

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4084593号  
(P4084593)

(45) 発行日 平成20年4月30日(2008.4.30)

(24) 登録日 平成20年2月22日(2008.2.22)

(51) Int.Cl.

F I

GO 1 N 27/409 (2006.01)

GO 1 N 27/58

B

請求項の数 5 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-123053 (P2002-123053)                  (22) 出願日 平成14年4月24日(2002.4.24)                  (65) 公開番号 特開2003-315303 (P2003-315303A)                  (43) 公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)                  審査請求日 平成16年12月3日(2004.12.3)</p>	<p>(73) 特許権者 000006633                  京セラ株式会社                  京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地                  (72) 発明者 徳永 浩治                  鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内                  (72) 発明者 秋山 雅英                  鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内                    審査官 柏木 一浩</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素センサ素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

長尺状のジルコニア固体電解質平板の少なくとも対向する両面に白金単体、若しくは白金とロジウム、パラジウム、ルテニウム及び金から選ばれる1種との合金から成る一対の基準電極と測定電極とを有するセンサ部と、複数のセラミック絶縁層を有するセラミック絶縁部内に、該セラミック絶縁部の一端側に形成されるリード部及び前記セラミック絶縁部の他端側に位置して前記リード部に接続しミアンダ形状からなる発熱体が埋設されたヒータ部と、を具備する酸素センサ素子において、

前記発熱体に対して12Vの電圧印加時の定常状態における発熱容量をS(w)、前記発熱体埋設部分における素子全体の体積をV(mm<sup>3</sup>)とした時、ワット密度S/Vが0.2~1.4(w/mm<sup>3</sup>)となるように、

前記発熱体は、前記セラミック絶縁層を介して厚み方向の上下に形成され、前記上下に形成された発熱体が、前記セラミック絶縁層の他端側で接続体によって電気的に接続され、上側に形成された前記発熱体の短手方向のミアンダ幅×1と下側に形成された前記発熱体の短手方向のミアンダ幅×2とが厚み方向に部分的に重なり合っていることを特徴とする酸素センサ素子。

【請求項2】

前記×1と前記×2とが同じ幅×(mm)であることを特徴とする請求項1に記載の酸素センサ素子。

【請求項3】

前記発熱体を形成した部分における長手方向に対して直交する方向の幅を  $p$  (mm) としたとき、 $p \geq 2.3x$ であることを特徴とする請求項 2 に記載の酸素センサ素子。

【請求項 4】

前記上下にそれぞれ発熱体が形成されたセラミック絶縁部の厚みが  $1 \sim 300 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の酸素センサ素子。

【請求項 5】

前記発熱体を形成した部分における長手方向に対して直交する方向の幅を  $p$  (mm)、素子の厚みを  $t$  (mm) としたとき、

$$\frac{2.0}{3} p \leq \frac{3.5}{2.8} t^2$$

を満足することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の酸素センサ素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素センサ素子に関し、特に自動車等の内燃機関における空気と燃料の比率を制御するための酸素センサ素子に関するものである。

【0002】

【従来技術】

現在、自動車等の内燃機関においては、排出ガス中の酸素濃度を検出して、その検出値に基づいて内燃機関に供給する空気および燃料供給量を制御することにより、内燃機関からの有害物質、例えば CO、HC、NO<sub>x</sub> を低減させる方法が採用されている。

【0003】

この検出素子として、主として酸素イオン導電性を有するジルコニアを主分とする固体電解質からなり、一端が封止された円筒管の外面および内面にそれぞれ一対の電極層が形成された固体電解質型の酸素センサが用いられている。この酸素センサの代表的なものとしては、図 9 の概略断面図に示すように、ZrO<sub>2</sub> 固体電解質からなり、先端が封止された円筒管 31 の内面には、センサ部として白金からなり空気などの基準ガスと接触する基準電極 32 が、また円筒管 31 の外面には排気ガスなどの被測定ガスと接触される測定電極 33 が形成されている。

【0004】

このような酸素センサにおいて、一般に、空気と燃料の比率が 1 付近の制御に用いられている、いわゆる理論空燃比センサ（センサ）としては、測定電極 33 の表面に、保護層としてセラミック多孔質層 34 が設けられており、所定温度で円筒管 31 両側に発生する酸素濃度差を検出し、エンジン吸気系の空燃比の制御が行われている。この際、理論空燃比センサは約 700 付近の作動温度までに加熱する必要があり、そのために、円筒管 31 の内側には、センサ部を作動温度まで加熱するため棒状ヒータ 35 が挿入されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年排気ガス規制の強化傾向が強まり、エンジン始動直後からの CO、HC、NO<sub>x</sub> の検出が必要になってきた。このような要求に対して、上述のように、ヒータ 35 を円筒管 31 内に挿入してなる間接加熱方式の円筒型酸素センサでは、センサ部が活性化温度に達するまでに要する時間（以下、活性化時間という。）が遅いために排気ガス規制に充分対応できないという問題があった。

【0006】

近年、この問題を回避する方法として、図 10 の概略断面図に示すように平板状の固体電解質基板 36 の外面および内面に基準電極 38 と測定電極 37 をそれぞれ設けると同時に、セラミック絶縁層 39 の内部に白金ヒータ 40 を埋設したヒーター一体型の酸素センサ素子が提案されている。

【0007】

しかしながら、このヒーター一体型酸素センサは、上述の従来の間接加熱方式と異なり、直

10

20

30

40

50

接加熱方式であるために急速昇温が可能ではあるが、まだ素子が大きく十分な急速昇温性が確保できないという問題あった。

【0008】

本発明は、ガス応答性の優れ急速昇温が可能で、素子強度の高い小型の酸素センサ素子を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の問題について検討した結果、ガス応答性が、ヒータに対して12Vの電圧印加時の定常状態における発熱体の発熱容量と素子の体積との関係で求められるワット密度、さらには素子の幅や厚みと非常に密接な関係にあることが判明しこれらを特定することによって、ガス応答性を高めるとともに、素子の幅と厚みを制御することにより小型化をも図れることを見出し、本発明に至った。

