

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5189705号
(P5189705)

(45) 発行日 平成25年4月24日(2013.4.24)

(24) 登録日 平成25年2月1日(2013.2.1)

(51) Int. Cl. F I
 GO 1 N 27/409 (2006.01) GO 1 N 27/58 B
 GO 1 N 27/41 (2006.01) GO 1 N 27/46 3 2 5 K

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-210527 (P2012-210527)	(73) 特許権者	509352945
(22) 出願日	平成24年9月25日 (2012.9.25)		田中貴金属工業株式会社
審査請求日	平成24年10月26日 (2012.10.26)		東京都千代田区丸の内2丁目7番3号
早期審査対象出願		(74) 代理人	110000268
			特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ
		(72) 発明者	岡本 順久
			神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社 技術開発センター内
		(72) 発明者	細井 拓也
			神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社 技術開発センター内
		(72) 発明者	坂入 弘一
			神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社 技術開発センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 センサー電極及びその製造方法、並びに、電極形成用の金属ペースト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Pt又はPt合金からなる導電性粒子相とセラミック粒子相とが混合分散してなるガスセンサー電極であって、

セラミック粒子相の含有率が6.0~22.0質量%で、空隙率2.5~10.0%であり、

電極表面における導電性粒子相の25µm長さ当たりの分散度が0.60~0.85µmであり、電極断面における導電性粒子相の電極表面と平行方向100µm長さ当たりの分散度が2.0~4.0µmであるガスセンサー電極。

【請求項2】

セラミック粒子相はZrO₂を含むセラミックからなる請求項1記載のガスセンサー電極。

【請求項3】

導電性粒子相は、Pt、又は、30質量%以下のPdを含むPt-Pd合金のいずれかからなる請求項1又は請求項2記載のガスセンサー電極。

【請求項4】

ガスセンサー電極形成用の金属ペーストであって、Pt又はPt合金からなるコア粒子と、前記コア粒子の少なくとも一部を覆うセラミックからなるシェルとからなるコア/シェル構造を有する導電性粒子と、セラミック粉末とが溶剤に分散してなり、

前記導電性粒子は、平均粒径90～500nmの粒子であり、且つ、前記コア粒子が前記導電性粒子の質量基準で0.5～3.0質量%のセラミックで覆われたものであり、

前記セラミック粉末の含有量は、前記導電性粒子とセラミック粉末との合計質量に対して5～20質量%であり、

金属ペースト中のセラミック成分の総含有量が、前記導電性粒子と前記セラミック粉末との合計質量に対して6.0～22.0質量%であり、

更に、グラインドゲージによる線状法で測定される分散度が15μm以下である、ガスセンサー電極形成用の金属ペースト。

【請求項5】

セラミック粉末の粒径は100～500nmである請求項4記載のガスセンサー電極形成用の金属ペースト。

10

【請求項6】

シェルとなるセラミック、及び、セラミック粉末は、 ZrO_2 を含むセラミックからなる請求項4又は請求項5記載のガスセンサー電極形成用の金属ペースト。

【請求項7】

コア粒子は、Pt、又は、30質量%以下のPdを含むPt-Pd合金のいずれかからなる請求項4～請求項6のいずれかに記載のガスセンサー電極形成用の金属ペースト。

【請求項8】

請求項4～請求項7のいずれかに記載のガスセンサー電極形成用の金属ペーストの製造方法であって、

20

Pt又はPt合金からなる貴金属粒子と、前記コア粒子の少なくとも一部を覆うセラミックからなるシェルとからなるコア/シェル構造を有する複合粒子と、セラミック粉末とを混合して混合粉末とする工程と、

前記混合粉末を700～1200に加熱し、前記複合粒子の粒径を調整して、平均粒径90～500nmのコア/シェル構造を有する導電性粒子を形成する工程と、

熱処理後の混合粉末を溶剤に分散させる工程、と含む方法。

【請求項9】

複合粒子の平均粒径は10～25nmである請求項8記載の金属ペーストの製造方法。

【請求項10】

ガスセンサー電極の製造方法であって、請求項4～請求項6のいずれかに記載のガスセンサー電極形成用の金属ペーストを基板に塗布し、1300～1600で焼成する方法

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素センサー、NOxセンサー等のガスセンサーの感応部を構成するセンサー電極に関し、更に、その製造方法及び電極形成用の金属ペーストに関する。

【背景技術】

【0002】

40

酸素センサー、NOxセンサー、排気温度センサー等の各種のガスセンサーのセンサー電極、ヒーター電極を構成する電極として、従来から金属ペーストを焼成したものが用いられている。これらの電極製造に金属ペーストが適用されるのは、複雑な電極パターンにも対応できることその他、セラミック基板を形成するグリーンシート上に金属ペーストを塗布し焼成することで、基板と電極を同時に製造することができ製造効率の観点からも好ましいからである。

【0003】

電極形成用の金属ペーストの構成としては、溶剤に、貴金属等の導電性粒子と Al_2O_3 、 ZrO_2 等のセラミック粉末を混合したものが知られている。金属ペーストにセラミック粉末を混合するのは、上記のようにグリーンシートに金属ペーストを塗布・焼成して

50

基板と電極を同時に製造する際、金属ペーストとグリーンシートとの収縮率差を修正し、基板の反りや変形の問題を解消して、電極の密着性を向上させるためである。もっとも、セラミック粉末は、電極膜の成形性を確保する一方で、製造される電極膜の抵抗値を上昇させ、バルク金属の電極よりも大きく上昇させるというデメリットもある。そのため、セラミック粉末の使用については、成形性確保と電極の抵抗低減とのバランスのもと、その最適な使用形態や混合量の模索が検討事項であった。

【0004】

本発明者等は、上記検討事項に関し、低抵抗の電極膜を製造可能であり、且つ、基板への密着性・追従性に優れた金属ペースト及びこれにより製造される電極を開示している（特許文献1）。この本発明者等による金属ペーストは、導電性粒子の構成について、貴金属からなるコア粒子の外表面にセラミック粒子を結合・被覆させたコア/シェル構造を有するものを適用する。そして、導電性粒子をコア/シェル構造とすることにより、金属ペーストの焼成過程においてセラミック粒子を微細な状態で分散させて抵抗上昇の要因となるセラミック粉末の粗大化を抑制する。その結果、焼成後の電極は緻密で抵抗の低いものとなる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4834170号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のコア/シェル構造を有する導電性粒子を用いた金属ペーストにより形成される電極は、リード線やヒーター電極等への適用においては所望の特性を発揮しその有用性が確認されている。しかし、本発明者等の検討の結果、各種ガスセンサーの感応部となるセンサー電極として十分な性能を発揮し難いことが確認された。ガスセンサーのセンサー電極においては、検査ガス中の測定目的となるガス種に応じた電極活性が要求されるが、従来の金属ペーストによる電極はこの電極活性に劣るというものである。

