

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3678747号
(P3678747)

(45) 発行日 平成17年8月3日(2005.8.3)

(24) 登録日 平成17年5月20日(2005.5.20)

(51) Int. Cl.⁷GO 1 N 27/41
HO 1 B 3/00

F I

GO 1 N 27/46 3 2 5 Z
HO 1 B 3/00 Z
GO 1 N 27/46 3 2 5 D

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-515873
 (86) (22) 出願日 平成6年11月26日(1994.11.26)
 (65) 公表番号 特表平8-506906
 (43) 公表日 平成8年7月23日(1996.7.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE1994/001397
 (87) 国際公開番号 W01995/016199
 (87) 国際公開日 平成7年6月15日(1995.6.15)
 審査請求日 平成13年11月26日(2001.11.26)
 (31) 優先権主張番号 P4342033.8
 (32) 優先日 平成5年12月9日(1993.12.9)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 P4439883.2
 (32) 優先日 平成6年11月8日(1994.11.8)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
 ローベルト ボッシュ ゲゼルシャフト
 ミット ベシュレンクテル ハフツング
 ドイツ連邦共和国 70442 シュツツ
 トガルト ポストファッハ 30 02
 20
 (74) 代理人
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人
 弁護士 ラインハルト・アインゼル

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電流回路の電气的分離のための絶縁層系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1つの導電性固体電解質層(10)、1つの導電層(20)および該固体電解質層(10)と該導電層(20)の間に少なくとも1つの絶縁層(13)を有する、電流回路の電气的断路のための絶縁層系において、絶縁層(13)は、酸化アルミニウムからなり、かつ焼結前に添加物質としてニオブもしくはタンタルの5価の金属酸化物を含有し、その際、該添加物質は絶縁層(13)の容量に対して10容量%までの容量比で存在していることを特徴とする、電流回路の電气的断路のための絶縁層系。

【請求項 2】

1つの導電性固体電解質層(10)、1つの導電層(20)および該固体電解質層(10)と該導電層(20)の間に少なくとも1つの絶縁層(13)を有する、電流回路の電气的断路のための絶縁層系において、該絶縁層(13)が少なくとも1つの他の絶縁層(18)及び少なくとも1つの適合層(14)からなり、この場合、適合層(14)は固体電解質層(10)と境界を接して配置されており、かつ適合層(14)中に焼結前に添加物質としてニオブまたはタンタルの5価の金属酸化物が含有されていることを特徴とする電気回路の電气的断路のための絶縁層系。

【請求項 3】

付加的に絶縁層(13)にさらにもう1つの適合層(15)が備えられており、かつ他の絶縁層(18)と更なる絶縁層(21)との間に発熱体(19)が配置されている、請求項2記載の層系。

【請求項 4】

他の絶縁層（１８）が更なる絶縁層（２１）より高い熱導電率を有する、請求項 3 記載の層系。

【請求項 5】

絶縁層（１３）の熱膨張係数が固体電解質層（１０）の熱膨張係数と同じであるか又は固体電解質層（１０）の熱膨張係数より大きい、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の層系。

【請求項 6】

適合層が固体電解質層及び絶縁層の材料成分を含有している、請求項 2 から 5 までのいずれか 1 項記載の層系。

10

【請求項 7】

適合層中に固体電解質層及び絶縁層の材料成分が同じ容量比で含有されている、請求項 6 記載の層系。

【請求項 8】

固体電解質層の材料成分の濃度が固体電解質層に向かって増大している、請求項 6 記載の層系。

【請求項 9】

添加物質の濃度が固体電解質層に向かって増大している、請求項 8 記載の層系。

【請求項 10】

絶縁層の材料に焼結助剤及び / 又は気孔形成剤が添加されている、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の層系。

