(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4006020号

(P4006020)

(45)発行日　平成19年11月14日(2007.11.14)　(24)登録日　平成19年8月31日(2007.8.31)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 18/00	(2006.01)	B32B	18/00	B
H01G 4/12	(2006.01)	H01G	4/12	364
H01M 8/02	(2006.01)	H01M	8/02	E
H01M 8/12	(2006.01)	H01M	8/12	

請求項の数 2　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平6-517136
(86)(22)出願日　平成6年1月18日(1994.1.18)
(65)公表番号　特表平8-505823
(43)公表日　平成8年6月25日(1996.6.25)
(86)国際出願番号　PCT/US1994/000548
(87)国際公開番号　WO1994/016887
(87)国際公開日　平成6年8月4日(1994.8.4)
審査請求日　平成13年1月17日(2001.1.17)
審判番号　不服2004-7972(P2004-7972/J1)
審判請求日　平成16年4月19日(2004.4.19)
(31)優先権主張番号　08/011,052
(32)優先日　平成5年1月29日(1993.1.29)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　391037434
アライドシグナル　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　ニュージャージー州　０７９６２－１０５７　モーリスタウン　コロムビア　ロード　１０１
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男
(74)代理人　100096013
弁理士　富田　博行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】薄いセラミック層を含むデイバイスの作成法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）セラミック粒子、第１のバインダー、及び第１の可塑剤のセラミック混合物を作成し；該セラミック混合物をセラミック誘電体層に形成し；金属粒子、第２のバインダー、及び第２の可塑剤の金属混合物を作成し；該金属混合物を金属層に形成し；該セラミック誘電体層を該金属層に積層してセラミック／金属複合体を形成する；諸工程によって、セラミック／金属複合体を形成する工程と、

（ｂ）少なくとも二つのセラミック／金属複合体を積み重ねて多層体を形成する工程と、

（ｃ）セラミック誘電体層の厚さが所定の値に減少するまで多層体の厚さを減少させる工程と、

（ｄ）少なくとも二つの該多層体をさらに積み重ねる工程と、

（ｅ）セラミック誘電体層の厚さが第２の所定の厚さに減少するまで、該さらに積み重ねる工程（ｄ）で作成された多層体の厚さを減少させる工程と、

（ｆ）該さらに積み重ねる工程で作成された多層体の厚さを減少させる工程（ｅ）で製造された多層体を焼結する工程と

（ｇ）該焼結する工程（ｆ）で焼結した多層体をコンデンサ構造体に組み立てる工程と、

を含む積層コンデンサを形成する方法。

【請求項２】

前記さらに積み重ねる工程で作成された多層体の厚さを減少させる工程（ｅ）の後で、少なくとも二つの該多層体をさらに積み重ねる工程とこの多層体の厚さを減少させる工程と

をセラミック誘電体層の厚さが所望の寸法に減少するまで反復するという付加的な工程が含まれる請求項１の方法。

【発明の詳細な説明】

（技術分野）

本発明はセラミツク層を含むデイバイスの製造法、特に極めて薄手のセラミツク層を用いてこの装置に高信頼性を持たせ、低廉に製造する方法に関する。

（背景技術）

セラミツクは特異な特性を有するため広範の各種のデイバイスに使用され得る。例えば多くのセラミツクは低導電性を示すため、コンデンサあるいはマイクロ電子部品のようなデイバイスの誘電絶縁体として有用である。高イオン導電性を有した他のセラミツクは燃料セルあるいは電気化学的電池のような用途の固形電解質として作用可能である。

このようなデイバイスの場合、セラミツクは一般に電気導電体若しくは電極間あるいはそれと隣接する薄手の層にされる。このようなデイバイスの動作原理および多くの機器における性能の向上または重量および空間条件の低減の如き一般的な必要性のため、セラミツク層は十分な強度を持つ他の物理的要件若しくはセラミツク層内のピンホールのような欠陥の存在のため出来る限り薄手に作成する要がある。

