

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/002807 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/41 (2006.01) G01N 27/409 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068889
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 30 日(30.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-133483 2014 年 6 月 30 日(30.06.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 岩本 陽多(IWAMOTO, Youta); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 菊地 保宏(KIKUCHI, Yasuhiro); 〒1600003 東京都新宿区本塩町 1 8 番地 4 M Y K 四ツ谷 2 階 よつや国際特許事務所 Tokyo (JP).

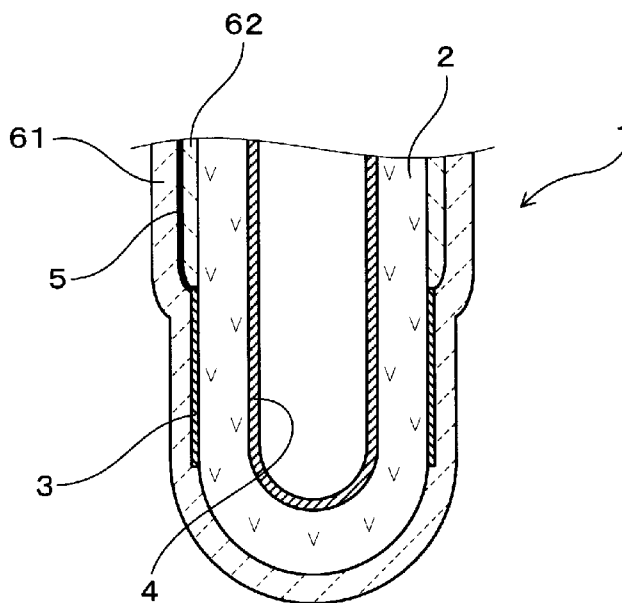
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GAS SENSOR ELEMENT AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ素子及びその製造方法



(57) Abstract: Provided are a gas sensor element having exceptional sensor output reliability and durability, and a production method therefor. This gas sensor element (1) has: a solid electrolyte body (2) exhibiting oxygen ion conductivity; a measuring electrode (3) and a reference electrode (4) respectively provided to one surface and the other surface of the solid electrolyte body (2); a signal lead (5) connected to the measuring electrode (3), the signal lead (5) extending towards the basal end side; a first ceramic layer (61) covering the signal lead (5) from the side thereof opposite from the solid electrolyte body (2); and a second ceramic layer (62) interposed between the signal lead (5) and the solid electrolyte body (2). The signal lead (5) comprises one metal, or an alloy of two or more, selected from Pt, Au, Ag, Pd, Rh, Ni, and Ir. A penetration part (7) into which the metal or alloy has penetrated from the signal lead (5)-side is formed in the second ceramic layer (62).

(57) 要約: センサ出力信頼性と耐久性とに優れたガスセンサ素子及びその製造方法を提供する。このために、ガスセンサ素子 1 は、酸素イオン伝導性の固体電解質体 2 と、固体電解質体 2 の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた測定電極 3 及び基準電極 4 と、測定電極 3 に接続されると共に基端側へ延びる信号リード部 5 と、信号リード部 5 を固体電解質体 2 と反対側

から覆う第 1 セラミック層 61 と、信号リード部 5 と固体電解質体 2 との間に介在した第 2 セラミック層 62 と、を有する。信号リード部 5 は、Pt、Au、Ag、Pd、Rh、Ni、Ir のうちの 1 種の金属または 2 種以上による合金からなる。第 2 セラミック層 62 には、信号リード部 5 側から金属又は合金が染み込んだ染込み部 7 が形成されている。



WO 2016/002807 A1

明 細 書

発明の名称 : ガスセンサ素子及びその製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2014年6月30日にされた日本出願番号2014-133483号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するガスセンサ素子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0003] 車両用の内燃機関等の排気系には、排ガス等の被測定ガス中における特定ガス濃度（例えば、酸素濃度）を検出するガスセンサが配設されている。

このようなガスセンサには、酸素イオン伝導性の固体電解質体と、その固体電解質体の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた被測定ガス測定電極及び基準電極とを有するガスセンサ素子が内蔵されている。

[0004] そして、ガスセンサ素子としては、測定電極に一端が接続されて基端側へ延びる信号リード部を有するものがある（特許文献1参照）。かかるガスセンサ素子は、信号リード部を保護するために、固体電解質体と反対側から覆う第1セラミック層を有する。さらに、信号リード部と固体電解質体との間には、酸素イオン電流のリークを防ぐために、第2セラミック層が介在している。したがって、信号リード部は、第2セラミック層の表面に形成されており、白金ペーストによって形成されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-238556号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、高いセンサ出力信頼性が求められる場合、白金ペーストか

らなる信号リード部を有するガスセンサ素子によっては、その要求に応えることが困難となるおそれがある。すなわち、白金ペーストは、白金とバインダとの混合物であるため、電気抵抗率が高く、また、バインダ等の不純物のばらつきに起因して、電気抵抗率のばらつきも大きくなりやすい。それゆえ、信号リード部の電気抵抗が高くなるとともにばらつきが大きくなるため、ガスセンサ素子のセンサ出力信頼性を高くすることは困難である。

[0007] かかる観点において、信号リード部を純白金によって構成することにより、センサ出力信頼性を向上させることはできる。しかし、第2セラミック層の表面に純白金からなる信号リード部を形成すると、第2セラミック層に対する信号リード部の密着性を確保し難い。したがって、ガスセンサ素子の耐久性を確保することが困難となる。

[0008] 本開示は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、センサ出力信頼性と耐久性とに優れたガスセンサ素子及びその製造方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示の一態様は、酸素イオン伝導性の固体電解質体と、
該固体電解質体の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた測定電極及び基準電極と、
上記測定電極に接続されると共に基端側へ延びる信号リード部と、
該信号リード部を上記固体電解質体と反対側から覆う第1セラミック層と、
、
上記信号リード部と上記固体電解質体との間に介在した第2セラミック層と、を有し、
上記信号リード部は、Pt、Au、Ag、Pd、Rh、Ni、Irのうちの1種の金属または2種以上による合金からなり、上記第2セラミック層には、上記信号リード部側から上記金属又は合金が染み込んだ染込み部が形成されていることを特徴とするガスセンサ素子にある。

[0010] 本開示の他の態様は、酸素イオン伝導性の固体電解質体と、該固体電解質

体の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた測定電極及び基準電極と、上記測定電極に接続されると共に基端側へ延びる信号リード部と、該信号リード部を上記固体電解質体と反対側から覆う第1セラミック層と、上記信号リード部と上記固体電解質体との間に介在した第2セラミック層と、を有するガスセンサ素子を製造する方法であって、上記信号リード部を形成するにあたっては、Pt、Au、Ag、Pd、Rh、Ni、Irのうちの1種の金属または2種以上による合金を、無電解めっきにより上記第2セラミック層の外側表面に堆積させることを特徴とするガスセンサ素子の製造方法にある。

