

(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
2021年5月27日(27.05.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/100569 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/409 (2006.01) G01N 27/416 (2006.01)

(21) 国際出願番号 : PCT/JP2020/042044

(22) 国際出願日 : 2020年11月11日(11.11.2020)

(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 2019-211698 2019年11月22日(22.11.2019) JP

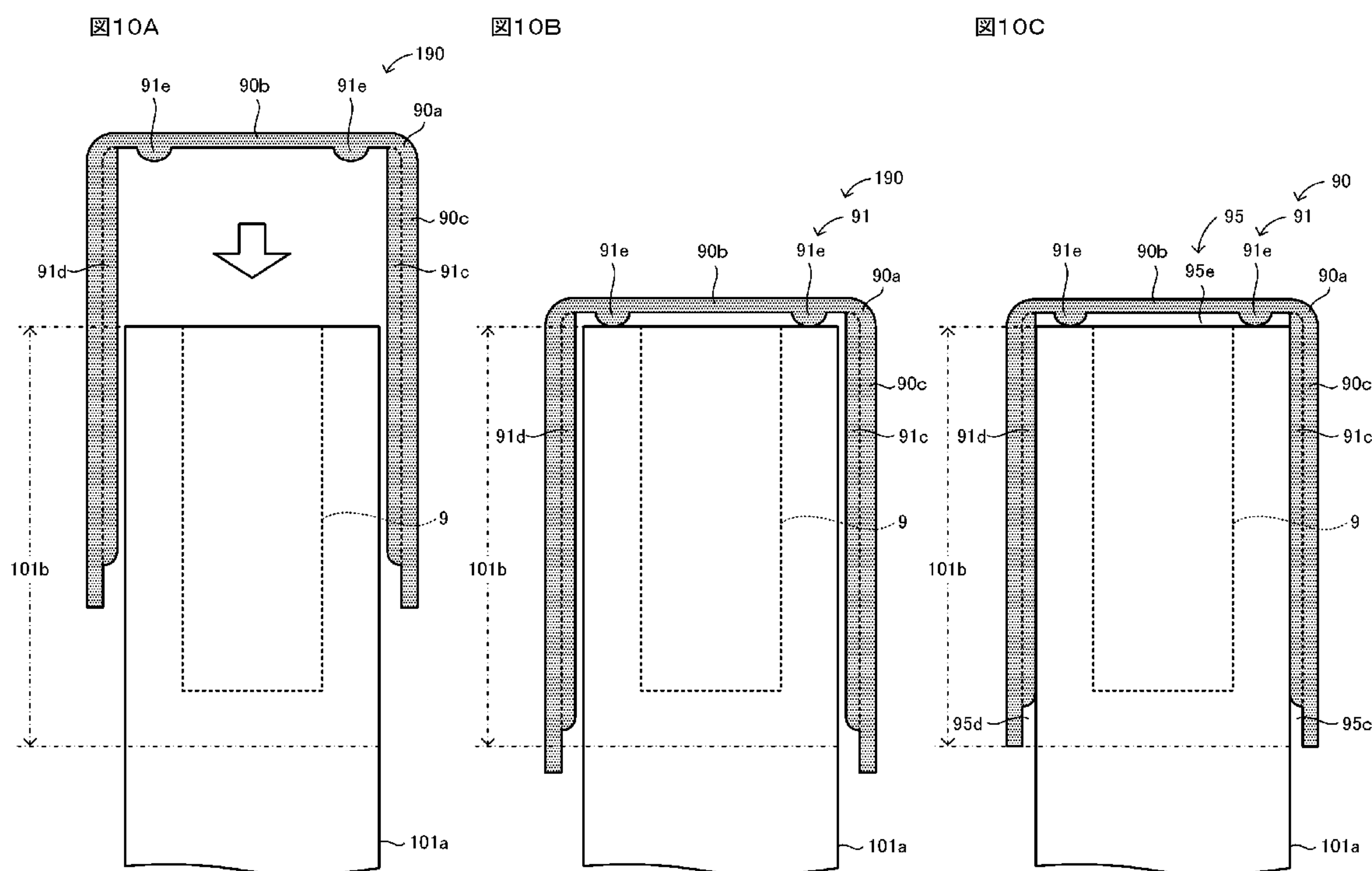
(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 渡邊 敬一郎(WATANABE, Keiichiro); 〒4678530 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 Aichi (JP). 中垣 邦彦(NAKAGAKI, Kunihiro); 〒4678530 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 Aichi (JP). 吉田 宗一郎(YOSHIDA, Soichiro); 〒4678530 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 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦2丁目16番26号SC伏見ビル Aichi (JP).

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING SENSOR ELEMENT

(54) 発明の名称 : センサ素子の製造方法



(57) Abstract: This method of manufacturing a sensor element comprises: a preparation step for preparing a sensor element body 101a before or after firing; an arrangement step for arranging a cap-shaped unfired body 190 which becomes a protective layer 90 through firing and the sensor element body 101a prepared in the preparation step so that a tip portion 101b of the sensor element body 101a is inserted into the unfired body 190; and a firing step for firing the unfired body 190 in a state in which the arrangement step has been performed. In the arrangement step, the unfired body 190 and the

[続葉有]

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

sensor element body 101a are arranged so that a space is formed between the unfired body 190 and the sensor element body 101a by means of a columnar part 91 provided inside the unfired body 190.

(57) 要約: センサ素子の製造方法は、焼成前又は焼成後のセンサ素子本体 101 a を用意する準備工程と、焼成により保護層 90 となるキャップ状の未焼成体 190 の内側に準備工程で用意されたセンサ素子本体 101 a の先端部 101 b が挿入された状態になるように、未焼成体 190 とセンサ素子本体 101 a とを配置する配置工程と、配置工程が行われた状態の未焼成体 190 を焼成する焼成工程と、を含む。配置工程では、未焼成体 190 が内側に有する柱状部 91 により未焼成体 190 とセンサ素子本体 101 a との間に空間が形成されるように、未焼成体 190 とセンサ素子本体 101 a とを配置する。

明 細 書

発明の名称： センサ素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、センサ素子の製造方法に関する。

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 などの特定ガスの濃度を検出するセンサ素子を備えたガスセンサが知られている。特許文献1には、こうしたガスセンサのセンサ素子において、素子本体を覆うように多孔質保護層を設け、多孔質保護層と素子本体との間に空間を設けたものが記載されている。これにより、多孔質保護層の厚さ方向への熱伝導を空間によって断熱できるため、多孔質保護層の表面に水が付着した場合のセンサ素子の冷えが抑制され、耐被水性が向上すると説明されている。また、このような空間を形成する方法としては、燃焼によって消失する消失材（例えばカーボン、テオブロミンなど）を用いる方法が記載されている。具体的には、素子本体の表面に消失材を用いて空間の形状の消失体を形成し、次にその上に多孔質保護層となるスラリーを形成してから、多孔質保護層の焼成と消失体の燃焼とを行うことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-188853号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、消失体を燃焼させる場合、燃焼による発熱やガスの発生などに起因して、素子本体、電極、又は保護層にクラックが発生したり、電極の特性が劣化したりする場合があった。そのため、消失体を燃焼させて空間を形成する方法では、センサ素子の製造の歩留まりが悪かった。

[0005] 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、保護層の

内側に空間を有するセンサ素子を歩留まりよく製造することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、上述した主目的を達成するために以下の手段を採った。

[0007] 本発明のセンサ素子の製造方法は、

酸素イオン伝導性の固体電解質層を備え長手方向を有する素子本体と、該素子本体の前記長手方向の一方の端部である先端を含む先端部を被覆するキャップ状の保護層と、を備えたセンサ素子の製造方法であって、

焼成前又は焼成後の前記素子本体を用意する準備工程と、

焼成により前記保護層となるキャップ状の未焼成体の内側に前記準備工程で用意された前記素子本体の前記先端部が挿入された状態になるように、該未焼成体と該素子本体とを配置する配置工程と、

前記配置工程が行われた状態の前記未焼成体を焼成する焼成工程と、
を含み、

前記配置工程では、前記未焼成体が内側に有する空間支持部により該未焼成体と前記素子本体との間に空間が形成されるように、該未焼成体と該素子本体とを配置する、

ものである。

[0008] このセンサ素子の製造方法では、未焼成体が内側に空間支持部を有しており、未焼成体の内側に素子本体の先端部が挿入された状態になるように配置工程を行った状態で、空間支持部により未焼成体と素子本体との間に空間が形成されている。そのため、この未焼成体を焼成すれば、保護層と素子本体との間に空間が形成される。したがって、例えば配置工程において予め消失体を形成しておき、その後の焼成工程において消失体を燃焼させて空間を形成する必要がない。これにより、消失体の燃焼に起因する上述した問題が発生せず、保護層と素子本体との間に空間を有するセンサ素子を歩留まりよく製造できる。

[0009] 本発明のセンサ素子の製造方法において、前記未焼成体は、前記空間支持

部として、該未焼成体の底部の内側に配設された柱状部又は段差部を有しており、前記配置工程では、前記柱状部又は前記段差部に前記素子本体の前記先端が当接するまで前記素子本体の前記先端部を前記未焼成体の内側に挿入してもよい。こうすれば、配置工程において、柱状部又は段差部によって素子本体の先端と未焼成体の底部との間に空間を形成できる。また、柱状部又は段差部に素子本体の先端が当接するまで素子本体の先端部を挿入するから、素子本体の長手方向に沿った素子本体と未焼成体との位置決めがしやすい。

[0010] 本発明のセンサ素子の製造方法において、前記焼成工程では、前記素子本体の前記長手方向が鉛直方向に沿い、且つ、前記未焼成体が前記素子本体よりも鉛直上側に位置する状態で、前記未焼成体を焼成してもよい。こうすれば、焼成工程において素子本体の重さが未焼成体にかからないため、未焼成体に荷重がかかることによる不具合が発生しにくい。このような不具合の例としては、未焼成体が変形したり破壊されたりすることや、焼成工程後の保護層と素子本体との密着力に偏りが生じたりすることなどが挙げられる。

[0011] 本発明のセンサ素子の製造方法において、前記準備工程では、焼成後の前記素子本体を用意し、前記焼成工程では、前記素子本体の焼成温度よりも低い温度で前記未焼成体を焼成してもよい。ここで、準備工程で用意する素子本体が焼成前の状態であり焼成工程で素子本体と未焼成体とを共に焼成する場合、素子本体が反りやすいという問題がある。例えば、未焼成体が素子本体よりも鉛直上側に位置するように素子本体を縦向きにした状態で焼成すると、未焼成体の重さで素子本体が反る場合がある。また、素子本体を横向きに載置した状態で焼成すると、未焼成体の厚さの影響により素子本体の中央部分が載置面に向けて自重で垂れ下がることで素子本体が反る場合がある。これに対し、素子本体を予め焼成しておくことで、焼成工程において素子本体が反りにくくなる。また、焼成工程では素子本体の焼成温度よりも低い温度で焼成を行うため、素子本体が2度焼成されることによる特性の変化などの不具合を抑制できる。

[0012] 本発明のセンサ素子の製造方法において、前記焼成工程では、600℃以上の温度で前記未焼成体を焼成してもよい。ここで、未焼成体を低い温度で焼成して保護層を作製する場合、センサ素子の使用時に保護層が焼成時よりも高温になることで保護層の構成材料の焼結が進行する場合がある。これにより、保護層の内部の応力が増大して保護層にクラックが生じる場合がある。これに対し、予め600℃以上という比較的高い温度で未焼成体を焼成して保護層を作製しておくことで、センサ素子の使用時に保護層の焼結が進行することを抑制でき、保護層にクラックが生じにくくなる。

[0013] 本発明のセンサ素子の製造方法において、前記配置工程では、一体成形されたキャップ状の前記未焼成体の内側に前記素子本体の前記先端部を挿入し、該未焼成体の側部と前記素子本体との間に空間が形成されるように、該未焼成体と該素子本体とを配置してもよい。こうすれば、一体成形されたキャップ状の未焼成体を用いるため、例えば成形された複数の部材を接合して得たキャップ状の未焼成体を用いる場合と比較して、未焼成体の作製のための工数を削減できる。

[0014] 本発明のセンサ素子の製造方法は、前記焼成工程の後に、前記保護層の側部と前記素子本体との間の前記空間のうち前記素子本体の前記先端とは反対側の開口を塞ぐように目封止部を形成する目封止工程、を含んでいてもよい。こうすれば、保護層の側部と素子本体との間の空間の開口を目封止部によって塞ぐことができる。

[0015] 本発明のセンサ素子の製造方法において、前記素子本体は、前記長手方向に沿った表面であり互いに前記素子本体の反対側に位置する面である第1面及び第2面を有し、前記配置工程では、前記未焼成体が側部の内側に有しており長手方向が該未焼成体の深さ方向に沿っている前記空間支持部である第1柱状部により前記未焼成体と前記第1面との間に空間が形成され、前記未焼成体が側部の内側に有しており長手方向が該未焼成体の深さ方向に沿っている前記空間支持部である第2柱状部により前記未焼成体と前記第2面との間に空間が形成されるように、該未焼成体と該素子本体とを配置してもよい。

。こうすれば、配置工程において、前記空間支持部としての第１柱状部及び第２柱状部によってそれぞれ空間を形成できる。また、第１柱状部及び第２柱状部は、未焼成体に素子本体の先端部が挿入された状態で、素子本体から見て互いに反対側に位置する。そのため、配置工程において素子本体の先端部を第１柱状部と第２柱状部との間に配置すれば、空間が形成されることになる。したがって、配置工程において第１面及び第２面に垂直な方向に沿った素子本体と未焼成体との位置決めがしやすい。

[0016] 本発明のセンサ素子の製造方法において、前記保護層はコージェライトを主成分としてもよい。また、本発明のセンサ素子の製造方法において、前記未焼成体は、モールドキャスト法又は粉末圧粉法で形成されたものであってもよい。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]ガスセンサ１００の縦断面図。

[図2]センサ素子１０１の構成の一例を概略的に示した斜視図。

[図3]図２の縦断面図。

[図4]図２のＡ－Ａ断面図。

[図5]図２のＢ－Ｂ断面図。

[図6]図２の横断面の部分断面図。

[図7]目封止部９４の断面図。

[図8]成形型１５０により未焼成体１９０を作製する様子を示す説明図。

[図9]未焼成体１９０にセンサ素子本体１０１ａの先端部１０１ｂを挿入して焼成する様子を示す説明図。

[図10]未焼成体１９０にセンサ素子本体１０１ａの先端部１０１ｂを挿入して焼成する様子を示す説明図。

[図11]プラズマガン１７０を用いて目封止部９４を形成する様子を示す説明図。

[図12]変形例の保護層９０の説明図。

[図13]変形例の保護層９０の説明図。

[図14]変形例の保護層90の説明図。

[図15]変形例の保護層90の説明図。

[図16]変形例の保護層90の説明図。

[図17]変形例の配置工程の説明図。

[図18]変形例の目封止部94の説明図。

[図19]変形例のセンサ素子101の縦断面図。

発明を実施するための形態

[0018] 次に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。図1は本発明の一実施形態であるガスセンサ100の縦断面図、図2はセンサ素子101の構成の一例を概略的に示した斜視図、図3は図2の縦断面図、図4は図2のA-A断面図、図5は図2のB-B断面図、図6は図2の横断面の部分断面図、図7は目封止部94の断面図である。

[0019] ガスセンサ100は、センサ素子101と、センサ素子101の長手方向の一端（図1の下端）を覆って保護する保護カバー110と、センサ素子101を封入固定する素子封止体120と、素子封止体120に取り付けられたナット130と、を備えている。このガスセンサ100は、図示するように例えば車両の排ガス管などの配管140に取り付けられて、被測定ガスとしての排気ガスに含まれる特定ガス（本実施形態ではNO_x）の濃度を測定するために用いられる。センサ素子101は、センサ素子本体101aと、センサ素子本体101aを被覆する多孔質の保護層90と、目封止部94と、を備えている。

[0020] 保護カバー110は、センサ素子101の一端を覆う有底筒状の内側保護カバー111と、この内側保護カバー111を覆う有底筒状の外側保護カバー112とを備えている。内側保護カバー111及び外側保護カバー112には、被測定ガスを保護カバー110内に流通させるための複数の孔が形成されている。センサ素子101の一端は、内側保護カバー111で囲まれた空間内に配置されている。

[0021] 素子封止体120は、円筒状の主体金具122と、主体金具122の内側

の貫通孔内に封入されたセラミックス製のサポーター 1 2 4 と、主体金具 1 2 2 の内側の貫通孔内に封入されタルクなどのセラミックス粉末を成形した圧粉体 1 2 6 と、を備えている。センサ素子 1 0 1 は素子封止体 1 2 0 の中心軸上に位置しており、素子封止体 1 2 0 を前後方向に貫通している。圧粉体 1 2 6 は主体金具 1 2 2 とセンサ素子 1 0 1 との間で圧縮されている。これにより、圧粉体 1 2 6 が主体金具 1 2 2 内の貫通孔を封止すると共にセンサ素子 1 0 1 を固定している。

[0022] ナット 1 3 0 は、主体金具 1 2 2 と同軸に固定されており、外周面に雄ネジ部が形成されている。ナット 1 3 0 の雄ネジ部は、配管 1 4 0 に溶接され内周面に雌ネジ部が設けられた取付用部材 1 4 1 内に挿入されている。これにより、ガスセンサ 1 0 0 は、センサ素子 1 0 1 の一端や保護カバー 1 1 0 の部分が配管 1 4 0 内に突出した状態で、配管 1 4 0 に固定できるようになっている。

