

(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
2019年10月24日(24.10.2019)



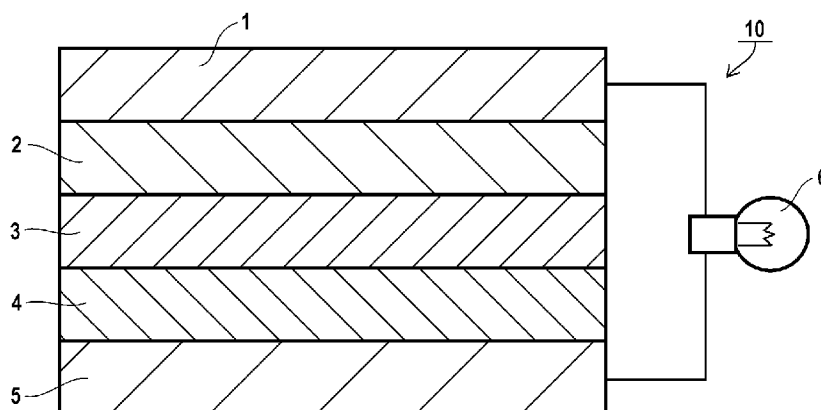
(10) 国際公開番号

WO 2019/203333 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01B 1/08 (2006.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01B 1/10 (2006.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/016722
- (22) 国際出願日: 2019年4月18日(18.04.2019)
- (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 2018-081670 2018年4月20日(20.04.2018) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 望月 宏顕 (MOCHIZUKI, Hiroaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 安田 浩司 (YASUDA, Koji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 三村 智則 (MIMURA, Tomonori); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 串田 陽 (KUSHIDA, Yo); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(54) **Title:** SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, SHEET FOR ALL-SOLID SECONDARY BATTERY, ALL-SOLID SECONDARY BATTERY, AND METHOD OF MANUFACTURING SHEET FOR ALL-SOLID SECONDARY BATTERY OR ALL-SOLID SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電解質組成物、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート若しくは全固体二次電池の製造方法



(57) **Abstract:** Provided are: a solid electrolyte composition comprising a specific additive, a salt of a metal of Group I or Group II of the periodic table, an inorganic solid electrolyte conductive to ions of a metal of Group I or Group II of the periodic table, binder particles including a polymer having a specific partial structure, and a disperse medium; a sheet for an all-solid secondary battery and an all-solid secondary battery using the composition; and a method of manufacturing each of the sheet for an all-solid secondary battery and an all-solid secondary battery.

(57) 要約: 特定の添加剤と、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属の塩と、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、特定の部分構造を有する重合体を含むバインダ粒子と、分散媒とを含む固体電解質組成物、この組成物を用いた、全固体二次電池用シート、及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池それぞれの製造方法。



(74) 代理人: 特許業務法人イイダアンドパートナーズ, 外(HIDA & PARTNERS et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 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, JP, 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.

(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))

明 細 書

発明の名称：

固体電解質組成物、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート若しくは全固体二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質組成物、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート若しくは全固体二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、負極と、正極と、負極及び正極の間に挟まれた電解質とを有し、両極間にリチウムイオンを往復移動させることにより充電、放電を可能とした蓄電池である。リチウムイオン二次電池には、従来、電解質として有機電解液が用いられてきた。しかし、有機電解液は液漏れを生じやすく、また、過充電、過放電により電池内部で短絡が生じ発火するおそれもあり、信頼性と安全性のさらなる向上が求められている。

このような状況の下、有機電解液に代えて、無機固体電解質を用いた全固体二次電池が注目されている。全固体二次電池は負極、電解質、正極の全てが固体からなり、有機電解液を用いた電池の課題とされる安全性及び信頼性を大きく改善することができ、また長寿命化も可能になるとされる。更に、全固体二次電池は、電極と電解質を直接並べて直列に配した構造とすることができる。そのため、有機電解液を用いた二次電池に比べて高エネルギー密度化が可能となり、電気自動車又は大型蓄電池等への応用が期待されている。

[0003] このような全固体二次電池において、無機固体電解質等の固体粒子間の結着性、電池を構成する層間の結着性、及び／又は、活物質層と集電体との結着性（以下、「固体粒子間等の結着性」とも記載する。）を高めることにより電池性能を向上させることが行われている。固体粒子間等の結着性を高め

るため、負極活物質層、固体電解質層、及び正極活物質層のいずれかの電池の構成層を、無機固体電解質とバインダ（結着剤）とを含有する材料で形成することが、提案されている。このような材料として、例えば、特許文献1には、特定の無機固体電解質と、平均粒径が10nm以上50,000nm以下であり、イオン伝導性物質を内包するバインダ粒子と、分散媒とを含む固体電解質組成物が記載されている。この固体電解質組成物を、構成層を構成する材料として用いることにより、得られる全固体二次電池において、固体粒子間等の結着性を高め、抵抗を低減し、放電容量維持率を向上させることができる。また、特許文献2には、無機固体電解質と、イオン伝導性高分子と、アルカリ金属塩、及び沸点が100～250℃のエーテル又は／及びケトン系溶剤を含む全固体二次電池用スラリーが記載されている。この固体電解質組成物を、構成層を構成する材料として用いることにより、得られる全固体二次電池が均一な構成層を有し、電池の寿命を延ばすことができる。とされる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2017／99248号

特許文献2：国際公開第2014／51032号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 全固体二次電池の実用化に向けて、抵抗の低減及び放電容量等の電池性能の向上とともに、全固体二次電池を量産するための検討も行われている。上記各特許文献に記載の全固体二次電池よりも電池性能を向上させるために、固体粒子間等の結着性を一層向上させることが求められる。また、固体電解質層及び／又は電極活物質層を有する全固体二次電池用シートは、ロールで巻き取られた状態で流通され、このロールを解いて全固体二次電池を製造（量産）する形態が望ましいと予想されている。一度に運搬するシート面積を

増やすため、全固体二次電池用シートに、従来よりも小さい屈曲半径で屈曲させても（ロール状に巻きとって）固体電解質層及び／又は電極活物質層にヒビ、割れ等の損傷が生じにくい特性を付与することが求められる。そのためにも、従来技術よりも固体粒子間等の結着性を向上させることが必要である。

[0006] 本発明は、全固体二次電池用シートの構成層を構成する材料として用いることにより、得られる全固体二次電池用シートにおいて、小さい屈曲半径で屈曲させてロール状に巻き取り、ロール状態を解いても、固体電解質層及び／又は電極活物質層に損傷が生じにくくすることができる固体電解質組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、全固体二次電池の構成層を構成する材料として用いることにより、得られる全固体二次電池において、抵抗の低減と優れた放電容量を実現できる固体電解質組成物を提供することを課題とする。さらに、本発明は、この固体電解質組成物を用いた、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池それぞれの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、種々検討を重ねた結果、特定の構造を有する添加剤と、特定の金属の塩と、特定の無機固体電解質と、特定の架橋構造を有するバイнда粒子を分散媒に分散させた固体電解質組成物を用いて全固体二次電池用シート又は全固体二次電池を構成する層（構成層）を形成することにより上記損傷を生じにくくすることができ、さらに、上記の特定の添加剤を除かないで構成層中に含有した状態であっても、全固体二次電池に優れた電池性能を付与できること、を見出した。本発明はこれらの知見に基づき更に検討を重ね、完成されるに至ったものである。

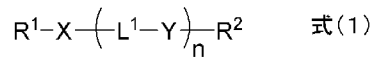
[0008] すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>

下記式（1）で表される添加剤と、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属の塩と、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導

性を有する無機固体電解質と、下記式（２）で表される部分構造を有する重合体を含むバイнда粒子と、分散媒とを含む固体電解質組成物。

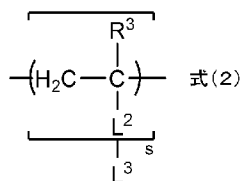
[化1]



式（１）中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアシル基を示す。 n は１以上の整数を示す。 X は、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は単結合を示す。 R^1 と R^2 は互いに結合して環を形成してもよい。

L^1 はアルキレン基又はアリーレン基を示す。 Y は、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_s)-$ 、 $-P(=O)(OR_t)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_s)-$ 、 $-P(=O)(OR_t)-$ 及び $-C(=O)-$ から選択される基の少なくとも２つが組み合わされた２価の連結基を示す。ここで、 R_s 及び R_t は、水素原子、アルキル基又はアリール基である。 n が２以上の整数のとき、 $-L^1-Y-$ の繰り返し部分は互いに同一であっても異なってもよい。

[化2]



式（２）中、 s は２～２０の整数を示す。 R^3 は水素原子又はアルキル基を示す。 L^2 は $-(CH_2)_t-$ 又は $-C(=O)-$ を示し、 t は０～１０の整数を示す。 L^3 は、酸素原子及び窒素原子の少なくとも１種を含む s 価の連結基を示す。ここで、 L^2 を構成する炭素原子が、 L^3 を構成する酸素原子又は窒素原子と結合する。

[0009] < 2 >

上記添加剤の分子量が１０，０００未満である、< 1 >に記載の固体電解質組成物。

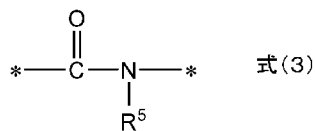
<3>

上記添加剤と上記金属の塩との比が、質量比で、添加剤：金属の塩＝１：０．１～０．１：１である、<1>又は<2>に記載の固体電解質組成物。

[0010] <4>

上記重合体が、下記式（３）で表される構造を少なくとも１つ有する、<1>～<3>のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

[化3]

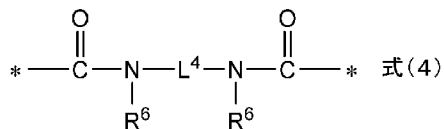


式（３）中、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を示し、*は結合部を示す。

[0011] <5>

上記重合体が、下記式（４）で表される構造を少なくとも１つ有する、<1>～<4>のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

[化4]



式（４）中、 L^4 は単結合又は２価の連結基を示し、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を示す。*は結合部を示す。

[0012] <6>

上記重合体のガラス転移温度が－１００～８０℃である、<1>～<5>のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

<7>

固体電解質組成物に含まれる上記添加剤と、上記バイнда粒子と、上記金属の塩からなる混合物のガラス転移温度が－１２０～４０℃である、<1>～<6>のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

<8>

上記重合体が、下記官能基群から選ばれる官能基を少なくとも1つ有する、＜1＞～＜7＞のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

[官能基群]

酸性官能基、塩基性官能基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシシリル基、アリール基、ヘテロアリール基、3環以上が縮環した炭化水素環基。

＜9＞

上記重合体の内部に上記金属の塩を有する、＜1＞～＜8＞のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

＜10＞

上記無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である、＜1＞～＜9＞のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

＜11＞

活物質を含む、＜1＞～＜10＞のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

[0013] ＜12＞

＜1＞～＜11＞のいずれか1つに記載の固体電解質組成物で構成した層を有する全固体二次電池用シート。

＜13＞

1気圧下200℃6時間加熱した場合に、上記層中に上記添加剤を質量基準で100ppm以上含有する、＜12＞に記載の全固体二次電池用シート。

＜14＞

正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層とをこの順で具備する全固体二次電池であって、

上記正極活物質層、上記固体電解質層及び上記負極活物質層の少なくとも1つの層が、＜1＞～＜11＞のいずれか1つに記載の固体電解質組成物で構成した層である全固体二次電池。

＜15＞

<1>～<11>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物を製膜する全固体二次電池用シートの製造方法。

<16>

<15>に記載の製造方法を介して全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明の固体電解質組成物は、全固体二次電池用シートの構成層を構成する材料として用いることにより、得られる全固体二次電池用シートにおいて、小さい屈曲半径で屈曲させてロール状に巻き取り、ロール状態を解いても、固体電解質層及び／又は電極活物質層に損傷が生じにくくすることができる。また、本発明の固体電解質組成物は、全固体二次電池の構成層を構成する材料として用いることにより、得られる全固体二次電池において、抵抗の低減と優れた放電容量を実現できる。本発明の全固体二次電池用シートは、小さい屈曲半径で屈曲させてロール状に巻き取り、ロール状態を解いても、固体電解質層及び／又は電極活物質層に損傷が生じにくい。本発明の全固体二次電池は低抵抗で優れた放電容量を示す。また、本発明の全固体二次電池用シート及び全固体二次電池それぞれの製造方法は、上記優れた特性を示す本発明の全固体二次電池用シート及び全固体二次電池を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池を模式化して示す縦断面図である。

[図2]実施例で作製した全固体二次電池（コイン電池）を模式的に示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、単に「アクリル」又は「（メタ）アクリル」と記載す

るときは、アクリル及び／又はメタクリルを意味する。

本明細書において化合物の表示（例えば、化合物と末尾に付して呼ぶとき）については、この化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、置換基を導入するなど一部を変化させた誘導体を含む意味である。

本明細書において置換又は無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、その基に適宜の置換基を有していてもよい意味である。これは置換又は無置換を明記していない化合物についても同義である。このような置換基として後述の置換基 T が挙げられる。

本明細書において、単に、YYY 基と記載されている場合、YYY 基は更に置換基を有していてもよい。

本明細書において、特定の符号で示された置換基や連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時若しくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。また、特に断らない場合であっても、複数の置換基等が隣接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

[0017] [固体電解質組成物]

本発明の固体電解質組成物は、後述の式（１）で表される添加剤と、周期律表第 1 族若しくは第 2 族に属する金属の塩と、周期律表第 1 族若しくは第 2 族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、下記式（２）で表される部分構造を有するバインダ粒子と、分散媒とを含む。

本発明の固体電解質組成物は、全固体二次電池用シート又は全固体二次電池の固体電解質層又は活物質層の成形材料として好ましく用いることができる。

[0018] 本発明の固体電解質組成物において、添加剤と、金属の塩と、無機固体電解質と、バインダ粒子と、分散媒とを含有する態様（混合態様）は、特に制限されないが、分散媒中に各成分が分散していてもよく、添加剤、金属の塩

、及びバインダ粒子の一部又は全部が凝集した混合物として存在してもよい。この混合物は複合体であってもよい。複合体としては、後述する、重合体の内部に金属の塩を有する態様等が挙げられる。また、金属の塩は解離していてもよい。

[0019] 本発明の固体電解質組成物が上述の効果を奏する理由はまだ定かではないが以下のように推定される。

本発明の固体電解質組成物は、分散媒中に、添加剤と金属の塩とバインダ粒子とを組み合わせる含有することにより、全固体二次電池用シート又は全固体二次電池の構成層の成形材料として用いると、添加剤が揮発又は蒸発等して除去されることがなく上記構成層中に保持される。上記構成層中に添加剤が存在することにより、特定の構造（酸素原子及び窒素原子の少なくとも1種を含むs価の連結基からなる構造）を有するバインダ粒子を構成する重合体に適度な柔軟性を付与し、バインダ粒子を構成する重合体の形状保持性と固形成分に対する濡れ性とを両立させ、上記構成層におけるイオン伝導性及び電子伝導性を向上させることができると考えられる。これらの作用が相俟って、本発明の固体電解質組成物を用いて、全固体二次電池用シート又は全固体二次電池の構成層を構成したときに、固体粒子同士の強固な結着と、固体粒子同士の良好な接触による低抵抗化とをバランスよく発揮し、全固体二次電池の放電容量を向上させることができると考えられる。

[0020] 本発明の固体電解質組成物は、特に制限されないが、含水率（水分含有量ともいう。）が、500ppm以下であることが好ましく、200ppm以下であることがより好ましく、100ppm以下であることが更に好ましく、50ppm以下であることが特に好ましい。固体電解質組成物の含水率が少ないと、無機固体電解質の劣化を抑制することができる。含水量は、固体電解質組成物中に含有している水の量（固体電解質組成物に対する質量割合）を示し、具体的には、0.02μmのメンブレンフィルターでろ過し、カールフィッシャー滴定を用いて測定された値とする。

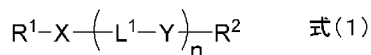
[0021] 以下、本発明の固体電解質組成物が含有する成分及び含有しうる成分につ

いて説明する。

[0022] <添加剤>

添加剤は、下記式（１）で表される化合物からなる。

[0023] [化5]



[0024] 式（１）中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアシル基を示す。 n は１以上の整数を示す。 X は、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は単結合を示す。 R^1 と R^2 は互いに結合して環を形成してもよい。

L^1 はアルキレン基又はアリーレン基を示す。 Y は、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_s)-$ 、 $-P(=O)(OR_t)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_s)-$ 、 $-P(=O)(OR_t)-$ 及び $C(=O)-$ から選択される基の少なくとも２つが組み合わされた２価の連結基を示す。 L^1 及び Y がともにアルキレン基であることはない。 Y は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_s)-$ 、 $-P(=O)(OR_t)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_s)-$ 、 $-P(=O)(OR_t)-$ 及び $C(=O)-$ から選択される基の少なくとも２つが組み合わされた２価の連結基を示すことが好ましい。ここで、 R_s 及び R_t は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基である。

なお、 n が２以上の整数のとき、 $-L^1-Y-$ の繰り返し部分は互いに同一であっても異なってもよい。

[0025] X と Y は以下の組み合わせが好ましい。

X が $-O-$ 、 Y が $-O-$ の組み合わせ、 X が $-S-$ 、 Y が $-S-$ の組み合わせ、 X がアルキレン、 Y が $-C(=O)-O-$ の組み合わせ、 X が単結合、 Y が $-O-C(=O)-O-$ の組み合わせ、 X がアルキレン、 Y が $-O-C(=O)-O-$ の組み合わせ。

[0026] R^1 及び R^2 で示されるアルキル基は直鎖、分岐及び環状のいずれでもよく

、炭素数は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1がさらに好ましい。アルキル基の具体例として、メチル、エチル、i-プロピル、t-ブチル、ペンチル及びシクロヘキシルが挙げられ、メチルが好ましい。

[0027] R^1 及び R^2 で示されるアリール基は、炭素数6～16のアリール基が好ましく、炭素数6～14のアリール基がより好ましく、炭素数6～10のアリール基がさらに好ましく、例えば、フェニル及びナフチルが挙げられ、フェニルが好ましい。

[0028] R^1 及び R^2 で示されるアシル基は、アルキルカルボニル基及びアリールカルボニル基が好ましい。アルキルカルボニル基のアルキル基は、上記アルキル基と同義であり好ましい範囲も同じである。アリールカルボニル基のアリール基は、上記アリール基と同義であり好ましい範囲も同じである。

[0029] n は、1～50の整数が好ましく、1～20の整数がより好ましく、1～10がさらに好ましい。

[0030] X で示されるアルキレン基は直鎖、分岐及び環状のいずれでもよく、炭素数は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましい。アルキレン基の具体例として、メチレン、エチレン、トリメチレン、2-メチルトリメチレン及びシクロヘキシレンが挙げられる。

[0031] X で示されるアリーレン基は、炭素数6～16のアリーレン基が好ましく、炭素数6～14のアリーレン基がより好ましく、炭素数6～10のアリーレン基がさらに好ましく、例えば、フェニレン及びナフチレンが挙げられ、フェニレンが好ましい。

[0032] L^1 で示されるアルキレン基及びアリーレン基は、 X で示されるアルキレン基及びアリーレン基と同義であり好ましい範囲も同じである。

[0033] Y で示されるアルキレン基及びアリーレン基は、 X で示されるアルキレン基及びアリーレン基と同義であり好ましい範囲も同じである。

[0034] R_s 及び R_t で示されるアルキル基及びアリール基は、 R^1 及び R^2 で示されるアルキル基及びアリール基と同義であり好ましい範囲も同じである。

[0035] $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_s)-$ 、 $-P(=O)(OR_t)-$ および $-C$

(=O) - から選択される基の少なくとも2つが組み合わされた2価の連結基としては、例えば、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-S-$ 、 $-S-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-S-$ 、 $-S-C(=S)-$ 、 $-S-C(=O)-O-$ 、 $-S-C(=O)-S-$ 、 $-S-C(=S)-S-$ 、 $-C(=O)-N(R_s)-$ 、 $-N(R_s)-C(=O)-$ 、 $-N(R_s)-C(=O)-N(R_s)-$ 、 $-O-C(=O)-N(R_s)-$ 、 $-N(R_s)-C(=O)-O-$ 、 $-C(=S)-N(R_s)-$ 、 $-N(R_s)-C(=S)-$ 、 $-N(R_s)-C(=S)-N(R_s)-$ 、 $-O-C(=S)-N(R_s)-$ 、 $-N(R_s)-C(=S)-O-$ 、 $-P(=O)(OR_t)-O-$ 、 $-O-P(=O)(OR_t)-$ などが挙げられる。