20

【請求項 11】

固体電解質層が安定化された二酸化ジルコニウム及び / 又は安定化された二酸化ハフニウムからなり、この場合、安定化のために Y_2O_3 が存在している、請求項 1 記載の層系。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の層系を有する内燃機関の排ガス中の酸素含量を測定するために使用されるガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

公知技術水準

本発明は、請求項 1 記載の上位概念による絶縁層系に関する。この種の層系は、加熱装置が結合されている、固体電解質を基礎とするガスセンサに使用される。欧州特許出願公開第 1 8 9 0 3 8 号明細書（A 3）からガスセンサのための絶縁層系は、公知である。 ZrO_2 からなるセラミック固体電解質支持体を導電性発熱体から電気絶縁するために、例えば適合層が配置されている。この種の層系の適合層は、 ZrO_2 と Al_2O_3 の混合物からなる。この電気絶縁作用は、不満足なままである。

30

本発明の課題は、改善された絶縁性及び固体電解質への良好な熱伝導を有する絶縁層系を提供することである。

本発明の利点

メイン・クレームに記載された絶縁層系は、固体電解質層と導電層の間の電气的分離が、絶縁層の膜厚が高められることなく改善される利点を有する。絶縁作用が同時に改善されることが、添加物質の 5 価の陽イオンが焼結工程の際に固体電解質層のホスト格子の中に拡散することによって達成される。

40

サブ・クレームに記載された措置によって、メイン・クレームに記載された層系の有利な実施態様が可能である。一方で固体電解質中での絶縁作用が達成され、しかしもう一方で固体電解質のイオン導電率が過度に損なわれない添加物質の容量比の選択は、特に有利である。 ZrO_2 - 固体電解質と結合した Nb_2O_5 が特に適当な添加物質であることが明らかである。固体電解質層及び絶縁層の熱膨張係数が相互に適合している場合は、良好な耐熱衝撃性にとって特に有利である。このことは、一方で、固体電解質層及び絶縁層の材料成分を含有する適合層が固体電解質層と絶縁層の間に挿入されることによって行なうことができる。他の可能性は、絶縁層の材料を、該絶縁層の熱膨張係数が固体電解質層の熱膨

50

張係数に近似であるように選択することにある。この種の材料は、例えばフォルステライト又はフォルステライト／ペリクレースである。しかし絶縁層のために、固体電解質層の材料より高い熱膨張係数を有する材料を選択することもまったく可能である。このことによって、固体電解質が引張応力より良好に圧応力に抵抗する事実が考慮される。

著しく良好な熱伝導を有する実施態様は、発熱体が、感度領域の方へ向けられた絶縁層が感度領域の方とは反対に向けられた別の絶縁層より高い熱伝導率を有している２つの絶縁層の間に埋め込まれている場合に達成される。このことから、ガスセンサの感度領域の方向へ増大された熱伝導が生じる。

絶縁層と固体電解質層との焼結収縮率及び熱膨張係数の適合によって、耐熱衝撃性の増大及び絶縁層及び／又は固体電解質層の亀裂形成の回避が達成される。

10

もう１つの別の実施態様は、複数の適合層によって得られる。各適合層の材料成分の混合物が適当に選択される場合には、焼結の場合に適合層の個々の材料成分の濃度分布の改善された迅速な形成が行なわれる。

図

本発明の実施例は、図に示されており、かつ次の記載にて詳説されている。図１は、第１の実施態様の層系を示しており、図２は、２つの適合層を有する第２の実施態様の層系を示しており、図３は、支持体層中の発熱体を有する第３の実施態様の層系を示しており、図４は、ガスセンサの概略的な断面図を示しており、かつ図５は、 $MgO-SiO_2$ 相図を示している。

