(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0041887
(43) 공개일자 2022년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *C08L 101/00* (2006.01)
H01B 1/10 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7006693
(22) 출원일자(국제) 2020년08월28일
심사청구일자 2022년02월25일
(85) 번역문제출일자 2022년02월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/032523
(87) 국제공개번호 WO 2021/039946
국제공개일자 2021년03월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-157939 2019년08월30일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
마츠시타 데츠야
일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
모치즈키 히로아키
일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
야스다 고지
일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

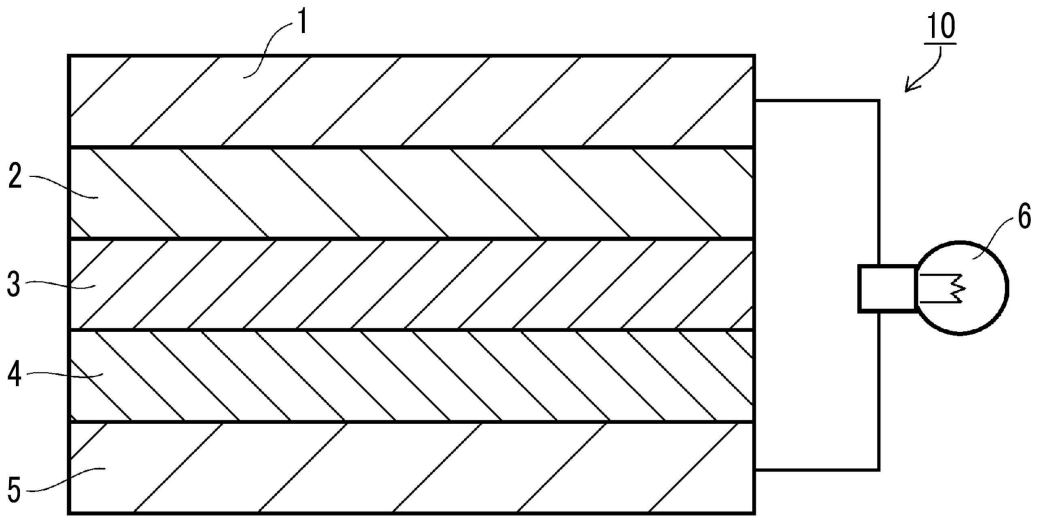
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **무기 고체 전해질 함유 조성물, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지의 제조 방법, 및, 복합 폴리머 입자**

(57) 요 약

무기 고체 전해질과 바인더를 함유하는 무기 고체 전해질 함유 조성물로서, 바인더가, 특정 결합을 주쇄에 갖는 적어도 1종의 폴리머를 포함하는 2종 이상의 폴리머를 갖고 이루어지는 복합 폴리머 입자를 포함하는 무기 고체 전해질 함유 조성물, 이 무기 고체 전해질 함유 조성물을 이용한, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지, 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법, 및, 무기 고체 전해질 함유 조성물에 이용하는 복합 폴리머 입자를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01B 1/10 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)

명 세 서

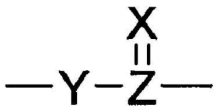
청구범위

청구항 1

주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 무기 고체 전해질과, 바인더를 함유하는 무기 고체 전해질 함유 조성물로서,

상기 바인더가, 적어도 2종의 폴리머를 갖는 복합 폴리머 입자를 포함하고,

상기 폴리머 중 적어도 1종이 하기 식 (1)로 나타나는 결합을 주쇄에 갖는, 무기 고체 전해질 함유 조성물.



식 (1)

식 (1) 중, X 및 Y는 각각 독립적으로 주기율표 제15족 또는 제16족에 속하는 원자를 나타낸다. Y가 제15족에 속하는 원자인 경우, 상기 원자는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 갖는다. Z는 주기율표 제14족 또는 15족에 속하는 원자를 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 복합 폴리머 입자에 포함되는 전체 폴리머 중, SP값이 $20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 $40J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이하인 구성 단위가 20~99.5질량%이며, SP값이 $15J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 $20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$ 미만인 구성 단위가 0.5~80질량%인, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 복합 폴리머 입자에 포함되는 폴리머가, 산성 관능기 또는 염기성 관능기를 갖는, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

ClogP값이 1.0 이상인 유기 용매를 함유하는, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복합 폴리머 입자의 평균 일차 입자경이 0.1nm~5.0μm인, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 2종의 폴리머 중,

적어도 1종의 폴리머가, SP값이 $15J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 $20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$ 미만인 구성 단위를 5질량% 이상 갖는 저극성 폴리머이고,

적어도 1종의 폴리머가, SP값이 $20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 $40J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이하인 구성 단위를 90질량% 이상 갖는 고극성

폴리머인, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 고극성의 폴리머가 상기 식 (1)로 나타나는 결합을 갖는, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

청구항 8

청구항 6 또는 청구항 7에 있어서,

상기 복합 폴리머 입자에 포함되는 전체 폴리머 중의, 상기 저극성 폴리머의 함유율이 1~70질량%이며, 상기 고극성의 폴리머의 함유율이 30~99질량%인, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (1)로 나타나는 결합이, 유레테인 결합, 유레아 결합, 아마이드 결합, 이미드 결합, 에스터 결합, 카보네이트 결합, 싸이오유레아 결합, 싸이오유레테인 결합, 이미다졸 결합 또는 트라이아졸 결합을 형성하는, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

활물질을 함유하는, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 활물질이, 규소 원소 또는 주석 원소를 함유하는 활물질인, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서,

도전 조제를 함유하는, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 고체 전해질이 황화물계 무기 고체 전해질인, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물로 구성한 층을 갖는 전고체 이차 전지용 시트.

청구항 15

정극 활물질층과 고체 전해질층과 부극 활물질층을 이 순서로 구비하는 전고체 이차 전지로서,

상기 정극 활물질층, 상기 고체 전해질층 및 상기 부극 활물질층 중 적어도 하나의 층이, 청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물로 구성한 층인, 전고체 이차 전지.

청구항 16

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물을 제막하는, 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법.

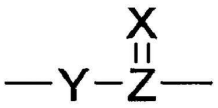
청구항 17

청구항 16에 기재된 제조 방법을 거쳐 전고체 이차 전지를 제조하는, 전고체 이차 전지의 제조 방법.

청구항 18

적어도 2종의 폴리머를 포함하고, 상기 폴리머 중 적어도 1종이 하기 식 (1)로 나타나는 결합을 주쇄에 갖는 복합 폴리머 입자로서,

ClogP값이 1.0 이상인 유기 용매를 포함하는 분산매에 분산되는, 평균 일차 입자경이 0.1nm~5.0㎛인 복합 폴리머 입자.



식 (1)

식 (1) 중, X 및 Y는 각각 독립적으로 주기율표 제15족 또는 제16족에 속하는 원자를 나타낸다. Y가 제15족에 속하는 원자인 경우, 상기 원자는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 갖는다. Z는 주기율표 제14족 또는 15족에 속하는 원자를 나타낸다.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 무기 고체 전해질 함유 조성물, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지의 제조 방법, 및, 복합 폴리머 입자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전고체 이차 전지는 부극, 전해질, 정극 모두가 고체로 이루어져, 유기 전해액을 이용한 전지의 과제가 되는 안전성 및 신뢰성을 크게 개선할 수 있다. 또 장수명화도 가능해진다고 여겨진다. 또한, 전고체 이차 전지는, 전극과 전해질을 직접 나열하여 직렬로 배치한 구조로 할 수 있다. 그 때문에, 유기 전해액을 이용한 이차 전지에 비하여 고에너지 밀도화가 가능해져, 전기 자동차 또는 대형 축전지 등으로의 응용이 기대되고 있다.

[0003] 이와 같은 전고체 이차 전지에 있어서, 구성층(무기 고체 전해질층, 부극 활물질층, 정극 활물질층 등)을 형성하는 화합물로서, 무기 고체 전해질, 활물질 등을 들 수 있다. 이 무기 고체 전해질, 특히 황화물계 무기 고체 전해질은, 최근, 유기 전해액에 가까운 높은 이온 전도도를 갖는 전해질 재료로서 기대되고 있다.

[0004] 전고체 이차 전지의 구성층을 형성하는 재료(구성층 형성 재료)로서, 상술한 무기 고체 전해질 등을 함유하는 재료가 제안되고 있다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1에는, (A) 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 무기 고체 전해질과, (B) 폴리머와, (C) 분산매를 함유하는 고체 전해질 조성물로서, (B) 폴리머가 탄화 수소 폴리머 세그먼트를 주쇄에 갖고, 이 주쇄가 결합군 (I): 에스터 결합, 아마이드 결합, 유레테인 결합, 유레아 결합, 이미드 결합, 에터 결합 및 카보네이트 결합으로부터 선택되는 결합을 적어도 하나 포함하는, 고체 전해질 조성물이 기재되어 있다. 이 고체 전해질 조성물에서는 (B) 폴리머를 단독으로 이용하고 있다. 또, 특허문헌 2는, 무기 고체 전해질과, 평균 입경 30~300㎚의 입자상 폴리머로 이루어지는 결착제를 특정 비극성 용매에 용해 또는 분산하여 이루어지는 전고체 이차 전지용의 슬러리가 기재되어 있다. 이 특허문헌 2에는, 입자상 폴리머로서, (메트)아크릴 폴리머로 이루어지는 코어 셸 구조를 갖는 입자상 폴리머가 기재되어 있는 것에 불과하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제 공개공보 제2018/020827호

(특허문헌 0002) 국제 공개공보 제2012-173089호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 전고체 이차 전지의 구성층은, 통상, 무기 고체 전해질, 나아가서는 활물질 등의 고체 입자로 형성되기 때문에, 고체 입자끼리의 결착력이 충분하지 않다. 이로써, 전고체 이차 전지의 충방전에 의하여 전지 성능(사이클 특성)이 저하된다. 또, 전고체 이차 전지의 구성층으로서 이용 가능한 전고체 이차 전지용 시트는, 상기 결착력이 충분하지 않으면, 구성층에 손상, 균열, 금 또는 박리 등의 결함이 발생하고, 경우에 따라서는 구성층이 기재로부터 박리한다. 이와 같은 결함 또는 박리는, 전고체 이차 전지용 시트를 제조 공정 중 또는 제조 후에 권취 코어에 권취하는 경우, 특히 롤 투 롤법으로 제조하는 경우, 발생하기 쉽다.

[0008] 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 고체 입자에 대하여 바인더의 병용이 검토되고 있다. 그러나, 바인더는, 일반적으로 이온 전도성을 갖지 않기 때문에, 바인더를 이용한 전고체 이차 전지는 저항이 증대되어 전지 성능(전지 전압)의 저하를 초래한다. 특히, 고체 입자의 결착력을 강화하기 위하여 그 사용량을 증대시키면, 저항의 증대는 현저해진다. 이와 같이, 고체 입자에 바인더를 병용하는 경우, 고체 입자의 결착성과 저항은 트레이드 오프의 관계에 있고, 개선이 요망되고 있다.

[0009] 본 발명은, 전고체 이차 전지의 구성층을 구성하는 재료로서 이용됨으로써, 저항의 상승을 억제하면서도 고체 입자를 강고하게 결착시킬 수 있는 무기 고체 전해질 함유 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 또, 본 발명은, 이 무기 고체 전해질 함유 조성물을 이용한, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지, 및, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 또한, 본 발명은, 전고체 이차 전지의 구성층을 형성하는 고체 입자와 조합하여 이용됨으로써, 저항의 상승을 억제하면서도 고체 입자를 강고하게 결착시킬 수 있는 복합 폴리머 입자를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 다양한 검토를 거듭한 결과, 무기 고체 전해질 함유 조성물에 있어서, 무기 고체 전해질과 조합하여 이용하는 바인더로서, 2종 이상의 폴리머를 간단히 병용하는 것이 아니고, 2종 이상의 폴리머 중 적어도 하나의 폴리머의 주쇄 중에 특정 결합을 도입한 데다가, 2종 이상의 폴리머를 일체화시킨 복합 폴리머 입자를 채용함으로써, 저항의 상승을 억제하면서도 고체 입자를 강고하게 결착시킬 수 있는 것을 알아냈다. 게다가, 이 무기 고체 전해질 함유 조성물을 구성층 형성 재료로서 이용함으로써, 결함의 발생을 억제한 전고체 이차 전지용 시트를 실현할 수 있고, 게다가 저저항으로 사이클 특성도 우수한 전고체 이차 전지를 실현할 수 있는 것을 알아냈다. 본 발명은 이들 지견(知見)에 근거하여 더 검토를 거듭하고, 완성되기에 이른 것이다.

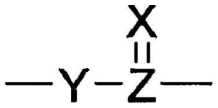
[0011] 즉, 상기의 과제는 이하의 수단에 의하여 해결되었다.

[0012] <1> 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 무기 고체 전해질과, 바인더를 함유하는 무기 고체 전해질 함유 조성물로서,

[0013] 바인더가, 적어도 2종의 폴리머를 갖는 복합 폴리머 입자를 포함하고,

[0014] 폴리머 중 적어도 1종이 하기 식 (1)로 나타나는 결합을 주쇄에 갖는, 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0015] [화학식 1]

[0016] 

식 (1)

[0017] 식 (1) 중, X 및 Y는 각각 독립적으로 주기율표 제15족 또는 제16족에 속하는 원자를 나타낸다. Y가 제15족에 속하는 원자인 경우, 이 원자는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 갖는다. Z는 주기율표 제14족 또는 15족에 속하는 원자를 나타낸다.

[0018] <2> 복합 폴리머 입자에 포함되는 전체 폴리머 중, SP값이 20.5$J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 40$J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이하인 구성 단위가 20~99.5질량%이고, SP값이 15$J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 20.5$J^{0.5}/cm^{1.5}$ 미만인 구성 단위가 0.5~80질량%인, <1>에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0019] <3> 복합 폴리머 입자에 포함되는 폴리머가, 산성 관능기 또는 염기성 관능기를 갖는, <1> 또는 <2>에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0020] <4> Clop값이 1.0 이상인 유기 용매를 함유하는, <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0021] <5> 복합 폴리머 입자의 평균 일차 입자경이 0.1㎚~5.0㎛인, <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0022] <6> 적어도 2종의 폴리머 중,

[0023] 적어도 1종의 폴리머가, SP값이 $15J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 $20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$ 미만인 구성 단위를 5질량% 이상 갖는 저극성 폴리머이고,

[0024] 적어도 1종의 폴리머가, SP값이 $20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 $40J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이하인 구성 단위를 90질량% 이상 갖는 고극성 폴리머인, <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0025] <7> 고극성의 폴리머가 식 (1)로 나타나는 결합을 갖는, <6>에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0026] <8> 복합 폴리머 입자에 포함되는 전체 폴리머 중의, 저극성 폴리머의 함유율이 1~70질량%이고, 고극성의 폴리머의 함유율이 30~99질량%인, <6> 또는 <7>에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0027] <9> 식 (1)로 나타나는 결합이, 유레테인 결합, 유레아 결합, 아마이드 결합, 이미드 결합, 에스터 결합, 카보네이트 결합, 싸이오유레아 결합, 싸이오유레테인 결합, 이미다졸 결합 또는 트라이아졸 결합을 형성하는, <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0028] <10> 활물질을 함유하는, <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0029] <11> 활물질이, 규소 원소 또는 주석 원소를 함유하는 활물질인, <10>에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0030] <12> 도전 조제를 함유하는, <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0031] <13> 무기 고체 전해질이, 황화물계 무기 고체 전해질인 <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물.

[0032] <14> 상기 <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물로 구성한 층을 갖는 전고체 이차 전지용 시트.

[0033] <15> 정극 활물질층과 고체 전해질층과 부극 활물질층을 이 순서로 구비하는 전고체 이차 전지로서,

[0034] 정극 활물질층, 고체 전해질층 및 부극 활물질층 중 적어도 하나의 층이, 상기 <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물로 구성한 층인, 전고체 이차 전지.

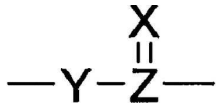
[0035] <16> 상기 <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 무기 고체 전해질 함유 조성물을 제막하는, 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법.

[0036] <17> 상기 <16>에 기재된 제조 방법을 거쳐 전고체 이차 전지를 제조하는, 전고체 이차 전지의 제조 방법.

[0037] <18> 적어도 2종의 폴리머를 포함하고, 폴리머 중 적어도 1종이 하기 식 (1)로 나타나는 결합을 주쇄에 갖는 복합 폴리머 입자로서,

[0038] ClogP값이 1.0 이상인 유기 용매를 포함하는 분산매에 분산되는, 평균 일차 입자경이 0.1㎚~5.0㎛인 복합 폴리머 입자.

[0039] [화학식 2]

[0040] 

식 (1)

[0041] 식 (1) 중, X 및 Y는 각각 독립적으로 주기율표 제15족 또는 제16족에 속하는 원자를 나타낸다. Y가 제15족에 속하는 원자인 경우, 이 원자는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 갖는다. Z는 주기율표 제14족 또는 15족에 속

하는 원자를 나타낸다.

발명의 효과

[0042] 본 발명은, 저항의 상승을 억제하여 고체 입자를 강고하게 결착시키는 것을 실현하고, 구성층에서의 결함 발생의 억제, 전고체 이차 전지의 저저항화 및 사이클 특성의 가일층의 향상에 기여하는 무기 고체 전해질 함유 조성물을 제공할 수 있다. 또, 본 발명은, 이 무기 고체 전해질 함유 조성물로 구성한 층을 갖는, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 이 무기 고체 전해질 함유 조성물을 이용한, 전고체 이차 전지용 시트 및 전고체 이차 전지의 제조 방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 전고체 이차 전지의 구성층을 형성하는 고체 입자와 조합하여 이용됨으로써, 저항의 상승을 억제하면서도 고체 입자를 강고하게 결착시킬 수 있는 복합 폴리머 입자를 제공할 수 있다.

[0043] 본 발명의 상기 및 다른 특징 및 이점은, 적절히 첨부된 도면을 참조하여, 하기의 기재로부터 보다 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시형태에 관한 전고체 이차 전지를 모식화하여 나타내는 종단면도이다.

도 2는 실시예에서 제작한 코인형 전고체 이차 전지를 모식적으로 나타내는 종단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 본 발명에 있어서, "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0046] 본 발명에 있어서 화합물의 표시(예를 들면, 화합물이라고 말미에 붙여 부를 때)에 대해서는, 이 화합물 그 자체 외에, 그 염, 그 이온을 포함하는 의미로 이용한다. 또, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 치환기를 도입하는 등 일부를 변화시킨 유도체를 포함하는 의미이다.

[0047] 본 발명에 있어서, (메트)아크릴이란, 아크릴 및 메타아크릴 중 일방 또는 양방을 의미한다. (메트)아크릴레이트에 대해서도 동일하다.

[0048] 본 발명에 있어서, 치환 또는 무치환을 명기하고 있지 않은 치환기, 연결기 등(이하, 치환기 등이라고 한다.)에 대해서는, 그 기에 적절한 치환기를 갖고 있어도 되는 의미이다. 따라서, 본 발명에 있어서, 간단히, YYY기라고 기재되어 있는 경우이더라도, 이 YYY기는, 치환기를 갖지 않는 양태에 더하여, 추가로 치환기를 갖는 양태도 포함한다. 이것은 치환 또는 무치환을 명기하고 있지 않은 화합물에 대해서도 동일한 의미이다. 바람직한 치환기로서는, 예를 들면 후술하는 치환기 Z를 들 수 있다.

[0049] 본 발명에 있어서, 특정 부호로 나타난 치환기 등이 복수 존재할 때, 또는 복수의 치환기 등을 동시 혹은 택일적으로 규정할 때에는, 각각의 치환기 등은 서로 동일해도 되고 상이해도 되는 것을 의미한다. 또, 특별히 설명하지 않는 경우이더라도, 복수의 치환기 등이 인접할 때에는 그들이 서로 연결되거나 축환되거나 하여 환을 형성하고 있어도 되는 의미이다.

[0050] 본 발명에 있어서, 폴리머는, 중합체를 의미하지만, 이른바 고분자 화합물과 동일한 의미이다.

[0051] [무기 고체 전해질 함유 조성물]

[0052] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 갖는 무기 고체 전해질과, 복합 폴리머 입자를 함유한다.

[0053] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물이 함유하는 복합 폴리머 입자는, 적어도 무기 고체 전해질 함유 조성물로 형성한 층 중에 있어서, 무기 고체 전해질(나아가서는, 공존할 수 있는, 활물질, 도전 조제) 등의 고체 입자끼리(예를 들면, 무기 고체 전해질끼리, 무기 고체 전해질과 활물질, 활물질끼리)를 결착시키는 결착제로서, 기능한다. 나아가서는, 집전체와 고체 입자를 결착시키는 결착제로서 기능할 수도 있다. 또한, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물이 함유하는 복합 폴리머 입자는, 무기 고체 전해질 함유 조성물 중에 있어서, 고체 입자끼리를 결착시키는 기능을 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다.

[0054] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 무기 고체 전해질이 분산매 중에 분산된 슬러리인 것이 바람직하다. 이 경우, 복합 폴리머 입자는, 고체 입자를 분산매 중에 분산시키는 기능을 갖는다. 또, 복합 폴리

머 입자는, 통상, 분산매 중에(고체 상태로) 분산되어 있지만, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 그 일부가 분산매에 용해되어 있어도 된다.

[0055] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 저항의 상승을 억제하면서도 고체 입자를 강고하게 결착시킬 수 있다. 이 무기 고체 전해질 함유 조성물을 구성층 형성 재료로서 이용함으로써, 결함의 발생을 억제한 전고체 이차 전지용 시트, 나아가서는 저저항으로 사이클 특성도 우수한 전고체 이차 전지를 실현할 수 있다.

[0056] 그 이유의 상세는 아직 명확하지 않지만, 다음과 같이 생각된다. 즉, 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머 중 적어도 하나의 폴리머를, 후술하는 특정 결합을 주쇄에 갖는 폴리머로 한다. 이로써, 이 폴리머가 고체 입자 또는 집전체에 대한 밀착성을 발현하여, 고체 입자끼리 또는 고체 입자와 집전체를 결착시킬 수 있다. 게다가, 이 복합 폴리머 입자는, 2종 이상의 폴리머를 일체화하여 복합체로 형성되어 있기 때문에, 고체 입자 등을 더 강고하게 결착시킬 수 있다.

[0057] 또, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 전고체 이차 전지용 시트 등의 제작 시에 바람직하게는 분산매를 함유하는 슬러리로서 이용된다. 이때, 분산매에 대한 분산성을 조정하는 화학 구조부(후술하는 저극성 구성 단위 등)를, 복합 폴리머 입자를 구성하는 폴리머에 일률적으로 도입할 필요는 없고, 그 함유율을 임의로 설정할 수 있다. 그 때문에, 분산성을 저하시키지 않고, 고체 입자의 결착성 등에 기여하는 화학 구조부의 함유율을 상대적으로 높일 수 있어, 고체 입자 등의 결착력을 강고한 것으로 할 수 있다.

[0058] 이와 같은 강고한 결착성을 나타내는 복합 폴리머 입자는, 고체 입자 등을 결착시킬 때에, 입자 형상을 유지하여 고체 입자의 표면 전체가 아니라 일부에 밀착한다. 그 때문에, 고체 입자의 표면끼리의 접촉을 차단하지 않고, 전자 전도 패스 및/또는 이온 전도 패스를 확보할 수 있다.

[0059] 이와 같은 복합 폴리머 입자의 작용 기능에 의하여, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물을 이용하여 제작한 전고체 이차 전지용 시트는, 구성층에 대하여 결함 발생, 나아가서는 저항 상승의 억제가 가능해진다. 또, 이 구성층을 구비한 전고체 이차 전지는 우수한 사이클 특성과 전지의 저저항화를 달성할 수 있다.

[0060] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 전고체 이차 전지용 시트(전고체 이차 전지용 전극 시트를 포함한다.) 또는 전고체 이차 전지의, 고체 전해질층, 활물질층 등의 형성 재료(구성층 형성 재료)로서 바람직하게 이용할 수 있다. 특히, 충방전에 의한 팽창 수축이 큰 부극 활물질을 포함하는 전고체 이차 전지용 부극 시트 또는 부극 활물질층의 형성 재료로서 바람직하게 이용할 수 있고, 이 양태에 있어서도 높은 결착성과 저저항화를 달성할 수 있다.

[0061] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은 비수계 조성물인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 비수계 조성물이란, 수분을 함유하지 않는 양태에 더하여, 함수율(수분 함유량이라고도 한다.)이 바람직하게는 500ppm 이하인 형태도 포함한다. 비수계 조성물에 있어서, 함수율은, 200ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 100ppm 이하인 것이 더 바람직하며, 50ppm 이하인 것이 특히 바람직하다. 무기 고체 전해질 함유 조성물이 비수계 조성물이면, 무기 고체 전해질의 열화를 억제할 수 있다. 함수량은, 무기 고체 전해질 함유 조성물 중에 함유하고 있는 물의 양(무기 고체 전해질 함유 조성물에 대한 질량 비율)을 나타내고, 구체적으로는, 0.02㎛의 멤브레인 필터로 여과하여, 칼 피셔 적정을 이용하여 측정된 값으로 한다.

[0062] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 무기 고체 전해질에 더하여, 활물질, 나아가서는 도전 조제 등을 함유하는 양태도 포함한다(이 양태의 조성물을 전극층용 조성물이라고도 한다.).

[0063] 이하, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물이 함유하는 성분 및 함유할 수 있는 성분에 대하여 설명한다.

[0064] <무기 고체 전해질>

[0065] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 무기 고체 전해질을 함유한다.

[0066] 본 발명에 있어서, 무기 고체 전해질이란, 무기의 고체 전해질이고, 고체 전해질이란, 그 내부에 있어서 이온을 이동시킬 수 있는 고체상의 전해질이다. 주된 이온 전도성 재료로서 유기물을 포함하는 것은 아닌 점에서, 유기 고체 전해질(폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등으로 대표되는 고분자 전해질, 리튬비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드(LiTFSI) 등으로 대표되는 유기 전해질염)과는 명확하게 구별된다. 또, 무기 고체 전해질은 정상 상태에서는 고체이기 때문에, 통상 양이온 및 음이온으로 해리 또는 유리되어 있지 않다. 이 점에서, 전해액, 또는 폴리머 중에서 양이온 및 음이온으로 해리 혹은 유리되어 있는 무기 전해질염($LiPF_6$, $LiBF_4$, 리튬비스(플루오로설폰일)이미드(LiFSI), LiCl 등)과도 명확하게 구별된다. 무기 고체 전해질은 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하

는 금속의 이온의 전도성을 갖는 것이면, 특별히 한정되지 않고, 전자 전도성을 갖지 않는 것이 일반적이다. 본 발명의 전고체 이차 전지가 리튬 이온 전지인 경우, 무기 고체 전해질은, 리튬 이온의 이온 전도성을 갖는 것이 바람직하다.

[0067] 상기 무기 고체 전해질은, 전고체 이차 전지에 통상 사용되는 고체 전해질 재료를 적절히 선정하여 이용할 수 있다. 예를 들면, 무기 고체 전해질로서는, (i) 황화물계 무기 고체 전해질, (ii) 산화물계 무기 고체 전해질, (iii) 할로젠화물계 무기 고체 전해질, 및 (iv) 수소화물계 무기 고체 전해질을 들 수 있고, 활물질과 무기 고체 전해질의 사이에 보다 양호한 계면을 형성할 수 있는 관점에서, 황화물계 무기 고체 전해질이 바람직하다.

[0068] (i) 황화물계 무기 고체 전해질

[0069] 황화물계 무기 고체 전해질은, 황 원자를 함유하고, 또한 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 또한 전자 절연성을 갖는 것이 바람직하다. 황화물계 무기 고체 전해질은, 원소로서 적어도 Li, S 및 P를 함유하고, 리튬 이온 전도성을 갖고 있는 것이 바람직하지만, 목적 또는 경우에 따라, Li, S 및 P 이외의 다른 원소를 포함해도 된다.

[0070] 황화물계 무기 고체 전해질로서는, 예를 들면 하기 식 (S1)로 나타나는 조성을 충족시키는 리튬 이온 전도성 무기 고체 전해질을 들 수 있다.

[0071] $L_{a1}M_{b1}P_{c1}S_{d1}A_{e1}$ (S1)

[0072] 식 중, L은 Li, Na 및 K로부터 선택되는 원소를 나타내고, Li가 바람직하다. M은, B, Zn, Sn, Si, Cu, Ga, Sb, Al 및 Ge로부터 선택되는 원소를 나타낸다. A는, I, Br, Cl 및 F로부터 선택되는 원소를 나타낸다. a1~e1은 각 원소의 조성비를 나타내고, a1:b1:c1:d1:e1은 1~12:0~5:1:2~12:0~10을 충족시킨다. a1은 1~9가 바람직하고, 1.5~7.5가 보다 바람직하다. b1은 0~3이 바람직하고, 0~1이 보다 바람직하다. d1은 2.5~10이 바람직하고, 3.0~8.5가 보다 바람직하다. e1은 0~5가 바람직하고, 0~3이 보다 바람직하다.

[0073] 각 원소의 조성비는, 하기와 같이, 황화물계 무기 고체 전해질을 제조할 때의 원료 화합물의 배합량을 조정함으로써 제어할 수 있다.

[0074] 황화물계 무기 고체 전해질은, 비결정(유리)이어도 되고 결정화(유리 세라믹스화)되어 있어도 되며, 일부만이 결정화되어 있어도 된다. 예를 들면, Li, P 및 S를 함유하는 Li-P-S계 유리, 또는 Li, P 및 S를 함유하는 Li-P-S계 유리 세라믹스를 이용할 수 있다.

[0075] 황화물계 무기 고체 전해질은, 예를 들면 황화 리튬(Li_2S), 황화 인(예를 들면 오황화 이인(P_2S_5)), 단체(單體)인, 단체 황, 황화 나트륨, 황화 수소, 할로젠화 리튬(예를 들면 LiI, LiBr, LiCl) 및 상기 M으로 나타나는 원소의 황화물(예를 들면 SiS_2, SnS, GeS_2) 중 적어도 2개 이상의 원료의 반응에 의하여 제조할 수 있다.

[0076] Li-P-S계 유리 및 Li-P-S계 유리 세라믹스에 있어서의, Li_2S와 P_2S_5의 비율은, Li_2S:P_2S_5의 몰비로, 바람직하게는 60:40~90:10, 보다 바람직하게는 68:32~78:22이다. Li_2S와 P_2S_5의 비율을 이 범위로 함으로써, 리튬 이온 전도도를 높은 것으로 할 수 있다. 구체적으로는, 리튬 이온 전도도를 바람직하게는 1×10^{-4}S/cm 이상, 보다 바람직하게는 1×10^{-3}S/cm 이상으로 할 수 있다. 상한은 특별히 없지만, 1×10^{-1}S/cm 이하인 것이 실제적이다.

[0077] 구체적인 황화물계 무기 고체 전해질의 예로서, 원료의 조합예를 하기에 나타낸다. 예를 들면, Li_2S-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-LiCl, Li_2S-P_2S_5-H_2S, Li_2S-P_2S_5-H_2S-LiCl, Li_2S-LiI-P_2S_5, Li_2S-LiI-Li_2O-P_2S_5, Li_2S-LiBr-P_2S_5, Li_2S-Li_2O-P_2S_5, Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-P_2O_5, Li_2S-P_2S_5-SiS_2, Li_2S-P_2S_5-SiS_2-LiCl, Li_2S-P_2S_5-SnS, Li_2S-P_2S_5-Al_2S_3, Li_2S-GeS_2, Li_2S-GeS_2-ZnS, Li_2S-Ga_2S_3, Li_2S-GeS_2-Ga_2S_3, Li_2S-GeS_2-P_2S_5, Li_2S-GeS_2-Sb_2S_5, Li_2S-GeS_2-Al_2S_3, Li_2S-SiS_2, Li_2S-Al_2S_3, Li_2S-SiS_2-Al_2S_3, Li_2S-SiS_2-P_2S_5, Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI, Li_2S-SiS_2-LiI, Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4, Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4, $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 등을 들 수 있다. 단, 각 원료의 혼합비는 불문한다. 이와 같은 원료 조성물을 이용하여 황화물계 무기 고체 전해질 재료를 합성하는 방법으로서는, 예를 들면 비정질화법을 들 수 있다. 비정질화법으로서는, 예를 들면 메커니컬 밀링법, 용액법 및 용융 급랭법을 들 수 있다. 상온에서의 처리가 가능해져, 제조 공정의 간략화를 도모할 수 있기 때문이다.

[0078] (ii) 산화물계 무기 고체 전해질

[0079] 산화물계 무기 고체 전해질은, 산소 원자를 함유하고, 또한 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 또한, 전자 절연성을 갖는 것이 바람직하다.

[0080] 산화물계 무기 고체 전해질은, 이온 전도도로서, 1×10^{-6}S/cm 이상인 것이 바람직하고, 5×10^{-6}S/cm 이상인 것이 보다 바람직하며, 1×10^{-5}S/cm 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않지만, 1×10^{-1}S/cm 이하인 것이 실제적이다.

[0081] 구체적인 화합물예로서는, 예를 들면 $Li_{xa}La_{ya}TiO_3$〔xa는 0.3≤xa≤0.7을 충족시키고, ya는 0.3≤ya≤0.7을 충족시킨다.〕(LLT); $Li_{xb}La_{yb}Zr_{zb}M^{bb}_{mb}O_{nb}$($M^{bb}$는 Al, Mg, Ca, Sr, V, Nb, Ta, Ti, Ge, In 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다. xb는 5≤xb≤10을 충족시키고, yb는 1≤yb≤4를 충족시키며, zb는 1≤zb≤4를 충족시키고, mb는 0≤mb≤2를 충족시키며, nb는 5≤nb≤20을 충족시킨다.); $Li_{xc}B_{yc}M^{cc}_{zc}O_{nc}$($M^{cc}$는 C, S, Al, Si, Ga, Ge, In 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다. xc는 0<xc≤5를 충족시키며, yc는 0<yc≤1을 충족시키고, zc는 0<zc≤1을 충족시키며, nc는 0<nc≤6을 충족시킨다.); $Li_{xd}(Al,Ga)_{yd}(Ti,Ge)_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}$(xd는 1≤xd≤3을 충족시키고, yd는 0≤yd≤1을 충족시키며, zd는 0≤zd≤2를 충족시키고, ad는 0≤ad≤1을 충족시키며, md는 1≤md≤7을 충족시키고, nd는 3≤nd≤13을 충족시킨다.); $Li_{(3-2xe)}M^{ee}_{xe}D^{ee}O$(xe는 0 이상 0.1 이하의 수를 나타내고, M^{ee}는 2가의 금속 원자를 나타낸다. D^{ee}는 할로젠 원자 또는 2종 이상의 할로젠 원자의 조합을 나타낸다.); $Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$(xf는 1≤xf≤5를 충족시키고, yf는 0<yf≤3을 충족시키며, zf는 1≤zf≤10을 충족시킨다.); $Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$(xg는 1≤xg≤3을 충족시키고, yg는 0<yg≤2를 충족시키며, zg는 1≤zg≤10을 충족시킨다.); Li_3BO_3; Li_3BO_3-Li_2SO_4; Li_2O-B_2O_3-P_2O_5; Li_2O-SiO_2; $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$; $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$(w는 w<1); LISICON(Lithium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$; 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$; NASICON(Natrium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 $LiTi_2P_3O_{12}$; $Li_{1+xh+yh}(Al,Ga)_{xh}(Ti,Ge)_{2-xh}Si_{yh}P_{3-yh}O_{12}$(xh는 0≤xh≤1을 충족시키고, yh는 0≤yh≤1을 충족시킨다.); 가닛형 결정 구조를 갖는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ) 등을 들 수 있다.

