(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
G01N 27/416

(45) 공고일자 1999년12월01일
(11) 등록번호 10-0230601
(24) 등록일자 1999년08월23일

(21) 출원번호 10-1997-0019573
(65) 공개번호 특1997-0075907
(22) 출원일자 1997년05월20일
(43) 공개일자 1997년12월10일
(30) 우선권주장 96-150255 1996년05월21일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시키가이샤 덴소 오카베 히로무
일본 아이치켄 448-8661 가리야시 쇼와쵸 1-1
(72) 발명자 가타후지 도루
일본국 아이치켄 가리야시 쇼와쪼 1-1 가부시키가이샤 덴소 내
고바야시 기요미
일본국 아이치켄 가리야시 쇼와쪼 1-1 가부시키가이샤 덴소 내
미와 나오토
일본국 아이치켄 가리야시 쇼와쪼 1-1 가부시키가이샤 덴소 내
사노 히로미
일본국 아이치켄 가리야시 쇼와쪼 1-1 가부시키가이샤 덴소 내
사이토 도시다카
일본국 아이치켄 가리야시 쇼와쪼 1-1 가부시키가이샤 덴소 내
(74) 대리인 김기종, 권동용, 최재철

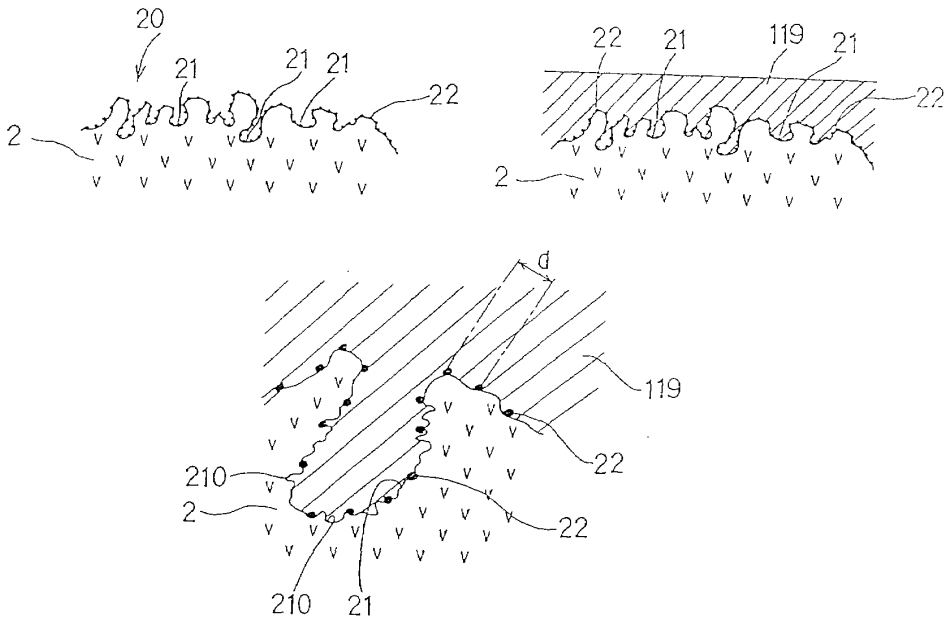
심사관 : 김상희

(54) 산소센서소자 및 이의 제조방법

요약

산소센서소자는 표면에 구멍을 가지는 고형전해질 및 고형전해질의 표면에 형성된 전극을 포함한다. 산소센서소자를 제조하기 위한 방법에서, 핵형성을 위한 귀금속 화합물을 포함하는 용액이 먼저 고형전해질의 전극형성부에 도포되어 코팅막이 형성된다. 그런 다음, 코팅막은 열처리되어 귀금속 핵이 침적되는 핵형성부가 형성된다. 이후, 금속도금이 핵형성부에 이루어져 구멍내로 깊숙히 들어가는 도금막이 형성된다. 그 이후, 도금막은 연소되어 구멍내로 깊숙히 들어가는 전극이 형성된다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

산소센서소자 및 이의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1(a)도는 본 발명의 실시예 1에 따른 산소센서소자의 고형전해질의 표면의 확대도.

제1(b)도는 제1(a)도에 도시된 고형전해질의 표면에 형성된 도금막의 확대도.

제1(c)도는 제1(b)도에 도시된 고형전해질의 표면에 형성된 미세구멍 또는 공의 확대도.

제2(a)도는 본 발명의 실시예 1에 따른 산소센서소자의 정면도.

제2(b)도는 제2(a)도에 도시된 산소센서소자의 종방향 단면도.

제3도는 제2(a)도와 제2(b)도에 도시된 산소센서소자의 끝부분에서 산소센서소자의 단면도.

제4(a)도는 본 발명의 실시예 1에 따른 전극의 형성시에 사용되는 노즐의 정면도.

제4(b)도는 제4(a)도에 도시된 노즐의 측면도.

제5(a)도는 제4(a)도와 제4(b)에 도시된 노즐의 변형을 보여주는 정면도.

제5(b)도는 제5(a)도에 도시된 노즐의 측면도.

제6도는 본 발명의 실시예 1에 따른 산소센서의 종방향 단면도.

제7(a)도는 본 발명의 실시예 1에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는 정면도.

제7(b)도는 제7(a)도에 도시된 산소센서의 종방향 단면도.

제8도는 제7(a)도와 제7(b)도에 도시된 산소센서의 끝부분에서 산소센서소자의 단면도.

제9도는 본 발명의 실시예 1에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는 정면도.

제10(a)도는 본 발명의 실시예 1에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는 정면도.

제10(b)도는 제10(a)도에 도시된 산소센서소자의 종방향 단면도.

제11(a)도는 본 발명의 실시예 1에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는 정면도.

제11(b)도는 제11(a)도에 도시된 산소센서소자의 종방향 단면도.

제12(a)도는 본 발명의 실시예 1에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는 정면도.

제12(b)도는 제12(a)도에 도시된 산소센서소자의 종방향 단면도.

제13도는 제12(a)도와 제12(b)도에 도시된 산소센서소자의 외부전극의 확대도.

제14(a)도는 본 발명의 실시예 1에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는 정면도.

제14(b)도는 제14(a)도에 도시된 산소센서소자의 종방향 단면도.

제15(a)도는 본 발명의 실시예 1에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는 정면도.

제15(b)도는 제15(a)도에 도시된 산소센서소자의 종방향 단면도.

제16도는 제15(a)도와 제15(b)도에 도시된 산소센서소자의 끝부분에서 산소센서소자의 단면도.

제17도는 본 발명의 실시예 2에 따른 산소센서소자의 끝부분에서 산소센서소자의 종방향 단면도.

제18도는 본 발명의 실시예 2에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는 종방향 단면도.

제19도는 본 발명의 실시예 2에 따라, 고형전해질과 전극 사이 그리고 전극과 보호층 사이의 계면을 보여주는 단면도.

제20도는 본 발명의 실시예 3에 따른 산소센서소자의 정면도.

제21도는 제20도에 도시된 산소센서소자의 끝부분에서 산소센서소자의 종방향 단면도.

제22도는 본 발명의 실시예 4에 따른 적층된 산소센서소자의 정면도.

제23도는 제22도에 도시된 산소센서소자의 단면도.

제24(a)도는 통상적인 산소센서소자의 고형전해질의 확대된 표면도.

제24(b)도는 제24(a)도에 도시된 고형전해질의 표면에 형성된 도금막의 확대도.

[발명의 상세한 설명]

[발명의 목적]

[발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술]

본 발명은 자동차 엔진의 공기-연료비 제어에 사용될 수 있는 산소센서소자에 관한 것이고, 또한 그러한 산소센서소자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

자동차 엔진의 배기시스템에서, 산소센서가 배기가스내 산소농도를 측정하기 위해 제공되어, 측정된 산소

농도를 토대로 공기-연료비 제어를 실행한다.

산소센서는 산소농도를 측정하기 위한 산소센서소자를 포함한다. 산소센서소자는 고형전해질과 고형전해질위에 제공된 전극을 포함한다. 전극은 기준 가스에 노출되는 내부전극과 측정되는 가스에 노출되는 외부전극을 포함한다.

고형전극의 전극형성부에 상기 전극을 형성하기 위해 다음 단계가 사용되었다 : 먼저, 귀금속 핵을 고형전해질의 전극형성부에 부착하여 핵형성부를 형성한다. 그런 다음, 핵형성부에 금속도금이 이루어져 도금막을 형성한다. 그 이 후에, 도금막이 연소되어 고형전해질 위에 상기 전극이 형성된다.

상기 핵형성부는 고형전해질의 전극형성부에 백금(Pt)과 같은 귀금속 입자를 분무함으로써 만들어진다.

제24(a)도와 제24(b)도에 도시된 바와 같이, 상당수의 미세공(孔) 또는 구멍이 고형전해질의 표면에 형성된다. 따라서, 귀금속 입자가 고형전해질의 표면에 있는 고형전해질의 전극형성부에 도포되면, 귀금속 입자들은 고형전해질의 구멍내로 들어가 핵형성부를 형성한다. 따라서, 핵형성부를 도금하면, 도금액은 구멍내 귀금속 입자와 반응하여, 도금막은 고형전해질의 입자와 유기적으로 서로 뒤얽혀 이들 사이에 앵커효과(anchor effect)의해 강한 응착력이 이루어진다. 그런 다음, 도금막을 연소함으로써, 고형전해질의 표면에서 벗겨지기가 어려운 전극이 형성된다.

그러나, 핵형성부를 형성하는 상기 방법에는 다음 문제점이 있다 : 특히, 상기 전극은 제2(a)도와 제9도에 도시된 바와 같이, 고형전해질의 표면에 복잡한 패턴으로 형성될 수 있다. 따라서, 귀금속 입자를 분무하는 방식을 채택하는 상기 형성방법에서, 고형전해질의 표면을 부분적으로 차폐하는 것을 필요로 하여, 복잡한 형태의 전극을 생산하기가 어렵다.

일본의 일차(미심사된) 특허공보 제4-95766호는 다른 형성방법을 기재하여 놓았는데, 귀금속 화합물을 포함하는 용액을 고형전해질의 전극형성부에 도포하여 코팅막을 형성한 다음 고온에서 코팅막을 가열함으로써, 용액내 귀금속외의 다른 성분(예컨대 결합제)이 증발 또는 분해되어 귀금속 핵만일 침적되어 핵형성부를 형성한다.

후자의 형성방법에 있어서, 핵형성부는 스크린 프린팅, 스탬프 프린팅, 패드 프린팅, 롤 전사(transfer), 담금(dip)법, 분무법 또는 디스펜서(dispenser)법을 사용하여 소망된 형태의 전극형성부에 쉽게 제공될 수 있다.

