

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



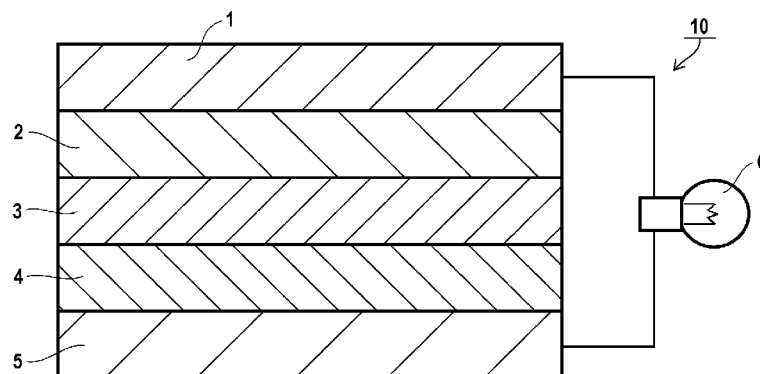
(10) 国際公開番号

WO 2015/147280 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059678
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015)
- (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 2014-070093 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014) JP
特願 2015-030377 2015 年 2 月 19 日(19.02.2015) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 目黒 克彦(MEGURO, Katsuhiko); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 望月 宏顕(MOCHIZUKI, Hiroaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 牧野 雅臣(MAKINO, Masaomi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 三村 智則(MIMURA, Tomonori); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ALL-SOLID-STATE SECONDARY CELL, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE SHEET FOR CELL, AND METHOD FOR MANUFACTURING ALL-SOLID-STATE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 全固体二次電池、電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法



(57) Abstract: An all-solid-state secondary cell having a positive electrode active material layer, a negative electrode active material layer, and an inorganic solid-state electrolyte layer interposed between layers, wherein the inorganic solid electrolyte layer contains an ion-conductive inorganic solid electrolyte, and the interface between the positive electrode active material layer and the inorganic solid electrolyte layer and/or the interface between the negative electrode active material layer and the inorganic solid electrolyte layer has a maximum height roughness (Rz) of 1.5-5 μm .

(57) 要約: 正極活物質層と負極活物質層とこれらの両層の間に介在する無機固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、上記無機固体電解質層がイオン伝導性の無機固体電解質を含み、上記正極活物質層と無機固体電解質層の界面または負極活物質層と無機固体電解質層の界面の少なくとも一方の最大高さ粗さ R z が 1.5 μm ~ 5 μm である全固体二次電池。

WO 2015/147280 A1

明 細 書

発明の名称：

全固体二次電池、電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、全固体二次電池、電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、汎用されているリチウムイオン電池には、電解液が用いられているものが多い。この電解液を固体電解質に置き換え、構成材料を全て固体にする試みが進められている。なかでも、無機の固体電解質を利用する技術の利点として挙げられるのが使用時の信頼性および安定性である。リチウムイオン二次電池に用いられる電解液には、その媒体として、カーボネート系溶媒など、可燃性の材料が適用されている。様々な対策が採られているものの、過充電時などに備えたさらなる対応が望まれる。その抜本的な解決手段として、電解質を不燃性のものとしうる無機化合物からなる全固体二次電池は位置づけられる。また、高分子電解質に比し、無機固体電解質は高いイオン伝導性を示すのも利点である。

全固体二次電池のさらなる利点としては、電極のスタックによる高エネルギー密度化に適していることが挙げられる。具体的には、電極と電解質を直接並べて直列化した構造を持つ電池にすることができる。このとき、電池セルを封止する金属パッケージ、電池セルをつなぐ銅線やバスバーを省略することができるので、電池のエネルギー密度が大幅に高められる。また、高電位化が可能な正極材料との相性の良さなども利点として挙げられる。

[0003] 上記のような各利点から、次世代のリチウムイオン二次電池として、その開発は精力的に進められている（非特許文献1）。全固体二次電池の中で、特に無機固体電解質層は、液体式の電池や高分子型の電池にはない部材であ

り、その開発に期待が高まっている。この固体電解質層は、通常、そこに適用される電解質材料がバインダーなどとともに加熱・加圧されることにより成形される。これにより、固体電解質層間の接合状態を、点接触から面接触へ代え、粒界抵抗を減少させ、インピーダンスを下げることができる。

[0004] 具体的な製造手順についてみると、従来の全固体二次電池は、粉あるいは塊状の活物質、導電助剤、バインダー、その他の添加剤を必要に応じて混合した後、プレス（加圧成形）することで製造される（特許文献1）。しかしこの方法では生産性が非常に低い。そのため、下記特許文献2～4に開示されたウェット・オン・ドライ方式の加工手順が提案されている。その手順は以下のとおりである。上記の粉末混合物に、さらに有機溶剤を加えて、正極活物質層用または負極活物質層用のスラリーを作成する。これらを、それぞれ別の集電体上に塗布、乾燥して電極シートを形成する。次いで、乾燥・硬化した正極活物質層あるいは負極活物質層の上に、無機固体電解質層用のスラリーを塗布し、乾燥して無機固体電解質層を形成する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-123954号公報

特許文献2：特開2007-227362号公報

特許文献3：国際公開第2011/105574号パンフレット

特許文献4：特開2012-243476号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：NEDO技術開発機構，燃料電池・水素技術開発部，蓄電技術開発室「NEDO二次電池技術開発ロードマップ2013」（2013年8月）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者の確認によると、上記のウェット・オン・ドライ方式では、活物

質層や無機固体電解質層にピンホールなどの欠陥が生じることがあり、電池の短絡の原因になる可能性があることが分かってきた。また、各層が平滑化してイオン伝導性の向上の妨げになったり、充電・放電時の体積変化で界面剥離が生じたりすることがあった。

[0008] そこで本発明は、全固体二次電池の製造技術の開発を通じ、良好なイオン伝導性を示し、活物質層と無機固体電解質層との耐剥離性が効果的に改善された全固体二次電池、電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、全固体二次電池の製造に関し、さまざまな製造上の改良を検討し、実験確認を通じてその影響を解析した。その結果、活物質層と固体電解質層とを塗布法で形成するにあたり、ペーストを用いて先に形成した層が湿潤状態であるうちに次の層を塗布することにより、性能品質の向上を図ることができることを見出した。具体的には、硬化したのちの各層の界面に適度な凹凸を付与することができる。これにより、物理アンカー効果を発現させ界面抵抗の低下に寄与し、イオン伝導度を高めることができる。また、ピンホールの発生に対する改善効果も発現され、製造品質を向上させることができる。本発明は、上記の知見に基づいて完成された。

[0010] 〔１〕正極活物質層と負極活物質層と上記両層の間に介在する無機固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、

上記無機固体電解質層がイオン伝導性の無機固体電解質を含み、

上記正極活物質層と無機固体電解質層の界面または負極活物質層と無機固体電解質層の界面の少なくとも一方の最大高さ粗さ R_z が $1.5\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ である全固体二次電池。

最大高さ粗さは、JIS B0601-2013で規定される粗さ曲線の最大高さ粗さ R_z を意味する。

〔２〕上記正極活物質層、無機固体電解質層、および負極活物質層のいずれの層においても、ピンホールの数が 1mm^2 当たり 16 個以下に規制された〔

１）に記載の全固体二次電池。

〔３〕上記正極活物質層または負極活物質層がスラリーの塗布により形成され、上記正極活物質層または負極活物質層が湿潤状態であるうちに、上記無機固体電解質層を形成するためのスラリーを塗布して上記無機固体電解質層を形成した〔１〕または〔２〕に記載の全固体二次電池。

〔４〕上記正極活物質層および負極活物質層の厚さが $1\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下である〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

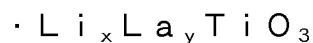
〔５〕上記無機固体電解質層の厚さが $1\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下である〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

〔６〕上記正極活物質層と無機固体電解質層の界面または負極活物質層と無機固体電解質層界面の少なくとも一方の最大高さ粗さ R_z が $3\ \mu\text{m}$ 以下である〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

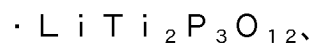
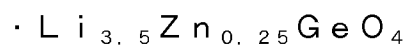
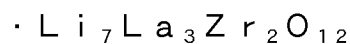
〔７〕上記無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

〔８〕上記無機固体電解質が酸化物系無機固体電解質である〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

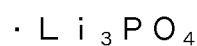
〔９〕上記無機固体電解質が下記式の化合物から選ばれる〔８〕に記載の全固体二次電池。



$$x = 0.3 \sim 0.7, y = 0.3 \sim 0.7$$



$$0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$$



Dは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、
Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、及びAu
から選ばれた少なくとも1種

・LiAON

Aは、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれた
少なくとも1種

〔10〕上記正極活物質層、負極活物質層、および無機固体電解質層の少なくとも1層がバインダーを含有する〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

〔11〕正極活物質層または負極活物質層の上側に無機固体電解質層を塗布法により形成する製造方法であって、

集電体上に正極活物質層または負極活物質層を形成するためのスラリーを塗布する工程、得られた正極活物質層または負極活物質層が湿潤状態であるうちに、無機固体電解質層を形成するためのスラリーを塗布する工程を有する電池用電極シートの製造方法。

〔12〕上記正極活物質層または負極活物質層のスラリーの塗布と、無機固体電解質層のスラリーの塗布とを同時または逐次に行う〔11〕に記載の電池用電極シートの製造方法。

〔13〕〔11〕または〔12〕に記載の電池用電極シートの製造方法を介して、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

[0011] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

発明の効果

[0012] 本発明の全固体二次電池は良好なイオン伝導性を示し、活物質層と無機固体電解質層との耐剥離性に優れる。また、本発明の電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法によれば、上記の優れた性能を発揮する全固体二次電池を好適に製造することができる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記

の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体リチウムイオン二次電池を模式化して示す断面図である。

