

(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

F I

G 0 1 N 27/409 (2006.01)

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 A)	(74)代理人	愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
			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 $W_c$ と、上記ダクトの幅 $W_d$ とは、 $1 < W_c / W_d \leq 1.73$ 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（ ）は 3 0  
° 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  $W_c$  と、上記ダクトの幅  $W_d$  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

## 【 0 0 0 8 】

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】

## 【 0 0 0 9 】

【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。

【図 2】図 1 の II - II 線矢視断面図。

10

【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 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 3 3】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 3 4】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 3 5】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 3 6】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 1 3 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 に示すごとく、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 3 1 及び基準電極 3 2 と、チャンバ 4 と、ヒータ 5 と、を有する。

10

【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 3 1 及び基準電極 3 2 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 3 1 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 4 3 を有する。突出角部 4 3 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 4 3 の頂点 4 3 3 は、積層方向 Z におけるチャンバ 4 の中心 4 C よりもヒータ 5 に近い側に配置されている。

20

【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 3 1 及び基準電極 3 2 が形成されている。長手方向 Y における、測定電極 3 1 及び基準電極 3 2 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 4 3 の頂点 4 3 3 は、積層方向 Z におけるチャンバ 4 の中心 4 C 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 3 2 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  $W_c$  と、ダクト 6 の幅  $W_d$  とは、 $1 < W_c / W_d \leq 1.73$  を満たす。

30

【0015】

なお、チャンバ 4 の幅  $W_c$  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 4 3 の頂点 4 3 3 の間の距離が、幅  $W_c$  となる。ダクト 6 の幅  $W_d$  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  $W_d$  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 3 1 を設けた側の面に、チャンバ形成層 1 1 と遮蔽層 1 2 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 3 2 を設けた側の面に、ダクト形成層 1 3 とヒータ層 1 4 とが順次積層してある。

40

【0017】

チャンバ形成層 1 1 は、図 1 ~ 図 3 に示すごとく、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 1 1 と、固体電解質体 2 と遮蔽層 1 2 との間に、チャンバ 4 が形成される。なお、図 2、図 3 に示すごとく、チャンバ形成層 1 1 の一部には、拡散抵抗部 1 5 が設けられている。拡散抵抗部 1 5 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

50

バ形成層 11 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。

【0018】

本形態において、拡散抵抗部 15 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 15 が配置されている。拡散抵抗部 15 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。

【0019】

ダクト形成層 13 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 13 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。

【0020】

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 11、遮蔽層 12、ダクト形成層 13、ヒータ層 14 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 15 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。

【0021】

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 11 と遮蔽層 12 との間の境界、ダクト形成層 13 とヒータ層 14 との境界は、存在しない場合がある。

【0022】

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 11 の幅 Wb は、チャンバ 4 の幅 Wc よりも小さい。また、チャンバ形成層 11 の幅 Wb は、ダクト 6 の外側におけるダクト形成層 13 の幅 We よりも小さい。

【0023】

チャンバ 4 の突出角部 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。すなわち、本形態においては、突出角部 43 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 433 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 11 の中に存在する。また、チャンバ形成層 11 における、突出角部 43 に隣接する部位は、略均質となっている。

【0024】

チャンバ 4 は、積層方向 Z を向いた第 1 面 41 と第 2 面 42 とを有する。第 1 面 41 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 42 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 41 は、固体電解質体 2 に面する。第 2 面 42 は、遮蔽層 12 に面する。なお、便宜的に、第 1 面 41 と突出角部 43 の頂点 433 との間の積層方向 Z の寸法を「角部高さ t1」という。また、便宜的に、第 1 面 41 とチャンバ 4 の中心 4C との間の積層方向 Z の寸法を「中心高さ t2」という。ここで、 $t1 < t2$  である。

第 1 面 41 と第 2 面 42 とは、略同一の幅とすることができる。ただし、第 1 面 41 の幅を第 2 面 42 の幅よりも大きくすることもできる。或いは、第 1 面 41 の幅を第 2 面 42 の幅よりも小さくすることもできる。

