及上述無機顆粒與高熱穩定性聚合物樹脂間之比例下之無機顆粒含量，因此溶液中之分散性不佳，無機顆粒將會沉澱且溶液之黏度將會增加。此等問題可能會增加於形成覆層期間形成不規則覆層之機率，因而在透過乾燥處理所製得之最終覆層中會產生各種缺陷。

此外，形成於微孔性聚烯烴膜之至少一表面上之覆層的厚度較佳為 3 至 8 微米。當覆層之厚度小於 3 微米時，覆層之黏著強度將會減少。而當覆層之厚度大於 8 微米時，電池之阻抗將因覆層而大幅增加，因此在慮及電池滲透率及功效下，電池之尺寸將有所增加，

且電池之單位面積重量亦會增加，此將導致電池之能量密度下降。此外，增厚之無機層容易因自身的任何運動（例如拗折）而受損並脫落，在組裝電池之過程中會因彎折產物之同時而使異質材料損壞或自覆層上脫落，進而導致汙染。

在根據全體上述條件所製得之微孔性複合膜中，覆層之重量為4.0至14.0公克/平方公尺。覆層之重量可以從形成覆層之前與形成覆層之後之微孔性複合膜間的重量差所計得。當覆層之厚度為前述之3至8微米且重量係小於4.0公克/平方公尺時，此即代表高的高熱穩定性聚合物樹脂（具有低密度）含量，從而可能在高溫下產生收縮。而當覆層之厚度為前述之3至8微米且重量為大於14.0公克/平方公尺時，此即代表在形成覆層時無機顆粒不夠緻密，因此會因低的孔隙度、低阻抗層及高重量而劣化電池特性。

在本發明中，在形成覆層時使用無機顆粒之微孔性複合膜具有增加的電解質親合性，因此能減輕因形成覆層所致之滲透率下降。

微孔性聚烯烴膜之數十奈米的孔隙對於欲對其進行塗覆以形成覆層之溶液具有絕佳的親合性。蓋因，構成微孔性膜之聚烯烴基樹脂的溶解參數係類似於所用之有機溶劑，導致滲透容易及因微小之微孔隙所致之毛細現象。因此，用於形成覆層之高熱穩定性聚合物樹脂係與溶劑一起吸收在微孔性膜之孔隙中，並隨後透過乾燥處理使其吸附在該孔隙內。微孔性膜之孔隙之尺寸由於此步驟而變小，導致整體滲透率下降。在本發明中，微孔性複合膜之平均孔隙直徑（ CCS_{ps} ）與微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑（ S_{ps} ）間之比例較佳為 $1.01 \leq S_{ps}/CCS_{ps} \leq 1.5$ 。當 S_{ps}/CCS_{ps} 之值大於 1.5

時，高熱穩定性聚合物樹脂將塗覆在孔隙之內部，進而阻止關閉現象（在 120 至 150°C 附近時微孔性膜之孔隙被阻擋）之發生。再者，當孔隙被阻擋時，電解質之滲透將會減少，進而劣化電池之效能。當 S_{ps}/CCS_{ps} 之值小於 1.01 時，高熱穩定性聚合物樹脂將較少嵌入於微孔性聚烯烴膜之孔隙中，反而無法維持覆層與微孔性聚烯烴膜間之黏著，導致覆層脫落。為測量 CCS_{ps} 值，係使用膠帶來充分移除覆層，隨後藉由孔隙尺寸測量裝置來進行測量。

就其本身而言，高熱穩定性聚烯烴樹脂係扮演支撐之角色，同時亦扮演藉由阻擋孔隙內部來減低滲透率之角色。為補償因受阻擋之孔隙所致之滲漏率下降，本發明係採用在 80°C 下電解質滲透率為 1 至 20% 之高熱穩定性聚合物樹脂。當電解質滲透率小於 1% 時，阻擋孔隙之樹脂將造成一穿透離子下降之面積，因而降低電池之功率。當電解質滲透率超過 20% 時，樹脂將會膨脹，此將弱化與形成於覆層中之無機顆粒之黏著強度，進而使無機顆粒自高熱穩定性聚烯烴樹脂中分離。

於所製之微孔性複合膜中，覆層與微孔性聚烯烴膜間之黏著強度十分重要。表 1 顯示用於決定黏著強度等級之參考資料。

[表 1]

等級	黏著強度
等級 A	無機物質未沾著在圖畫紙上
等級 B	少量的無機物質沾著在圖畫紙上，且 10% 或更少之塗覆表面脫落
等級 C	30% 或更少之塗覆表面脫落
等級 D	50% 或更少之塗覆表面脫落

等級 F	80%或更多之塗覆表面脫落
------	---------------

如表 1 所示，當黏著強度低於等級 B 時，在裁切過程中無機物質將會嚴重地吹落，導致產率下降。再者，無機物質將吸附在微孔性膜之表面上，導致如突起物之二次缺陷。此外，在電池組裝期間自生產線上分離之無機物質將會造成產率下降，在極端之情況下，有可能因覆層脫落而造成電池效能改變及不均。因此，再本發明所定義之黏著強度中，覆層之黏著強度較佳為等級 B 或更高。

本發明所關注之微孔性複合膜具有如下所述之三個特徵。

微孔性複合膜之第一個特徵為防止基層收縮。構成覆層之高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒係以一緻密結構塗覆在基層上。高熱穩定性聚合物樹脂即使在使基層收縮之溫度下亦不會變形，因此具有絕佳之熱穩定性。基層收縮時所產生之收縮力係藉由高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒間之絕佳黏結強度、以及密集提供之無機顆粒的抵抗力來阻止，該抵抗力係在基層收縮時產生。

微孔性複合膜之第二個特徵為抵抗因外部刺激所致之拉伸的抵抗力。當產生外部刺激（如外部力或外部型變）時，係藉由塗覆在基層上之高熱穩定性聚合物樹脂以在高溫下增進抵抗力。在高溫下所增進之抵抗力可解釋為利用高溫拉伸模數之概念，且係說明於后。

微孔性複合膜之第三個特徵為與電池功率相關之滲透率。藉由增進高溫安全性並維持高度滲透率，可提供適用於本發明所關注之高功率/高容量鋰二次電池。

由於用於本發明中之微孔性聚烯烴膜係透過拉伸處理所製得，其在高溫下會收縮，尤其，其於熔點（ T_m ）或更高之溫度下會大幅收縮。因此，在 170°C （不小於用於基層中之微孔性聚烯烴膜的熔點）下之面積收縮率係至少為 50%。另一方面，當針對覆層而同時使用高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒時，可製造高滲透率與高溫熱穩定性之產物。

至於本發明之微孔性複合膜，其於 170°C 下歷經 1 小時之面積收縮率不超過 10%。所述收縮係藉由高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒之複合協同效果以及如後所述之增加拉伸模數來防止。複合微孔性膜（於機械方向及橫向上之收縮係被阻擋）係於厚度方向上進行收縮，因此，膜之整體厚度係以與自身基層中之孔隙度近似之速率減少。此現象乃因基層中之孔隙受到阻擋而產生。當面積收縮率大於 10% 時，電池可能會因擴大面積之電器短路而起燃及爆炸。