[図2]図2は、本発明の好ましい実施形態に係る製造過程を模式的に示す工程説明図である。

[図3]図3は、本発明の別の好ましい実施形態に係る製造過程を模式的に示す工程説明図である。

[図4]図4は、粗さ曲線における各パラメータの測定方法を説明するために模式的に示したサンプルの断面図である。

[図5]図5は、粗さ曲線における各パラメータの定義について説明するグラフである。

[図6]図6は、ピンホールの測定例を示す顕微鏡写真（左）とその画像処理像（右）である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の全固体二次電池は、無機固体電解質層と活物質層との界面に、特定の凹凸を有する。以下、その好ましい実施形態について説明するが、まずその好ましい応用形態である全固体二次電池の例について説明する。

[0015] 図1は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池（リチウムイオン二次電池）を模式化して示す断面図である。本実施形態の全固体二次電池10は、負極側からみて、負極集電体1、負極活物質層2、無機固体電解質層3、正極活物質層4、正極集電体5を、その順で有する。各層はそれぞれ接触しており、積層した構造をとっている。このような構造を採用することで、充電時には、負極側に電子（ e^- ）が供給され、そこにリチウムイオン（ Li^+ ）が蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたりチウムイオン（ Li^+ ）が正極側に戻され、作動部位6に電子が供給される。図示した例では、作動部位6に電球を採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。本発明において固体電解質組成物は、上記負極活物質層、正極活

物質層、無機固体電解質層の構成材料として用いることが好ましく、中でも、無機固体電解質層および正極活物質層、負極活物質層のすべての構成材料として、用いることが好ましい。なお、正極活物質層と負極活物質層とを総称して、活物質層ということがある。

[0016] 正極活物質層4、負極活物質層3の厚さは、目的とする電池容量に応じて定めることができる。一般的な素子の寸法を考慮すると、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。上限としては、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $600\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $400\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

一方、無機固体電解質層3は正負極の短絡を防止しつつ、できる限り薄いことが望ましい。さらに、本発明の効果が顕著に発現することが好ましく、具体的には、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。上限としては、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $600\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $400\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

図1では、上記のとおり、集電体、活物質層、および固体電解質層からなる積層体を「全固体二次電池」と称しているが、製品化する際には、この積層体を二次電池用電極シートとして、筐体（ケース）に収納して全固体二次電池（例えばコイン電池、ラミネート電池など）としてもよい。

[0017] 本発明においては、正極活物質層と無機固体電解質層の界面または負極活物質層と無機固体電解質層界面の少なくとも一方の最大高さ粗さ R_z が $1.5\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ である。これは、両層の界面がそれなりの粗さをもって凹凸を有していることを意味している。すなわち、上記最大高さ粗さ R_z の範囲を上記下限値以上とすることにより、層界面が3次元的な粗さを持つことで、活物質に充放電に伴う体積変化が生じても活物質と無機固体電解質界面で

の剥離が起きにくくなるいわゆるアンカー効果が発現し、同時に、活物質と無機固体電解質の接触面積が増加し、結果としてイオン伝導度が良化する。上記の作用に関する観点から、最大高さ粗さ R_z の下限値は $2\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2.3\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限値は、さらに $4\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

本発明において特に断らない限り、最大高さ粗さ R_z とは、JIS B0601-2013で規定される粗さ曲線における R_z （最大高さ粗さ）を意味するものとする。JIS B0601-2013の R_z の定義では、図5に記す通り、基準長さにおける粗さ曲線の最大山高さ R_p と最大谷深さ R_v の和（ $R_z = R_p + R_v$ ）を言う。本発明における基準長さは、特に断らない限り、 $200\ \mu\text{m}$ である。層界面の粗さ曲線およびその R_z （最大高さ粗さ）は、図4のように、層と垂直方向の断面をSEMにより観察することで測定することができる。

上記最大高さ粗さ R_z を特定の範囲とするためには、例えば、後記同時重層塗布法やウエット・オン・ウエット法を採用することが挙げられる。このように、下地となる層に湿潤状態が保たれている状態で、上層のペーストを付与することで、下地層が適度に流動して、好適な粗さのある界面を実現することができる。ただし、本発明において、その製造方法がこれらに限定して解釈されるものではない。例えば、粉体積層膜や乾燥硬化膜であっても、その表面を押圧により平坦化した後に、ブラッシングするなどして粗面加工することが挙げられる。あるいは、粒径の大きな無機固体電解質粒子あるいは活物質粒子を適用することにより、乾燥や押圧した表面に所定の凹凸が残るような設定としてもよい。

上記の最大高さ粗さ R_z を調節するためには、粒子の乾燥過程での流動等を考慮し、固体電解質層と活物質層に含有させる固体電解質粒子および活物質粒子の大きさを変化させる、それらの粒子の量を調節する、固体電解質層および活物質層を形成する組成物（ペースト）の湿潤性や粘性を調節することなどが挙げられる。

[0018] 上記層界面の粗さ曲線においてその凹凸の密度は特に制限されないが、本発明の効果が好適に発現する観点から、比較的密に存在していることが好ましい。粗さ曲線要素の平均長さ $R S m$ で表すと、 $0.01 \mu m$ 以上であることが好ましく、 $0.03 \mu m$ 以上であることがより好ましく、 $0.05 \mu m$ 以上であることが特に好ましい。上限としては、 $90 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $60 \mu m$ 以下であることがより好ましく、 $50 \mu m$ 以下であることが特に好ましい。

なお、粗さ曲線要素の平均長さ $R S m$ は特に断らない限り、図4のように、層と垂直方向の断面をSEMにより観察することで測定することができる。その基準長さは、最大粗さ高さの測定と同様に、 $200 \mu m$ とする。

[0019] 本発明においては、上記正極活物質層、無機固体電解質層、および負極活物質層のいずれの層においても、ピンホールが $1 mm^2$ 当たり16個以下に規制されていることが好ましい。このピンホールは、通常、下地となる層が乾燥固化し凹凸を有しているときに、その上にペーストを塗布しこれを乾燥することで生じる。特に、下地の層に凸部（孔状の部分）があると、そこにペーストが乗らず、ピンホールになることがある。

本発明においては、重層塗布やウェット・オン・ウェット法を採用することにより、このピンホールを抑制ないし防止することができる。ピンホールは、この部分で電氣的に不均一な状態を生じたり、剥離の起点や短絡の原因となったりすることがあるため、ないことが好ましい。かかる観点から、本発明においてピンホールは $1 mm^2$ 当たり8個以下が好ましく、4個以下が特に好ましく、0個であることが特に好ましい。

[0020] <塗工方法>

上記のとおり、本発明においては、各層の形成にその原料となるペーストを利用して、重層塗布方式またはウェット・オン・ウェット方式を採用することが好ましい。本方式において具体的には、正極活物質層または負極活物質層がスラリーの塗布により形成され、上記正極活物質層または負極活物質層が湿潤状態であるうちに、無機固体電解質層を形成するためのスラリーを

塗布する。ここで湿潤状態とは、固形分濃度が75質量%以下である状態と定義することができる。その固形分濃度は、70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることが特に好ましい。

この具体的な方法は特に限定されないが、たとえば図2および図3に示した装置および工程が挙げられる。

[0021] 図2に示したノズル（同時重層装置）20は下層用塗布液2Aを供給する孔と、上層用塗布液2Bを供給する孔とが設けられている。この孔は、紙面の奥行き方向に延びるようにされ、半円柱状の空間を形成している。この一端は解放された状態にされ、支持体21の方向に上記塗布液が付与される構造とされている。この解放された部分も紙面の奥行き方向に延び、スリット上の形態で空間を形成している。

上記の各孔に供給された塗布液はスリット状の空間を伝って、支持体（金属箔）21の表面へと供給される。このとき、若干手前にある下層用塗布液2Aが先に支持体21に到達し、下層22を形成する。その直後に付与された上層用塗布液2Bは上記下層の上面に付与され、上層23を形成する。このようにして、支持体上に下層と上層とが付与された3層構造が実現される。

ここで本発明においては、図示していないが、3つの塗布液を付与するノズルを適用することが好ましい。すなわち、図2の例において、さらに先方にもうひとつの孔とスリットとが設けられた構造のノズルであり、これにより、支持体上に下層・中層・上層の3層を形成することができる。必要により、上層の上側に支持体（金属箔）を配設して、全固体二次電池の構造を得ることができる。本発明においては、この下層を正極活物質層とし、中層を無機固体電解質層とし、上層を負極活物質層とする例を挙げることができる。これにより、下層である正極活物質層の湿潤性および中層である無機固体電解質層の湿潤性が維持された状態で、上層の負極活物質層のペースト（塗布液）を付与することができる。その結果、上述したようなピンホールを抑

制効果や、イオン伝導性、結着性の良化効果を期待することができる。

本実施形態における好ましい工程条件について述べると、支持体の搬送速度は、塗布機の搬送系の能力および精度から $2 \sim 500 \text{ m/min}$ が好ましく、 $10 \sim 400 \text{ m/min}$ がより好ましく、 $30 \sim 360 \text{ m/min}$ が特に好ましい。

塗布液の供給速度は、塗布幅、塗布速度、狙いの乾燥後膜厚および塗布液の固形分で設定するが送液ポンプの能力などから、 $1 \sim 10000 \text{ ml/min}$ が好ましく、 $2 \sim 8000 \text{ ml/min}$ がより好ましく、 $3 \sim 6000 \text{ ml/min}$ がさらに好ましく、 $4 \sim 4000 \text{ ml/min}$ が特に好ましい。

液粘度は、送液系の能力および塗布後のレベリング性および乾燥後塗布厚の観点から、 $1 \sim 100000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましく、 $2 \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がより好ましく、 $5 \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がさらに好ましく、 $10 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が特に好ましい。

また、各層を形成する塗布液の粘度は大きく異なると界面の粗さが大きくなるため、各層を形成する塗布液の粘度の差は $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましく、 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下がさらに好ましく、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下に収めることが特に好ましい。

[0022] 図3では3つの別のノズル30A, 30B, 30Cを利用する例を示している。原理的には図2の装置と同様であるが、支持体31の上に、下層用塗布液3Aを付与し、これが下層32をなす。そのあと、下層の湿潤性が保たれている状態で、若干の間隔を置いて、中層用塗布液3Bを付与し、これが中層33をなす。さらにその後、上層用塗布液3Cを塗布し、これが上層34をなす。このようにして、下層の正極活物質層、中層の無機固体電解質層、上層の負極活物質層を有する積層構造が実現される。この上層の上側に支持体（電極体）を配設して、全固体二次電池の構造を得ることができる。