【0025】

チャンバ 4 においては、第 1 面 41 及び第 2 面 42 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。

【0026】

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 は鋭角、すなわち  $90^\circ$  未満である。また、少なくとも一部の突出角部 4 3 の角度 は  $30^\circ$  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 が  $30^\circ$  以下となっている。突出角部 4 3 の角度 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 C A B を、角度 とする。

10

【0027】

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。

【0028】

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 11 の一部となるセラミックペースト 11 a を塗布する。ここで、セラミックペースト 11 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。

【0029】

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 11 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 11 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

【0030】

一方、図 8 に示すごとく、未焼性の状態の遮蔽層 12 の一方の面に、チャンバ形成層 11 の他の一部となるセラミックペースト 11 b を塗布する。ここで、セラミックペースト 11 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。

【0031】

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 11 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、例えば、カーボンパウダ を含むペーストとすることができる。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

【0032】

次いで、図 10 に示すごとく、セラミックペースト 11 a と、セラミックペースト 11 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側の面に、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 $t_1$ 及び中心高さ $t_2$ を記入した。

## 【 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）とすることができる。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。

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。

## 【 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 $T_1$ が、遮蔽層12の幅方向Wへの膨張 $T_2$ 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。

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

10

20

30

40

50

部 4 3 を起点とする素子割れを抑制することができる。

【 0 0 4 2 】

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  $\theta$  は  $30^\circ$  以下である。角度  $\theta$  が  $30^\circ$  以下の場合には、突出角部 4 3 の頂点 4 3 3 の形成位置を適切に設定しないと、突出角部 4 3 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 4 3 の頂点 4 3 3 の位置をチャンバ 4 の中心 4 C 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。

【 0 0 4 3 】

応力拡大係数 K は、一般に、 $K = \sigma \times (a)^{1/2}$  にて表される。ここで、 $a$  は、突出角部 4 3 の突出長さである。 $\sigma$  は、仮に突出角部 4 3 が存在しないとした場合にチャンバ形成層 1 1 における、突出角部 4 3 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 4 3 の角度  $\theta$  と、応力拡大係数 K との関係を、図 1 9 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  $K_0$  の値に対する、当該角度  $\theta$  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。

【 0 0 4 4 】

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 3 1 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  $W_c$  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 1 1 の幅  $W_b$  が小さくなりやすい。これにより、遮蔽層 1 2 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 4 3 付近の熱応力が大きくなりやすい。

【 0 0 4 5 】

また、チャンバ 4 の幅  $W_c$  がダクト 6 の幅  $W_d$  よりも大きいと、ヒータ 5 の熱がチャンバ 4 の突出角部 4 3 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 4 3 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 4 3 近傍における熱応力が大きくなりやすくなる。

【 0 0 4 6 】

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 4 3 の頂点 4 3 3 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。

【 0 0 4 7 】

また、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。それゆえ、突出角部 4 3 の頂点 4 3 3 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。

【 0 0 4 8 】

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。

【 0 0 4 9 】

( 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  $W_c$ 、ダクト 6 の幅  $W_d$ 、角部高さ  $t_1$ 、中心高さ  $t_2$  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 ~ 1 0 として用意した。

【 0 0 5 0 】

10

20

30

40



【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	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$^{\circ}\text{C}/\text{sec}$	%
1	1.31	1.0	1.3	1.7	12	15	$\geq 400$	$\pm 0.5$
2	1.31	1.0	1.3	1.7	17	18	$\geq 400$	$\pm 0.5$
3	1.31	1.0	1.3	1.7	7	25	$\geq 400$	$\pm 0.5$
4	1.31	1.0	1.3	1.7	18	16	250	$\pm 0.5$
5	0.87	1.2	1.5	1.3	16	18	$\geq 400$	$\pm 0.6$
6	0.87	1.2	1.5	1.3	18	16	300	$\pm 0.6$
7	0.73	1.3	1.5	1.1	12	15	$\geq 400$	$\pm 0.7$
8	2.00	0.8	1.0	2.0	12	15	350	$\pm 0.4$
9	1.73	0.9	1.1	1.9	18	16	200	$\pm 0.4$
10	1.73	0.9	1.1	1.9	16	18	$\geq 400$	$\pm 0.4$

