

(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  
2021年7月1日(01.07.2021)



(10) 国際公開番号

**WO 2021/132582 A1**

(51) 国際特許分類:

*C01G 35/00* (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)  
*H01M 4/62* (2006.01) *H01B 1/08* (2006.01)  
*H01M 10/052* (2010.01) *C04B 35/447* (2006.01)  
*H01M 10/0562* (2010.01) *C04B 35/495* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/048786

(22) 国際出願日: 2020年12月25日(25.12.2020)

(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 2019-238567 2019年12月27日(27.12.2019) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

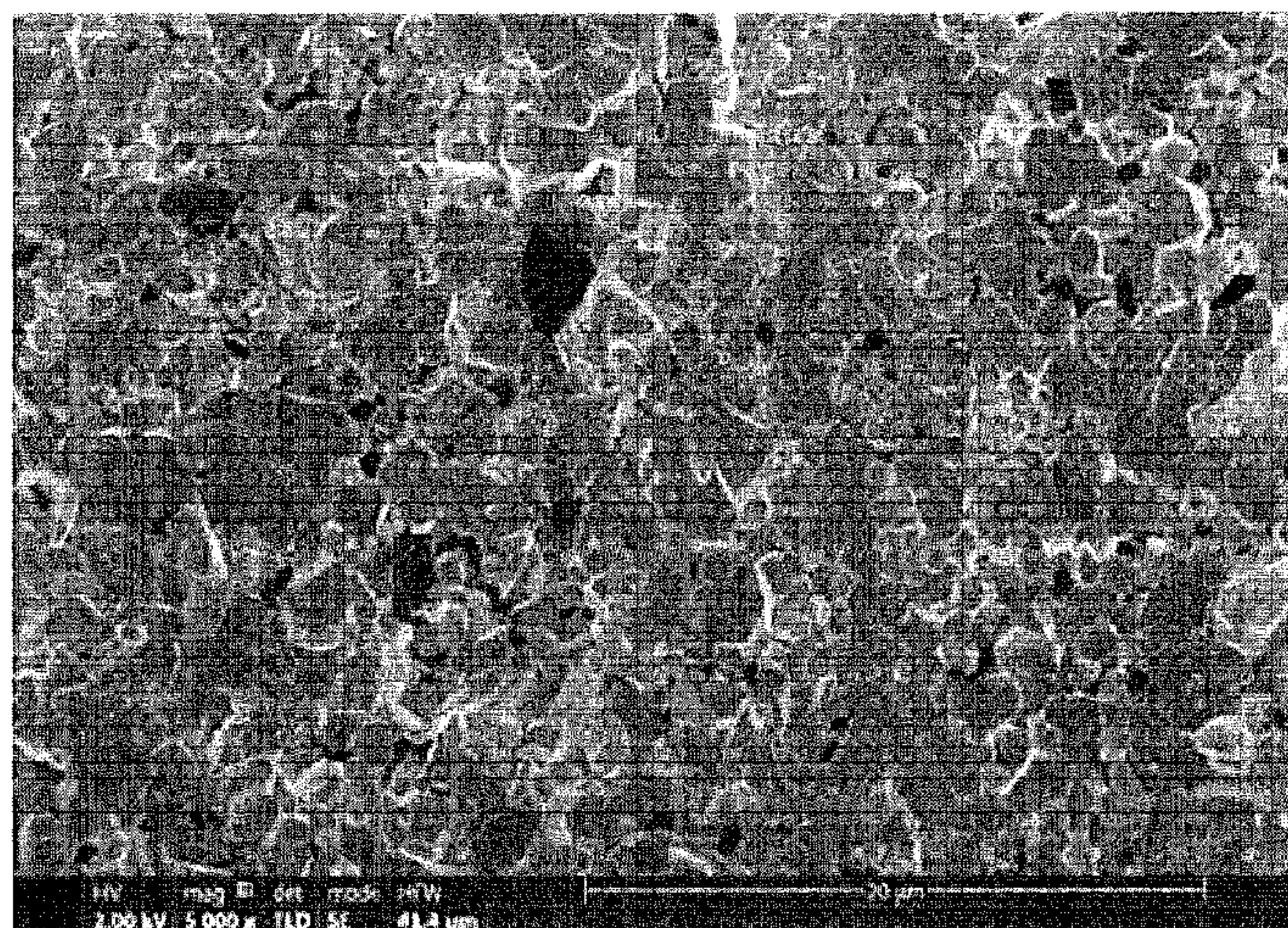
(72) 発明者: 清 良輔 (SEI Ryosuke); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 李 建燦 (LEE Kunchan); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6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,

(54) Title: LITHIUM-ION-CONDUCTIVE OXIDE SINTERED BODY AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: リチウムイオン伝導性酸化物焼結体およびその用途



(57) Abstract: [Problem] The present invention addresses the problem of providing: a lithium-ion-conductive oxide sintered body capable of providing a solid electrolyte having exceptional ion conductivity; and a solid electrolyte, electrode, and all-solid-state battery in which said lithium-ion-conductive oxide sintered body is used. [Solution] A lithium-ion-conductive oxide sintered body characterized by including at least lithium, tantalum, phosphorus, silicon, and oxygen as structural elements, and having a polycrystalline structure formed from crystal particles and particle interfaces formed between the crystal particles.

(57) 要約: [課題] 本発明は、イオン伝導性に優れた固体電解質を提供し得る、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体、それを用いた固体電解質、電極ならびに全固体電池を提供することを課題としている。[解決手段] 少なくとも、リチウム、タンタル、リン、ケイ素および酸素を構成元素として含み、結晶粒子と、該結晶粒子間に形成された粒子界面とからなる多結晶構造を有することを特徴とするリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。

[続葉有]

WO 2021/132582 A1

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, IT, 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： リチウムイオン伝導性酸化物焼結体およびその用途 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体、それを用いた固体電解質、電極ならびに全固体電池に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、ノートパソコン、タブレット端末、携帯電話、スマートフォン、および電気自動車（EV）等の電源として、高出力かつ高容量の電池の開発が求められている。その中でも有機溶媒などの液体電解質に替えて、固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池が、充放電効率、充電速度、安全性、および生産性に優れるものとして期待されている。

[0003] リチウムイオンを伝導する固体電解質としては、硫化物系の固体電解質も知られているが、安全性の観点からは酸化物系の固体電解質が好ましい。酸化物系の固体電解質としては、例えば、特許文献1において、リチウムを含み基本構成を $\text{SrZrO}_3$ とするペロブスカイト型イオン伝導性酸化物が開示されている。また、非特許文献1においては、単斜晶の結晶構造を有する $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ が記載されている。

[0004] しかしながら、特許文献1に開示のイオン伝導性酸化物は、SrサイトやZrサイトが他の元素により置換された基本組成を有することにより、粒界部での電気伝導度を向上させているものの、まだ十分ではなく、結晶粒界におけるリチウムイオン伝導性が高く、かつ、結晶粒内と結晶粒界のリチウムイオン伝導度のトータルのイオン伝導度の向上が望まれていた。また、非特許文献1で開示されている $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ のトータルのリチウムイオン伝導度は $2.48 \times 10^{-4} \text{ (S/cm)}$ と、例えば特許文献1開示のペロブスカイト型化合物よりも低いものであった。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2016-169145号公報

## 非特許文献

[0006] 非特許文献1：J. Kim et al., J. Mater. Chem. A, 2018, 6, p22478-22482

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、イオン伝導性に優れた固体電解質を提供し得る、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体、それを用いた固体電解質、電極ならびに全固体電池を提供することを課題としている。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は前記の状況に鑑みて鋭意研究した結果、リチウム、タンタル、リン、ケイ素を含む酸化物焼結体が、高いリチウムイオン伝導度を示すことを見出し、固体電解質として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

なお、上記の特許文献1および非特許文献1に記載の従来の技術においては、リチウム、タンタル、リンおよび酸素を構成元素として有するリチウムイオン伝導性酸化物において、結晶粒内と結晶粒界のリチウムイオン伝導度のトータルのイオン伝導度を向上させる記載や示唆はない。

[0009] 本発明は、次の〔1〕～〔11〕の事項に関する。

〔1〕少なくとも、リチウム、タンタル、リン、ケイ素および酸素を構成元素として含み、

結晶粒子と、該結晶粒子間に形成された粒子界面とからなる多結晶構造を有することを特徴とするリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。

〔2〕前記粒子界面に、ケイ素元素が含まれることが走査透過電子顕微鏡（STEM）－エネルギー分散型X線分光（EDX）組成分析により確認されることを特徴とする〔1〕に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。

[0010] 〔3〕前記粒子界面の元素組成中におけるタンタル元素の原子数での含有割合が、前記結晶粒子の元素組成中におけるタンタル元素の原子数での含有割合

合よりも小さいことを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。

〔4〕透過電子顕微鏡（TEM）断面観察において、前記粒子界面の厚さが10nm以下であることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。

[0011] 〔5〕前記粒子界面の元素組成中におけるリン元素の原子数での含有割合が、前記結晶粒子の元素組成中におけるリン元素の原子数での含有割合よりも大きいことを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。

[0012] 〔6〕前記結晶粒子の平均粒径が、 $6.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。

[0013] 〔7〕相対密度が理論密度の50%以上であることを特徴とする〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。

〔8〕前記リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の交流インピーダンス測定により検出されるイオン伝導度において、前記粒子界面におけるイオン伝導度が、前記結晶粒子の内部におけるイオン伝導度より大きいことを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。

[0014] 〔9〕〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体からなる固体電解質。

〔10〕〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体を含む電極。

〔11〕〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体を含む全固体電池。

## 発明の効果

[0015] 本発明によれば、安全性の高い酸化物系の固体電解質として用いることができ、固体電解質として用いたときに優れたイオン伝導性を示すリチウムイ

オン伝導性酸化物焼結体、それを用いた固体電解質、電極ならびに全固体電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、実施例1で得たリチウムイオン伝導性酸化物焼結体(1)の、透過電子顕微鏡(TEM)による断面観察結果を示す。

