

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7215440号
(P7215440)

(45)発行日 令和5年1月31日(2023.1.31)

(24)登録日 令和5年1月23日(2023.1.23)

(51)国際特許分類

G 0 1 N 27/409 (2006.01)

F I

G 0 1 N

27/409 1 0 0

請求項の数 3 (全21頁)

(21)出願番号	特願2020-18041(P2020-18041)	(73)特許権者	000004260
(22)出願日	令和2年2月5日(2020.2.5)		株式会社デンソー
(65)公開番号	特開2021-124389(P2021-124389)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
	A)	(74)代理人	110000648
(43)公開日	令和3年8月30日(2021.8.30)		弁理士法人あいち国際特許事務所
審査請求日	令和4年4月4日(2022.4.4)	(72)発明者	杉浦 啓 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
		(72)発明者	野口 真 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
			審査官 黒田 浩一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスセンサ素子

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

複数のセラミック層を積層してなる積層型のガスセンサ素子(1)であって、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体(2)と、該固体電解質体の両主面に設けられた測定電極(31)及び基準電極(32)と、上記測定電極に面し被測定ガスを導入するチャンバ(4)と、上記固体電解質体を加熱するヒータ(5)と、を有し、

上記チャンバは、上記ガスセンサ素子の長手方向(Y)に直交する断面において、長手方向及び積層方向(Z)の双方に直交する幅方向(W)に突出した突出角部(43)を有し、

該突出角部の頂点(433)は、積層方向における上記チャンバの中心(4C)よりも上記ヒータに近い側に配置されており、

上記基準電極に面し基準ガスが導入されるダクト(6)を有し、積層方向において上記ダクトを挟んで上記固体電解質体と反対側に上記ヒータが配されており、

上記チャンバは上記ダクトよりも幅方向の寸法が大きく、

上記チャンバの幅Wcと、上記ダクトの幅Wdとは、 $1 < Wc / Wd < 1.73$ を満たす、ガスセンサ素子。

【請求項2】

長手方向に直交する断面において、少なくとも一部の上記突出角部の角度(θ)は30°以下である、請求項1に記載のガスセンサ素子。

【請求項 3】

上記突出角部は、積層方向における両側において、同一材料に面して形成されている、
請求項1又は2に記載のガスセンサ素子。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、積層型のガスセンサ素子に関する。

【背景技術】**【0002】**

複数のセラミック層を積層してなる積層型のガスセンサ素子として、被測定ガスを導入するチャンバを備えたものが、例えば特許文献1に開示されている。 10

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【文献】特開2010-261727号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、特許文献1に記載のガスセンサ素子においては、チャンバの幅方向の両端に突出した角部が形成されている。ガスセンサ素子の構造によっては、ヒータによる昇温時等において、積層方向における温度差が生じる。この温度差が顕著に発生すると、温度差に起因する引張応力がチャンバの角部に隣接するセラミック層に作用して、素子割れの要因となることが懸念される。 20

【0005】

本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、素子割れを効果的に防ぐことができるガスセンサ素子を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明の一態様は、複数のセラミック層を積層してなる積層型のガスセンサ素子(1)であって、 30

酸素イオン伝導性を有する固体電解質体(2)と、

該固体電解質体の両主面に設けられた測定電極(31)及び基準電極(32)と、

上記測定電極に面し被測定ガスを導入するチャンバ(4)と、

上記固体電解質体を加熱するヒータ(5)と、を有し、

上記チャンバは、上記ガスセンサ素子の長手方向(Y)に直交する断面において、長手方向及び積層方向(Z)の双方に直交する幅方向(W)に突出した突出角部(43)を有し、

該突出角部の頂点(433)は、積層方向における上記チャンバの中心(4C)よりも上記ヒータに近い側に配置されており、

上記基準電極に面し基準ガスが導入されるダクト(6)を有し、積層方向において上記ダクトを挟んで上記固体電解質体と反対側に上記ヒータが配されており、 40

上記チャンバは上記ダクトよりも幅方向の寸法が大きく、

上記チャンバの幅Wcと、上記ダクトの幅Wdとは、 $1 < W_c / W_d \leq 1.73$ を満たす
、ガスセンサ素子にある。

【発明の効果】**【0007】**

上記ガスセンサ素子においては、突出角部の頂点が、積層方向におけるチャンバの中心よりもヒータに近い側に配置されている。それゆえ、ヒータによる加熱時に発生する温度差によって、突出角部の頂点に隣接するセラミック層に作用する引張応力を、抑制することができる。その結果、素子割れを効果的に防ぐことができる。 50

【0008】

以上のごとく、上記態様によれば、素子割れを効果的に防ぐことができるガスセンサ素子を提供することができる。

なお、特許請求の範囲及び課題を解決する手段に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施形態1における、ガスセンサ素子の長手方向に直交する断面の断面説明図。

10

【図2】図1のII-II線矢視断面図。

【図3】実施形態1における、ガスセンサ素子の展開説明図。

【図4】実施形態1における、突出角部の断面説明図。

【図5】実施形態1における、突出角部の角度の説明図。

【図6】実施形態1における、ガスセンサ素子の製造方法の説明図であって、固体電解質体にセラミックペーストを塗布した状態を示す説明図。

【図7】実施形態1における、第1の未焼成体の説明図。

【図8】実施形態1における、遮蔽層にセラミックペーストを塗布した状態を示す説明図。

【図9】実施形態1における、第2の未焼成体の説明図。

【図10】実施形態1における、第1の未焼成体と第2の未焼成体とを対向配置した状態を示す説明図。

20

【図11】実施形態1における、第3の未焼成体の説明図。

【図12】実施形態1における、第3の未焼成体を焼成した後の状態を示す説明図。

【図13】実施形態1における、突出角部付近の断面拡大写真。

【図14】比較形態における、ガスセンサ素子の断面説明図。

【図15】ガスセンサ素子の昇温時における熱膨張を説明する模式図。

【図16】ガスセンサ素子の反りを説明する模式図。

【図17】比較形態のガスセンサ素子における、突出角部付近に作用する引張応力の説明図。

【図18】実施形態1のガスセンサ素子における、突出角部付近に作用する引張応力の説明図。

30

【図19】角度と応力拡大係数との関係を示す線図。

【図20】実施形態2における、ガスセンサ素子の断面説明図であって、図21のXX-X X線矢視断面図。

【図21】図20のXXI-XXI線矢視断面図。

【図22】実施形態2における、ガスセンサ素子の展開説明図。

【図23】実施形態3における、ダクトを設けていないガスセンサ素子の断面説明図。

【図24】実施形態3における、ダクトに多孔質体を充填したガスセンサ素子の断面説明図。

【図25】実施形態3における、ヒータを面状に設けたガスセンサ素子の断面説明図。

【図26】実施形態3における、ヒータの配置を変更したガスセンサ素子の断面説明図。

40

【図27】実施形態3における、チャンバの位置を変更したガスセンサ素子の断面説明図。

【図28】実施形態4における、チャンバ形成層の内側面を略平坦面としたチャンバの断面説明図。

【図29】実施形態4における、チャンバ形成層の内側面を凹曲面としたチャンバの断面説明図。

【図30】実施形態4における、チャンバ形成層が頂点以外に角部を有するチャンバの断面説明図。

【図31】実施形態4における、チャンバ形成層が頂点以外に角部を有する、他のチャンバの断面説明図。

【図32】実施形態5における、ガスセンサ素子の断面説明図。

50

【図33】実施形態6における、ガスセンサ素子の一部の断面説明図。

【図34】実施形態6における、他のガスセンサ素子の一部の断面説明図。

【図35】実施形態6における、さらに他のガスセンサ素子の一部の断面説明図。

【図36】実施形態7における、ガスセンサ素子の一部の断面説明図。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(実施形態1)

