

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

板状の固体電解質層と前記固体電解質層の表面に配置された電極とを有するセルと、前記固体電解質層の前記表面に積層され、少なくとも前記電極の一部を取り囲むように貫通孔が設けられた絶縁層と、

前記貫通孔内に埋設されると共に、少なくとも一部が外部に露出し、前記電極と外部との間でガスが出入可能な多孔質層と、

を備えたセンサ素子を有するガスセンサであって、

前記絶縁層と前記多孔質層との表面及び裏面には、それぞれ前記貫通孔の内周面を跨ぐように設けられる表面側蓋部、及び裏面側蓋部を備えるガスセンサ。

10

【請求項 2】

前記表面側蓋部と前記裏面側蓋部の割掛け率は、前記多孔質層の割掛け率より大きい請求項 1 記載のガスセンサ。

【請求項 3】

前記表面側蓋部と前記裏面側蓋部は、前記絶縁層の主成分を含む請求項 1 又は 2 に記載のガスセンサ。

【請求項 4】

前記表面側蓋部は、前記絶縁層と同一組成である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば燃焼器や内燃機関等の燃焼ガスや排気ガスの測定に好適に用いられるガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

自動車等の内燃機関の燃費向上や燃焼制御を行うため、排気ガス中の酸素濃度を検出する酸素センサや空燃比センサが知られている。又、排気ガス中の窒素酸化物 (NO_x) 量を低減するため、 NO_x センサが用いられている。

NO_x センサは、 NO_x センサ素子を筐体内に収容した構成を有する。 NO_x センサ素子は、第 1 測定室の内部と外部にそれぞれ設けられた一对の第 1 ポンプ電極と固体電解質層とを有する第 1 ポンピングセルを用いて、第 1 測定室内のガス中の酸素を外側第 1 ポンプ電極から外部へ汲み出し又は汲み入れ、第 1 測定室内の酸素濃度を調整する。そして、第 1 測定室に連通する NO_x 測定室に流入した被測定ガス中の NO_x 濃度を、一对の第 2 ポンプ電極を有する第 2 ポンピングセルを用いて測定するようになっている（特許文献 1、2 参照）。

30

【0003】

この場合、 NO_x 測定室に酸素を流入させないよう、第 1 ポンピングセルで第 1 測定室内のガス中の酸素濃度をほぼ 0 にするため、第 1 電極の面積を広く（具体的には第 1 電極の素子長手方向の長さを長く）してポンプ能力を高める必要がある。

40

一方、 NO_x センサ素子の強度を向上させるため、通常は第 1 ポンピングセル（固体電解質層）の外面にアルミナ等から形成された絶縁層を積層しているが、第 1 ポンプ電極を絶縁層で覆うと外部とのガスの出入りが困難となるため、外側第 1 ポンプ電極の表面は透気性の多孔質層（カーボンポーラス等）で覆われている。絶縁層と多孔質層とは、絶縁層の一部をくり抜いて貫通孔を形成し、この貫通孔に多孔質層を充填するようにして形成されるため、両者はほぼ面一に並んでいるが、若干の段差（厚みの違い）が生じることがある。

このような段差を解消する技術として、絶縁層の貫通孔内に多孔質層を配置してセンサを製造する際、両者の一方を加圧して段差を低減する技術が提案されている（特許文献 3 参照）。

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開2003-90820号公報

【特許文献 2】特開平10-221298号公報

【特許文献 3】特開2007-278941号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

ところで、絶縁層と多孔質層との段差が大きくなると、その下側の第 1 ポンピングセルとの積層が困難となるため、通常、絶縁層と多孔質層の裏面側（第 1 ポンピングセル側）にはアルミナペースト等を印刷してなる薄層が設けられ、両者の段差を緩和している。

10

しかしながら、絶縁層と多孔質層の熱収縮率が違うため、センサ素子の作製時（焼成時）に、固定端である上記薄層を支点とし、自由端である絶縁層と多孔質層の表面側（センサ素子の外面側）に開くようにセンサ素子が反るといった問題があった。

特に、NO_x センサのように、ポンプ能力を高めるために第 1 電極の長さを長くした場合、絶縁層に設けられる多孔質層がより大きくなるため、反りが顕著に発生する。

すなわち、本発明は、セルの電極が外部との間でガスを出入できるよう、センサ素子の外面側に絶縁層と多孔質層とが接して並設されている場合に、センサ素子の反りを低減可能なガスセンサの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

