(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
2014 年 12 月 24 日(24.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/203965 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/058 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 2/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066282

(22) 国際出願日: 2014 年 6 月 19 日(19.06.2014)

(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 2013-130892 2013 年 6 月 21 日(21.06.2013) JP
特願 2013-257090 2013 年 12 月 12 日(12.12.2013) JP

(71) 出願人: 東京応化工業株式会社(TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 浅井 隆宏(ASAI, Takahiro); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 石川 薫(ISHIKAWA, Kaoru); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 萩原 三雄(HAGIHARA, Mitsuo); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２ サピアタワー Tokyo (JP).

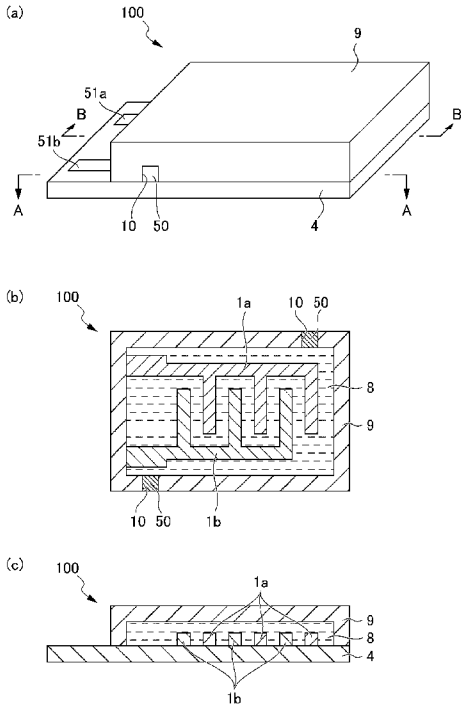
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,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

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

[続葉有]

(54) **Title**: NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : 非水二次電池及びその製造方法



(57) **Abstract**: Provided are: a nonaqueous secondary battery which can be reduced in the thickness without being decreased in the battery performance; and a method for manufacturing this nonaqueous secondary battery. A nonaqueous secondary battery according to the present invention is provided with: a positive electrode and a negative electrode which are substantially arranged in the same plane so that respective end surfaces face each other at a distance; a substrate by which the positive electrode and the negative electrode are affixed and supported; a cover member having gas barrier properties, which defines an airtight chamber together with the substrate, in said chamber the positive electrode and the negative electrode being contained; and an electrolyte which is contained in the airtight chamber so as to be positioned at least between the facing end surfaces of the positive electrode and the negative electrode, and which relates to the battery reaction between the positive electrode and the negative electrode.

(57) 要約: 電池性能を低下させることなく薄形化し得る非水二次電池及びその製造方法を提供する。 本発明に係る非水二次電池は、それぞれの端面が離間対向するように、実質的に同一平面内に配置された正極及び負極と、上記正極及び上記負極を固定支持する基板と、上記正極及び上記負極を含む密閉室を上記基板とともに規定するガスバリア性を有するカバー部材と、少なくとも上記正極及び上記負極の対向端面間に存在するように上記密閉室内に収容された、上記正極と上記負極との電池反応に関与する電解質とを備える。

WO 2014/203965 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 非水二次電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水二次電池及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話等の小型機器よりも一層小型化されたマイクロデバイスが発展しつつあり、こうしたマイクロデバイスの電源として、マイクロオーダーの非水二次電池が求められるようになっている。このような非水二次電池では、マイクロデバイスの内部という限られた空間の中で効率良く電池を駆動する必要があり、電池の設計が重要となる。

[0003] 従来、薄型の非水二次電池としては、平板構造を有する、正極集電体、正極、セパレータ、負極、及び負極集電体がその厚さ方向に積層された積層体と、電解液と、上記積層体及び上記電解液を収容する電池ケースとを備えるリチウムイオン二次電池が公知である（例えば、特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１２－６４５６９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] このような構造の電池を薄形化するためには、平板構造を有する正極、負極等を薄くすることが考えられる。しかし、その結果として電池性能が低下するのを避けることは困難である。

[0006] 本発明は、以上のような状況に鑑みてなされたものであり、電池性能を低下させることなく薄形化し得る非水二次電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その結果、非

水二次電池において、それぞれの端面が離間対向するように、実質的に同一平面内に正極及び負極を配置することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0008] 本発明の第一の態様は、それぞれの端面が離間対向するように、実質的に同一平面内に配置された正極及び負極と、上記正極及び上記負極を固定支持する基板と、上記正極及び上記負極を含む密閉室を上記基板とともに規定するガスバリア性を有するカバー部材と、少なくとも上記正極及び上記負極の対向端面間に存在するように上記密閉室内に収容された、上記正極と上記負極との電池反応に関与する電解質とを備える非水二次電池である。

[0009] 本発明の第二の態様は、それぞれの端面が離間対向するように、基板上に正極及び負極を形成する電極形成工程と、上記正極及び上記負極を含む密閉室を上記基板とともに規定するようにカバー部材を上記基板に結合するカバー部材結合工程と、少なくとも上記正極及び上記負極の対向端面間に存在するように、上記正極と上記負極との電池反応に関与する電解質を該密閉室内に充填する電解質充填工程とを含む非水二次電池の製造方法である。

[0010] 本発明の第三の態様は、それぞれの端面が離間対向するように、基板上に正極及び負極を形成する電極形成工程と、少なくとも上記正極及び上記負極の対向端面間に、上記正極と上記負極との電池反応に関与する電解質を配置する電解質配置工程と、上記正極及び上記負極を含む密閉室を上記基板とともに規定するように、かつ、上記電解質が該密閉室内に充填されるように、上記基板上にカバー部材を固定するカバー部材固定工程とを含み、上記電解質がゲル状電解質又は固体電解質である非水二次電池の製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、電池性能を低下させることなく薄形化し得る非水二次電池及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態に係る非水二次電池を模式的に示す図である。（a

）は、斜視図であり、（ｂ）は、（ａ）に示す非水二次電池をＡ－Ａ線に沿って切断したときの切断面を示す横断面図であり、（ｃ）は、（ａ）に示す非水二次電池をＢ－Ｂ線に沿って切断したときの切断面を示す縦断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る金属イオン二次電池で用いられる櫛型電極を模式的に示す平面図である。

[図3]（ａ）から（ｄ）は、本発明の一実施形態に係る非水二次電池の製造方法における工程を順次示す斜視図である。

[図4]（ａ）から（ｉ）は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池に用いられる櫛型電極の製造方法における工程を順次示す斜視図である。

[図5]本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池に用いられる櫛型電極の製造方法において用いられる第１のパターン形成方法を示す縦断面図である。

[図6]本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池に用いられる櫛型電極の製造方法において用いられる第２のパターン形成方法を示す縦断面図である。

[図7]（ａ）から（ｄ）は、本発明の別の実施形態に係る非水二次電池の製造方法における工程を順次示す斜視図である。

[図8]（ａ）から（ｅ）は、本発明の実施例の一部で用いられるカバー部材の作製方法における工程を順次示す縦断面図であり、図（ｆ）は、作製されたカバー部材を示す斜視図である。

[図9]本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を用い、サイクル数を変化させて測定した充放電曲線を示すグラフである。図中の数字は、サイクル数を表す。

[図10]本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を用い、Ｃレートを変化させて測定した放電曲線を示すグラフである。

[図11]本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池について、Ｃレートと容量維持率との関係を示すグラフである。

[図12]本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池について、サイクル数と放電容量維持率との関係を示すグラフである。

[図13]本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池において、耐フッ酸性を有するカバー部材を用い、かつ、フッ酸を遊離しうる電解質を用いて測定した放電曲線を示すグラフである。図中の数字は、サイクル数を表す。

[図14]本発明の別の実施形態に係るリチウムイオン二次電池を用いて測定した充放電曲線を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態について詳細に説明する。

図１は、本発明の一実施形態に係る非水二次電池を模式的に示す図である。（ａ）は、斜視図であり、（ｂ）は、（ａ）に示す非水二次電池をＡ－Ａ線に沿って切断したときの切断面を示す横断面図であり、（ｃ）は、（ａ）に示す非水二次電池をＢ－Ｂ線に沿って切断したときの切断面を示す縦断面図である。

[0014] まず、本発明の一実施形態に係る非水二次電池１００について、図１を参照しながら簡単に説明する。非水二次電池１００においては、櫛型電極１ａ及び１ｂがそれぞれ櫛型形状として形成され、櫛型形状の歯の部分で互い違いに組み合うように対向配置されて形成される。よって、櫛型電極１ａ及び１ｂは、それぞれの端面が離間対向するように配置されることとなる。ここで、櫛型電極１ａは正極であり、櫛型電極１ｂは負極である。櫛型電極１ａ及び１ｂがこのような構成を採ることにより、電極間距離が短く、電解液抵抗が一定になり、リチウムイオンやナトリウムイオン等の金属イオンの交換が効率良く行われることで、電池容量を大きくすることができる。

櫛型電極１ａと櫛型電極１ｂとの間には、空間又は両者を隔離するセパレータ（図示せず）が設けられ、両者が電気的に分離される。また、櫛型電極１ａと櫛型電極１ｂとの間には、電池反応に関与する電解質８が充填されている。櫛型電極１ａ及び１ｂは、表面が不導体である基板４の表面上、即ち、同一平面内に配置される。正極集電体、正極、セパレータ、負極、及び負

極集電体等の電極部材がその厚さ方向に積層された従来の非水二次電池と比べると、従来の電池と同一厚さの電極部材を用いた場合でも、本発明の実施形態に係る非水二次電池にあっては、その厚さをはるかに薄く（例えば、１／３程度に）することができる。

なお、櫛型電極１ａ及び１ｂは、実質的に同一平面内に配置されていてもよい。ここで、「実質的に同一平面内に配置されている」とは、櫛型電極１ａが配置されている平面と櫛型電極１ｂが配置されている平面との距離が、０μｍ超１０μｍ以下、好ましくは０μｍ超５μｍ以下であることをいう。

[0015] 基板４としては、表面に酸化膜を有するシリコン基板が例示される。上記シリコン基板は、更に上記酸化膜の上層に後述の密着付与層が形成されたものであることが好ましい。

また、基板４としては、その他に絶縁基板又は絶縁層を有する基板が挙げられ、透明性や可撓性を有する基板であってもよく、ガラス基板、ＰＥＴフィルム、ガラスフィルム等も例示される。

[0016] 櫛型電極１ａ及び１ｂを覆って、カバー部材９が基板４に結合されている。カバー部材９は基板４とともに、櫛型電極１ａ及び１ｂを含む密閉室を規定する。カバー部材９は、少なくともガスバリア性を有するものであり、気体、特に水蒸気の透過性が極めて低い材質からなり、例えば、ガラス、ＰＥＴ、ガラスフィルム、ＳＵＳ（ＪＩＳ規格におけるステンレス鋼材の材料記号、Ｓｔｅｅｌ Ｓｐｅｃｉａｌ Ｕｓｅ Ｓｔａｉｎｌｅｓｓ）、シリコン、又はAl_2O_3、ZrO_2、ＺｎＯ、Nb_2O_5、Ta_2O_5、TiO_2等の少なくとも１種の耐フッ酸性無機酸化物からなる耐フッ酸性酸化膜で形成することができる。カバー部材９として、少なくともガスバリア性を有するものを用いることで、電解質８の吸湿を抑制しやすくなり、非水二次電池１００の劣化を防止しやすくなる。非水二次電池１００がリチウム－空気二次電池等の金属－空気二次電池である場合、例えば、カバー部材９の内側には酸素を吸放出可能な酸素吸蔵材を設けることが好ましい。酸素吸蔵材を設けることで、外気から酸素を取り込まなくても充放電が可能となり、非水二次電池

１００内へのＨ$_2$ＯやＣＯ$_2$の混入を防ぐことができる。

[0017] カバー部材９は、更に耐フッ酸性を有することが好ましい。ＬｉＰＦ$_6$等の、フッ酸を遊離しうる電解質８を用い、現にフッ酸が遊離した場合であっても、カバー部材９は、耐フッ酸性を有することで、フッ酸による腐食、溶解を効果的に回避することができる。耐フッ酸性を有する材質として、ＰＥＴや前記耐フッ酸性酸化膜が挙げられるが、その他の材質を用いる場合でも、耐フッ酸性は、例えば、カバー部材９の少なくとも電解質８と接する部分に、金、白金等の貴金属や前記耐フッ酸性無機酸化物を公知の方法により蒸着させることで、カバー部材９に付与することができる。

[0018] なお、カバー部材９には、後述の通り、注液孔１０が形成されており、非水二次電池１００においては、接着剤５０により封止されている。また、非水二次電池１００は、基板４上に端子５１ａ及び５１ｂを備える。端子５１ａ及び５１ｂは、それぞれ櫛型電極１ａ及び１ｂに接続している。

[0019] 非水二次電池１００としては、特に限定されず、例えば、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池等の金属イオン二次電池；リチウム金属二次電池等の金属二次電池；リチウム－空気二次電池等の金属－空気二次電池等が挙げられる。

なお、非水二次電池１００において、ガスバリア性を有するカバー部材９の代わりに、例えば、カバー部材９と同一形状を有し、かつ、酸素透過性を有するカバー部材を用いた場合には、リチウム－空気二次電池等の金属－空気二次電池として、それぞれの端面が離間対向するように、実質的に同一平面内に配置された正極及び負極と、上記正極及び上記負極を固定支持する基板と、上記正極及び上記負極を含む収容室を上記基板とともに規定する酸素透過性を有するカバー部材と、少なくとも上記正極及び上記負極の対向端面間に存在するように上記収容室内に収容された、上記正極と上記負極との電池反応に関与する電解質とを備えるものを構成することができる。

以下、特に、非水二次電池１００が金属イオン二次電池である場合について、図１及び２を参照しながら、より詳細に説明する。

[0020] 図２に示す通り、正極である櫛型電極１ａは、電流を取り出すための集電体２ａと、集電体２ａの表面に形成された正極活物質層３ａと、を有する。集電体２ａは、平面視で櫛型形状として形成される。そして、正極活物質層３ａは、櫛型形状である集電体２ａの表面に形成され、集電体２ａと同様に、平面視で櫛型形状として形成される。

[0021] 集電体２ａは、導電性を付与するために金属で構成され、使用する正極と負極との電位差を考慮して適宜選択すればよい。好ましくは金又はアルミニウム等で構成される。そして、集電体２ａと基板４との間の密着性を確保するために、必要に応じて、集電体２ａと基板４との間に密着付与層（図示せず）が形成される。密着付与層は、集電体２ａの材質と基板４の材質とを考慮して適宜決定される。一例として、集電体２ａが金又はアルミニウム等で構成され、かつ基板４がシリコンで構成される場合、密着付与層としてチタンの薄膜が好ましく使用される。集電体２ａの厚さ及び密着付与層の厚さは、特に限定されず、任意に決定することができる。一例として、集電体２ａの厚さとして１００～５００ｎｍ、密着付与層の厚さとして５０ｎｍ～１００ｎｍが挙げられるが、限定されない。

[0022] 負極である櫛型電極１ｂは、電流を取り出すための集電体２ｂと、集電体２ｂの表面に形成された負極活物質層３ｂと、を有する。櫛型電極１ｂのそれ以外の事項については、正極である上記櫛型電極１ａと同様であるので、説明を省略する。

[0023] 上述の通り、正極である櫛型電極１ａと負極である櫛型電極１ｂとの間には、電解質８が充填される。これにより、櫛型電極１ａ及び櫛型電極１ｂではそれぞれ電極反応が起こり、集電体２ａ及び集電体２ｂから電流を取り出すことができる。

[0024] 櫛型電極全体のサイズ；櫛型電極１ａ又は櫛型電極１ｂにおける歯の太さ、長さ、及び本数；隣接する２本の歯同士の間隔；活物質層の厚さ等は、所望の充電容量及び放電容量に応じて、適宜、調整される。例えば、歯の太さは１０～５０μｍ、隣接する２本の歯同士の間隔は３０～７０μｍ、活物質

層の厚さは１０～５０μｍとすることができる。なお、基板４として透明基板を使用し、カバー部材９として透明部材を使用したとき、歯の太さ、歯の長さ、歯の本数、及び歯同士の間隔の少なくとも１種を変更することにより、非水二次電池１００の光透過性を適宜変更することができる。櫛型電極１ａ及び櫛型電極１ｂにおける歯の長さ方向に対して垂直かつ基板４に平行な方向視で櫛型電極１ａ及び櫛型電極１ｂにおける歯が互い違いに組み合っている領域において、基板４に垂直な方向から見たときに、櫛型電極１ａの歯、櫛型電極１ｂの歯、及び櫛型電極１ａの歯と櫛型電極１ｂの歯との間隙（透過部）の合計に対する、上記透過部の面積比は、例えば、４０～９５％の範囲であることが好ましい。

[0025] 正極活物質層３ａ及び負極活物質層３ｂを構成する材質、並びに電解質８の種類は、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池等の金属イオン二次電池に用いることができるものの中から、適宜決定される。例えば、金属イオン二次電池がリチウムイオン二次電池である場合、正極活物質層３ａを構成する材質としては、コバルト酸リチウム等の遷移金属酸化物等が挙げられ、負極活物質層３ｂを構成する材質としては、炭素、グラファイト、チタン酸リチウム等が挙げられ、電解質８としては、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、リチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド等のリチウム塩と、このリチウム塩を溶解する、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等の炭酸エステル化合物、アセトニトリル、これらの少なくとも２種の混合液等の有機溶剤とを含む電解質液や、上記電解質液とポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル等のポリマーとを含むゲル状電解質や、上記リチウム塩と上記ポリマーとアゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤とを含む固体電解質前駆体において、上記ポリマー間で架橋を形成させることにより得られる固体電解質が挙げられる。また、例えば、金属イオン二次電池がナトリウムイオン二次電池である場合、正極活物質層３ａを構成する材質としては、コバルト酸ナトリウム等の遷移金属酸化物等が挙げられ、負

