



(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 201815921 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：106129264

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 29 日

(51) Int. Cl. :

*C08J9/00 (2006.01)**C08L23/06 (2006.01)**C08K5/134 (2006.01)**C08L91/06 (2006.01)**H01M2/14 (2006.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30) 優先權：2016/08/29 日本

2016-167382

2016/08/29 日本

2016-167383

(71) 申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：石原毅 ISHIHARA, TAKESHI (JP)

(74) 代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：6 共 66 頁

(54) 名稱

微多孔膜、鋰離子二次電池及微多孔膜製造方法

(57) 摘要

本發明係以壓低在 60°C 或者 80°C 下進行壓縮時的膜厚變化率或透氣阻力係數變化率為課題。針對溶劑萃取前之延伸，採用至少朝不同的軸方向進行延伸至少二次之手法，同時以滿足以下(i)及(ii)之至少一項的方式進行延伸。(i)(c)步驟為將薄片狀成形物朝薄片運送方向(MD 方向)及薄片寬度方向(TD 方向)之各方向至少進行一次延伸的一次延伸步驟，(c)步驟中的 MD 延伸倍率與 TD 延伸倍率係滿足(TD 延伸倍率 \geq MD 延伸倍率-2)；(ii)(c)步驟之第一次實施之第一軸延伸的延伸溫度(T1)與第二次以後實施之第二軸延伸的最高延伸溫度(T2)係滿足(T1-T2 \geq 0)。

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)

微多孔膜、鋰離子二次電池及微多孔膜製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係有關於微多孔膜、鋰離子二次電池及微多孔膜製造方法。

【先前技術】

【0002】熱塑性樹脂微多孔膜係廣泛用作物質的分離膜、選擇性滲透膜、及隔離膜等。微多孔膜的具體用途為例如鋰離子二次電池、鎳-氫電池、鎳-鎘電池、聚合物電池所使用之電池用隔離膜(separator)、或電雙層電容器用隔離膜、逆滲透過濾膜、超過濾膜、微過濾膜等的各種過濾器、透濕防水衣料、醫療用材料、燃料電池用支撐體等。

【0003】尤其是作為鋰離子二次電池用隔離膜，係廣泛採用聚乙烯製微多孔膜。就其特徵而言，除了極有助於電池的安全性、生產性之機械強度優良外，還可確保電絕緣性，同時兼具使滲透至微細孔的電解液通過的離子滲透性，且具備在電池的外部或內部之異常反應時，藉由於 120~150°C 左右自動地阻斷離子的滲透，而抑制過度的溫度上昇之孔閉塞機能。

【0004】鋰離子電池其運用領域，除了以往的行動電話、PC 用電池等所謂的小型民生用途外，亦逐漸擴展至電動工具、汽車、自行車用蓄電池、大型蓄電設備之大

型、大容量者。爲了因應此等要求，作爲電池結構，逐漸採用使其成爲大容量之電極。此等電極所使用的電極素材有隨著充放電，其體積的膨脹及收縮比以往的電極更大之特徵，從而要求即使在電極的膨脹及收縮下，隔離膜其性能的變化亦少。

【0005】爲因應此種要求，迄今已有進行隔離膜的開發(專利文獻 1~5)。

【0006】專利文獻 1 中，作爲改善電池之耐久性的手段，揭示一種微多孔性薄膜，其中對包含聚丙烯與聚苯醚的微多孔膜薄膜，將直徑 $50\mu\text{m}$ 的平面壓頭壓下 $3\mu\text{m}$ 時的應力、膜厚恢復率係顯示定值。

【0007】專利文獻 2 中，作爲耐壓縮性的改善手法，開發一種從膜表面導入小於膜厚的 25%之突起的聚烯烴製微多孔膜。其揭示，就該微多孔膜而言，將衝切成 50mm 見方的膜於 55°C 以 5 秒鐘壓縮至初期膜厚的 80%後的應力及膜厚恢復率係止於一定的範圍。

【0008】專利文獻 3 中明示一種最大孔徑、長度方向彈性模數、長度方向及寬度方向彈性模數比經規定的聚烯烴微多孔膜，並於實施例 16 揭示一種耐壓縮性優良的 $9\mu\text{m}$ 之微多孔膜。其顯示一種「應變吸收性良好」且壓縮後維持良好的離子滲透性的聚烯烴製微多孔膜。

【0009】專利文獻 4 中發明一種藉由控制聚乙烯組成而改善電解液注入性的微多孔膜，於實施例 1~3 揭示一種壓縮後的膜厚變化小，且透氣阻力係數爲 500 秒鐘/100ml 以下的聚烯烴微多孔膜。專利文獻 4 其特徵係具有：具有至少二個峰值的孔徑分布曲線。

【0010】專利文獻 5 中揭示一種 2.2MPa、90℃、加熱 5 分鐘後的膜厚變化為 15%以下，且加熱壓縮後的透氣阻力係數為 700 秒鐘/100ml/20 μ m 以下的微多孔膜，藉由在去除成膜用溶劑後至少朝單軸方向進行再延伸，而達成此種物性。

先前技術文獻

專利文獻

【0011】

專利文獻 1 日本特開 2012-038655 號公報

專利文獻 2 日本特開 2007-262203 號公報

專利文獻 3 WO2008-093572 號公報

專利文獻 4 日本特表 2010-540692 號公報

專利文獻 5 WO2006-106783 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

【0012】隨著鋰離子電池的大型化、高容量化的進行，就電池材料而言逐漸採用適合高容量化的電極。作為高容量化的手法，係探討 1)採用新穎電極材料；2)使電池內的電極材料密度上昇之至少一項。作為手法 1)所使用的新穎電極材料有隨著充放電，膨脹及收縮較以往的電極更大之特徵，作為課題可舉出隨著反覆的充放電而電池性能劣化之點。就其對策而言，係要求即使在電極的膨脹及收縮下，隔離膜其性能的變化亦少。又，以推進 2)為目的，而進行隔離膜的薄膜化。同時進展電池的大型化，而亦需考慮到充放電時之電池內部的溫度也暴露於比以往更高溫下。

【0013】專利文獻 1 係探討微小區域之壓縮特性，並提案有耐壓縮性的隔離膜。然而，由於此等為微小區域之壓縮特性，在壓縮時於其周圍應力會被緩和，而不易正確地模擬對更廣面積施加應力之電池內的壓縮狀態。專利文獻 1 中，係使聚丙烯中的聚苯醚(PPE)分散，並活用源自 PPE 之空隙來改善耐壓縮性，但於強度之點留有課題。該申請人等係揭示強度改善發明(日本特開 2012-161936 號公報，實施例 1 2.5N/30 μ m)作為其相關技術，但即使關於經改善的微多孔膜，仍為需改善強度的水準。

【0014】專利文獻 2 係探討較廣面積的壓縮行為，但為短時間的耐壓評定結果，而未掌握在實用性電池內可能發生的狀態。

【0015】專利文獻 3 中，作為壓縮性的改良手段，以容易變形的膜為志向。儘管為較短時間的壓縮處理，仍伴隨 4 μ m 以上的膜厚變化，即使透氣阻力係數的變化為變化最小者，仍惡化至壓縮前的 2.6 倍。

【0016】申請人迄今嘗試改善隔離膜的壓縮特性。藉由原料組成、溶媒去除後之延伸方法等的探討，而開發耐壓縮性優良的微多孔膜、隔離膜。作為對電極之膨脹及收縮的因應方法，開發 a)可耐受對隔離膜所施加的應力，且膜厚的變化小的隔離膜；b)對於來自電極的壓力膜厚雖稍微減少，但離子滲透性的變化小的隔離膜。

【0017】專利文獻 4 中，在 a)方針下，藉由聚乙烯組成的調整來控制孔徑分布，達成改良電解液注入性與耐壓縮性，但被要求性能的改善。

【0018】專利文獻 5 中，在 b) 方針下，提案一種藉由在塑化劑的萃取後進行再延伸而改善耐壓縮性的聚烯烴製微多孔膜。其揭示一種雖因 2.2MPa、90°C、5 分鐘的壓縮而引起超過 15% 的膜厚變化，但耐壓縮性經改良的微多孔膜。然而，透氣阻力係數的劣化之抑制水準需加以改良，且強度亦不足。

【0019】近年來，由於要求離子滲透性的變化小，而透氣阻力係數惡化的程度比 a) 更小之 b) 方針下的開發成爲主流。除此之外，此等的探討係以膜厚爲 20 μ m 程度之尚有膜厚減少的餘地之隔離膜爲主。

【0020】另一方面，近年來，隨著電池的高容量化，爲了盡可能提高電極密度而逐漸採用更薄的隔離膜，而從以往之 20 μ m 左右朝 15 μ m 以下進行薄膜化。壓縮條件下的膜厚之大幅變化由於有絕緣不良的疑慮、或在電池充放電時有於因電極所造成的壓縮後隔離膜變薄之虞，而在電池製造時無法達成電池內之電極密度的最大化，因此無法因應習知技術的以膜厚某種程度減少爲前提的方針(上述 b) 方針)，而隨著充放電之離子滲透性惡化成爲大的開發課題。

【0021】就 15 μ m 以下且耐壓縮性優良的隔離膜而言，係揭示於專利文獻 3，惟專利文獻 3 所揭示的隔離膜其強度弱，由電池生產性的觀點來看尚有改善餘地，且因隔離膜的膜厚大幅減少，而於充放電後在電池內會產生空隙，無法因應電池內的電極之最大化的要求。

【0022】除了此等要求外，以往對隔離膜所要求的安全性迄今亦同樣地需要。被要求在電池的異常發熱時安全停止電池機能並加以維持，在極板間的樹脂量大幅減少的薄膜之隔離膜中，係成爲更困難之課題。

【0023】作爲隔離膜之微多孔膜所具有之物性中，可舉出熱收縮率、關閉、熔毀特性作爲極有助於電池之安全性者。在電池的異常發熱時，有因隔離膜的熱收縮而於電極端部發生短路的可能性，隔離膜的熱收縮率之管理變得重要。又，在電池異常發熱時藉由閉塞隔離膜的孔，阻斷離子傳導而安全地使電池機能停止之關閉機能，係要求使關閉溫度(shutdown temperature)(SDT)更低溫化；而且對於在關閉後再次恢復離子傳導性的熔毀溫度(Melt Down Temperature)(MDT)，藉由使其更高溫化，而在異常發熱時可使電池機能安全地停止。從而，爲了確保電池的安全性，不僅 SDT 的低溫化，加大 SDT 與 MDT 的溫度差亦變得重要。

用以解決課題之手段

【0024】本案發明人等爲了解決前述問題而致力重複探討多次的結果，發現可藉由以下構成而加以解決，終至完成本發明。亦即，本發明如下。

【0025】(1)一種微多孔膜，其特徵爲：平均膜厚爲 $15\mu\text{m}$ 以下，透氣阻力係數爲400秒鐘以下，且以 60°C 、 4MPa 、10分鐘之條件進行加壓處理時的透氣阻力係數變化率(60°C)爲148%以下；

透氣阻力係數變化率(60°C)=在 60°C 下的加壓處理後透氣阻力係數/加壓處理前透氣阻力係數×100。

【0026】(2)如(1)記載之微多孔膜，其中前述透氣阻力係數變化率為 145%以下。

【0027】(3)如(1)或(2)記載之微多孔膜，其中以 80°C、4MPa、10 分鐘之條件進行加壓處理時的透氣阻力係數變化率(80°C)為 200%以下；

透氣阻力係數變化率(80°C)=在 80°C 下的加壓處理後透氣阻力係數/加壓處理前透氣阻力係數×100。

【0028】(4)如(3)記載之微多孔膜，其中前述透氣阻力係數變化率(80°C)為 190%以下。

【0029】(5)一種微多孔膜，其特徵為：平均膜厚為 15μm 以下，透氣阻力係數為 400 秒鐘以下，且以 80°C、4MPa、10 分鐘之條件進行加壓處理時的透氣阻力係數(80°C)變化率為 200%以下；

透氣阻力係數變化率(80°C)=在 80°C 下的加壓處理後透氣阻力係數/加壓處理前透氣阻力係數×100。

【0030】(6)如(5)記載之微多孔膜，其中前述透氣阻力係數變化率為 190%以下。

【0031】(7)一種微多孔膜，其特徵為：平均膜厚為 15μm 以下，以 80°C、4MPa、10 分鐘之條件進行加壓處理時的透氣阻力係數變化率(80°C)與以 60°C、4MPa、10 分鐘之條件進行加壓處理時的透氣阻力係數變化率(60°C)之變化率比(80°C/60°C)為 130%以下；

