

(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  
2021年3月25日(25.03.2021)



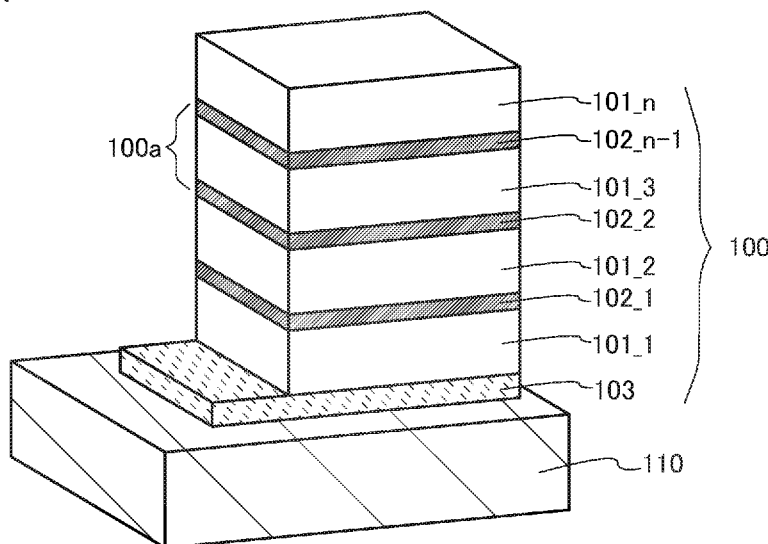
(10) 国際公開番号  
**WO 2021/053448 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/1391* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/525* (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/IB2020/058297
- (22) 国際出願日: 2020年9月7日(07.09.2020)
- (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 2019-170987 2019年9月20日(20.09.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社半導体エネルギー研究所  
(SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY  
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木  
市長谷398 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 山崎 舜平 (YAMAZAKI, Shunpei);  
〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株式会社半  
導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 高橋  
辰義 (TAKAHASHI, Tatsuyoshi); 〒2430036 神  
奈川県厚木市長谷398株式会社半導体エネルギ  
ー研究所内 Kanagawa (JP). 鈴木邦彦 (SUZUKI,  
Kunihiko); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398  
株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa  
(JP). 安部寛太 (ABE, Kanta); 〒2430036 神奈川  
県厚木市長谷398株式会社半導体エネルギー研  
究所内 Kanagawa (JP). 岩城裕司 (IWAKI, Yuji);  
〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株式会社半  
導体エネルギー研究所内 Kanagawa (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,

(54) Title: SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE, SECONDARY BATTERY, AND ELECTRONIC EQUIPMENT

(54) 発明の名称: 二次電池用正極、二次電池および電子機器

図1A



(57) Abstract: Provided is a secondary battery positive electrode which is less likely to experience a change in crystal structure due to charging and discharging, and thus has excellent cycle characteristics. This secondary battery positive electrode comprises n positive electrode active material layers (n is an integer of at least two), n-1 separation layers, and a positive electrode current collector layer, wherein the positive electrode active material layers and the separation layers are alternately laminated, the positive electrode active material layer has lithium, cobalt, and oxygen, and the separation layer has a titanium compound. As the titanium compound, titanium oxide and titanium nitride are preferable, and, the titanium oxide is particularly preferable.

WO 2021/053448 A1

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, IT, 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, 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))
- 一 白黒。出願原本にはカラー又はグレースケールの情報が含まれており、PATENTSCOPE からのダウンロードが可能。

---

(57) 要約 : 充放電に伴う結晶構造の変化が少なく、サイクル特性に優れた二次電池用正極を提供する。二次電池用正極であって、 $n$ 層 ( $n$ は2以上の整数)の正極活物質層と、 $n - 1$ 層の分離層と、正極集電体層と、を有し、正極活物質層と分離層が交互に積層され、正極活物質層はリチウムと、コバルトと、酸素を有し、分離層はチタン化合物を有する、二次電池用正極。チタン化合物としては酸化チタンおよび窒化チタンが好ましく、酸化チタンが特に好ましい。

## 明細書

## 発明の名称

二次電池用正極、二次電池および電子機器

## 技術分野

[0001]

本発明の一様態は、物、方法、又は、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一様態は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置または電子機器、またはこれらの製造方法に関する。

[0002]

なお、本明細書中において電子機器とは、蓄電装置を有する装置全般を指し、蓄電装置を有する電気光学装置、蓄電装置を有する情報端末装置などは全て電子機器である。

## 背景技術

[0003]

近年、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池、全固体電池等、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高容量であるリチウムイオン二次電池は半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

[0004]

また需要の拡大と併せて、より性能の高いリチウムイオン二次電池が要求されるようになってきている。そのためリチウムイオン二次電池の高容量化、サイクル特性向上を目指した正極活物質の改良が進んでいる（例えば特許文献1）。

[0005]

また、リチウムイオン二次電池のなかでもより安全性の高い全固体電池の開発が進められている。正極、電解質および負極がPVD（物理蒸着）、CVD（化学蒸着）等で形成される薄膜二次電池も、全固体電池の一種である（例えば特許文献2）。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0006]

[特許文献1] 特開2018-206747号公報

[特許文献2] 米国特許出願公開第2010/0190051号明細書

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007]

薄膜二次電池には、充放電特性、サイクル特性、信頼性、安全性、又はコストといった様々な面で改善の余地が残されている。例えば、二次電池の放電容量を高める方法の一つとして充電深度を深くする方法がある。

[0008]

しかしながら、充電深度がたとえば0.75以上（リチウム充填率が25%以下）となるような深い深度の充電をすると正極活物質層の結晶構造が崩れやすく、充放電を繰り返すにつれ充放電容量

が低下しやすい。

[0009]

そこで本発明の一態様は、充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい二次電池用正極を提供することを課題の一とする。または、充放電サイクル特性に優れた二次電池用正極を提供することを課題の一とする。または、充放電容量が大きい二次電池用正極を提供することを課題の一とする。または、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制される二次電池用正極を提供することを課題の一とする。または、充放電サイクル特性に優れた二次電池を提供することを課題の一とする。または、充放電容量が大きい二次電池を提供することを課題の一とする。または、安全性または信頼性の高い二次電池を提供することを課題の一とする。

[0010]

または、本発明の一態様は、新規な物質、活物質粒子、蓄電装置、又はそれらの作製方法を提供することを課題の一とする。

[0011]

なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。なお、明細書、図面、請求項の記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

課題を解決するための手段

[0012]

本発明の一態様は、二次電池用正極であって、二次電池用正極は、 $n$ 層 ( $n$ は2以上の整数)の正極活物質層と、 $n-1$ 層の分離層と、正極集電体層と、を有し、正極活物質層と分離層が交互に積層され、正極活物質層はリチウムと、コバルトと、酸素を有し、分離層はチタン化合物を有する、二次電池用正極である。

[0013]

また上記において、正極活物質層はコバルト酸リチウムを有し、分離層は酸化チタンを有し、正極活物質層が有する空間群 $R-3m$ に属する結晶構造の(001)面と、分離層が有する空間群 $P4_2/mnm$ に属する結晶構造の(100)面が平行になることが好ましい。

[0014]

また上記において、正極活物質層はコバルト酸リチウムを有し、分離層は窒化チタンを有し、正極活物質層が有する空間群 $R-3m$ に属する結晶構造の(001)面と、分離層が有する空間群 $Fm-3m$ に属する結晶構造の(100)面が平行になることが好ましい。

[0015]

また上記において、正極活物質層はニッケル、アルミニウム、マグネシウム、フッ素のいずれか一以上を有することが好ましい。また上記において、正極活物質層はニッケル、アルミニウム、マグネシウムおよびフッ素を有し、正極活物質層が有するコバルトの原子数を100としたとき、ニッケルの原子数が0.05以上2以下であり、アルミニウムの原子数が0.05以上2以下であり、マグネシウムの原子数が0.1以上6以下であることが好ましい。

[0016]

また本発明の一態様は、上記の二次電池用正極と、固体電解質と、負極と、を有する二次電池である。

[0017]

また本発明の一態様は、上記の二次電池を有する電子機器である。

#### 発明の効果

[0018]

本発明の一態様により、充放電を繰り返しても結晶構造が崩れにくい二次電池用正極を提供することができる。また、充放電サイクル特性に優れた二次電池用正極を提供することができる。また、充放電容量が大きい二次電池用正極を提供することができる。また、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制される二次電池用正極を提供することができる。また、充放電サイクル特性に優れた二次電池を提供することができる。また、充放電容量が大きい二次電池を提供することができる。また、安全性または信頼性の高い二次電池を提供することができる。

[0019]

また本発明の一態様により、新規な物質、活物質粒子、蓄電装置、又はそれらの作製方法を提供することができる。

[0020]

なお、これらの効果の記載は、他の効果の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの効果の全てを有する必要はない。なお、これら以外の効果は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の効果を抽出することが可能である。

#### 図面の簡単な説明

[0021]

図1Aは本発明の一態様の正極の斜視図である。図1Bは本発明の一態様の正極の積層構造を説明する図である。

図2は本発明の一態様の正極の積層構造を説明する図である。

図3Aおよび図3Bは本発明の一態様の正極が有する結晶構造を説明する図である。

図4A乃至図4Eは本発明の一態様の正極が有する結晶構造を説明する図である。

図5A乃至図5Eは本発明の一態様の正極が有する結晶構造を説明する図である。

図6Aおよび図6Bは本発明の一態様の正極が有する結晶構造を説明する図である。

図7A乃至図7Eは本発明の一態様の正極が有する結晶構造を説明する図である。

図8A乃至図8Eは本発明の一態様の正極が有する結晶構造を説明する図である。

図9は本発明の一態様の正極が有する結晶構造を説明する図である。

図10A乃至図10Fは本発明の一態様の正極が有する結晶構造を説明する図である。

図11A乃至図11Eは比較例の正極が有する結晶構造を説明する図である。

図12Aは本発明の一態様と比較例の正極が有する結晶構造の体積変化率のグラフである。図12Bは本発明の一態様と比較例の正極が有する結晶構造のc軸変化量のグラフである。

図13Aは、本発明の一態様を示す上面図であり、図13B乃至図13Dは、本発明の一態様を示す断面図である。

図14Aおよび図14Cは本発明の一態様を示す上面図であり、図14Bおよび図14Dは本発明の一態様を示す断面図である。

図15Aは、本発明の一態様を示す上面図であり、図15Bは、本発明の一態様を示す断面図である。

図16Aは、本発明の一態様を示す上面図であり、図16Bは、本発明の一態様を示す断面図であ

る。

図17は、本発明の一態様の二次電池の作製フローを説明する図である。

図18Aおよび図18Bは、本発明の一態様を示す上面図である。

図19は、本発明の一態様を示す断面図である。

図20は、本発明の一態様の二次電池の作製フローを説明する図である。

図21は、二次電池の製造装置の上面模式図である。

図22は、二次電池の製造装置の一部の断面図である。

図23Aは、電池セルの一例を示す斜視図である。図23Bは、回路の斜視図である。図23Cは、電池セルと回路を重ねた場合の斜視図である。

図24Aは、電池セルの一例を示す斜視図である。図24Bは、回路の斜視図である。図24C及び図24Dは電池セルと回路を重ねた場合の斜視図である。

図25Aは、電池セルの斜視図である。図25Bは、電子機器の一例を示す図である。

図26A乃至図26Cは、電子機器の例を示す図である。

図27A乃至図27Cは、電子機器の例を示す図である。

図28Aは、本発明の一態様である電子機器の概略図である。図28Bは、システムの一部を示す図であり、図28Cはシステムに用いる携帯データ端末の斜視図の一例である。

発明を実施するための形態

[0022]

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

[0023]

また、本明細書等において結晶面および方向の表記にはミラー指数を用いる。結晶面を示す個別面は( )で表す。結晶面、方向および空間群の表記は、結晶学上、数字に上付きのバーを付すが、本明細書等では出願表記の制約上、数字の上にバーを付す代わりに、数字の前に－(マイナス符号)を付して表現する場合がある。

[0024]

本明細書等において、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物が有する層状岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列する岩塩型のイオン配列を有し、遷移金属とリチウムが規則配列して二次元平面を形成するため、リチウムの二次元的拡散が可能である結晶構造をいう。なお陽イオンまたは陰イオンの欠損等の欠陥があってもよい。また、層状岩塩型結晶構造は、厳密に言えば、岩塩型結晶の格子が歪んだ構造となっている場合がある。

[0025]

また本明細書等において、岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列している構造をいう。なお陽イオンまたは陰イオンの欠損があってもよい。

[0026]

また本明細書等において、正極活物質の理論容量とは、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチウムが全て脱離した場合の電気量をいう。たとえば $\text{LiCoO}_2$ の理論容量は $274\text{mAh/g}$ 、 $\text{LiNiO}_2$ の理論容量は $274\text{mAh/g}$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の理論容量は $148\text{mAh/g}$ である。

[0027]

また本明細書等において、挿入脱離可能なリチウムが全て挿入されているときの充電深度を0、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチウムが全て脱離したときの充電深度を1ということとする。また挿入脱離可能なリチウムが全て挿入されているときのリチウム充填率を100%、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチウムが全て脱離したときのリチウム充填率を0%といってもよい。

[0028]

また本明細書等において、面同士が平行であるとは、数学的に厳密な平行である場合だけでなく、面同士のなす角度の差が $5^\circ$ 以下、より好ましくは $2.5^\circ$ 以下であることをいう。

[0029]

(実施の形態1)

図1乃至図12を用いて、本発明の一態様の二次電池用正極、および二次電池用正極が有する結晶構造について説明する。

[0030]

図1Aは本発明の一態様である正極100の斜視図である。正極100は、 $n$ 層の正極活物質層101と、 $n-1$ 層の分離層102と、正極集電体層103を有する。 $n$ は2以上の整数である。図1Aは $n=4$ の場合の図である。正極活物質層101と分離層102は交互に積層される。正極100は基板110上に形成されている。

[0031]

分離層102は、正極活物質層101の間に設けられ、正極活物質層101が有する結晶構造を安定化させる機能を有する。

[0032]

図1Bは図1Aに示す領域100aを説明する図である。領域100aは1層の正極活物質層101とこれを挟む2層の分離層102を有する領域である。

[0033]

分離層102はチタン化合物 $TiX$ を有する。 $X$ は酸素、窒素をはじめとする陰イオンである。つまり分離層102はたとえば酸化チタン、窒化チタン、一部窒素に置換された酸化チタン、一部酸素に置換された窒化チタン、または酸化窒化チタン( $TiO_xN_y$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ )を有する。チタンおよび酸素は固体電解質に含まれる材料である。そのため酸化チタンは分離層102として特に好適である。

[0034]

正極活物質層101はリチウムと、遷移金属 $M$ と、酸素と、を有する。正極活物質層101はリチウムと遷移金属 $M$ を含む複合酸化物を有するといってもよい。

[0035]

正極活物質層101が有する遷移金属 $M$ としては、リチウムとともに空間群 $R-3m$ に属する層状岩塩型の複合酸化物を形成しうる金属を用いる。遷移金属 $M$ として、たとえばマンガン、コバルト、ニッケルのうち一つもしくは複数を用いることができる。つまり正極活物質層101が有する遷移金属としてコバルトのみを用いてもよいし、ニッケルのみを用いてもよいし、コバルトとマンガンの2種、またはコバルトとニッケルの2種を用いてもよいし、コバルト、マンガン、ニッケルの3種を用いてもよい。つまり正極活物質層101は、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルトの一部がマンガんで置換されたコバルト酸リチウム、コバルトの一部がニッケルで置換されたコバルト酸リチウム、ニッケル-マンガン-コバルト酸リチウム等の、リチウムと遷移金属 $M$ を

含む複合酸化物を有することができる。

[0036]

また正極活物質層101は上記に加えて、マグネシウム、フッ素、アルミニウムをはじめとする遷移金属M以外の元素を有していてもよい。これらの元素が、正極活物質層101が有する結晶構造をより安定化させる場合がある。つまり正極活物質層101は、マグネシウムおよびフッ素が添加されたコバルト酸リチウム、マグネシウムおよびフッ素が添加されたニッケルーコバルト酸リチウム、マグネシウムおよびフッ素が添加されたコバルト-アルミニウム酸リチウム、ニッケルーコバルト-アルミニウム酸リチウム、マグネシウムおよびフッ素が添加されたニッケルーコバルト-アルミニウム酸リチウム等を有することができる。

[0037]

正極活物質層101がリチウム、コバルト、ニッケル、アルミニウム、マグネシウム、酸素およびフッ素を有する場合、正極活物質層101が有するコバルトの原子数を100としたときニッケルの原子数はたとえば0.05以上2以下が好ましく、0.1以上1.5以下がより好ましく、0.1以上0.9以下がさらに好ましい。正極活物質層101が有するコバルトの原子数を100としたときアルミニウムの原子数はたとえば0.05以上2以下が好ましく、0.1以上1.5以下がより好ましく、0.1以上0.9以下がさらに好ましい。正極活物質層101が有するコバルトの原子数を100としたときマグネシウムの原子数はたとえば0.1以上6以下が好ましく、0.3以上3以下がより好ましい。また正極活物質層101が有するマグネシウムの原子数を1としたときフッ素の原子数はたとえば2以上3.9以下が好ましい。

[0038]

正極集電体層103としては、金、白金、アルミニウム、チタン、銅、マグネシウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、銀、パラジウム等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高い材料を用いることができる。またこれらの金属の窒化物、酸化物などを用いてもよい。たとえば窒化チタンは十分な導電性を有し、かつ岩塩型の結晶構造を有する。そのため図9および図10を用いて後述する内容と同じ理由で、正極活物質層101に層状岩塩型の結晶構造を有する材料を用いる場合の正極集電体層103として窒化チタンは特に好ましい。また正極集電体層103としてはシリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウムを用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。

[0039]

また本発明の一態様の正極100は、図2に示すようにキャップ層105を有していてもよい。キャップ層105は正極活物質層101<sub>n</sub>上に設けられ、正極活物質層101が有する結晶構造を安定化させる機能を有する。キャップ層105はチタン化合物TiXを有する。Xは酸素、窒素をはじめとする陰イオンである。つまりキャップ層105はたとえば酸化チタン、窒化チタン、一部窒素に置換された酸化チタン、一部酸素に置換された窒化チタン、または酸化窒化チタン(TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、0<x<1、0<y<1)を有する。キャップ層105は特に酸化チタンを有することが好ましい。

[0040]

[本発明の一態様の結晶構造]

図3Aおよび図3Bは、本発明の一態様の正極が有する結晶構造の一例について説明する図である。以下では説明を明瞭にするために、図1Bに示すような正極100の一部である領域100aについて説明する。また遷移金属Mがコバルトであるとして説明する。

[0041]

図3Aは正極活物質層101がコバルト酸リチウムを有し、空間群R-3mに属する層状岩塩型の結晶構造を有し、分離層102が酸化チタンを有し、空間群P42/mnmに属するルチル型の結晶構造を有する場合の図である。このとき、図3Aに示すように正極100は、正極活物質層101が有する空間群R-3mに属する層状岩塩型の結晶構造の(001)面と、分離層102が有する空間群P42/mnmに属するルチル型の結晶構造の(100)面が平行になるように積層されていることが好ましい。このような面方位で積層されていると、分離層102の結晶構造を安定化させる機能がよく発揮され、充電深度が0.75以上となるような充放電を繰り返しても正極100の結晶構造が崩れにくい。

[0042]

また図3Bに示すように、正極活物質層101は空間群P-3m1に属する結晶構造を有していてもよい。この場合も同様に、正極100は、正極活物質層101が有する空間群P-3m1に属する結晶構造の(001)面と、分離層102が有する空間群P42/mnmに属するルチル型の結晶構造の(100)面が平行になるように積層されていることが好ましい。

[0043]

上記のように積層されている場合の、様々な充電深度(Li充填率)での最適化された結晶構造を計算した結果について説明する。充電深度は、充電深度0(Li充填率100%)、充電深度0.75(Li充填率25%)、充電深度0.875(Li充填率12.5%)、充電深度0.9375(Li充填率6.25%)、充電深度1(Li充填率0)の5パターンである。その他の計算条件を表1に示す。

[0044]

[表1]

ソフト	VASP	
汎関数	GGA+U (DFT-D2)	
擬ポテンシャル	PAW	
カットオフエネルギー(eV)	600	
Uポテンシャル	Co	4.91
原子数	分離層がTiO <sub>2</sub>	Li 48個、Co 48個、O 160個、Ti 32個
k-points	1×1×1	
計算対象	格子と原子位置を最適化	

[0045]

正極活物質層 101 が図 3 A のように空間群 R-3m に属する層状岩塩型の結晶構造である場合の計算結果を、図 4 A 乃至図 4 E に示す。図 4 A 乃至図 4 E の領域、元素、結晶構造等については図 3 A の記載を参照することができる。

[0046]

図 4 A は充電深度 0 (Li 充填率 100%)、図 4 B は充電深度 0.75 (Li 充填率 25%)、図 4 C は充電深度 0.875 (Li 充填率 12.5%)、図 4 D は充電深度 0.9375 (Li 充填率 6.25%)、図 4 E は充電深度 1 (Li 充填率 0) の場合の計算結果である。

[0047]

また正極活物質層 101 が図 3 B のように空間群 P-3m1 に属する結晶構造である場合の計算結果を、図 5 A 乃至図 5 E に示す。図 5 A 乃至図 5 E の領域、元素、結晶構造等については図 3 B の記載を参照することができる。

[0048]

図 5 A は充電深度 0 (Li 充填率 100%)、図 5 B は充電深度 0.75 (Li 充填率 25%)、図 5 C は充電深度 0.875 (Li 充填率 12.5%)、図 5 D は充電深度 0.9375 (Li 充填率 6.25%)、図 5 E は充電深度 1 (Li 充填率 0) の場合の計算結果である。

[0049]

図 4 A 乃至図 4 E、および図 5 A 乃至図 5 E に示すように、いずれの充電深度でも  $\text{CoO}_2$  の八面体からなる層が安定して保たれる。

[0050]

そのため、図 3 A および図 3 B のように積層された正極 100 は、充電深度が深くなっても正極活物質層 101 の結晶構造が安定である。そのため深い充電深度で充放電を繰り返しても充放電容量が低下しにくい、優れたサイクル特性を示す正極である。

[0051]

本発明の一態様の正極が有する結晶構造の他の一例について、図 6 A および図 6 B を用いて説明する。

[0052]

図 6 A は正極活物質層 101 がコバルト酸リチウムを有し、空間群 R-3m に属する層状岩塩型の結晶構造を有し、分離層 102 が酸化チタンを有し、空間群  $P42/mnm$  に属するルチル型の結晶構造を有する場合の図である。このとき、図 3 A に示すように正極 100 は、正極活物質層 101 が有する空間群 R-3m に属する層状岩塩型の結晶構造の (104) 面と、分離層 102 が有する空間群  $P42/mnm$  に属するルチル型の結晶構造の (100) 面が平行になるように積層されていることが好ましい。