発明の効果

- [0011] 上記ガスセンサ素子は、Pt（白金）、Au（金）、Ag（銀）、Pd（パラジウム）、Rh（ロジウム）、Ni（ニッケル）、Ir（イリジウム）のうちの1種の金属または2種以上による合金からなる信号リード部を有する。すなわち、信号リード部が、白金ペーストのような、金属又は合金と他の材料との混合物ではなく、実質的に不純物を混合しない金属又は合金によって構成されている。そのため、信号リード部の電気抵抗を小さくするとともにばらつきを小さくすることができ、その結果、ガスセンサ素子のセンサ出力信頼性を向上させることができる。
- [0012] そして、第2セラミック層には、信号リード部側から白金が染み込んだ染込み部が形成されている。これにより、第2セラミック層に対する信号リード部の密着性を向上させることができる。すなわち、上記染込み部は、信号リード部から第2セラミック層に、信号リード部を構成する金属又は合金が染み込んだ部分であり、いわゆるアンカー効果を発揮することとなる。これにより、信号リード部と第2セラミック層との密着力を確保し、耐久性に優れたガスセンサ素子を得ることができる。
- [0013] このように、上記ガスセンサ素子は、信号リード部の電気抵抗のばらつきの低減を、信号リード部を上記金属又は合金によって構成することで実現し、その一方で、第2セラミック層に対する信号リード部の密着力を、染込み部によるアンカー効果によって確保している。

[0014] また、上記ガスセンサ素子の製造方法においては、信号リード部を、無電解めっきによって形成する。すなわち、信号リード部を形成する際に、無電解めっき法を用い、固体電解質体の外表面に設けられた第2セラミック層の外側表面に、上記金属又は合金の層を堆積させる。このとき、めっき液が外側表面から第2セラミック層の細孔に染み込む。これにより、上記金属又は合金からなる信号リード部が第2セラミック層の外側表面に形成されると共に、第2セラミック層内の一部に染込み部が形成される。そして、染込み部は信号リード部のアンカーとしての役割を果たすこととなる。その結果、得られるガスセンサ素子は、耐久性を備えたものとなる。

[0015] 以上のごとく、本開示によれば、センサ出力信頼性と耐久性とに優れたガスセンサ素子及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例1における、ガスセンサ素子の先端部の断面図。

[図2]実施例1における、第1セラミック層を取り除いた状態のガスセンサ素子の先端部の正面図。

[図3]実施例1における、信号リード部周辺のガスセンサ素子の中心軸を含む平面による断面図。

[図4]実施例1における、染込み部付近の拡大断面図。

[図5]実施例1における、図3のV-V線矢視断面相当の、信号リード部と第1セラミック層と第2セラミック層との断面図。

[図6A]実施例1における、信号リード部及び染込み部付近の断面の電子顕微鏡写真（倍率4000倍）。

[図6B]実施例1における、信号リード部及び染込み部付近の断面の電子顕微鏡写真（倍率4000倍）の特徴部分を表した図面である。

[図7A]実施例1における、信号リード部の断面の電子顕微鏡写真（倍率200倍）。

[図7B]実施例1における、信号リード部の断面の電子顕微鏡写真（倍率200倍）の特徴部分を表した図面である。

[図8]実施例2における、ガスセンサ素子の先端部の断面図。

発明を実施するための形態

[0017] 上記ガスセンサ素子は、例えば、車両用の内燃機関等の排気系に配設されるガスセンサに内蔵して用いられる。また、上記ガスセンサ素子は、例えば、被測定ガス（排ガス）中の特定ガス濃度（酸素濃度）に依存して電極間を流れる限界電流を基に内燃機関に供給される混合気の空燃比（ A/F ）を検出する A/F センサ素子に適用することができる。また、被測定ガス（排ガス）と基準ガス（大気）との間の特定ガス濃度（酸素濃度）比に依存して電極間に生じる起電力を基に空燃比を検出する酸素センサ素子等にも適用できる。

[0018] また、上記ガスセンサ素子は、例えば、先端側が閉塞されると共に基端側が開放されたコップ型の上記固体電解質体を有するコップ型のガスセンサ素子であってもよい。また、上記ガスセンサ素子は、板状の固体電解質体の厚み方向に他のセラミック層を積層して構成された積層型のガスセンサ素子であってもよい。

なお、本明細書において、ガスセンサ素子を内蔵したガスセンサを排気系等に挿入する側を先端側、その反対側を基端側という。

[0019] また、上記第2セラミック層における上記信号リード部側の表面からの上記染込み部の深さである染込み深さは、 $0.2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。この場合には、染込み部のアンカー効果が充分に発揮され、ガスセンサ素子の耐久性を一層向上させることができる。

[0020] また、上記第2セラミック層と上記固体電解質体との界面と、上記染込み部との間の距離は、 $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。この場合には、第2セラミック層による信号リード部と固体電解質体との間の酸素イオン電流のリーク防止効果を充分に確保することができる。したがって、高いセンサ出力信頼性を有するガスセンサ素子をより確実に得ることができる。

[0021] また、上記信号リード部はPt、Au、Ag、Pd、Rh、Ni、Irのうちの1種の金属または2種以上による合金からなり、他の材料と上記金属

又は合金との混合物ではない。ただし、これは、信号リード部に若干の不純物が含まれることを排除するものではない。そして、上記信号リード部における上記金属又は合金の純度は、90質量%以上であることが好ましい。この場合には、ガスセンサ素子のセンサ出力信頼性を効果的に向上させることができる。

実施例

[0022] (実施例1)

上記ガスセンサ素子の実施例につき、図1～図7を用いて説明する。

本例のガスセンサ素子1は、図1に示すごとく、酸素イオン伝導性の固体電解質体2と、固体電解質体2の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた測定電極3及び基準電極4とを有する。さらに、ガスセンサ素子1は、測定電極3に接続されると共に基端側へ延びる信号リード部5と、信号リード部5を固体電解質体2と反対側から覆う第1セラミック層61と、信号リード部5と固体電解質体2との間に介在した第2セラミック層62と、を有する。

[0023] 信号リード部5は、Pt、Au、Ag、Pd、Rh、Ni、Irのうちの1種の金属または2種以上による合金からなる。本例においては、信号リード部5はPt（白金）からなる。

そして、図4に示すごとく、第2セラミック層62には、信号リード部5側から上記金属又は合金（本例においては白金）が染み込んだ染込み部7が形成されている。

信号リード部5は、不可避免的な不純物以外の不純物を含まない純白金であり、信号リード部5における白金の純度は、90質量%以上である。

[0024] 本例において、ガスセンサ素子1は、図1、図2に示すごとく、先端が閉塞されると共に基端が開放されたコップ型の固体電解質体2を有するコップ型のガスセンサ素子である。固体電解質体2は、ジルコニア（ ZrO_2 ）を主成分としてなる。コップ型の固体電解質体2の内側面に、基準電極4が形成され、固体電解質体2の外側面に測定電極3が形成されている。また、測定電極3及び基準電極4は、何れも白金からなる。

