

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月18日(18.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/189976 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0585 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/001569

(22) 国際出願日: 2018年1月19日(19.01.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-080642 2017年4月14日(14.04.2017) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安田 剛規 (YASUDA, Takaki); 〒2900067 千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社内 Chiba (JP). 坂脇 彰 (SAKAWAKI, Akira); 〒2900067 千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社内 Chiba (JP). 篠 竜徳 (SHINO, Tatsunori);

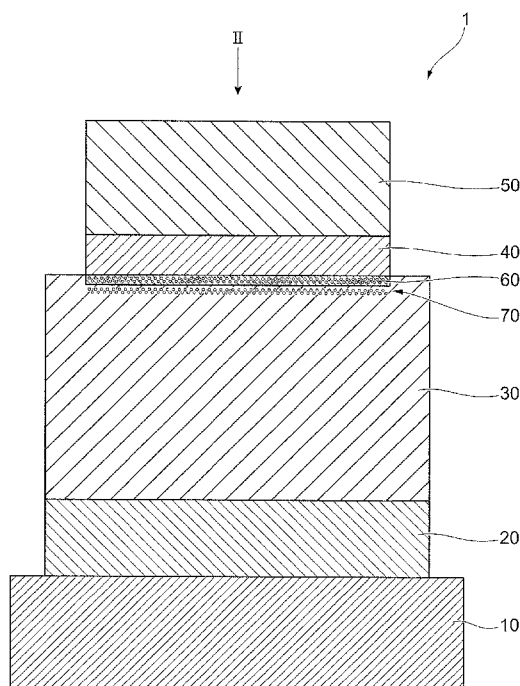
〒2900067 千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 古部 次郎, 外 (FURUBE, Jiro et al.); 〒1076022 東京都港区赤坂1-12-32 アーク森ビル22階 私書箱513号 セリオ国際特許商標事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池およびリチウムイオン二次電池の製造方法



(57) Abstract: A lithium ion secondary cell 1 comprising a stainless-steel substrate 10, a negative electrode layer 20 that contains a negative-electrode active material and is laminated on the substrate 10, a solid electrolyte layer 30 that contains an inorganic solid electrolyte exhibiting lithium ion conductivity and is laminated on the negative electrode layer 20, a positive electrode layer 40 that contains a positive-electrode active material and is laminated on the solid electrolyte layer 30, and a positive electrode collector layer 50 that comprises titanium and is laminated on the positive electrode layer 40. The boundary between the solid electrolyte layer 30 and the positive electrode layer 40 in the lithium ion secondary cell 1 is provided with a mixed layer 70 in which the positive-electrode active material and the inorganic solid electrolyte are mixed. This increases the discharge capacity of an all-solid lithium ion secondary cell.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: リチウムイオン二次電池 1 は、ステンレス製の基板 10 と、負極活物質を含み且つ基板 10 に積層される負極層 20 と、リチウムイオン伝導性を示す無機固体電解質を含み且つ負極層 20 に積層される固体電解質層 30 と、正極活物質を含み且つ固体電解質層 30 に積層される正極層 40 と、チタンからなり正極層 40 に積層される正極集電体層 50 とを備える。リチウムイオン二次電池 1 における固体電解質層 30 と正極層 40 との境界部には、正極活物質と無機固体電解質とが混在する混在層 70 が設けられる。これらにより、全固体リチウムイオン二次電池の放電容量を増加させる。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池およびリチウムイオン二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池およびリチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する、小型で軽量の二次電池の開発が強く望まれている。このような要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池が知られている。リチウムイオン二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、リチウムイオン伝導性を示し且つ正極および負極の間に配置される電解質とを有している。

[0003] 従来のリチウムイオン二次電池では、電解質として有機電解液等が用いられてきた。これに対し、電解質として無機材料からなる固体電解質（無機固体電解質）を用いるとともに、負極、固体電解質および正極をすべて薄膜で構成した、全固体型且つ薄膜型のリチウムイオン二次電池が提案されている（特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-73846号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、リチウムイオン二次電池には、内部抵抗を極力下げ、1回の充電あたりに外部に提供できる電池の容量を増やすことが、強く望まれている。

しかしながら、電解液を用いない全固体のリチウムイオン二次電池では、固体電解質と正極との間の界面にリチウムイオン伝導度が低い領域が発生し

、電解液電池よりも電池の放電容量が低くなることがあった。

本発明は、全固体リチウムイオン二次電池の放電容量を増加させることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質を含む正極層と、負極活物質を含む負極層と、リチウムイオン伝導性を示す無機固体電解質を含み且つ前記正極層と前記負極層との間に設けられる固体電解質層と、前記正極活物質と前記無機固体電解質とが混在し、前記正極層と前記固体電解質層との間に設けられる混在層とを有している。

このようなりチウムイオン二次電池において、前記正極活物質は、前記無機固体電解質よりも重い元素を含んでいることを特徴とすることができる。

また、前記混在層では、前記無機固体電解質からなる母材に、前記正極活物質からなる粒子が分散していることを特徴とすることができる。

さらに、前記正極層と前記混在層との境界部には、前記正極活物質の構成材料と前記無機固体電解質の構成材料とを含み、さらに当該正極活物質が混在する中間層が設けられることを特徴とすることができる。

そして、前記負極層、前記中間層および前記正極層を、この順で積層する基板をさらに有することを特徴とすることができる。

また、他の観点から捉えると、本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、負極活物質を含む負極層を形成する負極層形成工程と、前記負極層の上に、リチウムイオン伝導性を示す無機固体電解質を含む固体電解質層を形成する固体電解質層形成工程と、前記固体電解質層の上に、正極活物質と前記無機固体電解質とが混在する混在層を形成するとともに、当該混在層の上に、当該正極活物質を含む正極層を形成する正極層形成工程とを有している。

このようなりチウムイオン二次電池の製造方法において、前記正極層形成工程では、スパッタ法にて前記混在層および前記正極層を形成し、前記正極活物質は、前記無機固体電解質よりも重い元素を含んでいることを特徴とす

ることができる。

また、前記正極層形成工程では、前記混在層の上に、前記正極活物質の構成材料と前記無機固体電解質の構成材料とを含み、さらに当該正極活物質が混在する中間層をさらに形成することを特徴とすることができる。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、正極層と固体電解質層とを直接接触させる場合と比較して、全固体リチウムイオン二次電池の放電容量を増加させることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本実施の形態が適用されるリチウムイオン二次電池の断面構成を示す図である。

[図2]本実施の形態が適用されるリチウムイオン二次電池を上方からみた図である。

[図3]リチウムイオン二次電池の作製方法を説明するためのフローチャートである。

[図4]比較例のリチウムイオン二次電池の断面構成を示す図である。

[図5] (a)、(b)は、実施例のリチウムイオン二次電池の断面STEM写真である。

[図6]比較例のリチウムイオン二次電池の断面STEM写真である。

[図7] (a)は実施例のリチウムイオン二次電池の充放電特性を、(b)は比較例のリチウムイオン二次電池の充放電特性を、それぞれ示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、添付図面を参照して、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、以下の説明で参照する図面における各部の大きさや厚さ等は、実際の寸法とは異なっている場合がある。

[0010] [リチウムイオン二次電池の構成]

図1は、本実施の形態が適用されるリチウムイオン二次電池1の断面構成を示す図である。また、図2は、本実施の形態が適用されるリチウムイオン二次電池1を上方(図1に示す↑方向)からみた図である。

[0011] このリチウムイオン二次電池 1 は、基板 10 と、基板 10 上に積層される負極層 20 と、負極層 20 上に積層される固体電解質層 30 と、固体電解質層 30 上に積層される正極層 40 と、正極層 40 上に積層される正極集電体層 50 とを備えている。また、このリチウムイオン二次電池 1 のうち、固体電解質層 30 と正極層 40 との境界部における固体電解質層 30 の内部には中間層 60 が存在し、固体電解質層 30 と中間層 60 との境界部には混在層 70 が存在している。

[0012] 本実施の形態において、基板 10 は正形状を呈している。

また、基板 10 上に積層される負極層 20 および固体電解質層 30 も正形状を呈しており、両者は同じ大きさ（面積）となっている。ただし、これら負極層 20 および固体電解質層 30 の一辺は、基板 10 の一辺よりも短くなっている。そして、負極層 20 および固体電解質層 30 の全周縁は、基板 10 の全周縁よりも内側に位置している。

さらに、固体電解質層 30 上に積層される正極層 40 および正極集電体層 50 も正形状を呈しており、両者は同じ大きさ（面積）となっている。ただし、これら正極層 40 および正極集電体層 50 の一辺は、固体電解質層 30 の一辺よりも短くなっている。そして、正極層 40 および正極集電体層 50 の全周縁は、固体電解質層 30 の全周縁よりも内側に位置している。

なお、固体電解質層 30 の内部に存在する中間層 60 および混在層 70 も正形状を呈しており、両者は同じ大きさ（面積）となっている。また、これら中間層 60 および混在層 70 の一辺は、正極層 40 の一辺とほぼ等しく（固体電解質層 30 の一辺よりも短く）なっている。そして、中間層 60 および混在層 70 の全周縁は、固体電解質層 30 の全周縁よりも内側に位置している。

