

(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
2017年1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/006591 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 2/02 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 2/08 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058984
- (22) 国際出願日: 2016年3月22日(22.03.2016)
- (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 2015-136700 2015年7月8日(08.07.2015) 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: 大塚 春男(OTSUKA Haruo); 〒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). 小林 伸行(KOBAYASHI Nobuyuki); 〒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 I I 3階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

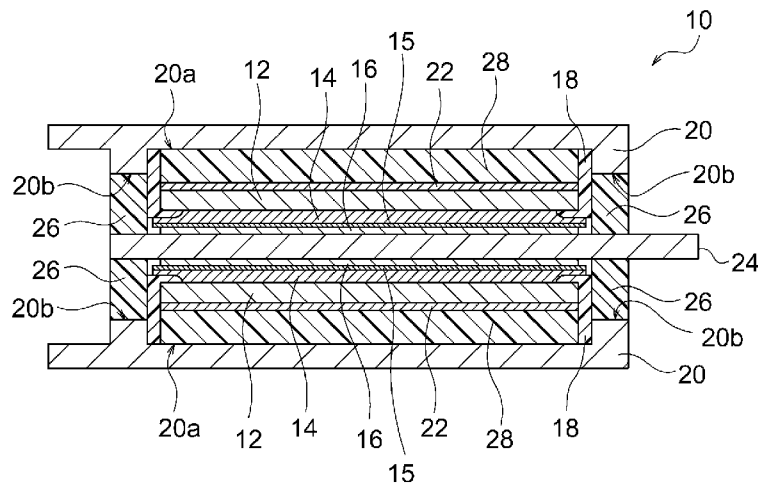
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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,

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 全固体リチウム電池



(57) Abstract: Provided is an all-solid-state lithium battery using a thick oriented positive electrode plate, which is significantly suppressed in melting and spheroidization of lithium metal even if subjected to a process involving heating such as a reflow soldering process, thereby enabling effective prevention of internal short-circuiting and separation of a negative electrode layer. An all-solid-state lithium battery according to the present invention is provided with: an oriented positive electrode plate that has a thickness of 20 μm or more and is configured from an oriented polycrystalline body wherein a plurality of lithium transition metal oxide particles are oriented; a solid electrolyte layer that is arranged on the oriented positive electrode plate, is configured from a lithium ion conducting material, and has a thickness of 0.0005-0.1 mm; a negative electrode layer that is arranged on the solid electrolyte layer, is configured from lithium metal, and has a thickness of 10 μm or more; and an intermediate layer that is interposed between the solid electrolyte layer and the negative electrode layer, contains a metal which is capable of forming an alloy with lithium, and has a thickness of 0.05-1 μm . The intermediate layer-side surface of the solid electrolyte layer has an arithmetic mean roughness Ra of 0.1-0.7 μm .

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/006591 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

リフローはんだ付けプロセス等の加熱を伴うプロセスに付されても、リチウム金属の融け出し及び球状化が有意に抑制され、それ故、内部短絡及び負極層の剥離を効果的に防止可能な、厚い配向正極板を用いた全固体リチウム電池を提供する。本発明の全固体リチウム電池は、複数のリチウム遷移金属酸化物粒子が配向された配向多結晶体で構成される、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の配向正極板と、配向正極板上に設けられ、リチウムイオン伝導材料で構成される、厚さ $0.0005\text{ mm} \sim 0.1\text{ mm}$ の固体電解質層と、固体電解質層上に設けられ、リチウム金属で構成される、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の負極層と、固体電解質層と負極層の間に介在される、リチウムと合金化可能な金属を含む、厚さ $0.05 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の中間層とを備える。固体電解質層の中間層側の表面の算術平均粗さ R_a は $0.1 \sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$ である。

明 細 書

発明の名称：全固体リチウム電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体リチウム電池に関するものである。

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リチウム電池の開発が進められている。このような全固体リチウム電池は、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] 例えば、特許文献1（特開2013-105708号公報）には、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）からなる正極層と、金属リチウムからなる負極層と、リン酸リチウムオキシナイトライドガラス電解質（ LiPON ）で形成されうる固体電解質層とを備えた薄膜リチウム二次電池が開示されており、正極層がスパッタリングにより形成され、その厚さは1～15 μm の範囲であることが記載されている。また、正極をより厚くして容量の向上を試みた全固体リチウム電池も提案されている。例えば、特許文献2（特表2009-516359号公報）には、厚さが約4 μm より大きく約200 μm 未満の正極と、厚さ約10 μm 未満の固体電解質と、厚さ約30 μm 未満の負極とを有する全固体リチウム電池が開示されている。これらの文献には正極活物質を配向させたとの記載は見受けられない。

[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： $\text{Li}_p(\text{Ni}_x, \text{Co}_y, \text{Al}_z)\text{O}_2$ （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。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2013-105708号公報
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

発明の概要

[0007] 近年提案されている全固体リチウム電池の殆どは薄膜電池と称されるものである。薄膜電池において正極層はスパッタリングによって成膜されるのが一般的である。しかしながら、スパッタリングで成膜された正極層（これはリチウムイオンの貯蔵タンクとしての役割を有する）は厚くすることができないため、電池の容量及びエネルギー密度が低いとの欠点を有している。これは、スパッタリングで成膜された正極層は、リチウムイオン伝導度が低く、正極が厚いと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。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。

[0008] これに対し、出願人は、配向正極板を用いた全固体リチウム電池の開発に

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、全固体リチウム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、かかる全固体リチウム電池によれば、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リチウム電池を実現することができる。特に、配向正極板はセラミックス焼結体で構成できるため、スパッタリング等の気相法により形成される膜と比べて厚く形成しやすいとともに、原料粉末の秤量を厳密に行うことで組成を正確に制御しやすいとの利点もある。すなわち、配向正極板を用いた全固体リチウム電池は、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] このような厚い配向正極板を用いた全固体リチウム電池にあつては、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℃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を有することができる。このため、本発明の全固体電池は、各種デバイスが発生する熱によってもたらされる高温に曝されても安全かつ確実に機能できるとともに、薄型化又は小型化にも適しており、その結果、各種デバイス用の基板上に実装されることができる。これにより大幅な省スペース化を実現できる。

[0010] ところで、配向正極板を用いた全固体リチウム電池の基板への実装は、製造効率の観点からは、リフローはんだ付けプロセス等の加熱（典型的には200℃以上の温度）を伴うプロセスにより行われるのが有利である。しかし

ながら、リチウム金属を負極に用いた全固体リチウム電池を基板に実装しようとした場合、リチウム金属の融点が約 180°C と低いため、負極であるリチウム金属が溶融してしまう。そして、リチウム金属が溶融してしまうと、リチウム金属の融け出しによる内部短絡（融け出したリチウム金属の正極層への到達）を生じたり、或いは溶融時の表面張力の影響によるリチウム金属の球状化（接触角の大きい液滴状に形態変化してしまうこと）に起因して負極層が固体電解質層から剥離しうる。このような内部短絡や負極層の剥離は電池性能を大きく劣化させうる。

[0011] 本発明者らは、今般、厚さ $20\mu\text{m}$ 以上もの厚い配向正極板を用いた全固体リチウム電池において、固体電解質層と負極層の間にリチウムと合金化可能な金属を含む中間層を介在させ、かつ、固体電解質層の中間層側の表面の算術平均粗さ R_a を $0.1\sim 0.7\mu\text{m}$ とすることにより、リフローはんだ付けプロセス等の加熱を伴うプロセスに付されても、リチウム金属の融け出し及び球状化が有意に抑制され、それ故、内部短絡や負極層の剥離を効果的に防止できるとの知見を得た。

[0012] したがって、本発明の目的は、リフローはんだ付けプロセス等の加熱を伴うプロセスに付されても、リチウム金属の融け出し及び球状化が有意に抑制され、それ故、内部短絡及び負極層の剥離を効果的に防止可能な、厚い配向正極板を用いた全固体リチウム電池を提供することにある。

[0013] 本発明の一態様によれば、複数のリチウム遷移金属酸化物粒子が配向された配向多結晶体で構成される、厚さ $20\mu\text{m}$ 以上の配向正極板と、

前記配向正極板上に設けられ、リチウムイオン伝導材料で構成される、厚さ $0.0005\text{mm}\sim 0.1\text{mm}$ の固体電解質層と、

前記固体電解質層上に設けられ、リチウム金属で構成される、厚さ $10\mu\text{m}$ 以上の負極層と、

前記固体電解質層と前記負極層の間に介在される、リチウムと合金化可能な金属を含む、厚さ $0.05\sim 1\mu\text{m}$ の中間層と、

を備え、前記固体電解質層の前記中間層側の表面の、JIS 0601-2

0.01に準拠して測定される算術平均粗さRaが0.1~0.7 μ mである、全固体リチウム電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の全固体リチウム電池の一例を示す模式断面図である。

[図2]図1に示される全固体リチウム電池の模式上面図である。

[図3]図1に示される全固体リチウム電池の端部構造を示す模式断面図である。

[0015] 全固体リチウム電池

図1及び2に本発明による全固体リチウム電池の一例を模式的に示す。図1及び2に示される全固体リチウム電池10は、配向正極板12、固体電解質層14、負極層16、及び中間層15を備える。図1に示される全固体リチウム電池10は、配向正極板12、固体電解質層14、負極層16、及び中間層15で構成される2個の単位電池を負極外装材24を介して上下対称に並列積層した構成を有しているが、これに限らず、1つの単位電池からなる構成であってもよいし、2つ以上の単位電池を並列又は直列に積層した構成であってもよい。配向正極板12は、複数のリチウム遷移金属酸化物粒子が配向された配向多結晶で構成される厚さ20 μ m以上の板である。固体電解質層14は、配向正極板12上に設けられ、リチウムイオン伝導材料で構成される厚さ0.0005mm~0.1mmの層である。負極層16は、固体電解質層14上に設けられ、リチウム金属で構成される厚さ10 μ m以上の層である。中間層15は、固体電解質層14と負極層16の間に介在される、リチウムと合金化可能な金属を含む厚さ0.05~1 μ mの層である。固体電解質層14の中間層15側の表面の、JIS 0601-2001に準拠して測定される算術平均粗さRaは0.1~0.7 μ mである。

[0016] このように、本発明においては、厚さ20 μ m以上もの厚い配向正極板12を用いた全固体リチウム電池10において、固体電解質層14と負極層16の間にリチウムと合金化可能な金属を含む中間層15を介在させ、かつ、固体電解質14層の中間層15側の表面の算術平均粗さRaを0.1~0.

