(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
2023年4月6日(06.04.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/054455 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/036128

(22) 国際出願日： 2022年9月28日(28.09.2022)

(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 2021-159110 2021年9月29日(29.09.2021) 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: 鈴木 秀幸 (**SUZUKI, Hideyuki**); 〒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).

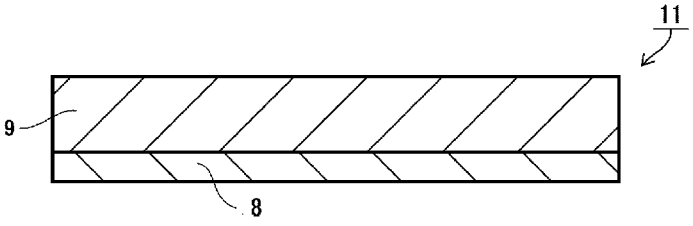
(74) 代理人: 弁理士法人イイダアンドパートナーズ，外(**IIDA & PARTNERS** et al.); 〒1050004 東京都港区新橋３丁目１番１０号 石井ビル３階 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** SHEET FOR ELECTRODE, ALL-SOLID SECONDARY BATTERY, AND METHODS FOR PRODUCING SHEET FOR ELECTRODE, ELECTRODE SHEET, AND ALL-SOLID SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 電極用シート及び全固体二次電池、並びに、電極用シート、電極シート及び全固体二次電池の製造方法



(57) **Abstract:** Provided are: a sheet for an electrode, the sheet comprising an active material layer precursor layer containing an inorganic solid electrolyte, an active material, and a polymer binder, wherein the active material layer precursor layer contains at most 3 mass% of the polymer binder, an exhibits a filling rate of 35-50%; a method for producing the same; an all-solid secondary battery; and methods for producing an electrode sheet and an all-solid secondary battery using said sheet for an electrode.

(57) 要約：無機固体電解質と活物質とポリマーバインダーとを含有する活物質層前駆体層を備えた電極用シートであって、活物質層前駆体層が、３質量％以下の含有量でポリマーバインダーを含有し、３５～５０％の充填率を示す電極用シート、その製造方法、全固体二次電池、並びに、この電極用シートを用いた、電極シート及び全固体二次電池の製造方法を提供する。

WO 2023/054455 A1

[続葉有]

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 ：

電極用シート及び全固体二次電池、並びに、電極用シート、電極シート及び全固体二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電極用シート及び全固体二次電池、並びに、電極用シート、電極シート及び全固体二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 全固体二次電池は、負極、電解質及び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る。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、活物質層（電極層ともいう。）を形成する物質として、無機固体電解質、活物質等が挙げられる。この無機固体電解質、特に酸化物系無機固体電解質及び硫化物系無機固体電解質は、有機電解液に迫る高いイオン伝導度を有する電解質材料として期待されている。

全固体二次電池の活物質層は、通常、上述の無機固体電解質、活物質、更にはバインダー（結着剤）等を分散媒に分散若しくは溶解させた材料（活物質層形成材料、電極組成物ともいう。）を基材上で製膜（塗布乾燥）して、電極シートとして、形成される。例えば、特許文献１には、「活物質層、及び前記活物質層の表面上の固体電解質層を備えている電極積層体を製造する方法であって、前記活物質層を形成する、活物質層形成工程、及び前記活物質層上に固体電解質層用スラリーを塗工して乾かすことによって前記固体電解質層を前記活物質層上に形成する、固体電解質層形成工程を含み、前記活物質層の充填率と、前記活物質層における前記活物質の体積比との積が、０

．３３以上０．４１以下である、電極積層体の製造方法」が記載されている。また、特許文献２には、活物質と固体電解質と各種添加剤とを含有するスラリー又はペーストを集電体上に塗布し、乾燥した後に、圧延して、活物質層を形成する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１７－０６２９３９号公報

特許文献2：特開２０１９－１０９９９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述の固体粒子（無機固体電解質、活物質、導電助剤等）で形成した活物質層は、固体粒子同士の界面接触状態、更には固体粒子と集電体との界面接触状態が制約され、その結果、界面抵抗が上昇しやすく、また、固体粒子同士、更には固体粒子と基材（集電体）との結着力も十分ではない。このような活物質層を有する全固体二次電池は、電池抵抗の上昇、更にはサイクル特性等の電池性能の低下を招く。そのため、これまで、固体粒子で活物質層を作製する場合、比較的多量のバインダーの併用、活物質層をプレスする等して、電極シートの段階から、固体粒子を高い充填率で空隙を少なくして（密な状態で）強固に結着させる方法又は技術が通常採用されてきた。例えば、特許文献１（実施例）では、５質量％のバインダーを用いて形成した活物質層をプレスする工程を含み、活物質層の充填率を５１～７７％に設定している。また、特許文献２では、活物質層の密度比を高めるために、活物質層の作製工程において、活物質層にバインダーを５質量％含有させたうえで、活物質層をロールプレス等のプレス工程を行ってもよいとしている。しかし、比較的多量のバインダーを併用する場合、バインダーは電子絶縁性及びイオン絶縁性を示すため、固体粒子の界面接触状態を改善できても、結果的に抵抗の上昇を招くことになる。

[0006] ところで、近年、電気自動車の高性能化、実用化等の研究開発が急速に進行し、それに用いられる全固体二次電池の工業的製造、例えばロール・トゥ・ロール法等の連続的製造についても検討されるようになってきている。このような工業的製造方法においては、例えば、ロールに巻かれた長尺状の基材シートを生産ラインに連続的に供給しながら基材シート上に活物質層を形成し、得られた電極シートをロール状に巻き取るロール・トゥ・ロール法が好適に採用される。しかし、上述の通常採用される方法又は技術に基づいて固体粒子を高い充填率で結着させた活物質層を有する電極シートを工業的製造方法で製造すると、生産ライン中の搬送時、ロール巻き取り時に固体粒子の結着崩壊による、活物質層の欠陥（ひび、割れ、欠け等）、更には基材からの剥離が発生する（搬送性に劣る）という問題が生じることが分かった。しかし、特許文献１及び２では、搬送時等の固体粒子の結着崩壊の発生抑制については何ら検討されていない。

[0007] 本発明は、抵抗上昇を抑制しながらも、高い搬送性を実現して工業的製造方法にも適用しても活物質層前駆体層の欠陥発生を抑制可能な電極用シート、及びその製造方法を提供することを課題とする。また、本発明は、この電極用シートを用いた、全固体二次電池、並びに、電極シート及び全固体二次電池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

[0008] 本発明者は、電極シートにおける活物質層の充填状態と低抵抗化及び搬送性とについて鋭意検討を進めたところ、固体粒子を高い充填率で結着させて活物質層を形成するというこれまで通常採用されてきた方法又は技術に反して、少ない含有量でポリマーバインダーを含有させたうえで固体粒子をあえて低い充填率（疎な状態）で密着させて形成した層が工業的製造方法に適用しても高い搬送性を示すことを見出した。しかも、この固体粒子を低い充填率で密着させて形成した層を、全固体二次電池の製造過程においてプレスすることにより、固体粒子を高い充填率で結着させた活物質層に変換でき、その結果、低抵抗の全固体二次電池を製造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。

[0009] すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

＜１＞周期律表第１族又は第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活物質とポリマーバインダーとを含有する活物質層前駆体層を備えた電極用シートであって、

活物質層前駆体層が、３質量％以下の含有量でポリマーバインダーを含有し、３５～５０％の充填率を示す、電極用シート。

＜２＞活物質層前駆体層が、１５０μｍ以上の層厚を有する、＜１＞に記載の電極用シート。

＜３＞無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である、＜１＞又は＜２＞に記載の電極用シート。

＜４＞無機固体電解質の粒子径が０．１～２．５μｍである、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の電極用シート。

＜５＞活物質層前駆体層が、１．４～２．０ｇ／ｃｍ^{3}の膜密度を有する正極活物質層前駆体層である、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の電極用シート。

＜６＞活物質層前駆体層が、０．８～１．０ｇ／ｃｍ^{3}の膜密度を有する負極活物質層前駆体層である、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の電極用シート。

＜７＞周期律表第１族又は第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活物質とポリマーバインダーと分散媒とを含有する電極組成物を基材上に塗布、乾燥して活物質層前駆体層を形成する、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の電極用シートを製造する方法であって、

ポリマーバインダーの固形分含有量を３質量％以下に設定して電極組成物を調製する工程と、

活物質層前駆体層の充填率を３５～５０％に設定する工程とを有する、電極用シートの製造方法。

＜８＞基材上に活物質層を有する電極シートの製造方法であって、

上記＜７＞に記載の電極用シートの製造方法で得られた電極用シートの活物質層前駆体層をプレスして活物質層を形成する、電極シートの製造方法。

＜９＞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の製造方法であって、

正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも一方を、＜７＞に記載の電極用シートの製造方法で得られた電極用シートと固体電解質層又は固体電解質層形成材料とを重ねた状態でプレスして形成する、全固体二次電池の製造方法。

＜１０＞上記＜９＞に記載の全固体二次電池の製造方法により製造された全固体二次電池。

発明の効果

[0010] 本発明は、抵抗上昇を抑制しながらも、高い搬送性を実現して工業的製造方法にも適用しても活物質層の欠陥発生を抑制可能な電極用シート、及びその製造方法を提供できる。また、本発明は、この電極用シートを用いた、全固体二次電池、並びに、電極シート及び全固体二次電池の製造方法を提供することを課題とする。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は本発明の好ましい実施形態に係る電極用シートを模式化して示す縦断面図である。

[図2]図２は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。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明において、「～」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。なお、本発明において、成分の含有量、物性等について数値範囲を複数設定して説明する

場合、数値範囲を形成する上限値及び下限値は、特定の数値範囲として「～」の前後に記載された特定の組み合わせに限定されず、各数値範囲の上限値と下限値とを適宜に組み合わせた数値範囲とすることができる。

本発明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、本発明の効果を損なわない範囲で、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。

本発明において、（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタアクリルの一方又は両方を意味する。（メタ）アクリレートについても同様である。

本発明において、置換又は無置換を明記していない置換基、連結基等（以下、置換基等という。）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。よって、本発明において、単に、ＹＹＹ基と記載されている場合であっても、このＹＹＹ基は、置換基を有しない態様に加えて、更に置換基を有する態様も包含する。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。好ましい置換基としては、例えば後述する置換基Ｚが挙げられる。

本発明において、特定の符号で示された置換基等が複数あるとき、又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い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。

本発明において、ポリマーは、重合体を意味し、いわゆる高分子化合物と同義である。また、ポリマーバインダー（単にバインダーともいう。）は、ポリマーで構成されたバインダーを意味し、ポリマーそのもの、及びポリマーを含んで構成（形成）されたバインダーを包含する。

[0013] 本発明において、電極用シートは、その活物質層前駆体層が全固体二次電池の正極活物質層に変換される正極活物質層前駆体層を備えた正極用シートと、全固体二次電池の負極活物質層に変換される負極活物質層前駆体層を備

えた負極用シートとを包含する。また、電極シートも、同様に、正極活物質層を備えた正極シートと、負極活物質層を備えた負極シートとを包含する。

本発明において、無機固体電解質、活物質及び分散媒を含有し、全固体二次電池の活物質層を形成する材料（活物質層形成材料）として用いられる組成物を全固体二次電池用電極組成物、又は単に電極組成物という。一方、無機固体電解質を含有し、全固体二次電池の固体電解質層を形成する材料として用いられる組成物を無機固体電解質含有組成物といい、この組成物は通常活物質を含有しない。

本発明において、電極組成物は、正極活物質を含有する正極組成物と、負極活物質を含有する負極組成物とを包含する。そのため、正極組成物及び負極組成物のいずれか一方、又は両方を合わせて、単に電極組成物と称することがあり、また、正極活物質層及び負極活物質層のいずれか一方、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。更に、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。

[0014] ［電極用シート］

本発明の電極用シートは、周期律表第１族又は第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活物質とポリマーバインダーとを含有する活物質層前駆体層を備えた電極用シートであって、電極シート又は全固体二次電池の活物質層、又は集電体と活物質層との積層体（電極）を製造する材料シートとして好適に用いられる。

この電極用シートにおいて、活物質層前駆体層は、３質量％以下の含有量でポリマーバインダーを含有し、３５～５０％の低い充填率を示す。このような活物質層前駆体層を備えた電極用シートは、抵抗の上昇が抑制されながらも、高い搬送性を実現して工業的製造方法に適用されても活物質層前駆体層の欠陥発生を抑制でき、基材を備えている場合、基材と活物質層前駆体層との剥離をも抑制できる。その結果、電極用シートは、活物質層に変換されることで、全固体二次電池の抵抗上昇を抑制できる。

[0015] その理由の詳細はまだ明らかではないが、次のように考えられる。

電極用シートの活物質層前駆体層は、ポリマーバインダーの含有量が３質量％以下、かつ後述する充填率が３５～５０％に設定されており、ポリマーバインダーの含有による抵抗の上昇を抑制しながらも固体粒子の密着力を維持することができ、しかも柔軟性を示す。これにより、工業的製造方法において搬送時、巻き取り時等に作用する応力（例えば圧縮応力、伸び応力）を緩和して曲げによく追従し、低抵抗を維持しながらも固体粒子の密着崩壊を抑制できる。しかも、全固体二次電池の製造に際して活物質層前駆体層をプレスすることにより、全固体二次電池の活物質層に求められる充填率まで高めた低抵抗の活物質層を形成できる。その結果、本発明の電極用シートは、工業的製造方法に適用しても活物質層前駆体層の欠陥発生を抑制可能としながらも、プレスにより全固体二次電池に要求される活物質層に変換でき、全固体二次電池に求められる抵抗上昇抑制を実現できると考えられる。

抵抗上昇が抑制された全固体二次電池は、充放電時に過電流が発生しにくく固体粒子の劣化を防止でき、充放電を繰り返しても電池特性の大幅な低下を招くことなくサイクル特性に優れたものとなる。一方、搬送性に優れた電極用シートを用いて製造した全固体二次電池は、活物質層に欠陥が発生しにくく、短絡の発生を抑制できると考えられる。

[0016] 電極用シートは、基材、特に全固体二次電池の集電体として機能する基材を備えていることが好ましく、この場合、固体粒子の密着崩壊による活物質層前駆体層と基材との剥離発生をも抑制できる。電極用シートが基材を有する場合、活物質層前駆体層は基材上に直接又は他の層を介して配置される。電極用シートを構成する活物質層前駆体層、基材及び他の層は、それぞれ、特定の機能を奏する限り、単層構造であっても複層構造であってもよい。

本発明の電極用シートは、上記構成を有するものであれば、それ以外の構成は特に限定されず、例えば全固体二次電池に用いられる電極シートに関する公知の構成を採用できる。例えば、電極用シートは、上記各層以外に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）、コー

ト層等が挙げられる。

本発明の電極用シートは、枚葉シートであってもよいが、搬送性に優れるため長尺シートであることが好ましい。また、電極用シートは、全固体二次電池の製造に用いるに際して、所定形状に切り出したもの（シート材）を包含し、例えば、全固体二次電池の形状に応じて、板状、円盤状の形状に切り出したもの等が挙げられる。

[0017] 図１に、本発明の電極用シートの好ましい一実施形態について、模式化して示す。この電極用シート１１は、基材８及び活物質層前駆体層９をこの順に積層してなる構造を有しており、基材８及び活物質層前駆体層９はそれぞれ単層構造であり、互いに接触している。

[0018] ＜基材＞

電極用シートの基材としては、活物質層前駆体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、集電体で説明する材料が好ましい。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。

[0019] ＜活物質層前駆体層＞

活物質層前駆体層は、プレスにより、電極シート及び全固体二次電池の活物質層に変換される前駆体層であり、周期律表第１族又は第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、活物質と、ポリマーバインダーとを含有している。活物質層前駆体層が含有する各成分の詳細については後述する。

この活物質層前駆体層は、３５％以上５０％以下の充填率を示す。活物質層前駆体層の充填率が５０％以下であると、電池特性（抵抗上昇抑制）を維持しながら電極用シートの高い搬送性を実現できる。一方、充填率が３５％以上であると、活物質層前駆体層の取り扱い、搬送等に必要な強度（自立膜としての強度）を確保できる。活物質層前駆体層の充填率は、固体粒子が強

固に結着した、低抵抗かつ高充填率の活物質層に変換可能で、搬送性と電池特性とをより高い水準で両立できる点で、３５～４８％であることが好ましく、３８～４６％であることがより好ましい。

本発明において、活物質層前駆体層の充填率は、活物質層前駆体層の膜密度（ｇ／ｃｍ^3）と活物質層前駆体層の真密度（ｇ／ｃｍ^3）とから下記式により算出された値とする。

充填率（％）＝（膜密度／真密度）×１００

ここで、活物質層前駆体層の膜密度（ｇ／ｃｍ^3）は、活物質層前駆体層の質量を活物質層前駆体層の体積で除して得られる値であり、実施例で説明する方法及び条件により算出できる。

活物質層前駆体層の真密度（ｇ／ｃｍ^3）は、活物質層前駆体層を構成する固体粒子同士の間に生じる隙間体積を考慮していない密度を意味する。この真密度は、活物質層前駆体層を構成する固体粒子の質量をその固体粒子の真体積で除して得られる値であって、固体粒子の種類毎に算出した真密度と含有比率との積の総和として算出される。固体粒子の真密度は、例えば、密度測定装置：ＢＥＬＰＹＣＮＯ（商品名、マイクロトラック・ベル社製）を用いて、２５℃で、ガス置換法にて、測定することができる。真体積とは、固体粒子の体積のみを考慮した体積であって、固体粒子同士の間に生じる隙間体積を考慮していない体積を意味する。

[0020] 活物質層前駆体層の充填率を上記範囲に設定する方法については、後述する電極用シートの製造方法において、説明する。

[0021] 活物質層前駆体層は、後述する電極組成物を塗布乾燥して得られる塗布乾燥層自体の他に、この塗布乾燥層に通常行われる処理を施した層、例えば、充填率が逸脱しない範囲で塗布乾燥層を加圧（ロールプレス等）した前駆体層を包含する。

[0022] 活物質層前駆体層の膜密度は、特に制限されず、充填率、層厚等を考慮し

て適宜に設定される。例えば、０．８～２．２ｇ／ｃｍ^{3}とすることができ、０．８～２．０ｇ／ｃｍ^{3}とすることもできる。本発明の電極用シートが正極用シートである場合、１．４～２．２ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、１．４～２．０ｇ／ｃｍ^{3}であることも好ましい。一方、本発明の電極用シートが負極用シートである場合、負極活物質層前駆体層の膜密度は０．８～１．０ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましい。活物質層前駆体層の膜密度を上記範囲に設定する方法は、後述する電極用シートの製造方法において、説明する。

[0023] 活物質層前駆体層の層厚（膜厚）は、全固体二次電池の活物質層の層厚、プレスによる圧縮量等を考慮して適宜に決定され、例えば、１０～１，０００μｍとすることができ、５０～５００μｍであることが好ましく、１００～３００μｍであることがより好ましい。本発明の電極用シートは、高い搬送性（曲げ耐性）を示すため、層厚を厚くすることもできる。例えば、１００μｍ以上とすることができ、１５０μｍ以上であることが好ましく、２００μｍ以上であることがより好ましい。上限値としては、特に制限されず、例えば、１０００μｍ以下とすることができ、５００μｍ以下であることが好ましく、３００μｍ以下であることがより好ましい。

[0024] 以下、活物質層前駆体層を構成する成分について説明する。

なお、活物質層前駆体層が含有する固体粒子の物性は、活物質層前駆体層の形成に用いる固体粒子の物性等と同じであり、用いる固体粒子の物性等を調整すること等によって活物質層前駆体層中での固体粒子の物性を適宜に設定できる。

[0025] ＜無機固体電解質＞

本発明の電極組成物は、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に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。

[0026] 本発明の電極組成物が含有する無機固体電解質は、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。例えば、無機固体電解質としては、（ｉ）硫化物系無機固体電解質、（ｉｉ）酸化物系無機固体電解質、（ｉｉｉ）ハロゲン化物系無機固体電解質、及び、（ｉｖ）水素化物系無機固体電解質が挙げられる。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、更に、後述する全固体二次電池の製造方法におけるプレスにおいて充填率の高い活物質層を形成できる観点から、硫化物系無機固体電解質が好ましい。

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。

[0027] （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、適宜にＬｉ、Ｓ及びＰ以外の他の元素を含んでもよい。

[0028] 硫化物系無機固体電解質としては、例えば、下記式（Ｓ１）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。

$$L_{a1}M_{b1}P_{c1}S_{d1}A_{e1} \quad (S1)$$

式（Ｓ１）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、ＣＩ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。

[0029] 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。

[0030] 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Ｌｉ－Ｐ－Ｓ系ガラス、又はＬｉ、Ｐ及びＳを含有するＬｉ－Ｐ－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（例えば五硫化二燐（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。

[0031] Ｌｉ－Ｐ－Ｓ系ガラス及びＬｉ－Ｐ－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、Li_2S：P_2S_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1×10^{-4}Ｓ／ｃｍ以上、より好ましくは1×10^{-3}Ｓ／ｃｍ以上とすることができる。上限は特にないが、1×10^{-1}Ｓ／ｃｍ以下であることが実際的である。

[0032] 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、$Li_2S-P_2S_5$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl$、$Li_2S-P_2S_5-H_2S$、$Li_2S-P_2S_5-H_2S-LiCl$、$Li_2S-LiI-P_2S_5$、$Li_2S-LiI-Li_2O-P_2S_5$、$Li_2S-LiBr-P_2S_5$、$Li_2S-Li_2O-P_2S_5$、$Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5$、$Li_2S-P_2S_5-P_2O_5$、$Li_2S-P_2S_5-SiS_2$、$Li_2S-P_2S_5-SiS_2-LiCl$、$Li_2S-P_2S_5-SnS$、$Li_2S-P_2S_5-Al_2S_3$、Li_2S-GeS_2、Li_2S-GeS_2-ZnS、$Li_2S-Ga_2S_3$、$Li_2S-GeS_2-Ga_2S_3$、$Li_2S-GeS_2-P_2S_5$、$Li_2S-GeS_2-Sb_2S_5$、$Li_2S-GeS_2-Al_2S_3$、Li_2S-SiS_2、$Li_2S-Al_2S_3$、$Li_2S-SiS_2-Al_2S_3$、$Li_2S-SiS_2-P_2S_5$、$Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$、Li_2S-SiS_2-LiI、$Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4$、$Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$、$Li_{10}GeP_2S_{12}$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、溶液法及び溶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。

[0033] （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、1×10^{-6}Ｓ／ｃｍ以上であることが好ましく、5×10^{-6}Ｓ／ｃｍ以上であることがより好ましく、1×10^{-5}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、1×10^{-1}Ｓ／ｃｍ以下であることが実際的である。