[0036] 添加剤の分子量は、10,000未満が好ましく、5,000以下がより好ましく、2,000以下がより好ましく、1,000以下がさらに好ましい。下限は、50以上が好ましく、100以上がより好ましく、150以上がさらに好ましい。

添加剤が分子量分布を有する場合、「添加剤の分子量」とは質量平均分子量を意味する。また、質量平均分子量／数平均分子量（多分散性指数 M_w/M_n ）は、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3未満がさらに好ましい。下限は、1以上が好ましい。

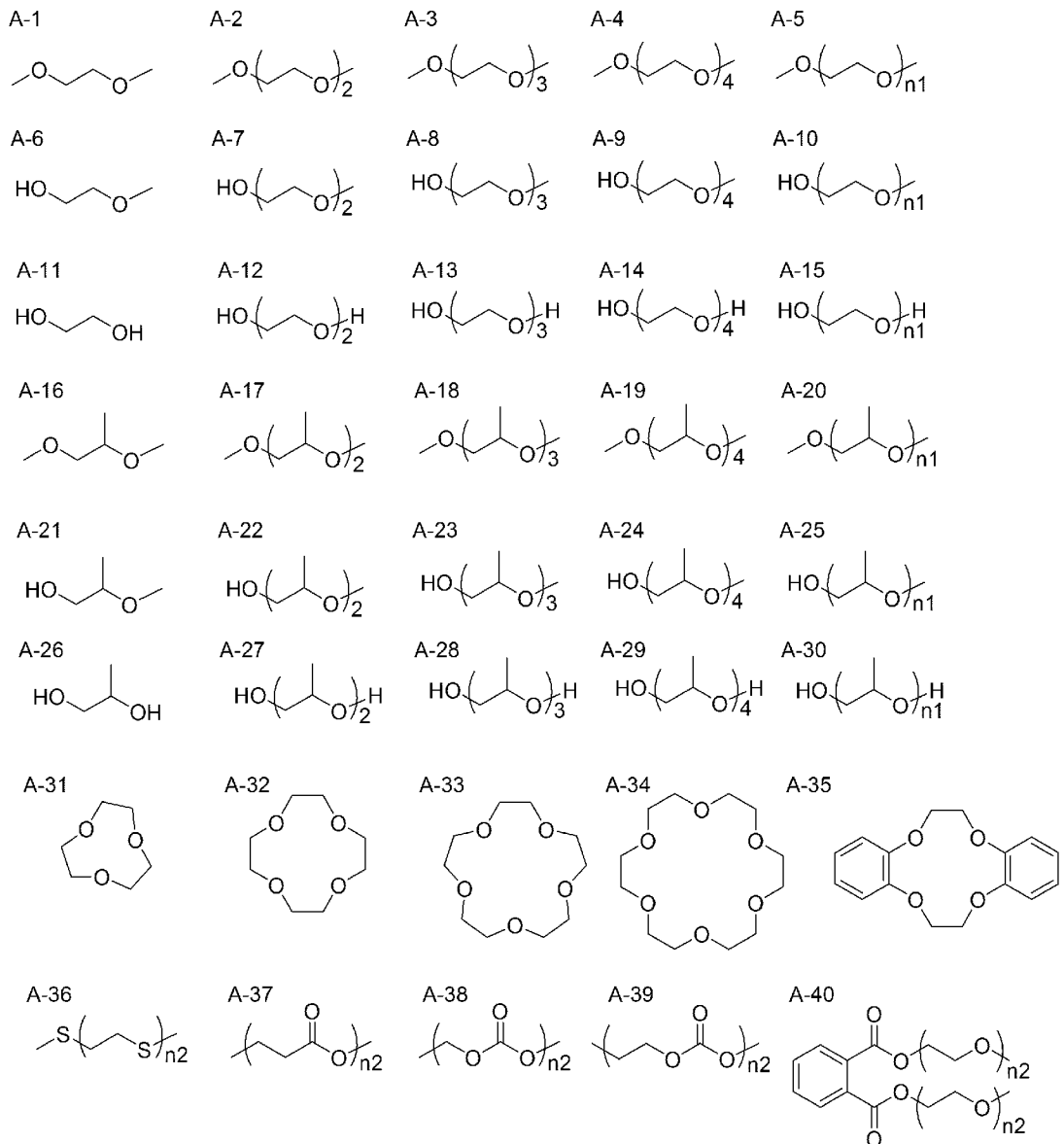
分子量又は M_w/M_n が上記範囲にあることにより、全固体二次電池用シートに膜強度をより向上させることができる。

なお、添加剤の質量平均分子量及び数平均分子量は、後述の重合体及びマクロモノマーの分子量の測定方法と同様にして測定することができる。

[0037] 以下、添加剤の具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されない。なお、例示化合物中の n_1 は5～上記 n の上限以下の整数を示し、 n_2 は上記 n と同義である。

[0038]

[化6]



[0039] 添加剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明の固体電解質組成物に含まれる添加剤と固形分とを合わせた含有量中、添加剤と、金属の塩と、バインダ粒子とを合計で0.05～20質量%含有することが好ましく、0.1～15質量%がより好ましく、0.1～10質量%がさらに好ましい。

本明細書において、固形分（固形成分）とは、固体電解質組成物を、1 mmHgの気圧下、窒素雰囲気下170℃で6時間乾燥処理したときに、揮発又は蒸発して消失しない成分をいう。なお、添加剤は消失しない上記条件で

焼失しない成分であっても、上記固形分に含めないものとする。

また、添加剤と金属の塩とバインダ粒子からなる混合物中、バインダ粒子の含有量は、30～99質量%含有することが好ましく、40～90質量%がより好ましく、55～85質量%がさらに好ましい。

[0040] 本発明の固体電解質組成物中、添加剤と金属の塩との含有量の比（添加剤：金属の塩）が質量比で1：0.1～0.1：1が好ましく、1：0.3～0.3：1がより好ましく、1：0.5～0.5：1がさらに好ましい。上記含有量の比が上記範囲にあることにより、膜強度をより向上させることができる。

[0041] <金属の塩>

本発明に用いられる金属の塩としては、通常この種の製品に用いられる金属の塩が好ましく、リチウムの塩がより好ましい。以下に、金属の塩の具体例を記載する。

[0042] (L-1) 無機リチウム塩：LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiN(FSO₂)₂等の無機フッ化物塩；LiClO₄、LiBrO₄、LiIO₄等の過ハロゲン酸塩；LiAlCl₄等の無機塩化物塩等。

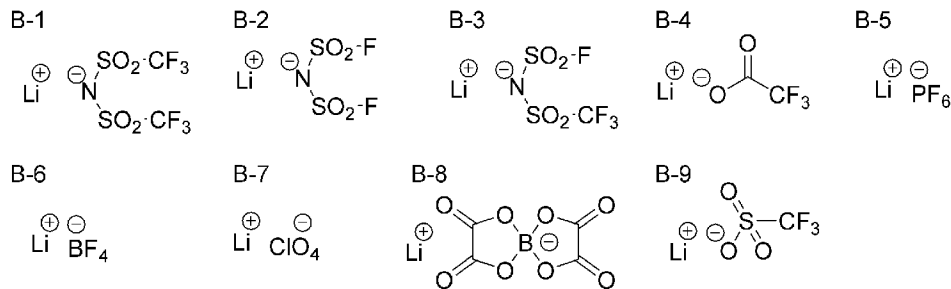
[0043] (L-2) 含フッ素有機リチウム塩：LiCF₃CO₂等のパーフルオロアルカンカルボン酸塩、LiCF₃SO₃等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩；LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(FSO₂)、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩；LiC(CF₃SO₂)₃等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩；Li[PF₅(CF₂CF₂CF₃)]、Li[PF₄(CF₂CF₂CF₃)₂]、Li[PF₃(CF₂CF₂CF₃)₃]、Li[PF₅(CF₂CF₂CF₂CF₃)]、Li[PF₄(CF₂CF₂CF₂CF₃)₂]、Li[PF₃(CF₂CF₂CF₂CF₃)₃]等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。

[0044] (L-3) オキサラトボレート塩：リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート等。

[0045] (L-4) 無機ナトリウム塩： NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ 等の無機フッ化物塩； NaClO_4 、 NaBrO_4 、 NaIO_4 等の過ハロゲン酸塩； NaAlCl_4 等の無機塩化物塩等。

[0046] これらの中でも、下記金属の塩が好ましい。

[0047] [化7]



[0048] 金属の塩は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0049] <無機固体電解質>

本発明の固体電解質組成物は、無機固体電解質を含有する。

本発明において、無機固体電解質とは、無機の固体電解質のことであり、固体電解質とは、その内部においてイオンを移動させることができる固体状の電解質のことである。主たるイオン伝導性材料として有機物を含むものではないことから、有機固体電解質（ポリエチレンオキシド（PEO）などに代表される高分子電解質、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）などに代表される有機電解質塩）とは明確に区別される。また、無機固体電解質は定常状態では固体であるため、通常カチオン及びアニオンに解離又は遊離していない。この点で、電解液、又は、ポリマー中でカチオン及びアニオンが解離若しくは遊離している無機電解質塩（ LiPF_6 、 LiBF_4 、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）、 LiCl など）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有するものであれば、特に限定されず、電子伝導性を有さないものが一般的である。本発明の全固体二次電池がリチウムイオン電池の場合、無機固体電解質は、リチウムイ

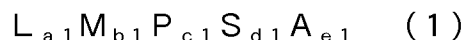
オンのイオン伝導性を有することが好ましい。

上記無機固体電解質は、全固体二次電池に通常使用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。無機固体電解質は（i）硫化物系無機固体電解質と（ii）酸化物系無機固体電解質が代表例として挙げられる。本発明において、活物質と無機固体電解質との間により良好な界面を形成することができる観点等から、硫化物系無機固体電解質が好ましく用いられる。

[0050] （i）硫化物系無機固体電解質

硫化物系無機固体電解質は、硫黄原子（S）を含有し、かつ、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。硫化物系無機固体電解質は、元素として少なくともLi、S及びPを含有し、リチウムイオン伝導性を有しているものが好ましいが、目的又は場合に応じて、Li、S及びP以外の他の元素を含んでもよい。

[0051] 硫化物系無機固体電解質としては、例えば、下記式（1）で示される組成を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質が挙げられる。



式中、LはLi、Na及びKから選択される元素を示し、Liが好ましい。Mは、B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al及びGeから選択される元素を示す。Aは、I、Br、Cl及びFから選択される元素を示す。a1～e1は各元素の組成比を示し、a1：b1：c1：d1：e1は1～12：0～5：1：2～12：0～10を満たす。a1は1～9が好ましく、1.5～7.5がより好ましい。b1は0～3が好ましく、0～1がより好ましい。d1は2.5～10が好ましく、3.0～8.5がより好ましい。e1は0～5が好ましく、0～3がより好ましい。

[0052] 各元素の組成比は、下記のように、硫化物系無機固体電解質を製造する際

の原料化合物の配合量を調整することにより制御できる。

[0053] 硫化物系無機固体電解質は、非結晶（ガラス）であっても結晶化（ガラスセラミックス化）していてもよく、一部のみが結晶化していてもよい。例えば、 Li 、 P 及び S を含有する $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス、又は Li 、 P 及び S を含有する $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスセラミックスを用いることができる。

硫化物系無機固体電解質は、例えば硫化リチウム（ Li_2S ）、硫化リン（例えば五硫化二リン（ P_2S_5 ））、単体燐、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム（例えば LiI 、 LiBr 、 LiCl ）及び上記 M で表される元素の硫化物（例えば SiS_2 、 SnS 、 GeS_2 ）の中の少なくとも2つ以上の原料の反応により製造することができる。

[0054] $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス及び $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスセラミックスにおける、 Li_2S と P_2S_5 との比率は、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比で、好ましくは60:40～90:10、より好ましくは68:32～78:22である。 Li_2S と P_2S_5 との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度を高いものとすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上とすることができる。上限は特にないが、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが实际的である。

[0055] 具体的な硫化物系無機固体電解質の例として、原料の組み合わせ例を下記に示す。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$

、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが挙げられる。ただし、各原料の混合比は問わない。このような原料組成物を用いて硫化物系無機固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げることができる。非晶質化法としては、例えば、メカニカルミリング法、溶液法及び熔融急冷法を挙げられる。常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図ることができるからである。

[0056] (ii) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系無機固体電解質は、酸素原子(O)を含有し、かつ、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。

酸化物系無機固体電解質は、イオン伝導度として、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが特に好ましい。上限は特に制限されないが、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが实际的である。

[0057] 具体的な化合物例としては、例えば $\text{Li}_{x_a}\text{La}_{y_a}\text{TiO}_3$ [x_a は $0.3 \leq x_a \leq 0.7$ を満たし、 y_a は $0.3 \leq y_a \leq 0.7$ を満たす。] (LLT) ; $\text{Li}_{x_b}\text{La}_{y_b}\text{Zr}_{z_b}\text{M}^{b_b}_{m_b}\text{O}_{n_b}$ (M^{b_b} はAl、Mg、Ca、Sr、V、Nb、Ta、Ti、Ge、In及びSnから選ばれる1種以上の元素である。 x_b は $5 \leq x_b \leq 10$ を満たし、 y_b は $1 \leq y_b \leq 4$ を満たし、 z_b は $1 \leq z_b \leq 4$ を満たし、 m_b は $0 \leq m_b \leq 2$ を満たし、 n_b は $5 \leq n_b \leq 20$ を満たす。) ; $\text{Li}_{x_c}\text{B}_{y_c}\text{M}^{c_c}_{z_c}\text{O}_{n_c}$ (M^{c_c} はC、S、Al、Si、Ga、Ge、In及びSnから選ばれる1種以上の元素である。 x_c は $0 \leq x_c \leq 5$ を満たし、 y_c は $0 \leq y_c \leq 1$ を満たし、 z_c は $0 \leq z_c \leq 1$ を満たし、 n_c は $0 \leq n_c \leq 6$ を満たす。) ; $\text{Li}_{x_d}(\text{Al}, \text{Ga})_{y_d}(\text{Ti}, \text{Ge})_{z_d}\text{Si}_{a_d}\text{P}_{m_d}\text{O}_{n_d}$ (x_d は $1 \leq x_d \leq 3$ を満たし、 y_d は $0 \leq y_d \leq 1$ を満たし、 z_d は $0 \leq z_d \leq 2$ を満たし、 a_d は $0 \leq a_d \leq 1$ を満たし、 m_d は $0 \leq m_d \leq 2$ を満たし、 n_d は $0 \leq n_d \leq 6$ を満たす。)

し、 md は $1 \leq md \leq 7$ を満たし、 nd は $3 \leq nd \leq 13$ を満たす。) ;
 $Li_{(3-2xe)}Me_{xe}D_{ee}O$ (xe は0以上0.1以下の数を表し、 Me_{ee} は2
 価の金属原子を表す。 D_{ee} はハロゲン原子又は2種以上のハロゲン原子の組
 み合わせを表す。) ; $Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$ (xf は $1 \leq xf \leq 5$ を満たし、
 yf は $0 < yf \leq 3$ を満たし、 zf は $1 \leq zf \leq 10$ を満たす。) ; Li_x
 $S_{yg}O_{zg}$ (xg は $1 \leq xg \leq 3$ を満たし、 yg は $0 < yg \leq 2$ を満たし、 zg
 は $1 \leq zg \leq 10$ を満たす。) ; Li_3BO_3 ; $Li_3BO_3-Li_2SO_4$;
 $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$; Li_2O-SiO_2 ; $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$;
 $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$ (w は $w < 1$) ; $LISICON$ (L
 i t h i u m s u p e r i o n i c c o n d u c t o r) 型結晶構造
 を有する $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$; ペロブスカイト型結晶構造を有する $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$;
 $NASICON$ (N a t r i u m s u p e r i o n i c c o n d u c t o r) 型結晶構造を有する $LiTi_2P_3O_{12}$;
 $Li_{1+xh+yh}(Al, Ga)_{xh}(Ti, Ge)_{2-xh}Si_{yh}P_{3-yh}O_{12}$
 (xh は $0 \leq xh \leq 1$ を満たし、 yh は $0 \leq yh \leq 1$ を満たす。) ; ガー
 ネット型結晶構造を有する $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 等が挙げられる。

また Li 、 P 及び O を含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム
 (Li_3PO_4) ; リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換した $LiPON$;
 $LiPOD^1$ (D^1 は、好ましくは、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ru 、 Ag 、 Ta 、 W 、 Pt 及び Au
 から選ばれる1種以上の元素である。) 等が挙げられる。

更に、 LiA^1ON (A^1 は、 Si 、 B 、 Ge 、 Al 、 C 及び Ga から選ば
 れる1種以上の元素である。) 等も好ましく用いることができる。

[0058] 無機固体電解質は粒子であることが好ましい。この場合、無機固体電解質
 の体積平均粒子径は特に制限されないが、 $0.01 \mu m$ 以上であることが好
 ましく、 $0.1 \mu m$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100 \mu m$
 以下であることが好ましく、 $50 \mu m$ 以下であることがより好ましい。
 無機固体電解質の体積平均粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電

解質粒子を、水（水に不安定な物質の場合はヘプタン）を用いて20 mLサンプル瓶中で1質量%の分散液を希釈調製する。希釈後の分散試料は、1 kHzの超音波を10分間照射し、その直後に試験に使用する。この分散液試料を用い、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920（商品名、HORIBA社製）を用いて、温度25℃で測定用石英セルを使用してデータ取り込みを50回行い、体積平均粒子径を得る。その他の詳細な条件等は必要によりJIS Z 8828：2013「粒子径解析—動的光散乱法」の記載を参照する。1水準につき5つの試料を作製しその平均値を採用する。

[0059] 無機固体電解質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

固体電解質層を形成する場合、固体電解質層の単位面積（ cm^2 ）当たりの無機固体電解質の質量（mg）（目付量）は特に制限されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができ、例えば、1～100 mg/cm^2 とすることができる。

ただし、固体電解質組成物が後述する活物質を含有する場合、無機固体電解質の目付量は、活物質と無機固体電解質との合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0060] 無機固体電解質の、固体電解質組成物中の含有量は、分散安定性、界面抵抗の低減及び結着性の点で、添加剤と全固形分との合計100質量%において、5質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、99.9質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下であることが特に好ましい。

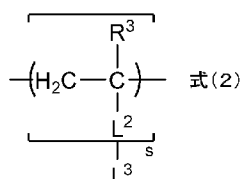
ただし、固体電解質組成物が後述する活物質を含有する場合、固体電解質組成物中の無機固体電解質の含有量は、活物質と無機固体電解質との合計含有量が上記範囲であることが好ましい。

[0061] <バインダ粒子>

バインダ粒子を構成する重合体は、下記式（2）で表される部分構造を有

する。バイнда粒子を構成する重合体は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0062] [化8]



[0063] 式(2)中、sは2～20の整数を示す。R³は水素原子又はアルキル基を示す。L²は—(CH₂)_t—又は—C(=O)—を示し、tは0～10の整数を示す。L³は、酸素原子及び窒素原子の少なくとも1種を含むs価の連結基を示す。ここで、tが0である場合、L²は単結合であり、tが1～10の整数である場合又はL²が—C(=O)—を示す場合、L²を構成する炭素原子が、L³を構成する酸素原子又は窒素原子と結合する。

[0064] sは2～10の整数が好ましい。

[0065] R³で示されるアルキル基は、上記R¹で示されるアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0066] tは、1～10の整数が好ましく、1又は2がより好ましい。

[0067] L³で示される連結基は、酸素原子及び窒素原子の少なくとも1種を含むs価の連結基であり、酸素原子、窒素原子、カルボニル基、—N(R⁴)—、アルキレン基、アルケニレン基、アレーントリイル基、アルカントリイル基及びアルカンテトライル基の少なくとも2つを組み合わせるs価の連結基であることが好ましい。ここで、R⁴は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を示す。

