

(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9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/179934 A1**

(51) 国際特許分類:  
*H01M 10/0585* (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)  
*H01M 4/13* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/010019

(22) 国際出願日: 2020年3月9日(09.03.2020)

(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 2019-041862 2019年3月7日(07.03.2019) JP

(71) 出願人: T D K株式会社(**TDK CORPORATION**)  
[JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田 中 一 正 (**TANAKA Kazumasa**);  
〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号

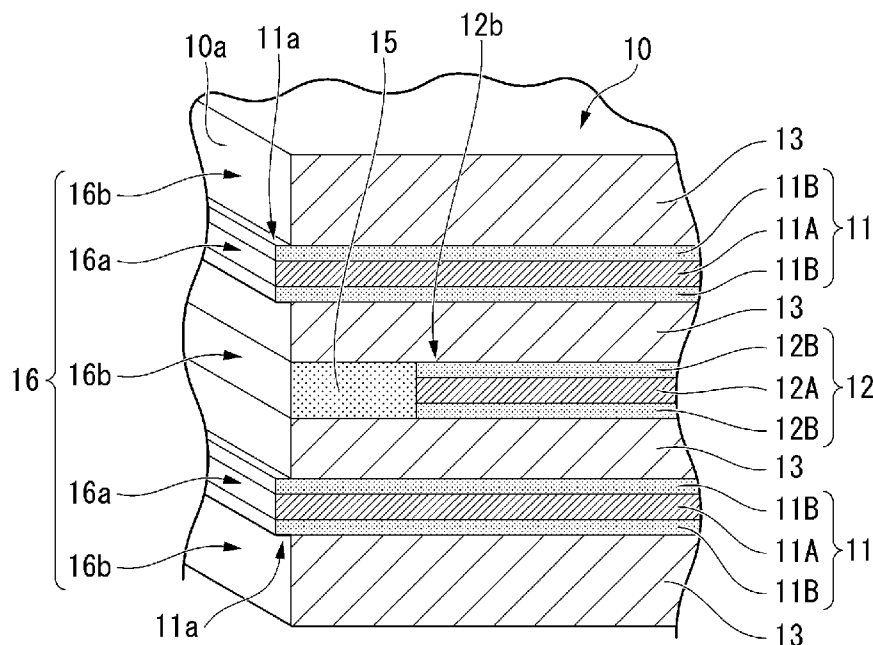
T D K株式会社内 Tokyo (JP). 上野 哲也(**UENO Tetsuya**); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).

(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).

(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,

(54) **Title:** ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体電池



(57) **Abstract:** This all-solid-state battery (1) comprises a laminate (10) in which positive electrode layers (11) and negative electrode layers (12) are alternately laminated with a solid electrolyte layer (13) therebetween. The positive electrode layer (11) has a first positive electrode end part (11a) that is exposed to a first side surface (10a) of the laminate (10). The negative electrode layer (12) has a second negative electrode end part (12b) that is not exposed to the first side surface (10a) of the laminate (10). The all-solid-state battery (1) comprises a first protrusion-and-recess part (16) that is formed on the first side surface (10a) of the laminate (10).

[続葉有]

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, 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))

---

(57) 要約: この全固体電池(1)は、正極層(11)と負極層(12)とが、固体電解質層(13)を介して交互に積層された積層体(10)を備える。正極層(11)は、積層体(10)の第1側面(10a)に露出している第1正極端部(11a)を有する。負極層(12)は、積層体(10)の第1側面(10a)に露出しない第2負極端部(12b)を有する。全固体電池(1)は、積層体(10)の第1側面(10a)に形成された第1凹凸部(16)を備える。

## 明 細 書

発明の名称：全固体電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、全固体電池に関し、例えば、全固体リチウムイオン二次電池に関する。

本願は、2019年3月7日に、日本に出願された特願2019-041862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] 近年、エレクトロニクス技術の発達はめざましく、携帯電子機器の小型軽量化、薄型化、多機能化が図られている。それに伴い、電子機器の電源となる電池に対し、小型軽量化、薄型化、信頼性の向上が強く望まれており、固体電解質から成る全固体型のリチウムイオン二次電池（以下、全固体電池）が注目されている。

[0003] 従来、汎用的に使用されているリチウムイオン二次電池では、イオンを移動させるための媒体として有機溶媒等の電解質（電解液）が使用されている。しかし、上記構成の電池では、電解液が漏出するという危険性がある。また、電解液に用いられる有機溶媒等は可燃性物質であるため、電池の安全性をさらに高めることが求められている。

[0004] 電池の安全性を高めるための一つの対策は、電解質として、電解液に代えて、固体電解質を用いることが提案されている。さらに、電解質として固体電解質を用いるとともに、その他の構成要素も固体で構成される全固体電池の開発が進められている。

[0005] 固体電解質が高い伝導率を示すためには、高温で緻密化させるという焼結プロセスにおいて、固体電解質を緻密化させることで粒界抵抗を小さく抑えることが重要とされている。例えば、正極単位層と負極単位層とイオン伝導性無機物質層との積層体を一括焼成してなる全固体二次電池の発明が開示されており（特許文献1）、焼成における各層の収縮量の差異を小さくするよ

うに材料選択することにより、クラックのない積層体の作製方法が開示されている。一方、固体電解質グリーンシート又は固体電解質層と電極グリーンシートとを積層・焼成してなるリチウム電池において、固体電解質グリーンシート又は固体電解質層の少なくとも一面に、高融点の無機物質の粉末を含む収縮抑制層とを設けることにより、各層の割れや層間剥離を生じにくくすることが開示されている（特許文献2）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2007／135790号

特許文献2：特開2009－181882号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記従来の方法で製造した全固体電池では、充放電反応に伴う体積膨張収縮の抑制が十分とは言えず、内部応力が全固体電池内に生じることによってクラックが発生する場合がある。その結果、内部抵抗が増大し、優れたサイクル特性が得られにくいという問題がある。

[0008] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、充放電反応に伴う体積膨張収縮を十分に抑制することができ、優れたサイクル特性が得られる全固体電池を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために、本発明は以下の手段を提供する。

[1] 正極集電体層と正極活物質層を含む正極層と、負極集電体層と負極活物質層を含む負極層とが、固体電解質層を介して交互に積層された積層体を備え、

前記正極層は、前記積層体の第1側面に露出している第1正極端部と、前記第1側面とは反対側の第2側面に露出しない第2正極端部とを有し、

前記負極層は、前記積層体の前記第2側面に露出している第1負極端部と

、前記積層体の前記第 1 側面に露出しない第 2 負極端部とを有し、

前記積層体は、前記積層体の前記第 1 側面に形成された第 1 凹凸部、及び前記積層体の前記第 2 側面に形成された第 2 凹凸部のうちの少なくとも一方を備える、全固体電池。

[0010] [2] 前記積層体は、さらに、

前記第 2 正極端部と前記第 2 側面の間に配置され、隣接する 2 つの前記固体電解質層間に介在する正極マージン層と、

前記第 2 負極端部と前記第 1 側面の間に配置され、隣接する 2 つの前記固体電解質層間に介在する負極マージン層と、を有する、上記 [1] に記載の全固体電池。

[0011] [3] 前記積層体の積層方向に関して、前記第 1 側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$   $i s$  が、 $1.0 \mu m$  以上である、上記 [2] に記載の全固体電池。

[0012] [4] 前記第 1 凹凸部の第 1 凸部が、前記第 1 正極端部によって形成され、前記第 1 凹凸部の第 1 凹部が、前記固体電解質層及び前記負極マージン層によって形成されている、上記 [2] 又は [3] に記載の全固体電池。

[0013] [5] 前記第 1 凹凸部の第 1 凸部が、前記固体電解質層及び前記負極マージン層によって形成され、前記第 1 凹凸部の第 1 凹部が、前記第 1 正極端部によって形成されている、上記 [2] 又は [3] に記載の全固体電池。

[0014] [6] 前記積層体の積層方向に関して、前記第 1 側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$   $i s$  が、 $12 \mu m$  以下である、上記 [3] ～ [5] のいずれかに記載の全固体電池。

[0015] [7] 前記積層体の積層方向に関して、前記第 2 側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$   $i s$  が、 $1.0 \mu m$  以上である、上記 [2] ～ [6] のいずれかに記載の全固体電池。

[0016] [8] 前記第 2 凹凸部の第 2 凸部が、前記第 1 負極端部によって形成され、前記第 2 凹凸部の第 2 凹部が、前記固体電解質層及び前記正極マージン層によって形成されている、上記 [2] ～ [7] のいずれかに記載の全固体電池。  
。

- [0017] [ 9 ] 前記第2凹凸部の第2凸部が、前記固体電解質層及び前記正極マージン層によって形成され、前記第2凹凸部の第2凹部が、前記第1負極端部によって形成されている、上記 [ 2 ] ～ [ 7 ] のいずれかに記載の全固体電池。
- [0018] [ 1 0 ] 前記積層体の積層方向に関して、前記第2側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $12\mu\text{m}$ 以下である、上記 [ 7 ] ～ [ 9 ] のいずれかに記載の全固体電池。
- [0019] [ 1 1 ] 前記積層体の積層方向に関して、前記第1側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上である、上記 [ 1 ] に記載の全固体電池。
- [0020] [ 1 2 ] 前記第1凹凸部の第1凸部が、前記第1正極端部によって形成され、前記第1凹凸部の第1凹部が、前記固体電解質層によって形成されている、上記 [ 1 ] 又は [ 1 1 ] に記載の全固体電池。
- [0021] [ 1 3 ] 前記第1凹凸部の第1凸部が、前記固体電解質層によって形成され、前記第1凹凸部の第1凹部が、前記第1正極端部によって形成されている、上記 [ 1 ] 又は [ 1 1 ] に記載の全固体電池。
- [0022] [ 1 4 ] 前記積層体の積層方向に関して、前記第1側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $12\mu\text{m}$ 以下である、上記 [ 1 1 ] ～ [ 1 3 ] のいずれかに記載の全固体電池。
- [0023] [ 1 5 ] 前記積層体の積層方向に関して、前記第2側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上である、上記 [ 1 ] 及び [ 1 1 ] ～ [ 1 4 ] のいずれかに記載の全固体電池。
- [0024] [ 1 6 ] 前記第2凹凸部の第2凸部が、前記第1負極端部によって形成され、前記第2凹凸部の第2凹部が、前記固体電解質層によって形成されている、上記 [ 1 ] 及び [ 1 1 ] ～ [ 1 5 ] のいずれかに記載の全固体電池。
- [0025] [ 1 7 ] 前記第2凹凸部の第2凸部が、前記固体電解質層によって形成され、前記第2凹凸部の第2凹部が、前記第1負極端部によって形成されている、上記 [ 1 ] 及び [ 1 1 ] ～ [ 1 5 ] のいずれかに記載の全固体電池。
- [0026] [ 1 8 ] 前記積層体の積層方向に関して、前記第2側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$

j i s が、 $12\mu\text{m}$ 以下である、上記〔15〕～〔17〕のいずれかに記載の全固体電池。

[0027] 〔19〕前記積層体は、前記第1側面と前記第2側面の側方に位置する第3側面を有し、

前記正極層は、前記第1正極端部と前記第2正極端部の側方に位置し、前記第3側面に露出する第3正極端部を有し、

前記負極層は、前記第1負極端部と前記第2負極端部の側方に位置し、前記第3側面に露出する第3負極端部を有し、

前記積層体の前記第3側面に形成された第3凹凸部を備える、上記〔1〕～〔18〕のいずれかに記載の全固体電池。

[0028] 〔20〕前記積層体の積層方向に関して、前記第3側面の十点平均粗さ  $R_z$  j i s が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上である、上記〔19〕に記載の全固体電池。

[0029] 〔21〕前記第3凹凸部の第3凸部が、前記第3正極端部及び前記第3負極端部の少なくとも一方で形成され、前記第3凹凸部の第3凹部が、前記固体電解質層で形成されている、上記〔19〕又は〔20〕に記載の全固体電池。

[0030] 〔22〕前記第3凹凸部の第3凸部が、前記固体電解質層で形成され、前記第3凹凸部の第3凹部が、前記第3正極端部及び前記第3負極端部の少なくとも一方で形成されている、上記〔19〕又は〔20〕に記載の全固体電池。

[0031] 〔23〕前記積層体の積層方向に関して、前記第3側面の十点平均粗さ  $R_z$  j i s が、 $12\mu\text{m}$ 以下である、上記〔20〕～〔22〕のいずれかに記載の全固体電池。

## 発明の効果

[0032] 本発明によれば、充放電反応に伴う体積膨張収縮を十分に抑制することができ、優れたサイクル特性が得られる全固体電池を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0033] [図1A]本発明の実施形態に係る全固体電池の斜視図である。

