

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5036284号
(P5036284)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月13日(2012.7.13)

(51) Int. Cl. F 1
B 2 8 B 11/02 (2006.01) B 2 8 B 11/02
B 2 8 B 1/48 (2006.01) B 2 8 B 1/48 B

請求項の数 12 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2006-315567 (P2006-315567)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成18年11月22日(2006.11.22)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2008-126561 (P2008-126561A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成20年6月5日(2008.6.5)	(74) 代理人	110000017
審査請求日	平成21年8月19日(2009.8.19)		特許業務法人アイテック国際特許事務所
		(72) 発明者	大森 誠
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	下河 夏己
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	七瀬 努
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス構造体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミックス構造体の製造方法であって、
 少なくとも1つのセラミックス層を含む2種類以上の層を積層した構造を有する縞状シートを準備する縞状シート準備工程と、
 前記縞状シートを含むシート群を前記2種類以上の層の積層方向とは異なる方向に積層することにより、2方向に積層軸を持つ2軸スタックを得る2軸スタック形成工程と、
 を含むセラミックス構造体の製造方法。

【請求項2】

前記縞状シート準備工程では、少なくとも1つのセラミックス製の均質シートを含む2種類以上の均質シートを積層することにより1軸スタックを形成し、前記均質シートの積層方向に沿って前記1軸スタックを切断することにより前記縞状シートを得る、
 請求項1に記載のセラミックス構造体の製造方法。

10

【請求項3】

前記2軸スタック形成工程では、前記縞状シートを含むシート群を積層するにあたり、前記縞状シートと該縞状シートとは異なる他のシートとを積層する、
 請求項1又は2に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項4】

前記2軸スタック形成工程では、前記縞状シートを含むシート群を積層するにあたり、各縞状シートにおける同一種類の層が該縞状シートを含むシート群の積層方向に沿って千

20

鳥状に並ぶように積層する、

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 5】

前記縞状シート準備工程では、少なくとも 1 つのセラミックス製の均質シートを含む 2 種類以上の均質シートを規則的に積層することにより 1 軸スタックを形成し、該 1 軸スタックを前記均質シートの積層方向に沿って切断することにより前記縞状シートを得、

前記 2 軸スタック形成工程では、前記縞状シートを含むシート群を積層するにあたり、前記縞状シートと該縞状シートとは異なる他のシートとを以下の (a) ~ (c) を充足するように交互に積層する、

請求項 1 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

10

(a) すべての前記縞状シートにつき、前記 2 種類以上の層の積層方向が同一方向を指向する。

(b) 前記縞状シートを含むシート群の積層方向が、前記縞状シートの前記 2 種類以上の層の積層方向と直交する。

(c) 前記縞状シートにおける同一種類の層が、前記縞状シートを含むシート群の積層方向に沿って整列して並ぶか又は千鳥状に並ぶ。

【請求項 6】

前記縞状シート準備工程では、前記縞状シートとして、焼成により消失する材料からなる層を含むものを準備する、

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のセラミックス構造体の製造方法。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のセラミックス構造体の製造方法であって、

前記縞状シートの前記 2 種類以上の層の積層方向と直交する面及び前記縞状シートを含むシート群の積層方向と直交する面のいずれとも交差する面を切断面として前記 2 軸スタックを切断することにより、前記 2 種類以上の層にそれぞれ対応するピースを積層した構造を有する縞状ブロックを含むブロック群を前記ピースの積層方向とは異なる方向に積層した構造を有する格子状シートを準備する格子状シート準備工程と、

前記ピースの積層方向及び前記縞状ブロックを含むブロック群の積層方向のいずれとも異なる方向に前記格子状シートを含むシート群を積層することにより、3 方向に積層軸を持つ 3 軸スタックを得る 3 軸スタック形成工程と、

を含むセラミックス構造体の製造方法。

30

【請求項 8】

前記 3 軸スタック形成工程では、前記格子状シートを含むシート群を積層するにあたり、前記格子状シートと該格子状シートとは異なる他のシートとを積層する、

請求項 7 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 9】

前記 3 軸スタック形成工程では、前記格子状シートを含むシート群を積層するにあたり、各格子状シートにおける同一種類のピースが該格子状シートを含むシート群の積層方向に沿って千鳥状に並ぶように積層する、

請求項 7 又は 8 に記載のセラミックス構造体の製造方法。

40

【請求項 10】

前記 3 軸スタック形成工程では、前記格子状シートと該格子状シートとは異なる他のシートとを以下の (a a) ~ (c c) を充足するように交互に積層する、請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のセラミックス構造体の製造方法。

(a a) すべての格子状シートにつき、前記ピースの積層方向が同一方向を指向し、前記縞状ブロックを含むブロック群の積層方向も同一方向を指向する。

(b b) 前記格子状シートを含むシート群の積層方向が、前記ピースの積層方向及び前記縞状ブロックを含むブロック群の積層方向とそれぞれ直交する。

(c c) 前記格子状シートにおける同一種類のピースが該格子状シートを含むシート群の積層方向に沿って整列して並ぶか又は千鳥状に並ぶ。

50

【請求項 1 1】

前記セラミックス構造体は、固体酸化物型燃料電池又はその構成要素として用いられるものである、

請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載のセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 1 2】

前記セラミックス構造体は、全固体蓄電池又はその構成要素として用いられるものである、

請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載のセラミックス構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0 0 0 1】

本発明はセラミックス構造体の製造方法及びセラミックス構造体に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、各種電子機器の小型化、高性能化等に伴い、各種のセラミックス系素子の微細化・高集積化の要請が高まってきている。例えば、固体酸化物形燃料電池（SOFC）については押し出し成形等によるハニカム成形体を作製して単セルを高集積化することが試みられている。また、固体二次電池などにおいても、複数セルを備える層を積層することが一般的に行われている。

【0 0 0 3】

20

このようなセラミックス系素子を集積化の一つの手法として、セラミックスグリーンシートを積層した後、焼成してセラミックス積層体とするいわゆるテープ積層法の利用が開示されている（特許文献 1、2）。特許文献 1 に開示される方法では、電極を塗布した圧電材料グリーンシートを圧電式駆動機構として機能する駆動柱の高さ方向に積層して、駆動柱の配列パターンに応じて切断加工することで基盤状に複数個の駆動柱を配列させている。また、特許文献 2 に開示される方法では、圧電材料グリーンシートと内側に貫通孔等を有するセラミックスグリーンシートとを交互に多数積層して、その後、この積層体の側面を前記貫通孔を露出させるように基盤状に切断加工することで、圧電材料グリーンシートの前記切断加工長さに沿う長さを圧電体の立設高さとして基盤状に圧電体を立設して配列させている。

30

【特許文献 1】特許第 3 0 5 8 1 4 3 号

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 2 4 7 7 0 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

しかしながら、これらの積層プロセスにおいては、いずれも単に一定の積層方向に多層化することで素子の高集積化を図ることが主体であった。すなわち、特許文献 1 に記載の方法では、駆動柱の高さ方向にグリーンシートを積層し、特許文献 2 にしたがって、小型化や高機能化のために、三次元的に素子の配置を最適化することは極めて困難であった。また、これらの積層プロセスにおいては、高集積化が困難であるため素子の微細化や装置の小型化も困難であった。また、従来の積層プロセスでは、セラミックス構造体の任意の箇所外部と連通する、スリット、貫通孔及び凹部などの孔部を形成するにはレーザ加工等を施すしかなかった。

40

【0 0 0 5】

そこで、本発明は、高集積化に適したセラミックス構造体及びその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、多方向に素子配置が可能なセラミックス構造体及びその製造方法を提供することを他の一つの目的とする。さらに、本発明は、微細な素子構造を構成できるセラミックス構造体及びその製造方法を提供することを他の一つの目的とする。さらに、本発明は、空洞を備えるセラミックス構造体及びその製造方法を提供することを他の一つの目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、上述の目的を達成するために以下の手段を採った。

【0007】

本発明のセラミックス構造体の製造方法は、

少なくとも1つのセラミックス層を含む2種類以上の層を積層した構造を有する縞状シートを準備する縞状シート準備工程と、

前記縞状シートを含むシート群を前記2種類以上の層の積層方向とは異なる方向に積層することにより、2方向に積層軸を持つ2軸スタックを得る2軸スタック形成工程と、を含むものである。

10

【0008】

このセラミックス構造体の製造方法では、縞状シートの2種類以上の層の積層方向とこの縞状シートを含むシート群の積層方向の2軸に積層軸を持つ2軸スタックを作製し、この2軸スタックを利用してセラミックス構造体を製造する。こうすることにより、積層軸に沿って積層する際に形成される面を利用して素子を配置することができるため、素子の高集積化が容易に実現できるようになると共に、素子の配列自由度を高めることができる。また、シート群の各シートの厚みで素子の大きさを制御できるため容易に素子の微細化ができる。

【0009】

なお、ここでいう「素子」とは、例えば固体電解質型燃料電池の場合には固体電解質層を燃料極及び空気極で挟んだ構造の単セルであり、全固体蓄電池であれば固体電解質層を正極及び負極で挟んだ構造の単セルであり、圧電体素子集積体であれば圧電素子を一对の電極で挟んだ構造の単セルである。

20

【0010】

本発明のセラミックス構造体の製造方法において、前記縞状シート準備工程では、少なくとも1つのセラミックス製の均質シートを含む2種類以上の均質シートを積層することにより1軸スタックを形成し、前記均質シートの積層方向に沿って前記1軸スタックを切断することにより前記縞状シートを得るようにしてもよい。こうすれば、縞状シートを比較的簡単に準備することができる。

【0011】

本発明のセラミックス構造体の製造方法において、前記2軸スタック形成工程では、前記縞状シートを含むシート群を積層するにあたり、前記縞状シートと該縞状シートとは異なる他のシートとを積層するようにしてもよい。こうすれば、縞状シートの材質や他のシートの材質をセラミックス構造体の用途に応じて適宜選択することにより、多種多様なセラミックス構造体を簡単に製造することができる。

30

【0012】

本発明のセラミックス構造体の製造方法において、前記2軸スタック形成工程では、前記縞状シートを含むシート群を積層するにあたり、各縞状シートにおける同一種類の層が該縞状シートを含むシート群の積層方向に沿って千鳥状に並ぶように積層するようにしてもよい。こうすれば、ある層とそれに対向する層とが互いに異なる材質で作成されたセラミックス構造体を簡単に製造することができる。

40

【0013】

本発明のセラミックス構造体の製造方法において、前記縞状シート準備工程では、少なくとも1つのセラミックス製の均質シートを含む2種類以上の均質シートを規則的に積層することにより1軸スタックを形成し、該1軸スタックを前記均質シートの積層方向に沿って切断することにより前記縞状シートを得、前記2軸スタック形成工程では、前記縞状シートを含むシート群を積層するにあたり、前記縞状シートと該縞状シートとは異なる他のシートとを以下の(a)~(c)を充足するように交互に積層するようにしてもよい。こうすれば、2次元マトリックス状の素子構造を持つセラミックス構造体を簡単に製造することができる。

50

(a) すべての前記縞状シートにつき、前記2種類以上の層の積層方向が同一方向を指向する。

(b) 前記縞状シートを含むシート群の積層方向が、前記縞状シートの前記2種類以上の層の積層方向と直交する。

(c) 前記縞状シートにおける同一種類の層が、前記縞状シートを含むシート群の積層方向に沿って整列して並ぶか又は千鳥状に並ぶ。

【0014】

本発明のセラミックス構造体の製造方法において、前記縞状シート準備工程では、前記縞状シートとして、焼成により消失する材料からなる層を含むものを準備するようにしてもよい。こうすれば、最終工程までの間に焼成工程を入れることにより、焼成により消失する材料からなる層が空洞になるため、空洞を有するセラミックス構造体を簡単に製造することができる。