上記連結基は、鎖状、分岐状及び環状のいずれでもよく、鎖状及び環状の連結基は、分子鎖末端の酸素原子又は窒素原子でL²を構成する炭素原子と結合していることが好ましい。

[0068] アルキレン基は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよく、炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、2～12がさらに好ましい。アルキレン基の具体例として、メチレン、エチレン、トリメチレン、2-メチ

ルトリメチレン、ヘキサメチレン、シクロヘキシレン及びドデカメチレンが挙げられる。

[0069] アルケニレン基は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよく、炭素数は、2～20が好ましく、2～12がより好ましく、2～4がさらに好ましい。アルケニレン基の具体例として、ビニレン、プロペニレン、ブテニレン、2-メチルブテニレン及びシクロヘキシレンが挙げられる。

[0070] アレーントリイル基は、炭素数6～16のアレーントリイル基が好ましく、炭素数6～14のアレーントリイル基がより好ましく、炭素数6～10のアレーントリイル基がさらに好ましく、例えば、ベンゼントリイル及びナフタレントリイルが挙げられる。

[0071] アルカントリイル基は、鎖式、環式及び鎖式と環式との組み合わせのいずれでもよい。アルカントリイル基の炭素数は、1～16が好ましく、1～12がより好ましく、1～8が特に好ましい。例えば、メタントリイル、エタントリイル、プロパントリイル、ブタントリイル、*t*-ブタントリイル、ヘキサントリイル及びシクロヘキサントリイルが挙げられる。なお、「鎖式と環式との組み合わせのアルカントリイル基」とは、例えば、メタントリイル基と3つのシクロヘキシレン基を組み合わせたアルカントリイル基のように飽和の脂環を含むアルカントリイル基を意味する。

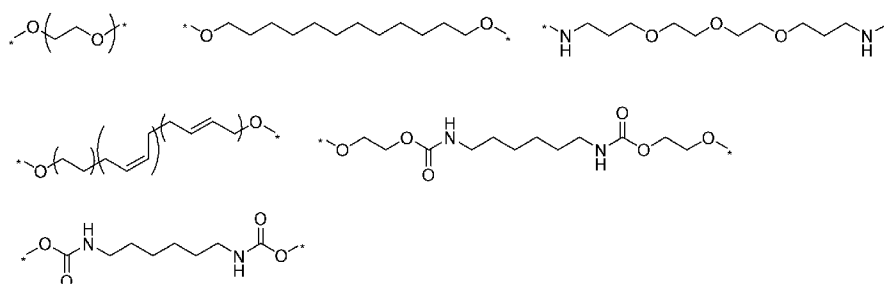
[0072] アルカンテトライル基は、鎖式、環式及び鎖式と環式との組み合わせのいずれでもよい。アルカンテトライル基の炭素数は、1～16が好ましく、1～12がより好ましく、1～8が特に好ましい。例えば、メタンテトライル、エタンテトライル、プロパンテトライル、*t*-ブタンテトライル及びシクロヘキサンテトライルが挙げられる。なお、「鎖式と環式との組み合わせのアルカンテトライル基」とは、例えば、メタンテトライル基と4つのシクロヘキシレン基を組み合わせたアルカンテトライル基のように飽和の脂環を含むアルカンテトライル基を意味する。

[0073] R^4 は水素原子を示すことが好ましく、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基は、上記 R^1 で示されるハロゲン原子、アルキル基又はアリール基と同

義であり、好ましい範囲も同じである。

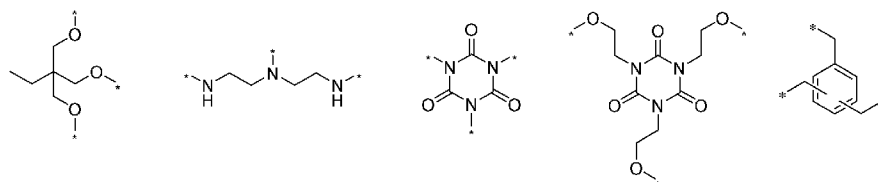
[0074] L^3 で示される2価の連結基は、例えば、酸素原子とアルキレン基とを組み合わせた連結基、イミノ基とアルキレン基と酸素原子とを組み合わせた連結基、酸素原子とアルキレン基とアルケニレン基とを組み合わせた連結基、及び酸素原子とカルボニル基とイミノ基とアルキレン基とを組み合わせた連結基が挙げられる。以下に、 L^3 で示される2価の連結基の具体例を示す。下記連結基において、「*」は結合部を示す。後記3～10価の連結基の説明においても同様である。また、括弧で示される構造は繰り返してもよい。

[0075] [化9]



[0076] L^3 で示される3価の連結基は、例えば、アルカントリイル基と酸素原子とを組み合わせた連結基、イミノ基とアルキレン基と窒素原子とを組み合わせた連結基、イソシアヌレート基、及び酸素原子とアルキレン基とイソシアヌレート基を組み合わせた連結基、アレーントリイル基とアルキレン基を組み合わせた連結基が挙げられる。以下に、 L^3 で示される3価の連結基の具体例を示す。

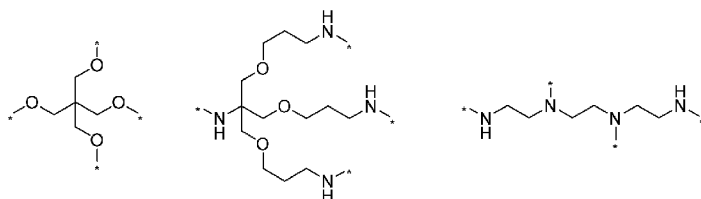
[0077] [化10]



[0078] L^3 で示される4価の連結基は、例えば、アルカンテトライル基と酸素原子とを組み合わせた連結基、イミノ基とアルカンテトライル基と酸素原子とアルキレン基とを組み合わせた連結基、及びイミノ基とアルキレン基と窒素原

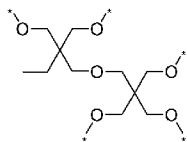
子とを組み合わせた連結基が挙げられる。以下に、 L^3 で示される4価の連結基の具体例を示す。

[0079] [化11]



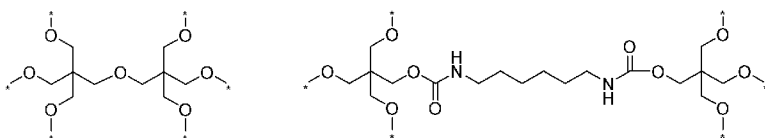
[0080] L^3 で示される5価の連結基は、例えば、2つのアルカンテトライル基と酸素原子とを組み合わせた連結基が挙げられる。以下に、 L^3 で示される5価の連結基の具体例を示す。

[0081] [化12]



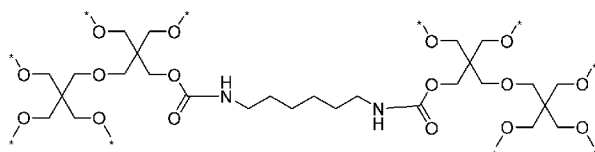
[0082] L^3 で示される6価の連結基は、例えば、2つの上記3価の連結基と酸素原子とを組み合わせた連結基、及び2つの上記3価の連結基と1つの上記2価の連結基とを組み合わせた連結基が挙げられる。以下に、 L^3 で示される6価の連結基の具体例を示す。

[0083] [化13]



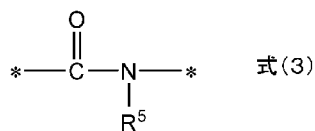
[0084] L^3 で示される10価の連結基は、例えば、2つの上記5価の連結基と1つの上記2価の連結基とを組み合わせた連結基が挙げられる。以下に、 L^3 で示される10価の連結基の具体例を示す。

[0085] [化14]



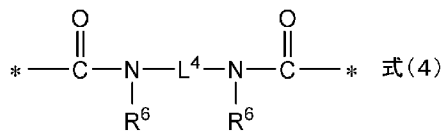
[0086] 本発明において膜強度をより向上させるため、バイнда粒子を構成する重合体が下記式（３）で表される構造を少なくとも１つ有することが好ましく、下記式（４）で表される構造を少なくとも１つ有することがより好ましい。下記式（３）又は（４）で表される構造は、バイнда粒子を構成する重合体中、繰り返し単位として含まれていてもよい。

[0087] [化15]



[0088] 式（３）中、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を示し、*は結合部を示す。 R^5 は水素原子を示すことが好ましく、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基は、上記 R^1 で示されるハロゲン原子、アルキル基又はアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0089] [化16]



[0090] 式（４）中、 L^4 は単結合又は２価の連結基を示し、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を示す。*は結合部を示す。

R^6 は水素原子を示すことが好ましく、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基は、上記 R^1 で示されるハロゲン原子、アルキル基又はアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

L^4 は２価の連結基を示すことが好ましく、この２価の連結基として、例えば、上記 L^3 で示される２価の連結基が挙げられる。また、 L^4 で示される２価の連結基としては、アルキレン基、アルキレン基と酸素原子との組合せ、アルキレン基と $-\text{N}(\text{R}^4)-$ との組合せが好ましい。アルキレン基及び $-\text{N}(\text{R}^4)-$ は、 L^3 で記載したものを採用することができる。また、 L^3 の分子量は、１４～１０００が好ましく、１４～７００がより好ましく、１４～５００がさらに好ましい。

[0091] バインダ粒子を構成する重合体は、下記官能基群から選ばれる官能基を少なくとも1種有することが好ましい。

[官能基群]

酸性官能基、塩基性官能基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシシリル基、アリール基、ヘテロアリール基、及び、3環以上が縮環した炭化水素環基

[0092] 酸性官能基としては、特に制限されず、例えば、カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、スルホン酸基（スルホ基： $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、リン酸基（ホスホ基： $-\text{OP}(\text{OH})_2$ ）、ホスホン酸基及びホスフィン酸基が挙げられる。

塩基性官能基としては、特に制限されず、例えば、アミノ基、ピリジル基、イミノ基及びアミジンが挙げられる。

アルコキシシリル基としては、特に制限されず、炭素数1～6のアルコキシシリル基が好ましく、例えば、メトキシシリル、エトキシシリル、*t*-ブトキシシリル及びシクロヘキシルシリルが挙げられる。

アリール基としては、特に制限されず、炭素数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル及びナフチルが挙げられる。アリール基の環は単環若しくは2つの環が縮合した環が好ましい。

ヘテロアリール基としては、特に制限されず、4～10員のヘテロ環を有するものが好ましく、このヘテロ環を構成する炭素数は3～9が好ましい。ヘテロ環を構成するヘテロ原子は、例えば、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子が挙げられる。ヘテロ環の具体例として、例えば、チオフェン、フラン、ピロール及びイミダゾールが挙げられる。

[0093] 3環以上が縮環した炭化水素環基は、上記アリール基以外の炭化水素環であって、炭化水素環が3環以上縮環した環基であれば特に限定されない。縮環する炭化水素環としては、飽和脂肪族炭化水素環、不飽和脂肪族炭化水素環及び芳香族炭化水素環（ベンゼン環）が挙げられる。炭化水素環は5員環又は6員環が好ましい。

3環以上が縮環した炭化水素環基は、少なくとも1つの芳香族炭化水素環

を含む3環以上縮環した環基、又は、飽和脂肪族炭化水素環若しくは不飽和脂肪族炭化水素環が3環以上縮環した環基が好ましい。縮環する環数は特に制限されないが、3～8環が好ましく、3～5環がより好ましい。

[0094] 少なくとも1つの芳香族炭化水素環を含む3環以上縮環した環基としては特に制限されないが、例えば、アントラセン、フェナントラセン、ピレン、テトラセン、テトラフェン、クリセン、トリフェニレン、ペンタセン、ペンタフェン、ペリレン、ピレン、ベンゾ[a]ピレン、コロネン、アントラントレン、コランヌレン、オバレン、グラフェン、シクロパラフェニレン、ポリパラフェニレン又はシクロフェンからなる環基が挙げられる。

[0095] 飽和脂肪族炭化水素環若しくは不飽和脂肪族炭化水素環が3環以上縮環した環基としては特に制限されないが、例えば、ステロイド骨格を有する化合物からなる環基が挙げられる。ステロイド骨格を有する化合物としては、例えば、コレステロール、エルゴステロール、テストステロン、エストラジオール、エルドステロール、アルドステロン、ヒドロコルチゾン、スチグマステロール、チモステロール、ラノステロール、7-デヒドロデスモステロール、7-デヒドロコレステロール、コラン酸、コール酸、リトコール酸、デオキシコール酸、デオキシコール酸ナトリウム、デオキシコール酸リチウム、ヒオデオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、ウルソデオキシコール酸、デヒドロコール酸、ホケコール酸又はヒオコール酸の化合物からなる環基が挙げられる。

3環以上が縮環した炭化水素環基としては、上記の中でも、コレステロール環構造を有する化合物からなる環基又はプレニル基がより好ましい。

[0096] 上記官能基は、固体粒子と相互作用することにより、バイнда粒子が奏する、固体粒子同士の結着機能を、更に補強することができる。この相互作用は特に制限されないが、例えば、水素結合によるもの、酸-塩基によるイオン結合によるもの、共有結合によるもの、芳香環による $\pi-\pi$ 相互作用によるもの、又は、疎水-疎水相互作用によるもの等が挙げられる。上記固体粒子とバイнда粒子とは、官能基の種類と、上述の粒子の種類とによって、1

つ又は2つ以上の上記相互作用によって、吸着する。

官能基が相互作用する場合、官能基の化学構造は変化しても変化しなくてもよい。例えば、上記 π - π 相互作用等においては、通常、官能基は変化せず、そのままの構造を維持する。一方、共有結合等による相互作用においては、通常、カルボン酸基等の活性水素が離脱したアニオンとなって（官能基が変化して）無機固体電解質と結合する。

[0097] 正極活物質及び無機固体電解質に対しては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシシリル基が好適に吸着する。中でもカルボン酸基が特に好ましい。

負極活物質及び導電助剤に対しては、アリール基、ヘテロアリール基、3環以上が縮環した脂肪族炭化水素環基が好適に吸着する。中でも、3環以上が縮環した炭化水素環基が特に好ましい。

[0098] 官能基は、重合体の主鎖、側鎖又はこれらの末端のいずれに有していてもよいが、側鎖又はその末端に導入されていることがより好ましい。

重合体が有する官能基数は、少なくとも1つであればよいが、好ましくは2つ以上であり、具体的には、この官能基を有する構成成分の含有率（モル）と重合体のモル数によって決定される。

上記官能基の重合体への導入方法は、特に制限されず、例えば、上記官能基を有する化合物を重合する方法、重合体中の水素原子等を上記官能基で置換する方法等が挙げられる。

[0099] バインダ粒子を構成する重合体のガラス転移温度は、 $-100\sim 80^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-90\sim 60^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $-80\sim 40^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。また、添加剤と、バインダ粒子と、金属の塩からなる混合物のガラス転移温度が $-120\sim 40^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-100\sim 30^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $-90\sim 20^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。

ガラス転移温度が上記範囲にあることにより、本発明の全固体二次電池用シートの膜強度をより向上させることができるからである。

なお、上記混合物の調製方法は後述する。

[0100] ガラス転移温度 (T_g) は、バインダ粒子又は上記混合物の乾燥試料を用いて、示差走査熱量計：X-DSC7000（商品名、SII・ナノテクノロジー社製）を用いて下記の条件で測定する。測定は同一の試料で二回実施し、二回目の測定結果を採用する。

測定室内の雰囲気：窒素ガス（50 mL/min）

昇温速度：5°C/min

測定開始温度：-150°C

測定終了温度：200°C

試料パン：アルミニウム製パン

測定試料の質量：5 mg

T_g の算定：DSCチャートの下降開始点と下降終了点の中間温度の小数点以下を四捨五入することで T_g を算定する。

なお、全固体二次電池を用いる場合は、例えば、全固体二次電池を分解して活物質層又は固体電解質層を水に入れてその材料を分散させた後、ろ過を行い、残った固体を収集し、上記の測定法でガラス転移温度を測定することにより行うことができる。

[0101] バインダ粒子を構成する重合体の質量平均分子量は、特に制限されない。例えば、10,000以上が好ましく、15,000以上がより好ましく、20,000以上が更に好ましい。上限としては、1,000,000以下が好ましく、800,000がより好ましく、500,000以下が更に好ましい。

[0102] 一分子量の測定—

本発明において重合体の分子量については質量平均分子量をいい、モノマーの分子量については数平均分子量をいい、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって標準ポリスチレン換算の質量平均分子量又は数平均分子量を計測する。測定法としては、基本として下記条件1又は条件2（優先）の方法により測定した値とする。ただし、重合体種によっては適宜適切な溶離液を選定して用いればよい。

(条件1)

カラム：TOSOH TSKgel Super AWM-Hを2本つなげる

キャリア：10mM LiBr/N-メチルピロリドン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0mL/min

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

(条件2) 優先

カラム：TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000、TOSOH TSKgel Super HZ2000をつないだカラムを用いる

キャリア：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0mL/min

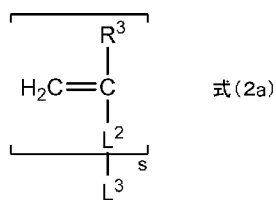
試料濃度：0.1質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

[0103] 以下に、バイнда粒子を構成する重合体を合成するためのモノマーについて説明する。以下に説明する各モノマーは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

バイнда粒子を構成する重合体の合成には、少なくとも下記式(2a)で表されるモノマーが用いられる。

[0104] [化17]



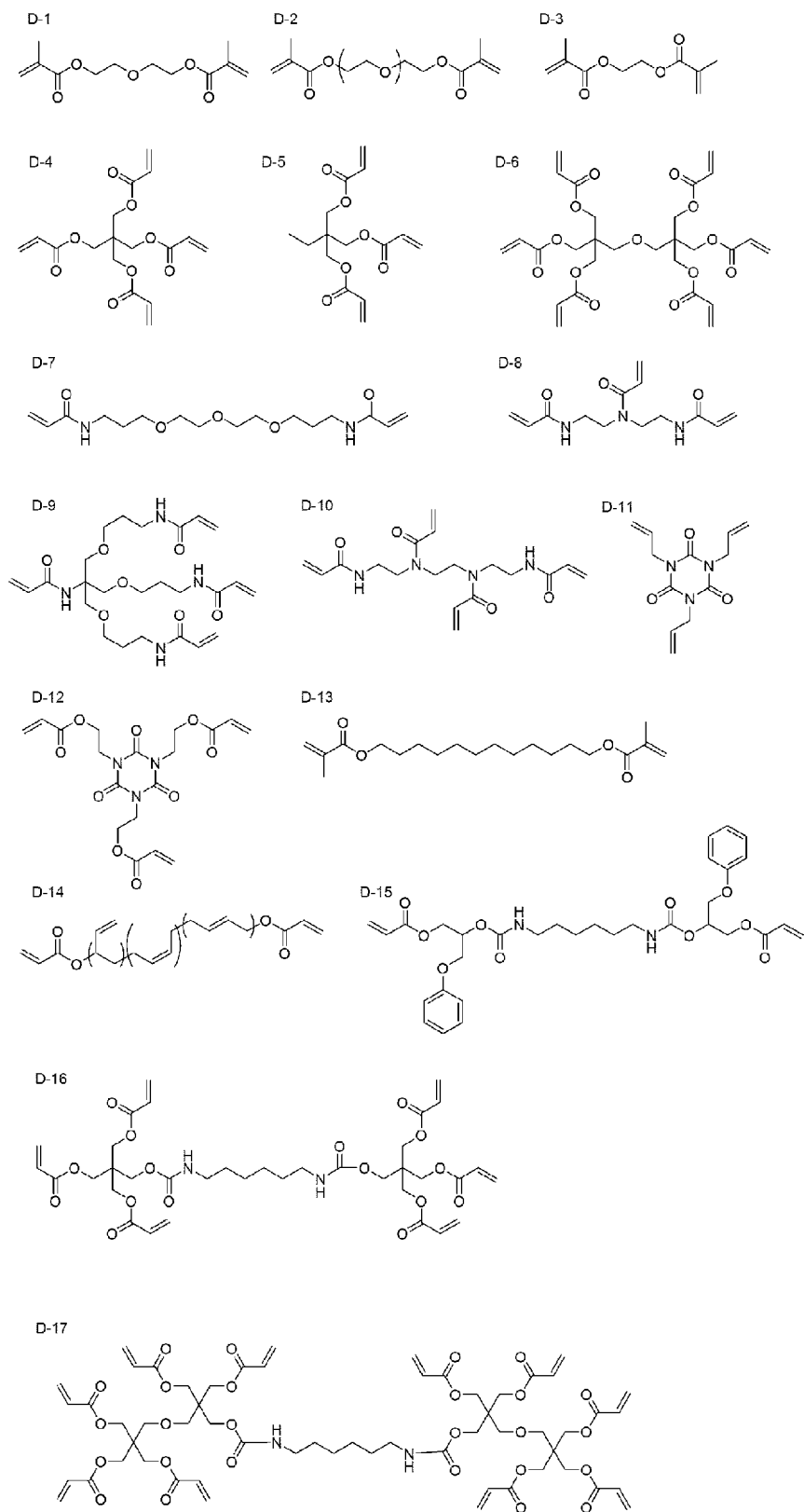
[0105] 式(2a)中、s、R³、L²、及びL³は、上記式(2)中のs、R³、L²