【0010】

本発明の酸素センサ素子は、長尺状のジルコニア固体電解質平板の少なくとも対向する両面に白金単体、若しくは白金とロジウム、パラジウム、ルテニウム及び金から選ばれる1種との合金から成る一対の基準電極と測定電極とを有するセンサ部と、複数のセラミック絶縁層を有するセラミック絶縁部内に、該セラミック絶縁部の一端側に形成されるリード部及び前記セラミック絶縁部の他端側に位置して前記リード部に接続しミアンダ形状からなる発熱体が埋設されたヒータ部と、を具備し、前記発熱体に対して12Vの電圧印加時の定常状態における発熱容量を $S(w)$ 、前記発熱体埋設部分における素子全体の体積を $V(mm^3)$ とした時、ワット密度 $S/V$ が $0.2 \sim 1.4(w/mm^3)$ となるように、前記発熱体が、前記セラミック絶縁層を介して厚み方向の上下に形成され、前記上下に形成された発熱体が、前記セラミック絶縁層の他端側で接続体によって電氣的に接続され、上側に形成された前記発熱体の短手方向のミアンダ幅 $\times 1$ と下側に形成された前記発熱体の短手方向のミアンダ幅 $\times 2$ とが厚み方向に部分的に重なり合っていることを特徴とする。

【0011】

上記のように発熱体が形成されることにより、素子の幅を小さくした場合においても発熱量を大きくすることができ、素子の急速昇温を容易に行うことができる。これは、ワット密度が小さ過ぎると、昇温速度が遅くなり活性化時間が長くなり、逆に大き過ぎると、ヒータの破損率が大きくなるからである。

【0012】

また、前記 $\times 1$ と前記 $\times 2$ とが同じ幅 $x(mm)$ であることが好ましい。

【0013】

また、前記発熱体を形成した部分における長手方向に対して直交する方向の幅を $p(mm)$ としたとき、 $p \geq 2.3x$ であることが好ましい。このようにすることで、素子全体の幅を小さくできると同時に発熱量も大きくすることができる。

【0014】

また、前記上下にそれぞれ発熱体が形成されたセラミック絶縁層の厚みが $1 \sim 300 \mu m$ であることが好ましい。

【0015】

また、前記発熱体を形成した部分における長手方向に対して直交する方向の幅を $p(mm)$ 、素子の厚みを $t(mm)$ としたとき、 $2.0 \leq p \leq 3.5$ 、 $3 \leq p \cdot t^2 \leq 28$ を満足することが好ましい。このように素子を形成することによって、センサ素子の強度を高めると同時に、素子と外部回路と電圧や電流の取り合いの問題も解決できる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の酸素センサ素子の基本構造の例を図面をもとに説明する。図1は、本発明の酸素センサ素子の一例を説明するための概略断面図、図2に他の例を説明するための概略断面図である。これらは、一般的に理論空燃比センサ素子と呼ばれるものであり、図1

10

20

30

40

50

、図2の例では、いずれもセンサ部1とヒータ部2を具備するものである。

【0017】

図1の酸素センサ素子においては、ジルコニアからなる酸素イオン導電性を有する固体電解質基板3と、この固体電解質基板3の対向する両面には、空気に接する基準電極4と、排気ガスと接する測定電極5とが形成されており、酸素濃度を検知する機能を有するセンサ部1を形成している。

【0018】

即ち、固体電解質基板3は先端が封止された平板状の中空形状からなり、この中空部が大気導入孔3aを形成している。そして、この中空内壁に、空気などの基準ガスと接触する基準電極4が被着形成され、この基準電極4と対向する固体電解質基板3の外面に、排気ガスなどの被測定ガスと接触する測定電極5が形成されている。

10

【0019】

また、排気ガスによる電極の被毒を防止する観点から、測定電極5表面には電極保護層としてセラミック多孔質層6が形成されている。

【0020】

本発明によれば、かかる酸素センサ素子においては、素子の急速昇温性を持たせる上で、発熱体に対して12Vの電圧印加時の定常状態における発熱容量を $S(w)$ 、前記発熱体埋設部分における素子全体の体積を $V(mm^3)$ とした時、ワット密度 $S/V$ が $0.2 \sim 1.4 w/mm^3$ であることが重要である。

【0021】

即ち、上記ワット密度が $0.2 w/mm^3$ よりも低いと、昇温速度が遅くなり、活性化時間が長くなり、 $1.4 w/mm^3$ よりも大きいと、ヒータの破損率が大きくなってしまふ。特に、ワット密度は $0.4 \sim 0.9 w/mm^3$ であることが望ましい。

20

【0022】

なお、上記体積 $V$ は、発熱体を形成した部分の素子幅 $p$ と、発熱体を形成した部分の素子厚み $t$ と、発熱体を形成した部分の素子長さ $L$ による $p \times t \times L$ によって算出されるものである。

【0023】

さらに、本発明においては、発熱体を形成した部分の素子幅 $p(mm)$ が $2.0 \leq p \leq 3.5$ 、発熱体を形成した部分の素子厚み $t(mm)$ と前記素子幅 $p$ とが厚みを $t(mm)$ とが、 $3 \leq p \cdot t^2 \leq 28$ を満たすことによって、さらに、急速昇温性を高めることができる。センサ素子の幅 $p$ としては $2.5 \sim 3 mm$ が特に好ましい。また、素子の幅と厚みに関する形状因子 $p \cdot t^2$ の値が3より小さいと素子の強度が小さく急速昇温で素子が破壊し易く、この値が28を越えると素子の体積が大きくなり素子を急速に昇温することが難しくなる場合がある。形状因子 $p \cdot t^2$ の大きさとしては、 $10 \sim 20$ の値が特に好ましい。