[図1B]図1 Aにおける線ⅠーⅠに沿う積層体のL方向断面図である。

[図1C]図1 Aにおける線ⅠーⅠに沿う積層体のW方向断面図である。

[図2A]図1 Bにおける積層体の領域A（第1側面側）の部分断面斜視図である。

[図2B]図1 Bにおける積層体の領域B（第2側面側）の部分断面斜視図である。

[図3A]図1 Cにおける積層体の領域C（第3側面側）の部分断面斜視図である。

[図3B]図1 Cにおける積層体の領域D（第4側面側）の部分断面斜視図である。

[図4]図1 Aの変形例を示す分解斜視図である。

[図5A]図2 Aの変形例を示す部分断面斜視図である。

[図5B]図2 Bの変形例を示す部分断面斜視図である。

[図6A]図3 Aの変形例を示す部分断面斜視図である。

[図6B]図3 Bの変形例を示す部分断面斜視図である。

[図7]図1 Bの変形例を示す断面図である。

[図8]実施例における全固体電池の側面をマイクロ스코プで測定した結果を示す鳥瞰図である。

[図9]図9（a）～図9（c）は、実施例における側面の十点平均粗さ $R_{z,j}$ の測定方法を説明するための図である。

[図10]実施例で測定された十点平均粗さ $R_{z,j}$ と容量維持率の関係を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0034] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本実施形態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り、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物質、寸法等は一例であって、本実施形態

はそれらに限定されるものではなく、本発明の効果を奏する範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0035] [全固体電池の構成]

図1 Aは、本発明の実施形態に係る全固体電池の斜視図であり、図1 Bは、図1 Aにおける線I—Iに沿う積層体のL方向断面図、図1 Cは、図1 Aにおける線II—IIに沿う積層体のW方向断面図である。

図1 A～図1 Cに示すように、全固体電池1は、正極集電体層11 Aと正極活物質層11 Bを含む正極層11と、負極集電体層12 Aと負極活物質層12 Bを含む負極層12とが、固体電解質層13を介して交互に積層された積層体10を備えている。全固体電池1は、特に制限されないが、全固体二次電池であるのが好ましく、全固体リチウムイオン二次電池であるのがより好ましい。

[0036] 本実施形態では、正極層11が正極として機能し、負極層12が負極として機能する。

但し、これに限らず、正極層11の位置に負極層が配置され、負極層12の位置に正極層が配置されてもよい。各電極層の正負は、後述の外部端子にいずれの極性を接続するかによって変化させることができる。

[0037] 積層体10において正極層11及び負極層12はそれぞれ複数設けられており、近接して配置された正極層11と負極層12の間で固体電解質を介したリチウムイオンの授受により、全固体電池1の充放電が行われる。

[0038] 正極層11は、外部電極21に接続されており、負極層12は、外部電極22に接続されている。外部電極21は、積層体10の第1側面10a（正極層11の一端部が露出する側面）に接して形成され、外部電極21は、積層体10の第2側面10b（負極層12の一端部が露出する側面）に接して形成されている（図1 B）。外部電極21、22は不図示の外部端子に接続されて、積層体10への電子の授受を担う。

[0039] 外部電極21、22は、導電率が高い材料で形成されるのが好ましい。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、及びこれらの合金などを用いることができる。また、外部電極 21, 22 は、多層構造で形成されてもよく、例えば、金属層とめっき層とが積層された積層構造を有することができる。

[0040] 図 2 A は、図 1 B における積層体 10 の領域 A（第 1 側面 10 a 側）の部分断面斜視図であり、図 2 B は、図 1 B における積層体 10 の領域 B（第 2 側面 10 b 側）の部分断面斜視図である。

正極層 11 は、積層体 10 の第 1 側面 10 a に露出している第 1 正極端部 11 a と、第 1 側面 10 a とは反対側の第 2 側面 10 b に露出しない第 2 正極端部 11 b とを有している。また、負極層 12 は、積層体 10 の第 2 側面 10 b に露出している第 1 負極端部 12 a と、積層体 10 の第 1 側面 10 a に露出しない第 2 負極端部 12 b とを有している。

[0041] 積層体 10 は、第 2 正極端部 11 b と第 2 側面 10 b の間に配置され、隣接する 2 つの固体電解質層 13, 13 間に介在する正極マージン層 14 と、第 2 負極端部 12 b と第 1 側面 10 a の間に配置され、隣接する 2 つの固体電解質層 13, 13 間に介在する負極マージン層 15 とを有していてもよい。

[0042] 全固体電池 1 は、積層体 10 の第 1 側面 10 a に形成された第 1 凹凸部 16、及び積層体 10 の第 2 側面 10 b に形成された第 2 凹凸部 17 を備える。「第 1 凹凸部 16（第 2 凹凸部 17）」は、例えば、積層体 10 の側面視において、積層体 10 の積層方向に対して略垂直な方向に延在する第 1 凹凸条部（第 2 凹凸条部）である。第 1 凹凸部 16（第 2 凹凸部 17）は、積層体 10 の第 1 側面 10 a（第 2 側面 10 b）に縞状に形成されていてもよい。

[0043] 第 1 凹凸部 16 は、積層体 10 の積層方向に関して交互に連続して設けられた第 1 凸部 16 a 及び第 1 凹部 16 b で構成されている。また、第 2 凹凸部 17 は、積層体 10 の積層方向に関して交互に連続して設けられた第 2 凸部 17 a 及び第 2 凹部 17 b で構成されている。

[0044] 本実施形態では、積層体 10 の第 1 側面 10 a において、第 1 凹凸部 16

の第1凸部16aが、第1正極端部11aによって形成され、第1凹凸部16の第1凹部16bが、固体電解質層13及び負極マージン層15によって形成されている。また、積層体10の第2側面10bにおいて、第2凹凸部17の第2凸部17aが、第1負極端部12aによって形成され、第2凹凸部17の第2凹部17bが、固体電解質層13及び正極マージン層14によって形成されている。

[0045] 積層体10の積層方向に関して、第1側面10aの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ は、 $1.0\mu m$ 以上であるのが好ましい。第1側面10aの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ が $1.0\mu m$ 以上であると、積層体10の充放電に伴う体積膨張収縮の十分な緩衝効果を得ることができる。一方、第1側面10aの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ が $1.0\mu m$ 未満であると、体積膨張収縮の緩衝効果が得られず、サイクル特性が低下しやすい。

[0046] 積層体10の積層方向に関して、第1側面10aの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ は、 $12\mu m$ 以下であるのが好ましい。第1側面10aの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ が $12\mu m$ 以下であると、積層体10の充放電に伴う体積膨張収縮の十分な緩衝効果を得ることができる。一方、第1側面10aの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ が $12\mu m$ を超えると、積層体10の体積膨張収縮によってクラックが発生し易くなり、サイクル特性が低下する場合がある。

[0047] 上記の観点から、第1側面10aの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ は、より好ましくは $1.0\mu m$ 以上 $12\mu m$ 以下であり、更に好ましくは $1.0\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下であり、特に好ましくは $3.0\mu m$ 以上 $5.0\mu m$ 以下である。

[0048] 同様にして、積層体10の積層方向に関して、第2側面10bの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ は、 $1.0\mu m$ 以上であるのが好ましい。第2側面10bの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ が $1.0\mu m$ 以上であると、積層体10の充放電に伴う体積膨張収縮の十分な緩衝効果を得ることができる。一方、第2側面10bの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ が $1.0\mu m$ 未満であると、体積膨張収縮の緩衝効果が得られず、サイクル特性が低下しやすい。

[0049] 積層体10の積層方向に関して、第2側面10bの十点平均粗さ $R_{zjis}$ は、 $12\mu m$ 以下であるのが好ましい。第2側面10bの十点平均粗さ $R_{zjis}$ が $12\mu m$ 以下であると、積層体10の充放電に伴う体積膨張収縮の十分な緩衝効果を得ることができる。一方、第2側面10bの十点平均粗さ $R_{zjis}$ が $12\mu m$ を超えると、積層体10の体積膨張収縮によってクラックが発生し易くなり、サイクル特性が低下する場合がある。

[0050] 上記の観点から、第2側面10bの十点平均粗さ $R_{zjis}$ は、より好ましくは $1.0\mu m$ 以上 $12\mu m$ 以下であり、更に好ましくは $1.0\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下であり、特に好ましくは $3.0\mu m$ 以上 $5.0\mu m$ 以下である。

[0051] 図3Aは、図1Cにおける積層体10の領域C（第3側面10c側）の部分断面斜視図であり、図3Bは、図1Cにおける積層体10の領域D（第4側面10d側）の部分断面斜視図である。

積層体10は、第1側面10aと第2側面10bの側方に位置する第3側面10c及び第4側面10dを有している。積層体10は、例えば直方体であり、第1側面10a及び第2側面10bがL方向（長手方向）端面を構成し、第3側面10c及び第4側面10dがW方向（幅方向）端面を構成する。

[0052] 正極層11は、第1正極端部11aと第2正極端部11bの側方に位置し、第3側面10cに露出する第3正極端部11cを有する。また、負極層12は、第1負極端部12aと第2負極端部12bの側方に位置し、第3側面10cに露出する第3負極端部12cを有する。

[0053] 正極層11は、第1正極端部11aと第2正極端部11bの側方に位置し、第4側面10dに露出する第4正極端部11dを有する。また、負極層12は、第1負極端部12aと第2負極端部12bの側方に位置し、第4側面10dに露出する第4負極端部12dを有する。

[0054] 全固体電池1は、積層体10の第3側面10cに形成された第3凹凸部18、及び積層体10の第4側面10dに形成された第4凹凸部19を備えて

いてもよい。

「第3凹凸部18（第4凹凸部19）」は、例えば、積層体10の側面視において、積層体10の積層方向に対して略垂直な方向に延在する第3凹凸条部（第4凹凸条部）である。第3凹凸部18（第4凹凸部19）は、積層体10の第3側面10c（第4側面10d）に縞状に形成されていてもよい。

[0055] 第3凹凸部18は、積層体10の積層方向に関して交互に連続して設けられた第3凸部18a及び第3凹部18bで構成されている。また、第4凹凸部19は、積層体10の積層方向に関して交互に連続して設けられた第4凸部19a及び第4凹部19bで構成されている。

[0056] この場合、例えば、積層体10の第3側面10cにおいて、第3凹凸部18の第3凸部18aが、第3正極端部11c及び第3負極端部12cで形成され、第3凹凸部18の第3凹部18bが、固体電解質層13で形成されることができる。但し、第3凹凸部18の第3凸部18aは、第3正極端部11c及び第3負極端部12cのいずれかで形成されてもよい。

同様にして、積層体10の第4側面10dにおいて、第4凹凸部19の第4凸部19aが、第4正極端部11d及び第4負極端部12dで形成され、第4凹凸部19の第4凹部19bが、固体電解質層13で形成されることができる。但し、第4凹凸部19の第4凸部19aは、第4正極端部11d及び第4負極端部12dのいずれかで形成されてもよい。

[0057] 積層体10の積層方向に関して、第3側面10c及び第4側面10dの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ は、それぞれ $1.0\mu m$ 以上であるのが好ましい。第3側面10c及び第4側面10dの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ が $1.0\mu m$ 以上であると、積層体10の充放電に伴う体積膨張収縮の十分な緩衝効果を得ることができる。一方、第3側面10c及び第4側面10dの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ がそれぞれ $1.0\mu m$ 未満であると、体積膨張収縮の緩衝効果が得られず、サイクル特性が低下しやすい。

[0058] 積層体10の積層方向に関して、第3側面10c及び第4側面10dの十点平均粗さ $Rz_{jis}$ は、それぞれ $12\mu m$ 以下であるのが好ましい。第3

側面 10c 及び第 4 側面 10d の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が  $12\mu\text{m}$  以下であると、積層体 10 の充放電に伴う体積膨張収縮の十分な緩衝効果を得ることができる。一方、第 3 側面 10c 及び第 4 側面 10d の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が  $12\mu\text{m}$  を超えると、積層体 10 の体積膨張収縮によってクラックが発生し易くなり、サイクル特性が低下する場合がある。

[0059] 上記の観点から、第 3 側面 10c 及び第 4 側面 10d の十点平均粗さ  $R_{zj}$  は、より好ましくは  $1.0\mu\text{m}$  以上  $12\mu\text{m}$  以下であり、更に好ましくは  $1.0\mu\text{m}$  以上  $10\mu\text{m}$  以下であり、特に好ましくは  $3.0\mu\text{m}$  以上  $5.0\mu\text{m}$  以下である。

[0060] 次に、積層体 10 を構成する各構成要素の詳細を、具体的に説明する。

(正極層及び負極層)

正極集電体層 11A 及び負極集電体層 12A は、導電率が高い少なくとも 1 つの物質で構成される。導電性が高い物質としては、例えば、銀 (Ag)、パラジウム (Pd)、金 (Au)、プラチナ (Pt)、アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、及びニッケル (Ni) の少なくともいずれか一つの金属元素を含む金属又は合金、カーボン (C) の非金属が挙げられる。これらの金属元素のうち、導電性の高さに加えて、製造コストも考慮すると、銅、ニッケルが好ましい。更に、銅は正極活物質、負極活物質及び固体電解質と反応し難い。そのため、正極集電体層 11A 及び負極集電体層 12A に銅を用いると、全固体電池 1 の内部抵抗を低減することができる。正極集電体層 11A と負極集電体層 12A を構成する物質は、同一でもよいし、異なってもよい。正極集電体層 11A 及び負極集電体層 12A の厚さは、特に限定されないが、例えば  $0.5\mu\text{m}$  以上  $30\mu\text{m}$  以下である。

[0061] 正極活物質層 11B は、正極集電体層 11A の片面又は両面に形成される。例えば、積層体 10 の積層方向の最上層に位置する正極層 11 には、積層方向上側において対向する負極層 12 が無い。そのため、全固体電池 1 の最上層に位置する正極層 11 において正極活物質層 11B は、積層方向下側の片面のみにあればよいが、両面にあっても特に問題はない。負極活物質層 1

