

(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
2016年1月14日(14.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/006498 A1

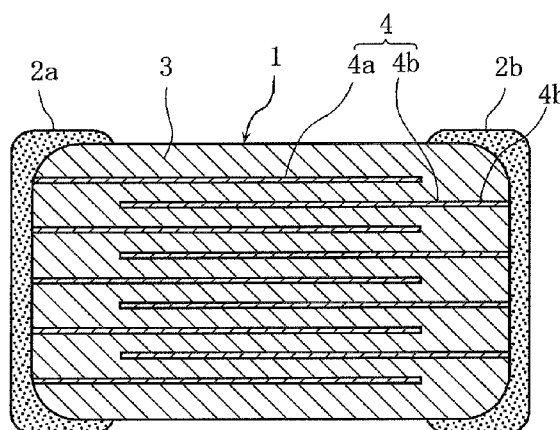
- (51) 国際特許分類:
H01G 11/56 (2013.01) H01B 1/08 (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01) H01G 11/84 (2013.01)
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068797
- (22) 国際出願日: 2015年6月30日(30.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-142884 2014年7月11日(11.07.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 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 神奈川県藤沢市白幡4丁目11番7号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 横溝 聡史 (YOKOMIZO Satoshi); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 國弘 安俊 (KUNIHIRO Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14-10 新大阪トヨタビル10階 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, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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).

[続葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE, MULTILAYER ELECTRONIC COMPONENT, AND METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 固体電解質、及び積層型電子部品、並びに積層型電子部品の製造方法

Fig. 2



(57) Abstract: This solid electrolyte is represented by general formula $\{100(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x})_m\text{TiO}_3 + a\text{Mn}\}$ (wherein $0.01 \leq x \leq 0.167$, $0.99 \leq m \leq 1.10$ and $0.1 \leq a \leq 5$). This multilayer electronic component is obtained by alternately laminating solid electrolyte layers (3) and internal electrode layers (4); and the internal electrode layers (4) are formed of a conductive material that is mainly composed of a base metal material such as Ni, while the solid electrolyte layers (3) are formed of the above-described solid electrolyte. The internal electrode material that forms the internal electrode layers (4) and the solid electrolyte material that forms the solid electrolyte layers (3) are fired in a reducing atmosphere in which the base metal material such as Ni is not oxidized. Consequently, a solid electrolyte which is capable of ensuring a desired large electrostatic capacitance and having good insulating properties, a multilayer electronic component using this solid electrolyte and a method for producing this multilayer electronic component are achieved.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/006498 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

固体電解質は、一般式 $\{100(La_{2/3-x}Li_{3x})_mTiO_3+aMn\}$ (ただし、 $0.01 \leq x \leq 0.167$ 、 $0.99 \leq m \leq 1.10$ 、 $0.1 \leq a \leq 5$) で表される。積層型電子部品は、固体電解質層 3 と内部電極層 4 とが交互に積層され、内部電極層 3 が、Ni 等の卑金属材料を主成分とする導電性材料で形成されると共に、固体電解質層 4 が、上記固体電解質で形成されている。内部電極層 3 となる内部電極材料及び固体電解質層 4 となる固体電解質材料は、Ni 等の卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気中で焼成する。これにより所望の大きな静電容量を確保でき、かつ良好な絶縁性を有する固体電解質、及びこの固体電解質を使用した積層型電子部品、並びにこの積層型電子部品の製造方法を実現する。

明 細 書

発明の名称：

固体電解質、及び積層型電子部品、並びに積層型電子部品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は固体電解質、及び積層型電子部品、並びに積層型電子部品の製造方法に関し、より詳しくはLi、La及びTiを含有したペロブスカイト型結晶構造の複合酸化物を主成分とする固体電解質、及びこの固体電解質を使用した積層型固体イオンキャパシタ等の積層型電子部品、並びにこの積層型電子部品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、固体状態でイオンが移動する固体電解質を使用し、蓄電するようにした固体イオンキャパシタの研究・開発が行われている。

[0003] 例えば、特許文献1には、厚みが200 μ m以下に形成された固体電解質を備えた固体イオンキャパシタが提案されている。

[0004] この特許文献1では、固体電解質の厚みを200 μ m以下とすることにより、固体電解質全体に電界が印加されるようになり、一方の電極近傍の電荷が他方の電極近傍まで移動できるため、極めて大きな分極を生じさせることができ、各電極に蓄積される電荷を増加させることができ、これにより静電容量を大幅に増大させようとしている。

[0005] また、特許文献1には、積層構造の固体イオンキャパシタも開示されており、小型で大きな静電容量を有する固体イオンキャパシタの実現が可能と考えられる。すなわち、固体電解質を薄層化することにより、上述したように大きな静電容量が得られることから、積層セラミックコンデンサに類似した積層構造とすることにより、従来の誘電体材料を使用した積層セラミックコンデンサに比べ、格段に大きな静電容量を有する固体イオンキャパシタの実現が可能と考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開2013/111804（請求項1、段落番号〔0032〕、〔0072〕～〔0074〕、図4等）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、積層構造の固体イオンキャパシタを構築しようとした場合、内部電極材料には、通常、Ni等の卑金属材料が使用される。したがって、卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気中で固体電解質材料と内部電極材料とを同時焼成する必要がある。