7 μm とする。こうすることで、リフローはんだ付けプロセス等の加熱を伴うプロセス（例えば200℃以上の温度で行われるプロセス）に付されても、前述したようなリチウム金属の融け出し及び球状化が有意に抑制され、それ故、内部短絡や負極層の剥離を効果的に防止することができる。したがって、本発明の全固体リチウム電池10は、厚い配向正極板を用いた全固体リチウムであり、それによる前述した各種有利な特性（すなわち高容量、高エネルギー密度、高い安全性、高い耐候性、及び長寿命）を有するのに加えて、加熱を伴うプロセスにより基板に実装されても電池性能が劣化しないとの実用的な利点を有する。

[0017] この加熱を伴うプロセスに付されてもリチウム金属の融け出し及び球状化が有意に抑制されるメカニズムは必ずしも定かではないが以下のようなものと考えられる。まず、固体電解質層14と負極層16の間に中間層15が介在することで、負極層16を構成するリチウム金属と、中間層15に含まれるリチウムと合金化可能な金属とが接触して、負極層16からのリチウムの拡散により中間層15がわずかに又はある程度合金化されうる（この時点ではまだ完全には合金化されていない）。その後、リフローはんだ付けプロセス等の加熱を伴うプロセスに付されると、上記リチウムの合金化が促進されて中間層15及びその付近（すなわち固体電解質層14と負極層16の界面付近）のみが、融点が高い（すなわち融け出しにくい）リチウム合金層となり、それによりリチウムの融け出しや球状化が有意に抑制される。しかも、界面に算術平均粗さRaが0.1～0.7 μm の範囲内である凹凸があることで、仮にリチウムが融け出したとしても、融け出したリチウムが適度に濡れ広がったような形態で（すなわち小さい接触角で）でその場に留まらせることができ、それにより上記リチウムの融け出しや球状化をより一層確実に抑制することができる。この点、上記範囲を超える過大な凹凸であると融け出したリチウムが球状化（電極面としては縮退）しやすくなると考えられる一方、上記範囲を下回る過小な凹凸である（平滑すぎる）と融け出したリチウムが過度に濡れ広がり、もはやその場に留まらせることが難しくなるもの

と考えられる。

[0018] したがって、本発明の好ましい態様によれば、全固体リチウム電池 10 は加熱を伴うプロセスにより基板に実装されることが予定されており、実装時の加熱により中間層 15 が負極層 16 のリチウムと合金化が促進されるものである。加熱を伴うプロセスは、好ましくはリフローはんだ付けプロセスである。また、上記加熱を伴うプロセスが 200℃以上の温度で行われるのが好ましく、より好ましくは 300～200℃であり、さらに好ましくは 260～200℃である。

[0019] 配向正極板

配向正極板 12 は、複数のリチウム遷移金属酸化物粒子が配向された配向多結晶で構成される。すなわち、配向正極板 12 ないし配向多結晶を構成す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る。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。

[0020] すなわち、リチウム遷移金属酸化物粒子は、 $\text{Li}_x\text{M}_1\text{O}_2$ 又は $\text{Li}_x(\text{M}_1$

、 $M2)O_2$ （式中、 $0.5 < x < 1.1$ 、 $M1$ 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 $Li_x(M1, M2)O_2$ 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 $Li_x(M1, M2)O_2$ で表され、 $M1$ が Ni 及び Co であり、 $M2$ が Al である。なお、 $Li_x(M1, M2)O_2$ なる組成式は $Li_x(M1_m, M2_n)$ （式中、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $m + n = 1$ ）と表される組成を表すことはいうまでもない。 $M1$ 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。このような組成はいずれも層状岩塩構造を採ることができる。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、組成が Li_xM1O_2 で表され、 $M1$ が Ni 、 Mn 及び Co であるか、又は $M1$ が Co であるリチウム遷移金属酸化物も好ましい。

[0021] 前述のとおり、配向正極板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からなる。この配向多結晶体は、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のが好ましい。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、配向正極板12を構成する各粒子の特定の結晶面が配向正極板12から負極層16に向かう方向に配向された。特に、上述の特定の結晶面が (003) 面であり、該 (003) 面が配向正極板12の板面と交差する配向であるのが好ましい。これにより、リチウムイオンの配向正極板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、配向正極板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3～5を参照することができ、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。

[0022] 配向多結晶体は10%以上、好ましくは15～95%、例えば15～85%の配向度を有する。より具体的には、配向度は、下限値に関して、10%以上、好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上、さらに好ましくは40%以上、特に好ましくは50%以上である。また、配向度の上限は特に限定されるべきではないが、例えば、95%以下、90%以下、85%以下、80%以下、75%以下、又は70%以下でありうる。なお、この配向度は、配向正極板12の板面を試料面とし、XRD装置（例えば、株式会社リガク製、TTR-111）を用いて、X線回折を 2θ で 10° から 70° の範囲を $2^\circ/\text{min}$ 、ステップ幅 0.02° の条件で行い、得られたXRDプロファイルをロットゲーリング法に従い下記式に基づいて配向度を算出すればよい。

[数1]

$$\text{配向度 } F = \frac{\frac{\sum I(\text{HKL})}{\sum I(hkl)} - \frac{\sum I_0(\text{HKL})}{\sum I_0(hkl)}}{1 - \frac{\sum I_0(\text{HKL})}{\sum I_0(hkl)}} \times 100 \quad (1)$$

（上記式中、 I は配向正極板試料の回折強度であり、 I_0 は無配向の参照試料の回折強度である。（HKL）は配向度を評価したい回折線であり、（001）（ l は例えば3、6及び9である）以外の回折線に相当にする。（hkl）は全ての回折線に相当する。）

[0023] なお、この無配向の参照試料は、無配向であること以外は配向正極板試料と同様の構成の試料であり、例えば配向正極板試料を乳鉢で粉砕して無配向状態にすることで得ることができる。また、上記式において、（HKL）に

関して、(001)の回折線が除かれているのは、この回折線に相当する面（例えば(003)面）はその面内方向（当該面と平行方向）にしかリチウムイオンが移動できないため、当該面が配向正極板12の板面に沿って配向されているとリチウムイオンの移動が妨げられるからである。したがって、複数のリチウム遷移金属酸化物粒子が、該粒子の特定の結晶面が配向正極板の板面と交差するような方向に配向されているのが好ましい。特に、リチウム遷移金属酸化物粒子が層状岩塩構造を有し、上記特定の結晶面が(003)面である、すなわち層状岩塩構造の(003)面が配向正極板12の板面と交差するような方向に配向されたのが好ましい。すなわち、この配向正極板12の板面と交差するような方向がリチウムイオンの伝導方向であり、この構成によれば、配向正極板12を構成する各粒子の(003)面が配向正極板12から負極層16に向かう方向に配向されることになる。

[0024] 前述したとおり、配向正極板12を構成する配向多結晶は、無配向の多結晶よりも、厚くするのに適している。配向多結晶の厚さは、単位面積当たりの活物質容量を高くする観点から、 $20\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $25\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $35\mu\text{m}$ 以上である。厚さの上限値は特に限定されないが、充放電の繰り返しに伴う電池特性の劣化（特に抵抗値の上昇）を低減する観点から、好ましくは $100\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $90\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $70\mu\text{m}$ 以下である。配向正極板12の厚さが $20\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、より好ましくは $20\sim 100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $25\sim 80\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $30\sim 70\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $35\sim 70\mu\text{m}$ である。

[0025] 配向正極板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配向正極板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配向正極板12を構成してもよい。

[0026] 配向正極板 12 を構成する配向多結晶体は 75 ~ 99.97 % の相対密度を有するのが好ましく、より好ましくは 80 ~ 99.95 %、さらに好ましくは 90 ~ 99.90 %、特に好ましくは 95 ~ 99.88 %、最も好ましくは 97 ~ 99.85 % の相対密度を有する。容量及びエネルギー密度の観点から相対密度は基本的には高い方が望ましいが、上記範囲内であると充放電の繰り返しによっても抵抗値が上昇しにくい。これは上記相対密度であるトリチウムの脱挿入に伴い配向正極板 12 が適度に膨張収縮でき、それにより応力を緩和できるためではないかと考えられる。

