

(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  
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/137616 A1**

(51) 国際特許分類:  
*H01M 4/505* (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)  
*H01M 10/052* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/048927

(22) 国際出願日: 2019年12月13日(13.12.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2018-246401 2018年12月28日(28.12.2018) JP

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

(72) 発明者: 坂脇彰 (SAKAWAKI, Akira); 〒2900067 千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社内 Chiba (JP). 内田 晴章 (UCHIDA, Haruaki); 〒2900067 千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社内 Chiba (JP).

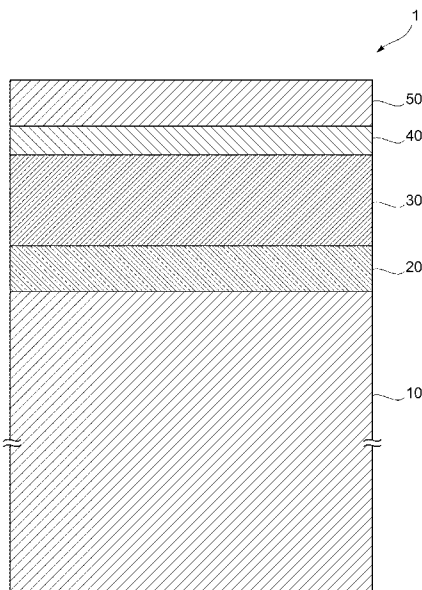
(74) 代理人: 古部 次郎, 外 (FURUBE, Jiro et al.); 〒1076022 東京都港区赤坂1-12-32 アーク森ビル22階 私書箱513号 セリオ国際特許商標事務所 Tokyo (JP).

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

(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,

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY CELL AND POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池の正極



(57) Abstract: A lithium ion secondary cell 1 according to the present invention comprises a substrate 10, a positive electrode layer 20, a solid electrolyte layer 30, a negative electrode layer 40, and a negative electrode current collector layer 50 layered in that order. The positive electrode layer 20 comprises amorphously-structured manganese-lithium containing lithium, manganese, and oxygen. The manganese contains a trivalent component and a tetravalent component, and contains a divalent component in a lesser amount than the trivalent component and the tetravalent component.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池1は、基板10と、正極層20と、固体電解質層30と、負極層40と、負極集電体層50とを、この順に積層して構成される。正極層20は、非晶質構造を有する、リチウムとマンガンと酸素とを含むマンガンリチウムからなり、マンガンは3価の成分および4価の成分を含むとともに、2価の成分を3価の成分および4価の成分よりも少なく含んでいる。

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池の正極

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池の正極に関する。

### 背景技術

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

[0003] また、リチウムイオン二次電池を薄膜の積層体で構成することが検討されており、薄膜の形成方法としてスパッタ法が注目されている。

ここで、特許文献1には、チタン薄膜からなる正極集電体層上に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の焼結体ターゲットを用い、RFマグネトロンスパッタリング法によって、マンガン酸リチウム膜からなる正極活物質層を成膜することが記載されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-182643号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 遷移金属であるマンガン(Mn)は、様々な価数(2価～7価)をとることが可能である。このため、リチウム、マンガンおよび酸素のモル比が異なる、複数種のマンガン酸リチウムが存在することになる。そして、正極を構

成するマンガン酸リチウムの種類によっては、得られるリチウムイオン二次電池の放電容量が低下することがあった。

本発明は、リチウム、マンガンおよび酸素を含むマンガン酸リチウムを正極とするリチウムイオン二次電池において、放電容量の低下を抑制することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウムイオン伝導性を示す固体電解質を含む固体電解質層と、リチウムとマンガンと酸素とを含む正極層とを順に有し、前記正極層は非晶質構造を有し、前記正極層において、前記マンガンは3価の成分および4価の成分を含むとともに、2価の成分を当該3価の成分および当該4価の成分よりも少なく含むことを特徴としている。

このようなリチウムイオン二次電池において、前記正極層が、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $1.9 \leq x \leq 2.1$ ) で構成されることを特徴とすることができる。

また、前記正極層は、非晶質構造中に微結晶が析出した構造を有していることを特徴とすることができる。

また、他の観点から捉えると、本発明のリチウムイオン二次電池の正極は、リチウムとマンガンと酸素とを含み、非晶質構造を有し、当該マンガンは3価の成分および4価の成分を含むとともに、2価の成分を当該3価の成分および当該4価の成分よりも少なく含んでいる。

### 発明の効果

[0007] 本発明によれば、リチウム、マンガンおよび酸素を含むマンガン酸リチウムを正極とするリチウムイオン二次電池において、放電容量の低下を抑制することができる。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施の形態のリチウムイオン二次電池の断面構成を示す図である。

[図2]実施の形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を説明するためのフローチャートである。

[図3]正極層形成工程で用いたスパッタリングターゲットの構成を示す図であ

る。

[図4]実施例1、2および比較例の各リチウムイオン二次電池、そして、基板のXRDパターンを示す図である。

[図5](a)～(c)は、実施例1、2および比較例にかかる各リチウムイオン二次電池の断面TEM画像および正極層の電子線回折画像を示す図である。

[図6]実施例1、2および比較例にかかるリチウムイオン二次電池の各正極層および各種マンガン酸化物におけるマンガンの価数を、EELSにより解析した結果を示す図である。

### 発明を実施するための形態

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

[0010] [リチウムイオン二次電池の構成]

図1は、本実施の形態のリチウムイオン二次電池1の断面構成を示す図である。

図1に示すリチウムイオン二次電池1は、基板10と、基板10上に積層される正極層20と、正極層20上に積層される固体電解質層30と、固体電解質層30上に積層される負極層40と、負極層40上に積層される負極集電体層50とを備えている。

[0011] 次に、上記リチウムイオン二次電池1の各構成要素について、より詳細な説明を行う。

(基板)

基板10は、正極層20～負極集電体層50を、成膜プロセスによって積層するための土台となるものである。

基板10を構成する材料は、特に限定されるものではなく、金属、ガラス、セラミックス、樹脂など、各種材料を採用することができる。

[0012] ここで、本実施の形態では、基板10を、電子伝導性を有する金属製の板

材で構成している。これにより、本実施の形態では、基板 10 を、正極層 20 への集電を行う正極集電体層として機能させるようになっている。より具体的に説明すると、本実施の形態では、基板 10 として、銅やアルミニウム等と比較して機械的強度が高いステンレス箔（板）を用いている。また、基板 10 として、錫、銅、クロム等の導電性金属でめっきした金属箔を用いてもよい。

[0013] 基板 10 の厚さは、例えば  $20\text{ }\mu\text{m}$  以上  $2000\text{ }\mu\text{m}$  以下とすることができる。基板 10 の厚さが  $20\text{ }\mu\text{m}$  未満であると、リチウムイオン二次電池 1 の強度が不足するおそれがある。一方、基板 10 の厚さが  $2000\text{ }\mu\text{m}$  を超えると、電池の厚さおよび重量の増加により体積エネルギー密度および重量エネルギー密度が低下する。

[0014] （正極層）

正極層 20 は、固体薄膜であって、充電時にはリチウムイオンを放出するとともに放電時にはリチウムイオンを吸蔵する正極活物質を含むものである。

ここで、本実施の形態の正極層 20 は、リチウム（Li）、マンガン（Mn）および酸素（O）を含む正極活物質を有している。より具体的に説明すると、本実施の形態の正極層 20 は、マンガン酸リチウム（ $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ ）で構成されている。なお、以下の説明においては、各種マンガン酸リチウムのことを、「Li-Mn-O」と表記することがある。

[0015] また、正極層 20 を構成する「Li-Mn-O」系の酸化物において、遷移金属であるマンガン（Mn）は、2 価（+2）～7 価（+7）の原子価をとることができる。ただし、本実施の形態の正極層 20 を構成するマンガン酸リチウムの場合、マンガンは、3 価（+3）の成分および 4 価（+4）の成分を含むとともに、2 価（+2）の成分を 3 価の成分および 4 価の成分よりも少なく含むことが望ましい。