極活物質層３ｂを構成する材質としては、炭素、グラファイト、チタン酸ナトリウム等が挙げられ、電解質８としては、過塩素酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ナトリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド等のナトリウム塩と、このナトリウム塩を溶解する、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等の炭酸エステル化合物、アセトニトリル、これらの少なくとも２種の混合液等の有機溶剤とを含む電解質液や、上記電解質液とポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル等のポリマーとを含むゲル状電解質や、上記ナトリウム塩と上記ポリマーとアゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤とを含む固体電解質前駆体において、上記ポリマー間で架橋を形成させることにより得られる固体電解質が挙げられる。電解質８として上記ゲル状電解質又は固体電解質を用いることにより、得られる二次電池からの液漏れの発生を有効に軽減することができる。

[0026] より具体的には、金属イオン二次電池がリチウムイオン二次電池である場合、活物質としては、$LiCoO_2$、$LiFePO_4$、$LiMn_2O_4$等の正極活物質粒子や、黒鉛、$Li_4Ti_5O_{12}$、Ｓｎ合金、Ｓｉ系化合物等の負極活物質粒子が例示される。また、金属イオン二次電池がナトリウムイオン二次電池である場合、活物質としては、$NaCoO_2$、$NaFePO_4$、$NaMn_2O_4$等の正極活物質粒子や、黒鉛、$Na_4Ti_5O_{12}$、Ｓｎ合金、Ｓｉ系化合物等の負極活物質粒子が例示される。活物質層を形成する際、上記の活物質は、分散媒に分散させた分散液の状態で用いることが好ましい。使用される分散媒としては、水、アセトニトリル、Ｎ－メチルピロリドン、アセトン、エタノール等が例示される。分散媒の使用量は、上記分散液の固形分濃度が３５～６０質量％となるような量であることが好ましい。

[0027] 上記分散液は、通常、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリフッ化ビニリデン等の結着剤を含む。上記分散液は、更に、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック）等の導電助剤、カルボキシメチルセルロース等の分散剤を含んでもよい。上記分散液の固形分における活物質、結着剤、導電

助剤、及び分散剤の含有量は、特に限定されない。上記分散液の固形分において、活物質の含有量は、好ましくは７５～９９質量％、より好ましくは８０～９８質量％であり、結着剤の含有量は、好ましくは１～１５質量％であり、導電助剤の含有量は、好ましくは０～９質量％であり、分散剤の含有量は、好ましくは０～７質量％である。特に、導電助剤の含有量が上記の範囲内であると、後述の図５（ｄ）若しくは（ｇ）又は図６（ｄ）又は（ｈ）で示される工程において、スクリーン印刷法によりガイド孔１３ａ又は１３ｂを上記分散液で充填する際、レジスト層１２又は１５の表面に、スキージの移動方向に帯状に延びる活物質の残渣が発生しにくく、また、得られる櫛型電極では、活物質のひげ状の残渣が発生しにくく、電極間での短絡を効果的に防ぐことができる。

[0028] 電解質８において、塩の含有量は、この塩を構成する金属原子（例えば、リチウム原子やナトリウム原子）の濃度が０．２～２．０Ｍとなるように、調整することが好ましい。上記ゲル状電解質において、ポリマーの含有量は、２～８０質量％であることが好ましい。電解質８は、更に、炭酸ビニレン等の不飽和環状炭酸エステル化合物；フルオロエチレンカーボネート等のハロゲン置換炭酸エステル化合物；１，３－プロパンスルトン等の環状スルホン酸系化合物；エチレンサルファイト等の環状亜硫酸エステル化合物；１２－クラウン－４等のクラウンエーテル類；ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物等の添加剤を含んでもよい。電解質８が上記添加剤を含むと、得られる二次電池の寿命が向上しやすい。電解質８において、上記添加剤の濃度は、０．１～２０質量％であることが好ましい。

[0029] 次に、本発明の一実施形態に係る非水二次電池１００の製造方法について説明する。本実施形態に係る非水二次電池１００の製造方法は、電極形成工程と、カバー部材結合工程と、電解質充填工程とを少なくとも含む。以下、各工程について、図３を参照しながら説明する。

[0030] ［電極形成工程］

電極形成工程は、図３（ａ）及び（ｂ）で順次示される工程である。

この工程では、基板４の表面に櫛型電極１ａ及び１ｂが形成される。櫛型電極１ａ及び１ｂの形成は、公知の方法、例えば、スクリーン印刷法、金属溶射法、メッキ法、蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、プラズマＣＶＤ法、これらの２つ以上の組み合わせで行うことができる。

また、非水二次電池１００がリチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池等の金属イオン二次電池である場合、電極形成工程は、集電体形成工程と、レジスト塗布工程と、ガイド孔形成工程と、活物質層形成工程とを含むものであることが好ましい。以下、特に、非水二次電池１００がリチウムイオン二次電池である場合に焦点を当て、電極形成工程における各工程について、図４を参照しながら説明する。なお、非水二次電池１００がナトリウムイオン二次電池等の、リチウムイオン二次電池以外の金属イオン二次電池である場合も、非水二次電池１００がリチウムイオン二次電池である場合と同様にして、以下に説明する集電体形成工程、レジスト塗布工程、ガイド孔形成工程、及び活物質層形成工程を含む電極形成工程により、電極を形成することができる。

[0031] （集電体形成工程）

集電体形成工程は、図４（ａ）から（ｆ）で順次示される工程である。

この工程では、まず、基板４の表面に薄膜の導電層２が形成される（図４（ａ）～（ｂ））。基板４は、不導体又は少なくとも表面に不導体の層が形成された導体若しくは半導体であり、例えば、表面に酸化膜を有するシリコン基板が挙げられ、ガラス基板、ＰＥＴフィルム等も例示される。導電層２は、導体であり、好ましくは金属の薄膜である。基板４の表面に導電層２を形成させるには、ＰＶＤ法又はＣＶＤ法のような蒸着法、スパッタ法、めっき法、金属箔接着法等、各種公知の方法を使用することができる。導電層２の厚さは、電極１ａ及び１ｂに要求される性能を考慮して適宜決定すればよい。

[0032] 例えば、基板４が表面に酸化膜を有するシリコン基板であり、導電層２が金又はアルミニウムの薄膜で形成される場合、まず、シリコン基板４の表面

にスパッタ法によりチタンの薄膜（図示せず）を形成させ、次いでこのチタンの薄膜の表面にスパッタ法により導電層２である金又はアルミニウムの薄膜を形成させる方法が挙げられる。この場合、チタンの薄膜は、導電層２のシリコン基板４への密着性を向上させるために設けられる。チタンの薄膜及び導電層２の厚さとして、例えば、１００～５００ｎｍが挙げられ、密着付与層の厚さとして、例えば、５０ｎｍ～１００ｎｍが挙げられるが、必要とされる性能を考慮して適宜決定すればよい。

[0033] 導電層２を形成した後、図４（ｃ）に示すように、導電層２の表面に集電体形成用レジストを塗布し、集電体形成用レジスト層５を形成させる。集電体形成用レジスト層５は、導電層２をパターニングして、櫛型の集電体２ａ及び２ｂを形成するために設けられる。

[0034] 集電体形成用レジストは、公知の各種レジスト組成物を使用することができる。なお、「集電体形成用レジスト」という用語は、後述するガイド孔７ａ及び７ｂを形成するために使用されるレジストと区別するためのものである。集電体形成用レジストは、後述するガイド孔形成工程で使用されるレジストと同じでもよいし、異なってもよい。

[0035] 集電体形成用レジストを塗布する方法は、公知の方法を特に制限なく挙げることができる。このような方法としては、スピンコート法、ディップ法、はけ塗り法等が挙げられる。

[0036] 形成された集電体形成用レジスト層５は、櫛型形状のマスクパターンを介して選択的に露光及び現像されて、集電体形成用の樹脂パターン５ａ及び５ｂとなる。これにより、図４（ｄ）に示すように、導電層２の表面に、集電体形成用の樹脂パターン５ａ及び５ｂが形成される。櫛型形状の樹脂パターン５ａ及び５ｂにおける歯の本数、歯の太さ、パターンとパターンとの間のギャップ（スペースギャップ）等は、必要とされる性能を考慮して適宜設定すればよい。歯の本数としては、例えば５～５００対が、歯の太さとしては、例えば１～５０μｍが、スペースギャップとしては、例えば１～５０μｍがそれぞれ挙げられる。一例として、歯の本数として１００対（片方の樹脂

パターンにおける歯の本数が１００本である）、歯の太さとして２０μｍ、スペースギャップとして１０～２０μｍが挙げられるが限定されない。

[0037] 次いで、導電層２のうち、パターン５ａ及び５ｂに覆われていない箇所を除去する。導電層２を除去するには、公知の方法を特に制限なく使用することができる。このような方法として、エッチング法、イオンミリング法等が例示される。導電層２のうち、パターン５ａ及び５ｂに覆われていない箇所が除去されることにより、櫛型形状の集電体２ａ及び２ｂが形成される（図４（ｅ））。その後、パターン５ａ及び５ｂが除去され、図４（ｆ）に示すように、櫛型形状の集電体２ａ及び２ｂが基板４の表面に露出する。

[0038] （レジスト塗布工程）

次に、レジスト塗布工程について説明する。レジスト塗布工程は、上記集電体形成工程の後に行われる工程であり、図４（ｇ）で示される工程である。

この工程では、上記集電体形成工程で形成された集電体２ａ及び２ｂの部分を含む基板４の表面に、レジスト組成物を塗布してレジスト層６を形成させる。

[0039] 基板４の表面にレジスト組成物を塗布してレジスト層６を形成させる方法は、公知の方法を特に制限なく使用することができる。レジスト層６には、後に説明するように、正極活物質層３ａ及び負極活物質層３ｂを形成させるためのガイド孔７ａ及び７ｂが形成される。このガイド孔７ａ及び７ｂは、正極活物質層３ａ及び負極活物質層３ｂを形成させる際の鋳型となるので、正極活物質層３ａ及び負極活物質層３ｂを形成させるのに十分な深さを有するように形成させる必要がある。レジスト層６の厚さは、将来、ガイド孔７ａ及び７ｂの深さとなるので、必要とされるガイド孔７ａ及び７ｂの深さを考慮して、適宜決定される。レジスト層６の厚さとして、１０～１００μｍが例示されるが、特に限定されない。

[0040] レジスト層６を形成させるためのレジスト組成物として、（１）エポキシ基を有する化合物及びカチオン重合開始剤を含むカチオン重合系レジスト組

成物、（２）ノボラック樹脂及び感光剤を含むノボラック系レジスト組成物、（３）酸解離性の脱離基を有し、当該脱離基が露光により光酸発生剤から発生する酸の作用で脱離することによりアルカリ可溶性が増大する樹脂、及び光酸発生剤を含む化学増幅系レジスト組成物、又は（４）エチレン性の不飽和結合を有するモノマー及び／又は樹脂、並びにラジカル重合開始剤を含み、エチレン性の不飽和結合を有するモノマーを含む場合には、当該モノマーの１分子中に含まれるエチレン性の不飽和結合が３個以下であるラジカル重合系レジスト組成物のいずれかを使用する。以下、各レジスト組成物としては、公知のものを使用することができる。

[0041] （ガイド孔形成工程）

次に、ガイド孔形成工程について説明する。ガイド孔形成工程は、上記レジスト塗布工程の後に行われる工程であり、図４（ｈ）で示される工程である。なお、図４（ｈ）では、図面の見易さを考慮して、ガイド孔７ａの底部に存在する集電体２ａを省略した。

本実施形態では、この工程において、上記レジスト塗布工程で形成されたレジスト層６に、櫛型形状である集電体２ａ及び２ｂと平面視で同一形状となる形状のガイド孔７ａ及び７ｂを形成させる。ガイド孔７ａ及び７ｂは、集電体２ａ及び２ｂの表面までレジスト層６を貫通する貫通孔として形成される。ガイド孔７ａ及び７ｂは、後に説明する活物質層形成工程において、正極又は負極活物質を堆積させるための鋳型として使用される。

[0042] 本実施形態では、この工程において、まず、集電体２ａ及び２ｂと平面視で同一形状となるマスクを介して、上記レジスト塗布工程で形成されたレジスト層６を選択露光させる。これにより、レジスト層６がネガ型のレジストで形成されている場合には、将来ガイド孔７ａ及び７ｂとならない箇所が硬化して現像液に不溶となり、将来ガイド孔７ａ及び７ｂとなる部分は現像液に対して可溶のままとなる。また、レジスト層６がポジ型のレジストで形成されている場合には、将来ガイド孔７ａ及び７ｂとなる部分が現像液に対して可溶となり、将来ガイド孔７ａ及び７ｂとならない箇所が現像液に対して

不溶のままとなる。

[0043] 選択露光を受けたレジスト層６は、現像される。現像は、公知の現像液を使用し、公知の方法により行うことができる。このような現像液としては、例えば、アルカリ性の水溶液が例示される。また、現像方法としては、浸漬法、スプレー法等が例示される。

[0044] 現像されたレジスト層６には、櫛型形状である集電体２ａ及び２ｂと平面視で同形状、かつ集電体２ａ及び２ｂの表面まで貫通するガイド孔７ａ及び７ｂが形成される。ガイド孔７ａ及び７ｂが形成されたレジスト層６は、必要に応じて、紫外線等の活性エネルギー線を照射するアフターキュアや、追加の熱処理であるポストベークが施される。レジスト層６は、アフターキュアやポストベークが施されることにより、後述の活物質層形成工程で必要とされる溶剤耐性やめっき液耐性が更に向上する。

[0045] （活物質層形成工程）

次に、活物質層形成工程について説明する。活物質層形成工程は、上記ガイド孔形成工程の後に行われる工程であり、図４（ｉ）で示される工程である。

この工程では、上記ガイド孔形成工程で形成されたガイド孔７ａ及び７ｂを鋳型として、集電体２ａの表面に正極活物質層３ａを、集電体２ｂの表面に負極活物質層３ｂをそれぞれ形成させる。これにより、電極１ａ及び１ｂが完成する。

[0046] ガイド孔７ａ及び７ｂを鋳型として、集電体２ａ及び２ｂの表面に活物質層３ａ及び３ｂを形成させる方法としては、電気泳動法やめっき法が挙げられる。以下、これらの方法を説明する。

[0047] 電気泳動法は、正極又は負極活物質の粒子を分散させた極性溶剤に、ガイド孔７ａ及び７ｂが形成された基板４を浸し、集電体２ａ又は２ｂのいずれか一方に電圧を印加することによって、溶剤に分散させた正極又は負極活物質の粒子を、電圧が印加された集電体の表面に対して選択的に堆積させる方法である。これにより、ガイド孔７ａ又は７ｂを鋳型として、集電体２ａ又

は２ｂの任意の一方に活物質層３ａ又は３ｂを堆積させることができる。

[0048] 溶剤に分散させる活物質としては、粒径１００～１００００ｎｍ、好ましくは１００～１０００ｎｍの、$LiCoO_2$、$LiFePO_4$、$LiMn_2O_4$等の正極活物質粒子や、黒鉛、$Li_4Ti_5O_{12}$、Ｓｎ合金、Ｓｉ系化合物等の負極活物質粒子が例示される。また、溶剤に分散させる活物質の量としては、１～５０ｇ／Ｌが例示され、使用される溶剤としては、アセトニトリル、Ｎ－メチルピロリドン、アセトン、エタノール、水が例示される。更に、溶剤には、カーボンブラック、ポリフッ化ビニリデン、ヨウ素等の導電助剤や結着剤を添加してもよい。溶剤中の導電助剤や結着剤の量としては、それぞれ０．１～１ｇ／Ｌが例示される。

[0049] そして、電気泳動を行う際には、集電体２ａ又は２ｂの１ｃｍ程度上方に、ニッケルや金等の基板を対向電極として用いて電気泳動を行うことができる。その際の電圧は１～１０００Ｖが例示される。電場密度としては、集電体２ａと２ｂとの間、あるいは集電体２ａ又は２ｂと、集電体２ａ又は２ｂに対向する電極との間に、１～１０００Ｖ／ｃｍの印加が例示される。

[0050] めっき法は、水溶性のめっき液を使用して、集電体２ａ又は２ｂの表面に活物質層３ａ又は３ｂを形成させる方法である。このようなめっき液としては、$SnCl_2 \cdot 2H_2O$の０．０１～０．３Ｍ水溶液、$SnCl_2 \cdot 2H_2O$と$NiCl_2 \cdot 6H_2O$の混合０．０１～０．３Ｍ水溶液、$SnCl_2 \cdot 2H_2O$と$SbCl_3$の混合０．０１～０．３Ｍ水溶液、$SnCl_2 \cdot 2H_2O$と$CoCl_2$の混合０．０１～０．３Ｍ水溶液、$SnCl_2 \cdot 2H_2O$と$CuSO_4$の混合０．０１～０．３Ｍ水溶液が例示される。また、めっき液には、添加剤として、グリシン、$K_4P_2O_7$、NH_4OH水溶液等を例えば０．０１～０．５Ｍの濃度で添加してもよい。

[0051] 特に限定されないが、上記電気泳動法により一方の集電体２ａ又は２ｂに対して選択的に活物質層３ａ又は３ｂを形成させた後に、上記めっき法を行うことにより、活物質層３ａ又は３ｂの形成されていない他方の集電体２ｂ又は２ａに対して選択的に活物質層３ｂ又は３ａを形成させることができる

。このようにして、集電体２ａの表面に正極活物質層３ａを、集電体２ｂの表面に負極活物質層３ｂをそれぞれ選択的に形成させることができる。

[0052] また、集電体２ａ又は２ｂの表面に活物質層３ａ又は３ｂを形成させるにあたり、上記電気泳動法やめっき法の他にも、上記正極活物質粒子又は負極活物質粒子を上記溶剤に分散させた溶液を、キャピラリーを用いてガイド孔７ａ又は７ｂに注入させるインジェクション法も適用可能である。