[0034] 具体的な化合物例としては、例えば$Li_{xa}La_{ya}TiO_3$〔ｘａは０．３≦ｘａ≦０．７を満たし、ｙａは０．３≦ｙａ≦０．７を満たす。〕（ＬＬＴ

）；　$Li_{xb}La_{yb}Zr_{zb}M^{bb}_{mb}O_{nb}$（$M^{bb}$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。ｘｂは５≦ｘｂ≦１０を満たし、ｙｂは１≦ｙｂ≦４を満たし、ｚｂは１≦ｚｂ≦４を満たし、ｍｂは０≦ｍｂ≦２を満たし、ｎｂは５≦ｎｂ≦２０を満たす。）；　$Li_{xc}B_{yc}M^{cc}_{zc}O_{nc}$（$M^{cc}$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。ｘｃは０＜ｘｃ≦５を満たし、ｙｃは０＜ｙｃ≦１を満たし、ｚｃは０＜ｚｃ≦１を満たし、ｎｃは０＜ｎｃ≦６を満たす。）；　$Li_{xd}(Al, Ga)_{yd}(Ti, Ge)_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}$（ｘｄは１≦ｘｄ≦３を満たし、ｙｄは０≦ｙｄ≦１を満たし、ｚｄは０≦ｚｄ≦２を満たし、ａｄは０≦ａｄ≦１を満たし、ｍｄは１≦ｍｄ≦７を満たし、ｎｄは３≦ｎｄ≦１３を満たす。）；　$Li_{(3-2xe)}M^{ee}_{xe}D^{ee}O$（ｘｅは０以上０．１以下の数を表し、$M^{ee}$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≦ｘｆ≦５を満たし、ｙｆは０＜ｙｆ≦３を満たし、ｚｆは１≦ｚｆ≦１０を満たす。）；　$Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$（ｘｇは１≦ｘｇ≦３を満たし、ｙｇは０＜ｙｇ≦２を満たし、ｚｇは１≦ｚｇ≦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（Ｌｉｔｈｉｕｍ　ｓｕｐｅｒ　ｉｏｎｉｃ　ｃｏｎｄｕｃｔｏｒ）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（Ｎａｔｒｉｕｍ　ｓｕｐｅｒ　ｉｏｎｉｃ　ｃｏｎｄｕｃｔｏｒ）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≦ｘｈ≦１を満たし、ｙｈは０≦ｙｈ≦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元素の一部を窒素元素で置換した

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[1]ＯＮ（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。

[0035] （ｉｉｉ）ハロゲン化物系無機固体電解質

ハロゲン化物系無機固体電解質は、ハロゲン原子を含有し、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の伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有する化合物が好ましい。

ハロゲン化物系無機固体電解質としては、特に制限されないが、例えば、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、ＡＤＶＡＮＣＥＤ　ＭＡＴＥＲＩＡＬＳ，２０１８，３０，１８０３０７５に記載のLi_3YBr_6、Li_3YCl_6等の化合物が挙げられる。中でも、Li_3YBr_6、Li_3YCl_6が好ましい。

[0036] （ｉｖ）水素化物系無機固体電解質

水素化物系無機固体電解質は、水素原子を含有し、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化合物が好ましい。

水素化物系無機固体電解質としては、特に制限されないが、例えば、$LiBH_4$、$Li_4(BH_4)_3I$、$3LiBH_4$－ＬｉＣｌ等が挙げられる。

[0037] 本発明の電極用シートの活物質層前駆体層が含有する無機固体電解質は、活物質層前駆体層中において粒子状であることが好ましい。粒子の形状は、特に制限されず、偏平状、無定形等であってもよいが、球状若しくは顆粒状が好ましい。

無機固体電解質が粒子状である場合、無機固体電解質の粒子径（体積平均粒子径）は、特に制限されないが、０．０１μｍ以上であることが好ましく、０．１μｍ以上であることがより好ましく、０．５μｍ以上であることがより好ましい。上限としては、１００μｍ以下であることが好ましく、５０μｍ以下であることがより好ましく、１０μｍ以下であることがより好まし

く、５．０μｍ以下であることが更に好ましく、２．５μｍ以下であることが特に好ましい。特に粒子径が０．１～２．５μｍの範囲にあると、搬送性に優れ、抵抗上昇を効果的に抑制できる。

無機固体電解質の粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質の粒子を、水（水に不安定な物質の場合はヘプタン）を用いて２０ｍＬサンプル瓶中で１質量％の分散液を希釈調製する。希釈後の分散液試料は、１ｋＨｚ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日本産業規格（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。

[0038] 活物質層前駆体層の形成に用いる無機固体電解質の粒子径を調整する方法は、特に制限されず、公知の方法を適用でき、例えば、通常の粉砕機又は分級機を用いる方法が挙げられる。粉砕機又は分級機としては、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等が好適に用いられる。粉砕時には水又はメタノール等の分散媒を共存させた湿式粉砕を行うことができる。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。分級は、特に限定はなく、篩、風力分級機等を用いて行うことができる。分級は乾式及び湿式ともに用いることができる。

[0039] 活物質層前駆体層が含有する無機固体電解質の真密度（ｇ／ｃｍ^3）は、特に制限されず、適宜に設定される。充填率を上記範囲に設定しやすい点で、無機固体電解質の真密度は、１～３ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、１．５～２．５ｇ／ｃｍ^{3}であることがより好ましい。無機固体電解質の真密度は上述のガス置換法により測定した値とする。なお、無機固体電解質の真体積（ｃｍ^3）は、特に制限されず、適宜に設定される。

[0040] 活物質層前駆体層が含有する無機固体電解質は、１種でも２種以上でもよい。

無機固体電解質の、活物質層前駆体層中の含有量は、特に制限されず、適宜に決定される。例えば、活物質層前駆体層（１００質量％）中において、後述する活物質との合計で、５０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。

本発明において、活物質層前駆体層が無機固体電解質等の成分を２種以上含有する場合、各成分の含有量は合計含有量とする。

[0041] ＜活物質＞

活物質層前駆体層は、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する。

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る。

正極活物質を含有する活物質層前駆体層を正極活物質層前駆体層といい、負極活物質を含有する活物質層前駆体層を負極活物質層前駆体層ということがある。

[0042] （正極活物質）

正極活物質は、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挿入放出が可能な活物質であり、可逆的にリチウムイオンを挿入及び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、特に制限はなく電池を分解して、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（Ｉａ）族の元素、第２（ＩＩａ）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モル％）に対して０～３０モル％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。

[0043] （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、$LiCoO_2$（コバルト酸リチウム［ＬＣＯ］）、$LiNi_2O_2$（ニッケル酸リチウム）、$LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$（ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム［ＮＣＡ］）、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$（ニッケルマンガンコバルト酸リチウム［ＮＭＣ］）及び$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$（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、$LiMn_2O_4$（ＬＭＯ）、$LiCoMnO_4$、$Li_2FeMn_3O_8$、$Li_2CuMn_3O_8$、$Li_2CrMn_3O_8$及び$Li_2NiMn_3O_8$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$Li_3Fe_2(PO_4)_3$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$Li_3V_2(PO_4)_3$（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、Li_2FePO_4F等のフッ化リン酸鉄塩、Li_2MnPO_4F等のフッ化リン酸マンガン塩及びLi_2CoPO_4F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、Li_2FeSiO_4、Li_2MnSiO_4、Li_2CoSiO_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。

[0044] 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に使用してもよい。

[0045] 活物質層前駆体層が含有する正極活物質は、活物質層前駆体層中において粒子状であることが好ましい。粒子の形状は、特に制限されず、偏平状、無定形等であってもよいが、球状若しくは顆粒状が好ましい。正極活物質が粒子状である場合、正極活物質の粒子径（体積平均粒子径）は、特に制限されないが、例えば、０．１～５０μｍが好ましく、０．５～１０μｍがより好ましい。正極活物質粒子の粒子径は、上記無機固体電解質の粒子径と同様にして調整でき、その測定法方法も無機固体電解質の粒子径と同様にして測定できる。

[0046] 活物質層前駆体層が含有する正極活物質の真密度（ｇ／ｃｍ^3）は、特に制限されず、適宜に設定される。充填率を上記範囲に設定しやすい点で、正極活物質の真密度は、３～７ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、４～６ｇ／ｃｍ^{3}であることがより好ましい。正極活物質の真密度は上述のガス置換法により測定した値とする。なお、正極活物質の真体積（ｃｍ^3）は、特に制限されず、適宜に設定される。

[0047] 活物質層前駆体層が含有する正極活物質は１種でも２種以上でもよい。

正極活物質の、活物質層前駆体層中における含有量は、特に制限されず、適宜に決定される。例えば、活物質層前駆体層中において、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。

[0048]（負極活物質）

負極活物質は、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挿

入放出が可能な活物質であり、可逆的にリチウムイオンを挿入及び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、金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体、リチウム合金、リチウムと合金形成可能（合金化可能）な負極活物質等が挙げられる。中でも、炭素質材料、金属複合酸化物又はリチウム単体が信頼性の点から好ましく用いられる。全固体二次電池の大容量化が可能となる点では、リチウムと合金化可能な活物質が好ましい。

[0049] 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、ガラス状炭素繊維及び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並びに平板状の黒鉛等を挙げることもできる。

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（ハードカーボンともいう。）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。

炭素質材料としては、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。

[0050] 負極活物質として適用される金属若しくは半金属元素の酸化物としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な酸化物であれば特に制限されず、金属元素の酸化物（金属酸化物）、金属元素の複合酸化物若しくは金属元素と半金属元

素との複合酸化物（纏めて金属複合酸化物という。）、半金属元素の酸化物（半金属酸化物）が挙げられる。これらの酸化物としては、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挙げられる。本発明において、半金属元素とは、金属元素と非半金属元素との中間の性質を示す元素をいい、通常、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルの６元素を含み、更にはセレン、ポロニウム及びアスタチンの３元素を含む。また、非晶質とは、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折法で、２θ値で２０°～４０°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°～７０°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°～４０°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。

[0051] 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又は上記カルコゲナイドがより好ましく、周期律表第１３（ＩＩＩＢ）族～１５（ＶＢ）族の元素（例えば、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｇｅ、Ｐｂ、Ｓｂ及びＢｉ）から選択される１種単独若しくはそれらの２種以上の組み合わせからなる（複合）酸化物、又は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、Ga_2O_3、ＧｅＯ、ＰｂＯ、PbO_2、Pb_2O_3、Pb_2O_4、Pb_3O_4、Sb_2O_3、Sb_2O_4、$Sb_2O_8Bi_2O_3$、$Sb_2O_8Si_2O_3$、Sb_2O_5、Bi_2O_3、Bi_2O_4、ＧｅＳ、ＰｂＳ、PbS_2、Sb_2S_3又はSb_2S_5が好ましく挙げられる。

Ｓｎ、Ｓｉ、Ｇｅを中心とする非晶質酸化物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質材料、リチウム単体、リチウム合金、リチウムと合金化可能な負極活物質が好適に挙げられる。

[0052] 金属若しくは半金属元素の酸化物、とりわけ金属（複合）酸化物及び上記

カルコゲナイドは、構成成分として、チタン及びリチウムの少なくとも一方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。リチウムを含有する金属複合酸化物（リチウム複合金属酸化物）としては、例えば、酸化リチウムと上記金属（複合）酸化物若しくは上記カルコゲナイドとの複合酸化物、より具体的には、Li_2SnO_2が挙げられる。

負極活物質、例えば金属酸化物は、チタン元素を含有すること（チタン酸化物）も好ましい。具体的には、$Li_4Ti_5O_{12}$（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。

[0053] 負極活物質としてのリチウム合金としては、二次電池の負極活物質として通常用いられる合金であれば特に制限されず、例えば、リチウムアルミニウム合金、具体的には、リチウムを基金属とし、アルミニウムを１０質量％添加したリチウムアルミニウム合金が挙げられる。

[0054] リチウムと合金形成可能な負極活物質は、二次電池の負極活物質として通常用いられるものであれば特に制限されない。このような活物質として、ケイ素元素若しくはスズ元素を有する（負極）活物質（合金等）、ＡＩ及びＩｎ等の各金属が挙げられ、より高い電池容量を可能とするケイ素元素を有する負極活物質（ケイ素元素含有活物質）が好ましく、ケイ素元素の含有量が全構成元素の５０モル％以上のケイ素元素含有活物質がより好ましい。

一般的に、これらの負極活物質を含有する負極（例えば、ケイ素元素含有活物質を含有するＳｉ負極、スズ元素を有する活物質を含有するＳｎ負極等）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Ｌｉイオンを吸蔵できる。すなわち、単位質量あたりのＬｉイオンの吸蔵量が増加する。そのため、電池容量（エネルギー密度）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。

ケイ素元素含有活物質としては、例えば、Ｓｉ、SiO_x（$0<x\leqq 1$）

等のケイ素材料、更には、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、ランタン等を含むケイ素含有合金（例えば、$LaSi_2$、VSi_2、La－Si、Gd－Si、Ni－Si）、又は組織化した活物質（例えば、$LaSi_2$／Si）、他にも、$SnSiO_3$、$SnSiS_3$等のケイ素元素及びスズ元素を含有する活物質等が挙げられる。なお、SiO_xは、それ自体を負極活物質（半金属酸化物）として用いることができ、また、全固体二次電池の稼働によりSiを生成するため、リチウムと合金化可能な負極活物質（その前駆体物質）として用いることができる。

スズ元素を有する負極活物質としては、例えば、Sn、SnO、SnO_2、SnS、SnS_2、更には上記ケイ素元素及びスズ元素を含有する活物質等が挙げられる。また、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、Li_2SnO_2を挙げることもできる。

[0055] 本発明においては、上述の負極活物質を特に制限されることなく用いることができるが、電池容量の点では、負極活物質として、リチウムと合金化可能な負極活物質が好ましい態様であり、中でも、上記ケイ素材料又はケイ素含有合金（ケイ素元素を含有する合金）がより好ましく、ケイ素（Si）又はケイ素含有合金を含むことが更に好ましい。

[0056] 活物質層前駆体層が含有する負極活物質は、活物質層前駆体層中において粒子状であることが好ましい。粒子の形状は、特に制限されず、偏平状、無定形等であってもよいが、球状若しくは顆粒状が好ましい。負極活物質が粒子状である場合、負極活物質の粒子径（体積平均粒子径）は、特に制限されないが、例えば、０．１～６０μｍが好ましく、０．５～１０μｍがより好ましい。負極活物質粒子の粒子径は、上記無機固体電解質の粒子径と同様にして調整でき、その測定法方法も無機固体電解質の粒子径と同様にして測定できる。

[0057] 活物質層前駆体層が含有する負極活物質の真密度（ｇ／ｃｍ^3）は、特に制限されず、適宜に設定される。充填率を上記範囲に設定しやすい点で、負極活物質の真密度は、１～３ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、１．５～２．５

ｇ／ｃｍ^{3}であることがより好ましい。負極活物質の真密度は上述のガス置換法により測定した値とする。なお、負極活物質の真体積（ｃｍ^3）は、特に制限されず、適宜に設定される。

[0058] 活物質層前駆体層が含有する負極活物質は１種でも２種以上でもよい。

負極活物質の、活物質層前駆体層中における含有量は、特に制限されず、適宜に決定される。例えば、活物質層前駆体層中％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。

[0059] 本発明において、負極活物質層を二次電池の充電により形成することもできる。この場合、上記負極活物質に代えて、全固体二次電池内に発生する周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを用いることができる。このイオンを電子と結合させて金属として析出させることで、負極活物質層を形成できる。

[0060] 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。

[0061]（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、$Li_4Ti_5O_{12}$、$Li_2Ti_2O_5$、$LiTaO_3$、$LiNbO_3$、$LiAlO_2$、Li_2ZrO_3、Li_2WO_4、Li_2TiO_3、$Li_2B_4O_7$、Li_3PO_4、Li_2MoO_4、Li_3BO_3、$LiBO_2$、Li_2CO_3、Li_2SiO_3、SiO_2、TiO_2、ZrO_2、Al_2O_3、B_2O_3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。

[0062] ＜ポリマーバインダー＞

本発明の電極組成物が含有するポリマーバインダーは、下記ポリマーバインダーを１種又は２種以上含んでいる。

ポリマーバインダーは、後述する電極組成物においては、分散媒に溶解若しくは粒子状で分散した状態で、活物質又は無機固体電解質に吸着又は固体粒子間に介在して、活物質又は無機固体電解質を分散媒中に分散させる機能を示すと考えられる。一方、ポリマーバインダーは、活物質層前駆体層及び活物質層中においては、活物質又は無機固体電解質に吸着して互いに密着若しくは結着させる密着剤若しくは結着剤として機能すると考えられる。ここで、ポリマーバインダーの活物質又は無機固体電解質に対する吸着は、特に制限されないが、物理的吸着だけでなく、化学的吸着（化学結合形成による吸着、電子の授受による吸着等）も含む。また、ポリマーバインダーは、集電体と固体粒子とを結着させる結着剤としても機能することもある。

活物質層前駆体層が含有するポリマーバインダーは、活物質層前駆体層中においてどのような形態で存在していてもよく、電極組成物の塗布乾燥時に析出若しくは固化した状態であっても、電極組成物中の分散粒子に由来する粒子状であってもよい。

[0063] －　ポリマーバインダーを形成するポリマー　－

ポリマーバインダーを形成するポリマーは、特に制限されず、各種のポリマーを用いることができる。中でも、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合から選ばれる少なくとも１種の結合、又は炭素－炭素二重結合の重合鎖を主鎖に有するポリマーが好ましく挙げられる。本発明において、炭素－炭素二重結合の重合鎖とは、炭素－炭素二重結合（エチレン性不飽和基）が重合して形成される重合鎖といい、具体的には、

炭素－炭素不飽和結合を有するモノマーを重合（単独重合又は共重合）してなる重合鎖をいう。

[0064] 本発明において、ポリマーの主鎖とは、ポリマーを構成する、それ以外のすべての分子鎖が、主鎖に対して枝分れ鎖若しくはペンダント基とみなしうる線状分子鎖をいう。枝分れ鎖若しくはペンダント鎖とみなす分子鎖の質量平均分子量にもよるが、典型的には、ポリマーを構成する分子鎖のうち最長鎖が主鎖となる。ただし、ポリマー末端が有する末端基は主鎖に含まない。また、ポリマーの側鎖とは、主鎖以外の分子鎖をいい、短分子鎖及び長分子鎖を含む。

[0065] 上記結合は、ポリマーの主鎖中に含まれる限り特に制限されるものでなく、構成単位（繰り返し単位）中に含まれる態様及び／又は異なる構成単位同士を繋ぐ結合として含まれる態様のいずれでもよい。また、主鎖に含まれる上記結合は、１種に限定されず、２種以上であってもよく、１～６種が好ましく、１～４種がより好ましい。この場合、主鎖の結合様式は、特に制限されず、２種以上の結合をランダムに有していてもよく、特定の結合を有するセグメントと他の結合を有するセグメントとのセグメント化された主鎖でもよい。

[0066] 上記結合を有する主鎖としては、特に制限されないが、上記結合のうちの少なくとも１つのセグメントを有する主鎖が好ましく、ポリアミド、ポリウレア、ポリウレタン、（メタ）アクリルポリマーからなる主鎖がより好ましく、ポリウレタン又は（メタ）アクリルポリマーからなる主鎖が更に好ましい。

[0067] 上記結合のうちウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合又はエステル結合を主鎖に有するポリマーとしては、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル等の逐次重合（重縮合、重付加若しくは付加縮合）ポリマー、又は、これらの共重合体が挙げられる。共重合体は、上記各ポリマーをセグメントとするブロック共重合体、上記各ポリマーのうち２つ以上のポリマーを構成する各構成成分がランダムに結

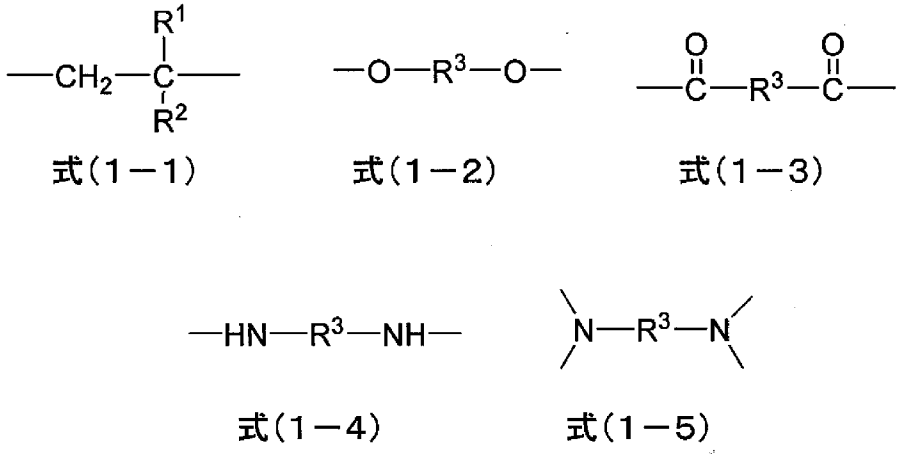
合したランダム共重合体でもよい。

炭素－炭素二重結合の重合鎖を主鎖に有するポリマーとしては、フッ素ポリマー（含フッ素ポリマー）、炭化水素ポリマー、ビニルポリマー、（メタ）アクリルポリマー等の連鎖重合ポリマーが挙げられる。これらの連鎖重合ポリマーの重合様式は、特に制限されず、ブロック共重合体、交互共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよい。

[0068] 上記バインダーを形成するポリマーは、１種でもよく２種以上であってもよい。

[0069] 上記バインダーを形成するポリマーは、下記式（１－１）～（１－５）のいずれかで表される構成成分を有することが好ましく、下記式（１－１）又は式（１－２）で表される構成成分を有することがより好ましい。

[化1]



式(1－1)　式(1－2)　式(1－3)

式(1－4)　式(1－5)

[0070] 式（１－１）中、R^1は水素原子又はアルキル基（炭素数は、１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が更に好ましい）を示す。R^1として採りうるアルキル基は置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、後述する置換基Ｚ等が挙げられ、官能基群（ａ）から選択される官能基以外の基が好ましく、例えばハロゲン原子等が好適に挙げられる。

[0071] R^2は、炭素数４以上の炭化水素基を有する基を示す。本発明において、炭

化水素基を有する基は、炭化水素基そのものからなる基（炭化水素基が、R^1が結合する上記式中の炭素原子に直接結合する。）と、R^2が結合する上記式中の炭素原子と炭化水素基とを連結する連結基とからなる基（炭化水素基が、R^1が結合する上記式中の炭素原子に連結基を介して結合する。）とを包含する。

