(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3670846号
(P3670846)
(45)発行日　平成17年7月13日(2005.7.13)　(24)登録日　平成17年4月22日(2005.4.22)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G01N 27/409　G01N 27/58　B

請求項の数 9　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平10-182679
(22)出願日　平成10年6月29日(1998.6.29)
(65)公開番号　特開平11-326267
(43)公開日　平成11年11月26日(1999.11.26)
審査請求日　平成14年12月3日(2002.12.3)
(31)優先権主張番号　特願平10-60017
(32)優先日　平成10年3月11日(1998.3.11)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000004547
日本特殊陶業株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町１４番１８号
(74)代理人　100082500
弁理士　足立　勉
(72)発明者　伊藤　征親
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町１４番１８号
日本特殊陶業株式会社内
(72)発明者　磯村　浩
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町１４番１８号
日本特殊陶業株式会社内
(72)発明者　水谷　昭夫
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町１４番１８号
日本特殊陶業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セラミック体の導電膜形成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
セラミック体の表面に導電膜を形成する方法において、
（１）セラミック体表面をエッチングによって粗化する工程と、
（２）前記粗化したセラミック体表面に、白金溶液を加熱により含浸させる工程と、
（３）前記白金溶液を、前記セラミック体表面から抽出する工程と、
（４）前記白金溶液を抽出したセラミック体表面に、５０～９０℃に加熱した還元剤を含む還元剤溶液を接触させて、該セラミック表面上に白金核を析出させる工程と、
（５）前記白金核が析出したセラミック体表面に、無電解メッキを施して導電膜を形成する工程と、
を備えたことを特徴とするセラミック体の導電膜形成方法。
【請求項２】
前記白金溶液を含浸させる際の加熱温度が、７０～１１０℃であることを特徴とする請求項１に記載のセラミック体の導電膜形成方法。
【請求項３】
前記白金溶液の抽出を、負圧を利用した吸引により行なうことを特徴とする請求項１又は２に記載のセラミック体の導電膜形成方法。
【請求項４】
前記還元剤を含む還元剤溶液の濃度が、２～２０重量％であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のセラミック体の導電膜形成方法。

【請求項５】
前記還元剤が、ヒドラジンであることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のセラミック体の導電膜形成方法。
【請求項６】
前記無電解メッキを行なう際に用いる無電解メッキ液が、白金アンミン化合物とヒドラジンとを含む溶液であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載のセラミック体の導電膜形成方法。
【請求項７】
前記無電解メッキ液は、白金が３～３０ｇ／Ｌ、ヒドラジンが２～２０重量％であることを特徴とする請求項６に記載のセラミック体の導電膜形成方法。
【請求項８】
前記セラミック体が、ジルコニア固体電解質からなる酸素検出素子であることを特徴とする請求項１～７に記載のセラミック体の導電膜形成方法。
【請求項９】
前記酸素検出素子が、一端が閉塞された筒状であり、前記導電膜が、該酸素検出素子の内側及び外側の多孔質電極のうち、内側電極であることを特徴とする請求項８に記載のセラミック体の導電膜形成方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、セラミック体の表面に導電膜を形成する方法に関し、詳しくは、例えば酸素濃淡電池型の自動車エンジン用酸素センサ等の各種センサにおける電極の形成に利用できるセラミック体の導電膜形成方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来より、自動車用の酸素センサとしては、例えば一端が閉塞した筒状の酸素検出素子が使用されている。この酸素検出素子は、ジルコニア等の酸素イオン伝導性の固体電解質体（セラミック体）６と、その固体電解質体の内側面及び外側面に形成された白金等の耐熱性を有する多孔質電極７，８とを備えている（図２参照）。
【０００３】
この種の酸素センサにおいては、その外側面に形成された多孔質電極８に、検出対象のガスである例えば排ガスを接触させ、他方の内側面に形成された多孔質電極７に、大気等の基準ガスを接触させて、排ガスと基準ガスとの間の酸素分圧の差により、両多孔質電極７，８間に発生する起電力を検出して、排ガス中の酸素濃度を測定する。
【０００４】
上述した多孔質電極７，８を固体電解質体６の表面に形成する方法としては、例えば下記ａ），ｂ）の方法が知られている。
ａ）固体電解質体６の表面に、直接に無電解メッキを行ない、無電解メッキ液中から固体電解質体６の表面上に、白金を析出させて多孔質電極７，８を形成する方法。
【０００５】
ｂ）固体電解質体６の表面をエッチングにより粗化し、その後、固体電解質体６の表面に白金及び還元剤を含む薄い溶液を接触させ、加熱によって反応させ、表面上に白金核を析出させた後に、（白金核を成長核として）無電解メッキを行なって多孔質電極７，８を形成する方法。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、上述した方法は必ずしも十分ではなく、一層の改善が求められていた。つまり、前記ａ）の方法では、固体電解質体６と多孔質電極７，８との密着性に劣り、酸素センサとして用いた時に、激しい温度変化に晒されると、多孔質電極７，８が剥離して、酸素センサの寿命が低下することがあった。

