

(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9月15日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号

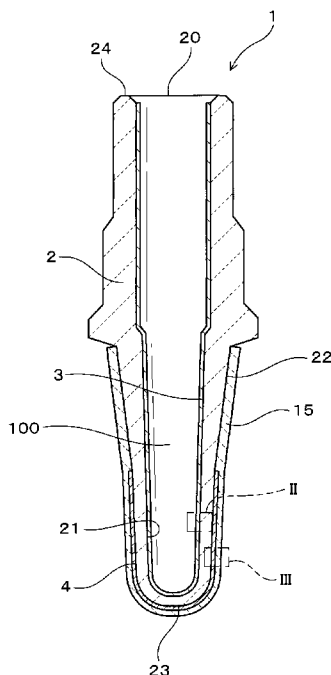
WO 2016/143610 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/409 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056269
- (22) 国際出願日: 2016年3月1日(01.03.2016)
- (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 2015-044446 2015年3月6日(06.03.2015) 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: 下川 弘宣(SHIMOKAWA, Hironobu); 〒4450012 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内 Aichi (JP). 原田 敏彦(HARADA, Toshihiko); 〒4450012 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内 Aichi (JP). 八木一樹(YAGI, Kazuki); 〒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18番地4 MY 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

[続葉有]

(54) Title: GAS SENSOR ELEMENT AND GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ素子及びガスセンサ



(57) Abstract: The present invention provides a gas sensor element and gas sensor having excellent responsiveness and sensitivity at low temperatures. Provided are: a gas sensor element 1 that has a solid electrolyte body 2, which comprises an oxygen ion-conductive ZrO_2 ceramic, and a reference gas-side electrode 3 and measurement gas-side electrode 4, which are provided on one surface 21 and the other surface 22 of the solid electrolyte body 2, respectively; and a gas sensor that is provided with said gas sensor element 1. The reference gas-side electrode 3 and measurement gas-side electrode 4 are formed at positions facing each other with the solid electrolyte body 2 therebetween, and both comprise a precious metal or precious metal alloy. A mixed layer that contains a mixture of a precious metal or precious metal alloy and the ZrO_2 ceramic and has an average thickness of 800 nm or less is formed between the solid electrolyte body 2 and the reference gas-side electrode 3.

(57) 要約: 低温での感度及び応答性に優れたガスセンサ素子及びガスセンサを提供する。酸素イオン伝導性の ZrO_2 系セラミックスからなる固体電解質体2と、固体電解質体2上の一方の面21と他方の面22とにそれぞれ設けられた基準ガス側電極3及び被測定ガス側電極4とを有するガスセンサ素子1、このガスセンサ素子1を備えるガスセンサである。基準ガス側電極3及び被測定ガス側電極4は、固体電解質体2を挟んで互いに対向する位置に形成されており、いずれも貴金属又は貴金属合金からなる。固体電解質体2と基準ガス側電極3との間には、貴金属又は貴金属合金と、 ZrO_2 系セラミックスとが入り交じった、平均厚み800nm以下の混合層が形成されている。



ロツパ (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))

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ素子及びガスセンサ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は2015年3月6日に出願された日本出願番号2015-44446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] 本発明は、固体電解質体と基準ガス側電極と被測定ガス側電極とを有するガスセンサ素子、及びこれを備えるガスセンサに関する。

背景技術

[0003] 従来、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排ガスを浄化するため、内燃機関の下流側には排ガス浄化システムが設けられている。排ガス浄化システムは、排ガスを浄化するための三元触媒と、排ガス中の空気過剰率（ λ ）を検出するガスセンサとを有している。排ガス浄化システムにおいては、三元触媒を通過した後の排ガスの空気過剰率（ λ ）がセンサ出力として内燃機関の制御部（エンジン・コントロール・ユニット；ECU）にフィードバックされ、三元触媒が有効に機能するように内燃機関の運転条件が制御されることにより、排ガスの浄化が行われている。

[0004] 一般に、ガスセンサは、酸素イオン伝導性の固体電解質体と、基準ガス側電極と、被測定ガス側電極とを有するガスセンサ素子、及びこのガスセンサ素子を加熱するためのヒータ等を備える。ガスセンサにおいて十分なセンサ出力を得るためには、ガスセンサ素子の温度を所定以上にまで高める必要がある。そのため、ヒータによるガスセンサ素子の加熱が行われていた。一方、近年、省燃費、省電力に対する要求が高まる中で、ヒータによるガスセンサの加熱を可能な限り抑制することが求められている。そのため、エミッションの低減と省電力の観点から、低温でも確実に排ガス組成をセンサ出力として検知し、センサ出力のECUへのフィードバックが可能になるガスセンサ、即ち低温での応答性に優れたガスセンサの開発が求められている。

[0005] これまでに、ガスセンサ素子としては、例えば酸素イオン伝導性の固体電解質からなる基板と、この基板に設けられた一対のサーメット電極と、このサーメット電極の表面に電解メッキにより形成された白金層とを備える酸素濃度検出器が開発されている（特許文献1）。このようなガスセンサ素子においては、電解メッキによりサーメット電極の表面に形成された白金層によって、被測定ガス側電極及び基準ガス側電極の活性を高めることができる。

[0006] 他にも、応答性が高いガスセンサとして特許文献2に記載のガスセンサがある。特許文献2に記載のガスセンサは、固体電解質体と基準ガス電極とを備えており、基準ガス電極は電極表層と電極中間層とを有している。具体的には、固体電解質体と電極表層との間に、電極中間層が設けられている。このような構成において、電極中間層を貴金属とジルコニアとの混合材料から構成することにより、ガスセンサの応答性を高めている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平5－133931号公報

特許文献2：特開2007－121173号公報

発明の概要

[0008] しかしながら、上述の特許文献1に記載のガスセンサ素子は、例えば200～300℃の低温での感度及び応答性が不十分である。サーメット電極の表面に白金層を形成することにより、白金の比表面積が増加して反応速度は向上するが、低温では白金自体の活性が低下するため、センサ出力（感度）及び応答性のいずれもが低下する。また、特許文献2に記載のガスセンサ素子の中間層は、厚さ1000nmである。このような厚みの大きな中間層はガスの拡散を阻害し、ガス拡散抵抗が増加するため、低温でのセンサ出力及び応答性が低下してしまう。

[0009] 本開示は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、低温での感度及び応答性に優れたガスセンサ素子及びガスセンサを提供しようとするものである。

[0010] 本開示の一態様のガスセンサ素子は、酸素イオン伝導性の ZrO_2 系セラミックスからなる固体電解質体と、該固体電解質体上の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けられた基準ガス側電極及び被測定ガス側電極とを有し、上記基準ガス側電極及び上記被測定ガス側電極は、上記固体電解質体を挟んで互いに対向する位置に形成されており、上記基準ガス側電極及び上記被測定ガス側電極は、いずれも貴金属又は貴金属合金からなり、上記固体電解質体と上記基準ガス側電極との間には、貴金属又は貴金属合金と、 ZrO_2 系セラミックスとが入り交じった、平均厚み 800 nm 以下の混合層が形成されている。

[0011] 本開示の他の態様は、上記ガスセンサ素子を備えることを特徴とするガスセンサにある。

[0012] 上記ガスセンサ素子において、混合層は、貴金属又は貴金属合金と、酸素イオン伝導性の ZrO_2 系セラミックスとが入り交じった平均厚み 800 nm 以下の部分である。この混合層が固体電解質体と基準ガス側電極（以下、適宜「基準電極」という）との間に形成されているため、酸素の解離反応抵抗を低下させることができる。また、混合層の平均厚みが 800 nm 以下のため、 1000 nm のように厚さが大きい場合に比べてガス拡散の阻害によるガス拡散抵抗の増加を抑制することができる。特に、例えば温度 $200\sim300^\circ\text{C}$ の低温域においては、被測定ガス側電極（以下、適宜「測定電極」という）における反応抵抗よりも基準電極における解離反応抵抗による出力低下が支配的になる。そのため、上記ガスセンサ素子は、低温域においても高いセンサ出力を示し、低温でも優れた感度を発揮することができる。さらに、上記ガスセンサ素子は、低温域においても短時間でセンサ出力が大きく変化し、低温での応答性にも優れている。

[0013] また、固体電解質体と基準電極との間に上述の混合層を有していない場合には、センサ素子の各製品間における低温でのセンサ出力のばらつきが大きくなる傾向になる。上記のように混合層を有するガスセンサ素子においては、このバラツキが小さくなる。そのため、ガスセンサ素子の低温での感度や

応答性等の低温性能のバラツキを小さくすることができる。

[0014] 上記ガスセンサは、上記のごとく低温での感度及び応答性に優れたガスセンサ素子を備えている。そのため、上記ガスセンサは、低温でも優れた感度及び応答性を示すことができ、省燃費・省電力への対応が可能になる。また、上記のように低温性能のバラツキの小さいガスセンサ素子を備えているため、ガスセンサの低温性能のバラツキも小さくすることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1におけるガスセンサ素子の断面図。

[図2]図1における領域IIの拡大図。

[図3]図1における領域IIIの拡大図。

[図4]実施例1における、基準電極の形成部にゾルが付着した固体電解質体の部分断面図(a)、基準電極の形成部に析出部が形成された固体電解質体の部分断面図(b)、析出部に基準電極が形成された固体電解質体の部分断面図(c)、測定電極が形成された固体電解質体の部分断面図(d)。

[図5]実施例1における、基準電極と測定電極との間に電圧を印加する様子を示す固体電解質体の断面図。

[図6]実施例1における、析出部に合金化領域が形成された固体電解質体の部分断面図(a)、混合層が形成された固体電解質体の部分断面図(b)。

[図7]実施例1におけるガスセンサ素子の混合層周囲の走査型電子顕微鏡写真(反射電子像)。

[図8]実施例1におけるガスセンサの断面を示す説明図。

[図9]比較例1のガスセンサ素子において、固体電解質体と基準電極との境界の拡大断面図(a)、固体電解質体と測定電極との境界の拡大断面図(b)。

[図10]実験例1において、実施例1及び比較例1のガスセンサ素子の温度と、センサ出力の関係を示す説明図。

[図11]実験例2において、混合層の厚さと温度300℃でのセンサ出力との関係を示す説明図。

[図12]実験例3において、実施例1及び比較例1のガスセンサ素子のセンサ出力のバラツキを示す説明図。

[図13]比較例2のガスセンサ素子において、固体電解質体と基準電極との境界の拡大断面図(a)、固体電解質体と測定電極との境界の拡大断面図(b)。

[図14]実験例4において、実施例1、比較例1、及び比較例2のガスセンサ素子のリーンガスに対する低温でのセンサ出力の経時変化を示す説明図。

[図15]実験例4において、実施例1、比較例1、及び比較例2のガスセンサ素子のリッチガスに対する低温でのセンサ出力の経時変化を示す説明図。

[図16]実施例2におけるガスセンサ素子の断面図。

発明を実施するための形態

[0016] 次に、ガスセンサ素子の実施形態について説明する。なお、本開示において、「数値～数値」の記載は、その境界の数値を範囲に含む。

ガスセンサ素子において、基準電極は基準ガスにさらされる電極であり、測定電極は、被測定ガスにさらされる電極である。基準ガスとしては、例えば酸素を含むガスが用いられ、具体的には大気、酸素ガス等が用いられる。被測定ガスとしては、窒素酸化物ガス、 O_2 ガス、水蒸気、炭化水素ガス、COガス、 H_2 ガス、又はこれら2つ以上の混合ガス等が挙げられる。より具体的には、例えば内燃機関から排出される排ガスなどがある。

[0017] 基準電極及び測定電極は、貴金属又は貴金属合金からなる。貴金属としては、Pt、Pd、Au等を用いることができる。貴金属合金としては、これらの貴金属の少なくとも1種を含有する合金を用いることができる。