[0082] 또 Li, P 및 O를 포함하는 인 화합물도 바람직하다. 예를 들면 인산 리튬(Li_3PO_4); 인산 리튬의 산소의 일부를 질소로 치환한 LiPON; $LiPOD^1$(D^1은, 바람직하게는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Ta, W, Pt 및 Au로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다.) 등을 들 수 있다.

[0083] 또한, LiA^1ON(A^1은, Si, B, Ge, Al, C 및 Ga로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다.) 등도 바람직하게 이용할 수 있다.

[0084] (iii) 할로젠화물계 무기 고체 전해질

[0085] 할로젠화물계 무기 고체 전해질은, 할로젠 원자를 함유하고, 또한, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 전도성을 가지며, 또한, 전자 절연성을 갖는 화합물이 바람직하다.

[0086] 할로젠화물계 무기 고체 전해질로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, LiCl, LiBr, LiI, ADVANCED MATERIALS, 2018, 30, 1803075에 기재된 Li_3YBr_6, Li_3YCl_6 등의 화합물을 들 수 있다. 그중에서도, Li_3YBr_6, Li_3YCl_6이 바람직하다.

[0087] (iv) 수소화물계 무기 고체 전해질

[0088] 수소화물계 무기 고체 전해질은, 수소 원자를 함유하고, 또한 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 또한 전자 절연성을 갖는 화합물이 바람직하다.

[0089] 수소화물계 무기 고체 전해질로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 $LiBH_4$, $Li_4(BH_4)_3I$, $3LiBH_4$-LiCl 등을 들 수 있다.

[0090] 무기 고체 전해질은 입자인 것이 바람직하다. 이 경우, 무기 고체 전해질의 입자경(체적 평균 입자경)은 특별히 제한되지 않지만, 0.01㎛ 이상인 것이 바람직하고, 0.1㎛ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 100㎛

m 이하인 것이 바람직하고, 50㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0091] 무기 고체 전해질의 입자경의 측정은, 이하의 수순으로 행한다. 무기 고체 전해질 입자를, 물(물에 불안정한 물질의 경우는 헵테인)을 이용하여 20mL 샘플병 내에서 1질량%의 분산액을 희석 조제한다. 희석 후의 분산액 시료는, 1kHz의 초음파를 10분간 조사하고, 그 직후에 시험에 사용한다. 이 분산액 시료를 이용하고, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 LA-920(상품명, HORIBA사제)을 이용하여, 온도 25℃에서 측정용 석영 셀을 사용하고 데이터 인출을 50회 행하여, 체적 평균 입자경을 얻는다. 그 외의 상세한 조건 등은 필요에 따라 일본 산업규격(JIS) Z 8828:2013 "입자경 해석-동적 광산란법"의 기재를 참조한다. 1수준당 5개의 시료를 제작하고 그 평균값을 채용한다.

[0092] 무기 고체 전해질은, 1종을 함유하고 있어도 되고, 2종 이상을 함유하고 있어도 된다.

[0093] 고체 전해질층을 형성하는 경우, 고체 전해질층의 단위 면적(cm^2)당 무기 고체 전해질의 질량(mg)(단위 면적당 중량)은 특별히 제한되는 것은 아니다. 설계된 전지 용량에 따라, 적절하게 결정할 수 있고, 예를 들면, 1~100mg/cm^2로 할 수 있다.

[0094] 단, 무기 고체 전해질 함유 조성물이 후술하는 활물질을 함유하는 경우, 무기 고체 전해질의 단위 면적당 중량은, 활물질과 무기 고체 전해질의 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0095] 무기 고체 전해질의, 무기 고체 전해질 함유 조성물 중의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 결착성의 점, 나아가서는 분산성의 점에서, 고형분 100질량%에 있어서, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한으로서는, 동일한 관점에서, 99.9질량% 이하인 것이 바람직하고, 99.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 99질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0096] 단, 무기 고체 전해질 함유 조성물이 후술하는 활물질을 함유하는 경우, 무기 고체 전해질 함유 조성물 중의 무기 고체 전해질의 함유량은, 활물질과 무기 고체 전해질의 합계 함유량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0097] 본 발명에 있어서, 고형분(고형 성분)이란, 무기 고체 전해질 함유 조성물을, 1mmHg의 기압하, 질소 분위기하 150℃에서 6시간 건조 처리했을 때에, 휘발 혹은 증발하여 소실되지 않는 성분을 말한다. 전형적으로는, 후술하는 분산매 이외의 성분을 가리킨다.

[0098] <바인더>

[0099] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 적어도 전고체 이차 전지의 구성층 중에 있어서 고체 입자를 결착시키는 바인더로서 복합 폴리머 입자를 함유하고, 나아가서는 적절하게 통상 이용되는 각종 바인더를 함유 해도 된다.

[0100] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물이 함유하는 복합 폴리머 입자(본 발명의 복합 폴리머 입자)에 대하여 설명한다.

[0101] (복합 폴리머 입자)

[0102] 본 발명의 복합 폴리머 입자는, 적어도 2종의 폴리머를 포함하고, 이들 폴리머 중 적어도 1종이 후술하는 식(1)로 나타나는 결합(결합 (I)라고 하는 경우가 있다.)을 주쇄에 갖는 복합 폴리머 입자로서, 바람직하게는 평균 일차 입자경이 0.1nm~5.0㎛인 복합 폴리머 입자이다. 이 복합 폴리머 입자는, ClogP값이 1.0 이상인 유기 용매를 포함하는 분산매에 분산되는 특성을 갖고 있다. 본 발명에 있어서, "분산매에 분산된다"란, 분산매 중에, 고체 상태로, 통상 입자로서, 분산되는 것을 말하고, 일부가 분산매에 용해되어 있는 양태를 포함한다. 분산 상태에서의 복합 폴리머 입자의 입경은 후술하는 평균 일차 입자경과 동일하다.

[0103] 본 발명의 복합 폴리머 입자는, 전고체 이차 전지용의 무기 고체 전해질 함유 조성물에 있어서 무기 고체 전해질 등의 고체 입자와 병용함으로써, 무기 고체 전해질 함유 조성물(슬러리) 중에서의 분산성을 높일 수 있다. 또, 무기 고체 전해질 함유 조성물로 형성되는 구성층의 저항 저감 및 결착성의 강화에 기여하여, 이 구성층을 구비한 전고체 이차 전지가 우수한 사이클 특성과 저저항을 부여한다.

[0104] 본 발명의 복합 폴리머 입자는, 적어도 2종의 폴리머가 혼재하는 복합 입자이다.

[0105] 본 발명에 있어서, 복합 폴리머 입자란, 복수의 폴리머 입자의 단순한 혼합물(공침물(共沈物), 집합물, 응집물을 포함한다.)은 아니고, 적어도 2종의 폴리머(혹은 입자)를 일체화시켜 이루어지는 복합 입자, 통상 하나의 입자로서 인식 가능한 것을 말한다. 폴리머(혹은 입자)의 일체화는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 기계적,

물리적 혹은 화학적인 상호 작용 혹은 결합, 나아가서는 구조적 일체화 등을 들 수 있다. 구조적 일체화로서는, 예를 들면, 특정 폴리머를 다른 폴리머가 피복(내장)되어 있는 코어 셸 구조, 미크로상 분리 구조, 상호 관입(貫入) 고분자 그물코(IPN) 구조 등을 들 수 있다.

[0106] 코어 셸 구조에 의한 복합화에 있어서, 코어를 형성하는 폴리머(혹은 입자)와 셸을 형성하는 폴리머(혹은 입자)는, 상술한 상호 작용을 나타내거나, 혹은 결합을 형성하고 있어도 된다. 코어를 형성하는 폴리머(코어층)는 그 적어도 일부가 셸을 형성하는 폴리머(셸층)로 피복되어 있으면 되고, 코어의 피복량은 특별히 한정되지 않는다. 또, 셸층의 층두께도 특별히 한정되지 않는다. 본 발명에 있어서는, 피복량, 셸층의 층두께는, 예를 들면, 코어를 형성하는 폴리머(혹은 입자)와 셸을 형성하는 폴리머(혹은 입자)의 질량비로 특정할 수 있고, 그 질량비를, [코어를 형성하는 폴리머:셸을 형성하는 폴리머]로 나타내면, 예를 들면, 30~99:70~1인 것이 바람직하고, 70~99:30~1인 것이 보다 바람직하며, 80~99:20~1인 것이 더 바람직하다.

[0107] 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머는, 적어도 2종이면 되고, 2~5종이 바람직하며, 2혹은 3종이 보다 바람직하다. 적어도 2종의 폴리머의 조합은, 특별히 제한되지 않고, 동종의 폴리머끼리의 조합이어도 되며, 이종 폴리머의 조합이어도 되고, 동종의 폴리머끼리의 조합이 바람직하다.

[0108] 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머의 상세는 후술하지만, 복합 폴리머 입자를 형성하는 복수의 폴리머 중 적어도 1종, 바람직하게는 1종 혹은 2종, 보다 바람직하게는 2종이, 후술하는 식 (1)로 나타나는 결합 (I)를 주쇄에 갖는 폴리머이다. 복합 폴리머 입자가 이 결합 (I)를 갖는 폴리머를 포함함으로써, 고체 입자 등에 밀착하여 고체 입자끼리 등을 강고하게 결착시킬 수 있다. 주쇄 중에 포함되는 결합 (I)의 수는, 적어도 하나이면 되고, 폴리머의 중합도, 질량 평균 분자량 등에 따라, 적절하게 설정된다.

[0109] 본 발명에 있어서, 폴리머의 주쇄란, 폴리머를 구성하는, 그 이외의 모든 분자쇄가, 주쇄에 대하여 분기쇄 혹은 펜던트로 간주할 수 있는 선상 분자쇄를 말한다. 분기쇄 혹은 펜던트쇄로 간주하는 분자쇄의 질량 평균 분자량에 따라서도 다르지만, 전형적으로는, 폴리머를 구성하는 분자쇄 중 최장쇄가 주쇄가 된다. 단, 폴리머 말단이 갖는 말단기는 주쇄에 포함하지 않는다. 또, 폴리머의 측쇄란, 주쇄 이외의 분자쇄를 말하고, 단분자쇄 및 장분자쇄를 포함한다.

[0110] 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머는, SP값이 $20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 $40J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이하인 구성 단위(고극성 구성 단위라고 하는 경우가 있다.)를 갖고 있는 것이 바람직하다. 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머가 고극성 구성 단위를 가짐으로써, 복합 폴리머 입자의 응집성이 높아져, 고체 입자에 대한 강고한 밀착성(고체 입자 등의 결착성)을 실현할 수 있다. 고극성 구성 단위의 SP값은, 결착성의 점에서, $21.0\sim35.0J^{0.5}/cm^{1.5}$인 것이 바람직하고, $23.0\sim30.0J^{0.5}/cm^{1.5}$인 것이 보다 바람직하다.

[0111] 고극성 구성 단위를 갖는 폴리머는, 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머 중, 적어도 1종의 폴리머인 것이 바람직하고, 1종 혹은 2종의 폴리머인 것이 바람직하며, 전체 폴리머인 것이 보다 바람직하다. 각 폴리머가 갖는 고극성 구성 단위는, 1종이어도 되고 2종 이상이어도 되며, 적절하게 설정된다.

[0112] 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머는, SP값이 $15J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 $20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$ 미만인 구성 단위(저극성 구성 단위라고 하는 경우가 있다.)를 갖고 있는 것이 바람직하다. 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머가 저극성 구성 단위를 가짐으로써, 복합 폴리머 입자의 분산매에 대한 분산성이 높아져, 입자 형상으로서 고체 입자에 밀착할 수 있다. 저극성 구성 단위의 SP값은, 결착성의 점에서, $17.0\sim20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$인 것이 바람직하고, $18.0\sim20.0J^{0.5}/cm^{1.5}$인 것이 보다 바람직하다.

[0113] 저극성 구성 단위를 갖는 폴리머는, 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머 중, 적어도 1종의 폴리머인 것이 바람직하고, 1종의 폴리머인 것이 보다 바람직하다. 각 폴리머가 갖는 저극성 구성 단위는, 1종이어도 되고 2종 이상이어도 되며, 적절하게 설정된다.

[0114] 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머의 적어도 1종은, 고극성 구성 단위 및 저극성 구성 단위의 양 구성 단위를 함유하고 있는 것이 바람직하고, 나머지의 폴리머는 고극성 구성 단위를 가지며, 저극성 구성 단위를 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다.

[0115] 복합 폴리머 입자의 표면에 존재하는 폴리머는, 분산성의 점에서, 저극성 구성 단위를 갖고 있는 것이 바람직하고, 저극성 구성 단위 및 고극성 구성 단위의 양 구성 단위를 함유하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0116] 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머는, 전체 폴리머 중, 고극성 구성 단위를 20~99.5질량% 함유하고 있는 것이 바람직하다. 환언하면, 복합 폴리머 입자에 포함되는 전체 폴리머 중에 존재하는 고극성 구성 단위가, 전체 폴리머의 합계 질량에 대하여, 20~99.5질량%인 것이 바람직하다. 복합 폴리머 입자가 고극성 구성 단위를 상기 함유량으로 함유함으로써, 고체 입자에 대한 강고한 밀착성(고체 입자 등의 결착성)을 실현할 수 있다. 고체 입자 등의 결착성의 관점에서, 고극성 구성 단위의 전체 폴리머 중의 함유량은, 70~99.5질량%가 보다 바람직하고, 85~99.3질량%가 더 바람직하다.

[0117] 한편, 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머는, 전체 폴리머 중, 저극성 구성 단위를 0.5~80질량% 함유하고 있는 것이 바람직하다. 환언하면, 복합 폴리머 입자에 포함되는 전체 폴리머 중에 존재하는 저극성 구성 단위가, 전체 폴리머의 합계 질량에 대하여, 0.5~80질량%인 것이 바람직하다. 복합 폴리머 입자가 저극성 구성 단위를 상기 함유량으로 함유함으로써, 높은 분산성을 나타낸다. 복수의 폴리머로 복합체를 형성하고 있는 본 발명의 복합 폴리머 입자는, 저극성 구성 단위의 함유량을 저감해도 높은 분산성을 유지할 수 있다. 예를 들면, 높은 분산성을 유지하면서 고체 입자 등의 결착성을 보강할 수 있는 점에서, 저극성 구성 단위의 전체 폴리머 중의 함유량은, 0.5~30질량%가 보다 바람직하고, 0.7~15질량%가 더 바람직하다.

[0118] 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머는, 전체 폴리머 중, 고극성 구성 단위를 상기 범위에서 함유하고, 또한 저극성 구성 단위를 상기 범위에서 함유하고 있는 것이 바람직하다. 이 경우, 저극성 구성 단위에 대한 고극성 구성 단위의 함유량 비율[고극성 구성 단위의 함유량/저극성 구성 단위의 함유량]은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 1~150이 바람직하며, 4~150이 보다 바람직하다.

[0119] 고극성 구성 단위 및 저극성 구성 단위는, 폴리머의 화학 구조 중에 포함되는 구성 단위로서 SP값을 산출하기 위한 편의적인 단위를 말한다. 이 구성 단위는, 후술하는 식 (I-1) 등으로 나타나는 구성 성분과 같이 원료 화합물에서 유래하는 구성 성분과 동일해도 되고, 상이해도 된다.

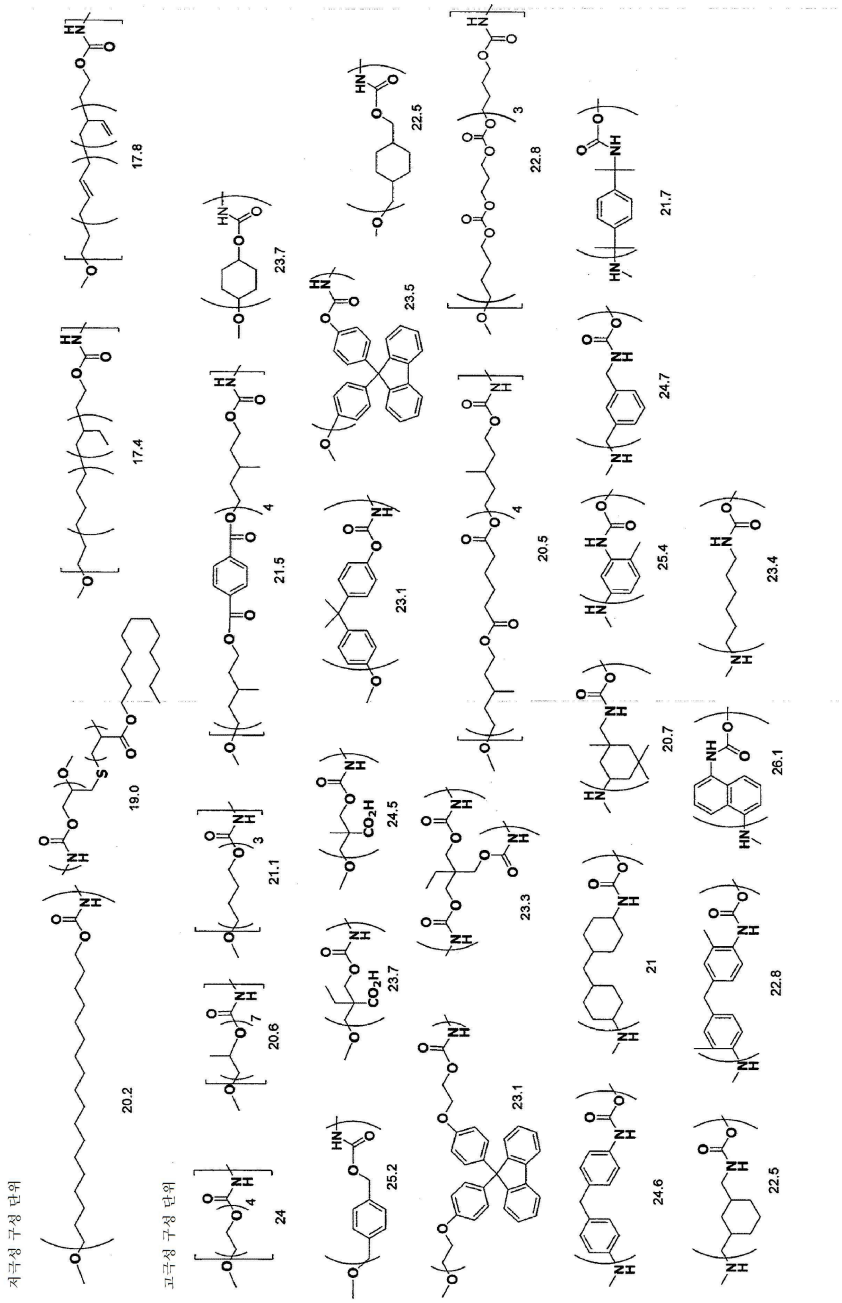
[0120] 본 발명에 있어서는, SP값을 산출할 때, 폴리머(세그먼트)가 연쇄 중합계 폴리머(세그먼트)인 경우, 원료 화합물에서 유래하는 구성 성분과 동일한 구성 단위로 하지만, 폴리머(세그먼트)가 하기 식 (1)로 나타나는 결합 (I)를 갖는 폴리머(세그먼트)인 경우, 원료 화합물에서 유래하는 구성 성분과 상이한 단위로 한다.

[0121] 예를 들면, 결합 (I)를 갖는 폴리머로서 폴리유레테인을 예로 들면, SP값을 특정하는 구성 단위는 다음과 같이 규정된다. 폴리아이소사이아네이트 화합물에서 유래하는 구성 단위로서는, 폴리아이소사이아네이트 화합물에서 유래하는 하기 식 (I-1)로 나타나는 구성 성분에 대하여, 하나의 -NH-CO-기에 -O-기를 결합시키고, 또한 나머지의 -NH-CO-기를 제거한 단위(하나의 유레테인 결합을 갖는 단위)로 한다. 한편, 폴리올 화합물에서 유래하는 구성 단위로서는, 폴리올 화합물에서 유래하는 하기 식 (I-3)으로 나타나는 구성 성분에 대하여, 하나의 -O-기에 -CO-NH-기를 결합시키고, 또한 나머지의 -O-기를 제거한 단위(하나의 유레테인 결합을 갖는 단위)로 한다.

[0122] 또한, 결합 (I)를 갖는 폴리머로서 그 외의 축차 중합계 폴리머의 경우도 폴리유레테인과 동일하게 구성 단위를 결정한다.

[0123] 폴리유레테인에 있어서의 구성 단위(단, 각 구체예에 있어서 소괄호, 또는 대괄호를 포함하는 경우는 대괄호로 둘러싸는 구조 단위)의 구체예를, 그 SP값과 함께, 이하에 나타낸다.

[0124] [화학식 3]



[0125]

[0126] 각 구성 단위의 SP의 측정 방법(산출 방법)에 대해서는, 후술한다.

[0127] 복합 폴리머 입자에 포함되는 폴리머는, 구성 단위에 주목하면 상기 구성 단위를 갖고 있는 것이 바람직하지만, 폴리머에 주목하면 저극성 폴리머 및 고극성 폴리머를 적어도 1종씩 포함하는 것이 바람직하다.

[0128] 저극성 폴리머는, 바람직하게는, SP값이 $15J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 $20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$ 미만인 구성 단위를 5질량% 이상 갖는 폴리머이며, 보다 바람직하게는 SP값이 $20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 $40J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이하인 구성 단위를 갖는다. 고극성 폴리머는, 바람직하게는, SP값이 $20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 $40J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이하인 구성 단위를 90질량% 이상 갖는 폴리머이며, SP값이 $15J^{0.5}/cm^{1.5}$ 이상 $20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$ 미만인 구성 단위를 갖고 있어도 된다.

[0129] 본 발명에 있어서, 소정의 폴리머가 상기에서 규정하는 저극성 폴리머 및 상기 고극성 폴리머의 양 폴리머에 상당할 때에는, 필요에 따라서, 각 폴리머에 있어서의 후술하는 구성 성분의 함유량으로 구별하고, 나아가서는 후술하는 각 폴리머의 SP값으로 구별하는 것으로 한다.

[0130] 여기에서, 각 구성 단위는 상술한 저극성 구성 단위 및 고극성 구성 단위에 대응한다.

[0131] 복합 폴리머 입자에 포함되는 저극성 폴리머 및 고극성 폴리머는, 각각, 특별히 제한되지 않지만, 1~3종인 것이 바람직하고, 1종 또는 2종인 것이 보다 바람직하다.

[0132] 1종의 저극성 폴리머에 있어서, 저극성 구성 단위의 함유량은, 분산성의 점에서, 5질량% 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 고극성 폴리머와 함께 복합 폴리머 입자를 형성하는 전체 폴리머 중의 저극성 구성 단위의 함유량을 충족시키는 범위로 설정되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 1종의 저극성 폴리머 중의 저극성 구성 단위의 함유량은, 분산성의 점에서, 10~99질량%가 바람직하고, 40~90질량%가 보다 바람직하며, 70~85질량%가 더 바람직하다. 또, 1종의 저극성 폴리머가 고극성 구성 단위를 갖는 경우, 그 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 고극성 폴리머와 함께 복합 폴리머 입자를 형성하는 전체 폴리머 중의 고극성 구성 단위의 함유량을 충족시키는 범위로 설정되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 1종의 저극성 폴리머 중의 고극성 구성 단위의 함유량은, 1~90질량%가 보다 바람직하고, 10~60질량%가 더 바람직하며, 15~30질량%가 특히 바람직하다.

[0133] 한편, 1종의 고극성 폴리머에 있어서, 고극성 구성 단위의 함유량은, 결착성의 점에서, 90질량% 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 저극성 폴리머와 함께 복합 폴리머 입자를 형성하는 전체 폴리머 중의 고극성 구성 단위의 함유량을 충족시키는 범위로 설정되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 1종의 고극성 폴리머 중의 고극성 구성 단위의 함유량은, 95질량% 이상이 보다 바람직하다. 1종의 고극성 폴리머가 저극성 구성 단위를 함유하는 경우, 그 함유량은, 특별히 제한되지 않고, 저극성 폴리머와 함께 복합 폴리머 입자를 형성하는 전체 폴리머 중의 저극성 구성 단위의 함유량을 충족시키는 범위로 설정되는 것이 바람직하며, 예를 들면, 10질량% 이하가 보다 바람직하고, 5질량% 이하가 더 바람직하며, 0질량%로 할 수도 있다.

[0134] 본 발명에 있어서, 저극성 폴리머 및 고극성 폴리머는, 복합 폴리머 입자에 포함되는 복수의 폴리머에 대하여 상대적으로 결정된다. 본 발명에 있어서, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 저극성 폴리머로서의 SP값(폴리머 전체의 SP값)은, 예를 들면, 분산성의 점에서, 나아가서는 입자상에서의 밀착에 의한 저저항화 혹은 결착력의 강화의 점에서, $15.0\sim23.5J^{0.5}/cm^{1.5}$인 것이 바람직하고, $15.0\sim20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$인 것이 보다 바람직하며, $17.5\sim20.5J^{0.5}/cm^{1.5}$인 것이 더 바람직하고, $18.0\sim20.0J^{0.5}/cm^{1.5}$인 것이 특히 바람직하다. 한편, 고극성 폴리머로서의 SP값은, 병용되는 저극성 폴리머보다 높은 SP값을 나타내는 것이며, 예를 들면, 결착성의 점에서, $20.6\sim40.0J^{0.5}/cm^{1.5}$인 것이 바람직하고, $20.6\sim35.0J^{0.5}/cm^{1.5}$인 것이 보다 바람직하며, $21.0\sim35.0J^{0.5}/cm^{1.5}$인 것이 더 바람직하고, $23.0\sim30.0J^{0.5}/cm^{1.5}$인 것이 특히 바람직하다.

[0135] SP값의 산출 방법에 대하여 설명한다.

[0136] (1) 구성 단위의 SP값

[0137] 상기 구성 단위(저극성 구성 단위 및 고극성 구성 단위 등)의 SP값은, 다음과 같이 하여 구한다.

[0138] 먼저, 폴리머에 대하여, 상술한 바와 같이, SP값을 특정하는 구성 단위를 결정한다.

[0139] 이어서, 특별히 설명하지 않는 한, 구성 단위마다의 SP값을 Hoy법에 따라 구한다(H. L. Hoy JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY Vol. 42, No. 541, 1970, 76-118, 및 POLYMER HANDBOOK 4^{th}, 59장, VII 686페이지 Table 5, Table 6 및 Table 6 중의 하기 식 참조). 또, 그 단위는 $J^{1/2}cm^{-3/2}$이다.

[0140] [수학식 1]

$$\delta_t = \frac{F_t + \frac{B}{\bar{n}}}{V} : B = 277$$

식 중, δ_t는 SP값을 나타낸다. F_t는 몰 인력 함수(Molar attraction function)$(J\times cm^3)^{1/2}mol$이고, 하기 식으로 나타난다. V는 몰 체적(cm^3/mol)이며, 하기 식으로 나타난다.
$\bar{n}$은 하기 식으로 나타난다.

$$F_t = \sum n_i F_{t,i} \qquad V = \sum n_i V_i$$

$$\bar{n} = \frac{0.5}{\Delta_T^{(P)}} \qquad \Delta_T^{(P)} = \sum n_i \Delta_{T,i}^{(P)}$$

상기 식 중, $F_{t,i}$는 각 구성 단위의 몰 인력 함수를 나타내고, V_i는 각 구성 단위의 몰 체적을 나타내며, $\triangle^{(P)}{}_{T,i}$는 각 구성 단위의 보정값을 나타내고, n_i는 각 구성 단위의 수를 나타낸다.

[0141]

[0142] (2) 폴리머의 SP값

[0143] 상기와 같이 하여 결정한 구성 단위와 구한 SP값을 이용하여, 하기 식으로부터 산출한다.

[0144] $SP_p^{\ 2}=(SP_1^{\ 2}\times W_1)+(SP_2^{\ 2}\times W_2)+\cdots$

[0145] 식 중, SP_1, SP_2…는 구성 단위의 SP값을 나타내고, W_1, W_2…는 구성 단위의 질량분율을 나타낸다.

[0146] 본 발명에 있어서, 구성 단위의 질량분율은, 당해 구성 단위에 대응하는 구성 성분(이 구성 성분을 유도하는 원료 화합물)의 폴리머 중의 질량분율로 한다.

[0147] 복합 폴리머 입자가 저극성 폴리머를 함유하는 경우, 그 함유율은, 전체 폴리머 중, 1~70질량%인 것이 바람직하고, 저저항화, 나아가서는 결착성의 점에서, 1~50질량%가 보다 바람직하며, 1~20질량%가 더 바람직하고, 1~10질량%가 특히 바람직하다. 한편, 복합 폴리머 입자가 고극성 폴리머를 함유하는 경우, 그 함유율은, 전체 폴리머 중, 30~99질량%인 것이 바람직하고, 결착성의 점에서, 50~99질량%가 보다 바람직하며, 80~99질량%가 더 바람직하고, 90~95질량%가 특히 바람직하다.

[0148] 복합 폴리머 입자가 저극성 폴리머 및 고극성 폴리머를 함유하는 경우, 양 폴리머의 함유율은 바람직하게는 상기 범위로 설정되지만, 저극성 폴리머의 함유율에 대한 고극성 폴리머의 함유율의 비(고극성 폴리머의 함유율/저극성 폴리머의 함유율)는, 예를 들면, 1~99가 바람직하고, 9~99가 보다 바람직하다.

[0149] 복합 폴리머 입자의 표면에 존재하는 폴리머는, 고극성 폴리머여도 되고 저극성 폴리머여도 되지만, 분산성의 점에서, 저극성 폴리머인 것이 바람직하다. 예를 들면, 복합 폴리머 입자가 코어 셸 구조를 갖고 있는 경우, 셸을 형성하는 폴리머는 고극성 폴리머여도 되고 저극성 폴리머여도 되지만, 저극성 폴리머를 포함하는 것이 바람직하다. 한편, 복합 폴리머 입자의 내부에 존재하는 폴리머(예를 들면, 코어 셸 구조의 코어를 형성하는 폴리머)는, 고극성 폴리머여도 되고 저극성 폴리머여도 되지만, 고극성 폴리머를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 고극성 폴리머 및 저극성 폴리머의 중 적어도 일방이 결합 (I)를 주쇄에 갖는 폴리머인 것이 바람직하고, 적어도 고극성 폴리머가 결합 (I)를 주쇄에 갖는 폴리머인 것이 보다 바람직하다. 고극성 폴리머 및 저극성 폴리머의 모두가 결합 (I)를 주쇄에 갖는 폴리머인 것도 적합 양태의 하나이다.

[0150] 또, 복합 폴리머 입자의 표면에 존재하는 폴리머는, 결합 (I)를 갖는 폴리머여도 되고, 이 결합 (I)를 갖지 않는 폴리머여도 된다. 한편, 복합 폴리머 입자의 내부에 존재하는 폴리머는, 결합 (I)를 갖지 않는 폴리머여도 되지만, 결합 (I)를 갖는 폴리머가 바람직하다. 결착성의 가일층의 강화의 점에서, 복합 폴리머 입자의 표면에 존재하는 폴리머 및 복합 폴리머 입자의 내부에 존재하는 폴리머가 모두 결합 (I)를 갖는 폴리머인 것이 바람직하다.

[0151] 복합 폴리머 입자에 포함되는 폴리머의 적어도 1종이, 산성 관능기 또는 염기성 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 이들 관능기는, 고체 입자 표면, 적절하게 집전체 표면으로의 흡착성(상호 작용)을 나타내고, 고체

입자의 결착성을 보강한다. 관능기가 나타내는 상호 작용은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 수소 결합에 의한 것, 산-염기에 의한 이온 결합에 의한 것, 공유 결합에 의한 것, 방향환에 의한 π-π 상호 작용에 의한 것, 또는, 소수-소수 상호 작용에 의한 것 등을 들 수 있다. 관능기가 상호 작용하는 경우, 관능기의 화학 구조는 변화해도 되고 변화하지 않아도 된다. 예를 들면, 상기 π-π 상호 작용 등에 있어서는, 통상, 관능기는 변화하지 않고, 그대로의 구조를 유지한다. 한편, 공유 결합 등에 의한 상호 작용에 있어서는, 통상, 카복실산기 등의 활성 수소가 이탈한 음이온이 되어(관능기가 변화하여) 고체 전해질 등과 결합한다. 이 상호 작용에 의하여, 고체 전해질 조성물의 조제 시 또는 조제 중에, 섬유상 바인더가 고체 입자와 흡착하는 것에 기여한다. 상기 관능기는 집전체의 표면과도 상호 작용한다.

[0152] 산성 관능기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 카복실산기(-COOH), 설폰산기(설포기: $-SO_3H$) 및 인산기(포스포기: $-OPO(OH)_2$ 등)를 바람직하게 들 수 있다. 산성 관능기는, 그 염이어도 되고, 에스터여도 된다. 염으로서는, 예를 들면, 나트륨염, 칼슘염 등을 들 수 있다. 에스터로서는 알킬에스터, 아릴에스터 등을 들 수 있다. 에스터의 경우, 탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~6이 특히 바람직하다.

[0153] 염기성 관능기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 아미노기, 피리딘기를 들 수 있고, 특히 아미노기가 바람직하다. 아미노기로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 탄소수 0~20의 아미노기를 들 수 있다. 아미노기는, 알킬아미노기 및 아릴아미노기를 포함한다. 아미노기의 탄소수는, 1~12가 바람직하고, 0~6이 보다 바람직하며, 0~2가 이 더 바람직하다. 아미노기로서는, 예를 들면, 아미노, N,N-다이메틸아미노, N,N-다이에틸아미노, N-에틸아미노, 아닐리노 등을 들 수 있다. 아미노기는 염을 형성하고 있어도 된다.

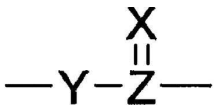
[0154] 산성 관능기 및 염기성 관능기는, 결착성의 점에서, 산성 관능기가 바람직하고, 카복실산기, 설폰산기, 인산기가 보다 바람직하며, 카복실산기가 더 바람직하다.

[0155] 폴리머가 1분자 중에 갖는 상기 관능기의 수는, 하나 이상이면 되고, 복수를 갖는 것이 바람직하다. 또, 관능기를 적어도 하나 갖고 있으면, 관능기의 종류수도, 특별히 제한되지 않고, 1종이어도 되며 2종 이상이어도 된다.

[0156] 복합 폴리머 입자의 특성, 및 복합 폴리머 입자에 포함되는 폴리머의 상기 특성 이외의 특성에 대해서는 후술하고, 복합 폴리머 입자에 포함되는 폴리머의 화학 구조에 대하여 설명한다.

[0157] 복합 폴리머 입자에 포함되는 복수의 폴리머는, 특별히 제한되지 않고, 전고체 이차 전지의 바인더로서 통상 이용되는 것 등을 들 수 있지만, 그 중 적어도 1종은 하기 식 (1)로 나타나는 결합 (I)를 주쇄에 갖는 폴리머이다.

[0158] [화학식 4]

[0159] 

식 (1)

[0160] 식 (1) 중, X 및 Y는 각각 독립적으로 주기율표 제15족 또는 제16족에 속하는 원자를 나타낸다. Z는 주기율표 제14족 또는 15족에 속하는 원자를 나타낸다.

