



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0043380
(43) 공개일자 2020년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0587 (2010.01)
H01M 2/14 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 10/0587 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7004020
(22) 출원일자(국제) 2018년08월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년02월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/030302
(87) 국제공개번호 WO 2019/039357
국제공개일자 2019년02월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-158567 2017년08월21일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰 세온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2
고
(72) 발명자
와키자카 야스히로
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2
고 니폰 세온 가부시키가이샤 내
사토 마사노부
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2
고 니폰 세온 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인우인

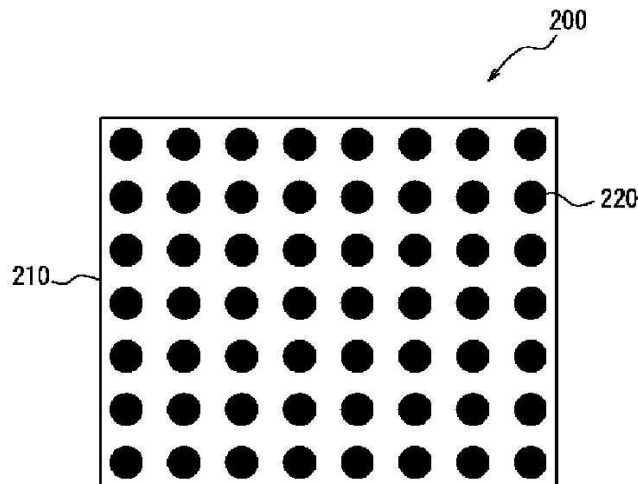
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 비수계 이차 전지용 적층체 및 그 제조 방법, 비수계 이차 전지용 권회체, 그리고 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사할 때에, 기능층을 이형 기재로부터 용이하게 박리하면서, 비수계 이차 전지용 기재에 양호하게 접촉시킬 수 있는 비수계 이차 전지용 적층체의 제공을 목적으로 한다. 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 이형 기재와, 결합재를 포함하는 기능층을 구비하고, 상기 기능층이, 상기 이형 기재의 일방의 표면 A 상에 도트상으로 형성되어 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 2/145 (2013.01)

H01M 2/168 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

(72) 발명자

코가 히로시

일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고

니폰 제온 가부시키키가이샤 내

마에다 쿄우이치로

일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고

니폰 제온 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

이형 기재와, 결착재를 포함하는 기능층을 구비하고,

상기 기능층이, 상기 이형 기재의 일방의 표면 A 상에 도트상으로 형성되어 있는, 비수계 이차 전지용 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 표면 A의 물에 대한 접촉각이, 상기 이형 기재의 상기 표면 A와는 반대측의 표면 B의 물에 대한 접촉각보다 작은, 비수계 이차 전지용 적층체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 이형 기재의 상기 표면 A와는 반대측의 표면 B의 물에 대한 접촉각이 90° 이상인, 비수계 이차 전지용 적층체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지용 적층체를 권회하여 얻어지는, 비수계 이차 전지용 권회체.

청구항 5

비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법으로서,

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지용 적층체를, 상기 기능층이 상기 비수계 이차 전지용 기재와 인접하도록 배치하여, 상기 기능층을 상기 비수계 이차 전지용 기재에 접착시키는 공정과,

상기 이형 기재를 상기 기능층으로부터 박리하는 공정을 포함하는, 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법.

청구항 6

이형 기재와, 결착재를 포함하는 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법으로서,

상기 이형 기재의 일방의 표면 A에 상기 결착재 및 용매를 포함하는 비수계 이차 전지 기능층용 조성물을 공급하는 공정과,

상기 표면 A 상에 공급된 상기 비수계 이차 전지 기능층용 조성물을 건조하는 공정을 포함하고,

상기 표면 A의 물에 대한 접촉각이 60° 이상이고, 상기 비수계 이차 전지 기능층용 조성물의, 상기 표면 A로의 단위 면적당의 공급량이, 고형분 환산으로 0.05 g/m^2 이상 0.8 g/m^2 미만인, 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 비수계 이차 전지용 적층체 및 그 제조 방법, 비수계 이차 전지용 권회체, 그리고 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 이형 기재 상에 기능층을 형성하여 이루어지는 비수계 이차 전지용 적층체 및 그 제조 방법, 비수계 이차 전지용 적층체를 권회하여 얻어지는 비수계 이차 전지용 권회체, 그리고, 비수계 이차 전지용 적층체의 기능층을 비수계 이차 전지용 기재 상에 전사하여, 비수계 이차 전지

부재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계 이차 전지(이하, 「이차 전지」라고 약기하는 경우가 있다.)는, 소형이며 경량, 또한 에너지 밀도가 높고, 나아가 반복 충방전이 가능하다는 특성이 있어, 폭넓은 용도로 사용되고 있다. 그리고 이차 전지는, 일반적으로, 정극, 부극, 및 정극과 부극을 격리하여 정극과 부극 사이의 단락을 방지하는 세퍼레이터 등의 비수계 이차 전지 부재(이하, 「전지 부재」라고 약기하는 경우가 있다.)를 구비하고 있다.
- [0003] 여기서, 근년, 전지 부재로서, 내열성이나 강도의 향상을 목적으로 한 다공막층이나, 접착성의 향상을 목적으로 한 접착층 등의 기능층을, 전극 기재나 세퍼레이터 기재 등의 비수계 이차 전지용 기재 상에 구비하여 이루어지는 전지 부재가 사용되고 있다. 보다 구체적으로는, 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재 상에 기능층을 더 형성하여 이루어지는 전극이나, 세퍼레이터 기재 상에 기능층을 형성하여 이루어지는 세퍼레이터가 사용되고 있다.
- [0004] 그리고, 기능층을 구비하는 전지 부재를 제조하는 방법으로서, 기능층을 일단 이형 기재 상에 형성하여 비수계 이차 전지용 적층체로 하고, 이 이차 전지용 적층체를 비수계 이차 전지용 기재에 접합하여, 기능층을 이차 전지용 기재 상에 전사하는 방법이 검토되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조).
- [0005] 특허문헌 1에서는, 물에 대한 접촉각이 70° 이상인 이형 기재와, 상기 이형 기재 상에 인접하여 배치된 기능층을 구비하고, 상기 기능층이, 결착재와, 소정의 코어셀 구조를 갖는 유기 입자를 포함하는 이차 전지용 적층체가 개시되어 있다. 그리고, 특허문헌 1에 의하면, 이형 기재의 물에 대한 접촉각을 70° 이상으로 함으로써, 전사 후에 이형 기재 상에 잔존하는 기능층의 양을 저감하면서, 소정의 코어셀 구조의 유기 입자의 기여에 의해, 이차 전지의 전지 특성(예를 들어, 저온 출력 특성)을 향상시킬 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2016/031163호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 여기서, 상기 종래의 이차 전지용 적층체에는, 전사 후의 이형 기재 상에 잔존하는 기능층의 양을 한층 더 저감하는 한편, 기능층을 전사처의 이차 전지용 기재에 충분히 접착시키는 것이 요구되고 있었다. 그러나, 이형 기재 상으로부터 기능층을 한층 더 용이하게 박리하기 위하여, 예를 들어 결착재량을 저감하면, 동시에 전사처의 이차 전지용 기재로의 접착성이 손상된다는 문제가 있었다.
- [0008] 또한, 결착재를 포함하는 기능층에는, 전지 부재의 표면에 형성되었을 때에, 충분한 결착성을 발현하여 전지 부재끼리를 강고하게 밀착시키는 것이 요구된다.
- [0009] 따라서, 상기 종래의 기술에는, 이차 전지용 적층체로부터 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하여 전극이나 세퍼레이터 등의 전지 부재를 제조할 때에, 기능층의 이형 기재로부터의 박리성과 이차 전지용 기재로의 접착성을 고도로 밸런스시키면서, 기능층을 전사하여 얻어지는 전지 부재를, 기능층을 개재하여 다른 전지 부재와 충분히 밀착시킨다는 점에 있어서, 가일층의 개선의 여지가 있었다.
- [0010] 이에, 본 발명은, 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사할 때에, 기능층을 이형 기재로부터 용이하게 박리하면서, 비수계 이차 전지용 기재에 양호하게 접착시킬 수 있는 비수계 이차 전지용 적층체, 및 당해 비수계 이차 전지용 적층체를 권회하여 얻어지는 비수계 이차 전지용 권회체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은, 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사할 때에, 기능층을 이형 기재로부터 용이하게 박리하면서, 비수계 이차 전지용 기재에 양호하게 접착시킬 수 있는 비수계 이차 전지용 적층체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 그리고, 본 발명은, 비수계 이차 전지용 적층체로부터 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 양호하게 전사시

켜, 다른 전지 부재와 충분히 밀착될 수 있는 비수계 이차 전지 부재를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하는 것을 목적으로 하여 예의 검토를 행하였다. 그리고, 본 발명자는, 이형 기재의 표면에, 결착재를 포함하는 기능층을 도트상으로 형성하여 이루어지는 이차 전지용 적층체를 사용하면, 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하여 전지 부재를 제조할 때에, 기능층을, 이형 기재로부터는 용이하게 박리하는 한편 이차 전지용 기재에는 양호하게 접착시킬 수 있는 것이 가능한 것, 나아가서는, 당해 이차 전지용 적층체로부터 전사되는 기능층에 의하면, 전지 부재끼리를 충분히 밀착시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.
- [0014] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 이형 기재와, 결착재를 포함하는 기능층을 구비하고, 상기 기능층이, 상기 이형 기재의 일방의 표면 A 상에 도트상으로 형성되어 있는 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 이형 기재의 표면에, 결착재를 포함하는 기능층을 도트상으로 형성하여 이루어지는 이차 전지용 적층체로부터 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하면, 당해 기능층을 이형 기재로부터 용이하게 박리하면서, 이차 전지용 기재에 양호하게 접착시킬 수 있다.
- [0015] 한편, 본 발명에 있어서, 기능층이 이형 기재 등의 표면 상에 「도트상으로 형성되어 있다」는 것은, 기능층이, 불연속으로 존재하는, 임의의 형상의 복수의 도트로서, 당해 표면 상에 배치되어 있는 것을 의미한다.
- [0016] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 상기 표면 A의 물에 대한 접촉각이, 상기 이형 기재의 상기 표면 A와는 반대측의 표면 B의 물에 대한 접촉각보다 작은 것이 바람직하다. 기능층과 접하는 이형 기재의 표면 A의 물에 대한 접촉각이, 표면 A의 반대측의 면인 표면 B의 물에 대한 접촉각보다 작으면, 보관 및 운반 등을 위하여 이차 전지용 적층체를 권회하여 이차 전지용 권회체로 한 경우라도, 권회 전에 표면 A 상에 형성된 기능층이 표면 B에 과도하게 접착되어 블로킹되는 것을 억제할 수 있다(즉, 이차 전지용 권회체로 하였을 때의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다).
- [0017] 한편, 본 발명에 있어서, 「물에 대한 접촉각」은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0018] 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 상기 이형 기재의 상기 표면 A와는 반대측의 표면 B의 물에 대한 접촉각이 90° 이상인 것이 바람직하다. 표면 B의 물에 대한 접촉각이 90° 이상이면, 이차 전지용 권회체로 하였을 때의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다.
- [0019] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 비수계 이차 전지용 권회체는, 상술한 어느 하나의 비수계 이차 전지용 적층체를 권회하여 얻어지는 것을 특징으로 한다. 이차 전지용 적층체를 권회하여 이차 전지용 권회체의 형태로 하면, 운반이나 보관에 호적하다. 그리고, 본 발명의 이차 전지용 권회체로부터 내보내진 비수계 이차 전지용 적층체를 사용하여 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하면, 당해 기능층을 이형 기재로부터 용이하게 박리하면서, 이차 전지용 기재에 양호하게 접착시킬 수 있다.
- [0020] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법은, 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법으로서, 상술한 어느 하나의 비수계 이차 전지용 적층체를, 상기 기능층이 상기 비수계 이차 전지용 기재와 인접하도록 배치하여, 상기 기능층을 상기 비수계 이차 전지용 기재에 접착시키는 공정과, 상기 이형 기재를 상기 기능층으로부터 박리하는 공정을 포함한다. 이와 같이, 상술한 어느 하나의 이차 전지용 적층체로부터 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하면, 당해 기능층을 이형 기재로부터 용이하게 박리하면서, 이차 전지용 기재에 양호하게 접착시킬 수 있다. 그리고, 상술한 어느 하나의 이차 전지용 적층체로부터 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하여, 기능층을 구비하는 전지 부재를 제조하면, 당해 기능층을 개재하여 전지 부재끼리를 충분히 밀착시킬 수 있다.
- [0021] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법은, 이형 기재와, 결착재를 포함하는 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법으로서, 상기 이형 기재의 일방의 표면 A에 상기 결착재 및 용매를 포함하는 비수계 이차 전지 기능층용 조성물을 공급하는 공정과, 상기 표면 A 상에 공급된 상기 비수계 이차 전지 기능층용 조성물을 건조하는 공정을 포함하고, 상기 표면 A의 물에 대한 접촉각이 60° 이상이고, 상기 비수계 이차 전지 기능층용 조성물의, 상기

표면 A로의 단위 면적당의 공급량이, 고형분 환산으로 0.05 g/m^2 이상 0.8 g/m^2 미만인 것을 특징으로 한다. 상술한 공정을 거침으로써, 이형 기재의 표면에, 결합재를 포함하는 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 이차 전지용 적층체를 제조할 수 있다. 그리고, 이형 기재의 표면에, 결합재를 포함하는 기능층을 도트상으로 형성하여 이루어지는 이차 전지용 적층체로부터 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하면, 당해 기능층을 이형 기재로부터 용이하게 박리하면서, 이차 전지용 기재에 양호하게 접착시킬 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 의하면, 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사할 때에, 기능층을 이형 기재로부터 용이하게 박리하면서, 비수계 이차 전지용 기재에 양호하게 접착시킬 수 있는 비수계 이차 전지용 적층체, 및 당해 비수계 이차 전지용 적층체를 권회하여 얻어지는 비수계 이차 전지용 권회체를 제공할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명에 의하면, 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사할 때에, 기능층을 이형 기재로부터 용이하게 박리하면서, 비수계 이차 전지용 기재에 양호하게 접착시킬 수 있는 비수계 이차 전지용 적층체를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

[0024] 그리고, 본 발명에 의하면, 비수계 이차 전지용 적층체로부터 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 양호하게 전사시켜, 다른 전지 부재와 충분히 밀착될 수 있는 비수계 이차 전지 부재를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 기능층에, 임의로 함유되는 유기 입자의 일례의 구조를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 일례를 모식적으로 나타내는 평면도이다.

도 3은 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 다른 예를 모식적으로 나타내는 평면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0027] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 기능층을 비수계 전지용 기재 상에 전사시켜, 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지 부재를 제조하는 용도로 사용되는 것이다. 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지용 권회체는, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 권회하여 얻어진다. 한편, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 예를 들어, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법은, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 사용하여, 기능층과 비수계 이차 전지용 기재를 구비하는 비수계 이차 전지 부재를 제조하는 방법이다.

