

(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

2016年6月16日(16.06.2016)

(10) 国際公開番号

WO 2016/092889 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 2/10* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2015/068416

(22) 国際出願日:

2015年6月25日(25.06.2015)

(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 2014-249371 2014年12月9日(09.12.2014) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 大和田 巖(OHWADA Iwao); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 吉田 俊広(YOSHIDA Toshihiro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 鬼頭 賢信(KITO OH Kenshin); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号

ユニティフォーラム II 3階 マクスウェル
国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

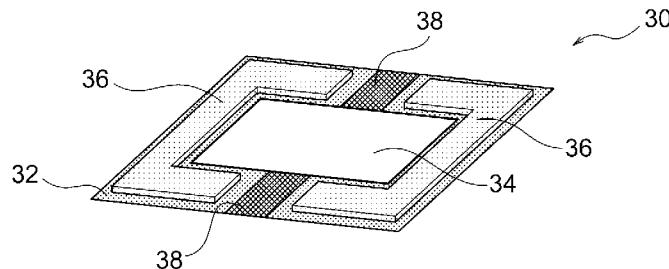
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BATTERY-EQUIPPED DEVICE

(54) 発明の名称: 電池搭載デバイス

[図2B]



(57) **Abstract:** Provided is a battery-equipped device equipped with: a substrate; a device positioned on the substrate; an all-solid battery provided in a manner such that the planar shape thereof conforms to the peripheral edge section of the device on the substrate, and having a complementary outer-edge shape in at least one section thereof that conforms to the outer-edge shape of the entirety or a part of the device; and wiring for connecting the device and the all-solid battery to one another. This all-solid battery is equipped with a positive electrode layer having a positive electrode active material, which is an oriented polycrystalline material comprising lithium transition metal oxide particles oriented in a fixed direction, a solid electrolyte layer comprising a lithium-ion conductive material, and a negative electrode layer having a negative electrode active material. The present invention makes it possible to provide a battery-equipped device capable of maintaining the necessary power in the smallest space possible while also remarkably improving the degree of design freedom.

(57) 要約:

[続葉有]



基板と、基板上に配置されるデバイスと、基板上のデバイスの周縁部に平面形状が適合するように設けられ、デバイスの全部又は一部の外縁形状に適合する相補的な外縁形状を少なくとも一部に有する全固体電池と、デバイス及び全固体電池を接続する配線とを備えた電池搭載デバイスが提供される。全固体電池は、一定の方向に配向された複数のリチウム遷移金属酸化物粒子からなる配向多結晶体である正極活物質を有する正極層と、リチウムイオン伝導材料で構成される固体電解質層と、負極活物質を有する負極層とを備える。本発明によれば、最小限のスペースで必要な電力を確保しながら、設計自由度を格段に向上することが可能な電池搭載デバイスを提供することができる。

明 細 書

発明の名称：電池搭載デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、電池搭載デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器の開発に伴い、その電源としての電池の需要が大幅に拡大している。このような用途に用いられる電池においては、イオンを移動させる媒体として、希釈溶媒に可燃性の有機溶媒を用いた有機溶媒等の液体の電解質（電解液）が従来使用されている。このような電解液を用いた電池においては、電解液の漏液や、発火、爆発等の問題を生ずる可能性がある。

[0003] このような問題を解消すべく、本質的な安全性確保のために、液体の電解質に代えて固体電解質を使用するとともに、その他の要素の全てを固体で構成した全固体電池の開発が進められている。このような全固体電池は、電解質が固体であることから、発火の心配が少なく、漏液せず、また、腐食による電池性能の劣化等の問題も生じ難い。

[0004] また、最近では、電池の用途が拡大されることによって、より大容量で小型の電池が要求されてきている。例えば、正極を厚くして容量の向上を試みた全固体電池が挙げられる。特許文献1（米国特許第8431264号明細書）及び特許文献2（特表2009-516359号公報）には、厚さが約4μmより大きく約200μm未満の正極と、厚さ約10μm未満の固体電解質と、厚さ約30μm未満の負極とを有する全固体電池が開示されている。これらの文献に開示される正極は、無配向の正極活性物質を用いたものと見受けられる。

[0005] 一方、リチウム複合酸化物の配向焼結体板が提案されている。例えば、特許文献3（特開2012-009193号公報）及び特許文献4（特開2012-009194号公報）には、層状岩塩構造を有し、X線回折における

、（104）面による回折強度に対する（003）面による回折強度の比率 $[003]/[104]$ が2以下である、リチウム複合酸化物焼結体板が開示されている。また、特許文献5（特許第4745463号公報）には、一般式： $L_i_p(Ni_x, Co_y, Al_z)O_2$ （式中、 $0.9 \leq p \leq 1.3$ 、 $0.6 < x \leq 0.9$ 、 $0.1 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $x + y + z = 1$ ）で表され、層状岩塩構造を有する板状粒子が開示されており、（003）面が粒子の板面と交差するように配向されることが記載されている。

[0006] また、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質として、 $L_i_a_3Zr_2O_{12}$ （以下、LLZという）系の組成を有するガーネット型のセラミックス材料が注目されている。例えば、特許文献6（特開2011-051800号公報）には、LLZの基本元素であるLi、La及びZrに加えてAlを加えることで、緻密性やリチウムイオン伝導率を向上できることが開示されている。特許文献7（特開2011-073962号公報）には、LLZの基本元素であるLi、La及びZrに加えてNb及び/又はTaを加えることで、リチウムイオン伝導率を更に向上できることが開示されている。特許文献8（特開2011-073963号公報）には、Li、La、Zr及びAlを含み、Laに対するLiのモル比を2.0～2.5とすることで、緻密性を更に向上できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：米国特許第8431264号明細書
特許文献2：特表2009-516359号公報
特許文献3：特開2012-009193号公報
特許文献4：特開2012-009194号公報
特許文献5：特許第4745463号公報
特許文献6：特開2011-051800号公報
特許文献7：特開2011-073962号公報
特許文献8：特開2011-073963号公報

発明の概要

- [0008] 特許文献1及び2に開示されるような無配向の正極活物質を用いた全固体電池にあっては、正極層を厚く形成したとしても、期待したほどの容量及びエネルギー密度の増加が得られないとの問題があった。これに対し、出願人は、配向正極板を用いた全固体電池の開発に取り組んでいる。この配向正極板は一定の方向に配向された複数のリチウム遷移金属酸化物粒子からなる配向多結晶体で構成されるものであるため、正極活物質を厚く設けても、正極層の厚さ全体にわたった高効率なリチウムイオンの脱挿入がしやすく、厚い正極活物質によってもたらされる容量向上効果を最大限に引き出すことができる。例えば、厚い正極層の固体電解質から離れた側に存在するリチウムも十分に充放電に活用することができる。かかる容量の向上によって、全固体電池のエネルギー密度をも大いに向上することができる。すなわち、かかる全固体電池によれば、容量及びエネルギー密度の高い電池性能が得られる。したがって、比較的薄型ないし小型でありながらも、高い容量と高いエネルギー密度を有する安全性が高い全固体電池を実現することができる。すなわち、配向正極板を用いた全固体電池は、正極を厚くして電池の容量及びエネルギー密度を高くすることができるとの利点がある。
- [0009] 本発明者らは、今般、かかる全固体電池が比較的薄型ないし小型であることに加えて、セラミックス材料ベースであるが故に平面方向（すなわち厚さと垂直な方向）に所望の外縁形状（特に多角形や円弧を含む異形状）を自在に付与しやすいことに着目した。そして、そのように所望の外縁形状を有する全固体電池を、スペースの限られた基板上のデバイスの周縁部に平面形状が適合するように設けることにより、ウェアラブルデバイス等の小型及び省スペースが要求されるデバイスにおいても、最小限のスペースで必要な電力を確保しながら、設計自由度を格段に向上することができるとの知見を得た。
- [0010] したがって、本発明の目的は、最小限のスペースで必要な電力を確保しながら、設計自由度を格段に向上することが可能な電池搭載デバイスを提供す

ることにある。

[0011] 本発明の一態様によれば、基板と、
前記基板上に配置されるデバイスと、
前記基板上の前記デバイスの周縁部に平面形状が適合するように設けられ
、前記デバイスの全部又は一部の外縁形状に適合する相補的な外縁形状を少
なくとも一部に有する全固体電池と、
前記デバイス及び前記全固体電池を接続する配線と、
を備えた電池搭載デバイスであって、前記全固体電池が、一定の方向に配向
された複数のリチウム遷移金属酸化物粒子からなる配向多結晶体である正極
活物質を有する正極層と、リチウムイオン伝導材料で構成される固体電解質
層と、負極活物質を有する負極層とを備えてなる、電池搭載デバイスが提供
される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の電池搭載デバイスに用いられる全固体電池の一例を示す模式断面図である。

[図2A]本発明の電池搭載デバイスにおける異形状全固体電池の配置例を示す上面図である。

[図2B]図2 Aに示される異形状全固体電池の配置例の斜視図である。

[図3]本発明の電池搭載デバイスにおける異形状全固体電池の他の配置例を示す図である。

[図4]本発明の電池搭載デバイスにおける異形状全固体電池の他の配置例を示す図である。

[図5]本発明の電池搭載デバイスにおける異形状全固体電池の他の配置例を示す図である。

[図6]本発明の電池搭載デバイスにおける異形状全固体電池の他の配置例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 電池搭載デバイス

本発明は電池搭載デバイスに関する。電池搭載デバイスは電力を必要とするあらゆるデバイスであることができ、例えばディスプレイである。本発明の電池搭載デバイスは、基板と、基板上に配置されるデバイスと、基板上のデバイスの周縁部に設けられる全固体電池と、デバイス及び全固体電池を接続する配線とを備える。全固体電池は、一定の方向に配向された複数のリチウム遷移金属酸化物粒子からなる配向多結晶体である正極活物質を有する正極層と、リチウムイオン伝導材料で構成される固体電解質層と、負極活物質を有する負極層とを備えてなる。そして、この全固体電池は、基板上のデバイスの周縁部に平面形状が適合するように設けられ、デバイスの全部又は一部の外縁形状に適合する相補的な外縁形状を少なくとも一部に有する。

[0014] 図1に、本発明に用いる全固体電池の一例を模式的に示す。図1に示される全固体電池10は、正極活物質12を有する正極層14と、リチウムイオン伝導材料で構成される固体電解質層16と、負極活物質18を有する負極層20とを備えてなり、固体電解質層16を正極層14と負極層20とで挟み込んだ構成となっている。そして、正極活物質12は、一定の方向に配向された複数のリチウム遷移金属酸化物粒子からなる配向多結晶体である。上述したように、特許文献1及び2に開示される全固体電池にあっては、正極層を厚く形成したとしても、期待したほど容量及びエネルギー密度の増加が得られないとの問題があった。これは、特許文献1及び2では正極層に用いる正極活物質が配向されていないため、厚い正極層の厚さ全体にわたった高効率なリチウムイオンの脱挿入がしづらいためであると考えられる。例えば、厚い正極層の固体電解質から離れた側に存在するリチウムを十分に取り出せないことが起こりうる。この点、正極活物質12は一定の方向に配向された複数のリチウム遷移金属酸化物粒子からなる配向多結晶体であるため、正極活物質を厚く設けても、正極層の厚さ全体にわたった高効率なリチウムイオンの脱挿入がしやすく、厚い正極活物質によってもたらされる容量向上効果を最大限に引き出すことができる。例えば、厚い正極層の固体電解質から離れた側に存在するリチウムも十分に取り出すことができる。かかる容量の