支持体の搬送速度や各塗布液の供給速度などの各工程条件の好ましい範囲は、図2の装置における条件と同じである。

[0023] 上記の各実施形態においては、各塗布液（ペースト）が逐次に付与されていくとき、各塗布液の付与間隔は、先に付与した層の湿潤性が維持されていれば特に限定されないが、2秒以内が好ましく、0.5秒以内がより好ましく、0.2秒以内が特に好ましい。

[0024] 上述した、同時重層塗布やウエット・オン・ウエット方式の製造方法あるいはその製造装置、好ましい塗布液の物性等については、例えば、特開平5-62167、特開平5-62177、特許第3181031、特開平4-325917、特開平4-271016、特開平3-8471、特開平2-105331、特開2010-113819を参照することができる。

[0025] <固体電解質組成物>

（無機固体電解質）

無機固体電解質とは、無機の固体電解質のことである。本明細書において、固体電解質というときには、その内部においてイオンを移動させることができる固体状の電解質のことを意味する。この観点から、後記電解質塩（支持電解質）との区別を考慮し、無機固体電解質を、イオン伝導性無機固体電解質と呼ぶことがある。無機固体電解質のイオン伝導度は特に限定されないが、リチウムイオンにおいて、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることがさらに好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上とすることが特に好ましい。上限は特にないが、 1 S/cm 以下が实际的である。イオン伝導度の測定方法は、特に断らない限り、後記実施例で測定した条件によるものとする。

[0026] 無機固体電解質は、高分子化合物や錯塩などの有機物を電解質としては含まないことから、有機固体電解質（PEOなどに代表される高分子電解質、LiTFSIなどに代表される有機電解質塩）とは明確に区別される。また、無機固体電解質は定常状態で非解離性の固体であるため、液中でも、カチオンおよびアニオンに解離または遊離しない。この点で、電解液やポリマー中でカチオンおよびアニオンが解離または遊離する無機電解質塩（LiPF₆。

、 LiBF_4 、 LiFSI 、 LiCl など）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第一族または第二族に属する金属のイオン（好ましくはリチウムイオン）の伝導性を有する一方で、電子伝導性は有さないものが一般的である。

[0027] 本発明においては、電解質層ないし活物質層に周期律表第一族または第二族に属する金属のイオン（好ましくはリチウムイオン）伝導性の無機固体電解質を含有させる。上記無機固体電解質は、この種の製品に適用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。無機固体電解質は（i）硫化物系無機固体電解質と（ii）酸化物系無機固体電解質が代表例として挙げられる。

[0028] （i）硫化物系無機固体電解質

硫化物系無機固体電解質は、硫黄（S）を含有し、かつ、周期律表第一族または第二族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。例えば下記式（1）で示される組成を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質が挙げられる。



（式中、Mは、B、Zn、Si、Cu、Ga及びGeから選択される元素を示す。a～dは各元素の組成比を示し、a：b：c：dはそれぞれ1～12：0～1：1：2～9を満たす。）

[0029] 式（1）において、Li、M、P及びSの組成比は、好ましくはbが0であり、より好ましくはb=0で且つa、c及びdの比（a：c：d）がa：c：d=1～9：1：3～7であり、さらに好ましくはb=0で且つa：c：d=1.5～4：1：3.25～4.5である。各元素の組成比は、下記するように、硫化物系無機固体電解質を製造する際の原料化合物の配合量を調整することにより制御できる。

[0030] 硫化物系無機固体電解質は、非結晶（ガラス）であっても結晶化（ガラス

セラミックス化) していてもよく、一部のみが結晶化していてもよい。

[0031] $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスおよび $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスセラミックスにおける、 Li_2S と P_2S_5 との比率は、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比で、好ましくは65:35~85:15、より好ましくは68:32~75:25である。 Li_2S と P_2S_5 との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度を高いものとすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上とすることができる。

[0032] 具体的な化合物例としては、例えば Li_2S と、第13族~第15族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなるものを挙げることができる。具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが挙げられる。その中でも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ からなる結晶質およびまたは非晶質の原料組成物が高いリチウムイオン伝導性を有するので好ましい。このような原料組成物を用いて硫化物固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げることができる。非晶質化法としては、例えば、メカニカルミリング法および熔融急冷法を挙げることができ、中でもメカニカルミリング法が好ましい。常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図ることができるからである。

[0033] 硫化物系無機固体電解質は、例えば、T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, K. Kawamoto, Journal of Power Source

es, 233, (2013), pp231-235およびA. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp872-873の非特許文献等を参考にして合成することができる。

[0034] (ii) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系固体電解質は、酸素(O)を含有し、かつ、周期律表第一族または第二族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。

[0035] 具体的な化合物例としては、例えば $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ [$x=0.3\sim0.7$, $y=0.3\sim0.7$] (LLT)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)、LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 、NASICON (Sodium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (ただし、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$)、ガーネット型結晶構造を有する上記 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。またLi、P及びOを含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム(Li_3PO_4)、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したLiPON、LiPOD (Dは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、Au等から選ばれた少なくとも1種)等が挙げられる。また、LiAON (Aは、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれた少なくとも1種)等も好ましく用いることができる。

その中でも、 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (ただし、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$)は、高いリチウムイオン伝導性を有し、化学的に安定して取り扱いが容易であり好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0036] リチウムイオン伝導性の酸化物系無機固体電解質としてのイオン伝導度は、 $1\times 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $1\times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上

であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが特に好ましい。

[0037] 本発明においては、なかでも酸化物系の無機固体電解質を用いることが好ましい。酸化物系の無機固体電解質は総じてより硬度が高いため、全固体二次電池において界面抵抗の上昇を生じやすく、本発明を適用することにより、その対応として効果がより顕著になる。とくに、酸化物系の無機固体電解質は硬く成形性が劣る方向にあり、塗布後の活物質層と無機固体電解質層界面の粗さが成形後も残りやすい。そのため、塗布の段階で製造制御された本発明ないしその好ましい実施形態の適用が効果的である。

上記無機固体電解質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせてもよい。

[0038] 無機固体電解質の平均粒径は特に限定されないが、活物質層／無機固体電解質層の界面粗さへの影響を考慮して選定することが好ましい。具体的には、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。上限としては、 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。無機固体電解質の平均粒径は特に断らない限り、後記実施例で測定した条件によるものとする。

[0039] 無機固体電解質の固体電解質組成物中での濃度は、電池性能と界面抵抗の低減・維持効果の両立を考慮したとき、固形成分100質量%において、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、99.9質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下であることが特に好ましい。ただし、後記正極活物質または負極活物質とともに用いるときには、その総和が上記の濃度範囲であることが好ましい。

[0040] (バインダー)

本発明の固体電解質組成物には、バインダーを用いることができる。これにより、上記の無機固体電解質粒子を結着して、一層良好なイオン伝導性を実現することができる。バインダーの種類は特に限定されないが、スチレン-アクリル系の共重合体（例えば特開2013-008611号公報、国際公開第2011/105574号パンフレット参照）、水素化ブタジエン共重合体（例えば特開平11-086899号公報、国際公開第2013/001623号パンフレット等参照）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等のポリオレフィン系のポリマー（例えば特開2012-99315号公報参照）、ポリオキシエチレン鎖を有する化合物（特開2013-008611号公報）、ノルボルネン系ポリマー（特開2011-233422号公報）などを利用することができる。

[0041] バインダーを構成する高分子化合物の重量平均分子量は5,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがより好ましく、30,000以上であることが特に好ましい。上限としては、1,000,000以下であることが好ましく、400,000以下であることがより好ましい。分子量の測定方法は、特に断らない限り、後記実施例で測定した条件によるものとする。

[0042] バインダーポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は100℃以下であることが結着性向上の上で好ましく、30℃以下がより好ましく、0℃以下が特に好ましい。下限は、製造適正や性能の安定性の点から-100℃以上が好ましく、-80℃以上がより好ましい。

バインダーポリマーは結晶性でも非晶性であってもよい。結晶性の場合、融点は200℃以下であることが好ましく、190℃以下がより好ましく、180℃以下が特に好ましい。下限は特にないが、120℃以上が好ましく、140℃以上がより好ましい。

[0043] なお、作成された全固体二次電池からの測定は、例えば、電池を分解し電極を水に入れてその材料を分散させた後、ろ過を行い、残った固体を収集し後述する T_g の測定法でガラス転移温度を測定することにより行うことがで

きる。

[0044] バインダーポリマー粒子は平均粒子径は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。上限としては、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

粒子径分布の標準偏差は 0.05 以上であることが好ましく、 0.1 以上であることがより好ましく、 0.15 以上であることが特に好ましい。上限としては、 1 以下であることが好ましく、 0.8 以下であることがより好ましく、 0.6 以下であることが特に好ましい。

本発明においてポリマー粒子の平均粒径や粒子分散度は、特に断らない限り、後記実施例で採用した条件（動的光散乱法）によるものとする。

[0045] 本発明においては、無機固体電解質粒子の平均粒径より、上記バインダーポリマー粒子の粒径が小さいことが好ましい。ポリマー粒子の大きさを上記の範囲とすることにより、無機固体電解質粒子を所定の粒度分布としたことと相まって、良好な密着性と界面抵抗の抑制とを実現することができる。なお、作成された全固体二次電池からの測定は、例えば、電池を分解し電極を剥がした後、その電極材料について後述のポリマーの粒径測定の方法に準じてその測定を行い、あらかじめ測定していたポリマー以外の粒子の粒径の測定値を排除することにより行うことができる。

[0046] バインダーの配合量は、上記無機固体電解質（活物質を用いる場合はこれを含む） 100 質量部に対して、 0.1 質量部以上であることが好ましく、 0.3 質量部以上であることがより好ましく、 1 質量部以上であることが特に好ましい。上限としては、 50 質量部以下であることが好ましく、 20 質量部以下であることがより好ましく、 10 質量部以下であることが特に好ましい。

