

(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10月4日(04.10.2018)



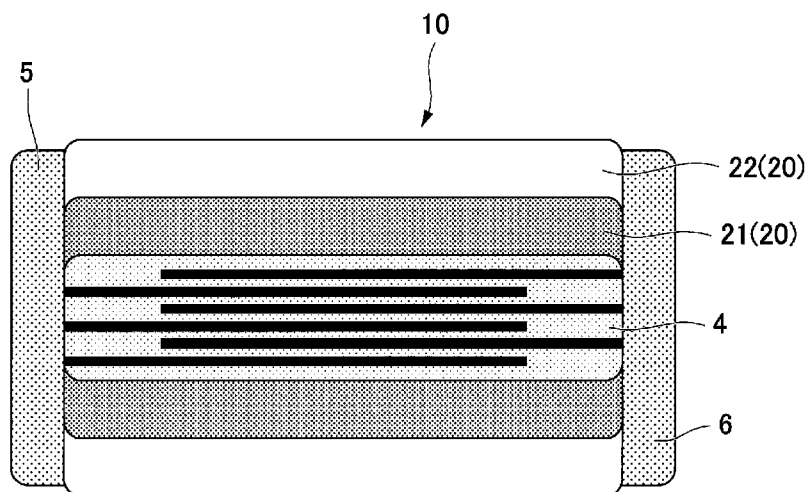
(10) 国際公開番号

WO 2018/181545 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/02 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 2/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/012921
- (22) 国際出願日: 2018年3月28日(28.03.2018)
- (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 2017-064399 2017年3月29日(29.03.2017) JP
- (71) 出願人: T D K株式会社(TDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目
9番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高畑 広彰 (TAKAHATA Hiroaki);
〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9番1号
T D K株式会社内 Tokyo (JP). 小宅 久司
(OYAKE Hisaji); 〒1080023 東京都港区芝浦三
丁目9番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).
室井 雅之(MUROI Masayuki); 〒1080023 東京
都港区芝浦三丁目9番1号 T D K株式会
社内 Tokyo (JP). 上野 哲也(UENO Tetsuya);
〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9番1号
T D K株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.);
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁
目9番2号 Tokyo (JP).

(54) Title: ALL-SOLID-STATE LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体リチウムイオン二次電池



(57) Abstract: This all-solid-state lithium ion secondary battery is provided with: a laminate which comprises a positive electrode layer, a negative electrode layer and a solid electrolyte that is sandwiched between the positive electrode layer and the negative electrode layer; and a moisture-proofing layer which is arranged to be in contact with the laminate. The moisture-proofing layer is composed of a first glass layer that is arranged to be in contact with the laminate and a second glass layer that is arranged on the first glass layer; and the melting point of the first glass layer is lower than the melting point of the second glass layer.

(57) 要約: この全固体リチウムイオン二次電池は、正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層とに挟まれた固体電解質とを有する積層体と、前記積層体に接して設けられた防湿層とを備え、前記防湿層が、前記積層体に接して設けられた第一ガラス層と、前記第一ガラス層上に設けられた第二ガラス層とからなり、前記第一ガラス層の融点が前記第二ガラス層の融点よりも低い。



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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：全固体リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体リチウムイオン二次電池に関する。

本願は、2017年3月29日に、日本に出願された特願2017-64399号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、電池の電解質として、難燃性のポリマー電解質やイオン液体を用いることが検討されている。しかし、どちらの電解質も有機物の液体を含むことから、これを用いた電池における液漏れおよび液の枯渇の不安は拭い切れない。

一方、電解質としてセラミックスを用いる全固体リチウムイオン二次電池は、本質的に不燃であり、安全性が高い。このため、全固体リチウムイオン二次電池は、近年注目されている。

[0003] 全固体リチウムイオン二次電池では、活物質として、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_2 、 LiFePO_4 、 LiNiO_2 等が用いられている。これらの活物質は、水分と反応しやすい。このため、従来の全固体リチウムイオン二次電池では、活物質と空気中の水分とが反応して活物質が劣化し、電池容量の低下をまねくことがあった。

[0004] 従来、活物質の劣化を防止する方法として、全固体リチウムイオン二次電池への水分の侵入を防止する技術がある。

例えば、特許文献1には、薄膜固体二次電池の表面を水分防止膜で被覆することが記載されている。また、特許文献1には、水分防止膜として、酸化珪素(SiO_2)や窒化珪素(SiN_x)を使用することが開示されている。

また、特許文献2には、全固体リチウムイオン二次電池を樹脂で被覆することが記載されている。また、特許文献2には、全固体リチウムイオン二次電池を、ガラス層で密閉化することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2008-226728号公報

特許文献2：日本国特許第5165843号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来の技術では、全固体リチウムイオン二次電池への水分の侵入を十分に防止できなかった。このため、全固体リチウムイオン二次電池への水分の侵入に起因する電池容量の低下を、より効果的に防止することが要求されていた。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、水分の侵入に起因する電池容量の低下が生じにくく、優れた信頼性を有する全固体リチウムイオン二次電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意検討を重ねた。

その結果、正極層と負極層と固体電解質とを有する積層体に接して、低融点のガラス材料で第一ガラス層を設け、その後、第一ガラス層上に第一ガラス層よりも高融点のガラス材料で第二ガラス層を設ければよいことを見出した。そして、第一ガラス層と第二ガラス層の2層からなる防湿層を設けることにより、水分の侵入に起因する電池容量の低下を防止できることを確認し、本発明を想到した。

すなわち、本発明は、以下の発明に関わる。

[0009] 本発明の一態様にかかる全固体リチウムイオン二次電池は、正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層とに挟まれた固体電解質とを有する積層体と、前記積層体に接して設けられた防湿層とを備え、前記防湿層が、前記積層体に接して設けられた第一ガラス層と、前記第一ガラス層上に設けられた第二ガラス層とからなり、前記第一ガラス層の融点が前記第二ガラス層の融

点よりも低い。

[0010] 上記態様にかかる全固体リチウムイオン二次電池において、前記第一ガラス層の融点が465～565℃であってもよい。

[0011] 上記態様にかかる全固体リチウムイオン二次電池において、前記第二ガラス層の融点が550～730℃であってもよい。

[0012] 上記態様にかかる全固体リチウムイオン二次電池において、前記第一ガラス層に含まれる成分のうち最も多く含まれる成分が、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、 B_2O_3 よりなる群から選択される1種であってもよい。