拉伸模數對前述之防止收縮有部分貢獻，且可用來測量對抗外部刺激之抵抗力，一般而言，其可以應力/應變來呈現。另外，可藉由對材料施加應力時材料之變形程度來測量拉伸模數。可藉由測量當在高溫下增加施加至物質之應力時材料之變形程度來建立測量材料穩定性之標準。在電池中，會因異質材料（如突起物，例如在充電及放電時由鋰反應物種所產生之樹狀突起物）而造成內部電氣短路。當發生內部電氣短路時，將於電氣短路之產生部分集中一瞬間能量（instant energy），因而產生熱量，進而因隔膜收縮而使電氣短路之面積以電氣短路發生部分為基礎逐步擴展。

在微孔性複合膜具有形成於其中之覆層的情況下，將會最小化因異質材料（例如樹狀突起物）所致之微孔性複合膜的損壞。再者，即使發生電氣短路，亦會因無機顆粒與高熱穩定性聚合物樹脂而增進拉伸模數。就結果而言，當由異質材料所致之應力產生時，抵抗力將會有所增進且不會產生變形，而獲致高溫穩定性。此外，電池可能會因諸如高溫下電解液體之氧化反應而膨脹。在此情況下，當電池膨脹時，係將隔膜朝機械方向拉伸並相對地朝橫向收縮，此將因電氣短路而造成損害。而當於複合膜中形成覆層時，將會增進微孔性複合膜之拉伸模數。雖然上述問題會產生，然而微孔性複合膜會具有一對抗應力之抵抗力，因此不會變形，從而能防止可能產生之損害。

在 130°C 下，一般微孔性聚烯烴膜於機械方向及橫向上之拉伸模數各為少於 0.5 百萬帕，而本發明之具有覆層之微孔性複合膜的拉伸模數則為 0.5 至 7.0 百萬帕。當所使用之拉伸模數小於 0.5 百萬帕時，在聚烯烴基樹脂熔點（ T_m ）附近之溫度下，即使微小的力也會使膜變形，且亦缺乏能關閉在抵抗外部刺激時所造成之變形的應力。雖然多數之一般微孔性聚烯烴膜的拉伸模數為 0.2 百萬帕或更小，然而其拉伸模數可隨於製備微孔性聚烯烴膜時所用之聚烯烴基樹脂的分子量及處理方法而增加至 0.5 百萬帕。然而，當拉伸模數超過 7.0 百萬帕時，抵抗變形之抵抗力將會因高拉伸模數而過大，進而無法展現於低於 T_m 之溫度下所產生之關閉功能。

此外，本發明之微孔性複合膜滲透率（ CCS_p ）及微孔性聚烯烴膜之滲透率（ S_p ）（以格利單位計）間之比例需為

1.1 $\leq \text{CCS}_p/\text{S}_p \leq 3.5$ 。上述範圍可隨諸如無機顆粒之種類、適當無機物質與高熱穩定性聚合物間之比例進行調整。當 CCS_p/S_p 之值小於 1.1 時，雖然因塗覆於微孔性聚烯烴膜之溶液所致之阻抗增加小，但覆層與基層間之黏著強度將會降低。而當 CCS_p/S_p 大於 3.5，電池之功效將因低的覆層孔隙度而降低，且難以形成於其中形成有微小孔隙之結構或孔隙。因此，電池功率將會減少，此膜因而並不適用於具高功率目的之電池。此外，當微孔性複合膜之滲透率超過 450 秒時，電池之容量及功率將會減少，進而降低電池之功效。

為實現上述之目的，本發明之製備微孔性複合膜的方法係含：

- 1) 製備一微孔性聚烯烴膜；
- 2) 混合一高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒，以製備一溶液；
- 3) 在微孔性聚烯烴膜之至少一表面上塗覆該溶液，以形成一覆層；以及
- 4) 充分地乾燥並自所形成之覆層中移除一溶劑。

以下將詳述此方法。

根據本方法，使用壓印及一般的模造或壓延方法（可單獨使用或以組合之方式使用），將一 20 至 50 重量%之聚烯烴基樹脂（重量平均分子量為 2.0×10^5 至 6.5×10^5 ）與 80 至 50 重量%之稀釋劑的混合物形成一片狀之模製材料。

若需要，微孔性聚烯烴膜可進一步含有添加物，例如 UV 穩定劑、抗靜電劑、氧化穩定劑等。

任何在擠製溫度下能與樹脂形成單相之有機液體化合物均能作為本發明之稀釋劑。稀釋劑之實例包含脂肪族或環狀的烴類，例如壬烷、癸烷、萘烷、石蠟油等；鄰苯二甲酸酯類，例如鄰苯二甲酸二丁酯（dibutyl phthalate）、鄰苯二甲酸二己酯（dihexyl phthalate）、鄰苯二甲酸二辛酯（dioctyl phthalate）等；芳香族醚類，例如二苯醚（diphenyl ether）、二苄醚（benzyl ether）等；具 10 至 20 碳之脂肪酸類，例如棕櫚酸（palmitic acid）、硬脂酸（stearic acid）、油酸（oleic acid）、亞麻油酸（linoleic acid）、次亞麻油酸（linolenic acid）等；具 10 至 20 個碳之脂肪醇類，例如棕櫚酸醇（palmitic alcohol）、硬脂酸醇（stearic alcohol）、油酸醇（oleic alcohol）等；以及脂肪酯類，其中在具有以下 4 至 26 個碳之脂肪酸基的飽和或不飽和脂肪酸中，有一或多個脂肪酸係以酯鍵（ester linkage）之形式與具有 1 至 8 個羥基與 1 至 10 個碳之醇類鍵結：棕櫚酸之單、雙或三酯；硬脂酸之單、雙或三酯；油酸之單、雙或三酯；及亞麻油酸之單、雙或三酯等。若滿足相分離條件，可將上述材料中之一或多者混合使用。

將通過熔融/混煉（compounding）/擠製步驟之熔融材料的單相冷卻至室溫以製造具有預定厚度及寬度之片材（相分離聚烯烴與稀釋劑之步驟）。在總拉伸比為 25 至 70 倍下、機械方向之拉伸比為 5.0 倍或更多及橫向拉伸比為 5.0 倍下，拉伸經相分離步驟所製得之片材，以確保前述微孔性聚烯烴膜之物理特性。使用有機溶劑以自經拉伸之膜中分離出稀釋劑，接著乾燥所得之膜。若需要，可對已乾燥之膜進行熱定型處理，以最終移除殘留應力並減少收縮率。熱定型處理係將膜定型、施加熱量至已定型之膜上並強制

地將膜固定來移除殘留應力。對此，當熱定型溫度高時，熱定型時間須相對地短；而當熱定型溫度低時，熱定型時間須相對地長。熱定型時間較佳為約 15 秒至 2 分鐘。透過熱定型步驟，可將微孔性聚烯烴膜中之殘留應力最小化，並可增進微孔性複合膜之品質一致性。

