

(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
2018年1月18日(18.01.2018)



(10) 国際公開番号

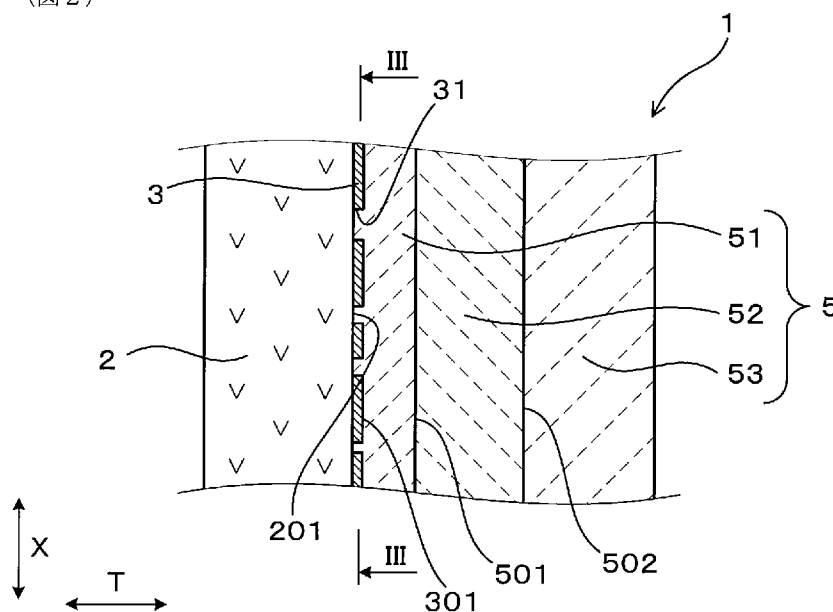
WO 2018/012101 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/409 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018247
- (22) 国際出願日: 2017年5月15日(15.05.2017)
- (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 2016-137122 2016年7月11日(11.07.2016) 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: 齋藤 朗(SAITO Akira); 〒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). 小林 清美(KOBAYASHI Kiyomi); 〒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: 特許業務法人あいち国際特許事務所(AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル Aichi (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, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ

(図2)



(57) **Abstract:** Provided is a gas sensor which is not susceptible to the occurrence of variation in the sensor output characteristics, while being able to be effectively suppressed in separation of a protective layer. A sensor element (1) of this gas sensor (10) is provided with: a solid electrolyte body (2) that has oxygen ion conductivity; a measurement electrode (3) that is exposed to a measurement gas; a reference electrode that is exposed to a reference gas; and a porous protective layer (5). The measurement electrode (3) is arranged on an outer peripheral surface (201) of the solid electrolyte body (2). The reference electrode is arranged on an inner peripheral surface (202) of the solid electrolyte body (2). The protective layer (5) covers a surface (301) of the measurement electrode (3). The measurement electrode (3) is provided with a plurality

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

of openings (31) that penetrate through the measurement electrode (3). A part of the protective layer (5) is bonded to the solid electrolyte body (2) through the plurality of openings (31).

(57) 要約: センサ出力特性に変動が生じにくくすると共に、保護層の剥離を効果的に抑制することができるガスセンサを提供する。ガスセンサ(10)のセンサ素子(1)は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体(2)、測定ガスに晒される測定電極(3)、基準ガスに晒される基準電極及び多孔質の保護層(5)を備える。測定電極(3)は、固体電解質体(2)の外周面(201)に設けられている。基準電極は、固体電解質体(2)の内周面(202)に設けられている。保護層(5)は、測定電極(3)の表面(301)を被覆している。測定電極(3)には、測定電極(3)を貫通する複数の開口部(31)が形成されている。保護層(5)の一部は、複数の開口部(31)を介して固体電解質体(2)に接合されている。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2016年7月11日に出願された日本出願番号2016-137122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、固体電解質体に電極と保護層とが設けられたセンサ素子を備えるガスセンサに関する。

背景技術

[0003] 酸素濃度等を測定するためのガスセンサのセンサ素子においては、コップ型の固体電解質体の外側面に、測定ガスに晒される測定電極が設けられ、固体電解質体の内側面に、基準ガスに晒される基準電極が設けられている。そして、測定ガスと基準ガスとの酸素濃度の差に応じて、測定電極と基準電極との間に生じる酸素イオン電流を検出している。また、測定電極の表面は、測定ガス中の被毒物、水分等から測定電極を保護するための多孔質の保護層によって被覆されている。

[0004] 特許文献1には、固体電解質体の外側面のうち測定電極が設けられた部分に、測定電極と保護層との結合を向上させるための複数の凸部が形成されたガスセンサ素子が開示されている。このガスセンサ素子においては、測定電極の一部及び保護層の一部が凸部間に形成された凹部に掛け止められることにより、測定電極の表面に設けられた保護層のアンカー効果が得られる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-230930号公報

発明の概要

[0006] ところで、ガスセンサを長期間使用する際には、センサ素子が高温の測定ガスに晒された積算時間も長くなり、センサ素子における測定電極及び基準

電極においては、これらを構成する貴金属及び固体電解質の粒子の焼結度合が進行する。この結晶度合の進行は、各粒子が熱によって収縮する現象に基づいて、熱凝集と呼ばれる。

特に、測定電極は、測定ガスが接触して酸素等の分解反応が行われる電極である。測定電極に熱凝集が生じると、測定電極のガス拡散性が変化することによって、ガス濃度の測定の応答性に変化が生じるおそれがある。また、測定電極に熱凝集が生じると、測定電極及び基準電極の電極活性に変動が生じるおそれがある。これらの結果により、ガスセンサによるセンサ出力特性に変動が生じるおそれがある。

[0007] 特許文献1等に記載された従来のガスセンサにおいては、測定電極に生じる熱凝集がセンサ出力特性に及ぼす影響については何ら考慮されていない。したがって、センサ出力特性に変動が生じにくくするためには、更なる改善の余地がある。

また、従来のガスセンサにおいては、保護層は測定電極の表面に接触しているのみである。そのため、測定電極から保護層がさらに剥離しにくくするためには、更なる改善の余地がある。

[0008] 本開示は、センサ出力特性に変動が生じにくくすると共に、保護層の剥離を効果的に抑制することができるガスセンサを提供しようとするものである。

[0009] 本開示の一態様は、ガス濃度を測定するためのセンサ素子を備えるガスセンサであって、

上記センサ素子は、

酸素イオン伝導性を有するセラミックスからなり、筒形状部と該筒形状部の先端部を閉塞する閉塞部とによる有底筒形状の固体電解質体と、

少なくとも上記筒形状部の外周面に設けられ、測定ガスに晒される測定電極と、

少なくとも上記筒形状部の内周面に設けられ、基準ガスに晒される基準電極と、

該測定電極の表面を被覆する多孔質のセラミックスからなる保護層と、を備え、

上記測定電極には、該測定電極を貫通する複数の開口部が形成されており、

上記保護層の一部は、複数の上記開口部を介して上記固体電解質体に接合されている、ガスセンサにある。

発明の効果

[0010] 上記ガスセンサのセンサ素子において、測定電極には、測定電極を貫通する複数の開口部が形成されており、保護層の一部は、複数の開口部を介して固体電解質体に接合されている。

センサ素子が、高温の測定ガスに長期間晒される際には、測定電極における貴金属の焼結度合が進行して、測定電極が熱凝集しようとする。このとき、測定電極には複数の開口部が設けられていると共に、この複数の開口部に保護層の一部が配置されていることにより、測定電極における貴金属の焼結が進行しにくい状態を形成することができる。これにより、測定電極に熱凝集が生じにくくすることができる。

