(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月25日(25.01.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/016544 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) *H01M 10/0585* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/026162

(22) 国際出願日： 2017年7月19日(19.07.2017)

(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 2016-144054 2016年7月22日(22.07.2016) JP

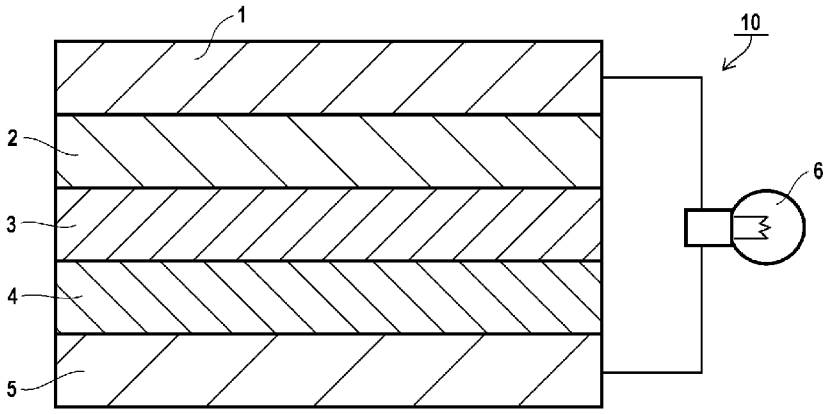
(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 牧野 雅臣 (**MAKINO, Masaomi**); 〒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). 望月 宏顕 (**MOCHIZUKI, Hiroaki**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 八幡 稔彦 (**YAWATA, Toshihiko**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 三村 智則 (**MIMURA, Tomonori**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 飯田 敏三, 外 (**IIDA, Toshizo** 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).

(54) **Title:** SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, SOLID ELECTROLYTE-CONTAINING SHEET, ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SOLID ELECTROLYTE-CONTAINING SHEET, AND METHOD FOR PRODUCING ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 固体電解質組成物、固体電解質含有シートおよび全固体二次電池ならびに固体電解質含有シートおよび全固体二次電池の製造方法



(57) **Abstract:** A solid electrolyte composition which contains an inorganic solid electrolyte, a specific fluorine-containing compound and a dispersion medium, and wherein the content of the specific fluorine-containing compound in the total solid content of the solid electrolyte composition is 0.1% by mass or more but less than 20% by mass; a solid electrolyte-containing sheet which comprises a layer that contains an inorganic solid electrolyte and a specific fluorine-containing compound; an all-solid-state secondary battery; a method for producing a solid electrolyte-containing sheet; and a method for producing an all-solid-state secondary battery.

(57) 要約：無機固体電解質と、特定の含フッ素化合物と、分散媒とを含有する固体電解質組成物であって、固体電解質組成物の全固形分中における特定の含フッ素化合物の含有量が０．１質量％以上２０質量％未満である固体電解質組成物、無機固体電解質と、特定の含フッ素化合物とを含有する層を有する固体電解質含有シート及び全固体二次電池、並びに、固体電解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法。

WO 2018/016544 A1

［続葉有］

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

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

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

— 補正された請求の範囲及び説明書(条約第19条(1))

明　細　書

発明の名称 ：

固体電解質組成物、固体電解質含有シートおよび全固体二次電池ならびに固体電解質含有シートおよび全固体二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質組成物、固体電解質含有シートおよび全固体二次電池ならびに固体電解質含有シートおよび全固体二次電池の製造方法に関する。

背景技術

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

このような状況下、有機電解液に代えて、無機固体電解質を用いた全固体二次電池が注目されている。全固体二次電池は負極、電解質および正極のすべてが固体からなり、有機電解液を用いた電池の課題とされる安全性ないし信頼性を大きく改善することができ、また長寿命化も可能になるとされる。さらに、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、電気自動車や大型蓄電池等への応用が期待されている。

[0003] 上記のような各利点から、次世代のリチウムイオン電池として全固体二次電池、全固体二次電池を作製するための組成物およびシートの開発が進められている。例えば、充放電による活物質の膨張収縮に伴う、活物質及び無機固体電解質等の固体粒子間の結着性を向上させるため、結着材が用いられて

いる。特許文献１には、フッ素系溶剤を含有する分散媒中に、固体電解質及び結着剤を分散させてなる固体電解質組成物、並びにこの組成物を塗工して得られる固体電解質シートが記載されている。また、フッ化ビニリデン単量体単位を含むフッ素系共重合体等のフッ素系樹脂を結着材として含有する固体電池用電極用スラリーが記載されている（特許文献２及び３）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１０－１４６８２３号公報

特許文献2：特開２０１４－０７８４００号公報

特許文献3：特開２０１４－００７１３８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、全固体二次電池の開発の進展とともに、電池電圧の向上等の全固体二次電池の性能に対する要求が高まっている。さらに、全固体二次電池の固体電解質層ないし電極活物質層の構成材料の保存安定性及び取扱い性の向上、並びに、保存後の上記構成材料を用いて作製された全固体二次電池の性能向上等も要求されている。

特許文献１では、塗布均一性に優れ、緻密化された固体電解質シートが得られている。しかし、電池電圧等の電池性能は評価されていない。また、特許文献１～３では、固体電解質組成物及び固体電解質含有シートの保存安定性、並びに保存後の固体電解質組成物及び／又は固体電解質含有シートを用いて作製された全固体二次電池の電池性能については記載されていない。

[0006] 上記事情に鑑み、本発明は、保存安定性に優れ、全固体二次電池における高い電池電圧を実現できる固体電解質組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、層厚の均一性に優れ、保存安定性に優れた固体電解質含有シートであって、全固体二次電池における高い電池電圧を実現でき、保存後の固体電解質含有シートを用いて作製した場合にも高い電池電圧を実現でき

る、固体電解質含有シートを提供することを課題とする。さらに、本発明は、高い電池電圧を有する全固体二次電池を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記の優れた性能を有する固体電解質含有シートおよび全固体二次電池それぞれの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題は以下の手段により解決された。

＜１＞

（Ａ）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、（Ｂ）下記条件ｂ１～ｂ４を全て満たす含フッ素化合物と、（Ｃ）分散媒とを含有する固体電解質組成物であって、

固体電解質組成物の全固形分中における（Ｂ）含フッ素化合物の含有量が、０．１質量％以上２０質量％未満である固体電解質組成物。

ｂ１：構成原子として炭素原子およびフッ素原子を有し、ケイ素原子を有しない。

ｂ２：全原子数N_{ALL}に対するフッ素原子数N_Fの比であるN_F/N_{ALL}が、０．１０≦N_F/N_{ALL}≦０．８０を満たす。

ｂ３：分子量が５０００未満である。ただし重合体は除く。

ｂ４：常圧における沸点又は常圧における熱分解の開始温度が１００℃を超える。

＜２＞

（Ｂ）含フッ素化合物が常温常圧で固体である、＜１＞に記載の固体電解質組成物。

＜３＞

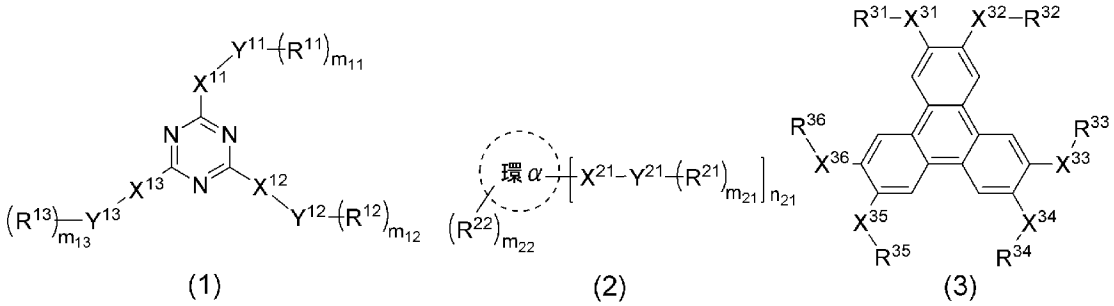
（Ｂ）含フッ素化合物が芳香族環を有する、＜１＞または＜２＞に記載の固体電解質組成物。

＜４＞

（Ｂ）含フッ素化合物が下記式（１）～（３）のいずれかで表される化合物から選択される少なくとも１種である、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに

記載の固体電解質組成物。

[0008] [化1]



(1) (2) (3)

[0009] 上記式（１）中、Ｒ^{11}～Ｒ^{13}は、各々独立にフッ素含有置換基又は水素原子を示し、Ｘ^{11}～Ｘ^{13}は、各々独立に単結合、アルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－若しくは－ＮＲ－又はこれらを組み合わせてなる２価の連結基を示し、Ｙ^{11}～Ｙ^{13}は、各々独立に単結合又はｎ価の炭化水素基を示し、ｍ$_{11}$～ｍ$_{13}$は、各々独立に１～５の整数である。ここで、Ｒは水素原子又はアルキル基を示し、ｎはｍ$_{11}$＋１、ｍ$_{12}$＋１またはｍ$_{13}$＋１である。Ｒ^{11}が複数個存在する場合、複数個のＲ^{11}は互いに同一でも異なってもよく、Ｒ^{12}が複数個存在する場合、複数個のＲ^{12}は互いに同一でも異なってもよく、Ｒ^{13}が複数個存在する場合、複数個のＲ^{13}は互いに同一でも異なってもよい。ただし、Ｒ^{11}～Ｒ^{13}の少なくとも１つはフッ素含有置換基を示す。

上記式（２）中、環αはベンゼン環又はナフタレン環を示す。Ｒ^{21}は、フッ素含有置換基又は水素原子を示し、Ｘ^{21}は単結合、アルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－若しくは－ＮＲ－又はこれらを組み合わせてなる２価の連結基を示し、Ｙ^{21}は単結合、又はｍ$_{21}$＋１価の炭化水素基を示し、ｍ$_{21}$は１～５の整数であり、ｎ$_{21}$は１～８の整数である。ここで、Ｒは水素原子又はアルキル基を示す。Ｒ^{22}は有機基を示し、ｍ$_{22}$は０～７の整数である。Ｒ^{21}が複数個存在する場合、複数個のＲ^{21}は互いに同一でも異なってもよく、Ｒ^{22}が複数個存在する場合、複数個のＲ^{22}は互いに同一でも異なってもよい。ただし、少なくとも１つのＲ^{21}はフッ素含有置換基を示す。

上記式（３）中、Ｒ^{31}～Ｒ^{36}は、各々独立にフッ素含有置換基又は水素原子を示し、Ｘ^{31}～Ｘ^{36}は、各々独立に単結合、アルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ

－、－Ｃ（＝Ｏ）－若しくは－ＮＲ－又はこれらを組み合わせてなる２価の連結基を示す。ここで、Ｒは水素原子又はアルキル基を示す。ただし、$Ｒ^{31}$～$Ｒ^{36}$の少なくとも１つはフッ素含有置換基を示す。

[0010] ＜５＞

フッ素含有置換基が、フッ素原子、フッ素置換アルキル基、フッ素置換アルコキシ基またはフッ素置換アシルオキシ基である、＜４＞に記載の固体電解質組成物。

＜６＞

（Ｃ）分散媒が（Ｂ）含フッ素化合物よりも低沸点である、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

＜７＞

（Ｃ）分散媒が炭化水素溶媒である、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

＜８＞

（Ｄ）バインダーを含有する＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

＜９＞

（Ｄ）バインダーが体積平均粒子径１０ｎｍ～３０μｍのポリマー粒子である、＜８＞に記載の固体電解質組成物。

＜１０＞

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

[0011] ＜１１＞

（Ａ）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、（Ｂ）下記条件ｂ１～ｂ４を全て満たす含フッ素化合物とを含有する層を有する固体電解質含有シート。

ｂ１：構成原子として炭素原子およびフッ素原子を有し、ケイ素原子を有し

ない。

ｂ２：全原子数N_{ALL}に対するフッ素原子数N_Fの比であるN_F/N_{ALL}が、０．１０≦N_F/N_{ALL}≦０．８０を満たす。

ｂ３：分子量が５０００未満である。ただし重合体は除く。

ｂ４：常圧における沸点又は常圧における熱分解の開始温度が１００℃を超える。

＜１２＞

＜１１＞に記載の固体電解質含有シートの製造方法であって、

（Ａ）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、（Ｂ）含フッ素化合物と、（Ｃ）分散媒とを含有する固体電解質組成物を基材上に塗布する工程と、

加熱乾燥する工程とを含む固体電解質含有シートの製造方法。

＜１３＞

正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層を具備する全固体二次電池であって、

正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層の少なくとも１つの層が、＜１１＞に記載の固体電解質含有シートである全固体二次電池。

＜１４＞

＜１２＞に記載の製造方法を介して全固体二次電池を製造する、全固体二次電池の製造方法。

[0012] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、単に「アクリル」又は「（メタ）アクリル」と記載するときは、メタアクリル及び／又はアクリルを意味する。また、単に「アクリロイル」又は「（メタ）アクリロイル」と記載するときは、メタアクリロイル及び／又はアクリロイルを意味する。

本明細書において、「常圧」とは１０１３ｈＰａ（７６０ｍｍＨｇ）であり、「常温」とは２５℃である。

[0013] 本明細書において、質量平均分子量は、特段の断りがない限り、ＧＰＣによってポリスチレン換算の分子量として計測することができる。このとき、ＧＰＣ装置ＨＬＣ－８２２０（東ソー（株）社製）を用い、カラムはＧ３０００ＨＸＬ＋Ｇ２０００ＨＸＬを用い、２３℃で流量は１ｍＬ／ｍｉｎで、ＲＩで検出することとする。溶離液としては、ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）、クロロホルム、ＮＭＰ（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）、ｍ－クレゾール／クロロホルム（湘南和光純薬（株）社製）から選定することができ、溶解するものであればＴＨＦを用いることとする。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、以下の効果が得られる。すなわち、本発明の固体電解質組成物は、保存安定性に優れ、全固体二次電池において高い電池電圧を示すことができる。本発明の固体電解質含有シートは、層厚の均一性に優れ、保存安定性に優れ、全固体二次電池において高い電池電圧を示し、保存後の固体電解質含有シートを用いて作製した場合にも全固体二次電池において短絡発生を抑制し、高い電池電圧を示すことができる。本発明の全固体二次電池は、高い電池電圧を示すことができる。さらに好ましくは、本発明の固体電解質含有シートは、保存後も全固体二次電池において短絡発生を抑制し、高い電池電圧を示すことができる。

また、本発明の製造方法によれば、上記の優れた性能を有する固体電解質含有シートおよび全固体二次電池それぞれを好適に製造することができる。

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

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

[図2]図２は、実施例で使用した装置を模式的に示す縦断面図である。

[図3]図３は、実施例で作製した全固体二次電池（コイン電池）を模式的に示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] ＜好ましい実施形態＞

図１は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池（リチウムイオン二次電池）を模式化して示す断面図である。本実施形態の全固体二次電池１０は、負極側からみて、負極集電体１、負極活物質層２、固体電解質層３、正極活物質層４、正極集電体５を、この順に有する。各層はそれぞれ接触しており、積層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。本発明の固体電解質組成物は、上記負極活物質層、正極活物質層、固体電解質層の成形材料として好ましく用いることができる。また、本発明の固体電解質含有シートは、上記負極活物質層、正極活物質層、固体電解質層として好適である。

本明細書において、正極活物質層（以下、正極層とも称す。）と負極活物質層（以下、負極層とも称す。）をあわせて電極層または活物質層と称することがある。

[0017] 正極活物質層４、固体電解質層３、負極活物質層２の厚さは特に限定されない。なお、一般的な電池の寸法を考慮すると、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４、固体電解質層３および負極活物質層２の少なくとも１層の厚さが、５０μｍ以上５００μｍ未満であることがさらに好ましい。

[0018] ＜固体電解質組成物＞

本発明の固体電解質組成物は、（Ａ）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、（Ｂ）下記条件ｂ１～ｂ４を全て満たす含フッ素化合物と、（Ｃ）分散媒とを含有する固体電解質組

成物であって、固体電解質組成物の全固形分中における（Ｂ）含フッ素化合物の含有量は、０．１質量％以上２０質量％未満である。

ｂ１：構成原子として炭素原子およびフッ素原子を有し、ケイ素原子を有しない。

ｂ２：全原子数N_{ALL}に対するフッ素原子数N_Fの比であるN_F/N_{ALL}が、０．１０≦N_F/N_{ALL}≦０．８０を満たす。

ｂ３：分子量が５０００未満である。ただし重合体は除く。

ｂ４：常圧における沸点又は常圧における熱分解の開始温度が１００℃を超える。

[0019] ここで、成分（Ａ）～（Ｃ）はいずれも本発明の固体電解質組成物の成分であって、それぞれ、成分（Ａ）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であって、成分（Ｂ）は、上記条件ｂ１～ｂ４を全て満たす含フッ素化合物であり、成分（Ｃ）は、分散媒である。

なお、本発明の固体電解質組成物とは、（Ｂ）含フッ素化合物が固体電解質組成物中に分散している態様だけでなく、例えば、表面に偏在している態様も含む。

[0020] （（Ａ）無機固体電解質）

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、通常カチオンおよびアニオンに解離または遊離していない。この点で、電解液やポリマー中でカチオンおよびアニオンが解離または遊離している無機電解質塩（$LiPF_6$、$LiBF_4$，ＬｉＦＳＩ，ＬｉＣＩ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族または第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。

[0021] 本発明において、無機固体電解質は、周期律表第１族または第２族に属する金属のイオン伝導性を有する。上記無機固体電解質は、この種の製品に適用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。無機固体電解質は（ｉ）硫化物系無機固体電解質と（ｉｉ）酸化物系無機固体電解質が代表例として挙げられる。本発明において、活物質と無機固体電解質との間により良好な界面を形成することができるため、硫化物系無機固体電解質が好ましく用いられる。

[0022] （ｉ）硫化物系無機固体電解質

硫化物系無機固体電解質は、硫黄原子（Ｓ）を含有し、かつ、周期律表第１族または第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およびＰを含有し、リチウムイオン伝導性を有しているものが好ましいが、目的または場合に応じて、Ｌｉ、ＳおよびＰ以外の他の元素を含んでもよい。

例えば下記式（Ｉ）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。

$$L_{a1}M_{b1}P_{c1}S_{d1}A_{e1}$$ 式（Ｉ）

式中、ＬはＬｉ、Ｎａおよび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はさらに、１～９が好ましく、１．５～７．５がより好ましい。ｂ１は０～３が好ましい。ｄ１はさらに、２．５～１０が好ましく、３．０～８．５がより好ましい。

ｅ１はさらに、０～５が好ましく、０～３がより好ましい。

[0023] 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。

[0024] 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およびＳを含有するＬｉ－Ｐ－Ｓ系ガラス、またはＬｉ、Ｐおよび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であらわ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。

[0025] Ｌｉ－Ｐ－Ｓ系ガラスおよび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。

[0026] 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。たとえば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_2

$S-GeS_2$、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、溶液法および溶融急冷法を挙げられる。常温（２５℃）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。

[0027] （ｉｉ）酸化物系無機固体電解質

酸化物系無機固体電解質は、酸素原子（Ｏ）を含有し、かつ、周期律表第１族または第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。