用於步驟（2）之高熱穩定性聚合物樹脂可包含選自聚苯砜、聚芳酯、聚醚砜、聚醯胺醯亞胺及聚苯并咪唑中之一或多者的混合物。

為製備步驟（2）之溶液，可使用先將高熱穩定性聚合物樹脂溶解於溶劑中、隨後於其中加入無機顆粒之方法，亦可使用同時溶解高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒之方法。本發明中所用之有機溶劑可含任何可在任何條件下溶解高熱穩定性聚合物樹脂並分散無機顆粒者。有機溶劑之特定實例含選自以下群組中之一或多者的混合物：四氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、1,1,2-三氯乙烷、四氫呋喃、1,4-二噁烷（1,4-dioxane）、氯苯、環己酮、二甲基甲醯胺、丙酮、二甲基乙醯胺、二甲基亞砜（dimethylsulfoxide）及 N-甲基-2-吡咯啉酮（N-methyl-2-pyrrolidone）等。

為形成步驟（3）之覆層，係將溶解並分散於有機溶劑中之高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒塗覆於微孔性聚烯烴膜至少一表面上。無機顆粒可藉由使其含有矽烷基添加物或酸基添加物來先進行改質，以增加與高熱穩定性聚合物樹脂之黏著強度，並可選擇性地與高熱穩定性聚合物樹脂溶液一起使用。

於步驟（3）之將溶液塗覆在微孔性聚烯烴膜之方法可包含：棒

式塗覆法 (bar coating process)、輥式塗覆方法 (rod coating process)、壓印塗覆方法 (die coating process)、線式塗覆法 (wire coating process)、雙輥筒塗覆法 (comma coating process)、微凹版/凹版法 (micro gravure/gravure process)、浸漬塗覆法 (dip coating process)、噴霧塗覆法 (spray coating process)、旋轉塗覆法 (spin coating process)、或者前述之混合方法或改良方法。對以溶液狀態塗覆於基層之覆層進行步驟 (4)，其中係透過在預定溫度及濕度下之乾燥步驟來移除溶劑。對此，乾燥方法並無特定限制，且可包含空氣吹拂、使用 IR 加熱器、UV 固化等。

此外，根據本發明之微孔性複合膜可有利地用作為如鋰離子電池或燃料電池等之電池中的隔膜。

[對照先前技術之功效]

如前所述，本發明之微孔性複合膜可透過高溫下之高熱穩定性來將微孔性聚烯烴膜之滲透率下降減至最小，並可根本地解決因電池之高功率/高容量所致之安全性問題。此外，本發明之微孔性複合膜具有一致的厚度及絕佳的品質，因此可用來製造穩定且可靠的電池。

【實施方式】

本發明之上述及其他目的、特徵及優點將透過以下較佳態樣之描述併同所附圖式而清楚。

以下，將透過後附實施例詳細說明本發明，然後附實施例為說明本發明之用，並無限制本發明範圍之意圖。

• [實施例]

本發明微孔性聚乙烯複合膜中之數項特性係藉由以下之測試方法來評量。

(1) 厚度

使用厚度準確性為 0.1 微米之接觸型厚度測量裝置。

(2) 覆層厚度

在於微孔性膜之一表面上形成覆層時，係自塗覆前微孔性膜之厚度與塗覆後微孔性膜之厚度間的差距來計得覆層厚度。在微孔性膜之兩表面均被塗覆之情況下，係用塗覆前微孔性膜之厚度與塗覆後微孔性膜之厚度間之差距的二分之一來作為覆層厚度。

(3) 覆層孔隙度 (%)

(a) 測量高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒間之質量比例及無機顆粒之密度，嗣後使用該等測量數值，以下式 1 來計算孔隙度。

[式 1]

$$100 - \left[\frac{\frac{\text{無機顆粒之質量比例}}{\text{無機顆粒之絕對密度}}}{\frac{\text{無機顆粒之質量比例}}{\text{無機顆粒之絕對密度}} + \frac{\text{樹脂之質量比例}}{\text{樹脂之絕對密度}}} \times \frac{\text{無機顆粒之敲緊密度}}{\text{無機顆粒之絕對密度}} \times 100 \right] - \left[\frac{\frac{\text{樹脂之質量比例}}{\text{樹脂之絕對密度}}}{\frac{\text{無機顆粒之質量比例}}{\text{無機顆粒之絕對密度}} + \frac{\text{樹脂之質量比例}}{\text{樹脂之絕對密度}}} \times 100 \right]$$

(4) 顆粒尺寸

顆粒大小係測量自膜表面之電子影像中所測得之明顯孔隙尺寸。

(5) 平均孔隙直徑

藉由毛細管流動測孔術 (Capillary Flow Porometry) 使用孔隙儀 (PMI 公司, 型號: CFP-1500-AEL) 來測量平均孔隙尺寸。將微孔性聚烯烴膜潤漬在一具有已知表面張力值之特定液體 (Galwick) 中, 嗣後測量在特定壓力下通過孔隙之氮氣的量, 同時氮氣壓力會增加 0 至 400 磅/平方英寸。透過下式 2 之計算, 自所得之測量結果中獲得孔隙之孔隙直徑。

[式 2]

$$P = 4\gamma \cos\theta / d$$

其中 p = 穿過孔隙之壓力變化

γ = 液體之表面張力

θ = 液體之接觸角

d = 孔隙之直徑

當自式 2 獲得孔隙尺寸及孔隙分佈後，自彼等數值中藉由下列式 3 計算加權過之平均孔隙尺寸。

[式 3]

$$\text{加權過之平均孔隙尺寸} = (\sum d_i^2 \times f_i) / (\sum d_i \times f_i)$$

其中， d_i = 第(i)個孔隙之直徑；

f_i = 第(i)個孔隙之分佈率；以及

基準， $\sum f_i = 1$ 。

(6) 無機顆粒之密度

(a) 用 MSDS 中之絕對比重作為絕對密度。

(b) 根據 KS L 1621 標準方法測量敲緊密度。

(7) 氣體滲透率 (格利密度儀)

使用孔隙測量裝置 (格利密度儀, Toyoseiki 公司) 測量氣體滲透率。此係以一預定壓力 (約 1 至 2 磅/平方英寸) 使一預定體積 (100 毫升) 之氣體通過一預定面積之區域所需之時間長短而定，氣體滲透率之單位為秒。

(8) 穿刺強度 (牛頓/微米)

使用 INSTRON 公司之萬能測試機(universal test machine, UTM) 3345, 以 120 毫米/分鐘之速率壓迫樣品之情況下測量穿刺強度。對此, 所用針之針尖直徑為 1.0 毫米, 曲率半徑為 0.5 毫米。

[式 4]

穿刺強度 (牛頓/微米) = 經測量之荷重 (N) ÷ 隔膜厚度 (微米)

(9) 使用 ASTM D882 測量拉伸強度

(10) 收縮率

如第 3 圖所示, 將一樣品 (其中, 係在玻璃板間置入一鐵氟龍 (Teflon) 薄片並對微孔性複合膜施加 7.5 毫克/平方毫米之力) 置放在一 170°C 之爐中達 1 小時, 接著測量機械方向與橫向收縮率, 隨後計算最終面積收縮率百分比。

