

(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8月18日(18.08.2016)

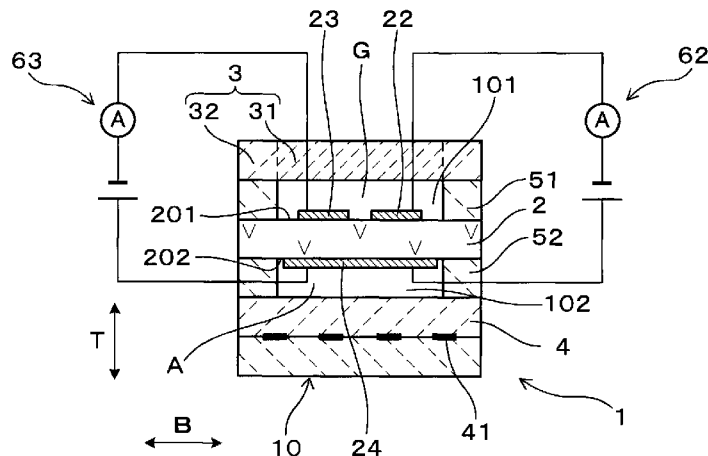


(10) 国際公開番号
WO 2016/129578 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053752
- (22) 国際出願日: 2016年2月9日(09.02.2016)
- (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 2015-025776 2015年2月12日(12.02.2015) JP
特願 2015-197908 2015年10月5日(05.10.2015) 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: 日高 重和(HIDAKA, Shigekazu); 〒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1-8番地 4 M Y 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), ヨーロッパ (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))

(54) Title: GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ



(57) Abstract: Provided is a gas sensor in which a facing plate can be made less susceptible to cracking, and the temperature distribution (temperature difference) in a gas chamber to be measured can be reduced. This gas sensor 1 includes: a solid electrolyte substrate 2 that has oxygen ion conductivity; a ceramic facing plate 3 that is disposed facing a first surface 201 of the solid electrolyte substrate 2; a ceramic first spacer 51 that is interposed between the facing plate 3 and the solid electrolyte substrate 2; a ceramic heater substrate 4 that is disposed facing a second surface 202 of the solid electrolyte substrate 2; and a ceramic second spacer 52 that is interposed between the heater substrate 4 and the solid electrolyte substrate 2. The sintered density of an inner section 31 of the facing plate 3 in contact with a gas chamber 101 to be measured is 0.8-5.0% less than the sintered density of an outer section 32 of the facing plate 3 in contact with the first spacer 51.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/129578 A1



対向板に割れが生じにくくすることができるとともに、被測定ガス室における温度分布（温度差）を小さくすることができるガスセンサを提供する。ガスセンサ１は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質基板２、固体電解質基板２の第１表面２０１に対向して配置されたセラミックス製の対向板３、対向板３と固体電解質基板２との間に挟持されたセラミックス製の第１スペーサ５１、固体電解質基板２の第２表面２０２に対向して配置されたセラミックス製のヒータ基板４、及びヒータ基板４と固体電解質基板２との間に挟持されたセラミックス製の第２スペーサ５２を備えている。対向板３における、被測定ガス室１０１と接する内側部分３１の焼結密度は、対向板３における、第１スペーサ５１と接する外側部分３２の焼結密度よりも０．８～５．０％低い。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は2015年2月12日に出願された日本出願番号2015-25776号及び2015年10月5日に出願された日本出願番号2015-197908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] 本開示は、固体電解質基板に対向板及びヒータ基板を積層して形成されたガスセンサに関する。

背景技術

[0003] 例えば、 NO_x 等の特定ガス成分の濃度を検出するガスセンサは、表面に電極が設けられた固体電解質基板と、被測定ガス室を形成する対向板及び第1スペーサと、基準ガス室を形成する第2スペーサと、固体電解質基板を加熱するヒータ基板とを積層して形成されている。被測定ガス室は、固体電解質基板と対向板との間において、第1スペーサによって囲まれて形成され、基準ガス室は、固体電解質基板とヒータ基板との間において、第2スペーサによって囲まれて形成される。

[0004] また、ヒータ基板によって固体電解質基板を加熱するときには、被測定ガス室の温度は、ヒータ基板に近い部分ほど高い温度になる。この被測定ガス室における温度分布は、特定ガス成分の濃度の検出精度に影響を与える。そこで、この温度分布による影響を緩和するための工夫がなされている。

[0005] 例えば、特許文献1においては、測定電極及び基準電極が設けられた固体電解質層の積層体に、ヒータを積層して形成されたガスセンサについて記載されている。また、測定電極よりもヒータの近くに位置する基準電極を、多孔質体である基準ガス導入層によって覆っている。これにより、ヒータからの熱が基準電極に伝わりにくくし、基準電極と測定電極との温度差を小さくして、基準電極と測定電極との間に生じる起電力のばらつきを小さくしてい

る。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-211863号公報

発明の概要

[0007] ところで、ガスセンサの使用時において、ヒータ基板による熱は、熱伝導によって第2スペーサ、固体電解質基板及び第1スペーサに伝わる。そして、対向板においては、被測定ガス室と接する部分に比べて、第1スペーサと重なる部分が加熱されやすい。また、対向板における被測定ガス室と接する部分は、外部への放熱によって冷やされやすい。そのため、対向板における、被測定ガス室と接する部分が、対向板における、第1スペーサと重なる部分によって引っ張られ、被測定ガス室と接する部分に引張応力が作用する。そして、場合によっては、両者の境界位置に割れが生じるおそれがある。特許文献1によっても、この割れの問題を解決することができない。