このようなデイバイスに使用する薄手のセラミツク層を作成する方法として２通り、即ち粉末を基材とする方法と直接蒸着法とがある。粉末を基材とする方法の場合、セラミツクは流動液内において懸濁され、結合剤および可塑剤と混合させる粉末態様で付与される。この流体あるいは結合剤・可塑剤によりセラミツク粒子の取り扱いおよび形成が容易になる。流動可能な混合物は所定の形状に形成され、流動液あるいは結合剤・可塑剤が加熱により除去され、固形セラミツクはその最終密度をもつて焼結される。現在この種の粉末を基材とする方法は約25マイクロメータ（0.001 インチ）以上の厚さの層を製造するために採用されて来ている。

直接蒸着法では、物理的蒸着や化学的蒸着のような移送法によりセラミツク層が基板上に配設した大きなガス供給源を用いて蒸着される。この直接蒸着法では、ある場合に最低原子厚さ範囲までの薄手のセラミツク層が任意に製造可能になる。しかしながらこの方法では複雑な蒸着装置が必要であり、セラミツク供給源の蒸着領域に対し透視することが必要な場合も多くなるため、通常作業性が悪く多くの作業の実施が困難である。この方法も作成可能な配合物および多孔性を持たせる点で制約が多い。

コンデンサ、固体酸化物燃料セルおよび固形電気化学的電池のような多くのデイバイスは従来の粉末を基材とする技術に依り作成されるセラミック層を用いて製造され得る。一般にこれら技術により作成されるセラミック層の厚さは現在約25マイクロメータである。直接蒸着法もある場合には使用され得るが作業性が悪く、多くの場合費用がかかっている。このようなデイバイスは厚さが10マイクロメータ台の薄手のセラミック層で経済的に製造できることから好ましい。従って薄手のセラミック層を有するデイバイスを製造する方法の改良が必要になる。

（発明の開示）

本発明によれば、薄手のセラミツク層を作成する方法、薄手のセラミツク層を有したデイバイスを製造する方法、およびこれらの方法により作成されるセラミツク層およびデイバイスが提供される。この方法は大量に薄手のセラミツク層を製造できるため、極めて経済的である。ある場合にこの方法はデイバイスの他の部分と一体の仕上がりデイバイスの中間デイバイスの製造にも使用でき、このため他の装置の製造・組み立てコストを減少できる。またこの方法は約１マイクロメータ程度の薄手であること、あるいは材料の入手性にもよるがある場合にはそれより薄手のセラミツク層を作成するために使用できる。このようにセラミツク層が薄手であると、デイバイスの性能が向上され、且つデイバイスの重量および容積が低減される。

本方法は自由度が高く広範の各種のデイバイスを製造するために採用できる。この方法では開始材料として多くの形態および配合をもつて入手できるセラミツク粉末が利用される。従つて本方法は特定のセラミツク材料に対する特定の直接蒸着法によるような制限はな

い。本方法はまた大量のセラミツクを含む層がローリング技術により比較的迅速に製造されるので経済的である。本発明の他の特徴および利点は本発明の基本的構成を一例として示す添付の図面に沿つた好適な実施例の以下の詳細な説明から明らかとなろう。

【図面の簡単な説明】

図１は本発明による方法の処理流れ図、図２は本発明の方法を用いて積層コンデンサを作成する処理流れ図、図３は本発明の方法を用いて固体酸化物燃料セルを作成する処理流れ図、図４は本発明の方法を用いてナトリウム－サルフア電気化学電池を作成する処理流れ図である。

（発明を実施するための最良の形態）

本発明の方法が図１に図示される。セラミツク粉末、結合剤および可塑剤の混合が先ず強力ミキサ20内で行われるように設けられる。セラミツク粉末は最終仕上げのデイバイスのセラミツク層に必要な配合物あるいは配合物の混合物にできる。セラミツク粉末には例えば、酸化物、窒化物、炭化物、シリサイド、硼化物、クロム酸化物、パーロブスカイト、チタン酸化物が含まれる。セラミツク粉末は前記のものに制約するものではなく、単に広範のセラミツクを使用できることを表したに過ぎない。セラミツクは、セラミツク粉末自体が処理中に変形しないので、粒子あるいは粉末状態に維持される。粉末サイズは処理の終期ではデイバイスのセラミツク層の厚さより小にする要がある。従つて例えば、セラミツク層の最終厚さが３マイクロメータにする場合、セラミツク粒子の大半の直径が３マイクロメータ以下になるようにすることが好ましい。セラミツク粉末のサイズは最低約0.1マイクロメータ、ある場合にはそれ以下にされる。最終セラミツク層にある程度の多孔性が望まれる場合、焼結特性を制御するため粉末内で異なるサイズの粒子を用いるが、大きな粒子をセラミツク層の所定の最終厚より小さくする要があることもある。特に記載しない限りセラミツク粉末のサイズに格別の制限はない。