30

【0024】

この際、本発明によれば、測定電極5の面積は $8 \sim 18 mm^2$ 、特に $10 \sim 15 mm^2$ の範囲とすることがガス応答性を高める上で望ましい。また、素子強度および活性時間の短縮化を図るためには、素子の幅 $t$ は、 $0.8 \sim 3.0 mm$ であることが望ましい。

40

【0025】

一方、ヒータ部2は、電気絶縁性を有するセラミック絶縁層7に白金ヒータ8が埋設された構造からなり、図1の酸素センサ素子においては、ヒータ部2は、センサ部1とともに焼成によって一体化された構造からなり、図2の酸素センサ素子においては、センサ部1とヒータ部2とは、それぞれ別体で形成され、接合材10によって接合された構造からなる。

【0026】

特に、センサ部1の固体電解質とヒータ部2のセラミック絶縁層7との熱膨張係数膨張差が大きい場合には、図2の構造からなることが望ましく、特に、接合箇所は、白金ヒータ8や電極4、5が形成されていない使用時において、温度の低い部分にて接合することが

50

望ましい。また、全面にて接合する場合には、センサ部 1 とヒータ部 2 との熱膨張係数の違いによる応力を緩和するため、センサ部 1 のジルコニア固体電解質基板 3 とヒータ部 2 のアルミナセラミック絶縁層 7 との複合材料、アルミナとジルコニアとを複合化合物層を介在させることもできる。

【 0 0 2 7 】

なお、ヒータ部 2 における白金ヒータ 8 のパターンは、素子の長手方向に伸び、長手方向の端部で折り返した構造でも、あるいは長手方向と直交する方向の端部で折り返した波形（ミアンダ）構造でもよい。

【 0 0 2 8 】

なお、このヒータ部 2 は、図 1 に示すように、保温性を高める、ヒータ部 2 による加熱効率を高める、材料間の熱膨張係数の差に起因する応力を低減する、の目的のために、センサ部 1 と接する側と反対側に固体電解質基板 3 と同一または類似の熱膨張係数を有するセラミック層 9 を形成することが望ましい。

10

【 0 0 2 9 】

また、ヒータ部 2 の構造として、本発明に基づき、素子の幅や形状因子を満足する限りにおいては、特に限定するものではなく、通常、図 2 に示すように、W または白金を主成分とするヒータ 8 は、同一平面内に形成してもよいが、同一平面の場合には、小型化に伴い、ヒータパターンの形状が非常に制約される。そこで、図 1 に示すように、セラミック絶縁層 7 内に埋設されている一対のヒータ 8 をセラミック絶縁層 7 a を介して上下に、言い換えれば異なる層間に形成することが望ましい。

20

【 0 0 3 0 】

より具体的には、図 3 のヒータ 8 パターンの概略透過図に示すように、ヒータ 8 のパターンは、長尺状のセラミック絶縁層 7 内において、一端側に形成されたリード 8 a 1 が長手方向に伸び、セラミック絶縁層 7 の他端部付近に発熱体 8 b 1 が形成され、他端部で折り返された後、発熱体 8 b 2 を経由してリード 8 a 2 に接続されたパターンからなるが、本発明においては、少なくとも発熱体 8 b 1 と 8 b 2 とがセラミック絶縁層 7 a を介して上下に形成されており、この発熱体 8 b 1、8 b 2 は、他端部においてセラミック絶縁層 7 a を関するピア 8 c などの接続体によって電氣的に接続されている。

【 0 0 3 1 】

かかる構造によれば、加熱効率を高める上で、発熱体 8 b 1、8 b 2 は、図 3 に示される通り、ミアンダ構造（波形）のパターンから構成されることが望ましいが、その場合、発熱体 8 b 1、8 b 2 はそれぞれ所定の幅  $x$  を必要とする。これらの発熱体 8 b 1、8 b 2 を同一平面内に形成すると必然的に、素子全体の幅  $p$  は、通常、 $p > 2.5x$  程度であるが、図 1 に示すように、発熱体 8 b 1、8 b 2 をそれぞれ異なる層間に形成することによって、素子全体の幅  $p$  は、 $p > x$  と制限が緩和されることから、素子全体の幅を小さくできると同時に発熱量も大きくすることができ。特に、 $p = 2.5x$ 、さらには  $p = 2.3x$  であることが望ましい。なお、上下の白金ヒータ 8 間のセラミック絶縁層 7 a の厚みとしては、電気絶縁性の観点から  $1 \sim 300 \mu\text{m}$  以上、特に  $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらには  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  が好ましい。

30

【 0 0 3 2 】

なお、図 3 の例では、発熱体 8 は、素子の長手方向に直交する方向で折り返しを有するミアンダ（波形）形パターンからなるものであったが、この発熱体パターンは、これに限定されるものではなく、例えば、図 4 の発熱体のパターン図に示すように、素子の長手方向で折り返しを有するミアンダ形パターンであってもよい。

40

【 0 0 3 3 】

また、本発明の酸素センサ素子は、図 5 の概略平面図に示すように、固体電解質基板 3 の先端部付近にセンサ部 1 やヒータ部 2 が形成されており、基板 3 の後端部付近の表面に測定電極 5 や基準電極 4 とリード 10 を介して接続された一対の電極パッド 11 が形成されている。そして、この電極パッド 11 には、適宜、白金ヒータ 8 への電力の印加や、センサ部 1 の電極 4、5 からの信号の外部への取り出しを行なうために金属製のコネクタが用