[0013] 上記態様にかかる全固体リチウムイオン二次電池において、前記第一ガラス層に含まれる成分のうち最も多く含まれる成分が、 Bi_2O_3 であってもよい。

[0014] 上記態様にかかる全固体リチウムイオン二次電池において、前記第一ガラス層が Bi_2O_3 を30～70重量%含有してもよい。

[0015] 上記態様にかかる全固体リチウムイオン二次電池において、前記第二ガラス層に含まれる成分のうち最も多く含まれる成分が、 SiO_2 であってもよい。

[0016] 上記態様にかかる全固体リチウムイオン二次電池において、前記第二ガラス層が SiO_2 を20～70重量%含有してもよい。

[0017] 上記態様にかかる全固体リチウムイオン二次電池において、前記正極層と、前記負極層と、前記正極層と前記負極層とに挟まれた前記固体電解質とが、相対密度80%以上であってもよい。

発明の効果

[0018] 本発明の一態様に係る全固体リチウムイオン二次電池は、水分の侵入に起因する電池容量の低下が生じにくく、優れた信頼性を有する。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]第1実施形態にかかる全固体リチウムイオン二次電池の拡大断面模式図である。

[図2]図1の一部を拡大して示した拡大断面模式図である。

[図3]実施例1の全固体電池の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明者は、鋭意検討した結果、以下に示す知見を得た。

すなわち、正極層と負極層と固体電解質とを有する積層体の表面に、高い防湿性を有するガラス層を形成するために、高融点のガラス材料を用いてガラス層を形成した。この場合、ガラス層と積層体との密着性が十分に得られず、積層体への水分の侵入を十分に防止できなかった。

[0021] そこで、積層体の表面に、低融点のガラス材料を含むスラリーを塗布し、熱処理することによりガラス材料を溶融させて固着させる方法を用いてガラス層を形成した。この場合、ガラス層を形成する際に積層体表面の凹凸に入り込んだ溶融したガラス材料が、硬化後に積層体に対してくさびのように働き（アンカー効果）、ガラス層と積層体との良好な密着性が得られた。しかし、ガラス層自体の防湿性が不十分であるため、積層体への水分の侵入を十分に防止できなかった。

[0022] そこで、本発明者は、ガラス材料の融点に着目してガラス層を2層構造とし、積層体に接する第一ガラス層を、積層体との密着性を重視して低融点のガラス材料で形成した。そして、第一ガラス層の外側に、製造時のインターミキシングによって第一ガラス層と良好な密着性が得られ、かつ高い防湿性の得られる高融点のガラス材料からなる第二ガラス層を形成した。その結果、積層体への水分の侵入を防止する高い効果が得られることを見出し、本発明を想到した。

[0023] 以下、本発明について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合がある。したがって、図面に記載の各構成要素の寸法比率などは、実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0024] 図1は、第1実施形態にかかる全固体リチウムイオン二次電池の拡大断面模式図である。図1に示す全固体リチウムイオン二次電池（以下、「全固体電池」と略記する場合がある。）10は、積層体4と、第1外部端子5と、第2外部端子6と、防湿層20とを備えている。

[0025] （積層体）

図2は、図1の一部を拡大して示した拡大断面模式図である。図2に示すように、積層体4は、1層以上の第1電極層1と、1層以上の第2電極層2と、第1電極層1と第2電極層2とに挟まれた固体電解質3とを有する。

各第1電極層1は、それぞれ第1外部端子5に接続されている。また、各第2電極層2は、それぞれ第2外部端子6に接続されている。

[0026] 第1電極層1と、第2電極層2は、いずれか一方が正極層として機能し、他方が負極層として機能する。電極層の正負は、外部端子にいずれの極性を繋ぐかによって変化する。以下、理解を容易にするために、第1電極層1を正極層1とし、第2電極層2を負極層2とする。

[0027] 図2に示すように、正極層1と負極層2は、固体電解質3を介して交互に積層されている。正極層1と負極層2の間で固体電解質3を介したリチウムイオンの授受により、全固体電池10の充放電が行われる。

[0028] 「正極層および負極層」

正極層1は、正極集電体層1Aと、正極活物質を含む正極活物質層1Bとを有する。負極層2は、負極集電体層2Aと、負極活物質を含む負極活物質層2Bとを有する。

[0029] 正極集電体層1A及び負極集電体層2Aは、導電率が高いことが好ましい。そのため、正極集電体層1A及び負極集電体層2Aには、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、ニッケル等を用いることが好ましい。これらの物質の中でも、銅は正極活物質、負極活物質及び固体電解質と反応しにくい。そのため、正極集電体層1A及び負極集電体層2Aに銅を用いると、全固体電池10の内部抵抗を低減できる。なお、正極集電体層1Aと負極集電体層2Aを構成する物質は、同一でもよいし、異なってもよ

い。

[0030] 正極集電体層 1 A 及び負極集電体層 2 A は、それぞれ正極活物質及び負極活物質を含んでもよい。各集電体層 1 A、2 A に含まれる活物質の含有比は、集電体として機能する限り特に限定はされない。各集電体層 1 A、2 A 中の活物質の含有比は、例えば、体積比率で 10～30% であることが好ましい。

[0031] 正極集電体層 1 A が正極活物質を含むことにより、正極集電体層 1 A と正極活物質層 1 B との密着性が向上する。また、負極集電体層 2 A が負極活物質を含むことにより、負極集電体層 2 A と負極活物質層 2 B との密着性が向上する。

[0032] 正極活物質層 1 B は、正極集電体層 1 A の片面又は両面に形成される。例えば、正極層 1 と負極層 2 のうち、積層体 4 の積層方向の最上層に正極層 1 が形成されている場合、最上層に位置する正極層 1 の上には対向する負極層 2 が無い。そのため、最上層に位置する正極層 1 において正極活物質層 1 B は、積層方向下側の片面のみにあればよい。

負極活物質層 2 B も正極活物質層 1 B と同様に、負極集電体層 2 A の片面又は両面に形成される。正極層 1 と負極層 2 のうち、積層体 4 の積層方向の最下層に負極層 2 が形成されている場合、最下層に位置する負極層 2 において負極活物質層 2 B は、積層方向上側の片面のみにあればよい。