【0007】

そこで、本発明は、各種ガスセンサーのセンサー電極として十分な電極活性を有する電極を提供する。そして、このセンサー電極の製造方法及びそのために好適な金属ペーストを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、従来のコア/シェル構造を有する導電性粒子を含む金属ペーストにより形成される電極における問題点を抽出するため、まず、ガスセンサーのセンサー電極の構造を再検討することとした。図1は、一般的なガスセンサーの例として酸素センサーの構成を説明するものである。図1において、ガスセンサーの感応部は、アノード及びカソードのセンサー電極が固体電解質を挟んで設定される。ガスセンサーによるガス分析では、カソード電極に導入された測定ガス（酸素）は電極内部を透過して固体電解質に到達する。このとき、カソード電極中の導電性金属粒子相（白金等）の作用により酸素分子がイオン化し、固体電解質を通過し、これによる電流変化に基づき酸素濃度が検出される。この計測プロセスにおいて、酸素分子検出のための反応は、導電性金属と固体電解質と測定ガスとが共有する三相界面において生じる（図2）。

【0009】

本発明者等は、従来のコア/シェル構造を有する金属ペーストにより形成される電極は緻密なものであるが、センサー電極としてみればこの緻密さが却って障害となり電極内部に十分な三相界面が形成されておらず、これにより電極活性が得られないと考えた。

【0010】

電極内部に三相界面を十分形成するためには、電極の構造を多孔質としてガスの反応場

10

20

30

40

50

を増大させれば良い。もっとも、ただ単に多孔質の電極とすれば良いというわけではない。センサー電極には、測定ガスに対する電極活性が要求されるが、それ以前に導電体としての電気導電性が必要である。この点、単に多孔質の電極を製造するためには、例えば、従来の導電性粒子とセラミック粉末を混合した金属ペーストについて、導電性粒子を大径化したものを適用することが考えられるが、それでは電極の導電性の面で不十分となる。導電性粒子を単純に大径化した金属ペーストでは、焼成後の導電性金属が過度に粗大なものとなりそれらが相互に近接した状態を発現させ難く、厚膜としなければ導電性を有しないからである。電極の厚膜化は、センサー素子の大型化に繋がるばかりか、金属（白金等の貴金属）使用量の増大にも繋がりコスト面でも不利になる。

【0011】

そこで、本発明者等は、センサー電極にとって好適な構造とは、多数の三相界面形成のために多孔質であるのと同時に、導電性確保のため導電性金属とセラミック粒子が適度に微細で高度に分散していることであると、このような電極構造を明示する本発明に想到した。

【0012】

即ち、本発明は、Pt又はPt合金からなる導電性粒子相とセラミック粒子相とが混合分散してなるセンサー電極であって、セラミック粒子相の含有率が6.0~22.0質量%で、空隙率2.5~10.0%であり、電極表面における導電性粒子相の25 μ m長さ当たりの分散度が0.60~0.85 μ mであり、電極断面における導電性粒子相の電極表面と平行方向100 μ m長さ当たりの分散度が2.0~4.0 μ mであるセンサー電極

【0013】

本発明に係るセンサー電極は、所定量のセラミック粒子が混合された電極における空隙率を規定することで、ガスの反応場となる三相界面の好適範囲を明示するものである。そして、同時に、導電性粒子の好適な分散状態を規定するために、電極の表面及び断面の双方における導電性粒子相の分散度を明示する。

【0014】

空隙率とは、電極中で導電性粒子相及びセラミック粒子のいずれもが占有しない空間が電極断面において占める面積率である。空隙率が2.5%未満である場合、電極が緻密になりすぎてガスの反応場が不足し電極活性が劣ることとなる。一方、空隙率が10.0%を超える場合、電極の抵抗が高くなる傾向がある。

【0015】

また、本発明において、電極の表面及び断面における導電性粒子相の分散度とは、各面における基準長さに占める導電性粒子相の存在長さの平均の意義とする。この分散度の測定法としては、例えば、電極の表面及び断面の組織写真について画像処理を行い、複数の基準線を引き、この基準線が交差する導電性粒子相の長さを各基準線毎に計測・集計し、その平均値を求めてこれを分散度とする。本発明における分散度は、導電性粒子相のサイズと関連があることから、その値は所定値以下であることが好ましく、電極表面については25 μ m長さ当たりで0.85 μ m以下とし、電極断面については電極表面と平行方向100 μ m長さ当たりで4.0 μ m以下とする。これらを超える場合、導電性粒子が粗大で偏った分散状態となる傾向があり、抵抗が増大し電極活性も低下するおそれがある。尚、電極表面の基準長さ(25 μ m)の測定方向は縦横いずれでも良いが、双方を基準として所定の分散度であるものが好ましい。

【0016】

導電性粒子相は、Pt又はPt合金からなる。これらの金属は導電性が良好であり、また、耐熱性や耐食性にも優れる。各種センサーの中には、自動車の排気センサーのように高温下で使用されるものもあることから、それらの電極材料として好適である。導電性粒子としてPt、Pt合金のいずれを用いるかは、その用途及び要求される特性により選択できる。PtはPt合金に比して抵抗が低く低抵抗化が優先して求められる電極に好適である。一方、Pt合金は、Ptよりも抵抗は高めになるが、抵抗温度係数(TCR)が低

10

20

30

40

50

いため低TCRが要求される電極に好適である。

【0017】

Pt合金を適用する場合、Ptと合金化する金属としては、Pd、Au、Ag、Rhが好ましい。また、Pdを含むPt-Pd合金は、基板となるセラミックとの相性が良好であり、ペーストとしたときの濡れ性が良好である点からも好ましい。尚、Pt-Pd合金については、Pd含有量が30質量%以下とするのが好ましい。Pd含有量が過大となると、焼成過程でPd酸化物が析出しやすくなり、電極の信頼性を低下させることとなるからである。

【0018】

セラミックは、ZrO₂を含むセラミックからなるものが好ましい。その本来の作用である、基板に対する収縮率調整を考慮して、従来金属ペーストで混合されているセラミックが適用されるべきである。ZrO₂を含むセラミックについては、純ジルコニアの他、イットリアやカルシア等の酸化物を数%添加した安定化ジルコニアが挙げられる。また、ZrO₂にAl₂O₃等の他の酸化物を混合したのも適用できる。尚、このセラミック相は、基本的に基板に使用されているセラミックと同じ材質であることが好ましいことから、ZrO₂以外の酸化物イオン伝導性を有するセラミックス(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Hf等の酸化物など)を含んでいても良い。

10

【0019】

本発明に係るセンサー電極において、セラミック相の含有率は、6.0~22.0質量%とする。セラミック相が少ない場合、導電性粒子相が粗大で偏った分散状態となる傾向が生じる。一方、セラミック相が多すぎる場合、抵抗が過大となり電極として作用できなくなるおそれがある。

