

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-197593

(P2016-197593A)

(43) 公開日 平成28年11月24日 (2016. 11. 24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00	Z 4 K O 2 1
HO 1 M 8/02 (2016.01)	HO 1 M 8/02	K 5 H O 2 6
HO 1 M 8/12 (2016.01)	HO 1 M 8/12	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L 外国語出願 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-62112 (P2016-62112)
 (22) 出願日 平成28年3月25日 (2016. 3. 25)
 (31) 優先権主張番号 1500671
 (32) 優先日 平成27年4月2日 (2015. 4. 2)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 598054968
 ソイテック
 Soitec
 フランス国, 38190 ベルナン,
 パルク テクノロジーク デ フォンテー
 ス, シュマン デ フランク
 Parc Technologique
 des fontaines chemi
 n Des Franques 3819
 O Bernin, France

(74) 代理人 100107456

弁理士 池田 成人

(74) 代理人 100162352

弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 先進の固体電解質及び製造の方法

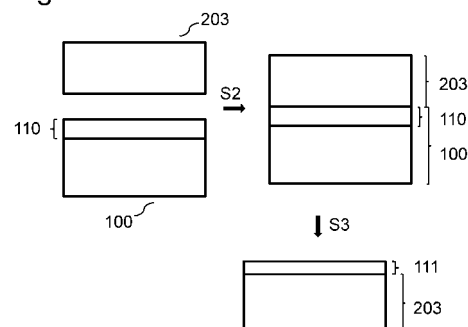
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電気化学変換デバイス又はセンサ、特に固体酸化燃料電池及び酸素センサのような用途に対して特に関心のある固体電解質材料の層の製造方法を提供する。

【解決手段】結晶性固体電解質層 1 1 0 を含むホスト基板 1 0 0 を用意するステップと、ホスト基板から受け取り基板 2 0 3 へと結晶性固体電解質層 1 1 1 を移動するステップとを含む。

【選択図】図 2

Fig. 2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

固体電解質の層（１１１）を形成する方法において、
結晶性固体電解質層を含むホスト基板（１００）を用意するステップと、
前記ホスト基板（１００）から受け取り基板（２０３）へと前記結晶性固体電解質層を移動するステップと
を含むことを特徴とする、固体電解質の層（１１１）を形成する方法。

【請求項 2】

前記ホスト基板（１００）が、結晶性固体電解質材料のバルク基板（１０１）又は支持基板（１０２）に設けられた結晶性固体電解質のドナー層（１１０）のいずれかを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の固体電解質の層（１１１）を形成する方法。

10

【請求項 3】

前記固体電解質のドナー層（１１０）が、堆積技術、特に化学気相堆積によって前記支持基板（１０２）に設けられていることを特徴とする、請求項 2 に記載の固体電解質の層（１１１）を形成する方法。

【請求項 4】

層移動技術（Ｓ１１）が、受け取り基板（２０３）に前記ホスト基板（１００）を組み立てるステップ（Ｓ２）であって、前記固体電解質層が前記ホスト基板（１００）と前記受け取り基板（２０３）との間にある、組み立てるステップ（Ｓ２）と、前記ホスト基板（１００）をシンニングするステップ（Ｓ３）とを含んでいる、請求項 1～3 のいずれか

20

【請求項 5】

シンニングする前記ステップ（Ｓ３）が、移動されるべき前記層を含む前記ホスト基板の一部を画定するように、前記ホスト基板内へ脆弱ゾーン（３２０）を形成するステップ（Ｓ４）と、前記受け取り基板へ前記部分を移動するように前記脆弱ゾーン（３２０）のところで分離するステップ（Ｓ５）とを含む、請求項 4 に記載の固体電解質の層（１１１）を形成する方法。

【請求項 6】

前記脆弱ゾーン（３２０）を形成する前記ステップ（Ｓ４）が、原子種及び／又はイオン種の注入によって行われている、請求項 5 に記載の固体電解質の層（１１１）を形成する方法。

30

【請求項 7】

前記脆弱ゾーン（３２０）が、前記ホスト基板（１００）内の剥離層（３３０）を含み、前記剥離層は、分離することが生じる方法で分離する前記ステップ（Ｓ５）中に活性化される、請求項 5 に記載の固体電解質の層（１１１）を形成する方法。

【請求項 8】

前記分離ステップ（Ｓ５）が、アニーリング、熱応力を加えること、機械的応力を加えること、照射手段、特にレーザ光線を当てること、及びエッチングのうちの少なくとも 1 つによって行われている、請求項 6 又は 7 に記載の固体電解質の層を形成する方法。

【請求項 9】

前記固体電解質材料が、 0.01 S/cm よりも大きい、特に水素イオン、酸素イオン、リチウムイオン又はナトリウムイオンに対するイオン伝導率を有している、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の固体電解質の層（１１１）を形成する方法。

40

【請求項 10】

前記固体電解質の層（１１１）が、 5% よりも小さい、より好ましくは 1% よりも小さい厚さの変動で $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ に至るまでの範囲内の厚さを有している、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の固体電解質の層（１１１）を形成する方法。

【請求項 11】

前記固体電解質の層（１１１）が、所定のレベルよりも低い、特に 5 cm^2 よりも低い欠陥密度を有している、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の固体電解質の層（１１

50

１）を形成する方法。

【請求項１２】

前記固体電解質の層（１１１）が、単結晶層である、請求項１～１１のいずれか一項に記載の固体電解質の層（１１１）を形成する方法。

【請求項１３】

前記固体電解質層（１１１）の前記材料が、ペロブスカイト材料である、及び／又はジルコニア、セリア、没食子酸塩、アルミナの群の中から選択されている、請求項１～１２のいずれか一項に記載の固体電解質の層（１１１）を形成する方法。

【請求項１４】

前記受け取り基板上への前記固体電解質層の移動の後で、固体電解質層のその後の移動のためにホスト基板としてさらに使用可能である前記ホスト基板の一部が残っている、請求項１～１３のいずれか一項に記載の固体電解質の層（１１）を形成する方法。

10

【請求項１５】

請求項１～１４のいずれか一項を用いて得られた固体電解質の層（１１１）を備えるデバイス、特に、化学センサ、燃料電池、電気分解装置、ガス分離ユニット、又は電池。

【請求項１６】

アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間の固体電解質の層と、前記固体電解質の層に対向する前記アノード及び前記カソードの側面の電極とを備える固体酸化物燃料電池の製造の方法であって、前記アノード及び／又は前記カソード上へと結晶性固体電解質層を移動させるために請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法を実行するステップを含む、固体酸化物燃料電池の製造の方法。

20

【請求項１７】

２つの電極と、前記２つの電極の間の固体電解質の層とを備える酸素センサの製造の方法であって、前記アノード及び／又は前記カソード上へと結晶性固体電解質層を移動させるために請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法を実行するステップを含む、酸素センサの製造の方法。

【請求項１８】

アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間の固体電解質の層と、前記固体電解質の層に対向する前記アノード及び前記カソードの側面の電極とを備える電池の製造の方法であって、前記アノード及び／又は前記カソード上へと結晶性固体電解質層を移動させるために請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法を実行するステップを含む、電池の製造の方法。