[図2]図2は、実施例1で得たリチウムイオン伝導性酸化物焼結体(1)の、粉末X線解析測定(XRD)によるX線解析図形を示す。

[図3]図3は、比較例1で得たリチウムイオン伝導性酸化物焼結体(2)の、粉末X線解析測定(XRD)によるX線解析図形を示す。

[図4]図4は、実施例2で得られたリチウムイオン伝導性酸化物焼結体(3)の電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)による二次電子像およびホウ素マッピング画像を示す。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。

#### <リチウムイオン伝導性酸化物焼結体>

本発明に係るリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、構成元素として、少なくとも、リチウム(Li)、タンタル(Ta)、リン(P)、ケイ素(Si)および酸素(O)を含み、結晶粒子と、該結晶粒子間に形成された粒子界面とからなる多結晶構造を有する。

[0018] 本発明の好適な実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、結晶粒子と、粒子界面とを有し、通常、結晶粒子が、少なくとも、リチウム(Li)、タンタル(Ta)、リン(P)および酸素(O)を構成元素として含む。リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の結晶粒子は、特に限定されるものではないが、ケイ素(Si)を含まなくてもよく、走査透過電子顕微鏡(STEM)－エネルギー分散型X線分光(EDX)組成分析においては、結晶粒子中にケイ素元素が確認されなくともよい。

[0019] 本発明の好適な実施態様において、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の結晶粒子の平均粒径は、特に限定されるものではないが、好ましくは6.0

$\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下である。リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の結晶粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて1000倍以上の倍率で透過画像を得、任意の $100\mu\text{m}$ 四方の領域において少なくとも100個の結晶粒子の粒径を計測して求めることができる。結晶粒は完全な球形ではないので、最長径を結晶粒子の粒径とする。本明細書においては、結晶粒子の最長径とは、以下のようにして求められる結晶粒子の輪郭を構成する多角形が有する最長の対角線の長さを意味する。

[0020] リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の透過画像において、結晶粒子の輪郭は視野平面において凸多角形として観測される。凸多角形が有する複数の長さの対角線のうち最長の対角線の長さを結晶粒子の最長径とする。

[0021] なお、リチウム、タンタル、リン、ケイ素および酸素を構成元素として含む結晶粒子と、他の結晶粒子との区別は、TEM装置に付属するエネルギー分散型X線分光（EDX）分析装置を用いて、結晶粒子が含有する元素の違いから確認することもできる。

[0022] 本発明において、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の粒子界面とは、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体内部の、結晶粒子以外の結晶粒子間に存在し、結晶粒子どうしを結合する部分を意味する。本発明の好適な実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体において、粒子界面の構造は明らかではないが、焼成時あるいは焼結時にリチウムイオン伝導性酸化物から析出して形成された層（析出層）を含むと考えられる。リチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、結晶粒子と粒子界面のどちらも存在しない空隙を含むことがある。

[0023] リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の粒子界面は、析出層のみから構成されていてもよいが、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、または $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ — $\text{Li}_3\text{PO}_4$ などの固溶体成分を含有していてもよい。また、本発明に係るリチウムイオン伝導性酸化物焼結体がB（ホウ素）を構成元素として含む場合には、粒子界面に $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、または $\text{Li}_3\text{BO}_3$ — $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ — $\text{Li}_3\text{PO}_4$

、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ – $\text{LiTaO}_3$ 、などの固溶体成分を含有していてもよい。本発明に係るリチウムイオン伝導性酸化物焼結体が、粒子界面に固溶体成分を含有する場合には、より良好なイオン伝導性を示す場合があり好ましい。

[0024] 粒子界面が含む固溶体成分は、結晶粒子に比較して低融点であることが好ましい。結晶粒子に比較して低融点であるため、焼成時あるいは焼結時に結晶粒子に対して析出して形成され、結晶粒子間に空隙を生じさせにくく、結晶粒子どうしを密に結合させていると考えられる。

[0025] 本発明の好適な実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体の粒子界面には、ケイ素元素が含まれることが好ましく、具体的には、ケイ素元素が粒子界面に存在することが、走査透過電子顕微鏡（STEM）－エネルギー分散型X線分光（EDX）組成分析により確認されることが好ましい。STEM－EDX組成分析により求められる粒子界面のケイ素元素の含有割合は、リン元素、酸素元素、ケイ素元素およびタンタル元素の合計を100原子%とした場合に、好ましくは1.0原子%以上、より好ましくは1.2原子%以上、さらに好ましくは1.5原子%以上である。粒子界面のケイ素元素の含有割合の上限は、特に限定されるものではないが、通常10原子%以下、好ましくは5原子%以下、より好ましくは3原子%以下であることが望ましい。

[0026] 本発明の好適な実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、粒子界面にホウ素元素が含まれることが好ましい。 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ – $\text{LiTaO}_3$ 、などの固溶体成分を含有していてもよい。粒子界面に、ホウ素元素が含まれることは、走査型電子顕微鏡（SEM）－エネルギー分散型X線分光（EDX）組成分析（電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）分析）により確認される。ホウ素の含有量は、好ましくは0.10原子%以上であり、より好ましくは0.50原子%以上である。また、上限は好ましくは5.00原子%以下であり、より好ましくは3.00原子%以下である。

[0027] したがって、本発明の一態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、少なくとも、リチウム、タンタル、ホウ素、リンおよび酸素を構成元素として

含み、結晶粒子と、該結晶粒子間に形成された粒子界面とからなる多結晶構造を有、前記粒子界面に、ホウ素元素が含まれることが走査型電子顕微鏡（SEM）－エネルギー分散型X線分光（EDX）組成分析により確認されることを特徴とする。

[0028] 本発明の好適な実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体において、粒子界面の厚さは、結晶粒子の粒径にもより特に限定されるものではないが、通常10nm以下、好ましくは0.1～10nmである。粒子界面の厚さがこのような範囲であることにより、本発明の好適な実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、十分な密度で結晶粒子を含む。

[0029] 本発明の好適な実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体の全体としての元素組成は、通常、 $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ のPの一部が、Siを含む元素Mで置換されたものを基本とする。ここで元素Mは、Siを必須として含み、Si以外の14族の元素（ただし炭素を除く）、Al（アルミニウム）およびB（ホウ素）からなる群から選ばれる元素を含んでいてもよいものであり、好ましくは実質的にSiのみである。すなわちリチウムイオン伝導性酸化物焼結体の全体としての元素組成は、好ましくは、 $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ のPの一部がSiで置換されたものを基本構成とする。ここで、元素MがSiのみである場合、伝導性酸化物のリチウム、タンタル、リン、ケイ素、酸素の原子数の比（ $\text{Li} : \text{Ta} : \text{P} : \text{Si} : \text{O}$ ）は、 $1 : 2 : (1 - y) : y : 8$ であり、好ましくは、前記yは0より大きく0.7未満である。

[0030] 本発明の好ましい実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、全体としての元素組成が、リチウムを含有する特定の酸化物に相当するともいえる。ただ、このことは、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体における不純物の存在を厳密に排除するものでなく、原料および／または製造過程などに起因する不可避不純物を含んでもよく、その他、リチウムイオン伝導性を劣化させない範囲内において他の結晶系を有する不純物を含んでもよい。

[0031] リチウムイオン伝導性酸化物焼結体を構成する元素の原子数の比は、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物として、Mn、Co、Ni

が 1 : 1 : 1 の割合で含有されている標準粉末試料を用いて、オージェ電子分光法（AES : Auger Electron Spectroscopy）により絶対強度定量法を用いて求めることができる。

[0032] 本発明の好ましい実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体の、全体としての元素組成は、下記式（1）で表すことができる。



上記式（1）において、元素Mは、上述のように、Siを必須として含み、Si以外の14族の元素とAlおよびBからなる群から選ばれる元素を含んでいてもよいものであり、好ましくは実質的にSiのみである。Si以外の14族元素としてはGeが挙げられる。

[0033] 上記式（1）においてyで表される、Siを含む元素Mの含有量は、0より大きく0.7未満である。この含有量の範囲は、リンと元素Mの元素の合計原子数に対する元素Mの原子数の百分率で表すと、0.0より大きく70.0未満である。上記式（1）のyで表すとき、元素M含有量の下限は、好ましくは0.01であり、より好ましくは0.02であり、さらに好ましくは0.03である。元素M含有量の上限は、好ましくは0.65であり、より好ましくは0.60であり、さらに好ましくは0.55である。また、元素M中のSi含有量は、原子数の百分率で表すと、1以上、好ましくは50以上、より好ましくは70以上、さらに好ましくは90以上、最も好ましくは100である。

[0034] 上記において元素MがSiのみである場合の、本発明のより好ましい実施態様におけるリチウムイオン伝導性酸化物焼結体の元素組成は、下記式（2）で表すことができる。



[0035] リチウムイオン伝導性酸化物焼結体中における元素Mの含有量が上記の範囲であると、結晶粒子内と粒子界面（結晶粒界）のリチウムイオン伝導度のトータルのイオン伝導度が高い。元素M含有量は、リンと元素Mとの合計原子数に対する元素Mの原子数の百分率として、従来公知の定量分析により求

めることができる。例えば、試料に酸を加えて熱分解後、熱分解物を定容し、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分析装置を用いて求めることができる。後述するリチウムイオン伝導性酸化物焼結体の製造方法において、リンと元素Mは系外に流出しないので、元素Mのドーピング量として、リンと元素Mとの合計原子数に対する元素Mの原子数の百分率としては、簡易的に原材料の仕込み量から算出することができる。

[0036] 上述の通り、元素Mは、Siを含み、Si以外の14族の元素（ただし炭素を除く）、AlおよびBからなる群から選ばれる元素を含んでいてもよいものである。元素Mに含まれてもよいSi以外の元素としては、Ge、AlおよびBが挙げられ、これらのうちではAlおよびBが好ましい。元素Mは、好ましくは実質的にSiのみである。元素MがSiのみである場合には、特に焼結体の粒子界面におけるリチウムイオン伝導度が大きくなるため好ましい。

[0037] リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の構成元素の価数に着目したとき、ドーピングされる元素Mはリンと価数が異なるので、電化中性のバランスをとるため、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体に含有されるリチウムが増減することが考えられる。例えば、PをMで置き換えることに伴う電荷バランスにより生じる増減量をxで表すと、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体全体の元素組成は、下記式（3）で表すことができる。