ガスセンサ素子に係る実施形態について、図1～図13を参照して説明する。

本形態のガスセンサ素子1は、図1、図2に示すとく、複数のセラミック層を積層してなる積層型のガスセンサ素子である。ガスセンサ素子1は、固体電解質体2と、測定電極31及び基準電極32と、チャンバ4と、ヒータ5と、を有する。

【0011】

固体電解質体2は、酸素イオン伝導性を有する。測定電極31及び基準電極32は、固体電解質体2の両主面に設けられている。チャンバ4は、測定電極31に面し被測定ガスを導入する空間である。ヒータ5は、固体電解質体2を加熱する。

【0012】

チャンバ4は、突出角部43を有する。突出角部43は、ガスセンサ素子1の長手方向Yに直交する断面において、幅方向Wに突出した部位である。ここで、幅方向Wは、長手方向Y及び積層方向Zの双方に直交する方向である。突出角部43の頂点433は、積層方向Zにおけるチャンバ4の中心4cよりもヒータ5に近い側に配置されている。

【0013】

ガスセンサ素子1は長尺形状を有し、その長手方向Yの一端に近い位置に、測定電極31及び基準電極32が形成されている。長手方向Yにおける、測定電極31及び基準電極32が設けられた側を、先端側、その反対側を基端側という。

長手方向Yのいずれの位置においても、突出角部43の頂点433は、積層方向Zにおけるチャンバ4の中心4cよりもヒータ5に近い側に配置されている。

【0014】

本形態のガスセンサ素子1は、ダクト6を有する。ダクト6は、基準電極32に面し基準ガスが導入される空間である。積層方向Zにおいてダクト6を挟んで固体電解質体2と反対側にヒータ5が配されている。チャンバ4はダクト6よりも幅方向Wの寸法が大きい。また、チャンバ4の幅Wcと、ダクト6の幅Wdとは、 $1 < Wc / Wd < 1.73$ を満たす。

【0015】

なお、チャンバ4の幅Wcは、幅方向Wの寸法が最大となる部分における幅寸法にて定義できる。すなわち、幅方向Wにおける、両側の突出角部43の頂点433の間の距離が、幅Wcとなる。ダクト6の幅Wdも、幅方向Wの寸法が最大となる部分における幅寸法にて定義できる。図1に示すガスセンサ素子1において、ダクト6は、固体電解質体2に面する部分にて最大幅となる。かかる場合は、ダクト6の幅Wdは、固体電解質体2に面する部分における幅寸法にて定義される。

【0016】

本形態のガスセンサ素子1においては、固体電解質体2における測定電極31を設けた側の面に、チャンバ形成層11と遮蔽層12とを順次積層してある。また、固体電解質体2における基準電極32を設けた側の面に、ダクト形成層13とヒータ層14とが順次積層してある。

【0017】

チャンバ形成層11は、図1～図3に示すとく、積層方向Zに直交する方向からチャンバ4を囲むように形成されたセラミック層である。チャンバ形成層11と、固体電解質体2と遮蔽層12との間に、チャンバ4が形成される。なお、図2、図3に示すとく、チャンバ形成層11の一部には、拡散抵抗部15が設けられている。拡散抵抗部15は、被測定ガスを拡散させながらチャンバ4に導入する部位である。また、図3には、チャン

10

20

30

40

50

バ形成層 1 1 が 2 つに分かれて描かれているが、これらは後述する個別のセラミックペーストに対応して示したものである。また、同図における符号 4 を示した 2 つの箇所は、複数のセラミック層が積層された状態において、一つのチャンバ 4 を形成する箇所を示している。

【 0 0 1 8 】

本形態において、拡散抵抗部 1 5 は、ガスセンサ素子 1 の先端部に形成されている。すなわち、チャンバ 4 の先端側に拡散抵抗部 1 5 が配置されている。拡散抵抗部 1 5 は、多孔質のセラミックからなる。これにより、本形態のガスセンサ素子 1 は、素子の先端側から被測定ガスをチャンバ 4 に導入するよう構成されている。

【 0 0 1 9 】

ダクト形成層 1 3 は、図 1 ~ 図 3 に示すごとく、ダクト 6 を固体電解質体 2 と反対側から覆うと共に、積層方向 Z に直交する方向からダクト 6 を囲むように形成されたセラミック層である。ただし、ダクト形成層 1 3 は、ダクト 6 の基端側を塞いでいない。すなわち、ダクト 6 は、ガスセンサ素子 1 の基端部に開口している。これにより、基準ガスは、ガスセンサ素子 1 の基端側からダクト 6 に導入される。本形態において、基準ガスは大気である。

【 0 0 2 0 】

固体電解質体 2 は、ジルコニアを主成分とするセラミック層である。チャンバ形成層 1 1 、遮蔽層 1 2 、ダクト形成層 1 3 、ヒータ層 1 4 は、いずれもアルミナを主成分とするセラミック層である。拡散抵抗部 1 5 も、アルミナを主成分とする。ただし、被測定ガスを透過させることができるよう、多孔質のセラミック体からなる。

【 0 0 2 1 】

ガスセンサ素子 1 は、複数のセラミック層を積層してなるが、完成品の状態において、各セラミック層の間の境界が存在しない場合もある。例えば、チャンバ形成層 1 1 と遮蔽層 1 2 との間の境界、ダクト形成層 1 3 とヒータ層 1 4 との境界は、存在しない場合がある。

【 0 0 2 2 】

図 1 に示すごとく、長手方向 Y に直交する断面において、チャンバ 4 の外側におけるチャンバ形成層 1 1 の幅 W b は、チャンバ 4 の幅 W c よりも小さい。また、チャンバ形成層 1 1 の幅 W b は、ダクト 6 の外側におけるダクト形成層 1 3 の幅 W e よりも小さい。

【 0 0 2 3 】

チャンバ 4 の突出角部 4 3 は、積層方向 Z における両側において、同一材料に面して形成されている。すなわち、本形態においては、突出角部 4 3 は、積層方向 Z の両側において、アルミナを主成分とする同一組成の材料に面している。突出角部の頂点 4 3 3 は、異なる材料の界面に存在するわけではなく、同一材料からなるチャンバ形成層 1 1 の中に存在する。また、チャンバ形成層 1 1 における、突出角部 4 3 に隣接する部位は、略均質となっている。

【 0 0 2 4 】

チャンバ 4 は、積層方向 Z を向いた第 1 面 4 1 と第 2 面 4 2 とを有する。第 1 面 4 1 は、積層方向 Z において、ヒータ 5 に近い側の面である。第 2 面 4 2 は、積層方向 Z において、ヒータ 5 から遠い側の面である。本形態において、第 1 面 4 1 は、固体電解質体 2 に面する。第 2 面 4 2 は、遮蔽層 1 2 に面する。なお、便宜的に、第 1 面 4 1 と突出角部 4 3 の頂点 4 3 3 との間の積層方向 Z の寸法を「角部高さ t 1 」という。また、便宜的に、第 1 面 4 1 とチャンバ 4 の中心 4 C との間の積層方向 Z の寸法を「中心高さ t 2 」という。ここで、 $t_1 < t_2$ である。

第 1 面 4 1 と第 2 面 4 2 とは、略同一の幅とすることができます。ただし、第 1 面 4 1 の幅を第 2 面 4 2 の幅よりも大きくすることもできる。或いは、第 1 面 4 1 の幅を第 2 面 4 2 の幅よりも小さくすることもできる。