## 【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っ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。

## 【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、 $t > t_2$ となる試料4に素子割れが生じる条件において、 $t_1 < t_2$ 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っ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。

## 【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、 $t > t_2$ となる試料9に素子割れが生じる条件において、 $t_1 < t_2$ 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

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ことが裏付けられる。

【 0 0 5 5 】

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  $350 / \text{sec}$  以上と高かった。このことから、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。

【 0 0 5 6 】

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  $300 / \text{sec}$  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

【 0 0 5 7 】

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  $\pm 0.5\%$  以内の精度であり、良好であった。

【 0 0 5 8 】

これに対して、試料 5 ~ 7 については、IL 精度が  $\pm 0.5\%$  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

【 0 0 5 9 】

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。

【 0 0 6 0 】

（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。

【 0 0 6 1 】

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。

【 0 0 6 2 】

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。

【 0 0 6 3 】

（実施形態 3）

50

本形態は、図 2 3 ~ 図 2 7 に示すごとく、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 2 3 ~ 図 2 7 においては、測定電極及び基準電極を省略してある。図 2 8 ~ 図 3 5 においても同様である。

【 0 0 6 4 】

図 2 3 に示すガスセンサ素子 1 は、ダクトを設けていない。

図 2 4 に示すガスセンサ素子 1 は、ダクト 6 に多孔質体 6 0 を充填してある。この多孔質体 6 0 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。

【 0 0 6 5 】

図 2 5 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 2 6 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 2 7 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。

【 0 0 6 6 】

これら図 2 3 ~ 図 2 7 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 4 3 の頂点 4 3 3 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。

【 0 0 6 7 】

( 実施形態 4 )

また、チャンバ 4 の形状や構造も、例えば、図 2 8 ~ 図 3 1 に示すごとく、種々変更することができる。なお、図 2 8 ~ 図 3 1 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 1 3、ヒータ層 1 4）を省略してある。後述する図 3 3 ~ 図 3 5 も同様である。

【 0 0 6 8 】

図 2 8 に示すように、突出角部 4 3 を形成するチャンバ形成層 1 1 の内側面を、略平面とすることもできる。

図 2 9 に示すように、突出角部 4 3 を形成するチャンバ形成層 1 1 の内側面を、凹曲面とすることもできる。

【 0 0 6 9 】

図 3 0、図 3 1 に示すように、チャンバ形成層 1 1 の内側面が、突出角部 4 3 の頂点 4 3 3 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 4 3 の角度  $\theta$  は、突出角部 4 3 の頂点 4 3 3 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 B A C にて定義することができる。すなわち、頂点 4 3 3 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  $\theta$  を定義することができる。

【 0 0 7 0 】

( 実施形態 5 )

本形態は、図 3 2 に示すごとく、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 2 a、2 b 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 1 1 が積層されている。これらのチャンバ形成層 1 1 によって、チャンバ 4 ( 4 a、4 b ) がそれぞれ形成されている。

【 0 0 7 1 】

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 4 3 の頂点 4 3 3 が、チャンバ 4 の中心 4 C 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 4 a において、突出角部 4 3 の頂点 4 3 3 が、チャンバ 4 の中心 4 C 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 $\text{NO}_x$ 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 $\text{NO}_x$ （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。

