

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-75843

(P2017-75843A)

(43) 公開日 平成29年4月20日(2017.4.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 27/416 (2006.01)	GO 1 N 27/46 3 3 1	
GO 1 N 27/419 (2006.01)	GO 1 N 27/46 3 2 7 H	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-203198 (P2015-203198)	(71) 出願人	000004260
(22) 出願日	平成27年10月14日 (2015.10.14)		株式会社デンソー
		(74) 代理人	110000648
			特許業務法人あいち国際特許事務所
		(72) 発明者	日高 重和
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ素子

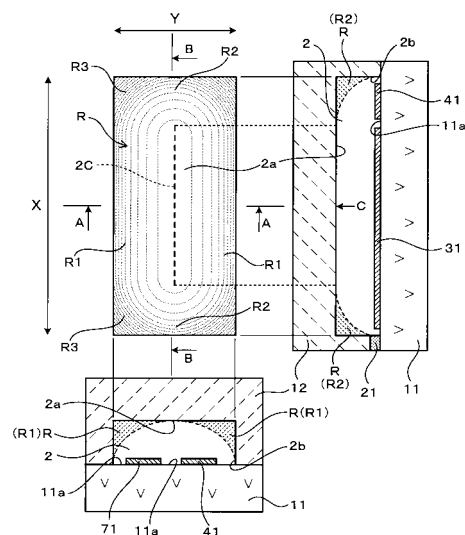
(57) 【要約】

【課題】被測定ガス室の強度を高めつつ、ガス流れを良好にして、応答性と検出精度を向上させたガスセンサ素子を提供する。

【解決手段】ガスセンサ素子Sは、多孔質の拡散層21を介して、被測定ガスが導入される被測定ガス室2と、底壁11aとなる固体電解質層11と、頂壁2a及び側壁2bとなる凹部を有する測定側セラミック層12と、上記底壁の表面において、ガス流れの上流側に形成されるポンプ電極31と、ガス流れの下流側に形成されるセンサ電極41とを有する。上記被測定ガス室は、上記底壁が、ガス流れ方向を長手方向Xとする長方形状であり、少なくとも上記長手方向において、上記底壁の周縁部と積層方向Zに対向し、上記頂壁と上記側壁との境界となる隅領域の少なくとも一部がセラミック材で埋められた補強領域Rを有する。

【選択図】 図1

(図1)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するガスセンサ素子（S）であって、
 多孔質の拡散層（21）を介して、被測定ガスが導入される被測定ガス室（2）と、
 該被測定ガス室の底壁（11a）となる酸素イオン伝導性の固体電解質層（11）と、
 該固体電解質層に積層され、上記被測定ガス室の頂壁（2a）及び側壁（2b）となる
 凹部を有する測定側セラミック層（12）と、

上記被測定ガス室内に導入されるガス流れの上流側において、上記底壁の表面に形成され、
 被測定ガス中の酸素を排出するポンプ電極（31）と、

上記被測定ガス室内のガス流れの下流側において、上記底壁の表面に形成されるセンサ
 電極（41）と、を有しており、

上記被測定ガス室は、

上記底壁が、ガス流れ方向を長手方向（X）とする長形状であり、

少なくとも上記長手方向において、上記底壁の周縁部と積層方向（Z）に対向し、上記
 頂壁と上記側壁との境界となる隅領域の少なくとも一部がセラミック材で埋められた補強
 領域（R）を有する、ガスセンサ素子。

【請求項 2】

上記被測定ガス室は、上記ガス流れ方向の上流側の端部に位置する上記側壁において、
 上記底壁側の一部を、上記拡散層とする、請求項 1 に記載のガスセンサ素子。

【請求項 3】

上記補強領域は、少なくとも上記長手方向の上記隅領域において、上記底壁の上記長手
 方向長の 1 / 2 以上の長さで形成される、請求項 1 又は 2 に記載のガスセンサ素子。

【請求項 4】

上記補強領域は、上記被測定ガス室に面する表面が、室内方向又は室外方向に凸となる
 曲面、又は平坦面である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子。

【請求項 5】

上記被測定ガス室は、上記頂壁と上記側壁との境界となる隅領域の全領域に、上記補強
 領域を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子。

【請求項 6】

上記固体電解質層に積層され、上記被測定ガス室を設けた側と反対側に、基準ガスが導
 入される基準ガス室（5）を形成する基準側セラミック層（13）と、

上記基準ガス室内において、上記固体電解質層の表面に形成される基準電極（51）と
 、を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子。

【請求項 7】

上記基準側セラミック層に積層されるヒータ層（6）を有する、請求項 6 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、被測定ガスに含まれる特定ガス濃度を検出するガスセンサ素子に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する積層型のガスセンサ素子が開
 示されている。かかるガスセンサ素子は、酸素イオン伝導性の固体電解質体と、その表面
 に設けられた測定電極と、測定電極とは反対側の固体電解質体の表面に設けられた基準電
 極と、測定電極に面し被測定ガスを導入する被測定ガス室と、基準電極に面し大気を導入
 する大気室を有している。被測定ガスは、例えば、内燃機関の排ガス等であり、酸素濃度
 や空燃比を検出する他、窒素酸化物（すなわち、NO_x）等の特定ガスを検出するガスセ
 ンサ素子として使用することができる。

【0003】

10

20

30

40

50

特定ガスを検出するに際し、ガスセンサ素子の測定精度を高めるには、被測定ガス室は大きい方がよい。特許文献1では、被測定ガス室の中央部を他の部位よりも積層方向に高く形成し、例えば、積層方向の両方に曲面状に膨らんだ形状に形成している。このとき、素子全体の体格に比して、被測定ガス室の体積を大きくすることができ、被測定ガス室を形成するセラミック層の変形量が少なくなり応力を分散させることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-261727号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記構成のガスセンサ素子を、NO_x等の検出に利用する場合、被測定ガス室には、測定電極と基準電極を有するセンサセルの上流側に、酸素を汲み出すポンプセルが配置される。センサセルにおいてNO_xを精度よく検出するには、被測定ガス室に取り込まれる排ガスの量を十分多くし、ポンプセルを通過する間に排ガス中の酸素濃度を十分低減させて、センサセルに到達させることが望ましく、被測定ガス室をより大きくする必要がある。

【0006】

ところが、被測定ガス室となる空間が大きくなると、ガスセンサ素子を構成するセラミック体の強度低下が問題となりやすい。また、外気に接するセラミック体の表面が温度低下すると、その近傍の被測定ガス室内に低温のガス溜まりが形成されやすい。そのため、被測定ガス室内の温度差が大きくなり、ガス流れが悪化して、センサセルにおける応答性の低下や、検出精度の低下の要因となるおそれがある。