(11) 拉伸模數

使用 TA 公司之熱機械分析 (thermo-mechanical analysis, TMA) 裝置。使用一 5 毫米×8 毫米之試片作為樣品, 設定起始荷重值為 0.01 牛頓, 使用力坡道 (force ramp) 模式, 以即使在溫度上升之情況下亦能持續維持該值。溫度上升速率為 5°C/分鐘, 在溫度到達 130°C 之測量溫度後進行穩定化, 歷時 30 秒。在以 0.1 牛頓/分鐘之速率將荷重由 0.1 增加至 0.4 牛頓/分鐘時, 測量各荷重下之應變。拉伸模數為將應力除以應變所獲得之值, 且代表應力-應變曲線中之斜率。拉伸模數定義為在變形起始點至降伏點之區段

內應力隨應變之變化量。

(12) 關閉溫度

在一可測量阻抗之簡單電池中測量微孔性複合膜之關閉溫度。該簡單電池係透過以下方式組裝：將一微孔性複合膜置於二石墨電極中；並注入一電解質，於該電解質中，1M 之六氟磷酸鋰（lithium hexafluorophosphate, LiPF_6 ）係溶於 1：1 碳酸伸乙酯與碳酸伸丙酯溶液。在使用一 1 千赫茲之交流電，使溫度以 $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之速度自 25°C 上升至 200°C 之情況下測量電阻。對此，當電阻從數百快速上升至數千歐姆或更高時之溫度即被測定為關閉溫度。

(13) 熱變形溫度

藉由 ASTM D-648 方法測量熱變形溫度。

(14) 電解質滲透率

高熱穩定性聚合物樹脂之電解質滲透率係透過以下方式測量：以一 80°C 的電解質來滲透一高熱穩定性聚合物樹脂，歷時 1 週，於該電解質中，1M 之六氟磷酸鋰（lithium hexafluorophosphate, LiPF_6 ）係溶於 1：1 碳酸伸乙酯與碳酸伸丙酯溶液；隨後以乙醇沖洗；在真空爐中，於 80°C 下乾燥 3 小時；接著秤重。

(15) 黏著強度

將一動摩擦係數為 0.15 之黑色圖畫紙（寬度：2 公分）置於一經塗覆之表面上，在對該圖畫紙上施加 200 公克/平方公分之荷重的情況下拖曳該圖畫紙。此時，以經塗覆之表面沾著在圖畫紙上

之量或經塗覆之表面之脫落量為依據來建立黏著強度之基準。

等級 A：無機物質未沾著在圖畫紙上。

等級 B：少量的無機物質沾著在圖畫紙上，且 10%或更少之塗覆表面脫落

等級 C：30%或更少之塗覆表面脫落。

等級 D：50%或更少之塗覆表面脫落。

等級 F：80%或更多之塗覆表面脫落。

[實施例 1]

一微孔性聚烯烴膜，其厚度為 20 微米、表面層之平均孔隙直徑為 35 奈米、氣體滲透率（格利）為 180 秒且穿刺強度為 0.22 牛頓/微米之。

為在該微孔性聚烯烴膜（基層）之一表面上形成一覆層，將 10 重量%之聚芳酯（PAR）（熔點為 201°C）與 90 重量%之 Al_2O_3 粉末（平均顆粒直徑：0.6 微米，孔隙度：51%，表面面積：7.0 平方公尺/公克）溶於 1,4-二噁烷中，以製得一總固含量為 20%之塗覆溶液。使用棒式塗覆法，於該基層之一表面上塗覆該塗覆溶液，隨後於一 50°C 之爐中在 50%濕度下以一預定體積之空氣進行乾燥，以移除 1,4-二噁烷。最後，於該基層上形成一厚度為 3.4 微米之覆層。在所得之膜中，黏著強度為等級 A、於 170°C 下歷時 1 小時後之面積收縮率為 1.2%、該覆層上之孔隙度為 46%、在 130°C 下之機械方向拉伸模數與橫向拉伸模數各為 5.2 百萬帕與 3.9 百萬帕、氣體滲透率為 205 秒、 CCS_p （微孔性複合膜之滲透率）/ S_p （微

孔性聚烯烴膜之滲透率) = 1.14、移除表面後所測得之平均孔隙直徑為 32 奈米、以及 S_{ps} (微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑) / CCS_{ps} (微孔性複合膜之平均孔隙直徑) = 1.09。

[實施例 2]

一微孔性聚烯烴膜，其厚度為 9 微米、表面層之平均孔隙尺寸為 39 奈米、氣體滲透率為 150 秒且穿刺強度為 0.35 牛頓/微米。

為在該微孔性聚烯烴膜 (基層) 之二表面上形成一覆層，將 26 重量%之聚醚砜 (PES) (熔點為 220°C) 與 74 重量%之 $Al(OH)_3$ 粉末 (平均顆粒直徑：1.2 微米，孔隙度：42%，表面面積：3.3 平方公尺/公克) 溶於 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 中，以製得一總固含量為 12%之塗覆溶液。使用浸漬塗覆法，於該基層之二表面上塗覆該塗覆溶液，隨後於一 50°C 之爐中在 50%濕度下以一預定體積之空氣進行乾燥，以移除 NMP。最後，於該基層上形成一厚度為 5.3 微米之覆層。在所得之膜中，黏著強度為等級 A、於 170°C 下歷時 1 小時後之面積收縮率為 9.5%、該覆層上之孔隙度為 39%、在 130°C 下之機械方向拉伸模數與橫向拉伸模數各為 1.8 百萬帕與 1.2 百萬帕、氣體滲透率為 420 秒、 $CCS_p/S_p = 2.80$ 、移除表面後所測得之平均孔隙直徑為 30 奈米、以及 S_{ps} (微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑) / CCS_{ps} (微孔性複合膜之平均孔隙直徑) = 1.30。

[實施例 3]

一微孔性聚烯烴膜，其厚度為 28 微米、表面層之平均孔隙尺寸

為 43 奈米、氣體滲透率為 110 秒且穿刺強度為 0.16 牛頓/微米。

為在該微孔性聚烯烴膜（基層）之一表面上形成一覆層，將 12 重量%之聚碳酸酯（PC）（熔點為 230°C）與 88 重量%之 Al_2O_3 粉末（平均顆粒直徑：0.8 微米，孔隙度：78%，表面面積：5.6 平方公尺/公克）溶於二氯甲烷（MC）中，以製得一總固含量為 25% 之塗覆溶液。使用壓印塗覆法，於該基層之一表面上塗覆該塗覆溶液，隨後於一 50°C 之爐中在 50% 濕度下以一預定體積之空氣進行乾燥，以移除 MC。最後，於該基層上形成一厚度為 6 微米之覆層。在所得之膜中，黏著強度為等級 A、於 170°C 下歷時 1 小時後之面積收縮率為 8.8%、該覆層上之孔隙度為 58%、在 130°C 下之機械方向拉伸模數與橫向拉伸模數各為 3.2 百萬帕與 2.4 百萬帕、氣體滲透率為 210 秒、 $\text{CCS}_p/S_p = 1.91$ 、移除表面後所測得之平均孔隙直徑為 41 奈米、以及 S_{ps} （微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑）/ CCS_{ps} （微孔性複合膜之平均孔隙直徑）= 1.05。

