



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월08일
(11) 등록번호 10-1936555
(24) 등록일자 2019년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
C08J 7/12 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)
H01M 2/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/16 (2013.01)
C08J 7/047 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7001106(분할)
(22) 출원일자(국제) 2012년07월17일
심사청구일자 2018년01월12일
(85) 번역문제출일자 2018년01월12일
(65) 공개번호 10-2018-0008902
(43) 공개일자 2018년01월24일
(62) 원출원 특허 10-2017-7006847
원출원일자(국제) 2012년07월17일
심사청구일자 2017년03월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/068541
(87) 국제공개번호 WO 2013/015230
국제공개일자 2013년01월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-165964 2011년07월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008186722 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 주오구 신가와 2쵸메 27-1
(72) 발명자
하세가와 히로히코
일본 에히메켄 니이하마시 오에쵸 1방 1고 스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이
사이토우 유즈루
일본 에히메켄 니이하마시 소비라키쵸 5방 1고 스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 박희정

(54) 발명의 명칭 적층 다공질 필름 및 비수 전해액 이차 전지

(57) 요약

본 발명은, 적층 다공질 필름 및 비수 전해액 이차 전지를 제공한다. 상기 적층 다공질 필름은, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 기재 다공질 필름의 편면 또는 양면에 바인더 수지 및 필러를 함유하는 내열층이 적층된 적층 다공질 필름으로서, 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의 존재 부분이, 상기 기재 다공질 필름 내부에, 상기 내열층과 접촉하도록 형성되고, 또한 그 존재 부분의 합계 두께가 기재 다공질 필름 전체 두께의 1 % 이상 20 % 이하이다. 상기 비수 전해액 이차 전지는, 상기 적층 다공질 필름을 세퍼레이터로서 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08J 7/123 (2013.01)

H01M 10/05 (2013.01)

H01M 2/1653 (2013.01)

H01M 2/166 (2013.01)

H01M 2/1686 (2013.01)

H01M 2/18 (2013.01)

C08J 2323/06 (2013.01)

C08J 2400/14 (2013.01)

C08J 2401/28 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올레핀 성분의 비율이 50 체적% 이상인 기재 다공질 필름의 편면 또는 양면에 바인더 수지 및 필러를 함유하는 내열층이 적층된 적층 다공질 필름으로서,

상기 바인더 수지 및 상기 필러의 적어도 일방의 존재 부분이, 상기 기재 다공질 필름 내부에, 상기 내열층과 접촉하도록 형성되고, 또한 그 존재 부분의 합계 두께가 상기 기재 다공질 필름 전체 두께의 1 % 이상 20 % 이하이고,

상기 내열층은, 바인더 수지 및 필러를 함유하고 폴리에틸렌 시트 (경질 폴리에틸렌 시트의 1 mm 두께 그레이드) 와의 접촉각이 60° 이상인 도공 슬러리로 형성되고,

상기 적층 다공질 필름의 섀다운 성능은 145 °C 이하에서 발휘되는, 적층 다공질 필름.

청구항 2

폴리올레핀 성분의 비율이 50 체적% 이상인 기재 다공질 필름의 편면 또는 양면에 바인더 수지 및 필러를 함유하는 내열층이 적층된 적층 다공질 필름으로서,

상기 바인더 수지 및 상기 필러의 적어도 일방의 존재 부분이, 상기 기재 다공질 필름 내부에, 상기 내열층과 접촉하도록 형성되고, 또한 그 존재 부분의 합계 두께가 상기 기재 다공질 필름 전체 두께의 1 % 이상 20 % 이하이고,

상기 내열층은, 바인더 수지 및 필러를 함유하고 폴리에틸렌 시트 (경질 폴리에틸렌 시트의 1 mm 두께 그레이드) 와의 접촉각이 60° 이상인 도공 슬러리로 형성되고,

상기 적층 다공질 필름의 투기도는, 거울리값으로 50 ~ 2000 초/100 cc 인, 적층 다공질 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 기재 다공질 필름 내부에 있어서의 바인더 수지 또는 필러가 존재하지 않는 부분의 두께가 7 μm 이상인, 적층 다공질 필름.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항 중 어느 하나의 적층 다공질 필름을 세퍼레이터로서 포함하는 비수 전해액 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 적층 다공질 필름에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 바람직한 적층 다공질 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비수 전해액 이차 전지, 특히 리튬 이차 전지는, 에너지 밀도가 높기 때문에 PC, 휴대전화, 휴대정보단말 등에 사용하는 전지로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 이들 리튬 이차 전지로 대표되는 비수 전해액 이차 전지는, 에너지 밀도가 높고, 전지의 파손 또는 전지를 사용하고 있는 기기의 파손에 의해 내부 단락 또는 외부 단락이 발생한 경우에는, 대전류가 흘러 발열하는 경우가 있다. 그 때문에, 비수 전해액 이차 전지에는 일정 이상의 발열을 방지하여, 높은 안전성을 확보하는 것이 요구되고 있다.

[0004] 안전성의 확보 수단으로서, 이상 발열시에, 세퍼레이터에 의해, 정-부극 (正-負極) 사이의 이온의 통과를 차단

하여, 추가적인 발열을 방지하는 섯다운 기능을 갖게 하는 방법이 일반적이고, 세퍼레이터로서 이상 발열시에 용융할 수 있는 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름을 사용하는 방법을 들 수 있다. 그 세퍼레이터를 사용한 전지는, 이상 발열시에 상기 다공질 필름이 용융 및 무공화(無孔化)함으로써, 이온의 통과를 차단하여, 더욱 발열을 억제할 수 있다.

[0005] 섯다운 기능을 갖는 세퍼레이터로는 예를 들어, 폴리올레핀제의 다공질 필름이 사용된다. 그 다공질 필름으로 이루어지는 세퍼레이터는, 전지의 이상 발열시에는, 약 80 ~ 180 ℃ 에서 용융 및 무공화함으로써 이온의 통과를 차단(섯다운)함으로써, 더욱 발열을 억제한다. 그러나, 경우에 따라서는, 폴리올레핀의 다공질 필름으로 이루어지는 세퍼레이터는, 수축이나 파막 등에 의해, 정극과 부극이 직접 접촉하여, 단락을 일으킬 우려가 있다. 폴리올레핀의 다공질 필름으로 이루어지는 세퍼레이터는, 형상 안정성이 불충분하고, 단락에 의한 이상 발열을 억제할 수 없는 경우가 있다.

[0006] 한편, 상기 서술한 다공질 필름(이하, 「기재 다공질 필름」이라고 하는 경우가 있다.)에 내열성이 있는 재질로 이루어지는 내열층을 적층함으로써, 세퍼레이터에 고온에서의 형상 안정성을 부여하는 방법이 검토되고 있다. 이러한 내열성이 높은 세퍼레이터로서, 예를 들어 재생 셀룰로오스막을 유기 용매에 침지시켜 다공화한 후, 기재 다공질 필름과 적층한 세퍼레이터나, 미립자와 수용성 폴리머와 물을 함유하는 도공 슬러리를 기재 다공질 필름 표면에 도공하고, 건조시킨 적층 다공질 필름이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1, 2 참조).

[0007] 이러한 적층 다공질 필름은, 무기 필러와 바인더 수지를 함유하는 도공 슬러리를, 기재 다공질 필름 표면에 균일하게 도공하여 제조하고 있지만, 이 도공 공정에서 도공 슬러리가 기재 다공질 필름에 침투하면, 도공 슬러리의 성분인 바인더 수지가 기재 다공질 필름 내부에 들어가기 때문에, 기재 다공질 필름의 이온 투과성이나 섯다운성이 저하되는 등, 기재 다공질 필름의 본래의 성질을 유지할 수 없게 된다는 문제가 있다.

[0008] 또, 적층 다공질 필름용의 기재 다공질 필름은, 세퍼레이터로서 사용했을 때에 보다 높은 이온 투과성을 얻기 위해, 높은 공극률(예를 들어, 50 % 이상)을 갖는 것이 바람직한데, 기재 다공질 필름에서는, 상기 서술한 도공 공정에 있어서, 도공 슬러리의 기재 다공질 필름 내부로의 침투가 발생한 경우, 침투한 도공 슬러리 중의 용매 성분이 기화될 때에 발생하는 수축 응력에 의해, 기재 다공질 필름에 수축이 발생하고, 높은 공극률을 유지할 수 없게 되기 때문에, 얻어지는 적층 다공질 필름의 특성은, 기재 다공질 필름의 본래의 특성으로부터 예상되는 것보다 낮아지는 것 등의 과제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평10-3898호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2004-227972호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은, 기재가 되는 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름의 표면에, 바인더 수지 및 필러를 함유하는 내열층이 적층된 적층 다공질 필름으로서, 다공질 필름의 이온 투과성이나 섯다운성을 유지할 수 있는 적층 다공질 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 즉, 본 발명은, 다음을 제공한다.