結合剤および可塑剤は当業者に周知であり、特定の処理に適した種類および量が選択され得る。処理中結合剤によりセラミツク層が単一の凝集体に維持される。結合剤は熱可塑剤樹脂であり定常的には以下の(１)～(６)の特性を持たせる必要がある。即ち(１)ロール処理に十分な可塑性をセラミツク粉末混合物に与える特性、(２)粉末を湿潤させ分散を容易にし、これに伴うガスを最小限にする特性、(３)混合中およびロール処理中で安定性がある特性、(４)形成中構造体に十分な引裂強度を付与される特性、(５)引出処理後最少量の残留物を残す特性、(６)十分な保管寿命を有する特性である。結合剤として例えば、合成ゴム、熱可塑剤、ポリビニールアルコールあるいは架橋なしで熱分解するポリマー材料が挙げられる。

可塑剤により、セラミツク粉末、結合剤および可塑性の混合物は外気温度で小さく加工できる。可塑剤はその機能がセラミツク・結合剤混合物の可塑性を増加させる有機添加剤である。可塑剤は結合剤に対し適合性を有し揮発性が低いことが求められる。

セラミツク粉末、結合剤および可塑剤の各量は以下の処理を容易にするべく選択される。結合剤は混合物に対し約10～約40容量％、可塑剤は混合物に対し約10～約40容量％、混合物の残りがセラミツク粉末であることが好ましい。結合剤および可塑剤の選択量はセラミツク粉末の特性によつて決定される。小さな粒子サイズを有する粉末は全体としての表面積は大になるから、混合物の二次成型特性を与えるために、小さな粒子の夫々には高い成分の結合剤および可塑性を塗布する必要がある。低い成分の結合剤および可塑性を用いると、テープの柔軟性が低くなり、ローリング処理あるいは積層処理が困難になる。

セラミツク粉末、結合剤および可塑剤が外気温度で強力ミキサ20内において組合わされ、混合される。この混合により混合物全体に亘り粉末粒子が分散され、結合剤および可塑剤が塗布される。この混合作用によつて混合物が最高約150 ℃まで加熱され、結合剤が柔軟にされる。混合時間は通常約１/２～約10分、好ましくは約２分である。

この混合物はミキサ20から取り出され、例えばローリング、ミリングあるいは圧縮処理を経て層に形成される。好ましい図示の方法によれば、混合物は圧延機の反対方向に回転する２つのローラ22間に送られる。圧延機の各テープ44は約10～150 ℃まで加熱され、混合物のローリング及び変形処理を容易にすることが好ましい。ローラ22間の間隙によりセラ

ミツク粒子、結合剤および可塑剤からなる混合物の層の厚さが決定され、層は本実施例の場合セラミツクを含むテープ24として送出される。テープ24の厚さは通常約75～約750 マイクロメータである。この段階で約25マイクロメータ以下の厚さのテープ24を製造することは不可能である。

セラミツクを含むテープ24は第２の層であるテープ26と接触される。第２のテープ26は最終装置の要件に対し好適に選択され得る。第２のテープ26は次の処理中テープ24と共に変形する構造および種類に、また不活性非変形可能特性を有するように構成し得よう。前者の場合第２のテープ26は例えばテープ24と異なるセラミツク配合の別のセラミツクを含むテープにできる。テープ26はまた金属粉末、結合剤および可塑剤からなる変形可能なテープを採用できる。テープ26はまた次の加熱中蒸発したり燃焼するポリマーのような犠牲材料で作ることも可能である。後者の場合、テープ26は金属フオイルまたはワツクスペーパのような剥離材料にされよう。

セラミツクを含むテープ24およびテープ26は好ましくは共に圧延機の一対のローラ28間に通過させて積層し、複合層構造体30に形成される。テープ24、26の厚さはこの積層工程中実質的に低減されない。