[0028] 한편, 기능층은, 세퍼레이터나 전극 등의 이차 전지 부재의 내열성 및 강도를 주로 향상시키기 위한 다공막층이어도 되고, 이차 전지 부재끼리를 접착시키기 위한 접착층이어도 되며, 다공막층과 접착층의 쌍방의 기능을 발휘하는 층이어도 된다.

[0029] (비수계 이차 전지용 적층체)

[0030] 본 발명의 이차 전지용 적층체는, 이형 기재를 구비하고, 당해 이형 기재의 일방의 표면 A 상에, 적어도 결합재를 포함하는 기능층이 도트상으로 형성되어 있다.

[0031] 그리고, 본 발명의 이차 전지용 적층체를 사용하여 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하면, 당해 전사시에, 기능층을 이형 기재로부터 용이하게 박리하면서, 기능층을 이차 전지용 기재에 충분히 접착시켜, 효율 좋게 전지 부재를 제조할 수 있다. 덧붙여, 본 발명의 이차 전지용 적층체로부터 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하여, 기능층을 구비하는 전지 부재를 제조하면, 당해 기능층을 개재하여 전지 부재끼리를 충분히 밀착시킬 수 있다.

[0032] 이와 같이, 본 발명의 이차 전지용 적층체를 사용하여 기능층을 이차 전지용 기재 상에 전사할 때, 기능층의 이형 기재로부터의 박리성과 이차 전지용 기재로의 접착성을 고도로 밸런스시킬 수 있고, 게다가 전사 후의 기능층에 의해 전지 부재끼리를 충분히 밀착시킬 수 있는 이유는 분명하지는 않지만, 이하와 같다고 추찰된다.

[0033] 먼저, 기능층이 이형 기재 상에 연속적 또한 불균일 없이 형성되어 있는 종래의 이차 전지용 적층체로부터 이차

전지용 기재 상에 기능층을 전사하면, 전사시에 가해지는 압력(전사압)의 불균일 등에서 기인하여 기능층의 극히 일부가 이형 기재와 강하게 고착되어 있었을 경우, 강하게 고착되어 있는 일부의 주변부재 이형 기재 상에 잔존해 버리는 일이 있었다. 이에 대하여, 기능층이 이형 기재 상에 도트상으로 형성되어 있는 본 발명의 이차 전지용 적층체를 사용하여 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하면, 가령 극히 일부의 도트가 이형 기재와 강하게 고착되어 있었을 경우라도, 당해 도트는 다른 도트와 독립적으로 존재하고 있기 때문에, 상기 종래의 이차 전지용 적층체를 사용한 경우와 같이 주변의 도트까지도 이형 기재 상에 잔존시켜 버리는 일도 없어, 기능층의 이형 기재로부터의 박리성을 충분히 높일 수 있다. 한편으로, 본 발명의 이차 전지용 적층체는, 기능층이 이형 기재 상에 도트상으로 형성되어 있음으로써, 전사압이 각 도트에 집중되어, 기능층을, 전사처인 이차 전지용 기재에 강고하게 접착시킬 수 있다. 이러한 이유에 의해, 본 발명의 이차 전지용 적층체를 사용하면, 기능층을 이차 전지용 부재에 전사하여 전지 부재를 제조할 때에, 기능층의 이형 기재로부터의 박리성과, 기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성을 고도로 밸런스시킬 수 있다고 생각된다.

[0034] 또한, 도트상으로 형성된 이형 기재 상의 기능층을 이차 전지용 기재에 전사하여 전지 부재를 제조하면, 예를 들어, 기능층용 조성물을 이차 전지용 기재 상에 공급하고 또한 건조하여 이차 전지용 기재 상에 도트상의 기능층을 직접 형성한 경우에 비하여, 요철을 갖는 이차 전지용 기재 표면의 볼록부에, 많은 도트를 배치할 수 있다. 이와 같이, 표면의 볼록부에 결착재를 포함하는 도트가 많이 배치되어 있는 전지 부재는, 오목부도 포함시킨 표면에 남김없이 결착재를 포함하는 도트가 배치되어 있는 전지 부재에 비하여, 보다 많은 도트를 점적으로 하여 인접하는 전지 부재와 접할 수 있다. 이 때문에, 본 발명의 이차 전지용 적층체를 사용하여 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하여, 기능층을 구비하는 전지 부재를 제조하면, 당해 기능층을 개재하여 전지 부재끼리를 충분히 밀착시킬 수 있다고 생각된다.

[0035] 한편, 본 발명의 이차 전지용 적층체를 사용하여 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하면, 이차 전지용 기재의 표면 상에 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 전지 부재를 얻을 수 있다. 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 전지 부재를 사용하여 이차 전지를 제조하면, 기능층 중의 결착재가 전해액 중에서 팽윤된 경우라도, 전하담체로서의 금속 이온(리튬 이온 등)의 확산성이 충분히 확보된다. 이와 같이 전하 담체로서의 금속 이온의 확산성이 충분히 확보되기 때문이라고 추찰되는데, 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 전지 부재를 사용함으로써, 금속 이온에서 유래하는 전극(특히, 부극) 상에서의 금속 석출을 억제할 수 있다.

[0036] <기능층>

[0037] 이차 전지용 적층체를 구성하는 기능층은, 상술한 바와 같이 결착재를 포함하고, 임의로, 유기 입자, 비도전성 입자(유기 입자 및 결착재에 해당하는 것을 제외한다.), 그리고, 그 밖의 성분을 포함한다. 기능층은, 이차 전지용 적층체로부터, 세퍼레이터 기재나 전극 기재 등의 이차 전지용 기재 상으로 전사되어, 세퍼레이터나 전극 등의 전지 부재의 일부를 구성한다.

[0038] <<결착재>>

[0039] 결착재는, 기능층이 이차 전지용 기재 상으로 전사된 후, 전지 부재를 구성하는 기능층 중에 있어서, 전지 부재끼리를 접착하거나, 기능층에 포함되는 성분이 기능층으로부터 탈리하는 것을 억제하거나 하는 성분으로서 기능할 수 있다.

[0040] 그리고, 기능층에 포함되는 결착재로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 공액 디엔계 중합체 및 아크릴계 중합체를 사용할 수 있다.

[0041] 한편, 결착재는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0042] [공액 디엔계 중합체]

[0043] 공액 디엔계 중합체란, 공액 디엔 단량체 단위(그 수소화물 단위를 포함한다)를 포함하는 중합체를 가리킨다. 여기서, 공액 디엔계 중합체가 함유하는 공액 디엔 단량체 단위의 비율은, 공액 디엔계 중합체의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 한 경우, 예를 들어, 30 질량% 이상 100 질량% 이하로 할 수 있고, 50 질량% 이상 100 질량% 이하로 할 수 있고, 70 질량% 이상 100 질량% 이하로 할 수 있다.

[0044] 그리고, 공액 디엔계 중합체의 구체예로는, 특별히 한정되지 않고, 폴리부타디엔이나 폴리이소프렌 등의 지방족 공액 디엔 중합체; 스티렌-부타디엔계 중합체(SBR) 등의 방향족 비닐-지방족 공액 디엔 공중합체; 아크릴로니트릴-부타디엔계 중합체(NBR) 등의 시안화 비닐-공액 디엔 공중합체; 수소화 SBR, 수소화 NBR 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 기능층의 이형 기재로부터의 박리성을 더욱 향상시키는 관점에서, 지방족 공액 디엔 중합체가

바람직하고, 폴리부타디엔이 보다 바람직하다.

- [0045] 한편, 본 발명에 있어서, 중합체가 「단량체 단위를 포함한다」는 것은, 「그 단량체를 사용하여 얻은 중합체 중에 단량체 유래의 반복 단위가 포함되어 있는」 것을 의미한다. 또한, 중합체가 각각의 단량체 단위를 함유하는 비율은, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 등의 핵자기 공명(NMR)법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0046] 그리고, 폴리부타디엔으로는, 고체상 폴리부타디엔, 액상 폴리부타디엔을 어느 것이나 사용할 수 있으나, 기능층을 이차 전지용 기재 상에 전사하여 전지 부재를 제조할 때에, 기능층의 이형 기재로부터의 박리성과, 기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성을 한층 더 고도로 밸런스시키는 관점에서, 고체상 폴리부타디엔과 액상 폴리부타디엔의 쌍방을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 기능층은, 결합재로서, 고체상 폴리부타디엔과 액상 폴리부타디엔의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0047] 여기서, 결합재로서 고체상 폴리부타디엔과 액상 폴리부타디엔을 병용하는 경우, 기능층 중의 고체상 폴리부타디엔의 함유량이, 고체상 폴리부타디엔과 액상 폴리부타디엔의 합계 함유량의 40 질량% 이상인 것이 바람직하고, 55 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 95 질량% 이하인 것이 바람직하고, 90 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 85 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 고체상 폴리부타디엔과 액상 폴리부타디엔의 합계 함유량에서 차지하는 고체상 폴리부타디엔의 함유량이 40 질량% 이상이면, 전사시에 있어서의 기능층의 이형 기재로부터의 박리성을 더욱 향상시킬 수 있고, 95 질량% 이하이면, 전사시에 있어서의 기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0048] 한편, 본 발명에 있어서, 고체상 폴리부타디엔이란, 온도 25℃, 기압 1 atm의 조건 하에 있어서 고체상인 폴리부타디엔을 가리키고, 액상 폴리부타디엔이란, 온도 25℃, 기압 1 atm의 조건 하에 있어서 액상인 폴리부타디엔을 가리킨다.
- [0049] [아크릴계 중합체]
- [0050] 또한, 아크릴계 중합체란, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 포함하는 중합체를 가리킨다. 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴」이란, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미한다.
- [0051] 그리고, 본 발명에 있어서, 아크릴계 중합체로는, 특별히 한정되지 않지만, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 및 니트릴기 함유 단량체 단위를 포함하고, 임의로, 그 밖의 단량체 단위를 포함하는 중합체를 바람직하게 들 수 있다.
- [0052] -(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위-
- [0053] (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 형성할 수 있는 (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 이소펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 데실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, n-테트라데실아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트 등의 아크릴산알킬에스테르; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-펜틸메타크릴레이트, 이소펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 헵틸메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 노닐메타크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, n-테트라데실메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트 등의 메타크릴산알킬에스테르; 등을 들 수 있다. 한편, 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴산알킬에스테르가 바람직하고, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0054] 그리고, 아크릴계 중합체가 함유하는 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 아크릴계 중합체의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우, 60 질량% 이상인 것이 바람직하고, 65 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 99 질량% 이하인 것이 바람직하고, 98 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 95 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 아크릴계 중합체 중의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율이 60 질량% 이상이면, 아크릴계 중합체의 유연성이 향상됨으로써 기능층을 구비하는 이차 전지용 적층체의 내굴곡성이 확보된다. 그 때문에, 이차 전지용 적층체를 용이하게 권회하여, 이차 전지용 권회체를 효율 좋게 제조할 수 있다. 한편으로, 아크릴계 중합체 중의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율이 99 질량% 이하이면, 아크릴계 중합체가 과도하게 유연해지는 일도 없어, 전사시에 전사압을 각 도트에 양호하게 집중시킬 수 있기 때문에, 기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다.

- [0055] -니트릴기 함유 단량체 단위-
- [0056] 니트릴기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 니트릴기 함유 단량체로는, α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체를 들 수 있다. 구체적으로는, α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로는, 니트릴기를 갖는 α, β -에틸렌성 불포화 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아크릴로니트릴; α -클로로아크릴로니트릴, α -브로모아크릴로니트릴 등의 α -할로게노아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴, α -에틸아크릴로니트릴 등의 α -알킬아크릴로니트릴; 등을 들 수 있다. 한편, 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴로니트릴이 바람직하다.
- [0057] 그리고, 아크릴계 중합체가 함유하는 니트릴기 함유 단량체 단위의 비율은, 아크릴계 중합체의 전체 반복 단위의 양을 100 질량%로 한 경우, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 20 질량% 이하인 것이 바람직하고, 15 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 아크릴계 중합체 중의 니트릴기 함유 단량체 단위의 비율이 0.1 질량% 이상이면, 아크릴계 중합체의 결합능이 충분히 확보된다. 그 때문에, 전사 전에 기능층이 이형 기재로부터 탈리하는 것을 충분히 억제하면서, 전사시에 있어서의 기능층의 이차 전지용 기재로의 접촉성을 더욱 향상시킬 수 있다. 한편, 아크릴계 중합체 중의 니트릴기 함유 단량체 단위의 비율이 20 질량% 이하이면, 전사시에 있어서의 기능층의 이형 기재로부터의 박리성을 충분히 확보하는 동시에, 이차 전지용 권회체로 하였을 때의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다.
- [0058] -그 밖의 단량체 단위-
- [0059] 아크릴계 중합체에 포함될 수 있는 그 밖의 단량체 단위로는, 특별히 한정되지 않지만, 산성기 함유 단량체 단위, 가교성 단량체 단위를 들 수 있다.
- [0060] 산성기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 산성기 함유 단량체로는, 예를 들어, 카르복실산기 함유 단량체, 술폰산기 함유 단량체, 및 인산기 함유 단량체를 들 수 있다.
- [0061] 그리고, 카르복실산기 함유 단량체로는, 모노카르복실산 및 그 유도체나, 디카르복실산 및 그 산 무수물 그리고 그들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0062] 모노카르복실산으로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다.
- [0063] 모노카르복실산 유도체로는, 2-에틸아크릴산, 이소크로톤산, α -아세톡시아크릴산, β -trans-아릴옥시아크릴산, α -클로로- β -E-메톡시아크릴산 등을 들 수 있다.
- [0064] 디카르복실산으로는, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0065] 디카르복실산 유도체로는, 메틸말레산, 디메틸말레산, 페닐말레산, 클로로말레산, 디클로로말레산, 플루오로말레산이나, 말레산노닐, 말레산데실, 말레산도데실, 말레산옥타데실, 말레산플루오로알킬 등의 말레산모노에스테르를 들 수 있다.
- [0066] 디카르복실산의 산 무수물로는, 무수 말레산, 아크릴산 무수물, 메틸 무수 말레산, 디메틸 무수 말레산 등을 들 수 있다.
- [0067] 또한, 카르복실산기 함유 단량체로는, 가수분해에 의해 카르복실산기를 생성하는 산 무수물도 사용할 수 있다.
- [0068] 또한, 술폰산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 스티렌술폰산, 비닐술폰산(에틸렌술폰산), 메틸비닐술폰산, (메트)알릴술폰산, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판술폰산을 들 수 있다.
- [0069] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)알릴」이란, 알릴 및/또는 메탈릴을 의미한다.
- [0070] 또한, 인산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 인산-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산메틸-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산에틸-(메트)아크릴로일옥시에틸을 들 수 있다.
- [0071] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴로일」이란, 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일을 의미한다.
- [0072] 상술한 산성기 함유 단량체는, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상술한 산성기 함유 단량체 중에서도, 카르복실산기 함유 단량체가 바람직하고, 모노카르복실산이 보다 바람직하며, 메타크릴산이 더욱 바람직하다.
- [0073] 그리고, 아크릴계 중합체가 함유하는 산성기 함유 단량체 단위의 비율은, 아크릴계 중합체의 전체 반복 단위의