[0038] ここで、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体全体の元素組成は、好ましくは元素MがすべてSiであり、下記式（4）で表すことができる。



[0039] 本発明のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体において、結晶粒子の構成元素組成と、粒子界面の構成元素組成とは、同等であってもよいが、異なってもよい。各部位の元素組成は、STEM-EDX組成分析により求めることができる。後述する実施例において示すように、断面画像における、粒子界面の占める面積に対する結晶粒子の占める面積は大きく、結晶粒子の構

成元素組成は、焼結体全体の構成元素組成とおよそ同等ととらえることができる。

[0040] 好ましくは、前記粒子界面の元素組成中におけるタンタル元素の原子数での含有割合は、前記結晶粒子の元素組成中におけるタンタル元素の原子数での含有割合よりも小さい。より好ましくは、結晶粒子の元素組成中におけるタンタル元素の原子数での含有割合が、粒子界面の元素組成中におけるタンタル元素の原子数での含有割合の1.01倍以上、さらに好ましくは1.05倍以上、またさらに好ましくは1.08倍以上である。

[0041] また好ましくは、前記粒子界面の元素組成中におけるリン元素の原子数での含有割合は、前記結晶粒子の元素組成中におけるリン元素の原子数での含有割合よりも大きい。より好ましくは、粒子界面の元素組成中におけるリン元素の原子数での含有割合が、結晶粒子の元素組成中におけるリン元素の原子数での含有割合の1.01倍以上、さらに好ましくは1.05倍以上、またさらに好ましくは1.08倍以上である。

[0042] 本発明の好適な実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体において、リン元素、ケイ素元素の原子数での含有割合は、それぞれ粒子界面中の方が結晶粒子中よりも多く、タンタル元素の原子数での含有割合は、粒子界面中の方が結晶粒子中よりも少ないことが望ましい。

[0043] 本発明に係るリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、結晶粒子と粒子界面とから構成されることから、粒子界面と結晶粒子との元素組成の割合の大小は、結晶粒子部と粒子界面部との元素組成を直接比較してもよく、また、結晶粒子部と焼結体全体との元素組成、あるいは粒子界面部と焼結体全体との元素組成により比較して判断してもよい。

[0044] 本発明の好適な実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体では、該焼結体の交流インピーダンス測定により検出されるイオン伝導度において、前記粒子界面におけるイオン伝導度が、前記結晶粒子の内部におけるイオン伝導度より大きいことが望ましい。好ましくは、結晶粒子の内部におけるイオン伝導度に対しての、粒子界面のイオン伝導度が、1.1倍以上、より好ま

しくは1.5～5倍、さらに好ましくは1.7～4倍の範囲であることが望ましい。交流インピーダンス測定は公知の方法により行うことができ、具体的には後述する実施例に記載の方法により行うことができる。

[0045] 本発明に係るリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、その形状を特に限定されるものではなく、用途等に応じて適宜選択された形状とすることができる。例えば、球状、ペレット状、板状、シート状、フレーク状、塊状等、用途等に応じて所望の形状とすることができる。またその大きさについても特に限定されるものではないが、たとえば、焼結体が円形の場合は、最長径が1mm以上であればよく、さらに2mm以上であればより好ましい。焼結体が多角形の場合は、すべての辺の合計長さが1mm以上であればよく、さらに2mm以上であればより好ましい。

[0046] (単斜晶の含有率)

本発明の好ましい実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、X線回折(XRD)測定において確認される単斜晶の結晶構造含有率(以下、単に単斜晶の含有率ともいう)が、通常60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。単斜晶の結晶構造含有率は、実施例において後述する、リートベルト解析を用いた方法で求めることができる。単斜晶の含有率が上述した範囲であると、トータルでのリチウムイオン伝導度が大きくなる傾向がある。

[0047] (その他の結晶構造)

リチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、後述する製造方法において焼成が不十分な場合、原材料が残存すると、X線回折測定において原材料に由来する回折ピークが確認される場合がある。原材料として用いる、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、五酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )などの元素Mの酸化物、およびリン酸一水素二アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )の存在は、X線回折測定により確認することができる。これらの原材料化合物はリチウムイオン伝導性を有しないので含まないことが好ましい。また、焼成が不十分な場合に、副生成物の存在がX線回折測定において副生成物に

由来する回折ピークとして確認される場合がある。具体的には、タンタル酸リチウム ( $\text{LiTaO}_3$ )、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{TaPO}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ などが観測される場合があるが、これらはリチウムイオン伝導性が小さいため含まないことが好ましい。

[0048] リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の相対密度

本発明の好適な実施態様のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体では、特に限定されるものではないが、理論密度を100%とする相対密度は、理論密度と比較して50%以上であることが好ましい。より好ましくは60%以上であり、さらに好ましくは70%以上である。比較する理論密度としては、簡便には、ケイ素等の元素Mを含まない、 $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ の理論密度と比較することができる。

[0049] リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の製造方法

本発明の好ましい実施態様におけるリチウムイオン伝導性酸化物焼結体の製造方法は、上記の構成の範囲内のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体を得られる限り特に限定されない。製造方法としては、例えば、固相反応、液相反応等によりリチウムイオン伝導性酸化物を製造し、これを必要に応じて適宜賦形し、焼成（焼結）する方法等が採用可能である。

[0050] (リチウムイオン伝導性酸化物 (a) の製造)

本発明に係るリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、好ましくは、少なくともリチウム、タンタル、リン、ケイ素および酸素を含むリチウムイオン伝導性酸化物 (a) を、固相反応、液相反応等により製造し、これを必要に応じて適宜賦形し、焼成（焼結）することにより製造することができる。リチウムイオン伝導性酸化物 (a) が固体状であり、結晶粒子と粒子界面とからなる多結晶構造を有する場合には、そのまま本発明に係るリチウムイオン伝導性酸化物焼結体として用いてもよい。以下、固相反応を用いた製造方法について詳細に説明する。

[0051] 固相反応による製造方法としては、混合工程と焼成工程とを、少なくともそれぞれ1段階有する製造方法が挙げられる。

## [0052] ・混合工程

混合工程では、リチウム原子、タンタル原子、ケイ素原子を含む元素Mを、それぞれ含む化合物およびリン酸塩を混合する。

[0053] リチウム原子を含有する化合物としては、特に限定はされないが、扱いやすさから無機化合物が好ましく、リチウム原子を含有する無機化合物としては、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) などのリチウム化合物を挙げることができる。これらのリチウム化合物は1種単独でもよく、2種以上併用してもよい。分解、反応させやすいことから炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) を用いることが好ましい。

[0054] タンタル原子を含有する化合物としては、特に限定はされないが、扱いやすさから無機化合物が好ましく、五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、硝酸タンタル ( $\text{Ta}(\text{NO}_3)_5$ ) などのタンタル化合物を挙げることができる。これらのタンタル化合物は1種単独でもよく、2種以上併用してもよい。コストの点から五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) を用いることが好ましい。

[0055] ケイ素原子を含む元素Mを含有する化合物としては、特に限定はされないが、扱いやすさから無機化合物が好ましく、元素Mの単体、または酸化物を挙げることができる。これらの物質は1種単独でもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちでは、扱いやすさの点から酸化物を用いることが好ましい。具体的には、元素Mがケイ素原子のみである場合には、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) を用いることができる。また、元素Mがケイ素原子に加えて、GeあるいはAlを含む場合には、酸化ゲルマニウム ( $\text{GeO}_2$ ) あるいは酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) とともに用いることができる。元素Mがホウ素を含む場合には、ホウ酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ) を用いることができる。

[0056] リン酸塩としては、特に限定はされないが、分解、反応させやすいことからリン酸一水素二アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )、リン酸二水素一アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) などのリン酸塩を挙げることができる。これらのリン酸塩は1種単独でもよく、2種以上併用してもよい。

[0057] 上述した原材料の混合方法としては、ロール転動ミル、ボールミル、小径ボールミル（ビーズミル）、媒体攪拌ミル、気流粉碎機、乳鉢、自動混練乳鉢、槽解機またはジェットミルなどの方法を用いることができる。混合する原材料の比率は、簡便には、上述した式（１）の組成となるよう化学量論比で混合する。より具体的には、後述する焼成工程において、リチウム原子が系外へ流出しやすいので、上述したリチウム原子を含有する化合物を１～２割程度過剰に加えて調節されてもよい。

[0058] 混合雰囲気は、大気下で行ってもよい。酸素ガス含有量の調整された窒素ガスおよび／またはアルゴンガスのガス雰囲気であることがより好ましい。

[0059] ・焼成工程

焼成工程では、混合工程で得た混合物を焼成する。焼成工程を、例えば低温焼成と高温焼成の２段階の工程とするように複数回行う場合には、焼成工程間に、一次焼成物を解砕し、または小粒径化することを目的として、ボールミルや乳鉢を用いた解砕工程を設けてもよい。

[0060] 焼成工程は大気下で行ってもよい。酸素ガス含有量の調整された窒素ガスおよび／またはアルゴンガスのガス雰囲気であることがより好ましい。

[0061] 焼成温度としては、８００～１２００℃の範囲が好ましく、９５０～１１００℃の範囲がより好ましく、９５０～１０００℃の範囲がさらに好ましい。８００℃以上で焼成するとケイ素を含む元素Mの固溶が十分に行われてイオン伝導度が向上し、１２００℃以下にすると、リチウム原子が系外へ流出しにくく好ましい。焼成時間は、３０分～１６時間が好ましく、３～１２時間が好ましい。焼成時間が前述の範囲であると、得られるリチウムイオン伝導性酸化物を用いて製造される焼結体のイオン伝導度が、結晶粒内と結晶粒界との両方において、バランスよく大きくなりやすく好ましい。焼成時間が前述の範囲より長いと、リチウム原子が系外へ流出しやすい。焼成の時間と温度は互いに合わせて調整される。

[0062] 焼成工程を、例えば低温焼成と高温焼成の２段階の工程とする場合、低温での仮焼成は、４００～８００℃で、３０分～１２時間行ってもよい。

[0063] また、副生成物等の残存を抑えるために、高温焼成を2回行ってもよい。2回目の焼成工程では、焼成温度としては、800～1200℃の範囲が好ましく、950～1100℃の範囲がより好ましく、950～1000℃の範囲がさらに好ましい。各焼成工程の焼成時間は30分～8時間が好ましく、2～6時間が好ましい。

