(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4058027号
(P4058027)
(45)発行日　平成20年3月5日(2008.3.5)　(24)登録日　平成19年12月21日(2007.12.21)

(51)Int.Cl.　F I
C01B 13/11 (2006.01)　C01B 13/11 F

請求項の数 11　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2004-232072(P2004-232072)
(22)出願日　平成16年8月9日(2004.8.9)
(65)公開番号　特開2005-68003(P2005-68003A)
(43)公開日　平成17年3月17日(2005.3.17)
審査請求日　平成16年11月12日(2004.11.12)
(31)優先権主張番号　特願2003-288674(P2003-288674)
(32)優先日　平成15年8月7日(2003.8.7)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000183369
住友精密工業株式会社
兵庫県尼崎市扶桑町１番１０号
(74)代理人　100123467
弁理士　柳舘　隆彦
(72)発明者　松野　敬
兵庫県尼崎市扶桑町１番１０号　住友精密工業株式会社内

審査官　廣野　知子

(56)参考文献　特開２００５－０５３７６９（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２６３６０３（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】放電セル製造方法及びリブ形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

金属酸化物からなる一対の誘電体間に放電ギャップを有し、該放電ギャップでオゾンを発生させるオゾン発生装置用放電セルの製造方法であって、一対の誘電体の一方又は両方の表面に、金属酸化物粉末とガラス粉末とで製造したリブ形成用ペーストをリブ位置に対応するように少なくとも１回印刷し、前記ガラス粉末の融点以上の温度で印刷ペーストを印刷毎に焼成してリブ位置に所定厚の金属酸化物膜を形成するリブ形成工程と、リブ形成を終えた誘電体を重ね合わせて放電ギャップを形成するギャップ形成工程とを含むことを特徴とする放電セル製造方法。

【請求項２】

前記ギャップ形成工程で形成される放電ギャップでのリブ高さが１０～１００μｍである請求項１に記載の放電セル製造方法。

【請求項３】

前記リブ形成工程では、前記金属酸化物膜を積層したときにその合計厚みが所定のリブ高さとなるように、前記印刷及び前記焼成を繰り返す請求項１に記載の放電セル製造方法。

【請求項４】

前記ギャップ形成工程では、形成したリブの表面及び／又は該リブに接合される誘電体の表面に、前記ガラス粉末で製造した接合用ペーストを印刷し、前記ガラス粉末の融点以上の温度で焼成してガラス膜を形成した後、両方の誘電体を重ね合わせ、前記ガラス粉末

の融点以上の温度で焼成して接合する請求項１に記載の放電セル製造方法。
【請求項５】
リブ形成用ペーストにおける金属酸化物粉末とガラス粉末の配合比を、重量部でガラス粉末１に対して金属酸化物粉末１以上とする請求項１に記載の放電セル製造方法。
【請求項６】
前記金属酸化物粉末の粒径を１μｍ以下とする請求項１に記載の放電セル製造方法。
【請求項７】
前記金属酸化物は高純度アルミナである請求項１に記載の放電セル製造方法。
【請求項８】
前記ガラスはSiO_2：B_2O_3：Al_2O_3＝６０～７０％：１０～２０％：１～１０％である請求項１に記載の放電セル製造方法。
【請求項９】
オゾン発生装置用放電セルの放電ギャップに配置されるリブを、酸化物からなる誘電体の表面に形成するリブ形成方法であって、放電ギャップに対面する誘電体の表面に、金属酸化物粉末とガラス粉末とで製造したリブ形成用ペーストをリブ位置に対応するように少なくとも１回印刷し、前記ガラス粉末の融点以上の温度で印刷ペーストを印刷毎に焼成してリブ位置に所定厚の金属酸化物膜を形成することを特徴とするリブ形成方法。
【請求項１０】
前記オゾン発生装置用放電セルの放電ギャップに配置されるリブの高さが１０～１００μｍである請求項９に記載の放電セル製造方法。
【請求項１１】
前記金属酸化物膜を積層したときにその合計厚みが所定のリブ高さとなるように、前記印刷及び前記焼成を繰り返す請求項９に記載のリブ形成方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、オゾン発生装置に使用される放電セルの製造方法、更に詳しくは、放電セルにおける放電ギャップの形成法に改良を加えた放電セル製造方法、及びその放電セルの製造に用いるリブ形成方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
オゾン発生装置に使用される放電セルの構造として、アルミナからなる一対の板状誘電体の各背面側に電極を配置し、対向表面間に放電ギャップを形成したものがある。ここにおける放電ギャップは、オゾンガスの高濃度化のために、微小で均一なことが望まれており、最近では１００μｍ以下が求められている。そして、微小で均一な放電ギャップを形成できる放電セル製造法として、一方の誘電体の表面に印刷・焼成の手法によりアルミナリブを形成するものが特許文献１に記載されている。
【０００３】
【特許文献１】特開平１１－２６３６０３号公報
【０００４】
一対の誘電体間に微小で均一な放電ギャップを形成するためにはリブの使用が不可欠である。特許文献１に記載された放電セル製造法では、次のようにしてリブが形成され、放電セルが製造される。
【０００５】
一方の誘電体を構成するアルミナ基板表面のリブ形成部分に、アルミナ粉末とガラス粉末とで製造したリブ形成用ペーストを印刷する。この印刷を繰り返して、リブ形成用ペーストを所定高さまで盛り上げる。盛り上げたリブ形成用ペーストをガラス粉末の融点以上の温度で焼成してアルミナ基板上にアルミナリブを形成する。形成したアルミナリブの表面に、ガラス粉末で製造した接合用ペーストを印刷する。その上に他方の誘電体を構成するアルミナ基板を重ね合わせ、接合用ペーストを焼成することにより、両基板を接合する