[0018] 混合層は、固体電解質体と基準電極との間に連続的に形成されていてもよいし、断続的に形成されていてもよい。固体電解質体及び混合層における ZrO_2 系セラミックスとしては、例えば ZrO_2 の他に、 Y_2O_3 、CaO等の安定化剤を固溶させた ZrO_2 （部分安定化ジルコニア）等が用いられる。固体電解質体の形状は、例えば有底筒状（コップ状）、板状等とすることができる。

[0019] 上記ガスセンサ素子は、上記固体電解質体における上記基準ガス側電極（基準電極）の形成部に、酸素イオン伝導性の ZrO_2 系セラミックスからなる固体電解質粒子を含有するゾルを付着させる第1工程と、上記固体電解質体上に付着したゾルを加熱することにより、上記基準ガス側電極の上記形成部に上記固体電解質粒子を析出させて多孔質の析出部を形成する第2工程と、貴金属及び／又は貴金属合金を含むめっき液を用いて、上記析出部上に上記基準ガス側電極を形成すると共に上記析出部の内部に貴金属及び／又は貴金属合金を析出させる第3工程と、上記固体電解質体上に上記被測定ガス側電極（測定電極）を形成する第4工程と、上記基準ガス側電極から上記被測定ガス側電極へと酸素イオンが流れるように上記基準ガス側電極と上記被測定ガス側電極との間に直流電圧を印加することにより、上記析出部に少なくとも貴金属と Zr とを含む合金からなる合金化領域を形成する第5工程と、上記合金化領域を酸化させることにより上記混合層を形成する第6工程とを有する製造方法によって製造される。

[0020] 第1工程においては、上述のように固体電解質体における基準電極の形成部に、固体電解質粒子を含有するゾルを付着させ、第2工程においては、形成部に付着したゾルを加熱する。これにより、多数の固体電解質粒子が凝集して互いに接合し、表面が凹凸で多孔質な析出部を形成することができる。第3工程において、めっき液を用いて析出部上に貴金属及び／又は貴金属合金からなる基準電極を形成する。このとき、めっき液が多孔質の析出部に含浸されるため、基準電極の形成時に、析出部の内部にも貴金属及び／又は貴金属合金が析出する。めっき液を用いた電極の形成としては、例えば電解めっき法又は無電解めっき法等がある。

[0021] また、第4工程においては、固体電解質体上に測定電極を形成する。測定電極は、上述の電解めっき、無電解めっきの他に、公知の電極形成方法によって形成することができる。そして、上記第5工程においては、基準電極から測定電極へ酸素イオンが流れるように電極間に直流電圧を印加する。この電圧印加によって起こる還元反応によって、析出部を構成する ZrO_2 系セラ

ミックス中のZrと貴金属とが合金化し、少なくとも貴金属とZrとを含む合金からなる合金化領域が形成される。第5工程における電圧の印加は、例えば2.0V～3.0Vで5秒～30分間行うことができる。また、電圧の印加は、例えば600℃～800℃の温度条件、大気雰囲気中又は不活性ガス雰囲気中で行うことができる。第6工程においては、例えば大気雰囲気等の酸化雰囲気中で加熱することにより、合金化領域を酸化させる。これにより、合金化領域においてZrO₂系セラミックスと貴金属及び／又は貴金属合金とが微細に分離されると共に、両者が入り交じった混合層が形成される。

[0022] このようにして、固体電解質体と基準電極との間に、ZrO₂系セラミックスと貴金属及び／又は貴金属合金とが微細に混合された混合層を有するガスセンサ素子を製造することができる。このような混合層においては、酸素イオン伝導性のZrO₂系セラミックスと、貴金属又は貴金属合金と、排ガスとの三相界面が増える。その結果、反応サイトが増加するため、基準電極における酸素の解離反応抵抗を十分に低下させることができる。そのため、感度及び応答性に優れたガスセンサ素子の製造が可能になる。また、製品間の低温性能のバラツキが小さいガスセンサ素子の製造が可能になり、低温性能に優れたガスセンサ素子を安定的に製造することができる。

[0023] 第1工程において用いられるゾル中の固体電解質粒子としては、例えば平均粒子径20nm～80nmの微粒子を用いることが好ましい。この場合には、貴金属又は貴金属合金とZr系セラミックスとがナノレベルでより微細に入り交じった混合層を形成することができる。その結果、混合層の反応サイト数をより増やすことが可能なり、基準電極における酸素の解離反応抵抗をより低下させることができる。固体電解質粒子の平均粒子径は、レーザ回折・散乱法によって求めた粒度分布における個数積算値50%での粒径を意味する。

[0024] 次に、ガスセンサについて説明する。

ガスセンサは、少なくともガスセンサ素子を有している。具体的には、ガスセンサは、例えばガスセンサ素子と、このガスセンサ素子を加熱し活性化

させるためのヒータとを有する。

[0025] ガスセンサは、例えば、自動車用エンジン等の内燃機関の排気系等に設置されて排ガスの検出に好適に用いられる。具体的には、例えば、内燃機関等から排気される排ガスを浄化するための三元触媒等の触媒と、触媒の下流側に設置され、排ガスの空気過剰率に基づいて信号を出力するガスセンサとを備えた排ガス浄化システムに好適である。

実施例

[0026] (実施例 1)

次に、実施例にかかるガスセンサ素子を、図面を用いて説明する。

図 1 に示すごとく、本例のガスセンサ素子 1 は、酸素イオン伝導性の ZrO_2 系セラミックスからなる固体電解質体 2 と、その一方の面 2 1 と他方の面 2 2 とにそれぞれ設けられた基準ガス側電極（基準電極と呼ぶ）3 及び被測定ガス側電極（測定電極と呼ぶ）4 とを有する。基準電極 3 及び測定電極 4 は貴金属からなる。図 2 に示すごとく、固体電解質体 2 と基準電極 3 との間には、貴金属と酸素イオン伝導性の ZrO_2 系セラミックスとが入り交じった平均厚み 800 nm 以下の混合層 5 が形成されている。一方、図 3 に示すごとく、固体電解質体 2 と測定電極 4 との間には混合層は形成されていない。言い換えると、固体電解質体 2 と測定電極 4 とは直接当接している。以下、これを詳説する。

[0027] 図 1 に示すごとく、ガスセンサ素子 1 において、固体電解質体 2 は、有底円筒状（所謂コップ型）であり、その内部は基準ガス（例えば、大気）が導入される基準ガス室 100 である。固体電解質体 2 は、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）からなり、厚みは例えば 0.1 ~ 3 mm の範囲にすることができ。

[0028] コップ型の固体電解質体 2 の内面 2 1 には、基準ガスである大気にさらされる、Pt からなる基準電極 3 が形成されている。基準電極 3 は、固体電解質体 2 の内面 2 1 の全面に形成されている。また、固体電解質体 2 の外面 2 2 には、被測定ガスである排ガスにさらされる、Pt からなる測定電極 4 が

形成されている。測定電極 4 は、固体電解質体 2 の外面 2 2 のうち、固体電解質体 2 の先端 2 3 から所定の長さの領域まで形成されている。基準電極 3 と測定電極 4 とは、固体電解質体 2 における相反する位置に形成されており、両者は固体電解質体 2 を介して互いに対向している。また、測定電極 4 には、固体電解質体 2 の後端 2 4 側に向かって伸びるリード電極が形成されており、リード電極の後端側は端子電極が電氣的に接続されている。なお、リード電極及び端子電極は、図 1 の断面では表示されない位置に形成されているため、図示されていない。また、測定電極 4 は、多孔質の保護層 1 5 で覆われている。この保護層 1 5 は、スピネル型酸化物である $MgAl_2O_4$ を主成分としており、被測定ガスである排ガス中の有害成分をトラップする役割を果たす。

[0029] 図 2 は、ガスセンサ素子 1 における固体電解質体 2 と基準電極 3 との間の拡大断面図である。図 2 に示すごとく、固体電解質体 2 と基準電極 3 との間には、貴金属と酸素イオン伝導性の ZrO_2 系セラミックスとが入り交じった混合層 5 が形成されている。混合層 5 における貴金属は電極 3、4 と同様に Pt であり、 ZrO_2 系セラミックスはジルコニアであるが、少なくとも部分的にイットリウムを含んでいてもよい。混合層 5 においては、微細な貴金属粒子（本例では、Pt 粒子）と微細な固体電解質粒子（本例では、ジルコニア系セラミックス粒子）が細かく混ざり合って混在している。また、混合層 5 における貴金属粒子（本例では、Pt 粒子）と固体電解質粒子（本例では、ジルコニア系セラミックス粒子）との割合は、Pt と Zr とのモル比で 5 : 5 である。なお、微細な貴金属粒子（本例では、Pt 粒子）と微細な固体電解質粒子（本例では、ジルコニア系セラミックス粒子）との割合は、5 : 5 に限るものではなく適宜変更可能である。混合層 5 における貴金属粒子と固体電解質粒子の割合は、貴金属とジルコニウム（Zr）とのモル比が 3 : 7 ~ 7 : 3（貴金属 : Zr）となる範囲内で調整することができる。好ましくは、混合層 5 における貴金属とジルコニウムとのモル比は 4 : 6 ~ 6 : 4（貴金属 : Zr）であることがよい。

[0030] 図3は、ガスセンサ素子1における固体電解質体2と測定電極4との間の拡大断面図である。図3に示すごとく、固体電解質体2と測定電極4の間には上述のような混合層は形成されておらず、固体電解質体2の表面22上に測定電極4が直接積層形成されている。

[0031] 次に、本例のガスセンサ素子1の製造方法について説明する。

まず、YSZからなるコップ型の固体電解質体2を作製した（図1参照）。このコップ型の固体電解質体2の内側に、 ZrO_2 からなる微細な固体電解質粒子を含有するゾル（固形分含有量20～40質量%、pH3～10、平均粒子径5～70nm）を滴下して充填した。その後、固体電解質体2の開口部20を鉛直方向の下側に向けて余剰のゾルを固体電解質体2内から除去した。このようにして、図4（a）に示すごとく、固体電解質体2における基準電極の形成部21に、固体電解質粒子51を含有するゾル50を付着させた（第1工程）。なお、本例においては、基準電極3を固体電解質体2の内面21の全面に形成するため、内面と基準電極の形成部とを上述のように同じ符号「21」を用いて表している。

[0032] 次いで、ゾル50が付着した固体電解質体2を、大気中、温度1000℃で1時間加熱した。これにより、図4（b）に示すごとく基準電極の形成部21に固体電解質粒子51を析出させ、多数の固体電解質粒子51が凝集して互いに接合してなる析出部52を形成した（第2工程）。本例においては、上述のゾル50の付着（図4（a）参照）と、加熱による固体電解質粒子51の析出（図4（b）参照）とを繰り返し行うことにより、厚さ200nm程度の多孔質の析出部52を形成した。

[0033] 次に、図4（c）に示すごとく、めっき液を用いて析出部52上に貴金属からなる基準電極3を形成した（第3工程）。具体的には、ジベンジリデンPtを含有する活性液（本例では、Pt含有量0.0002質量%）を析出部52に含浸させた後、熱処理を施すことにより、Pt核形成部を形成した。次いで、Pt錯体を含むめっき液を用いて温度50℃で無電解めっきを施すことにより、厚み1.0μmのPtからなる基準電極3を形成した。この