20

上記課題を解決するため、本発明のガスセンサは、板状の固体電解質層と前記固体電解質層の表面に配置された電極とを有するセルと、前記固体電解質層の前記表面に積層され、少なくとも前記電極の一部を取り囲むように貫通孔が設けられた絶縁層と、前記貫通孔内に埋設されると共に、少なくとも一部が外部に露出し、前記電極と外部との間でガスが出入可能な多孔質層とを備えたセンサ素子を有し、前記絶縁層と前記多孔質層との表面及び裏面には、それぞれ前記貫通孔の内周面を跨ぐように設けられる表面側蓋部、及び裏面側蓋部がそれぞれ設けられている。

裏面側蓋部のみを形成した場合、裏面側蓋部が固定端となり、自由端である絶縁層と多孔質層の表面側（センサ素子の外面側）に開くようにセンサ素子が反ってしまうことになる。

30

これに対し、本発明の構成とすると、絶縁層と多孔質層の境界が表裏面でそれぞれ表面側蓋部と裏面側蓋部とによって共に固定されるので、絶縁層と多孔質層の熱収縮率が違うために両者の収縮量に差があっても収縮量の差を抑えることができ、センサ素子の反りが軽減される。

【 0 0 0 7 】

前記表面側蓋部と前記裏面側蓋部の割掛け率は、前記多孔質層の割掛け率より大きいことが好ましい。

このような構成とすると、表面側蓋部と裏面側蓋部とがいずれも多孔質層より収縮するので、表面側への反りを抑制する方向に力が作用し、センサ素子の反りを有効に軽減できる。

40

【 0 0 0 8 】

前記表面側蓋部と前記裏面側蓋部は、前記絶縁層の主成分を含むことが好ましい。

このような構成とすると、表面側蓋部と裏面側蓋部の熱収縮率が、絶縁層の熱収縮率が同等となるので、センサ素子の反りが少なくなると共に、絶縁層との接着性が向上する。

【 0 0 0 9 】

前記表面側蓋部は、前記絶縁層と同一組成であることが好ましい。

このような構成とすると、センサ素子が表面側に開く傾向が強いことから、表面側蓋部を強固にしてセンサ素子の反りをさらに少なくする。つまり、表面側蓋部の熱収縮率が絶縁層の熱収縮率が同一となるので、センサ素子の反りがさらに少なくなると共に、絶縁層との接着性がさらに向上する。

50

【発明の効果】

【0010】

この発明によれば、セルの電極が外部との間で被測定ガスを出入できるよう、センサ素子の外面側に絶縁層と多孔質層とが接して並設されている場合に、センサ素子の反りを低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施形態について説明する。

<第1の実施形態>

図1は、本発明の第1の実施形態に係るNO_xセンサ200の長手方向に沿う断面図を示す。NO_xセンサ200は、排気管に固定されるためのねじ部139が外表面に形成された筒状の主体金具138と、軸線方向（NO_xセンサ200の長手方向：図中上下方向）に延びる板状形状をなすNO_xセンサ素子100と、NO_xセンサ素子100の径方向周囲を取り囲むように配置される筒状のセラミックスリーブ106と、軸線方向に貫通するコンタクト挿通孔168の内壁面がNO_xセンサ素子の後端部の周囲を取り囲む状態で配置される絶縁コンタクト部材166と、NO_xセンサ素子100と絶縁コンタクト部材166との間に配置される6個の接続端子110（図1では、2個図示）とを備えている。

10

【0012】

主体金具138は、軸線方向に貫通する貫通孔154を有し、貫通孔154の径方向内側に突出する棚部152を有する略筒状形状に構成されている。また、主体金具138は、NO_xセンサ素子100を先端側が貫通孔154の先端側外部に配置し、電極端子部220、221を貫通孔154の後端側外部に配置する状態で貫通孔154に保持している。さらに、棚部152は、軸線方向に垂直な平面に対して傾きを有する内向きのテーパ面として形成されている。

20

【0013】

なお、主体金具138の貫通孔154の内部には、NO_xセンサ素子100の径方向周囲を取り囲む状態で環状形状のセラミックホルダ151、粉末充填層153、156（以下、滑石リング153、156ともいう）、および上述のセラミックスリーブ106がこの順に先端側から後端側にかけて積層されている。また、セラミックスリーブ106と主体金具138の後端部140との間には、加締めパッキン157が配置されており、セラミックホルダ151と主体金具138の棚部152との間には、滑石リング153やセラミックホルダ151を保持し、気密性を維持するための金属ホルダ158が配置されている。なお、主体金具138の後端部140は、加締めパッキン157を介してセラミックスリーブ106を先端側に押し付けるように、加締められている。

30

【0014】

一方、図1に示すように、主体金具138の先端側（図1における下方）外周には、NO_xセンサ素子100の突出部分を覆うと共に、複数の孔部を有する金属製（例えば、ステンレスなど）二重の外部プロテクタ142および内部プロテクタ143が、溶接等によって取り付けられている。