[0023] センサ素子 1 0 1 のセンサ素子本体 1 0 1 a は、図 2 及び図 3 に示すように長尺な直方体形状をしている。以下には、センサ素子 1 0 1 について詳説するが、説明の便宜上、センサ素子本体 1 0 1 a の長手方向を前後方向、センサ素子本体 1 0 1 a の厚み方向を上下方向、センサ素子本体 1 0 1 a の幅方向を左右方向と称することとする。図 3 は、前後上下方向に平行な断面を示しており、図 6 は前後左右方向に平行な断面を示しており、図 7 は上下左右方向に平行な断面を示している。

[0024] 図 3 に示すように、センサ素子 1 0 1 は、それぞれがジルコニア (ZrO_2) 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（センサ素子本体 1 0 1 a）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。係るセンサ素子本体 1 0 1 a 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。

[0025] センサ素子本体 101a の一先端部（前方向の端部）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とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。

[0026] 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本体101a内部の空間である。

[0027] 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。なお、ガス導入口10から第2内部空所40までの空間を被測定ガス流通部9と称する。被測定ガス流通部9は、略直方体形状に形成されている。被測定ガス流通部9の長手方向は前後方向と平行である。

[0028] また、被測定ガス流通部9よりも先端側から遠い位置には、第3基板層3の上面と、スペーサ層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43が設けられている。基準ガス導入空間43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。

[0029] 大気導入層48は、多孔質セラミックスからなる層であって、大気導入層48には基準ガス導入空間43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48は、基準電極42を被覆するように形成されている。

[0030] 基準電極42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43につながる大気導入層48が設けられている。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 内や第 2 内部空所 4 0 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。

[0031] 被測定ガス流通部 9 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本体 1 0 1 a 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、センサ素子本体 1 0 1 a の外部から第 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 からセンサ素子本体 1 0 1 a の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圧力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圧力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。

[0032] 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 と対応する領域にセンサ素子本体 1 0 1 a の外側に露出する態様にて設けられた外側ポンプ電極 2 3 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。外側ポンプ電極 2 3 は、センサ素子本体 1 0 1 a の上面に設けられている。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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、第 3 基板層 3 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。

[0037] 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 が目標値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 20 内の酸素濃度は所定の一定値に保つこと

ができる。

[0038] 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。

[0039] 第2内部空所40は、第3拡散律速部30を通じて導入された被測定ガス中の窒素酸化物（ 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、補助ポンプセル50により酸素濃度が調整された第2内部空所40において、さらに、測定用ポンプセル41の動作により NO_x 濃度が測定される。

[0040] 第2内部空所40では、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が行われるようになっている。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。

[0041] 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、センサ素子本体101a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。

[0042] 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には、底部電極部51bが形成され、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 5 1 についても、内側ポンプ電極 2 2 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。

[0043] 補助ポンプセル 5 0 においては、補助ポンプ電極 5 1 と外側ポンプ電極 2 3 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 4 0 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 4 0 内に汲み入れることが可能となっている。

[0044] また、第 2 内部空所 4 0 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 5 1 と、基準電極 4 2 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、第 3 基板層 3 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 8 1 が構成されている。

[0045] なお、この補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 1 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 5 2 にて、補助ポンプセル 5 0 がポンピングを行う。これにより第 2 内部空所 4 0 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。

[0046] 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 8 0 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 8 0 に入力され、その起電力 V_0 の上述した目標値が制御されることにより、第 3 拡散律速部 3 0 から第 2 内部空所 4 0 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 2 1 と補助ポンプセル 5 0 との働きによって、第 2 内部空所 4 0 内での酸素濃度は約 0.001 ppm 程度の一定の値に保たれる。

[0047] 測定用ポンプセル 4 1 は、第 2 内部空所 4 0 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 4 1 は、第 2 内部空所 4 0 に面する第 1 固体電解質層 4 の上面であって第 3 拡散律速部 3 0 から離間した位

置に設けられた測定電極 4 4 と、外側ポンプ電極 2 3 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。

[0048] 測定電極 4 4 は、多孔質サーメット電極である。測定電極 4 4 は、第 2 内部空所 4 0 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。さらに、測定電極 4 4 は、第 4 拡散律速部 4 5 によって被覆されてなる。

[0049] 第 4 拡散律速部 4 5 は、セラミックス多孔体にて構成される膜である。第 4 拡散律速部 4 5 は、測定電極 4 4 に流入する NO_x の量を制限する役割を担うとともに、測定電極 4 4 の保護膜としても機能する。測定用ポンプセル 4 1 においては、測定電極 4 4 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 $I_p 2$ として検出することができる。

[0050] また、測定電極 4 4 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 4 4 と、基準電極 4 2 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 8 2 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 8 2 にて検出された起電力 $V 2$ に基づいて可変電源 4 6 が制御される。

[0051] 第 2 内部空所 4 0 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 4 5 を通じて測定電極 4 4 に到達することとなる。測定電極 4 4 の周囲の被測定ガス中の窒素酸化物は還元されて ($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$) 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 4 1 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 8 2 にて検出された起電力 $V 2$ が一定となるように可変電源 4 6 の電圧 $V_p 2$ が制御される。測定電極 4 4 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 4 1 におけるポンプ電流 $I_p 2$ 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。

[0052] また、測定電極 4 4 と、第 1 固体電解質層 4 と、第 3 基板層 3 と基準電極 4 2 を組み合わせて、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 4 4 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。

[0053] 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、第 3 基板層 3 と、外側ポンプ電極 2 3 と、基準電極 4 2 とから電気化学的なセンサセル 8 3 が構成されており、このセンサセル 8 3 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。

[0054] このような構成を有するガスセンサ 1 0 0 においては、主ポンプセル 2 1 と補助ポンプセル 5 0 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 4 1 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 4 1 より汲み出されることによって流れるポンプ電流 I_p 2 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。

[0055] さらに、センサ素子本体 1 0 1 a は、固体電解質の酸素イオン伝導性を高めるために、センサ素子本体 1 0 1 a を加熱して保温する温度調整の役割を担うヒータ部 7 0 を備えている。ヒータ部 7 0 は、ヒータコネクタ電極 7 1 と、ヒータ 7 2 と、スルーホール 7 3 と、ヒータ絶縁層 7 4 と、圧力放散孔 7 5 と、を備えている。

[0056] ヒータコネクタ電極 7 1 は、第 1 基板層 1 の下面に接する態様にて形成されてなる電極である。ヒータコネクタ電極 7 1 を外部電源と接続することによって、外部からヒータ部 7 0 へ給電することができるようになっている。

[0057] ヒータ 7 2 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 7 2 は、スルーホール 7 3 を介して

ヒータコネクタ電極 7 1 と接続されており、該ヒータコネクタ電極 7 1 を通じて外部より給電されることにより発熱し、センサ素子本体 1 0 1 a を形成する固体電解質の加熱と保温を行う。

[0058] また、ヒータ 7 2 は、第 1 内部空所 2 0 から第 2 内部空所 4 0 の全域に渡って埋設されており、センサ素子本体 1 0 1 a 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。

[0059] ヒータ絶縁層 7 4 は、ヒータ 7 2 の上下面に、アルミナ等の絶縁体によって形成されてなる絶縁層である。ヒータ絶縁層 7 4 は、第 2 基板層 2 とヒータ 7 2 との間の電氣的絶縁性、および、第 3 基板層 3 とヒータ 7 2 との間の電氣的絶縁性を得る目的で形成されている。

[0060] 圧力放散孔 7 5 は、第 3 基板層 3 及び大気導入層 4 8 を貫通し、基準ガス導入空間 4 3 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 7 4 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。

[0061] ここで、センサ素子本体 1 0 1 a のうち、固体電解質層（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）の酸素イオン伝導性を利用して NO_x を検出するのに用いられる電極群（内側ポンプ電極 2 2、外側ポンプ電極 2 3、補助ポンプ電極 5 1 及び測定電極 4 4）が設けられている部分を、先端部 1 0 1 b と称する。先端部 1 0 1 b は、センサ素子本体 1 0 1 a の前端面（ガス導入口 1 0 を含む面）から測定電極 4 4 を超える所定位置までの部分（前端部）である。先端部 1 0 1 b の後端は、被測定ガス流通部 9 の後端よりも後方に位置する。すなわち、被測定ガス流通部 9 は先端部 1 0 1 b に含まれている。先端部 1 0 1 b のうち上面及び下面には、緩衝層 8 4 が配設されている。また、先端部 1 0 1 b の周囲は、保護層 9 0 によって被覆されている。

[0062] センサ素子本体 1 0 1 a は、図 2，3 に示すように、緩衝層 8 4 を備えている。緩衝層 8 4 は、多孔質体であり、センサ素子本体 1 0 1 a の表面に配設されて保護層 9 0 及び目封止部 9 4 の少なくとも一方とセンサ素子本体 1 0 1 a とを接着する役割を果たす。本実施形態では、緩衝層 8 4 は保護層 9

0 及び目封止部 9 4 の各々とセンサ素子本体 1 0 1 a とを接着している。緩衝層 8 4 は、第 2 固体電解質層 6 の上面の少なくとも一部を被覆する上側緩衝層 8 4 a と、第 1 基板層 1 の下面の少なくとも一部を被覆する下側緩衝層 8 4 b と、を備えている。上側緩衝層 8 4 a は、外側ポンプ電極 2 3 も被覆している。上側緩衝層 8 4 a は、先端部 1 0 1 b のうち上面部分に配設されており、先端部 1 0 1 b よりも後方まで存在している。下側緩衝層 8 4 b は、先端部 1 0 1 b のうち下面部分に配設されており、先端部 1 0 1 b よりも後方まで存在している。そのため、図 2, 3 に示すように、上側緩衝層 8 4 a 及び下側緩衝層 8 4 b の各々は、保護層 9 0 よりも後方まで存在している。また、上側緩衝層 8 4 a 及び下側緩衝層 8 4 b の各々は、目封止部 9 4 よりも後方まで存在して、目封止部 9 4 の後方にはみ出している。緩衝層 8 4 は、例えばアルミナ、ジルコニア、スピネル、コーージェライト、マグネシアなどの多孔質セラミックスからなるものである。緩衝層 8 4 の主成分は、保護層 9 0 の主成分と同じであることが好ましい。本実施形態では、緩衝層 8 4 はアルミナからなる多孔質セラミックスであるものとした。特に限定するものではないが、緩衝層 8 4 の膜厚は例えば 5 ~ 5 0 μm である。緩衝層 8 4 の気孔率は、1 0 % ~ 7 1 % とすることが好ましい。緩衝層 8 4 の気孔率は、7 0 % 以下としてもよいし、6 0 % 以下としてもよい。また、緩衝層 8 4 の表面（上側緩衝層 8 4 a の上面及び下側緩衝層 8 4 b の下面）の算術平均粗さ R_a は 2. 0 ~ 5. 0 μm とすることが好ましい。緩衝層 8 4 は、センサ素子本体 1 0 1 a と保護層 9 0 及び目封止部 9 4 との密着力を高める役割を果たす。

[0063] 保護層 9 0 は、本体部 9 0 a と、本体部 9 0 a とセンサ素子本体 1 0 1 a との間に配設された柱状部 9 1 と、を備えている。本体部 9 0 a は、ガス導入口 1 0 が設けられたセンサ素子本体 1 0 1 a の前端面の全面を覆い、その前端面に接続するセンサ素子本体 1 0 1 a の上面、下面、左面及び右面の一部を覆うようにキャップ状（有底筒状、1 面が開口した箱状、とも称する）に設けられている。本体部 9 0 a のうち、センサ素子本体 1 0 1 a の前端面

を覆う部分、すなわちキャップ状の保護層 90 の底部を構成する部分を、底部 90 b と称する。本体部 90 a のうち、センサ素子本体 101 a の上下左右を覆う部分、すなわちキャップ状の保護層 90 の側部を構成する部分を、側部 90 c と称する。本体部 90 a は、緩衝層 84 のうち先端部 101 b に含まれる部分も被覆している。本体部 90 a は、センサ素子本体 101 a の上面に設けられた外側ポンプ電極 23 も被覆している。そのため、保護層 90 は、被測定ガスに含まれるオイル成分等の被毒物質が外側ポンプ電極 23 に付着するのを抑制して、外側ポンプ電極 23 の劣化を抑制する役割を果たす。本体部 90 a はガス導入口 10 も覆っているが、保護層 90 は多孔質体で構成されているため、被測定ガスは保護層 90 の内部を流通してガス導入口 10 に到達可能である。本体部 90 a と先端部 101 b の表面との間には、空間 95 が存在している。空間 95 には、上側空間 95 a, 下側空間 95 b, 左側空間 95 c, 右側空間 95 d 及び前側空間 95 e が含まれる。上側空間 95 a は、本体部 90 a とセンサ素子本体 101 a の上面との間の空間である。下側空間 95 b は、本体部 90 a とセンサ素子本体 101 a の下面との間の空間である。左側空間 95 c は、本体部 90 a とセンサ素子本体 101 a の左面との間の空間である。右側空間 95 d は、本体部 90 a とセンサ素子本体 101 a の右面との間の空間である。前側空間 95 e は、本体部 90 a とセンサ素子本体 101 a の前面との間の空間である。上側空間 95 a の高さは、 $10\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。上側空間 95 a の高さは、 $200\mu\text{m}$ 以上であってもよいし、 $200\mu\text{m}$ 超過であってもよい。上側空間 95 a の高さは、 1mm 以下であってもよいし、 $250\mu\text{m}$ 以下であってもよい。これらの高さの数値範囲は、下側空間 95 b, 左側空間 95 c, 右側空間 95 d 及び前側空間 95 e についても同様である。なお、上側空間 95 a 及び下側空間 95 b の高さ方向は上下方向であり、左側空間 95 c 及び右側空間 95 d の高さ方向は左右方向であり、前側空間 95 e の高さ方向は前後方向である。これは、後述する上側柱状部 91 a, 下側柱状部 91 b, 左側柱状部 91 c

， 右側柱状部 9 1 d 及び前側柱状部 9 1 e の高さ方向も同様である。

[0064] 柱状部 9 1 には、 1 以上の上側柱状部 9 1 a， 1 以上の下側柱状部 9 1 b， 1 以上の左側柱状部 9 1 c， 1 以上の右側柱状部 9 1 d 及び 1 以上の前側柱状部 9 1 e が含まれる。柱状部 9 1 は、保護層 9 0 とセンサ素子本体 1 0 1 a との間の空間 9 5 を支持する空間支持部の役割を果たす。上側柱状部 9 1 a は、センサ素子本体 1 0 1 a の上面に垂直な方向に上側空間 9 5 a を支持する。すなわち上側柱状部 9 1 a は上側空間 9 5 a を上下に支持する。本実施形態では、上側柱状部 9 1 a は 2 個存在し、左右に並べて配置されている。下側柱状部 9 1 b は、センサ素子本体 1 0 1 a の下面に垂直な方向に下側空間 9 5 b を支持する。すなわち下側柱状部 9 1 b は下側空間 9 5 b を上下に支持する。本実施形態では、下側柱状部 9 1 b は 2 個存在し、左右に並べて配置されている。左側柱状部 9 1 c は、センサ素子本体 1 0 1 a の左面に垂直な方向に左側空間 9 5 c を支持する。すなわち左側柱状部 9 1 c は左側空間 9 5 c を左右に支持する。本実施形態では、左側柱状部 9 1 c は 1 個存在する。右側柱状部 9 1 d は、センサ素子本体 1 0 1 a の右面に垂直な方向に右側空間 9 5 d を支持する。すなわち右側柱状部 9 1 d は右側空間 9 5 d を左右に支持する。本実施形態では、右側柱状部 9 1 d は 1 個存在する。前側柱状部 9 1 e は、センサ素子本体 1 0 1 a の前面に垂直な方向に前側空間 9 5 e を支持する。すなわち前側柱状部 9 1 e は前側空間 9 5 e を前後に支持する。本実施形態では、前側柱状部 9 1 e は 2 個存在し、左右に並べて配置されている。

[0065] 上側柱状部 9 1 a は、長手方向がセンサ素子本体 1 0 1 a の長手方向すなわち前後方向に沿っている。上側柱状部 9 1 a は、図 4， 5 に示すように、センサ素子本体 1 0 1 a の上面に対向する対向面（ここでは上側柱状部 9 1 a の下面）が、上側柱状部 9 1 a の長手方向に垂直な断面視でセンサ素子本体 1 0 1 a の上面に向かって円弧状に膨らんだ形状をしている。「円弧状」には、真円状や楕円状を含む。本実施形態では、上側柱状部 9 1 a は、全体が半円柱状をしている。「半円柱状」には、断面が真円の半円である形状と

断面が楕円の半円である形状とを含む。上側柱状部 9 1 a の前端は、本体部 9 0 a と接続されている。言い換えると、上側柱状部 9 1 a の前方と本体部 9 0 a との間には空間 9 5 が存在しない。上側柱状部 9 1 a は、本体部 9 0 a の後端までは配設されていない。そのため、図 3 に示すように、上側柱状部 9 1 a の後端部 9 3 a と目封止部 9 4 とは前後に離間しており、上側柱状部 9 1 a と目封止部 9 4 とは接触していない。