20

【0020】

本発明に係るセンサー電極の製造方法としては、基本的に従来と同様、金属ペーストを焼成するものである。但し、上記のように適切な空隙率を有しつつも微細な導電性粒子が分散した電極を製造するためには、従来金属ペーストは対応できないといえる。

【0021】

そこで、本発明者等は、自らが開発したコア/シェル構造を有する導電性粒子が有する作用、即ち、焼成後も導電性金属及びセラミック相を好適な状態にするという特徴を利用することとした。そして、粗大粒子の形成を抑制しつつコア/シェル構造を有する導電性粒子の粒径を調整するとともに、金属ペースト中に適切な粒径のセラミック粒子を適量混合することで、多孔質かつ高分散の電極膜を形成できることを見出し、本発明に係るセンサー電極形成用の金属ペーストに想到した。

30

【0022】

この本発明に係るセンサー電極形成用の金属ペーストは、Pt又はPt合金からなるコア粒子と、前記コア粒子の少なくとも一部を覆うセラミックからなるシェルとからなるコア/シェル構造を有する導電性粒子と、セラミック粉末とが溶剤に分散してなり、前記導電性粒子は、平均粒径90~500nmの粒子であり、且つ、前記コア粒子が前記導電性粒子の質量基準で0.5~3.0質量%のセラミックで覆われたものであり、前記セラミック粉末の含有量は、前記導電性粒子とセラミック粉末との合計質量に対して5~20質量%であり、金属ペースト中のセラミック成分の総含有量が、前記導電性粒子とセラミック粉末との合計質量に対して6.0~22.0質量%であり、更に、グラインドゲージによる線状法で測定される分散度が15μm以下である、センサー電極形成用の金属ペーストである。

40

【0023】

以下、このセンサー電極形成用の金属ペーストについて詳細に説明する。上記の通り、本発明に係る金属ペーストは、所定の粒径に調整したコア/シェル構造を有する導電性粒子と、導電性粒子とは別に分散するセラミック粉末を溶媒中に含有させたものである。

【0024】

本発明でコア/シェル構造を有する導電性粒子を適用するのは、本願発明者等が見出し

50

たこの従来技術の基本的作用を利用するためである。即ち、コア/シェル構造の導電性粒子を含むペーストの焼成過程では、まず、コア粒子からのシェル（セラミック）の脱離が生じ、その後コア粒子が焼結する。このセラミック脱離の温度は、金属状態のコア粒子の焼結温度よりも高温であり、導電性金属はシェルに覆われている間は焼結することができない。そして、シェルが脱離した段階で導電性金属は焼結を開始するが、この段階ではシェルであったセラミックも焼結を開始することから、双方の粒子が粗大化することなく均一に焼結し良好な分散状態を維持することができる。

【 0 0 2 5 】

そして、本発明で導電性粒子に加えて別途セラミック粉末を添加するのは、このセラミック粉末が金属ペースト焼成後に多孔質電極のための骨格として作用し、電極の多孔性を確保するためである。この作用が生じる機構について説明すると、上記のコア/シェル構造の導電性粒子の焼結は、別添加したセラミック粉末の焼結よりも比較的早い段階で発現する。これは、上記の通りシェルとなるセラミックはコア粒子の焼結を抑制する、いわば保護膜のようなものであるが、それが少ないときにはコア粒子自体の焼結温度に近づき低温側にシフトする。そこで、シェルとなるセラミックの結合量を適切にすることで、別添加したセラミック粉末よりも導電性粒子を先に焼結させることができる。そして、導電性粒子由来の導電性金属とセラミックをそれぞれ微細な状態で焼結させ、その後に別添加したセラミック粉末を焼結させることで所望の構造の電極とすることができる。このように本発明では導電性粒子の焼結とセラミック粉末の焼結とのタイミングをずらし、骨格となるセラミック粉末の焼結を遅らせ、電極全体が同時に焼結して緻密化するのを回避して多孔性を確保している。

【 0 0 2 6 】

以上のように、コア/シェル構造を有する導電性粒子から生じる焼結と、別添加するセラミック粉末の焼結のタイミングをずらすことにより、部分的には導電性金属相とセラミック相を微細かつ高分散な状態としながら、全体としては多孔質なものとすることができる。ここで、コア/シェル構造を有する導電性粒子の焼結のタイミングは、その粒径、更に、セラミックの結合量により変化することから、これらの範囲が重要な要素となる。

【 0 0 2 7 】

本発明における導電性粒子は、その平均粒径を90～500nmとする。これは、上述した本発明者等が見出したコア/シェル構造を有する導電性粒子に対して、比較的粗大なものである。このように規定するのは導電性粒子の焼結温度を適切な範囲にするためである。即ち、金属ペーストの焼結は、導電性粒子の粒径が小さい程、低温で生じる。従って、導電性粒子の平均粒径が小さすぎる場合、別添加したセラミック粉末の焼結よりもかなり早い段階で導電性粒子の焼結が完了し、最終的に導電性粒子が粗大化するおそれがある。一方、導電性粒子の平均粒径の上限値は、高分散の電極を製造する上で要求されるものである。このように、導電性粒子の平均粒径は、焼結タイミングの調整の観点及びシェルとなるセラミックの作用を考慮して設定されるものである。

【 0 0 2 8 】

また、導電性粒子の平均粒径を設定する意義として、焼成時の金属ペーストの収縮率を基板（グリーンシート）に近似するよう調整する点もある。導電性粒子とは別にセラミック粉末を混合する本願発明では、導電性粒子の焼結のみならず別添加したセラミック粉末の焼結も考慮して焼結温度を設定する必要がある。そして、導電性粒子の粒径が細かすぎる場合、導電性粒子の焼結温度（低温側）とセラミック粉末の焼結温度（高温側）との差が大きくなり、全体を焼結させるため高温側で焼成すると収縮率が過大となり、基板の変形や電極膜の割れが生じるおそれがある。そこで、導電性粒子を幾分粗大なものとしてその焼結温度を調整して金属ペースト全体の焼結温度を均一なものとしている。

【 0 0 2 9 】

そして、コア/シェル構造を有する導電性粒子における、シェルとなるセラミックの結合量は、導電性粒子全体の質量を基準として0.5～3.0質量%とする。0.5質量%未満では、導電性粒子の耐熱性が不足し、上記のような焼結のタイミングの調整がなされ

10

20

30

40

50

ず、導電性金属の焼結が早期に生じ粗大化する。一方、3.0質量%を超えるセラミックが結合する場合、逆に耐熱性が高すぎて焼結のタイミングに遅れが生じ、別添加するセラミック粉末の焼結と同時に焼結が生じて電極を緻密化させることとなる。

【0030】

本発明に係る金属ペーストにおいて、導電性粒子に加えてセラミック粉末を添加するのは、上記の通り、多孔質電極形成のための骨格として作用させるためである。また、この別添加されるセラミック粉末は、本発明に係る金属ペーストの製造において、コア/シェル構造を有する導電性粒子の粒径を調整する工程で、導電性粒子の局所的な粗大化を抑制するための作用も有する。この点については、後述する。