【 0 0 2 5 】

チャンバ 4 においては、第 1 面 4 1 及び第 2 面 4 2 の幅方向 W の両端からそれぞれ外側

10

20

30

40

50

に突出するように、突出角部 4 3 が形成されている。各突出角部 4 3 は、図 4 に示すごとく、チャンバ 4 側に凸となる曲面である 2 つの凸曲面 4 3 1、4 3 2 によって、形成されている。凸曲面 4 3 1 は、長手方向 Y に直交する断面において、突出角部 4 3 の頂点 4 3 3 から第 1 面 4 1 までの曲面である。凸曲面 4 3 2 は、長手方向 Y に直交する断面において、突出角部 4 3 の頂点 4 3 3 から第 2 面 4 2 までの曲面である。

【 0 0 2 6 】

長手方向 Y に直交する断面において、少なくとも一部の突出角部 4 3 の角度 θ は鋭角、すなわち 90° 未満である。また、少なくとも一部の突出角部 4 3 の角度 θ は 30° 以下である。本形態においては、幅方向 W の両端における突出角部 4 3 のいずれにおいても、角度 θ が 30° 以下となっている。突出角部 4 3 の角度 θ は、以下のように定義される。すなわち、長手方向 Y に直交する断面において、突出角部 4 3 の頂点 4 3 3 を A 点とし、当該突出角部 4 3 側における第 1 面 4 1 の一端を B 点とし、当該突出角部 4 3 側における第 2 面 4 2 の一端を C 点としたとき、図 5 に示すごとく、角 CAB を、角度 θ とする。

10

【 0 0 2 7 】

また、チャンバ 4 の幅方向の両側に形成される突出角部 4 3 の形状は、互いに略線対称となっている。ただし、チャンバ 4 の幅方向の両側に形成される突出角部 4 3 の形状は、互いに非対称の形状とすることもできる。或いは、チャンバ 4 の幅方向 W の一方側のみに、突出角部 4 3 が形成される構成とすることもできる。

【 0 0 2 8 】

次に、ガスセンサ素子 1 の製造方法の一例を、主として図 6 ~ 図 12 を参照して説明する。

20

まず、図 6 に示すごとく、未焼性の状態の固体電解質体 2 の一方の面に、チャンバ形成層 1 1 の一部となるセラミックペースト 1 1 a を塗布する。ここで、セラミックペースト 1 1 a は、固体電解質体 2 の表面のうち、チャンバ 4 の第 1 面 4 1 となる部分を除く領域に、塗布する。なお、図 6 においては、この段階において、固体電解質体 2 における他方の面に基準電極 3 2 となる導電ペースト 3 2 0 を印刷した状態を示している。

【 0 0 2 9 】

次いで、図 7 に示すごとく、固体電解質体 2 における、セラミックペースト 1 1 a が塗布された側の表面に、測定電極 3 1 となる導電ペースト 3 1 0 を印刷する。また、この導電ペースト 3 1 0 は、固体電解質体 2 に塗布されたセラミックペースト 1 1 a の表面の一部にも連続して形成する(図示略)。この部分の導電ペースト 3 1 0 は、図 2 に示すごとく、リード 3 1 1 となる。以上により、第 1 の未焼成体 1 0 1 を得る。

30

【 0 0 3 0 】

一方、図 8 に示すごとく、未焼性の状態の遮蔽層 1 2 の一方の面に、チャンバ形成層 1 1 の他の一部となるセラミックペースト 1 1 b を塗布する。ここで、セラミックペースト 1 1 b は、固体電解質体 2 の表面のうち、チャンバ 4 の第 2 面 4 2 となる部分を除く領域に、塗布する。

【 0 0 3 1 】

次いで、図 9 に示すごとく、固体電解質体 2 の表面のうち、チャンバ 4 の第 2 面 4 2 となる部分を含むように、焼失材 4 0 を塗布する。焼失材 4 0 は、セラミックペースト 1 1 b の一部に重なるように、塗布する。以上により、第 2 の未焼成体 1 0 2 を得る。焼失材 4 0 は、例えれば、カーボンパウダTMを含むペーストとすることができます。焼失材 4 0 は、後の焼成工程にて、焼失するものを用いることができる。

40

【 0 0 3 2 】

次いで、図 10 に示すごとく、セラミックペースト 1 1 a と、セラミックペースト 1 1 b とが対向するように、第 1 の未焼成体 1 0 1 と第 2 の未焼成体 1 0 2 とを対向配置する。そして、この姿勢にて、第 1 の未焼成体 1 0 1 と、第 2 の未焼成体 1 0 2 とを、互いに積層し、圧着して、図 11 に示すような第 3 の未焼成体 1 0 3 を得る。この第 3 の未焼成体 1 0 3 においては、チャンバ 4 となる空間に、焼失材 4 0 が充填された状態となっている。

50

【 0 0 3 3 】

また、図示は省略するが、この第3の未焼成体103に対して、未焼成のダクト形成層13及び未焼成のヒータ層14を積層、圧着したものを、接合する。なお、ヒータ層14は、アルミナを主成分とするセラミックシートの一方の面に、ヒータ5及びこれに接続されるリード51となる導電ペーストが印刷してある（図3参照）。

【 0 0 3 4 】

次いで、第3の未焼成体103を焼成して、ガスセンサ素子1を得る。このとき、図12に示すごとく、焼失材40が焼失し、チャンバ4が形成される。

以上により、図1、図2に示すような、ガスセンサ素子1が得られる。

【 0 0 3 5 】

なお、図13は、実際に作製したガスセンサ素子1の一部の断面写真である。この断面写真は、概ね、図4に示した部位の断面に相当する部位の写真である。図13には、角部高さt1及び中心高さt2を記入した。

10

【 0 0 3 6 】

本形態のガスセンサ素子1は、例えば、自動車エンジンの排気系に取り付けられる、いわゆるA/Fセンサ素子（すなわち空燃比センサ素子）とすることができます。そして、被測定ガスとしての排ガス中における、特定ガスとしての酸素の濃度を測定することで、空燃比を検出することができる。

【 0 0 3 7 】

次に、本形態の作用効果につき説明する。

20

上記ガスセンサ素子1においては、突出角部43の頂点433が、積層方向Zにおけるチャンバ4の中心4Cよりもヒータ5に近い側に配置されている。それゆえ、ヒータ5による加熱時に発生する温度差によって、突出角部43の頂点433に隣接するセラミック層に作用する引張応力を、抑制することができる。その結果、素子割れを効果的に防ぐことができる。

【 0 0 3 8 】

この点につき、図14に示す比較形態のガスセンサ素子9と比較しつつ、説明する。図14に示す比較形態のガスセンサ素子9は、チャンバ4の突出角部43の頂点433が、チャンバ4の中心4Cよりも、ヒータ5から遠い側に位置する点で、実施形態1のガスセンサ素子1と異なる。その他は、実施形態1のガスセンサ素子1と同様である。

30

【 0 0 3 9 】

ヒータ5による加熱時には、ガスセンサ素子1において、ヒータ5に近い部位がヒータ5から遠い部位よりも高温となりやすい。それゆえ、ヒータ層14及びダクト形成層13が、遮蔽層12よりも高温となりやすい。これに伴い、図15に示すごとく、ガスセンサ素子1は、ヒータ層14及びダクト形成層13の幅方向Wへの膨張T1が、遮蔽層12の幅方向Wへの膨張T2よりも、大きく生じることとなる。