[實施例 4]

一微孔性聚烯烴膜，其厚度為 15 微米、表面層之平均孔隙尺寸為 58 奈米、氣體滲透率為 56 秒且穿刺強度為 0.24 牛頓/微米。

為在該微孔性聚烯烴膜（基層）之二表面上形成一覆層，將 6 重量%之聚芳酯（PAR）（熔點為 201°C）與 94 重量%之 BaTiO_3 粉末（平均顆粒直徑：0.45 微米，孔隙度：58%，表面面積：4.2 平方公尺/公克）溶於四氫呋喃（THF）中，以製得一總固含量為 28% 之塗覆溶液。使用浸漬塗覆法，於該基層之二表面上塗覆該塗覆溶液，隨後於一 50°C 之爐中在 50% 濕度下以一預定體積之空氣進

行乾燥，以移除 THF。最後，於該基層上形成一厚度為 4 微米之覆層。在所得之膜中，黏著強度為等級 B、於 170°C 下歷時 1 小時後之面積收縮率為 3.2%、該覆層上之孔隙度為 27%、在 130°C 下之機械方向拉伸模數與橫向拉伸模數各為 6.2 百萬帕與 1.2 百萬帕、氣體滲透率為 180 秒、 $CCS_p/S_p = 3.21$ 、移除表面後所測得之平均孔隙直徑為 50 奈米、以及 S_{ps} （微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑）/ CCS_{ps} （微孔性複合膜之平均孔隙直徑）= 1.16。

[比較例 1]

一微孔性聚烯烴膜，其厚度為 25 微米、表面層之平均孔隙尺寸為 48 奈米、氣體滲透率為 120 秒且穿刺強度為 0.19 牛頓/微米。

使用於其上不具覆層之該微孔性聚烯烴膜，獲得於 170°C 下歷經 1 小時後之面積收縮率為 85%，在 130°C 下之機械方向拉伸模數與橫向拉伸模數各為 0.18 百萬帕與 0.07 百萬帕。

[比較例 2]

一微孔性聚烯烴膜，其厚度為 12 微米、表面層之平均孔隙尺寸為 36 奈米、氣體滲透率為 230 秒且穿刺強度為 0.27 牛頓/微米。

將 15 重量%之聚砜 (PSf) (熔點為 190°C) 溶於 NMP 中以製備一塗覆溶液。使用微凹版塗覆法，在該微孔性聚烯烴膜（基層）之一表面上塗覆塗覆溶液（15 重量%之聚砜 (PSf) (熔點為 190°C) 溶解於 NMP 中）；隨後進行乾燥，以移除 NMP；接著於水中進行滲透。最後，於該基層上形成厚度為 5 微米之覆層。在所得膜中，黏著強度為等級 A、於 170°C 下歷時 1 小時後之面積收縮率為

78%、該覆層上之孔隙度為 66%、在 130°C 下之機械方向拉伸模數與橫向拉伸模數各為 0.36 百萬帕與 0.16 百萬帕、氣體滲透率為 265 秒、 $CCS_p/S_p=1.15$ 、移除表面後所測得之平均孔隙直徑為 35 奈米、以及 S_{ps} （微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑）/ CCS_{ps} （微孔性複合膜之平均孔隙直徑）=1.03。

[比較例 3]

一微孔性聚烯烴膜，其厚度為 14 微米、表面層之平均孔隙尺寸為 23 奈米、氣體滲透率為 350 秒且穿刺強度為 0.18 牛頓/微米。

為在該微孔性聚烯烴膜（基層）之一表面上形成一覆層，將 20 重量%之聚芳酯（PAR）（熔點為 201°C）與 80 重量%之 $CaCO_3$ 粉末（平均顆粒直徑：0.08 微米，孔隙度：38%，表面面積：20 平方公尺/公克）溶於四氫呋喃（THF）中，以製得一總固含量為 7% 之塗覆溶液。使用壓印塗覆法，於該基層之一表面上塗覆該塗覆溶液，隨後於一 50°C 之爐中在 50%濕度下以一預定體積之空氣進行乾燥，以移除丙酮。最後，於該基層上形成一厚度為 2.5 微米之覆層。在所得之膜中，黏著強度為等級 F、於 170°C 下歷時 1 小時後之面積收縮率為 63%、該覆層上之孔隙度為 31%、在 130°C 下之機械方向拉伸模數與橫向拉伸模數各為 0.15 百萬帕與 0.09 百萬帕、氣體滲透率為 500 秒、 $CCS_p/S_p=1.43$ 、移除表面後所測得之平均孔隙直徑為 16 奈米、以及 S_{ps} （微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑）/ CCS_{ps} （微孔性複合膜之平均孔隙直徑）=1.44。

[比較例 4]

一微孔性聚烯烴膜，其厚度為 33 微米、表面層之平均孔隙尺寸為 44 奈米、氣體滲透率為 130 秒且穿刺強度為 0.11 牛頓/微米。

為在該微孔性聚烯烴膜（基層）之一表面上形成一覆層，將 50 重量 % 之聚偏氟乙烯 - 共 - 六氟丙烯（polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, PVDF-HFP）（熔點為 150°C）與 50 重量 % 之矽烷樹脂粉末（平均顆粒直徑：0.8 微米，孔隙度：81%，表面面積：25 平方公尺/公克）溶於三氯甲烷（CHF₃）中，以製得一總固含量為 15% 之塗覆溶液。使用棒式塗覆法，於該基層之一表面上塗覆該塗覆溶液，隨後於一 50°C 之爐中在 50% 濕度下以一預定體積之空氣進行乾燥，以移除三氯甲烷。最後，於該基層上形成一厚度為 7 微米之覆層。在所得之膜中，黏著強度為等級 D、於 170°C 下歷時 1 小時後之面積收縮率為 75%、該覆層上之孔隙度為 46%、在 130°C 下之機械方向拉伸模數與橫向拉伸模數各為 0.29 百萬帕與 0.28 百萬帕、氣體滲透率為 480 秒、 $CCS_p/S_p = 13.69$ 、移除表面後所測得之平均孔隙直徑為 40 奈米、以及 S_{ps} （微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑）/ CCS_{ps} （微孔性複合膜之平均孔隙直徑）= 1.10。

[比較例 5]

一微孔性聚烯烴膜，其厚度為 7 微米、表面層之平均孔隙尺寸為 35 奈米、氣體滲透率為 210 秒且穿刺強度為 0.42 牛頓/微米。

為在該微孔性聚烯烴膜（基層）之一表面上形成一覆層，將 10 重量 % 之聚苯硫醚（polyphenylsulfide, PPSU）（熔點為 220°C）與 90 重量 % 之 Al(OH)₃ 粉末（平均顆粒直徑：0.7 微米，孔隙度：60%，