複合層構造体30の厚さは２個のローラ32間に複合層構造体30を通過させることにより低減され、２つのローラ32間の間隙は複合層構造体30のそのときの厚さより小さい。ローラ32はローラ22に関して上述した如くわずかに加熱されることが好ましい。ローラ32間に複合層構造体30を通過させた結果厚さを低減した複合層構造体34が得られ、この場合セラミツクを含む層36の厚さは複合層構造体30の元のセラミツクを含むテープ24の厚さより小さくされる。

図１には一対のローラ32が示されているが、多くの場合複合層構造体30は複数の対のローラ間に通過され、連続する各対のローラは前の対の間隙より徐々に低減される。実際上複合層構造体が各対のローラ32間を通過するに伴い、その厚さが減少されるが、この減少は１対のローラ当たり約50％以下の減少に制限されることが好ましいことが判明した。通過の減少量が大になり過ぎると、複合層構造体内のセラミツクを含むテープ24、36が損傷される。

所定の厚さのセラミツクを含む層36はここで他の構成部材38と組合わされてデイバイス40が形成される。デイバイスを形成する際、テープ26はある場合にデイバイス内に内蔵され、また別の場合には組み合せ中除去るよう構成される。組み合わせ作業は複合作業であるが、図１には簡略に図示されている。幾つかの方法の例を以下に説明する。図１に示されるように組み合わせ前あるいは後、セラミツクを含む層36は炉42内に置かれる。炉42は結合剤および可塑剤が蒸発しセラミツクを含む層36（および第２のテープ26も接着可能）を離れるに十分な温度まで加熱される（この段階は結合剤抽出と言われる）。この後炉の温度が増大され、テープ36に残るセラミツク粒子が焼結されて固形セラミツク体が形成される。

結合剤および可塑剤の抽出中および焼結中の雰囲気、温度、時間及び加熱速度は選択される特定成分および所望の最終構造体に左右される。一方代表的な例では抽出中に真空あるいは不活性雰囲気にされ、焼結は空気中あるいは制御された雰囲気中で実行され、セラミツク成分が漏出しないよう防止される。代表的な加熱速度は分当たり約0.1 ～約２℃から200 ～500 ℃の抽出温度である。蒸発された結合剤および可塑剤はテープ36から拡散され取り出される。結合剤および可塑剤が抽出されるに伴い、テープ36は通常約５～10容量％収縮する。

抽出の完了後、層36は焼結温度まで加熱される。加熱速度および焼結温度はセラミツクの種類により変化する。加熱速度は通常分当たり約0.3 ～約３℃である。焼結温度は通常約1400℃であるが上述した如く焼結されるセラミツク粉末の特性により変化する。層36の最終密度も焼結温度、焼結時間および層36内の粒子混合を変えることにより調整され得る。焼結後、層36（およびデイバイス40）は外気温度まで冷却されて所定の組み合わせ作業が完了することになる。

ある場合対をなすローラ32あるいは一連の対をなすローラ32によってもセラミックを含む

層36の厚さを所望量減少できないことがある。減少量を増大させる積層工程が図１に示される。積層工程の図示の場合、（複合層構造体30をローラ32間に通過させることにより得られる）厚さが減少された複合層構造体34が別の層と共に積層される。別の層は図示のように厚さが減少された複合層構造体34の他の部分、他のテープ44あるいはその両方にできる。他のテープ44はセラミックを含む他のテープ、金属粉末を含むテープ、不活性材料等にできる。このようなテープにより多層体46が形成される。多層体46は一対のローラ48間を通過することによりテープが積層され、多層体の厚さは実質的に減少されない。多層体46は２つのローラ50間あるいは一連の対をなすローラ間に通過され、ローラ32に関連して上述したような方法で多層体46の厚さが減少される。積層工程を実行し必要に応じこの工程を反復することによって、特定のセラミックを含むテープ24あるいは36の厚さが所定の小さな値まで減少される。この結果得られる、厚さが減少した層あるいは多層体はデイバイス40の組み立てに使用される。

本発明のこのような特定の応用は現在最関心の技術事項になっている。このような応用を積層コンデンサ、固体酸化物燃料セル、および電極電気化学セルに沿って下述する。この場合図２に関連してすでに詳述した工程の部分は理解を促進するため簡単に説明する。