炭化水素基は、炭素原子及び水素原子で構成される基であり、通常、R^2の端部に導入される。炭化水素基としては、特に制限されないが、脂肪族炭化水素基が好ましく、脂肪族飽和炭化水素基（アルキル基）がより好ましく、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基が更に好ましい。炭化水素基の炭素数は、４以上であればよく、６以上が好ましく、８以上がより好ましく、１０以上とすることもできる。上限は、特に制限されず、２０以下が好ましく、１８以下がより好ましく、１４以下が更に好ましい。

[0072] 上記連結基としては、特に制限されないが、例えば、アルキレン基（炭素数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が更に好ましい）、アルケニレン基（炭素数は２～６が好ましく、２～３がより好ましい）、アリーレン基（炭素数は６～２４が好ましく、６～１０がより好ましい）、酸素原子、硫黄原子、イミノ基（－ＮＲ^N－：R^Nは水素原子、炭素数１～６のアルキル基若しくは炭素数６～１０のアリール基を示す。）、カルボニル基、リン酸連結基（－Ｏ－Ｐ（ＯＨ）（Ｏ）－Ｏ－）、ホスホン酸連結基（－Ｐ（ＯＨ）（Ｏ）－Ｏ－）、又はこれらの組み合わせに係る基等が挙げられる。アルキレン基と酸素原子とを組み合わせてポリアルキレンオキシ鎖を形成することもできる。連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子及びイミノ基を組み合わせてなる基が好ましく、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、酸素原子及びイミノ基を組み合わせてなる基がより好ましく、－ＣＯ－Ｏ－基、－ＣＯ－Ｎ（R^N）－基（R^Nは上記の通りである。）を含む基が更に好ましく、－ＣＯ－Ｏ－基又は－ＣＯ－Ｎ（R^N）－基（R^Nは上記の通りである。）が特に好ましい。連結基を構成する原子の数及び連結原子数は後述する通りである。ただし、

連結基を構成するポリアルキレンオキシ鎖については、上記の限りではない。

本発明において、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であることが更に好ましく、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最少の原子数をいう。例えば、－ＣＨ$_2$－Ｃ（＝Ｏ）－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。

上記炭化水素基及び上記連結基は、それぞれ、置換基を有していてもいなくてもよい。有していてもよい置換基としては、例えば、置換基Ｚが挙げられ、官能基群（ａ）から選択される官能基以外の基が好ましく、ハロゲン原子等が好適に挙げられる。

[0073] 上記式（１－１）においてＲ^{1}が結合する炭素原子に隣接する炭素原子は水素原子を２つ有しているが、本発明においては１つ又は２つの置換基を有していてもよい。この置換基としては、特に制限されないが、後述する置換基Ｚ等が挙げられ、官能基群（ａ）から選択される官能基以外の基が好ましい。

式（１－１）で表わされる構成成分を導く化合物としては、特に限定されないが、例えば、（メタ）アクリル酸直鎖アルキルエステル化合物（直鎖アルキルは炭素数４以上のアルキル基を意味する）が挙げられる。

[0074] 式（１－２）～式（１－５）において、Ｒ^{3}は、ポリブタジエン鎖若しくはポリイソプレン鎖を含有する、質量平均分子量が５００以上２００，０００以下の連結基を示す。

Ｒ^{3}としてとりうる上記鎖の末端は、Ｒ^{3}として上記各式で表される構成成分に組み込み可能な通常の化学構造に適宜に変更することができる。

上記各式において、Ｒ^{3}は２価の分子鎖であるが、少なくとも１つの水素原子が－ＮＨ－ＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＨ－又は－Ｎ＜で置換されて

、３価以上の鎖となっていてもよい。

[0075] R^3としてとりうるポリブタジエン鎖及びポリイソプレン鎖は、それぞれ、質量平均分子量を満たす限り、公知の、ポリブタジエン、ポリイソプレンからなる鎖が挙げられる。このポリブタジエン鎖及びポリイソプレン鎖は、いずれも、主鎖に二重結合を有するジエン系重合体であるが、本発明においては、二重結合が水素化（還元）された重合体（例えば、主鎖に二重結合を有しない非ジエン系重合体）を包含する。本発明においては、ポリブタジエン鎖又はポリイソプレン鎖の水素化物が好ましい。

ポリブタジエン鎖及びポリイソプレン鎖は、原料化合物として、その末端に反応性基を有することが好ましく、重合可能な末端反応性基を有することがより好ましい。重合可能な末端反応性基は、重合することにより、上記各式のR^3に結合する基を形成する。このような末端反応性基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基等が挙げられ、中でもヒドロキシ基が好ましい。末端反応性基を有するポリブタジエン及びポリイソプレンとしては、例えば、いずれも商品名で、ＮＩＳＳＯ－ＰＢシリーズ（日本曹達社製）、クレイソールシリーズ（巴工業社製）、ＰｏｌｙＶＥＳＴ－ＨＴシリーズ（エボニック社製）、ｐｏｌｙ－ｂｄシリーズ（出光興産社製）、ｐｏｌｙ－ｉｐシリーズ（出光興産社製）、ＥＰＯＬ（出光興産社製）等が好適に用いられる。

[0076] R^3としてとりうる上記鎖は、質量平均分子量（ポリスチレン換算）が５００～２００，０００であることが好ましい。下限は、５００以上が好ましく、７００以上がより好ましく、１，０００以上が更に好ましい。上限としては、１００，０００以下が好ましく、１０，０００以下がより好ましい。質量平均分子量はポリマーの主鎖に組み込む前の原料化合物について後述する方法で測定する。

[0077] 上記式（１－１）～（１－５）のいずれかで表される構成成分の、ポリマー中の含有量は、特に制限されないが、１０～１００モル％であることが好ましい。上記式（１－１）で表される構成成分の含有量は、分散安定性、結

着性等の点で、３０～９８モル％であることがより好ましく、５０～９５モル％であることが更に好ましい。上記式（１－２）～（１－５）のいずれかで表される構成成分の含有量は、分散安定性等の点で、３０～９８モル％であることがより好ましく、５０～９５モル％であることが更に好ましい。一方、結着性向上の点では、０～９０モル％であることが好ましく、１０～８０モル％であることがより好ましく、２０～７０モル％であることが更に好ましい。

[0078] （官能基群（ａ）から選択される官能基を有する構成成分）

ポリマーバインダーを形成するポリマーは、下記官能基群（ａ）から選択される官能基を例えば置換基として有する構成成分を含むことが好ましい。官能基を有する構成成分は、バインダーの固体粒子に対する吸着性を向上させる機能を有し、ポリマーを形成するいずれの構成成分であってもよい。官能基は、ポリマーの主鎖に組み込まれてもよく、側鎖に組み込まれてもよい。側鎖に組み込まれる場合、官能基は、主鎖に直接結合していてもよく、上記連結基を介して結合していてもよい。連結基としては、特に制限されないが、後述する連結基が挙げられる。

＜官能基群（ａ）＞

ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルファニル基、エーテル結合（－Ｏ－）、イミノ基（＝ＮＲ、－ＮＲ－）、エステル結合（－ＣＯ－Ｏ－）、アミド結合（－ＣＯ－ＮＲ－）、ウレタン結合（－ＮＲ－ＣＯ－Ｏ－）、ウレア結合（－ＮＲ－ＣＯ－ＮＲ－）、ヘテロ環基、アリール基、無水カルボン酸基

官能基群（ａ）に含まれるアミノ基、スルホ基、リン酸基（ホスホリル基）、ヘテロ環基、アリール基は、それぞれ、特に制限されないが、後述する置換基Ｚの対応する基と同義である。ただし、アミノ基の炭素数は、０～１２がより好ましく、０～６が更に好ましく、０～２が特に好ましい。ホスホン酸基としては、特に制限されないが、例えば、炭素数０～２０のホスホン

酸基等が挙げられる。アミノ基、エーテル結合、イミノ基（－ＮＲ－）、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合等が環構造に含まれる場合、ヘテロ環に分類する。ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルファニル基は塩を形成していてもよい。

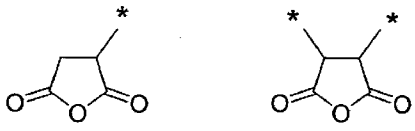
各結合中のＲは、水素原子又は置換基を示し、水素原子が好ましい。置換基としては特に制限されず、後述する置換基Ｚから選択され、アルキル基が好ましい。

[0079] 無水カルボン酸基としては、特に制限されないが、カルボン酸無水物から１つ以上の水素原子を除去してなる基（例えば下記式（２ａ）で表される基）、更には共重合可能な化合物としての重合性カルボン酸無水物が共重合してなる構成成分自体（例えば下記式（２ｂ）で表される構成成分）を包含する。カルボン酸無水物から１つ以上の水素原子を除去してなる基としては、環状カルボン酸無水物から１つ以上の水素原子を除去してなる基が好ましい。環状カルボン酸無水物から導かれる無水カルボン酸基は、ヘテロ環基にも相当するが、本発明においては無水カルボン酸基に分類する。例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の非環状カルボン酸無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水フマル酸、無水コハク酸等の環状カルボン酸無水物等が挙げられる。重合性カルボン酸無水物としては、特に制限されないが、分子内に不飽和結合を有するカルボン酸無水物が挙げられ、好ましくは重合性環状カルボン酸無水物である。具体的には、無水マレイン酸等が挙げられる。

無水カルボン酸基の一例として、下記式（２ａ）で表される基又は式（２ｂ）で表される構成成分が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。各式中、＊は結合位置を示す。

[0080]

[化2]



(2a) (2b)

[0081] 逐次重合ポリマーにおいて、エステル結合（－ＣＯ－Ｏ－）、アミド結合（－ＣＯ－ＮＲ－）、ウレタン結合（－ＮＲ－ＣＯ－Ｏ－）及びウレア結合（－ＮＲ－ＣＯ－ＮＲ－）は、ポリマーの化学構造を原料化合物に由来する構成成分で表す場合、それぞれ、－ＣＯ－基及び－Ｏ－基、－ＣＯ基及び－ＮＲ－基、－ＮＲ－ＣＯ－基及び－Ｏ－基、－ＮＲ－ＣＯ－基及び－ＮＲ－基に分割して表わされる。そのため、本発明においては、これら結合を有する構成成分としては、ポリマーの表記に関わらず、カルボン酸化合物由来の構成成分又はイソシアネート化合物由来の構成成分とし、ポリオール若しくはポリアミン化合物由来の構成成分を含めない。

また、連鎖重合ポリマーにおいて、エステル結合（カルボキシ基を形成するエステル結合を除く）又はアミド結合を有する構成成分は、連鎖重合ポリマーの主鎖、連鎖重合ポリマーに分岐鎖若しくはペンダント鎖として組み込まれている重合鎖（例えばマクロモノマーが有する重合鎖）の主鎖を構成する原子にエステル結合又はアミド結合が直接結合していない構成成分を意味し、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構成成分を包含しない。

本発明においては、アミノ基、エーテル結合、イミノ基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、ヘテロ環基及びアリール基は、ポリマーの分岐鎖中に組み込まれている態様が好ましい。

１つの構成成分が有する官能基は１種でも２種以上でもよく、２種以上有する場合は、互いに結合していてもいなくてもよい。また、１つの構成成分が有する官能基の数は特に制限されず、１個以上であればよく、１～４個とすることができる。

[0082] 官能基と主鎖とを結合する連結基としては、特に制限されないが、特に好ましい下記連結基以外は、上記式（１－１）のＲ^{2}として採りうる、炭素数４以上の炭化水素基を有する基における連結基と同義である。官能基と主鎖とを結合する連結基として、特に好ましい連結基は、－ＣＯ－Ｏ－基又は－ＣＯ－Ｎ（Ｒ^{Ｎ}）－基（Ｒ^{Ｎ}は上記の通りである。）とアルキレン基又はポリアルキレンオキシ鎖とを組み合わせてなる基である。

[0083] 上記官能基を有する構成成分は、上記官能基を有する限り特に制限されないが、例えば、上述の式（１－１）～式（１－５）のいずれかで表される構成成分に上記官能基を導入した構成成分、後述する式（Ｉ－１）若しくは式（Ｉ－２）で表わされる構成成分、後述する式（Ｉ－５）で表わされる化合物由来の構成成分、また、後述する式（Ｉ－３）若しくは式（Ｉ－４）で表わされる構成成分又は式（Ｉ－６）で表される化合物由来の構成成分に上記官能基を導入した構成成分、更には後述する（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）若しくはその他の重合性化合物（Ｍ２）、後述する式（ｂ－１）～式（ｂ－３）のいずれかで表される構成成分に上記官能基を導入した構成成分等が挙げられる。

上記官能基を有する構成成分を導く化合物としては、特に限定されないが、例えば、（メタ）アクリル酸短鎖アルキルエステル化合物（短鎖アルキルは炭素数３以下のアルキル基を意味する）に上記官能基を導入した化合物が挙げられる。

[0084] 上記官能基を有する構成成分の、ポリマー中の含有量は、特に制限されない。

逐次重合ポリマーにおいては、固体粒子の分散特性、結着性等の点で、０．０１～５０モル％であることが好ましく、０．１～５０モル％であることがより好ましく、０．３～５０モル％であることが更に好ましい。連鎖重合ポリマーにおいては、固体粒子の分散特性、結着性等の点で、０．０１～８０モル％であることが好ましく、０．０１～７０モル％であることがより好ましく、０．１～５０モル％であることが更に好ましく、０．３～５０モル

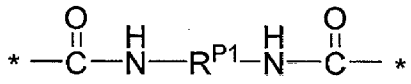
％であることが特に好ましく、３～２０モル％であることが最も好ましい。逐次重合ポリマー及び連鎖重合ポリマーにおいて、含有量の下限値は、５モル％以上又は２０モル％以上とすることもできる。

[0085] －　逐次重合ポリマー　－

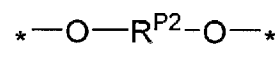
上記バインダーを形成するポリマーとしての逐次重合ポリマーは、上述の、官能基群（ａ）から選択される官能基を有する構成成分又は上述の式（１－２）～式（１－５）のいずれかで表される構成成分を有することが好ましく、更にこれら構成成分とは別の構成成分を有していてもよい。下記に示す構成成分のうち、式（Ｉ－１）又は式（Ｉ－２）で表わされる構成成分、式（Ｉ－５）で表される化合物に由来する構成成分は官能基群（ａ）から選択される官能基を有する構成成分にも相当するが、別の構成成分とともに説明する。別の構成成分としては、例えば、下記式（Ｉ－１）若しくは（Ｉ－２）で表される構成成分、更には下記式（Ｉ－３）若しくは（Ｉ－４）で表される構成成分を１種以上（好ましくは１～８種、より好ましくは１～４種）、又は下記式（Ｉ－５）で表されるカルボン酸二無水物と下記式（Ｉ－６）で表される構成成分を導くジアミン化合物とを逐次重合してなる構成成分が挙げられる。各構成成分の組み合わせは、ポリマー種に応じて適宜に選択される。構成成分の組み合わせに用いられる１種の構成成分とは、下記のいずれか１つの式で表される構成成分を意味し、下記式の一つで表される構成成分を２種含んでいても、２種の構成成分とは解釈しない。

[0086]

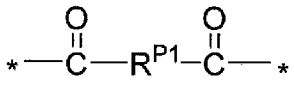
[化3]



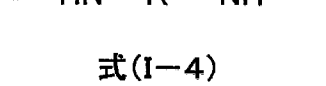
式(I－1)



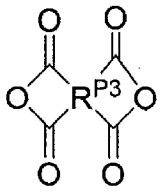
式(I－3)



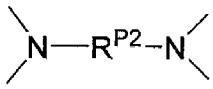
式(I－2)



式(I－4)



式(I－5)



式(I－6)

[0087] 式中、R^{P1}及びR^{P2}は、それぞれ（質量平均）分子量が２０以上２００，０００以下の分子鎖を示す。この分子鎖の分子量は、その種類等によるので一義的に決定できないが、例えば、３０以上が好ましく、５０以上がより好ましく、１００以上が更に好ましく、１５０以上が特に好ましい。上限としては、１００，０００以下が好ましく、１０，０００以下がより好ましい。分子鎖の分子量は、ポリマーの主鎖に組み込む前の原料化合物について測定する。

R^{P1}及びR^{P2}としてとりうる上記分子鎖は、特に制限されないが、炭化水素鎖、ポリアルキレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖又はポリエステル鎖が好ましく、炭化水素鎖又はポリアルキレンオキシド鎖がより好ましく、炭化水素鎖、ポリエチレンオキシド鎖又はポリプロピレンオキシド鎖が更に好ましい。

[0088] R^{P1}及びR^{P2}としてとりうる炭化水素鎖は、炭素原子及び水素原子から構成される炭化水素の鎖を意味し、より具体的には、炭素原子及び水素原子から構成される化合物の少なくとも２つの原子（例えば水素原子）又は基（例えばメチル基）が脱離した構造を意味する。ただし、本発明において、炭化

水素鎖は、例えば下記式（Ｍ２）で表される炭化水素基のように、鎖中に酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含む基を有する鎖も包含する。炭化水素鎖の末端に有し得る末端基は炭化水素鎖には含まれないものとする。この炭化水素鎖は、炭素－炭素不飽和結合を有していてもよく、脂肪族環及び／又は芳香族環の環構造を有していてもよい。すなわち、炭化水素鎖は、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選択される炭化水素で構成される炭化水素鎖であればよい。

[0089] このような炭化水素鎖としては、上記分子量を満たすものであればよく、低分子量の炭化水素基からなる鎖と、炭化水素ポリマーからなる炭化水素鎖（炭化水素ポリマー鎖ともいう。）との両炭化水素鎖を包含する。

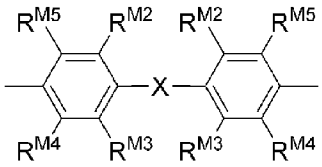
低分子量の炭化水素鎖は、通常の（非重合性の）炭化水素基からなる鎖であり、この炭化水素基としては、例えば、脂肪族若しくは芳香族の炭化水素基が挙げられ、具体的には、アルキレン基（炭素数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が更に好ましい）、アリーレン基（炭素数は６～２２が好ましく、６～１４が好ましく、６～１０がより好ましい）、又はこれらの組み合わせからなる基が好ましい。R^{P2}としてとりうる低分子量の炭化水素鎖を形成する炭化水素基としては、アルキレン基がより好ましく、炭素数２～６のアルキレン基が更に好ましく、炭素数２又は３のアルキレン基が特に好ましい。この炭化水素鎖は置換基として重合鎖（例えば（メタ）アクリルポリマー）を有していてもよい。

[0090] 脂肪族の炭化水素基としては、特に制限されず、例えば、下記式（Ｍ２）で表される芳香族の炭化水素基の水素還元体、公知の脂肪族ジイソシアネート化合物が有する部分構造（例えばイソホロンからなる基）等が挙げられる。

芳香族の炭化水素基は、例えば、後掲する各例示の構成成分が有する炭化水素基が挙げられ、アリーレン基（例えば、後述する置換基Ｚで挙げたアリール基から更に水素原子を１つ以上除去した基、具体的にはフェニレン基、トリレン基若しくはキシリレン基）又は下記式（Ｍ２）で表される炭化水素

基が好ましい。

[0091] [化4]



（M2）

[0092] 式（Ｍ２）中、Ｘは、単結合、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、－ＣＯ－又は－Ｏ－を示し、結着性の観点で、－ＣＨ$_2$－または－Ｏ－が好ましく、－ＣＨ$_2$－がより好ましい。ここで例示した上記アルキレン基及びメチル基は、置換基Ｚ、好ましくはハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）で置換されていてもよい。

Ｒ^{M2}～Ｒ^{M5}は、それぞれ、水素原子又は置換基を示し、水素原子が好ましい。Ｒ^{M2}～Ｒ^{M5}としてとりうる置換基としては、特に制限されないが、例えば、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、－ＯＲ^{M6}、－Ｎ（Ｒ^{M6}）$_2$、－ＳＲ^{M6}（Ｒ^{M6}は置換基を示し、好ましくは炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示す。）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）が挙げられる。－Ｎ（Ｒ^{M6}）$_2$としては、アルキルアミノ基（炭素数は、１～２０が好ましく、１～６がより好ましい）又はアリールアミノ基（炭素数は、６～４０が好ましく、６～２０がより好ましい）が挙げられる。

[0093] 炭化水素ポリマー鎖は、重合性の炭化水素が（少なくとも２つ）重合してなるポリマー鎖であって、上述の低分子量の炭化水素鎖よりも炭素原子数が大きい炭化水素ポリマーからなる鎖であれば特に制限されないが、好ましくは３０個以上、より好ましくは５０個以上の炭素原子から構成される炭化水素ポリマーからなる鎖である。炭化水素ポリマーを構成する炭素原子数の上限は、特に制限されず、例えば３，０００個とすることができる。この炭化水素ポリマー鎖は、主鎖が、上記炭素原子数を満たす、脂肪族炭化水素で構成される炭化水素ポリマーからなる鎖が好ましく、脂肪族飽和炭化水素若しくは脂肪族不飽和炭化水素で構成される重合体（好ましくはエラストマー）

からなる鎖であることがより好ましい。重合体としては、具体的には、主鎖に二重結合を有するジエン系重合体、及び、主鎖に二重結合を有しない非ジエン系重合体が挙げられる。ジエン系重合体としては、例えば、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－エチレン－ブタジエン共重合体、イソブチレンとイソプレンの共重合体（好ましくはブチルゴム（ＩＩＲ））、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体等が挙げられる。非ジエン系重合体としては、エチレン－プロピレン共重合体及びスチレン－エチレン－ブチレン共重合体等のオレフィン系重合体、並びに、上記ジエン系重合体の水素還元物が挙げられる。

[0094] 炭化水素鎖となる炭化水素は、その末端に反応性基を有することが好ましく、縮重合可能な末端反応性基を有することがより好ましい。縮重合又は重付加可能な末端反応性基は、縮重合又は重付加することにより、上記各式のR^{P1}又はR^{P2}に結合する基を形成する。このような末端反応性基としては、イソシネート基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基及び酸無水物等が挙げられ、中でもヒドロキシ基が好ましい。

末端反応性基を有する炭化水素ポリマーとしては、例えば、いずれも商品名で、ＮＩＳＳＯ－ＰＢシリーズ（日本曹達社製）、クレイソールシリーズ（巴工業社製）、ＰｏｌｙＶＥＳＴ－ＨＴシリーズ（エボニック社製）、ｐｏｌｙ－ｂｄシリーズ（出光興産社製）、ｐｏｌｙ－ｉｐシリーズ（出光興産社製）、ＥＰＯＬ（出光興産社製）及びポリテールシリーズ（三菱化学社製）等が好適に用いられる。