[0013] 次に、上記リチウムイオン二次電池 1 の各構成要素について、より詳細な説明を行う。

（基板）

基板 10 は、負極層 20、固体電解質層 30 および正極層 40 等を含む電

池部を積載するために用いられる。そして、基板10としては、特に限定されず、金属、ガラス、セラミックスなど、各種材料で構成されたものを用いることができる。

本実施の形態では、基板10を、リチウムイオン二次電池1における負極集電体層としても機能させる目的で、電子伝導性を有する金属製の板材で構成している。より具体的に説明すると、本実施の形態では、基板10として、銅やアルミニウム等と比較して機械的強度が高いステンレス箔（板）を用いている。また、基板10として、錫、銅、クロム等の導電性金属でめっきした金属箔を用いてもよい。なお、基板10として絶縁性を有する材料を用いる場合には、基板10と負極層20との間に、電子伝導性を有する負極集電体層を設けるとよい。

[0014] 基板10の厚さは、例えば20 μ m以上200 μ m以下とすることができる。基板10の厚さが20 μ m未満であると、金属箔を製造する際の圧延時や熱封止時にピンホールや破れが生じやすく、また、負の電極として用いる場合の電気抵抗値が高くなってしまう。一方、基板10の厚さが200 μ mを超えると、電池の厚さおよび重量の増加により体積エネルギー密度および重量エネルギー密度が低下し、また、リチウムイオン二次電池1の柔軟性が低下する。

[0015] （負極層）

負極層20は、固体薄膜であって、充電時にはリチウムイオンを吸蔵するとともに放電時にはリチウムイオンを放出する負極活物質を含んでいる。ここで、負極層20を構成する負極活物質としては、例えば、炭素やシリコンを用いることができる。また、負極層20には、各種ドーパントを添加してもよい。

[0016] 負極層20の厚さは、例えば10nm以上40 μ m以下とすることができる。負極層20の厚さが10nm未満であると、得られるリチウムイオン二次電池1の容量が小さくなりすぎ、実用的ではなくなる。一方、負極層20の厚さが40 μ mを超えると、層形成に時間がかかりすぎるようになってし

まい、生産性が低下する。ただし、リチウムイオン二次電池 1 に要求される電池容量が大きい場合には、負極層 20 の厚さを $40\text{ }\mu\text{m}$ 超としてもかまわない。

[0017] また、負極層 20 は、結晶構造を持つものであっても、結晶構造を持たないアモルファスであってもかまわないが、リチウムイオンの吸蔵および放出に伴う膨張および収縮がより等方的になるという点で、アモルファスであることが好ましい。

[0018] さらに、負極層 20 の製造方法としては、各種 PVD（物理的蒸着）や各種 CVD（化学的蒸着）など、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法（スパッタリング）を用いることが望ましい。

[0019] （固体電解質層）

固体電解質層 30 は、固体薄膜であって、無機材料からなる固体電解質（無機固体電解質）を含んでいる。固体電解質層 30 を構成する無機固体電解質については、リチウムイオン伝導性を示すものであれば、特に限定されるものではなく、酸化物、窒化物、硫化物など、各種材料で構成されたものを用いることができる。

[0020] 固体電解質層 30 の厚さは、例えば 10 nm 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができる。固体電解質層 30 の厚さが 10 nm 未満であると、得られたリチウムイオン二次電池 1 において、正極層 40 と負極層 20 との間での短絡（リーク）が生じやすくなる。一方、固体電解質層 30 の厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、リチウムイオンの移動距離が長くなり、充放電速度が遅くなる。

[0021] また、固体電解質層 30 は、結晶構造を持つものであっても、結晶構造を持たないアモルファスであってもかまわないが、熱による膨張および収縮がより等方的になるという点で、アモルファスであることが好ましい。

[0022] さらに、固体電解質層 30 の製造方法としては、各種 PVD や各種 CVD など、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法を用いることが望ましい。

[0023] (正極層)

正極層 40 は、固体薄膜であって、充電時にはリチウムイオンを放出するとともに放電時にはリチウムイオンを吸蔵する正極活物質を含んでいる。ここで、正極層 40 を構成する正極活物質としては、例えば、マンガン (Mn)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、モリブデン (Mo)、バナジウム (V) から選ばれる一種以上の金属を含む、酸化物、硫化物あるいはリン酸化物など、各種材料で構成されたものを用いることができる。ただし、固体電解質層 30 と正極層 40 との間に、より確実に中間層 60 および混在層 70 を形成するという観点からすれば、正極層 40 における正極活物質は、固体電解質層 30 における無機固体電解質よりも重い元素を含んでいることが望ましい。

[0024] 正極層 40 の厚さは、例えば 10 nm 以上 40 μ m 以下とすることができる。正極層 40 の厚さが 10 nm 未満であると、得られるリチウムイオン二次電池 1 の容量が小さくなりすぎ、実用的ではなくなる。一方、正極層 40 の厚さが 40 μ m を超えると、層形成に時間がかかりすぎるようになってしまい、生産性が低下する。ただし、リチウムイオン二次電池 1 に要求される電池容量が大きい場合には、正極層 40 の厚さを 40 μ m 超としてもかまわない。

[0025] また、正極層 40 は、結晶構造を持つものであっても、結晶構造を持たないアモルファスであってもかまわないが、リチウムイオンの吸蔵および放出に伴う膨張および収縮がより等方的になるという点で、アモルファスであることが好ましい。

[0026] さらに、正極層 40 の作製方法としては、各種 PVD や各種 CVD など、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法を用いることが望ましい。

[0027] (正極集電体層)

正極集電体層 50 は、固体薄膜であって、電子伝導性を有するものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、チタン (Ti)、アルミニウム

(A l)、銅(C u)、白金(P t)、金(A u)などの金属や、これらの合金を含む導電性材料を用いることができる。

[0028] 正極集電体層50の厚さは、例えば5nm以上50μm以下とすることができる。正極集電体層50の厚さが5nm未満であると、集電機能が低下し、実用的ではなくなる。一方、正極集電体層50の厚さが50μmを超えると、層形成に時間がかかりすぎるようになってしまい、生産性が低下する。

[0029] また、正極集電体層50の製造方法としては、各種PVDや各種CVDなど、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法もしくは真空蒸着法を用いることが望ましい。

[0030] (中間層)

中間層60は、固体薄膜であって、固体電解質層30と正極層40との境界部のうち、固体電解質層30側に位置している。そして、中間層60は、固体電解質層30における無機固体電解質の構成材料と、正極層40における正極活物質の構成材料とを含んでいる。例えば、固体電解質層30の無機固体電解質がLiPON(リチウム、リン、酸素および窒素の化合物)であり、正極層40の正極活物質がLiMnO(リチウム、マンガンおよび酸素の化合物)である場合、中間層60は、リチウム、リン、マンガン、酸素および窒素を含んでいることになる。

[0031] また、中間層60は、正極層40を構成する正極活物質が、他の材料と化合物を形成せず、自身を維持した状態で混在している。より具体的に説明すると、本実施の形態の中間層60は、固体電解質層30における無機固体電解質の構成材料と、正極層40における正極活物質の構成材料とからなるマトリックス(母材)に、正極層40を構成する正極活物質のフィラー(粒子)を分散した構造を有している。

[0032] 中間層60の厚さは、例えば10nm以上100nm以下とすることができる。中間層60の厚さが10nm未満であると、得られるリチウムイオン二次電池1の内部抵抗が高くなりすぎ、実用的ではなくなる。一方中間層60の厚さが100nmを超えると、固体電解質層30に期待される正極と負

極と間の絶縁耐性が低下することになる。

[0033] また、中間層 60 は、結晶構造を持つものであっても、結晶構造を持たないアモルファスであってもかまわないが、熱による膨張および収縮がより等方的になるという点で、アモルファスであることが好ましい。

[0034] さらに、中間層 60 の製造方法としては、独立して製造するようにしてもかまわないが、生産効率の観点からすれば、固体電解質層 30 および正極層 40 の製造過程において、副次的に中間層 60 を生成することが望ましい。

[0035] (混在層)

混在層 70 は、上述したように、固体電解質層 30 と中間層 60 との境界部に位置している。そして、混在層 70 は、固体電解質層 30 を構成する無機固体電解質と、正極層 40 を構成する正極活物質とが、それぞれを維持した状態で混在している。より具体的に説明すると、混在層 70 では、一方（例えば無機固体電解質）がマトリックス（母材）となり、他方（例えば正極活物質）がフィラー（粒子）となる。例えば、固体電解質層 30 の無機固体電解質が LiPON （リチウム、リン、酸素および窒素の化合物）であり、正極層 40 の正極活物質が LiMnO （リチウム、マンガンおよび酸素の化合物）である場合、混在層 70 は、 LiPON からなる領域と、 LiMnO からなる領域とを含んでいることになる。

[0036] 混在層 70 の厚さは、例えば 10 nm 以上 200 nm 以下とすることができる。混在層 70 の厚さが 10 nm 未満であると、界面抵抗低減の効果が乏しくなる。一方、混在層 70 の厚さが 200 nm を超えると、固体電解質層 30 に期待される正極と負極と間の絶縁耐性が低下することになる。

