

(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  
2015年4月23日(23.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/056558 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01G 11/56 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075959
- (22) 国際出願日: 2014年9月29日(29.09.2014)
- (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 2013-217563 2013年10月18日(18.10.2013) JP
- (71) 出願人: 京セラ株式会社(KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP). エナジー・ストレージ・マテリアルズ合同会社(ENERGY STORAGE MATERIALS LLC.) [JP/JP]; 〒2510051 神奈川県藤沢市白旗4丁目11番7号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 平原 誠一郎(HIRAHARA, Seiichirou); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 小野 智之(ONO, Tomoyuki); 〒6128501 京都府京都市伏見区

竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 古内 史人(FURUUCHI, Fumito); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 永吉 麻衣子(NAGAY-OSHI, Maiko); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 積 洋二(SEKI, Youji); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 笠井 修一(KASAI, Shuichi); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 鶴見 敬章(TSURUMI, Takaaki); 〒2510051 神奈川県藤沢市白旗4丁目11番7号 Kanagawa (JP).

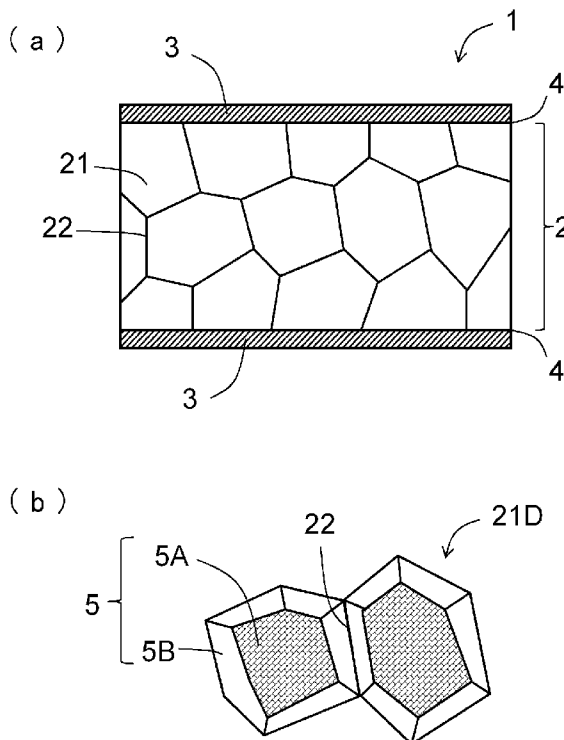
- (74) 代理人: 西教 圭一郎(SAIKYO, Keiichiro); 〒5410052 大阪府大阪市中央区安土町1丁目8番15号 野村不動産大阪ビル9階 西教特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,

[続葉有]

(54) Title: ALL-SOLID-STATE CAPACITOR

(54) 発明の名称: 全固体型キャパシタ

FIG. 1



(57) Abstract: The present invention is an all-solid-state capacitor (1) including an inorganic solid electrolyte (2) and a pair of collectors (3) provided so as to sandwich the inorganic solid electrolyte (2). In the all-solid-state capacitor (1), the inorganic solid electrolyte (2) has a polycrystalline structure comprising: a plurality of crystal particles (21); and crystal grain boundaries (22) formed therebetween. First crystal particles (21D) included among the crystal particles (21) are larger in the domain (5B) positioned near the crystal grain boundaries (22) than in the domain (5A) positioned near the center.

(57) 要約: 本発明は、無機固体電解質(2)と、この無機固体電解質(2)を挟んで設けられる一対の集電体(3)と、を含む全固体型キャパシタ(1)である。全固体型キャパシタ(1)において、無機固体電解質(2)が複数の結晶粒子(21)と、結晶粒子(21)間に形成された結晶粒界(22)とからなる多結晶構造を有する。結晶粒子(21)に含まれる第1の結晶粒子(21D)は、その中心近傍に位置するドメイン(5A)のサイズよりも、結晶粒界(22)近傍に位置するドメイン(5B)のサイズの方が大きい。



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

ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：全固体型キャパシタ

### 技術分野

[0001] 本発明は、全固体型キャパシタに関し、特にその固体電解質に関する。

### 背景技術

[0002] 情報機器、通信機器および家電機器に至る各種電子機器は、高性能化とともに小型化が要求され、そのためには電子機器に搭載されている各電子部品が高性能化および小型化に対応する必要がある。電子機器に搭載される電子部品の1つにキャパシタがある。キャパシタに要求される性能は静電容量であり、高い静電容量を有しながら全体としては小型化を実現しなければならない。

[0003] 特許文献1および特許文献2記載の積層セラミックコンデンサは、誘電体としてチタン酸バリウムを用いており、誘電体の比誘電率を高くすることで静電容量を高めている。

[0004] 特許文献3には、全固体型電気二重層コンデンサが記載されている。電気二重層コンデンサは、電解質と集電体との界面に形成される電気二重層を利用して高い静電容量を実現しようとするものである。また、全固体型であれば電解質として液体を使用しないので液漏れが発生することがない。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特許第5046700号公報

特許文献2：特開2012-138502号公報

特許文献3：特開2008-130844号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] チタン酸バリウムの比誘電率は、およそ数千から1万ほどであり、特許文献1、2に記載の積層セラミックコンデンサでは、高い静電容量と小型化と

とともに満足させることは難しい。また、特許文献3に記載の電気二重層コンデンサは、印加される電圧の周波数に対する静電容量の変動が大きく、安定した特性を得られないという問題があった。

[0007] 本発明の目的は、静電容量が高く、小型化が可能であるとともに、静電容量の周波数依存性が小さい全固体型キャパシタを提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明の全固体型キャパシタは、結晶粒子と、該結晶粒子間に形成された結晶粒界とからなる多結晶構造を有する無機固体電解質と、該無機固体電解質を挟んで設けられる一対の集電体と、を備える全固体型キャパシタであって、前記結晶粒子が、イオン伝導性を有する第1の結晶粒子を含み、該第1の結晶粒子は、複数のドメインにより構成されるとともに、前記結晶粒子の中心近傍に位置する前記ドメインのサイズよりも、前記結晶粒子の前記結晶粒界近傍に位置する前記ドメインのサイズが大きいことを特徴とする。