固体電解質組成物に対しては、その固形分中、バインダーが 0.1 質量%以上であることが好ましく、 0.3 質量%以上であることがより好ましく、

1質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、50質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。

バインダーを上記の範囲で用いることにより、一層効果的に無機固体電解質の固着性と界面抵抗の抑制性とを両立して実現することができる。

[0047] バインダーは一種を単独で用いても、複数の種類のものを組み合わせて用いてもよい。また、他の粒子と組み合わせて用いてもよい。

[0048] バインダー粒子はこれを構成する特定のポリマーのみからなっているように、あるいは、別種の材料（ポリマーや低分子化合物、無機化合物など）を含む形で構成されていてもよい。

[0049] （リチウム塩〔電解質塩〕）

本発明の全固体二次電池には、その固体電解質組成物にリチウム塩を含有させてもよい。リチウム塩としては、通常この種の製品に用いられるリチウム塩が好ましく、特に制限はないが、例えば、以下に述べるものが好ましい。

[0050] （L-1）無機リチウム塩： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等の無機フッ化物塩； LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 等の過ハロゲン酸塩； LiAlCl_4 等の無機塩化物塩等。

[0051] （L-2）含フッ素有機リチウム塩： LiCF_3SO_3 等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩； $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩； $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩； $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。

[0052] （L-3）オキサラトボレート塩：リチウムビス（オキサラト）ボレート

、リチウムジフルオロオキサトボレート等。

これらのなかで、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li(Rf}^1\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN(Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN(Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN(Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN(Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ などのリチウムイミド塩がさらに好ましい。ここで、 Rf^1 、 Rf^2 はそれぞれパーフルオロアルキル基を示す。

[0053] リチウム塩の含有量は、無機固体電解質100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましい。上限としては、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましい。

なお、電解液に用いる電解質は、1種を単独で使用しても、2種以上を任意に組み合わせてもよい。

[0054] (分散媒体)

本発明の固体電解質組成物においては、上記の各成分を分散させる分散媒体を用いてもよい。全固体二次電池を作製する際、固体電解質組成物を均一に塗布して製膜する観点から、固体電解質組成物に分散媒体を加えてペースト状にすることが好ましい。全固体二次電池の固体電解質層を形成する際には、分散媒体は乾燥によって除去される。

分散媒体としては、例えば、水溶性有機溶媒が挙げられる。具体例としては、下記のものが挙げられる。

・アルコール化合物溶媒

メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、2-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ソルビトール、キシリトール、2-メチル-2,4-ペンタジオール、1,3-ブタジオール、1,4-ブタジオールなど

・エーテル化合物溶媒（水酸基含有エーテル化合物を含む）

ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、アルキレングリコールアルキルエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等）など

・アミド化合物溶媒

N，N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリジノン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、 ϵ -カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなど

・ケトン化合物溶媒

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど

・芳香族化合物溶媒

ベンゼン、トルエンなど

・脂肪族化合物溶媒

ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ペンタン、シクロペンタンなど

・ニトリル化合物溶媒

アセトニトリル、イソブチロニトリル

[0055] 本発明においては、なかでも、エーテル化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒を用いることが好ましい。分散媒体は

常圧（１気圧）での沸点が８０℃以上であることが好ましく、９０℃以上であることがさらに好ましい。上限は２２０℃以下であることが好ましく、１８０℃以下であることがさらに好ましい。分散媒体に対するバインダーの溶解性は、２０℃において２０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、３質量％以下であることが特に好ましい。下限は０．０１質量％以上が实际的である。

上記分散媒体は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

ウエット・オン・ウエット方式（重層塗布等）においては、特に上記溶剤の沸点において適切なものを選定することが好ましい。これにより、蒸発速度が定まるからである。たとえば、下層に低沸点で乾燥が過度に速い溶媒を使用すると、上層が塗布されるときに上下層で液物性が大きく異なり、界面に乱れが発生することがある。逆に、溶剤の沸点が高すぎると乾燥負荷が大きくなり、塗布速度に制約が生じうる。

[0056] 本発明においては、同時重層塗布やウエット・オン・ウエット方式の製造方法との関係で、固体電解質組成物の粘度が調節されていることが好ましい。組成物の粘度は、１ｍＰａ・ｓ以上であることが好ましく、２ｍＰａ・ｓ以上であることがより好ましく、５ｍＰａ・ｓ以上であることが特に好ましい。上限としては、１０００００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、１００００ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましく、５０００ｍＰａ・ｓ以下であることが特に好ましい。

粘度の測定方法は特に断らない限り、後記実施例で測定した条件によるものとする。

本発明において、固体電解質組成物における分散媒体の量は、固体電解質組成物の粘度と乾燥負荷とのバランスで任意の量とすることが出来る。一般的に、固体電解質組成物中、２０～９９質量％であることが好ましい。

[0057] （固体電解質組成物の調製方法）

本発明の固体電解質組成物は常法により調製すればよいが、上記無機固体

電解質粒子を湿式分散方法あるいは乾式分散方法で処理する方法が挙げられる。湿式分散方法としては、ボールミル、ビーズミル、サンドミルなどが挙げられる。乾式分散方法としては、同様に、ボールミル、ビーズミル、サンドミルなどが挙げられる。この分散後は、ろ過を適宜施すことより、所定の粒子径以外の粒子や凝集体は取り除くことができる。

また、上記無機固体電解質粒子を湿式あるいは乾式で分散させるには、各種の分散ボール、分散ビーズなどの分散メディアが使用できる。中でも高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、アルミナビーズ、スチールビーズが適している。

[0058] (正極活物質)

本発明の固体電解質組成物には、正極活物質を含有させてもよい。それにより、正極材料用の組成物とすることができる。正極活物質には遷移金属酸化物を用いることが好ましく、中でも、遷移元素 M^a (C o、N i、F e、M n、C u、Vから選択される1種以上の元素)を有することが好ましい。また、混合元素 M^b (リチウム以外の金属周期律表の第1 (I a) 族の元素、第2 (I I a) 族の元素、A l、G a、I n、G e、S n、P b、S b、B i、S i、P、Bなど)を混合してもよい。この、遷移金属酸化物として例えば、下記式(MA)～(MC)のいずれかで表されるものを含む特定遷移金属酸化物、あるいはその他の遷移金属酸化物として V_2O_5 、 MnO_2 等が挙げられる。正極活物質には、粒子状の正極活物質を用いてもよい。具体的に、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物を用いることができるが、上記特定遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。

[0059] 遷移金属酸化物としては、上記遷移元素 M^a を含む酸化物等が好適に挙げられる。このとき混合元素 M^b (好ましくはA l)などを混合してもよい。混合量としては、遷移金属の量に対して0～30mol%が好ましい。 Li/M^a のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

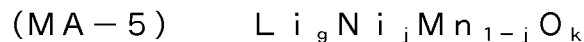
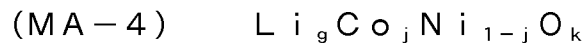
[0060] [式(MA)で表される遷移金属酸化物(層状岩塩型構造)]

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下式で表されるものが好ましい。



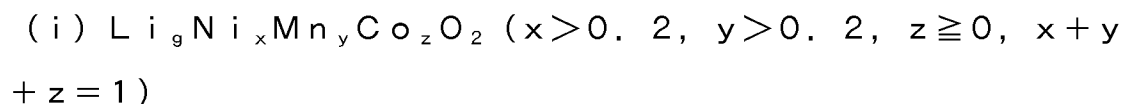
[0061] 式中、 M^1 は上記 M^a と同義である。 a は $0 \sim 1.2$ ($0.2 \sim 1.2$ が好ましい)を表し、 $0.6 \sim 1.1$ であることが好ましい。 b は $1 \sim 3$ を表し、 2 であることが好ましい。 M^1 の一部は上記混合元素 M^b で置換されていてもよい。上記式(MA)で表される遷移金属酸化物は典型的には層状岩塩型構造を有する。

[0062] 本遷移金属酸化物は下記の各式で表されるものであることがより好ましい。

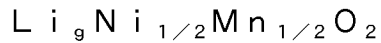
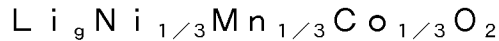


[0063] ここで g は上記 a と同義である。 j は $0.1 \sim 0.9$ を表す。 i は $0 \sim 1$ を表す。ただし、 $1 - j - i$ は 0 以上になる。 k は上記 b と同義である。上記遷移金属化合物の具体例を示すと、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム [LCO])、 LiNi_2O_2 (ニッケル酸リチウム) $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC])、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガンニッケル酸リチウム) である。

[0064] 式(MA)で表される遷移金属酸化物は、一部重複するが、表記を変えて示すと、下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。

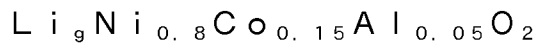


代表的なもの：



(i i) $\text{Li}_9\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x > 0.7$, $y > 0.1$, $0.1 > z \geq 0.05$, $x + y + z = 1$)

代表的なもの：



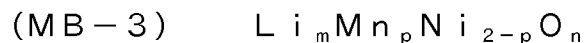
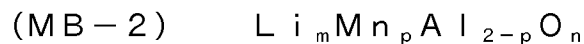
[0065] 〔式 (MB) で表される遷移金属酸化物 (スピネル型構造) 〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下記式 (MB) で表されるものも好ましい。



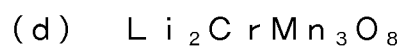
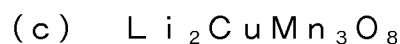
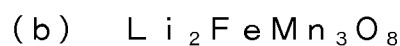
[0066] 式中、 M^2 は上記Maと同義である。cは0～2 (0.2～2が好ましい) を表し、0.6～1.5であることが好ましい。dは3～5を表し、4であることが好ましい。

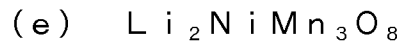
[0067] 式 (MB) で表される遷移金属酸化物は下記の各式で表されるものであることがより好ましい。