[0028] 具体的な化合物例としては、例えば$Li_{xa}La_{ya}TiO_3$〔ｘａ＝０．３～０．７、ｙａ＝０．３～０．７〕（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，Ｓｎの少なくとも１種以上の元素であり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，Ｓｎの少なくとも１種以上の元素であり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。）、$Li_{xd}(Al,Ga)_{yd}(Ti,Ge)_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}$（ただし、１≦ｘｄ≦３、０≦ｙｄ≦１、０≦ｚｄ≦２、０≦ａｄ≦１、１≦ｍｄ≦７、３≦ｎｄ≦１３）、$Li_{(3-2xe)}M^{ee}_{xe}D^{ee}O$（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。$D^{ee}$はハロゲン原子または２種以上のハロゲ

ン原子の組み合わせを表す。）、$Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$（$1 \leqq xf \leqq 5$、$0 < yf \leqq 3$、$1 \leqq zf \leqq 10$）、$Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$（$1 \leqq xg \leqq 3$、$0 < yg \leqq 2$、$1 \leqq zg \leqq 10$）、$Li_3BO_3-Li_2SO_4$、$Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$、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$LiTi_2P_3O_{12}$、$Li_{1+xh+yh}(Al, Ga)_{xh}(Ti, Ge)_{2-xh}Si_{yh}P_{3-yh}O_{12}$（ただし、$0 \leqq xh \leqq 1$、$0 \leqq yh \leqq 1$）、ガーネット型結晶構造を有する$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（ＬＬＺ）等が挙げられる。またＬｉ、Ｐ及びＯを含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム（Li_3PO_4）、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したＬｉＰＯＮ、ＬｉＰＯＤ^1（Ｄ^{1}は、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ａｇ、Ｔａ、Ｗ、Ｐｔ、Ａｕ等から選ばれた少なくとも１種）等が挙げられる。また、ＬｉＡ^{1}ＯＮ（Ａ^{1}は、Ｓｉ、Ｂ、Ｇｅ、Ａｌ、Ｃ、Ｇａ等から選ばれた少なくとも１種）等も好ましく用いることができる。

[0029] 無機固体電解質の体積平均粒子径は特に限定されないが、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い。なお、無機固体電解質粒子の平均粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質粒子を、水（水に不安定な物質の場合はヘプタン）を用いて２０ｍｌサンプル瓶中で１質量％の分散液を希釈調整する。希釈後の分散試料は、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（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ＪＩＳＺ８８２８：２０１３「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。

[0030] 無機固体電解質の固体電解質組成物中の固形成分における含有量は、全固体二次電池に用いたときの界面抵抗の低減と低減された界面抵抗の維持を考慮したとき、固形成分１００質量％において、５質量％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましく、２０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。

上記無機固体電解質は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

なお、本明細書において固形分（固形成分）とは、窒素雰囲気下８０℃で６時間乾燥処理を行ったときに、揮発ないし蒸発して消失しない成分をいう。典型的には、後述の分散媒以外の成分を指す。

[0031] （（Ｂ）含フッ素化合物）

本発明の固体電解質組成物は、（Ｂ）下記条件ｂ１～ｂ４を全て満たす含フッ素化合物を含有する。

ｂ１：構成原子として炭素原子およびフッ素原子を有する。ただし、ケイ素原子を有しない。

ｂ２：全原子数N_{ALL}に対するフッ素原子数N_Fの比であるN_F/N_{ALL}が、０．１０≦N_F/N_{ALL}≦０．８０を満たす。

ｂ３：分子量が５０００未満である。ただし重合体は除く。

ｂ４：常圧における沸点又は常圧における熱分解の開始温度が１００℃を超える。

[0032] 上記条件ｂ１において、炭素原子およびフッ素原子に加えて、構成原子として水素原子、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選択される原子を有していてもよい。上記の有していてもよい構成原子としては、水素原子、酸素

原子及び硫黄原子から選択される原子が好ましく、水素原子及び酸素原子から選択される原子がより好ましい。

上記条件ｂ２において、N_F/N_{ALL}は、０．２０≦N_F/N_{ALL}≦０．６０が好ましく、０．３０≦N_F/N_{ALL}≦０．５０がより好ましい。

[0033] 上記条件ｂ３において、「ただし重合体を除く。」とは、繰返し単位を有する不規則性ポリマー及びオリゴマー、並びに規則性ポリマー及びオリゴマーを除く意味である。

分子量の下限値は１００以上が好ましく、２００以上がより好ましく、５００以上がさらに好ましい。また、分子量の上限値は、４，０００未満が好ましく、３，０００未満がより好ましい。

上記条件ｂ４において、常圧における沸点の下限値は１１０℃以上が好ましく、１４０℃以上がより好ましく、１６０℃以上がさらに好ましい。また、常圧における沸点の上限値は特に限定されるものではないが、５００℃以下が実際的である。

上記条件ｂ４において、常圧における熱分解の開始温度の下限値は、２５０℃以上が好ましく、３００℃以上がより好ましく、４００℃以上がさらに好ましい。また、常圧における熱分解の開始温度の上限値は特に限定されるものではないが、５００℃以下が実際的である。

なお、明細書中、単に沸点と記載する場合には、常圧における沸点を意味する。

[0034] （Ｂ）含フッ素化合物は、本発明の固体電解質含有シートの耐水性をより効果的に向上可能な点から、常温常圧（２５℃、１０１３ｈＰａ）で固体であることが好ましく、０℃～３０℃及び常圧（１０１３ｈＰａ）条件下で固体であることがより好ましく、０℃～５０℃及び常圧（１０１３ｈＰａ）条件下で固体であることがさらに好ましい。

（Ｂ）含フッ素化合物は、分子の平面性向上による表面偏在性向上の点から、芳香族環を有することも好ましい。芳香族環とは、芳香族性を有する限り特に限定されるものではなく、芳香族ヘテロ環でも芳香族炭化水素環のい

ずれでもよい。

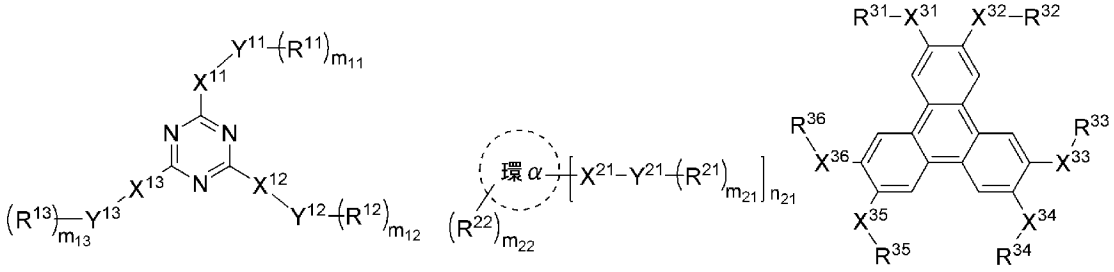
芳香族ヘテロ環は、芳香族環を構成する原子として炭素原子及びヘテロ原子（窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子）を有し、縮合していてもよい。芳香族ヘテロ環は、炭素数５～２２が好ましく、５～２０がより好ましく、５～１８がさらに好ましく、ヘテロ原子数１～４が好ましく、１～３がより好ましく、１又は２がさらに好ましく、例えば、１，３，５－トリアジン、ピラジン、イミダゾール及びキノキサリンが挙げられる。

芳香族炭化水素環としては、芳香族環が炭素原子から構成され、縮合していてもよい。芳香族炭化水素環は、炭素数６～２２が好ましく、６～２０がより好ましく、６～１８がさらに好ましく、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フェナレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン及びナフタセンが挙げられる。

なかでも、芳香族炭化水素環が好ましく、ベンゼン又はトリフェニレンがより好ましい。

[0035] （Ｂ）含フッ素化合物は、下記式（１）～（３）のいずれかで表される化合物から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0036] [化2]



[0037] 上記式（１）中、Ｒ^{11}～Ｒ^{13}は、各々独立にフッ素含有置換基又は水素原子を示し、Ｘ^{11}～Ｘ^{13}は、各々独立に単結合、アルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－若しくは－ＮＲ－又はこれらを組み合わせてなる２価の連結基を示し、Ｙ^{11}～Ｙ^{13}は、各々独立に単結合又はｎ価の炭化水素基を示し、ｍ$_{11}$～ｍ$_{13}$は、各々独立に１～５の整数である。ここで、Ｒは水素原子又はアルキル基を示し、ｎはｍ$_{11}$＋１、ｍ$_{12}$＋１またはｍ$_{13}$＋１である。Ｒ

^{11}が複数個存在する場合、複数個のＲ^{11}は互いに同一でも異なってもよく、Ｒ^{12}が複数個存在する場合、複数個のＲ^{12}は互いに同一でも異なってもよく、Ｒ^{13}が複数個存在する場合、複数個のＲ^{13}は互いに同一でも異なってもよい。ただし、Ｒ^{11}～Ｒ^{13}の少なくとも１つはフッ素含有置換基を示す。

上記式（２）中、環αはベンゼン環又はナフタレン環を示す。Ｒ^{21}は、フッ素含有置換基又は水素原子を示し、Ｘ^{21}は単結合、アルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－若しくは－ＮＲ－又はこれらを組み合わせてなる２価の連結基を示し、Ｙ^{21}は単結合、又はm_{21}＋１価の炭化水素基を示し、m_{21}は１～５の整数であり、n_{21}は１～８の整数である。ここで、Ｒは水素原子又はアルキル基を示す。Ｒ^{22}は有機基を示し、m_{22}は０～７の整数である。Ｒ^{21}が複数個存在する場合、複数個のＲ^{21}は互いに同一でも異なってもよく、Ｒ^{22}が複数個存在する場合、複数個のＲ^{22}は互いに同一でも異なってもよい。ただし、少なくとも１つのＲ^{21}はフッ素含有置換基を示す。

上記式（３）中、Ｒ^{31}～Ｒ^{36}は、各々独立にフッ素含有置換基又は水素原子を示し、Ｘ^{31}～Ｘ^{36}は、各々独立に単結合、アルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－若しくは－ＮＲ－又はこれらを組み合わせてなる２価の連結基を示す。ここで、Ｒは水素原子又はアルキル基を示す。ただし、Ｒ^{31}～Ｒ^{36}の少なくとも１つはフッ素含有置換基を示す。

[0038] Ｒ^{11}～Ｒ^{13}、Ｒ^{21}及びＲ^{31}～Ｒ^{36}におけるフッ素含有置換基は、高い表面偏在性と（Ｃ）分散媒への溶解性の観点の点から、フッ素原子、フッ素置換アルキル基、フッ素置換アルコキシ基、フッ素置換アシルオキシ基、フッ素置換アルキルアミノ基、フッ素置換アルキルスルファニル基又はフッ素置換アシルアミノ基が好ましく、フッ素原子、フッ素置換アルキル基、フッ素置換アルコキシ基又はフッ素置換アシルオキシ基がより好ましい。ただし、フッ素含有置換基はケイ素原子を有しない。

Ｒ^{11}～Ｒ^{13}、Ｒ^{21}及びＲ^{31}～Ｒ^{36}におけるフッ素含有置換基は、炭素－炭素結合の間にエステル結合、エーテル結合及びチオエーテル結合等の結合を介していてもよい。

R^{11}～R^{13}、R^{21}及びR^{31}～R^{36}におけるフッ素含有置換基は、末端に－CF_3基又は－CF_2H基を有することが好ましく、炭素数は４～２０が好ましく、４～１６がより好ましく、６～１６がさらに好ましい。フッ素含有置換基におけるアルキル基及び／又はアリール基中の水素原子のうちフッ素原子で置換されている割合は、４０％以上が好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。すなわち、フッ素含有置換基は、アルキル基及び／又はアリール基中の全水素原子数を１００％としたとき、そのうち４０％以上がフッ素原子により置換されてなるものが好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。

[0039] フッ素置換アルキル基とは、アルキル基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたアルキル基である。フッ素置換アルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、炭素－炭素結合の間にヘテロ原子Ｚを介し、Ｃ－Ｚ－Ｃ構造（Ｚ＝ヘテロ原子）を有していてもよい。このヘテロ原子Ｚとしては、酸素原子又は硫黄原子が好ましく、酸素原子がより好ましい。

フッ素置換アルキル基は、末端に－CF_3基又は－CF_2H基を有することが好ましく、炭素数は４～２０が好ましく、４～１６がより好ましく、６～１６がさらに好ましい。アルキル基中の水素原子のうちフッ素原子で置換されている割合は、４０％以上が好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。すなわち、フッ素置換アルキル基は、アルキル基の全水素原子数を１００％としたとき、そのうち４０％以上がフッ素原子により置換されてなるものが好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。

以下に、フッ素置換アルキル基の例を示す。

[0040] Ｒ１：ｎ－C_8F_{17}－

Ｒ２：ｎ－C_6F_{13}－

Ｒ３：ｎ－C_4F_9－

Ｒ４：ｎ－C_8F_{17}－（CH_2）$_2$－Ｏ－（CH_2）$_2$－

Ｒ５：ｎ－C_6F_{13}－（CH_2）$_2$－Ｏ－（CH_2）$_2$－

Ｒ６：ｎ－C_4F_9－（CH_2）$_2$－Ｏ－（CH_2）$_2$－

Ｒ７：ｎ－C_8F_{17}－（CH_2）$_3$－

Ｒ８：ｎ－C_6F_{13}－（CH_2）$_3$－

Ｒ９：ｎ－C_4F_9－（CH_2）$_3$－

Ｒ１０：Ｈ－（CF_2）$_8$－

Ｒ１１：Ｈ－（CF_2）$_6$－

Ｒ１２：Ｈ－（CF_2）$_4$－

Ｒ１３：Ｈ－（CF_2）$_8$－（CH_2）－

Ｒ１４：Ｈ－（CF_2）$_6$－（CH_2）－

Ｒ１５：Ｈ－（CF_2）$_4$－（CH_2）－

Ｒ１６：Ｈ－（CF_2）$_8$－（CH_2）－Ｏ－（CH_2）$_2$－

Ｒ１７：Ｈ－（CF_2）$_6$－（CH_2）－Ｏ－（CH_2）$_2$－

Ｒ１８：Ｈ－（CF_2）$_4$－（CH_2）－Ｏ－（CH_2）$_2$－

[0041] フッ素置換アルコキシ基とは、アルコキシ基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたアルコキシ基である。フッ素置換アルコキシ基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、炭素－炭素結合の間にヘテロ原子Ｚを介した、Ｃ－Ｚ－Ｃ構造（Ｚ＝ヘテロ原子）を有していてもよい。このヘテロ原子Ｚとしては、酸素原子又は硫黄原子が好ましく、酸素原子がより好ましい。

フッ素置換アルコキシ基は、末端に－CF_3基又は－CF_2H基を有することが好ましく、炭素数は４～２０が好ましく、４～１６がより好ましく、６～１６がさらに好ましい。アルコキシ基中の水素原子のうちフッ素原子で置換されている割合は、４０％以上が好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。すなわち、フッ素置換アルコキシ基は、アルコキシ基の全水素原子数を１００％としたとき、そのうち４０％以上がフッ素原子により置換されてなるものが好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。

以下に、フッ素置換アルコキシ基の例を示す。

[0042] Ｒ１：ｎ－C_8F_{17}－Ｏ－

Ｒ２：ｎ－C_6F_{13}－Ｏ－

Ｒ３：ｎ－C_4F_9－Ｏ－

Ｒ４：ｎ－C_8F_{17}－$(CH_2)_2$－Ｏ－$(CH_2)_2$－Ｏ－

Ｒ５：ｎ－C_6F_{13}－$(CH_2)_2$－Ｏ－$(CH_2)_2$－Ｏ－

Ｒ６：ｎ－C_4F_9－$(CH_2)_2$－Ｏ－$(CH_2)_2$－Ｏ－

Ｒ７：ｎ－C_8F_{17}－$(CH_2)_3$－Ｏ－

Ｒ８：ｎ－C_6F_{13}－$(CH_2)_3$－Ｏ－

Ｒ９：ｎ－C_4F_9－$(CH_2)_3$－Ｏ－

Ｒ１０：Ｈ－$(CF_2)_8$－Ｏ－

Ｒ１１：Ｈ－$(CF_2)_6$－Ｏ－

Ｒ１２：Ｈ－$(CF_2)_4$－Ｏ－

Ｒ１３：Ｈ－$(CF_2)_8$－(CH_2)－Ｏ－

Ｒ１４：Ｈ－$(CF_2)_6$－(CH_2)－Ｏ－

Ｒ１５：Ｈ－$(CF_2)_4$－(CH_2)－Ｏ－

Ｒ１６：Ｈ－$(CF_2)_8$－(CH_2)－Ｏ－$(CH_2)_2$－Ｏ－

Ｒ１７：Ｈ－$(CF_2)_6$－(CH_2)－Ｏ－$(CH_2)_2$－Ｏ－

Ｒ１８：Ｈ－$(CF_2)_4$－(CH_2)－Ｏ－$(CH_2)_2$－Ｏ－

[0043] フッ素置換アシルオキシ基とは、アシルオキシ基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたアシルオキシ基である。ここで、フッ素置換アシルオキシ基におけるアシルオキシ基には、アリーロイルオキシ基も含まれる。フッ素置換アシルオキシ基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、炭素－炭素結合の間にエステル結合を介していてもよい。

フッ素置換アシルオキシ基は、末端に－CF_3基又は－CF_2H基を有することが好ましく、炭素数は４～２０が好ましく、４～１６がより好ましく、６～１６がさらに好ましい。アシルオキシ基中の水素原子のうちフッ素原子で置換されている割合は、４０％以上が好ましく、５０％以上がより好ましく

、６０％以上がさらに好ましい。すなわち、フッ素置換アシルオキシ基は、アシルオキシ基の全水素原子数を１００％としたとき、そのうち４０％以上がフッ素原子により置換されてなるものが好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。

以下に、フッ素置換アシルオキシ基の例を示す。

[0044] Ｒ１：ｎ－C_8F_{17}－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ２：ｎ－C_6F_{13}－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ３：ｎ－C_4F_9－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ４：ｎ－C_8F_{17}－$(CH_2)_2$－ＯＣ（＝Ｏ）－$(CH_2)_2$－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ５：ｎ－C_6F_{13}－$(CH_2)_2$－ＯＣ（＝Ｏ）－$(CH_2)_2$－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ６：ｎ－C_4F_9－$(CH_2)_2$－ＯＣ（＝Ｏ）－$(CH_2)_2$－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ７：ｎ－C_8F_{17}－$(CH_2)_3$－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ８：ｎ－C_6F_{13}－$(CH_2)_3$－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ９：ｎ－C_4F_9－$(CH_2)_3$－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ１０：Ｈ－$(CF_2)_8$－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ１１：Ｈ－$(CF_2)_6$－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ１２：Ｈ－$(CF_2)_4$－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ１３：Ｈ－$(CF_2)_8$－(CH_2)－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ１４：Ｈ－$(CF_2)_6$－(CH_2)－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ１５：Ｈ－$(CF_2)_4$－(CH_2)－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ１６：Ｈ－$(CF_2)_8$－(CH_2)－ＯＣ（＝Ｏ）－$(CH_2)_2$－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ１７：Ｈ－$(CF_2)_6$－(CH_2)－ＯＣ（＝Ｏ）－$(CH_2)_2$－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

Ｒ１８：Ｈ－$(CF_2)_4$－(CH_2)－ＯＣ（＝Ｏ）－$(CH_2)_2$－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－

[0045] フッ素置換アルキルアミノ基とは、アルキルアミノ基におけるアルキル基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたアルキルアミ

ノ基である。フッ素置換アルキルアミノ基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、炭素－炭素結合の間にヘテロ原子Ｚを介し、Ｃ－Ｚ－Ｃ構造（Ｚ＝ヘテロ原子）を有していてもよい。このヘテロ原子Ｚとしては、酸素原子又は硫黄原子が好ましく、酸素原子がより好ましい。

フッ素置換アルキルアミノ基は、末端に－CF_3基又は－CF_2H基を有することが好ましく、炭素数は４～２０が好ましく、４～１６がより好ましく、６～１６がさらに好ましい。アルキルアミノ基中の水素原子のうちフッ素原子で置換されている割合は、４０％以上が好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。すなわち、フッ素置換アルキルアミノ基は、アルキルアミノ基のアルキル基の全水素原子数を１００％としたとき、そのうち４０％以上がフッ素原子により置換されてなるものが好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。

以下に、フッ素置換アルキルアミノ基の例を示す。

[0046] Ｒ１：ｎ－C_8F_{17}－ＮＨ－

Ｒ２：ｎ－C_6F_{13}－ＮＨ－

Ｒ３：ｎ－C_4F_9－ＮＨ－

Ｒ４：ｎ－C_8F_{17}－$(CH_2)_2$－Ｏ－$(CH_2)_2$－ＮＨ－

Ｒ５：ｎ－C_6F_{13}－$(CH_2)_2$－Ｏ－$(CH_2)_2$－ＮＨ－

Ｒ６：ｎ－C_4F_9－$(CH_2)_2$－Ｏ－$(CH_2)_2$－ＮＨ－

Ｒ７：ｎ－C_8F_{17}－$(CH_2)_3$－ＮＨ－

Ｒ８：ｎ－C_6F_{13}－$(CH_2)_3$－ＮＨ－

Ｒ９：ｎ－C_4F_9－$(CH_2)_3$－ＮＨ－

Ｒ１０：Ｈ－$(CF_2)_8$－ＮＨ－

Ｒ１１：Ｈ－$(CF_2)_6$－ＮＨ－

Ｒ１２：Ｈ－$(CF_2)_4$－ＮＨ－

Ｒ１３：Ｈ－$(CF_2)_8$－(CH_2)－ＮＨ－

Ｒ１４：Ｈ－$(CF_2)_6$－(CH_2)－ＮＨ－

Ｒ１５：Ｈ－$(CF_2)_4$－(CH_2)－ＮＨ－

Ｒ１６：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_8$－（ＣＨ$_2$）－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_2$－ＮＨ－

Ｒ１７：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_6$－（ＣＨ$_2$）－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_2$－ＮＨ－

Ｒ１８：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_4$－（ＣＨ$_2$）－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_2$－ＮＨ－

[0047] フッ素置換アルキルスルファニル基とは、アルキルスルファニル基におけるアルキル基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたアルキルスルファニル基である。フッ素置換アルキルスルファニル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、炭素－炭素結合の間にヘテロ原子Ｚを介し、Ｃ－Ｚ－Ｃ構造（Ｚ＝ヘテロ原子）を有していてもよい。このヘテロ原子Ｚとしては、酸素原子又は硫黄原子が好ましく、酸素原子がより好ましい。

フッ素置換アルキルスルファニル基は、末端に－ＣＦ$_3$基又は－ＣＦ$_2$Ｈ基を有することが好ましく、炭素数は４～２０が好ましく、４～１６がより好ましく、６～１６がさらに好ましい。アルキルスルファニル基中の水素原子のうちフッ素原子で置換されている割合は、４０％以上が好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。すなわち、フッ素置換アルキルスルファニル基は、アルキルスルファニル基の全水素原子数を１００％としたとき、そのうち４０％以上がフッ素原子により置換されてなるものが好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。

以下に、フッ素置換アルキルスルファニル基の例を示す。

[0048] Ｒ１：ｎ－Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$－Ｓ－

Ｒ２：ｎ－Ｃ$_6$Ｆ$_{13}$－Ｓ－

Ｒ３：ｎ－Ｃ$_4$Ｆ$_9$－Ｓ－

Ｒ４：ｎ－Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｓ－

Ｒ５：ｎ－Ｃ$_6$Ｆ$_{13}$－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｓ－

Ｒ６：ｎ－Ｃ$_4$Ｆ$_9$－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｓ－

Ｒ７：ｎ－Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$－（ＣＨ$_2$）$_3$－Ｓ－

Ｒ８：ｎ－Ｃ$_6$Ｆ$_{13}$－（ＣＨ$_2$）$_3$－Ｓ－

Ｒ９：ｎ－Ｃ$_4$Ｆ$_9$－（ＣＨ$_2$）$_3$－Ｓ－

Ｒ１０：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_8$－Ｓ－

Ｒ１１：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_6$－Ｓ－

Ｒ１２：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_4$－Ｓ－

Ｒ１３：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_8$－（ＣＨ$_2$）－Ｓ－

Ｒ１４：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_6$－（ＣＨ$_2$）－Ｓ－

Ｒ１５：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_4$－（ＣＨ$_2$）－Ｓ－

Ｒ１６：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_8$－（ＣＨ$_2$）－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｓ－

Ｒ１７：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_6$－（ＣＨ$_2$）－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｓ－

Ｒ１８：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_4$－（ＣＨ$_2$）－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｓ－

[0049] フッ素置換アシルアミノ基とは、アシルアミノ基におけるアルキル基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたアシルアミノ基である。フッ素置換アシルアミノ基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、炭素－炭素結合の間にヘテロ原子Ｚを介し、Ｃ－Ｚ－Ｃ構造（Ｚ＝ヘテロ原子）を有していてもよい。このヘテロ原子Ｚとしては、酸素原子又は硫黄原子が好ましく、酸素原子がより好ましい。

フッ素置換アシルアミノ基は、末端に－ＣＦ$_3$基又は－ＣＦ$_2$Ｈ基を有することが好ましく、炭素数は４～２０が好ましく、４～１６がより好ましく、６～１６がさらに好ましい。アシルアミノ基中の水素原子のうちフッ素原子で置換されている割合は、４０％以上が好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。すなわち、フッ素置換アシルアミノ基は、アシルアミノ基のアルキル基の全水素原子数を１００％としたとき、そのうち４０％以上がフッ素原子により置換されてなるものが好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。

以下に、フッ素置換アシルアミノ基の例を示す。

[0050] Ｒ１：ｎ－Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

Ｒ２：ｎ－Ｃ$_6$Ｆ$_{13}$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

Ｒ３：ｎ－Ｃ$_4$Ｆ$_9$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

Ｒ４：ｎ－Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R５：n－C_6F_{13}－（CH_2）$_2$－Ｏ－（CH_2）$_2$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R６：n－C_4F_9－（CH_2）$_2$－Ｏ－（CH_2）$_2$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R７：n－C_8F_{17}－（CH_2）$_3$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R８：n－C_6F_{13}－（CH_2）$_3$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R９：n－C_4F_9－（CH_2）$_3$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R１０：Ｈ－（CF_2）$_8$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R１１：Ｈ－（CF_2）$_6$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R１２：Ｈ－（CF_2）$_4$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R１３：Ｈ－（CF_2）$_8$－（CH_2）－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R１４：Ｈ－（CF_2）$_6$－（CH_2）－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R１５：Ｈ－（CF_2）$_4$－（CH_2）－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R１６：Ｈ－（CF_2）$_8$－（CH_2）－Ｏ－（CH_2）$_2$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R１７：Ｈ－（CF_2）$_6$－（CH_2）－Ｏ－（CH_2）$_2$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

R１８：Ｈ－（CF_2）$_4$－（CH_2）－Ｏ－（CH_2）$_2$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－

[0051] R^{11}～R^{13}は、フッ素含有置換基が好ましく、フッ素置換アルキル基、フッ素置換アルコキシ基、フッ素置換アシルオキシ基、フッ素置換アルキルスルファニル基又はフッ素置換アシルアミノ基がより好ましく、フッ素置換アルコキシ基がさらに好ましい。

R^{21}は、フッ素含有置換基が好ましく、フッ素原子、フッ素置換アルキル基、フッ素置換アルコキシ基、フッ素置換アシルオキシ基、フッ素置換アルキルアミノ基又はフッ素置換アルキルスルファニル基がより好ましく、フッ素原子、フッ素置換アルコキシ基又はフッ素置換アシルオキシ基がさらに好ましい。

R^{31}～R^{36}は、フッ素含有置換基が好ましく、フッ素置換アルキル基又はフッ素置換アルコキシ基がより好ましい。

[0052] R^{22}における有機基としては、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、例えば、メチル及びエチルが挙げられ、メチルが好ましい。）及び酸性基が挙げられる。

酸性基は、カルボキシ基、リン酸基又はスルホン酸基が好ましく、カルボキシ基がより好ましい。

R^{22}は、メチル基又はカルボキシ基が好ましい。

[0053] X^{11}～X^{13}、X^{21}及びX^{31}～X^{36}の－ＮＲ－において、Ｒは水素原子又はアルキル基を示す。Ｒにおけるアルキル基として、後述の置換基Ｐにおけるアルキル基の記載を挙げるができる。

なかでもＲは水素原子が好ましい。

X^{11}～X^{13}、X^{21}及びX^{31}～X^{36}におけるアルキレン基（炭素数１～１２が好ましく、炭素数１～６がより好ましく、メチレン及びエチレン等）、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－ＮＲ－を組み合わせてなる２価の連結基としては、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－、－Ｏ－アルキレン－、－Ｓ－アルキレン－、－Ｏ－アルキレン－Ｏ－、－Ｏ－アルキレン－Ｓ－、－Ｓ－アルキレン－Ｓ－、－Ｏ－アルキレン－ＮＲ－、－Ｓ－アルキレン－ＮＲ－及び－ＯＣ（＝Ｏ）－アルキレン－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－が挙げられ、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－、－Ｏ－アルキレン－、－Ｏ－アルキレン－Ｏ－、－Ｏ－アルキレン－Ｓ－、－Ｏ－アルキレン－ＮＲ－又は－ＯＣ（＝Ｏ）－アルキレン－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－が好ましく、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－がより好ましく、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－がさらに好ましい。なお、いずれの側で結合しても構わない。

X^{11}～X^{13}は、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ－、－Ｏ－アルキレン－Ｏ－、－Ｏ－アルキレン－Ｓ－又は－Ｏ－アルキレン－ＮＲ－が好ましく、－ＮＲ－がより好ましく、－ＮＨ－がさらに好ましい。

X^{21}は、単結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－Ｏ－アルキレン－Ｏ－、－Ｏ－アルキレン－Ｓ－又は－ＯＣ（＝Ｏ）－アルキレン－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－が好ましく、単結合又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－がより好ましい。

X^{31}～X^{36}は、単結合、－Ｏ－アルキレン－、－Ｏ－アルキレン－Ｏ－又は－Ｏ－アルキレン－Ｓ－が好ましく、単結合がより好ましい。

[0054] Y^{11}～Y^{13}におけるｎ価の炭化水素基及びY^{21}におけるm_{21}＋１価の炭化水素基としては、２～６価の炭化水素基が挙げられる。

２～６価の炭化水素基としては、例えば、アルキレン基（炭素数１～１２が好ましく、炭素数１～６がより好ましく、メチレン及びエチレン等）及びアリーレン基（炭素数６～２０が好ましく、炭素数６～１４がより好ましく、フェニレン及びナフタレンジイル等）等の２価の炭化水素基、アルカントリイル基（炭素数１～１２が好ましく、炭素数１～６がより好ましく、メタントリイル及びエタントリイル等）及びアレーントリイル基（炭素数６～２０が好ましく、炭素数６～１４がより好ましく、ベンゼントリイル及びナフタレントリイル等）等の３価の炭化水素基、アルカンテトライル基（炭素数１～１２が好ましく、炭素数１～６がより好ましく、メタンテトライル及びエタンテトライル等）及びアレーンテトライル基（炭素数６～２０が好ましく、炭素数６～１４がより好ましく、ベンゼンテトライル及びナフタレンテトライル等）等の４価の炭化水素基が好ましく挙げられる。

なかでも、２～４価の炭化水素基が好ましく、アリーレン基、アレーントリイル基又はアレーンテトライル基がより好ましい。

[0055] Y^{11}～Y^{13}は、２～６価の炭化水素基が好ましく、２～４価の炭化水素基がより好ましく、アリーレン基、アレーントリイル基又はアレーンテトライル基がさらに好ましく、ベンゼントリイル基が特に好ましい。

Y^{21}は、環αがベンゼン環である場合、２～６価の炭化水素基が好ましく、２～４価の炭化水素基がより好ましく、アリーレン基、アレーントリイル基又はアレーンテトライル基がさらに好ましく、フェニレン基、ベンゼントリイル基又はベンゼンテトライル基が特に好ましい。

Y^{21}は、環αがナフタレン環である場合、単結合が好ましい。

[0056] m_{11}～m_{13}は、１～４の整数が好ましく、１～３の整数がより好ましく、１又は２がさらに好ましい。

m_{21}は、環αがベンゼン環の場合、１～４の整数が好ましく、１～３の整数がより好ましく、環αがナフタレン環の場合、１～４の整数が好ましく、

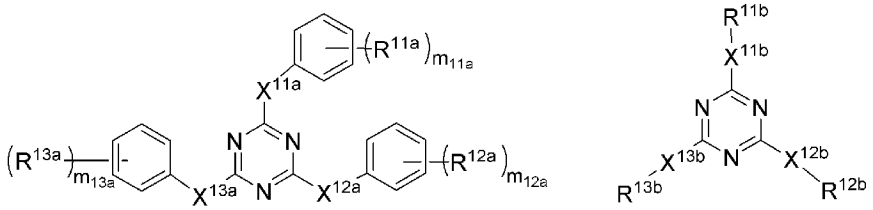
１～３の整数がより好ましく、１又は２がさらに好ましい。

n_{21}は、環αがベンゼン環の場合、１～４の整数が好ましく、１～３の整数がより好ましく、環αがナフタレン環の場合、１～４の整数が好ましく、１～３の整数がより好ましく、１又は２がさらに好ましい。

m_{22}は、環αがベンゼン環の場合、１～３の整数が好ましく、１又は２がより好ましく、環αがナフタレン環の場合、０～２の整数が好ましく、０又は１がより好ましい。

[0057] 上記式（１）で表される化合物は、下記式（１ａ）又は（１ｂ）で表されることが好ましい。

[0058] [化3]

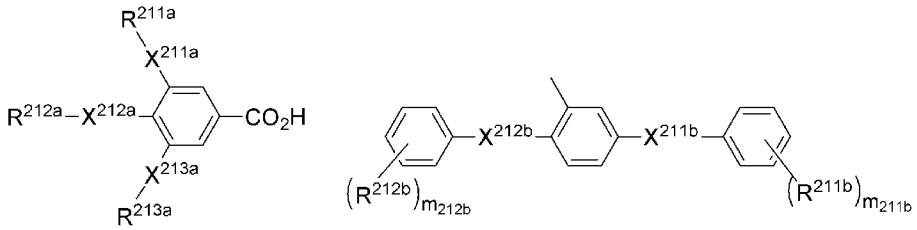


(1a) (1b)

[0059] 上記式（１ａ）及び（１ｂ）中、R^{11a}～R^{13a}及びR^{11b}～R^{13b}、X^{11a}～X^{13a}及びX^{11b}～X^{13b}、並びに、m_{11a}～m_{13a}は、上記式（１）におけるR^{11}～R^{13}、X^{11}～X^{13}、並びにm_{11}～m_{13}と同義である。

[0060] 上記式（２）で表される化合物は、下記式（２ａ）又は（２ｂ）で表されることが好ましい。

[0061] [化4]



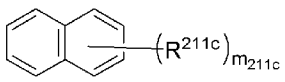
(2a) (2b)

[0062] 上記式（２ａ）及び（２ｂ）中、R^{211a}～R^{213a}、R^{211b}及びR^{212b}、X^{211a}～X^{213a}及びX^{211b}～X^{212b}、並びに、m_{211b}及びm_{212b}は、上

記式（２）におけるR^{21}、X^{21}、並びに環αがベンゼン環の場合のm_{21}と同義である。

[0063] また、上記式（２）で表される化合物は、下記式（２ｃ）で表されることも好ましい。

[0064] [化5]

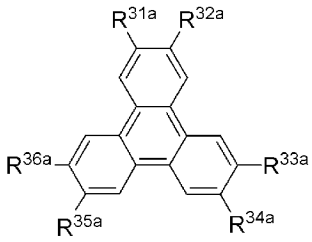


(2c)

[0065] 上記式（２ｃ）中、R^{211c}及びm_{211c}は、上記式（２）におけるR^{21}及び環αがナフタレン環の場合のm_{21}と同義である。

[0066] 上記式（３）で表される化合物は、下記式（３ａ）で表されることが好ましい。

[0067] [化6]



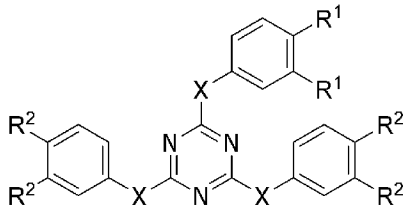
(3a)

[0068] 上記式（３ａ）中、R^{33a}～R^{36a}は、上記式（３）におけるR^{33}～R^{36}と同義である。

[0069] 本発明の（Ｂ）含フッ素化合物は、東京化成（株）、和光純薬（株）及びアルドリッチ（株）等から購入することができる。また、本発明の（Ｂ）含フッ素化合物は、東京化成（株）、和光純薬（株）及びアルドリッチ（株）等から購入した原料を用い、ハロゲンへの求核置換反応、ウィリアムソンエーテル合成及びカルボン酸とフェノールとの縮合反応等により、合成することができる。

[0070] 下記に本発明に用いられる（Ｂ）含フッ素化合物を記載するが、本発明はこれに限定されるものではない。

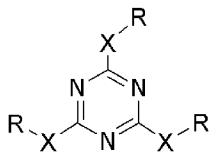
[0071] [化7]