[0011] そして、測定電極に熱凝集が生じにくくなることにより、ガスセンサの使用時において、センサ素子における測定電極のガス拡散性が変化しにくくなり、ガス濃度の測定の応答性に変化が生じにくくなる。また、測定電極に熱凝集が生じにくくなることにより、測定電極及び基準電極の電極活性に変動が生じにくくなる。これらの結果、ガスセンサによるセンサ出力特性に変動が生じにくくすることができる。

[0012] また、多孔質のセラミックスからなる保護層の一部は、複数の開口部を介して、固体電解質であるセラミックスからなる固体電解質体に接合されている。そのため、保護層及び固体電解質体のセラミックス同士が接合されることになり、保護層が貴金属及び固体電解質からなる測定電極のみに接合される場合に比べて、保護層が測定電極から剥離しにくくすることができる。

[0013] 以上のごとく、上記ガスセンサによれば、センサ出力特性に変動が生じに

くくすると共に、保護層の剥離を効果的に抑制することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] 本開示についての上記目的及びその他の目的、特徴や利点は、添付の図面を参照しながら下記の詳細な記述により、より明確になる。その図面は、
- [図1]図1は、実施形態における、センサ素子の断面図であり、
- [図2]図2は、図1における、測定電極周辺の拡大断面図であり、
- [図3]図3は、図2における、III－III線矢視断面図であり、
- [図4]図4は、実施形態における、センサ素子の正面図であり、
- [図5]図5は、実施形態における、ガスセンサの断面図であり、
- [図6]図6は、実施形態における、センサ素子を製造する状態を示す説明図であり、
- [図7]図7は、実施形態における、他のセンサ素子の測定電極周辺の拡大断面図である。

発明を実施するための形態

- [0015] 以下に、上述したガスセンサの実施形態につき、図1～図7を参照して説明する。

本実施形態のガスセンサ10は、ガス濃度を測定するためのセンサ素子1を備える。センサ素子1は、図1に示すように、酸素イオン伝導性を有するセラミックスからなる固体電解質体2、測定ガスGに晒される測定電極3、基準ガスAに晒される基準電極4及び多孔質のセラミックスからなる保護層5を備える。

- [0016] 固体電解質体2は、筒形状部21と筒形状部21の先端部を閉塞する閉塞部22とによる有底筒形状（コップ形状ともいう。）を有する。測定電極3は、固体電解質体2の筒形状部21の全周及び閉塞部22の外周面201に設けられている。基準電極4は、固体電解質体2の筒形状部21の全周及び閉塞部22の内周面202に設けられている。保護層5は、測定電極3の表面301を被覆している。測定電極3には、図2に示すように、測定電極3を貫通する複数の開口部31が形成されている。保護層5の一部は、複数の

開口部 31 を介して固体電解質体 2 に接合されている。

なお、測定電極 3 は、筒形状部 21 の外周面 201 の全周にのみ設けられていてもよく、基準電極 4 は、筒形状部 21 の内周面 202 の全周にのみ設けられていてもよい。

[0017] 次に、本形態のガスセンサ 10 につき、詳説する。

ガスセンサ 10 は、内燃機関としてのエンジンの排気管に配置され、排気管を通過する排ガスを測定ガス G とするとともに、大気を基準ガス A として、測定ガス G における酸素濃度を求める。

ガスセンサ 10 は、測定電極 3 に接触する測定ガス G 中の酸素の濃度と、基準電極 4 に接触する基準ガス A 中の酸素の濃度との差に応じて、測定電極 3 と基準電極 4 との間に発生する起電力を測定する、濃淡電池式のガスセンサとすることができる。また、ガスセンサ 10 は、測定電極 3 と基準電極 4 との間に電圧を印加する状態で、測定電極 3 に接触する測定ガス G 中の酸素の濃度と、基準電極 4 に接触する基準ガス A 中の酸素の濃度との差に応じて、測定電極 3 と基準電極 4 との間に流れる電流を測定する、限界電流式のガスセンサとすることもできる。ガスセンサ 10 は、空燃比センサ (A/F センサ)、 λ センサ等として用いることができる。

[0018] 本形態においては、センサ素子 1 が伸びる方向をガスセンサ 10 の軸方向 X として表す。また、センサ素子 1 における測定ガス G が導入される側を先端側 X1 といい、その反対側を基端側 X2 という。

[0019] ガスセンサ 10 は、図 5 に示すように、センサ素子 1 の他に、金属製の筒状のハウジング 61 と、ハウジング 61 の先端側 X1 に設けられた測定ガス側カバー 62A、62B と、ハウジング 61 の基端側 X2 に設けられた基準ガス側カバー 63A、63B とを有する。ハウジング 61 の中心部には、センサ素子 1 を挿通させるための挿通穴 611 が形成されており、挿通穴 611 の基端側 X2 には充填穴 612 が形成されている。充填穴 612 には、センサ素子 1 を保持するためのタルク等の粉末充填材からなる充填部 613 と、センサ素子 1 とハウジング 61 を絶縁するための絶縁碍子 614 とが配置

されている。

[0020] 測定ガス側カバー 6 2 A、6 2 B は、センサ素子 1 の先端側 X 1 を保護するために設けられており、測定ガス側カバー 6 2 A、6 2 B の双方には、測定ガス G を導入するための導入穴 6 2 1 A、6 2 1 B が設けられている。これらの導入穴 6 2 1 A、6 2 1 B からセンサ素子 1（固体電解質体 2）の外周面 2 0 1 に測定ガス G が導入される。基準ガス側カバー 6 3 A、6 3 B には、基準ガス A を導入するための導入穴 6 3 1 A、6 3 1 B がそれぞれ設けられており、導入穴 6 3 1 A、6 3 1 B との間には、基準ガス A 中の水分を透過させないための撥水フィルタ 6 3 2 が配置されている。導入穴 6 3 1 A から導入された基準ガス A は、撥水フィルタ 6 3 2 を通過し、さらに導入穴 6 3 1 B を通って、センサ素子 1 の内周面 2 0 2 に基準ガス A が導入される。

[0021] 固体電解質体 2 の内部には、固体電解質体 2 を活性化させるために、通電により発熱する棒状のヒータ 6 4 が挿入配置されている。ヒータ 6 4 の基端側 X 2 は、接続端子 6 4 1 及びリード線 6 4 2 によって、ガスセンサ 1 0 の外部における制御装置に接続される。基準ガス側カバー 6 3 A、6 3 B の基端部 6 3 3 の内周には、大気と基準ガス側カバー 6 3 A、6 3 B の内周とを封止するための弾性絶縁部材 6 5 が設けられている。

[0022] 固体電解質体 2 は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質からなり、固体電解質は、セラミックスとしての金属酸化物からなる。固体電解質体 2 は、所定の温度において酸素イオンを伝導させる性質を有する。本形態の固体電解質体 2 は、イットリア部分安定化ジルコニアからなる。なお、固体電解質体 2 には、希土類金属元素もしくはアルカリ土類金属元素によってジルコニアの一部を置換させた安定化ジルコニア又は部分安定化ジルコニアを用いることもできる。

[0023] 測定電極 3 及び基準電極 4 は、P t（白金）、R h（ロジウム）、P d（パラジウム）、W（タングステン）、M o（モリブデン）から選択した少なくとも 1 種の貴金属を 5 0 % 以上含有している。測定電極 3 と基準電極 4 と

は、固体電解質体 2 を間に介在させる状態で互いに対向する位置に設けられている。図 4 に示すように、固体電解質体 2 の外周面 201 における基端側 X 2 の部位には、測定電極 3 の基端側 X 2 の端部に繋がるリード部 32 が形成されている。また、固体電解質体 2 の内周面 202 における基端側 X 2 の部位には、測定電極 4 の基端側 X 2 の端部に繋がるリード部（図示略）が形成されている。