とき、めっき液が多孔質の析出部 5 2 内にも染み込むため、析出部 5 2 の内部にも Pt が析出する（図 4（c）参照）。

[0034] 次に、固体電解質体 2 の外面 2 2 に、ジベンジリデン Pt を含有する活性ペースト（本例では、Pt 含有量 0.0002 質量%）をパッド印刷により塗布し、印刷部（すなわち、Pt 核形成部）を形成した。次いで、印刷部を温度 40℃で加熱した後、Pt 錯体を含むメッキ液を用いて温度 50℃で無電解メッキを施した。これにより、図 4（d）に示すごとく、固体電解質体 2 の外面 2 2 に、測定電極 4、リード部（図示略）、端子電極（図示略）を形成した（第 4 工程）。これらの電極やリード部の厚みは 1.0 μm である。

[0035] 次に、上記のようにして、析出部 5 2、基準電極 3、測定電極 4 を形成した固体電解質体 2 に直流電圧を印加する。具体的には、図 5 に示すごとく、基準電極 3 から測定電極 4 へ酸素イオン（すなわち、 O^{2-} イオン）が流れるように、基準電極 3 と測定電極 4 と間に直流電圧を印加した（第 5 工程）。より具体的には、基準電極 3 と測定電極 4 とを有する固体電解質体 2 を窒素雰囲気中で温度 800℃に加熱しながら、基準電極 3 と測定電極との間に 2.5 V の直流電圧を 30 秒間印加した。電圧の印加は、図 5 に示すごとく、基準電極 3 を負極に接続し、測定電極 4 を正極に接続することによって行った。これにより、基準電極 3 側から測定電極 4 側に向けて O^{2-} イオンが移動する。このとき、 O^{2-} イオンが引き抜かれる基準電極 3 の近くに存在する析出部 5 2 中の ZrO_2 系セラミックス（本例では、ジルコニア）が Zr に還元されて、周囲に存在する貴金属（本例では、Pt）と合金（本例では、Pt-Zr 系合金）を形成する（図 4（c）参照）。その結果、析出部に、図 6（a）に示すごとく、少なくとも Pt と Zr とを含む厚さ 200 nm 程度の合金化領域 5 3 が形成される。なお、図示を省略するが、上述の電圧の印加により、基準電極 3 の形成部 2 1 側における固体電解質体 2 の表面付近において、固体電解質体 2 を構成する ZrO_2 系セラミックスも部分的に Zr に還元され、Pt と合金を形成すると考えられる。

[0036] 次に、酸化雰囲気での加熱により合金化領域 53 を酸化させた（第 6 工程）。具体的には、大気雰囲気中で合金化領域 53 を温度 950℃で 30 分間加熱した。これにより、合金化領域 53 において Zr が酸化されて ZrO₂ 系セラミックスが生成すると共に、ZrO₂ 系セラミックスと貴金属（本例では、Pt）とが微細に分離される。その結果、図 6（b）に示すごとく、ZrO₂ 系セラミックスと貴金属（本例では、Pt）とが微細に入り交じった混合層 5 が形成される。このようにして、固体電解質体 2 と基準電極 3 との間に厚さ 200 nm 程度の混合層 5 を形成した。なお、上述のように、基準電極 3 の形成部 21 側における固体電解質体 2 の表面付近にも Pt と Zr とを含む合金が形成されている場合には、この合金も上述の酸化雰囲気での加熱により酸化され、混合層 5 の一部を形成すると考えられる。

[0037] 次に、上記のようにして、混合層 5、基準電極 3、測定電極 4 等が形成された固体電解質体 2 に対して、公知の方法により、測定電極 4 を覆う保護層 15 を形成した（図 1 参照）。以上により、本例のガスセンサ素子 1 を得た。

[0038] 次に、本例のガスセンサ素子 1 の断面を走査型電子顕微鏡にて観察し、混合層 5 の状態を調べた。まず、回転式刃具を用いてガスセンサ素子 1 を観察位置で切断した。次いで、クロスセクションポリッシャーを用いて、ガスセンサ素子 1 の断面に Ar イオンビームを照射し、平滑な観察面を形成した。次いで、走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製の JSM-6700F）を用い、反射電子検出器により、観察面の SEM 観察を行った。その結果を図 7 に示す。図 7 においては、混合層 5 の形成箇所を明示するために、混合層 5 の形成箇所を太線で囲って示してある。なお、SEM 観察の条件は、次の通りである。観察倍率：30000 倍、加速電圧：10 kV、作動距離（WD）：8.4 mm。観察倍率は、10000～200000 倍、加速電圧は 5 kV～20 kV、作動距離は 10 mm 以下という条件で適宜変更可能である。

[0039] 図 7 に示すごとく、本例のガスセンサ素子 1 においては、固体電解質体 2

と基準電極 3 との間に混合層 5 が形成されている。この混合層 5 は、上述の第 1 ～第 6 工程を行うことにより積極的に形成されたものである。図 7 に示すように、SEM 写真（つまり、反射電子像）においては、 ZrO_2 系セラミックスからなる固体電解質体 2 は、黒色に近い濃いグレーの部分として観察され、Pt からなる基準電極 3 は、白色に近い薄いグレーの部分として観察され、 ZrO_2 系セラミックスと Pt とが入り交じった混合層 5 は、固体電解質体 2 と基準電極 3 との中間の色の部分として観察される。混合層 5 においては、 ZrO_2 系セラミックスと Pt とが SEM では判別できない程のナノレベルの微粒子となって両者が一様に混合されているため、全体としては上述のように中間の色で観察される。

[0040] 混合層 5 の平均厚みは、上述の SEM 観察写真（図 7 参照）から測定することができる。具体的には、固体電解質体 2 と基準電極 3 との積層方向 X における混合層 5 の厚みを任意の 10 箇所において測定し、その算術平均により平均厚みを求めることができる。なお、測定点となる 10 箇所は、厚みが小さい部分に偏ったり、厚みが大きい分に偏ったりすることなく、様々な厚みの箇所を選択する。その結果、本例のガスセンサ素子 1 における混合層 5 の厚みは 200 nm であった。混合層 5 の厚みは、上述の第 1 工程及び第 2 工程において形成する析出部 52 の厚さと同等となる。したがって、析出部 52 の厚みを調整することにより、混合層 5 の厚みを制御することができる。なお、析出部 52 の厚さは、例えば第 1 工程におけるゾルの付着と、第 2 工程における固体電解質粒子の析出とを繰り返す回数、ゾル中の固体電解質粒子の平均粒子径、ゾル中の固体電解質粒子の含有量等により制御可能である。

[0041] 次に、本例のガスセンサ素子の作用効果について説明する。

図 1、図 2、図 7 に示すごとく、本例のガスセンサ素子 1 において、混合層 5 は、貴金属と、酸素イオン伝導性の ZrO_2 系セラミックスとが入り交じった平均厚み 200 nm の部分である。この混合層 5 が固体電解質体 2 と基準電極 3 との間に形成されているため、基準電極 3 における酸素の解離反応

抵抗を低下させることができる。特に、例えば温度200～300℃の低温域においては、測定電極4における反応抵抗よりも基準電極3における解離反応抵抗による出力低下が支配的になる。そのため、固体電解質体2と基準電極3との間に解離反応抵抗を低下させる混合層5を有するガスセンサ素子1は、低温域においても高いセンサ出力を示し、低温でも優れた感度を発揮することができる。さらに、ガスセンサ素子1は、低温域においても短時間でセンサ出力が大きく変化し、低温での応答性にも優れる。

[0042] 一方、図3に示すごとく、固体電解質体2と測定電極4との間には上述のような混合層は形成されていない。そのため、測定電極4により排ガス中の特定ガスを検出する場合において、低温域におけるリッチガスの吸着量が必要以上に増大することを防止することができる。それ故、ガスセンサ素子1においては、特にリッチガスに対する低温での応答性を向上させることができる。

[0043] ところで、上述のような混合層を有していないガスセンサ素子は、センサ素子の各製品間における低温でのセンサ出力のばらつきが大きくなる傾向になる。これに対し、本例のように混合層5を有するガスセンサ素子1においては、このバラツキが小さくなる。そのため、ガスセンサ素子1の感度や応答性等の低温性能のバラツキを小さくすることができる。

[0044] 本例のガスセンサ素子1の製造方法においては、上述の第1～第6工程を行うことにより混合層5を形成している。そのため、混合層5においては、上述のように、固体電解質（本例では、 ZrO_2 系セラミックス）と貴金属（本例では、Pt）とが互いに微粒子となって均一に混合されている。即ち、両者がナノレベルで微細に入り交じった混合層5が形成されている。そのため、基準電極3における反応サイトが増加し、基準電極3における酸素の解離反応抵抗を十分に低下させることができる。その結果、ガスセンサ素子1の低温での感度及び応答性が非常に高くなる。また、図7のSEM写真に示すごとく、混合層5は、基準電極3と固体電解質体2との界面から固体電解質体2の内部（基準電極の形成部である固体電解質体の内面21から固体電

解質体 2 の内部ともいう) にまで形成されていると考えられる。これは、第 5 工程における直流電圧の印加時に、表面 2 1 付近における固体電解質体 2 も部分的に Z r に還元され、P t と合金 (本例では、P t - Z r 系合金) を形成し、第 6 工程においてこの合金が酸化されて貴金属と Z r O₂ 系セラミックスとが入り交じった混合層 5 の一部を形成したためであると考えられる。

[0045] 次に、ガスセンサ素子を備えるガスセンサ (本例では、酸素センサ) の例について説明する。

図 8 に示すように、ガスセンサ 6 は、ハウジング 6 1 と、このハウジング 6 1 に挿入されたガスセンサ素子 1 とを有する。ハウジング 6 1 の先端側 F には、ガスセンサ素子 1 の先端 2 3 を保護するための二重の被測定ガス側カバー 6 2 1、6 2 2 が設けられており、その内部が被測定ガス室 6 0 0 である。一方、ハウジング 6 1 の基端側 R には、二重の大気側カバー 6 3 1、6 3 2 が設けられている。

[0046] 同図に示すように、ガスセンサ素子 1 の基準ガス室 1 0 0 内には、棒状のセラミック製のヒータ 6 4 が挿入配置されている。ヒータ 6 4 の側面と固体電解質体 2 の内面 2 1 との間には所望のクリアランスが確保されており、ヒータ 6 4 の先端は、固体電解質体 2 の内面 2 1 と接触している。大気側カバー 6 3 1、6 3 2 の基端側 R には、リード線 6 5 1、6 5 2、6 5 3 が挿入された弾性絶縁部材 6 5 が設けられている。リード線 6 5 1、6 5 2 によってガスセンサ素子 1 に電圧が印加され、ガスセンサ素子 1 のセンサ出力が外部へ取り出される。また、リード線 6 5 3 は、ヒータ 6 4 に対し通電を行い、これを発熱させるためのものである。

[0047] 同図に示すように、リード線 6 5 1、6 5 2 の先端側 F には、接続端子 6 6 1、6 6 2 が設けられている。接続端子 6 6 1、6 6 2 により、ガスセンサ素子 1 に固定したターミナル 6 7 1、6 7 2 との電氣的導通が確保される。なお、ターミナル 6 7 1 は、ガスセンサ素子 1 における測定電極 4 に電氣的に接続する端子電極に対して接触固定されている (図 1 及び図 8 参照)。また、ターミナル 6 7 2 は、ガスセンサ素子 1 における基準電極 3 に接触固

定されている。

[0048] 本例のガスセンサ6は、上記のごとく低温での感度及び応答性に優れた上述のガスセンサ素子1を備えている。そのため、ガスセンサ6は、低温でも優れた感度及び応答性を示すことができ、省燃費・省電力への対応が可能になる。また、上記のように低温性能のバラツキも小さいガスセンサ素子1を備えているため、ガスセンサ6の低温性能のバラツキも小さくすることができる。

[0049] (比較例1)

