

(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



(10) 国際公開番号

WO 2011/128977 A1

PCT

(43) 国際公開日
2011年10月20日(20.10.2011)

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056605
- (22) 国際出願日: 2010年4月13日(13.04.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 矢田 千宏 (YADA, Chihiro) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 陶山 博司 (SUYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 横石 章司 (YOKOISHI, Shoji) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). ヘイデン ブライアン エリオット

(HAYDEN, Brian Elliott) [GB/GB]; SO171NY サウサンプトン ハイフィールド カートウーム ロード 35 Southampton (GB). レ ゴール ティエリー (LE GALL, Thierry) [FR/GB]; SO157QS サウサンプトン ウィルトン ガーデنز 31 Southampton (GB). スミス ダンカン クリフォード アラン (SMITH, Duncan Clifford Alan) [GB/GB]; SO181NU サウサンプトン ビターン パーク マナー ファーム ロード 83 Southampton (GB). リー クリストファー エドワード (LEE, Christopher Edward) [GB/GB]; SO181-PA サウサンプトン オーク ツリー ロード 140 Southampton (GB).

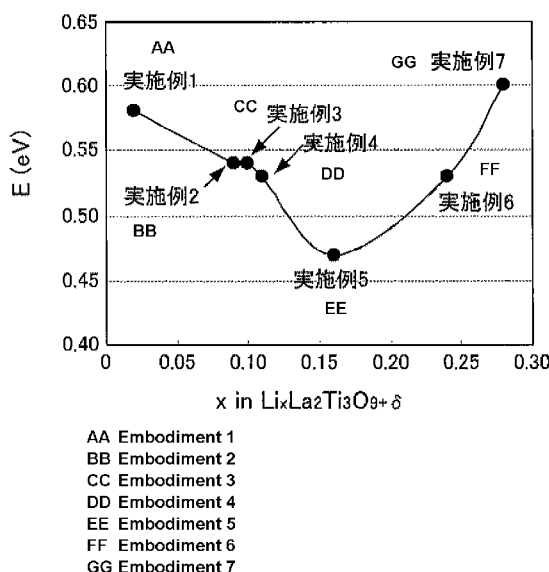
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外 (YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE MATERIAL, LITHIUM BATTERY, AND MANUFACTURING METHOD FOR SOLID ELECTROLYTE MATERIAL

(54) 発明の名称: 固体電解質材料、リチウム電池および固体電解質材料の製造方法

[図4]



(57) Abstract: Disclosed is a solid electrolyte material having good Li ion conductivity. The solid electrolyte material is characterised in being represented by the general formula $\text{Li}_x(\text{La}_{2-a}\text{M1}_a)(\text{Ti}_{3-b}\text{M2}_b)\text{O}_{9+\delta}$. (In the formula: x satisfies $0 < x \leq 1$; a satisfies $0 \leq a \leq 2$; b satisfies $0 \leq b \leq 3$; δ satisfies $-2 \leq \delta \leq 2$; M1 is at least one selected from a group comprising Sr, Na, Nd, Pr, Sm, Gd, Dy, Y, Eu, Tb, and Ba; and M2 is at least one selected from a group comprising Mg, W, Mn, Al, Ge, Ru, Nb, Ta, Co, Zr, Hf, Fe, Cr, and Ga.)

(57) 要約: 本発明は、Liイオン伝導性が良好な固体電解質材料を提供することを主目的とする。本発明は、一般式 $\text{Li}_x(\text{La}_{2-a}\text{M1}_a)(\text{Ti}_{3-b}\text{M2}_b)\text{O}_{9+\delta}$ で表され、上記xは $0 < x \leq 1$ を満たし、上記aは $0 \leq a \leq 2$ を満たし、上記bは $0 \leq b \leq 3$ を満たし、上記 δ は $-2 \leq \delta \leq 2$ を満たし、上記M1は、Sr、Na、Nd、Pr、Sm、Gd、Dy、Y、Eu、Tb、Baからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記M2は、Mg、W、Mn、Al、Ge、Ru、Nb、Ta、Co、Zr、Hf、Fe、Cr、Gaからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする固体電解質材料を提供することにより、上記課題を解決する。



LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

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：

固体電解質材料、リチウム電池および固体電解質材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、 Li イオン伝導性が良好な固体電解質材料に関する。

背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

[0003] 現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

[0004] 全固体リチウム電池に用いられる固体電解質材料として、 $\text{Li}-\text{La}-\text{T i}-\text{O}$ 系固体電解質材料（ LLT ）が知られている。例えば、特許文献1においては、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質膜であって、 $\text{La}_x\text{Li}_y\text{T i}_z\text{O}_3$ （ $0.4 \leq x \leq 0.6$ 、 $0.4 \leq y \leq 0.6$ 、 $0.8 \leq z \leq 1.2$ 、 $y < x$ ）の組成を有し、かつ、非晶質構造である固体電解質膜が開示されている。

[0005] また、特許文献2においては、 Li 、 La 及び T i を含む複合酸化物からなる固体電解質で構成された固体電解質層であって、非晶質層と、結晶質層と、格子欠陥層とを有する固体電解質層が開示されている。さらに、特許文

献2には、固体電解質材料の組成が、 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.167$) であることが好ましい旨が記載されている。また、この固体電解質材料は、遊星型ボールミルおよび焼成を行うことにより合成される、いわゆるバルク体に該当し、薄膜ではない。