[0024] 測定電極 3 は、固体電解質体 2 上に無電解めっきにより形成されている。無電解めっきによる測定電極 3 は、固体電解質体 2 の表面に、下地処理等によって核となる貴金属粒子を付着させ、この貴金属粒子を活性点として金属膜とすることにより形成される。測定電極 3 における開口部 31 は、固体電解質体 2 の表面に貴金属粒子を付着させる際に、貴金属粒子の付着範囲内の部分的な複数箇所に、貴金属粒子が付着されない箇所を設けることにより形成される。

[0025] より具体的には、溶媒に貴金属微粒子を分散させた、測定電極 3 を形成するためのペースト中に、熱処理によって燃焼又は分解するカーボン、有機高分子材料等からなる、造孔剤と呼ばれる固体を分散させておく。そして、固体電解質体 2 の表面にペーストを塗布した後、この固体電解質体 2 を加熱する際に、造孔剤が焼失又は分解され、造孔剤が配置された位置に開口部 31 が形成される。

[0026] 測定電極 3 のリード部 32 及び基準電極 4 のリード部は、固体電解質体 2 の周方向における一部分に設けられており、測定電極 3 のリード部 32 及び基準電極 4 のリード部には、それらの抵抗値を増加させないために、開口部 31 に相当する開口部は設けられていない。測定電極 3 のリード部 32 及び基準電極 4 のリード部は、図 5 に示すように、端子電極 33、43、接続端子 34、44 及びリード線 35、45 によって、ガスセンサ 10 の外部における制御装置に接続される。

[0027] 保護層 5 は、多孔質の金属酸化物から構成されており、複数の層として形成されている。本形態の保護層 5 は、図 2 に示すように、測定電極 3 の表面

301を被覆する第1保護層51と、第1保護層51の表面501を被覆する第2保護層52と、第2保護層52の表面502を被覆する第3保護層53とによって構成されている。

[0028] 第1保護層51は、測定電極3に導かれる被測定ガスGを所定の拡散速度で透過させる拡散抵抗層として形成されている。第1保護層51、第2保護層52及び第3保護層53は、被測定ガスGに含まれる被毒物質を透過させない性質を有する。この被毒物質には、測定電極3に付着することによって測定電極3の電極活性を低下させる硫黄、リン等の被毒物質、保護層5の開気孔を閉塞させるガラス状の被毒物質等がある。なお、保護層5は、一層の状態で作成されていてもよい。

[0029] 第1保護層51は、アルミナ (Al_2O_3) 及びアルミナマグネシウムスピネル (MgAl_2O_4) から選択した少なくとも1種の金属を主成分とする金属酸化物により構成されている。第2保護層52は、アルミナ、アルミナマグネシウムスピネル、ジルコニア、部分安定化ジルコニア及び安定化ジルコニアから選択した少なくとも1種の金属を主成分とする金属酸化物と、Pt、Rh、Pd及びRu (ルテニウム) から選択した少なくとも1種の貴金属触媒とにより構成されている。第3保護層53は、アルミナ、アルミナマグネシウムスピネル及びチタニアから選択した少なくとも1種の金属を主成分とする金属酸化物により構成されている。

なお、保護層5の構成はガスセンサ10の搭載環境により選択することができ、必ずしも3層で構成されるとは限らない。

[0030] 開口部31には、測定電極3の表面301から固体電解質体2の外周面201まで連続して第1保護層51の一部が埋設されている。そして、第1保護層51を構成する金属酸化物と固体電解質体2を構成する金属酸化物とは互いに接合されている。この接合は、アンカー効果による接合力を伴い、主に、金属酸化物同士の界面における物理的な接合となる。ただし、選択する材料によっては化学的な接合も生じる。第1保護層51を構成する金属酸化物と固体電解質体2を構成する金属酸化物との線膨張係数差は、 $2\text{ ppm}/$

K以下である。

[0031] 第1保護層51を構成する金属酸化物の線膨張係数と、固体電解質体2を構成する金属酸化物の線膨張係数との差は、第1保護層51を構成する金属酸化物の線膨張係数と、測定電極3を構成する電極材料の線膨張係数との差よりも小さい。

一般に、異なる材質の材料が高温に加熱される際には、線膨張係数が大きい材料ほど膨張量が多くなる。そのため、互いに接触する材料間の線膨張係数の差が大きい場合には、両材料の境界部においては、一方の材料の膨張量に比べて他方の材料の膨張量が少なくなる。そのため、両材料の境界部には熱応力が生じ、互いに接触する材料の剥離が生じやすくなる。

[0032] 本形態の第1保護層51は、測定電極3に接合されるだけでなく、固体電解質体2にも接合されている。センサ素子1が加熱又は冷却される際に、第1保護層51と測定電極3との境界部においては、第1保護層51を構成する金属酸化物の線膨張係数と、測定電極3を構成する貴金属及び金属酸化物による線膨張係数との差によって、熱応力が生じる。そのため、第1保護層51と測定電極3とが接合されるだけの状況下においては、第1保護層51が測定電極3から剥離しやすい状態が形成される。

[0033] 一方、センサ素子1が加熱又は冷却される際に、第1保護層51と固体電解質体2との境界部においては、第1保護層51を構成する金属酸化物の線膨張係数と、固体電解質体2を構成する金属酸化物の線膨張係数との差が 2 ppm/K 以下と小さいことにより、熱応力がほとんど生じない。そのため、第1保護層51が測定電極3だけでなく固体電解質体2にも接合されていることにより、第1保護層51が測定電極3から剥離しにくい状態が形成される。

[0034] 図2には、測定電極3における複数の開口部31及び複数の開口部31に配置される第1保護層51の状態を、断面として模式的に示す。また、図3には、測定電極3における複数の開口部31及び複数の開口部31に配置される第1保護層51の状態を、平面として模式的に示す。

[0035] 複数の開口部 31 は、図 2 に示すように、測定電極 3 の厚み方向 T に貫通する状態で形成されている。図 3 に示すように、複数の開口部 31 は、種々の外形（大きさ）に形成されて、測定電極 3 の略全体に不規則に分布している。同図においては、開口部 31 の形状を円形で示すが、開口部 31 の形状は、実際には、楕円形、又は不定形であってもよい。

[0036] 本形態のセンサ素子 1 においては、測定電極 3 における複数の開口部 31 の形成割合を規定している。

具体的には、図 3 に示すように、測定電極 3 を平面上に投影したときの外形全体の面積を外形面積 A_1 とし、複数の開口部 31 を平面上に投影したときの全体の面積を開口面積 A_2 とする。そして、外形面積 A_1 における開口面積 A_2 の割合である開口割合 A_2 / A_1 は、5.0%以上30.0%以下である。

[0037] 測定電極 3 は、有底円筒形状の固体電解質体 2 に曲面状に形成されているため、外形面積 A_1 及び開口面積 A_2 は、平面上に展開したときの面積として示す。このとき、外形面積 A_1 及び開口面積 A_2 の表面積を維持して平面上に展開する。測定電極 3 の外形面積 A_1 には、リード部 32 の面積は含まれないが、複数の開口部 31 の開口面積 A_2 は含まれることとする。

[0038] また、外形面積 A_1 及び開口面積 A_2 は、測定電極 3 の表面 301 に凹凸が形成されている場合であっても、この凹凸の高さによる表面積の増加を考慮せず、測定電極 3 の表面 301 を、2次元の平面に展開したときの面積として表される。

測定電極 3 の平面展開時の外形面積 A_1 及び複数の開口部 31 の平面展開時の開口面積 A_2 は、測定電極 3 の表面 301 をカメラによって撮影し、撮影した画像を処理することによって求めることができる。

[0039] また、全ての開口部 31 の平均相当直径は、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内にある。各開口部 31 は、円、楕円、不定形等の種々の形状を有することがある。各開口部 31 の相当直径は、開口部 31 の開口平面内において、各開口部 31 の内側を通る多数の仮想直線を想定するときに、最長の仮