10

【0015】

本発明のセラミックス構造体の製造方法において、前記縞状シートの2種類以上の層はいずれもセラミックスからなる層であり、前記縞状シートとは異なる他のシートもセラミックスからなるシートであるとしてもよい。あるいは、前記縞状シートの2種類以上の層にはセラミックスからなる層と焼成により消失する消失材料からなる層とが存在し、前記縞状シートとは異なる他のシートもセラミックスからなるシートであるとしてもよい。あるいは、前記縞状シートの2種類以上の層にはセラミックスからなる層と消失材料からなる層とが存在し、前記縞状シートとは異なる他のシートは消失材料からなるシートであるとしてもよい。

20

【0016】

なお、本発明において、縞状シートは、少なくとも1つのセラミックス層を含む2種類以上の層を積層した構造を有するが、各層は、得ようとするセラミックス構造体の用途又は機能によって適宜選択すればよい。例えば、セラミックス構造体が圧電体又はその集積体の場合には、圧電体材料層と電極材料層とを積層した構造とする。また、八二カム構造体を得る場合には、構造材料層と焼成により消失する消失材料層とを積層した構造とする。例えば、固体電解質型燃料電池を作製するための八二カム構造体を得る場合には、構造材料層として、固体電解質材料、燃料極材料及び空気極材料のいずれかの材料を使用する。また、2種類以上の層を積層するにあたり、意図した機能を得るのに好ましい積層順序、積層形態を採用する。例えば、積層順序は、規則的に2種類以上の層を積層してもよく、具体的には層の種類ごとに1番からn番(nは2以上の整数)というように序数を付けた場合、1番からn番までの層を順に積層するのを1ユニットとしこのユニットを積層してもよいし、あるいは、1番を数回繰り返し積層したあと2番からn番までの層を積層するのを1ユニットとしこのユニットを積層してもよい。なお、八二カム構造体を得る場合のように、貫通孔(空洞)を持つセラミックス構造体を製造する場合には、貫通孔に対応する部位に焼成により消失する消失材料層が位置されるように積層する。また、縞状シートの各層厚や縦、横、高さ等のサイズは特に問わないし、また、外観形状も積層できる限りどのような形状であってもよい。

30

【0017】

本発明のセラミックス構造体の製造方法は、更に、

前記縞状シートの前記2種類以上の層の積層方向と直交する面及び前記縞状シートを含むシート群の積層方向と直交する面のいずれとも交差する面を切断面として前記2軸スタックを切断することにより、前記2種類以上の層にそれぞれ対応するピースを積層した構造を有する縞状ブロックを含むブロック群を前記ピースの積層方向とは異なる方向に積層した構造を有する格子状シートを準備する格子状シート準備工程と、

前記ピースの積層方向及び前記縞状ブロックを含むブロック群の積層方向のいずれとも異なる方向に前記格子状シートを含むシート群を積層することにより、3方向に積層軸を持つ3軸スタックを得る3軸スタック形成工程と、

を含むものとしてもよい。

40

50

【 0 0 1 8 】

このセラミックス構造体の製造方法では、縞状ブロックのピースの積層方向とこの縞状ブロックを含むブロック群の積層方向と格子状シートを含むシート群の積層方向の3軸に積層軸を持つ3軸スタックし、この3軸スタックを利用してセラミックス構造体を製造する。こうすることにより、積層軸に沿って積層する際に形成される面を利用して素子を配置することができるため、素子の高集積化が容易に実現できるようになると共に、素子の配列自由度を高めることができる。また、シート群の各シートの厚みで素子の大きさを制御できるため容易に素子の微細化ができる。

【 0 0 1 9 】

なお、2軸スタックを縞状シートとこの縞状シート以外の他のシートである均質シートとを積層して形成した場合などには、2軸スタックを切断することにより得た格子状シートは格子模様を有さないことがあるが、本明細書ではこのようなものも含めて格子状シートと呼ぶことにする。また、2軸スタックを、縞状シートの2種類以上の層の積層方向と直交する面及び縞状シートを含むシート群の積層方向と直交する面のいずれとも交差する面を切断面として切断したとき、2軸スタックを構成していた縞状シートの各層は複数の断片となるが、この断片のことをピースという。

【 0 0 2 0 】

このように格子状シート準備工程と3軸スタック形成工程とを含む本発明のセラミックス構造体の製造方法において、前記3軸スタック形成工程では、前記格子状シートを含むシート群を積層するにあたり、前記格子状シートと該格子状シートとは異なる他のシートとを積層するようにしてもよい。こうすれば、格子状シートの材質や他のシートの材質をセラミックス構造体の用途に応じて適宜選択することにより、多種多様なセラミックス構造体を簡単に製造することができる。

【 0 0 2 1 】

また、格子状シート準備工程と3軸スタック形成工程とを含む本発明のセラミックス構造体の製造方法において、前記3軸スタック形成工程では、前記格子状シートを含むシート群を積層するにあたり、各格子状シートにおける同一種類のピースが該格子状シートを含むシート群の積層方向に沿って千鳥状に並ぶように積層するようにしてもよい。こうすれば、ある格子部分とそれに対向する格子部分とが互いに異なる材質で作成されたセラミックス構造体を簡単に製造することができる。

【 0 0 2 2 】

更に、格子状シート準備工程と3軸スタック形成工程とを含む本発明のセラミックス構造体の製造方法において、前記3軸スタック形成工程では、前記格子状シートと該格子状シートとは異なる他のシートとを以下の(a a) ~ (b b)又は(a a) ~ (c c)を充足するように交互に積層するようにしてもよい。こうすれば、3次元マトリクス状の素子構造を持つセラミックス構造体を簡単に製造することができる。

(a a) すべての格子状シートにつき、前記ピースの積層方向が同一方向を指向し、前記縞状ブロックを含むブロック群の積層方向も同一方向を指向する。

(b b) 前記格子状シートを含むシート群の積層方向が、前記ピースの積層方向及び前記縞状ブロックを含むブロック群の積層方向とそれぞれ直交する。

(c c) 前記格子状シートにおける同一種類のピースが該格子状シートを含むシート群の積層方向に沿って整列して並ぶか又は千鳥状に並ぶ。

【 0 0 2 3 】

本発明のセラミックス構造体の製造方法において、前記セラミックス構造体は、固体酸化物型燃料電池又はその構成要素として用いられるものとしてもよいし、全固体蓄電池又はその構成要素として用いられるものとしてもよい。

【 0 0 2 4 】

本発明の第1のセラミックス構造体は、少なくとも1つのセラミックス層を含む2種類以上の層を積層した構造を有する縞状シートを含むシート群が、前記2種類以上の層の積層方向とは異なる方向に積層されている。このセラミックス構造体は、縞状シートの2種

10

20

30

40

50

類以上の層の積層方向とこの縞状シートを含むシート群の積層方向の2軸に積層軸を持つ。したがって、積層軸に沿って積層する際に形成される面を利用して素子を配置することができるため、素子の高集積化が容易に実現できるようになると共に、素子の配列自由度を高めることができる。また、シート群の各シートの厚みで素子の大きさを制御できるため容易に素子の微細化ができる

【0025】

本発明の第1のセラミックス構造体において、前記シート群には、前記縞状シートとは異なる他のシートが含まれていてもよいし、あるいは、各縞状シートにおける同一種類の層が該縞状シートを含むシート群の積層方向に沿って千鳥状に並んでいてもよい。

【0026】

本発明の第2のセラミックス構造体は、少なくとも1つのセラミックスピースを含む2種類以上のピースを積層した構造を有する縞状ブロックを含むブロック群を前記ピースの積層方向とは異なる方向に積層した構造を有する格子状シートを備え、前記ピースの積層方向及び前記縞状ブロックを含むブロック群の積層方向のいずれとも異なる方向に前記格子状シートを含むシート群が積層されているものである。

このセラミックス構造体は、縞状ブロックのピースの積層方向とこの縞状ブロックを含むブロック群の積層方向と格子状シートを含むシート群の積層方向の3軸に積層軸を持つ。したがって、積層軸に沿って積層する際に形成される面を利用して素子を配置することができるため、素子の高集積化が容易に実現できるようになると共に、素子の配列自由度を高めることができる。また、シート群の各シートの厚みで素子の大きさを制御できるため容易に素子の微細化ができる。

【0027】

本発明の第2のセラミックス構造体において、前記格子状シートは、前記縞状ブロックと該縞状ブロックとは異なる他のブロックとが積層されたものであってもよいし、あるいは、前記シート群には、前記格子状シートとは異なる他のシートが含まれていてもよいし、あるいは、各格子状シートにおける同一種類のピースが該格子状シートを含むシート群の積層方向に沿って千鳥状に並んでいてもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

次に、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0029】

[第1実施形態]

図1は、第1実施形態のセラミックス構造体の製造方法の工程を表す説明図である。本実施形態のセラミックス構造体の製造方法は、縞状シート準備工程、2軸スタック形成工程、焼成工程を含み、各工程をこの順に実行する。以下、各工程について詳説する。なお、本明細書では、X方向、Y方向、Z方向は、互いに直交する方向であり、三次元座標における上下方向、左右方向、前後方向を表すものとする。

【0030】

(縞状シート準備工程)

縞状シート準備工程では、2種類の第1層11と第2層12とを積層した構造を有する縞状シート10を準備する。ここでは、第1層11及び第2層12は共に未焼成のセラミックス層とする。この縞状シート準備工程では、第1層11と同じ組成の第1原料シート21と第2層12と同じ組成の第2原料シート22とを規則的に交互に積層することにより1軸スタック20を形成し、該1軸スタック20を各原料シート21, 22の積層方向に沿って切断することにより縞状シート10を得る。また、縞状シート10を準備すると共に、この縞状シート10とは異なる他のシートとして均質シート13も準備する。ここでは、均質シート13は、未焼成のセラミックスからなる均質なシートとする。

【0031】

縞状シート10の第1層11と第2層12がいずれも未焼成のセラミックス層の場合には、1軸スタック20は、いわゆるテープ積層法を用いて第1原料シート21と第2原料

10

20

30

40

50

シート22のそれぞれに相当するセラミックスグリーンシートを熱プレス等により圧着一体化することにより作製してもよい。各セラミックスグリーンシートは、このために適当な有機バインダ又は無機バインダ材料を含むようにしてもよい。こうしたグリーンシートは、ドクターブレード法などの公知の方法によって作製される。テープ積層法を用いることで1軸スタック20を容易に作製することができる。なお、1軸スタック20は、セラミックスグリーンシートに対してスクリーン印刷法や乾式厚膜法等を組み合わせて製造してもよい。また、1軸スタック20の切断加工は、縞状シート10として意図した層構造が現われるように1軸スタック20を切断加工すればよく、その切断方向は特に限定されない。したがって、各原料シート21, 22の積層方向に対して斜めに1軸スタック20を切断してもよいが、各原料シート21, 22の積層方向に沿って1軸スタック20を切断するのが好ましい。切断加工の際の切断幅は、得ようとする素子などの大きさに対応させることができる。なお、切断加工は、ダイサ、スライサ、レーザーカッタ等のように未焼成のセラミックス構造体を切断可能な従来公知の工具を用いることができる。

10

【0032】

(2軸スタック形成工程)