[0053] 以上のように、レジスト層６に形成されたガイド孔７ａ及び７ｂを鋳型として、活物質層３ａ及び３ｂが電気泳動法やめっき法によって形成される。このため、活物質層形成工程におけるレジスト層６には、電気泳動法で使用される溶剤やめっき法で使用されるめっき液に対して耐性を備えることが好ましい。この点、上記（１）～（４）で挙げた各レジスト組成物の中でも、めっき液に対する耐性を付与するとの観点からは、（１）のカチオン重合系レジスト組成物、（２）ノボラック系レジスト組成物又は（３）化学増幅系レジスト組成物が好ましい。そして、これら（１）～（３）のレジスト組成物の中でも、上記電気泳動法で使用される溶剤に対する耐性を付与するとの観点からは、（１）のカチオン重合系レジスト組成物がより好ましい。

[0054] 集電体２ａ及び２ｂの表面にそれぞれ活物質層３ａ及び３ｂを形成させた後、ガイド孔７ａ及び７ｂの形成されたレジスト層６は除去される。これにより、図２に示す電極１ａ及び１ｂが形成される。レジスト層６を除去する方法としては、高温で加熱することによりレジスト層６を分解させるアッシング法、エッチング法が挙げられる。

[0055] なお、上記のレジスト塗布工程、ガイド孔形成工程、及び活物質層形成工程における手順は、以下で説明する第１又は第２のパターン形成方法によっても実行することができる。即ち、櫛型電極１ａ及び１ｂは、例えば、集電体形成工程によって集電体２ａ及び２ｂを形成させ、下記第１又は第２のパターン形成方法を用いて、集電体２ａ及び２ｂ上に正極及び負極を形成させることにより製造することができる。

[0056] ・第１のパターン形成方法

第１のパターン形成方法は、同一又は異なるパターン材料からなるｎ個（ｎは、２以上の整数であり、好ましくは２である。）のパターンを支持体上に形成するパターン形成方法であって、上記支持体の表面にポジ型レジスト組成物を塗布して１番目のレジスト層を形成させ、ｋ番目（ｋは１～（ｎ－１）の整数）のパターン材料及びｋ番目のレジスト層について、ｋが１の場合からｋが（ｎ－１）の場合まで順番に、下記（１）～（３）：（１）露光及び現像により、１番目からｋ番目までのレジスト層を貫通するガイド孔を形成させること、（２）スクリーン印刷法により上記ガイド孔にｋ番目のパターン材料を充填すること、及び（３）ｋ番目のレジスト層と上記ガイド孔に充填された上記ｋ番目のパターン材料との上に、ポジ型レジスト組成物を塗布して（ｋ＋１）番目のレジスト層を形成させることを繰り返し、露光及び現像により、１番目からｎ番目までのレジスト層を貫通するガイド孔を形成させ、スクリーン印刷法により上記ガイド孔にｎ番目のパターン材料を充填し、１番目からｎ番目までのレジスト層を除去することを含むパターン形成方法である。第１のパターン形成方法によれば、短時間で、同一又は異なるパターン材料からなる複数個のパターンを支持体上に形成することができる。

[0057] 以下、図面を参照しながら、第１のパターン形成方法について詳細に説明する。

図５は、第１のパターン形成方法を示す縦断面図である。図５を参照して、本発明の一実施形態に係るパターン形成方法について説明する。なお、図５では、ｎ＝２の場合について説明する。

[0058] まず、図５（ａ）で示される支持体１１の表面に、図５（ｂ）で示される工程において、ポジ型レジスト組成物を塗布して１番目のレジスト層１２を形成させる。

[0059] 支持体１１の表面にポジ型レジスト組成物を塗布して１番目のレジスト層１２を形成させる方法は、公知の方法を特に制限なく使用することができる。１番目のレジスト層１２には、後に説明するように、パターン材料層１４

ａ及び１４ｂを形成させるためのガイド孔１３ａ及び１３ｂが形成される。このガイド孔１３ａ及び１３ｂは、パターン材料層１４ａ及び１４ｂを形成させる際の鋳型となるので、パターン材料層１４ａ及び１４ｂを形成させるのに十分な深さを有するように形成させる必要がある。１番目のレジスト層１２の厚さは、将来、ガイド孔１３ａ及び１３ｂの深さとなるので、必要とされるガイド孔１３ａ及び１３ｂの深さを考慮して、適宜決定される。１番目のレジスト層１２の厚さとして、１０～１００μｍが例示されるが、特に限定されない。

[0060] １番目のレジスト層１２を形成させるためのポジ型レジスト組成物としては、公知のものを特に制限なく用いることができ、非化学増幅系、化学増幅系のいずれであってもよい。非化学増幅系ポジ型レジスト組成物としては、例えば、キノンジアジド基含有化合物（Ａ）及びアルカリ可溶性樹脂（Ｂ）を少なくとも含有するものが挙げられる。一方、化学増幅系ポジ型レジスト組成物としては、例えば、酸解離性の脱離基を有し、当該脱離基が露光により光酸発生剤から発生する酸の作用で脱離することによりアルカリ可溶性が増大する樹脂、及び光酸発生剤を少なくとも含むものが挙げられる。

[0061] 次に、図５（ｃ）で示される工程について説明する。

この工程において、まず、所望のマスクを介して、１番目のレジスト層１２を選択露光させる。これにより、将来、ガイド孔１３ａとなる部分が現像液に対して可溶となり、将来ガイド孔１３ａとならない箇所が現像液に対して不溶のままとなる。

[0062] 選択露光を受けた１番目のレジスト層１２は、現像される。現像は、公知の現像液を使用し、公知の方法により行うことができる。このような現像液としては、例えば、アルカリ性の水溶液が例示される。また、現像方法としては、浸漬法、スプレー法等が例示される。

[0063] 現像された１番目のレジスト層１２には、支持体１１の表面まで貫通するガイド孔１３ａが形成される。ガイド孔１３ａは、図５（ｄ）で示される工程（後述）において、パターン材料を堆積させるための鋳型として使用され

る。ガイド孔１３ａが形成された１番目のレジスト層１２は、必要に応じて、紫外線等の活性エネルギー線を照射するアフターキュアや、追加の熱処理であるポストベークが施される。１番目のレジスト層１２は、アフターキュアやポストベークが施されることにより、後述の通り、パターン材料を充填する工程で必要とされる溶剤耐性やめっき液耐性が更に向上する。

[0064] 次に、図５（ｄ）で示される工程について説明する。

この工程では、図５（ｃ）で示される工程で形成されたガイド孔１３ａに、スクリーン印刷法により、１番目のパターン材料を充填する。即ち、ガイド孔１３ａを鋳型として、支持体１１の表面に１番目のパターン材料層１４ａを形成させる。

[0065] スクリーン印刷法は、例えば、市販のスクリーン印刷機を用い、適宜、スキージ圧、スキージ速度、用いるスキージの材質、硬さ、研磨角度等を調整して実行することができる。

[0066] 次に、図５（ｅ）で示される工程について説明する。

この工程では、１番目のレジスト層１２と、ガイド孔１３ａに充填された１番目のパターン材料（即ち、１番目のパターン材料層１４ａ）との上に、ポジ型レジスト組成物を塗布して２番目のレジスト層１５を形成させる。２番目のレジスト層１５は、１番目のパターン材料層１４ａの保護層として機能する。即ち、２番目のレジスト層１５を形成させないで、後述の通り、ガイド孔１３ｂを形成させると、その過程で１番目のパターン材料層１４ａが現像液に触れて、流出してしまう。上述の通りに２番目のレジスト層１５を形成させることで、１番目のパターン材料層１４ａが現像液に触れて流出してしまうのを防ぐことができる。

[0067] ポジ型レジスト組成物の種類及び塗布方法は、図５（ｂ）で示される工程について上述したのと同様である。図５（ｅ）で示される工程に用いられるポジ型レジスト組成物は、図５（ｂ）で示される工程に用いられるポジ型レジスト組成物と同一であってもよいが、組成成分又は種類の異なるものを用いることが好ましい。

[0068] ２番目のレジスト層１５の厚さは、１番目のパターン材料層１４ａの保護層としての機能が確保される限り特に限定されないが、後述の図５（ｆ）で示される工程で形成されるガイド孔１３ｂに必要とされる深さを考慮して適宜決定され、１～２０μｍが例示される。

[0069] 次に、図５（ｆ）で示される工程について説明する。

この工程において、まず、所望のマスクを介して、１番目のレジスト層１２及び２番目のレジスト層１５を選択露光させる。これにより、将来ガイド孔１３ｂとなる部分が現像液に対して可溶となり、将来ガイド孔１３ｂとならない箇所が現像液に対して不溶のままとなる。

[0070] 選択露光を受けた１番目のレジスト層１２及び２番目のレジスト層１５は、現像される。現像液及び現像方法については、図５（ｃ）で示される工程について説明したのと同様である。

[0071] 現像された１番目のレジスト層１２及び２番目のレジスト層１５には、支持体１１の表面まで貫通するガイド孔１３ｂが形成される。ガイド孔１３ｂは、図５（ｇ）で示される工程（後述）において、パターン材料を堆積させるための鋳型として使用される。ガイド孔１３ｂが形成された１番目のレジスト層１２及び２番目のレジスト層１５は、必要に応じて、紫外線等の活性エネルギー線を照射するアフターキュアや、追加の熱処理であるポストベークが施される。１番目のレジスト層１２及び２番目のレジスト層１５は、アフターキュアやポストベークが施されることにより、後述の通り、パターン材料を充填する工程で必要とされる溶剤耐性やめっき液耐性が更に向上する。

[0072] 次に、図５（ｇ）で示される工程について説明する。

この工程では、図５（ｆ）で示される工程で形成されたガイド孔１３ｂに、スクリーン印刷法により、２番目のパターン材料を充填する。即ち、ガイド孔１３ｂを鋳型として、支持体１１の表面に２番目のパターン材料層１４ｂを形成させる。

[0073] スクリーン印刷法の条件は、図５（ｄ）で示される工程について説明した

のと同様である。

[0074] 次に、図５（ｈ）で示される工程について説明する。

この工程では、１番目のレジスト層１２及び２番目のレジスト層１５を除去する。具体的には、例えば、剥離液を用いて、これらのレジスト層を剥離する方法が挙げられる。この場合、剥離方法は、特に限定されず、浸漬法、スプレー法、シャワー法、パドル法等を用いることができる。また、剥離液としては、例えば、３～１５質量％の水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、有機アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエタノールアミン、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトン等が挙げられる。剥離処理時間は、特に限定されないが、例えば１～１２０分間程度である。なお、剥離液は、２５～６０℃程度に加温してもよい。

[0075] 以上の通りにして、１番目及び２番目のパターン材料からなる２個のパターンを支持体上に形成することができる。

なお、図５では、ｎ＝２の場合について説明したが、ｎが３以上の場合については、図５（ｃ）～（ｅ）で示される工程を必要回数繰り返すことにより、同一又は異なるパターン材料からなるｎ個のパターンを支持体上に形成することができる。

[0076] 正極及び負極は、例えば、図５における支持体１１として、図２の集電体１２ａ及び１２ｂを用い、図５における１番目のパターン材料層１４ａとして、図２の正極活物質層１３ａを用い、図５における２番目のパターン材料層１４ｂとして、図２の負極活物質層１３ｂを用い、図５に従ってパターン形成を行うことにより、集電体１２ａ及び１２ｂ上に形成させることができる。

[0077] ・第２のパターン形成方法

第２のパターン形成方法は、同一又は異なるパターン材料からなるｎ個（ｎは、２以上の整数であり、好ましくは２である。）のパターンを支持体上に形成するパターン形成方法であって、上記支持体の表面にレジスト組成物を塗布して１番目のレジスト層を形成させ、ｋ番目（ｋは１～（ｎ－１）の

整数）のパターン材料及びｋ番目のレジスト層について、ｋが１の場合からｋが（ｎ－１）の場合まで順番に、下記（１）～（４）：（１）露光及び現像により、ｋ番目のレジスト層を貫通するガイド孔を形成させること、（２）スクリーン印刷法により上記ガイド孔にｋ番目のパターン材料を充填すること、（３）上記ｋ番目のレジスト層を除去すること、及び（４）上記支持体と１番目からｋ番目までのパターン材料との上に、レジスト組成物を塗布して（ｋ＋１）番目のレジスト層を形成させることを繰り返し、露光及び現像により、ｎ番目のレジスト層を貫通するガイド孔を形成させ、スクリーン印刷法により上記ガイド孔にｎ番目のパターン材料を充填し、ｎ番目のレジスト層を除去することを含むパターン形成方法である。第２のパターン形成方法によれば、第１のパターン形成方法と同様、短時間で、同一又は異なるパターン材料からなる複数個のパターンを支持体上に形成することができる。

以下、図面を参照しながら、第２のパターン形成方法について詳細に説明する。

図６は、第２のパターン形成方法を示す縦断面図である。図６を参照して、本発明の一実施形態に係るパターン形成方法について説明する。なお、図６では、ｎ＝２の場合について説明する。

[0078] まず、図６（ａ）で示される支持体１１の表面に、図６（ｂ）で示される工程において、レジスト組成物を塗布して１番目のレジスト層１２を形成させる。

[0079] 支持体１１の表面にレジスト組成物を塗布して１番目のレジスト層１２を形成させる方法は、公知の方法を特に制限なく使用することができる。１番目のレジスト層１２には、後に説明するように、パターン材料層１４ａを形成させるためのガイド孔１３ａが形成される。このガイド孔１３ａは、パターン材料層１４ａを形成させる際の鋳型となるので、パターン材料層１４ａを形成させるのに十分な深さを有するように形成させる必要がある。１番目のレジスト層１２の厚さは、将来、ガイド孔１３ａの深さとなるので、必要

とされるガイド孔１３ａの深さを考慮して、適宜決定される。１番目のレジスト層１２の厚さとして、１０～１００μｍが例示されるが、特に限定されない。

[0080] １番目のレジスト層１２を形成させるためのレジスト組成物としては、公知のものを特に制限なく用いることができ、ポジ型、ネガ型のいずれであってもよい。また、ポジ型レジスト組成物は、非化学増幅系、化学増幅系のいずれであってもよい。非化学増幅系ポジ型レジスト組成物としては、例えば、キノンジアジド基含有化合物及びアルカリ可溶性樹脂を少なくとも含有するものが挙げられる。一方、化学増幅系ポジ型レジスト組成物としては、例えば、酸解離性の脱離基を有し、当該脱離基が露光により光酸発生剤から発生する酸の作用で脱離することによりアルカリ可溶性が増大する樹脂、及び光酸発生剤を少なくとも含むものが挙げられる。また、ネガ型レジスト組成物としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂、光重合性モノマー、及び光重合開始剤を少なくとも含有する重合型のネガ型レジスト組成物；アルカリ可溶性樹脂、架橋剤、及び酸発生剤を少なくとも含有する化学増幅型のネガ型レジスト組成物；酸解離性の脱離基を有し、当該脱離基が露光により光酸発生剤から発生する酸の作用で脱離することにより極性が増大する樹脂、及び光酸発生剤を少なくとも含む溶剤現像プロセス用の化学増幅型ネガ型レジスト組成物が挙げられる。中でも、図６（ｅ）で示される工程（後述）において、１番目のレジスト層１２の除去がより容易となる傾向にあることから、化学増幅型レジスト組成物が好ましく、ポジ型レジスト組成物がより好ましい。

[0081] 次に、図６（ｃ）で示される工程について説明する。

この工程において、まず、所望のマスクを介して、１番目のレジスト層１２を選択露光させる。これにより、１番目のレジスト層１２の形成にポジ型レジスト組成物を用いた場合には、将来、ガイド孔１３ａとなる部分が現像液に対して可溶となり、将来、ガイド孔１３ａとならない箇所が現像液に対して不溶のままとなる。一方、１番目のレジスト層１２の形成にネガ型レジ

スト組成物を用いた場合には、将来、ガイド孔１３ａとならない箇所が現像液に対して不溶となり、将来、ガイド孔１３ａとなる部分が現像液に対して可溶のままとなる。必要に応じて、選択露光後に加熱（ＰＥＢ）が施される。

[0082] 選択露光を受けた１番目のレジスト層１２は、現像される。現像は、公知の現像液を使用し、公知の方法により行うことができる。このような現像液としては、例えば、アルカリ性の水溶液や、溶剤現像プロセスの場合は酢酸ブチル等のエステル系溶剤やメチルアミルケトン等のケトン系溶剤が例示される。また、現像方法としては、浸漬法、スプレー法、パドル法、ダイナミックディスペンス法等が例示される。

[0083] 現像された１番目のレジスト層１２には、支持体１１の表面まで貫通するガイド孔１３ａが形成される。ガイド孔１３ａは、図６（ｄ）で示される工程（後述）において、パターン材料を堆積させるための鋳型として使用される。ガイド孔１３ａが形成された１番目のレジスト層１２は、必要に応じて、紫外線等の活性エネルギー線を照射するアフターキュアや、追加の熱処理であるポストベークが施される。１番目のレジスト層１２は、アフターキュアやポストベークが施されることにより、後述の通り、パターン材料を充填する工程で必要とされる溶剤耐性やめっき液耐性が更に向上する。

[0084] 次に、図６（ｄ）で示される工程について説明する。

この工程では、図６（ｃ）で示される工程で形成されたガイド孔１３ａに、スクリーン印刷法により、１番目のパターン材料を充填する。即ち、ガイド孔１３ａを鋳型として、支持体１１の表面に１番目のパターン材料層１４ａを形成させる。

[0085] スクリーン印刷法は、例えば、市販のスクリーン印刷機を用い、適宜、スキージ圧、スキージ速度、用いるスキージの材質、硬さ、研磨角度等を調整して実行することができる。

[0086] 次に、図６（ｅ）で示される工程について説明する。

この工程では、１番目のレジスト層１２を除去する。具体的には、例えば

、剥離液を用いて、１番目のレジスト層１２を剥離する方法が挙げられる。この場合、剥離方法は、特に限定されず、浸漬法、スプレー法、シャワー法、パドル法等を用いることができる。また、剥離液としては、レジスト層に用いられるレジスト組成物の成分に合わせて適宜選択すればよく、例えば、３～１５質量％の水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、有機アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリエタノールアミン、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトン、その他プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のレジスト溶媒等が挙げられる。剥離処理時間は、特に限定されないが、例えば１～１２０分間程度である。なお、剥離液は、２５～６０℃程度に加温してもよい。