、及び L^3 と同義であり好ましい範囲も同じである。

[0106] 以下、上記式(2a)で表されるモノマーの具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されない。なお、D-2の括弧は、括弧内の構造が繰り返し単位であることを意味し、繰返し数は2～30である。

[0107]

[化18]



[0108] 上記バインダ粒子を構成する重合体は、式（2 a）で表されるモノマーか

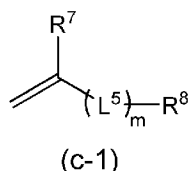
ら合成されてもよく、以下に記載するモノマー由来の成分を共重合成分として有してもよい。このようなモノマー由来の成分として、下記モノマー（c）及びマクロモノマーが挙げられる。

[0109] （モノマー（c））

モノマー（c）としては、重合性不飽和結合を1つ有するモノマーであることが好ましく、例えば各種のビニル系モノマーやアクリル系モノマーを適用することができる。本発明においては、中でも、アクリル系モノマーを用いることが好ましい。さらに好ましくは、（メタ）アクリル酸モノマー、（メタ）アクリル酸エステルモノマー、及び（メタ）アクリロニトリルから選ばれるモノマーを用いることが好ましい。

[0110] 上記ビニル系モノマーとしては、下記式（c-1）で表されるものが好ましい。

[0111] [化19]



[0112] 式中、 R^7 は水素原子、アルキル基（炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6が特に好ましい）、アルキニル基（炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6が特に好ましい）、又はアリール基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましい）を表す。中でも水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

[0113] R^8 は、水素原子、アルキル基（炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましい）、アラルキル基（炭素数7～23が好ましく、7～15がより好ましい）、シアノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、チオ

ール基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、酸素原子を含有する脂肪族複素環基（炭素数 2 ～ 12 が好ましく、2 ～ 6 がより好ましい）、又はアミノ基（ NR^{N}_2 ： R^{N} は後記の定義に従い、好ましくは水素原子又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基）である。なかでも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シアノ基、エテニル基、フェニル基、カルボキシ基、スルファニル（チオール基）、スルホン酸基等が好ましい。

R^8 はさらに後記置換基 T を有していてもよい。なかでも、カルボキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子等）、ヒドロキシ基、アルキル基などが置換していてもよい。

カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基は例えば炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を伴ってエステル化されていてもよい。

酸素原子を含有する脂肪族複素環基は、エポキシ基含有基、オキセタン基含有基、テトラヒドロフリル基含有基などが好ましい。

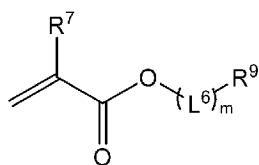
[0114] L^5 は、任意の連結基であり、後記連結基 L の例が挙げられる。具体的には、炭素数 1 ～ 6（好ましくは 1 ～ 3）のアルキレン基、炭素数 2 ～ 6（好ましくは 2 ～ 3）のアルケニレン基、炭素数 6 ～ 24（好ましくは 6 ～ 10）のアリーレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基（ NR^{N} ）、カルボニル基、リン酸連結基（ $-\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O})-\text{O}-$ ）、ホスホン酸連結基（ $-\text{P}(\text{OH})(\text{O})-\text{O}-$ ）、又はそれらの組合せに係る基等が挙げられる。上記連結基は任意の置換基を有していてもよい。連結原子数、連結原子の数の好ましい範囲も後記と同様である。任意の置換基としては、置換基 T が挙げられ、例えば、アルキル基又はハロゲン原子などが挙げられる。

[0115] m は 0 又は 1 である。

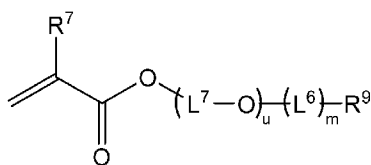
[0116] アクリル系モノマーとしては、上記（c-1）のほか、下記式（c-2）又は（c-3）で表されるものが好ましい。

[0117]

[化20]



(c-2)



(c-3)

[0118] R^7 、 m は、上記式(c-1)と同義である。

R^9 は、 R^8 と同義である。ただし、その好ましいものとしては、水素原子、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、チオール基、リン酸基、ホスホン酸基、酸素原子を含有する脂肪族複素環基、アミノ基(NR^N_2)などが挙げられる。

L^6 は、任意の連結基であり、 L^5 の例が好ましく、酸素原子、炭素数1～6(好ましくは1～3)のアルキレン基、炭素数2～6(好ましくは2～3)のアルケニレン基、カルボニル基、イミノ基(NR^N)、又はそれらの組合せに係る基等がより好ましい。

L^7 は連結基であり、 L^6 の例が好ましく、炭素数1～6(好ましくは1～3)のアルキレン基がより好ましい。

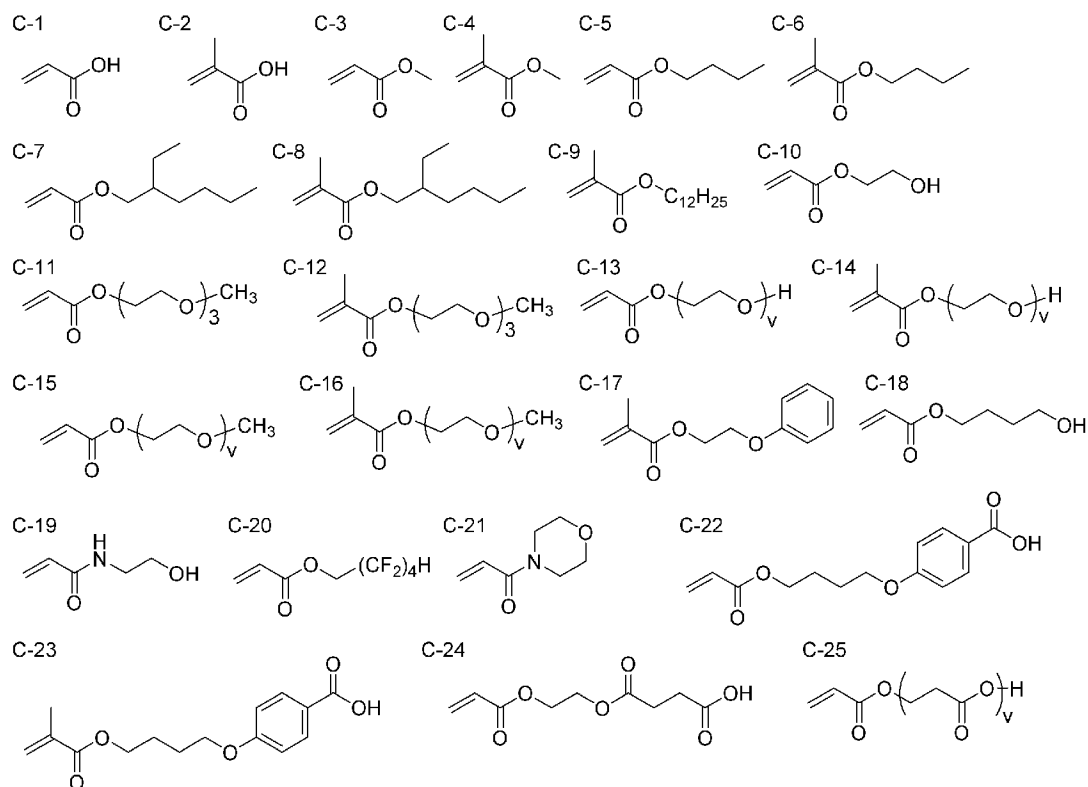
m は1～20の整数を表し、1～15の整数であることが好ましく、1～10の整数であることがより好ましい。

[0119] 上記式(c-1)～(c-3)において、アルキル基やアリール基、アルキレン基やアリーレン基など置換基を取ることがある基については、本発明の効果を維持する限りにおいて任意の置換基を有していてもよい。任意の置換基としては、例えば、置換基Tが挙げられ、具体的には、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、チオール基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリーロイル基、アリーロイルオキシ基、アミノ基等の任意の置換基を有していてもよい。

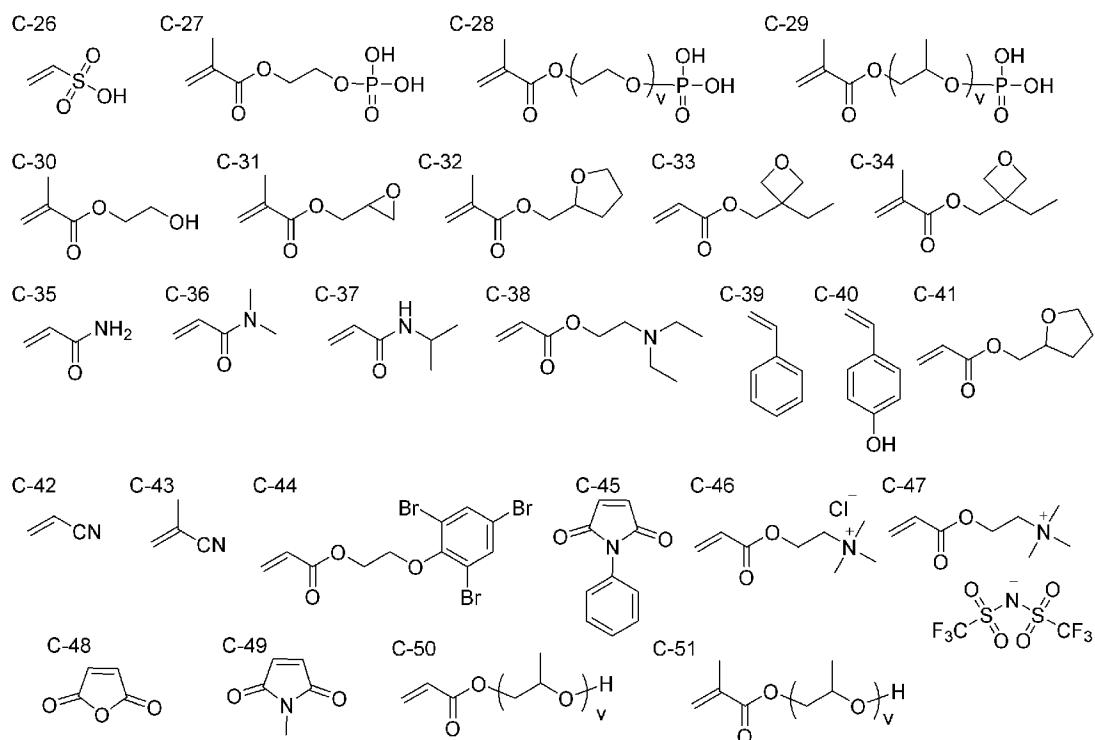
[0120] 以下にモノマー(c)の例を挙げるが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。下記式中の v は1～90を表す。

[0121]

[化21]



[0122] [化22]



[0123] (マクロモノマー)

マクロモノマーは、数平均分子量が1,000以上であり、2,000以上であることがより好ましく、3,000以上であることが特に好ましい。上限としては、500,000以下であることが好ましく、100,000以下であることがより好ましく、30,000以下であることが特に好ましい。

[0124] マクロモノマーのSP値は10以下であることが好ましく、9.5以下であることがより好ましい。下限値は特にないが、5以上であることが实际的である。

[0125] —SP値の定義—

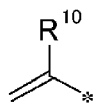
本明細書においてSP値は、特に断らない限り、Hoy法によって求める(H. L. Hoy Journal of Painting, 1970, Vol. 42, 76-118)。また、SP値については単位を省略して示しているが、その単位は $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ である。

[0126] 上記のマクロモノマーの側鎖成分の主鎖は特に限定されず、通常のポリマー成分を適用することができる。マクロモノマーは、重合性不飽和結合を有することが好ましく、例えば各種のビニル基や(メタ)アクリロイル基を有することができる。本発明においては、中でも、(メタ)アクリロイル基を有することが好ましい。

[0127] 上記マクロモノマーは、(メタ)アクリル酸モノマー、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、及び(メタ)アクリロニトリルから選ばれるモノマーに由来する繰り返し単位を含むことが好ましい。また、上記マクロモノマーは、重合性二重結合と炭素数6以上の直鎖炭化水素構造単位S(好ましくは炭素数6以上30以下のアルキレン基、より好ましくは炭素数8以上24以下のアルキレン基)を含むことが好ましい。このように、側鎖をなすマクロモノマーが直鎖炭化水素構造単位Sを有することで、溶媒との親和性が高くなり分散安定性が向上するという作用が期待できる。

[0128] 上記のマクロモノマーは、下記式(c-11)で表される部位を有することが好ましい。

[0129] [化23]

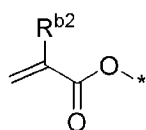


(c-11)

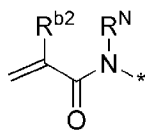
[0130] R^{10} は R^7 と同義である。 $*$ は結合部である。

[0131] 上記のマクロモノマーとしては、下記式(c-12a)～(c-12c)で表される部位を有することが好ましい。以下これらの部位を「特定重合性部位」と呼ぶことがある。

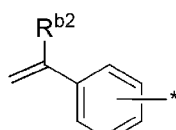
[0132] [化24]



(c-12a)



(c-12b)



(c-12c)

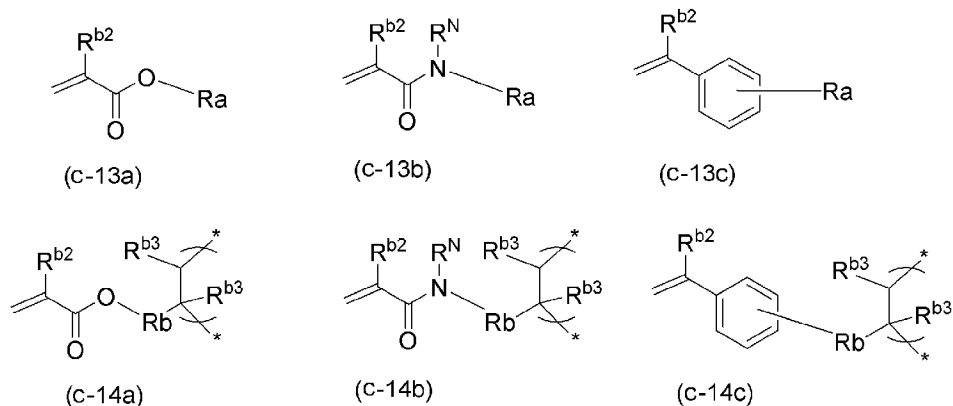
[0133] R^{b2} は R^7 と同義である。 $*$ は結合部である。 R^N は後記置換基Tで示す定義と同義である。式(c-12c)、(c-13c)、(c-14c)のベンゼン環には任意の置換基Tが置換していてもよい。

$*$ の結合部の先に存在する構造部としては、マクロモノマーとしての分子量を満たせば特に限定されないが、炭素原子、酸素原子、水素原子から構成される構造部位であることが好ましい。このとき、置換基Tを有していてもよく、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子）などを有していてもよい。

[0134] 上記のマクロモノマーは、下記式(c-13a)～(c-13c)で表される化合物又は(c-14a)～(c-14c)で表される繰り返し単位を有する化合物であることが好ましい。

[0135]

[化25]

[0136] R^{b2}、R^{b3}は、R⁷と同義である。[0137] R^aは置換基（好ましくは有機基）を示す。R^bは2価の連結基である。

上記2価の連結基としては、下記連結基Lが挙げられる。具体的には、炭素数1～30のアルカン連結基（2価の場合アルキレン基）、炭素数3～12のシクロアルカン連結基（2価の場合シクロアルキレン基）、炭素数6～24のアリール連結基（2価の場合アリーレン基）、炭素数3～12のヘテロアリール連結基（2価の場合ヘテロアリーレン基）、エーテル基（-O-）、スルフィド基（-S-）、ホスフィニデン基（-P(R)-: Rは水素原子もしくは炭素数1～6のアルキル基）、シリレン基（-Si(R)(R')-: R、R'は水素原子もしくは炭素数1～6のアルキル基）カルボニル基、イミノ基（-N(R^N)-: R^Nは後記の定義に従い、ここでは、水素原子もしくは炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基）、又はその組み合わせであることが好ましい。なかでも、炭素数1～30のアルカン連結基（2価の場合アルキレン基）、炭素数6～24のアリール連結基（2価の場合アリーレン基）、エーテル基、カルボニル基、又はその組み合わせであることが好ましい。

R^bを構成する連結基は、炭素原子、酸素原子、水素原子から構成される連結構造であることが好ましい。あるいは、R^bを構成する連結基が、後記繰り返し単位（b-15）を有する構造部であることも好ましい。R^bを構

成する原子の数や連結原子数は後記連結基 L と同義である。

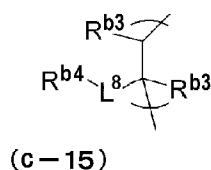
[0138] R^a で示される置換基は、後記置換基 T の例が挙げられ、なかでもアルキル基、アルケニル基、アリール基であることが好ましい。このとき、連結基 L が介在して置換していても、置換基内に連結基 L が介在していてもよい。

あるいは、R^a は、 $-R^b-R^c$ の構造や、後記繰り返し単位 (b-15) を有する構造部であることも好ましい。ここで R^c は、後記置換基 T の例が挙げられ、なかでもアルキル基、アルケニル基、アリール基であることが好ましい。

[0139] このとき、R^a 及び R^b は、それぞれ、少なくとも、炭素数 1～30 の直鎖炭化水素構造単位（好ましくはアルキレン基）を含有することがより好ましく、上記直鎖炭化水素構造単位 S を含むことがより好ましい。また、上記 R^a～R^c は、それぞれ、連結基又は置換基を有していてもよく、その例としては後記連結基 L や置換基 T が挙げられる。

[0140] 上記のマクロモノマーはさらに下記式 (c-15) で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0141] [化26]



[0142] 式中、R^{b4} は、水素原子又は後記置換基 T である。好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基である。R^{b4} がアルキル基、アルケニル基、アリール基であるとき、さらに後記置換基 T を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子やヒドロキシ基などを有していても良い。

L⁸ は連結基であり、連結基 L の例が挙げられる。好ましくは、エーテル基、カルボニル基、イミノ基、アルキレン基、アリーレン基、又はその組合せである。組合せに係る連結基としては、具体的には、カルボニルオキシ基、アミド基、酸素原子、炭素原子、及び水素原子で構成された連結基が挙げら

れる。R^{b4}及びXが炭素を含むときその好ましい炭素数は、後記置換基T及び連結基Lと同義である。連結基の好ましい構成原子数や連結原子数も同義である。

その他、マクロモノマーには、上述した重合性基を有する繰返し単位のほか、上記式b-15のような（メタ）アクリレート構成単位、ハロゲン原子（例えばフッ素原子）を有していてもよいアルキレン鎖（例えばエチレン鎖）が挙げられる。このとき、アルキレン鎖には、エーテル基（O）等が介在していてもよい。