No.	R^1	R^2	X
B－1	$-O(CH_2)_3(CF_2)_4F$	$-O(CH_2)_3(CF_2)_4F$	－NH－
B－2	$-O(CH_2)_3(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_3(CF_2)_6F$	－NH－
B－3	$-O(CH_2)_3(CF_2)_8F$	$-O(CH_2)_3(CF_2)_8F$	－NH－
B－4	$-OCH_2(CF_2)_6H$	$-OCH_2(CF_2)_6H$	－NH－
B－5	$-OCH_2(CF_2)_8H$	$-OCH_2(CF_2)_8H$	－NH－
B－6	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	－NH－
B－7	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_4F$	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_4F$	－NH－
B－8	$-O(CH_2)_3S(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_3S(CH_2)_2(CF_2)_6F$	－NH－
B－9	$-O(CH_2)_3S(CH_2)_2(CF_2)_4F$	$-O(CH_2)_3S(CH_2)_2(CF_2)_4F$	－NH－
B－10	$-O(CH_2)_6S(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_6S(CH_2)_2(CF_2)_6F$	－NH－
B－11	$-O(CH_2)_6S(CH_2)_2(CF_2)_4F$	$-O(CH_2)_6S(CH_2)_2(CF_2)_4F$	－NH－
B－12	$-OC(=O)(CF_2)_4F$	$-OC(=O)(CF_2)_4F$	－NH－
B－13	$-OC(=O)(CF_2)_8F$	$-OC(=O)(CF_2)_8F$	－NH－
B－14	$-OC(=O)(CF_2)_{10}F$	$-OC(=O)(CF_2)_{10}F$	－NH－
B－15	$-NHC(=O)(CF_2)_{10}F$	$-NHC(=O)(CF_2)_{10}F$	－NH－
B－16	$-S(CH_2)_5(CF_2)_4F$	$-S(CH_2)_5(CF_2)_4F$	－NH－
B－17	$-O(CH_2)_2O(CH_2)(CF_2)_6H$	$-O(CH_2)_2O(CH_2)(CF_2)_6H$	－NH－
B－18	$-O(CH_2)_3(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_3(CF_2)_6F$	－O－
B－19	$-OCH_2(CF_2)_6H$	$-OCH_2(CF_2)_6H$	－O－
B－20	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	－O－
B－21	$-O(CH_2)_3S(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_3S(CH_2)_2(CF_2)_6F$	－O－
B－22	$-O(CH_2)_2O(CH_2)(CF_2)_6H$	$-O(CH_2)_2O(CH_2)(CF_2)_6H$	－O－
B－23	$-O(CH_2)_3(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_3(CF_2)_6F$	－S－
B－24	$-OCH_2(CF_2)_6H$	$-OCH_2(CF_2)_6H$	－S－
B－25	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	－S－
B－26	$-O(CH_2)_3S(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_3S(CH_2)_2(CF_2)_6F$	－S－
B－27	$-O(CH_2)_2O(CH_2)(CF_2)_6H$	$-O(CH_2)_2O(CH_2)(CF_2)_6H$	－S－

[0072]

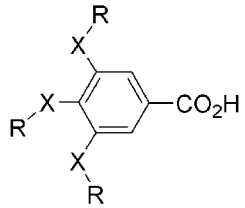
[化8]



No.	R	X
B－28	$-(CH_2)_2(CF_2)_4F$	－O－
B－29	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	－O－
B－30	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	－O－
B－31	$-CH_2(CF_2)_6H$	－O－
B－32	$-CH_2(CF_2)_8H$	－O－
B－33	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_2O-$
B－34	$-(CH_2)_2(CF_2)_4F$	$-O(CH_2)_2O-$
B－35	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_2S-$
B－36	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-O(CH_2)_2S-$
B－37	$-CH_2(CF_2)_8F$	$-NH(CH_2)_2O-$
B－38	$-CH_2(CF_2)_6H$	$-NH(CH_2)_2O-$
B－39	$-CH_2(CF_2)_8H$	$-NH(CH_2)_2O-$

表中Xは、左側がトリアジン環と連結し、右側がRに連結する。

[0073] [化9]

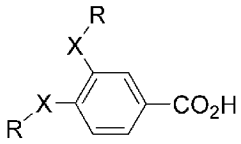


No.	R	X
B－40	$-(CH_2)_2(CF_2)_4F$	－O－
B－41	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	－O－
B－42	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	－O－
B－43	$-CH_2(CF_2)_6H$	－O－
B－44	$-CH_2(CF_2)_8H$	－O－
B－45	$-CH_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_2O-$
B－46	$-CH_2(CF_2)_4F$	$-O(CH_2)_2O-$
B－47	$-CH_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_2S-$
B－48	$-CH_2(CF_2)_8F$	$-O(CH_2)_2S-$
B－49	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-OC(=O)(CH_2)_2C(=O)O-$

表中Xは、左側がベンゼン環と連結し、右側がRに連結する。

[0074]

[化10]

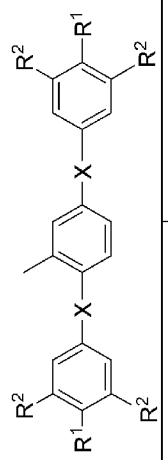


No.	R	X
B－50	$-(CH_2)_2(CF_2)_4F$	－O－
B－51	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	－O－
B－52	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	－O－
B－53	$-CH_2(CF_2)_6H$	－O－
B－54	$-CH_2(CF_2)_8H$	－O－
B－55	$-CH_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_2O-$
B－56	$-CH_2(CF_2)_4F$	$-O(CH_2)_2O-$
B－57	$-CH_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_2S-$
B－58	$-CH_2(CF_2)_8F$	$-O(CH_2)_2S-$

表中Xは、左側がベンゼン環と連結し、右側がRに連結する。

[0075]

[化11]

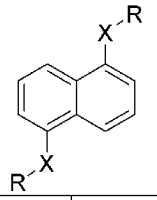


No.	R^1	R^2	X
B−59	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	—	$-(C=O)O-$
B−60	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O(CH_2)_2(CF_2)_8F$	—	$-(C=O)O-$
B−61	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	—	$-(C=O)O-$
B−62	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O(CH_2)_2(CF_2)_8F$	—	$-(C=O)O-$
B−63	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	—	$-(C=O)O-$
B−64	$-O(CH_2)_2(CF_2)_8F$	—	$-O-$
B−65	$-NH(CH_2)_2(CF_2)_6F$	—	$-NH-$
B−66	$-NH(CH_2)_2(CF_2)_8F$	—	$-NH-$
B−67	$-S(CH_2)_2(CF_2)_6F$	—	$-S-$
B−68	$-S(CH_2)_2(CF_2)_8F$	—	$-S-$
B−69	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-(C=O)O-$
B−70	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-(C=O)O-$
B−71	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-(C=O)O-$
B−72	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-O(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-(C=O)O-$
B−73	$-O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-(C=O)O-$
B−74	$-O(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-O(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-(C=O)O-$
B−75	$-NH(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-NH(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-(C=O)O-$
B−76	$-S(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-S(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-(C=O)O-$

表中Xは、左側が中心のベンゼン環に連結し、右側が両脇のベンゼン環に連結する。

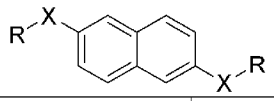
[0076]

[化12]



No.	R	X
B−77	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O-$
B−78	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O-$
B−79	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O-$
B−80	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O-$
B−81	$-(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−O−
B−82	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−O−
B−83	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−NH−
B−84	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−NH−
B−85	$-(CH_2)_2(CF_2)_5F$	−S−
B−86	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−S−
B−87	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O-$
B−88	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O-$
B−89	$-(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−O−
B−90	$-(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−O−
B−91	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−O−
B−92	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−O−
B−93	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−NH−
B−94	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−S−

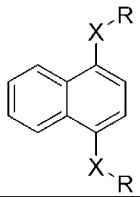
[0077] [化13]



No.	R	X
B−95	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O-$
B−96	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O-$
B−97	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O-$
B−98	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O-$
B−99	$-(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−O−
B−100	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−O−
B−101	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−NH−
B−102	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−NH−
B−103	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−S−
B−104	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−S−
B−105	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O-$
B−106	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	$-O(C=O)(CH_2)_2C(=O)O-$
B−107	$-(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−O−
B−108	$-(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−O−
B−109	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−O−
B−110	$-(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−O−
B−111	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−NH−
B−112	$-(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−S−

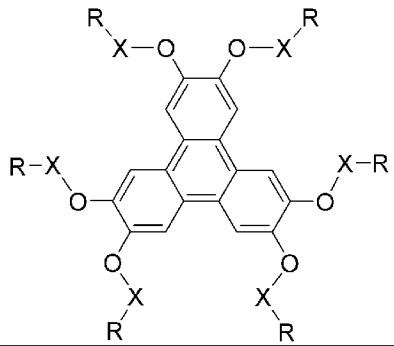
[0078]

[化14]



No.	R	X
B−113	−$(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−O(C=O)$(CH_2)_2$C(=O)O−
B−114	−$(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−O(C=O)$(CH_2)_2$C(=O)O−
B−115	−$(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−O(C=O)$(CH_2)_2$C(=O)O−
B−116	−$(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−O(C=O)$(CH_2)_2$C(=O)O−
B−117	−$(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−O−
B−118	−$(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−O−
B−119	−$(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−NH−
B−120	−$(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−NH−
B−121	−$(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−S−
B−122	−$(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−S−
B−123	−$(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−O(C=O)$(CH_2)_2$C(=O)O−
B−124	−$(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−O(C=O)$(CH_2)_2$C(=O)O−
B−125	−$(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−O−
B−126	−$(CH_2)_2O(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−O−
B−127	−$(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−O−
B−128	−$(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−O−
B−129	−$(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−NH−
B−130	−$(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−S−

[0079] [化15]



No.	R	X
B−131	−$(CF_2)_4F$	−$(CH_2)_3$−
B−132	−$(CF_2)_6F$	−$(CH_2)_3$−
B−133	−$(CF_2)_8F$	−$(CH_2)_3$−
B−134	−$(CF_2)_6H$	−CH_2−
B−135	−$(CF_2)_8H$	−CH_2−
B−136	−$(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−$(CH_2)_2$O−
B−137	−$(CH_2)_2(CF_2)_4F$	−$(CH_2)_2$O−
B−138	−$(CH_2)_2(CF_2)_6F$	−$(CH_2)_2$S−
B−139	−$(CH_2)_2(CF_2)_8F$	−$(CH_2)_2$S−

表中Xは、左側が酸素原子と連結し、右側がRに連結する。

[0080] 本発明の固体電解質組成物中の全固形分中における（B）含フッ素化合物

の含有量は、耐水性及び電池性能の観点から、０．１質量％以上２０質量％未満であり、１～１０質量％が好ましく、２～５質量％がより好ましい。

また、無機固体電解質１００質量部に対する（Ｂ）含フッ素化合物の含有量は、０を超え５００質量部未満が好ましく、０．１～５００質量部未満がより好ましく、５～２００質量部がさらに好ましく、１０～５０質量部が特に好ましい。

[0081] 本明細書において置換または無置換を明記していない化合物、部分構造ないし基については、その化合物、部分構造ないし基に適宜の置換基を有していてもよい意味である。これは置換また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、下記置換基Ｐが挙げられる。

置換基Ｐとしては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数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（好ましくは炭素原子数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（好ましくは炭素原子数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（好ましくは炭素原子数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、ただし本明細書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。）、アリール基（好ましくは炭素原子数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（好ましくは炭素原子数２～２０のヘテロ環基、好ましくは、環構成原子として酸素原子、硫黄原子および窒素原子から選択される少なくとも１つを有する５又は６員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、テトラヒ

ドロピラニル、テトラヒドロフラニル、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（好ましくは炭素原子数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（好ましくは炭素原子数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、ただし本明細書においてアルコキシ基というときには通常アリーロイル基を含む意味である。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数２～２０のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、２－エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数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）、アミノ基（好ましくは炭素原子数０～２０のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ、Ｎ－エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素原子数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（好ましくは炭素原子数１～２０のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル等）、アリーロイル基（好ましくは炭素原子数７～２３のアリーロイル基、例えば、ベンゾイル等、ただし本明細書においてアシル基というときには通常アリーロイル基を含む意味である。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数１～２０のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ等）、アリーロイルオキシ基（好ましくは炭素原子数７～２３のアリーロイルオキシ基、例えば、ベンゾイルオキシ等、ただし本明細書においてアシルオキシ基というときには通常アリーロイルオキシ基を含む意味である。）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数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（好ましくは炭素原子数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）、アルキルスルファニル基（好ましくは炭素原子数１～２０のアルキルスルファニル基、例えば、メチルスルファニル、エチルスルファニル、イソプロピルスルファニル、ベンジルスルファニル等）、アリールスルファニル基（好ましくは炭素原子数６～２６のアリールスルファニル基、例えば、フェニルスルファニル、１－ナフチルスルファニル、３－メチルフェニルスルファニル、４－メトキシフェニルスルファニル等）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素原子数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（好ましくは炭素原子数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）、ホスホリル基（好ましくは炭素原子数０～２０のホスホリル基、例えば、－ＯＰ（＝Ｏ）（R^P）$_2$）、ホスホニル基（好ましくは炭素原子数０～２０のホスホニル基、例えば、－Ｐ（＝Ｏ）（R^P）$_2$）、ホスフィニル基（好ましくは炭素原子数０～２０のホスフィニル基、例えば、－Ｐ（R^P）$_2$）、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルイミノ基（（メタ）アクリルアミド基）、ヒドロキシ基、スルファニル基、カルボキシ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）が挙げられる。

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

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

[0082] （（Ｃ）分散媒）

本発明の固体電解質組成物は、固形成分を分散させるため分散媒を含有する。分散媒の具体例としては下記のものが挙げられる。

[0083] アルコール化合物溶媒としては、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－ブタンジオール及び１，４－ブタンジオールが挙げられる。

[0084] エーテル化合物溶媒としては、アルキレングリコールアルキルエーテル（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、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、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、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールジメチルエーテル、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、ジエチレングリコールジブチルエーテル等）、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）、アルキルアリールエーテル（アニソール）、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）、ｔ－ブチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル並びにシクロペンチルメチルエーテルが挙げられる。

[0085] アミド化合物溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、１－メチル－２－ピロリドン、２－ピロリジノン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、２－ピロリジノン、ε－カプロラクタム、ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルプロパンアミド及びヘキサメチルホスホリックトリアミドが挙げられる。

[0086] アミノ化合物溶媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン及びトリブチルアミンが挙げられる。

[0087] ケトン化合物溶媒としては、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、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン及びシクロヘキサノンが挙げられる。

[0088] 芳香族化合物溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン及びメシチレンが挙げられる。

[0089] 脂肪族化合物溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ペンタン、シクロペンタン及びシクロオクタンが挙げられる。

[0090] ニトリル化合物溶媒としては、例えば、アセトニトリル、プロピロニトリル及びブチロニトリルが挙げられる。

[0091] 分散媒は常圧（１気圧）での沸点が５０℃以上であることが好ましく、７０℃以上であることがより好ましい。上限は２５０℃以下であることが好ましく、２２０℃以下であることがさらに好ましい。上記分散媒は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0092] 本発明に用いられる（Ｃ）分散媒は、本発明の固体電解質組成物を用いて本発明の固体電解質含有シートを作製する際の製膜性がよく、結果、得られる本発明の固体電解質含有シートが層厚均一性に優れる点から、（Ｂ）含フッ素化合物よりも低沸点であることが好ましい。（Ｃ）分散媒と（Ｂ）含フッ素化合物との沸点の差は、１０℃以上が好ましく、３０℃以上がより好ましく、５０℃以上がさらに好ましい。

本発明に用いられる（Ｃ）分散媒は、中でも、エーテル化合物溶媒、ケトン化合物溶媒または炭化水素溶媒（芳香族化合物溶媒もしくは脂肪族化合物溶媒）が好ましく、無機固体電解質の安定性の点から、炭化水素溶媒（芳香族化合物溶媒または脂肪族化合物溶媒）がより好ましく、ジイソプロピルエーテル、１，４－ジオキサン、トルエン、キシレンまたはオクタンがさらに好ましい。

[0093] なお、本発明の固体電解質組成物中の分散媒の含有量は特に制限されないが、２０～９０質量％が好ましく、３０～８５質量％がより好ましく、４０～８５質量％が特に好ましい。

[0094] （（Ｄ）バインダー）

本発明の固体電解質組成物は（Ｄ）バインダーを含有してもよい。以下、（Ｄ）バインダーを単にバインダーとも称する。

本発明で使用するバインダーは、有機ポリマーであれば特に限定されない。

本発明に用いることができるバインダーは、特に制限はなく、例えば、以下に述べる樹脂からなるバインダーが好ましい。

[0095] 含フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリビニレンジフルオリド（ＰＶｄＦ）、ポリビニレ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）が挙げられる。

炭化水素系熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、水素添加スチレンブタジエンゴム（ＨＳＢＲ）、ブチレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレンが挙げられる。

アクリル樹脂としては、各種の（メタ）アクリルモノマー類、（メタ）アクリルアミドモノマー類、およびこれら樹脂を構成するモノマーの共重合体（好ましくは、アクリル酸とアクリル酸メチルとの共重合体）が挙げられる。

また、そのほかのビニル系モノマーとの共重合体（コポリマー）も好適に用いられる。例えば、（メタ）アクリル酸メチルとスチレンとの共重合体、（メタ）アクリル酸メチルとアクリロニトリルとの共重合体、（メタ）アクリル酸ブチルとアクリロニトリルとスチレンとの共重合体が挙げられる。本願明細書において、コポリマーは、統計コポリマーおよび周期コポリマーのいずれでもよく、ブロックコポリマーが好ましい。

その他の樹脂としては例えばポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロース誘導体樹脂等が挙げられる。

これらは１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0096] 本発明に用いられるバインダーは、強い結着性を示す（集電体からの剥離抑制および、固体界面の結着によるサイクル寿命の向上）ため、上述のアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、含フッ素樹脂および炭化水素系熱可塑性樹脂からなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0097] 本発明に用いられるバインダーは、粒子表面への濡れ性や吸着性を高めるため、極性基を有することが好ましい。極性基とは、ヘテロ原子を含む１価の基、例えば、酸素原子、窒素原子および硫黄原子のいずれかと水素原子が結合した構造を含む１価の基が好ましく、具体例としては、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、リン酸基およびスルホ基が挙げられる。

[0098] バインダーの形状は特に限定されず、固体電解質組成物、固体電解質含有シートまたは全固体二次電池中において粒子状であっても不定形状であってもよい。

本発明において、バインダーが分散媒に対して不溶の粒子であることが固体電解質組成物の分散安定性の観点から好ましい。ここで、「バインダーが分散媒に対して不溶の粒子である」とは、３０℃の分散媒に添加し、２４時間静置しても、平均粒子径が５％以上低下しないことを意味し、３％以上低下しないことが好ましく、１％以上低下しないことがより好ましい。

なお、バインダー粒子が分散媒に全く溶解していない状態では、添加前に対する平均粒子径の上記変化量は０％である。

また、固体電解質組成物中におけるバインダーは、無機固体電解質の粒子間イオン伝導性の低下抑制のため、平均粒子径１０ｎｍ～３０μｍであることが好ましく、１０～１０００ｎｍのナノ粒子であることがより好ましい。

[0099] 本発明に用いられるバインダー粒子の平均粒子径、及び実施例記載のバインダーの平均粒子径は、特に断らない限り、以下に記載の測定条件および定義に基づくものとする。

バインダー粒子を任意の溶媒（固体電解質組成物の調製に用いる分散媒。

例えば、オクタン）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、得られた体積平均粒子径を平均粒子径とする。その他の詳細な条件等は必要によりＪＩＳＺ８８２８：２０１３「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つの試料を作製して測定し、その平均値を採用する。

なお、作製された全固体二次電池からの測定は、例えば、電池を分解し電極を剥がした後、その電極材料について上記ポリマー粒子の平均粒子径の測定方法に準じてその測定を行い、あらかじめ測定していたポリマー粒子以外の粒子の平均粒子径の測定値を排除することにより行うことができる。

[0100] なお、本発明に用いられるバインダーは市販品を用いることができる。また、常法により調製することもできる。

[0101] 本発明に用いられるバインダーを構成するポリマーの水分濃度は、１００ｐｐｍ（質量基準）以下が好ましい。

また、本発明に用いられるバインダーを構成するポリマーは、固体の状態で使用しても良いし、ポリマー粒子分散液またはポリマー溶液の状態で用いてもよい。

[0102] 本発明に用いられるバインダーを構成するポリマーの質量平均分子量は１０，０００以上が好ましく、２０，０００以上がより好ましく、３０，０００以上がさらに好ましい。上限としては、１，０００，０００以下が好ましく、２００，０００以下がより好ましく、１００，０００以下がさらに好ましい。