この工程により、１番目のパターン材料からなる１個のパターンが支持体上に形成される。

[0087] 次に、図６（ｆ）で示される工程について説明する。

この工程では、支持体１１と１番目のパターン材料層１４ａとの上に、レジスト組成物を塗布して２番目のレジスト層１５を形成させる。２番目のレジスト層１５には、後に説明するように、パターン材料層１４ｂを形成させるためのガイド孔１３ｂが形成される。このガイド孔１３ｂは、パターン材料層１４ｂを形成させる際の鋳型となるので、パターン材料層１４ｂを形成させるのに十分な深さを有するように形成させる必要がある。また、２番目のレジスト層１５は、１番目のパターン材料層１４ａの上に形成されるので、１番目のパターン材料層１４ａの保護層としても機能する。即ち、１番目のパターン材料層１４ａの上に２番目のレジスト層１５を形成させないで、後述の通り、ガイド孔１３ｂを形成させると、その過程で１番目のパターン材料層１４ａが現像液に触れて、流出してしまう。上述の通り、１番目のパターン材料層１４ａの上に２番目のレジスト層１５を形成させることで、１番目のパターン材料層１４ａが現像液に触れて流出してしまうのを防ぐことができる。

[0088] レジスト組成物の種類及び塗布方法は、図６（ｂ）で示される工程につい

て上述したのと同様である。図６（ｆ）で示される工程に用いられるレジスト組成物は、図６（ｂ）で示される工程に用いられるレジスト組成物と同一であってもよいし、組成成分又は種類の異なるものであってもよい。

[0089] ２番目のレジスト層１５の厚さは、１番目のパターン材料層１４ａの保護層としての機能が確保される限り特に限定されないが、後述の図６（ｇ）で示される工程で形成されるガイド孔１３ｂに必要とされる深さを考慮して適宜決定され、１～２０μｍが例示される。

[0090] 次に、図６（ｇ）で示される工程について説明する。

この工程において、まず、所望のマスクを介して、２番目のレジスト層１５を選択露光させる。これにより、２番目のレジスト層１５の形成にポジ型レジスト組成物を用いた場合には、将来、ガイド孔１３ｂとなる部分が現像液に対して可溶となり、将来、ガイド孔１３ｂとならない箇所が現像液に対して不溶のままとなる。一方、２番目のレジスト層１５の形成にネガ型レジスト組成物を用いた場合には、将来、ガイド孔１３ｂとならない箇所が現像液に対して不溶となり、将来、ガイド孔１３ｂとなる部分が現像液に対して可溶のままとなる。必要に応じて、選択露光後に加熱（ＰＥＢ）が施される。

[0091] 選択露光を受けた２番目のレジスト層１５は、現像される。現像液及び現像方法については、図６（ｃ）で示される工程について説明したのと同様である。

[0092] 現像された２番目のレジスト層１５には、支持体１１の表面まで貫通するガイド孔１３ｂが形成される。ガイド孔１３ｂは、図６（ｈ）で示される工程（後述）において、パターン材料を堆積させるための鋳型として使用される。ガイド孔１３ｂが形成された２番目のレジスト層１５は、必要に応じて、紫外線等の活性エネルギー線を照射するアフターキュアや、追加の熱処理であるポストベークが施される。２番目のレジスト層１５は、アフターキュアやポストベークが施されることにより、後述の通り、パターン材料を充填する工程で必要とされる溶剤耐性やめっき液耐性が更に向上する。

[0093] 次に、図６（ｈ）で示される工程について説明する。

この工程では、図６（ｇ）で示される工程で形成されたガイド孔１３ｂに、スクリーン印刷法により、２番目のパターン材料を充填する。即ち、ガイド孔１３ｂを鋳型として、支持体１１の表面に２番目のパターン材料層１４ｂを形成させる。

[0094] スクリーン印刷法の条件は、図６（ｄ）で示される工程について説明したのと同様である。

[0095] 次に、図６（ｉ）で示される工程について説明する。

この工程では、２番目のレジスト層１５を除去する。具体的には、例えば、剥離液を用いて、２番目のレジスト層１５を剥離する方法が挙げられる。剥離方法、剥離液、剥離処理時間は、図６（ｅ）で示される工程について説明したのと同様である。

[0096] 以上の通りにして、１番目及び２番目のパターン材料からなる２個のパターンを支持体上に形成することができる。

なお、図６では、ｎ＝２の場合について説明したが、ｎが３以上の場合については、図６（ｃ）～（ｆ）で示される工程を必要回数繰り返すことにより、同一又は異なるパターン材料からなるｎ個のパターンを支持体上に形成することができる。

[0097] 正極及び負極は、例えば、図６における支持体１１として、図２の集電体１２ａ及び１２ｂを用い、図６における１番目のパターン材料層１４ａとして、図２の正極活物質層１３ａを用い、図６における２番目のパターン材料層１４ｂとして、図２の負極活物質層１３ｂを用い、図６に従ってパターン形成を行うことにより、集電体１２ａ及び１２ｂ上に形成させることができる。

[0098] ［カバー部材結合工程］

カバー部材結合工程は、図３（ｂ）及び（ｃ）で順次示される工程である。

この工程では、カバー部材９を基板４の表面に結合する。その結果、櫛型

電極１ａ及び１ｂを含む密閉室は、基板４及びカバー部材９により規定される。基板４の表面へのカバー部材９の結合方法としては、エポキシ接着剤等の接着剤による方法、半田付け、陽極接合等の、半導体分野で使用される方法等が挙げられる。

[0099] ［電解質充填工程］

電解質充填工程は、図３（ｃ）で示される工程である。

この工程では、カバー部材結合工程において規定された密閉室内に、櫛型電極１ａと櫛型電極１ｂとの電池反応に関与する電解質８を充填する。電解質８の充填は、カバー部材９の側面に形成された２個の注液孔１０を介して行う。充填方法は特に限定されず、減圧注入やシリンジ等による注入が挙げられるが、充填効率の高さや充填むらの起こりにくさ等の観点から、減圧注入が好ましい。減圧注入は、基板４及びカバー部材９からなる構造体を電解質８中に浸漬し、減圧することで行うことができる。

[0100] なお、電解質８の漏れや電解質８の吸湿等を防ぐため、電解質８の充填後、注液孔１０は、エポキシ接着剤等の接着剤５０により封止される。

[0101] 本発明の別の実施形態に係る非水二次電池１００Ａについて、説明する。非水二次電池１００Ａは、カバー部材９の代わりに、注液孔１０を有しないカバー部材９Ａを備え、電解質８の代わりに、ゲル状電解質又は固体電解質である電解質８Ａを備える点を除き、非水二次電池１００と同様である。

以下、本発明の別の実施形態に係る非水二次電池１００Ａの製造方法について説明する。本実施形態に係る非水二次電池１００の製造方法は、電極形成工程と、電解質配置工程と、カバー部材固定工程とを少なくとも含む。以下、各工程について、図７を参照しながら説明する。

[0102] ［電極形成工程］

電極形成工程は、図７（ａ）及び（ｂ）で順次示される工程であり、図３（ａ）及び（ｂ）で順次示される工程について上述したのと同様であるので、説明を省略する。

[0103] ［電解質配置工程］

電解質配置工程は、図７（ｃ）で示される工程である。

この工程では、少なくとも櫛型電極１ａ及び櫛型電極１ｂの対向端面間に、櫛型電極１ａと櫛型電極１ｂとの電池反応に関与する電解質８Ａを配置する。電解質８Ａは、ゲル状電解質又は固体電解質である。電解質８Ａの配置方法としては、特に限定されず、ゲル状電解質を少なくとも櫛型電極１ａ、櫛型電極１ｂ、及び基板４上に塗布する方法や、固体電解質前駆体を少なくとも櫛型電極１ａ、櫛型電極１ｂ、及び基板４上に塗布し、例えば、上記固体電解質前駆体に含まれるポリマー間での架橋形成等により、上記固体電解質前駆体を固体電解質とする方法等が挙げられる。必要に応じて、電解質８Ａが形成されない部分につきあらかじめマスクを形成する工程を追加してもよい。マスクを形成した場合、後述のカバー部材固定工程の前に当該マスクを剥離することが好ましい。また、電解質８Ａを形成するために用いたゲル状電解質又は固体電解質の前駆体は、最終的に、熱又は光により硬化させることが好ましい。

[0104] ［カバー部材固定工程］

カバー部材固定工程は、図７（ｄ）で示される工程である。

この工程では、基板４上にカバー部材９Ａを固定する。その結果、櫛型電極１ａ及び１ｂを含む密閉室は、基板４及びカバー部材９Ａにより規定されるとともに、電解質８Ａが該密閉室内に充填される。基板４上にカバー部材９Ａを固定する方法としては、特に限定されず、電解質配置工程で配置された電解質８Ａ上に、直接又はエポキシ接着剤等の接着剤を介して、カバー部材９について例示した材質からなる被覆フィルム（例えば、ＰＥＴフィルムやガラスフィルム）を貼り付ける方法や、電解質配置工程で配置された電解質８Ａや電解質８Ａ上に貼り付けられた上記被覆フィルムをガスバリア性材料で被覆する方法等が挙げられる。ガスバリア性材料による被覆方法としては、例えば、電解質配置工程で配置された電解質８Ａや電解質８Ａ上に貼り付けられた上記被覆フィルムに有機系又は無機系ガスバリア性材料を塗布法又は真空成膜法等により成膜してガスバリア性材料からなる被覆膜を形成す

る方法が挙げられる。電解質８Ａ又は電解質８Ａ上に貼り付けられた上記被覆フィルム上に形成されるガスバリア性材料からなる被覆膜は、異なるガスバリア性材料を複数種類重ねて形成したものであってもよく、例えば、有機系ガスバリア性材料からなる被覆膜の上に無機系ガスバリア性材料を成膜して無機系ガスバリア性材料からなる被覆膜を形成する方法や、電解質８Ａ上に貼り付けられた上記被覆フィルムの上に有機系又は無機系ガスバリア性材料を成膜して有機系又は無機系ガスバリア性材料からなる被覆膜を形成する方法や、無機系ガスバリア性材料からなる被覆膜の上に有機系ガスバリア性材料を成膜して有機系ガスバリア性材料からなる被覆膜を形成する方法等が挙げられる。無機系ガスバリア性材料からなる被覆膜を形成する場合には、例えば、電解質８Ａや電解質８Ａ上に貼り付けられた上記被覆フィルムや有機系ガスバリア性材料からなる被覆膜に、アルミニウム等の金属を塗布法又は真空成膜法等により成膜してもよく、又は、塗布法又は真空成膜法等により、後述の無機化合物系被覆材料からなる被覆膜を形成してもよい。

[0105] 有機系ガスバリア性材料としては、シクロオレフィン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）等が挙げられる。有機系ガスバリア性材料としては、スチレン系樹脂やブタジエン系樹脂等のゴム系の材料を使用してもよいが、この場合、後述の無機系ガスバリア性材料及び／又は封止剤を併用することが好ましい。無機系ガスバリア性材料としては、アモルファスシリコン、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、ＩＴＯ、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム等の無機化合物系被覆材料；アルミニウム等の金属が挙げられる。また、ガスバリア性材料の塗布方法としては、スピンコート、スプレーコート等が挙げられる。ガスバリア性材料が無機系ガスバリア性材料を含む場合は、スパッタリング法、蒸着法、又はＣＶＤ法等の真空成膜法を用いてもよい。更に、ガスバリア性材料からなる被覆膜を封止剤で封止してもよい。封止剤としては、例えば、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、ビフェニルジエポキシ樹脂、ナフトールノボラッ

クエポキシ樹脂等のエポキシ樹脂等が挙げられる。前記封止剤はフィラー等の添加剤を含んでいてもよい。

[0106] 本発明の別の実施形態に係る非水二次電池１００Ａの製造方法では、電解質液の注入作業が不要となるため、基板上に複数の非水二次電池（ユニットセル）を同時に形成することができる。電極形成工程の際、所望のユニットセルに合わせて、基板上に、様々な回路（直列回路又は並列回路）のパターンの組み合わせ又は様々なサイズの組み合わせを有する、正極及び負極からなる複数の組を形成し、当該基板に対し、電解質配置工程と、カバー部材固定工程とを行うことにより、複数の非水二次電池（ユニットセル）を有する基板を得ることができ、その後、所望のユニットセルに合わせて個片化処理を行うことで、種々の電極パターン又はサイズを有する複数のユニットセルを効率よく同時に製造することができる。

[0107] なお、個片化処理は、電解質配置工程又はカバー部材固定工程を行う前のいずれの段階で適宜行ってもよい。

また、電解質液の注入作業を行う実施形態であっても、電極形成工程の際、所望のユニットセルに合わせて、基板上に、様々な回路（直列回路又は並列回路）のパターンの組み合わせ又は様々なサイズの組み合わせを有する、正極及び負極からなる複数の組を形成してもよい。この場合、個片化処理は、電極形成工程より後であって電解質充填工程より前の任意の段階で行うことができる。

実施例

[0108] 以下、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0109] ［合成例１］

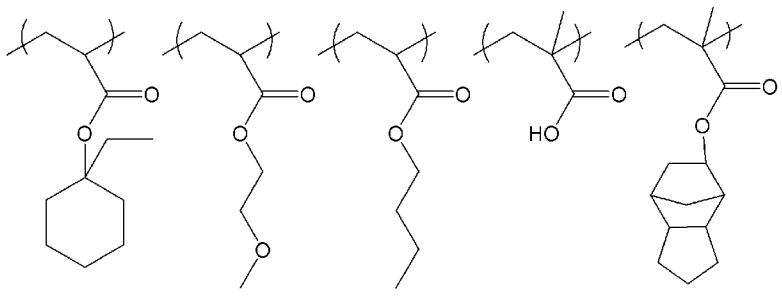
ｍ－クレゾール及びｐ－クレゾールの混合物（ｍ－クレゾール／ｐ－クレゾール＝６／４（質量比））とホルムアルデヒドとを酸触媒の存在下で常法により付加縮合して得たクレゾール型ノボラック樹脂（質量平均分子量３００００）７０質量部と、感光剤として１，４－ビス（４－ヒドロキシフェニ

ルイソプロピリデニル）ベンゼンのナフトキノン－１，２－ジアジド－５－スルホン酸ジエステル１５質量部と、可塑剤としてポリメチルビニルエーテル（質量平均分子量１００００）１５質量部とに対して、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）を固形分濃度が４０質量％になるように添加してから、混合して溶解させ、レジスト組成物１を得た。このレジスト組成物１は、ノボラック系であり、非化学増幅系であり、ポジ型である。

[0110] ［合成例２］

ｍ－クレゾール及びｐ－クレゾールの混合物（ｍ－クレゾール／ｐ－クレゾール＝６／４（質量比））とホルムアルデヒドとを酸触媒の存在下で常法により付加縮合して得たクレゾール型ノボラック樹脂（質量平均分子量１００００）５２．５質量部と、ポリヒドロキシスチレン樹脂ＶＰＳ－２５１５（日本曹達社製）　１０質量部と、下記式（１）で表される樹脂２７．５質量部と、下記式（２）で表される樹脂１０質量部と、酸発生剤として下記式（３）で表される化合物２質量部と、増感剤として１，５－ジヒドロキシナフタレン２質量部と、添加剤としてトリエチルアミン０．０１質量部及びサリチル酸０．０２質量部と、溶剤としてＰＧＭＥＡ　１０７質量部及びガンマブチロラクトン６質量部とを混合して溶解させることによりレジスト組成物２を得た。このレジスト組成物２は、化学増幅系であり、ポジ型である。

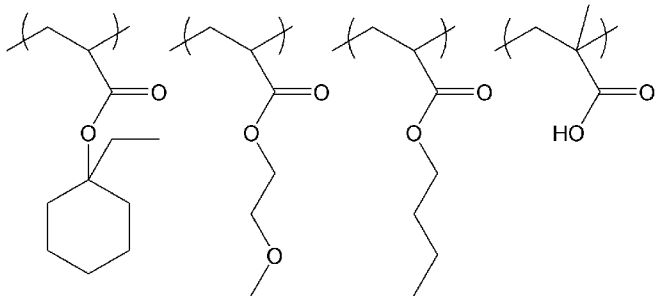
[0111] [化1]



（１）

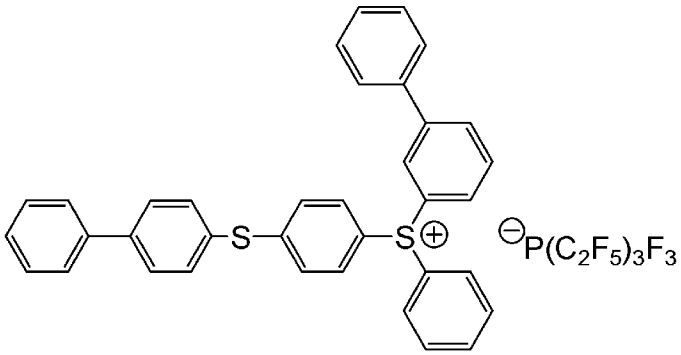
[0112]

[化2]



（２）

[0113] [化3]



（３）

[0114] ［実施例１］

スクリーン印刷法（上記で説明した第２のパターン形成方法）を用いて、図２に示す櫛型電極１ａ及び１ｂを作製した。ただし、櫛型電極全体のサイズ、歯の太さ、隣接する２本の歯同士の間隔、歯の長さ、歯の本数、及び活物質層の厚さは表１に示す通りに設定した。

[0115] [表1]

	櫛型電極全体のサイズ（ｍｍ×ｍｍ）	歯の太さ（μｍ）	歯同士の間隔（μｍ）	歯の長さ（ｍｍ）	歯の本数（本）	活物質層の厚さ（μｍ）
実施例１	２５×１３	４０	３０	１２．９２	１８７	４０