[0143] 置換基としては、上記の連結基の末端に任意の置換基が配置された構造が挙げられる、末端置換基の例としては、後記置換基Tが挙げられ、上記R⁷の例が好ましい。

[0144] 置換基Tとしては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素数6～26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20のヘテロ環基、好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5又は6員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）、アルコキシカルボ

ニル基（好ましくは炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アリーロキシカルボニル基（好ましくは炭素数6～26のアリーロキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、1-ナフチルオキシカルボニル、3-メチルフェノキシカルボニル、4-メトキシフェノキシカルボニル等）、アミノ基（好ましくは炭素数0～20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、N、N-ジメチルアミノ、N、N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20のスルファモイル基、例えば、N、N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等）、アシル基（アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基を含み、好ましくは炭素数1～20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、オクタノイル、ヘキサデカノイル、ベンゾイル、ナフトイル、ニコチノイル等）、アシルオキシ基（アルキルカルボニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基を含み、好ましくは炭素数1～20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、オクタノイルオキシ、ヘキサデカノイルオキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、クロトノイルオキシ、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ、ニコチノイルオキシ等）、アリーロイルオキシ基（好ましくは炭素数7～23のアリーロイルオキシ基、例えば、ベンゾイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20のカルバモイル基、例えば、N、N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数1～20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4

ーメトキシフェニルチオ等)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1～20のアルキルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル等)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6～22のアリールスルホニル基、例えば、ベンゼンスルホニル等)、アルキルシリル基(好ましくは炭素数1～20のアルキルシリル基、例えば、モノメチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル等)、アリールシリル基(好ましくは炭素数6～42のアリールシリル基、例えば、トリフェニルシリル等)、ホスホリル基(好ましくは炭素数0～20のリン酸基、例えば、 $-OP(=O)(R^P)_2$)、ホスホニル基(好ましくは炭素数0～20のホスホニル基、例えば、 $-P(=O)(R^P)_2$)、ホスフィニル基(好ましくは炭素数0～20のホスフィニル基、例えば、 $-P(R^P)_2$)、スルホ基(スルホン酸基)、ヒドロキシ基、スルファニル基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)が挙げられる。

また、これらの置換基Tで挙げた各基は、上記の置換基Tがさらに置換していてもよい。

[0145] 化合物、置換基及び連結基等がアルキル基、アルキレン基、アルケニル基、アルケニレン基、アルキニル基及び／又はアルキニレン基等を含むとき、これらは環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよく、上記のように置換されていても無置換でもよい。

[0146] 本明細書で規定される各置換基は、本発明の効果を奏する範囲で下記の連結基Lを介在して置換されていても、その構造中に連結基Lが介在していてもよい。たとえば、アルキル基、アルキレン基、アルケニル基及びアルケニレン基等はさらに構造中に下記のヘテロ連結基を介在していてもよい。

[0147] 連結基Lとしては、炭化水素連結基〔炭素数1～10のアルキレン基(より好ましくは炭素数1～6、さらに好ましくは1～3)、炭素数2～10のアルケニレン基(より好ましくは炭素数2～6、さらに好ましくは2～4)、炭素数2～10のアルキニレン基(より好ましくは炭素数2～6、さらに好ましくは2～4)、炭素数6～22のアリーレン基(より好ましくは炭素

数6～10)」、ヘテロ連結基〔カルボニル基(—CO—)、チオカルボニル基(—CS—)、エーテル基(—O—)、チオエーテル基(—S—)、イミノ基(—NR^N—)、イミン連結基(R^N—N=C<, —N=C(R^N)—)、スルホニル基(—SO₂—)、スルフィニル基(—SO—)、リン酸連結基(—O—P(OH)(O)—O—)、ホスホン酸連結基(—P(OH)(O)—O—)、2価のヘテロ環基〕、又はこれらを組み合せた連結基が好ましい。なお、縮合して環を形成する場合には、上記炭化水素連結基が、二重結合や三重結合を適宜形成して連結していてもよい。形成される環として好ましくは、5員環又は6員環が好ましい。5員環としては含窒素の5員環が好ましく、その環をなす化合物として例示すれば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、インダゾール、インドール、ベンゾイミダゾール、ピロリジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、インドリン、カルバゾール、又はこれらの誘導体などが挙げられる。6員環としては、ピペリジン、モルホリン、ペラジン、又はこれらの誘導体などが挙げられる。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、同様に置換されていても無置換でもよい。

[0148] R^Nは水素原子又は置換基を表し、置換基は上記置換基Tで示す定義と同義である。置換基としては、アルキル基(炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6がさらに好ましく、1～3が特に好ましい)、アルケニル基(炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6がさらに好ましく、2～3が特に好ましい)、アルキニル基(炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6がさらに好ましく、2～3が特に好ましい)、アラルキル基(炭素数7～22が好ましく、7～14がより好ましく、7～10が特に好ましい)、アリール基(炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい)が好ましい。

[0149] R^Pは水素原子、ヒドロキシ基、又は置換基である。置換基としては、アルキル基(炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6がさ

らに好ましく、1～3が特に好ましい)、アルケニル基(炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6がさらに好ましく、2～3が特に好ましい)、アルキニル基(炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6がさらに好ましく、2～3が特に好ましい)、アラルキル基(炭素数7～22が好ましく、7～14がより好ましく、7～10が特に好ましい)、アリール基(炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい)、アルコキシ基(炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6がさらに好ましく、1～3が特に好ましい)、アルケニルオキシ基(炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6がさらに好ましく、2～3が特に好ましい)、アルキニルオキシ基(炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6がさらに好ましく、2～3が特に好ましい)、アラルキルオキシ基(炭素数7～22が好ましく、7～14がより好ましく、7～10が特に好ましい)、アリールオキシ基(炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい)、が好ましい。

[0150] 本明細書において、連結基を構成する原子の数は、1～36であることが好ましく、1～24であることがより好ましく、1～12であることがさらに好ましく、1～6であることが特に好ましい。連結基の連結原子数は10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましい。下限としては、1以上である。上記連結原子数とは所定の構造部間を結ぶ経路に位置し連結に関与する最少の原子数を言う。たとえば、 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ の場合、連結基を構成する原子の数は6となるが、連結原子数は3となる。

[0151] 具体的な連結基の組合せとしては、以下のものが挙げられる。オキシカルボニル基($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$)、カーボネート基($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)、アミド基($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)、ウレタン基($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)、ウレア基($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)、(ポリ)アルキレンオキシ基($-(\text{L}_r-\text{O})_x-$)、カルボニル(ポリ)オキシアルキレン基($-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{L}_r)_x-$)、カルボニル(ポリ)アルキレンオキシ基($-\text{C}(=\text{O})-(\text{L}_r-\text{O})_x-$)、カルボニルオキシ(

ポリ) アルキレンオキシ基 ($-\text{COO}-(\text{Lr}-\text{O})_x-$)、(ポリ) アルキレンイミノ基 ($-(\text{Lr}-\text{NR}^N)_x-$)、アルキレン (ポリ) イミノアルキレン基 ($-\text{Lr}-(\text{NR}^N-\text{Lr})_x-$)、カルボニル (ポリ) イミノアルキレン基 ($-\text{CO}-(\text{NR}^N-\text{Lr})_x-$)、カルボニル (ポリ) アルキレンイミノ基 ($-\text{CO}-(\text{Lr}-\text{NR}^N)_x-$)、(ポリ) エステル基 ($-(\text{CO}-\text{O}-\text{Lr})_x-$ 、 $-(\text{O}-\text{CO}-\text{Lr})_x-$ 、 $-(\text{O}-\text{Lr}-\text{CO})_x-$ 、 $-(\text{Lr}-\text{CO}-\text{O})_x-$ 、 $-(\text{Lr}-\text{O}-\text{CO})_x-$)、(ポリ) アミド基 ($-(\text{CO}-\text{NR}^N-\text{Lr})_x-$ 、 $-(\text{NR}^N-\text{CO}-\text{Lr})_x-$ 、 $-(\text{NR}^N-\text{Lr}-\text{CO})_x-$ 、 $-(\text{Lr}-\text{CO}-\text{NR}^N)_x-$ 、 $-(\text{Lr}-\text{NR}^N-\text{CO})_x-$) などである。x は 1 以上の整数であり、1 ~ 500 が好ましく、1 ~ 100 がより好ましい。

[0152] Lr はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基が好ましい。Lr の炭素数は、1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい。複数の Lr や R^N 、 R^P 、x 等は同じである必要はない。連結基の向きは上記の記載により限定されず、適宜所定の化学式に合わせた向きで理解すればよい。

[0153] 上記マクロモノマーとして、末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーを用いてもよい。ここで、マクロモノマーは、ポリマー鎖部分とその末端のエチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な官能基の部分からなる。

[0154] 本発明においてバインダ粒子を構成する重合体の平均粒径は 1 nm ~ 10 μm が好ましく、10 nm ~ 1 μm がより好ましく、20 nm ~ 600 nm がさらに好ましい。

本発明においてバインダ粒子を構成する重合体の平均粒径は、無機固体電解質の平均粒子径と同様にして測定した体積平均粒子径とする。

なお、作製された全固体二次電池からの測定は、例えば、電池を分解し電極を剥がした後、その電極材料について上記バインダ粒子を構成する重合体の粒径測定の方法に準じてその測定を行い、あらかじめ測定していたバイン

ダ粒子を構成する重合体の粒径の測定値を排除することにより行うことができる。

[0155] バインダ粒子を構成する重合体は、式（2 a）で表されるモノマー由来の成分を0.1～60質量%含むことが好ましく、0.3～40質量%含むことがより好ましく、0.5～20質量%含むことがさらに好ましい。バインダ粒子を構成する重合体は、モノマー（c）由来の成分を0～99.9質量%含むことが好ましく、20～95質量%含むことがより好ましく、40～90質量%含むことがさらに好ましい。バインダ粒子を構成する重合体は、マクロモノマー由来の成分を0.5～60質量%含むことが好ましく、1～50質量%含むことがより好ましく、2～40質量%含むことがさらに好ましい。

[0156] バインダ粒子を構成する重合体は、例えば、特開2015-88486号公報及び特開2015-164125号公報を参照して合成することができる。

本発明において、バインダ粒子を構成する重合体は、重合体の内部に金属の塩を有することが好ましい。実施例で合成した、後述のバインダ粒子（P-1）を例にとると、「重合体の内部に金属の塩を有する」とは、ポリ（エチレンオキシ）鎖に金属の塩由来のカチオンが電子的に相互作用して吸着していることを意味する。

上記重合体は、合成後に金属の塩と混合する方法、金属の塩の存在下で重合する方法等により、得られる。

[0157] バインダ粒子は、上記重合体を80質量%以上含むことが好ましく、90質量%以上含むことがより好ましく、95質量%以上含むことがさらに好ましく、100質量%であってもよい。

上記重合体以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、式（2）で表される部分構造を有する重合体以外の重合体を、バインダ粒子を構成する重合体として含んでもよい。

[0158] <分散媒>

本発明の固体電解質組成物は、分散媒（分散媒体）を含有する。

分散媒は、上記の各成分を分散させるものであればよく、例えば、各種の有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、アルコール化合物、エーテル化合物、アミド化合物、アミン化合物、ケトン化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物、ニトリル化合物、エステル化合物等の各溶媒が挙げられる。ただし、アルコール化合物、エーテル化合物、及びエステル化合物に上記添加剤は含まれない。

分散媒の具体例としては下記のものが挙げられる。

[0159] アルコール化合物としては、例えば、メチルアルコールが挙げられる。

[0160] エーテル化合物としては、ジエチルエーテル、アニソールが挙げられる。

[0161] アミド化合物としては、例えば、N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチル－2－ピロリドン、2－ピロリジノン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、2－ピロリジノン、ε－カプロラクタム、ホルムアミド、N－メチルホルムアミド、アセトアミド、N－メチルアセトアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルプロパンアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどが挙げられる。

[0162] アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミンなどが挙げられる。

ケトン化合物としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

脂肪族化合物としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどが挙げられる。

ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリル、プロピロニトリル、イソブチロニトリルなどが挙げられる。

エステル化合物としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酪酸ブチル、ペンタン酸ブチルなどが挙げられる。

非水系分散媒としては、上記芳香族化合物、脂肪族化合物等が挙げられる。

[0163] 本発明においては、中でも、アミン化合物、エーテル化合物、ケトン化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物が好ましく、エーテル化合物、芳香族化合物及び脂肪族化合物が更に好ましい。本発明においては、硫化物系無機固体電解質を用いて、更に上記の特定の有機溶媒を選定することが好ましい。この組み合わせを選定することにより、硫化物系無機固体電解質に対して活性な官能基が含まれないため硫化物系無機固体電解質を安定に取り扱え、好ましい。

[0164] 分散媒は常圧（１気圧）での沸点が５０℃以上であることが好ましく、７０℃以上であることがより好ましい。上限は２５０℃以下であることが好ましく、２２０℃以下であることが更に好ましい。

上記分散媒は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0165] 本発明において、固体電解質組成物中の、分散媒の含有量は、特に制限されず適宜に設定することができる。例えば、固体電解質組成物中、２０～９９質量％が好ましく、２５～７０質量％がより好ましく、３０～６０質量％が特に好ましい。

[0166] ＜活物質＞

本発明の固体電解質組成物には、周期律表第１族若しくは第２族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質を含有してもよい。活物質としては、以下に説明するが、正極活物質及び負極活物質が挙げられ、正極活物質である遷移金属酸化物（好ましくは遷移金属酸化物）、又は、負極活物質である金属酸化物若しくは S_n 、 Si 、 Al 及び In 等のリチウムと合金形成可能な金属が好ましい。

本発明において、活物質（正極活物質又は負極活物質）を含有する固体電解質組成物を、電極用組成物（正極用組成物又は負極用組成物）ということがある。

[0167] (正極活物質)

本発明の固体電解質組成物が含有してもよい正極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び／又は放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、遷移金属酸化物、又は、硫黄などのLiと複合化できる元素などでもよい。

中でも、正極活物質としては、遷移金属酸化物を用いることが好ましく、遷移金属元素M^a (Co、Ni、Fe、Mn、Cu及びVから選択される1種以上の元素)を有する遷移金属酸化物がより好ましい。また、この遷移金属酸化物に元素M^b (リチウム以外の金属周期律表の第1 (I a) 族の元素、第2 (I I a) 族の元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P及びBなどの元素)を混合してもよい。混合量としては、遷移金属元素M^aの量 (100 mol %) に対して0～30 mol %が好ましい。Li / M^aのモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

遷移金属酸化物の具体例としては、(MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物、(MB) スピネル型構造を有する遷移金属酸化物、(MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物、(MD) リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物及び(ME) リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物等が挙げられる。

[0168] (MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、LiCoO₂ (コバルト酸リチウム [LCO])、LiNi₂O₂ (ニッケル酸リチウム)、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC])、LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ (マンガンニッケル酸リチウム) が挙げられる。

(MB) スピネル型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、LiMn₂O₄ (LMO)、LiCoMnO₄、Li₂FeMn₃O₈、Li₂CuMn₃O₈、Li₂CrMn₃O₈及びLi₂NiMn₃O₈が挙げられる。

(MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 LiFePO_4 及び $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のオリビン型リン酸鉄塩、 LiFeP_2O_7 等のピロリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類並びに $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (リン酸バナジウムリチウム) 等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

(MD) リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸鉄塩、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸マンガン塩及び $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

(ME) リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 等が挙げられる。

本発明では、(MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物が好ましく、 LCO 又は NMC がより好ましい。

[0169] 正極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。正極活物質の体積平均粒子径(球換算平均粒子径)は特に制限されない。例えば、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。正極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉碎機又は分級機を用いればよい。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。正極活物質粒子の体積平均粒子径(球換算平均粒子径)は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-920 (商品名、HORIBA社製) を用いて測定することができる。

[0170] 上記正極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

正極活物質層を形成する場合、正極活物質層の単位面積(cm^2)当たりの正極活物質の質量(mg) (目付量) は特に制限されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができ、例えば、 $1 \sim 100 \text{mg} / \text{cm}^2$ とすることができる。

[0171] 正極活物質の、固体電解質組成物中における含有量は特に制限されず、添

加剤と全固形分との合計 100 質量%において、10～97 質量%が好ましく、30～95 質量%がより好ましく、40～93 質量%が更に好ましく、50～90 質量%が特に好ましい。

[0172] (負極活物質)

本発明の固体電解質組成物が含有してもよい負極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び／又は放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫等の金属酸化物、酸化ケイ素、金属複合酸化物、リチウム単体又はリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、並びに、Sn、Si、Al、In等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。中でも、炭素質材料又はリチウム複合酸化物が信頼性の点から好ましく用いられる。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であることが好ましい。その材料は、特に制限されないが、構成成分としてチタン及び／又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

[0173] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、アセチレンブラック (AB) 等のカーボンブラック、黒鉛 (天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛等)、及び PAN (ポリアクリロニトリル) 系の樹脂若しくはフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。更に、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水 PVA (ポリビニルアルコール) 系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることできる。

[0174] これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素質材料と黒鉛系炭素質材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭 62-22066 号公報、特開平 2-6856 号公報、同 3-45473 号公報に記載される面間隔又は密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平 5-90844 号公報記載の天然

黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平 6-4516 号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

[0175] 負極活物質として適用される金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、更に金属元素と周期律表第 16 族の元素との反応生成物であるカルコゲナイドも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK α 線を用いた X 線回折法で、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の 100 倍以下であるのが好ましく、5 倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

[0176] 上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群の中でも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第 13 (III B) 族～15 (VB) 族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb 及び Bi の一種単独あるいはそれらの 2 種以上の組み合わせからなる酸化物、並びにカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga₂O₃、SiO、GeO、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₈Bi₂O₃、Sb₂O₈Si₂O₃、Bi₂O₄、SnSiO₃、GeS、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅ 及び SnSiS₃ が好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、Li₂SnO₂ であってもよい。

[0177] 負極活物質はチタン原子を含有することも好ましい。より具体的には Li₄Ti₅O₁₂ (チタン酸リチウム [LTO]) がリチウムイオンの吸蔵放出時の体積変動が小さいことから急速充放電特性に優れ、電極の劣化が抑制されリチウムイオン二次電池の寿命向上が可能となる点で好ましい。

[0178] 本発明においては、ハードカーボン又は黒鉛が好ましく用いられ、黒鉛がより好ましく用いられる。本発明において、上記炭素質材料は 1 種単独でも

2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0179] 本発明においては、S i系の負極を適用することもまた好ましい。一般的にS i負極は、炭素負極（黒鉛及びアセチレンブラックなど）に比べて、より多くのL iイオンを吸蔵できる。すなわち、単位質量あたりのL iイオンの吸蔵量が増加する。そのため、電池容量を大きくすることができる。その結果、バッテリー駆動時間を長くすることができるという利点がある。

[0180] 上記焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0181] S n、S i、G eを中心とする非晶質酸化物負極活物質に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵及び／又は放出できる炭素材料、リチウム、リチウム合金、リチウムと合金可能な金属が好適に挙げられる。

[0182] 負極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。負極活物質の平均粒子径は、0.1～60 μm が好ましい。所定の粒子径にするには、通常の粉砕機又は分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミル又は篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒子径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては、特に制限はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。負極活物質粒子の平均粒子径は、前述の正極活物質の体積平均粒子径の測定方法と同様の方法により測定することができる。

[0183] 上記負極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

負極活物質層を形成する場合、負極活物質層の単位面積（ cm^2 ）当たりの負極活物質の質量（ mg ）（目付量）は特に制限されるものではない。設計

された電池容量に応じて、適宜に決めることができ、例えば、 $1 \sim 100 \text{ mg/cm}^2$ とすることができる。

[0184] 負極活物質の、固体電解質組成物中における含有量は特に制限されず、添加剤と全固形分との合計100質量%において、10～90質量%であることが好ましく、20～85質量%がより好ましく、30～80質量%であることがより好ましく、40～75質量%であることが更に好ましい。

[0185] (活物質の被覆)