20

【0007】

本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、被測定ガス室を区画形成するセラミック体の強度を高めつつ、被測定ガス室内におけるガス流れを良好にして、応答性及び検出精度を向上させた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】

【0008】

本発明の一態様は、被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するガスセンサ素子(S)であって、

30

多孔質の拡散層(21)を介して、被測定ガスが導入される被測定ガス室(2)と、
該被測定ガス室の底壁(11a)となる酸素イオン伝導性の固体電解質層(11)と、
該固体電解質層に積層され、上記被測定ガス室の頂壁(2a)及び側壁(2b)となる凹部を有する測定側セラミック層(12)と、

上記被測定ガス室内に導入されるガス流れの上流側において、上記底壁の表面に形成され、被測定ガス中の酸素を排出するポンプ電極(31)と、

上記被測定ガス室内のガス流れの下流側において、上記底壁の表面に形成されるセンサ電極(41)と、を有しており、

40

上記被測定ガス室は、

上記底壁が、ガス流れ方向を長手方向(X)とする長形状であり、

少なくとも上記長手方向において、上記底壁の周縁部と積層方向(Z)に対向し、上記頂壁と上記側壁との境界となる隅領域の少なくとも一部がセラミック材で埋められた補強領域(R)を有する、ガスセンサ素子にある。

なお、括弧内の符号は、参考のために付したものであり、本発明はこれら符号により限定されるものではない。

【発明の効果】

【0009】

上記ガスセンサ素子は、被測定ガス室の頂壁側において、長手方向となる隅領域の少なくとも一部に、補強領域を設けたので、被測定ガス室内の空間を比較的大きくしても、素

50

子強度が低下するのを抑制できる。また、素子外表面に近い頂壁側の隅領域が埋められ、頂壁側の空間が小さくなることで、低温のガス溜まりが形成されにくくなり、ガス流れが改善する。さらに、ガス流れが補強領域に当たって向きを変え、底壁側へ向かうことで、ポンプ電極による酸素排出機能が促進され、センサ電極における検出精度が向上する。

【0010】

したがって、素子強度を高めて耐久性を向上させ、かつ、被測定ガス室内のガス溜まりの形成を抑制し、ガス流れを良好にして、センサ応答性及びガス検出精度を共に向上させたガスセンサ素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施形態1における、ガスセンサ素子の主要部である被測定ガス室の概略構造を示す図で、被測定ガス室の短手方向の断面図（すなわち、A-A線断面図）、被測定ガス室の長手方向の断面図（すなわち、B-B線断面図）、及び被測定ガス室の底壁側から頂壁側を見た平面図（すなわち、C矢視図）。

【図2】実施形態1における、ガスセンサ素子の全体斜視図。

【図3】実施形態1における、ガスセンサ素子の主要部の詳細構造を示す、長手方向の断面図。

【図4】実施形態1における、ガスセンサ素子の短手方向の断面図で、図3のI-V-I-V線断面図。

【図5】実施形態1における、ガスセンサ素子の積層方向の断面図で、図3のV-V線断面図。

【図6】実施形態1における、ガスセンサ素子の長手方向の端部において、被測定ガス室の短手方向の断面形状変化を示す図。

【図7】実施形態1における、ガスセンサ素子の短手方向の半部において、被測定ガス室の長手方向の断面形状変化を示す図。

【図8】実施形態1における、ガスセンサ素子の長手方向の端部構成と、被測定ガス室に導入されるガス流れを模式的に示す部分断面図及び端面図。

【図9】ガスセンサ素子の長手方向の端部構成の他の例と、被測定ガス室に導入されるガス流れを模式的に示す部分断面図。

【図10】実施形態2における、ガスセンサ素子の被測定ガス室の構成を模式的に示す長手方向の部分断面図及びその積層方向の断面図（すなわち、D-D線断面図）。

【図11】実施形態1、2における、ガスセンサ素子の被測定ガス室内に補強領域を形成する方法を説明するための模式図。

【図12】実施形態1、2における、ガスセンサ素子の被測定ガス室内に補強領域を形成する方法を説明するための模式図。

【図13】実施形態3における、ガスセンサ素子の被測定ガス室内に形成される補強領域の形状例を模式的に示す短手方向の部分断面図。

【図14】実施形態3における、ガスセンサ素子の被測定ガス室内に形成される補強領域の形状例を模式的に示す短手方向の部分断面図。

【図15】実施形態3における、ガスセンサ素子の被測定ガス室内に形成される補強領域の形状例を模式的に示す長手方向の部分断面図。

【発明を実施するための形態】

【0012】

（実施形態1）

以下に、ガスセンサ素子の実施形態1について、図面を参照しながら説明する。本形態のガスセンサ素子は、内燃機関の排気通路に設置される排気センサ、例えば、NO_xセンサに適用され、被測定ガスである排ガスに含まれる特定ガス濃度、例えば、NO_x濃度を検出する。

図1、図2において、ガスセンサ素子Sは、複数の平板状のセラミック層を積層した直方体形状のセラミック体1からなる。セラミック体1の内部には、被測定ガス室2が設け

10

20

30

40

50

られ、多孔質の拡散層 2 1 を介して被測定ガスが導入される。拡散層 2 1 は、セラミック体 1 の長手方向 X (すなわち、図 2 の紙面手前から奥行方向) の一端側面に設けられる。被測定ガス室 2 とセラミック体 1 の長手方向 X、短手方向 Y (すなわち、図 2 における左右方向) は一致しており、被測定ガスは、長手方向 X をガス流れ方向として、被測定ガス室 2 内を、上流側 (すなわち、拡散層 2 1 側) から下流側へ移動する。

【0013】

被測定ガス室 2 は、酸素イオン伝導性の固体電解質層 1 1 と、固体電解質層 1 1 側に凹部を有する、測定側セラミック層としての遮蔽層 1 2 との間に形成される。固体電解質層 1 1 は、被測定ガス室 2 の底壁 1 1 a を構成し、遮蔽層 1 2 は、固体電解質層 1 1 に積層される凹部の内壁が、被測定ガス室 2 の頂壁 2 a 及び側壁 2 b を構成する。遮蔽層 1 2 は、セラミック体 1 の積層方向 Z (すなわち、図 2 における上下方向) において最外層を構成し、凹部と反対側の平坦面が、セラミック体 1 の頂面 (すなわち、図 2 における上面) となる。