40

【0015】

そして、主体金具138の後端側外周には、外筒144が固定されている。また、外筒144の後端側（図1における上方）の開口部には、NO_xセンサ素子100の電極端子部220、221とそれぞれ電氣的に接続される6本のリード線146（図1では5本のみ）が挿通されるリード線挿通孔161が形成されたグロメット150が配置されている。

【0016】

また、主体金具138の後端部140より突出されたNO_xセンサ素子100の後端側（図1における上方）には、絶縁コンタクト部材166が配置される。なお、この絶縁コンタクト部材166は、NO_xセンサ素子100の後端側の表面に形成される電極端子部220、221の周囲に配置される。この絶縁コンタクト部材166は、軸線方向に貫通

50

するコンタクト挿通孔 168 を有する筒状形状に形成されると共に、外表面から径方向外側に突出する鍔部 167 が備えられている。絶縁コンタクト部材 166 は、鍔部 167 が保持部材 169 を介して外筒 144 に当接することで、外筒 144 の内部に配置される。

【0017】

次に、 NO_x センサ素子 100 について図 2 を用いて説明する。図 2 は、 NO_x センサ素子 100 の長手方向に沿って切断したときの断面図である。

NO_x センサ素子 100 は概ね長尺の板状体をなし、 ZrO_2 等の酸素イオン伝導性の固体電解質層（セラミックス層）2c、6c、4c をこの順に積層して構成されている。又、固体電解質層 2c、6c の間には絶縁層 13 が介装され、固体電解質層 6c、4c の間には絶縁層 15 が介装されるとともに、固体電解質層 2c の外側（絶縁層 13 とは反対側）には絶縁層 11 が積層され、固体電解質層 4c の外側（絶縁層 15 とは反対側）には絶縁層 18、19 がこの順で積層されている。

ここで、絶縁層 11 が本発明の特許請求の範囲の「絶縁層」に対応し、その他の絶縁層 13 ~ 19 は特許請求の範囲の「絶縁層」には対応しない。後述するように、 NO_x センサ素子 100 が有するセル 2, 4, 6 のうち、第 1 ポンプセル 2 の第 1 対向電極 2b のみが外部に露出し、外部との間でガスが出入可能であるため、第 1 ポンプセル 2 のみが特許請求の範囲の「セル」に対応し、第 1 対向電極 2b が特許請求の範囲の「電極」に対応する。従って、第 1 ポンプセル 2 の固体電解質層 2c を覆う絶縁層 11 が本発明の「絶縁層」となる。

さらに、絶縁層 18、19 の間には NO_x センサ素子の長手方向に沿って延びるヒータ 20 が埋設されている。ヒータ 20 は NO_x センサを活性温度に昇温し、固体電解質層の酸素イオンの伝導性を高めて動作を安定化させるために用いられる。

【0018】

絶縁層 13 は平面視コの字状に切り抜かれ、コの字の開口が図 2 の左を向くように配置される。これにより、絶縁層 13 の切り抜き部分が空隙となり、固体電解質層 6c の表面（図 2 の上面）、固体電解質層 2c の裏面（図 2 の下面）、及び絶縁層 13 の側面によって内部空間が形成される。又、外部からの被測定ガスの導入口である上記開口（図 2 の固体電解質層 2c、6c の左端）には、拡散抵抗を有する拡散律速部 70 が設けられている。一方、上記内部空間における右端から中央よりの所定位置に当該内部空間を図 1 の左右方向に区画する拡散律速部 71 が配置され、拡散律速部 70、71 の間の内部空間が第 1 測定室 S1 となる。

【0019】

第 1 測定室 S1 に面した固体電解質層 2c の裏面には、平面視ほぼ矩形状の第 1 内側電極 2a が配置され、固体電解質層 2c の表面には第 1 内側電極 2a と対向する位置に第 1 内側電極とほぼ同寸の第 1 対向電極 2b が配置されている。そして、第 1 内側電極 2a、第 1 対向電極 2b、固体電解質層 2c とによって第 1 ポンプセル 2 が構成されている。なお、絶縁層 11 は、固体電解質層 2c に接する第 1 対向電極 2b が内部に配置されるように平面視ほぼ矩形状に切り抜かれた貫通孔 11a（以下の各図では、貫通孔 11a の内周面のみを表示）を備え、貫通孔 11a 内部には、第 1 対向電極 2b が外部に直接接触しないよう多孔質層 31（特許請求の範囲の多孔質層に対応）が充填されている。

なお、本実施形態において、第 1 対向電極 2b の表面に垂直な方向から投影したとき、多孔質層 31 の端縁は、第 1 対向電極 2b の端縁より外側に位置している。