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、静電容量が高く、小型化が可能であるとともに、静電容量の周波数依存性が小さい全固体型キャパシタを提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0010] 本発明の目的、特色、および利点は、下記の詳細な説明と図面とからより明確になるであろう。

[図1]本発明の一実施形態である全固体型キャパシタ1を示す(a)は概略断面図、および(b)は(a)の一部を拡大した断面図である。

[図2]インピーダンス解析に用いた等価回路図である。

[図3]透過型電子顕微鏡(TEM)による試料No. 1における結晶粒子の写真であって、(a)は結晶粒子の中心近傍の写真、および(b)は結晶粒界近傍の写真である。

[図4]透過型電子顕微鏡(TEM)による試料No. 4における第1の結晶粒子の写真であって、(a)は結晶粒子の中心近傍の写真、および(b)は結晶粒界近傍の写真である。

## 発明を実施するための形態

[0011] 以下図面を参考にして本発明の好適な実施形態を詳細に説明する。

図1は、本発明の一実施形態に係る全固体型キャパシタ1の構成を概略的に示す断面図である。本実施形態の全固体型キャパシタ1は、無機固体電解質2と、この無機固体電解質2を挟んで設けられる一対の集電体3と、を含んで構成される。集電体3は、たとえば、Au、Ag、Ni、PdおよびCuより選ばれる少なくとも1種以上を主成分とする金属材料によって形成される。集電体3の厚みは、特に限定されるものではないが、たとえば、0.5〜3.0 $\mu$ mである。

[0012] 本実施形態の全固体型キャパシタ1を構成する無機固体電解質2は、複数の結晶粒子21と、結晶粒子21間に形成された結晶粒界22とからなる多結晶構造を有しており、たとえばLiイオンなどのアルカリ金属イオンは、結晶粒子21内を移動する。このアルカリ金属イオンの移動により、集電体3と無機固体電解質2との界面4、および結晶粒界22において電気二重層が形成されるとともに、結晶粒子21内や結晶粒界22のイオン分極や界面分極、配向分極といった誘電体としての静電容量が重畳され、高い静電容量が得られる。

[0013] 全固体型キャパシタ1における電気抵抗成分として、無機固体電解質2の結晶粒内抵抗をR1、結晶粒界抵抗をR2、無機固体電解質2と集電体3との界面抵抗をR3と表したとき、R1、R2およびR3は、通常、以下の関係式を満たしている。

$$R1 < R2 < R3 \cdots \text{式1}$$

[0014] これは、多結晶構造を有する無機固体電解質2は、イオン伝導性の高い結晶粒子21により構成されるが、その結晶粒子21同士の界面すなわち結晶粒界22では、イオン伝導経路が不連続となりイオン伝導抵抗が高くなり、無機固体電解質2と集電体3との界面4においては、さらに接触抵抗などが加味されることによる。

[0015] したがって、全固体型キャパシタ1の静電容量は、全固体型キャパシタ1

に印加される電圧（以下、単に「印加電圧」という場合もある）の周波数のうち最も低い周波数領域では、相対的に高いイオン伝導抵抗を有し、イオンの周波数応答性が低い無機固体電解質 2 と集電体 3 との界面 4 における界面容量（以下、単に「界面容量」という場合もある）が支配的となる。また、最も高い周波数領域では、相対的に低いイオン伝導抵抗を有し、イオンの周波数応答性が高い結晶粒内容量（以下、単に「粒内容量」という場合もある）が支配的となり、中間の周波数領域では、中間のイオン伝導抵抗を有し、イオンの周波数応答性が中間的な結晶粒界面容量（以下、単に「粒界面容量」という場合もある）が支配的となる。

[0016] これは、印加電圧の周波数が低い領域では界面容量が支配的だが、周波数が高くなるに従って粒界面容量、粒内容量がこの順で、界面容量に対して直列容量として影響を及ぼすことを示している。このように、印加電圧の周波数が高くなるに従って発現する新たな容量成分は相対的に低い容量であるため、キャパシタの静電容量が急激に低下するという、周波数依存性が生じる。

[0017] 無機固体電解質 2 として用いられる結晶は、結晶方位が互いに異なる複数の単結晶領域からなる微細なドメイン構造 5 を有している。ドメインの境界では結晶方位が異なるため、イオンが散乱されてイオン伝導抵抗が発生する。したがって、微細なドメインが多数存在する場合、結晶の方位が異なる領域（ドメイン）の境界が数多く存在することから、結晶内部のイオン伝導性が低下する。

[0018] 本実施形態においては、複数の結晶粒子 2 1 が、第 1 の結晶粒子 2 1 D を含んでおり、第 1 の結晶粒子 2 1 D は、複数のドメインにより構成されたドメイン構造 5 を有している。そして、第 1 の結晶粒子 2 1 D は、結晶粒子 2 1 の中心近傍に位置するドメイン 5 A のサイズよりも、結晶粒子 2 1 の結晶粒界 2 2 近傍に位置するドメイン 5 B のサイズの方が大きいことが重要である。すなわち、第 1 の結晶粒子 2 1 D 内部においては、その中心近傍が微細なドメイン 5 A によりイオン伝導抵抗が高い状態であっても、結晶粒界 2 2 近傍すなわち外周部においてサイズの大きいドメイン 5 B によりドメインの