実施例の記載

20

図１に示された絶縁層系は、固体電解質層１０、導電層２０及びこれら層の間にある絶縁層１３からなる。この平面型層系は、例えば平面型ガスセンサの基本構造を形成し、この層系の場合には、固体電解質層１０は、 Y_2O_3 により安定化された ZrO_2 固体電解質である。絶縁層１３は、例えば Al_2O_3 からなり、この層に焼結前に５容量％までの Nb_2O_5 もしくは Ta_2O_5 を添加する。導電層２０は、例えば、金属、金属合金もしくは導電性セラミックからなる帯状抵抗体である。ガスセンサのさらなる機能要素は、図１には示されていない。

図１に示された層を相互に貼り合わせ、かつ引き続き、 $1200 \sim 1500$ で焼結する。この際、絶縁層１３中に含有されている Nb_2O_5 もしくは Ta_2O_5 の Nb^{5+} もしくは Ta^{5+} -陽イオンは、境界を接する固体電解質層１０中に拡散し、かつ固体電解質層１０の界面に、固体電解質物質の電気抵抗をその領域内で増大させる作用を有するドーピング帯域が形成される。

30

このことによって、絶縁層１３の絶縁作用を、該絶縁層の膜厚を高めることなく増大させることが可能である。絶縁層１３の比較的大きな膜厚は、即ち、絶縁層１３と固体電解質層１０の間の付着性及び導電層２０と固体電解質層１０の間の熱伝導性を悪化させることになる。

安定化された ZrO_2 -セラミックもしくは HfO_2 -セラミックからなる固体電解質層１０に対して、導電層２０は、異なる熱膨張係数を有している。固体電解質層１０と導電層２０の間の熱膨張係数の平均化のために、図２の場合には絶縁層１３は、他の絶縁層１８と適合層１４から形成されている。

40

絶縁層１３の層の化学組成は、次の表１から明らかであり、この場合、製造のための容量比は、焼結前に調整される。表１中の(Y_2O_3)の場合の括弧は、 Y_2O_3 が５容量％までの小さな含量で置換物質として、基礎成分 ZrO_2 を安定化させながら置換することを意味する。(Nb_2O_5)の場合の括弧は、 Nb_2O_5 が５容量％まで絶縁層１３(試料１)もしくは適合層１４、１５の ZrO_2/Al_2O_3 -混合物及び他の絶縁層１８(試料２及び３)を置換することを意味する。全ての数字の記載は、製造すべき混合物の容量に関する。

表

=====					
層	13	14	15	18	
=====					
試料 1 (図 1)	Al_2O_3 (Nb_2O_5)				
試料 2 (図 2)		50:50 $\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (Nb_2O_5)		Al_2O_3	10
試料 3 (図 3)		70:30 $\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (Nb_2O_5)	30:70 $\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (Nb_2O_5)	Al_2O_3	
試料 4	フォルステライト (Nb_2O_5)				20
試料 5	70:30 フォルステライト : MgO (Nb_2O_5)				

図 3 から、絶縁層系の別の実施例が明らかであり、この絶縁層系の場合には、導電層 2 0 として発熱体 1 9 が備えられている。さらにこの場合には該層系は、 ZrO_2 及び Al_2O_3 の濃度分布の調整のための 2 つの適合層 1 4 及び 1 5 ならびに他の絶縁層 1 8 を有している。絶縁層 1 3 は、層 1 4、1 5 及び 1 8 からなる。発熱体 1 9 を絶縁材料、例えば Al_2O_3 からなる機械的保護層 2 1 によって覆う。

熱膨張係数の適合のために適合層 1 4 は、固体電解質層 1 0 の材料、即ち主成分と他の絶縁層 1 8 の材料、即ち副成分の混合物からなり、即ち、有利に、添加物質 Nb_2O_5 もしくは Ta_2O_5 を含有する ZrO_2 と Al_2O_3 の混合物からなる。