2軸スタック形成工程では、多数の縞状シート10と多数の均質シート13とを集めてシート群とし、縞状シート10の各層11, 12の積層方向とは異なる方向、ここでは直交する方向に縞状シート10と均質シート13とを交互に積層することにより、2方向に積層軸を持つ2軸スタック14を得る。図1では、2軸スタック14はX方向とY方向の2軸に積層軸を持つ。この2軸スタック形成工程では、縞状シート10と均質シート13とを積層するにあたり、すべての縞状シート10につき、第1層11と第2層12の積層方向が同一方向(X方向)を指向するように積層する。また、縞状シート10と均質シート13を含むシート群の積層方向が、縞状シート10の各層11, 12の積層方向と直交するようにする。更に、縞状シート10における同一種類の第1層11がシート群の積層方向に沿って整列して並ぶように、また第2層12もシート群の積層方向に沿って整列して並ぶようにする。なお、多数の縞状シート10と多数の均質シート13とを交互に積層するにあたっては、1軸スタック20と同様に適当な条件下で熱圧着すればよい。

20

【0033】

(焼成工程)

2軸スタック14は、未焼成のセラミックスが含まれているため、焼成することによりセラミックス構造体15とする。なお、焼成する前に仮焼を実施してもよい。

30

【0034】

以上説明した本実施形態の製造方法によれば、セラミックス構造体15は2つの積層軸を持つため、これらの積層軸に沿って積層する際に形成される面を利用して素子を配置することができる。つまり、素子を二次元マトリックス状に配列することができる。このため、素子の高集積化が容易に実現できるようになるとともに、素子の配列自由度を高めることができる。また、素子の高機能化や素子形成を容易化するために縞状シート10や均質シート13の組み合わせを適宜変更することもできる。さらに、積層する各シート10, 13の厚みで素子の大きさを制御できるため容易に微細化ができる。更にまた、1軸スタック20を切断することにより縞状シート10を作製するため、同一の層構造を有する縞状シート10を効率的に作製することができる。

40

【0035】

上述した第1実施形態では、焼成により消失しない未焼成のセラミックス材料を用いて縞状シート10の各層11, 12や均質シート13を形成したが、例えば、縞状シート10の第2層12を焼成により消失する消失材料で形成してもよい。こうすれば、焼成工程において、図2に示すように第2層12が空洞つまり貫通孔16になるため、ハニカム構造を有するセラミックス構造体17を簡単に製造することができる。また、縞状シート10の第1層11及び均質シート13を消失材料で形成してもよい。こうすれば、焼成工程において、図3に示すように第1層11及び均質シート13が空洞つまりスリットになるため、第2層12に由来する柱状体18がスリットをもって複数立設された集合体である

50

セラミックス構造体 19 を簡単に製造することができる。なお、消失材料としては、例えばカーボン材料や熱硬化性樹脂（例えばエポキシ系、フェノール系、イソシア系）、テオプロミン材料などが挙げられる。カーボン材料や熱硬化性樹脂は、酸化雰囲気中で焼成されることにより酸化されて消失する。また、テオプロミン材料は、硬質な有機材料であるため微粉化が容易であること、また昇華性物質であることから造孔材料として好ましい。

【0036】

上述した第1実施形態では、シート群として縞状シート10と均質シート13を用いたが、縞状シートのみを用いてもよい。そのような例を図4～図6に示す。図4～図6の縞状シート30は、第1層31と第2層32の厚みを同じとした以外は、上述した第1実施形態の縞状シート10と同様にして作製される。図4の2軸スタックでは、縞状シート30の第1層31及び第2層32がそれぞれシート群の積層方向（Y方向）に整列するように並んでおり、図5の2軸スタックでは、縞状シート30が90°ずつ回転しながら積層され、図6の2軸スタックでは、縞状シート30の第1層31及び第2層32がそれぞれシート群の積層方向に千鳥状に並んでいる。換言すれば、図6の2軸スタックでは、多数の縞状シート30における同一種類の第1層31がシート群の積層方向に沿って千鳥状になるように積層され、第2層32もシート群の積層方向に沿って千鳥状になるように積層されている。なお、図6では、縞状シート30のみを積層したが、隣り合う縞状シート30の間に均質シート13を挿入した2軸スタックとしてもよい。この場合も第1層31及び第2層32がそれぞれシート群の積層方向に沿って千鳥状に並ぶ。このように千鳥状に並べたときには、第1層31とそれに対向する第2層32とが異なる材質で作成されたセラミックス構造体を簡単に製造することができる。ここで、図1～図6のうち図5を除き、すべての縞状シート30の各層31, 32の積層方向がすべて上下方向（X方向）を指向しているが、図5は各層31, 32の積層方向が上下方向を指向しているものと前後方向を指向しているものに分かれる。

【0037】

上述した第1実施形態では、縞状シート10と均質シート13とを各層11, 12の積層方向とは直交する方向に積層することにより2軸スタック14を作製したが、縞状シート10とこの縞状シートとは異なる縞状シートとを積層することにより2軸スタックを作製してもよいし、縞状シート10と後述する格子状シート39（図9参照）と積層することにより2軸スタックを作製してもよい。

【0038】

上述した第1実施形態では、1軸スタック20を切断することにより縞状シート10を作製したが、幅の狭い第1原料シート21と第2原料シート22とを積層することにより1軸スタックを作製し、その1軸スタックをそのまま縞状シート10として用いてもよい。

【0039】

上述した第1実施形態では、縞状シート10や均質シート13は、同一の形状やサイズ（縦×横×厚さ）であるとして説明したが、特に同一の形状やサイズであることに限定されるものではなく、異なる形状やサイズの縞状シート10や均質シート13を積層してもよい。このように、縞状シート10や均質シート13の形状やサイズを適宜設定することにより、セラミックス構造体15を任意の外観形状に設計することが可能となる。

【0040】

上述した第1実施形態の製造方法を固体酸化物型燃料電池（SOFC）に適用した一例を図7に示す。ここでは、縞状シート10は、燃料極材料（未焼成）からなる第1層11と、焼成により消失する消失材料からなる第2層12とを積層した構造を有するものを用いる。また、均質シート13としては、消失材料からなるシートを用いる。この縞状シート10と消失材料で形成された均質シート13とを用いて2軸スタック14を作製し、その後焼成することにより、燃料極材料で構成された八ニカム構造のセラミックス構造体17を製造する。こうして得られたセラミックス構造体17の貫通孔16の開口を市松模様マスクしたあと、未焼成の固体電解質材料を含むスラリーにディッピングし、焼成する

10

20

30

40

50

。更に、未焼成の空気極材料を含むスラリーにディッピングし、焼成する。最後に、マスクを除去することにより、SOFCの単セル（素子）がマトリックス状に配列されたSOFC集積体40を得ることができる。このSOFC集積体40では、マスクされていた貫通孔16が燃料ガス通路Fとなり、マスクされていなかった貫通孔16が空気通路Aとなる。また、空気通路Aには燃料極材料層41に固体電解質材料層42，その上に空気極材料層43が積層されている。このSOFC集積体40では、単セル（素子）は一つの空気通路Aとその回りを取り囲む4つの燃料ガス通路Fとその間に介在する各層41，42，43とにより構成される。ここで、固体電解質材料としては、例えばジルコニア（YSZや8YSZなど）が挙げられ、空気極材料としては、例えばランタンストロンチウムマンガナイト（LSM）が挙げられ、燃料極材料としては、例えばNi-YSZサーメットが挙げられる。また、縞状シート10の層11を燃料極材料層として説明したが、層11を固体電解質材料層又は空気極材料層としてもよい。層11を固体電解質材料層とした場合には、隣り合う貫通孔16のうち一方の壁面に燃料極材料層を形成し、他方の壁面に空気極材料層を形成すればよい。また、層11を空気極材料層とした場合には、隣り合う貫通孔16のうち一方の壁面に固体電解質層と燃料極材料層とを積層し、他方はそのままとすればよい。

【0041】

図7には、ハニカム構造のセラミックス構造体17をSOFCに適用する場合について説明したが、ハニカム構造のセラミックス構造体17の貫通孔を千鳥状にフィルタ材で充填することによりマイクロフィルタを製造してもよい。また、マイクロフィルタを製造するにあたり、以下の手順を採用してもよい。すなわち、消失材料からなる原料シートと構造材料（焼成により消失しない材料）からなる原料シートとフィルタ材料（焼成によりフィルタ材となる材料）からなる原料シートと構造材料からなる原料シートを1つのユニットとしてこのユニットを積層することにより1軸スタック20を形成し、この1軸スタック20を切断して縞状シート10とし、この縞状シート10と構造材料からなる均質シート13とを交互に積層して2軸スタックを形成し、この2軸スタックを焼成してもよい。この場合、焼成後に一挙にマイクロフィルタを得ることができる。

【0042】

上述した第1実施形態の製造方法を全固体蓄電池70に適用した一例を図8に示す。図8に示すように、全固体蓄電池70を得るためには、正極材料テープからなる第1原料シート61、固体電解質材料テープからなる第2原料シート62、負極材料テープからなる第3原料シート63、固体電解質材料テープからなる第2原料シート62を1つのユニットとして積層することにより1軸スタック60を作製し、これを各原料シート61～63の積層方向に沿って切断して縞状シート50を作製する。この縞状シート50は、正極材料からなる第1層51，固体電解質材料からなる第2層52，負極材料からなる第3層53，固体電解質層からなる第2層52を1つのユニットとして積層した構造を有する。そして、この縞状シート50と固体電解質材料からなる均質シート55とを交互に各層51～53の積層方向（X方向）と直交する方向（Y方向）に積層することにより2軸スタック54を作製する。このとき、すべての縞状シート50につき、各層51～53の積層方向が同一方向（X方向）を指向するように積層する。また、縞状シート50における第1層51及び第3層53がそれぞれ縞状シート50と均質シート55の積層方向に沿って千鳥状に並ぶようにする。こうして得られる2軸スタック54を焼成することにより全固体蓄電池70が得られる。こうすることにより、一つの正極に対して固体電解質を介して4つの負電極が対向する構造の全固体蓄電池70を得ることができる。

【0043】

ここで、全固体蓄電池の正極材料としては、例えば二酸化マンガン（ MnO_2 ）、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウムマンガ複合酸化物（例えば $Li_xMn_2O_4$ または Li_xMnO_2 ）、リチウムニッケル複合酸化物（例えば Li_xNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物（ Li_xCoO_2 ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ ）、リチウムマンガコバルト複合酸化物（例えば $LiMn_yCo_{1-y}O_2$ ）、

10

20

30

40

50

スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物 (Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 Li_xCoPO_4 など)、ナシコン構造を有するリチウムリン酸化合物 ($\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ など)、硫酸鉄 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、バナジウム酸化物 (例えば V_2O_5) などの正極活物質から選択される少なくとも一つが挙げられる。なお、これらの化学式中、 x 、 y は $0 \sim 1$ の範囲であることが好ましい。なお、正極材料としては、正極活物質のほか、適宜導電助材やバインダや後述する固体電解質などを含めることができる。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、種々炭素繊維、カーボンナノチューブ等が挙げられる。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、 SBR 、ポリイミドなどが挙げられる。