50

いられるが、場合によっては電圧の印加や、信号の取り出しはNi等の金属ピンをパッド部に口付けして用いられることもある。

【0034】

素子の構造としては、図5に示すように、電極信号と外部に取り出したり、あるいはヒータに電圧を印加したりする関係から、電極パッド11を形成する部分の幅aは、発熱体8を形成した部分の素子の幅pより大きく構成することが好ましい。特に、素子先端から後端に向かって連続的、または不連続的に大きくすることが望ましい。

【0035】

具体的には、図5(a)に示すように、素子の先端部から後端部にわたって連続して幅が大きくなるように、言い換えれば幅が広がるようなもの、図5(b)に示すように、先端部から後端部の間で段差部vを境に素子の幅が広がるようなもの、図5(c)に示すように、先端部から後端部の間でテーパ部mを設け、部分的に連続して幅が広がるもの等が挙げられる。なお、図7(a)のように、発熱体を形成した部分における幅が変化する場合、発熱体8の中心部分における幅をpとする。但し、発熱体8を形成した部分の体積Vは、幅等が変化する場合には、発熱体形成部での幅の変化も計算上で考慮して体積を算出する。

【0036】

このように、電極パッド11が設けられる部分の幅を広くし、電極パッド11を形成している部分の幅Lを発熱体を形成した部分の幅pよりも大きくすることによって、センサ部の小型化とともに、電極パッド11にコネクタや金属ピンなどを容易に且つ強固に取り付けることができる。

【0037】

この際、電極パッド11を形成した部分の幅Lは4~5mm、特に4~4.5mmが好ましい。素子の厚みは、素子全体にわたり $p \cdot t^2$ が前述の関係を満足すれば素子先端から後端に向かって連続的、または不連続的に変化してもよいが、発熱体を形成した部分の素子全体の厚さtとしては、0.8~3.0mm、特に0.8~1.5mm、さらには1.0~1.2mmが望ましい。また、素子の長さとしては45~55mm、特に45~50mmが急速昇温性と素子のエンジン中への取付け具合との関係から好ましい。

【0038】

さらに、本発明によれば、素子の先端部を半径が100mm以下の曲面によって形成するか、または角部を0.1mm以上のC面またはR面加工することによって、耐熱衝撃性を高めることができる。

【0039】

さらに、本発明によれば、上記図5(c)の酸素センサ素子を用いて、例えば、図6に示すように、酸素センサ素子をホルダーに取り付ける場合の取り付け治具12をテーパ部mの部分に取り付けることができる。

【0040】

本発明の酸素センサ素子において用いられる固体電解質は、 $ZrO_2$ を含有するセラミックスからなり、安定化剤として、 $Y_2O_3$ および $Yb_2O_3$ 、 $Sc_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 等の希土類酸化物を酸化物換算で1~30モル%、好ましくは3~15モル%含有する部分安定化 $ZrO_2$ あるいは安定化 $ZrO_2$ が用いられている。また、 $ZrO_2$ 中のZrを1~20原子%をCeで置換した $ZrO_2$ を用いることにより、イオン導電性が大きくなり、応答性がさらに改善されるといった効果がある。さらに、焼結性を改善する目的で、上記 $ZrO_2$ に対して、 $Al_2O_3$ や $SiO_2$ を添加含有させることができるが、多量に含有させると、高温におけるクリープ特性が悪くなることから、 $Al_2O_3$ および $SiO_2$ の添加量は総量で5重量%以下、特に2重量%以下であることが望ましい。

【0041】

固体電解質基板3の表面に被着形成される基準電極4、測定電極5は、いずれも白金、あるいは白金と、ロジウム、パラジウム、ルテニウムおよび金の群から選ばれる1種との合金が用いられる。また、センサ動作時の電極中の金属の粒成長を防止する目的と、応答性

10

20

30

40

50

に係わる白金粒子と固体電解質と気体との、いわゆる3相界面の接点を増大する目的で、上述のセラミック固体電解質成分を1～50体積%、特に10～30体積%の割合で上記電極中に混合してもよい。また、電極形状としては、四角形でも楕円形でもよい。また、電極の厚さは、3～20 $\mu\text{m}$ 、特に5～10 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0042】

一方、ヒータ8を埋設するセラミック絶縁層7としては、アルミナセラミックス、AlとMgとの複合酸化物を主体とするセラミックス、Alと、Yおよび希土類元素の群から選ばれる少なくとも1種との複合酸化物を主体とするセラミックスの群から選ばれる少なくとも1種からなる相対密度が80%以上、開気孔率が5%以下の緻密質な絶縁性セラミックスによって構成されていることが望ましい。

10

【0043】

この際、いずれの絶縁性セラミックスとも焼結性を改善する目的でMg、Ca、Siを酸化物換算による総和で1～10質量%含有していてもよい。但し、Na、K等のアルカリ金属の含有量としては、マイグレーションしてヒータ部2の電気絶縁性を悪くするため、これらのアルカリ金属は、金属酸化物換算による総量で50ppm以下に制御することが望ましい。また、相対密度を上記の範囲とすることによって、基板強度が高くなる結果、酸素センサ自体の機械的な強度を高めることができる。

【0044】

また、測定電極5の表面に形成されるセラミック多孔質層6は、厚さ10～800 $\mu\text{m}$ で、気孔率が10～50%のジルコニア、アルミナ、 $\gamma$ -アルミナおよびスピネルの群から選ばれる少なくとも1種によって形成されていることが望ましい。この多孔質層6の厚さが10 $\mu\text{m}$ より薄いか、あるいは気孔率が50%を超えると、電極被毒物質P、Si等が容易に電極に達して電極性能が低下する。それに対して、多孔質層6の厚さが800 $\mu\text{m}$ を超えるか、あるいは気孔率が10%より小さくなるとガスの多孔質層6中の拡散速度が遅くなり、電極のガス応答性が悪くなる。特に、多孔質層6の厚さとしては気孔率にもよるが100～500 $\mu\text{m}$ が適当である。

