

(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2016-14659

(P2016-14659A)

(43) 公開日 平成28年1月28日 (2016.1.28)

(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 K

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2015-114970 (P2015-114970)
 (22) 出願日 平成27年6月5日 (2015.6.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-118808 (P2014-118808)
 (32) 優先日 平成26年6月9日 (2014.6.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004064
 日本碍子株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 (74) 代理人 110000017
 特許業務法人アイテック国際特許事務所
 (72) 発明者 村上 美佳
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内
 (72) 発明者 堀坂 純美子
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内
 (72) 発明者 藤田 浩基
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内

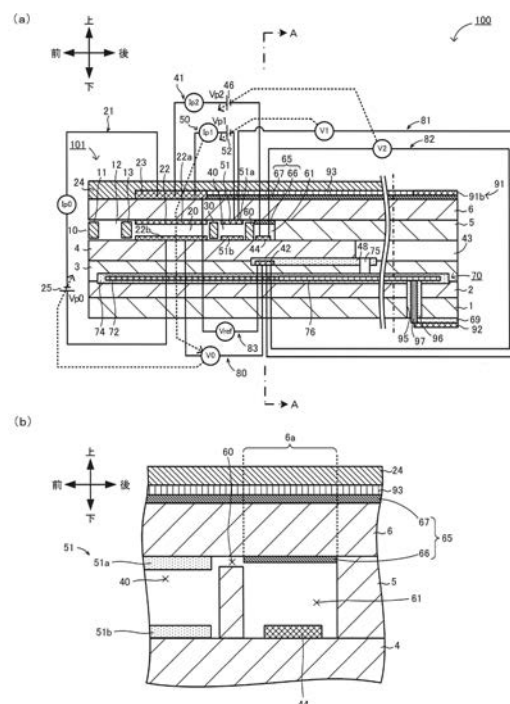
(54) 【発明の名称】 センサ素子及びガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 センサ素子において、電極を介さずに測定電極設置空間と積層体の外部との間で酸素イオンが移動するのを抑制する。

【解決手段】 ガスセンサ100のセンサ素子101は、積層体の上面のうち外側ポンプ電極23が配設されておらず且つ第3内部空所61との距離が最小である上側最接近部6aの少なくとも一部を覆うように形成された外側阻止層67、を有する阻止部65を備えている。そして、外側阻止層67は、酸素を含む物質のうち1種類以上の物質の伝導性を有さない。また、外側阻止層67は、外側ポンプ電極用リード線93と積層体の上面との間に配設されて両者を絶縁し、上部コネクタパッド91と積層体の上面との間に配設されて両者を絶縁している。さらに、多孔質保護層24が外側ポンプ電極23を覆っている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素イオン伝導性の固体電解質層を複数積層してなり、外部から被測定ガスを導入する被測定ガス流通部が内部に設けられた積層体と、

前記被測定ガス流通部の一部である測定電極設置空間に配設された測定電極と、

前記積層体の外表面に配設された外側ポンプ電極と、

前記外表面に配設された外側ポンプ電極用コネクタ電極と、

前記外表面に配設され前記外側ポンプ電極と前記外側ポンプ電極用コネクタ電極とを導通させる外側ポンプ電極用リード部と、

前記外表面に配設され少なくとも前記外側ポンプ電極を覆う多孔質保護層と、

10

前記外側ポンプ電極用リード部と前記外表面との間に配設されて両者を絶縁し、前記外側ポンプ電極用コネクタ電極と前記外表面との間に配設されて両者を絶縁し、且つ、前記外表面のうち前記外側ポンプ電極が配設されておらず且つ前記測定電極設置空間との距離が最小である最接近部の少なくとも一部を覆うように配設され、酸素を含む物質のうち 1 種類以上の物質の伝導性を有さない外側阻止層を有する阻止部と、

を備えたセンサ素子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のセンサ素子であって、

前記外側ポンプ電極用リード部のうち少なくとも前記外側阻止層で絶縁されていない部分を覆う絶縁層、

20

を備えたセンサ素子。

【請求項 3】

前記外側阻止層は前記最接近部全体を覆っている、

請求項 1 又は 2 に記載のセンサ素子。

【請求項 4】

前記外側阻止層の厚さは $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である、

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子。

【請求項 5】

前記積層体は直方体であり、

前記外側阻止層は前記積層体の複数の外表面に形成されており、

30

前記外側阻止層は、該外側阻止層が形成されている複数の前記外表面の各々に対して前記測定電極設置空間を垂直方向に投影した投影領域を全て覆っている、

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子。

【請求項 6】

前記阻止部は、前記外側阻止層と、前記測定電極設置空間の内周面のうち前記固体電解質層の露出部分の少なくとも一部を覆うように形成され、酸素を含む物質のうち 1 種類以上の物質の伝導性を有さない内側阻止層と、を有する、

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子。

【請求項 7】

前記内側阻止層の厚さは $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である、

40

請求項 6 に記載のセンサ素子。

【請求項 8】

前記内側阻止層は、前記測定電極設置空間の内周面のうち、前記最接近部に対向する部分の少なくとも一部を覆っている、

請求項 6 又は 7 に記載のセンサ素子。

【請求項 9】

前記内側阻止層は、前記測定電極設置空間の内周面のうち、前記最接近部に対向する部分を全て覆っている、

請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子。

【請求項 10】

50

前記積層体は直方体であり、

前記積層体の複数の外表面の各々に対して前記測定電極設置空間を垂直方向に投影した投影領域を前記阻止部が覆う被覆面積 a_1 と、前記測定電極設置空間の内周面のうち前記固体電解質層の露出部分を前記阻止部が覆う被覆面積 a_2 と、の和を被覆面積 A としたときに、該被覆面積 A と、前記測定電極設置空間の内周面のうち前記固体電解質層の露出面積 B との面積比 A/B が 0.3 以上である、

請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子。

【請求項 11】

前記面積比 A/B が 0.5 以上である、

請求項 10 に記載のセンサ素子。

10

【請求項 12】

前記面積比 A/B が 0.8 以上である、

請求項 10 又は 11 に記載のセンサ素子。

【請求項 13】

前記阻止部は、気孔率が 5% 以下である、

請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子。

【請求項 14】

請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子を備えたガスセンサ。

【請求項 15】

請求項 14 に記載のガスセンサであって、

20

前記被測定ガス流通部には、前記被測定ガスの導入口から前記測定電極設置空間までの間に、第 1 内部空所、第 2 内部空所がこの順に形成されており、

前記積層体の内部に形成され、前記被測定ガス中の特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスが導入される基準電極と、

前記測定電極設置空間に前記被測定ガスを導入し、前記測定電極及び前記外側ポンプ電極を介して酸素の汲み出し又は汲み入れを行う際の電流に基づいて該被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する検出手段と、

前記第 1 内部空所に面する固体電解質層上に形成された内側主ポンプ電極と前記基準電極との間に生じる起電力に基づいて、前記積層体の外表面に配設された外側主ポンプ電極と該内側主ポンプ電極との間に制御電圧を印加して、該第 1 内部空所内の酸素濃度が所定の主ポンプ目標濃度になるよう該内側主ポンプ電極及び該外側主ポンプ電極を介して酸素の汲み出し又は汲み入れを行う主ポンプセルと、

30

前記第 2 内部空所に面する固体電解質層上に形成された内側補助ポンプ電極と前記基準電極との間に生じる起電力に基づいて、前記積層体の外表面に配設された外側補助ポンプ電極と該内側補助ポンプ電極との間に制御電圧を印加して、該第 2 内部空所内の酸素濃度が所定の補助ポンプ目標濃度になるよう該内側補助ポンプ電極及び該外側補助ポンプ電極を介して酸素の汲み出し又は汲み入れを行う補助ポンプセルと、

を備えたガスセンサ。

【請求項 16】

請求項 14 に記載のガスセンサであって、

40

前記被測定ガス流通部には、前記被測定ガスの導入口から前記測定電極設置空間までの間に、第 1 内部空所が形成されており、

前記積層体の内部に形成され、前記被測定ガス中の特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスが導入される基準電極と、

前記測定電極設置空間に前記被測定ガスを導入し、前記測定電極及び前記外側ポンプ電極を介して酸素の汲み出し又は汲み入れを行う際の電流に基づいて該被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する検出手段と、

前記第 1 内部空所に面する固体電解質層上に形成された内側主ポンプ電極と前記基準電極との間に生じる起電力に基づいて、前記積層体の外表面に配設された外側主ポンプ電極と該内側主ポンプ電極との間に制御電圧を印加して、該第 1 内部空所内の酸素濃度が所定

50

の主ポンプ目標濃度になるよう該内側主ポンプ電極及び該外側主ポンプ電極を介して酸素の汲み出し又は汲み入れを行う主ポンプセルと、

を備えたガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、センサ素子及びガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車の排気ガスなどの被測定ガスにおける NO_x などの特定ガス濃度を検出するガスセンサが知られている。例えば、特許文献1や特許文献2には、気密な複数の酸素イオン伝導性の固体電解質層を積層してなる長尺な板状体形状のセンサ素子を備えたガスセンサが記載されている。

10

【0003】

このような従来例のガスセンサ300の構成の一例を概略的に示した断面模式図を図14に示す。図示するように、このガスセンサ300は、センサ素子307を備えている。このセンサ素子307は、緻密な酸素イオン伝導性の固体電解質層301～306を積層した構造を有する素子である。このセンサ素子307では、固体電解質層306の下面と固体電解質層304の上面との間に、被測定ガスを導入する被測定ガス流通部が形成されており、この被測定ガス流通部は、ガス導入部310と、第1～第3内部空所320、340、361とを備えている。第1内部空所320には内側ポンプ電極322が形成されており、第2内部空所340には補助ポンプ電極351が形成されており、第3内部空所361には測定電極344が形成されている。また、固体電解質層306の上面には外側ポンプ電極323が形成されている。このガスセンサ300では、被測定ガスが被測定ガス流通部の第1内部空所320に導入されると、外側ポンプ電極323と内側ポンプ電極322との間に印加される制御電圧 V_{p0} により第1内部空所320とセンサ素子307の外部との間で酸素の汲み出し又は汲み入れが行われる。続いて、被測定ガスが第2内部空所340に導入されると、外側ポンプ電極323と補助ポンプ電極351との間に印加される制御電圧 V_{p1} により第2内部空所340とセンサ素子307の外部との間で酸素の汲み出し又は汲み入れが行われる。このようにして、第1内部空所320、第2内部空所340を通過する間に酸素濃度を制御した後の被測定ガスを第3内部空所361に導入する。そして、外側ポンプ電極323及び測定電極344を介して酸素の汲み出し又は汲み入れを行う際の電流 I_{p2} に基づいて、被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する。

20

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-284223号公報

【特許文献2】特開2011-102797号広報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

ところで、このような従来例のガスセンサにおいて、固体電解質層の積層体（センサ素子）の外表面のうち、電極が形成されておらず固体電解質が露出している部分でも酸素イオンの移動が生じる場合があった。例えば、図14のガスセンサ300において、固体電解質層306の上面のうち第3内部空所361の直上周辺の雰囲気（被測定ガス）と第3内部空所361内との間で、電極を介さずに固体電解質層306を酸素イオンが通過する場合があった。このような電極を介さない酸素イオンの移動は、高温下であったりセンサ素子の内外の酸素濃度差が大きいほど起こりやすい。そして、この酸素イオンの移動により、被測定ガス中の特定ガス濃度の検出精度が低下する場合があった。例えば、図14のガスセンサ300において電極を介さない酸素イオンの移動が生じると、この酸素イオンの

50

移動に基づいて電流 I_{p2} にノイズが生じて、特定ガス濃度の検出精度が低下する場合があった。電流 I_{p2} のように特定ガス濃度の検出に用いる電流は極微量の電流であることが多いため、電極を介さない酸素イオンの移動による影響を受けやすい。

【0006】

本発明は、上述した課題に鑑みなされたものであり、センサ素子において、電極を介さずに測定電極設置空間と積層体の外部との間で酸素イオンが移動するのを抑制することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、上述の目的を達成するために以下の手段を採った。

10

【0008】

本発明のセンサ素子は、

酸素イオン伝導性の固体電解質層を複数積層してなり、外部から被測定ガスを導入する被測定ガス流通部が内部に設けられた積層体と、

前記被測定ガス流通部の一部である測定電極設置空間に配設された測定電極と、

前記積層体の外表面に配設された外側ポンプ電極と、

前記外表面に配設された外側ポンプ電極用コネクタ電極と、

前記外表面に配設され前記外側ポンプ電極と前記外側ポンプ電極用コネクタ電極とを導通させる外側ポンプ電極用リード部と、

前記外表面に配設され少なくとも前記外側ポンプ電極を覆う多孔質保護層と、

20

前記外側ポンプ電極用リード部と前記外表面との間に配設されて両者を絶縁し、前記外側ポンプ電極用コネクタ電極と前記外表面との間に配設されて両者を絶縁し、且つ、前記外表面のうち前記外側ポンプ電極が配設されておらず且つ前記測定電極設置空間との距離が最小である最接近部の少なくとも一部を覆うように配設され、酸素を含む物質のうち1種類以上の物質の伝導性を有さない外側阻止層を有する阻止部と、

を備えたものである。

【0009】

このセンサ素子は、積層体の外表面のうち外側ポンプ電極が配設されておらず且つ測定電極設置空間との距離が最小である最接近部の少なくとも一部を覆うように形成された外側阻止層を有する阻止部を備えている。そして、外側阻止層は、酸素を含む物質のうち1種類以上の物質の伝導性（導電性ともいう）を有さない。こうすることで、積層体の外表面のうち阻止部で覆われた部分では酸素イオンの移動が抑制される。すなわち、測定電極や外側ポンプ電極などの電極を介さずに測定電極設置空間と積層体の外部との間で酸素イオンが移動するのを抑制することができる。このような本発明のセンサ素子を用いたガスセンサでは、例えば、電極を介さない酸素イオンの移動に基づく測定電極－外側ポンプ電極間の電流への影響を抑制することができ、被測定ガス中の特定ガス濃度の検出精度をより向上させることができる。なお、測定電極設置空間と積層体の外部との距離が小さいほど、測定電極設置空間と積層体の外部との間で電極を介さない酸素イオンの移動が起こりやすい。本発明のガスセンサでは、積層体の外表面のうち上記最接近部の少なくとも一部を覆うように外側阻止層を形成することで、電極を介さない酸素イオンの移動をより確実に抑制することができるようにしている。また、本発明のセンサ素子は、外側阻止層が、外側ポンプ電極用リード部と積層体の外表面との間を絶縁し、外側ポンプ電極用コネクタ電極と積層体の外表面との間を絶縁している。そのため、外側阻止層は外側ポンプ電極用リード部や外側ポンプ電極用コネクタ電極の絶縁層も兼ねることができる。さらに、本発明のセンサ素子では、多孔質保護層により外側ポンプ電極を保護することができる。この場合において、前記測定電極は、前記測定電極設置空間に露出していてもよいし、露出していなくてもよい。前記測定電極が前記測定電極設置空間に露出していない場合、該測定電極は、多孔質体である拡散律速部に被覆されていてもよい。