。
【０００６】
特許文献１に記載された放電セル製造法によると、形成されるリブの精度が意外に低く、１００μｍ以下の微小で且つ均一な放電ギャップを誘電体間に形成することは困難である。また、放電ギャップにおいては、発生するオゾンガスのクリーン化のために誘電体、リブといった接ガス部材が高純度であることが求められるが、前記製造法では、両基板の接合後もリブ内部に有機バインダーが残留し、このクリーン化の点でも問題がある。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明の目的は、アルミナなどの金属酸化物からなる一対の誘電体間に、１００μｍ以下の微小かつ均一で、しかもクリーン度の高い放電ギャップを形成できる放電セル製造方法及びリブ形成方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
上記目的を達成するために、本発明者はリブ形成用ペーストの塗布毎の焼成を企画し、リブ形成、基板接合に使用するペーストの組成、焼成法について検討を重ねた。その結果、以下の事実が判明した。
【０００９】
誘電体を構成するアルミナ基板の純度が比較的低い場合は、グリーンシートの焼結等による接合が可能であるが、クリーン化のためにアルミナ基板の純度を高めると、接合が困難となる。このため、前述したガラスペーストによる接合、即ち予め焼結したアルミナ基板をガラスペーストの焼成により接合する操作が必要になる。
【００１０】
高純度アルミナ基板に高純度アルミナのリブを形成する場合、アルミナ粉末とガラス粉末とで製造したリブ形成用の混合ペーストの重ね塗りが有効である。しかし、重ね塗りの後に焼成する方法では、前述したとおり精度、クリーン度ともに十分とは言えない。そこで、先ず塗布ごとの焼成に着目した。ペースト中のガラスは焼成により焼き締まりを起こし、融点が上昇する。このため、次回の焼成での型崩れが防止され、塗布ごとの焼成が可能になる。塗布ごとの焼成によると、焼成される層厚が薄くなるため、ペースト中の気泡やバインダーが効率よく抜け、精度、クリーン度ともに向上する。
【００１１】
次に、ペーストにおけるアルミナ粉末とガラス粉末の混合比に着目した。この混合比はペースト焼成後の融点に影響を及ぼし、ガラス粉末に対するアルミナ粉末の比率を高めることにより、焼成体の融点はガラスの融点（８５０℃）より相当高い温度まで上昇する。その結果、アルミナ基板表面のリブ形成部分にリブ形成用ペーストを印刷し焼成した後、その焼成体上に再度リブ形成用ペーストを印刷して焼成する、印刷毎の焼成操作も問題なく可能になる。
【００１２】
印刷・焼成の繰り返しによりリブを形成すれば、印刷を繰り返した後に焼成してリブを形成する場合に比べてリブの精度が向上する。なぜなら、印刷ごとに乾燥・焼成を行うことにより、印刷時の噛み込み気泡及びバインダーがペーストから効率よく排出され、これらの影響が払拭されるからである。そして、バインダーの効率的な排出により、クリーン度のアップも同時に達成される。
【００１３】
また、形成されたリブの上に印刷した接合用ガラスペーストは、基板の接合焼成前に焼成するのが好ましい。なぜなら、ペースト内の気泡及びバインダーの寸法への影響を排除できるからである。
【００１４】
本発明の放電セル製造方法は、上記知見に基づいて開発されたものであり、金属酸化物