表面面積：4.5 平方公尺 / 公克) 溶於二甲基乙醯胺 (dimethylacetamide, DCB) 中，以製得一總固含量為 30% 之塗覆溶液。使用浸漬塗覆法，於該基層之一表面上塗覆該塗覆溶液，隨後於一 50°C 之爐中在 50% 濕度下以一預定體積之空氣進行乾燥，以移除二甲基乙醯胺。最後，於該基層上形成一厚度為 11 微米之覆層。在所得之膜中，黏著強度為等級 C、於 170°C 下歷時 1 小時後之面積收縮率為 1.2%、該覆層上之孔隙度為 23%、在 130°C 下之機械方向拉伸模數與橫向拉伸模數各為 7.6 百萬帕與 5.2 百萬帕、氣體滲透率為 1170 秒、 $CCS_p/S_p=5.57$ 、移除表面後所測得之平均孔隙直徑為 20 奈米、以及 S_{ps} (微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑) / CCS_{ps} (微孔性複合膜之平均孔隙直徑) = 1.75。

表 2 所示為上述實施例與比較例中之微孔性聚烯烴膜的物理特性測量結果。

[表 2]

	基層厚度 (微米)	表面層之平均 孔隙直徑 (奈米)	氣體滲透率 (秒)	穿刺強度 (牛頓/微米)
實施例 1	20	35	180	0.22
實施例 2	9	39	150	0.35
實施例 3	28	43	110	0.16
實施例 4	15	58	56	0.24
比較例 1	25	48	120	0.19
比較例 2	12	36	230	0.27
比較例 3	14	23	350	0.18
比較例 4	33	44	130	0.11
比較例 5	7	35	210	0.42

表 3 簡略示出實施例與比較例中之塗覆方法。

[表 3]

	聚合物 樹脂	無機物質	無機顆 粒之平 均直徑 (微米)	無機顆 粒之孔 隙度 (%)	無機顆粒 之表面面 積 (平方公 尺/公克)	含量 比例	溶劑	固含量 (%)
實施例 1	PAR	Al ₂ O ₃	0.6	51	7	10:90	1,4-二噁烷	20
實施例 2	PES	Al(OH) ₃	1.2	42	3.3	26:74	NMP	12
實施例 3	PC	Al ₂ O ₃	0.8	78	5.6	12:88	MC	25
實施例 4	PAR	BaTiO ₃	0.45	58	4.2	6:94	THF	28
比較例 1	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 2	PSf	-	-	-	-	-	NMP	15
比較例 3	PAR	CaCO ₃	0.08	38	20	20:80	THF	7
比較例 4	PVDF-H FP	矽	0.8	81	25	50:50	CHF	15
比較例 5	PPSU	Al(OH) ₃	0.7	60	4.5	10:90	DCB	30

表 4 所示為上述實施例與比較例中之微孔性複合膜的物理特性
測量結果。

[表 4]

	覆層之 厚度	170°C 下 之面積收 縮率 (%)	覆層孔 隙度 (%)	機械方向之 拉伸模數 (百萬帕)	橫向之拉 伸模數 (百萬帕)	氣體滲透率 (秒)	CCS _p /S _p	平均孔 隙直徑 (奈米)	S _{ps} /CCS _{ps}	黏著強度 (等級)
實施例 1	5	1.20	46	5.2	3.9	205	1.14	32	1.09	A
實施例 2	5.3	9.50	39	1.8	1.2	420	2.80	30	1.30	A
實施例 3	6	8.80	58	3.2	2.4	210	1.91	41	1.05	A
實施例 4	4	3.20	27	6.2	1.2	180	3.21	50	1.16	B
比較例 1	-	85	-	0.18	0.07	-				
比較例 2	5	78	66	0.36	0.16	265	1.15	35	1.03	A
比較例 3	2.5	63	31	0.15	0.09	500	1.43	16	1.44	F
比較例 4	7	75	46	0.29	0.28	480	3.69	40	1.10	F
比較例 5	11	1.2	23	7.6	5.2	1170	5.57	20	1.75	C

如第 4 圖所示，由實施例 1 至 4 所製得之微孔性複合膜的
面積收縮率（170°C，1 小時）各為 10% 或更小、機械方向拉伸模數
與橫向拉伸模數各為 0.5 百萬帕至 7.0 百萬帕、微孔性複合膜

(CCS_{ps}) 與微孔性聚烯烴膜 (S_{ps}) 間之滲透率比例為 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$ 、以及微孔性複合膜之滲透率為450秒或更小。

本發明之微孔性複合膜可使微孔性聚烯烴膜之滲透率下降最小化，可獲得絕佳之黏著強度，可根本地解決因電池之高功率及高容量所致之安全性問題。此外，可根據本發明製得品質穩定且可靠之電池，其具有厚度均勻及品質絕佳之微孔性複合膜。

【圖式簡單說明】

第1圖為在形成覆層前之微孔性膜表面之電子影像（放大率為20,000）；

第2圖為在形成覆層後之微孔性膜表面之電子影像（放大率為20,000）；以及

第3圖所示為在 170°C 下測量面積收縮率之方法。

【主要元件符號說明】

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100120202

※ 申請日：100 年 6 月 9 日

※IPC 分類：H01M^{2/6} (2006.01)
H01M^{1/05} (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具高熱穩定性之有機/無機覆層之微孔性複合膜

MICROPOROUS COMPOSITE FILM WITH HIGH
THERMOSTABLE ORGANIC/INORGANIC COATING LAYER

二、中文發明摘要：

本發明提供一種微孔性複合膜，其具一形成於一微孔性聚烯烴膜之至少一表面上之覆層，其中該覆層同時包含高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒。更特定言之，本發明係關於一種微孔性複合膜，其在 170°C 下歷經 1 小時後之面積收縮率為 10% 或更小；在 130°C 下於機械方向及橫向上之拉伸模數各為 0.5 百萬帕至 7.0 百萬帕；微孔性複合膜之滲透率 (CCS_p) 與微孔性聚烯烴膜之滲透率 (S_p) 間的比例為 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$ ；以及微孔性複合膜之滲透率為 450 秒或更小。本發明之微孔性複合膜同時保有絕佳之高溫熱穩定性及優越滲透率，因此能確保電池之可靠性與功效，進而提供適合高電池輸出及高電池容量的效能

三、英文發明摘要：

Provided is a microporous composite film having a coating layer formed on at least one surface of a microporous polyolefin film, wherein the coating layer simultaneously includes a high

- thermostable polymer resin and inorganic particles. More specifically, the present invention relates to a microporous composite film in which an area shrinkage at 170°C for 1hr is 10% or less; a tensile modulus in each of a machine direction and a transverse direction at 130°C is 0.5MPa to 7.0MPa; a ratio between permeability of a microporous composite film (CCS_p) and permeability of a microporous polyolefin film (S_p) is $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$; and a permeability of the microporous composite film is 450sec or less. The microporous composite film according to the present invention retains excellent thermostability at high temperature and superior permeability simultaneously, and thus, ensures the reliability and efficiency of a battery, thereby, providing a performance suitable for high output and high capacity of the battery.