양을 100 질량%로 한 경우, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 7 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 4 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

- [0074] 가교성 단량체 단위를 형성할 수 있는 가교성 단량체로는, 특별히 한정되지 않고, 중합에 의해 가교 구조를 형성할 수 있는 단량체를 들 수 있다. 가교성 단량체의 예로는, 통상, 열가교성을 갖는 단량체를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 열가교성의 가교성기 및 1 분자당 1개의 올레핀성 이중 결합을 갖는 단관능성 단량체; 1 분자당 2개 이상의 올레핀성 이중 결합을 갖는 다관능성 단량체를 들 수 있다.
- [0075] 열가교성의 가교성기의 예로는, 에폭시기, N-메틸올아미드기, 옥세타닐기, 옥사졸린기 및 이들의 조합을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에폭시기가, 가교 및 가교 밀도의 조절이 용이한 점에서 보다 바람직하다.
- [0076] 그리고, 열가교성의 가교성기로서 에폭시기를 갖고, 또한, 올레핀성 이중 결합을 갖는 가교성 단량체의 예로는, 비닐글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르, 부테닐글리시딜에테르, o-알릴페닐글리시딜에테르 등의 불포화 글리시딜에테르; 부타디엔모노에폭시드, 클로로프렌모노에폭시드, 4,5-에폭시-2-펜텐, 3,4-에폭시-1-비닐시클로헥센, 1,2-에폭시-5,9-시클로도데카디엔 등의 디엔 또는 폴리엔의 모노에폭시드; 3,4-에폭시-1-부텐, 1,2-에폭시-5-헥센, 1,2-에폭시-9-데센 등의 알케닐에폭시드; 그리고 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜크로토네이트, 글리시딜-4-헵테노에이트, 글리시딜소르베이트, 글리시딜리놀레이트, 글리시딜-4-메틸-3-펜테노에이트, 3-시클로헥센카르복실산의 글리시딜에스테르, 4-메틸-3-시클로헥센카르복실산의 글리시딜에스테르 등의 불포화 카르복실산의 글리시딜에스테르류를 들 수 있다.
- [0077] 또한, 열가교성의 가교성기로서 N-메틸올아미드기를 갖고, 또한, 올레핀성 이중 결합을 갖는 가교성 단량체의 예로는, N-메틸올(메트)아크릴아미드 등의 메틸올기를 갖는 (메트)아크릴아미드류를 들 수 있다.
- [0078] 또한, 열가교성의 가교성기로서 옥세타닐기를 갖고, 또한, 올레핀성 이중 결합을 갖는 가교성 단량체의 예로는, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)옥세탄 및 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)-4-트리플루오로메틸옥세탄을 들 수 있다.
- [0079] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴로일」이란, 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일을 의미한다.
- [0080] 또한, 열가교성의 가교성기로서 옥사졸린기를 갖고, 또한, 올레핀성 이중 결합을 갖는 가교성 단량체의 예로는, 2-비닐-2-옥사졸린, 2-비닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-비닐-5-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-5-메틸-2-옥사졸린 및 2-이소프로페닐-5-에틸-2-옥사졸린을 들 수 있다.
- [0081] 또한, 1 분자당 2개 이상의 올레핀성 이중 결합을 갖는 가교성 단량체의 예로는, 알릴(메트)아크릴레이트, 에틸렌디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판-트리(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디알릴에테르, 폴리글리콜디알릴에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 하이드로퀴논디알릴에테르, 테트라알릴옥시에탄, 트리메틸올프로판-디알릴에테르, 상기 이외의 다관능성 알코올의 알릴 또는 비닐에테르, 트리알릴아민, 메틸렌비스아크릴아미드 및 디비닐벤젠을 들 수 있다.
- [0082] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 의미한다.
- [0083] 상술한 가교성 단량체는, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상술한 가교성 단량체 중에서도, 알릴글리시딜에테르 및 N-메틸올아크릴아미드가 바람직하다.
- [0084] 그리고, 아크릴계 중합체가 함유하는 가교성 단량체 단위의 비율은, 아크릴계 중합체의 전체 반복 단위의 양을 100 질량%로 한 경우, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 7 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 4 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0085] -결착제의 조제 방법-
- [0086] 상술한 결착제의 조제 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 1종 또는 2종 이상의 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 기지의 방법으로 중합함으로써, 실질적으로 단일의 중합체 성분으로 구성되는 결착제(즉, 후술하는 코어셸 구조를 갖지 않는다.)를 조제할 수 있다.

- [0087] 여기서, 결합재의 조제에 사용하는 단량체 조성물 중의 각 단량체의 함유 비율은, 결합재로서의 중합체 중의 각 단량체 단위의 함유 비율에 준하여 정할 수 있다.
- [0088] 그리고, 중합 양식은, 특별히 제한 없이, 용액 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법, 유화 중합법 등의 어느 방법도 이용할 수 있다. 또한, 중합 반응으로는, 이온 중합, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등 어느 반응도 이용할 수 있다.
- [0089] -결합재의 유리 전이 온도-
- [0090] 상술한 바와 같이 하여 얻어지는 결합재로서의 중합체의 유리 전이 온도는, 특별히 한정되지 않지만, -120°C 이상인 것이 바람직하고, -90°C 이상인 것이 보다 바람직하고, -80°C 이상인 것이 더욱 바람직하고, -70°C 이상인 것이 특히 바람직하며, -5°C 이하인 것이 바람직하고, -15°C 이하인 것이 보다 바람직하다. 결합재의 유리 전이 온도가 -120°C 이상이면, 전사 전에 기능층이 이형 기재로부터 탈리하는 것을 충분히 억제하면서, 전사시에 있어서의 기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다. 한편, 결합재의 유리 전이 온도가 -5°C 이하이면, 전사시에 있어서의 기능층의 이형 기재로부터의 박리성을 충분히 확보하는 동시에, 이차 전지용 권회체로 하였을 때의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다.
- [0091] 한편, 기능층에 있어서의 결합재의 함유 비율은, 예를 들어, 기능층이 후술하는 유기 입자를 포함하는 경우, 기능층 전체의 질량을 100 질량%로 하여, 통상 3 질량% 이상이고, 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 통상 50 질량% 이하이고, 45 질량% 이하인 것이 바람직하고, 40 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0092] <유기 입자>
- [0093] 기능층에 임의로 포함되는 유기 입자는, 중합체로 이루어지는 입자로, 예를 들어, 강도, 내열성, 및/또는 전해액 중에서의 접착성 등, 기능층의 소정의 성능을 향상시킬 수 있는 성분이다. 그리고, 유기 입자는, 코어셸 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [0094] <<코어셸 구조>>
- [0095] 코어셸 구조를 갖는 유기 입자는, 코어부와, 코어부의 외표면을 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖고 있다. 여기서, 셸부는, 코어부의 외표면을 전체적으로 덮고 있어도 되고, 부분적으로 덮고 있어도 되는데, 셸부는, 코어부의 외표면을 부분적으로 덮고 있는 것이 바람직하다. 즉, 유기 입자의 셸부는, 코어부의 외표면을 덮고 있으나, 코어부의 외표면의 전체를 덮고 있지는 않은 것이 바람직하다. 외관상, 코어부의 외표면이 셸부에 의해 완전히 덮여 있는 것처럼 보이는 경우라도, 셸부의 내위를 연통하는 구멍이 형성되어 있으면, 그 셸부는 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부이다. 따라서, 예를 들어, 셸부의 외표면(즉, 유기 입자의 주면)에서 코어부의 외표면까지 연통하는 세공을 갖는 셸부를 구비하는 유기 입자는, 셸부가 코어부의 외표면을 부분적으로 덮고 있는, 상기 호적한 유기 입자에 포함된다.
- [0096] 구체적으로는, 호적한 유기 입자의 일례의 단면 구조를 도 1에 나타내는 바와 같이, 유기 입자(100)는, 코어부(110) 및 셸부(120)를 구비하는 코어셸 구조를 갖는다. 여기서, 코어부(110)는, 이 유기 입자(100)에 있어서 셸부(120)보다 내측에 있는 부분이다. 또한, 셸부(120)는, 코어부(110)의 외표면(110S)을 덮는 부분으로, 통상은 유기 입자(100)에 있어서 가장 외측에 있는 부분이다. 그리고, 이 일례에서는, 셸부(120)는, 코어부(110)의 외표면(110S)의 전체를 덮고 있는 것이 아니라, 코어부(110)의 외표면(110S)을 부분적으로 덮고 있다.
- [0097] 한편, 코어셸 구조를 갖는 유기 입자는, 소기의 효과를 현저하게 손상시키지 않는 한, 상술한 코어부 및 셸부 이외에 임의의 구성 요소를 구비하고 있어도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, 유기 입자는, 코어부의 내부에, 코어부와는 다른 중합체로 형성된 부분을 갖고 있어도 된다. 구체예를 들면, 유기 입자를 시드 중합법으로 제조하는 경우에 사용한 시드 입자가, 코어부의 내부에 잔류하고 있어도 된다. 단, 소기의 효과를 현저하게 발휘하는 관점에서는, 유기 입자는 코어부 및 셸부만을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0098] [코어부]
- [0099] 여기서, 코어부를 구성하는 중합체(코어부의 중합체)는, 특별히 한정되지 않지만, 니트릴기 함유 단량체 단위와 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 적어도 일방을 포함하는 것이 바람직하다. 한편, 코어부의 중합체는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 및 니트릴기 함유 단량체 단위 이외의 단량체 단위(그 밖의 단량체 단위)를 포함할 수 있다.

- [0100] -니트릴기 함유 단량체 단위-
- [0101] 니트릴기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 니트릴기 함유 단량체로는, 「결착제」의 항에서 상술한 것을 사용할 수 있다. 한편, 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴이 바람직하다.
- [0102] 그리고, 코어부의 중합체가 함유하는 니트릴기 함유 단량체 단위의 비율은, 유기 입자의 전체 반복 단위의 양(코어부와 셀부의 중합체의 반복 단위(단량체 단위)의 합계량)을 100 질량%로 한 경우, 15 질량% 이상인 것이 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 50 질량% 이하인 것이 바람직하고, 45 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 코어부의 중합체가 함유하는 니트릴기 함유 단량체 단위의 비율이, 유기 입자의 전체 반복 단위의 양을 100 질량%로 한 경우에, 15 질량% 이상이면, 유기 입자의 강도가 높아져, 기능층을 이차 전지용 기재 상에 전사하여 얻어지는 전지 부재를, 당해 기능층을 개재하여 다른 전지 부재와 보다 강고하게 밀착시킬 수 있다.
- [0103] -(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위-
- [0104] (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 형성할 수 있는 (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 「결착제」의 항에서 상술한 것을 사용할 수 있다. 한편, 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 메틸메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트가 바람직하다.
- [0105] 그리고, 코어부의 중합체가 함유하는 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율의 호적 범위는, 예를 들어, 코어부의 중합체가 함유하는 상술한 니트릴기 함유 단량체 단위의 비율에 따라 다른 것으로 할 수 있다.
- [0106] 먼저, 코어부의 중합체가 함유하는 니트릴기 함유 단량체 단위의 비율이 유기 입자의 전체 반복 단위의 양을 100 질량%로 하여 15 질량% 이상인 경우, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 23 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 50 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0107] 또한, 코어부의 중합체가 함유하는 니트릴기 함유 단량체 단위의 비율이 유기 입자의 전체 반복 단위의 양을 100 질량%로 하여 15 질량% 미만인 경우, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 55 질량% 이상인 것이 바람직하고, 65 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 90 질량% 이하인 것이 바람직하고, 85 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0108] -그 밖의 단량체 단위-
- [0109] 코어부의 중합체에 포함될 수 있는 그 밖의 단량체 단위로는, 특별히 한정되지 않지만, 산성기 함유 단량체 단위, 가교성 단량체 단위를 들 수 있다.
- [0110] 산성기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 산성기 함유 단량체로는, 「결착제」의 항에서 상술한 것을 사용할 수 있다. 한편, 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 카르복실산기 함유 단량체, 술폰산기 함유 단량체가 바람직하고, 카르복실산기 함유 단량체가 보다 바람직하며, 아크릴산, 메타크릴산이 더욱 바람직하다.
- [0111] 그리고, 코어부의 중합체가 함유하는 산성기 함유 단량체 단위의 비율은, 유기 입자의 전체 반복 단위의 양을 100 질량%로 한 경우, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 6 질량% 이하인 것이 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0112] 가교성 단량체 단위를 형성할 수 있는 가교성 단량체로는, 「결착제」의 항에서 상술한 것을 사용할 수 있다. 한편, 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 알릴(메트)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르, 에틸렌디(메트)아크릴레이트가 바람직하다.
- [0113] 그리고, 코어부의 중합체가 함유하는 가교성 단량체 단위의 비율은, 유기 입자의 전체 반복 단위의 양을 100 질량%로 한 경우, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 2 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0114] -코어부의 중합체의 성장-
- [0115] 코어부의 중합체의 유리 전이 온도는, 0℃ 이상인 것이 바람직하고, 10℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 20℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 30℃ 이상인 것이 한층 더 바람직하고, 50℃ 이상인 것이 특히 바람직하고, 55℃ 이상인 것이 가장 바람직하며, 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 150℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 130℃ 이하

인 것이 더욱 바람직하고, 110℃ 이하인 것이 한층 더 바람직하고, 100℃ 이하인 것이 특히 바람직하고, 90℃ 이하인 것이 가장 바람직하다. 코어부의 중합체의 유리 전이 온도가 0℃ 이상이면, 전사시에 있어서의 기능층의 이형 기재로부터의 박리성을 충분히 확보하는 동시에, 이차 전지용 권회체로 하였을 때의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다. 한편, 코어부의 중합체의 유리 전이 온도가 200℃ 이하이면, 전사시에 있어서의 기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0116] 한편, 본 발명에 있어서, 코어부의 중합체의 「유리 전이 온도」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0117] [셀부]

[0118] 여기서, 셀부를 구성하는 중합체(셀부의 중합체)는, 특별히 한정되지 않지만, 방향족 모노비닐 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 셀부의 중합체는, 방향족 모노비닐 단량체 단위 이외의 단량체 단위(그 밖의 단량체 단위)를 포함할 수 있다. 한편, 셀부는, 통상, 코어부와는 다른 조성을 갖는다.

[0119] -방향족 모노비닐 단량체 단위-

[0120] 방향족 모노비닐 단량체 단위를 형성할 수 있는 방향족 모노비닐 단량체로는, 스티렌, 스티렌술폰산 및 그 염(예를 들어, 스티렌술폰산나트륨 등), α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 4-(tert-부톡시)스티렌 등을 들 수 있다. 한편, 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 스티렌, 스티렌술폰산나트륨이 바람직하고, 스티렌이 특히 바람직하다.

[0121] 그리고, 셀부의 중합체가 함유하는 방향족 모노비닐 단량체 단위의 비율은, 유기 입자의 전체 반복 단위의 양을 100 질량%로 한 경우, 10 질량% 이상인 것이 바람직하고, 15 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 35 질량% 이하인 것이 바람직하고, 30 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0122] -그 밖의 단량체 단위-

[0123] 셀부의 중합체에 포함될 수 있는 그 밖의 단량체 단위로는, 특별히 한정되지 않지만, 산성기 함유 단량체 단위를 들 수 있다.