[0103] バインダーの固体電解質組成物中での含有量は、全固体二次電池に用いたときの良好な界面抵抗の低減性とその維持性を考慮すると、固形成分１００質量％において、０．０１質量％以上が好ましく、０．１質量％以上がより好ましく、０．５質量％以上がさらに好ましい。上限としては、電池特性の

観点から、１０質量％以下が好ましく、８質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。

本発明では、バインダーの質量に対する、無機固体電解質と活物質の合計質量（総量）の質量比［（無機固体電解質の質量＋活物質の質量）／バインダーの質量］は、１，０００～１の範囲が好ましい。この比率はさらに５００～２がより好ましく、１００～１０がさらに好ましい。

[0104] （（Ｅ）活物質）

本発明の固体電解質組成物は、周期律表第１族又は第２族に属する金属元素のイオンの挿入放出が可能な（Ｅ）活物質を含有してもよい。以下、（Ｅ）活物質を単に活物質とも称する。

活物質としては、正極活物質及び負極活物質が挙げられ、正極活物質である遷移金属酸化物、又は、負極活物質である金属酸化物が好ましい。

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

[0105] －正極活物質－

本発明の固体電解質組成物が含有してもよい正極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入およ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、遷移金属酸化物や、有機物、硫黄などのＬｉと複合化できる元素や硫黄と金属の複合物などでもよい。

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および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または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（１００ｍｏｌ％）に対して０～３０ｍｏｌ％が好ましい。Ｌｉ／Ｍａ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および（ＭＥ）リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物等が挙げられる。

[0106] （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］）および$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$（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）、$LiCoMnO_4$、$Li_2FeMn_3O_8$、$Li_2CuMn_3O_8$、$Li_2CrMn_3O_8$および$Li_2NiMn_3O_8$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、$LiFePO_4$および$Li_3Fe_2(PO_4)_3$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ならびに$Li_3V_2(PO_4)_3$（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および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および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、ＮＣＡ又はＮＭＣがより好ましい。

[0107] 正極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。正極活物質の体積平均粒子径（球換算平均粒子径）は特に限定されない。例えば、０．１～５０μｍとすることができる。正極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉砕機や分級機を用いればよい。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。正極活物質粒子の体積平均粒子径（球換算平均粒子径）は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置ＬＡ－９２０（商品名、ＨＯＲＩＢＡ社製）を用いて測定することができる。

[0108] 上記正極活物質は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

正極活物質層を形成する場合、正極活物質層の単位面積（ｃｍ^2）当たりの正極活物質の質量（ｍｇ）（目付量）は特に限定されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができる。

[0109] 正極活物質の、固体電解質組成物中における含有量は、特に限定されず、固形分１００質量％において、１０～９５質量％が好ましく、３０～９０質量％がより好ましく、５０～８５質量がさらに好ましく、５５～８０質量％が特に好ましい。

[0110] －負極活物質－

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

[0111] 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）系の樹脂や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。さらに、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、ガラス状炭素繊維およ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ならびに平板状の黒鉛等を挙げることもできる。

[0112] 負極活物質として適用される金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、さら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トも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、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。

[0113] 上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群の中でも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第１３（ＩＩＩＢ）族～１５（ＶＢ）族の元素、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｇｅ、Ｐｂ、ＳｂおよびＢｉの１種単独あるいはそれらの２種以上の組み合わせからなる酸化物、ならびにカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga_2O_3、ＳｉＯ、ＧｅＯ、ＳｎＯ、SnO_2、ＰｂＯ、PbO_2、Pb_2O_3、Pb_2O_4、Pb_3O_4、Sb_2O_3、Sb_2O_4、$Sb_2O_8Bi_2O_3$、$Sb_2O_8Si_2O_3$、Bi_2O_4、$SnSiO_3$、ＧｅＳ、ＳｎＳ、SnS_2、ＰｂＳ、PbS_2、Sb_2S_3、Sb_2S_5および$SnSiS_3$が好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、Li_2SnO_2であってもよい。

[0114] 負極活物質はチタン原子を含有することも好ましい。より具体的には$Li_4Ti_5O_{12}$（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。

[0115] 本発明においては、Ｓｉ系の負極を適用することもまた好ましい。一般的にＳｉ負極は、炭素負極（黒鉛およ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。

[0116] 負極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。負極活物質の平均粒子径は、０．１～６０μｍが好ましい。所定の粒子径にするには、通常の粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミルおよび旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒子径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式および湿式ともに用いることができる。負極活物質粒子の平均粒子径は、前述の正極活物質の体積平均粒子径の測定方法と同様の方法により測定することができる。

[0117] 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。

[0118] 上記負極活物質は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

負極活物質層を形成する場合、負極活物質層の単位面積（ｃｍ^2）当たりの負極活物質の質量（ｍｇ）（目付量）は特に限定されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができる。

[0119] 負極活物質の、固体電解質組成物中における含有量は、特に限定されず、固形分１００質量％において、１０～８０質量％であることが好ましく、２

０～８０質量％がより好ましい。

[0120] 正極活物質およ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または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、正極活物質または負極活物質を含む電極表面は硫黄またはリンで表面処理されていてもよい。

さらに、正極活物質また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または活性気体（プラズマ等）により表面処理を施されていても良い。

[0121]（分散剤）

本発明の固体電解質組成物は分散剤を含有してもよい。分散剤を添加することで電極活物質及び無機固体電解質のいずれかの濃度が高い場合や、粒子径が細かく表面積が増大する場合においてもその凝集を抑制し、均一な活物質層及び固体電解質層を形成することができる。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および／または静電反発を意図した化合物が好適に使用される。

[0122]（リチウム塩）

本発明の固体電解質組成物は、リチウム塩を含有してもよい。

リチウム塩としては、特に制限はなく、例えば、特開２０１５－０８８４８６号公報の段落００８２～００８５記載のリチウム塩が好ましい。

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。

[0123]（導電助剤）

本発明の固体電解質組成物は、導電助剤を含有してもよい。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、気相成長炭素繊維やカーボンナノチューブなどの炭素繊維類、グラフェンやフラーレンなどの炭素質材料であっても良いし、銅、ニッケルなどの金属粉、金属繊維でも良く、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン誘導体など導電性高分子を用いても良い。またこれらの内１種を用いても良いし、２種以上を用いても良い。

[0124]（固体電解質組成物の調製）

本発明の固体電解質組成物は、（Ａ）無機固体電解質を（Ｃ）分散媒の存在下で分散して、スラリー化することで調製することができる。

スラリー化は、各種の混合機を用いて無機固体電解質と分散媒とを混合することにより行うことができる。混合装置としては、特に限定されないが、例えば、ボールミル、ビーズミル、プラネタリミキサー、ブレードミキサー、ロールミル、ニーダーおよびディスクミルが挙げられる。混合条件は特に制限されないが、例えば、ボールミルを用いた場合、１５０～７００ｒｐｍ（ｒｏｔａｔｉｏｎ　ｐｅｒ　ｍｉｎｕｔｅ）で１時間～２４時間混合することが好ましい。

活物質、粒子分散剤等の成分を含有する固体電解質組成物を調製する場合には、上記の（Ａ）無機固体電解質の分散工程と同時に添加及び混合してもよく、別途添加及び混合してもよい。なお、（Ｂ）含フッ素化合物は、上記の（Ａ）無機固体電解質及び／又は活物質、粒子分散剤等の成分の分散工程と同時に添加及び混合してもよく、別途添加及び混合してもよい。

[0125] ［固体電解質含有シート］

本発明の固体電解質含有シートは、（Ａ）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、（Ｂ）上記条件ｂ１～ｂ４を全て満たす含フッ素化合物とを含有する層を有する。

[0126] 本発明の固体電解質含有シート、特に、本発明の固体電解質組成物を用いて作製する本発明の固体電解質含有シートは、層厚の均一性に優れる。この結果、本発明の固体電解質含有シートを組み込んだ全固体二次電池は、短絡抑制効果に優れた効果を示すと考えられる。

また、本発明の固体電解質含有シートは、（Ｂ）含フッ素化合物が（Ａ）無機固体電解質と化学結合等を形成することなく疎水性の効果を発揮すると推定される。すなわち、本発明の固体電解質含有シートの保存期間中における、湿気等の大気中の水分による（Ａ）無機固体電解質の分解を抑制することができ、固体電解質含有シートの層厚の均一性を保存期間中も維持することができると推定される。特に、硫化物系無機固体電解質は水分と反応しやすく、分解されることで硫化水素を発生するため、これに伴う固体電解質含有シートの膜厚のムラを抑制することができる。また、本発明の固体電解質含有シートは、（Ｂ）含フッ素化合物の添加によるイオン伝導度の低下を最小限に抑えつつ、耐水性を向上できると考えられる。

[0127] 本発明の固体電解質含有シートは、全固体二次電池に好適に用いることができ、その用途に応じて種々の態様を含む。例えば、固体電解質層に好ましく用いられるシート（全固体二次電池用固体電解質シートともいう）、電極又は電極と固体電解質層との積層体に好ましく用いられるシート（全固体二次電池用電極シート）等が挙げられる。本発明において、これら各種のシートをまとめて全固体二次電池用シートということがある。

[0128] 全固体二次電池用シートは、固体電解質層又は活物質層（電極層）を有するシートで、例えば、基材上に固体電解質層又は活物質層（電極層）を有するシートの態様、固体電解質層及び／又は活物質層（電極層）からなる形態（基材を有さない形態）が挙げられる。以降、この態様のシートについて詳

細に説明する。

この全固体二次電池用シートは、固体電解質層及び／又は活物質層を有していれば、他の層を有してもよいが、活物質を含有するものは後述する全固体二次電池用電極シートに分類される。他の層としては、例えば、保護層、集電体、コート層（集電体、固体電解質層、活物質層）等が挙げられる。

全固体二次電池用固体電解質シートとして、例えば、固体電解質層と保護層とを基材上に、この順で有するシートが挙げられる。

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

[0129] 全固体二次電池用シートの固体電解質層の層厚は、上述の、本発明の全固体二次電池において説明した固体電解質層の層厚と同じである。

このシートは、本発明の固体電解質組成物を基材上（他の層を介していてもよい）に製膜（塗布乾燥）して、基材上に固体電解質層を形成することにより、得られる。

ここで、本発明の固体電解質組成物は、上記の方法によって、調製できる。

[0130] 本発明の全固体二次電池用電極シート（単に「電極シート」ともいう。）は、全固体二次電池の活物質層を形成するためのシートであって、集電体としての金属箔上に活物質層を有する電極シートである。この電極シートは、通常、集電体及び活物質層を有するシートであるが、集電体、活物質層及び固体電解質層をこの順に有する態様、並びに、集電体、活物質層、固体電解質層及び活物質層をこの順に有する態様も含まれる。

電極シートを構成する各層の層厚は、上述の、本発明の全固体二次電池において説明した各層の層厚と同じである。また、電極シートを構成する各層

の構成は、後記、本発明の全固体二次電池において説明した各層の構成と同じである。

電極シートは、本発明の、活物質を含有する固体電解質組成物を金属箔上に製膜（塗布乾燥）して、金属箔上に活物質層を形成することにより、得られる。

[0131] ［全固体二次電池］

本発明の全固体二次電池は、正極と、この正極に対向する負極と、正極及び負極の間の固体電解質層とを有する。正極は、正極集電体上に正極活物質層を有する。負極は、負極集電体上に負極活物質層を有する。

負極活物質層、正極活物質層及び固体電解質層の少なくとも１つの層は、本発明の固体電解質組成物を用いて形成されることが好ましい。

固体電解質組成物を用いて形成された活物質層および／または固体電解質層は、好ましくは、含有する成分種及びその含有量比について、固体電解質組成物の固形分におけるものと基本的に同じである。

以下に、図１を参照して、本発明の好ましい実施形態について説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0132] 〔正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層〕

全固体二次電池１０においては、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層のいずれかが本発明の固体電解質組成物を用いて作製されている。

すなわち、固体電解質層３が本発明の固体電解質組成物を用いて作製されている場合、固体電解質層３は、（Ａ）無機固体電解質と（Ｂ）含フッ素化合物とを含む。固体電解質層は、通常、正極活物質及び／又は負極活物質を含まない。

正極活物質層４及び／又は負極活物質層２が、活物質を含有する本発明の固体電解質組成物を用いて作製されている場合、正極活物質層４及び負極活物質層２は、それぞれ、正極活物質又は負極活物質を含み、さらに、（Ａ）無機固体電解質と（Ｂ）含フッ素化合物とを含む。活物質層が無機固体電解質を含有するとイオン伝導度を向上させることができる。

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（Ａ）無機固体電解質及び（Ｂ）含フッ素化合物は、それぞれ、互いに同種であっても異種であってもよい。

[0133] 本発明においては、全固体二次電池における負極活物質層、正極活物質層及び固体電解質層のいずれかの層が、（Ａ）無機固体電解質と（Ｂ）含フッ素化合物とを含有する固体電解質組成物を用いて作製され、（Ａ）無機固体電解質と（Ｂ）含フッ素化合物とを含有する層である。

本発明の全固体二次電池は、特に、本発明の固体電解質組成物を用いて作製される本発明の全固体二次電池は、高い電池電圧を示す。これは、（Ａ）無機固体電解質と（Ｂ）含フッ素化合物とを含有する層が、高い層厚均一性を有するためと考えられる。特に、保管後の固体電解質組成物、又は、保管後の固体電解質含有シートを用いて作製された場合には、本発明の全固体二次電池は、無機固体電解質の分解に伴う無機固体電解質の孔（ボイド）の発生及び層厚のムラが抑制され、短絡が効果的に制効されると考えられる。

[0134] 〔集電体（金属箔）〕

正極集電体５及び負極集電体１は、電子伝導体が好ましい。

本発明において、正極集電体及び負極集電体のいずれか、又は、両方を合わせて、単に、集電体と称することがある。

正極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケルおよびチタンなどの他に、アルミニウムまた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、アルミニウムおよ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、ニッケルおよびチタンなどの他に、アルミニウム、銅、銅合金また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、銅合金およびステンレス鋼がより好ましい。

[0135] 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、特に限定されないが、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。

[0136] 本発明において、負極集電体、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層及び正極集電体の各層の間又はその外側には、機能性の層や部材等を適宜介在ないし配設してもよい。また、各層は単層で構成されていても、複層で構成されていてもよい。

[0137] 〔筐体〕

上記の各層を配置して全固体二次電池の基本構造を作製することができる。用途によってはこ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さらに適当な筐体に封入して用いる。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、アルミニウム合金および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。

[0138] ［固体電解質含有シートの製造］

本発明の固体電解質含有シートは、本発明の固体電解質組成物を基材上（他の層を介していてもよい）に製膜（塗布乾燥）して、基材上に固体電解質層を形成することにより、得られる。

上記態様により、（Ａ）無機固体電解質と（Ｂ）含フッ素化合物とを基材上に有する固体電解質含有シートを作製することができる。

その他、塗布等の工程については、下記全固体二次電池の製造に記載の方法を使用することができる。

なお、固体電解質含有シートは、電池性能に影響を与えない範囲内で（Ｃ

）分散媒を含有してもよい。具体的には、全質量中１ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下含有してもよい。

[0139] なお、本発明の固体電解質含有シート中の（Ｃ）分散媒の含有割合は、以下の方法で測定することができる。

固体電解質含有シートを２０ｍｍ角で打ち抜き、ガラス瓶中で重テトラヒドロフランに浸漬させる。得られた溶出物をシリンジフィルターでろ過して^{1}Ｈ－ＮＭＲにより定量操作を行う。^{1}Ｈ－ＮＭＲピーク面積と溶媒の量の相関性は検量線を作成して求める。

[0140] ［全固体二次電池及び全固体二次電池用電極シートの製造］

全固体二次電池及び全固体二次電池用電極シートの製造は、常法によって行うことができる。具体的には、全固体二次電池及び全固体二次電池用電極シートは、本発明の固体電解質組成物等を用いて、上記の各層を形成することにより、製造できる。以下詳述する。

[0141] 本発明の全固体二次電池は、本発明の固体電解質組成物を、基材（例えば、集電体となる金属箔）上に塗布し、塗膜を形成（製膜）する工程を含む（介する）方法により、製造できる。

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

また、各層の形成方法を逆にして、負極集電体上に、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層を形成し、正極集電体を重ねて、全固体二次電池

を製造することもできる。

[0142] 別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シートを作製する。また、負極集電体である金属箔上に、負極用材料（負極用組成物）として、負極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布して負極活物質層を形成し、全固体二次電池用負極シートを作製する。次いで、これらシートのいずれか一方の活物質層の上に、上記のようにして、固体電解質層を形成する。さらに、固体電解質層の上に、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートの他方を、固体電解質層と活物質層とが接するように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

また別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートを作製する。また、これとは別に、固体電解質組成物を基材上に塗布して、固体電解質層からなる全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。さらに、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートで、基材から剥がした固体電解質層を挟むように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

[0143] 上記の形成法の組み合わせによっても全固体二次電池を製造することができる。例えば、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート、全固体二次電池用負極シート及び全固体二次電池用固体電解質シートをそれぞれ作製する。次いで、全固体二次電池用負極シート上に、基材から剥がした固体電解質層を積層した後に、上記全固体二次電池用正極シートと張り合わせることで全固体二次電池を製造することができる。この方法において、固体電解質層を全固体二次電池用正極シートに積層し、全固体二次電池用負極シートと張り合わせることもできる。

[0144] （各層の形成（成膜））

固体電解質組成物の塗布方法は、特に限定されず、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、スリット塗布、ストライプ塗布およびバーコート塗布が挙げられる。

このとき、固体電解質組成物は、それぞれ塗布した後に乾燥処理を施してもよいし、重層塗布した後に乾燥処理をしてもよい。この乾燥処理により、（Ｂ）含フッ素化合物が蒸発して各層中から完全に除去されてしまわないことが好ましい。乾燥温度は特に限定されない。下限は３０℃以上が好ましく、６０℃以上がより好ましく、８０℃以上がさらに好ましい。上限は、３００℃以下が好ましく、２５０℃以下がより好ましく、２００℃以下がさらに好ましい。このような温度範囲で加熱することで、（Ｃ）分散媒を除去し、固体状態にすることができる。また、温度を高くしすぎず、全固体二次電池の各部材を損傷せずに済むため好ましい。これにより、全固体二次電池において、優れた総合性能を示し、かつ良好な結着性を得ることができる。

[0145] 塗布した固体電解質組成物、又は、全固体二次電池を作製した後に、各層又は全固体二次電池を加圧することが好ましい。また、各層を積層した状態で加圧することも好ましい。加圧方法としては油圧シリンダープレス機等が挙げられる。加圧力としては、特に限定されず、一般的には５０～１５００ＭＰａの範囲であることが好ましい。

また、塗布した固体電解質組成物は、加圧と同時に加熱してもよい。加熱温度としては、特に限定されず、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。

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

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

[0146] 加圧中の雰囲気としては、特に限定されず、大気下、乾燥空気下（露点－２０℃以下）および不活性ガス中（例えばアルゴンガス中、ヘリウムガス中

、窒素ガス中）などいずれでもよい。

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

プレス圧はシート面等の被圧部に対して均一であっても異なる圧であってもよい。

プレス圧は被圧部の面積や膜厚に応じて変化させることができる。また同一部位を段階的に異なる圧力で変えることもできる。

プレス面は平滑であっても粗面化されていてもよい。

[0147]（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、特に限定されず、例えば、プレス圧を高めた状態で初充放電を行い、その後、全固体二次電池の一般使用圧力になるまで圧力を開放することにより、行うことができる。