[0095] ポリアルキレンオキシド鎖（ポリアルキレンオキシ鎖）としては、公知のポリアルキレンオキシ基からなる鎖が挙げられる。ポリアルキレンオキシ鎖中のアルキレンオキシ基の炭素数は、１～１０であることが好ましく、１～６であることがより好ましく、２又は３であること（ポリエチレンオキシ鎖又はポリプロピレンオキシ鎖）が更に好ましい。ポリアルキレンオキシ鎖は、１種のアルキレンオキシ基からなる鎖でもよく、２種以上のアルキレンオキシ基からなる鎖（例えば、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から

なる鎖）でもよい。

ポリカーボネート鎖又はポリエステル鎖としては、公知のポリカーボネート又はポリエステルからなる鎖が挙げられる。

ポリアルキレンオキシ鎖、ポリカーボネート鎖又はポリエステル鎖は、それぞれ、末端にアルキル基（炭素数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましい）を有することが好ましい。

R^{P1}及びR^{P2}としてとりうるポリアルキレンオキシ鎖、ポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖の末端は、R^{P1}及びR^{P2}として上記各式で表される構成成分に組み込み可能な通常の化学構造に適宜に変更することができる。例えば、ポリアルキレンオキシ鎖は末端酸素原子が取り除かれて上記構成成分のR^{P1}又はR^{P2}として組み込まれる。

[0096] 分子鎖が含むアルキル基の内部若しくは末端に、エーテル基（－Ｏ－）、チオエーテル基（－Ｓ－）、カルボニル基（＞Ｃ＝Ｏ）、イミノ基（＞NR^N：R^Nは水素原子、炭素数１～６のアルキル基若しくは炭素数６～１０のアリール基）を有していてもよい。

上記各式において、R^{P1}及びR^{P2}は２価の分子鎖であるが、少なくとも１つの水素原子が－ＮＨ－ＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＨ－又は－Ｎ＜で置換されて、３価以上の分子鎖となっていてもよい。

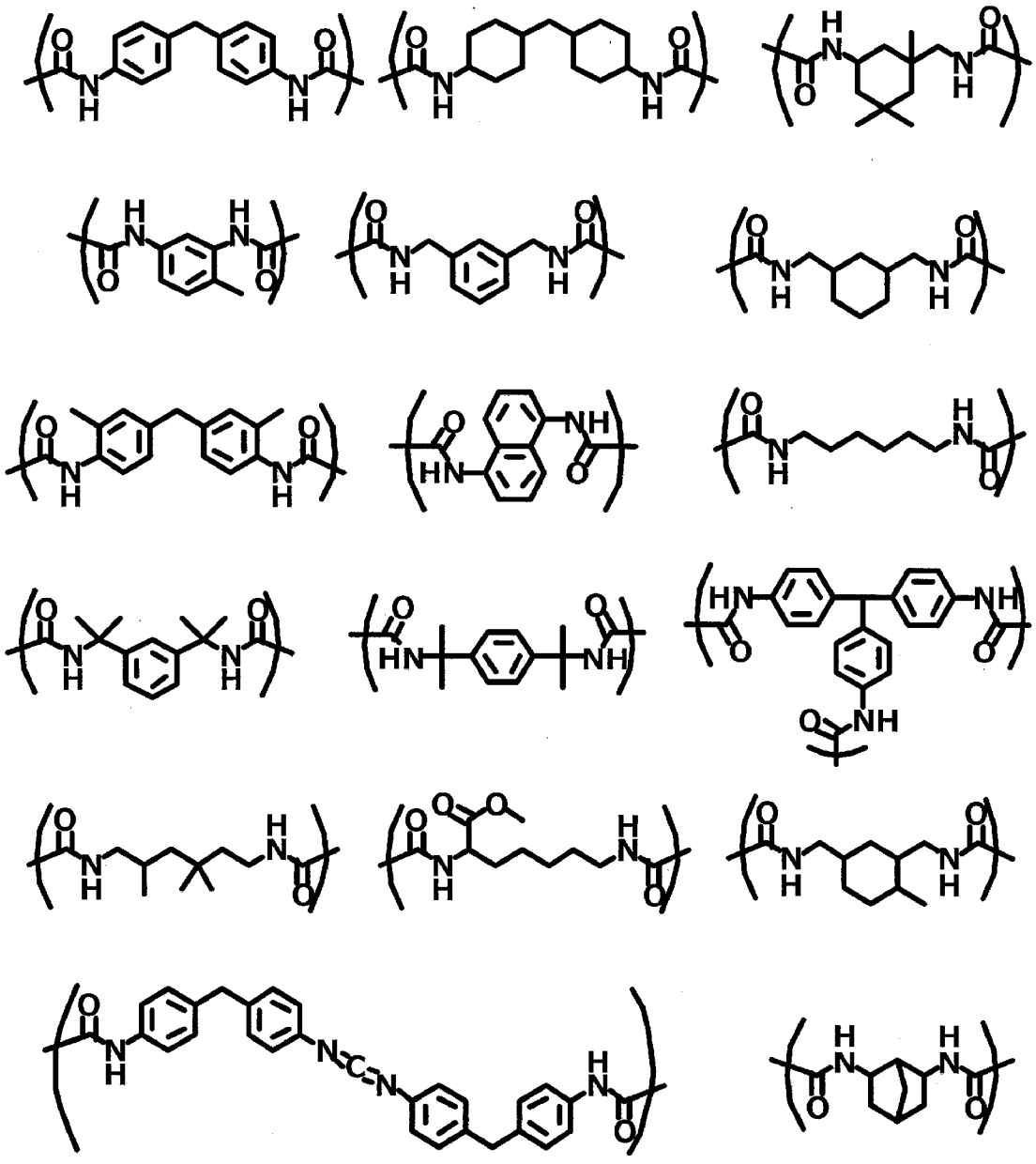
[0097] R^{P1}は、上記分子鎖の中でも、炭化水素鎖であることが好ましく、低分子量の炭化水素鎖であることがより好ましく、脂肪族若しくは芳香族の炭化水素基からなる炭化水素鎖が更に好ましく、脂肪族の炭化水素基からなる炭化水素鎖が特に好ましい。

R^{P2}は、上記分子鎖の中でも、低分子量の炭化水素鎖（より好ましくは脂肪族の炭化水素基）、又は低分子量の炭化水素鎖以外の分子鎖（より好ましくはポリアルキレンオキシド鎖）が好ましい。

[0098] 上記式（Ｉ－１）で表される構成成分の具体例を以下及び後述する例示ポリマーに示す。また、上記式（Ｉ－１）で表される構成成分を導く原料化合物（ジイソシアネート化合物）としては、例えば、国際公開第２０１８／０

２０８２７号に記載の、式（Ｍ１）で表されるジイソシアネート化合物及びその具体例、更にはポリメリック４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。なお、本発明において、式（Ｉ－１）で表される構成成分及びこれを導く原料化合物は下記具体例及び上記文献に記載のものに限定されない。

[0099] [化5]



[0100] 上記式（Ｉ－２）で表される構成成分を導く原料化合物（カルボン酸若しくはその酸クロリド等）は、特に制限されず、例えば、国際公開第２０１８

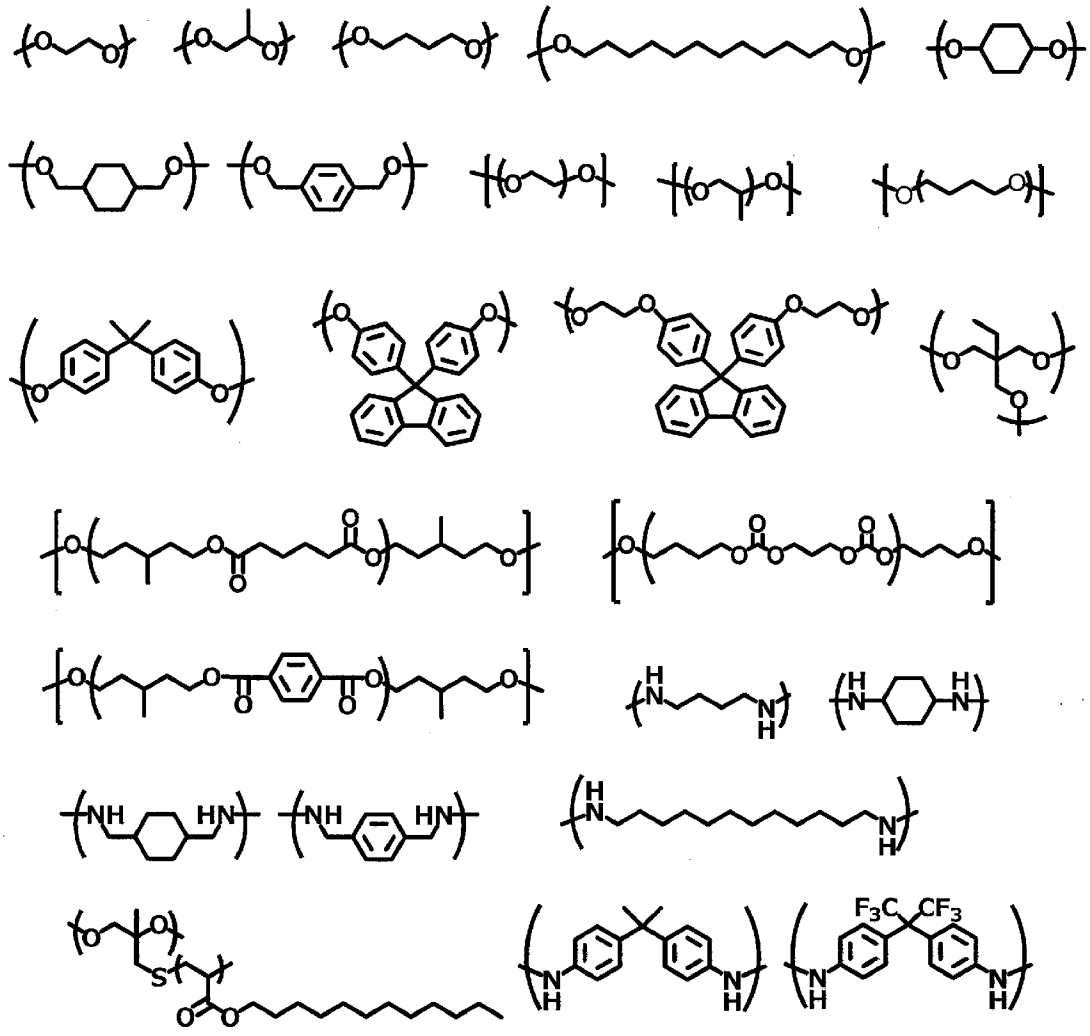
／０２０８２７号の段落［００７４］に記載の、カルボン酸又は酸クロリドの化合物及びその具体例（例えばアジピン酸若しくはそのエステル化物）が挙げられる。

[0101] 上記式（Ｉ－３）又は式（Ｉ－４）で表される構成成分の具体例を以下及び実施例に示す。また、上記式（Ｉ－３）又は式（Ｉ－４）で表される構成成分を導く原料化合物（ジオール化合物又はジアミン化合物）としては、それぞれ、特に制限されず、例えば、国際公開第２０１８／０２０８２７号に記載の各化合物及びその具体例が挙げられ、更にジヒドロキシオキサミドも挙げられる。なお、本発明において、式（Ｉ－３）又は式（Ｉ－４）で表される構成成分及びこれを導く原料化合物は下記具体例、後述する例示ポリマー及び上記文献に記載のものに限定されない。

なお、下記具体例において、構成成分中に繰り返し構造を有する場合、その繰り返し数は１以上の整数であり、上記分子鎖の分子量又は炭素原子数を満たす範囲で適宜に設定される。

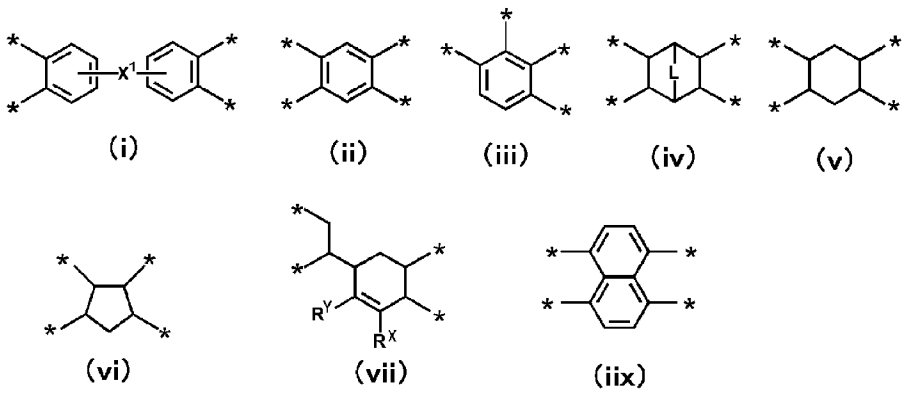
[0102]

[化6]



[0103] 式（Ｉ－５）において、R^{P3}は芳香族若しくは脂肪族の連結基（４価）を示し、下記式（ｉ）～（ｉｉｘ）のいずれかで表される連結基が好ましい。

[0104] [化7]



[0105] 式（ｉ）～（ｉｉｘ）中、X^1は単結合又は２価の連結基を示す。２価の連結基としては、炭素数１～６のアルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン）が好ましい。プロピレンとしては、１，３－ヘキサフルオロ－２，２－プロパンジイルが好ましい。Ｌは－CH_2＝CH_2－又は－CH_2－を示す。R^X及びR^Yはそれぞれ水素原子又は置換基を表す。各式において、＊は式（Ｉ－５）中のカルボニル基との結合部位を示す。R^X及びR^Yとして採りうる置換基としては、特に制限されず、後述する置換基Ｚが挙げられ、アルキル基（炭素数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が更に好ましい）又はアリール基（炭素数は６～２２が好ましく、６～１４がより好ましく、６～１０が更に好ましい）が好ましく挙げられる。

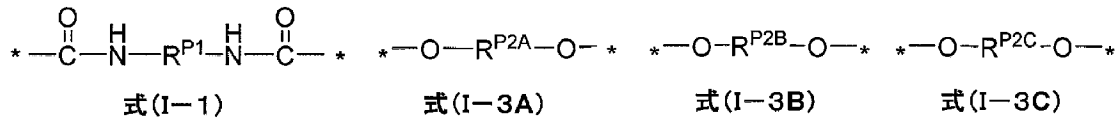
[0106] 上記式（Ｉ－５）で表されるカルボン酸二無水物、及び上記式（Ｉ－６）で表される構成成分を導く原料化合物（ジアミン化合物）は、それぞれ、特に制限されず、例えば、国際公開第２０１８／０２０８２７号及び国際公開第２０１５／０４６３１３号に記載の各化合物及びその具体例が挙げられる。

[0107] R^{P1}、R^{P2}及びR^{P3}は、それぞれ、置換基を有していてもよい。この置換基としては、特に制限されず、例えば、後述する置換基Ｚ、又は上記官能基群（ａ）に含まれる各基が挙げられ、R^{M2}として採りうる上記置換基が好適に挙げられる。

[0108] 上記バインダーを形成するポリマーが逐次重合ポリマーである場合、上述の、式（１－１）～（１－５）のいずれかで表される構成成分、好ましくは官能基群（ａ）から選択される官能基を有する構成成分（下記式（Ｉ－１）で表わされる構成成分を含む。）を有し、更に、上記式（Ｉ－３）、式（Ｉ－４）又は式（Ｉ－５）で表される構成成分を有していてもよい。式（Ｉ－３）で表される構成成分としては、下記式（Ｉ－３Ａ）～式（Ｉ－３Ｃ）の少なくとも１つで表される構成成分が挙げられる。式（Ｉ－４）で表される構成成分についても式（Ｉ－３）で表される構成成分と同様であるが、下記式（Ｉ－３Ａ）～式（Ｉ－３Ｃ）の各式において酸素原子を窒素原子に置き

換える。

[0109] [化8]



式(I－1) 式(I－3A) 式(I－3B) 式(I－3C)

式（Ｉ－１）において、R^{P1}は上述の通りである。式（Ｉ－３Ａ）において、R^{P2A}は低分子量の炭化水素基からなる鎖（好ましくは脂肪族の炭化水素基）を示す。式（Ｉ－３Ｂ）において、R^{P2B}はポリアルキレンオキシ鎖を示す。式（Ｉ－３Ｃ）において、R^{P2C}は炭化水素ポリマー鎖を示す。R^{P2A}としてとりうる低分子量の炭化水素基からなる鎖、R^{P2B}としてとりうるポリアルキレンオキシ鎖及びR^{P2C}としてとりうる炭化水素ポリマー鎖は、それぞれ、上記式（Ｉ－３）におけるR^{P2}としてとりうる脂肪族の炭化水素基、ポリアルキレンオキシ鎖及び炭化水素ポリマー鎖と同義であり、好ましいものも同じである。

[0110] 上記バインダーを形成するポリマー（逐次重合ポリマー）は、上記各式で表される構成成分以外の構成成分を有していてもよい。このような構成成分は、上記各式で表される構成成分を導く原料化合物と逐次重合可能なものであれば特に制限されない。

[0111] 上記バインダーを形成するポリマー中の上記各式（Ｉ－１）～式（Ｉ－６）で表される構成成分の（合計）含有量は、特に限定されないが、５～１００モル％であることが好ましく、５～８０モル％であることがより好ましく、１０～６０モル％であることが更に好ましい。この含有量の上限値は、上記６０モル％にかかわらず、例えば、１００モル％以下とすることもできる。

上記バインダーを形成するポリマー中の、上記各式で表される構成成分以外の構成成分の含有量は、特に限定されないが、５０モル％以下であることが好ましい。

[0112] 上記バインダーを形成するポリマーが上記式（Ｉ－１）～式（Ｉ－６）の

いずれかで表される構成成分を有する場合、その含有量は、特に制限されず、適宜に選択され、例えば、以下の範囲に設定できる。

すなわち、上記バインダーを形成するポリマー中の、式（Ｉ－１）若しくは式（Ｉ－２）で表される構成成分、又は式（Ｉ－５）で表されるカルボン酸二無水物由来の構成成分の含有量は、特に制限されないが、上述の、官能基を有する構成成分の含有量と同じであることが好ましい。

上記バインダーを形成するポリマー中の、式（Ｉ－３）、式（Ｉ－４）又は式（Ｉ－６）で表される構成成分の含有量は、特に制限されず、１０～８５モル％であることが好ましく、２０～７０モル％であることがより好ましく、３０～６０モル％であることが更に好ましい。

上記式（Ｉ－３Ａ）～式（Ｉ－３Ｃ）のいずれかで表される各構成成分の含有量は、それぞれ、上記式（Ｉ－３）で表される構成成分の含有量を考慮して適宜に設定される。例えば、上記式（Ｉ－３Ａ）で表される構成成分の含有量としては、０～８５モル％であることが好ましく、１０～３０モル％であることがより好ましい。上記式（Ｉ－３Ｂ）で表される構成成分の含有量としては、０～８５モル％であることが好ましく、１０～４５モル％であることがより好ましい。上記式（Ｉ－３Ｃ）で表される構成成分の含有量としては、０～８５モル％であることが好ましく、３０～６０モル％であることがより好ましい。

[0113] なお、上記バインダーを形成するポリマーが各式で表される構成成分を複数有する場合、各構成成分の上記含有量は合計含有量とする。

[0114] 上記バインダーを形成するポリマー（各構成成分及び原料化合物）は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、好ましくは下記置換基Ｚから選択される基が挙げられる。

[0115] 上記バインダーを形成するポリマーは、主鎖が有する結合の種類に応じて公知の方法により原料化合物を選択し、原料化合物を重付加又は縮重合等して、合成することができる。合成方法としては、例えば、国際公開第２０１８／１５１１１８号を参照できる。

官能基を組み込む方法としては、特に制限されず、例えば、官能基群（ａ）から選択される官能基を有する化合物を共重合する方法、上記官能基を有する（生じる）重合開始剤を用いる方法、高分子反応を利用する方法等が挙げられる。

[0116] 上記バインダーを形成するポリマーとしてとりうる、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリイミドの各ポリマーとしては、例えば、国際公開第２０１８／０２０８２７号及び国際公開第２０１５／０４６３１３号、更には特開２０１５－０８８４８０号公報に記載の各ポリマー等を挙げることができる。

[0117] －　置換基Ｚ　－

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）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～２０のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数２～２０のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、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、本発明においてアルキル基というときには通常シクロアルキル基を含む意味であるが、ここでは別記する。）、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）、アラルキル基（好ましくは炭素数７～２３のアラルキル基、例えば、ベンジル、フェネチル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数２～２０のヘテロ環基で、より好ましくは、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員環のヘテロ環基である。ヘテロ環基には芳香族ヘテロ環基及び脂肪族ヘテロ環基を含む。例えば、テトラヒドロピラン環基、テトラヒドロフラン環基、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、ピロリドン基等）、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）、ヘテロ環オキシ基（上記ヘテロ環基に－Ｏ－基が結合した基）、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、ドデシルオキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数６～２６のアリールオキシカルボニル基、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）、ヘテロ環オキシカルボニル基（上記ヘテロ環基に－Ｏ－ＣＯ－基が結合した基）、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（$-NH_2$）、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、アルケニルカルボニル基、アルキニルカルボニル基、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、アクリロイル、メタクリロイル、クロトノイル、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、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、ナフトイルオキシ等）、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－メトキシフェニルチオ等）、ヘテロ環チオ基（上記ヘテロ環基に－Ｓ－基が結合した基）、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）、アルコキシシリル基（好ましくは炭素数１～２０のアルコキシシリル基、例えば、モノメトキシシリル、ジメトキシシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等）、アリールオキシシリル基（好ましくは炭素数６～４２のアリールオキシシリル基、例えば、トリフェニルオキシシリル等）、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）$_2$）、ホスホン酸基（好ましくは炭素数０～２０のホスホン酸基、例えば、－ＰＯ（ＯR^P）$_2$）、スルホ基（スルホン酸基）、カルボキシ基、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。R^Pは、水素原子又は置換基（好ましくは置換基Ｚから選択され

る基）である。

また、これらの置換基Ｚで挙げた各基は、上記置換基Ｚが更に置換していてもよい。

上記アルキル基、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い。

[0118] －　連鎖重合ポリマー　－

上記バインダーを形成するポリマーとしての連鎖重合ポリマーについて説明する。

連鎖重合ポリマーは、上述の、官能基群（ａ）から選択される官能基を有する構成成分又は上述の式（１－１）で表される構成成分を有することが好ましく、上記官能基を有する構成成分及び式（１－１）で表される構成成分を有することがより好ましく、更にこれら構成成分とは別の構成成分を有していてもよい。連鎖重合ポリマーは、官能基群（ａ）から選択される官能基を有する構成成分又は上述の式（１－１）で表される構成成分を有さず、別の構成成分からなるポリマーであってもよい。