10

【0044】

また、全固体蓄電池の負極材料としては、例えば、カーボン、金属化合物、金属酸化物、 Li 金属化合物、 Li 金属酸化物 (リチウム - 遷移金属複合酸化物を含む)、ホウ素添加炭素、グラファイト、ナシコン構造を有する化合物などの負極活物質から選択される少なくとも一つがあげられる。カーボンとしては、例えば、グラファイトカーボン、ハードカーボン、ソフトカーボンなど、従来公知のカーボン材料が挙げられる。上記金属化合物としては、 LiAl 、 LiZn 、 Li_3Bi 、 Li_3Cd 、 Li_3Sd 、 Li_4Si 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 、 $\text{Li}_{0.17}\text{C}(\text{LiC}_6)$ 等が挙げられる。金属酸化物としては、 SnO 、 SnO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 In_2O 、 In_2O_3 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Ag_2O 、 AgO 、 Ag_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 SiO 、 ZnO 、 CoO 、 NiO 、 FeO 等が挙げられる。 Li 金属化合物としては、 Li_3FeN_2 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ 等が挙げられる。 Li 金属酸化物 (リチウム - 遷移金属複合酸化物) としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ など $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ で表されるリチウム - チタン複合酸化物等が挙げられる。ホウ素添加炭素としては、ホウ素添加カーボン、ホウ素添加グラファイト等が挙げられる。なお、負極材料としては、負極活物質のほか、適宜、既述の導電助材やバインダや後述する固体電解質などを含めることができる。

20

【0045】

また、全固体蓄電池の固体電解質材料としては、用途等に応じて、無機固体電解質材料、高分子固体電解質材料などを用いることができる。固体電解質としては、可動イオンとしてリチウムを含むものを用いることが好ましい。例えば、無機固体電解質材料としては、 Li_3PO_4 をはじめ、 Li_3PO_4 に窒素を混ぜた $\text{LiPO}_{4-x}\text{N}_x$ (x は $0 < x < 1$)、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 等のリチウムイオン伝導性ガラス状固体電解質や、これらのガラスに LiI などのハロゲン化リチウム、 Li_3PO_4 などのリチウム酸素酸塩をドーブしたリチウムイオン伝導性固体電解質などが挙げられる。なかでも、リチウムとチタンと酸素を含むチタン酸化物型の固体電解質、例えば、 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ (x は $0 < x < 1$ 、 y は $0 < y < 1$) 及びナシコン型のリン酸化合物、例えば、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (x は $0 < x < 1$) などは酸素雰囲気下での焼成においても安定な性能を示すため好ましい。高分子固体電解質材料としては、従来公知のものを利用することができる。例えば、イオン伝導性を有する高分子から構成される層であり、イオン伝導性を示すのであれば材料は限定されない。全固体高分子電解質としては、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO)、これらの共重合体のような公知の固体高分子電解質が挙げられる。固体高分子電解質中には、イオン伝導性を確保するためにリチウム塩が含まれる。リチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。

30

40

【0046】

なお、固体蓄電池は、正極集電体及び負極集電体を備えることができる。これらについては、従来公知の材料を用いることができる。集電体材料としては、導電性金属酸化物層を用いることが好ましい。例えば、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 TiO_x ($0.5 < x < 2$) が挙げられる。これら導電性金属酸化物には、構造中に Sb 、 Nb 、 Ta など導電性

50

を高めるための微量元素を（例えば10at%以下）含んでも良い。また、高温使用や寿命等を考えるとCuとAlのクラッド材が好ましい。また、こうした固体蓄電池の外部電極を構成する材料は特に限定されない。例えば、Ag、Ag/Pd合金、Niメッキ、蒸着によるCuなどが挙げられる。また、外部電極表面には実装のための半田メッキなどをおこなっても良い。外部電極の接続形態は特に限定されない。

【0047】

[第2実施形態]

図9は、第2実施形態のセラミックス構造体の製造方法の工程を表す説明図である。本実施形態のセラミックス構造体の製造方法は、縞状シート準備工程、2軸スタック形成工程、格子状シート準備工程、3軸スタック形成工程及び焼成工程を含み、各工程をこの順

10

【0048】

(縞状シート準備工程)

ここでは、縞状シート30を準備する。この縞状シート30は、図4にも示したとおり、第1層31と第2層32の厚みを同じとした以外は、上述した第1実施形態の縞状シート10と同様にして形成したものである。このため、詳細な説明は省略する。また、この工程では、縞状シート30を準備すると共に、この縞状シート30とは異なる他のシートとして均質シート33も準備する。ここでは、均質シート33は、未焼成のセラミックスからなる均質なシートとする。

【0049】

20

(2軸スタック形成工程)

2軸スタック形成工程では、多数の縞状シート30と多数の均質シート33とを集めてシート群とし、各層31、32の積層方向とは異なる方向、ここでは直交する方向に縞状シート30と均質シート33とを交互に積層することにより、2方向に積層軸を持つ2軸スタック34を得る。図9では、2軸スタック34はX方向とY方向の2軸に積層軸を持つ。この2軸スタック形成工程では、縞状シート30と均質シート33とを積層するにあたり、すべての縞状シート10につき、各層31、32の積層方向が同一方向(X方向)を指向するように積層する。また、縞状シート30と均質シート33とを含むシート群の積層方向が、縞状シート30の各層31、32の積層方向と直交するようにする。更に、縞状シート30における同一種類の第1層31がシート群の積層方向に沿って整列して並ぶように、また第2層32もシート群の積層方向に沿って整列して並ぶようにする。

30

【0050】

(格子状シート準備工程)

格子状シート準備工程では、縞状シート30の各層31、32の積層方向及びシート群の積層方向とを含む平面(XY平面)で2軸スタック34を切断することにより、格子状シート39を準備する。この格子状シート39は、種類の異なる第1ピース35と第2ピース36とを積層した構造を有する縞状ブロック37と、この縞状ブロック37とは異なる均質ブロック38とを積層した構造を有する。第1ピース35は第1層31を切断した一断片であり、第2ピース36は第2層32を切断した一断片であり、均質ブロック38は均質シート33を切断した短冊状の断片である。なお、2軸スタック34を切断加工する際の切断幅は、得ようとする素子などの大きさに対応させることができる。また、切断加工は、ダイサ、スライサ、レーザーカッタ等のように未焼成のセラミックス構造体を切断可能な従来公知の工具を用いることができる。この工程では、格子状シート39を準備すると共に、この格子状シート39とは異なる他のシートとして均質シート72も準備する。ここでは、均質シート72は、未焼成のセラミックスからなる均質なシートであり、前出の均質シート33と異なるものとしてもよいし同じものとしてもよい。

40

【0051】

(3軸スタック形成工程)

3軸スタック形成工程では、多数の格子状シート39と多数の均質シート72とを集めてシート群とし、各ピース35、36の積層方向及び縞状ブロック37と均質ブロック3

50

8を含むブロック群の積層方向のそれぞれに直交する方向に格子状シート39と均質シート33とを交互に積層することにより、3方向に積層軸を持つ3軸スタック74を得る。図9では、3軸スタック74はX方向とY方向とZ方向の3軸に積層軸を持つ。この3軸スタック形成工程では、格子状シート39と均質シート72とを積層するにあたり、すべての格子状シート39につき各ピース35, 36の積層方向が同一方向(X方向)を指向するようにする。また、格子状シート39おける同一種類の第1ピース35がシート群の積層方向に沿って整列して並ぶように、また第2ピース36もシート群の積層方向に沿って整列して並ぶようにする。なお、多数の格子状シート39と多数の均質シート72とを交互に第3積層方向Zに積層するにあたっては、1軸スタック20と同様に適当な条件下で熱圧着すればよい。

【0052】

(焼成工程)

3軸スタック74は、未焼成のセラミックスが含まれているため、焼成することによりセラミックス構造体75とする。なお、焼成する前に仮焼を実施してもよい。

【0053】

以上説明した本実施形態の製造方法によれば、セラミックス構造体75は3つの積層軸を持つため、これらの積層軸に沿って積層する際に形成される面を利用して素子を配置することができる。つまり、素子を3次元マトリックス状に配列することができる。このため、素子の高集積化が容易に実現できるようになるとともに、素子の配列自由度を高めることができる。また、素子の高機能化や素子形成を容易化するために格子状シート39や均質シート72の組み合わせを適宜変更することもできる。さらに、積層する各シート39, 72の厚みで素子の大きさを制御できるため容易に微細化ができる。

【0054】

上述した第2実施形態では、焼成により消失しない未焼成のセラミックス材料を用いて格子状シート39における縞状ブロック37の各ピース35, 36や均質ブロック38、均質シート72を形成したが、例えば、均質シート72を焼成により消失する消失材料で形成してもよい。こうすれば、焼成後、図10に示すように均質シート72が空洞つまりスリットになるため、柱状体78がスリットを持って複数立設された集合体であるセラミックス構造体79を簡単に製造することができる。なお、消失材料としては、第1実施形態で述べたものを使用すればよい。このセラミックス構造体79を製造する際に、第1ピース35を電極材料で形成し、第2ピース36を圧電体材料で形成すると共に、第1ピース35を第2ピース36より薄くなるようにすれば、柱状体78は圧電体材料が1対の電極で挟まれた構造の圧電体素子を積み上げたものとなり、セラミックス構造体79は圧電体素子を3次元マトリックス状に配置したものとなる。

【0055】

また、図11に示すように、第1ピース135と均質ブロック138とが同じ未焼成のセラミックス材料で形成され第2ピース136が消失材料で形成された格子状シート130と、第1ピース135とは異なる未焼成のセラミックス材料で形成された第1ピース235と均質ブロック238とが同じ未焼成のセラミックスで形成され第2ピース236が消失材料で形成された格子状シート230とを準備し、両格子状シート130, 230を交互にZ方向に積層・圧着したあと焼成することにより、第2ピース136, 236が空洞つまり貫通孔176になったセラミックス構造体175を得るようにしてもよい。こうすれば、Z方向に縞状に異なるセラミックスが表れるハニカム構造を有するセラミックス構造体175を簡単に製造することができる。

【0056】

上述した第2実施形態では、縞状シート30と均質シート33とを積層した2軸スタック34を切断することにより格子状シート39を作製したが、図4や図5に示す2軸スタックをXY平面で切断することにより格子状シートを作製してもよい。図4に示す2軸スタックから得られる格子状シートは、図12(a)に示すように同一種類のピースが縞状シート30と均質シート33の積層方向(Y方向)に沿って整列している。図5に示す2

10

20

30

40

50

軸スタックから得られる格子状シートは、図12(b)に示すように同一種類のピースがY方向に沿って千鳥状に並んでいる。

【0057】

上述した第2実施形態では、格子状シート39の第1ピース35及び第2ピース36がそれぞれ第3積層方向Zに沿って整列するように積層して3軸スタック74を形成したが、図13に示すように第1ピース35及び第2ピース36がそれぞれ第3積層方向Zに沿って千鳥状に並ぶように積層して3軸スタックを形成してもよい。

【0058】

上述した第2実施形態では、格子状シート39と均質シート33とを積層することにより3軸スタック74を作製したが、格子状シート39とこの格子状シート39とは異なる格子状シートとを積層することにより3軸スタックを作製してもよいし、格子状シート39と上述した縞状シート10とを積層することにより3軸スタックを作製してもよい。

【0059】

上述した第2実施形態では、格子状シート39や均質シート33は、同一の形状やサイズ(縦×横×厚さ)であるとして説明したが、特に同一の形状やサイズであることに限定されるものではなく、異なる形状やサイズの格子状シート39や均質シート33を積層してもよい。このように、格子状シート39や均質シート33の形状やサイズを適宜設定することにより、セラミックス構造体75を任意の外観形状に設計することが可能となる。