그러나, 후자의 형성법은 다음 문제점을 가진다 : 특히, 코팅막의 가열이 고온에서, 즉 약 700℃ 또는 그 이상에서 이루어지기 때문에, 귀금속의 침전이 진행되어 귀금속의 평균 입자직경은 0.1㎛ 내지 0.8㎛가 된다. 그러므로, 제24(a)도에 도시된 바와 같이, 귀금속 핵(92)은 고형전해질(2)의 표면에 형성된 구멍(21)내에 들어가지 못해 미세구멍(21)의 입구에 머무르게 된다.

이 경우, 제24(b)도에 도시된 바와 같이, 도금막(119)이 미세구멍(21)내로 들어가지 못하게 되어, 앵크효과에 의한 응착력이 도금막(119)과 고형전해질(2) 사이에 형성될 수 없다.

게다가, 제24(a)도에 도시된 바와 같이, 후자의 형성방법에 있어서, 귀금속 핵(92)은 고형전해질(2)의 표면에 위치되게 된다. 이는 인접 귀금속 핵(92) 사이의 거리가 커지게 된다는 것을 의미한다. 잘 알 수 있는 바와 같이, 도금막(119)과 고형전해질(2) 사이의 응착력은 귀금속 핵(92)이 존재하지 않는 부분에서 이루어지지 않아, 후자의 방법에서 응착력이 이루어지지 않는 부분들은 고형전해질(2)의 표면에 상당히 크게 존재한다.

따라서, 후자의 방법에서 전극의 벗겨짐이 발생하고 그리고 전극과 고형전해질(2) 사이의 계면에서 표면저항이 과도하게 커지게 되어 산소의 농도검출을 위해 필요한 출력을 할 수 없게 되는 산소센서소자가 생산되게 된다.

[발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

그러므로, 본 발명의 목적은 전극이 고형전해질로부터 벗겨지기가 어렵고, 그리고 전극과 고형전해질 사이의 계면에서 표면저항이 작은 산소센서소자를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 그러한 산소센서소자의 제조를 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 한 특징에 따라, 산소센서소자는 표면에 구멍을 가지는 고형전해질 ; 및 고형전해질의 표면에 형성된 전극을 포함하는데, 전극은 구멍내 깊숙히 들어가 고형전해질의 표면에 대한 전극의 응착을 보장한다.

전극이 고형전해질의 표면에 제공된 귀금속 핵을 통해 생산되는 도금막의 형태로 구성될 수 있고, 귀금속 핵은 귀금속 핵이 구멍내로 깊숙히 들어가기 위해 충분히 작은 평균 입자직경을 가진다.

귀금속 핵의 평균 입자직경은 0.05㎛이거나 또는 이 보다 작게될 수 있다.

각 구멍은 그 안에 더 미세한 구멍을 가질 수 있고, 전극은 미세한 구멍내로 더 들어갈 수 있다.

본 발명의 다른 특징에 따라, 표면에 형성된 구멍을 가지는 고형전해질과 고형전해질의 표면에 형성된 전극을 가지는 산소센서소자를 제조하기 위한 방법은 : 고형전해질의 표면에 있는 전극형성부에 핵형성을 위한 귀금속 화합물을 포함하는 용액을 도포하여 코팅막을 형성하는 단계 ; 코팅막을 열처리하여 귀금속 핵이 침적되는 핵형성부를 형성하는 단계 ; 핵형성부를 도금하여, 구멍내 깊숙히 들어가는 도금막을 형성하는 단계 ; 및 도금막을 연소하여 구멍내로 깊숙히 들어가는 전극을 형성하는 단계를 포함한다.

귀금속 핵은 귀금속 핵이 구멍내로 깊숙히 들어가기 위해 충분히 작은 평균 입자직경을 가질 수 있다.

귀금속 핵의 평균 입자직경은 0.05㎛이거나 또는 이 보다 작을 수 있다.

코팅막은 200℃ 내지 600℃ 범위의 온도에서 열처리될 수 있다.

귀금속 화합물은 유기 귀금속 화합물일 수 있다.

표면에 형성되는 불규칙성을 증진하기 위해 고형전해질의 표면에 요철처리가 적용될 수 있다.

용액에 대한 귀금속 화합물의 농도는 중량의 0.05% 내지 0.4%일 수 있다.

귀금속 화합물의 귀금속은 Pt, Pd, Au 및 Rh를 포함하는 그룹중에서 선택된 하나일 수 있다.

본 발명은 첨부도면과 함께 이루어진 아래의 상세한 설명에서 보다 상세히 이해할 수 있다.

[발명의 구성 및 작용]

본 발명의 바람직한 실시예가 첨부도면을 참조해 아래에서 설명된다. 도면에서, 동일한 참조부호는 동일한 또는 상응한 요소를 나타낸다.

[실시예 1]

본 발명의 실시예 1이 제1(a)도 내지 제6도를 참조해 아래에 설명된다.

제2(a)도와 제2(b)도에 도시된 바와 같이, 산소센서소자(1)는 원통형 고형전해질(2)과 고형전해질(2)의 표면에 형성된 전극을 포함한다. 전극은 고형전해질(2)의 외측주변에 형성된 외부전극(11)과 고형전해질(2)의 내부 주변에 형성된 내부전극(12)을 포함한다.

산소센서소자(1)를 생산하기 위해, 핵형성을 위한 귀금속 화합물을 포함하는 용액이 고형전해질(2)의 전극형성부에 도포되어 코팅막을 형성한다.

그런 다음, 코팅막은 핵형성부(20)를 형성하기 위해 열처리되어, 귀금속 핵(22)이 제1(a)도에 도시된 바와 같이 침적된다(핵형성부(20)중 단지 한 부분만 도시되어 있음). 귀금속 핵(22)은 고형전해질(2)의 표면에 침적시키기 위한 코팅막의 열처리를 통해 용액에 포함된 귀금속 화합물을 분해시킴으로써 획득되는 구형 또는 반구형의 귀금속형태이다.

다음, 금속도금이 핵형성부(20)에 이루어져 핵형성부에 도금막(119)이 형성된다. 그 이후, 도금막(119)은 연소되어 상기 전극(11 및 12)이 형성된다.

핵형성부(20)에 있는 귀금속 핵(22)의 평균 입자직경은 0.05㎛이거나 또는 이 보다 작다.

산소센서소자(1)가 아래에 상세히 설명된다.

제2(a)도 내지 제3도에 도시된 바와 같이, 고형전해질(2)은 그의 첨단이 폐쇄되어 기준가스챔버(13)를 형성한다. 고형전해질(2)은 지르코니아로 만들어진다. 상기에서 기술된 바와 같이, 외부전극(11)은 고형전해질(2)의 외측 주변에 설치되는 반면, 내부전극(12)은 고형전해질의 내측 주변에 설치되어, 기준가스챔버(13)를 형성한다.

고형전해질(2)의 외측 주변에 반경방향 외측으로 돌출하는 칼라부(29)가 제공된다. 칼라부(29)의 상측에는 두단(two step)이 형성되어 세 개의 상이한 직경부가 형성된다.

제2(a)도에 도시된 바와 같이, 외부전극(11)은 고형전해질(2)의 첨단부(201)에 스트립형태로 형성된다. 제2(b)도에 도시된 바와 같이, 내부전극(12)은 기준가스챔버(13)를 형성하고, 또한 외부전극(11)에 대응하는 부분에 있는 내측 주변에 형성된다. 외부전극(11)은 각각이 외부전극(11)에서 상측으로 연장하는 전극도선(110)을 통해 전극단자(111)에 전기적으로 연결된다. 비슷하게, 내부전극(12)은 내부전극(12)에서 상측으로 연장하는 전극도선(120)에 의해 전극단자(121)에 전기적으로 연결된다. 전극단자(111 및 112)는 트렁크부(202)의 고형전해질(2)의 외측 주변에 형성된다.

제7(b)도에 도시된 바와 같이, 전극단자(121)는 고형전해질(2)의 내측 주변에 형성될 수 있다.

외부전극(11), 전극도선(110) 및 전극단자(111)는 서로 일체적으로 만들어질 수 있다. 비슷하게, 내부전극(12), 전극도선(120) 및 전극단자(121)는 서로 일체적으로 만들어질 수 있다.

제3도에 도시된 바와 같이, 전극도선(110)은 쌍으로 제공될 수 있고 또한 전극도선(120)은 쌍으로 제공될 수 있다. 전극도선(110 및 120)은 180° 의 위상차로 고형전해질(2)의 동일한 반경방향으로 쌍으로 설치될 수 있다.

다른 한편, 제8도에 도시된 바와 같이, 전극도선(110 및 120)은 90° 의 위상차로 네 개의 상이한 반경방향으로 설치될 수 있다. 게다가, 전극도선(110 또는 120)의 수는 센서출력이 출력될 수 있는 한 두 개 이상의 값을 취할 수 있다.

외부전극(11)의 길이(L1)와 내부전극(12)의 길이(L2)는 서로 동일하게 설정되고, 각각은 10㎜이다. 각 전극(11, 12)의 두께는 1㎛이다. 전극도선(110, 120)의 도선폭(W1, W2)은 1.5㎜로 설정되고, 전극도선(110)의 길이(R1)는 23㎜에 설정되고, 그리고 전극도선(120)의 길이(R2)는 34㎜에 설정된다. 게다가, 각 전극단자(111, 112)는 5㎜×4㎜의 장방형을 가진다. 다른 한편, 전극단자(111, 112)는 센서출력이 출력될 수 있는 한 다른 어떠한 형태를 가질 수 있다.

길이(L1, L2)가 2㎜ 내지 20㎜에 설정되는 것이 바람직하다. 만일, 길이(L1, L2)가 2㎜보다 작다면, 필요한 센서출력이 이루어지지 않을 수 있다. 다른 한편, 만일 길이(L1, L2)가 20㎜보다 크다면, 센서출력은 응답특성이 열악한 부분(저온부)으로부터의 출력을 포함하여, 전체 응답특성이 저하된다. 게다가, 비용대 성능비가 저하될 수 있다.

상기 산소센서소자(1)를 구체화한 산소센서(3)가 설명된다.

제6도에 도시된 바와 같이, 산소센서(3)는 하우징(30)과 하우징(30)을 통해 수용되는 산소센서소자(1)를 포함한다. 하우징(30)의 저측에는 산소센서소자(1)의 끝부분(201)을 보호하기 위해 이중구조로된 측정되는 가스측 커버(330)에 의해 한정되는 측정되는 가스챔버(33)가 형성된다. 하우징(30)의 상측에는 삼단대

기측 커버(31, 32 및 33)가 제공된다.