【0020】

ここで、絶縁層 11 と多孔質層 31 とはほぼ面一に接して並んでいるが、若干の段差（厚みの違い）が生じることがある。そのため、絶縁層 11 と多孔質層 31 の裏面における第 1 対向電極 2b 以外の領域には、アルミナペースト等を印刷してなる薄い裏面側蓋部 30b が設けられ、両者の段差を緩和している。又、裏面側蓋部 30b は、絶縁層 11 と多孔質層 31 の境界 B を跨ぐと共に、第 1 対向電極 2b とほぼ面一に接している。なお、境界 B は、貫通孔 11a の内周面を示す。

さらに、絶縁層 11 と多孔質層 31 の表面における、絶縁層 11 の全面及び多孔質層 3

1の周縁には、絶縁層11と多孔質層31の境界Bを跨ぐように、アルミナペースト等を印刷してなる薄い表面側蓋部30aが設けられている。そして、第1対向電極2bの表面に垂直な方向から投影したとき、表面側蓋部30aの端縁Eは、境界Bから多孔質層31の中心側へ向かい、第1対向電極2bの周縁と同じ位置まで延びている。従って、多孔質層31のうち、第1対向電極2bの上方に位置する部分は表面側蓋部30aで覆われずに外部に露出し、第1対向電極2bと外部との間でガスを出入可能となっている。

【0021】

通常、絶縁層11と多孔質層31の熱収縮率が違うため、裏面側蓋部30bのみを形成した場合、裏面側蓋部30bが固定端となり、自由端である絶縁層11と多孔質層31の表面側（センサ素子の外面側）に開くようにセンサ素子が反ってしまう。そこで、絶縁層11と多孔質層31の表面側にも表面側蓋部30aを設けることで、絶縁層11と多孔質層31の境界Bが上下面で共に固定されるので、絶縁層11と多孔質層31の上下面の収縮量の差を抑え、センサ素子の反りが軽減される。

特に、第1対向電極2bのように、ポンプ能力を高めるために電極の長さを長くした場合に、反りの抑制効果が大きくなる。

【0022】

一方、第1測定室S1に面した固体電解質層6cの表面には、拡散律速部71よりやや左側で、かつ第1内側電極2aの右端より右側の位置に、平面視ほぼ矩形状で第1内側電極2aより小さい検知電極6aが配置されている。又、固体電解質層6cの裏面には検知電極6aと対向する位置に検知電極とほぼ同寸の基準電極6bが配置されている。そして、検知電極6a、基準電極6b、固体電解質層6cとによって酸素濃度検知セル6が構成されている。なお、基準電極6bは、絶縁層15の平面視ほぼ矩形状の切り抜き部を介して固体電解質層6cに接し、基準電極6bの裏面（切り抜き部）には多孔質体又は絶縁体からなる充填層35が充填され、充填層35内に所定分圧の酸素を充填できるようになっている。

なお、酸素濃度検知セル6に予め微弱な電流Icpを流すことにより、酸素を基準電極6b側の充填層35に充填する。

【0023】

固体電解質層6c、絶縁層15は拡散律速部71よりも右側で平面視矩形状に切り抜かれ、これらの切り抜き部は上記内部空間の右端に重なるように位置している。これにより、上記内部空間の右端から下方に延びる空隙が形成され、この空隙と、上記内部空間のうち拡散律速部71より右側の部分とによって第2測定室S2が規定される。

そして、外部から拡散律速部70を介して導入された被測定ガスは、第1測定室S1を図2の左から右へ流れた後、拡散律速部71を介して第2測定室S2へ流れるようになっている。

【0024】

第2測定室S2に面した固体電解質層4cの表面には、平面視ほぼ矩形状の第2内側電極4aが配置されている。又、充填層35に面した固体電解質層4cの表面には、第2内側電極の外側電極となり第2内側電極とほぼ同寸の第2外側電極4bが配置されている。そして、第2内側電極4a、第2外側電極4b、固体電解質層4cとによって第2ポンプセル4が構成されている。

【0025】

各絶縁層11～19は、例えば絶縁性を有するセラミック焼結体を用いることができ、アルミナやムライト等の酸化物系セラミックを例示することができる。

又、表面側蓋部30aと裏面側蓋部30bは、アルミナやムライト等の酸化物系セラミックのペーストを塗布（印刷）して形成することができる。表面側蓋部30aと裏面側蓋部30bが絶縁層11の主成分を含むと、絶縁層11と熱収縮率が同等となるので、センサ素子の反りが少なくなると共に、絶縁層11との接着性が向上するので好ましい。