【0060】

上述した第2実施形態の製造方法を全固体蓄電池95に適用した一例を図14に示す。図14では、図8に示した1軸スタック60を利用して形成した2軸スタック54をXY平面で切断することにより格子状シート89を得る。ここで、2軸スタック54は、正極材料からなる第1層51、固体電解質材料からなる第2層52、負極材料からなる第3層53、固体電解質層からなる第2層52を1つのユニットとしてこのユニットを積層した構造を有する縞状シート50と、固体電解質材料からなる均質シート55とを、各層51~53の積層方向とは直交する方向(Y方向)に積層することにより作製したものである。このため、この2軸スタック54をXY平面で切断することにより得られる格子状シート89は、正極材料からなる第1ピース81、固体電解質材料からなる第2ピース82、負極材料からなる第3ピース83、固体電解質材料からなる第2ピース82が積層された縞状ブロック87と、固体電解質材料からなる均質ブロック88とを、Y方向に積層した構造を有する。第1ピース81は第1層51を切断した一断片であり、第2ピース82は第2層52を切断した一断片であり、第3ピース83は第3層53を切断した一断片であり、均質ブロック88は均質シート55を切断した短冊状の断片である。また、この格子状シート89とは異なる他のシートとして固体電解質材料からなる均質シート92も準備する。そして、縞状ブロック87の各ピース81~83の積層方向及び縞状ブロック87と均質ブロック88の積層方向のそれぞれと直交する方向(Z方向)に格子状シート89と均質シート92とを交互に、且つ、隣り合う格子状シート89は第1ピース81と第2ピース82とが対向するように上下にずらして積層することにより、3方向(X、Y、Z方向)に積層軸を持つ3軸スタック94を得る。この3軸スタック94は、Z方向に沿って第1ピース81及び第2ピース82が千鳥状に並んだ構造を有する。そして、この3軸スタック94を焼成することにより全固体蓄電池95が得られる。こうすることにより、一つの正極に対して固体電解質を介して6つの負電極が対向する構造の全固体蓄電池95を得ることができる。

【実施例1】

【0061】

実施例1として、2軸スタックを利用したSOFCの製造方法の一例を図1及び図7に基づいて説明する。ここでは、第1原料シート21として、NiO-YSZ混合材料を主成分とする厚さ10-50µmの燃料極材料テープを使用し、第2原料シート22として、テオプロミン材料を主成分とする厚さ100µmの消失材料テープを使用した。各種材料のテープ化は、バインダ、可塑剤等を含んだスラリーをドクターブレード法で成形して

行った。そして、図1に示すように、第1原料シート21と第2原料シート22を1つのユニットとしこれをX方向に50ユニット積層し、 $5 - 30 \text{ kgf/cm}^2$ の荷重をかけて800で熱圧着することにより1軸スタック20を形成した。この1軸スタック20をダイサで第1積層方向Xに沿って切断することにより厚さ $200 \mu\text{m}$ の縞状シート10を得た。また、均質シート13として、厚さ $10 - 50 \mu\text{m}$ の燃料極材料テープを準備した。そして、縞状シート10と均質シート13とを1つのユニットとしこれをY方向に50ユニット積層し、 $5 - 30 \text{ kgf/cm}^2$ の荷重をかけて800で熱圧着することにより2軸スタック14を形成した。なお、積層する際、隣り合う縞状シート10の燃料極材料層(第1層11)同士が対向するように、つまりY方向に沿って燃料極材料層が整列するように積層した。続いて、600で24時間脱脂したあと1400で2時間焼成した。このときの昇温速度は $100 / \text{hr}$ とした。焼成後、消失材料層(第2層12)は空洞となり、図7に示すように貫通孔16を有するハニカム構造のセラミックス構造体17を得た。このセラミックス構造体17の貫通孔16の開口を市松模様マスクし、固体電解質材料であるYSZのスラリーにディッピングし、その後先ほどと同条件で焼成することにより、マスクされていない貫通孔16の内壁に厚さ $5 - 20 \mu\text{m}$ の固体電解質層を形成した。その後、1400で2時間焼成することにより、固体電解質層を焼き付けた。続いて、空気極材料であるLSMのスラリーにディッピングし、1200で2時間焼成することにより、マスクされていない貫通孔16の内壁の固体電解質層の上に厚さ $5 - 10 \mu\text{m}$ の空気極層を形成し、最後にマスクを除去することにより、 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ のSOFC集積体40を得た。その後、水素還元雰囲気 800 、5時間処理することにより、燃料極層を還元しNi-YSZサーメット構造とした。

【実施例2】

【0062】

実施例2として、3軸スタックを利用した全固体蓄電池の製造方法の一例を図8及び図14に基づいて説明する。ここでは、第1原料シート61として LiCoO_2 を主成分とする厚さ $200 \mu\text{m}$ の正極材料テープを使用し、第2原料シート62として $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ を主成分とする厚さ $10 - 50 \mu\text{m}$ の固体電解質テープを使用し、第3原料シート63として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とする厚さ $200 \mu\text{m}$ の負極材料テープを使用した。各種材料のテープ化は、バインダ、可塑剤等を含んだスラリーをドクターブレード法で成形して行った。そして、第1原料シート61, 第2原料シート62, 第3原料シート63, 第2原料シート62を1つのユニットとしこれをX方向に50ユニット積層し、 $5 - 30 \text{ kgf/cm}^2$ の荷重をかけて800で熱圧着することにより1軸スタック60を形成した。この1軸スタック60をダイサでX方向に沿って切断することにより厚さ $200 \mu\text{m}$ の縞状シート50を得た。また、均質シート55として、厚さ $10 - 50 \mu\text{m}$ の固体電解質テープを準備した。そして、縞状シート50と均質シート55とを1つのユニットとしこれをY方向に50ユニット積層し、 $5 - 30 \text{ kgf/cm}^2$ の荷重をかけて800で熱圧着することにより2軸スタック54を形成した。なお、積層する際、隣り合う縞状シート50の正極材料層(第1層51)と負極材料層(第3層53)とが対向するように、縞状シート50をX方向に沿ってずらして積層した。続いて、図14に示すように、2軸スタック54をダイサでXY平面を切断面として切断することにより、厚さ $200 \mu\text{m}$ の格子状シート89を得た。また、均質シート92として、厚さ $10 - 50 \mu\text{m}$ の固体電解質テープを準備した。そして、格子状シート89と均質シート92とを1つのユニットとしこれをZ方向に5ユニット積層し、 $5 - 30 \text{ kgf/cm}^2$ の荷重をかけて800で熱圧着することにより3軸スタック94を形成した。なお、積層する際、隣り合う格子状シート89の正極材料層(第1ピース81)と負極材料層(第3ピース83)とが対向するように、格子状シート89をX方向に沿ってずらして積層し、 $750 - 850$ (昇温速度 $100 / \text{hr}$)で3 - 5時間焼成することにより、 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の全固体蓄電池95を得た。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図 1】第 1 実施形態のセラミックス構造体 15 の製造工程を表す説明図である。