[0066] 下側柱状部 9 1 b, 左側柱状部 9 1 c, 及び右側柱状部 9 1 d は、上側柱状部 9 1 a と同様の構成をしている。具体的には、下側柱状部 9 1 b は、長手方向がセンサ素子本体 1 0 1 a の長手方向に沿っている。下側柱状部 9 1 b は、図 4, 5 に示すように、センサ素子本体 1 0 1 a の下面に対向する対向面（ここでは下側柱状部 9 1 b の上面）が、下側柱状部 9 1 b の長手方向に垂直な断面視でセンサ素子本体 1 0 1 a の下面に向かって円弧状に膨らんだ形状をしている。左側柱状部 9 1 c は、長手方向がセンサ素子本体 1 0 1 a の長手方向に沿っている。左側柱状部 9 1 c は、図 4, 5 に示すように、センサ素子本体 1 0 1 a の左面に対向する対向面（ここでは左側柱状部 9 1 c の右面）が、左側柱状部 9 1 c の長手方向に垂直な断面視でセンサ素子本体 1 0 1 a の左面に向かって円弧状に膨らんだ形状をしている。右側柱状部 9 1 d は、長手方向がセンサ素子本体 1 0 1 a の長手方向に沿っている。右側柱状部 9 1 d は、図 4, 5 に示すように、センサ素子本体 1 0 1 a の右面に対向する対向面（ここでは右側柱状部 9 1 d の左面）が、右側柱状部 9 1 d の長手方向に垂直な断面視でセンサ素子本体 1 0 1 a の右面に向かって円弧状に膨らんだ形状をしている。下側柱状部 9 1 b, 左側柱状部 9 1 c, 及び右側柱状部 9 1 d の各々は、全体が半円柱状をしている。下側柱状部 9 1 b, 左側柱状部 9 1 c, 及び右側柱状部 9 1 d の各々の前端は、本体部 9 0 a と接続されている。下側柱状部 9 1 b, 左側柱状部 9 1 c, 及び右側柱状部 9 1 d の各々の後端部 9 3 b, 9 3 c, 9 3 d は、目封止部 9 4 とは前後に離間している（図 3, 6 参照）。

[0067] 図 4 に示すように、2 個の上側柱状部 9 1 a は、センサ素子本体 1 0 1 a

の上面のうち被測定ガス流通部 9 をその上面に投影した領域 102 a を避けるように、領域 102 a の左右両側に 1 個ずつ配置されている。同様に、2 個の下側柱状部 91 b は、センサ素子本体 101 a の下面のうち被測定ガス流通部 9 をその下面に投影した領域 102 b を避けるように、領域 102 b の左右両側に 1 個ずつ配置されている。同様に、左側柱状部 91 c 及び右側柱状部 91 d の各々は、センサ素子本体 101 a の左面及び右面に被測定ガス流通部 9 を投影した領域 102 c, 102 d を避けて配置されている。なお、図 4 に示すように、本実施形態では、センサ素子本体 101 a の上面、下面、左面及び右面のうち、上面が最も被測定ガス流通部 9 に近い面である。また、外側ポンプ電極 23 はこのセンサ素子本体 101 a の上面の領域 102 a 内に配設されている。

[0068] 前側柱状部 91 e は、図 3, 5 に示すように、長手方向が上下方向に沿っている。前側柱状部 91 e は、図 6 に示すように、センサ素子本体 101 a の前面に対向する対向面（ここでは前側柱状部 91 e の後面）が、前側柱状部 91 e の長手方向に垂直な断面視でセンサ素子本体 101 a の前面に向かって円弧状に膨らんだ形状をしている。本実施形態では、前側柱状部 91 e は、全体が半円柱状をしている。図 5, 6 に示すように、2 個の前側柱状部 91 e は、センサ素子本体 101 a の前面のうち被測定ガス流通部 9 をその前面に投影した領域 102 e を避けるように、領域 102 e の左右両側に 1 個ずつ配置されている。前側柱状部 91 e は領域 102 e を避けているため、ガス導入口 10 も避けて配置されている。

[0069] 上側柱状部 91 a の高さ t（図 4 参照）を調整することで、上側空間 95 a の高さを調整することができる。そのため、上側柱状部 91 a の高さ t は、 $10\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。上側柱状部 91 a の高さ t は、 $200\mu\text{m}$ 以上であってもよいし、 $200\mu\text{m}$ 超過であってもよい。上側柱状部 91 a の高さ t は、 1mm 以下であってもよいし、 $250\mu\text{m}$ 以下であってもよい。これらの高さ t の数値範囲は、下側柱状部 91 b, 左側柱状部 91 c, 右側柱状部 91

d, 前側柱状部 9 1 e についても同様である。

[0070] 上側柱状部 9 1 a の幅 w (図 4 参照) は、例えば自身の高さ t の 0.5 倍以上 3.5 倍以下としてもよい。上側柱状部 9 1 a の幅 w は、例えば $5\ \mu\text{m}$ 以上としてもよいし、 $50\ \mu\text{m}$ 以上としてもよいし、 $150\ \mu\text{m}$ 以上としてもよいし、 $300\ \mu\text{m}$ 以上としてもよいし、 $600\ \mu\text{m}$ 以上としてもよい。また、上側柱状部 9 1 a の幅 w は、 $2\ \text{mm}$ 以下としてもよいし、 $1\ \text{mm}$ 以下としてもよいし、 $700\ \mu\text{m}$ 以下としてもよい。これらの幅 w の数値範囲は、下側柱状部 9 1 b, 左側柱状部 9 1 c, 右側柱状部 9 1 d, 前側柱状部 9 1 e についても同様である。なお、上側柱状部 9 1 a 及び下側柱状部 9 1 b の幅方向は左右方向であり、左側柱状部 9 1 c 及び右側柱状部 9 1 d の幅方向は上下方向であり、前側柱状部 9 1 e の幅方向は左右方向である。

[0071] 上側柱状部 9 1 a の長手方向の大きさ (長さ) は、例えば $8\ \text{mm}$ 以上としてもよいし、 $8.5\ \text{mm}$ 以上としてもよいし、 $10\ \text{mm}$ 以上としてもよい。側柱状部 9 1 a の長手方向の大きさ (長さ) は、 $15\ \text{mm}$ 以下としてもよい。また、上側柱状部 9 1 a の長さは、保護層 9 0 の前端から後端までの長さの 70% 以上 100% 以下としてもよいし、80% 以上としてもよいし、90% 以上としてもよい。これらの長さの数値範囲は、下側柱状部 9 1 b, 左側柱状部 9 1 c, 及び右側柱状部 9 1 d についても同様である。

[0072] 図 4, 5 に示すように、1 以上の上側柱状部 9 1 a と 1 以上の下側柱状部 9 1 b とは、互いに対応する位置にあるもの同士の左右の位置が互いに少なくとも一部重複するように配設されている。すなわち、左側の上側柱状部 9 1 a と左側の下側柱状部 9 1 b との左右の位置が少なくとも一部重複しており、右側の上側柱状部 9 1 a と右側の下側柱状部 9 1 b との左右の位置が少なくとも一部重複している。また、本実施形態では上側柱状部 9 1 a の幅 w と下側柱状部 9 1 b の幅 w とは同じ値であり、左側の上側柱状部 9 1 a と左側の下側柱状部 9 1 b との左右の位置が一致し、右側の上側柱状部 9 1 a と右側の下側柱状部 9 1 b との左右の位置が一致している。ただし、これに限らず、上側柱状部 9 1 a と下側柱状部 9 1 b との左右の位置が重複していな

くてもよい。

[0073] 同様に、1以上の上側柱状部91aと1以上の前側柱状部91eとについても、互いに対応する位置にあるもの同士の左右の位置が互いに少なくとも一部重複するように配設されている（図5参照）。また、本実施形態では上側柱状部91aの幅wと前側柱状部91eの幅wとは同じ値であり、左側の上側柱状部91aと左側の前側柱状部91eとの左右の位置が一致し、右側の上側柱状部91aと右側の前側柱状部91eとの左右の位置が一致している。ただし、これに限らず、上側柱状部91aと前側柱状部91eとの左右の位置が重複していなくてもよい。

[0074] 図4，5に示すように、左側柱状部91cと右側柱状部91dとは、上下の位置が少なくとも一部重複している。また、本実施形態では左側柱状部91cの幅wと右側柱状部91dの幅wとは同じ値であり、これらの上下の位置が一致している。ただし、これに限らず、左側柱状部91cと右側柱状部91dとの上下の位置が重複していなくてもよい。

[0075] 保護層90は、多孔質体であり、構成粒子としてセラミック粒子を含むことが好ましく、アルミナ、ジルコニア、スピネル、コージェライト、チタニア、及びマグネシアのいずれかの粒子又は少なくともいずれかの粒子を主成分として含むことがより好ましい。本実施形態では、保護層90はコージェライトを主成分とする多孔質体とした。なお、主成分とは、50体積%以上の体積割合を占める成分又は全成分のうち最も体積割合の高い成分のことをいう。保護層90は、全成分のうち主成分が90体積%以上としてもよいし、95体積%以上としてもよい。保護層90の気孔率は例えば5%～45%である。保護層90の気孔率は20%以上としてもよい。保護層90の本体部90aの厚さは例えば100 μ m以上としてもよいし、300 μ m以上としてもよい。本体部90aの厚さは例えば1.5mm以下としてもよいし、1mm以下としてもよいし、500 μ m以下としてもよいし、400 μ m以下としてもよい。

[0076] 目封止部94は、センサ素子本体101aの長手方向に沿った表面の一部

を被覆する多孔質体である。目封止部 9 4 は、センサ素子本体 1 0 1 a の上面（ここでは上側緩衝層 8 4 a の上面）、下面（ここでは下側緩衝層 8 4 b の下面）、左面及び右面のうち 1 以上を被覆している。本実施形態では、図 7 に示すように、目封止部 9 4 は、センサ素子本体 1 0 1 a の上面、下面、左面及び右面のいずれも被覆しており、これらの各々の面と密着している。目封止部 9 4 のうちセンサ素子本体 1 0 1 a の上面、下面、左面及び右面をそれぞれ被覆する部分は、隣り合う部分同士が互いに接続されている。また、目封止部 9 4 は、保護層 9 0 の後端に接するように配設されている。より具体的には、目封止部 9 4 は、本体部 9 0 a の後端面と接触している。これらにより、目封止部 9 4 は、本体部 9 0 a の後端の開口、すなわち上側空間 9 5 a、下側空間 9 5 b、左側空間 9 5 c 及び右側空間 9 5 d の各々の後端を、塞いでいる。ただし、目封止部 9 4 も多孔質体であるため、被測定ガスは目封止部 9 4 を通過可能である。目封止部 9 4 は、保護層 9 0 と主成分が同じであり、且つ、保護層 9 0 よりも気孔率が高い。そのため、目封止部 9 4 は、保護層 9 0 よりもヤング率が低い低ヤング率部となっている。目封止部 9 4 の気孔率は、1 0 % 以上であってもよい。目封止部 9 4 の気孔率は 2 0 % 超過であってもよいし、3 0 % 以上であってもよいし、4 0 % 超過であってもよい。目封止部 9 4 の気孔率は、5 0 % 以下であってもよい。

[0077] 目封止部 9 4 は、主成分が保護層 9 0 と同じであるため、保護層 9 0 と同様に、構成粒子としてセラミック粒子を含むことが好ましく、アルミナ、ジルコニア、スピネル、コーゼライト、チタニア、及びマグネシアのいずれかの粒子又は少なくともいずれかの粒子を主成分として含むことがより好ましい。目封止部 9 4 は、全成分のうち主成分が 9 0 体積%以上としてもよいし、9 5 体積%以上としてもよい。本実施形態では、目封止部 9 4 はコーゼライトを主成分とする多孔質体とした。

[0078] 保護層 9 0 及び目封止部 9 4 の気孔率は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察して得られた画像（SEM画像）を用いて以下のように導出した値とする。まず、測定対象（例えば保護層 9 0）の断面を観察面とするよう

に測定対象の厚さ方向に沿って保護層 90 を切断し、切断面の樹脂埋め及び研磨を行って観察用試料とする。続いて、SEM 写真（2 次電子像、加速電圧 15 kV、倍率 2000 倍）にて観察用試料の観察面を撮影することで測定対象の SEM 画像を得る。次に、得た画像を画像解析することにより、画像中の画素の輝度データの輝度分布から判別分析法（大津の 2 値化）で閾値を決定する。その後、決定した閾値に基づいて画像中の各画素を物体部分と気孔部分とに 2 値化して、物体部分の面積と気孔部分の面積とを算出する。そして、全面積（物体部分と気孔部分の合計面積）に対する気孔部分の面積の割合を、気孔率（単位：％）として導出する。

[0079] 次に、こうしたガスセンサ 100 の製造方法について説明する。まず、ガスセンサ 100 のうちセンサ素子 101 の製造方法について説明する。図 8 は、成形型 150 により未焼成体 190 を作製する様子を示す説明図である。図 9 及び図 10 は、未焼成体 190 にセンサ素子本体 101 a の先端部 101 b を挿入して焼成する様子を示す説明図である。図 11 は、プラズマガン 170 を用いて目封止部 94 を形成する様子を示す説明図である。

[0080] [準備工程]

センサ素子 101 を製造する際には、まず、焼成前又は焼成後のセンサ素子本体 101 a を用意する準備工程を行う。本実施形態の準備工程では、焼成後のセンサ素子本体 101 a を作製することでセンサ素子本体 101 a を用意する。準備工程では、まず、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。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電極や絶縁層、ヒータ等のパターンを印刷する。また、第 2 固体電解質層 6 となるセラミックスグリーンシートの表面（センサ素子本体 101 a の上面となる面）には、焼成後に上側緩衝層 84 a となるペーストをスクリーン印刷する。同様に、第 1 基板層 1 となるセラミックスグリーンシートの表面（センサ素子本体 101 a の下面となる面）には、焼成後に下側緩衝層 84 b となるペーストをスクリーン

印刷する。なお、上側緩衝層 8 4 a 及び下側緩衝層 8 4 b となるペーストは、例えば、上述した緩衝層 8 4 の材質からなる原料粉末（本実施形態ではコーゼライトの原料粉末）と、造孔材と、有機バインダー及び有機溶剤を混合したものを用いる。コーゼライトの原料粉末は、具体的には MgO 、 Al_2O_3 及び SiO_2 を含む粉末である。次に、このように各種のパターンを形成した 6 枚のセラミックスグリーンシートを積層して積層体とする。その積層体を切断してセンサ素子本体 1 0 1 a の大きさの小積層体に切り分ける。この小積層体が、焼成前のセンサ素子本体 1 0 1 a である。その後、小積層体を所定の焼成温度（例えば $1300 \sim 1500^{\circ}C$ ）で焼成して、センサ素子本体 1 0 1 a を得る。なお、焼成後に上側緩衝層 8 4 a 及び下側緩衝層 8 4 b となるペーストの印刷は、上述した積層体を作製した後に行ってもよい。また、上側緩衝層 8 4 a 及び下側緩衝層 8 4 b となるペーストに用いる原料粉末は、コーゼライトの原料粉末ではなくアルミナの粉末としてもよい。

[0081] [配置工程]

続いて、焼成により保護層 9 0 となるキャップ状の未焼成体と、準備工程で用意されたセンサ素子本体 1 0 1 a と、を所定の位置関係になるように配置する配置工程を行う。本実施形態の配置工程では、まず、キャップ状の未焼成体を作製して用意し、その後に未焼成体とセンサ素子本体 1 0 1 a との配置を行う。未焼成体の用意は、準備工程の前に行ったり準備工程と並行して行ったりしてもよい。

[0082] 本実施形態では、焼成により保護層 9 0 となる未焼成体 1 9 0 を、成形型 1 5 0 を用いてモールドキャスト法（ゲルキャスト法とも言う）により作製する。また、本実施形態では、未焼成体 1 9 0 を一体成形する。モールドキャスト法は、スラリーを、スラリー自身の化学反応により固化して成形体とする方法であり、例えば特開 2 0 1 6 - 9 5 2 8 7 号公報に記載されている。未焼成体 1 9 0 を作製する際には、まず、所定の成形型 1 5 0 を用意する（図 8 A）。成形型 1 5 0 は、外型を 2 つに分割した形状の第 1 外型 1 5 1 及び第 2 外型 1 5 2 と、第 1 外型 1 5 1 及び第 2 外型 1 5 2 の内側に挿入さ

れる挿入部 1 5 3 a を有する内型 1 5 3 と、を備えている。第 1 外型 1 5 1 及び第 2 外型 1 5 2 は、未焼成体 1 9 0 の外側の形状に対応する凹部を有している。また、第 1 外型 1 5 1 及び第 2 外型 1 5 2 は、スラリーを流入させるための切り欠き 1 5 1 a 及び切り欠き 1 5 2 a を有している。内型 1 5 3 の挿入部 1 5 3 a の外形は、未焼成体 1 9 0 の内側の形状に対応しており、挿入部 1 5 3 a は柱状部 9 1 を形成するための溝や凹部を有している。続いて、この第 1 外型 1 5 1、第 2 外型 1 5 2 及び内型 1 5 3 を密着させ、挿入部 1 5 3 a が第 1 外型 1 5 1 及び第 2 外型 1 5 2 の内側に挿入された状態で成形型 1 5 0 を固定する（図 8 B）。この状態で、切り欠き 1 5 1 a 及び切り欠き 1 5 2 a で構成される注入口から、モールドキャストに用いるスラリー S を成形型 1 5 0 内に流入させる。スラリー S の成分については後述するが、ゲル化剤を含むものである。そして、スラリー S がゲル化剤の重合反応によってゲル化して未焼成体 1 9 0 の形状となった後、内型 1 5 3 を引き抜くと共に第 1 外型 1 5 1 及び第 2 外型 1 5 2 を取り外すことで成形型 1 5 0 を離型して、未焼成体 1 9 0 を得る（図 8 C）。未焼成体 1 9 0 は、保護層 9 0 と同じく、底部 9 0 b 及び側部 9 0 c を含む本体部 9 0 a と、柱状部 9 1（図 9 及び図 1 0 参照）とを有しており、キャップ状の形状をしている。未焼成体 1 9 0 は、成形型 1 5 0 の離型前又は離型後に乾燥することが好ましい。