想直線の長さとする。開口部 31 の平均相当直径は、特定の範囲内にある 100 個の開口部 31 の相当直径を測定した場合の平均値とする。

[0040] ここで、開口部 31 の形状に鋭角な箇所があると、熱ストレスによって測定電極 3 に亀裂が入りやすくなる。そのため、開口部 31 の形状は円形に近い方が望ましい。また、開口部 31 は、測定電極 3 において、できるだけ均一に分散されている方が望ましい。

[0041] 開口割合 $A2/A1$ が 5.0% 未満になる場合又は開口部 31 の平均外形長が $10\mu\text{m}$ 未満になる場合には、開口部 31 に埋設された第 1 保護層 51 の一部が固体電解質体 2 に結合される面積が小さくなる。そのため、測定電極 3 からの第 1 保護層 51 の剥離を効果的に抑制できないおそれがある。一方、開口割合 $A2/A1$ が 30.0% 超過になる場合又は開口部 31 の平均外形長が $150\mu\text{m}$ 超過になる場合には、開口部 31 に埋設された第 1 保護層 51 の一部同士が連続的につながることも想定され、測定電極 3 の電気抵抗値が増加し、センサ素子 1 による酸素濃度の検出精度が悪化するおそれがある。

[0042] また、開口割合 $A2/A1$ は、10.0% 以上 20.0% 以下の関係を満たすことがより好ましい。この場合には、第 1 保護層 51 の剥離の抑制及びセンサ素子 1 による酸素濃度の検出精度の維持をより効果的にすることができる。

[0043] 次に、本形態のセンサ素子 1 の第 1 の製造方法について、図 6 を参照して説明する。

センサ素子 1 を製造するにあたっては、まず、作製工程 S1 として、固体電解質体 2 を作製する。固体電解質体 2 は、イットリアが所定量添加されたジルコニアの混合粉末を有底筒形状の成形体に成形した後、この成形体を $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成して作製する。なお、同図においては、固体電解質体 2 を平板として簡略して示すが、実際には固体電解質体 2 は、有底筒形状に形成されている。

[0044] 次いで、同図に示すように、電極塗布工程 S2, S3 として、固体電解質

体2の外周面201に測定電極3を形成するための電極ペースト71を塗布して、中間体1Aを形成する。この電極ペースト71は、水又は有機溶媒からなる溶媒に、電極ペースト71の全体に対する0.1～1.0質量%の貴金属粒子、樹脂からなるバインダー及び分散剤等を含ませたものである。電極ペースト71には、開口部31を形成するためのアクリル樹脂、カーボン等からなる造孔剤72を添加する。そして、造孔剤72が添加された電極ペースト71を印刷体73に塗布し、印刷体73から電極ペースト71及び造孔剤72を固体電解質体2の外周面201に転写する。この電極ペースト71及び造孔剤72の転写は、ロール転写、パッド印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、スプレードライ法等によって行うことができる。

[0045] 電極ペースト71に用いる有機溶媒としては、ターピネオール、アルコール、エーテル、芳香族炭化水素等が挙げられ、バインダーの溶解性、印刷・乾燥時の揮発性等の観点から、ターピネオールが好適である。また、電極ペースト71に用いるバインダーとしては、エチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等が挙げられ、塗布性、脱脂時の熱分解性等の観点から、エチルセルロースが好適である。

[0046] バインダーは、電極ペースト71に適度な粘度特性を持たせ、溶媒を揮発させる乾燥時に、貴金属粒子同士の離脱及び固体電解質体2からの貴金属粒子の脱離を防止し、かつ、熱処理時には消失するものである。また、造孔剤72は、開口部31を形成するために用いられた後、熱処理時には消失するものである。測定電極3に形成する開口部31の開口割合 $A2/A1$ は、電極ペースト71に含まれる造孔剤72の含有量、造孔剤72の粒子径又は固体電解質体2の外周面201に塗布された電極ペースト71の膜厚等によって調整することができる。

[0047] 次いで、電極脱脂工程S4として、中間体1Aにおける電極ペースト71中のバインダーを燃焼、分解させるために、400～600℃の温度に中間体1Aを加熱する。このとき、電極ペースト71中の造孔剤72が消失される。そして、固体電解質体2の外周面201に塗布された電極ペースト71

において、造孔剤 7 2 が配置されていた部分に開口部 3 1 が形成される。こうして、固体電解質体 2 の外周面 2 0 1 において、開口部 3 1 が広い範囲に分布する測定電極 3 の核となる部分が形成され、素子中間体 1 B が得られる。

[0048] 次いで、電極めっき工程 S 5 として、測定電極 3 の貴金属成分となる白金錯体を含むめっき液 7 4 中に素子中間体 1 B を浸して無電解めっき処理を施す。このとき、測定電極 3 の核にめっき液 7 4 中の貴金属成分が積層され、複数の開口部 3 1 を有すると共に必要とする厚みを有する測定電極 3 が形成される。さらに、電極焼結工程 S 6 においては、測定電極 3 を 1 2 0 0 °C で 1 時間焼結させることで、測定電極 3 を緻密に焼結させて、使用環境下で熱凝集が起こることを抑制する。

[0049] また、造孔剤 7 2 が添加されていない電極ペーストを用い、上記と同様にして電極塗布工程 S 2、S 3、電極乾燥工程 S 4、無電解めっき工程 S 5 及び電極焼結工程 S 6 を行って、固体電解質体 2 の内周面 2 0 2 に基準電極 4 を設ける。

[0050] その後、溶射工程 S 7 として、素子中間体 1 B の測定電極 3 の表面 3 0 1 に、保護層 5 としての第 1 保護層 5 1、第 2 保護層 5 2 及び第 3 保護層 5 3 を形成するためのアルミナ等の金属酸化物からなるスラリーを順次溶射する。こうして、固体電解質体 2 に測定電極 3 及び基準電極 4 が形成され、測定電極 3 が保護層 5 に覆われたセンサ素子 1 が得られる。なお、保護層 5 は、スラリーの溶射を行う代わりに、素子中間体 1 B をスラリー中に浸漬することによって形成してもよい。

[0051] なお、無電解めっき工程は行わずに、開口部 3 1 が形成された測定電極 3 を形成することもできる。この場合には、電極塗布工程 S 2、S 3 における電極ペースト 7 1 中の貴金属粒子の濃度を高くし、固体電解質体 2 の外周面 2 0 1 に塗布される電極ペースト 7 1 によって測定電極 3 を形成することができる。

[0052] 次に、本形態のガスセンサ 1 0 の作用効果につき説明する。

本形態のガスセンサ１０のセンサ素子１において、測定電極３には、測定電極３の厚み方向Ｔに貫通する複数の開口部３１が形成されており、第１保護層５１の一部は、複数の開口部３１を介して固体電解質体２に接合されている。

センサ素子１が、高温の測定ガスＧに長期間晒される際には、測定電極３における貴金属及び固体電解質の粒子の焼結度合が進行して、測定電極３が熱凝集しようとする。このとき、測定電極３には複数の開口部３１が設けられていると共に、この複数の開口部３１に第１保護層５１の一部が配置されていることにより、測定電極３における貴金属が焼結しにくい状態を形成することができる。これにより、測定電極３に熱凝集が生じにくくすることができる。

[0053] そして、測定電極３に熱凝集が生じにくくなることにより、ガスセンサ１０の使用時において、センサ素子１における測定電極３のガス拡散性が変化しにくくなり、ガス濃度の測定の応答性に変化が生じにくくなる。また、測定電極３に熱凝集が生じにくくなることにより、測定電極３及び基準電極４の電極活性に変動が生じにくくなる。これらの結果、ガスセンサ１０によるセンサ出力特性に変動が生じにくくすることができる。

[0054] ところで、保護層５は測定電極３上に形成されており、測定電極３が熱凝集すると、測定電極３を介して、センサ素子１に接合された保護層５自体の接合性も低下してしまう。