봉-형 히터(34)가 기준가스챔버(13)를 한정하는 고형전해질(2)의 내측 주변에 대해 주어진 공차로 산소센서소자(1)의 기준가스챔버(13)에 수용된다.

도선(391~393)이 통과하는 탄성절연부재(39)가 대기측 커버의 상단에서 대기측 커버(32)내에 끼워진다. 도선(391 및 392)은 고형전해질(2)을 통해 발생된 전류를 신호로서 인출해 전류를 외부로 전송한다. 다른 한편, 도선(393)은 열을 발생시키도록 히터(34)에 전류를 통하도록 한다.

도선(391 및 392)의 저단에는 산소센서소자(1)에 고정된 단자(381, 382)에 전기적으로 연결된 접속단자(383, 384)가 제공된다. 단자(381, 382)는 산소센서소자(1)의 상기 전극단자(111, 121)와 접경한다.

상기 산소센서소자(1)를 제조하기 위한 방법이 상세히 설명된다.

앞서 기술된 바와 같이, 외부전극(11), 전극도선(110) 및 전극단자(111)는 서로 일체적으로 형성되고, 그리고 내부전극(12), 전극도선(120) 및 전극단자(121)는 서로 일체적으로 형성된다. 그러므로 고형전해질(2)의 각 전극형성부는 전극(11, 12)이 형성되는 부분뿐만 아니라, 전극도선(110, 120)과 전극단자(111, 121)가 형성되는 부분을 포함한다.

먼저, 지르코니아가 제2(a)도와 제2(b)도에 도시된 바와 같이 형상이 지워지고 그리고 다음에 지크코니아 소결체(ZrO_2-Y_2O_3)의 형태인 고형전해질(2)을 얻기 위하여 일시적으로 연소된다. 고형전해질(2)은 이온전도성이 이루어지는 한 다른 재료로 만들어질 수 있다. 다음에, 귀금속 화합물을 포함하는 용액이 고형전해질(2)의 내측 및 외측의 전극형성부에 도포되어 코팅막이 형성된다(제2(a)도와 제2(b)도를 보라).

귀금속 화합물로서, 디벤질리데네 백금(dibenzylidene platinum)($C_{16}H_{16}Pt$)와 같은 유기백금 화합물이 사용된다. 상기 용액에서, 유기백금 화합물은 중량의 0.4%가 포함된다. 용액은 유기백금 화합물 보다는 아크릴릭 결합제 및 테르피네올을 포함할 수 있다.

디스펜서(dispenser)방법이 내측 주변의 전극형성부에 상기 용액을 도포하기 위해 사용된다. 다른 한편, 패드 프린팅이 외측 주변의 전극형성부에 상기 용액을 도포하기 위해 수 차례 수행된다.

디스펜서방식에 있어서, 제4(a)도와 제4(b)도에 도시된 것과 같은 내측통로를 가지는 노즐(4)이 사용된다. 노즐(4)의 첨단부(41)는 90° 의 각도로 구부려지고, 그리고 용액을 분사하기 위한 분사구(410)와 함께 중심에 형성된다.

먼저, 노즐(4)은 기준가스챔버(13) 근처 고형전해질(2)에 삽입된다. 노즐(4)을 삽입할 때, 용액이 전극도선(120)중 하나에 대한 전극형성부에 도포된다. 그런 다음, 이 위치에서 용액은 고형전해질의 내측 주변에 대해 노즐(4)의 첨단부(41)를 수직으로 그리고 원주방향으로 이동시키는 동안 더 도포되어, 내부전극(12)에 대한 용액의 도포를 완료한다.

다음, 첨단부(41)로부터 용액을 분사하는 동안, 노즐(4)은 기준가스챔버(13)의 상측으로 이동한다. 이 때에, 노즐(4)의 첨단부(41)는 고형전해질(2)의 내측 주변에 대해 원주방향으로 이동하지 않는다.

상기 동작을 통해, 내부전극(12)의 전극형성부와 전극도선(120) 쌍(제3도를 보라)에 대한 용액의 도포가 완료된다.

그 후에 대응하는 전극도선(120)에서 고형전해질(2)의 외측 주변까지 인출되는 도선부(129)(제2(a)도를 보라)와 고형전해질(2) 상부의 외측 주변에 있는 전극단자(121)에 대한 전극형성부에 용액이 도포되고, 다음에 용액의 도포가 완료된다.

제4(a)도와 제4(b)도에 도시된 노즐(4) 대신에, 제5(a)도와 제5(b)도에 도시된 노즐이 사용될 수 있다. 제5(a)도와 제5(b)도의 노즐(4)의 첨단부는 다공성부재(42)를 포함한다. 다공성부재(42)의 구멍을 통해 용액이 분사되어 전극형성부에 도포된다.

다음에, 전극형성부에 있는 코팅막이 건조된다.

다음, 코팅막은 상기 전극형성부에 귀금속 핵, 즉 백금 핵을 침적시키도록 코팅막에 포함된 유기백금 화합물을 분해시키는 한편, 증발 또는 분해를 통해 결합제와 같은 다른 성분을 제거하기 위해 400℃에서 열처리된다.

상기 동작을 통해, 제1(a)도 내지 제1(c)도에 도시된 바와 같이, 귀금속 핵(22)이 균일하게 분포되고 그리고 고형전해질(2)의 표면에 많이 형성된 구멍에 깊숙히 들어가는 핵형성부(20)가 형성된다.

다음, 제1(b)도에 도시된 바와 같이, 비전기적인 백금의 도금이 핵형성부(20)에 이루어져 도금막(119)이 형성된다. 도금막(119)은 팔라듐(Pd), 금(Ag) 및 로듐(Rh)과 같은 백금외의 귀금속으로 만들어질 수 있다. 도금막은 귀금속 핵으로서 동일한 재료로 만들어질 필요가 없다. 도금시, 귀금속 핵(22)은 도금액에 포함된 귀금속과 반응하여 도금막(119)의 형성을 용이하게 한다. 귀금속 핵(22)이 미세구멍(21)내로 깊숙히 들어가기 때문에, 도금액과 도금막은 역시 미세구멍(21)내로 깊숙히 들어가게 된다. 그 이후, 도금막(119)은 고형전해질(2)과 함께 1000℃에서 연소되어 외부전극과 내부전극(11, 12), 전극도선(110, 120) 및 역시 미세구멍(21)내로 깊숙히 들어가는 전극단자(111, 121)가 형성된다.

상기 동작을 통해, 실시예 1에 따른 산소센서소자(1)가 만들어진다.

산소센서소자(1)는 다음 장점을 가진다 : 상기에서 설명된 바와 같이, 수 많은 미세구멍(21)이 제1(a)도에 도시된 바와 같이 고형전해질(2)의 표면에 형성된다. 다른 한편, 앞서 기술한 바와 같이, 상기 동작을 통해 생산된 귀금속 핵(22)의 평균 입자직경은 0.05㎛보다 크지 않는데, 이는 미세구멍(21)과 비교하면 상당히 작다. 따라서, 귀금속 핵(22)은 미세구멍(21)내로 깊숙히 들어갈 수 있다. 게다가 제1(c)도에 잘 도시되어 있는 바와 같이, 귀금속 핵(22)은 미세구멍(21)내에 형성된 더 미세한 구멍(210)내로 들어갈 수 있다.

게다가, 인접한 귀금속 핵(22) 간의 거리는 매우 작다. 이는 귀금속 핵(22)이 한 곳에 집중되지 않고 전극형성부 전체에 걸쳐 균일하게 분포되어 핵형성부(20)를 형성하게 된다는 것을 의미한다.

이 이유 때문에, 핵형성부(20)에 형성된 각 도금막(119)은 도금막(119)과 고형전해질(2) 사이에 형성된 강한 앵커효과에 의해 고형전해질(2)에 단단하게 응착될 수 있다. 따라서, 강한 응착력이 고형전해질(2)과 도금막(119)을 연소시킴으로써 생성되는 각 외부 및 내부전극(11, 12) 사이에 형성될 수 있다. 그러므로, 외부 및 내부전극(11, 12)은 고형전해질(2)의 표면에서 벗겨지기가 어렵다.

게다가, 귀금속 핵(22)은 핵형성부(20) 전체에 걸쳐 균일하게 분포되기 때문에, 상기 강한 응착력이 고형전해질(2)과 각 외부 및 내부전극(11, 12) 사이의 계면 전체에 걸쳐 미친다. 따라서, 계면에서의 표면저항은 작게된다. 이는 또한 전극도선(110, 120)과 도선단자(111, 121)에 적용된다.

상기 실시예 1에서, 디스펜서방법과 피드 프린팅이 전극형성부에 용액을 도포하기 위해 사용된다. 다른 한편, 용액을 전극형성부에 도포하기 위하여 스크린 프린팅, 스탬프 프린팅, 롤 전사, 담금방법 및 분무방법중 하나가 사용될 수 있다.

소망된 형상의 코팅막이 원통형 고형전해질의 내측/외측 주변과 같은 곡면에 쉽게 만들어질 수 있고, 그리고 코팅막이 정확히 형성될 수 있기 때문에, 패드 프린팅 또는 롤 전사를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 실시예 1에서, 코팅막에 대한 열처리는 400℃에서 수행된다. 코팅막에 대한 열처리가 200℃ 내지 600℃범위내의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.

열처리 온도가 600℃보다 높으면, 귀금속 핵의 응집이 발생할 수 있어서, 귀금속 핵의 평균 입자직경은 0.05㎛보다 커질 수 있게 된다. 귀금속의 응집 다음에 귀금속은 한 곳에 집중될 수 있다. 따라서, 전극이 고형전해질로부터 벗겨질 수 있게 된다.

다른 한편, 열처리 온도가 200℃보다 낮으면, 귀금속 화합물의 분해가 부분적으로 이루어지지 않을 수도 있다. 따라서, 귀금속 핵의 침적이 진행되지 않아 핵형성부의 형성이 이루어질 수 없다. 그러므로, 도금막이 고형전해질에 부분적으로 응착되지 않아, 고형전해질은 부분적으로 외부로 노출될 수 있다. 게다가, 용액에 포함된 귀금속 화합물외의 다른 성분들 또는 이들 성분에 의해 생성된 탄소가 고형전해질의 표면에 존재할 수 있다. 이 경우, 귀금속 핵과 고형전해질 사이의 강한 응착력이 이루어지지 않을 수 있다.