[0027] 固体電解質層

固体電解質層 14 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、 Li-L a-Z r-O 系材料（具体的には、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ など）、 Li-L a-T a-O 系材料（具体的には、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{T a}_2\text{O}_{12}$ など）が挙げられる。窒化物系セラミックス材料の例としては、 Li_3N が挙げられる。ペロブスカイト系セラミックス材料の例としては、 Li-L a-T i-O 系材料（具体的には、 $\text{LiLa}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.04 \leq x \leq 0.14$) 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)、 Li-Al-T i-P-O 、 Li-Al-Ge-P-O 、及び Li-Al-T i-S i-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。

[0028] 固体電解質層 14 を構成するリチウムイオン伝導材料が、 Li-L a-Z r-O 系セラミックス材料及び／又はリン酸リチウムオキシナイトライド（

LiPON)系セラミックス材料で構成されるのが特に好ましい。Li-La-Zr-O系材料は、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であり、具体的には、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ などのガーネット系セラミックス材料である。ガーネット系セラミックス材料は、負極リチウムと直接接触しても反応が起きないリチウムイオン伝導材料であるが、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、 $(\text{Nb} + \text{Ta})/\text{La}$ 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、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る。また、リン酸リチウムオキシナイ

トライド (LiPON) 系セラミックス材料も好ましい。LiPONは、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ の組成によって代表されるような化合物群であり、例えば $\text{Li}_a\text{PO}_b\text{N}_c$ (式中、 a は2~4、 b は3~5、 c は0.1~0.9である) で表される化合物群である。

[0029] 固体電解質層14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~0.1mmが好ましく、より好ましくは0.001mm~0.05mm、さらに好ましくは0.002~0.02mm、特に好ましくは0.003~0.01mmである。

[0030] 固体電解質層14の中間層15側の表面の算術平均粗さ R_a が0.1~0.7 μm であり、好ましくは0.2~0.6 μm 、さらに好ましくは0.3~0.5 μm である。算術平均粗さ R_a はJIS 0601-2001に準拠して測定される。このような範囲内の適度な凹凸が固体電解質層14の表面にあることで、仮に加熱によりリチウムが融け出したとしても、融け出したリチウムを適度に濡れ広がったような形態で (すなわち小さい接触角で) でその場に留まらせることができる。それにより上記リチウムの融け出しや球状化をより一層確実に抑制することができ、それ故、内部短絡や負極層の剥離を効果的に防止することができる。上記範囲を超える過大な凹凸であると融け出したリチウムの球状化しやすくなると考えられる一方、上記範囲を下回る過小な凹凸である (平滑すぎる) と融け出したリチウムが過度に濡れ広がり、もはやその場に留まらせることが難しくなるものと考えられる。上記範囲内の算術平均粗さ R_a は、厚さ20 μm 以上の配向正極板12を後述する製造方法等により所定の凹凸度合のセラミックス焼結板として形成しておき、その焼結板の表面に固体電解質層14を後述するような手法により成膜することにより実現することができる。すなわち、厚い配向正極板14の表面の特有の凹凸度合が、成膜手法により形成される固体電解質層14にある程度引き継がれて、固体電解質層14の中間層15側の表面に上記範囲内の算術平均粗さ R_a を実現することができる。なお、中間層15の形成時にその表面の R_a が上記範囲外である場合には、固体電解質層14の中間層15側の

表面を加工ないし処理することにより、上記範囲内の R_a を付与するように制御すればよい。

[0031] 固体電解質層 14 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（PJ D）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、配向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 14 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、ソルボサーマル法、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。

[0032] 配向正極板 12 と固体電解質層 14 の間の界面には界面抵抗を下げるための処理が施されていてもよい。例えば、そのような処理は、ニオブ酸化物、チタン酸化物、タングステン酸化物、タンタル酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・チタン複合酸化物、リチウム・ニオブ化合物、リチウム・タンタル化合物、リチウム・タングステン化合物、リチウム・チタン化合物、及びこれらの任意の組み合わせ若しくは複合酸化物で配向正極板 12 の表面及び／又は固体電解質層 14 の表面を被覆することにより行うことができる。このような処理によって配向正極板 12 と固体電解質層 14 の間

の界面には被膜が存在しうることになるが、その被膜の厚さは例えば20 nm以下といったような極めて薄いものである。

[0033] 負極層

負極層16は固体電解質層14上に中間層15を介して設けられ、リチウム金属により構成される。負極層16は、固体電解質層14又は負極集電材15上に箔形態のリチウム金属を載置することにより作製してもよいし、あるいは固体電解質14または負極集電材15上にリチウム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の層を形成することにより作製することができる。

[0034] 負極層16の寸法は特に限定されないが、厚さは、厚い配向正極板12の採用に伴い全固体リチウム電池10におけるリチウム総量を多く確保する観点から、10 μ m以上が好ましく、より好ましくは50～10 μ m、さらに好ましくは40～10 μ m、特に好ましくは20～10 μ mである。

[0035] 中間層

中間層15は、固体電解質層14と負極層16の間に介在される層であり、リチウムと合金化可能な金属を含む。リチウムと合金化可能な金属は、Al（アルミニウム）、Si（シリコン）、Zn（亜鉛）、Ga（ガリウム）、Ge（ゲルマニウム）、Ag（銀）、Au（金）、Pt（白金）、Cd（カドミウム）、In（インジウム）、Sn（スズ）、Sb（アンチモン）、Pb（鉛）、及びBi（ビスマス）からなる群から選択される少なくとも1種を含むのが好ましく、より好ましくはAu（金）、In（インジウム）、Si（シリコン）、Sn（スズ）、Zn（亜鉛）、及びAl（アルミニウム）からなる群から選択される少なくとも1種を含む。例えば、好ましいリチウムと合金化可能な金属は、Au（金）及びIn（インジウム）から選択される少なくとも1種を含むものでありうる。リチウムと合金化可能な金属は、Mg₂SiやMg₂Sn等の2種類以上の元素により構成された合金であってもよい。中間層の形成は、エアロゾルデポジション（AD）法、パルスレーザー堆積（PLD）法、スパッタリング法、蒸着法等の公知の方法により

行えばよい。

[0036] 中間層 15 の寸法は特に限定されないが、厚さは加熱時の合金化促進の観点から、厚さ $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.08 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 0.15 \mu\text{m}$ である。

[0037] 端部絶縁部

所望により、端部絶縁部 18 が配向正極板 12 の端部を絶縁被覆するように設けられてもよい。端部絶縁部 18 があることで、充電時の配向正極板 12 の膨張による応力を緩和しながら、配向正極板 12 と負極層 16 との短絡を効果的に防止することができる。端部絶縁部 18 は配向正極板 12 の端部を絶縁被覆する部材であればその材質及び構成は特に限定されず、端部絶縁部 18 と配向正極板 12 の固体電解質層 14 の側の表面との間で段差を有する態様と、そのような段差を有しない態様のいずれであってもよい。もっとも、上記段差を有しない態様の方が、上記段差を有する態様よりも、より確実に短絡を防止でき且つ製造もしやすい点で好ましい。この場合、図 3 に示されるように、端部絶縁部 18 が配向正極板 12 の固体電解質層 14 側の表面よりも隆起した隆起部分 18a を有し、配向正極板 12 の固体電解質層 14 側の角 12a が隆起部分 18a に埋没されてなるのが好ましい。こうすることで、配向正極板 12 の角に起因する成膜性の局所的な低下によって起こりうる固体電解質層 14 の欠陥をより一層確実に無くして、配向正極板 12 の端部上方での短絡をより一層効果的に防止することができる。

[0038] 端部絶縁部 18 は、配向正極板 12 と接着又は密着可能な有機高分子材料を含むのが好ましい。端部絶縁部 18 がそのような有機高分子材料を含むことで、配向正極板 12 と負極層 16 との短絡防止と、充電時の配向正極板 12 の膨張による応力緩和をより効果的に実現することができる。有機高分子材料は、バインダー、熱溶融樹脂及び接着剤からなる群から選択される少なくとも 1 種であるのが好ましい。バインダーの好ましい例としては、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、及びその組合せが挙げられる。熱融着樹脂の

好ましい例としては、フッ素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。熱溶融樹脂は後述するように熱融着フィルムの形態で供されるのが好ましい。接着剤の好ましい例としてはエポキシ系樹脂等の熱硬化性樹脂を用いた熱硬化型接着剤が挙げられる。したがって、有機高分子材料は、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂及びエポキシ系樹脂からなる群から選択される少なくとも１種が好ましいといえる。セルロース系樹脂の例としては、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、及び上記のアルカリ金属塩、及びアンモニウム塩が挙げられる。アクリル系樹脂の例としては、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸塩、並びにこれらの無水マレイン酸変性物、マレイン酸変性物及びフマル酸変性物が挙げられる。フッ素系樹脂の例としては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、ヘキサフルオロプロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、並びにこれらの無水マレイン酸変性物、マレイン酸変性物及びフマル酸変性物が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、並びにこれらの無水マレイン酸変性物、マレイン酸変性物及びフマル酸変性物が挙げられる。

[0039] 端部絶縁部 18 は有機高分子材料（好ましくはバインダー）に加え、フィラーをさらに含むのが好ましい。フィラーの好ましい例としては、有機材料からなる有機フィラー、並びに／又は無機材料からなる無機フィラーが挙げられる。有機フィラーを構成する有機材料の好ましい例としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロ

アルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリプロピレン（PP）、シクロオレフィンポリマー、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。無機フィラーを構成する無機材料の好ましい例としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。フィラーの粒径は、配向正極板12と正極外装材20（特に凸部20b）との間に形成される隙間に入り込むことができる粒径であることが望ましく、好ましくは0.1～10 μm の範囲内の粒径であり、より好ましくは0.1～10 μm の範囲内の粒径である。

[0040] 端部絶縁部18の形成は、有機高分子材料（好ましくはバインダー）及び所望によりフィラー等を含む液体又はスラリーの塗布により行うのが好ましい。液体又はスラリーの塗布方法の好ましい例としては、ディスペンス法、スクリーン印刷法、スプレー法、スタンピング法等が挙げられる。あるいは、端部絶縁部18の形成は、有機高分子材料及び所望によりフィラー等を含むフィルムの貼り付け及びその後の溶融により行ってもよい。有機高分子材料を含むフィルムの貼り付けは、熱融着により行われるのが好ましく、そのような用途に適したフィルムとして前述したような熱溶融樹脂を含む熱融着フィルムが挙げられる。フィルムの貼り付け及びその後の溶融による端部絶縁部18の形成は、配向正極板12の端部近傍の表面から端部側面にかけてフィルム（例えば熱溶着フィルム）を貼り付け、これを加熱して溶融させることにより行うのが好ましい。こうすることで、溶融したフィルムが配向正極板12の端部表面及び端部側面を十分に覆うことができる。

[0041] 外装材

全固体リチウム電池10には、配向正極板12の外側を被覆し、正極集電体としても機能する金属製の正極外装材20が設けられるのが好ましい。また、全固体リチウム電池10には、負極層16の外側を被覆し、負極集電体としても機能する金属製の負極外装材24が設けられるのが好ましい。図1に示されるように2個の単位電池を1枚の負極外装材24を介して上下対称

に並列積層して正極外装材 20 を全固体リチウム電池 10 の外側に露出させた構成としてもよい。あるいはその逆に、2 個の単位電池を 1 枚の正極外装材を介して上下対称に並列積層して負極外装材を全固体リチウム電池の外側に露出させた構成としてもよい。このような並列積層型電池に構成される場合、正極外装材 20 又は負極外装材 24 を隣り合う 2 個の単位電池に共通の集電体として機能させることができる。

[0042] 正極外装材 20 及び負極外装材 24 は同種又は異種の材料で構成されてよいが、好ましくは同種の材料で構成される。正極外装材 20 及び負極外装材 24 を構成する金属は、配向正極板 12 及び負極層 16 と反応しないものであれば特に限定されず、合金であってもよい。そのような金属の好ましい例としては、ステンレス、アルミニウム、銅、白金、ニッケルが挙げられ、より好ましくはステンレスである。正極外装材 20 及び負極外装材 24 は金属板又は金属箔であるのが好ましく、より好ましくは金属箔である。したがって、最も好ましい外装材はステンレス箔であるといえる。金属箔の好ましい厚さは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 25 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

[0043] 配向正極板 12 は正極外装材 20 に導電性接着剤 28 により接合されるのが好ましい。接着剤が導電性であることで、正極外装材 20 を正極集電体として確実に機能させることができる。導電性接着剤 28 からなる層の好ましい厚さは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。その際、配向正極板 12 と導電性接着剤 28 の間には金属薄層 22 を介在させて、導電性接着剤 28 と配向正極板 12 との電子伝導性を高めるような構成にしてもよい。金属薄層 22 は導電性接着剤 28 及び配向正極板 12 との電子伝導抵抗が低く、導電性接着剤 28 と反応性が低く、しかも配向正極板 12 の特性への悪影響の無い金属からなる層であれば特に限定されないが、好ましい例としては Au スパッタ層が挙げられる。Au スパッタ層等の金属薄層 22 の好ましい厚さは $10 \sim 1000 \text{ nm}$ であり、より好ましくは $50 \sim 500 \text{ nm}$ である。

[0044] 正極外装材 20、好ましくは金属板又は金属箔には、配向正極板 12／固体電解質層 14／負極層 16 の積層体が配置される領域を区画するザグリ状の凹部 20a が形成され、それにより凹部 20a の外周が枠状の凸部 20b を形成してなるのが好ましい。ザグリ状の凹部 20a は配向正極板 12 及び／又は負極層 16 の膨張を許容できるように若干のマージン M を設けた寸法に形成されるのが好ましく、そのマージン M には端部絶縁部 18 が隙間なく充填されるのが好ましい。こうすることで、充電時の配向正極板の膨張による応力をより一層確実に緩和しながら、配向正極板と負極層との短絡をより効果的に防止することができる。凹部 20a の好ましい厚さは 10～500 μm であり、より好ましくは 20～300 μm であり、凸部 20b の好ましい厚さは 15～600 μm であり、より好ましくは 30～400 μm である。また、配向正極板 12 の端部から枠状の凸部 20b との間隔 M（マージン）は 0.1～1.1 mm であるのが好ましく、より好ましくは 0.1～0.6 mm である。また、負極外装材 24 にも正極外装材 20 と同様にしてザグリ状の凹部 20a 及びその外周の枠状の凸部 20b を形成してもよい。

[0045] 端部封止部

全固体リチウム電池 10 には、正極外装材 20 及び負極外装材 24 で被覆されていない、配向正極板 12、固体電解質層 14、中間層 15、負極層 16 及び存在する場合には端部絶縁部 18 の露出部分を封止する、封着材で構成される端部封止部 26 がさらに設けられるのが好ましい。端部封止部 26 を設けて、正極外装材 20 及び負極外装材 24 で被覆されていない、配向正極板 12、固体電解質層 14、負極層 16 及び端部絶縁部 18 の露出部分を封止することで、優れた耐湿性（望ましくは高温における耐湿性）を確保することができる。それにより、全固体リチウム電池 10 内への望ましくない水分の侵入を効果的に阻止して電池特性を向上できる。端部封止部 26 は封着材で構成される。封着材は、正極外装材 20、負極外装材 24 及び端部絶縁部 18 で被覆されていない上記露出部分を封止して優れた耐湿性（望ましくは高温における耐湿性）を確保可能なものであれば特に限定されない。も

とも、封着材は正極外装材 20 と負極外装材 24 の間の電氣的絶縁性を確保することが望まれるのはいうまでもない。その意味で、封着材は $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上の抵抗率を有するのが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ 以上であり、さらに好ましくは $1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ 以上である。このような抵抗率であれば自己放電を有意に小さくすることができる。

[0046] 端部封止部 26 の厚さは好ましくは $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $15 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 150 \mu\text{m}$ である。特に、金属製の正極外装材及び負極外装材で電池が被覆される構成の場合、電池内への水分の侵入は端部封止部 26 を透過することによってのみ起こりうることになる。これは、正極外装材及び負極外装材が金属製であると水分を透過させないからである。そのため、端部封止部 26 の厚さが薄い（すなわち水分侵入の入り口が狭い）程、また端部封止部の幅が大きい（すなわち水分侵入の経路が長い）程、電池内へ侵入する水分の量は少なくなる、すなわち耐湿性が向上する。そのような観点からも上記範囲内の厚さは好ましいといえる。

[0047] 端部封止部 26 の幅（固体電解質層 14 の層面方向の厚さともいえる）は好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ mm}$ であり、より好ましくは $0.7 \sim 2 \text{ mm}$ であり、さらに好ましくは $1 \sim 2 \text{ mm}$ である。上記範囲内の幅であると、端部封止部 26 が大きくなり過ぎることがないので、電池の体積エネルギー密度を高く確保することができる。

[0048] 封着材は、樹脂を含む樹脂系封着材であるのが好ましい。この場合、端部封止部 26 の形成を比較的低温（例えば 400°C 以下）で行うことができ、その結果、加熱を伴った封着に起因する電池の破壊や変質を効果的に防止することができる。樹脂は $7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以上の熱膨張係数を有するのが好ましく、より好ましくは $9 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $10 \times 10^{-6} \sim 19 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $12 \times 10^{-6} \sim 18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $15 \times 10^{-6} \sim 18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ である。また、樹脂は絶縁性樹脂であるのが好ましい。絶縁性樹脂は、絶縁性を保持しつつ接

合することが可能な樹脂（熱等で接着可能な接着性樹脂）であるのが好ましい。好ましい絶縁性樹脂の例としては、オレフィン系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、及びシリコン系樹脂等が挙げられる。特に好ましい樹脂の例としては、低透湿樹脂封止材料として、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、シクロオレフィンポリマー、及びポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、並びにこれらの無水マレイン酸変性物、マレイン酸変性物及びフマル酸変性物に代表される熱融着型で水分透過率の低い接着性樹脂が挙げられる。絶縁性樹脂は、少なくとも1種又は複数種の積層体で構成されることができる。また、絶縁性樹脂の少なくとも1種として熱可塑性樹脂成形シートを用いてもよい。樹脂系封着材は、樹脂（好ましくは絶縁性樹脂）と無機材料の混合物からなるものであってもよい。そのような無機材料の好ましい例としては、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、マグネシア、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、タルクが挙げられ、より好ましくはシリカである。例えば、エポキシ樹脂とシリカの混合物からなる樹脂系封着材が好ましく例示される。

[0049] 端部封止部26の形成は、樹脂フィルムの積層、液状樹脂のディスペンス等により行えばよい。配向正極板12、固体電解質層14及び負極層16の端部側面と、端部封止部26との間に形成されうる隙間は端部絶縁部18で十分に埋められるのが好ましい。図3に示されるように、正極外装材20にザグリ状の凹部20a及びその外周の枠状の凸部20bが形成される場合には、枠状の凸部20bと負極外装材24との間に端部封止部26を設けるのが好ましい。こうすることで端部封止部26で封止する面積を小さくすることができ、水分の侵入をより効果的に阻止して耐湿性を更に向上することができる。