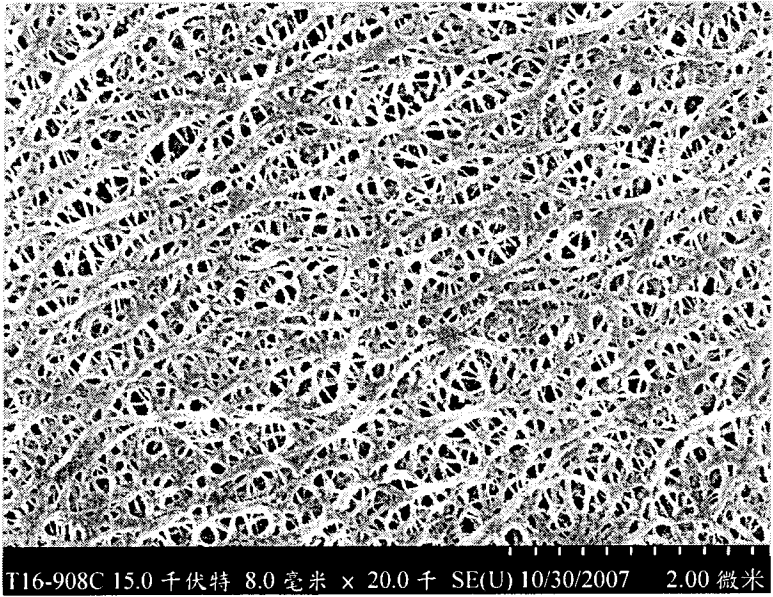
七、申請專利範圍：

1. 一種微孔性複合膜，其具一形成於一微孔性聚烯烴膜之至少一表面上之覆層，該覆層之厚度為 3 至 8 微米且孔隙度為 25 至 60%，該覆層同時包含一熔點或玻璃轉移溫度為 170 至 500°C 之高熱穩定性聚合物樹脂與孔隙度為 40 至 80% 之無機顆粒，其中該微孔性複合膜具有以下特性：
 - 1) 在 170°C 下歷經 1 小時後之面積收縮率 (area shrinkage) 為 10% 或更小；
 - 2) 在 130°C 下於機械方向及橫向上之拉伸模數各為 0.5 百萬帕至 7.0 百萬帕；
 - 3) 該微孔性複合膜之滲透率 (CCS_p) 與該微孔性聚烯烴膜之滲透率 (S_p) 間之比例為 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$ ；以及
 - 4) 該微孔性複合膜之滲透率為 450 秒或更小。
2. 如請求項 1 之微孔性複合膜，其中自該微孔性複合膜移除該覆層後，所獲得之該微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑 (S_{ps}) 與該微孔性複合膜之平均孔隙直徑 (CCS_{ps}) 間之比例為 $1.01 \leq S_{ps}/CCS_{ps} \leq 1.5$ 。
3. 如請求項 1 或 2 之微孔性複合膜，其中該用來形成該覆層之高熱穩定性聚合物樹脂的熱變形溫度 (thermal distortion temperature) 為 170°C 或更高且在 80°C 時之電解質滲透率為 1 至 20%。
4. 如請求項 1 或 2 之微孔性複合膜，其中該用來形成該覆層之無機顆粒的平均粒徑為 0.3 至 1.5 微米且表面面積為 3 至 10 平方

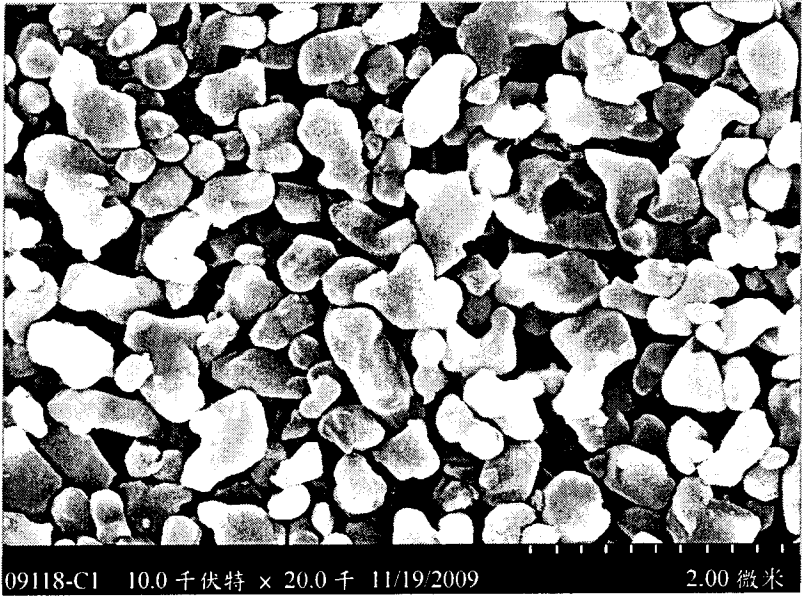
公尺/公克，並且該無機顆粒係選自以下群組： Al_2O_3 、 SiO_2 、 BaTiO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 TiO_2 。

5. 如請求項 1 之微孔性複合膜，其中該用於形成該覆層之高熱穩定性聚合物樹脂與無機顆粒之質量比為 30/70 至 5/95 且固含量（固含量）為 10 至 30%。
6. 如請求項 1 或 2 之微孔性複合膜，其中該微孔性聚烯烴膜之厚度為 8 至 30 微米、穿刺強度為 0.15 牛頓/微米或更高及氣體滲透率為 40 至 250 秒，且該微孔性聚烯烴膜之表面面積上之平均孔隙直徑為 25 至 75 奈米。

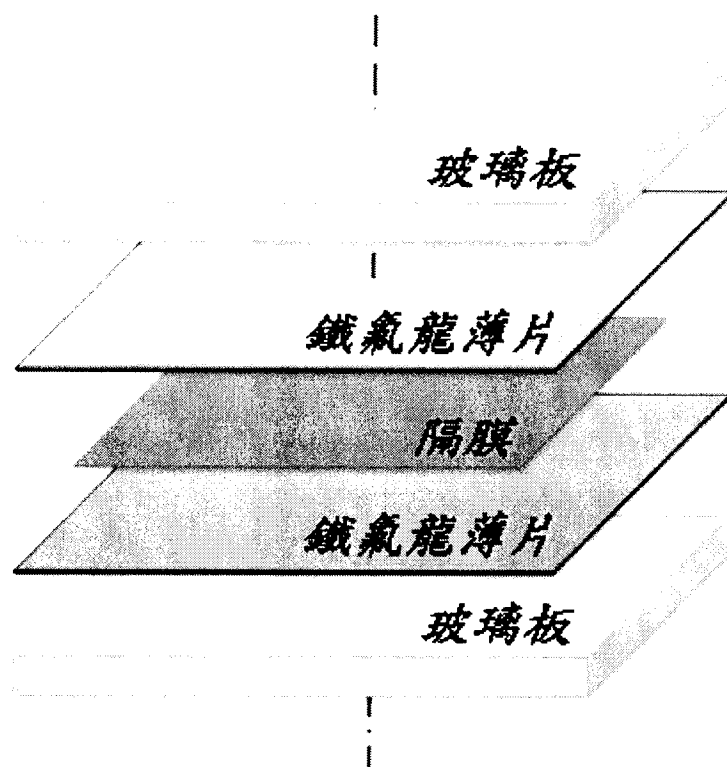
八、圖式：



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

78%、該覆層上之孔隙度為 66%、在 130°C 下之機械方向拉伸模數與橫向拉伸模數各為 0.36 百萬帕與 0.16 百萬帕、氣體滲透率為 265 秒、 $CCS_p/S_p=1.15$ 、移除表面後所測得之平均孔隙直徑為 35 奈米、以及 S_{ps} (微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑) / CCS_{ps} (微孔性複合膜之平均孔隙直徑) = 1.03。