[0064] 焼成後に得られる焼成物は、大気中に放置すると、吸湿したり二酸化炭素と反応したりして変質することがある。焼成後に得られる焼成物は、焼成後の降温において200℃より下がったところで除湿した不活性ガス雰囲気下に移して保管することが好ましい。

このようにしてリチウムイオン伝導性酸化物（a）を得ることができる。

[0065] （リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の製造）

本発明に係るリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、好ましくは、上記のようにして得られたリチウムイオン伝導性酸化物（a）等の、少なくともリチウム、タンタル、リン、ケイ素および酸素を構成元素として含む酸化物を用いて製造することができる。リチウムイオン伝導性酸化物（a）等が固体状で得られた場合には、そのままリチウムイオン伝導性酸化物焼結体として用いてもよく、また、リチウムイオン伝導性酸化物（a）等を粉末状とし、必要に応じて粒度の調製、賦形をし、焼結してリチウムイオン伝導性酸化物焼結体を製造してもよい。本発明では、特に限定されるものではないが、粉末状のリチウムイオン伝導性酸化物（a）を所望の形状に賦形し、焼成（焼結）する工程を有する製造方法が、イオン伝導性に優れたリチウムイオン伝導性酸化物焼結体を製造しやすいことから好ましい。

[0066] リチウムイオン伝導性酸化物（a）の賦形は、例えば、必要に応じてボールミルなどで所望の粒径とした粉末状のリチウムイオン伝導性酸化物（a）を用い、公知の粉末成形法により行うことができる。

[0067] 粉末成形法としては、例えば、粉末に溶剤を加えてスラリーとし、スラリーを集電体に塗布し、乾燥させ、次いで加圧することを含む方法（ドクターブレード法）、スラリーを吸液性の金型に入れ、乾燥させ、次いで加圧する

ことを含む方法（鋳込成形法）、粉末を所定形状の金型に入れ圧縮成形することを含む方法（金型成形法）、スラリーをダイスから押し出して成形することを含む押出成形法、粉末を遠心力により圧縮して成形することを含む遠心力法、粉末をロールプレス機に供給して圧延成形することを含む圧延成形法、粉末を所定形状の可撓性バッグに入れ、それを圧力媒体に入れて等方圧を加えることを含む冷間等方圧成形法（cold isostatic pressing）、粉末を所定形状の容器に入れ真空状態にし、その容器に高温下、圧力媒体にて等方圧を加えることを含む熱間等方圧成形法（hot isostatic pressing）などを挙げることができる。

[0068] 金型成形法としては、固定下パンチと固定ダイに粉末を入れ、可動上パンチで粉末に圧を加えることを含む片押し法、固定ダイに粉末を入れ、可動下パンチと可動上パンチで粉末に圧を加えることを含む両押し法、固定下パンチと可動ダイに粉末を入れ、可動上パンチで粉末に圧を加え圧が所定値を超えた時に可動ダイを移動させて固定下パンチが相対的に可動ダイの中に入り込むようにすることを含むフローティングダイ法、固定下パンチと可動ダイに粉末を入れ、可動上パンチで粉末に圧を加えると同時に可動ダイを移動させて固定下パンチが相対的に可動ダイの中に入り込むようにすることを含むウィズドロアル法などを挙げることができる。

[0069] 本発明に係るリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、上記のようにして賦形したリチウムイオン伝導性酸化物（a）を、公知の方法により焼成（焼結）して好適に得ることができる。焼結は、例えば、リチウムイオン伝導性酸化物（a）を調製する際の高温焼成と同様の方法で行うことができる。具体的には、たとえば、焼成温度が800～1200℃、好ましくは950～1100℃、より好ましくは950～1000℃の範囲であり、焼成時間が1～8時間、好ましくは2～6時間といった焼成条件で焼結を行うことができる。

[0070] <リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の用途>

本発明に係るリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、リチウムイオン伝導

性に優れるため、固体電解質として好適に使用することができ、特にリチウムイオン二次電池の固体電解質、全固体電池の固体電解質として好適に使用することができる。

[0071] (リチウムイオン二次電池)

本発明に係るリチウムイオン伝導性酸化物焼結体の好適な用途の1つとして、固体電解質として、リチウムイオン二次電池に利用することが挙げられる。

[0072] リチウムイオン二次電池の構造は、特に限定されないが、例えば、固体電解質層を備える固体電池の場合、正極集電体、正電極層、固体電解質層、負電極層および負極集電体がこの順に積層された構造を成している。

[0073] 正極集電体および負極集電体は、その材質が電気化学反応を起こさずに電子を導電するものであれば特に限定されない。例えば、銅、アルミニウム、鉄等の金属の単体および合金、またはアンチモンドープ酸化スズ（ATO）、スズドープ酸化インジウム（ITO）などの導電性金属酸化物などの導電体で構成される。なお、導電体の表面に導電性接着層を設けた集電体を用いることもできる。導電性接着層は、粒状導電材や繊維状導電材などを含んで構成することができる。

[0074] 正電極層および負電極層は、公知の粉末成形法によって得ることができる。例えば、正極集電体、正電極層用の粉末、固体電解質層用の粉末、負電極層用の粉末および負極集電体をこの順に重ね合わせて、それらを同時に粉末成形することによって、正電極層、固体電解質層および負電極層のそれぞれの層形成と、正極集電体、正電極層、固体電解質層、負電極層および負極集電体のそれぞれの間の接続を同時に行うこともできる。また、各層を逐次に粉末成形することもできる。得られた粉末成形品を、必要に応じて、焼成などの熱処理を施してもよい。粉末成形には、上述した金型成形法などの公知の粉末成形法を採用することができる。

[0075] 正電極層の厚さは、好ましくは10～200  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは30～150  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは50～100  $\mu\text{m}$ である。固体電解質層の厚

さは、好ましくは $50\text{ nm}\sim 1000\text{ }\mu\text{ m}$ 、より好ましくは $100\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ である。負電極層の厚さは、好ましくは $10\sim 200\text{ }\mu\text{ m}$ 、より好ましくは $30\sim 150\text{ }\mu\text{ m}$ 、さらに好ましくは $50\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0076] ・活物質

負電極用の活物質としては、リチウム合金、金属酸化物、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、ケイ素、ケイ素合金、ケイ素酸化物 $\text{SiO}_n$  ( $0 < n \leq 2$ )、ケイ素／炭素複合材、多孔質炭素の細孔内にケイ素を内包する複合材、チタン酸リチウム、チタン酸リチウムで被覆されたグラファイトからなる群から選ばれる少なくとも一つを含有するものを挙げることができる。ケイ素／炭素複合材や多孔質炭素の細孔内にケイ素ドメインを内包する複合材は、比容量が高く、エネルギー密度や電池容量を高めることができるので好ましい。より好ましくは、多孔質炭素の細孔内にケイ素ドメインを内包する複合材であり、ケイ素のリチウム吸蔵／放出に伴う体積膨張の緩和性に優れ、複合電極材料または電極層において、マクロ導電性、ミクロ導電性およびイオン伝導性のバランスを良好に維持することができる。特に好ましくは、ケイ素ドメインが非晶質であり、ケイ素ドメインのサイズが $10\text{ nm}$ 以下であり、ケイ素ドメインの近傍に多孔質炭素由来の細孔が存在する、多孔質炭素の細孔内にケイ素ドメインを内包する複合材である。

[0077] 正電極用の活物質としては、 $\text{LiCo}$ 酸化物、 $\text{LiNiCo}$ 酸化物、 $\text{LiNiCoMn}$ 酸化物、 $\text{LiNiMn}$ 酸化物、 $\text{LiMn}$ 酸化物、 $\text{LiMn}$ 系スピネル、 $\text{LiMnNi}$ 酸化物、 $\text{LiMnAl}$ 酸化物、 $\text{LiMnMg}$ 酸化物、 $\text{LiMnCo}$ 酸化物、 $\text{LiMnFe}$ 酸化物、 $\text{LiMnZn}$ 酸化物、 $\text{LiCrNiMn}$ 酸化物、 $\text{LiCrMn}$ 酸化物、チタン酸リチウム、リン酸金属リチウム、遷移金属酸化物、硫化チタン、グラファイト、ハードカーボン、遷移金属含有リチウム窒化物、二酸化ケイ素、ケイ酸リチウム、リチウム金属、リチウム合金、 $\text{Li}$ 含有固溶体、およびリチウム貯蔵性金属間化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つを含有するものを挙げることができる。 $\text{LiNiCoMn}$ 酸化物、 $\text{LiNiCo}$ 酸化物または $\text{LiCo}$ 酸化物が好まし

く、 $\text{LiNiCoMn}$  酸化物がより好ましい。この活物質は固体電解質との親和性がよく、マクロ導電性、ミクロ導電性およびイオン伝導性のバランスに優れる。また、平均電位が高く、比容量と安定性のバランスにおいてエネルギー密度や電池容量を高めることができるからである。また、正電極用の活物質は、イオン伝導性酸化物であるニオブ酸リチウム、リン酸リチウムまたはホウ酸リチウム等で表面が被覆されていてもよい。

[0078] 本発明の一実施形態における活物質は、粒子状が好ましい。その体積基準粒度分布における50%径は $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく $0.4\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。また、短径の長さに対する長径の長さの比（長径の長さ／短径の長さ）、すなわちアスペクト比が、好ましくは3未満、より好ましくは2未満である。

[0079] 本発明の一実施形態における活物質は、二次粒子を形成していてもよい。その場合、一次粒子の数基準粒度分布における50%径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。圧縮成形して電極層を形成する場合においては、活物質は、一次粒子であることが好ましい。活物質が一次粒子である場合は、圧縮成形した場合でも、電子伝導パスまたは正孔伝導パスが損なわれることが起こりにくい。

## 実施例

[0080] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0081] [実施例1]

### ・リチウムイオン伝導性酸化物焼結体（1）（20%Siドープ）の作製

リチウム、タンタル、リン、ケイ素および酸素を構成元素とし、かつ、ケイ素とリンの合計中のケイ素原子数の割合が20%であるリチウムイオン伝導性酸化物焼結体（1）を作製する。目的とするリチウムイオン伝導性酸化