[0012] <1> 폴리올레핀을 주성분으로 하는 기재 다공질 필름의 편면 또는 양면에 바인더 수지 및 필러를 함유하는 내열층이 적층된 적층 다공질 필름으로서,

[0013] 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의 존재 부분이, 상기 기재 다공질 필름 내부에, 상기 내열층과 접촉하도록 형성되고, 또한 그 존재 부분의 합계 두께가 기재 다공질 필름 전체 두께의 1 % 이상 20 % 이하인 적층 다공질 필름.

- [0014] <2> 상기 기재 다공질 필름과 상기 내열층의 계면을 기준으로 한, 상기 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의 존재 부분의 두께가, 기재 다공질 필름 전체 두께의 1 % 이상 10 % 이하인 <1> 의 적층 다공질 필름.
- [0015] <3> 상기 기재 다공질 필름 내부에 있어서의 바인더 수지 및 필러가 실질적으로 존재하지 않는 부분의 두께가 7 μm 이상인 <1> 또는 <2> 의 적층 다공질 필름.
- [0016] <4> 상기 바인더 수지가 수용성 폴리머인 <1> 내지 <3> 중 어느 하나의 적층 다공질 필름.
- [0017] <5> 상기 바인더 수지가 셀룰로오스에테르인 <4> 의 적층 다공질 필름.
- [0018] <6> 상기 필러가 무기 필러인 <1> 내지 <5> 중 어느 하나의 적층 다공질 필름.
- [0019] <7> 상기 무기 필러가 알루미늄인 <6> 의 적층 다공질 필름.
- [0020] <8> 상기 내열층을 구성하는 바인더 수지, 필러 및 용매를 함유하고, 또한 폴리에틸렌 시트와의 접촉각이 60° 이상인 도공 슬러리층, 그 도공 슬러리와 접촉각이 65° 이하가 되도록 표면 처리한 상기 기재 다공질 필름의 표면에 도공하고, 용매를 제거함으로써 얻어지는 <1> 내지 <7> 중 어느 하나의 적층 다공질 필름.
- [0021] <9> <1> 내지 <8> 중 어느 하나의 적층 다공질 필름을 세퍼레이터로서 포함하는 비수 전해액 이차 전지.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] <적층 다공질 필름>
- [0023] 본 발명은, 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 기재 다공질 필름의 편면 또는 양면에 바인더 수지 및 필러를 함유하는 내열층이 적층된 적층 다공질 필름을 제공한다. 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의 존재 부분이, 상기 기재 다공질 필름 내부에, 상기 내열층과 접촉하도록 형성되고, 또한 그 존재 부분의 합계 두께가 기재 다공질 필름 전체 두께의 1 % 이상 20 % 이하이다.
- [0024] 기재 다공질 필름 (이하, 「A 층」이라고 하는 경우가 있다) 은, 그 내부에 연결된 세공을 갖는 구조를 갖고, 일방의 면에서 타방의 면으로 기체나 액체가 투과 가능하다.
- [0025] A 층은, 고온이 되면 용융되어 무공화되는 성질이 있기 때문에, 적층 다공질 필름을 세퍼레이터로서 사용했을 때에는, 전지의 이상 발열시에, 용융되어 무공화됨으로써, 적층 다공질 필름에 섰다운 기능을 부여한다.
- [0026] 내열층 (이하, 「B 층」이라고 하는 경우가 있다) 은, 기재 다공질 필름이 무공화되는 온도에 있어서의 내열성을 갖고 있고, 적층 다공질 필름에 형상 유지성의 기능을 부여한다. B 층은 바인더 수지와 필러를 함유하는 도공 슬러리를 A 층에 도공하고, 용매를 제거하여 제조할 수 있다.
- [0027] B 층을 형성하는 도공 공정에 있어서, 도공 슬러리가 A 층의 내부에 과잉으로 침투하면, 도공 슬러리의 성분인 필러나 바인더 수지가 A 층에 들어가는 것에 의해, A 층의 이온 투과성이 저하되거나, 섰다운 기능을 저해하거나 하는 경우가 있다. 적층 다공질 필름은, A 층 내부에 있어서의, 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의 존재 부분의 합계 두께가 A 층 전체 두께의 20 % 이하, 바람직하게는 16 % 이하이기 때문에, 상기 서술한 필러나 바인더 수지에서 기인되는 A 층의 이온 투과성 저하를 실질적으로 억제할 수 있고, 나아가 섰다운성의 저해는 발생하기 어려워진다.
- [0028] 상기 「A 층 내부에 있어서의 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의 존재 부분」 (이하, 간단히 「존재 부분」이라고 하는 경우가 있다.) 은, A 층의 내부에 침투한 도공 슬러리가 고화됨으로써 형성되기 때문에, 상기 존재 부분은, A 층의 내부에 내열층 (B 층) 과 접촉하도록 형성되어 있다. 그리고, 앵커 효과에 의해 A 층과 B 층의 접착성을 높이는 작용을 갖지만, 상기 존재 부분의 합계 두께가, A 층 전체 두께의 1 % 이상, 바람직하게는 2 % 이상이면, B 층이 박리되는 것을 억제할 수 있다. 상기 존재 부분의 합계 두께가 1 % 미만이면, A 층과 B 층의 접착성이 부족하여, B 층이 박리되기 쉬워진다.
- [0029] 또, 상기 존재 부분은, A 층의 양면에 B 층이 형성되어 있는 경우에는 A 층의 양측에 존재하지만, 이 경우의 상기 존재 부분의 두께의 범위는, A 층의 양측 각각에 형성된, 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의 존재 부분의 두께의 합계로 한다.
- [0030] 또, 「(A 층 내부에 있어서의) 바인더 수지 및 필러의 존재 부분」은, 적층 다공질 필름의 단면을, 배율 5000 배의 SEM 으로 관찰했을 때에, A 층 내부에 있어서 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방이 관찰되는 부분을 의미한다. SEM 관찰용의 단면의 제조 방법으로는, 단면을 얻을 수 있으면 제한은 없고, 적층 다공질 필름의 가

공 용이성에 따라 적절히 선택된다. 구체적으로는 적층 다공질 필름을 그대로, 또는 필요에 따라 A 층의 구멍에 수지 등의 충전제를 충전한 시료를 사용하여, 먼도기나 마이크로톱에 의한 절단, 액체 질소 중에서의 할단(割斷), Ar 이온 빔이나 Ga 이온 빔에 의한 절단 등의 방법이 있다.