[0083] スラリー S について詳説する。モールドキャスト法に用いるスラリー S は、例えば、上述した保護層 9 0 の構成粒子であるセラミック粒子、焼結助剤、有機溶媒、分散剤及びゲル化剤を含むものである。ゲル化剤としては、重合可能な少なくとも 2 種類の有機化合物を含むものであれば、特に限定されないが、例えば、ウレタン反応が可能な 2 種類の有機化合物を含むものなどが挙げられる。このような 2 種類の有機化合物としては、イソシアネート類とポリオール類が挙げられる。スラリー S を調製するに当たっては、まず、セラミック粒子、焼結助剤、有機溶媒及び分散剤を所定の割合で添加して所定時間に亘ってこれらを混合することによりスラリー前駆体を調製する。そ

して、スラリー S を使用する直前に、そのスラリー前駆体にゲル化剤を添加して混合することによりスラリー S とする。スラリー前駆体にゲル化剤を添加したあとのスラリーは、時間経過に伴いゲル化剤の化学反応（ウレタン反応）が進行し始めるため、速やかに成形型 150 内に流し込むことが好ましい。また、スラリー S に造孔材も含ませておき、この造孔材の配合割合を調整することによって、保護層 90 の気孔率を調整することができる。

[0084] このようにして未焼成体 190 を得ると、未焼成体 190 の内側にセンサ素子本体 101 a の先端部 101 b が挿入された状態になるように、未焼成体 190 とセンサ素子本体 101 a とを配置する。具体的には、未焼成体 190 の内側にセンサ素子本体 101 a の先端部 101 b を挿入していき（図 9 A，図 10 A）、前側柱状部 91 e にセンサ素子本体 101 a の前端が当接するまで先端部 101 b の挿入を行う（図 9 B，図 10 B）。この挿入は、図 9，10 に示すように、センサ素子本体 101 a の長手方向（ここでは前後方向）が鉛直方向に沿い、且つ、未焼成体 190 がセンサ素子本体 101 a よりも鉛直上側に位置する状態で行うことが好ましい。

[0085] このようにして配置工程を行うことで、センサ素子本体 101 a の先端部 101 b が未焼成体 190 に被覆された状態になる。また、未焼成体 190 が内側に有する空間支持部（ここでは柱状部 91）により、未焼成体 190 とセンサ素子本体 101 a との間に空間が形成される。具体的には、未焼成体 190 の底部 90 b の内側に前側柱状部 91 e が存在することで、底部 90 b とセンサ素子本体 101 a とが離間して、両者の間に空間が形成される。同様に、未焼成体 190 の側部 90 c の内側に上側柱状部 91 a，下側柱状部 91 b，左側柱状部 91 c，及び右側柱状部 91 d が存在することで、側部 90 c とセンサ素子本体 101 a とが離間して、両者の間に空間が形成される。側部 90 c とセンサ素子本体 101 a との間の空間は、先端部 101 b の後端に向かって開口している。

[0086] [焼成工程]

配置工程を行うと、未焼成体 190 を焼成する焼成工程を行う。これによ

り、未焼成体 190 が焼成されて保護層 90 となり、未焼成体 190 とセンサ素子本体 101 a との間の空間が空間 95 となって、保護層 90 とセンサ素子本体 101 a と間に空間 95 が形成される（図 9 C，図 10 C）。未焼成体 190 は焼成時に収縮するため、例えば未焼成体 190 と柱状部 91 との間に隙間があったとしても（図 10 B）、隙間がなくなり保護層 90 とセンサ素子本体 101 a とを密着させることができる（図 10 C）。また、未焼成体 190 のキャップの深さ方向（図 10 の上下方向）の収縮を考慮して、収縮後の保護層 90 が先端部 101 b を被覆できるように（図 10 C）、未焼成体 190 の寸法を保護層 90 よりも長くしておくことが好ましい（図 10 B）。焼成時には、図 9 C 及び図 10 C に示すように、センサ素子本体 101 a の長手方向（ここでは前後方向）が鉛直方向に沿い、且つ、未焼成体 190 がセンサ素子本体 101 a よりも鉛直上側に位置する状態で行うことが好ましい。また、センサ素子本体 101 a は準備工程で既に焼成済みであるため、焼成工程では、センサ素子本体 101 a の焼成温度よりも低い温度で未焼成体 190 を焼成することが好ましい。未焼成体 190 の焼成温度は、センサ素子本体 101 a の焼成温度よりも 100℃～200℃低い温度とすることが好ましい。例えば、未焼成体 190 の焼成温度を 1000℃～1250℃としてもよい。未焼成体 190 の焼成温度の上限は、センサ素子本体 101 a の焼成温度よりも 100℃～200℃低い温度とすることが好ましい。未焼成体 190 の焼成温度の下限は、センサ素子本体 101 a の表面のうちヒータ 72 の発熱時に最も高温になる面の温度以上とすることが好ましい。例えば、本実施形態のセンサ素子本体 101 a では、ヒータ 72 の発熱時には、センサ素子本体 101 a の上下左右前後の 6 面のうちヒータ 72 に最も近い面であるセンサ素子本体 101 a の下面が最も高温になる。このときの下面の温度を考慮して、未焼成体 190 の焼成温度の下限を 600℃とすることが好ましい。すなわち、焼成工程では 600℃以上の温度で未焼成体 190 を焼成することが好ましい。焼成工程では 800℃以上の温度で未焼成体 190 を焼成してもよい。ここで、未焼成体 190 を低い温度で

焼成して保護層 90 を作製する場合、センサ素子 101 の使用時に保護層 90 が焼成時よりも高温になることで保護層 90 の構成材料の焼結が進行する場合がある。例えば、センサ素子 101 の使用時にヒータ 72 により加熱されたセンサ素子本体 101 a の表面温度が保護層 90 の焼成時の温度を超えていると、保護層 90 が焼成時よりも高温になって保護層 90 の焼結が進行しやすい。そして、センサ素子 101 の使用時に保護層 90 の焼結が進行することにより、保護層 90 の内在応力が増大して保護層 90 にクラックが生じる場合がある。これに対し、予め 600℃以上という比較的高い温度で未焼成体 190 を焼成して保護層 90 を作製しておくことで、センサ素子 101 の使用時に保護層 90 の焼結が進行することを抑制でき、保護層 90 にクラックが生じにくくなる。

[0087] [目封止工程]

焼成工程を行うと、保護層 90 の側部 90 c とセンサ素子本体 101 a との間の空間 95 のうちセンサ素子本体 101 a の後端側の開口を塞ぐように目封止部 94 を形成する目封止工程を行う。本実施形態では、目封止部 94 をプラズマガン 170 を用いたプラズマ溶射により形成する。図 11 に示すように、プラズマガン 170 は、プラズマを発生させる電極となるアノード 176 及びカソード 178 と、それらを覆う略円筒状の外周部 172 と、を備えている。外周部 172 は、アノード 176 と絶縁するための絶縁部（インシュレータ） 173 を備えている。外周部 172 の下端には、目封止部 94 の形成材料である粉末溶射材料 184 を供給するための粉末供給部 182 が形成されている。粉末溶射材料 184 は、上述した目封止部 94 の材料となる粉末であり、本実施形態ではアルミナ粉末とした。外周部 172 とアノード 176 との間には水冷ジャケット 174 が設けられており、これによりアノード 176 を冷却可能となっている。アノード 176 は筒状に形成されており、下方に向けて開口したノズル 176 a を有している。アノード 176 とカソード 178 との間には、上方からプラズマ発生用ガス 180 が供給される。プラズマ発生用ガス 180 としては、例えばアルゴンガスなどの不

活性ガスを用いることができる。

[0088] 目封止部 94 を形成する際には、プラズマガン 170 のアノード 176 とカソード 178 との間に電圧を印加し、供給されたプラズマ発生用ガス 180 の存在下でアーク放電を行って、プラズマ発生用ガス 180 を高温のプラズマ状態にする。プラズマ状態となったガスは、高温且つ高速のプラズマジェットとしてノズル 176a から噴出する。一方、粉末供給部 182 からは、キャリアガスと共に粉末溶射材料 184 を供給する。キャリアガスとしては、例えばプラズマ発生用ガス 180 と同じアルゴンガスを用いることができる。これにより、粉末溶射材料 184 はプラズマにより加熱溶融及び加速されてセンサ素子本体 101a の表面（図 11 では上面）に衝突し、急速固化することで、目封止部 94 が形成される。こうしたプラズマ溶射は、例えば特開 2016-109685 号公報に記載のプラズマ溶射と同様にして行うことができる。目封止部 94 は、図 7 に示したようにセンサ素子本体 101a の上下左右のいずれの面にも形成され、且つ各面に形成された部分が互いに接続されるように形成する。例えば、適宜プラズマガン 170 を移動させたりセンサ素子本体 101a を回転させたりしながらプラズマ溶射を行ってもよいし、複数回に分けてプラズマ溶射を行ってもよい。また、目封止部 94 を形成しない領域をマスクで覆っておくことが好ましい。また、粉末溶射材料 184 に造孔材を含めておき、この造孔材の配合割合を調整することによって、目封止部 94 の気孔率を調整することができる。こうして目封止部 94 を形成すると、センサ素子 101 が得られる。

[0089] センサ素子 101 を得ると、用意したサポーター 124，圧粉体 126 内にこのセンサ素子 101 を貫通させ、図 1 の上側から主体金具 122 の内側の貫通孔内にこれらを挿入して、センサ素子 101 を素子封止体 120 で固定する。そして、ナット 130 や保護カバー 110 などを取り付けることで、ガスセンサ 100 が得られる。

[0090] こうして構成されたガスセンサ 100 の使用時には、配管 140 内の被測定ガスが保護カバー 110 内に流入してセンサ素子 101 に到達し、保護層

90を通過してガス導入口10内に流入する。そして、センサ素子101は、ガス導入口10内に流入した被測定ガス中のNO_x濃度を検出する。このとき、被測定ガスに含まれる水分も保護カバー110内に侵入して、保護層90の表面に付着する場合がある。センサ素子本体101aは、上述したようにヒータ72により固体電解質が活性化する温度（例えば800℃など）に調整されており、センサ素子101に水分が付着すると温度が急激に低下してセンサ素子本体101aにクラックが生じる場合がある。しかし、本実施形態では、保護層90とセンサ素子本体101aの長手方向に沿った表面との間に存在する空間95（より具体的には上側空間95a，下側空間95b，左側空間95c，右側空間95d）によって、保護層90の厚さ方向への熱伝導を遮断することができる。そのため、保護層90の表面に水が付着した場合のセンサ素子本体101aの冷えが抑制されるから、センサ素子本体101aにクラックが生じにくくなり、センサ素子101の耐被水性が向上する。また、空間95は、上側空間95a，下側空間95b，左側空間95c，右側空間95d，及び前側空間95eを含んでいるため、これらの空間95a～95eの各々によってセンサ素子本体101aの上下左右及び前側において保護層90の厚さ方向への熱伝導を遮断することができる。また、保護層90とセンサ素子本体101aとの間に、センサ素子本体101aの表面が露出するような空間95が存在することで、保護層90とセンサ素子本体101aとの間の接触面積が少なくなっている。そのため、例えばガスセンサ100の使用開始時にセンサ素子本体101aがヒータ72により急速昇温された場合に、センサ素子本体101aの熱膨張を保護層90が拘束しにくい。これにより、ヒータ72による急速昇温時にセンサ素子本体101aのクラックが生じにくい。

[0091] また、保護カバー110内に侵入した被測定ガスに含まれる水分は、サポーター124などに接触して凝縮する場合がある。そして、凝縮した水が溜まって体積が大きくなると、センサ素子本体101aの長手方向に沿った表面（具体的にはセンサ素子本体101aの上下左右の表面の少なくともいず

れか）を伝ってセンサ素子本体 101a の先端側に水が移動（すなわち後方から前方に向けて移動）していく場合がある。このとき、本実施形態のセンサ素子 101 では、目封止部 94 が空間 95 のうち後端側に向けた開口を塞いでいるため、センサ素子本体 101a 表面を伝って移動してくる水が空間 95 内に直接侵入することを防止できる。そのため、水が空間 95 内のセンサ素子本体 101a の表面に直接接触してセンサ素子本体 101a が冷却されることを防止できる。ここで、ガスセンサ 100 の使用時には、センサ素子本体 101a のうち特に先端部 101b はヒータ 72 により高い温度に維持されているから、センサ素子本体 101a の表面のうち特に先端部 101b 内の表面に水が接触すると、センサ素子本体 101a にクラックが生じやすい。目封止部 94 によって空間 95 内に水が直接侵入することを防止することで、このようなクラックの発生を防止できるから、センサ素子 101 の耐被水性が向上する。

[0092] さらに、目封止部 94 が空間 95 のうち後端側に向けた開口を塞いでいるため、センサ素子本体 101a の長手方向に沿った表面を伝って水が先端側に移動してきた場合に、その水は保護層 90 より先に目封止部 94 に接触しやすい。そして、目封止部 94 は、上述したとおり保護層 90 と主成分が同じであり且つ保護層 90 よりも気孔率が高いから、保護層 90 と比べてヤング率が低い。そのため、目封止部 94 は、水が接触して熱収縮した場合にセンサ素子本体 101a に与える応力が、保護層 90 よりも小さい。したがって、目封止部 94 が存在せず水が常に保護層 90 に到達する場合と比べて、本実施形態のセンサ素子 101 ではセンサ素子本体 101a にクラックが生じるのを抑制できる。これにより、センサ素子 101 の耐被水性が向上する。

[0093] ここで、上記のようにセンサ素子本体 101a の表面を伝って目封止部 94 に到達する水は、凝縮した水が溜まった状態で自重により流れてくるため、比較的体積の大きい水滴の状態である。そのため、例えばこの水が目封止部 94 ではなく保護層 90 に直接接触すると、保護層 90 が急激に熱収縮し

てしまい、センサ素子本体 101a にクラックが生じやすいから、目封止部 94 を設ける意義が高い。一方で、例えば保護層 90 の上下左右の表面や前側の表面などに直接付着する水分は、比較的体積が小さいため、この水により保護層 90 が熱収縮しても、センサ素子本体 101a に与える応力は小さい。

[0094] また、本実施形態のセンサ素子 101 では、上側柱状部 91a 及び下側柱状部 91b がそれぞれ上側空間 95a 及び下側空間 95b を支持している。そのため、上側空間 95a 及び下側空間 95b が存在することによる保護層 90 の強度の低下を抑制できる。しかも、上側柱状部 91a 及び下側柱状部 91b は、それぞれ、長手方向がセンサ素子本体 101a の長手方向に沿っている。ここで、センサ素子本体 101a は使用時にヒータ 72 により例えば 800℃ などの高温状態になるため、センサ素子本体 101a は使用時の熱膨張及び使用後の熱収縮を繰り返すことになる。この熱膨張及び熱収縮によるセンサ素子本体 101a の寸法の変化は、センサ素子本体 101a の長手方向に沿った方向（ここでは前後方向）でより大きく生じる。そして、保護層 90 とセンサ素子本体 101a との間に空間 95 が存在する場合、この熱膨張及び熱収縮が繰り返されることで、保護層 90 とセンサ素子本体 101a とが剥離する場合がある。保護層 90 とセンサ素子本体 101a とが剥離すると、例えば保護層 90 がセンサ素子本体 101a から脱離することもある。しかし、本実施形態のセンサ素子 101 では、上側柱状部 91a 及び下側柱状部 91b の長手方向がセンサ素子本体 101a の長手方向に沿っている。このため、例えば上側柱状部 91a 及び下側柱状部 91b の長手方向がセンサ素子本体 101a の短手方向に沿っている場合と比較して、保護層 90 が熱膨張及び熱収縮によるセンサ素子本体 101a の長手方向に沿った寸法の変化に対して強くなり、保護層 90 の剥離を抑制できる。左側柱状部 91c、右側柱状部 91d 及び前側柱状部 91e の各々についても、左側空間 95c、右側空間 95d 及び前側空間 95e が存在することによる保護層 90 の強度の低下を抑制できる。また、左側柱状部 91c 及び右側柱状部 9

1 dは長手方向がセンサ素子本体1 0 1 aの長手方向に沿っているため、左側柱状部9 1 c及び右側柱状部9 1 dによっても保護層9 0の剥離を抑制する効果が得られる。また、上側柱状部9 1 aの長手方向がセンサ素子本体1 0 1 aの長手方向に沿っていることで、上側柱状部9 1 aがセンサ素子本体1 0 1 aの熱膨張及び熱収縮による寸法の変化に対して強くなり、上側柱状部9 1 aにクラックが生じにくくなる。下側柱状部9 1 b，左側柱状部9 1 c及び右側柱状部9 1 dの各々についても、長手方向がセンサ素子本体1 0 1 aの長手方向に沿っていることで、上側柱状部9 1 aと同様にクラックが生じにくくなる。