向上によって、全固体電池のエネルギー密度をも大いに向上することができる。すなわち、本発明の全固体電池によれば、容量及びエネルギー密度の高い電池性能が得られる。したがって、比較的薄型ないし小型でありながらも、高い容量と高いエネルギー密度を有する安全性が高い全固体電池を実現することができる。

[0015] 例えば、本発明の好ましい態様によれば、全固体電池は、 700 Wh/L 以上のエネルギー密度を有し、厚みが 5 mm 以下であり、縦及び横の寸法がそれぞれ 100 mm 以下であることができる。本発明の別の好ましい態様によれば、全固体電池は、 600 Wh/L 以上のエネルギー密度を有し、厚みが 2 mm 以下であり、縦及び横のサイズがそれぞれ 50 mm 以下である。本発明の更に別の好ましい態様によれば、全固体電池は、 500 Wh/L 以上のエネルギー密度を有し、厚みが 1 mm 以下であり、縦及び横がそれぞれ 50 mm 以下である。本発明の更に別の好ましい態様によれば、全固体電池は、 250 Wh/L 以上のエネルギー密度を有し、厚みが 0.5 mm 以下であり、縦及び横がそれぞれ 50 mm 以下である。本発明の更に別の好ましい態様によれば、 100 Wh/L 以上のエネルギー密度を有し、厚みが 0.3 mm 以下であり、縦及び横がそれぞれ 50 mm 以下である。あるいは、本発明の別の好ましい態様によれば、全固体電池は、 $100\sim1000\text{ Wh/L}$ のエネルギー密度を有し、厚みが $0.1\sim10\text{ mm}$ であり、縦及び横がそれぞれ $5\sim100\text{ mm}$ であり、より好ましくは、全固体電池は、 $250\sim700\text{ Wh/L}$ のエネルギー密度を有し、厚みが $0.3\sim5\text{ mm}$ であり、縦及び横がそれぞれ $10\sim50\text{ mm}$ である。

[0016] そして、このような比較的薄型ないし小型でありながらも高容量及び高エネルギー密度を実現可能な本発明の全固体電池 10 は、今まで全固体電池の実際の応用が困難であった又は想定されてこなかった各種の用途において有利に応用可能となる。これは、高容量及び高エネルギー密度（これらは薄型化又は小型化につながる）に加えて、高い安全性（可燃性の電解液を使用しないことによる）、高い耐候性（例えば 80°C 以上でも作動可能）、長寿命

(高温環境下で劣化する電解液を使用しないことによる)といった各種有利な特性が本発明の全固体電池において実現可能なためである。また、そのような単位電池を積層させたスタック構造の全固体電池とすれば高電圧の電池も構成可能である。それらの各種有利な特性を活かせる好ましい用途の例としては、センサー、センサーネットワーク、ワイヤレスセンサー、ワイヤレスセンサーネットワーク（例えば構造物劣化診断、環境制御・センシング等）、ユビキタスネットワーク、リモートセンサー、農業用センサー、スマートカード、次世代高機能カード、電池付スマートカード、金銭取引処理に使用されるスマートカード、スマートＩＤカード、ＩＤカード、ＩＣカード、埋込み型カード電源、クレジットカード、無線自動識別装置（ＲＦＩＤ）、ＲＦＩＤステッカー、ＲＦＩＤタグ、識別タグ、監視又は処罰適用のためのアクティブ方式の無線周波（ＲＦ）タグシステム、保管商品追尾用又は小売商品盗難防止用の識別タグ、コンピューター、ラップトップ・コンピューター、可搬式コンピューター、ポケットコンピューター、ワークステーション、スーパーコンピューター、コンピューター周辺ハードウェア、サーバ、スキナー、腕時計、ソーラー腕時計、ウェアラブルデバイス（例えば、高機能腕時計型ウェアラブルデバイス、低機能腕時計型ウェアラブルデバイス、眼鏡型ウェアラブルデバイス）、ウェアラブル・コンピューター、携帯電話、携帯端末、携帯機器、電子手帳（ＰＤＡ）、ポケットベル、ページャ、ブラックベリー（登録商標）型端末、パーソナル・デジタル・オーガナイザ、個人用データ補助デバイス、ラジオ、ＣＤプレーヤ、カセットプレーヤ、メディアプレーヤ、ＭＰ３プレーヤ、マルチメディア娛樂機器、その他の各種娛樂機器、テレビ及びステレオシステム用リモート制御装置、追跡システム、ＧＰＳシステム、タイヤ圧力監視システム、衛星利用全地球測位システム応用の位置決め装置、セキュリティシステムなどに対する動作検出器、放射線モニター、エネルギーハーベスティング、エネルギーハーベスト電源、医療用途、ペースメーカー、体内に埋め込み可能な薬用ポンプ、補聴器、埋込み型薄膜電池、時計のバックアップ電池、自動車、洗濯機、洗浄機、デジタル

カメラ、方位計、加速度センサー、加速度スイッチ、懐中電灯、コードレス・ドリル及びその他の電動機械工具、並びに 3G シールド（例えば、M2M（マシン・トゥ・マシン）を実現する技術と応用分野、医療・介護分野、エネルギー分野、環境・エコ分野、防犯・防災分野、観光・娯楽分野、建設・保全分野、及び地方支援等における 3G シールド応用）が挙げられる。したがって、本発明の電池搭載デバイスが備えるデバイスは、上記のような用途において用いられる各種デバイス（例えばディスプレイ）であることができる。

[0017] そして、本発明の全固体電池は、基板上のデバイスの周縁部に平面形状が適合するように設けられ、デバイスの全部又は一部の外縁形状に適合する相補的な外縁形状を少なくとも一部に有する。こうすることで、最小限のスペースで必要な電力を確保しながら、設計自由度を格段に向上することが可能な電池搭載デバイスを提供することができる。すなわち、特に、上述したような全固体電池は、比較的薄型ないし小型であることに加えて、セラミックス材料ベースであるが故に平面方向（すなわち厚さと垂直な方向）に所望の外縁形状（特に多角形や円弧を含む異形状）を自在に付与しやすいものである。これは、正極層を構成する配向多結晶体と固体電解質層という全固体電池の主要構成部品がセラミックスで構成されるため、セラミックス成形技術やセラミックス加工技術を用いて所望の外縁形状をたやすく付与できるためである。そして、そのように所望の外縁形状を有する全固体電池を、スペースの限られた基板上のデバイスの周縁部に平面形状が適合するように設けることにより、ウェアラブルデバイス等の小型及び省スペースが要求されるデバイスにおいても、最小限のスペースで必要な電力を確保しながら、設計自由度（特に小型化ないし省スペース化のための設計自由度）を格段に向上することができる。

[0018] 上記利点を有する電池搭載デバイスの特に好ましい用途としては、スマートカード、ウェアラブルデバイス、ウェアラブルコンピューター、及びそれらの組合せが挙げられる。これらの用途については、本発明に係る全固体電

池を用いることによる以下の利点も挙げられる。

- スマートカード：カードに埋設された薄い電池が求められるため、高容量の薄型電池が要求される。例えば、乗車カードにあってはシグナル強度と通信距離の向上により乗客は何らの行為（カードをかざす等の行為）も伴うことなく改札を素通りすることが可能となる。また、クレジットカードにあっては1回限りのパスワードサービスを提供可能となりセキュリティの向上を図ることができる。
- ウェアラブルデバイス及びウェアラブルコンピューター：小型軽量であることが不可欠であり、高機能化するには高容量電池が必要となる。しかも、常時身につけるものであるため、高い安全性が要求される。

[0019] (1) 正極活物質

正極活物質12は、一定の方向に配向された複数のリチウム遷移金属酸化物粒子からなる配向多結晶体である。この一定の方向は、リチウムイオンの伝導方向であるのが好ましく、典型的には、正極活物質12は、各粒子の特定の結晶面が正極層14から負極層20に向かう方向に配向された層として構成される。

[0020] 正極活物質12に含まれる粒子は、リチウム遷移金属酸化物で構成される。リチウム遷移金属酸化物は、層状岩塩構造又はスピネル構造を有するのが好ましく、より好ましくは層状岩塩構造を有する。層状岩塩構造は、リチウムイオンの吸蔵により酸化還元電位が低下し、リチウムイオンの脱離により酸化還元電位が上昇する性質があり、好ましく、中でもNiを多く含む組成は特に好ましい。ここで、層状岩塩構造とは、リチウム以外の遷移金属系層とリチウム層とが酸素原子の層を挟んで交互に積層された結晶構造、すなわち、リチウム以外の遷移金属等のイオン層とリチウムイオン層とが酸化物イオンを挟んで交互に積層された結晶構造（典型的には $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 型構造：立方晶岩塩型構造の[111]軸方向に遷移金属とリチウムとが規則配列した構造）をいう。層状岩塩構造を有するリチウム-遷移金属系複合酸化物の典型例としては、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル・

マンガン酸リチウム、ニッケル・コバルト酸リチウム、コバルト・ニッケル・マンガン酸リチウム、コバルト・マンガン酸リチウム等が挙げられ、これらの材料に、Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Bi等の元素が1種以上更に含まれていてもよい。

- [0021] すなわち、リチウム遷移金属酸化物は、 $Li_xM_1O_2$ 又は $Li_x(M_1, M_2)O_2$ （式中、 $0.5 < x < 1.10$ 、M1はNi, Mn及びCoからなる群から選択される少なくとも一種の遷移金属元素、M2はMg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba及びBiからなる群から選択される少なくとも一種の元素である）で表される組成を有するのが好ましく、より好ましくは $Li_x(M_1, M_2)O_2$ で表され、M1がNi及びCoであり、M2はMg, Al及びZrからなる群から選択される少なくとも一種である組成であり、さらに好ましくは $Li_x(M_1, M_2)O_2$ で表され、M1がNi及びCoであり、M2がAlである。M1及びM2の合計量に占めるNiの割合が原子比で0.6以上であるのが好ましい。別のより好ましい組成は、 $Li_xM_1O_2$ で表され、M1がNi, Mn及びCoであるか、若しくはM1がCoである。このような組成はいずれも層状岩塩構造を探ることができる。なお、M1がNi及びCoであり、M2がAlである、 $Li_x(Ni, Co, Al)O_2$ 系組成のセラミックスはNCAセラミックスと称されることがある。特に好ましいNCAセラミックスは、一般式： $Li_p(Ni_x, Co_y, Al_z)O_2$ （式中、 $0.9 \leq p \leq 1.3$ 、 $0.6 < x \leq 0.9$ 、 $0.1 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $x + y + z = 1$ ）で表され、層状岩塩構造を有するものである。また、 $Li_xM_1O_2$ で表され、M1がNi, Mn及びCoであるか、又はM1がCoである組成を有するリチウム遷移金属酸化物も好ましい。

- [0022] 前述のとおり、正極活物質12は、複数のリチウム遷移金属酸化物粒子からなる配向多結晶体である。リチウム遷移金属酸化物粒子は、厚さが2～1

00 μm程度の板状に形成された粒子が好ましい。特に、上述の特定の結晶面が(003)面であり、該(003)面が正極層14から負極層20に向かう方向に配向されていることが好ましい。これにより、リチウムイオンの正極活物質12に対する脱挿入の際の抵抗にならず、高入力時(充電時)に、多くのリチウムイオンを放出することができ、高出力時(放電時)に、多くのリチウムイオンを受け入れることができる。(003)面以外の例えば(101)面や(104)面は、正極活物質12の板面に沿うように配向させてもよい。上述の粒子や配向多結晶体の詳細については、特許文献3(特開2012-009193号公報)、特許文献4(特開2012-009194号公報)及び特許文献5(特許第4745463号公報)を参照することができ、これらの文献の開示内容は参考により本明細書に組み込まれる。