本例は、混合層を有していないガスセンサ素子の例である。

図9(a)に示すごとく、本例のガスセンサ素子8は、固体電解質体2と基準電極3との間に混合層を有していない。その他の構成は、実施例1と同様であり、図9(b)に示すように、固体電解質体2と測定電極4との間にも混合層は形成されていない。なお、図9(a)は、上述の実施例1の図2と同様の位置の拡大断面図を示し、図9(b)は、実施例1の図3と同様の位置の拡大断面図を示す。ガスセンサ素子8は、混合層を形成することなく、ディスペンサーを用いて、ジベンジリデンPtを含有する活性液(本例では、Pt含有量0.0002質量%)を固体電解質体の内面(本例では、基準電極の形成位置)に直接塗布し、無電解メッキを施した点を除いては、実施例1と同様にして作製される。なお、比較例1、後述の比較例2、実施例2、実験例1～4において、実施例1と同じ符号は、特に示さない限り実施例1と同一の構成を示すものであって、先行する説明を参照する。

[0050] (実験例1)

本例は、上述の実施例1及び比較例1のガスセンサ素子について、温度とセンサ出力との関係を調べる例である。

まず、実施例1及び比較例1のガスセンサ素子1、8をそれぞれ用いて、実施例1と同様の構成のガスセンサ6を作製した(図8参照)。次いで、ガスセンサ6に内蔵されたヒータ64により、各ガスセンサ素子1、8の表面温度を200～450℃の範囲で任意に制御した。温度が安定した後、ガス

センサ6に対して、 N_2 ガス（流速：3000cc/分）とCOガス（流速：60cc/分）とを供給し、センサ出力が安定になるまで100秒間保持した。供給ガスの温度は250℃である。そして、各温度におけるセンサ出力を測定した。その結果を図10に示す。

[0051] 図10より知られるように、固体電解質体2と基準電極3との間に混合層5を有する実施例1のガスセンサ素子1は、混合層を有していない比較例1のガスセンサ素子8に比べて、低温域において高いセンサ出力を示す。例えば実施例1のガスセンサ素子1は、300℃程度の低温でも0.9Vを超える高いセンサ出力を示しており、低温でも十分に被測定ガスの検知が可能である。したがって、実施例1のガスセンサ素子1のように、固体電解質体2と基準電極3との間に、固体電解質と貴金属とが入り交じった混合層5を形成することにより、低温におけるセンサ出力が向上し、低温でも優れた感度を発揮できることがわかる。

[0052] （実験例2）

本例は、固体電解質体と基準電極との間に形成される混合層の平均厚さと、センサ出力との関係を調べる例である。

具体的には、まず、実施例1と同様にして、固体電解質体2と基準電極3との間に、平均厚みの異なる混合層5を有する複数のガスセンサ素子1を作製した（図1及び図2参照）。混合層5の平均厚みは、析出部の形成時における、ゾル中の固体電解質粒子の平均粒子径、ゾル中の固体電解質粒子の含有量、ゾルの付着と固体電解質粒子の析出とを繰り返す回数等を調整することにより、適宜変更することができる（実施例1参照）。そして、混合層5の平均厚みの異なる複数のガスセンサ素子1について、温度300℃におけるセンサ出力を測定した。具体的には、各ガスセンサ素子1を用いて、実施例1と同様にガスセンサ6を作製し、ガスセンサ6に内蔵されたヒータ64により、ガスセンサ素子1の表面温度を300℃に調整した（図8参照）。温度が安定した後、各ガスセンサ6に対して、 N_2 ガス（流速：3000cc/分）とCOガス（流速：60cc/分）とを供給し、センサ出力が安定に

なるまで100秒間保持し、安定化したセンサ出力を測定した。なお、供給ガスの温度は250℃である。その結果を図11に示す。なお、図11には、混合層5の平均厚みが0、即ち、混合層を有していないガスセンサ素子の結果も併記する。

[0053] 図11に示すごとく、固体電解質体2と基準電極3との間に形成される混合層5の平均厚みが800nm以下の場合には、混合層を有していない場合に比べて、温度300℃という低温でのセンサ出力を向上できることがわかる(図2参照)。具体的には、混合層5が設けられていない時に、センサ出力0.48Vを出力している。同様に、混合層5の厚さ5nmでセンサ出力0.61V、24nmで0.75V、35nmで0.81V、98nmで0.92V、201nmで0.96V、285nmで0.97V、415nmで0.94V、487nmで0.92V、569nmで0.87V、692nmで0.69V、870nmで0.35Vをそれぞれ出力している。したがって、混合層5の形成効果を得るためには、混合層5の平均厚みは800nm以下であることが好ましい。低温でのセンサ出力をより向上させて、低温での感度をより高めるためには、混合層の平均厚みは、5～700nmであることがより好ましく、10～600nmであることがさらに好ましい(図11参照)。厚さが5nmのように薄い場合に比べて、厚さが200nmのような場合は酸素の解離反応抵抗を十分に低減することが可能となり、低温でのセンサ出力及び応答性が高い。一方、混合層5の平均厚みが800nmを超える場合、混合層5が800nm以下の場合に比べて、ガス拡散の阻害によるガス拡散抵抗が増加してしまう。そのため、温度300℃という低温でのセンサ出力は減少してしまう。従って、図11に示すように、温度300℃という低温においては、混合層5の平均厚みは800nm以下であることが望ましい。

[0054] (実験例3)

本例は、実施例1と比較例1のガスセンサ素子について、低温でのセンサ特性のバラツキを調べる例である。

まず、実施例 1 及び比較例 1 のガスセンサ素子 1、8 を用いて実施例 1 と同様の構成のガスセンサ 6 をそれぞれ作製した（図 8 参照）。次いで、ガスセンサ 6 に内蔵されたヒータ 64 により各ガスセンサ素子の表面温度を 300℃に調整した。温度が安定した後、ガスセンサ 6 に対して、N₂ガス（流速：3000cc/分）とCOガス（流速：60cc/分）とを供給し、センサ出力が安定になるまで100秒間保持し、安定化したセンサ出力を測定した。なお、供給ガスの温度は250℃である。測定は、実施例 1、比較例 1 と同様にして作製した6個ずつのガスセンサ素子について行い、センサ出力のバラツキを比較した。その結果を図 12 に示す。

[0055] 図 12 に示すごとく、混合層を有していない比較例 1 のガスセンサ素子 8（図 9 参照）においては、製品間（つまり、ロット間）のバラツキが大きい。これに対し、固体電解質体 2 と基準電極 3 との間に混合層 5 を有する実施例 1 のガスセンサ素子 1（図 1 及び図 2 参照）においては、比較例 1 に比べて低温でのセンサ出力のバラツキが大幅に低減している。このように、固体電解質体 2 と基準電極 3 との間に混合層 5 を形成することにより、センサ出力等の低温性能のバラツキを抑制できることがわかる。

[0056]（比較例 2）

本例は、固体電解質体と測定電極との間に混合層を有するガスセンサ素子の例である。

図 13（a）に示すごとく、本例のガスセンサ素子 9 は、固体電解質体 2 と基準電極 3 との間には混合層を有していないが、図 13（b）に示すごとく、固体電解質体 2 と測定電極 4 との間に、実施例 1 と同様の構成の混合層 5 を有している。その他の構成は、実施例 1 と同様である。なお、図 13（a）は、上述の実施例 1 における図 2 と同様の位置の拡大断面図を示し、図 13（b）は、実施例 1 における図 3 と同様の位置の拡大断面図を示す。ガスセンサ素子 9 の製造方法においては、固体電解質体の内面（本例では、基準電極の形成位置）に、混合層を形成することなく、ディスペンサーを用いてジベンジリデン Pt を含有する活性液（本例では、Pt 含有量 0.000

2質量%)を直接塗布し、無電解メッキを施すことにより、固体電解質体上に直接基準電極を形成した。また、固体電解質体の外面における測定電極の形成部に、実施例1と同様にして混合層を形成した。この測定電極4と固体電解質体2との間の混合層5は、実施例1における直流電圧の向きを変えることにより形成できる。その他は、実施例1と同様にしてガスセンサ素子9を作製した。

[0057] (実験例4)

本例は、実施例1、比較例1、及び比較例2の各ガスセンサ素子について、リーンガス及びリッチガスに対する低温での応答性を比較する例である。

まず、リーンガスに対する応答性(本例では、応答時間)を調べた。具体的には、まず、実施例1、比較例1、及び比較例2のガスセンサ素子1、8、9をそれぞれ用いて、実施例1と同様の構成のガスセンサ6をそれぞれ作製した(図8参照)。そして、ガスセンサ6に内蔵されたヒータ64により各ガスセンサ素子1、8、9の表面温度を300℃に調整した。温度が安定した後、ガスセンサ6に対して、N₂ガス(流速:3000cc/分)とCOガス(流速:60cc/分)とを供給し、センサ出力が安定になるまで100秒間保持した。次いで、NOガス(流速:120cc/分)をガスセンサに対して供給した。なお、供給ガスの温度は250℃である。そして、NOガス供給開始時点を計測開始点とし、センサ出力の経時的変化を測定した。計測開始点からの経過時間(秒)と、センサ出力(V)との関係を図14に示す。また、計測開始点からセンサ出力が0.4V低下するのに要する時間(つまり、リーンガスに対する応答時間)を調べた。その結果を表1に示す。

[0058] 次に、リッチガスに対する応答性(本例では、応答時間)を調べた。具体的には、上述のリーンガスに対する応答時間を測定に続いて、各ガスセンサに対して、N₂ガス(流速:3000cc/分)とCOガス(流速:60cc/分)とNOガス(流速:120cc/分)とを供給し、センサ出力が安定になるまで100秒間保持した。供給ガスの温度は250℃である。次いで

、NOガスの供給を停止した。そして、NOガスの供給停止時点を計測開始点とし、センサ出力の経時的変化を測定した。計測開始点からの経過時間（秒）と、センサ出力（V）との関係を図15に示す。また、計測開始点からセンサ出力が0.4V上昇するのに要する時間（つまり、リッチガスに対する応答時間）を調べた。その結果を表1に示す。

[0059] [表1]

(表1)

実施例、 比較例No.	リーンガスに対する 応答時間(秒)	リッチガスに対する 応答時間(秒)
実施例1	8	8
比較例1	13	16
比較例2	10	12

[0060] 図14及び図15より知られるように、混合層を有していない比較例1のガスセンサ素子8は、300℃という低温では、センサ出力自体が小さく、その変化も小さい。したがって、比較例1のように、混合層を有していないガスセンサ素子8は、低温での使用に適していないことがわかる。また、図14、図15、表1より知られるように、固体電解質体2と基準電極3との間に混合層5を有する実施例1のガスセンサ素子1（図1及び図2参照）は、固体電解質体2と測定電極4との間に混合層5を有する比較例2のガスセンサ素子9（図13参照）に比べて、300℃という低温での応答時間が短く、優れた応答性を示す。特にリッチガスに対する応答性が向上している。このように、実施例1のように、固体電解質体2と基準電極3との間に混合層5を形成することにより、低温での応答性が向上することがわかる。

[0061] (実施例2)

上述の実施例1では、図1等 to 示すように、コップ型のガスセンサ素子1について説明した。これに対し、図16に示すように、積層型のガスセンサ素子1であっても、固体電解質体2と基準電極3との間に実施例1と同様の混合層（図示略）を形成することによって、実施例1と同様の作用効果を奏