[0008] なお、対向板に割れが生じることを防ぐために、対向板の厚みを大きくすることが考えられる。しかし、この場合には、ヒータによる熱が対向板に奪われ、ガスセンサの活性時間が長くなる別の問題が生じる。

[0009] 本開示は、かかる背景に鑑みてなされたもので、対向板に割れが生じにくくすることができるとともに、被測定ガス室における温度分布（温度差）を小さくすることができるガスセンサを提供しようとして得られたものである。

[0010] 本開示の一態様は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質基板と、該固体電解質基板の第1表面に対向して配置されたセラミックス製の対向板と、該対向板と上記固体電解質基板との間に挟持され、該対向板と該固体電解質基板との間に、被測定ガスを流入させるための被測定ガス室を形成するセラミックス製の第1スペーサと、通電によって発熱する発熱層が内部に設けられ、上記固体電解質基板の第2表面に対向して配置されたセラミックス製のヒータ基板と、該ヒータ基板と上記固体電解質基板との間に挟持され、該ヒータ

タ基板と該固体電解質基板との間に、基準ガスを流入させるための基準ガス室を形成するセラミックス製の第2スペーサと、を備え、上記対向板における、上記被測定ガス室と接する領域を含む内側部分の焼結密度は、上記第1スペーサと接する領域を含む外側部分の焼結密度よりも0.8～5.0%低い、ガスセンサにある。

[0011] 内側部分は、対向板における、被測定ガス室と接する領域（部分）の全体とすることができ、対向板における、被測定ガス室と接する領域の一部とすることもできる。また、内側部分は、対向板における、被測定ガス室と接する領域の全体、及び対向板における、第1スペーサと接する領域（第1スペーサと重なる部分）の一部とすることもできる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施形態にかかる、センサ素子を示す断面説明図。

[図2]実施形態にかかる、センサ素子を示す図で、図1のII-II線断面説明図。

[図3]実施形態にかかる、センサ素子を示す図で、図1のIII-III線断面説明図。

[図4]実施形態にかかる、図1の矢印Xの方向から見たセンサ素子を示す説明図。

[図5]実施形態にかかる、センサ素子の積層体を第1の型と第2の型との間に挟み込んで焼結を行う状態を示す断面説明図。

[図6]実施形態にかかる、他のセンサ素子を示す図で、図1のII-II線断面相当の説明図。

[図7]実施形態にかかる、他のセンサ素子を示す図で、図1のII-II線断面相当の説明図。

[図8]実施形態にかかる、他のセンサ素子を示す図で、図1のII-II線断面相当の説明図。

発明を実施するための形態

[0013] 上述したガスセンサにおける好ましい実施の形態について、図面を参照し

て説明する。

[0014] 本形態のガスセンサ１は、図１～図３に示すように、酸素イオン伝導性を有する固体電解質基板２、セラミックス製の対向板３、セラミックス製の第１スペーサ５１、セラミックス製のヒータ基板４及びセラミックス製の第２スペーサ５２を備えている。

[0015] 対向板３は、固体電解質基板２の第１表面２０１に対向して配置されている。第１スペーサ５１は、対向板３と固体電解質基板２との間に挟持されており、対向板３と固体電解質基板２との間に、被測定ガスＧを流入させるための被測定ガス室１０１を形成するものである。ヒータ基板４は、通電によって発熱する発熱層４１を内部に有しており、固体電解質基板２の第２表面２０２に対向して配置されている。第２スペーサ５２は、ヒータ基板４と固体電解質基板２との間に挟持されており、ヒータ基板４と固体電解質基板２との間に、基準ガスＡを流入させるための基準ガス室１０２を形成するものである。図１、図２、図４に示すように、対向板３における、被測定ガス室１０１と接する領域（すなわち、被測定ガス室１０１に隣接する部分）に位置する内側部分３１の焼結密度は、第１スペーサ５１と接する領域（すなわち、第１スペーサ５１と重なる部分）に位置する外側部分３２の焼結密度よりも０．８～５．０％低い。なお、本開示において、「数値～数値」の表現は、境界の数値を含む。

[0016] 以下に、本形態のガスセンサ１について、図１～図８を参照して詳説する。

[0017] 固体電解質基板２、対向板３、第１スペーサ５１、ヒータ基板４及び第２スペーサ５２は、ガスセンサ１のセンサ素子１０を構成する。

[0018] センサ素子１０は、碍子を介してハウジングに保持され、ハウジングには、センサ素子１０を覆うカバーが取り付けられている。そして、センサ素子１０、碍子、ハウジング及びカバーを用いて構成されるガスセンサ１は、内燃機関の排気管に配置される。ガスセンサ１は、排気管を通過する排ガスを被測定ガスＧとして、排ガス中の特定ガス成分としての NO_x （すなわち、

窒素酸化物)の濃度を検出するために用いられる。

[0019] 図1～図3に示すように、固体電解質基板2の第1表面201には、被測定ガスG中の酸素濃度を調整するために用いられるポンプ電極21と、ポンプ電極21において酸素濃度が調整された後の被測定ガスG中の残存酸素濃度を測定するために用いられるモニタ電極22と、ポンプ電極21において酸素濃度が調整された後の被測定ガスG中の NO_x 濃度を検出するために用いられるセンサ電極23とが設けられている。固体電解質基板2の第2表面202には、ポンプ電極21、モニタ電極22及びセンサ電極23が設けられた位置の反対側の位置に、大気である基準ガスAに曝される基準電極24が設けられている。基準電極24は、ポンプ電極21、モニタ電極22及びセンサ電極23が設けられた位置の反対側に個別に設けることもできる。