【 0 0 8 0 】

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】

【 0 0 8 1 】

- 1   ガスセンサ素子
- 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

10

20

30

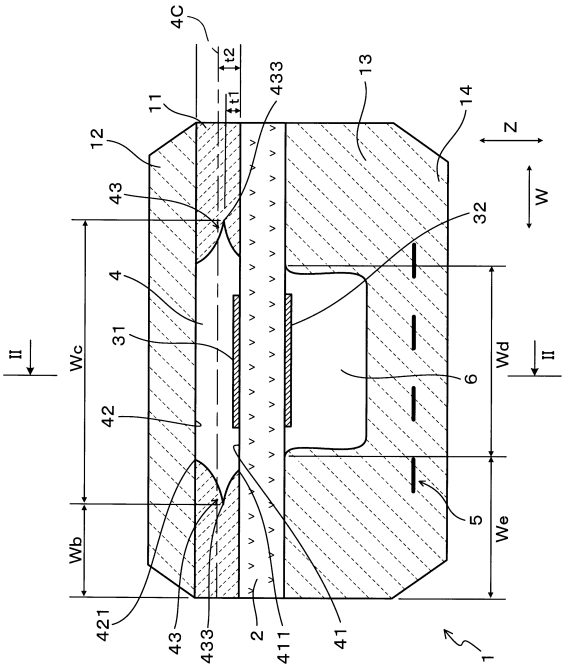
40

50

【図面】

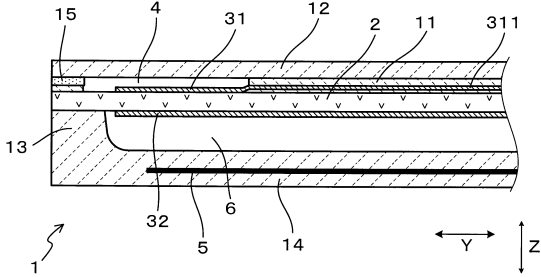
【図 1】

(図 1)



【図 2】

(図 2)

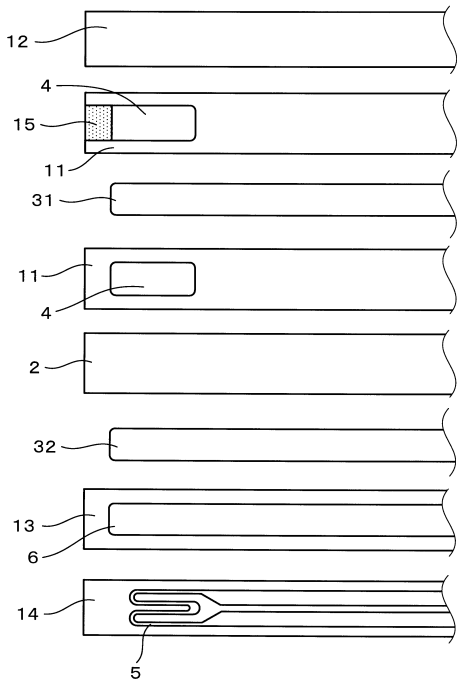


10

20

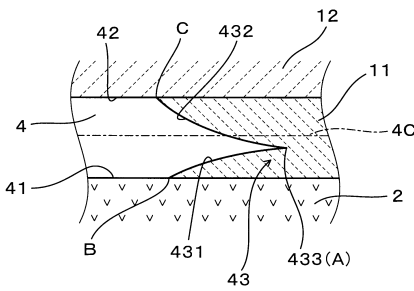
【図 3】

(図 3)



【図 4】

(図 4)



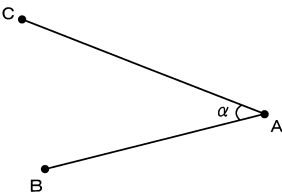
30

40

50

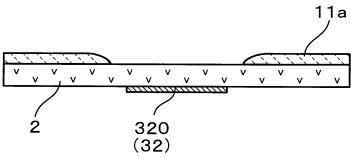
【図 5】

(図 5)



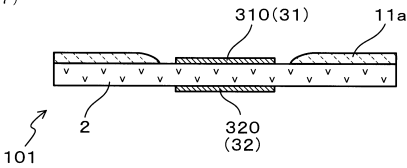
【図 6】

(図 6)



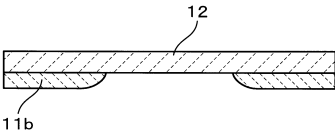
【図 7】

(図 7)