變化率比(80°C/60°C)=(透氣阻力係數變化率(80°C)/透氣阻力係數變化率(60°C))×100；

惟，

透氣阻力係數變化率(80°C)=在80°C下的加壓處理後透氣阻力係數/加壓處理前透氣阻力係數×100

透氣阻力係數變化率(60°C)=在60°C下的加壓處理後透氣阻力係數/加壓處理前透氣阻力係數×100。

【0032】(8)如(7)記載之微多孔膜，其中前述變化率比(80°C/60°C)為122%以下。

【0033】(9)如(1)至(8)中任一項記載之微多孔膜，其膜厚12μm換算的穿刺強度為4000mN以上，在105°C下暴露8小時後的熱收縮率為5%以下，且平均拉伸斷裂伸長率為130%以下。

【0034】(10)如(1)至(9)中任一項記載之微多孔膜，其關閉溫度為140°C以下、或根據昇溫透氣度法之關閉溫度與熔毀溫度的溫度差為10°C以上。

【0035】(11)如(1)至(10)中任一項記載之微多孔膜，其平均孔徑為0.1μm以下。

【0036】(12)如(1)至(11)中任一項記載之微多孔膜，其包含超過2%之重量平均分子量為100萬以上的超高分子量聚乙烯成分、或包含5%以上之重量平均分子量超過100萬的分子量成分。

【0037】(13)一種微多孔膜，其特徵為：平均膜厚為15μm以下，包含超過2%之重量平均分子量為100萬以上的超高分子量聚乙烯成分、或包含5%以上之重量平均

分子量超過 100 萬的分子量成分，透氣阻力係數為 400 秒鐘以下，膜厚 12 μm 換算的穿刺強度為 4000mN 以上，在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下暴露 8 小時後的熱收縮率為 5% 以下，平均拉伸斷裂伸長率為 130% 以下，且平均孔徑為 0.1 μm 以下。

【0038】(14) 如 (13) 記載之微多孔膜，其關閉溫度為 140 $^{\circ}\text{C}$ 以下、或根據昇溫透氣度法之關閉溫度與熔毀溫度的溫度差為 10 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

【0039】(15) 如 (1) 至 (14) 中任一項記載之微多孔膜，其中觀察微多孔膜的至少一表面時，其係形成在次微米區域為梯狀結構、在微米區域呈三維網眼狀結構的混合結構。

【0040】(16) 一種鋰離子二次電池，其特徵為使用滿足如 (1) 至 (15) 中任一項之微多孔膜。

【0041】(17) 一種微多孔膜製造方法，其係包含下列步驟的聚烯烴微多孔膜之製造方法：

(a) 擠出步驟，其係將包含聚烯烴樹脂及孔形成材料的樹脂組成物進行熔融混練並擠出；

(b) 薄片成形步驟，其係將前述 (a) 步驟中所得之擠出物成形為薄片狀；

(c) 一次延伸步驟，其係將前述 (b) 步驟中所得之薄片狀成形物，至少朝不同的軸方向進行延伸至少二次；

(d) 萃取步驟，其係由前述 (c) 步驟中所得之延伸薄片萃取出孔形成材料；及

(e) 二次延伸步驟，其係將前述 (d) 步驟中所得之薄片，至少朝單軸方向進行延伸至少一次；

該微多孔膜製造方法之特徵滿足以下 (i) 及 (ii) 之至少一項：

(i)(c) 步驟為將薄片狀成形物朝薄片運送方向 (MD 方向) 及薄片寬度方向 (TD 方向) 之各方向至少進行一次延伸的一次延伸步驟，且 (c) 步驟中的 MD 延伸倍率與 TD 延伸倍率係滿足下述式 (1-1)、(1-2)：

$$\text{TD 延伸倍率} \geq \text{MD 延伸倍率} - \alpha \quad \text{式 (1-1)}$$

$$\alpha = 2.0 \quad \text{式 (1-2)；}$$

(ii)(c) 步驟之第一次實施之第一軸延伸的延伸溫度 (T1) 與第二次以後實施之第二軸延伸的最高延伸溫度 (T2) 係滿足下述式 (2-1)、(2-2)：

$$T1 - T2 \geq \beta \quad \text{式 (2-1)}$$

$$\beta = 0 \quad \text{式 (2-2)。$$

【0042】(18) 如 (17) 記載之微多孔膜製造方法，其係同時滿足前述 (i) 及前述 (ii)。

發明之效果

【0043】本發明之聚烯烴微多孔膜儘管為薄膜，即使在高容量、高功率電池可能引起的高溫加熱條件下透氣阻力係數的上昇率亦低，且就電池而言的性能劣化小，而適合作為鋰離子二次電池的隔離膜。又，另一發明之聚烯烴微多孔膜儘管為薄膜，穿刺強度、熱收縮率、加工性亦優良。

【圖式簡單說明】

【0044】

圖 1 為表示針對本發明之微多孔膜所得之 AFM 照片的表面影像。

圖 2 為表示針對本發明之微多孔膜所得之 AFM 照片的表面影像。

圖 3 為表示針對藉由以往的同时雙軸延伸法而製造之微多孔膜所得之 AFM 照片的表面影像。

圖 4 為表示針對藉由以往的同时雙軸延伸法而製造之微多孔膜所得之 AFM 照片的表面影像。

圖 5 為表示針對藉由以往的逐次雙軸延伸法而製造之微多孔膜所得之 AFM 照片的表面影像。

圖 6 為表示針對藉由以往的逐次雙軸延伸法而製造之微多孔膜所得之 AFM 照片的表面影像。

【實施方式】

用以實施發明之形態

【0045】本發明係本案發明人等為了獲得為 $15\mu\text{m}$ 以下的膜厚，並且穿刺強度與熱收縮、加工性優良，即使在高溫加熱條件下性能降低亦少的聚烯烴微多孔膜而致力進行探討，結果發現藉由以一定的條件控制延伸條件，使超高分子量成分的纏結均勻地形成，可獲得「即使藉由高溫加壓，屬離子滲透性之尺度的透氣阻力係數也不會大幅惡化的聚烯烴微多孔膜」而完成者。以下，針對本發明詳細加以說明。

(原料)

【0046】

(樹脂物種)

作為構成聚烯烴微多孔膜的聚烯烴樹脂，較佳為聚乙烯或聚丙烯。聚烯烴樹脂可為單一物種或 2 種以上不

同的聚烯烴樹脂的混合物，例如聚乙烯與選自聚丙烯、聚丁烯、聚 4-甲基-1-戊烯之聚烯烴樹脂的混合物。又，聚烯烴樹脂不限於均聚物，亦可為不同烯烴的共聚物。此種聚烯烴樹脂當中，由優良的孔閉塞性能的觀點來看，特佳為聚乙烯。由孔閉塞性能的觀點來看，聚乙烯的熔點(軟化點)較佳為 70~150℃。

【0047】以下，作為本發明所使用的聚烯烴樹脂，以聚乙烯為例詳細加以敘述。作為聚乙烯，可舉出超高分子量聚乙烯、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯及低密度聚乙烯等。又，聚乙烯的聚合觸媒沒有特別限制，可使用威格勒-納他系觸媒、菲利浦(Phillips)系觸媒或茂金屬系觸媒等。此等聚乙烯不僅可為乙烯之均聚物，亦可為含有少量之其他 α -烯烴的共聚物。作為乙烯以外的 α -烯烴，較佳為丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸之酯、苯乙烯等。就聚乙烯而言，可為單一物種，惟較佳為包含 2 種以上之聚乙烯的聚乙烯混合物。

【0048】就聚乙烯混合物而言，可使用重量平均分子量(Mw)彼此不同的 2 種類以上之超高分子量聚乙烯的混合物、高密度聚乙烯的混合物、中密度聚乙烯的混合物、或低密度聚乙烯的混合物，亦可使用選自包含超高分子量聚乙烯、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯及低密度聚乙烯之群組的 2 種以上聚乙烯的混合物。就聚乙烯混合物而言，較佳為包含 Mw 為 5×10^5 以上之超高分子量聚乙

烯與 M_w 為 1×10^4 以上 5×10^5 以下之聚乙烯的混合物。由拉伸強度的觀點來看，聚乙烯混合物中之超高分子量聚乙烯的含量較佳為 1~70 重量%。聚乙烯混合物中之超高分子量聚乙烯的含量更佳為 2~65 重量%，再更佳為 5~60 重量%。藉由超高分子量聚乙烯在聚乙烯混合物中存在 1 重量%以上，可抑制壓縮時之膜厚變化及透氣阻力係數變化的至少一者，比起超高分子量聚乙烯小於 1 重量%的情形，在膜強度的方面更提升。藉由將聚乙烯混合物中之超高分子量聚乙烯的含量設定為 70 重量%以下，而提升樹脂擠出生產性。

【0049】由機械強度的觀點來看，聚乙烯的分子量分布(重量平均分子量(M_w)/數量平均分子量(M_n))較佳為 5~200 的範圍內。

【0050】又，理想係使用重量平均分子量為 100 萬以上的超高分子量聚乙烯成分為 2%以上的聚乙烯混合物、或包含 5%以上之重量平均分子量為 100 萬以上的分子量成分的聚乙烯混合物。又，更理想係使用重量平均分子量為 100 萬以上的超高分子量聚乙烯成分為 3%以上的聚乙烯混合物、或包含 6%以上之重量平均分子量為 100 萬以上的分子量成分的聚乙烯混合物。藉由包含重量平均分子量 100 萬以上的聚乙烯成分，可使隔離膜的平均孔徑成為 $0.1 \mu\text{m}$ 以下，能夠抑制在高溫、高壓力條件下之隔離膜性能的降低，此外在抑制電池內的充放電所附帶之金屬鋰樹枝狀晶體的產生方面亦較佳。

(溶媒物種：孔形成材料)

【0051】作為稀釋劑，只要是可混合於聚烯烴樹脂之物質或可溶解聚烯烴樹脂的物質則沒有特別限定。亦可於稀釋劑中混合下述溶劑：在與聚烯烴樹脂的熔融混練狀態下係與聚烯烴混合，但在室溫下呈固體。作為此種固態稀釋劑，可舉出硬脂醇、二十六烷醇、石蠟等。作為液態稀釋劑，可舉出壬烷、癸烷、十氫萘、對二甲苯、十一烷、十二烷、流動石蠟等的脂肪族、環式脂肪族或芳香族烴、及沸點對應此等脂肪族、環式脂肪族或芳香族烴的沸點的(相同或者同等程度的)礦油分餾物、以及鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二辛酯等在室溫下為液狀的鄰苯二甲酸酯、大豆油、蓖麻油、葵花油、棉籽油等植物性油、其他脂肪酸酯。為了獲得液體稀釋劑的含量穩定的凝膠狀薄片，更佳使用如流動石蠟之不揮發性的稀釋劑。例如，液體稀釋劑的黏度在 40℃ 下較佳為 20~500cSt，更佳為 30~400cSt，再更佳為 50~350cSt 為佳。液體稀釋劑的黏度為 20cSt 以上時，由管嘴的吐出均勻，且容易混練。液體稀釋劑的黏度為 500cSt 以下時，容易去除溶劑(稀釋劑)。

【0052】聚烯烴樹脂與稀釋劑的摻混比例，將聚烯烴樹脂與稀釋劑的合計設為 100 質量%，由使擠出物的成形性良好之觀點來看，較佳為聚烯烴樹脂 1~60 質量%。聚烯烴樹脂相對於聚烯烴樹脂與稀釋劑之混合物的比例更佳為 10~55 重量%，再更佳為 15~50 重量%。藉由使聚烯烴樹脂相對於聚烯烴樹脂與稀釋劑之混合物的比例為

1 重量%以上，可抑制擠出時在管嘴出口的脹大 (swell) 或頸縮 (neck-in)，因此提升凝膠狀薄片的製膜性。另一方面，藉由使聚烯烴樹脂相對於聚烯烴樹脂與稀釋劑之混合物的比例為 60 重量%以下，可保持較小的在管嘴部之差壓，因此能夠穩定地生產凝膠狀薄片。聚烯烴溶液之均勻的熔融混練步驟沒有特別限定，除了軋光機 (calender)、各種混合機外，尚可舉出附有螺桿之擠出機等。

(製造方法)

【0053】作為依據濕式法之製造方法，可舉出例如藉由將聚乙烯(聚烯烴樹脂)與成形用溶劑進行加熱熔融混練，將所得樹脂溶液由模頭 (die) 中擠出並冷卻而形成未延伸凝膠狀薄片，對所得未延伸凝膠狀薄片朝至少單軸方向實施延伸，去除前述成形用溶劑並加以乾燥，藉此得到微多孔膜的方法等。