[0053]

また図 6 B に示すように、正極活物質層 101 は空間群 P-3m1 に属する結晶構造を有していてもよい。この場合も同様に、正極 100 は、正極活物質層 101 が有する空間群 P-3m1 に属する結晶構造の (104) 面と、分離層 102 が有する空間群  $P42/mnm$  に属するルチル型の結晶構造の (100) 面が平行になるように積層されていることが好ましい。

[0054]

上記のように積層されている場合について、図 4 A 乃至図 5 E と同様に最適化された結晶構造を計算した結果について説明する。

[0055]

正極活物質層101が図6Aのように空間群R-3mに属する層状岩塩型の結晶構造である場合の計算結果を、図7A乃至図7Eに示す。図7A乃至図7Eの領域、元素、結晶構造等については図6Aの記載を参照することができる。

[0056]

図7Aは充電深度0(Li充填率100%)、図7Bは充電深度0.75(Li充填率25%)、図7Cは充電深度0.875(Li充填率12.5%)、図7Dは充電深度0.9375(Li充填率6.25%)、図7Eは充電深度1(Li充填率0)の場合の計算結果である。

[0057]

また正極活物質層101が図6Bのように空間群P-3m1に属する結晶構造である場合の計算結果を、図8A乃至図8Eに示す。図8A乃至図8Eの領域、元素、結晶構造等については図6Bの記載を参照することができる。

[0058]

図8Aは充電深度0(Li充填率100%)、図8Bは充電深度0.75(Li充填率25%)、図8Cは充電深度0.875(Li充填率12.5%)、図8Dは充電深度0.9375(Li充填率6.25%)、図8Eは充電深度1(Li充填率0)の場合の計算結果である。

[0059]

図7A乃至図7E、および図8A乃至図8Eに示すように、いずれの充電深度でも $\text{CoO}_2$ の八面体からなる層が安定して保たれる。

[0060]

そのため、図6Aおよび図6Bのように積層された正極100は、充電深度が深くなっても正極活物質層101の結晶構造が安定である。そのため深い充電深度で充放電を繰り返しても充放電容量が低下しにくい、優れたサイクル特性を示す正極である。

[0061]

本発明の一態様の正極が有する結晶構造の他の一例について、図9を用いて説明する。

[0062]

図9は正極活物質層101がコバルト酸リチウムを有し、空間群R-3mに属する層状岩塩型の結晶構造を有し、分離層102が窒化チタンを有し、空間群Fm-3mに属する岩塩型の結晶構造を有する場合の図である。このとき、図9に示すように正極100は、正極活物質層101が有する空間群R-3mに属する層状岩塩型の結晶構造の(104)面と、分離層102が有する空間群Fm-3mに属する岩塩型の結晶構造(100)面が平行になるように積層されていることが好ましい。

[0063]

上記のように積層されている場合について、図4および図5と同様に最適化された結晶構造を計算した結果を図10A乃至図10Fに示す。計算条件を表2に示す。図10A乃至図10Fの領域、元素、結晶構造等については図9の記載を参照することができる。

[0064]

[表2]

ソフト	VASP	
汎関数	GGA+U (DFT-D2)	
擬ポテンシャル	PAW	
カットオフ エネルギー(eV)	600	
Uポテンシャル	Co	4.91
原子数	分離層がTiN	Li 48個、Co 48個、O 96個、 Ti 32個、N 32個
k-points	1×1×1	
計算対象	格子と原子位置を最適化	

[0065]

図10Aは充電深度0 (Li充填率100%)、図10Bは充電深度0.5 (Li充填率50%)、図10Cは充電深度0.75 (Li充填率25%)、図10Dは充電深度0.875 (Li充填率12.5%)、図10Eは充電深度0.9375 (Li充填率6.25%)、図10Fは充電深度1 (Li充填率0) の場合の計算結果である。

[0066]

図10Dおよび図10Eの点線で囲った部分に示すように、充電深度0.875以上となると、一部ではリチウムサイトにコバルトが移動してCoO<sub>2</sub>の八面体からなる層が崩れるが、他の大部分ではCoO<sub>2</sub>の八面体からなる層が保たれる。

[0067]

そのため、図9のように積層された正極100は、充電深度が深くなっても正極活物質層101の結晶構造が安定である。そのため深い充電深度で充放電を繰り返しても充放電容量が低下しにくい、優れたサイクル特性を示す正極である。

[0068]

[比較例の結晶構造]

次に比較例として、正極活物質層101と分離層102が上記以外の組み合わせで積層された正極について図11A乃至図11Eを用いて説明する。

[0069]

図11A乃至図11Eは、正極活物質層101がコバルト酸リチウムを有し、空間群R-3mに属する層状岩塩型の結晶構造を有し、分離層102が窒化チタンを有し、空間群Fm-3mに属する岩塩型の結晶構造を有する場合の図である。正極活物質層101が有する空間群R-3mに属する層状岩塩型の結晶構造の(001)面と、分離層102が有する空間群Fm-3mに属する塩化ナトリウム型の(111)面が平行となるように積層されている。充電深度0 (Li充填率100%)、充電深度0.75 (Li充填率25%)、充電深度0.875 (Li充填率12.5%)、充電深度0.9375 (Li充填率6.25%)、充電深度1 (Li充填率0) の5パターンとして最適化された結晶構造を計算する。

[0070]

図11Aは充電深度0 (Li充填率100%)、図11Bは充電深度0.75 (Li充填率25%)、図11Cは充電深度0.875 (Li充填率12.5%)、図11Dは充電深度0.9375 (Li充填率6.25%)、図11Eは充電深度1 (Li充填率0) の場合の計算結果である。

[0071]

図11B乃至図11Eの点線で囲った部分に示すように、充電深度0.75以上となるとリチウムサイトにコバルトが移動して $\text{CoO}_2$ の八面体からなる層が崩れる部分が生じる。図10と比較して浅い充電深度から結晶構造が崩れ始め、しかもその範囲が広い。またリチウム層と窒化チタンが接する場合よりも、 $\text{CoO}_2$ の八面体からなる層と窒化チタンが接する場合に結晶構造が崩れやすい傾向にある。

[0072]

そのため、図11に示す結晶構造の組み合わせで積層された正極は、本発明の一態様の正極よりも安定性に劣り、サイクル特性が劣ると考えられる。

[0073]

[体積変化率]

次に以下の4パターンの正極について、様々な充電深度 (Li充填率) における体積変化を計算した結果について説明する。

[0074]

(1) 本発明の一態様である、図3Aに示した正極。空間群 $R-3m$ に属する層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムの(001)面と、空間群 $P42/mnm$ に属するルチル型の結晶構造を有する酸化チタンの(100)面が平行になるように積層されている (以下、 $\text{LCO}(R-3m) \setminus \text{TiO}_2$ )。

[0075]

(2) 本発明の一態様である、図9に示した正極。空間群 $R-3m$ に属する層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムの(104)面と、空間群 $Fm-3m$ に属する岩塩型の結晶構造を有する窒化チタンの(100)面が平行になるように積層されている (以下、 $\text{LCO} \setminus \text{TiN}$ )。

[0076]

(3) 比較例として分離層102にチタン金属を用いた正極。空間群 $R-3m$ に属する層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムの(104)面と、空間群 $P6_3/mmc$ に属する六方最密構造を有するチタンの(001)面が平行になるように積層されている (以下、 $\text{LCO} \setminus \text{Ti}$ )。

[0077]

(4) 比較例として分離層を有さない正極。空間群 $R-3m$ に属する層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウムのみである (以下、 $\text{LCO}$ )。

[0078]

充電深度0 (Li充填率100%) 時の体積を基準とした体積変化率を図12Aに示す。分離層102の有無に関わらずいずれの正極も、充電深度が0.8以上 (Li充填率20%以下) になると急激に体積が減少する傾向がある。しかし充電深度0.875 (Li充填率12.5%) では、本発明の一態様である $\text{LCO}(R-3m) \setminus \text{TiO}_2$ および $\text{LCO}(R-3m) \setminus \text{TiN}$ の体積は基準の-2%以上1%以下にとどまる。特に、本発明の一態様である $\text{LCO}(R-3m) \setminus \text{TiO}_2$ においては、充電深度0以上0.8未満 (Li重点率20%以上100%以下) において、体積変化率が非常に小さいことがわかる。したがって、本発明の一態様としては、 $\text{LCO}(R-3m) \setminus$

TiO<sub>2</sub>構造を用いるとより好適である。一方、比較例であるLCO (R-3m) \ TiおよびLCOの体積変化率は基準の-3%以下となり、本発明の一態様よりも変化が大きい。

[0079]

[c軸変化量]

次に体積変化率の計算と同様の4パターンの正極について、c軸変化量を計算した結果を図12Bに示す。分離層102の有無に関わらずいずれの正極も、充電深度が0.8以上になるとc軸が短くなる傾向がある。これは体積変化率の傾向と一致しているため、c軸方向の長さが体積変化に大きく寄与していることが明らかである。やはり充電深度0.875 (Li充填率12.5%)において、本発明の一態様であるLCO (R-3m) \ TiO<sub>2</sub>およびLCO \ TiNのc軸変化量は基準の-1 Å以上0 Å以下にとどまる。一方、比較例であるLCO \ Tiのc軸変化量は-3 Å程度と大幅に大きい。なお、1 Å = 10<sup>-10</sup> mである。

[0080]

このように本発明の一態様である正極は、深い深度で充電しても体積変化の少ない、安定した正極である。

[0081]

本発明の一態様の正極100は上述した結晶構造を有するが、正極100の全てが上述した通りでなくてもよい。他の結晶構造を含んでもよいし、一部が非晶質であってもよい。本実施の形態で説明した正極100の結晶構造は、XRDを用いて推定することができる。ただし厳密に上記で説明した通りでなく、ひずんだ結晶構造である場合がある。また本実施の形態で言及する結晶面は面方位を示すのみであり、面間隔について正確に限定するものではない。

[0082]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせる実施することが可能である。

[0083]

(実施の形態2)

本実施の形態では実施の形態1で説明した二次電池用正極を有する二次電池と、その作製方法について説明する。

[0084]

[二次電池の構成]

本発明の一態様の二次電池の一例である二次電池200を図13Aおよび図13Bに示す。図13Aは上面図であり、図13Bは図13A中の線A-A'で切断した断面図である。

[0085]

二次電池200は薄膜電池であり、図13Bに示すように基板110上に先の実施の形態で説明した正極100、正極100上に固体電解質層203、固体電解質層203上に負極210が形成されている。図13Bは正極100が正極集電体層103上に2層の正極活物質層101とそれに挟まれた1層の分離層102を有する場合 (つまりn=2の場合) について示している。負極210は負極活物質層204と負極集電体層205を有する。また、二次電池200には正極100、固体電解質層203および負極210上に保護層206が形成されていることが好ましい。

[0086]

これらの層を形成する膜は、それぞれメタルマスクを用いて形成することができる。スパッタ法を用いて正極集電体層103、正極活物質層101、分離層102、固体電解質層203、負極活物

質層 204、負極集電体層 205 及び保護層 206 を選択的に形成することができる。また、共蒸着法を用い、メタルマスクを用いることで固体電解質層 203 を選択的に形成してもよい。

[0087]

図 13A に示すように負極集電体層 205 の一部を露出させて負極端子部を形成することができる。また、正極集電体層 103 の一部を露出させて正極端子部を形成することができる。負極端子部および正極端子部以外の領域は、保護層 206 で覆われていることが好ましい。

[0088]

なお図 13A および図 13B では正極集電体層 103、正極活物質層 101 および分離層 102 を有する正極 100 上に、固体電解質層 203、負極活物質層 204 および負極集電体層 205 が順に積層された構成について説明したが、本発明の一態様はこれに限らない。

[0089]

図 13C に示すように二次電池 200 は、正極集電体層 103 と正極活物質層 101 の間に、下地膜 104 を有する正極 100 を有していてもよい。下地膜 104 は、結晶性が高く、また正極活物質層 101 の配向を制御する機能を有することが好ましい。下地膜 104 の材料には、分離層 102 と同じ材料を用いることができる。

[0090]

また本発明の一態様の二次電池が有する負極も、正極と同様に活物質層と分離層の積層構造となってもよい。たとえば図 13D に示すように二次電池 200 は、 $m$  層の負極活物質層 204 と、 $m+1$  層の分離層 209 を有する負極 210 を有していてもよい。 $m$  は 2 以上の整数である。図 13D は  $m=2$  の場合の図を示す。図 13D に示すように負極 210 は、負極活物質層 204 と負極集電体層 205 との間、および負極活物質層 204 と固体電解質層 203 との間にも分離層 209 を有することが好ましい。

[0091]

分離層 209 の材料および作製方法は、分離層 102 の記載を参照することができる。分離層 209 を有する負極 210 は、リチウムイオンを吸蔵しても体積の変化が少なく、クラックまたは崩れが生じにくい、優れたサイクル特性を示す負極である。

[0092]

また図 14A および図 14B に示すように、本発明の一態様の二次電池は、負極集電体層と負極活物質層を兼ねた負極 211 を有する二次電池 201 であってもよい。図 14A は二次電池 201 の上面図であり、図 14B は図 14A 中の線 B-B' で切断した断面図である。負極集電体層と負極活物質層を兼ねた負極 211 とすることで、工程が簡略化され生産性の高い二次電池とすることができる。またエネルギー密度の高い二次電池とすることができる。

[0093]

またこれまでは基板上に正極 100、固体電解質層 203 および負極 210 をこの順に設ける二次電池について説明したが、本発明の一態様はこれに限らない。図 14C および図 14D に示すように、本発明の一態様の二次電池は、負極 210 上に固体電解質層 203 および正極 100 が積層された二次電池 202 であってもよい。この場合、正極 100 はキャップ層 105 を有することが好ましい。図 14C は二次電池 202 の上面図であり、図 14D は図 14C 中の線 C-C' で切断した断面図である。

[0094]

またこれまで正極だけでなく、固体電解質層および負極も薄膜で形成されている二次電池について説明したが、本発明の一態様はこれに限らない。本発明の一態様は、電解液を有する二次電池であってもよい。また電解液を有し、かつ負極集電体層と負極活物質層を兼ねた負極を有する二次電池であってもよい。また粉体の負極活物質を負極集電体に塗工して作製された負極を有する二次電池であってもよい。

[0095]

電解液を有する二次電池230を図15Aおよび図15Bに示す。図15Aは上面図であり、図15Bは図15A中の線D-D'で切断した断面図である。

[0096]

図15Bに示すように二次電池230は基板110上の正極100と、基板111上の負極212と、セパレータ220と、電解液221と、外装体222と、を有する。負極212が有する負極集電体層205と、負極活物質層204と、分離層209は薄膜で形成されている。

[0097]

また図15Aに示すように二次電池230はリード電極223aおよびリード電極223bを有する。リード電極223aは正極集電体層103と電気的に接続される。リード電極223bは負極集電体層205と電気的に接続される。リード電極223aおよびリード電極223bの一部は外装体222の外に引き出される。

[0098]

電解液と、負極集電体層と負極活物質層を兼ねた負極211を有する二次電池231を図16Aおよび図16Bに示す。図16Aは上面図であり、図16Bは図16A中の線E-E'で切断した断面図である。

[0099]

図16Bに示すように二次電池231は基板110上の正極100と、負極集電体層と負極活物質層を兼ねた負極211と、セパレータ220と、電解液221と、外装体222と、を有する。負極集電体層と負極活物質層を兼ねた負極211とすることで、工程が簡略化され生産性の高い二次電池とすることができる。またエネルギー密度の高い二次電池とすることができる。

[0100]

[作製方法]

次に図13Aおよび図13Bに示す二次電池200の作製方法のフローの例について、図17を用いて説明する。

[0101]

まず基板110上に正極集電体層103を形成する(S1)。成膜方法としては、スパッタ法、蒸着法などを用いることができる。また、導電性を有する基板を集電体として用いても構わない。

[0102]

また、基板110としては、セラミックス基板、ガラス基板、樹脂基板、シリコン基板、金属基板などを用いることができる。基板110として可撓性を有する材料を用いれば、可撓性を有する薄膜二次電池を作製することができる。

[0103]

次に正極活物質層101を成膜する(S2)。正極活物質層101は、リチウムと、マンガン、コバルト、ニッケルのうち一つもしくは複数を有する酸化物を主成分とするスパッタリングターゲット

トを用いてスパッタ法により成膜することができる。たとえばリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_2\text{O}_4$ など) を主成分とするスパッタリングターゲットや、リチウムマンガン酸化物 ( $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ など) を主成分とするスパッタリングターゲットや、リチウムニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ など) を主成分とするスパッタリングターゲットを用いることができる。また、真空蒸着法によって成膜してもよい。

[0104]

また、スパッタ法においては、メタルマスクを用いることで選択的に成膜することができる。また、レジストマスクなどを用いてドライエッチングやウェットエッチングにより選択的に除去することで正極活物質層101をパターンニングしてもよい。

[0105]

このとき、正極活物質層101が有する空間群 $R-3m$ に属する層状岩塩型の結晶構造の(104)面が基板110と平行になるように成膜することが好ましい。そのために基板110の結晶方位、成膜条件(出力、酸素分圧をはじめとする雰囲気、温度等)、および磁場等を調整することが好ましい。

[0106]

また、マグネシウム、フッ素、アルミニウム等を有する正極活物質層101を成膜するために、リチウムと、マンガン、コバルト、ニッケルのうち一つもしくは複数に加えて、マグネシウム、フッ素、アルミニウム等を有するスパッタリングターゲットを用いて成膜してもよい。また、リチウムと、マンガン、コバルト、ニッケルのうち一つもしくは複数等を有する酸化物を主成分とするスパッタリングターゲットを用いて成膜した後に、マグネシウム、フッ素、アルミニウム等を真空蒸着法により成膜し、アニールしてもよい。

[0107]

次に、正極活物質層101上に分離層102を成膜する(S3)。分離層102の成膜方法としては、スパッタ法、蒸着法などを用いることができる。

[0108]

たとえば分離層102として窒化チタンを用いる場合は、チタンターゲットと窒素ガスを用いた反応性スパッタ法により窒化チタンを成膜することができる。分離層102が窒化チタンのように空間群 $Fm-3m$ に属する結晶構造を有する場合、この(100)面が、正極活物質層101が有する空間群 $R-3m$ に属する層状岩塩型の結晶構造の(104)面と平行になるように成膜することが好ましい。そのために成膜条件(出力、酸素分圧をはじめとする雰囲気、温度等)、および磁場等を調整することが好ましい。

[0109]

また分離層102としてたとえば酸化チタンを用いる場合は、チタンターゲットと酸素ガスを用いた反応性スパッタ法により窒化チタンを成膜することができる。分離層102が酸化チタンのように空間群 $P4_2/mnm$ に属する結晶構造を有する場合、この(100)面が、正極活物質層101が有する空間群 $R-3m$ に属する層状岩塩型の結晶構造の(104)面と平行になるように成膜することが好ましい。そのために成膜条件(出力、酸素分圧をはじめとする雰囲気、温度等)、および磁場等を調整することが好ましい。

[0110]

次に分離層102上に正極活物質層101を再び成膜する(S4)。

[0111]

S3およびS4は $n-1$ 回 ( $n$ は2以上の整数) 行う。このようにして、 $n$ 層 ( $n$ は2以上の整数) の正極活物質層と、 $n-1$ 層の分離層を有する正極を作製することができる。

[0112]

正極活物質層101および分離層102の成膜は高温 ( $500^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $600^{\circ}\text{C}$ 以上) で行うと好ましい。または、正極活物質層101および分離層102を成膜後にアニール処理 ( $500^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $600^{\circ}\text{C}$ 以上) を行うと好ましい。このような作製方法とすることによって、より結晶性が良好な正極100を作製することができる。

[0113]

次に、正極活物質層101上に固体電解質層203を成膜する (S5)。固体電解質層の材料としては、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_A\text{PO}_{(4-B)}\text{Ny}$ 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{La}_{(2/3-x)}\text{Li}_{3A}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiNb}_{(1-A)}\text{Ta}_{(A)}\text{WO}_6$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{(1+A)}\text{Al}_{(A)}\text{Ti}_{(2-A)}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{(1+A)}\text{Al}_{(A)}\text{Ge}_{(2-A)}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiNbO}_2$ 等があげられる。なお、 $A > 0$ 、 $B > 0$ である。成膜方法としては、スパッタ法、蒸着法などを用いることができる。また、 $\text{SiO}_C$  ( $0 < C \leq 2$ ) も固体電解質層203として用いることができる。 $\text{SiO}_C$  ( $0 < C \leq 2$ ) を固体電解質層203として用い、さらに負極活物質層204として $\text{SiO}_C$  ( $0 < C \leq 2$ ) を用いてもよい。この場合、 $\text{SiO}_C$ のシリコンと酸素の比 ( $\text{O}/\text{Si}$ ) は、固体電解質層203の方が高いと好ましい。該構成とすることによって、固体電解質層203では伝導イオン (特にリチウムイオン) が拡散しやすく、負極活物質層204では伝導イオン (特にリチウムイオン) が脱離または蓄積しやすくなるため、良好な特性を有する固体二次電池とすることができる。上述のように固体電解質層203及び負極活物質層204に同じ成分からなる材料を用いることで、簡便に二次電池を作製できる。

[0114]

また、固体電解質層203を積層構造としてもよく、積層とする場合、一層にリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) に窒素を添加した材料 ( $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-Z)}\text{N}_Z$ :  $\text{LiPON}$ とも呼ばれる) を積層してもよい。なお、 $Z > 0$ である。

[0115]

また、固体電解質層203にチタンを含む化合物を用いることが好ましい。正極100が有する分離層102がチタンを有するため、固体電解質層203にもチタンを有する材料を用いると、簡便に二次電池を作製することができる。

[0116]

次に、固体電解質層203上に負極活物質層204を成膜する (S6)。負極活物質層204は、スパッタ法などを用いて、シリコンを主成分とする膜、炭素を主成分とする膜、酸化チタン膜、酸化バナジウム膜、酸化インジウム膜、酸化亜鉛膜、酸化スズ膜、酸化ニッケル膜などを用いることができる。スズ、ガリウム、アルミニウムなど $\text{Li}$ と合金化する膜を用いる事ができる。またこれら合金化する金属酸化膜を用いても良い。また、リチウムチタン酸化物 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ など) を用いても良いが、中でもシリコン及び酸素を含む膜が好ましい。また、負極活物質層204として $\text{Li}$ 金属膜を用いてもよい。 $\text{Li}$ 金属膜は、負極集電体層と負極活物質層を兼ねた負極として用いることもできる。

[0117]

次に、負極活物質層 204 上に負極集電体層 205 を作製する (S7)。負極集電体層 205 の材料としては、Al、Ti、Cu、Au、Cr、W、Mo、Ni、Ag などから選ばれる一種または複数種の導電材料を用いる。成膜方法としては、スパッタ法、蒸着法などを用いることができる。また、スパッタ法においては、メタルマスクを用いることで選択的に成膜することができる。また、レジストマスクなどを用いてドライエッチングやウェットエッチングにより選択的に除去することで導電膜をパターンニングしてもよい。

