

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年5月26日(26.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/080176 A1

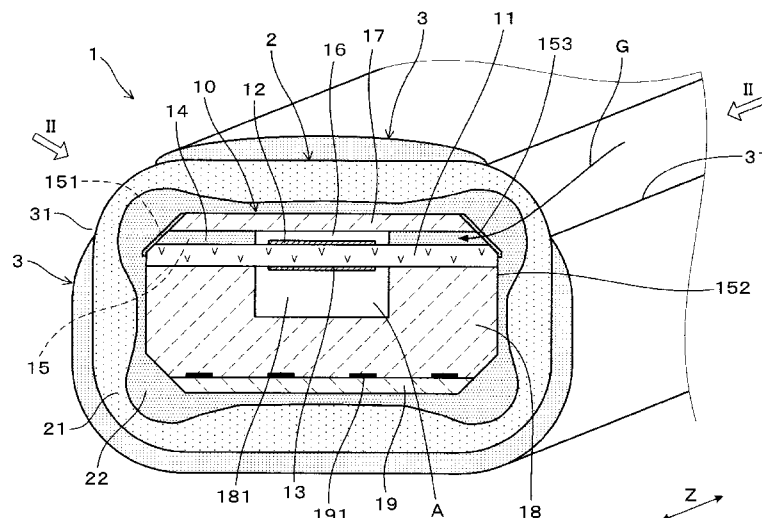
- (51) 国際特許分類:
G01N 27/41 (2006.01) G01N 27/409 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/080868
- (22) 国際出願日: 2015年11月2日(02.11.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-234948 2014年11月19日(19.11.2014) JP
特願 2015-139917 2015年7月13日(13.07.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 誠(ITO, Makoto); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 度会 武宏(WATARAI, Takehiro); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 菊地 保宏(KIKUCHI, Yasuhiro); 〒1600003 東京都新宿区本塩町1-8番地4 MY K四ツ谷 2階 よつや国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: GAS SENSOR ELEMENT

(54) 発明の名称: ガスセンサ素子

[図1]



(57) Abstract: A gas sensor element (1) is provided with a main body (10) having a solid-state electrolyte body (11) furnished with a to-be-measured gas-side electrode (12) and a reference gas-side electrode (13), a trap layer (2) for capturing a poisonous substance included in a to-be-measured gas (G), the trap layer (2) covering the outer peripheral surface (152) of the main body (10), and a waterproof protective layer (3) covering the outer peripheral surface of the trap layer (2). At least one to-be-measured gas introduction port (31) for introducing the to-be-measured gas (G) to the to-be-measured gas-side electrode (12) via the trap layer (2) is formed in the protective layer (3).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/080176 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

ガスセンサ素子 (1) は、被測定ガス側電極 (12) 及び基準ガス側電極 (13) が設けられた固体電解質体 (11) を有する本体 (10) と、本体 (10) の外周面 (152) を覆って被測定ガス (G) に含まれる被毒物質を捕らえるトラップ層 (2) と、トラップ層 (2) の外周面を覆う防水性の保護層 (3) と、を備えている。保護層 (3) には、トラップ層 (2) を介して被測定ガス側電極 (12) へ被測定ガス (G) を導入するための少なくとも 1 つの被測定ガス導入口 (31) が形成されている。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ素子

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2014年11月19日に出願された日本特許出願番号2014-234948と、2015年7月13日に出願された日本特許出願番号2015-139917に基づくものであって、その優先権の利益を主張するものであり、その内容の全てが参照により本出願に組み入れられる。

技術分野

[0002] 本発明は、被測定ガス（つまり、測定されるガス）中の特定成分の濃度を検出するガスセンサ素子に関する。

背景技術

[0003] 車両用の内燃機関の排気系には、被測定ガスである排ガス中の特定成分の濃度（例えば、酸素濃度）を検出するガスセンサが配設されている。

このようなガスセンサには、例えば、酸素イオン伝導性の固体電解質体と、その固体電解質体の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた被測定ガス側電極及び基準ガス側電極と、被測定ガス側電極を覆うと共に被測定ガスを透過させる多孔質拡散抵抗層とを有するガスセンサ素子が内蔵されている。ガスセンサ素子は、固体電解質体が活性となる高温（例えば、500℃以上）に加熱された状態で使用される。そのため、排ガスに含まれる凝縮水がガスセンサ素子内に浸入し、高温の固体電解質体に付着すると、固体電解質体に大きな熱衝撃が加わり、被水割れが生じるおそれがある。

[0004] 上記の問題を解決するために、例えば、特許文献1には、耐被水性を向上する構造を有するガスセンサ素子が開示されている。具体的に、このガスセンサ素子は、その外周面が、排ガスを透過可能な緻密な多孔質材料によって形成された保護層によって覆われている。該保護層の表面粗度 R_a を $3.0\mu m$ 以下とすることで、該保護層は常温においては親水性を有し、高温時には撥水性を有する。これにより、高温時におけるガスセンサ素子への水滴の

付着を防止し、被水割れの抑制を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第5 2 8 7 8 0 7 号公報

発明の概要

[0006] しかしながら、本出願の発明者らは、特許文献1に開示されたガスセンサ素子には以下の課題があることを見出した。

内燃機関で燃焼される燃料の性状が悪い場合、燃料には、Mn、Fe、Ca等の被毒物質が多く含有される。これらの被毒物質が排ガスと共に排出され、保護層に付着すると、保護層における表面粗度Raを3.0 μ m以下に維持することができず、高温時に保護層が撥水性を発揮できないおそれがある。その結果、ガスセンサ素子における耐被水性能が低下し、ガスセンサ素子内に水分が浸入するおそれがある。

