

(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
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/175291 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 3/11 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
C03C 3/14 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
H01G 11/56 (2013.01) *H01G 4/30* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006625

(22) 国際出願日: 2020年2月19日(19.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-031479 2019年2月25日(25.02.2019) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

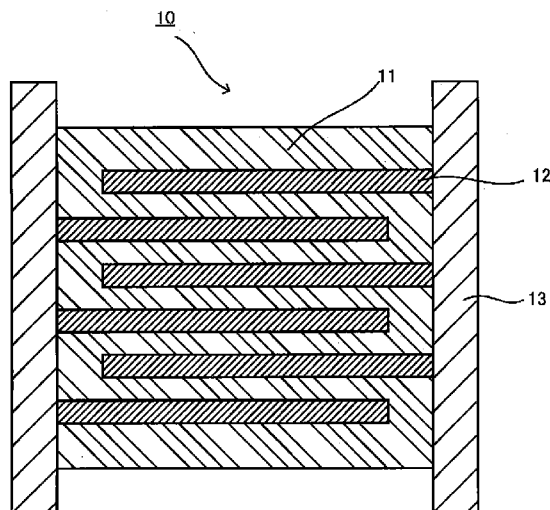
(72) 発明者: 谷田 正道 (TANIDA Masamichi);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). ▲萱
▼▲場▼ 徳克 (KAYABA Noriyoshi); 〒1008405
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 石岡 七瑛
(ISHIOKA Nanae); 〒9630215 福島県郡山市待
池台一丁目8番地 A G C エレクトロニ
クス株式会社内 Fukushima (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH
PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区

(54) Title: GLASS

(54) 発明の名称: ガラス

[図1]



(57) Abstract: The present invention relates to glass containing, noted in percentages of cations, 50% or more but less than 72% Li^+ , more than 21% but 50% or less B^{3+} , and 0% to 7% Si^{4+} , while containing, noted in percentages of anions, 70% or more but less than 100% O^{2-} , and more than 0% but 30% or less Br^- .

(57) 要約: 本発明は、カチオン%表記で、 Li^+ を50%以上72%未満、 B^{3+} を21%超50%以下、および、 Si^{4+} を0%以上7%以下、含有するとともに、アニオン%表記で、 O^{2-} を70%以上100%未満、および、 Br^- を0%超30%以下含有するガラスに関する。

[続葉有]



WO 2020/175291 A1

西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イースト
ビルディング10階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス、並びに当該ガラスを含む固体電解質、及び結着用バインダーに関する。

背景技術

[0002] ガラス材料は、結晶からなるセラミックス材料と比較すると低い温度で焼結させることが可能である。この性質を利用して、ガラス粉末は例えば低温同時焼成セラミックス多層基板のセラミックス粉末や電極粉末等の粉末材料の結着用バインダーとして使用されてきた。低温焼結可能なガラス粉末を結着用バインダーとして使用することで、熱により変性しやすい粉末材料も、その変性を抑制しつつ結着することができる。

[0003] ガラスの軟化点を下げてより低い温度で焼結できるようにするためには、ガラスにアルカリ金属を添加することが有効であり、特にリチウムを添加することが有効である。

リチウムを含有するガラスは、例えば機能性セラミックス粉体と混合して、高密度回路基板における誘電体層（絶縁体層）を形成するための材料として用いられることが期待される。また、金属などの導電性粉体と混合して、導電性層を形成する材料として用いられることも期待される。

[0004] また、リチウムを含有するガラスはイオン伝導性が高いため、固体電解質の材料としても期待される。例えば特許文献1及び2において、 Li_2O を所定量含有するガラスを電解質として用いることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2015-63447号公報

特許文献2：日本国特公平3-61286号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献 1 及び 2 において開示されるガラス電解質は、イオン伝導度が十分に高いとは言えず、改善が望まれていた。

[0007] 本発明は上記に鑑みてなされたものであり、イオン伝導度が高く、低温焼結性に優れるガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決する本発明のガラスは、カチオン%表記で、 Li^+ を 50% 以上 72% 未満、 B^{3+} を 21% 超 50% 以下、および、 Si^{4+} を 0% 以上 7% 以下、含有するとともに、アニオン%表記で、 O^{2-} を 70% 以上 100% 未満、および、 Br^- を 0% 超 30% 以下含有する。

本発明のガラスの一態様において、アニオン%表記で Cl^- を 0% 超 30% 未満含有してもよい。

本発明のガラスの一態様において、結晶化開始温度 T_{c1-on} とガラス転移点 T_g との差 $((T_{c1-on}) - T_g)$ が 30℃ 以上であってもよい。

本発明のガラスの一態様において、ガラス転移点 T_g が 200℃ 以上 450℃ 以下であってもよい。

本発明のガラスの一態様において、イオン伝導度が $7.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上であってもよい。

また、本発明の固体電解質は、本発明のガラスを含む。

また、本発明の結着用バインダーは、本発明のガラスを含む。

発明の効果

[0009] 本発明のガラスは、イオン伝導度が高く、低温焼結性に優れる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 図 1 は、本発明のガラスを積層セラミックスコンデンサに用いた例を模式的に示した図である。

[図2] 図 2 は、本発明のガラスを低温同時焼成セラミックス多層基板に用いた

例を模式的に示した図である。

[図3]図3は、本発明のガラスをリチウムイオン二次電池に用いた例を模式的に示した図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0012] 本明細書において「カチオン%」とは、ガラスの構成成分をカチオン成分とアニオン成分とに分け、ガラス中に含まれる全カチオン成分の合計含有モル量に対する各カチオン成分の含有モル量を百分率で表記した単位である。本明細書において、カチオン成分の含有量を%表記で表した場合、特に説明のない限りはカチオン%を意味する。

ガラス中に含まれる各カチオン成分の含有量は、得られたガラスの誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) の結果から求められる。

[0013] 本明細書において「アニオン%」とは、ガラスの構成成分をカチオン成分とアニオン成分とに分け、ガラス中に含まれる全アニオン成分の合計含有モル量に対する各アニオン成分の含有モル量を百分率で表記した単位である。本明細書において、アニオン成分の含有量を%表記で表した場合、特に説明のない限りはアニオン%を意味する。

ガラス中に含まれる各アニオン成分の含有量は石英管燃焼イオンクロマトグラフ法の結果から求められる。

[0014] 本明細書において「モル%」とは、ガラスの全構成成分の合計含有モル量に対する各構成成分の含有モル量を百分率で表記した単位である。

[0015] <ガラス>

本実施形態のガラスは、カチオン%表記で、 Li^+ を50%以上72%未満、 Si^{4+} を0%以上7%以下、および、 B^{3+} を21%超50%以下、含有するとともに、アニオン%表記で、 O^{2-} を70%以上100%未満、および、

B^{r-}を0%超30%以下含有する。

以下、本実施形態のガラスについて詳細に説明する。

[0016] (カチオン成分)

Lⁱ⁺はガラスのT_gを低下させ、さらに、イオン伝導度を向上させる元素である。

本実施形態のガラスのカチオン成分におけるLⁱ⁺の含有量が少なすぎると、T_gを十分に低下させることができず、また、十分なイオン伝導度を得ることができない。したがって、本実施形態のガラスのカチオン成分におけるLⁱ⁺の含有量は50%以上、好ましくは52%以上、より好ましくは53%以上、さらに好ましくは55%以上とする。