[0148]［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。適用態様には特に限定はないが、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、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。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。

[0149] 本発明の好ましい実施形態によれば、以下のような各応用形態が導かれる。

〔１〕正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層の少なくとも１層がリチウム塩を含有する全固体二次電池。

〔２〕固体電解質層が、分散媒によって、リチウム塩および硫化物系無機固体電解質が分散されたスラリーを湿式塗布し製膜される全固体二次電池の製造方法。

〔３〕上記全固体二次電池作製用の活物質を含有する固体電解質組成物。

〔４〕上記固体電解質組成物を金属箔上に適用し、製膜してなる電池用電極シート。

〔５〕上記固体電解質組成物を金属箔上に適用し、製膜する電池用電極シートの製造方法。

[0150] 上記好ましい実施形態の〔２〕および〔５〕に記載するように、本発明の全固体二次電池および電池用電極シートの好ましい製造方法は、いずれも湿式プロセスである。これにより、正極活物質層および負極活物質層の少なくとも１層における無機固体電解質の含有量が１０質量％以下の低い領域でも、活物質と無機固体電解質の密着性が高まり効率的なイオン伝導パスを維持することができ、電池質量あたりのエネルギー密度（Ｗｈ／ｋｇ）および出力密度（Ｗ／ｋｇ）が高い全固体二次電池を製造することができる。

[0151] 全固体二次電池とは、正極、負極、電解質がともに固体で構成された二次電池を言う。換言すれば、電解質としてカーボネート系の溶媒を用いるような電解液型の二次電池とは区別される。このなかで、本発明は無機全固体二次電池を前提とする。全固体二次電池には、電解質としてポリエチレンオキサイド等の高分子化合物を用いる有機（高分子）全固体二次電池と、上記のＬｉ－Ｐ－Ｓ系ガラス、ＬＬＴやＬＬＺ等を用いる無機全固体二次電池とに区分される。なお、無機全固体二次電池に有機化合物を適用することは妨げられず、正極活物質、負極活物質、無機固体電解質のバインダーや添加剤と

して有機化合物を適用することができる。

無機固体電解質とは、上述した高分子化合物をイオン伝導媒体とする電解質（高分子電解質）とは区別されるものであり、無機化合物がイオン伝導媒体となるものである。具体例としては、上記のＬｉ－Ｐ－Ｓ系ガラス、ＬＬＴやＬＬＺが挙げられる。無機固体電解質は、それ自体が陽イオン（Ｌｉイオン）を放出するものではなく、イオンの輸送機能を示すものである。これに対して、電解液ないし固体電解質層に添加して陽イオン（Ｌｉイオン）を放出するイオンの供給源となる材料を電解質と呼ぶことがある。上記のイオン輸送材料としての電解質と区別する際には、これを「電解質塩」または「支持電解質」と呼ぶ。電解質塩としては、例えばＬｉＴＦＳＩが挙げられる。

本発明において「組成物」というときには、２種以上の成分が均一に混合された混合物を意味する。ただし、実質的に均一性が維持されていればよく、所望の効果を奏する範囲で、一部において凝集や偏在が生じていてもよい。

実施例

[0152] 以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。以下の実施例において組成を表す「部」及び「％」は、特に断らない限り質量基準である。また、「室温」は２５℃を意味する。

[0153] ＜硫化物系無機固体電解質の合成＞

－Ｌｉ－Ｐ－Ｓ系ガラスの合成－

硫化物系無機固体電解質として、Ｔ．Ｏｈｔｏｍｏ，Ａ．Ｈａｙａｓｈｉ，Ｍ．Ｔａｔｓｕｍｉｓａｇｏ，Ｙ．Ｔｓｕｃｈｉｄａ，Ｓ．ＨａｍＧａ，Ｋ．Ｋａｗａｍｏｔｏ，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｏｗｅｒ Ｓｏｕｒｃｅｓ，２３３，（２０１３），ｐｐ２３１－２３５およびＡ．Ｈａｙａｓｈｉ，Ｓ．Ｈａｍａ，Ｈ．Ｍｏｒｉｍｏｔｏ，Ｍ．Ｔａｔｓｕｍｉｓａｇｏ，Ｔ．Ｍｉｎａｍｉ，Ｃｈｅｍ．Ｌｅｔｔ．，（２００１），ｐｐ８７２－８７

３の非特許文献を参考にして、Ｌｉ－Ｐ－Ｓ系ガラスを合成した。

[0154] 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。なお、Li_2SおよびP_2S_5の混合比は、モル比でLi_2S：P_2S_5＝７５：２５とした。

ジルコニア製４５ｍＬ容器（フリッチュ社製）に、直径５ｍｍのジルコニアビーズを６６個投入し、上記硫化リチウムと五硫化二リンとの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を密閉した。フリッチュ社製の遊星ボールミルＰ－７（商品名）にこの容器をセットし、温度２５℃、回転数５１０ｒｐｍで２０時間メカニカルミリングを行い、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質（Ｌｉ－Ｐ－Ｓ系ガラス）６．２０ｇを得た。イオン伝導度は０．２８ｍＳ／ｃｍ、粒子径は２０．３μｍであった。

[0155] ［実施例１］

＜各組成物の調製＞

（１）固体電解質組成物Ｓ－１の調製

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を５０個投入し、酸化物系無機固体電解質ＬＬＺ（豊島製作所製）１．５ｇ、含フッ素化合物（Ｂ－１）０．１０ｇ、バインダー（Ｅ－１）０．０２ｇを加え、分散媒として、１，４－ジオキサン５．３ｇを投入した。その後、フリッチュ社製遊星ボールミルＰ－７（商品名）に容器をセットし、温度２５℃、回転数３００ｒｐｍで２時間混合を続け固体電解質組成物Ｓ－１を調製した。

（２）固体電解質組成物Ｓ－２の調製

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を５０個投入し、上記で合成した硫化物系無機固体電解質Ｌｉ－Ｐ－Ｓ系ガラス０．８ｇ、含フッ素化合物（Ｂ－１）０．１０ｇ、バインダー

（Ｅ－１）０．０４ｇ、分散媒として１，４－ジオキサン３．６ｇを投入した。その後、この容器を遊星ボールミルＰ－７（フリッチュ社製）にセットし、温度２５℃、回転数３００ｒｐｍで２時間攪拌を続け、固体電解質組成物Ｓ－２を調製した。

（３）固体電解質組成物Ｓ－３～Ｓ－１１およびＴ－１～Ｔ－４の調製

下記表１に記載の組成に変えた以外は、上記固体電解質組成物Ｓ－１またはＳ－２と同様の方法で、固体電解質組成物Ｓ－３～Ｓ－１１およびＴ－１～Ｔ－４を調製した。

[0156] 下記表１に、固体電解質組成物の組成をまとめて記載する。

ここで、固体電解質組成物Ｓ－１～Ｓ－１１が本発明の固体電解質組成物であり、固体電解質組成物Ｔ－１～Ｔ－４が比較の固体電解質組成物である。

[0157] ＜試験＞

上記で作製した実施例及び比較例の固体電解質組成物について、以下のスラリー耐湿性試験を行った。

[0158] ［試験例１］スラリー耐湿性試験

作製直後の固体電解質組成物のスラリーについて、下記方法によりイオン伝導度$_{Fresh}$を測定した。

また、作製直後の固体電解質組成物のスラリー　１０ｍｌをサンプル瓶（高さ１５０ｍｍ、直径１２ｍｍ、アズワン社製、商品名：遠沈管（ＥＣＫ－１５ｍＬ））中に入れ、蓋をした状態で、露点－５０℃の条件下、２５℃で１週間静置した。１週間保管後の固体電解質組成物のスラリーについて、下記方法によりイオン伝導度$_{1week}$を測定した。

下記式によりイオン伝導度の保持率を算出し、下記基準によりスラリー耐湿性を評価した。ランクＡ及びＢが合格レベルである。

イオン伝導度の保持率＝イオン伝導度$_{1week}$／イオン伝導度$_{Fresh}$

[0159] ＜評価基準＞

Ａ：０．９＜イオン伝導度の保持率≦１．０

Ｂ：０．７＜イオン伝導度の保持率≦０．９

Ｃ：０．５＜イオン伝導度の保持率≦０．７

Ｄ：０．１＜イオン伝導度の保持率≦０．５

Ｅ：イオン伝導度の保持率≦０．１

[0160] ＜イオン伝導度の測定＞

（イオン伝導度測定用サンプルの作製）

固体電解質組成物を厚み２０μｍのアルミ箔上に、アプリケーター（商品名：ＳＡ－２０１ベーカー式アプリケーター、テスター産業社製）により塗布し、露点－８０℃の条件下、６０℃で２時間加熱し、塗布した固体電解質組成物を乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、所定の密度になるように８０℃の温度及び６００ＭＰａの圧力で１０秒間、乾燥させた固体電解質組成物を加熱及び加圧し、アルミ箔上に固体電解質層が積層された測定用サンプルシート（固体電解質含有シート）を得た。測定用サンプルシートの膜厚は５０μｍであった。

作製した測定用サンプルシートを直径１４．５ｍｍの円板状に切り出し、この測定用サンプルシート１５を図２に示すコインケース１４に入れた。具体的には、直径１５ｍｍの円板状に切り出したアルミ箔（図２に図示しない）を固体電解質層と接触させ、スペーサーとワッシャー（ともに図２において図示しない）を組み込んで、ステンレス製の２０３２型コインケース１４に入れた。ネジＳをかしめることでイオン伝導度測定用サンプル１３を作製した。

[0161] 上記で得られたイオン伝導度測定用サンプルを用いて、イオン伝導度を測定した。具体的には、３０℃の恒温槽中、ＳＯＬＡＲＴＲＯＮ社製　１２５５Ｂ　ＦＲＥＱＵＥＮＣＹ　ＲＥＳＰＯＮＳＥ　ＡＮＡＬＹＺＥＲ（商品名）を用いて電圧振幅５ｍＶ、周波数１ＭＨｚ～１Ｈｚまで交流インピーダンス測定した。これにより試料の膜厚方向の抵抗を求め、下記式により算出した。

イオン伝導度（ｍＳ／ｃｍ）＝

１０００×試料膜厚（ｃｍ）／（抵抗（Ω）×試料面積（ｃｍ^2））

[0162]

[表1]

表１

固体電解質組成物	(A)無機固体電解質		(B)含ﾌｯ素化合物				(C)分散媒			(D)ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰ		ｽﾗﾘｰ耐湿性
	種類	質量部	種類	N_F/N_{ALL}	分子量	質量部	種類	沸点(℃)	質量部	種類	質量部	
S-1	LLZ	1.5	(b-1)	0.64	462	0.10	1,4-ｼﾞｵｷｻﾝ	101	5.3	(E-1)	0.02	A
S-2	Li-P-S	0.8	(b-1)	0.64	462	0.10	1,4-ｼﾞｵｷｻﾝ	101	3.6	(E-1)	0.04	B
S-3	Li-P-S	0.8	(b-2)	0.44	272	0.10	ｼﾞｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｴｰﾃﾙ	68	3.6	(E-2)	0.04	B
S-4	Li-P-S	0.8	(b-3)	0.33	2791	0.10	ﾉﾙﾏﾙﾍﾌﾟﾀﾝ	98	3.6	(E-1)	0.04	A
S-5	Li-P-S	0.8	(b-4)	0.24	1160	0.04	ﾄﾙｴﾝ	110.6	3.6	(E-2)	0.04	A
S-6	Li-P-S	0.8	(b-5)	0.30	3105	0.04	ﾄﾙｴﾝ	110.6	3.6	(E-3)	0.04	A
S-7	Li-P-S	1.5	(b-6)	0.32	1509	0.04	ﾉﾙﾏﾙﾍﾌﾟﾀﾝ	140	4.3	(E-4)	0.04	A
S-8	Li-P-S	1.5	(b-7)	0.35	2665	0.04	m-ｷｼﾚﾝ	140	4.3	(E-5)	0.04	A
S-9	Li-P-S	1.5	(b-3)	0.33	2791	0.02	ﾉﾙﾏﾙｵｸﾀﾝ	125	5.3	—	—	A
S-10	Li-P-S	1.5	(b-3)	0.33	2791	0.02	ﾉﾙﾏﾙﾍﾌﾟﾀﾝ	149	5.3	(E-4)	0.04	A
S-11	Li-P-S	1.5	(b-3)	0.33	2791	0.02	ｼｸﾛｵｸﾀﾝ	149	5.3	(E-5)	0.04	A
T-1	LLZ	1.5	—	—	—	—	ﾉﾙﾏﾙﾍﾌﾟﾀﾝ	98	5.8	(E-1)	0.04	C
T-2	Li-P-S	1.5	—	—	—	—	ﾉﾙﾏﾙﾍﾌﾟﾀﾝ	98	5.8	(E-1)	0.04	E
T-3	Li-P-S	1.5	2-ﾌﾙｵﾛﾋﾟﾌｪﾆﾙ	0.05	172	0.10	m-ｷｼﾚﾝ	140	5.8	(E-2)	0.04	E
T-4	Li-P-S	1.5	1,1,2,2,3,3,4-ﾍﾌﾟﾀﾌﾙｵﾛｼｸﾛﾍﾟﾝﾀﾝ	0.47	196	1.0	ﾉﾙﾏﾙﾍﾌﾟﾀﾝ	98	4.8	—	—	D

[0163] ＜表の注＞

・（Ａ）無機固体電解質

ＬＬＺ：$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（豊島製作所製）

Ｌｉ－Ｐ－Ｓ：上記で合成したＬｉ－Ｐ－Ｓ系ガラス

・（Ｂ）含フッ素化合物

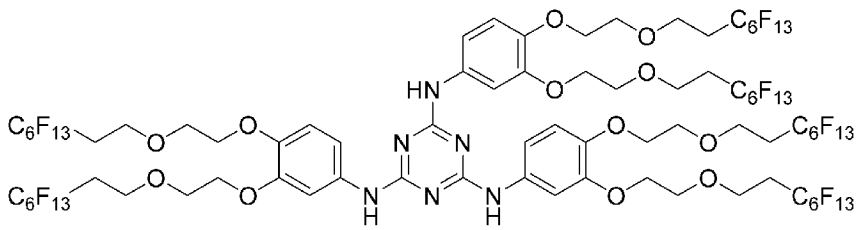
（ｂ－１）：オクタデカフルオロデカヒドロナフタレン（常圧下での融点－１０℃、沸点１４２℃）

（ｂ－２）：オクタフルオロナフタレン（常圧下での融点８６℃、沸点２０９℃）

（ｂ－３）～（ｂ－７）：下記に示す化合物（ただし、いずれの化合物も、常圧下での、沸点又は熱分解開始温度は３００℃以上である。）

[0164] [化16]

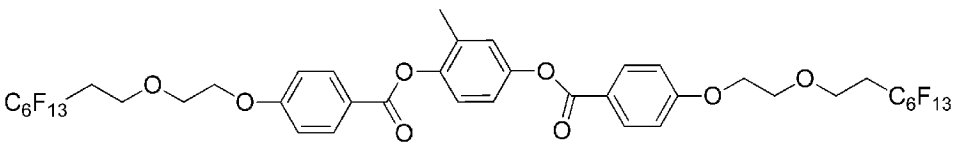
（ｂ－３）



Chemical Formula: $C_{81}H_{60}F_{78}N_6O_{12}$
Molecular Weight: 2791.25

[0165] [化17]

（ｂ－４）

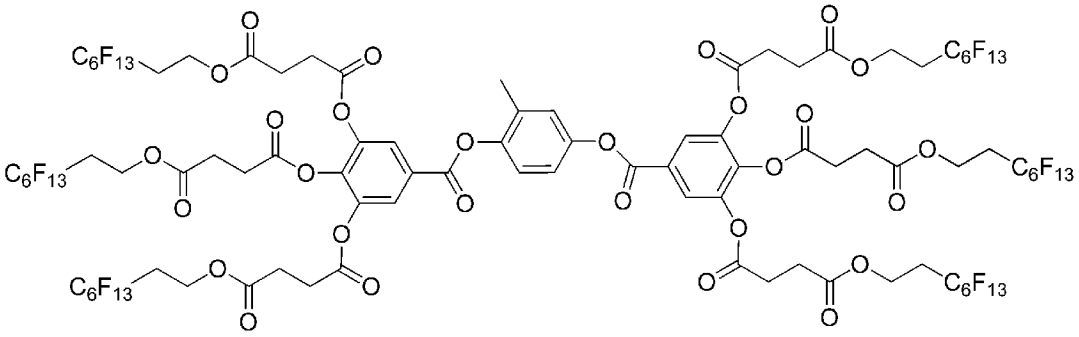


Chemical Formula: $C_{42}H_{33}F_{26}O_8$
Molecular Weight: 1159.67

[0166]

[化18]

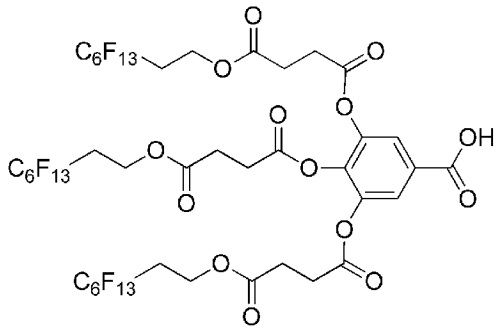
（ｂ－５）



Chemical Formula: $C_{93}H_{58}F_{78}O_{28}$
Molecular Weight: 3105.31

[0167] [化19]

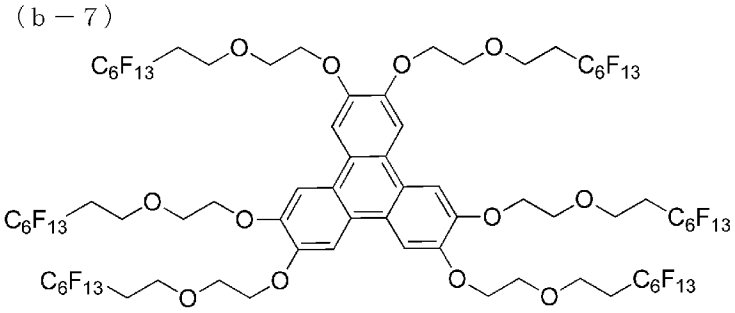
（ｂ－６）



Chemical Formula: $C_{43}H_{27}F_{39}O_{14}$
Molecular Weight: 1508.60

[0168] [化20]

（ｂ－７）



Chemical Formula: $C_{78}H_{54}F_{78}O_{12}$
Molecular Weight: 2665.13

[0169] １，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタン（常圧下での、沸点８３℃、熱分解開始温度３００℃）