[0007] また、近年、排ガス規制の強化に伴って、内燃機関の始動時にガスセンサ素子によって、速やかに排ガス中の特定成分の濃度を検出することが望まれている。そのため、固体電解質体を早期に活性温度とする必要があり、ヒータによる急速昇温が行われる。ここで、ガスセンサ素子の内部に水分が浸入していた場合、急速昇温によって加熱された水分が気化膨張して水蒸気となる。特許文献1に開示されたガスセンサ素子における保護層は、排ガス等の気体を透過可能ではあるものの、気体が透過する際には通気抵抗が生じる。したがって、保護層を透過して水蒸気が排出される速度に対して、水分の気化膨張による圧力上昇の速度が大きくなると、ガスセンサ素子の内部が高圧となりガスセンサ素子が損傷するおそれがある。

[0008] 本開示は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、耐被水性及び耐被毒性に優れ、急速昇温時における損傷を抑制することができるガスセンサ素子を提供することを目的としている。

[0009] 本開示の一態様において、ガスセンサ素子は、
酸素イオン伝導性の固体電解質体と、該固体電解質体の一方の面に設けら

れた被測定ガス側電極と、上記固体電解質体の他方の面に設けられた基準ガス側電極とを有する本体と、

該本体の外周面を覆うと共に、被測定ガスに含まれる被毒物質を捕らえて該被測定ガスを透過させる、多孔質材料からなるトラップ層と、

該トラップ層の外周面を覆うと共に、水分を透過させない性質を有する保護層と、

を備えており、

該保護層には、上記トラップ層を介して上記被測定ガス側電極へ上記被測定ガスを導入するための少なくとも1つの被測定ガス導入口が形成されている。

[0010] 上記の構成によれば、上記ガスセンサ素子は、上記本体の外周面を覆う上記トラップ層と、このトラップ層の外周面を覆う上記保護層とを備えている。そのため、ガスセンサ素子における耐被水性及び耐被毒性を向上させ、急速昇温時における損傷を抑制することができる。

[0011] 具体的に、上記保護層は、水分を透過させない性質を有する材料、例えば、極めて気孔率が小さく緻密なセラミック層等によって形成されているため、その表面性状によらず、防水性を発揮することができる。したがって、排ガスに含まれた被毒物質が上記保護層に付着したとしても、この保護層における防水性は低下することなく維持される。これにより、上記本体の内部への水分の浸入を防止し、上記固体電解質体における耐被水性及び耐被毒性を向上させることができる。

[0012] また、上記保護層には、上記被測定ガス導入口が形成されている。そのため、上記ガスセンサ素子の内部と外部と繋ぐ経路を、上記被測定ガス導入口に限定することができる。これにより、上記ガスセンサ素子の内部への被毒物質や水分等の異物の浸入を効果的に抑制することができる。また、上記ガスセンサ素子の内部に浸入した水分が気化膨張して水蒸気となった際には、この水蒸気を上記被測定ガス導入口から速やかに排出することができる。つまり、上記被測定ガス導入口は、外部からの被測定ガスの導入と内部の水蒸

気の排出の両方を効率よく行うことができる。これにより、上記ガスセンサ素子の内部における圧力上昇を抑制し、上記ガスセンサ素子の損傷を防止することができる。

[0013] また、上記保護層と上記本体との間には、上記トラップ層が形成されている。そのため、上記被測定ガス導入口を介して上記トラップ層に接触する被測定ガス中の被毒物質や水分等の異物は、このトラップ層によって被測定ガスから分離することができる。また、上記被測定ガス導入口を介してトラップ層に接触する水分は、多孔質材料からなるトラップ層の気孔内に保持される。このように、被毒物質や水分等の異物を、トラップ層によって捕らえることで、これらの異物が、上記固体電解質体へと到達することを防止できる。これにより、固体電解質体の被毒や、被水割れを抑制することができる。

[0014] 以上のごとく、本開示によれば、耐被水性及び耐被毒性に優れ、急速昇温時における損傷を抑制することができるガスセンサ素子を提供することができる。

[0015] また、上記ガスセンサ素子において、上記本体は被測定ガス側電極へ導く被測定ガスを透過させる多孔質拡散抵抗層を更に有し、上記本体には該多孔質拡散抵抗層を介して上記被測定ガス側電極へと上記被測定ガスを導入するためのガス導入路が形成されており、該ガス導入路は上記本体の外周面上に開口した本体側導入口を有しており、上記保護層の上記少なくとも1つの被測定ガス導入口は上記本体側導入口に外側から対向する位置に形成されていることが好ましい。この場合には、上記本体側導入口の近傍に、上記少なくとも1つの被測定ガス導入口を形成することができる。これにより、上記少なくとも1つの被測定ガス導入口から上記本体側導入口までの間における上記被測定ガスの流通経路を短縮し、上記ガスセンサ素子の感度を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施形態1にかかるガスセンサ素子を示す説明図。

[図2]図1におけるII矢視図。

[図3]実施形態1にかかるガスセンサ素子を備えたガスセンサの断面図。

[図4]実施形態2にかかるガスセンサ素子を示す説明図。

[図5]実施形態3にかかるガスセンサ素子を示す説明図。

[図6]実施形態4にかかるガスセンサ素子を示す説明図。

[図7]実施形態4にかかる他のガスセンサ素子を示す説明図。

発明を実施するための形態

[0017] (実施形態1)