[0037] また、混在層 70 は、結晶構造を持つものであっても、結晶構造を持たないアモルファスであってもかまわないが、熱による膨張および収縮がより等方的になるという点で、アモルファスであることが好ましい。

[0038] さらに、混在層 70 の製造方法としては、独立して製造するようにしてもかまわないが、生産効率の観点からすれば、固体電解質層 30 および正極層 40 の製造過程において、副次的に混在層 70 を生成することが望ましい。

[0039] [リチウムイオン二次電池の動作]

本実施の形態のリチウムイオン二次電池 1 を充電する場合、負極集電体層として機能する基板 10 には直流電源の負極が、正極集電体層 50 には直流電源の正極が、それぞれ接続される。そして、正極層 40 で正極活物質を構成するリチウムイオンが、固体電解質層 30 を介して負極層 20 へと移動し、負極層 20 で負極活物質に收容される。

[0040] また、充電したリチウムイオン二次電池 1 を使用（放電）する場合、負極集電体層として機能する基板 10 には直流負荷の負極が、正極集電体層 50 には直流負荷の正極が、それぞれ接続される。そして、負極層 20 で負極活物質に收容されるリチウムイオンが、固体電解質層 30 を介して正極層 40 へと移動し、正極層 40 で正極活物質を構成する。

[0041] ここで、本実施の形態のリチウムイオン二次電池 1 では、図 1 および図 2 に示したように、負極層 20 の全周縁と固体電解質層 30 の全周縁とを揃えて配置するとともに、固体電解質層 30 の全周縁の内側に正極層 40 の全周縁を配置している。これにより、このリチウムイオン二次電池 1 では、負極層 20 および正極層 40 が、固体電解質層 30 を介さずに直接に接触し難い構成となっており、リチウムイオン二次電池 1 内でのリークを抑制している。

[0042] [リチウムイオン二次電池の作製方法]

次に、図 1 に示すリチウムイオン二次電池 1 の作製方法（製造方法）について説明を行う。

図 3 は、リチウムイオン二次電池 1 の作製方法を説明するためのフローチャートである。

[0043] まず、リチウムイオン二次電池 1 の作製に先立ち、基板 10 を準備するとともに図示しないスパッタ装置に装着する準備工程を実行する（ステップ 10）。

次に、上記スパッタ装置にて、基板 10 上に、負極層 20 を形成する負極層形成工程を実行する（ステップ 20）。

続いて、上記スパッタ装置にて、負極層 20 上に、固体電解質層 30 を形成する固体電解質層形成工程を実行する（ステップ 30）。

次いで、上記スパッタ装置にて、固体電解質層 30 上に、正極層 40 を形成する正極層形成工程を実行する（ステップ 40）。ここで、本実施の形態では、ステップ 40 の正極層形成工程において、正極層 40 に加えて、固体電解質層 30 の内部に中間層 60 および混在層 70 が形成される。

ステップ 40 の正極層形成工程において、固体電解質層 30 の内部に中間層 60 および混在層 70 を形成するためには、正極層 40 の形成速度を 0.5 nm/秒～50 nm/秒、より好ましくは、1 nm/秒～10 nm/秒とすることが好ましい。上記の形成速度とすることで、中間層 60 および混在層 70 の厚さを適正な範囲にすることができる。

それから、上記スパッタ装置にて、正極層 40 上に、正極集電体層 50 を形成する正極集電体層形成工程を実行する（ステップ 50）。

そして、基板 10 上に、負極層 20、固体電解質層 30、正極層 40 および正極集電体層 50 を積層してなり、さらに中間層 60 および混在層 70 も有するリチウムイオン二次電池 1 を、スパッタ装置から取り出す取出工程を実行する（ステップ 60）。

[0044] [その他]

本実施の形態では、基板 10 上に、負極層 20、固体電解質層 30 および正極層 40 を、この順番で積層した構成を採用しているがこれに限られるものではない。すなわち、固体電解質層 30 と正極層 40 との境界部に、少なくとも混在層 70 が形成されるものであれば、基板 10 上に、正極層 40、固体電解質層 30 および負極層 20 の順で積層した構成を採用してもよい。また、この場合には、負極層 20 の上に、電子伝導性を有する固体薄膜からなる負極集電体層を設けるとよい。

実施例

[0045] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

本発明者は、２種類のリチウムイオン二次電池を作製し、それぞれの断面構造と放電容量とに関する評価を行った。

[0046] 実施例では、上記実施の形態で説明した積層構造を有するリチウムイオン二次電池１（図１参照）を用いた。これに対し、比較例では、以下に説明するリチウムイオン二次電池２を用いた。

[0047] [比較例のリチウムイオン二次電池の構成]

図４は、比較例のリチウムイオン二次電池２の断面構成を示す図である。

このリチウムイオン二次電池２は、基板１０と、基板１０上に積層される正極層４０と、正極層４０上に積層される固体電解質層３０と、固体電解質層３０上に積層される負極層２０と、負極層２０上に積層される負極集電体層８０とを備えている。

[0048] このように、比較例のリチウムイオン二次電池２は、負極層２０および正極層４０の位置が入れ替わっている点で、図１に示す実施例のリチウムイオン二次電池１とは異なる。また、比較例のリチウムイオン二次電池２は、正極集電体層５０に代えて負極集電体層８０が設けられている点で、実施例のリチウムイオン二次電池１とは異なる。さらに、比較例のリチウムイオン二次電池２は、固体電解質層３０と正極層４０との間に中間層６０および混在層７０が存在していない点で、実施例のリチウムイオン二次電池１とは異なる。

[0049] ここで、基板１０、負極層２０、固体電解質層３０および正極層４０には、実施の形態で説明したものと同一ものを用いることができる。また、負極集電体層８０には、実施の形態の正極集電体層５０で説明したものと同一ものを用いることができる。

[0050] [実施例のリチウムイオン二次電池の作製方法]

では、実施例のリチウムイオン二次電池１の作製方法について説明を行う。

ここで、表１は、実施例のリチウムイオン二次電池１の作製条件を示している。より具体的に説明すると、表１は、実施例のリチウムイオン二次電池

1の各部の部材名と、各部材の構成（材料、大きさ、厚さおよび構造）との関係を示している。ただし、実施例のリチウムイオン二次電池1に設けられる中間層60および混在層70については、固体電解質層30上に正極層40を積層する際に副次的に生成されるものであることから、ここでは記載を省略している。

[0051] [表1]

実施例	構成			
部材名	材料	大きさ	厚さ	構造
基板	SUS304	50mm×50mm	30μm	結晶
負極層	Si(B) (ターゲット)	10mm×10mm	200nm	アモルファス
固体電解質層	LiPON (ターゲット)	10mm×10mm	600nm	アモルファス
正極層	Li _{1.5} Mn ₂ O ₄ (ターゲット)	8mm×8mm	100nm	アモルファス
正極集電体層	Ti (ターゲット)	8mm×8mm	300nm	結晶

[0052] では、図1および表1を参照しつつ、実施例のリチウムイオン二次電池1の作製方法について説明を行う。

実施例では、基板10としてSUS304を用いた。そして、基板10の大きさは50mm×50mmとし、その厚さは30μmとした。

[0053] また、実施例では、スパッタ法を用いて、負極層20の形成を行った。負極層20の形成においては、スパッタターゲットとして、ホウ素（B）が添加されたシリコン（Si）を用いた。なお、表1には、「Si（B）」と表記した。

負極層形成工程においては、DCスパッタ法にて成膜を行った。このとき

、チャンバ内の雰囲気を Ar 、チャンバ内のガス圧を 0.8 Pa 、スパッタ電力を 500 W とした。そして、負極層20の大きさが $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ となるようにマスクを配置し、その厚さが 200 nm となるように成膜時間を設定した。

[0054] さらに、実施例では、スパッタ法を用いて、固体電解質層30の形成を行った。固体電解質層30の形成においては、スパッタターゲットとして、 Li_3PO_4 における酸素の一部を窒素に置き換えた LiPON ($\text{Li}_a\text{PO}_b\text{N}_c$)を用いた。

固体電解質層形成工程においては、ACスパッタ法にて成膜を行った。このとき、チャンバ内の雰囲気は N_2 、チャンバ内のガス圧を 0.5 Pa 、スパッタ電力を 500 W とした。そして、固体電解質層30の大きさが $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ となるようにマスクを配置し、その厚さが 600 nm となるように成膜時間を設定した。

[0055] さらにまた、実施例では、スパッタ法を用いて、正極層40の形成を行った。正極層40の形成においては、スパッタターゲットとして、 Li と Mn と O とを含む $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。なお、 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ は、正極活物質として広く用いられている LiMn_2O_4 および $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ とは異なり、化学量論組成を満たしていない。

正極層形成工程においては、DCスパッタ法にて成膜を行った。このとき、チャンバ内の雰囲気は Ar/O_2 、チャンバ内のガス圧を 0.5 Pa 、スパッタ電力を 500 W とした。そして、正極層40の大きさが $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ となるようにマスクを配置し、その厚さが 100 nm となるように成膜時間を設定した。なお、実施例においては、この間に、中間層60および混在層70の形成も行われるのであるが、その詳細については後述する。