【 0 0 4 0 】

そうすると、チャンバ4の突出角部43の頂点433付近においても、ヒータ5に近い側の部位が、ヒータ5から遠い側の部位よりも幅方向Wの外側へ向う熱応力が生じる。そして、ガスセンサ素子1は、図16に示すごとく、ヒータ層14側が凸となるような反りを生じる。なお、図15、図16は模式図であって、ダクト等も省略してある。

40

一方、突出角部43を起点とするセラミック層の亀裂は、突出角部43の突出方向に直交する方向に作用する引張応力が大きいほど生じやすくなる。

【 0 0 4 1 】

ここで、熱応力が作用したときの状態において、図17に示す比較形態のガスセンサ素子9と、図18に示す本形態のガスセンサ素子1とを、比較する。そうすると、本形態のガスセンサ素子1は、比較形態のガスセンサ素子9に比べて、突出角部43付近において、突出角部43の突出方向に直交する方向の熱応力のベクトル成分fが小さくなりやすい。すなわち、比較形態に比べて、本形態の方が、突出角部43付近におけるセラミック層に作用する引張応力fを小さくすることができる。それゆえ、本形態においては、突出角

50

部43を起点とする素子割れを抑制することができる。

【0042】

長手方向Yに直交する断面において、少なくとも一部の突出角部43の角度 θ は30°以下である。角度 θ が30°以下の場合には、突出角部43の頂点433の形成位置を適切に設定しないと、突出角部43を起点とする亀裂が比較的生じやすくなる。すなわち、下記の応力拡大係数Kが大きくなり、亀裂の伸展が生じやすくなる。そこで、上述のように、突出角部43の頂点433の位置をチャンバ4の中心4Cよりもヒータ5側に配置することで、より効果的に素子割れを防ぐことができる。

【0043】

応力拡大係数Kは、一般に、 $K = \times (a)^{1/2}$ にて表される。ここで、aは、突出角部43の突出長さである。 \times は、仮に突出角部43が存在しないとした場合にチャンバ形成層11における、突出角部43の位置に相当する位置に生じる応力である。この式に基づいて、突出角部43の角度 θ と、応力拡大係数Kとの関係を、図19のグラフに示す。同図において、縦軸は、 $\theta = 90^\circ$ のときの応力拡大係数K0の値に対する、当該角度 θ のときの応力拡大係数Kの相対比(K/K_0)として表している。同図から分かるように、 $\theta = 30^\circ$ の場合には、特に応力拡大係数Kが大きくなっている。すなわち、 $\theta = 30^\circ$ の場合には、特に亀裂の伸展が起きやすい状態、つまり素子割れが生じやすい状態となることが分かる。

【0044】

また、チャンバ4はダクト6よりも幅方向Wの寸法が大きい。これにより、測定電極31の電極反応面積を確保しつつ、ガスセンサ素子1の小型化を図りやすくなる。その一方で、チャンバ4の幅Wcが大きくなることに伴い、チャンバ4の外側部分におけるチャンバ形成層11の幅Wbが小さくなりやすい。これにより、遮蔽層12の温度が上がり難くなり、積層方向Zにおける温度差がガスセンサ素子1において生じやすくなる。そうすると、突出角部43付近の熱応力が大きくなりやすい。

【0045】

また、チャンバ4の幅Wcがダクト6の幅Wdよりも大きいと、ヒータ5の熱がチャンバ4の突出角部43よりも幅方向Wの内側において、固体電解質体2に伝わりやすくなる。そうすると、突出角部43よりも内側において、固体電解質体2が膨張しやすくなり、突出角部43近傍における熱応力が大きくなりやすくなる。

【0046】

上述のように熱応力が大きくなりやすい構造において、突出角部43の頂点433の位置をヒータ5に近い位置に設けることで、上述の素子割れの防止を、効果的に実現することができる。

【0047】

また、突出角部43は、積層方向Zにおける両側において、同一材料に面して形成されている。それゆえ、突出角部43の頂点433を起点とするガスセンサ素子1の素子割れを抑制することができる。

【0048】

以上のごとく、本形態によれば、素子割れを効果的に防ぐことができるガスセンサ素子を提供することができる。

【0049】

(実験例1)

本例においては、表1に示すように、種々の形状のガスセンサ素子について、素子割れ防止効果及び測定精度を調べた。

すなわち、チャンバ4の幅Wc、ダクト6の幅Wd、角部高さt1、中心高さt2等の各部の寸法を種々変更した複数のガスセンサ素子を試料1～10として用意した。

【0050】

10

20

30

40

50

【表1】

(表1)

	Wc/Wd	Wb	Wd	Wc	t1	t2	許容昇温速度	IL精度
試料		mm	mm	mm	μm	μm	°C/sec	%
1	1.31	1.0	1.3	1.7	12	15	≥400	±0.5
2	1.31	1.0	1.3	1.7	17	18	≥400	±0.5
3	1.31	1.0	1.3	1.7	7	25	≥400	±0.5
4	1.31	1.0	1.3	1.7	18	16	250	±0.5
5	0.87	1.2	1.5	1.3	16	18	≥400	±0.6
6	0.87	1.2	1.5	1.3	18	16	300	±0.6
7	0.73	1.3	1.5	1.1	12	15	≥400	±0.7
8	2.00	0.8	1.0	2.0	12	15	350	±0.4
9	1.73	0.9	1.1	1.9	18	16	200	±0.4
10	1.73	0.9	1.1	1.9	16	18	≥400	±0.4

10

20

【0051】

そして、素子割れ防止効果の評価として、各試料においてヒータ5に通電して昇温させる際に、どの程度の昇温速度まであれば素子割れを防ぐことができるかを調べた。つまり、各試料を大気中に配置した状態で、ヒータ5に一定の印加電圧にて通電し、昇温させた。このとき、ヒータ5の中心温度を、室温から950まで昇温した。ヒータ5の中心温度が950に達した時点にて、ヒータ通電を停止して、自然冷却した。この操作を5回繰り返した。ヒータ5の中心温度は、ヒータ5における最高温度部分を意味する。この耐久試験を行った後、各試料につき、染色外観検査を行い、素子割れの有無を判定した。この試験においては、昇温速度を50 / secずつ変化させて、どの程度の昇温速度まで素子割れがない状態とできるかにて、評価した。昇温速度は、室温から100に達するまでの平均昇温速度とした。その結果を、表1に示す。表1における「許容昇温速度」が、本試験にて素子割れが生じなかつた最高の昇温速度を示す。許容昇温速度が300 / sec以上であれば、耐久性としては問題ない。

30

【0052】

表1から分かるように、試料4については、許容昇温速度が250 / secであった。これに対し、Wb、Wc、Wdが試料4と同じである試料1～3については、許容昇温速度が400 / sec以上であった。つまり、t > t2となる試料4に素子割れが生じる条件において、t1 < t2を満たす試料1～3については、いずれも素子割れが生じないという結果が得られた。なお、表1における「許容昇温速度」の項目において、「400」との記載は、昇温速度400 / secにて、耐久試験を行ったとき、少なくとも突出角部43を起点とする割れは生じていなかつたということを表し、他の部位における割れが生じた場合を含む。なお、本例にて「素子割れ」というときは、特に断らない限り、突出角部43を起点とする素子割れを表す。

40

【0053】

また、試料9の許容昇温速度が200 / secであったのに対して、Wb、Wc、Wdが試料9と同じである試料10については、許容昇温速度が400 / sec以上であった。つまり、t > t2となる試料9に素子割れが生じる条件において、t1 < t2を満たす試料10については素子割れが生じないという結果が得られた。