[0023] 前述したとおり、正極活物質12を構成する配向多結晶体は、無配向の多結晶体よりも、厚くするのに適している。配向多結晶体の厚さは、単位面積当たりの活物質容量を高くする観点から、5 μm以上が好ましく、より好ましくは10 μm以上であり、さらに好ましくは25 μm以上である。厚さの上限値は特に限定されないが、現実的には500 μm以下、より現実的には200 μm以下、さらに現実的には100 μm以下といえる。

[0024] 正極活物質12はシート状に形成されるのが好ましい。このシート状に形成された正極活物質(以下、正極活物質シートという)の好ましい製造方法については後述する。なお、1枚の正極活物質シートで正極活物質12を構成してもよいし、正極活物質シートを分割して得られた複数個の小片を層状に配列させて正極活物質12を構成してもよい。

[0025] (2) 固体電解質層

固体電解質層16を構成するリチウムイオン伝導材料は、ガーネット系セラミックス材料、窒化物系セラミックス材料、ペロブスカイト系セラミックス材料、リン酸系セラミックス材料、硫化物系セラミックス材料、又は高分子系材料で構成されるのが好ましく、より好ましくは、ガーネット系セラミックス材料、窒化物系セラミックス材料、ペロブスカイト系セラミックス材

料、及びリン酸系セラミックス材料からなる群から選択される少なくとも一種である。ガーネット系セラミックス材料の例としては、 $\text{Li}-\text{La-Zr-O}$ 系材料（具体的には、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ など）、 $\text{Li}-\text{La-Ta-O}$ 系材料（具体的には、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ など）が挙げられ、特許文献6（特開2011-051800号公報）、特許文献7（特開2011-073963号公報）に記載されているものも用いることができ、これらの文献の開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。窒化物系セラミックス材料の例としては、 Li_3N 。ペロブスカイト系セラミックス材料の例としては、 $\text{Li}-\text{La-Zr-O}$ 系材料（具体的には、 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.04 \leq x \leq 0.14$)など）が挙げられる。リン酸系セラミックス材料の例としては、リン酸リチウム、窒素置換リン酸リチウム（ LiPON ）、 $\text{Li}-\text{Al-Ti-P-O}$ 、 $\text{Li}-\text{Al-Ge-P-O}$ 、及び $\text{Li}-\text{Al-Ti-Si-P-O}$ （具体的には、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y \leq 0.6$)など）が挙げられる。

[0026] 特に好ましいリチウムイオン伝導材料は、負極リチウムと直接接触しても反応が起きない点で、ガーネット系セラミックス材料である。とりわけ、 Li 、 La 、 Zr 及び O を含んで構成されるガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する酸化物焼結体が、焼結性に優れて緻密化しやすく、かつ、イオン伝導率も高いことから好ましい。この種の組成のガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造は LLZ 結晶構造と呼ばれ、CSD (Cambridge Structural Database) のX線回折ファイルNo. 422259 ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) に類似のXRDパターンを有する。なお、No. 422259と比較すると構成元素が異なり、またセラミックス中の Li 濃度などが異なる可能性があるため、回折角度や回折強度比が異なる場合もある。 La に対する Li のモル数の比 Li/La は2.0以上2.5以下であることが好ましく、 La に対する Zr のモル比 Zr/La は0.5以上0.67以下であるのが好ましい。このガーネット型又は

ガーネット型類似の結晶構造はNb及び/又はTaをさらに含んで構成されるものであってもよい。すなわち、LLZのZrの一部がNb及びTaのいずれか一方又は双方で置換されることにより、置換前に比べて伝導率を向上させることができる。ZrのNb及び/又はTaによる置換量（モル比）は、 $(Nb + Ta) / La$ のモル比が0.03以上0.20以下となる量にすることが好ましい。また、このガーネット系酸化物焼結体はAlをさらに含んでいるのが好ましく、これらの元素は結晶格子に存在してもよいし、結晶格子以外に存在していてもよい。Alの添加量は焼結体の0.01~1質量%とするのが好ましく、Laに対するAlのモル比Al/Laは、0.008~0.12であるのが好ましい。このようなLLZ系セラミックスの製造は、特許文献6（特開2011-051800号公報）、特許文献7（特開2011-073962号公報）及び特許文献8（特開2011-073963号公報）に記載されるような公知の手法に従って又はそれを適宜修正することにより行うことができ、これらの文献の開示内容は本明細書に参照により組み込まれる。

- [0027] また、特に好ましい別のリチウムイオン伝導材料として、リン酸系セラミックス材料も挙げられ、中でも窒素置換リン酸リチウム(LiPON)が好ましい。
- [0028] 固体電解質層16の寸法は特に限定されないが、厚さは充放電レート特性と機械的強度の観点から、0.0005mm~0.5mmが好ましく、より好ましくは0.001mm~0.2mm、さらに好ましくは0.005~0.1mmである。
- [0029] 固体電解質層16の形成方法としては、各種パーティクルジェットコーティング法、固相法、溶液法、気相法、直接接合（ダイレクトボンディング）法を用いることができる。パーティクルジェットコーティング法の例としては、エアロゾルデポジション(AD)法、ガスデポジション(GD)法、パウダージェットデポジション(PJD)法、コールドスプレー(CS)法、溶射法等がある。中でも、エアロゾルデポジション(AD)法は、常温成膜

が可能であることから、プロセス中の組成ズレや、正極板との反応による高抵抗層の形成がなく特に好ましい。固相法の例としては、テープ積層法、印刷法等がある。中でも、テープ積層法は固体電解質層16を薄く形成することが可能であり、また、厚さの制御が容易であることから好ましい。溶液法の例としては、水熱合成法、ゾルゲル法、沈殿法、マイクロエマルジョン法、溶媒蒸発法等がある。これらの方の方法の中でも、水熱合成法は、低温で結晶性の高い結晶粒を得やすい点で特に好ましい。また、これらの方法を用いて合成した微結晶を、正極上に堆積させてもよいし、正極上に直接析出させてもよい。気相法の例としては、レーザー堆積（PLD）法、スパッタ法、蒸発凝縮（PVD）法、気相反応法（CVD）法、真空蒸着法、分子線エピタキシ（MBE）法等がある。この中でも、レーザー堆積（PLD）法は組成ズレが少なく、比較的結晶性の高い膜を得られやすく特に好ましい。直接接合（ダイレクトボンディング）法は、予め形成した固体電解質層16と正極活物質12の各々の表面を化学的に活性な状態にして、低温で接合する方法である。界面の活性化については、プラズマ等を用いてもよいし、水酸基等の官能基の化学修飾を用いてもよい。

[0030] (3) 負極活物質

負極活物質18は、全固体リチウム電池に使用可能な公知各種の負極活物質であってよい。負極活物質18の好ましい例としては、リチウム金属、リチウム合金、炭素質材料、チタン酸リチウム（LTO）等が挙げられる。好ましくは、負極活物質18は、負極集電体24（銅箔等）の上に、リチウム金属あるいはリチウムと合金化する金属の薄膜を真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法等で形成して、リチウム金属あるいはリチウムと合金化する金属の層を形成することにより作製することができる。

[0031] (4) 集電体

正極層14は、正極活物質12と、該正極活物質12の固体電解質層16と反対側の端面に形成された正極集電体22とを備えるのが好ましい。また、負極層20は、負極活物質18と、該負極活物質18の固体電解質層16

と反対側の端面に形成された負極集電体 24 とを備えるのが好ましい。正極集電体 22 及び負極集電体 24 を構成する材料の例としては、白金 (Pt) 、白金 (Pt) / パラジウム (Pd) 、金 (Au) 、銀 (Ag) 、アルミニウム (Al) 、銅 (Cu) 、ITO (インジウム - 錫酸化膜) 等が挙げられる。

[0032] (5) 容器

容器 26 は、単位電池又はそれを複数個直列若しくは並列に積層させたスタックを収容可能な容器であれば特に限定されない。特に、全固体電池 10 は電解液の漏れの懸念が無いため、容器 26 は比較的簡素な容器形態を採用可能である。例えば、電子回路に実装するためのチップ形態や、薄く幅広の空間用途のためのラミネートセル形態（例えばアルミニウム (Al) / ポリプロピレン (PP) の複層品）が採用可能である。

[0033] (6) 全固体電池の形状及び配置

本発明に用いられる全固体電池は、デバイスの全部又は一部の外縁形状に適合する相補的な外縁形状を少なくとも一部に有し、基板上のデバイスの周縁部に平面形状が適合するように設けられる。これにより、ウェアラブルデバイス等のような小型及び省スペースが要求されるデバイスにおいて設計自由度を格段に向上させることができる。しかも、本発明に係る全固体電池によれば、小型又は薄型でありながら高容量及び高エネルギー密度であることから、最小限のスペースで必要な電力を確保することができる。全固体電池を配置するにあたり、「形状が適合する」とは、典型的には、デバイスと全固体電池が、同様の外縁形状を有することを意味し、凹部と凸部のような関係を含む概念である。その意味で、かかる外縁形状は「相補的な外縁形状」ということができる。形状の適合は、デバイスの外縁形状の少なくとも一部が、全固体電池の外縁形状の少なくとも一部と適合すればよい。この場合において、適合される外縁形状には、直線部以外の形状が含まれることが、設計自由度が格段に向上するとともに、全固体電池配置スペースの有効に活用しつつ、必要な容量及びエネルギーを確保可能である点で好ましい。したが

って、全固体電池の相補的な外縁形状は、コの字型、V字型、U字型及び／又は円弧状の切欠き形状を含むのが好ましく、かかる形状によれば電池搭載デバイスの設計自由度を大いに向上できる。ここで、デバイスは特に限定されないが、全固体電池より配線を介して電力が供給されて作動するデバイスであればよい。また、配置される全固体電池は一つでもよいし、複数でもよい。

[0034] 全固体電池の面内方向（厚さと直行する方向）の形状は上記相補的な外縁形状を少なくとも一部に有しているかぎり特に限定されず、正方形や長方形の他、三角形を含む多角形とすることもできるし、また、円弧状にすることもできるし、これらを外縁形状に一部に含む形状とすることもできる。特に、全固体電池は、多角形及び／又は円弧を含む表面形状を有するのが好ましく、かかる形状によれば電池搭載デバイスの設計自由度を大いに向上できる。当該形状は、全固体電池の構成の一部または全部を製造する途中または完了時点において、例えばレーザー等で加工することで付与してもよいし、金型で形状を付与してもよく、その方法は特に限定はされない。

[0035] 本発明の好ましい態様によれば、電池搭載デバイスは、全固体電池を複数個備えてなる。これにより、デバイスを所望の位置に配置しながらその隙間領域にスペース効率良く複数個の全固体電池を配置することができる。そのような複数個の全固体電池を備えた電池搭載デバイスの一例が図2A及び2Bに示される。図2A及び2Bに示される電池搭載デバイス30、特にそれに組み込まれるデバイス34は、ディスプレイ等のデバイスでありうるが、前述した各種用途に用いられるような電力を必要とするあらゆるデバイスであってよいのはいうまでもない。図2A及び2Bに示される電池搭載デバイス30においては、配線38を有する矩形状デバイス基板32の中央部にディスプレイ等の矩形状デバイス34が配置されるとともに、このデバイス34をコの字型の切欠き形状を備えた2つの全固体電池36が、デバイス34を両側から囲うように配置されている。この際、デバイス54の両側部の2つの角部を有する外縁形状が、全固体電池36の一部の外縁形状（すなわち