[0118]

なお、上記正極集電体層 103 や負極集電体層 205 は、スパッタ法で成膜した場合、正極活物質層 101 及び負極活物質層 204 のうち少なくとも一方はスパッタ法で形成することが好ましい。スパッタ装置は、同一チャンバー内または複数のチャンバーを用いて連続成膜を行うことも可能であり、マルチチャンバー方式の製造装置やインライン方式の製造装置とすることもできる。スパッタ法は、チャンバーとスパッタリングターゲットを用いる量産に適した製造方法である。また、スパッタ法は、薄く成形することができ、成膜特性が優れている。

[0119]

次に、正極 100、固体電解質層 203 および負極 210 上に保護層 206 を成膜することが好ましい (S8)。保護層 206 としては、ハフニウム、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、ジルコニウム、タングステン、チタン、タンタル、ニッケル、ゲルマニウム、ネオジム、ランタンまたは、マグネシウムなどから選ばれた一種、または二種以上が含まれた金属酸化物を用いることができる。また、窒化酸化シリコンまたは窒化シリコンなども用いることができる。保護層 206 はスパッタ法を用いて成膜することができる。

[0120]

また、本実施の形態で説明した各層はスパッタ法に特に限定されず、気相法 (真空蒸着法、溶射法、パルスレーザー堆積法 (PLD 法)、イオンプレーティング法、コールドスプレー法、エアロゾルデポジション法) を用いることもできる。なお、エアロゾルデポジション (AD) 法は、基板を加熱することなく成膜を行う方法である。エアロゾルとは、ガス中に分散している微粒子を指している。また、CVD 法や、ALD (Atomic Layer Deposition) 法を用いてもよい。

[0121]

上記の工程で、本発明の一態様である二次電池 200 を作製することができる。

[0122]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

[0123]

(実施の形態 3)

薄膜二次電池の出力電圧を大きくするために、二次電池を直列接続することができる。実施の形態 2 ではセルが 1 つである二次電池の例を示したが、本実施の形態では複数のセルを直列接続させた薄膜二次電池を作製する例を示す。

[0124]

図 18A に 1 つ目の二次電池を形成直後の上面図を示し、図 18B は、2 つの二次電池が直列接続されている上面図を示す。なお、図 18A 及び図 18B において、実施の形態 2 に示す図 13A と同一の部分には同一の符号を用いる。

[0125]

図18Aは、負極集電体層205を成膜した直後の状態を示している。図13Aとは負極集電体層205の上面形状が異なっている。図18Aに示す負極集電体層205は、固体電解質層側面と一部接し、基板の絶縁表面とも接している。

[0126]

そして、図18Bに示すように、1つ目の負極活物質層と重ならない負極集電体層205の領域上に第2の負極活物質層を形成する。そして、第2の固体電解質層213を形成し、その上に第2の正極活物質層及び第2の正極集電体層215を形成する。最後に保護層206を形成する。

[0127]

図18Bは2つの固体二次電池が平面上に並び、直列接続している構成を示している。

[0128]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせる実施することが可能である。

[0129]

(実施の形態4)

薄膜二次電池の出力電圧を大きくするため、または放電容量を大きくするために、正極と負極がそれぞれ複数重畳して積層される多層二次電池とすることができる。実施の形態2では単層セルである二次電池の例を示したが、本実施の形態では多層セルの薄膜電池の例を示す。

[0130]

図19は3層セルの薄膜電池の断面の一例である。基板110上に正極集電体層103を形成し、正極集電体層103上に正極活物質層101、分離層102、正極活物質層101、固体電解質層203、負極活物質層204、負極集電体層205を順次、形成することで、1つ目のセルを構成している。

[0131]

さらに、負極集電体層205上に2層目の負極活物質層204、固体電解質層、正極活物質層、分離層、正極活物質層、正極集電体層を順次、形成することで2つ目のセルを構成している。

[0132]

さらに、2層目の正極集電体層上に3層目の正極活物質層、分離層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体層を順次、形成することで、3つ目のセルを構成している。

[0133]

図19では、最後に保護層206が形成されている。図19に示す3層積層は、容量を大きくするために、直列接続する構成となっているが、外部結線と並列に接続させることもできる。また、外部結線で直列と並列または直並列を選択することもできる。

[0134]

なお、固体電解質層203、2層目の固体電解質層、3層目の固体電解質層は、同じ材料を用いると製造コストを低減できるため、好ましい。

[0135]

また、図19に示す構造を得るための製造フローの一例を図20に示す。

[0136]

図20においては、作製工程を少なくするために、正極活物質層としてコバルト酸リチウム膜を用い、正極集電体層及び負極集電体層（導電層）としてチタン膜を用いると好ましい。チタン膜を共

通電極として用いることで少ない構成で3層積層セルを実現することができる。

[0137]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

[0138]

(実施の形態5)

本実施の形態では、二次電池の正極集電体層から負極集電体層までの作製を全自動化できるマルチチャンバー方式の製造装置の例を図21及び図22に示す。該製造装置は本発明の一態様の薄膜二次電池作製に好適に用いることができる。

[0139]

図21は、ゲート880、881、882、883、884、885、886、887、888、ロードロック室870、マスクアライメント室891、第1搬送室871、第2搬送室872、第3搬送室873、複数の成膜室（第1成膜室892、第2成膜室874）、加熱室893、第2の材料供給室894、第1の材料供給室895、第3の材料供給室896を備えるマルチチャンバーの製造装置の一例である。

[0140]

マスクアライメント室891は、ステージ851と基板搬送機構852とを少なくとも有する。

[0141]

第1搬送室871は基板カセット昇降機構を有し、第2搬送室872は、基板搬送機構853を有し、第3搬送室は基板搬送機構854を有する。

[0142]

第1成膜室892、第2成膜室874、第2の材料供給室894、第1の材料供給室895、第3の材料供給室896、マスクアライメント室891、第1搬送室871、第2搬送室872、第3搬送室873はそれぞれ排気機構と接続している。排気機構としては、各室の使用用途に応じて適宜排気装置を選定すれば良く、例えば、クライオポンプ、スパッタイオンポンプ、チタンサブリメーションポンプ等の、吸着手段を有するポンプを備えた排気機構や、ターボ分子ポンプにコールドトラップを備えた排気機構等が挙げられる。

[0143]

基板に成膜する手順としては、基板850または基板カセットをロードロック室870に設置し、基板搬送機構852によってマスクアライメント室891に搬送する。マスクアライメント室891では予めセットされている複数のマスクの中から、用いるマスクをピックアップし、ステージ851上で基板と位置合わせを行う。位置合わせが終わった後、ゲート880を開け、基板搬送機構852によって第1搬送室871に搬送される。第1搬送室871に基板を運び、ゲート881を開けて基板搬送機構853によって第2搬送室872に搬送する。

[0144]

第2搬送室872にゲート882を介して設けられている第1成膜室892はスパッタ成膜室である。スパッタ成膜室はRF電源と、パルスDC電源を切り替えてスパッタターゲットに電圧を印加できる機構となっている。また、スパッタターゲットは2種または3種類セットすることができる。本実施の形態では、単結晶シリコンターゲットと、リチウムコバルト酸化物(LiCoO<sub>2</sub>)を主成分とするスパッタリングターゲットと、チタンターゲットと、を設置する。第1成膜室892に基板加熱機構を設け、ヒータ温度700℃まで加熱したまま成膜することも可能である。

[0145]

単結晶シリコンターゲットを用いるスパッタ法では負極活物質層を形成することができる。また、負極としてArガスとO<sub>2</sub>ガスによる反応性スパッタ法を用いてSiO<sub>x</sub>とした膜を負極活物質層としても良い。ArガスとN<sub>2</sub>ガスによる反応性スパッタ法により窒化シリコン膜を封止膜として用いる事も可能である。また、リチウムコバルト酸化物(LiCoO<sub>2</sub>)を主成分とするスパッタリングターゲットを用いるスパッタ法では正極活物質層を形成することができる。チタンターゲットを用いるスパッタ法では、集電体となる導電膜を形成することができる。ArガスとN<sub>2</sub>ガスによる反応性スパッタ法により窒化チタン膜とし、分離層または下地膜を形成する事も可能である。

[0146]

正極活物質層を形成する場合は、マスクと基板を重ねた状態で基板搬送機構853によって第2搬送室872から第1成膜室892に搬送し、ゲート882を閉めて、スパッタリング法による成膜を行う。成膜を終えた後は、ゲート882及びゲート883を開けて、加熱室893に搬送し、ゲート883を閉めた後、加熱を行うことができる。加熱室893の加熱処理には、RTA(Rapid Thermal Anneal)装置、抵抗加熱炉、マイクロ波加熱装置を用いることができる。RTA装置には、GRTA(Gas Rapid Thermal Anneal)装置、LRTA(Lamp Rapid Thermal Anneal)装置を用いることができる。加熱室893の加熱処理は、窒素、酸素、希ガス、または乾燥空気の雰囲気下で行うことができる。また、加熱時間は1分以上24時間以下とする。

[0147]

そして、成膜または加熱処理を終えた後は、基板及びマスクをマスクアライメント室891まで戻し、新たなマスクを位置合わせする。位置合わせを終えた基板及びマスクは、基板搬送機構852によって第1搬送室871に搬送される。第1搬送室871の昇降機構によって基板を運び、ゲート884を開けて基板搬送機構854によって第3搬送室873に搬送する。

[0148]

第3搬送室873とゲート885を介して接続している第2成膜室874は蒸着による成膜を行う。

[0149]

第2成膜室874の構成の断面構造の一例を図22に示す。図21中の点線で切断した断面模式図が図22である。第2成膜室874は排気機構849と接続し、第1の材料供給室895は排気機構848と接続している。第2の材料供給室894は排気機構847と接続している。図22に示す第2成膜室874は、第1の材料供給室895から移動させた蒸着源856を用いて蒸着を行う蒸着室であり、複数の材料供給室からそれぞれ蒸着源を移動させ、複数の物質を同時に気化して蒸着、即ち共蒸着ができる。図22においては第2の材料供給室894からも移動させた蒸着ポート858を有する蒸着源を示している。

[0150]

また、第2成膜室874は、ゲート886を介して第2の材料供給室894と接続されている。また、第2成膜室874は、ゲート888を介して第1の材料供給室895と接続されている。また、第2成膜室874は、ゲート887を介して第3の材料供給室896と接続されている。従って、第2成膜室874は3元共蒸着が可能である。

[0151]

蒸着を行う手順としては、まず基板を基板保持部845に設置する。基板保持部845は回転機構

865と接続されている。そして、第1の材料供給室895である程度、第1の蒸着材料855を加熱し、蒸着レートが安定した段階でゲート888を開け、アーム862を伸ばして蒸着源856を移動させ、基板の下方の位置で停止させる。蒸着源856は、第1の蒸着材料855と、ヒータ857と、第1の蒸着材料855を収納する容器と、で構成される。また、第2の材料供給室894においてもある程度、第2の蒸着材料を加熱し、蒸着レートが安定した段階でゲート886を開け、アーム861を伸ばして蒸着源を移動させ、基板の下方の位置で停止させる。

[0152]

その後、シャッター868、及び蒸着源シャッター869を開けて共蒸着を行う。蒸着の間は回転機構865を回転させて膜厚の均一性を高める。蒸着を終えた基板は、同じ経路をたどり、マスクアライメント室891に搬送される。製造装置から基板を取り出す場合にはマスクアライメント室891からロードロック室870に搬送して取り出すこととなる。

[0153]

また、図22では、基板保持部845に基板850及びマスクが保持されているときを一例として示す。基板回転機構により基板850（及びマスク）を回転させることで、成膜の均一性を高めることができる。基板回転機構は、基板搬送機構を兼ねていても良い。

[0154]

また、第2成膜室874には、CCDカメラ等の撮像手段863を備えていても良い。撮像手段863を備えることで、基板850の位置確認が可能となる。

[0155]

また、第2成膜室874では、膜厚計測機構867の測定結果により、基板表面に成膜された膜厚が予測できる。膜厚計測機構867としては、例えば、水晶振動子等を備えていれば良い。

[0156]

なお、気化した蒸着材料の蒸着を制御するため、蒸着材料の気化の速度が安定するまで基板と重なるシャッター868や、蒸着源856や蒸着ポート858と重なる蒸着源シャッター869を備えている。

[0157]

蒸着源856において、抵抗加熱方式の例を示しているが、EB (Electron Beam) 蒸着方式であってもよい。また、蒸着源856の容器としてルツボの例を示しているが、蒸着ポートであってもよい。ヒータ857で加熱するルツボには第1の蒸着材料855として有機材料を入れる。また、ペレットや粒子状のSiO<sub>2</sub>などを蒸着材料として用いる場合には蒸着ポート858を用いる。蒸着ポート858は3つのパーツからなり、凹面を有する部材と、2つの穴の開いた中蓋と、一つの穴の開いた上蓋とが重ねられている。なお、中蓋は取り外して蒸着を行ってもよい。蒸着ポート858は通電させることで抵抗として働き、蒸着ポート自身が加熱する仕組みである。

[0158]

また、本実施の形態ではマルチチャンバー方式の例を示したが特に限定されず、インライン方式の製造装置としてもよい。

[0159]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

[0160]

(実施の形態6)

本実施の形態では、電池制御回路等を有する薄膜二次電池の例について説明する。

[0161]

図23Aは、薄膜二次電池の外観図である。二次電池913は、端子951および端子952を有する。端子951は正極に、端子952は負極に、それぞれ電氣的に接続される。本発明の一態様の二次電池はサイクル特性が優れている。また、全固体二次電池とすることができるため、安全性にも優れる。よって、本発明の一態様の二次電池を二次電池913として好適に用いることができる。

[0162]

図23Bは、電池制御回路の外観図である。図23Bに示す電池制御回路は、基板900および層916を有する。基板900上には回路912およびアンテナ914が設けられる。アンテナ914は回路912に電氣的に接続される。回路912には端子971および端子972が電氣的に接続される。回路912は端子911に電氣的に接続される。

[0163]

端子911は例えば、薄膜型の固体二次電池の電力が供給される機器に接続される。例えば、表示装置、センサ、等に接続される。

[0164]

層916は、例えば二次電池913による電磁界を遮蔽することができる機能を有する。層916としては、例えば磁性体を用いることができる。

[0165]

図23Cには、図23Bに示す電池制御回路を二次電池913上に配置する例を示す。端子971は端子951に、端子972は端子952に、それぞれ電氣的に接続される。層916は基板900と二次電池913との間に配置される。

[0166]

基板900として可撓性を有する基板を用いることが好ましい。

[0167]

基板900として可撓性を有する基板を用いることにより、薄型の電池制御回路を実現することができる。また後述する図24Dに示すように電池制御回路を二次電池に巻き付けることができる。

[0168]

図24A乃至図24Dを用いて、電池制御回路等を有する薄膜二次電池の他の一例について説明する。図24Aは薄膜型の固体二次電池の外観図である。図24Bに示す電池制御回路は、基板900および層916を有する。

[0169]

図24Cに示すように、基板900を二次電池913の形状に合わせて曲げ、電池制御回路を二次電池の周りに配置することにより、図24Dに示すように、電池制御回路を二次電池に巻き付けることができる。このような構成の二次電池とすることで、より小型の二次電池とすることができる。

[0170]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせる実施することが可能である。

[0171]

(実施の形態7)

本実施の形態では、薄膜二次電池を用いた電子機器の例について図25A、図25B及び図26A

乃至図26Cを用いて説明する。本発明の一態様の二次電池は放電容量およびサイクル特性が高く、安全性が高い。そのため該電子機器は安全性が高く、長時間使用可能である。

[0172]

図25Aは、薄膜型二次電池3001の外観斜視図である。固体二次電池の正極と電氣的に接続される正極リード電極513と、負極と電氣的に接続される負極リード電極511が突出するように、ラミネートフィルムまたは絶縁フィルムで封止されている。

[0173]

図25Bは、本発明に係る薄膜型二次電池を用いた応用機器の一例であるICカードである。電波3005からの給電により得られた電力を薄膜型二次電池3001に充電することができる。ICカード3000内部にはアンテナ及びIC3004や、薄膜型二次電池3001が配置されている。ICカード3000上には、ICカード3000を装着する作業者のID3002及び写真3003が表示されている。薄膜型二次電池3001に充電した電力を用いてアンテナから認証信号などの信号を発信することもできる。

[0174]

ID3002および写真3003の表示のために、アクティブマトリクス表示装置を設けてもよい。アクティブマトリクス表示装置としては反射型液晶表示装置や有機EL表示装置や電子ペーパーなどがある。アクティブマトリクス表示装置に映像（動画または静止画）や時間を表示させることもできる。アクティブマトリクス表示装置の電力は、薄膜型二次電池3001から供給することができる。

[0175]

ICカードはプラスチック基板が用いられるため、フレキシブル基板を用いた有機EL表示装置が好ましい。

[0176]

また、写真3003に代えて太陽電池を設けてもよい。外光の照射により光を吸収し、電力を発生させ、その電力を薄膜型二次電池3001に充電することができる。

[0177]

また、薄膜型二次電池は、ICカードに限定されず、車載に用いるワイヤレスセンサの電源、MEMSデバイス用の二次電池などに用いることができる。

[0178]

図26Aは、ウェアラブルデバイスの例を示している。ウェアラブルデバイスは、電源として二次電池を用いる。また、使用者が生活または屋外で使用する場合において、防沫性能、耐水性能または防塵性能を高めるため、接続するコネクタ部分が露出している有線による充電だけでなく、無線充電も行えるウェアラブルデバイスが望まれている。

[0179]

例えば、図26Aに示すような眼鏡型デバイス400に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。眼鏡型デバイス400は、フレーム400aと、表示部400bを有する。湾曲を有するフレーム400aのテンプル部に二次電池を搭載することで、軽量であり、且つ、重量バランスがよく継続使用時間の長い眼鏡型デバイス400とすることができる。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0180]

また、ヘッドセット型デバイス401に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。ヘッドセット型デバイス401は、少なくともマイク部401aと、フレキシブルパイプ401bと、イヤフォン部401cを有する。フレキシブルパイプ401b内やイヤフォン部401c内に二次電池を設けることができる。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0181]

また、身体に直接取り付け可能なデバイス402に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。デバイス402の薄型の筐体402aの中に、二次電池402bを設けることができる。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0182]

また、衣服に取り付け可能なデバイス403に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。デバイス403の薄型の筐体403aの中に、二次電池403bを設けることができる。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0183]

また、ベルト型デバイス406に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。ベルト型デバイス406は、ベルト部406aおよびワイヤレス給電受電部406bを有し、ベルト部406aの内部に、二次電池を搭載することができる。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0184]

また、腕時計型デバイス405に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。腕時計型デバイス405は表示部405aおよびベルト部405bを有し、表示部405aまたはベルト部405bに、二次電池を設けることができる。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0185]

表示部405aには、時刻だけでなく、メールや電話の着信等、様々な情報を表示することができる。

[0186]

また、腕時計型デバイス405は、腕に直接巻きつけるタイプのウェアラブルデバイスであるため、使用者の脈拍、血圧等を測定するセンサを搭載してもよい。使用者の運動量および健康に関するデータを蓄積し、健康を管理することができる。

[0187]

図26Bに腕から取り外した腕時計型デバイス405の斜視図を示す。

[0188]

また、側面図を図26Cに示す。図26Cには、内部に二次電池913を内蔵している様子を示している。二次電池913は実施の形態5に示した二次電池である。二次電池913は表示部405aと重なる位置に設けられており、小型、且つ、軽量である。

[0189]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

[0190]

(実施の形態8)

本実施の形態では、本発明の一態様の正極を有する二次電池を用いた電子機器について、図27A乃至図27Cを用いて説明する。本発明の一態様の正極を有する二次電池は放電容量およびサイクル特性が高く、安全性が高い。そのため以下に示すような電子機器に好適に用いることができる。特に耐久性が求められる電子機器に好適に用いることができる。

[0191]

図27Aに、腕時計型の携帯情報端末（スマートウォッチとも呼ぶ）700の斜視図を示す。携帯情報端末700は、筐体701、表示パネル702、留め金703、バンド705A、705B、操作ボタン711、712を有する。

[0192]

ベゼル部を兼ねる筐体701に搭載された表示パネル702は、矩形形状の表示領域を有している。また、該表示領域は曲面を構成している。表示パネル702は可撓性を有すると好ましい。なお、表示領域は非矩形形状であってもよい。

[0193]

バンド705Aおよびバンド705Bは、筐体701と接続される。留め金703は、バンド705Aと接続される。バンド705Aと筐体701とは、例えばピンを介して接続部が回転できるように接続される。バンド705Bと筐体701、ならびにバンド705Aと留め金703の接続についても同様である。

[0194]

図27B、図27Cにそれぞれ、バンド705Aおよび二次電池750の斜視図を示す。バンド705Aは二次電池750を有する。二次電池750には、例えば先の実施の形態で説明した二次電池を用いることができる。二次電池750はバンド705Aの内部に埋め込まれ、正極リード751および負極リード752はそれぞれ一部がバンド705Aから突出している（図27B参照）。正極リード751および負極リード752は、表示パネル702と電氣的に接続される。また二次電池750の表面は外装体753で覆われている（図27C参照）。なお、上記のピンが電極の機能を有していてもよい。具体的には、正極リード751および表示パネル702、ならびに負極リード752および表示パネル702が、それぞれバンド705Aと筐体701とを接続するピンを介して電氣的に接続されていてもよい。このようにすることで、バンド705Aおよび筐体701の接続部における構成を簡略化できる。

[0195]

二次電池750は可撓性を有する。そのためバンド705Aは、二次電池750と一体形成することで作製できる。例えば、バンド705Aの外形に対応する金型に二次電池750をセットし、バンド705Aの材料を該金型に流し込み、該材料を硬化させることで図27Bに示すバンド705Aを作製できる。

[0196]

バンド705Aの材料としてゴム材料を用いる場合、加熱処理によってゴムを硬化させる。例えばゴム材料としてフッ素ゴムを用いる場合、170℃、10分の加熱処理によって硬化させる。また、ゴム材料としてシリコーンゴムを用いる場合、150℃、10分の加熱処理によって硬化させる。

[0197]

バンド705Aに用いる材料としては、フッ素ゴム、シリコーンゴムのほか、フロロシリコーンゴム、ウレタンゴムが挙げられる。

[0198]

なお、図27Aに示す携帯情報端末700は、様々な機能を有することができる。例えば、様々な情報（静止画、動画、テキスト画像など）を表示領域に表示する機能、タッチパネル機能、カレンダー、日付又は時刻などを表示する機能、様々なソフトウェア（プログラム）によって処理を制御する機能、無線通信機能、無線通信機能を用いて様々なコンピュータネットワークに接続する機能、無線通信機能を用いて様々なデータの送信又は受信を行う機能、記録媒体に記録されているプログラム又はデータを読み出して表示領域に表示する機能、等を有することができる。