30

40

【0010】

ここで、「酸素を含む物質」には、例えば、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO_x 、 H_2O など化

50

学式表記で酸素（O）を含む分子の他、化学式表記で酸素（O）を含むイオンなどを含む。「酸素を含むイオン」には、例えば O^{2-} や O^- などの酸素イオン（酸化物イオンともいう）を含む。また、阻止部は、酸素を含む分子のうち1種類以上の分子の伝導性を有さないものとしてもよいし、酸素を含むイオンのうち1種類以上のイオンの伝導性を有さないものとしてもよいし、酸素を含む分子のうち1種類以上の分子の伝導性を有さず且つ酸素を含むイオンのうち1種類以上のイオンの伝導性を有さないものとしてもよい。なお、酸素を含む分子や酸素を含むイオン（酸素イオン以外）などの物質が固体電解質層の表面に到達すると、その物質から酸素イオンが生成されて固体電解質内を移動する場合がある。そのため、阻止部が酸素イオンの伝導性を有さないものに限らず、酸素を含む物質の伝導性を有さないものであれば、上述した酸素イオンの移動を抑制する効果は得られる。なお、阻止部は、酸素を含む物質のうち被測定ガス中に存在する物質の1種類以上の伝導性を有しないものとするのが好ましい。こうすれば、電極を介さない酸素イオンの移動をより確実に抑制することができる。また、阻止部は、被測定ガス（被測定ガスの成分だけでなく被測定ガスの成分がイオン化したものも含む）と固体電解質の表面とを遮断する能力が高いものほど好ましい。具体的には、阻止部の気孔率は、8%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。また、外側阻止層は、前記積層体のうち前記被測定ガスに曝される部分に形成することが好ましい。被測定ガスに曝される部分は、電極を介さない酸素イオンの移動が起きやすいため、外側阻止層を設ける意義が高い。

10

【0011】

本発明のセンサ素子において、前記多孔質保護層は、前記外側ポンプ電極用リード部の少なくとも一部と、前記外側阻止層の少なくとも一部と、を覆っていてもよい。こうすれば、多孔質保護層により、外側ポンプ電極だけでなく外側ポンプ電極用リード部や外側阻止層についても保護することができる。

20

【0012】

本発明のセンサ素子において、外側ポンプ電極、外側ポンプ電極用コネクタ電極、リード部がいずれも積層体の同じ面に配設されていてもよい。例えば、積層体の積層方向を上下方向として、外側ポンプ電極、外側ポンプ電極用コネクタ電極、リード部がいずれも積層体の上面に配設されていてもよい。さらに、前記外側阻止層は、前記積層体の上面のうち、前記外側ポンプ電極の前記外側ポンプ電極用コネクタ電極側の端部から、前記積層体の上面のうち前記外側ポンプ電極用コネクタ電極側の端部まで、を少なくとも覆っていてもよい。

30

【0013】

本発明のセンサ素子は、前記外側ポンプ電極用リード部のうち少なくとも前記外側阻止層で絶縁されていない部分を覆う絶縁層、を備えていてもよい。こうすれば、外側ポンプ電極用リード部と積層体との間は外側阻止層で絶縁され、外側ポンプ電極用リード部のうち外側阻止層で絶縁されていない部分は絶縁層で絶縁されるため、リード部の絶縁がより確実になる。この場合において、前記多孔質保護層は、前記絶縁層の上面を覆っていてもよい。

【0014】

本発明のセンサ素子において、前記外側阻止層は前記最接近部全体を覆っていてもよい。こうすれば、電極を介さない酸素イオンの移動を外側阻止層が抑制する効果がより高まる。

40

【0015】

本発明のセンサ素子において、前記外側阻止層の厚さは $1\mu m \sim 30\mu m$ としてもよい。外側阻止層の厚さを $1\mu m$ 以上とすることで、外側阻止層が電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果がより確実に得られる。また、外側阻止層の厚さを $30\mu m$ 以下とすることで、外側阻止層を固体電解質層上に比較的容易に形成することができる。

【0016】

本発明のセンサ素子において、前記積層体は直方体であり、前記外側阻止層は前記積層体の複数の外表面に形成されており、前記外側阻止層は、該外側阻止層が形成されている

50

複数の前記外表面の各々に対して前記測定電極設置空間を垂直方向に投影した投影領域を全て覆っているものとしてもよい。積層体が直方体であり複数の外表面を有する場合、各外表面において測定電極設置空間を垂直方向に投影した投影領域は、その外表面のうち測定電極設置空間との距離が最も小さい領域となる。そのため、複数の外表面に外側阻止層を形成するにあたり、外側阻止層を形成した外表面についてはこの投影領域を全て覆うようにすることで、電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果をより高めることができる。

【0017】

本発明のセンサ素子において、前記阻止部は、前記外側阻止層と、前記測定電極設置空間の内周面のうち前記固体電解質層の露出部分の少なくとも一部を覆うように形成され、酸素を含む物質のうち1種類以上の物質の伝導性を有さない内側阻止層と、を有していてもよい。こうすれば、阻止部が外側阻止層に加えてさらに内側阻止層を有することで、電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果がより高まる。なお、内側阻止層と外側阻止層とで、伝導性を有さない物質の種類が異なってもよいし、同じであってもよい。

【0018】

内側阻止層を備える態様の本発明のセンサ素子において、前記内側阻止層の厚さは $1\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ としてもよい。内側阻止層の厚さを $1\mu\text{m}$ 以上とすることで、内側阻止層が電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果がより確実に得られる。また、内側阻止層の厚さを $30\mu\text{m}$ 以下とすることで、内側阻止層を固体電解質層上に比較的容易に形成することができる。

【0019】

内側阻止層を備える態様の本発明のセンサ素子において、前記内側阻止層は、前記測定電極設置空間の内周面のうち、前記最接近部に対向する部分の少なくとも一部を覆っていてもよい。上述したように、測定電極設置空間と積層体の外部との距離が小さい箇所ほど、測定電極設置空間と積層体の外部との間で電極を介さない酸素イオンの移動が起こりやすい。そのため、最接近部に対向する部分の少なくとも一部を内側阻止層が覆うことで、電極を介さない酸素イオンの移動をより抑制することができる。なお、「前記測定電極設置空間の内周面のうち、前記最接近部に対向する部分」とは、例えば、前記固体電解質層を介して前記最接近部の反対側の部分としてもよいし、前記積層体の外表面のうち前記最接近部の部分に垂直に該最接近部を前記測定電極設置空間の内周面に投影した部分としてもよい。この場合において、前記内側阻止層は、前記測定電極設置空間の内周面のうち前記最接近部に対向する部分を全て覆うものとしてもよい。こうすれば、電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果がより高まる。

【0020】

本発明のセンサ素子において、前記積層体は直方体であり、前記積層体の複数の外表面の各々に対して前記測定電極設置空間を垂直方向に投影した投影領域を前記阻止部が覆う被覆面積 a_1 と、前記測定電極設置空間の内周面のうち前記固体電解質層の露出部分を前記阻止部が覆う被覆面積 a_2 と、の和を被覆面積 A としたときに、該被覆面積 A と、前記測定電極設置空間の内周面のうち前記固体電解質層の露出面積 B との面積比 A/B が 0.3 以上としてもよい。こうすれば、電極を介さない酸素イオンの移動を阻止部が抑制する効果がより高まる。面積比 A/B は、 0.5 以上、 0.8 以上とすることがより好ましい。電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果は、面積比 A/B が大きいほど高まる。なお、阻止部が内側阻止層を備えない場合には、被覆面積 a_2 は値 0 である。また、露出面積 B は、内側阻止層で覆われた部分の面積も含む値である。また、被覆面積 a_1 は、測定電極が固体電解質層を覆う面積以上であることが好ましい。同様に、内側阻止層が固体電解質層を覆う面積（被覆面積 a_2 ）は、測定電極が固体電解質層を覆う面積以上であることが好ましい。

【0021】

本発明のガスセンサは、上述したいずれかの態様の本発明のセンサ素子を備えたものである。そのため、本発明のガスセンサは、本発明のセンサ素子と同様の効果、例えば、電

極を介さない酸素イオンの移動に基づく測定電極－外側ポンプ電極間の電流への影響を抑制して、被測定ガス中の特定ガス濃度の検出精度をより向上させる効果が得られる。

【0022】

本発明のガスセンサにおいて、前記被測定ガス流通部には、前記被測定ガスの導入口から前記測定電極設置空間までの間に、第1内部空所、第2内部空所がこの順に形成されており、前記積層体の内部に形成され、前記被測定ガス中の特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスが導入される基準電極と、前記測定電極設置空間に前記被測定ガスを導入し、前記測定電極及び前記外側ポンプ電極を介して酸素の汲み出し又は汲み入れを行う際の電流に基づいて該被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する検出手段と、前記第1内部空所に面する固体電解質層上に形成された内側主ポンプ電極と前記基準電極との間に生じる起電力に基づいて、前記積層体の外表面に配設された外側主ポンプ電極と該内側主ポンプ電極との間に制御電圧を印加して、該第1内部空所内の酸素濃度が所定の主ポンプ目標濃度になるよう該内側主ポンプ電極及び該外側主ポンプ電極を介して酸素の汲み出し又は汲み入れを行う主ポンプセルと、前記第2内部空所に面する固体電解質層上に形成された内側補助ポンプ電極と前記基準電極との間に生じる起電力に基づいて、前記積層体の外表面に配設された外側補助ポンプ電極と該内側補助ポンプ電極との間に制御電圧を印加して、該第2内部空所内の酸素濃度が所定の補助ポンプ目標濃度になるよう該内側補助ポンプ電極及び該外側補助ポンプ電極を介して酸素の汲み出し又は汲み入れを行う補助ポンプセルと、を備えたものとしてもよい。こうすることで、被測定ガスが第1内部空所を通過する際に被測定ガス中の酸素濃度を所定の主ポンプ目標濃度に調整し、さらに被測定ガスが第2内部空所を通過する際に被測定ガス中の酸素濃度を所定の補助ポンプ目標濃度に調整するため、測定電極設置空間内に到達する被測定ガスの酸素濃度を高精度に一定に保つことができる。これにより、被測定ガス中の特定ガス濃度の検出精度をより向上させることができる。

【0023】

本発明のガスセンサにおいて、前記被測定ガス流通部には、前記被測定ガスの導入口から前記測定電極設置空間までの間に、第1内部空所が形成されており、前記積層体の内部に形成され、前記被測定ガス中の特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスが導入される基準電極と、前記測定電極設置空間に前記被測定ガスを導入し、前記測定電極及び前記外側ポンプ電極を介して酸素の汲み出し又は汲み入れを行う際の電流に基づいて該被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する検出手段と、前記第1内部空所に面する固体電解質層上に形成された内側主ポンプ電極と前記基準電極との間に生じる起電力に基づいて、前記積層体の外表面に配設された外側主ポンプ電極と該内側主ポンプ電極との間に制御電圧を印加して、該第1内部空所内の酸素濃度が所定の主ポンプ目標濃度になるよう該内側主ポンプ電極及び該外側主ポンプ電極を介して酸素の汲み出し又は汲み入れを行う主ポンプセルと、を備えたものとしてもよい。また、この場合において、本発明のガスセンサは、前記測定電極設置空間に面する固体電解質層上に形成された内側補助ポンプ電極と前記基準電極との間に生じる起電力に基づいて、前記積層体の外表面に配設された外側補助ポンプ電極と該内側補助ポンプ電極との間に制御電圧を印加して、該測定電極設置空間内の酸素濃度が所定の補助ポンプ目標濃度になるよう該内側補助ポンプ電極及び該外側補助ポンプ電極を介して酸素の汲み出し又は汲み入れを行う補助ポンプセル、を備えていてもよい。さらに、この場合において、前記測定電極は、多孔質体である拡散律速部に被覆されていてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】 ガスセンサ100の断面模式図。

【図2】 図1(a)のA-A断面図。

【図3】 図2のB視図。

【図4】 変形例のガスセンサ100の断面模式図。

【図5】 変形例のガスセンサ100の断面模式図。

10

20

30

40

50

【図 6】図 5 の D-D 断面図。

【図 7】変形例のセンサ素子 101 の上面図。

【図 8】変形例のセンサ素子 101 の斜視図。

【図 9】変形例のガスセンサ 100 の断面模式図。

【図 10】変形例のガスセンサ 100 の断面模式図。

【図 11】実施例 1, 2, 比較例 1 の NOx 信号オフセット値を示すグラフ。

【図 12】阻止部 65 の厚み及び気孔率を種々変えた場合の NOx 信号オフセット値が良好となる境界線を示すグラフ。

【図 13】実施例 2, 比較例 1 の信号変化率を示すグラフ。

【図 14】従来例のガスセンサ 300 の断面模式図。

10

【発明を実施するための形態】

【0025】

次に、本発明の実施の形態の一例であるセンサ素子 101 を備えたガスセンサ 100 の概略構成について説明する。図 1 は、ガスセンサ 100 の構成の一例を概略的に示した断面模式図である。図 1 (a) は、ガスセンサ 100 の断面模式図であり、図 1 (b) は、図 1 (a) のうち第 3 内部空所 61 周辺の拡大図である。図 2 は、図 1 (a) の A-A 断面図である。図 3 は、図 2 の B 視図である。このガスセンサ 100 は、被測定ガス中の特定ガス（本実施形態では NOx）の濃度を検出するセンサ素子 101 を備えている。センサ素子 101 は長尺な直方体形状をしており、このセンサ素子 101 の長手方向（図 1 の左右方向）を前後方向とし、センサ素子 101 の厚み方向（図 1 の上下方向）を上下方向とする。また、センサ素子 101 の幅方向（前後方向及び上下方向に垂直な方向）を左右方向（図 2 の左右方向）とする。なお、図 1 (a) のセンサ素子 101 の断面は、図 3 の C-C 断面図に相当する。