そこで、本形態のセンサ素子１においては、保護層５は、測定電極３の表面３０１に接合されるだけでなく、複数の開口部３１を介して固体電解質体２の外周面２０１にも接合される。そのため、保護層５と固体電解質体２との接合状態は、金属酸化物同士の接合状態となり、保護層５と測定電極３とのみが接合される場合に比べて、保護層５の固着能力を高めることができる。その結果、測定電極３に形成された空隙を起点にした保護層５の剥離を効果的に抑制することができる。

[0055] 以上のごとく、本形態のセンサ素子１によれば、センサ出力特性に変動が

生じにくくすると共に、保護層 5 の剥離を効果的に抑制することができる。

[0056] また、図 7 に示すように、固体電解質体 2 における外周面 201 には多数の凹凸が形成されている。この凹凸における凸部 23 を利用して測定電極 3 に複数の開口部 31 を形成することもできる。より具体的には、凸部 23 が測定電極 3 の開口部 31 内に配置され、開口部 31 を貫通して測定電極 3 の表面 301 から突出する凸部 23 に、第 1 保護層 51 の一部が接触していてもよい。

この場合には、造孔剤 72 を含有しない電極ペースト 71 を用い、凸部 23 に付着される電極ペースト 71 を、印刷体 73 によって凸部 23 から流動させることを利用して、開口部 31 が形成された測定電極 3 を形成することができる。

[0057] (確認試験)

本確認試験においては、実施形態に示したセンサ素子 1 の複数のサンプル 1～10 について、電気抵抗、センサ出力特性、保護層の接合性及び高温連続耐久の各特性の測定を行った。

サンプル 1～10 における測定電極 3 は、造孔剤 72 の含有割合の異なる電極ペースト 71 を用いて形成した。各サンプル 1～10 における、測定電極 3 の外形面積 $A1$ における複数の開口部 31 の開口面積 $A2$ の割合（開口割合という。） $A2/A1$ （面積％）は、造孔剤 72 の含有割合に応じて異なる値となった。サンプル 1～10 について、各特性の測定を行った結果を表 1 に示す。

[0058]

[表1]

(表1)

サンプル No.	電極ペースト中の 造孔剤の割合(質量%)	開口割合A2/A1 (面積%)	評価結果			
			電気抵抗	センサ出力特性	保護層の接合性	高温連続耐久
1	5.0	3.1	◎	○	○	×
2	10.0	4.9	◎	○	○	○
3	12.0	6.1	◎	○	○	○
4	15.0	9.9	◎	◎	◎	◎
5	18.0	14.0	◎	◎	◎	◎
6	20.0	20.2	◎	◎	◎	◎
7	23.0	25.3	○	○	◎	◎
8	25.0	30.3	○	○	◎	◎
9	28.0	32.1	×	○	◎	◎
10	30.0	35.0	×	×	◎	◎

[0059] (電気抵抗)

電気抵抗の確認試験は、固体電解質体 2 に形成された測定電極 3 の緻密さを確認するための指標として行った。この確認試験においては、デジタルマルチメータを用いた 2 端子法により、センサ素子 1 の各サンプルにおける、面積が 10 mm^2 であって厚みが $1\text{ }\mu\text{ m}$ の大きさに形成された測定電極 3 の両端の表面抵抗値を測定した。測定電極 3 の表面抵抗値は、値が低いほど良く、値が低いほど測定電極 3 が緻密であって熱凝集しづらいことを示す。この場合の判定基準は、表面抵抗値が $1\text{ }\Omega$ 未満の場合を◎とし、 $1\text{ }\Omega$ 以上 $3\text{ }\Omega$ 未満の場合を○とし、 $3\text{ }\Omega$ 超過の場合を×とした。

[0060] 表 1 から分かるように、測定電極 3 の表面抵抗値は、開口割合 $A2/A1$ が小さいほど低くなり、開口割合 $A2/A1$ が 30.3% 以下の場合には、評価結果が◎又は○となった。一方、測定電極 3 の表面抵抗値は、開口割合 $A2/A1$ が 30.3% 超過になる場合には大きく上昇し、評価結果が×となった。このことより、測定電極 3 の表面抵抗値を低く抑えるためには、開口割合 $A2/A1$ は若干の余裕を見て、 30.0% 以下とすることが好ましいことが分かった。

[0061] (センサ出力特性)

センサ出力特性の確認試験は、ガスセンサ 10 の性能評価を確認するための指標として行った。この確認試験においては、センサ素子 1 の各サンプルの内周側に配置されたヒータ 64 により、各サンプルの先端側 X1 の端部の温度が 350°C になるまで加熱した。そして、各サンプルの先端側 X1 の端部の温度が安定した後、各サンプルが配置されたガスセンサ 10 に対して、空燃比が 0.97 となるように一酸化炭素、メタン、プロパン及び窒素が混合されたリッチガスを供給し、このときの測定電極 3 と基準電極 4 との間の出力電圧をセンサ出力として測定した。このセンサ出力特性は、値が大きいほど測定ガス G としての排ガスに対する感度が高くて好ましく、値が大きいほどガスセンサ 10 によるガス濃度の測定精度が向上する。この場合の判定基準は、出力電圧が 0.75 V 超過の場合を◎とし、 0.70 V 以上 0.75 V 未満の場合を○とし、 0.70 V 未満の場合を×とした。

[0062] 表1から分かるように、センサ出力特性は、所定の開口割合 A_2/A_1 の範囲において良好であり、開口割合 A_2/A_1 が32.1%以下の場合には、評価結果が◎又は○となった。一方、センサ出力特性は、開口割合 A_2/A_1 が32.1%超過になる場合には大きく低下し、評価結果が×となった。このことより、センサ出力特性を良好に保つためには、開口割合 A_2/A_1 は32.1%以下とすることが好ましいことが分かった。

[0063] (接合性)

保護層5の接合性の確認試験は、保護層5と固体電解質体2との接合性を確認するための指標として行った。この確認試験においては、保護層5が形成されたセンサ素子1の各サンプルを、大気雰囲気中で600℃まで加熱した後、空冷による冷却を所定回数繰り返した。そして、保護層5上に粘着性のあるテープを貼り付け、これを急速に引きはがすテープ剥離試験を実施して、保護層5の剥離の有無を判定した。保護層5の剥離が生じにくいほど、センサ素子1の寿命が長くなる。この場合の判定基準は、加熱及び冷却を4000回以上繰り返しても保護層5の剥離が発生しなかった場合を◎とし、2000回以上4000回未満で保護層5の剥離が発生した場合を○とし、2000回未満で保護層5の剥離が発生した場合を×とした。

[0064] 表1から分かるように、保護層5の剥離は、開口割合 A_2/A_1 が大きいほど発生しにくいことがわかった。評価結果は、いずれのサンプルも◎又は○となった。

[0065] (高温連続耐久)

高温連続耐久の確認試験は、測定電極3の熱凝集によるセンサ素子1の内部抵抗値の経時的変化を確認するための指標として行った。この確認試験においては、センサ素子1の各サンプルを、大気中であって700℃の高温雰囲気に連続で晒した。そして、各サンプルが配置されたガスセンサ10をエンジンの排気管に配置して、各サンプルの内部抵抗値を測定した。この内部抵抗値は、固体電解質体2を介する測定電極3と基準電極4との間の抵抗値として測定した。各サンプルの内部抵抗値は、値が小さいほど熱凝集が生じ

にくいことを示し、値が小さいほどセンサ素子 1 の熱耐久性が向上する。この場合の判定基準は、内部抵抗値が $20\text{ K}\Omega$ 未満の場合を◎とし、 $20\text{ K}\Omega$ 以上 $90\text{ K}\Omega$ 未満の場合を○とし、 $90\text{ K}\Omega$ 以上の場合を×とした。