一方、本実施形態のガラスのカチオン成分におけるLⁱ⁺の含有量が多すぎると、ガラス形成元素であるB³⁺の含有量が相対的に少なくなるため、ガラスの安定性が低下する。したがって、本実施形態のガラスのカチオン成分におけるLⁱ⁺の含有量は72%未満、好ましくは65%以下、より好ましくは60%以下とする。

[0017] B³⁺はガラス形成元素であり、ガラスの安定性の向上に寄与する元素である。

本実施形態のガラスのカチオン成分におけるB³⁺の含有量が少なすぎると、ガラスの安定性が低下する。したがって、本実施形態のガラスのカチオン成分におけるB³⁺の含有量は21%超、好ましくは30%以上、より好ましくは35%以上とする。

一方、本実施形態のガラスのカチオン成分におけるB³⁺の含有量が多すぎると、イオン伝導度の向上に寄与するLⁱ⁺の含有量が相対的に少なくなるため、イオン伝導度が低下する。したがって、本実施形態のガラスのカチオン成分におけるB³⁺の含有量は50%以下、好ましくは48%以下、より好ましくは46.5%以下、さらに好ましくは45%以下とする。

[0018] 更に、本実施形態のガラスはカチオン成分としてSⁱ⁴⁺を含有してもよい。Sⁱ⁴⁺はB³⁺と同様にガラス形成元素である。Sⁱ⁴⁺はB³⁺と比較して、

少量の含有量であれば、熱処理に対してガラスを安定化させる効果が大きい。
。

本実施形態のガラスのカチオン成分における Si^{4+} の含有量は0%（含有しない）であってもよいが、ガラスの安定性の観点から好ましくは0.3%以上、より好ましくは0.5%以上、さらに好ましくは0.8%以上である。
。

一方、本実施形態のガラスのカチオン成分における Si^{4+} の含有量が多すぎると、イオン伝導度の向上に寄与する Li^{+} の含有量が相対的に少なくなり、また、 Li イオンを拘束する酸素（O）が多くなるため、イオン伝導度が低下しやすい。また、 Si^{4+} の含有量が多すぎると、 Li と Si とOから構成されるケイ酸リチウム系の結晶が析出する可能性が上がるため、熱処理での安定性を損ねる。したがって、本実施形態のガラスのカチオン成分における Si^{4+} の含有量は7%以下、好ましくは6%以下、より好ましくは5%以下とする。

[0019] 本実施形態のガラスにおいて、 $\text{Li}^{+} + \text{B}^{3+} + \text{Si}^{4+}$ で示される、 Li^{+} 、 B^{3+} および Si^{4+} の合計含有量は90%以上であることが好ましい。該合計含有量が90%以上であれば、より高い伝導度とガラスの安定性を両立できる。該合計含有量はより好ましくは92%以上であり、さらに好ましくは95%以上である。

[0020] 本実施形態のガラスは、本発明の効果を奏する範囲の含有量であれば、上記以外のカチオン成分を含有してもよい。例えば本実施形態のガラスはカチオン成分として Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Ge^{4+} 、 P^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Gd^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 、 Bi^{3+} 等を含む。なお、これらはあくまで例示であり、本実施形態のガラスが Li^{+} 、 B^{3+} 、及び Si^{4+} 以外に含有し得るカチオン成分はこれらに限定されない。

[0021] (アニオン成分)

酸化物を主体とするガラス（以下「酸化物系ガラス」とも記載する）は、化学的安定性が高い。しかし、酸化物系ガラスのアニオン成分である O^{2-} は Li^+ を強く拘束するので、酸化物系ガラスはイオン電導度が低い。酸化物系ガラスの O^{2-} を、 Li^+ の拘束力が弱いアニオン成分に交換することにより、化学的安定性が高く、イオン伝導度も高いガラスが得られると考えられる。

[0022] 電気陰性度の観点から考察すると、ガラス中の酸素を電気陰性度が小さい成分に交換することにより、 Li^+ の拘束力を弱くし、ガラスのイオン伝導度を向上させることができる。また、ガラス中の酸素と交換する成分は、熱処理により結晶を析出しにくい成分である必要がある。本発明者らは、 Br^- がこのような条件を満たす成分であることを見出して本発明を完成した。

すなわち、本実施形態のガラスはアニオン成分として Br^- を含むことにより、低温焼結性の高いガラスにおいて、イオン伝導度の向上を達成している。

[0023] 本実施形態のガラスのアニオン成分における Br^- の含有量は0%超であればよいが、イオン伝導性をより一層向上させる観点からは、0.5%以上が好ましく、0.8%以上がより好ましく、1.0%以上がさらに好ましい。

一方、本実施形態のガラスのアニオン成分における Br^- の含有量が多すぎると熱処理により結晶が析出するようになる恐れがあり、また、 O^{2-} の含有量が相対的に少なくなってガラスの安定性が悪化する恐れがある。したがって、本実施形態のガラスのアニオン成分における Br^- の含有量は30%以下、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下、更に好ましくは10%以下とする。

[0024] また、 Cl^- も O より電気陰性度が小さい成分である。したがって、イオン伝導度を向上させる観点からはガラスにアニオン成分として Cl^- を含有させることも有効である。しかし、 Cl^- を含有するガラスは熱処理により $LiCl$ 系の結晶を析出しやすい。したがって、酸化物系ガラスの O^{2-} を Cl^- のみで交換して十分なイオン伝導度を得ようとした場合、焼結により結晶が析出

する恐れが大きい。一方、酸化物系のガラスの O^{2-} を Br^- と Cl^- とで交換することにより、結晶の析出を抑制しつつ、十分なイオン伝導度を得ることができる。したがって、本実施形態のガラスはアニオン成分として Cl^- を含有してもよい。

本実施形態のガラスにアニオン成分として Cl^- を含有させる場合、その含有量は0%超であればよいが、好ましくは0.5%以上、より好ましくは1.0%以上、さらに好ましくは10%以上である。

一方、本実施形態のガラスにアニオン成分として Cl^- を含有させる場合、その含有量が多すぎると熱処理により $LiCl$ 系の結晶が析出しやすくなり、また、 Br^- や O^{2-} の含有量が相対的に少なくなる。したがって、本実施形態のガラスのアニオン成分における Cl^- の含有量は30%未満、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下とする。

[0025] 本実施形態のガラスのアニオン成分における O^{2-} の含有量は100%未満である。また、イオン伝導性をより一層向上させる観点からは、本実施形態のガラスのアニオン成分における O^{2-} の含有量は95%以下が好ましく、90%以下がより好ましい。

一方、本実施形態のガラスのアニオン成分における O^{2-} の含有量が少なすぎるとガラスの安定性が悪化する。したがって、本実施形態のガラスのアニオン成分における O^{2-} の含有量は70%以上、好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上とする。

[0026] 本実施形態のガラスにおいて、 $Br^- + Cl^- + O^{2-}$ で示される、 Br^- 、 Cl^- および O^{2-} の合計含有量は80%以上であることが好ましい。該合計含有量が80%以上であれば、より高い伝導度とガラスの安定性を両立できる。該合計含有量はより好ましくは90%以上であり、さらに好ましくは95%以上である。