適合層 1 4 及び 1 5 を、平面型層系のために、固体電解質層 1 0 と導電性発熱体 1 9 の間に、少なくとも適合層 1 4 及び 1 5 ならびに他の絶縁層 1 8 からなる $10\ \mu\text{m}$ の層の間隔が生じる程度に設計した。図 3 による試料 3 の実施例の場合には、 Nb_2O_5 添加物質を適合層 1 5 のみに添加することは全く同様に可能であるが、しかしながら、適合層 1 5 中の Nb_2O_5 は、焼結後に、支持体 1 0 の抵抗性への影響をもたない。同様のことは、試料 3 及び試料 2 の他の絶縁層 1 8 に当てはまる。

層系を任意の形状で、例えば、フィンガー型プローブ (Fingersonde) の場合に見られる曲げられた層を用いて、実施することは可能である。さらに、適合層を ZrO_2 層と電極保護層の間に配置することは可能である。

本発明による層系の製造を第 3 の実施例 (図 3、試料 3) で説明する。第 1 の段階の場合には、固体電解質層 1 0、例えば ZrO_2 支持体 (グリーンシートもしくは成形された) の上に、厚さ $5\ \mu\text{m}$ の、二酸化ジルコニウム 7 0 容量部及び酸化アルミニウム 3 0 容量部からなる第 1 の適合層 1 4 (該層は全体で第 1 の適合層 1 4 の材料 9 5 容量% 及び Nb_2O_5 5 容量% である) を印刷する。第 2 の段階の場合には 2 層からなる層系 (1 0、1 4

)の上に、厚さ $5\mu\text{m}$ の第2の適合層15、例えば、二酸化ジルコニウム30容量部及び酸化アルミニウム70容量部からなる層(該層は全体で適合層15の材料95容量%及び Nb_2O_5 5容量%である)を印刷する。第3の段階の場合には、3層からなる層系(10、14、15)の上に、例えば純粋な酸化アルミニウムからなる他の絶縁層18を施与する。さらに最後に、サーメットもしくは導電性セラミックからなる導電性発熱体19及び絶縁性 Al_2O_3 被覆層21を付加する。選択的に該発熱体を上方へと1つの層系中に埋め込んでよい。最終的な第5の段階の場合には、層系(10、14、15、18、19、21)を常用の炉の1つで1000で仕上げ焼結する。

表1には、課題の解決に最適である種々の絶縁層系の例が記載されている。図2及び3の4層の層系もしくは5層の層系(被覆層21を除く)の層の熱応力の最適な平均化及び良好な付着のために絶縁層13は、本質的に $10\mu\text{m}$ より厚くならず、この結果、発熱体19から固体電解質層10までの十分な熱流が保証される。融剤として珪砂及びアルカリ土類金属酸化物を使用した。

図4に示された固体電解質センサは、ガス中の、殊に内燃機関の排ガス中の酸素含量を測定するために使用されるガスセンサである。このガスセンサは、限界電流原理によって機能し、この原理は、既にドイツ国特許出願公開第3811713号明細書に記載されている。

このガスセンサは、外部ポンプ電極(Pumpelektrode)12及び内部ポンプ電極17が備えられた酸素イオンを伝導する固体電解質11を有している。上記実施例の場合にはイットリウムにより安定化された二酸化ジルコニウムからなる固体電解質体11は、例えば、多くの薄片もしくはシートから構成されている。固体電解質11中には空洞が形成されており、この空洞は、平たい円筒形の拡散間隙25を形成し、この場合、測定ガスは、拡散通路35を経由して拡散間隙25に導かれる。ポンプ電極12及び17は、有利に拡散通路35を囲む環状に形成されており、かつ、測定ガスを触媒する多孔質材料、例えば白金もしくは白金サーメットからなる。外部ポンプ電極12は、有利に多孔質保護層22で覆われている。発熱体30は、ポンプ電極12、17の方へ向けられた絶縁層13とポンプ電極12、17の方とは反対に向けられた更なる絶縁層21との間に配置されている。絶縁層13にセラミック支持体23が境界を接しており、このセラミック支持体は、例えば同様に固体電解質シートである。