[0095] また、本実施形態のセンサ素子1 0 1では、上側柱状部9 1 aのうちセンサ素子本体1 0 1 aの上面に対向する対向面が、上側柱状部9 1 aの長手方向に垂直な断面視で、センサ素子本体1 0 1 aの上面に向かって円弧状に膨らんだ形状をしている。そのため、上側柱状部9 1 aの幅wよりも、上側柱状部9 1 aとセンサ素子本体1 0 1 aの上面との接触幅を小さくできる。したがって、上側柱状部9 1 aからセンサ素子本体1 0 1 aの上面への熱伝導を小さくでき、保護層9 0の表面に水が付着した場合のセンサ素子本体1 0 1 aの冷えが抑制される。同様に、下側柱状部9 1 bのうちセンサ素子本体1 0 1 aの下面に対向する対向面が、下側柱状部9 1 bの長手方向に垂直な断面視で、センサ素子本体1 0 1 aの下面に向かって円弧状に膨らんだ形状をしている。したがって、下側柱状部9 1 bからセンサ素子本体1 0 1 aの下面への熱伝導を小さくでき、保護層9 0の表面に水が付着した場合のセンサ素子本体1 0 1 aの冷えが抑制される。左側柱状部9 1 c，右側柱状部9 1 d及び前側柱状部9 1 eの各々についても、同様の形状を有することで、同様の効果が得られる。なお、各柱状部9 1 a～9 1 eのうち1以上について、センサ素子本体1 0 1 aと対向する対向面のうちセンサ素子本体1 0 1 aと接触している部分については円弧状ではなくつぶれて平坦になっている場合もある。この場合でも、対向面のうち少なくともセンサ素子本体1 0 1 aと接触していない部分が円弧状になっていれば、幅wよりも接触幅を小さく

くできるため、上記と同様の効果が得られる。したがって、上側柱状部 9 1 a が有する対向面のうち少なくともセンサ素子本体 1 0 1 a と接触していない部分が円弧状になっている形状は、「対向面が、センサ素子本体 1 0 1 a の上面に向かって円弧状に膨らんだ形状」に含まれる。各柱状部 9 1 b ~ 9 1 e についても同様である。

[0096] 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。本実施形態のセンサ素子本体 1 0 1 a が本発明の素子本体に相当し、先端部 1 0 1 b が先端部に相当し、保護層 9 0 が保護層に相当し、未焼成体 1 9 0 が未焼成体に相当し、柱状部 9 1 が空間支持部に相当する。また、目封止部 9 4 が目封止部に相当し、センサ素子本体 1 0 1 a の上面が第 1 面に相当し、センサ素子本体 1 0 1 a の下面が第 2 面に相当し、上側柱状部 9 1 a が第 1 柱状部に相当し、下側柱状部 9 1 b が第 2 柱状部に相当する。

[0097] 以上説明した本実施形態のセンサ素子 1 0 1 の製造方法では、未焼成体 1 9 0 が内側に空間支持部（ここでは柱状部 9 1）を有しており、未焼成体 1 9 0 の内側にセンサ素子本体 1 0 1 a の先端部 1 0 1 b が挿入された状態になるように配置工程を行った状態で、空間支持部により未焼成体 1 9 0 と先端部 1 0 1 b との間に空間が形成されている（図 1 0 B）。そのため、この未焼成体 1 9 0 を焼成すれば、保護層 9 0 とセンサ素子本体 1 0 1 a との間に空間 9 5 が形成されることになる。したがって、例えば配置工程において予め消失体を形成しておき、その後の焼成工程において消失体を燃焼させて空間 9 5 を形成する必要がない。これにより、消失体の燃焼に起因する問題が発生せず、保護層 9 0 とセンサ素子本体 1 0 1 a との間に空間 9 5 を有するセンサ素子 1 0 1 を歩留まりよく製造できる。消失体の燃焼に起因する問題とは、例えば消失体の燃焼による発熱やガスの発生などに起因して、センサ素子本体 1 0 1 a, 外側ポンプ電極 2 3, 又は保護層 9 0 にクラックが発生することや、外側ポンプ電極 2 3 の特性が劣化することなどが挙げられる。

[0098] また、本実施形態のセンサ素子 1 0 1 の製造方法では、未焼成体 1 9 0 は

、空間支持部として、未焼成体 190 の底部 90b の内側に配設された前側柱状部 91e を有している。そして、配置工程では、前側柱状部 91e にセンサ素子本体 101a の前端が当接するまでセンサ素子本体 101a の先端部 101b を未焼成体 190 の内側に挿入する。これにより、配置工程において、前側柱状部 91e によってセンサ素子本体 101a の先端と未焼成体 190 の底部 90b との間に、焼成工程後に前側空間 95e となる空間を形成できる。また、前側柱状部 91e にセンサ素子本体 101a の先端が当接するまでセンサ素子本体 101a の先端部 101b を挿入するから、センサ素子本体 101a と未焼成体 190 との前後の位置決めがしやすい。

[0099] さらに、焼成工程では、センサ素子本体 101a の長手方向が鉛直方向に沿い、且つ、未焼成体 190 がセンサ素子本体 101a よりも鉛直上側に位置する状態で、未焼成体 190 を焼成する。これにより、例えば未焼成体 190 がセンサ素子本体 101a の鉛直下側に位置する状態で焼成する場合や、センサ素子本体 101a の長手方向が水平方向に沿うように未焼成体 190 及びセンサ素子本体 101a を横向きに寝かせた状態で焼成する場合と比較して、焼成工程においてセンサ素子本体 101a の重さが未焼成体 190 にかからないため、未焼成体 190 に荷重がかかることによる不具合が発生しにくい。このような不具合の例としては、未焼成体 190 が変形したり破壊されたりすることや、焼成工程後の保護層 90 とセンサ素子本体 101a との密着力に偏りが生じたりすることなどが挙げられる。

[0100] さらにまた、準備工程では、焼成後のセンサ素子本体 101a を用意し、焼成工程では、センサ素子本体 101a の焼成温度よりも低い温度で未焼成体 190 を焼成する。ここで、準備工程で用意するセンサ素子本体 101a が焼成前の状態であり焼成工程でセンサ素子本体 101a と未焼成体 190 とを共に焼成する場合、センサ素子本体 101a が反りやすいという問題がある。例えば、図 9, 10 に示したように、未焼成体 190 がセンサ素子本体 101a よりも鉛直上側に位置するようセンサ素子本体 101a を縦向きにした状態で、センサ素子本体 101a を未焼成体 190 と共に焼成すると

、未焼成体 190 の重さでセンサ素子本体 101 a が反る場合がある。また、センサ素子本体 101 a を横向きに載置した状態でセンサ素子本体 101 a を未焼成体 190 と共に焼成すると、未焼成体 190 の厚さの影響によりセンサ素子本体 101 a の中央部分が載置面に向けて自重で垂れ下がることでセンサ素子本体 101 a が反る場合がある。これに対し、センサ素子本体 101 a を予め焼成しておくことで、焼成工程においてセンサ素子本体 101 a が反りにくくなる。また、焼成工程ではセンサ素子本体 101 a の焼成温度よりも低い温度で焼成を行うことで、センサ素子本体 101 a が 2 度焼成されることによる特性の変化などの不具合を抑制できる。

[0101] そして、配置工程では、一体成形されたキャップ状の未焼成体 190 の内側にセンサ素子本体 101 a の先端部 101 b を挿入し、未焼成体 190 の側部 90 c とセンサ素子本体 101 a との間に空間が形成されるように、未焼成体 190 とセンサ素子本体 101 a とを配置する。こうすれば、一体成形されたキャップ状の未焼成体 190 を用いるため、例えば成形された複数の部材を接合して得たキャップ状の未焼成体を用いる場合と比較して、未焼成体 190 の作製のための工数を削減できる。また、焼成工程の後に、保護層 90 の側部 90 c とセンサ素子本体 101 a との間の空間 95 のうちセンサ素子本体 101 a の先端とは反対側の開口を塞ぐように目封止部 94 を形成する目封止工程を行う。こうすれば、目封止部 94 を形成することで保護層 90 の側部 90 c とセンサ素子本体 101 a との間の空間 95 の開口を塞ぐことができる。例えば、目封止部 94 が存在せず空間 95 がセンサ素子本体 101 a の後端側に向けて開口していると、この開口から水が侵入しやすく、水によりセンサ素子本体 101 a にクラックが生じやすい。目封止部 94 を形成することでそのような水の浸入を抑制できる。

[0102] そしてまた、センサ素子本体 101 a は、長手方向に沿った表面であり互いにセンサ素子本体 101 a の反対側に位置する面である上面及び下面を有している。そして、配置工程では、未焼成体 190 が側部 90 c の内側に有しており長手方向が未焼成体 190 の深さ方向に沿っている空間支持部であ

る上側柱状部 9 1 a により未焼成体 1 9 0 とセンサ素子本体 1 0 1 a の上面との間に空間（焼成工程後に上側空間 9 5 a となる空間）が形成され、未焼成体 1 9 0 が側部 9 0 c の内側に有しており長手方向が未焼成体 1 9 0 の深さ方向に沿っている空間支持部である下側柱状部 9 1 b により未焼成体 1 9 0 とセンサ素子本体 1 0 1 a の下面との間に空間（焼成工程後に下側空間 9 5 b となる空間）が形成されるように、未焼成体 1 9 0 とセンサ素子本体 1 0 1 a とを配置する。これにより、配置工程において、空間支持部としての上側柱状部 9 1 a 及び下側柱状部 9 1 b によって上側空間 9 5 a 及び下側空間 9 5 b を形成できる。また、上側柱状部 9 1 a 及び下側柱状部 9 1 b は、未焼成体 1 9 0 にセンサ素子本体 1 0 1 a の先端部 1 0 1 b が挿入された状態で、センサ素子本体 1 0 1 a から見て互いに反対側に位置する。そのため、配置工程においてセンサ素子本体 1 0 1 a の先端部 1 0 1 b を上側柱状部 9 1 a と下側柱状部 9 1 b との間に配置すれば、焼成工程後に上側空間 9 5 a 及び下側空間 9 5 b となる空間がそれぞれ形成されることになる。したがって、配置工程においてセンサ素子本体 1 0 1 a の上面及び下面に垂直な方向に沿ったセンサ素子本体 1 0 1 a と未焼成体 1 9 0 との位置決めがしやすい。未焼成体 1 9 0 が有する左側柱状部 9 1 c 及び右側柱状部 9 1 d についても、同様のことが言える。

[0103] また、上側空間 9 5 a，下側空間 9 5 b，左側空間 9 5 c，右側空間 9 5 d，前側空間 9 5 e のうち 1 以上の高さが $10\mu\text{m}$ 以上であることで、高さが $10\mu\text{m}$ 以上である空間について、保護層 9 0 の厚さ方向への熱伝導を遮断する効果が十分になりやすい。なお、空間の高さが大きいほど、熱伝導を遮断する効果が高くなる。

[0104] さらに、上側柱状部 9 1 a は、センサ素子本体 1 0 1 a の上面のうち被測定ガス流通部 9 を投影した領域 1 0 2 a を避けて配設されている。ここで、センサ素子本体 1 0 1 a の上面のうち被測定ガス流通部 9 と上面との間の部分（すなわち領域 1 0 2 a）は強度が弱く比較的クラックが生じやすい部分である。そして、領域 1 0 2 a に上側柱状部 9 1 a が存在しないことで、上

側柱状部 9 1 a を介したこの領域 1 0 2 a への直接的な熱伝導が生じないため、センサ素子本体 1 0 1 a のうちセンサ素子本体 1 0 1 a の上面と被測定ガス流通部 9 との間の部分のクラックが生じにくくなる。下側柱状部 9 1 b , 左側柱状部 9 1 c , 右側柱状部 9 1 d , 及び前側柱状部 9 1 e の各々についても、それぞれ領域 1 0 2 b , 1 0 2 c , 1 0 2 d , 1 0 2 e を避けて配設されていることで、同様の効果が得られる。また、上述した通りセンサ素子本体 1 0 1 a の上面, 下面, 左面及び右面のうち上面が最も被測定ガス流通部 9 に近い面であるから、領域 1 0 2 a ~ 1 0 2 d のうち特に領域 1 0 2 a は強度が弱い部分である。本実施形態ではこの領域 1 0 2 a を避けて上側柱状部 9 1 a が配設されているから、特に強度の弱い領域 1 0 2 a について、クラックが生じにくくなる。

[0105] さらに、左側柱状部 9 1 c , 右側柱状部 9 1 d の各々についても、上述したように上側柱状部 9 1 a 及び下側柱状部 9 1 b と同様の形状をしているため、同様の効果が得られる。前側柱状部 9 1 e についても、上側柱状部 9 1 a と同様に対向面が円弧状をしているため、前側柱状部 9 1 e からセンサ素子本体 1 0 1 a の前面への熱伝導を小さくできる。

[0106] 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得ることはいうまでもない。

[0107] 例えば、上述した実施形態では、後端部 9 3 a ~ 9 3 d は目封止部 9 4 とは離間していたが、これに限られない。例えば図 1 2 に示す変形例の保護層 9 0 のように、上側柱状部 9 1 a 及び下側柱状部 9 1 b が本体部 9 0 a の後端まで存在しており、上側柱状部 9 1 a の後端及び下側柱状部 9 1 b の後端が目封止部 9 4 と接触していてもよい。左側柱状部 9 1 c 及び右側柱状部 9 1 d についても同様である。

[0108] 上述した実施形態では、保護層 9 0 の柱状部 9 1 は上側柱状部 9 1 a , 下側柱状部 9 1 b , 左側柱状部 9 1 c , 右側柱状部 9 1 d , 前側柱状部 9 1 e を含んでいたが、これらの 1 以上を含まなくてもよい。柱状部 9 1 は、センサ素子本体 1 0 1 a の互いに反対側に位置する 2 つの空間を支持するように

、センサ素子本体 101a の互いに反対側の表面上に配設された第 1 柱状部と第 2 柱状部とを少なくとも備えていればよい。例えば、図 13 に示す変形例の保護層 90 のように、保護層 90 が上側柱状部 91a を有さなくてもよい。この場合、センサ素子本体 101a の左面及び右面が第 1 面及び第 2 面に相当し、左側柱状部 91c 及び右側柱状部 91d が第 1 柱状部及び第 2 柱状部に相当する。あるいは、保護層 90 が上側柱状部 91a 及び下側柱状部 91b を有さなかったり、保護層 90 が左側柱状部 91c 及び右側柱状部 91d を有さなかったりしてもよい。また、保護層 90 が前側柱状部 91e を有さなくてもよい。

[0109] 上述した実施形態では、上側柱状部 91a は 2 個存在したが、上述した通り上側柱状部 91a が存在する場合にその個数は 1 以上であればよく、1 個であったり 3 個以上であったりしてもよい。下側柱状部 91b，左側柱状部 91c，前側柱状部 91e，及び前側柱状部 91e の各々についても同様である。

[0110] 上述した実施形態では、上側柱状部 91a は半円柱状をしていたが、これに限られない。上側柱状部 91a のうちセンサ素子本体 101a の上面に対向する対向面が、上側柱状部 91a の長手方向に垂直な断面視で、センサ素子本体 101a の上面に向かって円弧状に膨らんだ形状をしていればよい。例えば、図 14 に示す変形例の保護層 90 のように、上側柱状部 91a が四角柱状の部分と半円柱状の部分とを組み合わせた形状をしていてもよい。あるいは、上側柱状部 91a が円弧状に膨らんだ形状を有していなくてもよく、例えば上側柱状部 91a 全体が四角柱状の形状をしていてもよい。下側柱状部 91b，左側柱状部 91c，前側柱状部 91e，及び前側柱状部 91e の各々についても同様である。

[0111] 上述した実施形態では、保護層 90 は前側空間 95e を支持する前側柱状部 91e を備えていたが、これに限られない。例えば、図 15，図 16 に示す変形例の保護層 90 のように、保護層 90 が前側柱状部 91e に替えて前側段差部 92e を備えていてもよい。前側段差部 92e は、センサ素子本体

101aの前面の四隅と前後に当接しており、この前側段差部92eの段差の高さ（前後方向の長さ）によって、センサ素子本体101aの前面と本体部90aとが前側空間95eを介して離間している。

[0112] 上述した実施形態では、上側空間95a，下側空間95b，左側空間95c，及び右側空間95dの各々が柱状部91（各柱状部91a～91d）によって支持されていたが、これらの空間95a～95dのうち1以上についてその空間を支持するための柱状部91が存在しなくてもよい。空間95a～95dのうち柱状部91で支持されていない空間についても、上述した各空間95a～95dの高さの数値範囲（例えば高さが10μm以上など）を満たすことが好ましい。

[0113] 上述した実施形態では、各柱状部91a～91eは、センサ素子本体101aの表面に被測定ガス流通部9を投影した各領域102a～102eを避けて配設されていたが、これに限られない。各柱状部91a～91eのうち1以上について各領域102a～102eと重複する位置に配設されていてもよい。