[0006] また、特許文献3においては、 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Ti}_z\text{O}_3$ (x, y, z は $0.08 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.8 \leq z \leq 1.2$ 、 $x + 3y + 4z = 6$ を満たす) で表されるペロブスカイト型複合酸化物が開示されている。また、特許文献4の実施例においては、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ で表されるリチウムイオン伝導体が開示されている。また、特許文献5の実施例においては、 $\text{Li}_{0.26}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ で表されるペロブスカイト型酸化物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2009-238704号公報
 特許文献2：特開2008-059843号公報
 特許文献3：特開平11-079746号公報
 特許文献4：特開平6-333577号公報
 特許文献5：特開平9-219215号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 電池の高出力化の観点から、 Li イオン伝導性が良好な固体電解質材料が求められている。本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、 Li イオン伝導性が良好な固体電解質材料を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明においては、一般式 $\text{Li}_x(\text{La}_{2-a}\text{M1}_a)(\text{Ti}_{3-b}\text{M2}_b)\text{O}_{9+\delta}$ で表され、上記 x は $0 < x \leq 1$ を満たし、上記 a は $0 \leq a \leq 2$ を満たし、上記 b は $0 \leq b \leq 3$ を満たし、上記 δ は $-2 \leq \delta \leq 2$ を満たし、上記 M1 は、 Sr 、 Na 、 Nd 、 Pr 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、

Y、Eu、Tb、Baからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記M2は、Mg、W、Mn、Al、Ge、Ru、Nb、Ta、Co、Zr、Hf、Fe、Cr、Gaからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする固体電解質材料を提供する。

[0010] 本発明によれば、上記一般式を有することから、Liイオン伝導性が良好な固体電解質材料とすることができる。

[0011] 上記発明においては、上記xが、 $0.02 \leq x \leq 0.28$ を満たすことが好ましい。Liイオン伝導性がより良好な固体電解質材料とすることができるからである。

[0012] 上記発明においては、上記xが、 $0.09 \leq x \leq 0.24$ を満たすことが好ましい。Liイオン伝導性が顕著に高い固体電解質材料とすることができるからである。

[0013] 上記発明においては、固体電解質材料が結晶質であることが好ましい。結晶粒内でのLiイオン伝導率が高いからである。本発明においては、例えば反応性蒸着法を用いることにより、結晶粒同士を良好に接合させることができ、結晶質であっても結晶粒界での抵抗増加を抑制することができる。

[0014] 上記発明においては、固体電解質材料がペロブスカイト型構造を有することが好ましい。Liイオン伝導性の高い固体電解質材料とすることができるからである。

[0015] 上記発明においては、固体電解質材料が薄膜状であることが好ましい。例えば反応性蒸着法等を用いることにより、緻密な固体電解質材料とすることができ、Liイオン伝導性を高くすることができるからである。

[0016] 上記発明においては、固体電解質材料の厚さが200nm～5μmの範囲内であることが好ましい。

[0017] 上記発明においては、上記aおよび上記bが0であることが好ましい。

[0018] また、本発明においては、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された固体電解質層とを含有するリチウム電池であって、上記固

体電解質層が、上述した固体電解質材料を含有することを特徴とするリチウム電池を提供する。

[0019] 本発明によれば、上述した固体電解質材料を用いることで、高出力なリチウム電池とすることができる。

[0020] また、本発明においては、 Li 、 La 、 Ti 、 M1 (M1 は、 Sr 、 Na 、 Nd 、 Pr 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、 Y 、 Eu 、 Tb 、 Ba からなる群から選択される少なくとも一種である)、および、 M2 (M2 は、 Mg 、 W 、 Mn 、 Al 、 Ge 、 Ru 、 Nb 、 Ta 、 Co 、 Zr 、 Hf 、 Fe 、 Cr 、 Ga からなる群から選択される少なくとも一種である) から構成される原料を準備する原料準備工程と、上記原料を用いて、酸素を用いた反応性蒸着法により、基板上に、一般式 $\text{Li}_x (\text{La}_{2-a} \text{M1}_a) (\text{Ti}_{3-b} \text{M2}_b) \text{O}_{9+\delta}$ で表され、上記 x は $0 < x \leq 1$ を満たし、上記 a は $0 \leq a \leq 2$ を満たし、上記 b は $0 \leq b \leq 3$ を満たし、上記 δ は $-2 \leq \delta \leq 2$ を満たす固体電解質材料を形成する薄膜形成工程と、を有することを特徴とする固体電解質材料の製造方法を提供する。

[0021] 本発明によれば、反応性蒸着法を用いることにより緻密な薄膜を形成でき、上記一般式にすることにより Li イオン伝導性が良好な固体電解質材料を得ることができる。

[0022] 上記発明においては、上記 x が、 $0.02 \leq x \leq 0.28$ を満たすことが好ましい。 Li イオン伝導性がより良好な固体電解質材料を得ることができるからである。

[0023] 上記発明においては、上記固体電解質材料が、結晶質であり、ペロブスカイト型構造を有するが好ましい。 Li イオン伝導性の高い固体電解質材料とすることができるからである。

[0024] 上記発明においては、上記固体電解質材料の厚さが、 $200 \text{ nm} \sim 5 \mu \text{ m}$ の範囲内であることが好ましい。緻密な固体電解質材料を得ることができ、 Li イオン伝導性を高くすることができるからである。

[0025] 上記発明においては、上記薄膜形成工程において、酸素プラズマを用いた

反応性蒸着法により、上記固体電解質材料を形成することが好ましい。

[0026] 上記発明においては、上記基板が、正極活物質層または負極活物質層を有する部材であることが好ましい。リチウム電池の作製において有用だからである。

発明の効果

[0027] 本発明においては、 Li イオン伝導性が良好な固体電解質材料を得ることができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の固体電解質材料を説明する三元図である。

[図2]本発明のリチウム電池の一例を示す概略断面図である。

[図3]本発明の固体電解質材料の製造方法の一例を示す概略断面図である。

[図4]実施例1～7で得られた固体電解質材料の活性化エネルギーの結果である。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明の固体電解質材料、リチウム電池、および固体電解質材料の製造方法について、詳細に説明する。