10

【0014】

被測定ガス室 2 は、底壁 1 1 a 側において、長手方向 X の長さ (すなわち、チャンバ長) が、短手方向 Y の長さ (すなわち、チャンバ幅) より長い、長方形の外形形状を有している。被測定ガス室 2 内において、底壁 1 1 a となる固体電解質層 1 1 の平坦な表面には、ガス流れの上流側にポンプ電極 3 1 が配置され、ガス流れの下流側にセンサ電極 4 1 とモニタ電極 7 1 が配置される。ポンプ電極 3 1 と、センサ電極 4 1 及びモニタ電極 7 1 は、それぞれポンプセル、センサセル及びモニタセルを構成する。

20

【0015】

底壁 1 1 a と共に被測定ガス室 2 を構成する遮蔽層 1 2 の凹部は、頂壁 2 a と側壁 2 b の境界となる隅領域において、その長手方向の少なくとも一部がセラミック材で埋められた、補強領域 R を有する形状となっている。被測定ガス室 2 の頂壁 2 a 側の隅領域は、積層方向 Z において、底壁 1 1 a の周縁部と対向する領域であり、本形態では、隅領域の全領域に、補強領域 R が形成されている。補強領域 R の各領域 R 1 ~ R 3 と、各セルの構成については、詳細を後述する。

【0016】

拡散層 2 1 は、セラミック体 1 の短手方向 Y に細長い矩形形状であり、遮蔽層 1 2 の凹部の開口端に沿って形成されて、被測定ガス室 2 の頂壁 2 a の一部を構成している。拡散層 2 1 を設けた端面と反対側の端部において、セラミック体 1 の頂面及び側面には、外部接続用の端子部 T が形成される。ガスセンサ素子 S は、通常、図示しないハウジングに保持されて、排気通路壁に取り付けられ、拡散層 2 1 を設けた端面が先端側として排気通路内に突出位置する。検出結果は端子部 T を介して外部に出力される。

30

【0017】

図 3、4 に詳細を示すように、ガスセンサ素子 S となるセラミック体 1 の内部には、被測定ガス室 2 と基準ガス室 5 とが形成されている。基準ガス室 5 は、固体電解質層 1 1 を挟んで、被測定ガス室 2 と反対側に位置し、積層方向の両側に開口する溝部 1 3 1 を設けた基準側セラミック層 1 3 と、ヒータ層 6 とを、固体電解質層 1 1 に順次積層することによって構成される。基準側セラミック層 1 3 の溝部 1 3 1 は、長手方向に延びて、拡散層 2 1 が形成される端面と反対側において、図示しない端面に開口している。この開口を通じて、基準ガス室 5 内には、外部から基準ガス (例えば、大気) が導入される。

40

【0018】

図 5 に示すように、被測定ガス室 2 の底壁 1 1 a は、セラミック体 1 の長手方向 X に細長い長方形形状を有する。底壁 1 1 a となる固体電解質層 1 1 の表面には、ガス流れの上流部及び中間部を覆ってポンプ電極 3 1 が形成され、ガス流れの下流部に、センサ電極 4 1 及びモニタ電極 7 1 が、短手方向 Y に並列配置されている。基準ガス室 5 に面する固体電解質層 1 1 の表面には、被測定ガス室 2 のポンプ電極 3 1、センサ電極 4 1 及びモニタ電極 7 1 と対向する位置に、基準電極 5 1 が形成される。

【0019】

50

固体電解質層 11 を挟んで対向するポンプ電極 31 と基準電極 51 とは、ポンプセル 3 を構成する。固体電解質層 11 は、酸素イオン伝導性を有する部分安定化ジルコニア、例えばイットリア安定化ジルコニア等からなり、ポンプ電極 31 及び基準電極 51 は、貴金属を主成分とする電極材からなる。好適には、ポンプ電極 31 を、 NO_x の分解活性の低い電極、例えば、Pt と Au を含有する多孔質サーメット電極として、排ガス中の NO_x の分解を抑制するとよい。このとき、図 3 に示すように、ポンプセル 3 の電極間に所定の電圧を印加することにより、ポンプ電極 31 に達した排ガス中の酸素が分解され、固体電解質層 11 を透過して、基準電極 51 側へ排出される。このポンピング作用により、被測定ガス室 2 に面するポンプ電極 31 側から、基準ガス室 5 に面する基準電極 51 側へ酸素を排出して、ポンプセル 3 を通過する排ガス中の酸素濃度を低減させる。

10

【0020】

図 4 に示すように、固体電解質層 11 を挟んで対向するセンサ電極 41 と基準電極 51 とは、センサセル 4 を構成し、モニタ電極 71 と基準電極 51 とは、モニタセル 7 を構成する。センサ電極 41 及びモニタ電極 71 は、貴金属を主成分とする電極材からなる。好適には、センサ電極 41 を、排ガス中の NO_x に対する分解活性が高い電極、例えば、Pt と Rh を含有する多孔質サーメット電極とし、モニタ電極 71 を、 NO_x の分解活性の低い電極、例えば、Pt と Au を含有する多孔質サーメット電極とするとよい。ポンプセル 3、センサセル 4、モニタセル 7 の共通電極となる基準電極 51 は、例えば、Pt を主成分とする多孔質サーメット電極からなる。

20

【0021】

このとき、センサセル 4 に達した排ガス中の NO_x が、センサ電極 41 上で分解され、発生した酸素イオンが固体電解質層 11 を透過して、基準電極 51 側へ排出される。その際に流れる電流が、排ガス中に含まれる NO_x 濃度として検出される。一方、モニタセル 7 では、モニタ電極 71 上に達した酸素が分解されて基準電極 51 側へ排出され、その際に流れる電流が、排ガス中の残留酸素濃度として検出される。モニタセル 7 は、被測定ガス室 2 内において、センサセル 4 とガス流れ方向の同等位置にあるので、残留酸素濃度をモニタしてポンプセル 3 の印加電圧をフィードバック制御することで、精度よいガス検出が可能になる。

【0022】

ヒータ層 6 は、2 枚の平板状のセラミック層 62、63 の間に、ヒータ電極 61 を埋設して構成される。ヒータ層 6 のセラミック層 63 は、セラミック体 1 の積層方向 Z の最外層に位置し、セラミック体 1 の底面（すなわち、図 2 における下面）を構成する。ヒータ層 6 は、通電により発熱して、ポンプセル 3、センサセル 4 及びモニタセル 5 を、ガス検出に適した温度に加熱する。これら 3、4、5 と、ヒータ層 6 の電極は、図示しないリード部を介してガスセンサ素子 S の端子部 T に接続され、外部の制御部により駆動される。