[0027] 本実施形態のガラスは、本発明の効果を奏する範囲の含有量であれば、上記以外のアニオン成分を含有してもよい。例えば本実施形態のガラスはアニオン成分として F^- 、 I^- 、 S^{2-} 等を含有してもよい。なお、これらはあくま

で例示であり、本実施形態のガラスが O^{2-} 、 Br^- 、及び Cl^- 以外に含有し得るアニオン成分はこれらに限定されない。

[0028] (ガラスの特性)

本実施形態のガラスを結着用バインダーとして用いる際には、本実施形態のガラスと結着する粉末等を混合し、また、必要に応じて樹脂材料を混合してペースト化し、それを加熱して焼結させる。この際の加熱温度は、通常は、焼結を十分に進行させて緻密な焼結体を得るためにガラス転移点 T_g 以上とし、結晶の析出を抑制するために結晶化開始温度 T_{c1-on} 以下とする。

ここで、当該焼結時の加熱温度が高すぎると、例えば電極材料粉末などの結着する粉末とガラスとが反応してしまう恐れがある。この反応を抑制する観点からは、ガラスは低温で焼結できることが好ましく、すなわち T_g が低いことが好ましい。したがって、本実施形態のガラスの T_g は $450^{\circ}C$ 以下が好ましく、 $430^{\circ}C$ 以下がより好ましく、 $400^{\circ}C$ 以下が更に好ましい。

一方、当該焼結時の加熱温度が低すぎると、ペースト化に用いた樹脂材料が十分に熱分解せず、得られる焼結体の内部に樹脂材料が残留し、緻密な焼結体を得られにくくなる恐れがある。したがって、緻密な焼結体を得るためには、樹脂材料の熱分解が十分に進行する温度で焼結を行うことが好ましい。本実施形態のガラスの T_g が $200^{\circ}C$ 以上であれば、焼結時の温度は樹脂材料が十分に熱分解する温度となり、緻密な焼結体を得られるため好ましい。

[0029] また、焼結時の加熱温度が不足して緻密な焼結体を得られなかったり、加熱温度が高すぎて結晶が析出したりすることを防ぐには、本実施形態のガラスの T_g と T_{c1-on} の差が大きいことが好ましい。

したがって、本実施形態のガラスの T_g と T_{c1-on} の差（ $(T_{c1-on}) - T_g$ ）は $30^{\circ}C$ 以上が好ましく、 $50^{\circ}C$ 以上がより好ましい。

[0030] T_g 、 T_{c1-on} および T_{c1-p} は、ガラスの示差熱分析（DTA）により、発熱－吸熱量を示すDTA曲線の変曲点、ピーク等を用いて求める

ことができる。 T_g 、 T_{c1-on} および T_{c1-p} は、いずれもガラスの組成に固有の温度である。

[0031] 本実施形態のガラスは、高いイオン伝導度を有する。本実施形態のガラスのイオン伝導度は、 $7.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上が好ましく、 $8.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上がより好ましく、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上がさらに好ましい。

[0032] 本明細書において、イオン伝導度は、室温（ $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ ）での交流インピーダンス測定により得られたイオン伝導度を意味する。イオン伝導度は、両面に電極を形成したサンプルを用い、交流インピーダンス法により測定される。具体的には、印加電圧 50 mV 、測定周波数域 $1 \text{ Hz} \sim 1 \text{ MHz}$ とし、交流インピーダンス測定により得られた *N i q u i s t* プロットの円弧径から算出される。

[0033] （ガラスの製造方法）

本実施形態のガラスの製造方法は、特に限定されないが、例えば、以下に示す方法が挙げられる。

[0034] まず、原料を混合して原料混合物を準備する。原料は、通常の酸化物系ガラスの製造に用いる原料であれば特に限定されず、酸化物や炭酸塩等を用いることができる。得られるガラスの組成が上記の範囲となるように、原料の種類および割合を適宜調整して原料混合物とする。

[0035] 次に、原料混合物を公知の方法で加熱して熔融物を得る。加熱する温度（熔融温度）は、 800°C 以上が好ましく、 900°C 以上がより好ましく、また、 1400°C 以下が好ましく、 1300°C 以下がより好ましい。加熱する時間は、 10 分以上が好ましく、 20 分以上がより好ましく、また、 50 分以下が好ましく、 40 分以下がより好ましい。

[0036] その後、熔融物を冷却し固化することにより、本実施形態のガラスを得ることができる。冷却方法は特に限定されない。例えば、ロールアウトマシン、プレスマシン等を用いて冷却することができ、冷却液体への滴下等により急冷することもできる。得られるガラスは完全に非晶質であり、すなわち結

晶化度が0%である。

[0037] こうして得られる本実施形態のガラスは、いかなる形態であってもよい。例えば、ブロック状、板状、薄い板状（フレーク状）、粉末状等であってもよい。

[0038] <複合体>

本実施形態のガラスに結晶体を添加して複合体として用いてもよい。

本実施形態のガラスに結晶体を添加することで、強度、熱膨張係数、化学耐久性、光学機能、イオン伝導度、電子伝導度、電極機能など、各種の性質を調節することが可能である。

[0039] 添加する結晶体は、本実施形態のガラスから析出した結晶体であってもよく、それ以外に添加される結晶体であってもよく、その両方であってもよい。本実施形態のガラスと、本実施形態のガラスから析出した結晶体を含有する複合体は、例えば、本実施形態のガラスの製造に際して十分な熱履歴を加える、本実施形態のガラスを T_{c1-on} 以上の温度で熱処理する等の方法により製造できる。本実施形態のガラスから析出した結晶体としては、例えば、セラミックスやイオン伝導性結晶が挙げられる。

[0040] 複合体における結晶体の含有量は、複合体全量に対して合計で0体積%超であればよいが、1体積%以上が好ましい。

複合体における結晶体の含有量は、焼結性の観点から、複合体全量に対して合計で70体積%以下が好ましく、50体積%以下がより好ましい。

複合体における本実施形態のガラスの含有量は、焼結性の観点から、複合体全量に対して30体積%以上が好ましく、50体積%以上が好ましい。

複合体における本実施形態のガラスの含有量は複合体全量に対して100体積%未満であればよいが、99体積%以下が好ましい。

[0041] <結着用バインダー>

本実施形態のガラスは低温で焼結が可能なことから、粉末材料の結着用バインダーとして有用である。以下に本実施形態のガラスを含む結着用バインダー（以下「本実施形態の結着用バインダー」ともいう）について説明する

。

本実施形態の結着用バインダーは本実施形態のガラスのみからなってもよいが、他の成分を含んでもよい。例えば、本実施形態の結着用バインダーは、結晶体を含んでもよい。すなわち、本実施形態の結着用バインダーは上記の複合体であってもよい。また、本実施形態の結着用バインダーは複数種類の本実施形態のガラスを含有してもよく、また、本実施形態のガラスに加えて本実施形態のガラス以外のガラスを含んでもよい。