[0030] A. 固体電解質材料

まず、本発明の固体電解質材料について説明する。本発明の固体電解質材料は、一般式 $\text{Li}_x (\text{La}_{2-a}\text{M1}_a) (\text{Ti}_{3-b}\text{M2}_b) \text{O}_{9+\delta}$ で表され、上記 x は $0 < x \leq 1$ を満たし、上記 a は $0 \leq a \leq 2$ を満たし、上記 b は $0 \leq b \leq 3$ を満たし、上記 δ は $-2 \leq \delta \leq 2$ を満たし、上記M1は、Sr、Na、Nd、Pr、Sm、Gd、Dy、Y、Eu、Tb、Baからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記M2は、Mg、W、Mn、Al、Ge、Ru、Nb、Ta、Co、Zr、Hf、Fe、Cr、Gaからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とするものである。

[0031] 本発明によれば、上記一般式を有することから、 Li イオン伝導性が良好な固体電解質材料とすることができる。また、後述する実施例に記載するように、 x の範囲を特定の範囲とすることにより、 Li イオン伝導性が高い（

活性化エネルギーが低い) 固体電解質材料とすることができる。

[0032] 図1は、本発明の固体電解質材料を説明する三元図である。なお、本発明の固体電解質材料は、上記一般式に示したように、 La の一部または全部、および、 Ti の一部または全部が他の金属(M1 、 M2)で置換されていても良いが、図1では、便宜上、固体電解質材料が $\text{Li}-\text{La}-\text{Ti}-\text{O}$ 系固体電解質材料である場合について説明する。本発明の固体電解質材料は、図中の線分Aで示されるように、 Li と、 $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ とのタイライン上の組成を有するものである。一方、特許文献1に記載された固体電解質材料は、 X 、 Y 、 Z の数値範囲を三元図に示すと、図中の領域Bで示される組成を有するものになる。同様に、特許文献2に記載された固体電解質材料は、図中の線分Cで示される組成を有するものになる。本発明における組成域(領域A)は、領域Bおよび線分Cで示される組成域とは全く異なるものであり、従来知られていなかった新規の組成域である。後述する実施例に記載するように、この新規の組成域においても、良好な Li イオン伝導性を示すことが確認された。

[0033] 本発明の固体電解質材料は、一般式 $\text{Li}_x(\text{La}_{2-a}\text{M1}_a)(\text{Ti}_{3-b}\text{M2}_b)\text{O}_{9+\delta}$ で表されるものである。上記一般式において、 x は $0 < x \leq 1$ を満たす。本発明においては、 x が、 $0.02 \leq x$ を満たすことが好ましく、 $0.09 \leq x$ を満たすことがより好ましい。後述する実施例に記載するように、 Li イオン伝導性が良好な固体電解質材料を得ることができるからである。一方、本発明においては、通常、 x が、 $x \leq 0.5$ を満たすことが好ましく、 $x \leq 0.28$ を満たすことがより好ましく、 $x \leq 0.24$ を満たすことがさらに好ましい。 Li イオン伝導性が良好な固体電解質材料を得ることができるからである。

[0034] また、上記一般式において、 a は $0 \leq a \leq 2$ を満たし、 $0 \leq a \leq 1$ を満たすことが好ましい。同様に、上記一般式において、 b は $0 \leq b \leq 3$ を満たし、 $0 \leq b \leq 1.5$ を満たすことが好ましい。なお、本発明においては、 a または b が0であっても良く、 a および b が0であっても良い。

- [0035] また、上記一般式において、 δ は $-2 \leq \delta \leq 2$ を満たす。上記一般式に含まれる金属元素の価数を考慮すると、電気的中性の原理から、上記一般式を $\text{Li}_x (\text{La}_{2-a}\text{M1}_a) (\text{Ti}_{3-b}\text{M2}_b) \text{O}_{9+x/2}$ と表現することも可能であるが、実際には酸素不足や酸素過剰が生じ得る。特に、本発明の固体電解質材料が結晶質である場合は、結晶格子から酸素が欠損する酸素欠損、および、微量の不純物相の影響で酸素が過剰に存在する酸素過剰が生じやすい。そのため、本発明においては、酸素不足や酸素過剰を考慮して、 δ の範囲を $-2 \leq \delta \leq 2$ と規定する。
- [0036] また、上記一般式において、M1は、結晶構造におけるLaと同じサイトに位置できる金属であり、具体的には、Sr、Na、Nd、Pr、Sm、Gd、Dy、Y、Eu、Tb、Baからなる群から選択される少なくとも一種である。
- [0037] また、上記一般式において、M2は、結晶構造におけるTiと同じサイトに位置できる金属であり、具体的には、Mg、W、Mn、Al、Ge、Ru、Nb、Ta、Co、Zr、Hf、Fe、Cr、Gaからなる群から選択される少なくとも一種である。
- [0038] 本発明の固体電解質材料は、非晶質であっても良く、結晶質であっても良い。非晶質の場合は、結晶粒界での抵抗増加を防止できるという利点を有する。一方、結晶質の場合は、結晶粒内でのLiイオン伝導率が高いという利点を有する。さらに、本発明においては、後述する反応性蒸着法を用いることにより、結晶粒同士を良好に接合させることができ、結晶質であっても結晶粒界での抵抗増加を抑制することができる。また、本発明の固体電解質材料は、ペロブスカイト型構造を有することが好ましい。Liイオン伝導性の高い固体電解質材料とすることができるからである。特に、本発明の固体電解質材料は、ペロブスカイト型構造を有する単相化合物であることが好ましい。Liイオン伝導性をより高くすることができるからである。
- [0039] また、本発明の固体電解質材料は、バルク状であっても良く、薄膜状であっても良いが、薄膜状であることが好ましい。後述する反応性蒸着法等を用