30

【請求項１９】

主表面を有するドナー基板（７００）と、前記主表面上の複数の結晶性固体電解質層部分とを備えるドナー構造（７０１）の製造の方法であって、前記複数の結晶性電解質層部分の各々が、請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法によって得られる、ドナー構造（７０１）の製造の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

40

本発明は、一般的に、例えば、電気化学変換デバイス又はセンサ、特に固体酸化物燃料電池及び酸素センサのような用途のために特に関心のある固体電解質材料の層の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

地球温暖化に関する一般的な懸念から、化石燃料の利用に関する代替解決策を見つけるために多くの研究が始まっており、その１つは、いわゆる固体酸化物燃料電池（ＳＯＦＣ）の開発である。高出力燃料電池が産業的規模で製造できるかどうかは、本質的にこれらのデバイスの製造コストが高く、寿命が限られているために不確定のままである。製造コストが高いのは、製造技術が時間のかかるものであるためであり、一方で寿命が限られて

50

いるのは、セルの動作温度が高いことに関係がある。このような高い動作温度は、イオン伝導率が温度依存性のある材料パラメータであるので、固体電解質として使用される材料の高いイオン伝導率を実現するために必要である。研究における主な実際の傾向は、セルの動作温度を低下させることができるようにするために、より高いイオン伝導率及び／又はより薄い厚さを有する固体電解質層の開発に向けられている。しかしながら、固体電解質層の厚さは、材料品質に関して、特に、（このようなパラメータが重要である用途に対して）電氣的ショートカットを避けるために及び／又は制限要因である気密性を維持するために、両者とも特にSOFC用に選択されなければならない。さらに、薄い厚さに関して、厚さの均一性は、SOFC用の電解質として一般的に使用されるある種の材料の多結晶モフォロジのために強く影響を受けている。粒子サイズは、厚さについての下限を表し、それ以下では材料特性が変化する虞がありもはや保証できない。

10

【0003】

Advances in Manufacturing、第2巻、第3号、212～221ページに公表された最近のレビューは、SOFC電解質層製造のための溶射技術及び物理気相堆積（PVD）技術を使用して得られた最近の成果を記述している。

【0004】

溶射に関して、吹付けパラメータ並びに堆積した層の後処理に関して開発が行われてきているが、こうした開発の何一つとして、10 μ mよりも薄い厚さを有する固体電解質層を形成できておらず、また、例えばイットリア安定化ジルコニア（YSZ）のような、高品質バルク材料と比較して高いイオン伝導率を実現することができていない。

20

【0005】

PVDは、ある程度高い化学量論的品質を有する薄膜が生成され得るという利点を通常有するが、SOFCとの関係では、PVDの適用は、このようなセルに必須である成長基板として機能する電極材料の高い気孔率のために困難である。材料品質についてのこの強い影響は、このようなPVD固体電解質層の既にどちらかといえば低い機械的安定性に影響を与えている。同様な問題は、例えば、パルスレーザ堆積のような他の薄膜堆積技術に対して直面する、例えば、Journal of Physics、Conference Series 59、2007年、140～143ページ参照。300nm～1200nmに至るまでの範囲内の厚さを有するYSZ膜の大面积堆積物が、50～100cm²の大きさの面積にわたって得られてきているが、このような結果は非多孔質基板、例えば、パルス層堆積によって堆積したYSZ層のケースではSi上で可能であるに過ぎない。

30

【0006】

上に述べた問題は、固体形態の電解質材料を含有するはずのすべての用途に当てはまり、したがって、本発明は、上に叙述されたケースに限定されない。例えば、本発明は、特にネルンスト（Nernst）セルとも呼ばれる作動原理に基づくもののような、酸素センサにもやはり関係し、ネルンストセルでは、固体電解質層は、特にプラチナ製の2つの金属電極間に挟まれている。本発明は、例えば、Li-イオン電池のような他の分野にもやはり適用可能である。

【0007】

発明の目的は、例えば、電気化学変換デバイス又はセンサ、特に固体酸化物燃料電池及び酸素センサのような用途に対して特に関心のある固体電解質材料の層の製造方法を提案し、上に述べた障害を取り除くことである。もう1つの目的は、デバイスの製造方法、及びこのような固体電解質の層を備えるデバイスを提案することである。特に、Li-イオン電池又はNa-イオン電池又はH-イオン電池、非酸素化学センサ、空気分離ユニット、固体酸化物形電解セル（SOEC）のような用途が想像される。さらに、もう1つの目的は、固体電解質材料の多重移動を可能にする構造ドナー基板を提案することである。

40

【発明の概要】

【0008】

本発明は、ホスト基板から層移動技術によって固体電解質の層を形成する方法に関する

50

。

【 0 0 0 9 】

特に、本発明は、固体電解質の層を備えるデバイスを製造する方法において、結晶性固体電解質層を含むホスト基板を用意するステップと、ホスト基板から受け取り基板へと上記結晶性固体電解質層を移動するステップとを含むことを特徴とする、デバイスを製造する方法に関する。

【 0 0 1 0 】

さらに有利な実施形態は、ホスト基板が、結晶性固体電解質材料のバルク基板又は支持基板に設けられた結晶性固体電解質のドナー層のいずれかを備えることを特徴とする、固体電解質の層を形成する方法に関する。

10

【 0 0 1 1 】

さらに有利な実施形態は、固体電解質のドナー層が、堆積技術、特に化学気相堆積によって、又は別個に、もう1つのドナー基板から既に概要を示したものに類似の第2の層移動技術によって支持基板に設けられることを特徴とする、固体電解質の層を形成する方法に関する。

【 0 0 1 2 】

さらに有利な実施形態は、層移動技術が、受け取り基板にホスト基板を組み立てるステップであって、固体電解質層が上記ホスト基板と上記受け取り基板との間にある、組み立てるステップと、ホスト基板をシンニングするステップとを含む、固体電解質の層を形成する方法に関する。

20

【 0 0 1 3 】

さらに有利な実施形態は、シンニングするステップが、移動されるべき層を含むホスト基板の一部を画定するように、ホスト基板内へ脆弱ゾーンを形成するステップと、受け取り基板へ上記部分を移動するように脆弱ゾーンのところで分離するステップとを含む、固体電解質の層を形成する方法に関する。

【 0 0 1 4 】

さらに有利な実施形態は、脆弱ゾーンを形成するステップが、原子種及び/又はイオン種の注入によって行われている、固体電解質の層を形成する方法に関する。

【 0 0 1 5 】

さらに有利な実施形態は、脆弱ゾーンの形成のステップが、ホスト基板内の剥離層の形成を含み、上記剥離層が、分離することが生じる方法で分離するステップ中に活性化される、固体電解質の層を形成する方法に関する。

30

【 0 0 1 6 】

さらに有利な実施形態は、分離ステップが、アニーリング、熱応力を加えること、機械的応力を加えること、照射手段、特にレーザ光線を当てること、及びエッチングのうちの少なくとも1つによって行われている、固体電解質の層を形成する方法に関する。