実施形態1にかかるガスセンサ素子1について、図1～図3を参照して説明する。

図1に示すごとく、ガスセンサ素子1は、本体10と、本体10の外周面152を覆うトラップ層2と、トラップ層2の外周面を覆う保護層3とを有している。

本体10は、酸素イオン伝導性の固体電解質体11と、固体電解質体11の一方の面に設けられた被測定ガス側電極12と、固体電解質体11の他方の面に設けられた基準ガス側電極13と、被測定ガス側電極12へ導く被測定ガスGを透過させる多孔質拡散抵抗層14とを有している。

トラップ層2は、被測定ガスGを透過させる多孔質材料からなり、被測定ガスGに含まれる被毒物質を捕らえるものである。

保護層3は、水分を透過させない性質（防水性）を有しており、保護層3には、本体10の内部へ、具体的にはトラップ層2及び多孔質拡散抵抗層14を介して被測定ガス側電極12へ被測定ガスGを導入するための一対の被測定ガス導入口31が形成されている。

[0018] 以下、ガスセンサ素子1の構成について、さらに詳細に説明する。

図3に示すごとく、ガスセンサ素子1は、ガスセンサ100に用いられる。ガスセンサ100は、例えば、車両の内燃機関からの排ガス（つまり、被測定ガスG）中の酸素濃度に依存して電極12、13間を流れる限界電流を基に内燃機関に供給される混合気の空燃比（A/F比）を検出するA/F比センサとして構成されている。

[0019] ガスセンサ１００は、ガスセンサ素子１と、ガスセンサ素子１を内側に挿通保持する絶縁碍子１０１と、絶縁碍子１０１を内側に挿通保持するハウジング１０２と、ハウジング１０２の基端側に配設された大気側カバー１０３と、ハウジング１０２の先端側に配設されると共にガスセンサ素子１を保護する素子カバー１０４とを有する。

[0020] 素子カバー１０４は、外側カバー１０５と内側カバー１０６とからなる二重構造のカバーにより構成されている。この外側カバー１０５及び内側カバー１０６の側壁及び底壁には、被測定ガスＧを導通させるための導通孔１０７が設けられている。

[0021] 図１に示すごとく、ガスセンサ素子１の固体電解質体１１は、ジルコニアを板形状に成形したものである。被測定ガス側電極１２及び基準ガス側電極１３は、白金を含有している。

固体電解質体１１における、基準ガス側電極１３が設けられた面には、電氣的絶縁性を有し、緻密でガスを透過させないアルミナからなる基準ガス室形成層１８が積層されている。基準ガス室形成層１８には、基準ガス（例えば、大気）Ａが導入される、溝状の基準ガス室１８１が形成されている。

[0022] 基準ガス室形成層１８における、固体電解質体１１が配置された面とは反対側の面には、アルミナからなるヒータ基板１９が積層されている。基準ガス室形成層１８とヒータ基板１９との間には、通電により発熱する発熱体１９１が埋設されている。そして、発熱体１９１を通電により発熱させることで、ガスセンサ素子１を活性温度まで急速加熱することができる。

[0023] 固体電解質体１１における、被測定ガス側電極１２が配置された面には、被測定ガス側電極１２の両側において多孔質拡散抵抗層１４が積層されている。多孔質拡散抵抗層１４は、ガス透過性のアルミナ多孔体からなる。

[0024] 多孔質拡散抵抗層１４における、固体電解質体１１が配置された面とは反対側の面には、電氣的絶縁性を有し、緻密でガスを透過させないアルミナからなる遮蔽層１７が積層されている。つまり、多孔質拡散抵抗層１４は、固体電解質体１１と遮蔽層１７との間に配置されている。

[0025] 固体電解質体 11 における、被測定ガス側電極 12 が設けられた面には、被測定ガス側電極 12 を配置する空間としての被測定ガス室 16 と、被測定ガス室 16 に連通され、被測定ガス室 16 に被測定ガス G を導くガス導入路 15 とが形成されている。多孔質拡散抵抗層 14 は、ガス導入路 15 内に配置されている。本体 10 の外周面 152 には、ガス導入路 15 の端部に位置する本体側導入口 151 が開口している。被測定ガス室 16 は、遮蔽層 17 と多孔質拡散抵抗層 14 と固体電解質体 11 とによって囲まれて形成されている。

[0026] ガス導入路 15 の本体側導入口 151 には、被測定ガス G に含まれる水素を除去するための触媒層 153 が設けられている。触媒層 153 は白金系触媒からなる。

[0027] 本体 10 の外周面 152 を覆うトラップ層 2 は、 γ -アルミナ、又は θ -アルミナを主成分とするセラミック粒子からなる多孔質の層である。また、トラップ層 2 は、被測定ガス G 中の被毒成分、例えば、オイル中に含まれる P、Si、Ca、Zn 等の成分から生成する化合物等をトラップすることができるよう構成されている。

トラップ層 2 は、粒径及び気孔率が互いに異なる第 1 トラップ層 21 と第 2 トラップ層 22 との 2 層構造を有している。尚、トラップ層 2 は、1 層構造を有していてもよく、3 層以上の構造を有していてもよい。

[0028] 第 1 トラップ層 21 は、粒径が約 $20\ \mu\text{m}$ ~ $40\ \mu\text{m}$ のセラミック粒子からなり、気孔率が約 40% ~ 80% であり、第 2 トラップ層 22 の外周面の全面を覆うように形成されている。第 1 トラップ層 21 の断面形状は、略矩形リング状になっている。

第 2 トラップ層 22 は、粒径が約 $2\ \mu\text{m}$ ~ $8\ \mu\text{m}$ のセラミック粒子からなり、気孔率が約 20% ~ 70% であり、本体 10 の外周面 152 の全面を覆うように形成されている。第 2 トラップ層 22 は、本体 10 の 4 つの角部において、部分的に厚みが大きくなるように形成されている。