- [0031] 단면의 SEM 관찰에 있어서, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 A 층과 바인더 수지의 콘트라스트의 차가 작고, 바인더 수지의 분포의 관찰이 곤란한 경우에는, 바인더 수지를 전자 염색함으로써, 콘트라스트차를 설정하여 관찰을 실시한다. 전자 염색제로는, 4 산화루테튬이나 4 산화오스뮴이 일반적으로 사용된다.
- [0032] 또, 적층 다공질 필름에 있어서의 A 층의 전체 두께는, 상기 서술한 방법으로 얻어진 단면을 SEM 관찰하여 얻어진 값으로 한다.
- [0033] 또한, A 층과 B 층의 계면을 기준으로 한, 상기 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의 존재 부분의 두께가, A 층 전체 두께의 1 % 이상 10 % 이하인 것이 바람직하다. 또, 「A 층과 B 층의 계면」은, 구체적으로는 적층 다공질 필름의 단면에 있어서의 A 층과 B 층의 계면을 배울 5000 배의 SEM 으로 관찰했을 때에 관찰되는 A 층의 윤곽을 기준으로 한다. SEM 관찰용의 단면의 제조 방법, 관찰 방법은 상기 서술한 방법에 준한다.
- [0034] 여기서, 「A 층과 B 층의 계면을 기준으로 한, (바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의) 존재 부분의 두께」는, A 층의 양면에 B 층이 형성되어 있는 경우에는, A 층 양면의 각각의 계면으로부터의 상기 존재 부분의 두께를 의미하고, 각각의 계면으로부터의 상기 존재 부분의 두께가 A 층 전체 두께의 1 % 이상 10 % 이하인 것이 바람직하다.
- [0035] 또, 적층 다공질 필름에 있어서, A 층의 편면에 B 층이 형성되어 있는 경우에는, 「A 층과 B 층의 계면을 기준으로 한, 상기 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의 존재 부분의 두께」는, A 층 내부에 있어서의 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의 존재 부분의 합계 두께와 일치한다.
- [0036] 상기 A 층과 B 층의 계면을 기준으로 한, A 층 내부에 있어서의 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의 존재 부분의 두께가, 상기 서술한 범위이면, A 층과 B 층의 접착성, 및 섀다운 성능이 보다 우수한 적층 다공질 필름이 얻어진다.
- [0037] 또, 상기 서술한 적층 다공질 필름은, 바람직하게는 B 층을 구성하는 바인더 수지 및 필러를 함유하고, 또한 폴리에틸렌 시트와의 접촉각이 60° 이상인 도공 슬러리들, 그 도공 슬러리와 접촉각이 65° 이하가 되도록 표면 처리한 A 층의 표면에 도공하고, 용매를 제거함으로써 얻을 수 있다. 상세한 방법에 대해서는 후술한다.
- [0038] 또한, 기재 다공질 필름 (A 층) 내부에 있어서의 바인더 수지 및 필러가 실질적으로 존재하지 않는 부분의 두께가 7 μm 이상인 것이 바람직하다.
- [0039] 또, 「바인더 수지 및 필러가 실질적으로 존재하지 않는 부분」이란, 적층 다공질 필름의 단면을, 배울 5000 배의 SEM 으로 관찰한 경우에, A 층 내부에 있어서 필러 및 바인더 수지가 관찰되지 않는 부분을 말한다. SEM 관찰용의 단면의 제조 방법이나, 바인더 수지, 필러의 관찰 방법은 상기 서술한 방법에 준한다.
- [0040] 적층 다공질 필름은, A 층의 편면 또는 양면에 B 층이 적층된 구조를 갖는다. B 층이 A 층의 편면에 적층된 양태는 적층 공정을 간략화할 수 있는 점에서 바람직하고, 또한 B 층이 A 층의 양면에 적층된 양태는 제조한 적층 다공질 필름이 절되기 어려워져, 핸들링 면에서 바람직하다.
- [0041] 적층 다공질 필름 전체 (A 층 + B 층) 의 두께는, 통상 9 ~ 80 μm 이고, 바람직하게는 10 ~ 50 μm 이고, 특히 바람직하게는 12 ~ 35 μm 이다. 두께가 지나치게 두꺼우면, 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용했을 때에 전지의 전기 용량이 작아지는 경향이 있다.
- [0042] 또, 적층 다공질 필름 전체의 공극률은, 통상 30 ~ 85 체적% 이고, 바람직하게는 35 ~ 80 체적% 이다.
- [0043] 또한, 적층 다공질 필름의 투기도는, 거열리값으로 50 ~ 2000 초/100 cc 가 바람직하고, 50 ~ 1000 초/100 cc 가 보다 바람직하다.
- [0044] 이러한 범위의 투기도이면, 적층 다공질 필름을 세퍼레이터로서 사용하여 비수 전해액 이차 전지를 제조한 경우, 충분한 이온 투과성을 나타내고, 전지로서 높은 부하 특성이 얻어진다.
- [0045] 섀다운이 발생하는 고온에 있어서의, 적층 다공질 필름의 가열 형상 유지율로는 MD 방향 또는 TD 방향 중 작은 쪽의 값이, 바람직하게는 95 % 이상이고, 보다 바람직하게는 97 % 이상이다. 여기서, MD 방향이란, 시트 성형시의 장축 방향, TD 방향이란, 시트 성형시의 폭 방향을 말한다. 또, 섀다운이 발생하는 고온이란 80

~ 180 ℃ 의 온도이고, 통상은 130 ~ 150 ℃ 정도이다.

- [0046] 또, 적층 다공질 필름에는, 기재 다공질 필름과 내열층 이외의, 예를 들어 접착막, 보호막 등의 다공막이 본 발명의 목적을 현저히 저해하지 않는 범위에서 포함되어 있어도 된다.
- [0047] 이하, 기재 다공질 필름 (A 층), 내열층 (B 층), 그리고 적층 다공질 필름에 대해서, 이들의 물성 및 이들을 제조하는 방법에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0048] <기재 다공질 필름 (A 층)>
- [0049] A 층은, 그 내부에 연결된 세공을 갖는 구조를 갖고, 일방의 면에서 타방의 면으로 기체나 액체가 투과 가능하고, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름이며, 적층 다공질 필름의 기재가 된다.
- [0050] A 층에 있어서의 폴리올레핀 성분의 비율은, A 층 전체의 50 체적% 이상인 것을 필수로 하고, 90 체적% 이상인 것이 바람직하고, 95 체적% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0051] A 층의 폴리올레핀 성분에는, 중량 평균 분자량이 $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ 의 고분자량 성분이 함유되어 있는 것이 바람직하다. 특히 A 층의 폴리올레핀 성분으로서 중량 평균 분자량 100 만 이상의 폴리올레핀 성분이 함유되면, A 층, 나아가서는 A 층을 포함하는 적층 다공질 필름 전체의 강도가 높아지므로 바람직하다.
- [0052] 폴리올레핀으로는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등의 올레핀을 중합한 단독 중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 이들 중에서도 에틸렌을 단독 중합한 폴리에틸렌이 바람직하고, 중량 평균 분자량 100 만 이상의 고분자량 폴리에틸렌이 보다 바람직하다. 또한, 프로필렌을 단독 중합한 폴리프로필렌도 폴리올레핀으로서 바람직하다.
- [0053] A 층의 투기도는, 통상 거열리값으로 30 ~ 500 초/100 cc 의 범위이고, 바람직하게는 50 ~ 300 초/100 cc 의 범위이다.
- [0054] A 층이, 상기 범위의 투기도를 가지면, 세퍼레이터로서 사용했을 때에, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0055] A 층의 공극률은, 전해액의 유지량을 높임과 함께, 확실히 섣다운 기능을 얻을 수 있는 점에서, 20 ~ 80 체적% 가 바람직하고, 30 ~ 75 체적% 가 보다 바람직하다.
- [0056] A 층의 구멍 직경은, 적층 다공질 필름을 전지의 세퍼레이터로 했을 때에, 충분한 이온 투과성이 얻어지고, 또 정극이나 부극으로 입자가 들어가는 것을 방지할 수 있는 점에서, 3 μm 이하가 바람직하고, 1 μm 이하가 보다 바람직하다.
- [0057] A 층의 막두께는, 섣다운에 의한 절연성이 얻어지는 두께이면 되고, 통상 8 ~ 50 μm 이고, 얻어지는 이차 전지의 섣다운 성능 및 용량의 밸런스를 고려하여, 바람직하게는 10 ~ 30 μm 이다.
- [0058] 또, 여기서 말하는, A 층의 막두께는, 적층 다공질 필름의 소재로서의 A 층의 막두께를 의미하고, JIS 규격 (K7130-1992) 에 기초하여 측정되는 것이다. 그 때문에, 상기 서술한 SEM 관찰에 의해 구해지는 A 층의 두께와 비교하여 약간의 오차를 갖는 경우도 있다.
- [0059] A 층의 겉보기 중량으로는, 적층 다공질 필름의 강도, 막두께, 핸들링성 및 중량, 나아가서는, 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우의 전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있는 점에서, 통상 4 ~ 20 g/m² 이고, 5 ~ 12 g/m² 가 바람직하다.
- [0060] A 층은, 폴리올레핀이 주성분이면 특별히 한정되지 않고, 1 층만으로 이루어지는 단층 구조여도 되고, 2 층 이상의 층으로 구성되는 다층 구조여도 된다. 다층 구조로는, 예를 들어 어느 폴리올레핀을 주성분으로 하는 폴리올레핀층의 적어도 일방의 면에, 다른 폴리올레핀을 주성분으로 하는 폴리올레핀층이 적층된 구조 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 폴리에틸렌층의 양면에, 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 폴리프로필렌층이 적층된 구조 (폴리프로필렌층/폴리에틸렌층/폴리프로필렌층) 이 바람직하다.
- [0061] A 층의 제조 방법은 특별히 한정되는 것이 아니라, 예를 들어 일본 공개특허공보 평7-29563호에 기재된 바와 같이, 열가소성 수지에 가소제를 첨가하여 필름 성형한 후, 그 가소제를 적당한 용매로 제거하는 방법이나, 일본 공개특허공보 평7-304110호에 기재된 바와 같이, 공지된 방법에 의해 제조한 열가소성 수지로 이루어지는 필름을 사용하고, 그 필름의 구조적으로 약한 비정 (非晶) 부분을 선택적으로 연신하여 미세 구멍을 형성하는 방법을 들 수 있다.