상기 실시예 1에서, 핵형성을 위한 귀금속 화합물내 귀금속은 백금이다. 핵형성을 위한 귀금속 화합물내 귀금속은 Pt, Pd, Au 및 Rh로 구성된 그룹에서 선택된 하나인 것이 바람직하다. 이들 금속들은 도금을 용이하게 하는 촉매기능을 하여, 고형전해질 위에 훌륭한 도금이 이루어진다. 게다가, 상기 실시예 1에서와 같이, 귀금속 화합물로서 유기 귀금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 유기 귀금속 화합물은 용액의 점성을 조절할 수 있게 하여, 이에 의해 고형전해질의 전극형성부에 용액을 도포하는 것이 쉬워진다.

상기 실시예 1에서, 유기 백금화합물이 용액에 중량의 0.4%가 포함된다. 용액에 대한 귀금속 화합물의 농도는 중량의 0.05% 내지 0.4%의 범위인 것이 바람직하다.

농도가 중량의 0.05% 보다 작으면, 귀금속 화합물의 량이 작아져 귀금속 핵이 균일하게 분포되는 핵형성부를 형성하기가 어려워질 수 있다. 이 경우, 강항 응착력이 도금막과 고형전해질 사이에 이루어질 수 없기 때문에, 전극은 고형전극으로부터 벗겨질 수 있다.

다른 한편, 농도가 중량의 0.4%를 초과하면, 귀금속의 응집이 발생할 수 있어, 귀금속 핵의 평균 입자직경을 0.05㎛보다 커지게 한다. 귀금속의 응집에 뒤이어, 귀금속 핵은 한 곳에 집중될 수 있다. 따라서, 전극이 고형전해질로부터 벗겨질 수 있다.

본 발명에 따라 생산된 샘플(산소센서소자)(이후 “본 발명샘플”이라함)과 비교샘플(산소센서소자)의 성능평가가 아래에서 설명된다.

표 1은 본 발명샘플(1~19)에 관한 것이고, 표 2는 비교샘플(20~28)에 관한 것이다. 샘플 1~28에서 유기 귀금속 화합물이 귀금속 화합물로서 사용되었다. 귀금속이 Pt이면, 디벤질리딘 백금($C_{16}H_{16}Pt$)이 유기 귀금속 화합물로서 사용되었고, 그리고 귀금속이 Pd이면, 발삼 팔라듐($C_{10}H_{18}SPdCl_x$, X=1-3)이 유기 귀금속 화합물로서 사용되었다.

샘플(1~28)의 평가는 저항값 테스트와 필링(peeling)테스트를 토대로 이루어졌다.

각 샘플의 저항값은 400℃에서 외부전극과 내부전극 사이의 dc저항을 측정함으로써 획득되었다.

필링테스트는 외부전극에 접착테이프를 접착하여 테이프를 벗김으로써 수행되었다. 테이프를 벗긴 후, 외부전극의 거시관찰 및 미시관찰이 이루어졌다. 거시관찰 및 미시관찰 둘다에서 외부전극의 벗겨짐이 관측되지 않았다면, ○가 표 1과 표 2에 표시되었다.

거시관찰은 확대경을 사용하여 이루어졌고, 그리고 미시관찰은 주사전자현미경을 사용하여 이루어졌다.

샘플(1~28)의 성능평가의 결과가 아래에서 설명된다.

표 1과 표 2를 비교하면, 본 발명샘플(1~19)은 낮은 저항값을 보여주는데, 이는 본 발명샘플의 표면저항이 작다는 것을 의미한다. 따라서, 각 발명샘플은 산소농도의 검출을 위해 필요한 출력을 보장할 수 있다. 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 필링테스트의 결과는 또한 본 발명샘플(1~19) 모두에서 훌륭하였다.

다른 한편, 비교샘플(20~28)은 큰 저항값을 보여주었고, 그리고 필링테스트의 결과 역시 열악하였다.

따라서, 본 발명샘플의 각 산소센서소자에서, 전극은 고형전해질로부터 벗기기가 어렵고, 전극과 고형전해질 사이의 계면에서의 표면저항이 작고, 그리고 산소 농도의 검출을 위해 필요한 출력이 보장되었다는 것을 확인되었다.

표 3에 도시된 바와 같이, 무기 귀금속 화합물이 귀금속 화합물로서 사용될 수 있다. 본 발명샘플(29, 30) 각각에서, 용액내 귀금속의 농도는 중량의 0.4%였고 그리고 열처리 온도는 400℃였다. 표 1의 본 발명샘플(1~19)과 같이, 표 3의 본 발명샘플(29, 30)은 낮은 저항값을 보였고, 그리고 필링테스트의 결과 역시 훌륭하였다.

[표 1]

샘플번호	귀금속	귀금속 핵 평균입자 직경(㎛)	귀금속 농도 (중량%)	열처리 온도 (℃)	저항값 (kΩ)	필링 테스트
1	Pt	0.01	0.4	400	9	○
2	Pt	0.007	0.1	200	10	○
3	Pt	0.01	0.05	600	9	○
4	Pt	0.005	0.05	200	10	○
5	Pt	0.04	0.4	400	11	○
6	Pt	0.03	0.1	600	9	○
7	Pt	0.006	0.1	200	11	○
8	Pt	0.008	0.05	400	10	○
9	Pt	0.08	0.4	600	11	○
10	Pd	0.008	0.4	200	11	○
11	Pd	0.01	0.1	400	10	○
12	Pd	0.01	0.05	600	10	○
13	Pd	0.005	0.05	200	9	○
14	Pd	0.03	0.4	400	10	○
15	Pd	0.05	0.1	600	9	○
16	Pd	0.007	0.1	200	10	○
17	Pd	0.01	0.06	400	10	○
18	Pd	0.09	0.4	600	12	○
19	Rh	0.01	0.4	400	10	○

[표 2]

샘플번호	귀금속	귀금속 핵 평균입자 직경(㎛)	귀금속 농도 (중량%)	열처리 온도 (℃)	저항값 (kΩ)	필링 테스트
20	Pt	*1	0.4	100	*2	×
21	Pt	0.11	0.4	700	32	×
22	Pd	0.15	0.4	900	*2	×
23	Pd	*1	0.4	100	*2	×
24	Pd	0.12	0.4	700	96	×
25	Pt	0.18	0.4	900	*2	×
26	Pt	0.001	0.01	600	*2	×
27	Pt	0.12	0.6	600	30	×
28	Rh	0.15	0.4	900	*2	×

*1 잔여결합제로 인해 측정할 수 없음

*2 과도한 전극벗겨짐으로 인한 저항값

[표 3]

샘플번호	귀금속 화합물	귀금속 핵 평균 입자 직경(㎛)	저항값(kΩ)	필링테스트
29	H_2PtCl_6	0.005	9	○
30	Pt 입자	0.05	12	○

상기 실시예 1에서, 산소센서소자(1)의 고형전해질(2)은 제2(a)도와 제2(b)도에 도시된 바와 같이 칼라부분(29)의 상측에 두 단계로 형성된다. 다른 한편, 제9도에 도시된 바와 같이, 칼라부(29)의 상측에 단지 한 단계만을 가지는 고형전해질(2)이 사용될 수 있다. 게다가, 단계를 가지지 않는 고형전해질도 사용될 수 있다.

제10(a)도 및 제10(b)도를 상기 실시예 1에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는데, 고형전해질(2) 위의 전극형성부의 각 형상은 상기 실시예 1의 형상과 다르다.

특히, 제10(a)도에서 잘 알수 있는 바와 같이, 도금막이 첨단부(201)와 트렁크부(202)를 포함하는 넓은 범위에 걸쳐 고형전해질(2)의 외측 주변에 형성되어, 컵-형 외부전극(11), 원통형 전극도선(110) 및 원통형 전극단자(111)를 형성한다.

다른 한편, 제10(b)도에서 알 수 있는 바와 같이, 도금막이 고형전해질(2)의 내부 주변 전체에 걸쳐 형성되어, 컵-형 내부전극(12), 원통형 전극도선(120) 및 원통형 전극단자(121)를 형성한다.

다른 구조는 상기 실시예 1과 같다.

제11(a)도와 제11(b)도는 상기 실시예 1에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는데, 고형전해질(2) 위의 각 전극형성부의 구성은 상기 실시예 1의 구성과 약간 상이하다.

특히, 제11(a)도에서 알 수 있는 바와 같이, 외부전극(11)은 상기 실시예 1과는 반대로, 고형전해질의 외측 주변의 고형전해질(2)의 첨단부(201) 전체를 덮는다. 비슷하게, 제11(b)도에서 알 수 있는 바와 같이 내부전극(12)은 고형전해질 내측 주변의 첨단부(201)를 덮고, 그리고 전극단자(121)가 고형전해질(2)의 내측 주변에 형성된다.

다른 구조는 상기 실시예 1과 같다.

제12(a)도, 제12(b)도 및 제13도는 상기 실시예 1에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는데, 고형전해질(2)의 각 전극형성부의 형상은 상기 실시예 1의 형상과 약간 다르다.

특히, 제12(a)도에서 알 수 있는 바와 같이, 외부전극(11)은 그물형태로 형성된다. 비슷하게, 제12(b)도에서 알 수 있는 바와 같이, 내부전극(12) 또한 그물형태로 형성되고, 그리고 전극단자(121)가 고형전해질(2)의 내측 주변에 형성된다.

다른 구조는 상기 실시예 1과 같다.

제14(a)도와 제14(b)도는 본 발명의 실시예 1에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는데, 고형전해질(2) 위의 각 전극형성부의 형상은 상기 실시예 1의 형상과 약간 다르다.

특히, 제14(a)도와 제14(b)도에서 알 수 있는 바와 같이, 외부전극(11) 및 내부전극(12) 각각의 길이는 상기 실시예 1의 전극(11, 12)의 길이(L1, L2)의 거의 반에 설정되고, 그리고 전극단자(121)는 고형전해질(2)의 내측 주변에 형성된다.

다른 구조는 상기 실시예 1과 같다.

제15(a)도, 제15(b)도 및 제16도는 본 발명의 실시예 1에 따른 산소센서소자의 변형을 보여주는데, 고형전해질(2) 위의 각 전극형성부의 형상은 상기 실시예 1의 형상과 특이하다.

특히, 이 실시예에서, 외부전극(11)에서 연장하는 전극도선(110)의 수는 네 개이고, 비슷하게 내부전극(12)에서 연장하는 전극도선(120)의 수 역시 네 개이고, 그리고 전극단자(121)는 고형전해질(2)의 내측 주변에 형성된다.

다른 구조는 상기 실시예 1의 것과 동일하다.

제10(a)도와 제10(b)도에 도시된 변형에서, 전극형성부의 형상이 단순하기 때문에, 핵형성부의 형성은 쉽게 이루어질 수 있어서, 산소센서소자의 생산을 용이하게 한다.