【0031】

ここで、別添加されるセラミック粉末の添加量は、金属ペースト中の導電性粒子とセラミック粉末との合計質量に対して5~20質量%とする。5質量%未満では電極の多孔質構造を得るための骨格として不足があり、電極が緻密なものとなる。また、20質量%を超えると、電極内部での導電性金属の近接状態を得難くなり導電性が低下し電極として機能を失うおそれがある。セラミック粉末の添加量のより好ましき範囲は、5~15質量%である。また、セラミック粉末の粒径は、100~500nmとするのが好ましい。粗大なセラミック粉末は電極中の導電性粒子の分散を阻害することになるからである。また、セラミック粉末は、電極の骨格として作用することから、あまりに細かなものは電極の多孔性に影響を及ぼすこととなる。

【0032】

導電性粒子のシェルとなるセラミックと別添加されるセラミック粉末に由来するセラミック成分は、電極のセラミック粒子相を形成する。従って、この金属ペースト中のセラミック成分の総含有量は、金属ペーストの固形分(導電性粒子とセラミック粉末との合計質量)に対して6.0~22.0質量%とする。よって、導電性粒子のシェルとなるセラミックの被覆量が少ない場合(その下限値である0.5質量%付近の場合)、混合するセラミック量を調整してセラミック成分を上記範囲にする必要がある。

【0033】

そして、本発明に係る金属ペーストは、導電性粒子の粒径が適切な範囲に調整されたものであるが、これに加えて粗大粒子の混入が排除されていることを要する。この粗大粒子とは、導電性粒子の平均粒径に対して、数倍~数十倍の粒径を有するものであるが、後述する導電性粒子の粒径調整のための熱処理の際に発生し得るものである。このような粗大粒子の生成・混入がある金属ペーストは、センサー電極としたときに粗大粒子のまま存在し、酸素等の測定物質を取り込めない領域を形成してしまい、使用白金量に対する活性が低下する傾向がある。また、粗大粒子を含む金属ペーストは印刷性が悪く、塗布後の表面に線状痕を残すことがある。

【0034】

そこで、本発明に係る金属ペーストは、グラインドゲージによる線状法で測定される分散度が15 μ m以下とする。グラインドゲージは、ペーストやインキ等に含まれる粒子の分散性を測定・評価する装置である。本発明ではグラインドゲージによる線状法により測定される分散度、詳しくは、3本目のライン(線状痕)が発生する位置の数値が15 μ m以下であることを要する。尚、グラインドゲージにより定義される金属ペーストの分散度は、ペースト中の分散粒子の粒径を小粒径側に設定し、且つ、粗大粒子を完全に排除することでその値をゼロにすることが可能であるが、生産性等を考慮すれば1 μ mを下限にすることが好ましい。

【0035】

尚、導電性粒子はPt又はPt合金からなる。Pt合金としてはPd含有量が30質量%以下のPt-Pd合金が好ましい。また、導電性粒子の外周にシェルとして付加されるセラミック、及び、別添加するセラミック粉末は、ZrO₂を含むセラミックであるものが好ましく、その範囲は上記と同様である。

【0036】

本発明に係る金属ペーストは、上記導電性粒子及びセラミック粉末を溶剤に分散してなるものである。本発明で金属ペースト製造に適用可能な溶剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ベンジルアルコール、ケロシン、パラフィン、トルエン、シクロヘキサノン、ブチロラクトン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ブチルカルビトール、テレピン油、テルピネオール、ターピネオール等の一般的なものが適用でき、特に、テルピネオールのようなものが好適である。

【0037】

金属ペースト中の導電性粒子及びセラミック粉末の混合量は、これらの混合粉末をペースト全体に対して50～90質量%とするのが好ましい。50%質量未満では、電極膜が薄くなりすぎ、90質量%を超えるとペースト化が困難となるからである。

【0038】

また、金属ペーストに粘度やチクソトロピーを持たせるために通常使用されている樹脂を添加しても良い。この樹脂としては、天然樹脂、アミノ系樹脂、アルキド樹脂等が一般的である。特に、エチルセルロースのようなものが好適である。

【0039】

次に、本願に係る金属ペーストの製造方法について説明する。上記の通り、本発明に係る金属ペーストは、コア/シェル構造を有する導電性粒子及びセラミック粉末と溶剤とを混合することにより製造できる。ここで、コア/シェル構造を有する導電性粒子の製造方法については、上記特許文献1でも開示されており、高温雰囲気内における気相反応を利用したものが挙げられる。この方法は、コア粒子となる金属・合金の粉末と、シェルとなるセラミック粉末とを混合し、この混合粉末を両成分の沸点以上の高温雰囲気中に放出し、冷却して生成した微粉末を回収するものである。

【0040】

そして、本発明においては、コア/シェル構造を有する複合粒子をそのまま導電性粒子とはせず、その粒径を調整することを要する。複合粒子の粒径調整は、加熱処理（造粒処理）により、コア粒子の粒径を増大させることができる（特許文献1）。但し、複合粒子を単に加熱処理するのみでは、過剰に粗大となった導電性粒子の生成を抑制することができない。これは、加熱処理によるコア/シェル構造を有する複合粒子の粒径調整においては、シェルが薄い複合粒子同士が結合して粗大化する傾向があり、単純な加熱処理では局所的な複合粒子の結合・粗大化が生じるためである。粗大粒子の存在は、電極としたときの活性低下をもたらし、また、金属ペーストの印刷性を悪化させるため好ましくないことは上述の通りである。

【0041】

本発明者等は、複合粒子の粒径調整を行いつつも局所的な粗大粒子の生成を抑制するため、コア/シェル構造を有する複合粒子にセラミック粉末を混合し分散させ、その後加熱処理を行うこととした。このように複合粒子中にセラミック粉末を混合・分散させ、複合粒子の移動及び焼結を阻害する障壁とすることで、複合粒子の過度の結合を抑制することができる。

【0042】

本発明における複合粒子の加熱処理では、加熱前に複合粒子にセラミック粉末を混合・分散させることを要する。ここで混合する複合粒子の平均粒径は、10～25nmのものが好ましく、一方のセラミック粉末は、粒径100～500nmのものが好ましく、セラミック粉末の混合量は製品となる金属ペーストにおける混合量と等しくするのが好ましい。即ち、導電性粒子とセラミック粉末との合計質量に対して5～20質量%とするのが好ましい。また、複合粒子とセラミック粉末とを混合する際には、均一に混合させてセラミック粉末を分散させるのが好ましい。そのため、ボールミル、ジェットミル、ビーズミル、ロールミル等の精密混合手段を適用するのが好ましい。