- [0062] 예를 들어, A 층이, 초고분자량 폴리에틸렌 및 중량 평균 분자량 1 만 이하의 저분자량 폴리올레핀을 함유하는 폴리올레핀 수지로부터 형성되는 경우에는, 제조 비용의 관점에서, 이하에 나타내는 바와 같은 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다 :
- [0063] (1) 초고분자량 폴리에틸렌 100 중량부와, 중량 평균 분자량 1 만 이하의 저분자량 폴리올레핀 5 ~ 200 중량부와, 탄산칼슘 등의 무기 충전제 100 ~ 400 중량부를 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정
- [0064] (2) 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 사용하여 시트를 성형하는 공정
- [0065] (3) 공정 (2) 에서 얻어진 시트 중에서 무기 충전제를 제거하는 공정
- [0066] (4) 공정 (3) 에서 얻어진 시트를 연신하여 A 층을 얻는 공정.
- [0067] 또 공정 (4) 에서, 연신 속도, 연신 온도 및 열고정 온도 등의 조건을 변경함으로써, A 층의 공극률을 제어할 수 있다. 또한, A 층은, 시판품이어도 되고, 상기의 특성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0068] <내열층 (B 층)>
- [0069] B 층은, 바인더 수지 및 필러를 함유하는 내열층이다. B 층에 있어서, 필러의 함유 비율은, B 층 전체 (바인더 수지 및 필러) 에 대하여, 50 체적% 이상인 것이 바람직하고, 필러끼리의 접촉에 의해 형성되는 공극이, 다른 구성 성분에 의해 폐색되는 것이 적어지고, 이온 투과성을 양호하게 유지할 수 있고, 겔보기 중량이 지나치게 많아지지 않는 점에서, 80 체적% 이상인 것이 바람직하고, 90 체적% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0070] 필러로는, 무기 또는 유기 필러를 사용할 수 있다. 유기 필러로서 구체적으로는, 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸 등의 단독 또는 2 종류 이상의 공중합체 ; 폴리테트라플루오로에틸렌, 4 불화에틸렌-6 불화프로필렌 공중합체, 4 불화에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드 등의 불소계 수지 ; 멜라민 수지 ; 우레아 수지 ; 폴리에틸렌 ; 폴리프로필렌 ; 폴리메타크릴레이트 등의 유기물로 이루어지는 필러를 들 수 있고, 무기 필러로서 구체적으로는 탄산칼슘, 탭크, 클레이, 카올린, 실리카, 하이드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티탄, 알루미늄, 마이카, 제올라이트, 유리 등의 무기물로 이루어지는 필러를 들 수 있다. 또, 이들 필러는, 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0071] 필러로는, 이들 중에서도 내열성 및 화학적 안정성의 관점에서, 무기 필러가 바람직하고, 무기 산화물 필러가 보다 바람직하고, 알루미늄 필러가 특히 바람직하다.
- [0072] 알루미늄에는, α -알루미늄, β -알루미늄, γ -알루미늄, θ -알루미늄 등의 많은 결정형이 존재하지만, 모두 바람직하게 사용할 수 있다. 이 중에서도, α -알루미늄이 열적·화학적 안정성이 특히 높으므로, 가장 바람직하다.
- [0073] 무기 필러의 형상은, 대상이 되는 무기물의 제조 방법이나 도공 슬러리 제조시의 분산 조건에 따라, 구형, 타원형, 단형 (短形), 표주박형 등의 형상이나, 특정한 형상을 갖지 않는 부정형 등, 다양한 것이 존재하지만 모두 사용할 수 있다.
- [0074] 필러의 평균 입경은, 3 μm 이하가 바람직하고, 1 μm 이하가 보다 바람직하다. 필러의 형상으로는, 구상, 표주박상을 들 수 있다. 또, 필러의 평균 입경은, 주사형 전자 현미경 (SEM) 으로, 25 개씩 입자를 임의로 추출하여, 각각에 대해 입경 (직경) 을 측정하여, 25 개의 입경의 평균값으로서 산출하는 방법이나, BET 비표면적을 측정하고, 구상 근사함으로써 평균 입경을 산출하는 방법이 있다. 또, SEM 에 의한 평균 입경 산출시에는, 필러의 형상이 구상 이외인 경우에는, 필러에 있어서의 최대 길이를 나타내는 방향의 길이를 그 입경으로 한다. 또, B 층에는 입경이나 비표면적이 상이한 2 종 이상의 필러를 동시에 함유시켜도 된다.
- [0075] B 층의 막두께는, 적층 다공질 필름의 적층수를 감안하여 적절히 결정된다. 특히 A 층을 기재로서 사용하고, A 층의 편면 또는 양면에 B 층을 형성하는 경우에 있어서는, B 층의 막두께 (양면인 경우에는 합계값) 는, 통상 0.1 μm 이상 20 μm 이하이고, 바람직하게는 2 μm 이상 15 μm 이하의 범위이다.
- [0076] B 층의 막두께가 지나치게 크면, 세퍼레이터로서 사용했을 때에, 비수 전해액 이차 전지의 부하 특성이 저하될 우려가 있고, 지나치게 얇으면, 그 전지의 이상 발열이 발생했을 때에 폴리올레핀의 다공막의 열수축에 다 저항하지 못해 세퍼레이터가 수축될 우려가 있다.

- [0077] B 층에는 필러 이외에, B 층을 구성하는 필러끼리, 필러와 A 층을 결합시키기 위해, 바인더 수지가 함유된다. 이러한 바인더 수지로는, 전지의 전해액에 불용이고, 또한 그 전지의 사용 범위에서 전기 화학적으로 안정된 수지가 바람직하다.
- [0078] 예를 들어, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리불화비닐리덴이나 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 함불소 수지, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체나 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 함불소 고무, 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그 수소화물, 메타크릴산에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌프로필렌 러버, 폴리아세트산비닐 등의 고무류, 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술파이드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르아미드, 폴리에스테르 등의 용점이나 유리 전이 온도가 180 ℃ 이상인 수지, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스에테르, 알긴산나트륨, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴산 등의 수용성 폴리머를 들 수 있다.
- [0079] 또, B 층을 형성하기 위한 도공 슬러리에 있어서, 이들의 바인더 수지가, 도공 슬러리 중에 분산된 것을 사용할 수도 있지만, 도공 슬러리의 균일성을 높이고, 보다 소량으로 필러를 결합할 수 있는 점에서, 상기 도공 슬러리에 용해되는 바인더 수지가 바람직하다.
- [0080] 그와 같은 바인더 수지의 선택은, 도공 슬러리에 있어서의 용매에 의존하지만, 특히 상기 바인더 수지 중에서도, 셀룰로오스에테르, 알긴산나트륨, 폴리아크릴산 등의 수용성 폴리머는, 용매로서 물을 주체로 한 용매를 사용할 수 있고, 프로세스나 환경 부하 면에서 바람직하다. 수용성 폴리머 중에서도 셀룰로오스에테르가 바람직하게 사용된다.
- [0081] 셀룰로오스에테르로서 구체적으로는, 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC), 하이드록시에틸셀룰로오스 (HEC), 카르복시에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 시안에틸셀룰로오스, 옥시에틸셀룰로오스 등을 들 수 있고, 화학적인 안정성이 우수한 CMC, HEC 가 특히 바람직하고, 특히 CMC 가 바람직하다. 또, 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC) 는, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨을 함유한다.
- [0082] <적층 다공질 필름의 제조 방법>
- [0083] 적층 다공질 필름의 제조 방법은, 상기 서술한 적층 다공질 필름을 얻을 수 있으면 특별히 한정되지 않고, 필러, 바인더 수지 및 용매를 함유하는 도공 슬러리를 A 층 위에 직접 도공하여 용매를 제거하는 방법 ; 도공 슬러리 중에 A 층을 침지하고, 딥 코딩을 실시한 후에 용매를 제거하는 방법 ; 등을 들 수 있다.
- [0084] 또, A 층의 양면에 B 층을 적층하는 경우에 있어서는, 편면에 B 층을 형성시킨 후에 타면에 B 층을 적층하는 층차 적층 방법이나, A 층의 양면에 동시에 B 층을 형성시키는 동시 적층 방법을 들 수 있다.
- [0085] 도공 슬러리에 있어서, 용매는, 필러 및 바인더 수지를 용해 또는 분산시킬 수 있고, 분산매로서의 성질도 갖는다. 용매는, 필러 및 바인더 수지를 균일하게 또한 안정적으로 용해 또는 분산시킬 수 있으면 된다. 용매로서 구체적으로는, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류, 아세톤, 톨루엔, 자일렌, 헥산, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 및 N,N-디메틸포름아미드 등을 들 수 있고, 이들을 단독, 또는 상용하는 범위에서 복수 혼합하여 용매로서 사용할 수 있다.
- [0086] 용매는, 물만이어도 되지만, 건조 제거 속도가 빨라지고, 상기 서술한 수용성 폴리머가 충분한 용해성을 갖는 점에서, 물과 유기 극성 용매의 혼합 용매인 것이 바람직하다.
- [0087] 또, 유기 용매만인 경우에는, 건조 속도가 지나치게 빨라져 레벨링이 부족하거나, 바인더 수지에 상기 서술한 수용성 폴리머를 사용한 경우에는 용해성이 부족하거나 할 우려가 있다.
- [0088] 혼합 용매에 사용되는 유기 극성 용매로는, 물과 임의의 비율로 상용되고, 적절한 극성을 갖는 알코올이 바람직하고, 그 중에서도 메탄올, 에탄올, 이소프로판올이 사용된다. 물과 극성 용매의 비율은, 상기 접촉각 범위가 달성되는 범위에서, 레벨링성이나 사용하는 바인더 수지의 종류를 고려하여 선택되고, 통상 물을 50 중량% 이상 함유한다.
- [0089] 또, 그 도공 슬러리에는, 필요에 따라 필러와 바인더 수지 이외의 성분을, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 함유하고 있어도 된다. 그와 같은 성분으로서, 예를 들어 분산제, 가소제, pH 조정제 등을 들 수 있다.
- [0090] 상기 필러나 바인더 수지를 분산시켜 도공 슬러리를 얻는 방법으로는, 균질한 도공 슬러리를 얻는 데에 필요한

