

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Mai 2007 (24.05.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/056876 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 38/06 (2006.01) **G01N 27/26** (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01) **H01M 8/12** (2006.01)

[DE/CH]; Schumacherweg 5, CH-8046 Zürich (CH).
GAUCKLER, Ludwig, J. [DE/CH]; Bombachstrasse 21,
CH-8049 Zürich (CH).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2006/000605

(74) Anwälte: **ROSHARDT, Werner, A.** usw.; Keller & Partner Patentanwälte AG Winterthur, Stadthausstrasse 145, Postfach 2005, CH-8401 Winterthur (CH).

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Oktober 2006 (30.10.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
1851/05 21. November 2005 (21.11.2005) CH

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH** [CH/CH]; Rämistrasse 101, CH-8092 Zürich (CH).

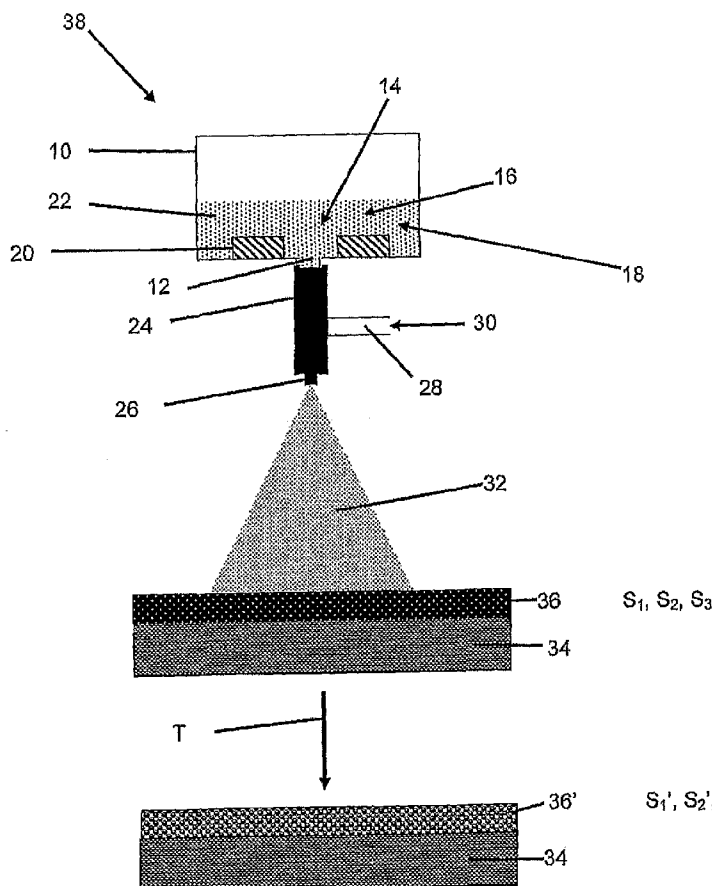
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BECKEL, Daniel**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A POROUS CERAMIC THIN FILM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PORÖSEN KERAMISCHEN DÜNNFILMS



(57) Abstract: A sheet-like substrate (34) is coated with at least one thin film (36') composed of at least one porous ceramic layer (S₁, S₂, S₃,...). A solution or a suspension of an organic and/or inorganic metal composite as starting material (14) is admixed with a mixed-in, insoluble pore former (18) and the mixture (22) is sprayed on as layer (S₁, S₂, S₃,...) of a thin film (36). The pore former (18) is at least partly thermally decomposed and/or burnt out to form an at least partly open-pored structure. The process is particularly suitable for producing miniaturized devices such as fuel cells and gas sensors.

(57) Zusammenfassung: Ein flächig ausgebildetes Substrats (34) wird mit wenigstens einem Dünnfilm (36') aus wenigstens einer porösen keramischen Schicht (S₁, S₂, S₃,...) beschichtet. Eine Lösung oder eine Suspension eines organischen und/oder anorganischen Metallverbunds als Ausgangsmaterial (14) wird mit einem eingemischten, nicht löslichen Porenbildner (18) versetzt und das Gemisch (22) als Schicht (S₁, S₂, S₃,...) eines Dünnfilms (36) aufgespritzt. Der Porenbildner (18) wird unter Ausbildung einer wenigstens teilweise offenporigen Struktur wenigstens teilweise thermisch zersetzt und/oder ausgebrannt. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von miniaturisierten Geräten, wie Brennstoffzellen und Gassensoren.

WO 2007/056876 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PORÖSEN KERAMISCHEN DÜNNFILMS

Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Beschichten eines flächig ausgebildeten Substrats mit wenigstens einem Dünnfilm aus wenigstens einer porösen keramischen Schicht und auf Anwendungen des Verfahrens.

Stand der Technik

Dünnschichten, insbesondere elektrisch leitende, aus keramischen Materialien gewinnen laufend an Bedeutung. Die Dünnschichten bestehen in der Regel aus mehreren Schichten, insbesondere drei bis fünf, wobei das Material und/oder die Morphologie der einzelnen Schichten meist unterschiedlich sind. Der Dünnschicht wird in der Praxis schichtweise auf einem Substrat abgeschieden, wobei übliche Dünnschicht-Techniken eingesetzt werden. Das Abscheiden erfolgt beispielsweise durch chemische Abscheidung aus der Gasphase, gepulste Laserbedampfung, Sol-Gel-Verfahren, insbesondere Rotationsbeschichtung, oder Sprühpolymerisation. Nach oder während des Aufbringens werden die Schichten oder der Dünnschicht insgesamt in einem ein- oder mehrstufigen Prozess geätzt, um eine teil- oder vollkristalline Mikrostruktur zu erhalten.