[0025] 基準電極 4 は、固体電解質体 2 の内側面の略全面に形成されている。一方、測定電極 3 は、固体電解質体 2 における先端部付近の一部に設けられている。ただし、本例においては、測定電極 3 の先端は、固体電解質体 2 の先端よりも基端側に位置する。また、測定電極 3 は、周方向の全体に形成されている。

[0026] そして、図 2 に示すごとく、測定電極 3 の基端部から基端側へ延びるように、固体電解質体 2 の外側面に信号リード部 5 が形成されている。図 2、図 5 に示すごとく、信号リード部 5 は、該信号リード部 5 の幅方向における第 2 セラミック層 6 2 の一部に形成されている。すなわち、信号リード部 5 は、固体電解質体 2 の周方向の一部にのみ形成されている。また、第 1 セラミック層 6 1 および第 2 セラミック層 6 2 は、固体電解質体 2 の全周にわたって形成されている。それゆえ、図 5 に示すごとく、信号リード部 5 が形成されていない部位において、第 1 セラミック層 6 1 と第 2 セラミック層 6 2 とは互いに密着している。

[0027] また、固体電解質体 2 と信号リード部 5 との間に設けられた第 2 セラミック層 6 2 は、アルミナ (Al_2O_3) またはスピネル (MgAl_2O_4) を主成分とした緻密なセラミック層である。第 2 セラミック層 6 2 の気孔率は 1 ~ 20 % である。第 2 セラミック層 6 2 は、測定電極 3 よりも基端側における固体電解質体 2 の外側面の略全面に配設されている。また、第 2 セラミック層 6 2 の厚みは、5 . 2 ~ 200 μm 程度である。

[0028] また、第 1 セラミック層 6 1 は、信号リード部 5 と測定電極 3 とを外側から覆うように、固体電解質体 2 の外側面の略全体に、形成されている。第 1 セラミック層 6 1 もアルミナを主成分としてなる。第 1 セラミック層 6 1 は、測定電極 3 を覆うように形成されているが、ガスセンサ素子 1 の周囲の被測定ガスは、第 1 セラミック層 6 1 を透過して、測定電極 3 に到達するよう構成されている。第 2 セラミック層 6 2 の気孔率は 1 ~ 20 % である。

第 1 セラミック層 6 1 は、測定電極 3 への被測定ガスの供給を遮蔽することなく、測定電極 3 及び信号リード部 5 を、被測定ガスの熱等から保護する

と共に、測定電極 3 及び信号リード部 5 を構成する白金の凝集を防いでいる。

[0029] 図 1、図 3 に示すごとく、第 2 セラミック層 6 2 の外側表面 6 2 1 に信号リード部 5 が設けられている。そして、図 4 に示すごとく、第 2 セラミック層 6 2 における信号リード部 5 側の表面（外側表面 6 2 1）からの染込み部 7 の深さである染込み深さ D は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上である。また、第 2 セラミック層 6 2 と固体電解質体 2 との界面 1 1 と、染込み部 7 との間の距離 E は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上である。

[0030] 染込み部 7 は、第 2 セラミック層 6 2 の外側表面 6 2 1 から、第 2 セラミック層 6 2 における細孔に白金が染み込んだ状態となって形成されている。すなわち、図 6 A 及び図 6 B に示すごとく、ガスセンサ素子 1 を、第 2 セラミック層 6 2 と信号リード部 5 との積層方向に平行な平面においてクロスカットしてその断面を電子顕微鏡（SEM）で観察したとき、第 2 セラミック層 6 2 の外側表面 6 2 1 に近い位置に、多数の白金が存在する様子が観察できる。この白金が存在する部分が、染込み部 7 である。図 6 B において、白金を塗りつぶして表す。

[0031] 図 6 A、図 6 B、図 7 A 及び図 7 B に示すごとく、第 2 セラミック層 6 2 の外側表面 6 2 1 は凹凸形状を有し、信号リード部 5 は厚み方向にうねっている。そして、図 6 A 及び図 6 B に示すごとく、上記染込み深さ D は、信号リード部 5（外側表面 6 2 1）の各部における垂線方向へ向かう深さとして定義され、必ずしも固体電解質体 2 と第 2 セラミック層 6 2 と信号リード部 5 との積層方向（図 7 A 及び図 7 B の上下方向）への深さと一致するわけではない。

[0032] また、図 7 A 及び図 7 B に示すごとく、上記の信号リード部 5 のうねりは、固体電解質体 2 と第 2 セラミック層 6 2 と信号リード部 5 との積層方向の厚みとして、 $5\sim 200\ \mu\text{m}$ の厚み領域 H にわたりうねっている。このうねりによって、第 2 セラミック層 6 2 と第 1 セラミック層 6 1 との間に信号リード部 5 が高い密着力にて挟持され、信号リード部 5 を構成する金属（白金

）の凝集が抑制されている。

[0033] また、信号リード部5は、めっきによって形成されている。すなわち、信号リード部5を形成する際には、無電解めっき法を用い、固体電解質体2の外表面に設けられた第2セラミック層62の外側表面621に、白金の層を堆積させる。このとき、めっき液が外側表面621から第2セラミック層62の細孔に染み込む。これにより、白金からなる信号リード部5が第2セラミック層62の外側表面621に形成されると共に、第2セラミック層62内の一部に染込み部7が形成される。それゆえ、染込み部7を構成する白金は、信号リード部5を構成する白金と繋がっており、染込み部7は信号リード部5のアンカーとしての役割を果たすこととなる。

[0034] また、信号リード部5の厚みは、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。また、第2セラミック層62の厚みは $5.2 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0035] また、ガスセンサ素子1は、ガスセンサに内蔵され、内燃機関の排気系に設置されて用いられる（図示略）。また、本例のガスセンサ素子1は、測定電極3と基準電極4との間に所定の電圧を印加することにより、被測定ガス（排ガス）中の特定ガス濃度（酸素濃度）に依存した限界電流値を出力する限界電流式のガスセンサ素子である。

[0036] また、ガスセンサ素子1は、例えば、内燃機関の排気系における触媒フィルタよりも下流側に設置されるリア用ガスセンサに内蔵されるものとしてすることができる。すなわち、ガスセンサ素子1を内蔵したガスセンサは、自動車エンジンの排気系において、排ガスを浄化する触媒フィルタの下流側に配置されるものとしてすることができる。この場合、触媒フィルタを通過した後の排ガス中の酸素濃度に依存した限界電流値を出力する。そして、得られた限界電流値に基づいて、内燃機関に供給された混合気における空燃比を算出して、エンジン制御システムにフィードバックするよう構成することができる。ただし、本発明のガスセンサ素子1は、これに限定されるものではなく、種々の態様にて使用することができる。

[0037] 次に、本例の作用効果につき説明する。

上記ガスセンサ素子 1 は、白金からなる信号リード部 5 を有する。すなわち、信号リード部 5 が、白金ペーストのような、白金等と他の材料（バインダ等）との混合物ではなく、実質的に不純物を含まない白金によって構成されている。そのため、信号リード部 5 の電気抵抗を小さくすることができ、その結果、ガスセンサ素子 1 のセンサ出力信頼性を向上させることができる。

