

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 6 部門第 1 区分
 【発行日】平成 19 年 7 月 19 日 (2007.7.19)

【公開番号】特開 2007-114216 (P2007-114216A)
 【公開日】平成 19 年 5 月 10 日 (2007.5.10)
 【年通号数】公開・登録公報 2007-017
 【出願番号】特願 2007-25075 (P2007-25075)
 【国際特許分類】

G 0 1 N 27/409 (2006.01)

【F I】

G 0 1 N 27/58 B

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 6 月 5 日 (2007.6.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 面及び該第 1 面に対向する第 2 面を有する基板と、
 金属粒子とセラミック粒子とが混在した複合材料の焼成体であって前記第 1 面に形成された測定電極と、

前記第 2 面に形成された基準電極とを備える酸素センサであって、

前記測定電極の表面側は、前記第 1 面側よりも前記セラミック粒子の含有量が多いことを特徴とする酸素センサ素子。

【請求項 2】

前記測定電極の表面に保護層が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の酸素センサ。

【請求項 3】

前記保護層は、前記測定電極及び前記基板と同時に焼成されたものであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の酸素センサ素子。

【請求項 4】

前記測定電極における金属粒子が、Pt, Rh, Pd、Au の少なくとも一種以上からなり、前記セラミック粒子が、ジルコニアまたはアルミナを主成分とするセラミックスからなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか記載の酸素センサ素子。

【請求項 5】

アルミナセラミック基体中に発熱体を埋設したヒータ部を具備し、前記基板、測定電極および基準電極と同時に焼成して形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか記載の酸素センサ素子。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明者等は、上記の問題について検討した結果、測定電極中のセラミック粒子の配合比率を変えることにより、焼成時の測定電極の緻密化を抑制することが出来るため、その

結果、電極中の気孔率が大きくなり、ガス応答性が改善されることを見出し本発明に至った。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

即ち、本発明の酸素センサ素子は、第1面及び該第1面に対向する第2面を有する基板と、金属粒子とセラミック粒子とが混在した複合材料の焼成体であって前記第1面に形成された測定電極と、前記第2面に形成された基準電極とを備える酸素センサであって、前記測定電極の表面側は、前記第1面側よりも前記セラミック粒子の含有量が多いことを特徴とする。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

また、前記測定電極の表面に保護層が形成されていることが望ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

以上詳述したとおり、本発明によれば、測定電極を金属粒子、セラミック粒子との混合材料によって形成するとともに、測定電極の表面側の前記セラミック粒子の含有量を、前記第1面側よりも多くすることによって、被測定ガスと接する測定電極表面の緻密化を抑制し、測定電極の被毒を防止しつつガス応答性の優れた酸素センサ素子を提供できる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明によれば、かかる酸素センサ素子1において、測定電極5は、金属粒子10とセラミック粒子11とが混在した複合材料によって形成される。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 3 】

そこで、この測定電極 5 の構造例の拡大図を図 2、図 3 に示した。この図 2 の例では、測定電極 5 の基板 2 側と、表面側とは、金属粒子 1 0 とセラミック粒子 1 1 との混合比率が異なり、表面側におけるセラミック粒子含有量が基板 2 側よりも多くなっている。

【手続補正 1 0 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 4 】

本発明によれば、表面側におけるセラミック粒子の含有量を固体電解質基板 2 側よりも多くすることによって、測定電極の緻密化を防止するとともに、電極自身による被毒防止効果を高めるといった作用効果を奏するものである。

【手続補正 1 1 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 5 】

上記の作用を効果的に発揮させる上では、金属粒子：セラミック粒子の比率が固体電解質基板 2 側で 4 0 : 6 0 ~ 6 0 : 4 0、特に 4 5 : 5 5 ~ 5 5 : 4 5、表面側で 3 5 : 6 5 ~ 5 : 9 5、特に 2 5 : 7 5 ~ 1 5 : 8 5 からなることが望ましい。なお、この比率は、縦断面の電子顕微鏡写真を観察したときの、金属粒子 1 0 とセラミック粒子 1 1 との面積の合計を 1 0 0 としたときの金属粒子 1 0 とセラミック粒子 1 1 との面積比率であり、各粒子の体積比率での配合比率と実質的に一致するものであった。

【手続補正 1 2 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 7

【補正方法】 削除

【補正の内容】

【手続補正 1 3 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 8 】

本発明においては、図 3 に示すように、電極層 a と電極層 b との間に、電極層 a、電極層 b よりもさらに多量のセラミック粒子を含有する中間層 c を介在させることによって、ガス応答性を高めることができる。この場合、中間層 c の厚みは、1 ~ 1 0 0 μm 、特に 2 0 ~ 5 0 μm であること、また、中間層 c 中のセラミック粒子の含有量は 8 0 % 以上が適当である。

【手続補正 1 4 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 9 】

また、基準電極 6 は、金属粒子：セラミック粒子が、60：40～90：10の割合で混合したものであることが望ましい。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

表 1 より、従来品（No. 27）と固体電解質基板側のセラミック比率の方が表面層側のセラミック比率よりも多いNo. 12の場合、ガス応答性においては、応答時間が 150ms を越える値を示し、非常に応答性が悪かった。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

これに対して、本発明に基づき、表面側におけるセラミック粒子の含有量を固体電解質基板側よりも多くすることによって 500 時間経過後においても 150ms 以下の良好な特性を示した。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

その中でも、固体電解質基板側が金属粒子：セラミック粒子 = 40：60～60：40、表面側が金属粒子：セラミック粒子 = 35：65～5：95 のとき、本発明の試料は全て、ガス応答性および長時間運転における測定電極の被毒防止効果も大きく、ガス応答性の劣化も小さく、500 時間経過後においても 110ms 以下の優れた特性を示した。また、中間層 c を設けることによって、さらにガス応答性を高めることができた。