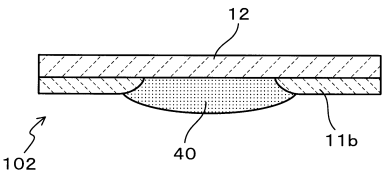
【図 8】

(図 8)



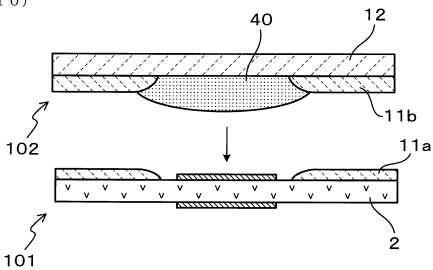
【図 9】

(図 9)



【図 10】

(図 10)



10

20

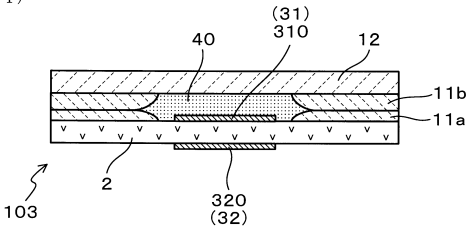
30

40

50

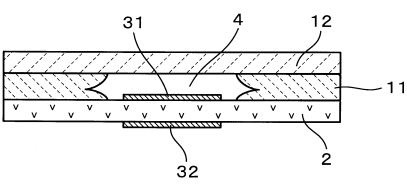
【図 1 1】

(図 1 1)



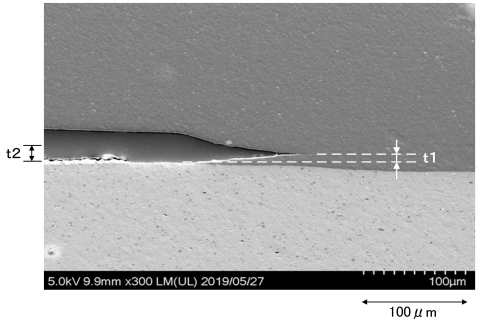
【図 1 2】

(図 1 2)



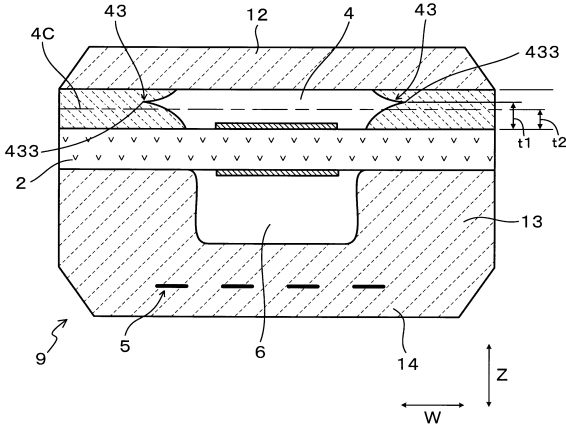
【図 1 3】

(図 1 3)



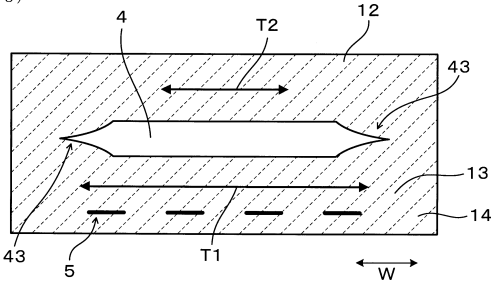
【図 1 4】

(図 1 4)



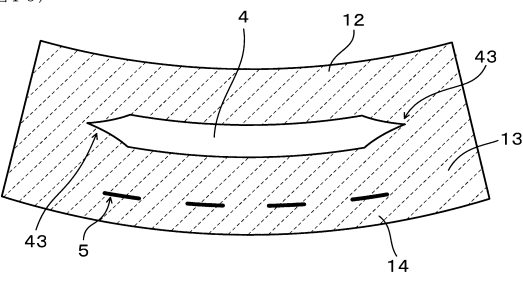
【図 1 5】

(図 1 5)