[0038] すなわち、従来のように信号リード部を白金ペーストによって構成した場合、信号リード部 5 の電気抵抗率が例えば $15 \sim 25 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ となるところ、本例のように信号リード部 5 を白金によって構成した場合、電気抵抗率を例えば $9 \sim 11 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と低減することができるとともにそのばらつきを低減することができる。よって、信号リード部 5 の電気抵抗を低減し、またバラツキを小さくした結果、センサ出力精度を向上させることができる。

[0039] そして、第 2 セラミック層 6 2 には染込み部 7 が形成されているため、第 2 セラミック層 6 2 に対する信号リード部 5 の密着性を向上させることができる。すなわち、染込み部 7 は、信号リード部 5 から第 2 セラミック層 6 2 に白金が染み込んだ層であり、いわゆるアンカー効果を発揮することとなる。これにより、信号リード部 5 と第 2 セラミック層 6 2 との密着力を確保し、耐久性に優れたガスセンサ素子 1 を得ることができる。

[0040] このように、ガスセンサ素子 1 は、信号リード部 5 の電気抵抗のばらつきの低減を、信号リード部 5 を白金によって構成することで実現し、その一方で、第 2 セラミック層 6 2 に対する信号リード部 5 の密着力を、染込み部 7 によるアンカー効果によって確保している。

[0041] また、染込み部 7 の染込み深さ D が $0.2 \mu\text{m}$ 以上であるため、染込み部 7 のアンカー効果が十分に発揮され、ガスセンサ素子 1 の耐久性を一層向上させることができる。

また、第 2 セラミック層 6 2 と固体電解質体 2 との界面 1 1 と、染込み部 7 との間の距離 E は、 $5 \mu\text{m}$ 以上である。これにより、第 2 セラミック層 6 2 による信号リード部 5 と固体電解質体 2 との間の酸素イオン電流のリーク

防止効果を十分に確保することができる。したがって、高いセンサ出力信頼性を有するガスセンサ素子 1 をより確実に得ることができる。

[0042] 以上のごとく、本例によれば、センサ出力信頼性と耐久性とに優れたガスセンサ素子及びその製造方法を提供することができる。

[0043] (実施例 2)

本例は、図 8 に示すごとく、固体電解質体 2 の先端部に、第 3 セラミック層 6 3 を設けた例である。

第 3 セラミック層 6 3 は、第 2 セラミック層 6 2 と同様の構造、材質、厚み等を有する。そして、第 3 セラミック層 6 3 は、固体電解質体 2 の外表面における、測定電極 3 よりも先端側の領域に形成されている。

その他は、実施例 1 と同様である。なお、本例又は本例に関する図面において用いた符号のうち、実施例 1 において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、実施例 1 と同様の構成要素等を表す。

[0044] 本例の場合には、固体電解質体 2 への測定電極 3 の形成をより正確に行うことができる。すなわち、測定電極 3 の形成にあたって、固体電解質体 2 の外表面に、第 2 セラミック層 6 2 と共に第 3 セラミック層 6 3 を形成する。その後、固体電解質体 2 の外表面における第 2 セラミック層 6 2 と第 3 セラミック層 6 3 とに囲まれた領域に測定電極 3 を形成する。これにより、測定電極 3 を、固体電解質体 2 における所定の位置に精度よく形成することができる。

その他、実施例 1 と同様の作用効果を有する。

[0045] (実験例 1)

本例は、表 1 に示すごとく、染込み部 7 の染込み深さ D と、信号リード部の耐久性との関係を検証した例である。

試験に際しては、染込み深さ D の異なる複数のガスセンサ素子をそれぞれ備えたガスセンサを用意した。また、染込み部 7 のないガスセンサ素子についても、同様に評価した。また、各水準につき、4 つの試料を用意した。ガスセンサ素子の基本構成は、実施例 1 のガスセンサ素子と同様である。なお

、本例又は本例に関する図面において用いた符号のうち、実施例 1 において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、実施例 1 と同様の構成要素等を表す。

[0046] そして、ガソリンエンジンの排気管に、各ガスセンサを設置して、アクセル全開状態とアイドル状態とを、10分毎に繰り返して、約3000時間の耐久試験を行った。なお、アクセル全開状態においてはガスセンサ素子の温度が1000℃となり、アイドル状態においてはガスセンサ素子の温度が300℃となるように、ヒータにて調整した。

[0047] 上記の耐久試験の前後において、各ガスセンサ素子の信号リード部5の電気抵抗をそれぞれ測定し、電気抵抗の変化率を評価した。その結果を、下記表1に示す。

[0048] [表1]

(表1)

染込み深さD [μm]	0	0.1	0.2	0.3	0.5
評価	B	B	A	A	A
	B	B	A	A	A
	B	A	A	A	A
	B	A	A	A	A

[0049] 表1において、「A」は、電気抵抗変化率が10%未満であったものを示し、十分な耐久性を備えていると評価される。一方、「B」は、電気抵抗変化率が10%以上のものを示す。表1から分かるように、染込み部7がないもの（染込み深さDが0 μm のもの）は、4つの試料の何れについても電気抵抗変化率が10%以上となっている。一方、染込み部7の存在するものについては、電気抵抗変化率の改善がみられ、特に染込み深さDが0.2 μm 以上であるものについては、すべての試料において電気抵抗変化率が10%未満に抑制されており、信号リード部5の耐久性に優れていることが分かる。

[0050] (実験例2)

本例は、表2に示すごとく、第2セラミック層62と固体電解質体2との

界面 1 1 と、染込み部 7 との間の距離 E と、信号リード部 5 と固体電解質体 2 との間の酸素イオン電流のリークとの関係を検証した例である。

[0051] 試験に際しては、距離 E の異なる複数のガスセンサ素子をそれぞれ備えたガスセンサを用意した。また、染込み部 7 が界面 1 1 まで達しているガスセンサ素子（ $E = 0$ ）についても、同様に評価した。また、各水準につき、4 つの試料を用意した。ガスセンサ素子の基本構成は、実施例 1 のガスセンサ素子と同様である。なお、本例又は本例に関する図面において用いた符号のうち、実施例 1 において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、実施例 1 と同様の構成要素等を表す。

[0052] 試験にあたっては、空燃比（ A/F ）1 3 ～ 1 8 の間の複数種類の排ガスを、それぞれガスセンサによって測定したときに、センサ出力として得られる限界電流値を測定した。そして、各空燃比の排ガスに対して本来得られるべき限界電流値に対する誤差の大小を評価した。この誤差が大きいと（ストイキ精度が低いと）、信号リード部 5 と固体電解質体 2 との間の酸素イオン電流のリークが生じていると考えられる。つまり、リークが生じていると、その分、測定される限界電流値が大きくなる。評価結果を、下記表 2 に示す。