[0016] そして、正極層 20 を構成する「Li-Mn-O」系の酸化物の組成については、上述したマンガンの価数を満足するものであれば適宜選択して差し

支えないが、特に  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $1.9 \leq x \leq 2.1$ ) で構成されることが望ましい。

[0017] 正極層 20 の厚さは、例えば 100 nm 以上 40  $\mu\text{m}$  以下とすることが望ましい。正極層 20 の厚さが 100 nm 未満であると、得られるリチウムイオン二次電池 1 の容量が小さくなりすぎ、実用的ではなくなる。一方、正極層 20 の厚さが 40  $\mu\text{m}$  を超えると、層形成に時間がかかりすぎるようになってしまい、生産性が低下する。ただし、リチウムイオン二次電池 1 に要求される電池容量が大きい場合には、正極層 20 の厚さを 40  $\mu\text{m}$  超としてもかまわない。

[0018] また、正極層 20 は、「Li-Mn-O」系の酸化物を構成するリチウムおよびマンガンのモル比をより自由に選択できるという点、および、リチウムイオンの吸蔵および放出に伴う膨張および収縮がより等方的になるという点で、非晶質構造であることが好ましい。また、正極層 20 は、非晶質構造中に微結晶が析出した構造を有していてもよい。

[0019] さらに、正極層 20 の製造方法としては、各種 PVD（物理的蒸着）や各種 CVD（化学的蒸着）など、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法（スパッタリング）を用いることが望ましい。また、各種スパッタ法の中でも、RF スパッタ法と比べて成膜レートを向上させやすい、DC スパッタ法を用いることが好ましい。

[0020] なお、本実施の形態では、上述したように、基板 10 が正極集電体層を兼ねる構成となっているため、基板 10 上に直接、正極層 20 を積層している。ただし、絶縁体で構成された基板 10 を用いる場合には、基板 10 上に電子伝導性を有する正極集電体層（図示せず）を積層するとともに、正極集電体層上に正極層 20 を形成することになる。

[0021] （固体電解質層）

固体電解質層 30 は、固体薄膜であって、外部から加えられた電場によってリチウムイオンを移動させることのできる固体電解質（この例では無機固体電解質）を含むものである。

ここで、固体電解質層 30 を構成する無機固体電解質については、リチウムイオン伝導性を示すものであれば、特に限定されるものではなく、酸化物、窒化物、硫化物など、各種材料で構成されたものを用いることができる。

[0022] 固体電解質層 30 の厚さは、例えば 10 nm 以上 10  $\mu$ m 以下とすることができる。固体電解質層 30 の厚さが 10 nm 未満であると、得られたリチウムイオン二次電池 1 において、正極層 20 と負極層 40 との間での電流の漏れ（リーク）が生じやすくなる。一方、固体電解質層 30 の厚さが 10  $\mu$ m を超えると、電池の内部抵抗が高くなり、高速での充放電には不利である。

[0023] また、固体電解質層 30 は、結晶構造を持つものであっても、結晶構造を持たない非晶質構造であってもかまわないが、リチウムイオンの吸蔵および放出に伴う膨張および収縮がより等方的になるという点で、非晶質構造であることが好ましい。

[0024] さらに、固体電解質層 30 の製造方法としては、各種 PVD や各種 CVD など、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法を用いることが望ましい。

[0025] （負極層）

負極層 40 は、固体薄膜であって、充電時にはリチウムイオンを吸蔵するとともに放電時にはリチウムイオンを放出する負極活物質を含むものである。

ここで、負極層 40 を構成する負極活物質としては、例えば、炭素やシリコンを用いることができる。また、負極層 40 には、各種ドーパントを添加してもよい。

[0026] 負極層 40 の厚さは、例えば 10 nm 以上 40  $\mu$ m 以下とすることができる。負極層 40 の厚さが 10 nm 未満であると、得られるリチウムイオン二次電池 1 の容量が小さくなりすぎ、実用的ではなくなる。一方、負極層 40 の厚さが 40  $\mu$ m を超えると、層形成に時間がかかりすぎるようになってしまい、生産性が低下する。ただし、リチウムイオン二次電池 1 に要求される

電池容量が大きい場合には、負極層40の厚さを40  $\mu\text{m}$ 超としてもかまわない。

[0027] また、負極層40は、結晶構造を持つものであっても、結晶構造を持たない非晶質構造であってもかまわないが、リチウムイオンの吸蔵および放出に伴う膨張および収縮がより等方的になるという点で、非晶質構造であることが好ましい。

[0028] さらに、負極層40の製造方法としては、各種PVDや各種CVDなど、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法を用いることが望ましい。

[0029] (負極集電体層)

負極集電体層50は、電子伝導性を有する固体薄膜であって、負極層40への集電を行うものである。ここで、負極集電体層50を構成する材料は、電子伝導性を有するものであれば、特に限定されるものではなく、各種金属や、各種金属の合金を含む導電性材料を用いることができる。

[0030] 負極集電体層50の厚さは、例えば5 nm以上50  $\mu\text{m}$ 以下とすることができる。負極集電体層50の厚さが5 nm未満であると、耐腐食性および集電機能が低下し、実用的ではなくなる。一方、負極集電体層50の厚さが50  $\mu\text{m}$ を超えると、電池の内部抵抗が高くなり、高速での充放電には不利である。

[0031] また、負極集電体層50の製造方法としては、各種PVDや各種CVDなど、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法を用いることが望ましい。

[0032] [リチウムイオン二次電池の動作]

続いて、図1に示すリチウムイオン二次電池1の動作（充電動作および放電動作）について説明を行う。

[0033] (充電動作)

放電状態にあるリチウムイオン二次電池1を充電する場合、正極集電体層を兼ねる基板10には直流電源の正極が、負極集電体層50には直流電源の

負極が、それぞれ接続される。そして、正極層 20 で正極活物質を構成するリチウムイオンが、固体電解質層 30 を介して負極層 40 へと移動し、負極層 40 で負極活物質に收容される。

[0034] (放電動作)

また、充電状態にあるリチウムイオン二次電池 1 を使用 (放電) する場合、正極集電体層を兼ねる基板 10 には負荷の正極が、負極集電体層 50 には負荷の負極が、それぞれ接続される。そして、負極層 40 で負極活物質に收容されるリチウムイオンが、固体電解質層 30 を介して正極層 20 へと移動し、正極層 20 で正極活物質を構成する。これに伴い、負荷には直流電流が供給される。

[0035] [リチウムイオン二次電池の製造方法]

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

図 2 は、本実施の形態のリチウムイオン二次電池 1 の製造方法を説明するためのフローチャートである。

[0036] まず、リチウムイオン二次電池 1 の製造に先立ち、基板 10 を準備するとともに図示しないスパッタ装置に装着する準備工程を実行する (ステップ 10)。より具体的に説明すると、準備工程では、スパッタ装置に、正極層 20 の形成に用いられるスパッタリングターゲットを取り付けておくとともに、上述した基板 10 における各層の積層面を、このスパッタリングターゲットに対峙させる。

次に、上記スパッタ装置にて、基板 10 上に、正極層 20 を形成する正極層形成工程を実行する (ステップ 20)。ここで、本実施の形態の正極層形成工程では、化学量論組成を満たさないマンガン酸リチウムをスパッタリングターゲットとして用い、DC スパッタにて、正極層 20 の形成 (成膜) を行う。

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

次いで、上記スパッタ装置にて、固体電解質層 30 上に、負極層 40 を形成する負極層形成工程を実行する（ステップ 40）。

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

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

[0037] なお、このようにして得られたリチウムイオン二次電池 1 の具体的な構造や特性等については、後段の実施例で説明する。

[0038] [正極層形成工程で用いたスパッタリングターゲットの構成]

図 3 は、ステップ 20 の正極層形成工程で用いたスパッタリングターゲット 100 の構成を示す図である。

図 3 に示すスパッタリングターゲット 100 は、原料となる粉体を焼結してなる焼結体で構成されている。この例において、スパッタリングターゲット 100 は、長方形状且つ板状の形状を有している。このスパッタリングターゲット 100 は、それぞれが正極活物質を含む複数の粒子 110 を有している。ここで、粒子 110 の粒径は、例えば  $0.2 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$  であり、 $0.5 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$  が中心である。