[0020] ポンプ電極21及びモニタ電極22は、酸素に対する活性を示す材料から構成され、センサ電極23は酸素及び NO_x に対する活性を示す材料から構成されている。

[0021] 図1、図2に示すように、ポンプ電極21と基準電極24との間には、電圧印加手段61によって固体電解質基板2を介して、被測定ガスG中の酸素濃度を一定にするための可変電圧が印加される。モニタ電極22と基準電極24との間、センサ電極23と基準電極24との間には、固体電解質基板2を介して、限界電流特性を示すための所定の電圧が印加される。

[0022] ポンプ電極21と基準電極24と、これらの間に挟まれた固体電解質基板2とによってポンプセルが形成されている。また、モニタ電極22と基準電極24と、これらの間に挟まれた固体電解質基板2とによってモニタセルが形成されている。また、センサ電極23と基準電極24と、これらの間に挟まれた固体電解質基板2とによってセンサセルが形成されている。

[0023] モニタセルにおいては、電流検出手段62によって、固体電解質基板2を介してモニタ電極22と基準電極24との間に流れる酸素イオン電流を測定することにより、被測定ガスG中の残存酸素濃度が求められる。センサセルにおいては、電流検出手段63によって、固体電解質基板2を介してセンサ

電極 2 3 と基準電極 2 4 との間に流れる酸素イオン電流を測定することにより、被測定ガス G 中の NO_x 濃度及び残存酸素濃度の和が求められる。そして、センサセルの酸素イオン電流からモニタセルの酸素イオン電流を差し引くことにより、被測定ガス G 中の NO_x 濃度が求められる。

[0024] 図 1、図 3 に示すように、センサ素子 1 0 における先端部には、被測定ガス室 1 0 1 内に被測定ガス G を導入するためのガス導入口 5 1 1 が設けられている。ガス導入口 5 1 1 は、第 1 スペーサ 5 1 における先端部に設けられており、ガス導入口 5 1 1 には、被測定ガス室 1 0 1 に被測定ガス G を導入する際の拡散抵抗体としての多孔質体 5 1 2 が配置されている。

[0025] 被測定ガス G は、被測定ガス室 1 0 1 内において、ガス導入口 5 1 1 が設けられた先端側から基端側へと流れる。ポンプ電極 2 1 は、ガス導入口 5 1 1 に近い位置に配置されており、モニタ電極 2 2 及びセンサ電極 2 3 は、ポンプ電極 2 1 よりも、被測定ガス室 1 0 1 における被測定ガス G の流れの下流側に、横方向 B に並んで配置されている。

[0026] 基準ガス A は、第 2 スペーサ 5 2 における基端側から基準ガス室 1 0 2 内に導入される。ヒータ基板 4 は、通電によってジュール熱を発生させる発熱層 4 1 を全方位的に包み込んでいる。

[0027] 固体電解質基板 2 は、イットリア安定化ジルコニアによって構成されており、対向板 3、第 1 スペーサ 5 1、第 2 スペーサ 5 2 及びヒータ基板 4 は、絶縁性を示すアルミナ（すなわち、酸化アルミニウム）によって構成されている。対向板 3 等を構成する絶縁性の材料は、アルミナの他に、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、コージェライト、ムライト、ステアタイト、フォルステライト等とすることもできる。

[0028] 対向板 3、ヒータ基板 4、第 1 スペーサ 5 1 及び第 2 スペーサ 5 2 は、セラミックス粒子、溶媒及びバインダーを有する材料を、所定の温度で焼結（焼成）して得られた焼結体である。焼結体においては、溶媒及びバインダーが除去され、体積が収縮してセラミックス粒子同士が結合している。対向板 3 における外側部分 3 2、ヒータ基板 4、第 1 スペーサ 5 1 及び第 2 スペー

サ 5 2 の各焼結密度は、95～100%の範囲内にある。これにより、外側部分 3 2、ヒータ基板 4、第 1 スペーサ 5 1 及び第 2 スペーサ 5 2 の強度を適切に保つことができる。

[0029] ここで、焼結密度が 100%である場合とは、溶媒及びバインダーの全量が除去されて、互いに結合するセラミックス粒子のみが残され、このセラミックス粒子の全体が完全に収縮した状態をいう。また、例えば、焼結密度が 95%である場合とは、焼結密度が 100%である場合のかさ密度 (kg/m³) に比べてかさ密度が 5%小さい場合をいう。

[0030] センサ素子 10 を製造する際には、図 5 に示すように、固体電解質基板 2 を構成する固体電解質のシート、対向板 3、ヒータ基板 4、第 1 スペーサ 5 1、第 2 スペーサ 5 2 をそれぞれ構成するセラミックスシートを積層して積層体 (すなわち、センサ素子 10) を形成する。また、積層体に圧力を加えるための第 1 の型 7 1 及び第 2 の型 7 2 を用いる。第 1 の型 7 1 における、対向板 3 の内側部分 3 1 に対向する部位には、圧力を低減するための凹部 7 1 1 を形成しておく。

[0031] そして、第 1 の型 7 1 と第 2 の型 7 2 との間に積層体を挟み込み、積層体に圧力を加え、この圧力を加えた状態で積層体を加熱し、積層体を焼結する。このとき、第 1 の型 7 1 の凹部 7 1 1 に対向する、対向板 3 の内側部分 3 1 に作用する圧力は、対向板 3 の外側部分 3 2 に作用する圧力よりも小さくなる。これにより、外側部分 3 2 を構成するセラミックス粒子の粒子間距離に比べて、内側部分 3 1 を構成するセラミックス粒子の粒子間距離が大きくなる。つまり、焼結時に、内側部分に加える圧力を外側部分に加える圧力よりも小さくすることによって、セラミックス粒子同士が密接する度合いを緩めて、内側部分の焼結密度を外側部分の焼結密度よりも低くすることができる。