[0053] [表2]

(表2)

距離 E [μm]	0	3	4	5	6
評価	B	B	B	A	A
	B	B	A	A	A
	B	B	A	A	A
	B	A	A	A	A

[0054] 表 2 において、「A」は、誤差が 1 0 % 未満であったものを示し、十分な出力信頼性を備えていると評価される。一方、「B」は、誤差が 1 0 % を以上のものを示す。表 2 から分かるように、距離 E が 5 μm 以上であるものについては、すべての試料において上記誤差が 1 0 % 未満に抑制されており、信号リード部 5 と固体電解質体 2 との間の酸素イオン電流のリークを十分に

防ぐことができていることが分かる。

[0055] なお、上記実施例においては、有底筒状のコップ型のガスセンサ素子につき説明したが、板棒状の固体電解質体に他の層を積層してなるガスセンサ素子に、本発明を適用することもできる。

[0056] また、上記実施例においては、信号リード部を白金によって構成した例を示したが、信号リード部は白金に限らず、Pt、Au、Ag、Pd、Rh、Ni、Irのうちの1種の金属または2種以上による合金からなるものであれば、他の材料とすることもできる。

符号の説明

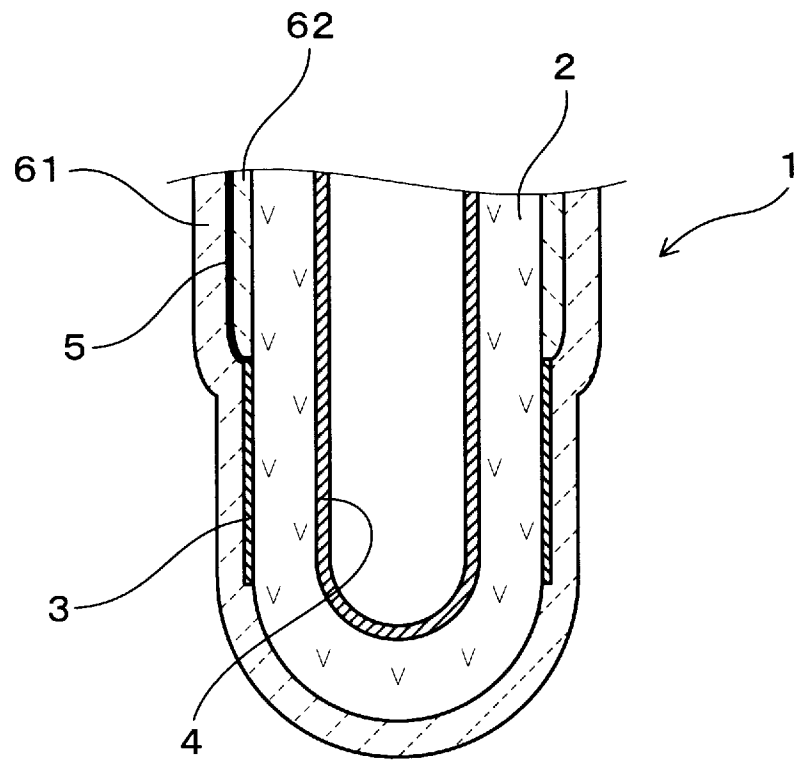
- [0057]
- 1 ガスセンサ素子
 - 2 固体電解質体
 - 3 測定電極
 - 4 基準電極
 - 5 信号リード部
 - 6 1 第1セラミック層
 - 6 2 第2セラミック層
 - 6 3 第3セラミック層
 - 7 染込み部

請求の範囲

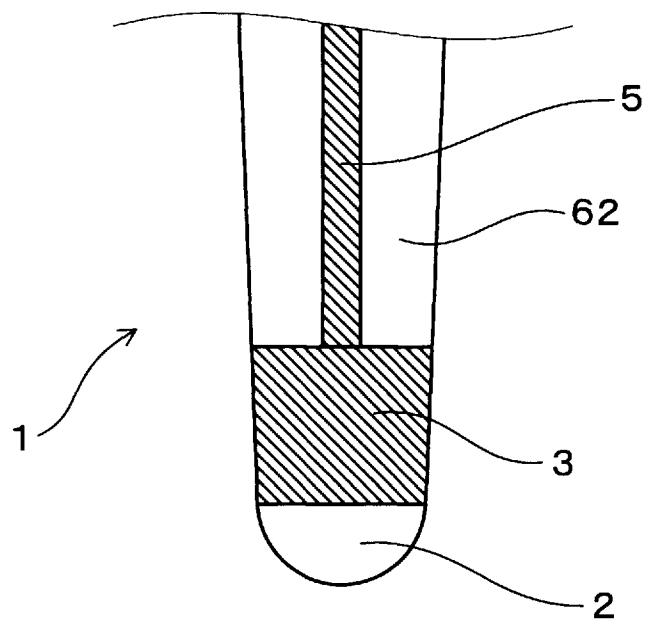
- [請求項1] 酸素イオン伝導性の固体電解質体（２）と、
該固体電解質体（２）の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた測定電極（３）及び基準電極（４）と、
上記測定電極（３）に接続されると共に基端側へ延びる信号リード部（５）と、
該信号リード部（５）を上記固体電解質体（２）と反対側から覆う第１セラミック層（６１）と、
上記信号リード部（５）と上記固体電解質体（２）との間に介在した第２セラミック層（６２）と、を有し、
上記信号リード部（５）は、Pt、Au、Ag、Pd、Rh、Ni、Irのうちの１種の金属または２種以上による合金からなり、
上記第２セラミック層（６２）には、上記信号リード部（５）側から上記金属又は合金が染み込んだ染込み部（７）が形成されていることを特徴とするガスセンサ素子（１）。
- [請求項2] 上記第２セラミック層（６２）における上記信号リード部（５）側の表面からの上記染込み部（７）の深さである染込み深さ（D）は、 $0.2\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項１に記載のガスセンサ素子（１）。
- [請求項3] 上記第２セラミック層（６２）と上記固体電解質体（２）との界面（１１）と、上記染込み部（７）との間の距離（E）は、 $5\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項１又は２に記載のガスセンサ素子（１）。
- [請求項4] 上記信号リード部（５）は、Ptからなることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載のガスセンサ素子（１）。
- [請求項5] 上記信号リード部（５）は、めっきによって形成されていることを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載のガスセンサ素子（１）。