[0068] mはcと同義である。nはdと同義である。pは0～2を表す。上記遷移金属化合物の具体例を示すと、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ である。

[0069] 式 (MB) で表される遷移金属酸化物はさらに下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。





高容量、高出力の観点で上記のうちNiを含む電極が更に好ましい。

[0070] 〔式(MC)で表される遷移金属酸化物〕

リチウム含有遷移金属酸化物としてはリチウム含有遷移金属リン酸化物を用いることも好ましく、中でも下記式(MC)で表されるものも好ましい。



[0071] 式中、eは0～2(0.2～2が好ましい)を表し、0.5～1.5であることが好ましい。fは1～5を表し、0.5～2であることが好ましい。

[0072] 上記M³はV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択される一種以上の元素を表す。上記M³は、上記の混合元素M^bのほか、Ti、Cr、Zn、Zr、Nb等の他の金属で置換していてもよい。具体例としては、例えば、LiFePO₄、Li₃Fe₂(PO₄)₃等のオリビン型リン酸鉄塩、LiFeP₂O₇等のピロリン酸鉄類、LiCoPO₄等のリン酸コバルト類、Li₃V₂(PO₄)₃(リン酸バナジウムリチウム)等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

なお、Liの組成を表す上記a, c, g, m, e値は、充放電により変化する値であり、典型的には、Liを含有したときの安定な状態の値で評価される。上記式(a)～(e)では特定値としてLiの組成を示しているが、これも同様に電池の動作により変化するものである。

[0073] 正極活物質の平均粒子サイズは、活物質層／無機固体電解質層の界面粗さへ影響を考慮し、0.01μm以上が好ましく、0.1μm以上がより好ましく、0.5μm以上がさらに好ましく、1μm以上が特に好ましい。上限としては100μm以下が好ましく、50以下がより好ましく、10以下がさらに好ましく、5μm以下が特に好ましい。正極活物質を所定の粒子サイズにするには、通常の粉碎機や分級機を用いればよい。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

[0074] 正極活物質の濃度は特に限定されないが、固体電解質組成物中、固形成分

100質量%において、20～90質量%であることが好ましく、40～80質量%であることがより好ましい。

上記正極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0075] (負極活物質)

本発明の固体電解質組成物には、負極活物質を含有させてもよい。それにより、負極材料用の組成物とすることができる。負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるものが好ましい。その材料は、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫や酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及び、 Sn や Si 等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。なかでも炭素質材料又はリチウム複合酸化物が信頼性の点から好ましく用いられる。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であることが好ましい。その材料は、特に制限されないが、構成成分としてチタン及び／又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

[0076] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN系の樹脂やフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることができる。

[0077] これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭62-22066号公報、特開平2-6856号公報、同3-45473号公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単

一の材料である必要はなく、特開平5-90844号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平6-4516号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

[0078] 負極活物質として適用される金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、さらに金属元素と周期律表第16族の元素との反応生成物であるカルコゲナイトも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、2 θ 値で20°～40°の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。2 θ 値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 θ 値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であるのが好ましく、5倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

[0079] 上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群のなかでも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13(III B)族～15(VB)族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの一種単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、及びカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga₂O₃、SiO、GeO、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、SnSiO₃、GeS、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅、SnSiS₃などが好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、Li₂SnO₂であってもよい。

[0080] 負極活物質の平均粒子サイズは、活物質層／無機固体電解質層の界面粗さへ影響を考慮し、0.01 μ m以上が好ましく、0.1 μ m以上がより好ましく、0.5 μ m以上がさらに好ましく、1 μ m以上が特に好ましい。上限としては100 μ m以下が好ましく、50以下がより好ましく、10以下がさらに好ましく、5 μ m以下が特に好ましい。所定の粒子サイズにするには

、よく知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

[0081] 上記焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0082] Sn 、 Si 、 Ge を中心とする非晶質酸化物負極活物質に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵・放出できる炭素材料や、リチウム、リチウム合金、リチウムと合金可能な金属が好適に挙げられる。

[0083] 本発明の全固体二次電池においては、 Si 元素を含有する負極活物質を適用することも好ましい。一般的に Si 負極は、現行の炭素負極（黒鉛、アセチレンブラックなど）に比べて、より多くの Li イオンを吸蔵できる。すなわち、重量あたりの Li イオン吸蔵量が増加するため、電池容量を大きくすることができる。その結果、バッテリー駆動時間を長くすることができるという利点があり、車用のバッテリー等への使用が今後期待されている。一方で、 Li イオンの吸蔵、放出に伴う体積変化が大きいことが知られており、一例では、炭素負極で体積膨張が1.2～1.5倍程度のところ、 Si 負極では約3倍になる例もある。この膨張収縮を繰り返すこと（充放電を繰り返すこと）によって、電極層の耐久性が不足し、例えば接触不足を起こしやすくなったり、サイクル寿命（電池寿命）が短くなったりすることも挙げられる。

本発明における固体電解質組成物によれば、このような膨張・収縮が大きくなる電極層においてもその高い耐久性（強度）を発揮し、より効果的にそ

の優れた利点を発揮しうるものである。

[0084] 負極活物質の濃度は特に限定されないが、固体電解質組成物中、固形成分 100 質量%において、10～80 質量%であることが好ましく、20～70 質量%であることがより好ましい。

[0085] なお、上記の実施形態では、本発明に係る固体電解質組成物に正極活物質ないし負極活物質を含有させる例を示したが、本発明はこれにより限定して解釈されるものではない。例えば、無機固体電解質粒子を含まない組成物として正極活物質ないし負極活物質を含むペーストを調製してもよい。また、正極および負極の活物質層には、適宜必要に応じて導電助剤を含有させてもよい。一般的な電子伝導性材料として、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブなどの炭素繊維や金属粉、金属繊維、ポリフェニレン誘導体などを含ませることができる。

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

[0086] <集電体（金属箔）>

正・負極の集電体としては、化学変化を起こさない電子伝導体を用いられることが好ましい。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。負極の集電体としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金がより好ましい。

[0087] 上記集電体の形状としては、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。上記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、1 μm ～500 μm が好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

[0088] <全固体二次電池の作製>

全固体二次電池の作製は常法によればよい。上記の各組成物の塗布方法は先に述べた同時重層塗布方式ないしウェット・オン・ウェット方式が好ましい。このとき、正極活物質層をなす組成物（ペースト）、無機固体電解質層をなす組成物（ペースト）、及び負極活物質層をなす組成物（ペースト）のそれぞれの塗布の後に、加熱処理を施すことが好ましい。加熱温度は特に限定されないが、30℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。上限は、300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましい。

[0089] <全固体二次電池の用途>

本発明に係る全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様は特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

[0090] なかでも、高容量且つ高レート放電特性が要求されるアプリケーションに適用されることが好ましい。例えば、今後大容量化が予想される蓄電設備等においては高い信頼性が必須となりさらに電池性能の両立が要求される。また、電気自動車などは高容量の二次電池を搭載し、家庭で日々充電が行われる用途が想定され、過充電時に対して一層の信頼性が求められる。本発明によれば、このような使用形態に好適に対応してその優れた効果を発揮することができる。

[0091] 全固体二次電池とは、正極、負極、電解質がともに固体で構成された二次電池を言う。換言すれば、電解質としてカーボネート系の溶媒を用いるような電解液型の二次電池とは区別される。このなかで、本発明は無機全固体二次電池を前提とする。全固体二次電池には、電解質としてポリエチレンオキサイド等の高分子化合物を用いる高分子全固体二次電池と、上記のLi-P-S、LLTやLLZを用いる無機全固体二次電池とに区分される。なお、無機全固体二次電池に高分子化合物を適用することは妨げられず、正極活物質、負極活物質、無機固体電解質粒子のバインダーとして高分子化合物を適用することができる。

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

本発明において「組成物」というときには、2種以上の成分が均一に混合された混合物を意味する。ただし、実質的に均一性が維持されていればよく、所望の効果を奏する範囲で、一部において凝集や偏在が生じていてもよい。また、特に固体電解質組成物というときには、基本的に電解質層を形成するための材料となる組成物（典型的にはペースト状）を指し、この組成物を硬化して形成した電解質層はこれに含まれないものとする。

実施例

[0092] 以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。以下の実施例において「部

」および「%」というときには、特に断らない限り質量基準である。

[0093] 硫化物系無機固体電解質（ $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス）の合成

アルゴン雰囲気下（露点 -70°C ）のグローブボックス内で、硫化リチウム（ Li_2S 、Aldrich社製、純度 $>99.98\%$ ） 2.42g 、五硫化ニリン（ P_2S_5 、Aldrich社製、純度 $>99\%$ ） 3.90g をそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳棒を用いて5分間混合した。なお、 Li_2S 及び P_2S_5 はモル比で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ とした。

ジルコニア製 45mL 容器（フリッチュ社製）に、直径 5mm のジルコニアビーズを 66 個投入し、上記硫化リチウムと五硫化ニリンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を完全に密閉した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7に容器をセットし、温度 25°C 、回転数 510rpm で20時間メカニカルミリングを行い、黄色粉体の硫化物固体電解質材料（ $\text{Li}/\text{P}/\text{S}$ ガラス） 6.20g を得た。

[0094] 固体電解質組成物の調製例

(i) 固体電解質組成物S-1の調製

ジルコニア製 45mL 容器（フリッチュ社製）に、直径 5mm のジルコニアビーズを 160 個投入し、無機固体電解質LLT（豊島製作所製） 9.0g 、結着材としてHSBR（JSR製ダイナロン1321P） 0.3g 、分散媒体としてトルエン 15.0g を添加した後に、フリッチュ社製遊星ボールミルP-7に容器をセットし、回転数 360rpm で90分湿式分散を行い、固体電解質組成物S-1を得た。無機固体電解質粒子の平均粒子径は表に記載のとおりであった。粘度は、 $540\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）であった。