[0008] しかしながら、本発明者の研究結果により、従来の既知の固体電解質材料を使用した場合、Ni等の卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気中で焼成すると、固体電解質材料が電子伝導性を発現し、絶縁性の低下を招くことが分かった。すなわち、従来の固体電解質材料を使用して還元性雰囲気中で内部電極材料と同時焼成しても絶縁性の低下を招くことから、所望の電気特性を有する積層構造の固体イオンキャパシタを得るのは困難な状況にある。

[0009] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、所望の大きな静電容量を確保でき、かつ良好な絶縁性を有する固体電解質、及びこの固体電解質を使用した積層型電子部品、並びにこの積層型電子部品の製造方法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

[0010] (La, Li)TiO₃系複合酸化物は、ペロブスカイト結晶構造（一般式A_mBO₃）を有する酸化物系固体電解質として広く知られている。

[0011] 本発明者は、斯かる(La, Li)TiO₃系複合酸化物を使用し、鋭意研究を行ったところ、Aサイトを構成する(La, Li)とBサイトを構成するTiとのモル比m及びAサイト中のLiとLaとの配合比率を調整した上で、所定量のMnを含有させることにより、還元雰囲気中で焼成しても電子伝導性の発現を抑制することができ、これにより大きな静電容量を維持しつつ

良好な絶縁性を有する固体電解質を得ることができるという知見を得た。

[0012] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る固体電解質は、主成分が、一般式 $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x})_m\text{TiO}_3$ (ただし、 $0.99 \leq m \leq 1.10$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.167$) で表される複合酸化物を含有すると共に、

[0013] Mnが、前記Ti 100モル部に対し0.1～5モル部の範囲で含有されていることを特徴としている。

[0014] さらに、本発明の固体電解質は、前記Mnが、前記Ti 100モル部に対し0.1～1モル部の範囲で含有されているのが好ましい。

[0015] これにより、良好な絶縁性を確保しつつ、従来の誘電体材料を使用した積層セラミックコンデンサと比べても格段に大きな静電容量を得ることが可能となる。

[0016] また、本発明の固体電解質は、還元性雰囲気で焼成されてなるのが好ましい。

[0017] すなわち、還元性雰囲気下で焼成することによりMnがTiと置換し、酸素空孔が形成されると考えられる。この酸素空孔は結晶格子中の酸素の脱離を抑制する作用があることから、たとえ卑金属材料と同時焼成しても卑金属材料の酸化が抑制されて電子伝導性の発生を効果的に抑制することができる。そしてその結果、大気雰囲気で焼成した場合に比べても、比抵抗を増大させることができ、より一層良好な絶縁性を得ることが可能となる。

[0018] また、本発明に係る積層型電子部品は、固体電解質層と内部電極層とが交互に積層され、前記内部電極層が、卑金属材料を主成分とする導電性材料で形成されると共に、前記固体電解質層が、上記いずれかに記載の固体電解質で形成され、かつ、前記内部電極層と前記固体電解質層は、前記卑金属材料が酸化しないような還元雰囲気で焼成されてなることを特徴としている。

[0019] また、本発明の積層型電子部品は、前記卑金属材料が、Niを主成分とするのが好ましい。

[0020] これにより静電容量が大きく、かつ絶縁性が良好で所望の電気特性を有す

る積層型セラミック電子部品を得ることができる。

[0021] また、本発明に係る積層型電子部品の製造方法は、少なくともLi化合物、La化合物、Ti化合物及びMn化合物を含む素原料を出発原料として固体電解質材料を合成する合成工程と、前記固体電解質材料をシート状に成形し、グリーンシートを作製するグリーンシート作製工程と、卑金属材料を主成分とする導電膜を前記グリーンシートの表面に形成する導電膜形成工程と、前記導電膜が形成されたグリーンシートを積層し、積層体を形成する積層体形成工程と、前記積層体を焼成し、主成分が一般式 $(La_{2/3-x}Li_{3x})_mTiO_3$ で表される複合酸化物を含有した固体電解質層と前記卑金属材料を主成分とする内部電極層とが交互に積層された積層焼結体を作製する焼成工程とを含み、前記合成工程は、前記固体電解質層が、前記一般式中のmが0.99～1.10であり、xが0.01～0.167であり、かつ、Mnが、Ti 100モル部に対し0.1～5モル部となるように、前記Li化合物、前記La化合物、前記Ti化合物及び前記Mn化合物をそれぞれ秤量する工程を含むと共に、前記焼成工程は、前記卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気下で焼成することを特徴としている。

[0022] また、本発明の積層型セラミック電子部品の製造方法は、前記卑金属材料が、Niを主成分とするのが好ましい。

[0023] また、本発明の積層型セラミック電子部品の製造方法は、前記合成工程が、Li化合物、La化合物、及びTi化合物を秤量して仮焼し、主成分粉末を作製する主成分粉末作製工程と、前記Mn化合物を秤量して該Mn化合物を前記主成分粉末に添加し、スラリー化するスラリー作製工程とを含むのも好ましい。

発明の効果

[0024] 本発明の固体電解質によれば、主成分が、一般式 $(La_{2/3-x}Li_{3x})_mTiO_3$ (ただし、 $0.99 \leq m \leq 1.10$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.167$) で表される複合酸化物を含有すると共に、Mnが、前記Ti 100モル部に対し0.1～5モル部の範囲で含有されているので、還元性雰囲気中で焼成しても、絶