物焼結体（１）の、全体としての元素組成は、 $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ で表される酸化物において、P原子数の２０％がSiに置き換えられたものであり、式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_2\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_8$ （xはPをSiに置き換えることに伴う電荷バランス）のyが0.2である。

[0082] 原料として、炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）（メルク社シグマアルドリッチ製、純度99.0％以上）、五酸化タンタル（ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ）（富士フイルム和光純薬（株）製、純度99.9％）、二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）（富士フイルム和光純薬（株）製、純度99.9％）、リン酸一水素二アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ）（メルク社シグマアルドリッチ製、純度98％以上）を用い、焼成後のリチウム、タンタル、リン、ケイ素の原子数比（Li：Ta：P：Si）が、 $1+x：2：0.8：0.2$ となるように、焼成時に生じるLiの脱離量、電荷バランスx、ならびに副生物（ $\text{LiTaO}_3$ ）の生成抑制効果を考慮して、 $\text{Li：Ta：P：Si}=1.38：2.00：0.852：0.200$ の仕込み組成比で、各原料を秤量した。

[0083] 秤量した各原料粉末を、適量のトルエンを加えてジルコニアボールミル（ジルコニアボール：直径1mm）を用いて2時間破碎混合した。

[0084] 得られた混合物をアルミナボートに入れ、回転焼成炉（（株）モトヤマ社製）を用いて空気（ガス流量：100mL／分）の雰囲気下で昇温速度10℃／分で1100℃まで昇温し、1100℃において2時間焼成を行い、一次焼成物を得た。

[0085] 焼成して得られた一次焼成物に、適量のトルエンを加えてジルコニアボールミル（ジルコニアボール：直径1mm）を用いて2時間破碎混合し、解砕物を得た。

[0086] 得られた解砕物を、油圧プレスにより40MPaで仮成形し、次いで冷間等方圧成形法（CIP）により300MPaで本成形し、平均粒子径が直径10mm、厚さ1mmのペレットを得た。

[0087] 得られたペレットをアルミナボートに入れ、回転焼成炉（（株）モトヤマ社製）を用いて空気（ガス流量：100mL／分）の雰囲気下で昇温速度1

0℃／分で1100℃まで昇温し、1100℃において3時間焼成を行い、二次焼成物を得た。

[0088] 得られた二次焼成物を降温後、室温で取り出し、除湿された窒素雰囲気下に移し、ケイ素とリンの合計中のケイ素原子数の割合が20%であるリチウムイオン伝導性酸化物焼結体（1）を得た。

[0089] ・透過電子顕微鏡（TEM）による断面観察

上記で得たリチウムイオン伝導性酸化物焼結体（1）について、高速イオン衝撃（FIB）装置を用いて、断面観察試料を作製し、透過電子顕微鏡（TEM）による断面観察を行った。結果を図1に示す。

[0090] 図1より、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体（1）が、結晶粒子と、粒子界面とからなる多結晶構造であることが確認された。また、図1の解析結果より、結晶粒子の平均粒径は1.3 μm、粒子界面の厚さの平均は2 nmであった。

[0091] ・STEM-EDX組成分析

リチウムイオン伝導性酸化物焼結体（1）を用いて、前述した測定ペレット作製方法で作製したペレットを、高速イオン衝撃（FIB）装置を用いて加工してSTEM-EDX組成分析用試料を得た。

[0092] 以下の装置及び条件により、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体（1）の焼結体全体および粒子界面について、STEM-EDX組成分析を行った。

装置：JEM-ARM200F（日本電子製）

EDX検出器：JED-2300T（日本電子製）

測定条件 加速電圧：200 kV

EDXマッピング解像度：256×256 pixels

この結果から、リン元素、酸素元素、ケイ素元素およびタンタル元素の合計を100原子%とした場合の各元素の含有割合（原子%）を求めた。結果を表1に示す。

[0093] ・単斜晶の結晶構造含有率

粉末X線回折測定装置パナリティカルMPD（スペクトリス株式会社製）

を用いて、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体（１）の粉末Ｘ線回折測定（ＸＲＤ）を行った。Ｘ線回折測定条件としては、Cu-K $\alpha$ 線（出力４５kV、４０mA）を用いて回折角 $2\theta = 10 \sim 50^\circ$ の範囲で測定を行い、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体（１）のＸ線回折図形を得た。このＸ線回折図形を図２に示す。

[0094] 得られたＸＲＤ図形に対し、公知の解析ソフトウェアRIETAN-FP（作成者；泉富士夫のホームページ「RIETAN-FP・VENUS システム配布ファイル」（<http://fujioizumi.verse.jp/download/download.html>）から入手することができる。）を用いてリートベルト解析を行い、求められた単斜晶結晶量と単斜晶以外の結晶量から算出したところ、単斜晶の含有率は９６．８％であった。

[0095] ・イオン伝導度評価

（測定ペレット作製）

リチウムイオン伝導性酸化物のイオン伝導度評価用の測定ペレットの作製は、次のように行った。得られたリチウムイオン伝導性酸化物焼結体（１）を、錠剤成形機を用いて直径１０mm、厚さ１mmの円盤状に成形し、１１００℃で大気下３時間焼成した。得られた焼成物の、理論密度に対する相対密度は９６．３％であった。得られた焼成物の両面に、スパッタ機を用いて金層を形成して、イオン伝導度評価用の測定ペレットを得た。

[0096] （インピーダンス測定）

リチウムイオン伝導性酸化物焼結体（１）のイオン伝導度評価を次のように行った。前述の方法で作製した測定ペレットを、測定前に２時間２５℃に保持した。次いで、２５℃においてインピーダンスアナライザー（ソーラートロンアナリティカル製、型番：１２６０Ａ）を用いて振幅２５mVで周波数１Hz～１０MHzの範囲でＡＣインピーダンス測定を行った。得られたインピーダンススペクトルを装置付属の等価回路解析ソフトウェアZViewソフトを用いて等価回路でフィッティングして、結晶粒子および粒子界面におけるイオン伝導度、およびトータルでのリチウムイオン伝導度をそれぞれ

得た。求められた各イオン伝導度を表 1 に示す。

[0097]      [比較例 1]

・リチウムイオン伝導性酸化物焼結体 (2) (Si ドープなし) の作製

実施例 1 のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体の作製において、各原料の使用量を変更したことの他は、実施例 1 と同様にして、 $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  で表されるリチウムイオン伝導性酸化物焼結体 (2) を得た。ここで、各原料は、焼成後のリチウム、タンタル、リン、ケイ素の原子数比 ( $\text{Li} : \text{Ta} : \text{P} : \text{Si}$ ) が、 $1 : 2 : 1 : 0$  となるように、焼成時に生じる  $\text{Li}$  の脱離量、電荷バランス $x$ 、ならびに副生物 ( $\text{LiTaO}_3$ ) の生成抑制効果を考慮して、 $\text{Li} : \text{Ta} : \text{P} : \text{Si} = 1.15 : 2.00 : 1.065 : 0$  の仕込み組成比で秤量して使用した。

[0098]      得られたリチウムイオン伝導性酸化物焼結体 (2) について、実施例 1 と同様にして、各種物性を測定あるいは評価した。リチウムイオン伝導性酸化物焼結体 (2) は、透過電子顕微鏡 (TEM) による断面観察で、結晶粒子と、粒子界面とからなる多結晶構造であることが確認された。またその解析結果より、結晶粒子の平均粒径は  $1.4 \mu\text{m}$ 、粒子界面の厚さの平均は  $2 \text{ nm}$  であった。その他の結果を表 1 に示す。また X 線回折図形を図 3 に示す。

[0099]      ケイ素を構成元素として含まないリチウムイオン伝導性酸化物焼結体 (2) は、ケイ素を含有するリチウムイオン伝導性酸化物焼結体 (1) と比較して、リチウムイオン伝導性が低く、改良の余地があることがわかった。

[0100]      以上の実施例および比較例の結果より、少なくとも、リチウム、タンタル、リン、ケイ素および酸素を構成元素として含み、かつ、結晶粒子と、該結晶粒子間に形成された粒子界面とからなる多結晶構造を有するリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、リチウムイオン伝導性に優れ、特に粒子界面領域においてのリチウムイオン伝導性に優れることがわかる。

[0101]

[表1]

|       | Si ドープ量                    |      | 元素含有割合 (原子%) |       |       |      |       | 単斜晶含有率 (%) | リチウムイオン伝導度 $\sigma$ (mS $\cdot$ cm <sup>-1</sup> ) |        |        | 相対密度 (%) |
|-------|----------------------------|------|--------------|-------|-------|------|-------|------------|----------------------------------------------------|--------|--------|----------|
|       | Si/(Si+P) $\times 100$ (%) | y    |              | P     | O     | Si   | Ta    |            | 結晶粒子                                               | 粒子界面   | トータル   |          |
| 実施例 1 | 20                         | 0.20 | 全体           | 10.45 | 63.10 | —    | 26.44 | 96.8       | 1.24                                               | 3.82   | 0.939  | 96.3     |
|       |                            |      | 粒子界面         | 11.25 | 62.61 | 1.82 | 24.32 |            |                                                    |        |        |          |
| 比較例 1 | 0                          | 0.00 | 全体           | 12.55 | 62.26 |      | 25.19 | 100.0      | 2.05                                               | 0.0270 | 0.0267 | 95.0     |
|       |                            |      | 粒子界面         | 13.21 | 64.22 |      | 22.58 |            |                                                    |        |        |          |

[0102]      [実施例 2]

・ リチウムイオン伝導性酸化物焼結体 (3) (26% B ドープ) の作製

リチウム、タンタル、リン、ホウ素および酸素を構成元素とし、かつ、ホウ素とリンの合計中のホウ素原子数の割合が 26% であるリチウムイオン伝導性酸化物焼結体 (3) を作製する。