【0054】

これらの結果からも、突出角部43の頂点433の位置を、チャンバ4の中心4Cより

50

ヒータ5に近い位置に設けることで、素子割れを抑制することができるが裏付けられる。

【0055】

また、試料4、試料10以外にも、 $t_1 < t_2$ を満たす試料5、試料7、試料8についても、許容昇温速度が350 / sec以上と高かった。このことからも、突出角部43の頂点433の位置を、チャンバ4の中心4Cよりヒータ5に近い位置に設けることで、素子割れを抑制する効果が裏付けられる。

【0056】

なお、試料6については、 $t_1 > t_2$ であるにもかかわらず、許容昇温速度は300 / secと、比較的高かった。これは、 $W_c < W_d$ となっており、比較的素子割れが生じにくいチャンバ4の幅とダクト6の幅との関係であるためと考えられる。10

【0057】

また、上述のように、 W_c / W_d が小さくなりすぎると、測定精度が低下することが懸念される。この点についても確認すべく、上記の試料に関し、ガスセンサ素子の測定精度についても評価した。測定精度は、ストイキの混合気を燃焼させたガソリンエンジンの排ガスを測定したときに検出される限界電流の値の精度（以下、IL精度という。）によって評価した。試料1～4、試料8～10のIL精度は、いずれも±0.5%以内の精度であり、良好であった。

【0058】

これに対して、試料5～7については、IL精度が±0.5%を超えていた。これら試料5～7は、いずれも W_c / W_d が1未満であり、 $W_c < W_d$ の関係を有するものである。これら試料5～7は、素子割れは比較的生じにくいものの、測定精度の観点においては、不利になりやすいといえる。20

【0059】

また、表1から、 $1 < W_c / W_d < 1.73$ を満たしつつ、 $t_1 < t_2$ を満たす試料1～3、10は、特に、良好なIL精度を確保しつつ許容昇温速度が高いといえる。つまり、測定精度を確保しつつ素子割れ防止効果が特に得られるといえる。

【0060】

(実施形態2)

本形態は、図20～図22に示すごとく、チャンバ4への被測定ガスの導入箇所を、チャンバ4の幅方向Wの両側に設けた形態である。30

本形態においては、図21、図22に示すごとく、拡散抵抗部15を、長手方向Yにおける、チャンバ4中央部付近に設けている。そして、チャンバ4の先端側はチャンバ形成層11の一部によって閉塞されている。つまり、チャンバ4は、先端側においてはガスが透過しないように閉塞されている。

【0061】

拡散抵抗部15は、チャンバ4の長手方向Yの一部において、図20、図21に示すごとく、チャンバ4の第2面42に沿って形成されている。そして、図20、図22に示すごとく、拡散抵抗部15は、ガスセンサ素子1の幅方向Wの全域にわたって形成されている。なお、拡散抵抗部15が存在する位置におけるガスセンサ素子1の断面は、図20に示されるような形状に表れる。このとき、40

一方、拡散抵抗部15が存在しない位置におけるガスセンサ素子1の断面は、図1に示す実施形態1のガスセンサ素子1の断面と同様である。

【0062】

その他は、実施形態1と同様である。なお、実施形態2以降において用いた符号のうち、既出の実施形態において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、既出の実施形態におけるものと同様の構成要素等を表す。

本形態においても、実施形態1と同様の作用効果を有する。

【0063】

(実施形態3)

本形態は、図23～図27に示すとく、固体電解質体2におけるヒータ5に近い側のセラミック層の構造のバリエーションの形態である。なお、図23～図27においては、測定電極及び基準電極を省略してある。図28～図35においても同様である。

【0064】

図23に示すガスセンサ素子1は、ダクトを設けていない。

図24に示すガスセンサ素子1は、ダクト6に多孔質体60を充填してある。この多孔質体60は、大気側からダクト6に侵入する被毒物質を吸着除去する機能を有する。

【0065】

図25に示すガスセンサ素子1は、ヒータ5を面状に配置したものである。

図26に示すガスセンサ素子1は、ヒータ5をダクト6よりも幅方向の外側に配置したものである。すなわち、ヒータ5が、ダクト6と積層方向Zに重ならない位置に形成されている。

図27に示すガスセンサ素子1は、チャンバ4をヒータ5とダクト6との間の位置に形成したものである。

【0066】

これら図23～図27に示すようなガスセンサ素子においても、実施形態1と同様に、チャンバ4の突出角部43の頂点433を、ヒータ5に近い積層方向Zの位置に設けることで、素子割れを抑制することができる。

その他は、実施形態1と同様の構成及び作用効果を得ることができる。

【0067】

(実施形態4)

また、チャンバ4の形状や構造も、例えば、図28～図31に示すとく、種々変更することができる。なお、図28～図31においては、ガスセンサ素子1の一部の構成（例えばダクト形成層13、ヒータ層14）を省略してある。後述する図33～図35も同様である。

【0068】

図28に示すように、突出角部43を形成するチャンバ形成層11の内側面を、略平面とすることもできる。

図29に示すように、突出角部43を形成するチャンバ形成層11の内側面を、凹曲面とすることもできる。

【0069】

図30、図31に示すように、チャンバ形成層11の内側面が、突出角部43の頂点433以外においても角部を有する形態とすることもできる。かかる場合においては、突出角部43の角度θは、突出角部43の頂点433をA点とし、積層方向Zの両側に隣接する角部の頂点をそれぞれB点及びC点として、角BACにて定義することができる。すなわち、頂点433に対して積層方向Zの両側に隣接する角部の頂点が、上述の図5に示したB点及びC点に相当するものとして、角度θを定義することができる。

【0070】

(実施形態5)

本形態は、図32に示すとく、複数のチャンバ4を積層方向Zに配置したガスセンサ素子1の形態である。

また、本形態においては、固体電解質体2が2層設けられている。そして、各固体電解質体2a、2bにおける、ヒータ5と反対側の面に、それぞれチャンバ形成層11が積層されている。これらのチャンバ形成層11によって、チャンバ4(4a、4b)がそれぞれ形成されている。

【0071】

かかる構成の場合、複数のチャンバ4のうちの少なくとも一方において、突出角部43の頂点433が、チャンバ4の中心4cよりもヒータ5に近い位置に配されている。好ましくは、ヒータ5により近い側のチャンバ4aにおいて、突出角部43の頂点433が、チャンバ4の中心4cよりもヒータ5に近い位置に配されている。さらに好ましくは、複

10

20

30

40

50

数のチャンバ4のいずれにおいても、突出角部43の頂点433が、チャンバ4の中心4Cよりもヒータ5に近い位置に配されている。

【0072】

本形態のガスセンサ素子1は、例えば、窒素酸化物濃度を検出するNOxセンサ素子として、好適に用いることができる。この場合、ヒータ5に近い側の固体電解質体2aに、ポンプセルを設け、ヒータ5から遠い側の固体電解質体2bにセンサセルを設ける。チャンバ4aに被測定ガス（例えば排ガス）を導入し、チャンバ4bに基準ガス（例えば大気）を導入する。ポンプセルにてチャンバ4a内の酸素をダクト6へポンピングしつつ、センサセルにて被測定ガス中のNOx（窒素酸化物）の濃度を測定する。