[0033] 正極活物質層 1 B は、電子を授受する正極活物質を含み、導電助剤および／または結着剤等を含んでもよい。負極活物質層 2 B は、電子を授受する負極活物質を含み、導電助剤および／または結着剤等を含んでもよい。正極活物質及び負極活物質は、リチウムイオンを効率的に挿入、脱離できることが好ましい。

[0034] 正極活物質及び負極活物質には、例えば、遷移金属酸化物、遷移金属複合酸化物を用いることが好ましい。具体的には、リチウムマンガン複合酸化物 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MO}_2$ ($0.8 \leq x \leq 1$ 、 $M = \text{Co}$ 、 Ni)、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、リチウム

マンガンスピネル (LiMn_2O_4)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物 (LiV_2O_5)、オリビン型 LiMbPO_4 (ただし、Mb は、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zr より選ばれる 1 種類以上の元素)、リン酸バナジウムリチウム ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 又は LiVOPO_4)、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiMcO}_2$ ($\text{Mc}=\text{Mn}$ 、Co、Ni) で表される Li 過剰系固溶体、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{Li}_s\text{Ni}_t\text{Co}_u\text{Al}_v\text{O}_2$ ($0.9 < s < 1.3$ 、 $0.9 < t+u+v < 1.1$) で表される複合金属酸化物等を用いることができる。

[0035] 負極活物質及び正極活物質は、後述する固体電解質 3 に合わせて、選択してもよい。例えば、固体電解質 3 に $\text{Li}_{1+n}\text{Al}_n\text{Ti}_{2-n}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq n \leq 0.6$) を用いる場合は、正極活物質及び負極活物質に LiVOPO_4 及び $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のうち一方又は両方を用いることが好ましい。正極活物質層 1 B 及び負極活物質層 2 B と固体電解質 3 との界面における接合が、強固なものになる。

[0036] 正極活物質層 1 B 又は負極活物質層 2 B を構成する活物質には明確な区別がない。2 種類の化合物の電位を比較して、より貴な電位を示す化合物を正極活物質として用い、より卑な電位を示す化合物を負極活物質として用いることができる。

[0037] 「固体電解質」

固体電解質 3 は、リン酸塩系固体電解質であることが好ましい。固体電解質 3 としては、電子の伝導性が小さく、リチウムイオンの伝導性が高い材料を用いることが好ましい。

具体的には例えば、 $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ などのペロブスカイト型化合物や、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ などのリシコン型化合物、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ などのガーネット型化合物、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ や $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ などのナシコン型化合物、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ や Li_3PS_4 などのチオリシコン型化合物、 $\text{Li}_2\text{S--P}_2\text{S}_5$ や

$\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ などのガラス化合物、 Li_3PO_4 や $\text{Li}_{3.5}\text{SiO}_{5.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ や $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ などのリン酸化合物、よりなる群から選択される少なくとも1種であることが望ましい。

[0038] (防湿層)

全固体電池10は、積層体4に接して設けられ、積層体4への水分の侵入を防止する防湿層20を有する。防湿層20は、図1に示すように、積層体4の表面のうち、第1外部端子5及び第2外部端子6に覆われていない領域全てを覆うように設けられている。なお、第1外部端子5及び第2外部端子6に覆われていない積層体4の表面のうちの一部に、防湿層20が設けられていない領域があってもよい。また、防湿層20は、第1外部端子5及び第2外部端子6と外部との電氣的な接続を妨げない範囲で、第1外部端子5及び第2外部端子6の外面を覆うように設けられていてもよい。

[0039] 防湿層20は、図1に示すように、第一ガラス層21と第二ガラス層22とからなる。第一ガラス層21は、積層体4に接して設けられている。第二ガラス層22は、第一ガラス層21上に設けられている。第一ガラス層21と第二ガラス層22との界面には、第二ガラス層22の製造時におけるインターミキシングによって、第一ガラス層21の組成と第二ガラス層22の組成との中間組成を有するインターミキシング層が形成されていることが好ましい。

[0040] 第一ガラス層21の積層体4側の面は、積層体4表面の凹凸に沿う形状を有している。言い換えると、第一ガラス層21の一部が、積層体4表面の凹凸に入り込んでいる。

第一ガラス層21の融点は、第二ガラス層22の融点の融点よりも低い。第一ガラス層21を形成している低融点のガラス材料は、第二ガラス層22を形成している高融点のガラス材料と比較して、積層体4表面に塗布した後、溶融させることにより、積層体4表面の凹凸に入り込みやすい。第一ガラス層21の形成時に積層体4表面の凹凸に入り込んだ溶融したガラス材料は、硬化後に積層体4に対してくさびのように働く。このため、第一ガラス層

21は、積層体4との密着性に優れる（第一ガラス層21のアンカー効果）。

[0041] 第一ガラス層21の融点は465～565℃であることが好ましく、540～565℃であることがより好ましい。第一ガラス層21の融点が465℃以上であると、より防湿機能の良好な第一ガラス層21となる。また、第一ガラス層21の融点が565℃以下であると、溶融させることにより高い流動性が得られる。その結果、積層体4表面に第一ガラス層21となるガラス材料を含むスラリーを塗布した後、熱処理することによりガラス材料を溶融させて固着させる方法を用いて、容易に積層体4の凹凸に沿う形状を有する密着性の良好な第一ガラス層21が得られる。

[0042] 第一ガラス層21の材料としては、Bi系ガラスが挙げられる。Bi系ガラスは、積層体4との密着性に優れる材料であるため、第一ガラス層21の材料として好ましい。

Bi系ガラスとしては、第一ガラス層21に含まれる成分のうち最も多く含まれる成分（以下、「主成分」という場合がある。）が Bi_2O_3 であって、 Bi_2O_3 の他に、 ZnO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 MgO 、 SrO 、 SO_3 、 P_2O_5 、 K_2O 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 TiO_2 、 CuO 、 SnO_2 、 V_2O_5 よりなる群から選択される1種以上を含むものが挙げられる。

[0043] 第一ガラス層21は、主成分が、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、 B_2O_3 よりなる群から選択される1種であることが好ましく、特に、主成分が、 Bi_2O_3 であることが好ましい。第一ガラス層21が Bi_2O_3 を含む場合、 Bi_2O_3 を30～70重量%含有することが好ましい。このような第一ガラス層21は、より密着性の良好な第一ガラス層21が得られやすい。