Aus der US 6284314 B1 ist ein poröser keramischer Film mit Mikroporen einheitlichen Durchmessers bekannt. Die Schicht wird aus einem keramischen Sol mit Polyethylenglycol oder Polyethylenoxid abgeschieden und dann das Substrat geätzt. Dieser poröse keramische Film wird als Katalysator oder als Katalysatorträger gebraucht. Ein aus Titanoxid bestehender Keramikfilm ist besonders wertvoll als Fotokatalysator für die Zersetzung von schädlichen oder übelriechenden Substanzen.

Die US 2004/0166340 A1 beschreibt ein Verfahren zum Abscheiden von Dünnschichtbeschichtungen aus poröser Keramik, welche Metallpartikel und durch den angewendeten Prozess erzeugte Verbundwerkstoffe enthalten. Dieser Prozess beinhaltet das Aufbringen von Lösungen mit anorganischen Edukten aus poröser Keramik und organischen Edukten mit wenigstens einer metallhaltigen Komponente auf ein Substrat, das Trocknen und Zersetzen der Edukte zur Bildung eines Verbundwerkstoffs. Die erhaltenen Verbundwerkstoffe können bezüglich der Morphologie in einem weiten Bereich variieren, abhängig von den physikalischen Eigenschaften des Substrates, den keramischen Edukten und den Nachbehandlungsverfahren. Das Verfahren dient der Herstellung von Katalysatoren, Gassensoren und zur Abscheidung dünner Metallfilme und weiteren Anwendungen.

Darstellung der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, welches einfacher und mit niedrigeren Investitionskosten durchzuführen ist und ein breites Anwendungsspektrum eröffnet.

- 5 Bezüglich des Verfahrens wird die Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass eine Lösung oder eine Suspension eines organischen und/oder anorganischen Metallverbunds mit einem eingemischten, nicht löslichen Porenbildner versetzt, das Gemisch als Schicht eines Dünnsfilms aufgesprüht und der Porenbildner unter Ausbildung einer offenporigen Struktur thermisch zersetzt und/oder ausgebrannt wird. Spezielle und weiterbildende
10 Ausführungsformen des Verfahrens sind Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen.

- Dieses Sprühyrolyse genannte Verfahren ist sehr einfach und wirtschaftlich, es kann mit ausserordentlich preiswerten Vorrichtungen realisiert werden. Das keramikbildende Ausgangsmaterial wird in einem geeigneten Lösungsmittel ganz oder teilweise gelöst, es wird eine Lösung oder Suspension erhalten. Der Porenbildner wird dieser Lösung oder
15 Suspension in Form von Partikeln oder als Suspension zugegeben. Ein flüssiger Porenbildner darf weder in der Lösung löslich sein, noch sich mit dieser homogen vermischen. Mit andern Worten wird durch die Zugabe eines flüssigen Porenbildners eine Emulsion gebildet.

- Der Gewichtsanteil des Porenbildners kann sich in einem weiten Spektrum bewegen, von
20 0,001 bis 70% des Ausgangsmaterials für die Keramik. Die Effizienz des Verfahrens wird erhöht, wenn der Porenbildner regelmässig im Ausgangsmaterial verteilt wird, beispielsweise mittels eines Rührers.

- Als metallische Komponente des Ausgangsmaterials bietet sich ein breites Spektrum an, insbesondere ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, Lanthanoid, Aktinoid, Übergangsmetall oder
25 Halbmetall. Die einzelnen Metalle können dem periodischen System der Elemente entnommen werden.

Für die Ausbildung eines Metallverbunds sind sowohl anorganische als auch organische Komponenten einsetzbar. Anorganische Komponenten sind insbesondere ein Halogenid, nämlich ein Fluorid, Chlorid oder Bromid, ein Oxid, Hydroxid, Nitrat, Sulfat oder Perchlorat. Als organische Komponenten bieten sich insbesondere ein Acetat, Acetylacetonat, Format, Carbonat oder Ethoxid, an. Das Ausgangsmaterial kann sowohl aus einem einzelnen anorganischen oder organischen Metallverbund, jedoch auch aus beliebigen Anteilen aller drei Komponenten bestehen.

Für die Herstellung der Lösungen oder Suspensionen werden wässrige und/oder übliche organische Lösungsmittel eingesetzt und spezifisch nach den eingesetzten Metallverbänden ausgewählt. Es werden auch arbeitsplatzhygienische und umweltbelastende Aspekte berücksichtigt, mit anderen Worten wenn möglich Wasser oder unbedenkliche organische Lösungsmittel eingesetzt.

Der zur Lösung oder Suspension der Ausgangsmaterialien eingemischte Porenbildner muss wenigstens teilweise thermisch zersetzbar oder brennbar sein. Aus dem Bereich der anorganischen Materialien eignet sich dazu vorzugsweise feindisperser Kohlenstoff, insbesondere in Form von amorphem Russ oder hexagonalem Graphit, aus dem Bereich der organischen Stoffe werden zweckmässig Polymere eingesetzt, vorzugsweise mit einer molaren Masse von weniger als 6000 g/mol, insbesondere weniger als 1000 g/mol. Zu diesen Stoffen zählen beispielsweise Polycarbonat und/oder Polystyrol. Wie die anorganischen Materialien sind die Polymere feindispers, insbesondere submikron, ausgebildet, da deren Grösse den späteren Porendurchmesser im Dünnschicht massgebend mitbestimmt.

Es können auch flüssige Porenbildner eingesetzt werden, beispielsweise Ethylenglycol, welche sich jedoch mit dem Lösungsmittel nicht homogen mischen dürfen. Beim Aufsprühen müssen Tröpfchen des Porenbildners entstehen, die etwa der Grösse des feindispersen Porenbildners entsprechen.

Der Gewichtsanteil des Porenbildners, in welcher Form er auch aufgesprüht wird, liegt im Bereich von 0,001 bis 70% des Ausgangsmaterials.