[0039] また、本実施の形態のスパッタリングターゲット 100 は、リチウム (Li)、マンガン (Mn) および酸素 (O) を含むとともに、その組成比が化学量論組成を満たさない焼結体で構成することが望ましい。ここで、Li-Mn-O 系の酸化物としては、例えば  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  や  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  等が知られているが、本実施の形態のスパッタリングターゲット 100 は、このような組成比を有していないことが望ましい。ただし、スパッタリングターゲット 100 を構成する Li-Mn-O 系の酸化物は結晶化しており、各々の粒子 110 には  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  や  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  等が含まれているものと考えられる。また、各々の粒子 110 には、リチウムを含まないマンガン酸化物や、マンガンを含まないリチウム酸化物が含まれている場合も有り得る。

[0040] そして、このスパッタリングターゲット100は、各種リチウム化合物と各種マンガン化合物とを混合した後に焼成することで製造することができる。ここで、リチウム化合物としては炭酸リチウム（例えば $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）を例示することができ、また、マンガン化合物としては酸化マンガン（例えば $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ）を例示することができる。さらに、スパッタリングターゲット100は、原料に含まれる不可避不純物を含んでいてもよい。

[0041] [その他]

なお、本実施の形態では、スパッタリングターゲット100を長方形状としていたが、これに限られるものではなく、他の形状（例えば円形状）としてもかまわない。

[0042] また、本実施の形態では、基板10上に、スパッタ法を用いて、正極層20、固体電解質層30、負極層40および負極集電体層50を、この順に積層することで、リチウムイオン二次電池1を製造していた。ただし、これに限られるものではなく、基板10上に、スパッタ法を用いて、負極層40、固体電解質層30および正極層20を、この順に積層するようにしてもよい。この場合には、固体電解質層30上に、スパッタリングターゲット100を用いて、正極層20が形成されることになる。なお、この場合は、正極層20の上に、電子伝導性を有する正極集電体層をさらに積層するとよい。

## 実施例

[0043] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0044] 本発明者は、正極層20の形成に用いるスパッタ条件を異ならせて、複数のリチウムイオン二次電池1を製造し、得られた各リチウムイオン二次電池1に関する評価を行った。

[0045] [リチウムイオン二次電池の構成]

表1は、実施例1、2および比較例のリチウムイオン二次電池1における各層の構成を示している。

[0046]

[表1]

| 部材     |    | 実施例1               | 実施例2 | 比較例 |
|--------|----|--------------------|------|-----|
| 負極集電体層 | 材料 | Ti                 |      |     |
|        | 厚さ | 300nm              |      |     |
| 負極層    | 材料 | Si(B)              |      |     |
|        | 厚さ | 200nm              |      |     |
| 固体電解質層 | 材料 | LiPON              |      |     |
|        | 厚さ | 600nm              |      |     |
| 正極層    | 材料 | Li-Mn-O(マンガン酸リチウム) |      |     |
|        | 厚さ | 600nm              |      |     |
| 基板     | 材料 | SUS316L            |      |     |
|        | 厚さ | 1mm                |      |     |

[0047] 各実施例および比較例では、基板10として、ステンレスの一種であるSUS316Lを用いた。そして、基板10の厚さは1mmとした。

[0048] 各実施例および比較例では、スパッタ法（DCスパッタ法またはRFスパッタ法）を用いて、正極層20の形成を行った。ここで、各実施例および比較例では、正極層20として、Li-Mn-O系の酸化物（マンガン酸リチウム）を用いた。ただし、各実施例および比較例では、正極層20の形成に使用するスパッタリングターゲット100やスパッタ条件等が異なるため、得られた正極層20におけるリチウム、マンガンおよび酸素の組成比は、異なるものとなった。そして、正極層20の厚さは600nmとした。

[0049] 各実施例および比較例では、スパッタ法（DCスパッタ法）を用いて、固体電解質層30の形成を行った。ここで、各実施例および比較例では、固体電解質層30として、リン酸リチウム（ $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ）における酸素の一部を窒

素に置き換えた $\text{LiPON}$  ( $\text{Li}_a\text{P O}_b\text{N}_c$ ) を用いた。そして、固体電解質層 30 の厚さは 600 nm とした。

[0050] 各実施例および比較例では、スパッタ法 (DC スパッタ法) を用いて、負極層 40 の形成を行った。ここで、各実施例および比較例では、負極層 40 として、ホウ素 (B) が添加されたシリコン (Si) を用いた (表には、「Si (B)」と記載)。そして、負極層 40 の厚さは 200 nm とした。

[0051] 各実施例および比較例では、スパッタ法 (DC スパッタ法) を用いて、負極集電体層 50 の形成を行った。ここで、各実施例および比較例では、負極集電体層 50 として、チタン (Ti) を用いた。そして、負極集電体層 50 の厚さは 300 nm とした。

[0052] [正極層の成膜条件]

表 2 は、実施例 1、2 および比較例のリチウムイオン二次電池 1 における、正極層 20 の成膜条件を示している。より具体的に説明すると、表 2 は、各実施例および比較例のそれぞれの正極層形成工程 (ステップ 20) で用いた、スパッタリングターゲット 100 の組成および抵抗値と、スパッタ電力の供給形態 (DC あるいは RF) と、正極層 20 の成膜レート (nm/sec) との関係を示している。ここで、スパッタリングターゲット 100 の抵抗値は、JOHN FLUKE MFG. CO. INC. 社製の FLUKE 77 を用いて測定した。なお、FLUKE 77 で測定できる抵抗値の上限は 50 MΩ である。

[0053] [表 2]

|       | スパッタリングターゲット                           |          | DC/RF | 成膜レート<br>(nm/sec) |
|-------|----------------------------------------|----------|-------|-------------------|
|       | 組成                                     | 抵抗値      |       |                   |
| 実施例 1 | $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 0.5 MΩ   | DC    | 0.41              |
| 実施例 2 | $\text{Li}_{2.0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 50 MΩ 以上 | RF    | 0.07              |
| 比較例   | $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 0.5 MΩ   | DC    | 1.33              |

## [0054] (実施例1)

実施例1では、正極層20の成膜に用いるスパッタリングターゲット100として、 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ なる組成を有するもの、すなわち、化学量論組成を満たさないものを用いた。以下では、実施例1の正極層形成工程で用いたスパッタリングターゲット100を、「1.5-2-4ターゲット」と称することがある。この「1.5-2-4ターゲット」は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ とを、0.9:1(モル比)で混合した後に焼結することで得た。この「1.5-2-4ターゲット」の抵抗値は、0.5M $\Omega$ であった。

[0055] また、実施例1では、「1.5-2-4ターゲット」の抵抗値が0.5M $\Omega$ と比較的低いことから、DCスパッタによる正極層20の成膜を行うことが可能であった。そして、実施例1における正極層20の成膜レート(DCスパッタ)は0.41(nm/sec)であった。

## [0056] (実施例2)

実施例2では、正極層20の成膜に用いるスパッタリングターゲット100として、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ なる組成(表2には「 $\text{Li}_{2.0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 」と表記)を有するもの、すなわち、化学量論組成を満たすものを用いた。以下では、実施例2の正極層形成工程で用いたスパッタリングターゲット100を、「2-2-4ターゲット」と称することがある。この「2-2-4ターゲット」は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ とを、1.2:1(モル比)で混合した後に焼結することで得た。この「2-2-4ターゲット」の抵抗値は50M $\Omega$ 以上であり、実施例1よりも高かった。

[0057] また、実施例2では、「2-2-4ターゲット」の抵抗値が50M $\Omega$ 以上と比較的高いことから、DCスパッタによる正極層20の成膜を行うことが不可能であった。このため、実施例2では、実施例1とは異なり、RFスパッタによる正極層20の成膜を行った。そして、実施例における正極層20の成膜レート(RFスパッタ)は0.07(nm/sec)であり、実施例1よりも低かった。