[0044] 第二ガラス層22の融点は550～730℃であることが好ましく、550～610℃であることがより好ましい。第二ガラス層22の融点が550℃以上であると、より防湿機能の良好な第二ガラス層22となる。第二ガラス層22の融点が730℃以下であると、第一ガラス層21の表面に第二ガ

ラス層 22 となるガラス材料を含むスラリーを塗布した後、熱処理することによりガラス材料を溶融させて固着させる方法により、第二ガラス層 22 を容易に形成できる。

[0045] 第二ガラス層 22 の材料としては、シリカ系ガラスが挙げられる。シリカ系ガラスは、第一ガラス層 21 の材料として好ましい B i 系ガラスとの密着性が良好であり、かつ、防湿機能および物理的強度の良好な材料であるため、第二ガラス層 22 の材料として好ましい。

シリカ系ガラスとしては、第二ガラス層 22 に含まれる成分のうち最も多く含まれる成分が S i O₂ であって、S i O₂ の他に、B i₂O₃、Z n O、B₂O₃、A l₂O₃、B a O、C a O、M g O、S r O、S O₃、C l、P₂O₅、K₂O、Z r O₂、N a₂O、Y₂O₃、P b O、L i₂O よりなる群から選択される 1 種以上を含むものが挙げられる。

[0046] 第二ガラス層 22 は、主成分が、S i O₂ であることが好ましい。第二ガラス層 22 が S i O₂ を含む場合、S i O₂ を 20～70 重量%含有することが好ましい。このような第二ガラス層 22 は、より防湿機能および物理的強度の良好な第二ガラス層 22 が得られやすい。

[0047] (端子)

第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 は、外部と電氣的に接続されている。第 1 外部端子 5 は、図 1 に示すように、積層体 4 の側面（正極層 1 および負極層 2 の端面の露出面）に接して形成されている。第 2 外部端子 6 は、積層体 4 における第 1 外部端子 5 の形成されている側面とは別の側面に接して形成されている。

第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 には、導電率が大きい材料を用いることが好ましい。例えば、銀、金、プラチナ、アルミニウム、銅、スズ、ニッケル、ガリウム、インジウム、およびこれらの合金などを用いることができる。第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 は、単層でもよいし、複数層でもよい。

[0048] (全固体電池の製造方法)

(積層体の形成)

積層体 4 を形成する方法としては、同時焼成法を用いてもよいし、逐次焼成法を用いてもよい。

同時焼成法は、各層を形成する材料を積層した後、一括焼成により積層体を作製する方法である。逐次焼成法は、各層を順に作製する方法であり、各層を作製する毎に焼成工程を行う方法である。同時焼成法を用いた方が、逐次焼成法を用いる場合と比較して、少ない作業工程で積層体 4 を形成できる。また、同時焼成法を用いた方が、逐次焼成法を用いる場合と比較して、得られる積層体 4 が緻密になる。以下、同時焼成法を用いて積層体 4 を製造する場合を例に挙げて説明する。

[0049] 同時焼成法は、積層体 4 を構成する各材料のペーストを作成する工程と、ペーストを塗布乾燥してグリーンシートを作製する工程と、グリーンシートを積層して積層シートとし、これを同時焼成する工程とを有する。

まず、積層体 4 を構成する正極集電体層 1 A、正極活物質層 1 B、固体電解質 3、負極活物質層 2 B、及び負極集電体層 2 A の各材料をペースト化する。

[0050] 各材料をペースト化する方法は、特に限定されない。例えば、ビヒクルに各材料の粉末を混合してペーストが得られる。ここで、ビヒクルとは、液相における媒質の総称である。ビヒクルには、溶媒、バインダーが含まれる。

かかる方法により、正極集電体層 1 A 用のペースト、正極活物質層 1 B 用のペースト、固体電解質 3 用のペースト、負極活物質層 2 B 用のペースト、及び負極集電体層 2 A 用のペーストを作製する。

[0051] 次に、グリーンシートを作成する。グリーンシートは、作製したペーストをそれぞれ P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルムなどの基材上に塗布し、必要に応じて乾燥させた後、基材を剥離して得られる。ペーストの塗布方法は、特に限定されない。例えば、スクリーン印刷、塗布、転写、ドクターブレード等の公知の方法を採用できる。

次に、作製したそれぞれのグリーンシートを、所望の順序、積層数で積み

重ね、積層シートとする。グリーンシートを積層する際には、必要に応じアライメント、切断等を行う。

[0052] 積層シートは、以下に説明する正極活物質層ユニット及び負極活物質層ユニットを作製し、これを積層する方法を用いて作製してもよい。

まず、PETフィルムなどの基材上に、固体電解質3用ペーストをドクターブレード法により塗布し、乾燥してシート状の固体電解質層3を形成する。次に、固体電解質3上に、スクリーン印刷により正極活物質層1B用ペーストを印刷して乾燥し、正極活物質層1Bを形成する。次いで、正極活物質層1B上に、スクリーン印刷により正極集電体層1A用ペーストを印刷して乾燥し、正極集電体層1Aを形成する。さらに、正極集電体層1A上に、スクリーン印刷により正極活物質層1B用ペーストを印刷して乾燥し、正極活物質層1Bを形成する。

[0053] その後、PETフィルムを剥離することで正極活物質層ユニットが得られる。正極活物質層ユニットは、固体電解質層3／正極活物質層1B／正極集電体層1A／正極活物質層1Bがこの順で積層された積層シートである。

同様の手順にて負極活物質層ユニットを作製する。負極活物質層ユニットは、固体電解質層3／負極活物質層2B／負極集電体層2A／負極活物質層2Bがこの順に積層された積層シートである。

[0054] 次に、一枚の正極活物質層ユニットと一枚の負極活物質層ユニット一枚とを積層する。この際、正極活物質層ユニットの固体電解質層3と負極活物質層ユニットの負極活物質層2B、もしくは正極活物質層ユニットの正極活物質層1Bと負極活物質層ユニットの固体電解質層3とが接するように積層する。これによって、正極活物質層1B／正極集電体層1A／正極活物質層1B／固体電解質層3／負極活物質層2B／負極集電体層2A／負極活物質層2B／固体電解質層3がこの順で積層された積層シートが得られる。

[0055] なお、正極活物質層ユニットと負極活物質層ユニットとを積層する際には、正極活物質層ユニットの正極集電体層1Aが一の端面にのみ延出し、負極活物質層ユニットの負極集電体層2Aが他の面にのみ延出するように、各ユ

