(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114207872 A
(43)申请公布日 2022.03.18

(21)申请号 202080056535.4

(22)申请日 2020.07.29

(30)优先权数据
2019-147278 2019.08.09 JP
2019-191144 2019.10.18 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.02.09

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2020/057126 2020.07.29

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/028759 JA 2021.02.18

(71)申请人 株式会社半导体能源研究所
地址 日本神奈川县厚木市

(72)发明人 栗城和贵 米田祐美子 门间裕史 荻田香 山崎舜平

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 张桂霞 杨思捷

(51)Int.Cl.
H01M 4/134(2010.01)
H01M 4/1395(2010.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/0525(2010.01)

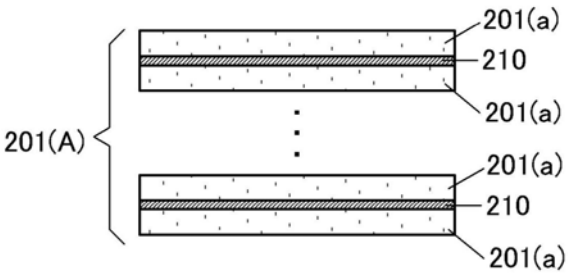
权利要求书1页 说明书21页 附图23页

(54)发明名称

负极、二次电池及固态二次电池

(57)摘要

本发明的一个方式提供一种循环特性、可靠性或安全性高的固态二次电池。负极在负极集流体上包括n层(n为2以上的整数)负极活性物质层及n-1层分离层,负极活性物质层与分离层交替层叠,负极活性物质的厚度为20nm以上且100nm以下,分离层包含钛。分离层优选包含钛(Ti)、氮化钛(TiN)或氧氮化钛(TiO_xN_y,$0<x<2$,$0<y<1$)。通过采用具有这种结构的负极,可以减小负极活性物质层的每层的膨胀。因此,可以形成具有容量大且不易发生裂缝或崩塌的负极。



CN 114207872 A

1.一种负极,在负极集流体层上包括:
n层负极活性物质层(n为2以上的整数)及n-1层分离层,
其中,所述负极活性物质层与所述分离层交替层叠,
所述n层负极活性物质层的厚度为20nm以上且低于100nm,
并且,所述分离层包含第四族元素。
2.一种负极,在负极集流体层上包括:
n层负极活性物质层(n为2以上的整数)及n-1层分离层,
其中,所述负极活性物质层与所述分离层交替层叠,
所述负极活性物质层的厚度为20nm以上且低于100nm,
并且,所述分离层包含氮化钛、氧化钛或氧氮化钛。
3.根据权利要求1或2所述的负极,
其中第一层所述负极活性物质层与所述负极集流体层接触。
4.根据权利要求1至3中任一项所述的负极,
其中第i层(i为1以上且n-1以下的整数)所述分离层与第i层负极活性物质层接触。
5.根据权利要求1至4中任一项所述的负极,
其中第n-1层所述分离层的厚度为5nm以上且40nm以下。
6.根据权利要求1至5中任一项所述的负极,
其中在第n层所述负极活性物质层上具有第一层。
7.根据权利要求6所述的负极,
其中所述第一层包含Ti。
8.根据权利要求1至7中任一项所述的负极,
其中所述负极活性物质层包含Si。
9.根据权利要求1至8中任一项所述的负极,
其中所述分离层采用叠层结构。

负极、二次电池及固态二次电池

技术领域

[0001] 本发明的一个方式涉及一种物品、方法或者制造方法。另外，本发明涉及一种工序(process)、机器(machine)、产品(manufacture)或者组合物(composition of matter)。本发明的一个方式涉及一种半导体装置、显示装置、发光装置、蓄电装置、照明装置或电子设备及其制造方法。

[0002] 注意，在本说明书中，电子设备是指具有蓄电装置的所有装置，具有蓄电装置的电光装置、具有蓄电装置的信息终端装置等都是电子设备。

背景技术

[0003] 近年来，对锂离子二次电池、锂离子电容器、空气电池及全固态电池等各种蓄电装置的研究开发日益火热。尤其是，对高输出、大容量的锂离子二次电池的需求随着半导体产业的发展急剧增加，作为能够进行充电的能量供应源成为现代信息化社会中不可或缺的物品。

[0004] 因此，为了提高锂离子二次电池的循环特性及实现大容量化，已开始研究改良正极活性物质。

[0005] 由于Si(硅)与石墨等相比一个原子的锂离子吸留能力高，所以广泛进行将Si用于负极活性物质的研究。例如，在专利文献1中记载了作为负极活性物质使用通过热CVD使碳覆盖氧化硅的硅复合体的锂离子二次电池。

[0006] 作为用来使作为载体离子的锂离子迁移的介质(下面将其称为电解质)使用有机溶剂等液体的锂离子二次电池很普及。但是，在作为电解质使用液体(下面也将其称为电解液)的二次电池中，由于使用液体，所以具有如下问题：使用温度范围；根据使用电位而发生电解液分解反应；以及向二次电池外部漏液。此外，使用液体作为电解质的二次电池有由漏液导致起火的风险。

[0007] 此外，作为不使用液体的二次电池，已知有使用固体电解质的被称为固态二次电池的蓄电装置。例如，在专利文献2中公开了上述蓄电装置。

[先行技术文献]

[专利文献]

[0008] [专利文献1]日本专利申请公开第2004-047404号公报

[专利文献2]美国专利第8404001号说明书

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0009] 如上所述，对包含被碳覆盖的Si的负极活性材料进行研究。然而，该负极活性物质还不能充分呈现二次电池所需的性能。另外，已知包含Si的负极活性物质通过吸留锂离子而体积增大。这种膨胀有时会对二次电池的特性带来负面影响，例如在负极产生裂缝或崩塌等。

[0010] 此外，固态二次电池在充放电特性、循环特性、可靠性、安全性或成本等各种方面有改善的余地。

[0011] 于是，本发明的一个方式的目的是提供一种充放电容量大的负极。另外，本发明的一个方式的目的是提供一种循环特性良好的负极。另外，本发明的一个方式的目的是提供一种新颖的负极。另外，本发明的一个方式的目的是提供一种充放电容量大的固态二次电池。另外，本发明的一个方式的目的是提供一种循环特性良好的固态二次电池。另外，本发明的一个方式的目的是提供一种新颖的蓄电装置。

[0012] 注意，这些目的的记载不妨碍其他目的的存在。注意，本发明的一个方式并不需要实现所有上述目的。另外，可以从说明书、附图、权利要求书的记载中抽取上述目的以外的目的。

解决技术问题的手段

[0013] 本发明的一个方式是一种负极，该负极在负极集流体层上包括n层负极活性物质层(n为2以上的整数)及n-1层分离层，负极活性物质层与分离层交替层叠，负极活性物质层的厚度为20nm以上且低于100nm，分离层包含第四族元素。

[0014] 另外，本发明的一个方式是一种负极，该负极在负极集流体层上包括n层负极活性物质层(n为2以上的整数)及n-1层分离层，负极活性物质层与分离层交替层叠，负极活性物质层的厚度为20nm以上且低于100nm，分离层包含氮化钛、氧化钛或氧氮化钛。

[0015] 在上述结构中，第一层负极活性物质层优选与负极集流体接触。

[0016] 在上述结构中，分离层优选与上述负极活性物质层接触。

[0017] 在上述结构中，分离层的厚度优选为5nm以上且40nm以下。

[0018] 在上述结构中，优选的是在第n层负极活性物质层上具有第一层，更优选的是第一层包含Ti。

[0019] 在上述结构中，负极活性物质层优选包含Si。

[0020] 在上述结构中，分离层优选采用叠层结构。

发明效果

[0021] 根据本发明的一个方式可以提供一种充放电容量大的负极。另外，根据本发明的一个方式可以提供一种循环特性良好的负极。另外，根据本发明的一个方式可以提供一种新颖的负极。另外，根据本发明的一个方式可以提供一种充放电容量大的固态二次电池。另外，根据本发明的一个方式可以提供一种循环特性良好的固态二次电池。另外，根据本发明的一个方式可以提供一种新颖的蓄电装置。

[0022] 另外，在薄膜型固态二次电池中，以正极活性物质层、固态电解质层及负极活性物质层为一组，增加该组的叠层数，由此可以以串联或并联连接方式实现多层叠层，可以增加容量。

[0023] 另外，在薄膜型固态二次电池中，也可以通过增大面积来增加容量。

[0024] 另外，通过利用剥离转置技术，在增大面积之后，可以将电池折叠为所希望的尺寸。

附图简要说明

[0025] 图1A是本发明的一个方式的二次电池的截面图。图1B是现有的负极活性物质层的截面图。

图2A至图2D是示出本发明的一个方式的截面图。

图3A至图3D是示出本发明的一个方式的截面图。

图4A是示出本发明的一个方式的俯视图。图4B及图4C是示出本发明的一个方式的截面图。

图5是说明本发明的一个方式的固态二次电池的制造流程的图。

图6A是示出本发明的一个方式的俯视图。图6B是示出本发明的一个方式的截面图。

图7是示出本发明的一个方式的截面图。

图8A是示出本发明的一个方式的电池单元的一个例子的立体图。图8B是本发明的一个方式的电路的立体图。图8C是本发明的一个方式的电池单元与电路重叠时的立体图。

图9A是示出本发明的一个方式的电池单元的一个例子的立体图。图9B是电路的立体图。图9C及图9D是本发明的一个方式的电池单元与电路重叠时的立体图。

图10A是电池单元的立体图。图10B是示出电子设备的一个例子的图。

图11是示出本发明的一个方式的电子设备的一个例子的图。

图12A至图12C是示出本发明的一个方式的电子设备的一个例子的图。

图13A至图13D是示出本发明的一个方式的电子设备的一个例子的图。

图14A是本发明的一个方式的电子设备的示意图。图14B是示出系统的一部分的图，图14C是用于本发明的一个方式的系统的便携式数据终端的立体图的一个例子。

图15A至图15C是说明根据实施例的样品的结构的图。

图16是说明根据实施例的循环特性的图。

图17A及图17B是根据实施例的截面TEM图像。

图18A及图18B是根据实施例的截面TEM图像。

图19是说明根据实施例的样品的结构的图。

图20A至图20C是说明根据实施例的充放电后的样品的状态的图。

实施发明的方式

[0026] 下面，参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。注意，本发明不局限于以下说明，所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是其方式和详细内容可以被变换为各种形式。此外，本发明不应该被解释为仅限定在下面的实施方式所记载的内容中。

[0027] 另外，在本说明书等中，“第一”、“第二”、“第三”等序数词是为了避免构成要素的混淆而附加上的。因此，这不是为了限定构成要素的数量而附加上的。此外，这不是为了限定构成要素的顺序而附加上的。例如，在本说明书等的实施方式之一中附有“第一”的构成要素有可能在其他实施方式或权利要求书中附有“第二”。此外，例如，在本说明书等的实施方式之一中附有“第一”的构成要素有可能在其他实施方式或权利要求书中被省略。

[0028] 在附图中，有时使用同一附图标记表示同一构成要素、具有相同功能的构成要素、由同一材料形成的构成要素或者同时形成的构成要素等，并且有时省略重复说明。另外，有时使用相同的阴影线表示同一构成要素、具有相同功能的构成要素、由同一材料形成的构成要素或者同时形成的构成要素等，并且有时省略附图标记。

[0029] 此外，在本说明书等中，充电是指在电池内使传导离子(在锂离子二次电池的情况

下为锂离子)从正极移动到负极而在外部电路中使电子从负极移动至正极。另外,正极活性物质的充电是指传导离子的脱离,负极活性物质的充电是指传导离子的嵌入。另外,正极活性物质的放电是指传导离子的嵌入,负极活性物质的放电是指传导离子的脱离。下面对传导离子为锂离子的情况进行说明。

[0030] (实施方式1)

参照图1A、图2A及图2B说明本发明的一个方式的负极及二次电池。在本说明书中,负极至少包括负极集流体及负极活性物质层。

[0031] 在图1A所示的本发明的一个方式的二次电池150中,衬底101上依次层叠有负极集流体层200、负极活性物质层201、固态电解质层202、正极活性物质层203、正极集流体层205。注意,该叠层顺序也可以相反。也就是说,在衬底101上也可以依次层叠正极集流体层205、正极活性物质层203、固态电解质层202、负极活性物质层201、负极集流体层200。

[0032] 作为可用作衬底101的衬底,可以举出陶瓷衬底、玻璃衬底、塑料衬底、硅衬底、金属衬底等。

[0033] 作为负极集流体层200及正极集流体层205的材料,可以使用选自Al、Ti、Cu、Au、Cr、W、Mo、Ni和Ag等中的一种或多种的导电材料。作为沉积方法可以使用溅射法、蒸镀法等。另外,通过在溅射法中使用金属掩模可以选择性地进行沉积。另外,可以使用抗蚀剂掩模等并通过干蚀刻或湿蚀刻选择性地进行去除,由此对导电膜进行图案化。此外,也可以层叠多种材料来制造负极集流体层200及正极集流体层205。

[0034] 可以利用以锂钴氧化物(例如$LiCoO_2$、$LiCo_2O_4$、$Li_{1.2}CoO_2$等)为主要成分的溅射靶材、以锂锰氧化物(例如$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$等)为主要成分的溅射靶材、锂镍氧化物(例如$LiNiO_2$、$LiNi_2O_4$等)并通过溅射法沉积正极活性物质层203。另外,也可以使用锂锰钴氧化物(例如$LiMnCoO_4$、Li_2MnCoO_4等)、镍钴锰的三元系材料(例如$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$:NCM)、镍钴铝的三元系材料(例如$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$:NCA)等。上述材料在充电时脱离锂离子而放电时积累锂离子。

[0035] 作为负极活性物质层201,可以使用通过溅射法、CVD法等而成的以硅为主要成分的膜、以碳为主要成分的膜、氧化钛膜、氧化钒膜、氧化铟膜、氧化锌膜、氧化锡膜、氧化镍膜等。作为以硅为主要成分的膜,例如也可以通过等离子体CVD法掺杂磷或硼而形成n+Si膜、p+Si膜。此外,可以使用锡、镓、铝等与Li合金化的膜。另外,也可以使用这些合金化的金属氧化膜。作为负极活性物质层201也可以使用Li金属膜。另外,可以使用锂钛氧化物($Li_4Ti_5O_{12}$、$LiTi_2O_4$等),其中优选为含硅的膜。上述材料在充电时积累锂离子而在放电时脱离锂离子。

[0036] 在此,图1B示出现有的充放电所导致的负极活性物质层201的厚度变化的状态。充电时锂离子积累到负极,因此负极活性物质层201变厚(膨胀)。

[0037] 在此,考虑作为负极活性物质层201例如使用硅的情况。如上所述,硅的锂离子吸留量较多所以可以被适当地用作负极活性物质。但是,当吸留锂离子时硅明显膨胀,因此可能会导致在负极活性物质层201产生裂缝或崩塌,从而引起电池特性下降,尤其是循环特性下降。

[0038] <负极的结构例子1>

在此,图2A示出本发明的一个方式的二次电池152的截面图。本发明者们发现图2B

所示的负极活性物质层201(A)具有如下结构:分离层210与负极活性物质层交替层叠,包括n层(n为2以上的整数)负极活性物质层201(a)及n-1层分离层210。此时,第i层(i为1以上且n以下的整数)分离层与第i层负极活性物质层接触。通过采用这种结构,与图1B所示的负极活性物质层201相比,可以缩小负极活性物质层201(a)的每层的膨胀。因此,可以形成容量大且不易产生裂缝或崩塌的负极活性物质层。注意,图2C示出负极活性物质层201(A)的负极活性物质层201(a)为两层且分离层210为一层的情况。

[0039] [负极活性物质层201(A)]

图2A至图2C所示的负极活性物质层201(A)以及图1A和图1B所示的负极活性物质层201的容量优选等于或大于用于正极活性物质层203的锂离子的容量。因此,如图1B中的负极活性物质层201那样,当负极活性物质层仅为一层时,有时为了确保容量而负极活性物质层变厚。

[0040] 负极活性物质层积累锂离子而膨胀。例如,已知与放电时相比硅在充满电时会膨胀四倍左右。因此,如果放电时的负极活性物质层过厚,放电时和充电时的厚度差则会极大。例如,当放电时的负极活性物质层的厚度为200nm时,充满电时的负极活性物质层的厚度约为800nm,充满电时与放电时的厚度差高达约为600nm,有可能导致在负极活性物质层201发生上述裂缝或崩塌等负面影响。另一方面,在放电时的负极活性物质层的厚度为20nm时,充满电时的负极活性物质层201的厚度约为80nm,充满电时与放电时的厚度差约为60nm,在负极活性物质层201发生裂缝或崩塌的可能性较低。

[0041] 另外,当作为负极活性物质使用硅时,厚度越薄,单位重量的容量越接近于理论容量。也就是说,厚度越薄,硅的单位重量的容量越大。

[0042] 因此,优选的是,每层的负极活性物质层较薄。例如,在负极活性物质层的总厚度(此时为硅的厚度)需为200nm的情况下,优选的是,不以一层得到200nm的负极活性物质层201。如图2B所示,优选在多个负极活性物质层201(a)之间引入分离层210。此时,优选的是,从负极活性物质层201(A)去除分离层210的厚度后的总厚度为200nm。