## [0058] (比較例)

比較例では、正極層20の成膜に用いるスパッタリングターゲット100として、 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ なる組成を有するもの、すなわち、実施例1と同じ「1.5-2-4ターゲット」を用いた。

[0059] また、比較例では、「1.5-2-4ターゲット」の抵抗値が0.5MΩと比較的低いことから、実施例1と同様、DCスパッタによる正極層20の成膜を行うことが可能であった。そして、比較例における正極層20の成膜レート（DCスパッタ）は1.33（nm/sec）であり、実施例1よりも高かった。ここで、比較例では、スパッタ電力を実施例1よりも高くしたり、スパッタ中の圧力を実施例1よりも低くしたりすることによって、正極層20の成膜レートを、実施例1よりも高めた。

[0060] [リチウムイオン二次電池の評価]

ここでは、実施例1、2および比較例のリチウムイオン二次電池1を評価するための尺度として、リチウムイオン二次電池1および正極層20の結晶構造と、正極層20におけるマンガンの価数と、リチウムイオン二次電池1の放電容量と、正極層20の組成比とを用いた。ここで、リチウムイオン二次電池1の結晶構造の解析には、X線回折（XRD：X-ray diffraction）を用いた。また、正極層20の結晶構造の解析には、電子線回折を用いた。また、正極層20におけるマンガンの価数の評価には、EELS（Electron Energy Loss Spectroscopy）を用いた。また、リチウムイオン二次電池1の放電容量の測定には、北斗電工株式会社製 充放電装置HJ1020mSD8を用いた。放電容量の測定においては、電流密度を $4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に設定した。そして、得られた測定結果より、各リチウムイオン二次電池1における正極層20の単位体積あたりの放電容量（ $\mu\text{Ah}/\text{cm}^3$ ）を求めた。また、正極層20の組成の解析には、ICP-AES（Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy：誘導結合プラズマ発光分析）を用いた。

[0061] （結晶構造）

図4は、実施例1、2および比較例の各リチウムイオン二次電池1、そして、基板10のXRDパターンを示す図である。図4において、横軸は回折

角度  $2\theta$  (degree) であり、縦軸は回折強度 (a. u.) である。なお、XRDの測定には、PANalytical社製 X'Pert Pro MPDを用いた。

[0062] まず、基板10のXRDパターンについて説明を行う。

基板10の場合、 $2\theta = 38^\circ$ 、 $43^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $50^\circ$ 、 $65^\circ$ 、 $78^\circ$ の近傍にピークがみられる。これらは、基板10を構成するSUS316L中の鉄(Fe)に起因するものである。

[0063] 次に、実施例1、2および比較例のリチウムイオン二次電池1のXRDパターンについて説明を行う。

実施例1のリチウムイオン二次電池1の場合、上述した鉄(Fe)に起因するピークの他に、 $2\theta = 35^\circ$ 、 $40^\circ$ の近傍にピークがみられる。これらは、負極集電体層50を構成するチタン(Ti)に起因するものである。このように、実施例1、2および比較例のリチウムイオン二次電池1の場合、鉄(Fe)およびチタン(Ti)に起因するもの以外のピークは存在せず、ブロードなハローパターンを示していることから、正極層20が非晶質構造となっていることが示唆される。また、固体電解質層30および負極層40も非晶質構造となっていることが示唆される。

[0064] 次に、実施例1、2および比較例の各リチウムイオン二次電池1における正極層20の構造について、より具体的に説明を行う。

[0065] 図5は、実施例1、2および比較例にかかる各リチウムイオン二次電池1の断面TEM画像および正極層20の電子線回折画像を示す図である。ここで、図5(a)は実施例1の結果を、図5(b)は実施例2の結果を、図5(c)は比較例の結果を、それぞれ示している。そして、図5(a)～(c)のそれぞれに示す電子線回折画像は、各断面TEM画像において「1」で示した位置を、解析対象としている。なお、図5に示す画像の撮影には、日立ハイテクノロジーズ社製HF-2200(電界放出形分析電子顕微鏡)を用いた。

[0066] 図5(a)～(c)から明らかなように、各正極層20の電子線回折画像

には、ハローパターンと回折スポットとがみられることから、各正極層20は、非晶質構造中に微結晶が析出した構造を有していることがわかる。特に、比較例の正極層20は、実施例1、2の各正極層20に比べて回折スポットがはっきり見えていることから、正極層20の結晶性がこれらの中で最も高くなっていることが示唆される。また、実施例1と実施例2とを比較すると、実施例1の正極層20は、実施例2の正極層20よりも結晶性が低いことが示唆される。

[0067] (正極層を構成するマンガンの価数)

図6は、実施例1、2および比較例にかかるリチウムイオン二次電池1の各正極層20および各種マンガン酸化物におけるマンガンの価数を、EELSにより解析した結果を示す図である。図6において、横軸はエネルギー損失(eV)であり、縦軸は規格化電子収量(図には「Intensity (a. u.)」と表記)である。また、図6には、 $\text{MnCO}_3$  (Mn: 2価)、 $\text{MnO}$  (Mn: 2価)、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Mn: 3価)、 $\text{MnO}_2$  (Mn: 4価)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ および $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ の解析結果も、併せて示している。ここで、2価(I I)のMn ( $\text{Mn}^{+2}$ )では643 (eV)付近に、3価(I I I)のMn ( $\text{Mn}^{+3}$ )では645 (eV)付近に、4価(I V)のMn ( $\text{Mn}^{+4}$ )では646 (eV)付近に、それぞれピークが存在する。

[0068] 図6より、実施例1、2の各正極層20では、マンガンの価数が3価および4価を示すことがわかった。すなわち、実施例1、2の各正極層20は、3価および4価の成分を含むとともに、2価の成分をこれら3価の成分および4価の成分よりも少なく含んでいることがわかった。

[0069] また、図6より、比較例の正極層20では、マンガンの価数が2価および3価を示すことがわかった。すなわち、比較例の正極層20は、2価および3価の成分を含むとともに、4価の成分をこれら2価の成分および3価の成分よりも少なく含んでいることがわかった。

[0070] なお、図6から明らかなように、比較対象として示した、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ および $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ では、両者ともに、マンガンの価数が2価および3価を示すこ

と、換言すれば、これらは実施例 1、2 よりも比較例に近いものであることが理解される。

[0071] (放電容量)

表 3 は、実施例 1、2 および比較例のリチウムイオン二次電池 1 における、正極層 20 の成膜に用いたスパッタリングターゲット 100 のターゲット組成と、放電容量との関係を示している。

[0072] [表3]

|      | ターゲット組成                                              | 電池容量<br>@4 $\mu$ A/cm <sup>2</sup><br>( $\mu$ A/cm <sup>3</sup> ) |
|------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 実施例1 | Li <sub>1.5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (低) | 850                                                               |
| 実施例2 | Li <sub>2.0</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     | 850                                                               |
| 比較例  | Li <sub>1.5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (高) | 252                                                               |

[0073] 正極層 20 の成膜に、化学量論組成を満たさない「1.5-2-4 ターゲット」を用い、DCスパッタによる成膜を行うとともに比較例よりも成膜レートを低く（表中に（低）と表記）した実施例 1 では、放電容量の値が 850 ( $\mu$ Ah/cm<sup>3</sup>) であった。また、正極層 20 の成膜に、化学量論組成を満たす「2-2-4 ターゲット」を用い、RFスパッタによる成膜を行った実施例 2 では、放電容量の値が、実施例 1 と同じ 850 ( $\mu$ Ah/cm<sup>3</sup>) であった。ただし、その成膜レートは、実施例 1 よりも低かった（表 2 参照）。これに対し、正極層 20 の成膜に、化学量論組成を満たさない「1.5-2-4 ターゲット」を用い、DCスパッタによる成膜を行うとともに実施例 1 よりも成膜レートを高く（表中に（高）表記）した比較例では、放電容量の値が、実施例 1、2 の 3 分の 1 以下となる 252 ( $\mu$ Ah/cm<sup>3</sup>) であ