In das aufgesprühte Gemisch können auch weitere feinkörnige Partikel eingemischt werden, insbesondere Metall- und/oder Legierungspartikel, wenn eine Dünnschicht mit guter elektrischer Leitfähigkeit erwünscht ist. Die elektrische Leitfähigkeit kann zusätzlich verbessert werden, wenn der Dünnschicht imprägniert oder mit einer metallischen Schicht
5 belegt wird.

Das Aufsprühen erfolgt so lange, bis eine Schichtdicke erreicht wird, die den 0,5 bis 20-fachen Porendurchmesser aufweist. Dies entspricht in der Praxis einer Schichtdicke von 5 bis 10'000 nm.

Das Aufsprühen des Gemischs erfolgt vorzugsweise mittels Gaszerstäubung, insbesondere
10 mittels Druckluft, elektrostatischer oder Ultraschallzerstäubung. Der bei der Gaszerstäubung angewendete Druck liegt vorzugsweise bei wenigstens etwa 0,5 bar, insbesondere erfolgt das Gaszerstäuben mit einem Druck von 1,5 bis 3 bar. Der Tröpfchendurchmesser der aufgesprühten Dispersion liegt zweckmässig in einem Bereich von 1 bis 150 μm , insbesondere 2 bis 6 μm . Die Partikelgrösse des Porenbildners liegt
15 vorzugsweise im submikronen Bereich.

Als Substrat ist an sich jedes temperaturbeständige Material einer gewissen mechanischen Festigkeit geeignet. Das Substrat kann in dichter oder poröser Form vorliegen. Die Porosität kann sich über die ganze Fläche oder Teile davon erstrecken. Weiter kann das Substrat flexibel, beispielsweise als Folie, oder starr, beispielsweise als
20 Platte, ausgebildet sein.

Es kann ein einziger Dünnschicht mit einer Schicht, ein Dünnschicht mit mehreren Schichten oder mehrere Dünnschichten aufgesprüht werden, auch mit nicht porösen Zwischenschichten. Die einzelnen Dünnschichten bzw. deren Schichten werden vor der nächsten Beschichtung vorzugsweise zumindest soweit abgetrocknet, dass Durchmischungen und/oder
25 Diffusionsprozesse minimalisiert oder verhindert werden. Beispielsweise beim Auftragen von anodischen, kathodischen und Elektrolytschichten können derartige Durchmischungen bzw. Diffusionsprozesse nachteilig sein.

Bei bandförmigen, flexiblen Substraten können die einzelnen Schichten auch schrittweise, in einem Durchlaufverfahren, aufgesprüht und zersetzt und/oder ausgebrannt werden. Das Band durchläuft dabei alternierend Aufsprüh- und thermische Anlagen.

Die wenigstens teilweise thermische Zersetzung oder das Ausbrennen der Porenbildner erfolgt in der Praxis meist bei einer Temperatur von wenigstens etwa 100°C, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 500°C, insbesondere im Bereich von 250 bis 350°C. Wahlweise kann das Substrat während des Aufsprühvorgangs direkt auf die Pyrolysetemperatur, also auf die Temperatur der thermischen Zersetzung oder Verbrennung des Porenbildners, geheizt werden. Ferner kann der Dünnschicht nach der Pyrolyse noch einer weiteren thermischen Behandlung zwischen 500°C und 1200°C, vorzugsweise zwischen 600°C und 800°C, unterzogen werden, um den anfangs möglicherweise wenigstens teilweise amorphen keramischen Dünnschicht zu kristallisieren.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden insbesondere poröse keramische Dünnschicht einer Dicke von 1 bis 10'000 nm erhalten, welche eine Korngrösse zwischen 0,5 und 3'000 nm haben. Die Poren haben einen mittleren Durchmesser, welcher der Grössenordnung der mittleren Korngrösse entspricht. Die Porosität schwankt in einem Bereich von 3 bis 80 Vol. %, wobei mindestens ein Teil Porosität offen ausgebildet ist.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann mannigfaltig angewendet werden, beispielsweise bei der Herstellung von elektrochemisch aktiven Schichten, Elektroden, Haftsichten, Gasdiffusionssichten und mechanischen Schutzschichten. Von besonderem Interesse ist die Anwendung des Verfahrens bei der Herstellung von miniaturisierten Geräten, insbesondere Brennstoffzellen und Gassensoren. Die Kathoden für Festoxid-Brennstoffzellen SOFC müssen porös sein, um Reaktionen mit einem Gasraum zu ermöglichen. Selbstverständlich müssen sie auch elektrisch leitfähig sein. Diese Kathoden aus einer keramischen Dünnschicht bestehen beispielsweise aus $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$.

Aufgabe

Aus der nachfolgenden Detailbeschreibung und der Gesamtheit der Patentansprüche ergeben sich weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Merkmalskombinationen der Erfindung.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Die Erfindung wird anhand der in der Zeichnung beschriebenen Ausführungsbeispielen, welche auch Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen sind, näher erläutert. Es zeigen schematisch:

5

Fig. 1 einen Verfahrensablauf einer Sprühpyrolyse,

Fig. 2 einen miniaturisierten Sensor,

Fig. 3 eine Elektrodenkonfiguration einer miniaturisierten Festoxid-Brennstoffzelle,

10 Fig. 4 die elektrische Gesamtleitfähigkeit eines Dünnsfilms bei zunehmendem Anteil Porenbildner,

Fig. 5 eine Variante von Fig. 4, und

Fig. 6 die Leistung einer porösen Dünnsfilmkathode.

Grundsätzlich sind in den Figuren gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen versehen.