[0119] 含フッ素ポリマーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリビニリデンジフルオリド（ＰＶｄＦ）、ポリビニリデンジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ）、ポリビニリデンジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの共重合体（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ－ＴＦＥ）が挙げられる。ＰＶｄＦ－ＨＦＰにおいて、ＰＶｄＦとＨＦＰとの共重合比［ＰＶｄＦ：ＨＦＰ］（質量比）は、特に限定されないが、９：１～５：５が好ましく、９：１～７：３が密着性の観点からより好ましい。ＰＶｄＦ－ＨＦＰ－ＴＦＥにおいて、ＰＶｄＦとＨＦＰとＴＦＥとの共重合比［ＰＶｄＦ：ＨＦＰ：ＴＦＥ］（質量比）は、特に限定されないが、２０～６０：１０～４０：５～３０であることが好ましく、２５～５０：１０～３５：１０～２５であることが更に好ましい。

[0120] 炭化水素ポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリスチレンブタジエン共重合体、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリブチレン、アクリロニトリルブタジエン共重合体、又はこれらの水添（水素化）ポリマーが挙げられる。スチレン系熱可塑性エラストマー又はその水素化物としては、特に制限されないが、例えば、スチレン－エチレン－ブチレン－スチレンブロック共重合体（ＳＥＢＳ）、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体（ＳＩＳ）、水素化ＳＩＳ、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）、水素化ＳＢＳ、スチレン－エチレン－エチレン－プロピレン－スチレンブロック共重合体（ＳＥＥＰＳ）、スチレン－エチレン－プロピレン－スチレンブロック共重合体（ＳＥＰＳ）、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、水素化スチレン－ブタジエンゴム（ＨＳＢＲ）、更にはＳＥＢＳ等の上記各ブロック共重合体に対応するランダム共重合体等が挙げられる。本発明において、炭化水素ポリマーは、主鎖に結合する不飽和基（例えば１，２－ブタジエン構成成分）を有しないものが化学架橋の形成を抑制できる点で好ましい。

[0121] ビニルポリマーとしては、（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）以外のビニルモノマーを例えば５０モル％以上含有するポリマーが挙げられる。ビニルモノマーとしては、後述するビニル化合物等が挙げられる。ビニルポリマーとしては、具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリ酢酸ビニル、又はこれらを含む共重合体等が挙げられる。

このビニルポリマーは、ビニルモノマー由来の構成成分以外に、後述する（メタ）アクリルポリマーを形成する（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）由来の構成成分を有することも好ましい。ビニルモノマー由来の構成成分の含有量は、（メタ）アクリルポリマーにおける（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）由来の構成成分の含有量と同じであることが好ましい。（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）由来の構成成分の含有量は、ポリマー中、５０モル％未満であれば特に制限されないが、０～３０モル％であることが好ましい。

[0122] （メタ）アクリルポリマーとしては、別の構成成分として、（メタ）アクリル酸化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物及び（メタ）アクリルニトリル化合物から選択される少なくとも１種の（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）を共重合して得られるポリマーが好ましい。また、（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）とその他の重合性化合物（Ｍ２）との共重合体からなる（メタ）アクリルポリマーも好ましい。更に、別の構成成分として、マクロモノマーに由来する構成成分を有する（メタ）アクリルポリマーも好ましい。マクロモノマーとしては、（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）と共重合可能なモノマーであれば、特に限定されないが、上述の連鎖重合ポリマーの重合鎖を有する（メタ）アクリル化合物が挙げられる。重合鎖としてとりうる連鎖重合ポリマーとしては、（メタ）アクリルポリマーが好ましい。マクロモノマーの数平均分子量は、特に制限されないが、５００～１００，０００が好ましく、２，０００～２０，０００がより好ましい。

その他の重合性化合物（Ｍ２）としては、特に制限されず、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物、ビニルカルバゾール化合物、アリル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、イタコン酸ジアルキル化合物、不飽和カルボン酸無水物等のビニル化合物、及びこれらのフッ素化物が挙げられる。ビニル化合物としては、例えば、特開２０１５－８８４８６号公報に記載の「ビニル系モノマー」が挙げられる。

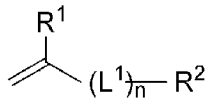
（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）及びその他の重合性化合物（Ｍ２）は置換基を有していてもよい。置換基としては、上述の官能基群（ａ）に含まれる官能基以外の基であれば特に制限されず、好ましくは上記置換基Ｚから選択される基が挙げられる。

（メタ）アクリルポリマー中におけるマクロモノマーに由来する構成成分の含有量は、特に制限されないが、例えば１０モル％以下とすることができる。（メタ）アクリルポリマー中におけるその他の重合性化合物（Ｍ２）に由来する構成成分の含有量は、特に制限されないが、例えば５０モル％以下

とすることができる。

[0123] （メタ）アクリルポリマー及びビニルポリマーの構成成分を導く（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）及びビニル化合物（Ｍ２）としては、下記式（ｂ－１）で表される化合物が好ましい。この化合物は、上述の官能基群（ａ）に含まれる官能基を有する構成成分及び上記式（１－１）で表される構成成分を導く化合物とは異なる。

[0124] [化9]



（ｂ－１）

[0125] 式中、Ｒ[1]は水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、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。

[0126] Ｒ[2]は、水素原子又は置換基を示す。Ｒ[2]として採りうる置換基は、特に限定されないが、アルキル基（分岐鎖でもよいが直鎖が好ましい）、アルケニル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２又は３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）、シアノ基が挙げられる。

アルキル基は、１～３の炭素数を有することが好ましい。アルキル基は、例えば上述の置換基Ｚのうち上記官能基群（ａ）に包含される官能基以外の基を有していてもよい。

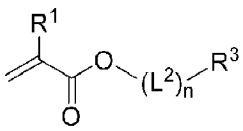
[0127] Ｌ[1]は、連結基であり、特に限定されないが、例えば、炭素数１～６（好ましくは１～３）のアルキレン基、炭素数２～６（好ましくは２～３）のアル

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}－：Ｒ^{N}は上述の通り。）、カルボニル基、リン酸連結基（－Ｏ－Ｐ（ＯＨ）（Ｏ）－Ｏ－）、ホスホン酸連結基（－Ｐ（ＯＨ）（Ｏ）－Ｏ－）、又はそれらの組み合わせに係る基等が挙げられ、－ＣＯ－Ｏ－基、－ＣＯ－Ｎ（Ｒ^{N}）－基（Ｒ^{N}は上述の通り。）が好ましい。上記連結基は任意の置換基を有していてもよい。連結基を構成する原子の数及び連結原子数は後述する通りである。任意の置換基としては、上記置換基Ｚ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。

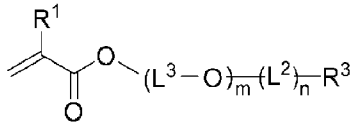
[0128] ｎは０又は１であり、１が好ましい。ただし、－（Ｌ^{1}）$_{n}$－Ｒ^{2}が１種の置換基（例えばアルキル基）を示す場合、ｎを０とし、Ｒ^{2}を置換基（アルキル基）とする。

[0129] 上記（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）としては、下記式（ｂ－２）又は（ｂ－３）で表される化合物も好ましく挙げられる。これらの化合物は、上述の官能基群（ａ）に含まれる官能基を有する構成成分及び上記式（１－１）で表される構成成分を導く化合物とは異なる。

[0130] [化10]



(b－2)



(b－3)

[0131] Ｒ^{1}、ｎは上記式（ｂ－１）と同義である。

Ｒ^{3}は、Ｒ^{2}と同義である。

Ｌ^{2}は、連結基であり、上記Ｌ^{1}と同義である。

Ｌ^{3}は、連結基であり、上記Ｌ^{1}と同義であるが、炭素数１～６（好ましくは１～３）のアルキレン基が好ましい。

ｍは１～２００の整数であり、１～１００の整数であることが好ましく、１～５０の整数であることがより好ましい。

[0132] 上記式（ｂ－１）～（ｂ－３）において、重合性基を形成する炭素原子で

あってＲ[1]が結合していない炭素原子は無置換炭素原子（$H_2C=$）として表しているが、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、Ｒ[1]としてとりうる上記基が挙げられる。

また、式（ｂ－１）～（ｂ－３）において、アルキル基、アリール基、アルキレン基、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、本発明の効果を損なわない範囲で置換基を有していてもよい。置換基としては、官能基群（ａ）から選択される官能基以外の置換基であればよく、例えば後述する置換基Ｚから選択される基が挙げられ、具体的にはハロゲン原子等が挙げられる。

[0133] （メタ）アクリルポリマーは、好ましくは、上述の、官能基群（ａ）から選択される官能基を有する構成成分又は上述の式（１－１）で表される構成成分を有し、（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）由来の構成成分、ビニル化合物（Ｍ２）由来の構成成分、これらの構成成分を導く化合物と共重合可能な他の構成成分を有することができる。上述の式（１－１）で表される構成成分と、（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）の中でも、官能基群（ａ）から選択される官能基を有する構成成分とを有することが、分散安定性及び結着性の点で、好ましい。

[0134] 連鎖重合ポリマー（各構成成分及び原料化合物）は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されず、好ましくは上述の置換基Ｚから選択される基が挙げられ、上述の官能基群（ａ）に含まれる官能基以外の基が好ましい。

[0135] （メタ）アクリルポリマーにおける構成成分の含有量は、特に制限されず、適宜に選択され、例えば、以下の範囲に設定できる。上述の式（１－１）で表される構成成分及び官能基群（ａ）から選択される官能基を有する構成成分の含有量は上述の通りである。

（メタ）アクリル化合物（Ｍ１）に由来する構成成分の、（メタ）アクリルポリマー中の含有量は、特に限定されず、１００モル％とすることもできるが、１～９０モル％であることが好ましく、１０～８０モル％であること

がより好ましく、２０～７０モル％であることが特に好ましい。

ビニル化合物（Ｍ２）に由来する構成成分の、（メタ）アクリルポリマー中の含有量は、特に限定されないが、１～５０モル％であることが好ましく、１０～５０モル％であることがより好ましく、２０～５０モル％であることが更に好ましく、２３～３５モル％であることが更に好ましい。

[0136] 連鎖重合ポリマー（各構成成分及び原料化合物）は、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述の官能基群（ａ）に含まれる官能基以外の基であれば特に制限されず、好ましくは上記置換基Ｚから選択される基が挙げられる。

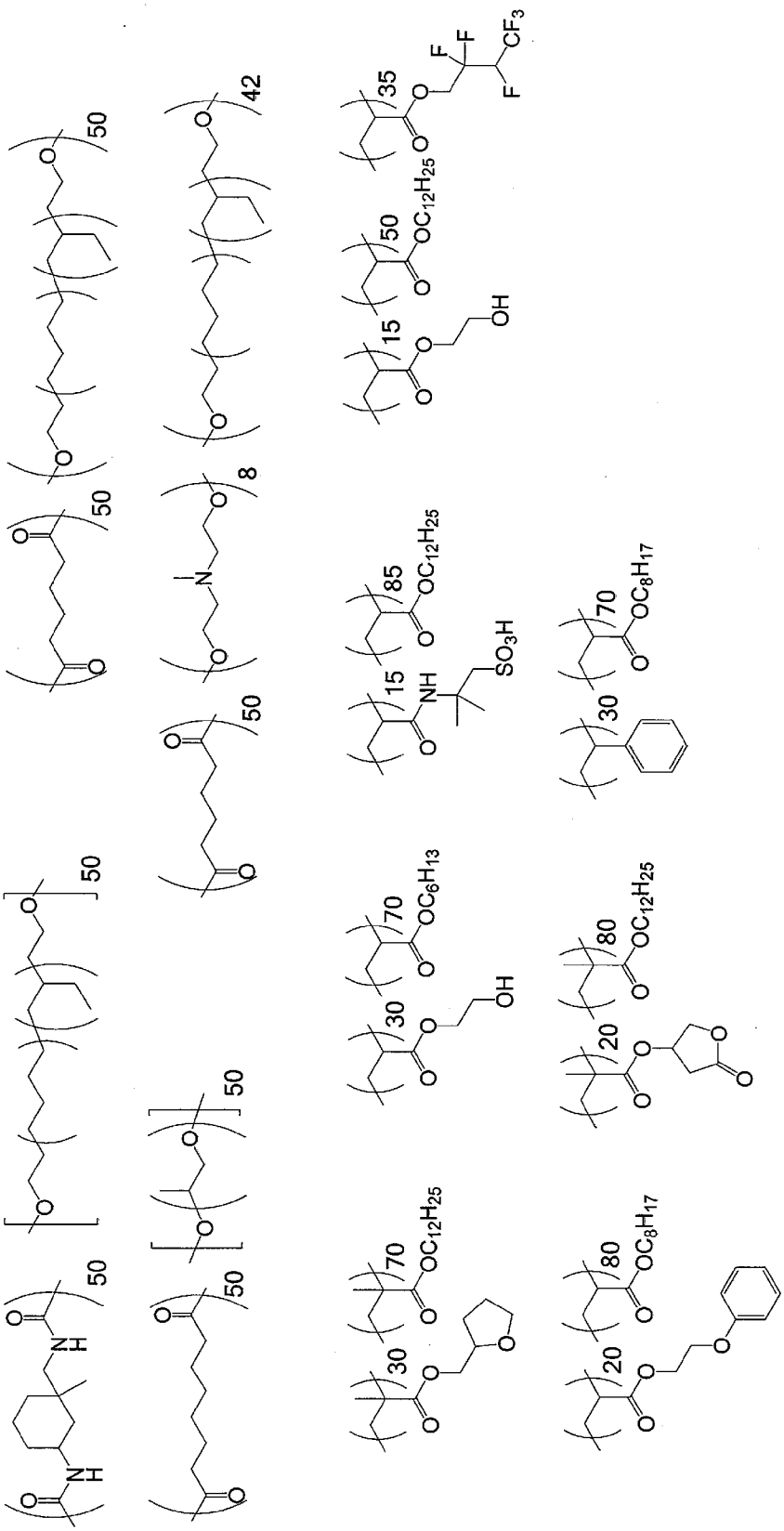
[0137] 連鎖重合ポリマーは、公知の方法により、原料化合物を選択し、原料化合物を重合して、合成することができる。

官能基を組み込む方法としては、特に制限されず、例えば、官能基群（ａ）から選択される官能基を有する化合物を共重合する方法、上記官能基を有する（生じる）重合開始剤若しくは連鎖移動剤を用いる方法、高分子反応を利用する方法、二重結合（例えば、フッ素ポリマーであれば、ＶＤＦ構成成分の脱フッ化水素反応等により形成する）へのエン反応、エン－チオール反応、又は銅触媒を用いたＡＴＲＰ（Ａｔｏｍ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ　Ｒａｄｉｃａｌ　Ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ）重合法等が挙げられる。他にも、ポリマーの主鎖、側鎖若しくは末端に存在する官能基を反応点として官能基を導入することもできる。例えば、官能基を有する化合物を用いて、ポリマー鎖中のカルボン酸無水物基との各種反応等により、官能基群（ａ）から選択される官能基を導入することができる。

[0138] ポリマーバインダーを形成するポリマーの具体例としては、実施例で合成したもの以外にも下記に示すものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。各具体例中、構成成分の右下に付した数字はポリマー中の含有量を示し、その単位はモル％である。

[0139]

[化11]



[0140] ポリマーバインダーは、適宜のポリマーを選択でき、例えば、連鎖重合ポ

リマーが好ましく、炭化水素ポリマー又は（メタ）アクリルポリマーがより好ましい。

[0141]（ポリマーバインダー、又はこのバインダーを形成するポリマーの物性若しくは特性等）

活物質層前駆体層が含有するポリマーバインダーの真密度（ｇ／ｃｍ^3）は、特に制限されず、適宜に設定される。充填率を上記範囲に設定しやすい点で、ポリマーバインダーの真密度は、０．５～２．５ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、０．８～２．２ｇ／ｃｍ^{3}であることがより好ましい。ポリマーバインダーの真密度は上述のガス置換法により測定した値とする。なお、ポリマーバインダーの真体積（ｃｍ^3）は、特に制限されず、適宜に設定される。

[0142] ポリマーバインダーは、後述する分散媒に溶解するもの（溶解性バインダーともいう。）でも、溶解せずに粒子状で存在するもの（粒子状バインダーともいう。）でもよい。本発明においては、溶解性バインダーが好ましく、溶解性バインダーは、その含有量、溶解度、分散媒の含有量等にもよるが、通常、後述する電極組成物中において分散媒に溶解した状態で存在する。ここで、ポリマーバインダーが分散媒に溶解するとは、例えば、溶解度測定において溶解度が１０質量％以上であることをいう。一方、ポリマーバインダーが分散媒に溶解していない（不溶性）とは、溶解度測定において溶解度が１０質量％未満であることをいう。粒子状バインダーの粒子径は、特に制限されないが、例えば、０．０１～１０μｍが好ましく、０．０５～０．５μｍがより好ましい。バインダー粒子の粒子径は、無機固体電解質の粒子径と同様の方法で測定した値とする。

溶解度の測定方法は次の通りである。

測定対象とするポリマーバインダーをガラス瓶内に規定量秤量し、そこへ電極組成物が含有する分散媒と同じ分散媒１００ｇを添加し、２５℃の温度下、ミックスローター上において８０ｒｐｍの回転速度で２４時間攪拌する。こうして得られた２４時間攪拌後の混合液の透過率を以下条件により測定する。この試験（透過率測定）についてポリマーバインダーの溶解量（上記

規定量）を変更して行い、透過率が９９．８％となる上限濃度Ｘ（質量％）をポリマーバインダーの上記分散媒に対する溶解度とする。

＜透過率測定条件＞

動的光散乱（ＤＬＳ）測定

装置：大塚電子製ＤＬＳ測定装置　ＤＬＳ－８０００

レーザ波長、出力：４８８ｎｍ／１００ｍＷ

サンプルセル：ＮＭＲ管

[0143] ポリマーバインダーを形成するポリマーの質量平均分子量は、特に制限されないが、例えば、１５，０００以上が好ましく、３０，０００以上がより好ましく、５０，０００以上が更に好ましい。上限としては、５，０００，０００以下が実質的であるが、４，０００，０００以下が好ましく、３，０００，０００以下がより好ましく、７００，０００以下が更に好ましく、５００，０００以下が特に好ましく、２００，０００以下が最も好ましい。

なお、ポリマーの質量平均分子量は、重合開始剤等の種類、含有量、重合時間、重合温度等を変更することにより、適宜に調整できる。

[0144] －　分子量の測定　－

本発明において、ポリマー、ポリマー鎖、重合鎖及びマクロモノマーの分子量については、特に断らない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）による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いう。その測定法としては、基本として、下記条件１又は条件２（優先）に設定した方法が挙げられる。ただし、ポリマー、ポリマー鎖又はマクロモノマーの種類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（商品名、東ソー社製）を２本つなげる

キャリア：１０ｍＭＬｉＢｒ／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）

カラム：ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺＭ－Ｈ、ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ４０００、ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ２０００（いずれも商品名、東ソー社製）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

[0145] ポリマーの水分濃度は、１００ｐｐｍ（質量基準）以下が好ましい。また、ポリマーバインダーは、ポリマーを晶析させて乾燥させたものでもよく、ポリマー溶液をそのまま用いてもよい。

ポリマーバインダーを形成するポリマーは、非晶質であることが好ましい。本発明において、ポリマーが「非晶質」であるとは、典型的には、ガラス転移温度で測定したときに結晶融解に起因する吸熱ピークが見られないことをいう。

ポリマーバインダーを形成するポリマーは、非架橋ポリマーであっても架橋ポリマーであってもよい。また、加熱又は電圧の印加によってポリマーの架橋が進行する場合には、上記分子量より大きな分子量となっていてもよい。好ましくは、全固体二次電池の使用開始時にポリマーが上記範囲の質量平均分子量であることである。

[0146] 活物質層前駆体層におけるポリマーバインダーの含有量は、３質量％以下である。これにより、固体粒子の密着及び結着を維持しながら全固体二次電池の低抵抗化を実現でき、搬送性にも優れる。ポリマーバインダーの含有量は、搬送性と電池特性とをより高い水準で両立できる点で、０．５～２．５量

％であることが好ましく、０．７～２．０質量％であることがより好ましく、０．８～１．５質量％であることが更に好ましい。

[0147] 本発明において、活物質層前駆体層１００質量％中の、ポリマーバインダーの総質量に対する、無機固体電解質と活物質の合計質量の質量比［（無機固体電解質の質量＋活物質の質量）／（ポリマーバインダーの総質量）］は、１，０００～１の範囲が好ましい。この比率は更に５００～２がより好ましく、１００～１０が更に好ましい。

[0148] ＜導電助剤＞

活物質層前駆体層は、導電助剤を含有していることが好ましい。

導電助剤としては、特に制限はなく、一般的な導電助剤として知られているもの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、金属繊維でもよく、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。

本発明において、活物質と導電助剤とを併用する場合、上記の導電助剤のうち、電池を充放電した際に周期律表第１族若しくは第２族に属する金属のイオン（好ましくはＬｉイオン）の挿入と放出が起きず、活物質として機能しないものを導電助剤とする。したがって、導電助剤の中でも、電池を充放電した際に活物質層中において活物質として機能しうるものは、導電助剤ではなく活物質に分類する。電池を充放電した際に活物質として機能するか否かは、一義的ではなく、活物質との組み合わせにより決定される。

[0149] 活物質層前駆体層が含有する導電助剤は、電極組成物中において粒子状であることが好ましい。粒子の形状は、特に制限されず、偏平状、無定形等であってもよいが、球状若しくは顆粒状が好ましい。導電助剤が粒子状である

場合、導電助剤の粒子径（体積平均粒子径）は、特に制限されないが、例えば、０．０２～１．０μｍが好ましく、０．０３～０．５μｍがより好ましい。導電助剤の粒子径は、上記無機固体電解質の粒子径と同様にして調整でき、その測定法方法も無機固体電解質の粒子径と同様にして測定できる。

[0150] 活物質層前駆体層が含有する導電助剤の真密度（ｇ／ｃｍ^3）は、特に制限されず、適宜に設定される。充填率を上記範囲に設定しやすい点で、導電助剤の真密度は、１～３ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、１．５～２．ｇ／ｃｍ^{3}であることがより好ましい。導電助剤の真密度は上述のガス置換法により測定した値とする。なお、導電助剤の真体積（ｃｍ^3）は、特に制限されず、適宜に設定される。

[0151] 活物質層前駆体層が含有する導電助剤は１種でも２種以上でもよい。

導電助剤の、活物質層前駆体層中における含有量は、特に制限されず、適宜に決定される。例えば、活物質層前駆体層中において、１０質量％以下が好ましく、１．０～５．０質量％がより好ましい。