[0114] 上述した実施形態では、センサ素子本体101aの上面，下面，左面及び右面のうち、上面が最も被測定ガス流通部9に近い面としたが、これに限らず他の面が被測定ガス流通部9に最も近くてもよい。また、上面が最も被測定ガス流通部9に近い面である場合に限らず、センサ素子本体101aの上面，下面，左面及び右面のうち最も被測定ガス流通部9に近い面について、その面に被測定ガス流通部9を投影した領域を避けて柱状部91が配設されていることが好ましい。また、上面が最も被測定ガス流通部9に近い面であるか否かに関わらず、外側ポンプ電極23が配設されている面である上面について、領域102aを避けて上側柱状部91aが配設されていてもよい。また、上述した実施形態では、被測定ガス流通部9の入口となる開口であるガス導入口10はセンサ素子本体101aの前面に配設されていたが、これに限られない。例えば、ガス導入口10がセンサ素子本体101aの上面，下面，左面及び右面のいずれかに配設されていてもよい。この場合、センサ

素子本体 101a の上面，下面，左面及び右面のうちガス導入口 10 が配設されている面を、「最も被測定ガス流通部に近い面」とする。

- [0115] 上述した実施形態では、各柱状部 91a～91e はセンサ素子本体 101a の表面に被測定ガス流通部 9 を投影した各領域 102a～102e を避けて配設されていたが、これに限らず、各柱状部 91a～91e のうちセンサ素子本体 101a と接触する部分が、各領域 102a～102e を避けて配設されていればよい。例えば、上側柱状部 91a のうち少なくともセンサ素子本体 101a と接触する部分が領域 102a を避けていれば、上側柱状部 91a 全体が領域 102a を避けていなくてもよい。この場合も、上述した実施形態と同様に、上側柱状部 91a を介した領域 102a への直接的な熱伝導が生じないため、センサ素子本体 101a のうちセンサ素子本体 101a の上面と被測定ガス流通部 9 との間の部分のクラックが生じにくくなる。下側柱状部 91b，左側柱状部 91c，右側柱状部 91d，及び前側柱状部 91e の各々についても、センサ素子本体 101a と接触する部分が領域 102b，102c，102d，102e を避けて配設されていることで、同様の効果が得られる。なお、上述した実施形態では、各柱状部 91a～91e のいずれについてもセンサ素子本体 101a と接触する部分が各領域 102a～102e を避けているが、各柱状部 91a～91e のうち 1 以上について、センサ素子本体 101a と接触する部分が各領域 102a～102e と重複する位置に配設されていてもよい。また、センサ素子本体 101a の上面，下面，左面及び右面のうち最も被測定ガス流通部 9 に近い面について、柱状部 91 のうちセンサ素子本体 101a のその面と接触する部分が、その面に被測定ガス流通部 9 を投影した領域を避けるように配設されていることが好ましい。また、各柱状部 91a～91e のうち少なくとも前側柱状部 91e について、センサ素子本体 101a と接触する部分が領域 102e を避けて配設されていてもよいし、前側柱状部 91e 全体が領域 102e を避けて配設されていてもよい。また、センサ素子本体 101a の上面が最も被測定ガス流通部 9 に近い面であるか否かに関わらず、外側ポンプ電極 23 が

配設されている面である上面について、上側柱状部 9 1 a のうちセンサ素子本体 1 0 1 a と接触する部分が領域 1 0 2 a を避けて配設されていてもよい。

[0116] 上述した実施形態では、目封止部 9 4 は、保護層 9 0 と主成分が同じであり、且つ、保護層 9 0 よりも気孔率が高かったが、これに限られない。例えば目封止部 9 4 と保護層 9 0 とで主成分が異なってもよい。目封止部 9 4 の気孔率は保護層 9 0 の気孔率と同じで又は保護層 9 0 の気孔率よりも低くてもよい。目封止部 9 4 と保護層 9 0 とが同一の材質（例えば主成分が同じ且つ気孔率が同じ）であってもよい。この場合、目封止部 9 4 と保護層 9 0 とが一体となっているなど、両者が区別できない態様であってもよい。これらのいずれかの態様であっても、目封止部 9 4 が空間 9 5 のうち後端側に向けた開口を塞いでいることで、センサ素子本体 1 0 1 a 表面を伝って移動してくる水が空間 9 5 内に直接侵入することを防止する効果は得られる。また、センサ素子 1 0 1 が目封止部 9 4 を備えていなくてもよい。

[0117] 上述した実施形態では、未焼成体 1 9 0 を一体成形したが、これに限られない。例えば、図 8 C に示した未焼成体 1 9 0 を複数の部材に分割した形状の複数の部材をそれぞれ成形してもよい。この場合、得られた複数の部材を接合してキャップ状の未焼成体 1 9 0 を形成すると共に未焼成体 1 9 0 の内側にセンサ素子本体 1 0 1 a が挿入された状態になるように、複数の部材とセンサ素子本体 1 0 1 a との配置を行ってもよい。例えば、未焼成体 1 9 0 を上半分と下半分とに 2 分割した形状の部材をそれぞれ成形しておき、この 2 つの部材がセンサ素子本体 1 0 1 a を上下から挟むように配置しつつ 2 つの部材間を接着するようにして、この 2 つの部材とセンサ素子本体 1 0 1 a との配置を行ってもよい。このように未焼成体 1 9 0 を複数の部材に分割して成形する場合、目封止部 9 4 も保護層 9 0 の一部として未焼成体 1 9 0 に含めて成形してもよい。図 1 7 は、未焼成体 1 9 0 を 2 つに分割した形状の未焼成体 1 9 0 a, 1 9 0 b を用いて、未焼成体 1 9 0 a, 1 9 0 b がセンサ素子本体 1 0 1 a を上下から挟むように配置する様子を示している。この

図 17 では、図示するように、未焼成体 190a, 190b はそれぞれ上述した実施形態の目封止部 94 も含むような形状に成形されている。この場合、焼成工程後に行う目封止工程は省略できる。

[0118] ここで、上記した実施形態では、未焼成体 190 を一体成形により形成したため、未焼成体 190 及びそれを焼成して得られる保護層 90 は、内側（内周面）には底部 90b 側を向く面（センサ素子 101 の前方を向く面）が存在しない形状になっている。キャップ状の未焼成体 190 を一体成形する場合には、図 8 を用いて説明したように成形後に内型 153 を底部 90b とは反対方向に引き抜く必要があり、未焼成体 190 の内側に底部 90b 側を向く面が存在すると、内型 153 を引き抜くことができないためである。上述した実施形態で目封止部 94 を後から形成しているのもこの理由による。すなわち、例えば図 3 に示すように目封止部 94 の前面は保護層 90 の内側に存在し底部 90b 側を向く面であるから、キャップ状の保護層 90 と目封止部 94 とを一体成形することはできない。これに対して、上記のように未焼成体 190 を複数の部材に分割して成形する場合には、未焼成体 190 及び保護層 90 が内側に底部 90b 側を向く面が存在するような形状とすることもできる。例えば、図 17 に示したように、保護層 90 が目封止部 94 と同じ形状の部分を含むような形状の未焼成体 190（未焼成体 190a 及び未焼成体 190b）を成形できる。同様に、上述した実施形態では、上側柱状部 91a, 下側柱状部 91b, 左側柱状部 91c, 及び右側柱状部 91d の各々の前端が本体部 90a の底部 90b と接続されていたが、未焼成体 190 を一体成形しない場合は、これらの柱状部 91a～91d の 1 以上について、前端と底部 90b とが接続されていない形状の未焼成体 190 を形成することもできる。例えば、保護層 90 の内側に上側柱状部 91a の前端面が存在して上側柱状部 91a の前端面と底部 90b との間に空間が存在するような形状を有する未焼成体 190 及び保護層 90 を形成することもできる。あるいは、柱状部 91a～91d の 1 以上について、長手方向がセンサ素子本体 101a の長手方向すなわち前後方向に沿っていない（例えば左右方

向に沿っている)形状とすることもできる。

[0119] 上述した実施形態では、未焼成体190をモールドキャスト法で作製したが、これに限られない。例えば、粉末圧粉法を用いて未焼成体190を作製してもよい。粉末圧粉法では、原料粉末を金型で挟んで押圧することにより、粉末成形体として未焼成体190を成形する。図17のように未焼成体190を分割した形状の未焼成体190a, 190bについても、粉末圧粉法を用いて成形してもよい。このように原料粉末を押圧して成形する方法は、例えば特開2018-146470号公報に記載されている。

[0120] 上述した実施形態では、準備工程で焼成後のセンサ素子本体101aを用意したが、これに限らず焼成前のセンサ素子本体101aを用意してもよい。この場合、焼成工程においてセンサ素子本体101aと未焼成体190とを共に焼成すればよい。

[0121] 上述した実施形態では、目封止部94はセンサ素子本体101aの長手方向に沿った表面の一部を被覆し、保護層90のうち後端側の端面に接するように配設されていたが、これに限られない。例えば、図18に示す変形例の目封止部94のように、目封止部94は保護層90の後端側の端面に接していなくてもよい。図18では、目封止部94は、保護層90とセンサ素子本体101aとの間に配設されている。この図18でも、上述した実施形態と同様に、目封止部94は保護層90とセンサ素子本体101aの表面との間に存在する空間95の後端側に向けた開口を塞いでいる。したがって、上述した実施形態と同様に、保護層90とセンサ素子本体101aの表面との間に空間95が存在すること、目封止部94が空間95のうち後端側に向けた開口を塞いでいること、及び目封止部94が保護層90と比べてヤング率が低いこと、によって、センサ素子101の耐被水性が向上する。なお、図18では目封止部94の後端と保護層90の後端とが前後方向で同じ位置にあるが、これに限られない。例えば目封止部94の一部が保護層90の後端よりも後方にはみ出しているてもよいし、目封止部94の後端が保護層90の後端より前側に位置しているてもよい。また、図18では目封止部94は上側柱

状部 9 1 a 及び下側柱状部 9 1 b と離間しているが、接触していてもよい。

また、目封止部 9 4 は、一部が保護層 9 0 の後端側の端面に接するように設けられ、一部が保護層 9 0 とセンサ素子本体 1 0 1 a との間に入り込んで空間 9 5 の開口を塞いでいてもよい。図 1 8 に示した目封止部 9 4 は、例えば上述した目封止工程において保護層 9 0 の後端面をマスクしておき、プラズマガン 1 7 0 をセンサ素子本体 1 0 1 a に対して傾斜させた状態でプラズマ溶射を行って、保護層 9 0 とセンサ素子本体 1 0 1 a との間に粉末溶射材料 1 8 4 が侵入するようにすることで、形成できる。あるいは、焼成後に目封止部 9 4 となるペーストを用いて図 1 8 に示す目封止部 9 4 を形成することもできる。例えば、上述した配置工程において未焼成体 1 9 0 の内側にセンサ素子本体 1 0 1 a の先端部 1 0 1 b が挿入された状態になる前に、焼成後に目封止部 9 4 となるペーストをセンサ素子本体 1 0 1 a の表面に印刷などにより塗布しておいてもよい。あるいは、上述した配置工程において未焼成体 1 9 0 の内側にセンサ素子本体 1 0 1 a の先端部 1 0 1 b が挿入された状態になった後に、焼成後に目封止部 9 4 となるペーストを、未焼成体 1 9 0 の後端側から未焼成体 1 9 0 とセンサ素子本体 1 0 1 a との隙間に注入してもよい。

[0122] 図 1 8 に示した目封止部 9 4 を形成する場合において、プラズマ溶射の代わりにペーストを用いて目封止部 9 4 を形成する方法を説明したが、図 1 8 の目封止部 9 4 に限らず例えば図 3 の目封止部 9 4 などの他の態様の目封止部 9 4 を形成する際にも、プラズマ溶射の代わりにペーストを用いて目封止部 9 4 を形成してもよい。また、ペーストを用いて目封止部 9 4 を形成する場合、未焼成体 1 9 0 と焼成後に目封止部 9 4 となるペーストとを同時に焼成してもよい。もしくは、未焼成体 1 9 0 を焼成した後に、焼成後に目封止部 9 4 となるペーストを塗布し、そのペーストを焼成して目封止部 9 4 を形成してもよい。

[0123] 上述した実施形態では、未焼成体 1 9 0 が内側に空間支持部として各柱状部 9 1 a ～ 9 1 e を有していたが、これに限られない。配置工程において未

焼成体 190 とセンサ素子本体 101 a との間に空間が形成されるように、未焼成体 190 が内側に空間支持部を有していればよい。例えば、未焼成体 190 が内側に各柱状部 91 a ~ 91 e のうち少なくともいずれかを有していれば、残りを有していなくてもよい。したがって、センサ素子 101 の空間 95 についても、空間 95 a ~ 95 e のうち 1 以上が存在していればよい。

[0124] 上述した実施形態では、空間 95 の大きさについて特に説明しなかったが、空間 95 は保護層 90 内の気孔とは異なる気孔より大きい空間であり、保護層 90 内の気孔と区別できる大きさである。例えば上述した実施形態では、各空間 95 a ~ 95 e の各々は、保護層 90 内の気孔と区別できる大きさである。例えば、上側空間 95 a のうちセンサ素子本体 101 a の上面の真上の領域に存在する部分の容積は、0.03 mm³以上としてもよいし、0.04 mm³以上としてもよいし、0.07 mm³以上としてもよいし、0.5 mm³以上としてもよいし、1.5 mm³以上としてもよい。下側空間 95 b のうちセンサ素子本体 101 a の下面の真下の領域に存在する部分の容積は、0.03 mm³以上としてもよいし、0.04 mm³以上としてもよいし、0.07 mm³以上としてもよいし、0.5 mm³以上としてもよいし、1.5 mm³以上としてもよい。左側空間 95 c のうちセンサ素子本体 101 a の左面の左方の領域に存在する部分の容積は、0.015 mm³以上としてもよいし、0.2 mm³以上としてもよいし、0.4 mm³以上としてもよい。右側空間 95 d のうちセンサ素子本体 101 a の右面の右方の領域に存在する部分の容積は、0.015 mm³以上としてもよいし、0.2 mm³以上としてもよいし、0.4 mm³以上としてもよい。前側空間 95 e のうちセンサ素子本体 101 a の前面の前方の領域に存在する部分の容積は、0.010 mm³以上としてもよいし、0.1 mm³以上としてもよいし、0.2 mm³以上としてもよいし、0.3 mm³以上としてもよい。ここで、センサ素子本体 101 a の「上面の真上の領域」は、上面に対して上面に垂直な方向に存在する領域を意味し、上面の左上，右上などは含まない。「下面の真下の領域」，「左面の左方

の領域」，「右面の右方の領域」，及び「前面の前方の領域」についても同様である。また、上側空間 9 5 a が複数の空間を有する場合は、複数の空間のうち少なくとも 1 つについて、センサ素子本体 1 0 1 a の上面の真上の領域に存在する部分の容積が 0.03 mm^3 以上、 0.04 mm^3 以上、 0.07 mm^3 以上、 0.5 mm^3 以上、又は 1.5 mm^3 以上であってもよいし、複数の空間の合計として、センサ素子本体 1 0 1 a の上面の真上の領域に存在する部分の容積が 0.03 mm^3 以上、 0.04 mm^3 以上、又は 0.07 mm^3 以上、 0.5 mm^3 以上、又は 1.5 mm^3 以上であってもよい。各空間 9 5 b ~ 9 5 e についても同様に、各々が複数の空間を有する場合は、複数の空間のうち少なくとも 1 つについて上記の容積の数値範囲を満たしていてもよいし、複数の空間の合計について上記の容積の数値範囲を満たしていてもよい。また、上側空間 9 5 a の高さは、センサ素子本体 1 0 1 a の上面から保護層 9 0 の上面までの高さの 4 0 % 以上 7 0 % 以下としてもよい。同様に、下側空間 9 5 b の高さは、センサ素子本体 1 0 1 a の下面から保護層 9 0 の下面までの高さの 4 0 % 以上 7 0 % 以下としてもよい。左側空間 9 5 c の高さは、センサ素子本体 1 0 1 a の左面から保護層 9 0 の左面までの高さの 4 0 % 以上 7 0 % 以下としてもよい。右側空間 9 5 d の高さは、センサ素子本体 1 0 1 a の右面から保護層 9 0 の右面までの高さの 4 0 % 以上 7 0 % 以下としてもよい。前側空間 9 5 e の高さは、センサ素子本体 1 0 1 a の前面から保護層 9 0 の前面までの高さの 4 0 % 以上 7 0 % 以下としてもよい。上側空間 9 5 a の高さは、保護層 9 0 の平均気孔径（水銀圧入法による）の 5 倍以上としてもよいし、1 0 倍以上としてもよい。下側空間 9 5 b，左側空間 9 5 c，右側空間 9 5 d，及び前側空間 9 5 e の各々の高さについても、同様に、保護層 9 0 の平均気孔径の 5 倍以上としてもよいし、1 0 倍以上としてもよい。

[0125] 上述した実施形態では、センサ素子本体 1 0 1 a は第 2 内部空所 4 0 に第 4 拡散律速部 4 5 で被覆された測定電極 4 4 を備えるものとしたが、特にこの構成に限られるものではない。例えば、図 1 9 に示すように、測定電極 4

4を被覆せずに露出させ、その測定電極44と補助ポンプ電極51との間にスリット状の第4拡散律速部60を設けてもよい。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、該被測定ガスを奥の第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。このような構成のセンサ素子101であっても、上述した実施形態と同様に、測定用ポンプセル41によりNO_x濃度を検出できる。なお、図19のうち図3と同じ構成要素については同じ符号を付した。