【 0 0 1 7 】

さらに有利な実施形態は、固体電解質材料が、 0.01 S/cm よりも大きい、特に水素イオン、酸素イオン、リチウムイオン又はナトリウムイオンに対するイオン伝導率を有している、固体電解質の層を形成する方法に関する。

40

【 0 0 1 8 】

これは、イオン伝導率が温度依存パラメータであるので、例えばSOFCのようなある種のデバイス用途の動作温度を下げるができるために特に有利である。本発明は、このようなパラメータを調整することができるために電解質層の材料特性の適応を可能にしており、例えば、イオン伝導率は任意の望まれる温度においてある所定の値に達している。したがって、 600 よりも低い、より好ましくは 450 よりも低い動作温度でさえ、 0.01 S/cm よりも大きい高いイオン伝導率を得ることができている。

【 0 0 1 9 】

さらに有利な実施形態は、固体電解質の層が、 5% よりも小さい、より好ましくは 1% よりも小さい厚さ変動で $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ に至るまでの範囲内の厚さを有している、

50

固体電解質の層を形成する方法に関する。

【0020】

さらに有利な実施形態は、固体電解質の層が、所定のレベルよりも低い、特に 5 nm^2 よりも低い欠陥密度を有している、固体電解質の層を形成する方法に関する。

【0021】

さらに有利な実施形態は、固体電解質の層が、単結晶層である、固体電解質の層を形成する方法に関する。

【0022】

さらに有利な実施形態は、固体電解質層の材料が、ペロブスカイト材料である、及び／又はジルコニア、セリア、没食子酸塩、アルミナの群の中から選択されている、固体電解質の層を形成する方法に関する。

10

【0023】

さらに有利な実施形態は、受け取り基板上への固体電解質層の移動の後で、固体電解質層のその後の移動のためにホスト基板としてさらに使用可能であるホスト基板の一部が残っている、固体電解質の層を形成する方法に関する。

【0024】

さらに本発明は、本発明によって特許請求されたように移動することによって得られた固体電解質の層を備えるデバイス、特に、化学センサ、燃料電池、電気分解装置、ガス分離ユニット、又は電池にもやはり関する。

【0025】

さらに本発明は、アノードと、カソードと、上記アノードと上記カソードとの間の固体電解質の層と、固体電解質の層に対向するアノード及びカソードの側面の電極とを備える固体酸化物燃料電池の製造の方法であって、アノード及び／又はカソード上へと結晶性固体電解質層を移動させるために本発明に記載の方法を実行するステップを含む、固体酸化物燃料電池の製造の方法にもやはり関する。

20

【0026】

さらに本発明は、2つの電極と、上記2つの電極の間の固体電解質の層とを備える酸素センサの製造の方法であって、アノード及び／又はカソード上へと結晶性固体電解質層を移動させるために本発明に記載の方法を実行するステップを含む、酸素センサの製造の方法にもやはり関する。

30

【0027】

さらに本発明は、アノードと、カソードと、上記アノードと上記カソードとの間の固体電解質の層と、固体電解質の層に対向する上記アノード及び上記カソードの側面の電極とを備える電池の製造の方法であって、アノード及び／又はカソード上へと結晶性固体電解質層を移動させるために本発明に記載の方法を実行するステップを含む、電池の製造の方法にもやはり関する。

【0028】

さらに本発明は、主表面を有するドナー基板と、上記主表面上の複数の結晶性固体電解質層部分とを備えるドナー構造の製造の方法であって、複数の結晶性電解質層部分の各々が、ドナー基板の主表面上へと結晶性固体電解質層を移動するための本発明に記載の方法によって得られる、ドナー構造の製造の方法にもやはり関する。

40

【0029】

この製造の方法は、例えば、非常に良い厚さ均一性、高いイオン伝導率、並びに非常に良い電氣的絶縁特性及び層の非常に薄い厚さまでの絶縁特性のような、明確な特性を有する高品質固体電解質材料層を形成する可能性に対する方法を開くという利点を有する。

【0030】

方法は、移動した層の材料特性が独立に調整されることが可能であり、特に、電解質が電極上に直接成長されないの、これらの特性が電極材料特性（モフォロジ、気孔率、欠陥又は転位密度）に依存しないはずであるという理由で、既存の製造方法に対してより大きな自由度をやはり与える。特に分子ボンディング又は直接ボンディングのために既に改

50

善されている界面特性は、特に、電極及び電解質層の粗さ又はやはり化学表面終端化に関して、電極及び電解質層の両者についての適合された表面処理の可能性によってさらに改善されている。

【 0 0 3 1 】

発明は、有利な実施形態を使用し且つ図面を参照して以降例としてより詳細に説明されるであろう。説明される実施形態は、可能性のある構成に過ぎず、実施形態ではしかしながら、個々の特徴が、相互に独立して実装されてもよい、又は省略されてもよい。図面に図示した類似の要素は、同じ参照符号を与えられる。ステップに関して、始めに追加の S が加えられる。別の図面に図示された等価な要素又はステップに係る説明の一部が、除外されることがある。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 2 】

【図 1 A】本発明の実施形態による層移動技術によって固体電解質の層を形成するための方法を模式的に図示する図である。

【図 1 B】本発明の実施形態による層移動技術によって固体電解質の層を形成するための方法のためのホスト基板を模式的に図示する図である。

【図 1 C】本発明の実施形態による層移動技術によって固体電解質の層を形成するための方法のためのホスト基板を模式的に図示する図である。

【図 1 D】本発明の実施形態による層移動技術によって固体電解質の層を形成するための方法のためのホスト基板を模式的に図示する図である。

20

【図 2】本発明の実施形態による層移動技術によって固体電解質の層を形成するための方法を模式的に図示する図である。

【図 3 A】本発明の実施形態による層移動技術によって固体電解質の層を形成するための方法のための脆弱ゾーンの形成を模式的に図示する図である。

【図 3 B】本発明の実施形態による層移動技術によって固体電解質の層を形成するための方法のための脆弱ゾーンの形成を模式的に図示する図である。

【図 4】本発明の実施形態による層移動技術によって固体電解質の層を形成するための方法のための脆弱ゾーンの形成を模式的に図示する図である。

【図 5】本発明の実施形態による電気化学変換デバイスを模式的に図示する図である。

【図 6】本発明の実施形態による電気化学変換センサを模式的に図示する図である。

30

【図 7】本発明の実施形態によるドナー基板又は構造化したドナー基板とも呼ばれるものを模式的に図示する図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 3 】

本発明は、具体的な実施形態を参照してここで説明されるであろう。実施形態のいずれかからの特徴及び代替物が、相互に無関係に、特許請求の範囲の精神にしたがったいずれかの他の実施形態の特徴及び代替物と組み合わせられる得ることは、当業者には明らかであろう。

【 0 0 3 4 】

図 1 A は、本発明の実施形態による層移動技術 S 1 1 によって固体電解質の層 1 1 1 を形成するための方法を模式的に示している。固体電解質の層 1 1 1 がホスト基板 1 0 0 から分離され、したがって残留するホスト基板 1 0 0 ' を後に残すことが模式的に示されている。固体電解質の層 1 1 1 がホスト基板 1 0 0 内に構成されてもよい方法で、そして固体電解質の層 1 1 1 が分離される方法である本発明の様々な実施形態に関する下記の議論から明らかになるであろう。