2 Bも正極活物質層 1 1 Bと同様に、負極集電体層 1 2 Aの片面又は両面に形成される。正極活物質層 1 1 B及び負極活物質層 1 2 Bの厚さは、0.5  $\mu\text{m}$ 以上5.0  $\mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。正極活物質層 1 1 B及び負極活物質層 1 2 Bの厚さを0.5  $\mu\text{m}$ 以上とすることによって、全固体電池 1の電気容量を高くすることででき、一方、厚さを5.0  $\mu\text{m}$ 以下とすることによって、リチウムイオンの拡散距離が短くなるため、さらに全固体電池 1の内部抵抗を低減させることができる。

[0062] 正極活物質層 1 1 B及び負極活物質層 1 2 Bは、それぞれリチウムイオンと電子を授受する正極活物質又は負極活物質を含む。この他、バインダーや導電助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。

[0063] 正極活物質層 1 1 B又は負極活物質層 1 2 Bを構成する活物質には明確な区別がなく、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。そのため、以下、まとめて活物質について説明する。

[0064] 活物質には、遷移金属酸化物、遷移金属複合酸化物等を用いることができる。例えば、遷移金属酸化物、遷移金属複合酸化物としては、リチウムマンガ複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Mn}_a\text{Ma}_{1-a}\text{O}_3$  ( $0.8 \leq a \leq 1$ 、 $\text{Ma} = \text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ )、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガンスピネル ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ )で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物 ( $\text{LiV}_2\text{O}_5$ )、オリビン型 $\text{LiM}_b\text{PO}_4$  (ただし、 $\text{M}_b$ は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zr}$ 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 $\text{LiVOPO}_4$ )、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiM}_c\text{O}_2$  ( $\text{M}_c = \text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ )で表される $\text{Li}$ 過剰系固溶体正極、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が挙げられる。

。

[0065] 正極集電体層 1 1 A 及び負極集電体層 1 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。それぞれの集電体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。例えば、正極集電体／正極活物質、又は負極集電体／負極活物質が体積比率で 90／10 から 70／30 の範囲であることが好ましい。

[0066] 正極集電体層 1 1 A 及び負極集電体層 1 2 A がそれぞれ正極活物質及び負極活物質を含むことにより、正極集電体層 1 1 A と正極活物質層 1 1 B 及び負極集電体層 1 2 A と負極活物質層 1 2 B との密着性が向上する。

[0067] (固体電解質層)

固体電解質層 1 3 は、正極活物質層 1 1 B と負極活物質層 1 2 B との間に位置している。

また、固体電解質層 1 3 は、積層体 1 0 の積層方向の最上層（積層体 1 0 の一方の最外層）と、積層体 1 0 の積層方向の最下層（積層体 1 0 の他方の最外層）とに位置してもよい。この場合、積層体 1 0 の最上層及び最下層は、共に固体電解質層 1 3 で構成される。

但し、正極層 1 1 が、積層体 1 0 の積層方向の最上層に位置し、負極層 1 2 が、積層体 1 0 の積層方向の最下層に位置していてもよい。この場合、積層体 1 0 の最上層が正極層 1 1 で構成され、積層体 1 0 の最下層が負極層 1 2 で構成される。

また、不図示の保護層が、積層体 1 0 の積層方向の最上層及び最下層に位置してもよい。その場合、積層体 1 0 の最上層及び最下層が保護層で構成される。

[0068] 固体電解質層 1 3 には、電子の伝導性が小さく、リチウムイオンの伝導性が高い物質を用いるのが好ましい。固体電解質は、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、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  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 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ などのチオリシコン型化合物、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ や $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ などのガラス化合物、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ や $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ 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一種であることが望ましい。

[0069] 固体電解質層13は、正極層11及び負極層12に用いられる活物質に合わせて選択することが好ましい。例えば、固体電解質層13は、活物質を構成する元素と同一の元素を含むことがより好ましい。固体電解質層13が、活物質を構成する元素と同一の元素を含むことで、正極活物質層11B及び負極活物質層12Bと固体電解質層13との界面における接合が、強固なものになる。また正極活物質層11B及び負極活物質層12Bと固体電解質層13との界面における接触面積を広くできる。

[0070] 正極活物質層11Bと負極活物質層12Bとの間に位置する固体電解質層13の厚さは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20.0\mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。正極活物質層11Bと負極活物質層12Bとの間の固体電解質層13の厚さを $0.5\mu\text{m}$ 以上とすることによって、正極層11と負極層12との短絡を確実に防止することができ、また厚さを $20.0\mu\text{m}$ 以下とすることによって、リチウムイオンの移動距離が短くなるため、さらに全固体リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減させることができる。

[0071] 積層体10の積層方向の最上層及び最下層に位置する固体電解質層13の厚さは、特に制限されないが、例えば、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0072] (正極マージン層及び負極マージン層)

正極マージン層14は、積層体10の積層方向に関して略同等の位置で、正極層11に並んで配置されていてもよい(図2B)。正極マージン層14は、第2正極端部11bから第2側面10bまで延在していてもよい。負極マージン層15も、積層体10の積層方向に関して略同等の位置で、負極層12に並んで配置されていてもよい(図2A)。負極マージン層15は、第

2 負極端部 1 2 b から第 1 側面 1 0 a まで延在していてもよい。

[0073] 本実施形態では、正極マージン層 1 4 は、正極層 1 1 の第 1 正極端部 1 1 a ～第 4 正極端部 1 1 d のうち、第 2 正極端部 1 1 b の側方だけに設けられているが、これに限られない。図 4 に示すように、正極マージン層 1 4 - 1 が、正極層 1 1 の第 2 正極端部 1 1 b と第 2 側面 1 0 b との間、第 3 正極端部 1 1 c と第 3 側面 1 0 c との間、及び第 4 正極端部 1 1 d と第 4 側面 1 0 d との間に設けられてもよい。この場合、正極マージン層 1 4 - 1 は、平面視コの字形状を有しており、正極層 1 1 のうちの第 1 正極端部 1 1 a のみが、積層体 1 0 の第 1 側面 1 0 a に露出する。

また、負極マージン層 1 5 は、負極層 1 2 の第 1 負極端部 1 2 a ～第 4 負極端部 1 2 d のうち、第 2 負極端部 1 2 b の側方だけに設けられているが、これに限られない。図 4 に示すように、負極マージン層 1 5 - 1 が、第 2 負極端部 1 2 b と第 1 側面 1 0 a との間、第 3 負極端部 1 2 c と第 3 側面 1 0 c との間、及び第 4 負極端部 1 2 d と第 4 側面 1 0 d との間に設けられてもよい。この場合、負極マージン層 1 5 - 1 は、平面視コの字形状を有しており、負極層 1 2 のうちの第 1 負極端部 1 2 a のみが、積層体 1 0 の第 2 側面 1 0 b に露出する。

図 4 では、正極層 1 1 のうちの第 1 正極端部 1 1 a のみが、積層体 1 0 の第 1 側面 1 0 a に露出し、且つ、負極層 1 2 のうちの第 1 負極端部 1 2 a のみが、積層体 1 0 の第 2 側面 1 0 b に露出するが、これに限られない。積層体 1 0 において、正極層 1 1 のうちの第 1 正極端部 1 1 a のみが第 1 側面 1 0 a に露出するか、又は、負極層 1 2 のうちの第 1 負極端部 1 2 a のみが、積層体 1 0 の第 2 側面 1 0 b に露出してもよい。

[0074] 正極マージン層 1 4, 1 4 - 1 は、隣接する固体電解質層 1 3, 1 3 と正極層 1 1 との段差を解消するために設けられるのが好ましく、負極マージン層 1 5, 1 5 - 1 は、隣接する固体電解質層 1 3, 1 3 と負極層 1 2 との段差を解消するために設けることが好ましい。したがって、正極マージン層 1 4, 1 4 - 1 は、隣接する固体電解質層 1 3, 1 3 の間で、正極層 1 1 と略同

等の厚みで形成されるのが好ましい。正極マージン層 14, 14-1 及び負極マージン層 15, 15-1 の存在により、固体電解質層 13 と正極層 11 との段差ならびに固体電解質層 13 と負極層 12 との段差が解消されるため、固体電解質層 13 と各電極層との緻密性が高くなり、全固体電池 1 の焼成による層間剥離（デラミネーション）や反りが生じにくくなる。

[0075] 正極マージン層 14, 14-1 及び負極マージン層 15, 15-1 を構成する材料は、固体電解質を含んでいる。正極マージン層 14 及び負極マージン層 15 が含む固体電解質は、固体電解質層 13 が含む固体電解質と同じでも異なってもよいが、同じ材料を含むことが好ましい。したがって、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、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  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  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  などのチオリシコン型化合物、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  や  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  などのガラス化合物、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  や  $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$  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 種を含むことが好ましい。

[0076] [全固体電池の製造方法]

次に、全固体電池 1 の製造方法を説明する。

全固体電池 1 の積層体 10 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。同時焼成法を用いると、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 10 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 10 が緻密になる。以下、同時焼成法を用いて積層体 10 を製造する場合を例に挙げて説明する。

[0077] 同時焼成法は、積層体 10 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 10 を構成する正極集電体層 11 A、正極活物質層 11 B、固体電解質層 13、負極活物質層 12 B、負極集電体層 12 A、正極マージン層 14 及び負極マージン層 15 の各材料をペースト化する。

[0078] 各材料をペースト化する方法は、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。

[0079] このとき、正極集電体層 11 A 用ペースト、正極活物質層 11 B 用ペースト、負極集電体層 12 A 用ペースト及び負極活物質層 12 B 用ペーストに、焼結緩和剤を添加することができる。焼結緩和剤とは、例えば、集電体の主成分よりも融点の高い無機材料であり、例えば粒子状の金属の単体、化合物あるいは合金である。これにより、後の焼成工程において正極集電体層 11 A 及び負極集電体層 12 A の収縮を穏やかにすることができ、積層体 10 の第 1 側面 10 a に第 1 凹凸部 16 を形成すると共に、第 2 側面 10 b に第 2 凹凸部 17 を形成することができる。焼結緩和剤は、正極集電体層 11 A のペースト及び負極集電体層 12 A のペーストのいずれかに添加されてもよい。

[0080] 固体電解質層 13 用ペースト、正極マージン層 14 用ペースト及び負極マージン層 15 用ペーストに、焼結促進剤を添加してもよい。焼結促進剤とは、例えば一般に用いられる焼結助剤である。これにより、後の焼成工程において固体電解質層 13、正極マージン層 14 及び負極マージン層 15 の収縮を促進させることができ、その結果、積層体 10 の第 1 側面 10 a に第 1 凹凸部 16 を形成すると共に、第 2 側面 10 b に第 2 凹凸部 17 を形成することができる。また、焼結緩和剤と焼結促進剤と併用することで、第 1 凹凸部 16 及び第 2 凹凸部 17 を容易に形成することができる。

[0081] かかる方法により、正極集電体層 11 A 用ペースト、正極活物質層 11 B 用ペースト、固体電解質層 13 用ペースト、負極活物質層 12 B 用のペース

ト及び負極集電体層 1 2 A 用ペーストを作製する。

[0082] 次いで、積層シートを作成する。積層シートは、例えば、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することができる。

まず、PETフィルムなどの基材上に、固体電解質層 1 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 1 3 を形成する。次に、固体電解質層 1 3 上に、スクリーン印刷により正極活物質層 1 1 B 用ペーストを印刷して乾燥し、正極活物質層 1 1 B を形成する。

次いで、正極活物質層 1 1 B 上に、スクリーン印刷により正極集電体層 1 1 A 用ペーストを印刷して乾燥し、正極集電体層 1 1 A を形成する。

さらに、正極集電体層 1 1 A 上に、スクリーン印刷により正極活物質層 1 1 B 用ペーストを印刷して乾燥し、正極活物質層 1 1 B を形成する。

[0083] このとき、固体電解質層 1 3 上であって、正極活物質層 1 1 B、正極集電体層 1 1 A 及び正極活物質層 1 1 B を形成していない部分に、スクリーン印刷により正極マージン層 1 4 用ペーストを印刷して乾燥し、正極マージン層 1 4 を形成してもよい。尚、正極マージン層 1 4 - 1 及び負極マージン層 1 5 - 1 も、正極マージン層 1 4 及び負極マージン層 1 5 と同様の工程で形成されるので、その説明を省略する。

[0084] 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 1 3 / 正極活物質層 1 1 B / 正極集電体層 1 1 A / 正極活物質層 1 1 B 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。この負極活物質層ユニットは、固体電解質層 1 3 / 負極活物質層 1 2 B / 負極集電体層 1 2 A / 負極活物質層 1 2 B がこの順に積層された積層シートである。

[0085] 次に、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。

この際、正極活物質層ユニットの正極活物質層 1 1 B と、負極活物質層ユニットの固体電解質層 1 3 とが接するように積層するか、若しくは正極活物

質層ユニットの固体電解質層 1 3 と、負極活物質層ユニットの負極活物質層 1 2 B とが接するように積層する。これにより、負極活物質層 1 2 B / 負極集電体層 1 2 A / 負極活物質層 1 2 B / 固体電解質層 1 3 / 正極活物質層 1 1 B / 正極集電体層 1 1 A / 正極活物質層 1 1 B / 固体電解質層 1 3 がこの順で積層された積層シートが得られる。

