



(21)申請案號：104117955 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 03 日

(51)Int. Cl. : C08L79/08 (2006.01) C08G73/10 (2006.01)
C08J5/18 (2006.01) C08J9/26 (2006.01)
C08J7/00 (2006.01) H01M2/14 (2006.01)
H01M10/52 (2010.01)

(30)優先權：2014/06/20 日本 2014-127181

(71)申請人：東京應化工業股份有限公司 (日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：川村芳次 KAWAMURA, YOSHITSUGU (JP)；水木秀行 MIZUKI, HIDEYUKI (JP)；杉山真也 SUGIYAMA, SHINYA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：12 共 69 頁

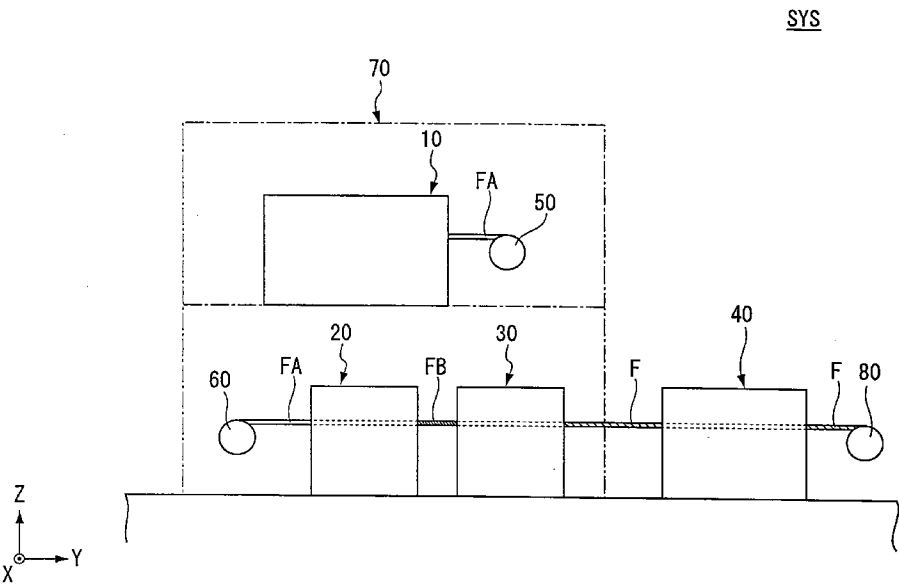
(54)名稱
醃亞胺系樹脂膜製造系統及醃亞胺系樹脂膜製造方法

(57)摘要

本發明係有效率製造開孔率優異之高品質的醃亞胺系樹脂膜。

具備：由將含有聚醃胺酸、聚醃亞胺、聚醃胺醃亞胺或聚醃胺之樹脂材料(A1)及微粒子(A2)的未燒成膜(FA)，進行燒成所得之燒成膜(FB)中，除去微粒子(A2)，形成多孔性樹脂膜(F)的膜形成單元(70)；及將多孔性樹脂膜(F)之一部分溶解的化學蝕刻單元(40)。

圖 1



- SYS . . . 製造系統
- F . . . 多孔性樹脂膜 (醃亞胺系樹脂膜)
- FA . . . 未燒成膜
- FB . . . 燒成膜
- 10 . . . 塗佈單元
- 20 . . . 燒成單元
- 30 . . . 除去單元
- 40 . . . 化學蝕刻單元
- 50 . . . 捲繞部
- 60 . . . 送出部
- 70 . . . 膜形成單元
- 80 . . . 捲繞部

發明摘要

※申請案號：104117955

※申請日：104 年 06 月 03 日

※IPC 分類：

C08L79/08(2006.01)
C08G73/10(2006.01)
C08J5/18(2006.01)
C08J9/26(2006.01)
C08J7/00(2006.01)
H01M2/14(2006.01)
H01M10/052(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

醃亞胺系樹脂膜製造系統及醃亞胺系樹脂膜製造方法

【中文】

本發明係有效率製造開孔率優異之高品質的醃亞胺系樹脂膜。

具備：由將含有聚醃胺酸、聚醃亞胺、聚醃胺醃亞胺或聚醃胺之樹脂材料（A1）及微粒子（A2）的未燒成膜（FA），進行燒成所得之燒成膜（FB）中，除去微粒子（A2），形成多孔性樹脂膜（F）的膜形成單元（70）；及將多孔性樹脂膜（F）之一部分溶解的化學蝕刻單元（40）。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

SYS：製造系統

F：多孔性樹脂膜（醃亞胺系樹脂膜）

FA：未燒成膜

FB：燒成膜

10：塗佈單元

20：燒成單元

30：除去單元

40：化學蝕刻單元

50：捲繞部

60：送出部

70：膜形成單元

80：捲繞部

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

醯亞胺系樹脂膜製造系統及醯亞胺系樹脂膜製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明係有關醯亞胺系樹脂膜製造系統及醯亞胺系樹脂膜製造方法。

【先前技術】

[0002] 二次電池之一種的鋰離子電池係於被浸漬於電解液之正極與負極之間，配置分隔膜，形成藉由分隔膜防止正極與負極之間直接電接觸的構造。正極使用鋰過渡金屬氧化物，負極使用例如鋰或碳（石墨）等。充電時，鋰離子由正極通過分隔膜，往負極移動，放電時，鋰離子由負極通過分隔膜，往正極移動。這種分隔膜，近年則使用耐熱性高，且安全性高之多孔性聚醯亞胺膜所構成的分隔膜已為人知（例如參照專利文獻 1 等）。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0003] 〔專利文獻 1〕日本特開 2011-111470 號公報

【發明內容】

〔發明概要〕

〔發明欲解決的課題〕

[0004] 但是以往之多孔性的聚醯亞胺膜，在多孔部之開孔率仍不足，有時會妨礙鋰離子之移動。因此，多孔性之聚醯亞胺膜作為分隔膜使用時，有電池之內部電阻變高的問題。又，不限於聚醯亞胺膜，而醯亞胺系樹脂膜也要求開孔率優異之高品質的多孔性膜。

[0005] 有鑑於以上的情形，本發明之目的係提供可有效率地製造開孔率優異之高品質的醯亞胺系樹脂膜的醯亞胺系樹脂膜製造系統及醯亞胺系樹脂膜製造方法。

〔用以解決課題之手段〕

[0006] 本發明之第 1 態樣之醯亞胺系樹脂膜製造系統，其係製造多孔性之醯亞胺系樹脂膜的製造系統，具備：由含有聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺、及微粒子之膜中，除去微粒子，形成多孔性之醯亞胺系樹脂膜的膜形成單元；及將醯亞胺系樹脂膜之一部分溶解的化學蝕刻單元。

[0007] 本發明之第 2 態樣之醯亞胺系樹脂膜製造方法，其係製造多孔性之醯亞胺系樹脂膜之製造方法，包含：由含有聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺、及微粒子之膜中，除去微粒子，形成多孔性之醯亞胺系樹脂膜者；及進行將醯亞胺系樹脂膜之一部分溶解之化學蝕刻處理。

〔發明效果〕

[0008] 依據本發明之態樣時，可有效率地製造開孔率優異之高品質的醯亞胺系樹脂膜。

【圖式簡單說明】

[0009]

〔圖 1〕表示本發明之實施形態之製造系統之一例的圖。

〔圖 2〕表示本實施形態之膜形成單元之一例的圖。

〔圖 3〕表示設置於本實施形態之塗佈單元之噴嘴之一例的圖。

〔圖 4〕表示本實施形態之捲繞部之一例的斜視圖。

〔圖 5〕表示本實施形態之燒成單元之一例的斜視圖。

〔圖 6〕表示本實施形態之化學蝕刻單元之一例的斜視圖。

〔圖 7〕以模式表示本實施形態之化學蝕刻單元之一例的圖。

〔圖 8〕表示本實施形態之捲繞部之一例的斜視圖。

〔圖 9〕表示本實施形態之醯亞胺系樹脂膜之製造過程之一例的圖。

〔圖 10〕表示變形例之製造系統之一例的圖。

〔圖 11〕表示變形例之捲繞裝置之一例的圖。

〔圖 12〕表示實施形態之分隔膜之一例的圖。

【實施方式】**〔實施發明之形態〕**

[0010] 以下參照圖面說明本發明之實施形態。以下使用 XYZ 座標系，說明圖中的方向。此 XYZ 座標系中，與水平面平行的平面作為 XY 平面。與此 XY 平面平行的一方向標記為 X 方向，與 X 方向正交之方向標記為 Y 方向。又，與 XY 平面垂直的方向標記為 Z 方向。X 方向、Y 方向及 Z 方向之各自在圖中之箭頭方向為+方向，與箭頭方向相反的方向為-方向者來說明。

[0011] 圖 1 表示製造系統 SYS 之一例的圖。圖 1 所示之製造系統 SYS 係製造多孔性樹脂膜 F（多孔性之醃亞胺系樹脂膜）者。製造系統 SYS 具備：塗佈特定之塗佈液，形成未燒成膜 FA 的塗佈單元 10、將未燒成膜 FA 進行燒成形成燒成膜 FB 的燒成單元 20、自燒成膜 FB 中除去微粒子，形成多孔性樹脂膜 F 的除去單元 30、除去多孔性樹脂膜 F 之一部分的化學蝕刻單元 40 及統合控制上述各單元的控制裝置（無圖示）。又，塗佈單元 10、燒成單元 20 及除去單元 30 係構形成成多孔性樹脂膜 F 之膜形成單元 70。

[0012] 製造系統 SYS 例如於上下 2 階層所構成，塗佈單元 10 被配置於 2 階部分，燒成單元 20、除去單元 30 及化學蝕刻單元 40 被配置於 1 階部分。配置於相同一階之燒成單元 20、除去單元 30 及化學蝕刻單元 40，例如在

Y 方向排列配置，但是不限於此，例如也可於 X 方向或 X 方向與 Y 方向之合成方向排列配置。

[0013] 製造系統 SYS 之階層構造或各階之各單元的配置等，不限定於上述者，例如塗佈單元 10 及燒成單元 20 可配置於 2 階部分，除去單元 30 及化學蝕刻單元 40 可被置於 1 階部分。又，所有的單元也可配置於同一階。此時，各單元可一列配置或可以複數列配置。又，所有的單元也可配置於不同階層。

[0014] 製造系統 SYS 中，未燒成膜 FA 形成帶狀。塗佈單元 10 之 +Y 側（未燒成膜 FA 之搬送方向的前方）設置將帶狀之未燒成膜 FA 捲繞成捲筒狀之捲繞部 50。燒成單元 20 之 -Y 側（未燒成膜 FA 之搬送方向的後方）設置將捲筒狀之未燒成膜 FA 往燒成單元 20 送出之送出部 60。化學蝕刻單元 40 之 +Y 側（多孔性樹脂膜 F 之搬送方向的前方）設置將多孔性樹脂膜 F 捲繞成捲筒狀的捲繞部 80。

[0015] 如此，由送出部 60 經由燒成單元 20、除去單元 30 及化學蝕刻單元 40，至捲繞部 80 為止之區間（1 階部分），係藉由所謂的捲對捲（roll-to-roll）方式來處理。因此，此區間係未燒成膜 FA、燒成膜 FB 及多孔性樹脂膜 F 之各膜以連續狀態被搬送。

[0016]

〔塗佈液〕

在此，說明各單元之前，針對成為多孔性樹脂膜 F 之

原料的塗佈液進行說明。塗佈液包含特定之樹脂材料、微粒子及溶劑。特定之樹脂材料，例如可列舉聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、或聚醯胺。溶劑可使用可溶解此等之樹脂材料的有機溶劑。

[0017] 本實施形態中，塗佈液可使用微粒子之含有率不同之 2 種類的塗佈液（第 1 塗佈液及第 2 塗佈液）。具體而言，第 1 塗佈液係以微粒子之含有率高於第 2 塗佈液來調製。藉此，可擔保未燒成膜 FA、燒成膜 FB 及多孔性樹脂膜 F 之強度及柔軟性。又，藉由設置微粒子之含有率較低的層，可達成降低多孔性樹脂膜 F 之製造成本。

[0018] 例如，第 1 塗佈液中，以 19:81~45:65 之體積比含有樹脂材料與微粒子。又，第 2 塗佈液中，以 20:80~50:50 之體積比含有樹脂材料與微粒子。但是以第 1 塗佈液之微粒子之含有率高於第 2 塗佈液之微粒子之含有率，來設定體積比。各樹脂材料之體積係使用各樹脂材料之質量乘以其比重所得的值。

[0019] 上述的情形，將第 1 塗佈液之體積全體設定為 100 時，微粒子之體積為 65 以上時，粒子為均勻分散，又，微粒子之體積為 81 以內時，粒子彼此不會凝聚而分散。因此，多孔性樹脂膜 F 可均勻形成孔。又，微粒子之體積比率在此範圍內時，可確保未燒成膜 FA 成膜時之剝離性。

[0020] 將第 2 塗佈液之體積全體設定為 100 時，微粒子之體積為 50 以上時，微粒子單體為均勻分散，又，

微粒子之體積為 80 以內時，微粒子彼此不會凝聚，又，表面也不會產生龜裂等，因此，可安定形成電特性良好的多孔性樹脂膜 F。

[0021] 上述 2 種類的塗佈液係例如藉由將預先分散有微粒子之溶劑與聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺以任意之比率混合來調製。又，也可在預先分散有微粒子之溶劑中，使聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺進行聚合來調製。例如可藉由在預先分散有微粒子之有機溶劑中，使四羧酸二酐及二胺進行聚合成為聚醯胺酸，或再進行醯亞胺化成為聚醯亞胺來製造。

[0022] 塗佈液之黏度，最終較佳為 300~2000cP，更佳為 400~1500cP 之範圍，又更佳為 600~1200cP 之範圍。塗佈液之黏度在此範圍內時，可均勻成膜。

[0023] 上述塗佈液中，將微粒子與聚醯胺酸或聚醯亞胺進行乾燥作為未燒成膜 FA 時，微粒子之材質為後述無機材料時，以微粒子/聚醯亞胺之比率成為 2~6（質量比），來混合微粒子與聚醯胺酸或聚醯亞胺即可。更佳為 3~5（質量比）。微粒子之材質為後述有機材料時，以微粒子/聚醯亞胺之比率成為 1~3.5（質量比），來混合微粒子與聚醯胺酸或聚醯亞胺即可。更佳為 1.2~3（質量比）。又，作為未燒成膜 FA 時，以微粒子/聚醯亞胺之體積比率成為 1.5~4.5，來混合微粒子與聚醯胺酸或聚醯亞胺即可。更佳為 1.8~3（體積比）。作為未燒成膜 FA 時，微粒子/聚醯亞胺之質量比或體積比在下限值以上

時，分隔膜可得到適當密度的孔，在上限值以下時，不會產生黏度之增加或膜中之龜裂等之問題，可安定成膜。取代聚醯胺酸或聚醯亞胺，樹脂材料為聚醯胺醯亞胺或聚醯胺時，質量比也與上述同樣。

[0024] 以下具體說明各樹脂材料。

< 聚醯胺酸 >

本實施形態所用的聚醯胺酸係使任意之四羧酸二酐與二胺聚合所得者，無特別限定皆可使用。四羧酸二酐及二胺之使用量並無特殊限定，相對於四羧酸二酐 1 莫耳，較佳為使用二胺 0.50~1.50 莫耳，更佳為使用 0.60~1.30 莫耳，特佳為使用 0.70~1.20 莫耳。

[0025] 四羧酸二酐可適宜選擇自以往作為聚醯胺酸之合成原料使用的四羧酸二酐。四羧酸二酐可為芳香族四羧酸二酐、亦可為脂肪族四羧酸二酐，但是由所得之聚醯亞胺樹脂的耐熱性的觀點而言，較佳為使用芳香族四羧酸二酐。四羧酸二酐亦可組合 2 種以上使用。

[0026] 芳香族四羧酸二酐之較佳的具體例，可列舉苯均四酸二酐、1,1-雙（2,3-二羧基苯基）乙烷二酐、雙（2,3-二羧基苯基）甲烷二酐、雙（3,4-二羧基苯基）甲烷二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯基四羧酸二酐、2,2,6,6-聯苯基四羧酸二酐、2,2-雙（3,4-二羧基苯基）丙烷二酐、2,2-雙（2,3-二羧基苯基）丙烷二酐、2,2-雙（3,4-二羧基苯基）-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2-雙（2,3-二羧基苯基）-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二

酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4-(p-伸苯基二氧)二鄰苯二甲酸二酐、4,4-(m-伸苯基二氧)二鄰苯二甲酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐、9,9-雙鄰苯二甲酸酐蒽、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐等。脂肪族四羧酸二酐，可列舉例如乙烯四羧酸二酐、丁烷四羧酸二酐、環戊烷四羧酸二酐、環己烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環己烷四羧酸二酐等。此等之中，由價格、獲得容易性等而言，較佳為3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐及苯均四酸二酐。又，此等四羧酸二酐亦可單獨或混合二種以上使用。

[0027] 二胺可適宜選擇自以往作為聚醯胺酸之合成原料使用的二胺。二胺可為芳香族二胺、亦可為脂肪族二胺，但是就所得之聚醯亞胺樹脂的耐熱性之觀點而言，較佳為芳香族二胺。此等二胺亦可組合2種以上使用。

[0028] 芳香族二胺，可列舉鍵結有1個或2~10個左右之苯基的二胺基化合物。具體而言為苯二胺及其衍生物、二胺基聯苯化合物及其衍生物、二胺基二苯化合物及其衍生物、二胺基三苯化合物及其衍生物、二胺基萘及其衍生物、胺基苯基胺基二氫茚(Indane)及其衍生物、二胺基四苯化合物及其衍生物、二胺基六苯化合物及其衍生物

物、cardo 型第二胺衍生物。

[0029] 苯二胺為 m-苯二胺、p-苯二胺等，苯二胺衍生物為鍵結有甲基、乙基等之烷基的二胺，例如 2,4-二胺基甲苯、2,4-三苯二胺等。

[0030] 二胺基聯苯化合物係 2 個胺基苯基以苯基彼此間鍵結者。例如為 4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙（三氟甲基）聯苯等。

[0031] 二胺基二苯化合物係 2 個胺基苯基經由其他基，而以苯基彼此間鍵結者。鍵結為醚鍵、磺醯基鍵、硫醚鍵、以伸烷基或其衍生物基之鍵結、亞胺基鍵、偶氮鍵、氧化膦鍵、醯胺鍵、伸脲基鍵等。伸烷基鍵係碳數為 1~6 左右者，其衍生物基係伸烷基之 1 個以上之氫原子被鹵素原子等取代者。

[0032] 二胺基二苯化合物之例，可列舉 3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基磺、3,4'-二胺基二苯基磺、4,4'-二胺基二苯基磺、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、2,2-雙（p-胺基苯基）丙烷、2,2'-雙（p-胺基苯基）六氟丙烷、4-甲基-2,4-雙（p-胺基苯基）-1-戊烯、4-甲基-2,4-雙（p-胺基苯基）-2-戊烯、亞胺基二苯胺、4-甲基-2,4-雙（p-胺基苯基）戊烷、雙（p-胺基苯基）氧化膦、4,4'-二胺基偶氮苯、4,4'-二胺基二苯基脲、4,4'-二胺基二苯基醯胺、1,4-

雙（4-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（4-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（3-胺基苯氧基）苯、4,4'-雙（4-胺基苯氧基）聯苯、雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕砒、雙〔4-（3-胺基苯氧基）苯基〕砒、2,2-雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕六氟丙烷等。

[0033] 此等之中，就價格、獲得容易性等而言，較佳為 p-苯二胺、m-苯二胺、2,4-二胺基甲苯及 4,4'-二胺基二苯基醚。

[0034] 二胺基三苯化合物係 2 個胺基苯基與 1 個伸苯基均經由其他的基鍵結者，其他的基係選擇與二胺基二苯化合物相同者。二胺基三苯化合物之例，可列舉 1,3-雙（m-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（p-胺基苯氧基）苯、1,4-雙（p-胺基苯氧基）苯等。

[0035] 二胺基萘之例，可列舉 1,5-二胺基萘及 2,6-二胺基萘。

[0036] 胺基苯基胺基二氫茛之例，可列舉 5 或 6-胺基-1-（p-胺基苯基）-1,3,3-三甲基二氫茛。

[0037] 二胺基四苯化合物之例，可列舉 4,4'-雙（p-胺基苯氧基）聯苯、2,2'-雙〔p-（p'-胺基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2'-雙〔p-（p'-胺基苯氧基）聯苯基〕丙烷、2,2'-雙〔p-（m-胺基苯氧基）苯基〕二苯甲酮等。

[0038] cardo 型第二胺衍生物可列舉 9,9-雙苯胺茛等。

[0039] 脂肪族二胺例如可為碳數為 2~15 左右者，具

體而言可列舉五亞甲二胺、六亞甲二胺、七亞甲二胺等。

[0040] 再者，亦可為此等二胺之氫原子被由鹵素原子、甲基、甲氧基、氰基、苯基等群中選擇之至少 1 種的取代基取代的化合物。

[0041] 本實施形態所用之製造聚醯胺酸的手段並無特殊限制，例如可使用於有機溶劑中，使酸、二胺成分反應的方法等習知的手法。

[0042] 四羧酸二酐與二胺之反應，通常在有機溶劑中進行。四羧酸二酐與二胺之反應所使用之有機溶劑，只要可溶解四羧酸二酐及二胺，且不與四羧酸二酐及二胺反應者，則無特別限定。有機溶劑可單獨或混合 2 種以上使用。

[0043] 四羧酸二酐與二胺之反應所用的有機溶劑之例，可列舉 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基己內醯胺、N,N,N',N'-四甲基脲等之含氮極性溶劑； β -丙內酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯等之內酯系極性溶劑；二甲基亞砷；乙腈；乳酸乙酯、乳酸丁酯等之脂肪酸酯類；二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二噁烷、四氫呋喃、甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯等之醚類；甲酚類等之酚系溶劑。此等有機溶劑可單獨或混合 2 種以上使用。有機溶劑之使用量並無特別限定，但較佳為使生成之聚醯胺酸的含量為 5~50 質量%。

[0044] 此等有機溶劑之中，就生成之聚醯胺酸的溶解性而言，較佳為 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基己內醯胺、N,N,N',N'-四甲基脲等之含氮極性溶劑。

[0045] 聚合溫度一般為 -10~120℃、較佳為 5~30℃。聚合時間雖依所使用之原料組成而異，通常為 3~24Hr（小時）。又，如此條件下所得到之聚醯胺酸之有機溶劑溶液的固有黏度，較佳為 1000~10 萬 cP（百分泊）、又更佳為 5000~7 萬 cP 之範圍。

[0046]

< 聚醯亞胺 >

本實施形態所用之聚醯亞胺，只要可溶解塗佈液所使用之有機溶劑的可溶性聚醯亞胺，則其結構或分子量並無限定，可使用習知者。關於聚醯亞胺，亦可於側鏈具有羧基等之可縮合的官能基或於燒成時會促進交聯反應等之官能基。

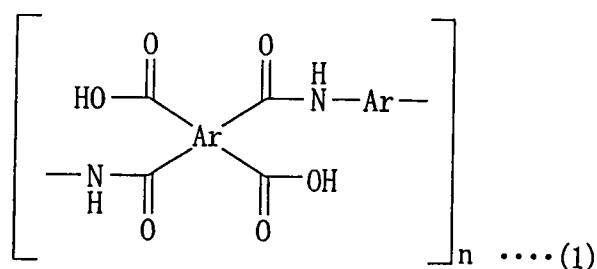
[0047] 為了成為可溶於有機溶劑的聚醯亞胺，可使用於主鏈導入柔軟之彎曲構造用之單體，例如可使用乙二胺、六亞甲二胺、1,4-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷等之脂肪族二胺；2-甲基-1,4-苯二胺、o-聯甲苯胺、m-聯甲苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺等之芳香族二胺；聚氧乙烯二胺、聚氧丙烯二胺、聚氧丁烯二胺等之聚氧化烯二胺；

聚矽氧烷二胺；2,3,3',4'-氧二鄰苯二甲酸酐、3,4,3',4'-氧二鄰苯二甲酸酐、2,2-雙（4-羥基苯基）丙烷二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四羧酸二酐等。又，亦可使用具有提高對有機溶劑之溶解性的官能基之單體，例如可使用2,2'-雙（三氟甲基）-4,4'-二胺基聯苯、2-三氟甲基-1,4-苯二胺等之氟化二胺。此外，除了提高上述聚醯亞胺之溶解性用的單體外，於不阻礙溶解性之範圍內，可併用與上述聚醯胺酸之欄所記載者相同的單體。

[0048] 本發明所用之製造可溶解於有機溶劑之聚醯亞胺的手段，並無特別限定，例如可使用將聚醯胺酸進行化學醯亞胺化或加熱醯亞胺化，使溶解於有機溶劑之方法等之習知手法。這種聚醯亞胺，可列舉脂肪族聚醯亞胺（全脂肪族聚醯亞胺）、芳香族聚醯亞胺等，較佳為芳香族聚醯亞胺。芳香族聚醯亞胺可為將具有如式（1）所示之重複單位的聚醯胺酸藉由熱或化學閉環反應而取得者、或將具有如式（2）所示之重複單位的聚醯亞胺溶解於溶劑者。式中 Ar 表示芳基。

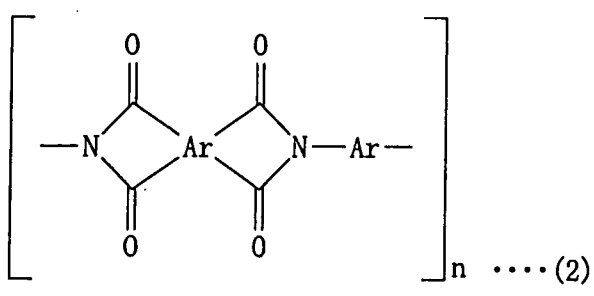
[0049]

【化1】



[0050]

【化2】



[0051]

< 聚醯胺醯亞胺 >

本實施形態所使用的聚醯胺醯亞胺，只要是可溶解於塗佈液所使用之有機溶劑的可溶性聚醯胺醯亞胺，則不限制其構造或分子量，可使用習知者。關於聚醯胺醯亞胺，亦可於側鏈具有羧基等的可縮合的官能基或燒成時促進交聯反應等的官能基。

[0052] 本實施形態所使用之聚醯胺醯亞胺，無特別限制地可使用使任意偏苯三甲酸酐與二異氰酸酯反應而得到者、或將藉由任意偏苯三甲酸酐的反應性衍生物與二胺之反應得到的前驅物聚合物進行醯亞胺化而得者。

[0053] 上述任意的偏苯三甲酸酐或其反應性衍生物，可列舉例如偏苯三甲酸酐、偏苯三甲酸酐氯化物等的偏苯三甲酸酐鹵素化物、偏苯三甲酸酐酯等。

[0054] 二異氰酸酯可列舉例如間伸苯基二異氰酸酯、p-伸苯基二異氰酸酯、4,4'-氧基雙（苯基異氰酸酯）、4,4'-二異氰酸酯二苯基甲烷、雙〔4-（4-異氰酸酯苯氧基）苯基〕砜、2,2'-雙〔4-（4-異氰酸酯苯氧基）苯基〕丙烷等。

[0055] 二胺可列舉與在前述聚醯胺酸之說明中所例示者相同者。

[0056]

< 聚醯胺 >

聚醯胺較佳為由二羧酸與二胺所得之聚醯胺，特佳為芳香族聚醯胺。

[0057] 二羧酸可列舉馬來酸、富馬酸、伊康酸、甲基馬來酸、二甲基馬來酸、苯基馬來酸、氯馬來酸、二氯馬來酸、氟馬來酸、苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸及聯苯甲酸（Diphenic acid）等。

[0058] 二胺可列舉與在前述聚醯胺酸之說明中所例示者同樣者。

[0059]

< 微粒子 >

接著，說明微粒子。微粒子可使用例如真球率高，且粒徑分布指數小者。這種微粒子於液體中之分散性優，成為互不凝集的狀態。微粒子的粒徑（平均直徑），例如可設定為 100~2000nm 左右。藉由使用如上述微粒子，在其後的步驟去除微粒子，可使所得之多孔性樹脂膜 F 的孔徑一致。可使施加於藉由多孔性樹脂膜 F 形成之分隔膜的電場均勻化。

[0060] 微粒子之材質，只要不溶於塗佈液所含之溶劑，且在其後步驟可自多孔性樹脂膜 F 中去除的材質時，無特別限定，可採用習知者。例如，無機材料可列舉二氧

化矽 (silica)、氧化鈦、氧化鋁 (Al_2O_3) 等之金屬氧化物。有機材料可列舉高分子量烯烴 (聚丙稀、聚乙稀等)、聚苯乙稀、環氧樹脂、纖維素、聚乙稀醇、聚乙稀丁醛 (polyvinyl butyral)、聚酯、聚甲基丙稀酸甲酯、聚醚等之有機高分子微粒子。微粒子之一例可列舉 (單分散) 球狀二氧化矽粒子等之矽溶膠、碳酸鈣等。此時, 可使多孔性樹脂膜 F 之孔徑更均勻。

[0061] 又, 第 1 塗佈液所含有之微粒子與第 2 塗佈液所含有之微粒子, 在真球率、粒徑、材料等之各方面可相同或彼此相異。第 1 塗佈液所含有之微粒子, 其粒徑分布指數比第 2 塗佈液所含有之微粒子小或相同較佳。或第 1 塗佈液所含有之微粒子, 其真球率比第 2 塗佈液所含有之微粒子小或相同較佳。又, 第 1 塗佈液所含有之微粒子, 其微粒子之粒徑 (平均直徑) 比第 2 塗佈液所含有之微粒子小為佳, 特別是第 1 塗佈液所含有之微粒子為 100~1000nm (更佳為 100~600nm), 第 2 塗佈液所含有之微粒子為 500~2000nm (更佳為 700~2000nm) 較佳。第 1 塗佈膜所含有之微粒子之粒徑藉由使用比第 2 塗佈液所含有之微粒子之粒徑小者, 可使多孔性樹脂膜 F 表面之孔之開口比例高且均勻。又, 相較於多孔性樹脂膜 F 全體作為第 1 塗佈液所含有之微粒子之粒徑的情形, 可更提高膜的強度。

[0062] 又, 上述塗佈液除了特定之樹脂材料、微粒子及溶劑外, 必要時也可含有脫模劑、分散劑、縮合劑、

鹽亞胺化劑、界面活性劑等各種的添加劑。

[0063]

〔塗佈單元〕

塗佈單元 10 具有搬送部 11、第 1 噴嘴 12、第 2 噴嘴 13、乾燥部 14 及剝離部 15。

搬送部 11 具有搬送基材（基材）S、基材送出滾輪 11a、支撐滾輪 11b~11d、基材捲繞滾輪 11e 及搬出滾輪 11f。

[0064] 搬送基材 S 係形成帶狀。搬送基材 S 係由基材送出滾輪 11a 送出，具有張力地跨掛於支撐滾輪 11b~11d，藉由基材捲繞滾輪 11e 捲繞。搬送基材 S 之材質，例如可列舉聚對苯二甲酸乙二酯（PET）等，但是不限於此等，也可為不銹鋼等之金屬材料。

[0065] 各滾輪 11a~11f 例如形成圓筒狀，各自與 X 方向平行配置。又，各滾輪 11a~11f 不限於與 X 方向平行的配置，至少 1 個為對於 X 方向，可以傾斜配置。例如，各滾輪 11a~11f 可以成為與 Z 方向平行配置，Z 方向之高度位置可相同來配置。此時，搬送基材 S 係對於水平面（XY 平面），以直立狀態沿著水平面移動。

[0066] 基材送出滾輪 11a 係以纏繞有搬送基材 S 的狀態來配置。支撐滾輪 11b 係配置於基材送出滾輪 11a 之 +Z 側，同時被配置於比基材送出滾輪 11a 更靠近 -Y 側。又，支撐滾輪 11c 係配置於支撐滾輪 11b 之 +Z 側，同時被配置於比支撐滾輪 11b 更靠近 +Y 側。藉由此 3 個滾輪

（基材送出滾輪 11a、支撐滾輪 11b、11c）之配置，搬送基材 S 係以含有支撐滾輪 11b 之 -Y 側端部的面支撐。

[0067] 又，支撐滾輪 11d 係配置於支撐滾輪 11c 之 +Y 側，同時被配置於支撐滾輪 11c 之 -Z 側。此時，藉由支撐滾輪 11b~11d 之 3 個滾輪之配置，搬送基材 S 係以含有支撐滾輪 11c 之 +Z 側端部的面支撐。