30

【0023】

遮蔽層 12 は、2 枚の平板状の第 1 セラミック層 121 と第 2 セラミック層 122 の積層体からなる。固体電解質層 11 側の第 2 セラミック層 122 は、被測定ガス室 2 に対応する位置に、長形状の抜き穴が形成されており、その内側において、第 1 セラミック層 121 との境界部に、補強領域 R を有している。補強領域 R は、被測定ガス室 2 の長手方向 X に沿って延び、短手方向 Y の断面において（例えば、図 4 参照）、両側壁 2b から頂壁 2a へ向けて上に凸のアーチ状を描く第 1 領域 R1 と、被測定ガス室 2 の短手方向 Y に沿って延び、長手方向 X の断面において（例えば、図 3 参照）、両側壁 2b から頂壁 2a へ向けて上に凸のアーチ状を描く第 2 領域 R2 と、を有する。

40

【0024】

遮蔽層 12 の第 1、第 2 セラミック層 121、122、基準側セラミック層 13、ヒータ層 6 のセラミック層 62、63 は、被測定ガスの透過性を有しない絶縁材料、例えば、アルミナからなる。拡散層 21 は、遮蔽層 12 と同様の材料からなり、所定の拡散抵抗となるように気孔率が調整されて、第 2 セラミック層 121 と固体電解質層 11 との間に埋設される。補強領域 R は、遮蔽層 12 と同様の材料からなり、例えば、アルミナを主成分

50

とするセラミックペーストを、所定の凹部形状となるように、第1、第2セラミック層121、122の境界となる領域に埋め込むことにより形成される。これらセラミック層、セラミックペーストのセラミック成分は、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、フォルスセライトとすることもできる。

【0025】

図1に被測定ガス室2の全体形状を示すように、補強領域Rは、長手方向X及び短手方向Yの中央部を除く、頂壁2aのほぼ全面を覆って形成される。また、補強領域Rは、拡散層21が形成される側壁2bの底部側の一部を除く、側壁2bのほぼ全面が補強領域Rで覆われている。補強領域Rは、頂壁2aの長手方向Xの両側縁部に沿って形成される第1領域R1と、頂壁2aの短手方向Yの両側縁部に沿って形成される第2領域R2を有し、第1領域R1と第2領域R2が重なる4隅部を、第3領域R3としている。

10

【0026】

第1領域R1は、第2領域R2が形成される長手方向の両端部を除く領域、すなわち、図中に点線で示す中間領域2cの範囲で、図中にA-A断面で示すアーチ状の輪郭線を有する断面形状となっている。第2領域R2は、第1領域R1が形成される短手方向の両端部を除く範囲で、図中にB-B断面で示すように、中間領域2cの範囲が平坦な頂壁2aとなり、その両端から側壁2bへ向かうアーチ状の輪郭線を有する断面形状となっている。

このとき、被測定ガス室2内の空間は、長手方向の中間領域2cにおいては、第1領域R1の略一定のアーチ状壁面で囲まれる蒲鉾型のチャンバ空間となる。また、長手方向の両端部においては、第1領域R1と第2領域R2のアーチ状壁面で囲まれて、端面側へ向けて徐々にチャンバ空間が狭くなる。これにより、第3領域R3となる4隅部では、略球面状の壁面となる。

20

【0027】

このように、補強領域Rは、被測定ガス室2に面する表面が、第1～第3領域R1～R3のいずれの領域においても、室外方向に凸となる曲面状となり、チャンバ強度を向上させる効果が高い。被測定ガス室2において、長手方向Xの両側壁2b側又は短手方向Yの両側壁2b側へ向かうほど、補強領域Rによる補強範囲が大きくなり、チャンバ空間は、底壁11a側より頂壁2a側が狭くなる。

【0028】

図6に示すように、補強領域Rは、ガスセンサ素子Sの長手方向Xの端部において、拡散層21が形成される一端面側へ向けて（図中の短手方向断面（a）～（e）参照）、被測定ガス室2の頂壁2aの中央部高さが、徐々に低くなる。これにより、アーチ状の輪郭線を有したまま、アーチがなだらかになるように断面形状が変化する。ガスセンサ素子Sの端面（図中の断面（e）参照）において、補強領域Rは、拡散層21が閉鎖されないように形成される。

30

【0029】

また、図7に示すように、補強領域Rは、ガスセンサ素子Sの短手方向Yにおいて、中央部から側壁2b側へ向けて（図中の長手方向断面（f）～（j）参照）、被測定ガス室2の頂壁2aの中央部高さが、徐々に低くなる。ここで、中央部（図中の断面（f）参照）では、平坦な頂壁2aから両側壁2bにかけて、アーチ状となる壁面が形成されており、平坦な頂壁2aを有する壁面形状のまま、断面形状が変化する。

40

【0030】

ここで、ガスセンサ素子Sは、NOx等の特定ガスをセンサセル4にて検出するために、酸素を排出するポンプセル3のポンプ電極31を十分大きくする必要があり、被測定ガス室2が一般的な排気センサに比べて大きくなる。そのため、素子外表面に近い被測定ガス室2の頂面側において周縁部分の強度が低下しやすく、また、外気に晒される頂面側の隅部に冷たいガス溜りができガス流れが悪化しやすい課題があった。

【0031】

これに対して、上記形態のガスセンサ素子Sは、被測定ガス室2内に補強領域Rを有す

50

るので、最外層となる遮蔽層 1 2 に面する被測定ガス室 2 の頂壁 2 a 側が補強されて、チャンバ強度が向上する。このとき、補強領域 R は、被測定ガス室 2 の長手方向及び短手方向のいずれの断面においても、アーチ状の輪郭線を有して、被測定ガス室 2 のチャンバ空間を囲んでおり（すなわち、第 1 領域 R 1、第 2 領域 R 2）、4 隅部が埋められているので（第 3 領域 R 3）、補強効果が高い。

さらに、図 8 左図に示すように、ガス導入口となる拡散層 2 1 が底壁 1 1 a に近い側に形成され、被測定ガス室 2 の内部に導入される被測定ガスの上部には、補強領域 R が形成されて、低温のガス溜りが生じにくくなる。このため、内部に導入される被測定ガスが冷却されることがない。また、補強領域 R のアーチ状の壁面に沿ってガスが流れて、速やかに被測定ガス室 2 の下流側へ拡散するので、良好な応答性とガス検出精度が得られる。