なお、上記HSBRの重量分子量は $200,000$ であり、 T_g は -50°C であった。

[0095] 固体電解質組成物S-2は、固体電解質組成物S-1と同様にして調製した。

なお、下記表1において、固体電解質層に用いた固体電解質組成物S-1

およびS-2を、それぞれLLT (S-1) およびLLT (S-2) と記載した。

[0096] (i i) 固体電解質組成物S-3の調製

ジルコニア製45 mL容器(フリッチュ社製)に、直径5 mmのジルコニアビーズを160個投入し、硫化物無機固体電解質(Li-P-S系ガラス) 9.0 g、結着材としてHSBR(JSR製ダイナロン1321P) 0.3 g、分散媒体としてトルエン15.0 gを添加した後に、フリッチュ社製遊星ボールミルP-7に容器をセットし、回転数360 rpmで90分湿式分散を行い、固体電解質組成物S-3を得た。硫化物固体電解質粒子の平均粒子径は表に記載のとおりであった。粘度は、600 mPa・s (25℃) であった。

なお、下記表1において、固体電解質層に用いた固体電解質組成物S-3を、硫化物(S-3) と記載した。

[0097] 二次電池正極用組成物の調製

プラネタリーミキサー(TKハイビスミックス、PRIMIX社製)に、コバルト酸リチウム100部、アセチレンブラック5部、上記で得られた固体電解質組成物S-1 75部、N-メチルピロリドン270部を加え、40 rpmで一時間攪拌をおこなった。粘度は、120 mPa・s (25℃) であった。

[0098] 二次電池負極用組成物の調製

プラネタリーミキサー(TKハイビスミックス、PRIMIX社製)に、グラファイト(日本黒鉛工業製の球状化黒鉛粉末) 100部、アセチレンブラック5部、上記で得られた固体電解質組成物S-1 75部、N-メチルピロリドン270部を加え、40 rpmで一時間攪拌をおこなった。粘度は、110 mPa・s (25℃) であった。

[0099] (比較例) ウエット・オン・ドライ方式(c02)

二次電池用正極の作製

上記で得られた二次電池正極用組成物を厚み20 μmのステンレス(SU

S 3 1 6 L) 箔、任意のクリアランスを有するアPLICエーターにより塗布し、80℃1時間とさらに110℃1時間加熱し、塗布溶媒を乾燥させた。この乾燥物をサンプリングし固形分濃度を同定したところ、99質量%以上であった(湿潤状態は失われていた)。その後、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、二次電池用正極を得た。

[0100] 二次電池用電極シートの作製

上記で得られた二次電池用正極上に、上記で得られた固体電解質組成物を、任意のクリアランスを有するアPLICエーターにより塗布し、80℃1時間とさらに110℃1時間加熱した。その後、上記で得られた二次電池負極用組成物をさらに塗布し、80℃1時間とさらに110℃1時間加熱した。負極層上に厚み20μmのステンレス(SUS316L)箔を合わせ、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、二次電池用電極シートを得た。

[0101] (比較例) 紛体積層方式(c01)

固体電解質組成物の調製例

ジルコニア製45mL容器(フリッチュ社製)に、直径5mmのジルコニアビーズを160個投入し、無機固体電解質LLT(豊島製作所製)9.0g、結着材としてHSBR(JSR製ダイナロン1321P)0.3gを添加した後に、フリッチュ社製遊星ボールミルP-7に容器をセットし、回転数360rpmで120分乾式分散を行い、固体電解質組成物S-2を得た。無機固体電解質粒子の平均粒子径は表に記載のとおりであった。

二次電池正極用組成物の調製例

プラネタリーミキサー(TKハイビスミックス、PRIMIX社製)に、コバルト酸リチウム100部、アセチレンブラック5部、上記で得られた固体電解質組成物S-2 75部を加え、40rpmで一時間攪拌をおこなった。

二次電池負極用組成物の調製例

プラネタリーミキサー(TKハイビスミックス、PRIMIX社製)に、

グラファイト（日本黒鉛工業製の球状化黒鉛粉末）１００部、アセチレンブラック５部、上記で得られた固体電解質組成物Ｓ－２　７５部を加え、４０ｒｐｍで一時間攪拌をおこなった。

二次電池用電極シートの作製

正極集電体である厚み２０μｍのＳＵＳ３１６Ｌ箔上に上記で得られた二次電池用正極組成物粉末を任意の厚みになるようにのせた。そして正極集電体ごと二次電池用正極組成物粉末をヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、正極集電体の表面に正極用組成物粉末成形層を形成した。

次に上記で得られた固体電解質組成物粉末を任意の厚みになるように正極用組成物粉末成形層上にのせた。そして正極集電体および正極用組成物粉末成形層ごと固体電解質組成物粉末をヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、正極組成物粉末成形層の表面に固体電解質組成物粉末成形層を形成した。

さらに負極用組成物粉末を任意の厚みになるように固体電解質組成物粉末成形層上にのせた。その表面に負極集電体である厚み２０μｍのＳＵＳ３１６Ｌ箔を積層した。

そしてヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、二次電池用電極シートを得た。

[0102]（実施例）　同時重層塗布方式（１０１～１０３、１０５）

図２の装置を用いて全固体二次電池の製造を行った。ただし、図２の装置では２液を供給するものを示したが、本実施例では、３液を供給する装置（ノズル）を採用した。具体的には、支持体２１として厚み２０μｍのステンレス（ＳＵＳ３１６Ｌ）箔を供給した。この上に、上記で調製した正極用組成物と固体電解質組成物Ｓ－１と負極用組成物とを図示したもののように同時に塗布した。このとき、下層用塗布液２Ａとして正極用組成物を供給し、上層用塗布液２Ｂとして固体電解質組成物Ｓ－１を供給し、さらにその上層の塗布液（図示せず）として負極用組成物を供給した。供給部のノズルの温

度は室温（約 25℃）であった。

固体電解質組成物が積層されるときに正極用組成物と負極用組成物とをサンプリングして、その固形分濃度を測定した。その結果、いずれも、固形分の濃度が 40 質量％程度であった（湿潤状態が維持されていた）。その後、80℃ 1 時間とさらに 110℃ 1 時間加熱し、SUS316L 箔を積層し、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、二次電池用電極シートを得た。

なお、固体電解質組成物の硬化膜（無機固体電解質層）の厚さは、その原料組成物の供給量を調節することにより差をつけた。

[0103] （実施例） ウエット・オン・ウエット方式（104）

図 3 の装置を用いて全固体二次電池の製造を行った。具体的には、支持体 31 として厚み 20 μm のステンレス（SUS316L）箔を供給した。この上に、上記で調製した正極用組成物と固体電解質組成物（S-1）と負極用組成物とを図示したもののよう同時に塗布した。このとき、先の塗布液 3A として正極用組成物を供給し、後の塗布液 3B として固体電解質組成物（S-1）を供給し、さらにその後の塗布液 3C として負極用組成物を供給した。供給部のノズルの温度は室温（約 25℃）であった。その後、80℃ 1 時間とさらに 110℃ 1 時間加熱し、SUS316L 箔を積層し、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、二次電池用電極シートを得た。

[0104]

[表1]

項目		試験 No.		101	102	103	104	105	c01	c02
正極層	集電体	材質		SUS316L	SUS316L	SUS316L	SUS316L	SUS316L	SUS316L	SUS316L
		厚み	μm	20	20	20	20	20	20	20
	活物質層	種類	LiCoO ₂ +LLT	LiCoO ₂ +LLZ	LiCoO ₂ +LLT	LiCoO ₂ +LLT	LiCoO ₂ +硫化物	LiCoO ₂ +LLT	LiCoO ₂ +LLT	LiCoO ₂ +LLT
		厚み	μm	40	40	40	40	40	40	40
		粒径	μm	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9
負極層	界面の粗さ Rz		μm	2.5	2.7	3.0	2.5	2.0	0.6	-
	平均長さ RSm		μm	6.5	7.2	8.4	6.4	5.9	1.6	0.2
	ピンホールの有無			A	A	A	A	A	B	C
	固体電解質層	種類	LLT(S-1)	LLT(S-1)	LLT(S-1)	LLT(S-1)	硫化物(S-3)	LLT(S-2)	LLT(S-1)	
		厚み	μm	20	10	20	20	20	20	20
最大高さ粗さ Rz		μm	2.2	2.2	7.8	2.2	1.9	2.2	2.2	2.2
平均長さ RSm		μm	3.0	3.3	3.6	3.0	2.4	1.2	-	-
ピンホールの有無			9.2	10.0	11.1	8.9	7.4	4.0	0.9	0.9
負極層	活物質層	種類	グラファイト+LLT	グラファイト+LLT	グラファイト+LLZ	グラファイト+LLT	グラファイト+硫化物	グラファイト+LLT	グラファイト+LLT	グラファイト+LLT
		厚み	μm	70	70	70	70	70	70	70
		粒径	μm	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	集電体	材質	SUS316L	SUS316L	SUS316L	SUS316L	SUS316L	SUS316L	SUS316L	SUS316L
		厚み	μm	20	20	20	20	20	20	20
作成方法		同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層
イオン電導性		A	A	A	A	A	A	A	B	C
結着性		A	A	A	A	A	A	A	B	C

<表の注釈>

SUS316L : Ni / Cr / Mo / Fe = 12 / 17 / 2.5 / 68.