からなる一対の誘電体間に放電ギャップを有し、該放電ギャップでオゾンを発生させるオゾン発生装置用放電セルの製造方法であって、一対の誘電体の一方又は両方の表面に、金属酸化物粉末とガラス粉末とで製造したリブ形成用ペーストをリブ位置に対応するように少なくとも１回印刷し、前記ガラス粉末の融点以上の温度で印刷ペーストを印刷毎に焼成してリブ位置に所定厚の金属酸化物膜を形成するリブ形成工程と、リブ形成を終えた誘電体を重ね合わせて放電ギャップを形成するギャップ形成工程とを含んでいる。

【００１５】

一対の誘電体を接合一体化する場合は、前記ギャップ形成工程において、形成したリブの表面及び／又は該リブに接合される誘電体の表面に、前記ガラス粉末で製造した接合用ペーストを印刷し、前記ガラス粉末の融点以上の温度で焼成してガラス膜を形成した後、両方の誘電体を重ね合わせ、前記ガラス粉末の融点以上の温度で焼成して接合するのが好ましい。

【００１６】

また、本発明のリブ形成方法は、オゾン発生装置用放電セルの放電ギャップに配置されるリブを、酸化物からなる誘電体の表面に形成するリブ形成方法であって、放電ギャップに対面する誘電体の表面に、金属酸化物粉末とガラス粉末とで製造したリブ形成用ペーストをリブ位置に対応するように少なくとも１回印刷し、前記ガラス粉末の融点以上の温度で印刷ペーストを印刷毎に焼成してリブ位置に所定厚の金属酸化物膜を形成するものである。

【００１７】

本発明のリブ形成方法で誘電体の表面に形成したリブは、該誘電体との間に放電ギャップを形成する別の誘電体の表面又は電極の表面等に重ね合わされる。リブの表面には、別の誘電体の表面又は電極の表面等との接合のために、前記ガラス粉末で製造した接合用ペーストを印刷し、前記ガラス粉末の融点以上の温度で焼成してガラス膜を形成することができる。

【００１８】

リブ形成の際、１回の印刷・焼成で得られる金属酸化物膜の膜厚は通常５０μｍ以下であり、一方、要求されるリブ高さは後述するように１００μｍ以下が好ましいとはいえ、これまでは１００μｍ近傍が多かった。このため通常は金属酸化物膜を積層したときにその合計厚みが所定のリブ高さとなるように印刷・焼成が繰り返される。結果、誘電体上に形成されるリブは複層構造となる。しかし、最近の傾向として、要求される放電ギャップは益々小さくなり、一方、印刷技術の進歩により厚塗りが可能になっている。このため、要求されるリブ高さによっては印刷・焼成を１回で済ませることが可能な場合がある。この場合は、誘電体上に形成されるリブは単層構造となる。具体的には６０μｍ以下、或いは５０μｍ以下の膜厚であれば１回の印刷・焼成でも形成が可能である。

【００１９】

本発明の放電セル製造方法及びリブ形成方法では、リブを一対の誘電体の両方の表面に振り分けて形成することも可能であるが、その場合はそれぞれのリブ高さが低くなり単層構造の頻度が増大する。

【００２０】

リブ高さ（一対の誘電体の両方の表面にリブを振り分けて形成する場合は合計高さ）はオゾンガスの高濃度化のために１００μｍ以下が望ましい。しかし、極端に低くなると、リブ高さ精度が低下すると共に装置運転条件面での制約が大きくなる。このため、リブ高さの下限については１０μｍ以上が好ましい。本発明の放電セル製造方法及びリブ形成方法では、このような高さのリブを高い寸法精度で成形することができる。

【００２１】

リブ幅については、これが広くなると誘電体面積に占める放電面積が狭くなり、効率が低下する。しかし、極端に狭いリブは印刷技術的に難しい。このようなことから、リブ幅は０．３～３ｍｍが好ましく、０．５～１．５ｍｍが特に好ましい。