[0068] 又，支撐滾輪 11d 可被置於與支撐滾輪 11c 之高度位置（Z 方向之位置）大致同等高度位置。此時，搬送基材 S 係由支撐滾輪 11c 朝向支撐滾輪 11d，以與 XY 平面大致平行的狀態，被送至 +Y 方向。

[0069] 基材捲繞滾輪 11e 係被配置於支撐滾輪 11d 之 -Z 側。由支撐滾輪 11d 朝向基材捲繞滾輪 11e，搬送基材 S 係被送至 -Z 方向。搬出滾輪 11f 係被配置於支撐滾輪 11d 之 +Y 側，且 -Z 側。搬出滾輪 11f 係將以乾燥部 14 形成的未燒成膜 FA 送至 +Y 方向。此未燒成膜 FA 藉由搬出滾輪 11f，搬出至塗佈單元 10 之外部。

[0070] 上述滾輪 11a~11f 不限於圓筒形，也可形成錐型之冠部（CROWN）。此時，對於滾輪 11a~11f 之撓曲補正有用，搬送基材 S 或後述之未燒成膜 FA 可與滾輪 11a~11f 均等接觸。又，滾輪 11a~11f 也可形成輻射型之冠部。此時，可有效防止搬送基材 S 或未燒成膜 FA 之蛇行。又，滾輪 11a~11f 也可形成凹（CONCAVE）型之冠部（X 方向之中央部為凹形彎曲的部分）。此時，可將張力賦予 X 方向，且同時將搬送基材 S 或未燒成膜 FA 進行

搬送，故可有效防止皺紋之發生。對於以下的滾輪，也可與上述同樣，為具有錐型、輻射型、凹型等之冠部的構成。

[0071] 圖 2 (a) 表示第 1 噴嘴 12 之一例的斜視圖。如圖 1 及圖 2 (a) 所示，第 1 噴嘴 12 係於搬送基材 S 形成第 1 塗佈液 Q1 之塗佈膜（以下為第 1 塗佈膜 F1）。第 1 噴嘴 12 具有吐出第 1 塗佈液 Q1 之吐出口 12a。例如以長度方向與搬送基材 S 之 X 方向之尺寸大致相同來形成吐出口 12a。

[0072] 第 1 噴嘴 12 係配置於吐出位置 P1。吐出位置 P1 係在相對於支撐滾輪 11b 為-Y 方向上的位置。第 1 噴嘴 12 係吐出口 12a 朝向+Y 方向，以傾斜來配置。因此，吐出口 12a 係朝向搬送基材 S 之中，以支撐滾輪 11b 之-Y 側端部支撐的部分。第 1 噴嘴 12 係對於此搬送基材 S，由吐出口 12a 沿著水平方向吐出第 1 塗佈液 Q1。

[0073] 圖 2 (b) 係表示第 2 噴嘴 13 之一例的斜視圖。如圖 1 及圖 2 (b) 所示，第 2 噴嘴 13 係在搬送基材 S 上，與第 1 塗佈膜 F1 重疊形成第 2 塗佈液 Q2 之塗佈膜（以下為第 2 塗佈膜 F2）。第 2 噴嘴 13 具有吐出第 2 塗佈液 Q2 之吐出口 13a。例如以長度方向與搬送基材 S 之 X 方向之尺寸大致相同來形成吐出口 13a。

[0074] 第 2 噴嘴 13 配置於吐出位置 P2。吐出位置 P2 係在相對於支撐滾輪 11c 為+Z 方向上之位置。第 2 噴嘴 13 係吐出口 13a 朝向-Z 方向來配置。因此，吐出口

13a 係朝向搬送基材 S 之中，以支撐滾輪 11c 之 +Z 側端部支撐的部分。第 2 噴嘴 13 係對於此搬送基材 S，由吐出口 13a 沿著重力方向吐出第 2 塗佈液 Q2。

[0075] 又，第 1 噴嘴 12 及第 2 噴嘴 13 也可為可往 X 方向、Y 方向及 Z 方向之中至少一方向移動。又，第 1 噴嘴 12 及第 2 噴嘴 13 也可設置成可繞著與 X 方向平行之軸線旋轉。又，第 1 噴嘴 12 及第 2 噴嘴 13 不吐出塗佈液時，配置於無圖示之待機位置，吐出塗佈液時，可由待機位置分別移動至上述吐出位置 P1、P2。又，可設置第 1 噴嘴 12 及第 2 噴嘴 13 進行預備吐出動作的部分。

[0076] 第 1 噴嘴 12 及第 2 噴嘴 13 各自經由連接配管（無圖示）等，與塗佈液供給源（無圖示）連接。第 1 噴嘴 12 及第 2 噴嘴 13 例如在內部設置保持特定量之塗佈液的保持部（無圖示）。此時，第 1 噴嘴 12 及第 2 噴嘴 13 可具有調整上述保持部所保持之液狀體之溫度的溫度調節部。

[0077] 由第 1 噴嘴 12 或第 2 噴嘴 13 吐出之各塗佈液之吐出量或第 1 塗佈膜 F1 或第 2 塗佈膜 F2 之膜厚，可藉由各噴嘴、各連接配管（無圖示）、或塗佈液供給源（無圖示）所連接的幫浦（無圖示）之壓力、搬送速度、各噴嘴位置或搬送基材 S 與噴嘴之距離等來調整。第 1 塗佈膜 F1 或第 2 塗佈膜 F2 之膜厚，例如分別為 $0.5\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 。

[0078] 如本實施形態，使用 2 種類之塗佈液（第 1

塗佈液 Q1 及第 2 塗佈液 Q2) 時，將藉由第 1 塗佈液 Q1 所得之第 1 塗佈膜 F1 的膜厚，例如在 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 之範圍調整，將藉由第 2 塗佈液 Q2 所得之第 2 塗佈膜 F2 的膜厚，例如在 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 之範圍調整較佳。

[0079] 又，第 1 噴嘴 12 及第 2 噴嘴 13 之間，可配置使第 1 塗佈膜 F1 乾燥用之乾燥部（無圖示）。此乾燥部具備加熱乾燥部為佳。加熱乾燥部使用溫風送風部或紅外線加熱器為佳。加熱溫度例如 $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍。藉由使第 1 塗佈膜 F1 乾燥後，形成第 2 塗佈膜 F2，可抑制第 1 塗佈膜 F1 之帶狀痕跡（stripe trace）之發生。

[0080] 如圖 1 所示，乾燥部 14 係在第 2 噴嘴 13 之 +Y 側，且被配置於支撐滾輪 11c 與支撐滾輪 11d 之間。乾燥部 14 係使被塗佈於搬送基材 S 上之 2 層的塗佈膜（第 1 塗佈膜 F1 及第 2 塗佈膜 F2）乾燥，形成未燒成膜 FA。

[0081] 乾燥部 14 具有腔（chamber）14a 與加熱部 14b。腔 14a 收容搬送基材 S 及加熱部 14b。加熱部 14b 係將形成於搬送基材 S 上之第 1 塗佈膜 F1 及第 2 塗佈膜 F2 進行加熱。加熱部 14b 可使用例如紅外線加熱器等。加熱部 14b 係以 $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 左右的溫度，將塗佈膜加熱。

[0082] 剝離部 15 係未燒成膜 FA 由搬送基材 S 被剝離的部分。本實施形態中，藉由作業者之手作業剝離未燒

成膜 FA，但是不限於此，也可使用機械手等自動剝離。
由搬送基材 S 被剝離的未燒成膜 FA，藉由搬出滾輪 11f 被搬出至塗佈單元 10 之外部，送至捲繞部 50。又，未燒成膜 FA 經剝離後的搬送基材 S，藉由基材捲繞滾輪 11e 捲繞。

[0083]

[捲繞部 (1)]

圖 3 概略表示塗佈單元 10 之 +Y 側之構成的斜視圖。

如圖 3 所示，塗佈單元 10 之 +Y 側設置搬出未燒成膜 FA 之搬出口 10b。由搬出口 10b 搬出的未燒成膜 FA，藉由捲繞部 50 捲繞。

[0084] 捲繞部 50 係於軸承 51 被安裝軸構件 SF 的構成。軸構件 SF 係將由搬出口 10b 搬出的未燒成膜 FA 捲繞形成捲筒體 R。軸構件 SF 係對於軸承 51，設置成可拆裝。軸構件 SF 安裝於軸承 51 時，可繞著與 X 方向平行之軸線旋轉來被支撐。捲繞部 50 具有可使安裝於軸承 51 之軸構件 SF 旋轉之無圖示的驅動機構。

[0085] 又，捲繞部 50 中，以未燒成膜 FA 之中，第 1 塗佈膜 F1 側之面配置於外側，來捲繞未燒成膜 FA。例如藉由驅動機構，使軸構件 SF 繞著圖 1 之逆時針旋轉，來捲繞未燒成膜 FA。藉由在形成有捲筒體 R 的狀態下，將軸構件 SF 自軸承 51 取下，可將捲筒體 R 移動至其他之單元。

[0086] 圖 1 及圖 3 中，捲繞部 50 係離開塗佈單元 10

而獨立配置，但是不限於此。例如捲繞部 50 可配置於塗佈單元 10 之內部。此時，搬出口 10b 未配置於塗佈單元 10，可由搬出滾輪 11f（或由支撐滾輪 11d）捲繞未燒成膜 FA，形成捲筒體 R。

[0087]

〔送出部〕

圖 4 係概略表示燒成單元 20 之 -Y 側之構成的斜視圖。

如圖 4 所示，燒成單元 20 之 -Y 側設置搬入未燒成膜 FA 之搬入口 20a。送出部 60 係相對於搬入口 20a，送出未燒成膜 FA。

[0088] 送出部 60 係軸構件 SF 可安裝於軸承 61 的構成。軸構件 SF 可與安裝於捲繞部 50 之軸承 51 者共同使用。因此，可將自捲繞部 50 取下之軸構件 SF 安裝至送出部 60 之軸承 61。藉此，可將捲繞部 50 形成的捲筒體 R 配置於送出部 60。又，對於軸承 61 及捲繞部 50 之軸承 51，各自可設定為離地面之高度為相等，也可設定為不同的高度位置。

[0089] 軸構件 SF 被安裝於軸承 61 時，可繞著與 X 方向平行之軸線旋轉而被支撐。送出部 60 具有使安裝於軸承 61 之軸構件 SF 旋轉之無圖示的驅動機構。藉由驅動機構，使軸構件 SF 於圖 1 之順時針旋轉，構成捲筒體 R 之未燒成膜 FA 朝向搬入口 20a 被送出。上述捲繞部 50 中，以未燒成膜 FA 之中，第 1 塗佈膜 F1 側之面配置於

外側，來捲繞未燒成膜 FA，因此未燒成膜 FA 由捲筒體 R 被拉出時，第 1 塗佈膜 F1 側被配置於上方。

[0090]

〔燒成單元〕

燒成單元 20 在本實施形態中，係對於未燒成膜 FA 進行高溫處理的單元。燒成單元 20 係將未燒成膜 FA 進行燒成，形成含有微粒子的燒成膜 FB。燒成單元 20 具有腔 21、加熱部 22 及搬送部 23。腔 21 具有搬入未燒成膜 FA 之搬入口 20a 及搬出燒成膜 FB 之搬出口 20b。腔 21 係收容加熱部 22 及搬送部 23。

[0091] 加熱部 22 係將被搬入腔 31 內之未燒成膜 FA 進行加熱。加熱部 22 具有於 Y 方向排列配置之複數的加熱器 22a。此加熱器 22a 例如可使用紅外線加熱器等。加熱部 22 係由腔 21 之內部之-Y 側端部跨+Y 側端部來配置。加熱部 22 係在 Y 方向之大致全體，可將未燒成膜 FA 加熱。加熱部 22 例如可將未燒成膜 FA 加熱至 120℃~450℃左右。藉由加熱部 22 之加熱溫度可配合未燒成膜 FA 之搬送速度或未燒成膜 FA 之構成成分等適宜調整。

[0092] 搬送部 23 具有搬送帶 23a、驅動滾輪 23b、被動滾輪 23c 及張力滾輪 23d、23e。搬送帶 23a 係形成無端狀，沿著 Y 方向配置。搬送帶 23a 係使用對於未燒成膜 FA 之燒成溫度具有耐久性的材料所形成。搬送帶 23a 係在具有張力的狀態下，與 XY 平面大致平行，跨接於驅動滾輪 23b 與被動滾輪 23c 之間。未燒成膜 FA 及燒成膜 FB

係在被載置於搬送帶 23a 的狀態下，被搬送至+Y 方向。

[0093] 驅動滾輪 23b 係被配置於腔 21 之內部之+Y 側端部。驅動滾輪 23b 係例如形成圓筒狀，與 X 方向平行配置。驅動滾輪 23b 設置例如馬達等之旋轉驅動裝置。驅動滾輪 23b 設置成藉由此旋轉驅動裝置，可繞著與 X 方向平行之軸線旋轉。藉由驅動滾輪 23b 旋轉，搬送帶 23a 繞著圖 1 之順時針旋轉。藉由搬送帶 23a 旋轉，被載置於搬送帶 23a 上之未燒成膜 FA 及燒成膜 FB 被搬送至+Y 方向。

[0094] 被動滾輪 23c 係被配置於腔 21 之內部之-Y 側端部。被動滾輪 23c 例如形成圓筒狀，與 X 方向平行配置。被動滾輪 23c 係形成與驅動滾輪 23b 相同之直徑，Z 方向之位置（高度位置）與驅動滾輪 23b 大致相等來配置。被動滾輪 23c 係設置為可繞與 X 方向平行之軸線旋轉。被動滾輪 23c 係追蹤搬送帶 23a 之旋轉而旋轉。

[0095] 張力（tension）滾輪 23d 係配置於被動滾輪 23c 之+Z 側。張力滾輪 23d 係與 X 方向平行配置，設置為可繞 X 軸旋轉。張力滾輪 23d 設置為可在 Z 方向昇降移動。張力滾輪 23d 在與被動滾輪 23c 之間，可挾著未燒成膜 FA。張力滾輪 23d 可在挾著未燒成膜 FA 的狀態旋轉。

[0096] 張力滾輪 23e 係配置於驅動滾輪 23b 之+Z 側。張力滾輪 23e 係與 X 方向平行配置，設置成可繞 X 軸旋轉。張力滾輪 23e 設置成可在 Z 方向昇降移動。張力

滾輪 23e 在與被動滾輪 23b 之間，可挾著燒成膜 FB。張力滾輪 23e 可在挾著未燒成膜 FB 的狀態旋轉。

[0097] 張力滾輪 23d、23e 各自在被動滾輪 23c 及驅動滾輪 23b 之間，挾著各未燒成膜 FA 及燒成膜 FB 的狀態下，連續之未燒成膜 FA 及燒成膜 FB 之中，被挾之 2 處之間的部分，阻斷來自外部之張力。藉此，可防止對於未燒成膜 FA 及燒成膜 FB，施加過剩的負荷。張力滾輪 23d、23e 可調整避免對配置於腔 21 內之未燒成膜 FA 及燒成膜 FB 施加張力。

[0098]

〔除去單元〕

除去單元 30 具有腔 31、蝕刻部 32、洗淨部 33、液體排除部 34 及搬送部 35。腔 31 具有搬入燒成膜 FB 之搬入口 30a 及搬出多孔性樹脂膜 F 之搬出口 30b。腔 31 係收容蝕刻部 32、洗淨部 33、液體排除部 34 及搬送部 35。

[0099] 蝕刻部 32 係對燒成膜 FB 進行蝕刻，除去燒成膜 FB 所含有之微粒子，形成多孔性樹脂膜 F。蝕刻部 32 中，藉由將燒成膜 FB 浸漬於可溶解或分解微粒子的蝕刻液中，除去微粒子。蝕刻部 32 設置供給這種蝕刻液的供給部（無圖示）或可儲存蝕刻液的儲存部。蝕刻部 32 與洗淨部 33，其內部所含有的液體不同，故由蝕刻部 32 搬出之前面位置，可設置後述的吸水滾輪。吸水滾輪係配置於相對於多孔性樹脂膜 F 為 +Z 側及 -Z 側之至少一方，

較佳為配置於兩方。

[0100] 洗淨部 33 係洗淨蝕刻後之多孔性樹脂膜 F。洗淨部 33 配置於蝕刻部 32 之+Y 側（多孔性樹脂膜 F 之搬送方向的前方）。洗淨部 33 具有供給洗淨液的供給部（無圖示）。又，也可具有將洗淨多孔性樹脂膜 F 後之廢液回收的回收部（無圖示）等。