[0050] あるいは、封着材は、ガラスを含むガラス系封着材であってもよい。ガラス系封着材は、V、Sn、Te、P、Bi、B、Zn及びPbからなる群から選択される少なくとも1種を含むのが、望ましい軟化温度及び熱膨張係数

を得やすい点で好ましい、これらの元素は V_2O_5 、 SnO 、 TeO_2 、 P_2O_5 、 Bi_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 、及び PbO の形でガラス中に存在しうるのはいうまでもない。もっとも、ガラス系封着材は有害物質となりうる Pb ないし PbO を含まないのがより好ましい。ガラス系封着材は $400^{\circ}C$ 以下の軟化温度を有するのが好ましく、より好ましくは $370^{\circ}C$ 以下、さらに好ましくは $350^{\circ}C$ 以下である。軟化温度は、下限値に関して特に限定されないが、例えば $300^{\circ}C$ 以上、 $310^{\circ}C$ 以上又は $320^{\circ}C$ 以上でありうる。いずれにしても、このように比較的低い軟化温度のガラス系封着材を用いることで、端部封止部26の形成を比較的低温で行うことができ、その結果、加熱を伴った封着に起因する電池の破壊や変質を効果的に防止することができる。また、ガラス系封着材は $7 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以上の熱膨張係数を有するのが好ましく、より好ましくは $9 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 、さらに好ましくは $10 \times 10^{-6} \sim 19 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 、特に好ましくは $12 \times 10^{-6} \sim 18 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 、最も好ましくは $15 \times 10^{-6} \sim 18 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ である。これらの範囲内の熱膨張係数は金属の熱膨張係数に近いため、金属製の外装材（すなわち正極外装材20及び／又は負極外装材24）と端部封止部26の接合部における熱衝撃による破損を効果的に抑制することができる。上述した諸特性を満たすガラス系封着材は市販されている。例えば、AGCエレクトロニクス株式会社から「POWDER GLASS」（AGCガラスフリット）及び「GLASS PASTE」（AGCガラスペースト）と称されて市販されている製品群、セントラル硝子株式会社から低融点ガラスペーストと称されて市販されているもの製品群、及び日立化成株式会社から「バニーテクト」と称されて市販されているバナジウム系低融点ガラスの製品群に上述した諸特性を満たすガラス系封着材を見つけることができる。

[0051] 電池厚さ

全固体リチウム電池は、単位電池1個を備えた構成の場合、 $60 \sim 5000 \mu m$ の厚さを有するのが好ましく、より好ましくは、 $70 \sim 4000 \mu m$ 、さらに好ましくは、 $80 \sim 3000 \mu m$ 、特に好ましくは、 $90 \sim 200$

0 μm 、最も好ましくは、100～1000 μm である。本発明によれば、配向正極板を比較的厚くできる一方、外装材で集電体を兼用するため電池全体の厚さを比較的薄く構成することができる。

[0052] 配向正極板の製造方法

上記構成の配向正極板12を製造するための製造方法は、グリーンシート作製工程と、グリーンシート焼成工程と、コバルト酸リチウム配向焼結板作製工程とを含む。なお、本明細書では、グリーンシート焼成工程で得られるシート状の焼成体、すなわちリチウムが導入される前の焼成体を「焼成板」として記載し、コバルト酸リチウム配向焼結板作製工程で得られるシート状の焼成体、すなわちリチウムが導入された後の焼成体を「焼結板」として記載している。また、リチウムが導入される前のシート状の焼成体、及びリチウムが導入された後のシート状の焼成体のいずれも「焼成板」と称呼することもできる。

[0053] (グリーンシート作製工程)

グリーンシート作製工程は、Co原料（典型的には、 Co_3O_4 （四酸化三コバルト）粒子）と、その配向促進剤としてのビスマス酸化物（典型的には、 Bi_2O_3 粒子）とを含む未焼成のシート状のグリーンシートを作製するための工程である。この工程によれば、典型的には Co_3O_4 粒子及び Bi_2O_3 粒子を含む原料をシート状に成形することによって、このグリーンシートを得ることができる。 Bi_2O_3 粒子の添加量は特に限定されないが、 Co_3O_4 粒子及び Bi_2O_3 粒子の全体量に対して、0.1～30重量%とするのが好ましく、より好ましくは1～20重量%、さらに好ましくは3～10重量%である。 Co_3O_4 粒子の体積基準 D_{50} 粒径は、0.1～0.6 μm であるのが好ましい。 Bi_2O_3 粒子の体積基準 D_{50} 粒径は、0.1～1.0 μm であるのが好ましく、より好ましくは0.2～0.5 μm である。グリーンシートの厚さは100 μm 以下であり、好ましくは1～80 μm 、より好ましくは5～65 μm である。

[0054] なお、グリーンシートは、Co原料が Co_3O_4 粒子のみからなるものであ

ってもよいし、或いは Co_3O_4 粒子の全部又は一部に代えて、 CoO 粒子及び／又は $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粒子を含有するものであってもよい。すなわち、本発明では、 Co 原料は少なくとも Co を含むものであれば Co_3O_4 のみに限定されるものではない。このように CoO 粒子及び／又は $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粒子を含有するグリーンシートの場合においても、グリーンシート焼成工程での当該グリーンシートの焼成によって、ミラー指数 hkl についての $(h00)$ 面をシート面と平行に配向した CoO 系焼成中間体ないし Co_3O_4 配向焼成板を作製することができる。その結果、 Co 原料が Co_3O_4 粒子のみからなるグリーンシートを用いる場合と同様に、その後のコバルト酸リチウム配向焼結板作製工程で同様の性能を有するコバルト酸リチウム配向焼結板を製造することができる。

[0055] グリーンシートの作製においては、(i)原料粒子を含むスラリーを用いたドクターブレード法、(ii)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掻き取る、ドラムドライヤーを用いた手法、(iii)原料粒子を含む坯土を用いた押出成形法等の方法を採用することができる。特に好ましいシート形成方法はドクターブレード法である。この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PETフィルム等の有機ポリマー板）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、グリーンシートを作製すればよい。成形前にスラリーや坯土を調製するときには、無機粒子を分散媒に分散させ、バインダーや可塑剤等を適宜加えてもよい。また、スラリーは、粘度が $500 \sim 4000 \text{ cP}$ となるように調製するのが好ましく、減圧下で脱泡するのが好ましい。

[0056] (グリーンシート焼成工程)

グリーンシート焼成工程は、グリーンシート作製工程で得られたグリーンシートを、所定の焼成温度（ $900 \sim 1350^\circ\text{C}$ ）で焼成する工程である。この工程によれば、ミラー指数 hkl についての $(h00)$ 面（ h は任意の整数、例えば $h=2$ ）がシート面と平行となるような配向性を有する Co_3O_4

4配向焼成板（セラミックシート）を作製することができる。

[0057] CoO 原料として Co_3O_4 粒子を含むグリーンシートの場合、焼成前の Co_3O_4 粒子は等方的な形態を有するため、当該グリーンシートは当初は配向性を有していない（無配向である）が、焼成の昇温時に Co_3O_4 粒子が CoO に相変態して粒成長する段階で配向が生じる（以下、「 CoO の配向粒成長」という）。その際、 Co_3O_4 粒子が、 $(h00)$ 面をシート面と平行に配向した CoO に変化した焼成中間体を一時的に経ることとなる。すなわち、 Co の酸化物は、 900°C 以上（例えば 920°C 以上）では、室温における Co_3O_4 で表されるスピネル構造から CoO の岩塩構造に相変態する。この焼成により Co_3O_4 が還元されて CoO に相変態するとともにシートが緻密化される。そして、焼成後の降温時に焼成中間体の温度が下がる過程で CoO が Co_3O_4 に酸化される。その際、 CoO の配向方位が Co_3O_4 に引き継がれることで、 $(h00)$ 面がシート面と平行となるように配向された多数の Co_3O_4 粒子からなる配向焼成板が形成される。特に、ビスマス酸化物（典型的には Bi_2O_3 ）の共存下では CoO の配向粒成長が促進される。この焼成時にビスマスは揮発してシートから除去される。

[0058] このグリーンシート焼成工程において、グリーンシートの焼成温度は $900\sim 1350^\circ\text{C}$ の範囲内の温度であり、好ましくは $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $1050\sim 1300^\circ\text{C}$ である。グリーンシートを上記焼成温度で焼成する時間は $1\sim 20$ 時間の範囲内の時間であるのが好ましく、より好ましくは $2\sim 10$ 時間である。また、グリーンシートを上記焼成温度で焼成した後の降温速度は、好ましくは $10\sim 200^\circ\text{C}/\text{時間}$ の範囲内の速度であり、より好ましくは $20\sim 100^\circ\text{C}/\text{時間}$ である。

[0059] CoO の配向粒成長には、 $100\mu\text{m}$ 以下というグリーンシートの厚さが寄与している。すなわち、厚さ $100\mu\text{m}$ 以下のグリーンシートにおいては、シート面内方向（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極めて少ない。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、粒成長が進行して厚さ方向