いることにより、緻密な固体電解質材料とすることができ、 Li イオン伝導性を高くすることができるからである。

[0040] 本発明の固体電解質材料の大きさは、特に限定されるものではない。中でも、本発明の固体電解質材料が薄膜状である場合、薄膜の厚さは 200 nm 以上であることが好ましく、 500 nm 以上であることがより好ましく、 800 nm 以上であることがさらに好ましい。一方、薄膜の厚さは $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることがより好ましく、 2 nm 以下であることがさらに好ましい。

[0041] また、本発明の固体電解質材料は、 Li イオン伝導の活性化エネルギーが低いことが好ましい。 Li イオン伝導率の高い固体電解質材料とすることができるからである。イオン伝導率と活性化エネルギーとの関係は、下記式で示すことができる。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/RT)$$

ここで、 σ は Li イオン伝導率 (S/cm)、 σ_0 は全指数項、 E は活性化エネルギー (J/mol)、 R はガス定数、 T は絶対温度 (K) を示す。

上記式に示されるように、活性化エネルギー E が小さければ、 Li イオン伝導率 σ は大きくなる。なお、活性化エネルギーは [eV] の単位で表現することもできる。本発明の固体電解質材料は、活性化エネルギーが 0.60 eV 以下であることが好ましく、 0.55 eV 以下であることがより好ましく、 0.50 eV 以下であることがさらに好ましい。

[0042] 本発明の固体電解質材料は、 Li イオン伝導性を必要とする任意の用途に用いることができる。固体電解質材料の用途としては、リチウム電池等の電池、ガスセンサー等のセンサー等を挙げることができる。なお、本発明の固体電解質材料の製造方法については、後述する「C. 固体電解質材料の製造方法」で詳細に説明する。また、バルク体の固体電解質材料は、例えば、メカニカルミリング法、固相法を用いて作製することができる。

[0043] B. リチウム電池

次に、本発明のリチウム電池について説明する。本発明のリチウム電池は

、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された固体電解質層とを含有するリチウム電池であって、上記固体電解質層が、上述した固体電解質材料を含有することを特徴とするものである。

[0044] 本発明によれば、上述した固体電解質材料を用いることで、高出力なリチウム電池とすることができる。

[0045] 図2は、本発明のリチウム電池の一例を示す概略断面図である。図2におけるリチウム電池10は、正極活物質を含有する正極活物質層1と、負極活物質を含有する負極活物質層2と、正極活物質層1および負極活物質層2の間に形成された固体電解質層3と、正極活物質層1の集電を行う正極集電体4と、負極活物質層2の集電を行う負極集電体5と、これらの部材を収納する電池ケース6とを有するものである。本発明においては、固体電解質層3が、上記「A. 固体電解質材料」に記載した固体電解質材料を含有することを大きな特徴とする。

以下、本発明のリチウム電池について、構成ごとに説明する。

[0046] 1. 固体電解質層

まず、本発明における固体電解質層について説明する。本発明における固体電解質層は、上述した固体電解質材料を含有するものである。固体電解質層の厚さの範囲は、上述した固体電解質材料の厚さの範囲と同様であることが好ましい。

[0047] 2. 正極活物質層

次に、本発明における正極活物質層について説明する。本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、導電化材、固体電解質材料および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。正極活物質としては、例えば LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 LiVO_2 、 LiCrO_2 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等を挙げることができる。

[0048] 本発明における正極活物質層は、さらに導電化材を含有していても良い。

導電化材の添加により、正極活物質層の導電性を向上させることができる。導電化材としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等を挙げることができる。また、正極活物質層は、さらに固体電解質材料を含有していても良い。固体電解質材料の添加により、正極活物質層の Li^+ イオン伝導性を向上させることができる。固体電解質材料としては、例えば酸化物固体電解質材料および硫化物固体電解質材料等を挙げることができる。また、正極活物質層は、さらに結着材を含有していても良い。結着材としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。正極活物質層の厚さは、例えば $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0049] 3. 負極活物質層

次に、本発明における負極活物質層について説明する。本発明における負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、導電化材、固体電解質材料および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。負極活物質としては、例えば金属活物質およびカーボン活物質を挙げることができる。金属活物質としては、例えば In 、 Al 、 Si および Sn 等を挙げることができる。一方、カーボン活物質としては、例えばメソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、高配向性グラファイト（HOPG）、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げることができる。

[0050] なお、負極活物質層に用いられる、導電化材、固体電解質材料および結着材については、上述した正極活物質層における場合と同様である。また、負極活物質層の厚さは、例えば $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0051] 4. その他の構成

本発明のリチウム電池は、上述した固体電解質層、正極活物質層および負極活物質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および負極活物質層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えば SUS 、アルミニウム、ニッケル、

鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができ、中でもSUSが好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えばSUS、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができ、中でもSUSが好ましい。また、正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、リチウム電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、本発明に用いられる電池ケースには、一般的なリチウム電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えばSUS製電池ケース等を挙げることができる。

[0052] 5. リチウム電池

本発明のリチウム電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。本発明のリチウム電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。また、本発明のリチウム電池の製造方法は、上述したリチウム電池を得ることができる方法であれば特に限定されるものではなく、一般的なリチウム電池の製造方法と同様の方法を用いることができる。例えば、正極活物質層を構成する材料、固体電解質層を構成する材料、および負極活物質層を構成する材料を順次プレスすることにより、発電要素を作製し、この発電要素を電池ケースの内部に収納し、電池ケースをかしめる方法等を挙げることができる。