20

【0045】

ヒータ部2におけるセラミック絶縁層7内に埋設されたヒータ8およびリード8a1、8a2は、金属として白金単体、あるいは白金とロジウム、パラジウム、ルテニウムの群から選ばれる1種、またはW単体、WとMo、Re等との合金を用いることができる。この場合、Wおよび白金ヒータ8とリード8a1、8a2の抵抗比率は室温において、9:1～7:3の範囲に制御することが好ましい。

30

【0046】

次に、本発明の酸素センサ素子の製造方法について、図5(b)の酸素センサ素子の製造方法を例にして図7の分解斜視図をもとに説明する。

【0047】

まず、固体電解質のグリーンシート13を作製する。このグリーンシート13は、例えば、ジルコニアの酸素イオン導電性を有するセラミック固体電解質粉末に対して、適宜、成形用有機バインダーを添加してドクターブレード法や、押出成形や、静水圧成形(ラバープレス)あるいはプレス形成などの周知の方法により作製され、さらにはパンチング等によって図7のような先端部の幅が後端部から先端部に向かって段階的に小さいグリーンシートを作製する。

40

【0048】

次に、上記のグリーンシート13の両面に、それぞれ測定電極5および基準電極4となるパターン14やリードパターン15や電極パッドパターン16やスルーホール(図示せず)などを例えば、白金を含有する導電性ペーストを用いてスラリーディップ法、あるいはスクリーン印刷、パット印刷、ロール転写で印刷形成した後、大気導入孔17を形成したグリーンシート18およびグリーンシート19をアクリル樹脂や有機溶媒などの接着材を介在させるか、あるいはローラ等で圧力を加えながら機械的に接着することによりセンサ部1の積層体Aを作製する。この時、測定電極パターン12は、焼成後において、電極面

50

積が  $8 \sim 18 \text{ mm}^2$  となるように印刷面積を制御することが好ましい。

【0049】

この時に使用する白金を含有する導電性ペーストとしては、図3に示したような特殊な構造の電極を形成するためには、上述のセラミック固体電解質成分からなるジルコニアを1～50体積%、特に10～30体積%の割合で包含する白金粒子を用いて、その他に、エチルセルロース等の有機樹脂成分を含有するものが望ましい。

【0050】

このような内部にジルコニア相を包含した白金粒子を作製するには、例えば、白金粉末と、例えば比表面積がBET値で  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  以上のジルコニア微粉末と、バインダーを加え3本ロールなどを用いて、24時間以上混合することにより白金粉末内にジルコニアを収容することができる。

10

【0051】

なお、この時に測定電極5となるパターンの表面に、セラミック多孔質層6を形成するための多孔質スラリーを印刷塗布形成してもよい。

【0052】

次に、図7に示すようにジルコニアグリーンシート20表面にアルミナ粉末からなるペーストをスラリーディップ法、あるいはスクリーン印刷、パット印刷、ロール転写で印刷し、セラミック絶縁層21aを形成する。

【0053】

次に、図1のように、白金ヒータをセラミック絶縁層を介して上下に形成する場合には、まず、セラミック絶縁層21aの表面に、下側のヒータパターン22aおよびリードパターン23aを印刷塗布する。そして、アルミナなどの絶縁性ペーストを塗布してセラミック絶縁層21bを形成し、そのセラミック絶縁層21bの表面に上側のヒータパターン22bおよびリードパターン23bを印刷塗布する。そして再度、絶縁性ペーストを用いてセラミック絶縁層21cを印刷形成することにより、ヒータ部2の積層体Bを作製する。

20

【0054】

この際、下側のヒータパターン22aと上側ヒータパターン22bとを接続するためには、セラミック絶縁層21bを形成した後に、セラミック絶縁層21bに表面から下側のヒータパターンに至る貫通孔を形成し、上側ヒータパターンを形成するとき、この貫通孔内に導電性ペーストを充填してビア導体24を形成する。または、下側のヒータパターン22aの一部が露出するようにセラミック絶縁層21bの先端部を切り欠き、その切り欠き部に導電性ペーストを塗布して上下のヒータパターンを接続し、一本に繋がった発熱体を形成することができる。

30

【0055】

また、ジルコニアシート20の下面には、ヒータ用電極パッドパターン25を前記導電性ペーストを用いて印刷塗布し、ヒータ用リードパターン23a、23bとは、ビア導体24と同様にして形成されたビア導体26によって電氣的に接続する。

【0056】

なお、上記のヒータ部の積層体Bを作製するにあたり、セラミック絶縁層21a、21bは、上記のように絶縁性ペーストの印刷塗布によって形成する他に、アルミナなどのセラミックスラリーを用いてドクターブレード法などのシート成形方法によって絶縁性シートを形成して積層することもできる。

40

【0057】

この後、センサ部の積層体Aとヒータ部の積層体Bをアクリル樹脂や有機溶媒などの接着材を介在させるか、あるいはローラ等で圧力を加えながら両者を機械的に接着することにより接着一体化した後、これらを焼成する。焼成は、大気中または不活性ガス雰囲気中、 $1300 \sim 1700$  の温度範囲で1～10時間焼成する。なお、焼成時には、焼成時のセンサ部の積層体Aの反りを抑制するため、錘として平滑なアルミナ等の基板を積層体の上に置くことにより反り量を低減することができる。

【0058】

50

また、センサ部の積層体 A とヒータ部の積層体 B とを同時焼成して一体化する場合には、両者の熱膨張係数差による応力の発生を低減するために、例えば、センサ部を形成する固体電解質成分とヒータ部のセラミック絶縁層を形成する絶縁成分との複合材料を介在させることが望ましい。