の材料が消費されると、粒成長方向はシート面内の二次元方向（以下、面方向という）に制限されることになる。これにより、面方向への粒成長が確実に促進される。特に、グリーンシートを可能な限り薄く形成したり（例えば $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下）、あるいはグリーンシートが比較的厚め（例えば $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度）の場合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、面方向への粒成長を確実に促進させることができる。いずれにしても、焼成の際、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方向へ扁平状板状に粒成長することになる。その結果、グリーンシートの焼成により、アスペクト比が大きく、 $(h00)$ 面が粒子の板面と平行となるように配向した CoO 板状結晶粒子を、その $(h00)$ 面をシート面と平行に配向して含む焼成中間体を得られる。その後、焼成中間体の温度が下がる過程で CoO が Co_3O_4 に酸化され、 $(h00)$ 面がシート面と平行となるように配向された多数の Co_3O_4 粒子からなる配向焼成板が形成されるのは、前述の通りである。

[0060] 多数の Co_3O_4 粒子からなる Co_3O_4 配向焼成板は、独立した板状のシートである。「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（分離不能あるいは分離困難となった）ものは含まれない。こうして $(h00)$ 面が粒子の板面と平行となるように配向した多数の粒子が結合した自立した配向焼結板が得られる。この自立板は、上述のような多数の Co_3O_4 粒子が隙間なく結合した、緻密な Co_3O_4 配向焼成板となり得る。

[0061] （コバルト酸リチウム配向焼結板作製工程）

コバルト酸リチウム配向焼結板作製工程は、グリーンシート焼成工程で得られた Co_3O_4 配向焼成板をリチウム源が共存するリチウム雰囲気下で焼成する工程である。この工程によれば、 Co_3O_4 配向焼成板にリチウム（Li）が導入される。リチウムの導入は、 Co_3O_4 配向焼成板をリチウム化合物と反応させることにより行われるのが好ましい。リチウム源であるリチウム

化合物として典型的には、(i) 水酸化リチウム、(ii) 炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、塩化リチウム、シュウ酸リチウム、クエン酸リチウム等の各種リチウム塩、(iii) リチウムメトキシド、リチウムエトキシド等の各種リチウムアルコキシド等が挙げられ、特に好ましくは水酸化リチウム若しくは炭酸リチウムをリチウム源とする。 Co_3O_4 配向焼成板とリチウム源を共存させる方法としては、リチウム原料粉末を Co_3O_4 配向焼成板の板面に付着させる方法や、リチウム原料が溶解した溶液や原料粉末が分散したスラリーをスプレーやディスペンサなどにより Co_3O_4 配向焼成板の板面に塗布する方法、Li 原料粉末を含むグリーンシートを Co_3O_4 配向焼成板の片面若しくは両面に配置する方法、表面にLi 化合物を含むセッターに Co_3O_4 配向焼成板を載せる、さらには挟む方法などが挙げられる。

リチウムを導入する際の条件、例えば、混合比、昇温速度、加熱温度、加熱時間、雰囲気等は、リチウム源として用いる材料の融点や分解温度、反応性等を考慮して適宜設定すればよく、特に限定されない。例えば、 Co_3O_4 配向焼成板に、LiOH 粉末の分散したスラリーを所定量塗布して乾燥させた後、加熱することにより、 Co_3O_4 粒子にリチウムを導入することができる。このときの加熱温度は $600\sim 880^\circ\text{C}$ が好ましく、この範囲内の温度で $2\sim 20$ 時間加熱を行うのが好ましい。また、 Co_3O_4 配向焼成板に付着させるリチウム化合物の量はLi/Co 比で 1.0 以上とするのが好ましく、より好ましくは $1.0\sim 1.5$ である。Li が多すぎる場合であっても余剰分のLi は加熱に伴い揮発して消失するため問題は無い。コバルト酸リチウム配向焼結板の平坦性を上げる（例えば、板面の凹凸の度合いを小さく抑える）ために、 Co_3O_4 配向焼成板を加重をかけた状態で焼成してもよい。合成に必要な酸素を Co_3O_4 配向焼成板の板面に十分に供給するため、多孔質のセッターや、穴の開いたセッター（例えばハニカム状のセッター）で加重してもよい。コバルト酸リチウム配向焼結板が比較的厚い場合（例えば $30\mu\text{m}$ 以上）、付着させるLi 原料が嵩高くなり、加熱中に溶融したLi 原料の一部が、合成に使われずに流れ出してしまう、合成不良になりやすい。こ

ういう場合、Li原料を付着させ、熱処理する工程（すなわち、Liを導入する工程）を繰り返しても良い。

[0062] こうして得られるコバルト酸リチウム配向焼結板（図1中の配向正極板12）は、 LiCoO_2 の（101）面や（104）面が板面と平行となるような配向性を有するものである。従って、複数の結晶面のうちリチウムイオンの出入りが良好に行われる（101）面や（104）面が配向焼結板の板面と平行に配向される。このため、この配向焼結板を正極活物質として用いて電池を構成した場合に、電解質に対する当該面の露出（接触）がより多くなるとともに、当該粒子や板の表面における（003）面（リチウムイオンの出入りに適さない面）の露出割合が極めて低くなる。例えば、コバルト酸リチウム配向焼結板を固体型リチウム二次電池の正極材料として用いた場合に、高容量と高レート特性とを同時に達成することができる。

[0063] リチウムイオン伝導材料の製造方法

固体電解質層14は、酸化物系セラミックス材料の1つであるリン酸リチウムオキシナイトライド（ LiPON ）系セラミックス材料からなるのが好ましい。配向正極板12のうち固体電解質層14側表面にこのセラミックス材料からなる固体電解質層14を被着させて電池化する成膜法としてスパッタリング法を用いるのが好ましい。典型的には、このスパッタリング法での成膜条件（例えば成膜時間）を制御することによって、固体電解質層14の厚さを調整することができる。この配向正極板12は、表面に LiPON からなる固体電解質層をスパッタリング法により形成して電池化した場合であっても電池性能の不具合を生じにくい。 LiPON は、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ の組成によって代表されるような化合物群であり、例えば $\text{Li}_a\text{PO}_b\text{N}_c$ （式中、 a は2～4、 b は3～5、 c は0.1～0.9である）で表される化合物群である。従って、スパッタリングによる LiPON 系固体電解質層の形成は、Li源、P源及びO源としてリン酸リチウム焼結体ターゲットを用いて、N源としてのガス種として N_2 を導入することにより公知の条件に従って行えばよい。スパッタリング法は特に限定されないが、RFマグネトロン

方式が好ましい。

実施例

[0064] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0065] 例 1 ～ 5

各例において、配向正極板及びそれを用いた全固体リチウム電池の作製を 5 個ずつ行い、それらの評価を以下のようにして行った。なお、各例において作製した 5 個のサンプルをサンプル 1 ～ 5 と称するものとする。

[0066] (1) 配向正極板の作製

(1 a) グリーンシートの作製

先ず、 Co_3O_4 原料粉末（体積基準 D 50 粒径 0.3 μm 、正同化学工業株式会社製）に 10 wt % の割合で Bi_2O_3 （体積基準 D 50 粒径 0.3 μm 、太陽鋳工株式会社製）を添加した混合粉末を得た。次に、この混合粉末 100 重量部と、分散媒（トルエン：イソプロパノール＝1：1）100 重量部と、バインダー（ポリビニルブチラル：品番 BM-2、積水化学工業株式会社製）10 重量部と、可塑剤（DOP：ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、黒金化成株式会社製）4 重量部と、分散剤（製品名レオドール SP-O30、花王株式会社製）2 重量部とを混合した混合物を得た。この混合物を減圧下での攪拌によって脱泡するとともに、4000 cP の粘度に調製した。なお、調製時の粘度をブルックフィールド社製の LVT 型粘度計で測定した。上記の調製で得られたスラリーをドクターブレード法によって PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムの上に供給して乾燥し、乾燥後の厚さが 24 μm となるようにシート状に成形することによって、未焼成のグリーンシートを作製した。

[0067] (1 b) Co_3O_4 配向焼成板の作製

上記 PET フィルムから剥がしたグリーンシートを、カッターで 50 mm 角に切り出し、突起の大きさが 300 μm のエンボス加工が施されたジルコニア製セッター（寸法 90 mm 角、高さ 1 mm）の中央に載置し、1300 $^{\circ}\text{C}$ で 5 時間焼成後、降温速度 50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ にて降温し、セッターに溶着してい

ない部分を Co_3O_4 配向焼成板として取り出した。

[0068] (1 c) コバルト酸リチウム配向焼結板の作製

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末（和光純薬工業株式会社製）をジェットミルで $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉砕し、エタノールに分散したスラリーを作製した。このスラリーを上記 Co_3O_4 配向焼成板に $\text{Li}/\text{Co}=1.3$ になるように塗布し、乾燥した。その後、この乾燥体を大気中にて 840°C で10時間加熱処理して Co_3O_4 配向焼成板にリチウムを導入することによって、 LiCoO_2 からなる、厚さ $24\text{ }\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム配向焼結板を配向正極板として得た。