방법이면 된다. 예를 들어, 기계 교반법, 초음파 분산법, 고압 분산법, 미디어 분산법 등을 들 수 있다.

- [0091] 혼합 순서도, 침전물이 발생하는 것 등의 특단의 문제가 없는 한, 필터나 바인더 수지나 그 밖의 성분을 한번에 용매에 첨가하여 혼합해도 되고, 각각을 용매에 분산시킨 후에 혼합하는 것 등 임의이다.
- [0092] 여기서, 도공 슬러리는, 폴리에틸렌 시트와의 접촉각이 60° 이상이 되도록 조제하는 것이 바람직하다. 여기서, 기준이 되는 폴리에틸렌 시트로, 경질 폴리에틸렌 시트 (코에이 수지 주식회사 제조) 의 1 mm 두께 그레이드를 사용한다.
- [0093] 상기 서술한 바와 같이 A 층은, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름이고, 폴리올레핀의 일종인, 폴리에틸렌 시트와의 접촉각을 상기 서술한 값 이상으로 조제함으로써, 도공 슬러리가 A 층 내부에 침투하는 것을 억제할 수 있다.
- [0094] 그 때문에, 도공 슬러리가 A 층 내부에 과잉으로 침투하는 것에서 유래되는 A 층의 성능 저하를 억제할 수 있고, 기재 다공질 필름의 높은 이온 투과성을 저해하지 않고, 기재 다공질 필름 상에 바인더 수지와 필터를 갖는 B 층을 적층하고, 적층 다공질 필름을 얻을 수 있다.
- [0095] 한편, 폴리에틸렌 시트에 대한 도공 슬러리의 접촉각이 60° 미만인 경우에는, 도공 슬러리가 A 층 내부에 과잉으로 침투하는 경우가 있고, A 층의 본래의 물성을 유지할 수 없을 우려가 있다.
- [0096] 한편, 도공 슬러리의 점도나 도공하는 기재 다공질 필름의 표면 상태에도 의존하지만, 폴리에틸렌 시트에 대한 도공 슬러리의 접촉각이 80° 이하이면, 균일성이 높은 도공이 가능해져, 보다 바람직하다.
- [0097] 도공 슬러리의 조제는, 그 도공 슬러리가 함유하는 바인더 수지, 필터, 용매의 종류나 배합 비율을 조제함으로써 실시된다. A 층의 성질을 저해하지 않고, 간편히 조제할 수 있다는 점에서, 용매의 선택, 농도 조제로, 상기 폴리에틸렌 시트에 대한 도공 슬러리의 접촉각을 조제하는 것이 바람직하다.
- [0098] 또, 상기 폴리에틸렌 시트에 대한 도공 슬러리의 접촉각을 상기 서술한 값 이상으로 조정된 도공 슬러리를 사용하는 경우, A 층에 그대로 도공하는 것도 가능하지만, 도공 슬러리를 발액 등의 도공 불량을 일으키지 않고, A 층 상에 균일하게 얇게 도공하기 위해서는, A 층의 표면에 상기 도공 슬러리를 도공하기 전에, A 층의 표면을, 그 도공 슬러리와 접촉각이 65° 이하 (바람직하게는 60° 이하) 가 되도록 표면 처리하는 것이 바람직하다.
- [0099] 도공 슬러리와 접촉각을 상기 값 이하가 되도록, A 층을 표면 처리함으로써, 도공 슬러리와 A 층의 친화성이 높아지고, 도공 슬러리를 보다 균일하게 A 층에 도공할 수 있다.
- [0100] 여기서, 「A 층의 표면 처리」란, 상기 접촉각의 조건을 만족하도록, A 층의 표면을 물리적, 화학적으로 개질하는 것을 말하고, 구체적으로는 표면 조도를 높이거나, A 층의 표면을 도공 슬러리의 성분 (특히 용매) 에 대하여 친화성을 갖도록 처리하는 것을 말한다.
- [0101] A 층을 표면 처리함으로써, 보다 도공성이 향상되고, 보다 균질한 내열층 (B 층) 을 얻을 수 있다. 또, 표면 처리는, 도공을 실시하기 전이면 언제라도 되지만, 경시 변화의 영향을 적게 할 수 있다는 점에서, 도공 직전에 실시하는 것이 바람직하다.
- [0102] 표면 처리 방법은, 상기 접촉각의 조건을 만족하면 어떠한 방법이어도 되고, 구체적으로는 산이나 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로나 방전 처리법, 플라즈마 처리법, 기계적 조면화법, 용제 처리법, 산 처리법, 자외선 산화법 등을 들 수 있다.
- [0103] 여기서, 코로나 방전 처리법에서는, 비교적 단시간에 A 층을 개질할 수 있는 것에 더하여, 코로나 방전에 의한 개질이, A 층의 표면 근방에만 한정되고, 도공 슬러리의 침투가 표면 근방에만 머무르기 때문에, A 층 본래의 특성이 거의 유지된다. 그 때문에, 도공 공정에 있어서, 그 도공 슬러리가 B 막의 세공 (공극) 내로 과잉으로 들어가는 것을 억제할 수 있고, 용매의 잔류나 바인더 수지의 석출에 의해 A 층의 섀도우성이 저해되는 것을 회피할 수 있다.
- [0104] 도공 슬러리를 A 층에 도공하는 방법으로는, 필요한 겉보기 중량이나 도공 면적을 실현할 수 있는 방법이면 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 그라비아 코터법, 소경 (小徑) 그라비아 코터법, 리버스 롤 코터법, 트랜스퍼 롤 코터법, 키스 코터법, 딥 코터법, 나이프 코터법, 에어 닥터블레이드 코터법, 블레이드 코터법, 로드 코터법, 스퀴즈 코터법, 캐스트 코터법, 다이 코터법, 스크린 인쇄법, 스프레이 도공법 등을 들 수 있다.