20

【0026】

センサ素子 101 は、それぞれがジルコニア（ZrO₂）等の酸素イオン伝導性固体電解質層からなる第 1 基板層 1 と、第 2 基板層 2 と、第 3 基板層 3 と、第 1 固体電解質層 4 と、スペーサ層 5 と、第 2 固体電解質層 6 との 6 つの層が、図面視で下側からこの順に積層された積層体を有する素子である。また、これら 6 つの層を形成する固体電解質は緻密な気密のものである。係るセンサ素子 101 は、例えば、各層に対応するセラミックスグリーンシートに所定の加工および回路パターンの印刷などを行った後にそれらを積層し、さらに、焼成して一体化させることによって製造される。

30

【0027】

センサ素子 101 の一端（前端）であって、第 2 固体電解質層 6 の下面と第 1 固体電解質層 4 の上面との間には、ガス導入口 10 と、第 1 拡散律速部 11 と、緩衝空間 12 と、第 2 拡散律速部 13 と、第 1 内部空所 20 と、第 3 拡散律速部 30 と、第 2 内部空所 40 と、第 4 拡散律速部 60 と、第 3 内部空所 61 とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。

【0028】

ガス導入口 10 と、緩衝空間 12 と、第 1 内部空所 20 と、第 2 内部空所 40 と、第 3 内部空所 61 とは、スペーサ層 5 をくり抜いた態様にて設けられた上部を第 2 固体電解質層 6 の下面で、下部を第 1 固体電解質層 4 の上面で、側部をスペーサ層 5 の側面で区画されたセンサ素子 101 内部の空間である。

40

【0029】

第 1 拡散律速部 11 と、第 2 拡散律速部 13 と、第 3 拡散律速部 30 とはいずれも、2 本の横長の（図面に垂直な方向に開口が長手方向を有する）スリットとして設けられる。第 4 拡散律速部 60 は、1 本の横長の（図面に垂直な方向に開口が長手方向を有する）スリットとして設けられる。なお、ガス導入口 10 から第 3 内部空所 61 に至る部位を被測定ガス流通部とも称する。

【0030】

また、被測定ガス流通部よりも一端側から遠い位置には、第 3 基板層 3 の上面と、スペ

50

一サ層 5 の下面との間であって、側部を第 1 固体電解質層 4 の側面で区画される位置に基準ガス導入空間 4 3 が設けられている。基準ガス導入空間 4 3 には、 NO_x 濃度の測定を行う際の基準ガスとして、例えば大気が入力される。

【0031】

大気導入層 4 8 は、多孔質アルミナからなり、基準ガス導入空間 4 3 に露出している層である。この大気導入層 4 8 には基準ガス導入空間 4 3 を通じて基準ガスが入力されるようになっている。また、大気導入層 4 8 は、基準電極 4 2 を被覆するように形成されている。この大気導入層 4 8 は、基準ガス導入空間 4 3 内の基準ガスに対して所定の拡散抵抗を付与しつつこれを基準電極 4 2 に導入する。なお、大気導入層 4 8 は、基準電極 4 2 よりもセンサ素子 1 0 1 の他端側（右端側）でのみ基準ガス導入空間 4 3 に露出するように形成されている。このため、例えば基準ガス導入空間 4 3 が図 1 における基準電極 4 2 の真上まで形成されているような場合と比較して、基準ガス導入空間 4 3 から基準電極 4 2 までの基準ガスの経路が長くなり、大気導入層 4 8 によって基準ガスに所定の高い拡散抵抗を付与しやすくなっている。ここで、基準ガスに付与される拡散抵抗が高いほど、基準電極 4 2 に到達する基準ガスに含まれる酸素の量が少なくなる。そのため、所定の高い拡散抵抗を付与することで、基準電極 4 2 を用いて被測定ガス流通部内の酸素濃度（酸素分圧）を測定するにあたり、被測定ガス流通部内のわずかな酸素濃度の変化を検出しやすくなり、検出感度を向上させることができる。また、例えば基準ガス導入空間 4 3 が図 1 における基準電極 4 2 の真上まで形成されているような場合には、基準ガスによって基準電極 4 2 が被毒しやすくなるが、本実施形態ではこれを防止することができる。なお、以上のような効果は得られなくなるが、基準電極 4 2 が基準ガス導入空間 4 3 の図 1 における真下に形成されていてもよい。

【0032】

基準電極 4 2 は、第 3 基板層 3 の上面と第 1 固体電解質層 4 とに挟まれる態様にて形成される電極であり、上述のように、その周囲には、基準ガス導入空間 4 3 につながる大気導入層 4 8 が設けられている。なお、基準電極 4 2 は、第 3 基板層 3 の上面に直に形成されており、第 3 基板層 3 の上面に接する部分以外が大気導入層 4 8 に覆われている。また、後述するように、基準電極 4 2 を用いて第 1 内部空所 2 0 内、第 2 内部空所 4 0 内、第 3 内部空所 6 1 内の酸素濃度（酸素分圧）を測定することが可能となっている。

【0033】

被測定ガス流通部において、ガス導入口 1 0 は、外部空間に対して開口してなる部位であり、該ガス導入口 1 0 を通じて外部空間からセンサ素子 1 0 1 内に被測定ガスが取り込まれるようになっている。第 1 拡散律速部 1 1 は、ガス導入口 1 0 から取り込まれた被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。緩衝空間 1 2 は、第 1 拡散律速部 1 1 より導入された被測定ガスを第 2 拡散律速部 1 3 へと導くために設けられた空間である。第 2 拡散律速部 1 3 は、緩衝空間 1 2 から第 1 内部空所 2 0 に導入される被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。被測定ガスが、センサ素子 1 0 1 外部から第 1 内部空所 2 0 内まで導入されるにあたって、外部空間における被測定ガスの圧力変動（被測定ガスが自動車の排気ガスの場合であれば排気圧の脈動）によってガス導入口 1 0 からセンサ素子 1 0 1 内部に急激に取り込まれた被測定ガスは、直接第 1 内部空所 2 0 へ導入されるのではなく、第 1 拡散律速部 1 1、緩衝空間 1 2、第 2 拡散律速部 1 3 を通じて被測定ガスの濃度変動が打ち消された後、第 1 内部空所 2 0 へ導入されるようになっている。これによって、第 1 内部空所 2 0 へ導入される被測定ガスの濃度変動はほとんど無視できる程度のものとなる。第 1 内部空所 2 0 は、第 2 拡散律速部 1 3 を通じて導入された被測定ガス中の酸素分圧を調整するための空間として設けられている。係る酸素分圧は、主ポンプセル 2 1 が作動することによって調整される。

【0034】

主ポンプセル 2 1 は、第 1 内部空所 2 0 に面する第 2 固体電解質層 6 の下面のほぼ全面に設けられた天井電極部 2 2 a を有する内側ポンプ電極 2 2 と、第 2 固体電解質層 6 の上面の天井電極部 2 2 a と対応する領域に外部空間に露出する態様にて設けられた外側ポン

プ電極 23 と、これらの電極に挟まれた第 2 固体電解質層 6 とによって構成されてなる電気化学的ポンプセルである。

【0035】

内側ポンプ電極 22 は、第 1 内部空所 20 を区画する上下の固体電解質層（第 2 固体電解質層 6 および第 1 固体電解質層 4）、および、側壁を与えるスペーサ層 5 にまたがって形成されている。具体的には、第 1 内部空所 20 の天井面を与える第 2 固体電解質層 6 の下面には天井電極部 22a が形成され、また、底面を与える第 1 固体電解質層 4 の上面には底部電極部 22b が直に形成され、そして、それら天井電極部 22a と底部電極部 22b とを接続するように、側部電極部（図示省略）が第 1 内部空所 20 の左右の両側壁部を構成するスペーサ層 5 の側壁面（内面）に形成されて、該側部電極部の配設部位においてトンネル形態とされた構造において配設されている。

10

【0036】

内側ポンプ電極 22 と外側ポンプ電極 23 とは、多孔質サーメット電極（例えば、Au を 1% 含む Pt と ZrO_2 とのサーメット電極）として形成される。なお、被測定ガスに接触する内側ポンプ電極 22 は、被測定ガス中の NO_x 成分に対する還元能力を弱めた材料を用いて形成される。

【0037】

主ポンプセル 21 においては、内側ポンプ電極 22 と外側ポンプ電極 23 との間に所望のポンプ電圧 V_{p0} を印加して、内側ポンプ電極 22 と外側ポンプ電極 23 との間に正方向あるいは負方向にポンプ電流 I_{p0} を流すことにより、第 1 内部空所 20 内の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは、外部空間の酸素を第 1 内部空所 20 に汲み入れることが可能となっている。

20

【0038】

また、第 1 内部空所 20 における雰囲気中の酸素濃度（酸素分圧）を検出するために、内側ポンプ電極 22 と、第 2 固体電解質層 6 と、スペーサ層 5 と、第 1 固体電解質層 4 と、基準電極 42 によって、電気化学的なセンサセル、すなわち、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80 が構成されている。

【0039】

主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80 における起電力 V_0 を測定することで第 1 内部空所 20 内の酸素濃度（酸素分圧）がわかるようになっている。さらに、起電力 V_0 が一定となるように可変電源 25 のポンプ電圧 V_{p0} をフィードバック制御することでポンプ電流 I_{p0} が制御されている。これによって、第 1 内部空所内 20 内の酸素濃度は所定の一定値に保つことができる。

30

【0040】

第 3 拡散律速部 30 は、第 1 内部空所 20 で主ポンプセル 21 の動作により酸素濃度（酸素分圧）が制御された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与して、該被測定ガスを第 2 内部空所 40 に導く部位である。

【0041】

第 2 内部空所 40 は、あらかじめ第 1 内部空所 20 において酸素濃度（酸素分圧）が調整された後、第 3 拡散律速部 30 を通じて導入された被測定ガスに対して、さらに補助ポンプセル 50 による酸素分圧の調整を行うための空間として設けられている。これにより、第 2 内部空所 40 内の酸素濃度を高精度に一定に保つことができるため、係るガスセンサ 100 においては精度の高い NO_x 濃度測定が可能となる。

40

【0042】

補助ポンプセル 50 は、第 2 内部空所 40 に面する第 2 固体電解質層 6 の下面の略全体に設けられた天井電極部 51a を有する補助ポンプ電極 51 と、外側ポンプ電極 23（外側ポンプ電極 23 に限られるものではなく、センサ素子 101 の外側の適当な電極であれば足りる）と、第 2 固体電解質層 6 とによって構成される、補助的な電気化学的ポンプセルである。

【0043】

50

係る補助ポンプ電極 51 は、先の第 1 内部空所 20 内に設けられた内側ポンプ電極 22 と同様なトンネル形態とされた構造において、第 2 内部空所 40 内に配設されている。つまり、第 2 内部空所 40 の天井面を与える第 2 固体電解質層 6 に対して天井電極部 51a が形成され、また、第 2 内部空所 40 の底面を与える第 1 固体電解質層 4 の上面には、底部電極部 51b が直に形成され、そして、それらの天井電極部 51a と底部電極部 51b とを連結する側部電極部（図示省略）が、第 2 内部空所 40 の左右の側壁を与えるスペーサ層 5 の両壁面にそれぞれ形成されたトンネル形態の構造となっている。なお、補助ポンプ電極 51 についても、内側ポンプ電極 22 と同様に、被測定ガス中の NO_x 成分に対する還元能力を弱めた材料を用いて形成される。

【0044】

10

補助ポンプセル 50 においては、補助ポンプ電極 51 と外側ポンプ電極 23 との間に所望の電圧 V_{p1} を印加することにより、第 2 内部空所 40 内の雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは、外部空間から第 2 内部空所 40 内に汲み入れることが可能となっている。

【0045】

また、第 2 内部空所 40 内における雰囲気中の酸素分圧を制御するために、補助ポンプ電極 51 と、基準電極 42 と、第 2 固体電解質層 6 と、スペーサ層 5 と、第 1 固体電解質層 4 とによって電気化学的なセンサセル、すなわち、補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 81 が構成されている。

【0046】

20

なお、この補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 81 にて検出される起電力 V_1 に基づいて電圧制御される可変電源 52 にて、補助ポンプセル 50 がポンピングを行う。これにより第 2 内部空所 40 内の雰囲気中の酸素分圧は、 NO_x の測定に実質的に影響がない低い分圧にまで制御されるようになっている。

【0047】

また、これとともに、そのポンプ電流 I_{p1} が、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80 の起電力の制御に用いられるようになっている。具体的には、ポンプ電流 I_{p1} は、制御信号として主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80 に入力され、その起電力 V_0 が制御されることにより、第 3 拡散律速部 30 から第 2 内部空所 40 内に導入される被測定ガス中の酸素分圧の勾配が常に一定となるように制御されている。 NO_x センサとして使用する際は、主ポンプセル 21 と補助ポンプセル 50 との働きによって、第 2 内部空所 40 内での酸素濃度は約 0.001 ppm 程度の一定の値に保たれる。

30

【0048】

第 4 拡散律速部 60 は、第 2 内部空所 40 で補助ポンプセル 50 の動作により酸素濃度（酸素分圧）が制御された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与して、該被測定ガスを第 3 内部空所 61 に導く部位である。第 4 拡散律速部 60 は、第 3 内部空所 61 に流入する NO_x の量を制限する役割を担う。

【0049】

第 3 内部空所 61 は、あらかじめ第 2 内部空所 40 において酸素濃度（酸素分圧）が調整された後、第 4 拡散律速部 60 を通じて導入された被測定ガスに対して、被測定ガス中の窒素氧化物（ NO_x ）濃度の測定に係る処理を行うための空間として設けられている。 NO_x 濃度の測定は、主として、第 3 内部空所 61 において、測定用ポンプセル 41 の動作により行われる。

40

【0050】

測定用ポンプセル 41 は、第 3 内部空所 61 内において、被測定ガス中の NO_x 濃度の測定を行う。測定用ポンプセル 41 は、第 3 内部空所 61 に面する第 1 固体電解質層 4 の上面に直に設けられた測定電極 44 と、外側ポンプ電極 23 と、第 2 固体電解質層 6 と、スペーサ層 5 と、第 1 固体電解質層 4 とによって構成された電気化学的ポンプセルである。測定電極 44 は、多孔質サーメット電極である。測定電極 44 は、第 3 内部空所 61 内の雰囲気中に存在する NO_x を還元する NO_x 還元触媒としても機能する。