[0042] <積層セラミックスコンデンサ>

本実施形態のガラスは、積層セラミックスコンデンサを製造する際の結着用バインダーとして有用である。低温で焼結できる本実施形態のガラスを用いると、高温で劣化しやすい機能性セラミックスや電極材料を用いても安定的に緻密な積層セラミックスコンデンサが得られる。

以下に、本実施形態のガラスを用いて製造された積層セラミックスコンデンサについて説明する。

[0043] 積層セラミックスコンデンサは、電極層間に誘電体層が配置された積層体（以下「積層ユニット」ともいう）から構成される。積層セラミックスコンデンサは、当該積層ユニットを1個有する構成であってもよく、2個以上の積層ユニットが積層された構成であってもよい。誘電体層を薄くして電極層間の距離を小さくすること、また、積層ユニット数を多くすることで、小型でありながら電気容量の大きな積層セラミックスコンデンサを得ることができる。

[0044] 図1に積層セラミックスコンデンサの構成の一例を概略的に示す。積層セラミックスコンデンサ10は、誘電体層11と内部電極層12が順次積層された積層体と該積層体を挟持する1対の外部電極13を備える。積層体の最下層と最上層は誘電体層11である。内部電極層12は交互に外部電極13のいずれか一方に接続している。このような積層セラミックスコンデンサ10において、本実施形態のガラスは、例えば、誘電体層11の形成に用いられる。積層セラミックスコンデンサ10の形成方法としては、印刷法、グリ

ーンシート法があるが、以下にグリーンシート法を簡単に説明する。

[0045] まず、誘電体層を構成するために必要な機能性セラミックスの粉末に、本実施形態のガラスの粉末を混合して混合粉末を得る。機能性セラミックスは適宜選択すればよいが、比誘電率を大きくする場合は、ペロブスカイト型構造をとるチタン酸バリウム (BaTiO_3) などを用いればよい。混合粉末の全量に対する本実施形態のガラス粉末の含有量は、1～10体積%が好ましい。

[0046] 次に、混合粉末と、樹脂材料を溶媒に溶解したビヒクル、および可塑剤や分散剤とを適宜混合し、誘電体ペーストもしくはスラリーと呼ばれる粘性液体を調製し、これをフィルム基材の上にシート状に成型し、乾燥させることでグリーンシートを得る。

[0047] 樹脂材料としては、例えばポリビニルブチラル樹脂、アクリル・メタアクリル系樹脂ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸ブチルセルロース、酢酸プロピルセルロース、ポリ- α -メチルスチレン、ポリプロピレンカーボネート、ポリエチレンカーボネートなどを使用することができる。

ポリビニルブチラル樹脂はペースト、スラリーの安定性を高めるのに好適であり、グリーンシートの強度、柔軟性、積層時の熱圧着性を得やすい。一方で、熱分解性に乏しく、特に低温焼成した場合、熱分解残渣が残りやすく、グリーンシートの焼結性を損ねたり、焼結体にその熱分解ガスによる膨れを生じたりする恐れがある。

アクリル・メタアクリル系樹脂は、熱分解性が良好であり、特に低温焼成した場合に良好な焼結体を得るために好適である。反面、グリーンシートの強度、柔軟性、積層時の熱圧着性を得にくい、各種官能基を付与したものを共重合させることにより、その欠点を抑制することができる。

[0048] フィルム基材としては、例えば離型処理などの表面処理を施したPET（ポリエチレンテレフタレート）等を使用することができる。

ペーストもしくはスラリーをフィルム基材上にシート状に成型する方法は

特に限定されないが、例えばスクリーン印刷、転写、ドクターブレード法等が挙げられる。

上記のようにし得てられたグリーンシートは、混合粉末が樹脂材料などで粘結されたものである。

[0049] 次に、グリーンシート上の必要な部分に内部電極層を形成するために、銀や銅を主成分とする導電性ペーストを塗布する。その後、導電性ペーストが塗布されたグリーンシートを複数枚積層して、適宜、熱や圧力を加えて圧着して一体化し、積層シートを得る。

[0050] 導電性ペーストにも本実施形態のガラスを添加することにより、層間接着性を向上させることができる。導電性ペーストを塗布する方法は特に限定されず、例えばスクリーン印刷やグラビア印刷が挙げられる。

圧着時の加熱温度は、例えば40～80℃とする。

[0051] 次に、得られた積層シートをカットして個片化（チップ化）し、加熱して樹脂材料成分などを燃焼させて除去した後、本実施形態のガラスを焼結させ、焼成積層体を得る。

このように、積層シートの一括焼成により積層セラミックスコンデンサを形成すると、各層間の密着性に優れ、誘電性能や経時安定性に優れる積層セラミックスコンデンサを得ることができる。

[0052] 加熱は例えば大気中、不活性ガス中、真空中など所定の雰囲気中で焼成炉を用いて行う。加熱の温度は、本実施形態のガラスの T_g より30℃以上高く、かつ、 T_{c1-on} 未満の温度で行うことが好ましい。具体的には加熱の温度は280～600℃が好ましく、焼成の促進、製造コストの低減の点で、280～550℃がより好ましい。加熱の時間は、例えば1～3時間とする。

[0053] その後、必要に応じて焼成積層体に外部電極となる導電性ペーストを塗布、乾燥、焼成し、さらに必要に応じてNiやSnのメッキを施す。

[0054] 必要に応じ、焼成積層体に導電性ペーストを塗布、乾燥、焼成して外部電極を形成し、さらに必要に応じてNiやSnのメッキを施して、積層セラミ

ックスコンデンサを得る。

この導電性ペーストにも本実施形態のガラスを添加することにより、層間接着性を向上することができる。

[0055] なお、上記では本実施形態のガラスを結着用バインダーとして用いる例を説明したが、本実施形態のガラスと結晶体を含む複合体を結着用バインダーとして用いてもいいし、他の材料を含む結着用バインダーを用いてもよい。いずれの結着用バインダーを用いる場合でも、混合粉末の全量に対する本実施形態のガラスの割合が1～10体積%となるように混合粉末を作製することが好ましい。

[0056] <低温同時焼成セラミックス多層基板>

本実施形態のガラスは、低温同時焼成セラミックス多層基板を製造する際の結着用バインダーとして有用である。低温で焼結できる本実施形態のガラスを用いると、高温で劣化しやすい機能性セラミックスや電極材料を用いても安定的に緻密な低温同時焼成セラミックス多層基板が得られる。

以下に、本実施形態のガラスを用いて製造された低温同時焼成セラミックス多層基板について説明する。

[0057] 低温同時焼成セラミックス多層基板は、電極配線層が絶縁体層で隔離配置された立体配線を形成する積層体（以下「積層ユニット」ともいう）から構成される。低温同時焼成セラミックス多層基板は、当該積層ユニットを1個有する構成であってもよく、2個以上の積層ユニットが積層された構成であってもよい。絶縁体層を薄くして、電極配線層間の距離を小さくすること、また、積層ユニットを多く積層することで、小型でありながら複雑な配線基板を得ることができる。

[0058] 図2に低温同時焼成セラミックス多層基板の構成の一例を概略的に示す。図2に示す低温同時焼成セラミックス多層基板20は、基板本体が誘電体（絶縁体）層21で構成され、基板本体の内部および外部に、基板本体の主面に平行する主面を有する複数の平面電極22を有する。さらに、基板本体の内部に所定の平面電極22同士を電氣的に接続するように配置された、基板