特に、表面側蓋部30aと裏面側蓋部30bとでは上側に開く傾向が強いことから、表面側蓋部30aを強固にすることが好ましい、このような観点から、表面側蓋部30aを

10

20

30

40

50

絶縁層 11 と同一組成とすると、絶縁層 11 と熱収縮率が同一となるので、センサ素子の反りがさらに少なくなると共に、絶縁層 11 との接着性がさらに向上するので好ましい。

【0026】

多孔質層 31 としては、アルミナ等やムライト等のセラミックからなる多孔質体を例示することができる。多孔質層 31 は、例えば上記セラミックとカーボン粒子の混合ペーストを焼成する際に、カーボンを焼失させて製造することができる。

ここで、表面側蓋部 30a と裏面側蓋部 30b の割掛け率（未焼成の層を焼成したときの収縮率）を、多孔質層 31 の割掛け率より大きくすると好ましい。このようにすると、表面側蓋部 30a と裏面側蓋部 30b が多孔質層 31 より収縮するので、上側への反りを抑制する方向に力が作用し、センサ素子の反りを有効に軽減できる。

10

【0027】

固体電解質層 2c、4c、6c としては、例えばジルコニア (ZrO_2) に安定化剤としてイットリア (Y_2O_3) 又はカルシア (CaO) を添加してなる部分安定化ジルコニア焼結体（イットリア-ジルコニア固溶体）を用いることができる。又、固体電解質層としては、イットリア-ジルコニア固溶体の他に、カルシア-ジルコニア固溶体、スカンジウム-ジルコニア固溶体、二酸化セリウム、二酸化トリウム、二酸化ハフニウム等の各固溶体、ペロブスカイト型固溶体、3 価金属酸化物固溶体等を使用できる。

【0028】

各電極 2a ~ 6b、及びヒータ 20 としては、Pt、Rh、Pd、Ir、Re 等の 1 種以上からなる白金族元素を用いることができるが、耐熱性及び耐酸化性を考慮すると Pt を主体とすることが好ましい。又、各電極 2a ~ 6b と固体電解質層 2c、4c、6c との密着性を向上させるため、白金族元素に加えてセラミック成分を含有する材料を用いてもよく、このセラミック成分としては固体電解質層を構成する成分と同様のものを用いることができる。例えば、固体電解質層が ZrO_2 である場合、各電極 2a ~ 6b として Pt と ZrO_2 からなる多孔質サーメットを用いることができる。

20

特に、被測定ガスに接触する第 1 内側電極 2a 及び検知電極 6a としては、測定ガス中の NO_x 成分に対する還元能力が低い（又は還元能力のない）材料を用いることが好ましく、例えば La_3CuO_4 等のペロブスカイト構造を有する化合物、Au 等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、又は Au 等の触媒活性の低い金属と Pt 族金属とセラミックスとのサーメットを用いることが好ましい。更に、電極材料として Au と Pt 族金属の合金を用いる場合、Au 含有量を合金全体の 0.03 ~ 35 vol % にすることが好ましい。また、第 2 内側電極 4a としては、Rh と ZrO_2 からなる多孔質サーメットを例示できる。

30

【0029】

拡散律速部は、被測定ガスが流入する際の律速が行われるものであればよく、スリットその他、多孔質体等を用いることができ、アルミナ等からなる多孔質体を例示することができる。拡散律速部は、センサ内と外気（又は拡散律速部で区画される空間同士）の直接接触を遮断しつつガスをセンサ内に出入させ、センサ内の電極周囲の酸素濃度を安定化する。

【0030】

以上のようにして NO_x センサ（素子）が構成され、例えば以下のように動作する。まず、図示しない外部電源及び駆動回路を介してヒータが作動し、センサを活性化温度まで加熱する。被測定ガス（排ガス）は拡散律速部 70 を通って第 1 測定室 S1 に流入し、第 1 ポンプセル 2 は、第 1 測定室 S1 内の排ガス中の過剰な酸素を第 1 内側電極 2a から第 1 対向電極 2c へ向かって汲み出す。

40

酸素が汲み出されたガスは第 1 測定室 S1 の下流に流れ、酸素濃度検知セル 6（電極 6a）に到達する。従って、酸素濃度検知セル 6 の両端電圧 V_s をモニタすることにより、第 1 測定室 S1 内の酸素濃度を検出することができる。そして、 V_s が所定電圧となるように第 1 ポンプセル 2 の電極間電圧（端子間電圧） V_{p1} を制御することにより、第 1 測定室 S1 内の酸素濃度を NO_x が分解しない程度に管理する。