境界の数が少なく抑えられ、外周部のイオン伝導性を高く維持することができ、無機固体電解質 2 の比誘電率を高めることができ、全固体型キャパシタ 1 の静電容量を高めることができる。なお、ドメイン 5 B が結晶粒界 2 2 近傍に位置するとは、ドメイン 5 B の少なくとも一部が結晶粒界 2 2 に隣接しているか、ドメイン 5 B と結晶粒界 2 2 との間に存在する他のドメインが 1 ～ 3 個であるということを示す。

[0019] なお、第 1 の結晶粒子 2 1 D 内部のドメイン構造 5 は、たとえば透過型電子顕微鏡 (TEM) により確認できる。本実施形態においては、第 1 の結晶粒子 2 1 D において、結晶粒子 2 1 の中心近傍に位置するドメイン 5 A のサイズは概ね 30 nm 以下、結晶粒界 2 2 近傍に位置するドメイン 5 B のサイズは、第 1 の結晶粒子 2 1 D の大きさや形状によりその範囲は様々だが、概ね 30 ～ 300 nm である。なお、ドメインのサイズとは、基本的にドメインの長径方向の大きさを指すが、ドメイン 5 B が結晶粒界 2 2 に隣接し、その形状が、たとえば 3 以上の大きいアスペクト比を有する場合や、第 1 の結晶粒子 2 1 D の外周を取り囲むような形態を有する場合は、結晶粒界 2 2 から当該ドメイン 5 B と他のドメインとの境界までの厚さをドメイン 5 B のサイズとみなすものとする。

[0020] また、結晶粒子 2 1 間に形成された結晶粒界 2 2 においては、イオンは一方の結晶粒子 2 1 から結晶粒界 2 2 を介して隣接する他方の結晶粒子 2 1 には移動できない。このような結晶粒界 2 2 を挟んだ結晶粒子 2 2 間のイオン伝導に対する抵抗 (粒界抵抗) が大きいほど、一対の集電体 3 間を移動するイオンの応答性が低下し、無機固体電解質 2 と集電体 3 との界面 4 での電気二重層的な分極の分極周波数が低周波化する。したがって、結晶粒界 2 2 における分極が支配的な周波数領域が相対的に広がり、全固体型キャパシタ 1 における静電容量の周波数依存性が小さくなる。

[0021] なお、結晶粒界 2 2 には、イオン伝導性を有さない粒界相が存在していてもよい。粒界相は、結晶質、非晶質いずれでも構わない。このような粒界相としては、例えば Si および Ge のうち少なくともいずれかの元素を含有す

る酸化物などが挙げられる。

[0022] 第1の結晶粒子21Dは、イオン伝導性が結晶方位により異なる結晶相からなり、結晶粒界22近傍に位置するドメイン5Bにおいては、第1の結晶粒子21Dの結晶方位のうち、相対的にイオン伝導性の高い結晶方位が、結晶粒界22に沿うように配向していることが好ましい。

[0023] 第1の結晶粒子21Dが、イオン伝導性が結晶方位により異なる結晶相からなる場合、結晶の方位によってイオンの移動方向を制御することができる。イオン伝導性の高い結晶方位が、結晶粒界22に沿うように配向している、換言すれば第1の結晶粒子21Dの外周に沿うようにイオン伝導性の高い結晶方位が配向していることによって、第1の結晶粒子21Dの内部においてその外周に沿ってイオンが移動しやすくなるとともに、その外周に垂直な方向、すなわち結晶粒界22を横切る方向にはイオンが相対的に移動しにくくなる。したがって、第1の結晶粒子21Dにおいては、粒子間のイオンの移動がさらに抑制され、粒界抵抗がさらに高くなり、全固体型キャパシタ1における静電容量の周波数依存性が小さい周波数領域をさらに拡大することができる。

[0024] 本実施形態においては、結晶粒子21には、ドメイン構造5を有するが第1の結晶粒子21Dの特徴を有していない第2の結晶粒子や、ドメイン構造を有さない第3の結晶粒子が含まれていてもよいが、結晶粒子21中における第1の結晶粒子21Dの割合が、粒子数の比にして30%以上であることが好ましい。粒子内部の結晶粒界22近傍をイオンが移動しやすい第1の結晶粒子21Dの割合を30%以上とすることで、実用周波数帯（1Hz～1kHz）において静電容量が平坦な周波数域を広くする、すなわち静電容量の周波数依存性が小さい領域を広くすることができる。なお、無機固体電解質2を構成する結晶粒子21が全て第1の結晶粒子21Dであっても構わない。

[0025] 結晶粒子21中における第1の結晶粒子21Dの割合は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて20個程度の結晶粒子21を観察し、そのうち粒子内

部にドメイン構造を有するとともに、粒子の中心近傍に位置するドメイン5 Aのサイズよりも結晶粒界2 2近傍に位置するドメイン5 Bのサイズの方が大きい結晶粒子2 1を第1の結晶粒子2 1 Dとして、観察した結晶粒子2 1の全数に対する第1の結晶粒子2 1 Dの個数の割合を算出すればよい。

[0026] 第1の結晶粒子2 1 Dは、一次元または二次元のイオン伝導経路を有することが好ましい。このような結晶としては、具体的には、 $\beta$ ユークリプタイトや $\beta$ アルミナなどが挙げられる。

[0027] 特に、二次元のイオン伝導経路を有する層状の結晶構造を有する場合、イオン伝導層を介してイオンが2次元的に移動し、イオン伝導層に垂直な方向にはイオンが移動しにくい。したがって、第1の結晶粒子2 1 Dの結晶粒界2 2近傍においてイオン伝導層が結晶粒界2 2に沿うように配向することで、第1の結晶粒子2 1 D内部において粒子の外周面に沿ってイオンが移動しやすくなるとともに、粒子の外周に垂直な方向、すなわち結晶粒界2 2を横切る方向にはイオンが移動しにくくなる。