【0073】

その他は、実施形態1と同様である。本形態においても、実施形態1と同様の作用効果を得ることができる。

【0074】

（実施形態6）

本形態は、図33～図35に示すごとく、上述の実施形態2の変形形態として、拡散抵抗部15の形成位置を種々変更したガスセンサ素子の形態である。

図33に示すように、拡散抵抗部15が、チャンバ形成層11と遮蔽層12との間に介在した構成とすることができる。この場合において、拡散抵抗部15は、チャンバ4の第2面42を形成するものとすることができる。また、拡散抵抗部15は、チャンバ4の長手方向Yの全体にわたり形成されているものとすることもできる。或いは、実施形態2（図21、図22参照）のように、チャンバ4の長手方向Yの一部のみに、拡散抵抗部15を設けることもできる。

【0075】

また、図34に示すごとく、遮蔽層12を設けずに、チャンバ4を固体電解質体2と反対側から覆うように、拡散抵抗部15を設けることもできる。

【0076】

また、図35に示すごとく、拡散抵抗部15は、チャンバ4の幅方向Wの外側に隣接するように設けることもできる。また、かかる場合において、拡散抵抗部15とチャンバ形成層11との界面に、突出角部43の頂点433が配置されるような構成とすることもできる。

その他は、実施形態1と同様である。本形態においても、実施形態1と同様の作用効果を得ることができる。

【0077】

（実施形態7）

本形態は、図35に示すごとく、2つの固体電解質体2の間にチャンバ4を設けた2セル構造のガスセンサ素子1の形態である。

ヒータ5に近い側の固体電解質体2aに、参照セルを設け、ヒータ5から遠い側の固体電解質体2bにポンプセルを設ける。ポンプセルにおけるチャンバ4と反対側は、多孔質層17を介して素子表面に露出している。チャンバ形成層11の一部には、拡散抵抗部15が設けられている。また、参照セルにおけるチャンバ4と反対側には、特に空間は設けられていない。すなわち、本形態においては、ダクトが形成されていない。

【0078】

かかる構成のガスセンサ素子1は、ポンプセルによってチャンバ4内の酸素濃度を所定の値に保つように、ポンプセルの電極間に電圧を印加する。参照セルにおいては、チャンバ4内の酸素濃度に応じた起電力が生じる。本形態のガスセンサ素子1においては、参照セルに生じる起電力が一定となるように、ポンプセルを作動させる。このときにポンプセルに流れる電流値を基に、被測定ガス中の酸素濃度を測定する。

【0079】

上述のようなガスセンサ素子1においても、チャンバ4における突出角部43の頂点433が、積層方向Zにおけるチャンバ4の中心4Cよりもヒータ5に近い側に配置されて

10

20

30

40

50

いる。

その他は、実施形態1と同様である。本形態においても、実施形態1と同様の作用効果を得ることができる。

【0080】

本発明は上記各実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の実施形態に適用することが可能である。

【符号の説明】

【0081】

1 ガスセンサ素子

10

2 固体電解質体

3 1 測定電極

3 2 基準電極

4 チャンバ

4 3 突出角部

4 3 3 頂点

5 ヒータ

20

30

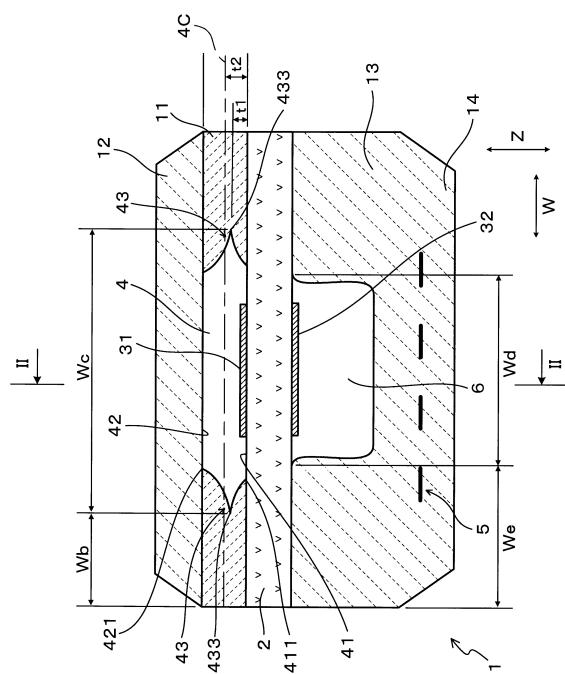
40

50

【図面】

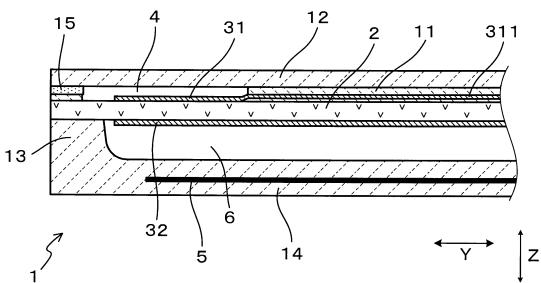
【図 1】

(図 1)



【図 2】

(図 2)

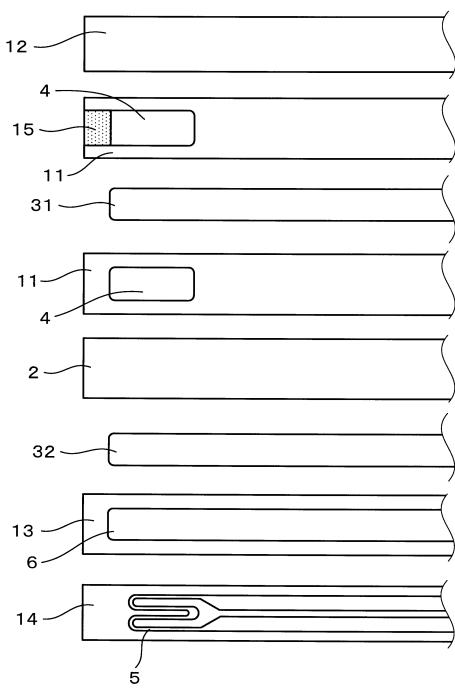


10

20

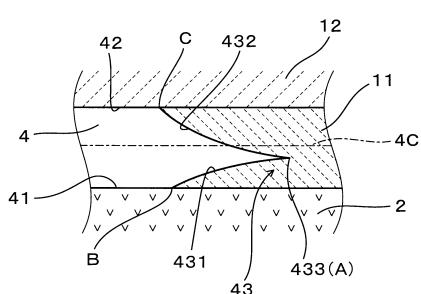
【図 3】

(図 3)



【図 4】

(図 4)



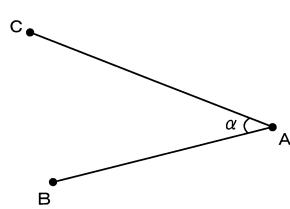
30

40

50

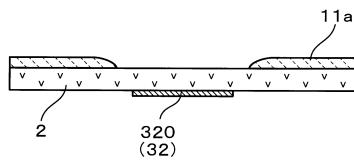
【図 5】

(図 5)



【図 6】

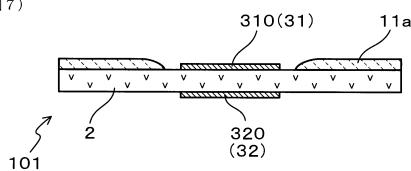
(図 6)



10

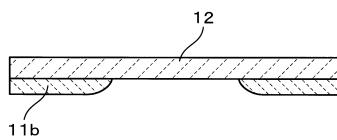
【図 7】

(図 7)



【図 8】

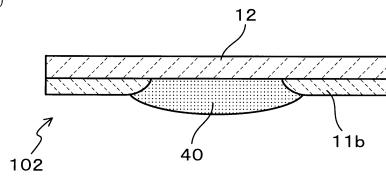
(図 8)