[0032] なお、被測定ガス室 101 を形成する空間と、基準ガス室 102 を形成する空間とには、積層体の焼結時に蒸発して完全除去されるシート 7 3 を配置しておく。

[0033] 次いで、積層体が加熱されて溶媒及びバインダーが蒸発するときには、外側部分 3 2 を構成するセラミックス粒子の粒子間距離に比べて、内側部分 3 1 を構成するセラミックス粒子の粒子間距離が大きい状態が維持される。これにより、積層体が焼結されたときには、対向板 3 における内側部分 3 1 の焼結密度が、対向板 3 における外側部分 3 2 の焼結密度よりも 0.8~5.0%低い状態が形成される。こうして、内側部分 3 1 は、外側部分 3 2 に比べて焼結時の収縮率が小さいことにより、焼結密度が粗い部分を形成する。

[0034] 図 4 に示すように、本形態の対向板 3 における内側部分 3 1 は、被測定ガス室 1 0 1 と接する部分である。また、対向板 3 における内側部分 3 1 は、対向板 3 における被測定ガス室 1 0 1 を形成する部分の全体であり、言い換えれば、第 1 スペース 5 1 と重ならない部分の全体である。一方、本形態の対向板 3 における外側部分 3 2 は、第 1 スペース 5 1 と接する部分である。また、対向板 3 における外側部分 3 2 は、対向板 3 における第 1 スペース 5 1 と重なる部分の全体であり、言い換えれば、被測定ガス室 1 0 1 を形成しない部分の全体である。外側部分 3 2 は、内側部分 3 1 の全周を囲む状態で形成されている。

[0035] 本形態の対向板 3 においては、被測定ガス室 1 0 1 の横方向 B の幅と、内側部分 3 1 の横方向 B の幅とは同じである。

[0036] ここで、センサ素子 1 0 においては、先端側及び基端側が位置する方向を長手方向 L とし、固体電解質基板 2、対向板 3、第 1 スペース 5 1、ヒータ基板 4、第 2 スペース 5 2 が重なる方向を積層方向 T とし、横方向 B は、長手方向 L 及び積層方向 T に直交する方向とする。

[0037] 対向板 3 における内側部分 3 1 は、次の構成とすることもできる。

[0038] 図 6 に示すように、内側部分 3 1 は、対向板 3 における被測定ガス室 1 0 1 と接する領域の一部とし、外側部分 3 2 は、対向板 3 における被測定ガス室 1 0 1 と接する領域の残部と、対向板 3 における第 1 スペース 5 1 と接する領域とすることができる。この場合、被測定ガス室 1 0 1 の横方向 B の幅を W としたとき、内側部分 3 1 の横方向 B の幅 W 1 は、0.8W 以上 1.0

W未満の範囲内にある。

[0039] また、図7に示すように、内側部分31は、被測定ガス室101と接する領域の全体、及び対向板3における、第1スペーサ51と接する領域の一部とし、外側部分32は、対向板3における、第1スペーサ51と接する領域の残部とすることができる。この場合、被測定ガス室101の横方向Bの幅をWとしたとき、内側部分31の横方向Bの幅W1は、 $1.0W \sim 1.5W$ 以下の範囲内にある。

[0040] 図7の場合においては、図8に示すように、対向板3は、内側に位置する内側部分31Aと、内側部分31Aの外側に位置して、内側部分31Aよりも厚みが縮小した外側部分32Aとによって形成することができる。外側部分32Aは、第1スペーサ51と対向する面が対向板3の外側面301に近づくように厚みが縮小している。また、内側部分31Aにおける、第1スペーサ51と対向する側の角部を、テーパ面311に形成するとともに、第1スペーサ51における、内側部分31Aと対向する側の角部を、テーパ面311と対向するテーパ面513とすることができる。この場合には、対向板3と第1スペーサ51との界面を広くして、焼結密度が粗い内側部分31Aの割合を多くすることができる。

[0041] 本形態のガスセンサ1は、対向板3の焼結密度（焼成密度）を部分的に変更することによって、対向板3に意図的に応力を発生させるようにしたものである。

[0042] 具体的には、対向板3に内側部分31と外側部分32とを設け、内側部分31の焼結密度を、外側部分32の焼結密度よりも0.8～5.0%低くしている。内側部分31の焼結密度が外側部分32の焼結密度よりも低いことにより、外側部分32から内側部分31に圧縮応力が加わる状態でセンサ素子10を作製することができる。

[0043] これにより、センサ素子10の焼結を行う際に熱ストレスが発生した場合においても、対向板3における、被測定ガス室101と接する領域の端部（すなわち、内側部分31と外側部分32との境界位置）に、圧縮応力が発生

する状態を常に維持することができる。そして、セラミックス材料の圧縮応力に対する強度は、その引張応力に対する強度よりも際立って高い。そのため、対向板 3 における、被測定ガス室 101 と接する領域の端部に、割れが生じにくくすることができる。

[0044] また、内側部分 31 の焼結密度が低くなることにより、内側部分 31 による保温性が向上する。これにより、ヒータ基板 4 の発熱層 41 によって加熱される被測定ガス G の熱が、内側部分 31 からセンサ素子 10 の外部への放熱されにくくなる。そして、測定ガス室における温度分布が小さくなり、ガスセンサ 1 によるガス濃度の検出精度を向上させることができる。