図21には積層コンデンサの好ましい製造法が図示される。セラミック粉末、好ましくはチタン酸バリウム、約20～30容量％の結合剤および約20～30容量％の可塑剤の粒子混合物をミキサ100内で作成する。混合物は一対のローラ102間を通過され、セラミックを含むテープ104が形成される。第2のミキサ106で金属粉末、好ましくはパラジウムあるいは銀－パラジウム合金、約20～30容量％の結合剤、および約20～30容量％の可塑剤の粒子混合物が作成される。混合物は一対のローラ108間を通過されて金属を含むテープ110が形成される。テープセラミツクを含むテープ104、110は同一あるいは異なる厚さにできる。

テープ104、110は２つのローラ112 間を通過させて積層することにより複合テープ114 が形成される。ローラ112 により、所定の最終厚さに従つて夫々のテープ104、110の厚さが所定のレベルに減少される。

複合テープ114が所定の長さに切断され、切断されたテープは互いに上下関係をもつて積層され、多層体116が形成される。多層体116の夫々のテープ114は２つのローラ188間に多層体116を通過させて互いに積層し、複合テープ114の夫々の厚さが所定の最終厚さに減少される。

積層された多層体116は２つのローラ120間あるいは一連のローラ間に通過され、ローラ間の間隙が多層体116の厚さより小にされる。多層体116の厚さは一回あるいは複数の通過により減少されて、厚さの減少された多層体122が形成される。テープ104、110の両方は可塑的に変形可能であり、ポリマー母材を用いるため未加工状態では同様の機械的特性を有することになり、各テープの厚さが多層体の厚さの減少に比例して減少する。積み重ね、積層、およびローリング工程は必要に応じた回数、必要に応じて各種の積層された部材を用い反復され、セラミックを含むテープあるいは層104が所望の寸法まで減少される。多層体部材はこれ以前に減少されたテープまたは他の平面構造体になり、積層されて所望のコンデンサにされる。この好ましい方法によれば、コンデンサの誘電体となるセラミックを含むテープ104の最終寸法が約1～2マイクロメータになる。

厚さが減少された多層体122は所定の形状の個々のコンデンサ素子124に切断される。コンデンサ素子124は炉126内に置かれる。結合剤および可塑剤の抽出は真空あるいは空気内で約200～500℃の温度で行われ、セラミック粉末および金属粉末の焼結が空気中で約1000～1350℃の温度で行われる。外気温度まで冷却した後、電気的に導通するエンドプレートおよびリード線を焼結したコンデンサ素子に接着することにより組み立てが完了する。

この結果得られたコンデンサは、テープ104を焼結して得られる複数の誘電体により分離された、テープ110を焼結して得られる複数の金属フオイルを有する。誘電体の厚さは作成中のテープ104の減少量により決定され、通常１～２マイクロメータである。コンデンサの容量は誘電体層の厚さが減少するのに伴い増加するため、コンデンサの性能は他の大量生産のコンデンサより優れることになる。

図３には本発明の方法による固体酸化物燃料セルを作成する方法が示される。固体酸化物

燃料セルの動作原理は米国特許第4,816,036号および第4,913,982号にも開示されている。簡単に説明するに、水素のような燃料はアノードの表面で酸素イオンと反応しアノードに水と電子を発生する。酸素のような酸化作用体は電子と反応しカソードの表面に酸素イオンを形成する。電子はアノードから外部負荷を経てカソードへと流れ、回路が閉路する。アノードとカソードとの間の電解質によりアノードとカソードが互いに電子から絶縁されるが、酸素イオンはカソードからアノードへと流れ得る。

燃料セルを比較的低い温度で動作させることが望ましいこともある。燃料セルの動作温度を低くする一方法は、電解質層を薄手にし酸素イオンの拡散路を十分に短くし、比較的低い温度での電解質の導電性の減少を補償することにある。上述の米国特許第4,816,036号、第4,913,982号に開示されるような周知の製造法の場合、作成可能な電解質層の最少厚は約25マイクロメータである。電解質層を約10マイクロメータより薄く、最適には約１～５マイクロメータにすることが望ましい。