コの字型の切欠き形状)と適合されつつ、デバイス34の周縁部の基板32上の隙間領域に形状が適合するように全固体電池36が配置されている。なお、ここでは、全固体電池36として比較的厚いものを形成しているがこれに限定されるものではなく、薄いものでもよいことは言うまでもない。また、対象機器であるディスプレイ等のデバイスの厚みとの関係において、全固体電池が薄いものでもよいし、厚いものでもよく、その適用対象に応じて適宜設定可能である。また、形状が適合していない部分における全固体電池の外縁形状は特に限定はなく、直線上であっても曲線状であってもよい。なお、デバイス基板52は可撓性を有しないものでもよいし、可撓性を有するものであってもよい。

[0036] このように、基板32の中央部にデバイス34を配置し、基板32上のデバイス34が配置されていない隙間領域に全固体電池36を配置するのが好ましい。また、基板32上のデバイス34の両側に全固体電池36を配置するのも好ましい。いずれにしても、複数個の全固体電池を配置することでデバイス34によって制限された隙間領域を無駄なく活用することができる。基板32上のデバイスが配置されていない隙間領域の50%以上の領域を全固体電池36が占有するのが好ましく、より好ましくは60%以上、さらに好ましくは70%以上である。これらの好ましい態様の他の例が図3～6に示される。

[0037] 図3に示される電池搭載デバイス40は、配線48を有する矩形状デバイス基板42の中央部にディスプレイ等の矩形状デバイス44が45度回転させた向きで（すなわち矩形状デバイス44の対角線が基板42の外縁4辺と平行ないし垂直になる向きで）配置されるとともに、このデバイス44をV字型の切欠き形状を有する2つの全固体電池46が、デバイス44を両側から囲うように配置されている。この際、デバイス44の両側部の1つの角部を有する外縁形状が、全固体電池46の一部の外縁形状（すなわちV字型の切欠き形状）と適合されつつ、デバイス44の周縁部の基板42上の隙間領域に形状が適合するように全固体電池76が配置されている。したがって、

基板42上における矩形状デバイス44以外の隙間領域の大部分に2枚の全固体電池46を配設することができる。したがって、基板42上のデバイス44によって制限された最小限のスペースでありながらも、必要な電力を確保することができ、それにより省スペース化が図られた小型の電池搭載デバイス40とすることができます。

[0038] 図4に示される電池搭載デバイス50は、配線58を有する矩形状デバイス基板52の中央部にディスプレイ等の円形状デバイス54が配置されるとともに、このデバイス54を円弧状の切欠き形状を有する4つの全固体電池56が、デバイス54を四方から囲うように配置されている。この際、デバイス54の円弧状の外縁形状が、全固体電池56の一部の外縁形状（すなわち円弧状の切欠き形状）と適合されつつ、デバイス54の周縁部の基板52上の隙間領域に形状が適合するように全固体電池56が配置されている。したがって、基板52上における円形状デバイス54以外の隙間領域の大部分に4枚の全固体電池56を配設することができる。したがって、基板52上のデバイス54によって制限された最小限のスペースでありながらも、必要な電力を確保することができ、それにより省スペース化が図られた小型の電池搭載デバイス50とすることができます。

[0039] 図5に示される電池搭載デバイス60は、配線68を有する台形状デバイス基板62の中央部にディスプレイ等の矩形状デバイス64が配置されるとともに、このデバイス64をコの字型の切欠き形状を有する2つの全固体電池66が、デバイス64を両側から囲うように、配置されている。この際、デバイス64の両側部の2つの角部を有する外縁形状が、全固体電池66の一部の外縁形状（すなわちコの字型の切欠き形状）と適合されつつ、デバイス64の周縁部の基板62上の隙間領域に形状が適合するように全固体電池66が配置されている。したがって、基板62上における矩形状デバイス64以外の隙間領域の大部分に2枚の全固体電池66を配設することができる。したがって、基板62上のデバイス64によって制限された最小限のスペースでありながらも、必要な電力を確保することができ、それにより省スペ

ース化が図られた小型の電池搭載デバイス 60 とすることができます。

[0040] 図 6 に示される電池搭載デバイス 70 は、配線 78 を有する楕円状デバイス基板 72 の中央部にディスプレイ等の円形デバイス 74 が配置されるとともに、このデバイス 74 を円弧状の切欠き形状を有する 2 つの全固体電池 76 が、デバイス 74 を両側から囲うように、配置されている。この際、デバイス 74 の円弧状の外縁形状が、全固体電池 76 の一部の外縁形状（すなわち円弧状の切欠き形状）と適合されつつ、デバイス 74 の周縁部の基板 72 上の隙間領域に形状が適合するように全固体電池 76 が配置されている。したがって、基板 72 上における円形状のデバイス 74 以外の隙間領域の大部分に 2 枚の全固体電池 76 を配設することができる。したがって、基板 72 上のデバイス 74 によって制限された最小限のスペースでありながらも、必要な電力を確保することができ、それにより省スペース化が図られた小型の電池搭載デバイス 70 とすることができます。

[0041] なお、図 2A～6において、同一基板上に複数の全固体電池が配置されている例が示されているが、一つの基板に対して一つの全固体電池を配置した一つの単位とすることもできるし、一つの基板に対して複数の全固体電池を配置したものを小単位とすることもでき、それらを別途準備する配線あるいは導線等の導電部材によって接続してもよい。また、それらを別の基板上に積層し、個々の全固体電池単位を別途準備する配線あるいは導線等の導電部材によって接続してもよいし、当該別の基板上の配線によって接続してもよい。これらにより、全固体電池を配置した基板を別途準備する配線あるいは導線等の導電部材によって接続することができ、さらに、自在に折り曲げ可能な電池搭載デバイスとすることもできる。かかる態様において、基板は可撓性基板に限られず、可撓性を有さない基板も適用可能である。また、基板として、配置される全固体電池と略同一の大きさのものを用いてもよいし、外縁部に一つないし複数の壁部を有するものでもよいし、外縁部の全てが壁部を有しつつ上面が開口されたものでもよく、例示的には箱状のものであってもよい。開口された基板を用いる場合、開口部分の形状は全固体電池形状

と略同一であることが好ましいがこれに限定されないし、配置される全固体電池形状も特に限定されない。

[0042] 全固体電池が配置される基板は、所望の電池搭載デバイスを与えることができるかぎり、特に限定されないが、上述のとおり、自在に折り曲げ可能な電池搭載デバイスとすることもできる。この場合、全固体電池（好ましくは複数個の全固体電池）とデバイスが折り曲げ可能な基板（例えば可撓性基板）上に配置され、複数個の全固体電池及びデバイスが配線を介して接続されるのが好ましい。これにより、折り曲げ可能な電池搭載デバイスを形成することができ、例えば、スマートカード、ウェアラブルデバイス、ウェアラブルコンピューター等の用途において特に好ましい。折り曲げ可能な基板への全固体電池の配置に際し、所望の電池容量を複数の単位（小型全固体電池）に分割した上で、基板上へ配置することができる。これにより、配置状態において自在に折り曲げ可能な電池搭載デバイスを形成することができ、また、小型化、省スペース化のための設計自由度が格段に向上することができ、好ましい。また、かかる構成にすることで、何からの形で全固体電池に加わる外部応力を軽減でき、信頼性向上の観点から好ましい。折り曲げ可能な（bendable）基板は、曲げる（bend）ことができる程度の可撓性（flexibility）を有するものであればよく、折り畳む（fold）ことができることまでは要しない。勿論、電池搭載デバイスの性能に支障を来さないかぎり、折り畳み可能な（foldable）基板であってもよい。したがって、折り曲げ可能な基板は可撓性基板であるといえるが、複数枚の可撓性を有しない基板を折り曲げ可能に連結した基板も全体として折り曲げ可能になるため好ましい。折り曲げ可能な基板は特に限定されることなく、基板全体を一つの材質として構成してもよいし、層状構造として異なる材質のものを積層したものでもよく、全体として用途に応じた可撓性を示すものであればよい。可撓性基板等の折り曲げ可能な基板上には配線が形成されていることがさらに好ましく、例えば、フレキシブルプリント基板が挙げられるがこれに限定されない。すなわち、可撓性基板等の折り曲げ可能な基板は、配線を有していることが好まし

く、その一例として、フレキシブルプリント基板（FPC）が挙げられる。この場合、フレキシブルプリント基板に配線の少なくとも一部を組み込むことができ、更なる小型化及び省スペース化を実現できる。フレキシブルプリント基板は、典型的には絶縁樹脂層と配線層とを含む。

[0043] なお、基板上に全固体電池を配置する方法は特に限定はない。すなわち、接着剤による接合による配置でもよいし、ピン接続によるものでもよく、また、埋め込みによるものでもよい。

[0044] 正極活物質シートの製造方法

正極活物質シートの好ましい製造方法について以下に説明する。

[0045] (1) 原料粒子の準備

原料粒子としては、合成後の組成が層状岩塩構造を有する正極活物質LiMO₂となるように、Li、Co、Ni、Mnなどの化合物の粒子を適宜混合したものが用いられる。あるいは、原料粒子として、LiMO₂の組成からなるもの（合成済みのもの）を用いることができる。

[0046] あるいは、必要に応じて、リチウム化合物を含まない、Co、Ni、Mnなどの各化合物の粒子を混合した粒子又は(Co, Ni, Mn)O_xの組成からなる粒子を用いることができる。この場合、成形体の焼成工程の後、焼成された成形体とリチウム化合物とをさらに反応させることでLiMO₂が得られる。

[0047] 粒成長を促進する、もしくは焼成中に揮発する分を補償する目的で、リチウム化合物を0.5～30mol%過剰に入れてもよい。また、粒成長を促進する目的で、酸化ビスマスなどの低融点酸化物、ホウケイ酸ガラスなどの低融点ガラスを0.001～30wt%添加してもよい。

[0048] (2) 原料粒子の成形工程

原料粒子を、シート状の自立した成形体に成形する。すなわち、「自立した成形体」は、典型的には、それ単体でシート状の成形体の形状を保つことができるものである。なお、それ単体ではシート状の成形体の形状を保つことができないものであっても、何らかの基板上に貼り付けたり成膜したりし

て焼成前又は焼成後に、この基板から剥離したものも、「自立した成形体」に含まれる。

[0049] 成形体の成形方法としては、例えば、原料粒子を含むスラリーを用いたドクターブレード法が用いられ得る。また、成形体の成形には、熱したドラム上へ原料を含むスラリーを塗布し、乾燥させたものをスクレイパーで搔きとる、ドラムドライヤーが用いられ得る。また、成形体の成形には、熱した円板面へスラリーを塗布し、これを乾燥させてスクレイパーで搔きとる、ディスクドライヤーを用いることもできる。また、スプレードライヤーの条件を適宜設定することで得られる中空の造粒体も、曲率をもったシート状成形体とみることができるので、成形体として好適に用いることができる。さらに、原料粒子を含む坯土を用いた押出成形法も成形体の成形方法として利用可能である。