10

20

30

40

50

【0043】

導電性粒子の粒径調整のための加熱処理は、熱処理温度として、700～1200 とするのは、700 未満では、複合粒子の結合が不十分であり所定の粒径に調整し難いからであり、1200 を超えると逆に複合粒子が粗大になるからである。尚、この熱処理の加熱時間としては、0.5～10時間にするのが好ましい。

【0044】

熱処理後の導電性粒子とセラミック粉末の混合粒子は、そのまま金属ペーストの前駆体として、溶媒に分散させることで電極形成用の金属ペーストとすることができる。

【0045】

この金属ペーストにより電極を製造する場合、焼成温度は、1300～1600 とするのが好ましい。十分に焼結して抵抗値の低いものが得られるからである。このようにして形成される電極膜は、微細なセラミック粒子が分散した状態となる。

【発明の効果】

【0046】

以上説明したように、本発明に係るセンサー電極は、反応場として必要な三相界面を適切に含む多孔質構造を有しつつ、適度に微細な導電性粒子及びセラミック粒子が分散しており高活性でありつつ抵抗値が低くなっている。そして、本発明に係る金属ペーストは、かかる好適な電極を形成可能であり、電極膜の薄膜化を図ることが可能である。そして、Pt等の貴金属使用量の低減、電子機器のコストダウンにも繋がる。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】一般的な酸素センサーの構造を説明する図。

【図2】酸素センサーの電極内部（三相界面）を詳説する図。

【図3】実施例4、比較例2、従来例1の電極膜の断面写真及び表面写真。

【図4】各種の金属ペーストにより形成された電極膜の単位面積あたりの白金重量に対する電極抵抗の測定結果。

【図5】各種の金属ペーストにより形成された電極膜の電極活性の測定結果。

【図6】粒径調整の有無（実施例5、比較例7）による金属ペーストの熱収縮を示すTMA曲線。

【発明を実施するための形態】

【0048】

第1実施形態：以下、本発明の実施形態について説明する。本実施形態では、Ptをコア粒子とし、シェルとなるセラミックとして ZrO_2 （イットリア安定化ジルコニア）を結合させた複合粒子を用意し、これにセラミック粉末として ZrO_2 （イットリア安定化ジルコニア）を添加して熱処理を行い粒径調整した。そして、金属ペーストを製造して、これを焼成した電極の特性評価を行った。

【0049】

コア/シェル構造を有する複合粒子は、平均粒径10nmのPt微粉末と、平均粒径10nmの ZrO_2 粉末（イットリア安定化ジルコニア）とをV型混合機にて均一に混合し、この混合粉末を高周波誘導熱プラズマ装置にてアルゴン雰囲気中でプラズマ雰囲気中に放出した。そして、発生した微粉末をフィルターにて回収した。この工程により、Ptをコア粒子とし、 ZrO_2 をシェルとするコア/シェル構造の複合粒子粉末を得た。ここで、上記の混合粉末全体に対するセラミックの混合量を調整して、シェルとなるセラミックの結合量を変化させたものを用意した。本実施形態ではセラミック量0.5wt%（実施例1、比較例1）、1.0wt%（実施例2、3）、1.6wt%（実施例4、5）、3.0wt%（実施例6、7）、6.1wt%（比較例2、3）の複合粒子を用意した。

【0050】

次に、導電性粒子の粒径調整のため熱処理を行った。まず、上記の複合粒子にシェルと同じ組成の ZrO_2 粉末を添加し、遊星ミルで十分混合した。そして、混合粉末を乾燥後、800 で1時間加熱して粒径調整を行った。 ZrO_2 粉末の混合量は、混合粉末に対

10

20

30

40

50

して5wt%、10wt%とした。

【0051】

そして、各混合粉末から金属ペーストを製造した。金属ペーストの製造は、熱処理後の混合粉末を、有機溶剤であるエステルアルコールに投入し、更に、ジアミン系界面活性剤及びエチルセルロースを混合して、3本ロールミルにて混合・混練してペースト化して製造した。混合粉末の混合量はペースト全体に対して80質量%とした。

【0052】

従来例1：従来のコア/シェル構造を有する導電性粒子として、実施例4、5の導電性粒子(シェルであるセラミック量1.6wt%)を用意した。そして、この導電性粒子について、セラミック粉末の混合無しで熱処理を行い、熱処理後の導電性粒子とセラミック粉末とを混合した(混合粉末全体に対して10wt%)。そして、この混合粉末を金属ペーストとした。

10

【0053】

従来例2：コアシェル構造を有しない導電性粒子を含む従来の金属ペーストとして、Pt粉末とセラミック粉末とを別々に混合したものを製造した。Pt粉末として粒径5 μ mのPt粉末と、セラミック粉末としてZrO₂粉末(11.4wt%)を用い、金属ペースト用粉末とし、これを金属ペーストとした。

【0054】

実施例1~7、比較例1~3、従来例1~2において、複合粒子の製造から粒径調整までの工程での複合粒子(導電性粒子)の粒径について、ペースト化前の粉末状態のものについてBET3点法による比表面積測定から換算した。また、粒子の分散性評価として、グラインドゲージを用いた線状法にて分散度を測定した。分散度測定は、筒井理化学器械株式会社製グラインドゲージ(最大目盛25 μ m)を用い、ゲージの溝最深部にペーストを滴下してスクレーパーで掃引して得られるペースト皮膜に現れる線状痕を観察し、3本目のラインが現れる点の溝の深さ(μ m)を測定した。これを3回行いその平均を分散度として評価した。それらの値を表1に示す。

20

【0055】

【表 1】

	セラミック量			粒径				グラインド ゲージ 分散度
	シェル	別添加	総量	導電性粒子		セラミック粉末		
				熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後	
実施例 1	0.5wt%	10wt%	10.5wt%	18.1nm	480nm	169.3nm	169.8nm	8.8 μm
実施例 2	1.0wt%	5wt%	6.0wt%	18.1nm	481nm	169.1nm	169.9nm	12.5 μm
実施例 3		10wt%	10.9wt%	18.1nm	327nm	169.4nm	169.7nm	9.2 μm
実施例 4	1.6wt%	5wt%	6.5wt%	18.8nm	140nm	169.1nm	169.9nm	12.7 μm
実施例 5		10wt%	11.4wt%	18.8nm	102nm	169.5nm	169.3nm	7.8 μm
実施例 6	3.0wt%	5wt%	7.9wt%	19.3nm	155nm	169.9nm	169.2nm	7.2 μm
実施例 7		10wt%	12.8wt%	19.3nm	101nm	169.2nm	169.3nm	7.5 μm
比較例 1	0.5wt%	5wt%	5.5wt%	18.1nm	889nm	169.6nm	169.8nm	13.3 μm
比較例 2	6.1wt%	5wt%	10.8wt%	27.1nm	82nm	169.6nm	169.2nm	7.2 μm
比較例 3		10wt%	15.5wt%	27.1nm	77nm	169.3nm	169.6nm	6.5 μm
従来例 1	1.6wt%	10wt%*	11.4wt%	18.1nm	144nm	169.5nm	-	17.5 μm
従来例 2	-	11.4wt%	11.4wt%	5 μm	-	169.5nm	-	11.2 μm