[0103]      原料として、炭酸リチウム (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (メルク社シグマアルドリッチ製、純度 99.0% 以上)、五酸化タンタル (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (富士フイルム和光純薬 (株) 製、純度 99.9%)、ホウ酸 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) (富士フイルム和光純薬 (株) 製、純度 99.5% 以上)、および、リン酸水素ニアンモニウム ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) (メルク社シグマアルドリッチ製、純度 98% 以上) を用い、リチウム、タンタル、ホウ素およびリンの原子数比 (Li : Ta : B : P) が、1.45 : 1.70 : 0.30 : 0.85 となるように秤量した。さらに焼成工程において系外に流出するリチウム原子を考慮し、炭酸リチウムをリチウム原子量を 1.05 倍した量となるように秤量し、さらに焼成工程において副生成物の生成を抑制するために、リン酸水素ニアンモニウムをリン原子量を 1.06 倍した量となるように秤量した。

[0104]      秤量した各原料粉末に、適量のトルエンを加え、ジルコニアボールミル (ジルコニアボール : 直径 5 mm) を用いて 2 時間粉碎混合し、一次混合物を得た。

[0105]      得られた一次混合物をアルミナボートに入れ、回転焼成炉 ((株) モトヤマ製) を用い、空気 (ガス流量 : 100 mL / 分) の雰囲気下、昇温速度 1

0℃／分の条件で1000℃まで昇温し、該温度において4時間焼成を行い、一次焼成物を得た。

[0106] 得られた一次焼成物に適量のトルエンを加え、ジルコニアボールミル（ジルコニアボール：直径1mm）を用いて2時間粉碎混合し、二次混合物を得た。

[0107] 錠剤成形機を用い、得られた二次混合物に、油圧プレスで40MPaの圧力をかけることで、直径10mm、厚さ1mmの円盤状成形体を形成し、次いでCIP（冷間静水等方圧プレス）により、円盤状成形体に300MPaの圧力をかけることでペレットを作製した。

[0108] 得られたペレットをアルミナボートに入れ、回転焼成炉（（株）モトヤマ製）を用い、空気（ガス流量：100mL／分）の雰囲気下、昇温速度10℃／分の条件で850℃まで昇温し、該温度において96時間焼成を行い、焼結体を得た。

得られた焼結体を室温まで降温後、回転焼成炉から取り出し、除湿された窒素ガス雰囲気下に移して保管し、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体（3）を得た。

[0109] 得られたリチウムイオン伝導性酸化物焼結体（3）について、実施例1と同様にして、各種物性を測定あるいは評価した。単斜晶の含有率は83.5%であった。結晶粒子および粒子界面におけるイオン伝導度、およびトータルでのリチウムイオン伝導度をそれぞれ0.867mS/cm、6.10mS/cm、0.759mS/cmであった。

[0110] ・電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）分析

得られたリチウムイオン伝導性酸化物焼結体（3）を切断し、イオンミリング法（CP加工、加速電圧：6kV、加工時間：8時間）によって断面出しを行った。

EPMA装置JMX-8530F（日本電子製）を用い、得られた固体電解質の断面のEPMA測定（加速電圧：10kV、照射電流： $1 \times 10^{-7}$ A）を行い、二次電子像とホウ素マッピング画像を得た。

[0111] 実施例2で得られたリチウムイオン伝導性酸化物焼結体(3)のE P M Aによる二次電子像とホウ素マッピング画像を図4に示す。二次電子像において、灰色中間色にあたる部分が単斜晶であり、黒色および白色部分が結晶粒界を示す。ホウ素マッピングにおいて、ホウ素原子の含有量が多い部分は白色で、少ない部分は黒色で示されている。

図4より、ホウ素原子は結晶粒界に多く存在することが分かる。

[0112] [実施例3]

・リチウムイオン伝導性酸化物焼結体(4)(計10%SiおよびBドープ)の作製

リチウム、タンタル、ホウ素、リン、ケイ素および酸素を構成元素とし、かつ、ホウ素、ケイ素とリンの合計中のホウ素およびケイ素の合計原子数の割合が10%であるリチウムイオン伝導性酸化物焼結体(4)を作製する。

[0113] 実施例3において、二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ ) (富士フイルム和光純薬(株)製、純度99.9%)をさらに用い、リチウム、タンタル、ホウ素、リンおよびケイ素の原子数比( $\text{Li}:\text{Ta}:\text{B}:\text{P}:\text{Si}$ )が、1.17:1.90:0.10:0.94:0.01となるように各原料粉末を用いた以外は、実施例2と同様にして、リチウムイオン伝導性酸化物焼結体(4)を作製した。

[0114] 得られたリチウムイオン伝導性酸化物焼結体(4)について、実施例1と同様にして、各種物性を測定あるいは評価した。単斜晶の含有率は99.0%であった。結晶粒子および粒子界面におけるイオン伝導度、およびトータルでのリチウムイオン伝導度をそれぞれ1.36 mS/cm、0.971 mS/cm、0.566 mS/cmであった。

### 産業上の利用可能性

[0115] 本発明のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体は、固体電解質として好適であり、特にリチウムイオン二次電池の固体電解質として好適に用いることができる。

## 請求の範囲

- [請求項1]           少なくとも、リチウム、タンタル、リン、ケイ素および酸素を構成元素として含み、
- 結晶粒子と、該結晶粒子間に形成された粒子界面とからなる多結晶構造を有することを特徴とするリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。
- [請求項2]           前記粒子界面に、ケイ素元素が含まれることが走査透過電子顕微鏡（S T E M）－エネルギー分散型X線分光（E D X）組成分析により確認されることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。
- [請求項3]           前記粒子界面の元素組成中におけるタンタル元素の原子数での含有割合が、前記結晶粒子の元素組成中におけるタンタル元素の原子数での含有割合よりも小さいことを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。
- [請求項4]           透過電子顕微鏡（T E M）断面観察において、前記粒子界面の厚さが10nm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。
- [請求項5]           前記粒子界面の元素組成中におけるリン元素の原子数での含有割合が、前記結晶粒子の元素組成中におけるリン元素の原子数での含有割合よりも大きいことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。
- [請求項6]           前記結晶粒子の平均粒径が、 $6.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。
- [請求項7]           相対密度が理論密度の50%以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。
- [請求項8]           前記リチウムイオン伝導性酸化物焼結体の交流インピーダンス測定により検出されるイオン伝導度において、前記粒子界面におけるイオン伝導度が、前記結晶粒子の内部におけるイオン伝導度より大きいこ

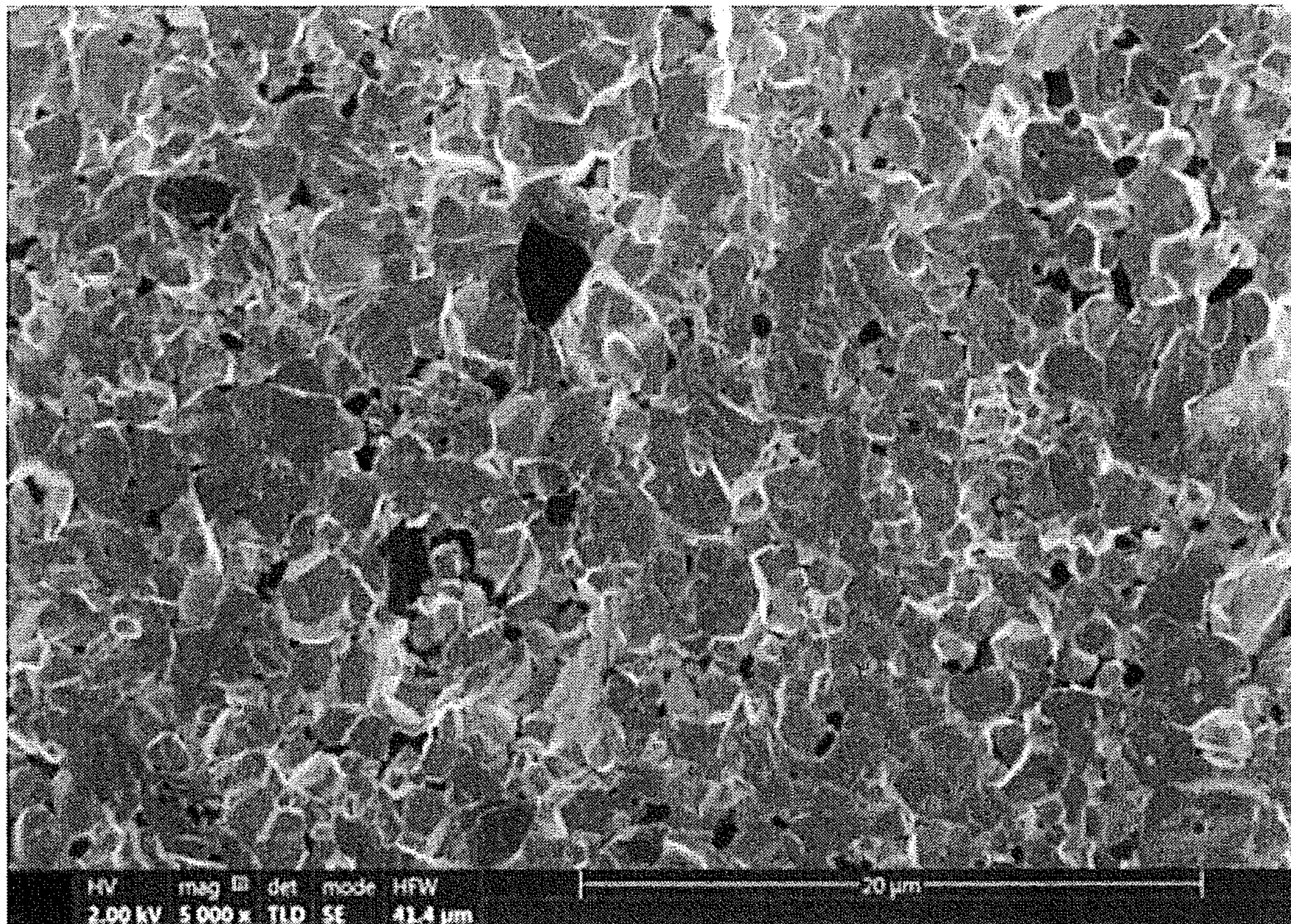
とを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体。

[請求項9]           請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体からなる固体電解質。