縁性の低下を抑制することができ、これにより所望の静電容量を有し、かつ良好な絶縁性を有する固体電解質を得ることができる。

[0025] また、本発明の積層型電子部品によれば、固体電解質層と内部電極層とが交互に積層され、前記内部電極層が、卑金属材料を主成分とした導電性材料で形成されると共に、前記固体電解質層が、上記いずれかに記載の固体電解質で形成され、かつ、前記内部電極層と前記固体電解質層は、前記卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気中で焼成されてなるので、卑金属材料が酸化されたり、固体電解質が電子伝導性を発現するのを抑制することができ、これにより所望の大きな静電容量を有し、かつ良好な比抵抗を有する積層型電子部品を得ることができる。

[0026] また、本発明の積層型電子部品の製造方法によれば、上述した合成工程、グリーンシート作製工程、導電膜形成工程、積層体形成工程、及び焼成工程を含み、前記合成工程は、前記固体電解質層が、一般式 $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x})_m\text{TiO}_3$ 中の m が $0.99 \sim 1.10$ であり、 x が $0.01 \sim 0.167$ であり、かつ、 Mn が、 Ti 100 モル部に対し $0.1 \sim 5$ モル部となるように、前記 Li 化合物、前記 La 化合物、前記 Ti 化合物及び前記 Mn 化合物をそれぞれ秤量する工程を含むと共に、前記焼成工程は、前記卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気下で焼成するので、グリーンシートと導電膜とを同時焼成しても、比抵抗が増大するのを抑制でき、所望の大きな静電容量を有し、かつ良好な絶縁性を有する積層セラミックコンデンサと類似した積層構造の積層型電子部品を容易に得ることができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明に係る固体電解質を使用して形成された積層型電子部品としての積層型固体イオンキャパシタの一実施の形態を示す斜視図である。

[図2]図1の断面図である。

発明を実施するための形態

[0028] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0029] 本発明の一実施の形態としての固体電解質は、主成分が、一般式 $(\text{La}_{2/3-x}$

$(\text{Li}_{3x})_m \text{TiO}_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造（一般式 $A_m \text{BO}_3$ ）の複合酸化物を含有している。

[0030] ここで、Aサイトを構成する（ La 、 Li ）とBサイトを構成する Ti とのモル比 m 、及び La の含有モル量を $(2/3-x)$ とし、 Li の含有モル量を $3x$ としたときの x （以下、「 Li の置換モル量 x 」という。）は、下記数式（1）、（2）を満足している。

[0031] $0.99 \leq m \leq 1.10 \quad \dots (1)$

$0.01 \leq x \leq 0.167 \quad \dots (2)$

そして、本固体電解質は、 Mn が、 $\text{Ti}100$ モル部に対し $0.1 \sim 5$ モル部の範囲で含有されている。

[0032] したがって、本固体電解質は、下記一般式（A）で表すことができる。

[0033] $100 (\text{La}_{2/3-x} \text{Li}_{3x})_m \text{TiO}_3 + a \text{Mn} \quad \dots (A)$

ここで、モル比 m 、 Li の置換モル量 x 、 Mn の含有モル量 a は数式（1）～（3）を満足している。

[0034] $0.99 \leq m \leq 1.10 \quad \dots (1)$

$0.01 \leq x \leq 0.167 \quad \dots (2)$

$0.1 \leq a \leq 5 \quad \dots (3)$

すなわち、主成分である $(\text{La}_{2/3-x} \text{Li}_{3x})_m \text{TiO}_3$ （以下、「 LLT 」という。）は、従来より、 Li を伝導性イオンとしたペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物系固体電解質として、広く知られている。

[0035] そして、〔背景技術〕の項でも述べたように、固体電解質の厚みを薄層化することにより、固体電解質全体に電界が印加され、一方の電極近傍の電荷が他方の電極近傍まで移動できることから、極めて大きな分極を生じさせることができ、各電極に蓄積される電荷を増加させることが可能となり、 BaTiO_3 等の従来の誘電体材料に比べても大きな静電容量を取得することが可能となる。

[0036] 一方、固体電解質を使用して積層型固体イオンキャパシタを構築しようとした場合、内部電極材料と固体電解質材料とは、生産性等を考慮し、通常、

同時焼成される。また、内部電極材料としては、安価なN i等の卑金属材料を使用するのが望まれる。

[0037] したがって、固体電解質材料と卑金属材料とを同時焼成するために、卑金属材料が酸化されないような還元性雰囲気中で焼成する必要がある。

[0038] しかしながら、固体電解質をL L Tのみで形成した場合、卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気中で焼成を行なうと、L L Tが電子伝導性を発現し、比抵抗が低下して絶縁性の低下を招く。

[0039] そこで、本発明では、L L Tに所定量のM n成分を添加して固体電解質中にM nを含有させている。すなわち、M n添加されたL L Tは、還元性雰囲気中で卑金属材料と同時焼成すると、M nはT iの一部と置換されるが、M nは還元されて価数が小さくなり、その際酸素空孔が形成される。そして、この酸素空孔は結晶格子中の酸素の脱離を抑制する作用があることから、T iの還元が抑制されて電子伝導性の発現を抑制することが可能になると考えられる。

[0040] このようにL L TにM nを添加することにより、固体電解質中での電子伝導性の発現を抑制できることから、比抵抗が低下するのを抑制でき、所望の大きな静電容量を維持しつつ絶縁性の良好な固体電解質を得ることが可能となる。