[0116] （集電体の形成）

まず、上層に密着付与層としてチタンの薄膜が形成された酸化膜を有するシリコン基板の表面（つまり、チタン薄膜表面）に、スパッタ法により、導電層としてアルミニウム膜（厚さ：４００ｎｍ）を形成した。この基板上に、合成例１のポジ型レジスト組成物１をスピンコート法により塗布し、１．

５μｍのレジスト層を形成させ、１２０℃にて１分間乾燥させた。そして、図２に示す櫛型電極１ａ及び１ｂに対応するパターンを有するマスクを用いて、レジスト層に選択露光（ｇｈｉ混合線、露光量１００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った。次いで、ＴＭＡＨ２．３８質量％のアルカリ現像液で１分間現像した。現像後に、アルミニウムエッチング液（H_3PO_4：HNO_3：H_2O＝４：１：１．６（質量比））でディップ法によりアルミニウム膜とチタン薄膜をエッチングし、アルミニウムパターン（チタン薄膜のパターンを下層に有するパターン）を形成して、櫛型集電体１２ａ及び１２ｂを形成した。

[0117] （ガイド孔の作製－１）

集電体の形成されたシリコンウェーハの表面に、合成例１のレジスト組成物をスピンコート法により塗布し、５０μｍのレジスト層を形成させ、１４０℃にて５分間乾燥させた。そして、形成された櫛型の集電体１２ａと平面視で同一形状となるポジマスクを使用して、櫛型の集電体の上部に位置するレジスト層に露光（ｇｈｉ混合線、露光量６０ｍＪ／ｃｍ^2）した。次いで、活性化工程として８５℃にて３分間ベークを行い、アルカリ現像液で現像した。これにより、シリコンウェーハの表面に、集電体１２ａと平面視で同一形状となる櫛型形状のガイド孔を形成させた。なお、ガイド孔の底部には、集電体１２ａが露出していた。

[0118] （活物質層の形成－１）

$LiFePO_4$粒子３４．０２ｇ、導電助剤としてアセチレンブラック５．０４ｇ、分散剤としてカルボキシメチルセルロース２．１０ｇ、及び結着剤としてスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）０．８４ｇを混合し（質量比は８１：１２：５：２）、更に５８ｇの水を加えて混合し、固形分４２質量％の分散液を得た。この分散液を自転・公転ミキサー（商品名：あわとり練太郎、（株）シンキー製）にて２０００ｒｐｍで１０分間回転させて、更に混合・分散を行い、得られた混合物を正極活物質として用いた。

[0119] ガイド孔が形成されたシリコンウェーハに対して、スクリーン印刷を行い、ガイド孔に上記正極活物質を充填し、１００℃にて５分間乾燥させ、正極

活物質層を形成させた。スクリーン印刷は、角度４５°に研磨された硬さ６０°のシリコンスキージを備えたスクリーン印刷機（ＭＴ－３２０Ｔ型、マイクロ・テック（株）製）を使用して、スキージ圧１８０ＭＰａ、スキージ速度１５．０ｍｍ／ｓにて行った。

（レジスト層の剥離－１）

レジスト層をアセトンにて剥離した。

[0120] （ガイド孔の作製－２）

正極活物質が堆積されたシリコンウェーハの表面に、合成例２のレジスト組成物２をスピンコート法により塗布し、６０μｍのレジスト層を形成させ、１４０℃にて１分間乾燥させた。

形成された櫛型の集電体１２ｂと平面視で同一形状となるポジマスクを使用して、櫛型の集電体の上部に位置するレジスト層に露光（ｇｈｉ混合線、露光量６０ｍＪ／ｃｍ^2）した。次いで、活性化工程として８５℃にて３分間ベークを行い、アルカリ現像液で現像した。これにより、保護層としても機能する上記レジスト層により正極活物質を保護しつつ、シリコンウェーハの表面に、集電体１２ｂと平面視で同一形状となる櫛型形状のガイド孔を形成させた。なお、ガイド孔の底部には、集電体１２ｂが露出していた。

[0121] （活物質層の形成－２）

$Li_4Ti_5O_{12}$粒子３４．０２ｇ、導電助剤としてアセチレンブラック５．０４ｇ、分散剤としてカルボキシメチルセルロース２．１０ｇ、及び結着剤としてＳＢＲ０．８４ｇを混合し（質量比は８７：６：５：２）、更に５８ｇの水を加えて混合し、固形分４２質量％の分散液を得た。この分散液を自転・公転ミキサー（商品名：あわとり練太郎、（株）シンキー製）にて２０００ｒｐｍで１０分間回転させて、更に混合・分散を行い、得られた混合物を負極活物質として用いた。

[0122] ガイド孔が形成されたシリコンウェーハに対して、スクリーン印刷を行い、ガイド孔に上記負極活物質を充填し、１００℃にて５分間乾燥させ、負極活物質層を形成させた。スクリーン印刷は、角度４５°に研磨された硬さ６

０°のシリコンスキージを備えたスクリーン印刷機（ＭＴ－３２０Ｔ型、マイクロ・テック（株）製）を使用して、スキージ圧１８０ＭＰａ、スキージ速度１５．０ｍｍ／ｓにて行った。

[0123] （レジスト層の剥離－２）

最後にレジスト層をアセトンにて剥離して、櫛型電極１ａ及び１ｂを得た。スクリーン印刷法により電極活物質を充填するのに要した時間は、１５分という非常に短い時間であった。

[0124] ＜充放電特性＞

［実施例２］

カバー部材９を下記の通りにして作製した。無アルカリガラス（ＮＡ３２Ｒ、（株）ＮＨテクノグラス、膜厚７５０μｍ、直径６インチ）を用意した。この無アルカリガラス上で複数個のカバー部材９を同時に作製し、最後にダイシング処理により個片化した。以下、カバー部材９の作製方法について、図８を参照しながら説明するが、その際、同時に作製される複数個のサンプルのうち、１個についてのみ図示する。図８（ａ）～（ｃ）において、上記無アルカリガラスの主平面の一方にブラスト用レジスト（ＢＦ４１０、東京応化工業（株））を積層し、露光・現像を行って、図８（ｃ）に示す通り、ブラスト加工面を露出させた。図８（ｄ）において、サンドブラスト処理を行い、上記ブラスト加工面を１００μｍ掘り込んだ。図８（ｅ）において、レジストをアセトンにより剥離した。その後、ダイシング処理によりサンプルを個片化し、研磨処理により側面に注液孔１０を形成して、カバー部材９を得た。カバー部材９の寸法は、２２ｍｍ×３３ｍｍ×７５０ｍμｍであり、サンドブラスト処理により掘り込まれた凹部の寸法は、１８ｍｍ×２９ｍｍ×１００μｍであった。また、注液孔１０の開口部の寸法は、カバー部材９の側面上で５００μ×５００μｍであった。

[0125] カバー部材９に形成された凹部に、実施例１で得た櫛型電極１ａ及び１ｂが収容されるように、エポキシ接着剤で、カバー部材９と、櫛型電極１ａ及び１ｂが形成されているシリコンウェーハとを結合させた。その後、カバー

部材９とシリコンウェーハとからなる構造体を電解質液（１MのＬｉＣｌＯ$_4$溶液（溶媒は体積比１：１の炭酸エチレン・炭酸ジエチル混合液））中に浸漬し、２Ｐａで３分間減圧することで、注液孔１０を介して、カバー部材９と上記シリコンウェーハで規定された密閉室内に電解質液を注液した。注液完了後、注液孔１０をエポキシ樹脂により封止して、リチウムイオン二次電池を得た（サンプル数は３）。

[0126] このようにして得られたリチウムイオン二次電池の厚さは１．５ｍｍであり、従来のリチウムイオン二次電池と比較して、はるかに薄いものであった。

これらの二次電池について、電流値を４００μＡに設定して、充電及び放電を行った。充放電曲線を図９に示す。３サンプルとも同程度の容量であり再現性が確認された。また、この充放電曲線から読み取った初期放電容量（５サイクル時）の値を表２に示す。

[0127] [表2]

サンプル	1	2	3
初期放電容量（５サイクル時）（μＡｈ）	５５９	５５２	５５９

[0128] これらの結果から、本発明に係る非水二次電池である上記リチウムイオン二次電池は、良好な充放電特性を有することが分かった。

[0129] ＜レート特性＞

［実施例３］

実施例２で作製したリチウムイオン二次電池（サンプル１～３）について、Ｃレートを１Ｃ、５Ｃ、１０Ｃ、２０Ｃ、又は４０Ｃに設定して、実施例２と同様にして、充電及び放電を行った。放電曲線を図１０に示す。また、１Ｃにおける放電容量を１００％としたときの各Ｃレートにおける放電容量維持率を表３及び図１１に示す。

[0130]

[表3]

Ｃレート		１Ｃ	５Ｃ	１０Ｃ	２０Ｃ	４０Ｃ
放電容量維持率（％）	サンプル１	１００	９４	８４	６７	３９
	サンプル２	１００	９１	８２	６１	３９
	サンプル３	１００	８９	７７	５９	３４

[0131] 上記の結果から、本発明に係る非水二次電池である上記リチウムイオン二次電池は、Ｃレートを上昇させた場合でも放電容量維持率が良好であることが分かった。

[0132] ＜サイクル特性＞

［実施例４］

実施例２と同様にして作製したリチウムイオン二次電池について、実施例２と同様にして、充電及び放電を行った（Ｃレート：５Ｃ）。充電及び放電を１０００サイクル繰り返して行い、所定のサイクルにおいて放電容量を測定した。１サイクル目の放電容量を１００％としたときの各サイクルにおける容量維持率を図１２に示す。１０００サイクル目でも容量維持率は７５％であった。

これらの結果から、本発明に係る非水二次電池である上記リチウムイオン二次電池は、１０００サイクル後も、容量維持率が安定していることが分かった。

[0133] ＜耐フッ酸性の付与＞

［実施例５］

スパッタ法で表面に白金を蒸着したカバー部材９を用い、電解質液として１ＭのＬｉＰＦ$_6$溶液（溶媒は体積比１：１の炭酸エチレン・炭酸ジエチル混合液）を用いた以外は、実施例２と同様にして、リチウムイオン二次電池を得た。ただし、得られたリチウムイオン二次電池の活物質層の厚さは２０μｍであり、櫛型電極全体のサイズ、歯の太さ、隣接する２本の歯同士の間隔、歯の長さ、及び歯の本数は表１と同じである。

このリチウムイオン二次電池について、電流値を２００μＡに設定して、充電及び放電を行った。放電曲線を図１３に示す。なお、活物質層の厚さ（

電極膜厚）が実施例２の半分であるため、電流値も２分の１とした。

図１３から明らかな通り、耐フッ酸性を有するカバー部材９を用いた場合、フッ酸を遊離しうる電解質を用いても、良好な放電特性が確認された。

[0134] ［実施例６：支持する基板の変更］

シリコン基板（シリコンウェーハ）をガラス基板に変更した他は、実施例１と同様にして、図２に示す櫛型電極１ａ及び１ｂを作製した。なお、櫛型電極全体のサイズ、歯の太さ、隣接する２本の歯同士の間隔、歯の長さ、歯の本数、及び活物質層の厚さも実施例１と同様であり、表１に示す通りに設定した。スクリーン印刷法により電極活物質を充填するのに要した時間は、１５分という非常に短い時間であった。

[0135] ＜充放電特性＞

［実施例７］

実施例２で記載したのと同様のカバー部材９を用意し、当該カバー部材９に形成された凹部に、実施例６で得た櫛型電極１ａ及び１ｂが収容されるように、エポキシ接着剤で、カバー部材９と、櫛型電極１ａ及び１ｂが形成されているガラス基板とを結合させた。その後、実施例２と同様にして、カバー部材９と上記ガラス基板で規定された密閉室内に電解質液を注液した。注液完了後、注液孔１０をエポキシ樹脂により封止して、リチウムイオン二次電池を得た（サンプル数は３）。

[0136] このようにして得られたリチウムイオン二次電池の厚さは１．５ｍｍであり、従来のリチウムイオン二次電池と比較して、はるかに薄いものであった。

これらの二次電池について、電流値を４００μＡに設定して、充電及び放電を行ったところ、３サンプルとも同程度の容量であり再現性が確認された。また、この充放電曲線から読み取った初期放電容量（５サイクル時）の値を表４に示す。

[表4]

サンプル	1	2	3
初期放電容量（５サイクル時）（μＡｈ）	５５５	５５３	５６０

[0137] 実施例２と同様に、これらの結果から、本発明に係る非水二次電池である上記リチウムイオン二次電池は、良好な充放電特性を有することが分かった。

[0138] ＜レート特性＞

［実施例８］

実施例７で作製したリチウムイオン二次電池（サンプル１～３）について、Ｃレートを１Ｃ、５Ｃ、１０Ｃ、２０Ｃ、又は４０Ｃに設定して、実施例７と同様にして、充電及び放電を行った。１Ｃにおける放電容量を１００％としたときの各Ｃレートにおける放電容量維持率を表５に示す。

[0139] [表5]

Ｃレート		１Ｃ	５Ｃ	１０Ｃ	２０Ｃ	４０Ｃ
放電容量維持率（％）	サンプル１	１００	９４	８５	６８	３８
	サンプル２	１００	８９	８３	６４	３９
	サンプル３	１００	９０	８０	６３	３５

[0140] 実施例３と同様に、上記の結果から、本発明に係る非水二次電池である上記リチウムイオン二次電池は、Ｃレートを上昇させた場合でも放電容量維持率が良好であることが分かった。

[0141] ＜サイクル特性＞

［実施例９］

実施例７と同様にして作製したリチウムイオン二次電池について、実施例７と同様にして、充電及び放電を行った（Ｃレート：５Ｃ）。充電及び放電を１０００サイクル繰り返して行い、所定のサイクルにおいて放電容量を測定した。１０００サイクル目でも容量維持率は７５％であった。

実施例４と同様に、これらの結果から、本発明に係る非水二次電池である上記リチウムイオン二次電池は、１０００サイクル後も、容量維持率が安定

していることが分かった。

[0142] また、実施例７～９のリチウムイオン二次電池は、支持基板とカバー部材の両方が透明なので、全体が透けて見える。実施例７～９のリチウムイオン二次電池の場合、櫛型電極１ａ及び櫛型電極１ｂにおける歯の長さ方向に対して垂直かつ基板４に平行な方向視で櫛型電極１ａ及び櫛型電極１ｂにおける歯が互い違いに組み合っている領域において、基板４に垂直な方向から見たときに、櫛型電極１ａの歯、櫛型電極１ｂの歯、及び櫛型電極１ａの歯と櫛型電極１ｂの歯との間隙（透過部）の合計に対する、上記透過部の面積比は、約４２％であった。

[0143] 実施例７～９のリチウムイオン二次電池において、歯の太さを２０μｍ、隣接する２本の歯同士の間隔を１２０μｍ、歯の本数を９２本、及び活物質層の厚さを２０μｍに変更すると、上記面積比は約８６％であった。また、実施例７～９のリチウムイオン二次電池において、歯の太さを２０μｍ、隣接する２本の歯同士の間隔を２００μｍ、歯の本数を５９本、及び活物質層の厚さを２０μｍに変更すると、上記面積比は約９１％であった。

[0144] 透明の非水二次電池は、例えば、色素増感太陽電池等の透明部材を有する発電素子やその他の透明部材を有する物品と組み合わせて使用する場合において、意匠性の向上に寄与することも期待される。

[0145] ［実施例１０：支持する基板の変更］

シリコン基板（シリコンウェーハ）をＰＥＴフィルムに変更した他は、実施例１と同様にして、図２に示す櫛型電極１ａ及び１ｂを作製した。その際、ＰＥＴフィルムの四隅をシリコンウェーハに貼り付けた状態（以下、このような状態にあるＰＥＴフィルムとシリコンウェーハとの組み合わせを「ＰＥＴフィルム基板」ということがある）で櫛型電極作製作業（即ち、実施例１の（集電体の形成）から（レジスト層の剥離－２）までの作業）を行った。ただし、実施例１の（ガイド孔の作製－１）に相当する手順において、乾燥の条件を１４０℃、５分から１２０℃、５分間に変更し、実施例１の（ガイド孔の作製－２）に相当する手順において、乾燥の条件を１４０℃、１分

から１２０℃、１分に変更した。なお、櫛型電極全体のサイズ、歯の太さ、隣接する２本の歯同士の間隔、歯の長さ、歯の本数、及び活物質層の厚さも実施例１と同様であり、表１に示す通りに設定した。スクリーン印刷法により電極活物質を充填するのに要した時間は、１５分という非常に短い時間であった。

[0146] ［実施例１１］

次いで、実施例１０で得た櫛型電極１ａ及び１ｂが形成されているＰＥＴフィルム基板上に、下記に示す組成の固体電解質前駆体をキャスト法により塗布し、１００℃で１時間ベークして固体電解質とした。これにより、櫛型電極１ａと１ｂとの間隙は上記固体電解質で充填された。その後、ＰＥＴフィルム基板上の櫛型電極１ａ及び１ｂと固体電解質との組み合わせの全表面を被覆するように、エポキシ接着剤をキャスト法により塗布し、カバー部材９としてのＰＥＴフィルムを貼り付け、室温（２３℃）で１時間乾燥させた。乾燥後、シリコンウェーハからＰＥＴフィルムを剥がしてリチウムイオン二次電池を得た。

上記固体電解質前駆体は、ポリマー（イオン伝導性ポリマー）としてＰＥＯ（ポリエチレンオキシド）、塩（支持塩）としてリチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、及び上記ポリマーの架橋反応を促進する重合開始剤としてＡＩＢＮ（アゾビスイソブチロニトリル）をそれぞれ１００：１０：０．１の質量比で含むものであった。