- [0105] 도공면은, 적층 다공질 필름의 용도에 따라 한정되는 경우가 있지만, 적층 다공질 필름의 성능을 저해하지 않으면, A 층의 편면이어도 되고 양면이어도 되며, 양면 도공시에는, 측차 양면 도공이어도 되고 동시 양면 도공이어도 된다.
- [0106] A 층에 도공된 도공 슬러리로부터 용매의 제거를 제거함으로써, A 층 상에 내열층 (B 층) 이 형성된다.
- [0107] 용매의 제거 방법은, 건조에 의한 방법이 일반적이다. 건조 방법으로는, 자연 건조, 송풍 건조, 가열 건조, 감압 건조 등 어떠한 방법이어도 된다. 또한, 도공 슬러리의 용매를 다른 용매로 치환하고 나서 건조를 실시해도 된다.
- [0108] 또, 도공 슬러리가 도공된 A 층으로부터, 도공 슬러리의 용매 또는 다른 치환 용매를 제거할 때에 가열을 실시하는 경우에는, A 층의 세공이 수축하여 투기도가 저하되는 것을 회피하기 위해, A 층의 투기도가 저하되지 않는 온도에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0109] <비수 전해액 이차 전지>
- [0110] 적층 다공질 필름은, 전지, 특히 리튬 이차 전지 등의 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터로서 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0111] 리튬 이차 전지 등의 비수 전해액 이차 전지의 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 이외의 구성 요소에 대해서 이하에 설명하지만, 세퍼레이터의 사용 방법은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0112] 비수 전해액으로는, 예를 들어 리튬염을 유기 용매에 용해시킨 비수 전해액을 사용할 수 있다. 리튬염으로는, LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, 저급 지방족 카르복실산리튬염, LiAlCl_4 등 중 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 리튬염으로서, 이들 중에서도 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 불소 함유 리튬염을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0113] 비수 전해액으로는, 예를 들어 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카보네이트류 ; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란 등의 에테르류 ; 포름산메틸, 아세트산메틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류 ; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류 ; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류 ; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카바메이트류 ; 술폴란, 디메틸술폰, 1,3-프로판술폰 등의 함황 화합물 또는 상기 물질에 불소기를 도입한 것을 사용할 수 있지만, 이들의 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0114] 이들 중에서도 카보네이트류를 함유하는 것이 바람직하고, 고리형 카보네이트와 비고리형 카보네이트, 또는 고리형 카보네이트와 에테르류의 혼합물이 더욱 바람직하다. 고리형 카보네이트와 비고리형 카보네이트의 혼합물로는, 작동 온도 범위가 넓고, 또한 부극의 활물질로서 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료를 사용한 경우라도 난분해성이라는 점에서, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트를 함유하는 혼합물이 바람직하다.
- [0115] 정극 시트는, 통상, 정극 활물질, 도전제 및 결합제를 함유하는 합제를 집전체 상에 담지한 시트이고, 구체적으로는, 그 정극 활물질로서, 리튬 이온으로 도프 또한 탈도프할 수 있는 재료를 포함하고, 도전제로서 탄소질 재료를 포함하고, 결합제로서 열가소성 수지 등을 포함할 수 있다. 그 리튬 이온으로 도프 또한 탈도프할 수 있는 재료로는, V, Mn, Fe, Co, Ni 등의 전이 금속을 적어도 1 종 함유하는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는, 평균 방전 전위가 높다는 점에서, 니켈산리튬, 코발트산리튬 등의 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물, 리튬망간 스피넬 등의 스피넬형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다.
- [0116] 그 리튬 복합 산화물은, 여러 가지 금속 원소를 함유해도 되고, 특히 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ag, Mg, Al, Ga, In 및 Sn 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 금속 원소의 몰수와 니켈산리튬 중의 Ni 의 몰수의 합에 대하여, 상기 적어도 1 종의 금속 원소가 0.1 ~ 20 몰% 이도록 그 금속 원소를 함유하는 복합 니켈산리튬을 사용하면, 고용량에서의 사용에 있어서의 사이클성이 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0117] 그 결합제로는, 폴리비닐리덴폴로라이드, 비닐리덴폴로라이드의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 에

틸렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 비닐리덴플로라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 열가소성 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 열가소성 수지를 들 수 있다.

- [0118] 그 도전체로는, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙 등의 탄소질 재료를 들 수 있다. 도전체로서, 각각 단독으로 사용해도 되고, 예를 들어 인조 흑연과 카본 블랙을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0119] 부극 시트로는, 예를 들어 리튬 이온으로 도프 또한 탈도프할 수 있는 재료를 부극 집전체에 담지한 시트, 리튬 금속 또는 리튬 합금 등을 사용할 수 있다. 리튬 이온으로 도프 또한 탈도프할 수 있는 재료로는, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 소성체 등의 탄소질 재료, 정극보다 낮은 전위로 리튬 이온으로 도프 또한 탈도프할 수 있는 산화물, 황화물 등의 카르코젠 화합물을 들 수 있다.
- [0120] 탄소질 재료로서, 전위 평탄성이 높고, 평균 방전 전위가 낮으므로, 정극과 조합했을 때에 큰 에너지 밀도가 얻어진다는 점에서, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료를 주성분으로 하는 탄소질 재료가 바람직하다.
- [0121] 부극 집전체로는, Cu, Ni, 스테인리스 등을 사용할 수 있지만, 특히 리튬 이차 전지에 있어서는 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 또한 박막으로 가공하기 쉽다는 점에서 Cu가 바람직하다. 그 부극 집전체에 부극 활물질을 함유하는 합제를 담지시키는 방법으로는, 가압 성형하는 방법, 또는 용매 등을 사용하여 페이스트화하여 집전체상에 도공 건조 후 프레스하는 것 등으로 압착하는 방법을 들 수 있다.
- [0122] 전지의 형상은, 특별히 한정되는 것이 아니라, 페이퍼형, 코인형, 원통형, 각형, 라미네이트형 등의 어느 것이어도 된다.
- [0123] 적층 다공질 필름을 세퍼레이터로서 사용하여 비수 전해액 이차 전지를 제조하면, 높은 부하 특성을 갖고, 또한 전지가 발열한 경우라도 세퍼레이터는 섀도우 기능을 발휘하고, 세퍼레이터의 수축에 의한 정극과 부극의 접촉을 피할 수 있고, 보다 안전성이 높은 비수 전해액 이차 전지가 얻어진다.
- [0124] 실시예
- [0125] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은, 그 요지를 변경하지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0126] 또, 실시예 및 비교예에 있어서 세퍼레이터의 물성 등은 이하의 방법 (1) ~ (9)로 측정하였다.
- [0127] (1) 두께 측정 (단위 : μm)
- [0128] 적층 다공질 필름, 적층 다공질 필름 제조 전의 A 층의 두께는, JIS 규격 (K7130-1992)에 따라서 측정하였다.
- [0129] (2) 겉보기 중량 (단위 : g/m^2)
- [0130] 필름을 1 변의 길이 10 cm의 정방형으로 자르고, 그 중량 W(g)를 측정하였다. 겉보기 중량은, 다음 식에 의해 산출하였다. B 층의 겉보기 중량은, 적층 다공질 필름의 겉보기 중량으로부터 기재 다공질 필름 (A 층)의 겉보기 중량을 빼고 산출하였다.
- [0131] 겉보기 중량 (g/m^2) = $W/(0.1 \times 0.1)$
- [0132] (3) 공극률 (단위 : 체적%)
- [0133] 필름을 1 변의 길이 10 cm의 정방형으로 잘라내고, 중량 : W(g)와 두께 : D(cm)를 측정하였다. 샘플 중의 재질의 중량을 계산으로 산출하고, 각각의 재질의 중량 : $W_i(\text{g})$ 를 진비중으로 나누고, 각각의 재질의 체적을 산출하여, 다음 식으로부터 공극률 (체적%)을 구하였다.
- [0134] 공극률 (체적%) = $100 - \{ (W_1/\text{진비중 } 1) + (W_2/\text{진비중 } 2) + \dots + (W_n/\text{진비중 } n) \} / (10 \times 10 \times D) \times 100$
- [0135] (4) 투기도 (단위 : $\text{sec}/100 \text{ cc}$)
- [0136] 필름의 투기도는, JIS P8117에 기초하여, 주식회사 도요 정기 제작소 제조의 디지털 타이머식 거열리식 텐소미터로 측정하였다.
- [0137] (5) 섀도우 (SD) 성능 측정
- [0138] 17.5 mm Φ 의 적층 다공질 필름에 전해액을 함침시킨 후, 2장의 SUS 제 전극에 끼우고, 클립으로 고정시키고, 섀도우 측정용 셀을 제조하였다. 전해액에는, 에틸렌카보네이트 50 체적% : 디에틸카보네이트 50 체적%

의 혼합 용매에, 1 mol/l 의 LiBF_4 를 용해시킨 것을 사용하였다. 조립한 셀의 양 (兩) 극에, 임피던스 애널라이저의 단자를 접속하고, 오븐 중에서 15 °C/분의 속도로 승온시키면서, 1 kHz 에서의 저항값을 측정하고, 145 °C 에서의 저항값을 적층 다공질 필름의 첫다운 성능으로 하였다.