った。

[0074] そして、放電容量の評価結果と、正極層 20 を構成するマンガンの価数の評価結果とから、次のことがいえる。

正極層 20 を構成するマンガンの価数が、比較例のように主として 2 価および 3 価を示す場合、実施例 1、2 のように主として 3 価および 4 価を示す場合と比べて、放電容量が低くなっている。これは、図 6 から明らかなように、2 価のマンガンと 3 価のマンガンとのエネルギー差よりも、3 価のマンガンと 4 価のマンガンとのエネルギー差が小さいこと、すなわち、前者よりも後者で、充放電がエネルギー的に有利となっていることに起因するものと考えられる。

[0075] (正極層の組成)

正極層 20 の組成を調査するために、銅箔上に実施例 1 の正極層 20 を形成したものと、銅箔上に比較例の正極層 20 を形成したものとを用意した。なお、これらの作製条件は、それぞれ、実施例 1 および比較例のリチウムイオン二次電池 1 と同じにした。すなわち、共通のスパッタリングターゲット（「1.5-2-4 ターゲット」）を用い、スパッタ条件を異ならせることで、正極層 20 の成膜レートを異ならせるようにした。なお、以下の説明では、便宜上、前者を実施例 1 の試料と称し、後者を比較例の試料と称する。

[0076] このようにして得られた実施例 1 および比較例の各試料と、市販の結晶粉標準試料 ( $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : 6~8 mg) とに、それぞれ、硝酸 (1+1) および塩酸 (1+1) を添加し、加熱溶解した。得られた各溶解液を 50 ml に定容した後、25 倍に希釈し、ICP-AES を用いて、リチウム (Li) およびマンガン (Mn) を測定し、これらのモル比を算出した。そして、ここでは、実施例 1 の試料および比較例の試料を、それぞれ 2 つずつ用意した。以下では、これらを、それぞれ、「実施例 1 (1)」、「実施例 1 (2)」、「比較例 (1)」および「比較例 (2)」と称する。

[0077] 本方法により、市販の  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の結晶粉標準試料をそれぞれ 2 回ずつ評価した結果、前者は  $\text{Li} : \text{Mn} = 2.0 : 2.0$  (2 回評価

とも)、後者は1回目  $\text{Li} : \text{Mn} = 0.98 : 2.0$ 、2回目は  $\text{Li} : \text{Mn} = 0.96 : 2.0$  となり、本方法での  $\text{Li} : \text{Mn}$  のモル比の評価の妥当性が示された。

[0078] 表4は、実施例1および比較例の各試料の、ICP-AESによる解析結果すなわちリチウムとマンガンとのモル比（より具体的には、マンガン（Mn）を2とした場合のリチウム（Li）のモル比）を示している。

[0079] [表4]

|         | Liのモル比 | Mnのモル比 |
|---------|--------|--------|
| 実施例1(1) | 2.1    | 2.0    |
| 実施例1(2) | 1.9    | 2.0    |
| 比較例(1)  | 1.5    | 2.0    |
| 比較例(2)  | 1.6    | 2.0    |

[0080] まず、実施例1(1)では  $\text{Li} : \text{Mn} = 2.1 : 2.0$  となり、実施例1(2)では  $\text{Li} : \text{Mn} = 1.9 : 2.0$  となった。一方、比較例(1)では  $\text{Li} : \text{Mn} = 1.5 : 2.0$  となり、比較例(2)では  $\text{Li} : \text{Mn} = 1.6 : 2.0$  となった。

[0081] したがって、同じスパッタターゲット100（「1.5-2-4ターゲット」）を用いた場合であっても、正極層20のスパッタ条件（成膜レート）を異ならせることで、得られる正極層20の組成に違いが生じることがわかった。

### 符号の説明

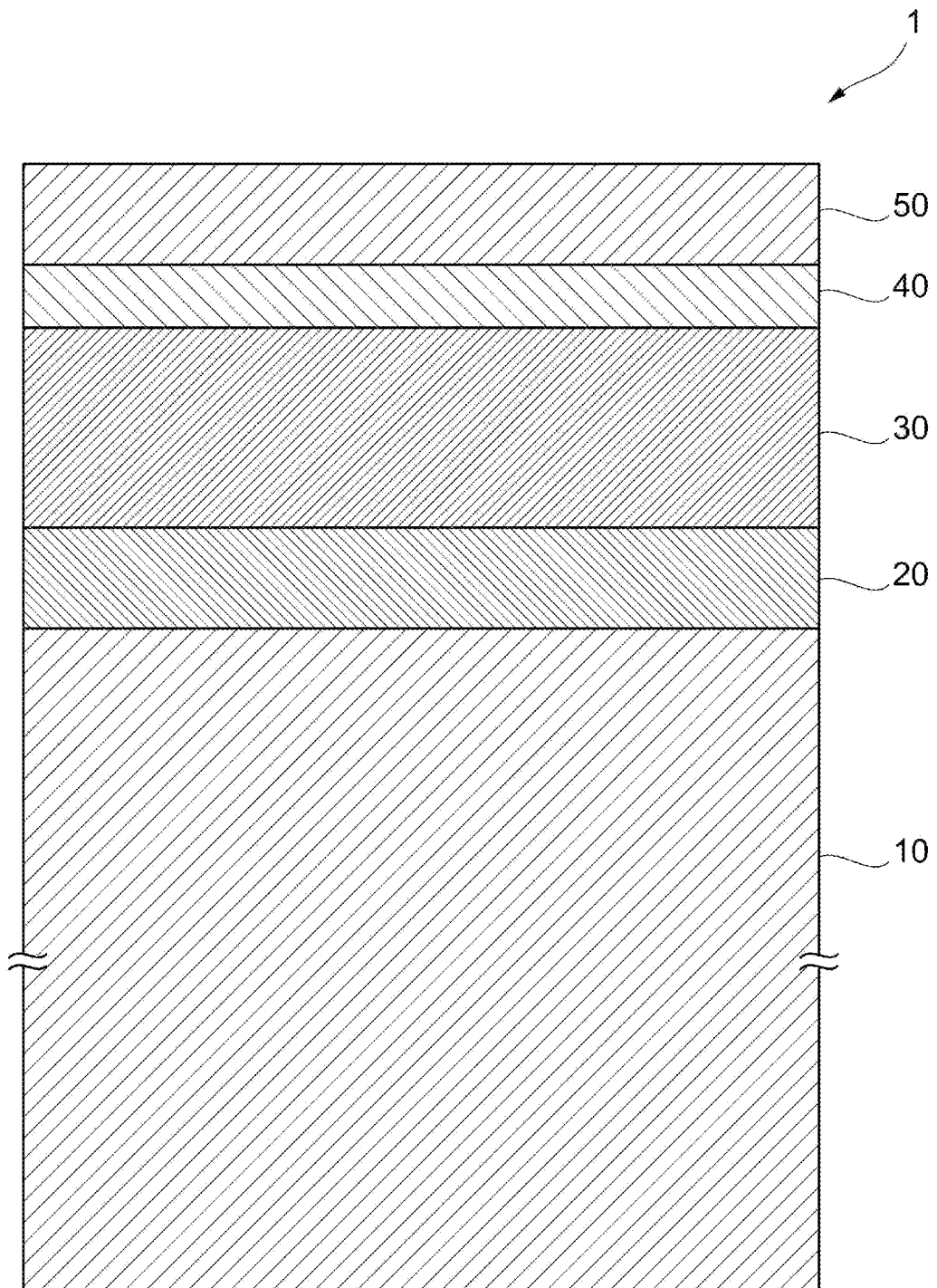
[0082] 1…リチウムイオン二次電池、10…基板、20…正極層、30…固体電解質層、40…負極層、50…負極集電体層、100…スパッタリングターゲット