[0161] 본 발명에 있어서, 주기율표 제14족에 속하는 원자로서는, 예를 들면, 탄소, 규소, 저마늄, 주석 등의 각 원자를 들 수 있고, 동 제15족에 속하는 원자로서는, 예를 들면, 질소, 인, 비소 등의 각 원자를 들 수 있으며, 동 제16족에 속하는 원자로서는, 예를 들면, 산소, 황, 셀레늄 등의 각 원자를 들 수 있다.

[0162] X로서 채용할 수 있는 원자로서는, 특별히 제한되지 않지만, 제16족에 속하는 원자가 바람직하고, 산소 원자가 보다 바람직하다. X로서 제15족에 속하는 원자를 채용하는 경우, 이 원자는 그 가수에 따라 수소 원자 혹은 치환기(특별히 설명하지 않는 한, 치환기는 바람직하게는 후술하는 치환기 Z로부터 선택되는 기이다.)를 갖는다. 이 치환기로서는 알킬기 또는 아릴기를 바람직하게 들 수 있다.

[0163] Y로서 채용할 수 있는 원자로서는, 특별히 제한되지 않고, 폴리머의 종류에 따라 적절하게 선택되며, 질소, 인, 산소 또는 황의 각 원자가 바람직하고, 질소 원자 또는 산소 원자가 보다 바람직하다. 또한, Y가 제15족에 속하는 원자를 채용하는 경우, 이 원자는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 갖는다. X 또는 Y가 가질 수 있는 알킬기 및 아릴기는 치환기 Z의 알킬기 또는 아릴기와 동일한 의미이다.

[0164] Z로서 채용할 수 있는 원자로서는, 4가를 채용할 수 있는 원자를 들 수 있고, 제14족에 속하는 원자가 바람직하며, 탄소 원자가 보다 바람직하다. 또한, Z는, 제15족에 속하는 원자로서 인 원자 등을 채용할 수도 있다. 이

경우, 원자의 가수에 따라 수소 원자 혹은 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0165] X~Z의 조합은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 각각이 바람직하게 취할 수 있는 상기 각 원자끼리의 조합을 들 수 있으며, 보다 구체적으로는 후술하는 결합을 형성하는 조합을 들 수 있다.

[0166] 본 발명에 있어서, "주쇄에 결합 (I)를 갖는다"란, 식 (1)로 나타나는 결합을 단독(그대로의 형태)으로 주쇄에 갖는 양태와, 식 (1)로 나타나는 결합을 다른 원자 혹은 원자군과 함께 형성한 다른 결합으로서(결합 (I)를 포함하는 결합으로서) 주쇄에 갖는 양태의 양 양태를 포함한다. 다른 원자 혹은 원자군으로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 주기율표 제14족, 15족 및 16족에 속하는 하나 또는 복수의 원자, 나아가서는 수소 원자 등을 들 수 있다.

[0167] 상기 결합 (I)를 포함하는 결합은 직쇄 혹은 분기쇄 구조를 갖고 있어도 되고, 환구조를 갖고 있어도 된다. 결합 (I)를 포함하는 환구조로서는, 특별히 제한되지 않지만, 이미드환, 이미다졸환, 트라이아졸환 등을 들 수 있다. 이 결합 (I)를 포함하는 결합이 주쇄에 도입되는 양태는, 특별히 제한되지 않고, 결합 (I)의 Y 및 Z 중 적어도 일방이 결합부가 되며, 주쇄에 도입되는 양태, 다른 원자 혹은 원자군이 결합부가 되고, 주쇄에 도입되는 양태 등을 들 수 있다.

[0168] 결합 (I)를 포함하는 결합(결합 (I)가 형성하는 결합)으로서는, 바람직하게는, 유레테인 결합, 유레아 결합, 아마이드 결합, 이미드 결합, 에스터 결합, 카보네이트 결합, 싸이오유레아 결합, 싸이오유레테인 결합, 이미다졸 결합 또는 트라이아졸 결합 중 적어도 하나를 들 수 있고, 유레테인 결합, 유레아 결합, 아마이드 결합, 에스터 결합 또는 카보네이트 결합이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 싸이오유레테인 결합에는, 유레테인 결합 중의 카보닐기(-CO-) 및 옥시기(-O-) 중 적어도 하나의 산소 원자가 황 원자로 치환된 3종의 결합을 포함한다. 또, 이미다졸 결합 및 트라이아졸 결합이란, 이미다졸환 또는 트라이아졸환으로부터 2개의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 2가의 환상 결합(연결기)을 의미하고, 제거되는 수소 원자는, 특별히 제한되지 않지만, 탄소 원자에 결합하는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0169] 결합 (I)를 주쇄에 갖는 폴리머는, 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 주쇄로서, 유레테인 결합, 유레아 결합, 아마이드 결합, 이미드 결합, 에스터 결합 및 카보네이트 결합으로부터 선택되는 적어도 1종의 결합을 갖는 폴리머를 들 수 있다.

[0170] 주쇄가 포함하는 결합 (I)는, 폴리머 분자 간 또는 분자 내에서 수소 결합함으로써, 전고체 이차 전지 등의 구성층 중의 고체 입자 등의 결착성 향상에 기여한다. 이들의 결합 (I)가 폴리머 내에서 수소 결합을 형성하는 경우, 수소 결합은, 상기 결합 (I)끼리로 형성되어도 되고, 상기 결합 (I)와 주쇄가 갖는 그 이외의 결합 (I)로 형성되어도 된다. 상기 결합 (I)는, 서로 수소 결합을 형성 가능한 점에서, 수소 결합을 형성하는 수소 원자를 갖고 있는 것(결합 (I)의 Y가 수소 원자를 갖고 있는 것)이 바람직하다.

[0171] 상기 결합 (I)는, 폴리머의 주쇄 중에 포함되는 한 특별히 제한되는 것이 아니고, 구성 성분(반복 단위) 중에 포함되는 양태 및/또는 상이한 구성 성분끼리를 연결하는 결합으로서 포함되는 양태 중 어느 것이어도 된다. 또, 주쇄에 포함되는 상기 결합 (I)는, 1종에 한정되지 않고, 2종 이상이어도 되며, 1~6종이 바람직하고, 1~4종이 보다 바람직하다. 이 경우, 주쇄의 결합 양식은, 특별히 제한되지 않고, 2종 이상의 결합 (I)를 랜덤으로 갖고 있어도 되며, 특정 결합을 갖는 세그먼트와 다른 결합을 갖는 세그먼트의 세그먼트화된 주쇄여도 된다.

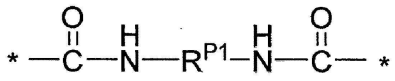
[0172] 결합 (I)를 주쇄에 갖는 폴리머는, 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는, 폴리유레테인, 폴리유레아, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리싸이오유레아, 폴리싸이오유레테인, 주쇄에 이미다졸 결합 혹은 트라이아졸 결합을 갖는 폴리머(예를 들면 폴리이미다졸)의 각 폴리머, 또는, 이들의 공중합체를 들 수 있다. 공중합체는, 상기 각 폴리머를 세그먼트로 하는 블록 공중합체, 상기 각 폴리머 중 2개 이상의 폴리머를 구성하는 각 구성 성분이 랜덤으로 결합한 랜덤 공중합체여도 된다.

[0173] 결합 (I)를 갖는 주쇄로서는, 특별히 제한되지 않지만, 유레테인 결합, 유레아 결합, 아마이드 결합, 이미드 결합 및 에스터 결합 및 폴리카보네이트 중 적어도 하나의 세그먼트를 갖는 주쇄가 바람직하고, 폴리아마이드, 폴리유레아 또는 폴리유레테인으로 이루어지는 주쇄가 보다 바람직하며, 폴리유레테인으로 이루어지는 주쇄가 더 바람직하다.

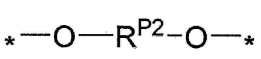
[0174] 결합 (I)를 갖는 폴리머를 형성하는 주쇄는, 하기 식 (I-1)~(I-4) 중 어느 하나로 나타나는 구성 성분을 2종 이상(바람직하게는 2~8종, 보다 바람직하게는 2~4종, 더 바람직하게는 3 또는 4종) 조합하여 이루어지는 주쇄, 또는 하기 식 (I-5)로 나타나는 카복실산 이무수물과 하기 식 (I-6)으로 나타나는 구성 성분을 유도하는 다이아민 화합물을 축차 중합하여 이루어지는 주쇄가 바람직하다. 이와 같은 주쇄를 갖는 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리

유레테인, 폴리유레아, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리에스터 및 폴리카보네이트를 들 수 있다. 각 구성 성분의 조합은, 폴리머종에 따라 적절하게 선택된다. 예를 들면, 폴리카보네이트로 이루어지는 주쇄로서는, R^{P1}의 양 단부에 산소 원자를 도입한 하기 식 (I-2)로 나타나는 구성 성분 혹은 R^{P1}로서 식 (I-3)으로 나타나는 구성 성분을 채용하는 하기 식 (I-2)로 나타나는 구성 성분과, 하기 식 (I-3)으로 나타나는 구성 성분을 갖는 주쇄를 들 수 있다. 싸이오유레아는 하기 식 (I-1)로 나타나는 구성 성분 중의 산소 원자를 황 원자로 변경한 구성 단위를 갖고, 싸이오유레테인은, 하기 식 (I-1) 및/또는 식 (I-3)으로 나타나는 구성 성분 중의 산소 원자를 황 원자로 변경한 구성 단위를 갖는다. 구성 성분의 조합에 이용되는 1종의 구성 성분이란, 하기의 어느 하나의 식으로 나타나는 구성 성분을 의미하고, 하기 식의 하나로 나타나는 구성 성분을 2종 포함하고 있어도, 2종의 구성 성분이라고는 해석하지 않는다.

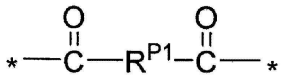
[0175] [화학식 5]



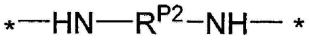
식 (I-1)



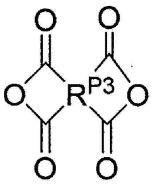
식 (I-3)



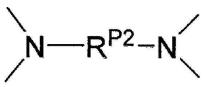
식 (I-2)



식 (I-4)



식 (I-5)



식 (I-6)

[0176]

[0177] 식 중, R^{P1} 및 R^{P2}는, 각각 (질량 평균) 분자량이 20 이상 200,000 이하인 분자쇄를 나타낸다. 이 분자쇄의 분자량은, 그 종류 등에 따르므로 일의적(一義的)으로 결정할 수 없지만, 예를 들면 30 이상이 바람직하고, 50 이상이 보다 바람직하며, 100 이상이 더 바람직하고, 150 이상이 특히 바람직하다. 상한으로서는, 100,000 이하가 바람직하고, 10,000 이하가 보다 바람직하다. 분자쇄의 분자량은, 폴리머의 주쇄에 도입하기 전의 원료 화합물에 대하여 측정한다.

[0178] R^{P1} 및 R^{P2}로서 취할 수 있는 상기 분자쇄는, 특별히 제한되지 않지만, 탄화 수소쇄, 폴리알킬렌옥사이드쇄, 폴리카보네이트쇄 또는 폴리에스터쇄가 바람직하고, 탄화 수소쇄 또는 폴리알킬렌옥사이드쇄가 보다 바람직하며, 탄화 수소쇄, 폴리에틸렌옥사이드쇄 또는 폴리프로필렌옥사이드쇄가 더 바람직하다.

[0179] R^{P1} 및 R^{P2}로서 취할 수 있는 탄화 수소쇄는, 탄소 원자 및 수소 원자로 구성되는 탄화 수소의 쇄를 의미하고, 보다 구체적으로는, 탄소 원자 및 수소 원자로 구성되는 화합물 중 적어도 2개의 원자(예를 들면 수소 원자) 또는 기(예를 들면 메틸기)가 탈리한 구조를 의미한다. 단, 본 발명에 있어서, 탄화 수소쇄는, 예를 들면 하기 식 (M2)로 나타나는 탄화 수소기와 같이, 쇄 내에 산소 원자, 황 원자 또는 질소 원자를 포함하는 기를 갖는 쇄도 포함한다. 탄화 수소쇄의 말단에 가질 수 있는 말단기는 탄화 수소쇄에는 포함되지 않는 것으로 한다. 이 탄화 수소쇄는, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖고 있어도 되고, 지방족환 및/또는 방향족환의 환구조를 갖고 있어도 된다. 즉, 탄화 수소쇄는, 지방족 탄화 수소 및 방향족 탄화 수소로부터 선택되는 탄화 수소로 구성되는 탄화 수소쇄이면 된다.

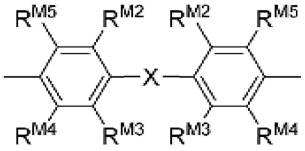
[0180] 이와 같은 탄화 수소쇄로서는, 상기 분자량을 충족시키는 것이면 되고, 저분자량의 탄화 수소기로 이루어지는 쇄와, 탄화 수소 폴리머로 이루어지는 탄화 수소쇄(탄화 수소 폴리머쇄라고도 한다.)의 양 탄화 수소쇄를 포함한다.

[0181] 저분자량의 탄화 수소쇄는, 통상의(비중합성의) 탄화 수소기로 이루어지는 쇄이며, 이 탄화 수소기로서는, 예를 들면 지방족 혹은 방향족의 탄화 수소기를 들 수 있고, 구체적으로는, 알킬렌기(탄소수는 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다), 아릴렌기(탄소수는 6~22가 바람직하고, 6~14가 바람직하며, 6~10이 보다 바람직하다), 또는 이들 조합으로 이루어지는 기가 바람직하다. R^{P2}로서 취할 수 있는 저분자량의 탄화 수소쇄를 형성하는 탄화 수소기로서는, 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 2~6의 알킬렌기가 더 바람직하며, 탄소수 2 또는 3의 알킬렌기가 특히 바람직하다. 이 탄화 수소쇄는 치환기로서 중합쇄(예를 들면 (메트)아크릴 폴리머)를 갖고 있어도 된다.

[0182] 지방족의 탄화 수소기로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 하기 식 (M2)로 나타나는 방향족의 탄화 수소기의 수소 환원체, 공지의 지방족 다이아이소사이아네이트 화합물이 갖는 부분 구조(예를 들면 아이소포론으로 이루어지는 기) 등을 들 수 있다. 또, 하기에 기재하는 각 예시의 구성 성분이 갖는 탄화 수소기도 들 수 있다.

[0183] 방향족의 탄화 수소기는, 예를 들면, 하기에 기재하는 각 예시의 구성 성분이 갖는 탄화 수소기를 들 수 있고, 아릴렌기(예를 들면, 후술하는 치환기 Z로 든 아릴기로부터 추가로 수소 원자를 하나 이상 제거한 기, 구체적으로는 페닐렌기, 톨릴렌기 혹은 자일릴렌기) 또는 하기 식 (M2)로 나타나는 탄화 수소기가 바람직하다.

[0184] [화학식 6]

[0185] 

(M2)

[0186] 식 (M2) 중, X는, 단결합, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-SO_2-$, -S-, -CO- 또는 -O-를 나타내고, 결착성의 관점에서, $-CH_2-$ 또는 -O-가 바람직하며, $-CH_2-$가 보다 바람직하다. 여기에서 예시한 상기 알킬렌기 및 알킬렌기는, 치환기 Z, 바람직하게는 할로젠 원자(보다 바람직하게는 불소 원자)로 치환되어 있어도 된다.

[0187] R^{M2}~R^{M5}는, 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 수소 원자가 바람직하다. R^{M2}~R^{M5}로서 취할 수 있는 치환기로서는, 특별히 제한되지 않고, 후술하는 치환기 Z를 들 수 있으며, 예를 들면 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알켄일기, $-OR^{M6}$, $-N(R^{M6})_2$, $-SR^{M6}$(R^{M6}은 치환기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다.), 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자)를 바람직하게 들 수 있다. $-N(R^{M6})_2$로서는, 알킬아미노기(탄소수는, 1~20이 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하다) 또는 아릴아미노기(탄소수는, 6~40이 바람직하고, 6~20이 보다 바람직하다)를 들 수 있다.

[0188] 탄화 수소 폴리머쇄는, 중합성의 탄화 수소가 (적어도 2개) 중합하여 이루어지는 폴리머쇄로서, 상술한 저분자량의 탄화 수소쇄보다 탄소 원자수가 큰 탄화 수소 폴리머로 이루어지는 쇄이면 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 30개 이상, 보다 바람직하게는 50개 이상의 탄소 원자로 구성되는 탄화 수소 폴리머로 이루어지는 쇄이다. 탄화 수소 폴리머를 구성하는 탄소 원자수의 상한은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 3,000개로 할 수 있다. 이 탄화 수소 폴리머쇄는, 주쇄가, 상기 탄소 원자수를 충족시키는, 지방족 탄화 수소로 구성되는 탄화 수소 폴리머로 이루어지는 쇄가 바람직하고, 지방족 포화 탄화 수소 혹은 지방족 불포화 탄화 수소로 구성되는 중합체(바람직하게는 엘라스토머)로 이루어지는 쇄인 것이 보다 바람직하다. 중합체로서는, 구체적으로는, 주쇄에 이중 결합을 갖는 다이엔계 중합체, 및, 주쇄에 이중 결합을 갖지 않는 비다이엔계 중합체를 들 수 있다. 다이엔계 중합체로서는, 예를 들면 스타이렌-뷰타다이엔 공중합체, 스타이렌-에틸렌-뷰타다이엔 공중합체, 아이소뷰틸렌과 아이소프렌의 공중합체(바람직하게는 뷰틸 고무(IIR)), 뷰타다이엔 중합체, 아이소프렌 중합체 및 에틸렌-프로필렌-다이엔 공중합체 등을 들 수 있다. 비다이엔계 중합체로서는, 에틸렌-프로필렌 공중합체 및 스타이렌-에틸렌-뷰틸렌 공중합체 등의 올레핀계 중합체, 및 상기 다이엔계 중합체의 수소 환원물을 들 수 있다.

[0189] 탄화 수소쇄가 되는 탄화 수소는, 그 말단에 반응성기를 갖는 것이 바람직하고, 축중합 가능한 말단 반응성기를 갖는 것이 보다 바람직하다. 축중합 또는 중부가 가능한 말단 반응성기는, 축중합 또는 중부가함으로써, 상기 각 식의 R^{P1} 또는 R^{P2}에 결합하는 기를 형성한다. 이와 같은 말단 반응성기로서는, 아이소사이아네이트기, 하이드록시기, 카복시기, 아미노기 및 산무수물 등을 들 수 있고, 그중에서도 하이드록시기가 바람직하다.

[0190] 말단 반응성기를 갖는 탄화 수소 폴리머로서는, 예를 들면, 모두 상품명으로, NISSO-PB 시리즈(닛폰 소다사제), 클레이솔 시리즈(도모에 고교사제), PolyVEST-HT 시리즈(에보닉사제), poly-bd 시리즈(이데미쓰 고산사제), poly-ip 시리즈(이데미쓰 고산사제), EPOL(이데미쓰 고산사제) 및 폴리테일 시리즈(미쓰비시 가가쿠사제) 등이 적합하게 이용된다.

[0191] 폴리알킬렌옥사이드쇄(폴리알킬렌옥시쇄)로서는, 공지의 폴리알킬렌옥시기로 이루어지는 쇄를 들 수 있다. 폴리알킬렌옥시쇄 내의 알킬렌옥시기의 탄소수는, 1~10인 것이 바람직하고, 1~6인 것이 보다 바람직하며, 2 또는 3인 것(폴리에틸렌옥시쇄 또는 폴리프로필렌옥시쇄)이 더 바람직하다. 폴리알킬렌옥시쇄는, 1종의 알킬렌옥시기로 이루어지는 쇄여도 되고, 2종 이상의 알킬렌옥시기로 이루어지는 쇄(예를 들면, 에틸렌옥시기 및 프로필렌옥시기로 이루어지는 쇄)여도 된다.

[0192] 폴리카보네이트쇄 또는 폴리에스터쇄로서는, 공지의 폴리카보네이트 또는 폴리에스터로 이루어지는 쇄를 들 수 있다.

[0193] 폴리알킬렌옥시쇄, 폴리카보네이트쇄 또는 폴리에스터쇄는, 각각, 말단에 알킬기(탄소수는 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하다)를 갖는 것이 바람직하다.

[0194] R^{P1} 및 R^{P2}로서 취할 수 있는 폴리알킬렌옥시쇄, 폴리카보네이트쇄 및 폴리에스터쇄의 말단은, R^{P1} 및 R^{P2}로서 상기 각 식으로 나타나는 구성 성분에 도입 가능한 통상의 화학 구조로 적절하게 변경할 수 있다. 예를 들면, 폴리알킬렌옥시쇄는 말단 산소 원자가 제거되어 상기 구성 성분의 R^{P1} 또는 R^{P2}로서 도입된다.

[0195] 분자쇄가 포함하는 알킬기의 내부 혹은 말단에, 에터기(-O-), 싸이오에터기(-S-), 카보닐기(>C=O), 이미노기(>NR^N: R^N은 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 혹은 탄소수 6~10의 아릴기)를 갖고 있어도 된다.

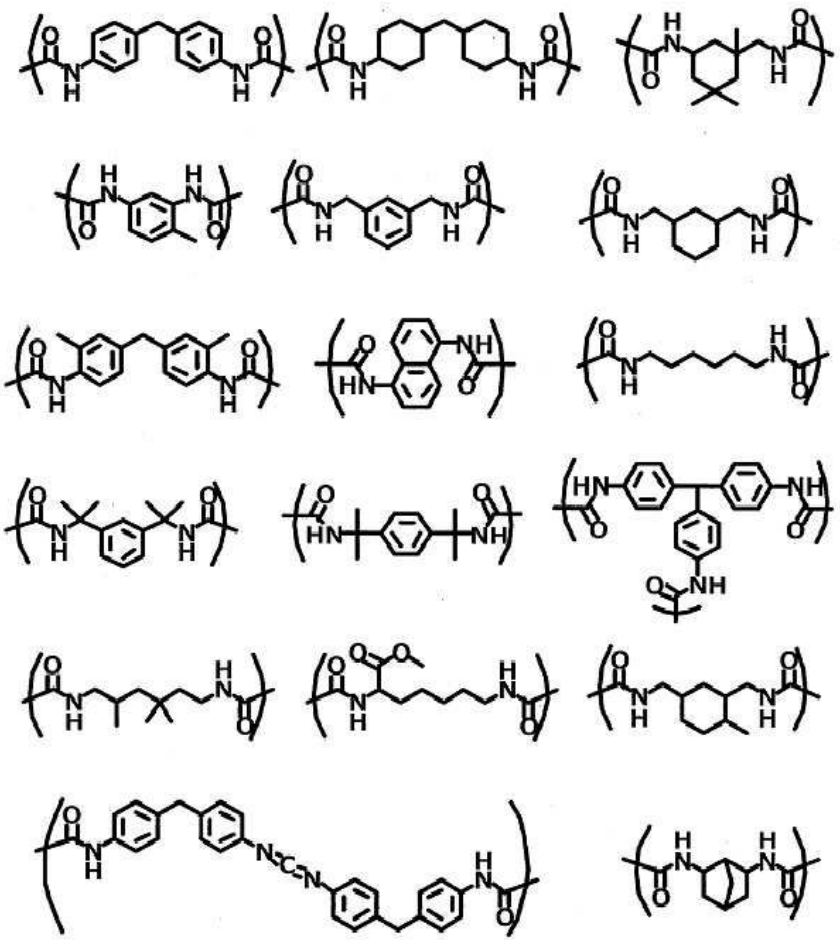
[0196] 상기 각 식에 있어서, R^{P1} 및 R^{P2}는 2가의 분자쇄이지만, 적어도 하나의 수소 원자가 -NH-CO-, -CO-, -O-, -NH- 또는 -N<으로 치환되어, 3가 이상의 분자쇄가 되어 있어도 된다.

[0197] R^{P1}은, 상기 분자쇄 중에서도, 탄화 수소쇄인 것이 바람직하고, 저분자량의 탄화 수소쇄인 것이 보다 바람직하며, 지방족 혹은 방향족의 탄화 수소기로 이루어지는 탄화 수소쇄가 더 바람직하고, 방향족의 탄화 수소기로 이루어지는 탄화 수소쇄가 특히 바람직하다.

[0198] R^{P2}는, 상기 분자쇄 중에서도, 저분자량의 탄화 수소쇄(보다 바람직하게는 지방족의 탄화 수소기), 또는 저분자량의 탄화 수소쇄 이외의 분자쇄가 바람직하고, 저분자량의 탄화 수소쇄 및 저분자량의 탄화 수소쇄 이외의 분자쇄를 각각 포함하는 양태도 바람직한 양태 중 하나이다. 이 양태에 있어서는, 식 (I-3), 식 (I-4) 및 식 (I-6) 중 어느 하나로 나타나는 구성 성분은, R^{P2}가 저분자량의 탄화 수소기쇄인 구성 성분과, R^{P2}가 저분자량의 탄화 수소쇄 이외의 분자쇄인 구성 성분 중 적어도 2종을 포함한다.

[0199] 상기 식 (I-1)로 나타나는 구성 성분의 구체예를 이하 및 실시예에 나타낸다. 또, 상기 식 (I-1)로 나타나는 구성 성분을 유도하는 원료 화합물(다이아이소사이아네이트 화합물)로서는, 예를 들면 국제 공개공보 제2018/020827호에 기재된, 식 (M1)로 나타나는 다이아이소사이아네이트 화합물 및 그 구체예, 나아가서는 폴리머릭 4,4'-다이페닐메테인다이아이소사이아네이트 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 식 (I-1)로 나타나는 구성 성분 및 이것을 유도하는 원료 화합물은 하기 구체예 및 상기 문헌에 기재된 것에 한정되지 않는다.

[0200] [화학식 7]



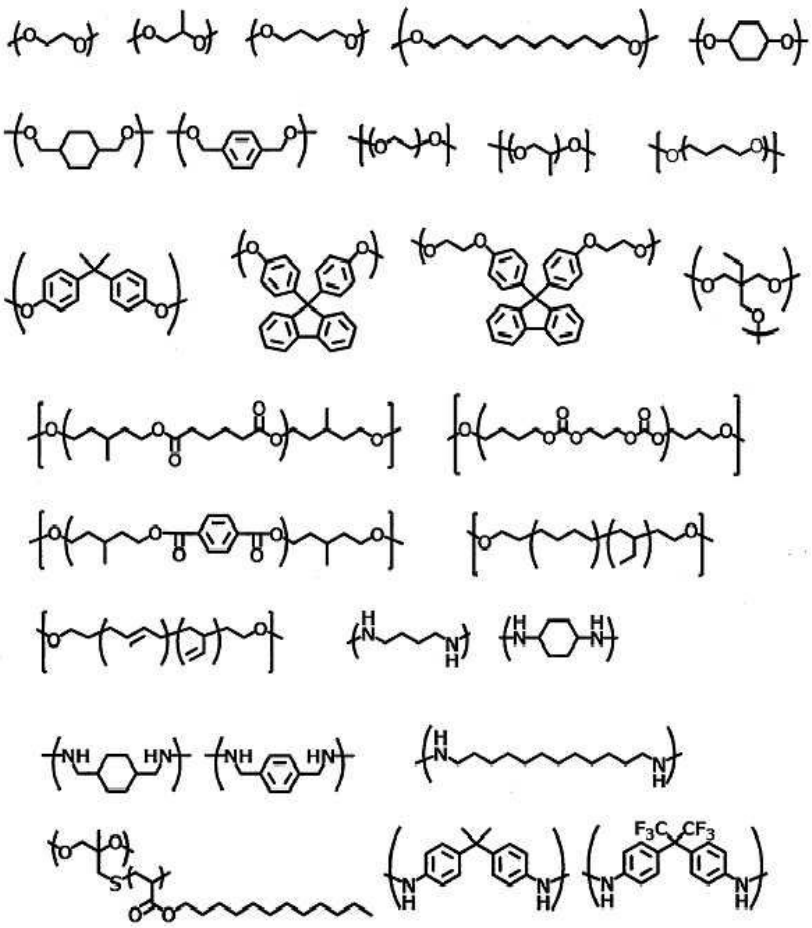
[0201]

[0202] 상기 식 (I-2)로 나타나는 구성 성분을 유도하는 원료 화합물(카복실산 혹은 그 산 클로라이드 등)은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 국제 공개공보 제2018/020827호의 단락 [0074]에 기재된, 카복실산 또는 산 클로라이드의 화합물 및 그 구체예를 들 수 있다.

[0203] 상기 식 (I-3) 또는 식 (I-4)로 나타나는 구성 성분의 구체예를 이하 및 실시예에 나타낸다. 또, 상기 식 (I-3) 또는 식 (I-4)로 나타나는 구성 성분을 유도하는 원료 화합물(다이올 화합물 또는 다이아민 화합물)로서는, 각각, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 국제 공개공보 제2018/020827호에 기재된 각 화합물 및 그 구체예를 들 수 있으며, 또한 다이하이드록시옥사마이드도 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 식 (I-3) 또는 식 (I-4)로 나타나는 구성 성분 및 이것을 유도하는 원료 화합물은 하기 구체예, 실시예 및 상기 문헌에 기재된 것에 한정되지 않는다.

[0204] 또한, 하기 구체예에 있어서, 구성 성분 중에 반복하여 구조를 갖는 경우, 그 반복수는 1 이상의 정수이며, 상기 분자쇄의 분자량 또는 탄소 원자수를 충족시키는 범위에서 적절하게 설정된다.

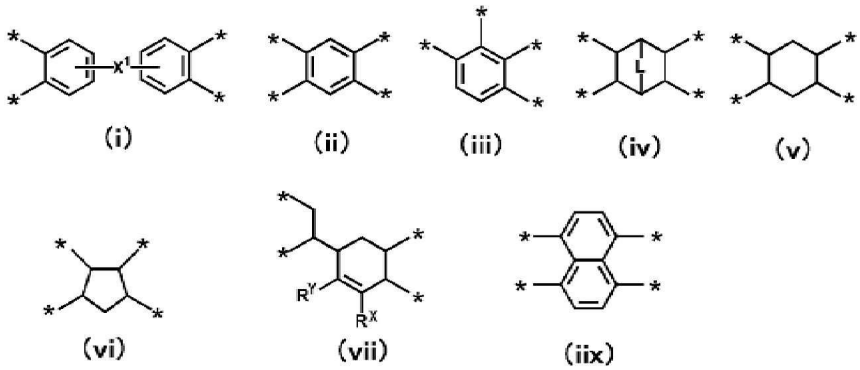
[0205] [화학식 8]



[0206]

[0207] 식 (I-5)에 있어서, R^{P3}은 방향족 혹은 지방족의 연결기(4가)를 나타내고, 하기 식 (i)~(iix) 중 어느 하나로 나타나는 연결기가 바람직하다.

[0208] [화학식 9]



[0209]

[0210] 식 (i)~(iix) 중, X^1은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기로서는, 탄소수 1~6의 알킬렌기(예를 들면, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌)가 바람직하다. 프로필렌으로서는, 1,3-헥사플루오로-2,2-프로페인다이일이 바람직하다. L은 $-CH_2=CH_2-$ 또는 $-CH_2-$를 나타낸다. R^X 및 R^Y는 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 각 식에 있어서, *는 식 (I-5) 중의 카보닐기와의 결합 부위를 나타낸다. R^X 및 R^Y로서 채용할 수 있는 치환기로서는, 특별히 제한되지 않고, 후술하는 치환기 Z를 들 수 있으며, 알킬기(탄소수는 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다) 또는 아릴기(탄소수는 6~22가 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하며, 6~10이 더

바람직하다)를 바람직하게 들 수 있다.

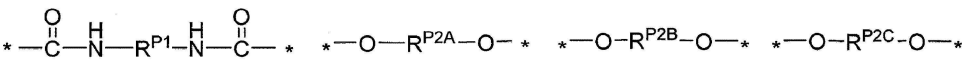
[0211] 상기 식 (I-5)로 나타나는 카복실산 이무수물, 및 상기 식 (I-6)으로 나타나는 구성 성분을 유도하는 원료 화합물(다이아민 화합물)은, 각각 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 국제 공개공보 제2018/020827호 및 국제 공개공보 제2015/046313호에 기재된 각 화합물 및 그 구체예를 들 수 있다.

[0212] R^{P1}, R^{P2} 및 R^{P3}은, 각각, 치환기를 갖고 있어도 된다. 이 치환기로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 후술하는 치환기 Z를 들 수 있으며, R^{M2}로서 채용할 수 있는 상기 치환기를 적합하게 들 수 있다.

[0213] 결합 (I)를 갖는 폴리머, 특히 유레테인 결합을 주쇄에 갖는 폴리머는, 하기에 나타내는 바와 같이, 식 (I-1)로 나타나는 구성 성분에 더하여, 상기 식 (I-3) 또는 식 (I-4)를 갖고 있는 것이 바람직하고, 식 (I-3)으로 나타나는 구성 성분을 갖고 있는 것이 보다 바람직하다. 식 (I-3)으로 나타나는 구성 성분으로서는, 구성 단위 혹은 폴리머의 SP값 등을 고려하여 적절하게 선택되고, 예를 들면, R^{P2}가 분자쇄로서 상기의 탄화 수소 폴리머쇄인 구성 성분(바람직하게는 하기 식 (I-3C)로 나타나는 구성 성분), R^{P2}가 저분자량의 탄화 수소기로 이루어지는 쇄(관능기로서, 바람직하게는 에터기 혹은 카보닐기를 갖는 기 또는 양방, 보다 바람직하게는 카복시기를 포함하는 기를 갖는다)인 구성 성분(바람직하게는 하기 식 (I-3A)로 나타나는 구성 성분), 및 R^{P2}가 분자쇄로서 상기 폴리알킬렌옥사이드쇄인 구성 성분(바람직하게는 하기 식 (I-3B)로 나타나는 구성 성분) 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.

[0214] 특히, 저극성 폴리머로서의, 유레테인 결합을 주쇄에 갖는 폴리머는, 식 (I-1)로 나타나는 구성 성분에 더하여, R^{P2}가 분자쇄로서 상기의 탄화 수소 폴리머쇄인 구성 성분(바람직하게는 하기 식 (I-3C)로 나타나는 구성 성분)을 갖는 것이 바람직하다. 한편, 고극성 폴리머로서의, 유레테인 결합을 주쇄에 갖는 폴리머는, 식 (I-1)로 나타나는 구성 성분에 더하여, R^{P2}가 분자쇄로서 상기 폴리알킬렌옥사이드쇄인 구성 성분(바람직하게는 하기 식 (I-3B)로 나타나는 구성 성분)을 갖는 것이 바람직하다.