10

【0032】

図 8 右図に示すように、被測定ガス室 2 の内側から見たとき、拡散層 2 1 の開口部は、補強領域 R の輪郭線に沿うアーチ状に形成されていてもよい。この場合、拡散層 2 1 の中央部で開口部が高くなり、被測定ガス室 2 の底壁 1 1 a 中央部に形成されるポンプセル 3 へ向かうガス流れが生じやすいので、応答性がより高くなる。拡散層 2 1 の大きさや開口形状は、所望の拡散性が得られるように設定すればよい。好適には、拡散層 2 1 の開口面積が、被測定ガス室 2 の矩形端面の面積に対して $1/2$ 以下、より好ましくは $1/5$ 以下（すなわち、補強領域 R で覆われる面積が $1/2$ 以上、より好ましくは $1/5$ 以上）となるようにするとよい。拡散層 2 1 の開口面積が、 $1/2$ より大きいと、図 9 に示すように、被測定ガス室 2 の内部へ導入されるガス流れが、頂壁 2 a 側へ向かいやすい。そのため、ガス流れがより温度の低い壁面に当たって、冷たいガス溜り G 1 を生じることがあり、精度低下要因となりやすい。

20

【0033】

本形態のガスセンサ素子 S は、被測定ガス室 2 の頂壁 2 a 及び側壁 2 b がほぼ全体に補強領域 R が形成され、アーチ状の壁面を有する形状となっている。このように、補強領域 R の表面が、被測定ガス室 2 から外向きに凸となる曲面（すなわち、R 面）をなし、長手方向 X 又は短手方向 Y の断面における輪郭線が、外向きに凸となる曲線状（すなわち、R 形状）であると、補強効果がより高くなる。

また、このような曲面状の壁面は、導入された被測定ガスの流れを底壁 1 1 a 側に集めるように作用し、さらに、上流側のポンプセル 3 から下流側のセンサセル 4、モニタセル 5 へのガス拡散を促進させる。したがって、検出精度と応答性を両立させることができる。

30

【0034】

（実施形態 2）

ガスセンサ素子 S は、被測定ガス室 2 の壁面に形成される補強領域 R の配置や形状を、適宜変更することができる。図 10 に示す実施形態 2 の形状例 k において、補強領域 R は、実施形態 1 と同様に、被測定ガス室 2 の底壁 1 1 a の周縁部に対向し、頂壁 2 a と側壁 2 b との境界となる隅領域の全範囲に形成される。ただし、補強領域 R にて、頂壁 2 a と側壁 2 b のほぼ全面が覆われている必要はなく、本形態では、補強領域 R を三角形断面形状として、頂壁 2 a と側壁 2 b の境界の直角隅部のみを埋めている。図中には、長手方向 X を示すが、短手方向 Y も同様に、三角形断面形状となっている。

40

これにより、補強領域 R の表面が、被測定ガス室 2 の内方に突出して、頂壁 2 a 側を補強すると共に、内向きの補強領域 R の表面により、ガス流れを底壁 1 1 a 側へ誘導し、センサセルへ拡散させる同様の効果が得られる。

【0035】

このように、補強領域 R は、被測定ガス室 2 に面する表面が、平坦面（すなわち、C 面）であり、長手方向 X 又は短手方向 Y の断面における輪郭線が、直線状となる形状（すなわち、C 形状）であってもよい。

【0036】

これら実施形態 1、2 の補強領域 R は、例えば、図 11、図 12 に示す方法によって、

50

形成することができる。図 1 1 において、被測定ガス室 2 となる遮蔽層 1 2 は、第 1 セラミック層 1 2 1 と第 2 セラミック層 1 2 2 の積層体であり、予め第 2 セラミック層 1 2 2 には、凹部となる部分に矩形の抜き孔 1 2 2 a が形成されている。次いで、第 1、第 2 セラミック層 1 2 1、1 2 2 となるセラミックグリーンシートを積層する。その後、抜き孔 1 2 2 a に補強領域 R の形成用のセラミックペースト P を、ディスペンサ D 等を用いて、所定の凹部形状となるように充填する。

あるいは、図 1 2 に示すように、第 2 セラミック層 1 2 2 に抜き孔 1 2 2 a を形成する代わりに、第 1、第 2 セラミック層 1 2 1、1 2 2 となるセラミックグリーンシートを積層した後、第 2 セラミック層 1 2 2 側から、掘削刃 B を有する掘削装置を用いて削り出し、所定の凹部形状とすることもできる。

【0037】

(実施形態 3)

図 1 3 ~ 図 1 5 に示すように、ガスセンサ素子 S は、本発明の趣旨を超えない範囲で、被測定ガス室 2 の壁面に形成される補強領域 R の配置や形状を、任意に変更することができる。図 1 3 に示すセラミック体 1 の短手方向 Y の断面において、最上段の被測定ガス室 2 は、実施形態 1 の補強領域 R の形状であり（すなわち、図中の形状例 l 参照）、補強範囲は、頂壁 2 a と側壁 2 b のほぼ全面となっている。このとき、補強領域 R は、被測定ガス室 2 に面する表面の全体が外向きに凸の曲面状であり、図中に矢印で示すガス流れは、補強領域 R のアーチ状の曲面によって向きを変え、ガス検知部となる底壁 1 1 a の中心部に向けて集まるので、ガス検出効率が高くなる。

【0038】

図 1 3 中に形状例 m として示すように、補強範囲が全面でなく、頂壁 2 a の中央部に補強領域 R を形成しない形状とすることもできる。このように、頂壁 2 a に平坦面を有する場合は、補強効果が形状例 l よりやや小さく、ガス流れが、平坦面に当たったときに、底部 1 1 a 中心に集まる効果はやや小さいものの、ガス検知部となる底壁 1 1 a へ向かうため、影響は小さい。

あるいは、形状例 n として示すように、補強範囲が全面でなく、側壁 2 b の底壁 1 1 a 側の一部を平坦面とした形状、形状例 o として示すように、形状例 m、n を組み合わせ、頂壁 2 a と側壁 2 b の両方について、その一部を平坦面とした形状とすることもできる。この場合は、ガス流れが、平坦な側壁 2 b に当たると、底部 1 1 a 側へ向かわないことがあることから、平坦面が多いと応答性が低下しやすい。

なお、図 1 3 の形状例 l ~ o は、図中の上段側から下段側へ向けて、補強領域 R となるセラミック材の埋め込み量が同量であるときに、効果が高い順に並べている。

【0039】

図 1 3 の形状例 l ~ o は、補強領域 R の表面が、いずれも室外方向に凸となる曲面状としているが、それぞれについて、上記実施形態 2 の形状例 k のように、C 面状の平坦面としてももちろんよい。また、図 1 4 に形状例 p として示すように、補強領域 R の表面が、室内方向に凸となる曲面（すなわち、逆 R 面）となる、扇状断面形状であってもよい。これら形状例 k、p については、補強領域 R となるセラミック材の埋め込み量が同量であるときの効果は、形状例 k の方が高い。