제11(a)도와 제11(b)도에 도시된 변형에서, 전극형성부가 내측 및 외측 주변부의 첨단부(201) 전체를 덮기 때문에, 핵형성부의 형성시에, 마스킹작업이 부분적으로 생략될 수 있어서, 산소센서소자의 생산이 용이하게 될 수 있다.

제12(a)도, 제12(b)도 및 제13도에 도시된 변형에서, 외부전극(11) 및 내부전극(12)이 그물형태로 형성되기 때문에, 고형전해질(2)로 산소의 확산이 개선된다. 따라서, 산소센서소자(1)는 응답특성이 훌륭하다.

산소확산의 개선은 외부전극(11) 및 내부전극(12)중 하나만이 그물형태로 형성될 때도 이루어질 수 있다.

제14(a)도와 제14(b)도에 도시된 변형에서, 사용되는 귀금속의 량이 감소될 수 있다.

제15(a)도, 제15(b)도 및 제16도에 도시된 변형에서, 전극도선(110 또는 120)중 한 쌍이 저하되더라도,

소망된 센서출력이 이루어질 수 있다.

[실시예 2]

본 발명의 실시예가 제17도를 참조해 설명된다.

제17도에 도시된 바와 같이, 산소센서소자(1)는 제11(a)도 및 제11(b)도에 도시된 변형과 비슷한 외부전극(11)과 내부전극(12)을 포함한다. 게다가, 제1보호층(191)이 외부전극(11) 전체를 덮도록 외부전극(11) 위에 형성된다.

제1보호층(191)은 또한 확산저항층의 기능을 가진다. 제1보호층(191)은 100㎛의 두께와 20%의 다공도를 가지고, 그리고 플라즈마 분무를 통해 $MgAl_2O_4$ 청정석으로 형성된다.

다른 구조는 상기 실시예 1의 것과 동일하다.

실시예 2에서, 제1보호층(191)은 외부전극(11)의 표면에 형성되기 때문에, 산소센서소자(1)는 외부전극(11)의 내구성이 훌륭하다.

제18도는 상기 실시예 2에 따른 산소센서소자의 변형을 보여준다. 제18도에 도시된 변형에서, 산소센서소자(1)는 제1보호층(191) 위에 형성된 제2보호층(192)을 포함한다. 제2보호층(192)은 120㎛의 두께와 20% 내지 50%의 다공도를 가지고 그리고 Al_2O_3로 만들어진다.

특히, 제2보호층(192)은 Al_2O_3현탁액을 만든 다음, 제1보호층(191)의 표면을 담금법을 사용해 Al_2O_3현탁액으로 코팅한 다음 열처리를 함으로써 형성될 수 있다.

다른 구조는 상기 실시예 2의 것과 동일하다.

제18도에 도시된 변형에서, 실시예 2의 상기 효과외에도, 제2보호층(192) 때문에 트랩효과가 이루어진다. 따라서, 산소센서소자(1)는 전극(11)의 내구성이 더 훌륭하다.

제19도에 도시된 바와 같이, 고형전해질 위에 형성되는 불균일성을 증진하기 위해 요철처리가 고형전해질(2)의 표면에 행해진다. 요철처리를 통해 불균일성이 고형전해질(2)의 표면에서 증진되기 때문에, 도금막과 고형전해질(2) 사이의 접촉면적이 증가하여, 보다 많은 금속핵이 도금막과 접할 수 있게 되고, 그리고 도금막이 고형전해질(2)의 표면의 불균일한 면과 깊게 결합될 수 있다. 따라서, 고형전해질(2)과 도금막 사이에 강한 응착력이 가해질 수 있다. 제19도에서 알 수 있는 바와 같이, 고형전해질(2)의 표면의 불균일성은 고형전해질(2)과 외부전극(11) 사이의 응착력을 증가시킬뿐만 아니라, 외부전극(11)과 제1보호층(191) 사이의 응착력도 증가시킨다. 따라서, 훌륭한 내구성을 가지는 산소센서소자(1)가 만들어질 수 있다. 상기 요철처리는 에칭, 분말도포, 열분무 등에 의해 이루어질 수 있다.

[실시예 3]

본 발명의 실시예 3의 제20도가 제21도를 참조해 아래에서 설명된다.

제20도와 제21도에 도시된 바와 같이, 산소센서소자(1)는 절연층(17)을 포함한다. 절연층(17)을 가지는 산소센서소자(1)를 생산하기 위해, 핵형성부가 첨단부(201)의 첨단에서 트렁크부(202)의 부분(A)까지의 범위내에서 고형전해질(2)의 외측 주변에 형성되고, 그리고 다음에 도금막이 핵형성부에 형성된다.

그 후에, 제20도에 도시된 바와 같이, $MgAl_2O_4$ 청정석 또는 Al_2O_3로 만들어진 절연층(17)이 외부전극(11)으로 동작하는 첨단부(201)외의 부분에 있는 도금막에 형성된다.

다음에, 전극도선(110)과 전극단자(111)가 첨단부(201)에 있는 도금막에 전기적으로 연결되도록 절연층(17) 위에 형성된다(제21도를 보라).

다음에 고형전해질(2)을 연소시킴으로써 산소센서소자(1)가 만들어진다.

다른 구조는 상기 실시예 1의 것과 동일하다.

실시예 3에 따른 산소센서소자(1)에 있어서, 응답특성이 열악한 부분들이 절연층(17)으로 마스크되기 때문에, 이들 부분으로부터의 센서출력은 센서출력에 포함되지 않게 되어, 전체적으로 훌륭한 응답특성이 이루어질 수 있다.

[실시예 4]

본 발명의 실시예 4가 제22도와 제23도를 참조해 아래에서 설명된다.

제22도와 제23도에 도시된 바와 같이, 실시예 4는 적층된 산소센서소자(5)에 관한 것이다. 적층된 산소센서소자(5)는 외부전극(11)과 내부전극(12)이 제공된 판형 고형전해질(2)을 포함한다.

외부전극(11) 및 내부전극(12)은 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 만들어진다. 즉, 판형 고형전해질(2)의 전극형성부에 핵형성부를 형성한 다음, 핵형성부 위에 도금막을 형성하고 그리고 도금막을 연소시킴으로써 만들어진다.

외부전극(11)이 형성되는 고형전해질(2)의 외측에는 제1 및 제2보호층(191, 192)이 번호순서대로 형성된다.

내부전극(12)이 형성되는 고형전해질(2)이 내측에는 대기도입 덕트와 히터를 가지는 히터보드(59)가 설치된다.

히터보드(59)는 압축성형, 주입성형, 시트성형, 적층으로 형성된 Al_2O_3의 세라믹시트이다.

외부전극(11)은 전극도선(110)을 통해 외부에 노출된 도선단자(111)에 전기적으로 연결된다. 비슷하게,

내부전극(12)은 전극도선(120)을 통해 외부에 노출된 전극단자(121)에 전기적으로 연결된다. 전극단자(111, 121)는 산소센서소자(5)의 외측표면에 형성된다.

다른 구조는 상기 실시예 1의 것과 동일한다.

잘 알 수 있는 바와 같이, 본 발명은 적층된 산소센서소자(5)에 적용될 수 있다. 적층된 산소센서소자(5)는 이 실시예에서 상기 실시예 1의 효과와 비슷한 효과를 이룬다. 본 발명은 다수의 고형전해질에 대해 전극들이 제공되는 두-셀형태의 적층 산소센서소자에 적용될 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시예의 견지에서 설명되었더라도, 본 발명은 거기에 제한되지 않고, 첨부된 청구항에 규정된 바와 같은 본 발명의 원리를 이탈함이 없이 다양한 방식으로 실시될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

표면에 구멍을 가지는 고형전해질 ; 및 고형전해질의 표면에 형성된 전극을 포함하고, 상기 전극은 상기 고형전해질에 대한 상기 전극의 응착력을 보장하기 위해 상기 구멍내 깊숙히 들어가는 것이 특징인 산소센서소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 전극은 상기 고형전해질의 표면에 제공된 귀금속 핵을 통해 생성된 도금막의 형태이고, 상기 귀금속 핵은 상기 귀금속 핵이 상기 구멍내로 깊숙히 들어가기에 충분히 작은 평균 입자직경을 가지는 것이 특징인 산소센서소자.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 귀금속 핵의 평균 입자직경은 0.05㎛ 또는 이 보다 작은 것이 특징인 산소센서소자.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 구멍 각각은 그 안에 더 미세한 구멍을 가지고, 상기 전극은 상기 더 미세한 구멍내로 들어가는 것이 특징인 산소센서소자.

청구항 5

표면에 구멍을 가지는 고형전해질과 상기 고형전해질의 표면에 형성된 전극을 가지는 산소센서소자를 제조하기 위한 방법에 있어서, 방법은 다음 단계 : 상기 고형전해질의 전극형성부에 있는 상기 표면에 핵형성을 위한 귀금속 화합물을 포함하는 용액을 도포하여 코팅막을 형성하는 단계 ; 가열로 상기 코팅막을 열처리하여 귀금속 핵이 침적되는 핵형성부를 형성하는 단계 ; 핵형성부를 도금하여, 상기 구멍내에 깊숙히 들어가는 도금막을 형성하는 단계 ; 및 상기 도금막을 연소하여 상기 구멍내로 깊숙히 들어가는 상기 전극을 형성하는 단계를 포함하는 것이 특징인 산소센서소자 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 귀금속 핵은 귀금속 핵이 상기 구멍내로 깊숙히 들어가기에 충분히 작은 평균 입자직경을 가지는 것이 특징인 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 귀금속 핵의 평균 입자직경은 0.05㎛ 또는 이 보다 작은 것이 특징인 방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서, 상기 코팅막은 200℃ 내지 600℃의 범위내 온도에서 열처리되는 것이 특징인 방법.

청구항 9

청구항 5에 있어서, 상기 귀금속 화합물은 유기 귀금속 화합물인 것이 특징인 방법.

청구항 10

청구항 5에 있어서, 상기 표면에 형성되는 불균일성을 증진시키기 위해 상기 고형전해질의 표면에 요철처리가 행해지는 것이 특징인 방법.