【０００７】
　また、前記ｂ）の方法では、密着性はある程度改善されるものの、白金の付着状態にムラがあるという問題があった。つまり、白金の析出は、加熱により溶液中の白金と還元剤の反応が促進されて起きるが、そうすると、溶液中のどの部分でも白金の析出が生じるので、固体電解質体６の表面に均一に白金核が付着しにくいという問題があった。
【０００８】
この白金核の付着状態にムラがあると、後に無電解メッキによって形成される多孔質電極７，８の密着性が低下したり、多孔質電極７，８の緻密さに問題が生じ、結果として、酸素センサの測定精度が低下したり、その寿命が低下することがあった。
【０００９】
更に、溶液中にて白金が発生すると、その溶液中にて浮遊した白金が装置に付着して装置を汚したり、あるいは白金の回収に手間がかかるという別な問題もあった。
本発明は、前記の問題点に鑑みてなされたものであり、セラミック体の表面にムラなく白金核を析出させることができ、しかも、必要としない白金の析出を抑制できるセラミック体の導電膜形成方法を提供することを目的とする。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
　前記目標を達成するための請求項１の発明では、セラミック体の表面に導電膜を形成する方法において、（１；工程１）セラミック体表面をエッチングによって粗化する工程と、（２；工程２）粗化したセラミック体表面に、白金溶液を加熱により含浸させる工程と、（３；工程３）白金溶液を、セラミック体表面から抽出する工程と、（４；工程４）白金溶液を抽出したセラミック体表面に、５０～９０℃に加熱した還元剤を含む還元剤溶液を接触させて、セラミック表面上に白金核を析出させる工程と、（５；工程５）白金核が析出したセラミック体表面に、無電解メッキを施して導電膜を形成する工程と、を備えたことを特徴とするセラミック体の導電膜形成方法を要旨とする。
【００１１】
　本発明では、工程１にて、エッチングによりセラミック体表面を粗化して、表面に微小な傷（浸透パス）を形成する。工程２では、粗化したセラミック体表面に、白金溶液を含浸させる際に、加熱を行なうことにより、浸透パスの内部に白金溶液を十分にしみ込ませる。工程３では、白金溶液を、セラミック体表面から抽出するが、この抽出により、浸透パスの表面を含むセラミック体表面には、薄く白金溶液が付着した状態となる。工程４では、セラミック体表面に５０～９０℃に加熱した還元剤を含む還元剤溶液を接触させる。これにより、セラミック表面上に付着した白金溶液と還元剤とが反応するので、浸透パスの表面を含むセラミック体表面には、均一に白金核が析出する。工程５では、白金核が析出したセラミック体表面に、無電解メッキを施すので、この白金核を成長核として強固に密着したムラのない均質な導電膜が形成される。
【００１２】
つまり、本発明によれば、白金核の析出は、従来の様に溶液全体ではなく、セラミック体の表面のみで生じるので、浸透パスの表面を含むセラミック体の表面に、ムラなく均一に白金核が付着するという特長がある。よって、後に白金核を成長核として無電解メッキによって形成される導電膜の密着性及び緻密性に優れている。そのため、例えば激しい温度変化に晒されても、導電膜が剥離し難く、例えば酸素センサに適用する場合には、その測定精度や寿命の低下を防止できる。
【００１３】
　また、本発明では、溶液全体にて白金核が発生しないので、溶液中に浮遊する白金が極端に少なく、よって、装置に付着して装置を汚すことがない。また、使用した白金溶液は、ほぼそのまま再利用できるという利点がある。
　更に、本発明では、還元剤を含む還元剤溶液を、５０～９０℃に加熱して用いる。従って、この温度範囲内であれば、浸透パス内を含むセラミック体の表面にて、一層均一に白金核を析出させることができ、白金核の析出にムラが生じ難いという効果がある。