50

【0051】

測定用ポンプセル41においては、測定電極44の周囲の雰囲気中における窒素酸化物の分解によって生じた酸素を汲み出して、その発生量をポンプ電流 I_p2 として検出することができる。

【0052】

また、測定電極44の周囲の酸素分圧を検出するために、第1固体電解質層4と、第3基板層3と、測定電極44と、基準電極42とによって電気化学的なセンサセル、すなわち、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82が構成されている。測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82にて検出された起電力 $V2$ に基づいて可変電源46が制御される。

10

【0053】

第2内部空所40内に導かれた被測定ガスは、酸素分圧が制御された状況下で第4拡散律速部60を通じて第3内部空所61の測定電極44に到達することとなる。測定電極44の周囲の被測定ガス中の窒素酸化物は還元されて ($2NO \rightarrow N_2 + O_2$) 酸素を発生する。そして、この発生した酸素は測定用ポンプセル41によってポンピングされることとなるが、その際、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82にて検出された起電力 $V2$ が一定となるように可変電源46の電圧 V_p2 が制御される。測定電極44の周囲において発生する酸素の量は、被測定ガス中の窒素酸化物の濃度に比例するものであるから、測定用ポンプセル41におけるポンプ電流 I_p2 を用いて被測定ガス中の窒素酸化物濃度が算出されることとなる。

20

【0054】

また、測定電極44と、第1固体電解質層4と、第3基板層3と、基準電極42とを組み合わせ、電気化学的センサセルとして酸素分圧検出手段を構成するようにすれば、測定電極44の周りの雰囲気中の NO_x 成分の還元によって発生した酸素の量と基準大気に含まれる酸素の量との差に応じた起電力を検出することができ、これによって被測定ガス中の NO_x 成分の濃度を求めることも可能である。

【0055】

また、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4と、外側ポンプ電極23と、基準電極42とから電気化学的なセンサセル83が構成されており、このセンサセル83によって得られる起電力 V_{ref} によりセンサ外部の被測定ガス中の酸素分圧を検出可能となっている。

30

【0056】

このような構成を有するガスセンサ100においては、主ポンプセル21と補助ポンプセル50とを作動させることによって酸素分圧が常に一定の低い値 (NO_x の測定に実質的に影響がない値) に保たれた被測定ガスが測定用ポンプセル41に与えられる。したがって、被測定ガス中の NO_x の濃度に略比例して、 NO_x の還元によって発生する酸素が測定用ポンプセル41より汲み出されることによって流れるポンプ電流 I_p2 に基づいて、被測定ガス中の NO_x 濃度を知ることができるようになっている。

【0057】

さらに、センサ素子101は、固体電解質の酸素イオン伝導性を高めるために、センサ素子101を加熱して保温する温度調整の役割を担うヒータ部70を備えている。ヒータ部70は、ヒータ72と、ヒータ絶縁層74と、圧力放散孔75と、ヒータ用リード線76とを備えている。

40

【0058】

ヒータ72は、第2基板層2と第3基板層3とに上下から挟まれた態様にて形成される電気抵抗体である。ヒータ72は、ヒータ用リード線76及び下部スルーホール95内のホール内導体97を介してヒータ電極である下部コネクタパッド92と接続されており (図1(a)参照)、下部コネクタパッド92を通して外部より給電されることにより発熱し、センサ素子101を形成する固体電解質の加熱と保温を行う。なお、ホール内導体97は、下部スルーホール95の内周面を覆うホール内絶縁層96で囲まれており、ホール

50

内導体 97 と下部スルーホール 95 の内周面とは絶縁されている。

【0059】

また、ヒータ 72 は、第 1 内部空所 20 から第 3 内部空所 61 の全域に渡って埋設されており、センサ素子 101 全体を上記固体電解質が活性化する温度に調整することが可能となっている。

【0060】

ヒータ絶縁層 74 は、ヒータ 72 の上下面に、アルミナ等の絶縁体によって形成された多孔質アルミナからなる絶縁層である。ヒータ絶縁層 74 は、第 2 基板層 2 とヒータ 72 との間の電氣的絶縁性、および、第 3 基板層 3 とヒータ 72 との間の電氣的絶縁性を得る目的で形成されている。

10

【0061】

圧力放散孔 75 は、第 3 基板層 3 を貫通し、基準ガス導入空間 43 に連通するように設けられてなる部位であり、ヒータ絶縁層 74 内の温度上昇に伴う内圧上昇を緩和する目的で形成されてなる。

【0062】

さらに、センサ素子 101 は、阻止部 65 を備えている。この阻止部 65 は、第 3 内部空所 61 内に形成された内側阻止層 66 と、第 2 固体電解質層 6 の上面に形成された外側阻止層 67 と、を有している。

【0063】

内側阻止層 66 及び外側阻止層 67 は、外側ポンプ電極 23 や測定電極 44 などの電極を介さずに酸素イオンが積層体（第 2 固体電解質層 6）内を移動するのを抑制するためのものである。内側阻止層 66 及び外側阻止層 67 は、酸素を含む物質のうち 1 種類以上の物質の伝導性を有さないものであり、例えばアルミナ、石英ガラス、ソーダガラス、シリカ、ムライト、窒化ケイ素、炭化ケイ素などにより形成されている。なお、「酸素を含む物質」には、例えば、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO_x 、 H_2O など化学式表記で酸素（O）を含む分子の他、化学式表記で酸素（O）を含むイオンなどを含む。「酸素を含むイオン」には、例えば O^{2-} や O^- などの酸素イオン（酸化物イオンともいう）を含む。内側阻止層 66 及び外側阻止層 67 は、電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果が高まるため、気孔率が小さいほど、厚みが厚いほど好ましい。具体的には、阻止部 65 の気孔率は、0% 以上 8% 以下であることが好ましく、5% 以下であることがより好ましい。内側阻止層 66 及び外側阻止層 67 の厚さは、 $1\mu m \sim 30\mu m$ とすることが好ましい。厚さを $1\mu m$ 以上とすることで、電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果がより確実に得られる。また、厚さを $30\mu m$ 以下とすることで、内側阻止層 66 や外側阻止層 67 を固体電解質層上に比較的容易に形成することができる。なお、内側阻止層 66 と外側阻止層 67 とは同じ材質であってもよいし、異なる材質であってもよい。また、気孔率や厚さなどもそれぞれ同じでもよいし異なってもよい。なお、外側阻止層 67 は、後述する外側ポンプ電極用リード線 93 及び上部コネクタパッド 91 と第 2 固体電解質層 6 の上面との間を絶縁する役割も果たすものであり、絶縁性を有する材料で構成されている。

20

30

【0064】

内側阻止層 66 及び外側阻止層 67 が形成される位置について詳細に説明する。図 1 ～ 図 3 に示すように、外側阻止層 67 は、積層体のうち第 2 固体電解質層 6 の上面を直に覆っている。そして、図 1、図 3 に示すように、外側阻止層 67 は、第 2 固体電解質層 6 の上面のうち外側ポンプ電極 23 の上部コネクタパッド 91 側の端部（すなわち外側ポンプ電極 23 の後端部）から、第 2 固体電解質層 6 の上面のうち上部コネクタパッド 91 側の端部まで、を全て覆っている。なお、本実施形態では、上部コネクタパッド 91 の後端部は第 2 固体電解質層 6 の上面の後端部と一致している。そのため、外側阻止層 67 は、第 2 固体電解質層 6 の上面のうち外側ポンプ電極 23 の後端部から第 2 固体電解質層 6 の後端部までを全て覆っている。これにより、外側阻止層 67 は、後述する外側ポンプ電極用リード線 93、リード線 94、上部コネクタパッド 91 の各々と第 2 固体電解質層 6 の上面との間に配設されている。そして、外側阻止層 67 は、外側ポンプ電極用リード線 93

40

50

と第2固体電解質層6の上面との間や、リード線94と第2固体電解質層6の上面との間、及び上部コネクタパッド91と第2固体電解質層6の上面との間を絶縁している。また、外側阻止層67は、第2固体電解質層6の上面のうち外側ポンプ電極23が配設されておらず且つ第3内部空所61との距離が最小である上側最接近部6aの全体を覆っている(図1(b), 図2, 図3参照)。外側阻止層67は、外側ポンプ電極23の上面は覆っていない。

【0065】

内側阻止層66は、第3内部空所61の内周面のうち固体電解質層(第1, 第2固体電解質層4, 6及びスペーサ層5)の露出部分の少なくとも一部を覆うように形成されている。また、内側阻止層66は、第3内部空所61の内周面のうち上側最接近部6aに対向する部分(すなわち第3内部空所61の天井面である第2固体電解質層6の下面)の略全体を覆っている。換言すると、内側阻止層66を第2固体電解質層6の上面に対して垂直に投影したときの投影領域は、上側最接近部6aと略一致する。ここで、センサ素子101は直方体であるため、図2, 図3に示すように、センサ素子101の固体電解質層の外表面として、第1面101a(上面), 第2面101b(下面), 第3面101c(左側面), 第4面101d(右側面), 第5面101e(前端面), 第6面101f(後端面)の6面を有している。本実施形態では、第3内部空所61から第1面~第6面101a~101fまでの距離をそれぞれ距離X1~X6とすると、第3内部空所61から第1面101aまでの距離X1が最小となるように形成されている。そのため、固体電解質層の外表面(第1面~第6面101a~101f)のうち第3内部空所61との距離が最小である部分を「最接近部」と定義すると、本実施形態では上側最接近部6a(第1面101aのうち第3内部空所61との距離が最小である部分)が最接近部となっている。なお、上側最接近部6aは、第3内部空所61を第1面101aに対して垂直に投影したときの投影領域でもある。

【0066】

ここで、積層体の複数の外表面(第1面~第6面101a~101f)の各々に対して第3内部空所61を垂直方向に投影した投影領域を阻止部65が覆う面積を被覆面積a1とする。また、第3内部空所61の内周面のうち固体電解質層の露出部分を阻止部65が覆う面積を被覆面積a2とする。このとき、阻止部65は、被覆面積A(=被覆面積a1+被覆面積a2)と、第3内部空所61の内周面のうち固体電解質層の露出面積Bとの面積比 A/B が0.3以上となるように形成されていることが好ましい。本実施形態では、外側阻止層67は、上側最接近部6a(=第1面101aに対する第3内部空所61の投影領域)の全体を覆っている。そのため、上側最接近部6aの面積が被覆面積a1となる。また、内側阻止層66は、第3内部空所61の内周面のうち上側最接近部6aに対向する部分の略全体を覆っている。そのため、被覆面積a2は被覆面積a1と略等しい値になる。なお、露出面積Bは、内側阻止層66で覆われた部分の面積も含む値である。すなわち、露出面積Bは、内側阻止層66を無視した場合における、第3内部空所61の内周面のうち固体電解質層の露出面積である。本実施形態では、第3内部空所61に形成されているのは内側阻止層66と測定電極44とであるため、第3内部空所61の内周面(6つの面)のうち測定電極44に覆われていない部分の面積が露出面積Bとなる。この面積比 A/B が大きいほど、電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果が高まる。なお、面積比 A/B は0.5以上, 0.8以上とすることがより好ましい。また、内側阻止層66が固体電解質層を覆う面積(被覆面積a2)は、測定電極44が固体電解質層を覆う面積以上であることが好ましい。同様に、被覆面積a1も、測定電極44が固体電解質層を覆う面積以上であることが好ましい。被覆面積a1や被覆面積a2の少なくとも一方を、測定電極44が固体電解質層を覆う面積以上とすることで、電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果が十分なものになりやすい。

【0067】

また、第2固体電解質層6の上面の後端側には、上部コネクタパッド91が配設されている(図1(a), 図3参照)。上部コネクタパッド91は、センサ素子101と外部と

を電氣的に導通するためのコネクタ電極として機能する。上部コネクタパッド91は、複数（本実施形態では4個）の上部コネクタパッド91a～91dを有している。上部コネクタパッド91bは、第2固体電解質層6の上面側であり外側阻止層67の上面に配設された外側ポンプ電極用リード線93を介して、外側ポンプ電極23と電氣的に導通している。同様に、上部コネクタパッド91a, 91c, 91dは、外側阻止層67の上面に配設されたリード線94を介して、センサ素子101内部の電極と電氣的に導通している。なお、リード線94の各々は、センサ素子101の側面（左右の外表面）に配設された図示しないリード線や、センサ素子101の内部に配設された図示しないリード線を介して、センサ素子101内部の各電極と電氣的に導通している。特にこれに限定するものではないが、上部コネクタパッド91, 外側ポンプ電極用リード線93の厚みは、例えば5～20 μm である。なお、図示は省略するが、センサ素子101の下面には下部コネクタパッド92の他にも図示しないコネクタパッドが配設されており、このコネクタパッドも上部コネクタパッド91と同様に図示しないリード線を介してセンサ素子101の内部の電極と電氣的に導通している。

10

【0068】

これらの上部コネクタパッド91やセンサ素子101の下面のコネクタパッドを介して、外部からセンサ素子101の各電極（内側ポンプ電極22, 外側ポンプ電極23, 基準電極42, 測定電極44, 補助ポンプ電極51）に電圧又は電流を印加したり各電極の電圧や電流を測定したりすることができるようになっている。上述した可変電源25, 可変電源46, 可変電源52による電圧の印加や、ポンプ電流 I_{p1} , 起電力 V_0 , V_1 , V_2 の検出なども、実際はこの上部コネクタパッド91やセンサ素子101の下面のコネクタパッドを介して行われる。

20

【0069】

第1基板層1の下面と下部コネクタパッド92との間には、下部絶縁層69が配設されている。この下部絶縁層69は、外側阻止層67と同様に、第1基板層1と下部コネクタパッド92との間を絶縁している。本実施形態では、下部絶縁層69は、第1基板層1の下面のうち、下部コネクタパッド92の前端部の位置から、センサ素子101の後端部までの略長方形の領域を全て覆っているものとした。下部絶縁層69は、アルミナなどの絶縁体からなる。