【図 1 6】

(図 1 6)



10

20

30

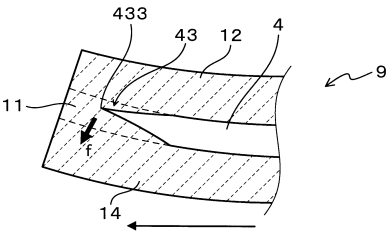
40

50



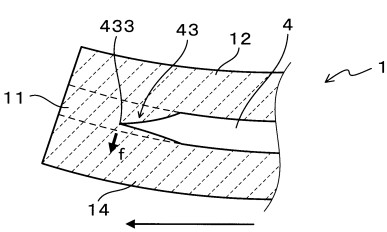
【図 17】

(図 17)



【図 18】

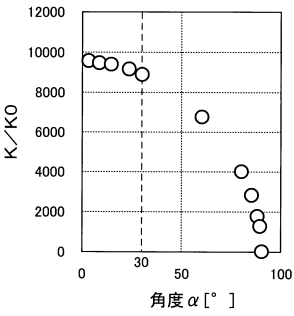
(図 18)



10

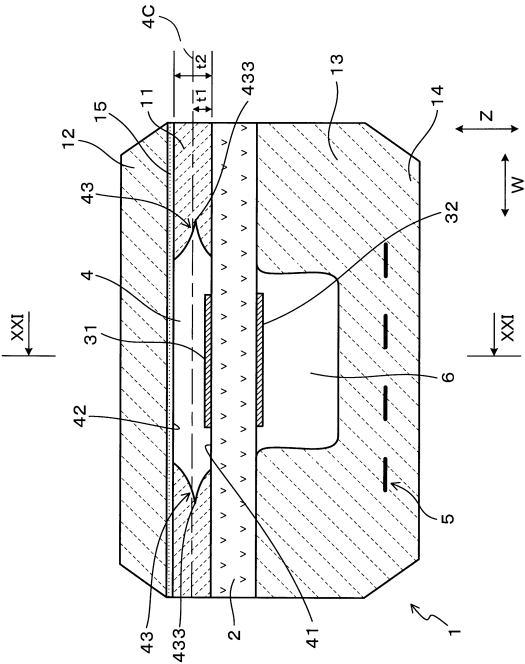
【図 19】

(図 19)



【図 20】

(図 20)



20

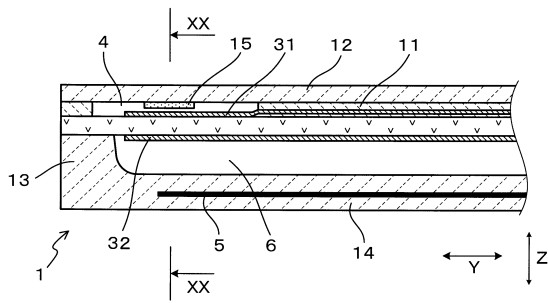
30

40

50

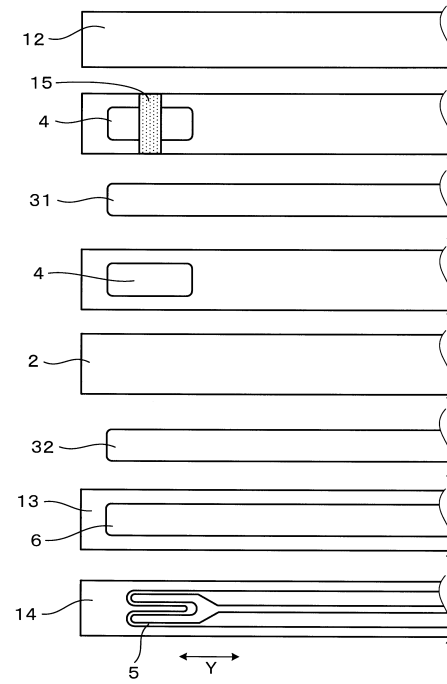
【 図 2 1 】

(図 2 1)