[0053] C. 固体電解質材料の製造方法

次に、本発明の固体電解質材料の製造方法について説明する。本発明の固体電解質材料の製造方法は、Li、La、Ti、M1（M1は、Sr、Na、Nd、Pr、Sm、Gd、Dy、Y、Eu、Tb、Baからなる群から選択される少なくとも一種である）、および、M2（M2は、Mg、W、Mn、Al、Ge、Ru、Nb、Ta、Co、Zr、Hf、Fe、Cr、Gaからなる群から選択される少なくとも一種である）から構成される原料を準備する原料準備工程と、上記原料を用いて、酸素を用いた反応性蒸着法により、基板上に、一般式 $\text{Li}_x(\text{La}_{2-a}\text{M1}_a)(\text{Ti}_{3-b}\text{M2}_b)\text{O}_{9+\delta}$ で表さ

れ、上記 x は $0 < x \leq 1$ を満たし、上記 a は $0 \leq a \leq 2$ を満たし、上記 b は $0 \leq b \leq 3$ を満たし、上記 δ は $-2 \leq \delta \leq 2$ を満たす固体電解質材料を形成する薄膜形成工程と、を有することを特徴とするものである。

[0054] 本発明によれば、反応性蒸着法を用いることにより緻密な薄膜を形成でき、上記一般式にすることにより Li イオン伝導性が良好な固体電解質材料を得ることができる。

[0055] 図3は、本発明の固体電解質材料の製造方法の一例を示す概略断面図である。図3においては、まず、チャンバー11の中に、 Li 金属、 La 金属および Ti 金属を入れたルツボ12と、基板13とを設置する。次に、チャンバー11の圧力を低くし、真空状態を形成する。その後、 O_2 プラズマを発生させ、同時に抵抗加熱法や電子ビーム法により Li 金属、 La 金属および Ti 金属を揮発させる。これにより、基板13上に、 LiLaTiO 薄膜14を蒸着させる。また、蒸着の際に基板を加熱しなければ、非晶質性の高い薄膜となり、蒸着の際に基板を加熱するか、基板に蒸着した薄膜を後加熱することにより結晶性の高い薄膜が得られる。

以下、本発明の固体電解質材料の製造方法について、工程ごとに説明する。

[0056] 1. 原料準備工程

まず、本発明における原料準備工程について説明する。本発明における原料準備工程は、 Li 、 La 、 Ti 、 M1 (M1 は、 Sr 、 Na 、 Nd 、 Pr 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、 Y 、 Eu 、 Tb 、 Ba からなる群から選択される少なくとも一種である)、および、 M2 (M2 は、 Mg 、 W 、 Mn 、 Al 、 Ge 、 Ru 、 Nb 、 Ta 、 Co 、 Zr 、 Hf 、 Fe 、 Cr 、 Ga からなる群から選択される少なくとも一種である) から構成される原料を準備する工程である。

[0057] 本発明においては、通常、 Li 、 La 、 Ti 、 M1 および M2 の単体金属を用意する。これらの単体金属は純度が高いことが好ましい。不純物の少ない固体電解質材料を得ることができるからである。また、通常、上記一般式

における a が 0 である固体電解質材料を得る場合は M 1 を用いず、上記一般式における b が 0 である固体電解質材料を得る場合は M 2 を用いない。

[0058] 2. 薄膜形成工程

次に、本発明における薄膜形成工程について説明する。本発明における薄膜形成工程は、上記原料を用いて、酸素を用いた反応性蒸着法により、基板上に、上記固体電解質材料を形成する工程である。

[0059] 本発明においては、反応性蒸着法により、固体電解質材料を形成する。この方法では、原料を揮発させ、その揮発した原料と酸素とを反応させることにより、薄膜状の固体電解質材料を形成する。原料を揮発させる方法としては、抵抗加熱法および電子ビーム法等を挙げることができる。また、揮発した原料と酸素とを反応させる方法としては、例えば、酸素プラズマを用いる方法、および酸素ガスを用いる方法等を挙げることができる。さらに、本発明においては、反応性蒸着を真空中で行うことが好ましく、具体的には 1×10^{-10} mBar 以下の真空中で行うことが好ましい。緻密な薄膜を形成することができるからである。固体電解質材料の厚さは、蒸着時間によりコントロールすることができる。

[0060] また、本発明においては、基板上に、薄膜状の固体電解質材料を形成する。本発明における基板は、特に限定されるものではなく、固体電解質材料の用途に応じて適宜選択することが好ましい。例えば、固体電解質材料を、リチウム電池の固体電解質層として用いる場合は、基板として、正極活物質層または負極活物質層を有する部材を用いることが好ましい。

[0061] また、本発明においては、基板上に形成された薄膜を加熱することにより、結晶性の高い固体電解質材料を形成することができる。加熱温度は、上記一般式で表される結晶相の結晶化温度以上の温度であることが好ましく、例えば $600^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。加熱時間は、例えば 0.5 時間 $\sim$ 3 時間の範囲内であることが好ましい。また、薄膜を後加熱する方法としては、例えば焼成炉を用いる方法等を挙げることができる。さらに、薄膜を加熱する雰囲気は、大気雰囲気であっても良く、不活性ガス雰

囲気であっても良い。

[0062] 3. その他

本発明により得られる固体電解質材料については、上記「A. 固体電解質材料」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、本発明においては、上述した固体電解質材料の製造方法により得られたことを特徴とする固体電解質材料を提供することができる。

[0063] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

[0064] 以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

[0065] [実施例 1]