この様に、本発明では、セラミック体の表面にムラなく白金核を析出させることができ、しかも、必要としない白金の析出を大きく抑制することができるという顕著な効果を奏する。

【００１４】

尚、前記セラミック体としては、酸素イオン伝導性を有するセラミック体を用いることが好ましく、例えば特開昭５４－４９１３号公報に記載のジルコニア固体電解質等、高温下における使用にも耐え得る材料を用いることができる。

このジルコニア固体電解質を用いる場合のジルコニア固体電解質の製造方法は、例えば、ジルコニア（ZrO_2）にイットリア（Y_2O_3）を所定量添加し、粉砕し、仮焼結を行った後、これをプレスして所望の形状とし、焼成することにより作製することができる。

【００１５】

また、（１）工程１において、エッチングを行なう場合には、フッ酸（ＨＦ）溶液が好適であるが、それ以外にも他のエッチング溶液を用いることができる。

尚、エッチングの程度は、エッチング溶液の濃度、エッチング時間等により調節することができる。

【００１６】

（２）工程２において、白金溶液を含浸させる部分は、（エッチングを施した）セラミック体の表面であれば、偏平面、曲面、凹凸面等特に限定せず、導電膜を形成したいセラミック体の表面に含浸させればよい。また、含浸は、白金溶液をセラミック体の表面に（含浸が可能な）所定時間接触する状態にできる方法であればよく、塗布でもよいし、浸漬でもよく、特にその方法に限定はない。

【００１７】

（３）工程３において、抽出は、負圧を利用した吸引による方法を採用できるが、例えばポンプによる吸引や、ピペット状のゴムの弾性を利用した吸引でもよい。

（４）工程４において、還元剤溶液の接触は、例えば、還元剤を、水、緩衝液等に希釈してから、塗布、浸漬させてもよく、或は霧状にして噴霧してもよく、白金溶液が付着したセラミック体表面に、還元剤を含む還元剤溶液を（白金核の析出が可能な）所定時間接触した状態にできる方法であれば、特に限定はない。

【００１８】

（５）工程５において、無電解メッキを施す場合に無電解メッキ液を接触させる方法は、塗布、浸漬等、無電解メッキ液が（無電解メッキが可能な）所定時間セラミック体に接触した状態にできる方法であれば、特に限定はない。

請求項２の発明では、白金溶液を含浸させる際の加熱温度が、７０～１１０℃である。

【００１９】

本発明は、白金溶液の加熱温度を例示したものであり、この温度範囲であれば、エッチングにより形成された浸透パス内部に、十分に且つ速やかに白金溶液をしみ込ませることができる。尚、この範囲を下回ると、浸透パス内部への含浸が十分に行われないことがあり、この範囲を上回ると、白金溶液の液面低下と白金溶液の濃縮による含浸ムラが生ずることがある。

【００２０】

請求項３の発明では、白金溶液の抽出を、負圧を利用した吸引により行なう。本発明は、白金溶液の抽出方法を例示したものであり、負圧を利用した吸引により、余分な白金溶液を、十分に且つ速やかに取り除くことができる。

この抽出により、浸透パス内等から白金溶液が除去されるのであるが、単に吸引により除去するだけであり、洗浄まではしないので、浸透パスの表面を含むセラミック体の表面には、薄く白金溶液が付着した状態となる。