[0050] ドクターブレード法を用いる場合、可撓性を有する板（例えばP E Tフィルムなどの有機ポリマー板など）にスラリーを塗布し、塗布したスラリーを乾燥固化して成形体とし、この成形体と板とを剥離することにより、板状多結晶粒子の焼成前の成形体を作製してもよい。成形前にスラリーや坯土を調製するときには、無機粒子を適當な分散媒に分散させ、バインダーや可塑剤などを適宜加えてもよい。また、スラリーは、粘度が500～4000cPとなるように調製するのが好ましく、減圧化で脱泡するのが好ましい。

[0051] (3) 成形体の焼成工程

この焼成工程においては、成形工程で得られた成形体は、例えば、成形されたそのままの状態（シート状態）で、セッターに載せて焼成される。あるいは、焼成工程は、シート状の成形体を適宜切断、破碎したものを、鞘に入れて焼成するものであってもよい。

[0052] 原料粒子が合成前の混合粒子である場合は、この焼成工程において、合成、さらには、焼結及び粒成長が生じる。本発明では、成形体がシート状であるため、厚さ方向の粒成長が限られる。このため、成形体の厚さ方向に結晶粒が1個となるまで粒成長した後は、成形体の面内方向にのみ粒成長が進む

。このとき、エネルギー的に安定な特定の結晶面がシート表面（板面）に広がる。したがって、特定の結晶面がシート表面（板面）と平行になるように配向した膜状のシート（自立膜）が得られる。

- [0053] 原料粒子を L_iMO_2 とした場合、リチウムイオンの出入りが良好に行われる結晶面である (101) 面や (104) 面を、シート表面（板面）に露出するように配向させることができる。一方、原料粒子を、リチウムを含まないもの（例えばスピネル構造の M_3O_4 ）とした場合、リチウム化合物と反応させて L_iMO_2 としたときに (104) 面となる、(h00) 面を、シート表面（板面）に露出するように配向させることができる。
- [0054] 焼成温度は、800°C～1350°Cが好ましい。800°Cより低温では、粒成長が不十分で、配向度が低くなる。一方、1350°Cより高温では、分解・揮発が進んでしまう。焼成時間は、1～50時間の間とするのが好ましい。1時間より短いと、配向度が低くなる。一方、50時間より長いと、消費エネルギーが大きくなりすぎる。焼成雰囲気は、焼成中に分解が進まないように適宜設定される。リチウムの揮発が進むような場合は、炭酸リチウムなどを同じ鞘内に配置してリチウム雰囲気とすることが好ましい。焼成中に酸素の放出や、さらには還元が進むような場合、酸素分圧の高い雰囲気で焼成することが好ましい。
- [0055] リチウム化合物を含まない原料粒子から、焼成により配向したシートを得た場合、これとリチウム化合物（硝酸リチウムや炭酸リチウムなど）を反応させることで、リチウムイオンの出入りが良好に行われる結晶面が板面に露出するように配向した、正極活物質膜が得られる。例えば、配向シート硝酸リチウムを、 L_i と M のモル比 L_i/M が 1 以上となるようにふりかけて、熱処理することで、リチウム導入が行われる。ここで、熱処理温度は、600°C～800°Cが好ましい。600°Cより低温では、反応が十分に進まない。800°Cより高温では、配向性が低下する。
- [0056] (a) L_iCoO_2 粒子を用いた正極活物質シート
 L_iCoO_2 粒子を用いた正極活物質シートは、例えば以下のようにして製

造することができる。先ず、 Co_3O_4 と Bi_2O_3 とを含有したグリーンシートを形成する。このグリーンシートを900～1300℃の範囲内の温度で所定時間焼成することで、粒子板面方向に(00h)配向した多数の板状の Co_3O_4 粒子からなる、独立した薄膜状のシート(自立膜)を形成する。ここで、「(00h)配向」とは、(00h)面が板面と平行となるように配向したことを示す。なお、この焼成の際に、ビスマスは揮発することでシートから除去され、 Co_3O_4 は還元されて CoO に相変態する。ここで、「独立した」シート(自立膜)とは、焼成後に他の支持体から独立して単体で取り扱い可能なシートのことをいう。すなわち、「独立した」シートには、焼成により他の支持体(基板等)に固着されて当該支持体と一体化された(分離不能あるいは分離困難となった)ものは含まれない。このように薄膜(自立膜)状に形成されたグリーンシートにおいては、粒子板面方向すなわち面内方向(厚さ方向と直交する方向)に比べて、厚さ方向に存在する材料の量がきわめて少ない。このため、厚さ方向に複数個の粒子がある初期段階には、ランダムな方向に粒成長する。一方、粒成長が進み厚さ方向の材料が消費されると、粒成長方向は面内の二次元方向に制限される。これにより、面方向への粒成長が確実に促進される。特に、グリーンシートの厚さが100μm程度もしくはそれ以上と比較的厚めであっても粒成長を可能な限り大きく促進したりすることで、面方向への粒成長がより確実に促進される。また、このとき、表面エネルギーの最も低い結晶面をグリーンシートの面内に持つ粒子のみが選択的に面内方向へ扁平状(板状)に粒成長する。その結果、シート焼成により、アスペクト比が大きく、特定の結晶面(ここでは(00h)面)が粒子板面方向に配向した CoO からなる板状結晶粒子が得られる。さらに、温度が下がる過程で、 CoO から Co_3O_4 に酸化される。その際に、 CoO の配向方位が引き継がれることで、特定の結晶面(ここでは(00h)面)が粒子板面方向に配向した Co_3O_4 板状結晶粒子が得られる。 CoO から Co_3O_4 への酸化の際に、配向度が低下しやすい。これは、 CoO と Co_3O_4 の結晶構造及び $\text{Co}-\text{O}$ の原子間距離が大きく異なることから、酸

化、すなわち、酸素原子が挿入される際に、結晶構造が乱れやすいためである。従って、配向度をなるべく低下しないように適宜条件を選択することが好ましい。例えば、降温速度を小さくすることや、所定の温度で保持することや、酸素分圧を小さくすることが好ましい。そして、このグリーンシートを焼成することで、特定の結晶面が粒子板面方向に配向した薄板状の多数の粒子が、粒界部にて面方向に結合した薄膜（自立膜）が得られる。すなわち、実質的に厚さ方向についての結晶粒子の個数が1個となるような薄膜（自立膜）が形成される。ここで、「実質的に厚さ方向についての結晶粒子の個数が1個」の意義は、面方向に隣り合う結晶粒子の一部分（例えば端部）が厚さ方向に互いに重なり合うことを排除しない。この自立膜は、上述のような薄板状の多数の粒子が隙間なく結合した、緻密なセラミックスシートとなり得る。上述の工程によって得られた、(h00)配向した Co_3O_4 セラミックスシートと、 Li_2CO_3 とを混合して、所定時間加熱することで、 Co_3O_4 粒子にリチウムが導入される。これにより、(003)面が正極層14から負極層20の方向に配向し、(104)面が板面に沿って配向した膜状の正極活物質12用のシートが得られる。

[0057] (b) $\text{Li}_p(\text{Ni}_x, \text{Co}_y, \text{Al}_z)\text{O}_2$ 粒子を用いた正極活物質シート
 $\text{Li}_p(\text{Ni}_x, \text{Co}_y, \text{Al}_z)\text{O}_2$ 粒子を用いた正極活物質シートは、例えば以下のようにして製造することができる。先ず、 NiO 粉末と Co_3O_4 粉末と Al_2O_3 粉末とを含有するグリーンシートを形成し、このグリーンシートを1000°C～1400°Cの範囲内の温度で、大気雰囲気で所定時間焼成することで、(h00)配向した多数の板状の($\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al}\text{O}$) O 粒子からなる、独立した膜状のシート（自立膜）が形成される。ここで、助剤として MnO_2 、 ZnO 等を添加することにより、粒成長が促進され、結果として板状結晶粒子の(h00)配向性を高めることができる。ここで、「独立した」シートとは、焼成後に他の支持体から独立して単体で取り扱い可能なシートのことをいう。すなわち、「独立した」シートには、焼成により他の支持体（基板等）に固着されて当該支持体と一体化された（分離不能あるいは離脱困難な状態で離脱不可能な状態で離脱可能である）シートを指す。

は分離困難となった) ものは含まれない。このように自立膜状に形成されたグリーンシートにおいては、板面方向、すなわち、面内方向（厚さ方向と直交する方向）に比べて、厚さ方向に存在する材料の量がきわめて少ない。このため、厚さ方向に複数個の粒子がある初期段階には、ランダムな方向に粒成長する。一方、粒成長が進み厚さ方向の材料が消費されると、粒成長方向は面内の二次元方向に制限される。これにより、面方向への粒成長が確実に促進される。特に、グリーンシートの厚さが $100 \mu\text{m}$ 程度もしくはそれ以上と比較的厚めであっても粒成長を可能な限り大きく促進したりすることでき、面方向への粒成長がより確実に促進される。すなわち、表面エネルギーの低い面が板面方向、すなわち、面内方向（厚さ方向と直交する方向）と平行な粒子の面方向への粒成長が優先的に促進される。従って、上述のように膜状に形成されたグリーンシートを焼成することで、特定の結晶面が粒子の板面と平行となるように配向した薄板状の多数の粒子が、粒界部にて面方向に結合した自立膜が得られる。すなわち、実質的に厚さ方向についての結晶粒子の個数が 1 個となるような自立膜が形成される。ここで、「実質的に厚さ方向についての結晶粒子の個数が 1 個」の意義は、面方向に隣り合う結晶粒子の一部分（例えば端部）が厚さ方向に互いに重なり合うことを排除しない。この自立膜は、上述のような薄板状の多数の粒子が隙間なく結合した、緻密なセラミックスシートとなり得る。上述の工程によって得られた、 $(\text{h}\ 0\ 0)$ 配向した ($\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al}$) O セラミックスシートと、硝酸リチウム (LiNO_3) とを混合して、所定時間加熱することで、($\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al}$) O 粒子にリチウムが導入される。これにより、(003) 面が正極層 14 から負極層 20 の方向に配向し、(104) 面が板面に沿って配向した膜状の正極活物質 12 用の $\text{Li}(\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ シートが得られる。

[0058] リチウムイオン伝導材料の製造方法

以下に固体電解質層 16 を構成するリチウムイオン伝導材料の代表例の一つである、Al 添加 LiZ セラミックス焼結体の好ましい製造方法を説明す

る。

[0059] 先ず、第1焼成工程にて、 L_i 成分、 L_a 成分及び Z_r 成分を含む原料を焼成して、 L_i と L_a と Z_r と酸素を含むセラミックス合成用の一次焼成粉末を得る。その後、第2焼成工程において、第1焼成工程で得られた一次焼成粉末を焼成して、 L_i と L_a と Z_r と酸素を含むガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有するセラミックスを合成する。これにより、 LLZ 結晶構造を有し、且つ、アルミニウムを含有してハンドリング可能な焼結性（密度）及び伝導性を備えるセラミックス粉末又は焼結体を容易に得ることができる。

[0060] (L_i 成分、 L_a 成分及び Z_r 成分)