[0056] そして、実施例では、スパッタ法を用いて、正極集電体層50の形成を行った。正極集電体層50の形成においては、スパッタターゲットとして、チタン (Ti)を用いた。

正極集電体層形成工程においては、DCスパッタ法にて成膜を行った。こ

のとき、チャンバ内の雰囲気を Ar 、チャンバ内のガス圧を 0.8 Pa 、スパッタ電力を 500 W とした。そして、正極集電体層 50 の大きさが $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ となるようにマスクを配置し、その厚さが 300 nm となるように成膜時間を設定した。

[0057] このようにして得られた実施例のリチウムイオン二次電池 1 に、X線回折 (XRD) による解析を行った。その結果、基板 10 および正極集電体層 50 は結晶化していた。これに対し、負極層 20、固体電解質層 30 および正極層 40 はアモルファス化していた。また、固体電解質層 30 と正極層 40 との間に存在する中間層 60 および混在層 70 もアモルファス化していた。

[0058] [比較例のリチウムイオン二次電池の作製方法]

次に、比較例のリチウムイオン二次電池 1 の作製方法について説明を行う。

ここで、表 2 は、比較例のリチウムイオン二次電池 2 の作製条件を示している。より具体的に説明すると、表 2 は、比較例のリチウムイオン二次電池 2 を構成する各部の部材名と、各部材の構成 (材料、厚さ、大きさおよび構造) との関係を示している。

[0059]

[表2]

比較例	構成			
部材名	材料	大きさ	厚さ	構造
基板	SUS304	50mm×50mm	30μm	結晶
正極層	Li _{1.5} Mn ₂ O ₄ (ターゲット)	10mm×10mm	100nm	アモルファス
固体電解質層	LiPON (ターゲット)	10mm×10mm	600nm	アモルファス
負極層	Si(B) (ターゲット)	8mm×8mm	200nm	アモルファス
負極集電体層	Ti (ターゲット)	8mm×8mm	300nm	結晶

[0060] では、図4および表2を参照しつつ、比較例のリチウムイオン二次電池2の作製方法について説明を行う。

比較例でも、基板10としてSUS304を用いた。ここで、基板10の大きさ（50mm×50mm）および厚さ（30μm）は実施例と同じにした。

比較例では、スパッタ法を用いて、正極層40、固体電解質層30および負極層20の順に形成を行った。ここで、正極層40、固体電解質層30および負極層20のそれぞれの作製条件は、基本的に実施例と同じにした。

また、比較例では、スパッタ法を用いて、負極集電体層80の形成を行った。なお、負極集電体層80の作製条件は、基本的に実施例における正極集電体層50と同じにした。

ただし、比較例のリチウムイオン二次電池2の作製において、正極層40および固体電解質層30の大きさは10mm×10mmとし、負極層20および負極集電体層80の大きさは8mm×8mmとした。

[0061] このようにして得られた比較例のリチウムイオン二次電池 2 に、X線回折（XRD）による解析を行った。その結果、基板 10 および負極集電体層 80 は結晶化していた。これに対し、正極層 40、固体電解質層 30 および負極層 20 はアモルファス化していた。

[0062] [リチウムイオン二次電池の評価]

ここでは、実施例のリチウムイオン二次電池 1 および比較例のリチウムイオン二次電池 2 を評価するための尺度として、両者の断面構造と充放電特性とを用いた。

[0063] (断面構成)

図 5 は、実施例のリチウムイオン二次電池 1 の断面 STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) 写真である。また、図 6 は、比較例のリチウムイオン二次電池 2 の断面 STEM 写真である。ここで、図 5 (a) の拡大倍率は 6 万倍であり、図 5 (b) の拡大倍率は 10 万倍である。また、図 6 の拡大倍率は図 5 (a) と同じ 6 万倍である。

[0064] これらの STEM 写真は、日立ハイテクノロジーズ社製 HD-2300 型超薄膜評価装置を用いて撮影した。ここで、STEM では、組成情報を反映した像を得ることができるという特徴がある。より具体的に説明すると、STEM では、重い元素が存在する領域は相対的に黒っぽく表示され、軽い元素が存在する領域は相対的に白っぽく表示される。なお、リチウムは、水素およびヘリウムの次に軽い元素であることから、図 5 および図 6 に示す STEM 写真においてリチウムが存在する領域は、白っぽく表示される。ここで、図 5 (a) および図 6 のそれぞれにおいて、最も上方に位置する領域が黒くなっているのは、STEM 写真を撮影する際に各試料に付着させた W (タングステン) が見えているためである。

[0065] まず、図 5 を参照しつつ、実施例のリチウムイオン二次電池 1 の断面構造について説明を行う。

図 5 (a) に示すリチウムイオン二次電池 1 は、基板 10 と、負極層 20 と、固体電解質層 30 と、正極層 40 と、正極集電体層 50 とを、この順に

積層した断面構造を有している。ただし、固体電解質層 30 と正極層 40 との境界部には、固体電解質層 30 および正極層 40 とは濃度の異なる層が存在していることがわかる。ここで、図 5 (b) の拡大写真を参照すると、固体電解質層 30 および正極層 40 との間に存在する層は、正極層 40 側に位置する濃度が均一な層と、固体電解質層 30 側に位置する濃度が不均一（まだら）な層とに分類することができる。これらのうち、濃度の均一な層が中間層 60 であり、濃度の不均一な層が混在層 70 である。そして、図 5 (b) より、中間層 60 は、固体電解質層 30 および正極層 40 の中間の濃度を呈していることがわかる。また、混在層 70 は、固体電解質層 30 と同濃度の母材と、母材中に分散された、正極層 40 と同濃度の粒子とを有していることがわかる。ただし、中間層 60 にも、正極層 40 と同濃度の粒子が存在している。なお、図 5 (b) に示す STEM 写真より、中間層 60 の厚さは 30 nm 程度であった。また、混在層 70 の厚さは 50 nm 程度であった。

[0066] 次に、上述した日立ハイテクノロジーズ社製 HD-2300 型超薄膜評価装置を用い、図 5 (a) に示す STEM 写真を撮影した領域に対し、元素マッピングによる評価を行った。ここでは、炭素 (C)、チタン (Ti)、シリコン (Si)、リン (P)、窒素 (N)、酸素 (O) およびマンガン (Mn) の 7 種類の元素について解析を行った。

[0067] 炭素 (C) に関する元素マッピングを行ったところ、基板 10 において相対的な濃度が高くなり、その他では相対的な濃度が低くなった。これは、基板 10 を構成する SUS304 が、炭素を含んでいることに起因する。

[0068] チタン (Ti) に関する元素マッピングを行ったところ、正極集電体層 50 において相対的な濃度が高くなり、その他では相対的な濃度が低くなった。これは、正極集電体層 50 が、チタンで構成されていることに起因する。

[0069] シリコン (Si) に関する元素マッピングを行ったところ、負極層 20 において相対的な濃度が高くなり、その他では相対的な濃度が低くなった。これは、負極層 20 が、シリコンを主成分として構成されていることに起因する。

[0070] リン（P）に関する元素マッピングを行ったところ、固体電解質層30、中間層60および混在層70において相対的な濃度が高くなり、その他では相対的な濃度が低くなった。これは、固体電解質層30を構成する LiPON が、リンを含んでいることに起因する。また、この結果から、中間層60および混在層70の両者が、リンを含んでいることが明らかとなった。

[0071] 窒素（N）に関する元素マッピングを行ったところ、固体電解質層30、中間層60および混在層70において相対的な濃度が高くなり、その他では相対的な濃度が低くなった。これは、固体電解質層30を構成する LiPON が、窒素を含んでいることに起因する。また、この結果から、中間層60および混在層70の両者が、窒素を含んでいることが明らかとなった。

[0072] 酸素（O）に関する元素マッピングを行ったところ、固体電解質層30、正極層40、中間層60および混在層70において相対的な濃度が高くなり、その他では相対的な濃度が低くなった。これは、固体電解質層30を構成する LiPON および正極層40を構成する $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ が、酸素を含んでいることに起因する。また、この結果から、中間層60および混在層70の両者が、酸素を含んでいることが明らかとなった。

[0073] マンガン（Mn）に関する元素マッピングを行ったところ、正極層40、中間層60および混在層70において相対的な濃度が高くなり、その他では相対的な濃度が低くなった。これは、正極層40を構成する $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ が、マンガンを含んでいることに起因する。また、この結果から、中間層60および混在層70の両者が、マンガンを含んでいることが明らかとなった。

[0074] 以上の元素マッピングの結果から、中間層60および混在層70は、固体電解質層30の構成材料（リチウム、リン、酸素および窒素）と、正極層40の構成材料（リチウム、マンガンおよび酸素）とを含んでいることが明らかとなった。

[0075] そして、図5に示すSTEM写真において、均一の濃度を呈している中間層60では、これらリチウム、リン、酸素および窒素が、化合物となった状

態で存在していることが示唆される。また、図5に示すSTEM写真において、不均一の濃度を呈している混在層70では、 LiPON からなるマトリックスに、 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ からなるフィラーが分散した状態で存在していることが示唆される。