【0054】聚乙烯微多孔膜可為單層膜，亦可為包含分子量或者平均細孔徑彼此不同的二層以上的層構成。若為包含二層以上的層構成時，較佳為至少一個最外層之聚乙烯樹脂的分子量及分子量分布係滿足前述範圍。

【0055】作為包含二層以上的多層聚乙烯微多孔膜之製造方法，例如藉由下述之任一者皆可製作：將構成 A 層及 B 層的各聚乙烯(聚烯烴樹脂)與成形用溶劑進行加熱熔融混練，並將所得之各樹脂溶液由各擠出機供給至一個模頭，使其一體化而共擠出的方法；重疊構成各層之凝膠狀薄片並予以熱熔接的方法；於各自延伸後使其

熱熔接的方法；於去除溶劑後使其熱熔接的方法。共擠出法容易獲得層間之接著強度，容易在層間形成連通孔而容易維持高滲透性，且生產性亦優良，因而較佳。

(混合、混練)

【0056】擠出機內的聚烯烴溶液之溫度的較佳範圍係根據樹脂而異，例如聚乙烯組成物為 140~250℃，包含聚丙烯時為 190~270℃。針對擠出機內的聚烯烴溶液之溫度，可藉由在擠出機內部或者缸筒(cylinder)部設置溫度計來間接地掌握，並適宜調整缸筒部的加熱器溫度或旋轉數、吐出量以使其成為目標溫度。溶劑可於混練開始前添加，亦可於混練中自中途添加。於熔融混練之際，為了防止聚烯烴樹脂的氧化，較佳為添加抗氧化劑。

(擠出及澆鑄)

【0057】於擠出機內經熔融、混練的聚烯烴溶液係藉由冷卻而形成包含溶劑的樹脂組成物。此時，較佳為由具有狹縫狀開口部的管嘴(模頭)擠出，而製作薄片狀的樹脂組成物，惟亦可使用藉由從具有圓形開口部的吹製薄膜用管嘴擠出而使其固化之所謂的充氣法(inflation method)。擠出溫度較佳為 140~250℃，更佳為 160~240℃，再更佳為 180~230℃。藉由將擠出溫度設為 140℃以上，可抑制在管嘴部的壓力過度上昇；另一方面藉由設為 250℃以下，可抑制材料的劣化。擠出速度(薄膜成膜速度)較佳為 0.2~15m/分鐘。藉由將擠出成薄片狀的聚烯烴樹脂溶液進行冷卻，而形成凝膠狀薄片。作為冷卻方法，可使用使其接觸冷風、冷卻水等冷媒的方法、

使其接觸冷卻輥的方法等，較佳為使其接觸以冷媒冷卻的輥而使其冷卻。例如，可藉由使擠出成薄片狀的聚乙烯樹脂溶液接觸以冷媒設定成表面溫度 20℃至 40℃之旋轉的冷卻輥而形成未延伸凝膠狀薄片。擠出之聚乙烯樹脂溶液係以冷卻至 25℃以下為佳。此時的冷卻速度較佳以 50℃/分鐘以上的速度進行。藉由如此進行冷卻，而聚烯烴相可由溶媒微相分離。藉此，未延伸凝膠狀薄片變得容易呈緻密結構，且可抑制結晶度過度上昇，未延伸凝膠狀薄片係成為適於延伸之結構。又，作為冷卻方法，以提升薄片的冷卻效率、提升薄片平面性為目的，亦可使用使 2 種以上的輥接近，以一個以上的輥按壓吐出至一個輥上的樹脂溶液，而將聚烯烴樹脂溶液冷卻的方法。又，為了進行藉由高速製膜之凝膠狀薄片形成，亦可使用使薄片密接於輥的腔室。藉由調節聚烯烴溶液的各擠出量，可調節膜厚。作為擠出方法，可利用例如日本特公平 06-104736 號公報及日本專利第 3347835 號公報所揭示的方法。

(延伸)

【0058】作為一次延伸步驟中的延伸方法，理想為在包含溶劑之狀態下的 2 階段以上之延伸。各階段中的延伸方法沒有特別限定。亦較佳為單軸延伸後進行同時雙軸延伸之例、同時雙軸延伸後進行單軸延伸之例。考量生產性、投入之投資成本，亦較佳為單軸延伸後進行單軸延伸之例。作為延伸方向，有薄片運送方向(MD)與薄片寬度方向(TD)，可為 MD 延伸後進行 TD 延伸之例、

TD 延伸後進行 MD 延伸之例的任一者。凝膠狀薄片可於加熱後藉由拉幅機方式、軋輥法、壓延法或此等之組合進行延伸。

【0059】於此，作為實例係針對朝 MD 方向進行輥延伸，其後朝 TD 方向以拉幅機式進行延伸的逐次延伸方法加以說明。

【0060】溶劑萃取前的延伸倍率係根據凝膠狀薄片的厚度而異，MD 延伸(MDO)較佳以 2 倍~12 倍進行。溶媒萃取前的 MD 延伸倍率更佳為 3 倍~12 倍，再更佳為 5 倍以上 11 倍以下，再更佳為 5.0 倍以上 11.0 倍以下。藉由在溶媒萃取前進行 MD 延伸至 2 倍以上，可進行均勻的延伸，因此，在緊接著 MD 延伸的 TD 延伸中可抑制 MD 方向上之不均結構的顯現。藉由在溶媒萃取前進行 MD 延伸至 5 倍以上，而 MD 方向的膜厚分布變得更均勻，在抑制後加工中為重要的膜品質(皺褶、鬆弛)方面係更佳。又，MD 延伸亦能以二階段以上進行。在 MD 延伸中，係藉由預熱部、延伸部、熱固定部而構成進行 MD 延伸的區域，同時在前述區域藉由利用輥的加熱及冷卻來進行凝膠狀薄片(或延伸中之薄膜)的溫度控制。延伸部可利用輥間的周速差來進行延伸，並利用分成複數段的延伸區間來進行延伸。亦即，相對於延伸部之最上游側(模頭側)的輥，使在該輥的下游側(捲取側)鄰接之輥的周速加快，利用此等 2 個輥間的周速差來延伸凝膠狀薄片。如此，藉由依序在後段側配置周速較上游側的輥更快的輥，而進行二階段以上(多段)的 MD 延伸。具

體而言，將 2 組周速彼此不同的輓組(以周速變得較上游側的輓更快的方式而設定下游側的輓之輓組)配置於延伸部時，變成以二階段進行 MD 延伸；將 3 個前述輓組配置於延伸部時，變成以三階段進行 MD 延伸。此外，此等輓組當中，亦可將任意一組中之下游側的輓、與相對於該任意一組而在下游側鄰接的輓組中之上游側的輓共通化，例如藉由 3 個輓而構成二階段的延伸區間。

【0061】各輓組的延伸倍率可為相等倍率或不同倍率。在各階段的延伸倍率更佳為以不同倍率，隨著朝向下游側而提高延伸倍率來進行，藉此可更抑制加熱壓縮時之透氣阻力係數的上昇。其理由仍不明確，惟，若為相等倍率，則變成在延伸初期進行較高倍率的延伸。以不同倍率提高延伸倍率來進行時，茲推測藉由 MD 延伸而形成的微細結構容易變得均勻，使耐壓縮性改善。

【0062】以提升薄片寬度方向的強度或提升生產性為目標，緊接著 MD 延伸後所進行之 TD 方向的延伸較佳為 2~12 倍，更佳為 3 倍~12 倍，再更佳為 5 倍~10 倍。為了將 TD 方向上的膜結構均勻化(使孔均勻地形成)，TD 方向的延伸倍率理想為 2 倍以上；為了使 TD 方向的物性(透氣阻力係數、強度(穿刺、拉伸)、熱收縮率)更均勻，TD 方向的延伸倍率更理想為 5 倍以上。藉由使 TD 方向的延伸倍率為 12 倍以下，可抑制基於高延伸倍率之物性參差不齊的產生。又，由生產穩定性的觀點來看(為了穩定生產性並且獲得 TD 方向上之均勻的物性)，TD 方向的延伸倍率再更佳為 10 倍以下。

【0063】溶媒萃取前之 MD 延伸與 TD 延伸的合計面積倍率較佳為 25 倍以上，更佳為 30 倍以上，最佳為 40 倍以上。爲了提升強度，溶媒萃取前的延伸，以面積倍率計較佳為 25 倍以上。平均拉伸伸長率(MD 方向、TD 方向的伸長率相乘後，作爲平方根而求得者；若以算式表示則爲((MD 方向的伸長率) \times (TD 方向的伸長率))^{0.5}。此平均拉伸伸長率較佳為 130%以下，爲了使平均拉伸伸長率爲 130%以下，較佳將溶媒萃取前的延伸面積倍率設定爲 40 倍以上。另一方面，溶媒萃取前的延伸，以面積倍率計係以 200 倍以下，更佳爲 180 倍，最佳爲 150 倍以下爲佳。溶媒萃取前的延伸，以面積倍率計爲 200 倍以下時可獲得製膜時的穩定性，在微多孔膜的生產上較佳。

【0064】溶媒萃取前之 TD 延伸倍率與 MD 延伸倍率的比率較佳滿足下述式(1-1)。

$$\text{TD 延伸倍率} \geq \text{MD 延伸倍率} - \alpha \quad \text{式(1-1)}$$

式(1)中的 α 係如後述，表示未延伸薄片的配向程度，爲以經驗導出的值。

【0065】藉由滿足此種關係，可獲得高溫壓縮特性(高溫壓縮耐性)優良的微多孔膜。其理由仍不明確，惟亦可如下思考。於本技術中在製作未延伸薄片的階段爲了容易沿 MD 方向控制結構，而藉由組合其後所施加之 MD 延伸的延伸倍率與未延伸薄片的結構(配向)而形成朝 MD 方向配向的結構。茲認爲藉由此 MD 延伸後，使與 MD 方向正交之 TD 方向的結構以一定倍率以上的 TD 延

伸而更爲發展，容易形成更均勻的膜。茲認爲藉由將源於未延伸薄片作成時之配向的配向程度視爲 α ，並將考量其之 MD 延伸倍率與 TD 倍率之間的比率，以朝 TD 方向比朝 MD 方向成爲更高倍率的方式進行設定，可獲得原纖維在整個面方向均勻地發展的膜。若彙整各種關係，則藉由以滿足式(1-1)的方式選取 TD 延伸倍率與 MD 延伸倍率，而朝 MD 方向及 TD 方向任一方向均變得容易進行原纖維的開孔。於 MD 延伸的後段進行 TD 延伸的情形，變成在原纖維開孔時朝 TD 方向施加高延伸倍率，原纖維間的纏結變得容易發展。茲認爲藉由原纖維的纏結發展，而成爲壓縮時物性不易變化的結構。因此，需控制 TD 延伸倍率及 MD 延伸倍率。 α 較佳爲 2.0，更佳爲 1.5，再更佳爲 1.0，再更佳爲 0.5，最佳爲 0.0。

【0066】延伸溫度於 MD 延伸(MDO)、TD 延伸(TDO)兩者中，較佳爲使其成爲聚烯烴樹脂的熔點以下，更佳爲(聚烯烴樹脂的結晶分散溫度 T_{cd})~(聚烯烴樹脂的熔點 -5°C)，再更佳爲(聚烯烴樹脂的結晶分散溫度 $T_{cd}+5^{\circ}\text{C}$)~(聚烯烴樹脂的熔點 -5°C)的範圍。例如，爲聚乙烯樹脂時的延伸溫度爲 $90\sim 130^{\circ}\text{C}$ 左右，更佳爲 $100\sim 127^{\circ}\text{C}$ 。聚乙烯樹脂的延伸溫度更佳爲 $105\sim 125^{\circ}\text{C}$ 。聚乙烯樹脂的延伸溫度爲聚烯烴樹脂的結晶分散溫度以上的情形，可抑制延伸時之微小裂痕的產生，因此最終可抑制孔徑(尤爲最大孔徑 BP)的粗大化，使離子的滲透均勻化，從而變得不易產生 Li 樹枝狀晶體，良好地維持電池性能。又，聚乙烯樹脂的延伸溫度爲聚烯烴樹脂的