[0029] 第 1 トラップ層 21 においては、被毒物等の異物のうち、比較的大きいも

のや粘性のあるものを被測定ガスGから分離する。そして、第2トラップ層22においては、第1トラップ層21を通過した小さな異物を被測定ガスGから分離する。これにより、トラップ層2における目詰まりを防止し、効率よく被測定ガスGを被測定ガス室16へ導入することができる。

[0030] トラップ層2のさらに外側には、トラップ層2を覆うように保護層3が形成されている。保護層3は、 α -アルミナを主成分とするセラミック粒子からなり、気孔率が5%以下の緻密な層である。

保護層3には、一对の被測定ガス導入口31が形成されている。被測定ガス導入口31は、ガス導入路15の本体側導入口151に外側から対向する位置に形成されている。

[0031] また、図2に示すごとく、保護層3の被測定ガス導入口31は、0.5mmの幅W2で形成されている。被測定ガス導入口31は、ガスセンサ素子1の長手方向Zに沿って長く形成されており、幅W2は、長手方向Zに直交する方向の幅を示す。被測定ガス導入口31は、0.5mm～2.0mmの幅W2で形成することができる。被測定ガス導入口31の幅W2が0.5mm未満の場合には、被測定ガス室16に導入する被測定ガスGの通気抵抗が大きくなって、被測定ガスGの流通を阻害するおそれがある。一方、被測定ガス導入口31の幅W2が2.0mm超過の場合には、ガスセンサ素子1の耐被水性を発揮するために十分ではない。

[0032] また、ガス導入路15の本体側導入口151は、0.07mmの幅W1で形成されている。本体側導入口151は、ガスセンサ素子1の長手方向Zに沿って長く形成されており、幅W1は、長手方向Zに直交する方向の幅を示す。本体側導入口151は、被測定ガス導入口31が形成された幅W2の範囲内において形成されている。

[0033] 次に、本実施形態により得られる作用効果について説明する。

本実施形態において、ガスセンサ素子1は、本体10の外周面152を覆うトラップ層2と、該トラップ層2の外周面を覆う保護層3とを備えている。そのため、ガスセンサ素子1における耐被水性及び耐被毒性を向上し、急

速昇温時における損傷を抑制することができる。

[0034] 具体的に、保護層 3 は、水分を透過させない性質を有する材料によって形成されているため、その表面性状によらず、防水性を発揮することができる。したがって、排ガスに含まれた被毒物質が保護層 3 に付着したとしても、保護層 3 における防水性は低下することなく維持される。これにより、本体 10 の内部への水分の浸入を防止し、固体電解質体 11 における耐被水性及び耐被毒性を向上させることができる。

[0035] また、保護層 3 には、被測定ガス導入口 31 が形成されている。そのため、ガスセンサ素子 1 の内部と外部と繋ぐ経路を、被測定ガス導入口 31 に限定することができる。これにより、ガスセンサ素子 1 の内部への被毒物質や水分等の異物の浸入を効果的に抑制することができる。また、ガスセンサ素子 1 の内部に浸入した水分が気化膨張して水蒸気となった際には、この水蒸気を被測定ガス導入口 31 から速やかに排出することができる。つまり、被測定ガス導入口 31 は、外部からの被測定ガス G の導入と内部の水蒸気の排出の両方を効率よく行うことができる。これにより、ガスセンサ素子 1 の内部における圧力上昇を抑制し、ガスセンサ素子 1 の損傷を防止することができる。

[0036] また、保護層 3 と本体 10 との間には、トラップ層 2 が形成されている。そのため、被測定ガス導入口 31 を介してトラップ層 2 に接触する被測定ガス G 中の被毒物質や水分等の異物は、このトラップ層 2 によって被測定ガス G から分離することができる。また、被測定ガス導入口 31 を介してトラップ層 2 に接触する水分は、多孔質材料からなるトラップ層 2 の気孔内に保持される。このように、被毒物質や水分等の異物をトラップ層 2 によって捕らえることで、これらの異物が、固体電解質体 11 へと到達することを防止できる。これにより、固体電解質体 11 の被毒や、被水割れを抑制することができる。

[0037] 本実施形態において、本体 10 には、多孔質拡散抵抗層 14 を介して被測定ガス側電極 12 へと被測定ガス G を導入するためのガス導入路 15 が形成

されており、ガス導入路 15 は、本体 10 の外周面 152 上に開口した本体側導入口 151 を有しており、保護層 3 の被測定ガス導入口 31 は、本体側導入口 151 に外側から対向する位置に形成されている。そのため、本体側導入口 151 の近傍に、被測定ガス導入口 31 を形成することができる。これにより、被測定ガス導入口 31 から本体側導入口 151 までの間における被測定ガス G の流通経路を短縮し、ガスセンサ素子 1 の感度を向上させることができる。

[0038] 本実施形態において、被測定ガス導入口 31 は、0.5 mm～2.0 mm の幅 W2 の範囲内で形成されている。そのため、ガスセンサ素子 1 内への水分の浸入を効果的に抑制しつつ、被測定ガス G 及び水蒸気の導入及び排出を容易に行うことができる。これにより、ガスセンサ素子 1 の耐被水性をより向上させると共に、ガスセンサ素子 1 内における圧力上昇を効果的に抑制することができる。

[0039] 以上のごとく、本実施形態によれば、耐被水性及び耐被毒性に優れ、急速昇温時における損傷を抑制することができるガスセンサ素子 1 を提供することができる。

[0040] (実施形態 2)