【0070】

また、センサ素子101の積層体の上面には、少なくとも外側ポンプ電極23を覆う多孔質保護層24が配設されている。本実施形態では、多孔質保護層24は、センサ素子101の上面の前端側から後端側までのうち、上部コネクタパッド91が形成された部分を含む後端側の一部を除いた領域を、全て覆っているものとした（図1（a）, 図3）。これにより、多孔質保護層24は、外側ポンプ電極23の全てと、外側阻止層67及び外側ポンプ電極用リード線93のほとんどを覆っている。また、多孔質保護層24は上部コネクタパッド91を覆っていないため、上部コネクタパッド91は外部に露出している。そのため、上部コネクタパッド91と外部との接続を多孔質保護層24が妨げないようにになっている。多孔質保護層24は、被測定ガスに含まれるオイル成分等が外側ポンプ電極23等に付着するのを抑制する役割を果たす。多孔質保護層24は、例えばアルミナ多孔質体、ジルコニア多孔質体、スピネル多孔質体、コーゼライト多孔質体、チタニア多孔質体、マグネシア多孔質体などの多孔質体からなる。特にこれに限定するものではないが、多孔質保護層24の気孔率は、例えば10～50%である。また、多孔質保護層24の厚みは、例えば5～40 μm である。多孔質保護層24は、例えばプラズマ溶射、スクリーン印刷、ディッピングなどにより形成することができる。なお、本実施形態では、多孔質保護層24はセンサ素子101の上面を覆うものとしたが、下面、左側面、右側面、前端面のうち1以上をさらに覆っていてもよい。

30

40

【0071】

次に、こうしたガスセンサ100のセンサ素子101の製造方法の一例を以下に説明する。まず、ジルコニアなどの酸素イオン伝導性固体電解質をセラミックス成分として含む

50

6枚の未焼成のセラミックスグリーンシートを用意する。このグリーンシートには、印刷時や積層時の位置決め用シート穴や必要なスルーホール等を予め複数形成しておく。また、スペーサ層5となるグリーンシートには被測定ガス流通部となる空間を予め打ち抜き処理などによって設けておく。第1固体電解質層4となるグリーンシートにも、同様に基準ガス導入空間43となる空間を設けておく。そして、第1基板層1と、第2基板層2と、第3基板層3と、第1固体電解質層4と、スペーサ層5と、第2固体電解質層6のそれぞれに対応して、各セラミックスグリーンシートに種々のパターンを形成するパターン印刷・乾燥処理を行う。形成するパターンは、具体的には、例えば上述した各電極や各リード線、大気導入層48、ヒータ部70、阻止部65、下部絶縁層69、多孔質保護層24などのパターンである。パターン印刷は、それぞれの形成対象に要求される特性に応じて用意したパターン形成用ペーストを、公知のスクリーン印刷技術を利用してグリーンシート上に塗布することにより行う。乾燥処理についても、公知の乾燥手段を用いて行う。パターン印刷・乾燥が終わると、各層に対応するグリーンシート同士を積層・接着するための接着用ペーストの印刷・乾燥処理を行う。そして、接着用ペーストを形成したグリーンシートをシート穴により位置決めしつつ所定の順序に積層して、所定の温度・圧力条件を加えることで圧着させ、一つの積層体とする圧着処理を行う。こうして得られた積層体は、複数個のセンサ素子101を包含したものである。その積層体を切断してセンサ素子101の大きさに切り分ける。そして、切り分けた積層体を所定の焼成温度で焼成し、センサ素子101を得る。このようにしてセンサ素子101を得ると、所定のハウジングに収容してガスセンサ100の本体（図示せず）に組み込むことで、ガスセンサ100が得られる。なお、多孔質保護層24の形成及び焼成は、センサ素子101の焼成後に行ってもよい。

【0072】

以上説明したガスセンサ100では、センサ素子101の内側阻止層66及び外側阻止層67が酸素を含む物質のうち1種類以上の伝導性を有さないことで、積層体の表面のうち内側阻止層66や外側阻止層67に覆われている部分では酸素イオンの移動が抑制される。例えば、外側阻止層67が酸素イオンの伝導性を有さない場合には、積層体の表面のうち外側阻止層67が覆っている部分では、外部と積層体内部との間での酸素イオンの移動が抑制される。内側阻止層66が酸素イオンの伝導性を有さない場合には、積層体の表面のうち内側阻止層66が覆っている部分では、第3内部空所61と積層体内部との間での酸素イオンの移動が抑制される。また、酸素イオンの伝導性を有さない場合に限らず、内側阻止層66や外側阻止層67が酸素を含む物質の1種類以上の伝導性を有しなければ、同様に酸素イオンの移動を抑制する効果が得られる。積層体の表面に酸素イオン以外の酸素を含む物質が到達すると、この物質から酸素イオンが生成される場合があるが、これを抑制できるためである。このように、内側阻止層66及び外側阻止層67を有することで、測定電極44や外側ポンプ電極23などの電極を介さずに第3内部空所61と積層体の外部との間で酸素イオンが移動するのを抑制するのである。

【0073】

ここで、本実施形態の構成要素と本発明の構成要素との対応関係を明らかにする。本実施形態の第1基板層1、第2基板層2、第3基板層3、第1固体電解質層4、スペーサ層5及び第2固体電解質層6が本発明の積層体に相当し、測定電極44が測定電極に相当し、第3内部空所61が測定電極設置空間に相当し、外側ポンプ電極23が外側ポンプ電極に相当し、上部コネクタパッド91bが外側ポンプ電極用コネクタ電極に相当し、外側ポンプ電極用リード線93が外側ポンプ電極用リード部に相当し、多孔質保護層24が多孔質保護層に相当し、外側阻止層67が外側阻止層に相当し、阻止部65が阻止部に相当する。また、内側阻止層66が内側阻止層に相当し、外側ポンプ電極23が外側主ポンプ電極及び外側補助ポンプ電極に相当し、測定用ポンプセル41が検出手段に相当し、基準電極42が基準電極に相当し、内側ポンプ電極22が内側主ポンプ電極に相当し、主ポンプセル21が主ポンプセルに相当し、補助ポンプ電極51が内側補助ポンプ電極に相当し、補助ポンプセル50が補助ポンプセルに相当する。なお、本実施形態では、センサ素子1

01を備えたガスセンサ100についても説明することにより、本発明のガスセンサの一例も明らかにしている。

【0074】

以上詳述した本実施形態のセンサ素子101は、積層体の上面のうち外側ポンプ電極23が配設されておらず且つ第3内部空所61との距離が最小である上側最接近部6aの少なくとも一部を覆うように形成された外側阻止層67を有する阻止部65を備えている。そして、外側阻止層67は、酸素を含む物質のうち1種類以上の物質の伝導性を有さない。こうすることで、積層体の上面のうち阻止部65で覆われた部分では酸素イオンの移動が抑制される。すなわち、測定電極44や外側ポンプ電極23などの電極を介さずに第3内部空所61と積層体の外部との間で酸素イオンが移動するのを抑制することができる。ここで、このような電極を介さない酸素イオンの移動が生じると、これに基づいて例えばポンプ電流 I_{p2} にノイズが生じる。上述したように、ガスセンサ100は、被測定ガス中の NO_x 濃度をポンプ電流 I_{p2} に基づいて検出することができるが、このポンプ電流 I_{p2} にノイズが生じると、ポンプ電流 I_{p2} が NO_x 濃度を正確に反映しない値となり、検出精度が低下する。本実施形態のガスセンサ100では、このような電極を介さない酸素イオンの移動を阻止部65で抑制することで、ポンプ電流 I_{p2} への影響を抑制することができる。被測定ガス中の NO_x 濃度の検出精度をより向上させることができる。なお、第3内部空所61と積層体の外部との距離が小さい箇所ほど、第3内部空所61とセンサ素子101の外部との間で電極を介さない酸素イオンの移動が起こりやすい。本実施形態のガスセンサ100では、積層体の上面のうち上側最接近部6aの少なくとも一部を覆うように外側阻止層67を形成することで、電極を介さない酸素イオンの移動をより確実に抑制することができる。また、外側阻止層67が、外側ポンプ電極用リード線93と積層体の上面との間を絶縁し、上部コネクタパッド91と積層体の上面との間を絶縁している。そのため、外側阻止層67は外側ポンプ電極用リード線93や上部コネクタパッド91の絶縁層も兼ねることができる。これにより、例えば積層体の上面と外側ポンプ電極用リード線93、上部コネクタパッド91との間の絶縁層を外側阻止層67とは別に設ける場合と比べて、センサ素子101の製造時の工数を削減できる。さらに、多孔質保護層24により外側ポンプ電極23を保護することができる。

【0075】

また、多孔質保護層24は、外側ポンプ電極用リード線93の少なくとも一部と、外側阻止層67の少なくとも一部と、を覆っているため、外側ポンプ電極23だけでなく外側ポンプ電極用リード線93や外側阻止層67についても保護することができる。さらに、外側阻止層67は、積層体の上面のうち外側ポンプ電極23の上部コネクタパッド91b側の端部から、積層体の上面のうち上部コネクタパッド91b側の端部まで、を少なくとも覆っている。

【0076】

また、外側阻止層67は上側最接近部6a全体を覆っているため、電極を介さない酸素イオンの移動を外側阻止層67が抑制する効果がより高まる。

【0077】

さらに、内側阻止層66及び外側阻止層67及び内側阻止層66の厚さは $1\mu m \sim 30\mu m$ としている。外側阻止層67の厚さを $1\mu m$ 以上とすることで、外側阻止層67が電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果がより確実に得られる。また、外側阻止層67の厚さを $30\mu m$ 以下とすることで、外側阻止層67を固体電解質層上に比較的容易に形成することができる。内側阻止層66についても同様の効果が得られる。

【0078】

さらにまた、センサ素子101において、阻止部65は、外側阻止層67と、第3内部空所61の内周面のうち固体電解質層の露出部分の少なくとも一部を覆うように形成され、酸素を含む物質のうち1種類以上の物質の伝導性を有さない内側阻止層66と、を有している。そのため、阻止部65が外側阻止層67に加えてさらに内側阻止層66を有することで、電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果がより高まる。

【0079】

そしてまた、内側阻止層66は、第3内部空所61の内周面のうち、固体電解質層の外表面（第1面～第6面101a～101f）のうち第3内部空所61との距離が最小である最接近部（上側最接近部6a）に対向する部分の全体を覆っている。ここで、上述したように、第3内部空所61と積層体の外部との距離が小さい箇所ほど、電極を介さない酸素イオンの移動が起こりやすい。そのため、最接近部6aに対向する部分を内側阻止層66が覆うことで、電極を介さない酸素イオンの移動をより抑制することができる。

【0080】

さらに、面積比A/Bが0.3以上であるため、電極を介さない酸素イオンの移動をより抑制することができる。

10

【0081】

さらにまた、阻止部65の気孔率を5%以下とすることで、電極を介さない酸素イオンの移動をより抑制することができる。

【0082】

そしてまた、被測定ガス流通部には第1内部空所20、第2内部空所40、第3内部空所61が形成され、被測定ガスが第1内部空所を通過する際に主ポンプセル21が被測定ガス中の酸素濃度を所定の主ポンプ目標濃度に調整し、さらに被測定ガスが第2内部空所を通過する際に補助ポンプセル50が被測定ガス中の酸素濃度を所定の補助ポンプ目標濃度に調整する。このため、第3内部空所61に到達する被測定ガスの酸素濃度を高精度に一定に保つことができる。これにより、被測定ガス中の特定ガス濃度の検出精度をより向上させることができる。

20

【0083】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施しうることは言うまでもない。

【0084】

例えば、上述した実施形態では、阻止部65は内側阻止層66と外側阻止層67とを共に備えるものとしたが、少なくとも外側阻止層67を備えていればよい。すなわち、図4に示すように内側阻止層66を備えなくともよい。こうしても、外側阻止層67により、電極を介さない酸素イオンの移動を抑制することはできる。

【0085】

30

上述した実施形態において、センサ素子101は、外側ポンプ電極用リード線93のうち少なくとも外側阻止層67で絶縁されていない部分を覆う絶縁層を備えていてもよい。図5は、上部絶縁層68を備えた変形例のガスセンサ100の断面模式図である。図6は、図5のD-D断面図である。この変形例のガスセンサ100では、外側阻止層67の上面に形成された外側ポンプ電極用リード線93の表面（側面及び上面）が、外側ポンプ電極23側から上部コネクタパッド91b側までに亘って、上部絶縁層68で覆われている。これにより、外側ポンプ電極用リード線93の上下面及び側面は、絶縁性を有する外側阻止層67、上部絶縁層68で覆われている。上部絶縁層68は、例えばアルミナなどの絶縁体からなる。上部絶縁層68として、上述した外側阻止層67に用いる材料のいずれかを用いてもよい。特にこれに限定するものではないが、上部絶縁層68の厚みは、例えば5 μ m～15 μ mである。なお、上部絶縁層68が本発明の絶縁層に相当する。また、上部絶縁層68は、外側ポンプ電極用リード線93のうち少なくとも外側阻止層67で絶縁されていない部分を覆っていればよい。例えば上部絶縁層68が外側ポンプ電極用リード線93の上面のみを覆ったり、側面のみを覆ったりしてもよい。

40

【0086】

上述した実施形態では、外側阻止層67は、第2固体電解質層6の上面のうち外側ポンプ電極23の後端部から第2固体電解質層6の後端部までを全て覆っているものとしたが、これに限られない。外側阻止層67は、外側ポンプ電極用リード線93と第2固体電解質層6の上面との間、上部コネクタパッド91dと第2固体電解質層6の上面との間に配設され、且つ最接近部の少なくとも一部を覆うように配設されていればよい。例えば、上

50

述した実施形態よりも外側阻止層 6 7 が第 2 固体電解質層 6 を覆う面積を少なくしてもよいし、多くしてもよい。例えば、図 7 に示すように、第 2 固体電解質層 6 の上面のうち外側ポンプ電極 2 3 以外を全て外側阻止層 6 7 が覆ってもよい。このように外側素子層 6 7 が上面を覆う面積を大きくすることで、例えば外側阻止層 6 7 が上面のごく一部のみ覆う場合と比べて、焼成時に外側阻止層 6 7 が収縮してセンサ素子 1 0 1 が反るのを、より抑制できる。なお、図 7 では外側阻止層 6 7 をハッチングで示している。また、図 7 では、多孔質保護層 2 4、上部コネクタパッド 9 1、外側ポンプ電極用リード線 9 3、リード線 9 4 については図示を省略している。なお、外側阻止層 6 7 のうち上側最接近部 6 a を覆う部分と上部コネクタパッド 9 1 を覆う部分とが離間しているなど、外側阻止層 6 7 が離間して形成された複数の層を有していてもよい。