5 (質量比)

LLT : $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$

LLZ : $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

硫化物 : 硫化物系無機固体電解質 (Li-P-S系ガラス)

同時重層 : 同時重層方式

wet on wet : ウエット・オン・ウエット方式

wet on dry : ウエット・オン・ドライ方式

紛体積層 : 紛体積層方式

粒径 : 平均粒径

平均長さ : 粗さ曲線要素の平均長さ

[0105] 各パラメータの測定方法は下記のとおりである。

<表面粗さ測定法>

正極層／無機固体電解質層／負極層からなる積層体の断面をSEMを用いて1000倍で撮影する。断面はDIATOME社製ダイヤモンドナイフで切断し、観察に適した部分を選定した。測定箇所は、20箇所として、その平均値を採用した。得られた画像の正極層あるいは負極層と無機固体電解質層の界面の曲線を求める(図4では正極層の例で求める曲線を線で例示した)。得られた粗さ曲線についてJIS B0601-2013の最大高さ粗さ R_z の定義(図5)に従い基準長さ200 μm における粗さ曲線の最大山高さ R_p と最大谷深さ R_v の和($R_z = R_p + R_v$)を求めた。

RSmも同様にJIS B0601-2013に沿うこととし、長さ200 μm の範囲の線分を任意に50箇所選定して測定した。評価結果はその平均値を採用した。

[0106] <ピンホールの測定法>

例えば集電体上に正極層形成用スラリーを塗布、乾燥した後、無機固体電解質層形成用スラリーを塗布、乾燥した場合、乾燥後の無機固体電解質層の

表面をSEMを用いて200倍（日立ハイテクノロジーズ製 TM-1000）で撮影する。測定する対象領域は $900\mu\text{m} \times 700\mu\text{m}$ である。

任意に選択した50箇所の領域についてピンホールの数进行、 1mm^2 あたりに平均化して下記A～Cの評価を行つた。

A：ピンホールが確認されなかつた。

B：16個以下確認された。

C：17個以上確認された。

[0107] <粒径、粒度分布の測定方法>

JIS8826：2005に準じた動的光散乱式粒径分布測定装置（株式会社堀場製作所製LB-500）を用いて、無機固体電解質粒子分散物を20mlサンプル瓶に分取し、トルエンにより固形分濃度が0.2質量%になるように希釈調整し、温度25℃で2mlの測定用石英セルを使用してデータ取り込みを50回行い、得られた体積基準の算術平均を平均粒子径とした。

[0108] <電極結着性の評価>

二次電池用電極シート作製工程において、負極集電体SUS316L箔を付与する前の電極シート（負極用組成物を塗布・乾燥させた状態）の電極シートを用いて結着性の評価を行つた。乾燥後の負極用組成物に粘着テープ（セロハンテープ（「CT24」、ニチバン（株）製））を貼り、一定速度で引き剥がした際に、剥離した面積を目視で確認した。剥離しなかつた部分の面積の比率を下記のように評価した。

A：100%

B：95%以上100%未満

C：95%未満

[0109] <イオン伝導度の測定>

上記で得られた二次電池用電極シートを直径14.5mmの円板状に打ち抜き、スペーサーとワッシャーを組み込んだステンレス製の2032型コインケースに入れてコイン電池を作製した。コイン電池の外部より、電極間に

500 kgf/cm²の圧力をかけることができるジグに挟み、30℃の恒温槽中で交流インピーダンス法により求めた。結果を下記の評価基準に沿って表1に示した。

A：比較例c01を基準としこの+10%を超えるもの

B：比較例c01を基準としこの伝導度以上であり+10%以下のもの

C：比較例c01を基準としこの伝導度以下のもの

[0110] <分子量の測定>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を計測した。測定法としては、下記条件の方法により測定した。

（条件）

カラム：TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000、TOSOH TSKgel Super HZ2000をつないだカラムを用いる

キャリア：テトラヒドロフラン

[0111] <粘度の測定方法>

固体電解質組成物 50 mLを東京計器社製のB型粘度計BL2で測定した。サンプルは予め測定開始温度にて温度が一定となるまで保温しておき、測定はその後に開始した。測定温度は25℃とした。

[0112] <ペーストの固形分濃度の測定方法>

島津製作所製赤外線加熱乾燥質量測定機MOC-102Hを用いてペーストの加熱乾燥前後の重量から減少分を溶剤として固形分を算出した。

[0113] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0114] 本願は、2014年3月28日に日本国で特許出願された特願2014-070093及び2015年2月19日に日本国で特許出願された特願20

1 5 - 0 3 0 3 7 7 に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

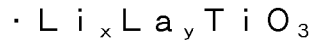
- [0115] 1 負極集電体
2 負極活物質層
3 無機固体電解質層
4 正極活物質層
5 正極集電体
6 作動部位
1 0 全固体二次電池
2 0 ノズル
2 A 下層用塗布液
2 B 上層用塗布液
2 1 支持体（金属箔）
2 2 塗布膜下層
2 3 塗布膜上層
3 0 A, 3 0 B, 3 0 C ノズル
3 A 下層用塗布液
3 B 中層用塗布液
3 C 上層用塗布液
3 1 支持体（金属箔）
3 2 塗布膜下層
3 3 塗布膜中層
3 4 塗布膜上層

請求の範囲

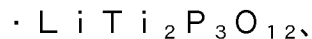
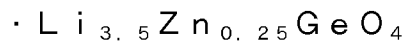
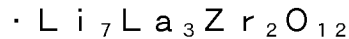
- [請求項1] 正極活物質層と負極活物質層と前記両層の間に介在する無機固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、
- 上記無機固体電解質層がイオン伝導性の無機固体電解質を含み、
- 上記正極活物質層と無機固体電解質層の界面または負極活物質層と無機固体電解質層の界面の少なくとも一方の最大高さ粗さ R_z が $1.5\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ である全固体二次電池。
- 最大高さ粗さは、JIS B0601-2013で規定される粗さ曲線の最大高さ粗さ R_z を意味する。
- [請求項2] 上記正極活物質層、無機固体電解質層、および負極活物質層のいずれの層においても、ピンホール数が 1mm^2 当たり 16 個以下に規制された請求項 1 に記載の全固体二次電池。
- [請求項3] 上記正極活物質層または負極活物質層がスラリーの塗布により形成され、上記正極活物質層または負極活物質層が湿潤状態であるうちに、上記無機固体電解質層を形成するためのスラリーを塗布して上記無機固体電解質層を形成した請求項 1 または 2 に記載の全固体二次電池。
- [請求項4] 上記正極活物質層および負極活物質層の厚さが $1\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。
- [請求項5] 上記無機固体電解質層の厚さが $1\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。
- [請求項6] 上記正極活物質層と無機固体電解質層の界面または負極活物質層と無機固体電解質層界面の少なくとも一方の最大高さ粗さ R_z が $3\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。
- [請求項7] 上記無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。
- [請求項8] 上記無機固体電解質が酸化物系無機固体電解質である請求項 1 ～ 6

のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。

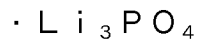
[請求項9] 上記無機固体電解質が下記式の化合物から選ばれる請求項 8 に記載の全固体二次電池。



$$x = 0.3 \sim 0.7, y = 0.3 \sim 0.7$$



$$0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$$



Dは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、及びAuから選ばれた少なくとも 1 種



Aは、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれた少なくとも 1 種

[請求項10] 上記正極活物質層、負極活物質層、および無機固体電解質層の少なくとも 1 層がバインダーを含有する請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。

[請求項11] 正極活物質層または負極活物質層の上側に無機固体電解質層を塗布法により形成する製造方法であって、

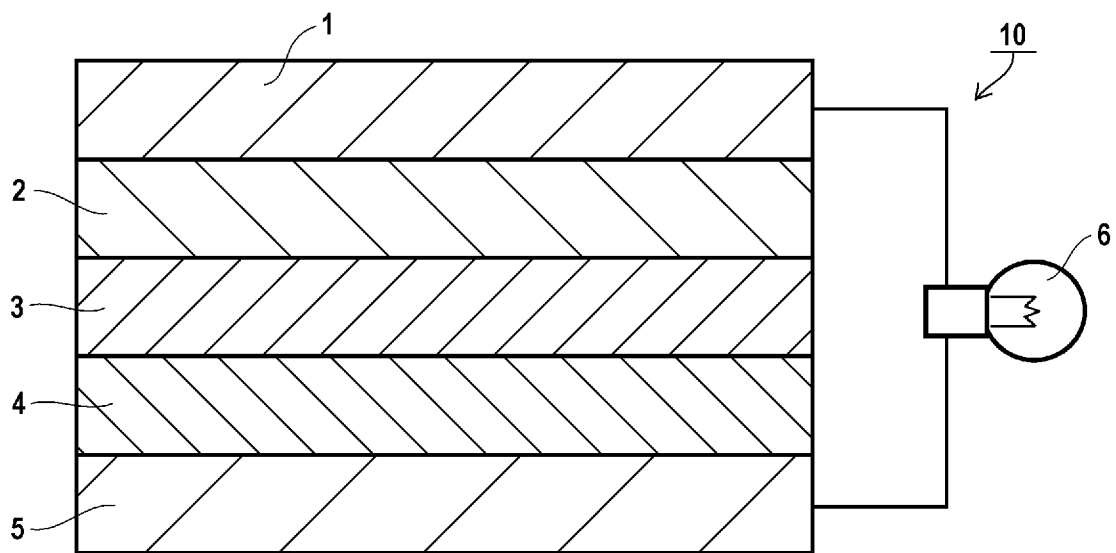
集電体上に正極活物質層または負極活物質層を形成するためのスラリーを塗布する工程、得られた正極活物質層または負極活物質層が湿潤状態であるうちに、無機固体電解質層を形成するためのスラリーを

塗布する工程を有する電池用電極シートの製造方法。

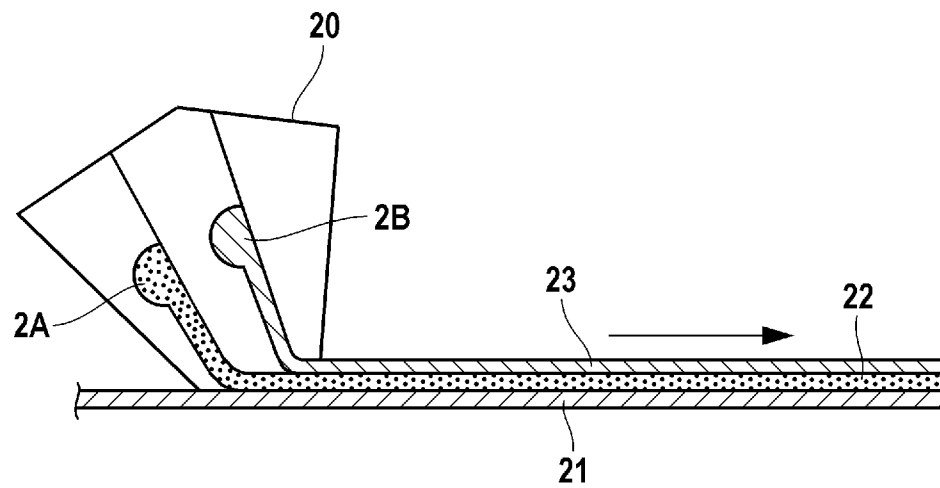
[請求項12] 上記正極活物質層または負極活物質層のスラリーの塗布と、無機固体電解質層のスラリーの塗布とを同時または逐次に行う請求項 1 1 に記載の電池用電極シートの製造方法。