[0152] ＜リチウム塩＞

活物質層前駆体層は、リチウム塩（支持電解質）を含有することもできる。リチウム塩としては、通常この種の製品に用いられるリチウム塩が好ましく、特に制限はなく、例えば、特開２０１５－０８８４８６の段落００８２～００８５記載のリチウム塩が好ましい。活物質層前駆体層がリチウム塩を含む場合、リチウム塩の含有量は、無機固体電解質１００質量部に対して、０．１質量部以上が好ましく、５質量部以上がより好ましい。上限としては、５０質量部以下が好ましく、２０質量部以下がより好ましい。

[0153] ＜分散剤＞

活物質層前駆体層は、上述のポリマーバインダーが分散剤としても機能するため、ポリマーバインダー以外の分散剤を含有していなくてもよい。活物質層前駆体層がポリマーバインダー以外の分散剤を含有する場合、分散剤としては、全固体二次電池に通常使用されるものを適宜選定して用いることができる。一般的には粒子吸着と立体反発及び／又は静電反発を意図した化合

物が好適に使用される。

[0154] ＜他の添加剤＞

活物質層前駆体層は、上記各成分以外の他の成分として、適宜に、イオン液体、増粘剤、架橋剤（ラジカル重合、縮合重合又は開環重合により架橋反応するもの等）、重合開始剤（酸又はラジカルを熱又は光によって発生させるものなど）、消泡剤、レベリング剤、脱水剤、酸化防止剤等を含有することができる。イオン液体は、イオン伝導度をより向上させるため含有されるものであり、公知のものを特に制限されることなく用いることができる。また、上述のポリマーバインダーを形成するポリマー以外のポリマー、通常用いられる結着剤等を含有していてもよい。

[0155] ［電極シート］

電極シート（全固体二次電池用電極シートということもある。）は、本発明の電極用シートの活物質層前駆体層をプレスして作製されるシートであって、全固体二次電池の活物質層、又は集電体と活物質層との積層体を製造する材料シートとして好適に用いられる。そのため、電極シートはその用途に応じて種々の態様を含む。例えば、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。電極シートは、通常、基材（集電体）及び活物質層を有するシートであるが、基材（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、基材（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。また、電極シートは、上記各層以外に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）、コート層等が挙げられる。

本発明において、電極シートを構成する各層は、単層構造であっても複層構造であってもよい。電極シートは、長尺シートであっても枚葉シートであってもよい。

[0156] 電極シートにおいて、活物質層前駆体層がプレスして形成される活物質層は、特に制限されないが、全固体二次電池の活物質層に通常要求される６０

％以上の充填率を有する。活物質層の充填率は、電池特性（抵抗上昇抑制）の点で、７０％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることが更に好ましい。充填率の上限は、１００％が理想的であるが、実際には９７％以下とすることもできる。活物質層の充填率は活物質層前駆体層の充填率と同様にして算出された値とする。

活物質層の膜密度は、特に限定されず、活物質層前駆体層の充填率、プレスによる圧縮率等に応じて適宜に決定され、例えば、１．５～４．６ｇ／ｃｍ^{3}とすることができ、３．０～４．０ｇ／ｃｍ^{3}とすることが好ましく、３．５～４．０ｇ／ｃｍ^{3}とすることがより好ましい。電極シートが正極用シートである場合、正極活物質層の膜密度は、２．５～４．６ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、電極シートが負極用シートである場合、負極活物質層の膜密度は、１．２～２．２ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましい。

[0157] 電極シートが有する活物質層の少なくとも１つ、例えば正極活物質層は、本発明の電極用シートの活物質層前駆体層で形成されることが好ましい。

本発明の電極用シートの活物質層前駆体層で形成された活物質層中の各成分の含有量は、特に限定されないが、好ましくは、活物質層前駆体層における各成分の含有量と同義である。電極シートを構成する各層の層厚は、適宜に決定され、後述する全固体二次電池において説明する各層の層厚と同じである。

なお、固体電解質層、又は活物質層前駆体層で形成されない活物質層は、通常の構成層形成材料で形成される。

[0158] 電極シートは、少なくとも１つの活物質層が本発明の電極用シートで形成されており、全固体二次電池の活物質層として用いることにより、低抵抗で優れた電池特性を示す全固体二次電池を、工業的製造方法においても、製造できる。特に活物質層前駆体層を集電体上で形成した電極用シートを用いると、活物質層前駆体層と集電体とが強固な結着性を示して電池特性の更なる向上を実現できるうえ、集電体及び活物質層からなる電極を一度に形成でき、生産性が向上する。このように、本発明の電極用シートは、全固体二次電

池の活物質層、好ましくは電極を形成する（活物質層又は電極として組み込まれる）シート状部材として好適に用いられる。

[0159] ［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。本発明の全固体二次電池は、正極活物質層及び負極活物質層の間に固体電解質層を有するものであれば、それ以外の構成は特に限定されず、例えば全固体二次電池に関する公知の構成を採用できる。好ましい全固体二次電池において、正極活物質層は固体電解質層と反対側の表面に正極集電体が積層されて正極を構成し、負極活物質層は固体電解質層と反対側の表面に負極集電体が積層されて負極を構成している。本発明において、全固体二次電池を構成する各構成層（集電体等を含む。）は単層構造であっても複層構造であってもよい。

[0160] 本発明の全固体二次電池は、後述する全固体二次電池の製造方法により製造された全固体二次電池であることが好ましい。例えば、本発明の全固体二次電池は、正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも一方、好ましくは正極活物質層が、本発明の電極用シートにおける活物質層前駆体層を６０％以上の充填率に圧縮（プレス）した活物質層（本発明の電極用シートをプレスして作製した電極シート）で構成（形成）されていることが好ましい。本発明においては、負極活物質層及び正極活物質層がともに本発明の電極用シートを圧縮した活物質層で構成されていることも好ましい態様の１つである。また、負極（負極集電体と負極集電体との積層体）及び正極（正極集電体と正極集電体との積層体）については、いずれか一方、好ましくは正極が本発明の電極用シートの活物質層前駆体層を圧縮した活物質層で形成されていることが好ましく、両方が本発明の電極用シートの活物質層前駆体層を圧縮した活物質層で形成されていることも好ましい態様の１つである。本発明において、全固体二次電池の活物質層を本発明の電極用シートの活物質層前駆体層を圧縮した活物質層で構成するとは、活物質層のみを活物質層前駆体層を

圧縮した活物質層（ただし、電極シートが活物質層以外の層を有する場合はこの層を除去したシート）で構成する態様に加えて、活物質層と固体電解質層との積層体を、活物質層前駆体層を圧縮した活物質層と固体電解質層とを積層して構成する態様を包含する。本発明の電極用シートの活物質層前駆体層を圧縮して形成された活物質層は、好ましくは、含有する成分種及びその含有量について、活物質層前駆体層における成分種及びその含有量と同じである。

なお、活物質層が本発明の電極用シートの活物質層前駆体層を圧縮した活物質層で構成されない場合、この活物質層は公知の材料を用いて作製することができる。

本発明において、全固体二次電池を構成する各構成層（集電体等を含む。）は単層構造であっても複層構造であってもよい。

[0161] ＜正極活物質層及び負極活物質層＞

負極活物質層及び正極活物質層度は、上記電極シートの活物質層と同義である。

負極活物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、１０～１，０００μｍが好ましく、２０μｍ以上５００μｍ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、５０μｍ以上５００μｍ未満であることが更に好ましく、５０μｍ以上２５０μｍ以下であることが特に好ましい。

本発明において、活物質層を本発明の電極用シートの活物質層前駆体層を圧縮した活物質層で構成すると、低抵抗の全固体二次電池を、工業的製造方法においても、製造することができる。

[0162] ＜固体電解質層＞

固体電解質層は、全固体二次電池の固体電解質層を形成可能な公知の材料を用いて形成される。その厚さは、特に制限されないが、１０～１，０００μｍが好ましく、２０μｍ以上５００μｍ未満がより好ましい。

[0163] ＜集電体＞

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ることが好ましい。このような正極集電体及び負極集電体として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。

[0164] 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、１～５００μｍ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。

[0165] ＜その他の構成＞

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、機能性の層若しくは部材等を適宜介在若しくは配設してもよい。

[0166] ＜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気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。

[0167] 以下に、図２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。

[0168] 図２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、負極に蓄積されたリチウムイオン（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。

[0169] 図２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（コイン型）全固体二次電池と称して呼び分けることもある。

[0170] （正極活物質層及び負極活物質層）

全固体二次電池１０においては、正極活物質層及び負極活物質層のいずれも本発明の電極用シートの活物質層前駆体層を圧縮した活物質層で構成されている。好ましくは、正極活物質層と正極集電体とを積層した正極、及び負極活物質層と負極集電体とを積層した負極が基材として集電体を適用した本

発明の電極用シートの活物質層前駆体層を圧縮した活物質層で構成されている。

正極活物質層は、上記電極シートの正極活物質層と同義であり、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、正極活物質と、ポリマーバインダーと、本発明の効果を損なわない範囲で上述の任意の成分等とを含有する。

負極活物質層は、上記電極シートの負極活物質層と同義であり、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、負極活物質と、ポリマーバインダーと、本発明の効果を損なわない範囲で上述の任意の成分等とを含有する。なお、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、１～５００μｍとすることができる。

[0171]（固体電解質層）

固体電解質層は、従来の全固体二次電池に適用されるものを特に制限されることなく用いることができる。この固体電解質層としては、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無機固体電解質と、適宜に上述の任意の成分等とを含有し、通常、活物質を含有しない。

[0172] 正極活物質層４、固体電解質層３及び負極活物質層２が含有する各成分、特に無機固体電解質、導電助剤及びポリマーバインダーは、それぞれ、互いに同種であっても異種であってもよい。

[0173]（集電体）

正極集電体５及び負極集電体１は、それぞれ、上記した通りである。

[0174]＜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（電気自動車等）、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。

[0175] ［電極用シートの製造方法］

本発明の電極用シートの製造方法は、ポリマーバインダーの含有量と活物質層前駆体層の充填率を上記範囲に設定して活物質層前駆体層を形成できる方法であれば、特に制限されない。好ましくは、無機固体電解質と活物質とポリマーバインダーと分散媒とを含有する電極組成物を基材上に塗布、乾燥して活物質層前駆体層を形成するに際して、ポリマーバインダーの固形分含有量を３質量％以下に設定して電極組成物を調製する工程と、活物質層前駆体層の充填率を３５～５０％に設定する工程（操作）を行う方法（以下、本発明の電極用シート製造方法ということがある。）が挙げられる。なお、本発明において、電極組成物の塗布乾燥により形成される活物質層前駆体層が３５～５０％の充填率となる場合、本発明の電極用シート製造方法は、活物質層前駆体層を形成するに際して、ポリマーバインダーの固形分含有量を３質量％以下に設定して電極組成物を調製する工程を有していればよい。本発明の電極用シートは、搬送性に優れるため、工業的製造方法を適用して、製造することもできる。

[0176] ＜電極組成物の調製＞

電極用シートの製造に際して、まず、電極組成物を調製する。

この電極組成物は、無機固体電解質、活物質、ポリマーバインダー及び分

散媒を含有し、好ましくは導電助剤、更に、上述の、リチウム塩、分散剤、他の添加剤を適宜に含有する。

[0177] 電極組成物は、無機固体電解質、活物質等が分散媒中に分散したスラリーであることが好ましい。

この電極組成物は非水系組成物であることが好ましい。本発明において、非水系組成物とは、水分を含有しない態様に加えて、含水率（水分含有量ともいう。）が好ましくは５００ｐｐｍ以下である形態をも包含する。非水系組成物において、含水率は、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。電極組成物が非水系組成物であると、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、電極組成物中に含有している水の量（電極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。

[0178] 電極組成物が含有する、分散媒以外の各成分については上述の通りであり、電極組成物の固形分１００質量％中における各成分の含有量は、上記活物質層前駆体層中における含有量と同じである。特に、ポリマーバインダーの含有量は、電極組成物の固形分１００質量％中、３質量％以下に設定する。

本発明において、固形分（固形成分）とは、電極組成物を、１ｍｍＨｇの気圧下、窒素雰囲気下１５０℃で６時間乾燥処理したときに、揮発若しくは蒸発して消失しない成分をいう。典型的には、後述する分散媒以外の成分を指す。また、全固形分中の含有量とは、固形分の合計質量１００質量％中における含有量を示す。

[0179]（分散媒）

電極組成物が含有する分散媒としては、使用環境において液状を示す有機化合物であればよく、例えば、各種有機溶媒が挙げられ、具体的には、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、エステル化合物等が挙

げられる。

分散媒としては、非極性分散媒（疎水性の分散媒）でも極性分散媒（親水性の分散媒）でもよいが、優れた分散特性を発現できる点で、非極性分散媒が好ましい。非極性分散媒とは、一般に水に対する親和性が低い性質を意味し、本発明においては、例えば、エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物等が挙げられる。

[0180] アルコール化合物としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、１－プロピルアルコール、２－プロピルアルコール、２－ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、１，６－ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ソルビトール、キシリトール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオールが挙げられる。

[0181] エーテル化合物としては、例えば、アルキレングリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等）、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等）、アルキレングリコールジアルキルエーテル（エチレングリコールジメチルエーテル等）、ジアルキルエーテル（ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等）、環状エーテル（テトラヒドロフラン、ジオキサン（１，２－、１，３－及び１，４－の各異性体を含む）等）が挙げられる。

[0182] 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、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ックトリアミドなどが挙げられる。

[0183] 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（ＭＩＢＫ）、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、ジプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン（ＤＩＢＫ）、イソブチルプロピルケトン、ｓｅｃ－ブチルプロピルケトン、ペンチルプロピルケトン、ブチルプロピルケト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、パーフルオロトルエン等が挙げられる。

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、ノナン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、パラフィン、ガソリン、ナフサ、灯油、軽油等が挙げられる。

ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、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、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、ペンタン酸ブチル、ペンタン酸ペンチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸イソブチル、ピバル酸プロピル、ピバル酸イソプロピル、ピバル酸ブチル、ピバル酸イソブチルなどが挙げられる。

[0184] 本発明においては、中でも、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、エステル化合物が好ましく、エステル化合物、ケトン化合物又はエーテル化合物がより好ましい。

[0185] 分散媒を構成する化合物の炭素数は特に制限されず、２～３０が好ましく

、４～２０がより好ましく、６～１５が更に好ましく、７～１２が特に好ましい。

[0186] 分散媒の常圧（１気圧）での沸点は、特に制限されないが、９０℃以上であることが好ましく、１２０℃以上であることがより好ましい。上限は、２３０℃以下であることが好ましく、２００℃以下であることがより好ましい。

[0187] 本発明の電極組成物が含有する分散媒は、１種でもよく２種以上でもよい。２種以上の分散媒を含む例として混合キシレン（ｏ－キシレン、ｐ－キシレン、ｍ－キシレン、エチルベンゼンの混合物）等が挙げられる。

分散媒の、電極組成物中の含有量は、特に制限されず、適宜に設定することができる。例えば、電極組成物中、２０～８０質量％が好ましく、３０～７０質量％がより好ましく、４０～６０質量％が特に好ましい。

[0188] （電極組成物の調製）

電極組成物は、常法により調製することができる。例えば、無機固体電解質、活物質、ポリマーバインダー及び分散媒、好ましくは導電助剤、更には適宜に、リチウム塩、分散剤、他の成分を、例えば通常用いる各種の混合機で混合することにより、混合物として、好ましくはスラリーとして、調製することができる。このとき、ポリマーバインダーの含有量を、電極組成物の固形分１００質量％中、３質量％以下に設定する。

上記成分の混合方法は、特に制限されず、上記成分を一括して混合してもよく、順次混合してもよい。本発明においては、無機固体電解質、ポリマーバインダー及び分散媒を混合して調製した固体電解質組成物に、活物質、好ましくは導電助剤、分散媒を混合して、電極組成物を調製することが好ましい。この混合方法において、各成分の使用量は、目的とする電極組成物における各成分の含有量を考慮して適宜に設定され、例えば、電極組成物における各成分の固形分１００質量％中の含有量と同じ範囲に設定される。各組成物の調製に用いる分散媒は、電極組成物中の分散媒の含有量等を考慮して適宜に設定される。この調製方法において、リチウム塩、分散剤及び他の添加

剤を用いる場合、これらの成分は、いずれの工程において混合してもよい。

[0189] 各組成物の調製における混合方法及び混合条件は、特に制限されず、適宜に設定できる。

例えば、各混合方法において、各成分の混合順は、一括して混合してもよく、順次混合してもよい。また、混合方法は、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、ディスクミル、自公転式ミキサー、狭ギャップ式分散機等の公知の混合機を用いて行うことができる。混合条件としては、例えば、１０～６０℃の混合温度で、自公転ミキサー等の回転数を１０～７００ｒｐｍ（ｒｏｔａｔｉｏｎ ｐｅｒ ｍｉｎｕｔｅ）に設定して、５分～５時間の混合時間に設定することができる。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５０～７００ｒｐｍ、混合時間は５分～２４時間、好ましくは５～６０分に設定することが好ましい。

なお、本工程における混合は、複数回に分けて行うこともできる。

[0190] （電極組成物の塗布、乾燥）

本発明の電極用シート製造方法においては、好ましくは基材（他の層を介していてもよい。）の表面で、調製した電極組成物を塗布、乾燥（成膜）して、電極組成物の塗布乾燥層を形成する。ここで、塗布乾燥層は、電極組成物を塗布し、分散媒を乾燥させることにより形成される層（すなわち、電極組成物を用いてなり、電極組成物から分散媒を除去した組成からなる層）をいう。この塗布乾燥層は、本発明の効果を損なわない範囲であれば分散媒が残存していてもよく、残存量としては、例えば、塗布乾燥層中、３質量％以下とすることができる。本発明の電極用シート製造方法においては、電極組成物の塗布乾燥膜を、そのまま活物質層前駆体層としてもよく、この塗布乾燥層に通常行われる処理を施した層、例えば充填率が逸脱しない範囲で塗布乾燥膜を加圧して活物質層前駆体層としてもよい。

[0191] 電極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、スピンコート塗布、ディップ

コート塗布、スリット塗布、ストライプ塗布、バーコート塗布等の湿式塗布法が挙げられる。

塗布された電極組成物は乾燥処理（加熱処理）される。乾燥温度は、分散媒を除去できる限り特に限定されず、分散媒の沸点等に応じて適宜に設定される。例えば、乾燥温度の下限は、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、電極用シートの各部材を損傷せずに済むため好ましい。乾燥時間は、乾燥温度等に応じて適宜に決定され、特に制限されない。例えば、０．１～５時間とすることができ、０．２～１時間とすることが好ましい。

[0192] 電極組成物を塗布した後、充填率が逸脱しない範囲で塗布乾燥層を加圧することもできる。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、活物質層前駆体層の充填率を考慮して適宜の加圧力に設定できる。加圧時間は短時間（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）かけて圧力をかけてもよい。プレス圧は塗布乾燥層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もできる。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。上記プレスは、加熱下で行ってもよいが、非加熱下で行うことが好ましく、例えば、０～５０℃の環境温度で行うことが好ましい。

[0193] また、塗布した電極組成物は、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。なお、ポリマーバインダーを構成するポリマー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、一般的にはこのポリマーの融点を越えな

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、電極組成物の塗布乾燥プレスを同時及び／又は逐次行ってもよい。

[0194] 電極用シートを製造する雰囲気としては、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）等のいずれでもよい。無機固体電解質は水分と反応しやすいため、乾燥空気下又は不活性ガス中が好ましい。

[0195] －　充填率を３５～５０％に設定する工程（操作）　－

本発明の電極用シート製造方法においては、形成される活物質層前駆体層の充填率を３５～５０％に設定する工程（操作）を行う。ただし、上記電極組成物の塗布乾燥により形成される活物質層前駆体層が３５～５０％の充填率となる場合は、以下に示す活物質層前駆体層の充填率を設定する工程（操作）を行う必要はない。

充填率を設定する工程は、膜密度又は真密度を調整する工程、例えば、各成分、特に固体粒子の種類、粒子径若しくは含有量、また、電極組成物の固形分濃度若しくは乾燥条件等、塗布乾燥層の層厚等を変更する工程、更には、例えば熱等をかけることで分解揮発する材料を混ぜ込んでおき、乾燥して分散媒を除いた後でこの材料を分解揮発させる工程等が挙げられる。

[0196] 具体的には、無機固体電解質、活物質、ポリマーバインダー、導電助剤等の固体粒子の真密度を小さくすると充填率は大きくなり、各固体粒子の真密度はそれぞれ上述の範囲に設定することが好ましい。一方、固体粒子の粒子径を小さくすると充填率は小さくなる傾向がある。

また、電極組成物の固形分濃度を高くする（分散媒の含有量を低くする）と、充填率は小さくなる傾向がある。例えば、固形分濃度の含有量を、上記した範囲の中でも、例えば、６０質量％以上、好ましくは６５質量％以上とすると、充填率を５０％以下に設定できる。

更に、電極組成物の乾燥条件については、速やかに乾燥する条件に設定すると、充填率は小さくなる傾向がある。例えば、乾燥時間を短くすると充填

率を小さくすることができ、具体的には、上記乾燥時間の中でも、２時間以下とするのがよく、１時間以下が好ましい。また、乾燥温度を高くすると充填率を小さくすることができ、具体的には、上記乾燥温度の中でも、８０℃以上とするのがよく、１００℃以上が好ましく、１１０℃以上がより好ましく、１２０℃以上とすると充填率を上述の範囲内で小さくでき、低抵抗を維持しながら高い搬送性を実現できる。

[0197] ポリマーバインダーの種類又は特性を変更することによっても充填率を設定することができる。例えば、ポリマーバインダーを形成するポリマーの種類を分散媒に溶解するものから分散する粒子状に変更すると、充填率は高くなる傾向にある。また、粒子状のポリマーバインダーについてその粒径を小さくすると、充填率は高くなる傾向にある。更に、ポリマーバインダーの固体粒子に対する相互作用（吸着性）を弱くすると、例えばポリマーバインダーを形成するポリマーが有する上述の官能基を有する構成成分の含有量を小さくすると、充填率は小さくなる傾向がある。具体的には、官能基を有する構成成分の含有量を上述の範囲の中でも３～２０モル％とすると、特に連鎖重合ポリマーについて、充填率を３５～５０％以下に設定しやすくなる。

[0198] －　膜密度を設定する工程（操作）　－

本発明の電極用シート製造方法においては、上記充填率を設定する工程（操作）に加えて活物質層前駆体層の膜密度を設定する工程を行うこともできる。ただし、上記電極組成物の塗布乾燥、又は上記充填率を設定する工程により形成される活物質層前駆体層が上記範囲の膜密度となる場合は、膜密度を設定する工程（操作）を行う必要はない。

