【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】平成24年6月14日(2012.6.14)

【公表番号】特表2008-503049(P2008-503049A)
【公表日】平成20年1月31日(2008.1.31)
【年通号数】公開・登録公報2008-004
【出願番号】特願2007-516403(P2007-516403)
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｍ　2/16　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｌ
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｐ
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｍ

【誤訳訂正書】
【提出日】平成24年4月20日(2012.4.20)
【誤訳訂正１】
【訂正対象書類名】特許請求の範囲
【訂正対象項目名】請求項１
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【請求項１】
有機無機複合多孔性フィルムであって、
（ａ）気孔を有する多孔性基材と、
（ｂ）前記基材の表面または基材中の気孔部の一部が無機物粒子及びバインダ一高分子の混合物により塗布された活性層とを備えてなり、
前記活性層が、バインダ一高分子により無機物粒子同士が結び付き、無機物粒子同士間におけるインターステイシャル・ボリューム（interstitial volume）により気孔構造が形成されてなる、有機無機複合多孔性フィルム。
【誤訳訂正２】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００１３
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００１３】
本発明は、（ａ）気孔を有する多孔性基材及び（ｂ）前記基材の表面または基材中の気孔部の一部が無機物粒子及びバインダ一高分子の混合物により塗布された活性層を含む有機無機複合多孔性フィルムであって、前記活性層は、バインダ一高分子により無機物粒子同士が結び付き、無機物粒子間におけるインターステイシャル・ボリューム（interstitial volume）により気孔構造が形成された有機無機複合多孔性フィルム及びこれを含む電気化学素子、好ましくは、リチウム２次電池を提供する。
【誤訳訂正３】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００１８
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００１８】
前記有機無機複合多孔性フィルムは、多孔性基材、好ましくは、溶融温度が２００℃以上の耐熱性基材上に無機物粒子とバインダ一高分子を活性層成分として製造される。この

とき、基材そのものに含まれた気孔と、活性層成分の無機物粒子同士間におけるインタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）により形成された均一な気孔構造とにより分離膜として用いることができる。さらに、バインダ一高分子成分として液体電解液の含浸時にゲル化可能な高分子を用いる場合、電解質としても用いることができる。

前記有機無機複合多孔性フィルムの特徴について詳述すれば、下記の通りである。

１）従来の無機物粒子とバインダ一高分子を用いて製造された固体電解質は、電解質内に気孔構造が存在しないため、または、気孔が存在するとしてもそれが不均一であり、且つ、Å単位の気孔径及び気孔構造となるため、リチウムイオンを通させるスペーサの役割を充実に果たすことができず、結果として、電池の性能劣化が起こっていた。これに対し、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、図１及び図２に示すように、多孔性基材と活性層の両方ともに均一な気孔構造が多数形成されており、これらの気孔を介してリチウムイオンの円滑な移動が行われて多量の電解液が入って高い含浸率を示せることから、電池の性能アップをも図ることができる。

２）独立フィルム状に製造された後に電極と共に組み立てられる従来の分離膜または高分子電解質とは異なり、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、気孔部を有する多孔性基材に直接的に塗布して形成されたものであるため、多孔性基材の表面の気孔と活性層が固着状態で存在する。その結果、活性層と多孔性基材が物理的に強固に結合される。このため、壊れやすさなどの機械的な物性の問題が改善できるだけではなく、多孔性基材とコート活性層との間の界面接着力が良好になり、結果として、界面抵抗が減るという特徴がある。実際に、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、形成された有機無機複合活性層と多孔性基材が互いに有機的に結合されているだけではなく、前記活性層により多孔性基材内に存在する気孔構造が影響を受けることなくそのまま保持され、しかも、活性層そのもの内においても無機物粒子により均一な気孔構造が形成されていることが分かる（図１及び図２参照）。この気孔構造は、今後液体電解質の注入により埋められるが、これにより、無機物粒子同士または無機物粒子とバインダ一高分子との間における界面抵抗が格段に減るという効果が得られる。