[0045] それ故、本形態のガスセンサ 1 によれば、対向板 3 に割れが生じにくくすることができるとともに、被測定ガス室 101 における温度分布（すなわち、温度差）を小さくすることができる。

[0046] （確認試験）

本確認試験においては、対向板 3 における内側部分 31 の焼結密度と、対向板 3 における外側部分 32 の焼結密度との差（焼結密度差という。）（％）、及び被測定ガス室 101 の横方向 B の幅 W に対する内側部分 31 の横方向 B の幅 W1 を変化させたときの、対向板 3 の強度及びガスセンサ 1 の NOx 感度について確認する試験を行った。

[0047] 本確認試験においては、焼結密度差が 0.8％～5.0％の範囲内にあって内側部分 31 の横方向 B の幅 W1 が 0.8W～1.5W の範囲内にある試験品 1～9 について試験を行った。また、比較のために、焼結密度差又は内側部分 31 の横方向 B の幅 W1 が上記各範囲を外れた比較品 1～5 についても試験を行った。

[0048] 強度は、熱衝撃による破壊試験（すなわち、割れ発生確認試験）を行い、対向板 3 における被測定ガス室 101 と接する領域の端部に割れが発生したか否かによって確認した。この破壊試験は、シャルピー衝撃試験に基づいて行い、センサ素子 10 の被測定ガス室 101 と接する領域の端部が破壊されたときの所要エネルギーであるシャルピー衝撃値を求めた。そして、このシ

シャルピー衝撃値を指標として、センサ素子 10 の強度の評価を行った。強度の評価においては、破壊試験において割れが発生せず、過負荷の状態にして、割れを意図的に発生させたときのシャルピー衝撃値が大きかったものを「優」とし、破壊試験において割れが発生せず、過負荷の状態にして、割れを意図的に発生させたときのシャルピー衝撃値が小さかったものを「良」とし、破壊試験において割れが発生したものを「不可」とした。

[0049] NO_x感度は、ガスセンサ 1 を用いて NO_x濃度を測定したときに、被測定ガス室 101 内に生じる温度分布によって、NO_x濃度の測定精度の低下があったか否かによって確認した。NO_x感度の評価においては、試験において NO_x感度の低下がなく、過負荷の状態にして、NO_x感度の低下を意図的に発生させたときの所要エネルギーが大きかったものを「優」とし、試験において NO_x感度の低下がなく、過負荷の状態にして、NO_x感度の低下を意図的に発生させたときの所要エネルギーが小さかったものを「良」とし、試験において NO_x感度が低下したものを「不可」とした。

[0050] 試験品 1～9 及び比較品 1～5 の焼結密度差及び内側部分 31 の横方向 B の幅 W1 と、本確認試験を行った結果とを表 1 に示す。

[0051]

[表1]

(表 1)

	構造		評価結果	
	焼成密度差 (%)	内側部分の幅W1	強度試験	NO _x 感度試験
試験品1	0.8	0.8W	良	良
試験品2	1.0	0.8W	優	優
試験品3	3.0	0.8W	優	優
試験品4	4.0	0.8W	良	優
試験品5	5.0	0.8W	良	優
試験品6	0.8	1.0W	良	優
試験品7	0.8	1.4W	良	優
試験品8	0.8	1.5W	良	優
試験品9	5.0	1.5W	良	優
比較品1	なし	なし	不可	不可
比較品2	0.7	0.8W	不可	不可
比較品3	6.0	0.8W	不可	優
比較品4	0.8	0.7W	不可	不可
比較品5	0.8	1.6W	不可	優

[0052] 焼結密度差が1.0%又は3.0%であり、内側部分31の横方向Bの幅W1が0.8Wである試験品2, 3については、強度及びNO_x感度ともに「優」となった。この結果より、焼結密度差は、1.0~3.0%の範囲内にすることが、強度及びNO_x感度の観点から最も好ましいことがわかった。

[0053] また、結晶密度差が0.8%、4.0%又は5.0%であり、内側部分31の横方向Bの幅W1が0.8W、1.0W、1.4W、1.5Wである試験品1, 4~9については、強度が「良」となり、NO_x感度が「優」となった。この結果より、焼結密度差が、0.8%~5.0%の範囲内にあり、内側部分31の横方向Bの幅W1が0.8W~1.5Wの範囲内にあることにより、強度及びNO_x感度がともに優れることがわかった。

[0054] 一方、焼結密度差がない場合（すなわち、0%の場合）であって、内側部

分31がない（内側部分31の横方向Bの幅W1が0である）比較品1、焼結密度差が0.8%未満もしくは5.0%超過であるか、又は内側部分31の横方向Bの幅W1が0.8%未満もしくは1.5%超過である比較品2～5については、強度及びNO_x感度の少なくとも一方が「不可」となった。この結果より、焼結密度差が0.8%未満もしくは5.0%超過であるか、内側部分31の横方向Bの幅W1が0.8%未満もしくは1.5%超過である場合には、対向板3における被測定ガス室101と接する領域の端部に割れが発生するおそれがあるか、NO_x濃度の検出精度が低下するおそれがあることがわかった。