[0086] その後、正極活物質層ユニットと負極活物質層ユニットとを交互に積み重ね、正極活物質層ユニット及び負極活物質層ユニットを積み重ねた積層体の最上層及び最下層に、所定厚みの固体電解質用シートをさらに積み重ね、積層シートとする。

[0087] 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（グリーンシート積層体）を、例えば、窒素、水素及び水蒸気雰囲気下で500℃～750℃に加熱し脱バインダーを行う。その後、窒素、水素及び水蒸気雰囲気下で600℃～1000℃に加熱し焼成を行うことによって焼結体を得る。

焼成時間は、例えば、0.1～3時間とする。この焼成工程により、焼結体（積層体 1 0）の第 1 側面 1 0 a に第 1 凹凸部 1 6 が形成されると共に、第 2 側面 1 0 b に第 2 凹凸部 1 7 が形成される。

[0088] 本実施形態では、収縮緩和剤及び／又は焼結促進剤を用いて、第 1 凹凸部 1 6 及び第 2 凹凸部 1 7 を形成するが、これに限られない。例えば、レーザー光による加工や、凹凸形状を有する型を用いた加工により、第 1 凹凸部 1 6 及び第 2 凹凸部 1 7 を形成してもよい。

[0089] レーザ光による加工を行う場合、例えば、焼結体（積層体 1 0）の第 1 側面 1 0 a に、ビームスポット径がマイクロオーダー、パルス幅がピコ秒～ナノ秒オーダーである超短パルスレーザーなどのレーザー光を照射し、積層方向に対して略直角な方向に掃引することで、幅及び深さがマイクロオーダーの溝を形成し、これにより第 1 凹凸部 1 6 を形成する。また、焼結体（積層体 1 0）の第 2 側面 1 0 b に上記と同様のレーザー光を照射し、積層方向に対して

略直角な方向に掃引することで溝を形成し、これにより第2凹凸部17を形成する。

[0090] このとき、レーザ光を、第1側面10aの固体電解質層13及び負極マージン層15に照射するのが好ましい。これにより、第1凹凸部16の第1凸部16aを、第1正極端部11aによって形成し、第1凹凸部16の第1凹部16bを、固体電解質層13及び負極マージン層15によって形成することができる。また、レーザ光を、第2側面10bの固体電解質層13及び正極マージン層14に照射するのが好ましい。これにより、第2凹凸部17の第2凸部17aを、第1負極端部12aによって形成し、第2凹凸部17の第2凹部17bを、固体電解質層13及び正極マージン層14によって形成することができる。

[0091] 焼結体（積層体10）の第3側面10cに、マイクロオーダーのスポット径を有する第1凹凸部16を照射し、積層方向に対して略直角な方向に掃引することで溝を形成し、これにより第1凹凸部16を形成してもよい。また、焼結体（積層体10）の第2側面10bに上記と同様のレーザ光を照射し、積層方向に対して略直角な方向に掃引することで溝を形成し、これにより第2凹凸部17を形成してもよい。

[0092] その場合、レーザ光を、第3側面10cの固体電解質層13及び／又は第4側面10dの固体電解質層13に照射してもよい。これにより、第3凹凸部18の第3凸部18aを、第3正極端部11c及び第3負極端部12cによって形成し、第3凹凸部18の第3凹部18bを、固体電解質層13によって形成することができる。また、第4凹凸部19の第4凸部19aを、第4正極端部11d及び第4負極端部12dによって形成し、第4凹凸部19の第4凹部19bを、固体電解質層13によって形成することができる。

[0093] 得られた焼結体は、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10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10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。以

上の工程により、積層体 10 が得られる。

[0094] そして、上記の手順で作製された積層体 10 の第 1 側面 10 a 及び第 2 側面 10 b に、外部電極 21, 22 を形成する。外部電極 21, 22 は、公知の方法で得られる単層構造又は多層構造で形成する。これにより、積層体 10 を備える全固体電池 1 が製造される。

[0095] 上述したように、本実施形態によれば、全固体電池 1 は、積層体 10 の第 1 側面 10 a に形成された第 1 凹凸部 16、及び積層体 10 の第 2 側面 10 b に形成された第 2 凹凸部 17 を備えるので、充放電に伴う積層体 10 の体積膨張収縮が十分に緩和され、該体積膨張収縮に伴うクラックが生じにくくなり、優れたサイクル特性を得ることができる。

[0096] 全固体電池 1 は、第 1 凹凸部 16 及び第 2 凹凸部 17 を備えるが、これに限られず、積層体 10 の第 1 側面 10 a に形成された第 1 凹凸部 16、及び積層体 10 の第 2 側面 10 b に形成された第 2 凹凸部 17 のいずれかを備えていてもよい。本構成によっても、上記同様の効果を奏することができる。

[0097] また、全固体電池 1 は、積層体 10 の第 3 側面 10 c に形成された第 3 凹凸部 18、及び積層体 10 の第 4 側面 10 d に形成された第 4 凹凸部 19 を備えるので、充放電に伴う積層体 10 の体積膨張収縮が更に緩和され、より優れたサイクル特性を得ることができる。

[0098] 全固体電池 1 は、第 3 凹凸部 18 及び第 4 凹凸部 19 を備えるが、これに限られず、積層体 10 の第 3 側面 10 c に形成された第 3 凹凸部 18、及び積層体 10 の第 4 側面 10 d に形成された第 4 凹凸部 19 のいずれかを備えていてもよい。本構成によっても、上記同様の効果を奏することができる。また、説明の便宜上、第 3 凹凸部 18 と第 4 凹凸部 19 とを区別して説明したが、積層体 10 は、通常、W 方向中心位置を基準として面对称に形成されるため、第 4 凹凸部 19 の構成は、第 3 凹凸部 18 の構成と同じである。

[0099] 全固体電池 1 における凹凸部は、層の種類ごとに形成されるが、すべての層が凹凸部を形成しなくてもよい。凹部または凸部は、各層の総本数の 60 % 以上で形成されることが好ましく、各層の総本数の 80 % 以上で形成され

ることがより好ましい。

[0100] 図5 Aは、図2 Aの変形例を示す部分断面斜視図であり、図5 Bは、図2 Bの変形例を示す部分断面斜視図である。

本変形例では、第1凹凸部16～第4凹凸部19の各凸部、凸部を構成する部材が、上記実施形態と異なる。

[0101] 図5 Aに示すように、本変形例では、積層体10の第1側面10aにおいて、第1凹凸部16の第1凸部16aが、固体電解質層13及び負極マージン層15によって形成され、第1凹凸部16の第1凹部16bが、第1正極端部11aによって形成されている。また、図5 Bに示すように、積層体10の第2側面10bにおいて、第2凹凸部17の第2凸部17aが、固体電解質層13及び正極マージン層14によって形成され、第2凹凸部17の第2凹部17bが、第1負極端部12aによって形成されている。

[0102] 本変形例において、第1側面10aの十点平均粗さ $R_z$ jisは、上記実施形態と同様の観点から、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である。

[0103] 第2側面10bの十点平均粗さ $R_z$ jisは、上記実施形態と同様の観点から、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である。

[0104] 図6 Aは、図3 Aの変形例を示す部分断面斜視図であり、図6 Bは、図3 Bの変形例を示す部分断面斜視図である。

図6 Aに示すように、本変形例では、積層体10の第3側面10cにおいて、第3凹凸部18の第3凸部18aが、固体電解質層13で形成され、第3凹凸部18の第3凹部18bが、第3正極端部11c及び第3負極端部12cで形成されることができ。但し、第3凹凸部18の第3凸部18aは、第3正極端部11c及び第3負極端部12cのいずれかで形成されてもよい。

- [0105] 積層体10の第4側面10dにおいて、第4凹凸部19の第4凸部19aが、固体電解質層13で形成され、第4凹凸部19の第4凹部19bが、第4正極端部11d及び第4負極端部12dで形成されることができ。但し、第4凹凸部19の第4凸部19aは、第4正極端部11d及び第4負極端部12dのいずれかで形成されてもよい。
- [0106] 本変形例において、第3側面10cの十点平均粗さ $R_{zjis}$ は、上記実施形態と同様の観点から、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である。
- [0107] 第4側面10dの十点平均粗さ $R_{zjis}$ は、上記実施形態と同様の観点から、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である。
- [0108] 本変形例における第1凹凸部16及び第2凹凸部17を形成する場合、上記実施形態と同様、収縮緩和剤及び／又は上記焼結促進剤を用いてもよいし、あるいは、レーザ光による加工や、凹凸形状を有する型を用いた加工を行ってもよい。
- [0109] 収縮緩和剤及び／又は上記焼結促進剤を用いる場合、積層体10の形成工程において、正極集電体層11A用ペースト、正極活物質層11B用ペースト、負極集電体層12A用ペースト及び負極活物質層12B用ペーストに、焼結促進剤を添加することができる。また、固体電解質層13用ペースト、正極マージン層14用ペースト及び負極マージン層15用ペーストに、収縮緩和剤を添加してもよい。
- [0110] レーザ光を用いる場合、レーザ光を、第1側面10aの正極層11及び第2側面10bの負極層12に照射する。これにより、第1凹凸部16の第1凸部16aを、固体電解質層13及び負極マージン層15によって形成し、第1凹凸部16の第1凹部16bを、第1正極端部11aによって形成することができる。また、第2凹凸部17の第2凸部17aを、固体電解質層1

3 及び正極マージン層 1 4 によって形成し、第 2 凹凸部 1 7 の第 2 凹部 1 7 b を、第 1 負極端部 1 2 a によって形成することができる。

[0111] レーザ光を、第 3 側面 1 0 c の正極層 1 1 及び／又は第 4 側面 1 0 d の負極層 1 2 に照射してもよい。これにより、第 3 凹凸部 1 8 の第 3 凸部 1 8 a を、固体電解質層 1 3 によって形成し、第 3 凹凸部 1 8 の第 3 凹部 1 8 b を、第 3 正極端部 1 1 c 及び第 3 負極端部 1 2 c によって形成することができる。また、第 4 凹凸部 1 9 の第 4 凸部 1 9 a を、固体電解質層 1 3 によって形成し、第 4 凹凸部 1 9 の第 4 凹部 1 9 b を、第 4 正極端部 1 1 d 及び第 4 負極端部 1 2 d によって形成することができる。

[0112] 上述したように、本変形例においても、全固体電池 1 が、積層体 1 0 の第 1 側面 1 0 a に形成された第 1 凹凸部 1 6、及び積層体 1 0 の第 2 側面 1 0 b に形成された第 2 凹凸部 1 7 を備えるので、充放電に伴う積層体 1 0 の体積膨張収縮が十分に緩和され、該体積膨張収縮に伴うクラックが生じにくくなり、優れたサイクル特性を得ることができる。

[0113] 図 7 は、図 1 B の変形例を示す断面図である。図 7 は、積層体 1 0 が正極マージン層 1 4 及び負極マージン層 1 5 を有していない点が、図 1 B に示す断面図と異なる。その他の構成は、上記実施形態の積層体 1 0 と同様であり、説明を省く。

[0114] 本変形例では、積層体 1 0 の第 1 側面 1 0 a において、第 1 凹凸部 1 6 の第 1 凸部 1 6 a が、第 1 正極端部 1 1 a によって形成され、第 1 凹凸部 1 6 の第 1 凹部 1 6 b が、固体電解質層 1 3 のみによって形成される。また、積層体 1 0 の第 2 側面 1 0 b において、第 2 凹凸部 1 7 の第 2 凸部 1 7 a が、第 1 負極端部 1 2 a によって形成され、第 2 凹凸部 1 7 の第 2 凹部 1 7 b が、固体電解質層 1 3 のみによって形成される。

[0115] 本変形例における積層体 1 0 は、隣接する 2 つの固体電解質層 1 3、1 3 同士を接着させることで形成することができる。本変形例では、正極層 1 1 あるいは負極層 1 2 と固体電解質層 1 3 の段差が解消しにくくなるが、正極マージン層 1 4 及び負極マージン層 1 5 の形成が不要となるため、工程を簡

略化させることができる。

[0116] 以上、本発明の実施形態について詳述したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

## 実施例

[0117] 以下、本発明の実施例を説明する。本発明は、以下の実施例のみに限定されるものではない。

[0118] (実施例 1～6)

正極集電体層として銅、正極活物質層として  $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、負極集電体層として銅、負極活物質層として  $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、固体電解質層として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、正極マージン層として  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、負極マージン層として  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  を用い、上述した製造方法にて、 $4.80\text{ mm} \times 3.30\text{ mm} \times 1.22\text{ mm}$  の大きさの全固体電池素体（積層体）を作製した。積層体の L 方向 2 側面（第 1 側面及び第 2 側面）に、レーザ光による加工を行って、第 1 凹凸部及び第 2 凹凸部を形成した。このとき、第 1 側面において、第 1 凸部を正極層で形成し、第 1 凹部を固体電解質層及び負極マージン層で形成した。また、第 2 側面において、第 2 凸部を負極層で形成し、第 2 凹部を固体電解質層及び正極マージン層で形成した。そして、実施例 1～6 として、積層体の第 1 側面における第 1 凹凸部の十点平均粗さ  $R_z$  と、第 2 側面における第 2 凹凸部の十点平均粗さ  $R_z$  との平均値が、表 1 の値となるようにした。その後、積層体の第 1 側面側及び第 2 側面側に、公知の方法で外部電極を形成し、全固体電池を製造した。