[0066] 表 1 から分かるように、各サンプルの内部抵抗値は、開口割合 A_2/A_1 が 4.9% 以上になる場合には低くなり、評価結果が◎又は○となった。一方、各サンプルの内部抵抗値は、開口割合 A_2/A_1 が 4.9% 未満になる場合には大きく上昇し、評価結果が×となった。このことより、センサ素子 1 の内部抵抗値を低く抑えるためには、開口割合 A_2/A_1 は若干の余裕を見て、5.0% 以上とすることが好ましいことが分かった。

[0067] 以上の結果より、開口割合 A_2/A_1 の適切な範囲は、開口割合 A_2/A_1 の違いが与えた影響が大きかった電気抵抗の確認試験の結果と、高温耐久連続の確認試験の結果とに基づき、5.0~30.0% の範囲内とすることが好ましいことが分かった。開口割合 A_2/A_1 を 5.0~30.0% の範囲内とすることにより、センサ素子 1 の電気抵抗、センサ出力特性、保護層の接合性及び高温連続耐久の全ての性能が良くなることが分かった。そして、これらの性能をさらに向上させるためには、開口割合 A_2/A_1 は、上記 4 つの確認試験の結果が全て◎となった 10.0~20.0% の範囲内とすることが好ましいことが分かった。なお、10.0~20.0% の範囲は、9.9~20.2% の範囲に若干の余裕を見て決定した。

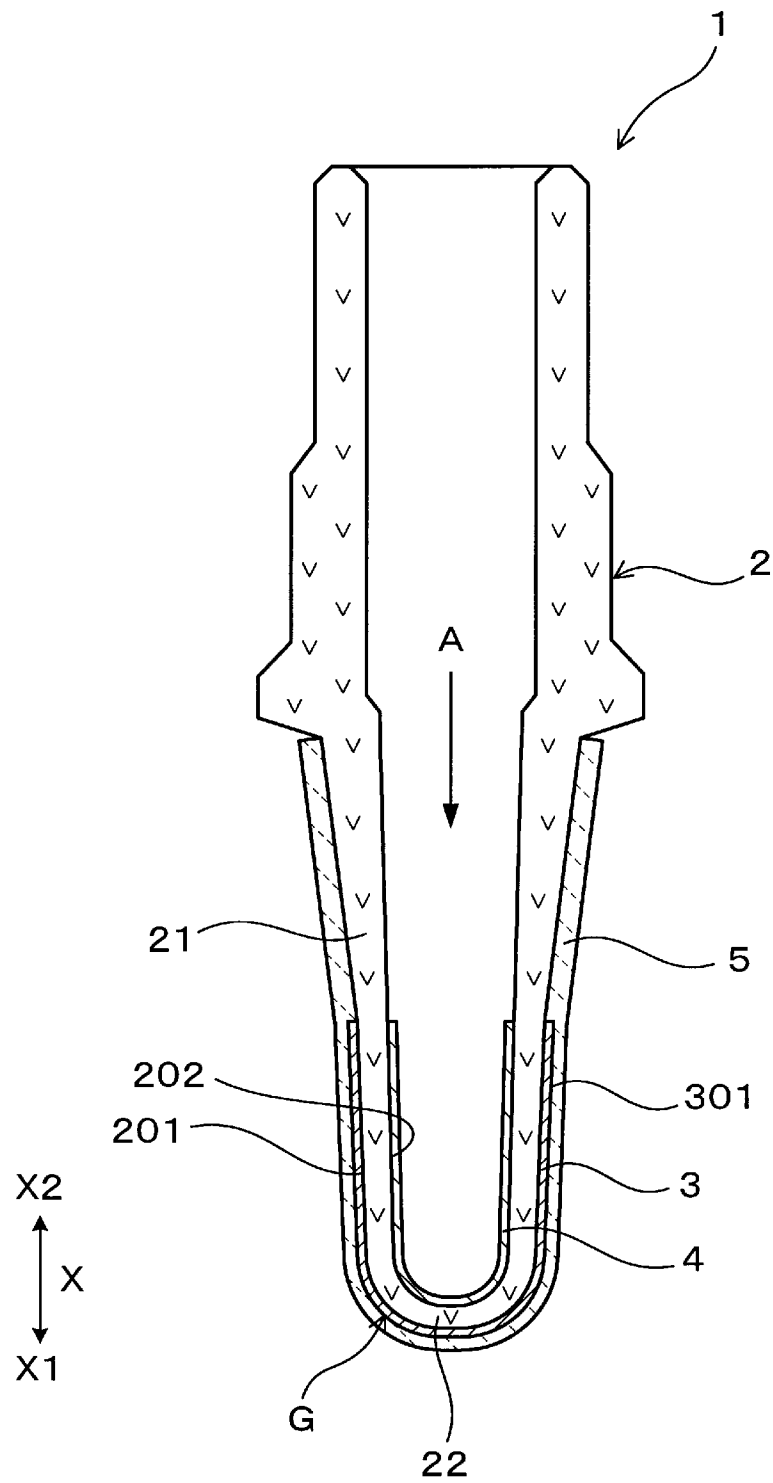
[0068] 本開示は、実施形態に準拠して記述されたが、本開示は当該実施形態や構造に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態、さらには、それらに一要素のみ、それ以上、或いはそれ以下を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に含めるものである。

請求の範囲

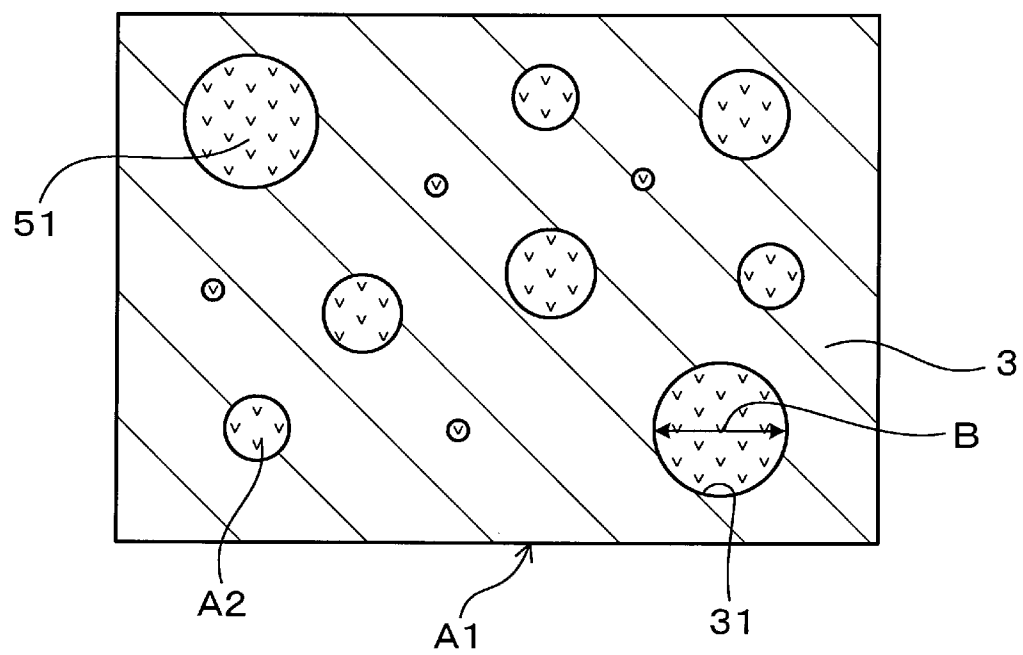
- [請求項1] ガス濃度を測定するためのセンサ素子（１）を備えるガスセンサ（１０）であって、
 上記センサ素子は、
 酸素イオン伝導性を有するセラミックスからなり、筒形状部（２１）と該筒形状部の先端部を閉塞する閉塞部（２２）とによる有底筒形状の固体電解質体（２）と、
 少なくとも上記筒形状部の外周面（２０１）に設けられ、測定ガス（Ｇ）に晒される測定電極（３）と、
 少なくとも上記筒形状部の内周面（２０２）に設けられ、基準ガス（Ａ）に晒される基準電極（４）と、
 該測定電極の表面（３０１）を被覆する多孔質のセラミックスからなる保護層（５）と、を備え、
 上記測定電極には、該測定電極を貫通する複数の開口部（３１）が形成されており、
 上記保護層の一部は、複数の上記開口部を介して上記固体電解質体に接合されている、ガスセンサ。
- [請求項2] 上記測定電極を平面上に展開したときの外形全体の面積を外形面積（Ａ１）とし、上記測定電極を平面上に展開したときの複数の上記開口部の全体の形成面積を開口面積（Ａ２）としたとき、上記外形面積における上記開口面積の割合 $A2/A1$ は、５．０％以上３０．０％以下である、請求項１に記載のガスセンサ。
- [請求項3] 上記開口面積の割合 $A2/A1$ は、１０．０％以上２０．０％以下である、請求項２に記載のガスセンサ。
- [請求項4] 上記開口部の平均相当直径（Ｂ）は、１０μm以上１５０μm以下の範囲内にある、請求項１～３のいずれか一項に記載のガスセンサ。