청구항 11

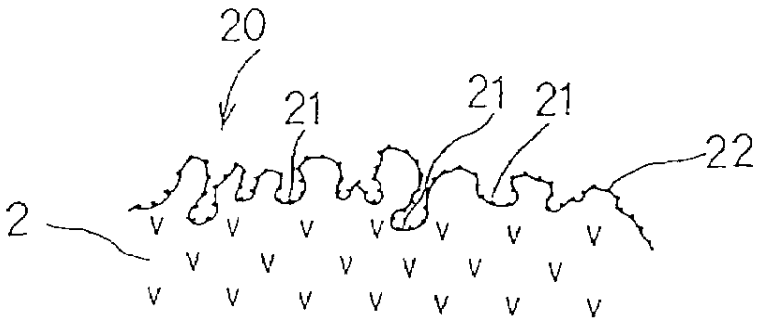
청구항 5에 있어서, 상기 용액에 대한 상기 귀금속 화합물의 농도는 중량의 0.05% 내지 0.4%인 것이 특징인 방법.

청구항 12

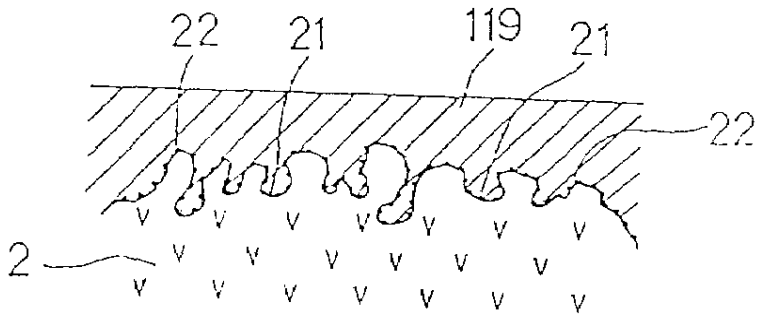
청구항 5에 있어서, 상기 귀금속 화합물내 귀금속은 Pt, Pd, Au 및 Rh로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것이 특징인 방법.