することができる。

[0062] なお、本例のガスセンサ素子 1 は、同図に示すごとく、平板状の固体電解質体 2 の一方の面（第 1 面 2 1 と呼ぶ）に設けられた基準電極 3 と、他方の面（第 2 面 2 2 と呼ぶ）に設けられた測定電極 4 とを有している。基準電極 3 と測定電極 4 とは、固体電解質体 2 の相対する面 2 1、2 2 にそれぞれ形成されており、両電極 3、4 は、固体電解質体 2 を介して対向している。また、基準ガス室 1 0 0 を構成するスペーサ 1 2 の背面に一体的に発熱体 1 3 0 を内蔵したヒータ 1 3 が設けられている。また、測定電極 4 は、二層構造の第 1 保護層 1 5 1 及び第 2 保護層 1 5 2 によって覆われている。そして、固体電解質体 2 と基準電極 3 との間には、実施例 1 と同様に酸素イオン伝導性のセラミックスと貴金属とが入り交じった混合層（図示略）が形成されている。固体電解質体 2 と測定電極 4 との間には混合部は形成されていない。

[0063] 以上、本発明の実施例について詳細に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲内で種々の変更が可能である。

符号の説明

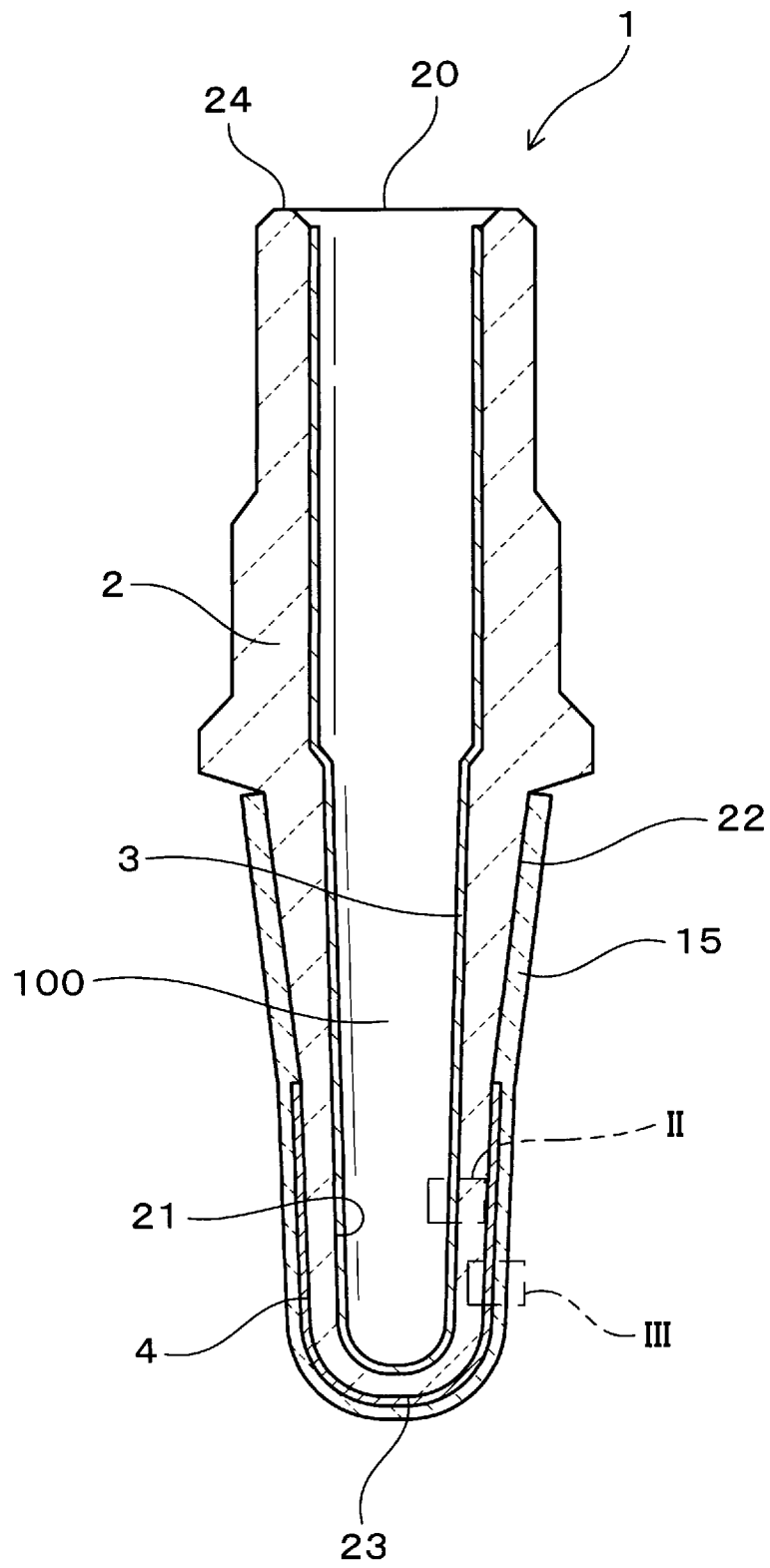
- [0064]
- 1 ガスセンサ素子
 - 2 固体電解質体
 - 3 基準ガス側電極（基準電極）
 - 4 被測定ガス側電極（測定電極）
 - 5 混合層
 - 6 ガスセンサ

請求の範囲

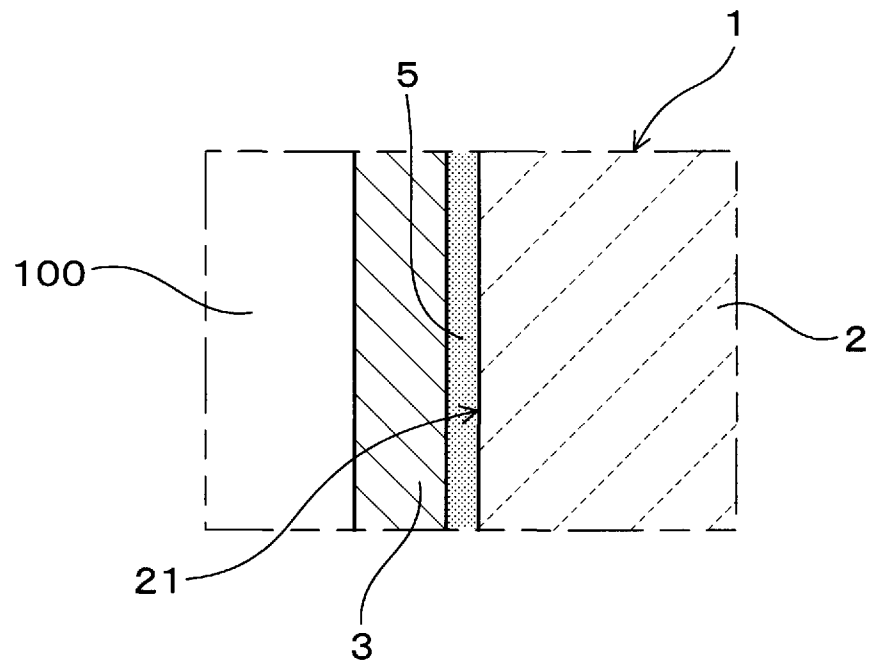
- [請求項1] 酸素イオン伝導性の ZrO_2 系セラミックスからなる固体電解質体（２）と、
上記固体電解質体（２）上の第１の面（２１）に設けられ、貴金属又は貴金属合金からなる基準ガス側電極（３）と、
上記固体電解質体（２）上の第２の面（２２）に、上記固体電解質体（２）を挟んで該基準ガス側電極に対向する位置に設けられ、貴金属又は貴金属合金からなる被測定ガス側電極（４）と、
上記固体電解質体（２）と上記基準ガス側電極（３）との間に形成され、貴金属又は貴金属合金と、 ZrO_2 系セラミックスとが入り交じった、平均厚み 800 nm 以下の混合層（５）と、を有するガスセンサ素子（１）。
- [請求項2] 上記固体電解質体（２）と上記被測定ガス側電極（４）の間には、上記混合層（５）が形成されていない請求項１に記載のガスセンサ素子（１）。
- [請求項3] 上記混合層（５）の平均厚みが $5\sim 700\text{ nm}$ である請求項１又は２に記載のガスセンサ素子（１）。
- [請求項4] 上記混合層（５）の平均厚みが $10\sim 600\text{ nm}$ である請求項１～３のいずれか１項に記載のガスセンサ素子（１）。
- [請求項5] 酸素イオン伝導性の ZrO_2 系セラミックスからなる固体電解質体（２）と、
上記固体電解質体（２）上の第１の面（２１）に設けられ、貴金属又は貴金属合金からなる基準ガス側電極（３）と、
上記固体電解質体（２）上の第２の面（２２）に、上記固体電解質体（２）を挟んで該基準ガス側電極に対向する位置に設けられ、貴金属又は貴金属合金からなる被測定ガス側電極（４）と、
上記固体電解質体（２）と上記基準ガス側電極（３）との間に形成され、貴金属又は貴金属合金と、 ZrO_2 系セラミックスとが入り交

じった、平均厚み800nm以下の混合層（5）と、を有するガスセンサ素子（1）を備えることを特徴とするガスセンサ（6）。

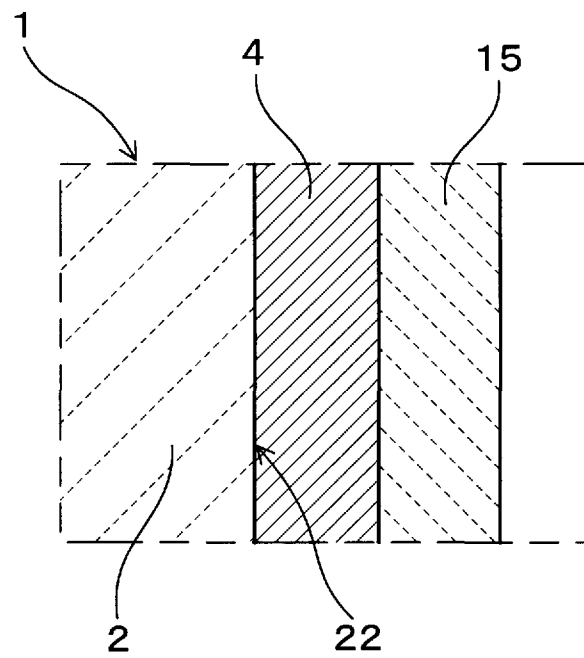
[図1]