熔點以下的情形，延伸會均勻地發生，因此抑制皺褶或鬆弛的產生，確保隔離膜的生產性。

【0067】茲就朝 TD 方向以拉幅機式進行延伸後，亦考量朝 MD 方向以軋輥式進行延伸，而進行至少 2 段以上之延伸時的各延伸溫度的關係詳細加以敘述。

【0068】一般在薄膜製造中經常使用以多階段進行延伸。由於藉由即使在單軸延伸中亦設為多階段來製造更均勻的膜，而控制溫度、倍率來進行延伸。又，即使在朝彼此不同的方向進行延伸的雙軸延伸中，例如朝 MD 方向及 TD 方向進行延伸之手法亦廣泛作為獲得各向異性少的膜的方法而使用。在使用溶媒作為隔離膜製造所使用的塑化劑之所謂的「濕式延伸」中，尤其是使用聚乙烯作為樹脂時，係使用同時雙軸延伸製程。此種同時雙軸延伸製程，可使膜厚、透氣阻力係數及強度等的薄膜物性均勻，而且適於 10 μ m 以下之薄膜的製造。然而，在同時雙軸延伸製程中，由於以一階段(一次)進行在包含溶媒之狀態下的延伸，即所謂的「濕式延伸」，而僅於延伸溫度窄的區域進行。換言之，以往在濕式同時雙軸延伸製程中，為了擴大延伸時的溫度可調整範圍，且為了抑制爐內的溫度不均而需要較長的爐，導致初期投入成本增大，從而不易擴大延伸溫度。因此，在以往的濕式同時雙軸延伸製程中，被迫受限於在爐內於較窄的溫度區域之製膜。

【0069】又，亦有探討以多階段進行濕式延伸，亦即個別進行朝 MD 方向與 TD 方向之 2 軸(2 方向)中其中一

軸方向的延伸與朝另一軸方向的延伸之手法。然而，此等探討係以著眼於 MD 延伸條件的技術為主，幾乎未有著眼於個別進行朝此等 2 個軸方向的延伸之延伸製程中各者的溫度之影響的技術開發。如針對延伸倍率詳細加以敘述，MD 方向及 TD 方向各方向的延伸倍率為 12 倍以下，在此種延伸倍率下，在第 1 軸之延伸完成階段係主要朝延伸方向配向的狀態。因此，在此手法中，茲認為就膜而言的均勻性可藉由第 2 軸以後的延伸，設定成以面積延伸總計倍率計為 25 倍以上，藉此達到可作為隔離膜使用的水準。面積延伸總倍率愈為高倍率，愈提升穿刺強度、拉伸強度，但對電池的安全性造成影響的關閉溫度有上昇的傾向。此處所述關閉溫度係指隔離膜的細孔閉塞的溫度，為阻斷鋰離子的滲透，停止電池的機能的溫度。製造 $15\mu\text{m}$ 以下、尤為 $12\mu\text{m}$ 以下的薄膜時，需以適合電池製造的方式而比以往更提高隔離膜的強度，為了提高強度而採取提高面積延伸總倍率的手法；但在關閉溫度上昇，尤為面積延伸總倍率超過 45 倍時，則變得不易保持隔離膜之機械物性與安全性的平衡。作為降低關閉溫度的手段，已有開發使用低熔點之樹脂的技術，但考量透氣阻力係數、強度及熱收縮率的平衡時則其水準不足。

【0070】因此，於本發明中，為了對透氣阻力係數、強度及熱收縮率的平衡優良之 $15\mu\text{m}$ 以下、尤為 $12\mu\text{m}$ 以下的隔離膜亦改良安全性，而針對個別且依序進行朝 MD 方向與 TD 方向之 2 軸(2 方向)中其中一軸方向的延伸(第

1 軸延伸)與朝另一軸方向的延伸(第 2 軸延伸)時的延伸溫度條件進行探討。一般而言，關閉溫度係受到樹脂的運動性及細孔徑分布的強烈影響。熔毀溫度係主要受到樹脂的熔點、黏度的強烈影響，只要將樹脂的組成固定於任意條件，即使變更其他製造條件，亦幾乎保持一定。關閉溫度的上昇導致熔毀溫度與關閉溫度的溫度差變小，即使在電池內的異常發熱時以關閉機能阻斷離子傳導，當因電池內的蓄熱所造成的溫度上昇持續時，由於仍會因隔離膜的熔毀而使離子傳導再開始，而導致起火等的危險性變高。因此，需盡可能降低關閉溫度、或者加大關閉溫度與熔毀溫度的差。

【0071】因為此種理由，由於重要的是降低關閉溫度，而針對降低關閉溫度之手法進行探討。就關閉溫度隨面積延伸總倍率的上昇而上昇之理由而言，茲推測係因延伸總倍率提升，構成隔離膜之樹脂的運動性變得更容易受制約之故。從而，在依序進行第 1 軸延伸與第 2 軸延伸(或者進一步緊接著第 2 軸延伸進行 1 次以上之有別於第 1 軸與第 2 軸之軸方向的延伸)的延伸製程中，嘗試藉由相對於第 1 軸延伸的溫度來提升第 2 軸延伸以後的溫度，而利用提昇延伸溫度來改善樹脂的運動性，但與預測相反地無法獲得關閉溫度的改善。

【0072】因此，針對延伸溫度的影響進一步進行探討的結果，判明下述事項。

【0073】亦即，判明藉由使第 1 軸延伸溫度(T1)與第 2 軸延伸以後之最高延伸溫度(T2)的關係保持式(2-1)之

關係，可使關閉溫度降低。藉由保持式(2-1)之關係，可使關閉溫度成爲 140°C 以下、或使關閉溫度(SDT)與熔毀溫度(MDT)的溫度差成爲 10°C 以上。或者，藉由使第 1 軸延伸溫度(T1)與第 2 軸延伸以後之最高延伸溫度(T2)的關係保持式(2-1)之關係，可將關閉溫度維持於 140°C 以下，同時使關閉溫度與熔毀溫度的溫度差成爲 10°C 以上。

$$\beta \leq T1 - T2 \quad \text{式(2-1)}$$

判明式(2-1)中， β 若較佳爲 0°C，更佳爲 2°C，再更佳爲 5°C，進一步更佳爲 7°C，則可達成使關閉溫度成爲 140°C 以下、使熔毀溫度與關閉溫度的溫度差爲 10°C 以上之至少任一者。

【0074】藉由此種條件而改善關閉溫度的理由仍不明確，惟亦可如下思考。如先前所說明，已知關閉溫度受到樹脂的運動性與細孔徑分布的影響，可理解添加低熔點的樹脂也會因樹脂的運動性提高而使關閉溫度降低。在多階段延伸製程中，作爲藉由降低第 2 軸延伸以後的溫度來改善關閉溫度的理由，茲認爲係藉由在進行第 2 軸延伸以後的延伸時在保持第 1 軸延伸所形成之結構的骨架的狀態下進行延伸，而形成以第 1 軸延伸所形成之結構爲起點的微細結構，降低關閉溫度。茲認爲在比第 1 軸延伸更高溫下實施第 2 軸延伸時，變成同時進行利用延伸之開孔與新的結構形成，成爲結構分布廣的形式，而無法造成均勻的微細孔結構形成。

【0075】此時，藉由以成爲式(2-1)之關係的方式來選定延伸條件，不僅可如前述般維持關閉溫度、熔毀溫度，也形成緻密的結構，因此，亦可製造壓縮後的滲透性變化小，且強度、熱收縮率優良的隔離膜。爲了抑制經過高溫(80℃)處理時的透氣阻力係數下降， β 較佳爲 0℃，更佳爲 2℃，再更佳爲 5℃，進一步更佳爲 7℃時，在此種條件下可抑制壓縮後的透氣阻力係數上昇。

【0076】TD 延伸(TDO)的變形速度可由製膜速度及對寬度方向(TD 方向)的夾具(保持薄膜的部位)位置來求得。藉由於 TD 方向控制爐內中的軌道位置，可控制 TD 方向的擴幅速度，亦即變形速度。變形速度理想係在該 TD 延伸之總延伸階段的較佳 80%以上、更佳 85%以上、再更佳 90%以上的區域中控制於一定的速度。如此設定成一定的速度之 TD 延伸的變形速度係以較佳爲 200%/秒鐘以下，更佳爲 150%/秒鐘以下，再更佳爲 130%/秒鐘以下爲理想。藉由使 TD 延伸的變形速度爲 200%/秒鐘以下，可抑制隔離膜中的殘留應力，而且因膜破裂等造成之生產中斷的可能性低而可穩定地生產。又，TD 延伸的變形速度係以較佳爲 10%/秒鐘以上，更佳爲 15%/秒鐘以上，再更佳爲 45%/秒鐘以上爲理想。藉由將 TD 延伸的變形速度設爲 10%/秒鐘，可壓低設備投資額，而能夠經濟地生產有用的隔離膜。TD 延伸的變形速度的偏差(最大變形速度-最小變形速度)較佳爲 70%/秒鐘以下，更佳爲 50%/秒鐘以下，再更佳爲 20%/秒鐘以下，最佳爲 5%/秒鐘以下。藉由將 TDO 延伸的變形速度的偏差控制成一

定值以下，而超高分子量成分的纏結均勻地發展，可獲得承受高溫壓縮時不會使透氣阻力係數大幅惡化的微多孔膜。

【0077】藉由如以上之延伸而形成為凝膠狀薄片之高階結構(higher-order structure)發生分裂，結晶相微細化，而形成多數原纖維。原纖維係形成三維連結之網眼結構。藉由延伸而提升機械強度，同時藉由控制延伸倍率與延伸溫度之至少一項，可控制原纖維間的纏結程度，因此，可成為即使在 100°C 以下的溫度下施加壓力，性能也不易發生變化的結構。又，由於藉由進行以上之延伸，即使在高溫下也可保持形狀，而容易保持絕緣性，適用於例如電池用隔離膜。

(洗淨及乾燥)

【0078】藉由將如此進行所得之延伸薄片以以往使用之技術，例如國際公開第 2008-016174 小冊所記載之方法等來洗淨，去除稀釋劑並加以乾燥，可獲得經乾燥之微多孔塑膠薄膜。獲得微多孔塑膠薄膜時，於洗淨步驟後亦可藉由乾式延伸步驟(二次延伸步驟)進行再加熱，並進行再延伸。再延伸步驟可為軋輥式或拉幅機式之任一項，又，藉由在同步驟中進行熱處理，可進行物性的調整或殘留應變的去除。作為乾式延伸溫度 $D(T)$ ，藉由以依循下述式(3)的溫度條件來進行，而進一步改善固體熱收縮率。具體而言，藉由使用式(3)之條件，可降低在 105°C 下的熱收縮率；就熱收縮率而言較佳為對於 MD 方向及 TD 方向任一者皆以 8% 以下，更佳為 6% 以下，再更佳為 5% 以下為理想。

$$\text{SDT-D}(T) \leq \gamma \quad \text{式(3)}$$

惟，「SDT」係指「關閉溫度」，其測定方法係於後述。就 γ 而言，較佳為 12°C 、更佳為 10°C 、再更佳為 8°C 時，可抑制固體熱收縮率。

【0079】亦即，就關閉溫度與乾式延伸溫度係處於何種相關關係，事先進行各種實驗而進行數據取得，並基於該取得之數據，以關閉溫度成為例如 140°C 附近的方式來大致設定乾式延伸溫度。而且，一面繼續成膜一面測定捲取完畢之微多孔膜的關閉溫度，同時以成為所述式(3)的方式微調乾式延伸溫度，藉此可獲得固體熱收縮率優良的微多孔膜。

【0080】以上所說明之式(1-1)、(2-1)、(3)當中，為了製造壓縮後之透氣阻力係數惡化少的微多孔膜，藉由滿足式(1-1)，可獲得 80°C 、 4MPa 、10分鐘之加壓後的透氣阻力係數變化率、 60°C 、 4MPa 、10分鐘之加壓後的透氣阻力係數變化率及使加熱溫度由 60°C 變化至 80°C 時的透氣阻力係數變化率小的微多孔膜，因而較佳。而且，藉由與式(1-1)同時滿足式(2-1)，比起僅滿足式(1-1)時可更進一步抑制壓縮後之透氣阻力係數的惡化，同時使關閉溫度降低(或者使關閉溫度與熔毀溫度之間的溫度差增加)。

【0081】又，藉由同時滿足式(2)、與包含2%以上之超高分子量聚乙烯或者5%以上之分子量為100萬以上的聚乙烯成分，可獲得為使關閉溫度成為 140°C 以下、及使關閉溫度與熔毀溫度的差成為 10°C 以下之至少一項的微多孔膜而較佳。

【0082】爲了製造高強度的微多孔膜，藉由同時滿足：包含 2%以上之超高分子量聚乙烯或者 5%以上之分子量爲 100 萬以上的聚乙烯成分、及使溶媒萃取前的延伸總計面倍率爲 25 倍以上，而改善穿刺強度及拉伸強度，例如可獲得於穿刺強度爲 4000mN(12 μ m 換算)的微多孔膜，因而較佳。欲改善使用微多孔膜來組裝電池時或者對微多孔膜的表面施加塗布時的加工性時，爲了控制拉伸斷裂伸長率，藉由將溶媒萃取前的延伸總計面倍率設爲 40 倍以上，可獲得平均拉伸斷裂伸長率(將 MD 及 TD 方向的拉伸斷裂伸長率相乘，並求得平方根者)爲 130%以下的微多孔膜，因而較佳。