【図 2】八ニカム構造のセラミックス構造体 17 の製造工程を表す説明図である。

【図 3】柱状体 18 がスリットをもって多数立設されたセラミックス構造体 19 の製造工程を表す説明図である。

【図 4】第 1 実施形態とは別の 2 軸スタックの製造工程を表す説明図である。

【図 5】第 1 実施形態とは別の 2 軸スタックの製造工程を表す説明図である。

【図 6】第 1 実施形態とは別の 2 軸スタックの製造工程を表す説明図である。

【図 7】2 軸スタック型の SOFC 集積体 40 の製造工程を表す説明図である。

【図 8】2 軸スタック型の全固体蓄電池 70 の製造工程を表す説明図である。

【図 9】第 2 実施形態のセラミックス構造体の製造方法の一典型例を示す図である。

10

【図 10】柱状体 78 がスリットをもって多数立設されたセラミックス構造体 79 の製造工程を表す説明図である。

【図 11】八ニカム構造のセラミックス構造体 175 の製造工程を表す説明図である。

【図 12】第 2 実施形態とは別の格子状シートの一例を示す説明図である。

【図 13】第 2 実施形態とは別の 3 軸スタックの製造工程を表す説明図である。

【図 14】3 軸スタック型の全固体蓄電池 95 の製造工程を表す説明図である。

【符号の説明】

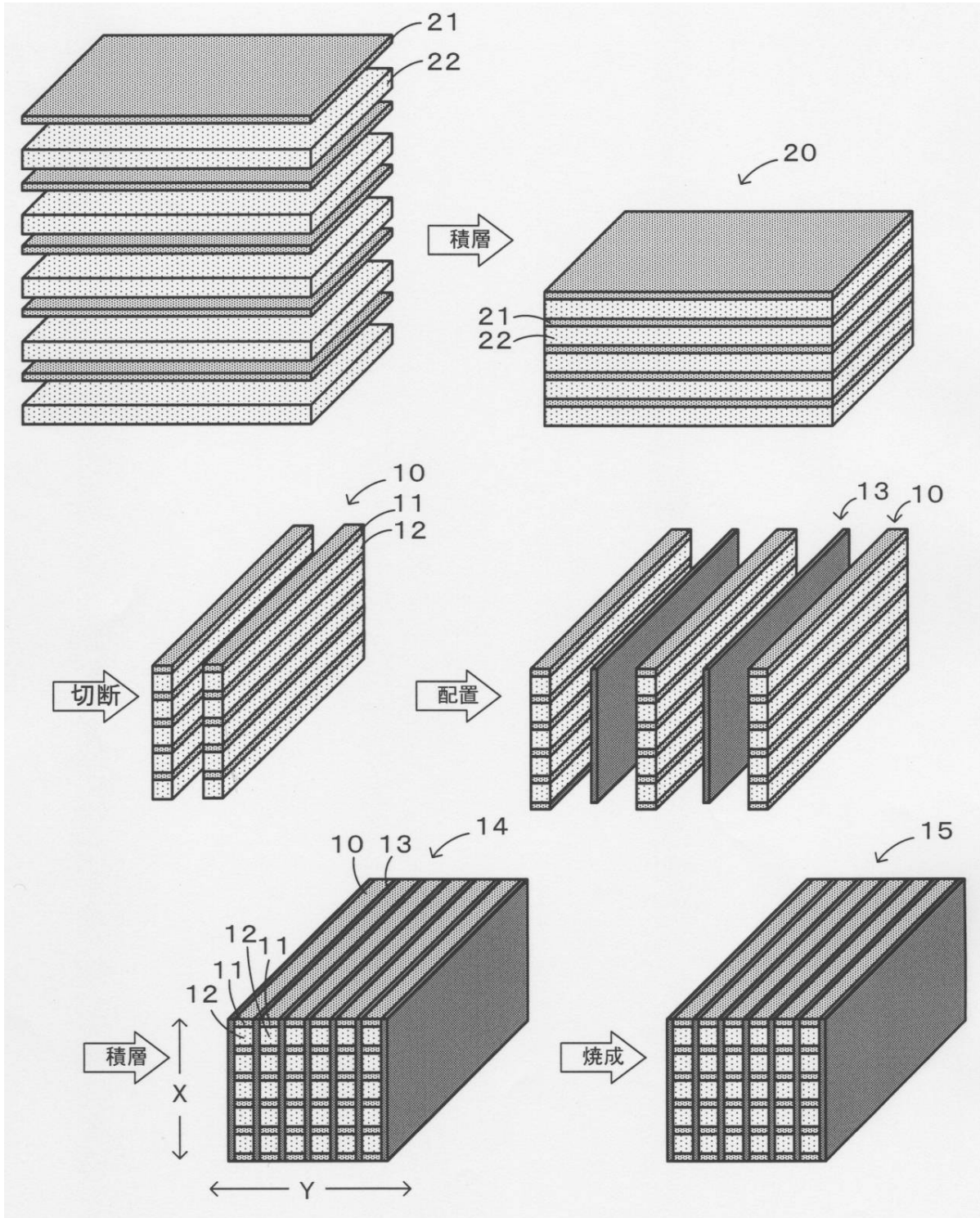
【0064】

10 縞状シート、11 第 1 層、12 第 2 層、13 均質シート、14 2 軸スタック、15 セラミックス構造体、16 貫通孔、17 セラミックス構造体、18 柱状体、19 セラミックス構造体、20 1 軸スタック、21 第 1 原料シート、22 第 2 原料シート、30 縞状シート、31 第 1 層、32 第 2 層、33 均質シート、34 2 軸スタック、35 第 1 ピース、36 第 2 ピース、37 縞状ブロック、38 均質ブロック、39 格子状シート、40 SOFC 集積体、41 燃料極材料層、42 固体電解質材料層、43 空気極材料層、50 縞状シート、51 第 1 層、52 第 2 層、53 第 3 層、54 2 軸スタック、55 均質シート、60 1 軸スタック、61 第 1 原料シート、62 第 2 原料シート、63 第 3 原料シート、70 全固体蓄電池、72 均質シート、74 2 軸スタック、75 セラミックス構造体、78 柱状体、79 セラミックス構造体、81 第 1 ピース、82 第 2 ピース、83 第 3 ピース、87 縞状ブロック、88 均質ブロック、89 格子状シート、92 均質シート、94 2 軸スタック、95 全固体蓄電池、130 格子状シート、135 第 1 ピース、136 第 2 ピース、138 均質ブロック、175 セラミックス構造体、176 貫通孔、230 格子状シート、235 第 1 ピース、236 第 2 ピース、238 均質ブロック。