[0124] 산성기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 산성기 함유 단량체로는, 「결착제」의 항에서 상술한 것을 사용할 수 있다. 한편, 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 카르복실산기 함유 단량체 단위가 바람직하고, 아크릴산, 메타크릴산이 보다 바람직하다.

[0125] 그리고, 셀부의 중합체가 함유하는 산성기 함유 단량체 단위의 비율은, 유기 입자의 전체 반복 단위의 양을 100 질량%로 한 경우, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 3 질량% 이하인 것이 바람직하고, 2 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0126] -셀부의 중합체의 성상-

[0127] 셀부의 중합체의 유리 전이 온도는, 70℃ 이상인 것이 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 150℃ 이하인 것이 바람직하다. 셀부의 중합체의 유리 전이 온도가 70℃ 이상이면, 전사시에 있어서의 기능층의 이형 기재로부터의 박리성을 충분히 확보하는 동시에, 이차 전지용 권회체로 하였을 때의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다. 한편, 셀부의 중합체의 유리 전이 온도가 150℃ 이하이면, 전사시에 있어서의 기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0128] 한편, 본 발명에 있어서, 셀부의 중합체의 「유리 전이 온도」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0129] [유기 입자의 조제 방법]

[0130] 유기 입자의 조제 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 상술한 코어셀 구조를 갖는 유기 입자는, 코어부의 중합체의 단량체와, 셀부의 중합체의 단량체를 사용하고, 경시적으로 그들 단량체의 비율을 바꾸어 단계적으로 중합함으로써 조제할 수 있다. 구체적으로는, 유기 입자는, 앞선 단계의 중합체를 뒤의 단계의 중합체가 순차적으로 피복하는 것과 같은 연속된 다단계 유화 중합법 및 다단계 현탁 중합법에 의해 조제할 수 있다.

[0131] 이에, 이하에, 다단계 유화 중합법에 의해 상기 코어셀 구조를 갖는 유기 입자를 얻는 경우의 일례를 나타낸다.

[0132] 중합시에는, 통상적인 방법에 따라, 유화제로서, 예를 들어, 도데실벤젠술폰산나트륨, 도데실황산나트륨 등의 음이온성 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 소르비탄모노라우레이트 등의 비이온성 계면 활성제, 또

는 옥타데실아민아세트산염 등의 양이온성 계면 활성제를 사용할 수 있다. 또한, 중합 개시제로서, 예를 들어, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 과황산칼륨, 쿠멘퍼옥사이드 등의 과산화물, 2,2'-아조비스(2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)-프로피온아미드), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)염산염 등의 아조 화합물을 사용할 수 있다.

[0133] 그리고, 중합 순서로는, 먼저, 코어부를 형성하는 단량체 및 유화제를 혼합하고, 일괄적으로 유화 중합함으로써 코어부를 구성하는 입자상의 중합체를 얻는다. 또한, 이 코어부를 구성하는 입자상의 중합체의 존재 하에 셀부를 형성하는 단량체의 중합을 행함으로써, 상술한 코어셀 구조를 갖는 유기 입자를 얻을 수 있다.

[0134] 이 때, 코어부의 외표면을 셀부에 의해 부분적으로 덮는 관점에서, 셀부의 중합체를 형성하는 단량체는, 복수회로 분할하거나, 또는 연속해서 중합계에 공급하는 것이 바람직하다. 셀부의 중합체를 형성하는 단량체를 중합계에 분할하여, 또는 연속으로 공급함으로써, 셀부를 구성하는 중합체가 입자상으로 형성되고, 이 입자가 코어부와 결합함으로써, 코어부를 부분적으로 덮는 셀부를 형성할 수 있다.

[0135] 또한, 셀부의 중합체를 형성하는 단량체로서 중합 용매에 대하여 친화성이 낮은 단량체를 사용하면, 코어부를 부분적으로 덮는 셀부를 형성하기 쉬워지는 경향이 있다. 따라서, 중합 용매가 물인 경우, 셀부의 중합체를 형성하는 단량체는, 소수성 단량체를 포함하는 것이 바람직하고, 상술한 방향족 모노비닐 단량체를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0136] 또한, 셀부의 중합에 사용하는 유화제량을 적게 하면, 코어부를 부분적으로 덮는 셀부를 형성하기 쉬워지는 경향이 있다. 따라서, 적당히 유화제량을 조정함으로써, 코어부를 부분적으로 덮는 셀부를 형성할 수 있다.

[0137] 한편, 셀부를 형성한 후의 유기 입자의 체적 평균 입자경은, 예를 들어, 유화제의 양, 단량체의 양 등을 조정함으로써, 원하는 범위로 할 수 있다.

[0138] [유기 입자의 체적 평균 입자경]

[0139] 그리고, 유기 입자의 체적 평균 입자경은, 0.1 μm 이상인 것이 바람직하고, 0.2 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.3 μm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.35 μm 이상인 것이 특히 바람직하고, 0.4 μm 이상인 것이 가장 바람직하며, 1 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.8 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.7 μm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.6 μm 이하인 것이 특히 바람직하다. 유기 입자의 체적 평균 입자경이 0.1 μm 이상이면, 전사시에 기능층의 이형 기재로부터의 박리성을 더욱 향상시키는 동시에, 기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성을 한층 더 높일 수 있다. 한편, 유기 입자의 체적 평균 입자경이 1 μm 이하이면, 전사시에 있어서의 기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0140] 한편, 본 발명에 있어서, 유기 입자의 「체적 평균 입자경」은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0141] [유기 입자의 배합량]

[0142] 기능층이 유기 입자를 포함하는 경우, 기능층 중의 유기 입자의 배합량은, 결합재 100 질량부당, 100 질량부 이상인 것이 바람직하고, 200 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 300 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하며, 1000 질량부 이하인 것이 바람직하고, 800 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 700 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0143] <비도전성 입자>

[0144] 기능층에 임의로 배합되는 비도전성 입자로는, 특별히 한정되지 않고, 이차 전지에 사용되는 기지의 비도전성 입자를 들 수 있다.

[0145] 구체적으로는, 비도전성 입자로는, 무기 미립자와, 상술한 결합재 및 유기 입자 이외의 유기 미립자의 쌍방을 사용할 수 있으나, 통상은 무기 미립자가 사용된다. 그 중에서도, 비도전성 입자의 재료로는, 이차 전지의 사용 환경 하에서 안정적으로 존재하고, 전기 화학적으로 안정적인 재료가 바람직하다. 이러한 관점에서 비도전성 입자의 재료의 바람직한 예를 들면, 산화알루미늄(알루미나), 수화 알루미늄 산화물(베마이트), 산화규소, 산화마그네슘(마그네시아), 산화칼슘, 산화티탄(티타니아), BaTiO_3 , ZrO , 알루미늄-실리카 복합 산화물 등의 산화물 입자; 질화알루미늄, 질화붕소 등의 질화물 입자; 실리콘, 다이아몬드 등의 공유 결합성 결정 입자; 황산바륨, 불화칼슘, 불화바륨 등의 난용성 이온 결정 입자; 탭크, 몬모틸로나이트 등의 점토 미립자; 등을 들 수 있다. 또한, 이들 입자는 필요에 따라 원소 치환, 표면 처리, 고용체화 등이 처리되어 있어도 된다.

[0146] 한편, 상술한 비도전성 입자는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한

비도전성 입자의 기능층 중의 배합량은 적당히 조정할 수 있다.

[0147] <<그 밖의 성분>>

[0148] 기능층은, 상술한 성분 이외에도, 임의의 그 밖의 성분을 포함하고 있어도 된다. 이들 그 밖의 성분으로는, 예를 들어, 젖음제, 점도 조정제, 전해액 첨가제 등의 기지의 첨가제를 들 수 있다. 이들 그 밖의 성분은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0149] <도트상>

[0150] 상술한 결착제를 포함하고, 그리고, 임의로, 상술한 유기 입자, 비도전성 입자, 및 그 밖의 성분을 포함하는 기능층은, 이형 기재의 표면 A 상에 도트상으로 형성되어 있다. 즉, 이차 전지용 적층체는, 이형 기재의 표면 A 상에, 결착제 등의 기능층을 구성하는 성분이 존재하는 부분(도트)을 복수 갖는 동시에, 이들 복수 존재하는 도트 사이에 개재하여, 결착제 등의 기능층을 구성하는 성분이 존재하지 않는 부분을 갖는다. 여기서, 도 2 및 도 3에, 본 발명의 이차 전지용 적층체의 예를 모식적으로 나타낸다. 도 2 및 도 3의 이차 전지용 적층체(200)에 있어서는, 이형 기재(210) 상의 복수의 도트(220)는 규칙적으로 배치되어 있다. 그러나, 복수의 도트(220)는, 이형 기재(210) 상에 불규칙하게 배치되어 있어도 된다.

[0151] 또한, 도트의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 개개의 도트를 이형 기재와 수직한 면에서 절단하였을 때의 단면 형상으로는, 정방형상, 장방형상, 사다리꼴상, 2개의 사다리꼴의 상변끼리를 맞닿게 하여 이루어지는 형상 등, 임의의 형상으로 할 수 있다.

[0152] 한편, 도트상의 기능층을 얻는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 후술하는 본 발명의 「비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법」을 이용함으로써, 이형 기재 상에 기능층을 도트상으로 형성할 수 있다.

[0153] 이형 기재 상에 복수 존재하는 도트의 평균 직경은, 5 μm 이상인 것이 바람직하고, 20 μm 이상인 것이 보다 바람직하며, 500 μm 이하인 것이 바람직하고, 300 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 도트의 평균 직경이 5 μm 이상이면, 기능층의 이형 기재로부터의 박리성과, 기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성을 한층 더 고도로 밸런스시켜, 전사성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 한편, 도트의 평균 직경이 500 μm 이하이면, 전극 상의 금속 석출을 현저하게 억제할 수 있다.

[0154] 여기서, 도트의 평균 직경은, 예를 들어, 이차 전지용 적층체를 제조할 때에, 기능층용 조성물을 공급하는 이형 기재의 표면 A의 물에 대한 접촉각을 변경함으로써 조정할 수 있다. 또한 예를 들어, 이형 기재의 표면 A에 기능층용 조성물을 잉크젯법에 의해 액적화하여 공급할 때에, 당해 액적의 사이즈를 변경하거나, 이형 기재의 표면 A에 기능층용 조성물을 스크린 인쇄법에 의해 공급할 때에, 스크린의 형상을 변경하거나 함으로써 조정할 수도 있다.

[0155] 한편, 본 발명에 있어서, 도트의 「평균 직경」은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 구할 수 있다.

[0156] 여기서, 이형 기재의 표면 A의 면적에 대한, 당해 표면 A 상에 존재하는 도트가 차지하는 면적의 비율(= 도트가 존재하는 부분의 면적/이형 기재의 표면 A의 면적 $\times$ 100%)은, 10% 이상인 것이 바람직하고, 33% 이상인 것이 보다 바람직하며, 78.5% 이하인 것이 바람직하고, 55% 이하인 것이 보다 바람직하다. 이형 기재의 표면 A의 면적에 대하여 도트가 차지하는 면적의 비율이 상술한 범위 내이면, 기능층을 이차 전지용 부재에 전사하여 전지 부재를 제조할 때의, 기능층의 이형 기재로부터의 박리성과, 기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성을 고도로 밸런스시킬 수 있다.

[0157] 여기서, 이형 기재의 표면 A의 면적에 대하여 도트가 차지하는 면적의 비율은, 예를 들어, 기능층용 조성물의 이형 기재로의 공급량을 변경함으로써 조정할 수 있다.

[0158] 한편, 본 발명에 있어서, 「이형 기재의 표면 A의 면적에 대하여 도트가 차지하는 면적의 비율」은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 구할 수 있다.

[0159] <이형 기재>

[0160] 이차 전지용 적층체를 구성하는 이형 기재는, 표면 A와, 당해 표면 A와는 반대측의 표면 B를 구비하는 기재이다. 한편, 이형 기재는, 비다공성인 것이 바람직하다. 여기서, 이차 전지용 적층체에 있어서, 이형 기재의 표면 A 상에는, 상술한 기능층이 도트상으로 형성되어 있다. 그리고, 이차 전지용 적층체로부터 이차 전지용 기재 상에 전사할 때, 이형 기재는, 당해 기능층과 용이하게 박리할 수 있다. 한편, 이형 기재의 형상(필

름상 등), 재질(폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌 등)은 특별히 한정되지 않고, 공지의 것을 채용할 수 있다.

[0161] 여기서, 기능층이 형성되는 표면 A의 물에 대한 접촉각은, 표면 B의 물에 대한 접촉각보다 작은 것이 바람직하다. 표면 A의 물에 대한 접촉각이, 표면 B의 물에 대한 접촉각보다 작으면, 이차 전지용 적층체를 권회하여 얻어지는 이차 전지용 권회체의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다.

[0162] 그리고, 이형 기재의 표면 A의 물에 대한 접촉각은, 60° 이상인 것이 바람직하고, 65° 이상인 것이 보다 바람직하고, 70° 이상인 것이 더욱 바람직하며, 110° 미만인 것이 바람직하고, 100° 미만인 것이 보다 바람직하고, 90° 미만인 것이 더욱 바람직하고, 80° 미만인 것이 특히 바람직하다. 표면 A의 물에 대한 접촉각이 60° 이상이면, 예를 들어 수계의 기능층용 조성물로부터 형성되는 기능층이 이형 기재에 과도하게 접촉되는 일도 없어, 전사시에 있어서의 기능층의 이형 기재로부터의 박리성을 확보할 수 있다. 한편, 표면 A의 물에 대한 접촉각이 110° 미만이면, 도트상으로 형성된 기능층이 전사 전에 이형 기재로부터 탈리하는 것을 억제할 수 있다.

[0163] 또한, 이형 기재의 표면 B의 물에 대한 접촉각은, 90° 이상인 것이 바람직하고, 100° 이상인 것이 보다 바람직하며, 110° 이상인 것이 더욱 바람직하다. 표면 B의 물에 대한 접촉각이 90° 이상이면, 이차 전지용 적층체를 권회하여 얻어지는 이차 전지용 권회체의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다. 한편, 이형 기재의 표면 B의 물에 대한 접촉각의 상한은 특별히 한정되지 않고, 180° 이하로 할 수 있다.

[0164] 한편, 이형 기재의 표면 A 및/또는 표면 B의 물에 대한 접촉각은, 기지의 방법으로 조정할 수 있다.

[0165] (비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법)

[0166] 이형 기재 상에 기능층을 도트상으로 형성하여, 이차 전지용 적층체를 제조하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0167] 구체적으로는, 본 발명의 이차 전지용 적층체의 제조 방법은, 이형 기재의 일방의 표면 A에 결합재 및 용매를 포함하는 비수계 이차 전지 기능층용 조성물을 공급하는 공정(기능층용 조성물 공급 공정)과, 표면 A 상에 공급된 비수계 이차 전지 기능층용 조성물을 건조하는 공정(건조 공정)을 포함한다. 그리고, 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 상술한 이형 기재의 표면 A의 물에 대한 접촉각이 60° 이상이고, 또한, 상술한 기능층용 조성물의, 표면 A로의 단위 면적당의 공급량(고형분 환산)이, 0.05 g/m^2 이상 0.8 g/m^2 미만이다.