図３に示す好ましい方法では、セラミック粉末、好適にはイツテルビウムにより安定化されたジルコニア、約20～30容量％の結合剤、および約20～30容量％の可塑剤の粒子混合物がミキサ150内で作成される。混合物は一対のローラ152間に通過され最終的には燃料セルの電解質層となるテープ154が形成される。第２のミキサ156では、別のセラミック粉末、好ましくは最終的には燃料セルのアノードになるジルコニア酸化物およびニツケル酸化物の混合物、約20～30容量％の結合剤および約20～30容量％の可塑剤の混合物が作成される。この混合物は一対のローラ158間に通過され、テープ160が形成される。電解質テープ154およびアノードテープ160は同一あるいは異なる厚さにできる。

テープ154、160は２つのローラ162間を通過して積層され複合テープ164が形成される。ローラ162により、各テープ154、160の厚さが必要に応じて減少され、所定の最終厚にされる。

複合テープ164は2個のローラ166あるいは一連のローラ間に通過されて複合テープ164の厚さが減少され、厚さが減少された複合テープ168が形成される。積層およびローリング処理は必要に応じ多層体構造体と組み合わせ反復され、所望の厚さのテープ168が製造される。多層体部材は以前に減少されたテープや他の平面構造体であり積層されて所望の燃料セルにされる。この厚さが減少された複合層テープの場合、電解質層テープ154の厚さは好ましくは約１～５マイクロメータである。厚さが減少された複合テープ168は炉170内で約200～500℃の温度まで加熱されてテープ154、160から結合剤および可塑剤が抽出される。温度は約1300～1400℃まで増加され、テープ154、160内のセラミックが焼結され得る。室温まで冷却された後、カソード材料からなるスラリ状態の層172は電解質層材料のアノードと接触していない側に塗布される。好ましいカソードスラリはキヤリア液にランタンマンガナイト粉末粒子を添加したもので形成される。これ以前に焼結された電解質層・アノードの組み合わせ、およびその上に塗布されたカソードスラリが炉174内に置かれ、温度は約1000～1300℃まで増大されてキヤリア液が除去され、カソード材料の粒子が焼結される。この結果得られるアノード・電極・カソード構造体176はアノードと接触する燃料マニホルド178およびカソードと接触する酸化マニホルド180と組合わされ、燃料セル182が形成される。マニホルド178、180の構造は簡略に図示してあるが、実際上の用途では米国特許第4,816,036号、第4,913,982号に開示される部材からなるより効率的な構成が採用される。

この結果得られる固体酸化物燃料セル182の電解質層はこれ以前に得られたものより薄手にされ約10マイクロメータ以下、好ましくは約2～5マイクロメータにされる。従って、同等の構造だが電解質層が厚手である他の燃料電池に比較して低い温度で動作でき、又は、高温において以前に可能であったよりも効率的に動作できる。

本発明の他の用途としては固形電解質、液体アノードおよび液体カソードを利用する電気化学的電池での電解質の作成にある。この種の電池の重要な一例はナトリウム・サルフアセルであり、この場合ナトリウムはアノードであり、サルフアはカソードであり、電解質はβ’あるいはβ”アルミニウム酸化物である。後者は好ましい配合が約904 重量％のアルミニウム酸化物、8.85重量％のナトリウム酸化物、および0.75重量％のリチウム酸化物

である。周知のナトリウム・サルフアセルの場合、電解質は中空シリンダ形態にされ、シリンダの内部に熔融ナトリウムが、シリンダの外面には熔融サルフアが付設される。ナトリウムイオンはセルの充放電中電解質内で拡散する。

別の種類のバイポーラセル構成のナトリウム・サルフアセルの場合、電解質はβ’あるいはβ”アルミニウム酸化物からなる平坦なプレートであり、電解質の一側にはナトリウムが、他方の側にはサルフアが配置される。この構成は米国特許第5,053,294 号にも開示されている。電解質は所定の配合物の粉末をアイソスタチカリに圧縮し、その後機械加工することにより作成され得る。周知の方法により作成される電解質の厚さは通常約450 マイクロメータになる。

電解質はナトリウム・サルフア電気化学的電池の構成要素内で最大の電気抵抗を有している。電気化学的電池がより薄手にできれば、電池の電気抵抗が減少され、電気抵抗の充放電性能が向上されよう。本発明によればこのような薄手の電解質を作成する方法が提供される。