*：セラミック粉末は導電性粒子の熱処理後に添加している。

【 0 0 5 6 】

表 1 において、実施例、比較例、従来例 1 の結果から、コア/シェル構造を有する導電性粒子は熱処理により粒径が増大することがわかる。但し、従来例のように熱処理前にセラミック粉末を混合しない場合、導電性粒子の粒径はさほど過大とはならないものの、ペースト製造後の分散度が大きくなることからわかる。これは、熱処理時にセラミック粉末が存在しないことで、粗大粒子が局所的に生成したことによるものであり、この粗大粒子はペースト製造時の混合によっても崩れず存在しているといえる。このことから、熱処理前にセラミック粉末を混合することで、粗大粒子の発生を抑制し粒径の揃った粉末を得ることができるからわかる。

【 0 0 5 7 】

次に、製造した金属ペーストから電極を形成してその評価を行った。電極形成は、99質量%ジルコニアグリーンシート上に金属ペーストをスクリーン印刷にて塗布した。その後 80 で 20 分乾燥し、1450 で 1 時間焼成処理し、電極膜を作製した。電極は、7.8mm で厚さ 3 μm、7 μm の 2 種の電極を製造した。

【 0 0 5 8 】

製造した各電極膜については組織観察を行い、その構造（空隙率、表面及び断面における導電性粒子の分散度）を測定した。この測定は、各電極の表面及び断面の組織写真について画像解析に基づいた。空隙率の測定は、写真中の黒点を空隙部としてその面積を求め、観察面積を基に面積率を算出した。電極断面の分散度は、断面組織について 5 μm × 100 μm の測定領域を抽出し、この測定領域について 5 本の基準線（1 μm 間隔で長さ 100 μm の線）を引き、基準線毎にその上の導電性粒子相のドット数を測定し、その平均値を測定した。電極表面の分散度は、表面組織について 25 μm × 25 μm の測定領域を抽出し、6 本の基準線（約 4 μm 間隔で長さ 25 μm の線）を引いて同様に導電性粒子相のドット数と平均を測定した。

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

50

また、各電極について電極活性（電気伝導度）を評価するため、単位面積あたりの白金重量に対する電極抵抗を交流インピーダンス法にて測定した。評価条件は、800 大気雰囲気中において、DC バイアス無し振幅 20 mV で周波数 100 kHz ~ 30 mHz までの電圧に対する電流の周波数応答を測定した。そして、従来例 2 の膜厚 7 μm の測定結果を基準値とし、基準値と略同等の特性ものを「○」とし、基準よりも好特性のものを「◎」とし、基準値よりも極めて良好なものを「△」と評価した。また、電極の抵抗が過大であり測定不能であったものを「×」と評価した。この特性評価の結果を表 2 に示す。

【0060】

【表 2】

	セラミック量			電極構造		特性評価		
				空隙率 (%)	分散度 (μm)			
	シェル	別添加	総量		断面	表面	3um	7um
実施例 1	0.5wt%	10wt%	10.5wt%	4.49	3.1	0.73	◎	◎
実施例 2	1.0wt%	5wt%	6.0wt%	9.53	3.8	0.84	○	○
実施例 3		10wt%	10.9wt%	8.49	3.0	0.60	◎	◎
実施例 4	1.6wt%	5wt%	6.5wt%	6.76	3.9	0.60	○	○
実施例 5		10wt%	11.4wt%	4.59	3.3	0.65	◎	◎
実施例 6	3.0wt%	5wt%	7.9wt%	2.75	3.8	0.74	○	○
実施例 7		10wt%	12.8wt%	6.49	2.0	0.73	◎	◎
比較例 1	0.5wt%	5wt%	5.5wt%	4.56	5.6	0.86	△	△
比較例 2	6.1wt%	5wt%	10.8wt%	0.11	2.3	0.54	△	×
比較例 3		10wt%	15.5wt%	0.19	2.0	0.80	△	×
従来例 1	1.6wt%	10wt%*	11.4wt%	5.12	4.7	0.98	△	△
従来例 2	-	11.4wt%	11.4wt%	14.66	5.0	1.02	×	△

*：セラミック粉末は導電性粒子の熱処理後に添加している。

【0061】

表 2 から、粒径が適切に調整されたコア/シェル構造を有する導電性粒子を含み、かつセラミック粉末を混合した金属ペーストによる電極膜（実施例 1 ~ 7）は、多孔質でありながら、比較的微細な導電性金属が分散した構造を有する。これに対し、コア/シェル構造を有する導電性粒子のみで熱処理を行ない、セラミックを熱処理後に混合した金属ペースト（従来例 1）は、粗大な粒子が存在するため白金粒子の分散度が好適範囲を外れ伝導度が劣る。また、コア/シェル構造ではない導電性粒子とセラミック粉末とを単純混合した金属ペースト（従来例 2）は、多孔質構造の電極を製造できるが、導電性粒子が粗大になり抵抗値が高く導電性に劣る。そのため、薄膜で電極として作用させることが困難である。

【0062】

もっとも、コア/シェル構造を有する導電性粒子であっても、シェルとなるセラミック量が少ない場合には導電性粒子が粗大になり、多すぎる場合には多孔質の電極を得るのが困難となる（比較例 1 ~ 3）。これは、上述したように、セラミックが少ない場合、導電性粒子の焼結の進行が早すぎたためであり、セラミックが多すぎる場合には、導電性粒子の焼結のタイミングが想定からずれ、混合したセラミック粉末の焼結と同じタイミングとなったためと考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

製造した電極について、実施例 4、比較例 2、従来例 1 の組織写真（断面、表面）を図 3 に示す。従来例 1 では、導電性粒子を熱処理した際に生成した粗大粉末が電極に残留していた。また、比較例 2 は実施例 4 に比べ、空隙の少ない緻密質の膜となっていることがわかる。

【 0 0 6 4 】

第 2 実施形態：ここでは、導電性粒子と共に混合するセラミック粉末の添加量による影響を検討した。第 1 実施形態で製造した電極（実施例 4、5 と従来例 2）に加えて、コア/シェル構造を有する導電性粒子（セラミック量：1.6 wt%）に混合する ZrO_2 粉末の添加量を 15 wt%（実施例 8）、20 wt%（実施例 9）、1 wt%（比較例 4）、3 wt%（比較例 5）、25 wt%（比較例 6）とした金属ペーストを用いて電極を作製し、その抵抗値、電極活性を測定した。

【 0 0 6 5 】

抵抗値の評価は、電極中の白金重量あたりのシート抵抗値を評価した。シート抵抗値は、ジルコニアグリーンシート上に評価ペーストを印刷・焼成し 4 mm × 16 mm のラインを作製し（膜厚 3 μm）、その両端の抵抗値をデジタルマルチメーターにより測定した。