[0069] (1 d) コバルト酸リチウム配向焼結板の評価

上記コバルト酸リチウム配向焼結板において、複数の結晶面のうち LiCoO_2 の(104)面が板面に平行に配向していることを確認すべく、XRD（X線回折）測定を行った。この測定では、XRD装置（株式会社リガク製、ガイガーフレックスRAD-IB）を用い、焼結板の表面に対してX線を照射したときのXRDプロファイルを測定した。測定されたこのXRDプロファイルから(104)面による回折強度（ピーク高さ）に対する(003)面による回折強度（ピーク高さ）の比率 $I[003]/I[104]$ を求めたところ、この比率 $I[003]/I[104]$ が0.3であった。一方、同じ板を乳鉢で十分に粉砕して粉末状にしたうえで、粉末XRDのプロファイルを測定したところ、比率 $I[003]/I[104]$ は1.6であった。このことから、 LiCoO_2 の(104)面が板面に平行に多数存在している、すなわち高容量のリチウム二次電池に適した所望の配向性を有することが確認できた。

[0070] (2) 全固体リチウム電池の作製

図1に示されるような構成の全固体リチウム電池の負極外装材から下側半分の単位電池に相当する全固体リチウム電池の作製を以下のようにして行った。

[0071] (2 a) 金属薄層の作製

イオンスパッタリング装置（日本電子製、JFC-1500）を用いたス

パッタリングにより、コバルト酸リチウム配向正極板 12 の片面に厚さ 1000 Å の Au 膜を形成することにより、金属薄層 22 を作製した。

[0072] (2b) 配向正極板の固定

図 3 に示されるような、ザグリ状の凹部 20a とその周囲の枠状の凸部 20b を持ったステンレス集電板（正極外装材 20）を用意した。上記コバルト酸リチウム配向焼結板の金属薄層 22 作製面を、導電性カーボンを分散させたエポキシ系の導電性接着剤 28 で、ステンレス集電板（正極外装材 20）のザグリ状の凹部 20a 上に固定することによって、平板状の配向正極板 12 / 金属薄層 22 / 導電性接着剤 28 / 正極外装材 20 の積層板を得た。次いで、例 4 及び 5 においてのみ、リユーターを用いて上記積層板上に固定された配向正極板 12 の表面を研磨して、後続の工程（2d）において配向正極板 12 上に固体電解質層 14 を形成した場合に所望の表面粗さ（算術平均粗さ）Ra が得られるようにした。

[0073] (2c) 端部絶縁部の作製

カルボキシメチルセルロース及び PTFE をジメチルエーテル溶媒に分散させた液を、配向正極板 12 の外周端部に塗布し、120℃で乾燥させてジメチルエーテルを除去することによって、端部絶縁部 18 を作製した。

[0074] (2d) 固体電解質層の形成

直径 4 インチ（約 10 cm）のリン酸リチウム焼結体ターゲットを準備した。このターゲットに対して、スパッタリング装置（キャノンアネルバ製、SPF-430H）を用いて RF マグネトロン方式にてガス種 N₂ を 0.2 Pa、出力 0.2 kW の条件にて衝突させて上記配向正極板の板表面に薄膜を設けるスパッタリングを行なった。こうして、配向正極板 12 上に、膜厚 3.5 μm の LiPON（リン酸リチウムオキシナイトライドガラス電解質）系の固体電解質スパッタ膜を固体電解質層 14 として形成した。3D レーザ顕微鏡（オリンパス社製、OLS4100）を用いて、固体電解質層の表面粗さを 0.15 mm の走査範囲で測定し、JIS 0601-2001 に準拠して算術平均粗さ Ra を求めた。この場合、各焼結板の表面について異なる

る3箇所での表面粗さを測定し、得られた3つの測定結果の平均値を表面粗さ（算術平均粗さ） R_a とした。こうして測定された各サンプルの算術平均粗さ R_a は表1に示されるとおりであった。

[0075] (2 e) 中間層の形成（例1、2、4及び5のみ）

例1、2、4及び5においては、中間層15の形成を以下のように行った。まず、直径2インチ（約5 cm）のAu箔（例1及び4）又はIn箔（例2及び5）を準備した。これをターゲットとして用い、スパッタリング装置（サンヨー電子製 SC-701AT）を用いて、上記固体電解質スパッタ膜表面にAu薄膜又はIn薄膜を設けるスパッタリングを行った。こうして、固体電解質層14上に、膜厚100 nmのAu薄膜又はIn薄膜を中間層15として形成した。なお、比較のため、例3においては中間層の形成を行わなかった。

[0076] (2 e) 負極層の形成

リチウム金属を載せたタングステンボートを準備した。真空蒸着装置（サンヨー電子製、カーボンコーター SVC-700）を用いて、抵抗加熱によりLiを蒸発させて上記中間層15（例1及び2）又は上記固体電解質層14（例3）の表面に薄膜を設ける蒸着を行った。こうして、中間層15上（例1及び2）又は上記固体電解質層14上（例3）に膜厚10 μ mのLi蒸着膜を負極層16として形成した単電池を作製した。

[0077] (2 f) 端部封止部の作製

上記単電池の端部に、変性ポリプロピレン樹脂フィルムを積層することにより、端部封止部26を作製した。

[0078] (2 g) 負極集電体（負極外装材）の積層

上記単電池の負極層16上に、負極集電体（負極外装材24）としてステンレス集電板を積層し、200℃のホットプレートを使用して加熱圧着した。こうして全固体リチウム電池を得た。

[0079] (3) 加熱試験後の電池評価

(3 a) 加熱試験（リフロー半田の加熱条件を想定した試験）

得られた全固体リチウム電池を、270℃に加熱されたホットプレート上で60秒間加熱することで、加熱試験を行った。

[0080] (3b) 電池評価

加熱試験を行った全固体リチウム電池の個々のサンプル（すなわちサンプル1～5）を、0.1mA定電流で4.2Vまで充電し、その後定電圧で電流が0.05mAになるまで充電して、充電容量を得た。その後、充電終了後0秒から1秒までの電圧変化Vを用いて以下の式により、直流抵抗Rをそれぞれについて得た。

$$(\text{直流抵抗 } R) = ((\text{電圧変化 } V) / 0.05) \times 1000$$

[0081] (3c) 評価

表1に示されるように、例3（比較例）で作製した中間層を有しない全固体リチウム電池では、加熱によりリチウムが溶融したことにより、内部短絡が生じて直流抵抗が0Ωとなったり、あるいはリチウム金属と固体電解質が剥離して高抵抗となった。また、例4（比較例）や例5（比較例）で作製した、算術平均粗さRaが0.1μm未満又は0.7μm超の固体電解質層表面に中間層を形成した全固体リチウム電池では、加熱によりリチウム金属が溶融する中で、溶融したリチウム金属が流れ出したりし、それにより内部短絡が生じて0Ωとなったり、あるいはリチウム金属が縮退し、固体電解質が剥離して高抵抗となったりした。これに対して、例1及び2で作製した全固体リチウム電池では、内部短絡や剥離が発生することなく、直流抵抗が400Ω程度と通常のレベルであることが確認された。したがって、固体電解質層の中間層側における算術平均粗さRaを0.1～0.7μmとし、かつ、負極層（リチウム金属）と固体電解質層の界面に、リチウムと合金化可能な金属を中間層として介在させることにより、短時間加熱を経ても内部短絡及び剥離が生じない全固体リチウム電池を提供できることが確認された。

[0082]

[表1]

表 1

	サンプル番号	中間層 の組成	固体電解質層の 中間層側における 算術平均粗さ Ra (μm)	加熱試験後の電池評価 直流抵抗 (Ω)
例 1	1	Au	0.35	378
	2		0.55	402
	3		0.15	405
	4		0.50	385
	5		0.59	397
例 2	1	In	0.46	382
	2		0.38	373
	3		0.68	411
	4		0.44	386
	5		0.23	400
例 3*	1	-	0.48	0 (短絡した)
	2		0.33	15049
	3		0.54	0 (短絡した)
	4		0.16	0 (短絡した)
	5		0.60	12212
例 4*	1	Au	0.04	0 (短絡した)
	2		0.91	2049
	3		0.88	1953
	4		0.08	0 (短絡した)
	5		0.75	1598
例 5*	1	In	0.06	0 (短絡した)
	2		0.04	0 (短絡した)
	3		0.85	2559
	4		0.77	1662
	5		0.79	2123

*は比較例を表す。

請求の範囲

- [請求項1] 複数のリチウム遷移金属酸化物粒子が配向された配向多結晶体で構成される、厚さ $20\ \mu\text{m}$ 以上の配向正極板と、
前記配向正極板上に設けられ、リチウムイオン伝導材料で構成される、厚さ $0.0005\ \text{mm} \sim 0.1\ \text{mm}$ の固体電解質層と、
前記固体電解質層上に設けられ、リチウム金属で構成される、厚さ $10\ \mu\text{m}$ 以上の負極層と、
前記固体電解質層と前記負極層の間に介在される、リチウムと合金化可能な金属を含む、厚さ $0.05 \sim 1\ \mu\text{m}$ の中間層と、
を備え、前記固体電解質層の前記中間層側の表面の、JIS 0601-2001 に準拠して測定される算術平均粗さ R_a が $0.1 \sim 0.7\ \mu\text{m}$ である、全固体リチウム電池。
- [請求項2] 前記全固体リチウム電池は加熱を伴うプロセスにより基板に実装されることが予定されており、前記実装時の加熱により前記中間層が前記負極層のリチウムと合金化が促進される、請求項1に記載の全固体リチウム電池。
- [請求項3] 前記加熱を伴うプロセスがリフローはんだ付けプロセスである、請求項1又は2に記載の全固体リチウム電池。
- [請求項4] 前記加熱を伴うプロセスが 200°C 以上の温度で行われる、請求項1～3のいずれか一項に記載の全固体リチウム電池。
- [請求項5] 前記リチウムと合金化可能な金属が、Al（アルミニウム）、Si（シリコン）、Zn（亜鉛）、Ga（ガリウム）、Ge（ゲルマニウム）、Ag（銀）、Au（金）、Pt（白金）、Cd（カドミウム）、In（インジウム）、Sn（スズ）、Sb（アンチモン）、Pb（鉛）、及びBi（ビスマス）からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の全固体リチウム電池。
- [請求項6] 前記リチウムと合金化可能な金属が、Au（金）、In（インジウ