[図1]

(図 1)

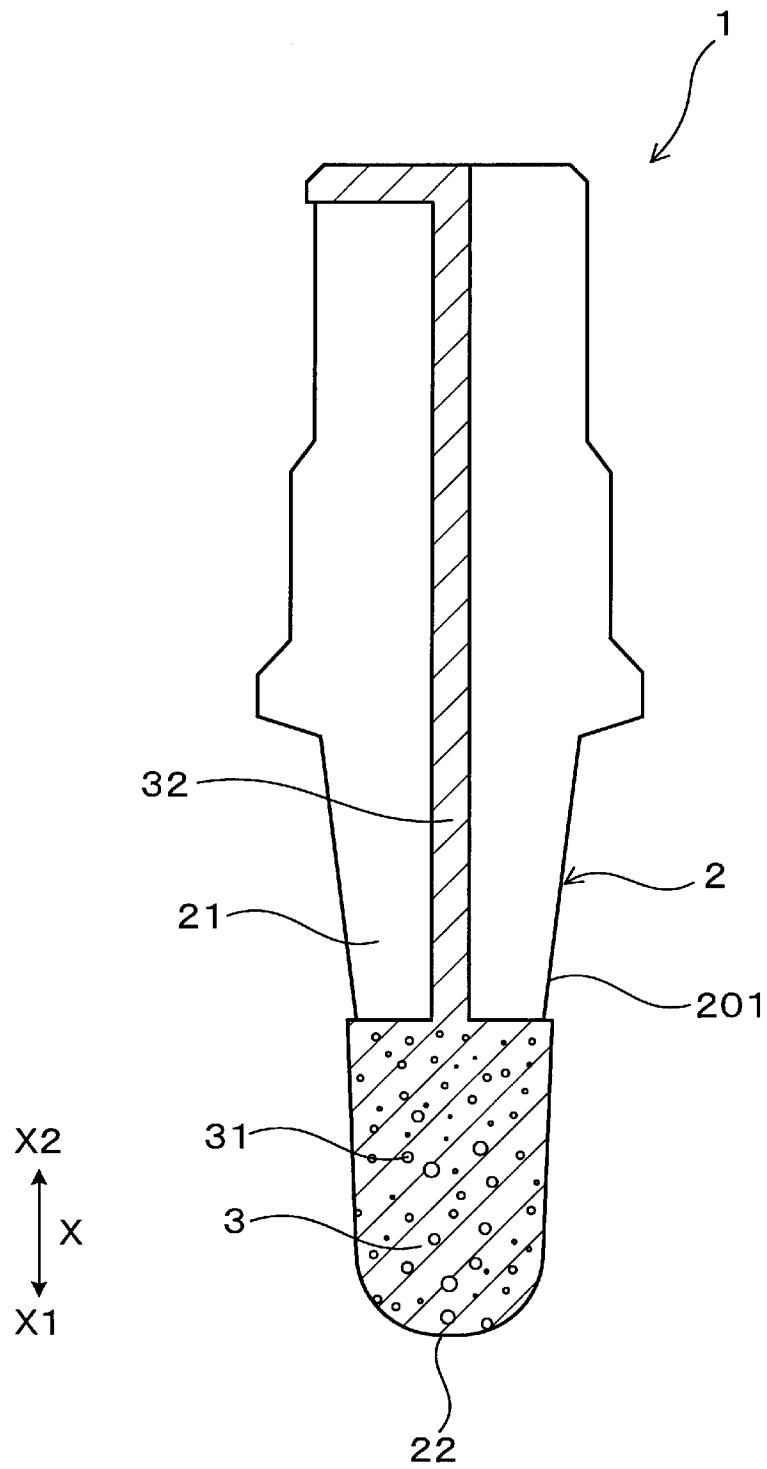


(図 2)



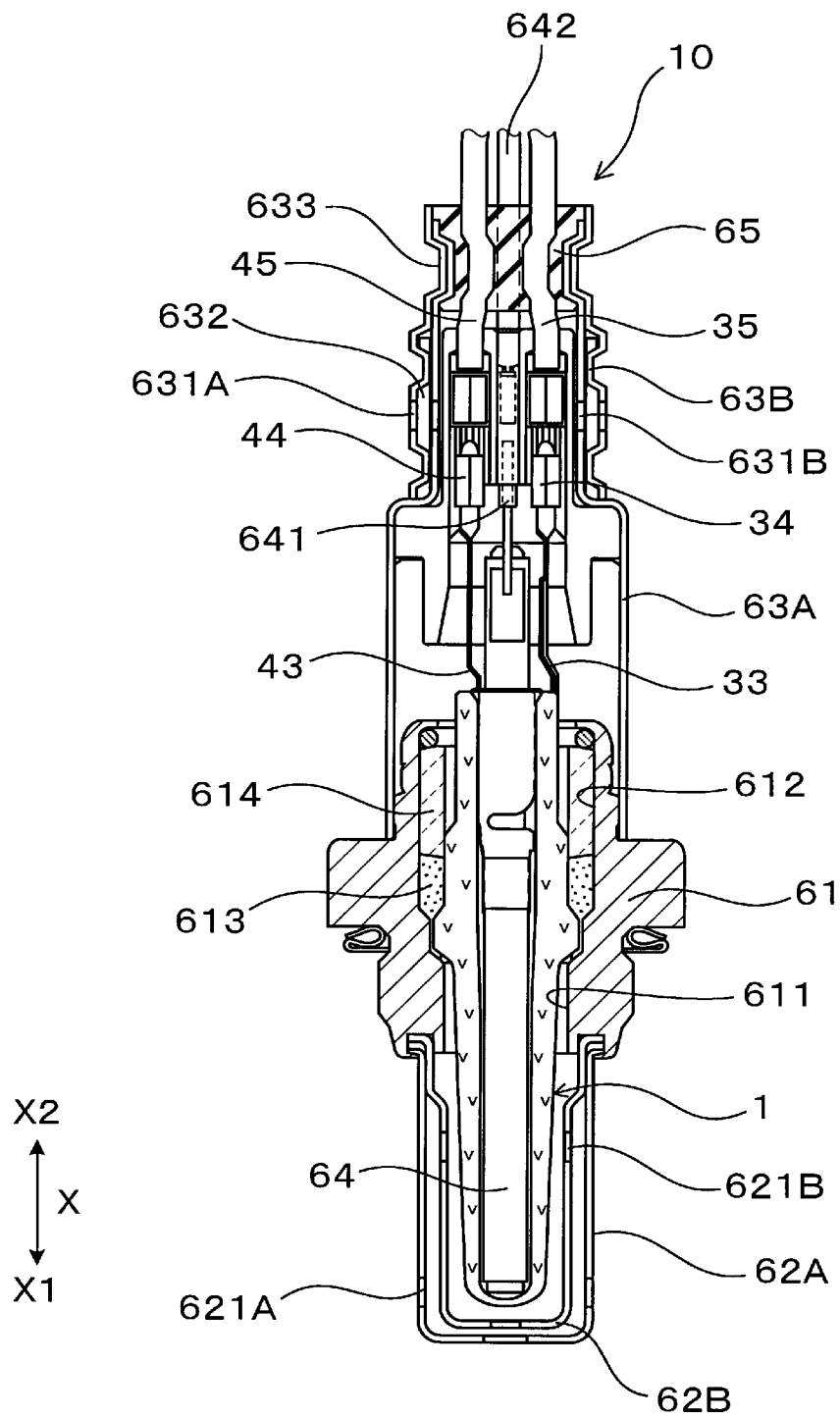
[図4]