【0083】藉由滿足式(3)，可獲得固體熱收縮率(例如於 105 $^{\circ}$ C 實施 8 小時熱處理後的熱收縮率)對於 MD 及 TD 各者爲 5%以下的微多孔膜，因而較佳。

【0084】又，作爲控制微多孔膜之平均細孔徑的方法，藉由包含 2%以上之超高分子量聚乙烯或者 5%以上之 100 萬以上的聚乙烯成分，可獲得較佳爲最大孔徑爲 0.15 μ m 以下及平均細孔徑爲 0.1 μ m 以下、更佳爲最大孔徑爲 60nm 以下且平均細孔徑爲 50nm 以下的微多孔膜。

【0085】又，較佳爲此處所得的微多孔膜係以主要呈混合結構爲特徵，該混合結構係在次微米區域中梯狀結構爲主體，在微米區域中呈三維網眼狀結構。「次微米區域」係指在利用 AFM(原子力顯微鏡)等之 4 μ m 平方視野(4 μ m \times 4 μ m)進行觀察時可確認的結構大小。另一方面，「微米區域」係表示同樣地以 AFM 等在 12 μ m 以上

的平方視野 ($12\mu\text{m}\times 12\mu\text{m}$) 進行觀察時可確認的結構大小。而且，「梯狀結構」係規定為在原纖維間構成之結構(相鄰之原纖維彼此的配置結構)以彼此接近正交的位置關係排列的情形。對於「三維網眼狀結構」，係規定為原纖維三維地呈網眼狀之網狀結構的情形。「主要地」係表示在觀察視野中以 50% 以上的面積觀察到該結構的情形。從而，著眼於任意位置的原纖維時，主要可確認與此原纖維正交(交叉)之原纖維時，係稱為所述之「梯狀結構」；另一方面，主要可確認由前述任意位置的原纖維分歧之原纖維時，稱為「三維網眼狀結構」。「微米區域」係由「次微米區域」所構成，茲認為觀察「微米區域」時係更大、粗的結構體之特徵變成主體，而作為上述結構的差異被觀察到。

【0086】圖 1 及圖 2 係表示針對顯示此種結構的本發明之微多孔膜所得的 AFM 照片，圖 1 為在所述之微米區域拍攝的照片、圖 2 為在次微米區域拍攝的照片。以下，以圖的縱向為 MD 方向、橫向為 TD 方向的方式表示。如之前所詳細敘述，於本發明中，在微米區域，細的原纖維從特定之原纖維的中間部位分歧而伸出，形成三維狀結構；另一方面，在次微米區域係以其他原纖維相對於特定的原纖維為交叉的方式配置各原纖維而呈現梯狀結構。就本發明之較佳微多孔膜而言，係任一表面呈上述混合結構，更佳為於兩面呈上述混合結構。此時，在兩表層間各自呈特徵性的結構之區域的比率亦可相異。

【0087】此外，以使未延伸薄片朝 MD 方向及 TD 方向同時延伸之「同時延伸」法製膜而成的微多孔膜之結構，於在次微米及微米區域任一者均呈「三維網眼狀結構」之點係與本發明之微多孔膜相異。具體而言，若將對以此種同時延伸法所製造的微多孔膜所得的 AFM 照片示於圖 3(微米區域)及圖 4(次微米區域)，則任一者均為特定的原纖維分歧成網眼狀而形成三維狀結構。

【0088】又，即使在將未延伸薄片朝 MD 及 TD 方向階段性地延伸之以往的逐次延伸中，亦為在次微米區域雖呈現梯狀結構，但在微米區域呈使原纖維朝 MD 方向或 TD 方向選擇性地排列的結構(梯狀結構)。若將藉由以往的逐次延伸法所製造的微多孔膜的 AFM 照片示於圖 5(微米區域)及圖 6(次微米區域)，則在任一照片中原纖維均配置成梯型(原纖維非隨機地配置，而是朝一方向配向)。從而，本發明之微多孔膜，不僅相對於以同時雙軸延伸法製造的微多孔膜為不同的結構，相對於以迄今廣為人知之逐次雙軸延伸製程所得的微多孔膜亦為不同的結構。

【0089】若彙整以上，則本發明之微多孔膜係匯集多數梯狀結構而形成三維網眼狀結構。亦即，本發明之微多孔膜，若以微觀觀之則形成梯狀結構，在匯集多數此梯狀結構下，以形成三維網眼狀結構的方式排列各梯狀結構。另一方面，藉由以往的逐次雙軸延伸法所製造的微多孔膜係匯集多數梯狀結構而為梯狀結構，藉由以往的同时雙軸延伸法所製造的微多孔膜係匯集多數三維網

眼狀結構而形成三維網眼狀結構。因此，本發明之微多孔膜可具有「藉由同時延伸法所得之微多孔膜特有之高均勻性的緻密結構」、與「藉由逐次延伸法所得之微多孔膜特有的可達成高滲透性及高強度之結構」。由於具有此種結構，為高滲透性、高強度、低熱收縮的同時，即使於電池內在高溫下、壓縮條件下離子傳導性也不會惡化，而能夠發揮安全機能(低溫 SDT 及高溫 MDT)，因此，如由實施例可知，相對於比較例具有物性方面的顯著特徵。

【0090】再者，對於如此進行所得之微多孔膜，可依據用途而在微多孔塑膠薄膜表面施加電暈放電等的表面處理或耐熱粒子等的機能性塗布。

【0091】本發明的較佳實施形態之聚烯烴微多孔質膜係具有以下物性。

(1)膜厚(μm)

【0092】聚烯烴微多孔質膜的膜厚，由於近年來進展電池的高密度高容量化，而較佳為 $3\sim 15\mu\text{m}$ ，更佳為 $3\sim 12\mu\text{m}$ ，再更佳為 $5\sim 12\mu\text{m}$ 。藉由使膜厚為 $3\mu\text{m}$ 以上，可獲得確保絕緣性的隔離膜。

(2)起泡點(BP)細孔徑及平均孔徑(平均流量孔徑)(nm)

【0093】聚烯烴微多孔質膜，其由使用 Perm-Porometer 求得之起泡點(BP)所得的最大孔徑較佳為 $0.15\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $0.12\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，進一步更佳為 $0.06\mu\text{m}$ 以下。又，藉由 Perm-Porometer 求得之

平均細孔徑較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $0.08\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.06\mu\text{m}$ 以下，進一步更佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以下，進一步再更佳為 $0.039\mu\text{m}$ 以下。藉由使膜全體的孔徑為小孔徑，而孔變得不易崩塌，膜厚與透氣阻力係數的變化變小。

(3)透氣阻力係數(sec/100cm³)

【0094】透氣阻力係數(哥雷值(Gurley value))較佳為 $400\text{sec}/100\text{cm}^3$ 以下。透氣阻力係數若為 $400\text{sec}/100\text{cm}^3$ 以下，則將微多孔膜用於電池時，具有良好的離子傳導性。透氣阻力係數可藉由溶媒萃取前的延伸溫度或倍率、洗淨後的乾式延伸溫度或倍率、樹脂組成來調整。

(4)孔隙率(%)

【0095】孔隙率較佳為 25~80%。孔隙率若為 25%以上，則可獲得良好的透氣阻力係數。孔隙率若為 80%以下，則將微多孔質膜作為電池隔離膜使用時的強度充足，可抑制短路。孔隙率更佳為 25~60%，再更佳為 25~50%。處於此種孔隙率時，於壓縮時隔離膜的細孔不易崩塌，因而較佳。

(5)12 μm 換算穿刺強度(mN)

【0096】穿刺強度以 $12\mu\text{m}$ 換算為 4000mN (408gf)以上，較佳為 4500mN 、更佳為 4900mN 以上。 $12\mu\text{m}$ 換算的穿刺強度若為 4000mN 以上，則將微多孔膜作為電池用隔離膜組裝於電池的情形，尤為 $15\mu\text{m}$ 以下的薄膜時，可抑制電極間的短路。

(6) 拉伸斷裂強度 (MPa)

【0097】 拉伸斷裂強度在 MD 方向及 TD 方向任一者皆較佳為 80MPa 以上。拉伸斷裂強度若為此範圍，則可壓低膜破裂的疑慮。MD 方向上的拉伸斷裂強度較佳為 110MPa 以上，更佳為 140MPa 以上，再更佳為 210MPa 以上。TD 方向上的拉伸斷裂強度較佳為 120MPa 以上，更佳為 170MPa 以上，再更佳為 180MPa 以上。拉伸斷裂強度若為上述較佳範圍，則在電池的製造步驟中以高壓力進行熱壓也不易膜破裂，且細孔不易崩塌。

(7) 拉伸斷裂伸長率(%)、平均拉伸斷裂伸長率(%)

【0098】 拉伸斷裂伸長率在 MD 方向及 TD 方向任一者皆為 40%以上。藉此，在電池製造時、及外力作用於電池時隔離膜之膜破裂的可能性變低。又，以後述式求得之平均拉伸斷裂伸長率較佳為 130%以下，更佳為 120%以下，再更佳為 110%以下，藉此可使捲取後的殘留應變降低，且加工性優良。

(8) 在 105℃ 的溫度下暴露 8 小時後的熱收縮率(固體熱收縮率)(%)

【0099】 在 105℃ 的溫度下暴露 8 小時後的熱收縮率在 MD 方向及 TD 方向皆為 5%以下。熱收縮率若為 5%以下，則即使為將微多孔膜作為大型鋰電池用隔離膜使用時，也能抑制在發熱時因隔離膜的端部向靠近中央的位置退縮而發生電極間的短路。從而，為了即使在電池發熱時也能抑制電極間的短路，熱收縮率在 MD 方向及 TD 方向均以較佳為 8%以下，更佳為 6%以下，再更佳為

5%以下為佳。進一步較佳係以小於 5%為佳。熱收縮率係以在 MD 方向及 TD 方向皆為 4%以下、尤其在 MD 方向為 4%以下為佳。

(9)關閉溫度及熔毀溫度(°C)

【0100】關閉溫度較佳為 145°C 以下，更佳為 143°C 以下，再更佳為 140°C 以下。關閉溫度為此範圍時，在更低溫下孔會閉塞，可藉由阻斷鋰離子的移動而安全地停止電池機能。

【0101】熔毀溫度較佳為 145°C 以上，更佳為 147°C 以上，再更佳為 149°C 以上。又，熔毀溫度與關閉溫度的差係愈大愈佳。熔毀溫度與關閉溫度的差愈大，在電池內的異常發熱時鋰離子停止流動之際，即使發生電池內溫度的過度加熱(過衝)也不使鋰離子傳導再開始，可停止電池機能。熔毀溫度與關閉溫度的差較佳為 8°C 以上，更佳為 10°C 以上，再更佳為 11°C 以上。

【0102】以下記述加熱壓縮試驗所伴隨的物性，而作為採用高容量型電極時可能引起之電池的內部壓力上限，係採用 4.0MPa。又，作為加熱溫度，係採用 60°C 及 80°C。其中，60°C 係假定為低速電池使用時(將在 1 小時以內用盡的放電速度設為 1C 時，以小於 1C 使用)的電池內溫度區域；另一方面，80°C 則假定為進行 1C 以上的急速充放電狀態時，在電池內部可能產生的最大溫度。

(10)加熱壓縮後的膜厚變化率(%)

【0103】例如作為在 5Ah 以上的大型電池中在高功率化下可能引起之(可達到之)溫度及壓力的上限，係假定

為 80°C、4.0MPa 來進行加壓試驗。將壓縮前的膜厚設為 100%，在 4.0MPa 的壓力下、80°C 進行 10 分鐘加熱壓縮後的膜厚變化率(參照後述式)較佳為 85%以上，更佳為 87%以上，再更佳為 89%以上。膜厚變化率若為 85%以上，則將微多孔質膜作為電池隔離膜使用時，由於在充放電後隔離膜體積的變化不大，而能夠增加電池組裝時所使用的電極量，可造成電池容量的最大化。

【0104】又，對於在 4.0MPa 的壓力下、60°C 進行 10 分鐘加熱壓縮後的膜厚變化率(算式與上述相同)，同樣地將壓縮前的膜厚設為 100%，較佳為 90%以上，更佳為 91%以上，再更佳為 96%以上。

(11)加熱壓縮後的透氣阻力係數變化率(%)