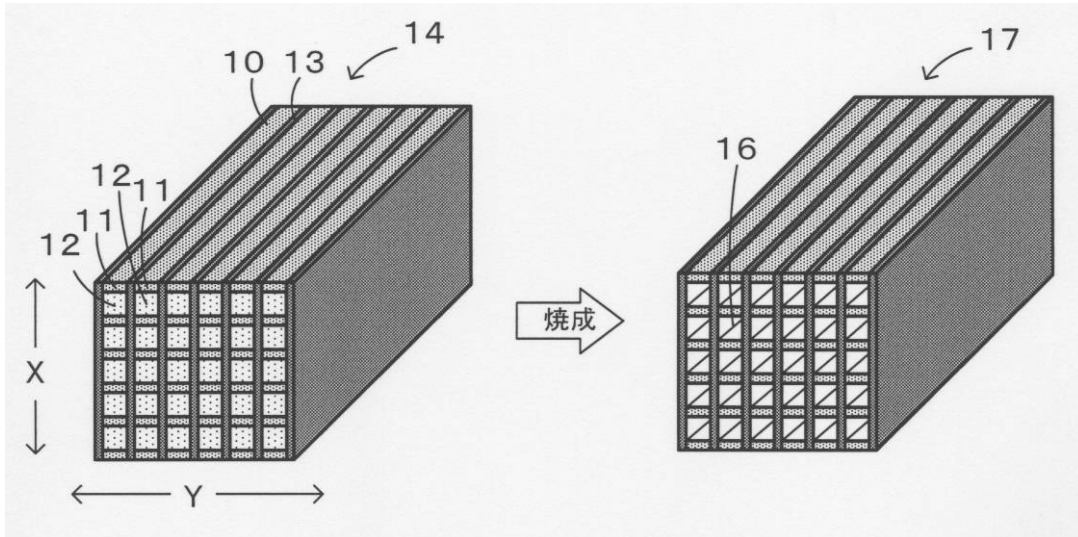
20

30

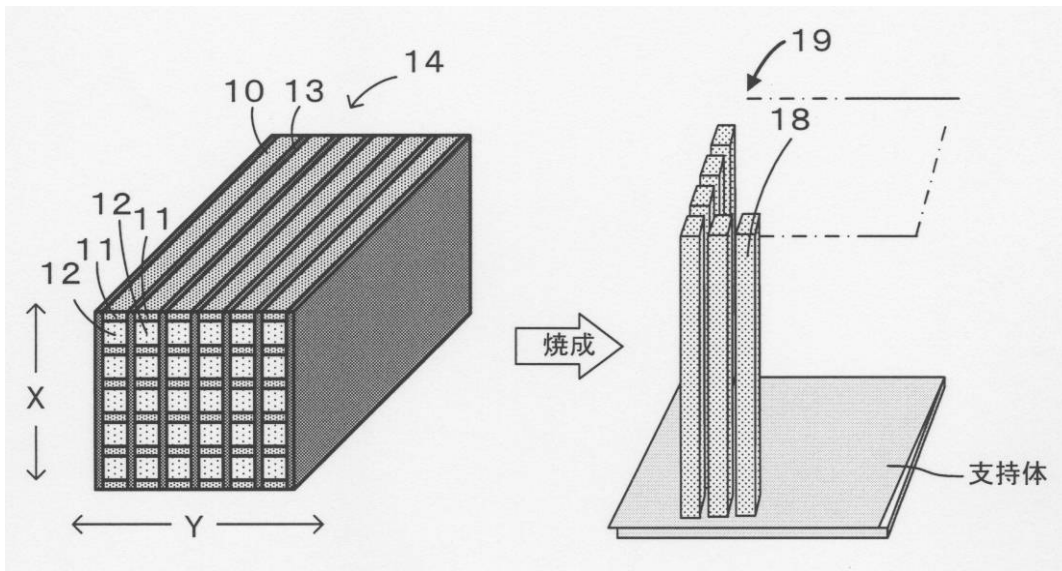
【図1】



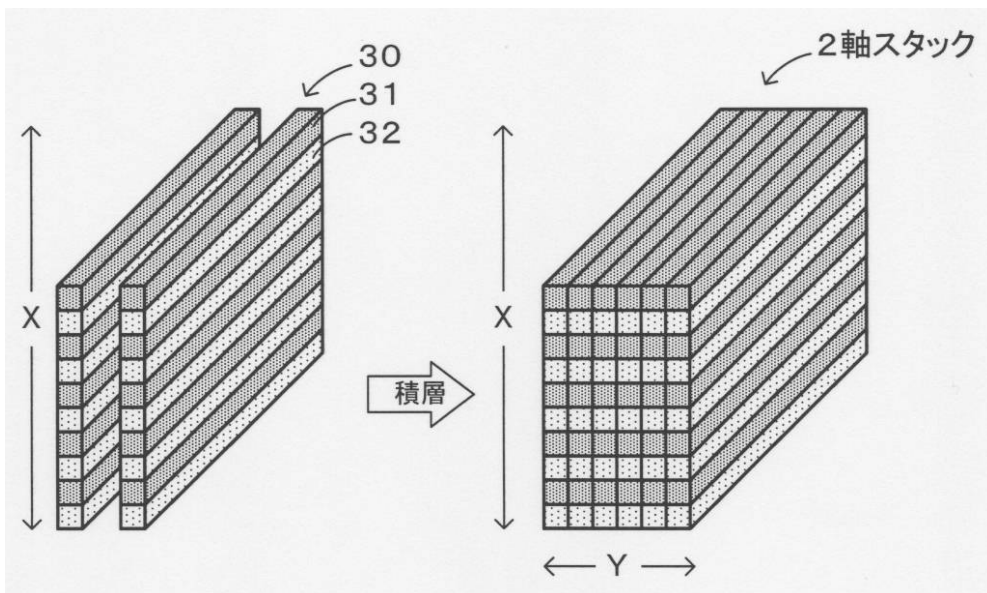
【図2】



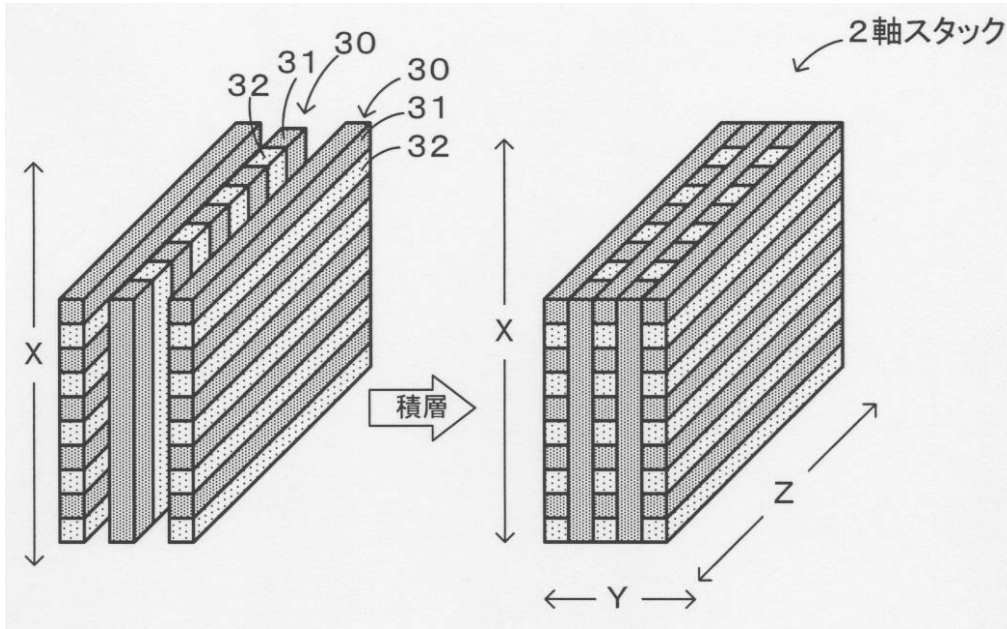
【図3】



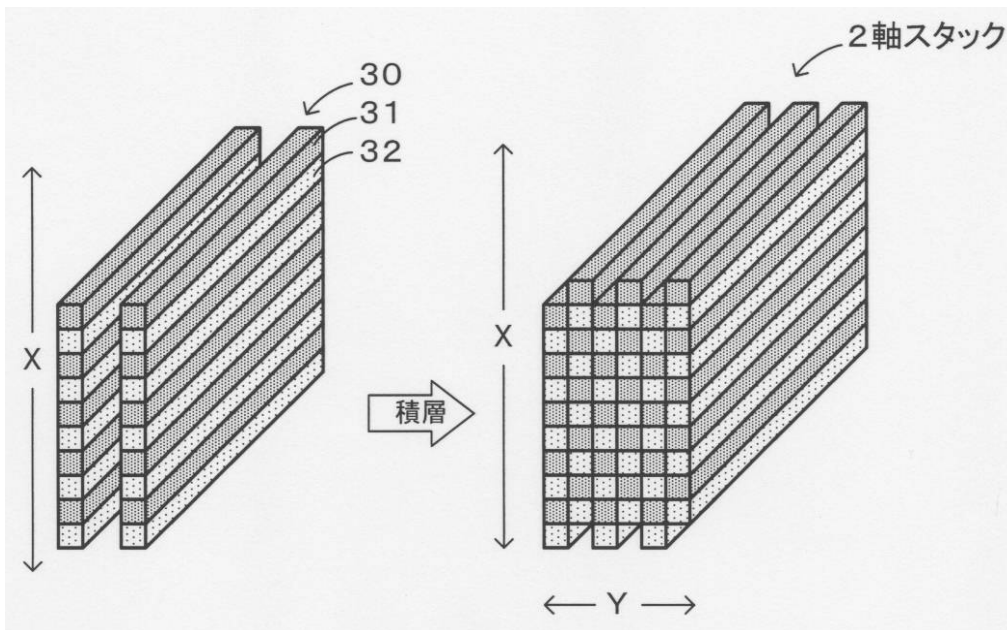
【図4】



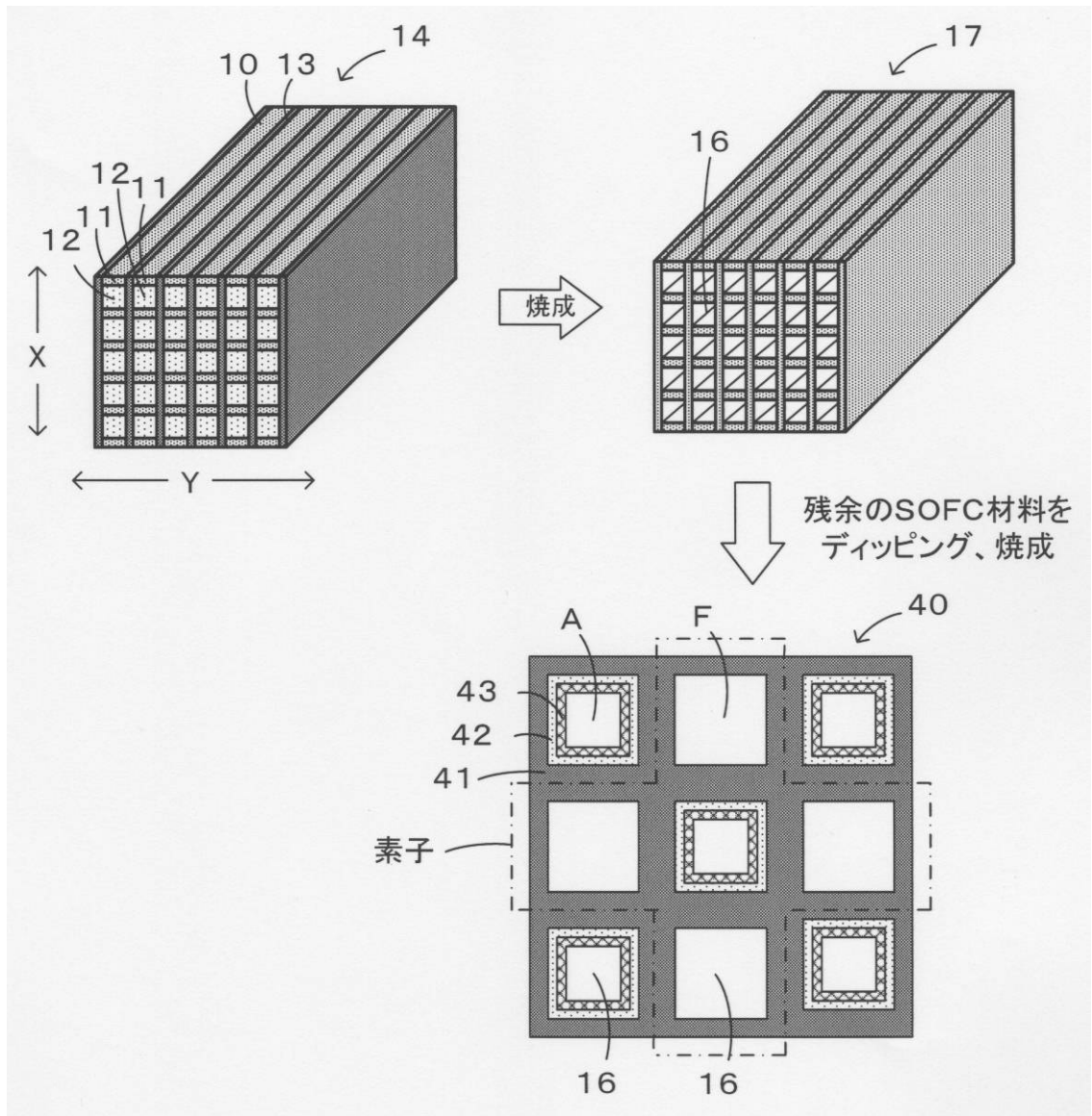
【図5】



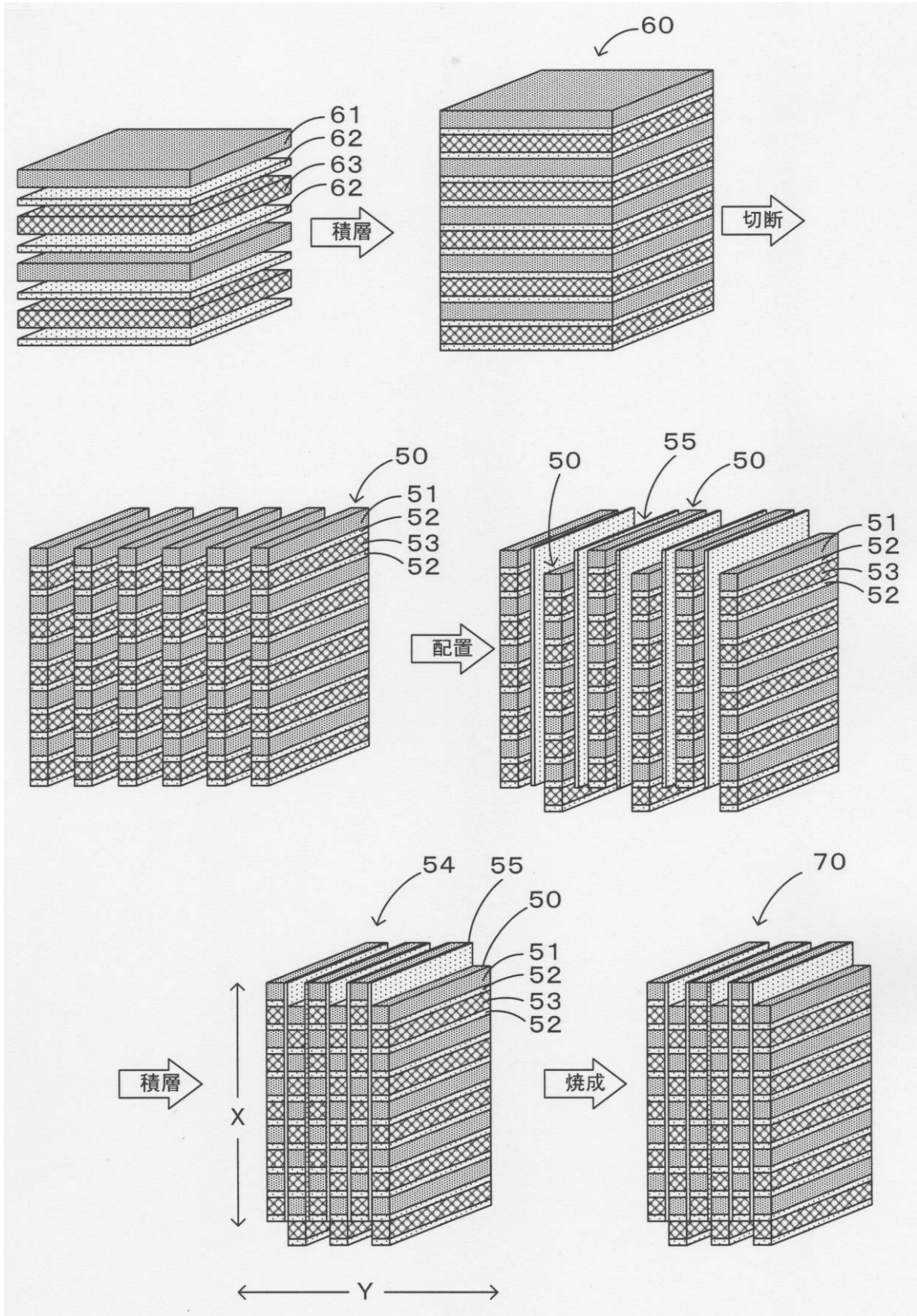
【図6】



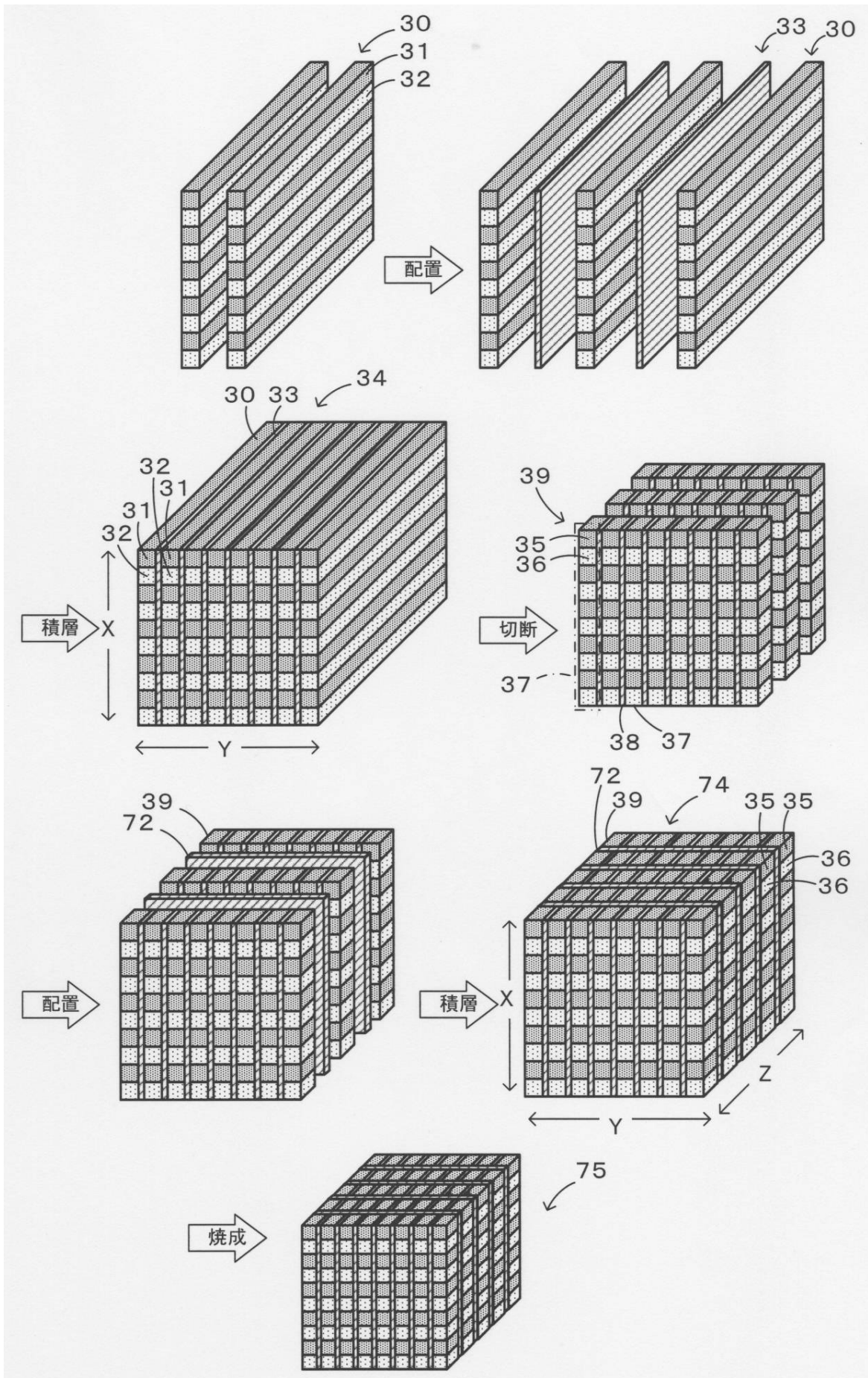
【図7】