15 Wege zur Ausführung der Erfindung

Fig. 1 zeigt ein Gefäß 10 mit einem verschliessbaren Abflusstutzen 12, in welches organische und/oder anorganische Metallverbände als Ausgangsmaterialien 14, ein Lösungsmittel 16 und ein Porenbildner 18 gegeben werden. Beispiele für diese drei Komponenten und ihre Anteile in [mol/l] werden in der nachfolgenden Tabelle 1
 20 aufgeführt. Im Gefäß 10 sind mechanisch oder magnetisch betätigbare Rührer 20 angeordnet, diese erzeugen ein Gemisch 22 aus den im Lösungsmittel 16 wenigstens teilweise gelösten Ausgangsmaterialien 14 und dem nicht löslichen Porenbildner 18. Bei der Zugabe eines festen Porenbildners 18 entsteht eine Suspension, das Gemisch 22, mit einer flüssigen Phase aus dem Lösungsmittel 16 oder einer Lösung des in die flüssige

Phase überführten Ausgangsmaterials 14 und die erwähnte feindispersierte feste Phase. Bei der Zugabe eines flüssigen Porenbildners 18 wird eine Emulsion gebildet, falls die Ausgangsmaterialien 14 vollständig gelöst sind.

5 Der Abflusstutzen 12 des Gefäßes 10 leitet das Gemisch 22 in eine Sprüheinrichtung 24 mit einer Zerstäuberdüse 26. Die Sprüheinrichtung 24 umfasst einen seitlichen Gaseintrittsstutzen 28, in der Regel für Pressluft 30, welche einen Sprühkegel 32 des Gemischs 22 erzeugt.

10 Der Sprühkegel 32 beaufschlagt ein ortsfestes oder durchlaufendes Substrat 34 und bildet einen Dünnfilm 36 bzw. eine Schicht S_1 , S_2 oder S_3 davon. Die Dicke der aufgetragenen Schicht hängt von mehreren Parametern ab, beispielsweise der Zeitdauer des Aufsprühens, der aufgesprühten Menge pro Zeit- und Flächeneinheit, der Durchlaufgeschwindigkeit eines wandernden Substrats.

15 Mit dem Pfeil T wird eine Wärmebehandlung mit einer Temperatur T von vorliegend etwa 300°C angedeutet, wodurch der Porenbildner 18 zersetzt oder ausgebrannt wird. Dabei entsteht ein poröser, keramischer Dünnfilm 36', welcher aus wenigstens einer porösen, keramischen Schicht S'_1 , S'_2 , S'_3 besteht.

20 In Fig. 1 ist das Herstellen eines porösen Dünnfilms 36' durch Sprühpyrolyse in einem stationären Verfahren dargestellt. Nach einer bereits erwähnten, nicht dargestellten Variante von Fig. 1 ist ein durchlaufendes Substrat angeordnet, welches eine der Anzahl herzustellender poröser, keramischer Dünnfilme 36' mit den Schichten S'_1 , S'_2 , S'_3 ,... entsprechenden Anzahl Vorrichtungen 38 für die Sprühpyrolyse und damit alternierend Wärmebehandlungseinrichtungen für das Zersetzen oder Ausbrennen der Porenbildner mit einer in Tabelle 1 angegebenen Temperatur [°C] angeordnet sind.

25 Eine Vorrichtung für die Sprühpyrolyse lässt zahlreiche Varianten offen, so können vorerst das Ausgangsmaterial 14 und das Lösungsmittel 16 in das Gefäß 10 gegeben werden, der Porenbildner 18 erst nach intensivem Rühren. Die Zerstäuberdüse 26 kann auswechselbar ausgebildet sein, danach kann die geometrische Ausbildung des Sprühkegels 32 und der Durchfluss variiert werden. Auch der Abstand der Zerstäuberdüse 26 vom Substrat 34 ist zweckmässig einstellbar.

Die Variation des Ausgangsmaterials 14, des Lösungsmittels 16, des Porenbildners 18 und der Pyrolysetemperatur T wird anhand der nachfolgenden Tabelle 1 aufgezeigt.

Tabelle 1

Ausgangsmaterial [mol / l]	Porenbildner [g / l]	Lösungsmittel [Volumenver- hältnis]	Pyrolyse- temperatur T [°C]
0.016 Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 0.004 Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	3 Graphit	1/3 Ethanol, 1/3 1-Methoxy-2- propanol, 1/3 Diethylenglycol- monobutylether	300
0.006 La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 0.004 SrCl ₂ ·6H ₂ O, 0.002 Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.008 Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.006 Russ	1/3 Ethanol, 2/3 Diethylenglycol- monobutylether	270
0.005 Ba(NO ₃) ₂ , 0.005 Sr(NO ₃) ₂ , 0.008 Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.002 Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.5 Russ	1/3 Ethanol, 2/3 Wasser	155

Fig. 2 zeigt einen miniaturisierten Sensor 40 auf einer Micro-Hotplate 42. Auf diesem Stützfundament ist ein mechanisch stabiles Substrat 34 aus Siliziumnitrid aufgebracht,

welches mit einem porösen keramischen Dünnschicht 36' aus einer Schicht S_1' eine Membrane bildet. Im Bereich des Dünnschichts 36', vorliegend aus Zinnoxid, sind metallische Elektroden 44 angeordnet, welche die detektierten Signale zur Verwertung weiterleiten. Weiter sind im Substrat 34 im Bereich des porösen keramischen Dünnschichts 36' zwei
5 Heizelemente 46, vorliegend aus Platin, angeordnet. Die Dicke d des Substrats 34 ist stark überhöht gezeichnet, sie liegt bei etwa $1\ \mu\text{m}$, die Höhe h des miniaturisierten Sensors 40 bei etwa $400\ \mu\text{m}$, dessen Breite bei etwa $1000\ \mu\text{m}$.