ット、 1 1 0 …粒子

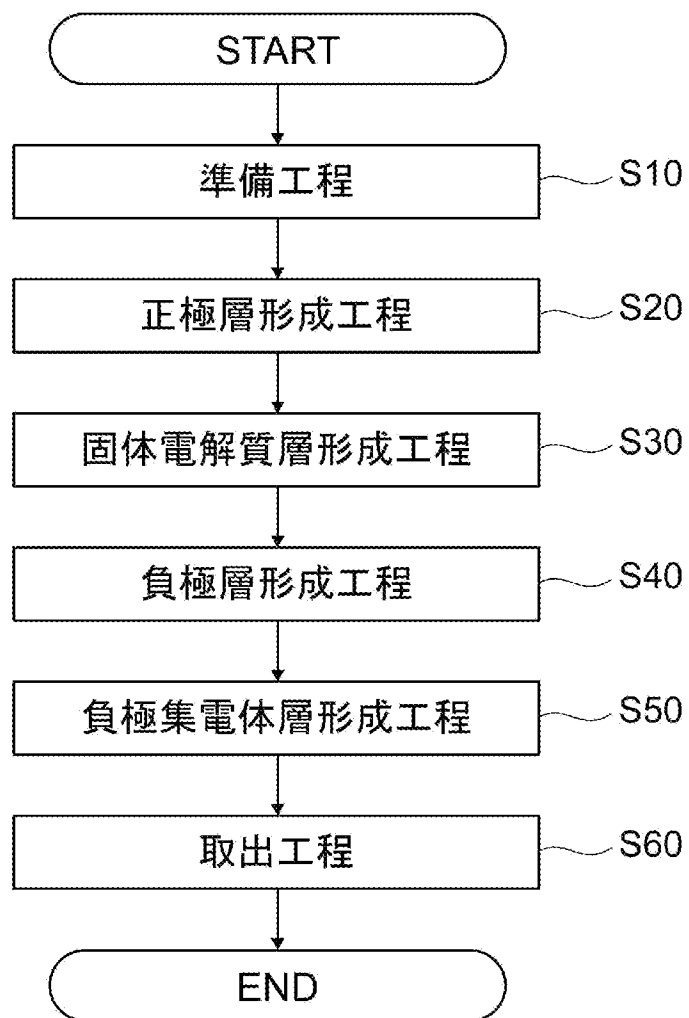
## 請求の範囲

- [請求項1]           リチウムイオン伝導性を示す固体電解質を含む固体電解質層と、  
                  リチウムとマンガンと酸素とを含む正極層と  
                  を順に有し、  
                  前記正極層は非晶質構造を有し、  
                  前記正極層において、前記マンガンは3価の成分および4価の成分  
                  を含むとともに、2価の成分を当該3価の成分および当該4価の成分  
                  よりも少なく含むこと  
                  を特徴とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項2]           前記正極層が、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $1.9 \leq x \leq 2.1$ ) で構成される  
                  ことを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3]           前記正極層は、非晶質構造中に微結晶が析出した構造を有している  
                  ことを特徴とする請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項4]           リチウムとマンガンと酸素とを含み、非晶質構造を有し、当該マン  
                  ガンは3価の成分および4価の成分を含むとともに、2価の成分を当  
                  該3価の成分および当該4価の成分よりも少なく含む、リチウムイオ  
                  ン二次電池の正極。

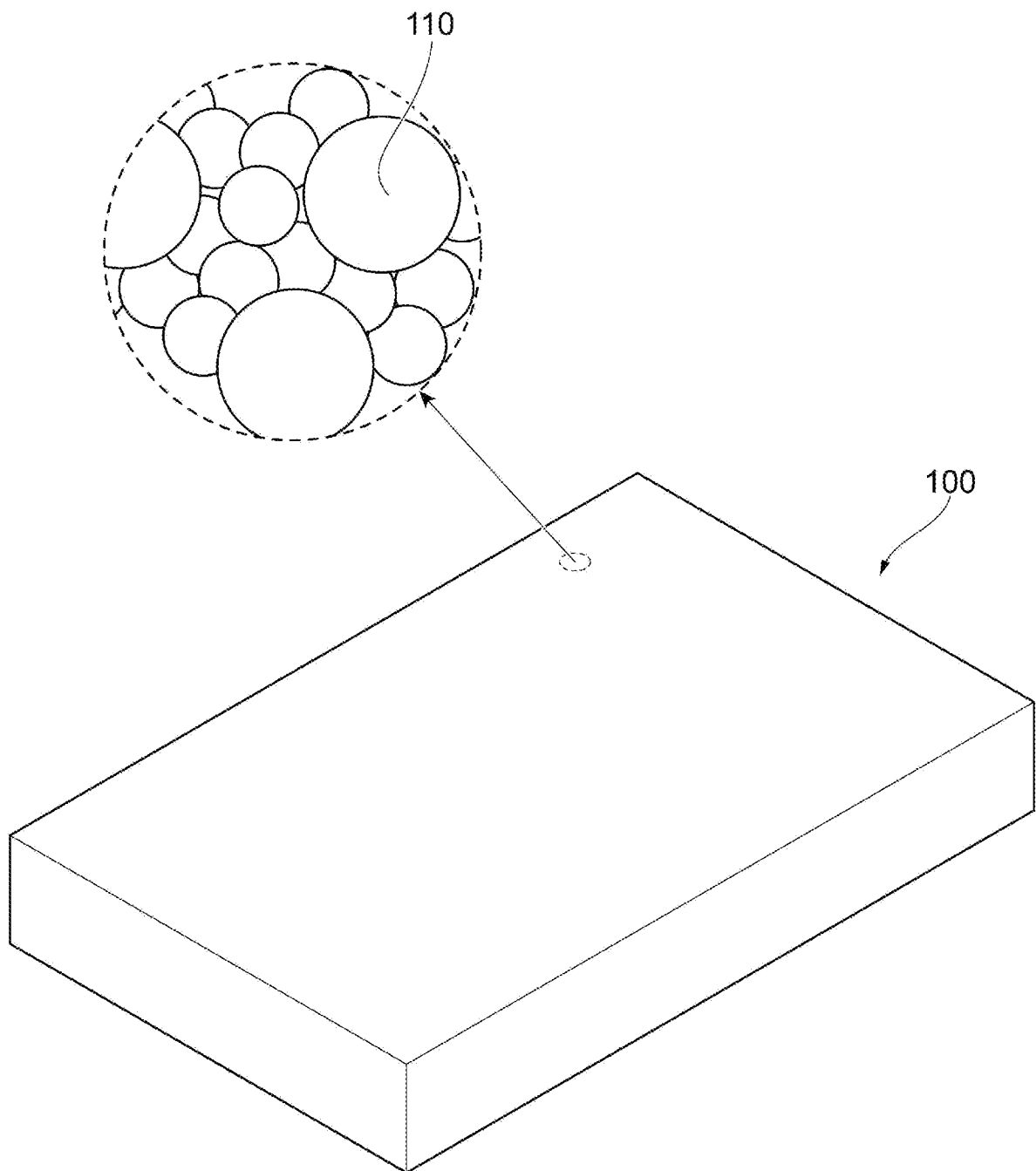
[図1]