## 【圖 2 2】

(图 2 2)

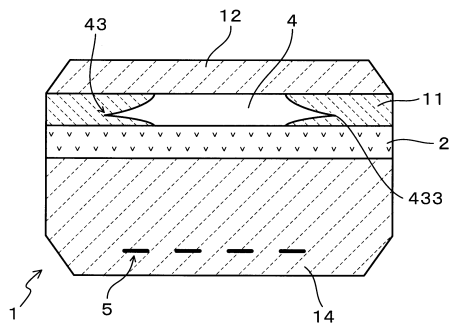


10

20

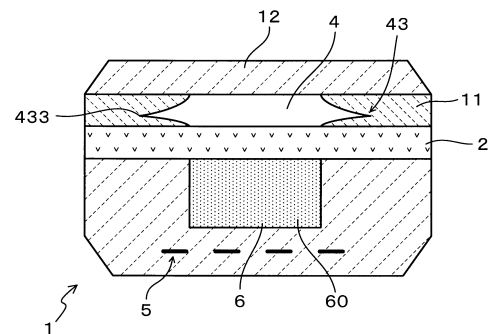
【 図 2 3 】

(图 23)



【 図 2 4 】

(圖 24)

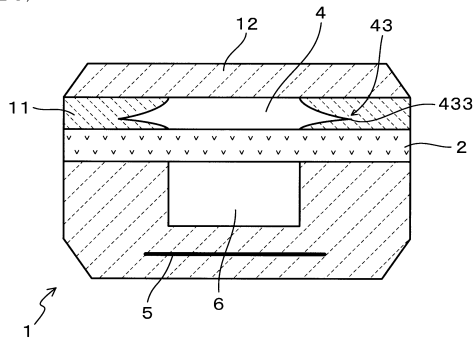


30

40

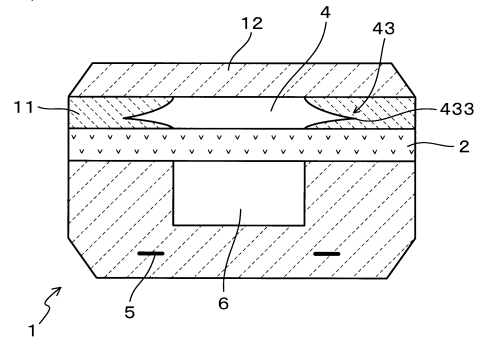
【 図 2 5 】

(图 25)



【 図 2 6 】

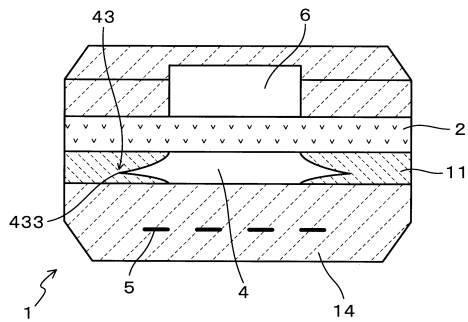
(图 2 6)



10

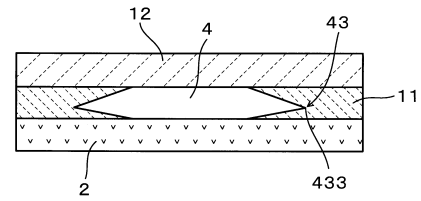
## 【 図 2 7 】

(图 27)



【 図 2 8 】

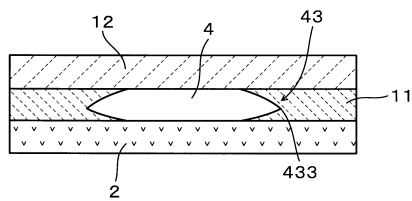
(图 28)