10

【0087】

上述した実施形態では、内側阻止層 6 6 は、第 3 内部空所 6 1 の内周面のうち最接近部と対向する部分の全面を覆うものとしたが、最接近部と対向する部分の少なくとも一部を覆うものとしてもよい。また、第 3 内部空所 6 1 の内周面のうち最接近部と対向する部分以外についても内側阻止層 6 6 が覆うものとしてもよいし、第 3 内部空所 6 1 の内周面のうち最接近部と対向する部分以外のみを内側阻止層 6 6 が覆うものとしてもよい。ただし、電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果を高めるためには、最接近部と対向する部分の少なくとも一部を内側阻止層 6 6 が覆うことが好ましい。なお、内側阻止層 6 6 は、第 3 内部空所 6 1 の内周面のうち、固体電解質層が露出していない箇所を覆う必要はない。例えば、第 3 内部空所 6 1 の内周面のうち最接近部と対向する部分の一部に固体電解質層が露出していない部分がある場合には、そのような箇所を除いて最接近部と対向する部分の一部又は全てを覆うものとすればよい。特に、測定電極 4 4 などの電極が形成されている箇所は覆わないことが好ましい。

20

【0088】

上述した実施形態では、外側阻止層 6 7 は、外側ポンプ電極 2 3 を覆わないものとしたが、外側ポンプ電極 2 3 の一部を覆ってもよい。ただし、外側ポンプ電極 2 3 のうち外側阻止層 6 7 で覆われた部分では酸素イオンの移動が抑制されてしまうため、外側阻止層 6 7 は外側ポンプ電極 2 3 を覆わないことが好ましい。

【0089】

上述した実施形態では、外側阻止層 6 7 は、積層体の上面を覆うものとしたが、これに加えて積層体の上面以外の外表面をさらに覆ってもよい。図 8 に、変形例のガスセンサ 1 0 0 の斜視図を示す。なお、図 8 では、多孔質保護層 2 4、上部コネクタパッド 9 1、外側ポンプ電極用リード線 9 3、リード線 9 4 については図示を省略している。図 8 では、上述した外側阻止層 6 7 の他に、第 4 面 1 0 1 d の一部を覆う外側阻止層 6 7 d をさらに設けている。このように、外側阻止層 6 7 が固体電解質層の露出部分を覆う面積が増えるほど、電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果は高まる。なお、図示するように、外側阻止層 6 7 d は、第 3 内部空所 6 1 を第 4 面 1 0 1 d に垂直に投影したときの投影領域 6 d を全て覆い、さらにその周辺も覆うように形成されている。このように、最接近部（上側最接近部 6 a）を有する面（第 1 面 1 0 1 a）以外の外表面にも外側阻止層を形成する場合、外側阻止層が形成されている複数の外表面の各々（図 8 では第 1 面 1 0 1 a 及び第 4 面 1 0 1 d）に対して第 3 内部空所 6 1 を垂直方向に投影した投影領域（図 8 では上側最接近部 6 a 及び投影領域 6 d）の全てを外側阻止層が覆うようにすることが好ましい。こうすれば、外側阻止層が形成されている複数の外表面の各々について、外表面のうち第 3 内部空所 6 1 との距離が最も小さい領域（投影領域）を覆うことができるため、電極を介さない酸素イオンの移動を抑制する効果をより高めることができる。なお、図 8 では、外側素子層は上側最接近部 6 a 及び投影領域 6 d を全て覆っているため、上側最接近部 6 a の面積と投影領域 6 d の面積との和が被覆面積 a 1 となる。

30

40

【0090】

上述した実施形態では、図 2、3 に示した距離 X 1 ~ X 6 のうち距離 X 1 が最小であるものとしたが、これに限られない。例えば、距離 X 4 が最小であってもよい。この場合に

50

は、例えば図 8 における投影領域 6 d が最接近部となる。そのため、外側阻止層は必ずしも上側最接近部 6 a を覆う必要はなく、代わりに少なくとも投影領域 6 d の一部を覆うように配設されていればよい。また、内側阻止層は第 3 内部空所 6 1 の内周面のうち上側最接近部 6 a に対向する部分よりも、第 3 内部空所 6 1 の内周面のうち投影領域 6 d に対向する領域を優先して覆うことが好ましい。また、例えば距離 X 1 ~ X 6 のうち距離 X 3 と距離 X 4 とが等しく共に最小であるときには、第 3 内部空所 6 1 を第 3 面 1 0 1 c に垂直に投影したときの投影領域と投影領域 6 d とが共に最接近部となる。この場合には、外側阻止層は必ずしも上側最接近部 6 a を覆う必要はなく、代わりに少なくともこれら領域の一方の少なくとも一部を覆うように形成すればよい。同様に、内側阻止層は、第 3 内部空所 6 1 の内周面のうちこれらの領域の少なくとも一方に対向する部分の少なくとも一部を覆うように形成することが好ましい。なお、積層体の外表面のうち電極が形成されている部分は、最接近部や上側最接近部には含めない。例えば、上述した実施形態において上側最接近部 6 a として示した領域が外側ポンプ電極 2 3 で覆われている場合には、第 2 固体電解質層 6 の上面のうち外側ポンプ電極 2 3 で覆われている領域を除いて第 3 内部空所 6 1 との距離が最小である部分が上側最接近部となる。そのため、例えば第 2 固体電解質層 6 の上面のうち外側ポンプ電極 2 3 の周辺部分において、第 3 内部空所 6 1 との距離が最小である部分が上側最接近部となる。ガス導入口 1 0 のように、固体電解質層が表面に存在しない部分についても、同様に最接近部や上側最接近部とはしない。

【0091】

上述した実施形態では、外側阻止層 6 7 は、積層体の上面に配設されているが、上面に限られない。例えば外側ポンプ電極 2 3, 外側ポンプ電極用リード線 9 3, 上部コネクタパッド 9 1 が積層体の上面以外の面に配設されている場合は、外側阻止層 6 7 も外側ポンプ電極用リード線 9 3 や上部コネクタパッド 9 1 が配設された面と同じ面に配設して、外側ポンプ電極用リード線 9 3 や上部コネクタパッド 9 1 と積層体の外表面との間を絶縁すればよい。

【0092】

上述した実施形態では、主ポンプセル 2 1 は、外側ポンプ電極 2 3 と、内側ポンプ電極 2 2 と、第 2 固体電解質層 6 とによって構成されるものとしたが、外側ポンプ電極 2 3 の代わりに、センサ素子 1 0 1 の外側に設けられた他の電極（外側主ポンプ電極）を用いてもよい。同様に、補助ポンプセル 5 0 は、補助ポンプ電極 5 1 と、外側ポンプ電極 2 3 と、第 2 固体電解質層 6 とによって構成されるものとしたが、外側ポンプ電極 2 3 の代わりに、センサ素子 1 0 1 の外側に設けられた他の電極（以下、外側補助ポンプ電極）を用いてもよい。なお、このように外側ポンプ電極 2 3 の他にも積層体の外表面に形成されたポンプ電極がある場合には、外側阻止層 6 7 はこれらのポンプ電極を覆わないように配設することが好ましい。また、外側ポンプ電極 2 3 以外のポンプ電極と電氣的に導通するリード部やコネクタパッドが積層体の外表面に形成されているときには、これらと積層体の外表面との間に外側阻止層 6 7 を配設して両者を絶縁することが好ましい。

【0093】

上述した実施形態では、内側ポンプ電極 2 2 は、天井電極部 2 2 a, 底部電極部 2 2 b 及び側部電極部からなるトンネル形態の電極としたが、例えば天井電極部 2 2 a のみからなるものとしたり底部電極部 2 2 b のみからなるものとしたりするなど、トンネル形態に限られない。同様に、補助ポンプ電極 5 1 についても、トンネル形態に限られるものではない。

【0094】

上述した実施形態では、ガスセンサ 1 0 0 のセンサ素子 1 0 1 は第 1 内部空所 2 0, 第 2 内部空所 4 0, 第 3 内部空所 6 1 を備えるものとしたが、これに限られない。例えば、第 2 内部空所 4 0 を備えないものとしてもよい。この場合の変形例のガスセンサ 1 0 0 の模式断面図を図 9 に示す。なお、図 9 のガスセンサ 1 0 0 では、阻止部 6 5 は内側阻止層 6 6 を備えないものとした。図示するように、この変形例のガスセンサ 1 0 0 では、第 2 固体電解質層 6 の下面と第 1 固体電解質層 4 の上面との間には、ガス導入口 1 0 と、第 1

拡散律速部 11 と、第 1 内部空所 20 と、第 4 拡散律速部 60 と、第 3 内部空所 61 とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。また、上述した実施形態と異なり、ガスセンサ 100 が補助ポンプセル 50、補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 81 を備えていない。このような構成を有するガスセンサ 100 においては、主ポンプセル 21 を作動させることによって酸素分圧が常に一定の低い値（NO_x の測定に実質的に影響がない値）に保たれた被測定ガスが測定用ポンプセル 41 に与えられる。そして、被測定ガス中の NO_x の濃度に略比例して、NO_x の還元によって発生する酸素が測定用ポンプセル 41 より汲み出されることによって流れるポンプ電流 I_{p2} に基づいて、被測定ガス中の NO_x 濃度を知ることができる。そして、このような構成のガスセンサであっても、上述した実施形態と同様に少なくとも外側阻止層 67 を有する阻止部 65 を設けることで、本実施形態と同様に、電極を介さない酸素イオンの移動を阻止部 65 で抑制してポンプ電流 I_{p2} への影響を抑制することができ、被測定ガス中の NO_x 濃度の検出精度をより向上させることができる。また、外側阻止層 67 が外側ポンプ電極用リード線 93 と積層体の上面との間を絶縁し、上部コネクタパッド 91 と積層体の上面との間を絶縁することで、外側阻止層 67 は外側ポンプ電極用リード線 93 や上部コネクタパッド 91 の絶縁層を兼ねることができる。さらに、多孔質保護層 24 により外側ポンプ電極 23 を保護することができる。

【0095】

上述した実施形態では、本発明のセンサ素子を、可変電源 25、46、52などを備えたセンサ素子 101 に具体化した例を示したが、本発明のセンサ素子は、これら可変電源 25、46、52 や外部配線などの構成を除いた、センサ素子 101 単体として具体化してもよい。

【0096】

上述した実施形態では、ガス導入口 10 はセンサ素子 101 の前端面に形成されているが、外部から被測定ガスを導入できればよく、前端面に限られない。例えば、ガス導入口 10 がセンサ素子 101 の上面（第 2 固体電解質層 6 の上面）に形成されていてもよい。

【0097】

上述した実施形態では、上部コネクタパッド 91a、91c、91d はリード線 94 を介してセンサ素子 101 内部の電極と電気的に導通しているものとしたが、これに限られない。例えば、上部コネクタパッド 91a、91c、91d の 1 以上が、下部コネクタパッド 92 と同様に、スルーホール内の導体を介してセンサ素子 101 内部の電極と導通していてもよい。

【0098】

上述した実施形態では、測定電極 44 は第 3 内部空所 61（測定電極設置空間）に露出して配設されていたが、これに限られない。例えば、多孔質体である拡散律速部によって測定電極が被覆されていてもよい。この場合の変形例のガスセンサ 100 の模式断面図を図 10 に示す。この変形例のガスセンサ 100 のセンサ素子 101 は、第 4 拡散律速部 60 及び第 3 内部空所 61 を備えない代わりに、測定電極 44 が第 2 内部空所 40 に配設され、測定電極 44 が第 4 拡散律速部 45 に被覆されている。図 10 に示すように、この変形例のセンサ素子 101 では、第 2 固体電解質層 6 の下面と第 1 固体電解質層 4 の上面との間には、ガス導入口 10 と、第 1 拡散律速部 11 と、緩衝空間 12 と、第 2 拡散律速部 13 と、第 1 内部空所 20 と、第 3 拡散律速部 30 と、第 2 内部空所 40 とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。ガス導入口 10 から第 2 内部空所 40 に至る部位が、被測定ガス流通部である。測定電極 44 は、第 2 内部空所 40 内の第 1 固体電解質層 4 の上面に配設されている。そのため、第 2 内部空所 40 が本発明の測定電極設置空間に相当する。測定電極 44 は第 4 拡散律速部 45 によって被覆されており、測定電極 44 は第 2 内部空所 40 内に露出していない。第 4 拡散律速部 45 は、アルミナ（Al₂O₃）などのセラミックス多孔質体にて構成される膜である。第 4 拡散律速部 45 は、上述した実施形態の第 4 拡散律速部 60 と同様に、測定電極 44 に流入する NO_x の量を制限する役割を担う。また、第 4 拡散律速部 45 は、測定電極 44 の保護膜としても機能する。この

ような構成のガスセンサ 100 であっても、上述した実施形態と同様に少なくとも外側阻止層 67 を有する阻止部 65 を設けることで、本実施形態と同様に、電極を介さない酸素イオンの移動を阻止部 65 で抑制してポンプ電流 I_{p2} への影響を抑制することができ、被測定ガス中の NO_x 濃度の検出精度をより向上させることができる。また、外側阻止層 67 が外側ポンプ電極用リード線 93 と積層体の上面との間を絶縁し、上部コネクタパッド 91 と積層体の上面との間を絶縁することで、外側阻止層 67 は外側ポンプ電極用リード線 93 や上部コネクタパッド 91 の絶縁層を兼ねることができる。さらに、多孔質保護層 24 により外側ポンプ電極 23 を保護することができる。

【実施例】

【0099】

以下には、センサ素子を具体的に作製した例を実施例として説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0100】