도면

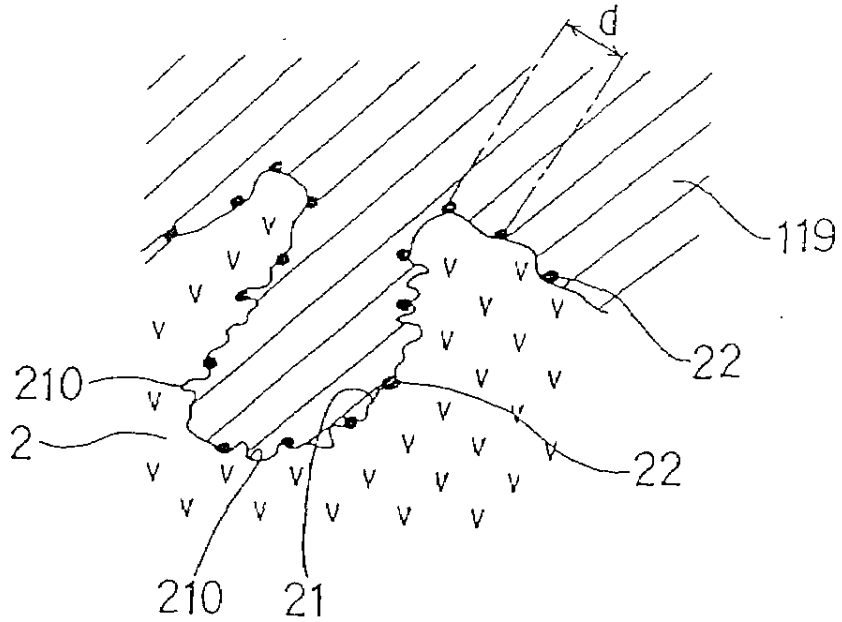
도면1a



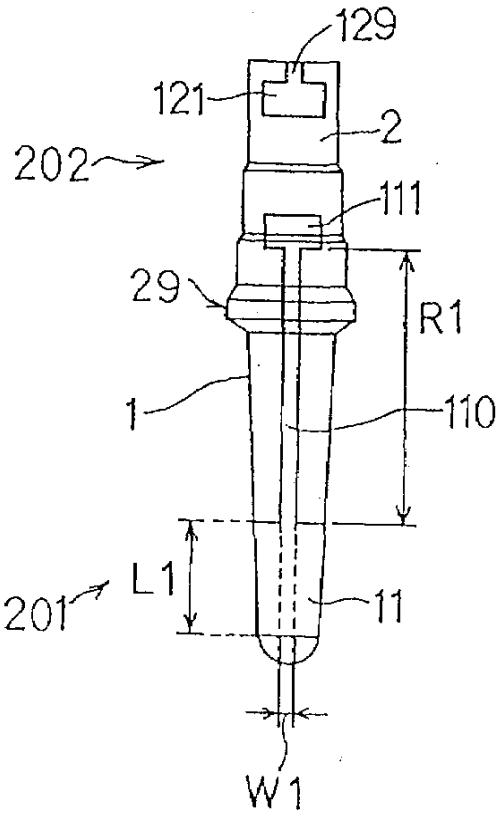
도면1b



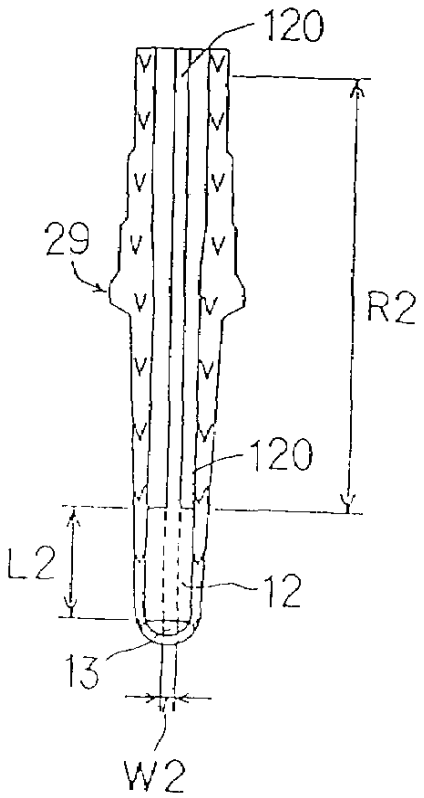
도면1c



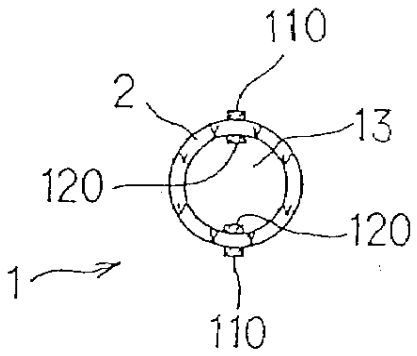
도면2a



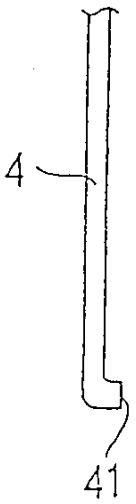
도면2b



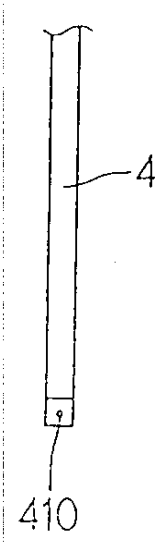
도면3



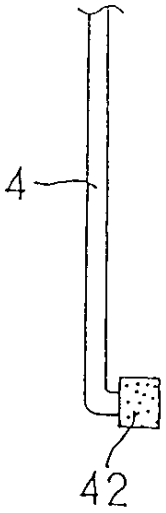
도면4a



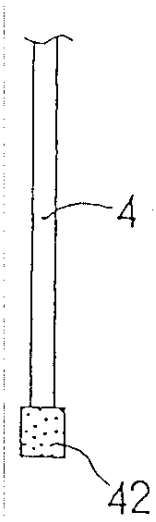
도면4b



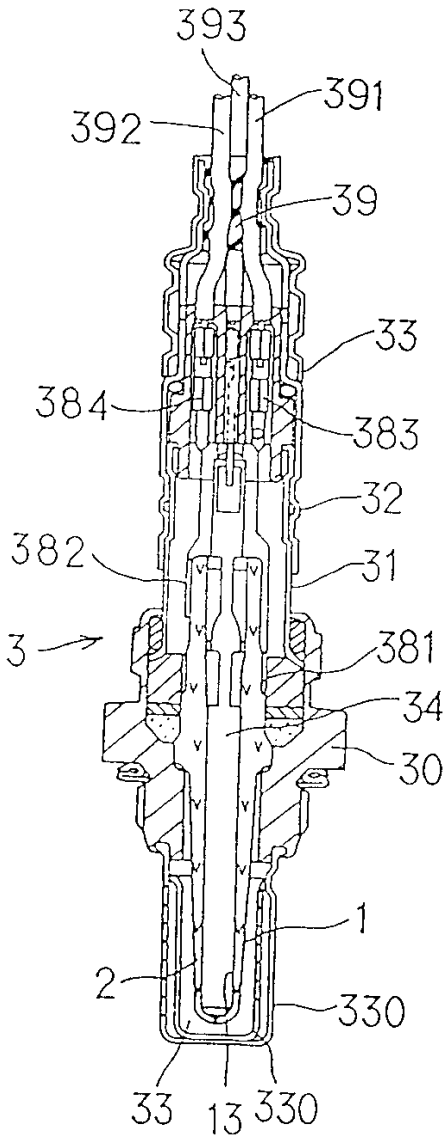
도면5a



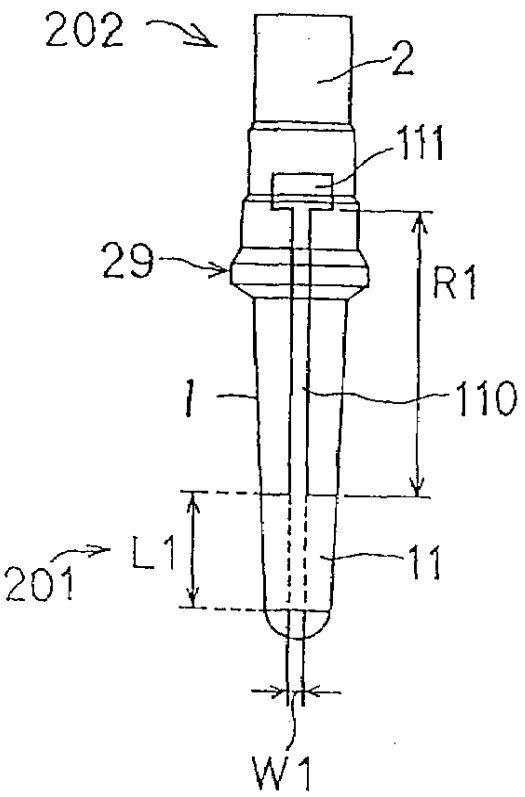
도면5b



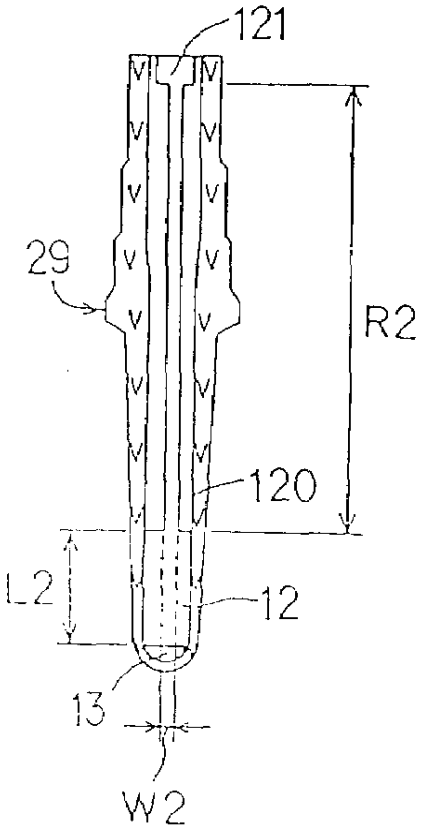
도면6



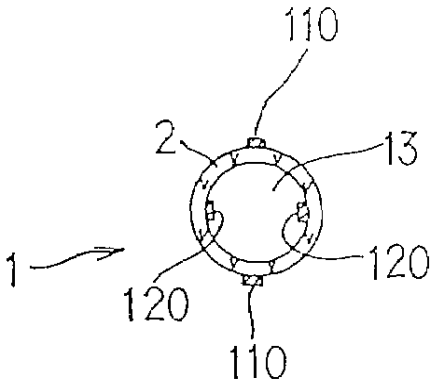
도면7a



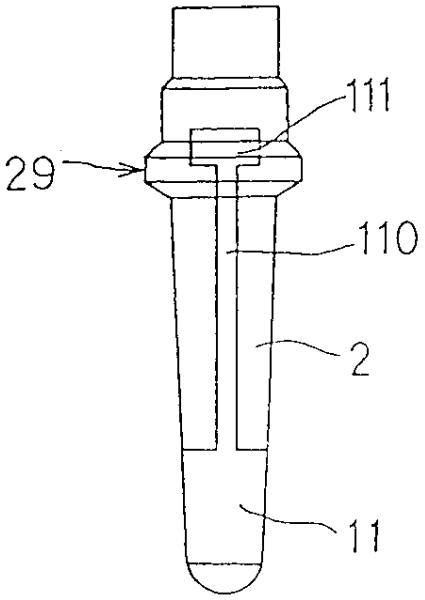
도면7b



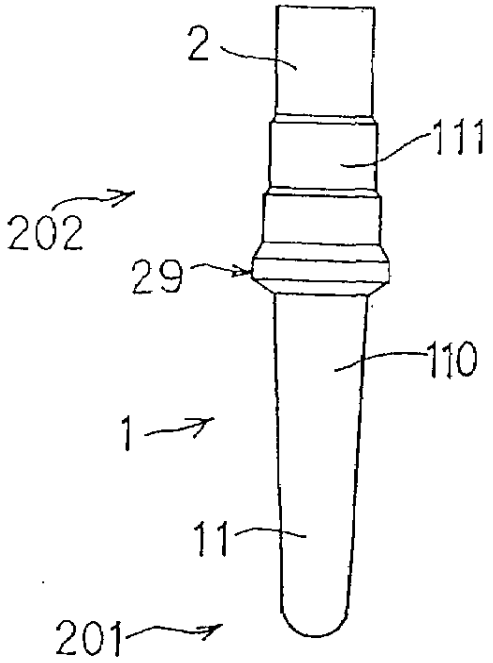
도면8



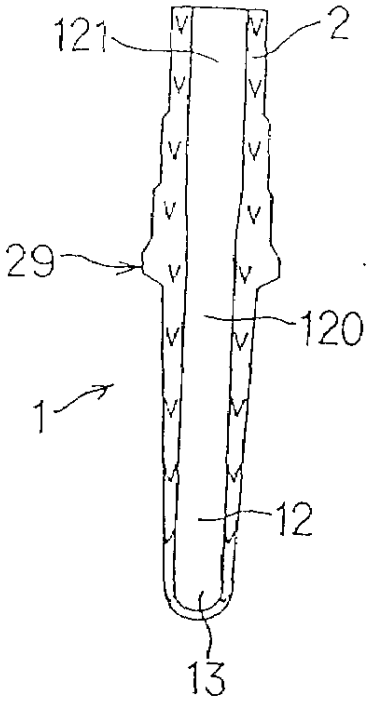
도면9



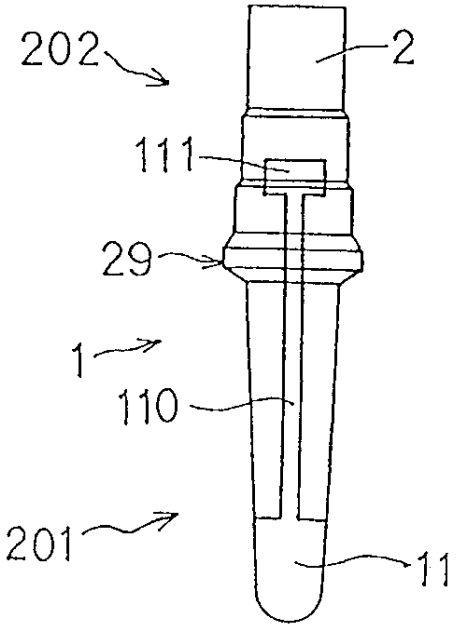
도면10a



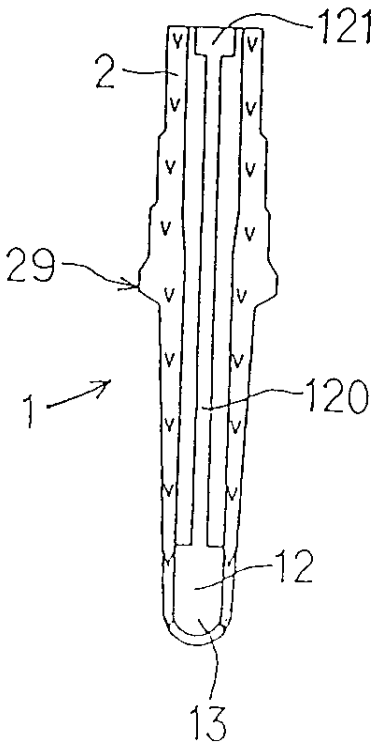
도면10b