[0028] また、三次元のイオン伝導経路を有するイオン伝導性が高い基本構造に対して、超格子構造を形成することによりイオン伝導性に異方性を生じ、特定の方位におけるイオン伝導抵抗が増大して二次元的なイオン伝導経路を有するように振る舞うものがある。この場合、基本構造におけるイオン伝導性が高く、超格子構造を形成しても比較的高いイオン伝導性が維持されるため好ましい。

[0029] たとえば、一般式 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型の結晶構造は、Aサイトを構成する元素が、価数やイオン半径が異なる2種（またはそれ以上）の元素A 1およびA 2であった場合、Aサイトの構成元素A 1、A 2および空孔がポテンシャル的により安定な層状構造、すなわちAサイトが主としてA 1により構成される層と、Aサイトが主としてA 2と空孔により構成される層との2種類の層が交互に現れる結晶構造をとり易く、その結果超格子構造が出現する。ペロブスカイト型の結晶構造における超格子構造の有無は、焼結体のX線回折（XRD）測定から超格子ピークを同定する、または結晶

粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することにより確認できる。

[0030] このような超格子構造を有するペロブスカイト型の結晶構造は、たとえば  $M1_{(2-x)/3}M2_xM3O_3$ （ただし、M1は希土類元素、M2はアルカリ金属元素、M3は4価の金属元素であり、 $0 < x \leq 0.5$ を満たす）などにみられる。これに、アルカリ土類金属元素やM2以外のアルカリ金属元素などが固溶することで、第1の結晶粒子21Dの結晶粒界22近傍において、イオン伝導性が高い結晶方位、すなわち超格子構造を形成する層状構造が、結晶粒界22に沿うように配向したドメイン5Bが形成される。

[0031] ここで、超格子構造を備えたペロブスカイト型の結晶構造を有するものの代表例として、La、LiおよびTiを含む複合酸化物である  $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ （ただし、xは  $0 < 3x \leq 0.5$ 。以下、LLTOという場合もある。）の焼結体について、具体的に説明する。

[0032] LLTOはLaとLiとをAサイトの構成元素とし、Aサイトが主としてLaにより構成される層と、Aサイトが主としてLiおよび空孔により構成される層との、2種類の層が交互に現れた超格子構造をとり易い。このように層分離が進んだ超格子構造では、Laを主とする層よりも、Liおよび空孔を主とする層におけるイオン伝導性が高くなり、二次元的な方位（層内）にイオン伝導性が高く現れることになる。この場合のドメインは、超格子構造の方位が揃った領域である。透過型電子顕微鏡（TEM）で超格子構造を備えるLLTO粒子を観察した場合、構成元素のうちLaが最も高い輝度を示すため、結晶格子のa軸、c軸方向から電子線を照射して観察すると、最も高い輝度を示すLaが連続してみられる層、すなわち主としてLaによりAサイトが構成される層（Laリッチ層）と、そのLaリッチ層の間に存在するLaプア層（Aサイトが主としてLiおよび空孔により構成される層）とが存在することがわかる。LiイオンはこのLaプア層内を移動する。このようなLLTOを焼結体とすることにより、多結晶構造を有する無機固体電解質2とすることができる。なお、Bサイトを構成するTiの一部がNb、Ta等の5価の金属元素で置換されていてもよい。

[0033] このようなLLTOの焼結体が、さらにNa、K、Mg、Ca、SrおよびBaからなる元素群のうち少なくとも1種の元素を含むことにより、第1の結晶粒子21Dの結晶粒界22近傍に位置するドメイン5Bは、イオン伝導性が高い結晶方位、すなわち超格子構造を形成する層状構造が、結晶粒界22に沿うように配向したものとなる。なお、LLTOの焼結体における上記元素群の含有量は、酸化物換算にして合計で1～9質量%であることが好ましい。

[0034] なお、無機固体電解質2の厚みは、結晶粒子21が数個～10個分程度であることが好ましい。具体的には、無機固体電解質2の厚みは0.5～20 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは1～10 $\mu\text{m}$ である。無機固体電解質2の厚みをこのような範囲とすることによって、全固体型キャパシタ1に印加される電圧の周波数に対して静電容量の変動、すなわち静電容量の周波数依存性をさらに小さくすることができ、安定なキャパシタを実現できる。

[0035] また、集電体3の厚みは、特に限定されるものではないが、たとえば、0.5～3.0 $\mu\text{m}$ である。

[0036] 本実施形態の全固体型キャパシタ1の製法についてその一例を説明する。

[0037] 全固体型キャパシタ1は、たとえば無機固体電解質2を先に焼成し、焼成された無機固体電解質2の表面に、イオンスパッタ装置などを用いてAu、Ag、Ni、PdまたはCuなどの金属材料から成る一対の集電体3を形成する。例えば、焼成前の固体電解質シートの表面に、Ag/PdやNiを含む集電体ペーストをスクリーン印刷し、これらを積層したのち、固体電解質シートと集電体ペーストとを、集電体の材料に応じて大気中（Ag/Pdの場合）や非酸化性雰囲気中（Niの場合）にて同時焼成する。このように、特にAgを含む集電体3を用いる場合は大気中（酸素雰囲気下）で焼成することができるので、製造にかかるコストを低減することができる。

[0038] 無機固体電解質2は、たとえば、イオン導電性を有する結晶粒子21の素原料粉末の混合、一次粉碎、一次仮焼、二次仮焼、二次粉碎、焼成の手順で作製することができる。なお、Na、K、Mg、Ca、SrおよびBaなど

の元素については、その酸化物や炭酸塩の粉末を二次粉碎後の原料粉末に混合して三次粉碎を行ってもよい。また、一次仮焼後の仮焼粉体は解砕した後に二次仮焼を行うことが好ましい。

[0039] 具体的には、たとえばLLTOの場合であれば、一次仮焼は温度800℃、保持時間4時間で行い、二次仮焼は温度1150℃、保持時間12時間で行い、焼成は温度1250℃、保持時間6時間で行うことにより、無機固体電解質2を作製することができる。