ニットをずらして積み重ねる。その後、ユニットを積み重ねた積層体の固体電解質層 3 が表面に存在しない側の面に、所定厚みの固体電解質層 3 用シートをさらに積み重ね、積層シートとする。

[0056] 次に、作製した積層シートを一括して圧着する。圧着は、加熱しながら行うことが好ましい。圧着時の加熱温度は、例えば、40～95℃とする。

次に、圧着した積層シートを、一括して同時焼成し、焼結体からなる積層体 4 とする。積層シートの焼成は、例えば、窒素雰囲気下で 600℃～1000℃に加熱することにより行う。焼成時間は、例えば、0.1～3時間とする。

[0057] 得られた焼結体（積層体 4）は、アルミナなどの研磨材とともに円筒型の容器に入れて、バレル研磨してもよい。これにより積層体 4 の角の面取りをすることができる。そのほかの方法として、積層体 4 をサンドブラストにて研磨しても良い。この方法では特定の部分のみを削ることができるため好ましい。

[0058] 前記焼結体（積層体 4）において、正極層と、負極層と、正極層と負極層とに挟まれた固体電解質の相対密度が 80%以上であってもよい。相対密度が高い方が結晶内の可動イオンの拡散パスがつながりやすくなり、イオン伝導性が向上する。

以上の工程により、積層体 4 が得られる。

[0059] （防湿層の形成）

次に、第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 の形成される領域を除く積層体 4 の表面を覆うように、防湿層 20 を形成する。まず、焼結体 4 の表面のうち、防湿層 20 を形成しない被形成面（図 1 に示す例では、第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 の形成される領域）に、例えばテープなどを用いてマスキングを施す。

[0060] 次に、第一ガラス層 21 となるガラス材料を含むスラリーを、焼結体 4 の表面に塗布する。第一ガラス層 21 となるガラス材料を含むスラリーとしては、例えば、水中に、第一ガラス層 21 となるガラス材料を分散させたもの

を用いることができる。第一ガラス層 2 1 となるガラス材料を含むスラリーには、必要に応じてバインダーなどが含まれていてもよい。第一ガラス層 2 1 となるガラス材料を含むスラリーは、例えば、スプレーコート法、ディッピング法など公知の方法で塗布することができ、スプレーコート法を用いることが好ましい。

[0061] 次に、第二ガラス層 2 2 となるガラス材料を含むスラリーを、第一ガラス層 2 1 となるガラス材料を含むスラリーを塗布してなる塗膜上に塗布する。第二ガラス層 2 2 となるガラス材料を含むスラリーとしては、例えば、水中に、第二ガラス層 2 2 となるガラス材料を分散させたものを用いることができる。第二ガラス層 2 2 となるガラス材料を含むスラリーには、必要に応じてバインダーなどが含まれていてもよい。第二ガラス層 2 2 となるガラス材料を含むスラリーの塗布方法としては、第一ガラス層 2 1 となるガラス材料を含むスラリーと同様の方法などを用いることができる。

[0062] 第二ガラス層 2 2 となるガラス材料を含むスラリーを塗布してなる塗膜を形成した後、例えば、窒素雰囲気下で 500℃～800℃に加熱する熱処理を行って、第一ガラス層 2 1 となるガラス材料および第二ガラス層 2 2 となるガラス材料を溶融させる。このことにより、第一ガラス層 2 1 のガラス材料が積層体 4 表面の凹凸に入り込む。その結果、積層体 4 と第一ガラス層 2 1 との良好な密着性が得られる。また、上記の熱処理を行うことによって、第一ガラス層 2 1 のガラス材料と第二ガラス層 2 2 のガラス材料とのインターミキシングが生じる。その結果、第一ガラス層 2 1 と第二ガラス層 2 2 との良好な密着力が得られる。

その後、冷却して第一ガラス層 2 1 および第二ガラス層 2 2 となるガラス材料を硬化させて固着させる。以上の工程により、第一ガラス層 2 1 と第二ガラス層 2 2 とからなる防湿層 2 0 が得られる。

[0063] (端子の形成)

次に、積層体 4 の表面のうち、防湿層 2 0 の形成されていない、正極集電体層 1 A および負極集電体層 2 A が露出された側面に、第 1 外部端子 5 と第

2 外部端子 6 を形成する。第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 は、正極集電体層 1 A および負極集電体層 2 A に、それぞれ電氣的に接触するように形成する。

第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 は、公知の方法により形成できる。具体的には例えば、スパッタ法、スプレーコート法、ディッピング法などを用いることができる。第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 は、積層体 4 の表面のうち正極集電体層 1 A および負極集電体層 2 A が露出されている所定の部分にのみ形成する。このため、第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 を形成する際には、積層体 4 の表面のうち第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 を形成しない領域を、例えばテープなどを用いてマスキングを施してから形成する。

[0064] このようにして得られた本実施形態の全固体電池 10 は、積層体 4 に接して設けられた防湿層 20 を備えているので、水分の侵入に起因する電池容量の低下が生じにくく、優れた信頼性を有する。

[0065] 以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

実施例

[0066] (実施例 1 ～ 13、比較例 3)

固体電解質層 3 / 正極活物質層 1 B / 正極集電体層 1 A / 正極活物質層 1 B / 固体電解質層 3 / 負極活物質層 2 B / 負極集電体層 2 A / 負極活物質層 2 B / 固体電解質層 3 がこの順で積層されている積層体 4 を同時焼成法により作製した。各層の構成は以下とした。

正極集電体層 1 A 及び負極集電体層 2 A : $\text{Cu} + \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

正極活物質層 1 B 及び負極活物質層 2 B : $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

固体電解質 3 : $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$

同時焼成時の温度は 800℃とし、焼成時間は、1 時間とした。

[0067] 次に、第一ガラス層 2 1 となる表 1 に示す成分のガラス材料を水中に分散させたスラリーを作製し、スプレーコート法を用いて第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 の形成される領域を除く積層体 4 の表面を覆うように塗布した。次に、第二ガラス層 2 2 となる表 2 に示す成分のガラス材料を水中に分散させたスラリーを作製し、スプレーコート法を用いて第一ガラス層 2 1 上に塗布した。