本実施形態において、図 4 に示すごとく、実施形態 1 のガスセンサ素子 1 における保護層 3 の一对の被測定ガス導入口 31 の形成位置を変更している。具体的に、本実施形態において、保護層 3 の一对の被測定ガス導入口 31 は、ガス導入路 15 の本体側導入口 151 と離れた位置に形成されている。より具体的には、被測定ガス導入口 31 は、本体 10 における本体側導入口 151 が形成されていない角部と対向する位置に形成されている。

本実施形態においても、その他の構成及び図中の符号が示す内容は、実施形態 1 と同様である。

[0041] 本実施形態にかかるガスセンサ素子 1 においては、被測定ガス導入口 31 から本体側導入口 151 までの距離が実施形態 1 の場合と比べて長くなる。そして、被測定ガス G が被測定ガス導入口 31 から本体側導入口 151 に至

るまでに、より長い距離にわたってトラップ層 2 を通過することになる。そのため、被測定ガス室 16 への水分や被毒物の浸入をより効果的に抑制することができる。

なお、被測定ガス導入口 31 は、ガスセンサ素子 1 の設計条件に応じて、本体 10 における種々の位置に形成することができる。

また、本実施形態によっても、実施形態 1 と同様の作用効果を得ることができる。

[0042] (実施形態 3)

本実施形態において、図 5 に示すごとく、実施形態 1 のガスセンサ素子 1 における保護層 3 の一対の被測定ガス導入口 31 の形成状態を変更している。具体的に、本実施形態において、保護層 3 の各被測定ガス導入口 31 は、 $\phi 0.01\text{ mm} \sim \phi 1.5\text{ mm}$ の多数の貫通孔によって形成されている。また、保護層 3 の各被測定ガス導入口 31 の形成位置は、実施形態 1 の場合と同様に、本体側導入口 151 と対向する位置である。なお、多数の貫通孔による被測定ガス導入口 31 の形成位置は、本体側導入口 151 と対向しない種々の位置とすることもできる。

本実施形態においても、その他の構成及び図中の符号が示す内容は、実施形態 1 と同様である。また、本実施形態によっても、実施形態 1 と同様の作用効果を得ることができる。

[0043] (実施形態 4)

本実施形態は、図 6、図 7 に示すごとく、板形状の固体電解質体 11 を用いる代わりに、コップ形状の固体電解質体 11A を用いるガスセンサ素子 1A を例示する。

コップ形状の固体電解質体 11A は、円筒形状の部分 111 の端部が半球形状の部分 112 によって閉塞されて形成されている。被測定ガス側電極 12 は、固体電解質体 11A の円筒形状の部分 111 の外周に設けられており、基準ガス側電極 13 は、固体電解質体 11A の円筒形状の部分 111 の内周に設けられている。

[0044] 固体電解質体 1 1 A の外側には、被測定ガス側電極 1 2 を覆って保護するための、緩衝材等からなる内部保護層 2 3 が設けられている。また、内部保護層 2 3 の外側には、第 1 トラップ層 2 1 及び第 2 トラップ層 2 2 からなるトラップ層 2 が設けられている。さらに、トラップ層 2 の外側には、保護層 3 が設けられており、保護層 3 における、被測定ガス側電極 1 2 と対向する位置には、被測定ガス導入口 3 1 が形成されている。

[0045] 被測定ガス側電極 1 2 は、固体電解質体 1 1 A の外周における全周に設けることができ、被測定ガス導入口 3 1 は、固体電解質体 1 1 A の外周に対向する周方向の複数個所に設けることができる。被測定ガス導入口 3 1 は、種々の形状に形成することができ、例えば、図 6 に示すように、固体電解質体 1 1 A の軸線方向 L に長い形状に形成することができ、或は図 7 に示すように、 $\phi 0.01\text{ mm} \sim \phi 1.5\text{ mm}$ の大きさの多数の貫通孔によって形成することもできる。被測定ガス導入口 3 1 を多数の貫通孔によって形成する場合には、この多数の貫通孔は、固体電解質体 1 1 A の外周に対向する周方向の全範囲に分散して形成することができる。

[0046] 本実施形態において、被測定ガス導入口 3 1 は、被測定ガス側電極 1 2 に外側から対向する位置に形成されている。なお、被測定ガス導入口 3 1 は、被測定ガス側電極 1 2 に外側から対向しない位置に形成されていてもよい。

また、本実施形態において、通電により発熱する発熱体 1 9 1 A が設けられた、アルミナからなるヒータ部材 1 9 A は、固体電解質体 1 1 A の内側に配置されている。

[0047] 本実施形態にかかるガスセンサ素子 1 A においても、保護層 3 及び被測定ガス導入口 3 1 を設けることによって、実施形態 1 にかかるガスセンサ素子 1 と同様の作用効果を得られる。