【0105】在 4.0MPa 的壓力下、60°C 進行 10 分鐘加熱壓縮後的透氣阻力係數變化率(60°C)(加熱壓縮前後之哥雷值(sec/100cm³)的變化率，參照後述算式)較佳為 148%以下，更佳為 145%以下，再更佳為 140%以下。在 4.0MPa 的壓力下、60°C 進行 10 分鐘加熱壓縮後的透氣阻力係數變化率為此範圍時，可構成抑制在假定為低速電池使用時(將在 1 小時以內用盡的放電速度設為 1C 時，以小於 1C 使用)之電池內溫度區域(約 60°C)之離子滲透性的劣化的電池。雖因所用的電池系統而異，惟在 60°C 進行 10 分鐘加熱壓縮後的透氣阻力係數變化率若為 148%以下(以透氣阻力係數表示若為 600 秒鐘/100cm³以下)，則抑制作為電池壽命之循環特性的惡化。

【0106】另一方面，在 4.0MPa 的壓力下、80℃ 進行 10 分鐘加熱壓縮後的透氣阻力係數變化率(80℃)(加熱壓縮前後之哥雷值(sec/100cm³)的變化率)較佳為 200%以下，更佳為 190%以下，再更佳為 180%以下。在 80℃ 進行 10 分鐘加熱壓縮後的透氣阻力係數變化率若為 200%以下，尤其是作為大型電池用隔離膜使用的情形，可於急速充放電時在內部中部分地於短時間可能產生之溫度區域抑制電池性能的劣化。

【0107】又，以下述式定義之透氣阻力係數變化率(80℃)相對於透氣阻力係數變化率(60℃)的變化率比(80℃/60℃)較佳為 140%以下，更佳為 135%以下，再更佳為 130%以下。此比例進一步更佳為 122%以下。

變化率比(80℃/60℃)=(透氣阻力係數變化率(80℃)/透氣阻力係數變化率(60℃))×100

此比例愈小，在一般使用中偶發性地進行急速充放電時，會使隔離膜性能的劣化愈少。亦即，此比例若為 140%以下，即使進行急速充放電亦可抑制其後之循環特性的劣化，而能夠抑制屬鋰離子的流動難易度之基準的隔離膜之阻抗不可逆地惡化的情形。

【0108】加熱壓縮後的膜厚變化率(%)及加熱壓縮後的透氣阻力係數變化率(%)易受結晶的配向性、膜的細孔結構、熱收縮率等影響。其中，藉由以分子量為 100 萬以上的聚乙烯分子量成分所構成的纏結在微多孔膜內均勻地構成，可獲得透氣阻力係數的變化少的微多孔膜。就其達成手段而言，除了以一定的條件控制在延伸階段

的延伸倍率、延伸溫度外，並藉由將延伸時的變形速度保持於一定的速度變動幅度，可均勻地控制以超高分子量聚乙烯成分形成的纏結結構。

[實施例]

(試驗方法)

【0109】根據以下實施例更詳細地說明本發明，惟本發明不受此等例所限定。聚烯烴微多孔質膜的物性係根據以下方法來測定。

(1)膜厚(μm)

【0110】藉由接觸厚度計(Mitutoyo 股份有限公司製 LITEMATIC)測定在微多孔膜之 95mm×95mm 的範圍內之 5 點的膜厚，求出膜厚的平均值。

(2)平均孔徑(平均流量孔徑)及最大(起泡點(BP))細孔徑(nm)

【0111】聚烯烴微多孔質膜的平均孔徑(平均流量孔徑)及最大(起泡點(BP))細孔徑(nm)係如下測定。

【0112】使用 PMI 公司之 Perm-Porometer (商品名，型式：CFP-1500A)，以 Dry-up、Wet-up 之順序進行測定。Wet-up 係對經表面張力已知之 Galwick(商品名)充分浸漬的聚烯烴微多孔質膜施加壓力，以由空氣開始貫通之壓力所換算的孔徑作為最大孔徑。針對平均流量徑，係由 Dry-up 測定中顯示壓力、流量曲線的 1/2 之斜率的曲線與 Wet-up 測定之曲線的交點之壓力來換算孔徑。壓力與孔徑的換算係使用下述算式。

$$d=C \cdot \gamma/P$$

式中， $d(\mu\text{m})$ 為微多孔質膜的孔徑， $\gamma(\text{dynes/cm})$ 為液體的表面張力， $P(\text{Pa})$ 為壓力， C 為壓力常數(2860)。

(3)透氣阻力係數($\text{sec}/100\text{cm}^3$)

【0113】透氣阻力係數(哥雷值)係依據 JISP8117 來測定。

(4)孔隙率(%)

【0114】孔隙率係從微多孔膜的質量 w_1 、及由與微多孔膜相同之聚乙烯組成物所構成之相同大小的無孔隙的膜的質量 w_2 ，藉由下式算出。

$$\text{孔隙率}(\%) = (w_2 - w_1) / w_2 \times 100。$$

(5)穿刺強度(mN)及 $12\mu\text{m}$ 換算穿刺強度($\text{mN}/12\mu\text{m}$)

【0115】穿刺強度係使用直徑 1mm (尖端為 0.5mmR)的針，測定以速度 $2\text{mm}/\text{sec}$ 穿刺聚烯烴微多孔質膜時的最大負載值(P_1)。 $12\mu\text{m}$ 換算穿刺強度(P_2)係於膜厚 $T_1(\mu\text{m})$ 下，藉由下式換算而求得。

$$P_2 = (P_1 \times 12) / T_1。$$

(6)拉伸斷裂強度(MPa)

【0116】拉伸斷裂強度係使用寬度 10mm 的長條狀試片，根據 ASTM D882 來測定。

(7)拉伸斷裂伸長率(%)及平均拉伸斷裂伸長率(%)

【0117】拉伸斷裂伸長率係藉由將寬度 10mm 的長條狀試片，自聚烯烴微多孔質膜之寬度方向的中心部分取3點，算出針對各者根據 ASTM D882 進行測定之測定結果的平均值來求得。將 MD(L_M)、TD(L_T)方向的拉伸斷裂伸長率平均化的平均拉伸斷裂伸長率(L_A ; %)係藉由下式求得。

$$L_A = (L_M \times L_T)^{0.5}。$$

(8)在 105℃的溫度下暴露 8 小時後的熱收縮率(%)

【0118】熱收縮率係藉由對微多孔質膜測定在 105℃下暴露 8 小時之際之 MD 方向及 TD 方向的收縮率各 3 次，算出平均值來求得。

(9)關閉溫度(SDT)及熔毀溫度(MDT)(℃)

【0119】關閉溫度及熔毀溫度係根據國際公開第 2007/052663 號所揭示的方法來測定。依循此方法，將微多孔膜暴露於 30℃的氣體環境中，以 5℃/分鐘進行昇溫，於此期間測定膜的透氣阻力係數。茲將微多孔膜的透氣阻力係數(哥雷值)最初超過 100,000 秒鐘/100cm³ 時的溫度定義為微多孔膜的關閉溫度。熔毀溫度係定義為達到前述關閉溫度後進一步持續進行昇溫同時所測定的透氣阻力係數再度成爲 100,000 秒鐘/100cm³ 的溫度。微多孔膜的透氣阻力係數係使用透氣阻力係數計(旭精工股份有限公司製，EGO-1T)，依循 JIS P8117 來測定。

(10)加熱壓縮後的膜厚變化率(%)

【0120】膜厚係藉由接觸厚度計(Mitutoyo(股)製)來測定。將聚烯烴微多孔膜夾持於具有高平滑面的一對加壓板之間，將其藉由壓機在 4.0MPa 的壓力下、80℃(或者 60℃)進行 10 分鐘加熱壓縮。以將壓縮後的膜厚除以壓縮前的膜厚之值藉由百分比表示者作為膜厚變化率(%) (參照下式)。膜厚係藉由自聚烯烴微多孔質膜之寬度方向的中心部分取 3 點，算出對各者進行測定之測定結果的平均值來求得。

膜厚變化率(%)=(處理後膜厚)/(處理前膜厚) \times 100

此外，上述算式中的「處理」係指在所述條件下進行加壓壓縮之處理。

(11)因加熱壓縮處理所造成的透氣阻力係數變化率(%)

【0121】以與上述(10)相同條件將聚烯烴微多孔膜進行加熱壓縮，以將加熱壓縮後的透氣阻力係數除以進行加熱壓縮前的透氣阻力係數所得的值藉由百分比表示者作為透氣阻力係數變化率(%) (參照下式)。透氣阻力係數係藉由自聚烯烴微多孔質膜之寬度方向的中心部分取 3 點，進行測定並算出平均值來求得。

透氣阻力係數變化率(80°C)(%)=在 80°C 下的加壓處理後透氣阻力係數/加壓處理前透氣阻力係數 \times 100

透氣阻力係數變化率(60°C)(%)=在 60°C 下的加壓處理後透氣阻力係數/加壓處理前透氣阻力係數 \times 100

而且，透氣阻力係數變化率(80°C)相對於透氣阻力係數變化率(60°C)的變化率比(80°C/60°C)係以下式算出：

變化率比(80°C/60°C)=(透氣阻力係數變化率(80°C))/(透氣阻力係數變化率(60°C)) \times 100。

(12)阻抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

【0122】阻抗的測定係使用阻抗測定裝置(Solartron 製 SI1250、SI1287)。茲以「在將 Ni 箔(30mm \times 20mm)設於玻璃板(50mm(W) \times 80mm(L) \times 3mm(T))上而成的電極間，夾持微多孔膜(30mm(W) \times 20mm(L))、及使用 1mol/L 的 LiPF_6 之包含鋰鹽、碳酸伸乙酯(EC)及碳酸乙甲酯(EMC)(EC:EMC=40:60VOL%)的典型電解質約 0.02ml 並

施加 1.0kV(定電壓)10 秒鐘後的值」作為阻抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$)。將室溫下的測定值設為 100%，將加熱壓縮處理後的阻抗值作為相對值求出。

(13)急速加熱下的關閉行為及熔毀行為

【0123】使用上述(12)所記載之裝置，在烘箱內設置上述電池。使烘箱內溫度由室溫(25℃)耗費 30 分鐘上昇至 200℃，連續地測定阻抗。測定電池溫度，並以阻抗最初達到 $1.0 \times 10^4(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 的溫度作為關閉溫度，在持續昇溫的狀態下測量保持 $1.0 \times 10^4(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 的時間。1)將 60 秒鐘以上判斷為顯著優良(◎)；2)將 45 秒鐘以上判斷為優良(O)；3)將 30 秒鐘以上判斷為標準(Δ)。另一方面，以 4)小於 30 秒鐘為不佳(\times)；5)未到達關閉狀態，並判斷為非有助於電池的安全性之狀態。針對各實施例及比較例(僅限於判斷為可進行試驗之試樣)進行此種試驗各 2 次並求取平均。於後述之表 3、4 中，將此阻抗的評定結果標記為「阻抗維持試驗結果」。

(14)聚乙炔分子量及分子量分布測定

【0124】UHMWPE 及 HDPE 各者之 M_w 及 M_w/M_n 係根據凝膠滲透層析(GPC)法而在以下條件下測定。

測定裝置：可購自 Waters 公司之 GPC-150C、

管柱：可購自昭和電工公司之 Shodex UT806M、

管柱溫度：135℃、

溶媒(移動相)：鄰二氯苯、

溶媒流量：1.0ml/分鐘、

試樣濃度：0.1 重量%(於 135℃溶解 1 小時者)、

注入量：500 μ l、

檢測器：可購自 Waters 公司之差示折射計、及

檢量線：由單分散之標準聚苯乙烯試樣之檢量線，使用既定的換算常數所作成。

(15)微多孔膜的表面觀察

【0125】微多孔膜之次微米區域或者微米區域的表面觀察能以市售掃描型探針顯微鏡進行。作為此種掃描型探針顯微鏡的一例，以下顯示使用 Hitachi Techno Service 製 SPA-500 之測定例。具體而言，微多孔膜的表面觀察能以此種裝置中的 DFM 模式來進行測定。將試樣(微多孔膜)藉由碳膠帶(carbon tape)固定於試料臺，作為懸臂可使用 DMF 用 SI-DF40。然後，將振幅衰減率設定為 -0.25~-0.3、掃描頻率設定為 0.5~1.0Hz，同時分別調整 I 增益、P 增益來進行表面觀察。典型的視野大小可使用 4 μ m 見方、12 μ m 見方。「梯狀結構」係指在原纖維間構成之結構(相鄰之原纖維彼此的配置結構)以彼此接近正交的位置關係排列的結構；「三維網眼狀結構」係規定為原纖維三維地呈網眼狀的網狀結構的情形。「主要地」係表示在觀察視野中以 50% 以上的面積觀察到該結構的情形。從而，著眼於任意位置的原纖維時，主要可確認與此原纖維正交(交叉)之原纖維時，係稱為所述之「梯狀結構」；另一方面，主要可確認由前述任意位置的原纖維分歧之原纖維時，則判斷為「三維網眼狀結構」。