これらの各種成分は、特に限定されないで、それぞれの金属成分を含む、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩等、各種金属塩を適宜選択して用いることができる。例えば、 L_i 成分としては $L_{i_2}CO_3$ 又は L_iOH を用い、 L_a 成分としては $L_a(OH)_3$ 又は $L_{a_2}O_3$ を用い、 Z_r 成分としては ZrO_2 を用いることができる。なお、酸素は、通常、これら構成金属元素を含む化合物の一部を構成する元素として含まれている。セラミックス材料を得るための原料は、各 L_i 成分、 L_a 成分及び Z_r 成分等から固相反応等により LLZ 結晶構造が得られる程度に L_i 成分、 L_a 成分及び Z_r 成分を含むことができる。 L_i 成分、 L_a 成分及び Z_r 成分は、 LLZ の化学量論組成に従えば、7:3:2あるいは組成比に近似した組成で用いることができる。 L_i 成分の消失を考慮する場合には、 L_i 成分は、 LLZ における L_i の化学量論に基づくモル比相当量よりも約10%増量した量を含み、 L_a 成分及び Z_r 成分は、それぞれ LLZ モル比に相当する量となるように含有することができる。例えば、 $L_i:L_a:Z_r$ のモル比が7.7:3:2となるように、含有することができる。具体的な化合物を用いた場合のモル比としては、 $L_{i_2}CO_3:L_a(OH)_3:ZrO_2$ のとき、約3.85:約3:約2のモル比となり、 $L_{i_2}CO_3:L_{a_2}O_3:ZrO_2$ のとき、約3.85:約1.5:約2のモル比となり、 $L_iOH:L_a(OH)_3:ZrO_2$ のとき、

約 7.7 : 約 3 : 約 2 となり、LiOH : La₂O₃ : ZrO₂ のとき、約 7.7 : 約 1.5 : 約 2 となる。なお、原料粉末の調製にあたっては、公知のセラミックス粉末の合成における原料粉末調製方法を適宜採用することができる。例えば、ライカイ機等や適当なボールミル等に投入して均一に混合することができる。

[0061] (第 1 焼成工程)

第 1 焼成工程は、少なくとも Li 成分や La 成分等の熱分解を行い第 2 焼成工程で L-LZ 結晶構造を形成しやすくするための一次焼成粉末を得る工程である。一次焼成粉末は、L-LZ 結晶構造をすでに有している場合もある。焼成温度は、好ましくは、850°C 以上 1150°C 以下の温度である。第 1 焼成工程は、上記温度範囲内において、より低い加熱温度で加熱するステップとより高い加熱温度で加熱するステップとを備えていてもよい。こうした加熱ステップを備えることで、より均一な状態なセラミックス粉末を得ることができ、第 2 焼成工程によって良質な焼結体を得ることができる。このような複数ステップで第 1 焼成工程を実施するときには、各焼成ステップ終了後、ライカイ機、ボールミル及び振動ミル等を用いて混練・粉碎することが好ましい。また、粉碎手法は乾式で行うことが望ましい。こうすることで、第 2 焼成工程により一層均一な L-LZ 相を得ることができる。第 1 焼成工程を構成する熱処理ステップは、好ましくは 850°C 以上 950°C 以下の熱処理ステップと 1075°C 以上 1150°C 以下の熱処理ステップを実施することが好ましい。さらに好ましくは 875°C 以上 925°C 以下（約 900°C であることがより好ましい）の熱処理ステップと、1100°C 以上 1150°C 以下（約 1125°C であることがより好ましい）の熱処理ステップとする。第 1 焼成工程は、全体で加熱温度として設定した最高温度での加熱時間の合計として 10 時間以上 15 時間以下程度とすることが好ましい。第 1 焼成工程を 2 つの熱処理ステップで構成する場合には、それぞれ最高温度での加熱時間を 5~6 時間程度とすることが好ましい。一方で、出発原料の 1 つ又は複数の成分を変更することにより、第 1 焼成工程を短縮化することができる。

例えば、LiOHを出発原料に含まれる成分の1つとして用いる場合、LLZ結晶構造を得るには、Li、La及びZrを含むLLZ構成成分を850°C以上950°C以下の熱処理ステップで最高温度での加熱時間を10時間以下にすることができる。これは、出発原料に用いたLiOHが低温で液相を形成するため、より低温で他の成分と反応しやすくなるからである。

[0062] (第2焼成工程)

第2焼成工程は、第1焼成工程で得られた一次焼成粉末を950°C以上1250°C以下の温度で加熱する工程とすることができます。第2焼成工程によれば、第1焼成工程で得た一次焼成粉末を焼成し、最終的に複合酸化物であるLLZ結晶構造を有するセラミックスを得ることができます。LLZ結晶構造を得るには、例えば、Li、La及びZrを含むLLZ構成成分を1125°C以上1250°C以下の温度で熱処理するようにする。Li原料としてLi₂CO₃を用いるときには、1125°C以上1250°C以下で熱処理することが好ましい。1125°C未満であるとLLZの単相が得られにくくLi伝導率が小さく、1250°Cを超えると、異相(La₂Zr₂O₇等)の形成が見られるようになりLi伝導率が小さく、また結晶成長が著しくなるため、固体電解質としての強度を保つことが難しくなる傾向があるからである。より好ましくは、約1180°Cから1230°Cである。一方で、出発原料の1つ又は複数の成分を変更することにより、第2焼成工程を低温化することができる。例えば、Li原料としてLiOHを出発原料に用いる場合、LLZ結晶構造を得るには、Li、La及びZrを含むLLZ構成成分を950°C以上1125°C未満の温度でも熱処理することができる。これは、出発原料に用いたLiOHが低温で液相を形成するため、より低温で他の成分と反応しやすくなるからである。第2焼成工程における上記加熱温度での加熱時間は18時間以上50時間以下程度であることが好ましい。時間が18時間よりも短い場合、LLZ系セラミックスの形成が十分ではなく、50時間よりも長い場合、埋め粉を介してセッターと反応しやすくなるほか、結晶成長が著しくサンプルとして強度を保てなくなるからである。好ましくは30時間以

上である。第2焼成工程は、一次焼成粉末を周知のプレス手法を用いて加圧成形して所望の三次元形状（例えば、全固体電池の固体電解質として使用可能な形状及びサイズ）を付与した成形体とした上で実施することが好ましい。成形体とすることで固相反応が促進されるほか、焼結体を得ることができる。なお、第2焼成工程後に、第2焼成工程で得られたセラミックス粉末を成形体として、第2焼成工程における加熱温度と同様の温度で焼結工程を別途実施してもよい。第2焼成工程で一次焼成粉末を含む成形体を焼成して焼結させる場合、成形体と同じ粉末内に埋没させるようにして実施することが好ましい。こうすることでLiの損失を抑制して第2焼成工程前後における組成の変化を抑制できる。なお、原料粉末の成形体は、通常、原料粉末を敷き詰めた上に載置した状態で原料粉末内に埋没される。こうすることで、セッターとの反応を抑制することができる。また、必要に応じて成形体を埋め粉の上下からセッターで押さえ込むことにより、焼結体の焼成時の反りを防止することができる。一方で、第2焼成工程においてLi原料としてLiOHを用いる等して低温化した場合、一次焼成粉末の成形体と同じ粉末内に埋没させなくても焼結させることができる。これは、第2焼成工程が低温化したことで、Liの損失が比較的抑制され、またセッターとの反応を抑制することができるからである。

[0063] 以上の焼成工程によれば、LLZ結晶構造を有する固体電解質層16を得ることができる。なお、第1焼成工程及び第2焼成工程のいずれかあるいは双方の工程をアルミニウム(AI)含有化合物の存在下に実施することにより、結晶構造を有し、且つ、アルミニウムを含有する固体電解質層を製造するようにしてもよい。

実施例

[0064] 本発明の電池搭載デバイスに用いられる全固体電池を以下の例によってさらに具体的に説明する。なお、以下に示される全固体電池は異形状を有するものではないが、以下に示される例において正極層等の各層を異形状に形成することで、本発明に好適な異形状を有する全固体電池を作製できるのはい

うまでもない。

[0065] 例1

図1に示される構成の全固体電池10を作製した。正極活物質12として、層状岩塩構造を有し、組成が $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ （以下、NCMという）である、(003)面が正極層14から負極層20に向かう方向に配向されている正極活物質シートを作製した。正極活物質シートの厚みは30μmとした。シート状の正極活物質12の上に固体電解質層16を形成した。固体電解質層16を構成するリチウムイオン伝導材料としては、Alが添加された $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （以下、LLZ-Alという）からなるガーネット系の結晶構造を有するセラミックス材料を用いた。固体電解質層16の厚みは10μmとした。負極活物質18は、リチウム金属で構成し、厚みは10μmとした。なお、正極集電体22を厚み10μmのアルミ箔にて構成し、負極集電体24を厚み10μmの銅箔にて構成した。これらの構成要素からなる積層体を単位電池として得た。この単位電池をアルミニウム(Al)／ポリプロピレン(PP)の複層品でラミネート外装した。こうして得られた全固体電池を上面からみたサイズ(縦×横)は20mm×30mmであり、全固体電池の厚みは0.24mmであった。

[0066] 体積エネルギー密度を求めるに際し、上記作製した電池の充放電試験を実施した。1mAの定電流充電に続いて、4.1Vの定電圧充電を実施した後、1mAの定電流放電を電圧が3Vに達するまで実施した。その結果、放電容量(mAh)は20mAhであった。平均放電電圧を3.9Vとして、体積エネルギー密度を下記式(1)にて求めたところ、542Wh/Lであった。

$$(E \times C) / V \quad (1)$$

(式中、Eは電圧(=3.9V)、Cは容量(mAh)、Vは電池体積(cm^3)である。

[0067] 例2

例1で得られた単位電池を並列に積層して、容量100mAhの電池を作

製した。例1と同様にしてエネルギー密度を求めたところ、650Wh/Lであった。

[0068] 例3

例1で得られた単位電池を並列に積層して、容量300mAhの電池を作製した。例1と同様にしてエネルギー密度を求めたところ、750Wh/Lであった。

[0069] 例4

固体電解質層16を構成するリチウムイオン伝導材料をLiPONとし、固体電解質層16の厚みを5μmとし、それ以外の構成は例1と同様の単位電池を得た。この単位電池を例1と同様にラミネート外装した。こうして得られた全固体電池を上面からみたサイズ（縦×横）は20mm×30mmであり、全固体電池の厚みは0.24mmであった。得られた全固体電池の体積エネルギー密度を例1と同様の方法で求めたところ、容量は20mAh、エネルギー密度は542Wh/Lであった。

[0070] 例5

例4で得られた単位電池を並列に積層して、容量100mAhの電池を作製した。例4と同様にしてエネルギー密度を求めたところ、650Wh/Lであった。

[0071] 例6

例4で得られた単位電池を並列に積層して、容量300mAhの電池を作製した。例1と同様にしてエネルギー密度を求めたところ、750Wh/Lであった。

[0072] 結果

例1～6で作製された電池のサイズ及び性能をまとめると以下のとおりである。

[表1]

表 1

	電池のサイズ (mm)	容量 (mAh)	電圧 (V)	エネルギー密度 (Wh/L)
例1	20 x 30 x 0.24	20	3.9	542
例2	20 x 30 x 1.0	100	3.9	650
例3	20 x 30 x 2.6	300	3.9	750
例4	20 x 30 x 0.24	20	3.9	542
例5	20 x 30 x 1.0	100	3.9	650
例6	20 x 30 x 2.6	300	3.9	750

[0073] 表1に示される電池のサイズ及び性能は本発明で想定される各種用途に極めて適したものである。参考のため、幾つかの用途において望まれるものと出願人が考える電池のサイズと性能が以下の表2に示される。表2に示される用途を包含する前述した各種用途に本発明の全固体電池は極めて有望であることが分かる。なお、表2には電気自動車のように極めて容量の高い用途も含まれるが、単位電池を並列に積層することにより、そのような高容量を実現することができる。