【００２１】

請求項４の発明では、還元剤を含む還元剤溶液の濃度が、２～２０重量％である。

本発明は、還元剤の濃度を例示したものであり、この濃度の範囲内であれば、浸透パス内を含むセラミック体の表面にて、均一に白金核を析出させることができる。尚、この範囲

外では、白金核の析出にムラが生じ易くなる。
【００２３】
請求項５の発明では、還元剤が、ヒドラジンである。
本発明は、還元剤の種類を例示したものであり、このヒドラジン（N_2H_4）を用いると、白金溶液又はセラミック体と不必要な反応を起こさず、浸透パスの表面を含むセラミック体の表面にて、より一層均一に白金核を析出させることができる。
【００２４】
尚、還元剤としては、白金溶液及びセラミック体と不必要な反応を起こさない還元剤であれば、ヒドラジン以外にも各種の還元剤を使用することができる。
請求項６の発明では、無電解メッキを行なう際に用いる無電解メッキ液が、白金アンミン化合物とヒドラジンとを含む溶液である。
【００２５】
本発明は、無電解メッキ液の種類を例示したものであり、この成分を含む溶液を用いることにより、浸透パス内を含むセラミック体の表面にて、白金核を成長核として、均一に且つ緻密に導電膜を形成することができる。
尚、無電解メッキ液としては、上述した白金錯塩を主成分とするメッキ液が好ましいが、それ以外にも各種のメッキ液を用いることができる。
【００２６】
請求項７の発明では、無電解メッキ液は、白金が３～３０ｇ／Ｌ、ヒドラジンが２～２０重量％である。尚、Ｌはリットルを示す（以下同様）。
本発明は、無電解メッキ液の成分濃度を例示したものであり、この成分濃度であれば、より均一に且つより緻密に導電膜を形成することができる。
【００２７】
尚、白金が、前記範囲を下回るとメッキの付着が不十分であることがあり、その範囲を上回ると、剥離等が生じ易くなる。また、ヒドラジンが、前記範囲を下回ると、メッキの付着が不十分になることがあり、その範囲を上回ると、メッキ膜にムラが生じ易くなる。
【００２８】
請求項８の発明では、セラミック体が、ジルコニア固体電解質からなる酸素検出素子である。
本発明は、セラミック体を例示したものであり、本発明よれば、ジルコニア固体電解質からなる酸素検出素子の表面に、電極として機能する（強固に密着し、ムラのない均質な）導電膜を形成することができる。
【００２９】
請求項９の発明では、酸素検出素子が、一端が閉塞された筒状であり、導電膜が、酸素検出素子の内側及び外側の多孔質電極のうち、内側電極である。
本発明は、セラミック体の形状及び導電膜の位置を例示したものである。従来の方法で、一端が閉塞された筒状の酸素検出素子の内側電極を形成する場合には、素子内側の凹部に注入した白金溶液、還元剤溶液、無電解メッキ液を攪拌することが困難であり、よって、均質な内側電極を形成することが容易ではないが、本発明によれば、ムラのない均質な内側電極を容易に形成することができる。
【００３０】
【発明の実施の形態】
以下、本発明のセラミック体の導電膜形成方法の例（実施例）について、図面に基づいて説明する。
（実施例）
本実施例では、酸素センサの酸素検出素子を構成する固体電解質体の多孔質電極の形成方法について説明する。
【００３１】
ａ）まず、酸素センサの構造及び機能について、簡単に説明する。
図１に示す様に、酸素センサ１は、自動車のエンジンの排ガス中の酸素濃度を検出するも

のであり、一端が閉塞した筒状の酸素検出素子２が、管状部材３及び充填剤４を介して、耐熱鋼製のハウジング５に固定されている。

【００３２】

前記酸素検出素子２は、図２に模式的に示す様に、ジルコニア等の酸素イオン伝導性の固体電解質からなる固体電解質体（セラミック体）６と、その固体電解質体の内側面及び外側面に形成された白金等の耐熱性を有する多孔質電極（導電膜）７，８とを備えている。

【００３３】

この酸素センサ１では、固体電解質体６の外側面に形成された多孔質電極（外側電極）８に、排ガスを接触させるとともに、内側面に形成された多孔質電極（内側電極）７に、大気の基準ガスを接触させて、排ガスと基準ガスとの間の酸素分圧の差により、両多孔質電極７，８間に発生する起電力を検出して、排ガス中の酸素濃度を測定する。

【００３４】

ｂ）次に、多孔質電極７，８の形成方法について説明するが、ここでは、特に、内側電極７の形成方法を例に挙げて、図３に基づいて説明する。

(工程１)

まず、固体電解質体６の内側を、濃度５重量％のフッ酸（ＨＦ）にて処理した。

【００３５】

具体的には、室温にて、固体電解質体６の内側の凹部９（図２参照）に前記フッ酸を注入し、その状態で７分間保持し、固体電解質体６の内側表面を粗化し、（後述する塩化白金酸溶液が入り込むことができるような）浸透パス１０を形成した。その後、フッ酸を吸引して除去してから、水で洗浄した。