【００２２】

リブ形成用ペーストにおける金属酸化物粉末とガラス粉末の配合比率は、焼成後の融点を十分に高めるために、重量部でガラス粉末１に対して金属酸化物粉末１以上が好ましい。

【００２３】

金属酸化物粉末の粒径は、分布の中心における粒径で１μｍ以下が好ましく、小さいほど良い。なぜなら、この粒径が大きくなると、リブ高さ精度が低下し、リブ表面の平滑性が低下するからである。

【００２４】

金属酸化物は、例えば純度が９０％以上の高純度アルミナである。ガラス組成は、接合性等の点からSiO_2：B_2O_3：Al_2O_3＝６０～７０％：１０～２０％：１～１０％が好ましい。

【００２５】

ペーストの塗布厚は、ペーストを焼成して得られる膜厚を決定する。この膜厚はバインダーの除去を促進するために薄い方がよい。また厚い塗布は印刷技術の点からも難しい。逆に膜厚が薄くなると、所定のリブ高さを得るための印刷・焼成回数が増加し、作業能率が低下する。このような観点から、焼成後の膜厚は５～５０μｍが好ましい。例えば、焼成後の膜厚として２５μｍを得る場合、塗布段階で５０～５５μｍ、乾燥段階で３０～３５μｍの厚さを確保すればよい。焼成後の膜厚が２５μｍの場合、４回作業を繰り返すことで１００μｍのリブ高さが得られる。要求されるリブ高さが５０μｍ以下の場合、１回の印刷・焼成が可能なことは前述したとおりである。ペーストの塗布厚と焼成後の膜厚との関係は、概ね後者は前者の７５％程度となる。

【発明の効果】

【００２６】

本発明の放電セル製造方法は、金属酸化物からなる一対の誘電体間に放電ギャップを有し、該放電ギャップでオゾンを発生させるオゾン発生装置用放電セルを製造するに当たり、金属酸化物粉末とガラス粉末を混合して製造したリブ形成用ペーストの印刷ごとの焼成で誘電体上にリブを形成することにより、高純度の誘電体を使用できるのは勿論のこと、一対の誘電体間に１００μｍ以下の微小かつ均一で、クリーン度の高い放電ギャップを形成できるので、オゾンガスの高濃度化及びクリーン度の向上に大きな効果を発揮する。

【００２７】

また、本発明のリブ形成方法は、オゾン発生装置用放電セルの放電ギャップに配置されるリブを、酸化物からなる誘電体の表面に形成するに当たり、金属酸化物粉末とガラス粉末を混合して製造したリブ形成用ペーストの印刷ごとの焼成でリブを形成することにより、高純度の誘電体を使用できるのは勿論のこと、１００μｍ以下の微小かつ均一で、クリーン度の高い放電ギャップを形成できるので、オゾンガスの高濃度化及びクリーン度の向上に大きな効果を発揮する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２８】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図１は本発明の一実施形態を示すセル製造法の工程図である。

【００２９】

本実施形態の放電セル製造方法では、先ず一対の誘電体を構成する２枚のアルミナ基板が用意される。アルミナ基板は、純度が９０％以上（例えば９９．５％）で且つ厚さが薄い（例えば０．２ｍｍ程度）の高純度アルミナ薄板である。

【００３０】

２枚のアルミナ基板が用意されると、図１（ａ）に示すように、一方のアルミナ基板１の表面のリブ形成部分に、リブ形成用ペースト３をスクリーン印刷により例えば５０～５５μｍの厚みに塗布する。

【００３１】

リブ形成用ペースト３は、高純度アルミナ粉末及びガラス粉末をバインダーと混練して

所定粘度に調整したものであり、アルミナ粉末とガラス粉末の配合比は、重量部でガラス粉末１に対してアルミナ粉末１以上である。また、アルミナ粉末の平均粒径は１μｍ以下である。一方、ガラス粉末のガラス組成はSiO_2：B_2O_3：Al_2O_3＝６０～７０％：１０～２０％：１～１０％であり、粒径は例えば分布中心で５μｍである。