### 実施例

[0040] 組成式が $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  (LLTO、ただし $3x=0.42$ )の主成分に、アルカリ土類金属元素としてBa、Sr、または、Li以外のアルカリ金属元素としてKを含む焼結体からなる無機固体電解質を作製した。

[0041] 具体的には、純度99%以上の $\text{La}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末、 $\text{TiO}_2$  (ルチル型)粉末を、組成式中、 $3x=0.42$ となるように秤量し、全重量が100gとなる原料混合粉末を調合した。この原料混合粉末に、溶媒としてイソプロピルアルコール (IPA) を150g加えてスラリーとし、 $\phi 10\text{ mm}$ のジルコニアボールを用いて回転ミルにより15時間粉碎混合 (一次粉碎) した。

[0042] その後、スラリーをロータリーエバポレータで乾燥し、大気中にて仮焼温度800℃、保持時間4時間として一次仮焼し、さらに大気中にて仮焼温度1150℃、保持時間12時間として二次仮焼した。二次仮焼後に得られた粉末を乳鉢にて解砕し、その解砕された粉末に再びIPAを加えてスラリーとし、 $\phi 10\text{ mm}$ のジルコニアボールを用いて回転ミルにより粉末の平均粒径が所定の平均粒径となるまで粉碎混合 (二次粉碎) した。

[0043] その後、スラリーをロータリーエバポレータで乾燥し、二次粉碎後に得られた粉末に、純度98%の $\text{BaCO}_3$ 粉末、純度98%の $\text{SrCO}_3$ 粉末および純度98%の $\text{K}_2\text{CO}_3$ 粉末のうちいずれかを、二次粉碎後に得られた粉末100質量%に対して所定量混合し、IPAを加えてスラリーとし、 $\phi 10\text{ mm}$ のジルコニアボールを用いて回転ミルにより15時間粉碎混合 (三次粉

砕)した。二次粉碎後に得られた粉末100質量%に対するBaCO<sub>3</sub>粉末、SrCO<sub>3</sub>粉末、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末の添加量を、酸化物換算量として表1に示す。

[0044] 三次粉碎後に得られた粉末に対して、パラフィンワックスを5質量%混合した後、金型プレスにて1 t o n / c m<sup>2</sup>の圧力でプレス成形加工を行い、直径15 mm、厚み1.5 mmの円板状のプレス成形体を作製した。

[0045] このプレス成形体を、大気中で、昇温速度400℃/時間、焼成温度1250℃、保持時間6時間、降温速度400℃/時間の条件で焼成し、直径13 mm、厚み1.3 mmの円板状の焼結体である無機固体電解質を得た。

[0046] (結晶相の同定)

各試料について、X線回折装置で、 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ の範囲をCuK $\alpha$ 線源にてX線回折測定を行って得られたX線回折(XRD)パターンの結果から、結晶相を同定した。いずれの試料も、LLTOのペロブスカイト型の結晶構造を有しており、超格子構造に由来する回折ピークが確認された。

[0047] (結晶粒子のドメイン構造の評価)

得られた無機固体電解質をマイクロトーム加工し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて各試料につき20個の結晶粒子を観察した。ドメイン構造が確認できた結晶粒子については、結晶粒界近傍と結晶中心近傍のドメインの大きさを比較し、結晶粒界近傍のドメインのサイズが明らかに大きい第1の結晶粒子を抽出し、その個数から第1の結晶粒子の割合を算出した。同時に、第1の結晶粒子の結晶粒界近傍におけるドメインの配向性も確認した。なお、いずれの試料についても、結晶粒子はドメイン構造を有するものであり、結晶の中心近傍におけるドメインサイズは概ね30 nm以下であった。また、試料No. 2~6では結晶粒界近傍のドメインサイズが中心近傍のドメインに対して大きく、そのサイズは結晶粒界からドメイン境界までの厚さにして30~300 nmであった。

[0048] (比誘電率測定)

各試料の表裏面を#500~#3000のサンドペーパー、および#6000のダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨して、厚みを0.8~1.2 m

mとした後、イオンスパッタ装置（J E O L - J F C - 1 5 0 0）を用いて表裏面に、直径1 c mのA u電極（集電体）を形成した。

[0049] A u電極が形成された各試料について、周波数0. 0 1 H z ~ 1 0 M H zの範囲はS o l a r t r o n社製のインピーダンス測定器を用い、周波数4 0 H z ~ 1 1 0 M H zの範囲はA g i l e n t社製のインピーダンス測定器（形式4 2 9 5 A）を用いて、実効電圧5 0 0 m V（B i a s 0 V）の交流電圧を印加し、インピーダンスの実数部 $Z'$  および虚数部 $Z''$  を測定した。

[0050] 測定した実数部 $Z'$  および虚数部 $Z''$  から静電容量 $C_p$ （F）を算出し、さらに比誘電率 $\epsilon_r$ を算出した。まず静電容量 $C_p$ は、 $C_p = Z'' / (2 \pi f (Z'^2 + Z''^2))$ （ $f$ は、周波数）により算出した。また、比誘電率 $\epsilon_r$ は、式 $C_p = \epsilon_0 \epsilon_r \times S / d$ （ $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $S$ は電極面積、 $d$ は固体電解質の厚み）が周波数の全域にわたって成立するとみなし、 $\epsilon_r = C_p \times d / (\epsilon_0 \times S)$ として算出した。

[0051] 各試料の評価結果を表1に示す。なお、表1では、比誘電率の周波数依存性として、周波数1 k H zにおける比誘電率に対する周波数1 H zにおける比誘電率の比（ $\epsilon_r(1 \text{ H z}) / \epsilon_r(1 \text{ k H z})$ ）を示した。この比の値が「1」に近似するほど、比誘電率の周波数依存性が小さいと判定でき、すなわち、静電容量の周波数依存性が小さいと判定できる。 $\epsilon_r(1 \text{ k H z})$ としては、 $1.0 \times 10^4$ 以上であることが好ましく、 $\epsilon_r(1 \text{ H z}) / \epsilon_r(1 \text{ k H z}) \leq 10$ であれば、周波数依存性が十分に小さく好ましいと判断した。