[比較例 3]

一微孔性聚烯烴膜，其厚度為 14 微米、表面層之平均孔隙尺寸為 23 奈米、氣體滲透率為 350 秒且穿刺強度為 0.18 牛頓/微米。

為在該微孔性聚烯烴膜 (基層) 之一表面上形成一覆層，將 20 重量%之聚芳酯 (PAR) (熔點為 201°C) 與 80 重量%之 $CaCO_3$ 粉末 (平均顆粒直徑：0.08 微米，孔隙度：38%，表面面積：20 平方公尺/公克) 溶於四氫呋喃 (THF) 中，以製得一總固含量為 7% 之塗覆溶液。使用壓印塗覆法，於該基層之一表面上塗覆該塗覆溶液，隨後於一 50°C 之爐中在 50% 濕度下以一預定體積之空氣進行乾燥，以移除 THF。最後，於該基層上形成一厚度為 2.5 微米之覆層。在所得之膜中，黏著強度為等級 F、於 170°C 下歷時 1 小時後之面積收縮率為 63%、該覆層上之孔隙度為 31%、在 130°C 下之機械方向拉伸模數與橫向拉伸模數各為 0.15 百萬帕與 0.09 百萬帕、氣體滲透率為 500 秒、 $CCS_p/S_p=1.43$ 、移除表面後所測得之平均孔隙直徑為 16 奈米、以及 S_{ps} (微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑) / CCS_{ps} (微孔性複合膜之平均孔隙直徑) = 1.44。

[比較例 4]

一微孔性聚烯烴膜，其厚度為 33 微米、表面層之平均孔隙尺寸為 44 奈米、氣體滲透率為 130 秒且穿刺強度為 0.11 牛頓/微米。

為在該微孔性聚烯烴膜（基層）之一表面上形成一覆層，將 50 重量 % 之聚偏氟乙烯-共-六氟丙烯（polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, PVDF-HFP）（熔點為 150°C）與 50 重量 % 之矽烷樹脂粉末（平均顆粒直徑：0.8 微米，孔隙度：81%，表面面積：25 平方公尺/公克）溶於三氯甲烷（CHF₃）中，以製得一總固含量為 15% 之塗覆溶液。使用棒式塗覆法，於該基層之一表面上塗覆該塗覆溶液，隨後於一 50°C 之爐中在 50% 濕度下以一預定體積之空氣進行乾燥，以移除三氯甲烷。最後，於該基層上形成一厚度為 7 微米之覆層。在所得之膜中，黏著強度為等級 D、於 170°C 下歷時 1 小時後之面積收縮率為 75%、該覆層上之孔隙度為 46%、在 130°C 下之機械方向拉伸模數與橫向拉伸模數各為 0.29 百萬帕與 0.28 百萬帕、氣體滲透率為 480 秒、 $CCS_p/S_p = 13.69$ 、移除表面後所測得之平均孔隙直徑為 40 奈米、以及 $S_{ps}(\text{微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑})/CCS_{ps}(\text{微孔性複合膜之平均孔隙直徑}) = 1.10$ 。

[比較例 5]

一微孔性聚烯烴膜，其厚度為 7 微米、表面層之平均孔隙尺寸為 35 奈米、氣體滲透率為 210 秒且穿刺強度為 0.42 牛頓/微米。

為在該微孔性聚烯烴膜（基層）之一表面上形成一覆層，將 10 重量 % 之聚苯硫醚（polyphenylsulfide, PPSU）（熔點為 220°C）與 90 重量 % 之 Al(OH)₃ 粉末（平均顆粒直徑：0.7 微米，孔隙度：60%，

(CCS_p) 與微孔性聚烯烴膜 (S_p) 間之滲透率比例為 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$ 、以及微孔性複合膜之滲透率為 450 秒或更小。

本發明之微孔性複合膜可使微孔性聚烯烴膜之滲透率下降最小化，可獲得絕佳之黏著強度，可根本地解決因電池之高功率及高容量所致之安全性問題。此外，可根據本發明製得品質穩定且可靠之電池，其具有厚度均勻及品質絕佳之微孔性複合膜。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為在形成覆層前之微孔性膜表面之電子影像（放大率為 20,000）；

第 2 圖為在形成覆層後之微孔性膜表面之電子影像（放大率為 20,000）；以及

第 3 圖所示為在 170°C 下測量面積收縮率之方法。

【主要元件符號說明】

（無）

七、申請專利範圍：

1. 一種微孔性複合膜，其具一形成於一微孔性聚烯烴膜之至少一表面上之覆層，該覆層之厚度為 3 至 8 微米且孔隙度為 25 至 60%，該覆層同時包含一熔點或玻璃轉移溫度為 170 至 500°C 之高熱穩定性聚合物樹脂與孔隙度為 40 至 80% 之無機顆粒，其中該微孔性複合膜具有以下特性：
 - 1) 在 170°C 下歷經 1 小時後之面積收縮率 (area shrinkage) 為 10% 或更小；
 - 2) 在 130°C 下於機械方向及橫向上之拉伸模數各為 0.5 百萬帕至 7.0 百萬帕；
 - 3) 該微孔性複合膜之滲透率 (CCS_p) 與該微孔性聚烯烴膜之滲透率 (S_p) 間之比例為 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$ ；以及
 - 4) 該微孔性複合膜之滲透率為 450 秒或更小。
2. 如請求項 1 之微孔性複合膜，其中自該微孔性複合膜移除該覆層後，所獲得之該微孔性聚烯烴膜之平均孔隙直徑 (S_{ps}) 與該微孔性複合膜之平均孔隙直徑 (CCS_{ps}) 間之比例為 $1.01 \leq S_{ps}/CCS_{ps} \leq 1.5$ 。
3. 如請求項 1 或 2 之微孔性複合膜，其中該用來形成該覆層之高熱穩定性聚合物樹脂的熱變形溫度 (thermal distortion temperature) 為 170°C 或更高且在 80°C 時之電解質滲透率為 1 至 20%。
4. 如請求項 1 或 2 之微孔性複合膜，其中該用來形成該覆層之無機顆粒的平均粒徑為 0.3 至 1.5 微米且表面面積為 3 至 10 平方