膜密度を設定する工程は、上述の膜密度を調整する工程と同様の工程が挙げられる。例えば、各成分、特に固体粒子の種類、粒子径若しくは含有量、また、電極組成物の固形分濃度若しくは乾燥条件等、塗布乾燥層の層厚等を変更する工程、更には、例えば熱等をかけることで分解揮発する材料を混ぜ込んでおき、乾燥して分散媒を除いた後でこの材料を分解揮発させる工程等が挙げられる。

[0199] 具体的には、無機固体電解質、活物質、ポリマーバインダー、導電助剤等の固体粒子の真密度を小さくすると膜密度は大きくなり、各固体粒子の真密度はそれぞれ上述の範囲に設定することが好ましい。一方、固体粒子の粒子径を小さくすると膜密度は小さくなる傾向がある。

また、電極組成物の固形分濃度を高くする（分散媒の含有量を低くする）と、膜密度は小さくなる傾向がある。例えば、固形分濃度の含有量を、上記した範囲の中でも、例えば、６０質量％以上、好ましくは６５質量％以上とすると、膜密度を０．８～２．２ｇ／ｃｍ^{3}以下、望ましくは１．４～２．０ｇ／ｃｍ^{3}以下に設定できる。

更に、電極組成物の乾燥条件については、速やかに乾燥する条件に設定すると、膜密度は小さくなる傾向がある。例えば、乾燥時間を短くすると膜密度を小さくすることができ、具体的には、上記乾燥時間の中でも、２時間以下とするのがよく、１時間以下が好ましい。また、乾燥温度を高くすると膜密度を小さくすることができ、具体的には、上記乾燥温度の中でも、８０℃以上とするのがよく、１００℃以上が好ましく、１１０℃以上がより好ましく、１２０℃以上とすると膜密度を上述の範囲内で小さくでき、低抵抗を維持しながら高い搬送性を実現できる。

[0200] ポリマーバインダーの種類又は特性を変更することによっても膜密度を設定することができる。例えば、ポリマーバインダーを形成するポリマーの種類を分散媒に溶解するものから分散する粒子状に変更すると、膜密度は高くなる傾向にある。また、粒子状のポリマーバインダーについてその粒径を小さくすると、膜密度は高くなる傾向にある。更に、ポリマーバインダーの固体粒子に対する相互作用（吸着性）を弱くすると、例えばポリマーバインダーを形成するポリマーが有する上述の官能基を有する構成成分の含有量を小さくすると、膜密度は小さくなる傾向がある。具体的には、官能基を有する構成成分の含有量を上述の範囲の中でも３～２０モル％とすると、膜密度を０．８～２．２ｇ／ｃｍ^{3}以下、望ましくは１．４～２．０ｇ／ｃｍ^{3}以下に設定できる。

[0201] 上述の本発明の電極用シート製造方法により、充填率、更には膜密度を満たす活物質層前駆体層を有する電極用シートを製造できる。

[0202] ［電極シートの製造方法］

電極シートは、本発明の電極用シートの活物質層前駆体層をプレスして活物質層を形成する方法（以下、本発明の電極シート製造方法ということがある。）で、製造することができる。

活物質層前駆体層のプレスは、活物質層前駆体層の厚さ方向に行う。活物質層前駆体層をプレスする方法は、通常のプレス方法を特に制限されることなく適用でき、例えば、油圧シリンダープレス機を用いる方法が挙げられる。加圧力としては、活物質層の充填率を通常６０％以上に高めることができる圧力であれば、特に制限されず、活物質層前駆体層の充填率若しくは層厚、更には固体粒子表面へのダメージを考慮して、適宜の加圧力に設定される。例えば、５～１５００ＭＰａであることが好ましく、５０～１０００ＭＰａであることがより好ましく、１００～６００ＭＰａであることが更に好ましい。

本発明の電極用シート製造方法においては、上記プレスと同時に加熱してもよい。加熱方法及び条件としては、特に制限されず、上述の、塗布した電極組成物の加圧と同時に行う加熱方法及び条件を適用できる。

電極シート製造方法を実施する雰囲気としては、特に制限されず、電極用シートを製造する雰囲気と同じ雰囲気とすることができる。

[0203] 電極シートが固体電解質層を有する場合、本発明の電極用シート上に固体電解質層又は固体電解質層形成材料を重ねた状態でプレスすることにより、製造することができる。

上述の本発明の電極シート製造方法により、活物質層前駆体層の加圧層であって６０％以上の充填率を満たす活物質層を有する電極シートを製造できる。

[0204] ［全固体二次電池の製造方法］

全固体二次電池は、本発明の電極用シート又は上記電極シートを用いて、

活物質層又は電極を形成することにより、製造することができる。

全固体二次電池の製造に際して、固体電解質層若しくは固体電解質シート、又は固体電解質層形成材料を準備する。

固体電解質層又は固体電解質シートは、無機固体電解質含有組成物を基材上で製膜して作製することができる。無機固体電解質含有組成物は、通常用いられるものを特に制限されることなく用いることができる。例えば、上述の無機固体電解質、ポリマーバインダー及び分散媒を含有し、更に、導電助剤、リチウム塩、分散剤、他の添加剤等を適宜に含有する組成物が挙げられる。製膜方法及び条件も特に制限されることなく適宜の方法及び条件を適用できる。固体電解質層又は固体電解質シートは、分散媒を含有しない粉体混合物を通常の方法により加圧成形して作製することもできる。

固体電解質層形成材料は、固体電解質層を形成できるものであればよく、例えば、上述の無機固体電解質、適宜に、ポリマーバインダー、導電助剤、リチウム塩、分散剤、他の添加剤等を含有する材料（通常固体組成物）が挙げられる。

[0205] ＜本発明の電極用シートを用いた全固体二次電池の製造方法＞

本発明の電極用シートを用いた全固体二次電池の製造方法（本発明の電池製造方法ということがある。）は、本発明の電極用シートと固体電解質層又は固体電解質層形成材料とを重ねた状態でプレスして、活物質層又は電極（集電体と活物質層との積層体）を形成する方法である。ここで、本発明の電極用シートで活物質層の１つを形成する場合、本発明の電極用シートと固体電解質層又は固体電解質層形成材料とを重ねる。一方、本発明の電極用シートで両活物質層を形成する場合、本発明の電極用シートと固体電解質層又は固体電解質層形成材料と本発明の電極用シートとを重ね、本発明の電極用シート２枚の活物質層前駆体層の間に固体電解質層又は固体電解質層形成材料を配置する。

本発明の電池製造方法においては、上述の重ね合わせた状態で、本発明の電極用シートにおける活物質層前駆体層を充填率が通常６０％以上となるま

でプレスする。このプレスは、活物質層前駆体層上に固体電解質層を積層した状態又は固体電解質層形成材料を載置した状態で、固体電解質層又は固体電解質層形成材料とともに活物質層前駆体層を重ね合わせた方向（活物質層前駆体層の厚さ方向）に一括して（一体的）に行う。プレスする方法及び条件は、特に制限されないが、例えば、本発明の電極シート製造方法における活物質層前駆体層をプレスする方法及び条件で説明した方法及び条件を適用できる。

活物質層の一方を本発明の電極用シートで作製しない場合、本発明の電極用シートと固体電解質層若しくは固体電解質層形成材料とのプレス体上に活物質層を形成する適宜の材料を配置し、適宜に加圧して、又は、本発明の電極用シートと固体電解質層若しくは固体電解質層形成材料と適宜の材料とを重ね、適宜に加圧して、全固体二次電池を製造することができる。このときの加圧方法は活物質層前駆体層をプレスする方法を適用でき、加圧力は、特に制限されないが、例えば５～１５００ＭＰａとすることができる。

[0206] ＜電極シートを用いた全固体二次電池の製造方法＞

電極シートを用いた全固体二次電池の製造方法は、電極シートと固体電解質層とを重ねて、又は電極シートと固体電解質層形成材料とを重ねた状態でプレスして、活物質層又は電極（集電体と活物質層との積層体）を形成する方法である。ここで、電極シートで活物質層の１つを形成する場合、電極シートと固体電解質層又は固体電解質層形成材料とを重ねる。一方、電極シートで両活物質層を形成する場合、電極シートと固体電解質層又は固体電解質層形成材料と電極シートとを重ね、電極シート２枚の活物質層の間に固体電解質層又は固体電解質層形成材料を配置する。電極シートを用いた製造方法において、プレスする場合、加圧方法は活物質層前駆体層をプレスする方法を適用でき、加圧力は、特に制限されないが、例えば５～１５００ＭＰａとすることができる。

活物質層の一方を電極シートで作製しない場合、電極シートに重ねた固体電解質層若しくは固体電解質層形成材料の上に活物質層を形成する適宜の材

料を配置し、適宜に加圧して、全固体二次電池を製造することができる。このときの加圧方法は活物質層前駆体層をプレスする方法を適用でき、加圧力は、特に制限されないが、例えば５～１５００ＭＰａとすることができる。

[0207] 電池製造方法を実施する雰囲気としては、特に制限されず、電極用シートを製造する雰囲気と同じ雰囲気とすることができる。

[0208] 上述の本発明の電池製造方法、及び電極シートを用いた全固体二次電池の製造方法において、全固体二次電池の製造時に負極活物質層を形成せずに、後述する初期化若しくは使用時の充電により、金属イオンを金属として負極集電体等の上に析出させることにより、負極活物質層を形成することもできる。

[0209] （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解放することにより、行うことができる。

[0210] 上述の本発明の電池製造方法、及び電極シートを用いた全固体二次電池の製造方法により、界面抵抗の上昇も抑えられた全固体二次電池を製造できる。

実施例

[0211] 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が、本発明は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。

[0212] １．ポリマーの合成

下記化学式に示すポリマーＢ１～Ｂ５を以下のようにして合成した。

[0213] ［合成例Ｂ１：ポリマーＢ１の合成及びバインダー溶液Ｂ１の調製］

タフテック（登録商標）Ｈ１０４１：水添スチレン系熱可塑性エラストマー（商品名、ＳＥＢＳ、旭化成社製）を酪酸ブチルに溶解して、ポリマーＢ

１からなるポリマーバインダーの溶液Ｂ１（濃度２０質量％）を得た。

[0214] ［合成例Ｂ２：ポリマーＢ２の合成及びバインダー溶液Ｂ２の調製］

１００ｍＬメスフラスコに、アクリル酸オクタデシル（富士フイルム和光純薬社製）２９．２ｇ、メタクリル酸（２，３－ジヒドロキシプロピル）（富士フイルム和光純薬社製）１．６ｇ及び重合開始剤Ｖ－６０１（商品名、富士フイルム和光純薬社製）０．３ｇを加え、酪酸ブチル３６ｇに溶解してモノマー溶液を調製した。次いで、３００ｍＬ３つ口フラスコに酪酸ブチル２０ｇを加えて８０℃で撹拌したところへ、上記モノマー溶液を２時間かけて滴下した。滴下終了後、９０℃に昇温し、２時間撹拌してポリマーＢ２（（メタ）アクリルポリマー）を合成し、ポリマーＢ２からなるポリマーバインダーの溶液Ｂ２（濃度３５質量％）を得た。

[0215] ［合成例Ｂ３：ポリマーＢ３の合成及びバインダー溶液Ｂ３の調製］

２００ｍＬ３つ口フラスコに、ＮＩＳＳＯ－ＰＢ　Ｇ Ｉ－３０００（商品名、日本曹達社製）４６．１ｇを加え、酪酸ブチル（東京化成工業社製）９２ｇに溶解した。この溶液に、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアナート（東京化成工業社製）３．９ｇを加えて８０℃で撹拌し、均一に溶解させた。得られた溶液に、ネオスタンＵ－６００（商品名、日東化成社製）０．０８ｇを添加して８０℃で１２時間攪伴して、ポリマーＢ３（ポリウレタン）を合成し、ポリマーＢ３からなるポリマーバインダーの溶液Ｂ３（濃度３５質量％）を得た。

[0216] ［合成例Ｂ４：ポリマーＢ４の合成及びバインダー分散液Ｂ４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２００ｇ注ぎ、流速２００ｍＬ／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（アクリル酸エチル（富士フイルム和光純薬社製）１７７ｇ、アクリル酸（富士フイルム和光純薬社製）１３ｇ、マクロモノマーＡＢ－６（商品名、東亜合成社製）を１００ｇ（固形分量）、重合開始剤Ｖ－６０１（富士フイルム和光純薬社製）を２．０ｇ混合した液）を２時間かけて滴下し、その後８０℃で２時間攪拌した。得

られた混合物にＶ－６０１を更に１．０ｇ添加し、９０℃で２時間攪拌した。得られた溶液をヘプタンで希釈することで、ポリマーＢ４（（メタ）アクリルポリマー）からなるポリマーバインダーの分散液Ｂ４（濃度１０質量%、粒子径１５０ｎｍ）を得た。

[0217] ［合成例Ｂ５：バインダー分散液Ｂ５の調製］

ポリフッ化ビニリデン（アルドリッチ社製）を酪酸ブチルに分散して、ポリマーＢ５からなるポリマーバインダーの分散液Ｂ５（濃度２０質量%、粒子径５μｍ）を得た。

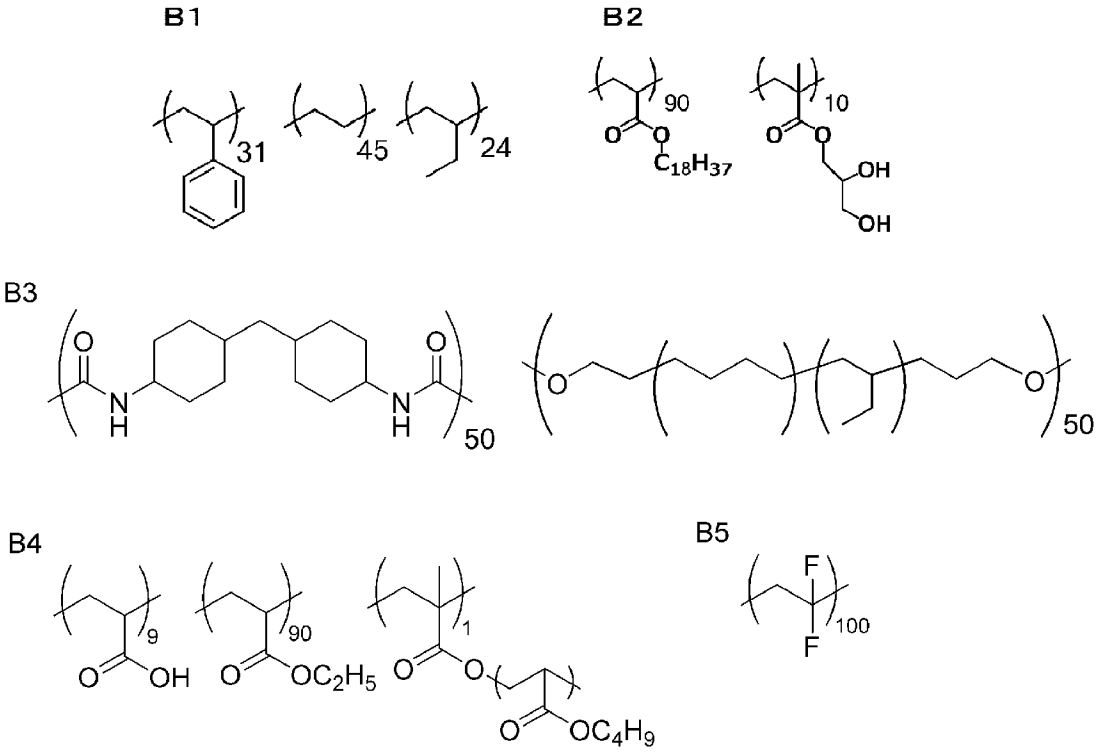
[0218] 合成した各ポリマーを以下に示す。各構成成分の右下に記載の数字は含有量（モル%）を示す。

ポリマーバインダーＢ１～Ｂ５を形成するポリマーＢ１～Ｂ５の質量平均分子量を上記方法により測定したところ、ポリマーＢ１からＢ５まで順に、１００，０００、１５０，０００、５０，０００、１００，０００、５３０，０００であった。

また、ポリマーバインダーＢ１～Ｂ５の後述する電極組成物中のバインダーの形態（溶解又は不溶）について、電極組成物に用いる分散媒（酪酸ブチル）に対する溶解度を上述の方法により測定することにより、判断した。その結果、ポリマーバインダーＢ１～Ｂ３は電極組成物中の分散媒に溶解するものであり、ポリマーバインダーＢ４及びＢ５は電極組成物中の分散媒に粒子状に分散するものであった。

[0219]

[化12]



[0220] ２．硫化物系無機固体電解質の合成

［合成例Ａ］

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。

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（Li_2S、Ａｌｄｒｉｃｈ社製、純度＞９９．９８％）２．４２ｇ及び五硫化二リン（P_2S_5、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、メノウ製乳棒を用いて、５分間混合した。Li_2S及びP_2S_5の混合比は、モル比でLi_2S：P_2S

$_5$＝７５：２５とした。

次いで、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６６ｇ投入し、上記の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。遊星ボールミルＰ－７（商品名、フリッチュ社製）に容器をセットし、温度２５℃で、回転数５１０ｒｐｍで２０時間メカニカルミリング（微粒化）を行うことで、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質（Ｌｉ／Ｐ／Ｓガラス、以下、ＬＰＳと表記することがある。）６．２０ｇを得た。このＬＰＳの粒子径（体積平均粒子径）は８μｍであった。

[0221] ［粒子径調製］

得られたＬＰＳを用いて下記条件で湿式分散して、ＬＰＳの粒子径を調整した。

（粒子径調製例Ａ１）

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１６０個投入し、合成したＬＰＳ４．０ｇ、及び有機溶媒としてジイソブルケトン６．０ｇをそれぞれ添加した後に、遊星ボールミルＰ－７に容器をセットし、２５０ｒｐｍ３０分湿式分散を行い、粒子径（体積平均粒子径）２．５μｍのＬＰＳ１を得た。

（粒子径調製例Ａ２及びＡ３）

上記粒子径調製例Ａ１において、湿式分散の回転数を３００ｒｐｍ又は２００ｒｐｍに変更したこと以外は、粒子径調製例Ａ１と同様にして、粒径１．０μｍのＬＰＳ２、及び粒子径３．０μｍのＬＰＳ３を得た。

[0222] ［実施例１］

＜正極組成物（スラリー）Ｓ－１の調製＞

正極活物質としてＮＭＣ（ニッケルマンガンコバルト酸リチウム、粒子径５μｍ、アルドリッチ社製）７０質量部、無機固体電解質として上記粒子径調製例Ａ１で得られたＬＰＳ１（粒子径２．５μｍ）２７質量部、導電助剤としてアセチレンブラック（粒子径０．１μｍ、デンカ社製）２質量部、ポ

リマーバインダーとしてポリマーバインダー溶液Ｂ１　１質量部（固形分換算）、及び分散媒を、下記工程１及び工程２の順で混合して、固形分濃度６５質量％の正極組成物Ｓ－１を調製した。

[0223]（工程１）

ジルコニア製４５ｍＬ容器（フリッチュ社製）に、直径３ｍｍのジルコニアビーズ２０ｇを加え、更に、無機固体電解質を２７質量部、ポリマーバインダー溶液Ｂ１を１質量部（固形分換算）、及び分散媒として酪酸ブチルを加えて、固形分濃度を６０質量％に調整した。その後、この容器を遊星ボールミルＰ－７（商品名、フリッチュ社製）にセットし、温度２５℃、回転数１００ｒｐｍで３０分攪拌して、固形分濃度６０質量％の固体電解質組成物Ｓ１－１を得た。

（工程２）

工程（１）で得た、上記容器内の固体電解質組成物Ｓ１－１の全量に、正極活物質を７０質量部、アセチレンブラックを２質量部、更に分散媒として酪酸ブチルを加えて、表１に示す固形分濃度に調整した。その後、この容器を遊星ボールミルＰ－７にセットし、温度２５℃、回転数１００ｒｐｍで３０分攪拌して、正極組成物Ｓ－１を得た。

[0224]＜正極組成物（スラリー）Ｓ－２～Ｓ－１２及びｃＳ－１～ｃＳ－９の調製＞

正極組成物Ｓ－１の調製において、無機固体電解質の種類（粒子径）、ポリマーバインダーの種類若しくは含有量を表１に示す通りに変更し、無機固体電解質、正極活物質、ポリマーバインダー及びアセチレンブラックの合計質量が１００質量部になるように、固体電解質の含有量を変更し、更に工程（２）で用いる分散媒の含有量を変更して正極組成物の固形分濃度を表１に示す通りに設定したこと以外は、正極組成物Ｓ－１の調製と同様にして、正極組成物Ｓ－２～Ｓ－１２及びｃＳ－１～ｃＳ－９をそれぞれ調製した。

[0225]＜正極用シートの作製＞

上記で得られた各正極組成物Ｓ－１～Ｓ－１２及びｃＳ－１～ｃＳ－９を

、厚さ２０μｍのアルミニウム箔上にベーカー式アプリケーター（商品名：ＳＡ－２０１、テスター産業社製）を用いて塗布し、表１に示す「塗布乾燥条件」に設定して、加熱乾燥（分散媒を除去）した。こうしてアルミニウム箔上に正極活物質層前駆体層を形成し、全固体二次電池の正極用シートＳ－１～Ｓ－１２及びｃＳ－１～ｃＳ－９をそれぞれ作製した。

なお、正極用シートＳ－１２は正極用シートＳ－３と同じである。

[0226] 表１において、無機固体電解の粒子径（μｍ）、固形分濃度（質量％）、乾燥温度（℃）、乾燥時間（時間）及び充填率（％）の単位をそれぞれ省略する。また、ポリマーバインダーの含有量は各正極組成物の固形分１００質量％に対する含有量（質量％）を示すが、表中では単位を省略する。

[0227]

[表1]