[0215] [화학식 10]



식 (I-1) 식 (I-3A) 식 (I-3B) 식 (I-3C)

[0216]

[0217] 식 (I-1)에 있어서, R^{P1}은 상술한 바와 같다. 식 (I-3A)에 있어서, R^{P2A}는 저분자량의 탄화 수소기로 이루어지는 쇄(바람직하게는 지방족의 탄화 수소기)를 나타내고, 관능기로서, 바람직하게는 상술한 산성 관능기 및 염기성 관능기로부터 선택되는 적어도 하나의 기, 보다 바람직하게는 에터기 혹은 카보닐기 또는 그 양방을 포함하는 기, 더 바람직하게는 카복시기를 갖고 있다. 예를 들면 2,2-비스(하이드록시메틸)뷰티르산 등의 비스(하이드록시메틸)아세트산 화합물을 들 수 있다. 식 (I-3B)에 있어서, R^{P2B}는 폴리알킬렌옥시쇄를 나타낸다. 식 (I-3C)에 있어서, R^{P2C}는 탄화 수소 폴리머쇄를 나타낸다. R^{P2A}로서 취할 수 있는 저분자량의 탄화 수소기로 이루어지는 쇄, R^{P2B}로서 취할 수 있는 폴리알킬렌옥시쇄 및 R^{P2C}로서 취할 수 있는 탄화 수소 폴리머쇄는, 각각, 상기 식 (I-3)에 있어서의 R^{P2}로서 취할 수 있는 지방족의 탄화 수소기, 폴리알킬렌옥시쇄 및 탄화 수소 폴리머쇄와 동일한 의미이며, 바람직한 것도 동일하다.

[0218] 상기 식 (I-1)~식 (I-6) 중 어느 하나로 나타나는 구성 성분을 유도하는 화합물 중, 저극성 구성 단위를 유도하는 화합물로서는, 예를 들면, 상기 식 (I-3A)로 나타나는 구성 성분(단, R^{P2A}는 관능기를 갖지 않는다), 식 (I-3C)로 나타나는 구성 성분 등을 유도하는 화합물을 들 수 있다.

[0219] 결합 (I)를 갖는 폴리머는, 상기 각 식으로 나타나는 구성 성분 이외의 구성 성분을 갖고 있어도 된다. 이와 같은 구성 성분은, 상기 각 식으로 나타나는 구성 성분을 유도하는 원료 화합물과 축차 중합 가능한 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[0220] 결합 (I)를 갖는 폴리머 중의 상기 각 식 (1-1)~식 (I-6)으로 나타나는 구성 성분의 (합계) 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 5~100질량%인 것이 바람직하고, 10~100질량%인 것이 보다 바람직하며, 50~100질량%인 것이 더

바람직하고, 80~100질량%인 것이 더 바람직하다. 이 함유량의 상한값은, 상기 100질량%에 관계없이, 예를 들면, 90질량% 이하로 할 수도 있다.

[0221] 결합 (I)를 갖는 폴리머 중의, 상기 각 식으로 나타나는 구성 성분 이외의 구성 성분의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 50질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0222] 결합 (I)를 갖는 폴리머가 상기 식 (I-1)~식 (I-6) 중 어느 하나로 나타나는 구성 성분을 갖는 경우, 그 함유량은, 특별히 제한되지 않고, 구성 단위 혹은 폴리머의 SP값 등을 고려하여 적절하게 선택되며, 예를 들면, 이하의 범위로 설정할 수 있다.

[0223] 즉, 결합 (I)를 갖는 폴리머 중의, 식 (I-1) 혹은 식 (I-2)로 나타나는 구성 성분, 또는 식 (I-5)로 나타나는 카복실산 이무수물 유래의 구성 성분의 함유량은, 특별히 제한되지 않고, 0~90질량%인 것이 바람직하며, 0.01~70질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.1~40질량%인 것이 더 바람직하다.

[0224] 결합 (I)를 갖는 폴리머 중의, 식 (I-3), 식 (I-4) 또는 식 (I-6)으로 나타나는 구성 성분의 함유량은, 특별히 제한되지 않고, 0~95질량%인 것이 바람직하고, 5~75질량%인 것이 보다 바람직하며, 30~75질량%인 것이 더 바람직하다.

[0225] 식 (I-3) 또는 식 (I-4)로 나타나는 구성 성분 중, R^{P2}가 저분자량의 탄화 수소기로 이루어지는 쇄인 구성 성분(예를 들면 상기 식 (I-3A)로 나타나는 구성 성분)의, 결합 (I)를 갖는 폴리머 중의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 0~50질량%인 것이 바람직하고, 0~30질량%인 것이 보다 바람직하며, 0~20질량%인 것이 더 바람직하다.

[0226] 식 (I-3) 또는 식 (I-4)로 나타나는 구성 성분 중, R^{P2}가 분자쇄로서 상기 폴리알킬렌옥시쇄인 구성 성분(예를 들면 상기 식 (I-3B)로 나타나는 구성 성분)의, 결합 (I)를 갖는 폴리머 중의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 0~80질량%인 것이 바람직하고, 0~70질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.1~60질량%인 것이 더 바람직하고, 10~50질량%인 것이 특히 바람직하다.

[0227] 식 (I-3) 또는 식 (I-4)로 나타나는 구성 성분 중, R^{P2}가 분자쇄로서 상기 탄화 수소 폴리머쇄인 구성 성분(예를 들면 상기 식 (I-3C)로 나타나는 구성 성분)의, 결합 (I)를 갖는 폴리머 중의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 0~90질량%인 것이 바람직하고, 5~85질량%인 것이 보다 바람직하며, 50~80질량%인 것이 더 바람직하다.

[0228] 또한, 결합 (I)를 갖는 폴리머가 각 식으로 나타나는 구성 성분을 복수 갖는 경우, 각 구성 성분의 상기 함유량은 합계 함유량으로 한다.

[0229] -관능기-

[0230] 결합 (I)를 갖는 폴리머는, 상술한 산성 관능기 또는 염기성 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 결합 (I)를 갖는 폴리머는, 상기 관능기를, 폴리머를 형성하는 어느 구성 성분에 갖고 있어도 되고, 또 폴리머의 주쇄 또는 측쇄 중 어느 것에 갖고 있어도 된다. 예를 들면, 식 (I-3A)로 나타나는 구성 성분을 들 수 있다.

[0231] 결합 (I)를 갖는 폴리머 중에 있어서의 관능기의 함유량은, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 관능기를 갖는 구성 성분의, 결합 (I)를 갖는 폴리머를 구성하는 전체 구성 성분 중의 비율은, 0.01~20질량%가 바람직하고, 0.1~15질량%가 보다 바람직하며, 1~10질량%가 특히 바람직하다.

[0232] 결합 (I)를 갖는 폴리머(각 구성 성분 및 원료 화합물)는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 하기 치환기 Z로부터 선택되는 기를 들 수 있다.

[0233] 결합 (I)를 갖는 폴리머는, 주쇄가 갖는 결합의 종류에 따라 공지의 방법에 의하여 원료 화합물을 선택하고, 원료 화합물을 중부가 또는 중축합 반응 등 하여, 합성할 수 있다. 합성 방법으로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/151118호를 참조할 수 있다.

[0234] 결합 (I)를 갖는 폴리머로서 취할 수 있는, 폴리유레테인, 폴리유레아, 폴리아마이드, 폴리이미드의 각 폴리머로서는, 실시예에서 합성한 것 외에, 예를 들면 국제 공개공보 제2018/020827호 및 국제 공개공보 제2015/046313호, 나아가서는 일본 공개특허공보 2015-088480호에 기재된 각 폴리머 등을 들 수 있다.

[0235] -치환기 Z-

[0236] 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬기, 예를 들면 메틸, 에틸, 아이소프로필, t-뷰틸, 펜틸, 헵틸, 1-에틸펜틸, 벤질, 2-에톡시에틸, 1-카복시메틸 등), 알켄일기(바람직하게는 탄소수 2~20의 알켄일기, 예를 들면 바이닐, 알릴, 올레일 등), 알카인일기(바람직하게는 탄소수 2~20의 알카인일기, 예를 들면 에타인일, 뷰타다이인일, 페닐에타인일 등), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~20의 사이클로알킬기, 예를 들면 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실 등, 본 명세서에 있어서 알킬기라고 할 때에는 통상 사이클로알킬기를 포함하는 의미이지만, 여기에서는 별도로 기재한다.), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~26의 아릴기, 예를 들면 페닐, 1-나프틸, 4-메톡시페닐, 2-클로로페닐, 3-메틸페닐 등), 아랄킬기(바람직하게는 탄소수 7~23의 아랄킬기, 예를 들면 벤질, 펜에틸 등), 헤테로환기(바람직하게는 탄소수 2~20의 헤테로환기이며, 보다 바람직하게는, 적어도 하나의 산소 원자, 황 원자, 질소 원자를 갖는 5 또는 6원환의 헤테로환기이다. 헤테로환기에는 방향족 헤테로환기 및 지방족 헤테로환기를 포함한다. 예를 들면, 테트라하이드로피란환기, 테트라하이드로퓨란환기, 2-피리딜, 4-피리딜, 2-이미다졸일, 2-벤즈이미다졸일, 2-싸이아졸일, 2-옥사졸일, 피롤리돈기 등), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알콕시기, 예를 들면 메톡시, 에톡시, 아이소프로필옥시, 벤질옥시 등), 아릴옥시기(바람직하게는 탄소수 6~26의 아릴옥시기, 예를 들면 페녹시, 1-나프틸옥시, 3-메틸페녹시, 4-메톡시페녹시 등, 본 명세서에 있어서 아릴옥시기라고 할 때에는 아릴로일옥시기를 포함하는 의미이다.), 헤테로환 옥시기(상기 헤테로환기에 -O-기가 결합된 기), 알콕시카보닐기(바람직하게는 탄소수 2~20의 알콕시카보닐기, 예를 들면 에톡시카보닐, 2-에틸헥실옥시카보닐, 도데실옥시카보닐 등), 아릴옥시카보닐기(바람직하게는 탄소수 6~26의 아릴옥시카보닐기, 예를 들면 페녹시카보닐, 1-나프틸옥시카보닐, 3-메틸페녹시카보닐, 4-메톡시페녹시카보닐 등), 헤테로환 옥시카보닐기(상기 헤테로환기에 -O-CO-기가 결합된 기), 아미노기(바람직하게는 탄소수 0~20의 아미노기, 알킬아미노기, 아릴아미노기를 포함하고, 예를 들면 아미노($-NH_2$), N,N-다이메틸아미노, N,N-다이에틸아미노, N-에틸아미노, 아닐리노 등), 설파모일기(바람직하게는 탄소수 0~20의 설파모일기, 예를 들면 N,N-다이메틸설파모일, N-페닐설파모일 등), 아실기(알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 알카인일카보닐기, 아릴카보닐기, 헤테로환 카보닐기를 포함하고, 바람직하게는 탄소수 1~20의 아실기, 예를 들면 아세틸, 프로피온일, 뷰티릴, 옥탄오일, 헥사데칸오일, 아크릴로일, 메타크릴로일, 크로토노일, 벤조일, 나프토일, 니코틴오일 등), 아실옥시기(알킬카보닐옥시기, 알켄일카보닐옥시기, 알카인일카보닐옥시기, 아릴카보닐옥시기, 헤테로환 카보닐옥시기를 포함하고, 바람직하게는 탄소수 1~20의 아실옥시기, 예를 들면 아세틸옥시, 프로피온일옥시, 뷰티릴옥시, 옥탄오일옥시, 헥사데칸오일옥시, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시, 크토로노일옥시, 벤조일옥시, 나프토일옥시, 니코틴오일옥시 등), 아릴로일옥시기(바람직하게는 탄소수 7~23의 아릴로일옥시기, 예를 들면 벤조일옥시 등), 카바모일기(바람직하게는 탄소수 1~20의 카바모일기, 예를 들면 N,N-다이메틸카바모일, N-페닐카바모일 등), 아실아미노기(바람직하게는 탄소수 1~20의 아실아미노기, 예를 들면 아세틸아미노, 벤조일아미노 등), 알킬싸이오기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 예를 들면 메틸싸이오, 에틸싸이오, 아이소프로필싸이오, 벤질싸이오 등), 아릴싸이오기(바람직하게는 탄소수 6~26의 아릴싸이오기, 예를 들면, 페닐싸이오, 1-나프틸싸이오, 3-메틸페닐싸이오, 4-메톡시페닐싸이오 등), 헤테로환 싸이오기(상기 헤테로환기에 -S-기가 결합된 기), 알킬설폰일기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬설폰일기, 예를 들면 메틸설폰일, 에틸설폰일 등), 아릴설폰일기(바람직하게는 탄소수 6~22의 아릴설폰일기, 예를 들면 벤젠설폰일 등), 알킬실릴기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬실릴기, 예를 들면 모노메틸실릴, 다이메틸실릴, 트라이메틸실릴, 트라이에틸실릴 등), 아릴실릴기(바람직하게는 탄소수 6~42의 아릴실릴기, 예를 들면, 트라이페닐실릴 등), 알콕시실릴기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알콕시실릴기, 예를 들면 모노메톡시실릴, 다이메톡시실릴, 트라이메톡시실릴, 트라이에톡시실릴 등), 아릴옥시실릴기(바람직하게는 탄소수 6~42의 아릴옥시실릴기, 예를 들면, 트라이페닐옥시실릴 등), 포스포릴기(바람직하게는 탄소수 0~20의 인산기, 예를 들면, $-OP(=O)(R^P)_2$), 포스폰일기(바람직하게는 탄소수 0~20의 포스폰일기, 예를 들면, $-P(=O)(R^P)_2$), 포스핀일기(바람직하게는 탄소수 0~20의 포스핀일기, 예를 들면 $-P(R^P)_2$), 포스폰산기(바람직하게는 탄소수 0~20의 포스폰산기, 예를 들면, $-PO(OR^P)_2$)설포기(설폰산기), 카복시기, 하이드록시기, 설판일기, 사이아노기, 할로젠 원자(예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등)를 들 수 있다. R^P는, 수소 원자 또는 치환기(바람직하게는 치환기 Z로부터 선택되는 기)이다.

[0237] 또, 이들 치환기 Z에서 든 각 기는, 상기 치환기 Z가 추가로 치환되어 있어도 된다.

[0238] 상기 알킬기, 알킬렌기, 알켄일기, 알켄일렌기, 알카인일기 및/또는 알카인일렌기 등은, 환상이어도 되고 쇄상이어도 되며, 또 직쇄여도 되고 분기되어 있어도 된다.

[0239] -식 (1)로 나타나는 결합 (I)를 주쇄에 갖지 않는 폴리머-

[0240] 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머 중 결합 (I)를 주쇄에 갖지 않는 폴리머로서는, 특별히 제한되지 않지만, 비방향족성의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1종 또는 2종 이상의 모노머가 연쇄 중합하여 이루어지는 폴리머(연쇄 중합계 폴리머) 등을 들 수 있다. 예를 들면, 불소계 폴리머(함불소 폴리머), 탄화 수소계 폴리머, 바이닐계 폴리머, (메트)아크릴 폴리머가 바람직하고, (메트)아크릴 폴리머가 보다 바람직하다.

[0241] 함불소 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리바이닐렌다이플루오라이드(PVdF), 폴리바이닐렌다이플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체(PVdF-HFP), 폴리바이닐렌다이플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체(PVdF-HFP-TFE)를 들 수 있다. PVdF-HFP에 있어서, PVdF와 HFP의 공중합비[PVdF:HFP](질량비)는, 특별히 한정되지 않지만, 9:1~5:5가 바람직하고, 9:1~7:3이 보다 바람직하다. PVdF-HFP-TFE에 있어서, PVdF와 HFP와 TFE의 공중합비[PVdF:HFP:TFE](질량비)는, 특별히 한정되지 않지만, 20~60:10~40:5~30인 것이 바람직하다.

[0242] 탄화 수소계 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 천연 고무, 폴리뷰타다이엔, 폴리아이소프렌, 폴리스타이렌, 폴리스타이렌뷰타다이엔 공중합체, 스타이렌계 열가소성 엘라스토머, 폴리뷰틸렌, 아크릴로나이트릴뷰타다이엔 공중합체, 또는 이들의 수소 첨가(수소화) 폴리머를 들 수 있다. 스타이렌계 열가소성 엘라스토머 또는 그 수소화물로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 스타이렌-에틸렌-뷰틸렌-스타이렌 블록 공중합체(SEBS), 스타이렌-아이소프렌-스타이렌 블록 공중합체(SIS), 스타이렌-아이소뷰틸렌-스타이렌 블록 공중합체(SIBS), 수소화 SIS, 스타이렌-뷰타다이엔-스타이렌 블록 공중합체(SBS), 수소화 SBS, 스타이렌-에틸렌-에틸렌-프로필렌-스타이렌 블록 공중합체(SEEPS), 스타이렌-에틸렌-프로필렌-스타이렌 블록 공중합체(SEPS), 스타이렌-뷰타다이엔 고무(SBR), 수소화 스타이렌-뷰타다이엔 고무(HSBR) 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 탄화 수소계 폴리머는, 주쇄에 결합하는 불포화기(예를 들면 1,2-뷰타다이엔 구성 성분)를 갖지 않은 것이 화학 가교의 형성을 억제할 수 있는 점에서 바람직하다.

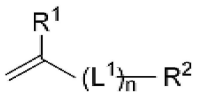
[0243] 바이닐계 폴리머로서는, 하기 (메트)아크릴 화합물 (M1) 이외의 바이닐계 모노머를 예를 들면 50몰% 이상 함유하는 폴리머를 들 수 있다. 바이닐계 모노머로서는, 후술하는 바이닐 화합물 등을 들 수 있다. 바이닐계 폴리머로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 폴리바이닐알코올, 폴리바이닐아세탈, 폴리아세트산 바이닐, 또는 이들을 포함하는 공중합체 등을 들 수 있다.

[0244] (메트)아크릴 폴리머로서는, (메트)아크릴산 화합물, (메트)아크릴산 에스터 화합물, (메트)아크릴아마이드 화합물 및 (메트)아크릴나이트릴 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 (메트)아크릴 화합물 (M1)을 (공)중합하여 얻어지는 폴리머가 바람직하다. 또, (메트)아크릴 화합물 (M1)과 그 외의 중합성 화합물 (M2)의 공중합체로 이루어지는 (메트)아크릴 폴리머도 바람직하다. 그 외의 중합성 화합물 (M2)로서는, 특별히 제한되지 않고, 스타이렌 화합물, 바이닐나프탈렌 화합물, 바이닐카바졸 화합물, 알릴 화합물, 바이닐에터 화합물, 바이닐에스터 화합물, 이타콘산 다이알킬 화합물 등의 바이닐 화합물을 들 수 있다. 바이닐 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2015-88486호에 기재된 "바이닐계 모노머"를 들 수 있다.

[0245] (메트)아크릴 폴리머 중에 있어서의 그 외의 중합성 화합물 (M2)의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 50몰% 미만으로 할 수 있다.

[0246] (메트)아크릴 폴리머의 구성 성분을 유도하는 (메트)아크릴 화합물 (M1) 및 바이닐 화합물 (M2)로서는, 하기 식 (b-1)로 나타나는 화합물이 바람직하다.

[0247] [화학식 11]



(b-1)

[0248]

[0249] 식 중, R^1은 수소 원자, 하이드록시기, 사이아노기, 할로젠 원자, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~6이 특히 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 특히 바람직하다), 알카인일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 특히 바람직하다), 또는 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하다)를 나타낸다. 그중에서도 수소 원자 또는 알킬

기가 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 보다 바람직하다.

[0250] R^2는, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^2로서 채용할 수 있는 치환기는, 특별히 한정되지 않지만, 알킬기(탄소수 1~30이 바람직하고, 1~24가 보다 바람직하며, 1~12가 특히 바람직하고, 분기쇄여도 되지만 직쇄가 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하다), 아랄킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~15가 보다 바람직하다), 사이아노기, 하이드록시기, 설판일기, 산소 원자를 함유하는 지방족 복소환기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하다)를 들 수 있다.

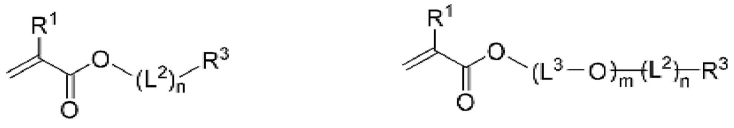
[0251] 산소 원자를 함유하는 지방족 복소환기는, 에폭시기 함유기, 옥세테인기 함유기, 테트라하이드로퓨릴기 함유기 등이 바람직하다.

[0252] L^1은, 연결기이며, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 탄소수 1~6(바람직하게는 1~3)의 알킬렌기, 탄소수 2~6(바람직하게는 2~3)의 알켄일렌기, 탄소수 6~24(바람직하게는 6~10)의 아릴렌기, 산소 원자, 황 원자, 이미노기(-NR^N-), 카보닐기, 인산 연결기(-O-P(OH)(O)-O-), 포스폰산 연결기(-P(OH)(O)-O-), 또는 그들의 조합에 관한 기 등을 들 수 있고, -CO-O-기, -CO-N(R^N)-기(R^N은 상술한 바와 같음.)가 바람직하다. 상기 연결기는 임의의 치환기를 갖고 있어도 된다. 임의의 치환기로서는, 상기 치환기 Z를 들 수 있고, 예를 들면, 알킬기 또는 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 연결기를 구성하는 원자의 수는, 1~36인 것이 바람직하고, 1~24인 것이 보다 바람직하며, 1~12인 것이 더 바람직하고, 1~6인 것이 특히 바람직하다. 연결기의 연결 원자수는 10 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하다. 하한으로서는, 1 이상이다. 상기 연결 원자수란 소정의 구조부 간을 연결하는 최소의 원자수를 말한다. 예를 들면, -CH_2-C(=O)-O-의 경우, 연결기를 구성하는 원자의 수는 6이 되지만, 연결 원자수는 3이 된다.

[0253] n은 0 또는 1이며, 1이 바람직하다. 단, -$(L^1)_n$-R^2가 1종의 치환기(예를 들면 알킬기)를 나타내는 경우, n을 0으로 하고, R^2를 치환기(알킬기)로 한다.

[0254] 상기 (메트)아크릴 화합물 (M1)로서는, 하기 식 (b-2) 또는 (b-3)으로 나타나는 화합물도 바람직하다.

[0255] [화학식 12]



(b-2) (b-3)

[0256]

[0257] R^1, n은 상기 식 (b-1)과 동일한 의미이다.

[0258] R^3은, R^2와 동일한 의미이다.

[0259] L^2는, 연결기이며, 상기 L^1과 동일한 의미이다.

[0260] L^3은, 연결기이며, 상기 L^1과 동일한 의미이지만, 탄소수 1~6(바람직하게는 1~3)의 알킬렌기가 바람직하다.

[0261] m은 1~200의 정수이며, 1~100의 정수인 것이 바람직하고, 1~50의 정수인 것이 보다 바람직하다.

[0262] 식 (b-3)으로 나타나는 화합물로서, 예를 들면 노닐페녹시폴리에틸렌글라이콜아크릴레이트를 들 수 있다.

[0263] 상기 식 (b-1)~(b-3)에 있어서, 중합성기를 형성하는 탄소 원자로서 R^1이 결합되어 있지 않은 탄소 원자는 무치환 탄소 원자(H_2C=)로서 나타내고 있지만, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, R^1로서 취할 수 있는 상기 기를 들 수 있다.

[0264] 또, 식 (b-1)~(b-3)에 있어서, 알킬기, 아릴기, 알킬렌기, 아릴렌기 등 치환기를 취하는 경우가 있는 기에 대해서는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면 상술한

치환기 Z 및 상술한 산성 관능기 및 염기성 관능기로부터 선택되는 기를 들 수 있고, 구체적으로는, 할로젠 원자, 하이드록시기, 설판일기, 아실기, 아실옥시기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아릴로일기, 아릴로일옥시기 등을 들 수 있다.

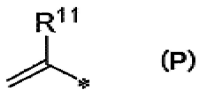
[0265] (메트)아크릴 화합물 (M1)에 있어서, 고극성 구성 단위를 유도하는 화합물로서는, (메트)아크릴산, 수산기, 알킬렌옥사이드기 혹은 아미노기 등의 극성기를 갖는 알킬의 (메트)아크릴산 에스터 혹은 (메트)아크릴산 아마이드, 다이메틸아크릴아마이드 혹은 아이소프로필아크릴아마이드 등의 아마이드 질소 상에 알킬기를 갖는 (메트)아크릴아마이드, 나아가서는 아크릴아마이드, (메트)아크릴로나이트릴 등을 들 수 있다. (메트)아크릴 화합물 (M1)에 있어서의 고극성 구성 단위를 유도하는 화합물로서는, 상기 식 (1)로 나타나는 결합을 주쇄에 갖는 폴리머와의 상용성이 우수하고, 복합 입자의 합성 적성, 결착성의 관점에서, 알킬렌옥사이드기를 갖는 (메트)아크릴산 에스터, 아마이드기 질소 상에 알킬기를 갖는 (메트)아크릴아마이드, (메트)아크릴로나이트릴이 바람직하며, 아마이드기 질소 상에 알킬기를 갖는 (메트)아크릴아마이드, (메트)아크릴로나이트릴이 보다 바람직하고, 아마이드기 질소 상에 알킬기를 갖는 (메트)아크릴아마이드가 더 바람직하다.

[0266] (메트)아크릴 폴리머는, 질량 평균 분자량이 1000 이상인 매크로모노머 (X)에서 유래하는 구성 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 매크로모노머는, 질량 평균 분자량이 1,000 이상이고, 2,000 이상인 것이 보다 바람직하며, 3,000 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한으로서는, 500,000 이하인 것이 바람직하고, 100,000 이하인 것이 보다 바람직하며, 30,000 이하인 것이 특히 바람직하다. 매크로모노머 (X)의 측쇄 성분의 주쇄는 특별히 한정되지 않고, 통상의 폴리머 성분을 적용할 수 있다. 측쇄 성분의 주쇄(중합쇄)는, 통상의 폴리머로 이루어지는 쇄를 특별히 한정되지 않고 적용할 수 있으며, (메트)아크릴 폴리머로 이루어지는 중합쇄 등을 들 수 있다. (메트)아크릴 폴리머로 이루어지는 중합쇄로서는, 상기 (메트)아크릴 화합물 (M1)에서 유래하는 구성 성분, 상기 바이닐 화합물 (M2)에서 유래하는 구성 성분 등을 갖는 것이 바람직하다. 매크로모노머 (X)는, 바람직하게는 그 말단에 중합성기를 갖고, 보다 바람직하게는 그 편 말단 혹은 양 말단에 중합성기를 갖는다. 중합성기는, 중합성 불포화 결합을 갖는 기인 것이 바람직하고, 예를 들면 각종의 바이닐기나 (메트)아크릴로일기를 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 그 중에서도, 매크로모노머 (X)가 (메트)아크릴로일기를 갖는 것이 바람직하다.

[0267] 상기 매크로모노머 (X)는, 상기 (메트)아크릴 화합물 (M1)에서 유래하는 부분 구조(중합쇄를 구성하는 구성 성분)를 포함하는 것이 바람직하다. 또, 상기 매크로모노머 (X)는, 중합성 이중 결합과 탄소수 6 이상의 탄화 수소 구조 단위 S(바람직하게는 탄소수 6 이상 30 이하의 알킬렌기, 보다 바람직하게는 탄소수 8 이상 24 이하의 알킬렌기)를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 측쇄를 이루는 매크로모노머가 탄화 수소 구조 단위 S를 가짐으로써, 용매와의 친화성이 높아져 분산 안정성이 향상된다는 작용을 기대할 수 있다. 여기에서, 하기 매크로모노머 1을 예로 하면, 탄화 수소 구조 단위 S는, 메타크릴산 도데실에서 유래하는 구조에 있어서의 도데실이다.

[0268] 상기의 매크로모노머 (X)는, 하기 식 (P)로 나타나는 부위를 중합성기 내지 그 일부로서 갖는 것이 바람직하다.

[0269] [화학식 13]



(P)

[0270]

[0271] R^{11}은, 수소 원자, 하이드록실기, 사이아노기, 할로젠 원자, 카복실기, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~6이 특히 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 특히 바람직하다), 알카인일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 특히 바람직하다), 또는 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하다)를 나타낸다. 그중에서도 수소 원자 또는 알킬기가 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 보다 바람직하다. *는 결합부이다.

[0272] (메트)아크릴 폴리머에 있어서의 구성 성분의 함유량은, 특별히 제한되지 않고, 구성 단위 혹은 폴리머의 SP값 등을 고려하여 적절하게 선택되며, 예를 들면, 이하의 범위로 설정할 수 있다.

[0273] (메트)아크릴 화합물 (M1)에서 유래하는 구성 성분의, (메트)아크릴 폴리머 중의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 1~99질량%인 것이 바람직하고, 5~97질량%인 것이 보다 바람직하며, 10~95질량%인 것이 특히 바람직하다.

[0274] 바이닐 화합물 (M2)에서 유래하는 구성 성분의, (메트)아크릴 폴리머 중의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 0~30질량%인 것이 바람직하고, 0~20질량%인 것이 보다 바람직하며, 0~10질량%인 것이 더 바람직하다.

[0275] (메트)아크릴 폴리머가 후술하는 관능기를 갖는 경우, 상기 구성 성분 중 어느 것이 관능기를 갖고 있어도 되고, 관능기를 갖는 구성 성분의 함유량은, 후술하는 바와 같지만, 상기 함유량도 충족시킨다.

[0276] -관능기-

[0277] 결합 (I)를 주쇄에 갖지 않는 폴리머는, 상술한 산성 관능기 또는 염기성 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 상기 결합 (I)를 갖지 않는 폴리머는, 상기 관능기를, 폴리머를 형성하는 어느 구성 성분에 갖고 있어도 되고, 또 폴리머의 주쇄 또는 측쇄 중 어느 것에 갖고 있어도 된다.

[0278] 상기 결합 (I)를 갖지 않는 폴리머 중에 있어서의 관능기의 함유량은, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 관능기를 갖는 구성 성분의, 상기 결합 (I)를 갖지 않는 폴리머를 구성하는 전체 구성 성분 중의 비율은, 상기 결합 (I)를 주쇄에 갖는 폴리머에 있어서의 것과 동일한 범위가 바람직하다.

[0279] 상기 결합 (I)를 주쇄에 갖지 않는 폴리머(각 구성 성분 및 원료 화합물)는, 상기 산성 관능기 및 염기성 관능기 이외의 치환기를 갖고 있어도 된다. 이와 같은 치환기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 상술한 치환기 Z로부터 선택되는 기를 들 수 있다.

[0280] 상기 결합 (I)를 주쇄에 갖지 않는 폴리머는, 공지의 방법에 의하여, 원료 화합물을 선택하고, 원료 화합물을 중합하여, 합성할 수 있다.

[0281] 복합 폴리머 입자가 상기 결합 (I)를 주쇄에 갖지 않는 폴리머를 함유하는 경우, 저극성 폴리머로서 함유되는 것이 바람직하고, 그 함유량은 저극성 폴리머의 함유량과 동일하다.

[0282] 복합 폴리머 입자는, 상기의 저극성 폴리머 및 고극성 폴리머 이외의 폴리머를 포함하고 있어도 된다.

[0283] (복합 폴리머 입자 또는 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머의 물성 혹은 특성 등)

[0284] 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머는, 비가교 폴리머여도 되고 가교 폴리머여도 된다. 또, 가열 또는 전압의 인가에 의하여 폴리머의 가교가 진행된 경우에는, 상기 분자량보다 큰 분자량으로 되어 있어도 된다. 바람직하게는, 전고체 이차 전지의 사용 개시 시에 폴리머가 후술하는 범위의 질량 평균 분자량인 것이다.

[0285] 복합 폴리머 입자의 형상은, 특별히 제한되지 않고, 편평상, 무정형 등이어도 되지만, 구상 혹은 과립상이 바람직하다. 입자상 복합 폴리머 입자의 평균 일차 입자경은, 특별히 제한되지 않지만, 0.1nm 이상인 것이 바람직하고, 1nm 이상인 것이 보다 바람직하며, 5nm 이상인 것이 더 바람직하고, 10nm 이상인 것이 특히 바람직하며, 50nm 이상인 것이 가장 바람직하다. 상한값으로서는, 5.0μm 이하인 것이 바람직하고, 1μm 이하인 것이 보다 바람직하며, 700nm 이하인 것이 더 바람직하고, 500nm 이하인 것이 특별히 바람직하다.

[0286] 복합 폴리머 입자의 평균 입경은, 상기 무기 고체 전해질의 입자경과 동일하게 하여 측정할 수 있다.

[0287] 또한, 전고체 이차 전지의 구성층에 있어서의 복합 폴리머 입자의 평균 일차 입자경은, 예를 들면 전지를 분해하여 복합 폴리머 입자를 함유하는 구성층을 박리한 후, 그 구성층에 대하여 측정을 행하여, 미리 측정하고 있던 복합 폴리머 입자 이외의 입자의 입자경의 측정값을 배제함으로써, 측정할 수 있다.

[0288] 복합 폴리머 입자의 평균 일차 입자경은, 예를 들면, 분산매의 종류, 폴리머 중의 구성 성분의 함유량 및 함유량 등에 의하여, 조정할 수 있다.

[0289] 복합 폴리머 입자(폴리머)의 수분 농도는, 100ppm(질량 기준) 이하가 바람직하다. 또, 이 복합 폴리머 입자는, 폴리머를 정석시켜 건조시켜도 되고, 복합 폴리머 입자 분산액을 그대로 이용해도 된다.

[0290] 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머는, 비정질인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 폴리머가 "비정질"이란, 전형적으로는, 유리 전이 온도로 측정했을 때에 결정 융해에 기인하는 흡열 피크가 보이지 않는 것을 말한다.

[0291] 복합 폴리머 입자를 형성하는 폴리머의 질량 평균 분자량은, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 15,000 이상이 바람직하고, 30,000 이상이 보다 바람직하며, 50,000 이상이 더 바람직하다. 상한으로서는, 5,000,000 이하가 실질적이지만, 4,000,000 이하가 바람직하며, 3,000,000 이하가 보다 바람직하다.

[0292] -분자량의 측정-

[0293] 본 발명에 있어서, 폴리머, 폴리머쇄의 분자량에 대해서는, 특별히 설명하지 않는 한, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의하여 표준 폴리스타이렌 환산의 질량 평균 분자량 및 수평균 분자량을 말한다. 그 측정법으로서는, 기본적으로 하기 조건 1 또는 조건 2(우선)의 방법에 의하여 측정한 값으로 한다. 단, 폴리머 등의 종류

에 따라서는 적절한 용리액을 선정하여 이용하면 된다.

[0294] (조건 1)

[0295] 칼럼: TOSOH TSKgel Super AWM-H(상품명, 도소사제)를 2개 연결한다

[0296] 캐리어: 10mMLiBr/N-메틸피롤리돈

[0297] 측정 온도: 40℃

[0298] 캐리어 유량: 1.0ml/min

[0299] 시료 농도: 0.1질량%

[0300] 검출기: RI(굴절률) 검출기

[0301] (조건 2)

[0302] 칼럼: TOSOH TSKgel Super HZM-H, TOSOH TSKgel Super HZ4000, TOSOH TSKgel Super HZ2000(모두 상품명, 도소사제)을 연결한 칼럼을 이용한다.