[0101] 液體排除部 34 係將附著於洗淨後之多孔性樹脂膜 F 的液體除去。可進行預備乾燥等。液體排除部 34 配置於洗淨部 33 之+Y 側（多孔性樹脂膜 F 之搬送方向的前方）。液體排除部 34 設置吸水滾輪等。藉由使吸水滾輪與多孔性樹脂膜 F 接觸，搬送多孔性樹脂膜 F，同時可吸收附著於多孔性樹脂膜 F 之液體。吸水滾輪對搬送方向之配置，只要是由液體排除部 34 搬出的前面時，即無特別限制。又，吸水滾輪係配置於相對於多孔性樹脂膜 F 為+Z 側及-Z 側之至少一方，較佳為配置於兩方。

[0102] 搬送部 35 跨越蝕刻部 32、洗淨部 33 及液體排除部 34，搬送燒成膜 FB 及多孔性樹脂膜 F。搬送部 35 具有搬送帶 35a、驅動滾輪 35b 及被動滾輪 35c。又，除驅動滾輪 35b 及被動滾輪 35c 外，也可於蝕刻部 32、洗淨部 33、液體排除部 34 之內部配置支撐搬送帶 35a 的支撐滾輪。

[0103] 搬送帶 35a 係形成無端狀，沿著 Y 方向配置。搬送帶 35a 係使用對於上述蝕刻液具有耐久性的材料所形成。搬送帶 35a 在具有張力的狀態下，與 XY 平面大

致平行地，跨接於驅動滾輪 35b 與被動滾輪 35c 之間。燒成膜 FB 及多孔性樹脂膜 F 被載置於搬送帶 35a 上。

[0104] 驅動滾輪 35b 配置於腔 31 之內部之+Y 側端部。驅動滾輪 35b 例如形成圓筒狀，且與 X 方向平行配置。驅動滾輪 35b 設置例如馬達等之旋轉驅動裝置。驅動滾輪 35b 係設置成藉由此旋轉驅動裝置，可繞著與 X 方向平行之軸線旋轉。藉由驅動滾輪 35b 旋轉，搬送帶 35a 繞著圖 1 之順時針旋轉。藉由搬送帶 35a 旋轉，載置於搬送帶 35a 上之燒成膜 FB 及多孔性樹脂膜 F 被搬送至+Y 方向。

[0105] 被動滾輪 35c 配置於腔 31 之內部之-Y 側端部。被動滾輪 35c 例如形成圓筒狀，且與 X 方向平行配置。被動滾輪 35c 係形成與驅動滾輪 35b 相同之直徑，Z 方向之位置（高度位置）與驅動滾輪 35b 大致相等來配置。被動滾輪 35c 係設置為可繞著與 X 方向平行之軸線旋轉。被動滾輪 35c 係追蹤搬送帶 35a 之旋轉而旋轉。

[0106] 又，除去單元 30 不限於藉由蝕刻除去微粒子的情形。例如，微粒子之材質使用比聚醯亞胺更低溫分解的有機材料時，藉由將燒成膜 FB 加熱，可使微粒子分解。這種有機材料只要是比聚醯亞胺更低溫分解的有機材料時，無特別限定均可使用。例如可列舉由線狀聚合物或習知之解聚合性聚合物所構成之樹脂微粒子。通常的線狀聚合物在熱分解時，聚合物之分子鏈被不規則切斷，解聚合性聚合物係在熱分解時，聚合物分解成單體的聚合物。

兩者皆藉由分解成低分子量體或 CO_2 ，由燒成膜 FB 中消失。此時之微粒子之分解溫度，較佳為 $200\sim 320^\circ\text{C}$ ，更佳為 $230\sim 260^\circ\text{C}$ 。分解溫度為 200°C 以上時，塗佈液使用高沸點溶劑時，也可成膜，燒成單元 20 中之燒成條件之選擇範圍變寬。又，分解溫度未達 320°C 時，對於燒成膜 FB 不會施加熱傷害，可僅使微粒子消失。

[0107]

〔化學蝕刻單元〕

化學蝕刻單元 40 係配置於除去單元 30 之 +Y 側。圖 6 表示化學蝕刻單元 40 及捲繞部 80 之一例的圖。如圖 6 所示，化學蝕刻單元 40 具有腔 41、搬送部 42、化學蝕刻部 43、洗淨部 44、液體排除部 45 及加熱部 46。腔 41 具有搬入多孔性樹脂膜 F 之搬入口 40a 及搬出多孔性樹脂膜 F 的搬出口 40b。腔 41 係收容搬送部 42、化學蝕刻部 43、洗淨部 44 及液體排除部 45。

[0108] 搬送部 42 係跨越化學蝕刻部 43、洗淨部 44 及液體排除部 45，將多孔性樹脂膜 F 搬送至 +Y 方向。搬送部 42 具有搬送帶 42a、驅動滾輪 42b 及被動滾輪 42c~42e。又，除了驅動滾輪 42b 及被動滾輪 42c~42e 之外，在化學蝕刻部 43、洗淨部 44、液體排除部 45 之內部也可配置支撐搬送帶 42a 的支撐滾輪。

[0109] 搬送帶 42a 係形成無端狀，沿著 Y 方向配置。搬送帶 42a 係使用對於後述之蝕刻液（EQ）具有耐久性的材料所形成。搬送帶 42a 例如全面形成網目

(mesh) 狀，蝕刻液可通過搬送帶 42a。搬送帶 42a 係在與 XY 平面大致平行，且具有張力的狀態，跨接於驅動滾輪 42b 與被動滾輪 42c 之間。多孔性樹脂膜 F 係被載置於搬送帶 42a 來搬送。

[0110] 驅動滾輪 42b 係配置於腔 41 之內部之 +Y 側端部。驅動滾輪 42b 例如形成圓筒狀，且與 X 方向平行配置。驅動滾輪 42b 設置例如馬達等之旋轉驅動裝置。驅動滾輪 42b 係設置成藉由此旋轉驅動裝置，可繞著與 X 方向平行之軸線旋轉。藉由驅動滾輪 42b 旋轉，搬送帶 42a 係成為如圖 6 之繞著順時針旋轉。藉由搬送帶 42a 旋轉，載置於搬送帶 42a 上之多孔性樹脂膜 F 被搬送至 +Y 方向。

[0111] 被動滾輪 42c 配置於腔 41 之內部之 -Y 側端部。被動滾輪 42d 及 42e 各自被配置於被動滾輪 42c 及驅動滾輪 42b 之 -Z 側。被動滾輪 42c~42e 例如形成圓筒狀，且與 X 方向平行配置。被動滾輪 42c 係形成與驅動滾輪 42b 相同之直徑，Z 方向之位置（高度位置）與驅動滾輪 42b 大致相等來配置。被動滾輪 42d 係形成與被動滾輪 42e 相同之直徑，Z 方向之位置（高度位置）與被動滾輪 42e 大致相等來配置。被動滾輪 42c~42e 係設置為可繞與 X 方向平行之軸線旋轉。被動滾輪 42c~42e 係追蹤搬送帶 42a 之旋轉而旋轉。

[0112] 化學蝕刻部 43 係對於多孔性樹脂膜 F，進行化學蝕刻，使多孔性樹脂膜 F 之一部分溶解。圖 7 係以模式表示化學蝕刻部 43 之一例的圖。如圖 7 所示，化學蝕

刻部 43 具有上側噴嘴 43a、下側噴嘴 43b 及滾輪 43c。

[0113] 上側噴嘴 43a 係配置於搬送帶 42a 之 +Z 側。上側噴嘴 43a 例如在 Y 方向複數排列配置。各上側噴嘴 43a 係在 X 方向具有複數的吐出口 43d。各吐出口 43d 朝向 -Z 側。由各吐出口 43d，噴霧狀之蝕刻液 EQ 被吐出至 -Z 方向。各上側噴嘴 43a 與蝕刻液 EQ 之供給源（無圖示）連接。

[0114] 下側噴嘴 43b 係配置於搬送帶 42a 之 -Z 側。下側噴嘴 43b 例如在 Y 方向複數排列配置。圖 7 表示上側噴嘴 43a 及下側噴嘴 43b 在 Y 方向交互排列的狀態，但是不限於此配置。各下側噴嘴 43b 係在 X 方向具有複數之吐出口 43e。由各吐出口 43e，噴霧狀之蝕刻液 EQ 被吐出至 +Z 方向。各下側噴嘴 43b 與蝕刻液 EQ 之供給源（無圖示）連接。

[0115] 滾輪 43c 例如在化學蝕刻部 43 之 +Y 側端部及 -Y 側端部，分別配置各 1 個。滾輪 43c 係在與搬送帶 42a 之間，可挾持多孔性樹脂膜 F。滾輪 43c 可伴隨搬送帶 42a 之旋轉而旋轉。

[0116] 化學蝕刻部 43 可具有回收蝕刻液 EQ 之廢液的回收部（無圖示）等。又，化學蝕刻部 43 也可具有將內部排氣之排氣部（無圖示）等。

[0117] 化學蝕刻部 43 中，2 個滾輪 43c 同時接觸多孔性樹脂膜 F 時，由上側噴嘴 43a 吐出蝕刻液 EQ 時，蝕刻液 EQ 變得容易在 Y 方向滯留於 2 個滾輪 43c 之間的區

間。由上側噴嘴 43a 繼續吐出蝕刻液 EQ，藉此在此區間形成儲存蝕刻液 EQ 的儲存部 47。又，由下側噴嘴 43b 被噴出的蝕刻液 EQ，通過搬送帶 42a 之網狀物，到達多孔性樹脂膜 F 之-Z 側的面。到達多孔性樹脂膜 F 之-Z 側的蝕刻液 EQ 係使多孔性樹脂膜 F 突起往+Z 方向。此時，突起的多孔性樹脂膜 F 與搬送帶 42a 之間，配置有由下側噴嘴 43b 被噴出的蝕刻液 EQ。因此，多孔性樹脂膜 F 係在表觀上浮起的狀態下，浸漬於儲存部 47 所儲存的蝕刻液 EQ 中，且在此狀態下進行化學蝕刻處理。如此，搬送部 42 係使多孔性樹脂膜 F 浸漬於儲存部 47 內之蝕刻液 EQ 中。

[0118] 又，蝕刻液 EQ 例如可使用無機鹼溶液或有機鹼溶液等。無機鹼溶液例如可列舉含有水合肼（hydrazine hydrate）與乙二胺之肼溶液、氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉等之鹼金屬氫氧化物之溶液、氨溶液、以氫氧化鹼與肼與 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮為主成分的蝕刻液等。有機鹼溶液例如有乙胺、n-丙胺等之第一級胺類；二乙胺、二-n-丁胺等之第二級胺類；三乙胺、甲基二乙胺等之第三級胺類；二甲基乙醇胺、三乙醇胺等之醇胺類；氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨等之第四級銨鹽；吡咯、哌啶等之環狀胺類等之鹼性溶液。又，上述各溶液的溶劑可適宜選擇純水、醇類。又，也可使用添加有適當量之界面活性劑者。鹼濃度例如為 0.01~20 質量%。

[0119] 又，化學蝕刻部 43 之另外的態樣，也可為具

有上側噴嘴 43a、滾輪 43c 及床構件（無圖示）的構成。此態樣時，上側噴嘴 43a 與滾輪 43c 之各部的構成係與上述實施形態同樣，故省略說明。此態樣之化學蝕刻部 43 之床構件係設置於搬送帶 42a 之網狀物之 -Z 側，沿著 XY 平面而形成。此床構件係與搬送帶 42a 對向配置。床構件可與搬送帶 42a 接觸，也可不接觸。床構件接觸搬送帶 42a 被配置時，2 個滾輪 43c 之間的區間，形成可儲存蝕刻液 EQ 之上述儲存部 47。又，床構件未接觸搬送帶 42a 被配置時，也可形成上述儲存部 47。此時，例如為以 2 個滾輪 43c 之下部與床構件挾著搬送帶 42a 之網狀物的狀態，搬送帶 42a 與 2 個滾輪 43c 及床構件接觸。因此，2 個滾輪 43c 之間的區間成為可儲存蝕刻液 EQ，形成儲存部 47。藉由這種床構件，對於 Y 方向，2 個滾輪 43c 之間的區間變得更容易形成蝕刻液 EQ 之儲存部 47。因此，成為容易維持多孔性樹脂膜 F 浸漬於被儲存於儲存部 47 之蝕刻液 EQ 的狀態。床構件之材料係與搬送帶 42a 同樣，配合蝕刻液 EQ 之種類或濃度，適宜選擇具有耐久性的材料即可，例如使用氯乙烯等來形成。又，床構件可在 Z 方向設置被貫通之複數的孔。藉此，由蝕刻液 EQ 之供給源通過床構件的孔，可將蝕刻液 EQ 供給至儲存部 47。設置床構件的孔時，也可不設置上側噴嘴 43a。

[0120] 接著，如圖 6 所示，洗淨部 44 係洗淨化學蝕刻後之多孔性樹脂膜 F。洗淨部 44 係配置於化學蝕刻部 43 之 +Y 側（多孔性樹脂膜 F 之搬送方向的前方）。洗淨

部 44 具有供給洗淨液的供給部（無圖示）。又，也可具有回收洗淨多孔性樹脂膜 F 後之廢液的回收部（無圖示）等。化學蝕刻部 43 與洗淨部 44，其內部所含有的液體不同，故在由化學蝕刻部 43 搬出之前面位置也可設置前述吸水滾輪。吸水滾輪被配置於相對於多孔性樹脂膜 F 為 +Z 側及 -Z 側之至少一方，較佳為配置於兩方。

[0121] 液體排除部 45 係將附著於洗淨後之多孔性樹脂膜 F 的液體除去。可進行預備乾燥。液體排除部 45 配置於洗淨部 44 之 +Y 側（多孔性樹脂膜 F 之搬送方向的前方）。液體排除部 45 設置吸水滾輪等。藉由使吸水滾輪與多孔性樹脂膜 F 接觸，搬送多孔性樹脂膜 F，同時可吸收附著於多孔性樹脂膜 F 之液體。吸水滾輪對搬送方向之配置，只要是由液體排除部 45 搬出的前面時，即無特別限制。

[0122] 加熱部 46 係配置於腔 41 之 +Y 側（多孔性樹脂膜 F 之搬送方向的前方）。加熱部 46 係將藉由液體排除部 45 進行液體排除後之多孔性樹脂膜 F 以 100℃~300℃ 左右加熱，進行乾燥步驟或後烘烤處理步驟。加熱部 46 設置將多孔性樹脂膜 F 加熱的加熱部等。加熱部 46 之 +Y 側設置搬出多孔性樹脂膜 F 之搬出口 46b。

[0123]

〔捲繞部（2）〕

圖 8 係概略表示化學蝕刻單元 40 之 +Y 側之構成的斜視圖。

如圖 8 所示，化學蝕刻單元 40 之 +Y 側設置搬出多孔性樹脂膜 F 之搬出口 46b。由搬出口 46b 搬出的多孔性樹脂膜 F 係以捲繞部 80 捲繞。

[0124] 捲繞部 80 係於軸承 81 被安裝軸構件 SF 的構成。軸構件 SF 係將由搬出口 40b 搬出的多孔性樹脂膜 F 捲繞形成捲筒體 RF。軸構件 SF 係對於軸承 81，設置成可拆裝。軸構件 SF 安裝於軸承 81 時，可繞著與 X 方向平行之軸線旋轉來被支撐。捲繞部 80 具有可使安裝於軸承 81 之軸構件 SF 旋轉之無圖示的驅動機構。藉由驅動機構使軸構件 SF 旋轉，以捲繞多孔性樹脂膜 F。在形成有捲筒體 RF 的狀態下，將軸構件 SF 由軸承 81 取下，可回收捲筒體 RF。

[0125]

〔製造方法〕

其次，說明使用如上述構成之製造系統 SYS，製造多孔性樹脂膜 F 之動作之一例。圖 9 (a) ~ (f) 表示多孔性樹脂膜 F 之製造過程之一例的圖。

[0126] 首先，塗佈單元 10 中，形成未燒成膜 FA。在塗佈單元 10 係使基材送出滾輪 11a 旋轉，送出搬送基材 S，將搬送基材 S 掛置於支撐滾輪 11b~11d 後，以基材捲取滾輪 11e 捲繞。然後，由基材送出滾輪 11a，依序送出搬送基材 S，同時以基材捲取滾輪 11e 進行捲繞。