20

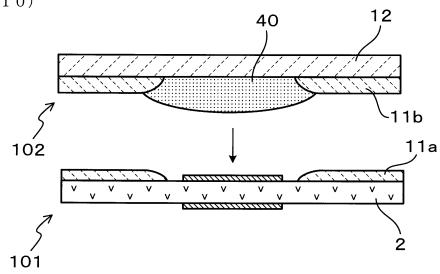
【図 9】

(図 9)



【図 10】

(図 10)

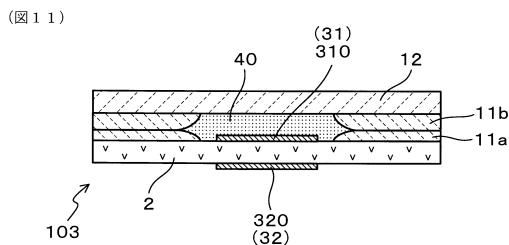


30

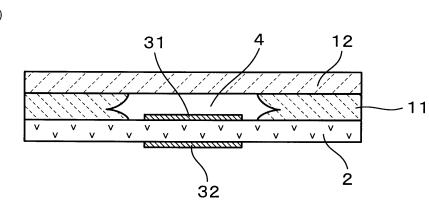
40

50

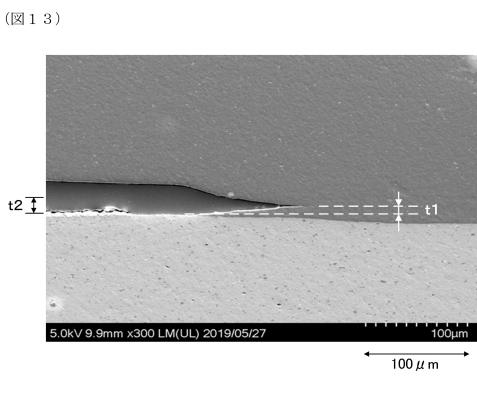
【図 1 1】



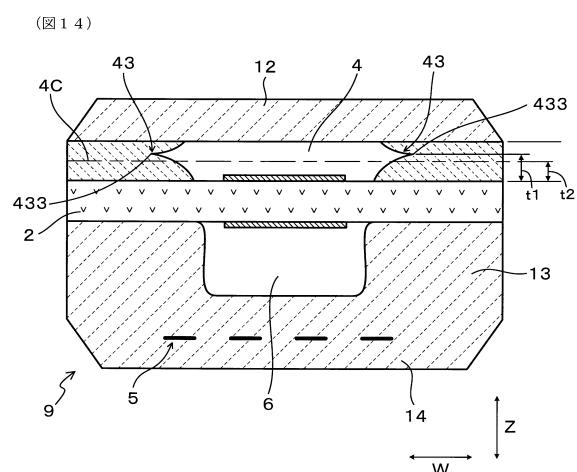
【図 1 2】



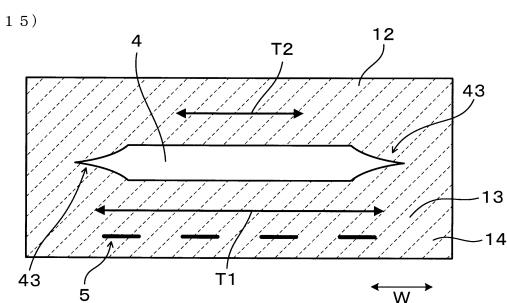
【図 1 3】



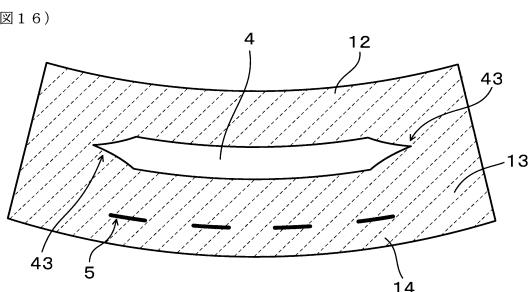
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



10

20

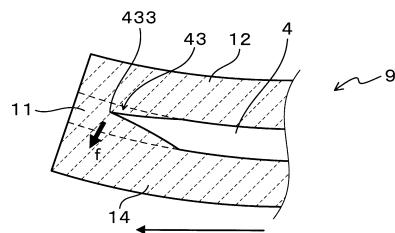
30

40

50

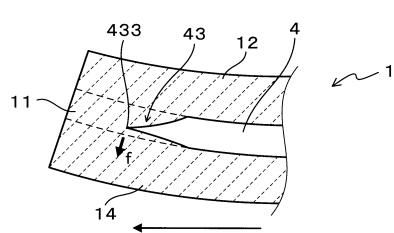
【図 1 7】

(図 1 7)



【図 1 8】

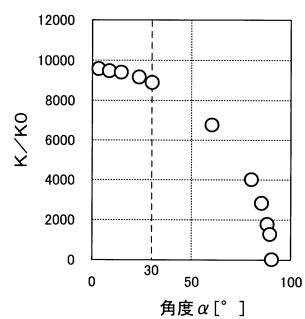
(図 1 8)



10

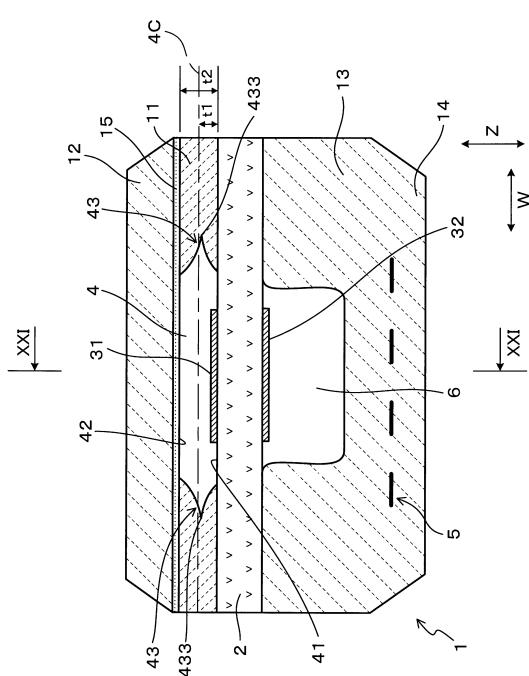
【図 1 9】

(図 1 9)



【図 2 0】

(図 2 0)