[0139] (6) 도공에 의한 기재 다공질 필름 (A 층) 의 막두께 변화 측정

[0140] 적층 다공질 필름을 물에 침지하고, 모든 내열층 (B 층) 을 수세 제거한 후에, 건조시키지 않고 그대로 (1) 두께 측정과 동일한 방법으로 기재 다공질 필름 (A 층) 의 막두께를 측정하고, 다음 식에 의해 도공 전후의 A 층의 막두께 변화를 평가하였다.

[0141] A 층의 막두께 변화 (μm) = (B 층 제거 후의 A 층 막두께) - (B 층 도공 전의 A 층 막두께)

[0142] (7) 내열층 (B 층) 의 막두께

[0143] 다음 식에 의해, B 층의 막두께를 산출하였다.

[0144] B 층의 막두께 (μm) = (적층 다공질 필름 전체 막두께) - (B 층 제거 후의 A 층 막두께)

[0145] (8) 접촉각 측정

[0146] 도공 슬러리 1 방울 ($2 \mu\text{l}$) 을 시료에 적하하고, 적하 후 10 ~ 30 초 사이에 접촉각을 측정하였다. 이 접촉각의 측정을 5 회 실시하고, 이들의 평균값을, 시료의 접촉각으로 하였다. 또, 접촉각의 측정에는, 접촉각계 (CA-X 형, 교와 계면 화학 주식회사 제조) 를 사용하였다.

[0147] 기준용 폴리에틸렌 시트에는, 주식회사 코쿠고로부터 입수한 경질 폴리에틸렌 시트 (교에이 수지 주식회사 제조) 의 1 mm 두께 그레이드를 사용하였다.

[0148] (9) 적층 다공질 필름에 있어서의 각 부분의 두께의 평가

[0149] A 층 전체 두께 : L

[0150] A 층과 B 층의 계면을 기준으로 한 바인더 수지 및 필러의 적어도 일방의 존재 부분의 두께 : 11 (일방의 면), 12 (다른 일방의 면)

[0151] 바인더 수지나 필러의 적어도 일방의 존재 부분의 합계 두께 : L1

[0152] 바인더 수지 및 필러가 실질적으로 존재하지 않는 부분의 두께 : L2

[0153] 적층 다공질 필름을 4 산화루테튬으로 전자 염색한 후에, 적층 다공질 필름의 세공에 에폭시 수지를 충전하였다. 에폭시 수지가 경화된 후에, FIB 에 의해 단면 가공하고, 나타낸 단면을 SEM 으로 가속 전압 2 kV, 배율 5000 배로 관찰함으로써, L, 11, 및 12 를 평가하였다.

[0154] 또, L1 은, 양면 적층인 경우에는, 11 과 12 의 합계로 하였다. 또, L 과 L1 의 차를, 바인더 수지 및 필러가 실질적으로 존재하지 않는 부분의 두께 L2 로 하였다.

[0155] 실시예 1

[0156] (1) 도공 슬러리의 조제

[0157] 실시예 1 의 도공 슬러리를 이하의 순서로 제조하였다. 먼저, 용매로서의 20 중량% 에탄올 수용액에 카르복시메틸셀룰로오스나트륨 (CMC, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조 셀로젠 3H) 을 용해시켜 CMC 용액을 얻었다 (CMC 농도 : 0.70 중량% 대 CMC 용액). 이어서, CMC 환산으로 100 중량부의 CMC 용액에 대하여, 알루미늄 (AKP3000, 스미토모 화학 주식회사 제조) 를 3500 중량부, 첨가, 혼합하여, 고린 (Gaulin) 호모지나이저를 사용한 고압 분산 조건 (60 MPa) 에서 3 회 처리함으로써, 도공 슬러리 1 을 조제하였다. 도공 슬러리 1 의 폴리에틸렌 시트에 대한 접촉각은 64° 였다. 도공 슬러리 1 의 조성을 표 1 에 나타낸다.

[0158] (2) 기재 다공질 필름의 조제

[0159] 초고분자량 폴리에틸렌 분말 (340 M, 미쓰이 화학사 제조) 을 70 중량% 및 중량 평균 분자량 1000 의 폴리에틸렌 왁스 (FNP-0115, 닛폰 정랍사 제조) 30 중량% 와, 그 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계량 100 중량부에 대하여, 산화 방지제 (Irg1010, 치바·스페셜리티·케미컬즈사 제조) 를 0.4 중량%, 산화 방지제 (P168, 치바·스페셜리티·케미컬즈사 제조) 를 0.1 중량%, 스테아르산나트륨을 1.3 중량% 를 첨가하고, 추가로 전체 체적에 대하여 38 체적% 가 되도록 평균 구멍 직경 0.1 μm 의 탄산칼슘 (마루오 칼슘사 제조) 을 첨가

하고, 이들을 분말 그대로 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2 축 혼련기로 용융 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다. 그 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 150 °C 인 한 쌍의 롤로 압연하여 시트를 제조하였다.

이 시트를 염산 수용액 (염산 4 mol/l, 비이온계 계면 활성제 0.5 중량%) 에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서 TD 로 연신하여 기재 다공질 필름 A1 을 얻었다. A1 의 성상을 표 2 에 나타낸다.

[0160] (3) 접촉각 평가

[0161] (2) 에서 얻어진 기재 다공질 필름 A1 (미처리) 과 도공 슬러리 1 의 접촉각은 80° 였다. 이어서, 기재 다공질 필름 A1 의 표면을 출력 100 W/(m²/분) 로 코로나 방전 처리함으로써, 표면 처리를 실시하였다. 표면 처리 후의 기재 다공질 필름 A1 의 도공 슬러리 1 과의 접촉각은 40° 였다.

[0162] (4) 적층 다공질 필름의 제조

[0163] 그라비아 도공기를 사용하여, 기재로서의 표면 처리 후의 기재 다공질 필름 A1 의 양면에 축차로 상기 도공 슬러리 1 을 도공하고, 건조시키고, 적층 다공질 필름을 제조하였다. 기재 다공질 필름 A1, 내열층, 적층 다공질 필름의 물성을 표 2 및 표 3 에 나타낸다. 적층 다공질 필름의 단면 SEM 이미지로부터 판단한 L, L1, L2, L1 및 L2 그리고 이들의 비율을 표 4 에 나타낸다. 또, 표 4 에 나타내는 바와 같이 L1 과 L2 는 동일한 두께였다.

[0164] (5) 내열성 평가

[0165] 얻어진 적층 다공질 필름을, 8 cm × 8 cm 로 잘라내고, 그 안에 6 cm × 6 cm 의 사각을 기입한 적층 다공질 필름을 종이 사이에 끼워, 150 °C 의 오븐에 1 시간 넣어 가열하였다. 가열 후의 필름의 선 간격을 측정함으로써, MD (시트 성형시의 장척 방향), TD (시트 성형시의 폭 방) 의 가열 형상 유지율을 산출한 결과, MD, TD 모두 99 % 이고, 적층 다공질 필름의 내열성이 높은 것을 알았다.

[0166] 실시예 2

[0167] (1) 적층 다공질 필름의 제조

[0168] 기재 다공질 필름 A2 로서, 시판되는 폴리에틸렌계 다공질 필름을 사용하였다. A2 의 성상을 표 2 에 나타낸다. 도공 슬러리로서, 상기 도공 슬러리 1 을 사용하였다. A2 (미처리) 와 도공 슬러리 1 의 접촉각은 85° 였다.

[0169] 이어서, 기재 다공질 필름 A2 의 표면을 출력 100 W/(m²/분) 로 코로나 방전 처리함으로써, 표면 처리를 실시하였다. 표면 처리 후의 기재 다공질 필름 A2 의 도공 슬러리 1 과의 접촉각은 43° 였다.

[0170] 또한, 그라비아 도공기를 사용하여, 기재로서의 표면 처리 후의 기재 다공질 필름 A2 의 양면에 축차로 상기 도공 슬러리 1 을 도공하고, 건조시키고, 적층 다공질 필름을 제조하였다. 기재 다공질 필름 A2, 내열층, 적층 다공질 필름의 물성을 표 2 및 표 3 에 나타낸다. 적층 다공질 필름의 단면 SEM 이미지로부터 판단한 L, L1, L2, L1 및 L2 그리고 이들의 비율을 표 4 에 나타낸다. 또, 표 4 에 나타내는 바와 같이 L1 과 L2 는 동일한 두께였다.