[表2]

表 2

用途	電池のサイズ (mm)	容量 (mAh)	電圧 (V)	エネルギー密度 (Wh/L)
スマートカード	20 x 50 x 0.2	3	3.9	60
農業用センサー (温度・湿度測定用)	20 x 30 x 4	6-12	3.9	10-20
建物診断	20 x 30 x 4	12-60	3.9	20-100
放射線モニター	20 x 30 x 4	240	3.9	400
スマートフォン	30 x 80 x 4	2000	3.9	600
電気自動車	100 x 200 x 40	50000	3.9	600 超

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、
前記基板上に配置されるデバイスと、
前記基板上の前記デバイスの周縁部に平面形状が適合するように設
けられ、前記デバイスの全部又は一部の外縁形状に適合する相補的な
外縁形状を少なくとも一部に有する全固体電池と、
前記デバイス及び前記全固体電池を接続する配線と、
を備えた電池搭載デバイスであって、前記全固体電池が、一定の方向
に配向された複数のリチウム遷移金属酸化物粒子からなる配向多結晶
体である正極活物質を有する正極層と、リチウムイオン伝導材料で構
成される固体電解質層と、負極活物質を有する負極層とを備えてなる
、電池搭載デバイス。
- [請求項2] スマートカード、ウェアラブルデバイス及びウェアラブルコンピュ
ーターからなる群から選択される少なくとも1つの用途に用いられる
、請求項1に記載の電池搭載デバイス。
- [請求項3] 前記全固体電池が、多角形及び／又は円弧を含む表面形状を有する
、請求項1又は2に記載の電池搭載デバイス。
- [請求項4] 前記全固体電池の前記相補的な外縁形状が、コの字型、V字型、U
字型及び／又は円弧状の切欠き形状を含む、請求項1～3のいずれか
一項に記載の電池搭載デバイス。
- [請求項5] 前記電池搭載デバイスが、前記全固体電池を複数個備えてなる、請
求項1～4のいずれか一項に記載の電池搭載デバイス。
- [請求項6] 前記基板の中央部に前記デバイスが配置され、前記基板上の前記デ
バイスが配置されていない隙間領域に前記全固体電池が配置されてな
る、請求項5に記載の電池搭載デバイス。
- [請求項7] 前記基板上の前記デバイスの両側に前記全固体電池が配置されてな
る、請求項5又は6に記載の電池搭載デバイス。
- [請求項8] 前記基板上の前記デバイスが配置されていない隙間領域の50%以

上の領域を前記全固体電池が占有する、請求項5～7のいずれか一項に記載の電池搭載デバイス。

[請求項9] 前記全固体電池は、

- 700Wh/L以上のエネルギー密度を有し、厚みが5mm以下であり、縦及び横の寸法がそれぞれ100mm以下であるか、又は
- 600Wh/L以上のエネルギー密度を有し、厚みが2mm以下であり、縦及び横のサイズがそれぞれ50mm以下であるか、又は
- 500Wh/L以上のエネルギー密度を有し、厚みが1mm以下であり、縦及び横がそれぞれ50mm以下であるか、又は
- 250Wh/L以上のエネルギー密度を有し、厚みが0.5mm以下であり、縦及び横がそれぞれ50mm以下であるか、又は
- 100Wh/L以上のエネルギー密度を有し、厚みが0.3mm以下であり、縦及び横がそれぞれ50mm以下であるか、又は
- 100～1000Wh/Lのエネルギー密度を有し、厚みが0.1～10mmであり、縦及び横がそれぞれ5～100mmであるか、又は
- 250～700Wh/Lのエネルギー密度を有し、厚みが0.3～5mmであり、縦及び横がそれぞれ10～50mmである、請求項1～8のいずれか一項に記載の電池搭載デバイス。

[請求項10] 前記正極活物質を構成する前記配向多結晶体が5μm以上の厚さを有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の電池搭載デバイス。

[請求項11] 前記正極活物質を構成する前記配向多結晶体が10μm以上の厚さを有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の電池搭載デバイス。

。

[請求項12] 前記正極活物質を構成する前記配向多結晶体が25μm以上の厚さを有する、請求項1～11のいずれか一項に記載の電池搭載デバイス。

。

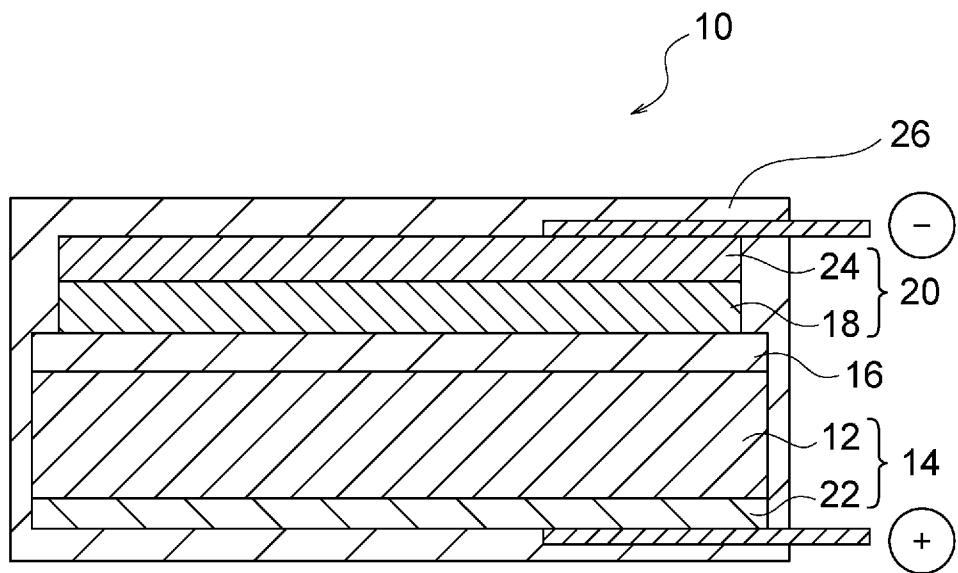
[請求項13] 前記正極活物質に含まれる前記粒子が、層状岩塩構造又はスピネル

構造を有する、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の電池搭載デバイス。

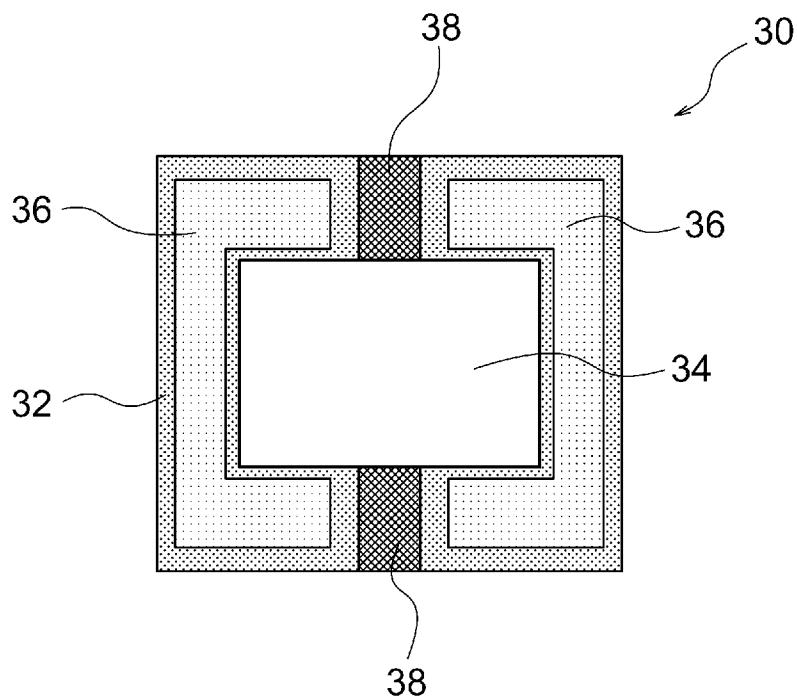
- [請求項14] 前記正極活物質に含まれる前記粒子が、 $L_{i_x}M_1O_2$ 又は $L_{i_x}(M_1, M_2)O_2$ (式中、 $0.5 < x < 1.10$ 、 M_1 は Ni , Mn 及び Co からなる群から選択される少なくとも一種の遷移金属元素、 M_2 は Mg , Al , Si , Ca , Ti , V , Cr , Fe , Cu , Zn , Ga , Ge , Sr , Y , Zr , Nb , Mo , Ag , Sn , Sb , Te , Ba 及び Bi からなる群から選択される少なくとも一種の元素である) で表される組成を有する、請求項 1～13 のいずれか一項に記載の電池搭載デバイス。
- [請求項15] 前記組成が $L_{i_x}(M_1, M_2)O_2$ で表され、 M_1 が Ni 及び Co であり、 M_2 は Mg , Al 及び Zr からなる群から選択される少なくとも一種であるか、又は前記組成が $L_{i_x}M_1O_2$ で表され、 M_1 が Ni , Mn 及び Co であるか、若しくは M_1 が Co である、請求項 14 に記載の電池搭載デバイス。
- [請求項16] 前記正極活物質に含まれる前記粒子が、 $L_{i_p}(Ni_x, Co_y, Al_z)O_2$ (式中、 $0.9 \leq p \leq 1.3$ 、 $0.6 < x < 0.9$ 、 $0.1 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $x + y + z = 1$) で表される組成の層状岩塙構造を有する、請求項 1～15 のいずれか一項に記載の電池搭載デバイス。
- [請求項17] 前記固体電解質層を構成する前記リチウムイオン伝導材料が、ガーネット系セラミックス材料、窒化物系セラミックス材料、ペロブスカイト系セラミックス材料、リン酸系セラミックス材料、硫化物系セラミックス材料、又は高分子系材料で構成されている、請求項 1～16 のいずれか一項に記載の電池搭載デバイス。
- [請求項18] 前記正極層が、前記正極活物質と、該正極活物質の前記固体電解質層と反対側の端面に形成された正極集電体とを備え、且つ、前記負極層が、前記負極活物質と、該負極活物質の前記固体電解質層と反対側

の端面に形成された負極集電体とを備えた、請求項 1～17 のいずれか一項に記載の電池搭載デバイス。

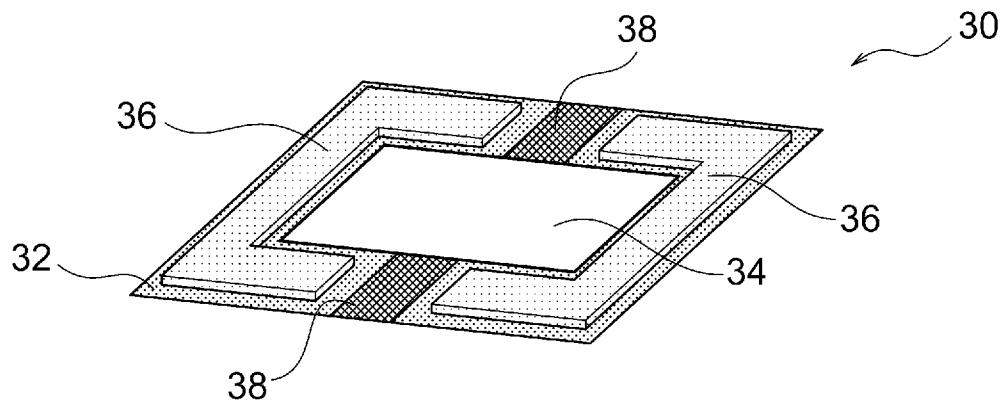
[図1]