40

【 0 0 3 5 】

図 1 B は、バルク基板 1 0 1 によって全体が形成されているホスト基板 1 0 0 を模式的に示している。ホスト基板 1 0 0 の一面の近くに存在する固体電解質のドナー層 1 1 0 をやはり模式的に示している。これは、下記の説明から明らかになるであろう、この方法では、このような固体電解質のドナー層 1 1 0 が、ホスト基板 1 0 0 内に画定されることが可

50

能である。

【0036】

図1Cは、固体電解質のドナー層110が上に形成されている支持基板102を含むホスト基板100を模式的に示している。このような固体電解質のドナー層110は、例えば、限定しないが、パルスレーザ堆積、物理気相堆積、化学気相堆積、吹付けコーティング、蒸着、スパッタリング、又は原子層堆積のようないくつかの技術によって得られてもよい。支持基板102並びに成長技術の選択は、固体電解質のドナー層110の材料特性に直接的に影響を及ぼしており、これらの特性は、想定される用途に応じて十分に調節されることが可能である。

【0037】

図1Dは、本発明によって特許請求されるようなドナー基板200から層移動技術S11によって固体電解質のドナー層210が上に形成されている支持基板202を含むホスト基板100を模式的に示している。これは、それぞれの固体電解質のドナー層210から本発明による層移動技術によって得られ、層又はデバイスの最終積層物に固体電解質の層111を集積する前には適していないことがある初期ドナー基板に対する表面処理又は熱処理によって得られた固体電解質の層111の両方の表面の準備を考慮する機会及び自由度を与えている。

【0038】

固体電解質用の材料の選択は、ドーピングした(ドーパントX)ジルコニア系材料($ZrO_2 - X$)である。ドーパントとして、多数の2価及び3価金属酸化物(Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Sc_2O_3 、 CaO 、 MgO 、等)が選択されてもよい。有利な実施形態では、このような材料の単結晶相が多結晶相に対して高い結晶品質及び低い欠陥密度のために好まれている。多結晶相の粒子は、順に、高温正方晶相又は立方晶相を室温まで安定化させている。特に $ZrO_2 - Y_2O_3$ 系では、2.5mol%の Y_2O_3 が、1000における正方晶(t)相を及び8.5mol%の Y_2O_3 が立方晶(c)相を安定化させている。正方晶相は、高い機械的強度、靱性及び熱衝撃耐性、並びに1000で $0.055 S cm^{-1}$ のイオン伝導率を有する小粒子(0.5µm)材料として通常見つけられている。比較すると、大きな粒子にした立方晶相は、(室温で)より小さな強度を有するが、1000で $0.15 S cm^{-1}$ 付近の伝導率を有している。多結晶材料のケースでは、有利な実施形態が、優れた材料の一様性、厚さ均一性及び粗さの優れた制御、並びに製造の観点での優れた再現性という理由で有利である表面に対して粒子の向きを揃えることである材料を組織化することからなり得ることに留意された。しかしながら、単結晶材料が使用されることが好ましい。多結晶材料では、厚さは、全体的に見て密な材料を保証するために平均粒径よりも優先的に大きく選択されるべきである。

【0039】

しかしながら、本発明は、この種の材料に限定されず、例えば、 $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_{3-\delta}$ 又はドーピングした(CaO 、 Y_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3)セリア系の材料、特にガドリニアをドーピングしたセリア、又は例えば、知られているストロンチウム及びマグネシウムをドーピングしたペロブスカイト系ガリウム酸ランタン(LSGM)のような他の材料を想定することができる。セリア系の材料は、酸素欠損に苦しむはずであり、アノード側で保護される必要があることに留意されたい。さらに、例えばLSGMが、例えばNiOのようなSOF用使用される可能性のあるある種のアノード材料と適合しないことに留意すべきである。そのような材料の欠点及び不適合性は、このような未解決の問題を相殺できる代替の製造方法が要求されることを示している。本発明に関して、これは、アノードとセリア系の材料との間又はLSGMとある種のアノード材料との間に位置する適切な保護コーティングを設けることである。

【0040】

いずれかのバルク基板101を使用する可能性又は最終デバイスにおいて使用される材料上の成長によって直接的に課せられる制約とは無関係に支持基板102上に固体電解質のドナー層110を設けることの可能性は、最終デバイスに組み込まれる固体電解質の層

10

20

30

40

50

1 1 1 の設計及び品質の傑出した自由度を提供している。 $5 / \text{cm}^2$ より低いこのような固体電解質の層 1 1 1 の欠陥密度、5 % よりも良い厚さ均一性を実現しながら $2 \mu\text{m}$ よりも薄い厚さ、及びそれどころか多結晶材料のケースにおいてこれを保つことがしたがって可能である。イオン伝導率は、特に、電子に対する良い絶縁性能及び含有されたガス種に対する高いガス気密性を維持しながら、 0.01 S/cm までに達する値であると測定されている。

【0041】

図 2 は、受け取り基板 2 0 3 と固体電解質のドナー層 1 1 0 を含むホスト基板 1 0 0 との組み立てステップ S 2 及び受け取り基板 2 0 3 上に残っている固体電解質の層 1 1 1 をもたらす組み立てられた構造をシンニングするステップ S 3 を模式的に示している。組み立てステップ S 2 は、例えば、直接ボンディング、熱圧着ボンディング、共晶ボンディング、セラミック媒介ボンディング、又はいずれかの他の知られている適切な技術のようないずれかのボンディング技術によって行われることが可能である。直接ボンディングは、結合の長期安定性を与え、良い電気化学性能、特に高いイオン伝導率及び低い電気伝導率を示す無欠陥ボンディング界面を与えるので好まれている。組み立てステップ S 2 の前に、受け取り基板 2 0 3 の表面並びに固体電解質のドナー層 1 1 0 は、表面の粗さ及び / 又は表面のところに存在する欠陥の数を減少させるために、例えば、エッチング、グライディング、ポリシング、特に、化学機械ポリシング、又はいずれかの他の表面処理技術、又はそれどころか熱処理のステップによって、又はステップの組み合わせによって準備されてもよい。図 2 に模式的に表示したシンニングステップ S 3 は、いくつかの技術によって行われてもよく、そのいくつかがより詳細に下記に説明されるであろう。例えば、シンニングするステップ S 3 は、ホスト基板 1 0 0 のグライディング及び引き続くエッチングの組み合わせによって行われてもよく、この組み合わせは、ホスト基板 1 0 0 の材料がむしろ安価であり且つ入手可能性が高い場合には興味深いはずであり、その結果、このような犠牲ステップは工業化に関してコスト効率が良いはずである。シンニングするステップ S 3 の他の可能性は、例えばイオン種及び / 又は原子種の注入によって得られた、又は例えばエッチングに対して選択的に敏感である埋め込みリフトオフ層 3 3 0 の導入によって得られた、脆弱ゾーン 3 2 0 に沿った破断であってもよく、したがって、受け取り基板 2 0 3 に移動され得る固体電解質のドナー層 1 1 0 を画定している。組み立てるステップ S 2 の他の可能性は堆積シーケンスによって、例えば、気相堆積又は液相堆積、スパッタリング、蒸着、吹付け堆積、スピンコーティングのような堆積のいずれかの技術によって、受け取り基板 2 0 3 を形成することであってもよい。