【００３６】

尚、フッ酸の濃度は、１～２０重量％（好ましくは５～１０重量％）の範囲であればよい。

(工程２)

次に、粗化した固体電解質体６の表面に、０．０３規定度の塩酸（ＨＣｌ）を加えた０．０５重量％（０．５ｇ／Ｌに相当）の塩化白金酸溶液（H_2PtCl_6；水溶液）を、８５℃に加熱して含浸させた。

【００３７】

具体的には、固体電解質体６の内側の凹部９に前記塩化白金酸溶液を注入し、その状態で１０分間保持し、固体電解質体６の内側表面の浸透パス１０に、塩化白金液を含浸させた。また、加熱は、塩化白金酸溶液を入れた固体電解質体６を、加熱器（図示せず）内に配置して、前記温度に保つことにより行った。この加熱により、十分な含浸が行われる。

【００３８】

尚、塩化白金酸溶液における白金の濃度は、０．０１～０．１重量％（０．１～１ｇ／Ｌに相当）（好ましくは０．０３～０．０７重量％）の範囲であればよく、加熱温度は、７０～１１０℃（好ましくは８０～９０℃）の範囲であればよい。

【００３９】

(工程３)

次に、塩化白金酸溶液を、固体電解質体６の表面から抽出して除去した。

具体的には、負圧を利用した吸引により、固体電解質体６の凹部９から塩化白金酸溶液を除去する。これにより、塩化白金酸溶液が抽出されるのであるが、洗浄まではしないので、塩化白金酸溶液は、固体電解質体６の表面、詳しくは、粗化されて形成された浸透パス１０等の内側表面を覆う様に、非常に薄い膜１１となって付着した状態となっている。

【００４０】

(工程４)

次に、塩化白金酸溶液が薄く付着した固体電解質体６の表面に、還元剤を接触させて、その表面上に白金核（Ｐｔ核）を析出させた。

具体的には、固体電解質体６の凹部９に還元剤を含む溶液、即ち還元剤として濃度４重量％のヒドラジン（N_2H_4）を含む還元剤溶液（水溶液）を注入して、７０℃に加熱し、そ

の状態で３０分間保持した。それにより、固体電解質体６の（浸透パス１０の表面を含む）内側表面上に白金核を析出させた。その後、負圧を利用した吸引により、凹部９より還元剤溶液を除去した。

【００４１】

尚、還元剤溶液におけるヒドラジンの濃度は、２～２０重量％（好ましくは３～１０重量％）の範囲であればよく、加熱温度は、５０～９０℃（好ましくは６０～８０℃）の範囲であればよい。

(工程５)

次に、白金核が析出した固体電解質体６の内側表面に、無電解メッキを施して内側電極７を形成した。

【００４２】

具体的には、固体電解質体６の凹部９に、白金アンミン化合物とヒドラジンとを含む無電解メッキ液を、即ち濃度１．５重量％の白金と濃度４重量％のヒドラジンとを含む無電解メッキ液を注入して、８５℃に加熱し、その状態で１８０分間保持した。それにより、白金核を成長核として、固体電解質体６の内側表面に、層状の白金からなる内側電極７を形成した。

【００４３】

その後、無電解メッキ液を吸引して除去した。更に、凹部９内等を水洗いした後に乾燥した。

尚、無電解メッキ液における白金の量は、３～３０ｇ／Ｌ（好ましくは７～２０ｇ／Ｌ）、ヒドラジンの濃度は、２～２０重量％（好ましくは３～１０重量％）の範囲であればよく、加熱温度は、６０～９５℃（好ましくは７０～９０℃）の範囲であればよい。

【００４４】

また、ほぼ同様な手順で、外側電極８を形成し、その後、固体電解質体６を６００～１０００℃で熱処理して、固体電解質体６の内外両側に多孔質電極７，８を備えた酸素検出素子２を完成した。

本実施例では、前記(工程１)～(工程５)の様にて、内側電極７が形成されるので、下記の効果を奏する。

【００４５】

(1)本実施例では、従来の様に、凹部９に注入された白金溶液全体に還元剤が作用するのではなく、特定の場所、即ち、固体電解質体６の表面に薄く付着した塩化白金酸溶液にのみ還元剤が作用する。そのため、（浸透パス１０の内側表面を含む）固体電解質体６の内側表面でのみ白金核が析出するので、浸透パス１０の内側表面に沿って固体電解質体６の内側表面全体に、白金核がムラなく均一に付着する。それにより、後に無電解メッキによって形成される内側電極７の密着性が向上し、且つ内側電極７の緻密さが向上する。その結果、酸素センサ１の測定精度が向上し、その寿命が長くなる。