[0043] 此时,虽然每层负极活性物质层201(a)优选较薄,但在过薄的情况下,层叠数变多,有可能导致制造负极的工序数过多。因此,每层负极活性物质层201(a)的厚度优选为20nm以上且低于100nm,更优选为40nm以上且80nm以下。另外,n优选为2以上且10以下,更优选为2以上且5以下。

[0044] 此外,即使在负极集流体层200与第一层负极活性物质层201(a)之间引入分离层210,分离层210也不会有助于负极活性物质层201(a)的薄膜化。另外,有可能导致单位体积的容量减小。因此,优选的是,负极集流体层200与第一层负极活性物质层201(a)接触。

[0045] 注意,负极活性物质层201(a)既可以具有结晶性,也可以为非晶。非晶膜的生产率较高所以是优选的。另外,负极活性物质层201(a)在充电时和放电时的结晶性也可以不同。例如,也可以在不包含锂的刚沉积之后以及充分释放锂时具有结晶性,而在积累锂的过程中为非晶。另外,在将其用于包含电解液的二次电池时,也可以通过与电解液起反应而成为非晶。有时在不包含锂的状态下具有结晶性的负极活性物质层201(a)可以积累大量的锂。在本说明书等中,具有结晶性是指处于单晶、多晶或微晶。

[0046] [分离层210]

当分离层210与锂离子起反应时,二次电池的容量下降。因此,分离层210优选由不

易与锂离子起反应的材料构成。因此分离层优选包含第四族元素。作为第四族元素，可以举出Ti(钛)、Zr(锆)、Hf(铪)等。分离层210特别优选包含钛、氮化钛(TiN)、氧化钛(TiO_x、TiO、TiO_2等)及氧氮化钛(TiOxNy，0<x<2，0<y<1)，更优选的是作为主要成分包含钛或氮化钛。另外，在钛、氮化钛、氧化钛及氧氮化钛的厚度为100nm以下时不会阻挡锂的迁移，因此电池容量不会下降。也就是说，钛、氮化钛、氧化钛及氧氮化钛在厚度为100nm以下时不会吸留或释放锂离子。因此，即使将钛、氮化钛、氧化钛及氧氮化钛用于分离层210也不会导致电池容量下降，所以可以将它们适当地用于分离层。预计其他第四族元素也具有与钛类似的效果。

[0047] 分离层210优选具有结晶性。当分离层210具有结晶性时，锂离子的导电性得到改善。另外，由于作为分离层使用不易与锂离子起反应的材料，所以结晶性不易在充放电前后发生变化。

[0048] 分离层210的厚度优选为5nm以上且100nm以下，更优选为5nm以上且40nm以下，进一步优选为5nm以上且20nm以下。在分离层210过厚时电极的单位重量的充放电容量下降，因此分离层210优选较薄。另一方面，在分离层210过薄时，例如有可能导致第k层(k为1以上且n-1以下的整数)负极活性物质层201(a)与第k+1层负极活性物质层201(a)接触。因此，分离层210需要足以发挥功能的厚度。此外，为了使分离层210充分发挥功能，分离层210优选与负极活性物质层201(a)接触。

[0049] 另外，分离层210也可以采用叠层结构。例如，在制造20nm的分离层210时，也可以形成在10nm的钛上层叠10nm的氮化钛的分离层210。

[0050] 另外，虽然负极活性物质层201(a)与分离层210交替层叠，但是两者之间也可以具有其他层。例如也可以具有合金层，该合金层包括负极活性物质层201(a)所包含的元素及分离层210所包含的元素。

[0051] 另外，负极活性物质层201(a)及分离层210等层或膜等中的元素不一定均匀地分布在膜内。例如，一部分元素也可以具有浓度倾斜。例如，在具有上述合金层时，该合金层中的硅或钛也可以具有浓度倾斜。

[0052] 根据TEM(透射电子显微镜)图像、STEM(扫描透射电子显微镜)图像、FFT(快速傅里叶变换)分析、EDX(能量分散型X射线分析)、利用ToF-SIMS(飞行时间二次离子质谱分析法)的深度方向上的分析、XPS(X射线光电子能谱)、俄歇电子能谱、TDS(热脱附谱分析法)等，可以确认到负极活性物质层201(a)及分离层210等层或膜等与相邻的层或膜等具有不同的组成。可以从这些结果测量层或膜等的厚度。

[0053] 例如，在包含硅的负极活性物质层201与包含钛化合物的分离层210之间存在具有硅及钛的浓度倾斜的合金层时，通过负极截面的EDX分析、利用ToF-SIMS的从负极表面的深度方向上的分析等，可以确认其浓度倾斜。此时，在合金层中，也可以将钛浓度为分离层210的钛浓度的1/2以上的区域视为分离层210。同样地，在合金层中，也可以将钛浓度低于分离层210的钛浓度的1/2的区域视为负极活性物质层201。

[0054] 另外，本发明的一个方式的负极活性物质层201(a)及分离层210不一定为膜状或平板状。既可以在一部分具有曲面，也可以为粒子状。例如，也可以如图2D所示那样为在多个负极活性物质层201(a)之间包括分离层210的粒子。此时，负极活性物质层201(a)及分离层210的半径及厚度可以参照本说明书等中的各层的厚度。

[0055] <负极的结构例子2>

如图3A所示，本发明的一个方式的负极活性物质层201(A)的负极活性物质层201(a)的厚度也可以互不相同。如上所述，各负极活性物质层201(a)的厚度优选为20nm以上且低于100nm，更优选为40nm以上且80nm以下。另外，各负极活性物质层201(a)的材质也可以互不相同。例如，第k层负极活性物质层201(a)的主要成分也可以为Si，而第k+1层负极活性物质层201(a)的主要成分也可以为SiO。

[0056] <负极的结构例子3>

如图3B所示，本发明的一个方式的负极活性物质层201(A)的分离层210的厚度也可以互不相同。如上所述，各分离层210的厚度优选为5nm以上且40nm以下，更优选为5nm以上且20nm以下。另外，各分离层210的材质也可以互不相同。例如，第k层分离层也可以包含钛，而第k+1层分离层也可以包含氮化钛。

[0057] <负极的结构例子4>

如图3C所示，本发明的一个方式的负极活性物质层201(A)优选在最顶层的负极活性物质层201(a)上还层叠包含钛、氮化钛或氧氮化钛的层212。例如，在将硅用于最顶层的负极活性物质层201(a)时，最顶层的负极活性物质层201(a)与电解质层或电解液接触。电解质层或电解液有时包含氧或氟。此时，通过进行电池反应，最顶层的负极活性物质层201(a)中的硅与氧或氟起反应而导致容量下降。通过在最顶层的负极活性物质层201(a)上层叠包含钛、氮化钛或氧氮化钛的层212，可以抑制该反应，所以可以在维持导电性的同时抑制上述容量下降。

[0058] <负极的结构例子5>

另外，如图3D所示，本发明的一个方式的负极活性物质层201(A)也可以在最底层的负极活性物质层201(a)下还层叠包含钛、氮化钛或氧氮化钛的层212。通过在最底层的负极活性物质层201(a)与负极集流体层200之间设置层212，有时可以在维持导电性的同时进一步减少在负极活性物质层201(a)发生裂缝或崩塌的可能性。

[0059] 可以在上述结构的负极上设置固体电解质及正极来得到二次电池。图4A为二次电池的俯视图，图4B为沿着图4A中的A-A'的截面图的一个例子。注意，在图4B中，将负极活性物质层201(A)的第一层示为201(1)并将第二层示为201(2)。二次电池在衬底101上包括负极集流体层200、负极活性物质层201(A)、固态电解质层202、正极活性物质层203、正极集流体层205及保护层206。

[0060] 图4B示出二次电池如图2C所示那样在负极活性物质层201(1)与负极活性物质层201(2)之间包括一层分离层210的例子。

[0061] 另外，图4C示出二次电池如图3C所示那样还包括包含钛、氮化钛或氧氮化钛的层212的例子。既可以将包含钛、氮化钛或氧氮化钛的层212仅设置在与负极活性物质层201(A)重叠的区域中，也可以如图4C所示那样以覆盖负极活性物质层201(A)及负极集流体层200的方式进行设置。通过如图4C所示那样设置包含钛、氮化钛或氧氮化钛的层212，有时可以进一步减少在负极活性物质层201(a)发生裂缝或崩塌的可能性。

[0062] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0063] (实施方式2)

在本实施方式中，说明实施方式1中的固态二次电池的制造方法。另外，图5示出用来得到图4A及图4B所示的结构的制造流程的一个例子。

[0064] 首先衬底上形成负极集流体层200。作为沉积方法可以使用溅射法、蒸镀法等。另外，也可以将具有导电性的衬底用作集流体。作为负极集流体层可以使用上述材料。负极集流体层200的厚度优选为5μm以上且100μm以下，优选为5μm以上且30μm。

[0065] 然后沉积第一层负极活性物质层201(a)。注意，在附图中示为第一层负极活性物质层201(1)。负极活性物质层201(a)可以通过溅射法等形成。使用的材料可以参照上述实施方式中的记载。

[0066] 然后沉积第一层分离层210。作为分离层210的沉积方法可以使用溅射法、蒸镀法等。另外，在溅射法中，可以通过使用金属掩模选择性地进行沉积。另外，可以使用抗蚀剂掩模等并通过干蚀刻或湿蚀刻选择性地进行去除，由此对分离层210进行图案化。另外，作为分离层210优选包含钛(Ti)、氮化钛(TiN)或氧氮化钛(TiOxNy，0<x<2，0<y<1)。在将氮化钛用于分离层210的情况下，例如可以通过使用钛靶材及氮气体的反应性溅射法沉积氮化钛。在将氧氮化钛用于分离层210的情况下，例如可以通过使用氧化钛靶材及氮气体的反应性溅射法沉积氧氮化钛。

[0067] 然后沉积第二层负极活性物质层201(a)。注意，在附图中示为第一层负极活性物质层201(2)。可以使用与第一层负极活性物质层201(a)同样的材料及沉积方法，但是也可以使用不同的材料及沉积方法来形成第二层负极活性物质层。此外，第二层负极活性物质层201(a)和第一层负极活性物质层201(a)的厚度既可以相同也可以不同。

[0068] 第二层负极活性物质层201(a)之后根据所需的负极活性物质层的层数交替层叠分离层210和负极活性物质层201(a)即可。此时，对各负极活物层的厚度及材质没有特别的限制，各层的厚度及材质也可以不同，但是由于在以同样的材质及厚度进行沉积时可以简单地形成各层，所以是优选的。各分离层210也同样地对厚度及材质没有特别的限制，各层的厚度及材质也可以不同，但是由于在以同样的材质及厚度进行沉积时可以简单地形成各层，所以是优选的。在图4B中，负极活性物质层为负极活性物质层201(1)与负极活性物质层201(2)这两层，分离层210为一层。

[0069] 在形成第n层负极活性物质层201(n)后沉积固态电解质层202。作为固态电解质层的材料，可以举出$Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$、$La_{(2/3-x)}Li_{(3x)}TiO_3$、$Li_3PO_4$、$Li_xPO_{(4-y)}Ny$、$LiNb_{(1-x)}Ta_{(x)}WO_6$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_{(1+x)}Al_{(x)}Ti_{(2-x)}(PO_4)_3$、$Li_{(1+x)}Al_{(x)}Ge_{(2-x)}(PO_4)_3$、$LiNbO_2$等。作为沉积方法可以使用溅射法、蒸镀法等。另外，也可以将SiO_X(0<X≤2)用于固态电解质层202。

[0070] 接着，沉积正极活性物质层203。可以利用以锂钴氧化物(例如$LiCoO_2$、$LiCo_2O_4$等)为主要成分的溅射靶材、以锂锰氧化物(例如$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$等)为主要成分的溅射靶材、锂镍氧化物(例如$LiNiO_2$、$LiNi_2O_4$等)并通过溅射法沉积正极活性物质层203。另外，也可以使用锂锰钴氧化物(例如$LiMnCoO_4$、Li_2MnCoO_4等)、镍钴锰的三元系材料(例如$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$:NCM)、镍钴铝的三元系材料(例如$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$:NCA)等。另外，也可以通过真空蒸镀法沉积。

[0071] 另外，正极活性物质层203的沉积优选以高温(500℃以上)进行。或者，优选在沉积正极活性物质层203之后进行退火处理(500℃以上)。通过利用这种制造方法，可以制造结晶性更良好的正极活性物质层203。

[0072] 接着，形成正极集流体层205。作为正极集流体层205的材料可以使用上述材料。

[0073] 接着，形成保护层206。作为保护层206，优选使用氮化硅膜(也称为SiN膜)。可以利

用溅射法沉积氮化硅膜。

[0074] 注意，在通过溅射法沉积上述负极集流体层200或正极集流体层205时，优选通过溅射法形成正极活性物质层203和负极活性物质层201(a)中的至少一个。在溅射装置中，可以在同一腔室或利用多个腔室连续进行沉积，因此可以实现多腔式制造装置或串列式制造装置。溅射法是适合于利用腔室和溅射靶材的量产的制造方法。另外，在溅射法中，可以将薄膜形成得薄，沉积特性良好。

[0075] 在通过溅射法沉积负极集流体层200和负极活性物质层201(a)时，优选连续沉积两者。另外，在通过溅射法沉积正极集流体层205和正极活性物质层203时，优选连续沉积两者。通过连续沉积可以减少两者的界面的污染。另外，可以缩短生产时间。

[0076] 另外，本实施方式所说明的各层的沉积方法不特别限制于溅射法，可以采用气相法(真空蒸镀法、热喷涂法、脉冲激光沉积法(PLD法)、离子镀法、冷喷涂法、气浮沉积法)。气浮沉积(AD)法是不对衬底进行加热而进行沉积的方法。气浮是指分散在气体中的微粒。另外，也可以使用CVD法或ALD(Atomic Layer Deposition:原子层沉积)法。

[0077] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0078] (实施方式3)

在本实施方式中，对可用于包括本发明的一个方式的负极的二次电池的材料的例子进行说明。在本实施方式中，以正极、本发明的一个方式的负极及电解液被外包装体包围的二次电池为例进行说明。

[0079] [正极]

正极包括正极活性物质层及正极集流体层。

[0080] <正极活性物质层>

正极活性物质层作为正极活性物质可以包括正极活性物质膜或正极活性物质粒子。在包括正极活性物质膜的情况下，通过与本发明的一个方式的负极组合可以形成薄膜电池，所以是优选的。另一方面，通过包括正极活性物质粒子，可以以低成本制造大容量的正极，实现良好的生产率。另外，在包括正极活性物质粒子的情况下，有时在采用表层部与内部的组成不同的所谓的核壳型结构时循环特性提高，所以更为优选。

[0081] 此外，正极活性物质层也可以包含导电助剂及粘合剂。

[0082] 作为正极活性物质粒子的材料，例如有具有橄榄石型晶体结构、层状岩盐型晶体结构或尖晶石型晶体结构的复合氧化物等。例如，可以举出$LiFePO_4$、$LiFeO_2$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、V_2O_5、Cr_2O_5、MnO_2等化合物。

[0083] 特别是，$LiCoO_2$的容量大、与$LiNiO_2$相比在大气中稳定以及与$LiNiO_2$相比热稳定性高，所以是优选的。

[0084] 另外，优选对$LiMn_2O_4$等含有锰的具有尖晶石型结晶结构的含锂材料中混合镍酸锂($LiNiO_2$或$LiNi_{1-x}M_xO_2$($0<x<1$)(M＝Co、Al等))。通过采用该结构可以提高二次电池的特性。

[0085] 另外，作为正极活性物质，可以使用能够以组成式$Li_aMn_bM_cO_d$表示的锂锰复合氧化物。在此，元素M优选使用从锂、锰之外的金属元素选择的金属元素或硅、磷，更优选使用镍。另外，在对锂锰复合氧化物的膜整体进行测量时，优选放电时满足$0<a/(b+c)<2$、$c>0$且$0.26\leq(b+c)/d<0.5$。锂锰复合氧化物的粒子膜整体的金属、硅、磷等的组成例如可以利用ICP-MS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry:感应耦合等离子体质谱)测量。另

外，锂锰复合氧化物的膜整体的氧的组成，例如可以利用EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:能量分散型X射线分析)进行测定。另外，还可以与ICP-MS分析一起利用融合气体分析(fusion gas analysis)、XAFS(X-ray Absorption Fine Structure:X射线吸收微细结构)分析的价数评价来算出。注意，锂锰复合氧化物是指至少包含锂和锰的氧化物，还可以包含选自铬、钴、铝、镍、铁、镁、钼、锌、铟、镓、铜、钛、铌、硅和磷等中的至少一种元素。

[0086] 作为导电助剂，可以使用碳材料、金属材料或导电性陶瓷材料等。此外，作为导电助剂，也可以使用纤维状的材料。在活性物质层总量中导电助剂的含量优选为1wt％以上且10wt％以下，更优选为1wt％以上且5wt％以下。