[0041] また、本固体電解質は、上述したようにL L Tに所定量のM nを含有させて還元性雰囲気中で焼成することにより、大気雰囲気中で焼成した場合に比べても、より一層大きな比抵抗を得ることができる。

[0042] すなわち、M n添加されたL L Tを大気雰囲気下で焼成すると、M nは酸化されて価数が大きくなるため、M nがT iの一部と置換しても、結晶格子中に酸素空孔が形成されず、このためT iの還元を抑制できず、還元雰囲気中で焼成した場合に比べ比抵抗も小さくなる。

[0043] したがって、M n添加されたL L Tは、還元雰囲気中で焼成することにより大気雰囲気中で焼成した場合に比べても比抵抗を大きくすることができることから、本固体電解質は、積層型固体イオンキャパシタ以外の絶縁性が要求さ

れる各種電子部品にも適用可能である。

[0044] 次に、モル比 m 、 Li の置換モル量 x 、主成分100モル部に対する Mn のモル部 a を数式(1)～(3)の範囲に限定した理由を述べる。

[0045] (1) モル比 m

モル比 m は、化学量論組成では1.000であるが、必要に応じてAサイト過剰又はBサイト過剰とするのも好ましい。

[0046] しかしながら、モル比 m が0.99未満になると、 Ti の含有モル量が過剰となる。このため電荷バランスを補償するために Ti の価数は4価から3価になり、その結果、電子伝導性が生じ易くなって絶縁性の低下を招くおそれがあると考えられる。

[0047] 一方、モル比 m が1.10を超えると、 Ti の含有モル量が少なくなる。このためAサイト欠陥が増加し、この場合も電子伝導性が生じ易くなって絶縁性の低下を招くおそれがあると考えられる。

[0048] そこで、本実施の形態では、モル比 m が0.99～1.10となるように配合している。

[0049] (2) Li の置換モル量 x

La の一部を Li で置換することにより、 Li イオンが固体電解質中を移動し、大きな静電容量を得ることが可能である。

[0050] しかしながら、 Li の置換モル量 x が0.01未満になると、 Li の置換モル量 x が少なくなり、このため十分な絶縁性を得ることができない。

[0051] 一方、 Li の置換モル量 x が0.167を超えると、 Li の含有モル量が過剰となり、還元性雰囲気で焼成しても電子伝導性が発現し、絶縁性の低下を招くおそれがある。

[0052] そこで、本実施の形態では、 Li の置換モル量 x を0.01～0.167となるように配合している。

[0053] (3) Mn の含有モル量 a

固体電解質中に Mn を含有させることにより、還元性雰囲気で焼成しても電子伝導性の発現が抑制されて絶縁性の低下を抑制することが可能となる。

そしてそのためにはMnの含有モル量aは、Ti100モル部に対し少なくとも0.1モル部は必要である。

[0054] しかしながら、Mnの含有モル量aが、Ti100モル部に対し5モル部を超えると、Mnの含有モル量が過剰となって、静電容量の大幅な低下を招く上、還元性雰囲気で焼成しても絶縁性の低下を招き、好ましくない。

[0055] そこで、本実施の形態では、Mnの含有モル量aをTi100モル部に対し0.1～5モル部となるように配合している。

[0056] 特に、Mnの含有モル量aをTi100モル部に対し0.1～1モル部とした場合は、絶縁性が良好な上に、BaTiO₃等の従来の誘電体材料に比べ格段に大きな誘電率を有する固体電解質を得ることができる。

[0057] このように本実施の形態は、一般式(A)が数式(1)～(3)を満足しているので、Ni等の卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気で焼成しても、比抵抗の低下を抑制することができ、これにより良好な絶縁性を有し、かつ少なくとも従来の誘電体材料と同等以上の大きな静電容量を有する固体電解質を得ることができる。

[0058] 尚、固体電解質中でのMnの存在形態は、特に限定されるものではない。すなわち、Mnは、相当程度はLLTに固溶するのが好ましいと考えられるが、結晶粒界や結晶三重点に偏析するMnが存在していてもよい。

[0059] 次に、上記固体電解質の製造方法を詳述する。

[0060] まず、素原料として、Li₂CO₃等のLi化合物、La(OH)₃等のLa化合物、TiO₂等のTi化合物を用意する。そして、一般式(A)が数式(1)、(2)を満足するように、これら素原料を秤量し、純水を投入して湿式粉碎し、均一に分散させた後乾燥させ、この乾燥粉末を仮焼し、主成分粉末を作製する。

[0061] 次に、他の素原料としてMnCO₃等のMn化合物を用意する。そして、一般式(A)が数式(3)を満足するようにMn化合物を秤量して主成分粉末に添加し、さらにバインダ、界面活性剤や可塑剤等の添加物を溶剤と共に混合させ、分散させて固体電解質材料をスラリー化する。

[0062] ここで、バインダ、溶剤、可塑剤等は、特に限定されるものではなく、例えば、バインダとしてはポリビニルブチラル樹脂等の高分子系有機バインダ、溶剤としてはエタノールや酢酸 *n*-ブチル等の有機溶剤、可塑剤としてはフタル酸ジブチル等を使用することができる。