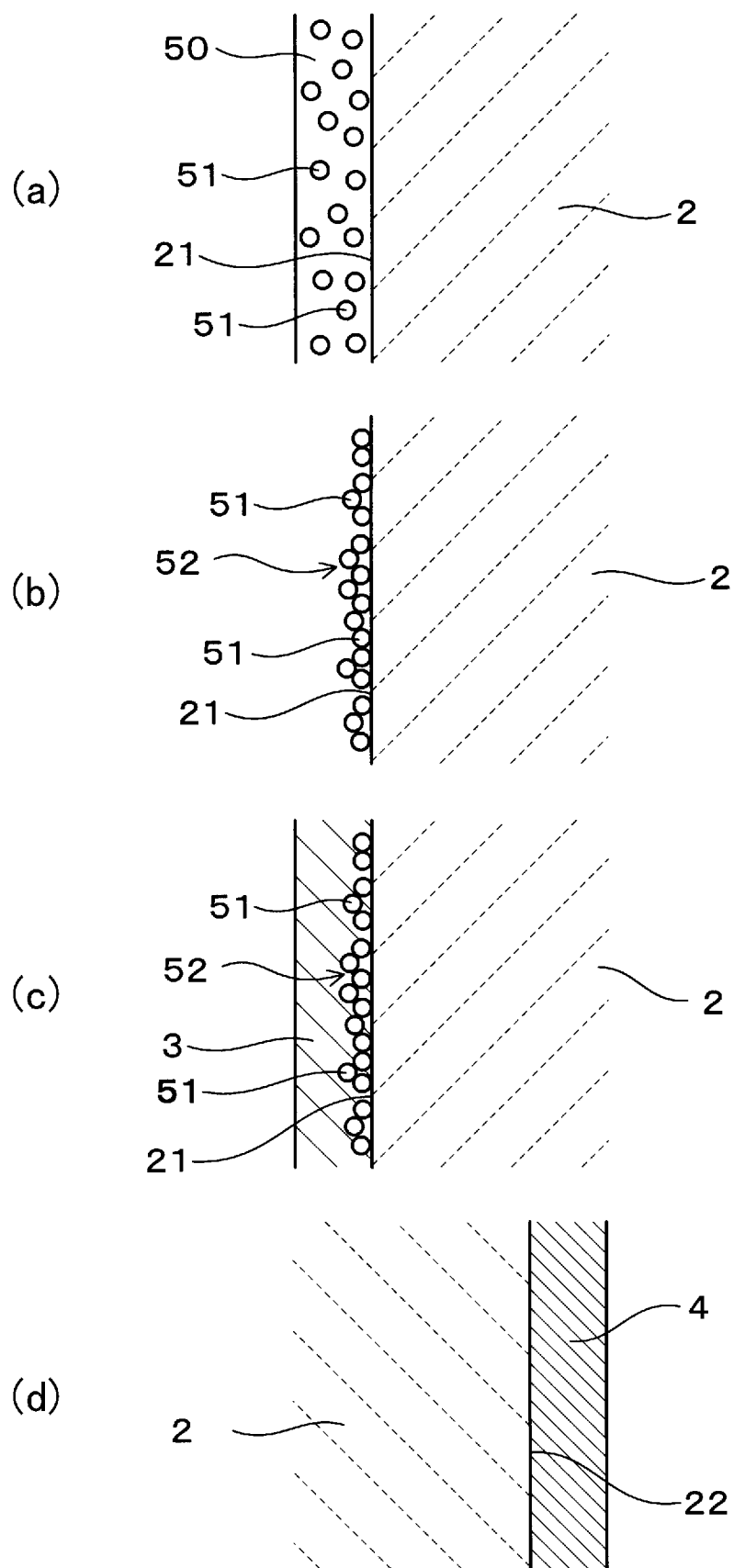
[図2]



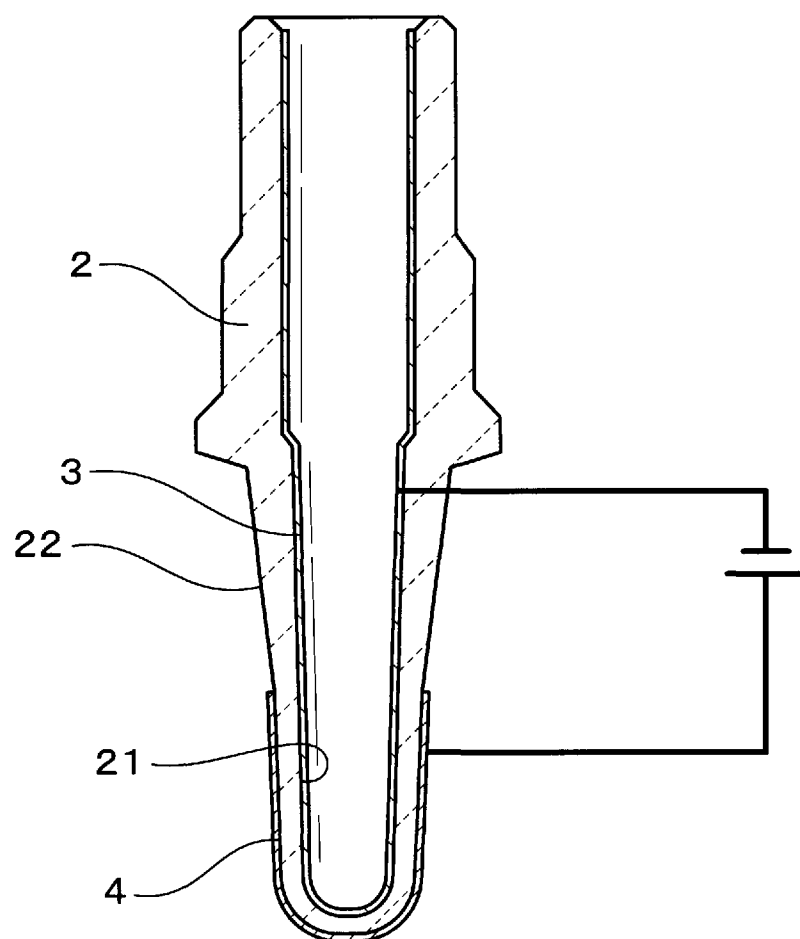
[図3]



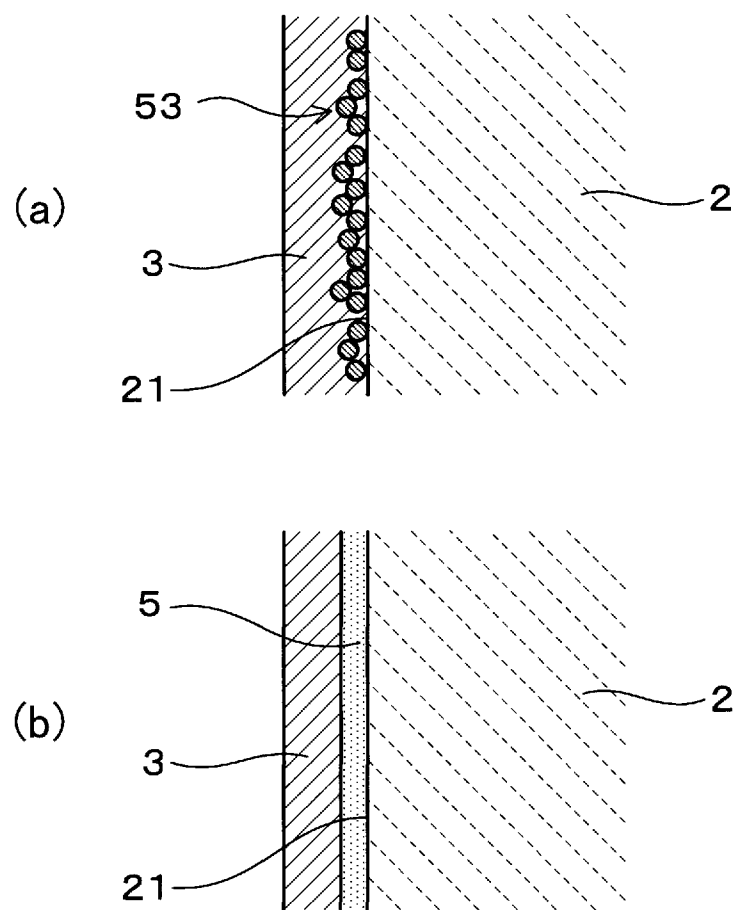
[図4]



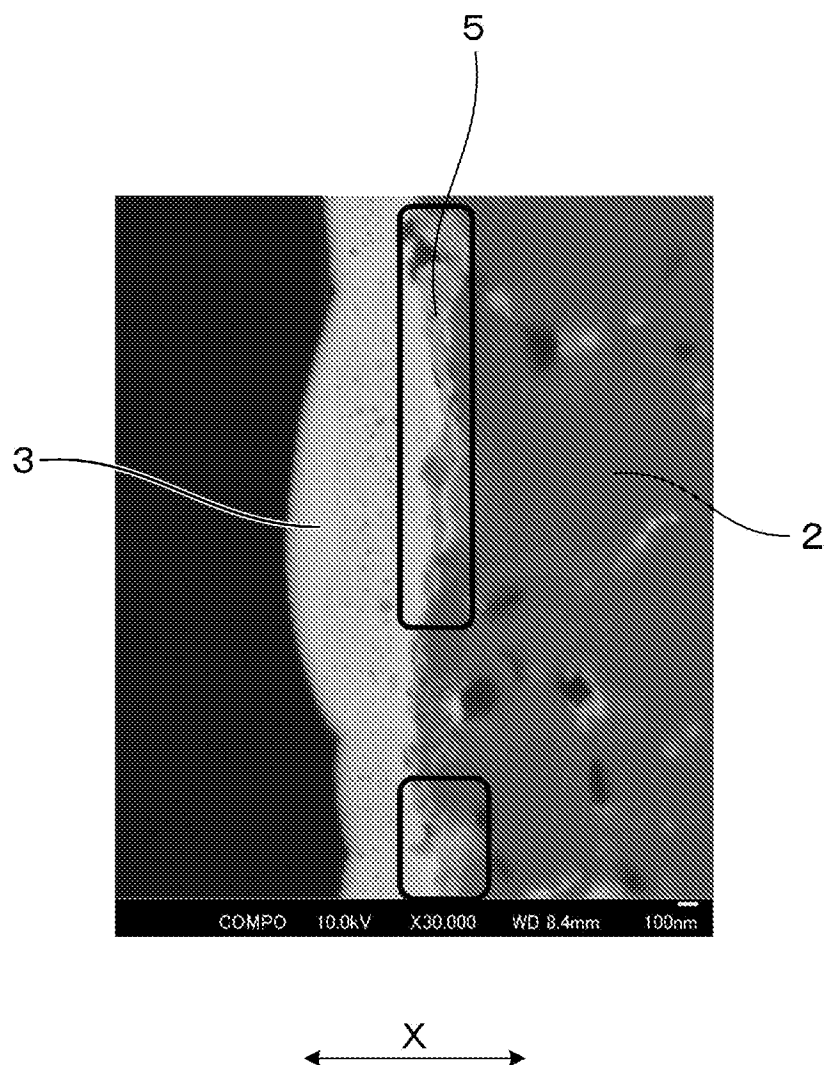
[図5]



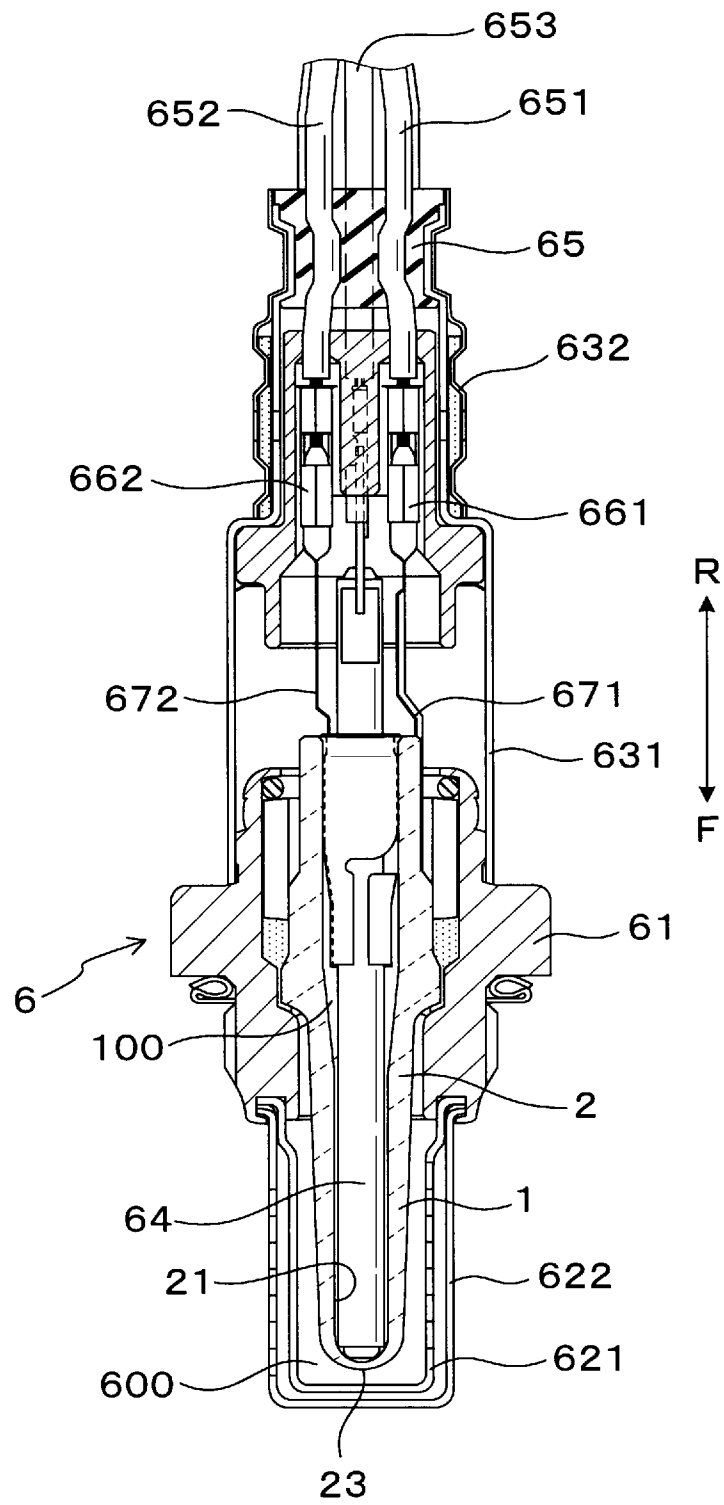
[図6]