〔実施例 1〕

上述した製造方法により図 1～3 に示したセンサ素子 101 と同様の構成のセンサ素子を 10 個製造し、実施例 1 とした。なお、外側阻止層 67 は、図 1～3 とは異なり、上側最接近部 6a の一部、外側ポンプ電極用リード線 93 と第 2 固体電解質層 6 の上面との間、上部コネクタパッド 91 (91a～91d) と第 2 固体電解質層 6 の上面との間、リード線 94 と第 2 固体電解質層 6 の上面との間、のみを覆うように配設した。実施例 1 の多孔質保護層 24 は、材質がアルミナであり、気孔率は 35%，厚さは $20\mu m$ とした。リード線 94 は、材質が白金とした。内側阻止層 66 及び外側阻止層 67 は、材質がアルミナであり、気孔率は 5%、厚さは $5\mu m$ とした。また、測定電極 44 が固体電解質層を覆う面積は $0.4mm^2$ とし、第 3 内部空所 61 の内周面うち固体電解質層の露出面積 B は $1.4mm^2$ とし、内側阻止層 66 が固体電解質層を覆う面積（被覆面積 a2）は $0.7mm^2$ とし、外側阻止層 67 が最接近部 6a を覆う面積（被覆面積 a1）は $0.4mm^2$ とした。この結果、被覆面積 A は $1.1mm^2$ であり、面積比 A/B は 0.8 であった。

【0101】

〔実施例 2〕

阻止部 65 が外側阻止層 67 のみを備える点（面積比 $A/B = 0.4/1.4 = 0.3$ ）以外は、実施例 1 と同様のセンサ素子を 10 個製造し、実施例 2 とした。

【0102】

〔比較例 1〕

以下の点以外は実施例 1 と同様のセンサ素子を 10 個製造し、比較例 1 とした。阻止部 65 は内側阻止層 66 を備えず（被覆面積 $a2 = 0mm^2$ ）、外側阻止層 67 のみを備えた。外側阻止層 67 は、上側最接近部 6a を全く覆わず（被覆面積 $a1 = 0mm^2$ ）、外側ポンプ電極用リード線 93 と第 2 固体電解質層 6 の上面との間、上部コネクタパッド 91 (91a～91d) と第 2 固体電解質層 6 の上面との間、リード線 94 と第 2 固体電解質層 6 の上面との間、のみを覆うように配設した。なお、外側ポンプ電極用リード線 93 は、上側最接近部 6a を迂回するように形成して、外側ポンプ電極用リード線 93 の配設位置と上側最接近部 6a とが重複しないようにした。なお、面積比 $A/B = (0/1.4) = 0$ であった。

【0103】

〔評価試験 1〕

実施例 1, 2, 比較例 1 のセンサ素子を所定の雰囲気中（窒素濃度 = 79%，酸素濃度 = 18%， NO_x 濃度 = 0%，水分 = 3%）にてヒータにより通常駆動時の温度（800℃）に保ち、 NO_x 信号オフセット値（測定用ポンプセル 41 のポンプ電流 I_{p2} ）を測定した。測定は、実施例 1, 2, 比較例 1 についてそれぞれ 10 個の素子について行った。測定した 10 個の電流値の最大値、最小値、平均値をそれぞれ測定した。結果を図 11 に示す。図示するように、外側阻止層 67 が上側最接近部 6a を覆っている実施例 1, 2 は、いずれも比較例 1 と比べて NO_x 信号オフセット値が低い傾向にあった。また、実施

10

20

30

40

50

例 1, 2 を比較すると、内側阻止層 6 6 と外側阻止層 6 7 とを共に備える実施例 1 の方が NO_x 信号オフセット値が低い傾向にあった。また、面積比 A/B の値で比較すると、面積比 A/B が値 0.3 以上の実施例 1, 2 では NO_x 信号オフセット値が比較例 1 と比べて低い傾向にあり、面積比 A/B が値 0.5 以上の実施例 1 では NO_x 信号オフセット値がさらに低い傾向にあった。なお、大気中での NO_x 信号オフセット値は理論的には $0 \mu\text{A}$ であり、数値が高いほど NO_x 濃度とは無関係の要因によりポンプ電流 I_{p2} が流れていることを意味する。実施例 1, 2 では、外側阻止層 6 7 が上側最接近部 6 a を覆っていることで電極を介さない酸素イオンの移動が抑制されていることにより、 NO_x 信号オフセット値が小さくなっていると考えられる。

【0104】

10

[評価試験 2]

実施例 2 のセンサ素子について、阻止部 6 5 (外側阻止層 6 7) の厚み及び気孔率を種々変えた場合の NO_x 信号オフセット値を調べた。結果を図 1 2 に示す。図 1 2 の曲線は、 NO_x 信号オフセット値が $0.03 \mu\text{A}$ となるときの厚みと気孔率との対応をプロットしたものであり、曲線よりも下側の領域では NO_x 信号オフセット値が $0.03 \mu\text{A}$ 以下となり良好な結果が得られることを意味する。図示するように、気孔率が小さいほど、厚みが薄くとも良好な結果が得られた。例えば阻止部 6 5 の気孔率を 9 % とした場合には、厚みが $25 \mu\text{m}$ 以上のときに良好な結果が得られた。また、阻止部 6 5 の気孔率を 5 % 以下とすることで、厚みが $5 \mu\text{m}$ 以上の範囲で良好な結果が得られた。

【0105】

20

[評価試験 3]

実施例 2, 比較例 1 のセンサ素子について、耐久性能を評価した。具体的には、まず、大気中にてヒータによりセンサ素子を通常駆動時の温度 (800°C) に保ち、その状態で所定の耐久時間だけ経過させた。次に、耐久時間経過後のセンサ素子における NO_x 濃度の測定に用いる信号の値 (測定用ポンプセル 4 1 のポンプ電流 I_{p2}) を、 NO_x 濃度が 500 ppm の雰囲気中 (窒素濃度 = 96.95 %, 酸素濃度 = 0 %, NO_x 濃度 = 500 ppm , 水分 = 3 %) で測定した。この信号の値の測定を、耐久時間を 0 時間, 1000 時間, 2000 時間, 3000 時間と変化させて各々の耐久時間について行った。結果を図 1 3 に示す。なお、図 1 3 では、耐久時間が 0 時間のときの実施例 2, 比較例 1 の各々の信号の値を基準値として、基準値からの信号変化率と耐久時間との関係を示している。また、信号変化率が絶対値の大きい負の値であるほど、時間経過による NO_x 濃度の検出感度の低下が大きい (耐久性能が低い) ことを意味する。図 1 3 からわかるように、実施例 2 は、比較例 1 と比べて耐久時間が増大しても信号変化率があまり減少せず、信号変化率の絶対値が小さい (信号変化率が 0 % に近い) 傾向にあった。実施例 2 では、外側阻止層 6 7 が上側最接近部 6 a を覆っていることでポンプ電流 I_{p2} のノイズなどの不要な電流が抑制されていることから、比較例 1 と比べて電極にかかる負担が小さくなり耐久性能が向上したと考えられる。

30

【産業上の利用可能性】

【0106】

本発明は、自動車の排気ガスなどの被測定ガスにおける NO_x などの特定ガス濃度を検出するガスセンサに利用可能である。

40

【符号の説明】

【0107】

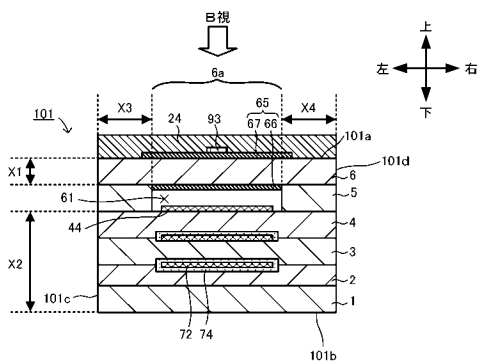
1 第 1 基板層、2 第 2 基板層、3 第 3 基板層、4 第 1 固体電解質層、5 スペース層、6 第 2 固体電解質層、6 a 上側最接近部、10, 310 ガス導入口、11 第 1 拡散律速部、12 緩衝空間、13 第 2 拡散律速部、20, 320 第 1 内部空所、21 主ポンプセル、22, 322 内側ポンプ電極、22 a 天井電極部、22 b 底部電極部、23, 323 外側ポンプ電極、24 多孔質保護層、25 可変電源、30 第 3 拡散律速部、40, 340 第 2 内部空所、41 測定用ポンプセル、42 基準電極、43 基準ガス導入空間、44, 344 測定電極、45 第 4 拡散律速部、

50

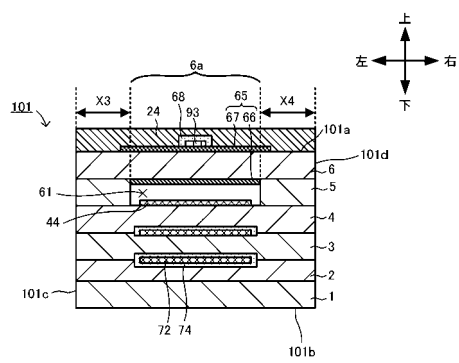
46 可変電源、48 大気導入層、50 補助ポンプセル、51, 351 補助ポンプ電極、51a 天井電極部、51b 底部電極部、52 可変電源、60 第4拡散律速部、61, 361 第3内部空所、65 阻止部、66 内側阻止層、67, 67d 外側阻止層、68 上部絶縁層、69 下部絶縁層、70 ヒータ部、72 ヒータ、74, 374 ヒータ絶縁層、75 圧力放散孔、76 ヒータ用リード線、80 主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル、81 補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル、82 測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル、83 センサセル、91, 91a~91d 上部コネクタパッド、92, 92a~92d 下部コネクタパッド、93 外側ポンプ電極用リード線、94 リード線、95 下部スルーホール、96 ホール内絶縁層、97 ホール内導体、100, 300 ガスセンサ、101, 307 センサ素子、101a~101f 第1面~第6面、301~306 固体電解質層。