その後、窒素雰囲気下で 650℃（実施例 9 は 680℃、実施例 13 は 750℃）で 30 分間熱処理を行い、第一ガラス層 2 1 となるガラス材料および第二ガラス層 2 2 となるガラス材料を溶融させた。その後、冷却して硬化させて第一ガラス層 2 1 及び第二ガラス層 2 2 を形成した。

以上の工程により、第一ガラス層 2 1 と第二ガラス層 2 2 とからなる防湿層 2 0 を形成した。

次に、積層体 4 の表面のうち、防湿層 2 0 の形成されていない、正極集電体層 1 A および負極集電体層 2 A が露出された対向する側面に、それぞれ InGa のペーストを塗布し、第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 を形成し、全固体電池 1 0 を得た。

[0068]

[表1]

第一ガラス層														
成分(重量%)														
	Bi ₂ O ₃	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	ZrO ₂	Li ₂ O	TiO ₂
実施例1	45.4	27.0	21.0	3.3	2.7				0.1					0.1
実施例2						10.0				30.0				0.5
実施例3		10.2	47.2	19.3	9.6	1.9	0.7	0.4	0.0		9.9	0.0	0.8	
実施例4	32.5	22.0	14.0	9.5		22.0								
実施例5	67.0	22.5	10.0	0.5										
実施例6	25.0	22.5	10.0	22.5		10.0								
実施例7	80.0	1.0	15.0	2.0	1.0									
実施例8	実施例1と同じ													
実施例9	実施例1と同じ													
実施例10	実施例1と同じ													
実施例11	実施例1と同じ													
実施例12	実施例1と同じ													
実施例13	実施例1と同じ													
比較例1	実施例1と同じ													
比較例2	-													
比較例3				50.0		35.0	15.0							

[0069]

[表2]

[illegible]

[0070] (比較例 1)

第二ガラス層となるガラス材料を含むスラリーを塗布しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして全固体電池を作製した。

[0071] (比較例 2)

第一ガラス層となるガラス材料を含むスラリーを塗布しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして全固体電池を作製した。

[0072] 実施例 1 ～ 13 および比較例 1 ～ 3 の全固体電池について、以下に示す方法により、信頼性試験を行った。その結果を表 3 に示す。

また、表 3 に第一ガラス層および第二ガラス層の融点を合わせて示す。

なお、表 3 に示す「主成分」とは、ガラス層に含まれる成分のうち最も多く含まれる成分を意味する。

[0073] 「信頼性試験」

実施例 1 ～ 13 および比較例 1 ～ 3 の全固体電池を充放電試験機にセットし、 $100\mu\text{A}$ の電流で電圧 1.8V まで充電した後、 $100\mu\text{A}$ の電流で 0V まで放電して初期の放電容量を測定した。再度、 1.8V まで充電した全固体電池を初期放電容量の 50% を放電させた。

次に、PCT 試験（プレッシャークッカー試験：TABAI ESPEC コーポレーション製 TPC-411）機を温度 120°C 、湿度 $100\% \text{RH}$ の条件で稼動した。全固体電池を PCT 試験機内に放置し、12 時間、24 時間、48 時間、96 時間、120 時間、150 時間、200 時間、経過後、全固体電池を取り出し、室温で 8 時間以上放置したのち、初期の放電容量を測定したのと同様にして、耐湿試験後の放電容量を測定した。

信頼性試験投入前の全固体電池の放電容量を 100% とし、信頼性試験投入後の全固体電池の放電容量が 80% 超の容量を保持できる時間を測定した。

[0074]

[表3]

	第一ガラス層			第二ガラス層			信頼性試験結果 80%超の容量を 保持できた時間 (時間)
	主成分	主成分重量部 割合(wt%)	融点(°C)	主成分	主成分重量部 割合(wt%)	融点(°C)	
実施例1	Bi ₂ O ₃	45.4	543	SiO ₂	50	610	>200
実施例2	V ₂ O ₅	60	467	SiO ₂	50	610	150
実施例3	B ₂ O ₃	47.2	584	SiO ₂	50	610	150
実施例4	Bi ₂ O ₃	32.5	565	SiO ₂	50	610	>200
実施例5	Bi ₂ O ₃	67	517	SiO ₂	50	610	>200
実施例6	Bi ₂ O ₃	25	565	SiO ₂	50	610	150
実施例7	Bi ₂ O ₃	80	526	SiO ₂	50	610	150
実施例8	Bi ₂ O ₃	45.4	543	ZnO	52.9	595	150
実施例9	Bi ₂ O ₃	45.4	543	B ₂ O ₃	45.4	650	120
実施例10	Bi ₂ O ₃	45.4	543	SiO ₂	25	552	>200
実施例11	Bi ₂ O ₃	45.4	543	SiO ₂	70	610	>200
実施例12	Bi ₂ O ₃	45.4	543	SiO ₂	17.5	585	150
実施例13	Bi ₂ O ₃	45.4	543	SiO ₂	81	730	150
比較例1	Bi ₂ O ₃	45.4	543	—	—	—	48
比較例2	—	—	—	SiO ₂	50	610	12
比較例3	SiO ₂	50	610	Bi ₂ O ₃	45.4	543	12

[0075] 表3に示すように、実施例1～13の全固体電池は、第二ガラス層を形成

しなかった比較例 1、第一ガラス層を形成しなかった比較例 2、第一ガラス層の融点が第二ガラス層の融点よりも高い比較例 3 の全固体電池と比較して、信頼性試験の結果が良好であった。

[0076] 「顕微鏡観察結果」

実施例 1 の全固体電池について走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて断面を撮影した。その結果を図 3 に示す。図 3 において、符号 2 1 は防湿層 2 0 の第一ガラス層、符号 2 2 は第二ガラス層、符号 3 は積層体 4 の表面に配置された固体電解質である。