20

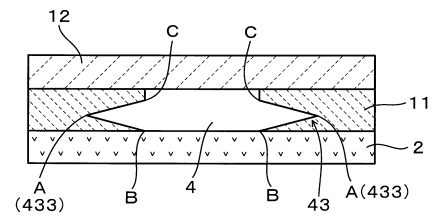
【 図 2 9 】

(圖 29)



## 【 図 3 0 】

(图 30)



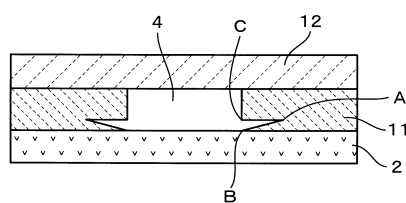
30

40

50

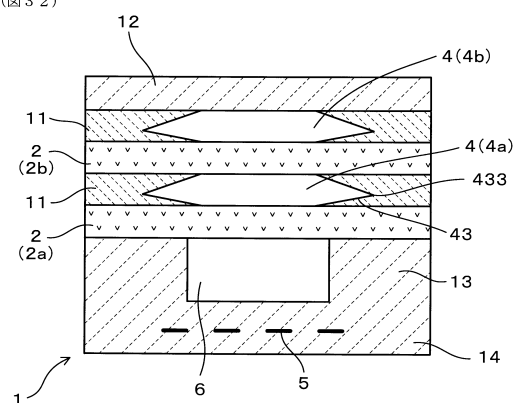
## 【 図 3 1 】

(图 3 1)



## 【圖 3 2】

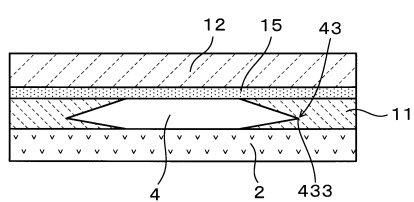
(图 3-2)



10

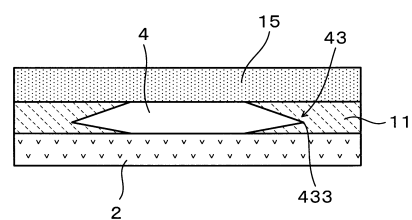
## 【 図 3 3 】

(图 3 3)



## 【圖 3 4】

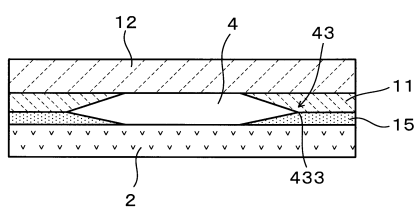
(图 3 4)



20

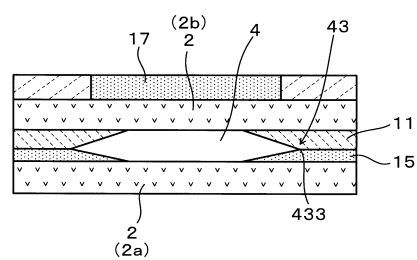
## 【 図 3 5 】

(图 3 5)



【 図 3 6 】

(图 3 6)



30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献      特開 2 0 1 0 - 2 6 1 7 2 7 ( J P , A )  
                    特開 2 0 0 7 - 2 4 8 2 1 9 ( J P , A )  
                    特開 2 0 0 0 - 6 5 7 8 2 ( J P , A )  
                    特開 2 0 0 6 - 3 0 1 6 5 ( J P , A )  
                    特開 2 0 1 8 - 1 8 5 2 3 4 ( J P , A )  
                    特開 2 0 1 2 - 2 4 7 3 9 0 ( J P , A )  
                    特開 2 0 1 5 - 7 6 1 0 ( J P , A )  
                    特開 2 0 0 9 - 2 5 0 6 5 5 ( J P , A )  
                    米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 5 1 4 6 6 ( U S , A 1 )  
                    米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 1 4 0 2 1 3 ( U S , A 1 )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
                    G 0 1 N    2 7 / 4 0 9  
                    G 0 1 N    2 7 / 4 1