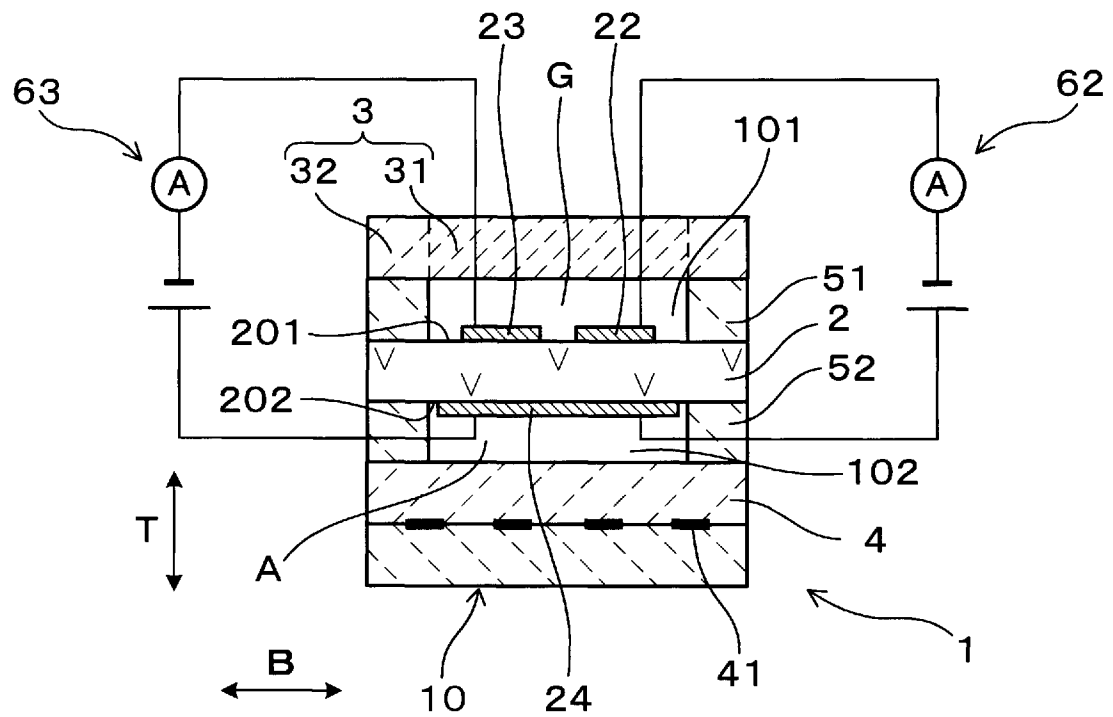
符号の説明

- [0055] 1 ガスセンサ
 10 センサ素子
 101 被測定ガス室
 102 基準ガス室
 2 固体電解質基板
 201 第1表面
 202 第2表面
 3 対向板
 31 内側部分
 32 外側部分
 4 ヒータ基板
 41 発熱層
 51 第1スペーサ
 52 第2スペーサ
 G 被測定ガス
 A 基準ガス

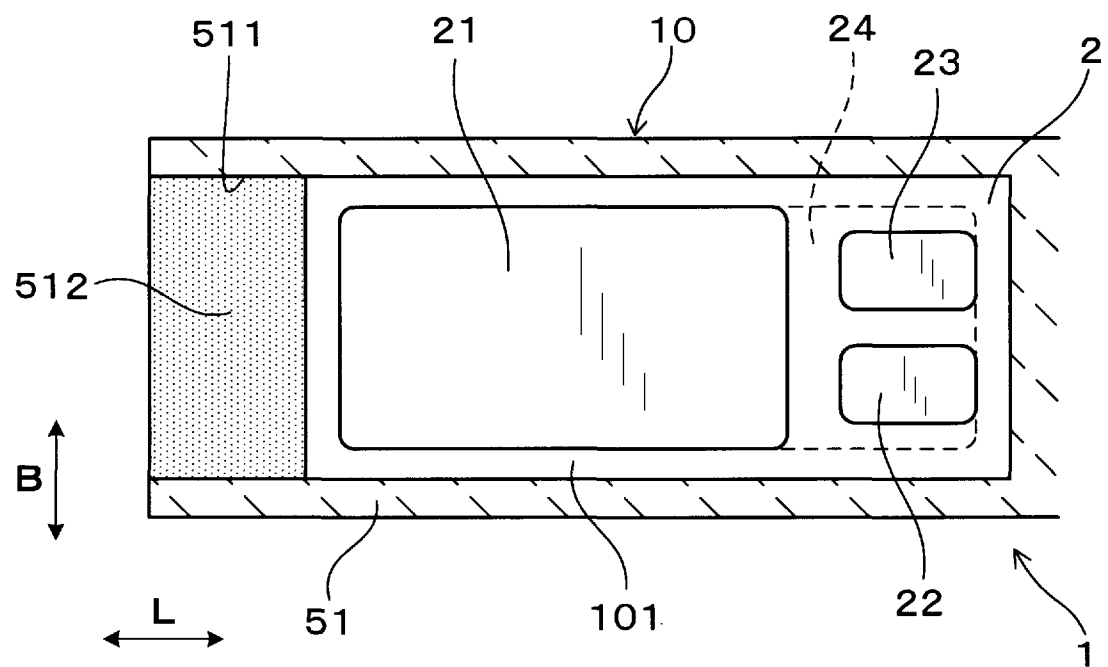
請求の範囲

- [請求項1] 酸素イオン伝導性を有する固体電解質基板（2）と、
 該固体電解質基板の第1表面（201）に対向して配置されたセラミックス製の対向板（3）と、
 該対向板と上記固体電解質基板との間に挟持され、該対向板と該固体電解質基板との間に、被測定ガス（G）を流入させるための被測定ガス室（101）を形成するセラミックス製の第1スペーサ（51）と、
 通電によって発熱する発熱層（41）が内部に設けられ、上記固体電解質基板の第2表面（202）に対向して配置されたセラミックス製のヒータ基板（4）と、
 該ヒータ基板と上記固体電解質基板との間に挟持され、該ヒータ基板と該固体電解質基板との間に、基準ガス（A）を流入させるための基準ガス室（102）を形成するセラミックス製の第2スペーサ（52）と、を備え、
 上記対向板における、上記被測定ガス室と接する領域を含む内側部分（31）の焼結密度は、上記第1スペーサと接する領域を含む外側部分（32）の焼結密度よりも0.8～5.0%低い、ガスセンサ（1）。
- [請求項2] 上記外側部分の焼結密度は、95～100%である、請求項1に記載のガスセンサ。
- [請求項3] 上記被測定ガス室の幅をWとしたとき、上記内側部分の幅（W1）は、0.8～1.5Wの範囲内にある、請求項1又は2に記載のガスセンサ。