[0119] (実施例 7～12)

積層体の L 方向 1 側面（第 1 側面のみ）に第 1 凹凸部を形成したこと以外は、実施例 1～6 と同様にして、全固体電池を作製した。

[0120] (実施例 13～18)

積層体の L 方向 2 側面（第 1 側面及び第 2 側面）に第 1 凹凸部及び第 2 凹

凸部を形成し、且つW方向2側面（第3側面及び第4側面）に第3凹凸部及び第4凹凸部を形成したこと以外は、実施例1～6と同様にして、全固体電池を作製した。第3側面において、第3凸部を正極層及び負極層で形成し、第3凹部を固体電解質層で形成した。また、第4側面において、第4凸部を正極層及び負極層で形成し、第4凹部を固体電解質層で形成した。このとき、十点平均粗さ $R_{z(j)}(s)$ の平均値は、積層体の第1側面における第1凹凸部の十点平均粗さ $R_{z(j)}(s)$ 、第2側面における第2凹凸部の十点平均粗さ $R_{z(j)}(s)$ 、積層体の第3側面における第3凹凸部の十点平均粗さ $R_{z(j)}(s)$ 、及び第4側面における第4凹凸部の十点平均粗さ $R_{z(j)}(s)$ との平均値とした。

[0121]（実施例19～24）

第1側面において、第1凸部を固体電解質層及び負極マージン層で形成し、第1凹部を正極層で形成し、且つ第2側面において、第2凸部を固体電解質層及び正極マージン層で形成し、第2凹部を負極層で形成したこと以外は、実施例1～6と同様にして、全固体電池を作製した。

[0122]（実施例25～30）

正極マージン層および負極マージン層を形成しなかったこと以外は、実施例1～6と同様にして積層体を作製した。さらに、第1側面において、第1凸部を正極層で形成し、第1凹部を固体電解質層で形成し、且つ、第2側面において、第2凸部を負極層で形成し、第2凹部を固体電解質層で形成したこと以外は、実施例1～6と同様にして全固体電池を作製した。

[0123]（比較例1）

全固体電池素体のL方向端面及びW方向端面のいずれにも凹凸部を設けなかったこと以外は、実施例1～6と同様にして、全固体電池を作製した。

[0124] 次に、上記実施例及び比較例で得られた全固体電池を、以下の方法で測定、評価した。

[0125] [十点平均粗さ $R_{z(j)}(s)$ ]

実施例1～30について、作製した全固体電池のL方向1側面（第1側面

）をマイクロ스코プ（キーエンス社製、製品名「VHX-5000」）を用いて観察し、L方向1側面（第1側面）の任意の領域について、図8に示すような鳥瞰図を得た。その結果、L方向1側面（第1側面）に、第1凹凸部が確認された。

また、実施例1～6，13～30について、作製した全固体電池のL方向1側面（第2側面）を上記と同様に観察した結果、L方向1側面（第2側面）に、第2凹凸部が確認された。

更に、実施例7～12について、作製した全固体電池のW方向2側面（第3側面及び第4側面）を上記と同様に観察した結果、W方向2側面（第3側面及び第4側面）のそれぞれに、第3凹凸部及び第4凹凸部が確認された。

[0126] 次に、各実施例について、図9（a）及び図9（b）に示すように、得られた鳥瞰図の一端から200  $\mu\text{m}$ の位置で、全固体電池素体（積層体）の積層方向に沿って最上層から最下層まで直線を引き、その断面形状に基づいて、図9（c）に示すような凹凸部の粗さ曲線を得た。そして、得られた粗さ曲線から、各凹凸部の十点平均粗さ $R_z$ を求めた。

[0127] 十点平均粗さ $R_z$ は、粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけを抜き取り、この抜き取り部分の平均線から縦倍率の方に測定した、最も高い山頂から5番目までの山頂の標高( $Y_p$ )の絶対値の平均値と、最も低い谷底から5番目までの谷底の標高( $Y_v$ )の絶対値の平均値との和を求め、この値をマイクロメートル( $\mu\text{m}$ )で表した。結果を表1に示す。

[0128] [容量維持率]

サイクル特性として、2つの外部電極にリード線を取り付け、充放電試験を行うことで全固体電池の初回放電容量及び1000サイクル後の容量維持率を測定した。測定条件は、充電及び放電時の電流はいずれも0.2  $\mu\text{A}$ 、充電時及び放電時の終止電圧をそれぞれ1.6 V、0 Vとした。1回目の放電時の容量を初回放電容量とし、1000サイクル目の放電容量を初回放電容量で割って、容量維持率を求めた。結果を表1に示す。また、実施例で測定された十点平均粗さ $R_z$ と容量維持率の関係を、図10に示す。

[0129] [表1]

|       | 凹凸の位置                 | 積層体の第1側面および第2側面における凹凸を形成する層 |              | Rzjis<br>( $\mu\text{m}$ ) | 容量維持率<br>(1000サイクル)<br>(%) |
|-------|-----------------------|-----------------------------|--------------|----------------------------|----------------------------|
|       |                       | 凸部                          | 凹部           |                            |                            |
| 実施例1  | 積層体の第1側面<br>および第2側面   | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 0.1                        | 80                         |
| 実施例2  |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 1                          | 85                         |
| 実施例3  |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 3                          | 94                         |
| 実施例4  |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 5                          | 94                         |
| 実施例5  |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 10                         | 93                         |
| 実施例6  |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 12                         | 84                         |
| 実施例7  | 積層体の第1側面              | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 0.1                        | 77                         |
| 実施例8  |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 1                          | 82                         |
| 実施例9  |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 3                          | 91                         |
| 実施例10 |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 5                          | 90                         |
| 実施例11 |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 10                         | 90                         |
| 実施例12 |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 12                         | 82                         |
| 実施例13 | 積層体の第1側面<br>第1側面～第4側面 | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 0.1                        | 82                         |
| 実施例14 |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 1                          | 86                         |
| 実施例15 |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 3                          | 96                         |
| 実施例16 |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 5                          | 95                         |
| 実施例17 |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 10                         | 96                         |
| 実施例18 |                       | 電極層                         | 固体電解質層/マージン層 | 12                         | 85                         |
| 実施例19 | 積層体の第1側面<br>および第2側面   | 固体電解質層/マージン層                | 電極層          | 0.1                        | 75                         |
| 実施例20 |                       | 固体電解質層/マージン層                | 電極層          | 1                          | 80                         |
| 実施例21 |                       | 固体電解質層/マージン層                | 電極層          | 3                          | 83                         |
| 実施例22 |                       | 固体電解質層/マージン層                | 電極層          | 5                          | 84                         |
| 実施例23 |                       | 固体電解質層/マージン層                | 電極層          | 10                         | 83                         |
| 実施例24 |                       | 固体電解質層/マージン層                | 電極層          | 12                         | 79                         |
| 実施例25 | 積層体の第1側面<br>および第2側面   | 電極層                         | 固体電解質層       | 0.1                        | 74                         |
| 実施例26 |                       | 電極層                         | 固体電解質層       | 1                          | 78                         |
| 実施例27 |                       | 電極層                         | 固体電解質層       | 3                          | 80                         |
| 実施例28 |                       | 電極層                         | 固体電解質層       | 5                          | 81                         |
| 実施例29 |                       | 電極層                         | 固体電解質層       | 10                         | 80                         |
| 実施例30 |                       | 電極層                         | 固体電解質層       | 12                         | 77                         |
| 比較例1  | —                     | なし                          | なし           | 0                          | 72                         |

[0130] 表1及び図10の結果から、実施例1～6のいずれも、Rzjisが0.

1  $\mu\text{m}$ 以上12  $\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、積層体の2側面に凹凸部を形成したときの容量維持率が、凹凸部の無い比較例1の容量維持率よりも高くなり

、優れたサイクル特性が得られることが分かった。

[0131] 実施例 7～12 のいずれも、 $R_{zjis}$  が  $0.1\ \mu\text{m}$  以上  $12\ \mu\text{m}$  以下の範囲内であり、積層体の 1 側面のみに凹凸部を形成したときの容量維持率が、凹凸部の無い比較例 1 の容量維持率よりも高くなり、優れたサイクル特性が得られることが分かった。

[0132] 実施例 13～18 のいずれも、 $R_{zjis}$  が  $0.1\ \mu\text{m}$  以上  $12\ \mu\text{m}$  以下の範囲内であり、積層体の 4 側面に凹凸部を形成したときの容量維持率が、凹凸部の無い比較例 1 の容量維持率よりも高くなり、優れたサイクル特性が得られることが分かった。また、実施例 13～18 と実施例 7～12 を比較すると、 $R_{zjis}$  が同じ値である場合、積層体の 4 側面に凹凸部を形成したときの容量維持率が、1 側面のみに凹凸部を形成した場合の容量維持率よりも高くなることが分かった。更に、実施例 13～18 と実施例 1～6 を比較すると、 $R_{zjis}$  が同じ値である場合、積層体の 4 側面に凹凸部を形成したときの容量維持率が、2 側面に凹凸部を形成した場合の容量維持率よりも高くなることが分かった。

[0133] 実施例 19～24 のいずれも、 $R_{zjis}$  が  $0.1\ \mu\text{m}$  以上  $12\ \mu\text{m}$  以下の範囲内であり、積層体の 2 側面に凹凸部を形成したときの容量維持率が、凹凸部の無い比較例 1 の容量維持率よりも高くなり、優れたサイクル特性が得られることが分かった。

[0134] 実施例 25～30 のいずれも、 $R_{zjis}$  が  $0.1\ \mu\text{m}$  以上  $12\ \mu\text{m}$  以下の範囲内であり、積層体の 2 側面に凹凸部を形成したときの容量維持率が、凹凸部の無い比較例 1 の容量維持率よりも高くなり、優れたサイクル特性が得られることが分かった。また、実施例 25～30 と実施例 1～6 を比較すると、 $R_{zjis}$  が同じ値である場合、マージン層の形成がある場合の容量維持率が、マージン層の形成が無い場合の容量維持率よりも高くなることが分かった。

### 産業上の利用可能性

[0135] 本発明によれば、充放電反応に伴う体積膨張収縮を十分に抑制することが

でき、優れたサイクル特性が得られる全固体電池を提供することができる。

## 符号の説明

- [0136] 1 全固体電池
- 1 0 積層体
    - 1 0 a 第1側面
    - 1 0 b 第2側面
    - 1 0 c 第3側面
    - 1 0 d 第4側面
  - 1 1 正極層
    - 1 1 A 正極集電体層
    - 1 1 B 正極活物質層
      - 1 1 a 第1正極端部
      - 1 1 b 第2正極端部
      - 1 1 c 第3正極端部
      - 1 1 d 第4正極端部
  - 1 2 負極層
    - 1 2 A 負極集電体層
    - 1 2 B 負極活物質層
      - 1 2 a 第1負極端部
      - 1 2 b 第2負極端部
      - 1 2 c 第3負極端部
      - 1 2 d 第4負極端部
  - 1 3 固体電解質層
  - 1 4 正極マージン層
    - 1 4 - 1 正極マージン層
  - 1 5 負極マージン層
    - 1 5 - 1 負極マージン層
  - 1 6 第1凹凸部

1 6 a 第1凸部

1 6 b 第1凹部

1 7 第2凹凸部

1 7 a 第2凸部

1 7 b 第2凹部

1 8 第3凹凸部

1 8 a 第3凸部

1 8 b 第3凹部

1 9 第4凹凸部

1 9 a 第4凸部

1 9 b 第4凹部

2 1 外部電極

2 2 外部電極

## 請求の範囲

- [請求項1] 正極集電体層と正極活物質層を含む正極層と、負極集電体層と負極活物質層を含む負極層とが、固体電解質層を介して交互に積層された積層体を備え、
- 前記正極層は、前記積層体の第1側面に露出している第1正極端部と、前記第1側面とは反対側の第2側面に露出しない第2正極端部とを有し、
- 前記負極層は、前記積層体の前記第2側面に露出している第1負極端部と、前記積層体の前記第1側面に露出しない第2負極端部とを有し、
- 前記積層体は、前記積層体の前記第1側面に形成された第1凹凸部、及び前記積層体の前記第2側面に形成された第2凹凸部のうちの少なくとも一方を備える、全固体電池。
- [請求項2] 前記積層体は、さらに、
- 前記第2正極端部と前記第2側面の間に配置され、隣接する2つの前記固体電解質層間に介在する正極マージン層と、
- 前記第2負極端部と前記第1側面の間に配置され、隣接する2つの前記固体電解質層間に介在する負極マージン層と、を有する請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項3] 前記積層体の積層方向に関して、前記第1側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上である、請求項2に記載の全固体電池。
- [請求項4] 前記第1凹凸部の第1凸部が、前記第1正極端部によって形成され、前記第1凹凸部の第1凹部が、前記固体電解質層及び前記負極マージン層によって形成されている、請求項2又は3に記載の全固体電池。
- [請求項5] 前記第1凹凸部の第1凸部が、前記固体電解質層及び前記負極マージン層によって形成され、前記第1凹凸部の第1凹部が、前記第1正極端部によって形成されている、請求項2又は3に記載の全固体電池。