- [請求項6] 上記信号リード部（５）は、該信号リード部（５）の幅方向における上記第２セラミック層（６２）の一部に形成されていることを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載のガスセンサ素子（１）。
- [請求項7] 上記信号リード部（５）は、上記第２セラミック層（６２）と上記信号リード部（５）との積層方向の厚みとして、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ の厚み領域（Ｈ）にわたりうねっていることを特徴とする請求項１～６のいずれかの一項に記載のガスセンサ素子（１）。
- [請求項8] 酸素イオン伝導性の固体電解質体（２）と、該固体電解質体（２）の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた測定電極（３）及び基準電極（４）と、上記測定電極（３）に接続されると共に基端側へ延びる信号リード部（５）と、該信号リード部（５）を上記固体電解質体（２）と反対側から覆う第１セラミック層（６１）と、上記信号リード部（５）と上記固体電解質体（２）との間に介在した第２セラミック層（６２）と、を有するガスセンサ素子（１）を製造する方法であって、
- 上記信号リード部（５）を形成するにあたっては、Pt、Au、Ag、Pd、Rh、Ni、Irのうちの１種の金属または２種以上による合金を、無電解めっきにより上記第２セラミック層（６２）の外側表面に堆積させることを特徴とするガスセンサ素子（１）の製造方法。
- [請求項9] 上記信号リード部（５）を形成するにあたっては、Ptを無電解めっきにより上記第２セラミック層（６２）の外側表面（６２１）に堆積させることを特徴とする請求項８に記載のガスセンサ素子（１）の製造方法。
- [請求項10] 上記信号リード部（５）は、該信号リード部（５）の幅方向における上記第２セラミック層（６２）の一部に形成することを特徴とする請求項８又は９に記載のガスセンサ素子（１）の製造方法。

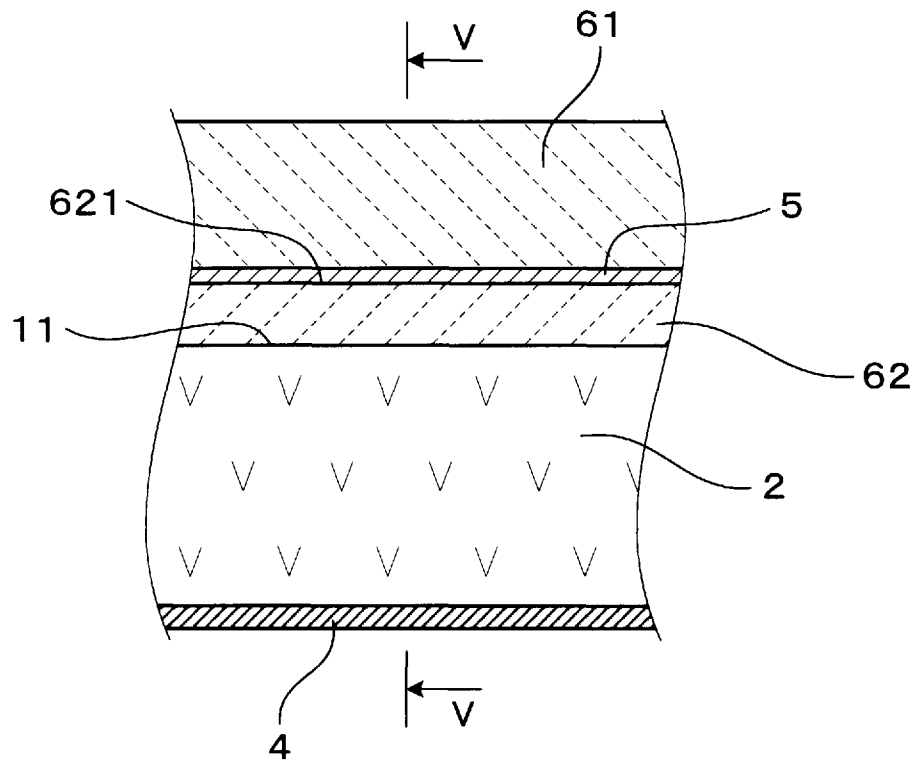
[図1]



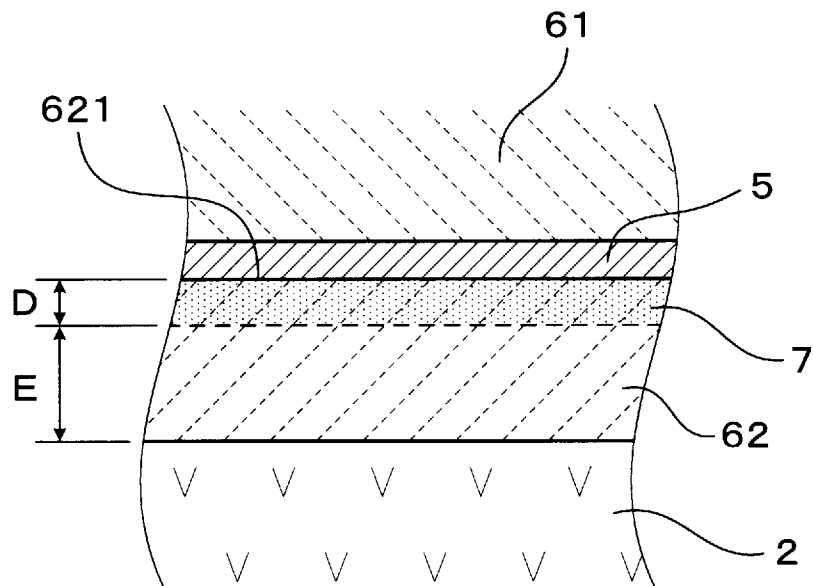
[図2]



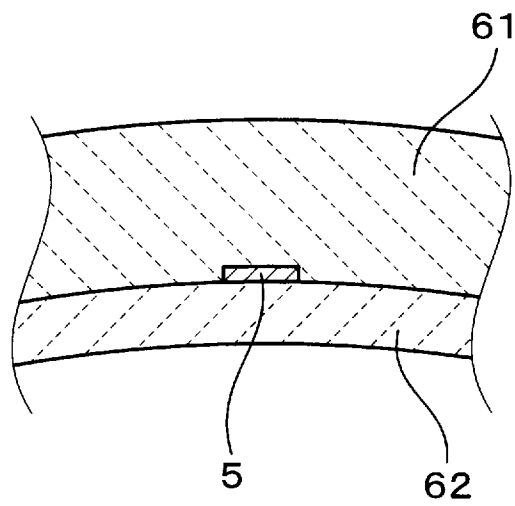
[図3]