【0040】

図 1 5 に形状例 q ~ r として示すように、補強領域 R の形成範囲を、被測定ガス室 2 の長手方向 X に沿う、第 1 領域 R 1 のみとすることもできる。形状例 q では、長手方向 X の全長にわたる領域（すなわち、図中の 2 d）において、短手方向 Y の断面形状が同じであり、長手方向 X の両端部において変化しない。この断面形状は、図 1 の実施形態 1 の第 1 領域 R 1 と同じであり、頂壁 2 a と側壁 2 b のほぼ全面を覆って、アーチ状の輪郭線を有する曲面となるようにセラミック材が埋め込まれる。補強領域 R の内側には、長手方向の全長にわたって、蒲鉾型のチャンバ空間が形成される。

【0041】

形状例 r に示すように、被測定ガス室 2 の長手方向 X の一部、例えば両端部を除く中間

10

20

30

40

50

領域 2 c のみに、補強領域 R を配置することもできる。ここでは、中間領域 2 c を、底壁 1 1 a の長手方向長の 1 / 2 の長さとし、補強領域 R が形成される領域では、例えば、形状例 q と同じ断面形状で、補強領域 R としての第 1 領域 R 1 が形成される。

なお、最下段の被測定ガス室 2 は、従来構造の被測定ガス室 2 であり、補強領域 R は形成されていない。これに対して、形状例 q ~ r のように、少なくとも長手方向 X に沿う第 1 領域 R 1 を配置することで、チャンバ強度を高め、応答性を向上させる効果が得られる。このように、補強領域 R を、隅領域の全範囲に形成しない場合には、少なくともチャンバ長の 1 / 2 以上の範囲に設けるのがよい。

【 0 0 4 2 】

(実施例)

上記構成のガスセンサ素子 S を、以下の方法で作製し、チャンバ強度とセンサ応答性について評価した。まず、遮蔽層 1 2 の第 1 セラミック層 1 2 1、第 2 セラミック層 1 2 2 となるアルミナグリーンシートを準備し、第 2 セラミック層 1 2 2 用のアルミナグリーンシートに、予め、被測定ガス室 2 となる空間部分を長形状に打ち抜き形成した。なお、被測定ガス室 2 内のチャンバ空間の大きさは、例えば、チャンバ長が 4 . 0 ~ 1 0 . 0 m m 程度、チャンバ幅が 1 . 0 ~ 3 . 0 m m 程度、チャンバ高さが 0 . 0 5 ~ 0 . 2 m m 程度、チャンバ容積が 0 . 2 ~ 6 m m ³ 程度となるように形成される。

【 0 0 4 3 】

これら第 1、第 2 セラミック層 1 2 1、1 2 2 用のアルミナグリーンシートを積層した後、第 2 セラミック層 1 2 2 の空間内に、図 1 1 に示したディスペンサ D 等を配置して、補強領域 R の形成領域にセラミックペーストを塗布した。ここで、セラミックペーストの組成は、例えば、アルミナ 1 0 0 重量部に対し、バインダとしての P V B (すなわち、ポリビニルブチラル) 1 2 重量部、溶剤としてのテルピネオール 4 1 重量部を添加して、ペースト状としたものを用いることができる。

【 0 0 4 4 】

セラミックペーストは、表 1 に示す試料 1 ~ 8 のそれぞれについて、被測定ガス室 2 の頂壁 2 a 及び側壁 2 b の所定範囲に、所定形状で補強領域 R が形成されるようにし、塗布後に乾燥させた。乾燥条件は、例えば、8 0 × 3 0 分とした。また、比較のため、従来構成の遮蔽層 1 2 として、セラミックペーストを塗布せず、補強領域 R を形成しないアルミナグリーンシートの積層体を準備し、試料 9 とした。なお、遮蔽層 1 2 の拡散層 2 1 形成位置には、焼失材を配合したセラミックペースト等が充填される。

【 0 0 4 5 】

また、固体電解質層 1 1 として、イットリア安定化ジルコニアからなるジルコニアグリーンシートを準備し、その両面の所定位置に、ポンプ電極 3 1、センサ電極 4 1、基準電極 5 1、モニタ電極 7 1 となる導電ペーストを、それぞれ印刷形成した。さらに、基準側セラミック層 1 3、ヒータ層 6 のセラミック層 6 2、6 3 となるアルミナグリーンシートをそれぞれ準備した。基準側セラミック層 1 2 用のアルミナグリーンシートには、基準ガス室 5 となる溝部を打ち抜き形成した。ヒータ層 6 は、セラミック層 6 3 用のアルミナグリーンシートに、導電ペーストを用いてヒータ電極 6 1 を印刷形成し、セラミック層 6 2 用のアルミナグリーンシートを積層して、ヒータ電極 6 1 を埋設した。

【 0 0 4 6 】

その後、固体電解質層 1 1 に、遮蔽層 1 2、基準側セラミック層 1 3、ヒータ層 6 を積層して圧着し、端子部 7 となる導電ペーストを印刷形成した後、焼結温度以上で焼成して、ガスセンサ素子 S となるセラミック体 1 を得た。

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

【表 1】

(表1)

試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9
形状例	l	m	n	o	k	p	q	r	s(従来)
範囲	全領域	全領域	全領域	全領域	全領域	全領域	長手方向の全長	長手方向の1/2長	全領域
チャンバ強度	優	良	良	可	良	可	良	可	不可
センサ応答性	優	優	良	可	良	可	良	可	不可

10

【0048】

表 1 において、試料 1 ~ 試料 4 は、それぞれ図 1 3 の形状例 l ~ 形状例 o に対応し、試料 5 ~ 試料 6 は、それぞれ図 1 0 の形状例 k、図 1 4 の形状例 p に対応し、試料 7 ~ 試料 9 は、それぞれ図 1 5 の形状例 q ~ 形状例 s に対応する。評価方法は、チャンバ強度については、シャルピー衝撃試験を行って、被測定ガス室 2 の頂壁 2 a 部分となる遮蔽層 1 2 に衝撃を与えて、シャルピー衝撃値を求め、従来形状例 s である試料 9 の値を基準（すなわち、100%：不可）として、各試料のシャルピー衝撃値を百分率で表し、以下のように評価した。

20

優：200%以上

良：150%以上200%未満

可：120%以上150%未満

また、センサ応答性は、ガスセンサ素子 S に、試験用の基準ガスを導入して NOx 検出を行い、NOx を含まない基準ガス A から NOx を含む基準ガス B に切り替えたときに、ガス切り替えからガスセンサ素子 S が NOx を検出するまでの時間を測定した。従来形状例 s である試料 9 の応答時間を基準値として、応答時間の向上率を、換算式 $100 \times ((\text{基準値}) - (\text{測定値})) / (\text{基準値})$ を用いて求めて、以下のように評価した。