まず、原料として、リチウム金属（ribbon、純度 99.9%、Sigma Aldrich 社製）、ランタン金属（純度 99.9%、Sigma Aldrich 社製）およびチタン金属（slug、純度 99.98%、Alfa Aesar 社製）を用意した。次に、リチウム金属を 40 cm³のpyrolytic boron nitride (PBN) 製ルツボに入れ、チャンバー内に設置した。次に、ランタン金属およびチタン金属をそれぞれ 40 cm³のpyrolytic graphite製ルツボに入れ、同様にチャンバー内に設置した。また、基板として、Si/SiO₂/Ti/Pt 積層体（Nova Electronic Materials 社製）を用い、蒸着面積を 0.785 cm²（φ10 mm 相当）とし、原料から基板までの距離を 500 mm とした。次に、チャンバー内を 1×10^{-10} mBar 以下の高真空とした。

[0066] その後、リチウム金属が入ったルツボに対して、抵抗加熱（Knudsen Cells）を行い、リチウムを揮発させ、同時に、ランタン金属が入ったルツボ、およびチタン金属が入ったルツボに対して、電子ビーム照射を行い、ランタン金属およびチタン金属を揮発させた。また、酸素プラズマ発生装置（Oxford Applied Research 社製、RF source、HD25）を用いてチャンバー内に酸素プラズ

マを発生させ、揮発した原料と反応させることで、基板上に、薄膜状の固体電解質材料を得た。なお、蒸着時に基板を700℃に加熱した。

[0067] 得られた固体電解質材料の厚さは410nmであった。また、得られた固体電解質材料に対してXRD測定(CuK α 使用)を行ったところ、結晶質であり、ペロブスカイト型構造を有することが確認された。また、得られた固体電解質材料に対してICP分析(誘導結合プラズマ分析)を行ったところ、Li:La:Ti=0.02:2:3であり、得られた固体電解質材料の組成は $\text{Li}_{0.02}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.02$) であることが確認された。

[0068] [実施例2～7]

ルツボから揮発する金属の量をシャッターで適宜調整したこと以外は、実施例1と同様に薄膜状の固体電解質材料を得た。実施例2～7で得られた固体電解質材料の組成は、それぞれ、 $\text{Li}_{0.09}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.09$)、 $\text{Li}_{0.10}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.10$)、 $\text{Li}_{0.11}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.11$)、 $\text{Li}_{0.16}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.16$)、 $\text{Li}_{0.24}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.24$)、 $\text{Li}_{0.28}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.28$) であった。

[0069] [評価1]

実施例1～7で得られた固体電解質材料におけるLiイオン伝導の活性化エネルギーを評価した。まず、基板上に形成された固体電解質材料の表面上に白金を蒸着させ、Pt/固体電解質材料/Ptの対称セルを作製した。次に、200K、250K、300K、350K、400K、450K、500Kの温度で交流インピーダンス法を実施し、Liイオン伝導の活性化エネルギーを算出した。その結果を表1および図4に示す。

[0070]

[表1]

	化学式	活性化エネルギー
実施例1	$\text{Li}_{0.02}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.02$)	0.58 eV
実施例2	$\text{Li}_{0.09}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.09$)	0.54 eV
実施例3	$\text{Li}_{0.10}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.10$)	0.54 eV
実施例4	$\text{Li}_{0.11}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.11$)	0.53 eV
実施例5	$\text{Li}_{0.16}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.16$)	0.47 eV
実施例6	$\text{Li}_{0.24}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.24$)	0.53 eV
実施例7	$\text{Li}_{0.28}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.28$)	0.60 eV

[0071] 表1および図4に示されるように、実施例1～7においては、活性化エネルギーが0.60 eV以下となった。特に、 x が0.09以上になると、活性化エネルギーが顕著に低下し、 $x=0.16$ で活性化エネルギーが最も小さくなった。さらに、実施例6でも、実施例2～4と同等に低い活性化エネルギーであることが確認された。上述したように、活性化エネルギー E が小さければ、 Li イオン伝導率 σ は大きくなることから、本発明の固体電解質材料は、良好な Li イオン伝導性を示すことが確認された。

[0072] [参考例1]

ルツボから揮発する金属の量をシャッターで適宜調整したこと以外は、実施例1と同様に薄膜状の固体電解質材料を得た。参考例1で得られた固体電解質材料の組成は、 $\text{Li}_{0.42}\text{La}_{0.58}\text{TiO}_3$ であった。この組成は、特許文献1に記載された組成域に含まれるものであり、本発明における組成とは異なるものである。また、特許文献1に記載された固体電解質材料は非晶質であるのに対して、参考例1で得られた固体電解質材料は結晶質であるという相違もある。

[0073] [参考例2]

ルツボから揮発する金属の量をシャッターで適宜調整したこと以外は、実施例1と同様に薄膜状の固体電解質材料を得た。参考例2で得られた固体電解質材料の組成は、 $\text{Li}_{0.09}\text{La}_{0.64}\text{TiO}_3$ であった。この組成は、特許文献2に記載された組成域に含まれるものであり、本発明における組成とは異なるものである。また、特許文献2に記載された固体電解質材料はバルク

体であるのに対して、参考例 2 で得られた固体電解質材料は薄膜状であるという相違もある。

[0074] [評価 2]

参考例 1、2 で得られた固体電解質材料における Li イオン伝導の活性化エネルギーを評価した。なお、評価方法は上記と同様である。その結果を表 2 に示す。

[0075] [表 2]

	化学式	活性化エネルギー
参考例 1	$\text{Li}_{0.42}\text{La}_{0.58}\text{TiO}_3$	0.61 eV
参考例 2	$\text{Li}_{0.09}\text{La}_{0.64}\text{TiO}_3$	0.62 eV