。

- [請求項6] 前記積層体の積層方向に関して、前記第1側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $12\mu\text{m}$ 以下である、請求項3～5のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項7] 前記積層体の積層方向に関して、前記第2側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上である、請求項2～6のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項8] 前記第2凹凸部の第2凸部が、前記第1負極端部によって形成され、前記第2凹凸部の第2凹部が、前記固体電解質層及び前記正極マージン層によって形成されている、請求項2～7のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項9] 前記第2凹凸部の第2凸部が、前記固体電解質層及び前記正極マージン層によって形成され、前記第2凹凸部の第2凹部が、前記第1負極端部によって形成されている、請求項2～7のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項10] 前記積層体の積層方向に関して、前記第2側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $12\mu\text{m}$ 以下である、請求項7～9のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項11] 前記積層体の積層方向に関して、前記第1側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上である、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項12] 前記第1凹凸部の第1凸部が、前記第1正極端部によって形成され、前記第1凹凸部の第1凹部が、前記固体電解質層によって形成されている、請求項1又は11に記載の全固体電池。
- [請求項13] 前記第1凹凸部の第1凸部が、前記固体電解質層によって形成され、前記第1凹凸部の第1凹部が、前記第1正極端部によって形成されている、請求項1又は11に記載の全固体電池。
- [請求項14] 前記積層体の積層方向に関して、前記第1側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $12\mu\text{m}$ 以下である、請求項11～13のいずれか1項に

記載の全固体電池。

[請求項15] 前記積層体の積層方向に関して、前記第2側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上である、請求項1及び11～14のいずれか1項に記載の全固体電池。

[請求項16] 前記第2凹凸部の第2凸部が、前記第1負極端部によって形成され、前記第2凹凸部の第2凹部が、前記固体電解質層によって形成されている、請求項1及び11～15のいずれか1項に記載の全固体電池。

[請求項17] 前記第2凹凸部の第2凸部が、前記固体電解質層によって形成され、前記第2凹凸部の第2凹部が、前記第1負極端部によって形成されている、請求項1及び11～15のいずれか1項に記載の全固体電池。

[請求項18] 前記積層体の積層方向に関して、前記第2側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $12\mu\text{m}$ 以下である、請求項15～17のいずれか1項に記載の全固体電池。

[請求項19] 前記積層体は、前記第1側面と前記第2側面の側方に位置する第3側面を有し、

前記正極層は、前記第1正極端部と前記第2正極端部の側方に位置し、前記第3側面に露出する第3正極端部を有し、

前記負極層は、前記第1負極端部と前記第2負極端部の側方に位置し、前記第3側面に露出する第3負極端部を有し、

前記積層体の前記第3側面に形成された第3凹凸部を備える、請求項1～18のいずれか1項に記載の全固体電池。

[請求項20] 前記積層体の積層方向に関して、前記第3側面の十点平均粗さ  $R_{zj}$  が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上である、請求項19に記載の全固体電池。

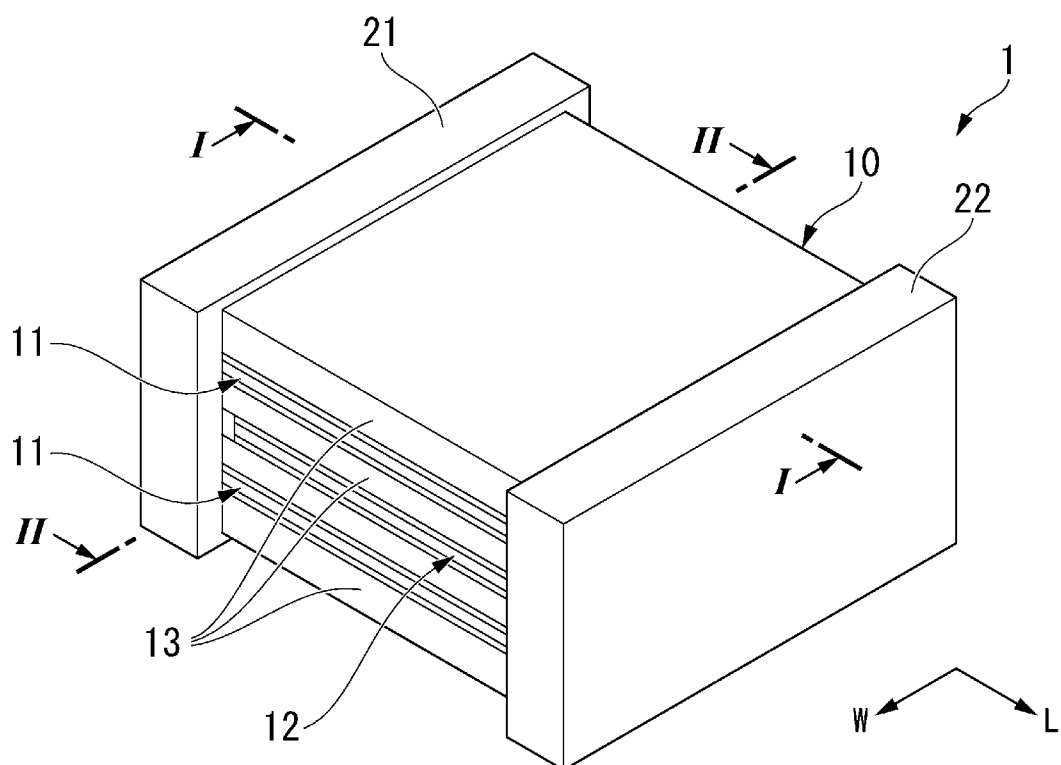
[請求項21] 前記第3凹凸部の第3凸部が、前記第3正極端部及び前記第3負極端部の少なくとも一方で形成され、前記第3凹凸部の第3凹部が、前記固体電解質層で形成されている、請求項19又は20に記載の全固

体電池。

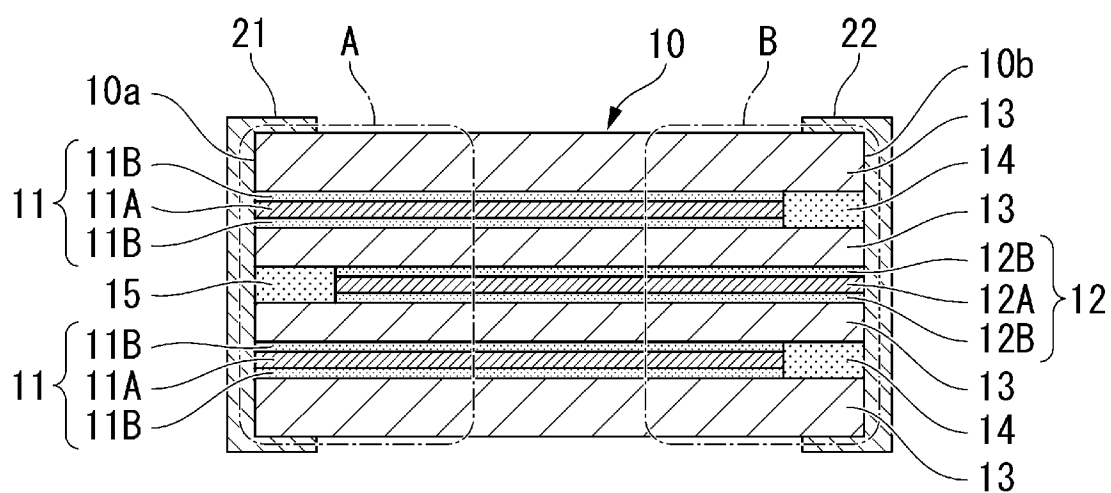
[請求項22] 前記第3凹凸部の第3凸部が、前記固体電解質層で形成され、前記第3凹凸部の第3凹部が、前記第3正極端部及び前記第3負極端部の少なくとも一方で形成されている、請求項19又は20に記載の全固体電池。

[請求項23] 前記積層体の積層方向に関して、前記第3側面の十点平均粗さ  $R_z$   $j i s$  が、 $12\mu m$ 以下である、請求項20～22のいずれか1項に記載の全固体電池。

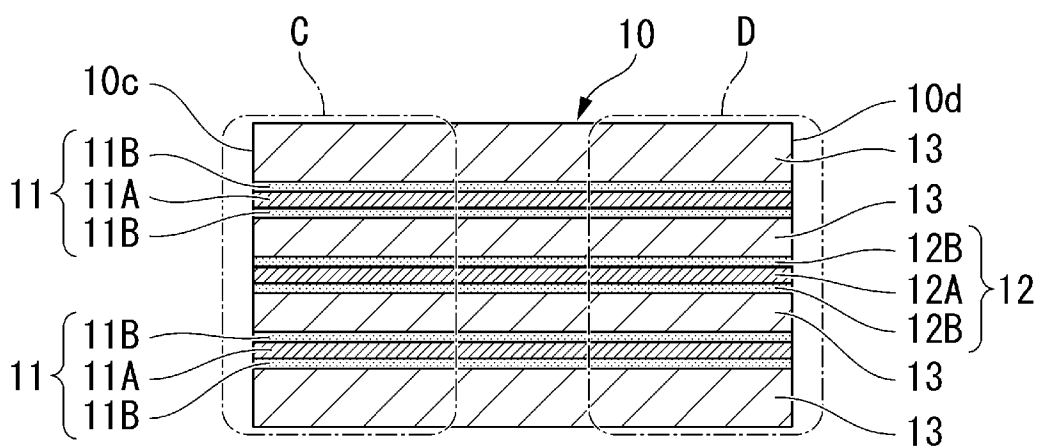
[図1A]



[図1B]

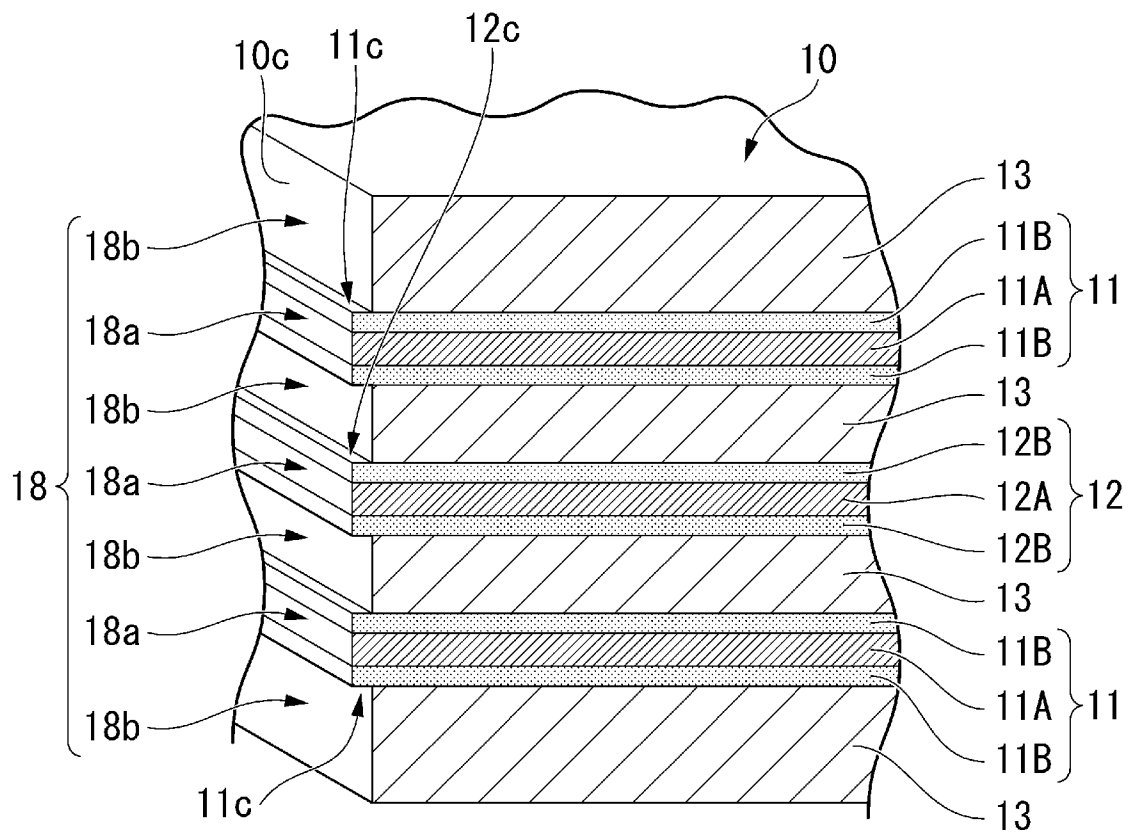


[図1C]