このようにして得られたリチウムイオン二次電池の厚さは１．５ｍｍであり、従来のリチウムイオン二次電池と比較して、はるかに薄いものであった。

[0147] 実施例１１のリチウムイオン二次電池は、支持基板とカバー部材の両方が透明なので、全体が透けて見える。実施例１１のリチウムイオン二次電池の場合、櫛型電極１ａ及び櫛型電極１ｂにおける歯の長さ方向に対して垂直かつ基板４に平行な方向視で櫛型電極１ａ及び櫛型電極１ｂにおける歯が互い違いに組み合っている領域において、基板４に垂直な方向から見たときに、

櫛型電極１ａの歯、櫛型電極１ｂの歯、及び櫛型電極１ａの歯と櫛型電極１ｂの歯との間隙（透過部）の合計に対する、上記透過部の面積比は、約４２％であった。

[0148] 実施例１１のリチウムイオン二次電池において、歯の太さを２０μｍ、隣接する２本の歯同士の間隔を１２０μｍ、歯の本数を９２本、及び活物質層の厚さを２０μｍに変更すると、上記面積比は約８６％であった。また、実施例１１のリチウムイオン二次電池において、歯の太さを２０μｍ、隣接する２本の歯同士の間隔を２００μｍ、歯の本数を５９本、及び活物質層の厚さを２０μｍに変更すると、上記面積比は約９１％であった。

[0149] 透明の非水二次電池は、例えば、色素増感太陽電池等の透明部材を有する発電素子やその他の透明部材を有する物品と組み合わせて使用する場合において、意匠性の向上に寄与することも期待される。

[0150] また、実施例１１のリチウムイオン二次電池は、支持基板とカバー部材の両方が柔軟性を有しているので、所望の形状に変形（湾曲）させることができる。フレキシブルな支持基板とカバー部材とを備え、可撓性を有する非水電池は、例えば、人体や被服表面への貼り付けも容易なことから、センサー等との組み合わせにより、医療・介護・ヘルスケア分野への応用が期待される。

[0151] ［実施例１２］

工程（１）

シリコン基板（シリコンウェーハ）上にユニットセル用の複数個の電極パターンが形成されるようマスクを変更した他は、実施例１と同様にして、ユニットセルごとに櫛型電極１ａ及び１ｂが配置された電極パターンを得た。各ユニットセルのサイズは、１．０ｃｍ×０．８ｃｍであり、電極パターンの膜厚は４０μｍであった。

[0152] 工程（２）

周囲をテープでマスキングした各ユニットセル上に、実施例１１と同一組成の固体電解質前駆体をキャスト法により塗布し、１００℃で１時間ベーク

して固体電解質とした。なお、断面ＳＥＭにより各電極パターンと固体電解質とを確認したところ、櫛型電極１ａ又は１ｂと固体電解質との間でミキシングは発生しておらず、電極パターン上部及び電極パターンのスペース部に固体電解質が充填又は被覆されていた。

[0153] 工程（３）

その後、マスキング用のテープを剥離し、下記組成のガスバリア性被覆膜形成用材料１又は２を、電極パターンが形成され固体電解質が配置されたシリコンウェーハ全面に塗布し、１００℃で２０分間ベークして、シリコンウェーハ上の櫛型電極１ａ及び１ｂと固体電解質との組み合わせの全表面をガスバリア性被覆膜で被覆した。

なお、ガスバリア性被覆膜を剥離したところ、ガスバリア性被覆膜と固体電解質との間でミキシングは発生していなかった。

ガスバリア性被覆膜形成用材料１は、ＳＥＰＴＯＮ８００４（株式会社クラレ社製）を濃度１０質量％となるようエチルヘキサンで調整することで得た。

ガスバリア性被覆膜形成用材料２は、アペル８００７（三井化学株式会社社製）を濃度１０質量％となるようエチルヘキサンで調整することで得た。

[0154] 工程（４）

ガスバリア性被覆膜形成用材料１又は２由来のガスバリア性被覆膜で櫛型電極１ａ及び１ｂと固体電解質との組み合わせの全表面を被覆した上記シリコンウェーハを、ユニットセルごとに個片化した。

[0155] 工程（５）

上記の個片化により得られたリチウムイオン二次電池について、電流値を１００μＡに設定して、２５℃又は４０℃で、充電及び放電を行った。ガスバリア性被覆膜形成用材料１を用いて作製したリチウムイオン二次電池の充放電曲線を図１４に示す。放電容量は、測定温度が２５℃の場合（図１４（ａ））、７０．３μＡｈであり、測定温度が４０℃の場合（図１４（ｂ））、９４．２μＡｈであった。

[0156] なお、実施例１２では、工程（２）において、テープによるマスキングを行ったが、固体電解質前駆体としてＵＶ硬化性の材料を用いることで、ユニットセルが形成される電極パターンの上部のみに固体電解質が形成されるような選択性を付与することができる。

また、実施例１２における工程（３）の後、更にバリア性を高めるために無機系ガスバリア性材料を、塗布法又は真空成膜法を用いて、工程（３）で得たガスバリア性被覆膜上に成膜してもよい。例えば、アルミニウムをスパッタ法により成膜することができる。

また、実施例１２における工程（３）の後、又は上記無機系ガスバリア性材料の成膜後、バリア性を高めるために、更に封止剤を用いてもよい。例えば、ｊＥＲ８１１（三菱化学株式会社製）に対しジエチレントリアミンを１０質量％含むエポキシ樹脂系の封止剤を用い、５０℃で２時間、更に１００℃で３０分間、低温ベークすることにより封止膜を形成することができる。

また、実施例１２における工程（４）において、ユニットセルごとに個片化する前にシリコンウェーハに対し薄化処理を行ってもよい。例えば、膜厚７５０μｍのシリコンウェーハを薄化処理により１００μｍ程度にすることができ、全体でより微小な非水二次電池を作製することができる。

実施例１２に記載したような製法により、種々の電極パターン又はサイズを有する複数のセルを効率よく同時に製造することができる。

符号の説明

[0157] １ａ、１ｂ　櫛型電極

２　導電層

２ａ、２ｂ　集電体

３ａ、３ｂ　活物質層

４　基板

５　集電体形成用レジスト層

５ａ、５ｂ　樹脂パターン

６　レジスト層

７ａ、７ｂ　ガイド孔

８、８Ａ　電解質

９、９Ａ　カバー部材

１０　注液孔

１１　支持体

１２　１番目のレジスト層

１３ａ、１３ｂ　ガイド孔

１４ａ、１４ｂ　パターン材料層

１５　２番目のレジスト層

１６　無アルカリガラス

１７　ブラスト用レジスト

５０　接着剤

５１ａ、５１ｂ　端子

１００、１００Ａ　非水二次電池

請求の範囲

[請求項1] それぞれの端面が離間対向するように、実質的に同一平面内に配置された正極及び負極と、

前記正極及び前記負極を固定支持する基板と、

前記正極及び前記負極を含む密閉室を前記基板とともに規定するガスバリア性を有するカバー部材と、

少なくとも前記正極及び前記負極の対向端面間に存在するように前記密閉室内に収容された、前記正極と前記負極との電池反応に関与する電解質と

を備える非水二次電池。

[請求項2] 前記ガスバリア性を有するカバー部材が耐フッ酸性を有する請求項1に記載の非水二次電池。

[請求項3] それぞれの端面が離間対向するように、基板上に正極及び負極を形成する電極形成工程と、

前記正極及び前記負極を含む密閉室を前記基板とともに規定するようにカバー部材を前記基板に結合するカバー部材結合工程と、

少なくとも前記正極及び前記負極の対向端面間に存在するように、前記正極と前記負極との電池反応に関与する電解質を該密閉室内に充填する電解質充填工程と

を含む非水二次電池の製造方法。

[請求項4] それぞれの端面が離間対向するように、基板上に正極及び負極を形成する電極形成工程と、

少なくとも前記正極及び前記負極の対向端面間に、前記正極と前記負極との電池反応に関与する電解質を配置する電解質配置工程と、

前記正極及び前記負極を含む密閉室を前記基板とともに規定するように、かつ、前記電解質が該密閉室内に充填されるように、前記基板上にカバー部材を固定するカバー部材固定工程と

を含み、

前記電解質がゲル状電解質又は固体電解質である非水二次電池の製造方法。

[請求項5] 前記電極形成工程は、

前記基板の表面に導電層を形成させ、前記導電層をパターニングして集電体を形成させる集電体形成工程と、

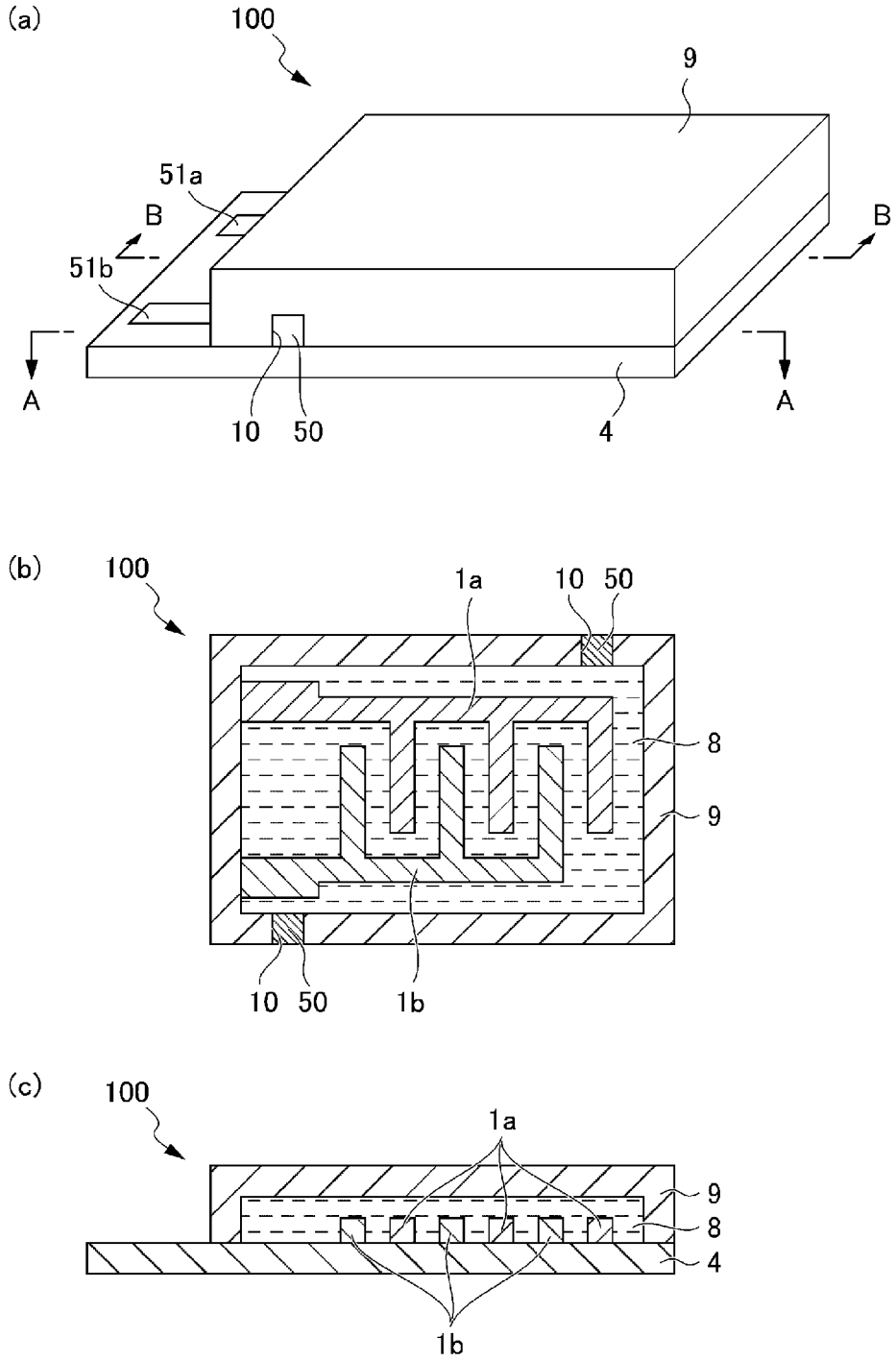
前記集電体形成工程で形成された集電体部分を含む前記基板の表面に、レジスト組成物を塗布してレジスト層を形成させるレジスト塗布工程と、

前記レジスト層の表面にマスクを通して光を照射し現像することにより、前記集電体の上方に、正極又は負極を形成させるためのガイド孔を形成させるガイド孔形成工程と、

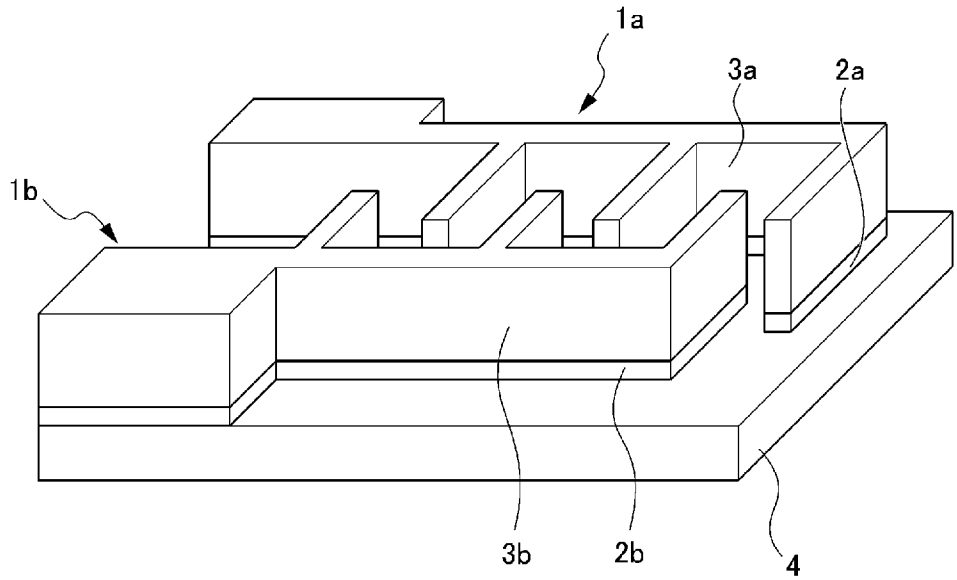
前記ガイド孔形成工程で形成されたガイド孔を鋳型として、前記集電体の表面に活物質層を形成させる活物質層形成工程と

を含む請求項３又は４に記載の非水二次電池の製造方法。

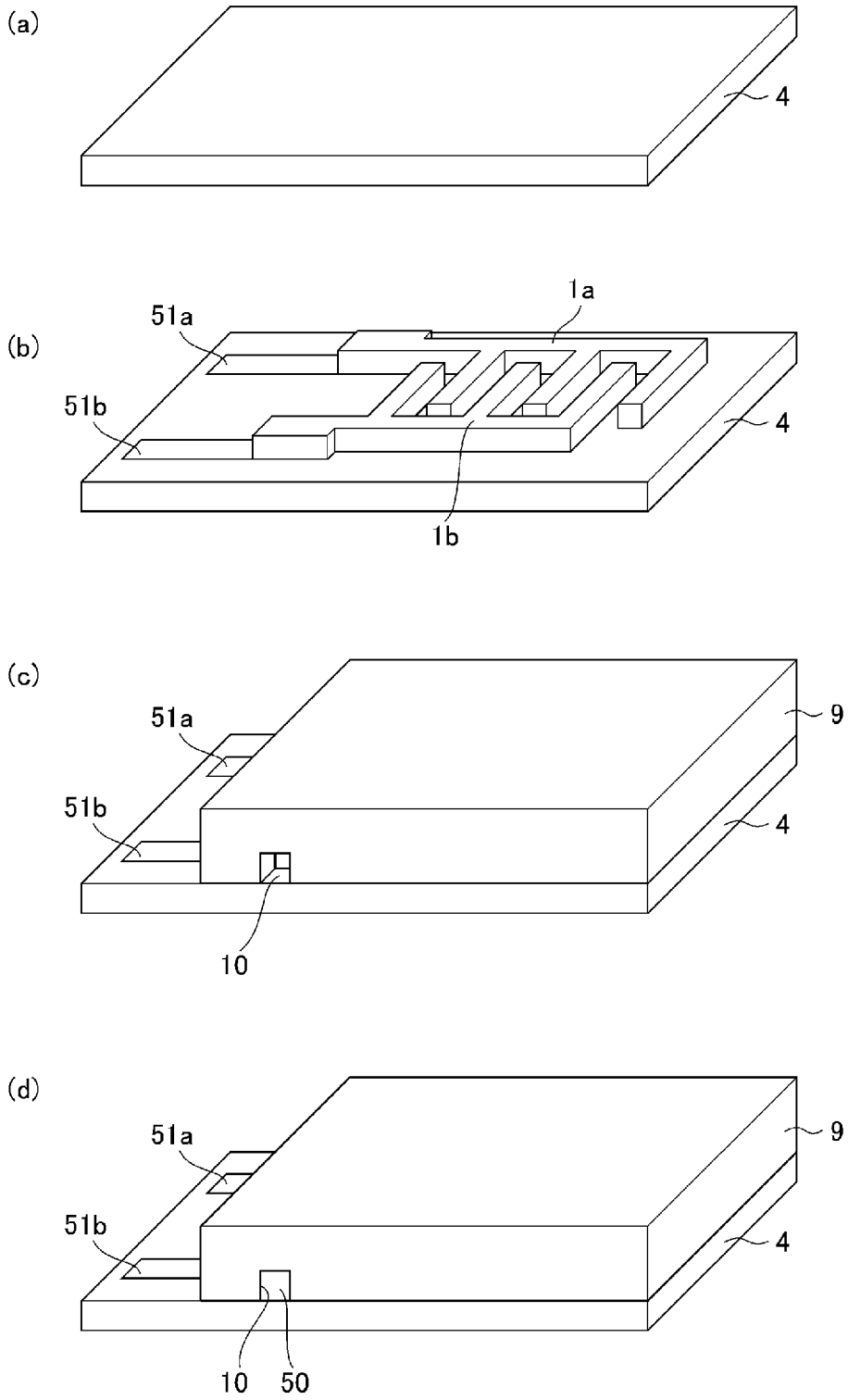
[図1]