【0042】

図 3 A は、バルク基板 1 0 1 によって全体が形成されたホスト基板 1 0 0 の図 1 B に示したケースを模式的に示しており、ホスト基板 1 0 0 の一面を通してイオン種及び / 又は原子種、特に H 若しくは H e 又はこれらの組み合わせの注入による脆弱ゾーン 3 2 0 の形成のステップ S 4 を示しており、これによって固体電解質のドナー層 1 1 0 を画定している。図 3 B では、類似の技術的態様が模式的に示されている、しかしながら、固体電解質のドナー層 1 1 0 又は 2 1 0 が、それぞれホスト基板 1 0 2 又は 2 0 2 上に形成される図 1 C 及び図 1 D に示したケースに触れている。それはそうとして、固体電解質のドナー層 1 1 0 は、支持基板 1 0 2 又は 2 0 2 の材料と同じものでなくてもよく、脆弱ゾーン 3 2 0 は、固体電解質のドナー層 1 1 0 若しくは 2 1 0 内に又は支持基板 1 0 2 若しくは 2 0 2 内に又は中間層の間のいずれかに形成されることが可能である。

【0043】

注入は、 H^+ イオン（及び / 又は H e イオン）のケースでは、 $50 \text{ keV} \sim 1 \text{ MeV}$ の注入エネルギーの範囲内で、典型的には $2 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{17} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$ の範囲に及ぶ注入ドーズで実行されることが典型的であり、これが注入表面の約 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ 下の深さのところに脆弱ゾーン 3 2 0 を画定することを可能にしている。

【0044】

図 4 は、図 2 に描かれたシンニングするステップ S 3 に関するもう 1 つの有利な実施形

態を示している。図 4 は、支持基板 102 又は 202 及び固体電解質のドナー層 110 又は 210 を含み、その間にしばしばリフトオフ層とも呼ばれる剥離層 330 が形成され、リフトオフ層 330 は、シンニングするステップ S3 に関しては脆弱ゾーン 320 として作用している。このようなリフトオフ層 330 は、図 1C に模式的に示した実施形態に関して説明したように支持基板上の固体電解質のドナー層 110 成長中、又は図 1D に模式的に示したように層移動技術 S11 中のいずれかに導入されてもよく、それにしたがって、リフトオフ層 330 が、支持基板又は移動の前に移動させるべき層の上に又はこれらの組み合わせで形成されている。

【0045】

図 2 に示したように（図 3A、図 3B、又は図 4 の）ホスト基板 100 を受け取り基板 203 と組み立てた後で、形成した脆弱ゾーン 320 に対するシンニングするステップ S3 が、アニーリングによって又は熱応力及び / 若しくは機械的応力を加えることによって実行されることが可能であり、例えば、200 ~ 900 の範囲内で数秒 ~ 数時間の範囲に及ぶ期間にわたって実行される熱処理は、脆弱ゾーン 320 のところで破断を生じさせるはずであり、したがって分離のステップ S5 が生じることを可能にしている。ブレードの挿入は、機械的応力を加えることとして作用することが可能である。他の可能性は、照射手段、特にレーザ光線を当てることによる分離するステップ S5 であってもよい。これは、脆弱ゾーンのところでの注入した種の存在及び吸収のこの選択的ピークに調整したレーザ光線を当てることによって生じる吸収の変化により実現されることが可能である。もう 1 つの可能性は、このような選択された照射の下で分離するリフトオフ層 330 内の選択的吸収であってもよい。ホスト基板 100 の残りは、このような照射に対して実質的に透明であることが優先され、ホスト基板 100 の残り並びに固体電解質の層が、例えば、リフトオフ層 330 と隣接する層との間に熱拡散バリア層の存在によってこのような照射中にリフトオフ層 330 の領域内で熱の消失が最終的に生じることから保護されることがより優先される。分離するステップ S5 についてのもう 1 つの可能性は、脆弱ゾーンへの選択エッチ溶液の適用であり、例えば、リフトオフ層 330 用の材料の適切な選択によって容易に実現可能である。

【0046】

脆弱ゾーンの形成のステップ S4 及び分離ステップ S5 を含む層移動技術 S11 の主な利点は、今後の製造のために残留するホスト基板 100 ' を再使用することの可能性である。これは、そのような基板の価格がどちらかといえば高いときにはいつでも特に顕著である。残留するホスト基板 100 ' のどちらかといえば簡単な表面処理、例えば、化学機械ポリッシングであるがこれに限定されない、の後で、残留するホスト基板 100 ' は、本発明によるホスト基板 100 又は支持基板 102 として再使用されることが可能である。しかしながら、ホスト基板 100 の材料が、どちらかといえば安価であり、再使用が現実の経済的な関心事ではないという筋書きをやはり想像することができる。このような構成では、シンニングステップ S3 は、いずれかの従来のシンニング技術（エッチング、グラインディング、又はポリッシング）によるホスト基板の除去と同等であってもよい。

【0047】

さらに有利な実施形態は、多重移動を含んでもよい。

【0048】

1 つの実施形態は、したがって、同じホスト基板 100 から引き続いて実行された層移動に関係している。これは、固体電解質のドナー層 110 が適切な高品質を維持しながらむしろ厚い層として形成され得るときにはいつでも有利である。残留するホスト基板 100 ' への層移動の後の表面処理は、本発明による固体電解質のもう 1 つの層の引き続き実行される移動のために残留するホスト基板 100 ' を最適化するために極めて重要であることがある。

【0049】

もう 1 つの実施形態は、中間ハンドリング基板の使用に関する。ホスト基板 100 から、固体電解質の層 111 が中間ハンドリング基板へと移動され、この中間ハンドリング基

10

20

30

40

50

板自体は、新たなホスト基板として引き続いて機能することが可能である。これが、図 1 D に模式的に示されている。これは、例えば、固体電解質の層 1 1 1 の結晶的終端化が、役割を果たすはずの上記層の両側で異なるときはいつでも有利である。中間ハンドリング基板から受け取り基板 2 0 3 への移動は、したがってこのような終端化又は向きを変化させず、さらなる最適化を可能にし、材料選択の際にはるかに自由度を与えている。他の理由が、中間ハンドリング基板の使用の正当性を示すことができる。例えば、電解質層をその元々のホスト基板から分離するステップと電解質層を最終支持基板上に組み立てるステップとを切り離すことを可能にするので、より自由度のあるプロセスウィンドウが得られることが可能である。もう 1 つの理由が、電解質層の表面処理に関してさらに自由度及び電解質層の 2 つの面の両方についての自由度を可能にするはずである。