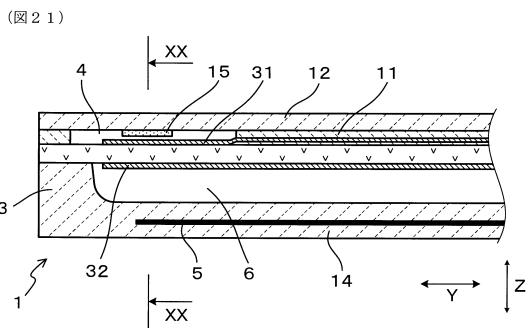
20

30

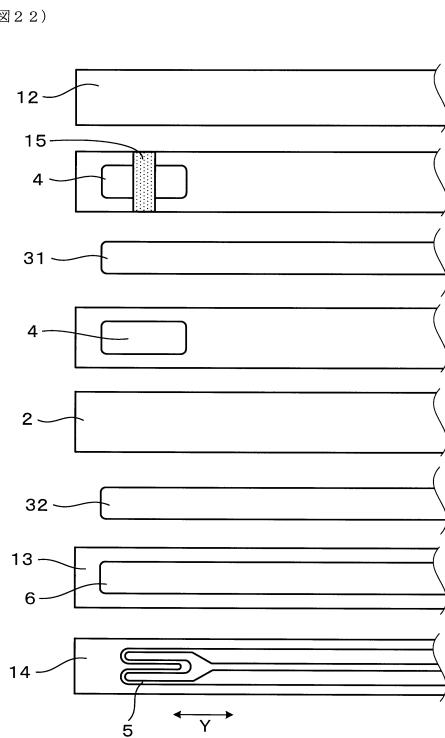
40

50

【図 2 1】



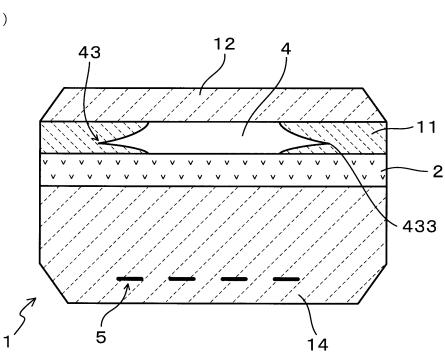
【図 2 2】



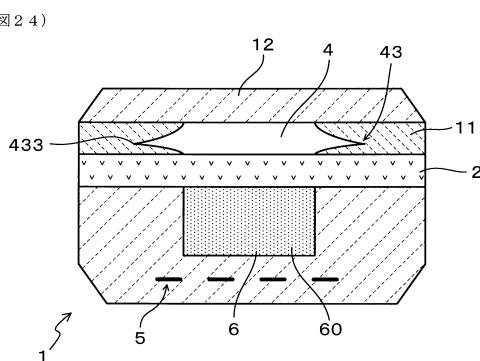
10

20

【図 2 3】



【図 2 4】



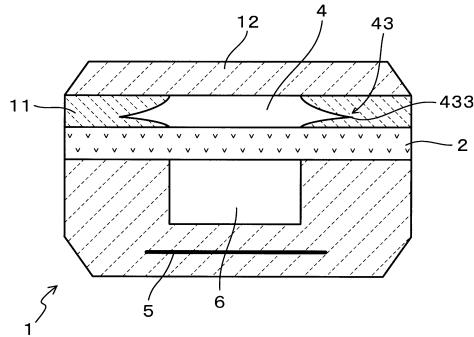
30

40

50

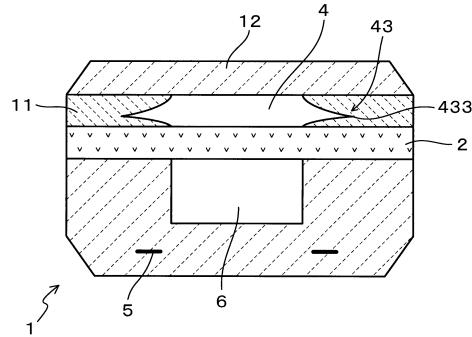
【図 2 5】

(図 2 5)



【図 2 6】

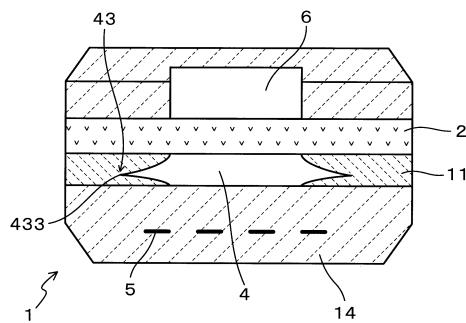
(図 2 6)



10

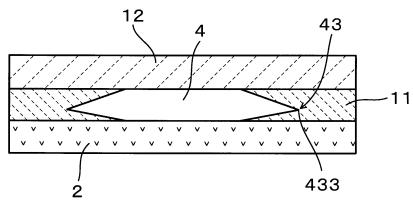
【図 2 7】

(図 2 7)



【図 2 8】

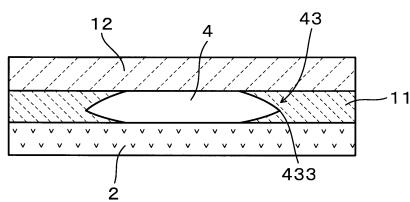
(図 2 8)



20

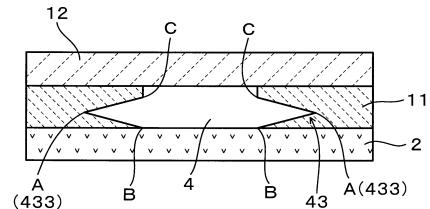
【図 2 9】

(図 2 9)



【図 3 0】

(図 3 0)



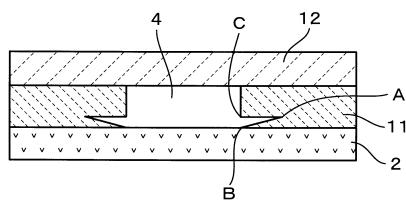
30

40

50

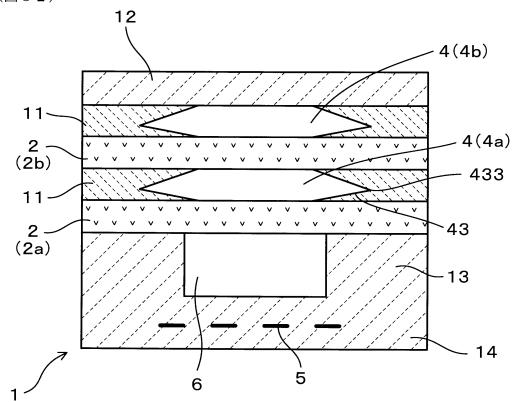
【図 3 1】

(図 3 1)



【図 3 2】

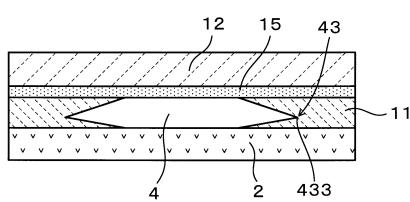
(図 3 2)



10

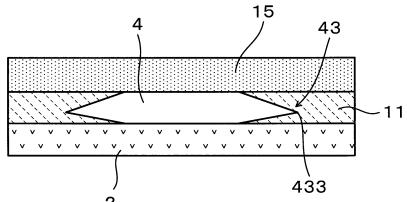
【図 3 3】

(図 3 3)



【図 3 4】

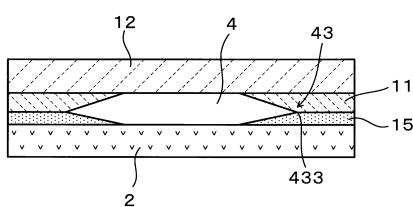
(図 3 4)



20

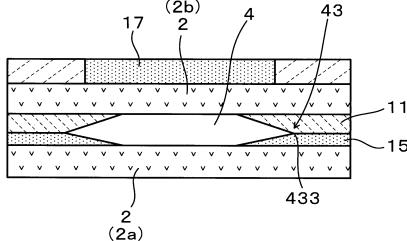
【図 3 5】

(図 3 5)



【図 3 6】

(図 3 6)



30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2010-261727(JP,A)
 特開2007-248219(JP,A)
 特開2000-65782(JP,A)
 特開2006-30165(JP,A)
 特開2018-185234(JP,A)
 特開2012-247390(JP,A)
 特開2015-7610(JP,A)
 特開2009-250655(JP,A)
 米国特許出願公開第2006/0151466(US,A1)
 米国特許出願公開第2004/0140213(US,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G01N 27/409
G01N 27/41