[0087] 通过利用导电助剂，可以在正极活性物质中形成导电网络。通过利用导电助剂，可以维持正极活性物质彼此之间的导电路径。通过对活性物质层添加导电助剂，可以实现具有高电导性的活性物质层。

[0088] 作为导电助剂，例如可以使用天然石墨、中间相碳微球等人造石墨、碳纤维等。作为碳纤维，例如可以使用中间相沥青类碳纤维、各向同性沥青类碳纤维等碳纤维。作为碳纤维，可以使用碳纳米纤维或碳纳米管等。例如，可以通过气相生长法等制造碳纳米管。作为导电助剂，例如可以使用碳黑(乙炔黑(AB)等)、石墨(黑铅)粒子、石墨烯或富勒烯等碳材料。此外，例如可以使用铜、镍、铝、银、金等的金属粉末或金属纤维、导电性陶瓷材料等。此外，也可以组合使用这些材料。

[0089] 另外，作为导电助剂也可以使用石墨烯化合物。

[0090] 石墨烯化合物有时具有高导电性这样的优良的电特性以及高柔软性和高机械强度这样的优良的物理特性。另外，石墨烯化合物具有片状形状。石墨烯化合物有时具有弯曲面，可以实现接触电阻低的面接触。石墨烯化合物有时即使薄也具有非常高的导电性，因此可以在活性物质层中以少量高效率地形成导电路径。因此，通过将石墨烯化合物用作导电助剂，可以增大活性物质和导电助剂之间的接触面积，所以是优选的。

[0091] 作为粘合剂优选例如使用丁苯橡胶(SBR:styrene-butadiene rubber)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶(styrene-isoprene-styrene rubber)、丙烯腈-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶(butadiene rubber)、乙烯-丙烯-二烯共聚物(ethylene-propylene-diene copolymer)等橡胶材料。作为粘合剂也可以使用氟橡胶。

[0092] 此外，作为粘合剂例如优选使用水溶性高分子。作为水溶性高分子，例如可以使用多糖类等。作为多糖类，可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉等。更优选并用这些水溶性高分子和上述橡胶材料。

[0093] 或者，作为粘合剂优选使用聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA、聚丙烯酸钠、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚环氧丙烷、聚酰亚胺、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、三元乙丙聚合物、聚醋酸乙烯酯、硝酸纤维素等材料。

[0094] 作为粘合剂，也可以组合使用上述材料中的多种。

[0095] 例如，也可以组合粘度调节功能特别高的材料与其它材料而使用。例如，虽然橡胶材料等具有高粘结力、高弹性，但是在混合在溶剂中的情况下有时难以进行粘度调节。在这

样的情况下，例如，优选与粘度调节功能特别高的材料混合。作为粘度调节功能特别高的材料，例如可以使用水溶性高分子。此外，作为粘度调节功能特别良好的水溶性高分子，可以使用上述多糖类，例如可以使用羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素及二乙酰纤维素、再生纤维素等纤维素衍生物、淀粉。

[0096] 注意，羧甲基纤维素等纤维素衍生物例如通过转换成羧甲基纤维素的钠盐、铵盐等盐，溶解度得到提高，而容易发挥作为粘度调节剂的效果。由于溶解度增高，而在形成电极的浆料时，可以提高活性物质与其他构成要素的分散性。在本说明书中，用作电极的粘合剂的纤维素及纤维素衍生物包含它们的盐。

[0097] 通过将水溶性高分子溶解于水使其粘度稳定，可以使活性物质、作为粘合剂组合的其他材料，例如丁苯橡胶等稳定地分散在水溶液中。因为水溶性高分子具有官能团所以被期待容易稳定地附着于活性物质表面。羧甲基纤维素等纤维素衍生物大多例如具有羟基、羧基等官能团。因为具有官能团，所以高分子被期待互相作用而广泛地覆盖活性物质表面。

[0098] 当覆盖或接触活性物质表面的粘合剂形成膜时，还期待被用作钝态膜而发挥抑制电解液的分解的效果。在此，钝态膜是不具有电子传导性或导电性极低的膜，例如在钝态膜形成在活性物质表面时抑制在电池反应电位下电解液分解。更优选的是，钝态膜在抑制导电性的同时能够传输锂离子。

[0099] [电解液]

电解液包含溶剂及电解质。作为电解液的溶剂，优选使用非质子有机溶剂，例如可以使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、γ-丁内酯、γ-戊内酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、乙二醇二甲醚(DME)、二甲亚砜、二乙醚、甲基二甘醇二甲醚(methyl diglyme)、乙腈、苯腈、四氢呋喃、环丁砜、磺内酯等中的一种，或者可以以任意组合及比率使用上述中的两种以上。

[0100] 另外，通过作为电解液的溶剂使用一种或多种具有阻燃性及难挥发性的离子液体(室温熔融盐)，即使因蓄电装置的内部短路、过充电等而使内部温度上升也可以防止蓄电装置的破裂或起火等。离子液体由阳离子和阴离子构成，包含有机阳离子和阴离子。作为用于电解液的有机阳离子，可以举出季铵阳离子、叔锍阳离子及季鏻阳离子等脂肪族鎓阳离子或咪唑鎓阳离子及吡啶鎓阳离子等芳香族阳离子。此外，作为用于电解液的阴离子可以举出1价酰胺类阴离子、1价甲基化物类阴离子、氟磺酸阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸阴离子、全氟烷基硼酸阴离子、六氟磷酸阴离子或全氟烷基磷酸阴离子等。

[0101] 另外，作为溶解于上述溶剂中的电解质，例如可以使用$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiAlCl_4$、LiSCN、LiBr、LiI、Li_2SO_4、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等锂盐中的一种，或者可以以任意组合及比率使用上述中的两种以上。

[0102] 作为用于蓄电装置的电解液，优选使用粒状的尘埃或电解液的构成元素以外的元素(以下，简称为“杂质”)的含量少的高纯度化的电解液。具体而言，杂质在电解液的重量中所占的比率为1％以下，优选为0.1％以下，更优选为0.01％以下。

[0103] 此外，也可以对电解液添加碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯(PS)、叔丁基苯(TBB)、碳酸氟乙烯酯(FEC)、双乙二酸硼酸锂(LiBOB)或丁二腈、己二腈等二腈化合物等添加剂。将添加剂的浓度可以设定为例如在溶剂整体中占有0.1wt％以上且5wt％以下。

[0104] 另外，也可以使用使聚合物以电解液溶胀了的聚合物凝胶电解质。

[0105] 当使用聚合物凝胶电解质时，针对漏液性等的安全性得到提高。此外，可以实现二次电池的薄型化及轻量化。

[0106] 作为被凝胶化的聚合物，可以使用硅酮凝胶、丙烯酸胶、丙烯腈胶、聚氧化乙烯类胶、聚氧化丙烯类胶、氟类聚合物胶等。例如，可以使用聚氧化乙烯(PEO)等具有聚氧化烷烯结构的聚合物、PVDF及聚丙烯腈等、以及包含这些的共聚物等。例如，可以使用作为PVDF及六氟丙烯(HFP)的共聚物的PVDF-HFP。此外，所形成的聚合物也可以具有多孔形状。

[0107] 注意，作为实施方式1中所示的本发明的一个方式的负极也可以在负极集流体层200上利用涂敷法交替沉积极活性物质层201(a)和分离层210。例如，通过交替涂敷包含Si的电极浆料和包含Ti的浆料，可以制造本发明的一个方式的负极。涂敷法在大面积化或低成本化方面优异。

[0108] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0109] (实施方式4)

为了增加固态二次电池的输出电压可以串联连接固态二次电池。本实施方式示出串联连接的固态二次电池的例子。

[0110] 图6A示出串联连接第一二次电池220(1)与第二二次电池220(2)的二次电池的俯视图。图6B示出沿着图6A中的B-B'的截面图。注意，在图6A及图6B中，对与实施方式2所示的图4A及图4B相同的部分使用相同的符号。

[0111] 图6A所示的第一二次电池220(1)在衬底101上包括负极集流体层200、第一负极、第一固态电解质层202、第一正极及集流体层215。第二二次电池220(2)在衬底101上包括集流体层215、第二负极、第二固态电解质层211、第二正极及集流体层213。

[0112] 集流体层215兼具第一二次电池220(1)的正极集流体层及第二二次电池220(2)的负极集流体层的功能。通过集流体层215第一二次电池220(1)与第二二次电池220(2)电连接。第一负极及第二负极为在上述实施方式中说明的负极。

[0113] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0114] (实施方式5)

在本实施方式中示出多层单元的例子。图7是示出薄膜型固态二次电池为多层单元的情况的实施方式之一。

[0115] 图7示出三层单元的截面的一个例子。

[0116] 在衬底101上形成负极集流体层200，在负极集流体层200上依次形成负极活性物质层201(A)、固态电解质层202、正极活性物质层203和正极集流体层205，由此构成第一个单元。

[0117] 并且，在正极集流体层205上依次形成第二层正极活性物质层、第二层固态电解质层、第二层负极活性物质层以及第二层负极集流体层，由此构成第二个单元。

[0118] 并且，在第二层负极集流体上形成第三层负极活性物质层、第三层固态电解质层、第三层正极活性物质层以及第三层正极集流体层，由此构成第三个单元。

[0119] 在图7中，最后形成保护层206。在图7所示的三层叠层中采用串联连接以便增加容量，但是也可以采用利用外部接线的并联连接。另外，在利用外部接线时可以选择串联、并联或者串并联。

[0120] 此外，在第一层固态电解质层202、第二层固态电解质层和第三层固态电解质层使用相同材料时可以降低制造成本，所以是优选的。

[0121] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0122] (实施方式6)

图8A是包括本发明的一个方式的负极的薄膜型固态二次电池的外观图。二次电池913包括端子951及端子952。端子951电连接到正极，端子952电连接到负极。

[0123] 图8B是电池控制电路的外观图。图8B所示的电池控制电路包括衬底900及层916。衬底900上设置有电路912及天线914。天线914与电路912电连接。端子971及端子972电连接到电路912。电路912与端子911电连接。

[0124] 端子911例如与被供应薄膜型固态二次电池的电力的设备连接。例如，端子911连接到显示装置、传感器等。

[0125] 层916例如具有可遮蔽来自二次电池913的电磁场的功能。作为层916例如可以使用磁性体。

[0126] 图8C示出将图8B所示的电池控制电路配置在二次电池913上的例子。端子971与端子951电连接，端子972与端子952电连接。层916配置在衬底900和二次电池913之间。

[0127] 作为衬底900优选使用具有柔性的衬底。

[0128] 当作为衬底900使用具有柔性的衬底时，可以实现薄型电池控制电路。此外，如下述图9D所示，也可以将电池控制电路绕到二次电池上。

[0129] 图9A是薄膜型固态二次电池的外观图。图9B所示的电池控制电路包括衬底900及层916。

[0130] 如图9C所示，沿着二次电池913的形状使衬底900弯曲，将电池控制电路配置在二次电池的周围，由此，如图9D所示，可以将电池控制电路绕到二次电池上。

[0131] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0132] (实施方式7)

在本实施方式中，使用图10A、图10B及图11说明使用薄膜型二次电池的电子设备的例子。包括本发明的一个方式的负极的二次电池中的裂缝或崩塌等可以被抑制，因此可以提高二次电池的循环特性、可靠性或安全性。因此，可以适当地用于下面示出的电子设备。尤其可以适当地用于需要具有耐久性的电子设备。

[0133] 图10A是薄膜型二次电池3001的外观立体图。以与固态二次电池的正极电连接的正极引线电极513、与负极电连接负极引线电极511突出的方式用层压薄膜或绝缘薄膜等外包装体进行密封。

[0134] 图10B是使用根据本发明的薄膜型二次电池的应用设备的一个例子的IC卡。可以将通过由电波3005的供电得到的电力储存在薄膜型二次电池3001中。IC卡3000内部配置有天线、IC3004及薄膜型二次电池3001。在IC卡3000上贴上佩戴管理徽章的工作人员的ID3002及照片3003。可以使用储存在薄膜型二次电池3001中的电力从天线发送识别信号等信号。

[0135] 另外，也可以设置有源矩阵显示装置代替照片3003。作为有源矩阵显示装置有反射型液晶显示装置、有机EL显示装置或电子纸等。也可以在有源矩阵显示装置上显示映像(动态图像或静态图像)或时间。可以从薄膜型二次电池3001供给有源矩阵显示装置的电力。

[0136] 因为将塑料衬底用于IC卡，所以使用柔性衬底的有机EL显示装置是优选的。

[0137] 另外，也可以设置太阳能电池代替照片3003。可以通过户外光的照射吸收光，产生电力，将该电力储存在薄膜型二次电池3001中。

[0138] 另外，薄膜型二次电池不局限于用于IC卡，也可以用于车载无线传感器的电源、MEMS器件用二次电池等。

[0139] 图11示出可穿戴设备的例子。可穿戴设备作为电源使用二次电池的情况较多。另外，为了提高使用者在生活中或户外使用时的防水性能，使用者不仅希望可穿戴设备能够进行用于连接的连接器部分露出的有线充电，还希望能够进行无线充电。

[0140] 例如，可以将本发明的一个方式的二次电池安装于图11所示的眼镜型设备400上。眼镜型设备400包括镜框400a和显示部400b。通过在具有弯曲的镜框400a的镜腿部安装二次电池，可以实现轻量且重量平衡性好的连续使用时间长的眼镜型设备400。在包括上述实施方式所示的二次电池时，可以实现能够应对框体的小型化所引起的空间节省化的结构。

[0141] 另外，可以将本发明的一个方式的二次电池安装在耳麦型设备401上。耳麦型设备401至少包括麦克风部401a、柔性管401b和耳机部401c。另外，可以在柔性管401b内、耳机部401c内设置二次电池。在包括上述实施方式所示的二次电池时，可以实现能够应对框体的小型化所引起的空间节省化的结构。

[0142] 另外，可以将本发明的一个方式的二次电池安装在能直接安在身上的设备402上。另外，可以将二次电池402b设置在设备402的薄型框体402a中。在包括上述实施方式所示的二次电池时，可以实现能够应对框体的小型化所引起的空间节省化的结构。

[0143] 另外，可以将本发明的一个方式的二次电池安装在能够安到衣服上的设备403上。可以将二次电池403b设置在设备403的薄型框体403a中。在包括上述实施方式所示的二次电池时，可以实现能够应对框体的小型化所引起的空间节省化的结构。

[0144] 另外，可以将本发明的一个方式的二次电池安装在腰带型设备406上。腰带型设备406包括腰带部406a及无线供电受电部406b，可以将二次电池安装在腰带部406a的内部。在包括上述实施方式所示的二次电池时，可以实现能够应对框体的小型化所引起的空间节省化的结构。

[0145] 另外，可以将本发明的一个方式的二次电池安装在手表型设备405上。手表型设备405包括显示部405a及表带部405b，可以将二次电池设置在显示部405a或表带部405b上。在包括上述实施方式所示的二次电池时，可以实现能够应对框体的小型化所引起的空间节省化的结构。

[0146] 显示部405a除了能够显示时间之外还可以显示电子邮件或电话来电等各种信息。

[0147] 另外，由于手表型设备405为直接缠在手腕上可穿戴设备，所以也可以安装有测量使用者的脉搏、血压等的传感器。可以储存与使用者的运动量及健康有关的数据，该数据可以有助于维护健康。

[0148] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0149] (实施方式8)

在本实施方式中,参照图12A至图12C及图13A至图13D对使用包括本发明的一个方式的负极的二次电池的电子设备进行说明。包括本发明的一个方式的负极的二次电池可以抑制裂缝或崩塌等,因此可以提高二次电池的循环特性、可靠性或安全性。因此,可以适当地用于下面示出的电子设备。尤其可以适当地用于需要具有耐久性的电子设备。

[0150] 图12A示出手表型便携式信息终端(也称为智能手表)700的立体图。便携式信息终端700包括框体701、显示面板702、表带扣703、表带705A、705B、操作按钮711、712。

[0151] 安装在兼作框架(bezel)部分的框体701中的显示面板702具有矩形的显示区域。此外,该显示区域具有曲面。显示面板702优选具有柔性。此外,显示区域也可以是非矩形。

[0152] 表带705A及表带705B与框体701连接。表带扣703与表带705A连接。表带705A与框体701例如以其连接部能够通过针转动的方式连接。表带705B与框体701、以及表带705A与表带扣703的连接也是同样的。

[0153] 图12B、图12C分别示出表带705A及二次电池750的立体图。表带705A包括二次电池750。作为二次电池750,可以使用在上述实施方式中说明的二次电池。二次电池750埋入在表带705A的内部,正极引线751的一部分及负极引线752的一部分从表带705A突出(参照图12B)。正极引线751及负极引线752与显示面板702电连接。此外,二次电池750的表面由外包装体753覆盖(参照图12C)。此外,上述针也可以具有电极的功能。具体而言,正极引线751与显示面板702、以及负极引线752与显示面板702分别通过连接表带705A与框体701的针而电连接。通过采用上述结构,可以使表带705A及框体701的连接部的结构简化。