[0170] ・（Ｄ）バインダー

Ｅ－１：ＰＶｄＦ－ＨＦＰ（アルケマ社製、ポリビニレ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）

Ｅ－２：ＳＢＲ（ＪＳＲ社製、スチレンブタフエジエンゴム）

Ｅ－３：下記の方法で調製したアクリル酸－アクリル酸メチル共重合体（２０／８０モル比　質量平均分子量２５，０００）

１００ｍＬ３つ口フラスコにアクリル酸（和光純薬（株）製）１．２ｇとアクリル酸メチル４．２ｇ（和光純薬（株）製）をＭＥＫ（メチルエチルケトン）３０ｇに溶解し、７５℃に加熱撹拌しながら窒素置換した。この溶液にアゾイソブチロニトリル（Ｖ－６０：商品名、和光純薬（株）製）０．１５ｇを添加して、窒素雰囲気下７５℃で６時間加熱撹拌した。得られたポリマー溶液について、ヘキサンを用いてポリマーを沈殿させてポリマーをろ取し、ヘキサンで洗浄した後、乾燥することで、バインダー（Ｅ－３）の白色粉末を得た。

Ｅ－４：アクリルラテックス（特開２０１５－８８４８６号公報記載のバインダー（Ｂ－１）、平均粒子径：１９８ｎｍ（分散媒：ノルマルヘプタン）

Ｅ－５：ウレタンポリマー（特開２０１５－８８４８０号公報記載の例示化合物（４４）　質量平均分子量１６，２００）

なお、バインダーの平均粒子径は、分散媒中に粒子状で存在するもののみ記載している。

[0171] 上記表１から明らかなように、本発明に規定する（Ｂ）含フッ素化合物を含有しない固体電解質組成物Ｔ－１～Ｔ－４は、スラリーの耐湿性が劣っていた。

これに対して、本発明に規定する（Ｂ）含フッ素化合物を含有する固体電解質組成物Ｓ－１～Ｓ－１１は、スラリー耐湿性に優れ、経時保管によるイオン伝導度の低下が少なく、保存安定性に優れることがわかった。

[0172] ＜活物質層形成用固体電解質組成物の調製＞

得られた固体電解質組成物を用いて、活物質層形成用固体電解質組成物を調製した。

[0173] （１）正極層形成用固体電解質組成物（以下、正極用組成物とも称す。）Ｐ

－１の調製

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を５０個投入し、上記で調製した固体電解質組成物Ｓ－１を６．８ｇ加えた。これに正極活物質ＬＣＯを３．２ｇ加え、その後、この容器を遊星ボールミルＰ－７（フリッチュ社製）にセットし、温度２５℃、回転数１００ｒｐｍで１０分間攪拌を続け、正極用組成物Ｐ－１を調製した。

（２）正極用組成物Ｐ－２～Ｐ－１１およびＨＰ－１～ＨＰ－４の調製

下記表２に記載の組成に変えた以外は、上記正極用組成物Ｐ－１と同様の方法で、正極用組成物Ｐ－２～Ｐ－１１およびＨＰ－１～ＨＰ－４を調製した。

[0174] 下記表２に、正極用組成物の組成をまとめて記載する。

ここで、正極用組成物Ｐ－１～Ｐ－１１が本発明の固体電解質組成物であり、正極用組成物ＨＰ－１～ＨＰ－４が比較の固体電解質組成物である。

[0175] [表2]

表２

正極用組成物	固体電解質組成物		正極活物質	
	種類	質量部	種類	質量部
P－1	S－1	6.8	LCO	3.2
P－2	S－2	4.4	LCO	2.8
P－3	S－3	4.4	LCO	2.8
P－4	S－4	4.4	LCO	2.8
P－5	S－5	4.4	NCA	2.8
P－6	S－6	4.4	NCA	2.8
P－7	S－7	5.8	NCA	4.2
P－8	S－8	5.8	NCA	4.2
P－9	S－9	6.8	NMC	4.2
P－10	S－10	6.8	NMC	4.2
P－11	S－11	6.8	NMC	3.7
HP－1	T－1	6.8	LCO	4.2
HP－2	T－2	6.8	LCO	4.2
HP－3	T－3	6.8	NCA	3.2
HP－4	T－4	6.8	NCA	4.2

[0176] ＜表の注＞

ＬＣＯ：$LiCoO_2$（コバルト酸リチウム）

ＮＣＡ：$LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$（ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム）

ＮＭＣ：$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$（ニッケルマンガンコバルト酸リチウム）

[0177] （３）負極層形成用固体電解質組成物（以下、負極用組成物とも称す。）Ｎ－１の調製

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を５０個投入し、上記で調製した固体電解質組成物Ｓ－１を６．８ｇ加えた。これに負極活物質として黒鉛を３．２ｇ加え、その後、この容器を遊星ボールミルＰ－７（フリッチュ社製）にセットし、温度２５℃、回転数１００ｒｐｍで１０分間攪拌を続け、負極用組成物Ｎ－１を調製した。

（４）負極用組成物Ｎ－２～Ｎ－１１およびＨＮ－１～ＨＮ－４の調製

下記表３に記載の組成に変えた以外は、上記負極用組成物Ｎ－１と同様の方法で、負極用組成物Ｎ－２～Ｎ－１１およびＨＮ－１～ＨＮ－４を調製した。

[0178] 下記表３に、負極用組成物の組成をまとめて記載する。

ここで、負極用組成物Ｎ－１～Ｎ－１１が本発明の固体電解質組成物であり、負極用組成物ＨＮ－１～ＨＮ－４が比較の固体電解質組成物である。

[0179] [表3]

表３

負極用組成物	固体電解質組成物		負極活物質	
	種類	質量部	種類	質量部
Ｎ－1	Ｓ－1	6.8	黒鉛	3.2
Ｎ－2	Ｓ－2	4.4	黒鉛	2.8
Ｎ－3	Ｓ－3	4.4	黒鉛	2.8
Ｎ－4	Ｓ－4	4.4	黒鉛	2.8
Ｎ－5	Ｓ－5	4.4	黒鉛	2.8
Ｎ－6	Ｓ－6	4.4	黒鉛	2.8
Ｎ－7	Ｓ－7	5.8	Si	4.2
Ｎ－8	Ｓ－8	5.8	黒鉛	4.2
Ｎ－9	Ｓ－9	6.8	Si	4.2
Ｎ－10	Ｓ－10	6.8	黒鉛	4.2
Ｎ－11	Ｓ－11	6.8	黒鉛	3.7
ＨＮ－1	Ｔ－1	6.8	黒鉛	4.2
ＨＮ－2	Ｔ－2	6.8	黒鉛	4.2
ＨＮ－3	Ｔ－3	6.8	黒鉛	3.2
ＨＮ－4	Ｔ－4	6.8	黒鉛	4.2

[0180] ＜固体電解質含有シートの作製＞

（１）全固体二次電池正極シート（以下、正極シートとも称す。）の作製

上記正極用組成物Ｐ－１のスラリーを厚み４０μｍのアルミ箔上に、アプリケーター（商品名ＳＡ－２０１ベーカー式アプリケータ、テスター産業社製）により塗布し、ヒートプレス機を用いて８０℃で１時間加熱して分散媒を除去し、厚さ約１２０μｍの正極活物質層を有する、厚さ約１６０μｍの正極シートＰＳ－１を得た。

同様にして、正極シートＰＳ－２～ＰＳ－１１およびＨＰＳ－１～ＨＰＳ－４を作製した。

下記表４において、正極層ＰＳ－１～ＰＳ－１１およびＨＰＳ－１～ＨＰＳ－４は、全固体二次電池の正極層が、それぞれ正極シートＰＳ－１～ＰＳ－１１およびＨＰＳ－１～ＨＰＳ－４の正極層であることを意味する。

[0181] （２）全固体二次電池用固体電解質シート（以下、固体電解質シートとも称す。）の作製

正極シートＰＳ－１と同様にして、上記固体電解質組成物Ｓ－１を用いて、厚さ約５０μｍの固体電解質層を有する、固体電解質シートＳＳ－１を作製した。固体電解質シートＳＳ－１と同様にして、固体電解質シートＳＳ～２－ＳＳ－１１およびＨＳＳ－１～ＨＳＳ－４を作製した。

下記表４において、固体電解質層ＳＳ－１～ＳＳ－１１およびＨＳＳ－１～ＨＳＳ－４におけるシートの層厚均一性は、それぞれ固体電解質シートＳＳ－１～ＳＳ－１１およびＨＳＳ－１～ＨＳＳ－４の評価結果である。

[0182] （３）全固体二次電池負極シート（以下、負極シートとも称す。）の作製

正極シートＰＳ－１と同様にして、上記負極用組成物Ｎ－１を用いて、厚さ約１５０μｍの負極活物質層を有する、負極シートＮＳ－１を作製した。負極シートＮＳ－１と同様にして、負極シートＮＳ－２～ＮＳ－１１およびＨＮＳ－１～ＨＮＳ－４を作製した。

下記表４において、負極層ＮＳ－１～ＮＳ－１１およびＨＮＳ－１～ＨＮＳ－４は、全固体二次電池の負極層が、それぞれ負極シートＮＳ－１～ＮＳ－１１およびＨＮＳ－１～ＨＮＳ－４の負極層であることを意味する。

[0183] ＜試験＞

上記で作製した固体電解質含有シート（正極シート、固体電解質シートおよび負極シート）について層厚均一性試験（Ｆｒｅｓｈおよび経時保管）を行った。以下、試験方法を記載する。また、結果を下記表４にまとめて記載する。

[0184] ［試験例２］層厚均一性試験（Ｆｒｅｓｈ）

得られた固体電解質含有シートを２５ｍｍ四方で打ち抜き、サンプルとした。このサンプルの９点（縦３点×横３点）の層厚を層厚計を用いて測り、９点の平均値および標準偏差を求め、下記評価基準により層厚均一性（Ｆｒｅｓｈ）を評価した。ここで、層厚を測定した９点とは、サンプルの縦横の各辺から、それぞれ７．５ｍｍ、１２．５ｍｍ及び１７．５ｍｍの線を引いた際の、２つの線の交点である。

各組成物から得られるシートが、ぞれぞれ均一な厚みを有すると、上記シートを組み込んだ全固体二次電池を作動させる際に、シート製造時の塗布ムラに起因する電池電圧の低下の抑制効果を期待できる。ランクＡ及びＢが合格レベルである。

[0185] ＜評価基準＞

Ａ：（標準偏差／平均）＜５％

Ｂ：５％≦（標準偏差／平均）＜１０％

Ｃ：１０％≦（標準偏差／平均）＜２０％

Ｄ：２０％≦（標準偏差／平均）＜５０％

[0186] ［試験例３］層厚均一性試験（経時保管）

得られた固体電解質含有シートを２５ｍｍ四方で打ち抜き、サンプルとした。このサンプルを温度２５℃露点－５０℃の大気雰囲気下で１週間暴露した後、暴露後のサンプルについて、上記層厚均一性試験（Ｆｒｅｓｈ）と同様にして、９点の平均値および標準偏差を求め、下記評価基準により層厚均一性（経時保管）を評価した。

作製した固体電解質含有シートが、高露点下で保管後も均一な厚みを有す

ると、上記シートを組み込んだ全固体二次電池を作動させる際に、無機固体電解質の分解等に伴う層厚のムラに起因する短絡抑制効果が期待され、保管前の電池電圧に対する電池電圧の低下の抑制効果が期待できる。ランクＡ及びＢが合格レベルである。下記表では、層厚均一性試験（経時）として記載した。

[0187] ＜評価基準＞

Ａ：（標準偏差／平均）＜５％

Ｂ：５％≦（標準偏差／平均）＜１０％

Ｃ：１０％≦（標準偏差／平均）＜２０％

Ｄ：２０％≦（標準偏差／平均）＜５０％

Ｅ：５０％≦（標準偏差／平均）

[0188] ＜全固体二次電池の作製＞

（全固体二次電池シートの作製）

固体電解質組成物Ｓ－１をテフロン（登録商標）シート上に、アプリケーター（商品名：ＳＡ－２０１ベーカー式アプリケーター、テスター産業社製）により塗布し８０℃で０．１時間乾燥し、厚さ約５０μｍの固体電解質層を形成した。この固体電解質層側と上記で得られた正極シートＰＳ－１の活物質層側とを貼り合わせ、テフロン（登録商標）シートを除去した。さらに、この固体電解質層側と上記で得られた負極シートＮＳ－１の活物質層側とを貼り合わせ、プレス機を用いて３００ＭＰａで５秒間プレスし、図１に示す層構造を有する、試験Ｎｏ．１０１の全固体二次電池シートを製造した。

（全固体二次電池の作製）

上記で製造した全固体二次電池シート１７を直径１４．５ｍｍの円板状に切り出し、図３に示すように、スペーサーとワッシャー（ともに図３において図示しない）を組み込んだステンレス製の２０３２型コインケース１６に上記切り出した全固体二次電池シート１７を入れた。これを図２に記載の装置に設置し、トルクレンチでネジＳを８ニュートン（Ｎ）の力で締め付け、試験Ｎｏ．１０１の全固体二次電池１８を製造した。

同様にして、試験Ｎｏ．１０２～１１１およびｃ１０１～ｃ１０４の全固体二次電池シートおよび全固体二次電池を作製した。

ここで、試験Ｎｏ．１０２～１１１が本発明であり、試験Ｎｏ．ｃ１０１～ｃ１０４が比較例である。

[0189] ＜評価＞

上記で作製した実施例及び比較例の全固体二次電池に対して以下の電圧評価を行った。評価結果を、下記表４に示す。

なお、下記表４中、上記層厚均一性試験（Ｆｒｅｓｈ）で使用した正極シート及び負極シートを用いて作製した全固体二次電池の電圧評価を電圧評価（Ｆｒｅｓｈ）、上記層厚均一性試験（経時保管）の条件で保管した正極シート及び負極シートを用いて作製した全固体二次電池の電圧評価を電圧評価（経時）の欄に、各々記載した。

いずれの試験においても、全固体二次電池の固体電解質層の形成には、作製直後の固体電解質組成物を使用した。

[0190] ［試験例４］電池電圧試験

上記で作製した全固体二次電池の電池電圧を、東洋システム社製の充放電評価装置「ＴＯＳＣＡＴ－３０００（商品名）」により測定した。

充電は、電流密度２Ａ／ｍ^{2}で電池電圧が４．２Ｖに達するまで行い、４．２Ｖに到達後は、電流密度が０．２Ａ／ｍ^{2}未満となるまで、４．２Ｖでの定電圧充電を実施した。放電は、電流密度２Ａ／ｍ^{2}で電池電圧が３．０Ｖに達するまで行った。これを１サイクルとして３サイクル繰り返して行い、３サイクル目の５ｍＡｈ／ｇ放電後の電池電圧を読み取り、以下の基準で評価した。なお、ランクＡ及びＢが合格レベルである。

なお、１回目の充電の際に短絡が生じたため、放電テストを行えなかった場合を、下記表中において、「短絡」と記載した。

[0191] ＜評価基準＞

Ａ：４．０Ｖ以上

Ｂ：３．９Ｖ以上４．０Ｖ未満

Ｃ：３．８Ｖ以上３．９Ｖ未満

Ｄ：３．７Ｖ以上３．８Ｖ未満

Ｅ：３．７Ｖ未満

[0192]

[表4]

表 4

試験No.	正極層					固体電解質層				負極層					電池電圧評価	
	種類	正極用組成物	膜厚（μm）	シートの層厚均一性		種類	固体電解質組成物	膜厚（μm）	シートの層厚均一性		種類	負極用組成物	膜厚（μm）	シートの層厚均一性		
				(Fresh)	(経時)				(Fresh)	(経時)				(Fresh)	(経時)	
101	PS-1	P-1	121	B	B	SS-1	S-1	50	B	B	NS-1	N-1	151	B	B	B	B
102	PS-2	P-2	129	A	A	SS-2	S-2	52	B	B	NS-2	N-2	153	B	B	B	B
103	PS-3	P-3	132	B	B	SS-3	S-3	53	A	A	NS-3	N-3	152	B	B	B	B
104	PS-4	P-4	130	A	A	SS-4	S-4	55	B	B	NS-4	N-4	152	B	B	B	B
105	PS-5	P-5	121	A	A	SS-5	S-5	56	A	B	NS-5	N-5	149	B	B	B	B
106	PS-6	P-6	135	B	B	SS-6	S-6	46	A	A	NS-6	N-6	144	B	B	B	B
107	PS-7	P-7	121	A	B	SS-7	S-7	54	A	B	NS-7	N-7	151	A	A	A	B
108	PS-8	P-8	122	A	A	SS-8	S-8	47	A	A	NS-8	N-8	146	A	A	A	A
109	PS-9	P-9	132	A	A	SS-9	S-9	52	A	B	NS-9	N-9	147	A	A	A	B
110	PS-10	P-10	131	A	B	SS-10	S-10	51	A	A	NS-10	N-10	153	A	A	A	A
111	PS-11	P-11	125	A	A	SS-11	S-11	50	A	A	NS-11	N-11	148	A	A	A	A
c101	HPS-1	HP-1	132	C	E	HSS-1	HS-1	47	C	D	HNS-1	HN-1	144	C	E	D	短絡
c102	HPS-2	HP-2	128	D	E	HSS-2	HS-2	45	C	E	HNS-2	HN-2	151	D	E	E	短絡
c103	HPS-3	HP-3	134	C	E	HSS-3	HS-3	47	C	E	HNS-3	HN-3	152	C	E	E	短絡
c104	HPS-4	HP-4	135	C	E	HSS-4	HS-4	48	C	E	HNS-4	HN-4	153	C	E	E	短絡

[0193] 上記表４から明らかなように、本発明で規定する（Ｂ）含フッ素化合物を含有しない固体電解質組成物から作製した、（Ｂ）含フッ素化合物を含有しないＮｏ．ｃ１０１～ｃ１０４の固体電解質含有シート（正極シート、固体電解質シートおよび負極シート）は層厚均一性が劣っており、（Ｂ）含フッ素化合物を含有しない全固体二次電池は、電池電圧が劣っていた。特に、経時保管後のＮｏ．ｃ１０１～ｃ１０４の固体電解質含有シートは層厚均一性がさらに低下しており、この経時保管後のシートを用いた全固体二次電池は、１度目の充電で短絡が生じていた。

これに対して、本発明に規定する（Ｂ）含フッ素化合物を含有する固体電解質組成物から作製した、本発明の固体電解質含有シート（正極シート、固体電解質シートおよび負極シート）は、層厚均一性が良好であった。また、少なくとも１つの層を本発明の固体電解質組成物から作製した、（Ｂ）含フッ素化合物を含有する全固体二次電池は、電池電圧が良好であった。特に、経時保管後の固体電解質含有シートも層厚均一性は良好なままであり、この経時保管後のシートを用いた全固体二次電池は、短絡を生じることなく、良好な電池電圧を示した。

[0194] 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。

[0195] 本願は、２０１６年７月２２日に日本国で特許出願された特願２０１６－１４４０５４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

[0196] １　負極集電体

２　負極活物質層

３　固体電解質層

４　正極活物質層

５　正極集電体

６　作動部位

１０　全固体二次電池

１１　上部支持板

１２　下部支持板

１３　全固体二次電池（イオン伝導度測定用サンプル）

１４　コインケース

１５　全固体二次電池シート（測定用サンプルシート）

Ｓ　ネジ

１６　２０３２型コインケース

１７　全固体二次電池シート

１８　全固体二次電池

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）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、（Ｂ）下記条件ｂ１～ｂ４を全て満たす含フッ素化合物と、（Ｃ）分散媒とを含有する固体電解質組成物であって、

該固体電解質組成物の全固形分中における前記（Ｂ）含フッ素化合物の含有量が、０．１質量％以上２０質量％未満である固体電解質組成物。

ｂ１：構成原子として炭素原子およびフッ素原子を有し、ケイ素原子を有しない。

ｂ２：全原子数N_{ALL}に対するフッ素原子数N_Fの比であるN_F/N_{ALL}が、$0.10 \leqq N_F/N_{ALL} \leqq 0.80$を満たす。