優：30%以上

良：20%以上30%未満

可：10%以上20%未満

30

【0049】

表 1 に明らかなように、試料 1 の形状例 l、すなわちアーチ形状を有して、補強領域 R が、被測定ガス室 2 の頂壁 2 a と側壁 2 b のほぼ全面に形成される場合に、チャンバ強度及びセンサ応答性の両方が大きく向上し、最も効果が高い。また、試料 2 の形状例 m のように、短手方向 Y の断面について、頂壁 2 a 側の一部に補強領域 R が形成されず、平坦面がある場合は、チャンバ強度がやや低下するものの、センサ応答性は、試料 1 と同様の高い効果が得られる。試料 3 の形状例 n のように、短手方向 Y の断面について、側壁 2 b 側の一部に補強領域 R が形成されず、平坦面がある場合は、センサ応答性についても、試料 1 より低下するが、十分良好であり、試料 4 の形状例 o のように、短手方向 Y の断面について、頂壁 2 a 側、側壁 2 b 側の両方に平坦面がある場合も、試料 9 の従来構成に比べると、明らかな効果が得られている。

40

【0050】

また、試料 5 の形状例 k のように、被測定ガス室 2 に面する補強領域 R の表面が平坦面である場合には、試料 3 と同等の結果が得られた。試料 6 の形状例 p のように、補強領域 R の表面が室内方向に凸となる曲面であり、扇状断面形状に形成されている場合には、試料 4 と同等の結果が得られた。

さらに、試料 7 の形状例 q のように、補強領域 R が第 1 領域 R 1 のみであり、被測定ガス室 2 の長手方向の全長に形成される場合は、試料 3 と同等の結果となり、試料 8 の形状

50

例 r のように、補強領域 R が第 1 領域 R 1 のみで、長手方向の中間領域 2 c に形成される場合は、試料 4 と同等の結果が得られた。

【 0 0 5 1 】

上記実施形態では、ガスセンサ素子 S を、内燃機関の排気系に設置される NOx センサとして説明したが、特定ガス成分としては、NOx に限らず、SOx その他であってもよい。また、被測定ガスは内燃機関の排ガスに限らず、種々のガス中の特定ガス成分の検出に使用することができる。

【 0 0 5 2 】

また、ガスセンサ素子 S の構成は、上記実施形態に示した構成に限らず、少なくともチャンパ内に上流側からポンプセル 3、センサセル 4 を配置した構成であればよい。ガスセンサ素子 S の被測定ガス室 2 に形成される、補強領域 R の形状や配置、製造方法も、本発明の趣旨を超えない範囲で、適宜選択することができる。

10

【 符号の説明 】

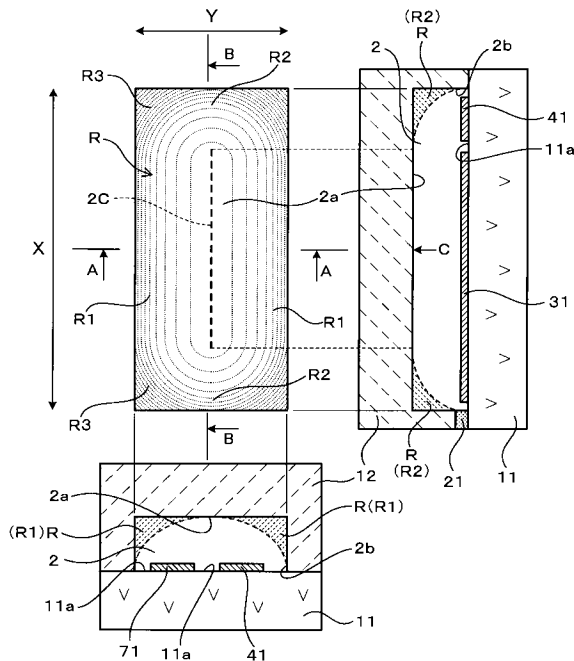
【 0 0 5 3 】

- 1 ガスセンサ素子
- 1 1 固体電解質層
- 1 2 遮蔽層（測定側セラミック層）
- 1 3 基準側セラミック層
- 2 被測定ガス室
- 2 1 拡散層
- 3 1 ポンプ電極
- 4 1 センサ電極
- 5 1 基準電極
- R 補強領域

20

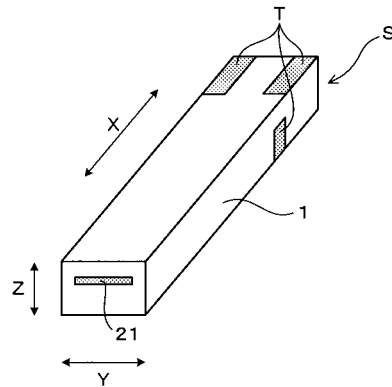
【 図 1 】

(図 1)



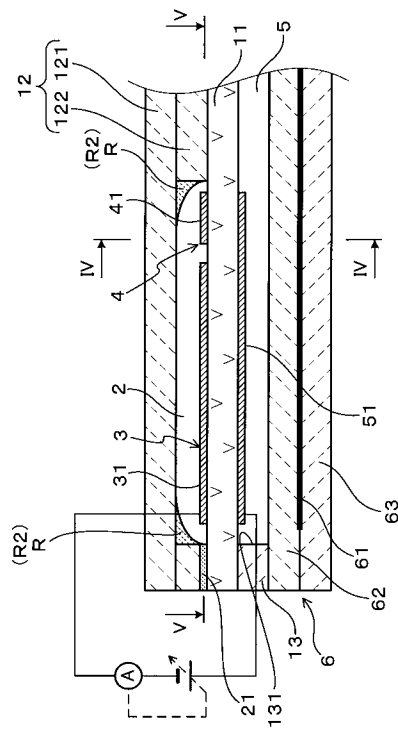
【 図 2 】

(図 2)



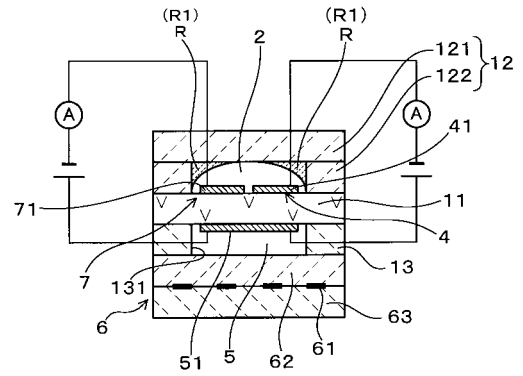
【 図 3 】

(図3)