【0059】

その後、必要に応じて、焼成後の測定電極 14 の表面に、プラズマ溶射法等により、アルミナ、ジルコニア、スピネルの群から選ばれる少なくとも 1 種のセラミックスを形成することによってヒータ部が一体化された酸素センサ素子を形成することができる。

【0060】

なお、上記の方法では、ヒータ部はセンサ部と同時焼成して形成した場合について説明したが、センサ部とヒータ部とはそれぞれ別体で焼成した後、ガラスなどの適当な無機接着材で接合することによって一体化することも可能である。

10

【0061】

一方、ヒータに W およびその合金を用いる場合は、W の酸化防止の観点から、 $H_2$  ガス含有の還元ガス雰囲気中または、Ar、 $N_2$  等の不活性ガス中で、1300 ~ 1700 の温度範囲で 1 ~ 10 時間焼成すればよい。

【0062】

その後、必要に応じて、焼成後の測定電極の表面に、プラズマ溶射法等により、アルミナ、ジルコニア、スピネルの群から選ばれる少なくとも 1 種のセラミックスを形成することによってヒータ部が一体化された酸素センサ素子を形成することができる。

20

【0063】

なお、上記の方法では、ヒータ部 1 はセンサ部 2 と同時焼成して形成した場合について説明したが、センサ部 1 とヒータ部 2 とはそれぞれ別体で焼成した後、ガラスなどの適当な無機接合材によって接合することによって一体化することも可能である。

【0064】

【実施例】

図 1 に示す センサを、図 7 に従い以下のようにして作製した。

【0065】

まず、市販の純度が 99.9% アルミナ粉末と、Si を 0.1 重量% 含む 5 モル%  $Y_2O_3$  含有のジルコニア粉末と、平均粒子径が 0.1  $\mu m$  で 8 モル% のイットリアを含むジルコニアを 30 体積% 結晶内に含有する白金粉末 1 と、アルミナ粉末を 20 体積% 含有する白金粉末 2 をそれぞれ準備した。

30

【0066】

まず、5 モル%  $Y_2O_3$  含有のジルコニア粉末にポリビニルアルコール溶液を添加してスラリーを作製し、押出成形により焼結後の厚さが 0.4 mm になるようなジルコニアのグリーンシート 13 を作製した。

【0067】

その後、グリーンシート 13 の両面に、白金粉末 1 を含有する導電性ペーストをスクリーン印刷して、測定電極と基準電極のパターン 14、リードパターン 15 および電極パッドパターン 16 を印刷形成した後、大気導入孔 17 を形成したグリーンシート 18、およびグリーンシート 19 をアクリル樹脂の接着剤により積層しセンサ部用積層体 A を得た。この際、測定電極は焼成後 15  $mm^2$  となるように形成した。

40

【0068】

次に、ジルコニアグリーンシート 20 表面に上述のアルミナ粉末からなるペーストを用いてスクリーン印刷してセラミック絶縁層 21a を焼成後約 10  $\mu m$  になるように形成した後、一方のヒータパターン 22a およびリードパターン 23a を、アルミナを含有する白金を含有する導電性ペースト 2 を用いてスクリーン印刷で印刷形成し、さらにこの表面にもう一度アルミナ粉末からなるペーストをスクリーン印刷してセラミック絶縁層 21b を形成した。この後、さらに他方のヒータパターン 22b およびヒータリード 23b およびグリーンシート 20 の下面にヒータ電極パッド 25 を、白金を含有する導電性ペースト

50

トを用いてスクリーン印刷で印刷形成し、さらにもう一度セラミック絶縁層 2 1 c を形成することにより、ヒータ部用積層体 B を作製した。なお、ヒータパターン 2 2 a、2 2 b 間はセラミック絶縁層 2 1 b に形成したビア導体 2 4 によって、またヒータリード 2 3 a、2 3 b とヒータ電極パッド 2 5 とはセラミック絶縁層 2 0、2 1 a、2 1 b に形成したビア導体 2 6 によって接続した。

【 0 0 6 9 】

この後、前述の製造方法に従いセンサ部用積層体 A とヒータ部用積層体 B を接合して 1 5 0 0、1 時間焼成して、発熱体を形成した部分の幅  $p$ 、素子の厚み  $t$  が表 1 の種々の形状の理論空燃比型 ( 型 ) のヒータ一体化の酸素センサ素子を作製した。酸素センサ素子を作製した。

10

【 0 0 7 0 】

この際、作成した酸素センサ素子に対して、1 2 V の電圧印加時の定常状態における発熱容量を測定した。この測定は、1 2 V 印加時にヒータ端子における電圧、電流を測定し発熱容量を算出した。また、体積  $V$  は、発熱体を形成した部分における幅  $p$ 、厚み  $t$ 、長さ  $L$  から、 $p \times t \times L$  で算出した。

【 0 0 7 1 】

また、各酸素センサ素子のセンサ用の電極パッドおよびヒータ用電極パッドを形成する部分の素子の幅は、すべて 5 mm とし、パッドの形成幅  $L$  は 4 . 5 mm とした。

【 0 0 7 2 】

この後、水素、メタン、窒素、酸素の混合ガスを用いて空燃比を 1 2 と 2 3 の混合ガスを 0 . 5 秒間隔で交互にセンサ素子に吹き付けがら、素子のヒータに 1 2 V 印加させて素子の活性化時間の測定を行った。この際、図 8 に示すようにヒータに電圧を印加した時間をゼロとし、まず素子が空燃比 1 2 で 0 . 6 V を示し、次に空燃比 1 2 で 0 . 3 V を示すまでの時間  $t$  を素子の活性化時間とした。