10

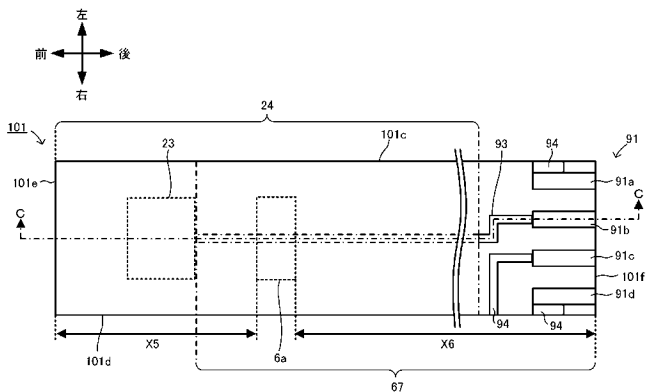
【図2】



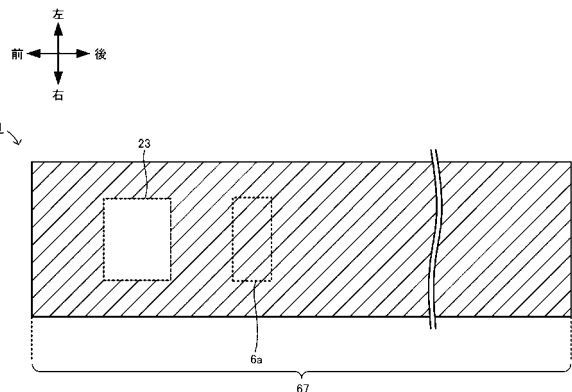
【図6】



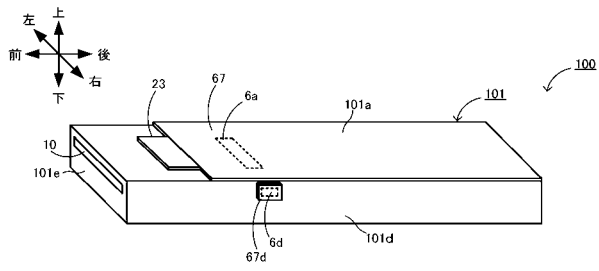
【図3】



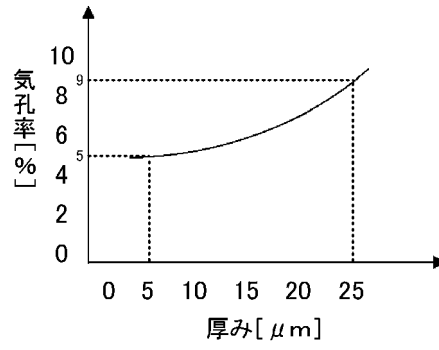
【図7】



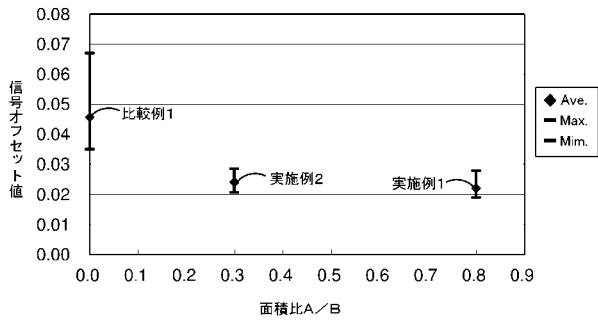
【図 8】



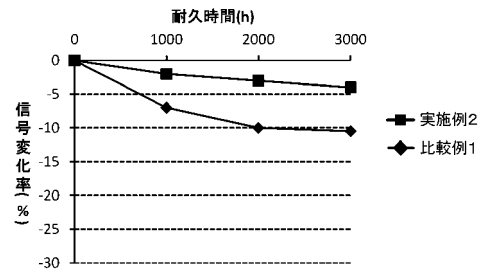
【図 1 2】



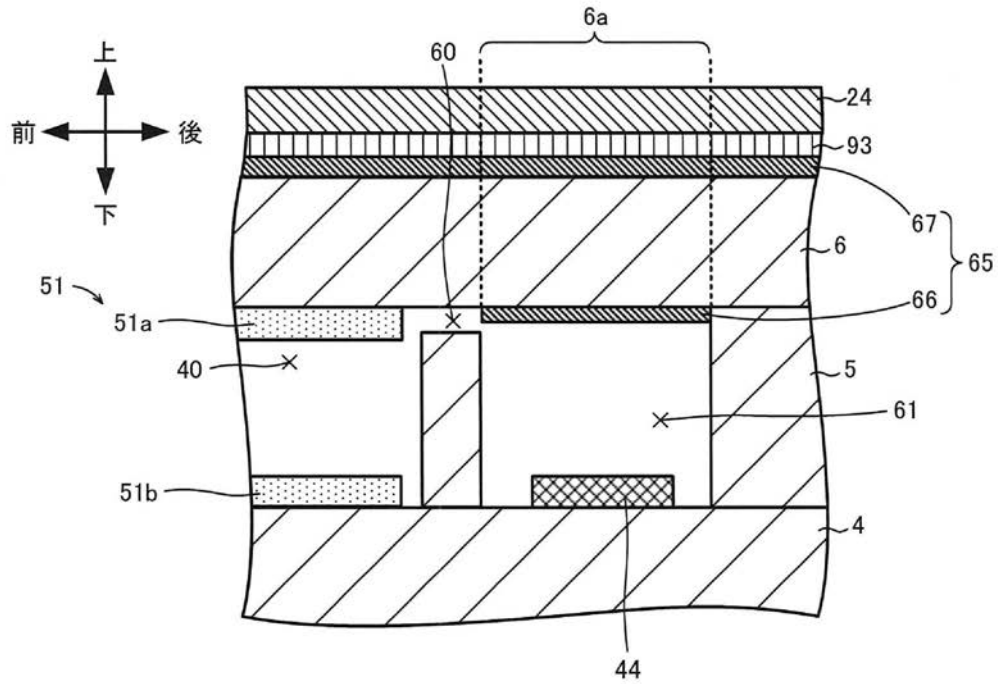
【図 1 1】



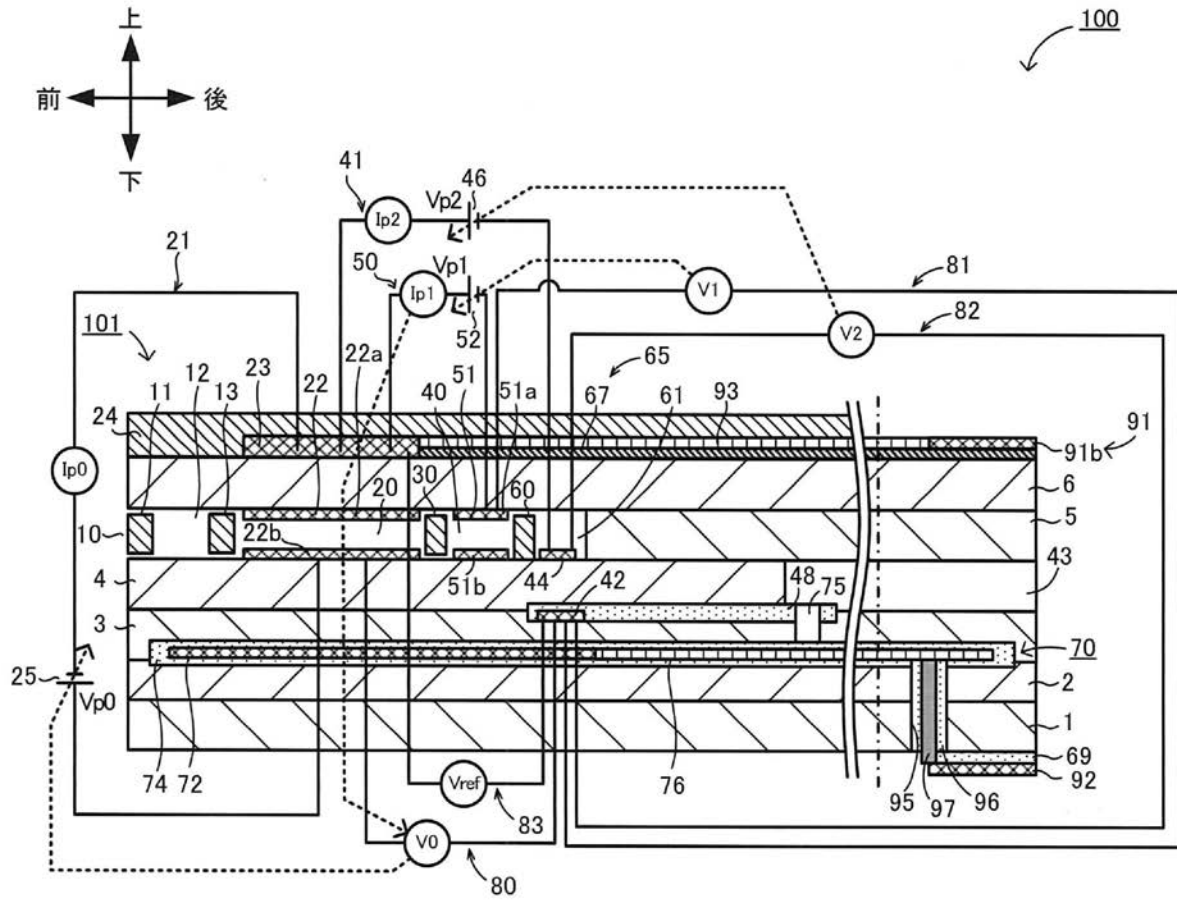
【図 1 3】



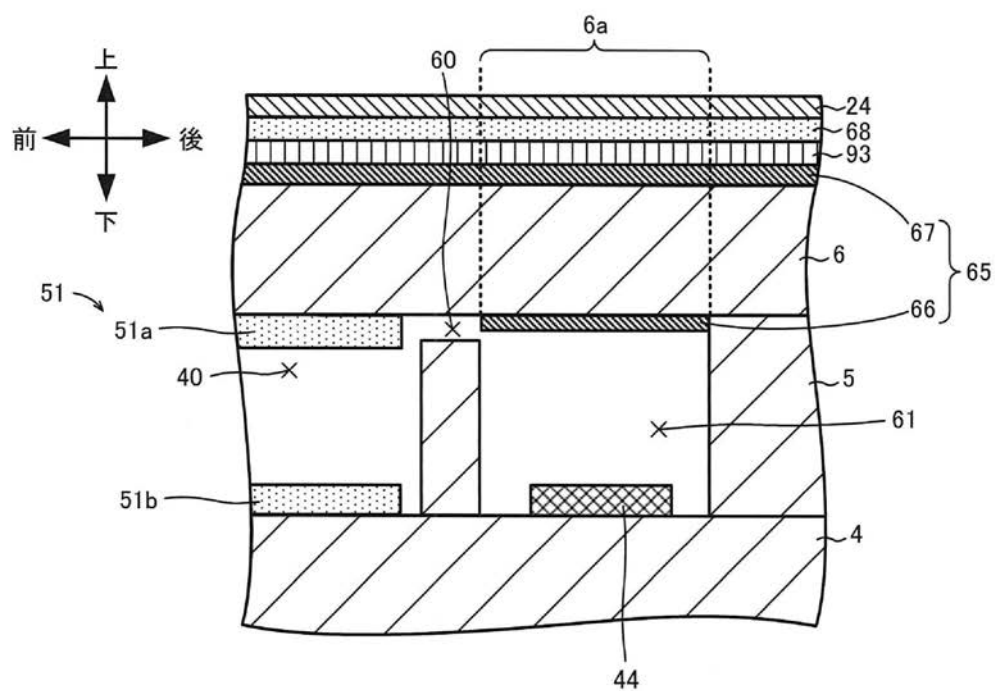
(a)



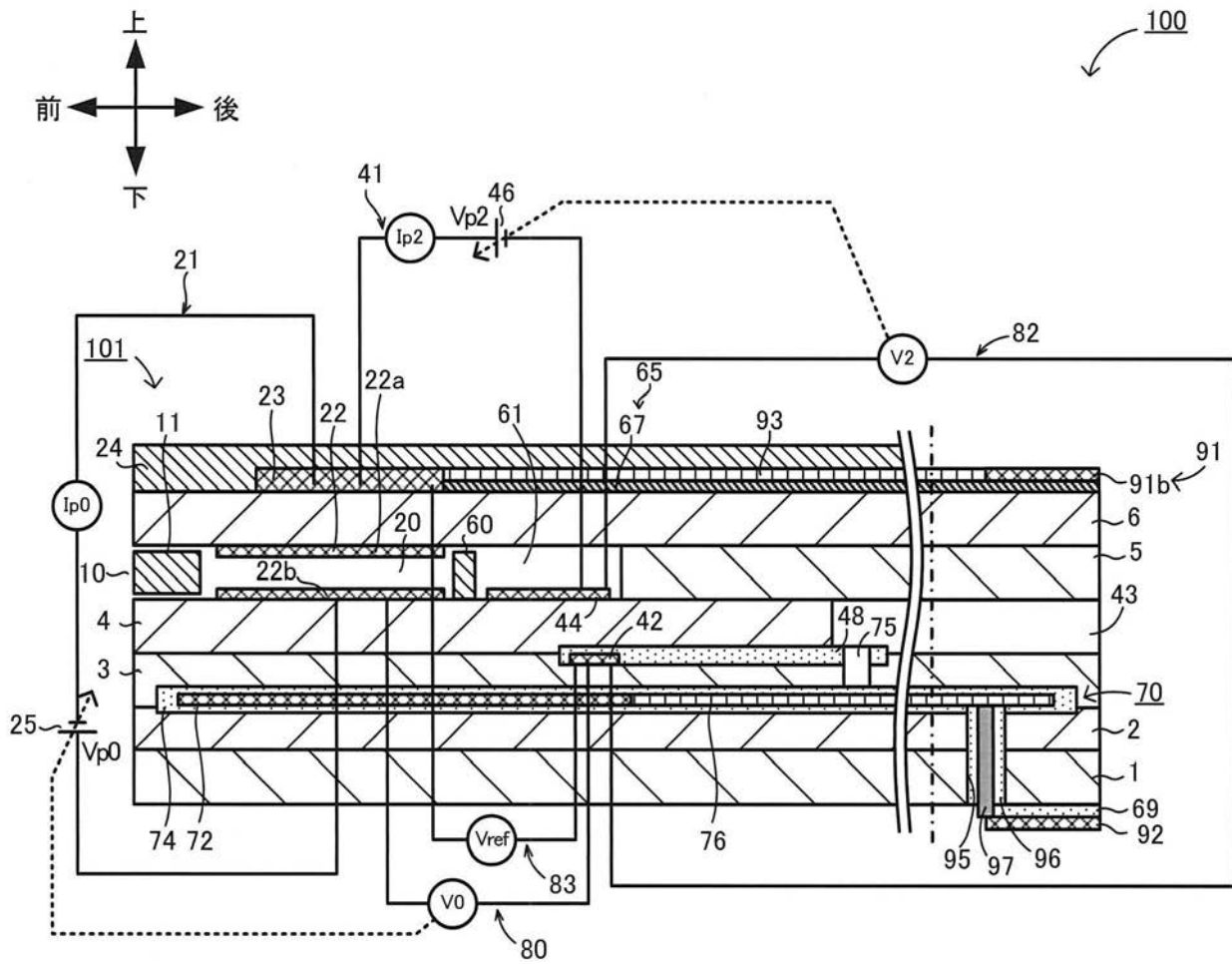
【図 4】



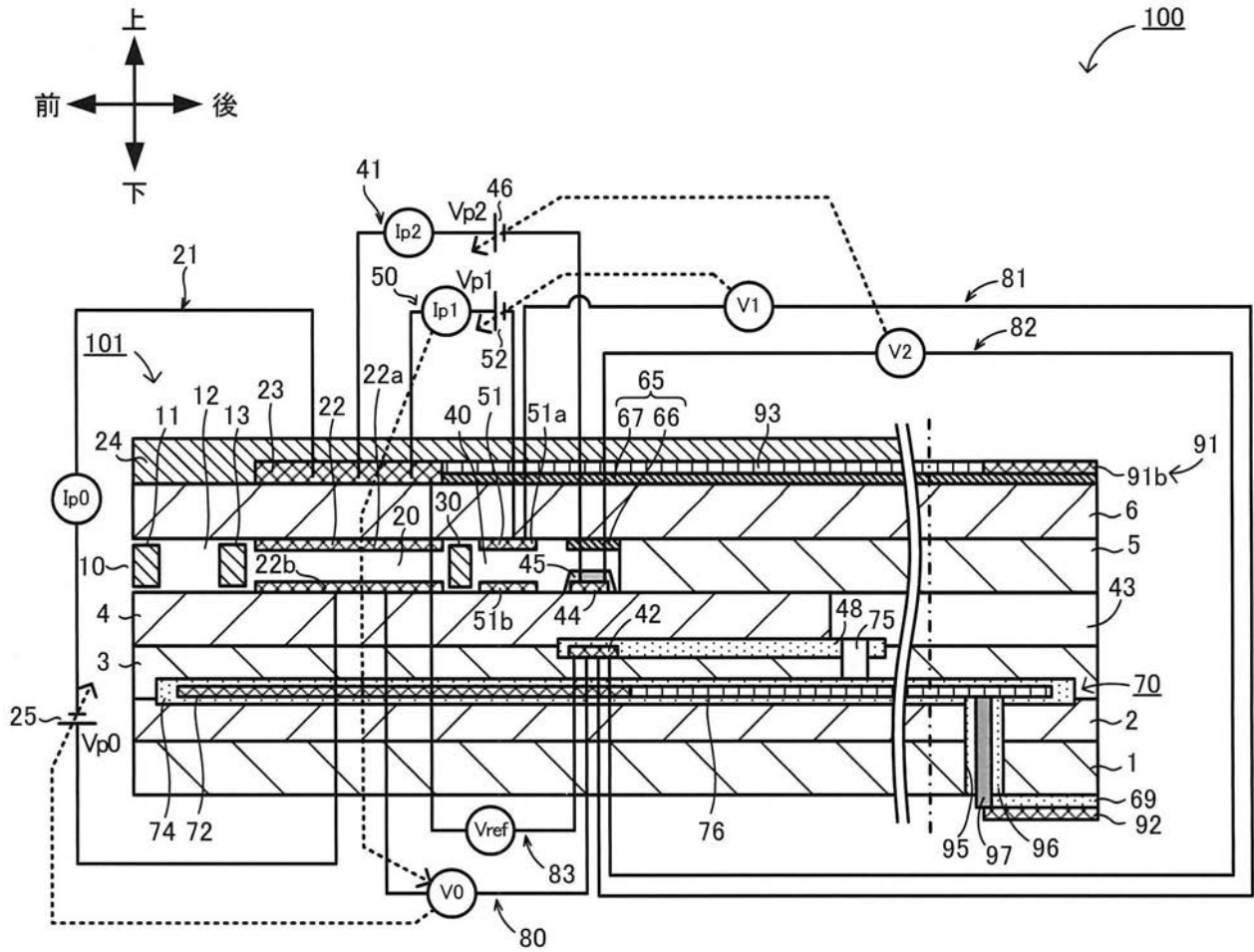
(a)



【図 9】



【図 10】



【図 14】