図 3 に示すように、実施例 1 の全固体電池では、第一ガラス層 2 1 の一部が、積層体 4 表面の凹凸に沿って、積層体 4 表面の凹凸に入り込んでいた。

符号の説明

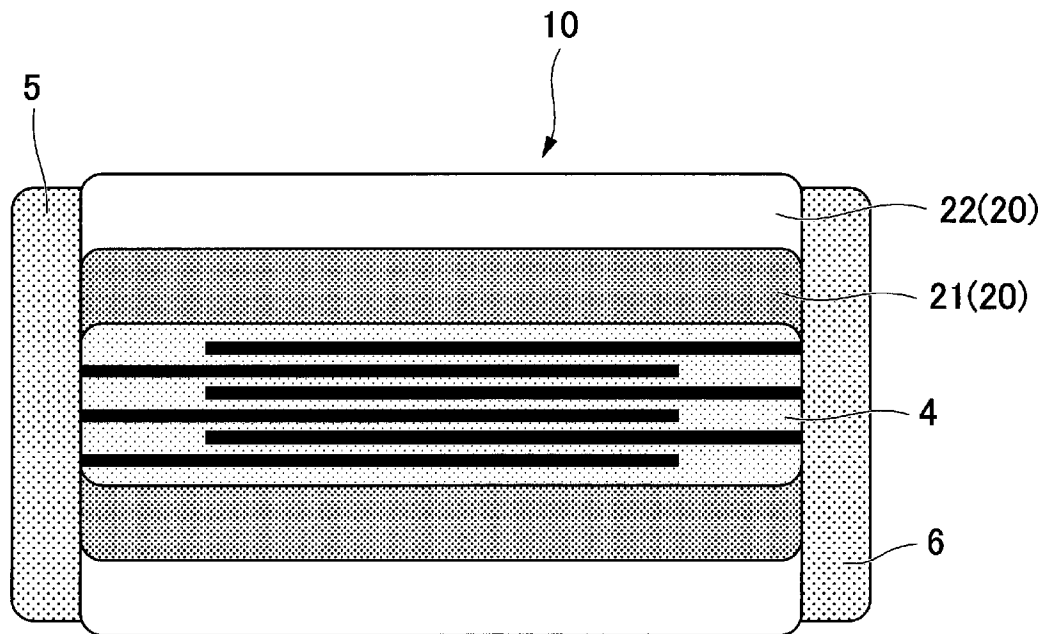
[0077] 1 …正極層、1 A …正極集電体層、1 B …正極活物質層、2 …負極層、2 A …負極集電体層、2 B …負極活物質層、3 …固体電解質、4 …積層体、5 …第 1 外部端子、6 …第 2 外部端子、1 0 …全固体リチウムイオン二次電池（全固体電池）、2 0 …防湿層、2 1 …第一ガラス層、2 2 …第二ガラス層。

請求の範囲

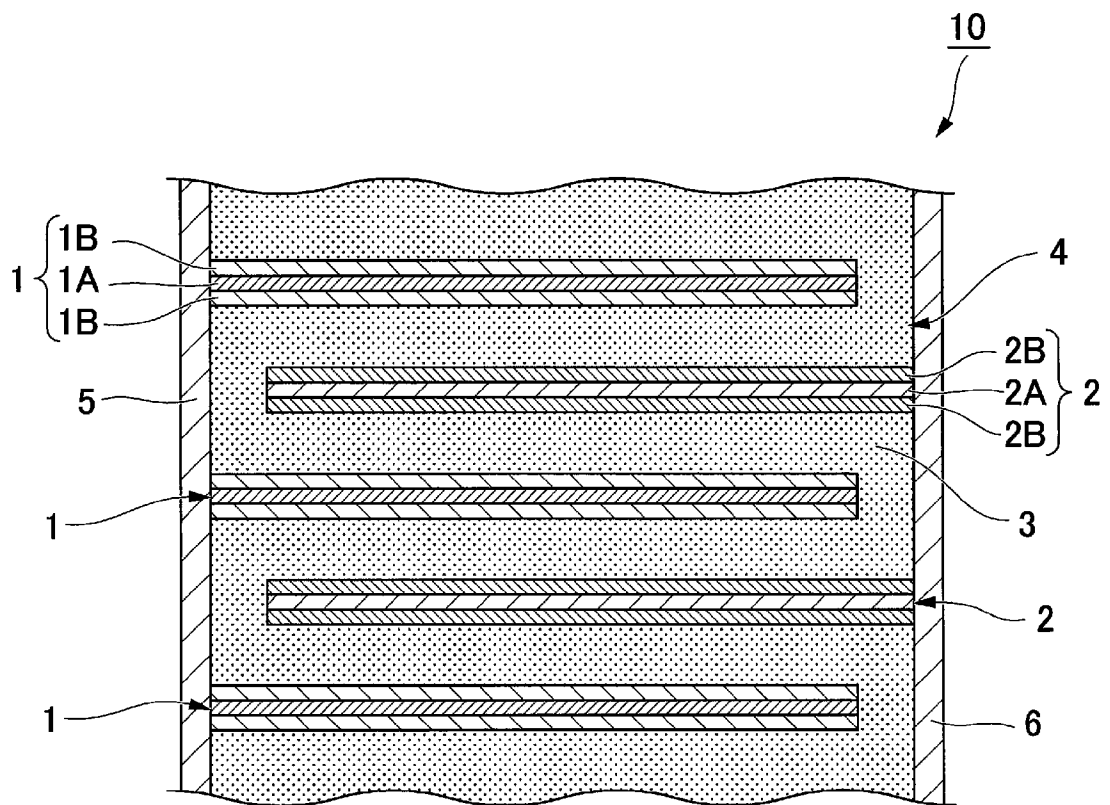
- [請求項1] 正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層とに挟まれた固体電解質とを有する積層体と、
前記積層体に接して設けられた防湿層とを備え、
前記防湿層が、前記積層体に接して設けられた第一ガラス層と、前記第一ガラス層上に設けられた第二ガラス層とからなり、前記第一ガラス層の融点が前記第二ガラス層の融点よりも低いことを特徴とする全固体リチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記第一ガラス層の融点が $465 \sim 565^{\circ}\text{C}$ である請求項1に記載の全固体リチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記第二ガラス層の融点が $550 \sim 730^{\circ}\text{C}$ である請求項1に記載の全固体リチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 前記第一ガラス層に含まれる成分のうち最も多く含まれる成分が、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、 B_2O_3 よりなる群から選択される1種である請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 前記第一ガラス層に含まれる成分のうち最も多く含まれる成分が、 Bi_2O_3 である請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 前記第一ガラス層が Bi_2O_3 を $30 \sim 70$ 重量%含有する請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池。
- [請求項7] 前記第二ガラス層に含まれる成分のうち最も多く含まれる成分が、 SiO_2 である請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池。
- [請求項8] 前記第二ガラス層が SiO_2 を $20 \sim 70$ 重量%含有する請求項1～請求項7のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池。
- [請求項9] 前記正極層と、前記負極層と、前記正極層と前記負極層とに挟まれ