[請求項13] 請求項 1 1 または 1 2 に記載の電池用電極シートの製造方法を介して、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

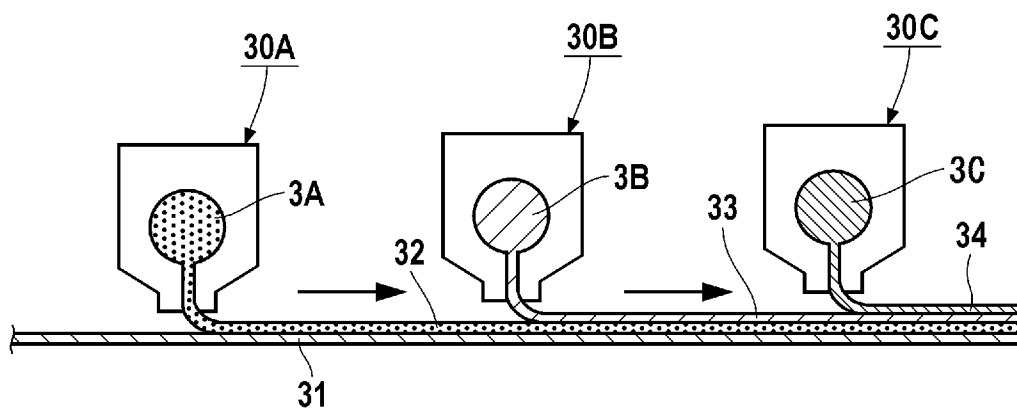
[図1]



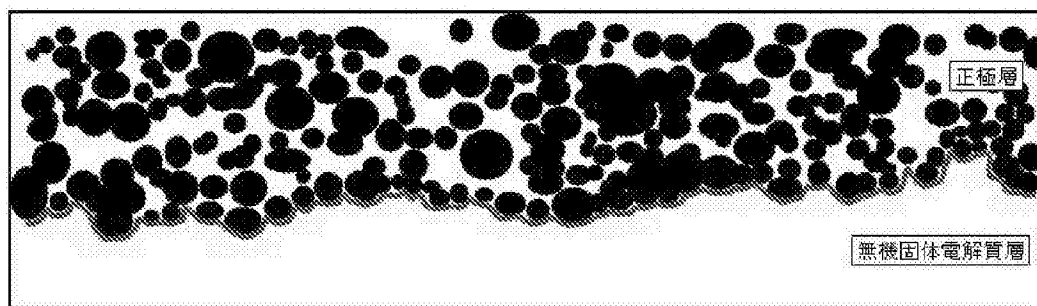
[図2]



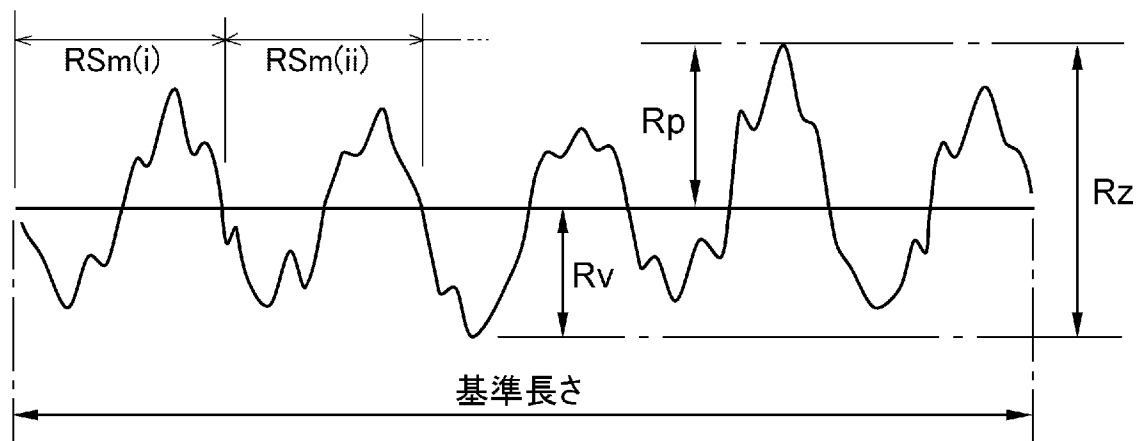
[図3]



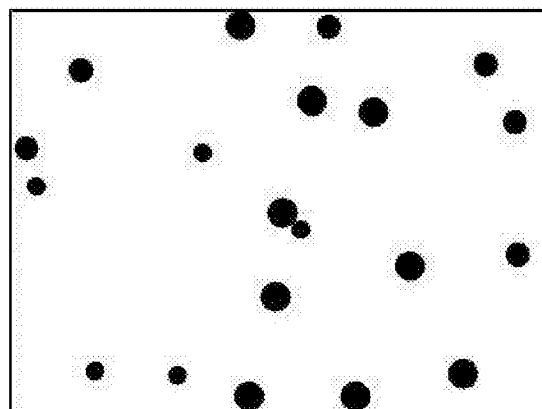
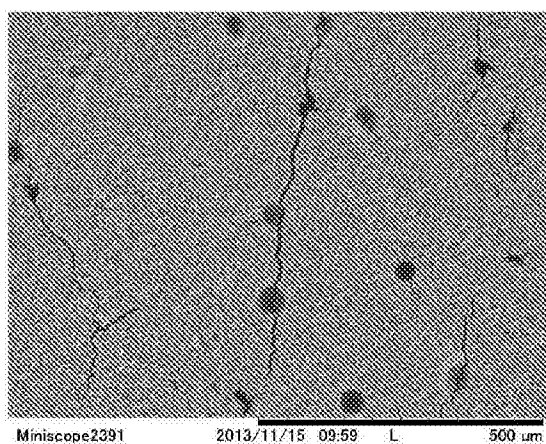
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/139

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-221749 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 12 November 2012 (12.11.2012), paragraphs [0007] to [0010], [0048] to [0059] (Family: none)	1,3-10 2,11-13
X A	JP 2014-35818 A (TDK Corp.), 24 February 2014 (24.02.2014), paragraphs [0012] to [0017], [0050], [0117] to [0119] (Family: none)	1,3-10 2,11-13

☒ 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
16 June 2015 (16.06.15)

Date of mailing of the international search report
30 June 2015 (30.06.15)

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/JP2015/059678

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-340257 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 08 December 2000 (08.12.2000), paragraphs [0055] to [0056], [0070] to [0071] & JP 2004-247317 A & US 6365300 B1 & WO 2000/033409 A1 & EP 1052718 A1 & DE 69936706 D & CA 2319460 A	1, 2, 4-10 3, 11-13
X A	JP 2010-113819 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 20 May 2010 (20.05.2010), paragraphs [0003] to [0006], [0021], [0084] to [0087]; fig. 1 (Family: none)	11-13 1-10
X A	WO 2013/035387 A1 (Firac International Co., Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), paragraphs [0009], [0028] to [0036]; fig. 2 & JP 5006462 B1 & US 2014/0220407 A1 & CN 103000951 A & KR 10-2013-0028636 A & TW 201312829 A	11-13 1-10
A	JP 2009-289534 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), paragraphs [0006] to [0008], [0012] to [0017] (Family: none)	1-13
A	JP 2003-530659 A (BASF AG.), 14 October 2003 (14.10.2003), paragraphs [0008] to [0012], [0015] to [0018] & US 2004/0224234 A1 & WO 2000/062362 A1 & EP 1169744 A1 & DE 19916042 A1 & AU 3965600 A & TW 477084 B & CA 2369730 A & ES 2223496 T & CN 1390365 A	1-13
A	JP 11-214034 A (Sony Corp.), 06 August 1999 (06.08.1999), paragraphs [0005] to [0010] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/139

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2012-221749 A（住友電気工業株式会社） 2012.11.12, 段落【0007】－【0010】、【0048】－ 【0059】 （ファミリーなし）	1, 3-10 2, 11-13
X A	JP 2014-35818 A（TDK株式会社） 2014.02.24, 段落【0012】－【0017】、【0050】、 【0117】－【0119】 （ファミリーなし）	1, 3-10 2, 11-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

佐藤 知絵

4 X

4 4 9 2

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
X A	JP 2000-340257 A (住友電気工業株式会社) 2000.12.08, 段落【0055】－【0056】、【0070】－ 【0071】 & JP 2004-247317 A & US 6365300 B1 & WO 2000/033409 A1 & EP 1052718 A1 & DE 69936706 D & CA 2319460 A	1, 2, 4-10 3, 11-13
X A	JP 2010-113819 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.05.20, 段落【0003】－【0006】、【0021】、 【0084】－【0087】、図1 (ファミリーなし)	11-13 1-10
X A	WO 2013/035387 A1 (ファイラックインターナショナル株式会社) 2013.03.14, 段落[0009]、[0028]-[0036]、図2 & JP 5006462 B1 & US 2014/0220407 A1 & CN 103000951 A & KR 10-2013-0028636 A & TW 201312829 A	11-13 1-10
A	JP 2009-289534 A (出光興産株式会社) 2009.12.10, 段落【0006】－【0008】、【0012】－ 【0017】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-530659 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2003.10.14, 段落【0008】－【0012】、【0015】－ 【0018】 & US 2004/0224234 A1 & WO 2000/062362 A1 & EP 1169744 A1 & DE 19916042 A1 & AU 3965600 A & TW 477084 B & CA 2369730 A & ES 2223496 T & CN 1390365 A	1-13
A	JP 11-214034 A (ソニー株式会社) 1999.08.06, 段落【0005】－【0010】 (ファミリーなし)	1-13