【００４６】

(2)また、本実施例では、固体電解質体６の内側表面でのみ白金核が析出するので、従来の様に、溶液中にて析出して浮遊した白金が、装置に付着して装置を汚すことがない。

(3)更に、白金を析出させるために使用した還元剤溶液は、吸引されて回収されるが、上述した様に、白金の析出は固体電解質体６の内側表面にて行われて、白金はその内側表面に付着するので、その回収された還元剤溶液中には、浮遊する白金が含まれない。よって、白金を回収する手間もいらず、還元剤溶液を容易に再使用でき、省資源に寄与する。

【００４７】

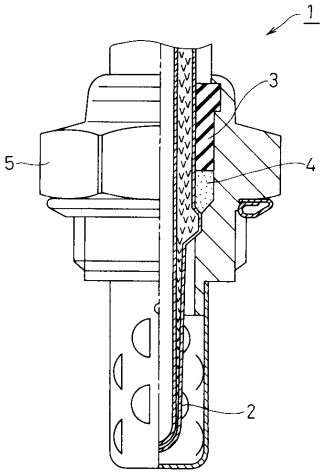
(4)特に、固体電解質体６の凹部９は、かなり内径が小さく且つ深いものであるので、白金核の析出の場合に攪拌は困難であり、よって、従来の方法では白金核の付着にムラが生じ易いが、上述した本実施例の方法を採用するとムラが生じにくいので、内側電極７の形成に最適である。

（実験例）

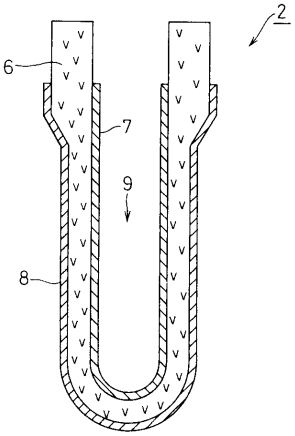
次に、本実施例の効果を確認するために行った実験例について説明する。

【００４８】
従来の方法（エッチング後すぐに無電解メッキ）と、本発明の範囲の本実施例の方法の各々で、各２０個のサンプルを作製して、図４（ａ）に示す素子の各位置Ａ，Ｂ，Ｃ，Ｄにおけるメッキ膜厚を、蛍光Ｘ線装置を用いて検量線法により測定した。
【００４９】
その結果を図４（ｂ）に示すが、従来の方法の場合は、各位置Ａ～Ｄの全てにおいて、膜厚のばらつきが多かったが、本実施例の方法（本方法）の場合は、膜厚のばらつきが少なく好適であった。
尚、本発明は前記実施例になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。
【００５０】
（１）例えば前記実施例では、酸素検出素子の多孔質電極のうち、特に内側電極の形成方法について述べたが、外側電極の形成に適用できることは勿論、酸素センサ以外の他のセラミック体（例えばアルミナ板）の導電膜の形成に適用することができる。
【００５１】
（２）導電膜を形成するセラミック体の形状は、筒状、平板状、棒状、筒状等、種々の形態をとることができるが、自動車用酸素センサとして用いる場合は、一端を閉塞した筒状とすることが好ましい（図２参照）。
【００５２】
【発明の効果】
以上詳述した様に、本発明によれば、白金核の析出は、従来の様に溶液全体ではなく、セラミック体の表面のみで生じるので、浸透パスの表面を含むセラミック体の表面に、ムラなく均一に白金核が付着するという特長がある。よって、後に白金核を成長核として無電解メッキによって形成される導電膜の密着性及び緻密性に優れている。そのため、例えば激しい温度変化に晒されても、導電膜が剥離し難く、例えば酸素センサに適用する場合には、その測定精度や寿命の低下を防止できる。
【００５３】
　また、本発明では、溶液全体にて白金核が発生しないので、溶液中に浮遊する白金が極端に少なく、よって、装置に付着して装置を汚すことがない。また、使用した白金溶液は、ほぼそのまま再利用できるという利点がある。
　更に、本発明では、還元剤を含む還元剤溶液を、５０～９０℃に加熱して用いる。従って、この温度範囲内であれば、浸透パス内を含むセラミック体の表面にて、一層均一に白金核を析出させることができ、白金核の析出にムラが生じ難いという効果がある。
　この様に、本発明では、セラミック体の表面にムラなく白金核を析出させることができ、しかも、必要としない白金の析出を大きく抑制することができるという顕著な効果を奏する。
【図面の簡単な説明】
【図１】　酸素センサの一部を破断して示す説明図である。
【図２】　酸素検出素子を模式的に示す説明図である。
【図３】　実施例の内側電極の形成方法の手順を示す説明図である。
【図４】　実験例を示し、（ａ）は酸素検出素子の膜厚測定位置を示す説明図、（ｂ）は膜厚の測定結果を示すグラフである。
【符号の説明】
１…酸素センサ
２…酸素検出素子
６…固体電解体
７…内側電極（多孔質電極）
８…外側電極（多孔質電極）
９…凹部
１０…浸透パス