[0063] そして、このスラリー化した固体電解質材料をドクターブレード法等の成形加工法を使用して成形加工を施し、グリーンシートを作製する。

[0064] 次いで、このグリーンシートに打抜加工を施し、所定厚みの成形体を得る。

[0065] 次いで、この成形体を卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気下、例えば、酸素分圧が 1.0×10^{-14} MPa の $H_2-N_2-H_2O$ ガスからなる還元雰囲気下、 $1050 \sim 1200^\circ C$ の温度で焼成処理を行ない、これにより固体電解質が作製される。

[0066] このように本実施の形態では、一般式 (A) が数式 (1)、(2) を満足するように、Li 化合物、La 化合物、Ti 化合物を秤量して仮焼して主成分粉末を作製し、次いで一般式 (A) が数式 (3) を満足するように、主成分粉末に所定量の Mn 化合物を添加してスラリー化し、所定の還元性雰囲気下、焼成を行なっているため、大気雰囲気下で焼成した場合よりも絶縁性が良好であり、しかも誘電体材料と同等以上の静電容量を有する固体電解質を得ることができる。

[0067] 図 1 は、本発明に係る固体電解質を使用した積層型電子部品としての積層型固体イオンキャパシタの一実施の形態を示す斜視図であり、図 2 は図 1 の断面図である。

[0068] この積層型固体イオンキャパシタは、部品素体 1 の両端部に外部電極 2 a、2 b が形成されている。

[0069] 部品素体 1 は、固体電解質からなる固体電解質層 3 と卑金属材料を主成分とする内部電極層 4 とが交互に積層されている。内部電極層 4 のうち、一方の内部電極層 4 a は一方の外部電極 2 a と電氣的に接続され、他方の内部電極層 4 b は他方の外部電極 2 b と電氣的に接続されている。

[0070] そして、本積層型固体イオンキャパシタは、固体電解質層 3 と内部電極層 4 とが、卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気中で焼成されて形成されている。

[0071] ここで、内部電極層 4 の主成分を形成する卑金属材料は、特に限定されるものではないが、通常は安価で良導電性を有する Ni を好んで使用することができる。

[0072] また、固体電解質層 3 は、薄層化すればするほど、大きな静電容量が得られることから、可能な限り薄層化するのが望ましく、厚みは 0.8 ~ 3.0 μm が好ましい。

[0073] このように形成された積層型固体イオンキャパシタでは、外部電極 2 a、2 b に電界が印加されると、電界は薄層化された固体電解質層 3 全体に印加され、これにより固体電解質層 3 を挟んで各電極 4 a、4 b 間で静電容量が形成される。しかも、固体電解質層 3 内を移動する Li イオンにより、極めて大きな分極が生じることから、各内部電極層 4 a、4 b に蓄積される電荷が増加し、これにより格段に大きな静電容量を有する積層型固体イオンキャパシタを得ることができる。

[0074] そして、本積層型固体イオンキャパシタは、内部電極層 4 が卑金属材料を主成分とする導電性材料で形成されると共に、固体電解質層 3 が上述した固体電解質で形成され、内部電極層 4 と固体電解質層 3 は、卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気中で焼成されてなるので、電子伝導性の発現を抑制でき、これにより静電容量が大きく、かつ良好な絶縁性を有する積層型固体イオンキャパシタを得ることができる。

[0075] 次に、この積層型固体イオンキャパシタの製造方法を説明する。

[0076] まず、上記固体電解質の製造手順と同様の方法でグリーンシートを作製する。

[0077] 次に、Ni 等の卑金属材料を主成分とした導電性ペーストを用意する。そして、グリーンシート上に導電性ペーストを塗布し、所定パターンの導電膜を形成する。そして、導電膜が形成されたグリーンシートを所定方向に適

宜積層し、導電膜の形成されていないグリーンシートを最上層に配して加熱・加圧し、積層体を作製する。

[0078] 次いで、この積層体を所定寸法に切断した後、匣（さや）に入れ、上記したように卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気下、例えば、酸素分圧が 1.0×10^{-14} MPa の $H_2-N_2-H_2O$ ガスからなる還元性雰囲気下、 $1050 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で焼成処理を行ない、これにより固体電解質層 3 と卑金属材料を主成分とする内部電極層 4 とが交互に積層された部品素体 1 を得る。

[0079] そして、外部電極用導電性ペーストを用意し、部品素体 1 の両端部に外部電極用導電性ペーストを塗布し、焼き付けることによって外部電極 2 a、2 b を形成し、これにより積層型固体イオンキャパシタが作製される。

[0080] このように本製造方法によれば、グリーンシートと導電膜とを共焼成しても、比抵抗が増大することなく、良好な静電容量を有し、かつ良好な絶縁性を有す積層セラミックコンデンサに類似した積層構造を有する積層型固体イオンキャパシタを得ることができる。

[0081] 尚、本発明は、上記実施の形態に限定されるものではない。本固体電解質は、少なくとも主成分を形成する一般式 (A) が、数式 (1) ~ (3) を満足するように調製されていればよく、絶縁性や静電容量に影響を与えない範囲で、必要に応じ Al_2O_3 や SiO_2 等の適量の添加物を添加してもよい。

[0082] また、上記実施の形態では、LLT からなる主成分粉末に Mn 化合物を添加しているが、当初の素原料の秤量段階で Mn 化合物を Li 化合物、La 化合物、及び Ti 化合物と同時に秤量してもよい。