[0303] 캐리어: 테트라하이드로퓨란

[0304] 측정 온도: 40℃

[0305] 캐리어 유량: 1.0ml/min

[0306] 시료 농도: 0.1질량%

[0307] 검출기: RI(굴절률) 검출기

[0308] 복합 폴리머 입자에 포함되는 폴리머의 구체예로서는, 실시예에서 합성한 것을 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0309] 본 발명의 복합 폴리머 입자는, 적어도 2종의 폴리머로 이루어지는 복합 입자를 형성할 수 있는 방법에 의하여, 합성(조제)된다. 예를 들면, 복합 입자를 조정 가능한 폴리머의 합성 방법으로서, 분산 중합법, 현탁 중합법 등을 들 수 있다. 상기 이외의 복합 폴리머의 합성 방법으로서는, 코어 셸 구조의 폴리머를 합성하는 통상의 방법, 이른바 시드 중합법, 피복법 등을 들 수 있다. 본 발명의 복합 폴리머 입자를 시드 합성법에 의하여 조제하는 경우, 예를 들면, 하기 방법 및 조건에서의 합성법을 들 수 있다. 즉, 제1 폴리머로 이루어지는 입자의 분산액에 제2 폴리머의 구성 성분이 되는 모노머를 첨가하여, 상기 모노머를 제1 폴리머 입자에 흡수시킨다. 이어서 반응 개시제 혹은 반응 촉매를 첨가하고, 반응 용기를 가열하여, 상기 입자 내에서 모노머를 중합시킴으로써 복합 폴리머 입자가 얻어진다. 또, 각 폴리머를 따로 따로 합성한 후에, 2종 이상의 폴리머를 복합화시키는 방법, 예를 들면 피복법 등을 채용할 수도 있다.

[0310] 상기의 복합 폴리머 입자의 조제 조건은, 각 방법에 따라 통상 행해지는 조건을 적절하게 선택할 수 있다. 시트 중합 조건으로서는, 예를 들면 후술하는 실시예에서의 합성 조건을 들 수 있다.

[0311] 본 발명에 있어서는, 하기의 점에서, 특히 상기 결합 (I)를 갖는 폴리머를 포함하는 복합 폴리머 입자를 조제하는 경우, 시드 중합법이 바람직하다. 즉, 시드 중합법은, 유기 용제(바람직하게는 후술하는 분산매) 중에서 원료 화합물을 중합하는 것이 가능해져, 폴리머, 특히 상기 결합 (I)를 갖는 폴리머에 대해서는, 조성(원료 화합물의 종류와 그 사용량)이 과도하게 제한되지 않고, 목적으로 하는 조성으로 할 수 있다. 예를 들면, 저극성 구성 성분의 함유량을 상술한 범위까지 저감할 수 있다.

[0312] 이에 대하여, 상기 결합 (I)를 갖는 폴리머 등의 축차 중합계 폴리머를 포함하는 복합 폴리머 라텍스는, 수계 용매 중에서 원료 화합물을 분산 중합하여 복합 입자를 조제한 후에, 유기 용제로 전상(轉相)시켜 조제하는 것이 통상이다. 그 때문에, 수계 용매 중에서의 중합 또는 유기 용제로의 전상할 때, 원료 화합물의 종류, 그 사용량 등이 제한되어, 목적으로 하는 폴리머 조성을 실현할 수 없는 경우가 있다. 또, 종래의 시트 중합은, 수계 용매 중에서의, 라디칼을 경유한 연쇄 중합에 의한 합성이 일반적이다.

[0313] 시트 중합법에 의하여, 코어 셸 구조를 갖는 복합 입자를 조제할 수 있다.

[0314] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 복합 폴리머 입자를 1종 함유하는 것이어도 되고, 복수 종 함유하는 것이어도 된다.

[0315] 복합 폴리머 입자의, 무기 고체 전해질 함유 조성물 중의 함유량은, 결착성의 점에서, 고형 성분 100질량%에 있어서, 0.001질량% 이상이 바람직하고, 0.05질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.1질량% 이상이 더 바람직하고, 0.2질량% 이상이 특히 바람직하다. 상한으로서는, 저저항성 및 사이클 특성의 점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하며, 3질량% 이하가 더 바람직하다.

[0316] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물에 있어서, 복합 폴리머 입자의 질량에 대한, 무기 고체 전해질과 활물질의 합계 질량(총량)의 질량비[(무기 고체 전해질의 질량+활물질의 질량)/(복합 폴리머 입자의 질량)]는, 1,000~1의 범위가 바람직하다. 이 비율은 1000~2가 보다 바람직하고, 500~10이 더 바람직하다.

[0317] 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 무복합 폴리머 입자는, 상술한 바와 같이, 적절하게 다른 바인더를 포함하고 있어도 된다.

[0318] <분산매>

[0319] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 상기의 각 성분을 분산시키는 분산매를 함유하는 것이 바람직하다.

[0320] 분산매로서는, 사용 환경에 있어서 액상을 나타내는 유기 화합물이면 되고, 예를 들면, 각종 유기 용매를 들 수 있으며, 구체적으로는, 알코올 화합물, 에터 화합물, 아마이드 화합물, 아민 화합물, 케톤 화합물, 방향족 화합물, 지방족 화합물, 나이트릴 화합물, 에스터 화합물 등을 들 수 있다.

[0321] 분산매로서는, 비극성 분산매(소수성의 분산매)여도 되고 극성 분산매(친수성의 분산매)여도 되지만, 우수한 분산성을 발현할 수 있는 점에서, 비극성 분산매가 바람직하다. 비극성 분산매란, 일반적으로 물에 대한 친화성이 낮은 성질을 말하지만, 본 발명에 있어서는, 예를 들면, 에스터 화합물, 케톤 화합물, 에터 화합물, 방향족 화합물, 지방족 화합물 등을 들 수 있다.

[0322] 알코올 화합물로서는, 예를 들면, 메틸알코올, 에틸알코올, 1-프로필알코올, 2-프로필알코올, 2-뷰탄올, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 글리세린, 1,6-헥세인다이올, 사이클로헥세인다이올, 소비톨, 자일리톨, 2-메틸-2,4-펜테인다이올, 1,3-뷰테인다이올, 1,4-뷰테인다이올을 들 수 있다.

[0323] 에터 화합물로서는, 예를 들면, 알킬렌글라이콜(다이에틸렌글라이콜, 트라이에틸렌글라이콜, 폴리에틸렌글라이콜, 다이프로필렌글라이콜 등), 알킬렌글라이콜모노알킬에터(에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노뷰틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 다이프로필렌글라이콜모노메틸에터, 트라이프로필렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노뷰틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노뷰틸에터 등), 알킬렌글라이콜다이알킬에터(에틸렌글라이콜다이메틸에터 등), 다이알킬에터(다이메틸에터, 다이에틸에터, 다이아이소프로필에터, 다이뷰틸에터 등), 환상 에터(테트라하이드로퓨란, 다이옥세인(1,2-, 1,3- 및 1,4-의 각 이성체를 포함한다) 등)를 들 수 있다.

[0324] 아마이드 화합물로서는, 예를 들면, N,N-다이메틸폼아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 2-피롤리딘온, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리딘온, ε-카프로락탐, 폼아마이드, N-메틸폼아마이드, 아세트아마이드, N-메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, N-메틸프로페인아마이드, 헥사메틸포스포릭트라이아마이드 등을 들 수 있다.

[0325] 아민 화합물로서는, 예를 들면, 트라이에틸아민, 다이아이소프로필에틸아민, 트라이뷰틸아민 등을 들 수 있다.

[0326] 케톤 화합물로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소뷰틸케톤(MIBK), 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온, 사이클로헵탄온, 다이프로필케톤, 다이뷰틸케톤, 다이아이소프로필케톤, 다이아이소뷰틸케톤(DIBK), 아이소뷰틸프로필케톤, sec-뷰틸프로필케톤, 펜틸프로필케톤, 뷰틸프로필케톤 등을 들 수 있다.

[0327] 방향족 화합물로서는, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 들 수 있다.

[0328] 지방족 화합물로서는, 예를 들면, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 노네인, 데케인, 도데케인, 사이클로헥세인, 메틸사이클로헥세인, 에틸사이클로헥세인, 사이클로헵테인, 사이클로옥테인, 데칼린, 파라핀, 가솔린, 나프타, 등유, 경유 등을 들 수 있다.

[0329] 나이트릴 화합물로서는, 예를 들면, 아세토나이트릴, 프로피오나이트릴, 아이소뷰티로나이트릴 등을 들 수 있다.

[0330] 에스터 화합물로서는, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸, 아세트산 프로필, 뷰티르산 프로필, 뷰티르산 아이소프로필, 뷰티르산 뷰틸, 뷰티르산 아이소뷰틸, 펜탄산 뷰틸, 아이소뷰티르산 에틸, 아이소뷰티르산 프로필, 아이소뷰티르산 아이소프로필, 아이소뷰티르산 아이소뷰틸, 피발산 프로필, 피발산 아이소프로필, 피발산

뷰틸, 피발산 아이소뷰틸 등을 들 수 있다.

[0331] 본 발명에 있어서는, 그중에서도, 에터 화합물, 케톤 화합물, 방향족 화합물, 지방족 화합물 또는 에스터 화합물이 바람직하고, 에스터 화합물, 케톤 화합물 또는 에터 화합물이 보다 바람직하다.

[0332] 분산매를 구성하는 화합물의 탄소수는 특별히 제한되지 않으며, 2~30이 바람직하고, 4~20이 보다 바람직하며, 6~15가 더 바람직하고, 7~12가 특히 바람직하다.

[0333] 분산매는, ClogP값이 1.0 이상의 유기 용매인 것이 바람직하다. 본 발명의 복합 폴리머 입자를 고도로 분산시켜, 복합 폴리머 입자의 저저항화, 결착성 개선 효과를 더 높일 수 있다. 또, 상기 시드 중합법으로 이용함으로써, 분산매를 함유하는 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물을 간편하게 조제할 수 있다. 분산매의 ClogP값은, 바람직하게는 1.0 이상이고, 보다 바람직하게는 1.5 이상이며, 더 바람직하게는 2.0 이상이다. ClogP값의 상한값은, 특별히 한정되지 않지만, 실제적으로는 8.0이며, 7.5 이하인 것이 바람직하고, 5.0 이하로 할 수도 있다.

[0334] 본 발명에 있어서, CLogP값이란, 1-옥탄올과 물에 대한 분배 계수 P의 상용 대수(對數) LogP를 계산에 의하여 구한 값이다. CLogP값의 계산에 이용하는 방법 및 소프트웨어에 대해서는 공지의 것을 이용할 수 있지만, 특별히 설명하지 않는 한, PerkinElmer사의 ChemDraw를 이용하여 구조를 묘화하고, 산출한 값으로 한다.

[0335] 유기 용매를 2종 이상 함유하는 경우, 유기 용매의 ClogP값은, 각 유기 용매의 ClogP값과 질량분율의 곱의 합으로 한다.

[0336] ClogP값이 1.0 이상인 유기 용매로서는, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 메시틸렌, 테트랄린, 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸, 아세트산 프로필, 뷰티르산 뷰틸, 펜탄산 뷰틸, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소뷰틸케톤, 사이클로헥산온, 다이아이소뷰틸케톤, 헥세인, 헵테인, 노말옥테인, 아이소옥테인, 노네인, 데케인, 도데케인, 사이클로헥세인, 사이클로헵테인, 사이클로옥테인, 메틸사이클로헥세인, 에틸사이클로헥세인, 데칼린, 경유, 등유, 가솔린 등을 들 수 있다.

[0337] 분산매로서는, 1종 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다. 2종 이상 이용하는 경우, 1종은 ClogP값이 1.0 이상인 상기 유기 용매가 바람직하고, 다른 유기 용매는, 복합 폴리머 입자의 분산을 저해하지 않는 한 특별히 한정되지 않으며, 적절하게 선택되고, 예를 들면, 상술한, 알킬렌글라이콜, 알킬렌글라이콜모노알킬에터, 다이알킬에터, 환상 에터 등을 들 수 있다.

[0338] 2종 이상의 분산매를 이용하는 경우, ClogP값이 1.0 이상인 상기 유기 용매의 함유량은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 분산매 전량에 대하여 50~95질량%를 들 수 있다. 2종 이상의 분산매 전체의 ClogP값은, 특별히 제한되지 않지만, 상기 ClogP의 범위를 충족시키는 것이 바람직하다.

[0339] 분산매는 상압(1기압)에서의 비점이 50℃ 이상인 것이 바람직하고, 70℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은 250℃ 이하인 것이 바람직하고, 220℃ 이하인 것이 더 바람직하다.

[0340] 본 발명에 있어서, 무기 고체 전해질 함유 조성물 중의, 분산매의 함유량은, 특별히 제한되지 않고 적절하게 설정할 수 있다. 예를 들면, 무기 고체 전해질 함유 조성물 중, 20~80질량%가 바람직하고, 30~70질량%가 보다 바람직하며, 40~60질량%가 특히 바람직하다.

[0341] <활물질>

[0342] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물에는, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 삽입 방출이 가능한 활물질을 함유할 수도 있다. 활물질로서는, 이하에 설명하지만, 정극 활물질 및 부극 활물질을 들 수 있다.

[0343] 본 발명에 있어서, 활물질(정극 활물질 또는 부극 활물질)을 함유하는 무기 고체 전해질 함유 조성물을 전극층용 조성물(정극층용 조성물 또는 부극층용 조성물)이라고 하는 경우가 있다.

[0344] (정극 활물질)

[0345] 정극 활물질은, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 삽입 방출이 가능한 활물질이며, 가역적으로 리튬 이온을 삽입 및 방출할 수 있는 것이 바람직하다. 그 재료는, 상기 특성을 갖는 것이면, 특별히 제한은 없이 전지를 분해하여, 천이 금속 산화물, 또는 유기물, 황 등의 Li와 복합화할 수 있는 원소 등이어도 된다.

[0346] 그중에서도, 정극 활물질로서는, 천이 금속 산화물을 이용하는 것이 바람직하고, 천이 금속 원소 M^a(Co, Ni,

Fe, Mn, Cu 및 V로부터 선택되는 1종 이상의 원소)를 갖는 천이 금속 산화물이 보다 바람직하다. 또, 이 천이 금속 산화물에 원소 M^b(리튬 이외의 금속 주기율표의 제1(Ia)족의 원소, 제2(IIa)족의 원소, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P 및 B 등의 원소)를 혼합해도 된다. 혼합량으로서는, 천이 금속 원소 M^a의 양(100몰%)에 대하여 0~30몰%가 바람직하다. Li/M^a의 몰비가 0.3~2.2가 되도록 혼합하여 합성된 것이, 보다 바람직하다.

[0347] 천이 금속 산화물의 구체예로서는, (MA) 층상 암염형 구조를 갖는 천이 금속 산화물, (MB) 스피넬형 구조를 갖는 천이 금속 산화물, (MC) 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물, (MD) 리튬 함유 천이 금속 할로겐화 인산 화합물 및 (ME) 리튬 함유 천이 금속 규산 화합물 등을 들 수 있다.

[0348] (MA) 층상 암염형 구조를 갖는 천이 금속 산화물의 구체예로서, $LiCoO_2$(코발트산 리튬[LCO]), $LiNi_2O_2$(니켈산 리튬), $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$(니켈코발트알루미늄산 리튬[NCA]), $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(니켈망가니즈코발트산 리튬[NMC]) 및 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$(망가니즈니켈산 리튬)를 들 수 있다.

[0349] (MB) 스피넬형 구조를 갖는 천이 금속 산화물의 구체예로서, $LiMn_2O_4$(LMO), $LiCoMnO_4$, $Li_2FeMn_3O_8$, $Li_2CuMn_3O_8$, $Li_2CrMn_3O_8$ 및 $Li_2NiMn_3O_8$을 들 수 있다.

[0350] (MC) 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물로서는, 예를 들면, $LiFePO_4$ 및 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 등의 올리빈형 인산 철염, $LiFeP_2O_7$ 등의 파이로 인산 철류, $LiCoPO_4$ 등의 인산 코발트류 및 $Li_3V_2(PO_4)_3$(인산 바나듐리튬) 등의 단사정 나시콘형 인산 바나듐염을 들 수 있다.

[0351] (MD) 리튬 함유 천이 금속 할로겐화 인산 화합물로서는, 예를 들면, Li_2FePO_4F 등의 불화 인산 철염, Li_2MnPO_4F 등의 불화 인산 망가니즈염 및 Li_2CoPO_4F 등의 불화 인산 코발트류를 들 수 있다.

[0352] (ME) 리튬 함유 천이 금속 규산 화합물로서는, 예를 들면, Li_2FeSiO_4, Li_2MnSiO_4, Li_2CoSiO_4 등을 들 수 있다.

[0353] 본 발명에서는, (MA) 층상 암염형 구조를 갖는 천이 금속 산화물이 바람직하고, LCO 또는 NMC가 보다 바람직하다.

[0354] 정극 활물질의 형상은 특별히 제한되지 않지만 입자상이 바람직하다. 정극 활물질의 입자경(체적 평균 입자경)은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 0.1~50㎛로 할 수 있다. 정극 활물질 입자의 입자경은, 상기 무기 고체 전해질의 입자경과 동일하게 하여 측정할 수 있다. 정극 활물질을 소정의 입자경으로 하기 위해서는, 통상의 분쇄기 또는 분급기가 이용된다. 예를 들면, 유발(乳鉢), 볼 밀, 샌드 밀, 진동 볼 밀, 위성 볼 밀, 유성 볼 밀, 선회 기류형 제트 밀 또는 체 등이 적합하게 이용된다. 분쇄 시에는 물 또는 메탄올 등의 분산매를 공존시킨 습식 분쇄도 행할 수 있다. 원하는 입자경으로 하기 위해서는 분급을 행하는 것이 바람직하다. 분급은, 특별히 한정은 없고, 체, 풍력 분급기 등을 이용하여 행할 수 있다. 분급은 건식 및 습식 모두 이용할 수 있다.

[0355] 소성법에 의하여 얻어진 정극 활물질은, 물, 산성 수용액, 알칼리성 수용액, 유기 용제로 세정한 후 사용해도 된다.

[0356] 정극 활물질은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0357] 정극 활물질층을 형성하는 경우, 정극 활물질층의 단위 면적(cm^2)당 정극 활물질의 질량(mg)(단위 면적당 중량)은 특별히 제한되는 것은 아니다. 설계된 전지 용량에 따라, 적절하게 결정할 수 있고, 예를 들면, 1~100mg/cm^2로 할 수 있다.

[0358] 정극 활물질의, 무기 고체 전해질 함유 조성물 중에 있어서의 함유량은 특별히 제한되지 않고, 고형분 100질량%에 있어서, 10~97질량%가 바람직하며, 30~95질량%가 보다 바람직하고, 40~93질량이 더 바람직하며, 50~90질량%가 특히 바람직하다.

[0359] (부극 활물질)

[0360] 부극 활물질은, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온의 삽입 방출이 가능한 활물질이며, 가역적으로 리튬 이온을 삽입 및 방출할 수 있는 것이 바람직하다. 그 재료는, 상기 특성을 갖는 것이면, 특별히 제한은 없고, 탄소질 재료, 금속 산화물, 금속 복합 산화물, 리튬 단체, 리튬 합금, 리튬과 합금 형성 가능(합금화 가

능)한 부극 활물질 등을 들 수 있다. 그중에서도, 탄소질 재료, 금속 복합 산화물 또는 리튬 단체가 신뢰성의 점에서 바람직하게 이용된다. 전고체 이차 전지의 대용량화가 가능해지는 점에서는, 리튬과 합금화 가능한 활물질이 바람직하다. 본 발명의 고체 전해질 조성물로 형성한 구성층은 고체 입자끼리가 강고하게 결착되어 있기 때문에, 부극 활물질로서 리튬과 합금 형성 가능한 부극 활물질을 이용할 수 있다. 이로써, 전고체 이차 전지의 대용량화와 전지의 장수명화가 가능해진다.

[0361] 부극 활물질로서 이용되는 탄소질 재료란, 실질적으로 탄소로 이루어지는 재료이다. 예를 들면, 석유 피치, 아세틸렌 블랙(AB) 등의 카본 블랙, 흑연(천연 흑연, 기상 성장 흑연 등의 인조 흑연 등), 및 PAN(폴리아크릴로나이트릴)계의 수지 혹은 퍼퓨릴알코올 수지 등의 각종 합성 수지를 소성한 탄소질 재료를 들 수 있다. 또한, PAN계 탄소 섬유, 셀룰로스계 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유, 기상 성장 탄소 섬유, 탈수 PVA(폴리바이닐알코올)계 탄소 섬유, 리그닌 탄소 섬유, 유리상 탄소 섬유 및 활성 탄소 섬유 등의 각종 탄소 섬유류, 메소페이즈 미소(微小) 구체, 그래파이트 위스커 및 평판상의 흑연 등을 들 수도 있다.

[0362] 이들 탄소질 재료는, 흑연화의 정도에 따라 난흑연화 탄소질 재료(하드 카본이라고도 한다.)와 흑연계 탄소질 재료로 나눌 수도 있다. 또 탄소질 재료는, 일본 공개특허공보 소62-22066호, 일본 공개특허공보 평2-6856호, 동 3-45473호에 기재되는 면간격 또는 밀도, 결정자의 크기를 갖는 것이 바람직하다. 탄소질 재료는, 단일의 재료일 필요는 없고, 일본 공개특허공보 평5-90844호 기재의 천연 흑연과 인조 흑연의 혼합물, 일본 공개특허공보 평6-4516호 기재의 피복층을 갖는 흑연 등을 이용할 수도 있다.

[0363] 탄소질 재료로서는, 하드 카본 또는 흑연이 바람직하게 이용되고, 흑연이 보다 바람직하게 이용된다.

[0364] 부극 활물질로서 적용되는 금속 혹은 반금속 원소의 산화물로서는, 리튬을 흡장 및 방출 가능한 산화물이면 특별히 제한되지 않고, 금속 원소의 산화물(금속 산화물), 금속 원소의 복합 산화물 혹은 금속 원소와 반금속 원소의 복합 산화물(합하여 금속 복합 산화물이라고 한다.), 반금속 원소의 산화물(반금속 산화물)을 들 수 있다. 이들 산화물로서는, 비정질 산화물이 바람직하고, 또한 금속 원소와 주기율표 제16족의 원소의 반응 생성물인 칼코게나이드도 바람직하게 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 반금속 원소란, 금속 원소와 비반금속 원소의 중간의 성질을 나타내는 원소를 말하고, 통상, 붕소, 규소, 저마늄, 비소, 안티모니 및 텔루륨의 6원소를 포함하며, 나아가서는 셀레늄, 폴로늄 및 아스타틴의 3원소를 포함한다. 또, 비정질이란, CuKα을 이용한 X선 회절법으로, 2θ값에서 20°~40°의 영역에 정점을 갖는 넓은 산란대를 갖는 것을 의미하고, 결정성의 회절선을 가져도 된다. 2θ값에서 40°~70°에 보이는 결정성의 회절선 중 가장 강한 강도가, 2θ값에서 20°~40°에 보이는 넓은 산란대의 정점의 회절선 강도의 100배 이하인 것이 바람직하고, 5배 이하인 것이 보다 바람직하며, 결정성의 회절선을 갖지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0365] 상기 비정질 산화물 및 칼코게나이드로 이루어지는 화합물군 중에서도, 반금속 원소의 비정질 산화물 또는 상기 칼코게나이드가 보다 바람직하고, 주기율표 제13(IIIB)족~15(VB)족의 원소(예를 들면, Al, Ga, Si, Sn, Ge, Pb, Sb 및 Bi)로부터 선택되는 1종 단독 혹은 그들의 2종 이상의 조합으로 이루어지는 (복합) 산화물, 또는 칼코게나이드가 특히 바람직하다. 바람직한 비정질 산화물 및 칼코게나이드의 구체예로서는, 예를 들면 Ga_2O_3, GeO, PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_2O_4, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, $Sb_2O_8Bi_2O_3$, $Sb_2O_8Si_2O_3$, Sb_2O_5, Bi_2O_3, Bi_2O_4, GeS, PbS, PbS_2, Sb_2S_3 또는 Sb_2S_5를 바람직하게 들 수 있다.

[0366] Sn, Si, Ge를 중심으로 하는 비정질 산화물에 함께 이용할 수 있는 부극 활물질로서는, 리튬 이온 또는 리튬 금속을 흡장 및/또는 방출할 수 있는 탄소질 재료, 리튬 단체, 리튬 합금, 리튬과 합금화 가능한 부극 활물질을 적합하게 들 수 있다.

[0367] 금속 혹은 반금속 원소의 산화물, 특히 금속 (복합) 산화물 및 상기 칼코게나이드는, 구성 성분으로서, 타이타늄 및 리튬 중 적어도 일방을 함유하고 있는 것이, 고전류 밀도 충방전 특성의 관점에서 바람직하다. 리튬을 함유하는 금속 복합 산화물(리튬 복합 금속 산화물)로서는, 예를 들면 산화 리튬과 상기 금속 (복합) 산화물 혹은 상기 칼코게나이드의 복합 산화물, 보다 구체적으로는, Li_2SnO_2를 들 수 있다.

[0368] 부극 활물질, 예를 들면 금속 산화물은, 타이타늄 원소를 함유하는 것(타이타늄 산화물)도 바람직하다. 구체적으로는 $Li_4Ti_5O_{12}$(타이타늄산 리튬[LTO])가 리튬 이온의 흡장 방출 시의 체적 변동이 작은 점에서 급속 충방전 특성이 우수하고, 전극의 열화가 억제되어 리튬 이온 이차 전지의 수명 향상이 가능해지는 점에서 바람직하다.

[0369] 부극 활물질로서의 리튬 합금으로서는, 이차 전지의 부극 활물질로서 통상 이용되는 합금이면 특별히 제한되지

않고, 예를 들면 리튬 알루미늄 합금을 들 수 있다.

[0370] 리튬과 합금 형성 가능한 부극 활물질은, 이차 전지의 부극 활물질로서 통상 이용되는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 이와 같은 활물질은, 전고체 이차 전지의 충방전에 의한 팽창 수축이 크고, 사이클 특성의 저하를 가속시키지만, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은 상술한 복합 폴리머 입자를 함유하기 때문에, 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있다. 이와 같은 활물질로서, 규소 원소 혹은 주석 원소를 갖는 (부극) 활물질(합금 등), Al 및 In 등의 각 금속을 들 수 있고, 보다 높은 전지 용량을 가능하게 하는 규소 원소를 갖는 부극 활물질(규소 원소 함유 활물질)이 바람직하며, 규소 원소의 함유량이 전체 구성 원소의 50몰% 이상인 규소 원소 함유 활물질이 보다 바람직하다.

[0371] 일반적으로, 이들 부극 활물질을 함유하는 부극(예를 들면, 규소 원소 함유 활물질을 함유하는 Si 부극, 주석 원소를 갖는 활물질을 함유하는 Sn 부극 등)은, 탄소 부극(흑연 및 아세틸렌 블랙 등)에 비하여, 보다 많은 Li 이온을 흡장할 수 있다. 즉, 단위 질량당 Li 이온의 흡장량이 증가한다. 그 때문에, 전지 용량(에너지 밀도)을 크게 할 수 있다. 그 결과, 배터리 구동 시간을 길게 할 수 있다는 이점이 있다.

[0372] 규소 원소 함유 활물질로서는, 예를 들면 Si, SiOx($0<x\leq1$) 등의 규소 재료, 나아가서는, 타이타늄, 바나듐, 크로뮴, 망가니즈, 니켈, 구리, 란타넘 등을 포함하는 규소 함유 합금(예를 들면, $LaSi_2$, VSi_2, La-Si, Gd-Si, Ni-Si), 또는 조직화한 활물질(예를 들면, $LaSi_2$/Si), 그 외에도, $SnSiO_3$, $SnSiS_3$ 등의 규소 원소 및 주석 원소를 함유하는 활물질 등을 들 수 있다. 또한, SiOx는, 그 자체를 부극 활물질(반금속 산화물)로서 이용할 수 있고, 또, 전고체 이차 전지의 가동에 의하여 Si를 생성하기 때문에, 리튬과 합금화 가능한 부극 활물질(그 전구체 물질)로서 이용할 수 있다.

[0373] 주석 원소를 갖는 부극 활물질로서는, 예를 들면 Sn, SnO, SnO_2, SnS, SnS_2, 나아가서는 상기 규소 원소 및 주석 원소를 함유하는 활물질 등을 들 수 있다. 또, 산화 리튬과의 복합 산화물, 예를 들면 Li_2SnO_2를 들 수도 있다.

[0374] 본 발명에 있어서는, 상술한 부극 활물질을 특별히 제한되지 않고 이용할 수 있지만, 전지 용량의 점에서는, 부극 활물질로서, 리튬과 합금화 가능한 부극 활물질이 바람직한 양태이며, 그중에서도, 상기 규소 재료 또는 규소 함유 합금(규소 원소를 함유하는 합금)이 보다 바람직하고, 규소(Si) 또는 규소 함유 합금을 포함하는 것이 더 바람직하다.

[0375] 상기 소성법에 의하여 얻어진 화합물의 화학식은, 측정 방법으로서 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분광 분석법, 간편법으로서, 소성 전후의 분체의 질량차로부터 산출할 수 있다.

[0376] 부극 활물질의 형상은 특별히 제한되지 않지만 입자상이 바람직하다. 부극 활물질의 체적 평균 입자경은, 특별히 제한되지 않지만, 0.1~60㎛가 바람직하다. 부극 활물질 입자의 체적 평균 입자경은, 상기 무기 고체 전해질의 입자경과 동일하게 하여 측정할 수 있다. 소정의 입자경으로 하기 위해서는, 정극 활물질과 동일하게, 통상의 분쇄기 혹은 분급기가 이용된다.

[0377] 상기 부극 활물질은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0378] 부극 활물질층을 형성하는 경우, 부극 활물질층의 단위 면적(cm^2)당 부극 활물질의 질량(mg)(단위 면적당 중량)은 특별히 제한되는 것은 아니다. 설계된 전지 용량에 따라, 적절하게 결정할 수 있고, 예를 들면, 1~100mg/cm^2로 할 수 있다.

[0379] 부극 활물질의, 무기 고체 전해질 함유 조성물 중에 있어서의 함유량은 특별히 제한되지 않고, 고형분 100질량%에 있어서, 10~90질량%인 것이 바람직하며, 20~85질량%가 보다 바람직하고, 30~80질량%인 것이 보다 바람직하며, 40~75질량%인 것이 더 바람직하다.

[0380] 본 발명에 있어서, 부극 활물질층을 이차 전지의 충전에 의하여 형성하는 경우, 상기 부극 활물질 대신에, 전고체 이차 전지 내에 발생하는 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온을 이용할 수 있다. 이 이온을 전자와 결합시켜 금속으로서 석출시킴으로써, 부극 활물질층을 형성할 수 있다.

[0381] (활물질의 피복)

[0382] 정극 활물질 및 부극 활물질의 표면은 다른 금속 산화물로 표면 피복되어 있어도 된다. 표면 피복제로서는 Ti, Nb, Ta, W, Zr, Al, Si 또는 Li를 함유하는 금속 산화물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 타이타늄산 스피넬,

탄탈럼계 산화물, 나이오븀계 산화물, 나이오븀산 리튬계 화합물 등을 들 수 있고, 구체적으로는, $Li_4Ti_5O_{12}$, $Li_2Ti_2O_5$, $LiTaO_3$, $LiNbO_3$, $LiAlO_2$, Li_2ZrO_3, Li_2WO_4, Li_2TiO_3, $Li_2B_4O_7$, Li_3PO_4, Li_2MoO_4, Li_3BO_3, $LiBO_2$, Li_2CO_3, Li_2SiO_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, B_2O_3 등을 들 수 있다.

[0383] 또, 정극 활물질 또는 부극 활물질을 포함하는 전극 표면은 황 또는 인으로 표면 처리되어 있어도 된다.

[0384] 또한, 정극 활물질 또는 부극 활물질의 입자 표면은, 상기 표면 피복의 전후에 있어서 활성광선 또는 활성 기체(플라즈마 등)에 의하여 표면 처리가 실시되어 있어도 된다.

[0385] <도전 조제>

[0386] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 도전 조제를 적절히 함유해도 되고, 특히 부극 활물질로서의 규소 원자 함유 활물질은 도전 조제와 병용되는 것이 바람직하다.

[0387] 도전 조제로서는, 특별히 제한은 없고, 일반적인 도전 조제로서 알려져 있는 것을 이용할 수 있다. 예를 들면, 전자 전도성 재료인, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연류, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 퍼니스 블랙 등의 카본 블랙류, 니들 코크스 등의 무정형 탄소, 기상 성장 탄소 섬유 혹은 카본 나노 튜브 등의 탄소 섬유류, 그래핀 혹은 풀러렌 등의 탄소질 재료여도 되고, 구리, 니켈 등의 금속분, 금속 섬유여도 되며, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리싸이오펜, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자를 이용해도 된다.

[0388] 본 발명에 있어서, 활물질과 도전 조제를 병용하는 경우, 상기의 도전 조제 중, 전지를 충방전했을 때에 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온(바람직하게는 Li 이온)의 삽입과 방출이 일어나지 않고, 활물질로서 기능하지 않는 것을 도전 조제로 한다. 따라서, 도전 조제 중에서도, 전지를 충방전했을 때에 활물질층 중에 있어서 활물질로서 기능할 수 있는 것은, 도전 조제가 아닌 활물질로 분류한다. 전지를 충방전했을 때에 활물질로서 기능하는지 아닌지는, 일의적이 아니라, 활물질과의 조합에 의하여 결정된다.

[0389] 도전 조제는, 1종을 함유하고 있어도 되고, 2종 이상을 함유하고 있어도 된다.

[0390] 도전 조제의 형상은, 특별히 제한되지 않지만, 입자상이 바람직하다.

[0391] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물이 도전 조제를 포함하는 경우, 무기 고체 전해질 함유 조성물 중의 도전 조제의 함유량은, 고형분 중, 0~10질량%가 바람직하다.

[0392] <리튬염>

[0393] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 리튬염(지지 전해질)을 함유하는 것도 바람직하다.

[0394] 리튬염으로서는, 통상 이 종류의 제품에 이용되는 리튬염이 바람직하고, 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2015-088486의 단락 0082~0085 기재의 리튬염이 바람직하다.

[0395] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물이 리튬염을 포함하는 경우, 리튬염의 함유량은, 고체 전해질 100질량부에 대하여, 0.1질량부 이상이 바람직하고, 5질량부 이상이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 50질량부 이하가 바람직하고, 20질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0396] <분산제>

[0397] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 상술한 복합 폴리머 입자가 분산제로서도 기능하기 때문에, 이 복합 폴리머 입자 이외의 분산제를 함유하고 있지 않아도 되지만, 분산제를 함유해도 된다. 분산제로서는, 전고체 이차 전지에 통상 사용되는 것을 적절히 선정하여 이용할 수 있다. 일반적으로는 입자 흡착과 입체 반발 및/또는 정전 반발을 의도한 화합물이 적합하게 사용된다.

[0398] <다른 첨가제>

[0399] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 상기 각 성분 이외의 다른 성분으로서, 적절하게, 이온 액체, 증점제, 가교제(라디칼 중합, 축합 중합 또는 개환 중합에 의하여 가교 반응하는 것 등), 중합 개시제(산 또는 라디칼을 열 또는 광에 의하여 발생시키는 것 등), 소포제, 레벨링제, 탈수제, 산화 방지제 등을 함유할 수 있다. 이온 액체는, 이온 전도도를 보다 향상시키기 위하여 함유되는 것이며, 공지의 것을 특별히 제한되지 않고 이용할 수 있다. 또, 복합 폴리머 입자에 포함되는 폴리머 이외의 폴리머, 통상 이용되는 결착제 등을 함유하고 있어도 된다.

[0400] (무기 고체 전해질 함유 조성물의 조제)

[0401] 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 무기 고체 전해질, 상기 복합 폴리머 입자, 바람직하게는 분산매, 나아가서는 적절하게, 리튬염, 임의의 다른 성분을, 예를 들면 통상 이용하는 각종 혼합기로 혼합함으로써, 혼합물로서, 바람직하게는 슬러리로서, 조제할 수 있다.