なお、本実施形態においても、その他の構成及び図中の符号が示す内容は、実施形態 1 と同様である。

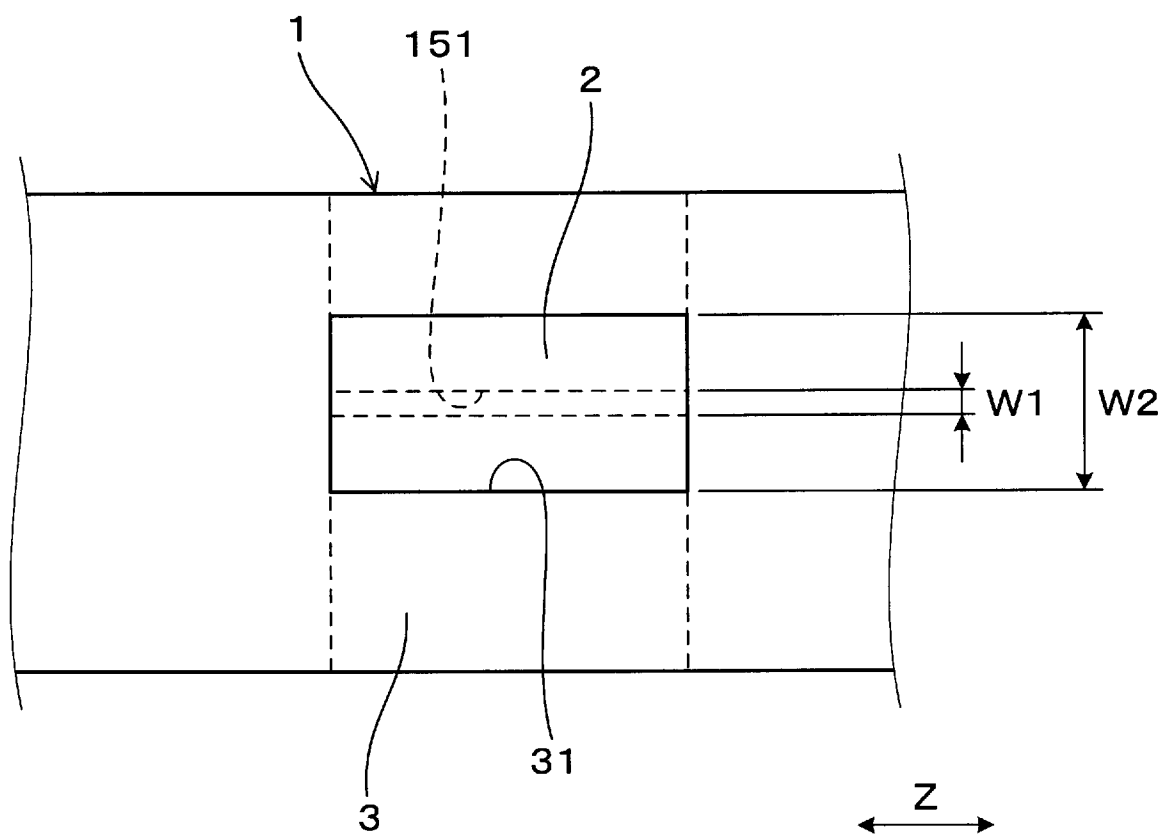
[0048] なお、本開示は上述した実施形態に限定されるものではなく、本開示の主旨を逸脱しない範囲で種々の変更を施すことが可能であることはいうまでも