ム)、S i (シリコン)、S n (スズ)、Z n (亜鉛)、及びA l (アルミニウム) からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の全固体リチウム電池。

[請求項7] 前記複数のリチウム遷移金属酸化物粒子が、該粒子の特定の結晶面が前記配向正極板の板面と交差するような方向に配向されている、請求項1～6のいずれか一項に記載の全固体リチウム電池。

[請求項8] 前記リチウム遷移金属酸化物粒子が層状岩塩構造を有し、前記特定の結晶面が(003)面である、請求項7に記載の全固体リチウム電池。

[請求項9] 前記リチウム遷移金属酸化物粒子が、 $Li_x M_1 O_2$ 又は $Li_x (M_1, M_2) O_2$ (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1～8のいずれか一項に記載の全固体リチウム電池。

[請求項10] 前記組成が $Li_x (M_1, M_2) O_2$ 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、請求項9に記載の全固体リチウム電池。

[請求項11] 前記組成が $Li_x M_1 O_2$ で表され、 M_1 がNi、Mn及びCoであるか、又は M_1 がCoである、請求項9に記載の全固体リチウム電池。

[請求項12] 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1～11のいずれか一項に記載の全固体リチウム電池。

[請求項13] 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、 $\text{Li}-\text{La}-\text{Zr}-\text{O}$ 系セラミックス材料及び／又はリン酸リチウムオキシナイトライド (LiPON) 系セラミックス材料で構成される、請求項1～12のいずれか一項に記載の全固体リチウム電池。

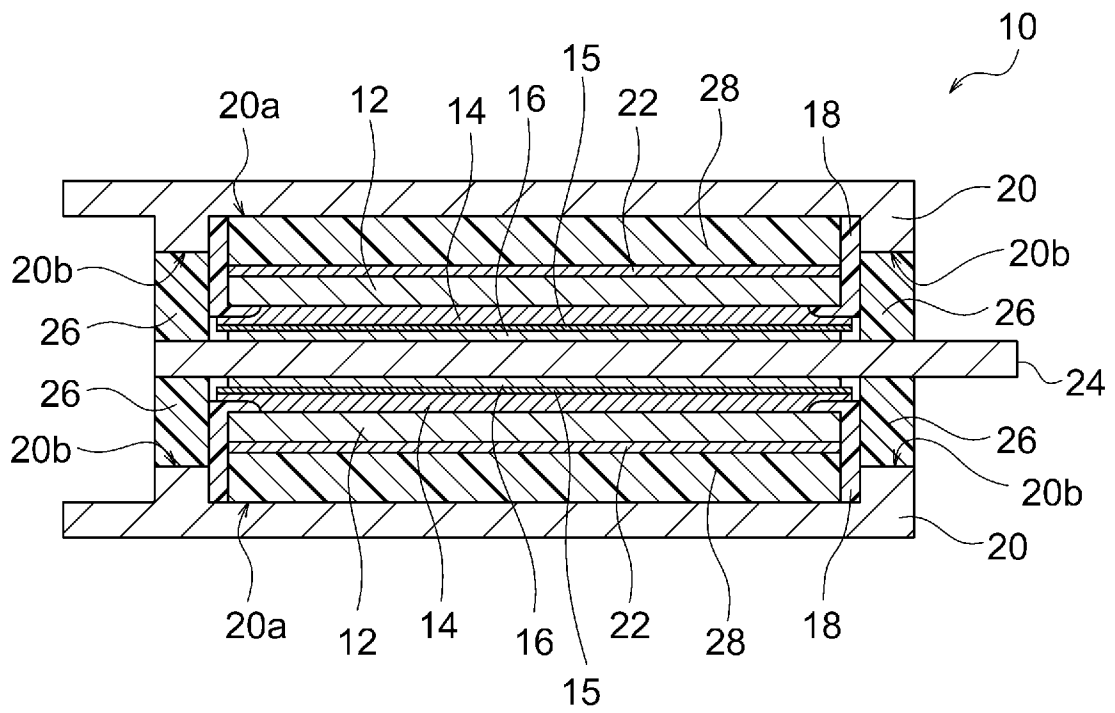
[請求項14] 前記配向正極板の外側を被覆し、正極集電体としても機能する金属製の正極外装材と、

前記負極層の外側を被覆し、負極集電体としても機能する金属製の負極外装材と、

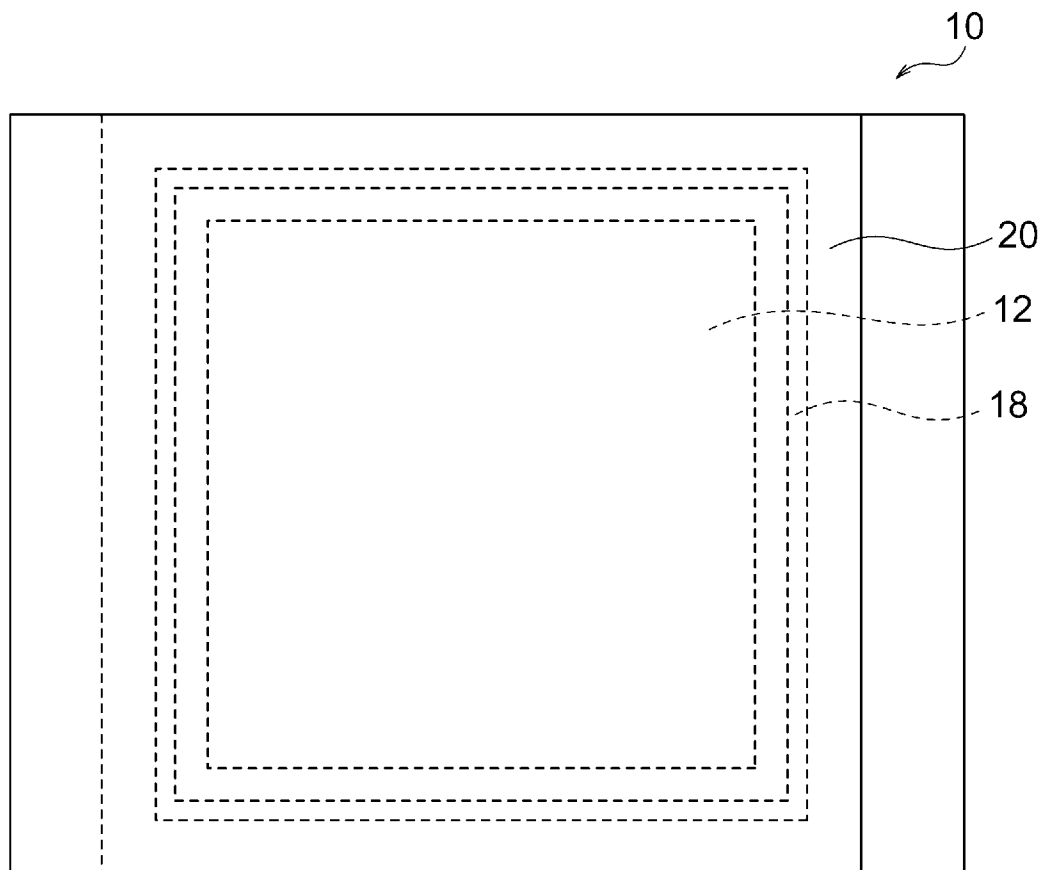
前記正極外装材及び前記負極外装材で被覆されていない、前記配向正極板、前記固体電解質層、前記中間層及び前記負極層の露出部分を封止する、封着材で構成される端部封止部と、

をさらに備えた、請求項1～13のいずれか一項に記載の全固体リチウム電池。

[図1]



[図2]



[illegible]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/08(2006.01)i,
H01M4/131(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/1395(2010.01)i,
H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, H01M2/02, H01M2/08, H01M4/131, H01M4/134, H01M4/1395,
H01M4/505, H01M4/525, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0565, H01M10/0585

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2012-160324 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 23 August 2012 (23.08.2012), entire text (Family: none)	1-14
A	WO 2010/074298 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), entire text & US 2010/0159326 A1 whole documents & EP 2369660 A1 & CN 102171867 A	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 June 2016 (20.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

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/JP2016/058984

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/074304 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), entire text & US 2010/0159332 A1 whole documents & EP 2369664 A1 & CN 102239587 A	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058984

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/08(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/1395(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562, H01M2/02, H01M2/08, H01M4/131, H01M4/134, H01M4/1395, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0565, H01M10/0585

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2012-160324 A (住友電気工業株式会社) 2012.08.23, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2010/074298 A1 (日本碍子株式会社) 2010.07.01, 全文 & US 2010/0159326 A1, whole documents & EP 2369660 A1 & CN 102171867 A	1-14
A	WO 2010/074304 A1 (日本碍子株式会社) 2010.07.01, 全文 & US 2010/0159332 A1, whole documents & EP 2369664 A1	1-14

☑ 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	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

20.06.2016

国際調査報告の発送日

28.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

4 X

9 3 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& CN 102239587 A	