[0127] 此狀態下，第 1 噴嘴 12 係配置於吐出位置 P1，吐出口 12a 朝向 +Y 方向。藉此，吐出口 12a 係朝向

搬送基材 S 之中，以支撐滾輪 11b 支撐的部分。然後，由吐出口 12a 吐出第 1 塗佈液 Q1。第 1 塗佈液 Q1 係由吐出口 12a 朝向 +Y 方向吐出，到達搬送基材 S 後，伴隨搬送基材 S 之移動，被塗佈於搬送基材 S 上。藉此，在搬送基材 S 上形成藉由第 1 塗佈液 Q1 所得之第 1 塗佈膜 F1。

[0128] 接著，第 2 噴嘴 13 係配置於吐出位置 P2，吐出口 13a 朝向 -Z 方向。藉此，吐出口 13a 係朝向搬送基材 S 之中，以支撐滾輪 11c 支撐的部分。然後，由吐出口 13a 吐出第 2 塗佈液 Q2。第 2 塗佈液 Q2 係由吐出口 13a 朝向 -Z 方向吐出，到達形成於搬送基材 S 之第 1 塗佈膜 F1 上後，伴隨搬送基材 S 之移動，被塗佈於第 1 塗佈膜 F1 上。藉此，如圖 9(a) 所示，在第 1 塗佈膜 F1 上形成藉由第 2 塗佈液所得之第 2 塗佈膜 F2。又，第 1 塗佈膜 F1 及第 2 塗佈膜 F2 中，微粒子 A2 以彼此以不同的體積比包含於樹脂材料 A1 內。又，微粒子之含有率設定為第 1 塗佈膜 F1 大於第 2 塗佈膜 F2。

[0129] 又，在吐出口 12a、13a 朝向搬送基材 S 之中，藉由支撐滾輪 11b、11c 支撐的部分的狀態下，被塗佈第 1 塗佈液 Q1 及第 2 塗佈液 Q2，因此，第 1 塗佈液 Q1 及第 2 塗佈液 Q2 到達搬送基材 S 時，對搬送基材 S 產生作用的力被支撐滾輪 11b、11c 所接受。因此，搬送基材 S 之撓曲或振動等之發生被抑制，搬送基材 S 上以均勻的厚度安定形成第 1 塗佈膜 F1 及第 2 塗佈膜 F2。

[0130] 接著，搬送基材 S 移動，而第 1 塗佈膜 F1 及

第 2 塗佈膜 F2 之層合部分被搬入乾燥部 14 之腔 14a 內時，在乾燥部 14 中，進行第 1 塗佈膜 F1 及第 2 塗佈膜 F2 之乾燥。乾燥部 14 係使用加熱部 14b，以例如 50℃~100℃ 左右的溫度，將第 1 塗佈膜 F1 及第 2 塗佈膜 F2 加熱。此溫度範圍時，搬送基材 S 不會發生應變或變形等，可將第 1 塗佈膜 F1 及第 2 塗佈膜 F2 加熱。藉由使第 1 塗佈膜 F1 及第 2 塗佈膜 F2 之層合體乾燥，如圖 9 (b) 所示，形成未燒成膜 FA。

[0131] 本說明書中，層合體係指由前述第 1 塗佈膜 F1 及前述第 2 塗佈膜 F2 所構成之未燒成膜。形成本發明之多孔性之醯亞胺系樹脂膜時，第 1 液體及第 2 液體中，聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺之中，使用各自同種的樹脂時，由形成之前述第 1 塗佈膜 F1 及前述第 2 塗佈膜 F2 所構成之未燒成膜（或多孔性之醯亞胺系樹脂膜）實質成為 1 層，但是形成微粒子之含有率不同之未燒成膜（或具有空孔率不同之區域之多孔性之醯亞胺系樹脂膜），故也包含第 1 液體及第 2 液體使用同種樹脂的情形，在本說明書中稱為層合體。

[0132] 接著，搬送基材 S 移動，未燒成膜 FA 之前端部分到達支撐滾輪 11d（剝離部 15）時，例如藉由作業者之手作業，將此前端部分由搬送基材 S 剝離。本實施形態中，搬送基材 S 之材料例如使用 PET，故使第 1 塗佈膜 F1 及第 2 塗佈膜 F2 乾燥形成未燒成膜 FA 時，由搬送基材 S 剝離變得容易，故作業者可容易進行剝離。

[0133] 將未燒成膜 FA 之前端部分剝離後，接著，搬送基材 S 移動，藉由第 1 噴嘴 12 形成第 1 塗佈膜 F1。又，接著，藉由第 2 噴嘴 13 形成第 2 塗佈膜 F2，以乾燥部 14 形成未燒成膜 FA。藉此，未燒成膜 FA 形成帶狀，由乾燥部 14 搬出至+Y 側的未燒成膜 FA 之長度漸漸變長。作業者在剝離部 15，繼續剝離未燒成膜 FA。然後，被剝離後之未燒成膜 FA 之前端到達捲繞部 50 之軸構件 SF 的長度時，作業者以手作業將未燒成膜 FA 掛置於搬出滾輪 11f，同時，未燒成膜 FA 之前端部分裝設於軸構件 SF。然後，為了配合依序形成未燒成膜 FA，且其陸續被剝離，在捲繞部 50 使軸構件 SF 旋轉。藉此，被剝離後之未燒成膜 FA 依序由塗佈單元 10 搬出，被捲繞部 50 之軸構件 SF 捲繞，形成捲筒體 R。構成捲筒體 R 之未燒成膜 FA 如圖 9(c) 所示，成為由搬送基材 S 剝離後的狀態，表面及裏面均露出。

[0134] 剝離未燒成膜 FA 之前端部分的作業、及剝離後之前端部分安裝於軸構件 SF 的作業等，不限於作業者以手作業進行的態樣，例如可使用機械手等自動進行。又，為了提高未燒成膜 FA 之剝離性，故也可在搬送基材 S 之表面形成脫模層。

[0135] 特定長度的未燒成膜 FA 被捲繞於軸構件 SF 後，切斷未燒成膜 FA，同時將軸構件 SF 連捲筒體 R 一同由軸承 51 取下。然後，將新的軸構件 SF 安裝於捲繞部 50 之軸承 51，將未燒成膜 FA 之切斷端部裝設於此軸構

件 SF，使旋轉且接著形成未燒成膜 FA，可製作新的捲筒體 R。

[0136] 另外，例如作業者將由軸承 51 連捲筒體 R 一同取下的軸構件 SF 搬送至送出部 60，安裝於軸承 61。此軸構件 SF 之搬送動作及安裝動作也可使用機械手或搬送裝置等自動進行。軸構件 SF 安裝於軸承 61 後，藉由使軸構件 SF 旋轉，由捲筒體 R 依序拉出未燒成膜 FA，而未燒成膜 FA 被搬入燒成單元 20 之腔 21 內。又，將未燒成膜 FA 之前端搬入腔 21 時，作業者也可以手作業，也可使用機械手等自動進行。

[0137] 被搬入腔 21 內之未燒成膜 FA 被載置於搬送帶 23a 上，遵循搬送帶 23a 之旋轉，被搬送至+Y 方向。又，也可使用張力滾輪 23d、23e 調整張力。然後，搬送未燒成膜 FA，同時使用加熱部 22，進行未燒成膜 FA 之燒成。

[0138] 燒成時之溫度係因未燒成膜 FA 之構造而異，較佳為 120℃~375℃ 左右，又更佳為 150℃~350℃。又，微粒子中含有機材料時，必須設定成比其熱分解溫度更低之溫度。塗佈液含有聚醯胺酸時，此燒成時，完成醯亞胺化較佳，但是未燒成膜 FA 為由聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺所構成，藉由燒成單元 20，對於未燒成膜 FA 進行高溫處理的情形不在此限。

[0139] 又，燒成條件，例如塗佈液含有聚醯胺酸及/或聚醯亞胺時，可以 3 小時使由室溫升溫至 375℃ 後，在

375℃ 下保持 20 分鐘的方法或可以 50℃ 刻度，階段性由室溫升溫至 375℃（各階段保持 20 分鐘），最後，在 375℃ 下保持 20 分鐘等進行階段性加熱。又，可將未燒成膜 FA 之端部固定於 SUS 製之模型等，防止變形。

[0140] 藉由這種燒成，如圖 9（d）所示，形成燒成膜 FB。燒成膜 FB 係在經醃亞胺化或高溫處理之樹脂層 A3 的內部含有微粒子 A2。燒成膜 FB 之膜厚，可藉由以例如測微器（micrometer）等測量複數處的厚度，求得平均值而得到。較佳的平均膜厚，若使用於分隔膜等時，較佳為 3μm~500μm，更佳為 5μm~100μm，又更佳為 10μm~30μm。

[0141] 在燒成單元 20 所形成的燒成膜 FB，由燒成單元 20 搬出時，不經捲繞而被搬入除去單元 30。燒成膜 FB 之前端部分搬入除去單元 30 時，作業者可以手作業進行，也可使用機械手等自動進行。

[0142] 被搬入除去單元 30 之燒成膜 FB 被載置於搬送帶 35a 上，遵循搬送帶 35a 之旋轉，被搬送至 +Y 方向。除去單元 30 係隨著燒成膜 FB 之搬送，首先，在蝕刻部 32 中，除去微粒子 A2。微粒子 A2 之材質，使用例如二氧化矽時，蝕刻部 32 中，燒成膜 FB 被浸漬於低濃度之氟化氫等之蝕刻液中。藉此，微粒子 A2 溶解於蝕刻液而被除去，如圖 9（e）所示，形成在樹脂層 A3 之內部含有多孔部 A4 的多孔性樹脂膜 F。

[0143] 其後，遵循搬送帶 35a 之旋轉，多孔性樹脂

膜 F 依序被搬入洗淨部 33 及液體排除部 34 中。洗淨部 33 係藉由洗淨液洗淨多孔性樹脂膜 F。又，液體排除部 34 係進行多孔性樹脂膜 F 之液體排除，除去洗淨液。然後，多孔性樹脂膜 F 由除去單元 30 被搬出，被搬入化學蝕刻單元 40 中。

[0144] 被搬入化學蝕刻單元 40 之多孔性樹脂膜 F 係被載置於搬送帶 42a 上，遵循搬送帶 42a 之旋轉，被搬送至+Y 方向。化學蝕刻單元 40 係隨著多孔性樹脂膜 F 之搬送，首先在化學蝕刻部 43 中，對於多孔部 A4 之內部進行化學蝕刻處理。化學蝕刻部 43 係多孔性樹脂膜 F 被浸漬於蝕刻液 EQ 之儲存部 47，如圖 9 (f) 所示，多孔部 A4 之內部被除去。此時，多孔部 A4 之毛邊被除去，同時確保連通性。

[0145] 其後，遵循搬送帶 42a 之旋轉，多孔性樹脂膜 F 依序被搬入洗淨部 44 及液體排除部 45 中。洗淨部 44 係藉由洗淨液洗淨多孔性樹脂膜 F，液體排除部 45 係進行液體排除。又，液體排除部 45 係進行多孔性樹脂膜 F 之液體排除。然後，加熱部 46 中，液體排除後之多孔性樹脂膜 F 被加熱至 100℃~300℃ 左右，除去洗淨液。多孔性樹脂膜 F 由化學蝕刻單元 40 被搬出，藉由捲繞部 80 之軸構件 SF 捲繞。

[0146] 如以上，本實施形態之製造系統 SYS 係具備：由將含有聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺之樹脂材料 A1 及微粒子 A2 的未燒成膜 FA，進行燒成

所得之燒成膜 FB 中，除去微粒子 A2，形成多孔性樹脂膜 F 的膜形成單元 70 及將多孔性樹脂膜 F 之一部分溶解的化學蝕刻單元 40，故可以一連串流程進行未燒成膜 FA 之形成、未燒成膜 FA 之燒成（燒成膜 FB 之形成）、及微粒子 A2 之除去（多孔性樹脂膜 F 之形成）之 3 個步驟。藉此，可有效率製造多孔性樹脂膜 F。又，藉由化學蝕刻單元 40 除去多孔部 A4 之內部，故可提高多孔部 A4 之開孔率，可確保多孔部 A4 之連通性。這種多孔性樹脂膜 F 作為鋰離子電池等之分隔膜使用時，離子順利移動，故可提高電池之電特性。因此，可得到開孔率優異之高品質的多孔性樹脂膜 F。

[0147] 又，化學蝕刻單元（40）具備：儲存蝕刻液（EQ）之儲存部（47）及將醯亞胺系樹脂膜（多孔性樹脂膜 F）浸漬於儲存部內之蝕刻液的膜搬送部（搬送部 42），故對於醯亞胺系樹脂膜，可有效率地進行化學蝕刻處理。

又，醯亞胺系樹脂膜（多孔性樹脂膜 F）為形成帶狀，化學蝕刻單元（49）將由膜形成單元（70）送出之醯亞胺系樹脂膜（多孔性樹脂膜 F）依序收納，故可適用於捲對捲（roll-to-roll）方式等之製造步驟，因此，可有效率地形成醯亞胺系樹脂膜（多孔性樹脂膜 F）。

又，具備將由化學蝕刻單元（40）排出之帶狀的醯亞胺系樹脂膜（多孔性樹脂膜 F）進行捲繞的捲繞部（80），故可將進行化學蝕刻處理後之醯亞胺系樹脂膜捲

繞，而有效率地回收。

[0148] 又，本實施形態之多孔性樹脂膜 F 的製造方法係包含：由含有聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺及微粒子（A2）的膜（燒成膜 FB）中，除去微粒子，形成多孔性之醯亞胺系樹脂膜（多孔性樹脂膜 F）者；及進行將醯亞胺系樹脂膜之一部分溶解之化學蝕刻處理者，故可以一連串流程進行未燒成膜 FA 之形成、未燒成膜 FA 之燒成（燒成膜 FB 之形成）、及微粒子 A2 之除去（多孔性樹脂膜 F 之形成）之 3 個步驟。藉此，可提高多孔性樹脂膜 F 之製造效率。又，藉由化學蝕刻單元 40 除去多孔部 A4 之內部，故可提高多孔部 A4 之開孔率，可確保多孔部 A4 之連通性。

[0149]

〔變形例〕

上述實施形態係除去單元 30 與化學蝕刻單元 40 以分別的單元形態，離開於 Y 方向排列設置的構成為例來說明，但是不限於此。圖 10 表示變形例之製造系統 SYS2 之一部分之例的圖。如圖 10 所示，製造系統 SYS2 係除去單元 230 與化學蝕刻單元 240 在 Y 方向連接的構成。

[0150] 除去單元 230 具有蝕刻部 32、洗淨部 33 及液體排除部 34。蝕刻部 32、洗淨部 33 及液體排除部 34 係於 Y 方向排列配置。蝕刻部 32、洗淨部 33 及液體排除部 34 之各部的構成係與上述實施形態同樣，故省略說明。

[0151] 化學蝕刻單元 240 具有化學蝕刻部 43、洗淨

部 44 及液體排除部 45。化學蝕刻部 43、洗淨部 44 及液體排除部 45 係於 Y 方向排列配置。又，化學蝕刻部 43、洗淨部 44 及液體排除部 45 之各部的構成係與上述實施形態同樣，故省略說明。

[0152] 除去單元 230 及化學蝕刻單元 240 具有共同之腔 241 及共同之搬送部 242。腔 241 係收容除去單元 230 之各構成（蝕刻部 32、洗淨部 33 及液體排除部 34）及化學蝕刻單元 240 之各構成（化學蝕刻部 43、洗淨部 44 及液體排除部 45）。腔 241 具有搬入燒成膜 FB 之搬入口 241a 及搬出多孔性樹脂膜 F 之搬出口 241b。

[0153] 搬送部 242 係跨接除去單元 230 與化學蝕刻單元 240，將燒成膜 FB 及多孔性樹脂膜 F 搬送至+Y 方向。搬送部 242 具有搬送帶 242a、驅動滾輪 242b 及被動滾輪 242c~42e。又，除了驅動滾輪 242b 及被動滾輪 242c~242e 之外，也可在除去單元 230 或化學蝕刻單元 240 之內部設置支撐搬送帶 242a 之支撐滾輪。

[0154] 搬送帶 242a 係形成無端狀，沿著 Y 方向配置。搬送帶 242a 係使用對於蝕刻部 32 所用之蝕刻液及化學蝕刻部 43 所用之化學蝕刻液之各自具有耐久性的材料而形成。搬送帶 242a 例如形成網狀。搬送帶 242a 係在具有張力的狀態，與 XY 平面大致平行，跨接於驅動滾輪 242b 與被動滾輪 242c~242e 之間。多孔性樹脂膜 F 係載置於搬送帶 242a 被搬送。