【００３２】

アルミナ基板１の表面にリブ形成用ペースト３が１層塗布されると、そのアルミナ基板１を加熱炉に装入し、基板上のリブ形成用ペースト３をガラス粉末の融点である８５０℃以上の温度で焼成する。これにより、アルミナ基板１の表面のリブ形成部分に高さが２５μｍ程度の１層のアルミナ膜４が被覆される。

【００３３】

アルミナ膜４が被覆されると、図１（ｂ）に示すように、１層目のアルミナ膜４の上にリブ形成用ペースト３をスクリーン印刷により再度塗布し、焼成する。このときの焼成温度は先の焼成と同じガラス粉末の融点以上であるが、アルミナ膜４の融点は先の焼成によるいわゆる焼き締まりにより１０００℃程度まで上がっている。このため、再焼成で先のアルミナ膜４が変形する危険はない。

【００３４】

ここにおける焼成温度は、ガラス粉末の融点～（融点＋２５０℃）が好ましい。焼成のためにガラス融点以上の焼成温度が必要である。焼成温度が高すぎると、先に形成したアルミナ膜４の変形が問題になる。

【００３５】

そして、図１（ｂ）に示すように、アルミナ基板１の表面のリブ形成部分にリブ形成用ペースト３の塗布及び焼成を繰り返すことにより、所定高さのリブ５を形成する。リブ５は、高純度アルミナからなる複数の焼成アルミナ膜４を重ね合わせた積層構造となる。このようなリブ５が寸法精度に優れ、クリーン度が高いことは前述したとおりである。

【００３６】

リブ５が完成すると、図１（ｃ）に示すように、リブ５の頂面に接合用ペースト６をスクリーン印刷により例えば３０μｍ程度の厚みに塗布する。接合用ペースト６は、ガラス粉末をバインダーと混練して所定粘度に調整したものである。ガラス粉末のガラス組成はSiO_2：B_2O_3：Al_2O_3＝６０～７０％：１０～２０％：１～１０％であり、粒径は例えば分布中心で５μｍである。

【００３７】

接合用ペースト６の塗布が終わると、アルミナ基板１を加熱炉に装入し、その接合用ペースト６をガラス粉末の融点である８５０℃以上の温度で焼成する。これにより、リブ５の頂面にガラス膜７〔図１（ｄ）参照〕が被覆形成される。

【００３８】

これとは別に、アルミナ基板１，２の各背面に電極膜が銀ペーストの印刷・焼成等により被覆形成される。電極膜の形成段階は、リブ形成の後が良い。それは、リブの形成の前に電極膜を形成すると、その形成で基板が反り、リブ形成が困難になることかあるからである。

【００３９】

リブ５の上にガラス膜７の形成が終わると、図１（ｄ）に示すように、アルミナ基板１のリブ側に他方のアルミナ基板２を重ね合わせ、ガラス粉末の融点である８５０℃以上の温度で再焼成する。これによりガラス膜７が再溶融し、アルミナ基板１のリブ側にアルミナ基板２が接合され、アルミナ基板１，２間に所定量の放電ギャップが形成される。これがギャップ形成工程である。接合用焼成の前に接合用ペースト６の焼成を行うことによりクリーン度が向上することは前述したとおりである。

【００４０】

アルミナ基板１，２を接合するとき、各基板の背面側に絶縁板、冷却水路形成用スリット板、蓋板などを同時接合することにより、放電セルが完成される。これらの板も高純度アルミナからなり、接合には前記ガラスペーストを用いた焼成が用いられる。

【００４１】
このような放電セルにおいては、リブ５の寸法精度が高いために、アルミナ基板１，２間に１００μｍ以下という微小でしかも均一な放電ギャップを形成することができる。接ガス部材であるアルミナ基板１，２、リブ５及びガラス膜７のクリーン度が高く、クリーン度の高いオゾンガスを製造できる。

【００４２】
次に、リブ形成用ペーストにおけるアルミナ粉末とガラス粉末の配合比が、ペースト特性に及ぼす影響を調査した結果について説明する。

【００４３】
ガラス粉末：アルミナ粉末が重量比で４：３、５：３、１：１及び２．８：４．２である４種類のリブ形成用ペーストを試作した。試作したリブ形成用ペーストの仕様を表１に示し、そのペーストを使用してアルミナ基板上にアルミナリブを形成した結果を表２に示す。形成したリブ高さは１００μｍ、リブ幅は０．８ｍｍであり、リブ形成用ペーストの印刷・焼成繰り返し回数は４回である。焼成条件はトップキープで８５０℃×１０分とした。