[0076] また、実施例のリチウムイオン二次電池1の正極層40におけるマンガン(Mn)の価数を、EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) により解析したところ、2価であることがわかった。

[0077] 続いて、図6を参照しつつ、比較例のリチウムイオン二次電池2の断面構造について説明を行う。

図6に示すリチウムイオン二次電池2は、基板10と、正極層40と、固体電解質層30と、負極層20と、負極集電体層80とを、この順に積層した断面構造を有している。ただし、このリチウムイオン二次電池2における正極層40と固体電解質層30との境界部には、実施例のリチウムイオン二次電池1のような、中間層60や混在層70は存在していない。

[0078] 次に、上述した日立ハイテクノロジーズ社製HD-2300型超薄膜評価装置を用い、図6に示すSTEM写真を撮影した領域に対し、元素マッピングによる評価を行った。ここでは、上記実施例と同じく、炭素(C)、チタン(Ti)、シリコン(Si)、リン(P)、窒素(N)、酸素(O)およびマンガン(Mn)の7種類の元素について解析を行った。

[0079] その結果、中間層60や混在層70が存在していない点を除き、炭素(C)、チタン(Ti)、シリコン(Si)、リン(P)、窒素(N)、酸素(O)およびマンガン(Mn)のそれぞれについて、実施例と同等の結果が得られた。

[0080] また、比較例のリチウムイオン二次電池2の正極層40におけるマンガン(Mn)の価数を、EELSにより解析したところ、実施例のリチウムイオン二次電池1と同じ2価であることがわかった。

[0081] なお、中間層60および混在層70が、実施例のリチウムイオン二次電池1には形成されるのに対し、比較例のリチウムイオン二次電池2には形成さ

れないのは、次の理由によるものと推定される。

[0082] 実施例および比較例では、固体電解質層30を構成する無機固体電解質として LiPON を用いる一方、正極層40を構成する正極活物質として $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いている。そして、 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を構成する各元素のうち最も重い元素となるマンガン(Mn)は、 LiPON を構成する各元素のうち最も重い元素となるリン(P)よりも重い。

[0083] 実施例では、固体電解質層30上に、スパッタ法を用いて、正極層40を形成している。このため、既に積層されている固体電解質層30に対し、正極活物質を構成する各元素を衝突させた際に、マンガンを含む正極活物質が、固体電解質層30内に侵入しやすくなる。その結果、固体電解質層30と正極層40との間に、中間層60および混在層70が形成されるものと考えられる。

[0084] これに対し、比較例では、正極層40上に、スパッタ法を用いて、固体電解質層30を形成している。このため、既に積層されている正極層40に対し、無機固体電解質を構成する各元素を衝突させた際に、リンを含む無機固体電解質が、正極層40内に侵入しにくくなる。その結果、固体電解質層30と正極層40との間に、中間層60および混在層70が形成されにくいものと考えられる。

[0085] (充放電特性)

実施例のリチウムイオン二次電池1および比較例のリチウムイオン二次電池2のそれぞれに対して、充放電特性の測定を行った。充放電特性の測定機器としては、北斗電工株式会社製 充放電装置HJ1020mSD8を用いた。ここでは、充電時の電流(充電電流)および放電時の電流(放電電流)を、それぞれ、 $10\mu\text{A}$ 、 $20\mu\text{A}$ および $40\mu\text{A}$ とした。

[0086] 図7(a)は実施例のリチウムイオン二次電池1の充放電特性を示す図である。また図7(b)は、比較例のリチウムイオン二次電池2の充放電特性を示す図である。ここで、図7(a)、(b)のそれぞれにおいて、横軸は電池容量(μAh)であり、縦軸は電池電圧(V)である。また、図7(a)

）、（b）のそれぞれにおいて、図中右上がりとなっているのが充電特性であり、図中右下がりとなっているのが放電特性である。

[0087] 実施例のリチウムイオン二次電池 1 および比較例のリチウムイオン二次電池 2 において、負極層 20、固体電解質層 30 および正極層 40 は、同一材料且つ同一厚さで構成されている。しかしながら、図 7（a）、（b）からも明らかなように、比較例のリチウムイオン二次電池 2 は、実施例のリチウムイオン二次電池 1 に比べて、電池電圧の上昇が急峻となっている。その結果、比較例のリチウムイオン二次電池 2 は、実施例のリチウムイオン二次電池 1 に比べて、充電完了時の電池容量が少なくなっている。また、比較例のリチウムイオン二次電池 2 は、実施例のリチウムイオン二次電池 1 に比べて、放電時の電池電圧の低下が急峻となっている。このように、実施例のリチウムイオン二次電池 1 は、比較例のリチウムイオン二次電池 2 と比べて、電池容量すなわち充電容量および放電容量が増加していることがわかる。

[0088] このような違いは、実施例のリチウムイオン二次電池 1 が、比較例のリチウムイオン二次電池 2 よりも内部抵抗が低下していることに起因するものと考えられる。そして、実施例のリチウムイオン二次電池 1 は、固体電解質層 30 と正極層 40 との境界部に混在層 70 等が設けられていることから、混在層 70 等を有しない比較例のリチウムイオン二次電池 2 に比べて、内部抵抗が低下するものと考えられる。

符号の説明

[0089] 1、2…リチウムイオン二次電池、10…基板、20…負極層、30…固体電解質層、40…正極層、50…正極集電体層、60…中間層、70…混在層、80…負極集電体層

請求の範囲

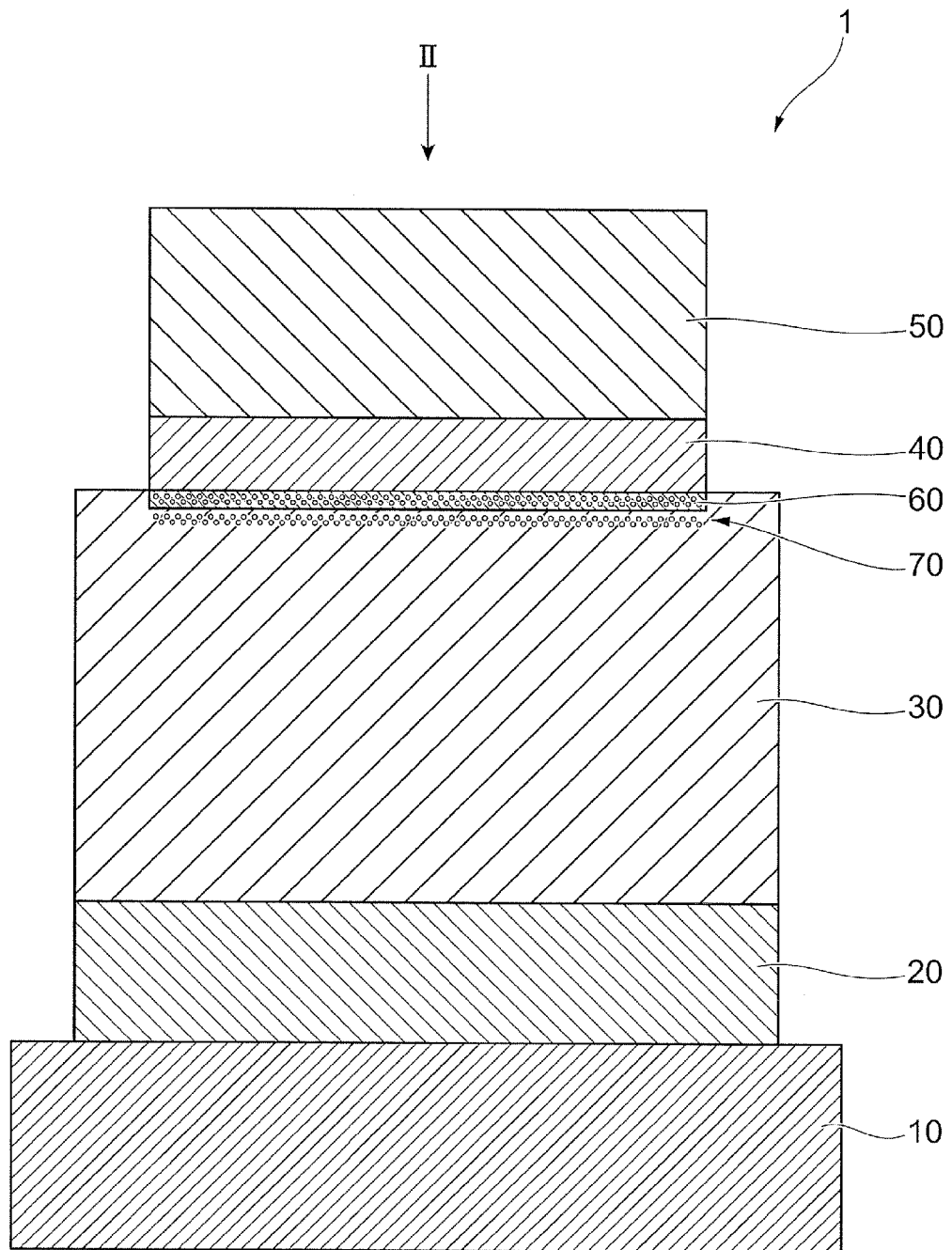
- [請求項1] 正極活物質を含む正極層と、
負極活物質を含む負極層と、
リチウムイオン伝導性を示す無機固体電解質を含み且つ前記正極層と前記負極層との間に設けられる固体電解質層と、
前記正極活物質と前記無機固体電解質とが混在し、前記正極層と前記固体電解質層との間に設けられる混在層と
を有するリチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記正極活物質は、前記無機固体電解質よりも重い元素を含んでいることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記混在層では、前記無機固体電解質からなる母材に、前記正極活物質からなる粒子が分散していることを特徴とする請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 前記正極層と前記混在層との境界部には、前記正極活物質の構成材料と前記無機固体電解質の構成材料とを含み、さらに当該正極活物質が混在する中間層が設けられることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 前記負極層、前記中間層および前記正極層を、この順で積層する基板をさらに有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 負極活物質を含む負極層を形成する負極層形成工程と、
前記負極層の上に、リチウムイオン伝導性を示す無機固体電解質を含む固体電解質層を形成する固体電解質層形成工程と、
前記固体電解質層の上に、正極活物質と前記無機固体電解質とが混在する混在層を形成するとともに、当該混在層の上に、当該正極活物質を含む正極層を形成する正極層形成工程と
を有するリチウムイオン二次電池の製造方法。
- [請求項7] 前記正極層形成工程では、スパッタ法にて前記混在層および前記正