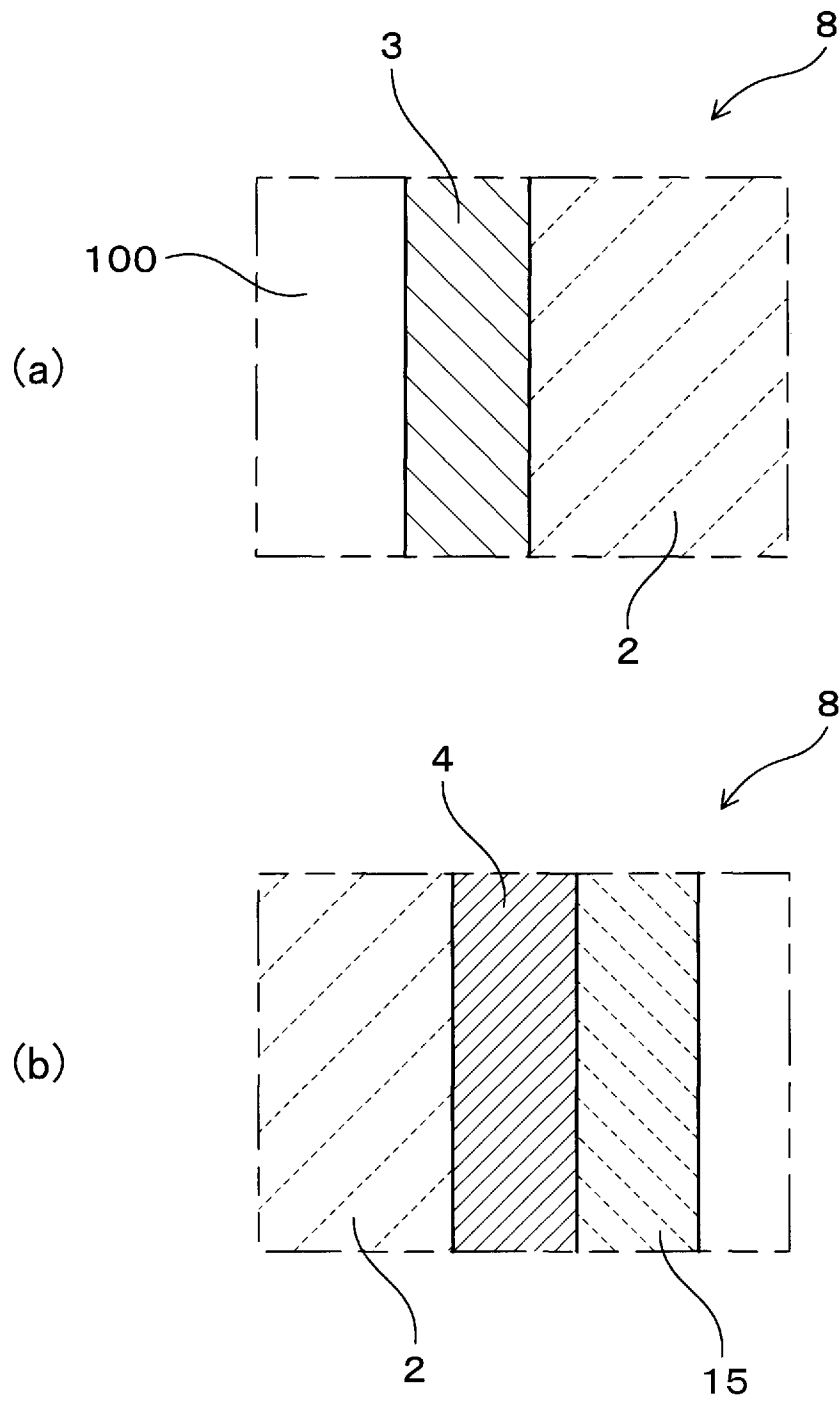
[図7]



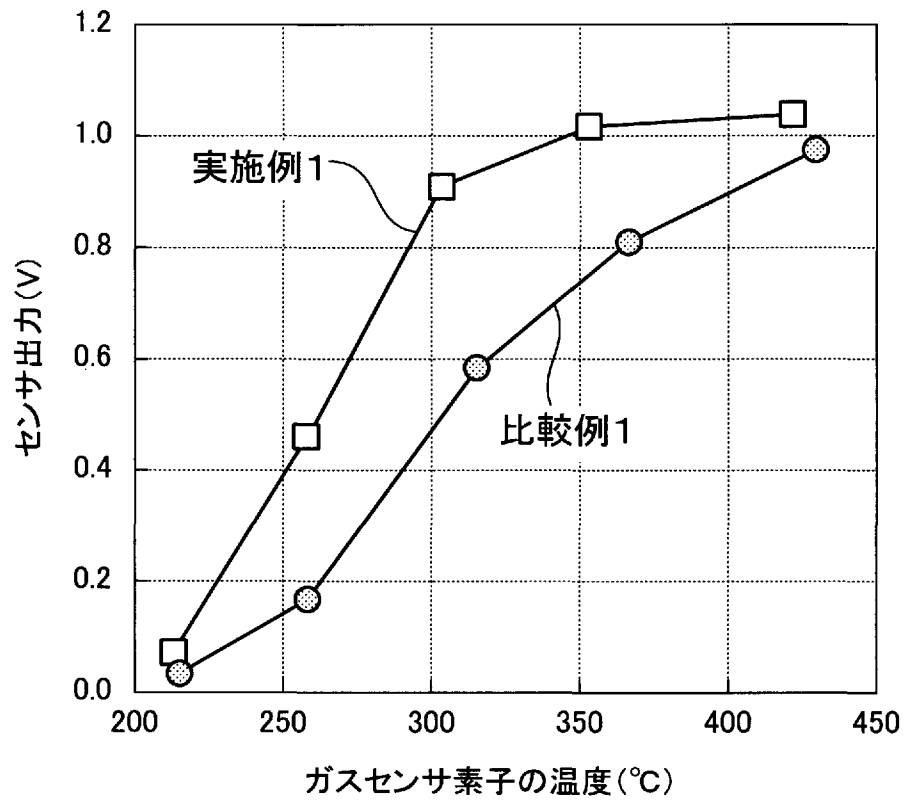
[図8]



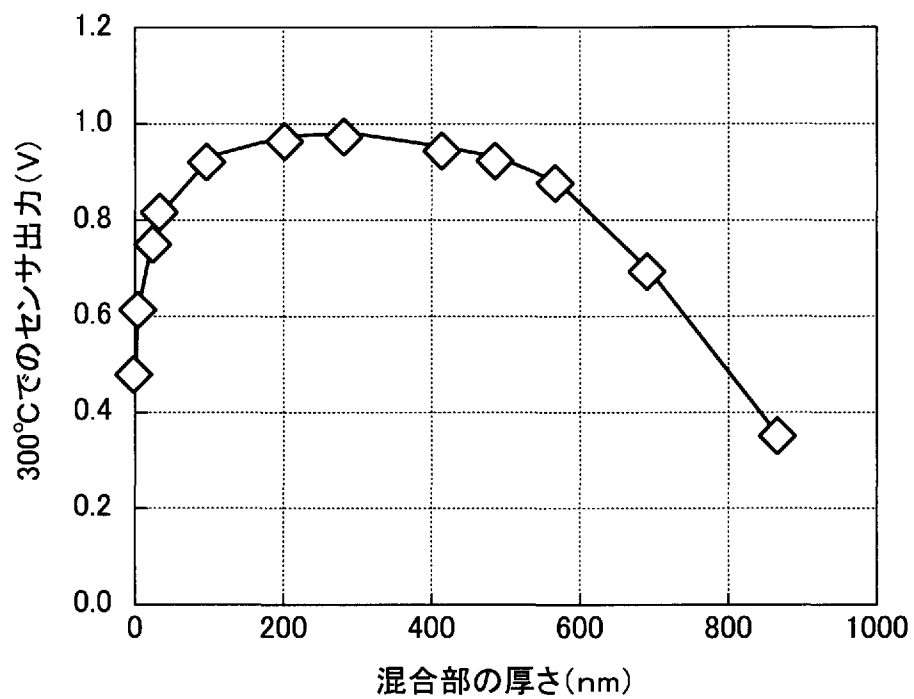
[図9]



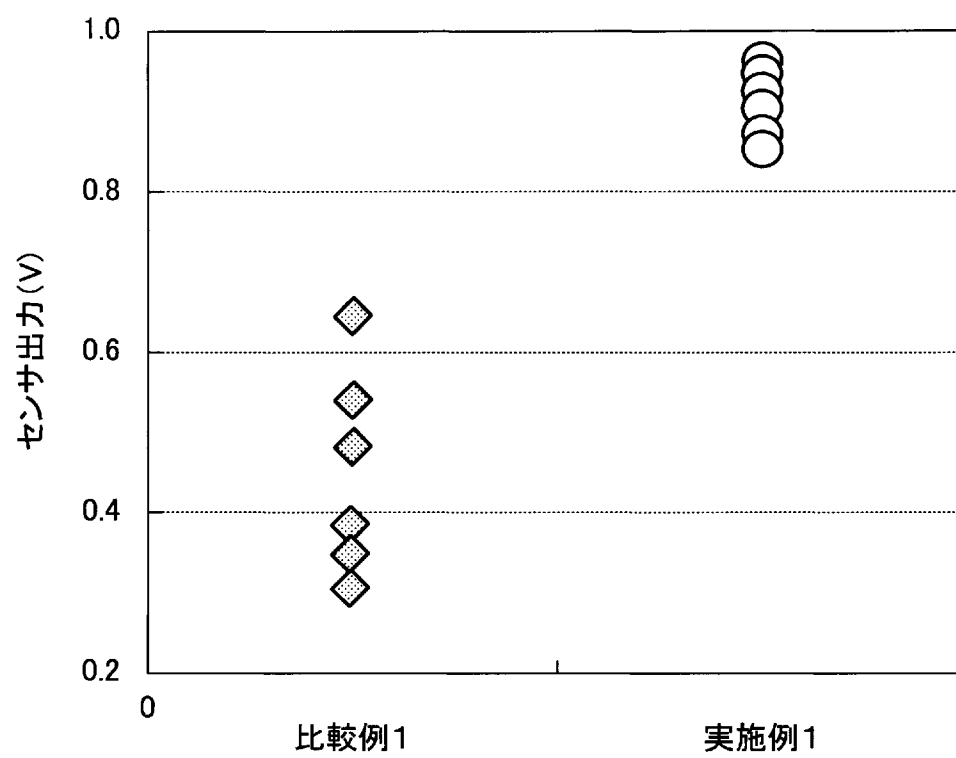
[図10]