In Fig. 3 ist eine laminatförmige Elektrodenkonfiguration 48 einer an sich bekannten Festoxid-Brennstoffzelle SOFC in Form eines teilweisen Querschnitts dargestellt. Die
10 Laminatstruktur umfasst eine poröse Dickfilmanode 50 eine poröse Dickfilmkathode 52 und einen dazwischen liegenden Dickfilmelektrolyten 54, alle drei Schichten sind ebenfalls an sich bekannt und werden in Feststoff-Brennstoffzellen eingesetzt. Gemäss Fig. 3 ist zwischen der porösen Dickfilmanode 50 und dem Dickfilmelektrolyten 54 sowie zwischen der porösen Dickfilmkathode 52 und dem Dickfilmelektrolyten 54 je ein poröser
15 keramischer Dünnschicht 36' gemäss der vorliegenden Erfindung angeordnet. Durch die feine Struktur der porösen keramischen Dünnschichten 36' wird ein wesentlich besserer Kontakt zu der gasdichten Dickfilmelektrolytschicht 54 hergestellt als dies die dicken grobkörnigen Standardelektroden alleine könnten. Durch die feinporöse Struktur wird gleichzeitig gewährleistet, dass der Gaszutritt nicht blockiert wird. Dadurch findet ebenfalls eine
20 Leistungssteigerung statt. Das Dickenverhältnis der erfindungsgemässen Schichten 36' zu den bekannten Dickfilmschichten 50, 52, 54 liegt bei etwa 1:100. Vorliegend liegt die Schichtdicke p der Dünnschichten 36' bei $300\ \text{nm}$, die Schichtdicke q der Dickfilmelektroden bei etwa $30\ \mu\text{m}$.

In Fig. 4 und 5 ist der Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit $[\text{S/m}]$ in
25 Funktion der Menge $[\text{G}\%]$ für einen kathodischen porösen keramischen Dünnschicht 36' aufgezeigt. Die aufgetragenen Werte beziehen sich auf die Gesamtleitfähigkeit eines $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ -Dünnschichts. Durch den erhöhten Anteil von Porenbildnern 18 bzw. die erhöhte Porosität wird zudem die Leistung der Kathode erheblich gesteigert.

Dies ist aus Fig. 6 ersichtlich, wo der Polarisationswiderstand $[\Omega\text{cm}^2]$ gegen die
30 Temperatur $[\text{°C}]$ bzw. gegen die reziproke absolute Temperatur $[1000/\text{°K}]$ aufgetragen ist.

Die Kurve I, welcher eine keramische Dünnschichtkathode 36' mit Porenbildnern 18 (Fig. 1) zugrunde liegt, zeigt einen niedrigeren Polarisationswiderstand [Ωcm^2] und damit die bessere Leistung als diejenige einer Dünnschichtkathode 36' ohne Porenbildner gemäss Kurve II.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten eines flächig ausgebildeten Substrats (34) mit wenigstens einem Dünnsfilm (36') aus wenigstens einer porösen keramischen Schicht (S'_1, S'_2, S'_3, \dots),
5 dadurch gekennzeichnet, dass

eine Lösung oder eine Suspension eines organischen und/oder anorganischen Metallverbunds als Ausgangsmaterial (14) mit einem eingemischten, nicht löslichen Porenbildner (18) versetzt, das Gemisch (22) als Schicht (S_1, S_2, S_3, \dots) eines Dünnsfilms (36) aufgesprüht, und der Porenbildner (18) unter Ausbildung einer
10 wenigstens teilweise offenporigen Struktur wenigstens teilweise thermisch zersetzt und/oder ausgebrannt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufsprühen des Gemischs (22) mittels Gaszerstäubung, vorzugsweise mittels Pressluft (30), elektrostatischer oder Ultraschallzerstäubung erfolgt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaszerstäubung des Gemischs (22) mit einem Druck von wenigstens etwa 0,5 bar, vorzugsweise mit 1,5 bis 3 bar, erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch (22) mit einem Tröpfchendurchmesser von 1 bis 150 μm , vorzugsweise 2 bis
20 6 μm , aufgesprüht wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch (22) mit einem Ausgangsmaterial (14) mit wenigstens einer metallischen Komponente aus einem Alkalimetall, Erdalkalimetall, Lanthanoid, Actinoid,

Übergangsmetall oder Halbmetall, und einer anorganischen Komponente aus einem Halogenid, Oxid, Hydroxid, Nitrat, Sulfat oder Perchlorat und/oder einer organischen Komponente aus einem Acetat, Acetylacetonat, Format, Oxalat, Carbonat oder Ethoxid aufgesprüht wird.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das
Gemisch (22) mit dem wenigstens eine thermisch zersetzbare oder brennbare
Substanz umfassenden Porenbildner (18) aus feindispersen Kohlenstoff,
insbesondere Russ oder Graphit, oder aus einem organischen Stoff, vorzugsweise
einem Polymer, mit einer molaren Masse von < 6000 g/Mol, insbesondere < 1000
10 g/Mol, aufgesprüht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (34) während
des Aufsprühens direkt auf die Pyrolysetemperatur (T) geheizt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das
Gemisch (22) mit einem Gewichtsanteil des Porenbildners von 0,001 bis 70% des
15 Ausgangsmaterials (14) und einer Korngrösse von höchstens 10'000 nm,
vorzugsweise höchstens 200 nm, aufgesprüht wird, bis eine Schichtdicke des 0,5 bis
50-fachen Porendurchmessers erreicht wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein mit
Metall- und/oder Legierungspartikeln dotiertes Gemisch (22) aufgesprüht wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der
Porenbildner (18) bei einer Temperatur von wenigstens 100°C, vorzugsweise bei 100
bis 500°C, insbesondere bei 250 bis 350°C, zersetzt und/oder ausgebrannt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der
Dünnschicht (36') nach der Pyrolyse noch einer weiteren thermischen Behandlung

unterzogen wird, vorzugsweise zwischen 500°C und 1200°C, insbesondere zwischen 600°C und 800°C.

- 5 12. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von miniaturisierten Geräten, insbesondere Brennstoffzellen und Gassensoren (40), elektrochemisch aktive Schichten, Elektroden, Haftsichten, Gasdiffusionsschichten und mechanische Schutzschichten.