極層を形成し、

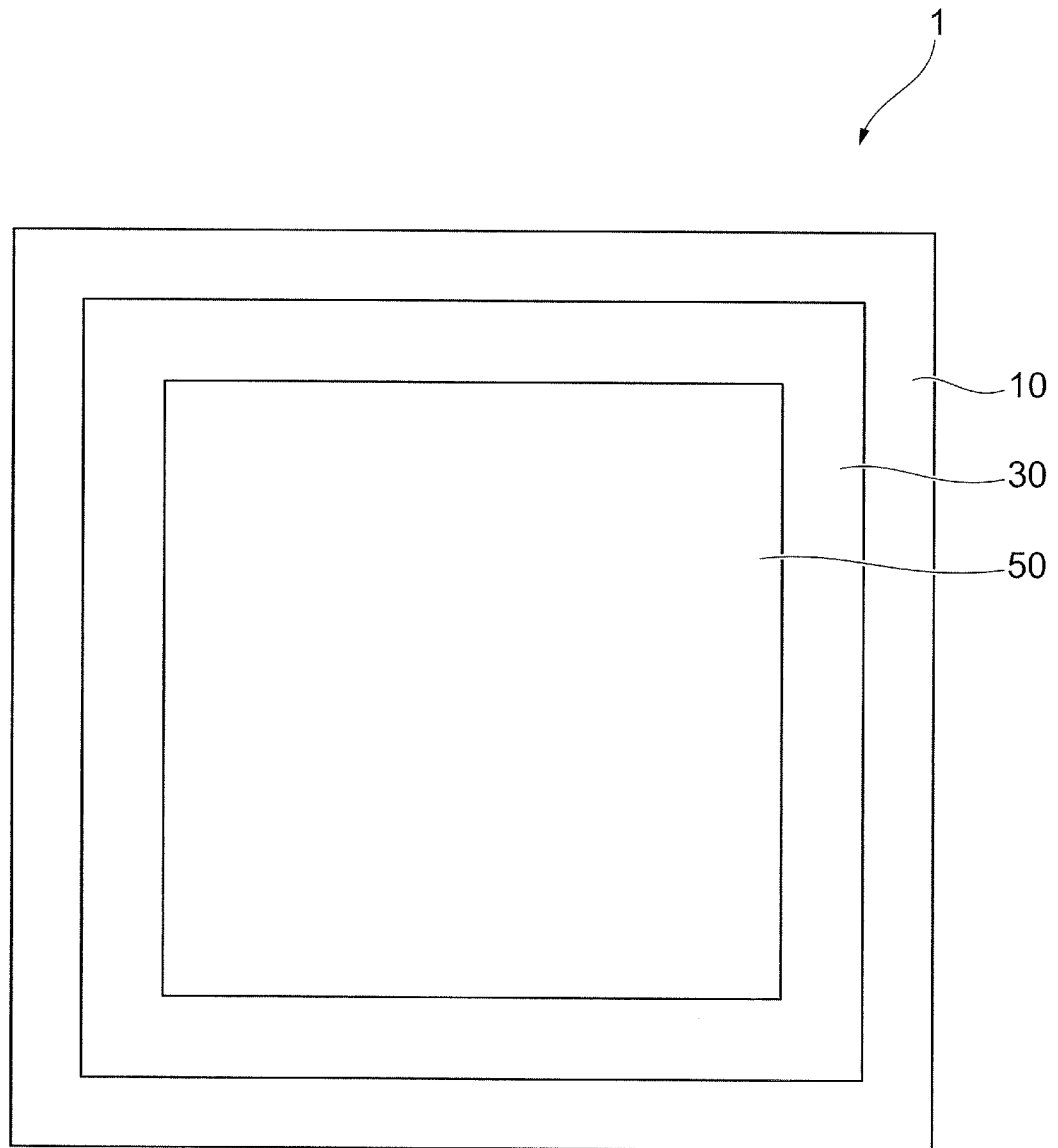
前記正極活物質は、前記無機固体電解質よりも重い元素を含んでいることを特徴とする請求項 6 記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

[請求項 8] 前記正極層形成工程では、前記混在層の上に、前記正極活物質の構成材料と前記無機固体電解質の構成材料とを含み、さらに当該正極活物質が混在する中間層をさらに形成することを特徴とする請求項 6 または 7 記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

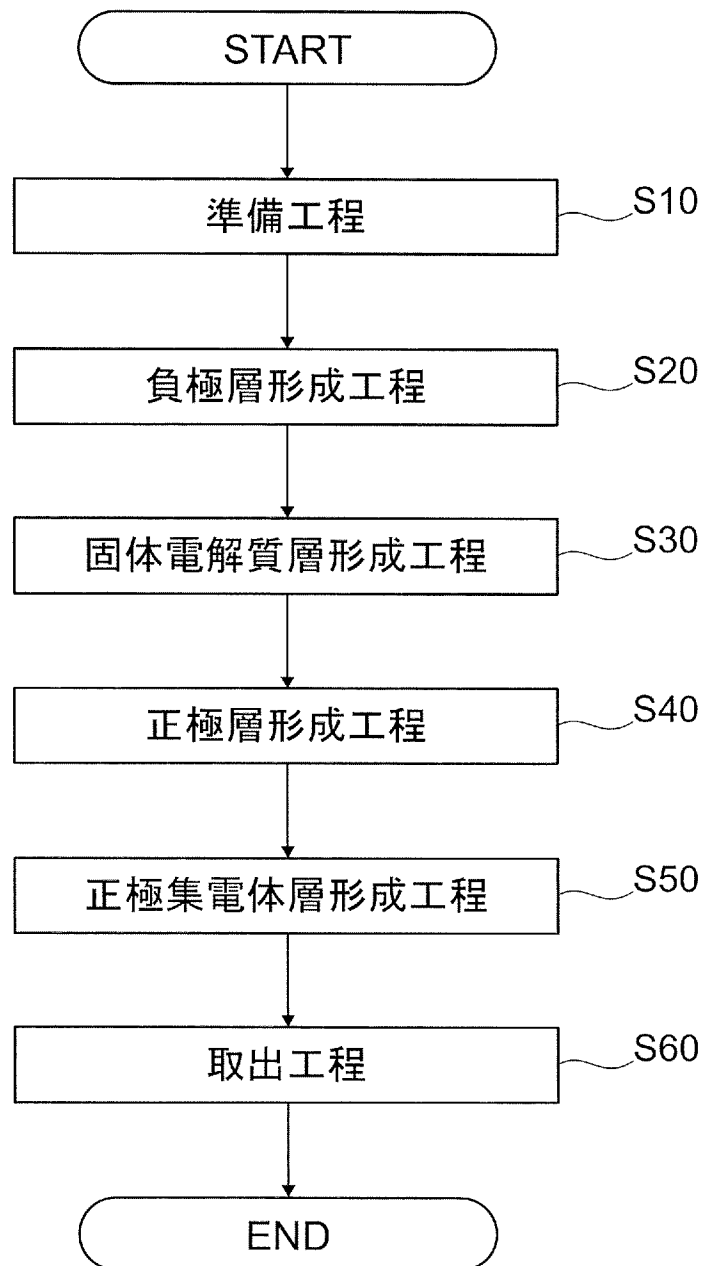
[図1]