[0199]

また、筐体701の内部に、スピーカ、センサ（力、変位、位置、速度、加速度、角速度、回転数、距離、光、液、磁気、温度、化学物質、音声、時間、硬度、電場、電流、電圧、電力、放射線、流量、湿度、傾度、振動、におい又は赤外線を測定する機能を含むもの）、マイクロフォン等を有することができる。なお、携帯情報端末700は、発光素子をその表示パネル702に用いることにより作製することができる。

[0200]

なお、図27Aでは二次電池750がバンド705Aに含まれる例を示したが、二次電池750がバンド705Bに含まれていてもよい。バンド705Bとしてはバンド705Aと同様の材料を用いることができる。

[0201]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせる実施することが可能である。

[0202]

（実施の形態9）

本実施の形態で説明するデバイスは、バイオセンサと、バイオセンサに電力を供給する固体二次電池を少なくとも有し、赤外光と可視光を用いて様々な生体情報を取得し、メモリに記憶させることができる。このような生体情報は、ユーザーの個人認証の用途と、ヘルスケアの用途の両方に用いることができる。本発明の一態様の二次電池は放電容量及びサイクル特性が高く、さらに安全性が高い。そのため該デバイスは安全性が高く、長時間使用可能である。

[0203]

バイオセンサは、生体情報を取得するセンサであり、ヘルスケアの用途に用いることのできる生体情報を取得する。生体情報としては、脈波、血糖値、酸素飽和度、中性脂肪濃度などがある。データはメモリに記憶させる。

[0204]

さらに本実施の形態で説明するデバイスに、他の生体情報を取得する手段を設けることが好ましい。例えば、心電図、血圧、体温などの体内の生体情報のほか、表情、顔色、瞳孔などの表面的な生体情報などがある。また、歩数や運動強度、移動の高低差、食事（摂取カロリーや栄養素など）の情報も、ヘルスケアには重要な情報となる。複数の生体情報等を用いることで、複合的な体調管理が可能となり、日常的な健康管理だけでなく、傷病の早期発見にもつながる。

[0205]

例えば、血圧は、心電図と、脈波の2つの拍動のタイミングのずれ（脈波伝搬時間の長さ）から算出することができる。血圧が高いと脈波伝搬時間が短く、逆に血圧が低いと脈波伝搬時間が長くなる。また、心電図及び脈波から算出される心拍数と血圧の関係から、ユーザーの身体状態を推定することもできる。例えば心拍数と血圧がいずれも高いと、緊張や興奮状態であると推定でき、その逆に心拍数と血圧がいずれも低いと、リラックス状態であると推定することができる。また、低血圧で且つ心拍数が高い状態が継続する場合には、心臓疾患などの可能性がある。

[0206]

ユーザーは、電子機器で測定された生体情報や、その情報をもとに推定された自己の身体状況などを随時確認できるため、健康意識が向上する。その結果、暴飲暴食を避ける、適度な運動に気を付ける、または体調管理を行うなど、日々の習慣の見直しを行うことや、必要に応じて医療機関による診察を受けるきっかけにもなりうる。

[0207]

それぞれのデータは、複数のバイオセンサ間で共有されてもよい。図28Aはユーザーの体内にバイオセンサ80aを埋め込んだ例と、手首にバイオセンサ80bを装着させた例である。図28Aは、例えば心電図の計測が行えるバイオセンサ80aを有するデバイスと、ユーザーの腕の脈を光学式でモニタする心拍計測などが行えるバイオセンサ80bを有するデバイスである。なお、図28Aに示す時計やリストバンドタイプの装着型のデバイスは心拍計測に限定されず、様々なバイオセンサを用いることができる。

[0208]

図28Aに示す埋め込むタイプのデバイスの場合は小型であること、且つ、発熱がほとんどないこと、皮膚に接触してもアレルギー反応などが生じないこと、などが前提となる。本発明の一態様のデバイスに用いる二次電池は、小型であり、発熱がほとんどなく、アレルギー反応などが生じないといった特徴があり、好適である。また、埋め込むタイプのデバイスは無線充電可能とするためにアンテナを内蔵することが好ましい。

[0209]

図28Aに示す生体内に埋め込むタイプのデバイスは、心電図の計測が行えるバイオセンサに限定されず、他の生体データを取得可能なバイオセンサを用いることができる。

[0210]

デバイスに内蔵されたバイオセンサ80bは、そのデバイスに内蔵されている一時的にメモリに記憶させてもよい。もしくは、それぞれのデータが図28Bの携帯データ端末85にバイオセンサで取得したデータが無線又は有線で送られ、携帯データ端末85にて波形を検出してもよい。携帯データ端末85は、スマートフォンなどであり、それぞれのバイオセンサから取得データから不整脈などの問題が発生していないかを検出することができる。携帯データ端末85に複数のバイオセンサで取得したデータを有線で送る場合は、有線で接続するまでに取得した取得データをまとめて転送することが好ましい。なお、検出されるそれぞれのデータには、自動で日が付与されて携帯データ端末85のメモリに保存され、個人的に管理してもよい。もしくは、図28Bに示すようにネットワーク（Network）（インターネット（Internet）を含む）を介して病院などの医療機関87に送信してもよい。当該データは、病院のデータサーバに管理され、治療時の検査データとして利用することができる。医療データは膨大となる場合があるため、バイオセンサ80bから携帯データ端末85まではBluetooth（登録商標）や2.4GHzから2.4835

GHzの周波数帯を含むネットワークを用い、携帯データ端末85から携帯データ端末85までは第5世代(5G)無線方式を用いて高速通信を行ってもよい。第5世代(5G)無線方式は、3.7GHz帯、4.5GHz帯、28GHz帯の周波数を用いる。第5世代(5G)無線方式を用いることで自宅だけでなく、外出時においてもデータの取得及び医療機関87へのデータ送信が可能となり、ユーザーの体調異常時のデータを的確に取得し、その後の処理または治療に役立てることができる。なお、携帯データ端末85としては、図28Cに示す構成を利用することができる。

[0211]

図28Cは、携帯データ端末の他の一例を示している。携帯データ端末89は、二次電池に加えて、スピーカ、一对の電極83、カメラ84、及びマイク86を有している。

[0212]

一对の電極83は、筐体82の一部に、表示部81aを挟んで設けられている。表示部81bは曲面を有している領域である。電極83は、生体情報を取得するための電極として機能する。

[0213]

図28Cに示すように、一对の電極83を筐体82の長手方向に配置することで、横長の画面で携帯データ端末89を使用する際に、ユーザーが意識することなく生体情報の取得を実行することができる。

[0214]

携帯データ端末89の使用状態の例を示している。表示部81aには、一对の電極83で取得した心電図の情報88aと、心拍数の情報88bなどが表示できる。

[0215]

図27Aのようにユーザーの体内にバイオセンサ80aを埋め込んだ場合は、この機能は不要といえるが、埋め込んでいない場合、ユーザーは一对の電極83を両手で把持することにより、心電図を取得することができる。ユーザーの体内にバイオセンサ80aを埋め込んだ場合であっても、バイオセンサ80aが正常に機能しているかどうか確かめるために、他のユーザーで心電図のデータを比較する場合にも図28Cに示す携帯データ端末89を使用できる。

[0216]

カメラ84は、ユーザーの顔などを撮像することができる。ユーザーの顔の画像から、表情、瞳孔、顔色などの生体情報を取得することができる。

[0217]

マイク86は、ユーザーの声を取得することができる。取得した声の情報から、声紋認証に用いることのできる声紋情報を取得することができる。また、声の情報を定期的に取得し、その声質の変化をモニタすることにより、健康管理にも利用することもできる。勿論、マイク86、カメラ84、スピーカを用いて医療機関87にいる医師とテレビ電話で通話も可能である。

[0218]

図28Aに示すデバイス及び図28Cに示す携帯データ端末89を用いることで、遠隔地から病院の医師へ情報を送り、医師の診療を受けるというような遠隔医療支援システムを実現することもできる。

[0219]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

[符号の説明]

[0220]

100 : 正極、100a : 領域、101 : 正極活物質層、102 : 分離層、103 : 正極集電体層、  
104 : 下地膜、105 : キャップ層、110 : 基板、111 : 基板、200 : 二次電池、201 : 二次電池、  
202 : 二次電池、203 : 固体電解質層、204 : 負極活物質層、205 : 負極集電体層、  
206 : 保護層、209 : 分離層、210 : 負極、211 : 負極、212 : 負極、213 : 固体電解質層、  
215 : 正極集電体層、220 : セパレータ、221 : 電解液、222 : 外装体、223a : リード電極、  
223b : リード電極、230 : 二次電池、231 : 二次電池

## 請求の範囲

## [請求項1]

二次電池用正極であって、  
前記二次電池用正極は、 $n$ 層（ $n$ は2以上の整数）の正極活物質層と、 $n-1$ 層の分離層と、正極集電体層と、を有し、  
前記正極活物質層と前記分離層が交互に積層され、  
前記正極活物質層はリチウムと、コバルトと、酸素を有し、  
前記分離層はチタン化合物を有する、二次電池用正極。

## [請求項2]

請求項1において、  
前記正極活物質層はコバルト酸リチウムを有し、  
前記分離層は酸化チタンを有し、  
前記正極活物質層が有する空間群 $R-3m$ に属する結晶構造の $(001)$ 面と、  
前記分離層が有する空間群 $P42/mnm$ に属する結晶構造の $(100)$ 面が平行になる、二次電池用正極。

## [請求項3]

請求項1において、  
前記正極活物質層はコバルト酸リチウムを有し、  
前記分離層は窒化チタンを有し、  
前記正極活物質層が有する空間群 $R-3m$ に属する結晶構造の $(001)$ 面と、  
前記分離層が有する空間群 $Fm-3m$ に属する結晶構造の $(100)$ 面が平行になる、二次電池用正極。

## [請求項4]

請求項1乃至請求項3において、  
前記正極活物質層はニッケル、アルミニウム、マグネシウム、フッ素のいずれか一以上を有する、二次電池用正極。

## [請求項5]

請求項4において、  
前記正極活物質層はニッケル、アルミニウム、マグネシウムおよびフッ素を有し、  
前記正極活物質層が有するコバルトの原子数を100としたとき、  
ニッケルの原子数が0.05以上2以下であり、  
アルミニウムの原子数が0.05以上2以下であり、  
マグネシウムの原子数が0.1以上6以下である二次電池用正極。

## [請求項6]

請求項1乃至請求項5に記載の二次電池用正極と、  
固体電解質と、負極と、を有する二次電池。

## [請求項7]

請求項6に記載の二次電池を有する電子機器。

図1A

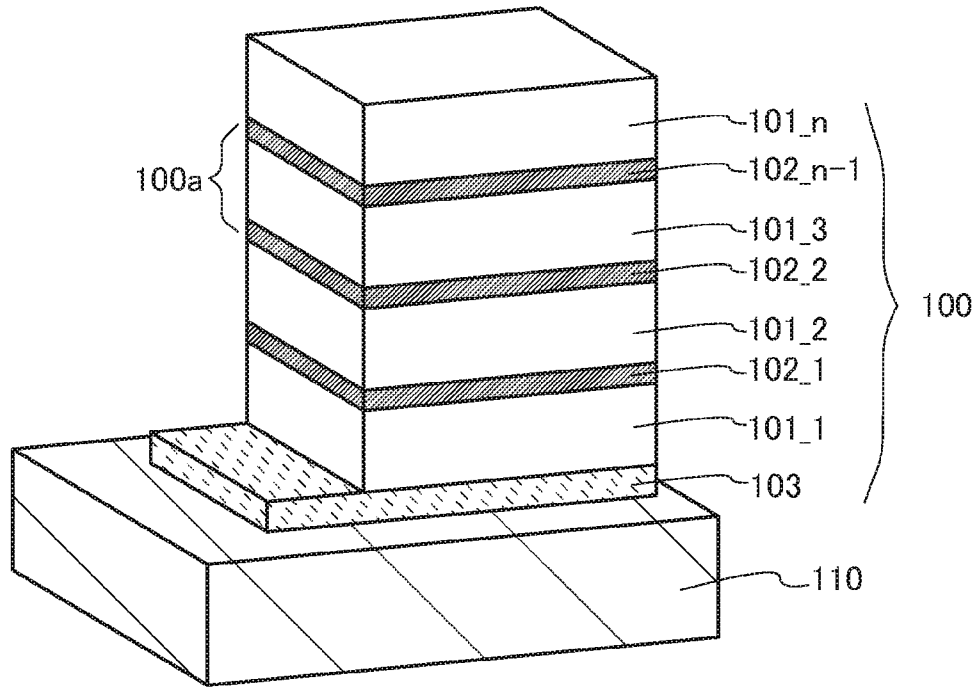


図1B

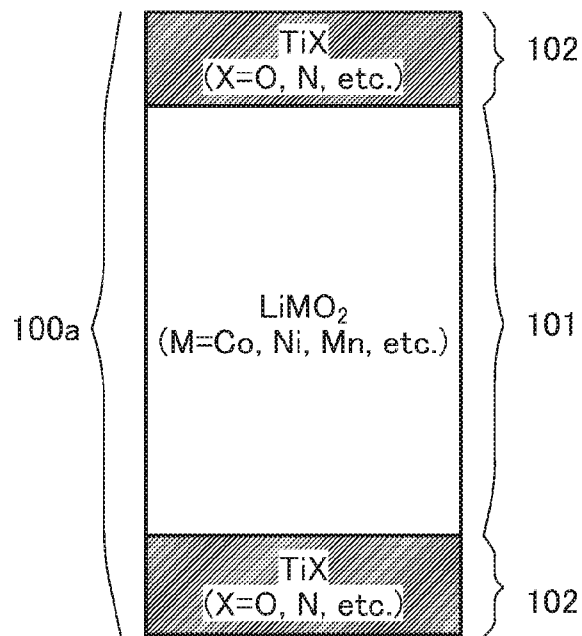


図2

2/28

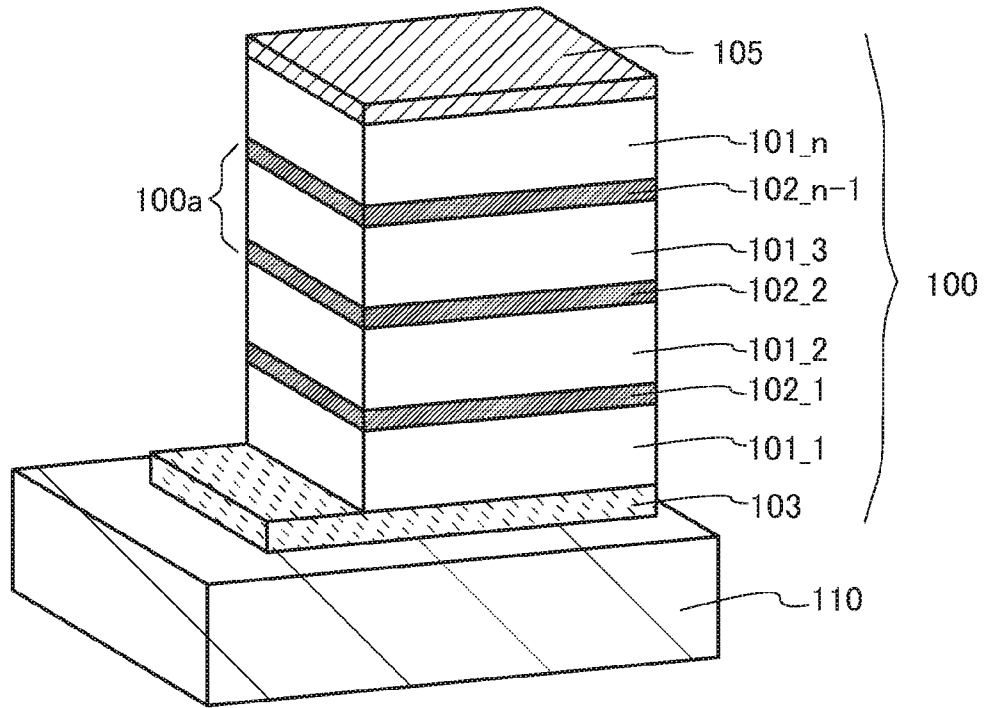


図3A

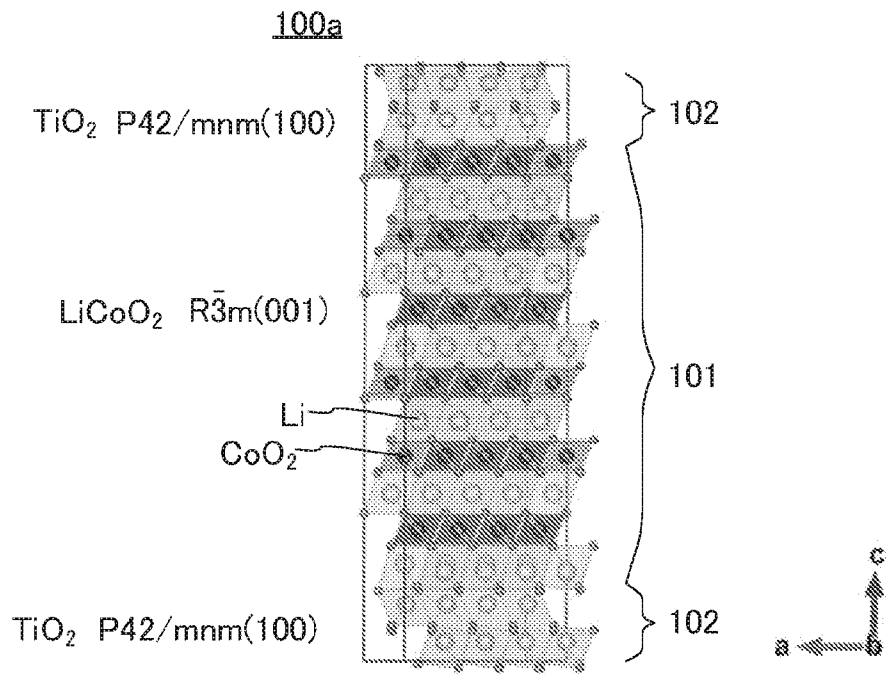
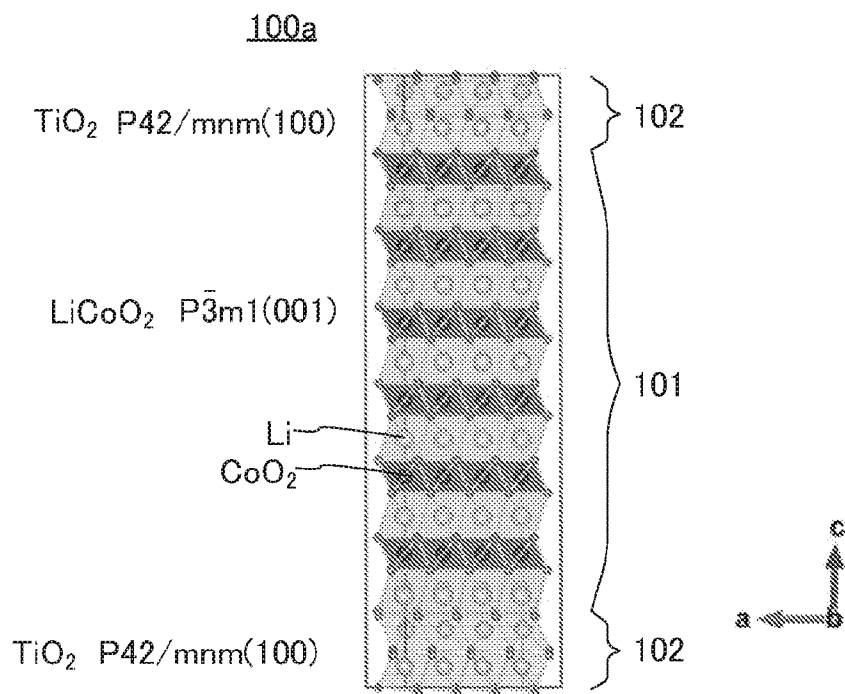


図3B



4/28



图4E

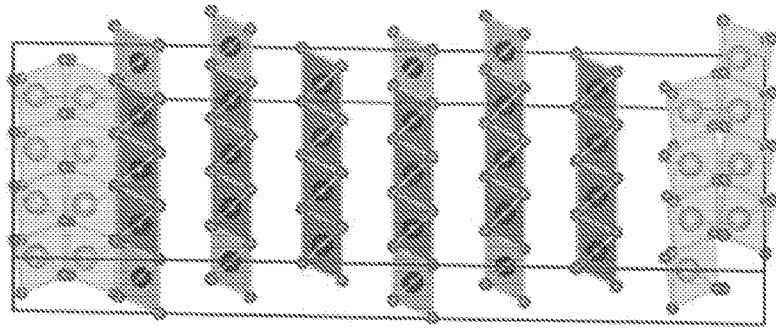


图4D

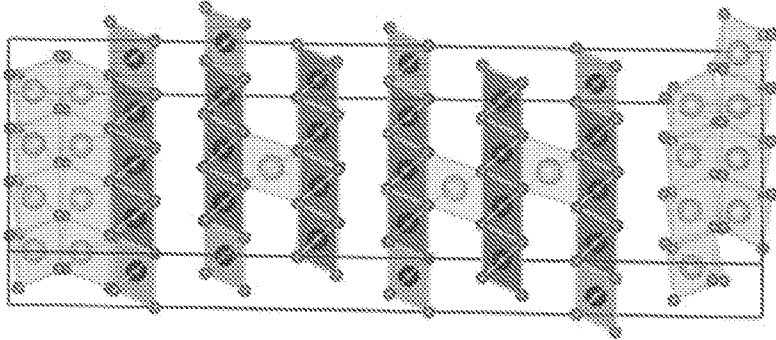


图4C

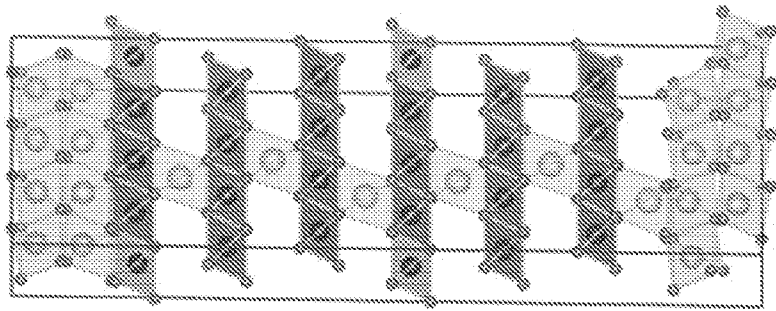


图4B

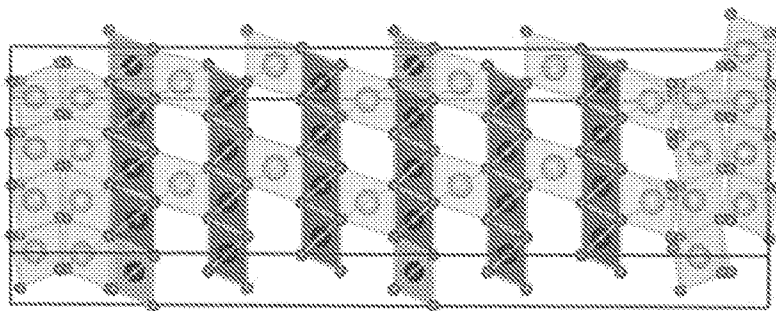
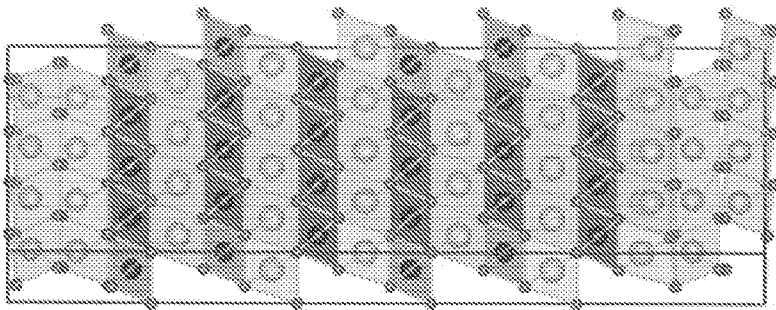