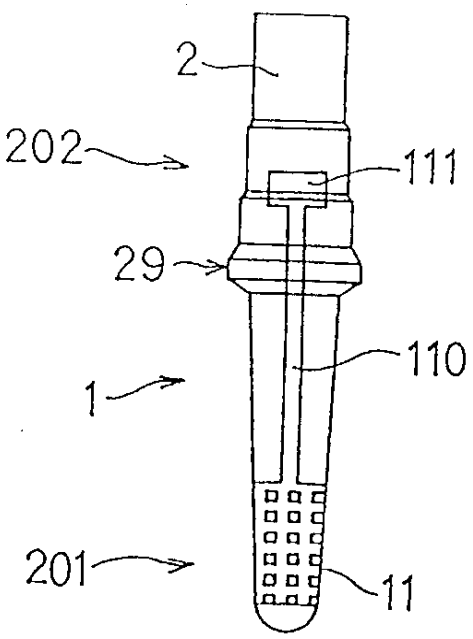
도면11a



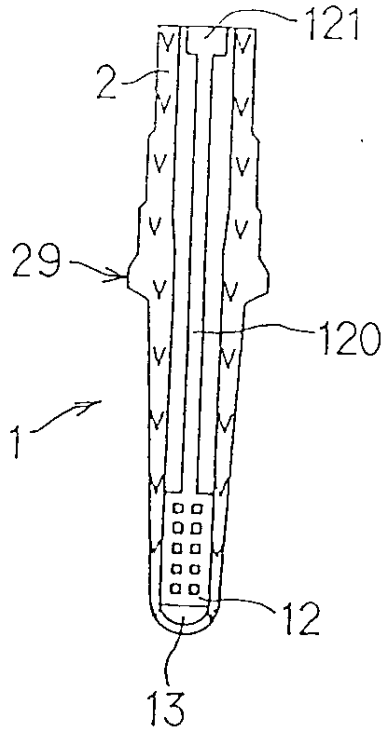
도면11b



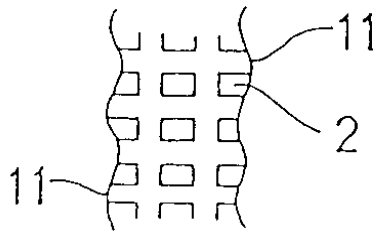
도면12a



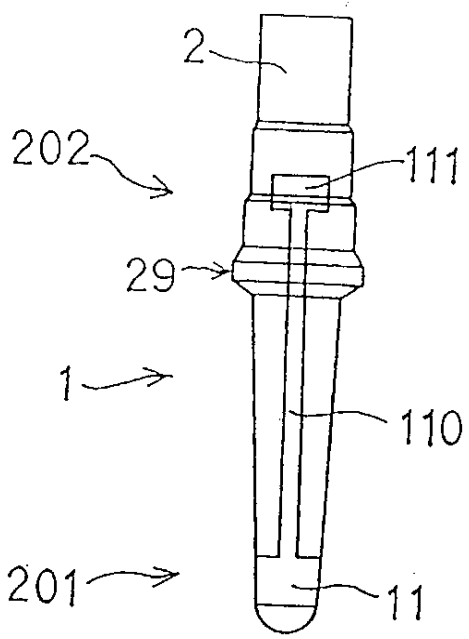
도면12b



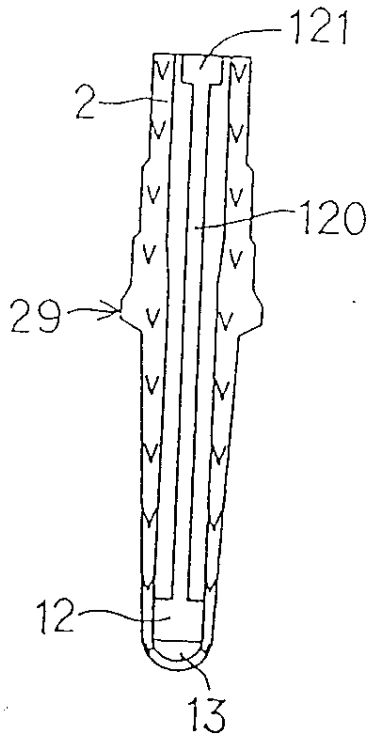
도면13



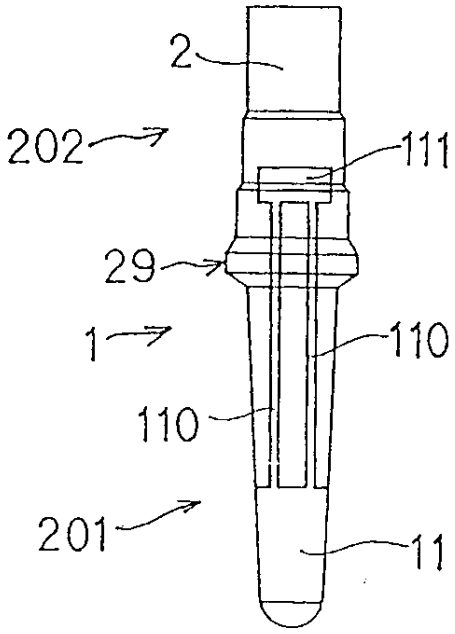
도면14a



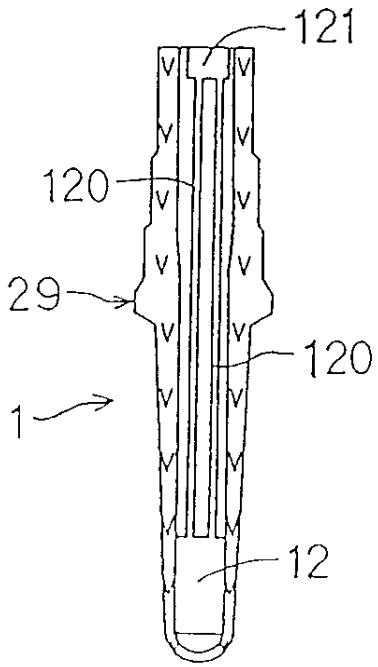
도면14b



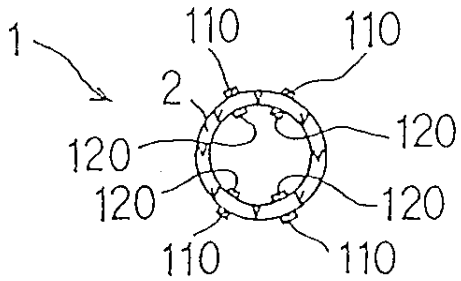
도면15a



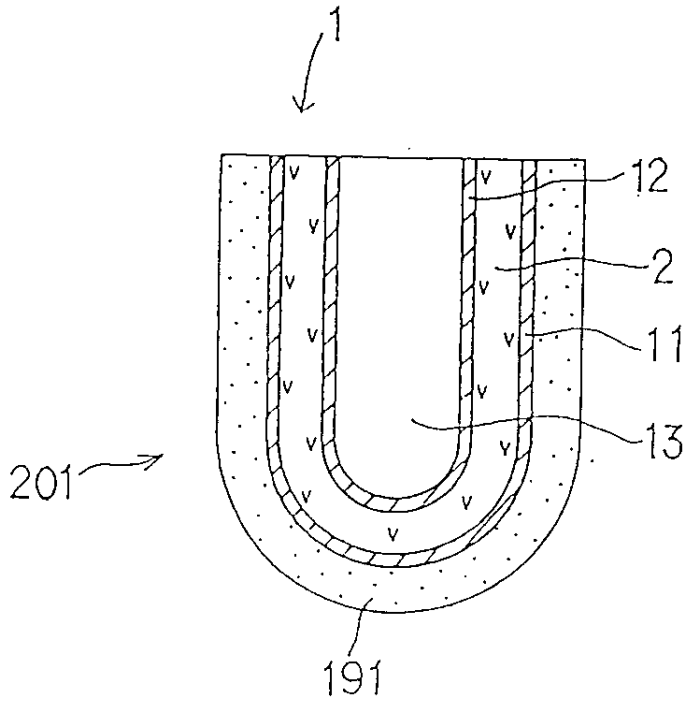
도면15b



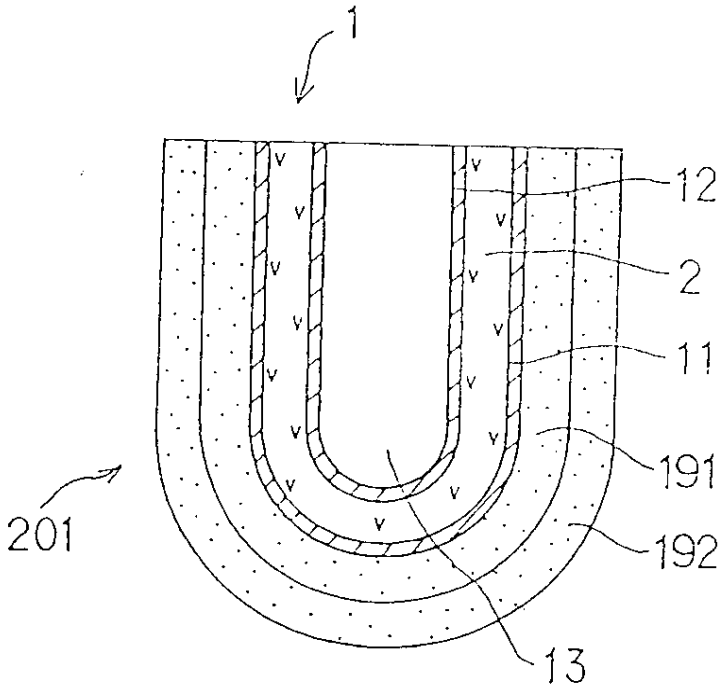
도면16



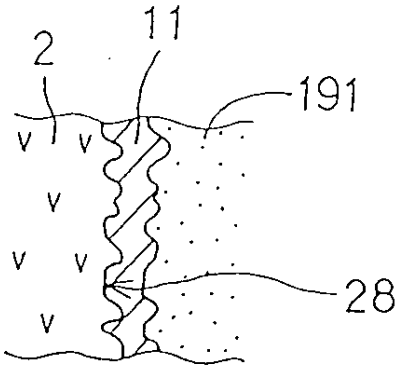
도면17



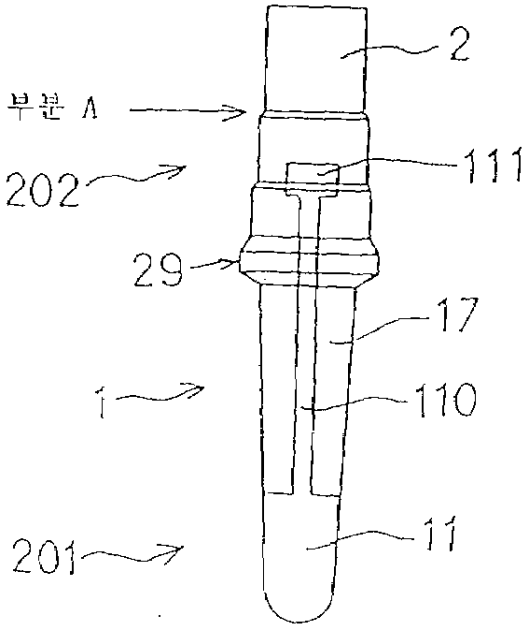
도면18



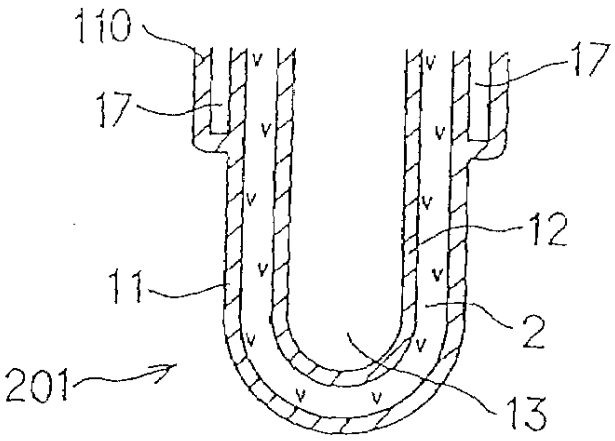
도면19



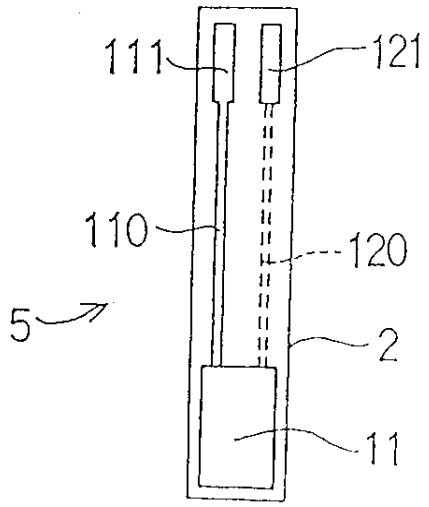
도면20



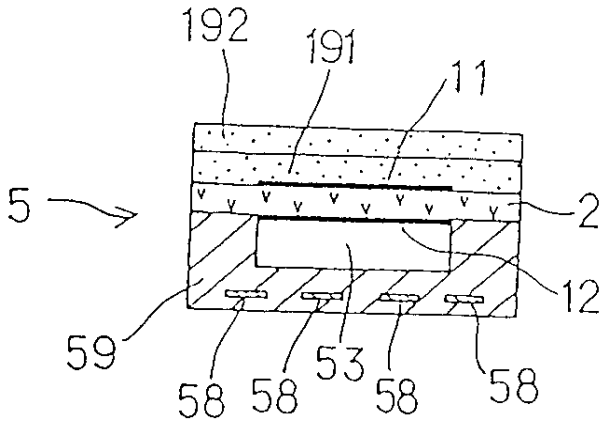
도면21



도면22

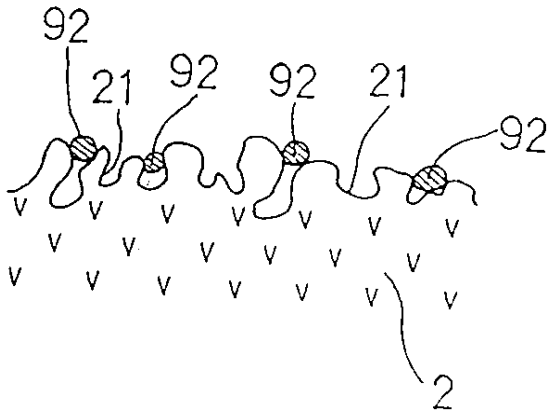


도면23



도면24a

선행기술



도면24b

선행기술