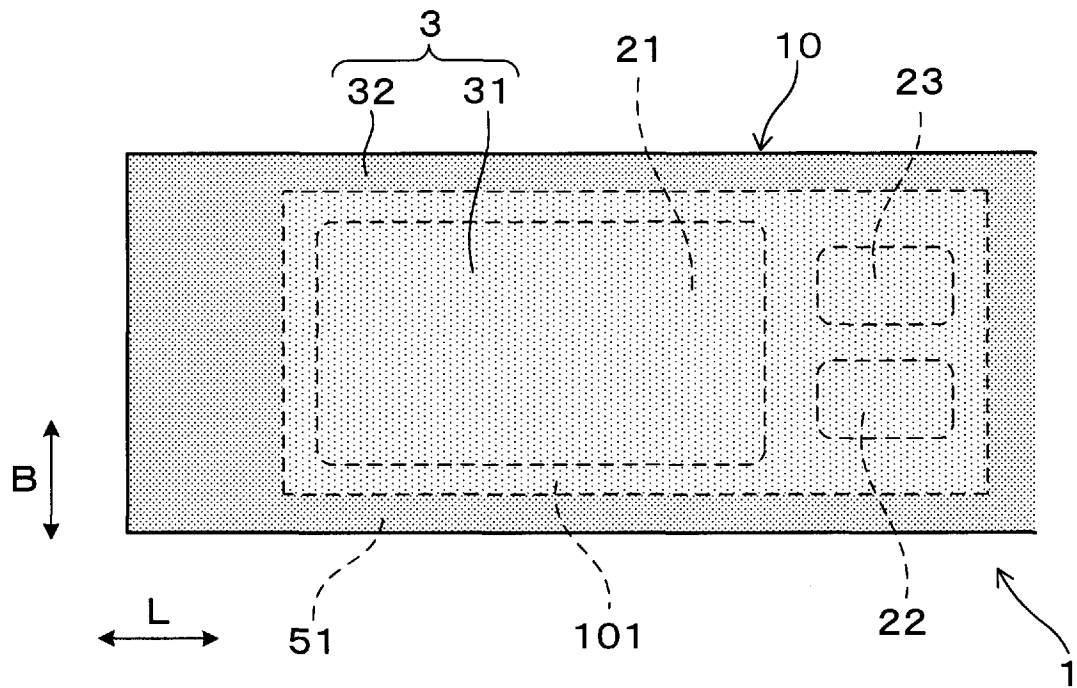
[図2]



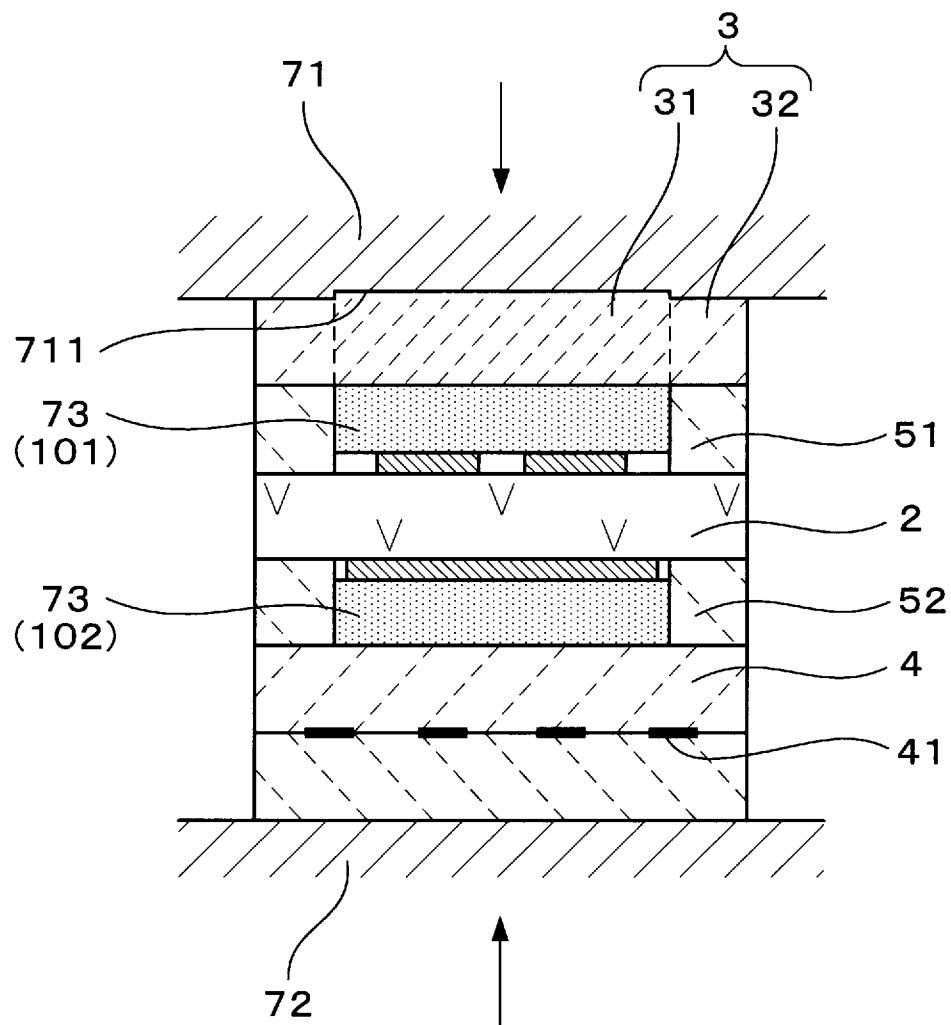
[図3]