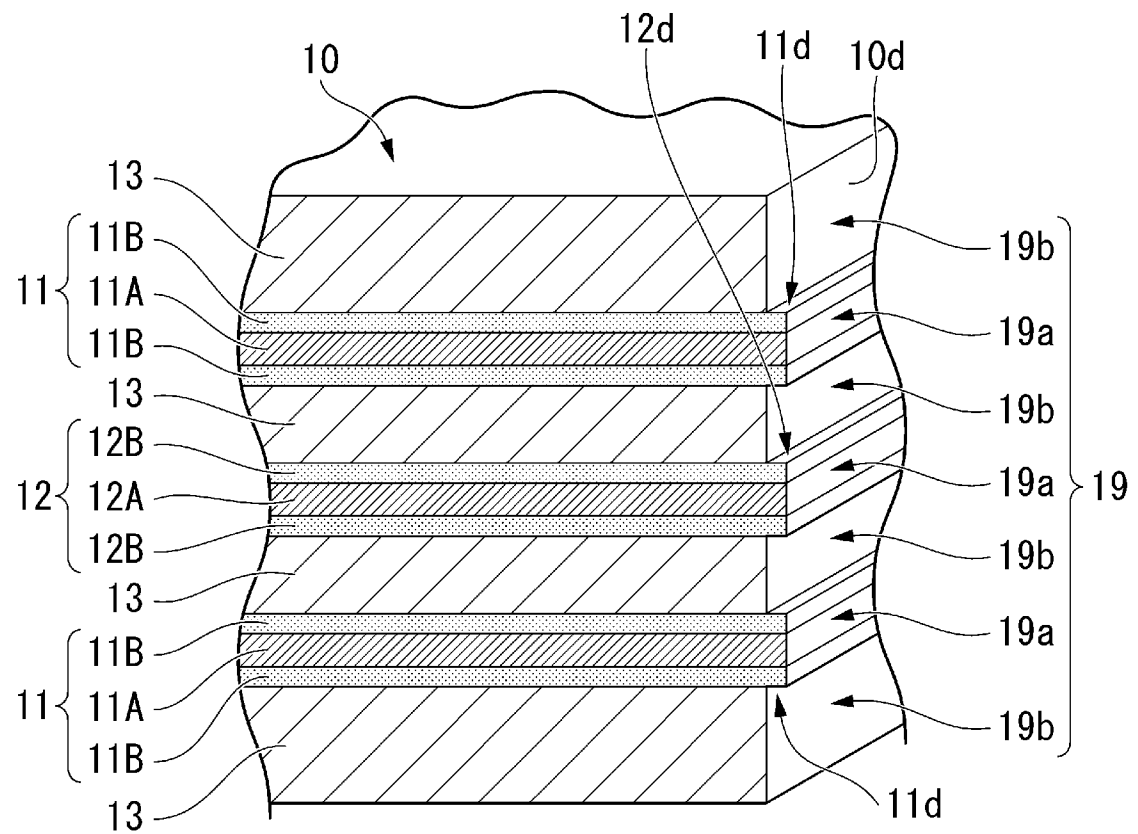




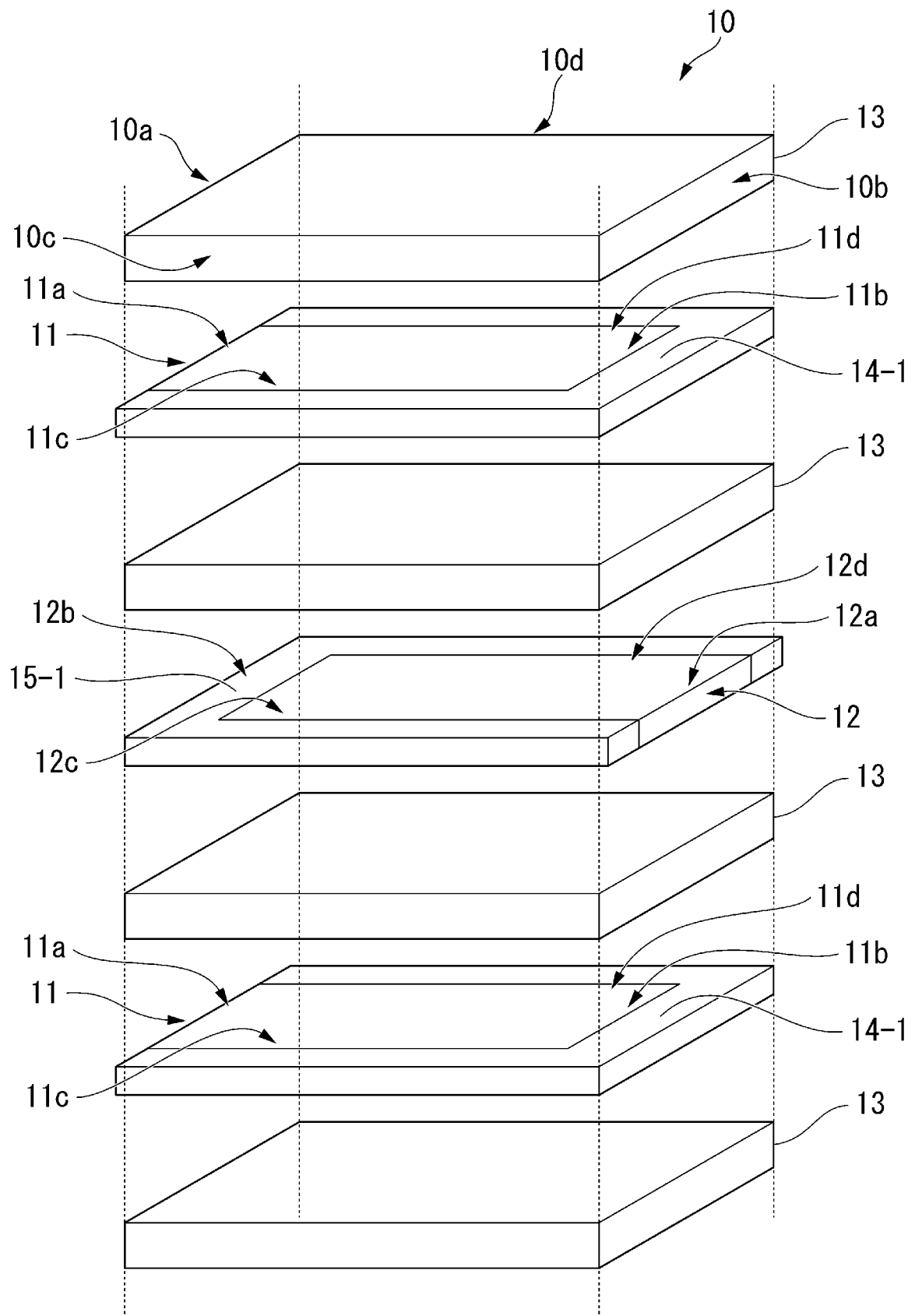
[図3A]



[図3B]

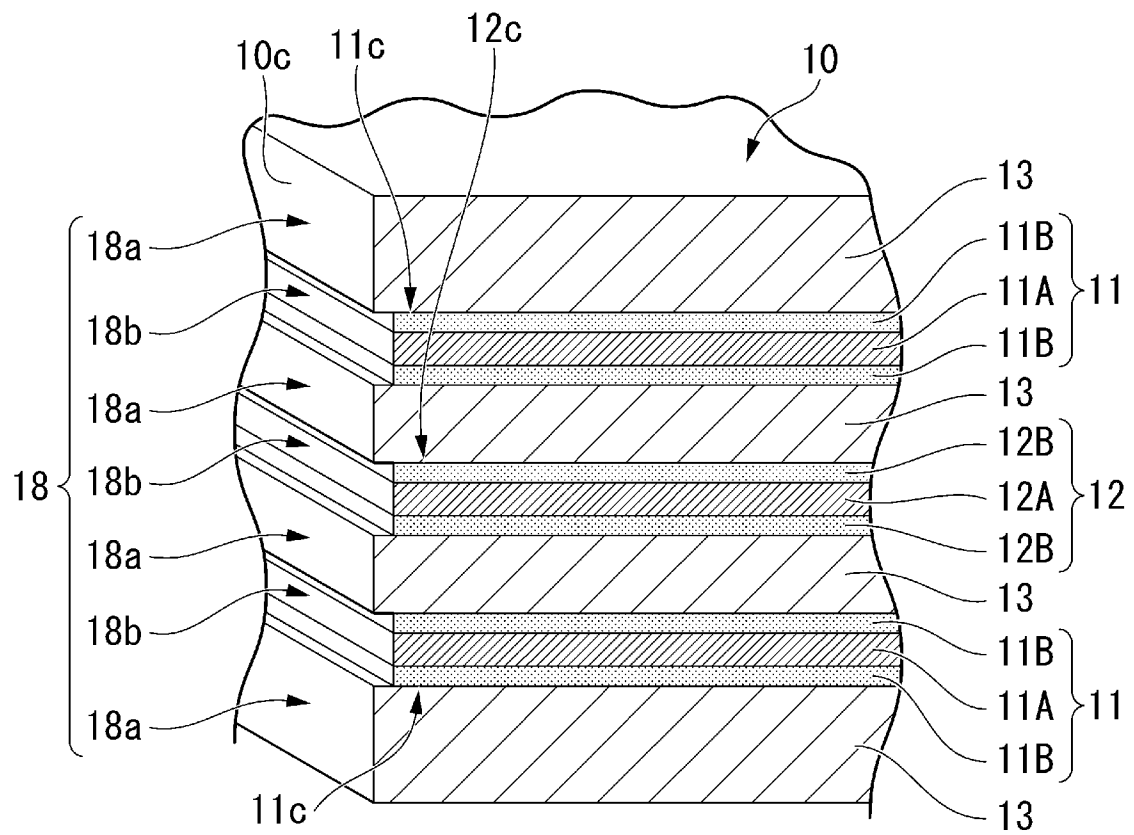


[図4]

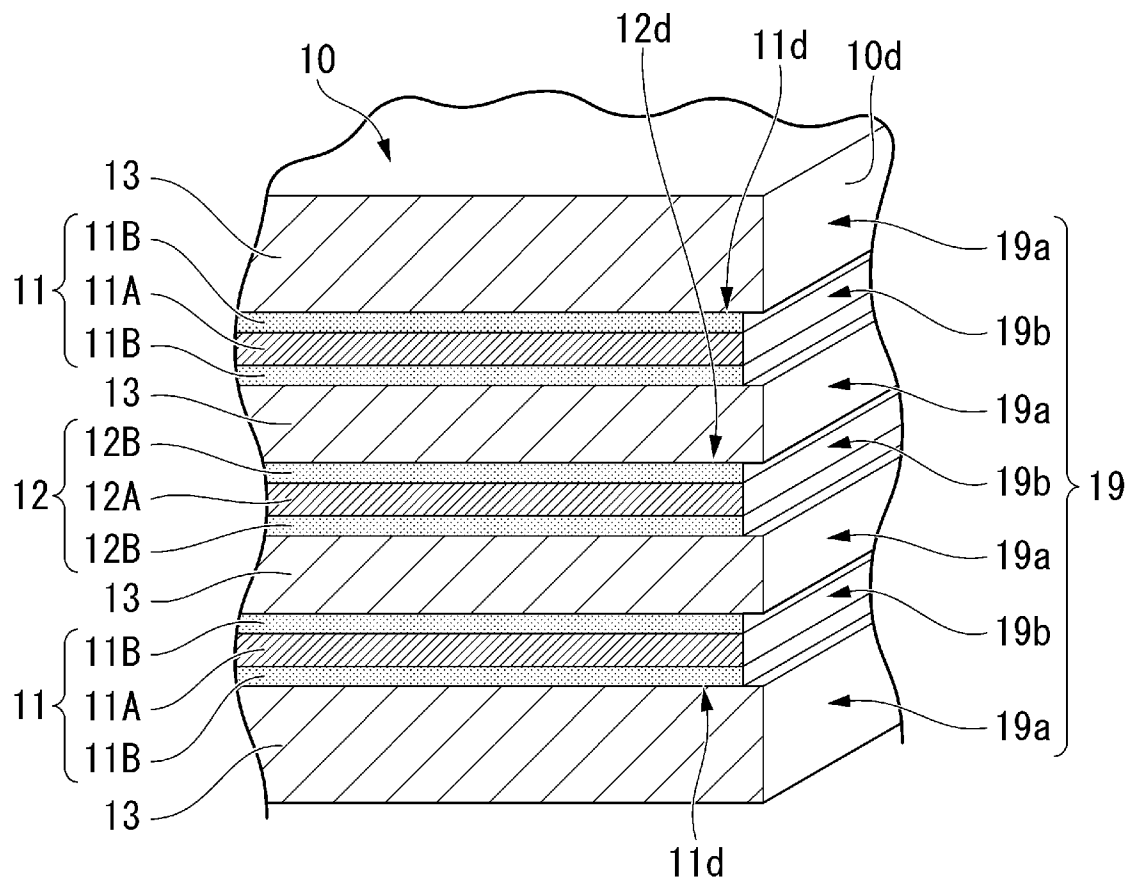


[illegible]