ない。

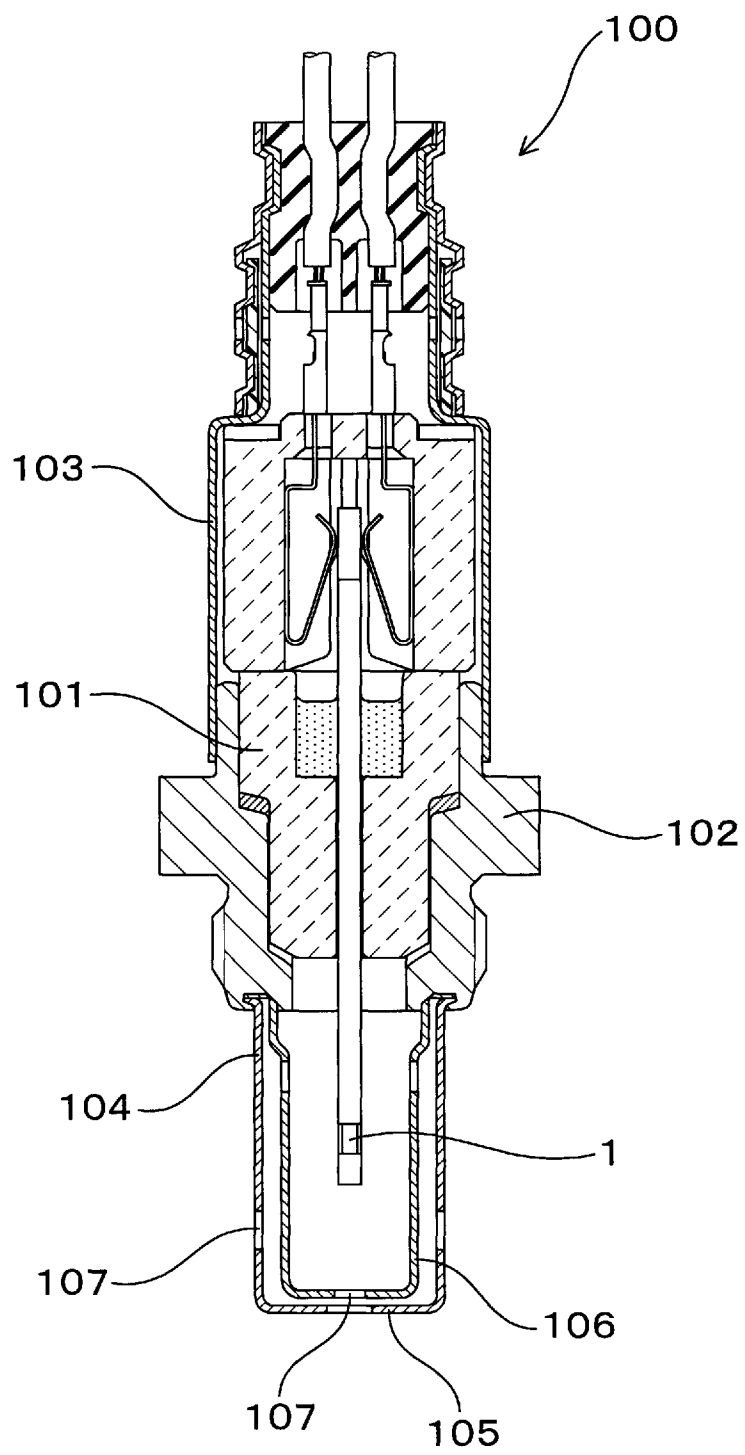
請求の範囲

- [請求項1] 酸素イオン伝導性の固体電解質体（11）と、該固体電解質体（11）の一方の面に設けられた被測定ガス側電極（12）と、上記固体電解質体（11）の他方の面に設けられた基準ガス側電極（13）とを有する本体（10）と、
- 該本体（10）の外周面（152）を覆うと共に、被測定ガス（G）に含まれる被毒物質を捕らえて該被測定ガス（G）を透過させる、多孔質材料からなるトラップ層（2）と、
- 該トラップ層（2）の外周面を覆うと共に、水分を透過させない性質を有する保護層（3）とを備えており、
- 該保護層（3）には、上記トラップ層（2）を介して上記被測定ガス側電極（12）へ上記被測定ガス（G）を導入するための少なくとも1つの被測定ガス導入口（31）が形成されているガスセンサ素子（1）。
- [請求項2] 上記本体（10）は、被測定ガス側電極（12）へ導く被測定ガス（G）を透過させる多孔質拡散抵抗層（14）を更に有し、
- 上記本体（10）には、上記多孔質拡散抵抗層（14）を介して上記被測定ガス側電極（12）へと上記被測定ガス（G）を導入するためのガス導入路（15）が形成されており、
- 該ガス導入路（15）は、上記本体（10）の外周面（152）上に開口する本体側導入口（151）を有しており、
- 上記保護層（3）の上記少なくとも1つの被測定ガス導入口（31）は、上記本体側導入口（151）に外側から対向する位置に形成されている請求項1に記載のガスセンサ素子（1）。
- [請求項3] 上記少なくとも1つの被測定ガス導入口（31）は、0.5mm～2.0mmの幅（W2）の範囲内で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（1）。

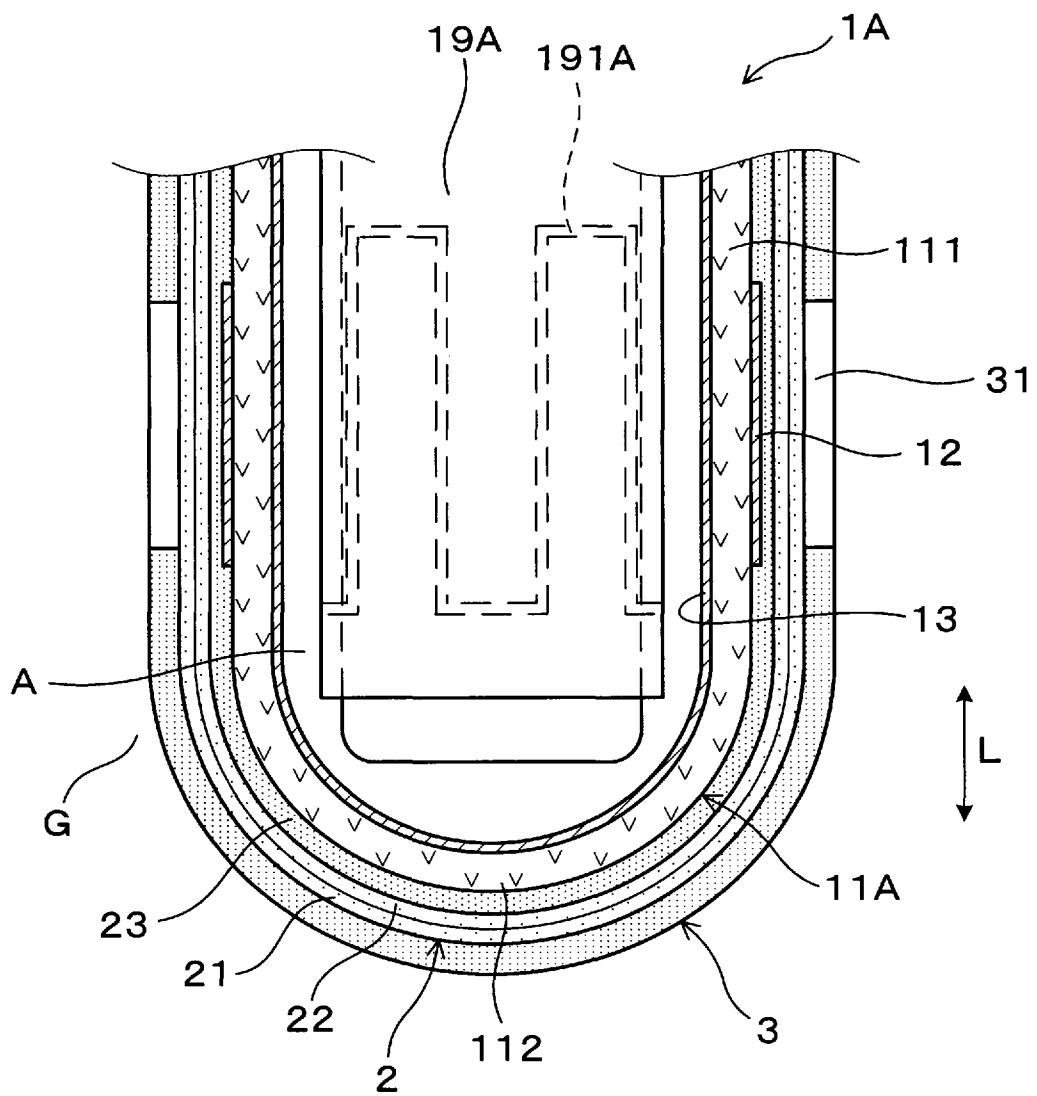
[図2]