正極活物質及び負極活物質の表面は別の金属酸化物で表面被覆されていてもよい。表面被覆剤としてはTi、Nb、Ta、W、Zr、Al、Si又はLiを含有する金属酸化物等が挙げられる。具体的には、チタン酸スピネル、タンタル系酸化物、ニオブ系酸化物、ニオブ酸リチウム系化合物等が挙げられ、具体的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2WO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 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 等が挙げられる。

また、正極活物質又は負極活物質を含む電極表面は硫黄又はリンで表面処理されていてもよい。

更に、正極活物質又は負極活物質の粒子表面は、上記表面被覆の前後において活性光線又は活性気体（プラズマ等）により表面処理を施されていてもよい。

[0186] <導電助剤>

本発明の固体電解質組成物は、活物質の電子導電性を向上させる等のために用いられる導電助剤を適宜必要に応じて含有してもよい。導電助剤としては、一般的な導電助剤を用いることができる。例えば、電子伝導性材料である、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラック類、ニードルコークスなどの無定形炭素、気相成長炭素繊維若しくはカーボンナノチューブなどの

炭素繊維類、グラフェン若しくはフラーレンなどの炭素質材料であってもよいし、銅、ニッケルなどの金属粉、金属繊維でも良く、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン誘導体などの導電性高分子を用いてもよい。またこれらの内1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

本発明の固体電解質組成物が導電助剤を含む場合、固体電解質組成物中の導電助剤の含有量は、添加剤と全固形分との合計100質量%中0質量%を越え10質量%以下が好ましい。

[0187] (固体電解質組成物の調製)

本発明の固体電解質組成物は、添加剤、金属の塩、バインダ粒子及び分散媒と、必要により他の成分を、例えば、各種の混合機を用いて、混合することにより、好ましくはスラリーとして、調製することができる。

混合方法は特に制限されず、一括して混合してもよく、順次混合してもよく、添加剤、金属の塩、バインダ粒子及び分散媒を混合した分散液、及び必要により他の成分と混合して調製することができる。

混合機としては特に制限されないが、例えば、ボールミル、ビーズミル、プラネタリミキサー、ブレードミキサー、ロールミル、ニーダー及びディスクミルが挙げられる。混合条件は特に制限されず、例えば、混合温度は10～60℃、混合時間は5分～5時間、回転数は10～700rpm (rotation per minute) に設定される。混合機としてボールミルを用いる場合、上記混合温度において、回転数は150～700rpm、混合時間は5分～24時間に設定することが好ましい。なお、各成分の配合量は、上記含有量となるように設定されることが好ましい。

混合する環境は特に制限されないが、乾燥空気下又は不活性ガス下等が挙げられる。

[0188] [全固体二次電池用シート]

本発明の全固体二次電池用シートは、全固体二次電池の構成層を形成するシート状成形体であって、その用途に応じて種々の態様を含む。例えば、

固体電解質層に好ましく用いられるシート（全固体二次電池用固体電解質シートともいう。）、電極、又は電極と固体電解質層との積層体に好ましく用いられるシート（全固体二次電池用電極シート）等が挙げられる。本発明において、これら各種のシートをまとめて全固体二次電池用シートということがある。

[0189] 本発明の全固体二次電池用シートを構成する、本発明の固体電解質組成物で構成した層は、1気圧下200℃6時間加熱した場合に、上記添加剤を質量基準で100ppm以上含有し、300ppm以上が好ましく、500ppm以上がより好ましい。上限に特に制限はないが、20質量%以下が实际的であり、10質量%以下が好ましい。

上記層中の上記添加剤の含有量は、本発明の固体電解質組成物で構成した層を塗布溶媒などで添加剤を抽出し、液体クロマトグラフィーによって、定量することにより得られる。

[0190] 本発明の全固体二次電池用固体電解質シートは、固体電解質層を有するシートであればよく、固体電解質層が基材上に形成されているシートでも、基材を有さず、固体電解質層から形成されているシートであってもよい。全固体二次電池用固体電解質シートは、固体電解質層を有していれば、他の層を有してもよい。他の層としては、例えば、保護層（剥離シート）、集電体、コート層等が挙げられる。

本発明の全固体二次電池用固体電解質シートとして、例えば、基材上に、固体電解質層と、必要により保護層とをこの順で有するシートが挙げられる。

基材としては、固体電解質層を支持できるものであれば特に限定されず、後述する集電体で説明する材料、有機材料、無機材料等のシート体（板状体）等が挙げられる。有機材料としては、各種ポリマー等が挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース等が挙げられる。無機材料としては、例えば、ガラス、セラミック等が挙げられる。

[0191] 全固体二次電池用シートの固体電解質層の構成、層厚は、本発明の全固体二次電池において説明する固体電解質層の構成、層厚と同じである。

[0192] 本発明の全固体二次電池用電極シート（単に「本発明の電極シート」ともいう。）は、活物質層を有する電極シートであればよく、活物質層が基材（集電体）上に形成されているシートでも、基材を有さず、活物質層から形成されているシートであってもよい。この電極シートは、通常、集電体及び活物質層を有するシートであるが、集電体、活物質層及び固体電解質層をこの順に有する態様、並びに、集電体、活物質層、固体電解質層及び活物質層をこの順に有する態様も含まれる。本発明の電極シートは、活物質層を有していれば、上述の他の層を有してもよい。本発明の電極シートを構成する各層の層厚は、後述する全固体二次電池において説明した各層の層厚と同じである。

[0193] [全固体二次電池用シートの製造]

本発明の全固体二次電池用シートの製造方法は、特に制限されず、本発明の固体電解質組成物を用いて、上記の各層を形成することにより、製造できる。例えば、必要により基材若しくは集電体上（他の層を介していてもよい。）に、製膜（塗布乾燥）して固体電解質組成物からなる層（塗布乾燥層）を形成する方法が挙げられる。これにより、必要により基材若しくは集電体と、塗布乾燥層とを有する全固体二次電池用シートを作製することができる。ここで、塗布乾燥層とは、本発明の固体電解質組成物を塗布し、分散媒を乾燥させることにより形成される層（すなわち、本発明の固体電解質組成物を用いてなり、本発明の固体電解質組成物から分散媒を除去した組成からなる層）をいう。

本発明の全固体二次電池用シートの製造方法において、塗布、乾燥等の各工程については、下記全固体二次電池の製造方法において説明する。

[0194] 本発明の全固体二次電池用シートの製造方法においては、上記のようにして得られた塗布乾燥層を加圧することもできる。加圧条件等については、後述する、全固体二次電池の製造方法において説明する。

また、本発明の全固体二次電池用シートの製造方法においては、基材、保護層（特に剥離シート）等を剥離することもできる。

[0195] 本発明の全固体二次電池用シートは、固体電解質層及び活物質層の少なくとも1層が本発明の固体電解質組成物で形成され、固体粒子間の界面抵抗の上昇を効果的に抑え、しかも固体粒子同士が強固に結着している。したがって、全固体二次電池の構成層を形成しうるシートとして好適に用いられる。特に、全固体二次電池用シートを長尺状でライン製造して（搬送中の巻き取っても）、また、捲回型電池として用いる場合において、固体電解質層及び活物質層に曲げ応力が作用しても、固体電解質層及び活物質層における固体粒子の結着状態を維持できる。このような製造法で製造した全固体二次電池用シートを用いて全固体二次電池を製造すると、優れた電池性能を維持しつつも、高い生産性及び歩留まり（再現性）を実現できる。

[0196] [全固体二次電池]

本発明の全固体二次電池は、正極活物質層と、この正極活物質層に対向する負極活物質層と、正極活物質層及び負極活物質層の間に配置された固体電解質層とを有する。正極活物質層は、必要により正極集電体上に形成され、正極を構成する。負極活物質層は、必要により負極集電体上に形成され、負極を構成する。

負極活物質層、正極活物質層及び固体電解質層の少なくとも1つの層は、本発明の固体電解質組成物で形成されることが好ましく、中でも、全ての層が本発明の固体電解質組成物で形成されることがより好ましい。なお、活物質層又は固体電解質層が本発明の固体電解質組成物で形成されない場合、公知の材料を用いることができる。

負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層の厚さは、それぞれ、特に制限されない。各層の厚さは、一般的な全固体二次電池の寸法を考慮すると、それぞれ、 $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満がより好ましい。本発明の全固体二次電池においては、正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも1層の厚さが、 $50 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満であ

ることが更に好ましい。

正極活物質層及び負極活物質層は、それぞれ、固体電解質層とは反対側に集電体を備えていてもよい。

[0197] 〔筐体〕

本発明の全固体二次電池は、用途によっては、上記構造のまま全固体二次電池として使用してもよいが、乾電池の形態とするためには更に適当な筐体に封入して用いることが好ましい。筐体は、金属性のものであっても、樹脂（プラスチック）製のものであってもよい。金属性のものを用いる場合には、例えば、アルミニウム合金又は、ステンレス鋼製のものを挙げることができる。金属性の筐体は、正極側の筐体と負極側の筐体に分けて、それぞれ正極集電体及び負極集電体と電氣的に接続させることが好ましい。正極側の筐体と負極側の筐体とは、短絡防止用のガスケットを介して接合され、一体化されることが好ましい。

[0198] 以下に、図1を参照して、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池について説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0199] 図1は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池（リチウムイオン二次電池）を模式化して示す断面図である。本実施形態の全固体二次電池10は、負極側からみて、負極集電体1、負極活物質層2、固体電解質層3、正極活物質層4、正極集電体5を、この順に有する。各層はそれぞれ接触しており、隣接した構造をとっている。このような構造を採用することで、充電時には、負極側に電子（ e^- ）が供給され、そこにリチウムイオン（ Li^+ ）が蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたりチウムイオン（ Li^+ ）が正極側に戻され、作動部位6に電子が供給される。図示した例では、作動部位6に電球をモデル的に採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。

[0200] 図1に示す層構成を有する全固体二次電池を2032型コインケースに入れる場合、この全固体二次電池を全固体二次電池用積層体と称し、この全固体二次電池用積層体を2032型コインケースに入れて作製した電池を全固

体二次電池と称して呼び分けることもある。

[0201] (正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層)

全固体二次電池 10 においては、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層のいずれも本発明の固体電解質組成物で形成されている。この全固体二次電池 10 は電気抵抗が小さく、優れた電池性能を示す。正極活物質層 4、固体電解質層 3 及び負極活物質層 2 が含有する添加剤、金属の塩、無機固体電解質及びバインダ粒子は、それぞれ、互いに同種であっても異種であってもよい。

本発明において、正極活物質層及び負極活物質層のいずれか、又は、両方を合わせて、単に、活物質層又は電極活物質層と称することがある。また、正極活物質及び負極活物質のいずれか、又は両方を合わせて、単に、活物質又は電極活物質と称することがある。

[0202] 本発明において、上記添加剤、金属の塩、バインダ粒子を無機固体電解質又は活物質等の固体粒子と組み合わせて用いると、固体粒子間の界面抵抗の上昇、固体粒子と集電体の界面抵抗の上昇を抑えることができる。更には、固体粒子同士の接触不良、集電体からの固体粒子の剥がれ（剥離）を抑えることができる。そのため、本発明の全固体二次電池は優れた電池特性を示す。特に固体粒子等を強度に結着させることができる上記バインダ粒子を用いた本発明の全固体二次電池は、上述のように、全固体二次電池用シート又は全固体二次電池を例えば製造工程において曲げ応力が作用しても優れた電池特性を維持できる。

[0203] 全固体二次電池 10 においては、負極活物質層をリチウム金属層とすることができる。リチウム金属層としては、リチウム金属の粉末を堆積又は成形してなる層、リチウム箔及びリチウム蒸着膜等が挙げられる。リチウム金属層の厚さは、上記負極活物質層の上記厚さにかかわらず、例えば、1～500 μm とすることができる。

[0204] 正極集電体 5 及び負極集電体 1 は、電子伝導体が好ましい。

本発明において、正極集電体及び負極集電体のいずれか、又は、両方を合

わせて、単に、集電体と称することがある。

正極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル及びチタンなどの他に、アルミニウム又はステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの（薄膜を形成したもの）が好ましく、その中でも、アルミニウム及びアルミニウム合金がより好ましい。

負極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル及びチタンなどの他に、アルミニウム、銅、銅合金又はステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金及びステンレス鋼がより好ましい。

[0205] 集電体の形状は、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。

集電体の厚みは、特に制限されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

[0206] 本発明において、負極集電体、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層及び正極集電体の各層の間又はその外側には、機能性の層や部材等を適宜介在しないし配設してもよい。また、各層は単層で構成されていても、複層で構成されていてもよい。

[0207] [全固体二次電池の製造]

全固体二次電池は、常法によって、製造できる。具体的には、全固体二次電池は、本発明の固体電解質組成物等を用いて、上記の各層を形成することにより、製造できる。これにより、電気抵抗が小さく、優れた電池性能を示す全固体二次電池を製造できる。以下、詳述する。

[0208] 本発明の全固体二次電池は、本発明の固体電解質組成物を、基材（例えば、集電体となる金属箔）上に塗布し、塗膜を形成する（製膜する）工程を含む（介する）方法（本発明の全固体二次電池用シートの製造方法）を介して

、製造できる。

例えば、正極集電体である金属箔上に、正極用材料（正極用組成物）として、正極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布して正極活物質層を形成し、全固体二次電池用正極シートを作製する。次いで、この正極活物質層の上に、固体電解質層を形成するための固体電解質組成物を塗布して、固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、負極用材料（負極用組成物）として、負極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布して、負極活物質層を形成する。負極活物質層の上に、負極集電体（金属箔）を重ねることにより、正極活物質層と負極活物質層の間に固体電解質層が挟まれた構造の全固体二次電池を得ることができる。必要によりこれを筐体に封入して所望の全固体二次電池とすることができる。

また、各層の形成方法を逆にして、負極集電体上に、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層を形成し、正極集電体を重ねて、全固体二次電池を製造することもできる。

[0209] 別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シートを作製する。また、負極集電体である金属箔上に、負極用材料（負極用組成物）として、負極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布して負極活物質層を形成し、全固体二次電池用負極シートを作製する。次いで、これらシートのいずれか一方の活物質層の上に、上記のようにして、固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートの他方を、固体電解質層と活物質層とが接するように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

また別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートを作製する。また、これとは別に、固体電解質組成物を基材上に塗布して、固体電解質層からなる全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。更に、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートで、基材から剥がし

た固体電解質層を挟むように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

[0210] 上記の形成法の組み合わせによっても全固体二次電池を製造することができる。例えば、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート、全固体二次電池用負極シート及び全固体二次電池用固体電解質シートをそれぞれ作製する。次いで、全固体二次電池用負極シート上に、基材から剥がした固体電解質層を積層した後に、上記全固体二次電池用正極シートと張り合わせることで全固体二次電池を製造することができる。この方法において、固体電解質層を全固体二次電池用正極シートに積層し、全固体二次電池用負極シートと張り合わせることもできる。

上記の製造方法においては、正極用組成物、固体電解質組成物及び負極用組成物のいずれか1つに本発明の固体電解質組成物を用いればよく、いずれも、本発明の固体電解質組成物を用いることが好ましい。

[0211] <各層の形成（成膜）>

固体電解質組成物の塗布方法は特に制限されず、適宜に選択できる。例えば、塗布（好ましくは湿式塗布）、スプレー塗布、スピコート塗布、ディップコート、スリット塗布、ストライプ塗布、バーコート塗布が挙げられる。

このとき、固体電解質組成物は、それぞれ塗布した後に乾燥処理を施してもよいし、重層塗布した後に乾燥処理をしてもよい。乾燥温度は特に制限されない。下限は30℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、80℃以上が更に好ましい。上限は、300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、200℃以下が更に好ましい。このような温度範囲で加熱することで、分散媒を除去し、固体状態（塗布乾燥層）にすることができる。また、温度を高くしすぎず、全固体二次電池の各部材を損傷せずに済むため好ましい。これにより、全固体二次電池において、優れた総合性能を示し、かつ良好な結着性と、非加圧でも良好なイオン伝導度を得ることができる。

[0212] 上記のようにして、本発明の固体電解質組成物を塗布乾燥すると、固体粒

子間の界面抵抗が小さく、固体粒子が強固に結着した塗布乾燥層を形成することができる。

[0213] 塗布した固体電解質組成物、又は、全固体二次電池を作製した後に、各層又は全固体二次電池を加圧することが好ましい。また、各層を積層した状態で加圧することも好ましい。加圧方法としては油圧シリンダープレス機等が挙げられる。加圧力としては特に制限されず、一般的には50～1500 MPaの範囲であることが好ましい。

また、塗布した固体電解質組成物は、加圧と同時に加熱してもよい。加熱温度としては特に制限されず、一般的には30～300℃の範囲である。無機固体電解質のガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。一方、無機固体電解質とバインダ粒子が共存する場合、バインダ粒子を形成する上記重合体のガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。ただし、一般的には上記重合体の融点を越えない温度である。

加圧は塗布溶媒又は分散媒を予め乾燥させた状態で行ってもよいし、溶媒又は分散媒が残存している状態で行ってもよい。

なお、各組成物は同時に塗布してもよいし、塗布乾燥プレスを同時及び／又は逐次行ってもよい。別々の基材に塗布した後に、転写により積層してもよい。

[0214] 加圧中の雰囲気としては特に制限されず、大気下、乾燥空気下（露点－20℃以下）、不活性ガス中（例えばアルゴンガス中、ヘリウムガス中、窒素ガス中）などいずれでもよい。

プレス時間は短時間（例えば数時間以内）で高い圧力をかけてもよいし、長時間（1日以上）かけて中程度の圧力をかけてもよい。全固体二次電池用シート以外、例えば全固体二次電池の場合には、中程度の圧力をかけ続けるために、全固体二次電池の拘束具（ネジ締め圧等）を用いることもできる。

プレス圧はシート面等の被圧部に対して均一であっても異なる圧であってもよい。

プレス圧は被圧部の面積又は膜厚に応じて変化させることができる。また

同一部位を段階的に異なる圧力で変えることもできる。

プレス面は平滑であっても粗面化されていてもよい。

[0215] <初期化>

上記のようにして製造した全固体二次電池は、製造後又は使用前に初期化を行うことが好ましい。初期化は特に制限されず、例えば、プレス圧を高めた状態で初充放電を行い、その後、全固体二次電池の一般使用圧力になるまで圧力を開放することにより、行うことができる。

[0216] [全固体二次電池の用途]

本発明の全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様には特に制限はないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源などが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

実施例

[0217] 以下に、実施例に基づき本発明について更に詳細に説明する。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。以下の実施例において組成を表す「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。本発明において「室温」とは25℃を意味する。

[0218] マクロモノマーM-1の合成

マクロモノマーM-1を以下の通りに合成した。

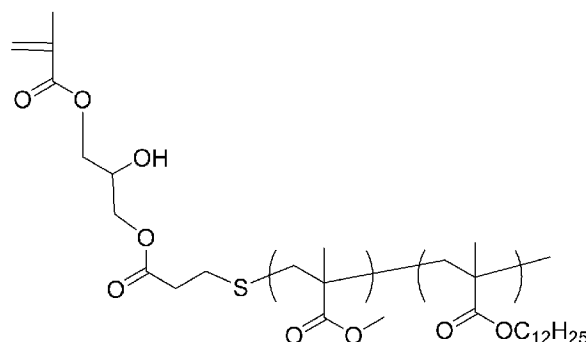
還流冷却管、ガス導入コックを付した 1 L 三口フラスコにトルエンを 190 質量部加え、流速 200 mL/min にて窒素ガスを 10 分間導入した後、80℃に昇温した。1 L 三口フラスコに、別容器にて調製した液（下記処方 α）を 2 時間かけて滴下し、80℃で 2 時間攪拌した。その後、ラジカル重合開始剤 V-601（商品名、和光純薬工業社製）をさらに 0.2 g 添加し、95℃で 2 時間攪拌した。攪拌後 95℃に保った溶液に 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシル（東京化成工業社製）を 0.025 質量部、メタクリル酸グリシジル（和光純薬工業社製）を 13 質量部、テトラブチルアンモニウムブロミド（東京化成工業社製）を 2.5 質量部加えて 120℃で 3 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却したのちメタノールに加えて沈殿させ、沈殿物をろ取後、メタノールで 2 回洗浄し、ヘプタン 300 質量部を加えて溶解させた。得られた溶液の一部を減圧留去することで、後記化学式で表されるマクロモノマー M-1 の溶液を得た。質量平均分子量は 16,000 であった。