[0076] 表 2 に示されるように、参考例 1、2 においては、活性化エネルギーが 0.60 eV よりも大きくなった。また、特に参考例 1、2 と実施例 2～6 とを比べると、実施例 2～6 では、活性化エネルギーがより低いことが確認された。

符号の説明

- [0077]
- 1 … 正極活物質層
 - 2 … 負極活物質層
 - 3 … 固体電解質層
 - 4 … 正極集電体
 - 5 … 負極集電体
 - 6 … 電池ケース
 - 10 … リチウム電池
 - 11 … チャンバー
 - 12 … ルツボ
 - 13 … 基板
 - 14 … LiLaTiO 薄膜

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 $Li_x (La_{2-a}M1_a) (Ti_{3-b}M2_b) O_{9+\delta}$ で表され、
前記 x は $0 < x \leq 1$ を満たし、前記 a は $0 \leq a \leq 2$ を満たし、前記 b は $0 \leq b \leq 3$ を満たし、前記 δ は $-2 \leq \delta \leq 2$ を満たし、
前記 $M1$ は、 Sr 、 Na 、 Nd 、 Pr 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、 Y 、 Eu 、 Tb 、 Ba からなる群から選択される少なくとも一種であり、
前記 $M2$ は、 Mg 、 W 、 Mn 、 Al 、 Ge 、 Ru 、 Nb 、 Ta 、 Co 、 Zr 、 Hf 、 Fe 、 Cr 、 Ga からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする固体電解質材料。
- [請求項2] 前記 x が、 $0.02 \leq x \leq 0.28$ を満たすことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] 前記 x が、 $0.09 \leq x \leq 0.24$ を満たすことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の固体電解質材料。
- [請求項4] 結晶質であることを特徴とする請求の範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の固体電解質材料。
- [請求項5] ペロブスカイト型構造を有することを特徴とする請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の固体電解質材料。
- [請求項6] 薄膜状であることを特徴とする請求の範囲第1項から第5項までのいずれかに記載の固体電解質材料。
- [請求項7] 厚さが $200\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項までのいずれかに記載の固体電解質材料。
- [請求項8] 前記 a および前記 b が0であることを特徴とする請求の範囲第1項から第7項までのいずれかに記載の固体電解質材料。
- [請求項9] 正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された固体電解質層とを含有するリチウム電池であって、
前記固体電解質層が、請求の範囲第1項から第8項までのいずれかに記載の固体電解質材料を含有することを特徴とするリチウム電池。

[請求項10] Li 、 La 、 Ti 、 M1 (M1 は、 Sr 、 Na 、 Nd 、 Pr 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、 Y 、 Eu 、 Tb 、 Ba からなる群から選択される少なくとも一種である)、および、 M2 (M2 は、 Mg 、 W 、 Mn 、 Al 、 Ge 、 Ru 、 Nb 、 Ta 、 Co 、 Zr 、 Hf 、 Fe 、 Cr 、 Ga からなる群から選択される少なくとも一種である) から構成される原料を準備する原料準備工程と、

前記原料を用いて、酸素を用いた反応性蒸着法により、基板上に、一般式 $\text{Li}_x (\text{La}_{2-a} \text{M1}_a) (\text{Ti}_{3-b} \text{M2}_b) \text{O}_{9+\delta}$ で表され、前記 x は $0 < x \leq 1$ を満たし、前記 a は $0 \leq a \leq 2$ を満たし、前記 b は $0 \leq b \leq 3$ を満たし、前記 δ は $-2 \leq \delta \leq 2$ を満たす固体電解質材料を形成する薄膜形成工程と、

を有することを特徴とする固体電解質材料の製造方法。

[請求項11] 前記 x が、 $0.02 \leq x \leq 0.28$ を満たすことを特徴とする請求の範囲第10項に記載の固体電解質材料の製造方法。

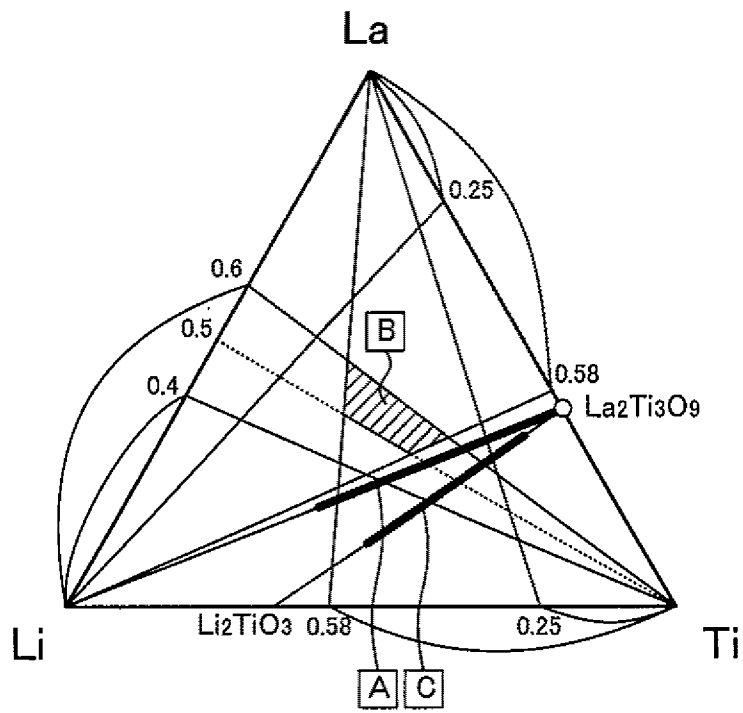
[請求項12] 前記固体電解質材料が、結晶質であり、ペロブスカイト型構造を有することを特徴とする請求の範囲第10項または第11項に記載の固体電解質材料の製造方法。