本体の主面に直交する主面を有する内部垂直電極 23 を有する。また、基板本体の内部に内部実装部品 25 が（内部）平面電極 22 と接触するように配置され、表面実装部品 24 が（外部）平面電極 22 と接触するように配置されている。表面実装部品 24 は電極を有し、該電極と上記とは別の（外部）平面電極 22 が給電ワイヤ 27 により電氣的に接続されている。低温同時焼成セラミックス多層基板 20 は、基板本体を貫通するように放熱ビア 26 を有し、その直上に表面実装部品 24 が実装された構成である。

このような低温同時焼成セラミックス多層基板 20 において、本実施形態のガラスは、例えば、誘電体層 21 の形成に用いられる。低温同時焼成セラミックス多層基板の形成方法としては、印刷法、グリーンシート法があるが以下にグリーンシート法を簡単に説明する。

[0059] まず、誘電体層を構成するために必要な機能性セラミックスの粉末に、本実施形態のガラスの粉末を混合して混合粉末を得る。機能性セラミックスは適宜選択すればよいが、強度を高くする場合は、アルミナなどを用いればよい。混合粉末の全量に対する本実施形態のガラス粉末の含有量は、40～70 体積%が好ましい。

[0060] 次に、先述の積層セラミックスコンデンサの製造方法と同様にして、グリーンシートを得る。

[0061] 次に、グリーンシート上の必要な部分に内部配線もしくは最外部の場合、外部配線となる平面電極層を形成するために、銀や銅を主成分とする導電性ペーストを塗布する。導電性ペーストにも本実施形態のガラスを添加することにより、層間接着性を向上することができる。また、抵抗体層を形成する場合は、酸化ルテニウムを主成分とする抵抗体ペーストを塗布する。内部垂直電極は、グリーンシートに予め穴あけ処理を施しておき、その部分に銀や銅を主成分とする導電性ペーストを穴埋め塗布し、形成する。放熱ビアも同様にグリーンシートに予め穴あけ処理を施しておき、その部分に銀や銅を主成分とする熱伝導性の高い材料で構成されるペーストを穴埋め塗布し、形成する。また、必要に応じて内部実装部品を載置してもよい。

これらのペーストを塗布する方法は特に限定されず、例えばスクリーン印刷やグラビア印刷が挙げられる。

その後、これらのシートを複数枚積層して、適宜、熱や圧力を加えて圧着し一体化し、積層シートを得る。圧着時の加熱温度は、例えば40～80℃とする。

[0062] 次に、得られた積層シートを加熱して樹脂材料成分などを燃焼させた後、本実施形態のガラスを焼結させ、焼成積層体を得る。

このように、積層シートの一括焼成により低温同時焼成セラミックス多層基板を製造することで、各層間の密着性に優れ、信頼性の高い経時安定性に優れる低温同時焼成セラミックス多層基板を得ることができる。

[0063] 加熱は例えば大気中、不活性ガス中、真空中など所定の雰囲気中で焼成炉を用いて行う。加熱の温度は、本実施形態のガラスの T_g より30℃以上高く、かつ、 T_{c1-on} 未満の温度で行うことが好ましい。具体的には加熱の温度は280～600℃が好ましく、焼成の促進、製造コストの低減の点で、280～550℃がより好ましい。加熱の時間は、例えば1～3時間とする。

[0064] その後、必要に応じて焼成積層体の外部電極となる部分にNiやAuのメッキを施す。また、必要に応じて、焼成する前に積層シートをハーフカットしておき、焼成後に切断し、チップ化する。もしくは、ダイシングソーなどを用いて、チップ化する。さらに、例えば、外部電極上に表面実装部品や表面実装部品が有する電極と外部電極を接続する給電ワイヤを設ける。

[0065] なお、上記では本実施形態のガラスを結着用バインダーとして用いる例を説明したが、本実施形態のガラスと結晶体を含む複合体を結着用バインダーとして用いてもいいし、他の材料を含む結着用バインダーを用いてもよい。いずれの結着用バインダーを用いる場合でも、混合粉末の全量に対する本実施形態のガラスの割合が40～70体積%となるように混合粉末を作製することが好ましい。

[0066] <固体電解質>

本実施形態のガラスは、固体電解質の材料として有用である。低温で焼結できる本実施形態のガラスを用いると、高温で劣化しやすい材料を用いても安定的に、イオン伝導度が高く緻密な固体電解質が得られる。以下に、本実施形態のガラスを含む固体電解質（以下「本実施形態の固体電解質」ともいう）について説明する。

[0067] 本実施形態の固体電解質は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で本実施形態のガラス以外の成分を含んでいてもよい。本実施形態の固体電解質が含有し得るその他の成分としては、イオン伝導性結晶等が挙げられる。本実施形態の固体電解質における本実施形態のガラスの含有量は、40体積%以上が好ましく、70体積%以上がより好ましく、さらに好ましくは100体積%である。

なお、本実施形態の固体電解質の材料として本実施形態のガラスと結晶体とを含む複合体を用いてもよい。ただし、該複合体がすでにイオン伝導性結晶等の固体電解質用の結晶成分を十分な量含む場合には、固体電解質にさらにそのような結晶成分を添加する必要はない。

[0068] <全固体リチウムイオン二次電池>

本実施形態の固体電解質は高いイオン伝導性を有するため、全固体リチウムイオン二次電池の固体電解質層に好適である。以下に、本実施形態の固体電解質を備える全固体リチウムイオン二次電池について説明する。

[0069] 全固体リチウムイオン二次電池（以下、単に「リチウムイオン二次電池」とも記載する）は、正極、負極、および前記正極と前記負極の間に配置された固体電解質層を有する。

リチウムイオン二次電池は、固体電解質層を挟んで正極および負極が配置された積層体（以下「積層ユニット」という。）を1単位として、これを1個有する構成であってもよく、2個以上の積層ユニットが積層された構成（以下、「多層構造」ともいう）であってもよい。固体電解質層を薄くして、電極間の距離を小さくすること、また、積層ユニットを多く積層することで、エネルギー密度が大きなりチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0070] 図3に、多層構造でありかつ直列型のリチウムイオン二次電池の構成を概略的に示す。リチウムイオン二次電池30は、正極（カソード）31、負極（アノード）32、および正極31と負極32との間に配設された固体電解質層33を有する複数の積層ユニット34が、電子伝導体層35を介して積層され、直列に接続された構造を有する。図3中、丸でかこまれた「+」および「-」の符号は、それぞれ正極端子および負極端子を示す。

[0071] 正極31には、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等が使用される。負極32には、例えば、金属リチウム、グラファイトまたは $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等が使用される。ただし、これらは、一例であって、正極31および負極32に、その他の電極材料を使用してもよい。

[0072] また、図3に示すような直列型の多層全固体リチウムイオン二次電池30において、積層ユニット34は上記以外の層を有していてもよい。さらに、リチウムイオン二次電池30は、積層ユニット34や電子伝導体層35以外の層を有していてもよい。