【 0 0 6 6 】

また、各電極の電極活性（電気伝導度）を評価するため、単位面積あたりの白金重量に対する電極抵抗を交流インピーダンス法にて測定した。評価条件は、ジルコニアグリーンシート両面に評価ペーストを印刷・焼成し 7.8 mm、膜厚 3 μm の電極を作製し、800 大気雰囲気中において、DC バイアス無し振幅 20 mV で周波数 100 kHz ~ 30 mHz までの電圧に対する電流の周波数応答を測定した。

【 0 0 6 7 】

これらの評価結果を表 3 及び図 4、5 に示す。尚、この評価結果については、従来例 2 のペーストにより形成した電極（膜厚 7 μm）について行った同様の試験結果を示した。

【 0 0 6 8 】

【表 3】

	セラミック量			評価結果*	
	シェル	別添加	総量	シート抵抗値 Ω・mg/□	電極抵抗 Ω・mg/cm ²
実施例 4	1.6wt%	5wt%	6.5wt%	0.0786	24.46
実施例 5		10wt%	11.4wt%	0.0999	15.75
実施例 8		15wt%	16.4wt%	0.1612	14.92
実施例 9		20wt%	21.3wt%	0.4167	18.87
比較例 4	1.6wt%	1wt%	2.6wt%	0.0791	611.42
比較例 5		3wt%	4.6wt%	0.0823	150.98
比較例 6		25wt%	26.2wt%	測定不能	測定不能
従来例 2	-	11.4wt%	11.4wt%	0.2079	28.46

*：実施例 4, 5, 8, 9 及び比較例 4~6 は膜厚 3 μm の測定値であり、従来例 2 は膜厚 7 μm の測定値である。

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

表3、図4から、混合するセラミック量は電極の抵抗値に影響を与えることが確認される。セラミック混合量が5質量%以下では、電極の抵抗値はほぼ一定であり低抵抗といえる。そして、セラミック混合量が10質量%を超えると、セラミック混合量の増加に伴い、抵抗値が増大し、25質量%(比較例6)では抵抗過大で測定不能となった。また、従来例2の白金粉末とセラミック粉末の単純混合の場合も、基本的に抵抗値の観点では問題はない

【0070】

一方、センサー電極としての活性を考慮する電気伝導度(単位面積あたりの白金重量に対する電極抵抗)の測定結果である図5を参照すると、セラミック混合量が少ない場合(比較例4、5)、単位面積辺りの抵抗は高く活性が低い。これに対し、セラミック混合量が5質量%を超えた辺りから活性が良好となる。但し、セラミック混合量が25質量%では、導通がなくなっているため測定不可であった。これらの実施例、比較例の結果の差は、電極膜の構造の相違にあり、センサー電極としては多孔質である方が好ましいことがわかる。

【0071】

そして、抵抗値、電極活性の測定結果の双方を考慮すると、電極活性を発揮しつつシート抵抗の低い実用可能な電極を得るためには、セラミック混合量を5~20質量%とすることが必要であることがわかる。そして、このようにして製造される電極は、従来例2よりも薄膜であるにもかかわらず良好な特性を示す。従来例2は薄膜とした場合に電極活性が測定できないことから(表2参照)、厚膜での測定結果を参考にしたが、このことから

【0072】

第3実施形態：ここでは、コア/シェル構造を有する導電性粒子についての粒径調整の技術的意義について検討した。上述のように、導電性粒子についての粒径調整は、その焼結タイミングを適切として多孔質構造の電極を得る、即ち、電極活性を確保するという意義があるが、もう一つ重要な意義として金属ペースト焼成時の収縮率を適切にし基板の変形、割れを防止する点がある。そこで、実施例5の金属ペーストについて熱応力歪み測定(TMA)を行った。この試験の測定条件は、大気中で5mmの試料に1gの荷重を加えながら、昇温レート20/minとした。その結果である収縮曲線(TMA曲線)を図6に示す。尚、この測定は、熱処理による粒径調整を行っていない導電性粒子に10wt%のZrO₂を混合した金属ペースト(これを比較例7とする)についても行っている。

【0073】

図6から、比較例7の粒径調整のない導電性粒子にセラミック粉末を混合した金属ペーストでは、収縮温度(有機成分が消失した400を基準にして5%の収縮が発生する温度とする)である750を超えてからの収縮率の変化が著しい。このような金属ペーストを基板に塗布、焼成した場合、基板の割れ等が生じる可能性が高い。これに対し、粒径調整をした金属ペーストは、収縮温度が高く(1150)、収縮曲線も比較的緩やかである。よって、焼成温度を適切に設定することで、基板に変形、割れを生じさせることなく電極膜の形成が可能といえる。

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明によれば、導電性金属及びセラミック粒子を微細な状態で分散させながら、多孔質の電極膜を形成することができる。本発明は、酸素センサー電極、NO_xセンサー等のガスセンサーのセンサー電極を形成するための金属ペーストとして好適であり、また、電極膜の薄膜化を図ることが可能であることから、各種センサー機器のコストダウンを図ることができる。

【要約】

【課題】各種ガスセンサーのセンサー電極として高い電極活性を有する電極を提供し、かかるセンサー電極製造のために好適な金属ペーストを提供する。

【解決手段】本発明は、Pt又はPt合金からなる導電性粒子相とセラミック粒子相とが

10

20

30

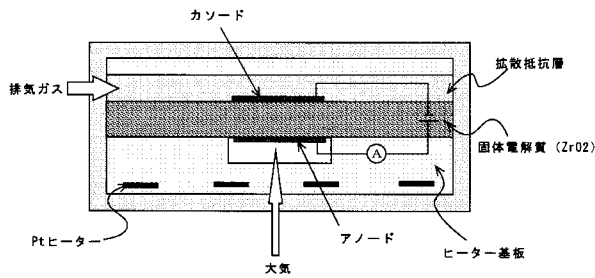
40

50

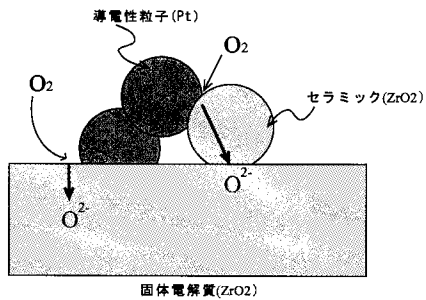
混合分散してなるセンサー電極であって、セラミック粒子相の含有率が6.0～22.0質量%で、空隙率2.5～10.0%であり、電極表面における導電性粒子相の25μm長さ当たりの分散度が0.60～0.85μmであり、電極断面における導電性粒子相の電極表面と平行方向100μm長さ当たりの分散度が2.0～4.0μmであるセンサー電極である。この電極は、Pt等のコア粒子がセラミックシェルで覆われたるコア/シェル構造を有する導電性粒子と、セラミック粉末とが溶剤に分散してなる金属ペーストを焼成することで製造することができる。