３）本発明は、有機無機複合多孔性フィルムの構成成分である耐熱性基材と無機物粒子により熱的安全性を得ることができる。

すなわち、従来のポリオレフィン系の分離膜は、融点が１２０～１４０℃であるために高温において熱収縮が起こるが、前記有機無機複合多孔性フィルムは溶融温度が２００℃以上の多孔性基材と無機物粒子の耐熱性により高温における熱収縮が起こらない。このため、前記有機無機複合多孔性フィルムを分離膜として用いる電気化学素子においては、高温、過充電などの厳しい条件下でも正極／負極の内部短絡による安全性の低下が全く起こらないため、従来の電池に比べて極めて高い安全特性を示す。

４）従来の技術として、アルミナ（Al_2O_3）とシリカ（SiO_2）の混合層が形成されたＰＥＴ不織布（デグッサ社製）が開示されている。しかし、ここには、無機物粒子を支えながら結合するバインダ一高分子が全く用いられておらず、前記無機物粒子の粒径やこれらの均一性及びこれにより形成される気孔構造についての正確な認識が皆無であり、電池の性能低下が招かれていた（図４参照）。すなわち、無機物粒子の粒径がやや大きい場合には、同じ固形粉の含有量をもって製造される有無機塗布層が厚くなって機械的な物性が低下し、しかも、大き過ぎる気孔径により電池充放電時に内部短絡が起こる可能性が高くなる。さらに、前記無機物粒子を基材上に固定するバインダ一の不在により、最終的に製造されるフィルムの機械的な物性が低下し、しかも、実質的に電池の組立て工程、例えば、積層工程などを適用することが困難であった。これに対し、本発明においては、最終的に製造される有機無機複合多孔性フィルムの気孔度及び気孔径を調節することが、電池の性能調節に影響を及ぼす１要素であることを認識し、無機物粒子の粒径または無機物粒子とバインダ一高分子との組成比などを多様化させて有機無機複合多孔性フィルムを最適化させた。さらに、活性層成分として用いられるバインダ一高分子が無機物粒子同士、無機物粒子と耐熱性多孔性基材の表面及び基材中の気孔部の一部を結合して安定的に固定するバインダ一の役割を充実に果たすことにより、最終的に製造される有機無機複合多

孔性フィルムの機械的な物性の低下が防がれる。
５）前記有機無機複合多孔性フィルムの活性層成分である無機物粒子が高誘電率及び／またはリチウムイオン伝導能を有する場合、無機物粒子の耐熱性のみならず、リチウムイオン伝導度を高めることができることから、電池の性能アップを図ることができる。
６）また、前記有機無機複合多孔性フィルムの構成成分であるバインダ一高分子が優れた電解液の含浸率を有する場合、電池の組み立て後に注入される電解液は前記高分子に滲み込み、このように滲み込まれた電解液を保有する高分子は、電解質イオン伝導能を有することになる。このため、従来の有機無機複合電解質に比べて電気化学素子の性能を高めることができる。さらに、従来の疎水性ポリオレフィン系の分離膜に比べて電池用電解液への濡れ性が改善されるだけではなく、従来には困難であった電池用極性電解液の適用も可能になるというメリットがある。
７）加えて、前記高分子が電解液の含浸時にゲル化可能な高分子である場合、以降に注入される電解液と高分子が反応してゲル化することにより、ゲル状の有機無機複合電解質を形成することができる。このようにして形成された電解質は、従来のゲル状電解質に比べて製造工程が容易であり、しかも高いイオン伝導度及び電解液の含浸率を示すことから、電池の性能アップを図ることができる。
【誤訳訂正４】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００２２
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００２２】
前記多孔性基材はファイバ状であっても、膜状であっても良い。前記多孔性基材がファイバ状である場合には、多孔性ウェブを形成する不織布であって、長ファイバよりなるスパンボンドまたはメルトブロウン工法により形成されることが好ましい。
スパンボンド工法は、単一の連続工程を経るものであって、熱を受けて溶融されて長ファイバを形成し、熱い空気により延伸されてウェブを形成する。メルトブロウン工法は、ファイバが形成可能な高分子を数百個の小さなオリフィス状に形成された紡糸口金を介して紡糸する工程であって、直径が１０μｍ以下の微細ファイバが互いに結合して蜘蛛の巣状の構造を有する３次元的なファイバである。
本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムにおいて、多孔性基材の表面または基材中の気孔部の一部に形成される活性層成分のうち一つは、当業界において通常用いられる無機物粒子である。この無機物粒子は、無機物粒子同士間におけるインタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）を形成して微細気孔を形成する役割と、物理的な形体を保持する一種のスペーサの役割を兼ねる。さらに、前記無機物粒子の、通常、２００℃以上と高温になっても物理的な特性が変化しないという特性を有するため、形成された有機無機複合多孔性フィルムが優れた耐熱性を有する。
前記無機物粒子は、電気化学的に安定しているものであれば、その使用に特に制限がない。すなわち、本発明において使用可能な無機物粒子は、適用される電池の動作電圧の範囲（例えば、Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$を基準として０～５Ｖ）において酸化及び／または還元反応が起こらないものであれば、特に制限がない。特に、イオン伝導能を有する無機物粒子を用いる場合、電気化学素子内のイオン伝導度を高めて性能アップを図ることができるので、できる限りイオン伝導度が高いものが好ましい。さらに、前記無機物粒子が高い密度を有する場合、塗布時に分散し難いだけではなく、電池の製造時に重量が増えるなどの不具合が生じるため、できる限り密度が低いものが好ましい。なおかつ、誘電率が高い無機物である場合、液体電解質内の電解質塩、例えば、リチウム塩の解離度の増加に寄与して電解液のイオン伝導度を高めることができる。
【誤訳訂正５】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００２７