20

【 0 0 7 3 】

また、作製した素子について、素子を大気中室温から約 2 0 秒で 1 0 0 0 まで昇温させた後、室温までファンを用いて空冷するという温度サイクルを 1 サイクルとして、これを 2 0 万回行った後の素子の破壊率を求めた。この際、試料数は各 1 0 本とし、さらに比較のため市販の素子の幅が 4 . 5 mm の平板型ヒータ一体化センサ素子についても活性化時間と素子の破壊率を測定した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 7 4 】

【 表 1 】

試料 No.	発熱容量 S (w)	素子の幅 p (mm)	素子の厚み t (mm)	素子の長さ L (mm)	体積 V(p*t*L) (mm <sup>3</sup> )	ワット密度 S/V (w/mm <sup>3</sup> )	p x t <sup>2</sup>	活性化時間 (s)	破損率 (%)
* 1	120	3.5	3.0	8.0	84	0.14	31.5	20	10
2	120	3.5	2.0	8.0	56	0.21	14	9	30
3	120	3.5	1.5	8.0	42	0.29	7.875	10	25
4	120	3.5	1.1	8.0	30.8	0.39	4.235	9	22
5	120	3.5	1.0	8.0	28	0.43	3.5	9	20
6	120	3.5	1.5	10.0	52.5	0.23	7.875	10	25
7	120	3.5	1.1	10.0	38.5	0.31	4.235	9	22
8	120	3.5	1.0	10.0	35	0.34	3.5	9	23
9	280	3.5	2.0	10.0	70	0.40	14	8	18
10	280	3.0	2.0	10.0	60	0.47	12	8	18
11	280	2.5	2.0	10.0	50	0.56	10	8	19
12	280	2.0	2.0	10.0	40	0.70	8	8	20
13	280	2.0	2.0	8.0	32	0.88	8	8	20
14	280	3.3	2.0	8.0	52.8	0.53	13.2	8	19
15	28.8	2.5	1.1	8.0	22	1.31	3.025	9	28
16	28.8	2.0	1.5	8.0	24	1.20	4.5	9	30
17	280	3.5	3.0	10.0	105	0.27	31.5	12	40
18	280	3.8	2.0	10.0	76	0.37	15.2	12	35
19	120	1.8	2.0	8.0	28.8	0.42	7.2	11	35
* 20	28.8	2.0	1.0	8.0	16	1.80	2	6	60
* 21	28.8	1.8	1.0	8.0	14.4	2.00	1.8	6	60

\*印は本発明の範囲外

## 【0075】

表1の結果から明らかなように、ワット密度 S/V が 0.2 よりも小さい試料 No. 1 では、活性化時間が 20 秒と遅くなっており、S/V が 1.4 よりも大きい試料 No. 20、21 では、破損率が大きくなった。

## 【0076】

これに対して、本発明試料は、いずれも活性化時間が 12 秒以下で、また熱サイクルによる素子の破損率も 40% 以下と低いものであった。その中でも、素子の幅 p が 2 ~ 3.5 mm、形状因子 p · t<sup>2</sup> が 3 ~ 28 の試料は、活性化時間が 10 秒以下で、また熱サイクルによる素子の破損率も 30% 以下であった。さらには、S/V 値が 0.4 ~ 0.9 の試料は、活性化時間が 8 秒以下と優れた特性を示した。

## 【0077】

## 【発明の効果】

以上詳述したとおり、本発明によれば、発熱量と素子の体積との関係を特定範囲に制御することによって、ガス応答性の優れ急速昇温が可能な素子強度の高い小型の酸素センサ素

10

20

30

40

50

子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明の酸素センサ素子の一例を説明するための概略断面図である。
- 【図2】本発明の酸素センサ素子の他の例を説明するための概略断面図である。
- 【図3】本発明における発熱体パターンの構造を説明するための概略透過図である。
- 【図4】本発明における発熱体パターンの他の構造を説明するための透過図である。
- 【図5】本発明における酸素センサ素子の概略平面図である。
- 【図6】本発明の酸素センサ素子の応用例を説明するための概略斜視図である。
- 【図7】図5（b）の酸素センサ素子の製造方法を説明するための分解斜視図である。
- 【図8】活性化時間の測定方法を説明するためのグラフである。
- 【図9】従来の円筒型のヒーター体型酸素センサ素子の構造を説明するための概略断面図である。
- 【図10】従来の平板型のヒーター体型酸素センサ素子の構造を説明するための（a）概略断面図と、（b）概略平面図である。

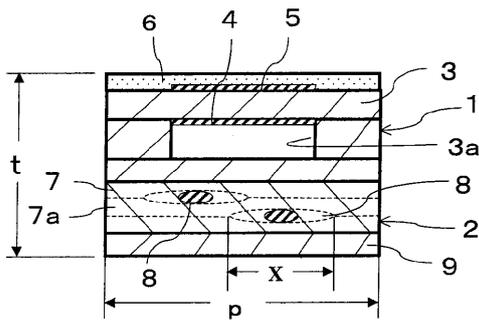
10

【符号の説明】

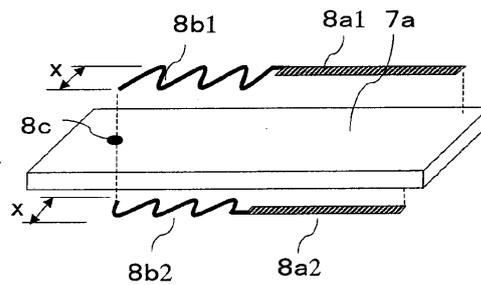
- 1 センサ部
- 2 ヒータ部
- 3 固体電解質基板
- 4 基準電極
- 5 測定電極
- 6 セラミック多孔質層
- 7 セラミック絶縁層
- 8 発熱体