【選択図】図3

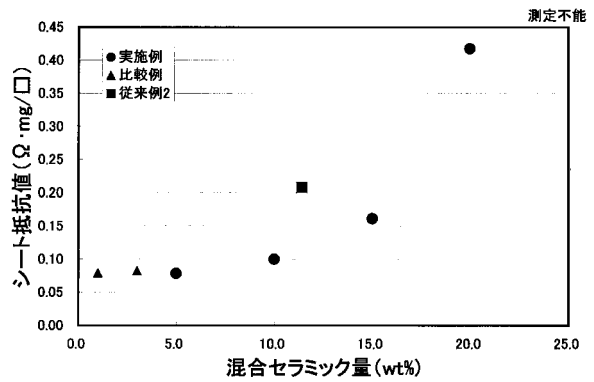
【図1】



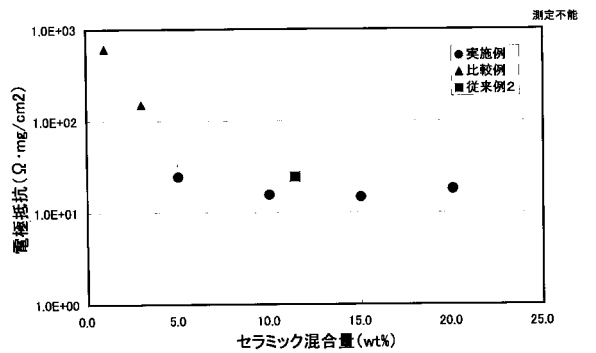
【図2】



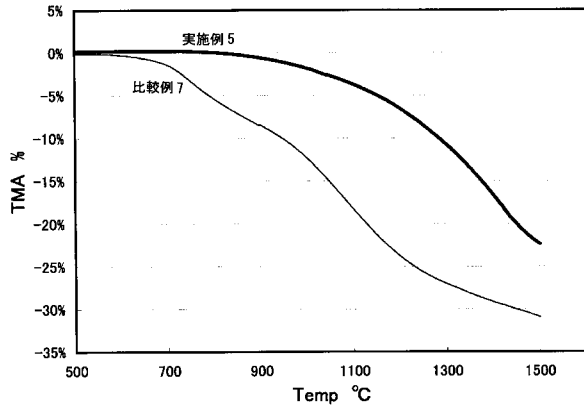
【図4】



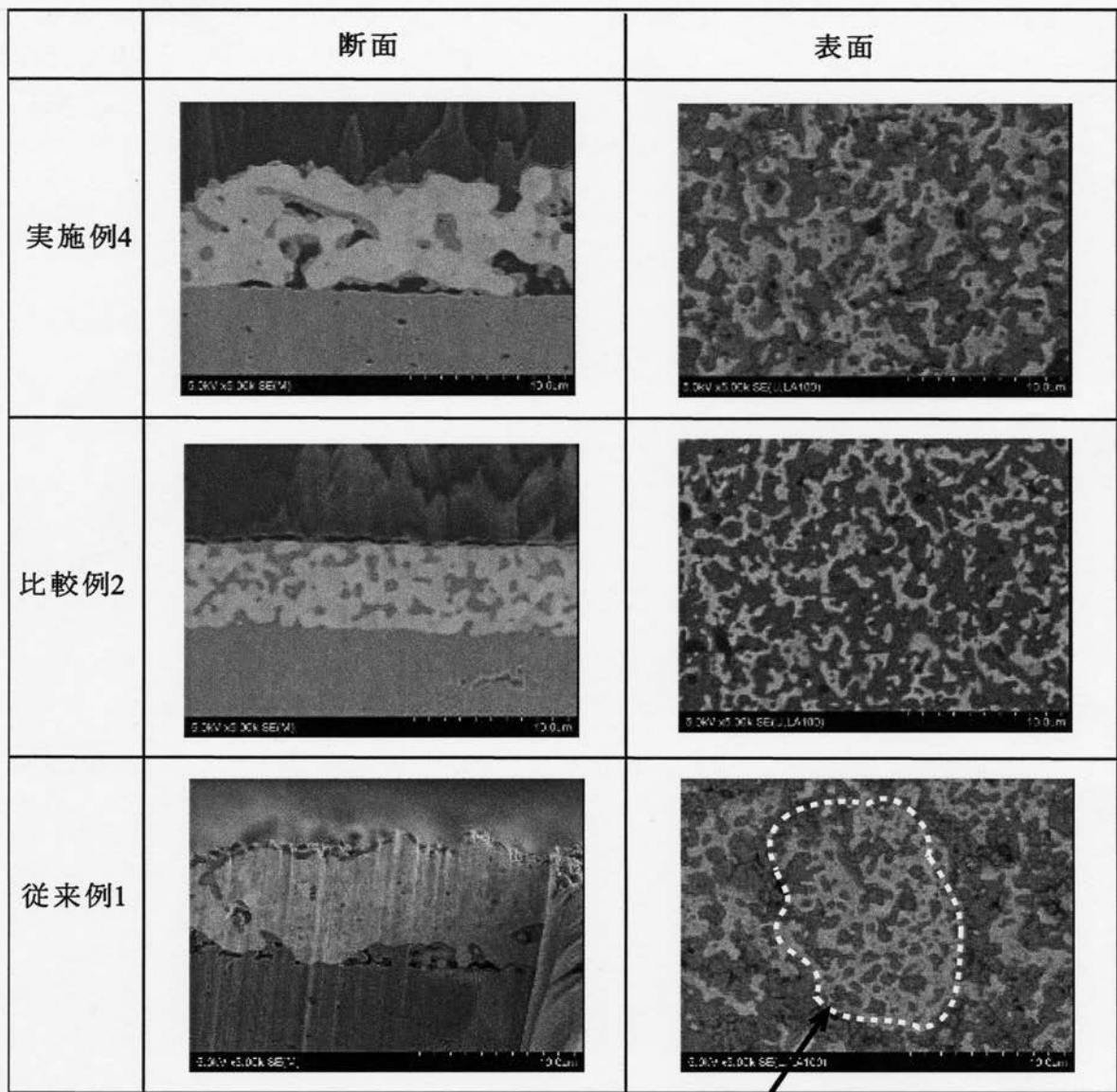
【図5】



【 図 6 】



【図3】



粗大粉末

フロントページの続き

審査官 黒田 浩一

- (56)参考文献 特開平10-048175(JP,A)
特開平01-176937(JP,A)
特開昭59-142457(JP,A)
特開2005-283240(JP,A)
特開2001-074685(JP,A)
特開2000-012042(JP,A)
国際公開第2010/114198(WO,A1)
特許第4834170(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/00 - 27/49
H01B 1/00 - 5/16