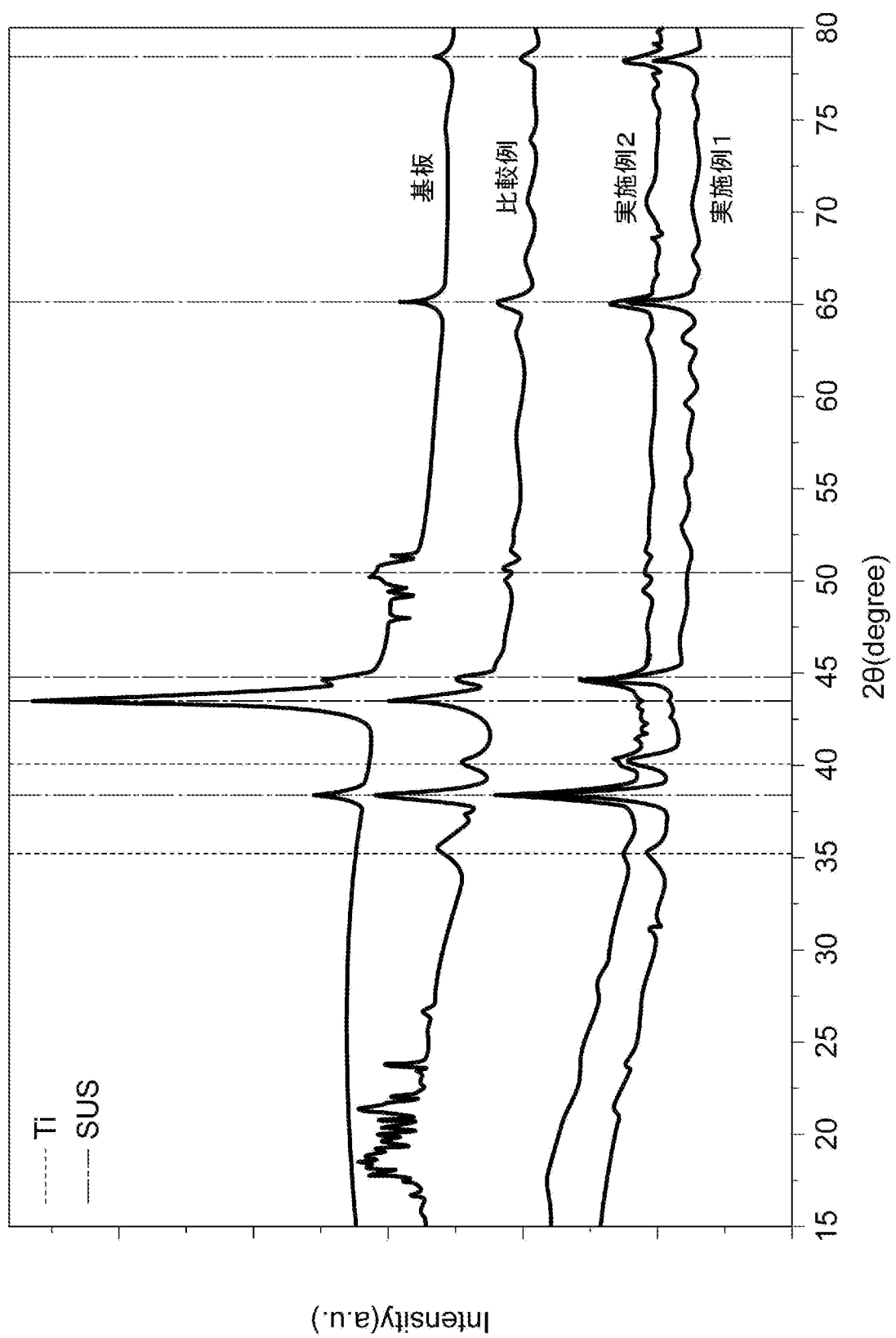
[図2]



[図3]

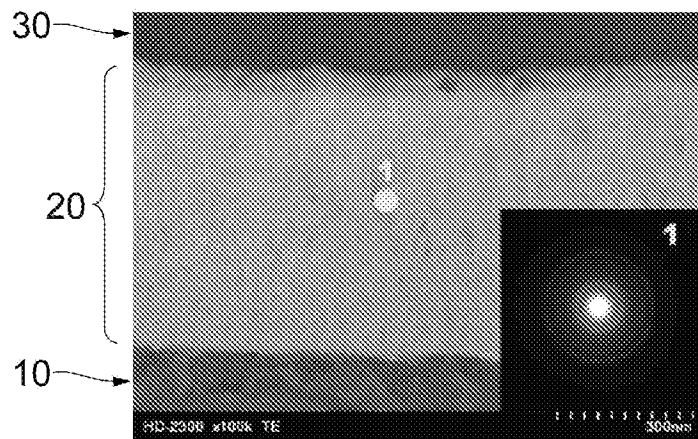


[図4]

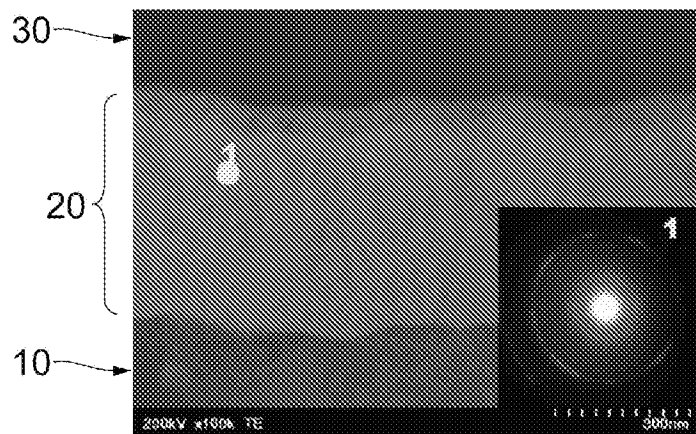


[図5]