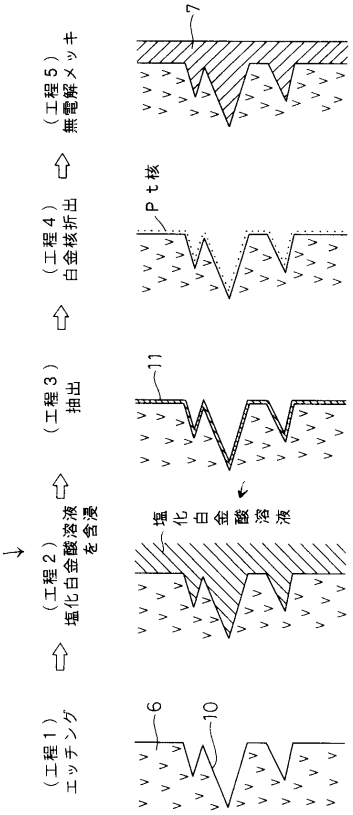
【図１】


1
2
3
4
5

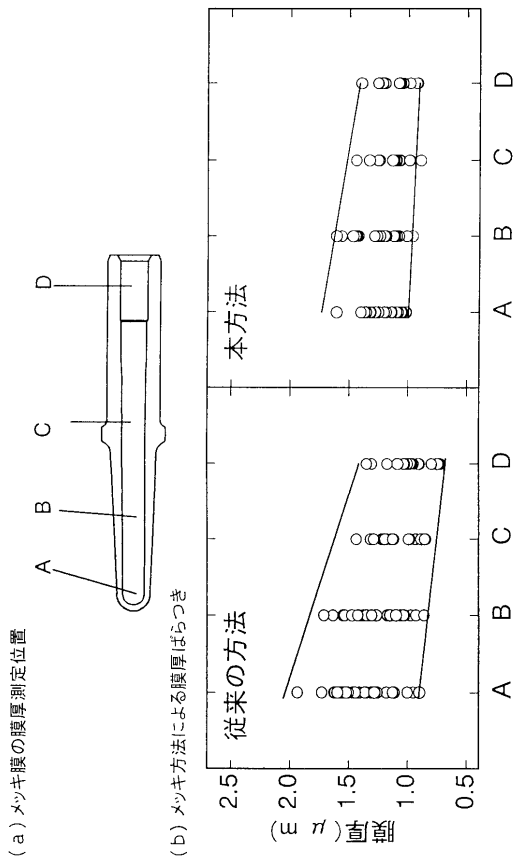
【図２】


2
6
7
8
9

【図３】


（工程１）
エッチング
（工程２）
塩化白金酸溶液
を含浸
塩化白金酸溶液
（工程３）
抽出
（工程４）
白金核析出
Ｐｔ核
（工程５）
無電解メッキ
6
10
11
7

【図４】


A
B
C
D
（ａ）メッキ膜の膜厚測定位置
（ｂ）メッキ方法による膜厚ばらつき
本方法
従来の方法
膜厚（μｍ）
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5

フロントページの続き

審査官　黒田　浩一

(56)参考文献　特開平０９－２６４８７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１４５６６９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２５４８４８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０２９１９１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１４７０５７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
G01N 27/409
C23C 18/08