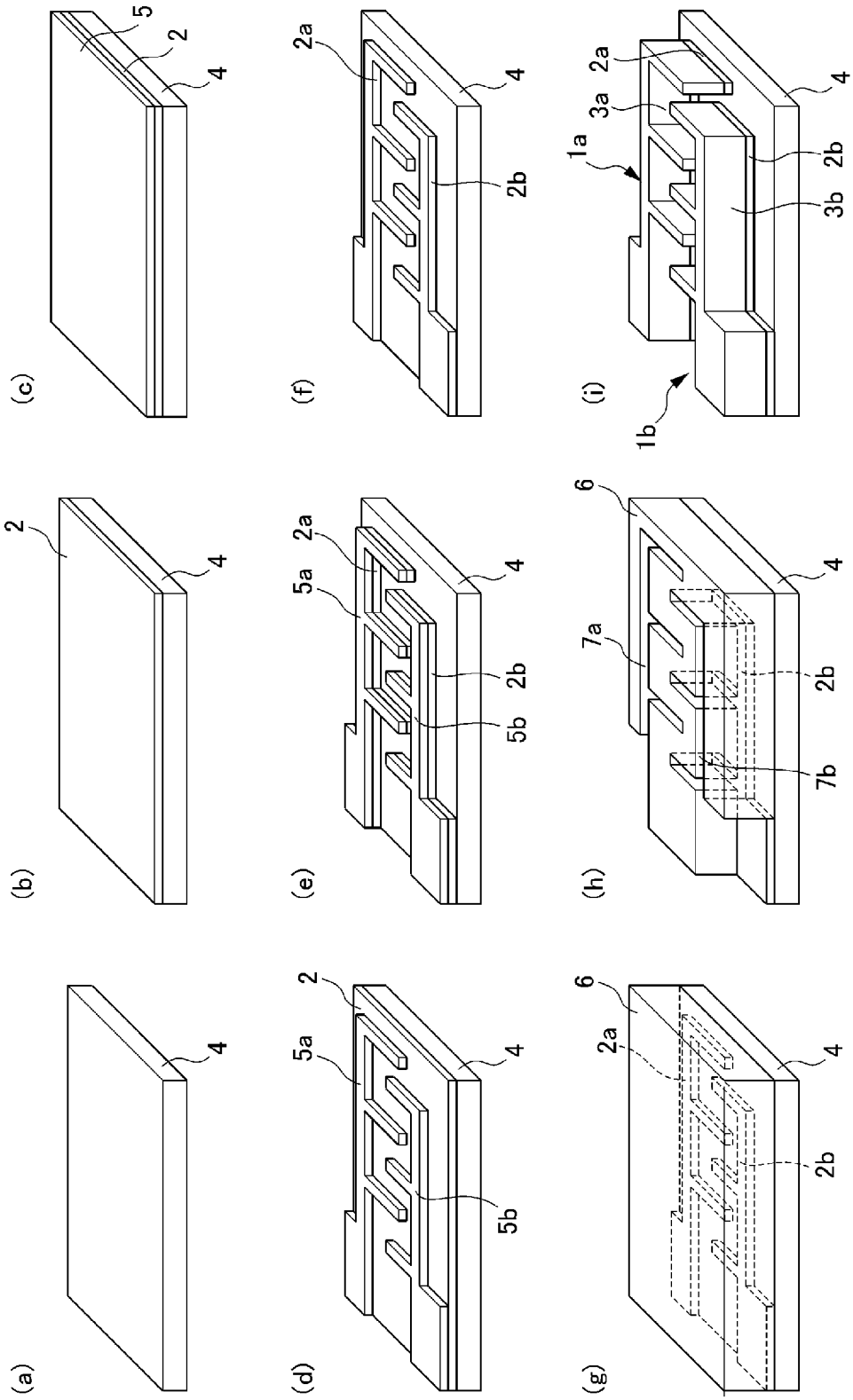
[図2]



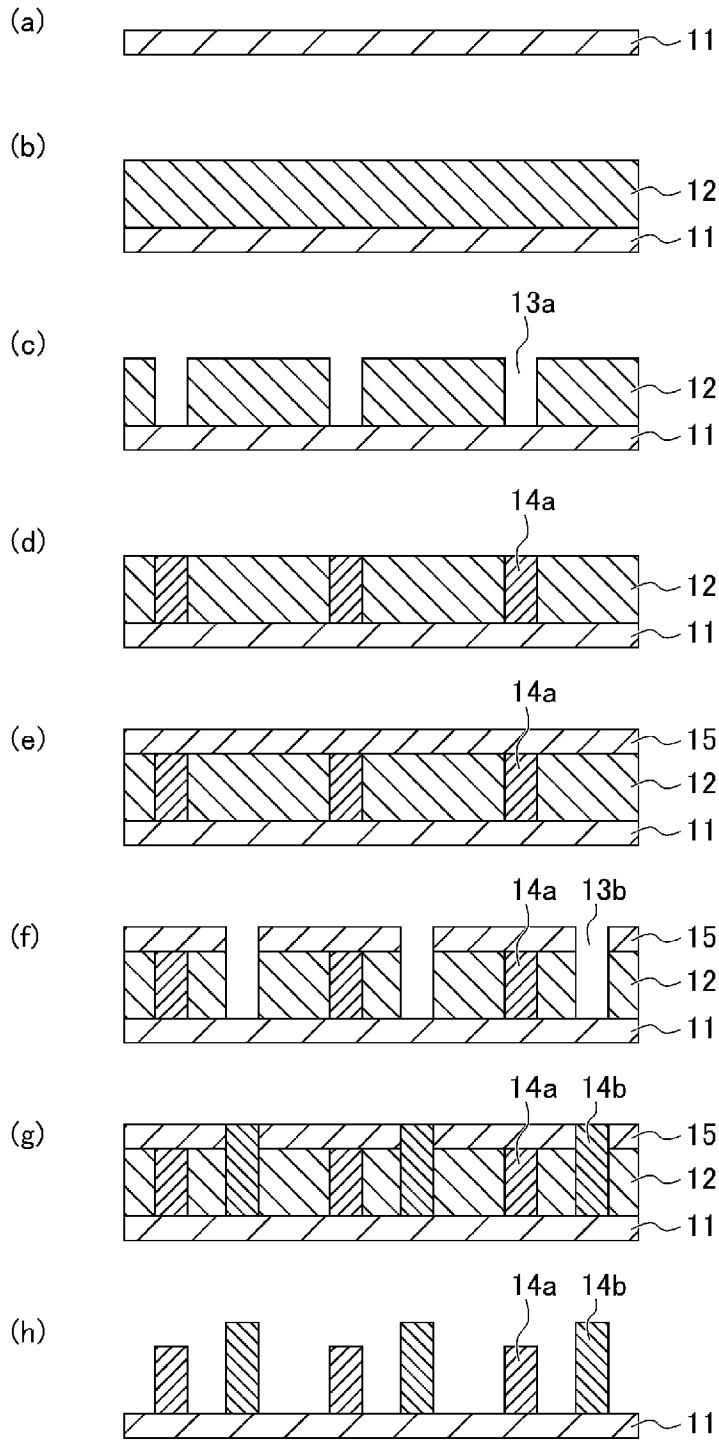
[図3]



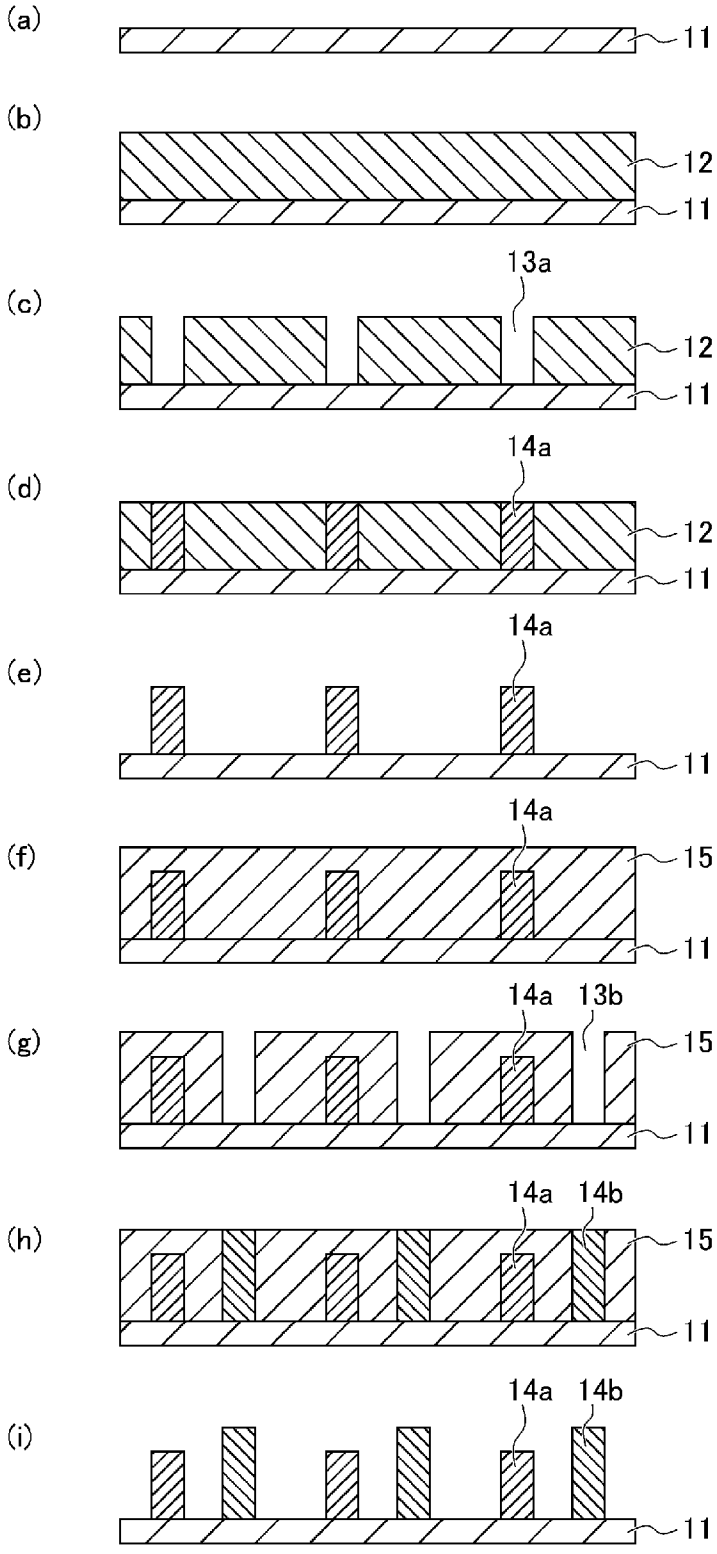
[図4]


(a)
4
(b)
2
4
(c)
5
2
4
(d)
2
5a
4
5b
(e)
2a
5a
4
2b
5b
(f)
2a
4
2b
(g)
6
2a
4
2b
(h)
6
7a
4
2b
7b
(i)
2a
3a
1a
4
2b
3b
1b

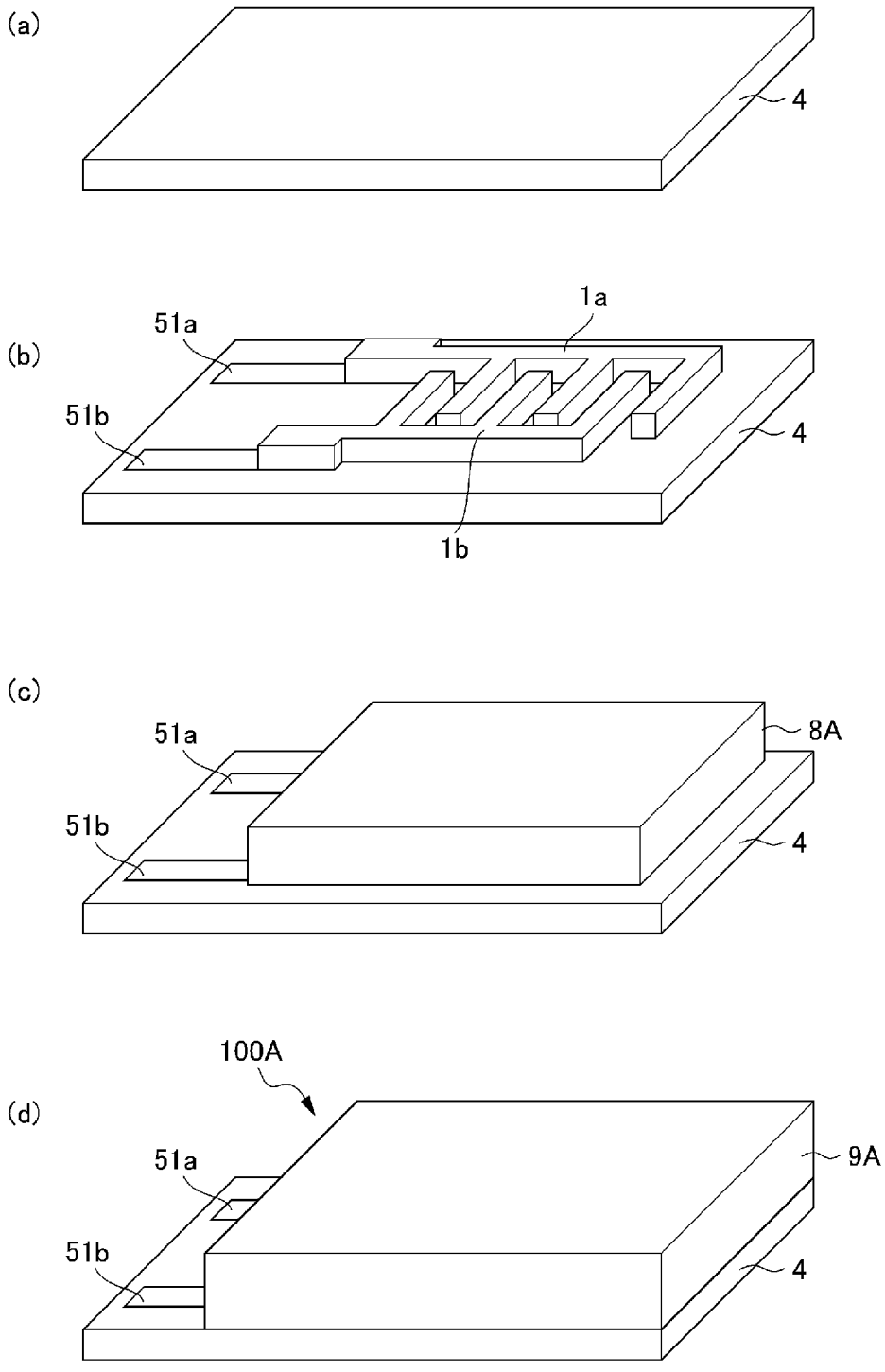
[図5]


(a)
11
(b)
12
11
(c)
13a
12
11
(d)
14a
12
11
(e)
14a
15
12
11
(f)
14a
13b
15
12
11
(g)
14a
14b
15
12
11
(h)
14a
14b
11

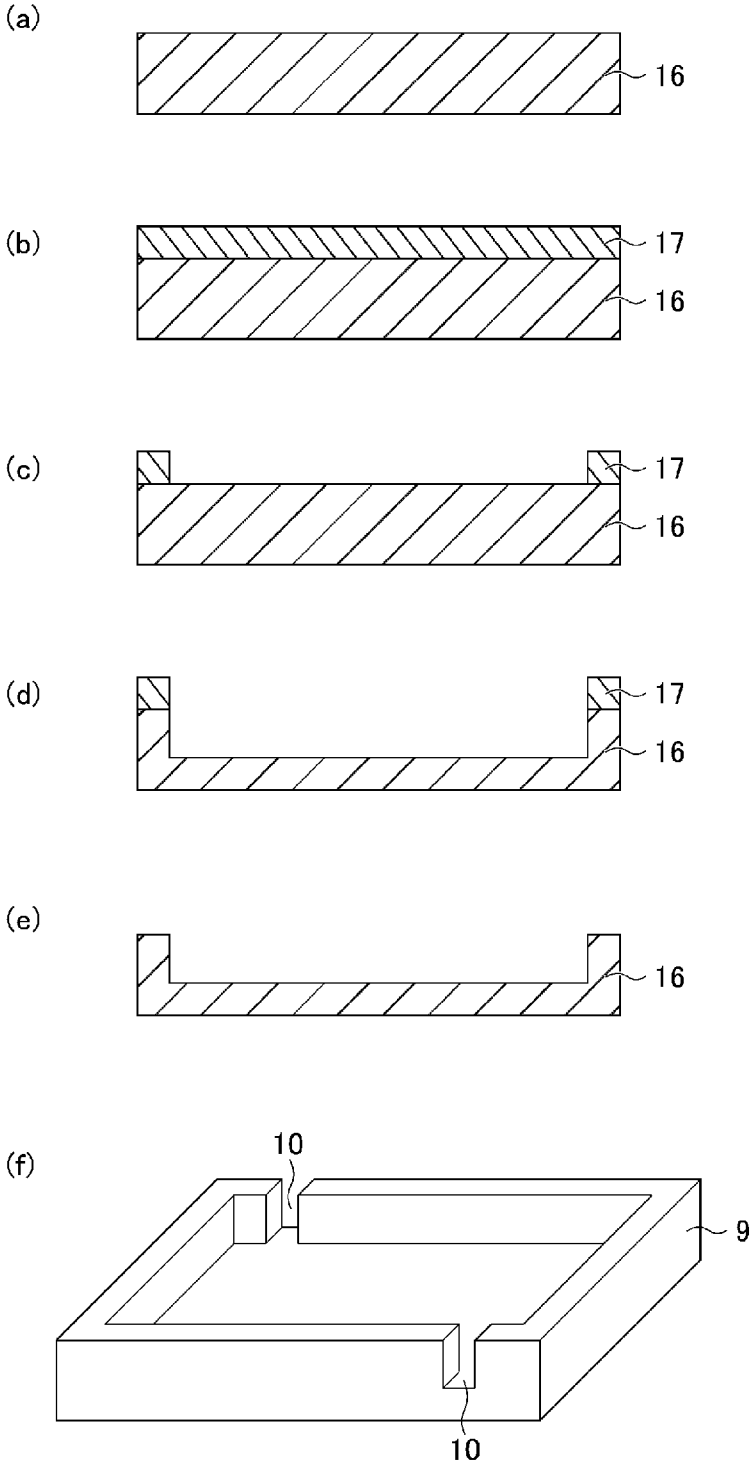
[図6]