20

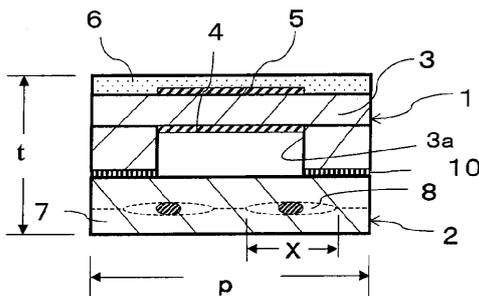
【図1】



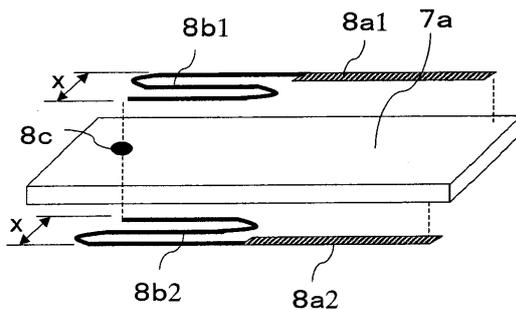
【図3】



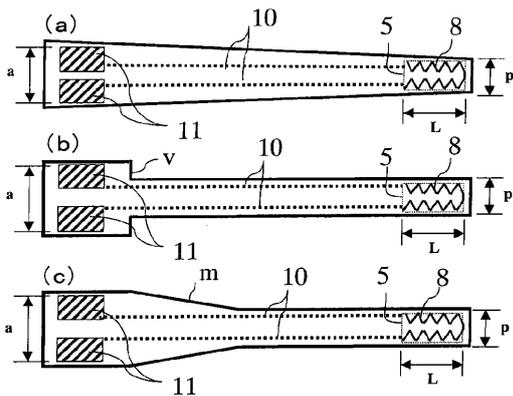
【図2】



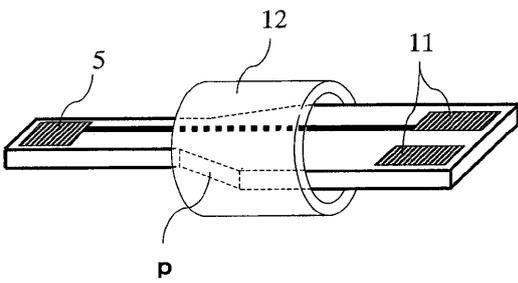
【図4】



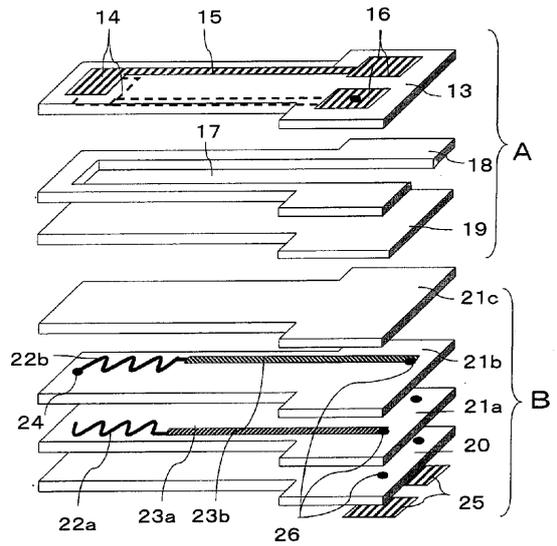
【図5】



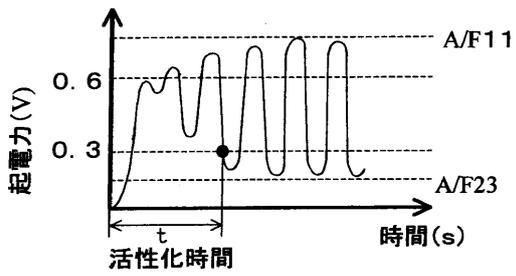
【図6】



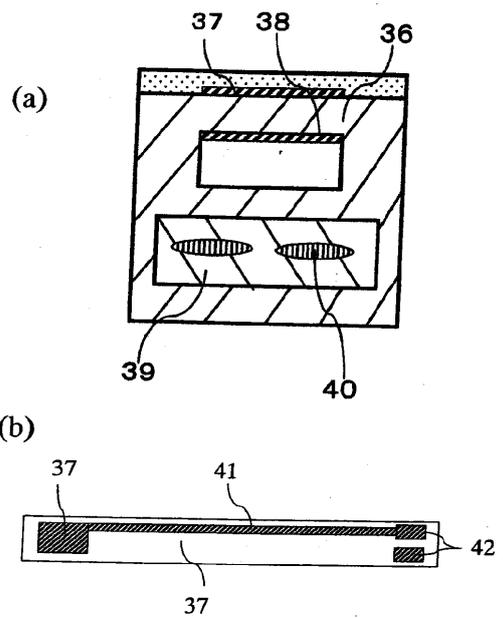
【図7】



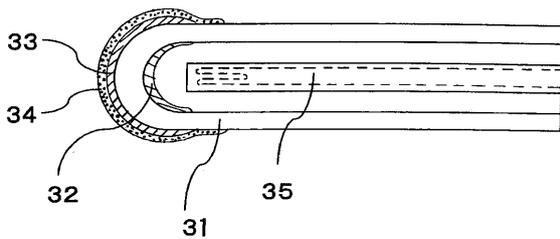
【図8】



【図10】



【図9】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 0 2 3 5 1 6 ( J P , A )  
特開昭 6 0 - 0 8 2 9 5 2 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 1 3 2 7 8 0 ( J P , A )  
国際公開第 9 1 / 0 0 2 2 4 5 ( W O , A 1 )  
特開昭 6 3 - 2 1 4 6 6 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 5 5 8 7 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 2 7 9 5 2 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 2 0 6 0 8 0 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G01N 27/409