[0171] (2) 내열성 평가

[0172] 실시예 1 과 동일한 조작으로, 얻어진 적층 다공질 필름의 가열 형상 유지율을 산출한 결과, MD, TD 모두 99 % 이고, 적층 다공질 필름의 내열성이 높은 것을 알았다.

[0173] 실시예 3

[0174] (1) 적층 다공질 필름의 제조

[0175] 에탄올을 이소프로판올 (IPA) 로 한 것 이외에는, 도공 슬러리 1 과 동일한 조작을 실시함으로써, 도공 슬러리 2 를 조제하였다. 도공 슬러리 2 의 폴리에틸렌 시트에 대한 접촉각은 51° 였다. 도공 슬러리 2 의 조성을 표 1 에 나타낸다.

[0176] 기재 다공질 필름 A3 으로서, 시판되는 3 층 구조 (폴리프로필렌층/폴리에틸렌층/폴리프로필렌층) 의 폴리올레핀계 다공질 필름을 사용하였다. A3 의 성상을 표 2 에 나타낸다. 도공 슬러리로서, 상기 도공 슬러리 2 를 사용하였다. A3 (미처리) 과 도공 슬러리 2 의 접촉각은 63° 였다.

[0177] 이어서, 기재 다공질 필름 A3 의 표면을 출력 36 W/(m²/분) 로 코로나 방전 처리함으로써, 표면 처리를 실시하

였다. 표면 처리 후의 기재 다공질 필름 A3 의 도공 슬러리 2 와의 접촉각은 34° 였다.

[0178] 또한, 그라비아 도공기를 사용하여, 기재로서의 표면 처리 후의 기재 다공질 필름 A3 의 양면에 축차로 상기 도공 슬러리 2 를 도공하고, 건조시키고, 적층 다공질 필름을 제조하였다. 기재 다공질 필름 A3, 내열층, 적층 다공질 필름의 물성을 표 2 및 표 3 에 나타낸다. 적층 다공질 필름의 단면 SEM 이미지로부터 판단한 L, I1, I2, L1 및 L2 그리고 이들의 비율을 표 4 에 나타낸다. 또, 표 4 에 나타내는 바와 같이 I1 과 I2 는 동일한 두께였다.

[0179] (2) 내열성 평가

[0180] 실시예 1 과 동일한 조작으로, 얻어진 적층 다공질 필름의 가열 형상 유지율을 산출한 결과, MD, TD 모두 99 % 이고, 적층 다공질 필름의 내열성이 높은 것을 알았다.

[0181] 비교예 1

[0182] (1) 도공 슬러리의 조제

[0183] 상기 실시예 1 의 (1) 도공 슬러리 1 의 조제 조작에 있어서, 에탄올 수용액의 농도를 30 중량% 로 한 것 이외에는, 도공 슬러리 1 과 동일한 조작을 실시함으로써, 도공 슬러리 3 을 조제하였다. 도공 슬러리 3 의 폴리에틸렌 시트에 대한 접촉각은 55° 였다. 도공 슬러리 3 의 조성을 표 1 에 나타낸다.

[0184] (2) 적층 다공질 필름의 제조

[0185] 그라비아 도공기를 사용하여, 기재로서의 기재 다공질 필름 A1 의 양면에 축차로 상기 도공 슬러리 3 을 도공하고, 건조시키고, 적층 다공질 필름을 제조하였다. 기재 다공질 필름 A1, 내열층, 적층 다공질 필름의 물성을 표 2 및 표 3 에 나타낸다.

[0186] 적층 다공질 필름의 단면 SEM 이미지로부터 판단한 L, I1, I2, L1, L2 그리고 이들의 비율을 표 4 에 나타낸다. 또, 바인더 수지가 A 층 전체에서 확인되었기 때문에, I1 과 I2 의 값은 기재하고 있지 않다.

[0187] 비교예 2

[0188] 상기 실시예 1 의 (4) 적층 다공질 필름의 제조에 있어서, 코로나 방전 처리를 실시하지 않고, 기재 다공질 필름 A1 의 양면에 축차로 상기 도공 슬러리 1 을 도공하고, 건조시킨 것 이외에는, 동일한 조작을 실시함으로써, 적층 다공질 필름의 제조를 시도했지만, 도공 슬러리 1 을 A1 의 표면에 도공했을 때에, 기재 다공질 필름 표면 상에서 도공 슬러리가 뿜겨, 균일한 적층 다공질 필름을 얻을 수 없었다.

표 1

샘플	분산 조건			바인더 수지 (중량부)	필러 (중량부)	액조성(중량%)			PE 시트와의 접촉각 。
	분산기	pass수 (회)	분산 압력 (MPa)			바인더 수지	물	알코올	
				CMC	알루미나 AKP3000				
도공 슬러리 1	gaulin	3	60	100	3500	0.7	80	20	64
도공 슬러리 2	gaulin	3	60	100	3500	0.7	80	20	51
도공 슬러리 3	gaulin	3	60	100	3500	0.7	70	30	55

알코올 : 도공 슬러리 1 및 3 에서는 에탄올, 도공 슬러리 2 에서는 이소프로판올
PE : 폴리에틸렌

[0189]

표 2

샘플	기재 다공질 필름 (A층)											
	번호	재질	표면처리	내면	접촉각(°)		두께	겉보기 중량	공극 률	투기 도 거울리	SD 성능	도공전 후의 막두께 변화
					미처 리	표면 처리 후						
실시 예 1	A1	PE	유	양면	80	40	18.1	7.0	59	88	8100	0.0
실시 예 2	A2	PE	유	양면	85	43	17.3	10.0	38	524	85000	0.0
실시 예 3	A3	*	유	양면	63	34	20.2	11.5	37	507	99000	0.0
비교 예 1	A1	PE	무	양면	65	-	18.1	7.0	59	88	8100	-1.2
비교 예 2	A1	PE	무	-	65	-	18.1	7.0	59	88	8100	-

PE : 폴리에틸렌

* : 폴리프로필렌 / 폴리에틸렌 / 폴리프로필렌의 3층

[0190]

표 3

샘플	도공 슬러 리	내열층 (B층)		적층 다공질 필름 물성			
		두께	겉보기 중량	전체 막두께	전체 겉보기 중량	투기도 거울리	SD 성능
		μm	g/m^2	μm	g/m^2	초/100cc	Ω
실시 예 1	도공 슬러 리 1	8.2	11.7	26.3	18.7	120	7800
실시 예 2	도공 슬러 리 1	6.6	8.9	23.9	18.9	699	10200
실시 예 3	도공 슬러 리 2	6.4	7.8	26.6	19.3	526	40200
비교 예 1	도공 슬러 리 3	7.7	12.1	24.6	19.1	145	130
비교 예 2	도공 슬러 리 1	-	-	-	-	-	-

[0191]

표 4

	두께 (μm)					비율 (%)		
	L	I1	I2	L1	L2	I1/L	I2/L	L1/L
실시예1	17.9	1.4	1.4	2.8	15.1	7.8	7.8	15.6
실시예2	17.4	0.5	0.5	1	16.4	2.9	2.9	5.7
실시예3	20.0	0.4	0.4	0.8	19.2	2.0	2.0	4.0
비교예1	16.7	-	-	16.7	0.0	-	-	100.0

[0192]

[0193] 산업상 이용가능성

- [0194] 본 발명에 의하면, 이온 투과성 (투기성) 이나 섷다운성이 우수하고, 또한 가열시의 형상 유지성이 우수한, 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터로서 바람직한 적층 다공질 필름이 제공된다.
- [0195] 본 발명에 의하면, 열안정성 및 이온 투과성 (투기성) 이 우수한 적층 다공질 필름이 제공된다. 적층 다공질 필름을 세퍼레이터로서 사용한 비수 전해액 이차 전지는, 전지가 발열해도 세퍼레이터가 정극과 부극이 직접 접촉하는 것을 방지하고, 또한 폴리올레핀을 주성분으로 하는 기재 다공질 필름의 신속한 무공화에 의한 절연성의 유지에 의해 안전성이 보다 높은 비수 전해액 이차 전지가 되기 때문에, 본 발명은 공업적으로 매우 유용하다.