ガスセンサの製造については、ドイツ国特許出願公開第3811713号明細書が参照される。このドイツ国特許出願公開明細書には、使用される固体電解質シートならびに、各層及び電極の製造のために実施されるスクリーン印刷段階が記載されている。

同様に、上記の実施例を、ネルンスト原理によって作動する電気化学測定セルに適用することは可能である。ポンプセル(Pumpzelle)との相違点は、拡散間隙25が参照用通路を経由して参照ガス、例えば空気に導かれている点にのみある。この種の測定セルの場合には、一方の電極は測定ガスに暴露されており、かつ他方の電極は参照ガスに暴露されている。同様に該測定セルは、発熱体を用いて製造されており、その結果、この場合にも前記の問題が絶縁層と固体電解質の間に存在する。同様のことは、ネルンスト式セル及びポンプセルを有する、いわゆる広帯域センサ(Breitbandsensoren)に当てはまる。

図5は、フォルステライト相 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ を有する、Bowen及びAndersen, Am. J. Sci. [4], 37, 488 (1914)による $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ の相図を示す。この図の場合には固体のフォルステライトは、相領域A及びB内に存在する。イットリウムにより安定化された ZrO_2 固体電解質11に関連する絶縁層13及び21に相当である熱膨張係数を、フォルステライトならびに相領域A内に存在するペリクレス-フォルステライト共晶は有している。フォルステライト70重量%及びペリクレス30重量%の組成は、特に適当である。相図の左方向で SiO_2 に向かって $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 相の熱膨張係数は、減少する。フォルステライトと SiO_2 の間の領域は、本発明に関する限りあまり重要ではない。従って相図では該領域は破線で示されている。

別の実施態様として、感度領域の方とは反対に向けられた更なる絶縁層21を、感度領域の方へ向けられた絶縁層13の材料より小さな熱伝導率を有する材料から製造することは

10

20

30

40

50

可能である。従って、感度領域の方向への意図された熱流が、ポンプ電極 12、17 を用いて達成される。フォルステライト 70 重量%及びペリクレス 30 重量%を含有するフォルステライト - ノペリクレス - 共晶からなる絶縁層 13 と組み合わされるこのような更なる絶縁層 21 は、例えば純粋なフォルステライト層であるか又は僅かにペリクレス（例えば < 5 重量%）を含有するフォルステライト層である。

絶縁層 13 の材料には、例えば電子伝導物質ならびにイオン伝導物質のごく僅かな含量という通常のことが純度に要求される。その上、絶縁層 13、21 の焼結活性は、相応する融剤添加物質によって適合させることができる。絶縁層の焼結活性は、原料の選択によって、例えば MgO 、 SiO_2 及び珪酸 Mg を適当な混合比及び粒度で混合することによって制御することができる。絶縁層 13 と固体電解質 11 との間の望ましくない強い焼結反応を回避するために、固体電解質 11 は、共沈もしくは少なくとも前か焼された、イットリウムにより安定化されたセラミックを使用することによって製造することもできるし、及び/又は、 Zr^{4+} イオン半径からずれた陽イオン半径を有する絶縁層 13 のための材料を選択することによって製造することもできる。

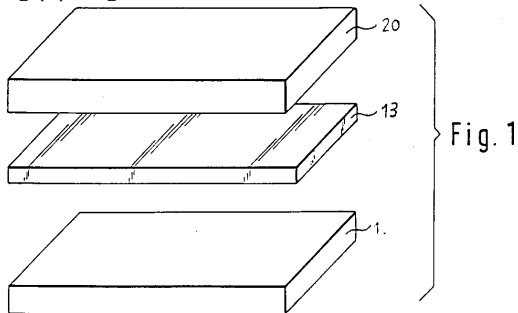
次の表 2 は、イットリウムにより安定化された二酸化ジルコニウムとの比較による、絶縁層のための種々の材料の熱膨張係数、熱伝導率及び陽イオン半径の一覧を示している。