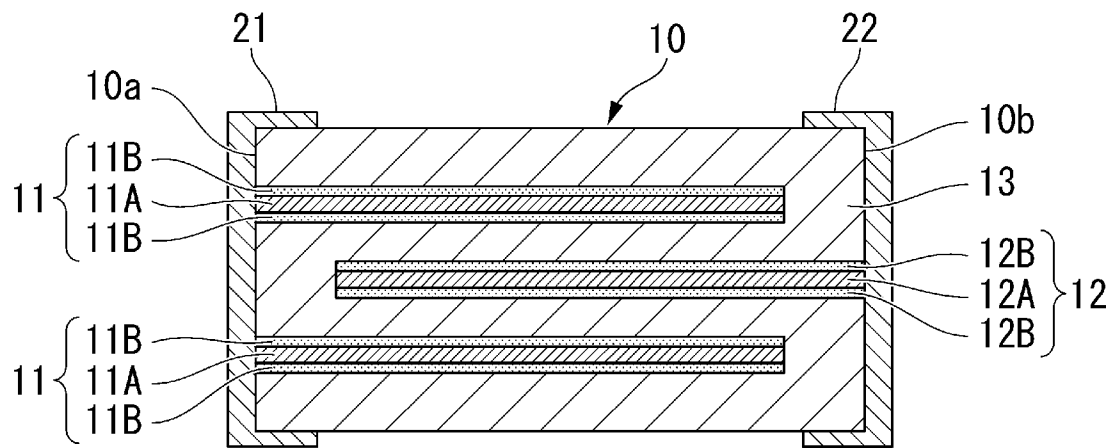
[図6A]



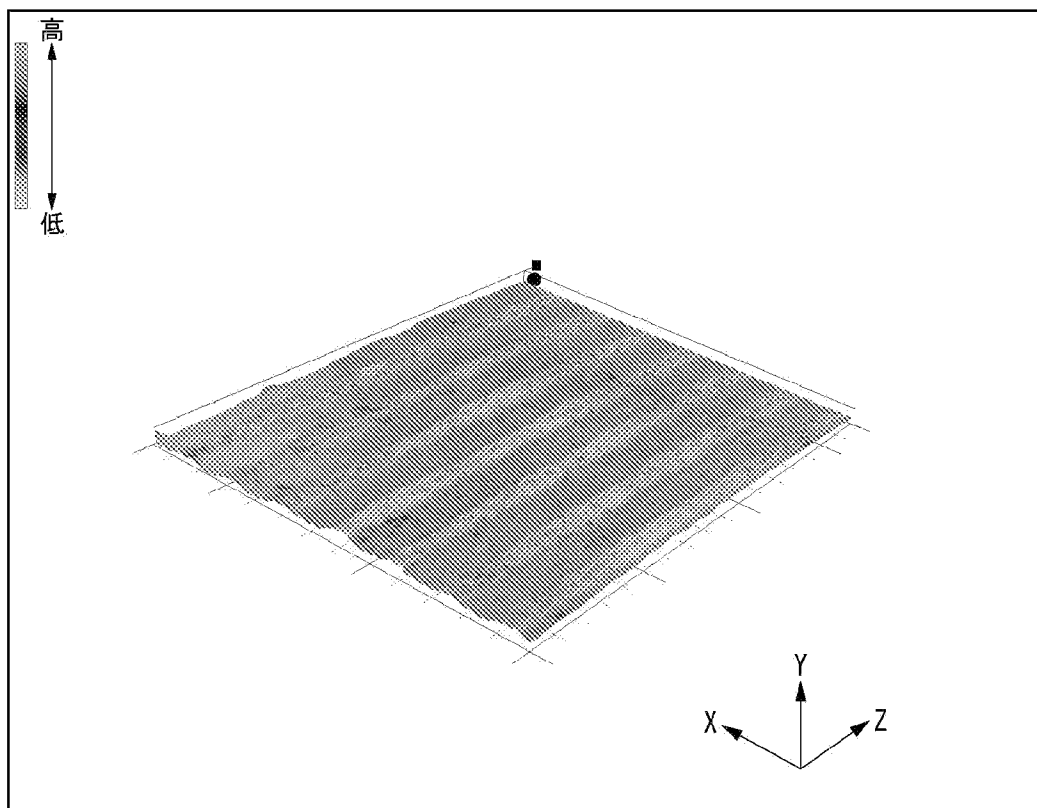
[図6B]



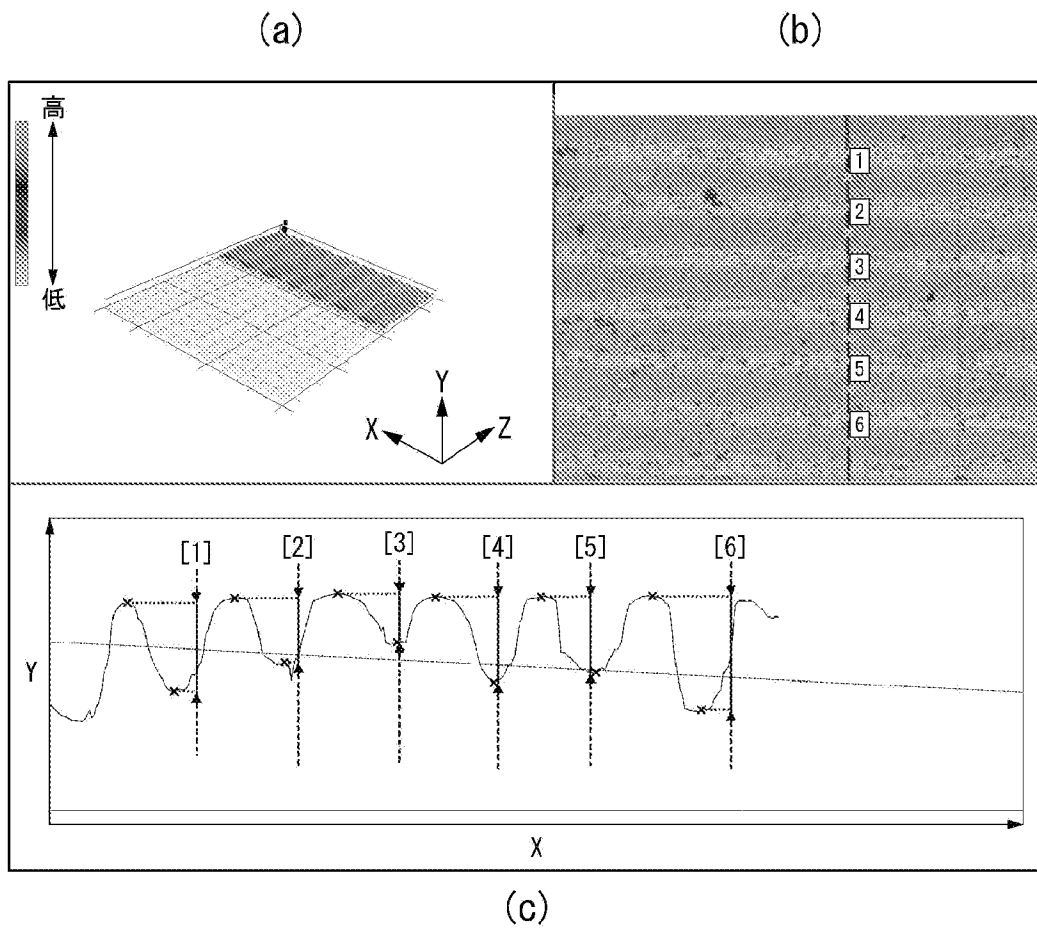
[図7]



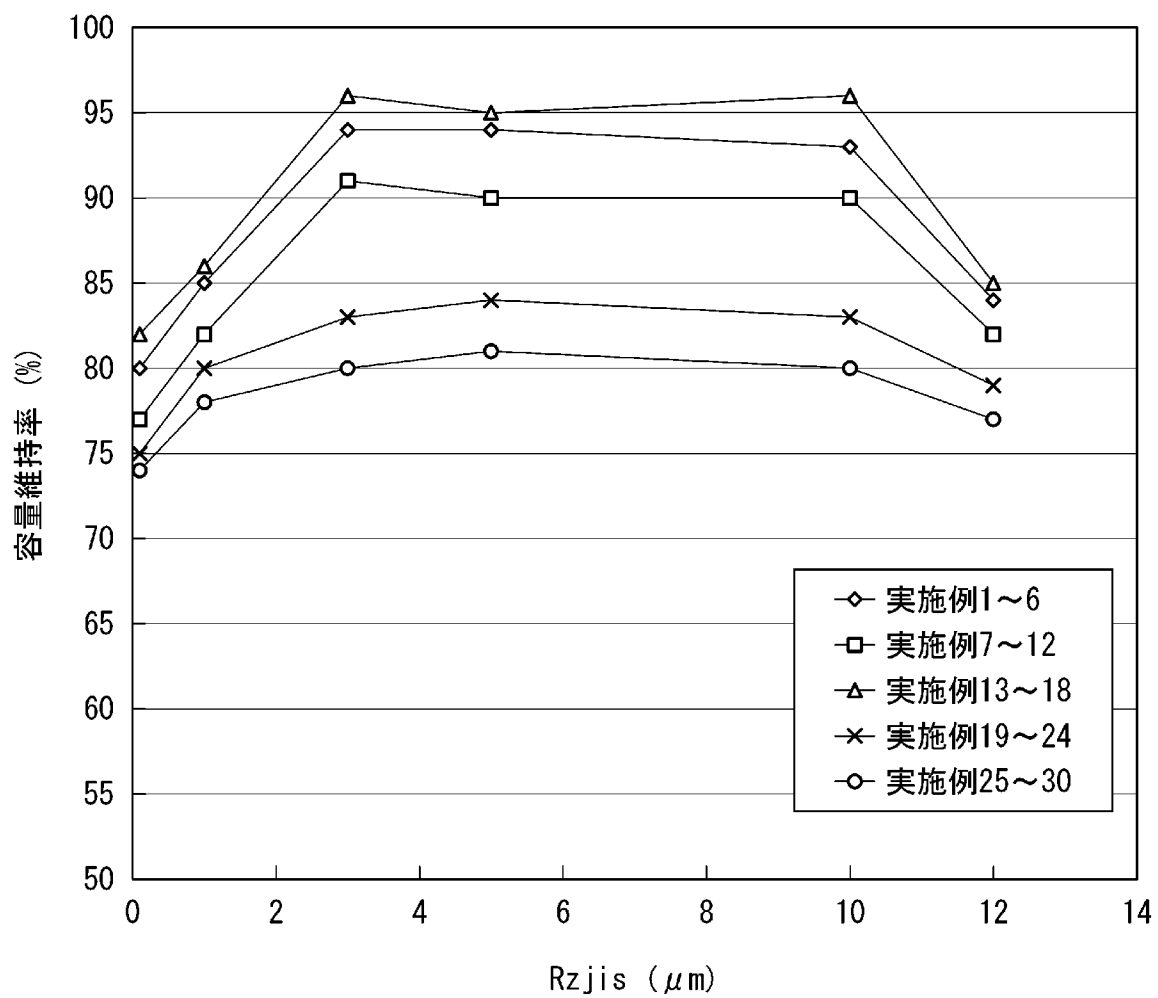
[図8]



[図9]



[図10]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010019

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0585 (2010.01) i, H01M4/13 (2010.01) i, H01M10/0562 (2010.01) i  
FI: H01M10/0585, H01M10/0562, H01M4/13

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, H01M4/13, 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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | WO 2013/001908 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.)<br>03.01.2013 (2013-01-03), paragraphs [0018],<br>[0103]-[0120], fig. 14, 15 | 1-18<br>19-23         |
| A         | JP 2010-231969 A (SEIKO EPSON CORPORATION)<br>14.10.2010 (2010-10-14)                                                           | 1-23                  |
| A         | JP 2015-69775 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.)<br>13.04.2015 (2015-04-13)                                                     | 1-23                  |
| A         | JP 2018-133175 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION)<br>23.08.2018 (2018-08-23)                                                          | 1-23                  |

☐ 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  
06.04.2020

Date of mailing of the international search report  
21.04.2020

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**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/010019

WO 2013/001908 A1 03.01.2013 US 2014/0106213 A1  
paragraphs [0035],  
[0191]–[0212], fig. 14, 15  
CN 103650084 A

JP 2010-231969 A 14.10.2010 (Family: none)

JP 2015-69775 A 13.04.2015 (Family: none)

JP 2018-133175 A 23.08.2018 US 2018/0233711 A1  
CN 108428815 A

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                       |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|--|------------------------------------------|--|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i<br>FI: H01M10/0585; H01M10/0562; H01M4/13                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                       |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 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>H01M10/0585; H01M4/13; 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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                       |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <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）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                       |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 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 |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | WO 2013/001908 A1 (株式会社村田製作所) 03.01.2013 (2013-01-03)                 | 1-18           |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | [0018], [0103]-[0120], 図14-15                                         | 19-23          |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2010-231969 A (セイコーエプソン株式会社) 14.10.2010 (2010-10-14)               | 1-23           |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2015-69775 A (株式会社村田製作所) 13.04.2015 (2015-04-13)                   | 1-23           |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2018-133175 A (トヨタ自動車株式会社) 23.08.2018 (2018-08-23)                 | 1-23           |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <input 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><br>06.04.2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 国際調査報告の発送日<br><br>21.04.2020                                          |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 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>小森 重樹 4X 4145<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3477 |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |

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/JP2020/010019

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献                                                                   | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| WO   | 2013/001908 | A1 | 03.01.2013 | US 2014/0106213 A1<br>[0035], [0191]-[0212],<br>FIGs. 14-15<br>CN 103650084 A |     |
| JP   | 2010-231969 | A  | 14.10.2010 | (ファミリーなし)                                                                     |     |
| JP   | 2015-69775  | A  | 13.04.2015 | (ファミリーなし)                                                                     |     |
| JP   | 2018-133175 | A  | 23.08.2018 | US 2018/0233711 A1<br>CN 108428815 A                                          |     |