[0083] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例

[0084] まず、素原料として純度が 99.9% 以上の Li_2CO_3 、 $La(OH)_3$ 、 TiO_2 を用意した。そして、 $(La_{2/3-x}Li_{3x})_mTiO_3$ において、モル比 m 、Li の置換モル量 x が焼成後に表 1 に示す値となるようにこれら素原料を秤量した。次いで、この秤量物に純水を投入し、湿式粉碎して均一に分散

させ、乾燥処理を行い、その後、 1050°C の温度で2時間仮焼し、主成分粉末を作製した。

[0085] 次に、 MnCO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を用意した。そして、 $\text{Ti}100$ モル部に対し、焼成後の Mn の含有モル量 a が表1に示す値となるように、主成分粉末に MnCO_3 を添加し、さらに主成分 100 モル部に対し、 Al_2O_3 、 SiO_2 の含有量が Al 、 Si に換算してそれぞれ 3.0 モル部となるように、これら Al_2O_3 及び SiO_2 を主成分粉末に添加した。次いで、高分子系有機バイнда、界面活性剤や可塑剤などの添加物、エタノールなどの有機溶剤と共に固体電解質材料を分散させ、スラリー化した。

[0086] この後、ドクターブレード法を使用してこのスラリー化した固体電解質材料に成形加工を施し、厚みが $1.2\mu\text{m}$ のグリーンシートを得た。

[0087] 次に、焼成後の厚みが約 0.5mm となるようにグリーンシートを積層し、直径 10mm の円板形状に打ち抜き、試料番号 $1\sim 21$ の単板体を作製した。

[0088] 一方、卑金属材料に Ni を使用した導電性ペーストを用意した。そして、前記グリーンシート上に導電性ペーストを塗布して所定パターンの導電膜を形成した。次いで、導電膜の形成されたグリーンシートを 10 層積層し、導電膜の形成されていないグリーンシートを最上層に配し、加熱・加圧し、試料番号 $1\sim 21$ の積層体を作製した。

[0089] 次に、試料番号 $1\sim 21$ の単板体及び積層体をそれぞれ酸素分圧が $1.0\times 10^{-14}\text{MPa}$ の $\text{H}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気下、 1150°C の温度で2時間焼成し、それぞれ単板焼結体、及び固体電解質層と内部電極層とが交互に積層された積層焼結体を作製した。

[0090] さらに、別途、単板体については、大気雰囲気下、 1150°C の温度で2時間焼成した単板焼結体も作製した。

[0091] 次いで、これら単板焼結体及び積層焼結体について、XRD法（X線回折法）を使用して構造解析を行ったところ、主成分がLLTからなることを確認した。

[0092] 次いで、単板焼結体及び積層焼結体のそれぞれについて、外部電極を形成した。

[0093] すなわち、上記還元性雰囲気及び大気雰囲気で焼成した単板焼結体各10個について、両主面にIn-Ga合金ペーストを塗布して、外部電極を形成し、これにより試料番号1～21の比抵抗測定用試料を作製した。この比抵抗測定用試料の外形寸法は、いずれも直径10mm、厚み0.5mmであった。

[0094] また、上記還元性雰囲気で焼成した積層焼結体各10個について、該積層焼結体の両端部にNiペーストを塗布し、焼き付けて外部電極を形成し、誘電率測定用試料を作製した。この誘電率測定用試料の外形寸法は、いずれも長さ3.2mm、幅1.6mm、厚み1.6mmであった。

[0095] 〔試料の評価〕

試料番号1～21の比抵抗測定用試料各10個について、室温(25 ± 2 ℃)下、1.0Vの直流電圧を外部電極間に100秒間印加し、直流抵抗を測定した。そして、その測定値と試料寸法から比抵抗を算出し、試料10個の平均値を求めた。

[0096] また、試料番号1～21の誘電率測定用試料各10個について、室温(25 ± 2 ℃)下、1kHz、0.5V_{rms}の測定条件で静電容量を測定し、この測定値と試料寸法とから誘電率を算出し、試料10個の平均値を求めた。

[0097] 表1は試料番号1～21の各試料について、成分組成と測定結果を示している。

[0098]

[表1]

試料 No.	100(La _{2/3-x} Li _{3x/3}) _m TiO ₃ +aMn			誘電率 (-)	比抵抗log ρ (ρ:Ω.m)	
	m	x	a		大気雰囲気焼成	還元性雰囲気焼成
*1	1.02	0.010	0	22315	6.81	4.04
*2	1.02	0.111	0	22893	7.12	4.44
*3	1.02	0.167	0	21547	7.21	4.34
*4	1.02	0.005	3	5147	5.90	5.90
5**	1.02	0.010	3	5384	6.60	7.01
6**	1.02	0.050	3	5854	6.80	7.91
7**	1.02	0.111	3	5511	6.47	8.15
8**	1.02	0.133	3	5538	6.40	7.80
9**	1.02	0.167	3	5876	6.31	7.80
*10	1.02	0.200	3	5531	5.60	4.30
*11	0.98	0.111	3	5657	6.40	5.10
12**	0.99	0.111	3	4972	6.31	6.80
13**	1.00	0.111	3	5874	6.50	7.91
14**	1.05	0.111	3	3897	6.41	7.60
15**	1.10	0.111	3	2842	6.70	6.80
*16	1.15	0.111	3	2168	6.11	5.81
17	1.02	0.111	0.1	18549	6.31	6.81
18	1.02	0.111	0.5	15768	6.80	7.31
19	1.02	0.111	1	12949	6.71	7.80
20**	1.02	0.111	5	3014	6.41	7.60
*21	1.02	0.111	7	1869	6.20	3.91