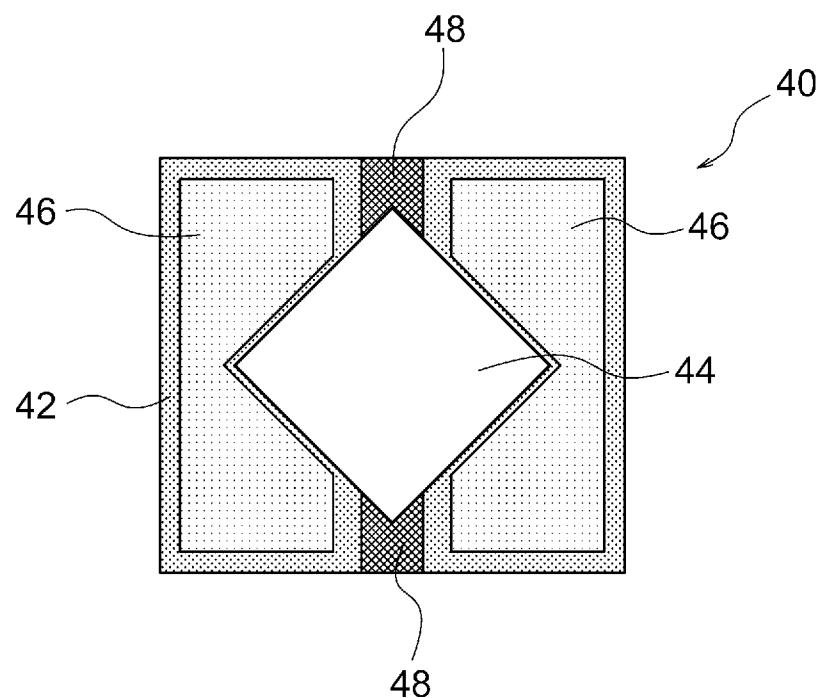
[図2A]



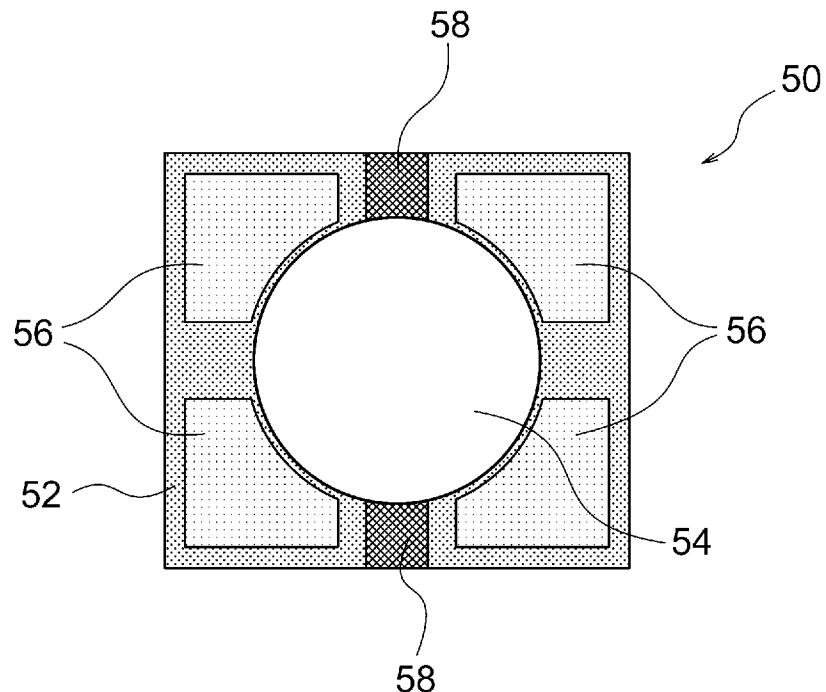
[図2B]



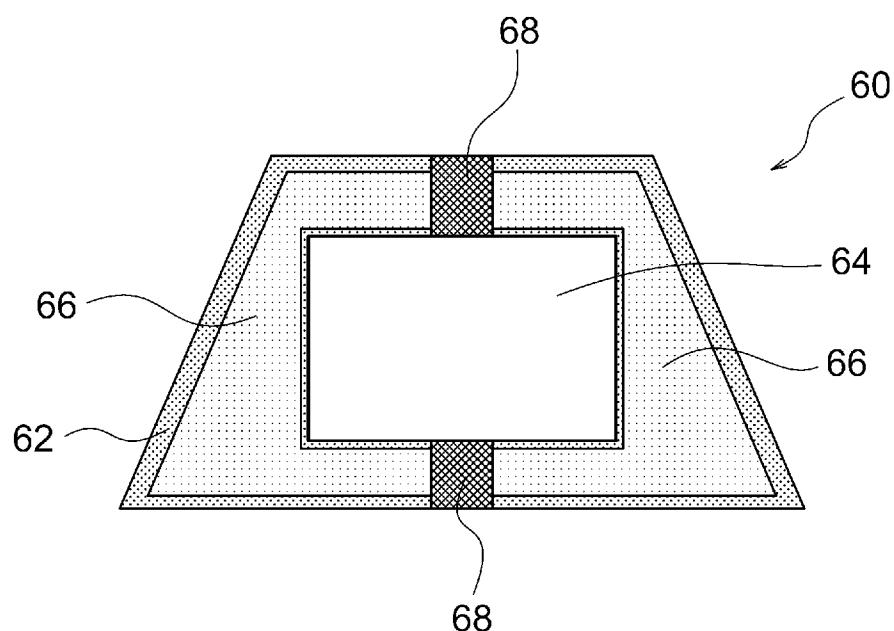
[図3]



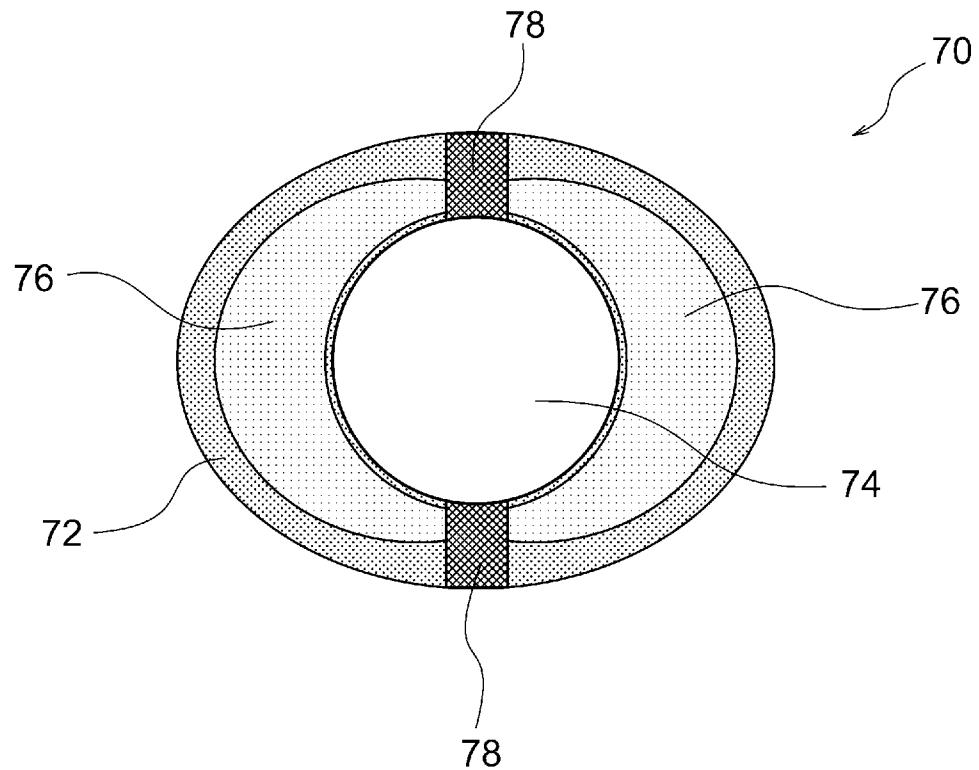
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i,
H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i,
H01M2/10(2006.01)n*

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, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0565, H01M10/0585,
H01M2/10*

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2015</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2015</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2015</i>

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	JP 2006-515952 A (Cymbet Corp.), 08 June 2006 (08.06.2006), paragraphs [0004], [0014], [0020] to [0026], [0033], [0063] to [0070]; fig. 8 & US 2004/0131925 A1 & US 2004/0131761 A1 & US 2004/0131760 A1 & US 2004/0131897 A1 & US 2005/0218726 A1 & WO 2004/061887 A1 & EP 1590823 A1 & KR 10-2005-0092384 A & CN 1757086 A & AU 2003300153 A1	1-4, 8, 13-14, 17-18 1-18
Y	JP 2000-195482 A (Kyocera Corp.), 14 July 2000 (14.07.2000), paragraphs [0001], [0020] to [0028], [0034] to [0035]; fig. 6 (Family: none)	1-18

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 September 2015 (14.09.15)

Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)

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/JP2015/068416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-64487 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 29 March 2012 (29.03.2012), paragraphs [0023] to [0028], [0042], [0049], [0052], [0058] to [0059]; fig. 1, 10 to 11 (Family: none)	9-12
Y	JP 2010-27301 A (Sony Corp.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims 4, 10; paragraphs [0004], [0019] to [0023], [0033], [0057]; fig. 1 & US 2011/0162972 A1 & WO 2010/007899 A1 & CN 102084520 A	1-18
A	JP 2014-529848 A (Cymbet Corp.), 13 November 2014 (13.11.2014), paragraphs [0004], [0011], [0031] to [0033]; fig. 1 & US 2013/0043731 A1 & WO 2013/025919 A1 & EP 2745347 A1 & KR 10-2014-0064781 A	1-18

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, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i, H01M2/10(2006.01)n

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, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0565, H01M10/0585, H01M2/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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	JP 2006-515952 A (シンベット・コーポレイション) 2006.06.08, [0004], [0014], [0020]-[0026], [0033], [0063]-[0070], 図8	1-4, 8, 13-14, 17-18
Y	& US 2004/0131925 A1 & US 2004/0131761 A1 & US 2004/0131760 A1 & US 2004/0131897 A1 & US 2005/0218726 A1 & WO 2004/061887 A1 & EP 1590823 A1 & KR 10-2005-0092384 A & CN 1757086 A & AU 2003300153 A1	1-18
Y	JP 2000-195482 A (京セラ株式会社) 2000.07.14, [0001], [0020]-[0028], [0034]-[0035], 図6(ファミリーなし)	1-18

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」国際出願目前で、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 14. 09. 2015	国際調査報告の発送日 29. 09. 2015
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) 小森 重樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 4 X 4145

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-64487 A (大日本スクリーン製造株式会社) 2012.03.29, [0023]-[0028], [0042], [0049], [0052], [0058]-[0059], 図 1, 10-11 (ファミリーなし)	9-12
Y	JP 2010-27301 A (ソニー株式会社) 2010.02.04, 請求項 4, 10, [0004], [0019]-[0023], [0033], [0057], 図 1 & US 2011/0162972 A1 & WO 2010/007899 A1 & CN 102084520 A	1-18
A	JP 2014-529848 A (シンベット・コーポレイション) 2014.11.13, [0004], [0011], [0031]-[0033], 図 1 & US 2013/0043731 A1 & WO 2013/025919 A1 & EP 2745347 A1 & KR 10-2014-0064781 A	1-18