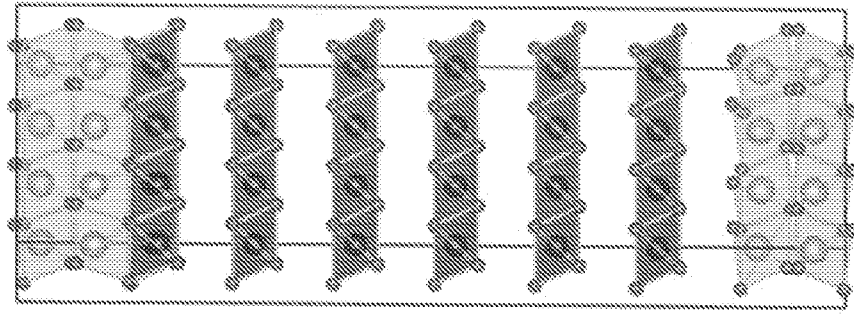
图4A



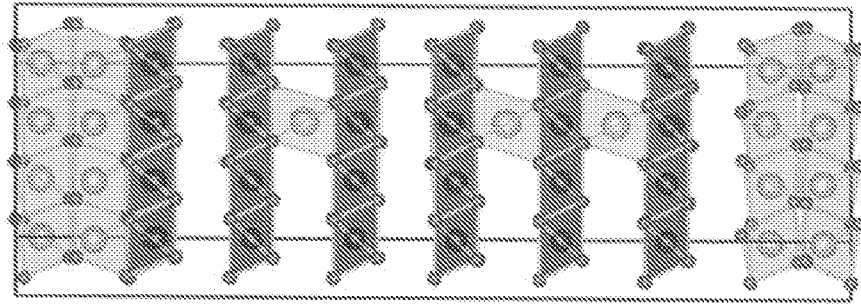
5/28



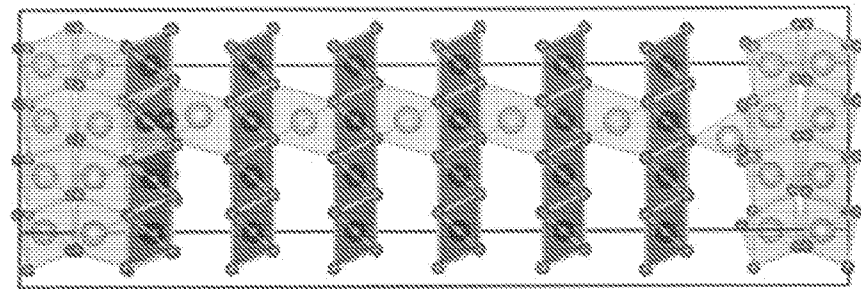
5E



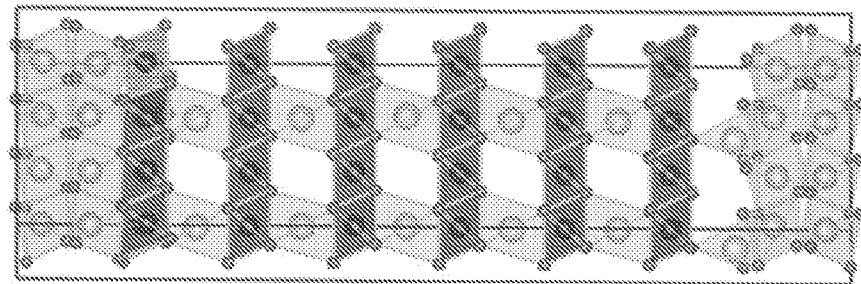
5D



5C



5B



5A

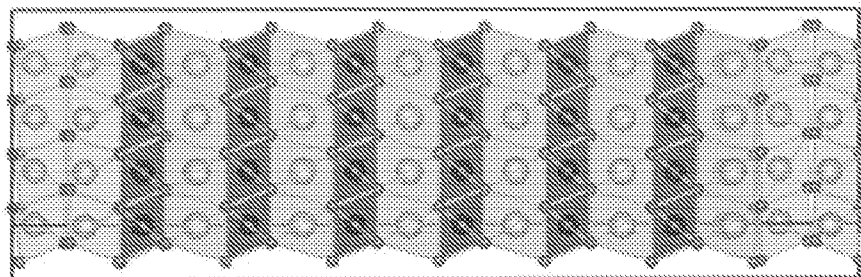


図6A

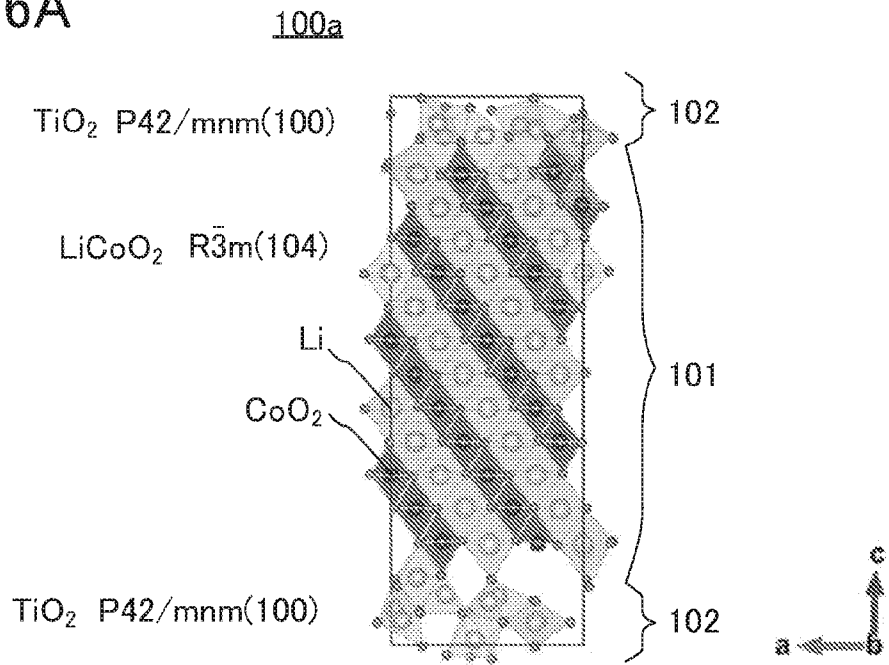
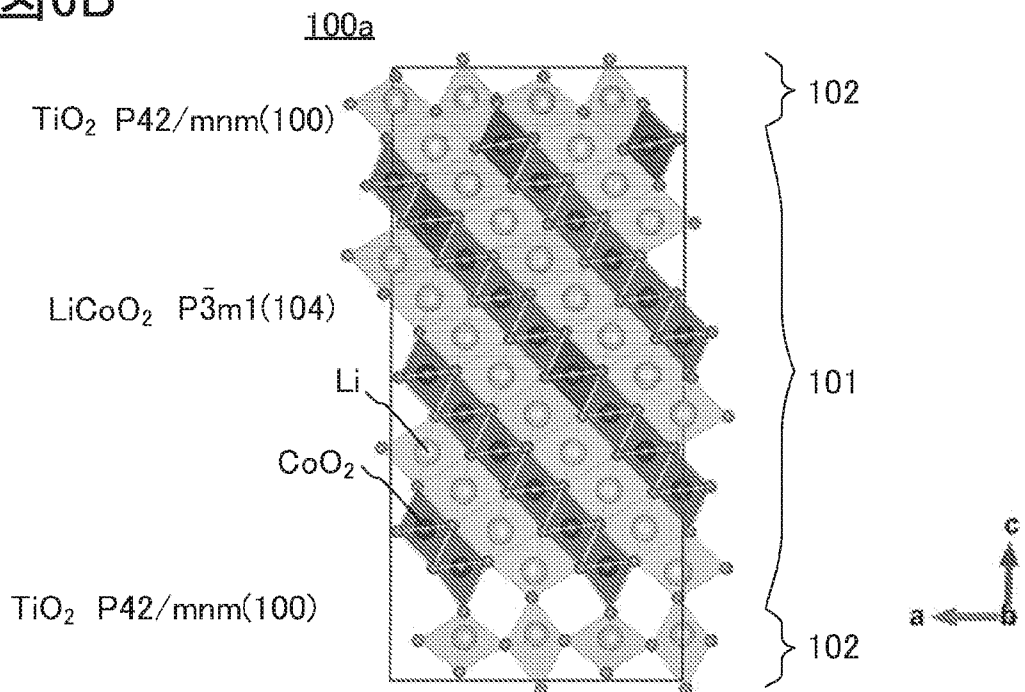


図6B



7/28

图7E

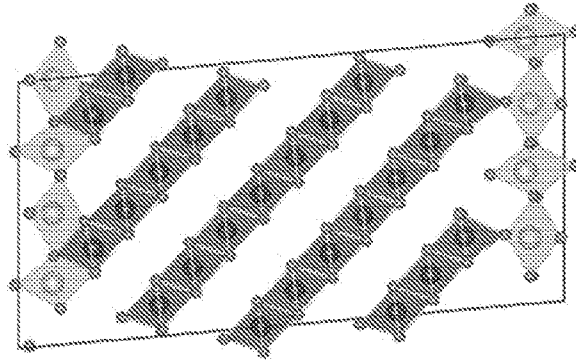


图7D

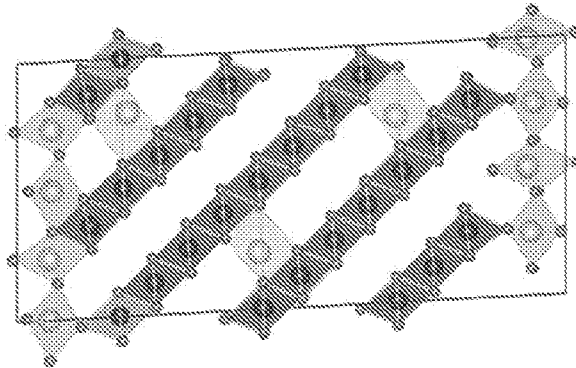


图7C

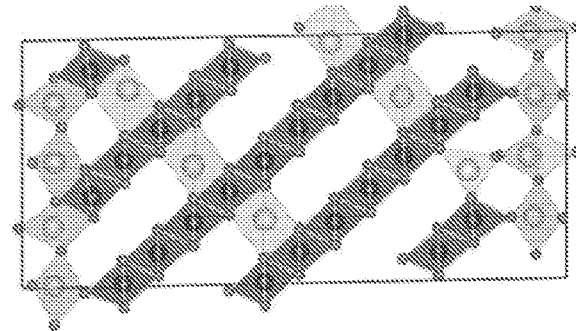


图7B

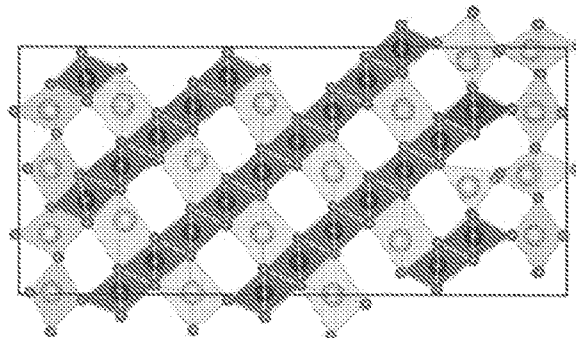
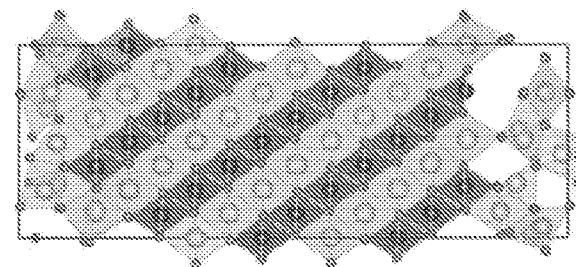
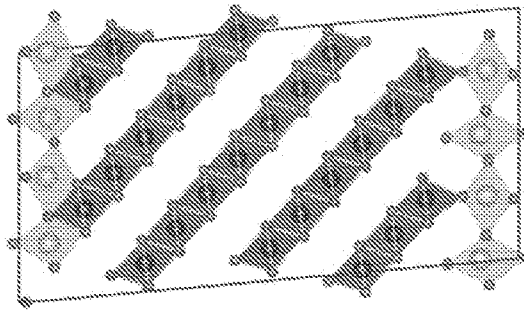


图7A

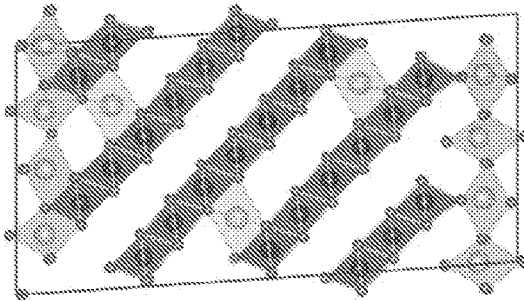


8/28

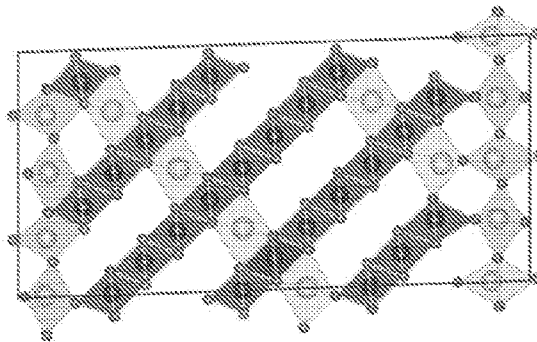
8E



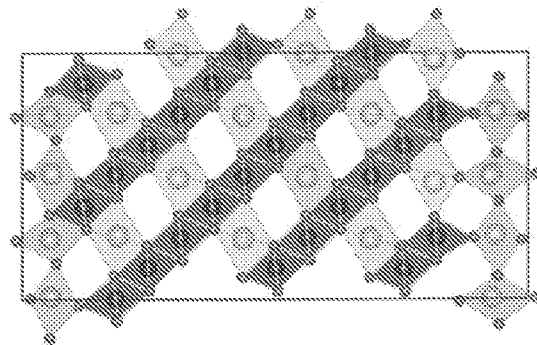
8D



8C



8B



8A

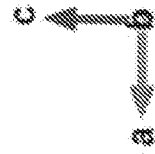
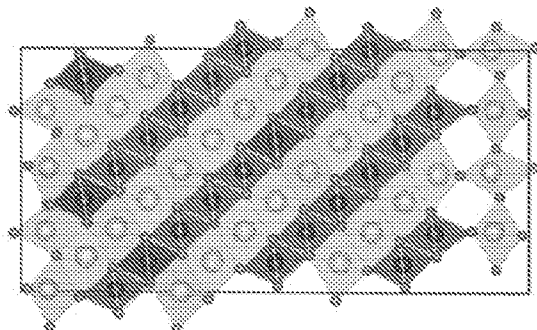
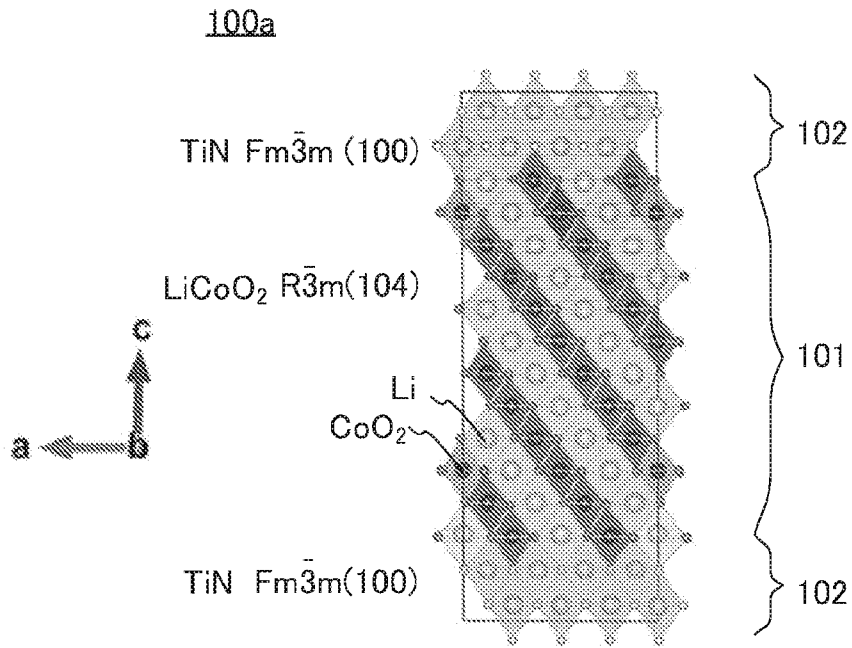
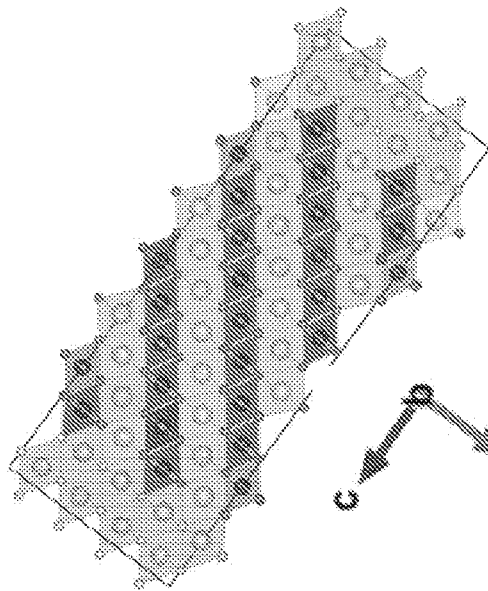