[請求項10]          請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体を含む電極。

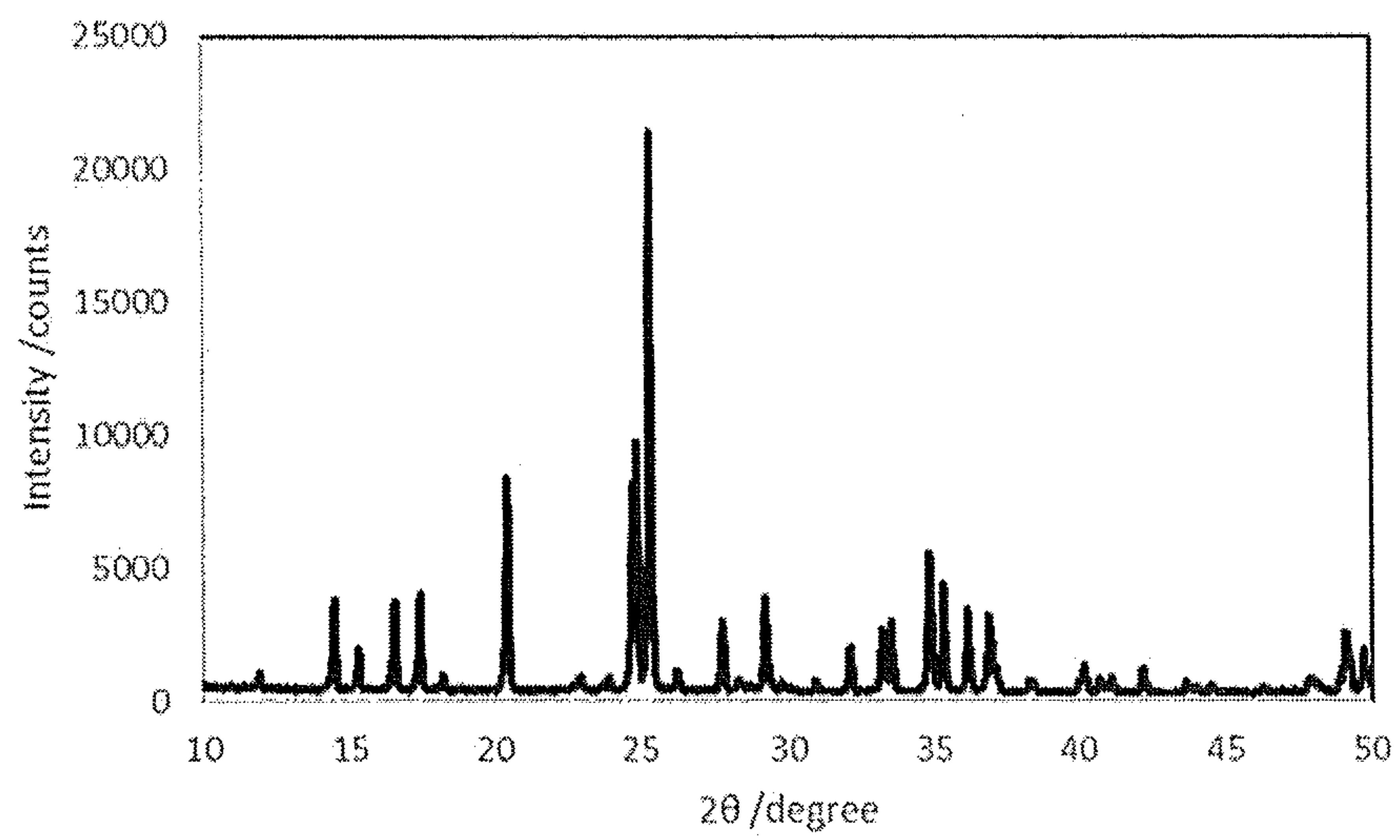
[請求項11]          請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン伝導性酸化物焼結体を含む全固体電池。

[図1]

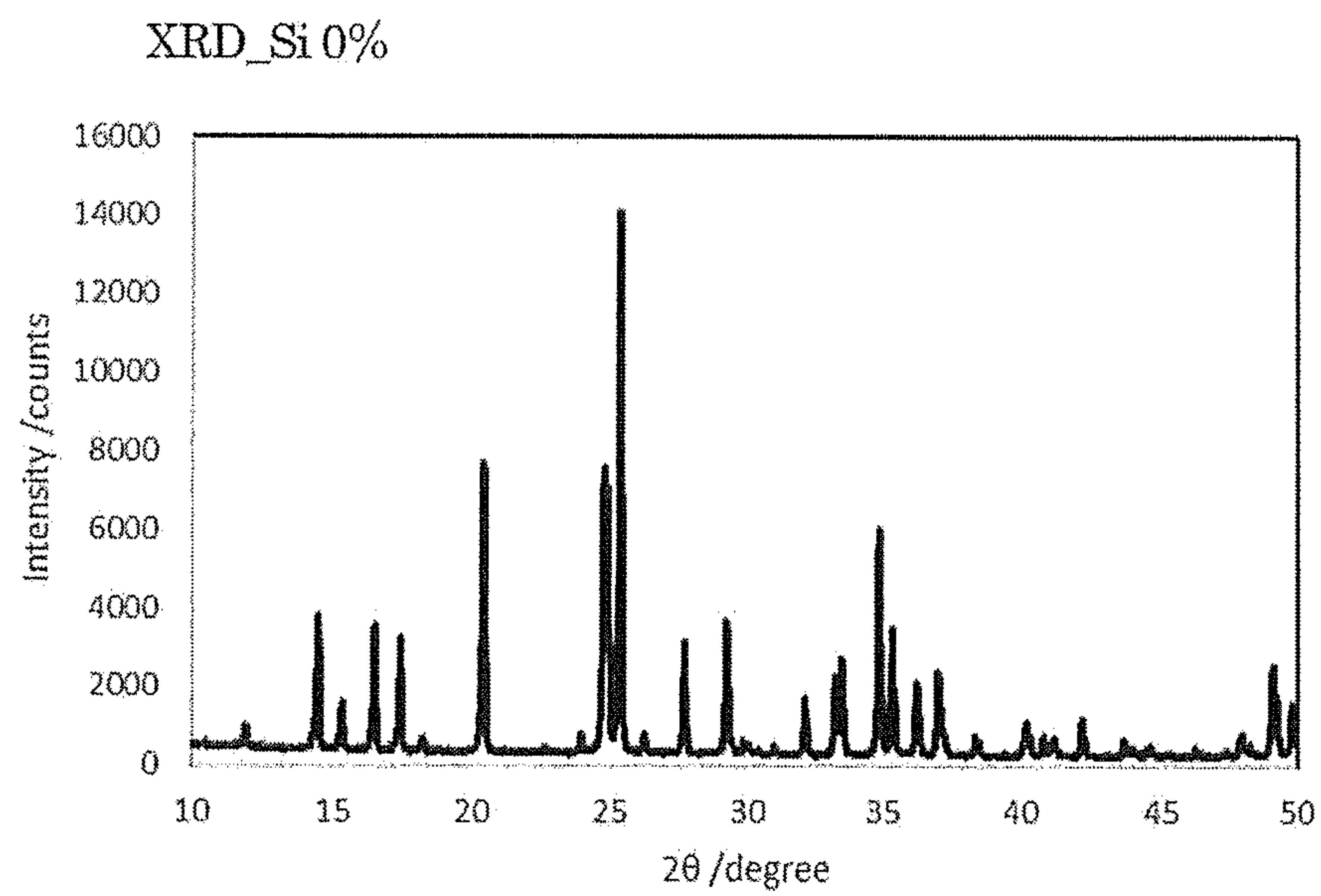


[図2]