[0168] <기능층용 조성물 공급 공정>

[0169] 기능층용 조성물 공급 공정에서는, 슬러리상의 기능층용 조성물을, 이형 기재의, 물에 대한 접촉각이 60° 이상인 표면 A에 공급한다.

[0170] <<기능층용 조성물>>

[0171] 기능층용 조성물 중에 포함되는 용매로는, 특별히 한정되지 않지만, 크실렌, 물이 바람직하다. 한편, 용매는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종을 혼합하여 사용해도 된다. 그리고, 기능층용 조성물 중에 포함되는 물 등의 용매 이외의 각 성분은, 상술한 기능층에 포함되는 것에 대응하여 선택할 수 있고, 그들 각 성분의 기능층용 조성물 중의 호적한 존재비는, 기능층 중의 각 성분의 호적한 존재비와 동일하게 한다.

[0172] 여기서, 기능층용 조성물의 조제 방법은, 특별히 한정되는 되지 않고, 예를 들어, 결합재와, 용매와, 필요에 따라 사용되는, 유기 입자, 비도전성 입자, 및 그 밖의 성분(젖음제 등)을 혼합하여 기능층용 조성물을 조제한다. 혼합 방법은 특별히 제한되지 않지만, 각 성분을 효율 좋게 분산시키기 위하여, 통상은 혼합 장치로서 분산기를 사용하여 혼합을 행한다.

[0173] 분산기는, 상기 성분을 균일하게 분산 및 혼합할 수 있는 장치가 바람직하다. 예를 들면, 볼 밀, 샌드 밀, 안료 분산기, 너cke기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 플레네터리 믹서 등을 들 수 있다. 또한, 높은 분산 셰어를 가할 수 있는 관점에서, 비즈 밀, 롤 밀, 필 믹스 등의 고분산 장치도 들 수 있다.

[0174] <<이형 기재>>

[0175] 물에 대한 접촉각이 60° 이상인 표면 A를 갖는 이형 기재로는, 「비수계 이차 전지용 적층체」의 항에서 상술한 것을 사용할 수 있다.

- [0176] <<이형 기재 상으로의 기능층용 조성물의 공급>>
- [0177] 기능층용 조성물을 이형 기재 상에 표면에 공급하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 스크린 인쇄법, 그라비아법, 잉크젯법, 스프레이 코팅법, 닥터 블레이드법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 익스트루전법, 브러시 도포법, 디스펜서법 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 사용하는 이형 기재의 표면 A 상에 사전에 표면 이형 처리를 행하는 경우에는, 당해 처리에 사용하는 표면 이형 처리재의 도공 패턴을 도트상으로 함으로써, 디핑법 등의 공법을 이용할 수도 있다. 이들 중에서도, 스크린 인쇄법, 그라비아법, 잉크젯법이 바람직하다.
- [0178] 그리고, 이형 기재의 표면 A로의, 단위 면적당의 기능층용 조성물의 공급량(고형분 환산)은, 0.05 g/m^2 이상 0.8 g/m^2 미만인 것이 필요하고, 0.1 g/m^2 이상인 것이 바람직하며, 0.5 g/m^2 이하인 것이 바람직하고, 0.4 g/m^2 이하인 것이 보다 바람직하다. 기능층용 조성물의, 표면 A로의 단위 면적당의 공급량이 0.05 g/m^2 이상이면, 얻어지는 기능층에, 내열성이나 접착성 등의 원하는 성능을 충분히 발휘시킬 수 있고, 0.8 g/m^2 미만이면, 이차 전지 내에서의 전하 담체(리튬 이온 등)의 확산성이 확보되어, 기능층에 의한 고저항화를 억제할 수 있다.
- [0179] 그리고, 기능층용 조성물의, 표면 A로의 단위 면적당의 공급량이 0.05 g/m^2 이상 0.8 g/m^2 미만이면, 후술하는 건조 공정을 거쳐, 이형 기재 상에 도트상의 기능층을 양호하게 형성할 수 있다.
- [0180] <건조 공정>
- [0181] 건조 공정에서는, 상술한 기능층용 조성물 공급 공정에서 이형 기재 상에 공급된 기능층용 조성물을 건조하여, 이형 기재의 표면 A 상에 기능층을 형성한다.
- [0182] 이형 기재 상의 기능층용 조성물을 건조하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않고 공지의 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, 적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조법을 들 수 있다. 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 건조 온도는 바람직하게는 20°C 이상 80°C 이하이고, 건조 시간은 바람직하게는 10초 이상 10분 이하이다.
- [0183] (비수계 이차 전지용 권회체)
- [0184] 본 발명의 비수계 이차 전지용 권회체는, 상술한 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 권회하여 얻어진다. 이차 전지용 적층체를 이차 전지용 권회체의 형태로 하면, 운반이나 보관에 호적하다. 그리고, 본 발명의 이차 전지용 권회체로부터 내보내진 이차 전지용 적층체를 사용하여 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사하면, 당해 기능층을 이형 기재로부터는 용이하게 박리하는 동시에 이차 전지용 기재에 양호하게 접착시킬 수 있다.
- [0185] 한편, 이차 전지용 적층체를 권회하여 이차 전지용 권회체로 하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 기지의 방법을 이용할 수 있다.
- [0186] (비수계 이차 전지 부재의 제조 방법)
- [0187] 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 사용하여, 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 형성하여, 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지 부재(전극, 세퍼레이터)를 제조할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 이차 전지 부재의 제조 방법은, 이차 전지용 적층체를, 기능층이 이차 전지용 기재와 인접하도록 배치하여, 기능층을 이차 전지용 기재에 접착시키는 공정(접착 공정)과, 이형 기재를 기능층으로부터 박리하는 공정(박리 공정)을 포함한다.
- [0188] 본 발명의 이차 전지 부재의 제조 방법에 의하면, 본 발명의 이차 전지용 적층체를 사용하여, 도트상으로 형성된 기능층을 갖고, 기능층을 개재하여 다른 전지 부재와 충분히 밀착될 수 있는 전지 부재를 양호하게 제조할 수 있다.
- [0189] <접착 공정>
- [0190] 접착 공정에 있어서 기능층을 접착하는 이차 전지용 기재는, 특별히 한정되지 않는다. 이차 전지 부재로서의 세퍼레이터를 제조하는 경우에는, 이차 전지용 기재로는 세퍼레이터 기재를 사용할 수 있고, 또한, 이차 전지 부재로서의 전극을 제조하는 경우에는, 이차 전지용 기재로는 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재를 사용할 수 있다. 한편, 이차 전지용 기재로서, 표면에 다공막층을 형성한 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재를 사용할 수도 있다.

- [0191] <<세퍼레이터 기재>>
- [0192] 세퍼레이터 기재는, 통상 다공성의 기재이고, 그리고, 세퍼레이터 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2012-204303호, 일본 공개특허공보 2015-207547호, 일본 공개특허공보 2018-85347호에 기재된 것을 사용할 수 있다.
- [0193] 그리고, 세퍼레이터 기재로는, 미다공막으로 이루어지는 세퍼레이터 기재(미다공막계 세퍼레이터 기재), 부직포로 이루어지는 세퍼레이터 기재(부직포계 세퍼레이터 기재)를 호적하게 들 수 있고, 이차 전지를 제조할 때의 전해액의 주액성을 향상시키는 관점에서는, 부직포계 세퍼레이터 기재를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0194] 한편, 미다공막계 세퍼레이터 기재로는, 세퍼레이터 전체의 막두께를 얇게 할 수 있고, 이에 의해, 이차 전지 내의 전극 활물질의 비율을 높게 하여 체적당의 용량을 높게 할 수 있다는 점에서, 폴리올레핀계(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리염화비닐 등)의 수지로 이루어지는 미다공막이 바람직하다.
- [0195] 또한, 부직포계 세퍼레이터 기재로는, 예를 들어, 상술한 일본 공개특허공보 2015-207547호, 일본 공개특허공보 2018-85347호에 기재된 것을 사용할 수 있고, 인장 강도가 우수한 관점에서, 폴리에스테르계(폴리에틸렌테레프탈레이트 등)의 섬유로 이루어지는 부직포가 바람직하다.
- [0196] <<전극 기재>>
- [0197] 전극 기재(정극 기재 및 부극 기재)로는, 특별히 한정되지 않지만, 집전체 상에 전극 합재층이 형성된 전극 기재를 들 수 있다.
- [0198] 여기서, 집전체, 전극 합재층 중의 성분(예를 들어, 전극 활물질(정극 활물질, 부극 활물질) 및 전극 합재층용 결합재(정극 합재층용 결합재, 부극 합재층용 결합재) 등), 그리고, 집전체 상으로의 전극 합재층의 형성 방법은, 기지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2013-145763호에 기재된 것을 사용할 수 있다.
- [0199] <<접착 방법>>
- [0200] 접착 공정에 있어서, 이차 전지용 적층체를 구성하는 기능층과 이차 전지용 기재를 접착시키는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 금형 프레스나 롤 프레스 등을 사용한 가압 접착이 바람직하다. 한편, 가압 접착의 조건(압력, 온도, 시간 등)은, 사용하는 결합재나 유기 입자의 유리 전이 온도 등에 따라 적당히 변경할 수 있다.
- [0201] 예를 들어, 기능층이 코어셀 구조를 갖는 유기 입자를 포함하는 경우, 유기 입자의 코어부의 중합체의 유리 전이 온도와 셀부의 중합체의 유리 전이 온도의 낮은 쪽을 T_g1 로 하여, 가압 접착시의 기능층의 온도는, $(T_g1 - 10)^\circ\text{C}$ 이상 $(T_g1 + 30)^\circ\text{C}$ 이하인 것이 바람직하고, $T_g1^\circ\text{C}$ 이상 $(T_g1 + 10)^\circ\text{C}$ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 특히 롤 프레스를 사용하였을 때의 롤 온도는, $(T_g1 - 10)^\circ\text{C}$ 이상 $(T_g1 + 30)^\circ\text{C}$ 이하인 것이 바람직하고, $T_g1^\circ\text{C}$ 이상 $(T_g1 + 10)^\circ\text{C}$ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0202] <박리 공정>
- [0203] 박리 공정에 있어서, 이형 기재를 기능층으로부터 박리하여, 이차 전지용 기재 상에 기능층을 구비하는 이차 전지 부재를 얻는 방법은 특별히 한정되지 않고, 기지의 방법을 채용할 수 있다.
- [0204] (비수계 이차 전지)
- [0205] 그리고, 상술한 본 발명의 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법을 거쳐 제조되는 이차 전지 부재를 구비하는 비수계 이차 전지는, 전극 상의 금속 석출이 억제되고, 또한 전지 부재끼리가 강고하게 밀착될 수 있기 때문에, 우수한 전지 특성을 발휘할 수 있다.
- [0206] <정극, 부극 및 세퍼레이터>
- [0207] 여기서, 이차 전지에 있어서는, 적어도 하나의 이차 전지 부재가, 본 발명의 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법으로 제조된 이차 전지 부재이면 된다. 즉, 이차 전지에 사용하는 정극, 부극 및 세퍼레이터는, 적어도 하나가 기능층을 갖고 있다. 구체적으로는, 기능층을 갖는 정극 및 부극으로는, 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재 상에 기능층을 형성하여 이루어지는 전극을 사용할 수 있다. 또한, 기능층을 갖는 세퍼레이터로는, 세퍼레이터 기재 상에 기능층을 형성하여 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 한편, 전극 기재 및 세퍼레이터 기재로는, 「비수계 이차 전지 부재의 제조 방법」의 항에서 거론한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.

- [0208] 또한, 기능층을 갖지 않는 정극, 부극 및 세퍼레이터로는, 특별히 한정되지 않고, 상술한 전극 기재로 이루어지는 전극 및 상술한 세퍼레이터 기재로 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다.
- [0209] <전해액>
- [0210] 전해액으로는, 통상, 유기 용매에 지지 전해질을 용해한 유기 전해액이 사용된다. 지지 전해질로는, 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 예를 들어, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$, CF_3COOLi , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용매에 녹기 쉬워 높은 해리도를 나타내므로, LiPF_6 , LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 가 바람직하다. 한편, 전해질은 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 통상은, 해리도가 높은 지지 전해질을 사용할수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 지지 전해질의 종류에 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.
- [0211] 전해액에 사용하는 유기 용매로는, 지지 전해질을 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지에 있어서는, 디메틸카보네이트(DMC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 메틸에틸카보네이트(MEC) 등의 카보네이트류; γ -부티로락톤, 포름산메틸 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 술폴란, 디메틸술포ไซด์ 등의 함황 화합물류; 등이 호적하게 사용된다. 또한 이들 용매의 혼합액을 사용해도 된다. 그 중에서도, 유전율이 높아, 안정적인 전위 영역이 넓으므로 카보네이트류가 바람직하다. 통상, 사용하는 용매의 점도가 낮을수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 용매의 종류에 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.
- [0212] 한편, 전해액 중의 전해질의 농도는 적당히 조절할 수 있다. 또한, 전해액에는, 기지의 첨가제, 예를 들어, 비닐렌카보네이트(VC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)나 에틸메틸술포 등을 첨가해도 된다.
- [0213] <비수계 이차 전지의 제조 방법>
- [0214] 이차 전지는, 예를 들어, 정극과 부극을 세퍼레이터를 개재하여 중첩하고, 이것을 필요에 따라 감기, 접기 등을 하여 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하여 봉구함으로써 제조할 수 있다. 한편, 정극, 부극, 세퍼레이터 중, 적어도 하나의 이차 전지 부재를, 본 발명의 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법으로 제조된 이차 전지 부재로 한다. 여기서, 전지 용기에는, 필요에 따라 익스팬디드 메탈이나, 퓨즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자, 리드판 등을 넣어, 전지 내부의 압력 상승, 과충방전의 방지를 해도 된다. 전지의 형상은, 예를 들어, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등, 어느 것이어도 좋다.
- [0215] [실시에]
- [0216] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 설명에 있어서, 양을 나타내는 「%」 및 「부」는, 특별히 언급하지 않는 한, 질량 기준이다.
- [0217] 또한, 복수 종류의 단량체를 공중합하여 제조되는 중합체에 있어서, 어느 단량체를 중합하여 형성되는 반복 단위(단량체 단위)의 상기 중합체에 있어서의 비율은, 별도로 언급하지 않는 한, 통상은, 그 중합체의 중합에 사용하는 전체 단량체에서 차지하는 당해 어느 단량체의 비율(투입비)과 일치한다.
- [0218] 실시예 및 비교예에 있어서, 이형 기재의 표면 A 및 표면 B의 물에 대한 접촉각, 유기 입자의 체적 평균 입자경, 각 중합체(결착제, 그리고, 코어부의 중합체 및 셸부의 중합체)의 유리 전이 온도, 도트의 평균 직경, 이형 기재의 표면 A 등의 면적에 대하여 도트가 차지하는 면적의 비율, 기능층의 이형 기재로부터의 박리성, 이차 전지용 기재로의 접착성, 및 전사성(중합 평가), 기능층을 구비하는 부극과 세퍼레이터 사이의 밀착 강도, 이차 전지용 권회체의 내블로킹성, 부극 상으로의 리튬 금속의 석출 상태, 그리고, 이차 전지를 제조할 때의 전해액의 주액성은, 하기의 방법으로 평가하였다.
- [0219] <물에 대한 접촉각>
- [0220] 접촉각계(교와 계면 화학사 제조, 「DM-701」)를 사용하여, 이형 기재 표면(표면 A 및 표면 B의 각각)에 증류수를 3 마이크로리터 적하하고, 적하부터 10초 후의 접촉각($^\circ$)을 측정하였다.
- [0221] <체적 평균 입자경>
- [0222] 유기 입자의 체적 평균 입자경은, 고형분 농도 15%로 조정된 수분산 용액의, 레이저 회절식 입자경 분포 측정

장치(시마즈 제작소사 제조, 「SALD-3100」)에 의해 측정된 입자경 분포에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경으로 하였다.