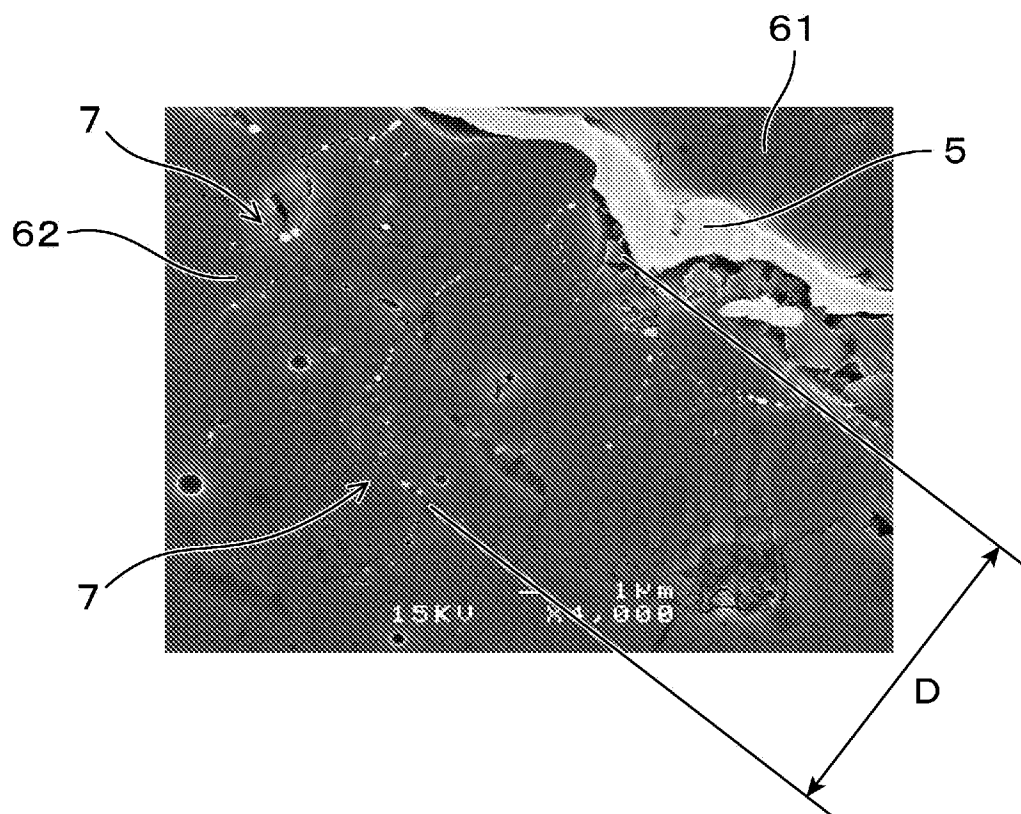
[図4]



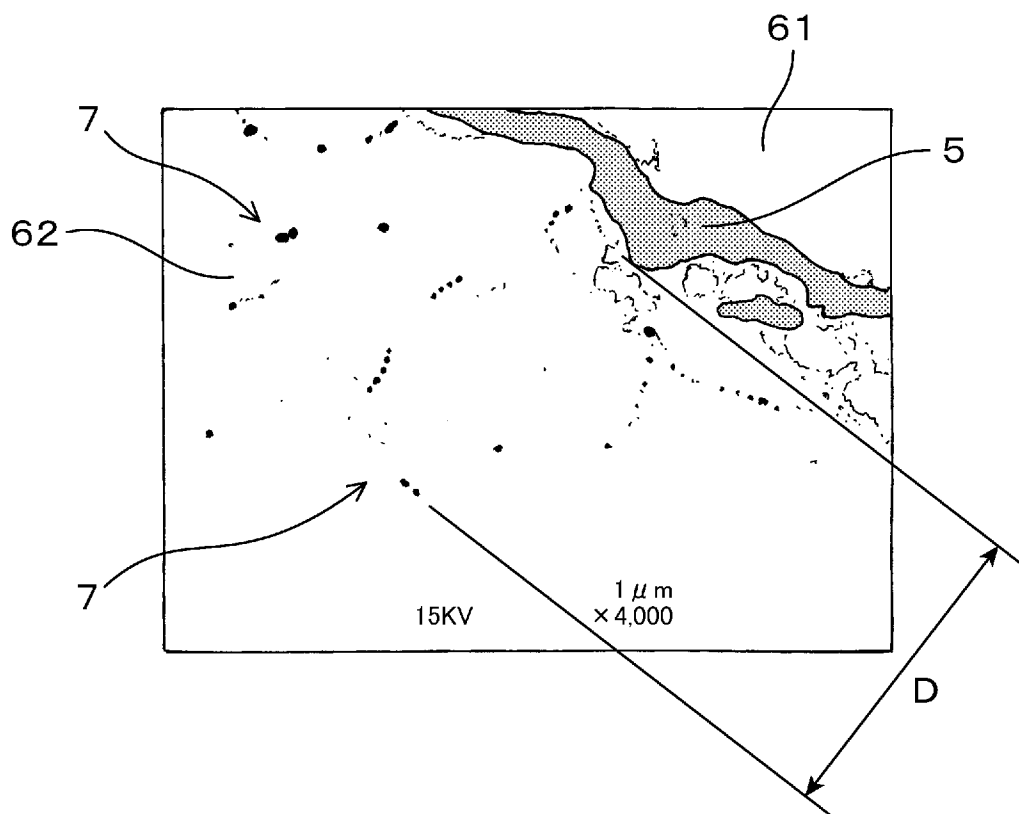
[図5]



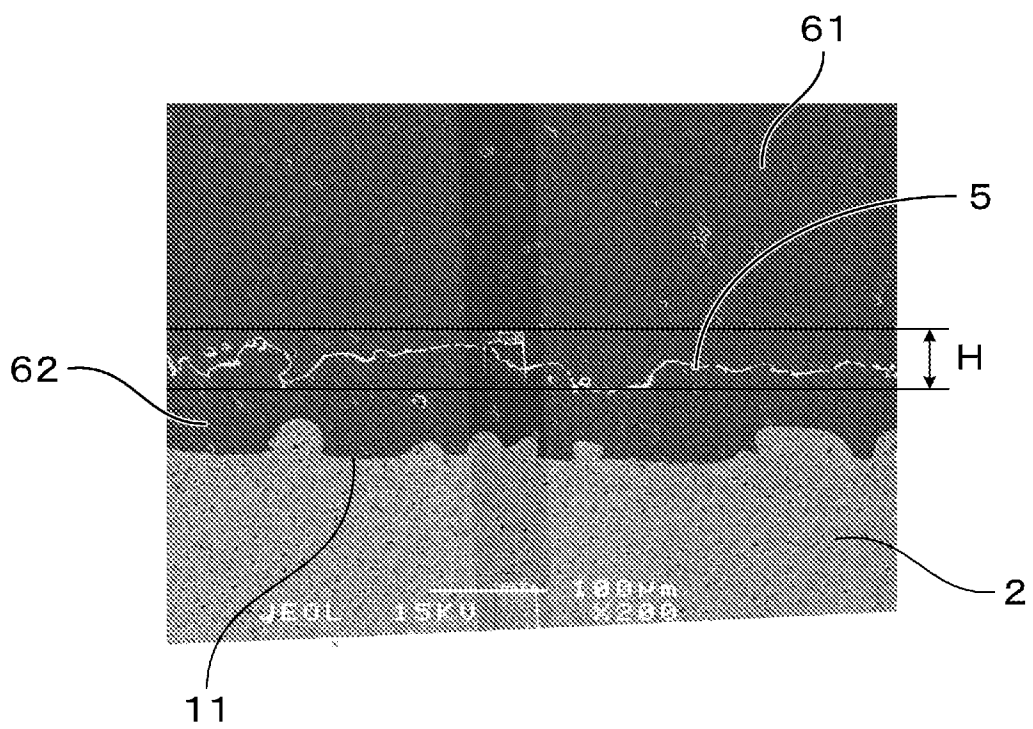
[図6A]