[0052]

[表1]

| 試料<br>No. | 添加物                            | 添加量 <sup>*1</sup> | 第1の結晶粒子<br>の割合 | 比誘電率<br>$\epsilon_r$<br>(1Hz) | 比誘電率<br>$\epsilon_r$<br>(1kHz) | $\epsilon_r(1\text{Hz}) / \epsilon_r(1\text{kHz})$ |
|-----------|--------------------------------|-------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------|
|           | —                              | 質量%               | %              | —                             | —                              | —                                                  |
| 1         | BaCO <sub>3</sub>              | 0                 | 0              | $4.0 \times 10^6$             | $1.0 \times 10^5$              | 40.0                                               |
| 2         | BaCO <sub>3</sub>              | 1                 | 15             | $8.3 \times 10^5$             | $9.0 \times 10^4$              | 9.3                                                |
| 3         | BaCO <sub>3</sub>              | 3                 | 30             | $1.3 \times 10^5$             | $4.7 \times 10^4$              | 2.8                                                |
| 4         | BaCO <sub>3</sub>              | 5                 | 90             | $1.3 \times 10^5$             | $5.9 \times 10^4$              | 2.1                                                |
| 5         | BaCO <sub>3</sub>              | 7                 | 80             | $7.5 \times 10^4$             | $5.0 \times 10^4$              | 1.5                                                |
| 6         | BaCO <sub>3</sub>              | 9                 | 50             | $7.4 \times 10^4$             | $3.5 \times 10^4$              | 2.1                                                |
| 7         | SrCO <sub>3</sub>              | 5                 | 35             | $1.3 \times 10^5$             | $5.2 \times 10^4$              | 2.5                                                |
| 8         | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 5                 | 35             | $2.4 \times 10^5$             | $4.5 \times 10^4$              | 5.3                                                |

\*1 酸化物換算量。

[0053] 試料No. 2～8は、無機固体電解質中に第1の結晶粒子を含み、1kHzにおける比誘電率が $1.0 \times 10^4$ 以上、1kHzの比誘電率に対する1Hzの比誘電率の比が10以下という、優れた特性を示すものであった。一方、試料No. 1は、第1の結晶粒子を含まず、1kHzの比誘電率に対する1Hzの比誘電率の比が40と大きく、比誘電率の周波数依存性が大きいものであった。

[0054] 図3に試料No. 1の結晶粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す。結晶粒子の中心近傍（a）、結晶粒界近傍（b）のいずれも大きさが概ね30nm以下のドメインにより構成されていることがわかる。試料No. 1においては、観察した結晶粒子全てが同様な構造を有していた。一方、試料No. 4では図4に示すように、結晶粒子の中心近傍（a）は大きさが概ね30nm以下のドメインにより構成されているが、結晶粒界近傍（b）ではドメインサイズが比較的大きく、またイオン伝導性が高い結晶方位が結晶粒界に沿うように配向していることがわかる。なお、図3および図4中の実線矢印は、各ドメインにおける結晶方位のc軸方向を示し、破線矢印はイオン伝導率の高い方向を示す。

[0055] 本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施できる。したがって、前述の実施形態はあらゆる点で単なる

例示に過ぎず、本発明の範囲は請求の範囲に示すものであって、明細書本文には何ら拘束されない。さらに、請求の範囲に属する変形や変更は全て本発明の範囲内のものである。

### 符号の説明

- [0056] 1 : 全固体型キャパシタ
- 2 : 無機固体電解質
- 2 1 : 結晶粒子
- 2 1 D : 第 1 の結晶粒子
- 2 2 : 結晶粒界
- 3 : 集電体
- 4 : 無機固体電解質と集電体との界面
- 5 : ドメイン構造
- 5 A : 結晶粒子の中心近傍であって、サイズの小さいドメインが存在する領域
- 5 B : 結晶粒界近傍に位置するドメイン