[図4]



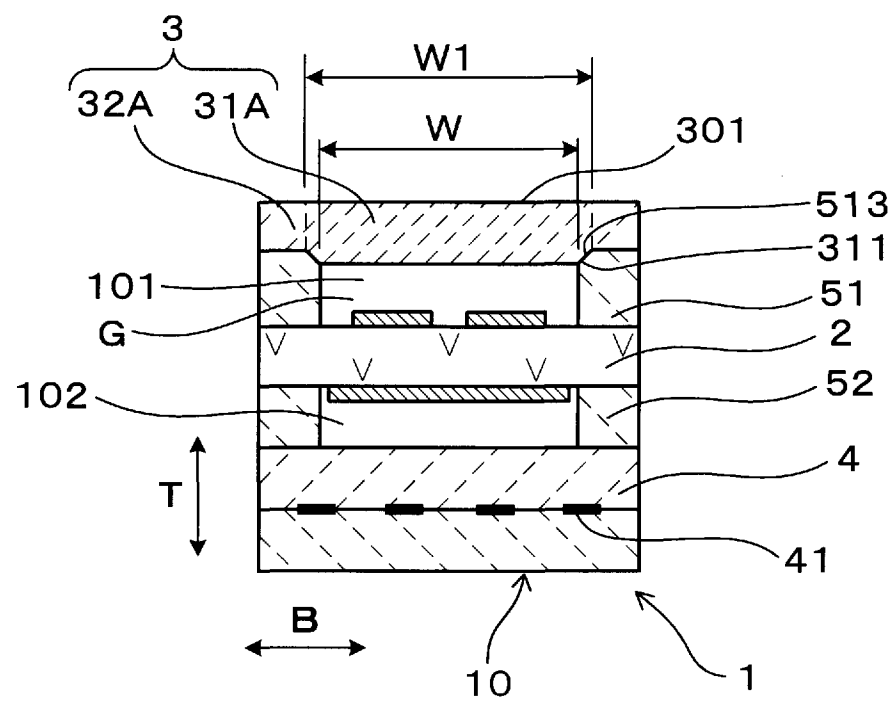
[図5]



A cross-sectional view of a semiconductor device 10. The device consists of a substrate 4 with a top layer 51 and a bottom layer 52. A central layer 2 is positioned between 51 and 52. A gate structure 3 is located on top of layer 51, with a gate dielectric 32 and a gate electrode 31. The gate electrode 31 is connected to a gate terminal 101. A source/drain region 102 is located on the bottom layer 52, with a source/drain terminal 101. The device has a width W and a length W1. The thickness of the substrate 4 is T. The device is labeled 10 and 1.

A cross-sectional view of a semiconductor device 10. The device consists of a substrate 4 with a top layer 51 and a bottom layer 52. A central layer 2 is positioned between 51 and 52. A gate structure 101 is formed on the top layer 51, and a gate structure 102 is formed on the bottom layer 52. The gate structures 101 and 102 are separated by a gap G. A channel region 41 is located in the substrate 4 between the gate structures 101 and 102. The device has a width W and a thickness T. A dimension W1 is also indicated. A bracket 3 groups the top and bottom gate structures. A dimension B is indicated at the bottom.

[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/416(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)

G01N27/416, G01N27/41, G01N27/419, G01N27/409

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.
A	JP 2003-149199 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 21 May 2003 (21.05.2003), paragraphs [0014] to [0024]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-3
A	JP 2009-150719 A (Toyota Motor Corp.), 09 July 2009 (09.07.2009), paragraphs [0003], [0032] to [0038]; fig. 1, 7 (Family: none)	1-3
A	JP 61-172054 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 02 August 1986 (02.08.1986), entire text; all drawings (Family: none)	1-3

☒ 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
20 April 2016 (20.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

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/JP2016/053752

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 9-304321 A (Denso Corp.), 28 November 1997 (28.11.1997), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 2002-5875 A (Denso Corp.), 09 January 2002 (09.01.2002), claims & US 2002/0008024 A1 claims & DE 10129258 A1 & FR 2810403 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/416(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（I P C））

Int.Cl. G01N27/416, G01N27/41, G01N27/419, G01N27/409

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
A	JP 2003-149199 A（日産自動車株式会社）2003.05.21, [0014] - [0024]、第1-2図（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2009-150719 A（トヨタ自動車株式会社）2009.07.09, [0003]、[0032] - [0038]、第1, 7図（ファミリーなし）	1-3
A	JP 61-172054 A（日本特殊陶業株式会社）1986.08.02, 全文、全図（ファミリーなし）	1-3

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 0 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

9 2 1 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

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	JP 9-304321 A (株式会社デンソー) 1997. 11. 28, 全文、全図 (ファ ミリーなし)	1-3
A	JP 2002-5875 A (株式会社デンソー) 2002. 01. 09, 特許請求の範囲 & US 2002/0008024 A1, claims & DE 10129258 A1 & FR 2810403 A	1-3