【００４４】
ペースト特性は印刷性、焼成度、基板の反り／割れの有無及びリブ精度（形成性）により評価した。印刷性での×は印刷むら発生、○はむらは生じないもののリブ表面の平坦性不十分を表わし、焼結での生焼け発生はバインダーの抜けが不十分であったことを表わす。また、基板の反り／割れは基板とリブの熱膨張係数の相違に起因する現象であり、リブ形成性での△は焼結後の型崩れ顕著、○は型崩れ少し発生を表わす。ペースト中のアルミナ粒子の比率を大きくし、ガラス粒子の比率を小さくすることにより、ペースト性能が向上する傾向がわかる。

【００４５】
【表１】

No.	スクリーン印刷用ペースト		ガラス				アルミナ粒径
	ｶﾞﾗｽ：ｱﾙﾐﾅ比	粘度	種類	軟化点	粒径(HRA)	熱膨張係数	
1	4：3	200Pa・s	非晶質	751℃	5μ	6.8* 10-6	0.5 μm
2	5：3						
3	1：1						
4	2.8：4.2			600℃		6.3* 10-6	

【００４６】
【表２】

No.	印刷性	焼成	基板反り／割れ	リブ形成
1	×	生焼け	割れ／反り有り	△
2	×	生焼け	割れ／反り有り	△
3	○	◎	反り有り	○
4	◎	◎	無	◎

【００４７】
図２は本発明の他の実施形態を示すセル製造法の工程図である。本実施形態のセル製造

方法では、アルミナ基板１，２の各表面にリブ形成用ペースト３の塗布及び焼成を振り分けて行うことにより、リブ５，５を形成する。リブ５，５は重なり合って所定高さになる単層構造又は積層構造である。リブ５，５が完成すると、一方のリブ５の頂面に接合用ペースト６をスクリーン印刷により塗布し、接合用のガラス膜７を被覆形成する。

【００４８】

本発明の放電セル製造方法及びリブ形成方法では、本実施形態のようにリブを２枚の基板に振り分けて形成することも可能である。

【００４９】

誘電体を構成する金属酸化物としては、アルミナ以外にはジルコニア、サファイア、窒化アルミニウムなどを用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【００５０】

【図１】（ａ）～（ｄ）は本発明の一実施形態を示す放電セル製造方法の工程図である。

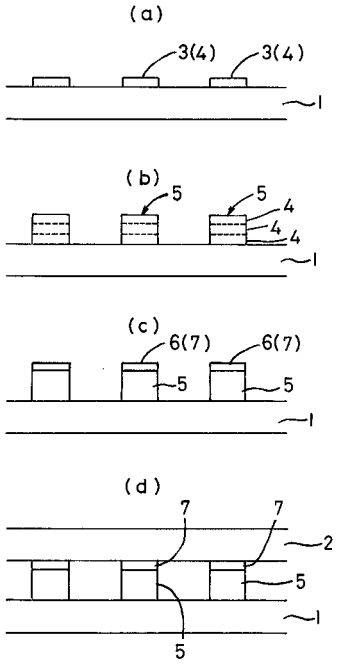
【図２】（ａ）～（ｃ）は本発明の他の実施形態を示す放電セル製造方法の工程図である。

【符号の説明】

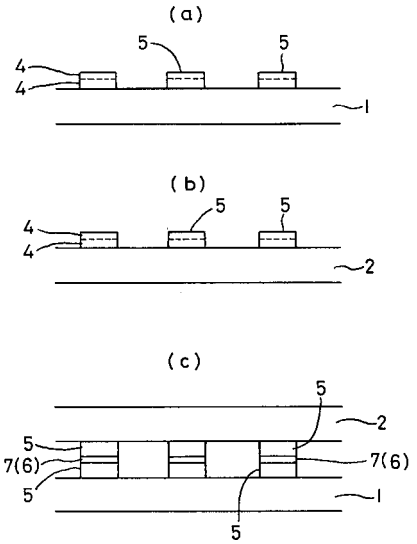
【００５１】

１，２　アルミナ基板（誘電体）
３　リブ形成用ペースト
４　アルミナ膜
５　リブ
６　接合用ペースト
７　ガラス膜

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ　１３／００－１３／１１