[0154] 二次电池750具有柔性。因此,表带705A可以与二次电池750一体形成。例如,在与表带705A的外形对应的模具中安装二次电池750,将表带705A的材料浇注到该模具,使该材料固化来形成图12B所示的表带705A。

[0155] 当作为表带705A的材料是使用橡胶材料时,通过加热处理使橡胶固化。例如当使用氟橡胶作为橡胶材料时,通过在170℃下进行10分钟的加热处理进行固化。此外,当使用硅酮橡胶作为橡胶材料时,通过在150℃下进行10分钟的加热处理进行固化。

[0156] 作为用于表带705A的材料,可以举出氟橡胶、硅酮橡胶、氟硅酮橡胶、聚氨酯橡胶。

[0157] 图12A所示的便携式信息终端700可以具有各种功能。例如,可以具有如下功能:在显示区域上显示多种信息(静态图像、运动图像、文字图像等)的功能;触摸面板功能:显示日历、日期或时间等的功能:以多种软件(程序)控制处理的功能:无线通信功能:使用无线通信功能与多种计算机网络连接的功能:使用无线通信功能发送并接收多种数据的功能:以及读取在存储介质内储存的程序或数据并且将该程序或数据显示于显示区域上的功能等。

[0158] 框体701的内部可具有扬声器、传感器(包括测量如下因素的功能:力量、位移、位置、速度、加速度、角速度、转速、距离、光、液、磁、温度、化学物质、声音、时间、硬度、电场、电流、电压、电力、辐射线、流量、湿度、斜率、振动、气味或红外线)、麦克风等。此外,便携式信息终端700可以通过将发光元件用于显示面板702来制造。

[0159] 在图12A中示出二次电池750内置在表带705A中的例子,二次电池750也可以内置在表带705B中。作为表带705B,可以使用与表带705A相同的材料。

[0160] 图13A示出扫地机器人的一个例子。扫地机器人6300包括配置在框体6301表面的

显示部6302、配置在侧面的多个照相机6303、刷子6304、操作按钮6305及各种传感器6306等。虽然没有图示，扫地机器人6300还有轮子、吸口等。扫地机器人6300可以自动行走，检测垃圾6310，可以从设置在下面的吸口吸入垃圾。

[0161] 例如，扫地机器人6300可以通过分析照相机6303拍摄的图像来判断是否有墙壁、家具或台阶等障碍物。另外，当通过图像分析发现电线等可能会与刷子6304缠在一起的物体时，可以停止刷子6304的转动。扫地机器人6300的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池及半导体装置或电子构件。通过将根据本发明的一个方式的二次电池用于扫地机器人6300，可以使扫地机器人6300成为驱动时间长且可靠性高的电子设备。

[0162] 图13B示出机器人的一个例子。图13B所示的机器人6400包括二次电池6409、照度传感器6401、麦克风6402、上部照相机6403、扬声器6404、显示部6405、下部照相机6406、障碍物传感器6407、移动机构6408、运算装置等。

[0163] 麦克风6402具有感测使用者的声音及周围的声音等的功能。另外，扬声器6404具有发出声音的功能。机器人6400可以通过麦克风6402及扬声器6404与使用者交流。

[0164] 显示部6405具有显示各种信息的功能。机器人6400可以将使用者所需的信息显示在显示部6405上。显示部6405也可以安装有触摸面板。另外，显示部6405可以是可拆卸的信息终端，通过将其设置在机器人6400的固定位置上，可以进行充电及数据的收发。

[0165] 上部照相机6403及下部照相机6406具有对机器人6400的周围环境进行拍摄的功能。另外，障碍物传感器6407可以利用移动机构6408检测机器人6400前进时的前进方向是否存在障碍物。机器人6400可以利用上部照相机6403、下部照相机6406及障碍物传感器6407确认周围环境而安全地移动。

[0166] 机器人6400的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池及半导体装置或电子构件。通过将根据本发明的一个方式的二次电池用于机器人6400，可以使机器人6400成为驱动时间长且可靠性高的电子设备。

[0167] 图13C示出飞行体的一个例子。图13C所示的飞行体6500包括螺旋桨6501、照相机6502及二次电池6503等，并具有自主飞行功能。

[0168] 例如，照相机6502拍摄的图像数据被储存至电子构件6504。电子构件6504能够通过分析图像数据来判断移动时是否有障碍物等。另外，可以利用电子构件6504从二次电池6503的蓄电容量的变化推测电池的剩余电量。飞行体6500的内部备有根据本发明的一个方式的二次电池6503。通过将根据本发明的一个方式的二次电池用于飞行体6500，可以使飞行体6500成为驱动时间长且可靠性高的电子设备。

[0169] 图13D示出汽车的一个例子。汽车7160包括二次电池7161、引擎、轮胎、制动器、转向装置、照相机等。汽车7160在其内部包括本发明的一个方式的二次电池7161。通过将本发明的一个方式的二次电池用于汽车7160，可以使汽车7160成为行驶距离长、寿命长、安全性高且可靠性高的汽车。

[0170] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0171] (实施方式9)

本实施方式所说明的设备至少包括生物传感器及向生物传感器供电的在上述实施方式中说明的二次电池，可以利用红外光和可见光获取各种生物信息并将其储存在存储器中。这些生物信息既可以用于使用者的个人识别，也可以用于医疗健康。本发明的一个方

式的二次电池的放电容量及循环特性都高，并且安全性很高。因此，可以长时间使用该设备。

[0172] 生物传感器是获取生物信息的传感器，获取可用于医疗健康的生物信息。作为生物信息，有脉搏波、血糖值、氧饱和度、中性脂肪浓度等。将数据储存在存储器中。

[0173] 更优选的是，在本实施方式所说明的设备中设置用来获取其他生物信息的单元。例如，除了心电图、血压、体温等体内的生物信息以外，还有表情、面色、瞳孔等外在的生物信息等。此外，步数、运动强度、移动的高低差、饮食(摄取热量或营养素等)的信息对医疗健康也是重要的信息。通过使用多个生物信息等可以综合进行身体管理，除了日常的健康管理，还有助于早期发现伤病。

[0174] 例如，可以从心电图以及脉搏波中的两个搏动时序的偏差(脉搏波传播时间的时长)算出血压。当血压高时脉搏波传播时间变短，与此相反，当血压低时脉搏波传播时间变长。此外，也可以从根据心电图及脉搏波算出的心率与血压的关系推测使用者的身体状态。例如，当心率和血压都高时，可以推测出使用者处于紧张状态或兴奋状态，与此相反，当心率和血压都低时，可以推测出使用者处于放松状态。此外，当持续血压低且心率高的状态时，有心脏疾患等的可能性。

[0175] 由于使用者可以随时确认由电子设备测量的生物信息或基于该信息所推测的自己的身体状况等，所以其健康意识得到提高。其结果是，可以让使用者重新审视日常习惯，诸如避免暴饮暴食、注意进行适量的运动或进行身体管理等。再者，根据需要也有可能成为在医疗机构接受诊察的契机。

[0176] 各数据也可以在多个生物传感器间共享。图14A示出将生物传感器80a植入使用者的身体内的例子和将生物传感器80b戴在手腕上的例子。例如，图14A示出包括生物传感器80a的设备和包括生物传感器80b的设备，该生物传感器80a能够计量心电图，该生物传感器80b能够进行以光学式监视使用者的手臂的脉搏的心率计量等。注意，图14A所示的手表、腕带型的穿戴式设备的用途不局限于心率计量，可以使用各种生物传感器。

[0177] 图14A所示的植入型设备的前提是小型、几乎没有发热、接触皮肤也不发生变态反应等。用于本发明的一个方式的设备的二次电池是小型、几乎没有发热、接触皮肤也不发生变态反应等的二次电池，所以是优选的。另外，为了进行无线充电，优选在植入型设备内设置天线。

[0178] 图14A所示的植入生物内的设备不但可以使用能够计量心电图的生物传感器，而且可以使用能够获取其他生物数据的生物传感器。

[0179] 在设备内设置的生物传感器80b也可以将数据暂时储存于在该设备内设置的存储器中。或者，也可以以无线方式或有线方式向图14B的便携式数据终端85发送生物传感器所取得的数据而在便携式数据终端85中检测波形。便携式数据终端85为智能手机等，可以根据从各生物传感器取得的数据检测出是否发生心率失常等问题。当将多个生物传感器所取得的数据以有线方式发送到便携式数据终端85时，优选同时转送以有线方式连接之前取得的数据。此外，也可以对所检测出的各数据自动附加日期来将其储存在便携式数据终端85的存储器中，以由个人管理。或者，如图14B所示，也可以将其通过网络(包括因特网)发送到医院等医疗机构87。该数据可以由医院的数据服务器管理，以用作治疗时的检查数据。医疗数据有时庞大，从生物传感器80b到便携式数据终端85也可以使用包含Bluetooth(注册商

标)及从2.4GHz到2.4835GHz的频带的网络,从便携式数据终端85到便携式数据终端85也可以以第五代(5G)无线方式进行高速通信。第五代(5G)无线方式使用3.7GHz频带、4.5GHz频带、28GHz频带。通过使用第五代(5G)无线方式,不仅在家里还可以在外出时取得数据并向医疗机构87发送数据,可以准确地取得使用者的健康状态发生异常时的数据而将该数据用于之后的处理或治疗。此外,便携式数据终端85可以使用图14C所示的结构。

[0180] 图14C示出便携式数据终端的另一个例子。便携式数据终端89除了二次电池之外还包括扬声器、一对电极83、摄像头84及麦克风86。

[0181] 一对电极83以夹持显示部81a的方式设置在框体82的一部分。显示部81b是具有曲面的区域。电极83被用作获取生物信息的电极。

[0182] 如图14C所示,通过朝着框体82的长边方向配置一对电极83,使用者可以在以横向屏幕使用便携式数据终端89时在无意间获取生物信息。

[0183] 在此示出便携式数据终端89的使用状态的例子。显示部81a能够显示用一对电极83获取的心电图信息88a以及心率信息88b等。

[0184] 在如图14A所示那样将生物传感器80a植入使用者的身体内的情况下,可以说不需要该功能,但是在没有将生物传感器80a植入使用者的身体内的情况下,使用者用两只手握住一对电极83,由此可以取得心电图。即便在将生物传感器80a植入使用者的身体内的情况下,在为了确认生物传感器80a是否准确地进行工作而比较其他使用者的心电图的数据时也可以使用图14C所示的便携式数据终端89。

[0185] 摄像头84可以拍摄使用者的脸等。可以从使用者的脸的图像中获取表情、瞳孔、脸色等的生物信息。

[0186] 麦克风86可以获取使用者的声音。可以从所获取的声音信息中获取用来进行声纹识别的声纹信息。此外,通过定期获取声音信息并监测声音质量的变化,可以应用于健康管理。当然,可以使用麦克风86、摄像头84、扬声器与医疗机构87内的医生进行视频通话。

[0187] 通过使用图14A所示的设备及图14C所示的便携式数据终端89,也可以实现一种远程医疗支持系统,其中从远方向医院内的医生发送信息,接受医生的诊疗。

[0188] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[实施例1]

[0189] 在本实施例中,对包括本发明的一个方式的负极以及包括作为比较例子的负极的二次电池的制造例子及其特性进行说明。图15A至图15C及表1示出在本实施例中制造的负极的结构。作为本发明的比较例子的对比样品1由一层负极活性物质层构成。本发明的一个方式的样品2包括两层负极活性物质层及一层分离层。本发明的一个方式的样品3包括五层负极活性物质层及四层分离层。注意,以作为负极活性物质的非晶硅(a-Si)层的总厚度为100nm的方式制造各样品。

[0190] [表1]

	对比样品1	样品2	样品3
负极活性物质层201(5)	-	-	a-Si(20nm)
分离层210(4)	-	-	Ti(10nm)
负极活性物质层201(4)	-	-	a-Si(20nm)
分离层210(3)	-	-	Ti(10nm)

负极活性物质层201(3)	-	-	a-Si(20nm)
分离层210(2)	-	-	Ti(10nm)
负极活性物质层201(2)	-	a-Si(50nm)	a-Si(20nm)
分离层210(1)	-	Ti(20nm)	Ti(10nm)
负极活性物质层201(1)	a-Si(100nm)	a-Si(50nm)	a-Si(20nm)
衬底/负极集流体层200	Ti片	Ti片	Ti片

[0191] 〈对比样品1的制造〉

在厚度为100μm的钛(Ti)片上,通过溅射法以具有图15A所示的结构及表1所示的厚度的方式沉积非晶硅。

[0192] 〈样品2及样品3的制造〉

在厚度为100μm的钛(Ti)片上,通过溅射法以具有图15B或图15C所示的结构及表1所示的厚度及结构的方式交替沉积非晶硅及钛。

[0193] 〈二次电池的制造〉

接着,为了调查上面得到的各样品的充放电特性,制造CR2032型(直径为20mm,高度为3.2mm)的硬币型二次电池。该二次电池包括正极、负极、隔离体、电解液、与正极电连接的正极罐及与负极电连接的负极罐。

[0194] 作为对电极使用锂金属。锂与负极活性物质层之间夹有隔离体。

[0195] 作为电解液中的电解质使用1mol/L的六氟磷酸锂($LiPF_6$)。作为电解液,使用将碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以EC:DEC=3:7(体积比)混合而成的电解液。注意,在被进行充放电特性评价的二次电池中,对电解液添加了10wt%的FEC(碳酸氟乙烯酯)。

[0196] 作为隔离体使用厚度为25μm的聚丙烯。

[0197] 正极罐及负极罐由不锈钢(SUS)形成。

[0198] 〈循环特性的测量〉

接着,对所制造的二次电池进行循环特性的评价。首先,在25℃的环境下进行两次CCCV放电(0.05C,4.6V,终止电流0.005C)和CC充电(0.05C,2.5V)的循环测量。这两次充放电循环不包含在循环特性的次数中。然后,在25℃的环境下反复进行CCCV放电(0.2C,4.6V,终止电流0.02C)和CC充电(0.2C,2.5V)的充放电,对循环特性进行评价。图16示出第二次循环之后的测量结果。注意,由于在本实施例中进行负极单极性评价,因此放电是指将锂离子插入到负极活性物质层中,而充电是指使锂离子从负极活性物质层中脱离。

[0199] 通过图16可知本发明的一个方式的样品2及样品3的容量比对比样品1大,循环特性也更良好。另外,对比样品1的第39次的充放电效率为86.7%,另一方面样品2及样品3的第39次的充放电效率都为89.0%。因此,可知通过交替层叠负极活性物质层与分离层,可以制造容量大、循环特性良好且充放电效率高的二次电池。

[0200] 〈截面STEM(扫描透射电子显微镜)图像〉

接下来,图17A示出样品2的充放电前的截面STEM图像,图17B示出充放电后的截面STEM图像。图18A示出样品3的充放电前的截面STEM图像,图18B示出充放电后的截面STEM图像。通过图17A至图18B可知各样品的膜质在充放电前后没有较大的变化。由此,通过本发明的一个方式可以制造循环特性良好、可靠性高或安全性高的二次电池。

[实施例2]

[0201] 在本实施例中，对本发明的一个方式进行说明，其结构与实施例1中所记载的样品不同。图19及表2示出在本实施例中制造的负极(样品4)的结构。样品4在样品2的负极活性物质层201(2)上还包括Ti膜。

[0202] [表2]

样品4
Ti膜212Ti(20nm)
负极活性物质层201(2)a-Si(50nm)
分离层210(1)Ti(20nm)
负极活性物质层201(1)a-Si(50nm)
衬底/负极集流体层200Ti片

[0203] <样品4的制造>

在厚度为100μm的钛(Ti)片上，通过溅射法以具有图19所示的结构及表2所示的厚度及结构的方式交替沉积非晶硅及钛。

[0204] <电池单元的制造>

接着，为了调查上面得到的样品4的充放电特性，与实施例1同样地制造CR2032型(直径为20mm，高度为3.2mm)的硬币型二次电池。

[0205] <充放电前后的负极>

图20A至图20C示出进行40次充放电循环后的对比样品1、样品2及样品4的状态。图20A、图20B及图20C分别示出对比样品1、样品2及样品4的状态。充放电条件与实施例1中所记载的条件相同。在照片中负极活性物质层为黑色。灰色区域是负极活性物质层被剥离而露出钛片的区域。

[0206] 与图20A相比，可知图20B及图20C中的负极活性物质层的剥离得到了抑制。也就是说，通过本发明的一个方式，可以提高二次电池的循环特性、可靠性或安全性。另外，通过比较图20B和图20C，可知图20C中的负极活性物质层的剥离进一步得到了抑制。由此，可知通过在负极活性物质层与电解质层或电解液之间引入包含Ti的膜，可以提高二次电池的循环特性、可靠性或安全性。

[符号说明]