た前記固体電解質とが、相対密度 80%以上であることを特徴とする請求項 1～請求項 8 のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

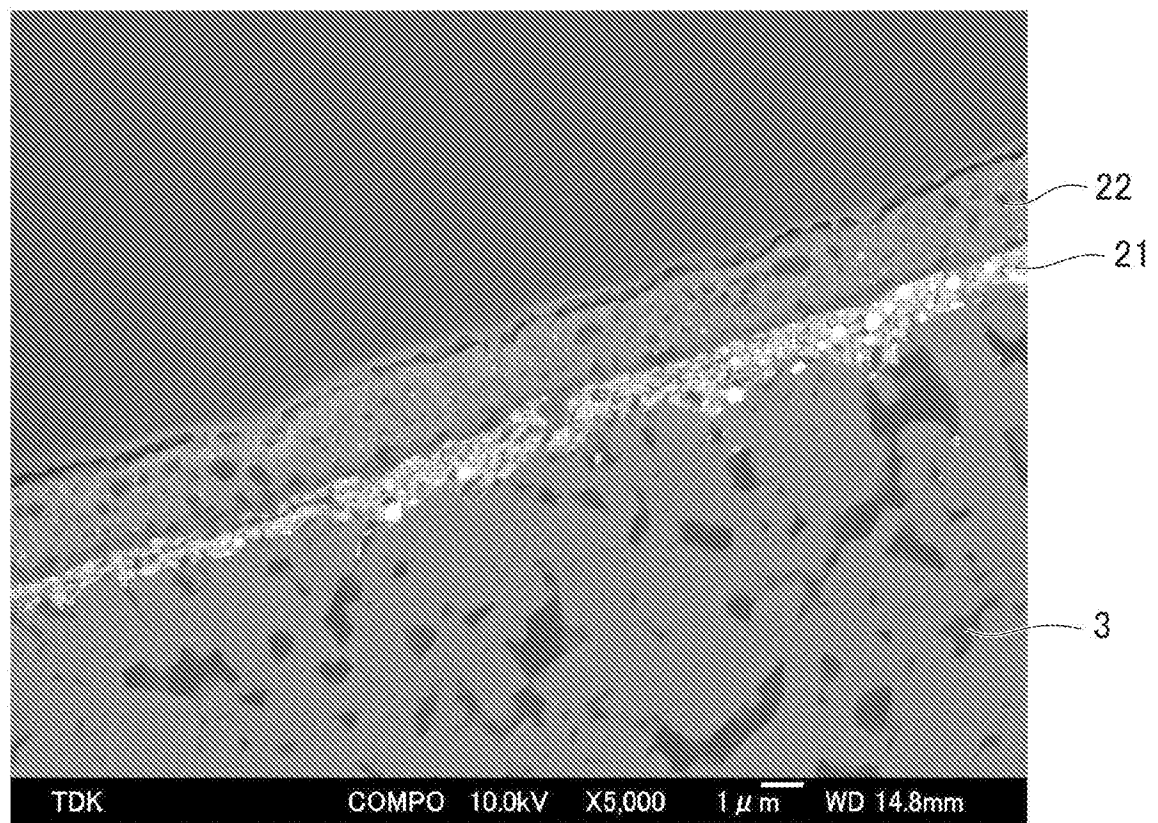
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0585(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/08(2006.01)i,
H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M10/0585, H01M2/02, H01M2/08, 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2015/197597 A2 (SCHOTT AG) 30 December 2015, claims, page 20, line 12 to page 23, line 5, page 27, line 24 to page 42, line 13, page 45, line 29 to page 48, line 14, etc., fig. 2 & JP 2017-521827 A, claims, paragraphs [0052]-[0058], [0077]-[0116], [0127]-[0131], fig. 2 & US 2017/0104188 A1, claims, paragraphs [0057]-[0062], [0083]-[0123], [0137]-[0141], fig. 2 & CN 106463658 A	1, 3, 7, 8 2, 4-6, 9
Y	WO 2016/152565 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 29 September 2016, paragraphs [0043]-[0048] & US 2017/0373300 A1, paragraphs [0061]-[0066]	2, 4-6, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
13 June 2018 (13.06.2018)

Date of mailing of the international search report
26 June 2018 (26.06.2018)

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/JP2018/012921

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-79702 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 23 April 2015, claims 1-6, paragraph [0012] (Family: none)	9
Y	JP 2015-164116 A (JSR CORPORATION) 10 September 2015, claim 1, paragraph [0044] (Family: none)	9
Y	JP 2014-102911 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 05 June 2014, paragraph [0005] (Family: none)	9
A	JP 2012-179763 A (NITTO DENKO CORP.) 20 September 2012 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0585(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/08(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0562(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. H01M10/0585, H01M2/02, H01M2/08, 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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

Japio-GPG/FX

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 Y	W0 2015/197597 A2 (SCHOTT AG) 2015. 12. 30, 特許請求の 範囲、第 20 頁第 12 行-第 23 頁第 5 行, 第 27 頁第 24 行-第 42 頁第 13 行, 第 45 頁第 29 行-第 48 頁第 14 行等、図 2 & JP 2017-521827 A, 特許請求の範囲、段落 0052-0058, 0077-0116, 0127-0131、図 2 & US 2017/0104188 A1, 特許請求の範囲、[0057]-[0062], [0083]-[0123], [0137]-[0141]、図 2 & CN 106463658 A	1, 3, 7, 8 2, 4-6, 9
Y	W0 2016/152565 A1 (日本碍子株式会社) 2016. 09. 29, 段落 0043-0048 & US 2017/0373300 A1, [0061]-[0066]	2, 4-6, 9

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

13. 06. 2018

国際調査報告の発送日

26. 06. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

4 X

1148

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-79702 A (日本特殊陶業株式会社) 2015. 04. 23, 請求項 1-6、 段落 0012 (ファミリーなし)	9
Y	JP 2015-164116 A (J S R株式会社) 2015. 09. 10, 請求項 1、段落 0044 (ファミリーなし)	9
Y	JP 2014-102911 A (トヨタ自動車株式会社) 2014. 06. 05, 段落 0005 (ファミリーなし)	9
A	JP 2012-179763 A (日東電工株式会社) 2012. 09. 20, (ファミリーな し)	1-9