[0219] （処方 α）

メタクリル酸ドデシル（和光純薬工業社製）	150 質量部
メタクリル酸メチル（和光純薬工業社製）	59 質量部
3-メルカプトプロピオン酸（東京化成工業社製）	2 質量部
V-601（和光純薬工業社製）	2.0 質量部

[0220] [化27]

M-1

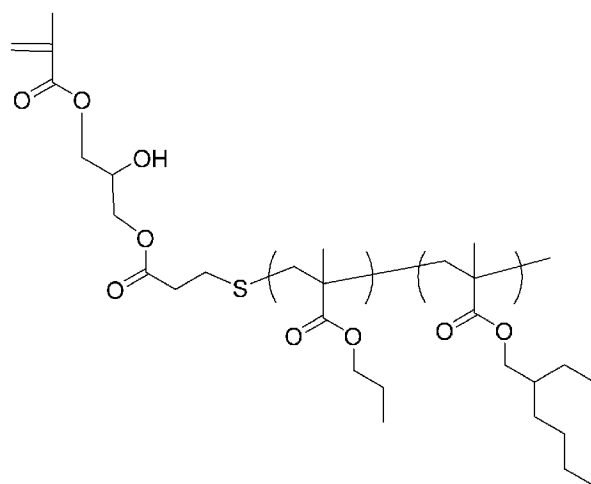


[0221] マクロモノマー M-2 の合成

マクロモノマーM-1の合成において、メタクリル酸ドデシルをメタクリル酸2-エチルヘキシルに変え、メタクリル酸メチルをメタクリル酸プロピルに変え、さらに重合開始剤V-601をジクミルパーオキシド（アルドリッチ社製）に変えた以外は同様にして、マクロモノマーM-2の溶液を得た。質量平均分子量は13,000であった。

[0222] [化28]

M-2



[0223] (バインダ粒子P-1の合成)

還流冷却管、ガス導入コックを付した1 L三口フラスコに、マクロモノマーM-1を固形分量で30質量部、ヘプタンを160質量部加え、流速20 mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に80℃に昇温した。これに、別容器にて調製した液（下記処方β）を2時間かけて滴下し、その後80℃で2時間攪拌した。その後、得られた混合物にV-601をさらに2.0 g添加し、90℃で2時間攪拌した。バインダ粒子（アクリルラテックス）P-1の分散液を得た。バインダ粒子P-1を構成する重合体の質量平均分子量は77,000、平均粒径は180 nm、分散液を乾固したバインダ粒子P-1のガラス転移温度は-55℃であった。

[0224] (処方β)

上記例示化合物C-16

64 質量部

(ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート (アルドリッ

チ社製))

上記例示化合物 D-1

6 質量部

(ジエチレングリコールジメタクリレート (東京化成社製))

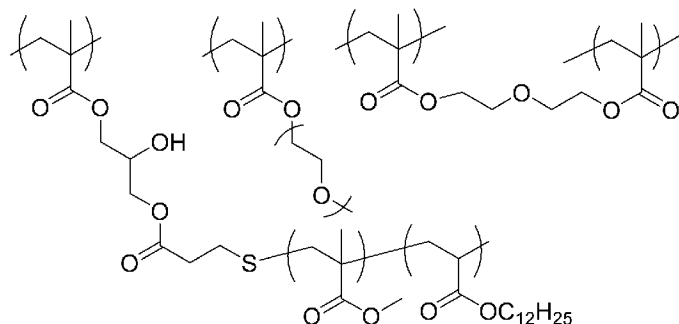
V-601

2. 6 質量部

[0225] 以下に、バインダ粒子 P-1 を構成する重合体の化学式を示す。

[0226] [化29]

P-1



[0227] (バインダ粒子 P-2 ~ P-23 の合成)

下記表 1 の組成に変えたこと以外は、バインダ粒子 P-1 と同様にして、バインダ粒子 P-2 ~ P-23 の分散液を調製した。

[0228]

[表1]

表1

バインダ 粒子	モノマー						マクロモノマー		分散媒	分子量	粒径	T _g (°C)
	種	量	種	量	種	量	種	量				
P-1	C-16	64	D-1	6			M-1	30	ヘプタン	77000	180	-55
P-1-1	C-16	64	D-7	6			M-1	30	ヘプタン	82000	190	-42
P-2	C-16	68	C-1	10	D-4	2	M-1	20	ヘプタン	68000	250	-45
P-2-1	C-16	68	C-1	10	D-9	2	M-1	20	ヘプタン	65000	220	-40
P-3	C-16	75	C-1	8	D-6	2	M-1	15	ヘプタン	55000	330	-58
P-3-1	C-16	75	C-1	8	D-10	2	M-1	15	ヘプタン	58000	320	-50
P-4	C-16	55	C-24	20	D-7	5	M-1	20	ヘプタン	59000	260	-46
P-5	C-10	67	D-8	3			M-1	30	トルエン	72000	170	-8
P-6	C-10	64	C-2	10	D-10	6	M-1	20	トルエン	35000	200	-7
P-7	C-10	67	C-25	10	D-12	3	M-1	20	トルエン	92000	210	-2
P-8	C-10	45	C-25	15	D-14	10	M-2	30	トルエン	91000	160	2
P-8-1	C-10	45	C-25	15	D-15	10	M-2	30	トルエン	85000	150	5
P-9	C-13	75	D-15	5			M-2	20	ヘプタン	49000	170	-56
P-10	C-13	52	C-22	5	D-16	3	M-2	40	ヘプタン	76000	140	-41
P-11	C-24	78	D-16	2			M-2	20	ヘプタン	68000	210	-16
P-12	C-24	81	D-17	4			M-2	15	ヘプタン	94000	190	-17
P-13	C-24	85	D-1	3	D-9	2	M-2	10	ヘプタン	85000	230	-15
P-14	C-25	75	D-4	5			M-2	20	トルエン	72000	280	30
P-14-1	C-25	75	D-12	5			M-2	20	トルエン	80000	290	35
P-15	C-25	82	D-8	3			M-2	15	トルエン	76000	240	35
P-16	C-25	60	D-2	8	D-7	2	M-2	30	トルエン	84000	190	28
P-17	C-33	75	C-31	6	D-10	4	M-3	15	トルエン	65000	210	45
P-18	C-33	74	D-7	6			M-3	20	ヘプタン	64000	220	38
P-19	C-41	71	D-17	4			M-3	25	ヘプタン	68000	220	-10
P-20	C-41	60	C-1	7	D-16	3	M-3	30	ヘプタン	49000	170	-8
P-21	C-41	75	C-24	8	D-8	2	M-3	15	ヘプタン	92000	190	-12
P-22	C-41	55	C-25	8	D-10	2	M-3	35	ヘプタン	88000	150	-6
P-23	C-4	75	D-6	5			M-1	20	ヘプタン	38000	300	85

[0229] <表の注>

量：質量部

分子量：質量平均分子量

粒径：平均粒径（nm）

T_g：バインダ粒子を構成する重合体のガラス転移温度

M-3：マクロモノマーAB-6（商品名、東亜合成社製）

D-14：ポリブタジエン末端ジアクリレート、商品名BAC-45（大阪有機化学工業社製）

[0230]（混合物ABP-1の調製）

還流冷却管、ガス導入コックを付した1L三口フラスコにヘプタンを160質量部加えた。1L三口フラスコに、バインダ粒子P-1の分散液を固形分が80質量部となるように加え、室温で1時間攪拌した。その後、添加剤

A-2（ジグライム（アルドリッチ社製））をに11.8質量部と、金属の塩B-2（リチウムビスフルオロスルホニウムイミド（キシダ化学社製））8.2質量部を添加し、室温で2時間攪拌し、バインダ粒子と添加剤と金属の塩を含む混合物ABP-1の分散液を得た。得られた分散液を乾固した混合物ABP-1のガラス転移温度は-65℃であった。

[0231]（混合物ABP-2～ABP-24-1、CP-1及びCP-2の調製）

下記表2の組成に変えたこと以外は、混合物ABP-1と同様にして、混合物ABP-2～ABP-24-1、CP-1及びCP-2の分散液を調製した。

[0232] [表2]

表2

混合物	バインダ粒子	量	添加剤	量	金属の塩	量	分散媒	T _g (°C)
ABP-1	P-1	80	A-2	11.8	B-2	8.2	ヘフタン	-65
ABP-1-1	P-1-1	80	A-2	11.8	B-2	8.2	ヘフタン	-51
ABP-2	P-2	70	A-2	9.6	B-1	20.4	ヘフタン	-58
ABP-2-1	P-2-1	70	A-2	9.6	B-1	20.4	ヘフタン	-52
ABP-3	P-3	70	A-4	13.1	B-1	16.9	ヘフタン	-64
ABP-3-1	P-3-1	70	A-4	13.1	B-1	16.9	ヘフタン	-58
ABP-4	P-4	60	A-4	21.7	B-2	18.3	ヘフタン	-59
ABP-5	P-5	80	A-4	8.7	B-1	11.3	トルエン	-12
ABP-6	P-6	75	A-4	13.6	B-2	11.4	トルエン	-10
ABP-7	P-7	70	A-33	13	B-1	17	トルエン	-9
ABP-8	P-8	80	A-9	10.5	B-2	9.5	トルエン	-4
ABP-8-1	P-8-1	80	A-9	10.5	B-2	9.5	トルエン	0
ABP-9	P-9	60	A-4	17.5	B-1	22.5	ヘフタン	-60
ABP-10	P-10	70	A-4	16.3	B-2	13.7	ヘフタン	-48
ABP-11	P-11	80	A-4	8.7	B-1	11.3	ヘフタン	-22
ABP-12	P-12	60	A-4	26	B-4	14	ヘフタン	-25
ABP-13	P-13	80	A-9	10.5	B-2	9.5	ヘフタン	-23
ABP-14	P-14	70	A-4	16.3	B-2	13.7	トルエン	10
ABP-14-1	P-14-1	70	A-4	16.3	B-2	13.7	トルエン	12
ABP-15	P-15	70	A-4	16.3	B-2	13.7	トルエン	12
ABP-16	P-16	80	A-9	10.5	B-2	9.5	トルエン	15
ABP-17	P-17	75	A-4	10.9	B-2	14.1	トルエン	30
ABP-18	P-18	80	A-2	9.6	B-1	10.4	ヘフタン	20
ABP-19	P-19	70	A-4	16.3	B-2	13.7	ヘフタン	-19
ABP-20	P-20	60	A-4	21.4	B-8	18.6	ヘフタン	-17
ABP-21	P-21	70	A-9	12.6	B-1	17.4	ヘフタン	-25
ABP-22	P-22	80	A-34	11.7	B-2	8.3	ヘフタン	-18
ABP-23	P-23	60	A-4	21.7	B-2	18.3	ヘフタン	50
ABP-24	P-3	70	A-5	13.1	B-1	16.9	ヘフタン	-58
ABP-24-1	P-3-1	70	A-5	13.1	B-1	16.9	ヘフタン	-50
CP-1	PE0	80	A-2	11.8	B-2	8.2	アセトニトリル	-68
CP-2	PE0	80	EC	17.8	B-5	2.2	アセトニトリル	-70

[0233] <表の注>

量：質量部

T_g：混合物のガラス転移温度

PEO：ポリエチレンオキシド

EC：エチレンカーボネート

A-5：ポリエチレングリコール2000（和光純薬工業製）数平均分子量
2,000

M_w/M_n = 1 ~ 2

[0234]（硫化物系無機固体電解質（Li-P-S系ガラス）の合成）

硫化物系無機固体電解質は、T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp231-235及びA. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp872-873の非特許文献を参考にして合成した。

[0235] 具体的には、アルゴン雰囲気下（露点-70℃）のグローブボックス内で、硫化リチウム（Li₂S、Aldrich社製、純度>99.98%）2.42g、五硫化二リン（P₂S₅、Aldrich社製、純度>99%）3.90gをそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳鉢を用いて、5分間混合した。なお、Li₂S及びP₂S₅はモル比でLi₂S : P₂S₅ = 75 : 25とした。

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを66個投入し、上記硫化リチウムと五硫化二リンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を密閉した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名）に容器をセットし、温度25℃、回転数510rpmで20時間メカニカルミリングを行い、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質（Li-P-S系ガラス）6.20gを得た。

[0236] <固体電解質組成物S-1の調製>

ジルコニア製45 mL容器（フリッチュ社製）に、直径5 mmのジルコニアビーズを180個投入し、上記で調製したLi-P-S系ガラスを4.85 g、混合物の分散液ABP-1を固形分相当で0.15 g、分散媒としてヘプタン8.0 gを投入した。遊星ボールミルP-7に容器をセットし、温度25℃、回転数250 rpmで60分間混合を続け、固体電解質組成物S-1を調製した。

[0237] <固体電解質組成物S-2～24及びT-1～T-3の調製>

下記表3の組成に変えたこと以外は、固体電解質組成物S-1と同様にし、固体電解質組成物S-2～S-24-1及びT-1～T-3を調製した。

[0238] [表3]

表3

固体電解質組成物	無機固体電解質	質量%	混合物	質量%	分散媒	備考
S-1	LPS	97	ABP-1	3	ヘプタン	本発明
S-1-1	LPS	97	ABP-1-1	3	ヘプタン	本発明
S-2	LPS	97	ABP-2	3	ヘプタン	本発明
S-2-1	LPS	97	ABP-2-1	3	ヘプタン	本発明
S-3	LPS	97	ABP-3	3	ヘプタン	本発明
S-3-1	LPS	97	ABP-3-1	3	ヘプタン	本発明
S-4	LPS	97	ABP-4	3	ヘプタン	本発明
S-5	LPS	97	ABP-5	3	トルエン	本発明
S-6	LPS	97	ABP-6	3	トルエン	本発明
S-7	LPS	97	ABP-7	3	トルエン	本発明
S-8	LPS	97	ABP-8	3	トルエン	本発明
S-8-1	LPS	97	ABP-8	3	トルエン	本発明
S-9	LPS	97	ABP-9	3	ヘプタン	本発明
S-10	LPS	97	ABP-10	3	ヘプタン	本発明
S-11	LPS	97	ABP-11	3	ヘプタン	本発明
S-12	LLZ	90	ABP-12	10	ヘプタン	本発明
S-13	LPS	97	ABP-13	3	ヘプタン	本発明
S-14	LPS	97	ABP-14	3	トルエン	本発明
S-14-1	LPS	97	ABP-14-1	3	トルエン	本発明
S-15	LPS	97	ABP-15	3	トルエン	本発明
S-16	LPS	97	ABP-16	3	トルエン	本発明
S-17	LPS	97	ABP-17	3	トルエン	本発明
S-18	LPS	97	ABP-18	3	ヘプタン	本発明
S-19	LPS	97	ABP-19	3	ヘプタン	本発明
S-20	LLZ	90	ABP-20	10	ヘプタン	本発明
S-21	LPS	97	ABP-21	3	ヘプタン	本発明
S-22	LPS	97	ABP-22	3	ヘプタン	本発明
S-23	LPS	97	ABP-23	3	ヘプタン	本発明
S-24	LPS	97	ABP-24	3	ヘプタン	本発明
S-24-1	LPS	97	ABP-24-1	3	ヘプタン	本発明
T-1	LPS	97	CP-1	3	アセトニトリル	比較例
T-2	LPS	97	CP-2	3	アセトニトリル	比較例
T-3	LLZ	90	CP-2	10	アセトニトリル	比較例

[0239] <表の注>

L P S : L i - P - S 系ガラス

L L Z : L i ₇ L a ₃ Z r ₂ O ₁₂

[0240] <正極シートの作製>

ジルコニア製 45 mL 容器（フリッチュ社製）に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 180 個投入し、上記で調製した固体電解質組成物を固形分相当で 1.9 g、分散媒総量としてヘプタン 12.3 g を投入した。活物質として NMC (L i N i _{0.33} C o _{0.33} M n _{0.33} O ₂ (アルドリッチ社製)) 8.0 g、アセチレンブラック 0.1 g を容器に投入し、遊星ボールミル P-7 に容器をセットし、温度 25℃、回転数 200 rpm で 30 分間混合を続け、正極用組成物 C E - 1 を調製した。

[0241] 上記で調製した正極用組成物 C E - 1 を、集電体として厚み 20 μm のアルミ箔に、アプリーケーター（商品名：S A - 201 ベーカー式アプリーケーター、テスター産業社製）により塗布し、80℃で1時間加熱後、さらに110℃で1時間乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、加熱（120℃）しながら加圧し（20 MPa、1 分間）、正極活物質層／アルミニウム箔の積層構造を有する正極シート C E - 1 を作製した。

[0242] 正極用組成物の組成を後記表 4 の組成に変えたこと以外は、正極シート C E - 1 と同様にして正極シート C E - 2 ~ C E - 24 及び C C - 1 ~ C C - 3 を作製した。

[0243] <負極シートの作製>

正極用組成物 C E - 1 に代えて、後記表 4 に記載の組成の負極用組成物を調製して用いたこと以外は、正極シート C E - 1 と同様にして負極シート A E - 1 ~ A E - 4、C A - 1 及び C A - 2 を作製した。

なお、いずれも集電体としてステンレス箔を用いた。

[0244] <全固体二次電池用固体電解質シートの作製>

上記で調製した固体電解質組成物 S - 1 を、支持体として用いる厚み 20 μm のアルミ箔上に、アプリーケーター（商品名：S A - 201 ベーカー式ア

プリケータ、テスター産業社製）により塗布し、80℃で1時間加熱後、さらに110℃で1時間乾燥させ、固体電解質シートEE-1を作製した。

[0245] 固体電解質組成物と導電助剤の組成を後記表4の組成に変えたこと以外は、全固体二次電池用固体電解質シートEE-1と同様にして全固体二次電池用固体電解質シートEE-2～EE-4を作製した。

[0246] 正極シートCE-1～CE-24、負極シートAE-1～AE-4及び全固体二次電池用固体電解質シートEE-1～EE-4を1気圧200℃6時間加熱した後、上述の方法により、各シートが有する、固体電解質層、正極活物質層又は負極活物質層が添加剤を100ppm以上含有することを確認した。

[0247] <膜強度試験>

マンドレル試験機を用いた耐屈曲性試験（JIS K5600-5-1（1999）に準拠）を行った。各シートから、幅50mm、長さ100mmの短冊状の試験片を切り出した。固体電解質層面又は活物質層面をマンドレルとは逆側にセットし、直径32mmのマンドレルを用いて、屈曲させた後、固体電解質層面又は活物質層面を観察し、ヒビ及び割れの有無を観察した。ヒビ又は割れが発生しておらず、基材から固体電解質層面又は活物質層面が剥離していない場合、マンドレルの径（単位mm）を25、20、16、12、10、8、6、5、4、3、2と徐々に小さくしていき、ヒビ、割れ又は剥離が最初に発生したマンドレルの径を記録した。評価基準を以下に示す。ランクC以上が本試験の合格レベルである。

[0248] ー評価基準ー

A：マンドレルの径5mm以下

B：マンドレルの径6mm又は8mm

C：マンドレルの径10mm

D：マンドレルの径12mm又は16mm

E：マンドレルの径20mm又は25mm

F：マンドレルの径32mm

[0249] [表4]