[0207] 80a:生物传感器、80b:生物传感器、81a:显示部、81b:显示部、82:框体、83:电极、84:照相机、85:便携式数据终端、86:麦克风、87:医疗机构、88a:信息、88b:信息、89:便携式数据终端、101:衬底、150:二次电池、152:二次电池、200:负极集流体层、201:负极活性物质层、202:固态电解质层、203:正极活性物质层、205:正极集流体层、206:保护层、210:分离层、211:固态电解质层、212:层、213:集流体层、215:集流体层、220(1):二次电池、220(2):二次电池、400:眼镜型设备、400a:框架、400b:显示部、401:耳麦型设备、401a:麦克风部、401b:柔性管、401c:耳机部、402:设备、402a:框体、402b:二次电池、403:设备、403a:框体、403b:二次电池、405:手表型设备、405a:显示部、405b:表带部、406:腰带型设备、406a:腰带部、406b:无线供电受电部、511:负极引线电极、513:正极引线电极、700:便携式信息终端、701:框体、702:显示面板、703:表带扣、705A:表带、705B:表带、711:操作按钮、712:操作按钮、750:二次电池、751:正极引线、752:负极引线、753:外包装体、900:衬底、911:端子、912:电路、913:二次电池、914:天线、916:层、951:端子、952:端子、971:端子、972:端子、3000:IC

卡、3001：薄膜型二次电池、3002：ID、3003：照片、3004：IC、3005：电波、6300：扫地机器人、6301：框体、6302：显示部、6303：照相机、6304：刷子、6305：操作按钮、6310：垃圾、6400：机器人、6401：照度传感器、6402：麦克风、6403：上部照相机、6404：扬声器、6405：显示部、6406：下部照相机、6407：障碍物传感器、6408：移动机构、6409：二次电池、6500：飞行体、6501：螺旋桨、6502：照相机、6503：二次电池、6504：电子构件、7160：汽车、7161：二次电池。

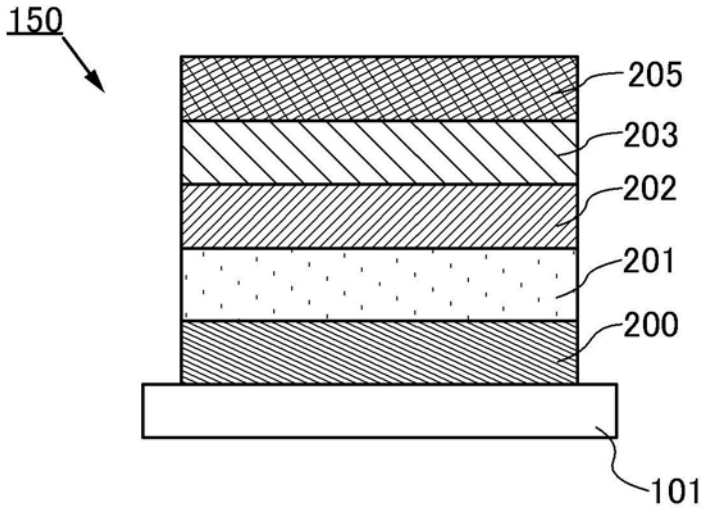

150
205
203
202
201
200
101

图1A

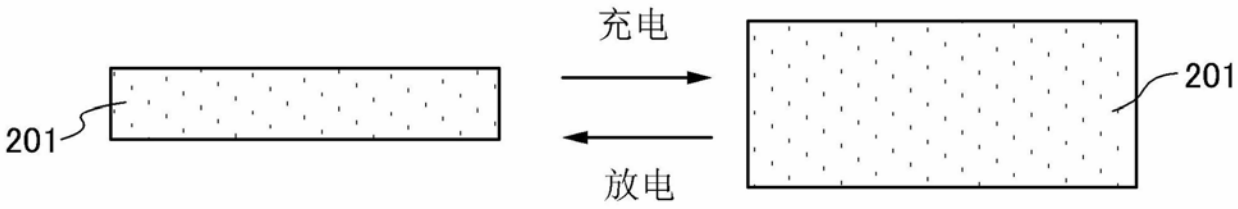

充电
201
201
放电

图1B

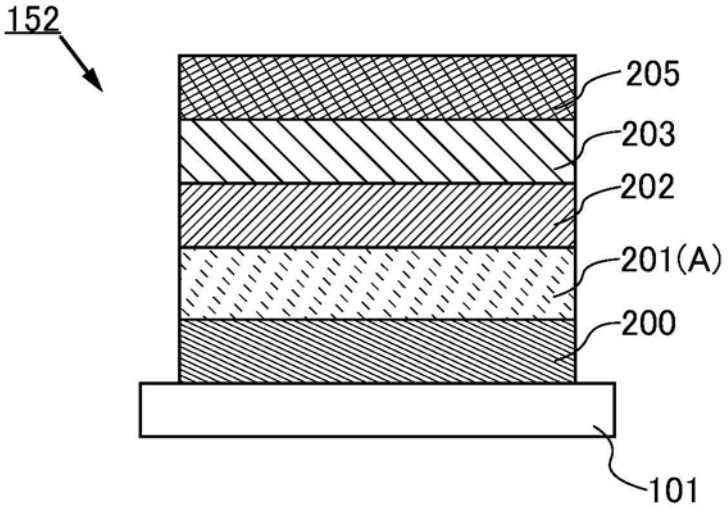

152
205
203
202
201(A)
200
101

图2A

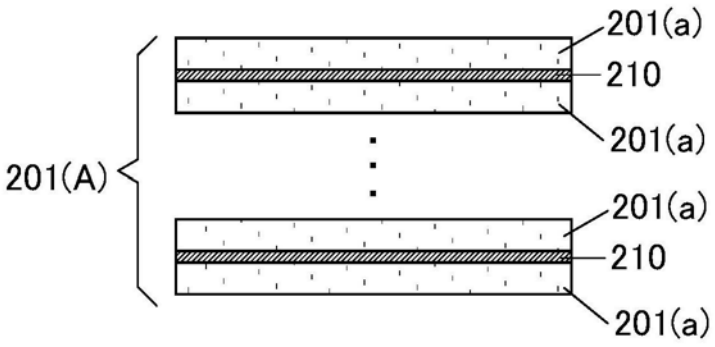


图2B

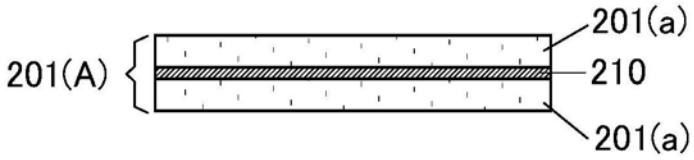


图2C

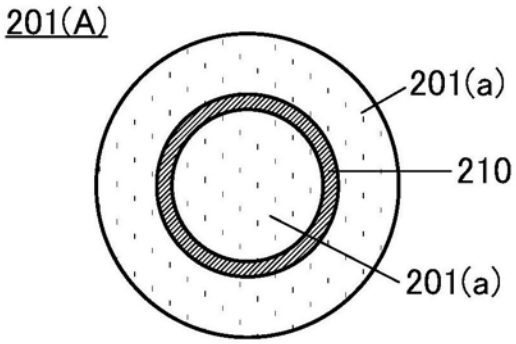


图2D

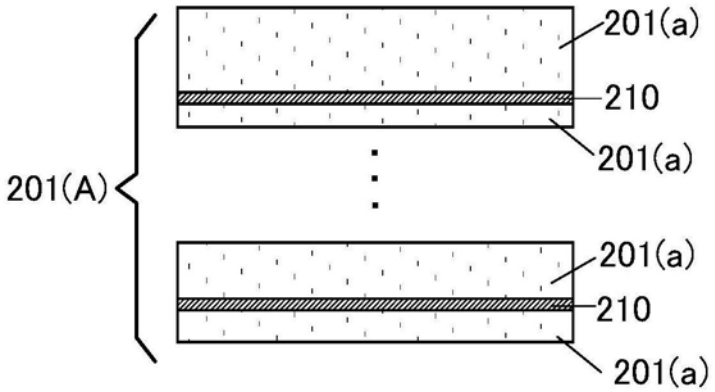


图3A

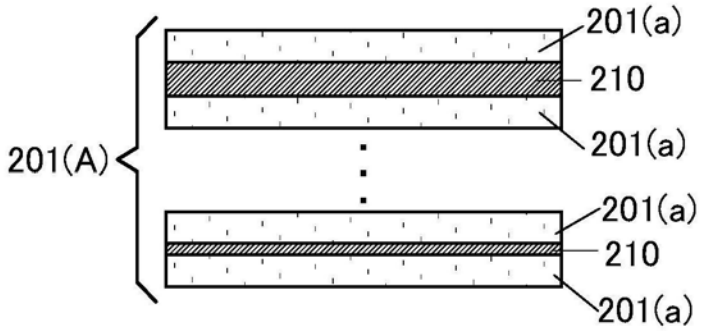

201(a)
210
201(a)
201(A)
201(a)
210
201(a)

图3B

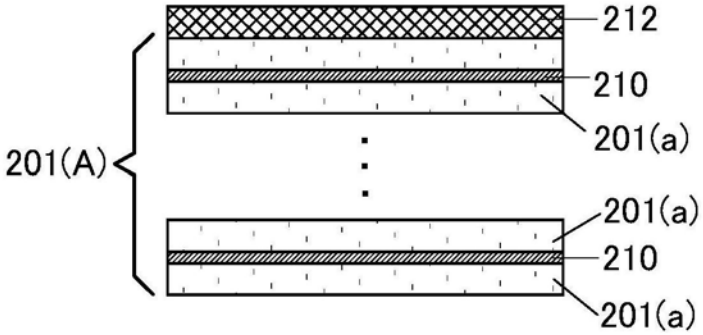

212
210
201(a)
201(A)
201(a)
210
201(a)

图3C

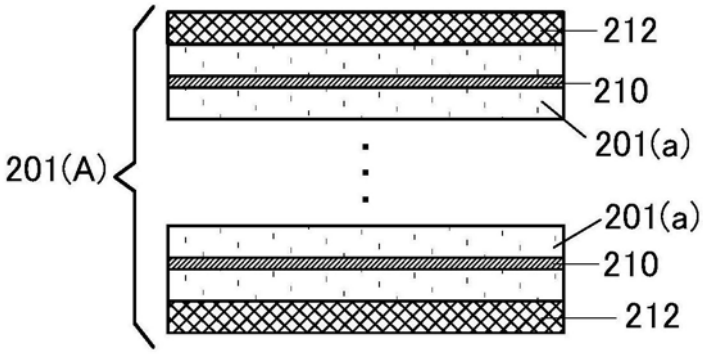

212
210
201(a)
201(A)
201(a)
210
212

图3D

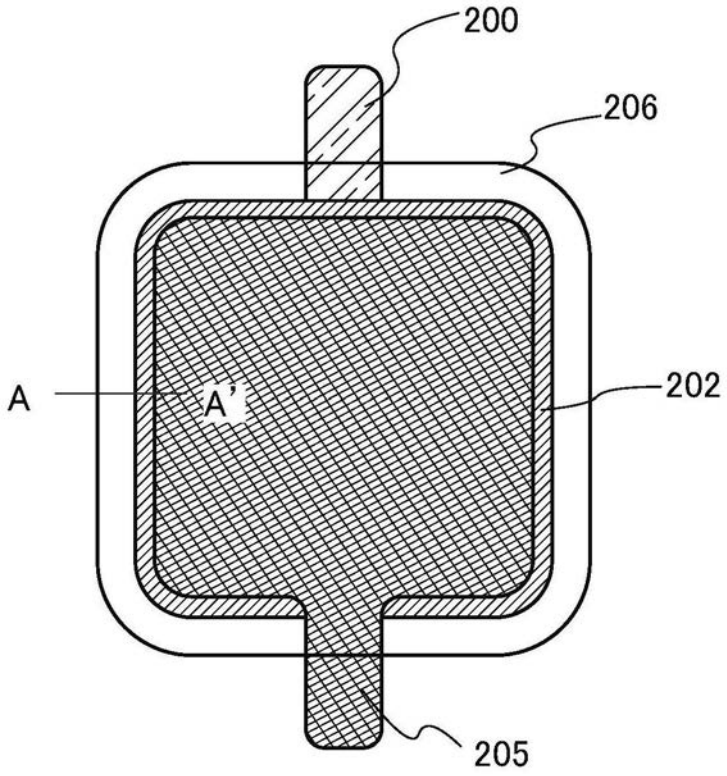


图4A

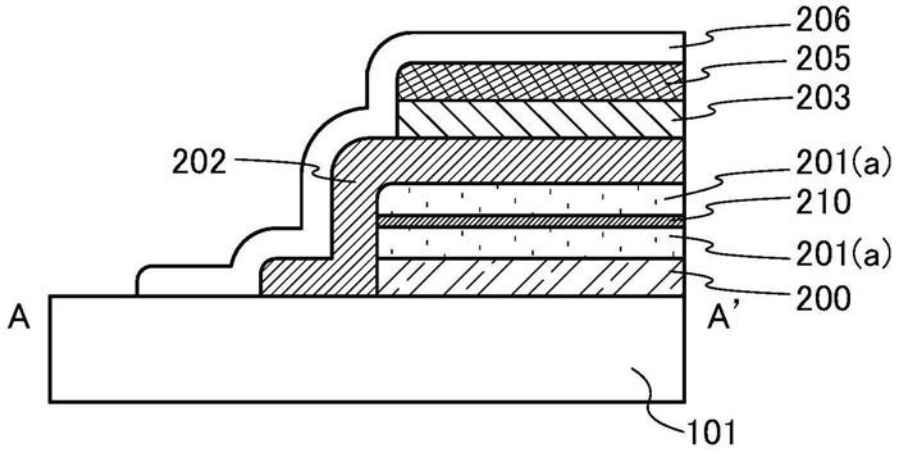


图4B

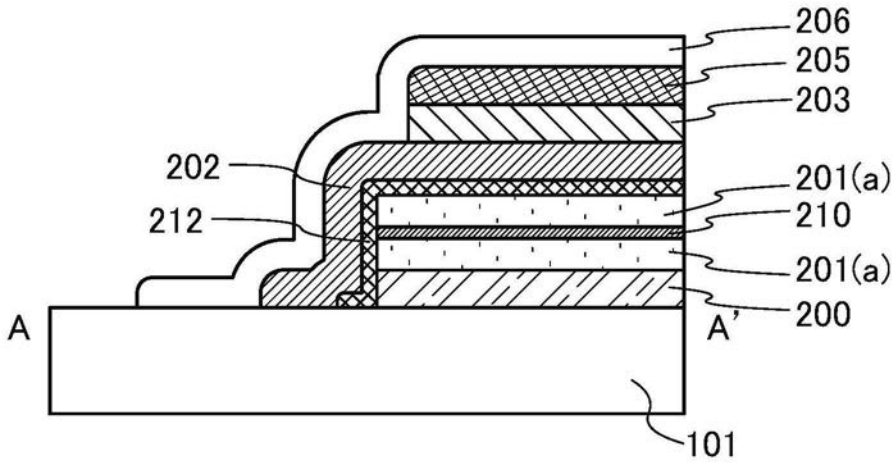


图4C

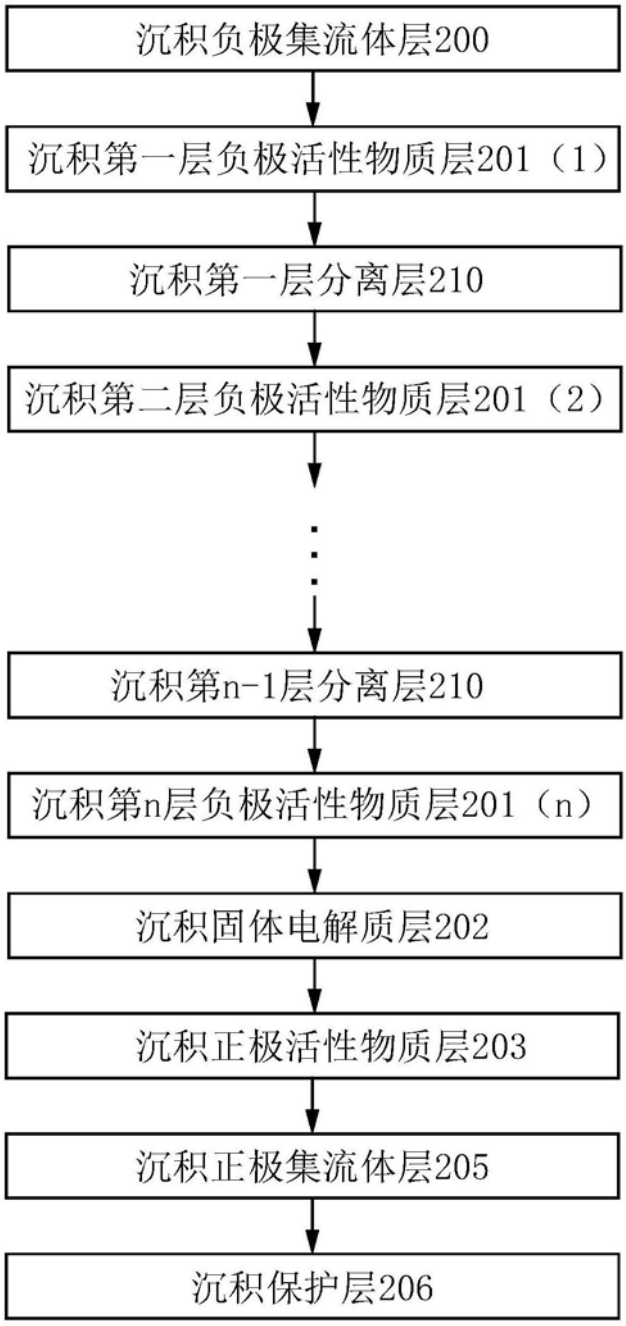

沉积负极集流体层200
沉积第一层负极活性物质层201（1）
沉积第一层分离层210
沉积第二层负极活性物质层201（2）
沉积第n-1层分离层210
沉积第n层负极活性物质层201（n）
沉积固体电解质层202
沉积正极活性物质层203
沉积正极集流体层205
沉积保护层206