【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００２７】
前記無機物粒子の直径には制限がないが、均一な厚さのフィルムを形成すると共に、適切な空隙率を得るために、できる限り０．００１ないし１０μｍの範囲であることが好ましい。前記無機物粒子の直径が０．００１μｍ未満であれば、分散性が低下して有機無機複合多孔性フィルムの物性を調節し難く、１０μｍを超えると、同じ固形粉の含有量をもって製造される有機無機複合多孔性フィルムが厚くなって機械的な物性が低下してしまう。さらに、大き過ぎる気孔径により電池の充放電時に内部短絡が起こる可能性が高くなる。
前記無機物粒子の含有量は、有機無機複合多孔性フィルムを構成する無機物粒子とバインダ一高分子の混合物１００重量％当たり５０ないし９９重量％の範囲であることが好ましく、特に、６０ないし９５重量％であることが一層好ましい。前記無機物粒子の含有量が５０重量％未満であれば、高分子の含有量が高過ぎて無機物粒子間に形成されるインタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）の減少により気孔径及び気孔度が下がり、最終的に電池の性能劣化が招かれる恐れがある。
その一方、前記無機物粒子の含有量が９９重量％を超えると、高分子の含有量が低過ぎて無機物同士の接着力が弱くなり、最終的に有機無機複合多孔性フィルムの機械的な物性が低下する。
【誤訳訂正６】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００３２
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００３２】
多孔性基材上に無機物粒子とバインダ一高分子の混合物を塗布して形成された本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、上述したように、多孔性基材そのもの内に気孔部が含まれているだけではなく、基材上に形成された無機物粒子同士間におけるインタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）により基材と活性層の両方ともに気孔構造が形成されることになる。前記有機無機複合多孔性フィルムの気孔径及び気孔度は、主として無機物粒子の直径によるが、例えば、粒径が１μｍ以下の無機物粒子を用いる場合に形成される気孔も１μｍ以下となる。このような気孔構造は、以降に電解液の注液により埋められ、この充填された電解液は、イオン伝導の役割を果たす。このため、前記気孔径及び気孔度は、有機無機複合多孔性フィルムのイオン伝導度を調節する上で重要な要素である。本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムの気孔径及び気孔度は、それぞれ０．０１ないし１０μｍ、５ないし９５％の範囲であることが好ましい。
【誤訳訂正７】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００７７
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００７７】
実験の結果、高誘電率の無機物粒子またはリチウムイオン伝導能を有する無機物粒子及びバインダ一高分子の組成比が１０：９０重量比（％）である有機無機複合多孔性フィルムをそれぞれ分離膜として用いた比較例２及び比較例３の電池は、本発明の全ての実施例に従い製造された有機無機複合多孔性フィルム及び従来のポリオレフィン系の分離膜を用いた電池に比べて放電速度別の容量が著しく低下していた（表３参照）。これは、無機物粒子の量が高分子に比べて相対的に減ったために無機物粒子同士間におけるインタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）により形成された気孔径及び気孔度が格段に下がり、電池の性能低下が招かれていることを意味する。