[0073] また、多層全固体リチウムイオン二次電池を並列型とする場合、例えば、図3に示す直列型のリチウムイオン二次電池30において、電子伝導体層35を絶縁体層に変えるとともに、各積層ユニット34中の各正極31を、配線（正極配線）を介して一括して正極端子に接続し、さらに、各積層ユニット34中の各負極32を、配線（負極配線）を介して一括して負極端子に接続すればよい。

[0074] 以下に、図3に示す多層全固体リチウムイオン二次電池の製造方法の例を説明する。

[0075] まず、正極活物質、本実施形態のガラスを含む固体電解質材料、負極活物質、および電子伝導性材料を、それぞれペーストもしくはスラリー化し、塗布し乾燥してグリーンシートを作製する。

ペースト化の方法は、特に限定されないが、例えば、ビヒクルに各材料の粉末を混合する方法が挙げられる。ペーストもしくはスラリーの塗布方法は、特に限定されず、ダイコート、スクリーン印刷、転写、ドクターブレード

法等の公知の方法を採用することができる。なお、平面にパターンを形成したい時は、グリーンシートにパンチングや切断を施す、ペーストを基材にスクリーン印刷やグラビア印刷する等の手法をとればよい。

[0076] 次に、作製された各グリーンシートを順に積み重ね、必要に応じてアライメント、切断等を行い、積層体を作製する。なお、必要に応じて、正極の端面と負極の端面が一致しないようにアライメントを行い、積層してもよい。

[0077] 次に、作製された積層体を一括して圧着し、その後大気雰囲気中で加熱し焼成を行うことで、多層構造のリチウムイオン二次電池が得られる。

上記圧着時の加熱温度は、例えば、40～80℃とする。

上記焼成時の加熱温度は、本実施形態のガラスの T_g より30℃以上高く、かつ該ガラスの T_{c1-on} 未満の温度範囲とするのが好ましく、具体的には280～600℃が好ましく、焼成の促進、製造コストの低減の点で、280～550℃の範囲がより好ましい。焼成時の加熱時間は、例えば1～3時間とする。

[0078] このように一括焼成により多層構造のリチウムイオン二次電池を製造することで、各層間の密着性に優れ、電池性能や経時安定性に優れるリチウムイオン二次電池が得られる。本実施形態のガラスは低温焼結性に優れるので、このような一括焼成を容易に行うことができる。また、本実施形態のガラスはイオン伝導度が高いため、本実施形態のガラスを用いることで、電池性能の高いリチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0079] なお、多層構造のリチウムイオン二次電池30の製造においては、正極31、固体電解質層33、負極32からなる積層ユニット34について個々の単位で上記と同様にして一括焼成を行い、得られた積層ユニット34を電子伝導体層35ペーストを介して積層し、電子伝導体層35ペーストの焼成条件に応じて焼成する方法を採用してもよい。

[0080] また、多層構造のリチウムイオン二次電池30の製造方法は上記のような一括焼成による方法に限定されず、例えば、正極31、負極32、固体電解質層33、電子伝導体層35の各層を別々に製造した後にこれらを順に積層

し加熱圧着等により一体化する方法も採用できる。

実施例

[0081] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。

[0082] [ガラスの製造]

表1に示す仕込み組成となるように、各原料粉末を秤量し混合した。原料には、 Li_2CO_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 LiCl 、 LiBr を組み合わせ使用した。ただし例1は LiCl を使用せず、また、例16は LiBr を使用せずに代わりに LiF を使用した。次に、混合した原料を白金るつぽに入れ、 900°C で30分間加熱して原料を溶融させた後、溶融した原料をロールアウトマシンにより急冷し、フレーク（薄片）状にして、各例のガラス（以下、ガラスフレークという。）を作製した。得られた各例のガラスフレークを顕微鏡で観察したところ、いずれのガラスフレークにおいても結晶体は見られなかった。なお、例1～例15が実施例であり、例16が比較例である。

[0083] 得られたガラスフレークについて、以下の方法でDTA測定を行い、ガラス転移点 T_g 、結晶化開始温度 T_{c1-on} 、及び結晶化ピーク温度 T_{c1-p} をそれぞれ求めた。また、以下の方法で、ガラスフレークのイオン伝導度を測定した。

[0084] [DTA測定]

乳鉢を用いてガラスフレークを内径5mmのDTAセルに入る大きさの粒度に粉砕してDTA測定に使用した。DTAの測定は、示差熱分析計（リガク社製、商品名：TG8110）を使用して行った。得られたDTA曲線から、 T_g 、 T_{c1-on} 、及び T_{c1-p} を求めた。これらの結果を表1に示す。

[0085] [イオン伝導度の測定]

ガラスフレークの両面に、蒸着法により金電極（直径6mm）を形成した。次いで、両面の金電極の間に50mVの測定電圧を印加し、交流インピー

ダンス法により、ガラスフレークのインピーダンスを測定した。測定には、FRA（周波数応答アナライザ）を備えるソーラトロンS11287（Solartron社製）を使用し、測定周波数は、 $10^7 \text{ Hz} \sim 0.1 \text{ Hz}$ とした。Nyquistプロットで求められる円弧径より、イオン伝導度を求めた。測定結果を表1に示す。

[0086]

[表1]

表1	カチオン 成分組成 (カチオン%)	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16
		Li ⁺	57.6	58.8	57.6	57.6	57.6	55.6	55.6	56.6	52.4	56.8	55.8	56.1	55.8	56.1	56.7
		B ³⁺	41.4	38.1	41.4	41.4	39.4	43.4	43.4	42.4	46.5	42.3	43.1	42.8	43.1	42.8	40.2
		Si ⁴⁺	1.0	3.1	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	0.9	1.1	1.0	1.1	1.1	3.1
		Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100
	アニオン 成分組成 (アニオン%)	O ²⁻	81.1	83.9	81.1	82.6	83.9	84.5	84.5	84.4	85.0	87.1	84.0	83.5	84.0	83.6	69.7
		F ⁻	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.0
		Cl ⁻	0.0	12.1	17.0	15.6	12.1	12.8	14.7	14.1	12.8	11.4	11.5	11.5	12.7	12.6	21.3
		Br ⁻	18.9	4.0	1.9	1.7	4.0	2.7	0.8	1.6	2.3	1.5	4.4	5.0	3.3	3.8	0.0
		Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100
	イオン伝導度 (×10 ⁻⁷ S/cm)		63	19	61	42	27	27	35	32	24	22	23	24	26	26	1
	熱特性 (°C)	Tg	338	338	341	344	357	326	351	346	372	349	348	343	348	344	382
		Tcl-on	455	427	410	445	495	401	460	441	498	420	450	445	458	451	509
		Tcl-p	476	460	428	468	524	427	484	462	540	473	474	472	502	505	525
		(Tcl-on)-Tg	117	89	69	101	138	75	109	96	126	71	102	102	110	107	127

[0087] 例 16 のガラスは、 T_g が高いため低温焼結性に劣り、また、イオン伝導度も低かった。

一方、実施例である例 1 ～例 15 のガラスは、 T_g が低いため低温焼結性に優れ、また、イオン伝導度も高かった。

[0088] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は 2019 年 2 月 25 日出願の日本特許出願（特願 2019-031479）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