(図4)



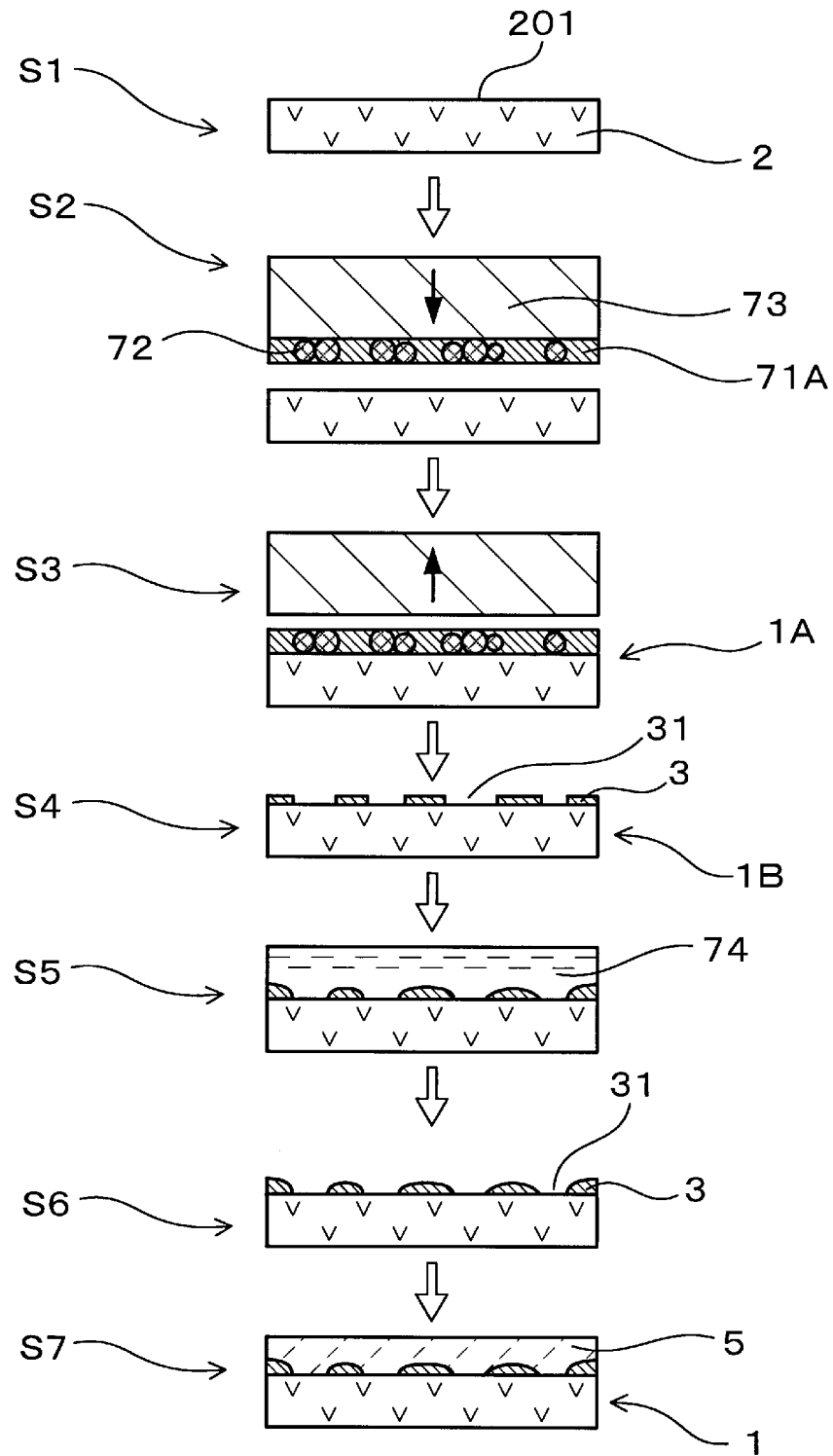
[図5]

(図5)



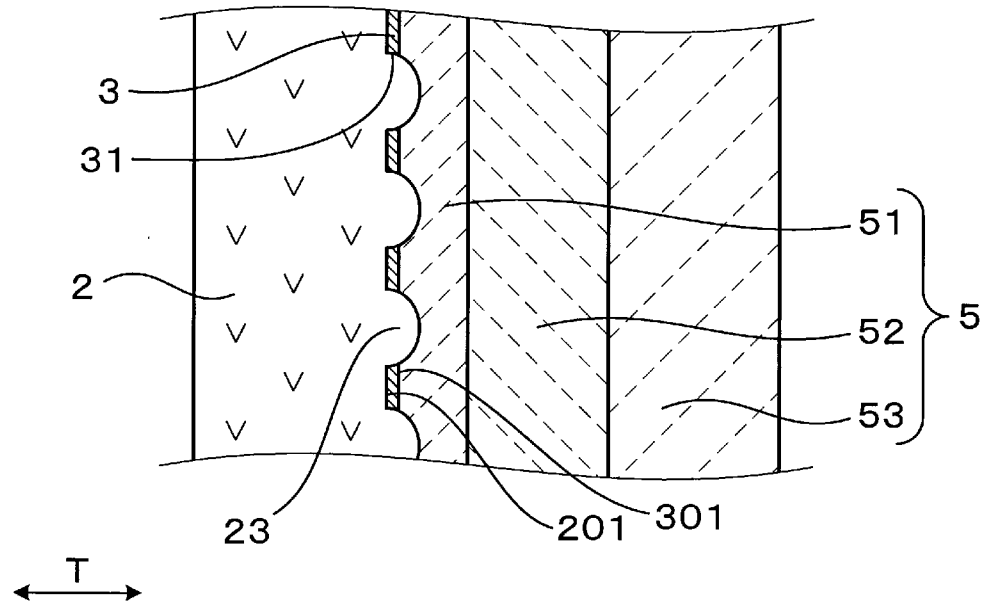
[図6]

(図6)



[図7]

(図 7)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

G01N27/409

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X	JP 53-29188 A (Toyota Motor Co., Ltd.), 18 March 1978 (18.03.1978), page 2, lower right column, line 17 to page 3, upper right column, line 18; fig. 2 (Family: none)	1-4
X	JP 53-19889 A (Nippondenso Co., Ltd.), 23 February 1978 (23.02.1978), page 3, upper left column, lines 6 to 13; fig. 2 to 4 (Family: none)	1-3

☐ 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
14 July 2017 (14.07.17)

Date of mailing of the international search report
25 July 2017 (25.07.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 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（IPC））

Int.Cl. 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X	JP 53-29188 A（トヨタ自動車工業株式会社） 1978.03.18, 第2頁右下欄第17行-第3頁右上欄第18行, 第2図 （ファミリーなし）	1-4
X	JP 53-19889 A（日本電装株式会社） 1978.02.23, 第3頁左上欄第6-13行, 第2-4図（ファミリーなし）	1-3

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

14.07.2017

国際調査報告の発送日

25.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

櫃本 研太郎

2 J

4 4 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3252