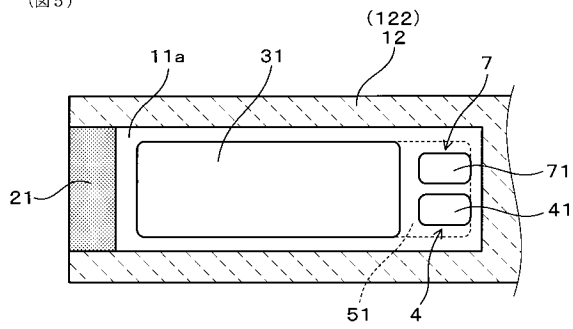
【 図 4 】

(図4)



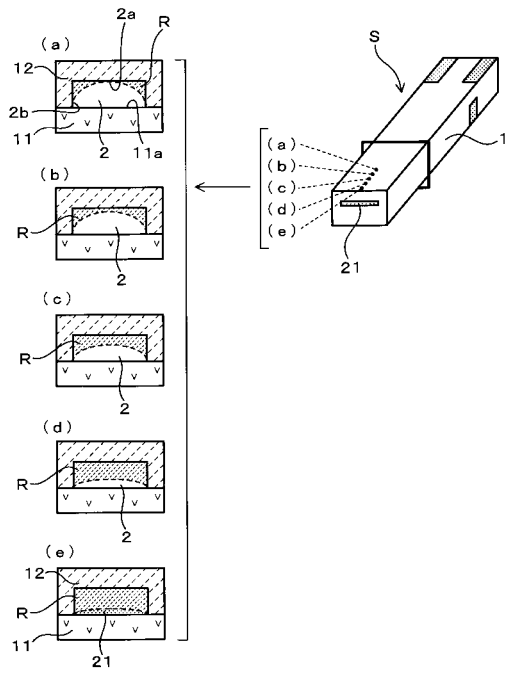
【 図 5 】

(図5)



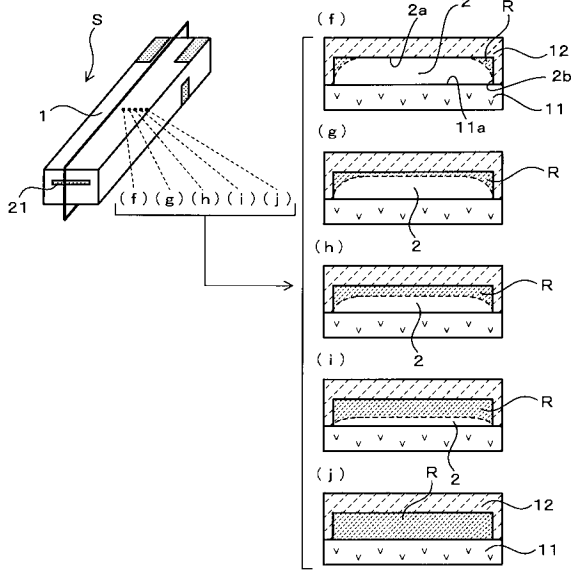
【 図 6 】

(図6)



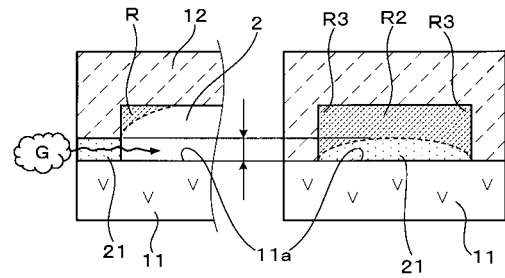
【 図 7 】

(図 7)



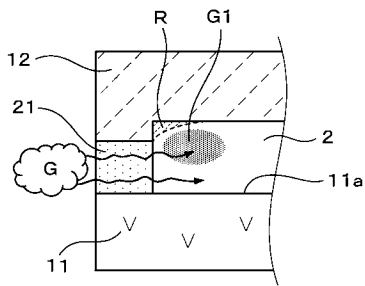
【 図 8 】

(図 8)



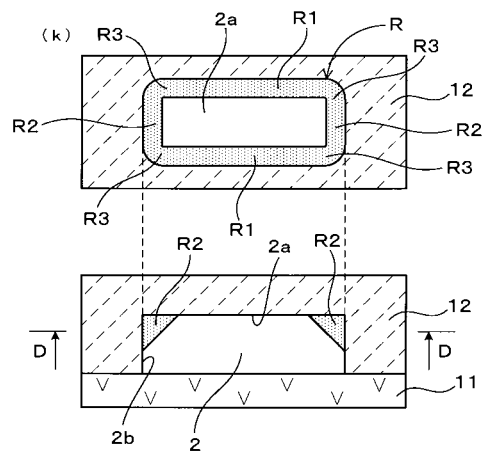
【 図 9 】

(図 9)



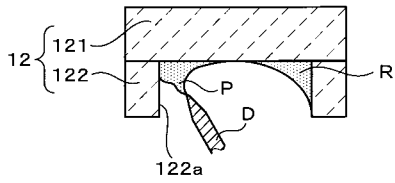
【 図 10 】

(図 10)



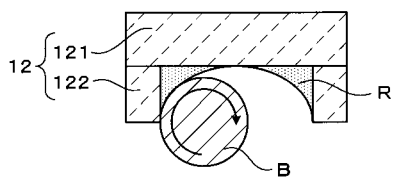
【 図 1 1 】

(図 1 1)



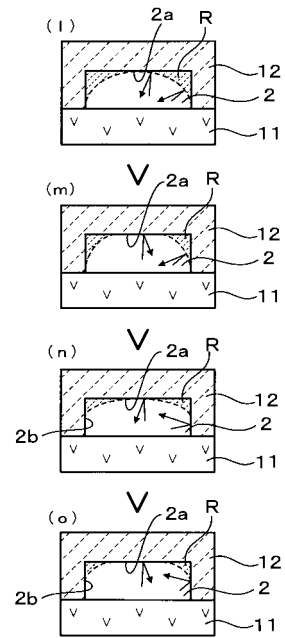
【 図 1 2 】

(図 1 2)



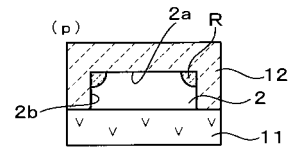
【 図 1 3 】

(図 1 3)



【 図 1 4 】

(図 1 4)



【 図 1 5 】

(図 1 5)