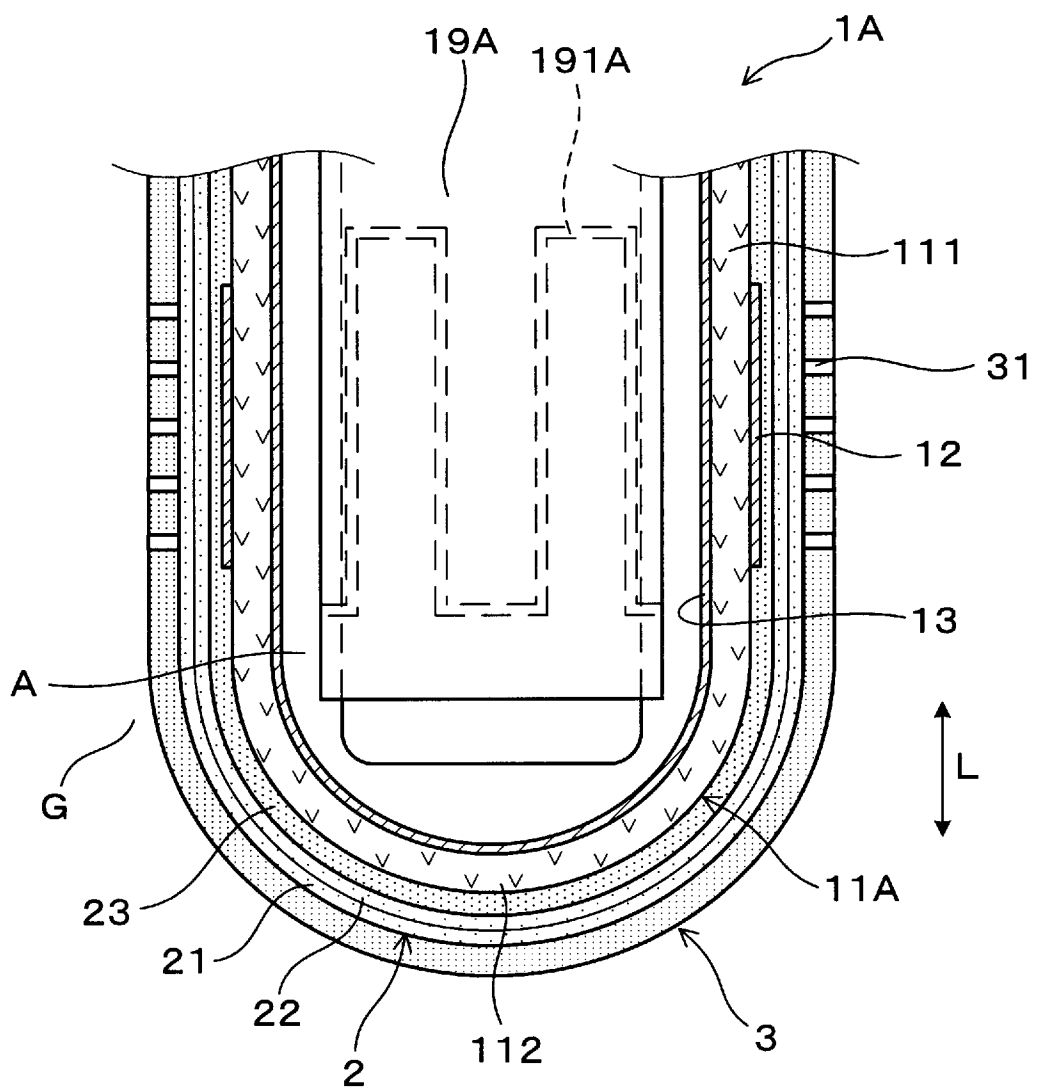
[図3]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/41(2006.01)i, G01N27/409(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/41, G01N27/409, G01N27/419, G01N27/416

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-93330 A (Denso Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), claims; paragraphs [0010] to [0017], [0100]; fig. 1 to 2, 6, 12 (Family: none)	1-3
A	JP 8-240559 A (Nippondenso Co., Ltd.), 17 September 1996 (17.09.1996), claims; paragraphs [0022] to [0025]; fig. 2 & US 5800689 A claims; column 4, lines 31 to 53; fig. 5	1-3
A	JP 11-83789 A (Denso Corp.), 26 March 1999 (26.03.1999), entire text; all drawings (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 January 2016 (13.01.16)

Date of mailing of the international search report
26 January 2016 (26.01.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/41(2006.01)i, G01N27/409(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/41, G01N27/409, G01N27/419, G01N27/416

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-93330 A (株式会社デンソー) 2012.05.17, 特許請求の範囲、 [0010] - [0017]、[0100]、第1-2, 6, 12図（ファミリーなし）	1-3
A	JP 8-240559 A (日本電装株式会社) 1996.09.17, 特許請求の範囲、 [0022] - [0025]、第2図 & US 5800689 A, 特許請求の範囲、 第4欄第31行-53行、第5図	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.01.2016

国際調査報告の発送日

26.01.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

黒田 浩一

2 J

9218

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-83789 A (株式会社デンソー) 1999.03.26, 全文、全図 (ファ ミリーなし)	1-3