10

【0050】

図 5 は、コンタクト構造 5 0 3、アノード 5 0 1、カソード 5 0 2、及び上記アノード 5 0 1 とカソード 5 0 2 との間に配置された固体電解質の層 1 1 1 を含む電気化学変換デバイス 5 1 0 を模式的に図示している。前に既に述べたように、電気化学変換デバイス 5 1 0 は、固体電解質の層 1 1 1 が使用される SOFC の用途に限定されないだけでなく、例えば Li - イオン電池のような類似のシステムにもやはり関係してもよい。SOFC のケースでは、コンタクト構造 5 0 3 は、電気伝導を与えるだけでなく、燃料からのガスの輸送手段もやはり含む、ところが、Li - イオン電池では本質的に、イオンが電気化学ポテンシャル差のためにアノードからカソードへ輸送され、且つその間にインターカレートされ、そしてその逆もあるので、電気伝導が必要である、しかし、酸素又は水素のような揮発性種をもたらす又は使用する還元プロセス又は酸化プロセスは生じていない。

20

【0051】

用途に応じて、関係する材料が適切に選択されている。SOFC のケースでは、アノード材料は、多孔質 Ni - YSZ サーマット、Cu - YSZ サーマット、チタン酸ストロンチウム又は一般的に知られている他のものの中から選択されてもよい、ところが、カソード材料は、YSZ 電解質材料に対する化学的安定性を確実にするためにセリア系の中間層をとまなうペロブスカイト系 LaMnO_3 のの中から選択されてもよい。例えば、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) 又は $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 又は $\text{Ln}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF、ここでは、 $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$) 又は $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) のようなカソード用の他の材料が選択されてもよい。

30

【0052】

Li 系電池のケースでは、選択の固体電解質材料は、 LiPON 又は Li_3PO_4 であり、アノード材料及びカソード材料は、例えば LiCO_2 、 Li 、 TiOS のような、本技術において良く知られているものから選択されてもよい。

【0053】

さらなる図説が、図 5 に関係して実施形態について例示的な方式で与えられている。しかしながら、本発明は、このような例には限定されず、技術的態様は、他の用途にとって関心のあるものである。図 5 に関係して、NiO - YSZ からなるアノード 5 0 1、LSM からなるカソード 5 0 2、及び単結晶 YSZ からなる固体電解質の層 1 1 1 を有する、SOFC 用に良く知られている古典的な構造が、提示されている。標準電極が、コンタクト構造 5 0 3 として使用されている。

40

【0054】

プロセスは、例えば、シンタリングのような一般に知られている技術によってアノード 5 0 1 を用意するステップにより始まる。任意選択で、アノードは、既に形成された電極を与えられる、又は対応する電極が、プロセスにおいて後で形成されてもよい。平坦化ステップが、特に原子間力顕微鏡 (AFM) によって測定されるような 0.6 nm rms よりも小さい、小さな粗さを有する表面を形成するためにアノード 5 0 1 上に実行されることが有利であり、この粗さは、ボンディング技術を介した組み立てステップにとってはるかに適している。しかしながら、本明細書中のどこかで論じたような平坦化層及び / 又

50

はボンディング層を代わりに設けてもよい。

【0055】

固体電解質の層111が得られるホスト基板100は、例えば、 $20 \times 20 \text{ mm}$ の寸法を有する正方形形状の単結晶相のYSZから作られている。水素 H^+ の注入が、分割するステップによる引き続く移動のために必要な脆弱ゾーン320を得るために単結晶YSZに実行される。このような注入は、 $50 \text{ keV} \sim 1 \text{ MeV}$ の範囲に及ぶ注入エネルギー、 $2 \text{ E} + 16 / \text{cm}^2 \sim 1.2 \text{ E} + 17 / \text{cm}^2$ の範囲に及ぶ注入ドーズ量を使用して実行されることが典型的であり、これが $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲に及ぶ厚さを有する固体電解質のドナー層110を分離する脆弱ゾーン320をもたらす、この厚さは、したがって正確な注入パラメータに依存している。

10

【0056】

アノード501への固体電解質のドナー層110の組み立ての後で、脆弱ゾーン320のところで分割するステップが、 $300 \sim 1000$ の範囲に及ぶ温度で、アニールの温度に依存して数秒～数時間の範囲に及ぶ期間にわたる熱処理によって実行されている。このような分離するステップによって行われた移動の後で、移動した層の任意選択の平坦化ステップが、カソード502を引き続いて形成するステップのために適していることがある。LSMカソード材料は、テープ成形、シンタリング、気相堆積若しくは液相堆積、スパッタリング、蒸着、シンタリング、吹付けコーティング、ゾル-ゲル技術、セリグラフィ、等のようないずれかの知られている堆積手段によって移動した層に直接的に堆積してもよい、又はカソードに適用した上に述べたボンディング技術及び/若しくは移動技術によって別々に形成したカソードと組み立てることができる。例えば、組み立ては、本発明の実施形態によって移動されている上に述べた平坦化したYSZ層にLSM基板の積層又は直接ボンディングによって行われてもよい。 $500 \sim 1400$ の範囲に及ぶ温度で、アニールの温度に依存して数秒～数時間の範囲に及ぶ期間にわたる熱処理が、組み立てた構造の全体の機械的安定性を増加させるために任意選択で実行されもよい。最後に、金属電極が、一般に知られている技術によって（未だ形成されていない場合に）アノード側及びカソード側の両方に形成されている。

20

【0057】

本発明の実施形態による固体電解質の層111を形成する方法は、上記方法が、固体電解質の層111用に選択された材料とアノード501又はカソード502用に選択された材料との不適合性を避けるために使用されることが可能であるという利点を有している。

30

【0058】

不適合性の1つのタイプは、上記アノード501及びカソード502が、選択した用途において最適化された性能を可能にするために、ある種のタイプの材料及びモフォロジ、例えば、高い気孔率を有することに基づくことがある。例えば、高い気孔率は、それぞれの材料層中への酸素又は水素の侵入を可能にするため、且つ電解質材料の層に対するそれぞれのイオンのイオン伝導率をやはり大きくさせるためにSOFcのケースでは選択されている。しかしながら、このようなむしろ不均一なモフォロジは、このようなアノード材料又はカソード材料上へと成長されてきているはずの層に負の強い影響を与え、したがって、本発明によって特許請求されるような、高品質、例えば、単結晶性、及び低欠陥密度を容認しない。

40

【0059】

他の不適合性は、ある層の成長又は堆積中に加えられるサーマルバジェットに関係し、これは下にある構造に拡散又は相変化のような有害な効果を有することがある。

【0060】

このような電気化学変換デバイス510の製造方法における自由度もまた、固体電解質の層111がアノード501又はカソード502のいずれかの上に形成されてもよいので、大きくなっている。このような組み立ての前に、固体電解質の層111及び他の構造は、組み立て後の界面を改善するために、例えば、粗さを減少させるためのポリシングのような処理を受けてもよく、例えば、ボンディングプロセス、特に直接ボンディングのために

50

さらに適するようにさせている。さらに、より優れたボンディング品質を与えるために、固体電解質の層 1 1 1 及び / 又は他の構造上に、組み立てる前にボンディング層及び / 又は平坦化層を形成することもやはり可能である。