[0402] 혼합 방법은 특별히 제한되지 않고, 일괄하여 혼합해도 되고, 순차 혼합해도 된다. 혼합하는 환경은 특별히 제한되지 않지만, 건조 공기하 또는 불활성 가스하 등을 들 수 있다.

[0403] [전고체 이차 전지용 시트]

[0404] 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트는, 전고체 이차 전지의 구성층을 형성할 수 있는 시트상 성형체로서, 그 용도에 따라 다양한 양태를 포함한다. 예를 들면, 고체 전해질층에 바람직하게 이용되는 시트(전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트라고도 한다.), 전극, 또는 전극과 고체 전해질층의 적층체에 바람직하게 이용되는 시트(전고체 이차 전지용 전극 시트) 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 이들 각종 시트를 합하여 전고체 이차 전지용 시트라고 한다.

[0405] 본 발명의 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트는, 고체 전해질층을 갖는 시트이면 되고, 고체 전해질층이 기재 상에 형성되어 있는 시트여도 되며, 기재를 갖지 않고, 고체 전해질층으로 형성되어 있는 시트여도 된다. 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트는, 고체 전해질층 외에 다른 층을 가져도 된다. 다른 층으로서는, 예를 들면 보호층(박리 시트), 집전체, 코트층 등을 들 수 있다.

[0406] 본 발명의 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트로서, 예를 들면, 기재 상에, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물로 구성한 층, 통상 고체 전해질층과, 보호층을 이 순서로 갖는 시트를 들 수 있다. 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트가 갖는 고체 전해질층은, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물로 형성되는 것이 바람직하다. 이 고체 전해질층 중의 각 성분의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물의 고형분 중에 있어서의 각 성분의 함유량과 동일한 의미이다. 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트를 구성하는 각층의 층두께는, 후술하는 전고체 이차 전지에 있어서 설명하는 각층의 층두께와 동일하다.

[0407] 기재로서는, 고체 전해질층을 지지할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 후술하는 집전체에서 설명하는 재료, 유기 재료, 무기 재료 등의 시트체(판상체) 등을 들 수 있다. 유기 재료로서는, 각종 폴리머 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 셀룰로스 등을 들 수 있다. 무기 재료로서는, 예를 들면 유리, 세라믹 등을 들 수 있다.

[0408] 본 발명의 전고체 이차 전지용 전극 시트(간단히 "전극 시트"라고도 한다.)는, 활물질층을 갖는 전극 시트이면 되고, 활물질층이 기재(집전체) 상에 형성되어 있는 시트여도 되며, 기재를 갖지 않고, 활물질층으로 형성되어 있는 시트여도 된다. 이 전극 시트는, 통상, 집전체 및 활물질층을 갖는 시트이지만, 집전체, 활물질층 및 고체 전해질층을 이 순서로 갖는 양태, 및, 집전체, 활물질층, 고체 전해질층 및 활물질층을 이 순서로 갖는 양태도 포함된다. 전극 시트가 갖는 고체 전해질층 및 활물질층은, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물로 형성되는 것이 바람직하다. 이 고체 전해질층 또는 활물질층 중의 각 성분의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물(전극층용 조성물)의 고형분 중에 있어서의 각 성분의 함유량과 동일한 의미이다. 본 발명의 전극 시트를 구성하는 각층의 층두께는, 후술하는 전고체 이차 전지에 있어서 설명하는 각층의 층두께와 동일하다. 본 발명의 전극 시트는 상술한 다른 층을 가져도 된다.

[0409] 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트는, 고체 전해질층 및 활물질층 중 적어도 1층이 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물로 형성되고, 저항의 상승을 억제하면서도 고체 입자가 강고하게 결착된 구성층을 갖고 있다. 그 때문에, 굴곡에 대하여 높은 내성(내굴곡성)을 나타낸다.

[0410] 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트는, 공업적 제조, 예를 들면 생산성이 높은 롤 투 롤법에 의해서도, 구성층의 결함 발생이 억제된 시트를 제작할 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트는, 전고체 이차 전지의 구성층으로서 이용했을 때에, 저저항으로 사이클 특성도 우수한 전고체 이차 전지의 제조, 특히 공업적 제조에, 기여한다. 따라서, 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트는, 전고체 이차 전지의 구성층을 형성할 수 있는 시트로서 적합하게 이용된다. 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트를 이용하여 전고체 이차 전지를 제조하면, 생산성이 높음에도 불구하고, 저저항으로 우수한 사이클 특성도 실현될 수 있다.

[0411] [전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법]

[0412] 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법은, 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물을 이용하여, 상기의 각층을 형성함으로써, 제조할 수 있다. 예를 들면, 바람직하게는 기재 혹은 집전체 상(다른 층을 개재하고 있어도 된다.)에, 제막(도포 건조)하여 무기 고체 전해질 함유 조성물로 이루어지는 층(도포 건조층)을 형성하는 방법을 들 수 있다. 이로써, 기재 혹은 집전체와, 도포 건조층을 갖는 전고체 이차 전지용 시트를 제작할 수 있다. 여기에서, 도포 건조층이란, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물을 도포하고, 분산매를 건조시킴으로써 형성되는 층(즉, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물을 이용하여 이루어지고, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물로부터 분산매를 제거한 조성으로 이루어지는 층)을 말한다. 활물질층 및 도포 건조층은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면 분산매가 잔존하고 있어도 되고, 잔존량으로서는, 예를 들면 각층 중, 3질량% 이하로 할 수 있다.

[0413] 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법에 있어서, 도포, 건조 등의 각 공정에 대해서는, 하기 전고체 이차 전지의 제조 방법에 있어서 설명한다.

[0414] 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법에 있어서는, 상기와 같이 하여 얻어진 도포 건조층을 가압할 수도 있다. 가압 조건 등에 대해서는, 후술하는, 전고체 이차 전지의 제조 방법에 있어서 설명한다.

[0415] 또, 본 발명의 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법에 있어서는, 기재, 보호층(특히 박리 시트) 등을 박리할 수도 있다.

[0416] [전고체 이차 전지]

[0417] 본 발명의 전고체 이차 전지는, 정극 활물질층과, 이 정극 활물질층에 대향하는 부극 활물질층과, 정극 활물질층 및 부극 활물질층의 사이에 배치된 고체 전해질층을 갖는다. 정극 활물질층은, 바람직하게는 정극 집전체 상에 형성되고, 정극을 구성한다. 부극 활물질층은, 바람직하게는 부극 집전체 상에 형성되고, 부극을 구성한다.

[0418] 부극 활물질층, 정극 활물질층 및 고체 전해질층 중 적어도 하나의 층은, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물로 형성되는 것이 바람직하고, 적어도 부극 활물질층이 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물로 형성되는 것이 보다 바람직하며, 부극 활물질층 및 고체 전해질층이 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물로 형성되는 것이 보다 바람직하고, 모든 층이 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물로 형성되는 것이 더 바람직하다. 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물로 형성된 활물질층 또는 고체 전해질층은, 바람직하게는, 함유하는 성분종 및 그 함유량비에 대하여, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물의 고형분에 있어서의 것과 동일하다. 또한, 활물질층 또는 고체 전해질층이 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물로 형성되지 않는 경우, 공지의 재료를 이용할 수 있다.

[0419] 부극 활물질층, 고체 전해질층 및 정극 활물질층의 두께는, 각각, 특별히 제한되지 않는다. 각층의 두께는, 일반적인 전고체 이차 전지의 치수를 고려하면, 각각, 10~1,000㎛가 바람직하고, 20㎛ 이상 500㎛ 미만이 보다 바람직하다. 본 발명의 전고체 이차 전지에 있어서는, 정극 활물질층 및 부극 활물질층 중 적어도 1층의 두께가, 50㎛ 이상 500㎛ 미만인 것이 더 바람직하다.

[0420] 정극 활물질층 및 부극 활물질층은, 각각 고체 전해질층과는 반대 측에 집전체를 구비하고 있어도 된다.

[0421] <케이스>

[0422] 본 발명의 전고체 이차 전지는, 용도에 따라서는, 상기 구조인 상태로 전고체 이차 전지로서 사용해도 되지만, 건전지의 형태로 하기 위해서는 더 적당한 케이스에 봉입하여 이용하는 것이 바람직하다. 케이스는, 금속성의 것이어도 되고, 수지(플라스틱)제의 것이어도 된다. 금속성의 것을 이용하는 경우에는, 예를 들면 알루미늄 합금 또는, 스테인리스강제의 것을 들 수 있다. 금속성의 케이스는, 정극 측의 케이스와 부극 측의 케이스로 나누어, 각각 정극 집전체 및 부극 집전체와 전기적으로 접속시키는 것이 바람직하다. 정극 측의 케이스와 부극 측의 케이스는, 단락 방지용의 개스킷을 개재하여 접합되고, 일체화되는 것이 바람직하다.

[0423] 이하에, 도 1을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시형태에 관한 전고체 이차 전지에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다.

[0424] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시형태에 관한 전고체 이차 전지(리튬 이온 이차 전지)를 모식화하여 나타내는 단면도이다. 본 실시형태의 전고체 이차 전지(10)는, 부극 측에서 보아, 부극 집전체(1), 부극 활물질층(2), 고체 전해질층(3), 정극 활물질층(4), 정극 집전체(5)를 이 순서로 갖는다. 각층은 각각 접촉하고 있고, 인접한 구조를 취하고 있다. 이와 같은 구조를 채용함으로써, 충전 시에는, 부극 측에 전자(e^-)가 공급되어, 거기에 리

튬 이온(Li^+)이 축적된다. 한편, 방전 시에는, 부극에 축적된 리튬 이온(Li^+)이 정극 측으로 되돌아가, 작동 부위(6)에 전자가 공급된다. 도시한 예에서는, 작동 부위(6)에 전구를 모델적으로 채용하고 있고, 방전에 의하여 이것이 점등하도록 되어 있다.

[0425] 도 1에 나타내는 층 구성을 갖는 전고체 이차 전지를 2032형 코인 케이스에 넣는 경우, 이 전고체 이차 전지를 전고체 이차 전지용 적층체라고 칭하고, 이 전고체 이차 전지용 적층체를 2032형 코인 케이스에 넣어 제작한 전지를 전고체 이차 전지로 구분하여 부르는 경우도 있다.

[0426] (정극 활물질층, 고체 전해질층, 부극 활물질층)

[0427] 전고체 이차 전지(10)에 있어서는, 정극 활물질층, 고체 전해질층 및 부극 활물질층 모두 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물로 형성되어 있다. 이 전고체 이차 전지(10)는 우수한 전지 성능을 나타낸다. 정극 활물질층(4), 고체 전해질층(3) 및 부극 활물질층(2)이 함유하는 무기 고체 전해질 및 복합 폴리머 입자는, 각각, 서로 동종이어도 되고 이종이어도 된다.

[0428] 본 발명에 있어서, 정극 활물질층 및 부극 활물질층 중 어느 하나, 또는 양방을 아울러, 간단히, 활물질층 또는 전극 활물질층이라고 칭하는 경우가 있다. 또, 정극 활물질 및 부극 활물질 중 어느 하나, 또는 양방을 아울러, 간단히, 활물질 또는 전극 활물질이라고 칭하는 경우가 있다.

[0429] 본 발명에 있어서, 구성층에 대하여 상기 복합 폴리머 입자를 무기 고체 전해질 또는 활물질 등의 고체 입자와 조합하여 이용하면, 상술한 바와 같이, 저항의 상승을 억제하면서도 고체 입자를 강고하게 결착시킬 수 있어, 공업적으로 유리한 롤 투 롤법으로 제조해도, 저저항으로 사이클 특성도 우수한 전고체 이차 전지를 실현할 수 있다.

[0430] 전고체 이차 전지(10)에 있어서는, 부극 활물질층을 리튬 금속층으로 할 수 있다. 리튬 금속층으로서는, 리튬 금속의 분말을 퇴적 또는 성형하여 이루어지는 층, 리튬박 및 리튬 증착막 등을 들 수 있다. 리튬 금속층의 두께는, 상기 부극 활물질층의 상기 두께에 관계없이, 예를 들면 1~500㎛로 할 수 있다.

[0431] 정극 집전체(5) 및 부극 집전체(1)는, 전자 전도체가 바람직하다.

[0432] 본 발명에 있어서, 정극 집전체 및 부극 집전체 중 어느 하나, 또는 양방을 아울러, 간단히, 집전체라고 칭하는 경우가 있다.

[0433] 정극 집전체를 형성하는 재료로서는, 알루미늄, 알루미늄 합금, 스테인리스강, 니켈 및 타이타늄 등 외에, 알루미늄 또는 스테인리스강의 표면에 카본, 니켈, 타이타늄 혹은 은을 처리시킨 것(박막을 형성한 것)이 바람직하고, 그중에서도, 알루미늄 및 알루미늄 합금이 보다 바람직하다.

[0434] 부극 집전체를 형성하는 재료로서는, 알루미늄, 구리, 구리 합금, 스테인리스강, 니켈 및 타이타늄 등 외에, 알루미늄, 구리, 구리 합금 또는 스테인리스강의 표면에 카본, 니켈, 타이타늄 혹은 은을 처리시킨 것이 바람직하고, 알루미늄, 구리, 구리 합금 및 스테인리스강이 보다 바람직하다.

[0435] 집전체의 형상은, 통상 필름 시트상의 것이 사용되지만, 네트, 펀칭된 것, 라스체, 다공질체, 발포체, 섬유군의 성형체 등도 이용할 수 있다.

[0436] 집전체의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 1~500㎛가 바람직하다. 또, 집전체 표면은, 표면 처리에 의하여 요철을 만드는 것도 바람직하다.

[0437] 상기 전고체 이차 전지(10)에 있어서는, 정극 활물질층은 공지의 구성층 형성 재료로 형성한 층을 적용할 수도 있다.

[0438] 본 발명에 있어서, 부극 집전체, 부극 활물질층, 고체 전해질층, 정극 활물질층 및 정극 집전체의 각층의 사이 또는 그 외측에는, 기능성의 층, 부재 등을 적절히 개재 혹은 배치해도 된다. 또, 각층은 단층으로 구성되어 있어도 되고, 복층으로 구성되어 있어도 된다.

[0439] [전고체 이차 전지의 제조]

[0440] 전고체 이차 전지는, 통상의 방법에 따라, 제조할 수 있다. 구체적으로는, 전고체 이차 전지는, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물 등을 이용하여, 상기의 각층을 형성함으로써, 제조할 수 있다. 이하, 상세하게 설명한다.

[0441] 본 발명의 전고체 이차 전지는, 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물을, 적절히 기재(예를 들면, 집전체가 되는 금속박) 상에, 도포하고, 도막을 형성하는 (제막하는) 공정을 포함하는(개재하는) 방법(본 발명의 전고체 이차 전지용 시트의 제조 방법)을 행하여, 제조할 수 있다.

[0442] 예를 들면, 정극 집전체인 금속박 상에, 정극용 재료(정극층용 조성물)로서, 정극 활물질을 함유하는 무기 고체 전해질 함유 조성물을 도포하고 정극 활물질층을 형성하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트를 제작한다. 이어서, 이 정극 활물질층 상에, 고체 전해질층을 형성하기 위한 무기 고체 전해질 함유 조성물을 도포하여, 고체 전해질층을 형성한다. 또한, 고체 전해질층 상에, 부극용 재료(부극층용 조성물)로서, 부극 활물질을 함유하는 무기 고체 전해질 함유 조성물을 도포하여, 부극 활물질층을 형성한다. 부극 활물질층 상에, 부극 집전체(금속박)를 중첩함으로써, 정극 활물질층과 부극 활물질층의 사이에 고체 전해질층이 협지된 구조의 전고체 이차 전지를 얻을 수 있다. 이것을 케이스에 봉입하여 원하는 전고체 이차 전지로 할 수도 있다.

[0443] 또, 각층의 형성 방법을 반대로 하여, 부극 집전체 상에, 부극 활물질층, 고체 전해질층 및 정극 활물질층을 형성하고, 정극 집전체를 중첩하여, 전고체 이차 전지를 제조할 수도 있다.

[0444] 다른 방법으로서, 다음의 방법을 들 수 있다. 즉, 상기와 같이 하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트를 제작한다. 또, 부극 집전체인 금속박 상에, 부극용 재료(부극층용 조성물)로서, 부극 활물질을 함유하는 무기 고체 전해질 함유 조성물을 도포하고 부극 활물질층을 형성하여, 전고체 이차 전지용 부극 시트를 제작한다. 이어서, 이들 시트 중 어느 일방의 활물질층 상에, 상기와 같이 하여, 고체 전해질층을 형성한다. 또한, 고체 전해질층 상에, 전고체 이차 전지용 정극 시트 및 전고체 이차 전지용 부극 시트의 타방을, 고체 전해질층과 활물질층이 접하도록 적층한다. 이와 같이 하여, 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0445] 또 다른 방법으로서, 다음의 방법을 들 수 있다. 즉, 상기와 같이 하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트 및 전고체 이차 전지용 부극 시트를 제작한다. 또, 이것과는 별도로, 무기 고체 전해질 함유 조성물을 기재 상에 도포하여, 고체 전해질층으로 이루어지는 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트를 제작한다. 또한, 전고체 이차 전지용 정극 시트 및 전고체 이차 전지용 부극 시트로, 기재로부터 박리한 고체 전해질층을 사이에 두도록 적층한다. 이와 같이 하여, 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0446] 또한, 상기와 같이 하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트 또는 전고체 이차 전지용 부극 시트, 및 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트를 제작한다. 이어서, 전고체 이차 전지용 정극 시트 또는 전고체 이차 전지용 부극 시트와 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트를, 정극 활물질층 또는 부극 활물질층과 고체 전해질층을 접촉시킨 상태로, 중첩하여, 가압한다. 이렇게 하여, 전고체 이차 전지용 정극 시트 또는 전고체 이차 전지용 부극 시트에 고체 전해질층을 전사한다. 그 후, 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트의 기재를 박리한 고체 전해질층과 전고체 이차 전지용 부극 시트 또는 전고체 이차 전지용 정극 시트를 (고체 전해질층에 부극 활물질층 또는 정극 활물질층을 접촉시킨 상태로) 중첩하여 가압한다. 이렇게 하여, 전고체 이차 전지를 제조할 수 있다. 이 방법에 있어서의 가압 방법 및 가압 조건 등은, 특별히 제한되지 않고, 후술하는 도포한 조성물의 가압에 있어서 설명하는 방법 및 가압 조건 등을 적용할 수 있다.

[0447] 고체 전해질층 등은, 예를 들면 기판 혹은 활물질층 상에서, 무기 고체 전해질 함유 조성물 등을 후술하는 가압 조건하에서 가압 성형하여 형성할 수도 있다.

[0448] 상기의 제조 방법에 있어서는, 정극층용 조성물, 무기 고체 전해질 함유 조성물 및 부극층용 조성물 중 어느 하나에 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물을 이용하면 되고, 부극층용 조성물에 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물을 이용하는 것이 바람직하며, 어느 조성물에 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물을 이용할 수도 있다.

[0449] 본 발명의 고체 전해질 조성물 이외의 조성물로 고체 전해질층 또는 활물질층을 형성하는 경우, 그 재료로서는, 통상 이용되는 조성물 등을 들 수 있다. 또, 전고체 이차 전지의 제조 시에 부극 활물질층을 형성하지 않고, 후술하는 초기화 혹은 사용 시의 충전으로 부극 집전체에 축적한, 주기율표 제1족 혹은 제2족에 속하는 금속의 이온을 전자와 결합시키고, 금속으로서 부극 집전체 등의 위에 석출시킴으로써, 부극 활물질층을 형성할 수도 있다.

[0450] 고체 전해질층 등은, 예를 들면 기판 혹은 활물질층 상에서, 고체 전해질 조성물 등을 후술하는 가압 조건하에서 가압 성형하여 형성할 수도 있고, 고체 전해질 또는 활물질의 시트 성형체를 이용할 수도 있다.

[0451] <각층의 형성(성막)>

[0452] 무기 고체 전해질 함유 조성물의 도포 방법은 특별히 제한되지 않고, 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들면, 도포(바람직하게는 습식 도포), 스프레이 도포, 스핀 코트 도포, 딥 코트 도포, 슬릿 도포, 스트라이프 도포, 바 코트 도포를 들 수 있다.

[0453] 이때, 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 각각 도포한 후에 건조 처리를 실시해도 되고, 중층 도포한 후에 건조 처리를 해도 된다. 건조 온도는 특별히 제한되지 않는다. 하한은 30℃ 이상이 바람직하고, 60℃ 이상이 보다 바람직하며, 80℃ 이상이 더 바람직하다. 상한은, 300℃ 이하가 바람직하고, 250℃ 이하가 보다 바람직하며, 200℃ 이하가 더 바람직하다. 이와 같은 온도 범위에서 가열함으로써, 분산매를 제거하여, 고체 상태(도포 건조층)로 할 수 있다. 또, 온도를 과도하게 높게 하지 않아, 전고체 이차 전지의 각 부재를 손상시키지 않고 완료되기 때문에 바람직하다. 이로써, 전고체 이차 전지에 있어서, 우수한 종합 성능을 나타내고, 또한 양호한 결착성과, 비가압에서도 양호한 이온 전도도를 얻을 수 있다.

[0454] 상기와 같이 하여 본 발명의 무기 고체 전해질 함유 조성물을 도포 건조하면, 고체 입자가 강고하게 결착하고, 또한 고체 입자 간의 계면 저항이 작은, 도포 건조층을 형성할 수 있다.

[0455] 무기 고체 전해질 함유 조성물을 도포한 후, 구성층을 중첩한 후, 또는 전고체 이차 전지를 제작한 후에, 각층 또는 전고체 이차 전지를 가압하는 것이 바람직하다. 가압 방법으로서는 유압 실린더 프레스기 등을 들 수 있다. 가압력으로서는 특별히 제한되지 않고, 일반적으로는 5~1500MPa의 범위인 것이 바람직하다.

[0456] 또, 도포한 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 가압과 동시에 가열해도 된다. 가열 온도로서는 특별히 제한되지 않고, 일반적으로는 30~300℃의 범위이다. 무기 고체 전해질의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 프레스할 수도 있다. 또한, 복합 폴리머 입자에 포함되는 폴리머의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 프레스할 수도 있다. 단, 일반적으로는 이 폴리머의 융점을 초과하지 않는 온도이다.

[0457] 가압은 도포 용매 또는 분산매를 미리 건조시킨 상태에서 행해도 되고, 용매 또는 분산매가 잔존하고 있는 상태에서 행해도 된다.

[0458] 또한, 각 조성물은 동시에 도포해도 되고, 도포 건조 프레스를 동시 및/또는 순차 행해도 된다. 다른 기재에 도포한 후에, 전사에 의하여 적층해도 된다.

[0459] 제조 프로세스, 예를 들면 가열 혹은 가압 중의 분위기로서는 특별히 제한되지 않고, 대기하, 건조 공기하(노점 -20℃ 이하), 불활성 가스 중(예를 들면 아르곤 가스 중, 헬륨 가스 중, 질소 가스 중) 등 어느 것이어도 된다.

[0460] 프레스 시간은 단시간(예를 들면 수시간 이내)에 높은 압력을 가해도 되고, 장시간(1일 이상) 동안 중간 정도의 압력을 가해도 된다. 전고체 이차 전지용 시트 이외에, 예를 들면 전고체 이차 전지의 경우에는, 중간 정도의 압력을 계속 가하기 위하여, 전고체 이차 전지의 구속구(나사 체결압 등)를 이용할 수도 있다.

[0461] 프레스압은 시트면 등의 피압부에 대하여 균일해도 되고 상이한 압이어도 된다.

[0462] 프레스압은 피압부의 면적 또는 막두께에 따라 변화시킬 수 있다. 또 동일 부위를 단계적으로 상이한 압력으로 변경할 수도 있다.

[0463] 프레스면은 평활해도 되고 조면화(粗面化)되어 있어도 된다.

[0464] 상술한 각층의 형성(성막), 특히 무기 고체 전해질 함유 조성물의 도포 및 건조는, 매엽상의 기재를 이용하여 이른바 배치(batch)식으로 행할 수 있다. 상술한 복합 폴리머 입자를 이용하는 본 발명에 있어서는, 공업적 제조 방법 중에서도 생산성이 높은 롤 투 롤법에 따라 행할 수도 있다.

[0465] <초기화>

[0466] 상기와 같이 하여 제조한 전고체 이차 전지는, 제조 후 또는 사용 전에 초기화를 행하는 것이 바람직하다. 초기화는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 프레스압을 높인 상태에서 첫 충방전을 행하며, 그 후, 전고체 이차 전지의 일반 사용 압력이 될 때까지 압력을 해방함으로써, 행할 수 있다.

[0467] [전고체 이차 전지의 용도]

[0468] 본 발명의 전고체 이차 전지는 다양한 용도에 적용할 수 있다. 적용 양태에는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 전자 기기에 탑재하는 경우, 노트북 컴퓨터, 펜 입력 PC, 모바일 PC, 전자 북 플레이어, 휴대전화, 코드리스폰 자기(子機), 페이저, 핸디 터미널, 휴대 팩스, 휴대 복사기, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오 무비, 액정 TV, 핸디 클리너, 휴대용 CD, 미니 디스크, 전기 면도기, 트랜시버, 전자 수첩, 계산기, 메모리 카드, 휴대 테

이프 레코더, 라디오, 백업 전원 등을 들 수 있다. 그 외 민생용으로서, 자동차, 전동 차량, 모터, 조명 기구, 완구, 게임 기기, 로드 컨디셔너, 시계, 스트로브, 카메라, 의료 기기(페이스 메이커, 보청기, 어깨 안마기 등) 등을 들 수 있다. 또한, 각종 군수용, 우주용으로서 이용할 수 있다. 또, 태양 전지와 조합할 수도 있다.

[0469] 실시예

[0470] 이하에, 실시예에 근거하여 본 발명에 대하여 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것에 의하여 한정하여 해석되는 것은 아니다. 이하의 실시예에 있어서 조성을 나타내는 "부" 및 "%"는, 특별히 설명하지 않는 한 질량 기준이다. 본 발명에 있어서 "실온"이란 25℃를 의미한다.

[0471] 이하, 표 1-1~1-3을 합하여 표 1이라고 하는 경우가 있다.

[0472] 1. 실시예에 이용하는 복합 폴리머 입자의 합성(복합 폴리머 입자 분산액)의 조제

[0473] [합성예 1: 복합 폴리머 입자 P-1의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-1의 조제)]

[0474] 이하와 같이, 시드 중합법에 의하여, 복합 폴리머 입자 P-1을 합성하여, 이 복합 폴리머 입자의 분산액 P-1을 조제했다.

[0475] 3000mL 3구 플라스크에, NISSO PB-GI 1000(상품명, 닛폰 소다사제) 170g을 더하여, THF(테트라하이드로퓨란) 1000g에 용해했다. 이 용액에, 다이페닐메테인다이아이소사이아네이트(후지필름 와코 준야쿠 고교사제) 30g을 더하고 60℃에서 교반하여, 균일하게 용해시켰다. 얻어진 용액에, 네오스탄 U-600(상품명, 닛토 가세이사제) 100mg을 첨가하고 60℃에서 5시간 교반하여, 점성 폴리머 용액을 얻었다. 이렇게 하여, 복합 폴리머 입자 P-1을 구성하는 저극성 폴리머 (P1-1)을 합성했다. 또한, 15g의 P1-1 용액을 200mL 플라스크로 옮겨, 교반하면서 75g의 DIBK를 1시간에 걸쳐 적하함으로써 저극성 폴리머 (P1-1)의 분산액을 얻었다.

[0476] 이어서, 300mL 3구 플라스크에, 상기에서 얻어진 저극성 폴리머 (P1-1)의 3.0질량% 분산액 50g을 넣고, 25℃에서 교반하여, 균일하게 분산시켰다. 이것에, 1.5g의 THF에 용해시킨 폴리에틸렌글라이콜(수평균 분자량 600, 후지필름 와코 준야쿠 고교사제) 2.5g을 30분에 걸쳐 적하하고, 네오스탄 U-600(상품명, 닛토 가세이사제) 90mg을 첨가하여 1시간 교반했다. 이 후, 60℃까지 가온하고, 10g의 THF에 용해한 다이페닐메테인다이아이소사이아네이트(후지필름 와코 준야쿠 고교사제) 1.0g을 1시간에 걸쳐 적하하고, 60℃에서 7시간 교반을 계속함으로써, 저극성 폴리머 (P1-1) 및 고극성 폴리머 (P2-1)로 이루어지는 복합 폴리머 입자 P-1을 조제했다. 이 복합 폴리머 입자 P-1은, 고극성 폴리머 (P2-1)로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머 (P1-1)로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0477] 얻어진 분산액을 40℃로 가열하고, 이배퍼레이터로, 40hPa로 감압함으로써, 용매의 일부를 증류 제거하며, 고형분 농도를 조정함으로써, 농도 10질량%의 복합 폴리머 입자 P-1의 DIBK 분산액을 얻었다.

[0478] [합성예 2~19: 복합 폴리머 입자 P-2~9, 15, 16, 18, 19 및 21~24, 33 및 34의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-2~9, 15, 16, 18, 19 및 21~24, 33 및 34의 조제)]

[0479] 합성예 1에 있어서, 저극성 폴리머 (P1) 및 고극성 폴리머 (P2)가 표 1에 나타내는 조성(구성 성분의 종류 및 함유량) 및 폴리머 질량비가 되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용하고, 필요하면 저극성 폴리머 (P1-1)의 분산액의 조제에 이용한 DIBK를 표 1에 나타내는 분산매로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 P-2~9, 15, 16, 18, 19 및 21~24, 33~34를 각각 합성했다. 얻어진 복합 폴리머 입자는, 모두, 고극성 폴리머로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0480] 이어서, 합성한 각 복합 폴리머 입자를 이용하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-1의 조제와 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-2~9, 15, 16, 18, 19 및 21~24, 33~34를 각각 조제했다.

[0481] [합성예 20: 복합 폴리머 입자 P-10의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-10의 조제)]

[0482] 300mL 3구 플라스크에 메타크릴산 트라이데실 16g(분자량 268, 도쿄 가세이 고교사제)을 더하여, 다이아이소뷰틸케톤 30g에 용해했다. 이 용액을 80℃에서 교반하고, 다이아이소뷰틸케톤 25g에 용해한 메타크릴산 2-하이드록시에틸 16g(분자량 130, 도쿄 가세이 고교사제), 메타크릴산 메틸 21g(분자량 100, 도쿄 가세이 고교사제), V-601(상품명, 후지필름 와코 준야쿠사제) 0.9g을 4시간에 걸쳐 적하하고, 추가로 4시간 가열 교반을 계속함으로써 복합 폴리머 입자 P-10을 구성하는 저극성 폴리머 (P1-10)의 분산액을 얻었다. 상기 저극성 폴리머 분산액을 이용하여, 고극성 폴리머 (P2-10)이 표 1에 나타내는 조성(구성 성분의 종류 및 함유량) 및 폴리머 질량비가

되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여, 복합 폴리머 P-10을 조제했다. 이 복합 폴리머 입자는, 고극성 폴리머로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0483] [합성예 21~23: 복합 폴리머 입자 P-11, 12 및 20의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-11, 12 및 20의 조제)]

[0484] 합성예 20에 있어서, 고극성 폴리머 (P2)가 표 1에 나타내는 조성(구성 성분의 종류, 함유량) 및 폴리머 질량비가 되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용한 것 이외에는, 합성예 20과 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 P-11, 12 및 20을 각각 합성했다. 얻어진 복합 폴리머 입자는, 모두, 고극성 폴리머로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0485] 이어서, 합성한 각 복합 폴리머 입자를 이용하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-1의 조제와 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-11, 12 및 20을 각각 조제했다.

[0486] [합성예 24: 복합 폴리머 입자 P-13의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-13의 조제)]

[0487] 300mL 3구 플라스크에 상기에서 조제한 복합 폴리머 P-9의 3.0% 분산액 P-9를 50g 넣고, 25℃에서 교반하여, 균일하게 분산시켰다. 이것에, 1.5g의 THF에 용해시킨 폴리테트라메틸렌글라이콜(수평균 분자량 250, 후지필름 와코 준야쿠 고교사제) 0.8g을 15분에 걸쳐 적하하고, 네오스탄 U-600(상품명, 닛토 가세이사제) 60mg을 첨가하여 1시간 교반했다. 이 후, 60℃까지 가온하고, 5g의 THF에 용해한 다이페닐메테인다이아이소사이아네이트(후지필름 와코 준야쿠 고교사제) 0.75g을 1시간 걸쳐 적하하며, 60℃에서 7시간 교반을 계속함으로써, 저극성 폴리머 (P1-9)와 2종의 고극성 폴리머 (P2-9와 P3-13)으로 이루어지는 복합 폴리머 입자 P-13을 조제했다. 이 복합 폴리머 입자 P-13은, 고극성 폴리머 (P2-9와 P3-13)으로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머 (P1-9)로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0488] 얻어진 분산액을 40℃로 가열하고, 이배퍼레이터로, 40hPa로 감압함으로써, 용매의 일부를 증류 제거하며, 고형분 농도를 조정함으로써, 농도 10질량%의 복합 폴리머 입자 P-13의 분산액을 얻었다.

[0489] [합성예 25: 복합 폴리머 입자 P-14의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-14의 조제)]

[0490] 2000mL 3구 플라스크에 NISSO PB-GI 1000(상품명, 닛폰 소다사제) 150g과 2,2-비스 하이드록시아세트산(분자량 148, 후지필름 와코준야쿠) 12.5g을 더하여, THF 900g에 용해했다. 이 용액에 트라이포스겐(분자량 296, 도쿄 가세이 고교사제) 16g을 1시간에 걸쳐 적하한 후, 60℃로 가온하여 7시간 교반함으로써, 점성 폴리머 용액을 얻었다. 이와 같이, 복합 폴리머 P-14의 저극성 폴리머 (P1-14)를 얻었다. 또한 15g의 저극성 폴리머 (P1-14)를 200mL 플라스크로 옮겨, 교반하면서 75g의 DIBK를 1시간에 걸쳐 적하함으로써 저극성 폴리머 (P1-14)의 분산액을 조제했다.

[0491] 이어서, 1000mL 3구 플라스크에, 다이아이소뷰틸케톤 500mL와, 상기에서 얻어진 저극성 폴리머 (P1-14)의 3.0질량% 분산액 50g을 넣고, 25℃에서 교반하여, 균일하게 분산시켰다. 이것에, 30g의 THF에 용해시킨, 폴리에틸렌글라이콜(수평균 분자량 200, 후지필름 와코 준야쿠 고교사제) 33g을 적하하고, 1시간 교반했다. 이 후, 15g의 THF에 용해한 트라이포스겐(분자량 296, 도쿄 가세이 고교사제) 16g을 1시간에 걸쳐 적하한 후, 60℃로 가열하여 7시간 교반함으로써 복합 폴리머 입자 P-14를 얻었다. 얻어진 복합 폴리머 입자는, 고극성 폴리머 (P2-14)로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머 (P1-14)로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0492] 이어서, 합성한 복합 폴리머 입자를 이용하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-1의 조제와 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-14를 조제했다.

[0493] [합성예 26: 복합 폴리머 입자 P-17의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-17의 조제)]

[0494] 합성예 20에 있어서, 저극성 폴리머 (P1-17) 및 고극성 폴리머 (P2-17)이 표 1에 나타내는 조성(구성 성분의 종류, 함유량) 및 폴리머 질량비가 되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용한 것 이외에는, 합성예 20과 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 P-17을 합성했다. 얻어진 복합 폴리머 입자는, 고극성 폴리머로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0495] 이어서, 합성한 복합 폴리머 입자를 이용하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-1의 조제와 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-17을 조제했다.