XRD\_Si20%



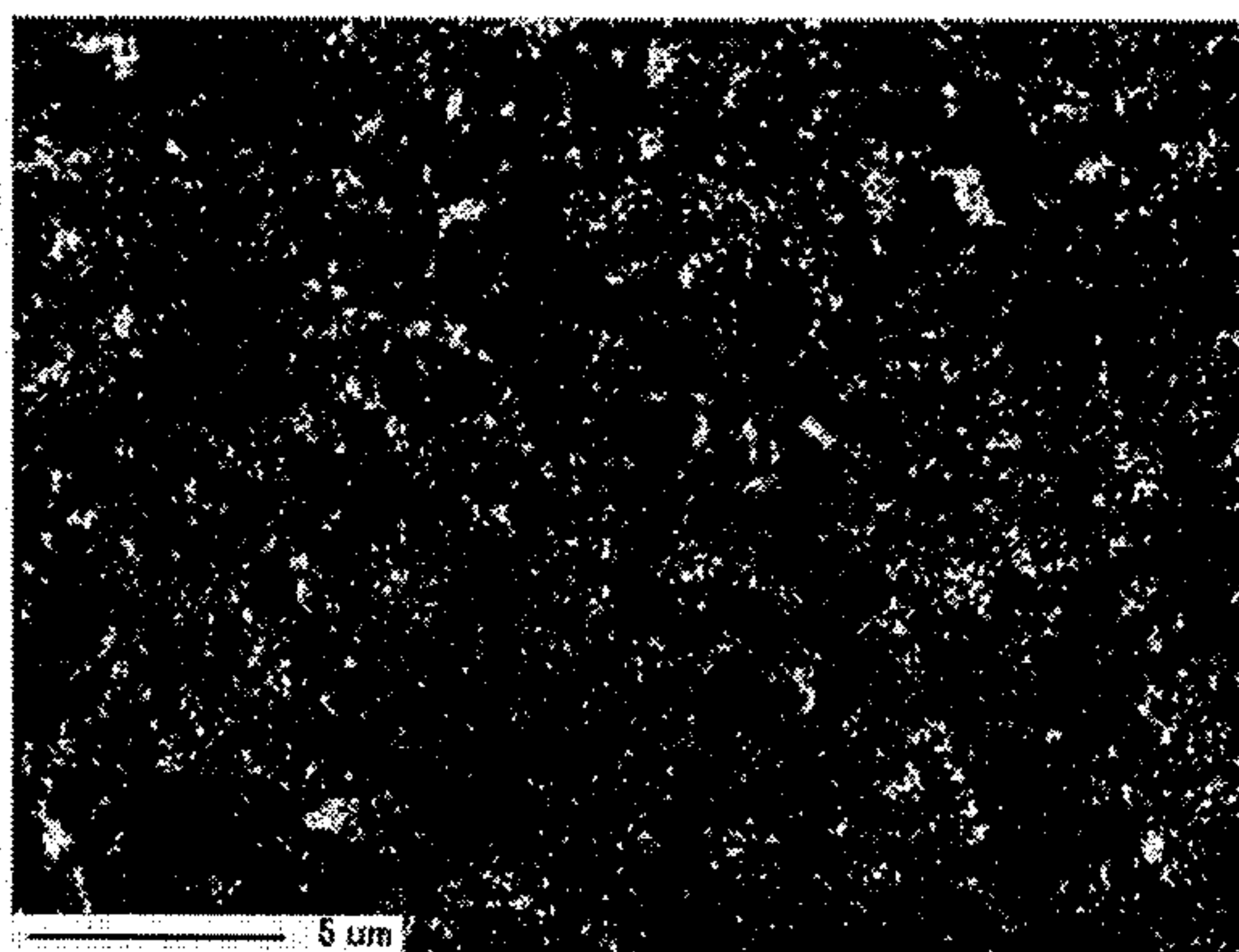
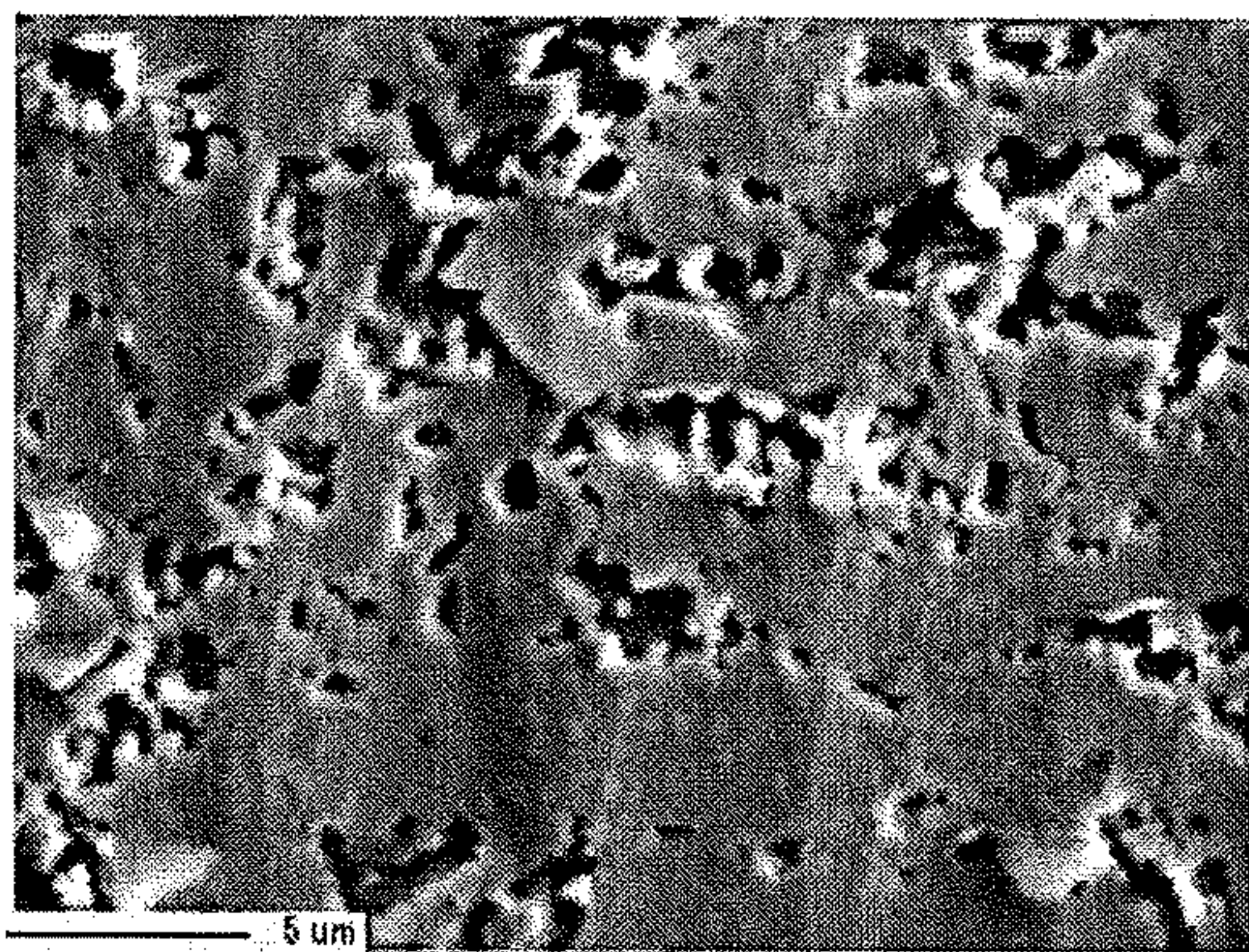
[図3]



[図4]

二次電子像

ホウ素マッピング



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/048786

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 35/00 (2006.01) i; H01M 4/62 (2006.01) i; H01M 10/052 (2010.01) i; H01M 10/0562 (2010.01) i; H01B 1/06 (2006.01) i; H01B 1/08 (2006.01) i; C04B 35/447 (2006.01) i; C04B 35/495 (2006.01) i

FI: C01G35/00 C; C04B35/447; C04B35/495; H01B1/06 A.; H01B1/08; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0562

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)

C01G35/00; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06; H01B1/08; C04B35/447; C04B35/495

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 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2006-108026 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 20 April 2006 (2006-04-20) claims, examples, etc.              | 1-11                  |
| A         | JP 2017-168395 A (SEIKO EPSON CORP.) 21 September 2017 (2017-09-21) claims, examples, etc.                                 | 1-11                  |
| A         | JP 2016-13112 5 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 21 July 2016 (2016-07-21) claims, examples, etc.                                    | 1-11                  |
| A         | JP 2018-125286 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 09 August 2018 (2018-08-09) claims, examples, etc.                              | 1-11                  |
| P, X      | US 2020/0373613 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 26 November 2020 (2020-11-26) claims, examples                          | 1-2, 8-11             |
| P, X      | CN 111116198 A (GUANGDONG TONBON TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 May 2020 (2020-05-08) claims, examples, paragraphs [0027]-[0030] | 1-2, 8-11             |



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

03 March 2021 (03.03.2021)

Date of mailing of the international search report

16 March 2021 (16.03.2021)

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**  
Information on patent family members

International application no.  
PCT/JP2020/048786

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family                                               | Publication Date |
|-----------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------|------------------|
| JP 2006-108026 A                        | 20 Apr. 2006     | (Family: none)                                              |                  |
| JP 2017-168395 A                        | 21 Sep. 2017     | US 2019/0097267 A1<br>claims, examples<br>WO 2017/159571 A1 |                  |
| JP 2016-131125 A                        | 21 Jul. 2016     | (Family: none)                                              |                  |
| JP 2018-125286 A                        | 09 Aug. 2018     | WO 2018/139657 A1                                           |                  |
| US 2020/0373613 A1                      | 26 Nov. 2020     | (Family: none)                                              |                  |
| CN 111116198 A                          | 08 May 2020      | (Family: none)                                              |                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                |                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 国際調査報告                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                | 国際出願番号<br>PCT/JP2020/048786                                           |
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C01G 35/00(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i;<br>H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/08(2006.01)i; C04B 35/447(2006.01)i; C04B 35/495(2006.01)i<br>FI: C01G35/00 C; C04B35/447; C04B35/495; H01B1/06 A; H01B1/08; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0562                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                |                                                                       |
| 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））<br>C01G35/00; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06; H01B1/08; C04B35/447; C04B35/495                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                |                                                                       |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922 - 1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年<br>日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年<br>日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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）<br>CAplus/REGISTRY (STN)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                |                                                                       |
| 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 2006-108026 A（松下電器産業株式会社）20.04.2006（2006 - 04 - 20）<br>特許請求の範囲、実施例等                                         | 1-11                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2017-168395 A（セイコーエプソン株式会社）21.09.2017（2017 - 09 - 21）<br>特許請求の範囲、実施例等                                       | 1-11                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2016-131125 A（トヨタ自動車株式会社）21.07.2016（2016 - 07 - 21）<br>特許請求の範囲、実施例等                                         | 1-11                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2018-125286 A（セントラル硝子株式会社）09.08.2018（2018 - 08 - 09）<br>特許請求の範囲、実施例等                                        | 1-11                                                                  |
| P, X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | US 2020/0373613 A1（Samsung Electronics Co., Ltd.）26.11.2020（2020 - 11 - 26）<br>claims, examples                | 1-2, 8-11                                                             |
| P, X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | CN 111116198 A（GUANGDONG TONBON TECHNOLOGY CO., LTD.）08.05.2020（2020 - 05 - 08）<br>claims, examples, 0027-0030 | 1-2, 8-11                                                             |
| <div><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</div> <div><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                |                                                                       |
| <div><div>* 引用文献のカテゴリー</div><div>“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</div><div>“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</div><div>“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）</div><div>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</div><div>“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</div></div> <div><div>“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</div><div>“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</div><div>“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</div><div>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</div></div> |                                                                                                                |                                                                       |
| 国際調査を完了した日<br>03.03.2021                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                | 国際調査報告の発送日<br>16.03.2021                                              |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br><br>神野 将志 4G 3345<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3416 |

| 引用文献 |              |    | 公表日        | パテントファミリー文献        | 公表日 |
|------|--------------|----|------------|--------------------|-----|
| JP   | 2006-108026  | A  | 20.04.2006 | (ファミリーなし)          |     |
| JP   | 2017-168395  | A  | 21.09.2017 | US 2019/0097267 A1 |     |
|      |              |    |            | claims, examples   |     |
|      |              |    |            | WO 2017/159571 A1  |     |
| JP   | 2016-131125  | A  | 21.07.2016 | (ファミリーなし)          |     |
| JP   | 2018-125286  | A  | 09.08.2018 | WO 2018/139657 A1  |     |
| US   | 2020/0373613 | A1 | 26.11.2020 | (ファミリーなし)          |     |
| CN   | 111116198    | A  | 08.05.2020 | (ファミリーなし)          |     |