图5

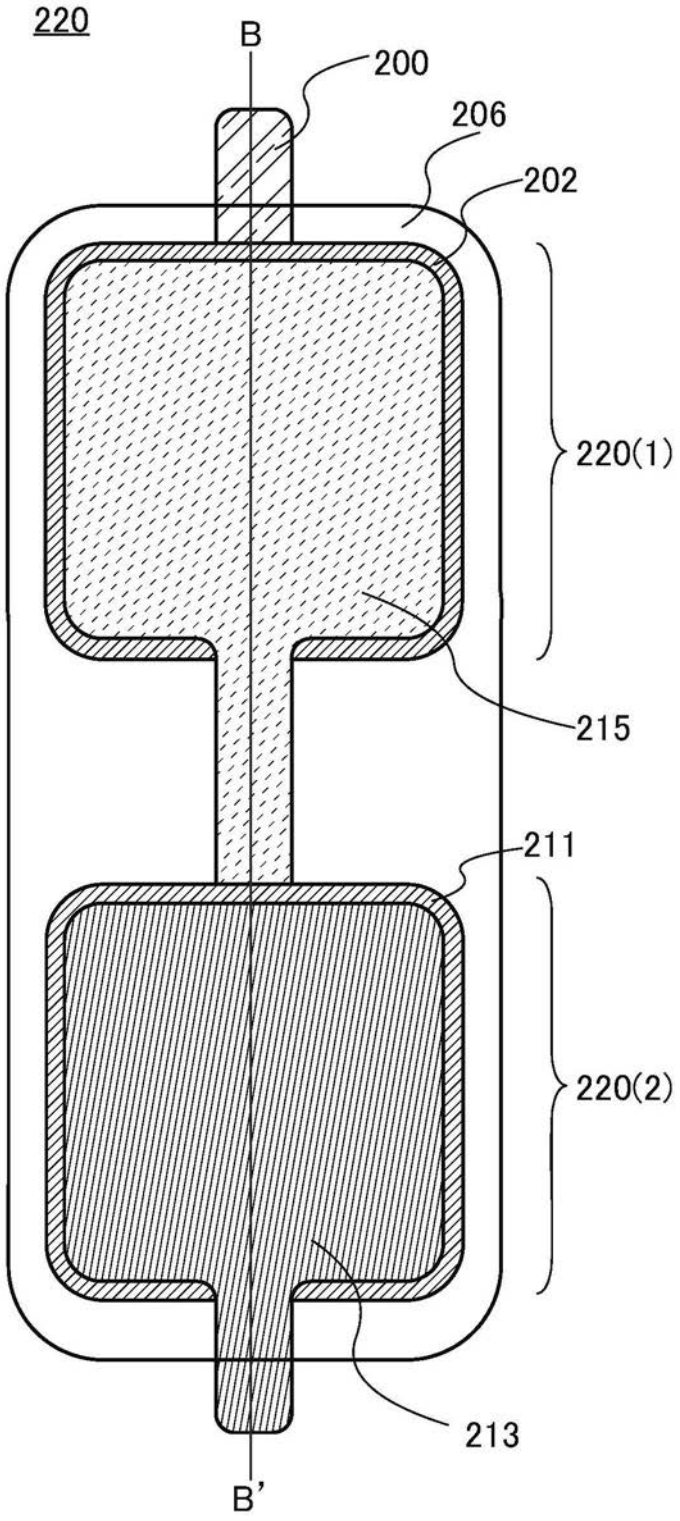


图6A

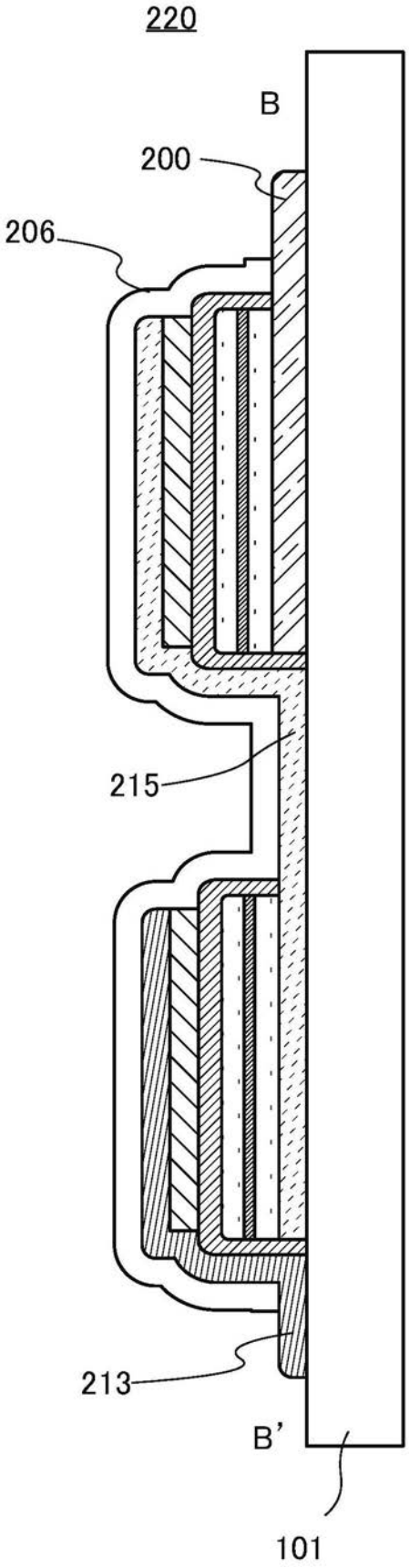


图6B

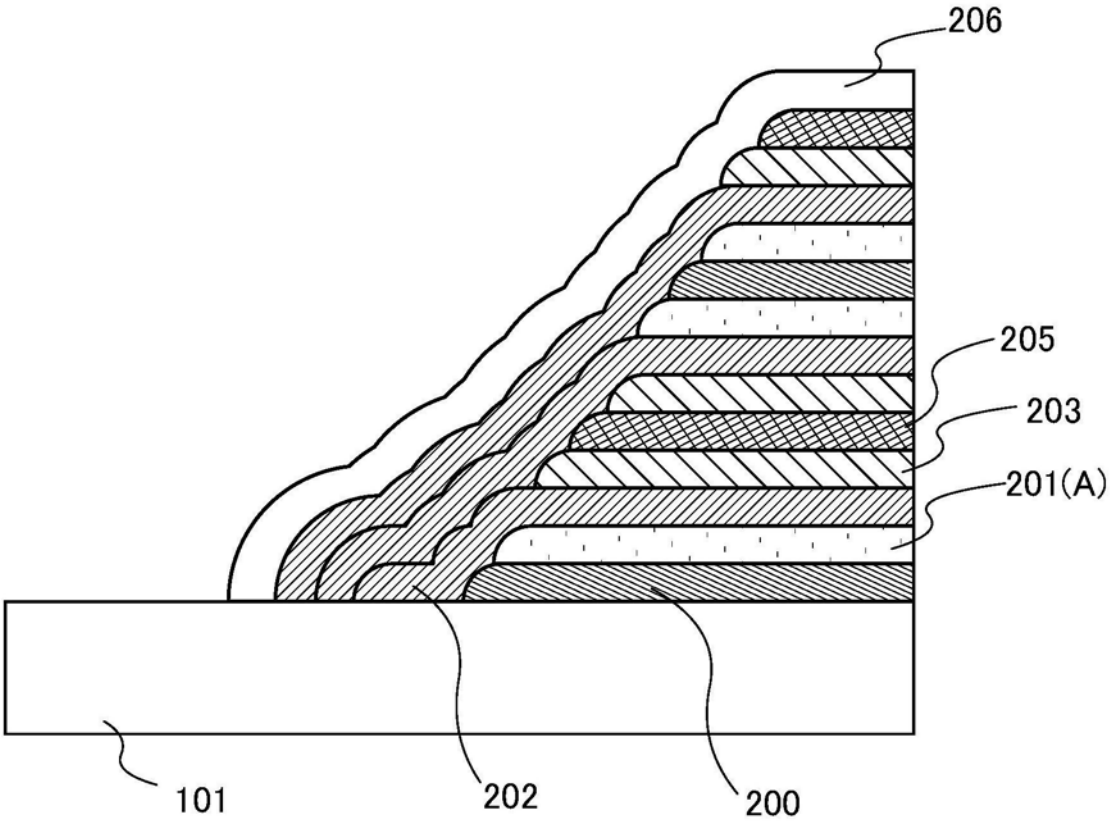


图7

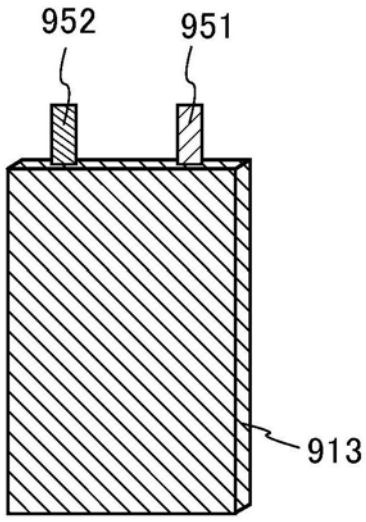


图8A

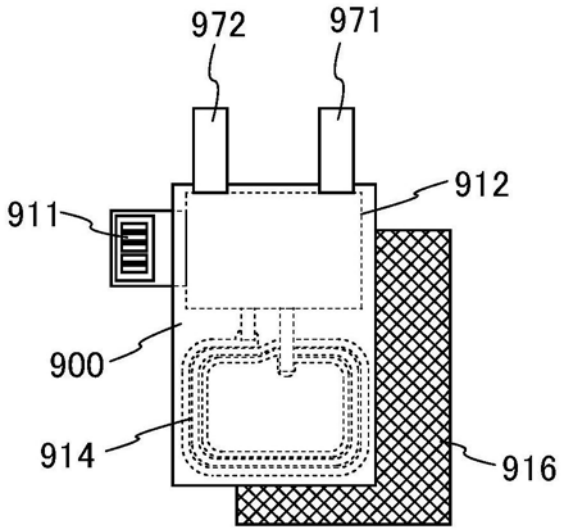

972
971
912
911
900
914
916

图8B

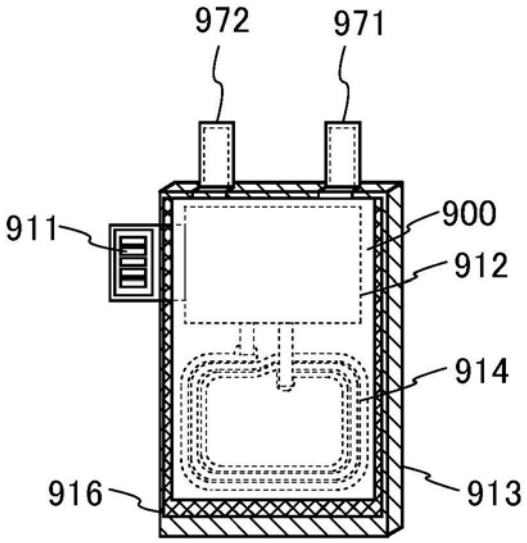

972
971
911
900
912
914
916
913

图8C

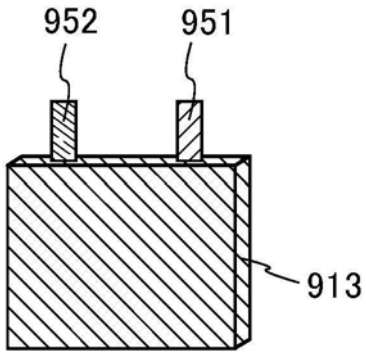

952
951
913

图9A

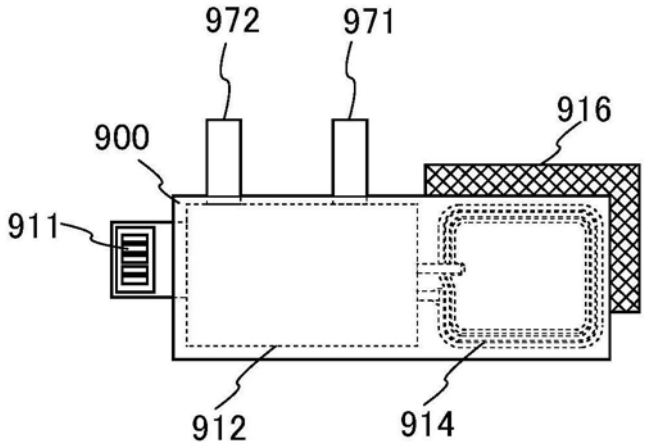

972
971
916
900
911
912
914

图9B

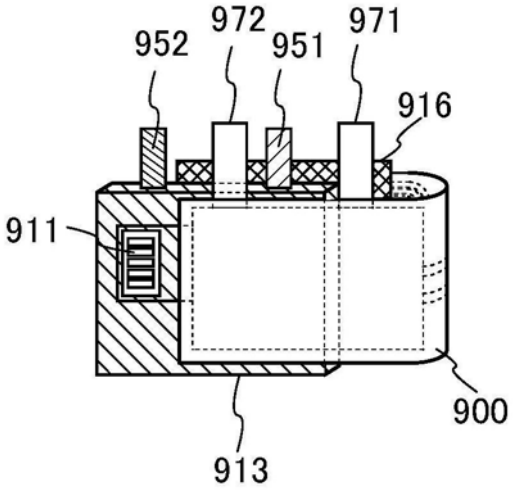

952
972
951
971
916
911
900
913

图9C

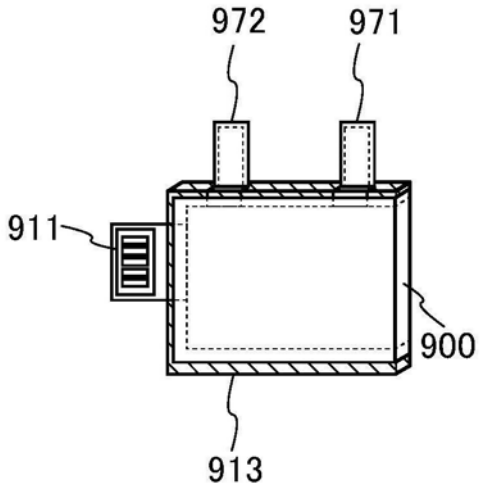

972
971
911
900
913

图9D

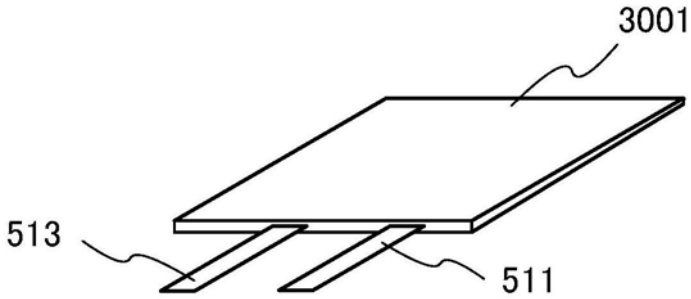

3001
513
511

图10A

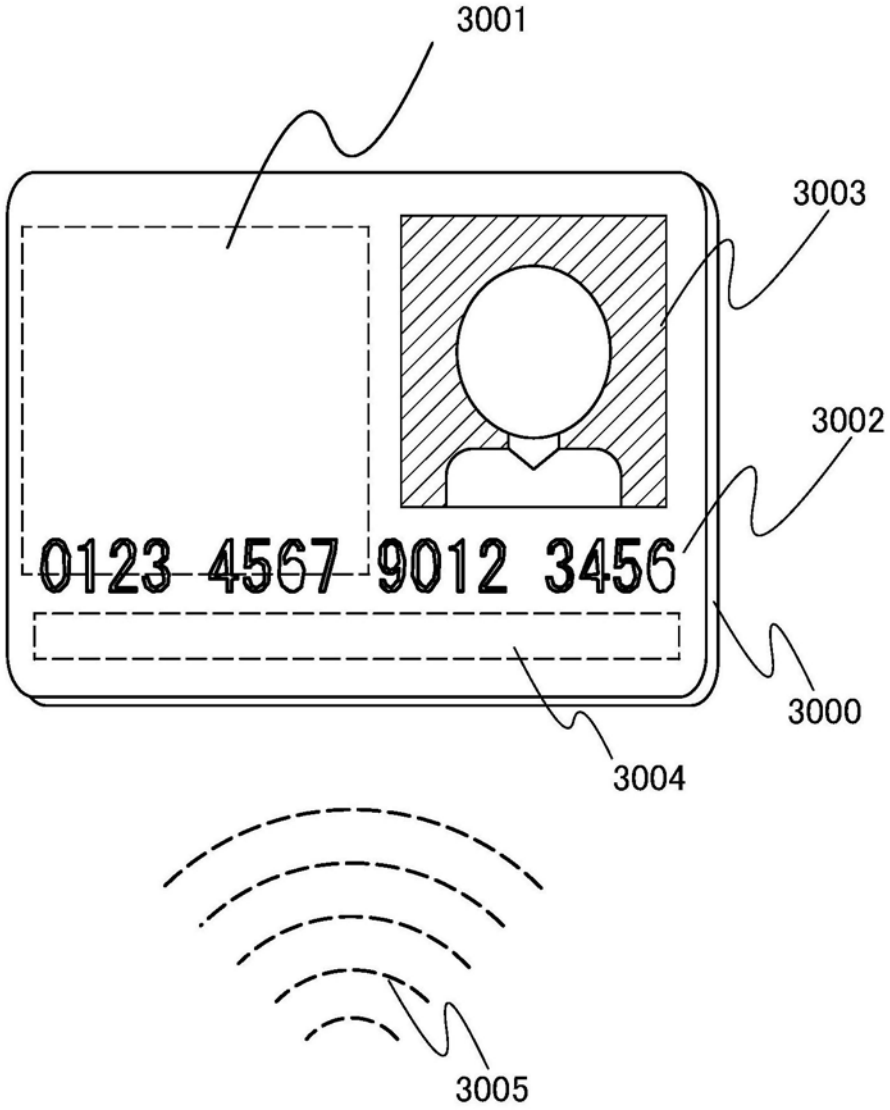

3001
3003
3002
0123 4567 9012 3456
3000
3004
3005

图10B

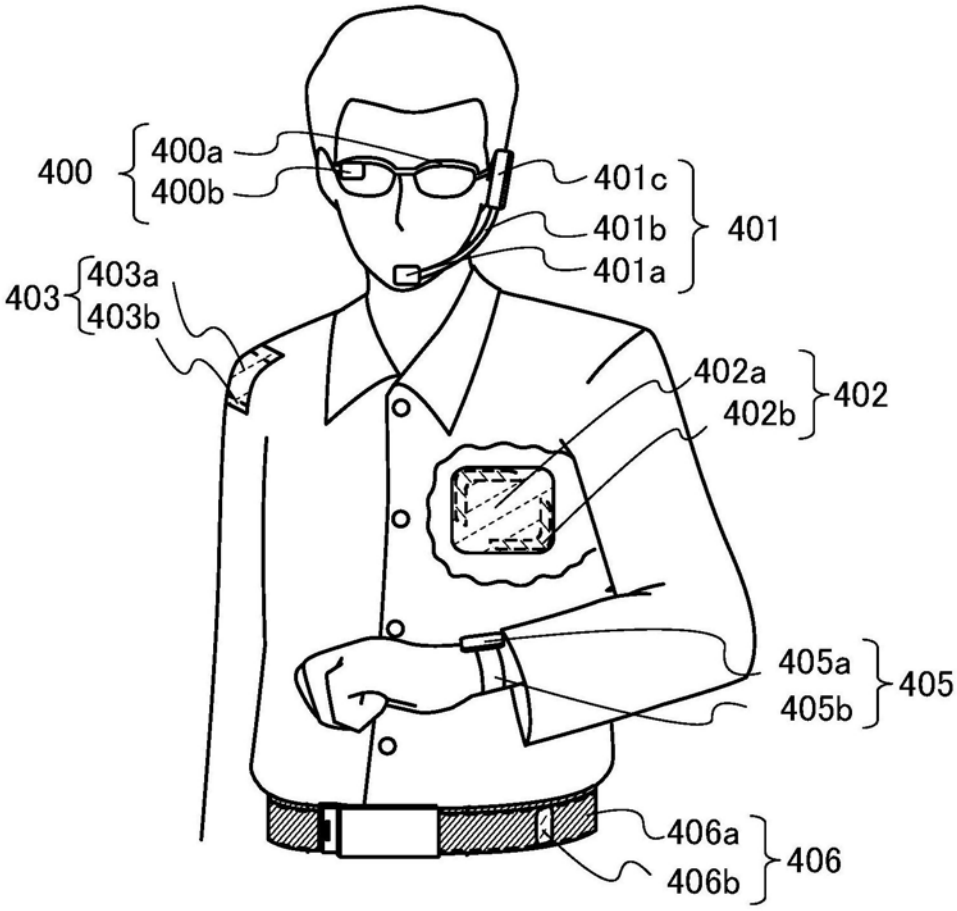

400
400a
400b
401c
401b
401a
401
403
403a
403b
402a
402b
402
405a
405b
405
406a
406b
406