[實施例 1]

【0126】

(聚烯烴微多孔膜的製造)

對 100 質量份之包含質量平均分子量 2.7×10^6 之超高分子量聚乙烯 30 質量%與質量平均分子量 2.6×10^5 之高密度聚乙烯 70 質量%的組成物，乾摻 0.375 質量份的肆[亞甲基-3-(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)-丙酸酯]甲烷，作成聚乙烯組成物。將 30 重量份的所得聚乙烯組成物投入至雙軸擠出機。再者，由雙軸擠出機之側進料器供給 70 重量份的流動石蠟，進行熔融混練，而於擠出機中調製聚乙烯樹脂溶液。接著，從設置於此擠出機前端的模頭以 190°C 擠出聚乙烯樹脂溶液，一面以將內部冷卻水溫度保持於 25°C 的冷卻輥牽引一面使未延伸凝膠狀薄片成形。

【0127】使所得未延伸凝膠狀薄片通過 4 根預熱輥群，而使薄片表面的溫度成爲 115°C ；縱延伸(MDO)輥係使用寬度 1000mm、直徑 300mm、施有硬鉻鍍覆的金屬輥(表面粗糙度 0.5S)。此外，各縱延伸輥的表面溫度爲 123°C ，各者的溫度變動幅度爲 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以下。縱延伸裝置之各延伸輥的旋轉速度係以愈下游變得愈快的方式對各輥設定周速比，藉此將凝膠狀薄片沿縱向分成 1.3/1.8/3.5 倍之 3 階段，以總倍率 8.2 倍進行延伸。接著，使其通過 4 根冷卻輥，進行冷卻而使薄片溫度成爲 50°C ，形成縱延伸凝膠狀薄片。

【0128】以夾具夾持所得縱延伸凝膠狀薄片的兩端部，在分成 20 區的拉幅機內，以預熱溫度 114℃使薄片溫度上昇後，於 113℃朝橫向延伸 8.3 倍，並於熱固定溫度 85℃進行處理後，使雙軸延伸凝膠狀薄片成形。此時，相對於薄片行進方向，夾具的間隔從拉幅機入口至出口係設為 5mm。又，拉幅機內之寬度方向的熱風的風速變動幅度係以成爲 3m/秒鐘以下的方式調整。橫延伸(TDO)區域中的平均變形速度爲 52%/秒鐘，變形速度之最大與最小的偏差爲 2%/秒鐘。將所得雙軸延伸凝膠狀薄片冷卻至 30℃，在調溫成 25℃的二氯甲烷洗淨槽內去除流動石蠟，並以調整成 60℃的乾燥爐加以乾燥。

【0129】將所得之乾燥後的薄片以再延伸裝置加熱至 132℃，以相對於再延伸裝置入口寬度，橫向倍率成爲 1.7 倍的方式實施再延伸，其後，以相對於再延伸裝置入口寬度，橫向倍率成爲 1.6 倍的方式調整而進行熱處理。其後，對所得薄片進行 20 秒鐘熱處理，得到厚度 12 μ m 的聚烯烴微多孔膜。

【0130】將實施例 1 之微多孔膜的製造條件示於表 1、2，並將於此微多孔膜所得到的物性示於表 3、4。

[實施例 2~4]

【0131】變更爲樹脂組成等表 1、2 所記載之條件，藉由與實施例 1 相同的程序而獲得微多孔膜。

[比較例 1]

【0132】對 100 質量份之包含質量平均分子量 2.7×10^6 之超高分子量聚乙炔 40 質量%與質量平均分子量

2.6×10^5 之高密度聚乙烯 60 質量%的組成物，乾摻 0.375 質量份的肆[亞甲基-3-(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)-丙酸酯]甲烷，作成聚乙烯組成物。將 28 重量份的所得聚乙烯組成物投入至雙軸擠出機。再者，由雙軸擠出機之側進料器供給 72 重量份的流動石蠟，進行熔融混練，而於擠出機中調製聚乙烯樹脂溶液。接著，從設置於此擠出機前端的模頭以 190°C 擠出聚乙烯樹脂溶液，一面以將內部冷卻水溫度保持於 25°C 的冷卻輥牽引一面使未延伸凝膠狀薄片成形。

【0133】將所得未延伸凝膠狀薄片導入至同時雙軸延伸機，朝薄片運送方向(MD)及薄片寬度方向(TD)以 5×5 倍進行延伸。此時，將預熱/延伸/熱固定的溫度調整成 $117/117/100^\circ\text{C}$ 。將所得雙軸延伸凝膠狀薄片冷卻至 30°C ，在調溫成 25°C 的二氯甲烷洗淨槽內去除流動石蠟，並以調整成 60°C 的乾燥爐加以乾燥。

【0134】將所得之乾燥後的薄片以再延伸裝置加熱至 127°C ，以相對於再延伸裝置入口寬度，橫向倍率成爲 1.4 倍的方式實施再延伸，其後，以相對於再延伸裝置入口寬度，橫向倍率成爲 1.2 倍的方式調整而進行熱處理。對所得薄片進行 20 秒鐘熱處理，得到厚度 $11\mu\text{m}$ 的聚烯烴微多孔膜。

[比較例 2]

【0135】變更爲表 1、2 所記載之條件後，藉由與比較例 1 相同的程序而獲得微多孔膜。

[比較例 3、4]

【0136】變更爲樹脂組成等表 1、2 所記載之條件，藉由與實施例 1 相同的程序而獲得微多孔膜。

[比較例 5]

【0137】使用與實施例 1 相同之聚乙烯組成物，以表 1、2 所記載之條件獲得微多孔膜。由於 105℃熱收縮率在 MD 方向及 TD 方向均高、安全性差而中止進一步之評定。

[比較例 6]

【0138】針對實施例 1 之縱延伸溫度，將預熱/延伸階段分別設爲 80/85℃來嘗試製膜實驗。在縱延伸步驟中觀察到薄片沿延伸輥的寬度方向隨著時間偏移的行爲（一般稱爲「蛇行」之現象），而無法進行穩定的製膜。

[比較例 7]

【0139】針對實施例 2 之縱延伸溫度，將預熱/延伸階段分別設爲 130/135℃來嘗試製膜實驗。在預熱階段觀察到溶媒之流動石蠟從薄片流出的現象，於延伸輥前發生蛇行，而不易穩定地製膜。

[比較例 8]

【0140】實施例 1 之條件中，將 TDO 預熱/延伸溫度分別變更爲 85/90℃來進行製膜。由於延伸溫度低，而延伸張力上昇，在 TDO 延伸中發生薄膜從夾持薄膜之夾具脫落的現象，因此無法獲得微多孔膜。

[比較例 9]

【0141】實施例 1 之條件中，將 TDO 預熱/延伸溫度分別變更爲 125/133℃來進行製膜。由於 TDO 延伸溫度過高，而延伸行爲在 TD 方向參差不齊，結果，膜厚變得不均勻，無法穩定地製膜。

[比較例 10]

【0142】以表 1、2 之條件進行製膜。由於所得隔離膜其 SDT 超過 140℃，且與熔毀溫度的差小於 10℃，而判斷爲安全性差，中止評定。

[比較例 11]

【0143】以表 1、2 之條件進行製膜。在縱延伸輓以後，沿 MD 方向，MDO 延伸後的薄片厚度於 MD 方向隨時間經過發生變動。所得隔離膜由於在 MD 方向產生厚度不均，且產生皺褶或鬆弛，而不適合作爲隔離膜使用。

[比較例 12]

【0144】實施例 1 之條件中，除了將 TDO 倍率設爲 4.9 倍以外係以相同條件進行製膜。由於 TD 方向的厚度分布不易成爲均勻，且透氣阻力係數、強度及熱收縮率於 TD 方向參差不齊，而難以作爲隔離膜評定。

[比較例 13]

【0145】實施例 1 之條件中，除了將 TDO 倍率設爲 11 倍以外係以相同條件進行延伸。由於爲高延伸倍率，而在 TDO 延伸過程中發生膜破裂，無法穩定地獲得隔離膜。

[比較例 14]

【0146】以表 1、2 之條件進行製膜。判明藉由提高 MDO 延伸倍率所得之隔離膜其強度、熱收縮率等雖優良，但耐壓縮性差。

[考察]

【0147】基於記載以上結果的表 3、4 可知，如實施例 1 至 4 所示，即使在暴露於高溫高壓下後仍顯示優良的滲透性，且膜厚變化亦少，可獲得作為隔離膜所需之強度、熱收縮率優良的隔離膜。又，藉由控制屬安全性之尺度的 SDT 及 MDT，可於關閉後長時間達成高絕緣性的狀態(阻抗保持 $1 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$)。

【0148】表 1

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
樹脂組成	超高聚乙烯	30	20	20	30	40	40	2	0	30
	(Mw(x10 ³), f(≧1M))	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%
	高密度聚乙烯	70	80	80	70	60	60	98	100	70
	(Mw(x10 ³), f(≧1M))	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%
固體成分濃度(%)		30	30	30	30	28	23	40	30	30
MDO	預熱溫度(°C)	115	118	113	111	-	-	115	110	117
	延伸溫度(°C)	123	121	122	121	-	-	123	108	117
	熱固定溫度(°C)	50	50	50	50	-	-	50	80	50
	倍率(倍)	8.2 (1.3×1.8×3.5)	6.5 (1.87×1.87×1.87)	6 (1.3×1.8×2.5)	7 (1.3×1.8×2.99)	-	-	-	8.2 (1.3×1.8×3.5)	7.5
TDO	預熱溫度(°C)	114	114	120	114	-	-	114	124	117
	延伸溫度(°C)	113	114	120	113	-	-	113	120	117
	熱固定溫度(°C)	85	85	85	105	-	-	85	116	85
	倍率(倍)	8.3	7.7	6.8	8.5	-	-	8.3	8.4→7	8
最大變形速度偏差(%/秒鐘)		2	1	1	3	-	-	2	---	1
同時雙軸延伸	預熱溫度(°C)	-	-	-	-	117	115	-	-	-
	延伸溫度(°C)	-	-	-	-	117	115	-	-	-
	熱固定溫度(°C)	-	-	-	-	100	100	-	-	-
	倍率(倍)	-	-	-	-	5x5	5x5	-	-	-
熱處理	溫度(°C)	132	132	132	131	127	127	132	129	125
	倍率(倍)	1.7→1.6	1.55→1.5	1.5→1.4	1.16→1.10	1.4→1.2	1.4	1.7→1.6	1.45→1.2	1

【0149】表 2

		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14
樹脂組成	超高聚乙烯	30	20	30	30	30	20	30	30	30
	含有比例(%) (Mw(x10 ³),f(≧1M))	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%	2700, 46%
	高密度聚乙烯	70	80	70	70	70	80	70	70	70
	含有比例(%) (Mw(x10 ³),f(≧1M))	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%	260, 5.0%
	固體成分濃度(%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
延伸條件	MDO	80	130	115	115	116	115	115	115	115
	預熱溫度(°C)	85	135	123	123	116	123	123	123	123
	延伸溫度(°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	熱固定溫度(°C)	8.2	6.5	8.2	8.2	6.51	4.9	8.2	8.2	8.2
	倍率(倍)	(1.3×1.8×3.5)	(1.87×1.87×1.87)	(1.3×1.8×3.5)	(1.3×1.8×3.5)	(1.3×1.8×2.78)	(1.3×1.5×2.5)	(1.3×1.8×3.5)	(1.3×1.8×3.5)	(1.3×1.8×3.5)
	逐次雙軸延伸	-	-	85	125	120	114	114	114	114
	預熱溫度(°C)	-	-	90	133	120	113	113	113	110
	延伸溫度(°C)	-	-	85	85	85	85	85	85	85
	TDO	-	-	8.3	8.3	7.21	8.3	4.9	11	11
	熱固定溫度(°C)	-	-	2	2	2	2	2	2	2
	最大變形速度偏差(%/秒鐘)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
同時雙軸延伸	預熱溫度(°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	延伸溫度(°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱固定溫度(°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	倍率(倍)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
熱處理	溫度(°C)	-	-	-	-	132.5	132	-	-	132
	倍率(倍)	-	-	-	-	1.61→1.56	1.7→1.6	-	-	1.34→1.27