[請求項13] 前記固体電解質材料の厚さが、 $200 \text{ nm} \sim 5 \mu \text{ m}$ の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第10項から第12項までのいずれかに記載の固体電解質材料の製造方法。

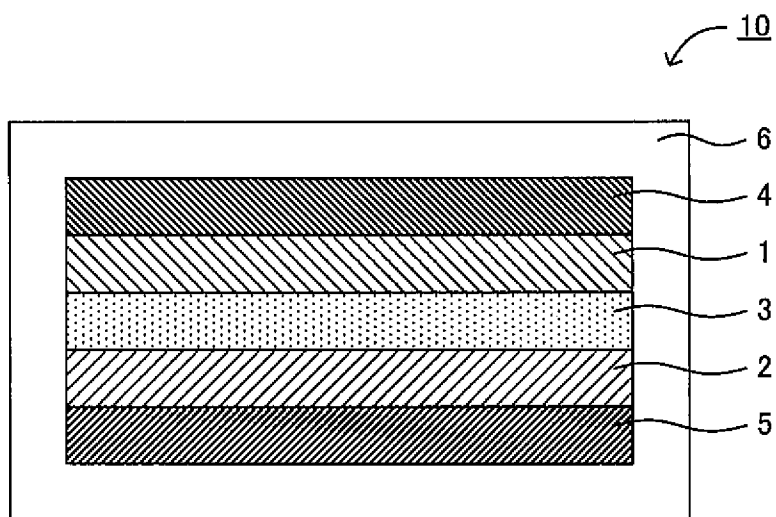
[請求項14] 前記薄膜形成工程において、酸素プラズマを用いた反応性蒸着法により、前記固体電解質材料を形成することを特徴とする請求の範囲第10項から第13項までのいずれかに記載の固体電解質材料の製造方法。

[請求項15] 前記基板が、正極活物質層または負極活物質層を有する部材であることを特徴とする請求の範囲第10項から第14項までのいずれかに記載の固体電解質材料の製造方法。

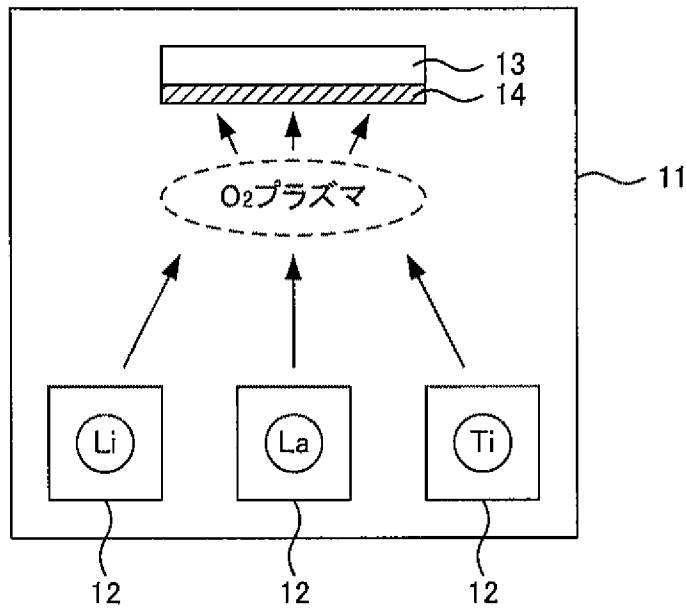
[図1]



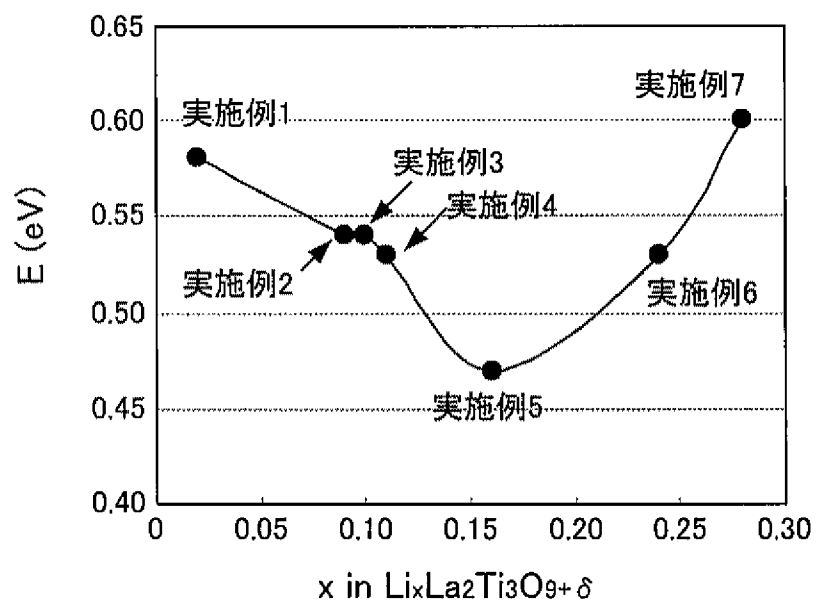
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/05-10/0587

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-079746 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 23 March 1999 (23.03.1999), claims; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2009-238704 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims (Family: none)	1-15
A	JP 2008-059843 A (Kyoto University), 13 March 2008 (13.03.2008), claims (Family: none)	1-15

☐ 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
06 July, 2010 (06.07.10)Date of mailing of the international search report
20 July, 2010 (20.07.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/05-10/0587

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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）

JSTPlus(JDreamII)

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 11-079746 A（石原産業株式会社）1999.03.23, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2009-238704 A（住友電気工業株式会社）2009.10.15, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2008-059843 A（国立大学法人京都大学）2008.03.13, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-15

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 7 . 2 0 1 0

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

松岡 徹

4 X

3 3 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7