1/4

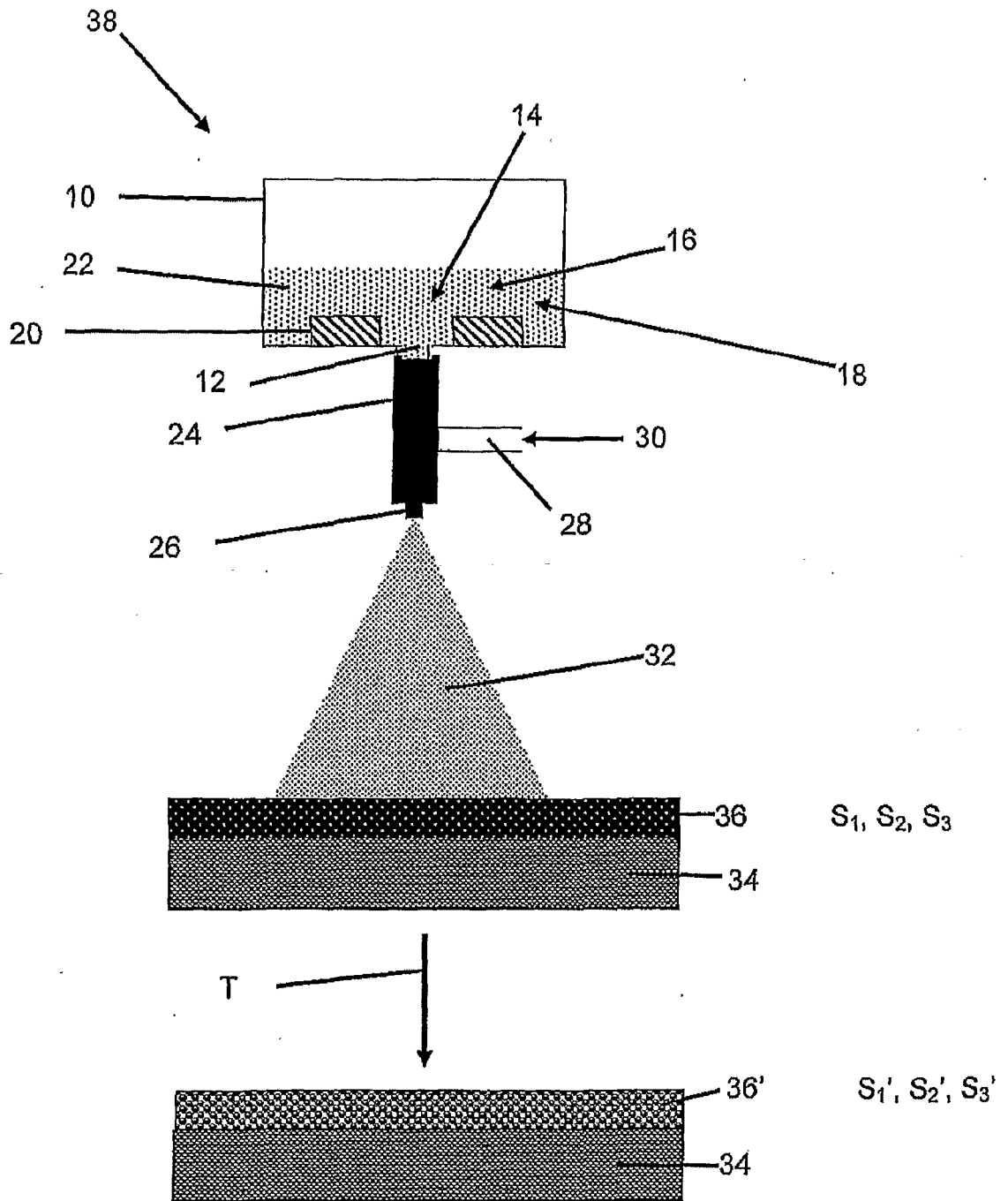


Fig. 1

2/4

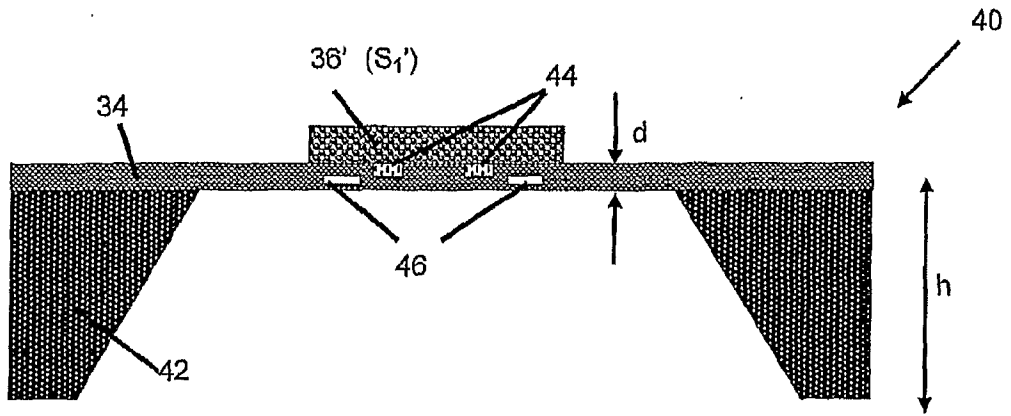


Fig. 2

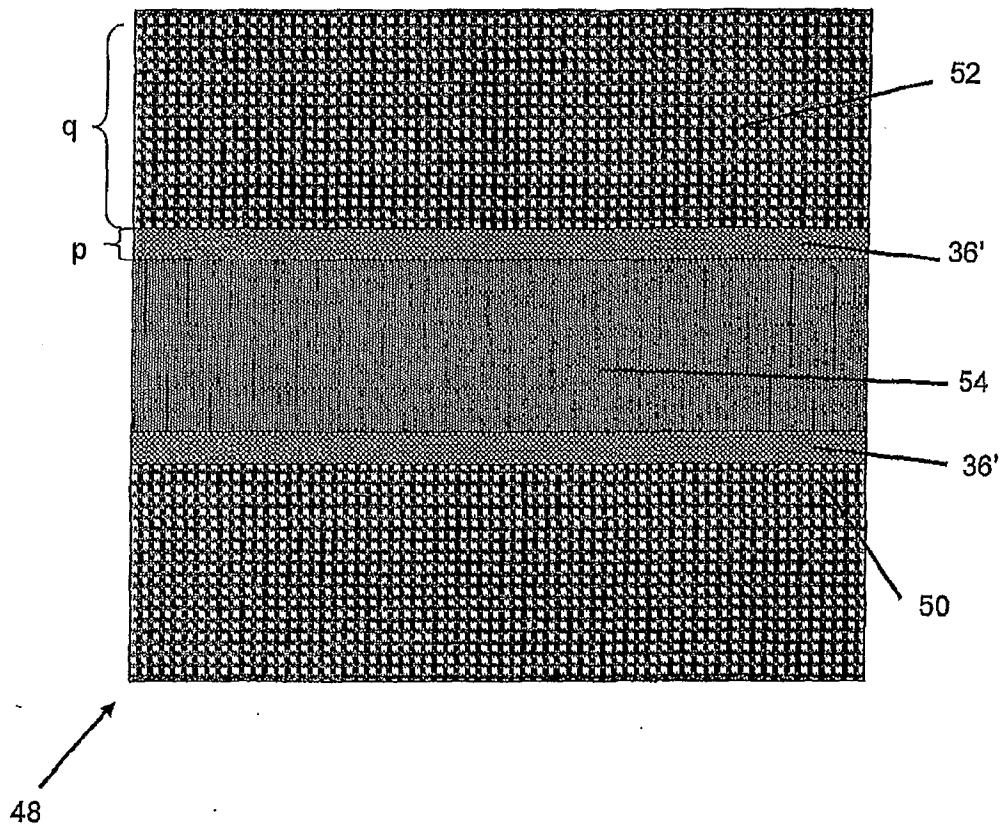


Fig. 3

3/4

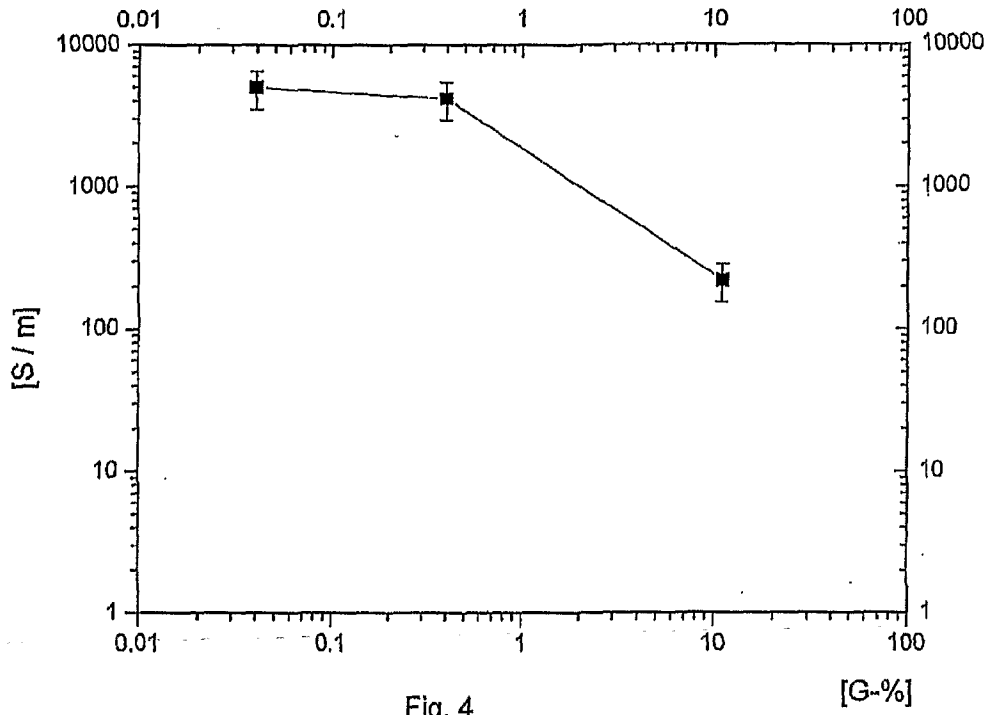


Fig. 4

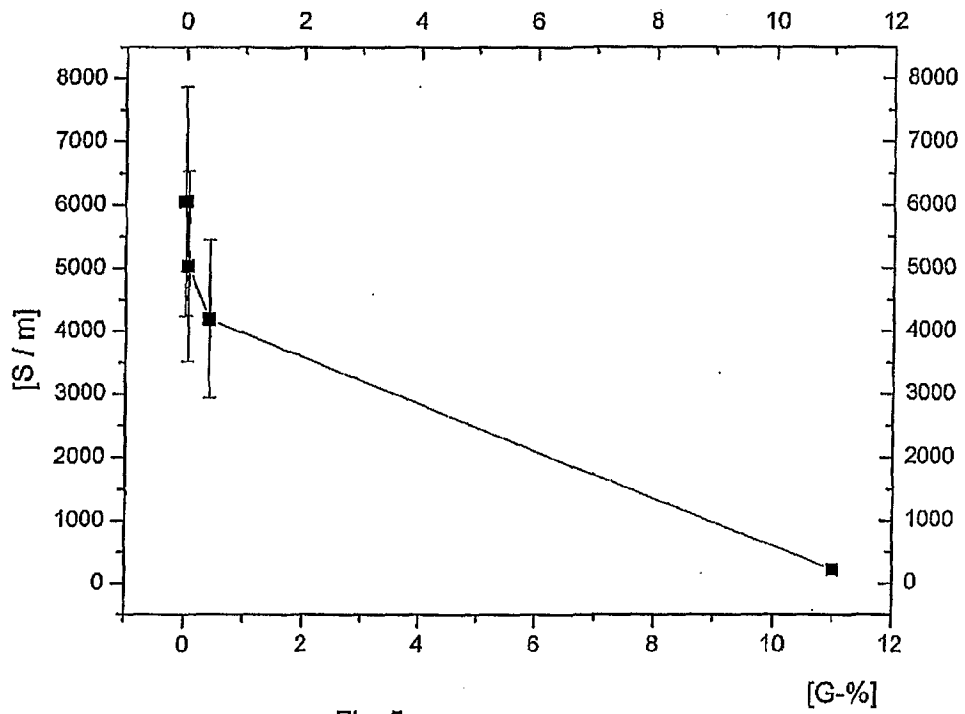


Fig. 5

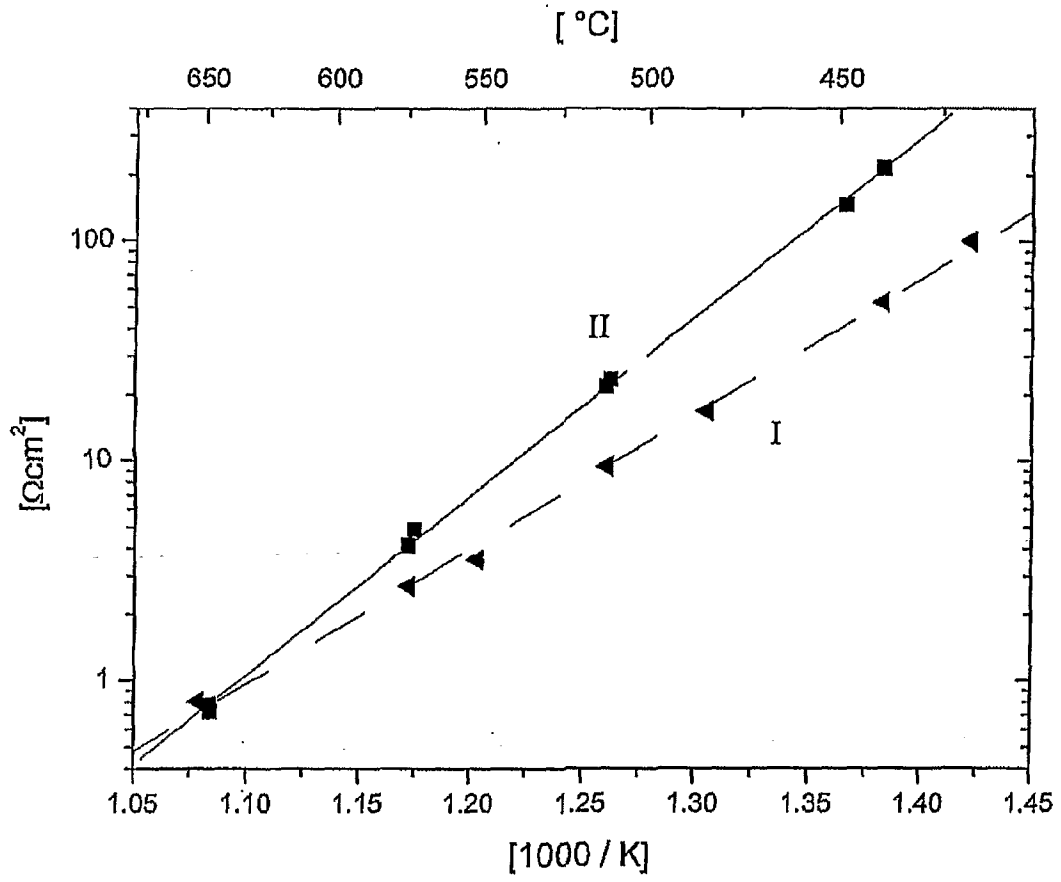


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/CH2006/000605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B38/06 C04B41/87 G01N27/26 H01M8/12

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)
C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 103 24 583 A1 (SCHOTT AG) 30 December 2004 (2004-12-30) claims examples paragraphs [0003], [0013]	1-12
X	US 6 284 314 B1 (KATO KAZUMI ET AL) 4 September 2001 (2001-09-04) cited in the application claims examples column 3, line 25 - line 30 column 3, line 51 - line 55	1-12