* は本発明(請求項1)範囲外

* * は本発明(請求項2)範囲外

[0099] 試料番号1～3は、固体電解質層中にMnが含有されていないため、誘電率は21000以上と高く、大気雰囲気で焼成した場合は、比抵抗log ρは6.81～7.21と高かったが、Niが酸化しないような還元性雰囲気で焼成した場合は、比抵抗log ρは4.04～4.44と低くなった。これは、固体電解質層中にMnが含有されていないため、電子伝導性を発現し、このため比抵抗log ρが低くなって絶縁性が低下したものである。

[0100] 試料番号4は、Liの置換モル量xが0.005と少ないため、Ti100モル部に3モル部のMnを含有させても、還元性雰囲気で焼成で比抵抗

$\log \rho$ は 5.90 と低く、十分な絶縁性を得ることができなかった。

[0101] 試料番号 10 は、Li の置換モル量 x が 0.200 と多すぎるため、Ti 100 モル部に 3 モル部の Mn を含有させても、還元性雰囲気で焼成すると、電子伝導際を発現して比抵抗 $\log \rho$ が 4.30 と低くなり、十分な絶縁性を得ることができなかった。

[0102] 試料番号 11 は、モル比 m が 0.98 であり、Ti が過剰であるため、還元性雰囲気での焼成で比抵抗 $\log \rho$ は 5.10 と低く、十分な絶縁性を得ることができなかった。これは Ti の含有モル量が過剰であるため、電荷バランスを補償するために Ti の価数が 4 価から 3 価に小さくなり、このため固体電解質層に電子伝導性が生じて比抵抗 $\log \rho$ の低下を招いたものと思われる。

[0103] 試料番号 16 は、モル比 m が 1.15 であり、Ti の含有モル量が少ないため、A サイト欠陥が増大し、このため比抵抗 $\log \rho$ が 5.81 と低くなり、十分な絶縁性を得ることができず、また、誘電率も 2168 と低くなり、十分な静電容量を得ることができないことも分かった。

[0104] 試料番号 21 は、Mn が、Ti 100 モル部に対し 7 モル部と過剰に含有されているため、還元性雰囲気での焼成で比抵抗 $\log \rho$ は 3.91 であり、誘電率も 1869 であり、いずれも極端に低下することが分かった。

[0105] これに対し試料番号 5～9、12～15、及び 17～20 は、モル比 m は 0.99～1.10、Li の置換モル量 x は 0.010～0.167、Ti 100 モル部に対する Mn の含有量が 0.1～5 モル部であり、いずれも本発明範囲内である。その結果、誘電率が約 2800～約 18500 であり、従来の BaTiO₃ と同等以上の誘電率を有し、かつ還元性雰囲気で焼成しても、比抵抗 $\log \rho$ は 6.80～8.15 であり、同一組成で大気雰囲気で焼成した場合に比べても良好な絶縁性が得られることが分かった。

[0106] また、試料番号 17～19 から明らかなように、Ti 100 モル部に対する Mn の含有モル量を 0.1～1 モル部とした場合は、比誘電率は約 13000～約 18500 であり、従来の BaTiO₃ に比べて格段に大きな誘電率を有し、かつ還元雰囲気で焼成しても良好な絶縁性が得られることが分かつ

た。

産業上の利用可能性

[0107] 還元性雰囲気中で焼成しても良好な絶縁性を有し、かつ静電容量の大きな固体電解質を得ることができる。この固体電解質を使用してN i等の卑金属材料を主成分とした導電性材料と同時焼成が可能であり、固体電解質を使用した大容量の積層型固体イオンキャパシタを実現することができる。

符号の説明

- [0108] 1 部品素体
2 a、2 b 外部電極
3 固体電解質層
4 内部電極層

請求の範囲

- [請求項1] 主成分が、一般式 $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x})_m\text{TiO}_3$ (ただし、 $0.99 \leq m \leq 1.10$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.167$) で表される複合酸化物を含有すると共に、
Mnが、前記Ti 100モル部に対し0.1～5モル部の範囲で含有されていることを特徴とする固体電解質。
- [請求項2] 前記Mnが、前記Ti 100モル部に対し0.1～1モル部の範囲で含有されていることを特徴とする請求項1記載の固体電解質。
- [請求項3] 還元性雰囲気で焼成されてなることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の固体電解質。
- [請求項4] 固体電解質層と内部電極層とが交互に積層され、
前記内部電極層が、卑金属材料を主成分とする導電性材料で形成されると共に、
前記固体電解質層が、請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の固体電解質で形成され、
かつ、前記内部電極層と前記固体電解質層は、前記卑金属材料が酸化しないような還元雰囲気で焼成されてなることを特徴とする積層型電子部品。
- [請求項5] 前記卑金属材料が、Niを主成分としていることを特徴とする請求項4記載の積層型電子部品。
- [請求項6] 少なくともLi化合物、La化合物、Ti化合物及びMn化合物を含む素原料を出発原料として固体電解質材料を合成する合成工程と、
前記固体電解質材料をシート状に成形し、グリーンシートを作製するグリーンシート作製工程と、
卑金属材料を主成分とする導電膜を前記グリーンシートの表面に形成する導電膜形成工程と、
前記導電膜が形成されたグリーンシートを積層し、積層体を形成する積層体形成工程と、