图11

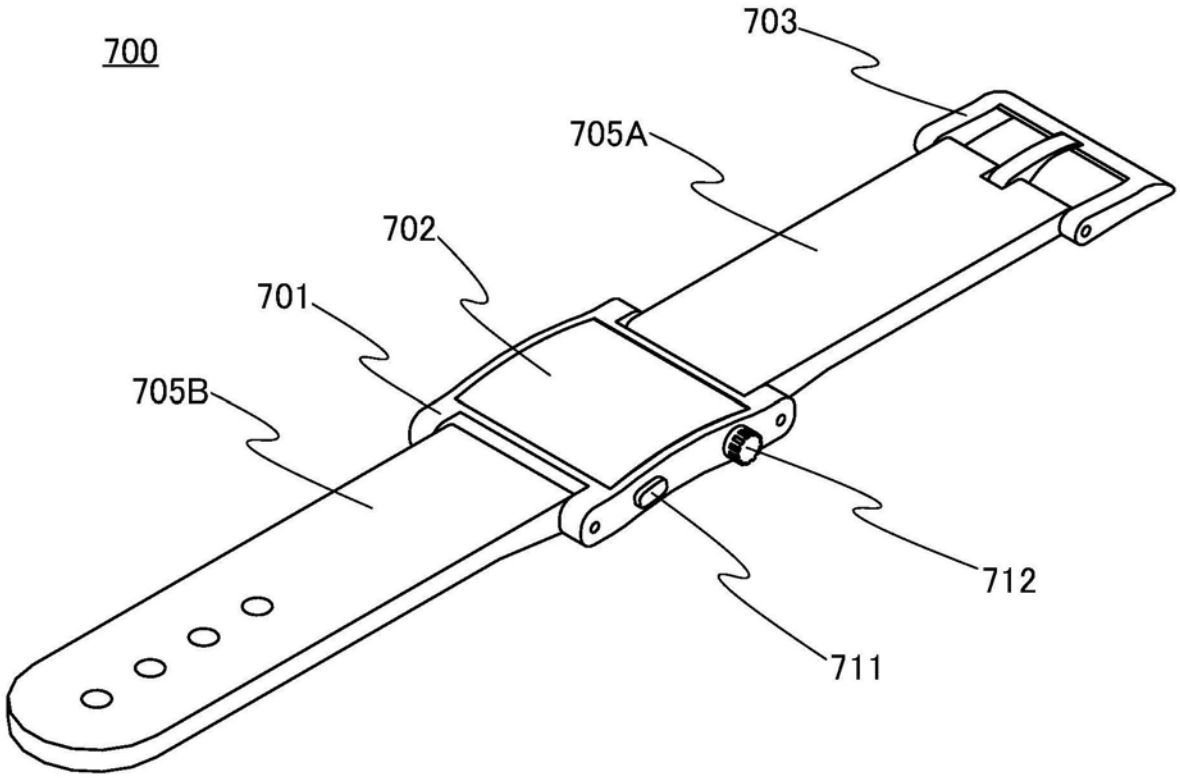


图12A

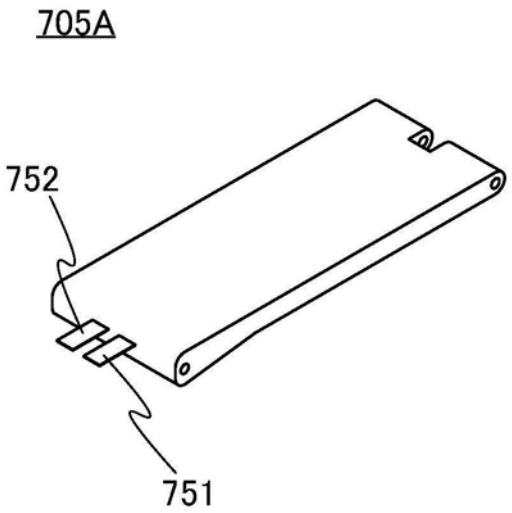


图12B

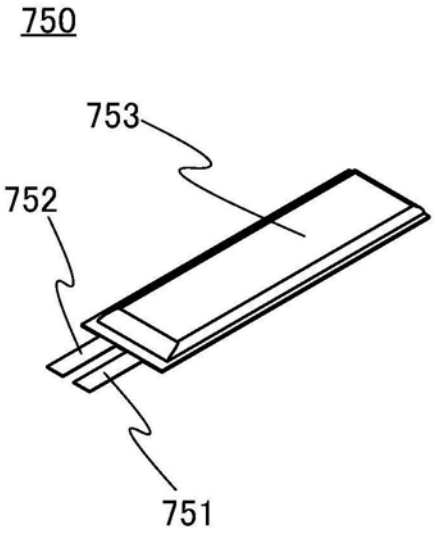


图12C

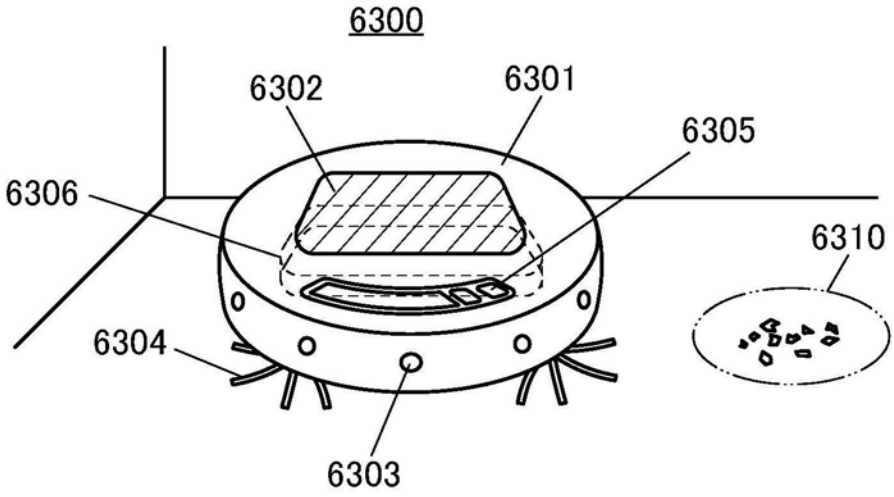


图13A

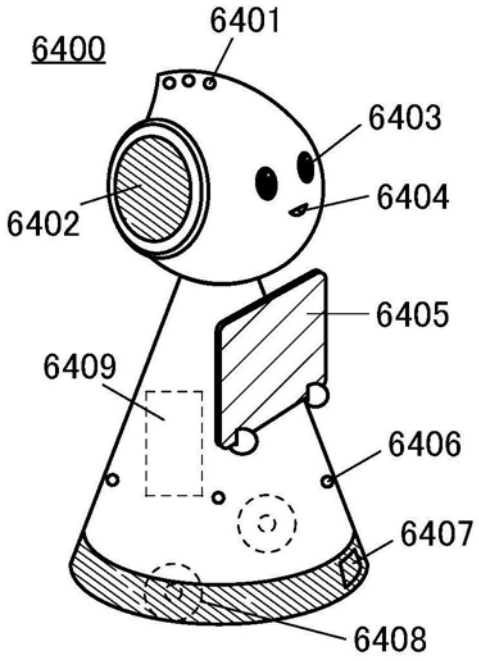


图13B

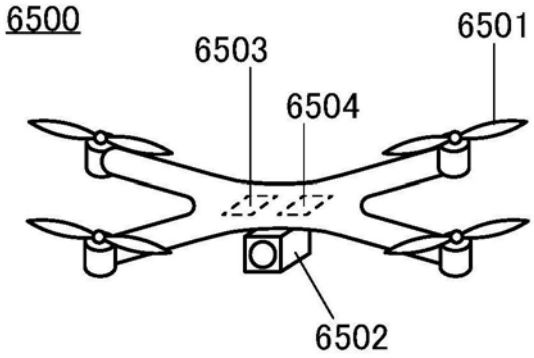


图13C

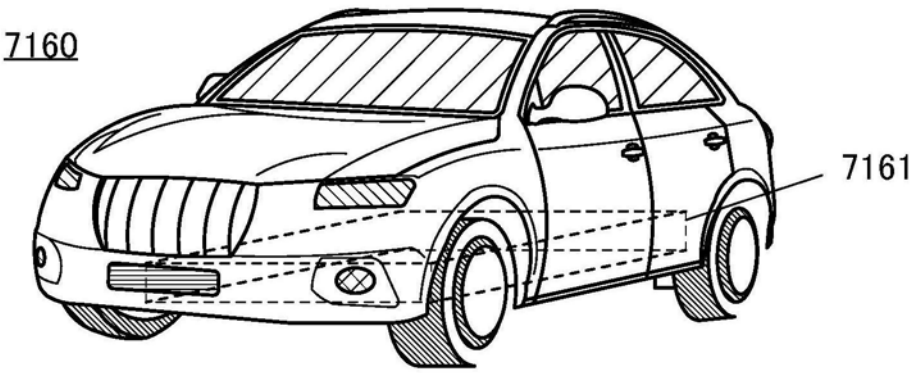


图13D

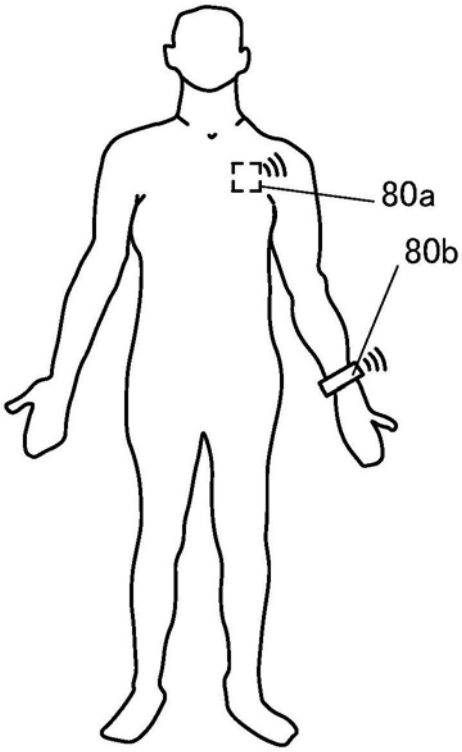


图14A

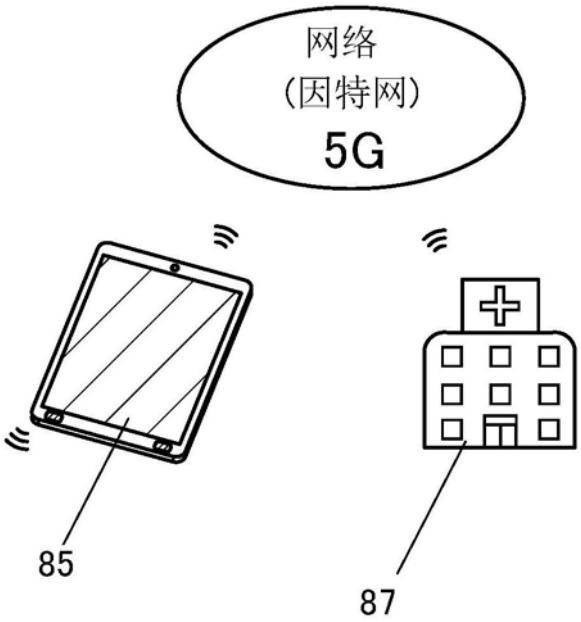


图14B

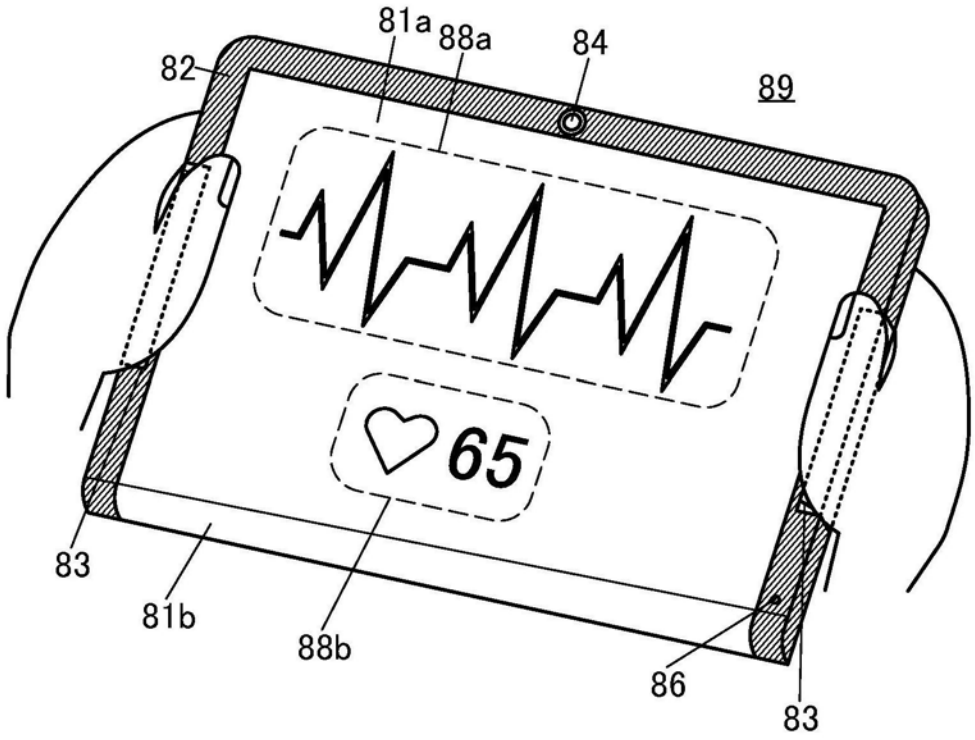


图14C

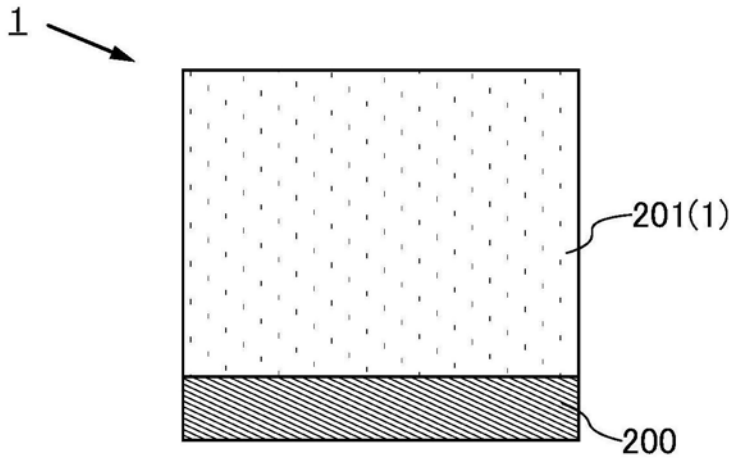


图15A

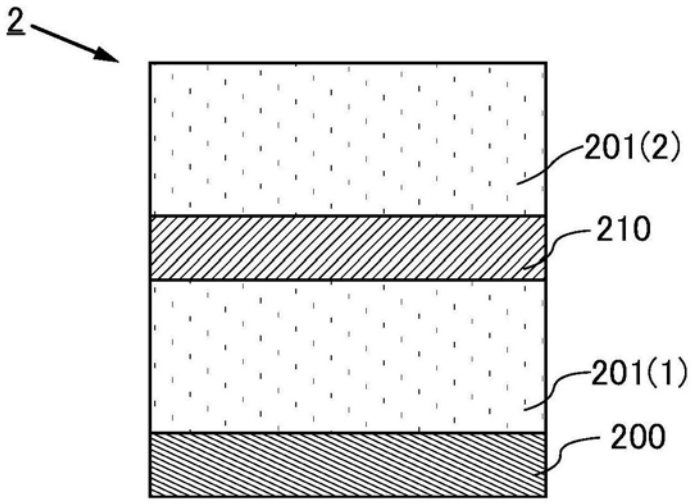

2
201(2)
210
201(1)
200

图15B