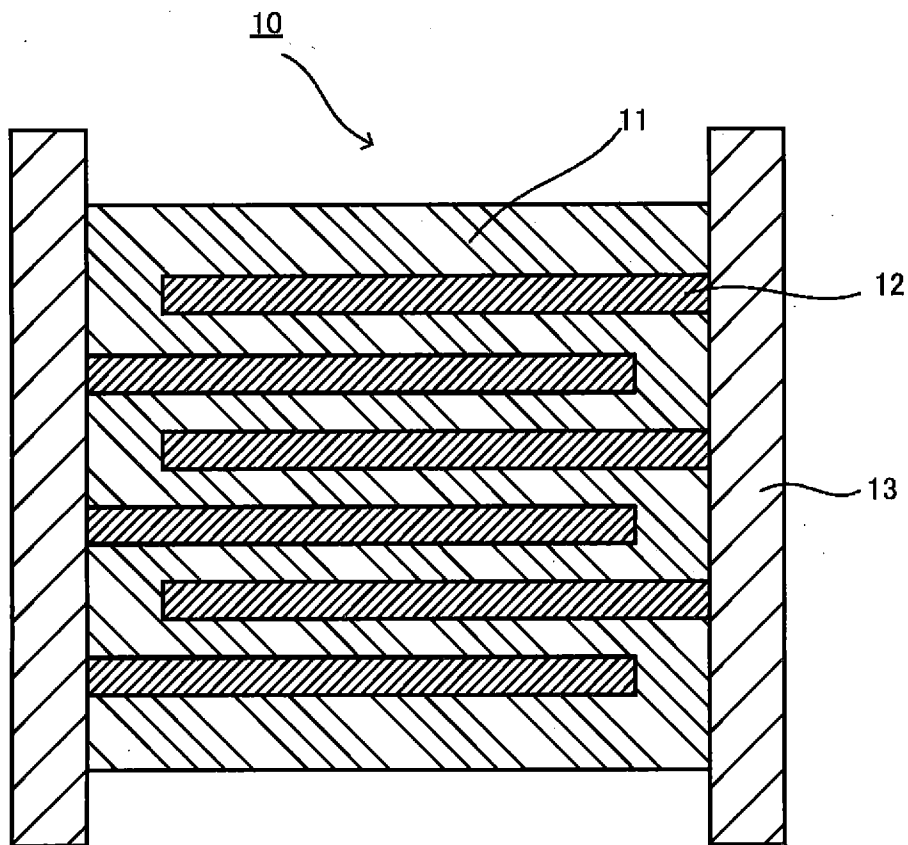
符号の説明

- [0089] 10 積層セラミックスコンデンサ
- 11 誘電体層
 - 12 内部電極層
 - 13 外部電極
 - 20 低温同時焼成セラミックス多層基板
 - 21 誘電体層
 - 22 平面電極
 - 23 内部垂直電極
 - 24 表面実装部品
 - 25 内部実装部品
 - 26 放熱ビア
 - 27 給電ワイヤ
 - 30 リチウムイオン二次電池
 - 31 正極
 - 32 負極
 - 33 固体電解質層
 - 34 積層ユニット
 - 35 電子伝導体層

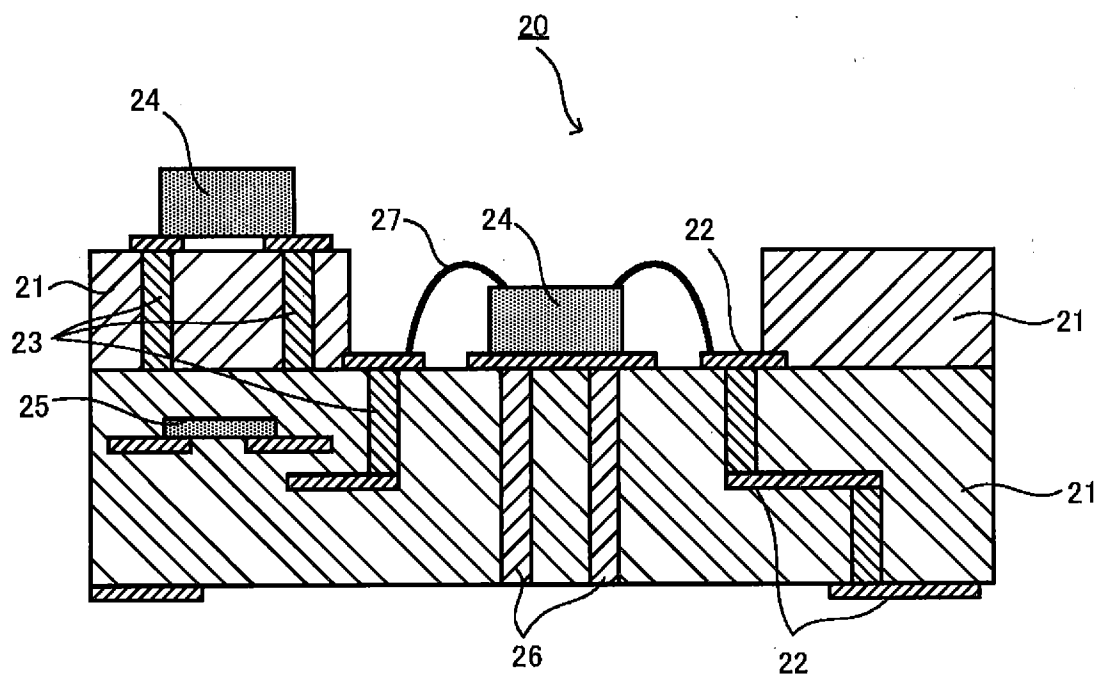
請求の範囲

- [請求項1] カチオン%表記で、
Li⁺を50%以上72%未満、
B³⁺を21%超50%以下、および、
Si⁴⁺を0%以上7%以下、
含有するとともに、
アニオン%表記で、
O²⁻を70%以上100%未満、および、
Br⁻を0%超30%以下含有するガラス。
- [請求項2] アニオン%表記でCl⁻を0%超30%未満含有する請求項1に記載のガラス。
- [請求項3] 結晶化開始温度T_{c1-on}とガラス転移点T_gとの差（（T_{c1-on}）-T_g）が30℃以上である請求項1又は2に記載のガラス。
- [請求項4] ガラス転移点T_gが200℃以上450℃以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のガラス。
- [請求項5] イオン伝導度が $7.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上である請求項1～4のいずれか1項に記載のガラス。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のガラスを含む固体電解質。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載のガラスを含む結着用バインダー。