[0126] 上述した実施形態では、センサ素子本体101aは緩衝層84を備えていたが、これに限られない。例えば、センサ素子本体101aが緩衝層84を備えず、第2固体電解質層6の上面及び第1基板層1の下面と保護層90及び目封止部94とが直接接触していてもよい。

[0127] 上述した実施形態では、センサ素子本体101aは基準ガス導入空間43及び大気導入層48を備えていたが、これに限られない。例えば基準ガス導入空間43が大気導入層48と同様の多孔質体で満たされていてもよい。あるいは、センサ素子本体101aが基準ガス導入空間43を備えず大気導入層48がセンサ素子本体101aの後端まで存在していてもよい。これらの態様でも、基準ガスはセンサ素子本体101aの後端からセンサ素子本体101a内に導入されて基準電極42に到達できる。

[0128] 上述した実施形態では、センサ素子本体101aは複数の固体電解質層（層1～6）を有する積層体としたが、これに限られない。センサ素子本体101aは、酸素イオン伝導性の固体電解質層を少なくとも1つ含んでいればよい。例えば、図3において第2固体電解質層6以外の層1～5は固体電解質以外の材質からなる構造層（例えばアルミナからなる層）としてもよい。この場合、センサ素子本体101aが有する各電極は第2固体電解質層6に配設されるようにすればよい。例えば、図3の測定電極44は第2固体電解質層6の下面に配設すればよい。また、基準ガス導入空間43を第1固体電

解質層 4 の代わりにスペーサ層 5 に設け、大気導入層 4 8 を第 1 固体電解質層 4 と第 3 基板層 3 との間に設ける代わりに第 2 固体電解質層 6 とスペーサ層 5 との間に設け、基準電極 4 2 を第 3 内部空所 6 1 よりも後方且つ第 2 固体電解質層 6 の下面に設ければよい。

[0129] 上述した実施形態では、ポンプ電流 $I_p 1$ に基づいて起電力 V_0 の目標値を設定し、起電力 V_0 が目標値となるようにポンプ電圧 $V_p 0$ をフィードバック制御したが、他の制御を行ってもよい。例えば、ポンプ電流 $I_p 1$ が目標値 $I_p 1 *$ となるように、ポンプ電流 $I_p 1$ に基づいてポンプ電圧 $V_p 0$ をフィードバック制御してもよい。すなわち、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 0 からの起電力 V_0 の取得や起電力 V_0 の目標値の設定を省略して、ポンプ電流 $I_p 1$ に基づいて直接的にポンプ電圧 $V_p 0$ を制御（ひいてはポンプ電流 $I_p 0$ を制御）してもよい。

[0130] 上述した実施形態では、 NO_x 濃度を検出するガスセンサ 1 0 0 を例示したが、酸素濃度を検出するガスセンサやアンモニア濃度を検出するガスセンサに本発明を適用してもよい。

[0131] 本出願は、2019 年 11 月 22 日に出願された日本国特許出願第 2019-211698 号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0132] 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 などの特定ガスの濃度を検出するためのセンサ素子を備えたガスセンサの製造産業に利用可能である。

符号の説明

[0133] 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 スペーサ層、6 第 2 固体電解質層、9 被測定ガス流通部、10 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 第 1 内部空所、21 主ポンプセル、22 内側ポンプ電極、22a 天井電極部、22b 底部電極部、23 外側ポンプ電極、25 可

変電源、30 第3拡散律速部、40 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 測定電極、45 第4拡散律速部、46 可変電源、48 大気導入層、50 補助ポンプセル、51 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 第3内部空所、70 ヒータ部、71 ヒータコネクタ電極、72 ヒータ、73 スルーホール、74 ヒータ絶縁層、75 圧力放散孔、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、84 緩衝層、84a 上側緩衝層、84b 下側緩衝層、90 保護層、90a 本体部、90b 底部、90c 側部、91 柱状部、91a 上側柱状部、91b 下側柱状部、91c 左側柱状部、91d 右側柱状部、91e 前側柱状部、92e 段差部、93a~93d 後端部、94 目封止部、95 空間、95a 上側空間、95b 下側空間、95c 左側空間、95d 右側空間、95e 前側空間、100 ガスセンサ、101 センサ素子、101a センサ素子本体、101b 先端部、102a~102e 領域、110 保護カバー、111 内側保護カバー、112 外側保護カバー、120 素子封止体、122 主体金具、124 サポーター、126 圧粉体、130 ナット、140 配管、141 取付用部材、150 成形型、151 第1外型、151a 切り欠き、152 第2外型、152a 切り欠き、153 内型、153a 挿入部、170 プラズマガン、172 外周部、173 絶縁部、174 水冷ジャケット、176 アノード、176a ノズル、178 カソード、180 プラズマ発生用ガス、182 粉末供給部、184 粉末溶射材料、190, 190a, 190b 未焼成体。

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備え長手方向を有する素子本体と、該素子本体の前記長手方向の一方の端部である先端を含む先端部を被覆するキャップ状の保護層と、を備えたセンサ素子の製造方法であって、

焼成前又は焼成後の前記素子本体を用意する準備工程と、

焼成により前記保護層となるキャップ状の未焼成体の内側に前記準備工程で用意された前記素子本体の前記先端部が挿入された状態になるように、該未焼成体と該素子本体とを配置する配置工程と、

前記配置工程が行われた状態の前記未焼成体を焼成する焼成工程と、

を含み、

前記配置工程では、前記未焼成体が内側に有する空間支持部により該未焼成体と前記素子本体との間に空間が形成されるように、該未焼成体と該素子本体とを配置する、

センサ素子の製造方法。

〔請求項2〕 前記未焼成体は、前記空間支持部として、該未焼成体の底部の内側に配設された柱状部又は段差部を有しており、

前記配置工程では、前記柱状部又は前記段差部に前記素子本体の前記先端が当接するまで前記素子本体の前記先端部を前記未焼成体の内側に挿入する、

請求項1に記載のセンサ素子の製造方法。

〔請求項3〕 前記焼成工程では、前記素子本体の前記長手方向が鉛直方向に沿い、且つ、前記未焼成体が前記素子本体よりも鉛直上側に位置する状態で、前記未焼成体を焼成する、

請求項1又は2に記載のセンサ素子の製造方法。

〔請求項4〕 前記準備工程では、焼成後の前記素子本体を用意し、

前記焼成工程では、前記素子本体の焼成温度よりも低い温度で前記

未焼成体を焼成する、

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子の製造方法。

[請求項5] 前記焼成工程では、600℃以上の温度で前記未焼成体を焼成する

、

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子の製造方法。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子の製造方法であって、

前記配置工程では、一体成形されたキャップ状の前記未焼成体の内側に前記素子本体の前記先端部を挿入し、該未焼成体の側部と前記素子本体との間に空間が形成されるように、該未焼成体と該素子本体とを配置する、

センサ素子の製造方法。

[請求項7] 前記焼成工程の後に、前記保護層の側部と前記素子本体との間の前記空間のうち前記素子本体の前記先端とは反対側の開口を塞ぐように目封止部を形成する目封止工程、を含む、

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子の製造方法。

[請求項8] 前記素子本体は、前記長手方向に沿った表面であり互いに前記素子本体の反対側に位置する面である第 1 面及び第 2 面を有し、

前記配置工程では、前記未焼成体が側部の内側に有しており長手方向が該未焼成体の深さ方向に沿っている前記空間支持部である第 1 柱状部により前記未焼成体と前記第 1 面との間に空間が形成され、前記未焼成体が側部の内側に有しており長手方向が該未焼成体の深さ方向に沿っている前記空間支持部である第 2 柱状部により前記未焼成体と前記第 2 面との間に空間が形成されるように、該未焼成体と該素子本体とを配置する、

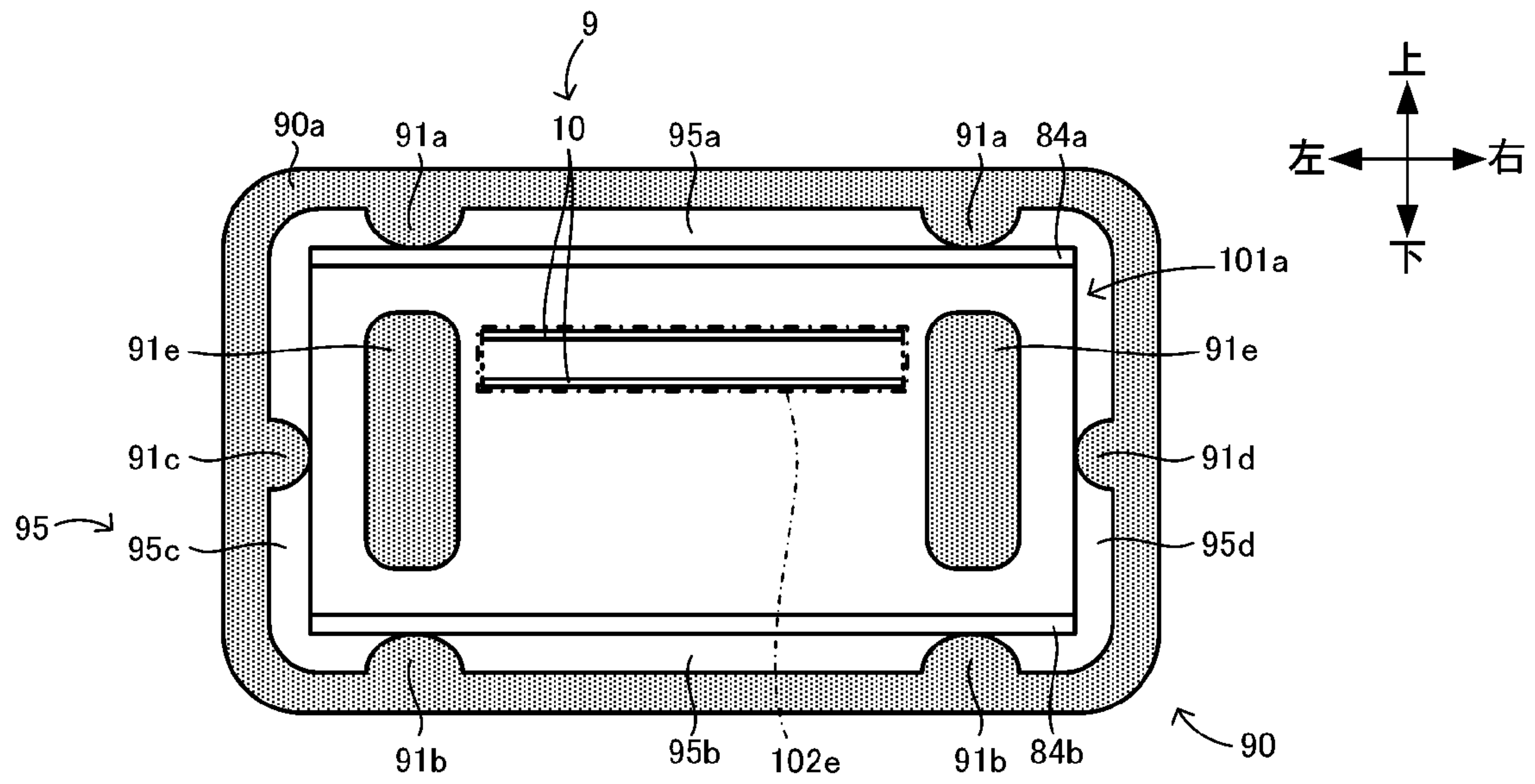
請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子の製造方法。

[請求項9] 前記保護層はコーゼライトを主成分とする、

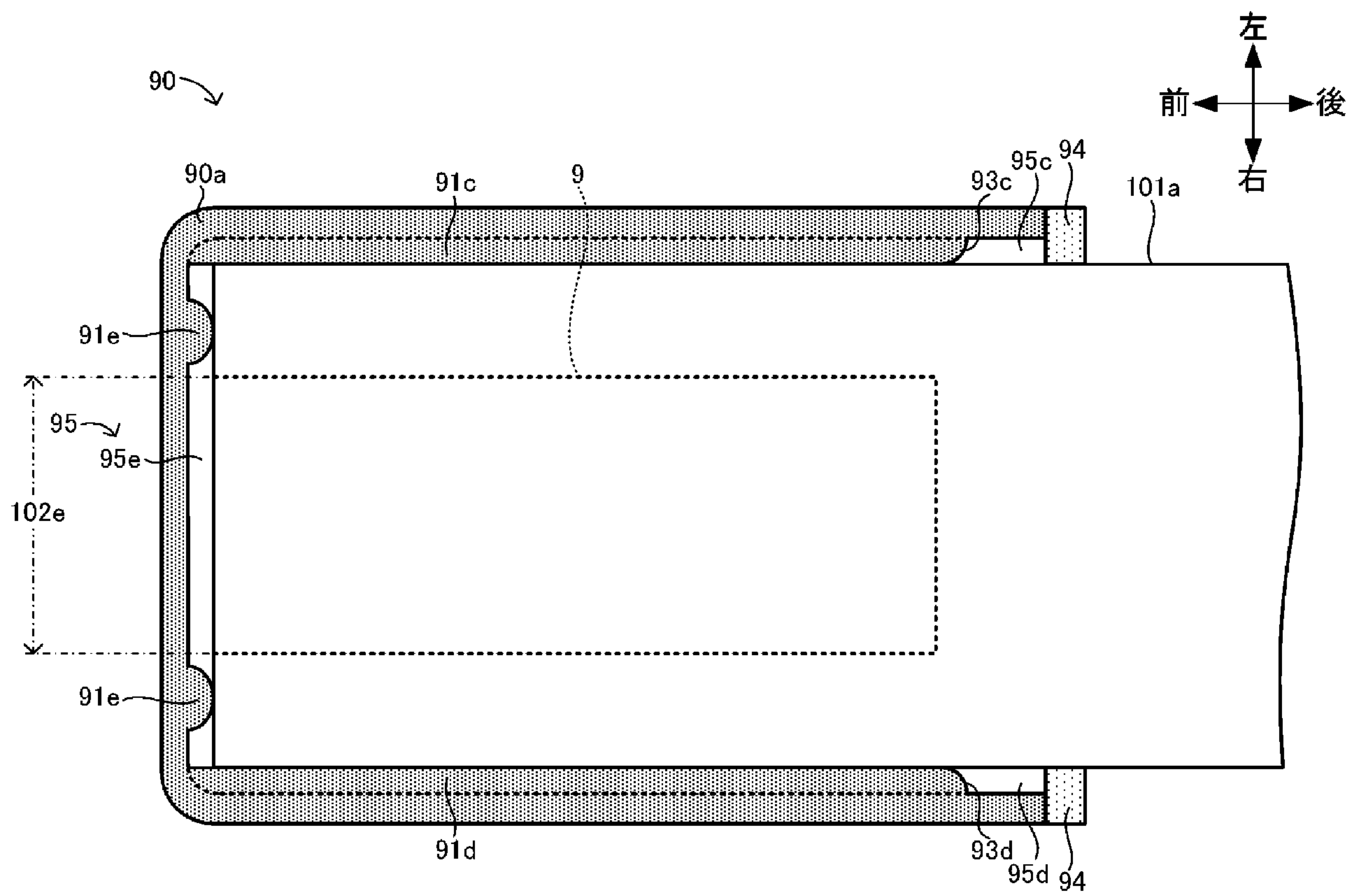
請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子の製造方法。