50

【0031】

酸素濃度が管理された排ガス（ NO_x ガス）は、拡散律速部71を通して第2測定室S2内の第2ポンプセル4（第2内側電極4a）に向かって流れる。従って、第2ポンプセル4に NO_x ガスが酸素と N_2 ガスに分解する程度の電圧を印加することにより、 NO_x ガスの分解により生じた酸素を第2測定室S2から汲み出すことができる。この際、第2ポンプセル4に流れる第2ポンプ電流 I_{p2} と NO_x ガス濃度の間には比例関係があるため、 I_{p2} を検出することにより被測定ガス中の NO_x 濃度を検出することができる。

なお、第2ポンプセル4で汲み出された酸素は、第2対向電極4cから充填層35に充填される。又、第2内側電極4aとして多孔質ロジウム等の触媒機能を有する電極を用いると、 NO_x ガスの分解を促進することができる。

10

【0032】

次に、 NO_x センサ素子100の幅方向の構造について断面図3を用いて説明する。図3は、 NO_x センサ素子100の幅方向（長手方向に垂直な方向）に沿って切断したときの断面図である。なお、図3において、図2と同一部分については説明を省略する。

図3において、絶縁層11と多孔質層31の上面（外部側）における、絶縁層11の全面及び多孔質層31の周縁には、絶縁層11と多孔質層31の境界Bを跨ぐように、表面側蓋部30aが設けられている。但し、 NO_x センサ素子100の幅方向では、第1対向電極2bの端縁より多孔質層31の端縁が大きく外側に位置している。このため、第1対向電極2bの表面に垂直な方向から投影したとき、表面側蓋部30aの端縁Eは、境界Bから多孔質層31の中心側へ向かうが、第1対向電極2bの周縁より外側に位置している。表面側蓋部30aが絶縁層11と多孔質層31の境界Bを跨いでいれば、このような構成としても構わない。

20

このように、 NO_x センサ素子100の幅方向から見ても、絶縁層11と多孔質層31の境界Bをそれぞれ跨ぐように、表面側蓋部30aと裏面側蓋部30bとを設けることにより、 NO_x センサ素子100の幅方向の反りも軽減することができる。

【0033】

図4は、図3の領域Mの部分拡大図である。図4において、絶縁層11の貫通孔11aに充填された多孔質層31は、焼成時に収縮して絶縁層11との境界Bに段差Gが生じている。表面側蓋部30aは、境界Bを跨いで反りを抑えると共に、段差Gを埋めて表面を平坦にする。このため、段差に水が付着してセンサ素子の割れを生じたり、段差に被測定ガス中の煤や不純物が付着することを防止することができる。

30

なお、表面側蓋部30aは多孔質層31の全面を覆わないため、表面側蓋部30aの端縁Eは、多孔質層31の表面と段部を形成している。従って、表面側蓋部30aが形成されているか否かは、この段部の有無で判定することができる。

【0034】

次に、上記センサ素子100の製造方法の一例を簡単に説明する。まず、ジルコニア系粉末、バインダ及び有機溶剤を含むスラリーからドクターブレード法により、各固体電解質層となるグリーンシートを製造する。各固体電解質層上の電極は、電極材料、バインダ及び有機溶剤を含むペーストを上記グリーンシート上にスクリーン印刷することにより形成する。同様に、各固体電解質層の間に介装される絶縁層についても、絶縁材料（アルミナ等）、バインダ及び有機溶剤を含むペーストを上記グリーンシート（又は電極）上にスクリーン印刷することにより形成する。

40

そして、各固体電解質層を積層圧着し、所定温度で脱バインダ後、焼成してセンサを製造する。

なお、拡散律速部等の多孔質は、絶縁材料（アルミナ等）、バインダ及び有機溶剤を含むペーストを所定位置にスクリーン印刷した後、焼成する際にカーボン、バインダを焼失させ多数の気泡を生じさせることによって形成する。

【0035】

<第2の実施形態>

図5は、本発明の第2の実施形態に係る NO_x センサが有する NO_x センサ素子101

50

の長手方向に沿う断面図を示す。NO_x センサ素子 101 は、表面側蓋部 300a の構成が異なることの他は NO_x センサ 100 素子と同様であるので、同一部分については同一符号を付して説明を省略する。

表面側蓋部 300a は、絶縁層 11 と多孔質層 31 の表面（外部側）における、絶縁層 11 と多孔質層 31 の境界 B を跨ぐように設けられている。但し、表面側蓋部 300a は絶縁層 11 の全面を覆わず、絶縁層 11 のうち多孔質層 31 の境界 B と隣接する縁部のみを覆っている。このように、表面側蓋部 30a が絶縁層 11 と多孔質層 31 の境界 B を跨いでいれば、センサ素子の反りを軽減する効果を維持する。