ｂ３：分子量が５０００未満である。ただし重合体は除く。

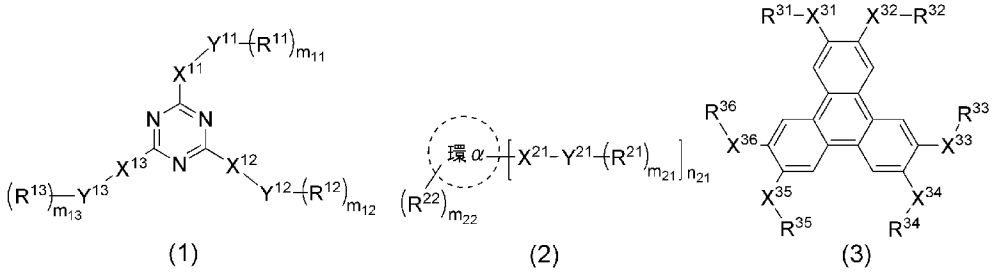
ｂ４：常圧における沸点又は常圧における熱分解の開始温度が１００℃を超える。

[請求項2] 前記（Ｂ）含フッ素化合物が常温常圧で固体である、請求項１に記載の固体電解質組成物。

[請求項3] 前記（Ｂ）含フッ素化合物が芳香族環を有する、請求項１または２に記載の固体電解質組成物。

[請求項4] 前記（Ｂ）含フッ素化合物が下記式（１）～（３）のいずれかで表される化合物から選択される少なくとも１種である、請求項１～３のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[化1]



上記式（１）中、R^{11}～R^{13}は、各々独立にフッ素含有置換基又は水素原子を示し、X^{11}～X^{13}は、各々独立に単結合、アルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－若しくは－ＮＲ－又はこれらを組み合わせてなる２価の連結基を示し、Y^{11}～Y^{13}は、各々独立に単結合又はｎ価の炭化水素基を示し、m_{11}～m_{13}は、各々独立に１～５の整数である。ここで、Ｒは水素原子又はアルキル基を示し、ｎはm_{11}＋１、m_{12}＋１またはm_{13}＋１である。R^{11}が複数個存在する場合、複数個のR^{11}は互いに同一でも異なってもよく、R^{12}が複数個存在する場合、複数個のR^{12}は互いに同一でも異なってもよく、R^{13}が複数個存在する場合、複数個のR^{13}は互いに同一でも異なってもよい。ただし、R^{11}～R^{13}の少なくとも１つはフッ素含有置換基を示す。

上記式（２）中、環αはベンゼン環又はナフタレン環を示す。R^{21}は、フッ素含有置換基又は水素原子を示し、X^{21}は単結合、アルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－若しくは－ＮＲ－又はこれらを組み合わせてなる２価の連結基を示し、Y^{21}は単結合、又はm_{21}＋１価の炭化水素基を示し、m_{21}は１～５の整数であり、n_{21}は１～８の整数である。ここで、Ｒは水素原子又はアルキル基を示す。R^{22}は有機基を示し、m_{22}は０～７の整数である。R^{21}が複数個存在する場合、複数個のR^{21}は互いに同一でも異なってもよく、R^{22}が複数個存在する場合、複数個のR^{22}は互いに同一でも異なってもよい。ただし、少なくとも１つのR^{21}はフッ素含有置換基を示す。

上記式（３）中、R^{31}～R^{36}は、各々独立にフッ素含有置換基又は水素原子を示し、X^{31}～X^{36}は、各々独立に単結合、アルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－若しくは－ＮＲ－又はこれらを組み合わせてなる２価の連結基を示す。ここで、Ｒは水素原子又はアルキル基を示す。ただし、R^{31}～R^{36}の少なくとも１つはフッ素含有置換基を示す。

[請求項5] 前記フッ素含有置換基が、フッ素原子、フッ素置換アルキル基、フッ素置換アルコキシ基またはフッ素置換アシルオキシ基である、請求項４に記載の固体電解質組成物。

[請求項6] 前記（Ｃ）分散媒が前記（Ｂ）含フッ素化合物よりも低沸点である、請求項１～５のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項7] 前記（Ｃ）分散媒が炭化水素溶媒である、請求項１～６のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項8] （Ｄ）バインダーを含有する請求項１～７のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項9] 前記（Ｄ）バインダーが体積平均粒子径１０ｎｍ～３０μｍのポリマー粒子である、請求項８に記載の固体電解質組成物。

[請求項10] 前記（Ａ）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が硫化物系無機固体電解質である、請求項１～９のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項11] （Ａ）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、（Ｂ）下記条件ｂ１～ｂ４を全て満たす含フッ素化合物とを含有する層を有する固体電解質含有シート。

ｂ１：構成原子として炭素原子およびフッ素原子を有し、ケイ素原子を有しない。

ｂ２：全原子数N_{ALL}に対するフッ素原子数N_Fの比であるN_F/N_{ALL}が、$0.10 \leqq N_F/N_{ALL} \leqq 0.80$を満たす。

ｂ３：分子量が５０００未満である。ただし重合体は除く。

ｂ４：常圧における沸点又は常圧における熱分解の開始温度が１００℃を超える。

[請求項12] 請求項１１に記載の固体電解質含有シートの製造方法であって、

前記（Ａ）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、前記（Ｂ）含フッ素化合物と、（Ｃ）分散媒とを含有する固体電解質組成物を基材上に塗布する工程と、

加熱乾燥する工程とを含む固体電解質含有シートの製造方法。

[請求項13] 正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層を具備する全固体二次電池であって、

前記正極活物質層、前記負極活物質層および前記固体電解質層の少なくとも１つの層が、請求項１１に記載の固体電解質含有シートである全固体二次電池。

[請求項14] 請求項１２に記載の製造方法を介して全固体二次電池を製造する、全固体二次電池の製造方法。

補正された請求の範囲
[2017年11月15日(15.11.2017) 国際事務局受理]

[請求項1] （補正後） （A）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、（B）下記条件ｂ１～ｂ４を全て満たし常温常圧で固体である含フッ素化合物と、（C）分散媒とを含有する固体電解質組成物であって、

該固体電解質組成物の全固形分中における前記（B）含フッ素化合物の含有量が、０．１質量%以上２０質量%未満である固体電解質組成物。

ｂ１：構成原子として炭素原子およびフッ素原子を有し、ケイ素原子を有しない。

ｂ２：全原子数N_{ALL}に対するフッ素原子数N_Fの比であるN_F/N_{ALL}が、$0.10 \leqq N_F/N_{ALL} \leqq 0.80$を満たす。

ｂ３：分子量が５０００未満である。ただし重合体は除く。

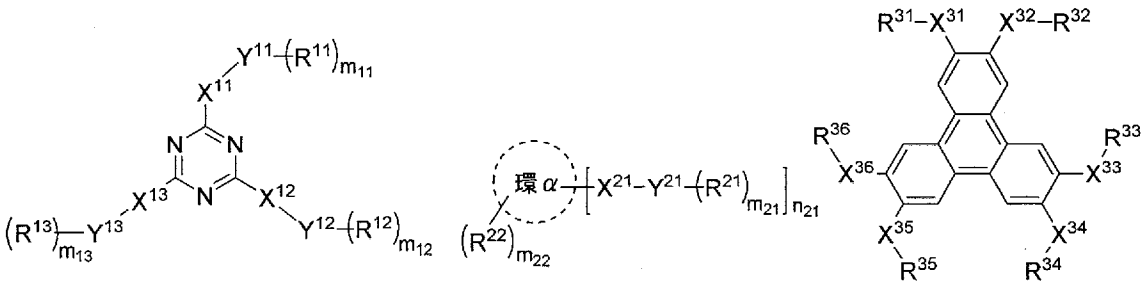
ｂ４：常圧における沸点又は常圧における熱分解の開始温度が１００℃を超える。

[請求項2] （削除）

[請求項3] （補正後） 前記（B）含フッ素化合物が芳香族環を有する、請求項１に記載の固体電解質組成物。

[請求項4] （補正後） 前記（B）含フッ素化合物が下記式（１）～（３）のいずれかで表される化合物から選択される少なくとも１種である、請求項１または２に記載の固体電解質組成物。

[化１]



上記式（1）中、R^{11}～R^{13}は、各々独立にフッ素含有置換基又は水素原子を示し、X^{11}～X^{13}は、各々独立に単結合、アルキレン基、－O－、－S－、－C（＝O）－若しくは－NR－又はこれらを組み合わせてなる2価の連結基を示し、Y^{11}～Y^{13}は、各々独立に単結合又はn価の炭化水素基を示し、m_{11}～m_{13}は、各々独立に1～5の整数である。ここで、Rは水素原子又はアルキル基を示し、nはm_{11}＋1、m_{12}＋1またはm_{13}＋1である。R^{11}が複数個存在する場合、複数個のR^{11}は互いに同一でも異なってもよく、R^{12}が複数個存在する場合、複数個のR^{12}は互いに同一でも異なってもよく、R^{13}が複数個存在する場合、複数個のR^{13}は互いに同一でも異なってもよい。ただし、R^{11}～R^{13}の少なくとも1つはフッ素含有置換基を示す。

上記式（2）中、環αはベンゼン環又はナフタレン環を示す。R^{21}は、フッ素含有置換基又は水素原子を示し、X^{21}は単結合、アルキレン基、－O－、－S－、－C（＝O）－若しくは－NR－又はこれらを組み合わせてなる2価の連結基を示し、Y^{21}は単結合、又はm_{21}＋1価の炭化水素基を示し、m_{21}は1～5の整数であり、n_{21}は1～8の整数である。ここで、Rは水素原子又はアルキル基を示す。R^{22}は有機基を示し、m_{22}は0～7の整数である。R^{21}が複数個存在する場合、複数個のR^{21}は互いに同一でも異なってもよく、R^{22}が複数個存在する場合、複数個のR^{22}は互いに同一でも異なってもよい。ただし、少なくとも1つのR^{21}はフッ素含有置換基を示す。

上記式（3）中、R^{31}～R^{36}は、各々独立にフッ素含有置換基又は水素原子を示し、X^{31}～X^{36}は、各々独立に単結合、アルキレン基、－O－、－S－、－C（＝O）－若しくは－NR－又はこれらを組み合わせてなる2価の連結基を示す。ここで、Rは水素原子又はアルキル基を示す。ただし、R^{31}～R^{36}の少なくとも1つはフッ素含有置換基を示す。

[請求項5] 前記フッ素含有置換基が、フッ素原子、フッ素置換アルキル基、フ

ッ素置換アルコキシ基またはフッ素置換アシルオキシ基である、請求項４に記載の固体電解質組成物。

[請求項6] （補正後） 前記（Ｃ）分散媒が前記（Ｂ）含フッ素化合物よりも低沸点である、請求項１、３～５のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項7] （補正後） 前記（Ｃ）分散媒が炭化水素溶媒である、請求項１、３～６のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項8] （補正後） （Ｄ）バインダーを含有する請求項１、３～７のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項9] （補正後） 前記（Ｄ）バインダーが体積平均粒子径１０ｎｍ～３０μｍのポリマー粒子である、請求項８に記載の固体電解質組成物。

[請求項10] （補正後） 前記（Ａ）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が硫化物系無機固体電解質である、請求項１、３～９のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項11] （補正後） （Ａ）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、（Ｂ）下記条件ｂ１～ｂ４を全て満たし常温常圧で固体である含フッ素化合物とを含有する層を有する固体電解質含有シート。

ｂ１：構成原子として炭素原子およびフッ素原子を有し、ケイ素原子を有しない。

ｂ２：全原子数N_{ALL}に対するフッ素原子数N_Fの比であるN_F/N_{ALL}が、０．１０≦N_F/N_{ALL}≦０．８０を満たす。

ｂ３：分子量が５０００未満である。ただし重合体は除く。

ｂ４：常圧における沸点又は常圧における熱分解の開始温度が１００℃を超える。

[請求項12] 請求項１１に記載の固体電解質含有シートの製造方法であって、

前記（Ａ）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、前記（Ｂ）含フッ素化合物と、（Ｃ）

分散媒とを含有する固体電解質組成物を基材上に塗布する工程と、

加熱乾燥する工程とを含む固体電解質含有シートの製造方法。

[請求項13] 正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層を具備する全固体二次電池であって、

前記正極活物質層、前記負極活物質層および前記固体電解質層の少なくとも１つの層が、請求項１１に記載の固体電解質含有シートである全固体二次電池。

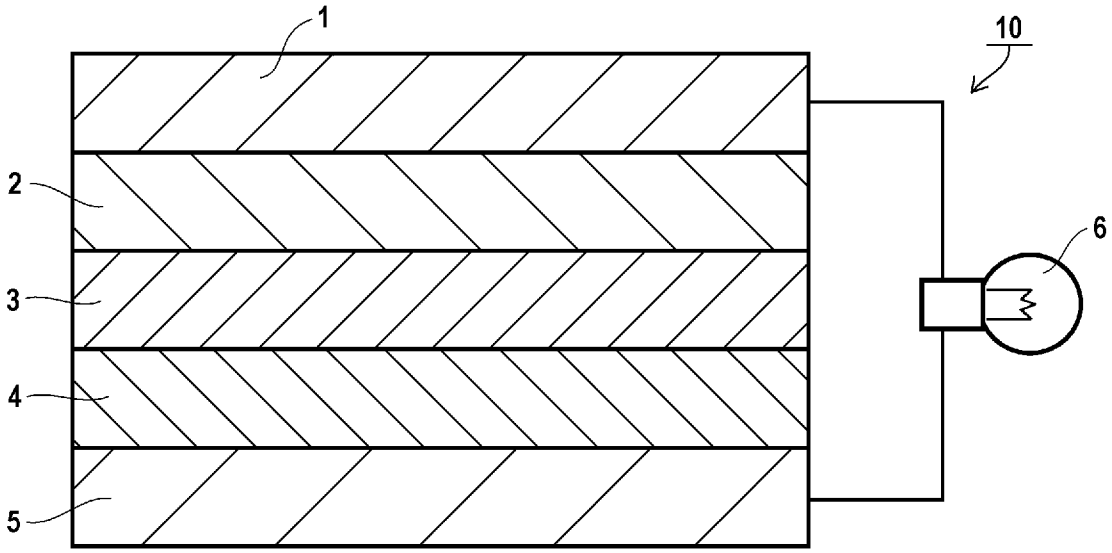
[請求項14] 請求項１２に記載の製造方法を介して全固体二次電池を製造する、全固体二次電池の製造方法。

条約第19条（1）に基づく説明書

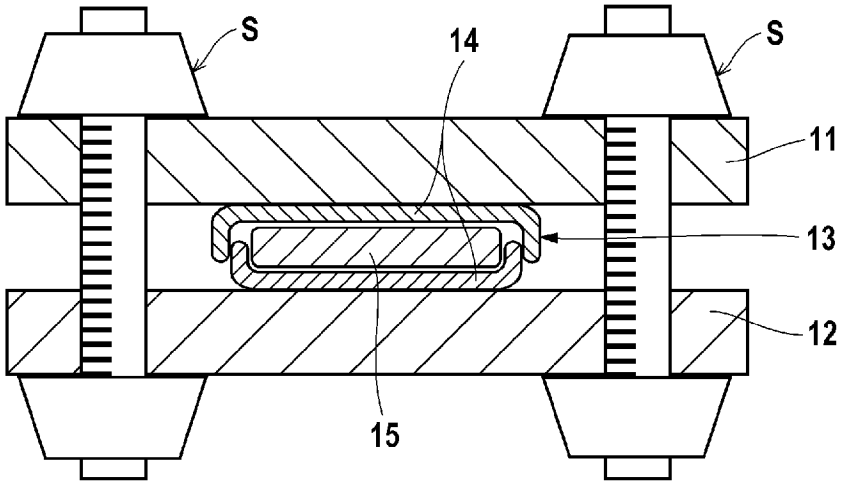
請求項１に、請求項２の発明特定事項を組み込みました。この補正に伴い請求項２を削除しました。また、これらの補正に伴い、請求項３、４及び６～１０の引用する請求項番号を調整しました。

また、請求項１と同様に、請求項１１において、含フッ素化合物が常温常圧で固体であることを記載しました。この補正は、本願明細書の段落［００３４］の記載に基づきます。

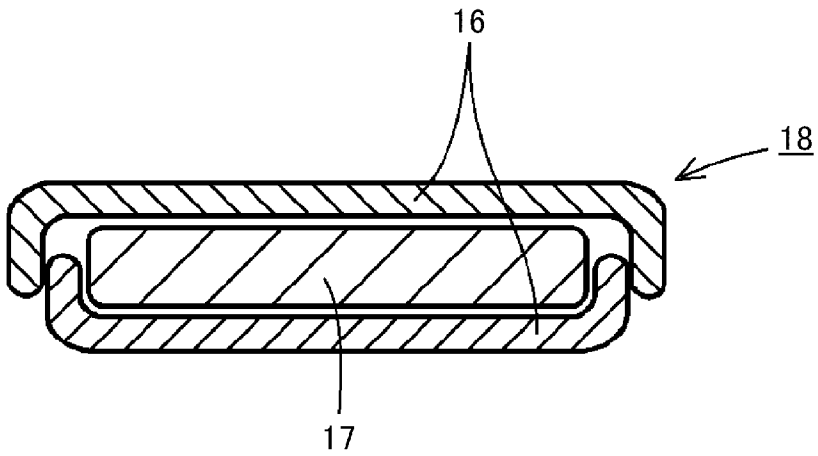
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/026162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0562(2010.01)i, *H01B1/06*(2006.01)i, *H01B13/00*(2006.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i, *H01M10/0585*(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/0562, H01B1/06, H01B13/00, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/0585

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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 2016-62709 A (Furukawa Co., Ltd.), 25 April 2016 (25.04.2016), claims; examples (Family: none)	1,10-14 2-9
X A	JP 2010-146823 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims; examples; paragraphs [0012], [0017] to [0020], [0057] (Family: none)	1,6-14 2-5
A	JP 2010-33732 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), claims; examples (Family: none)	1-14

☒ 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
27 September 2017 (27.09.17)	10 October 2017 (10.10.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/026162

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-169042 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 06 September 2012 (06.09.2012), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2014-111569 A (Central Glass Co., Ltd.), 19 June 2014 (19.06.2014), claims; examples & US 2015/0266816 A1 claims; examples & CN 104661998 A & KR 10-2015-0063469 A	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２６１６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0562, H01B1/06, H01B13/00, H01M4/13, H01M4/62, 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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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 2016-62709 A（古河機械金属株式会社）2016.04.25, 特許請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	1, 10-14 2-9
X A	JP 2010-146823 A（日本ゼオン株式会社）2010.07.01, 特許請求の範囲、実施例、段落００１２、００１７－００２０、００５７等 （ファミリーなし）	1, 6-14 2-5

☑　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
２７．０９．２０１７	１０．１０．２０１７

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　３３４５
神野　将志
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
A	JP 2010-33732 A (出光興産株式会社) 2010.02.12, 特許請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2012-169042 A (株式会社豊田中央研究所) 2012.09.06, 特許請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2014-111569 A (セントラル硝子株式会社) 2014.06.19, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2015/0266816 A1, claims, examples & CN 104661998 A & KR 10-2015-0063469 A	1-14