## 請求の範囲

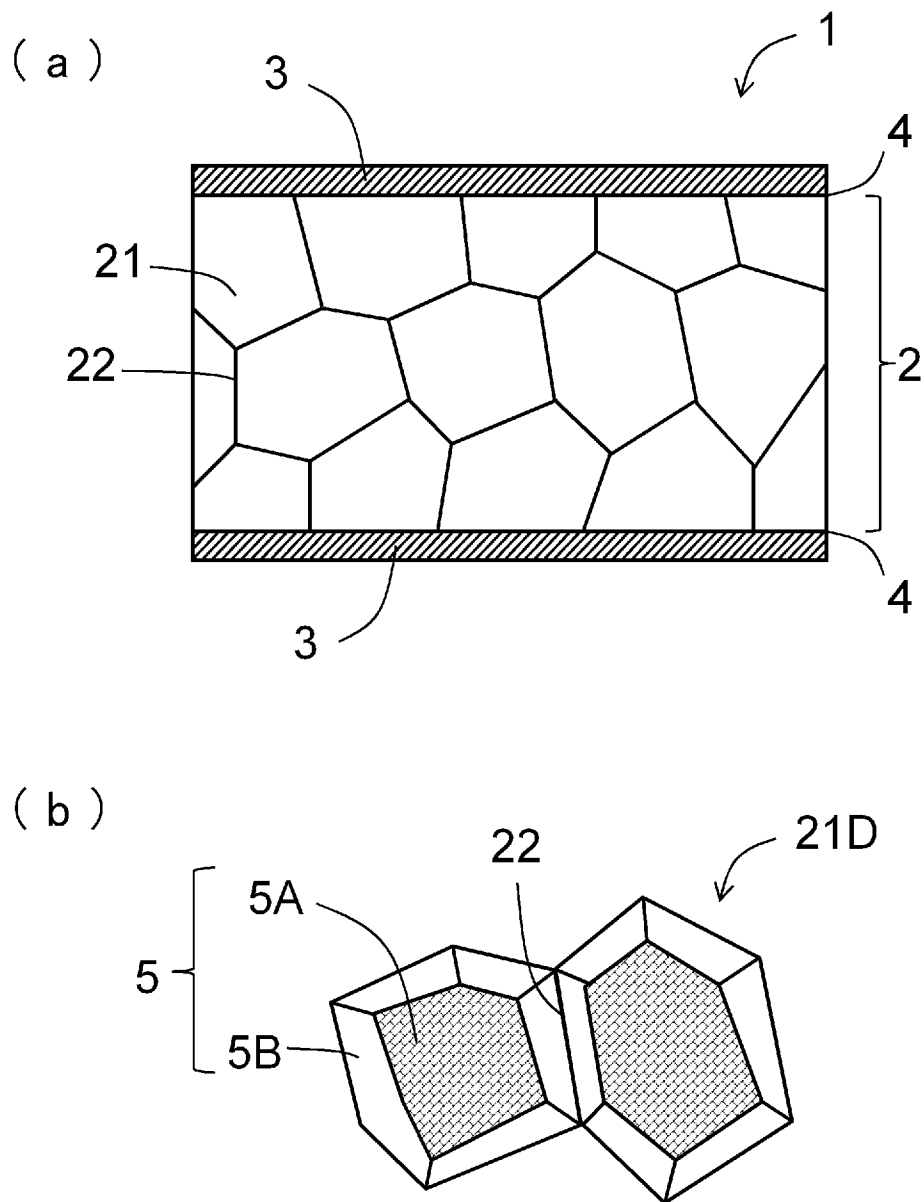
- [請求項1] 結晶粒子と、該結晶粒子間に形成された結晶粒界とからなる多結晶構造を有する無機固体電解質と、
- 該無機固体電解質を挟んで設けられる一対の集電体と、を備える全固体型キャパシタであって、
- 前記結晶粒子が、イオン伝導性を有する第1の結晶粒子を含み、該第1の結晶粒子は、複数のドメインにより構成されるとともに、前記結晶粒子の中心近傍に位置する前記ドメインのサイズよりも、前記結晶粒子の前記結晶粒界近傍に位置する前記ドメインのサイズが大きいことを特徴とする全固体型キャパシタ。
- [請求項2] 前記第1の結晶粒子が、イオン伝導性が結晶方位により異なる結晶相からなり、
- 前記結晶粒界近傍に位置する前記ドメインにおいて、イオン伝導性が相対的に高い結晶方位が、前記結晶粒界に沿うように配向していることを特徴とする請求項1に記載の全固体型キャパシタ。
- [請求項3] 前記結晶粒子中における前記第1の結晶粒子の割合が、粒子数の比にして30%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の全固体型キャパシタ。
- [請求項4] 前記第1の結晶粒子が、一次元または二次元のイオン伝導経路を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の全固体型キャパシタ。
- [請求項5] 前記結晶粒子が、超格子構造を備えるペロブスカイト型の結晶構造を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の全固体型キャパシタ。
- [請求項6] 前記無機固体電解質が、少なくともLi、LaおよびTiを含む複合酸化物の焼結体であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の全固体型キャパシタ。
- [請求項7] 前記焼結体が、さらにNa、K、Mg、Ca、SrおよびBaから

なる元素群のうち少なくとも 1 種の元素を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の全固体型キャパシタ。

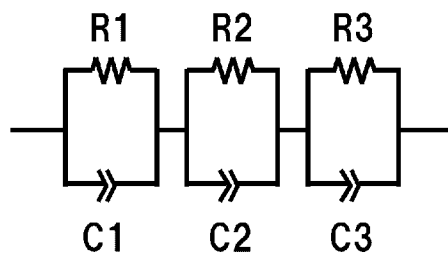
[請求項 8]       前記焼結体における前記元素群の含有量が、酸化物換算にして合計で 1 ～ 9 質量％であることを特徴とする請求項 7 に記載の全固体型キャパシタ。

[請求項 9]       電気二重層キャパシタであることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の全固体型キャパシタ。

[図1]

**FIG. 1**

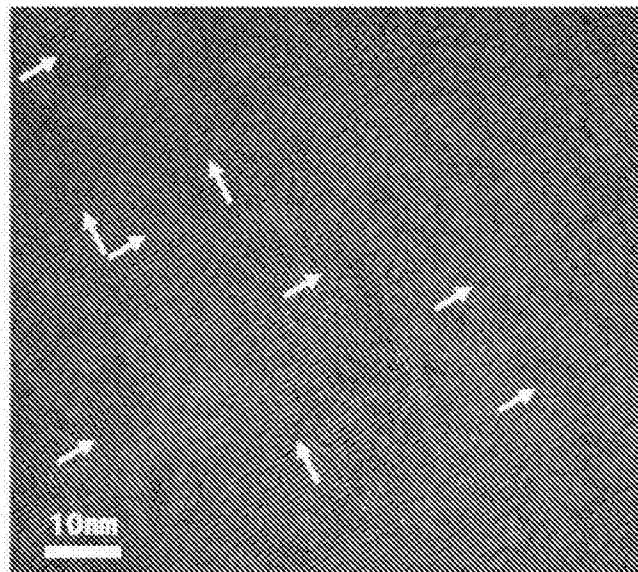
[図2]