A	DE 43 43 315 A1 (ROBERT BOSCH GMBH, 70469 STUTTGART, DE) 22 June 1995 (1995-06-22) the whole document	1-12

 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 document 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 2007

Date of mailing of the international search report

12/02/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, Jürgen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/CH2006/000605

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10324583	A1	30-12-2004	NONE
US 6284314	B1	04-09-2001	NONE
DE 4343315	A1	22-06-1995	W0 9516646 A1 22-06-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/CH2006/000605

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B38/06 C04B41/87 G01N27/26 H01M8/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 103 24 583 A1 (SCHOTT AG) 30. Dezember 2004 (2004-12-30) Ansprüche Beispiele Absätze [0003], [0013]	1-12
X	US 6 284 314 B1 (KATO KAZUMI ET AL) 4. September 2001 (2001-09-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Beispiele Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 30 Spalte 3, Zeile 51 - Zeile 55	1-12
A	DE 43 43 315 A1 (ROBERT BOSCH GMBH, 70469 STUTTGART, DE) 22. Juni 1995 (1995-06-22) das ganze Dokument	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Februar 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/02/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, Jürgen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2006/000605

V

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10324583	A1	30-12-2004	KEINE
US 6284314	B1	04-09-2001	KEINE
DE 4343315	A1	22-06-1995	WO 9516646 A1 22-06-1995