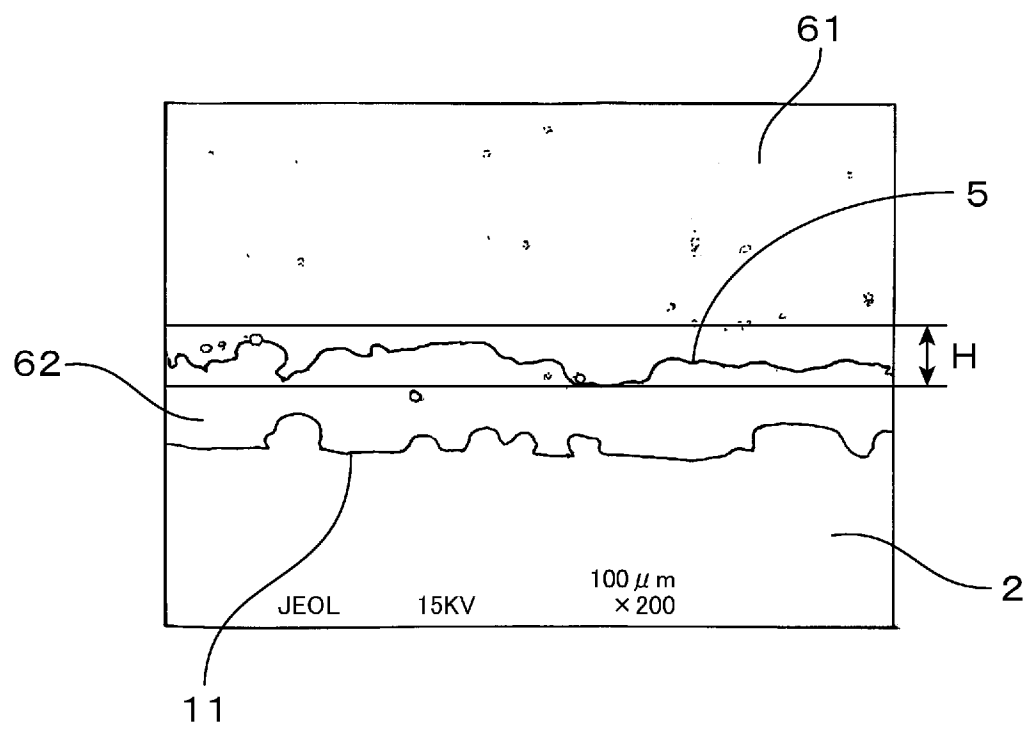
[図6B]



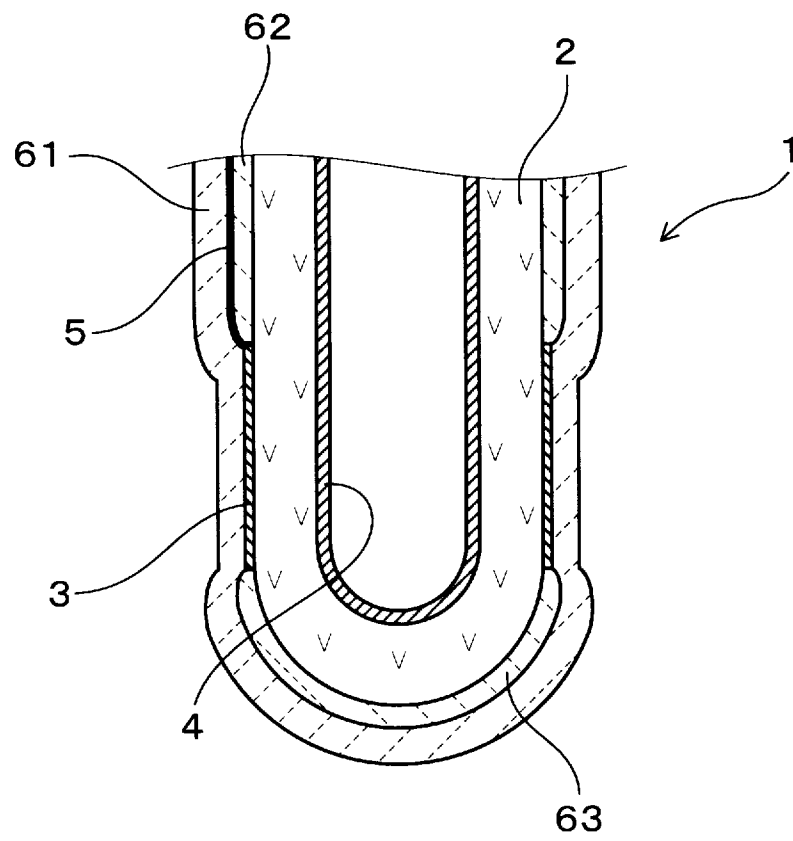
[図7A]



[図7B]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/41(2006.01)i, G01N27/409(2006.01)i

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)

G01N27/41, G01N27/409

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-100746 A (Nippondenso Co., Ltd.), 15 June 1983 (15.06.1983), page 2, lower left column, line 14 to page 3, upper right column, line 18; page 5, upper left column, line 10 to lower left column, line 5; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-10
Y	JP 63-256588 A (Mitsubishi Electric Corp.), 24 October 1988 (24.10.1988), page 2, upper left column, line 14 to upper right column, line 14; fig. 9 (Family: none)	1-10

☒ 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 September 2015 (10.09.15)

Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068889

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 61-155267 A (Nihon Cement Co., Ltd.), 14 July 1986 (14.07.1986), page 2, upper right column, line 15 to lower left column, line 3 (Family: none)	1-10
Y	JP 3-142353 A (Kyocera Corp.), 18 June 1991 (18.06.1991), page 2, lower left column, line 17 to lower right column, line 10; fig. 1 to 2 (Family: none)	6, 10
Y	JP 11-326267 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 26 November 1999 (26.11.1999), paragraph [0011]; fig. 3 (Family: none)	7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/41(2006.01)i, G01N27/409(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/41, G01N27/409

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 58-100746 A（日本電装株式会社） 1983.06.15, 第2頁左下欄第14行-第3頁右上欄第18行, 第5頁左上欄第10行-左下欄第5行, 第1-2図（ファミリーなし）	1-10
Y	JP 63-256588 A（三菱電機株式会社） 1988.10.24, 第2頁左上欄第14行-右上欄第14行, 第9図（ファミリーなし）	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

榎本 研太郎

2 J

4 4 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 61-155267 A (日本セメント株式会社) 1986.07.14, 第2頁右上欄第15行-同左下欄第3行 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 3-142353 A (京セラ株式会社) 1991.06.18, 第2頁左下欄第17行-右下欄第10行, 第1-2図 (ファミリーなし)	6, 10
Y	JP 11-326267 A (日本特殊陶業株式会社) 1999.11.26, 段落【0011】, 図3 (ファミリーなし)	7