[0155] 又，搬送帶 242a 可跨接除去單元 230 與化學

蝕刻單元 240 而連續，但是可配合各單元所用的蝕刻液及化學蝕刻液，或配合各單元之搬送距離，亦適宜分割而形成。

[0156] 驅動滾輪 242b 係配置於腔 241 之內部之+Y側端部。驅動滾輪 242b 設置成可繞著與 X 方向平行的軸線旋轉。藉由驅動滾輪 242b 旋轉，而搬送帶 242a 係成為如圖 10 之繞著順時針旋轉。藉由搬送帶 242a 旋轉，而載置於搬送帶 242a 上之多孔性樹脂膜 F 被搬送至+Y 方向。

[0157] 被動滾輪 242c 係配置於腔 241 之內部之-Y 側端部。被動滾輪 242d 及 242e 係各自配置於被動滾輪 242c 及驅動滾輪 242b 之-Z 側。被動滾輪 242c~242e 設置成可繞著與 X 方向平行的軸線旋轉。被動滾輪 242c~242e 係追蹤搬送帶 42a 之旋轉而旋轉。

[0158] 如此，膜形成單元（70）包含：將含有聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺、及微粒子之液體（第 1 塗佈液 Q1、第 2 塗佈液 Q2）塗佈於基材（搬送基材 S），形成未燒成膜（FA）的塗佈單元（10）；在塗佈單元內或塗佈單元外，將由基材剝離後的未燒成膜進行燒成，形成含有微粒子之燒成膜（FB）的燒成單元（20）；及由燒成膜中除去微粒子形成多孔性之醯亞胺系樹脂膜（多孔性樹脂膜 F）的除去單元（30），而化學蝕刻單元（40）與除去單元連接，故可對於醯亞胺系樹脂膜，有效率地進行化學蝕刻。

[0159] 又，藉由上述搬送部 242，多孔性樹脂膜 F 係

藉由 1 個搬送帶 242a 被搬送從除去單元 230 至化學蝕刻單元 240。因此，在除去單元 230 與化學蝕刻單元 240 之間，多孔性樹脂膜 F 不必進行交付承接。藉此，對於多孔性樹脂膜 F，可極力壓抑外力產生作用。

[0160] 又，上述實施形態係以捲繞部 50、80 為將軸構件 SF 拆裝於軸承 51、81 之構成為例來說明，但不限於此，也可使用例如圖 12 所示之捲繞裝置 90。以下舉使用捲繞裝置 90 取代捲繞部 50 的情形為例來說明。

[0161] 如圖 11 所示，捲繞裝置 90 具有框體 91、軸構件 SF、軸承 92、驅動部 93、中繼滾輪 94a~94e 及滾輪支撐部 95。框體 91 係支撐軸構件 SF、軸承 92、驅動部 93、中繼滾輪 94a~94e、滾輪支撐部 95 之各部。

[0162] 軸構件 SF 係捲繞由塗佈單元 10 搬出之未燒成膜 FA，形成捲筒體 R。軸構件 SF 係對於軸承 92，設置成可拆裝。軸構件 SF 係被裝設於軸承 92 時，可繞著與 X 方向平行的軸線旋轉地被軸承 92 支撐。在形成有捲筒體 R 的狀態下，將軸構件 SF 由軸承 92 取下，可將捲筒體 R 移動至其他的單元或回收。

[0163] 中繼滾輪 94a~94e 係調整未燒成膜 FA 之張力，同時將未燒成膜 FA 送至軸構件 SF。中繼滾輪 94a~94e 例如形成圓筒狀，各自與 X 方向平行配置。本實施形態中，未燒成膜 FA 係依中繼滾輪 94a、94b、94c、94d、94e 之順序跨接，但不限於此，也可不使用一部分的中繼滾輪。又，也可為中繼滾輪 94a~94e 之中，至少 1

個可藉由滾輪支撐部 95 移動。例如也可為滾輪支撐部 95 使中繼滾輪 94b 往 Z 方向或 Y 方向移動。又，也可為藉由滾輪支撐部 95，使中繼滾輪 94b 繞著與 X 軸平行之軸線 AX 回轉的構成。此時，藉由使中繼滾輪 94b 移動（回轉）的量（距離）回饋（feed back）於軸承 92 之捲繞速度，可使未燒成膜 FA 之張力保持一定。又，也可為在中繼滾輪 94b 之 -Y 側，使經由支點軸配置的可移動的重疊（無圖示）移動，變更對中繼滾輪 94b 之負荷的構成。此時，藉由前述重疊調整施加於中繼滾輪 94b 之負荷，可調整未燒成膜 FA 之張力。

[0164] 中繼滾輪 94a~94e 不限於與 X 方向平行之配置，也可為對於 X 方向傾斜配置。又，中繼滾輪 R21~R25 不限於圓筒形，也可使用形成有錐型、輻射型、凹型等之冠部（crown）者。

[0165] 又，上述捲繞裝置 90 也可取代捲繞部 80 來使用。又，藉由朝與使未燒成膜 FA 等之膜捲繞時相反方向，使軸構件 SF 旋轉，可將未燒成膜 FA 等之膜送出。因此，例如也可使用捲繞裝置 90 取代上述送出部 60。

[0166]

〔分隔膜〕

其次，說明實施形態之分隔膜 100。圖 12 表示鋰離子電池 200 之一例的模式圖，一部分被切開的狀態。如圖 12 所示，鋰離子電池 200 具有兼正極端子之金屬殼 201 及負極端子 202。金屬殼 201 之內部設置正極 201a、負極

202a 及分隔膜 100，浸漬於無圖示之電解液中。分隔膜 100 係配置於正極 201a 與負極 202a 之間，防止正極 201a 與負極 202a 之間之電接觸。正極 201a 可使用鋰過渡金屬氧化物，負極 202a 可使用例如鋰或碳（石墨）等。

[0167] 上述實施形態所記載的多孔性樹脂膜 F 係作為此鋰離子電池 200 之分隔膜 100 使用。此時，例如將形成有第 1 塗佈膜 F1 之面作為鋰離子電池之負極 202a 側，可提高電池性能。又，圖 12 係以方型之鋰離子電池 200 之分隔膜 100 為例來說明，但是不限於此。上述多孔性樹脂膜 F 也可使用作為圓筒型或層合型等之任何形態之鋰離子電池的分隔膜。又，除鋰離子電池之分隔膜外，上述多孔性樹脂膜 F 可作為燃料電池電解質膜、氣體或液體之分離用膜、低介電率材料使用。

[0168] 以上針對實施形態說明，但是本發明不限於上述說明，在不脫離本發明之技術特徵的範圍內，可為各種變更。

例如上述實施形態及變形例中，除去多孔性樹脂膜 F 之一部分時，以僅進行化學蝕刻法的情形為例來說明，但是不限於此。例如也可藉由組合化學蝕刻法與物理除去方法的方法，除去多孔性樹脂膜 F 之一部分。物理的方法例如可使用藉由電漿（氧、氬等）、電暈放電等之乾蝕刻、將研磨劑（例如、氧化鋁（硬度 9）等）分散於液體中，藉由將此於芳香族聚醯亞胺薄膜之表面，以 30m/s~100m/s 之速度進行照射，處理聚醯亞胺薄膜表面的方法等。此等

之手法可適用於在除去單元 30 中，由燒成膜 FB 中除去微粒子之前及微粒子之除去後之任一情形。又，僅可適用於在除去微粒子後進行的情形之物理的方法，可採用壓黏於將對象表面以液體潤濕後之紙板（pasteboard）薄膜（例如 PET 薄膜等之聚酯薄膜）後，未經乾燥或乾燥後，將多孔性樹脂膜 F 由紙板薄膜拉剝離的方法。因液體之表面張力或靜電附著力，在僅多孔性樹脂膜 F 之表面層，殘留於紙板薄膜上的狀態下，多孔性樹脂膜 F 由紙板薄膜上被拉剝離。

[0169] 例如，在上述實施形態及變形例係以使用微粒子之含有率不同之 2 種類的塗佈液，形成未燒成膜 FA 的情形為例來說明，但不限於此，可為以 1 種類的塗佈液形成未燒成膜者。此時，可不使用第 1 噴嘴 12 及第 2 噴嘴 13 之中任一者，也可省略其中之一的噴嘴。省略其中之一的噴嘴時，省略第 1 噴嘴 12 而使用第 2 噴嘴 13 為佳。

[0170] 又，上述實施形態及變形例係以塗佈單元 10、燒成單元 20、除去單元 30 及化學蝕刻單元 40 各配置 1 台的構成為例來說明，但是不限於此。例如上述單元之至少 1 個可設置複數台。此時，例如每單位時間內可處理之未燒成膜 FA、燒成膜 FB 或多孔性樹脂膜 F 之份量（例如長度等）較少的單元可多配置，可提高製造系統 SYS 全體之製造效率。

[0171] 又，上述實施形態及變形例係以塗佈單元

10、燒成單元 20、除去單元 30、及化學蝕刻單元 40 之各單元，將未燒成膜 FA、燒成膜 FB 或多孔性樹脂膜 F 之各膜沿著 Y 方向搬送的情形為例來說明，但不限於此。例如任一的單元可將膜搬送至 X 方向、Y 方向、Z 方向或此等之合成方向，或也可在 1 個單元內適宜變更搬送方向。

[0172] 又，除上述實施形態之構成外，也可設置對於在化學蝕刻單元 40，一部分被除去之多孔性樹脂膜 F，進行後處理的後處理單元。此後處理單元例如對於多孔性樹脂膜 F，進行除靜電處理之帶靜電防止單元等。帶靜電防止單元被搭載有例如靜電除去器等之除電裝置。

[0173] 又，上述實施形態及變形例係以進行塗佈單元 10 之塗佈、燒成單元 20 之燒成、除去單元 30 之除去之 3 個步驟的情形為例來說明，但是不限於此者。例如塗佈膜之材料使用聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、或聚醯胺時，可不進行燒成。因此，未進行燒成時，例如藉由在燒成單元 20 與除去單元 30 之間設置捲繞裝置及送出裝置等，可將以塗佈單元 10 形成的未燒成膜 FA，不經由燒成單元 20 而搬入除去單元 30 中。又，未進行燒成時，製造多孔性之醯亞胺系樹脂膜之製造系統可為包含：將含有聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺及微粒子之液體塗佈於基材，形成未燒成膜的塗佈單元；前述塗佈單元內或前述塗佈單元外，由前述基材剝離後之前述未燒成膜中除去前述微粒子的除去單元的製造系統。又，未進行燒成時，由除去微粒子之除去單元 30，將多孔性樹脂膜 F 搬

出後，也可進行前述後烘烤處理步驟。又，後烘烤處理步驟前，也可經由化學蝕刻單元 40。此時，後烘烤處理步驟可藉由加熱部 46 進行。

[0174] 又，上述實施形態及變形例係以所謂的捲對捲方式形成多孔性樹脂膜 F 的構成為例來說明，但不限於此。例如化學蝕刻單元 40 中之處理結束後，多孔性樹脂膜 F 由化學蝕刻單元 40 被搬出時，可不需以捲繞部 80 捲繞，可以特定長度切斷，經切斷者也可回收。

【符號說明】

[0175]

SYS、SYS2：製造系統

F：多孔性樹脂膜（醯亞胺系樹脂膜）

FA：未燒成膜

FB：燒成膜

S：搬送基材（基材）

Q1：第 1 塗佈液（液體）

Q2：第 2 塗佈液（液體）

EQ：蝕刻液

A1：樹脂材料

A2：微粒子

A4：多孔部

10：塗佈單元

20：燒成單元

30、230：除去單元

40、240：化學蝕刻單元

42：搬送部

43：化學蝕刻部

47：儲存部

70：膜形成單元

100：分隔膜

200：鋰離子電池

申請專利範圍

1. 一種醯亞胺系樹脂膜製造系統，其係製造多孔性之醯亞胺系樹脂膜的製造系統，具備：

由含有聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺、及微粒子之膜中，除去前述微粒子，形成前述多孔性之醯亞胺系樹脂膜的膜形成單元；及

將前述醯亞胺系樹脂膜之一部分溶解的化學蝕刻單元。

2. 如申請專利範圍第 1 項之醯亞胺系樹脂膜製造系統，其中前述化學蝕刻單元具備：儲存蝕刻液之儲存部、將前述醯亞胺系樹脂膜浸漬於前述儲存部內之蝕刻液的膜搬送部。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之醯亞胺系樹脂膜製造系統，其中前述醯亞胺系樹脂膜係形成帶狀，

前述化學蝕刻單元係將由前述膜形成單元送出之前述醯亞胺系樹脂膜依序收納。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之醯亞胺系樹脂膜製造系統，其係具備將由前述化學蝕刻單元排出之前述帶狀之醯亞胺系樹脂膜進行捲繞之捲繞部。

5. 如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之醯亞胺系樹脂膜製造系統，其中前述膜形成單元包含：將含有聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺及微粒子的液體塗佈於基材，形成未燒成膜的塗佈單元；在前述塗佈單元內或前述塗佈單元外，將由前述基材剝離後的前述未燒成膜

進行燒成，形成含有前述微粒子之燒成膜的燒成單元；及由前述燒成膜中除去前述微粒子，形成多孔性之前述醯亞胺系樹脂膜的除去單元；

前述化學蝕刻單元與前述除去單元連接。

6. 一種醯亞胺系樹脂膜製造方法，其係製造多孔性之醯亞胺系樹脂膜之製造方法，包含：由含有聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺或聚醯胺、及微粒子之膜中，除去前述微粒子，形成前述多孔性之醯亞胺系樹脂膜，