[0223] <유리 전이 온도>

[0224] 코어부의 중합체, 쉘부의 중합체의 유리 전이 온도의 측정에는, 각 중합체의 조제에 사용한 단량체 조성물을 사용하고, 당해 중합체의 중합 조건과 동일한 중합 조건으로, 측정 시료가 되는 중합체를 포함하는 수분산액을 각각 제작하고, 당해 수분산액을 건조시켜 얻어지는 측정 시료를 사용하였다.

[0225] 결착재의 유리 전이 온도의 측정에는, 얻어진 결착재를 포함하는 수분산액을 건조시켜 얻어지는 측정 시료를 사용하였다.

[0226] 다음으로, 시차 열 분석 측정 장치(에스아이아이·나노테크놀로지사 제조, 제품명 「EXSTAR DSC6220」)를 사용하여, 상술한 측정 시료 10 mg을 알루미늄 팬에 계량하고, 레퍼런스로서 빈 알루미늄 팬을 사용하고, 측정 온도 범위 -100℃~500℃ 사이에서, 승온 속도 10℃/분으로, JIS Z8703에 규정된 조건 하에서 측정을 실시하여, 시차 주사 열량 분석(DSC) 곡선을 얻었다. 이 승온 과정에서, 미분 신호(DDSC)가 0.05 mW/분/mg 이상이 되는 DSC 곡선의 흡열 피크가 나오기 직전의 베이스라인과, 흡열 피크 후에 최초로 나타나는 변곡점에서의 DSC 곡선의 접선과의 교점으로부터, 유리 전이 온도를 구하였다.

[0227] <도트의 평균 직경>

[0228] 이형 기재(표면 A) 상 또는 부극 합재층 상의 기능층을, 주사형 전자 현미경(SEM) 「히타치 S-4700」을 사용하여 배율 1000배로 확인하고, 무작위로 선택한 50개의 도트의 개개의 최대 직경(1개의 도트의 외연 상의 2점을 연결하는 선분의 길이 중, 최대의 길이)을 측정하여, 얻어진 측정값의 평균값을 도트의 평균 직경으로 하였다.

[0229] <이형 기재의 표면 A 등의 면적에 대하여 도트가 차지하는 면적의 비율>

[0230] 이형 기재(표면 A) 상 또는 부극 합재층 상의 기능층을, SEM 「히타치 S-4700」을 사용하여 배율 100배로 확인하고, SEM 화상을 10배 확대하였다. 얻어진 화상에 대하여, 화상 해석 소프트웨어(올림푸스사 제조 「analysis PRO」)를 사용하여 이하의 계산식에 의해 도트가 차지하는 면적의 비율을 산출하였다. 그리고, 산출값의 평균값을, 표면 A 등의 면적에 대하여 도트가 차지하는 면적의 비율로 하였다.

[0231] 도트가 차지하는 면적의 비율(%) = (도트가 존재하는 부분의 면적/시야 면적) × 100

[0232] <기능층의 이형 기재로부터의 박리성>

[0233] 기능층의 이형 기재로부터의 박리성은, 이하와 같이 하여 기능층과 이형 기재 사이의 접착 강도를 측정함으로써 평가하였다.

[0234] 이형 기재와 기능층을 구비하는 이차 전지용 적층체를, 길이 100 mm, 폭 10 mm의 장방형으로 잘라내어 시험편으로 하였다. 당해 시험편을, 기능층을 아래로 하여 기능층 표면에 셀로판 테이프(JIS Z1522에 규정되는 것)를 접부하고, 이형 기재의 일단을 연직 상방으로 인장 속도 50 mm/분으로 잡아당겨 벗겼을 때의 응력을 측정하였다(한편, 셀로판 테이프는 수평한 시험대에 고정하였다). 이 측정을 3회 행하고, 응력의 평균값을 구하여, 당해 평균값을 필 강도 P1로 하였다. 측정된 필 강도 P1이 작을수록, 기능층이 이형 기재로부터의 박리성이 우수한 것을 나타낸다.

[0235] A: 필 강도 P1이 0.5 N/m 이상 15 N/m 미만

[0236] B: 필 강도 P1이 15 N/m 이상 20 N/m 미만

[0237] C: 필 강도 P1이 20 N/m 이상

[0238] <기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성>

[0239] 기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성은, 이하와 같이 하여 기능층과 부극 기재 사이의 접착 강도를 측정함으로써 평가하였다.

[0240] 이형 기재와 기능층을 구비하는 이차 전지용 적층체를, 기능층과 부극 합재층이 접하도록, 부극 기재 상에 배치하였다. 그리고 온도 70℃, 압력 2 MPa, 속도 20 m/분의 조건으로 롤 프레스를 통과시켜 이차 전지용 적층체와 부극 기재를 접합한 후, 기능층으로부터 이형 기재를 롤로 분리하고, 기능층을 부극 기재에 전사하였다. 얻어진 기능층과 부극 기재의 적층체를 길이 100 mm, 폭 10 mm의 장방형으로 잘라내어 시험편으로 하였다. 당해 시

험편을, 기능층을 아래로 하여 기능층 표면에 셀로판 테이프(JIS Z1522에 규정되는 것)를 첨부하고, 부극 기재의 일단을 연직 상방으로 인장 속도 50 mm/분으로 잡아당겨 벗겼을 때의 응력을 측정하였다(한편, 셀로판 테이프는 수평한 시험대에 고정하였다). 이 측정을 3회 행하고, 응력의 평균값을 구하여, 당해 평균값을 필 강도 P2로 하였다. 측정된 필 강도 P2가 클수록, 기능층이 이차 전지용 기재로서의 부극 기재로의 접착성이 우수한 것을 나타낸다.

[0241] A: 필 강도 P2가 20 N/m 이상

[0242] B: 필 강도 P2가 15 N/m 이상 20 N/m 미만

[0243] C: 필 강도 P2가 10 N/m 이상 15 N/m 미만

[0244] D: 필 강도 P2가 5 N/m 이상 10 N/m 미만

[0245] E: 필 강도 P2가 5 N/m 미만

[0246] <기능층의 전사성(종합 평가)>

[0247] 상술한 필 강도 P2로부터, 상술한 필 강도 P1을 뺀 값($P2 - P1$)을 이용하여, 이하의 기준으로 평가하였다. $P2 - P1$ 의 값이 클수록, 기능층이 이형 기재로부터는 박리하기 쉽고 또한 부극 기재에 접착하기 쉬워, 전사성이 우수한 것을 나타낸다.

[0248] A: $P2 - P1$ 이 1 N/m 이상

[0249] B: $P2 - P1$ 이 1 N/m 미만

[0250] <기능층을 구비하는 부극과 세퍼레이터 사이의 밀착 강도>

[0251] 「기능층의 이차 전지용 기재로의 접착성」과 동일한 순서로, 이차 전지용 적층체로부터 기능층을 부극 기재에 전사하였다. 얻어진 기능층과 부극 기재의 적층체(기능층을 구비하는 부극)를, 기능층이 세퍼레이터(실시예 1~3과 비교예 1~2에서는, 셀가드사 제조, 「2500」, 두께 25 μm 의 미다공막계 세퍼레이터 기재를 사용. 실시예 4~5에서는, 부직포계 세퍼레이터 기재를 사용.)와 접하도록, 당해 세퍼레이터 상에 배치하였다. 그리고 온도 70℃, 압력 2 MPa, 속도 20 m/분의 조건으로 롤 프레스를 통과시켜 부극과 세퍼레이터를 접합한 후, 얻어진 부극과 세퍼레이터의 적층체를 길이 100 mm, 폭 10 mm의 장방형으로 잘라내어 시험편으로 하였다. 당해 시험편을, 세퍼레이터를 아래로 하여 세퍼레이터 표면에 셀로판 테이프(JIS Z1522에 규정되는 것)를 첨부하고, 부극 기재의 일단을 연직 상방으로 인장 속도 50 mm/분으로 잡아당겨 벗겼을 때의 응력을 측정하였다(한편, 셀로판 테이프는 수평한 시험대에 고정하였다). 이 측정을 3회 행하고, 응력의 평균값을 구하여, 당해 평균값을 필 강도 P3으로 하였다. 측정된 필 강도 P3이 클수록, 기능층을 개재하여 세퍼레이터와 부극이 강고하게 밀착되어 있는 것을 나타낸다.

[0252] A: 필 강도 P3이 20 N/m 이상

[0253] B: 필 강도 P3이 15 N/m 이상 20 N/m 미만

[0254] C: 필 강도 P3이 10 N/m 이상 15 N/m 미만

[0255] <내블로킹성>

[0256] 이차 전지용 권회체의 내블로킹성은, 2개의 이차 전지용 적층체를 준비하고, 이들을, 일방의 기능층측과, 타방의 이형 기재(표면 B)측이 마주보도록 중첩하여 가압하였을 때의 접착 상태를 확인함으로써, 이하와 같이 의사적으로 평가하였다.

[0257] 이형 기재와 기능층을 구비하는 이차 전지용 적층체로부터, 폭 5 cm $\times$ 길이 5 cm의 제1 시험편, 폭 4 cm $\times$ 길이 4 cm의 제2 시험편을 잘라냈다. 이들 2매의 시험편을, 제1 시험편의 기능층과 제2 시험편의 이형 기재(표면 B)가 접하도록 중첩하였다. 2매의 시험편을 중첩하여 얻어지는 샘플을, 40℃, 10 g/cm²의 가압 하에 두고, 가압 하에서 24시간 방치하였다. 24시간 방치 후의 샘플에 있어서, 시험편(이차 전지용 적층체)끼리의 접착 상태(블로킹 상태)를 목시로 확인하고, 하기 기준으로 평가하였다.

[0258] A: 시험편끼리가 블로킹되지 않는다.

[0259] B: 시험편끼리가 블로킹되지만 벗겨진다.

- [0260] C: 시험편끼리가 블로킹되어 벗겨지지 않는다.
- [0261] <리튬 금속의 석출 상태>
- [0262] 이차 전지에 있어서의 충전시의 부극 상으로의 리튬 금속 석출의 상태는, 이하와 같이 광학 현미경에 의한 관찰로 평가하였다.
- [0263] 구체적으로는, 제조한 리튬 이온 이차 전지(권회형)에 있어서, 전해액 주액 후의 당해 이차 전지를, 온도 25℃의 환경 하, 5시간 정치시켰다. 정치시킨 이차 전지를, 온도 25℃의 환경 하, 0.2 C의 레이트에서의 정전류법에 의해, 셀 전압 3.65 V까지 초기 충전하였다. 그 후, 초기 충전한 이차 전지를, 온도 60℃의 환경 하에서 12시간 에이징 처리를 행하였다. 또한, 에이징 처리를 행한 이차 전지를, 온도 25℃의 환경 하, 0.2 C의 레이트에서의 정전류법에 의해, 셀 전압 3.00 V까지 방전을 행함으로써 초기 충방전을 완료하였다.
- [0264] 또한, 초기 충방전한 이차 전지를, 0.2 C의 레이트에서의 정전류, 상한 셀 전압 4.30 V의 조건으로, 정전류 정전압 충전을 행하고, 나아가, 정전류 정전압 충전을 행한 이차 전지를, 0.2 C의 레이트에서의 정전류, 하한 셀 전압 3.00 V의 조건으로 정전류 방전을 행하였다.
- [0265] 덧붙여, 정전류 방전을 행한 상기 이차 전지를, 온도 25℃의 환경 하에서, 셀 전압 4.30 V~3.00 V 사이에서, 0.5 C의 레이트에서의 정전류 충방전을 10회 실시하였다. 그 후, 나아가, 온도 25℃의 환경 하에서, 0.5 C의 레이트에서의 정전류, 상한 셀 전압 4.30 V의 조건으로, 정전류 정전압 충전을 행하였다.
- [0266] 당해 이차 전지를 불활성 가스인 아르곤 분위기 하에서 분해하여 부극을 취출하고, 취출한 부극을 디에틸카보네이트로 세정하였다. 그리고, 세정한 부극의 표면을 광학 현미경으로 관찰함으로써, 이하의 기준에 의해, 부극 표면 상에 석출된 리튬 금속의 상태를 평가하였다.
- [0267] A: 부극 표면 상에 리튬 금속의 석출이 관찰되지 않는다.
- [0268] B: 부극 표면 상에 리튬 금속의 석출이 관측된다.
- [0269] <전해액의 주액성>
- [0270] 리튬 이온 이차 전지(적층형)를 제조하는 과정에 있어서, 전해액을 주입할 때에, 알루미늄 포장재 외장으로부터 넘치지 않도록 전해액 전량을 주입하는 데에 필요로 하는 최단의 시간(최단 주입 시간)을 특정하고, 이하의 기준에 의해 평가하였다. 최단 주입 시간이 짧을수록, 전해액의 주입성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0271] A: 최단 주입 시간이 100초 이하
- [0272] B: 최단 주입 시간이 100초 초과 300초 이하
- [0273] C: 최단 주입 시간이 300초 초과 500초 이하
- [0274] D: 최단 주입 시간이 500초 초과
- [0275] (실시예 1)
- [0276] <결착재(공액 디엔계 중합체)의 준비>
- [0277] <<고체상 폴리부타디엔>>
- [0278] 고체상 폴리부타디엔으로서, 제품명 「BR1220」(닛폰 제온사 제조)을 준비하였다. 그리고, 고체상 폴리부타디엔의 유리 전이 온도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0279] <<액상 폴리부타디엔>>
- [0280] 액상 폴리부타디엔으로서, 제품명 「LBR302」(쿠라레사 제조)를 준비하였다. 그리고, 액상 폴리부타디엔의 유리 전이 온도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0281] <기능충용 조성물의 조제>
- [0282] 결착재로서의 고체상 폴리부타디엔 80 부 및 액상 폴리부타디엔 20 부를 2분 물로 혼합하고, 크실렌으로 고형분 농도 20%가 되도록 조정하여, 기능충용 조성물을 얻었다.
- [0283] <이형 기재의 준비>
- [0284] 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기재의 일방의 면에 알키드 처리를 실시해 표면 A(중박리면)로 하고, 타방의 면

에 실리콘 표면 처리를 실시해 표면 B(경박리면)로 하여, 총 두께가 25 μm 인 이형 기재를 얻었다. 그리고 이형 기재의 표면 A 및 B의 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0285] <이차 전지용 적층체의 제조>

[0286] 상술한 기능층용 조성물을, 스크린 인쇄법에 의해 상술한 이형 기재의 표면 A(물에 대한 접촉각: 70°) 상에 공급하였다. 한편, 기능층용 조성물의, 표면 A로의 단위 면적당의 공급량(고형분 환산)은, 0.1 g/m^2 였다. 그리고, 이형 기재 상의 기능층용 조성물을, 50°C 에서 3분간 건조시켰다. 이에 의해, 이형 기재의 표면 A 상에 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 이차 전지용 적층체를 얻었다. 얻어진 이차 전지용 적층체를 사용하여, 도트의 평균 직경, 그리고 이형 기재의 표면 A의 면적에 대하여 도트가 차지하는 면적의 비율을 평가하였다. 또한, 얻어진 이차 전지용 적층체(및 후술하는 부극 기재)를 사용하여, 기능층의 이형 기재로부터의 박리성 및 이차 전지용 기재로의 접착성, 그리고 전사성(종합 평가)을 평가하였다. 그리고 얻어진 이차 전지용 적층체를 사용하여, 이차 전지용 권회체의 내블로킹성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0287] <부극 기재의 제조>

[0288] 교반기 장착 5 MPa 내압 용기에, 1,3-부타디엔 33 부, 이타콘산 3.5 부, 스티렌 63.5 부, 유화제로서의 도데실 벤젠술폰나트륨 0.4 부, 이온 교환수 150 부 및 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 50°C 로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전환율이 96%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 부극 합제층용의 입자상 결합재(SBR)를 포함하는 혼합물을 얻었다. 상기 입자상 결합재를 포함하는 혼합물에, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, pH 8로 조정 후, 가열 감압 증류에 의해 미반응 단량체의 제거를 행하였다. 그 후, 30°C 이하까지 냉각하여, 원하는 입자상 결합재를 포함하는 수분산액을 얻었다.