[0496] [합성예 27: 복합 폴리머 입자 P-25의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-25의 조제)]

[0497] 300mL의 3구 플라스크에, 복합 폴리머 입자 분산액 P-19의 조제 시에 얻어지는 저극성 폴리머 (P1-19)의 3% 분산액 50g을 넣고, 25℃에서 교반하여, 균일하게 분산시켰다. 이것에, 10g의 다이아이소뷰틸케톤에 분산시킨 아크릴산 2-하이드록시에틸(수평균 분자량 116, 후지필름 와코 준야쿠 고교사제) 15g을 1시간에 걸쳐 적하하고, 1시간 교반했다. 이 후, 90℃까지 가온하여, 8시간 교반을 계속함으로써, 저극성 폴리머 (P1-19)와 고극성 폴리머 (P2-25)의 복합 폴리머 입자 P-25를 얻었다. 이 복합 폴리머 입자 P-25는 고극성 폴리머 (P2-25)로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머 (P1-19)로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0498] 얻어진 분산액을 40℃로 가열하고, 이배퍼레이터로, 40hPa로 감압함으로써, 용매의 일부를 증류 제거하며, 고형분 농도를 조정함으로써, 농도 10질량%의 복합 폴리머 입자 P-25의 분산액을 얻었다.

[0499] [조제예 1: 폴리머 입자 CP-1 분산액의 조제]

[0500] 합성예 9에서 합성한 저극성 폴리머 (P1-9)의 분산액을 그대로 분산액 CP-1로 했다.

[0501] [합성예 28: 폴리머 입자 CP-2의 합성(폴리머 입자 분산액 CP-2의 조제)]

[0502] 합성예 1의 저극성 폴리머 (P-1)의 분산액의 조제에 있어서, 고극성 폴리머 (P2-CP2)가 표 1-3에 나타내는 조성(구성 성분의 종류 및 함유량)이 되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용한 것 이외에는, 합성예 1의 저극성 폴리머 (P-1)의 분산액의 조제와 동일하게 하여, 고극성 폴리머 (P2-CP2)의 점성 폴리머 용액을 얻었다.

[0503] 이 점성 폴리머 용액 300g을 3L 용기에 넣고 교반봉으로 교반하면서, 에탄올 2000g을 적하한 후, 데칸테이션으로 함으로써 고극성 폴리머 (P2-CP2)의 고형 폴리머를 얻었다. 이어서, 지르코니아제 45mL 용기(프리츠사제)에, 직경 5mm의 지르코니아 비즈를 30g 투입하고, 상기 고형 폴리머 10g과 다이아이소뷰틸케톤 20g을 투입하여, 용기를 완전히 밀폐했다. 프리츠사제 유성 볼 밀 P-7(상품명, 프리츠사제)에 용기를 세팅하고, 온도 25℃에서, 회전수 600rpm으로 10시간 메커니컬 밀링을 행함으로써, 고극성 폴리머 (P2-CP2)의 폴리머 입자 분산액 CP-2를 얻었다.

[0504] [합성예 29: 복합 폴리머 입자 CP-3의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 CP-3의 조제)]

[0505] 500mL 3구 플라스크에 아크릴산 도데실 25g(분자량 240, 도쿄 가세이 고교사제)을 더하여, DIBK 150g에 용해했다. 이 용액을 80℃에서 교반하고, 아크릴산 2-하이드록시에틸 12.5g(분자량 116, 도쿄 가세이 고교사제), 아크릴산 메틸 25g(분자량 86, 도쿄 가세이 고교사제), V-601(상품명, 후지필름 와코 준야쿠사제) 1.0g을 4시간에 걸쳐 적하하며, 추가로 4시간 가열 교반을 계속함으로써 복합 폴리머 입자 CP-3을 구성하는 저극성 폴리머 (P1-CP3)의 분산액을 얻었다.

[0506] 이어서, 500mL 3구 플라스크에 상기에서 얻어진 저극성 폴리머 (P1-CP3)의 3.0질량% 분산액 50g을 넣고, 25℃에서 교반하여, 균일하게 분산시켰다. 이 분산액에, 아크릴산 2-하이드록시에틸 30g(분자량 116, 도쿄 가세이 고교사제)를 첨가하여, 2시간 교반했다. 이 후, 아조비스아이소뷰티로나이트릴(분자량 164, 후지필름 와코사제)을 120m 첨가하고, 90℃에서 8시간 교반함으로써 복합 폴리머 입자 CP-3을 조제했다.

[0507] 얻어진 복합 폴리머 입자 CP-3은, 저극성 폴리머 (P1-CP3)으로 이루어지는 코어와 고극성 폴리머 (P2-CP3)으로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0508] [합성예 30: 폴리머 입자 CP-4의 합성(폴리머 입자 분산액 CP-4의 조제)]

[0509] 1000mL 3구 플라스크에, 폴리프로필렌글라이콜(수평균 분자량 700, 후지필름 와코 준야쿠 고교사제) 42g과, 1,4-뷰테인다이올(분자량 90, 도쿄 가세이 고교사제) 7.0g과, NISSO PB-GI 1000(상품명, 닛폰 소다사제) 14.0g을 더하여, THF(테트라하이드로퓨란) 450.0g에 용해했다. 이 용액에, 다이페닐메테인다이아이소사이아네이트(후지필름 와코 준야쿠 고교사제) 37.0g을 더하고 60℃에서 교반하여, 균일하게 용해시켰다. 얻어진 용액에, 네오스탄 U-600(상품명, 닛토 가세이사제) 300mg을 첨가하고 60℃에서 5시간 교반하여, 점성 폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 용액 30g을 300mL의 용기에 넣고, 교반하면서 옥테인 70g을 적하하여, CP-4의 분산액을 얻었다.

[0510] [합성예 31: 복합 폴리머 입자 CP-5의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 CP-5의 조제)]

[0511] 상기 특허문헌 1의 실시예 1에 기재된 방법에 준거하여, 표 1에 나타내는 조성(구성 성분의 종류, 함유량) 및 폴리머 질량비가 되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용하고, 복합 폴리머 CP-5를 합성하여, 복합 폴리머 입자 CP-5의 데칼린 분산액 CP-5를 얻었다.

[0512] 얻어진 복합 폴리머 입자 CP-5는, 고극성 폴리머 (P1-CP5)로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머 (P2-CP5)로 이루

어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0513] [합성예 32: 혼합 폴리머 입자 CP-6의 합성(혼합 폴리머 입자 분산액 CP-6의 조제)]

[0514] 300mL 플라스크에 폴리머 입자 CP-1의 10% 분산액 1g과, 폴리머 입자 CP-2의 10% 분산액 99g을 넣고, 교반함으로써 저극성 폴리머 (CP-1)과 고극성 폴리머 (CP-2)의 혼합 폴리머 입자 분산액 CP-6을 얻었다.

[0515] [합성예 33: 복합 폴리머 입자 P-26의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-26의 조제)]

[0516] 합성예 1에 있어서, 저극성 폴리머 (P1)이 표 1에 나타내는 조성(구성 성분의 종류 및 함유량)이 되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여, 저극성 폴리머 (P26-1)의 분산액을 얻었다.

[0517] 이어서, 300mL 3구 플라스크에, 상기에서 얻어진 저극성 폴리머 (P26-1)의 3.0질량% 분산액 50g을 넣고, 25℃에서 교반하여, 균일하게 분산시켰다. 이것에, 19.2g의 THF에 용해시킨 D-400(상품명 JEFFAMINE(등록 상표) D-400, HUNTSMAN사제) 9.2g, 트라이에틸아민 4.5g을 30분에 걸쳐 적하하고 1시간 교반했다. 이 후, 60℃까지 가온하여, 20g의 THF에 용해한 테레프탈산 다이클로라이드(후지필름 와코 준야쿠 고교사제) 4.5g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 60℃에서 7시간 교반을 계속하여 여과함으로써, 저극성 폴리머 (P26-1) 및 고극성 폴리머 (P26-2)로 이루어지는 복합 폴리머 입자 P-26을 조제했다. 이 복합 폴리머 입자 P-26은, 고극성 폴리머 (P26-2)로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머 (P26-1)로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0518] 얻어진 분산액을 40℃로 가열하고, 이배퍼레이터로, 40hPa로 감압함으로써, 용매의 일부를 증류 제거하며, 고형분 농도를 조정함으로써, 농도 10질량%의 복합 폴리머 입자 P-26의 DIBK 분산액을 얻었다.

[0519] [합성예 34 및 35: 복합 폴리머 입자 P-27 및 P-28의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-27 및 P-28의 조제)]

[0520] 합성예 33에 있어서, 저극성 폴리머 (P1) 및 고극성 폴리머 (P2)가 표 1에 나타내는 조성(구성 성분의 종류 및 함유량) 및 폴리머 질량비가 되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용한 것 이외에는, 합성예 33과 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 P-27 및 P-28을 각각 합성했다. 얻어진 복합 폴리머 입자는, 모두, 고극성 폴리머로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0521] 이어서, 합성한 각 복합 폴리머 입자를 이용하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-33의 조제와 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-27 및 P-28을 각각 조제했다.

[0522] [합성예 36: 복합 폴리머 입자 P-30의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-30의 조제)]

[0523] 이하와 같이, 폴리머 입자의 표면에 다른 폴리머를 산·염기 상호 작용에 의하여 흡착시킴으로써, 복합 폴리머 입자 P-30을 합성하여, 이 복합 폴리머 입자의 분산액 P-30을 조제했다.

[0524] 500mL 3구 플라스크에, NISSO PB-GI 1000(상품명, 닛폰 소다사제) 10.5g, 폴리에틸렌글라이콜(수평균 분자량 200, 후지필름 와코 준야쿠 고교사제) 13.6g, 2,2-비스(하이드록시메틸)뷰티르산(도쿄 가세이 고교사제) 3.3g을 더하여, THF(테트라하이드로퓨란) 210g에 용해했다. 이 용액에, 다이페닐메테인다이아이소사이아네이트(후지필름 와코 준야쿠 고교사제) 25.0g을 더하고 60℃에서 교반하여, 균일하게 용해시켰다. 얻어진 용액에, 네오스탄 U-600(상품명, 닛토 가세이사제) 200mg을 첨가하고 60℃에서 5시간 교반하여, 점성 폴리머 용액을 얻었다. 이렇게 하여, 복합 폴리머 입자 P-30을 구성하는 고극성 폴리머 (P30-2)를 합성했다. 또한, 15g의 P30-2 용액을 200mL 플라스크로 옮겨, 교반하면서 75g의 DIBK를 1시간에 걸쳐 적하함으로써 고극성 폴리머 (P30-2)의 분산액을 얻었다.

[0525] 이어서, 500mL 3구 플라스크에 DIBK 136g을 더하여, 질소 기류하, 80℃에서 교반했다. 거기에, 메타크릴산 메틸 25g(후지필름 와코 준야쿠 고교사제), 메타크릴산 도데실 22.5g(후지필름 와코 준야쿠 고교사제), 다이메틸아미노에틸아크릴레이트 2.5g(후지필름 와코 준야쿠 고교사제), V-601(상품명, 후지필름 와코 준야쿠사제) 0.5g, DIBK 30g을 4시간에 걸쳐 적하하고, 추가로 4시간 가열 교반을 계속함으로써, 복합 폴리머 입자 P-30을 구성하는 저극성 폴리머 (P30-1)을 합성했다.

[0526] 이어서, 300mL 3구 플라스크에, 상기에서 얻어진 고극성 폴리머 (P30-2)의 3.0질량% 분산액 133g을 넣고, 25℃에서 교반하여, 균일하게 분산시켰다. 이것에, 저극성 폴리머 (P30-1)의 30.0질량% 용액 3.3g 및 DIBK 30g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 추가로 1시간 교반을 계속함으로써, 저극성 폴리머 (P30-1) 및 고극성 폴리머 (P30-2)로 이루어지는 복합 폴리머 입자 P-30을 조제했다. 이 복합 폴리머 입자 P-30은, 고극성 폴리머 (P30-2)로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머 (P30-1)로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0527] 얻어진 분산액을 40℃로 가열하고, 이배퍼레이터로, 40hPa로 감압함으로써, 용매의 일부를 증류 제거하며, 고형분 농도를 조정함으로써, 농도 10질량%의 복합 폴리머 입자 P-30의 DIBK 분산액을 얻었다.

[0528] [합성예 37: 복합 폴리머 입자 P-29의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-29의 조제)]

[0529] 합성예 36에 있어서, 저극성 폴리머 (P1) 및 고극성 폴리머 (P2)가 표 1에 나타내는 조성(구성 성분의 종류 및 함유량) 및 폴리머 질량비가 되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용한 것 이외에는, 합성예 36과 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 P-29를 합성했다. 얻어진 복합 폴리머 입자는, 고극성 폴리머로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0530] 이어서, 합성한 각 복합 폴리머 입자를 이용하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-30의 조제와 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-29를 조제했다.

[0531] [합성예 38: 복합 폴리머 입자 P-31의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-31의 조제)]

[0532] (매크로모노머 1의 합성)

[0533] 1L 메스실린더에, 메타크릴산 메틸(도쿄 가세이 고교사제) 130.2g, 메타크릴산 도데실(도쿄 가세이 고교사제) 330.7g, 3-머캅토프로피온산 4.5g 및 중합 개시제V-601(후지필름 와코 준야쿠사제) 4.61g을 더하고, 교반하며 균일하게 용해하여 모노머 용액을 조제했다. 2L 3구 플라스크에, 톨루엔(후지필름 와코 준야쿠사제) 465.5g을 더하여, 80℃으로 교반한 곳에, 상기 모노머 용액을 2시간에 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후, 80℃에서 2시간 교반한 후, 90℃로 승온하여 2시간 교반했다. 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실(후지필름 와코 준야쿠사제) 275mg, 메타크릴산 글리시딜(도쿄 가세이 고교사제) 27.5g, 테트라뷰틸암모늄 브로마이드(후지필름 와코 준야쿠사제) 5.5g을 더하여, 120℃에서 3시간 교반했다. 용액을 실온에서 정치한 후, 1800g의 메탄올에 흘려 넣어, 상등액을 제거했다. 거기에 다이아이소뷰틸케톤을 더하여, 메탄올을 감압 증류 제거함으로써 매크로모노머 1의 다이아이소뷰틸케톤 용액을 얻었다. 고형분 농도는 48.9질량%였다.

[0534] 300mL 3구 플라스크에 매크로모노머 1 30.7g(고형 15g)을 더하여, 다이아이소뷰틸케톤 51.7g에 용해했다. 이 용액을 80℃에서 교반하고, 다이아이소뷰틸케톤 210g에 용해한 AEHS:석신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸) 10g(도쿄 가세이 고교사제), 다이메틸아크릴아마이드 25g(도쿄 가세이 고교사제), V-601(상품명, 후지필름 와코 준야쿠사제) 0.5g을 4시간에 걸쳐 적하하며, 추가로 4시간 가열 교반을 계속함으로써 복합 폴리머 입자 P-31을 구성하는 저극성 폴리머 (P31-1)의 분산액을 얻었다. 상기 저극성 폴리머 분산액을 이용하여, 고극성 폴리머 (P31-2)가 표 1에 나타내는 조성(구성 성분의 종류 및 함유량) 및 폴리머 질량비가 되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여, 복합 폴리머 P-31을 조제했다. 이 복합 폴리머 입자는, 고극성 폴리머로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0535] [합성예 39: 복합 폴리머 입자 P-32의 합성(복합 폴리머 입자 분산액 P-32의 조제)]

[0536] 합성예 38에 있어서, 저극성 폴리머 (P1) 및 고극성 폴리머 (P2)가 표 1에 나타내는 조성(구성 성분의 종류 및 함유량) 및 폴리머 질량비가 되도록 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이용한 것 이외에는, 합성예 38과 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 P-39를 합성했다. 얻어진 복합 폴리머 입자는, 고극성 폴리머로 이루어지는 코어와 저극성 폴리머로 이루어지는 셸을 갖는 코어 셸 구조를 갖고 있다고 추정된다.

[0537] 이어서, 합성한 각 복합 폴리머 입자를 이용하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-38의 조제와 동일하게 하여, 복합 폴리머 입자 분산액 P-39를 조제했다.

[0538] 합성한 각 폴리머의 조성, SP값, 및 각 복합 폴리머 입자의 평균 일차 입자경(표 1에 있어서 "평균 입경"이라고 표기한다.), 또한 조제한 복합 폴리머 입자 중의 저극성 구성 단위의 전체 폴리머 중의 함유량, 및 복합 폴리머 입자에 포함되는 폴리머의 함유량비(질량비)를, 각각, 표 1에 나타낸다. 또, 분산매의 ClogP값을 "분산매"란에 병기하고, 표 1의 각 폴리머란에 각 폴리머가 주쇄에 갖는 결합 (I)를 기재했다.

[0539] 폴리머의 SP값 및 복합 폴리머 입자의 입경은 상기 방법에 의하여 측정했다.

[0540] 합성한 각 폴리머 중, 염기성 관능기를 갖는 것은, 복합 폴리머 입자 P-8의 저극성 폴리머 (P1-8), 복합 폴리머 입자 P-17의 저극성 폴리머 (P1-17), 복합 폴리머 입자 P-19의 고극성 폴리머 (P2-19), 복합 폴리머 입자 P-30의 저극성 폴리머 (P1-30)이다. 한편, 산성 관능기를 갖는 것은, 복합 폴리머 입자 P-9, P-13 및 P-14의 각 저극성 폴리머 (P1), 복합 폴리머 입자 P-18의 고극성 폴리머 (P2-18), 복합 폴리머 입자 P-29~P-32의 각 고극

성 폴리머 (P2-29~P1-32), 복합 폴리머 입자 P-34의 저극성 폴리머 (P1-34)이다.

[0541] [표 1-1]

복합 폴리머 입자																						분산매/ ClogP값	저극성 구성 단위의 함유량	폴리머의 질량비			평균 입경 (nm)
		저극성 폴리머 (P1)						고극성 폴리머 (P2)								고극성 폴리머 (P3)											
No.		구성 성분			결합 (I)	SP값		구성 성분			결합 (I)	SP값		구성 성분			결합 (I)	SP값						(P1)	(P2)	(P3)	
P-1	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	-	우레테인 결합	18.6		PEG600	MDI		우레테인 결합	23.0		-	-	-	-	-				DIBK /2.8	25.5	30	70	-	70
	함유량	85	15	-				70	30					-	-												
P-2	원료 조성	NISSO PB-GI1000	2,6-TDI	-	우레테인 결합	18.3		PTMG250	MDI		우레테인 결합	22.9		-	-	-	-	-				톨루엔 /2.6	27.0	30	70	-	70
	함유량	90	10	-				50	50					-	-												
P-3	원료 조성	NISSO PB-GI3000	Hex-MDI	-	우레테인 결합	17.7		PPG700	2,6-TDI		우레테인 결합	21.5		-	-	-	-	-				헵테인 /4.4	78.7	30	70	-	70
	함유량	92	8	-				73	27					-	-												
P-4	원료 조성	NISSO PB-G1000	MDI	-	우레테인 결합	18.6		PTMG250	MDI		우레테인 결합	22.9		-	-	-	-	-				DIBK /2.8	63.8	75	25	-	50
	함유량	85	15	-				50	50					-	-												
P-5	원료 조성	NISSO PB-G1000	MDI	-	우레테인 결합	18.6		PTMG250	MDI		우레테인 결합	22.9		-	-	-	-	-				DIBK /2.8	4.3	5	95	-	150
	함유량	85	15	-				50	50					-	-												
P-6	원료 조성	NISSO PB-G1000	MDI	-	우레테인 결합	18.6		PTMG250	MDI		우레테인 결합	22.9		-	-	-	-	-				노네인 /5.4	4.3	5	95	-	150
	함유량	85	15	-				50	50					-	-												
P-7	원료 조성	NISSO PB-G1000	MDI	-	우레테인 결합	18.6		PTMG250	MDI		우레테인 결합	22.9		-	-	-	-	-				노네인 /5.4	0.9	1	99	-	150
	함유량	85	15	-				50	50					-	-												
P-8	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	N-DiEt-Bu	우레테인 결합	19.3		PEG200	MDI		우레테인 결합	24.3		-	-	-	-	-				DIBK /2.8	0.7	1	99	-	160
	함유량	72	22	6				43	57					-	-												
P-9	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	DMBA	우레테인 결합	19.4		PEG200	MDI		우레테인 결합	24.3		-	-	-	-	-				DIBK /2.8	1.4	2	98	-	160
	함유량	72	22	6				43	57					-	-												
P-10	원료 조성	MMA	HEMA	TDMA	없음	20.6		PEG200	MDI		우레테인 결합	24.3		-	-	-	-	-				DIBK /2.8	35.0	50	50	-	460
	함유량	40	30	30				43	57					-	-												
P-11	원료 조성	MMA	HEMA	TDMA	없음	20.6		PEG200	MDI		우레테인 결합	24.3		-	-	-	-	-				DIBK /2.8	3.5	5	95	-	2100
	함유량	40	30	30				43	57					-	-												
P-12	원료 조성	MMA	HEMA	TDMA	없음	20.6		PEG200	MDI		우레테인 결합	24.3		-	-	-	-	-				DIBK /2.8	0.7	1	99	-	4200
	함유량	40	30	30				43	57					-	-												
P-13	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	DMBA	우레테인 결합	19.4		PEG200	MDI		우레테인 결합	24.3		PTMG250	MDI		우레테인 결합	22.9				DIBK /2.8	0.7	1	49	50	140
	함유량	72	22	6				43	57					50	50												

표 중 SP값의 단위는 $J^{1/2}/cm^{3/2}$이고, 저극성 구성 단위의 함유량은 전체 폴리머 중의 질량 비율(질량%)을 나타낸다. 함유량 및 폴리머의 질량비의 단위는 질량%이다. 결합 (I)로서는 결합 (I)를 포함하는 결합을 나타낸다.

[0542]

[0543] [표 1-2]

No.		복합 폴리머 입자																		분산매/ClogP값	저극성 구성 단위의 함유량	폴리머의 질량비		평균 입경 (nm)
		저극성 폴리머 (P1)						결합 (I)	SP값	고극성 폴리머 (P2)						결합 (I)	SP값				(P1)	(P2)	
		구성 성분								구성 성분													
P-14	원료 조성	NISSO PB-GI1000	트라이 포스겐	DMBA	-			카보네이트 결합	18.8	PEG200	트라이 포스겐	-				카보네이트 결합	25.0	DIBK /2.8	2.5	3	97	100
	함유량	84	9	7	-					67	33	-											
P-15	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	PEG200	-			유레테인 결합	22.8	PTMG250	MDI	-				유레테인 결합	22.9	DIBK /2.8	1.1	5	95	120
	함유량	22	46	32	-					50	50	-											
P-16	원료 조성	DURANOL-G3450J	MDI	PEG200	NISSO PB-GI1000			유레테인 결합 카보네이트 결합	23.3	PTMG250	MDI	-				유레테인 결합	22.9	DIBK /2.8	1.0	10	90	200
	함유량	20	36	34	10					50	50	-											
P-17	조성	아크릴산 다이메틸아미노에틸	HEA	LA	-			없음	21.0	PTMG250	MDI	-				유레테인 결합	22.9	DIBK /2.8	13.0	20	80	150
	함유량	35	35	30	-					50	50	-											
P-18	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	PEG200	-			유레테인 결합	22.8	MDI	PTMG250	DMBA				유레테인 결합	22.8	DIBK /2.8	2.2	10	90	170
	함유량	22	46	32	-					51	46	3											
P-19	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	PEG200	-			유레테인 결합	22.8	MDI	PTMG250	N-DiEt-Bu				유레테인 결합	22.8	DIBK /2.8	2.2	10	90	160
	함유량	22	46	32	-					50	45	5											
P-20	원료 조성	MMA	HEMA	TDMA	-			없음	20.6	PMDA	1,6-DAH	-				이미드 결합	29.4	DIBK /2.8	42.0	60	40	90
	함유량	40	30	30	-					65	35	-											
P-21	원료 조성	NISSO PB-G1000	MDI	-	-			유레테인 결합	18.6	m-XDI	1,6-HDT	PTMG250				유레테인 결합 싸이오유레테인 결합	22.8	DIBK /2.8	8.5	10	90	130
	함유량	85	15	-	-					43	4	53											
P-22	원료 조성	1,18-ODO	MDI	-	-			유레테인 결합	22.6	PTMG250	MDI	-				유레테인 결합	22.9	DIBK /2.8	4.5	10	90	120
	함유량	45	55	-	-					50	50	-											
P-23	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	PEG200	-			유레테인 결합	22.8	MDI	1,6-DAH	PTMG250				유레테인 결합 유레아 결합	23.1	DIBK /2.8	2.2	10	90	140
	함유량	22	46	32	-					55	7	38											
P-24	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	폴리올 P510	-			유레테인 결합 에스터 결합	20.6	PTMG250	MDI	-				유레테인 결합	22.9	DIBK /2.8	7.1	10	90	140
	함유량	31	29	40	-					50	50	-											
P-25	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	PEG200	-			유레테인 결합	22.8	HEA	-	-				없음	25.9	DIBK /2.8	2.2	10	90	140
	함유량	22	46	32	-					100	-	-											

표 중, SP값의 단위는 $J^{0.5}/cm^{1.5}$이고, 저극성 구성 단위의 함유량은 전체 폴리머 중의 질량 비율(질량%)을 나타낸다. 함유량 및 폴리머의 질량비의 단위는 질량%이다. 결합 (I)로서는 결합 (I)를 포함하는 결합을 나타낸다.

[0544]

[0545] [표 1-3]

No.		(복합)폴리머 입자 또는 폴리머 입자의 혼합물														분산매/ClogP값	저극성 구성 단위의 함유량	폴리머의 겔량비		평균 입경 (nm)
		저극성 폴리머 (P1)							고극성 폴리머 (P2)											
		구성 성분					결합 (I)	SP값	구성 성분					결합 (I)	SP값			(P1)	(P2)	
CP-1	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	DMBA	-		유레테인 결합	19.4	-		-			-	-	DIBK /2.8	72.0	100	0	60
	함유량	72	22	6	-				-		-									
CP-2	원료 조성	-	-	-	-		-	-	PEG200			MDI		유레테인 결합	24.3	DIBK /2.8	0.0	0	100	1200
	함유량	-	-	-	-				43			57								
CP-3	원료 조성	MA	LA	HEA	-		없음	20.3	HEA			-		없음	25.9	DIBK /2.8	4.0	5	95	150
	함유량	40	40	20	-				100			-								
CP-4	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	PPG700	1,4-BD		유레테인 결합	21.8	-			-		-	-	유테인 /4.9	56.0	100	0	50
	함유량	14	37	42	7				-			-								
CP-5	원료 조성	다이바이닐벤젠	MMA	스타이렌	-		없음	19.4	노닐페녹시폴리에틸렌 글라이콜아크릴레이트			스타이렌		없음	20.3	데칼린 /4.8	65.7	67	33	120
	함유량	2	78	20	-				80			20								
CP-6	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	DMBA	-		유레테인 결합	19.4	PEG200			MDI		유레테인 결합	24.3	DIBK /2.8	0.7	1	99	1200
	함유량	72	22	6	-				43			57								

표 중, SP값의 단위는 $J^{0.5}/cm^{1.5}$이고, 저극성 구성 단위의 함유량은 전체 폴리머 중의 질량 비율(질량%)을 나타낸다. 함유량 및 폴리머의 질량비의 단위는 질량%이다.
결합 (I)로서는 결합 (I)를 포함하는 결합을 나타낸다.

[0546]

[0547] [표 1-4]

No.		복합 폴리머 입자														분산매/ClogP값	저극성 구성 단위의 함유량	폴리머의 질량비		평균 입경 (nm)
		저극성 폴리머 (P1)					결합 (I)	SP값	고극성 폴리머 (P2)						결합 (I)	SP값			(P1)	(P2)	
		구성 성분							구성 성분												
P-26	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	PEG200	-	우레테인 결합	없음	22.8	D-400	TPDC	-	-	아마이드 결합	22.9	DIBK /2.8	2.2	10	90	200
	함유량	22	46	32	-				67	33	-	-							
P-27	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	PEG200	-	우레테인 결합	없음	22.8	PEG200	TPDC	-	-	에스터 결합	22.7	DIBK /2.8	4.4	20	80	140
	함유량	22	46	32	-				49	51	-	-							
P-28	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	PEG200	-	우레테인 결합	없음	22.8	PEG200	TPDC	D-400	-	에스터 결합 아마이드 결합	22.8	DIBK /2.8	4.4	20	80	170
	함유량	22	46	32	-				33	46	21	-							
P-29	원료 조성	KF-8021	-	-	-			16.3	NISSO PB-GI1000	MDI	PEG200	DMBA	우레테인 결합	23.0	DIBK /2.8	36.0	20	80	70
	함유량	100	-	-	-				20	49	25	6							
P-30	원료 조성	MMA	LMA	아크릴산 다이메틸 아미노에틸	-		없음	18.9	NISSO PB-GI1000	MDI	PEG200	DMBA	우레테인 결합	23.0	DIBK /2.8	24.0	20	80	70
	함유량	50	45	5	-				20	49	25	6							
P-31	원료 조성	AEHS	다이메틸 아크릴 아마이드	메크로모노머-1	-		없음	22.1	MDI	PEG200	PTMG250	DMBA	우레테인 결합	23.7	DIBK /2.8	6.0	20	80	180
	함유량	20	50	30	-				55	19	23	3							
P-32	원료 조성	AEHS	아크릴로 나이트릴	메크로모노머-1	-		없음	21.6	MDI	PEG200	PTMG250	DMBA	우레테인 결합	23.7	DIBK /2.8	9.9	33	67	150
	함유량	50	20	30	-				55	19	23	3							
P-33	원료 조성	NISSO PB-G1000	MDI	-	-	우레테인 결합		18.6	PTMG250	MDI	-	-	우레테인 결합	22.9	DIBK /2.8	80.8	95	5	40
	함유량	85	15	-	-				50	50	-	-							
P-34	원료 조성	NISSO PB-GI1000	MDI	DMBA	-	우레테인 결합		19.4	PEG600	MDI	-	-	우레테인 결합	23.0	MEK /0.9	21.6	30	70	70
	함유량	72	22	6	-				70	30	-	-							

표 중, SP값의 단위는 $J^{0.5}/cm^{1.5}$이고, 저극성 구성 단위의 함유량은 전체 폴리머 중의 질량 비율(질량%)을 나타낸다. 함유량 및 폴리머의 질량비의 단위는 질량%이다. 결합 (I)로서는 결합 (I)를 포함하는 결합을 나타낸다.

[0548]

[0549] <표의 약호>

[0550] 표 중, 구성 성분란 중의 "-"은 해당하는 구성 성분을 갖고 있지 않은 것을 나타낸다.

[0551] 표 중에 있어서 각 구성 성분을 유도하는 화합물을 이하에 나타낸다.

[0552] -식 (I-1)로 나타나는 구성 성분-

[0553] MDI: 다이페닐메테인다이아이소사이아네이트(후지필름 와코 준야쿠사제, SP값: 24.6)

[0554] 2,6-TDI: 2,6-톨릴렌다이아이소사이아네이트(시그마 알드리치사제, SP값: 25.4)

[0555] Hex-MDI: 다이사이클로헥실메테인-4,4'-다이아이소사이아네이트(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 21.0)

[0556] m-XDI: m-자일릴렌다이아이소사이아네이트(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 24.7)

[0557] -식 (I-2)로 나타나는 구성 성분-

[0558] 트라이포스겐: 도쿄 가세이 고교사제(단분자로서의 SP값: 30.3)

[0559] TPDC: 테레프탈산 다이클로라이드(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 27.7(아마이드 결합), 23.6(에스터 결합))

[0560] -식 (I-3A)로 나타나는 구성 성분-

[0561] N-DiEt-Bu: N-뷰틸-다이에탄올아민(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 20.9)

[0562] DMBA: 2,2-비스(하이드록시메틸)뷰티르산(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 23.7(유레테인 결합), 21.4(카보네이트 결합))

[0563] 1,18-ODO: 1,18-옥타데케인다이올(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 20.2)

[0564] 1,6-HDT: 1,6-헥세인다이싸이올(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 23.6)

[0565] 1,4-BD: 1,4-뷰테인다이올(후지필름 와코 준야쿠사제, SP값: 25.1)

[0566] -식 (I-3B)로 나타나는 구성 성분-

[0567] PEG200: 폴리에틸렌글라이콜(수평균 분자량 200, 후지필름 와코 준야쿠사제, SP값: 24.0(유레테인 결합), 22.4(카보네이트 결합), 21.8(에스터 결합))

[0568] PEG600: 폴리에틸렌글라이콜(수평균 분자량 600, 후지필름 와코 준야쿠사제, SP값: 22.3)

[0569] PEG700: 폴리에틸렌글라이콜(수평균 분자량 700, 후지필름 와코 준야쿠사제, SP값: 20.1)

[0570] PTMG250: 폴리테트라메틸렌글라이콜(수평균 분자량 250, SIGMA-Aldrich사제, SP값: 21.1)

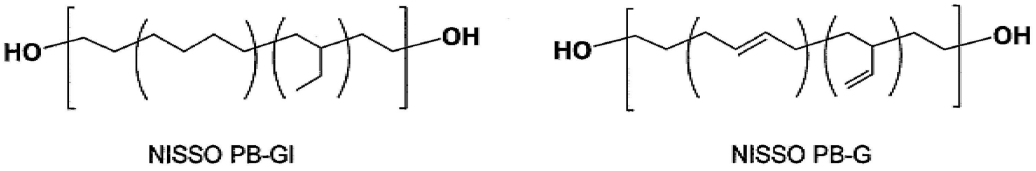
[0571] -식 (I-3C)로 나타나는 구성 성분-

[0572] NISSO PB-GI 1000: 수소화 액상 폴리뷰타다이엔다이올(상품명, 수평균 분자량 1400, 닛폰 소다사제, SP값: 17.5(유레테인 결합), 17.3(카보네이트 결합))이며, 그 구조를 하기에 나타낸다.

[0573] NISSO PB-G 3000: 수소화 액상 폴리뷰타다이엔다이올(상품명, 수평균 분자량 3000, 닛폰 소다사제, SP값: 17.4)이며, 그 구조를 하기에 나타낸다.

[0574] NISSO PB-G 1000: 액상 폴리뷰타다이엔다이올(상품명, 수평균 분자량 1500, 닛폰 소다사제, SP값: 17.8)이며, 그 구조를 하기에 나타낸다.