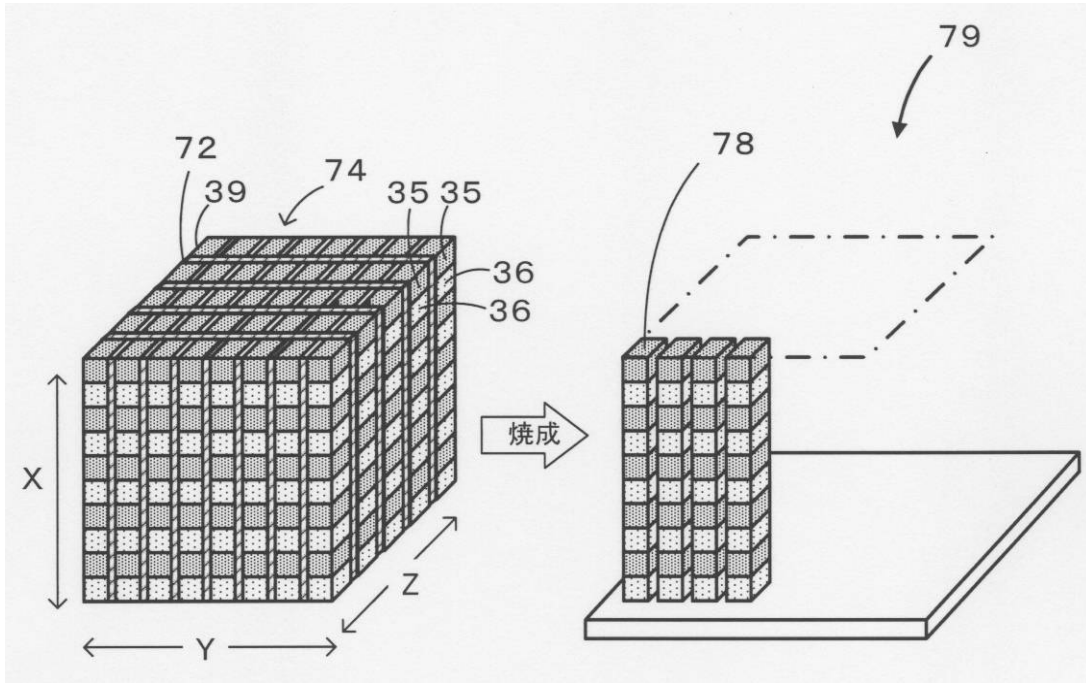
【図8】



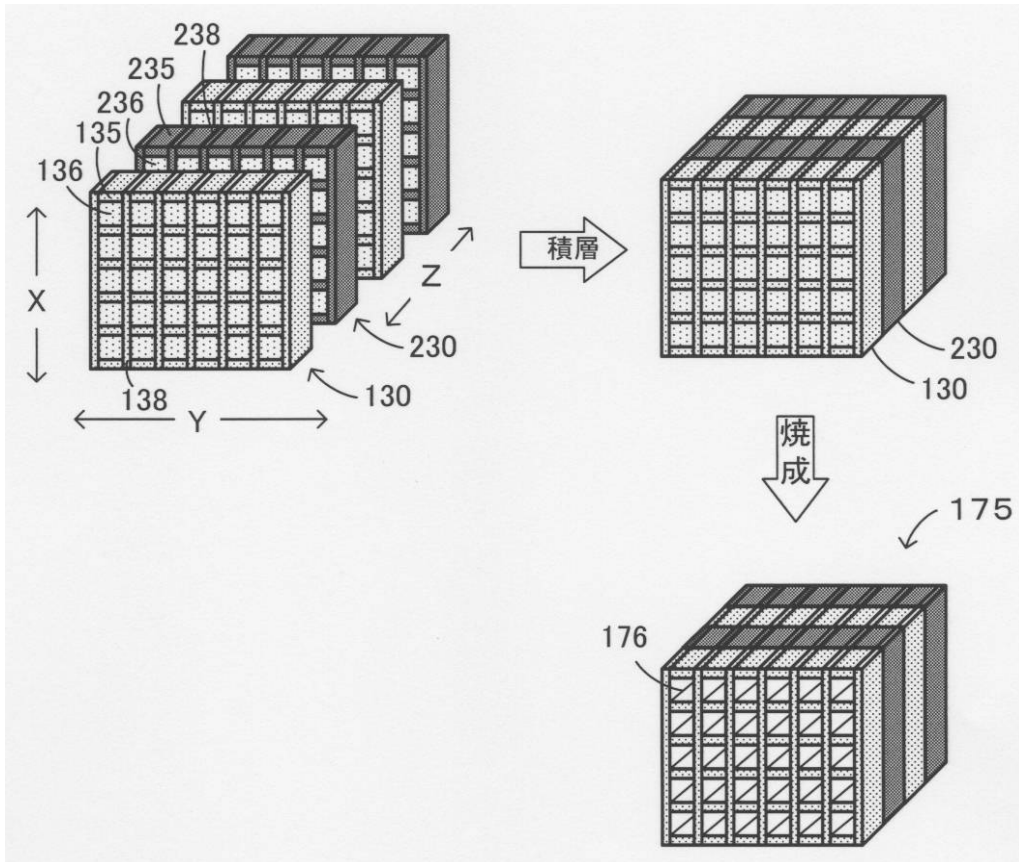
【図9】



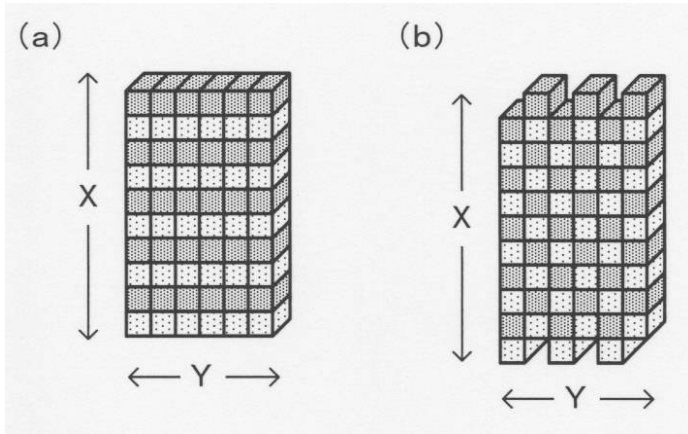
【図10】



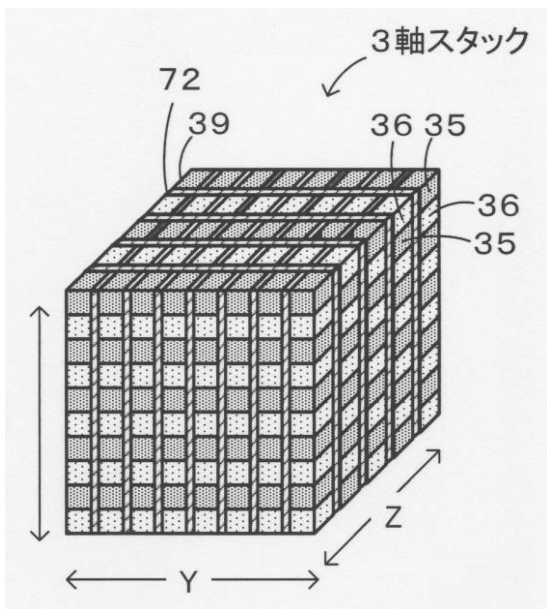
【図11】



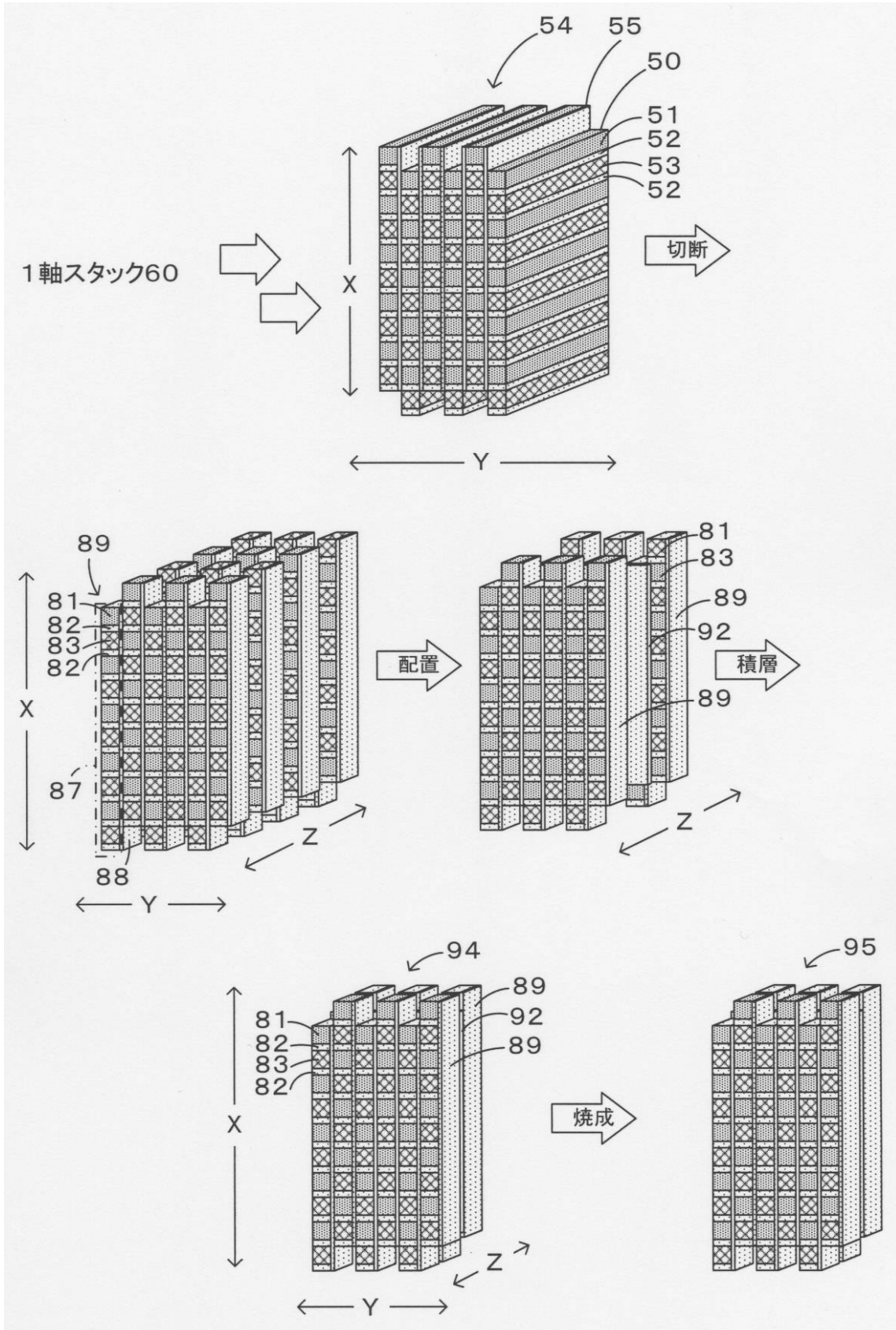
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

審査官 佐藤 健史

(56)参考文献 特開平06 - 079710 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B28B 11/00 ~ 11/22

B28B 1/48