第 2 の実施形態の場合、絶縁層 11 の全面に表面側蓋部 300a を形成しなくてよいので、生産性が向上する。

【0036】

<第 3 の実施形態>

図 6 は、本発明の第 3 の実施形態に係る NO_x センサが有する NO_x センサ素子 102 の長手方向に沿う断面図を示す。NO_x センサ素子 102 は、多孔質層 31 より第 1 対向電極 20b の外形を大きくしたことに伴い、裏面側蓋部 300b の構成が異なること、及び第 1 対向電極 20b の長手方向の長さが長いことの他は NO_x センサ 100 素子と同様であるので、同一部分については同一符号を付して説明を省略する。

第 1 対向電極 20b の表面に垂直な方向から投影したとき、第 1 対向電極 20b が長いために、多孔質層 31 の端縁は第 1 対向電極 20b の端縁より内側に位置している。そして、第 1 対向電極 20b を配置することにより固体電解質層 2c と絶縁層 11 との間に若干の隙間を生じさせるため、隙間を埋める裏面側蓋部 300b を設ける。又、上記したように、第 1 対向電極 20b の端縁が多孔質層 31 の端縁より外側に位置するため、単に裏面側蓋部 300b を設けただけでは、第 3 の実施形態のように絶縁層 11 と多孔質層 31 の境界 B を跨ぐことができない。

そこで、裏面側蓋部 300b を、第 1 対向電極 20b よりも若干厚みを有するように形成し、裏面側蓋部 300b から第 1 対向電極 20b の周縁の上部を覆うように延びる片部 300bt を設ける。この片部 300bt が絶縁層 11 と多孔質層 31 の裏面において、絶縁層 11 と多孔質層 31 の境界 B を跨ぐ機能を実質的に持っている。

【0037】

本発明は、セルの電極が外部との間で酸素を出入できるよう、センサ素子の外面側に絶縁層と多孔質層とを接して並設した、あらゆるガスセンサに適用することができる。従って、NO_x センサに限らず、自動車や各種内燃機関の排ガス中や、ボイラ等の燃焼ガス中の NO_x ガス濃度検出用ガスセンサや、全領域空燃比センサ等の酸素センサに本発明を適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図 1】本発明の NO_x センサ素子を有する NO_x センサの長手方向断面図である。

【図 2】本発明の第 1 の実施形態に係るガスセンサの長手方向断面図である。

【図 3】本発明の第 1 の実施形態に係るガスセンサの幅方向断面図である。

【図 4】図 3 の部分拡大図である。

【図 5】本発明の第 2 の実施形態に係るガスセンサの長手方向断面図である。

【図 6】本発明の第 3 の実施形態に係るガスセンサの長手方向断面図である。

【符号の説明】

【0039】

2b、20b	電極（第 1 対向電極）
2c	固体電解質層
2	セル（第 1 ポンプセル）
11	絶縁層
11a	（絶縁層の）貫通孔
30a、300a	表面側蓋部