	熱膨張係数 $10^{-6} (^{\circ}C^{-1})$	熱伝導率	陽イオン半径 r_i (Å)
MgO	11,6 - 10,5	> Al_2O_3	Mg^{2+} : 0,66
CaO	12,6	< Al_2O_3	Ca^{2+} : 0,99
SrO	13,5	<< Al_2O_3	Sr^{2+} : 1,12
BaO	> 10	<< Al_2O_3	Ba^{2+} : 1,34
$2MgO \cdot SiO_2$	9,8 - 10,6	<< Al_2O_3 , >> PSZ/VSZ	Mg^{2+} : 0,66
La_2O_3	12 - 13	<< Al_2O_3	La^{3+} : 1,06
Nd_2O_3	> 10	<< Al_2O_3	Nd^{3+} : 0,995
Gd_2O_3	> 10	<< Al_2O_3	Gd^{3+} : 0,94
Dy_2O_3	> 10	<< Al_2O_3	Dy^{3+} : 0,91
Y_2O_3 安定化された ZrO_2			Y^{3+} : 0,89
> 20% m- ZrO_2 含有 PSZ	9,0 - 9,8	<< Al_2O_3	
> 95% t- ZrO_2 含有 PSZ	10,0 - 10,8	<< Al_2O_3	Zr^{4+} : 0,79
7.8m/o Y_2O_3 含有 VSZ	10,0 - 10,8	<< Al_2O_3	
> 98% Al_2O_3	7 - 8		
90-96% Al_2O_3	7,0 - 7,6	> 98% Al_2O_3	Al^{3+} : 0,51
Mg-スピネル	8,8	< Al_2O_3	Mg^{2+} : 0,66
$MgO \cdot Al_2O_3$	8,1		Nb^{5+} : 0,70
			Ta^{5+} : 0,73

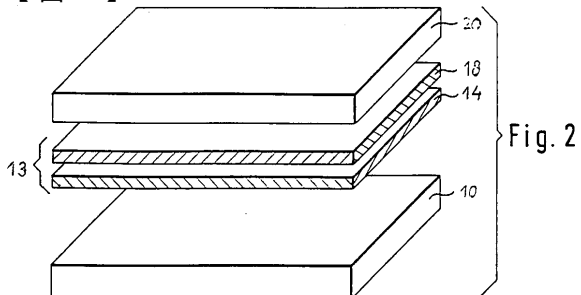
既述のとおり、有利な実施例としてフォルステライト - ノペリクレス - 共晶を選択した。その熱膨張係数は、イットリウムにより安定化された ZrO_2 の熱膨張係数に相応する。表 2 から、イットリウムにより安定化された二酸化ジルコニウムと絶縁層との相応する組合せを選択することができ、この場合、この選択の際には、絶縁層 13 の熱膨張係数が

、安定化された二酸化ジルコニウムの熱膨張係数と少なくともほぼ同じ程度の大きさであるか又は安定化された二酸化ジルコニウムの熱膨張係数より大きいことが重要である。さらに、選択の際に、相応に良好な熱伝導率に注意を払うことは有利である。蒸気材料の熱伝導率は、確かに例外なく Al_2O_3 の熱伝導率より小さいが、しかし、上記の材料の熱伝導率は、安定化された二酸化ジルコニウムの熱伝導率より依然として大きい。絶縁層のための物質の選択の際のもつ1つ別のパラメータは、使用される物質の陽イオン半径である。相応する程度に Zr^{4+} イオン半径からずれた陽イオン半径の選択によって、望ましくない著しい焼結反応が絶縁層13と固体電解質体10の間に生じないことが保証される。