表4

シート	活物質		固体電解質組成物		導電助剤		分散媒	層厚 (μm)	膜強度
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%			
CE-1	NMC	80	S-1	19	AB	1	ヘブ [°] タン	57	A
CE-1-1	NMC	80	S-1-1	19	AB	1	ヘブ [°] タン	57	A
CE-2	LCO	80	S-2	19	AB	1	ヘブ [°] タン	59	A
CE-2-1	LCO	80	S-2-1	19	AB	1	ヘブ [°] タン	59	A
CE-3	NMC	80	S-3	19	VGCF	1	ヘブ [°] タン	58	A
CE-3-1	NMC	80	S-3-1	19	VGCF	1	ヘブ [°] タン	58	A
CE-4	LCO	80	S-4	19	VGCF	1	ヘブ [°] タン	60	B
CE-5	LCO	80	S-5	19	AB	1	トルエン	57	A
CE-6	NMC	80	S-6	19	AB	1	トルエン	58	A
CE-7	NMC	80	S-7	19	VGCF	1	トルエン	58	A
CE-8	NMC	80	S-8	19	VGCF	1	トルエン	59	A
CE-8-1	NMC	80	S-8-1	19	VGCF	1	トルエン	59	A
CE-9	NMC	80	S-9	19	AB	1	ヘブ [°] タン	58	B
CE-10	NMC	80	S-10	19	AB	1	ヘブ [°] タン	60	A
CE-11	LCO	80	S-11	19	VGCF	1	ヘブ [°] タン	57	A
CE-12	LCO	80	S-12	19	VGCF	1	ヘブ [°] タン	76	C
CE-13	NMC	80	S-13	19	AB	1	ヘブ [°] タン	58	A
CE-14	NMC	80	S-14	19	AB	1	トルエン	60	A
CE-14-1	NMC	80	S-14-1	19	AB	1	トルエン	60	A
CE-15	LCO	80	S-15	19	VGCF	1	トルエン	60	A
CE-16	NMC	80	S-16	19	AB	1	トルエン	59	A
CE-17	LCO	80	S-17	19	VGCF	1	トルエン	57	A
CE-18	NMC	80	S-18	19	AB	1	ヘブ [°] タン	58	A
CE-19	LCO	80	S-19	19	VGCF	1	ヘブ [°] タン	59	A
CE-20	NMC	80	S-20	19	AB	1	ヘブ [°] タン	74	C
CE-21	LCO	80	S-21	19	VGCF	1	ヘブ [°] タン	57	A
CE-22	NMC	80	S-22	19	AB	1	ヘブ [°] タン	59	A
CE-23	NMC	80	S-23	19	AB	1	ヘブ [°] タン	59	C
CE-24	NMC	80	S-24	19	VGCF	1	ヘブ [°] タン	60	B
CE-24-1	NMC	80	S-24-1	19	VGCF	1	ヘブ [°] タン	60	A
AE-1	黒鉛	50	S-3	50	—	—	ヘブ [°] タン	49	A
AE-1-1	黒鉛	50	S-3-1	50	—	—	ヘブ [°] タン	49	A
AE-2	黒鉛	50	S-10	50	—	—	ヘブ [°] タン	50	A
AE-3	Si	30	S-3	60	AB	10	ヘブ [°] タン	35	B
AE-3-1	Si	30	S-3-1	60	AB	10	ヘブ [°] タン	35	B
AE-4	Si	30	S-19	60	AB	10	ヘブ [°] タン	34	B
EE-1	—	—	S-1	100	—	—	ヘブ [°] タン	65	B
EE-2	—	—	S-2	100	—	—	ヘブ [°] タン	68	B
EE-2-1	—	—	S-2-1	100	—	—	ヘブ [°] タン	68	A
EE-3	—	—	S-3	100	—	—	ヘブ [°] タン	66	B
EE-3-1	—	—	S-3-1	100	—	—	ヘブ [°] タン	66	A
EE-4	—	—	S-4	100	—	—	ヘブ [°] タン	70	C
CC-1	NMC	80	T-1	19	VGCF	1	アセトニトリル	60	E
CC-2	LCO	80	T-2	19	VGCF	1	アセトニトリル	62	E
CC-3	NMC	80	T-3	19	AB	1	アセトニトリル	80	E
CA-1	黒鉛	50	T-1	50	—	—	アセトニトリル	126	F
CA-2	Si	30	T-1	60	AB	10	アセトニトリル	55	F

[0250] <表の注>

LCO: LiCoO₂ (アルドリッチ社製)

NMC : $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (アルドリッチ社製)

Si : ケイ素粉末

AB : アセチレンブラック (デンカブラック (商品名)、デンカ社製)

VGCF : 気相成長炭素繊維 (昭和電工社製)

[0251] 表4から明らかなように、本発明の規定を満たさない正極シートCC-1～CC-3、負極シートCA-1及びCA-2はいずれも膜強度が劣った。これに対して、式(1)で表される添加剤と、式(2)で表される部分構造を有する重合体を含むバインダ粒子とを組み合わせる含有する本発明の固体電解質組成物から製造された、正極シート、負極シート及び全固体二次電池用固体電解質シートは膜強度が優れることが分かる(CE-1～CE-24、AE-1～AE-4及びEE-1～EE-4)。

[0252] <全固体二次電池の製造>

上記で作製した負極シートAE-1を径10mmのマンドレルを用いた屈曲試験を3回行った後に、負極活物質層の上に、上記で調製した固体電解質組成物(S-1)を、アプリケーターにより塗布し、80℃で1時間加熱後、さらに110℃で6時間乾燥させた。負極活物質層上に固体電解質層を形成したシートをヒートプレス機を用いて、加熱(120℃)しながら加圧(30MPa、1分間)し、固体電解質層/負極活物質層/ステンレス箔の積層構造を有するシートを作製した。

[0253] このシートを直径15mmの円板状に切り出した。他方、上記で作製した全固体二次電池用正極シートCE-1を径10mmのマンドレルを用いた屈曲試験を3回行った後に、直径13mmの円板状に切り出した。正極シートの正極活物質層と固体電解質層が向かい合うように配置した後に、ヒートプレス機を用いて、加熱(120℃)しながら加圧(40MPa、1分間)し、アルミ箔/正極活物質層/固体電解質層/負極活物質層/ステンレス箔の積層構造を有する全固体二次電池用積層体を作製した。

[0254] 図2を参照して記載する。

このようにして作製した全固体二次電池用積層体12をスペーサーとワッ

シャー（図2において図示せず）を組み込んだステンレス製の2032型コインケース11に入れ、2032型コインケース11をかしめることで、No. 101の全固体二次電池13を作製した。

下記表5の構成を採用したこと以外は、No. 101の全固体二次電池と同様にして、表5に記載の全固体二次電池を作製した。

下記放電容量密度の測定及び抵抗の評価試験を行った後、全固体二次電池積層体をコインケースから取り出し、上述の方法により、No. 101～123の全固体二次電池の各構成層が添加剤を100ppm以上含有することを確認した。

[0255] [放電容量密度の測定]

上記で製造した全固体二次電池を、東洋システム社製の充放電評価装置「TOSCAT-3000」（商品名）により測定した。全固体二次電池を電池電圧が4.2Vになるまで電流値0.2mAで充電した後、電池電圧が3.0Vになるまで電流値0.2mAで放電した。この充放電を1サイクルとした。このサイクルを繰り返し、3サイクル目の放電容量を全固体二次電池の放電容量とした。この放電容量を、正極面積が100cm²の時に換算し、放電容量とした。なお、放電容量110mAh以上が本試験の合格レベルである。

[0256] [抵抗の評価]

上記で製造した全固体二次電池を、東洋システム社製の充放電評価装置「TOSCAT-3000」（商品名）により測定した。全固体二次電池を電池電圧が4.2Vになるまで電流値0.2mAで充電した後、電池電圧が3.0Vになるまで電流値2.0mAで放電した。放電開始10秒後の電池電圧を以下の基準で読み取り、抵抗を評価した。電池電圧が高いほど低抵抗であることを示す。評価基準を以下に示す。ランクC以上が本試験の合格レベルである。

[0257] ー評価基準ー

AA：4.15V以上

A : 4.1 V 以上、4.15 V 未満

B : 4.0 V 以上、4.1 V 未満

C : 3.8 V 以上、4.0 V 未満

D : 3.6 V 以上、3.8 V 未満

E : 3.6 V 未満

[0258] [表5]

表 5

電池	正極			固体電解質層			負極			電池性能	
	種類	目付量 mg/cm ²	膜厚 μm	種類	目付量 mg/cm ²	膜厚 μm	種類	目付量 mg/cm ²	膜厚 μm	抵抗	容量 (mAh /100cm ²)
101	CE-1	20	57	S-1	8	38	AE-1	20	49	A	179
101-1	CE-1-1	20	57	S-1-1	8	38	AE-1	20	49	AA	180
102	CE-2	20	59	S-2	8	40	AE-1	20	49	A	184
102-1	CE-2-1	20	59	S-2-1	8	40	AE-1	20	49	AA	186
103	CE-3	20	58	S-3	8	38	AE-1	20	49	A	211
103-1	CE-3-1	20	58	S-3-1	8	38	AE-1	20	49	AA	215
104	CE-4	20	60	S-4	8	40	AE-1	20	49	A	186
105	CE-5	20	57	S-5	8	37	AE-1	20	49	A	184
106	CE-6	20	58	S-6	8	40	AE-1	20	49	A	193
107	CE-7	20	58	S-7	8	39	AE-1	20	49	B	175
108	CE-8	20	59	S-8	8	38	AE-1	20	49	A	168
108-1	CE-8-1	20	59	S-8-1	8	38	AE-1	20	49	AA	179
109	CE-9	20	58	S-9	8	40	AE-1	20	49	A	188
110	CE-10	20	60	S-10	8	40	AE-1	20	49	A	215
111	CE-11	20	57	S-11	8	38	AE-1	20	49	A	197
112	CE-12	20	76	S-12	50	150	AE-2	20	50	C	125
113	CE-13	20	58	S-13	8	39	AE-2	20	50	A	157
114	CE-14	20	60	S-14	8	42	AE-2	20	50	A	186
114-1	CE-14-1	20	60	S-14-1	8	42	AE-2	20	50	AA	190
115	CE-15	20	60	S-15	8	40	AE-2	20	50	A	188
116	CE-16	20	59	S-16	8	38	AE-2	20	50	B	159
117	CE-17	20	57	S-17	8	37	AE-2	20	50	A	186
118	CE-18	20	58	S-18	8	40	AE-2	20	50	B	146
119	CE-19	20	59	S-19	8	38	AE-2	20	50	A	213
120	CE-20	20	74	S-20	50	150	AE-2	20	50	C	123
121	CE-21	20	57	S-21	8	40	AE-2	20	50	A	179
122	CE-22	20	59	S-22	8	38	AE-3	20	35	B	177
123	CE-23	20	59	S-23	8	38	AE-3	20	35	C	152
c01	CC-1	20	60	T-1	8	40	CA-1	20	126	D	96
c02	CC-2	20	62	T-2	8	41	CA-1	20	126	D	85
c03	CC-3	20	80	T-3	8	150	CA-1	20	126	E	78

[0259] 表5から明らかなように、本発明の固体電解質組成物から製造された全固体二次電池用シートを有さない全固体二次電池は抵抗が大きく、電池電圧が劣ることが分かる（c01～c03）。これに対して、本発明の固体電解質組成物から製造された全固体二次電池用シートを有する全固体二次電池は抵抗が低く、電池電圧に優れることが分かる（101～123）。

[0260] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我

々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0261] 本願は、2018年4月20日に日本国で特許出願された特願2018-081670に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

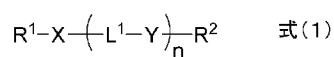
- [0262] 1 負極集電体
2 負極活物質層
3 固体電解質層
4 正極活物質層
5 正極集電体
6 作動部位
10 全固体二次電池
11 コインケース
12 全固体二次電池用積層体
13 全固体二次電池（コイン電池）

請求の範囲

[請求項1]

下記式（１）で表される添加剤と、周期律表第１族若しくは第２族に属する金属の塩と、周期律表第１族若しくは第２族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、下記式（２）で表される部分構造を有する重合体を含むバインダ粒子と、分散媒とを含む固体電解質組成物。

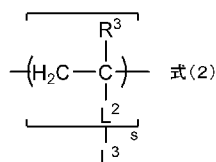
[化1]



式（１）中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアシル基を示す。 n は１以上の整数を示す。 X は、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は単結合を示す。 R^1 と R^2 は互いに結合して環を形成してもよい。

L^1 はアルキレン基又はアリーレン基を示す。 Y は、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_s)-$ 、 $-P(=O)(OR_t)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_s)-$ 、 $-P(=O)(OR_t)-$ 及び $C(=O)-$ から選択される基の少なくとも２つが組み合わされた２価の連結基を示す。ここで、 R_s 及び R_t は、水素原子、アルキル基又はアリール基である。 n が２以上の整数のとき、 $-L^1-Y-$ の繰り返し部分は互いに同一であっても異なってもよい。

[化2]



式（２）中、 s は２～２０の整数を示す。 R^3 は水素原子又はアルキル基を示す。 L^2 は $-(CH_2)_t-$ 又は $-C(=O)-$ を示し、 t は０～１０の整数を示す。 L^3 は、酸素原子及び窒素原子の少なくとも

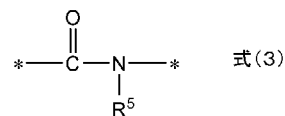
も 1 種を含む s 価の連結基を示す。ここで、 L^2 を構成する炭素原子が、 L^3 を構成する酸素原子又は窒素原子と結合する。

[請求項2] 前記添加剤の分子量が 10,000 未満である、請求項 1 に記載の固体電解質組成物。

[請求項3] 前記添加剤と前記金属の塩との比が、質量比で、添加剤：金属の塩 = 1 : 0.1 ~ 0.1 : 1 である、請求項 1 又は 2 に記載の固体電解質組成物。

[請求項4] 前記重合体が、下記式 (3) で表される構造を少なくとも 1 つ有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

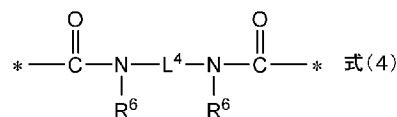
[化3]



式 (3) 中、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を示し、*は結合部を示す。

[請求項5] 前記重合体が、下記式 (4) で表される構造を少なくとも 1 つ有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

[化4]



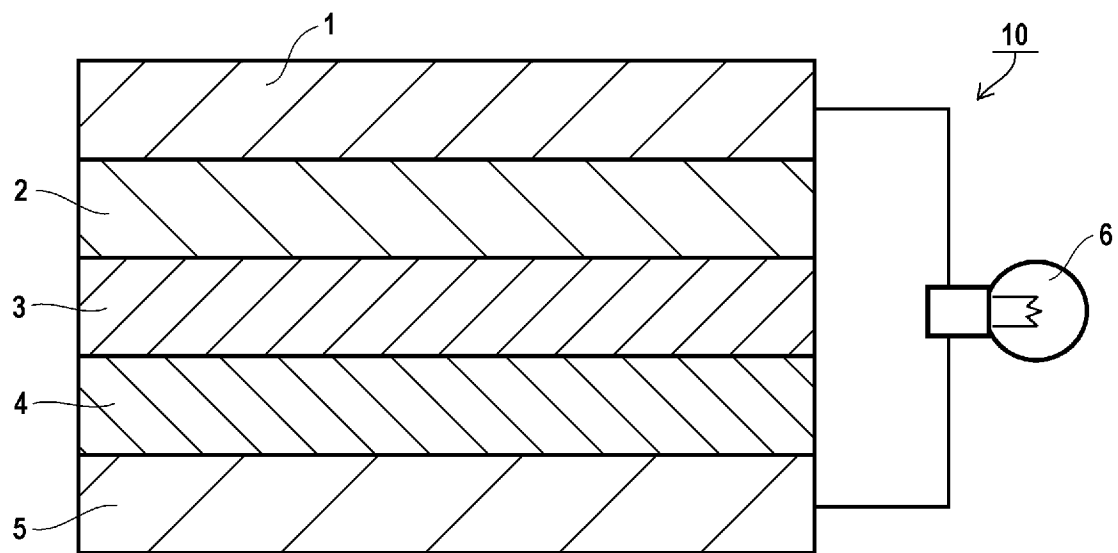
式 (4) 中、 L^4 は単結合又は 2 価の連結基を示し、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を示す。*は結合部を示す。

[請求項6] 前記重合体のガラス転移温度が $-100 \sim 80^\circ\text{C}$ である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

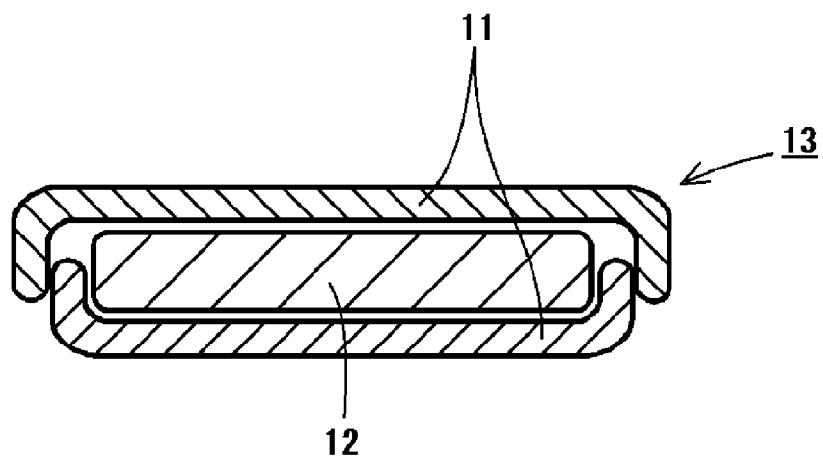
[請求項7] 固体電解質組成物に含まれる前記添加剤と、前記バインダ粒子と、前記金属の塩からなる混合物のガラス転移温度が $-120 \sim 40^\circ\text{C}$ である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

- [請求項8] 前記重合体が、下記官能基群から選ばれる官能基を少なくとも1つ有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [官能基群]
- 酸性官能基、塩基性官能基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシシリル基、アリール基、ヘテロアリール基、3環以上が縮環した炭化水素環基。
- [請求項9] 前記重合体の内部に前記金属の塩を有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項10] 前記無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である、請求項1～9のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項11] 活物質を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の固体電解質組成物で構成した層を有する全固体二次電池用シート。
- [請求項13] 1気圧下200℃6時間加熱した場合に、前記層中に前記添加剤を質量基準で100ppm以上含有する、請求項12に記載の全固体二次電池用シート。
- [請求項14] 正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層とをこの順で具備する全固体二次電池であって、
- 前記正極活物質層、前記固体電解質層及び前記負極活物質層の少なくとも1つの層が、請求項1～11のいずれか1項に記載の固体電解質組成物で構成した層である全固体二次電池。
- [請求項15] 請求項1～11のいずれか1項に記載の固体電解質組成物を製膜する全固体二次電池用シートの製造方法。
- [請求項16] 請求項15に記載の製造方法を介して全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/016722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01B1/06 (2006.01) i, H01B1/08 (2006.01) i, H01B1/10 (2006.01) i,
H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/0562 (2010.01) i,
H01M10/0565 (2010.01) i, H01M10/0585 (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. H01B1/06, H01B1/08, H01B1/10, H01M4/62, H01M10/0562,
H01M10/0565, H01M10/0585

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-191865 A (FUJIFILM CORP.) 02 November 2015, entire text, all drawings & US 2017/0237114 A1, entire text, all drawings & WO 2015/147281 A1	1-16
A	JP 2015-164125 A (FUJIFILM CORP.) 10 September 2015, entire text, all drawings & US 2016/0336613 A1, entire text, all drawings & WO 2015/115561 A1	1-16
A	WO 2015/151525 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 08 October 2015, entire text & US 2017/0084923 A1, entire text	1-16
A	JP 2000-182602 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 30 June 2000, entire text, all drawings (Family: none)	1-16

☐ 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

"T" 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
03 July 2019 (03.07.2019)

Date of mailing of the international search report
16 July 2019 (16.07.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01B1/10(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i,
H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0585(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. H01B1/06, H01B1/08, H01B1/10, H01M4/62, H01M10/0562, H01M10/0565, H01M10/0585

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

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
A	JP 2015-191865 A (富士フイルム株式会社) 2015.11.02, 全文, 全図 & US 2017/0237114 A1, 全文, 全図 & WO 2015/147281 A1	1-16
A	JP 2015-164125 A (富士フイルム株式会社) 2015.09.10, 全文, 全図 & US 2016/0336613 A1, 全文, 全図 & WO 2015/115561 A1	1-16
A	WO 2015/151525 A1 (日本ゼオン株式会社) 2015.10.08, 全文 & US 2017/0084923 A1, 全文	1-16

☑ 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

03.07.2019

国際調査報告の発送日

16.07.2019

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)

北嶋 賢二

5G

3792

電話番号 03-3581-1101 内線 3526

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
A	JP 2000-182602 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 06. 30, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-16