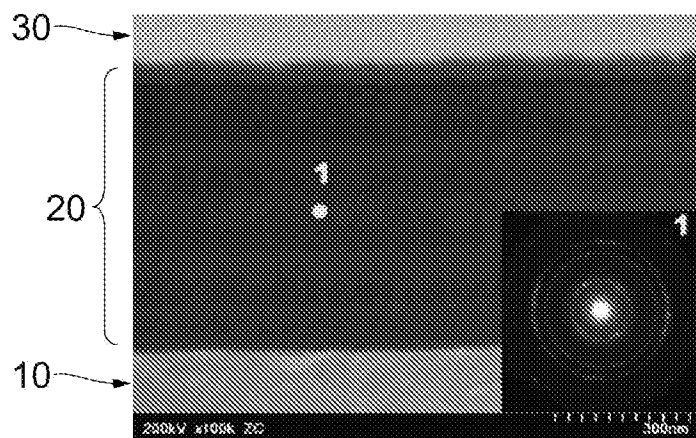
(a) 実施例1



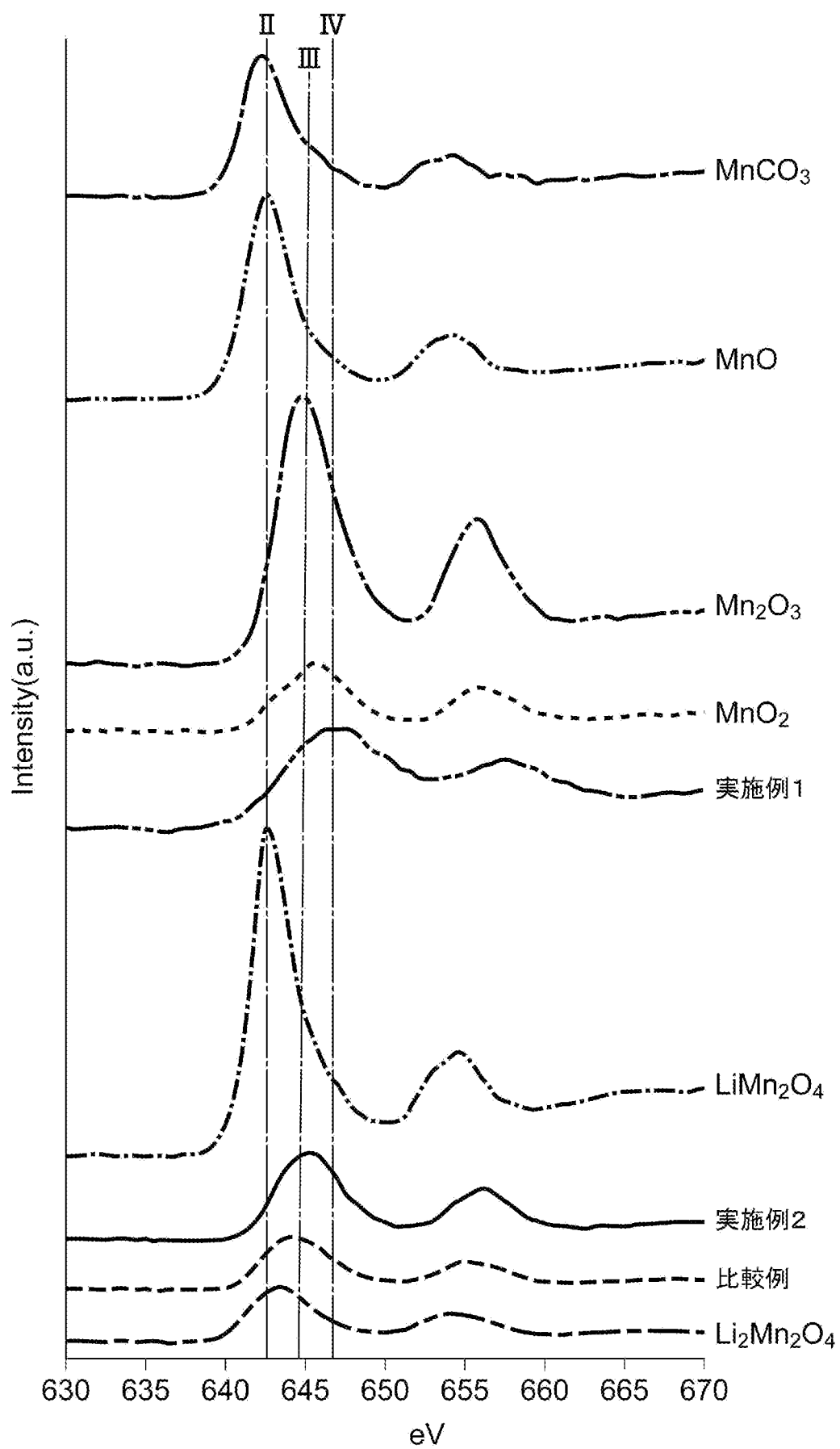
(b) 実施例2



(c) 比較例



[図6]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/048927

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/505 (2010.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/0562 (2010.01)i  
FI: H01M10/0562; H01M4/505; H01M10/052

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/505; H01M10/052; H01M10/0562

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

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2020 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2020 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2020 |

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

CAPLUS/REGISTRY (STN); JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2018-116892 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA)<br>26.07.2018 (2018-07-26) paragraphs [0011], [0015]-[0033]                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1-4                   |
| A         | JP 7-142053 A (CHUO DENKI KOGYO CO., LTD.)<br>02.06.1995 (1995-06-02) paragraphs [0006], [0014]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 1-4                   |
| A         | FISCHER, J. et al., "Development of thin film cathodes for lithium-ion batteries in the material system Li-Mn-O by r. f. magnetron sputtering", Thin Solid Films, 15 January 2013, vol. 528, pp. 217-223, Available online 6 November 2012 ( <a href="https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.08.058">https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.08.058</a> ) abstract, "2. Experimental details", "3.1. Elemental composition" | 1-4                   |
| A         | JP 2010-182448 A (SONY CORP.) 19.08.2010 (2010-08-19) paragraphs [0103], [0108]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 1-4                   |



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  
03 March 2020 (03.03.2020)

Date of mailing of the international search report  
17 March 2020 (17.03.2020)

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/JP2019/048927

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2012/176604 A1 (NAMICS CORP.) 27.12.2012 (2012-12-27) paragraphs [0016], [0025]                                                                                                                                                            | 1-4                   |
| A         | DUDNY, N. J. et al., "THIN-FILM RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES WITH AMORPHOUS $\text{Li}_x\text{Mn}_{204}$ CATHODES", PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON THIN FILM SOLID IONIC DEVICES AND MATERIALS, 1996, vol. 95-22, pp. 201-214 INTRODUCTION | 1-4                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/048927

| Patent Documents<br>referred in the<br>Report | Publication<br>Date | Patent Family                                                                                                                           | Publication<br>Date |
|-----------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| JP 2018-116892 A                              | 26 Jul. 2018        | WO 2018/135154 A1<br>CN 110168795 A<br>(Family: none)                                                                                   |                     |
| JP 7-142053 A                                 | 02 Jun. 1995        | US 2011/0281167 A1                                                                                                                      |                     |
| JP 2010-182448 A                              | 19 Aug. 2010        | paragraphs [0125],<br>[0130]<br>WO 2010/090126 A1<br>EP 2395591 A1<br>CN 102301520 A<br>KR 10-2011-0126599 A                            |                     |
| WO 2012/176604 A1                             | 27 Dec. 2012        | JP 2013-4421 A<br>US 2014/0220393 A1<br>paragraphs [0088],<br>[0111]-[0116]<br>CN 103636050 A<br>KR 10-2014-0053106 A<br>TW 201306353 A |                     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|--|------------------------------------------|--|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i<br>FI: H01M10/0562; H01M4/505; H01M10/052                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 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））<br>H01M4/505; H01M10/052; H01M10/0562                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br><table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      | 日本国実用新案公報    | 1922-1996年                                                      | 日本国公開実用新案公報                     | 1971-2020年                                      | 日本国実用新案登録公報                            | 1996-2020年                                                          | 日本国登録実用新案公報                                                   | 1994-2020年        |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 1922-1996年                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1971-2020年                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1996-2020年                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1994-2020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）<br>CAplus/REGISTRY (STN); JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                       |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | JP 2018-116892 A (昭和電工株式会社) 26.07.2018 (2018-07-26)<br>[0011], [0015]-[0033]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1-4                                                                  |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | JP 7-142053 A (中央電気工業株式会社) 02.06.1995 (1995-06-02)<br>[0006], [0014]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1-4                                                                  |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | FISCHER, J et al., Development of thin film cathodes for lithium-ion batteries in the material system Li-Mn-O by r.f. magnetron sputtering, Thin Solid Films, 2013.01.15, Volume 528, pp.217-223, Available online 6 November 2012. ( <a href="https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.08.058">https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.08.058</a> )<br>ABSTRACT, 2.Experimental details, 3.1.Elemental composition | 1-4                                                                  |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | JP 2010-182448 A (ソニー株式会社) 19.08.2010 (2010-08-19)<br>[0103], [0108]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1-4                                                                  |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | WO 2012/176604 A1 (ナミックス株式会社) 27.12.2012 (2012-12-27)<br>[0016], [0025]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 1-4                                                                  |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&amp;" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      | * 引用文献のカテゴリー | "T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | "A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの | "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 | "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 | "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 | "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） | "&" 同一パテントファミリー文献 | "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 |  |
| * 引用文献のカテゴリー                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | "T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| "A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | "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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| "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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | "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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| "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）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | "&" 同一パテントファミリー文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| "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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 国際調査を完了した日<br>03.03.2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 国際調査報告の発送日<br>17.03.2020                                             |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>井原 純 4X 1780<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3435 |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |

| C. 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                |                |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A               | DUDNY, N.J. et al., THIN-FILM RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES WITH AMORPHOUS $\text{Li}_x\text{Mn}_{204}$ CATHODES, PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON THIN FILM SOLID IONIC DEVICES AND MATERIALS, 1996, Volume 95-22, pp.201-214<br>INTRODUCTION | 1-4            |
|                 |                                                                                                                                                                                                                                                |                |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/048927

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献           |                 |    | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-----------------------|-----------------|----|-----|
| JP   | 2018-116892 | A  | 26.07.2018 | WO                    | 2018/135154     | A1 |     |
|      |             |    |            | CN                    | 110168795       | A  |     |
| JP   | 7-142053    | A  | 02.06.1995 | (ファミリーなし)             |                 |    |     |
| JP   | 2010-182448 | A  | 19.08.2010 | US                    | 2011/0281167    | A1 |     |
|      |             |    |            | [0125], [0130]        |                 |    |     |
|      |             |    |            | WO                    | 2010/090126     | A1 |     |
|      |             |    |            | EP                    | 2395591         | A1 |     |
|      |             |    |            | CN                    | 102301520       | A  |     |
|      |             |    |            | KR                    | 10-2011-0126599 | A  |     |
| WO   | 2012/176604 | A1 | 27.12.2012 | JP                    | 2013-4421       | A  |     |
|      |             |    |            | US                    | 2014/0220393    | A1 |     |
|      |             |    |            | [0088], [0111]-[0116] |                 |    |     |
|      |             |    |            | CN                    | 103636050       | A  |     |
|      |             |    |            | KR                    | 10-2014-0053106 | A  |     |
|      |             |    |            | TW                    | 201306353       | A  |     |