10

20

30

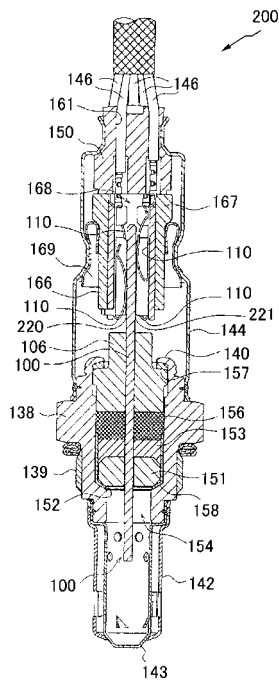
40

50

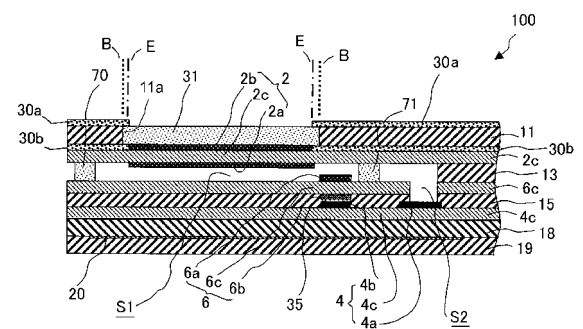
30b、300bt
 31
 100～102
 200
 B

裏面側蓋部
 多孔質層
 センサ素子（ NO_x センサ素子）
 ガスセンサ（ NO_x センサ）
 多孔質層と絶縁層との境界

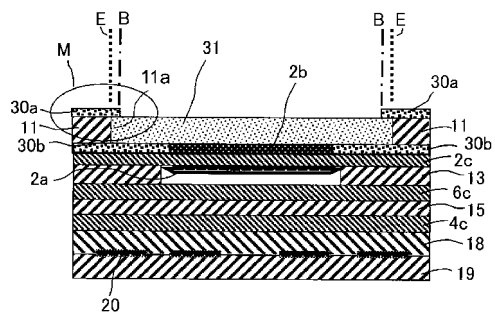
【図1】



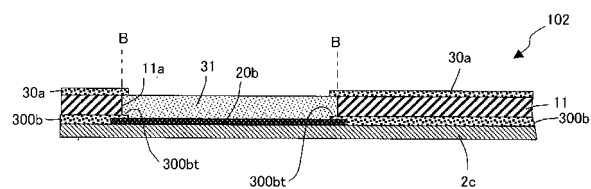
【図2】



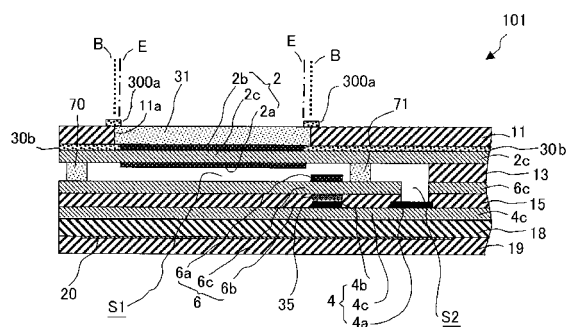
【図3】



【圖 6】

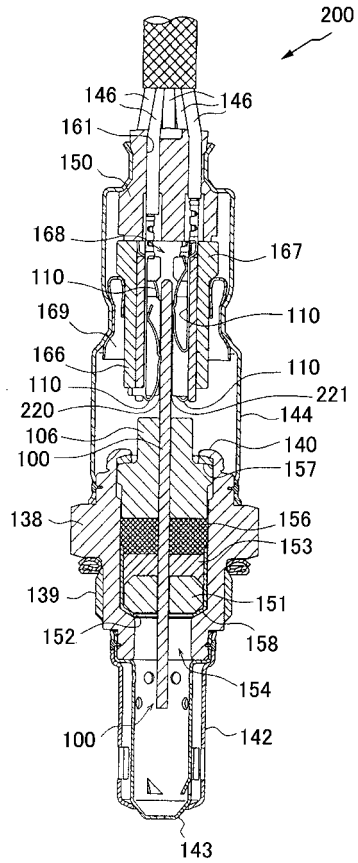


【 図 5 】

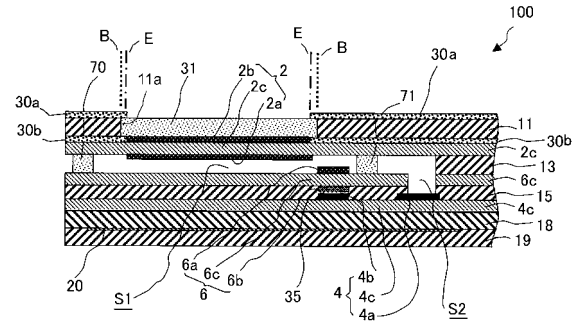


【補正の内容】

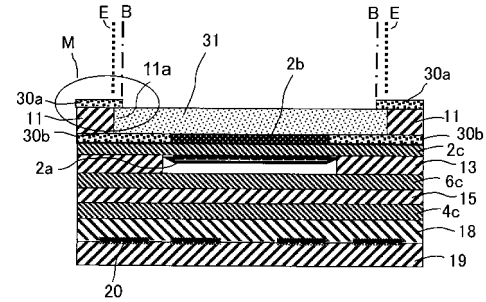
【 図 1 】



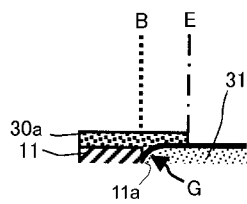
【 図 2 】



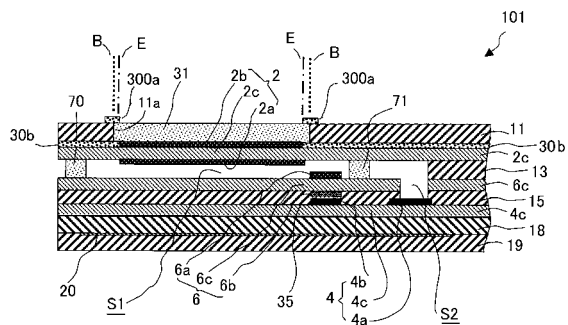
【 図 3 】



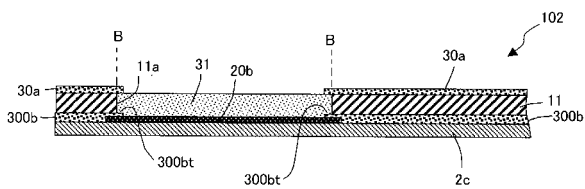
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 安達 豊

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 塩谷 宏治

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内