**FIG. 2**

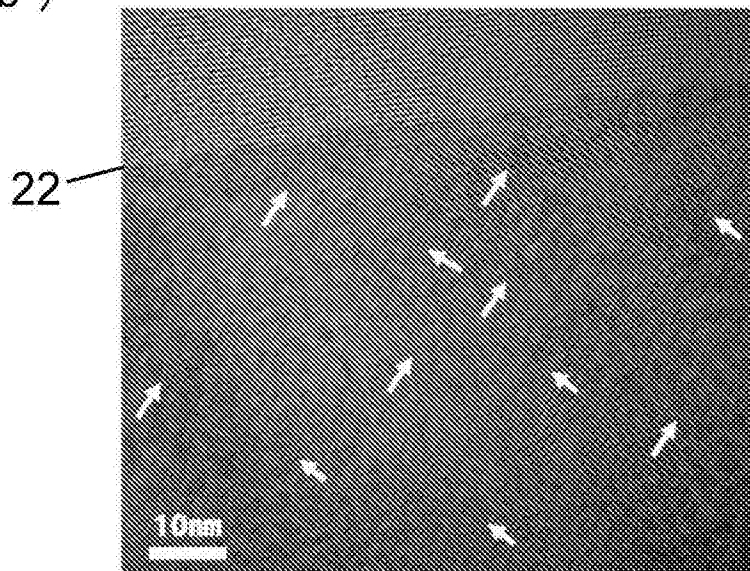
[図3]

*FIG. 3*

( a )



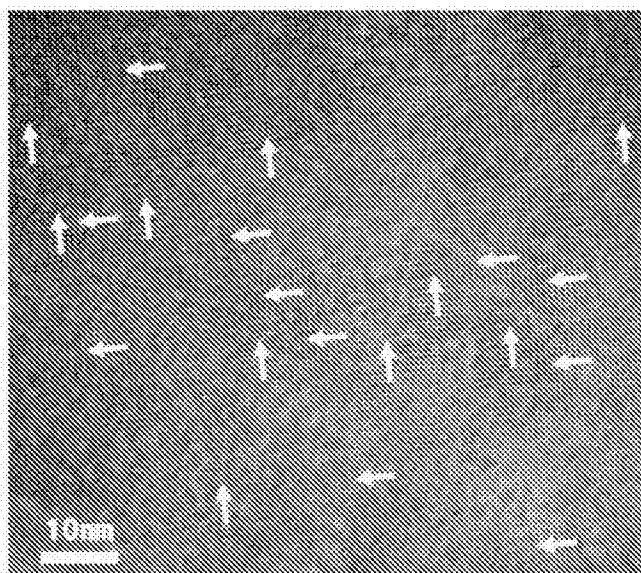
( b )



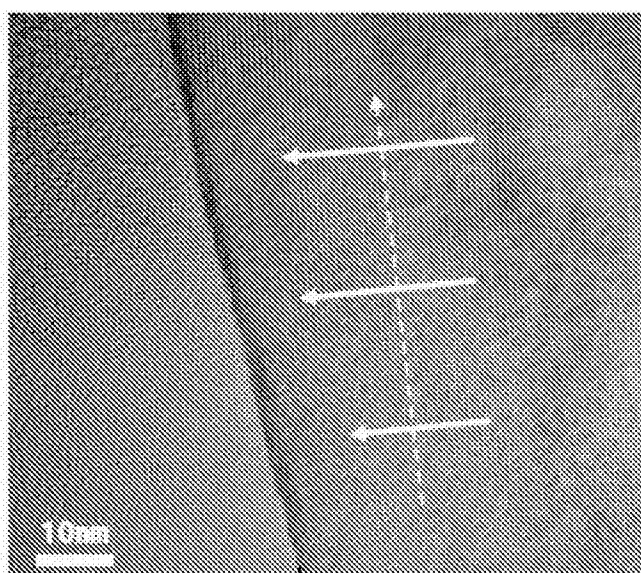
[図4]

*FIG. 4*

( a )



( b )



22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075959

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G11/56(2013.01) 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)

H01G11/56

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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 2013-134812 A (Sony Corp.),<br>08 July 2013 (08.07.2013),<br>paragraphs [0047] to [0050], [0059]<br>& WO 2013/099442 A1 & CN 103999164 A          | 1-9                   |
| A         | JP 2008-130844 A (Matsushita Electric<br>Industrial Co., Ltd.),<br>05 June 2008 (05.06.2008),<br>paragraphs [0027] to [0030]<br>& US 2008/0117563 A1 | 1-9                   |
| A         | JP 10-182220 A (Osamu YAMAMOTO),<br>07 July 1998 (07.07.1998),<br>paragraph [0007]<br>(Family: none)                                                 | 1-9                   |

☒ 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  
10 December, 2014 (10.12.14)

Date of mailing of the international search report  
22 December, 2014 (22.12.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/075959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2001-192260 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.),<br>17 July 2001 (17.07.2001),<br>paragraphs [0047], [0060]<br>(Family: none)          | 1-9                   |
| A         | JP 8-59339 A (Mitsubishi Heavy Industries,<br>Ltd.),<br>05 March 1996 (05.03.1996),<br>paragraphs [0001], [0008]<br>(Family: none) | 1-9                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G11/56(2013.01)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（I P C））

Int.Cl. H01G11/56

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                       | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2013-134812 A（ソニー株式会社）<br>2013.07.08, 段落【0047】－【0050】、【0059】<br>& WO 2013/099442 A1 & CN 103999164 A | 1－9            |
| A               | JP 2008-130844 A（松下電器産業株式会社）<br>2008.06.05, 段落【0027】－【0030】<br>& US 2008/0117563 A1                     | 1－9            |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

柴垣 俊男

5 D

4 0 6 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                           |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                         | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 10-182220 A (山本 修)<br>1998.07.07, 段落【0007】<br>(ファミリーなし)                | 1 - 9          |
| A                     | JP 2001-192260 A (日本特殊陶業株式会社)<br>2001.07.17, 段落【0047】、【0060】<br>(ファミリーなし) | 1 - 9          |
| A                     | JP 8-59339 A (三菱重工株式会社)<br>1996.03.05, 段落【0001】、【0008】<br>(ファミリーなし)       | 1 - 9          |