將前述醯亞胺系樹脂膜之一部分溶解進行化學蝕刻處理。

圖 1

SYS

圖 式

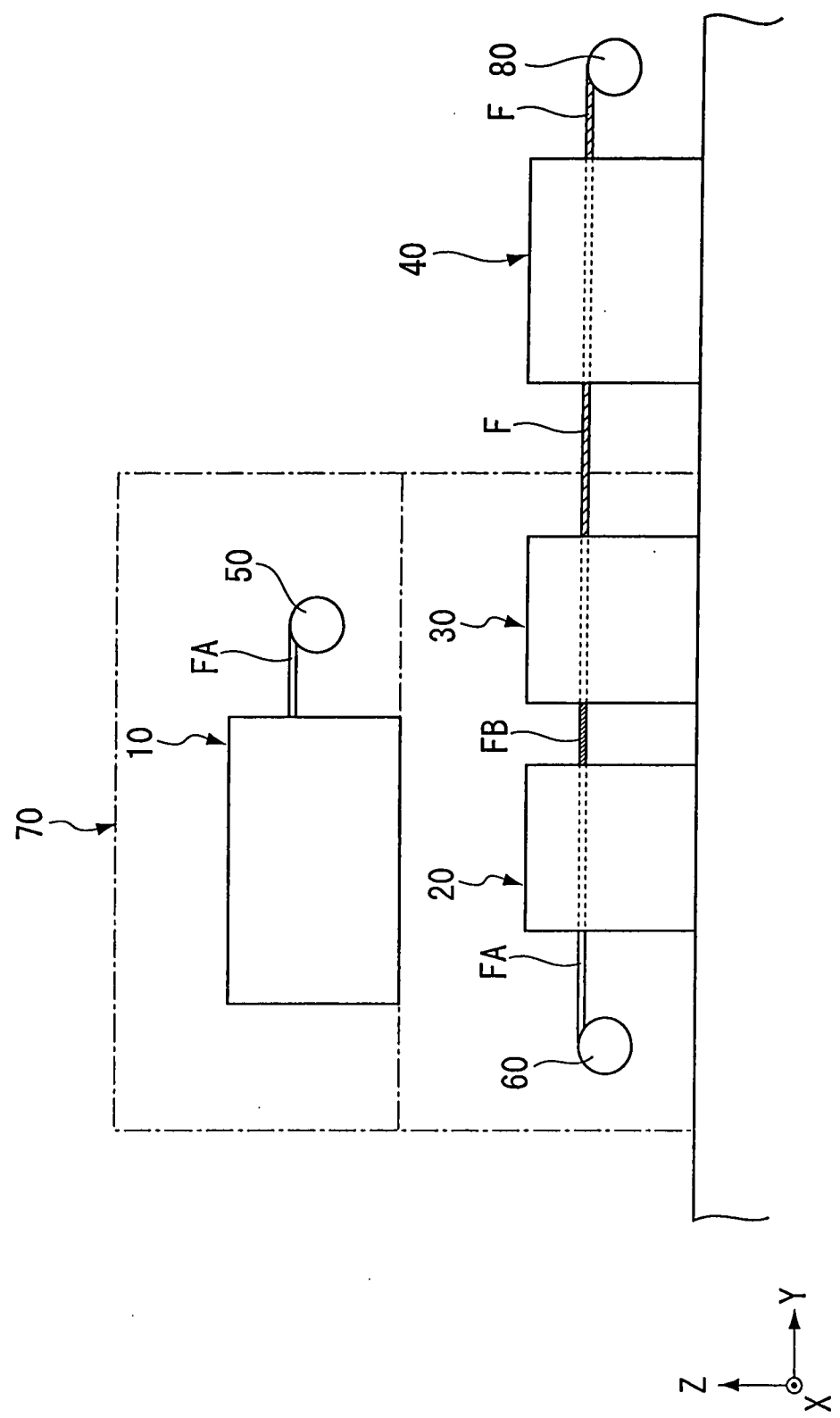


圖 2

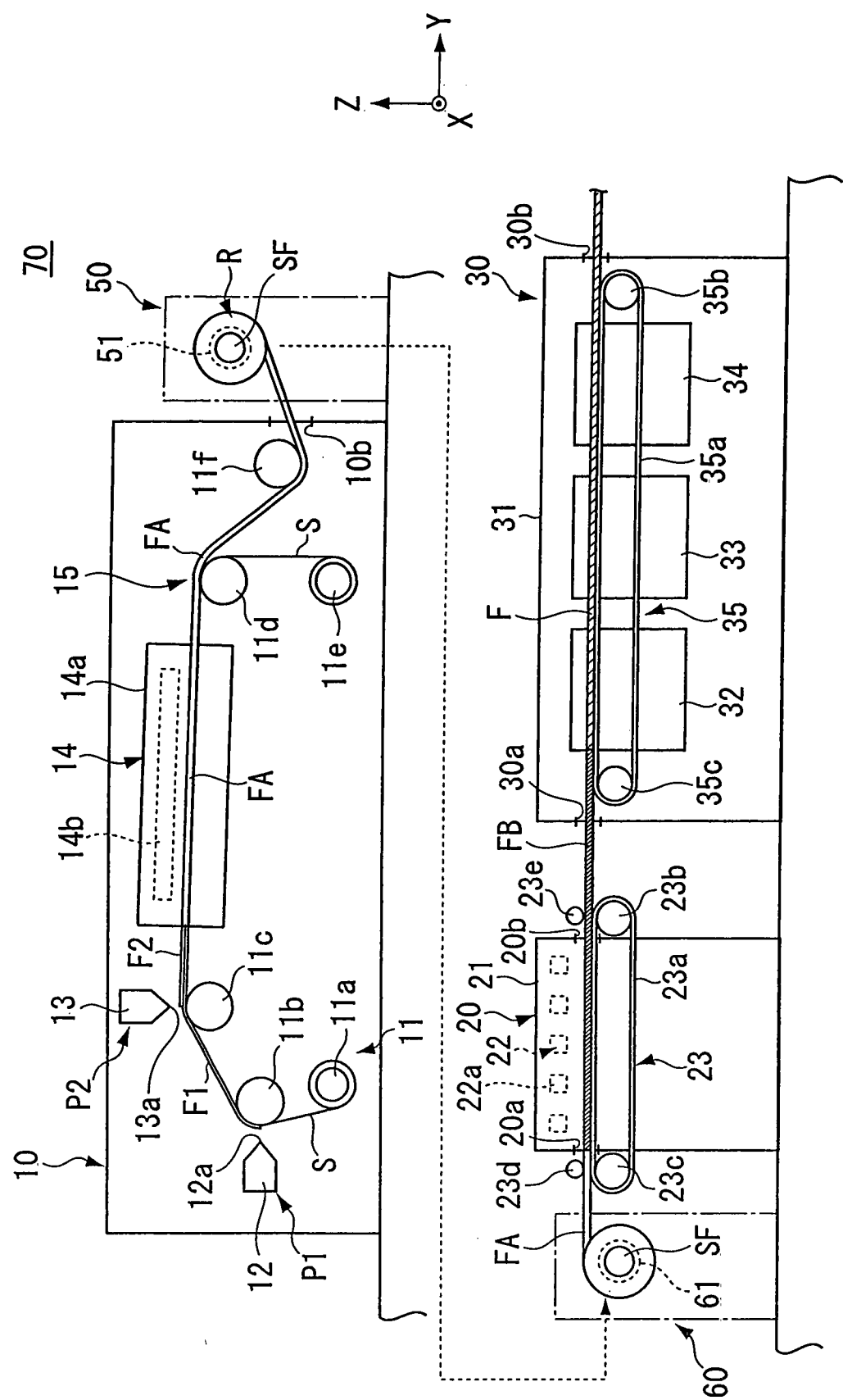


圖 3

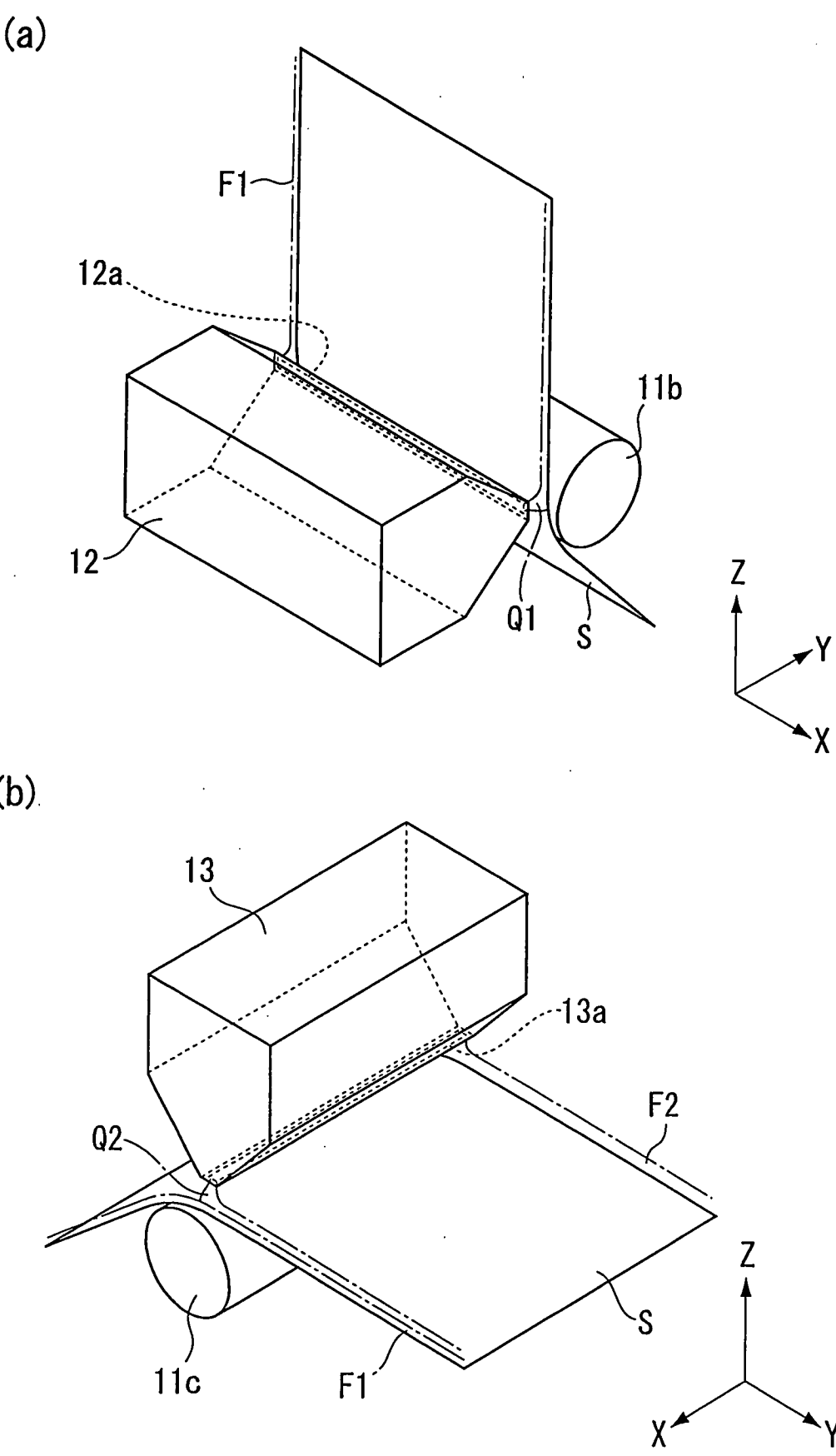


圖 4

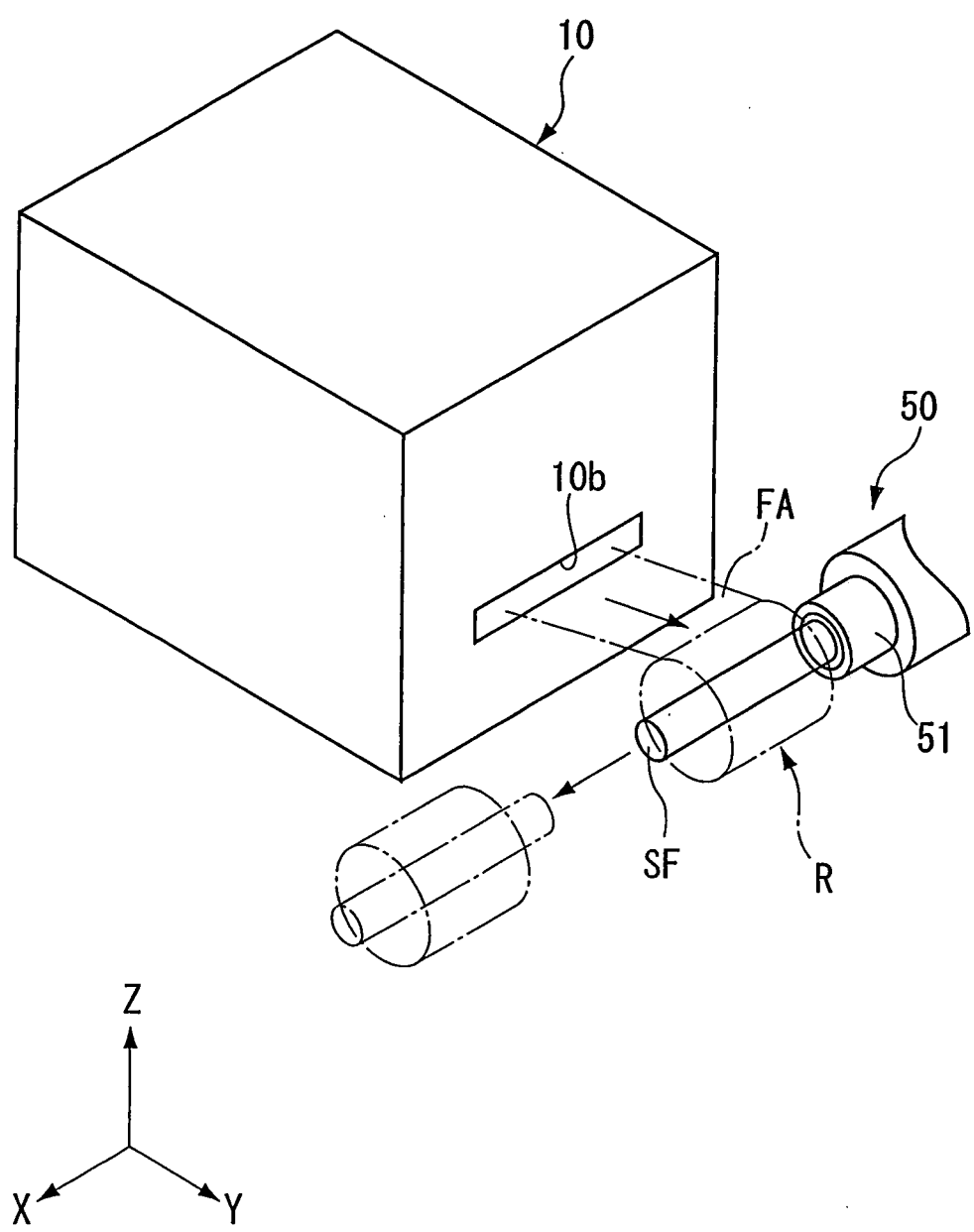


圖 5

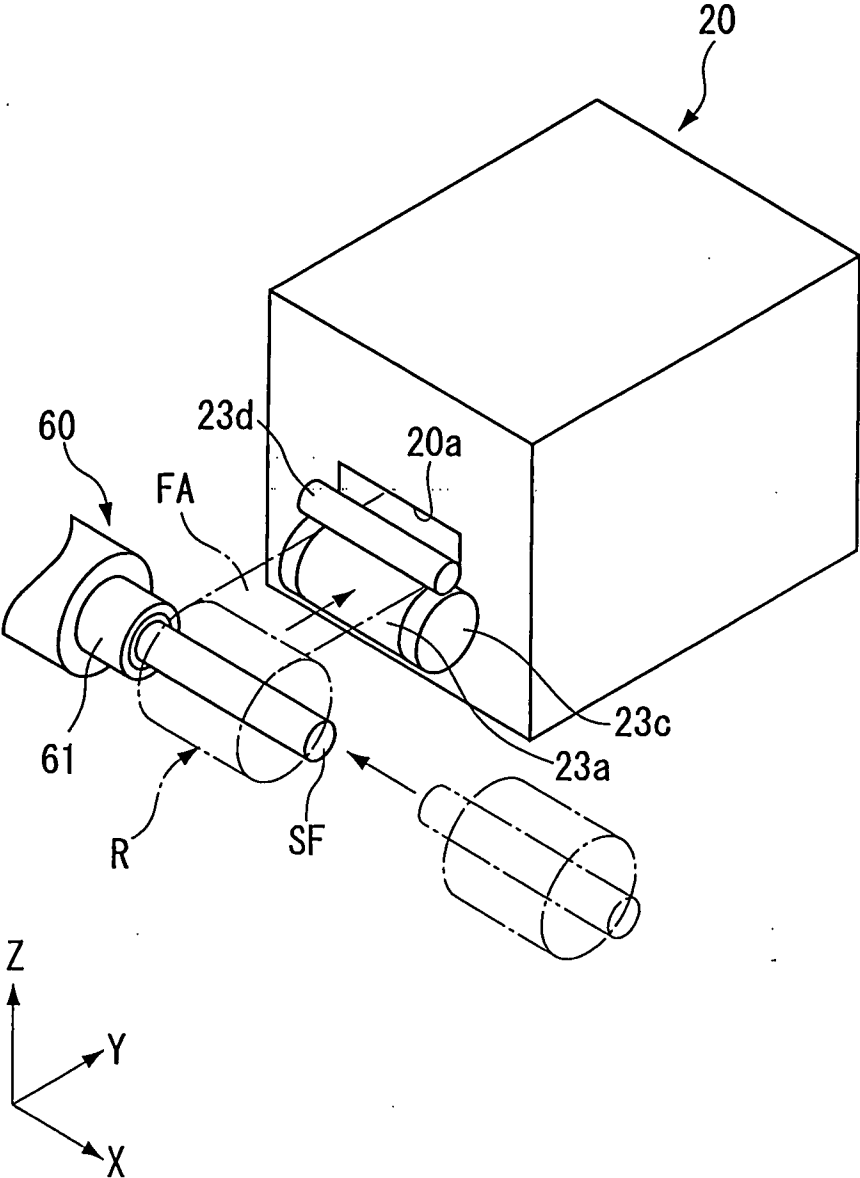


圖 7