図9

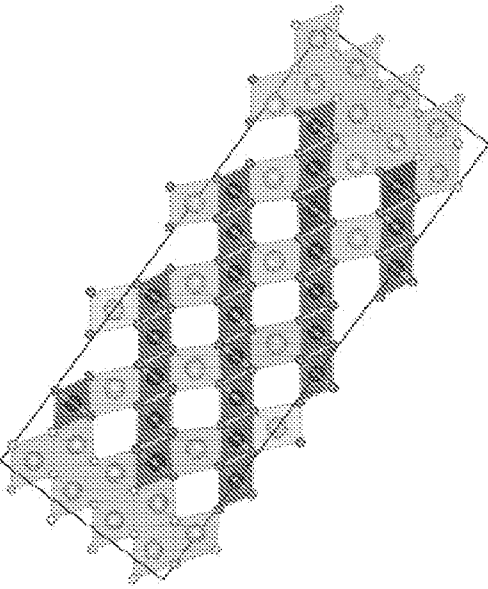
9/28



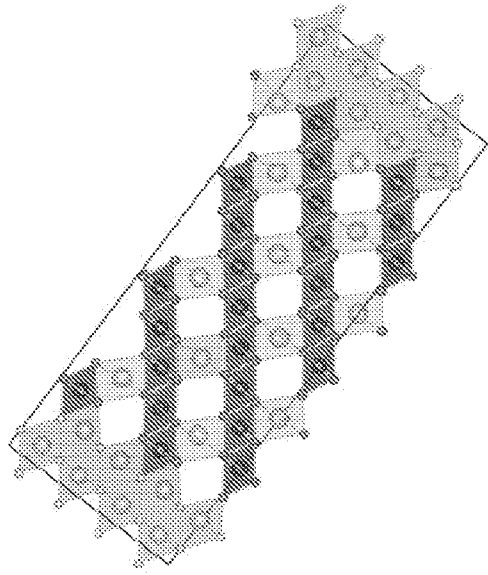
10A



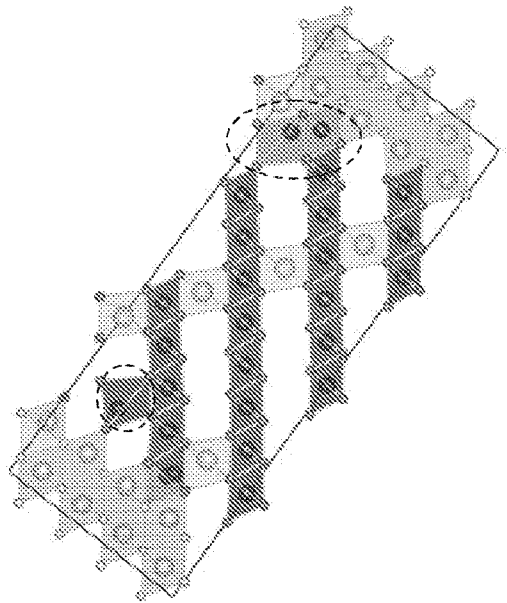
10B



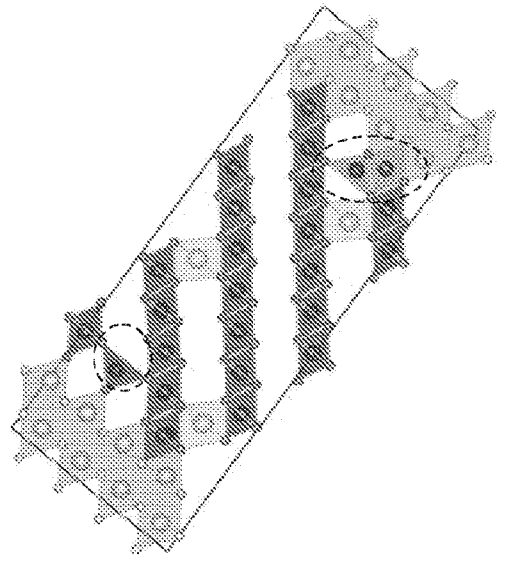
10C



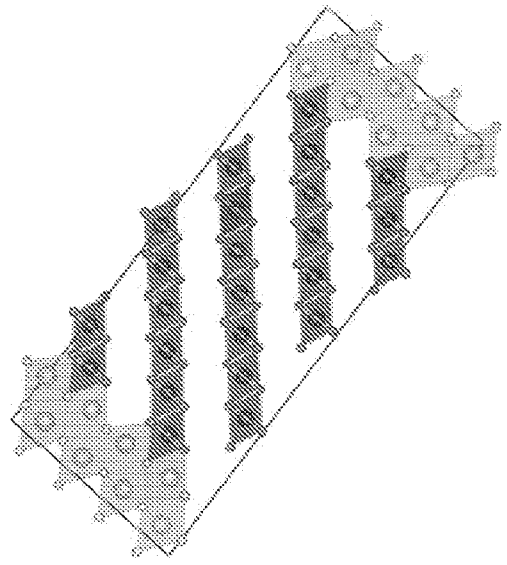
10D



10E



10F



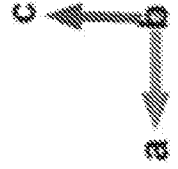
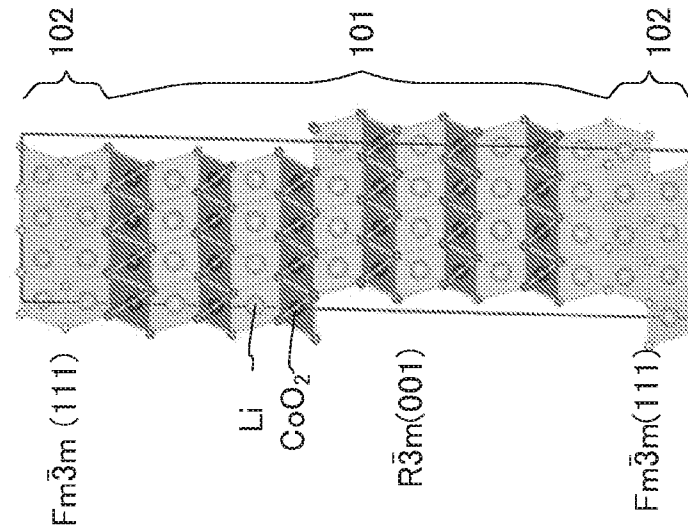
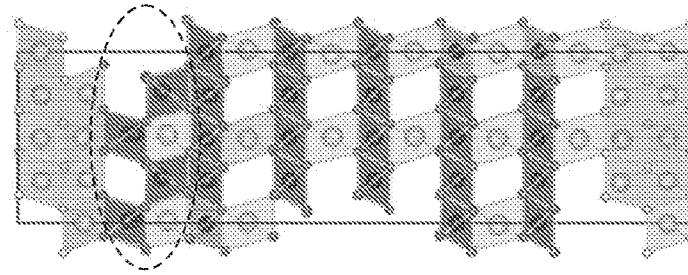
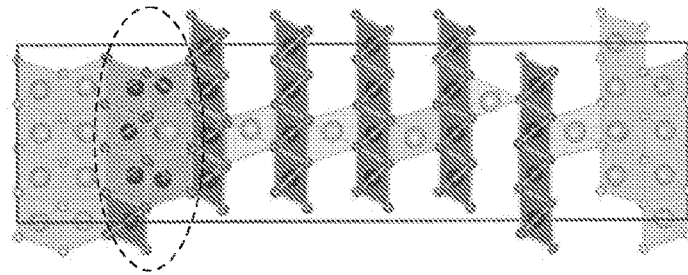
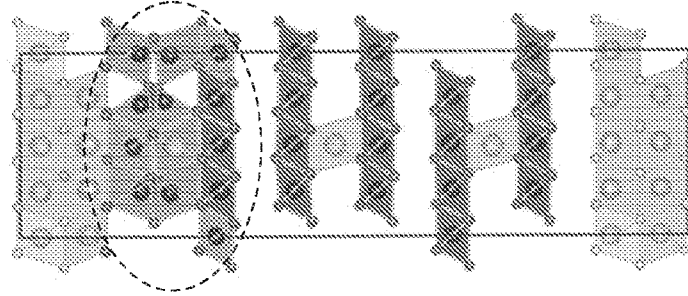
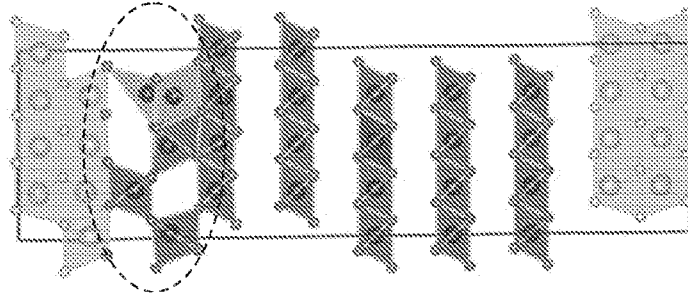
11E

11D

11C

11B

11A



12/28

図12A

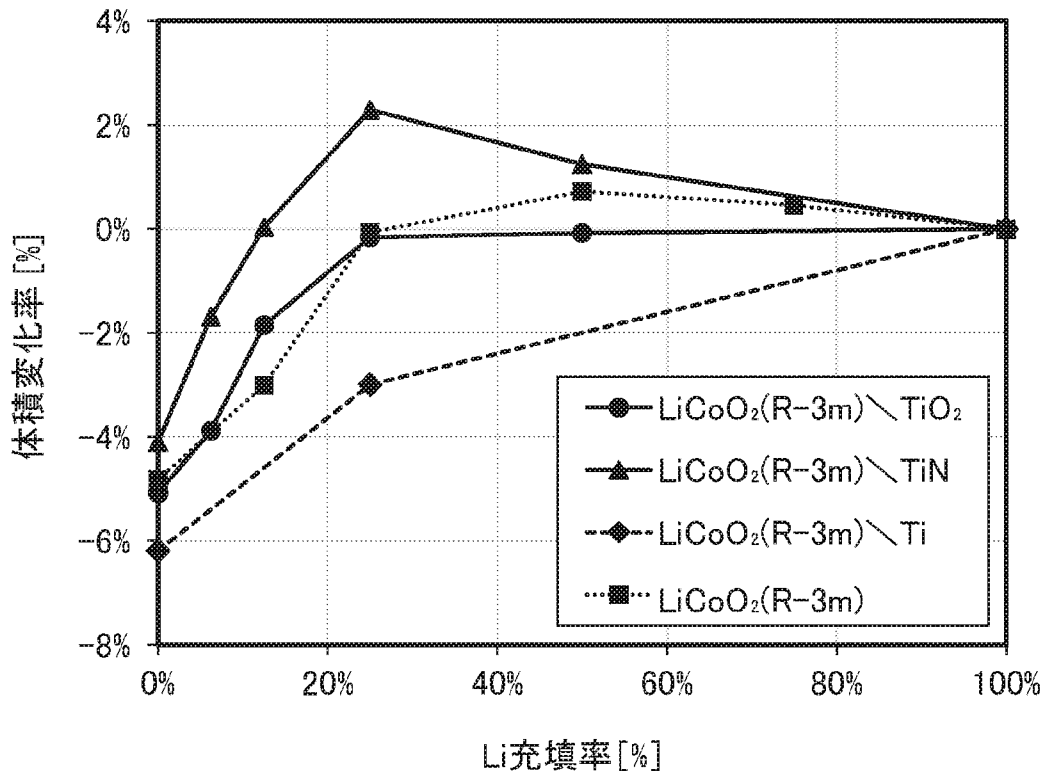
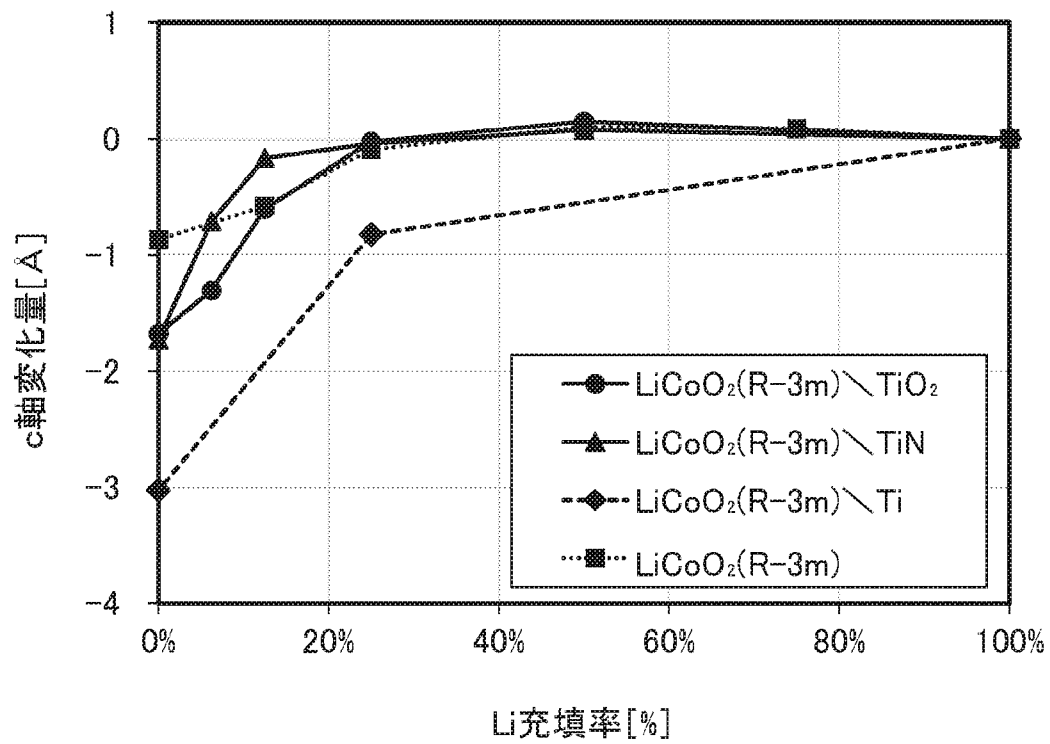


図12B



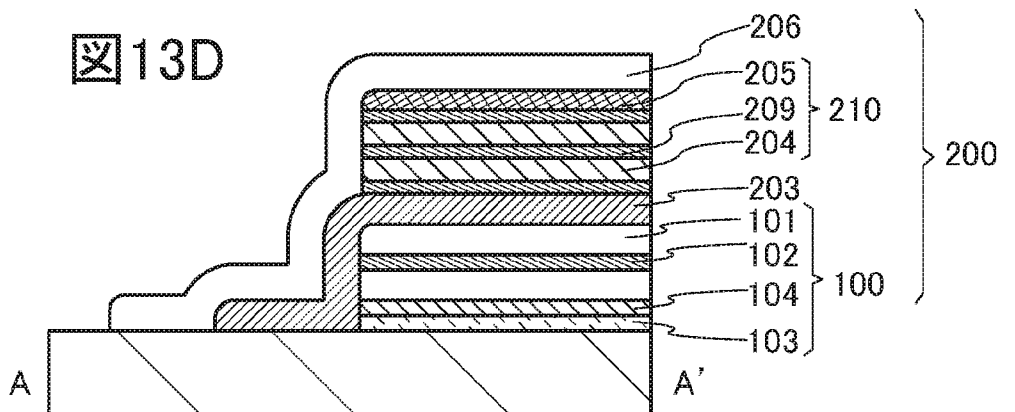
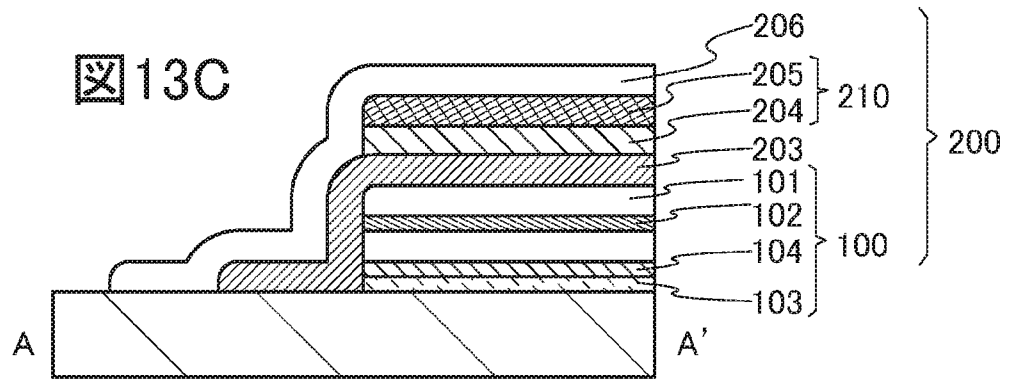
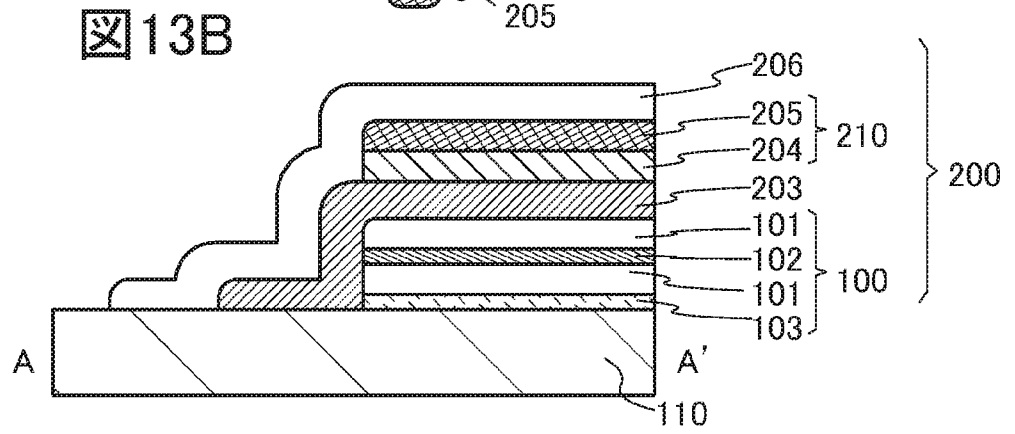
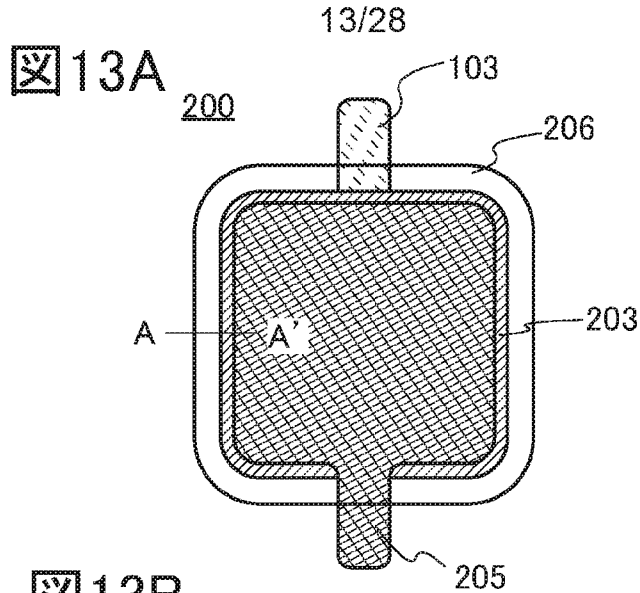


図14A

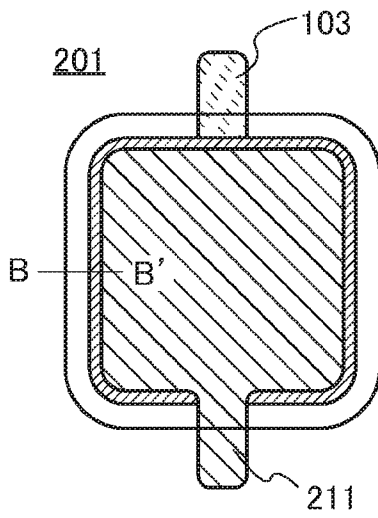


図14B

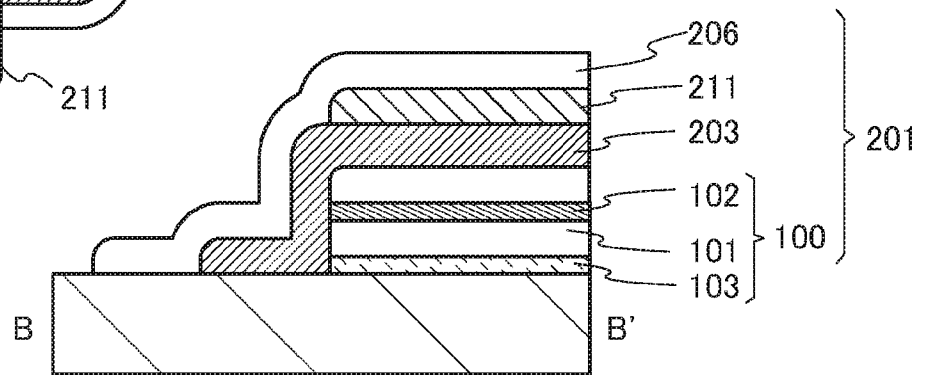


図14C

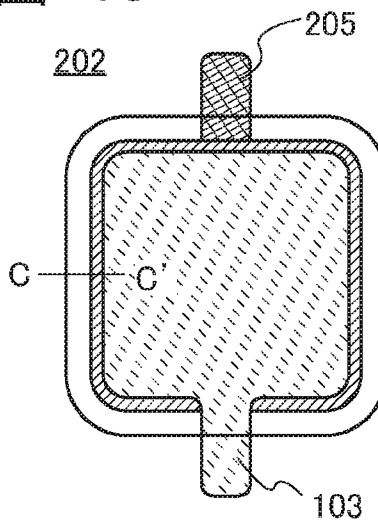
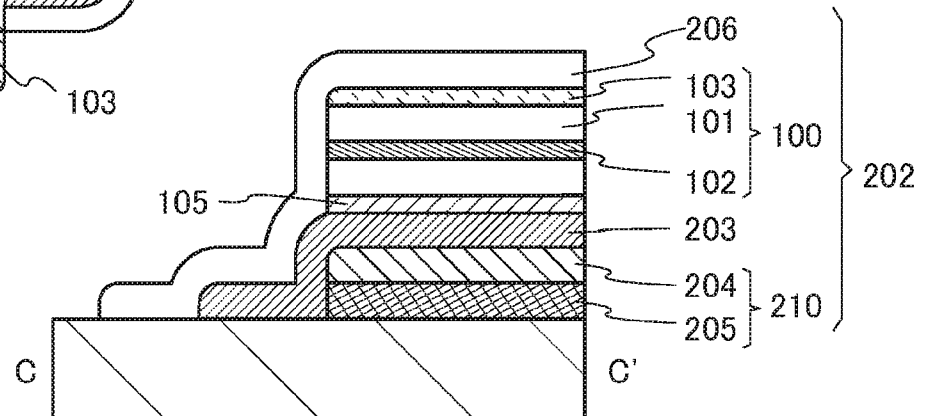
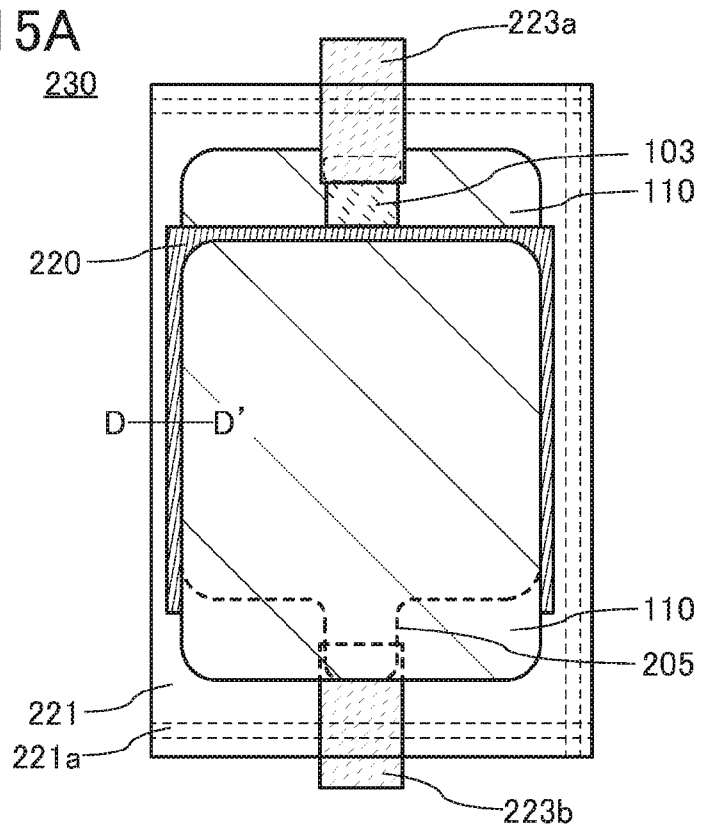