[0289] 다음으로, 부극 활물질로서의 인조 흑연(체적 평균 입자경: $15.6 \mu\text{m}$) 100 부, 증점제로서의 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(닛폰 제지사 제조, 「MAC350HC」)의 2% 수용액을 고형분 상당으로 1 부, 및 이온 교환수를 혼합하여 고형분 농도가 68%가 되도록 조정한 후, 25°C 에서 60분간 혼합하였다. 이어서, 고형분 농도가 62%가 되도록 이온 교환수로 조정하고, 다시 25°C 에서 15분간 혼합하였다. 그 후, 얻어진 혼합액에, 전술한 입자상 결합재를 포함하는 수분산액을 고형분 상당으로 1.5 부, 및 이온 교환수를 넣어, 최종 고형분 농도가 52%가 되도록 조정하고, 다시 10분간 혼합하였다. 이것을 감압 하에서 탈포 처리하여, 유동성이 좋은 부극용 슬러리 조성물을 얻었다.

[0290] 그리고, 전술한 바와 같이 하여 얻어진 부극용 슬러리 조성물을, 콤팩트 코터로, 집전체인 두께 $20 \mu\text{m}$ 의 구리박 상에, 건조 후의 막두께가 $150 \mu\text{m}$ 정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 구리박을 0.5 m/분 의 속도로 60°C 의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 120°C 에서 2분간 가열 처리하여 프레스 전의 부극 원단을 얻었다. 이 프레스 전의 부극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 부극 합제층의 두께가 $80 \mu\text{m}$ 인 프레스 후의 부극 기재를 얻었다.

[0291] <기능층을 구비하는 부극의 제조(부극 기재로의 기능층의 전사)>

[0292] 이형 기재와 기능층을 구비하는 이차 전지용 적층체를, 기능층이 부극 합제층에 접하도록 부극 기재 상에 배치하여, 온도 25°C 의 롤 프레스를 통과시켜 접합한 후, 나아가 기능층으로부터 이형 기재를 롤로 박리하고, 기능층을 부극 기재 상으로 전사함으로써, 부극 기재 상에 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 부극을 얻었다. 한편, 롤 프레스시의 기능층의 온도는 25°C 였다. 그리고, 얻어진 부극을 사용하여, 기능층을 구비하는 부극과 세퍼레이터 사이의 밀착 강도를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0293] <정극의 제조>

[0294] 정극 활물질로서의 LiCoO_2 (체적 평균 입자경: $12 \mu\text{m}$)를 100 부, 도전제로서의 아세틸렌 블랙(덴카 컴퍼니 리미티드(Denka Company Limited) 제조, 「HS-100」)을 2 부, 정극 합제층용의 입자상 결합재로서의 폴리불화비닐리덴(쿠레하사 제조, 「#7208」)을 고형분 상당으로 2 부와, N-메틸피롤리돈을 혼합하여, 전체 고형분 농도를 70%로 하였다. 이들을 플래네티리 믹서에 의해 혼합하여, 정극용 슬러리 조성물을 조제하였다.

[0295] 얻어진 정극용 슬러리 조성물을, 콤팩트 코터로, 집전체인 두께 $20 \mu\text{m}$ 의 알루미늄박 상에, 건조 후의 막두께가 $150 \mu\text{m}$ 정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 알루미늄박을 0.5 m/분 의 속도로 60°C 의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 120°C 에서 2분간 가열 처리하여, 정극 원단을 얻었다. 이 프레스 전의 정극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 정극 합제층의 두께가 $80 \mu\text{m}$ 인 프레스 후의 정극을 얻었다.

- [0296] <리튬 이온 이차 전지(권회형)의 제조>
- [0297] 상기에서 얻어진 프레스 후의 정극을 $49\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 로 잘라내어 정극 합재층측의 표면이 상측이 되도록 두고, 그 위에 $55\text{ cm} \times 5.5\text{ cm}$ 로 잘라낸 세퍼레이터(셀가드사 제조, 「2500」, 두께 $25\text{ }\mu\text{m}$)를 배치하였다. 또한, 상기에서 얻어진 기능층을 구비하는 부극을, $50\text{ cm} \times 5.2\text{ cm}$ 로 잘라내고, 이것을 세퍼레이터 상에, 기능층측의 표면이 세퍼레이터와 마주보도록 배치하였다. 이것을 권회기에 의해 권회하여, 이차 전지용 권회체를 얻었다. 이 이차 전지용 권회체를 60°C , 0.5 MPa 로 프레스하여, 편평체로 하고, 전지의 외장으로서의 알루미늄 포장재 외장으로 감싸고, 전해액(용매: EC/DEC/VC(체적 혼합비) = $68.5/30/1.5$, 전해질: 농도 1 M 의 LiPF_6)을 공기가 남지 않도록 주입하였다. 또한, 알루미늄 포장재 외장의 개구를 밀봉하기 위하여, 150°C 의 히트 시일을 하여 알루미늄 포장재 외장을 폐구하고, 비수계 이차 전지로서 방전 용량 1000 mAh 의 권회형 리튬 이온 이차 전지(권회형)를 제조하였다.
- [0298] 얻어진 리튬 이온 이차 전지(권회형)를 사용하여, 부극 상으로의 리튬 금속의 석출 상태를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0299] <리튬 이온 이차 전지(적층형)의 제조>
- [0300] 상기에서 얻어진 프레스 후의 정극을 $49\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 로 잘라내어 정극 합재층측의 표면이 상측이 되도록 두고, 그 위에 $55\text{ cm} \times 5.5\text{ cm}$ 로 잘라낸 세퍼레이터(셀가드사 제조, 「2500」, 두께 $25\text{ }\mu\text{m}$)를 배치하였다. 또한, 상기에서 얻어진 기능층을 구비하는 부극을, $50\text{ cm} \times 5.2\text{ cm}$ 로 잘라내고, 이것을 세퍼레이터 상에, 기능층측의 표면이 세퍼레이터와 마주보도록 배치하여, 전극 적층체를 얻었다. 이 전극 적층체를, 전지의 외장으로서의 알루미늄 포장재 외장으로 감싸고, 전해액(용매: EC/DEC/VC(체적 혼합비) = $68.5/30/1.5$, 전해질: 농도 1 M 의 LiPF_6)을 공기가 남지 않도록 주입하였다. 또한, 알루미늄 포장재 외장의 개구를 밀봉하기 위하여, 150°C 의 히트 시일을 하여 알루미늄 포장재 외장을 폐구하고, 용량 800 mAh 의 리튬 이온 이차 전지(적층형)를 제조하였다. 이 리튬 이온 이차 전지(적층형)를 제조하였을 때의, 전해액의 주액성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0301] (실시예 2)
- [0302] <결착재(아크릴계 중합체)의 조제>
- [0303] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 70 부 , 유화제로서의 라우릴황산나트륨(카오 케미컬사 제조, 제품명 「에말 2F」) 0.15 부 , 그리고 과황산암모늄 0.5 부 를, 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 60°C 로 승온하였다.
- [0304] 한편, 다른 용기에서, 이온 교환수 50 부 , 분산제로서의 도데실벤젠술포산나트륨 0.5 부 , 그리고, (메트)아크릴 산에스테르 단량체로서의 부틸아크릴레이트 94 부 , 니트릴기 함유 단량체로서의 아크릴로니트릴 2 부 , 산성기 함유 단량체로서의 메타크릴산 2 부 , 가교성 단량체 단위로서의 N-메틸올아크릴아미드 1 부 및 알릴글리시딜에테르 1 부 를 혼합하여 단량체 조성물을 얻었다. 이 단량체 조성물을 4시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 중합을 행하였다. 첨가 중에는, 60°C 에서 반응을 행하였다. 첨가 종료 후, 나아가 70°C 에서 3시간 교반하여 반응을 종료하고, 입자상의 결착재(아크릴계 중합체)를 포함하는 수분산액을 조제하였다. 그리고, 얻어진 결착재의 유리 전이 온도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0305] <유기 입자의 조제>
- [0306] 교반기 장착 5 MPa 내압 용기에, 유기 입자의 코어부 형성용으로서, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 메틸 메타크릴레이트 50 부 및 n-부틸아크릴레이트 25 부 , 가교성 단량체로서의 알릴메타크릴레이트 1 부 , 산성기 함유 단량체로서의 메타크릴산 4 부 , 유화제로서의 도데실벤젠술포산나트륨 1 부 , 이온 교환수 150 부 , 및 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5 부 를 첨가하고, 충분히 교반한 후, 60°C 로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전 화율이 96% 가 된 시점에서, 계속해서, 유기 입자의 셸부 형성용으로서, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌 19 부 와, 산성기 함유 단량체로서의 메타크릴산 1 부 의 혼합물을 연속 첨가하고, 70°C 로 가온하여 중합을 계속하였다. 첨가한 전체 단량체의 중합 전화율이 96% 가 된 시점에서, 냉각하여 반응을 정지시켜, 유기 입자를 포함하는 수분산액을 얻었다. 한편, 유기 입자는, 셸부가 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 코어셸 구조를 갖는 것을 확인하였다.
- [0307] 그리고, 얻어진 유기 입자의 체적 평균 입자경을 측정하였다. 또한, 유기 입자를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0308] <기능층용 조성물의 조제>
- [0309] 결착재로서의 아크릴계 중합체를 포함하는 수분산액을 고형분 상당으로 100 부와 유기 입자를 포함하는 수분산액을 고형분 상당으로 476 부를 혼합하고, 나아가 이온 교환수를 고형분 농도가 2%가 되도록 첨가하여, 기능층용 조성물을 얻었다.
- [0310] <이형 기재의 준비>
- [0311] 실시예 1과 동일하게 하여, 이형 기재를 준비하였다.
- [0312] <이차 전지용 적층체의 제조>
- [0313] 상술한 기능층용 조성물을, 그라비아 도공법에 의해 상술한 이형 기재의 표면 A(물에 대한 접촉각: 70°) 상에 공급하였다. 한편, 이 때의 기능층용 조성물의 표면 A로의 단위 면적당의 공급량(고형분 환산)은, 0.1 g/m^2 였다. 그리고, 이형 기재 상의 기능층용 조성물을, 50°C 에서 3분간 건조시켰다. 이에 의해, 이형 기재의 표면 A 상에 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 이차 전지용 적층체를 얻었다. 얻어진 이차 전지용 적층체를 사용하여, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0314] <부극 기재, 기능층을 구비하는 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지의 제조>
- [0315] 상술한 바와 같이 하여 얻어진 이차 전지용 적층체를 사용하고, 또한, 기능층을 구비하는 부극의 제조(부극 기재로의 기능층의 전사)시에, 롤 프레스의 온도를 조정하여 롤 프레스시의 기능층의 온도를 65°C 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 부극 기재, 기능층을 구비하는 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지(권회형 및 적층형)를 제조하고, 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0316] (실시예 3)
- [0317] <결착재, 유기 입자, 및 기능층용 조성물의 조제>
- [0318] 실시예 2와 동일하게 하여, 결착재, 유기 입자, 및 기능층용 조성물을 조제하고, 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0319] <이형 기재의 준비>
- [0320] 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기재의 일방의 면에 알키드 처리를 실시해 표면 A(중박리면)로 하고, 타방의 면에 실리콘 표면 처리를 실시해 표면 B(경박리면)로 하여, 총 두께가 $26 \mu\text{m}$ 인 이형 기재를 얻었다. 그리고 이형 기재의 표면 A 및 B의 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0321] <이차 전지용 적층체의 제조>
- [0322] 상술한 기능층용 조성물을, 잉크젯법에 의해 상술한 이형 기재의 표면 A(물에 대한 접촉각: 70°) 상에 공급하였다. 한편, 이 때의 기능층용 조성물의 표면 A로의 단위 면적당의 공급량(고형분 환산)은, 0.1 g/m^2 였다. 그리고, 이형 기재 상의 기능층용 조성물을, 50°C 에서 3분간 건조시켰다. 이에 의해, 이형 기재의 표면 A 상에 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 이차 전지용 적층체를 얻었다. 얻어진 이차 전지용 적층체를 사용하여, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0323] <부극 기재, 기능층을 구비하는 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지의 제조>
- [0324] 상술한 바와 같이 하여 얻어진 이차 전지용 적층체를 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 부극 기재, 기능층을 구비하는 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지(권회형 및 적층형)를 제조하고, 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0325] (실시예 4)
- [0326] <결착재 및 기능층용 조성물의 조제>
- [0327] 실시예 1과 동일하게 하여, 결착재 및 기능층용 조성물을 조제하고, 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0328] <이형 기재의 준비>
- [0329] 실시예 1과 동일하게 하여, 이형 기재를 준비하고, 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0330] <이차 전지용 적층체의 제조>
- [0331] 상술한 기능층용 조성물을, 잉크젯법에 의해 상술한 이형 기재의 표면 A(물에 대한 접촉각: 70°) 상에 공급하였다. 한편, 이 때의 기능층용 조성물의 표면 A로의 단위 면적당의 공급량(고형분 환산)은, 0.1 g/m^2 였다. 그리고, 이형 기재 상의 기능층용 조성물을, 50°C 에서 3분간 건조시켰다. 이에 의해, 이형 기재의 표면 A 상에 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 이차 전지용 적층체를 얻었다. 얻어진 이차 전지용 적층체를 사용하여, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0332] <세퍼레이터의 제조>
- [0333] 섬도: 0.06 dtex (평균 섬유경: $2.4 \mu\text{m}$), 섬유 길이: 3 mm 의 배향 결정화 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)계 단섬유 40 부와, 섬도: 0.1 dtex (평균 섬유경: $3.0 \mu\text{m}$), 섬유 길이: 3 mm 의 배향 결정화 PET계 단섬유 20 부와, 섬도: 0.2 dtex (평균 섬유경: $4.3 \mu\text{m}$), 섬유 길이: 3 mm 의 단일 성분형 바인더용 PET계 단섬유(연화점: 120°C , 용점: 230°C) 40 부를, 펄파에 의해 수중에 분산시켜, 농도 1%의 균일한 초조용 슬러리를 조제하였다. 이 초조용 슬러리를, 통기도: $275 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$, 조직[상방: 평직, 하방: 두둑직(敵織)]의 초조 와이어를 설치한 경사형 초지기로, 습식법으로 뜨고, 135°C 의 실린더 드라이어에 의해, 바인더용 PET계 단섬유를 접착시켜 부직포 강도를 발현시켜, 단위 면적당 중량 12 g/m^2 의 부직포로 하였다. 또한, 이 부직포를, 유전 발열 재킷 롤(금속제 열 롤) 및 탄성 롤로 이루어지는 1납식 열 캘린더를 사용하여, 열 롤 온도: 200°C , 선압: 100 kN/m , 처리 속도: 30 m/분 의 조건으로 열 캘린더 처리하여, 두께 $18 \mu\text{m}$ 의 세퍼레이터(부직포계 세퍼레이터 기재)를 제작하였다.
- [0334] <부극 기재의 제조>
- [0335] 실시예 1과 동일하게 하여, 부극 기재를 제조하였다.
- [0336] <기능층을 구비하는 부극의 제조(부극 기재로의 기능층의 전사)>
- [0337] 이형 기재와 기능층을 구비하는 이차 전지용 적층체를, 기능층이 부극 합재층에 접하도록 부극 기재 상에 배치하여, 온도 25°C 의 롤 프레스를 통과시켜 접합한 후, 나아가 기능층으로부터 이형 기재를 롤로 박리하고, 기능층을 부극 기재 상으로 전사함으로써, 부극 기재 상에 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 부극을 얻었다. 한편, 롤 프레스시의 기능층의 온도는 25°C 였다. 그리고, 얻어진 부극을 사용하여, 기능층을 구비하는 부극과 세퍼레이터 사이의 밀착 강도를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0338] <정극 및 리튬 이온 이차 전지의 제조>
- [0339] 상기에서 얻어진 세퍼레이터(부직포계 세퍼레이터 기재), 기능층을 구비하는 부극을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 정극, 그리고 리튬 이온 이차 전지(권회형 및 적층형)를 제조하고, 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0340] (실시예 5)
- [0341] <결착제 및 기능층용 조성물의 조제>
- [0342] 실시예 1과 동일하게 하여, 결착제 및 기능층용 조성물을 조제하고, 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0343] <이형 기재의 준비>
- [0344] 실시예 1과 동일하게 하여, 이형 기재를 준비하고, 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0345] <이차 전지용 적층체의 제조>
- [0346] 상술한 기능층용 조성물을, 그라비아 도공법에 의해 상술한 이형 기재의 표면 A(물에 대한 접촉각: 70°) 상에 공급하였다. 한편, 이 때의 기능층용 조성물의 표면 A로의 단위 면적당의 공급량(고형분 환산)은, 0.4 g/m^2 였다. 그리고, 이형 기재 상의 기능층용 조성물을, 50°C 에서 3분간 건조시켰다. 이에 의해, 이형 기재의 표면 A 상에 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 이차 전지용 적층체를 얻었다. 얻어진 이차 전지용 적층체를 사용하여, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0347] <세퍼레이터의 제조>