表 1

正極組成物 No.	無機固体電解質		ポリマーバインダー		固形分濃度	塗布乾燥条件		正極用シート		備考
		粒子径		含有量		乾燥温度	乾燥時間	No.	充填率	
S-1	LPS1	2.5	B1	1	65	140	0.5	S-1	38	本発明
S-2	LPS1	2.5	B1	1	65	110	0.5	S-2	46	本発明
S-3	LPS1	2.5	B2	1	70	140	0.5	S-3	40	本発明
S-4	LPS1	2.5	B2	1	70	110	0.5	S-4	46	本発明
cS-1	LPS1	2.5	B1	1	65	70	1.5	cS-1	53	比較例
cS-2	LPS1	2.5	B2	1	70	70	1.5	cS-2	57	比較例
cS-3	LPS1	2.5	B1	4	65	70	1.5	cS-3	53	比較例
cS-4	LPS1	2.5	B1	4	65	140	0.5	cS-4	43	比較例
S-5	LPS3	3.0	B2	1	70	110	0.5	S-5	43	本発明
cS-5	LPS3	3.0	B2	1	70	70	1.5	cS-5	57	比較例
S-6	LPS2	1.0	B2	2	65	140	0.5	S-6	43	本発明
cS-6	LPS2	1.0	B2	2	65	70	1.5	cS-6	62	比較例
cS-7	LPS2	1.0	B2	4	65	140	0.5	cS-7	43	比較例
S-7	LPS1	2.5	B3	1	65	140	0.5	S-7	40	本発明
S-8	LPS1	2.5	B3	1	65	110	0.5	S-8	48	本発明
S-9	LPS1	2.5	B4	1	70	140	0.5	S-9	44	本発明
S-10	LPS1	2.5	B4	1	70	110	0.5	S-10	50	本発明
cS-8	LPS1	2.5	B5	4	65	140	0.5	cS-8	33	比較例
S-11	LPS1	2.5	B5	2	65	110	0.5	S-11	40	本発明
S-12	LPS1	2.5	B2	1	70	140	0.5	S-12	40	本発明
cS-9	LPS1	2.5	B2	1	70	100	1.0	cS-9	55	比較例

[0228] ＜全固体二次電池の製造＞

作製した各正極用シートＳ－１～Ｓ－１２及びｃＳ－１～ｃＳ－９を直径１０ｍｍの円盤状に打ち抜き、内径１０ｍｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）製の円筒に入れた。各円筒内の正極活物質層前駆体層側に粒子径調整例Ａ１で得たＬＰＳ１（粒子径２．５μｍ）を３０ｍｇ入れ、円筒の両端開口から直径１０ｍｍのステンレス鋼製の棒（ＳＵＳ棒）を挿入した。各正極用シートの集電体側と、ＬＰＳをＳＵＳ棒により、３５０ＭＰａの圧力を加えて、正極活物質層前駆体層とＬＰＳとを一括して加圧した。こうして（本発明の電極シートの製造方法により）、基材としてのアルミニウム箔上に正極活物質層及び固体電解質層をこの順で有する正極シートを製造した。なお、正極用シートＳ－１２については、圧力を１５０ＭＰａに設定して、ＬＰＳとともに加圧した。

次いで、ＬＰＳ側のＳＵＳ棒を一旦外し、直径９ｍｍの円盤状のＩｎシート（厚さ２０μｍ）と、直径９ｍｍの円盤状のＬｉシート（厚さ２０μｍ）を、この順で円筒内のＬＰＳの上に挿入した。外していたＳＵＳ棒を円筒内に再度挿入し、５０ＭＰａの圧力をかけた状態で固定した。このようにして、アルミニウム箔（厚さ２０μｍ）－正極活物質層（厚さは表２の「膜厚」欄に示す）－固体電解質層（厚さ２５０μｍ）－負極活物質層（Ｉｎ／Ｌｉシート、厚さ３０μｍ）の構成を有する全固体二次電池（正極ハーフセル）Ｎｏ．１０１～１１２及びｃ１０１～ｃ１０９を製造した。

[0229] ＜正極用シートの評価＞

作製した各正極用シートについて、正極活物質層前駆体層の膜密度、充填率及び膜厚を測定又は算出した。その結果を表２の「正極用シート」欄に示す。なお、表２において、膜密度（ｇ／ｃｍ^3）、充填率（％）及び膜厚（μｍ）の単位をそれぞれ省略する。

（膜密度の算出）

各正極用シートを直径１０ｍｍ（表面積：０．７８５ｃｍ^2）に打ち抜き、２５℃で質量を測定した。測定した質量からアルミニウム箔の質量を引き、正極活物質層前駆体層（電極合材）の質量（ｇ）を算出した。次いで、定圧

厚さ測定器（ミツトヨ社製）を用いて、正極活物質層前駆体層の膜厚を２５℃で測定した。正極活物質層前駆体層の膜厚と表面積（０．７８５ｃｍ^2）とから正極活物質層前駆体層の体積（ｃｍ^3）を算出した。正極活物質層前駆体層の質量（ｇ）を体積（ｃｍ^3）除して、膜密度（ｇ／ｃｍ^3）を算出した。

[0230]（真密度の算出）

正極活物質層前駆体層の真密度を上述のようにして算出した。

具体的には、まず、活物質、無機固体電解質、導電助剤、ポリマーバインダーＢ１～Ｂ５それぞれについて、密度測定装置：ＢＥＬＰＹＣＮＯ（商品名、マイクロトラック・ベル社製）を用いて、２５℃で、ガス置換法にて、真密度を測定した。その結果、真密度（ｇ／ｃｍ^3）は、活物質が５．３であり、ＬＰＳ１が２．０であり、ＬＰＳ２が２．０であり、ＬＰＳ３が２．０であり、導電助剤が２．０であり、ポリマーバインダーＢ１～４はいずれも１．１であり、ポリマーバインダーＢ５が１．８であった。

次いで、活物質、無機固体電解質、導電助剤、ポリマーバインダーＢ１～Ｂ５の真密度と、正極組成物における含有比率とから、下記式により、正極活物質層前駆体層の真密度（ｇ／ｃｍ^3）を算出した。

正極活物質層前駆体層の真密度（ｇ／ｃｍ^3）＝［活物質の真密度×含有比率］＋［無機固体電解質の真密度×含有比率］＋［導電助剤の真密度×含有比率］＋［（ポリマーバインダーの真密度×含有比率）

[0231]（充填率の算出）

正極活物質層前駆体層の充填率（％）を上述の方法により算出した。

（膜厚の測定）

正極活物質層前駆体層の膜厚は、上記膜密度の算出において測定した膜厚（μｍ）とした。

[0232]（無機固体電解質の粒子径の測定）

各正極用シートの活物質層前駆体層から無機固体電解を回収して、上記測

定方法により粒子径を測定した結果、電極組成物の調製に用いた無機固体電解の粒子径とほぼ一致した。

[0233] 製造した各電極用シート及び各全固体二次電池について、下記評価を行い、その結果を表２の「全固体二次電池」欄に示す。なお、曲げ耐性試験に合格しない全固体二次電池についてはその他の評価を行っていない（全固体二次電池ｃＳ－８を除く）。また、表２において、充填率（％）及び膜密度（ｇ／ｃｍ^3）の単位をそれぞれ省略する。

[0234] ＜評価１－１：正極活物質層の充填率の算出＞

各全固体二次電池を割断し、その断面を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察して、正極活物質層の膜厚（平均膜厚）を測定した。得られた膜厚を用いて上記正極活物質層前駆体層の充填率と同様にして、充填率を算出した。

＜評価１－２：正極活物質層の膜密度の算出＞

各全固体二次電池から取り出した正極活物質層について、上記正極活物質層前駆体層の膜密度と同様にして、膜密度を測定した。

なお、各正極シートにおける正極活物質層の充填率及び膜密度は、表２に示す全固体二次電池における正極活物質層の充填率及び膜密度と同じである。

[0235] ＜評価２：電極用シートの曲げ耐性試験＞

電極用シートの搬送性として、製造した各電極用シートの正極活物質層前駆体層における固体粒子の密着性、更に正極活物質層前駆体層とアルミニウム箔（集電体）との結着性を、評価した。その結果を表２の「全固体二次電池」欄の「曲げ耐性」欄に記載した。

作製した各電極用シートを幅３ｃｍ×長さ１４ｃｍの長方形に切り出した。円筒形マンドレル試験機（商品コード０５６、Ａｌｌｇｏｏｄ社製）を用いて、切り出したシート試験片の長さ方向の一端部を上記試験機に固定し、シート試験片の中央部分に円筒形マンドレルが当たるように配置し、シート試験片の長さ方向の他端部を長さ方向に沿って２Ｎの力で引っ張りながら、マンドレルの周面に沿って（マンドレルを軸にして）１８０°屈曲させた。

なお、シート試験片は、正極活物質層前駆体層をマンドレルとは逆側（基材又は集電体をマンドレル側）に、幅方向をマンドレルの軸線と平行に、セットした。試験は、マンドレルの直径を３２ｍｍから徐々に小さくして行った。

評価は、マンドレルに巻き付けた状態及び巻き付けを解除してシート状に復元した状態において、正極活物質層前駆体層に固体粒子の密着崩壊による欠陥（ひび、割れ、欠け等）の発生、更に正極活物質層前駆体層と集電体との剥離が確認できなかった最小直径を測定して、この最小直径が下記評価基準のいずれに該当するかで、行った。

本試験において、上記最小直径が小さいほど、正極活物質層前駆体層を構成する固体粒子の密着力を維持しながらも柔軟性に富むことを意味し、工業的製造方法におけるロール搬送工程に供しても曲げ応力に追従して、固体粒子の密着崩壊を抑制できる。本発明試験の合格レベルは評価基準「Ｂ」以上である。

なお、全固体二次電池Ｎｏ．ｃ１０１、ｃ１０２、ｃ１０５、ｃ１０６、ｃ１０８及びｃ１０９の最小直径はいずれも３２ｍｍであった。

－　評価基準　－

Ａ：　　最小直径＜１４ｍｍ

Ｂ：　１４ｍｍ≦最小直径＜２５ｍｍ

Ｃ：　２５ｍｍ≦最小直径

[0236] ＜評価３：抵抗試験＞

製造した各全固体二次電池について、下記方法により、電池抵抗を評価した。その結果を表２の「全固体二次電池」欄の「電池抵抗」欄に示す。

具体的には、製造した各全固体二次電池（ハーフセル）を用いて、２５℃の環境下で、充電電流値０．１ｍＡの条件で電池電圧が３．６Ｖに達するまで充電した。その後、放電電流値０．１ｍＡの条件で電池電圧が１．９Ｖに

達するまで放電して、各全固体二次電池を初期化した。

その後、レート試験として、２５℃の環境下、充電電流値０．１ｍＡの条件で電池電圧が３．６Ｖに達するまで充電し、次いで、放電電流値０．１ｍＡの条件で電池電圧が１．９Ｖに達するまで放電した（充放電工程（１））。その後、充電電流値０．１ｍＡの条件で電池電圧が３．６Ｖに達するまで充電し、次いで、放電電流値１．５ｍＡの条件で電池電圧が１．９Ｖに達するまで放電した（充放電工程（２））。

充放電工程（１）及び（２）終了後に、充放電評価装置ＴＯＳＣＡＴ－３０００（商品名、東洋システム社製）を用いて、放電容量を測定した。測定した放電容量を用いて、下記式から放電容量の維持率（％）を算出し、下記評価基準にあてはめて、全固体二次電池のレート特性を評価した。

本試験において、維持率（％）が高いほど、全固体二次電池の電池抵抗（正極活物質層の抵抗）が低いことを意味し、評価基準「Ｂ」以上が本試験の合格レベルである。

なお、全固体二次電池Ｎｏ．ｃ１０３、ｃ１０４及びｃ１０７の維持率（％）は、それぞれ、６５％、６５％及び６８％であり、全固体二次電池Ｎｏ．ｃ１０８及びｃ１０９の維持率（％）は、それぞれ、６２％、６４％であった。

維持率（％）＝［充放電工程（２）の放電容量／充放電工程（１）の放電容量］×１００

－　評価基準　－

Ａ：９０％≦維持率

Ｂ：８０％≦維持率＜９０％

Ｃ：　　維持率＜８０％

[0237]

[表2]

表 2

No.	正極用シート			全固体二次電池				備考
	膜密度	充填率	膜厚	No.	膜密度	充填率	曲げ耐性	電池抵抗	
S-1	1.65	38	170	101	3.96	92	A	A	本発明
S-2	1.98	46	150	102	3.91	91	B	A	本発明
S-3	1.72	40	180	103	4.01	93	A	A	本発明
S-4	1.98	46	150	104	3.98	93	B	A	本発明
cS-1	2.28	53	130	c101	–	–	C	–	比較例
cS-2	2.45	57	120	c102	–	–	C	–	比較例
cS-3	2.23	53	130	c103	3.87	92	A	C	比較例
cS-4	1.81	43	160	c104	3.83	91	A	C	比較例
S-5	1.85	43	160	105	3.86	90	A	B	本発明
cS-5	2.45	57	120	c105	–	–	C	–	比較例
S-6	1.84	43	160	106	4.02	94	A	A	本発明
cS-6	2.65	62	110	c106	–	–	C	–	比較例
cS-7	1.81	43	160	c107	3.95	94	A	C	比較例
S-7	1.72	40	180	107	3.96	92	A	A	本発明
S-8	2.06	48	150	108	4.04	94	A	A	本発明
S-9	1.89	44	160	109	3.91	91	B	A	本発明
S-10	2.15	50	130	110	3.96	92	B	A	本発明
cS-8	1.39	33	200	c108	3.46	82	C	C	比較例
S-11	1.68	40	180	111	3.66	87	B	B	本発明
S-12	1.72	40	180	112	3.97	92	A	A	本発明
cS-9	2.38	55	120	c109	–	–	C	–	比較例

[0238] 表１及び表２に示す結果から次のことが分かる。

ポリマーバインダーの含有量又は充填率を満たしていない比較例の正極用

シートは、搬送性に劣り、又は全固体二次電池の抵抗上昇を抑制できない。

これに対して、ポリマーバインダーの含有量及び充填率を満たす実施例の電極用シートは搬送性に優れ、全固体二次電池の製造過程におけるプレスにより高い充填率の活物質層を形成できるため、全固体二次電池の抵抗上昇を効果的に抑制できる。

[0239] 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。

[0240] 本願は、２０２１年９月２９日に日本国で特許出願された特願２０２１－１５９１１０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

[0241] 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

８　基材

９　活物質層前駆体層

１０　全固体二次電池

１１　電極用シート

請求の範囲

[請求項1] 周期律表第１族又は第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活物質とポリマーバインダーとを含有する活物質層前駆体層を備えた電極用シートであって、

前記活物質層前駆体層が、３質量％以下の含有量で前記ポリマーバインダーを含有し、３５～５０％の充填率を示す、電極用シート。

[請求項2] 前記活物質層前駆体層が、１５０μｍ以上の層厚を有する、請求項１に記載の電極用シート。

[請求項3] 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又は２に記載の電極用シート。

[請求項4] 前記無機固体電解質の粒子径が０．１～２．５μｍである、請求項１～３のいずれか１項に記載の電極用シート。

[請求項5] 前記活物質層前駆体層が、１．４～２．０ｇ／ｃｍ^{3}の膜密度を有する正極活物質層前駆体層である、請求項１～４のいずれか１項に記載の電極用シート。

[請求項6] 前記活物質層前駆体層が、０．８～１．０ｇ／ｃｍ^{3}の膜密度を有する負極活物質層前駆体層である、請求項１～４のいずれか１項に記載の電極用シート。

[請求項7] 周期律表第１族又は第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活物質とポリマーバインダーと分散媒とを含有する電極組成物を基材上に塗布、乾燥して活物質層前駆体層を形成する、請求項１～６のいずれか１項に記載の電極用シートを製造する方法であって、

前記ポリマーバインダーの固形分含有量を３質量％以下に設定して前記電極組成物を調製する工程と、

前記活物質層前駆体層の充填率を３５～５０％に設定する工程とを有する、電極用シートの製造方法。

[請求項8] 基材上に活物質層を有する電極シートの製造方法であって、

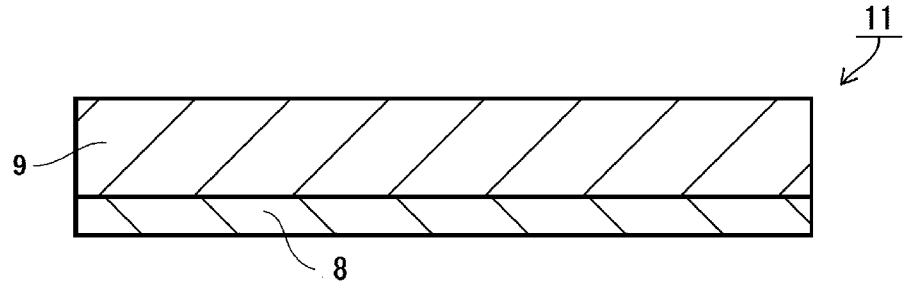
請求項７に記載の電極用シートの製造方法で得られた電極用シートの活物質層前駆体層をプレスして活物質層を形成する、電極シートの製造方法。

[請求項9] 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の製造方法であって、

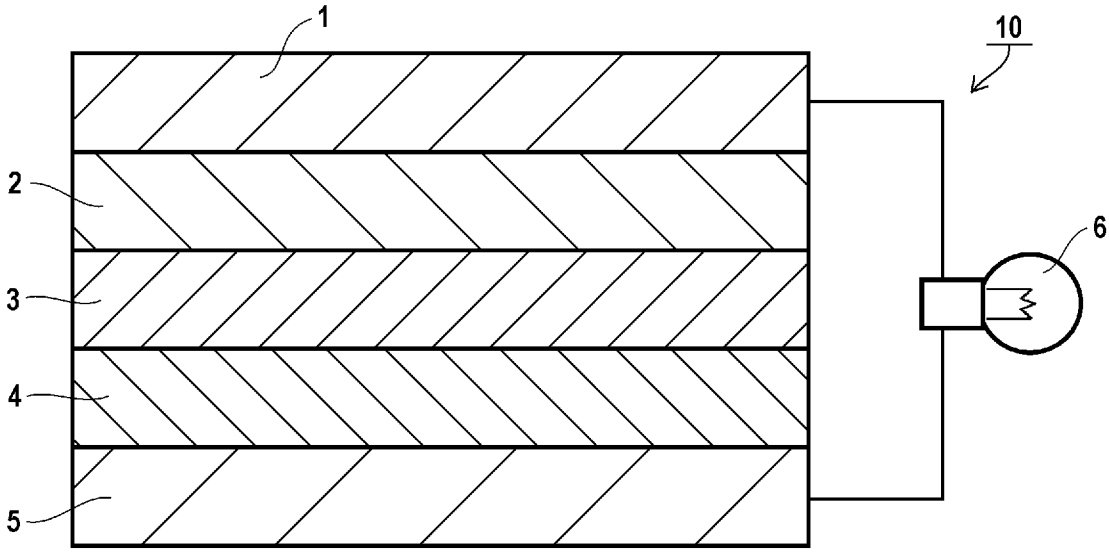
正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも一方を、請求項７に記載の電極用シートの製造方法で得られた電極用シートと固体電解質層又は固体電解質層形成材料とを重ねた状態でプレスして形成する、全固体二次電池の製造方法。

[請求項10] 請求項９に記載の全固体二次電池の製造方法により製造された全固体二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/036128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; ***H01M 4/139***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 10/054***(2010.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i; ***H01M 10/0585***(2010.01)i
FI: H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/054; H01M10/0562; H01M10/0585

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)

H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/054; H01M10/0562; 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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	JP 2018-181706 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 15 November 2018 (2018-11-15) paragraphs [0022], [0025], [0027], [0043], [0044], [0046]-[0050], [0061], [0064]	1, 3-4, 6-10
X	JP 2018-181702 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 15 November 2018 (2018-11-15) paragraphs [0022], [0025], [0027], [0041], [0042], [0044]-[0048], [0057]	1, 3-4, 7-10
A	JP 2019-109998 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04)	1-10
A	JP 2018-206469 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 27 December 2018 (2018-12-27)	1-10
A	JP 2017-062939 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 30 March 2017 (2017-03-30)	1-10
A	JP 2007-005279 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 11 January 2007 (2007-01-11)	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
17 November 2022	**06 December 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/036128

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-181706 A	15 November 2018	US 2018/0301689 A1 paragraphs [0045], [0046], [0050], [0051], [0053]-[0056], [0098]-[0112], [0120]-[0142], [0180]-[0186], table 1 CN 108736068 A	
JP 2018-181702 A	15 November 2018	US 2018/0301747 A1 paragraphs [0045], [0046], [0050], [0051], [0053]-[0058], [0090]-[0105], [0113]-[0134], table 1 CN 108736059 A	
JP 2019-109998 A	04 July 2019	US 2019/0190064 A1 KR 10-2019-0073243 A	
JP 2018-206469 A	27 December 2018	US 2021/0083252 A1 US 2018/0351159 A1 KR 10-2018-0131448 A	
JP 2017-062939 A	30 March 2017	US 2017/0092988 A1 CN 106558681 A	
JP 2007-005279 A	11 January 2007	US 2007/0259271 A1 WO 2006/064774 A1 KR 10-2007-0069200 A KR 10-2008-0099350 A CN 101076914 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/036128

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i
FI: H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/054; H01M10/0562; H01M10/0585

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））

H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/054; H01M10/0562; 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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
X	JP 2018-181706 A (トヨタ自動車株式会社) 15.11.2018 (2018-11-15) [0022],[0025],[0027],[0043]-[0044],[0046]-[0050],[0061],[0064]	1,3-4,6-10
X	JP 2018-181702 A (トヨタ自動車株式会社) 15.11.2018 (2018-11-15) [0022],[0025],[0027],[0041]-[0042],[0044]-[0048],[0057]	1,3-4,7-10
A	JP 2019-109998 A (三星電子株式会社) 04.07.2019 (2019-07-04)	1-10
A	JP 2018-206469 A (三星電子株式会社) 27.12.2018 (2018-12-27)	1-10
A	JP 2017-062939 A (トヨタ自動車株式会社) 30.03.2017 (2017-03-30)	1-10
A	JP 2007-005279 A (松下電器産業株式会社) 11.01.2007 (2007-01-11)	1-10

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
17.11.2022	06.12.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
上野　文城 4X 1780

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/036128

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-181706 A	15.11.2018	US 2018/0301689 A1 [0045]-[0046],[0050]-[0051],[0053]-[0056],[0098]-[0112],[0120]-[0142],[0180]-[0186], TABLE 1 CN 108736068 A	
JP 2018-181702 A	15.11.2018	US 2018/0301747 A1 [0045]-[0046],[0050]-[0051],[0053]-[0058],[0090]-[0105],[0113]-[0134], TABLE 1 CN 108736059 A	
JP 2019-109998 A	04.07.2019	US 2019/0190064 A1 KR 10-2019-0073243 A	
JP 2018-206469 A	27.12.2018	US 2021/0083252 A1 US 2018/0351159 A1 KR 10-2018-0131448 A	
JP 2017-062939 A	30.03.2017	US 2017/0092988 A1 CN 106558681 A	
JP 2007-005279 A	11.01.2007	US 2007/0259271 A1 WO 2006/064774 A1 KR 10-2007-0069200 A KR 10-2008-0099350 A CN 101076914 A	