【 0 0 6 1 】

例えば、固体電解質の層 1 1 1 は、アノード 5 0 1 上に形成されてもよいが、同じ論法が、カソード 5 0 2 上の形成に対して適用されるはずである。5 0 0 ~ 1 4 0 0 に至るまでの範囲に及ぶ温度で且つアニールの温度に依存して数秒 ~ 数時間の範囲に及ぶ処理期間での、組み立て後又は組み立て中の熱処理は、組み立てた構造の機械的な完全性を確実にするために必要であってもよい。引き続いて、いずれか、固体電解質の層 1 1 1 の自由表面にカソード 5 0 2 及びそのコンタクト構造 5 0 3 を含む構造を組み立てるという選択肢を有している。又は、例えば他の対応物のためのこのような成長中に加えられる大き過ぎるサーマルバジェットのような、成長技術又は堆積技術の間に不適合性が存在しない場合に、固体電解質の層 1 1 1 の自由表面上にそれぞれカソード 5 0 2 及びそのコンタクト構造 5 0 3 を成長させるという選択肢を有している。このような自由度は、電気化学変換デバイス 5 1 0 の構成部品の各々が、電気化学変換デバイス 5 1 0 の他の構成部品との組み立ての前に、ふさわしい個々の処理、例えば、熱アニーリング、化学処理、拡散ドーピングを受けることがあり得るという事実によってやはり示している。例えばアノード 5 0 1 及びカソード 5 0 2 は、カソード 5 0 2 における酸素解離及び取り込み反応のための、並びにアノード 5 0 1 における H_2 又は CO の電気化学酸化及び他の燃料処理のための触媒活性に関してしたがって最適化されることが可能である。さらに、アノード 5 0 1 及びカソード 5 0 2 両方の電気伝導率が、処理における自由度のために大きくされることがあり、同じことが、他の構成要素に関する化学的安定性及び機械的安定性に当てはまる。例えば、電気化学変換デバイス 5 1 0 全体にわたる CTE (熱膨張係数) の調節は、機械的安定性及びしたがって高い動作温度におけるデバイスの寿命を増加させるために関心のあるものであるはずである。このような CTE の調整は、材料の選択によって行われてもよい。したがって、総合的に最適化したデバイスが得られている。

【 0 0 6 2 】

上に説明したように、本発明は、例えば、水素及び酸素のような可燃性物質又は燃料の投入によって電気 (及び熱) を生成することに関係する、例えば $SOFC$ のような固体電解質の層を含む応用に関する。電気及び電気分解の使用による可燃性物質の生成である逆機能が、同じ構成を使用して可能であり、したがって、図 5 に模式的に示したように、明細書のすべての説明的な要素が当てはまることが直ぐに明らかになる。用途は、したがって、固体酸化物形電解セル ($SOEC$) にもやはり関係している。

【 0 0 6 3 】

燃料電池モード並びに逆電気分解モードに関して、プロトン (H^+ イオン) 伝導が酸素イオン伝導の代わりに使用され得ることが良く知られている。これらは、プロトン交換チェンジンメンブレン燃料電池 ($PEMFC$) という用語の下で知られている。本発明は、例えば、既に形成された高分子メンブレン使用する代わりに、プロトンメンブレンがホスト基板からの層移動技術によって得られるこのようなプロトンシステムにも適用されることが可能である。

【 0 0 6 4 】

固体酸化物形電解質のメンブレンは、酸素ガス分離又は水素ガス分離のようなガス分離のためにやはり使用されることが可能である。これらのケースでは、電解質は、メンブレンを通るイオン伝導を可能にするだけでなく、電子又は正孔のような反対の電荷キャリア伝導を可能にすることが必要であることがある。メンブレン用の材料の選択は、目的とするガス種に依存している。酸素のケースでは、例えば、 $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$ 、 $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 又は $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ のようなペロブスカイトがしばしば使用されている。もう 1 つの例として、 $LaScO_3$ 、そしてより一般的に $ACe_{1-x-y}X_xY_yO_3$ の形での酸化物、ここでは $A = Ba, Sr, X$ 及び $Y = Y, Yb, Zr, Tm$ のようなペロブスカ

イトが、水素（プロトン）のケースでもやはり使用されることが可能である。 SrCeO_3 、 BaCeO_3 、 CaZrO_3 、 SrZrO_3 のような他の材料も、やはり使用されることが可能である。これらの応用でもまた、主な難題のうちの1つは、制御された方法でメンブレンの伝導率を増加させることであり、より薄く且つより一様で且つより密度の高い層に向けて追求されている。応用の中で、このようなメンブレンは、大気から純粋な酸素ガス抽出のための空気分離ユニットにおいて、水素抽出の後で CO_2 が除去される天然ガス精製において、及び多くの他のものにおいて見つけられることが可能である。

【0065】

図6は、固体電解質が酸素センサのような化学センサにおいてどのように使用されることが可能であるかを模式的に示している。自動車の世界では、このような酸素センサは、例えば、エンジン燃焼効率の制御を最適化するために空気／燃料比を正確に規定するように働くことができる。酸素センサは、排気システム内に又は燃焼室の前のチェーンの初期に置かれてもよい。イオン伝導性材料の利用に基づいて、いくつかの異なる原理が、このようなセンサの動作機構として正に存在する。その1つは、酸素圧力（ $p\text{O}_2$ ）勾配があるときに電位がセンサをはさんで作り出されるネルンスト効果に基づいている。図6に模式的に示したように、固体電解質の層111は、電気化学変換センサ610の両側A及びBを分離している。固体電解質の層111の両側に、例えば、良く知られている技術及びこの種の用途に適した材料を使用してコンタクト構造603が形成されている。特に、電解質の層111の気密性は、重要であり、上記の層がコンタクト構造603の材料で作られるものよりも高品質に基板かどこかの上に形成されてもよいように、我々の本発明の層移動技術によって調整されるであろう。コンタクト構造603は、しかしながら、固体電解質の層111との接触を可能にするためにガスに対するある気孔率を必要としている。知られている酸素含有量及び圧力の基準室が、センサの一方の側に使用されてもよい。第2のタイプの酸素センサは、酸素圧力（ $p\text{O}_2$ ）の関数としてセラミックの伝導率の変動を正に測定している。センサが基づく原理が何であろうとも、センサの精度及び感度は、発明を真に有利にさせるイオン伝導性メンブレンの特性及び寸法の制御に決定的に依存している。同じ原理で、酸素以外の他のガスが、ガスセンサ及びイオン伝導性メンブレンを使用してやはり検出されてもよい。