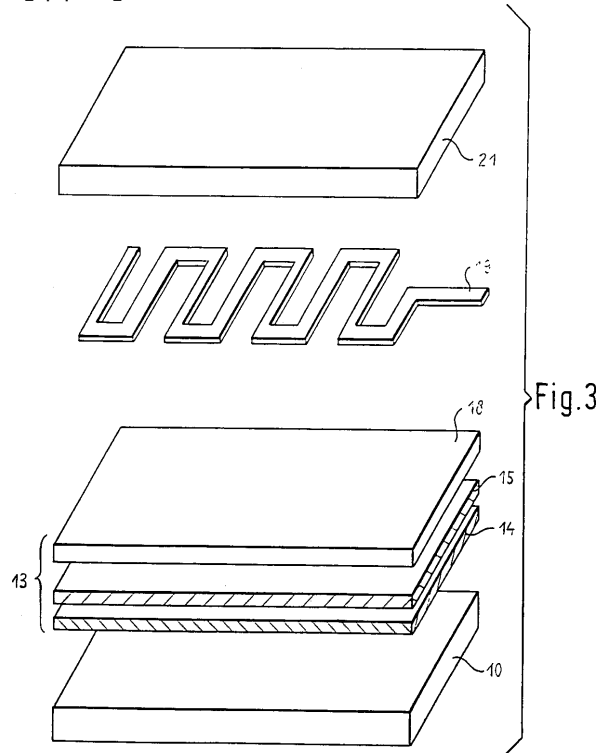
【図1】



【図2】

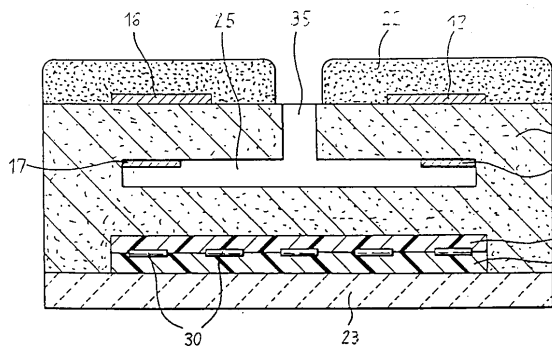


【図3】



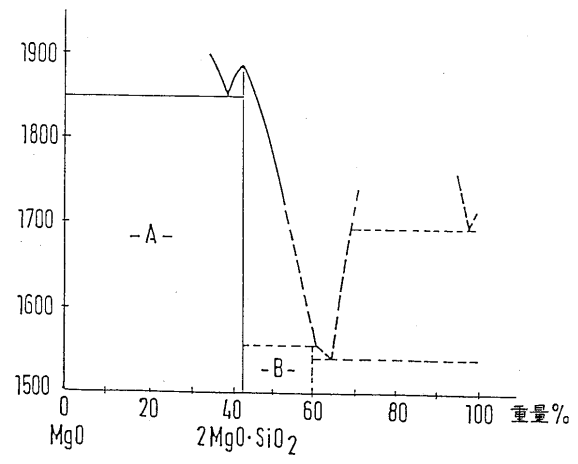
【 図 4 】

FIG. 4



【 図 5 】

FIG. 5



フロントページの続き

- (72)発明者 フリーゼ, カール - ヘルマン
ドイツ連邦共和国 7 1 2 2 9 レオンベルク シュトローゴイシュトラーク 1 3
- (72)発明者 ガイエール, ハインツ
ドイツ連邦共和国 7 0 4 9 9 シュツットガルト リンデンバッハシュトラーク 2 9
- (72)発明者 グルーエンヴァルト, ヴェルナー
ドイツ連邦共和国 7 0 8 3 9 ゲルリンゲン レーマーヴェーク 8
- (72)発明者 デ ラ プリータ, クラウディオ
ドイツ連邦共和国 7 0 5 6 9 シュツットガルト シュヴァルツヴァルトシュトラーク 8 1

審査官 黒田 浩一

(56)参考文献 特開昭59 - 131574 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G01N 27/409

G01N 27/41

G01N 27/419