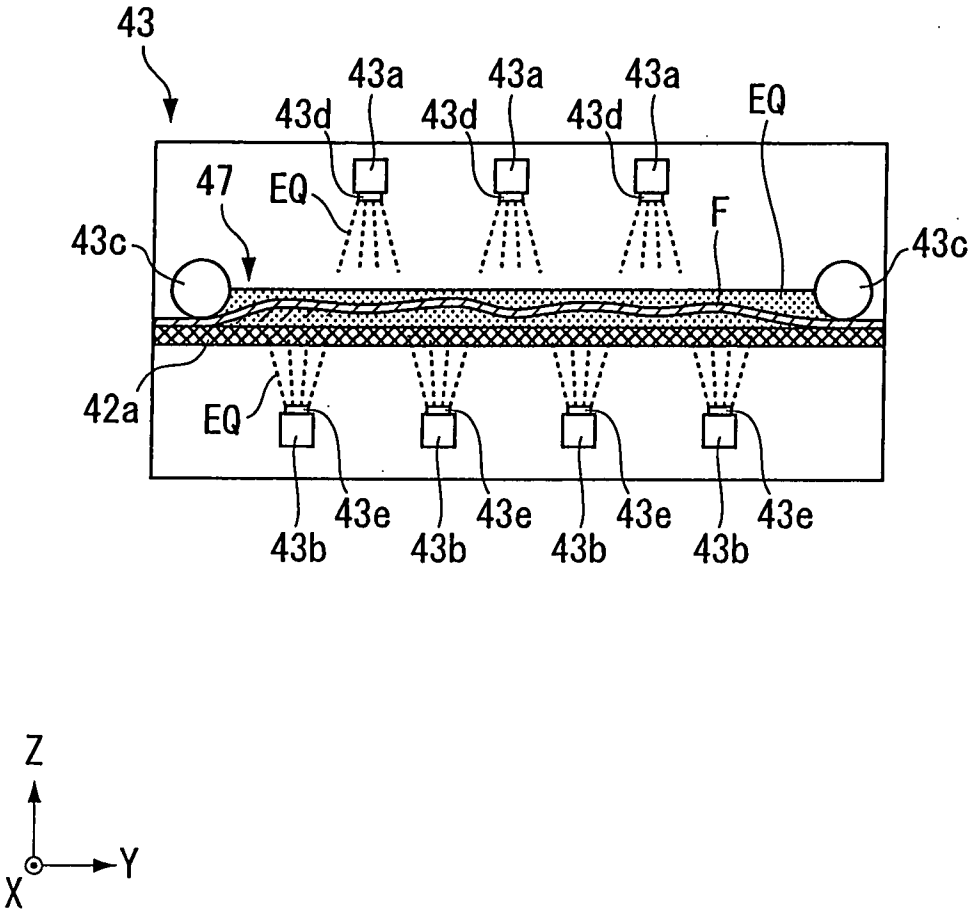


圖 8

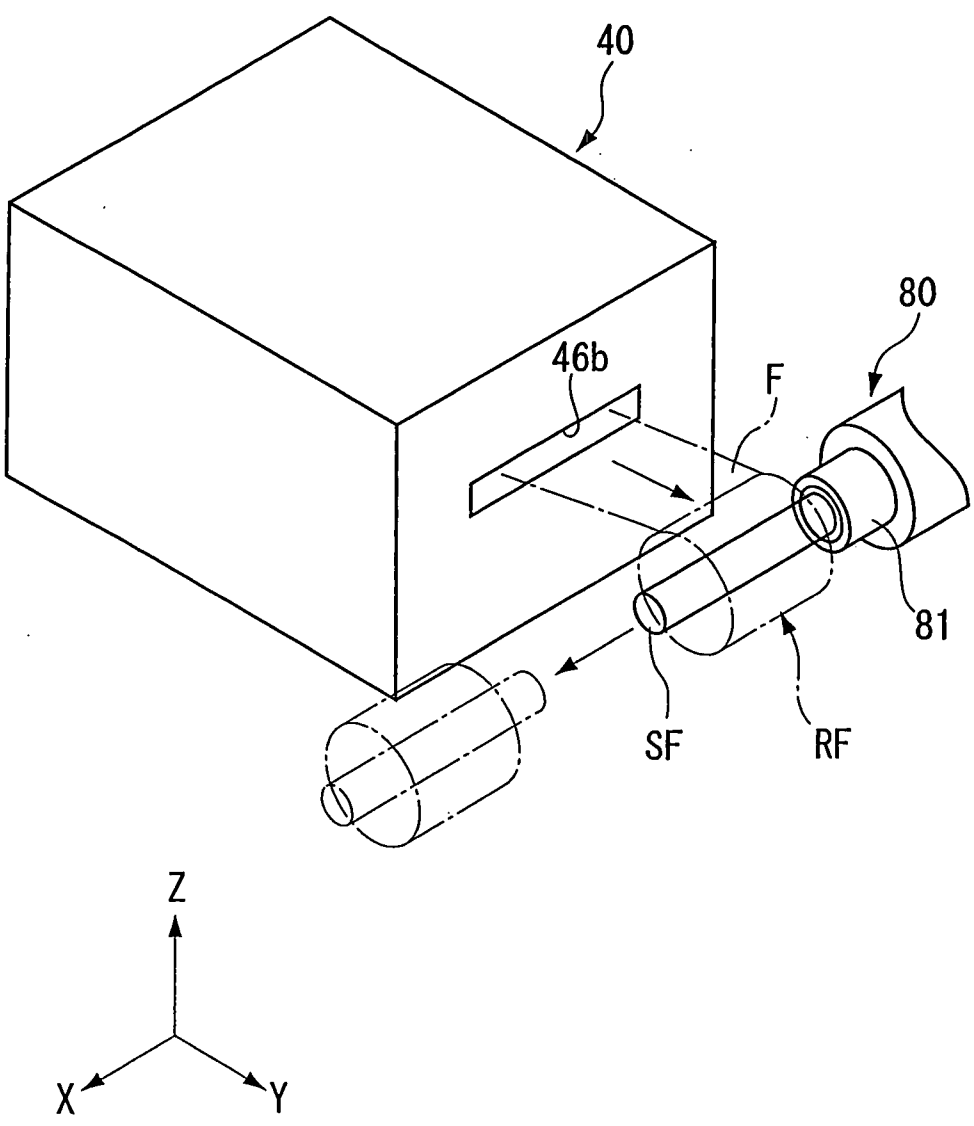


圖 9

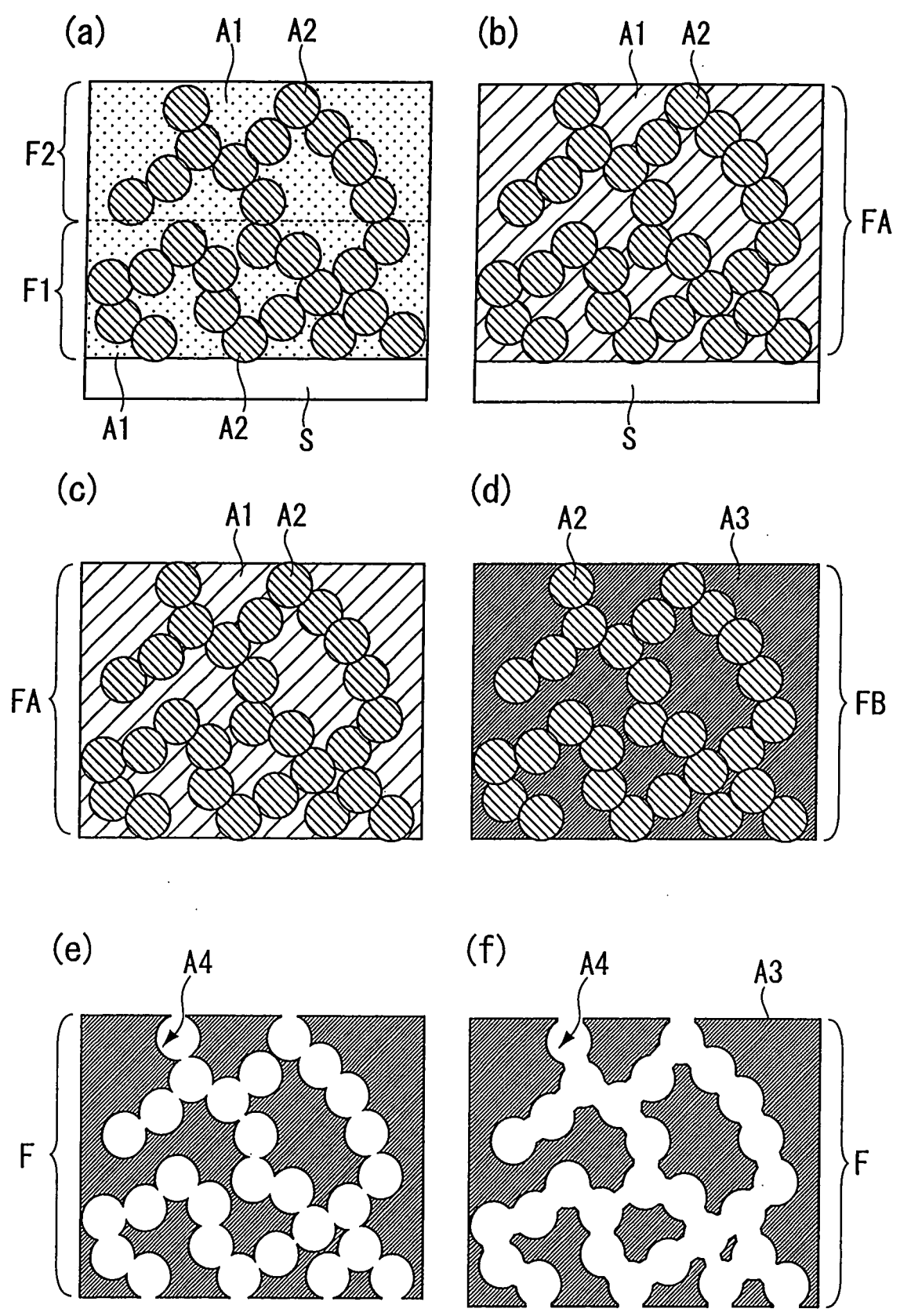


圖 10

SYS2

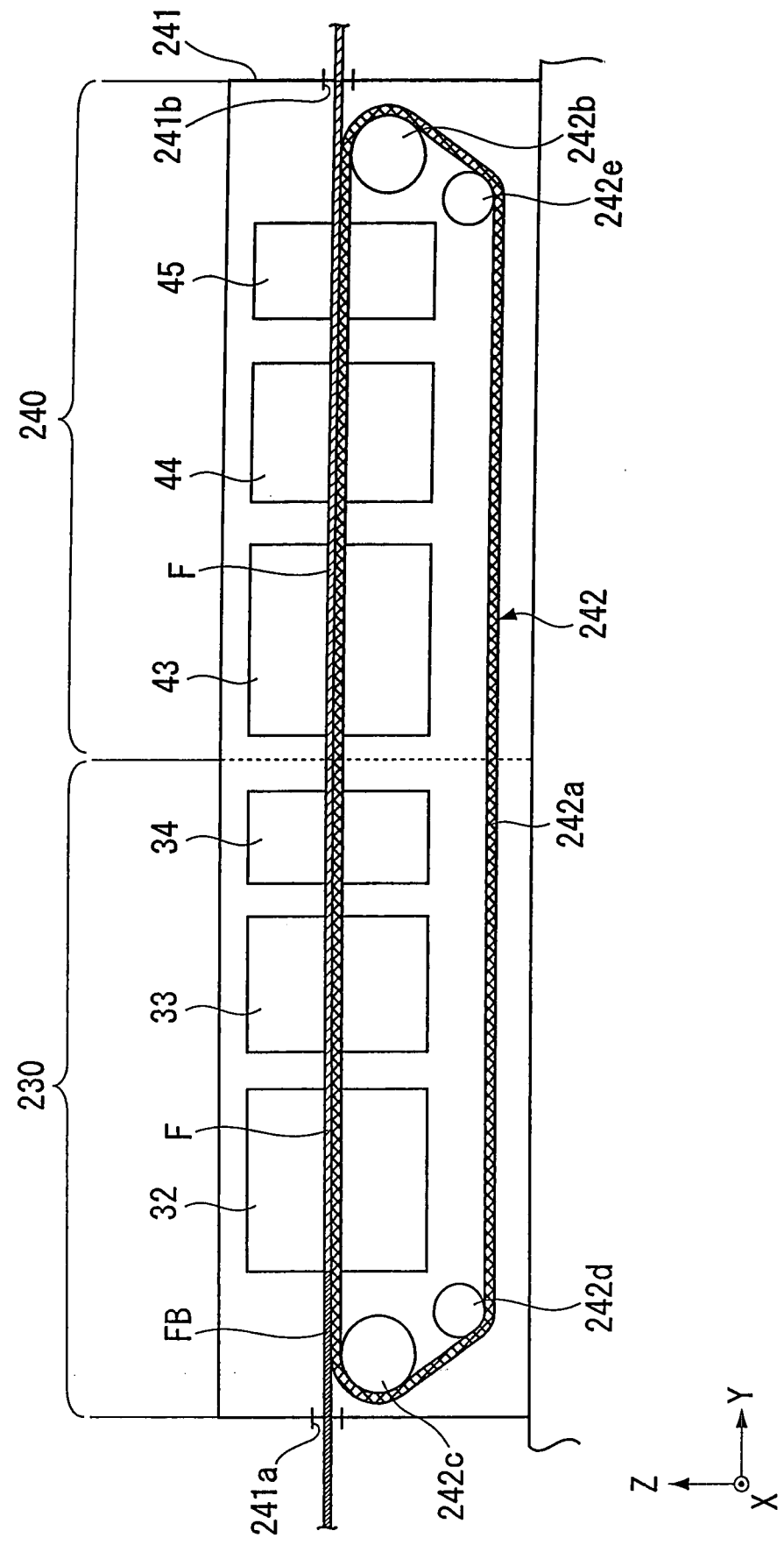


圖 11

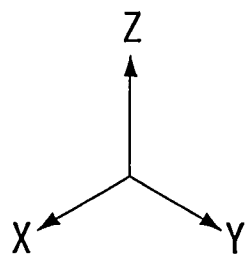
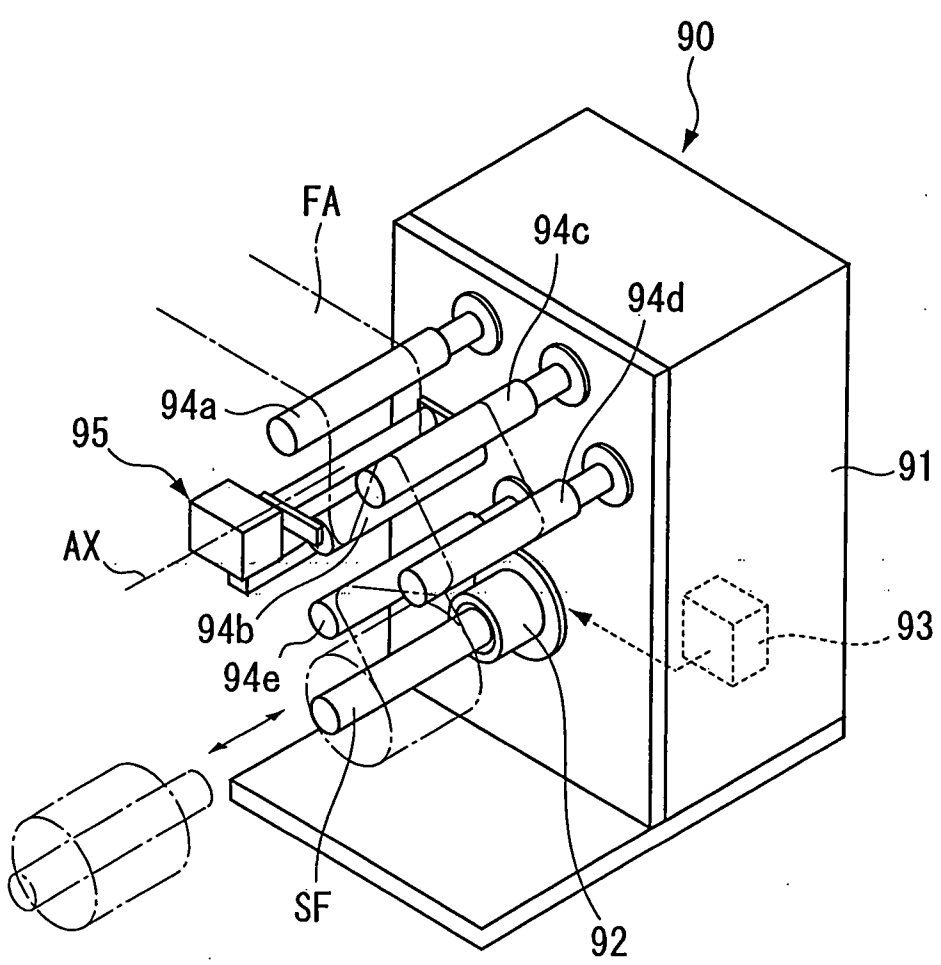


圖 12