- [0348] 실시예 4와 동일하게 하여, 세퍼레이터(부직포계 세퍼레이터 기재)를 제작하였다.
- [0349] <부극 기재의 제조>
- [0350] 실시예 1과 동일하게 하여, 부극 기재를 제조하였다.
- [0351] <기능층을 구비하는 부극의 제조(부극 기재로의 기능층의 전사)>
- [0352] 이형 기재와 기능층을 구비하는 이차 전지용 적층체를, 기능층이 부극 합재층에 접하도록 부극 기재 상에 배치하여, 온도 25℃의 물 프레스를 통과시켜 접합한 후, 나아가 기능층으로부터 이형 기재를 물로 박리하고, 기능층을 부극 기재 상으로 전사함으로써, 부극 기재 상에 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 부극을 얻었다. 한편, 물 프레스시의 기능층의 온도는 25℃였다. 그리고, 얻어진 부극을 사용하여, 기능층을 구비하는 부극과 세퍼레이터 사이의 밀착 강도를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0353] <정극 및 리튬 이온 이차 전지의 제조>
- [0354] 상기에서 얻어진 세퍼레이터(부직포계 세퍼레이터 기재), 기능층을 구비하는 부극을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 정극, 그리고 리튬 이온 이차 전지(권회형 및 적층형)를 제조하고, 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0355] (비교예 1)
- [0356] 이차 전지용 적층체의 제조시에, 기능층용 조성물의 표면 A로의 단위 면적당의 공급량(고형분 환산)을, 0.8 g/m^2 로 변경하고, 이형 기재의 표면 A의 전체면에 기능층을 형성한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 결합재, 유기 입자, 이형 기재, 이차 전지용 적층체, 부극 기재, 기능층을 구비하는 부극의 제조, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 준비하고, 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0357] (비교예 2)
- [0358] <결착재(아크릴계 중합체), 유기 입자, 및 기능층용 조성물의 조제>
- [0359] 실시예 2와 동일하게 하여, 결합재(아크릴계 중합체), 유기 입자, 및 기능층용 조성물을 조제하였다.
- [0360] <기능층을 구비하는 부극의 제조>
- [0361] 실시예 1과 동일하게 하여, 부극 기재를 제조하였다. 얻어진 부극 기재의 부극 합재층 상에, 상술한 기능층용 조성물을 잉크젯법에 의해 공급하였다. 한편, 이 때의 기능층용 조성물의 부극 합재층 상으로의 단위 면적당의 공급량(고형분 환산)은, 0.1 g/m^2 였다. 그리고, 부극 합재층 상의 기능층용 조성물을, 50℃에서 3분간 건조시켰다. 이에 의해, 부극 기재의 부극 합재층 상에 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 부극을 얻었다. 그리고, 얻어진 부극을 사용하여, 기능층을 구비하는 부극과 세퍼레이터 사이의 밀착 강도를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0362] <정극 및 리튬 이온 이차 전지의 제조>
- [0363] 상기에서 얻어진 기능층을 구비하는 부극을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 얻어진 리튬 이온 이차 전지를 사용하여, 부극 상으로의 리튬 금속의 석출 상태를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0364] 한편, 이하에 나타내는 표 1 중,
- [0365] 「MMA」는, 메틸메타크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0366] 「BA」는, n-부틸아크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0367] 「AMA」는, 알릴메타크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0368] 「MAA」는, 메타크릴산 단위를 나타내고,
- [0369] 「ST」는, 스티렌 단위를 나타내고,
- [0370] 「PB」는, 폴리부타디엔을 나타내고,
- [0371] 「AN」은, 아크릴로니트릴 단위를 나타내고,

- [0372] 「AGE」는, 알릴글리시딘에테르 단위를 나타내고,
 [0373] 「NMA」는, N-메틸올아크릴아미드 단위를 나타낸다.

표 1

기능층용 조성물의 공급 대상		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	
이형 기재	표면 A	이형 기재	이형 기재	이형 기재	이형 기재	이형 기재	이형 기재	부극 기재	
	표면 B	이형 기재	이형 기재	이형 기재	이형 기재	이형 기재	이형 기재		
기능층	물에 대한 접촉각 [°]		70	70	70	70	70	—	
	물에 대한 전촉각 [°]		120	120	110	120	120		
	조성 [질량%]	코아부	—	50	50	—	50		50
			BA	25	25	—	25		25
			AMA	1	1	—	1		1
			MAA	4	4	—	4		4
			ST	19	19	—	19		19
		셀부	—	1	1	—	1		1
	체적 평균 입자경 [μm]		—	0.5	0.5	—	0.5		0.5
	유리 전이 온도 [°C]		—	60	60	—	60		60
	유리 전이 온도 [°C]		—	110	110	—	110		110
결착제 100 질량부당의 배합량 [질량부]		—	476	476	—	476	476		
기능층	공액 다연계 중합체	총합	고체상 PB	—	—	고체상 PB	—	—	
		유리 전이 온도 [°C]	—85	—	—85	—	—85	—	
		중합	액상 PB	—	—	액상 PB	—	—	
		유리 전이 온도 [°C]	—85	—	—85	—	—85	—	
		고체상 PB / (고체상 PB+액상 PB) [질량%]	80	—	80	—	80	—	
	아크릴계 중합체	조성 [질량%]	BA	94	94	—	94	94	
			AN	2	2	—	2	2	
			MAA	2	2	—	2	2	
		이차 전지	AGE	1	1	—	1	1	
			NMA	1	1	—	1	1	
			유리 전이 온도 [°C]	—	-32	-32	—	-32	-32
도트의 평균 직경 [μm]		50	50	50	70	300	—	50	
이형 기재의 표면 A 등의 면적에 대하여 도트가 차지하는 면적의 비율 [%]		33	33	33	33	55	100	33	
기능층용 조성물의 공급 방법		스프레이법	그라비아 도공법	잉크젯법	잉크젯법	그라비아 도공법	그라비아 도공법	잉크젯법	
기능층용 조성물의 공급량(고형분 함산) [g / m ²]		0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.8	0.1	
기능층 전사시의 기능층의 온도 [°C]		25	65	65	25	25	65	—	
세퍼레이터		미다공막계	미다공막계	미다공막계	부직포계	부직포계	미다공막계	미다공막계	
적층체	내분로킹성		A	A	B	A	A	A	
	이형 기재로부터의 박리성 [P 1]		A	A	A	A	A	C	
	이차 전지용 기재도의 점착성 [P 2]		A	A	A	A	A	A	
	전사성 (층간 평가) [P 2 - P 1]		A	A	A	A	A	B	
	점착 강도 [P 3]		A	B	B	A	A	A	
	제조시에 있어서의 전해액의 주액성		B	B	B	A	A	B	
평가	이차 전지		A	A	A	A	A	B	
	이차 전지		A	A	A	A	A	B	

[0374]

- [0375] 표 1로부터, 이형 기재의 표면 A 상에, 기능층이 도트상으로 형성되어 있는 실시예 1~5의 이차 전지용 적층체를 사용하여 기능층을 부극 기재 상에 전사하면, 기능층을, 전사원의 이형 기재로부터 양호하게 박리하는 동시에 전사체의 부극 기재에 강고하게 접착 가능하여, 우수한 전사성을 확보할 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 부극 기재 상에 전사된 기능층을 개재하여, 부극과 세퍼레이터가 강고하게 밀착될 수 있는 것을 알 수 있다. 덧붙여, 상기 이차 전지용 적층체의 전사에 의해 기능층이 형성된 부극을 사용하면, 당해 부극 상의 리튬 금속 석출을 충분히 억제할 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 상기 이차 전지용 적층체를 권회하여 이차 전지용 권회체를 제조하면, 당해 이차 전지용 권회체의 내분로킹성을 충분히 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

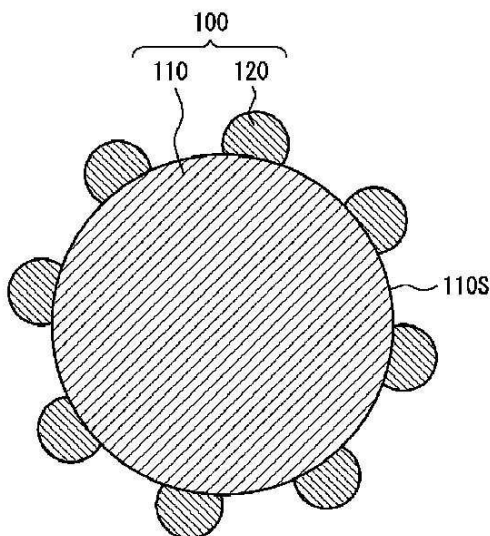
- [0376] 한편, 표 1로부터, 이형 기재의 표면 A 상에, 기능층이 전체면에 걸쳐 형성되어 있는 비교예 1의 이차 전지용 적층체를 사용하여 기능층을 부극 기재 상에 전사해도, 기능층을, 전사원의 이형 기재로부터 양호하게 박리할 수 없어, 전사성이 손상되는 것을 알 수 있다.
- [0377] 또한, 표 1로부터, 부극 기재 상에, 도트상의 기능층을 직접 형성하여 이루어지는 부극을 사용한 비교예 2에서는, 기능층을 개재하여, 부극과 세퍼레이터를 충분히 밀착시킬 수 없는 것을 알 수 있다.
- [0378] [산업상 이용가능성]
- [0379] 본 발명에 의하면, 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사할 때에, 기능층을 이형 기재로부터 용이하게 박리하면서, 비수계 이차 전지용 기재에 양호하게 접착시킬 수 있는 비수계 이차 전지용 적층체, 및 당해 비수계 이차 전지용 적층체를 권회하여 얻어지는 비수계 이차 전지용 권회체를 제공할 수 있다.
- [0380] 또한, 본 발명에 의하면, 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사할 때에, 기능층을 이형 기재로부터 용이하게 박리하면서, 비수계 이차 전지용 기재에 양호하게 접착시킬 수 있는 비수계 이차 전지용 적층체를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0381] 그리고, 본 발명에 의하면, 비수계 이차 전지용 적층체로부터 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 양호하게 전사시켜, 다른 전지 부재와 충분히 밀착될 수 있는 비수계 이차 전지 부재를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

부호의 설명

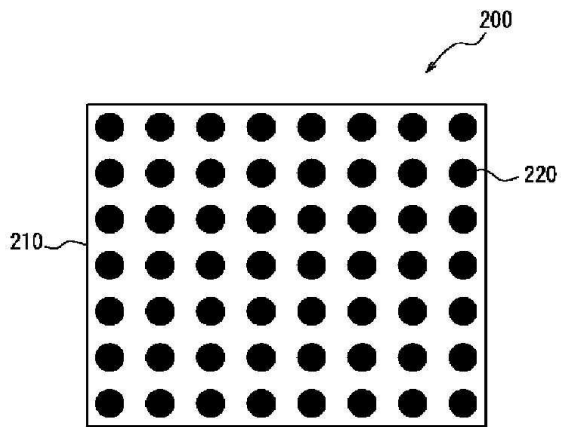
- [0382] 100 유기 입자
- 110 코어부
- 110S 코어부의 외표면
- 120 쉘부
- 200 비수계 이차 전지용 적층체
- 210 이형 기재
- 220 도트(기능층)

도면

도면1



도면2



도면3