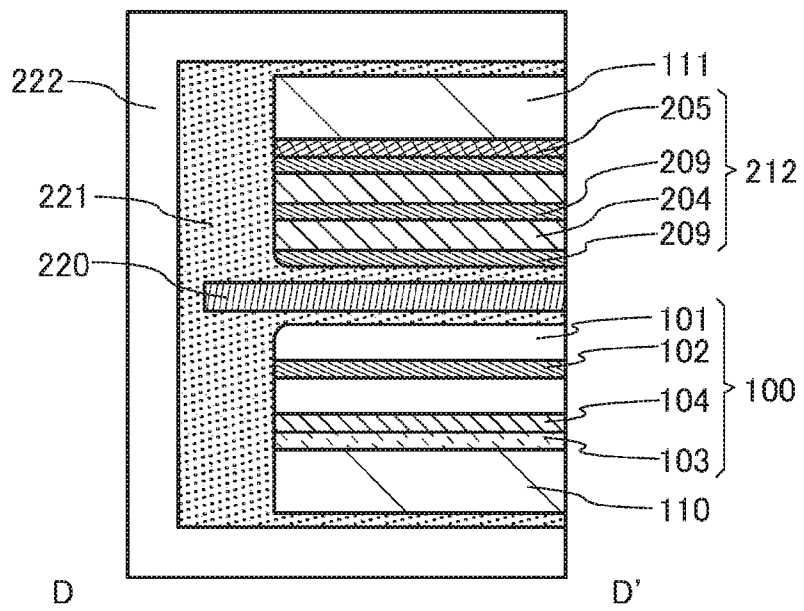
図14D



15A

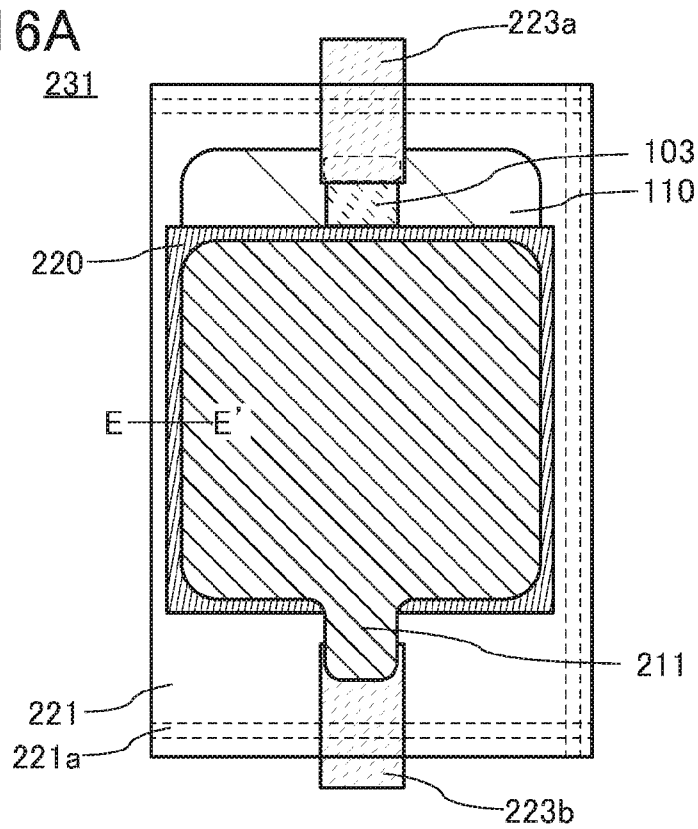


15B



16/28

16A



16B

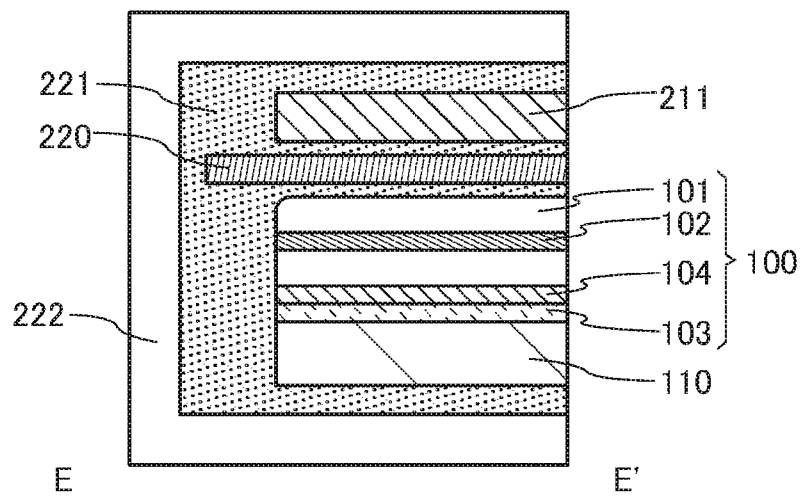
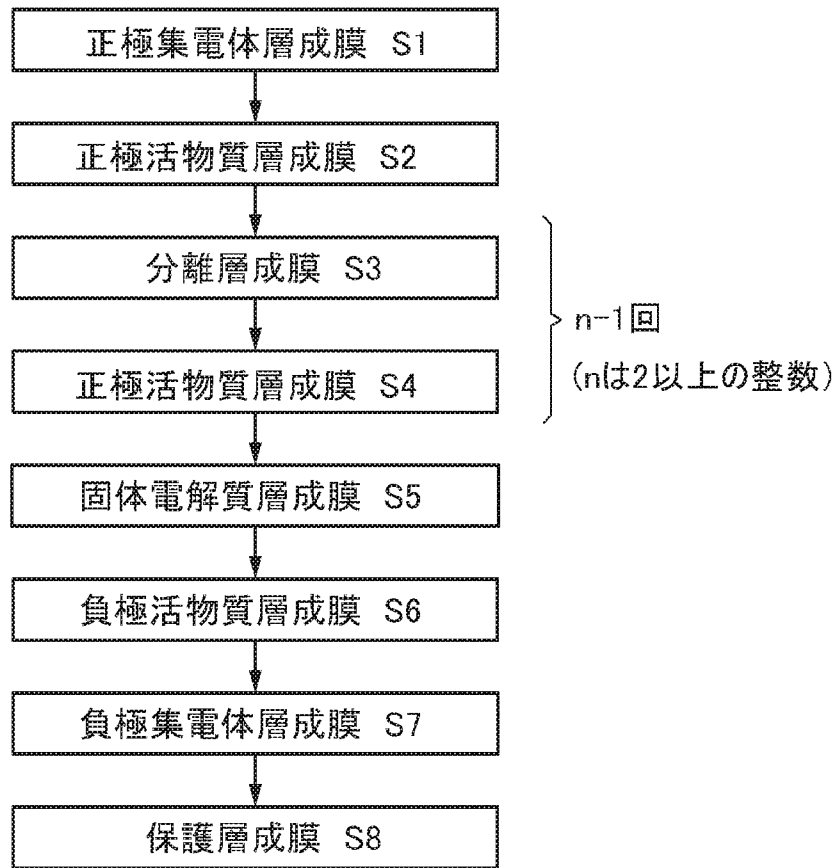
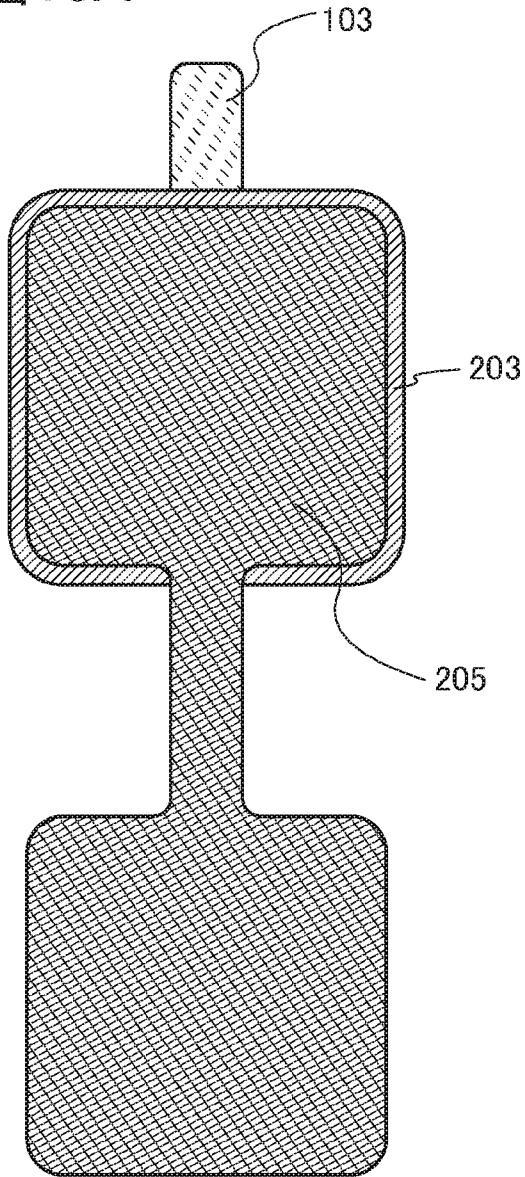


図17



18A



18B

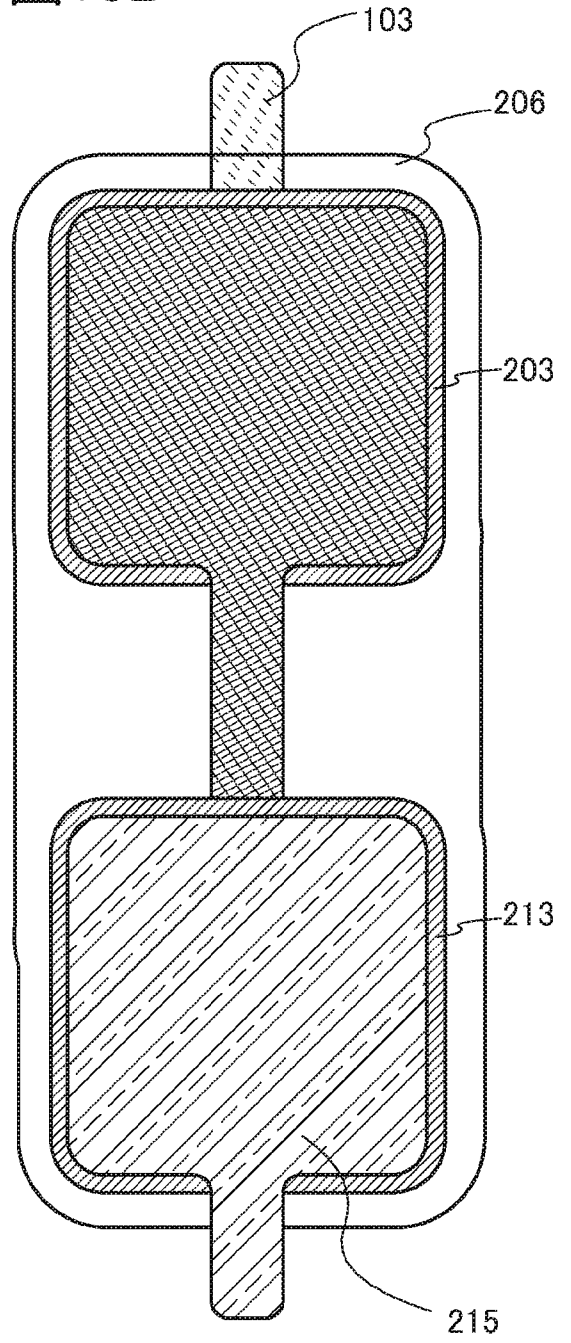


图 19

19/28

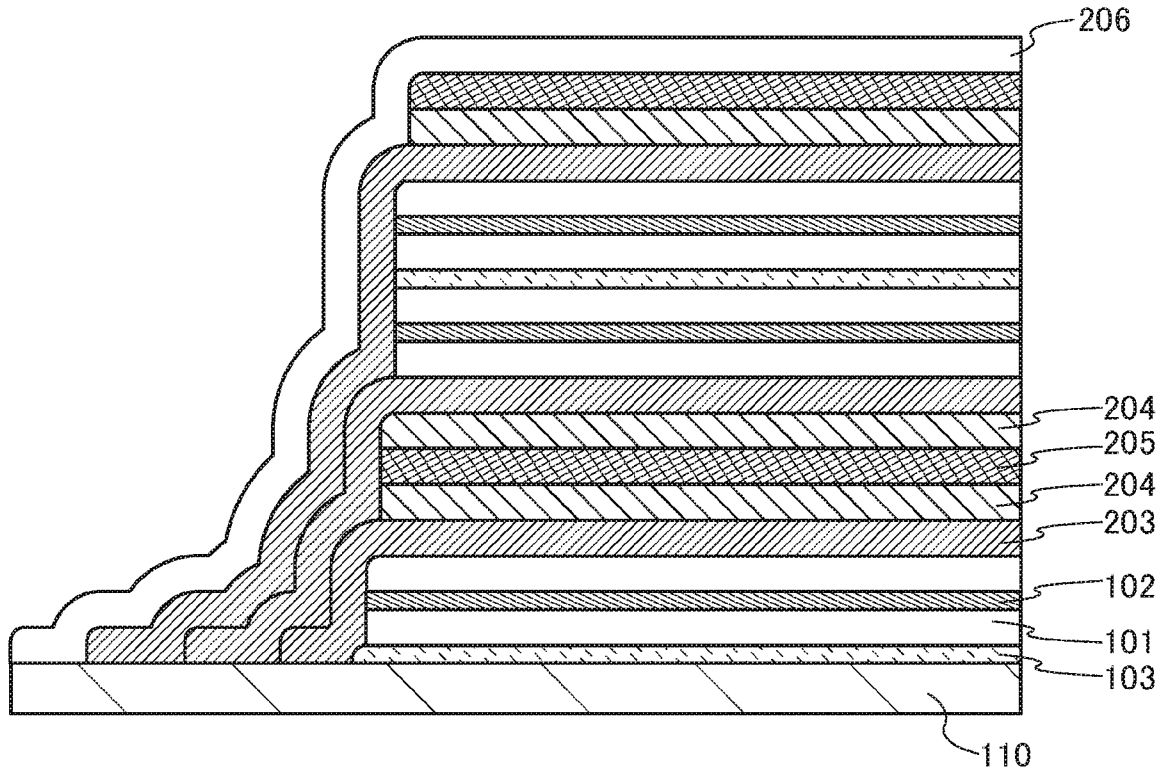


図20

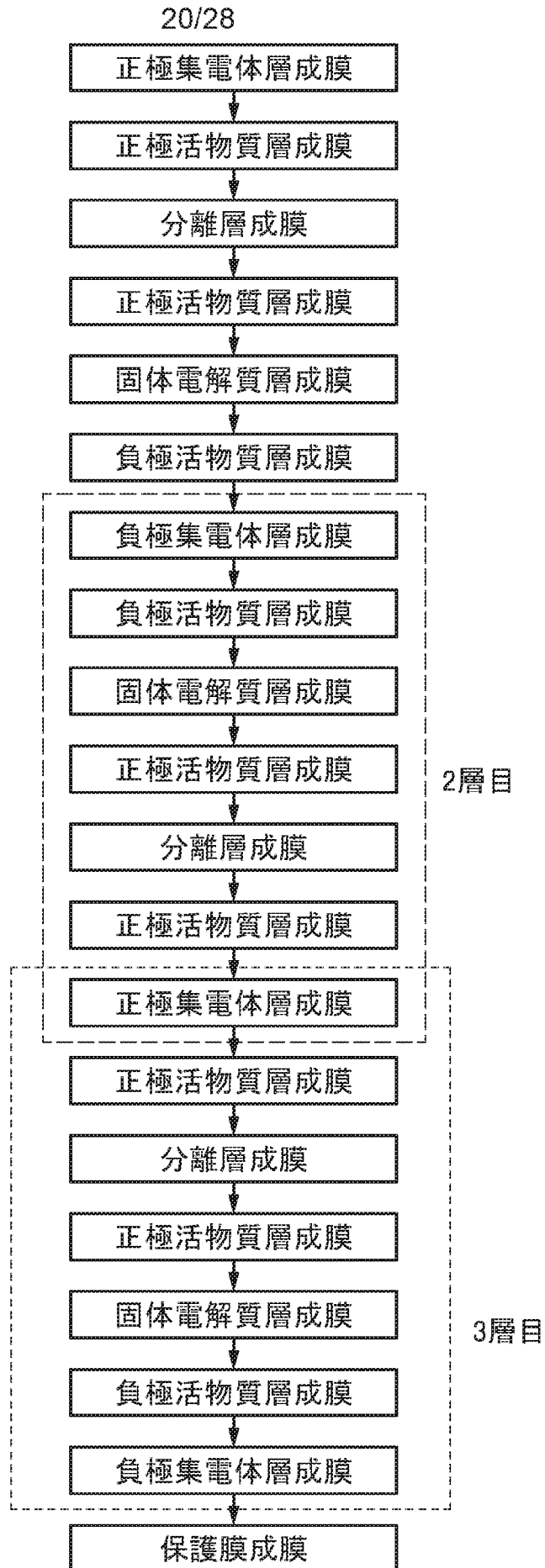


図21

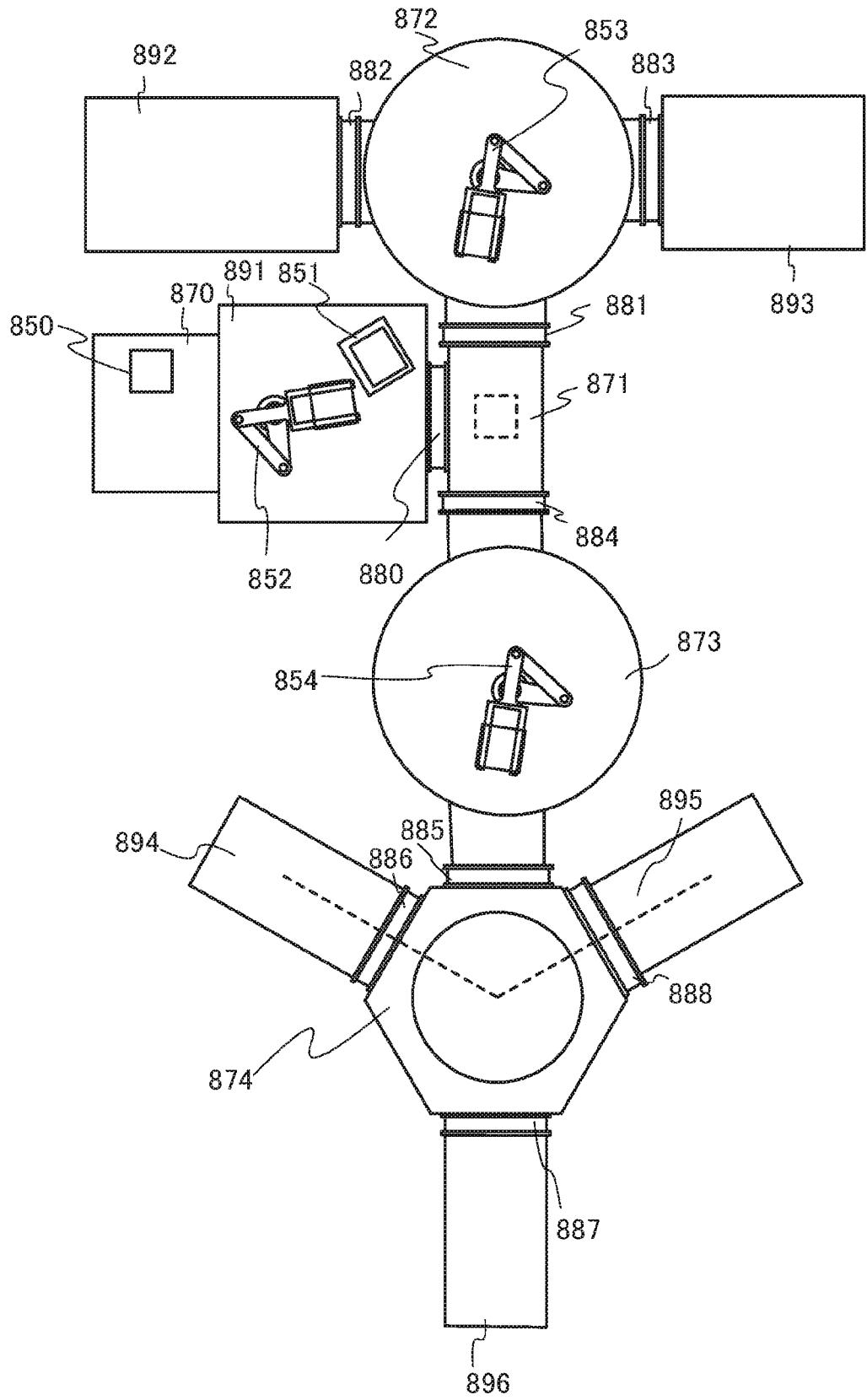
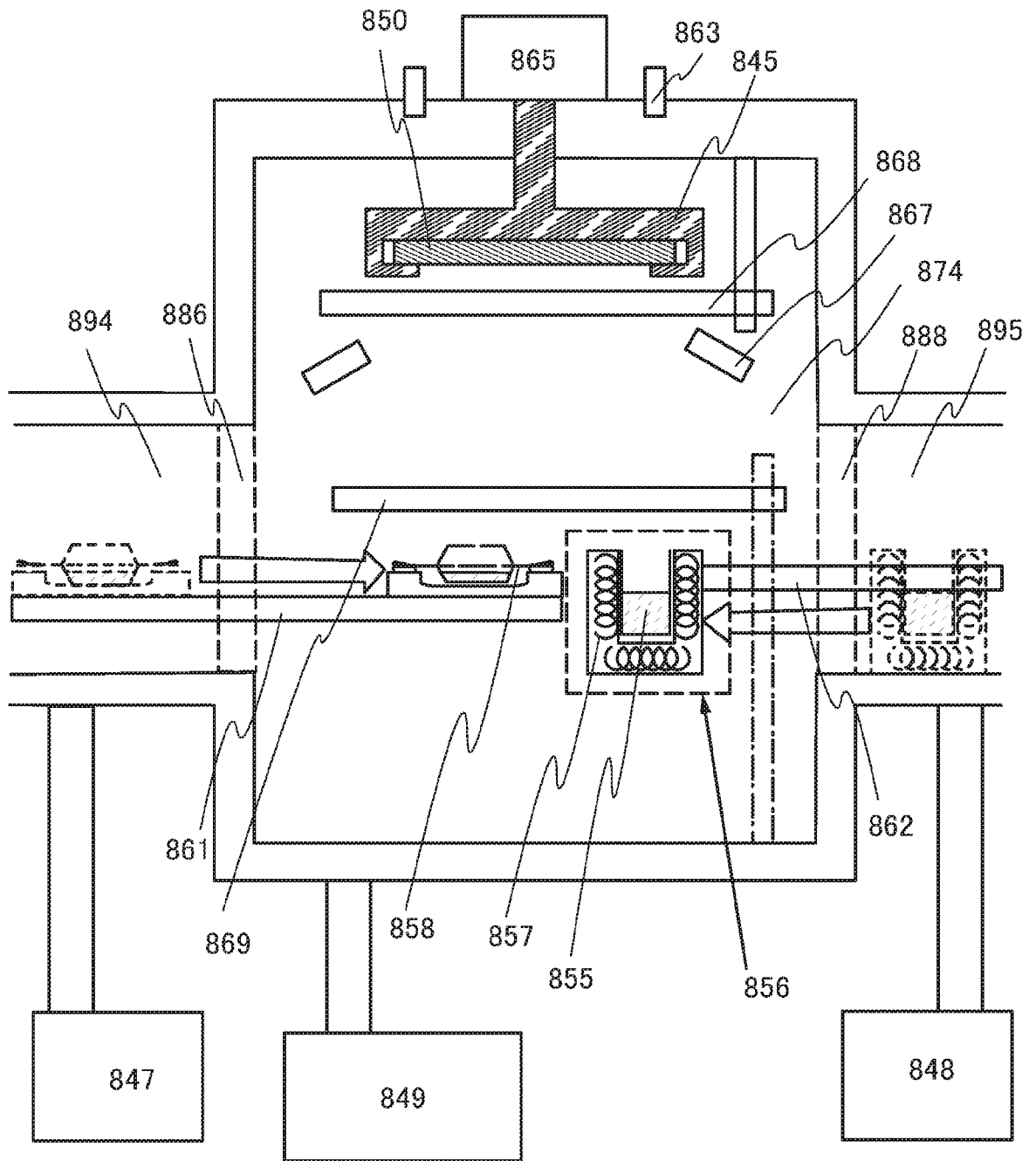
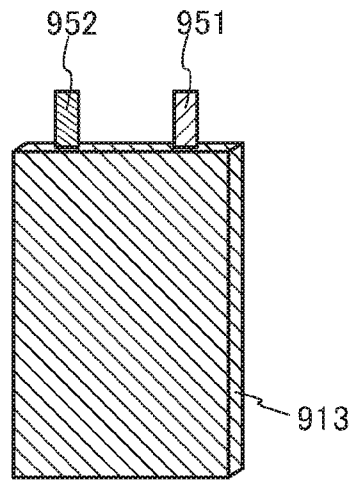