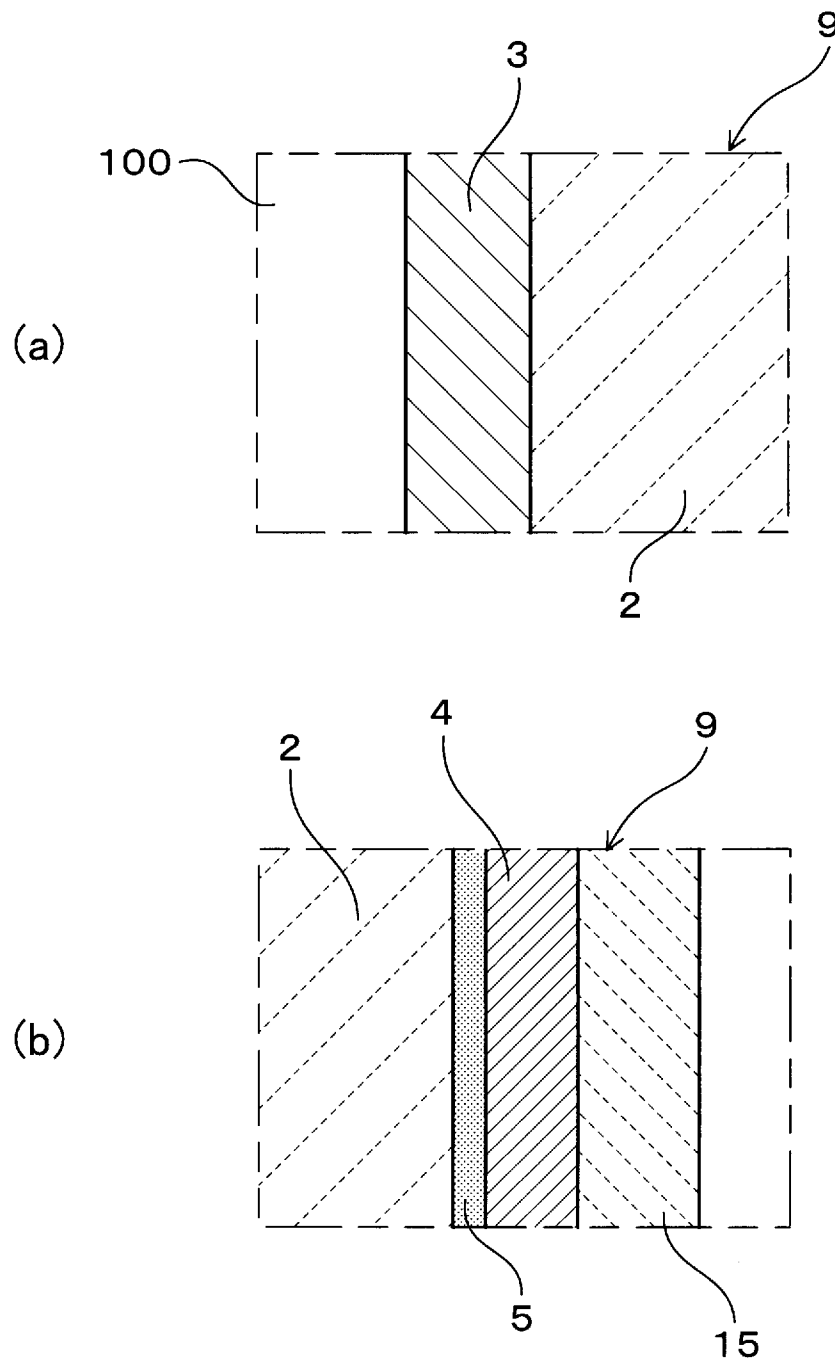
[図11]



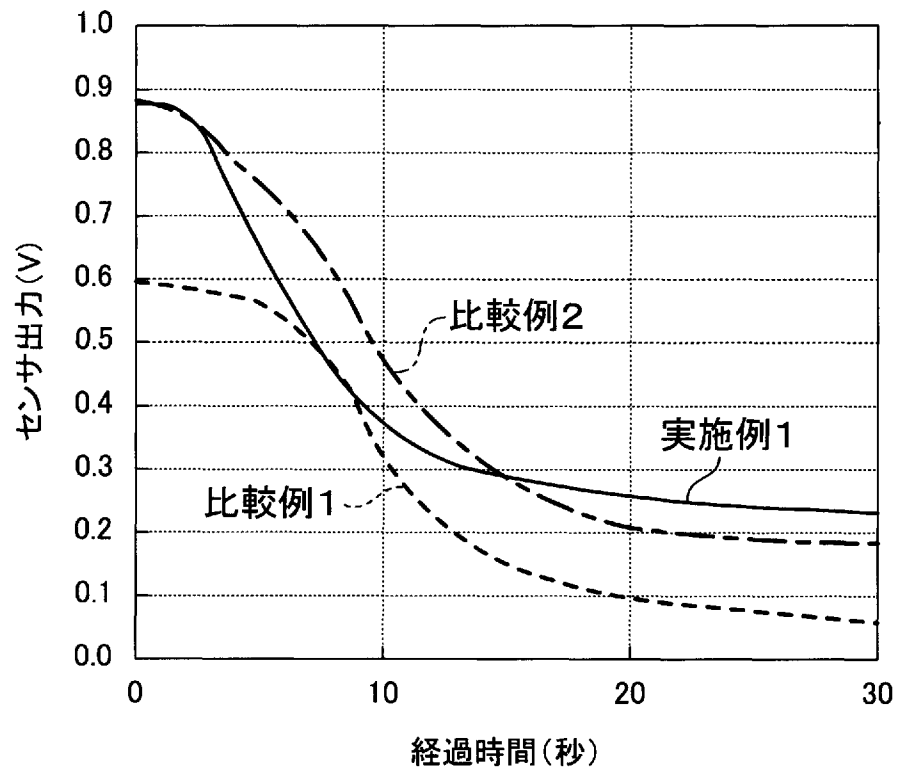
[図12]



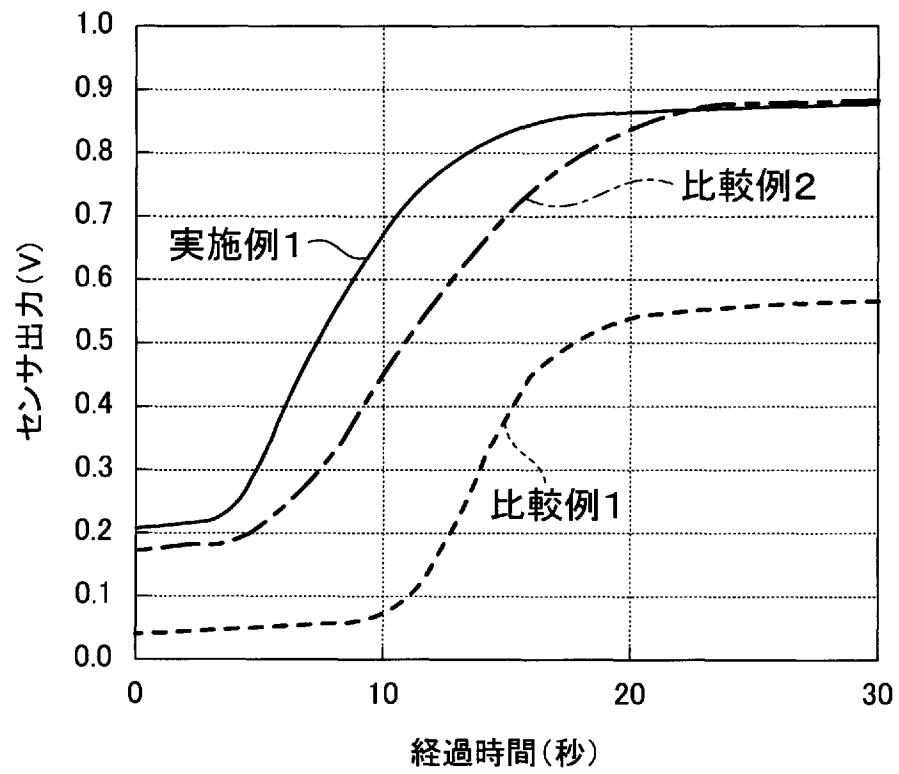
[図13]



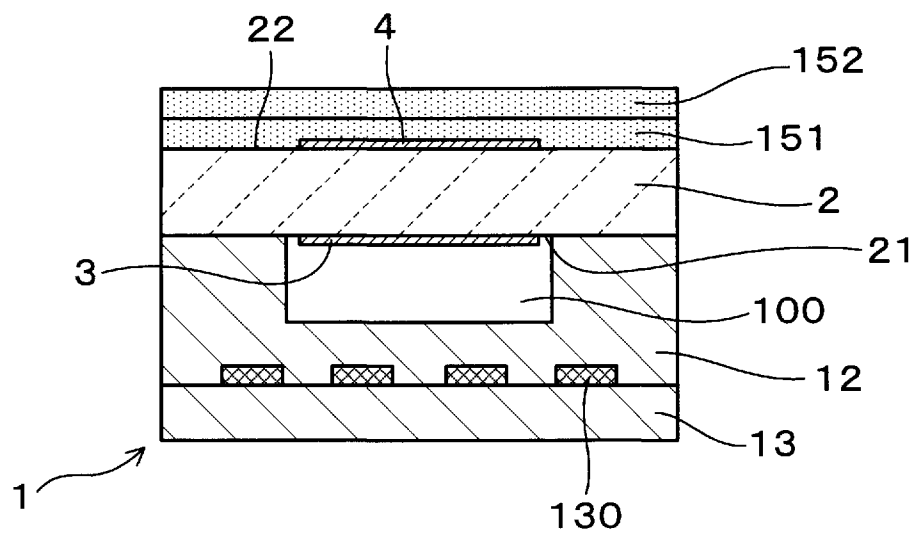
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056269

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, G01N27/41, G01N27/419

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	JP 2007-121173 A (Denso Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), claims; paragraphs [0010], [0030] to [0031], [0043] to [0044], [0046] to [0047]; fig. 1, 4 & US 2007/0095662 A1 claims; paragraphs [0033] to [0035], [0050] to [0053]; fig. 1, 4 & DE 102006035383 A1	1, 3-5 2
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 147940/1982 (Laid-open No. 53267/1984) (Japan Electronic Control Systems Co., Ltd.), 07 April 1984 (07.04.1984), entire text; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-5

☒ 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
18 May 2016 (18.05.16)

Date of mailing of the international search report
31 May 2016 (31.05.16)

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/JP2016/056269

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-45331 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 23 February 1993 (23.02.1993), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

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、G01N27/41、G01N27/419、

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	JP 2007-121173 A（株式会社デンソー）2007.05.17, 特許請求の範囲、[0010]、[0030] - [0031]、[0043] - [0044]、[0046] - [0047]、第1, 4図 & US 2007/0095662 A1, CLAIMS, [0033]-[0035], [0050]-[0053], Fig.1,4 & DE 102006035383 A1	1, 3-5 2

☒ 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

18.05.2016

国際調査報告の発送日

31.05.2016

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）

黒田 浩一

2 J

9218

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

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
A	日本国実用新案登録出願57-147940号(日本国実用新案登録出願公開59-53267号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(日本電子機器株式会社)1984.04.07, 全文、第1-3図(ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-45331 A (日産自動車株式会社) 1993.02.23, 全文、全図(ファミリーなし)	1-5