本発明による電気化学的電池の好適な作成法が図４に示され、この場合セラミツク粉末、好ましくは上述したβ”アルミニウム酸化物、最適には約20～30容量％の結合剤、および約20～30容量％の可塑剤の粒子混合物がミキサ200 内に作成される。この混合物は一対のローラ202 間を通過されてテープ204 が形成され、テープ204 自体は最終的には電池の電解質になる。テープ204および第２のテープ206は一対のローラ208 間に通過されて２つのテープ204、206が積層される。第２のテープ2106は電解質のテープ204 と共に処理されるセラミツクを含むテープ材料であり、最終的には電気化学的電池の一部をなす。このようなテープ106 は最終形態では高い多孔性を示し、電気化学的電池内の電解質を機械的に支承し、且つイオンの相互拡散が可能になる。このテープ206 の配合物の一例としてβ”アルミニウム酸化物あるいはチタン酸化物が挙げられる。

積層後、積層されたテープ204、206は一対のローラ210間に通過され、この積層体の厚さが所定値に減少される。この積層およびローリング工程は、テープ206に支承される電解質204が所望の厚さになるまで、必要に応じ各種の多層体部材と共に反復される。これ以前に厚さが減少されたテープまたは他の平面構造体である多層体部材は積層され、セル内の所望の構成部材となる。

厚さが減少された積層体は炉212内で加熱され、テープ204から結合剤および可塑剤が抽出される。この場合揮発性材料が抽出された後、炉の温度は約1400～1700℃まで増加され、電解質テープ204 のβ”アルミニウム酸化物および第２のテープ206 のセラミツクが焼結される。

ここで今焼結された状態にある電解質テープ204 は米国特許第5,053,294 号に開示されるように他の電極支承構造体、アルフアアルミニウム酸化物ハウジングおよび金属エンドプレートと共に組み立てられ、ガラス密封体で密封されてナトリウム・サルフアセル214 が形成される。ナトリウムおよびサルフアはセル214 の第２側内に詰められ次に密封される。

本発明によれば、広範の各種デイバイスに使用する薄手のセラミツク層またはテープを作成する方法が提供される。薄手のセラミツク層は装置製造に必要なだけ大量に経済的に製造可能である。ある場合には、この薄手のセラミツク層によりデイバイスの性能がこれ以前に得られなかつたレベルまでに改良され得る。本発明は特定の実施例または態様例に沿つて説明したが、添付の特許請求の範囲内で各種の変更および均等物に変化可能であることは当業者には容易に理解されよう。

【図１】

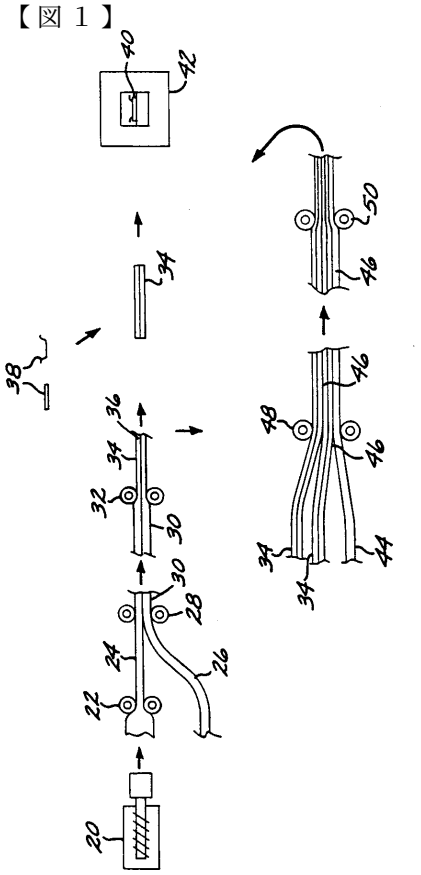
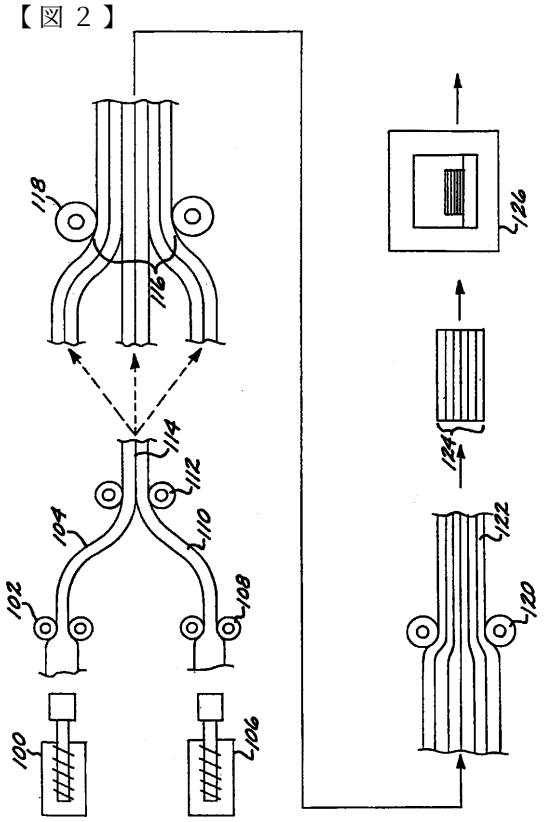