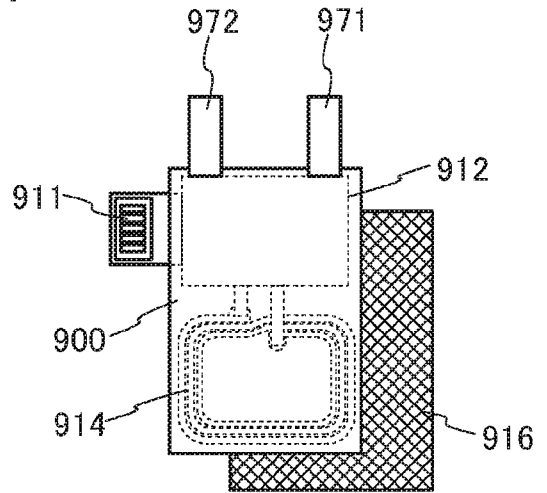
图22



23A



23B



23C

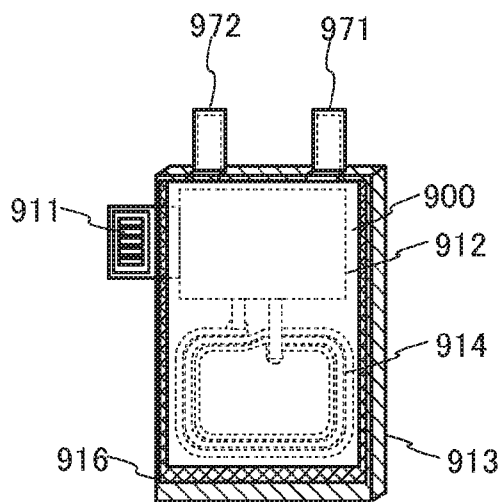


図24A

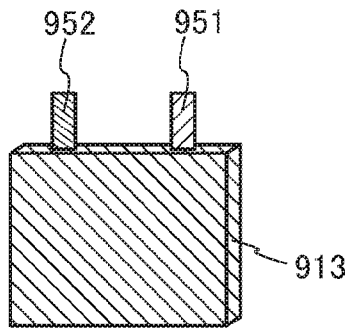


図24B

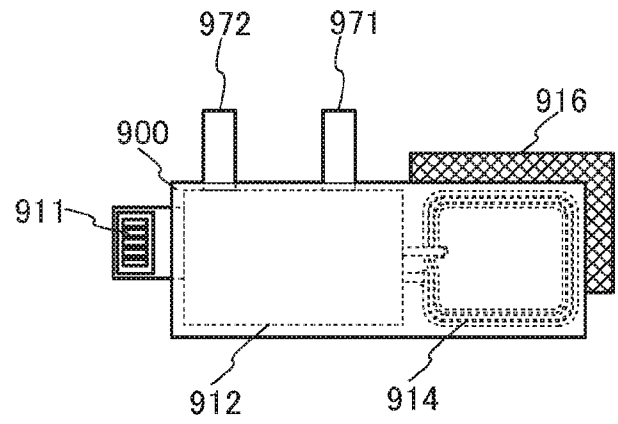


図24C

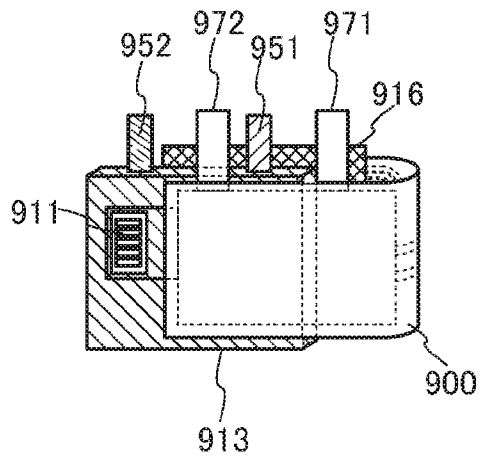
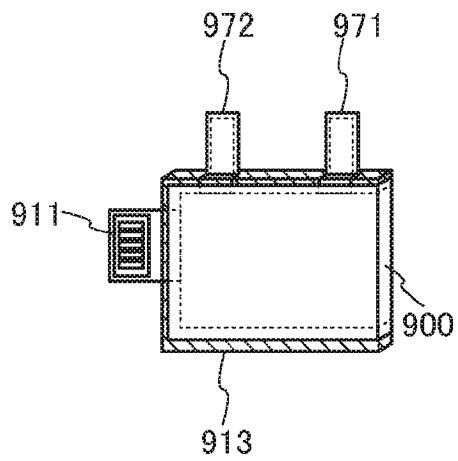
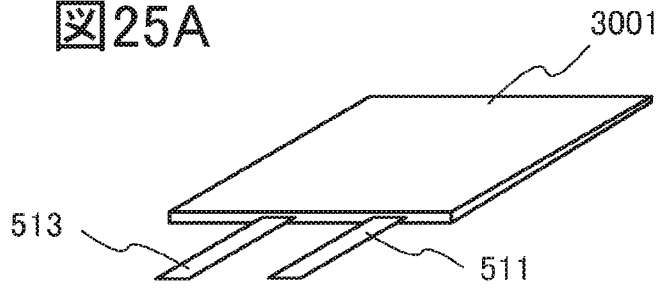


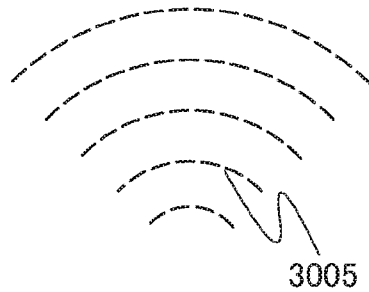
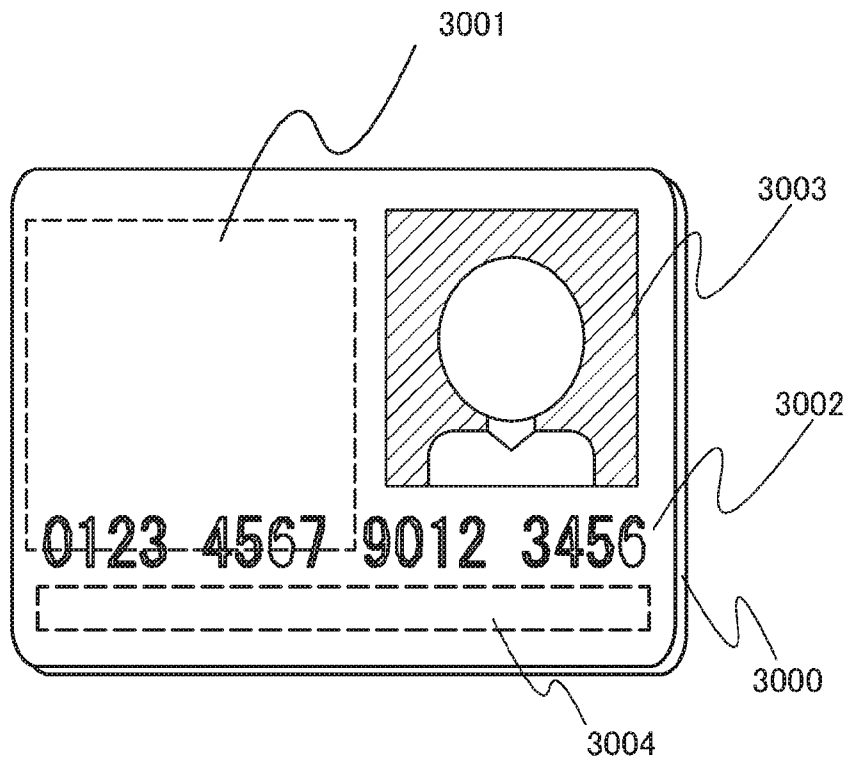
図24D



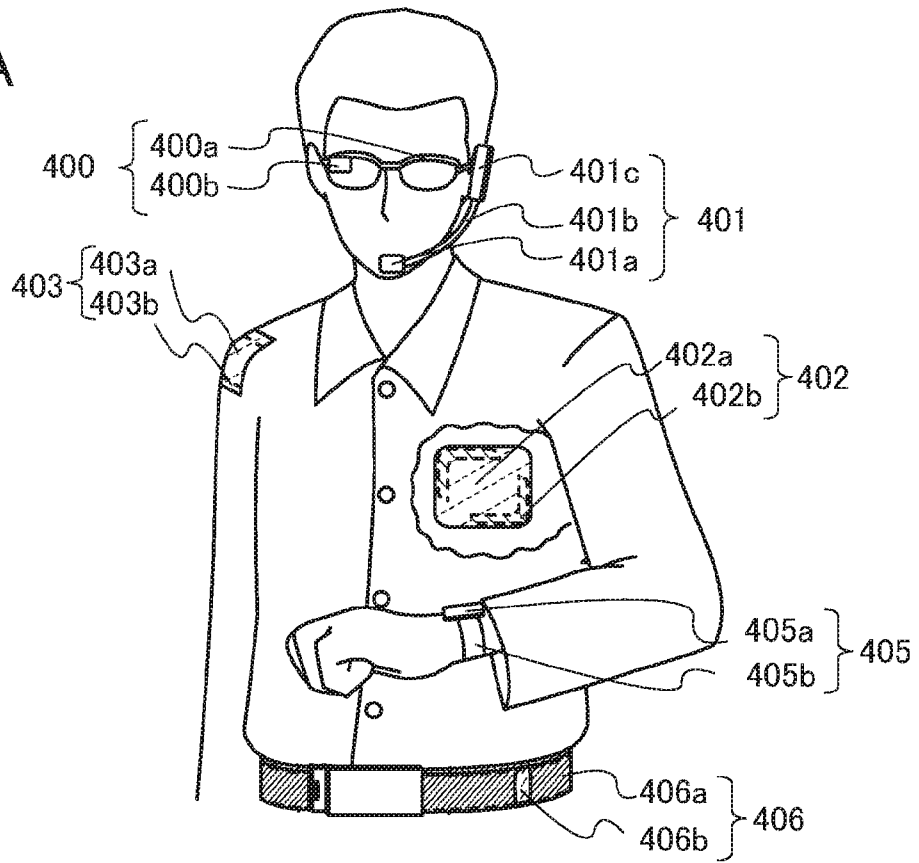
25A



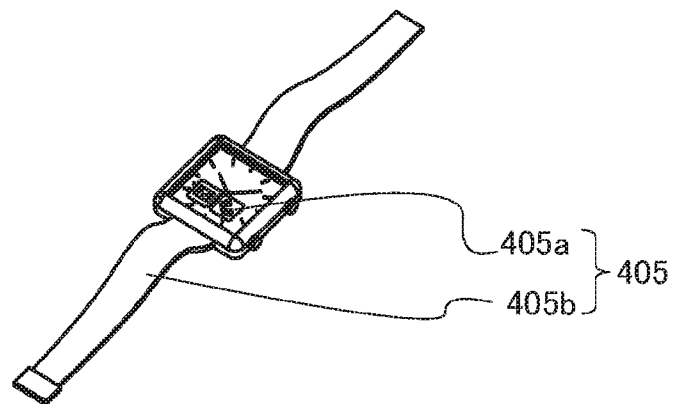
25B



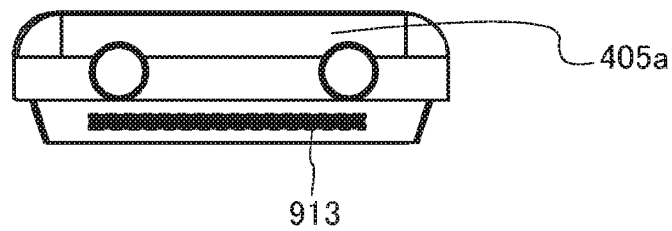
26A



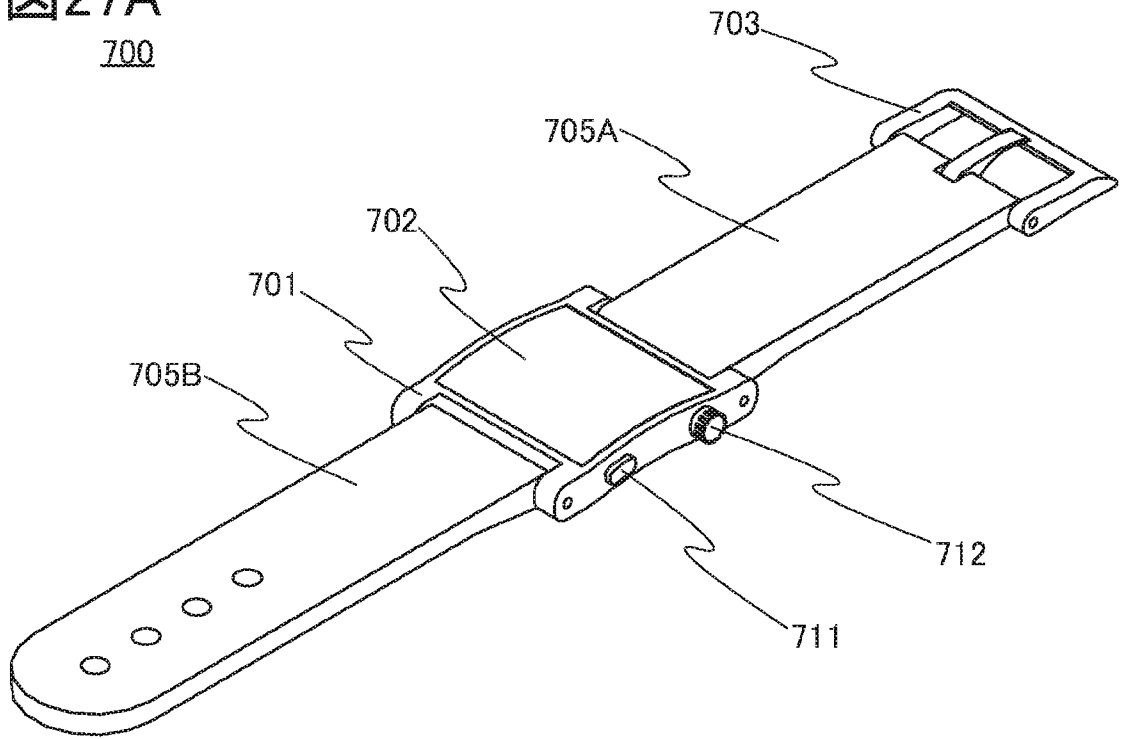
26B



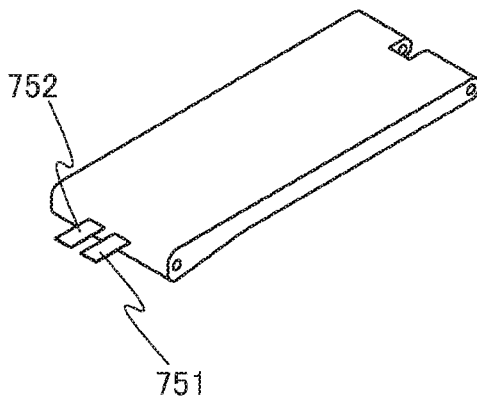
26C



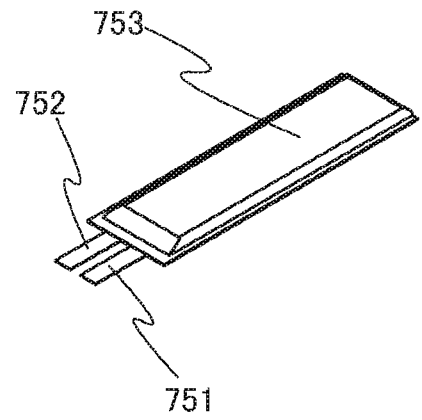
27A  
700



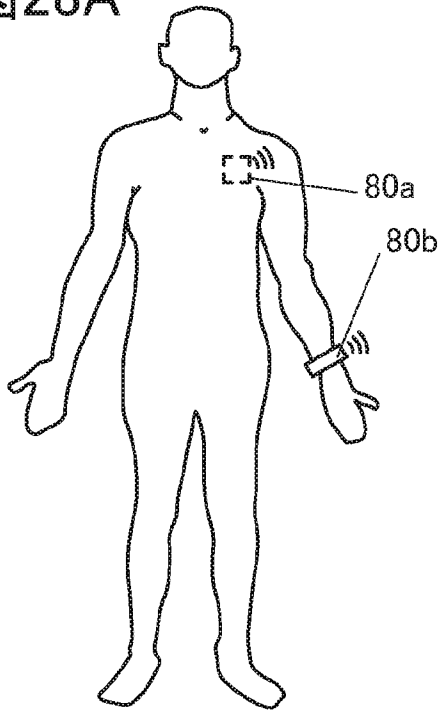
27B  
705A



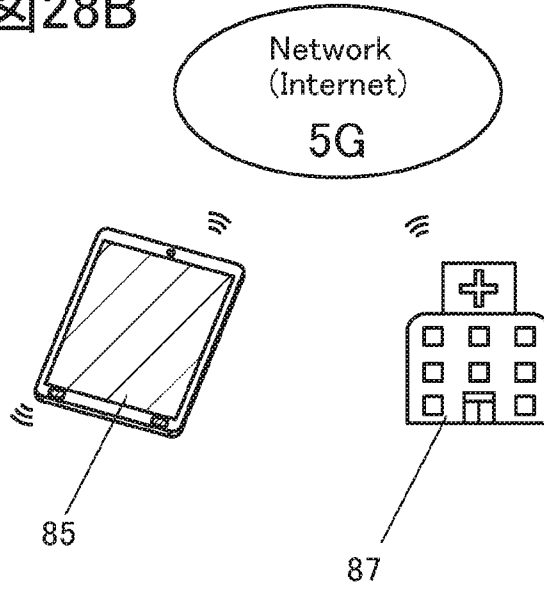
27C  
750



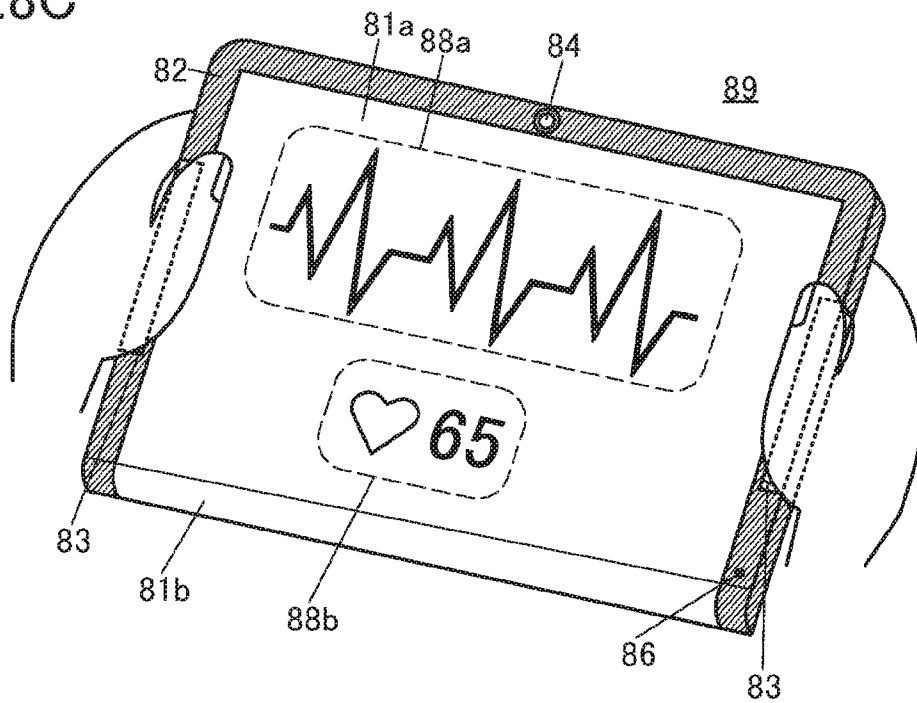
28A



28B



28C



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2020/058297

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/1391; H01M4/525; H01M10/0562; H01M10/052 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/1391; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/0562 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2007/077870 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 12 July 2007 (2007-07-12) paragraphs [0002], [0039]-[0060], [0063], claims	1, 6-7 4 2-3, 5
Y	JP 2004-288579 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 14 October 2004 (2004-10-14) claims, paragraphs [0009]-[0011], [0026], [0030]	4
A	JP 2009-170183 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 30 July 2009 (2009-07-30)	1-7
A	JP 2012-28322 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 09 February 2012 (2012-02-09)	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 24 November 2020 (24.11.2020)		Date of mailing of the international search report 08 December 2020 (08.12.2020)
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/IB2020/058297

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2007/077870 A1	12 Jul. 2007	US 2010/0086857 A1 paragraphs [0002], [0078]-[0099], [0102], claims CN 101346835 A	
JP 2004-288579 A	14 Oct. 2004	US 2004/0191628 A1 paragraphs [0012]- [0014], [0040], [0044], claims US 2009/0011336 A1 KR 10-1076501 B1 CN 1532967 A	
JP 2009-170183 A	30 Jul. 2009	(Family: none)	
JP 2012-28322 A	09 Feb. 2012	US 2012/0021284 A1 EP 2410600 A2 KR 10-1202334 B1 CN 102339980 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/1391; H01M4/525; H01M10/0562; H01M10/052		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/1391; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/0562 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020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 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	WO 2007/077870 A1 (松下電器産業株式会社) 12.07.2007 (2007-07-12) 段落0002, 0039-0060, 0063, 請求の範囲	1, 6-7
Y		4
A		2-3, 5
Y	JP 2004-288579 A (三洋電機株式会社) 14.10.2004 (2004-10-14) 特許請求の範囲, 段落0009-0011, 0026, 0030	4
A	JP 2009-170183 A (住友電気工業株式会社) 30.07.2009 (2009-07-30)	1-7
A	JP 2012-28322 A (三星エスディアイ株式会社) 09.02.2012 (2012-02-09)	1-7
<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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 “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 24.11.2020	国際調査報告の発送日 08.12.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 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） 渡部 朋也 4X 3641 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/IB2020/058297

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2007/077870	A1	12.07.2007	US	2010/0086857	A1	
					[0002], [0078]-[0099], [0102], claims		
				CN	101346835	A	
JP	2004-288579	A	14.10.2004	US	2004/0191628	A1	
					[0012]-[0014], [0040], [0044], claims		
				US	2009/0011336	A1	
				KR	10-1076501	B1	
				CN	1532967	A	
JP	2009-170183	A	30.07.2009	(ファミリーなし)			
JP	2012-28322	A	09.02.2012	US	2012/0021284	A1	
				EP	2410600	A2	
				KR	10-1202334	B1	
				CN	102339980	A	