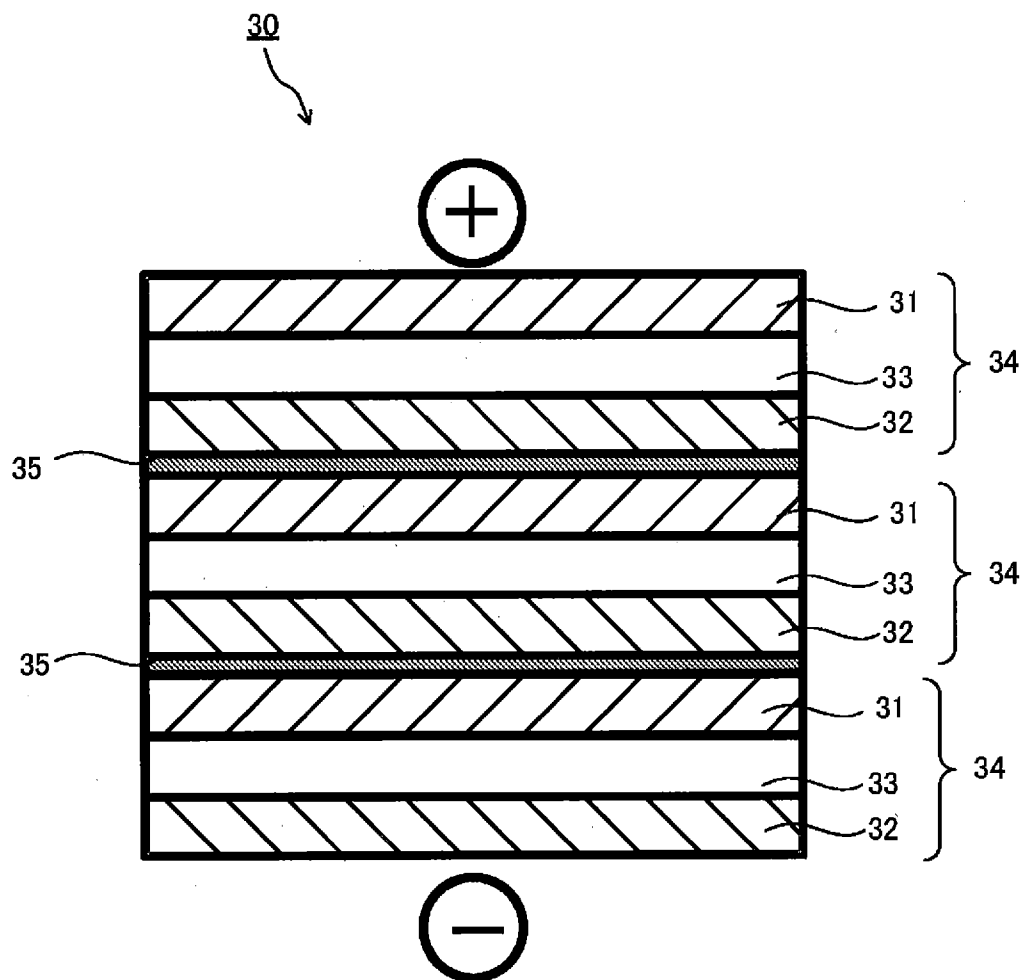
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 3/11 (2006.01)i; C03C 3/14 (2006.01)i; H01G 11/56 (2013.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/0562 (2010.01)i; H01B 1/06 (2006.01)i; H01G 4/30 (2006.01)i

FI: C03C3/11; C03C3/14; H01M10/0562; H01M10/052; H01B1/06 A; H01G4/30 515; H01G4/30 201L; H01G11/56

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)

C03C3/11; C03C3/14; H01G11/56; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06; H01G4/30

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/034271 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 22.02.2018 (2018-02-22) table 1, paragraphs [0001], [0044], [0075]-[0076], [0079], [0086]	1-7
Y	US 2018/0204682 A1 (JAVIER, Vela-Becerra) 19.07.2018 (2018-07-19) paragraph [0054]	1-7
A	MARTINS RODRIGUES, A. C. and DUCLOT, M. J., "LiX (X=Br, F) SALT DOPING EFFECT IN LITHIUM BOROPHOSPHATE GLASSES", Sol id State Ionics, 1988, vol. 28-30, pp. 766-769 fig. 1	1-7
A	JP 53-128732 A (COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE) 10.11.1978 (1978-11-10) page 4, upper right column	1-7



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
18 March 2020 (18.03.2020)

Date of mailing of the international search report
31 March 2020 (31.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006625

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 2004-235155 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 19.08.2004 (2004-08-19) claim 1	1-7
A	JP 2017-137226 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 10.08.2017 (2017-08-10) claim 1	1-7
A	JP 2018-052755 A (TOKYO METROPOLITAN UNIV.) 05.04.2018 (2018-04-05) claim 1	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006625

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/034271 A1	22 Feb. 2018	US 2019/0177207 A1 table 1, paragraphs [0001], [0053], [0087]-[0088], [0091], [0098] EP 3502067 A1 CN 109641780 A KR 10-2019-0042004 A (Family: none)	
US 2018/0204682 A1	19 Jul. 2018	US 4184015 A page 4, left column	
JP 53-128732 A	10 Nov. 1978	GB 1595632 A DE 2815437 A1 FR 2387192 A1	
JP 2004-235155 A	19 Aug. 2004	US 2004/0151986 A1 claim 1 EP 1443582 A1 KR 10-0513726 B1 (Family: none)	
JP 2017-137226 A	10 Aug. 2017	(Family: none)	
JP 2018-052755 A	05 Apr. 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 3/11(2006.01)i; C03C 3/14(2006.01)i; H01G 11/56(2013.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01G 4/30(2006.01)i FI: C03C3/11; C03C3/14; H01M10/0562; H01M10/052; H01B1/06 A; H01G4/30 515; H01G4/30 201L; H01G11/56		
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）） C03C3/11; C03C3/14; H01G11/56; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06; H01G4/30		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で利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） INTERGLAD		
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
Y	WO 2018/034271 A1 (旭硝子株式会社) 22.02.2018 (2018-02-22) 表1、段落0001, 0044, 0075-0076, 0079, 0086	1-7
Y	US 2018/0204682 A1 (JAVIER Vela-Becerra) 19.07.2018 (2018-07-19) 段落0054	1-7
A	MARTINS RODRIGUES, A.C. and DUCLOT, M.J., LiX (X=Br,F) SALT DOPING EFFECT IN LITHIUM BOROPHOSPHATE GLASSES, Solid State Ionics, 1988, vol.28-30, pp.766-769 Fig. 1	1-7
A	JP 53-128732 A (コンパニー・ジェネラル・デレクトリシテ) 10.11.1978 (1978- 11-10) 4頁右上欄	1-7
A	JP 2004-235155 A (三星電子株式会社) 19.08.2004 (2004-08-19) 請求項1	1-7
A	JP 2017-137226 A (旭硝子株式会社) 10.08.2017 (2017-08-10) 請求項1	1-7
☒ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.03.2020		国際調査報告の発送日 31.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 若土 雅之 4T 1584 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 2018-052755 A（公立大学法人首都大学東京）05.04.2018（2018 - 04 - 05） 請求項1	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006625

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/034271	A1	22.02.2018	US 2019/0177207 A1 表1、段落 0001, 0053, 0087-0088, 0091, 0098 EP 3502067 A1 CN 109641780 A KR 10-2019-0042004 A	
US	2018/0204682	A1	19.07.2018	(ファミリーなし)	
JP	53-128732	A	10.11.1978	US 4184015 A 4頁左欄 GB 1595632 A DE 2815437 A1 FR 2387192 A1	
JP	2004-235155	A	19.08.2004	US 2004/0151986 A1 請求項1 EP 1443582 A1 KR 10-0513726 B1	
JP	2017-137226	A	10.08.2017	(ファミリーなし)	
JP	2018-052755	A	05.04.2018	(ファミリーなし)	