前記積層体を焼成し、主成分が一般式 $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x})_m\text{TiO}_3$ で表される複合酸化物を含有した固体電解質層と前記卑金属材料を主成分とする内部電極層とが交互に積層された積層焼結体を作製する焼成工程とを含み、

前記合成工程は、前記固体電解質層が、前記一般式中の m が $0.99 \sim 1.10$ であり、 x が $0.01 \sim 0.167$ であり、かつ、 Mn が、 Ti 100 モル部に対し $0.1 \sim 5$ モル部となるように、前記 Li 化合物、前記 La 化合物、前記 Ti 化合物及び前記 Mn 化合物をそれぞれ秤量する工程を含むと共に、

前記焼成工程は、前記卑金属材料が酸化しないような還元性雰囲気下で焼成することを特徴とする積層型電子部品の製造方法。

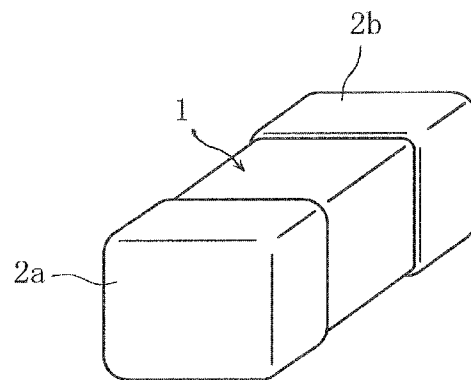
[請求項7] 前記卑金属材料は、 Ni を主成分とすることを特徴とする請求項6記載の積層型電子部品の製造方法。

[請求項8] 前記合成工程が、前記 Li 化合物、前記 La 化合物、及び前記 Ti 化合物を秤量して仮焼し、主成分粉末を作製する主成分粉末作製工程と、

前記 Mn 化合物を秤量して該 Mn 化合物を前記主成分粉末に添加し、スラリー化するスラリー化工程とを含むことを特徴とする請求項7又は請求項7記載の積層型電子部品の製造方法。

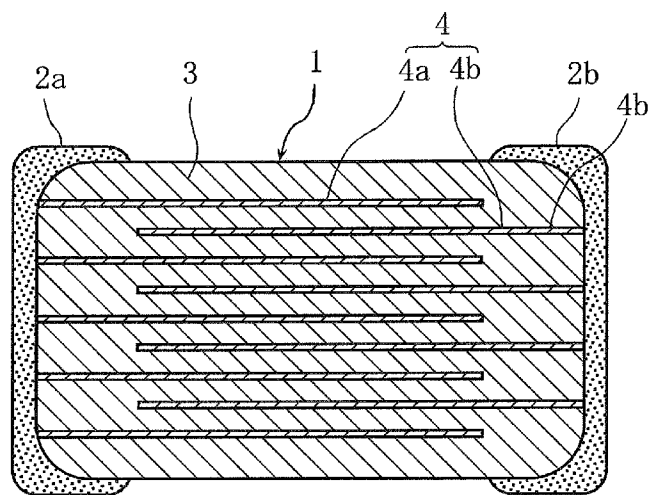
[図1]

Fig. 1



[図2]

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G11/56(2013.01)i, C04B35/50(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01G11/84(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, C04B35/50, H01B1/06, H01B1/08, H01G11/84

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X A	JP 2008-130844 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 June 2008 (05.06.2008), paragraphs [0001], [0050] to [0051], [0065] & US 2008/0117563 A1	1-2 3-8
A	JP 2008-059843 A (Kyoto University), 13 March 2008 (13.03.2008), paragraphs [0018] to [0023] (Family: none)	1-8
A	JP 2011-529243 A (Toyota Motor Corp.), 01 December 2011 (01.12.2011), paragraphs [0001], [0030] & US 2011/0059369 A1 & WO 2010/009680 A1 & CN 101325094 A	1-8

☒ 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
04 September 2015 (04.09.15)

Date of mailing of the international search report
15 September 2015 (15.09.15)

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/JP2015/068797

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011/0318650 A1 (West Virginia University), 29 December 2011 (29.12.2011), paragraphs [0053] to [0059] (Family: none)	1-8

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, C04B35/50(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i,
H01G11/84(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, C04B35/50, H01B1/06, H01B1/08, H01G11/84

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2008-130844 A（松下電器産業株式会社）2008.06.05, 段落 【0001】、【0050】 - 【0051】、【0065】 & US 2008/0117563 A1	1 - 2 3 - 8
A	JP 2008-059843 A（国立大学法人京都大学）2008.03.13, 段落【0018】 - 【0023】（ファミリーなし）	1 - 8
A	JP 2011-529243 A（トヨタ自動車株式会社）2011.12.01, 段落【0001】、【0030】 & US 2011/0059369 A1 & WO 2010/009680 A1 & CN 101325094 A	1 - 8

☒ 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 4 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 2 0 1 5

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）

小林 大介

5 D

9 8 4 8

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2011/0318650 A1 (West Virginia University) 2011.12.29, 段落[0053]-[0059] (ファミリーなし)	1 - 8