【0150】表 3

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
膜厚(μm)	12	9	10.9	11.9	11.1	11.6	9	12	10
透氣阻力係數(sec/100cm ³)	165	155	130	240	130	120	140	130	150
孔隙率(%)	43.6	39.9	44.2	38.2	43.7	45.8	41.2	51.5	47.1
穿刺強度(mN)	5394	3727	4070	4913	3138	3432	3334	5394	4462
12μm 換算的穿刺強度(mN)	5394	5001	4511	4952	3432	3530	4511	5394	5394
105°C 熱收縮率(%) MD/TD	2.8/4.8	3.9/3.8	3.4/2.9	3.0/3.0	6.4/1.2	5.3/5.1	2.2/3.5	1.4/2.4	9.5/9.8
拉伸斷裂強度(MPa) MD/TD	256/219	252/229	211/178	224/189	127/135	128/164	159/222	207/257	208/251
拉伸斷裂伸長率(%) MD/TD	85/85	110/95	120/130	115/135	160/145	180/125	130/80	90/60	90/80
平均拉伸斷裂伸長率(%)	85	102	125	125	152	150	100	74	85
最大孔徑(nm)	49	55	53.5	44.5	50	50	80.5	85	45
平均孔徑(nm)	34.5	39	30	27.5	32	33	56.5	57.5	30
阻抗	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
SDT(°C)	139.8	138.8	139.2	138.2	137.2	137	138	142	139.2
MDT(°C)	150.6	149.6	151.2	150.6	150.6	149.6	149	148	150.1
MDT-SDT(°C)	10.8	10.8	12	12.4	13.4	12.6	11	6	10.9
次微米區域 ^{a)}	L	L	L	L	3D	3D	L	L	-
微米區域 ^{a)}	3D	3D	3D	3D	3D	3D	L	L	-
膜厚(μm)	11	8.8	9.8	10.9	10.2	10.3	8.5	10.3	-
膜厚變化率	91%	98%	90%	96%	92%	89%	94%	86%	-
透氣阻力係數(sec/100cm ³)	225	225	190	300	195	185	220	215	-
透氣阻力係數變化率	137%	145%	146%	125%	150%	154%	157%	165%	-
膜厚(μm)	10.8	8.3	9.6	10.3	9.6	10.1	8.1	10.1	-
膜厚變化率	89%	92%	88%	90%	86%	87%	90%	84%	-
透氣阻力係數(sec/100cm ³)	270	275	245	360	280	265	295	310	-
透氣阻力係數變化率	164%	177%	188%	150%	215%	221%	211%	238%	-
60°C 加壓後比之透氣阻力係數變化率比	120%	122%	129%	120%	144%	143%	134%	144%	-
阻抗	103%	102%	108%	109%	125%	112%	122%	133%	-
阻抗維持試驗結果 ^{b)}	◎	○	◎	○	◎	◎	○	×	-

a) (L: 梯狀結構、3D: 三維網眼狀結構)、b) (◎: 60 秒鐘以上、○: 45 秒鐘以上、△: 30 秒鐘以上、×: 小於 30 秒鐘、---: 未達到)

【0151】表 4

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14
膜厚(μm)	-	-	-	-	12.1	-	-	-	13
透氣阻力係數(sec/100cm ³)	-	-	-	-	120	-	-	-	240
孔隙率(%)	-	-	-	-	46.6	-	-	-	38
穿刺強度(mN)	-	-	-	-	4903	-	-	-	4119
12μm 換算的穿刺強度(mN)	-	-	-	-	4805	-	-	-	3825
105°C 熱收縮率(%) MD/TD	-	-	-	-	2.5/5.8	-	-	-	2.6/3.0
拉伸斷裂強度(kPa) MD/TD	-	-	-	-	260/178	-	-	-	213/150
拉伸斷裂伸長率(%) MD/TD	-	-	-	-	100/110	-	-	-	75/140
平均拉伸斷裂伸長率(%)	-	-	-	-	105	-	-	-	100
最大孔徑(mm)	-	-	-	-	53	-	-	-	55
平均孔徑(mm)	-	-	-	-	38	-	-	-	36
阻抗	-	-	-	-	100%	-	-	-	100%
SDI(°C)	-	-	-	-	142.5	-	-	-	138.1
MDI(°C)	-	-	-	-	150.4	-	-	-	150
MDI-SDI(°C)	-	-	-	-	7.9	-	-	-	11.9
次微米區域 ^{a)}	-	-	-	-	L	-	-	-	L
微米區域 ^{a)}	-	-	-	-	L	-	-	-	L
膜厚(μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
膜厚變化率	-	-	-	-	-	-	-	-	12.4
透氣阻力係數(sec/100cm ³)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.95
透氣阻力係數變化率	-	-	-	-	-	-	-	-	370
膜厚(μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	154%
膜厚變化率	-	-	-	-	-	-	-	-	11.8
透氣阻力係數(sec/100cm ³)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.91
透氣阻力係數變化率	-	-	-	-	-	-	-	-	500
60°C加壓後比的透氣阻力係數變化率	-	-	-	-	-	-	-	-	208%
阻抗	-	-	-	-	-	-	-	-	135%
阻抗維持試驗結果 ^{b)}	-	-	-	-	-	-	-	-	120%
	-	-	-	-	-	-	-	-	◎

a) (L : 梯狀結構、3D : 三維網眼狀結構)、b) (◎ : 60 秒鐘以上、○ : 45 秒鐘以上、△30 秒鐘以上、× : 小於 30 秒鐘、--- : 未達到)

【符號說明】

無。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

微多孔膜、鋰離子二次電池及微多孔膜製造方法

【中文】

本發明係以壓低在 60°C 或者 80°C 下進行壓縮時的膜厚變化率或透氣阻力係數變化率為課題。針對溶劑萃取前之延伸，採用至少朝不同的軸方向進行延伸至少二次之手法，同時以滿足以下(i)及(ii)之至少一項的方式進行延伸。

- (i) (c)步驟為將薄片狀成形物朝薄片運送方向(MD 方向)及薄片寬度方向(TD 方向)之各方向至少進行一次延伸的一次延伸步驟，
(c)步驟中的 MD 延伸倍率與 TD 延伸倍率係滿足(TD 延伸倍率 \geq MD 延伸倍率 - 2)；
- (ii) (c)步驟之第一次實施之第一軸延伸的延伸溫度(T1)與第二次以後實施之第二軸延伸的最高延伸溫度(T2)係滿足(T1-T2 \geq 0)。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種微多孔膜，其特徵為：平均膜厚為 $15\mu\text{m}$ 以下，透氣阻力係數為 400 秒鐘以下，且以 60°C 、 4MPa 、10 分鐘之條件進行加壓處理時的透氣阻力係數變化率 (60°C) 為 148% 以下；

透氣阻力係數變化率 (60°C) = 在 60°C 下的加壓處理後透氣阻力係數 / 加壓處理前透氣阻力係數 $\times 100$ 。

2. 如請求項 1 之微多孔膜，其中該透氣阻力係數變化率為 145% 以下。
3. 如請求項 1 或 2 之微多孔膜，其中以 80°C 、 4MPa 、10 分鐘之條件進行加壓處理時的透氣阻力係數變化率 (80°C) 為 200% 以下；

透氣阻力係數變化率 (80°C) = 在 80°C 下的加壓處理後透氣阻力係數 / 加壓處理前透氣阻力係數 $\times 100$ 。

4. 如請求項 3 之微多孔膜，其中該透氣阻力係數變化率 (80°C) 為 190% 以下。

5. 一種微多孔膜，其特徵為：平均膜厚為 $15\mu\text{m}$ 以下，透氣阻力係數為 400 秒鐘以下，且以 80°C 、 4MPa 、10 分鐘之條件進行加壓處理時的透氣阻力係數變化率 (80°C) 為 200% 以下；

透氣阻力係數變化率 (80°C) = 在 80°C 下的加壓處理後透氣阻力係數 / 加壓處理前透氣阻力係數 $\times 100$ 。

6. 如請求項 5 之微多孔膜，其中該透氣阻力係數變化率為 190% 以下。

7.一種微多孔膜，其特徵為：平均膜厚為 $15\mu\text{m}$ 以下，以 80°C 、 4MPa 、10 分鐘之條件進行加壓處理時的透氣阻力係數變化率 (80°C) 與以 60°C 、 4MPa 、10 分鐘之條件進行加壓處理時的透氣阻力係數變化率 (60°C) 之變化率比 ($80^\circ\text{C}/60^\circ\text{C}$) 為 130% 以下；

變化率比 ($80^\circ\text{C}/60^\circ\text{C}$) = (透氣阻力係數變化率 (80°C)) / (透氣阻力係數變化率 (60°C)) $\times 100$ ；

惟，

透氣阻力係數變化率 (80°C) = 在 80°C 下的加壓處理後透氣阻力係數 / 加壓處理前透氣阻力係數 $\times 100$

透氣阻力係數變化率 (60°C) = 在 60°C 下的加壓處理後透氣阻力係數 / 加壓處理前透氣阻力係數 $\times 100$ 。

8.如請求項 7 之微多孔膜，其中該變化率比 ($80^\circ\text{C}/60^\circ\text{C}$) 為 122% 以下。

9.如請求項 1 至 8 中任一項之微多孔膜，其膜厚 $12\mu\text{m}$ 換算的穿刺強度為 4000mN 以上，在 105°C 下暴露 8 小時後的熱收縮率為 5% 以下，且平均拉伸斷裂伸長率為 130% 以下。

10.如請求項 1 至 9 中任一項之微多孔膜，其係滿足以下至少一項：關閉溫度 (shutdown temperature) 為 140°C 以下；根據昇溫透氣度法之關閉溫度與熔毀溫度 (meltdown temperature) 的溫度差為 10°C 以上。

11.如請求項 1 至 10 中任一項之微多孔膜，其平均孔徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以下。

- 12.如請求項 1 至 11 中任一項之微多孔膜，其包含 2%以上之重量平均分子量為 100 萬以上的超高分子量聚乙烯成分、或包含 5%以上之重量平均分子量為 100 萬以上的分子量成分。
- 13.一種微多孔膜，其特徵為：平均膜厚為 $15\mu\text{m}$ 以下，包含 2%以上之重量平均分子量為 100 萬以上的超高分子量聚乙烯成分、或包含 5%以上之重量平均分子量為 100 萬以上的分子量成分，透氣阻力係數為 400 秒鐘以下，膜厚 $12\mu\text{m}$ 換算的穿刺強度為 4000mN 以上，在 105°C 下暴露 8 小時後的熱收縮率為 5%以下，平均拉伸斷裂伸長率為 130%以下，且平均孔徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以下。
- 14.如請求項 13 之微多孔膜，其係滿足以下至少一項：關閉溫度為 140°C 以下；根據昇溫透氣度法之關閉溫度與熔毀溫度的溫度差為 10°C 以上。
- 15.如請求項 1 至 14 中任一項之微多孔膜，其中觀察微多孔膜的至少一表面時，其係形成在次微米區域為梯狀結構、在微米區域呈三維網眼狀結構的混合結構。
- 16.一種鋰離子二次電池，其特徵為使用滿足如請求項 1 至 15 中任一項之微多孔膜。
- 17.一種微多孔膜製造方法，其係包含下列步驟的聚烯烴微多孔膜之製造方法：
 - (a)擠出步驟，其係將包含聚烯烴樹脂及孔形成材料的樹脂組成物進行熔融混練並擠出；
 - (b)薄片成形步驟，其係將該(a)步驟中所得之擠出物成形為薄片狀；

(c)一次延伸步驟，其係將該(b)步驟中所得之薄片狀成形物，至少朝不同的軸方向進行延伸至少二次；

(d)萃取步驟，其係由該(c)步驟中所得之延伸薄片萃取出孔形成材料；及

(e)二次延伸步驟，其係將該(d)步驟中所得之薄片，至少朝單軸方向進行延伸至少一次；

該微多孔膜製造方法之特徵為滿足以下(i)及(ii)之至少一項：

(i)(c)步驟為將薄片狀成形物朝薄片運送方向(MD方向)及薄片寬度方向(TD方向)之各方向至少進行一次延伸的一次延伸步驟，

且(c)步驟中的 MD 延伸倍率與 TD 延伸倍率係滿足下述式(1-1)、(1-2)：

$$\text{TD 延伸倍率} \geq \text{MD 延伸倍率} - \alpha \quad \text{式(1-1)}$$

$$\alpha = 2.0 \quad \text{式(1-2)；}$$

(ii)(c)步驟之第一次實施之第一軸延伸的延伸溫度(T1)與第二次以後實施之第二軸延伸的最高延伸溫度(T2)係滿足下述式(2-1)、(2-2)：

$$T1 - T2 \geq \beta \quad \text{式(2-1)}$$

$$\beta = 0 \quad \text{式(2-2)。$$

18.如請求項 17 之微多孔膜製造方法，其係同時滿足該(i)及該(ii)。