FIG.1

【図２】



【図３】

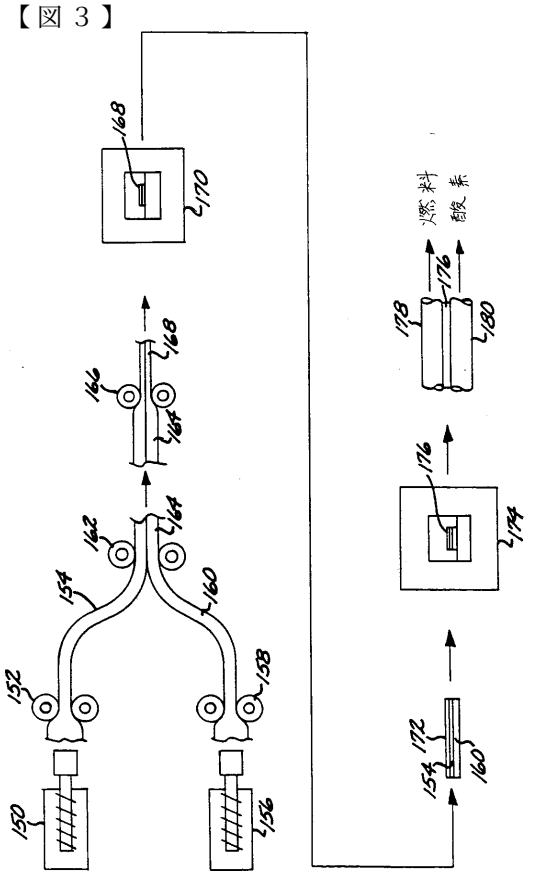


FIG.3

【図４】

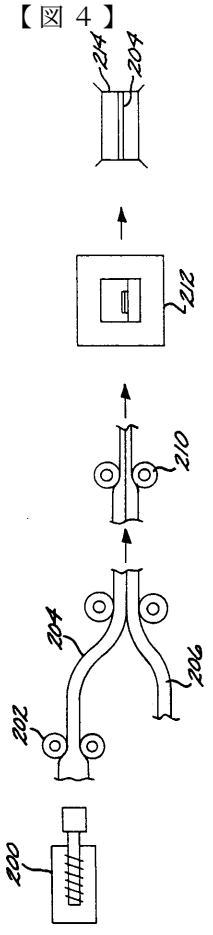


FIG.4

フロントページの続き

(72)発明者 ミン，ニグエン キユー.
アメリカ合衆国 カリフオルニア州 ９２７０８，フアウンテイン バリー，アウオーツ アベニユー １１７０１
(72)発明者 ホーン，クレイグ アール.
アメリカ合衆国 カリフオルニア州 ９０２６６，マンハツタン ビーチ，１２ス ストリート ７４４
(72)発明者 グイヒーン，ジエイムズ ブイ.
アメリカ合衆国 カリフオルニア州 ９０２５４，ハーモサ ビーチ，アパートメント シヤープエヌ，１スト ９５７

合議体
審判長 柳 和子
審判官 鴨野 研一
審判官 安藤 達也

(56)参考文献 特開昭５７－１７６７１６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１５９２４８（ＪＰ，Ａ）
特表平３－５０３３３５（ＪＰ，Ａ）
特開昭４７－３５０１２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２８４７６４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１５０８０８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１０２７１９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－３１１０４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－３２９０９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B18/00,H01G4/12,H01M8/02-8/12