[0575] [화학식 14]



NISSO PB-GI NISSO PB-G

[0576]

[0577] -식 (I-3)으로 나타나는 구성 성분-

[0578] 폴리올 P510: 폴리에스터다이올(수평균 분자량 510, 구레하사제, SP값: 20.0)

[0579] DURANOL-G3450J: 폴리카보네이트다이올(수평균 분자량 800, 아사히 가세이사제, SP값: 22.8)

[0580] -식 (I-5)로 나타나는 카복실산 이무수물-

[0581] PMDA: 벤젠-1,2,4,5-테트라카복실산 무수물(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 31.6(이미드 결합))

[0582] -식 (I-4)로 나타나는 구성 성분-

[0583] 1,6-DAH: 1,6-헥세인다이아민(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 22.7(유레아 결합))

[0584] D-400: 상품명 JEFFAMINE(등록 상표) D-400(HUNTSMAN사제, SP값: 20.6(아마이드 결합) 프로필렌글라이콜다이아민)

[0585] -식 (I-6)으로 나타나는 구성 성분을 유도하는 다이아민 화합물-

[0586] 1,6-DAH: 1,6-헥세인다이아민(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 25.4(이미드 결합))

[0587] -(메트)아크릴 화합물 (M1) 유래의 구성 성분-

[0588] MMA: 메타크릴산 메틸(후지필름 와코 준야쿠사제, SP값: 19.4)

[0589] HEMA: 메타크릴산 2-하이드록시에틸(후지필름 와코 준야쿠사제, SP값: 24.2)

[0590] TDMA: 메타크릴산 트라이데실(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 18.5)

[0591] LMA: 메타크릴산 도데실(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 18.5)

[0592] 아크릴산 다이메틸아미노에틸(후지필름 와코사제, SP값: 18.1)

[0593] HEA: 아크릴산 2-하이드록시에틸(후지필름 와코 준야쿠사제, SP값: 25.9)

[0594] LA: 아크릴산 도데실(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 18.8)

[0595] 노닐페녹시폴리에틸렌글라이콜아크릴레이트: (수평균 분자량 462, 히타치 가세이사제, SP값: 20.6)

[0596] MA: 메타크릴산(후지필름 와코 준야쿠사제, SP값: 19.6)

[0597] AEHS: 석신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)(도쿄 가세이 고교사제, SP값: 21.8)

[0598] 다이메틸아크릴아마이드: (후지필름 와코사제, SP값: 24.2)

[0599] 아크릴로나이트릴: (후지필름 와코사제, SP값: 25.3)

[0600] 매크로모노머 1: 합성예 38, 메타크릴산 메틸/메타크릴산 도데실=28/72질량% 공중합체의 말단 메타크릴로일기 함유 매크로모노머(SP값: 18.7)

[0601] -(메트)아크릴 화합물 (M1) 이외의 바이닐계 모노머-

[0602] 스타이렌: (후지필름 와코 준야쿠사제, SP값: 19.3)

[0603] 다이바이닐벤젠: (후지필름 와코 준야쿠사제, SP값: 20.5)

[0604] KF-8021: (신에쓰 가가쿠 고교 주식회사제, SP값: 16.3(오기쓰법), 양 말단 아미노 변성 실리콘)

[0605] -분산매-

[0606] DIBK: 다이아이소뷰틸케톤, MEK: 메틸에틸케톤

[0607] 2. 황화물계 무기 고체 전해질의 합성

[0608] [합성예 A]

[0609] 황화물계 무기 고체 전해질은, T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp 231-235, 및 A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp 872-873의 비특허문헌을 참고로 하여 합성했다.

[0610] 구체적으로는, 아르곤 분위기하(노점 -70℃)의 글로브 박스 내에서, 황화 리튬(Li_2S, Aldrich사제, 순도>99.98%) 2.42g 및 오황화 이인(P_2S_5, Aldrich사제, 순도>99%) 3.90g을 각각 칭량하여, 마노제 유발에 투입하고, 마노제 유봉을 이용하여, 5분간 혼합했다. Li_2S 및 P_2S_5의 혼합비는, 몰비로 Li_2S:P_2S_5=75:25로 했다.

[0611] 이어서, 지르코니아제 45mL 용기(프리츠사제)에, 직경 5㎜의 지르코니아 비즈를 66g 투입하고, 상기의 황화 리튬과 오황화 이인의 혼합물 전량을 투입하여, 아르곤 분위기하에서 용기를 완전히 밀폐했다. 프리츠사제 유성 볼 밀 P-7(상품명, 프리츠사제)에 용기를 세팅하고, 온도 25℃에서, 회전수 510rpm으로 20시간 메커니컬 밀링을 행함으로써, 황색 분체의 황화물계 무기 고체 전해질(Li-P-S계 유리, 이하, LPS라고 표기하는 경우가 있다.) 6.20g을 얻었다. Li-P-S계 유리의 입자경은 15㎛였다.

[0612] [실시예 1]

[0613] 실시예 1에서는, 조제한 복합 폴리머 입자 분산액 P-1~P-34 및 CP-1~CP-6을 이용하고, 무기 고체 전해질 함유 조성물 및 전고체 이차 전지용 시트를 제작하여, 그 특성을 평가했다.

[0614] <무기 고체 전해질 함유 조성물의 조제>

[0615] 지르코니아제 45mL 용기(프리츠사제)에, 직경 5mm의 지르코니아 비즈를 60g 투입하고, 상기 합성예 A에서 합성한 LPS 또는 LLZ 4.85g, 표 2에 나타내는 복합 폴리머 입자 분산액 0.05g(고형분 질량), 및 표 2에 나타내는 분산매를 16.0g 투입했다. 그 후에, 이 용기를 프리츠사제 유성 볼 밀 P-7(상품명)에 세팅했다. 온도 25℃, 회전수 150rpm으로 10분간 혼합하여, 무기 고체 전해질 함유 조성물 S-1~C-15 및 SS-1~SS-6을 각각 조제했다.

[0616] [표 2]

No.	무기 고체 전해질		복합 폴리머 입자 분산액		분산매
		함유량*	No.	함유량*	
S-1	Li-P-S	99	P-1	1	DIBK
S-2	Li-P-S	99	P-2	1	DIBK
S-3	Li-P-S	99	P-3	1	DIBK
S-4	Li-P-S	99	P-4	1	DIBK
S-5	Li-P-S	99	P-5	1	DIBK
S-6	Li-P-S	99	P-6	1	DIBK
S-7	Li-P-S	99	P-7	1	DIBK
S-8	Li-P-S	99	P-8	1	DIBK
S-9	Li-P-S	99	P-9	1	DIBK
S-10	Li-P-S	99	P-10	1	DIBK
S-11	Li-P-S	99	P-11	1	DIBK
S-12	Li-P-S	99	P-12	1	DIBK
S-13	Li-P-S	99	P-13	1	DIBK
S-14	Li-P-S	99	P-14	1	DIBK
S-15	LLZ	99	P-13	1	DIBK
SS-1	Li-P-S	99	CP-1	1	DIBK
SS-2	Li-P-S	99	CP-2	1	DIBK
SS-3	Li-P-S	99	CP-3	1	DIBK
SS-4	Li-P-S	99	CP-4	1	DIBK
SS-5	Li-P-S	99	CP-5	1	DIBK
SS-6	Li-P-S	99	CP-6	1	DIBK

함유량은 무기 고체 전해질 함유 조성물의 고형분 중 비율(질량%)을 나타낸다.

[0617]

[0618] <표의 약호>

[0619] Li-P-S: 합성예 A에서 합성한 LPS

[0620] LLZ: $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

[0621] DIBK: 다이아이소뷰틸케톤

[0622] <정극용 조성물의 조제>

[0623] 지르코니아제 45mL 용기(프리츠사제)에, 직경 5mm의 지르코니아 비즈를 60g 투입하고, 합성예 A에서 합성한 LPS 또는 LLZ를 1.7g, 및, 분산매로서 헵테인 12.3g(총량)을 투입했다. 프리츠사제 유성 볼 밀 P-7(상품명)에 이 용기를 세팅하여, 25℃에서, 회전수 200pm으로 30분간 교반했다. 그 후, 이 용기에, 정극 활물질로서 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(NMC, Aldrich사제) 또는 $LiCoO_2$(LCO, Aldrich사제)를 8.0g, 도전 조제로서 아세틸렌 블랙(AB)을 0.2g, 표 3에 나타내는 복합 폴리머 입자 분산액을 고형분 상당으로 0.1g 투입하여, 유성 볼 밀 P-7에 용기를 세팅하고, 온도 25℃, 회전수 200rpm으로 30분간 혼합을 계속하여, 정극용 조성물(슬러리) C-1~C-41을 각각 조제했다.

[0624] <부극용 조성물의 조제>

[0625] 지르코니아제 45mL 용기(프리츠사제)에, 직경 5㎜의 지르코니아 비즈를 60g 투입하고, 합성예 A에서 합성한 LPS 또는 LLZ를 4.0g, 표 3에 나타내는 복합 폴리머 입자 분산액 0.09g(고형분 질량), 및 분산매로서 헵테인을 22g(총량) 투입했다. 프리츠사제 유성 볼 밀 P-7(상품명)에 이 용기를 세팅하여, 온도 25℃, 회전수 300pm으로 60분간 혼합했다. 그 후, 표 3에 나타내는 활물질 4.0g, 도전 조제로서 아세틸렌 블랙(덴카사제) 0.6g을 투입하여, 동일하게, 유성 볼 밀 P-7에 용기를 세팅하고, 온도 25℃, 회전수 100rpm으로 10분간 혼합하여, 부극용 조성물 A-1~A-43을 각각 조제했다.

[0626] [표 3-1]

	No.	활물질		무기 고체 전해질		복합 폴리머 입자 분산액		도전 조제	
			함유량*		함유량*	No.	함유량*		함유량*
부극용 조성물 또는 전고체 이차 전지용 부극 시트	A-1	Si	46	Li-P-S	46	P-1	1	AB	7
	A-2	Si	46	Li-P-S	46	P-2	1	AB	7
	A-3	Si	46	Li-P-S	46	P-3	1	AB	7
	A-4	Si	46	Li-P-S	46	P-4	1	AB	7
	A-5	Si	46	Li-P-S	46	P-5	1	AB	7
	A-6	Si	46	Li-P-S	46	P-6	1	AB	7
	A-7	Si	46	Li-P-S	46	P-7	1	AB	7
	A-8	Si	46	Li-P-S	46	P-8	1	AB	7
	A-9	Si	46	Li-P-S	46	P-9	1	AB	7
	A-10	Si	46	Li-P-S	46	P-10	1	AB	7
	A-11	Si	46	Li-P-S	46	P-11	1	AB	7
	A-12	Si	46	Li-P-S	46	P-12	1	AB	7
	A-13	Si	46	Li-P-S	46	P-13	1	AB	7
	A-14	Sn	46	Li-P-S	46	P-13	1	AB	7
	A-15	SiO	46	Li-P-S	46	P-13	1	AB	7
	A-16	흑연	46	Li-P-S	46	P-13	1	AB	7
	A-17	Si	46	LLZ	46	P-15	1	AB	7
	A-18	Si	46	Li-P-S	46	P-14	1	AB	7
	A-19	Si	46	Li-P-S	46	CP-1	1	AB	7
	A-20	Si	46	Li-P-S	46	CP-2	1	AB	7
	A-21	Si	46	Li-P-S	46	CP-3	1	AB	7
	A-22	Si	46	Li-P-S	46	CP-4	1	AB	7
	A-23	Si	46	Li-P-S	46	CP-5	1	AB	7
	A-24	Si	46	Li-P-S	46	CP-6	1	AB	7
	A-25	Si	46	Li-P-S	46	P-16	1	AB	7
	A-26	Si	46	Li-P-S	46	P-17	1	AB	7
	A-27	Si	46	Li-P-S	46	P-18	1	AB	7
	A-28	Si	46	Li-P-S	46	P-19	1	AB	7
	A-29	Si	46	Li-P-S	46	P-20	1	AB	7
	A-30	Si	46	Li-P-S	46	P-21	1	AB	7
	A-31	Si	46	Li-P-S	46	P-22	1	AB	7
	A-32	Si	46	Li-P-S	46	P-23	1	AB	7
	A-33	Si	46	Li-P-S	46	P-24	1	AB	7
	A-34	Si	46	Li-P-S	46	P-25	1	AB	7
	A-35	Si	46	Li-P-S	46	P-26	1	AB	7
	A-36	Si	46	Li-P-S	46	P-27	1	AB	7
	A-37	Si	46	Li-P-S	46	P-28	1	AB	7
	A-38	Si	46	Li-P-S	46	P-29	1	AB	7
	A-39	Si	46	Li-P-S	46	P-30	1	AB	7
	A-40	Si	46	Li-P-S	46	P-31	1	AB	7
	A-41	Si	46	Li-P-S	46	P-32	1	AB	7
	A-42	Si	46	Li-P-S	46	P-33	1	AB	7
	A-43	Si	46	Li-P-S	46	P-34	1	AB	7

함유량은 무기 고체 전해질 함유 조성물의 고형분 중 비율(질량%)을 나타낸다.

[0627]

[0628] [표 3-2]

	No.	활물질		무기 고체 전해질		복합 폴리머 입자 분산액		도전 조제	
			함유량*		함유량*	No.	함유량*		함유량*
정극용 조성물 또는 전고체 이차 전지용 정극 시트	C-1	NMC	80	Li-P-S	17	P-1	1	AB	2
	C-2	NMC	80	Li-P-S	17	P-2	1	AB	2
	C-3	NMC	80	Li-P-S	17	P-3	1	AB	2
	C-4	NMC	80	Li-P-S	17	P-4	1	AB	2
	C-5	NMC	80	Li-P-S	17	P-5	1	AB	2
	C-6	NMC	80	Li-P-S	17	P-6	1	AB	2
	C-7	NMC	80	Li-P-S	17	P-7	1	AB	2
	C-8	NMC	80	Li-P-S	17	P-8	1	AB	2
	C-9	NMC	80	Li-P-S	17	P-9	1	AB	2
	C-10	NMC	80	Li-P-S	17	P-10	1	AB	2
	C-11	NMC	80	Li-P-S	17	P-11	1	AB	2
	C-12	NMC	80	Li-P-S	17	P-12	1	AB	2
	C-13	NMC	80	Li-P-S	17	P-13	1	AB	2
	C-14	LCO	80	Li-P-S	17	P-13	1	AB	2
	C-15	NMC	80	LLZ	17	P-15	1	AB	2
	C-16	NMC	80	Li-P-S	17	P-14	1	AB	2
	C-17	NMC	80	Li-P-S	17	CP-1	1	AB	2
	C-18	NMC	80	Li-P-S	17	CP-2	1	AB	2
	C-19	NMC	80	Li-P-S	17	CP-3	1	AB	2
	C-20	NMC	80	Li-P-S	17	CP-4	1	AB	2
	C-21	NMC	80	Li-P-S	17	CP-5	1	AB	2
	C-22	NMC	80	Li-P-S	17	CP-6	1	AB	2
	C-23	NMC	80	Li-P-S	17	P-16	1	AB	2
	C-24	NMC	80	Li-P-S	17	P-17	1	AB	2
	C-25	NMC	80	Li-P-S	17	P-18	1	AB	2
	C-26	NMC	80	Li-P-S	17	P-19	1	AB	2
	C-27	NMC	80	Li-P-S	17	P-20	1	AB	2
	C-28	NMC	80	Li-P-S	17	P-21	1	AB	2
	C-29	NMC	80	Li-P-S	17	P-22	1	AB	2
	C-30	NMC	80	Li-P-S	17	P-23	1	AB	2
	C-31	NMC	80	Li-P-S	17	P-24	1	AB	2
	C-32	NMC	80	Li-P-S	17	P-25	1	AB	2
	C-33	NMC	80	Li-P-S	17	P-26	1	AB	2
	C-34	NMC	80	Li-P-S	17	P-27	1	AB	2
	C-35	NMC	80	Li-P-S	17	P-28	1	AB	2
	C-36	NMC	80	Li-P-S	17	P-29	1	AB	2
	C-37	NMC	80	Li-P-S	17	P-30	1	AB	2
	C-38	NMC	80	Li-P-S	17	P-31	1	AB	2
	C-39	NMC	80	Li-P-S	17	P-32	1	AB	2
	C-40	NMC	80	Li-P-S	17	P-33	1	AB	2
	C-41	NMC	80	Li-P-S	17	P-34	1	AB	2

함유량은 무기 고체 전해질 함유 조성물의 고형분 중 비율(질량%)을 나타낸다.

[0629]

[0630] <표의 약호>

[0631] Si: 규소(Aldrich사제)

[0632] Sn: 주석(Aldrich사제)

[0633] SiO: 산화 규소(Aldrich사제)

[0634] NMC: $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(Aldrich사제)

[0635] LCO: $LiCoO_2$(Aldrich사제)

[0636] Li-P-S: 합성예 A에서 합성한 LPS

[0637] LLZ: $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

[0638] AB: 아세틸렌 블랙(덴카사제)

[0639] <전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트의 제작>

[0640] 상기에서 얻어진 각 무기 고체 전해질 함유 조성물을 두께 20㎛의 알루미늄박 상에 베이커식 애플리케이터(상품명: SA-201, 테스터 산교사제)를 이용하여 도포하고(단위 면적당 중량을 표 4-1에 나타낸다), 80℃에서 2시간 가열하여, 무기 고체 전해질 함유 조성물을 건조(분산매를 제거)시켰다. 그 후, 히트 프레스기를 이용하여, 120℃의 온도 및 40MPa의 압력으로 10초간, 건조시킨 무기 고체 전해질 함유 조성물을 가열 및 가압하여, 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트 S-1~S-15 및 SS-1~SS-6을 각각 제작했다. 고체 전해질층의 막두께는 50㎛였다.

[0641] <전고체 이차 전지용 정극 시트의 제작>

[0642] 상기에서 얻어진 각 정극용 조성물을 두께 20㎛의 알루미늄박 상에 베이커식 애플리케이터(상품명: SA-201)를 이용하여 도포하고(단위 면적당 중량을 표 4-1 및 표 4-2에 나타낸다), 80℃에서 1시간 가열하며, 추가로 110℃에서 1시간 가열하여, 정극용 조성물을 건조(분산매를 제거)했다. 그 후, 히트 프레스기를 이용하여, 건조시킨 정극용 조성물을, 25℃에서 가압(10MPa, 1분)하여, 막두께 80㎛의 정극 활물질층을 갖는 전고체 이차 전지용 정극 시트 C-1~C-41을 각각 제작했다.

[0643] <전고체 이차 전지용 부극 시트의 제작>

[0644] 상기에서 얻어진 각 부극용 조성물을 두께 20㎛의 구리박 상에 베이커식 애플리케이터(상품명: SA-201)를 이용하여 도포하고(단위 면적당 중량을 표 4-1 및 표 4-2에 나타낸다), 80℃에서 1시간 가열하며, 추가로 110℃에서 1시간 가열하여, 부극용 조성물을 건조(분산매를 제거)시켰다. 그 후, 히트 프레스기를 이용하여, 건조시킨 부극용 조성물을 25℃에서 가압(10MPa, 1분)하고, 막두께 70㎛의 부극 활물질층을 갖는 전고체 이차 전지용 부극 시트 A-1~A-43을 각각 제작했다.

[0645] <고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 부극 시트의 제작>

[0646] 이어서, 표 4-1 및 표 4-2(합하여 표 4라고 한다)에 나타내는 각 전고체 이차 전지용 부극 시트의 부극 활물질층 상에, 표 4-1 및 표 4-2의 "고체 전해질층"란에 나타내는 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트를, 고체 전해질층이 부극 활물질층에 접하도록 중첩하고, 프레스기를 이용하여 온도 120℃, 가압력 40MPa로 1분간 가압함으로써, 막두께 50㎛의 고체 전해질층을 구비한 전고체 이차 전지용 부극 시트를 각각 제작했다. 부극 활물질층의 막두께는 60㎛였다.

[0647] <전고체 이차 전지의 제조>

[0648] 제작한, 고체 전해질층을 구비한 각 전고체 이차 전지용 부극 시트(전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트의 알루미늄박은 박리 완료)를 직경 14.5mm의 원판상으로 잘라내고, 도 2에 나타내는 바와 같이, 스페이서와 와셔(도 2에 있어서 도시하지 않음)를 도입한 스테인리스제의 2032형 코인 케이스(11)에 넣었다. 이어서, 이 고체 전해질층상에, 표 4의 "정극 활물질층"란에 나타내는 전고체 이차 전지용 정극 시트로부터 직경 14.0mm로 펀칭한 전고체 이차 전지용 정극 시트편을 중첩하여 전고체 이차 전지용 적층체(12)(구리박-부극 활물질층-고체 전해질층-정극 활물질층-알루미늄박으로 이루어지는 적층체)를 형성했다. 그 후, 2032형 코인 케이스(11)를 폐쇄함으로써, 도 2에 나타내는 코인형 전고체 이차 전지 No. 1~28을 각각 제조했다. 부극 활물질층, 고체 전해질층 및 정극 활물질층의 최종적인 막두께를 표 4-1 및 표 4-2에 나타낸다. 이와 같이 하여 제조한 코인형 전고체 이차 전지(13)는 도 1에 나타내는 층 구성을 갖는다.

[0649] <평가 1: 전지 성능(저항)>

[0650] 전고체 이차 전지 No. 1~47의 전지 성능(전지 전압)으로서, 그 저항을 측정하고, 평가했다.

[0651] 각 전고체 이차 전지의 저항을, 충방전 평가 장치: TOSCAT-3000(상품명, 도요 시스템사제)에 의하여, 평가했다. 구체적으로는, 각 전고체 이차 전지를, 각각, 25℃의 환경하에서, 전류 밀도 0.1mA/cm^2로 전지 전압이 4.2V에 도달할 때까지 충전했다. 그 후, 전류 밀도 0.2mA/cm^2로 전지 전압이 2.5V에 도달할 때까지 방전했다. 이 충전 1회와 방전 1회를 충방전 1사이클로 하여 반복하고 2사이클 충방전하여, 2사이클째의 5mAh/g(활물질 질량 1g당의 전기량) 방전 후의 전지 전압을 판독했다. 이 전지 전압이 하기 평가 랭크 중 어느 것에 포함되는지에 따라, 전고체 이차 전지의 저항을 평가했다. 전지 전압이 높을수록 저저항인 것을 나타낸다. 본 시험에 있어서, 평가 랭크가 높을수록 전지 성능이 우수하다.

[0652] -평가 랭크-

[0653] 8: 4.1V 이상

[0654] 7: 4.0V 이상, 4.1V 미만

[0655] 6: 3.9V 이상, 4.0V 미만

[0656] 5: 3.7V 이상, 3.9V 미만

[0657] 4: 3.5V 이상, 3.7V 미만

[0658] 3: 3.2V 이상, 3.5V 미만

[0659] 2: 2.5V 이상, 3.2V 미만

[0660] 1: 충방전할 수 없음

[0661] <평가 2: 결착성(전극 부서지기 쉬움)>

[0662] 제작한 각 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트 S-1~S-15 및 SS-1~SS-6을 폭 3cm×길이 14cm의 직사각형상으로 잘라냈다. 잘라낸 시트를, 원통형 맨드릴 시험기(상품 코드 056, 맨드릴 직경 10mm, Allgood사제)를 이용하여, 일본 산업 규격(JIS) K5600-5-1(내굴곡성(원통형 맨드릴: 타입 2의 시험 장치를 이용한 시험), 국제 표준 규격(ISO) 1519와 동 시험.)에 따라, 굴곡시켰다. 또한, 시험편은 그 고체 전해질층을 맨드릴과는 반대 측(기재를 맨드릴 측)에, 폭방향을 맨드릴의 축선과 평행하게, 세팅했다.

[0663] 굴곡 후, 굴곡 부분을 포함하는 폭 3cm×길이 8cm(굴곡 부분을 중심으로 하여 각 단부 측을 향하여 4cm까지의 영역)의 범위를 육안으로 관찰하여 결함의 발생 상태를 조사했다. 고체 전해질층에 손상, 균열 혹은 금, 또는 고체 전해질층의 알루미늄박으로부터의 박리를 확인할 수 있었던 경우를 결함 발생으로 하고, 발생한 결함 부분의 면적을 고체 전해질층의 표면적으로 환산한 면적(투영 면적)으로서 구했다. 관측 대상으로 한 면적(폭 3cm×길이 8cm)에 대한, 얻어진 결함 부분의 총면적의 비율을 구하고, 이 비율(결함의 발생 상태)을 하기 평가 랭크에 적용시켜, 고체 전해질층의 결착성을 평가했다. 본 시험에 있어서, 평가 랭크가 높을수록 전지 성능이 우수하다.

[0664] -평가 랭크-

[0665] 8: 0%(결함을 전혀 확인할 수 없다)

[0666] 7: 0% 초과 10% 이하

[0667] 6: 10% 초과 20% 이하

[0668] 5: 20% 초과 30% 이하

[0669] 4: 30% 초과 40% 이하

[0670] 3: 40% 초과 50% 이하

[0671] 2: 50% 초과 60% 이하

[0672] 1: 60% 초과

[0673] <평가 3: 굴곡 시험 후의 사이클 특성(수명)>

[0674] 상기 평가 2 "결착성 시험"에 준거하여 상술한 맨드릴 시험을 행한 각 전고체 이차 전지용 고체 전해질 시트를 이용하여, 실시예 1과 동일하게 하여 제조한 전고체 이차 전지에 대하여, 방전 용량 유지율을 충방전 평가 장치 TOSCAT-3000(상품명, 도요 시스템사제)에 의하여 측정했다.

[0675] 구체적으로는, 각 전고체 이차 전지를, 각각, 25℃의 환경하에서, 전류 밀도 0.1mA/cm^2로 전지 전압이 3.6V에 도달할 때까지 충전했다. 그 후, 전류 밀도 0.1mA/cm^2로 전지 전압이 2.5V에 도달할 때까지 방전했다. 이 충전 1회와 방전 1회를 충방전 1사이클로 하고, 동일한 조건으로 충방전을 3사이클 반복하여, 초기화했다. 그 후, 상기 충방전 사이클을 반복하여 행하고, 충방전 사이클을 행할 때마다 각 전고체 이차 전지의 방전 용량을, 충방전 평가 장치: TOSCAT-3000(상품명)에 의하여, 측정했다.

[0676] 초기화 후의 충방전 1사이클째의 방전 용량(초기 방전 용량)을 100%로 했을 때에, 방전 용량 유지율(초기 방전

용량에 대한 방전 용량)이 80%에 도달했을 때의 충방전 사이클수가, 하기 평가 랭크 중 어느 것에 포함되는지에 따라, 전지 성능(사이클 특성)을 평가했다. 본 시험에 있어서, 평가 랭크가 높을수록, 전지 성능(사이클 특성)이 우수하고, 충방전을 복수 회 반복해도(장기의 사용에 있어서도) 초기의 전지 성능을 유지할 수 있다.

[0677] 또한, 전고체 이차 전지 No. 1~22, 29~47의 초기 방전 용량은, 모두, 전고체 이차 전지로서 기능하는 데 충분한 값을 나타냈다.

[0678] -평가 랭크-

[0679] 8: 500사이클 이상

[0680] 7: 300사이클 이상, 500사이클 미만

[0681] 6: 200사이클 이상, 300사이클 미만

[0682] 5: 150사이클 이상, 200사이클 미만

[0683] 4: 80사이클 이상, 150사이클 미만

[0684] 3: 40사이클 이상, 80사이클 미만

[0685] 2: 20사이클 이상, 40사이클 미만

[0686] 1: 20사이클 미만

[0687] [표 4-1]

No.	정극 활물질층			고체 전해질층			부극 활물질층			성능			비고
	시트 No.	단위 면적당 중량 (mg/cm^2)	막두께 (μm)	시트 No.	단위 면적당 중량 (mg/cm^2)	막두께 (μm)	시트 No.	단위 면적당 중량 (mg/cm^2)	막두께 (μm)	저항	결착성	사이클 특성	
1	C-1	20	58	S-1	7	30	A-1	3.3	20	5	4	4	본 발명
2	C-2	20	58	S-2	7	30	A-2	3.3	20	5	4	3	본 발명
3	C-3	20	58	S-3	7	30	A-3	3.3	20	5	4	4	본 발명
4	C-4	20	58	S-4	7	30	A-4	3.3	20	3	4	4	본 발명
5	C-5	20	58	S-5	7	30	A-5	3.3	20	7	7	7	본 발명
6	C-6	20	58	S-6	7	30	A-6	3.3	20	7	5	5	본 발명
7	C-7	20	58	S-7	7	30	A-7	3.3	20	7	6	6	본 발명
8	C-8	20	58	S-8	7	30	A-8	3.3	20	8	7	7	본 발명
9	C-9	20	58	S-9	7	30	A-9	3.3	20	8	8	8	본 발명
10	C-10	20	58	S-10	7	30	A-10	3.3	20	5	6	5	본 발명
11	C-11	20	58	S-11	7	30	A-11	3.3	20	5	4	4	본 발명
12	C-12	20	58	S-12	7	30	A-12	3.3	20	4	2	2	본 발명
13	C-13	20	58	S-13	7	30	A-13	3.3	20	8	7	8	본 발명
14	C-13	20	58	S-13	7	30	A-14	10	30	8	7	8	본 발명
15	C-13	20	58	S-13	7	30	A-15	4.2	22	8	7	8	본 발명
16	C-13	20	58	S-13	7	30	A-16	21	60	8	7	8	본 발명
17	C-15	20	58	S-15	7	30	A-17	3.3	20	7	7	7	본 발명
18	C-14	20	60	S-13	7	30	A-13	3.3	20	8	7	7	본 발명
19	C-16	20	58	S-14	7	30	A-18	3.3	20	6	6	7	본 발명
20	C-21	20	58	SS-5	7	30	A-9	3.3	20	7	1	5	본 발명
21	C-21	20	58	S-9	7	30	A-23	3.3	20	6	4	4	본 발명
22	C-9	20	58	SS-5	7	30	A-23	3.3	20	5	1	4	본 발명
23	C-17	20	58	SS-1	7	30	A-19	3.3	20	3	1	1	비교예
24	C-18	20	58	SS-2	7	30	A-20	3.3	20	4	1	1	비교예
25	C-19	20	58	SS-3	7	30	A-21	3.3	20	1	1	1	비교예
26	C-20	20	58	SS-4	7	30	A-22	3.3	20	2	1	1	비교예
27	C-21	20	58	SS-5	7	30	A-23	3.3	20	2	1	1	비교예
28	C-22	20	58	SS-6	7	30	A-24	3.3	20	4	1	1	비교예

[0688]

[0689] [표 4-2]

No.	정극 활물질층			고체 전해질층			부극 활물질층			성능			비고
	시트 No.	단위 면적당 중량 (mg/cm^2)	막두께 (μm)	시트 No.	단위 면적당 중량 (mg/cm^2)	막두께 (μm)	시트 No.	단위 면적당 중량 (mg/cm^2)	막두께 (μm)	저항	결착성	사이클 특성	
29	C-23	20	58	S-13	7	30	A-25	3.3	20	6	7	6	본 발명
30	C-24	20	58	S-13	7	30	A-26	3.3	20	5	7	4	본 발명
31	C-25	20	58	S-13	7	30	A-27	3.3	20	7	7	8	본 발명
32	C-26	20	58	S-13	7	30	A-28	3.3	20	7	7	8	본 발명
33	C-27	20	58	S-13	7	30	A-29	3.3	20	8	7	8	본 발명
34	C-28	20	58	S-13	7	30	A-30	3.3	20	5	7	5	본 발명
35	C-29	20	58	S-13	7	30	A-31	3.3	20	5	7	5	본 발명
36	C-30	20	58	S-13	7	30	A-32	3.3	20	6	7	6	본 발명
37	C-31	20	58	S-13	7	30	A-33	3.3	20	6	7	6	본 발명
38	C-32	20	58	S-13	7	30	A-34	3.3	20	4	7	3	본 발명
39	C-33	20	58	S-13	7	30	A-35	3.3	20	4	7	5	본 발명
40	C-34	20	58	S-13	7	30	A-36	3.3	20	5	7	4	본 발명
41	C-35	20	58	S-13	7	30	A-37	3.3	20	6	7	6	본 발명
42	C-36	20	58	S-13	7	30	A-38	3.3	20	5	7	4	본 발명
43	C-37	20	58	S-13	7	30	A-39	3.3	20	4	7	5	본 발명
44	C-38	20	58	S-13	7	30	A-40	3.3	20	8	7	8	본 발명
45	C-39	20	58	S-13	7	30	A-41	3.3	20	8	7	8	본 발명
46	C-40	20	60	S-4	7	30	A-42	3.3	20	3	4	2	본 발명
47	C-41	20	58	S-13	7	30	A-43	3.3	20	3	7	5	본 발명

[0690]

[0691] 표 4-1 및 표 4-2에 나타내는 결과로부터 다음의 것을 알 수 있다.

[0692] 즉, 본 발명에서 규정하는 복합 폴리머 입자를 함유하지 않는 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 구성층 중의 고체 입자의 결착성이 뒤떨어진다. 이와 같은 무기 고체 전해질 함유 조성물로 모든 구성층을 형성한 전고체 이차 전지는 저항 및 사이클 특성이 충분하지 않았다.

[0693] 이에 대하여, 본 발명에서 규정하는 복합 폴리머 입자를 함유하는 무기 고체 전해질 함유 조성물은, 전고체 이차 전지의 구성층의 형성에 이용함으로써, 얻어지는 전고체 이차 전지용 시트의 구성층에 대하여 결함의 발생을 억제할 수 있다. 이 무기 고체 전해질 함유 조성물을 구성층의 적어도 1층, 바람직하게는 3층 모든 형성에 이용함으로써, 얻어지는 전고체 이차 전지에 대하여 저항의 저감과 사이클 특성의 향상을 실현할 수 있는 것을 알 수 있다. 특히, 저극성 구성 단위의 함유량을 20질량% 미만으로 해도, 소기의 효과를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0694] 본 발명을 그 실시형태와 함께 설명했지만, 우리는 특별히 지정하지 않는 한 우리의 발명을 설명의 어느 세부에 있어서도 한정하고자 하는 것은 아니고, 첨부한 청구범위에 나타낸 발명의 정신과 범위에 반하는 일 없이 폭넓게 해석되어야 한다고 생각한다.

[0695] 본원은, 2019년 8월 30일에 일본에서 특허 출원된 특원 2019-157939에 근거하는 우선권을 주장하는 것이며, 이것은 여기에 참조하여 그 내용을 본 명세서의 기재된 일부로서 원용한다.

부호의 설명

[0696] 1 부극 집전체

2 부극 활물질층

3 고체 전해질층

4 정극 활물질층

5 정극 집전체

6 작동 부위

10 전고체 이차 전지

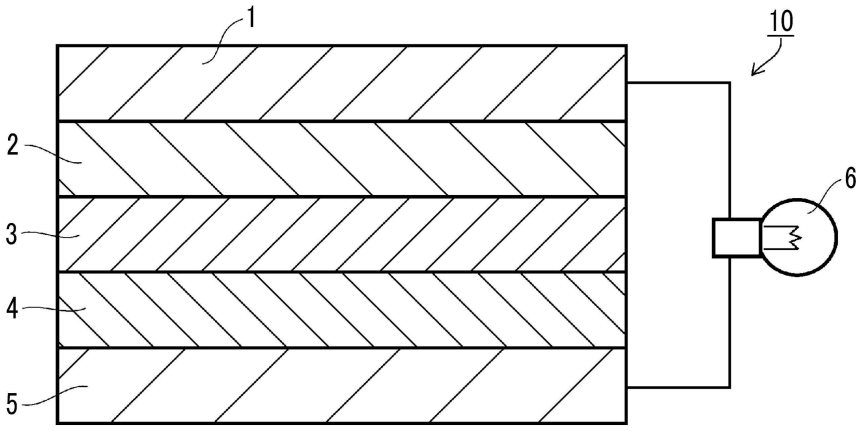
11 2032형 코인 케이스

12 전고체 이차 전지용 적층체

13 코인형 전고체 이차 전지

도면

도면1



도면2