【0066】

図7は、先進の構造化ドナー基板の1つの有利な実施形態を模式的に図示しており、これは、複数の固体電解質のドナー層110を収容するのに十分に大きなサイズを有する大規模ドナー基板700の主表面に組み立てられた複数の固体電解質のドナー層110を備えているドナー構造701である。図7に図示したそれぞれの層及び基板の寸法及び形状は、非限定的であり、図説のために選択されたに過ぎない。このようドナー基板、又は構造化ドナー基板701は、最終SOFモジュール中の複数のSOFの直列接続のような大規模用途にとって有利である。高密度の固体電解質のドナー層110が、容易に得られることが可能であり、ドナー基板700に固体電解質のドナー層110を形成することが、これによって、本発明に関して説明した技術のうちの1つによって、又はセラミック接着剤若しくは例えば高分子系材料のような他の適切な接着剤材料の塗布によって行われることが可能である。少なくとも同じサイズの受け取り基板203上に、図7に示したような1つの構造化ドナー基板701からの固体電解質の層111の1回の多重移動は、工業的に実行可能な環境においてSOF製造を容易に統合する可能性を提供し、平行して大面積の電解質メンブレンを処理する可能性をとまっている。

【0067】

これまでに扱った大部分の例では、YSZ、特に単結晶YSZが、固体電解質材料として選択されていた。他の固体電解質材料は、用途に及び電解質を通して選択的に輸送されようとしている種に依存すると考えられてもよい。特に電気化学電池用途にとって、 Li^+ -イオン伝導又は Na^+ -イオン伝導もまた、利用されてもよい。 Na^+ -イオン伝導に関して、 NaS 電池は、固体電解質材料用に β -アルミナを通常使用している。堆積によるこのような材料の実現に対する代替案は、単結晶ドナー材料又は高品質多結晶ドナー材料が

やはり別々に開発されるという仮定に基づいて、本発明において説明した層移動技術を使用することである。同じことが、 LiPON 又は Li_3PO_4 のような固体電解質材料を用いる Li -イオン電池についても成立する。ここで関心のある他の有名な電解質材料は、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NaSiCON)、 Na_2CO_3 及び AgI である。

【符号の説明】

【0068】

100 ... ホスト基板、100' ... 残留するホスト基板、101 ... バルク基板、102 ... 支持基板、110 ... 固体電解質のドナー層、111 ... 固体電解質の層、200 ... ドナー基板、202 ... 支持基板、203 ... 受け取り基板、210 ... 固体電解質のドナー層、320 ... 脆弱ゾーン、330 ... リフトオフ層、501 ... アノード、502 ... カソード、503 ...
10
コンタクト構造、510 ... 電気化学変換デバイス、603 ... コンタクト構造、610 ... 電気化学変換センサ、700 ... 大規模ドナー基板、701 ... 構造化ドナー基板、S11 ... 層移動技術、S2 ... 組み立てるステップ、S3 ... シンニングするステップ、S4 ... 形成のステップ、S5 ... 分離するステップ。

【図1A】

【図1B】

Fig. 1A

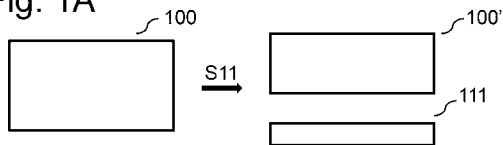
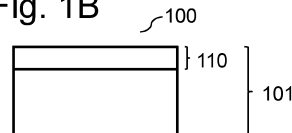
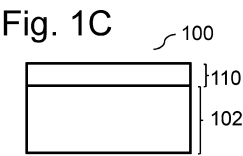


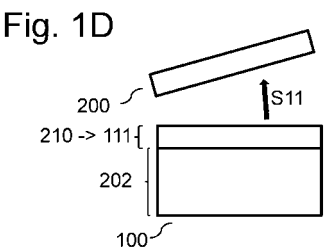
Fig. 1B



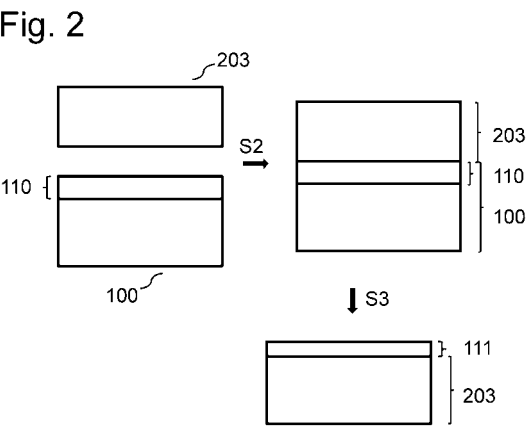
【 図 1 C 】



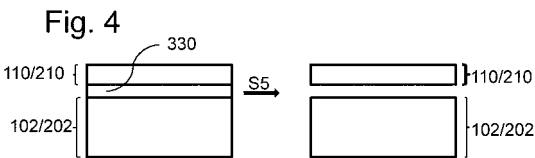
【 図 1 D 】



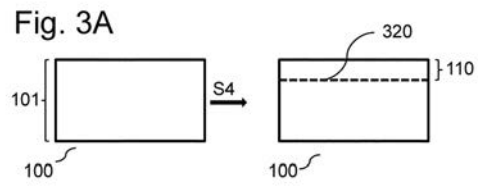
【 図 2 】



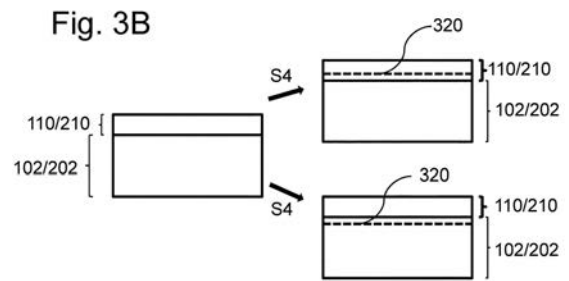
【 図 4 】



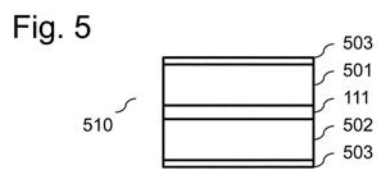
【 図 3 A 】



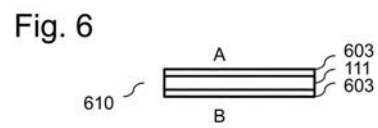
【 図 3 B 】



【 図 5 】

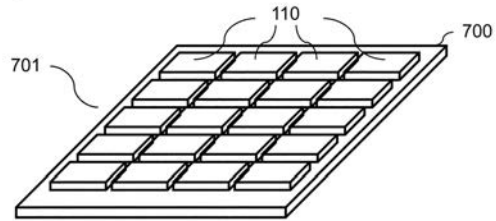


【 図 6 】



【 図 7 】

Fig. 7



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)
C 2 5 B	13/04	(2006.01)	C 2 5 B	13/04	3 0 1
C 2 5 B	1/10	(2006.01)	C 2 5 B	1/10	

(74)代理人 100123995
弁理士 野田 雅一

(74)代理人 100148596
弁理士 山口 和弘

(72)発明者 ブルーノ ギセラン
フランス, 3 8 1 7 0 セイシネ, リュー ジョルジュ マエデ 5 8

F ターム(参考) 4K021 AA01 BA02 DB31 DC01 DC03
5H026 AA06 BB00 BB01 EE12 EE13 HH03 HH05 HH06
5H029 AJ14 AK03 AL12 AM11 BJ12 CJ02 CJ06 CJ12 HJ04 HJ08
HJ20

【外国語明細書】
2016197593000001.pdf