(a)
11
(b)
12
11
(c)
13a
12
11
(d)
14a
12
11
(e)
14a
11
(f)
14a
15
11
(g)
14a
13b
15
11
(h)
14a
14b
15
11
(i)
14a
14b
11

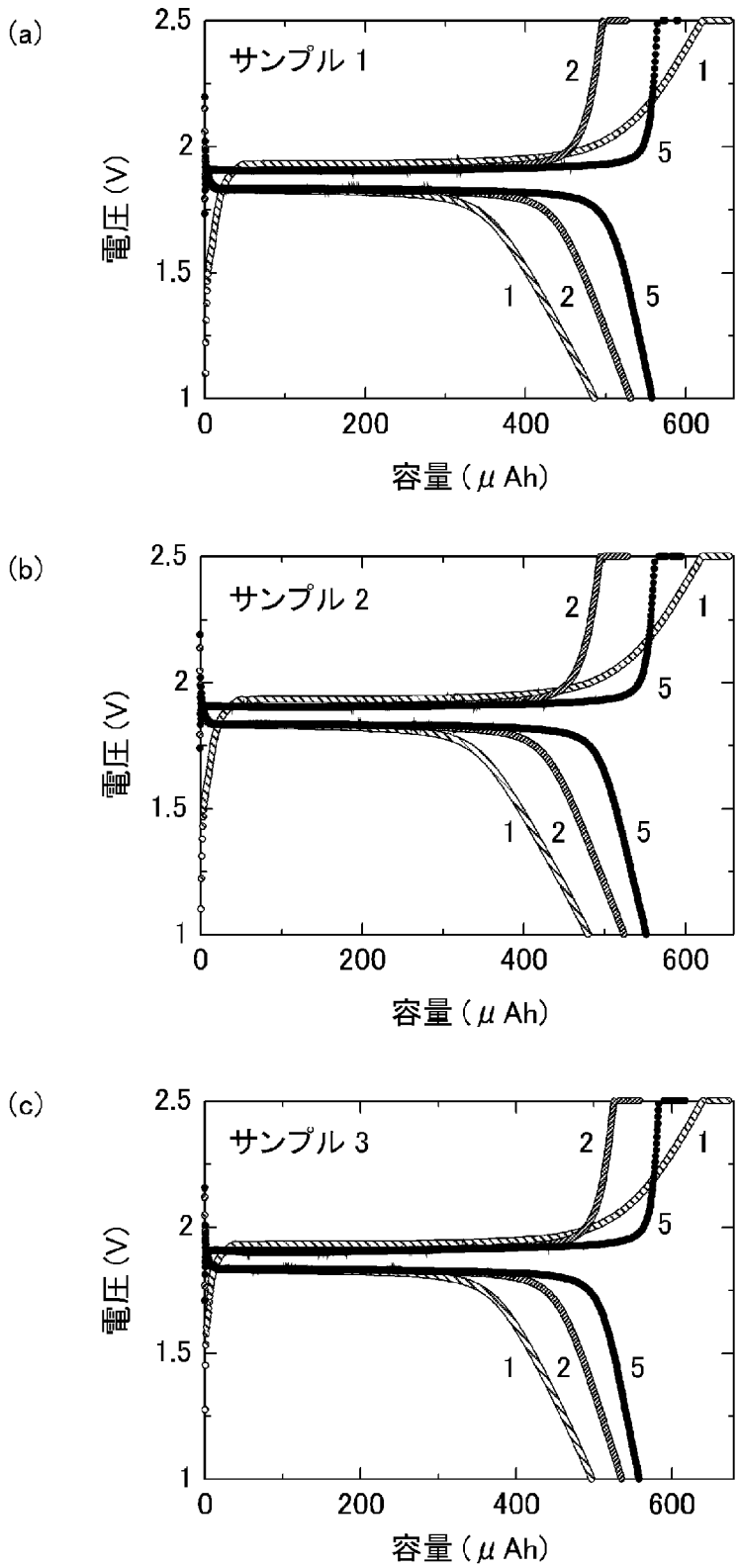
[図7]



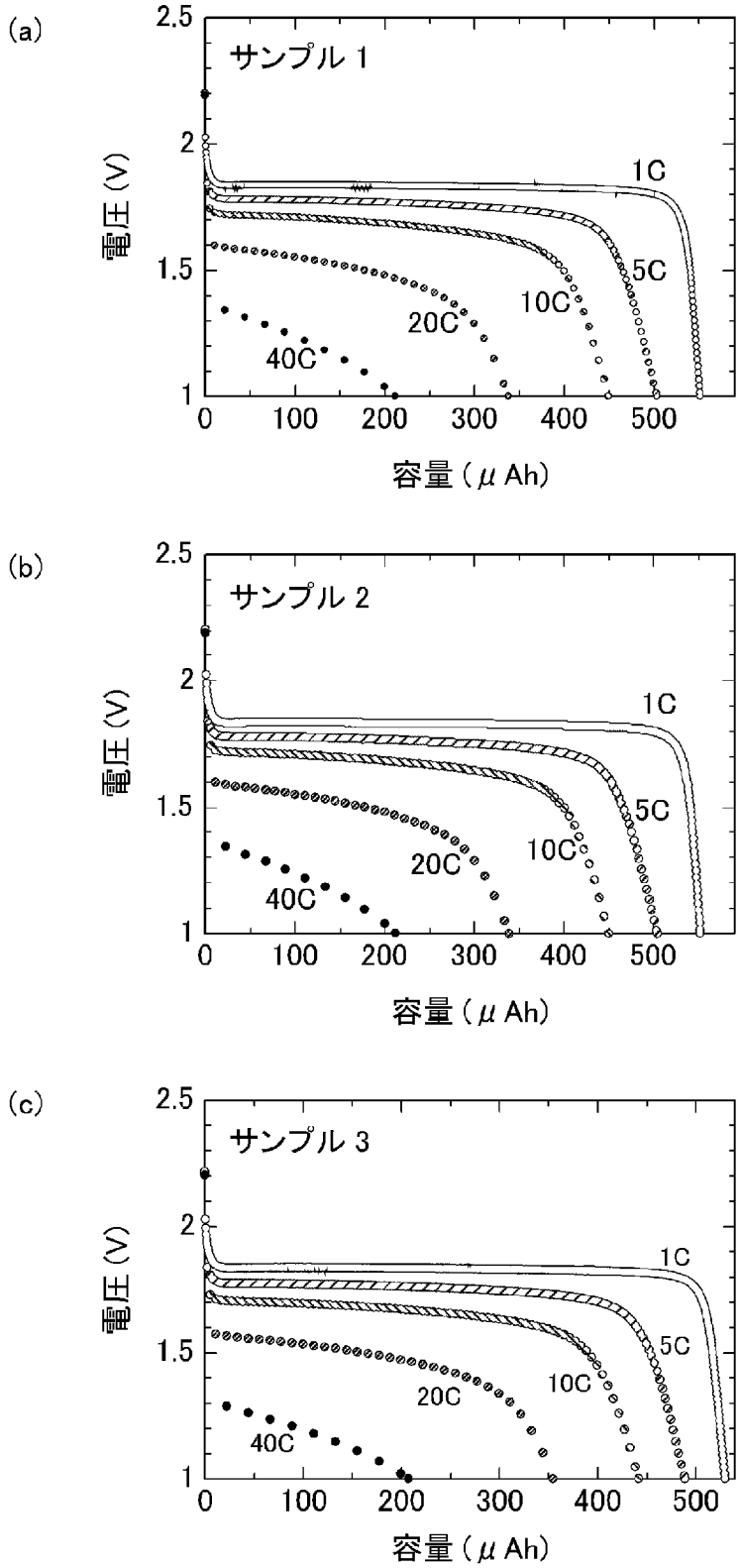
[図8]



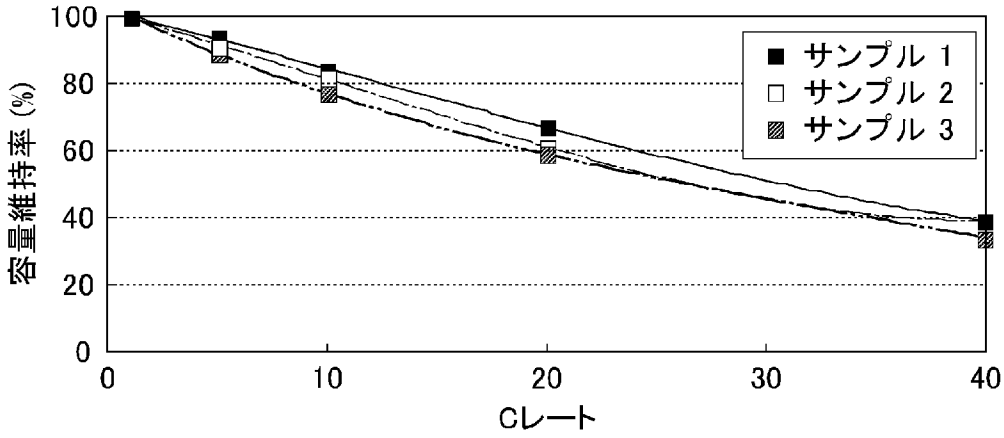
[図9]



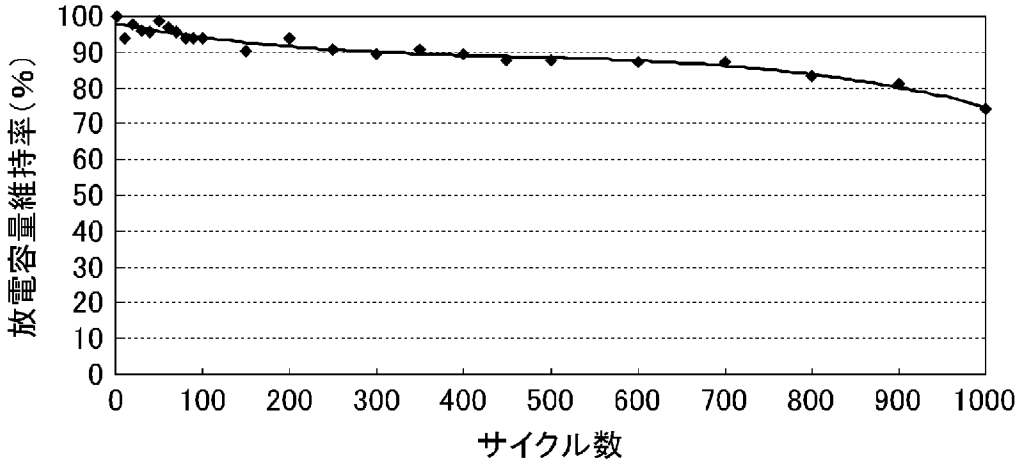
[図10]


(a)
サンプル 1
1C
5C
10C
20C
40C
電圧 (V)
容量 (μ Ah)
(b)
サンプル 2
1C
5C
10C
20C
40C
電圧 (V)
容量 (μ Ah)
(c)
サンプル 3
1C
5C
10C
20C
40C
電圧 (V)
容量 (μ Ah)

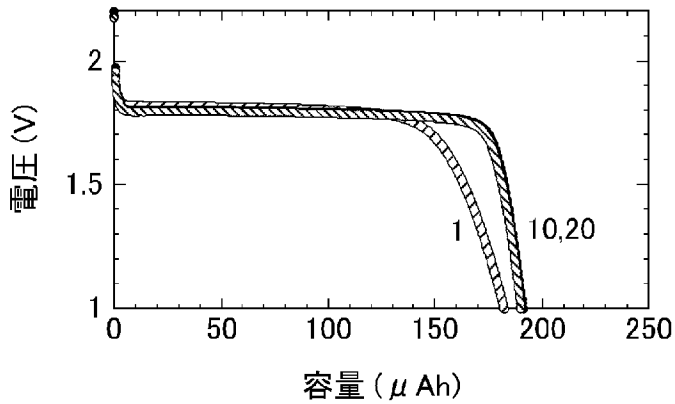
[図11]


容量維持率（%）
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
Cレート
サンプル 1
サンプル 2
サンプル 3

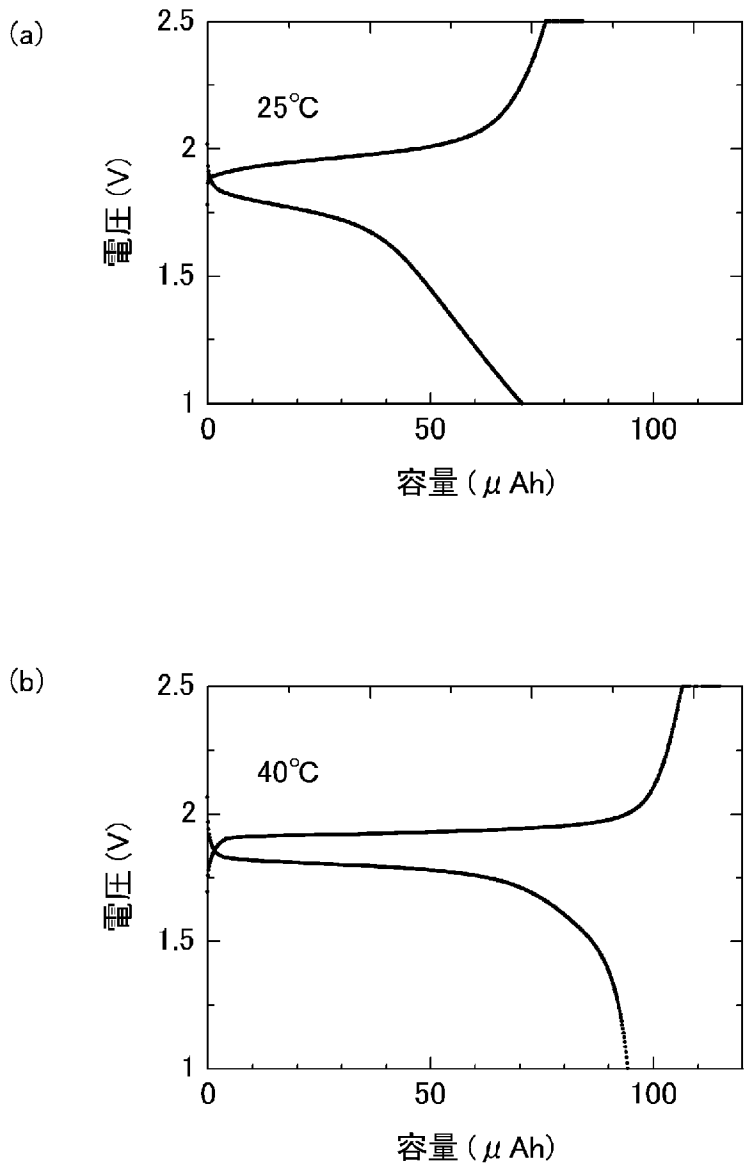
[図12]


放電容量維持率（%）
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
サイクル数

[図13]


電圧（V）
2
1.5
1
0
50
100
150
200
250
容量（μAh）
1
10,20

[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/066282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/058(2010.01)i, *H01M2/02*(2006.01)i, *H01M4/139*(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/058, H01M2/02, H01M4/139

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 A	JP 3-34267 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 14 February 1991 (14.02.1991), claims; page 2, upper right column, line 16 to page 4, upper left column, line 9; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-3 4-5
Y A	JP 2006-147210 A (Hitachi, Ltd.), 08 June 2006 (08.06.2006), claims; paragraphs [0009] to [0037]; fig. 1 & US 2006/0121342 A1 & KR 10-2006-0055380 A	1-2,4 3,5
Y	JP 2001-68074 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 March 2001 (16.03.2001), claims; paragraphs [0012] to [0050] (Family: none)	1-2,4

☒ 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
14 July, 2014 (14.07.14)	22 July, 2014 (22.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/066282

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-66645 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 04 March 2004 (04.03.2004), paragraphs [0010] to [0022] (Family: none)	1-2,4
A	JP 2006-185917 A (Commissariat A L'energie Atomique), 13 July 2006 (13.07.2006), claims; drawings & US 2006/0154141 A1 & EP 1675207 A1 & FR 2880197 A & CN 1822417 A & ES 2396714 T	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６６２８２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/058(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/058, H01M2/02, H01M4/139

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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 A	JP 3-34267 A（日本電信電話株式会社）1991.02.14, 特許請求の範囲，第２頁右上欄第１６行－第４頁左上欄第９行， 第１図－第２図（ファミリーなし）	1-3 4-5
Y A	JP 2006-147210 A（株式会社日立製作所）2006.06.08, 特許請求の範囲，段落０００９－００３７，図１ & US 2006/0121342 A1 & KR 10-2006-0055380 A	1-2,4 3,5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１４．０７．２０１４	２２．０７．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３９５１
山下　裕久
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2001-68074 A（三菱化学株式会社）2001.03.16, 特許請求の範囲，段落００１２－００５０（ファミリーなし）	1-2,4
Y	JP 2004-66645 A（大日本印刷株式会社）2004.03.04, 段落００１０－００２２（ファミリーなし）	1-2,4
A	JP 2006-185917 A（コミツサリア　タ　レネルジー　アトミーク） 2006.07.13，特許請求の範囲，図面 & US 2006/0154141 A1 & EP 1675207 A1 & FR 2880197 A & CN 1822417 A & ES 2396714 T	1-5