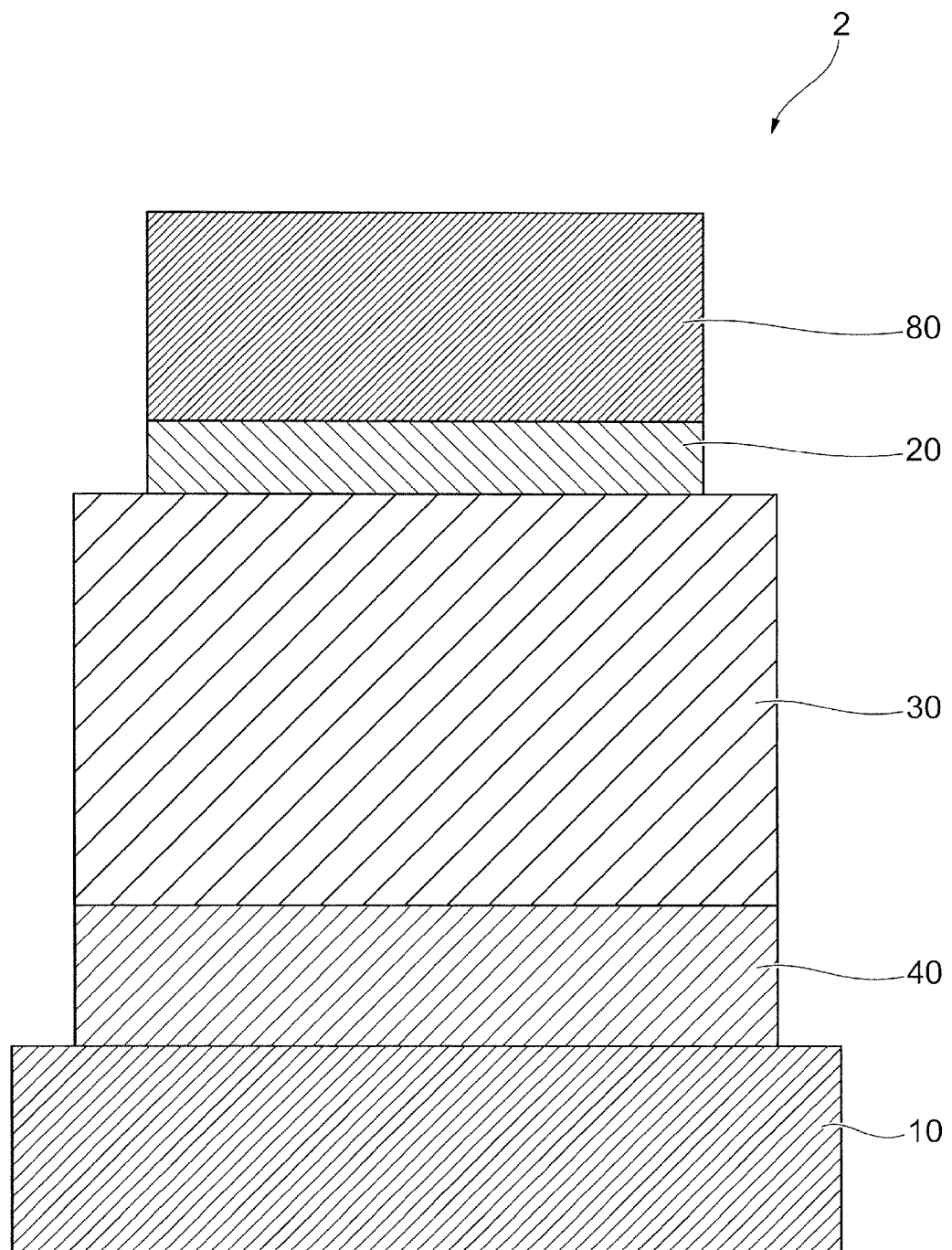
[図2]



[図3]

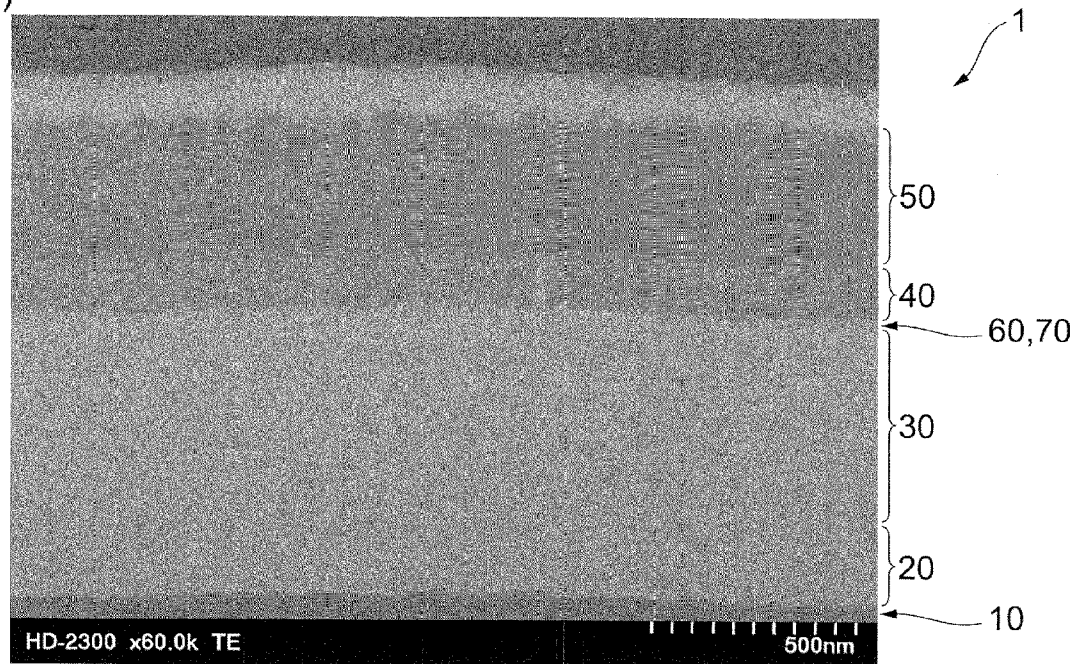


[図4]

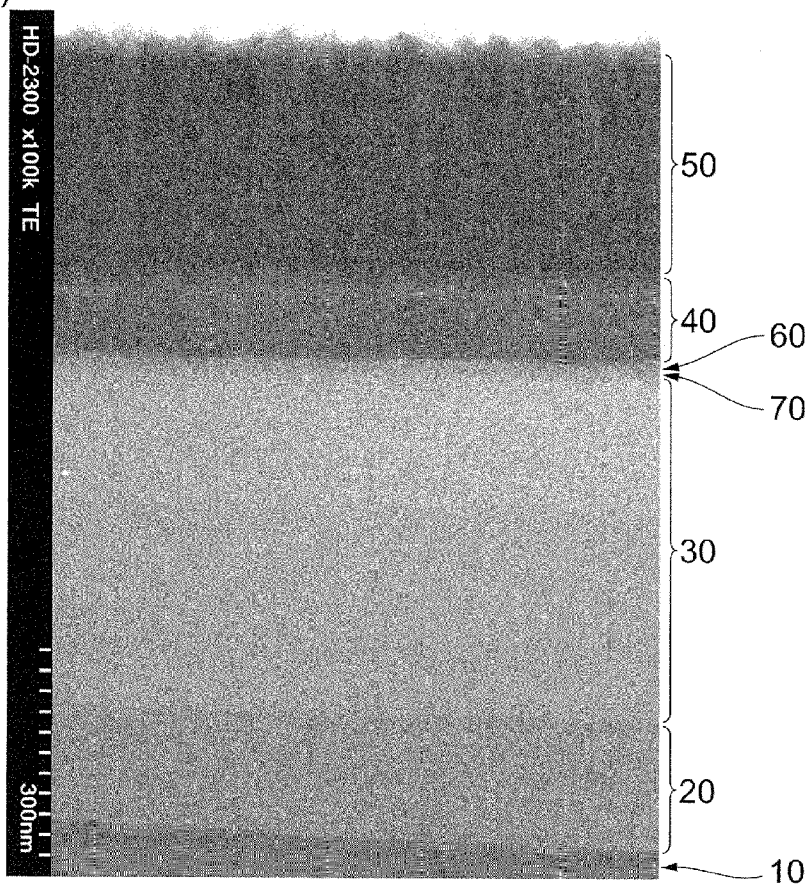


[図5]