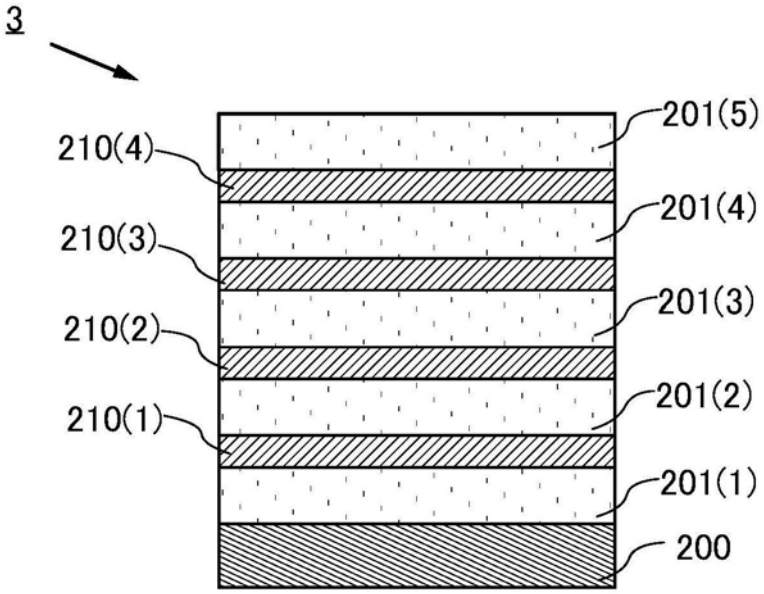

3
201(5)
210(4)
201(4)
210(3)
201(3)
210(2)
201(2)
210(1)
201(1)
200

图15C

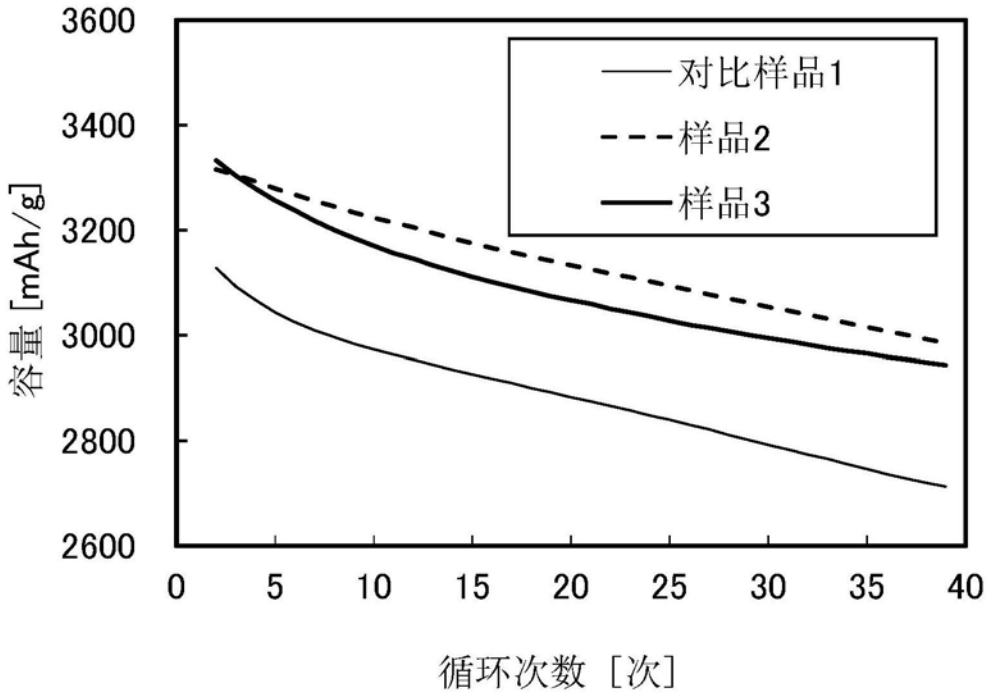

3600
3400
3200
3000
2800
2600
容量 [mAh/g]
0
5
10
15
20
25
30
35
40
循环次数 [次]
对比样品1
样品2
样品3

图16

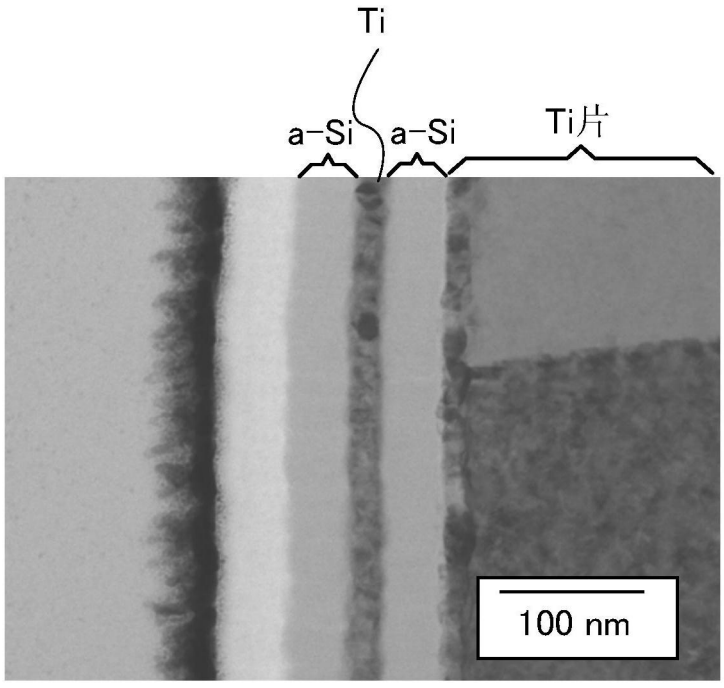

Ti
a-Si
a-Si
Ti片
100 nm

图17A

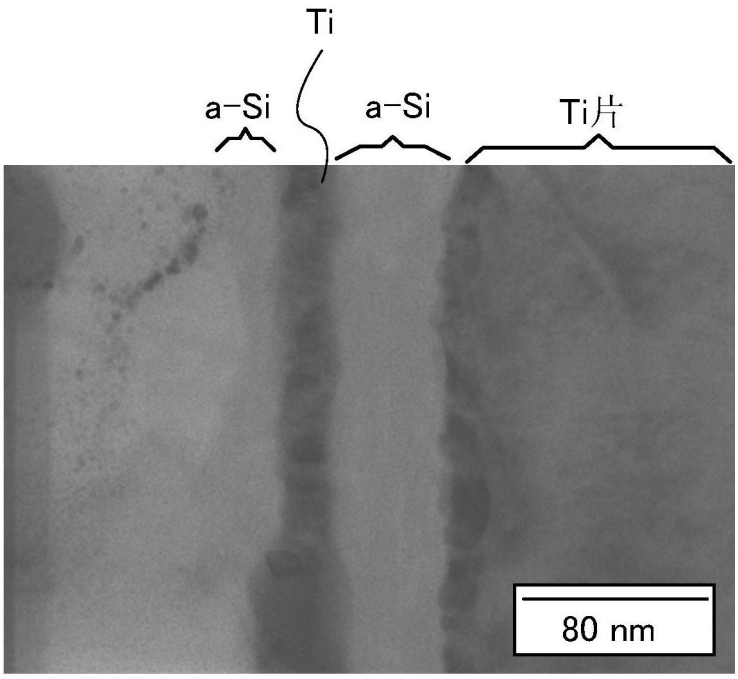


图17B

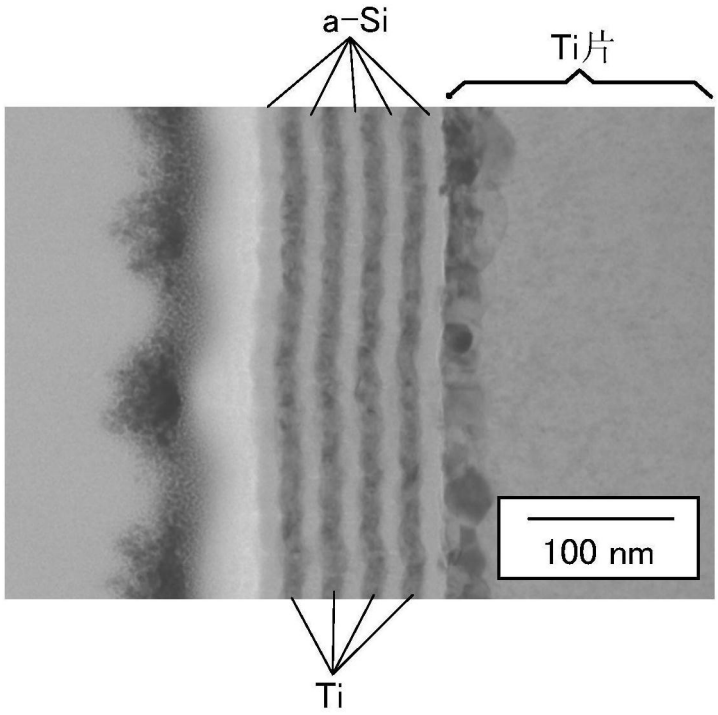


图18A

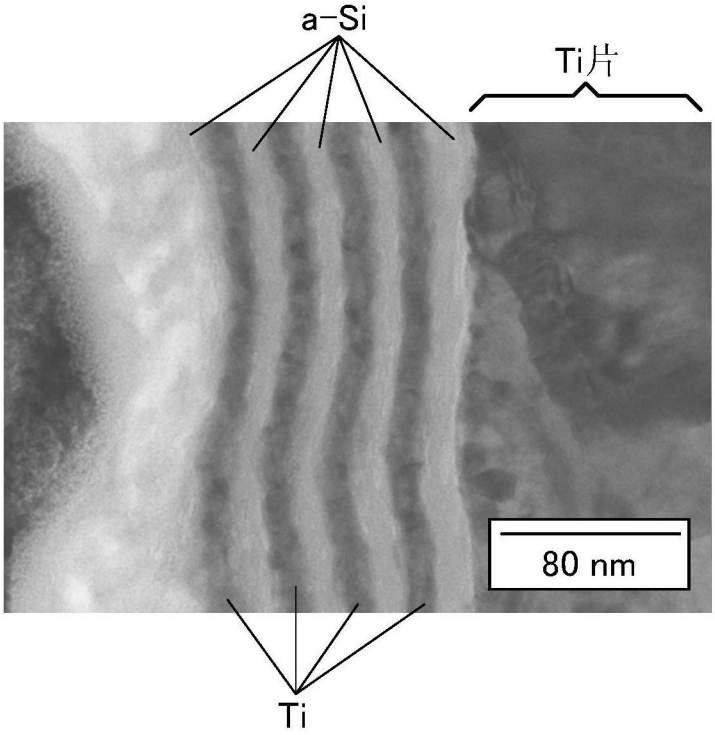


图18B

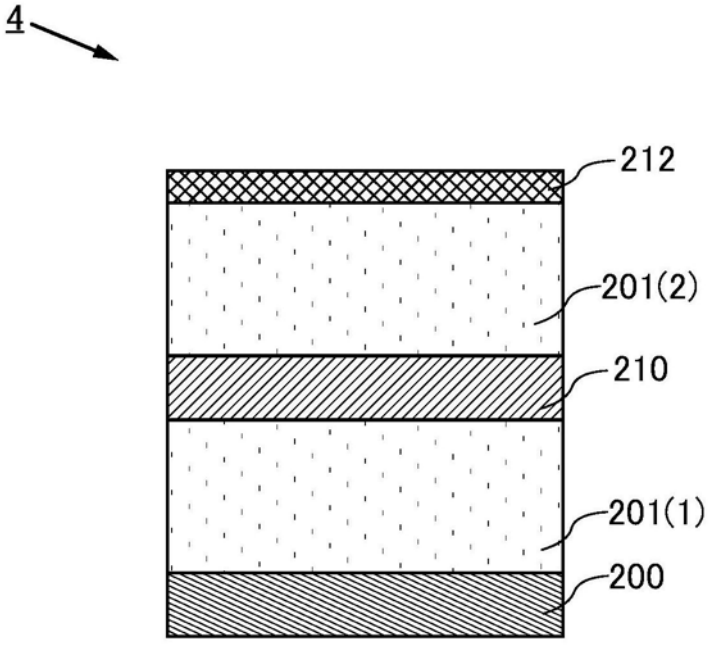


图19

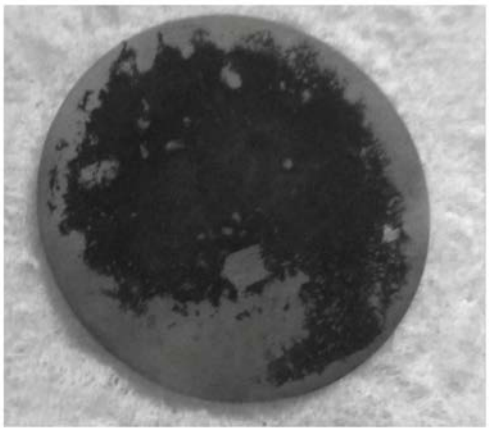


图20A



图20B

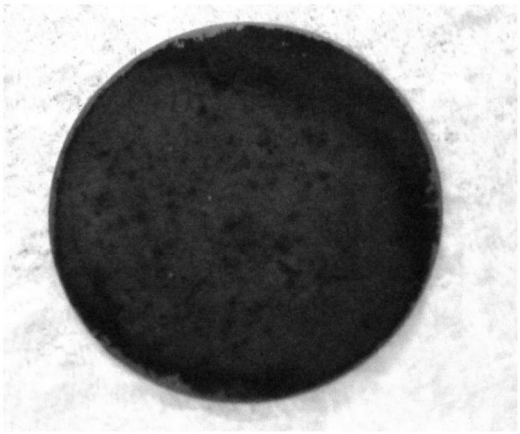


图20C