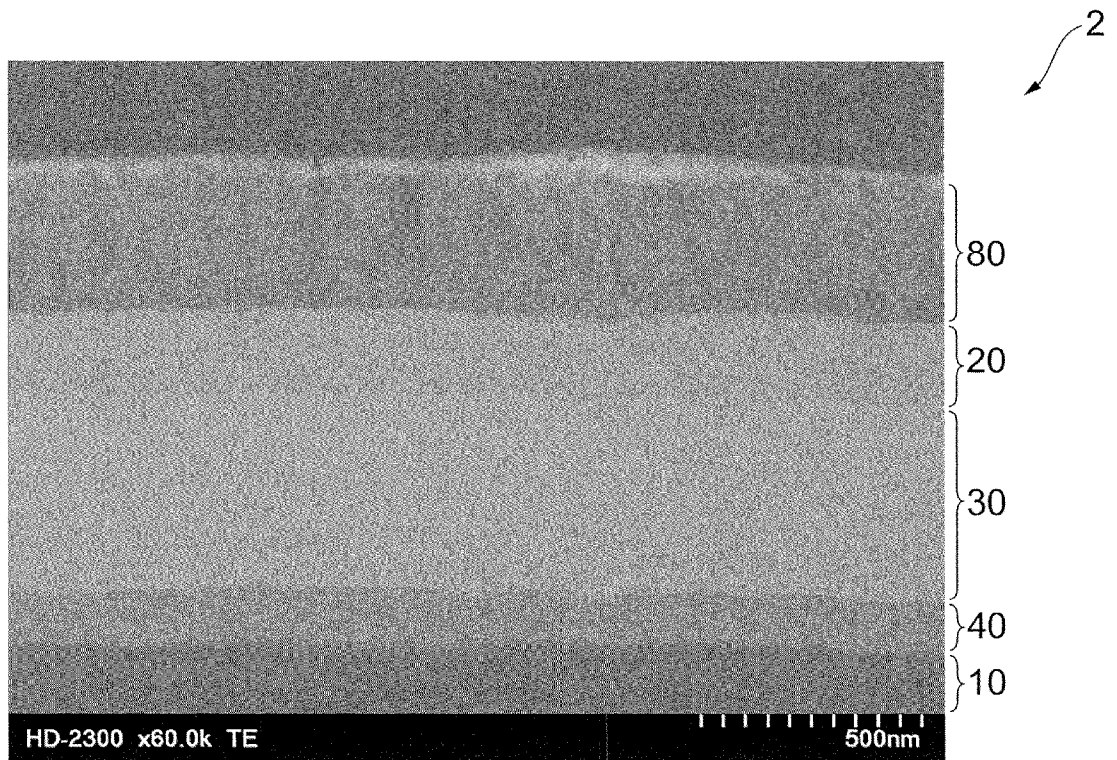
(a)



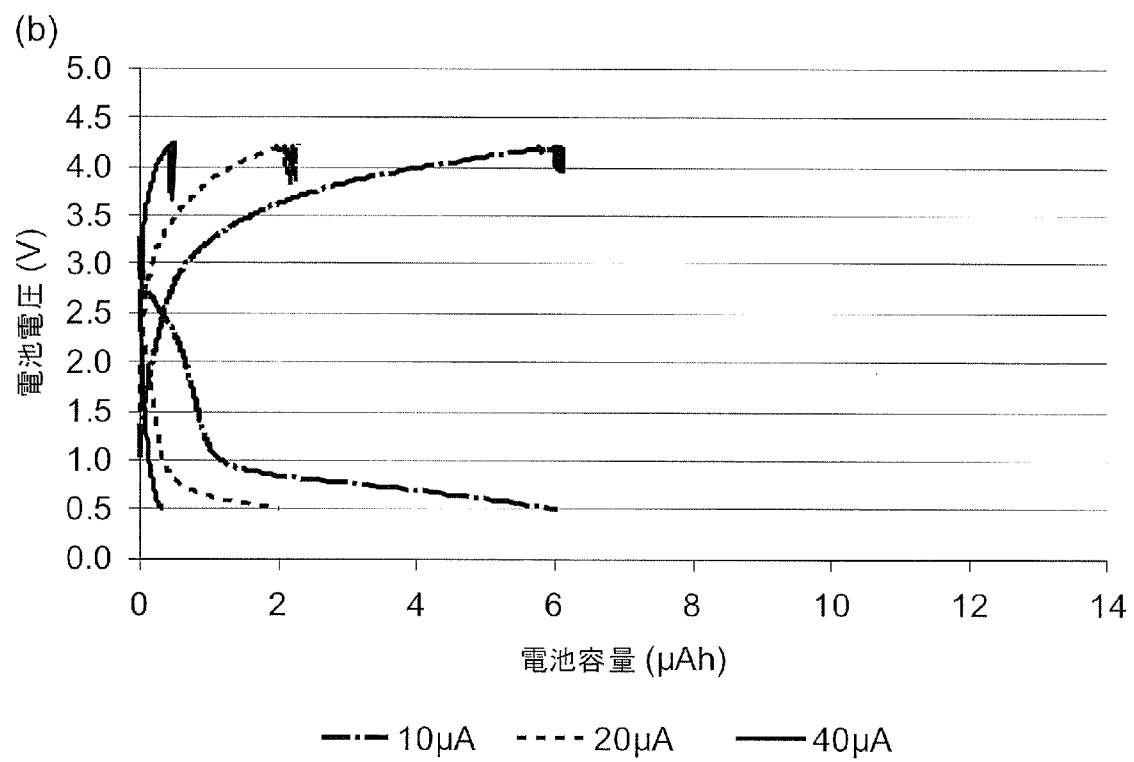
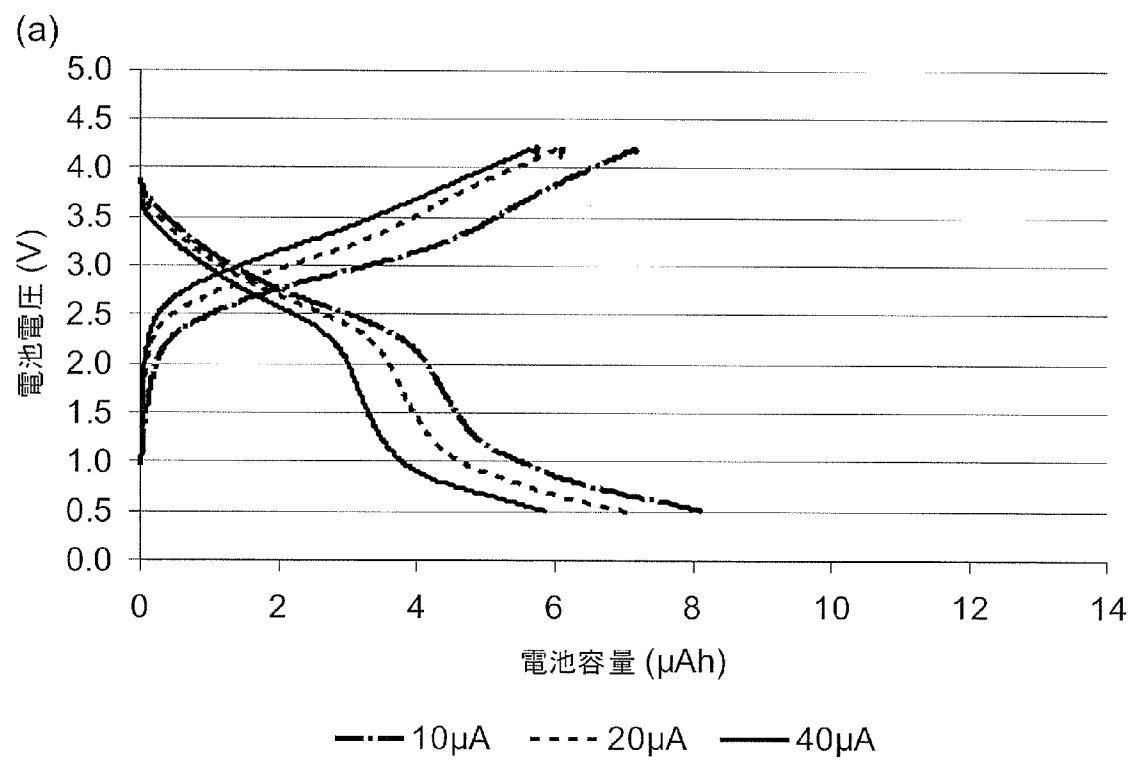
(b)



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0585(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0562(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M10/0585, H01M4/139, H01M10/052, H01M10/0562

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-284130 A (NEC CORP.) 23 October 1998, claims, paragraphs [0042]-[0049] (Family: none)	1-8
X	JP 2007-335206 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 27 December 2007, claims, paragraphs [0128], [0129] (Family: none)	1-8
X	JP 2013-73846 A (SONY CORP.) 22 April 2013, claims, paragraphs [0108]-[0115] (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 April 2018 (10.04.2018)

Date of mailing of the international search report

24 April 2018 (24.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001569

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-54596 A (OHARA, INC.) 12 March 2009, claims, paragraphs [0038]-[0040] (Family: none)	1-8
X	JP 2001-126758 A (KYOCERA CORP.) 11 May 2001, claims, paragraphs [0043], [0046]-[0054], [0057], fig. 1, 2 (Family: none)	1, 2, 4-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/0585(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/0585, H01M4/139, H01M10/052, H01M10/0562

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Japio-GPG/FX

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 10-284130 A（日本電気株式会社）1998.10.23, 特許請求の範囲、【0042】-【0049】（ファミリーなし）	1-8
X	JP 2007-335206 A（日産自動車株式会社）2007.12.27, 特許請求の範囲、【0128】【0129】（ファミリーなし）	1-8
X	JP 2013-73846 A（ソニー株式会社）2013.04.22, 特許請求の範囲、【0108】-【0115】（ファミリーなし）	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.04.2018

国際調査報告の発送日

24.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

青木 千歌子

4 X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-54596 A (株式会社オハラ) 2009. 03. 12, 特許請求の範囲、【0038】 - 【0040】 (ファミリーなし)	1 - 8
X	JP 2001-126758 A (京セラ株式会社) 2001. 05. 11, 特許請求の範囲、【0043】 【0046】 - 【0054】 【0057】 【図 1】 【図 2】 (ファミリーなし)	1, 2, 4 - 6