- [請求項10] 前記未焼成体は、モールドキャスト法又は粉末圧粉法で形成されたものである、
- 請求項1～9のいずれか1項に記載のセンサ素子の製造方法。

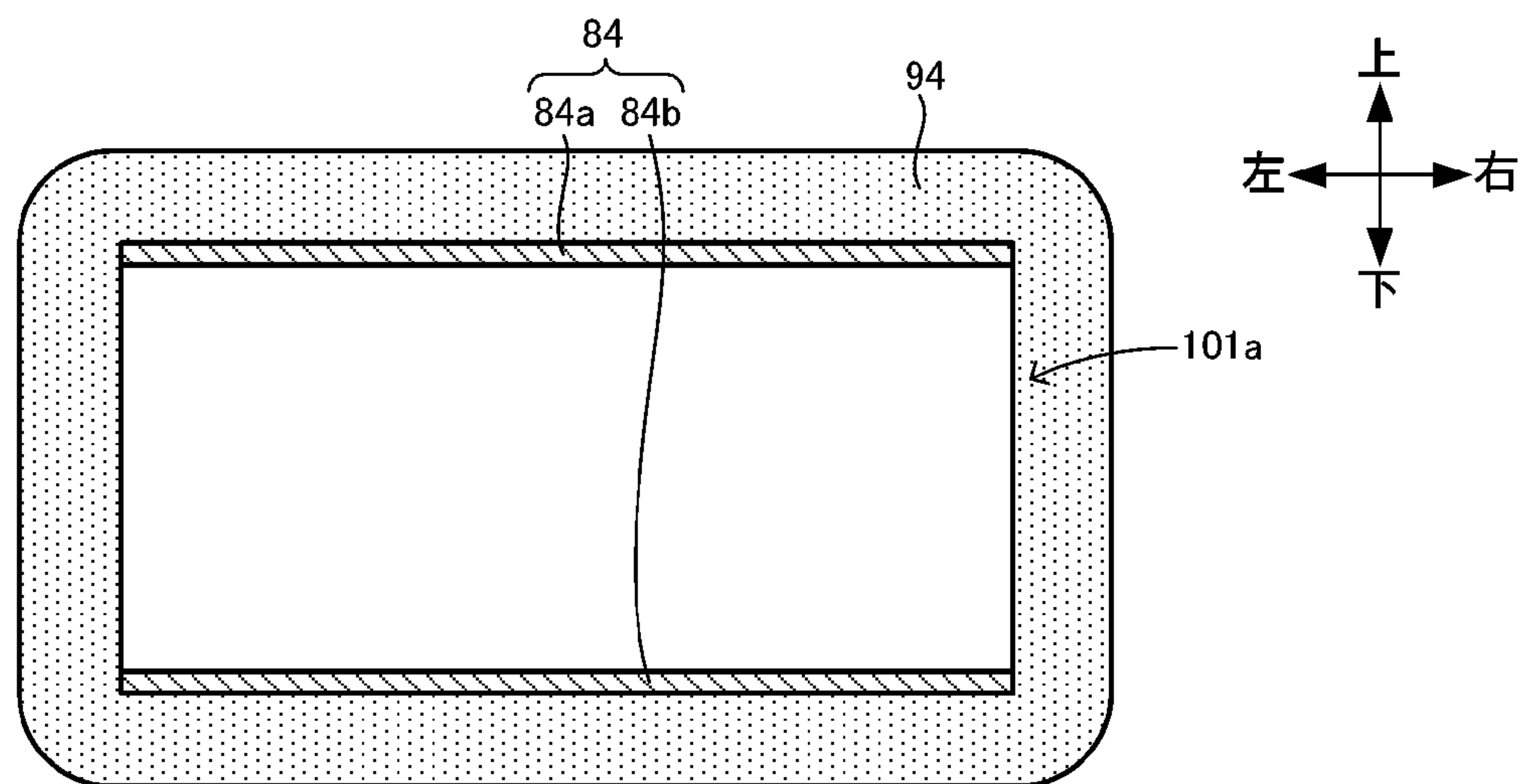
[図5]



[図6]



[図7]



[図8]

図8A

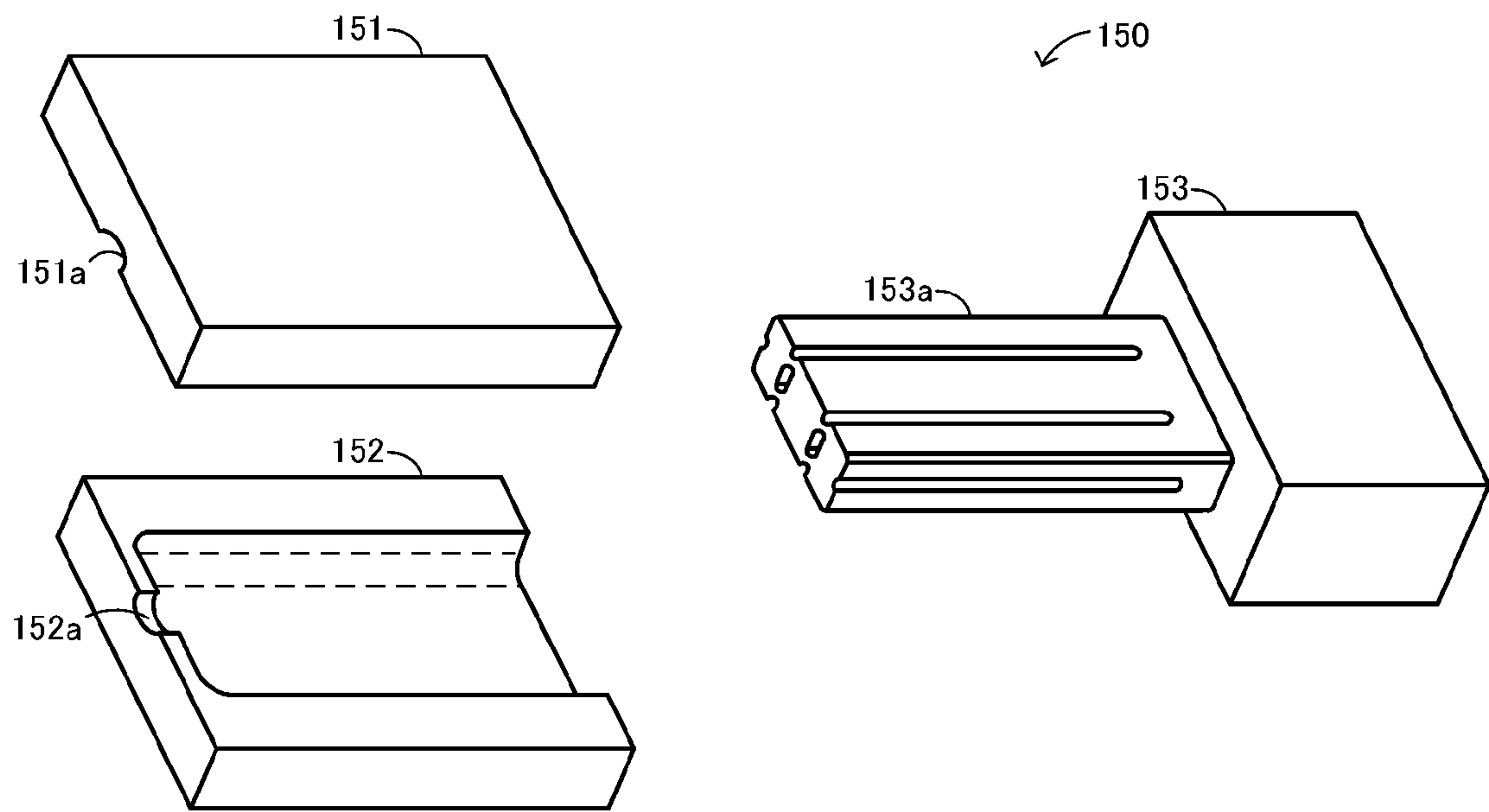


図8B

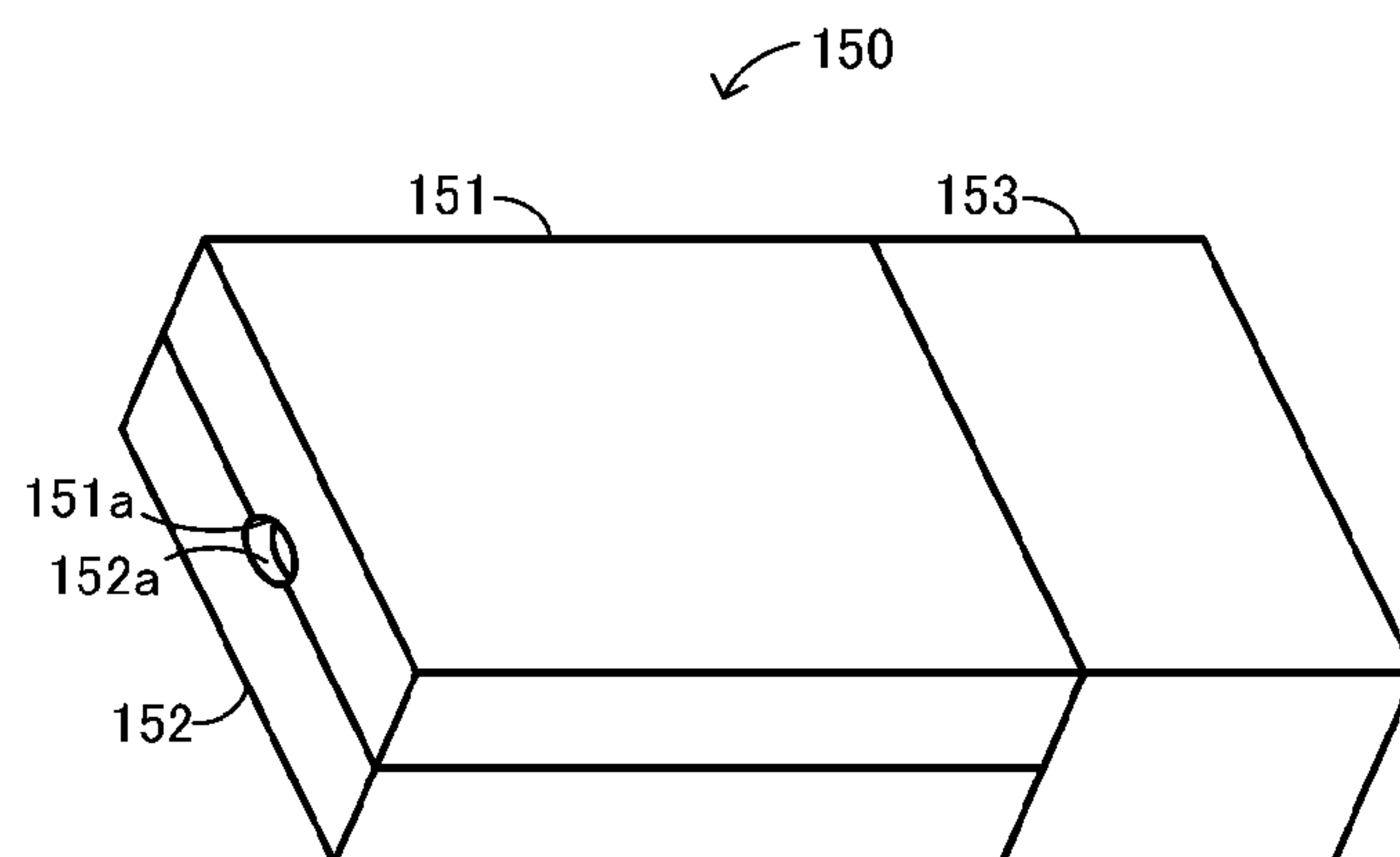
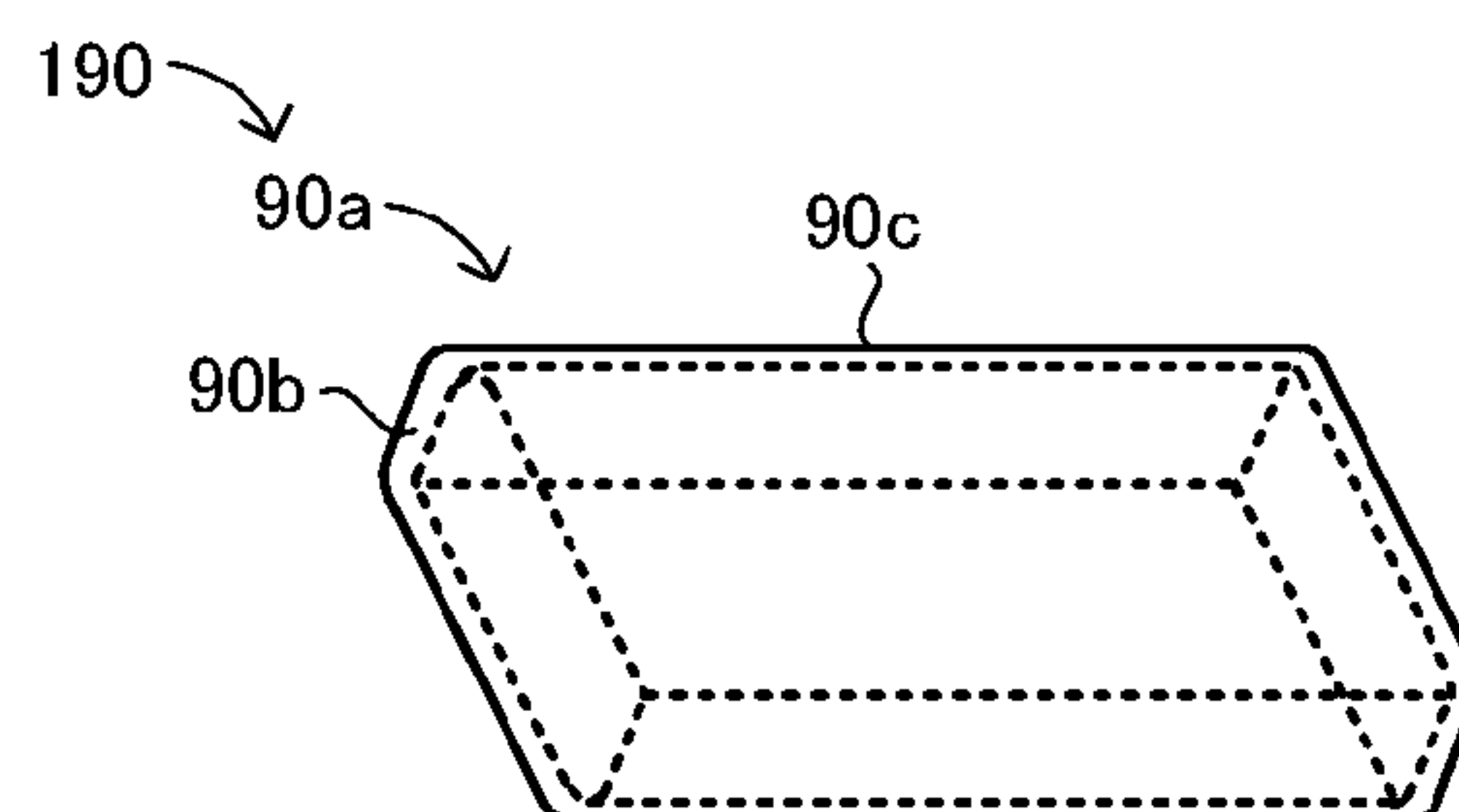


図8C



[図9]

図9C

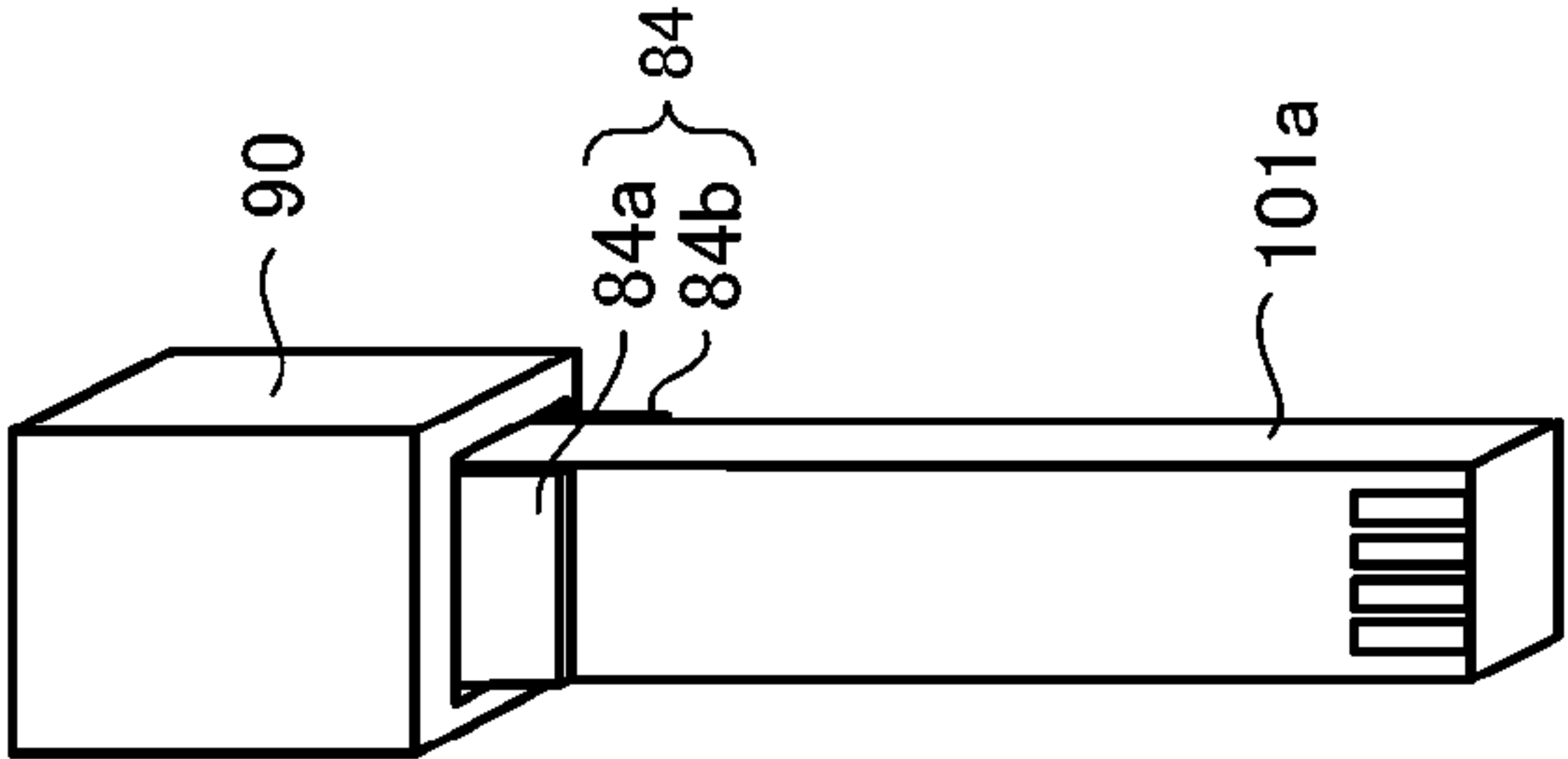


図9B

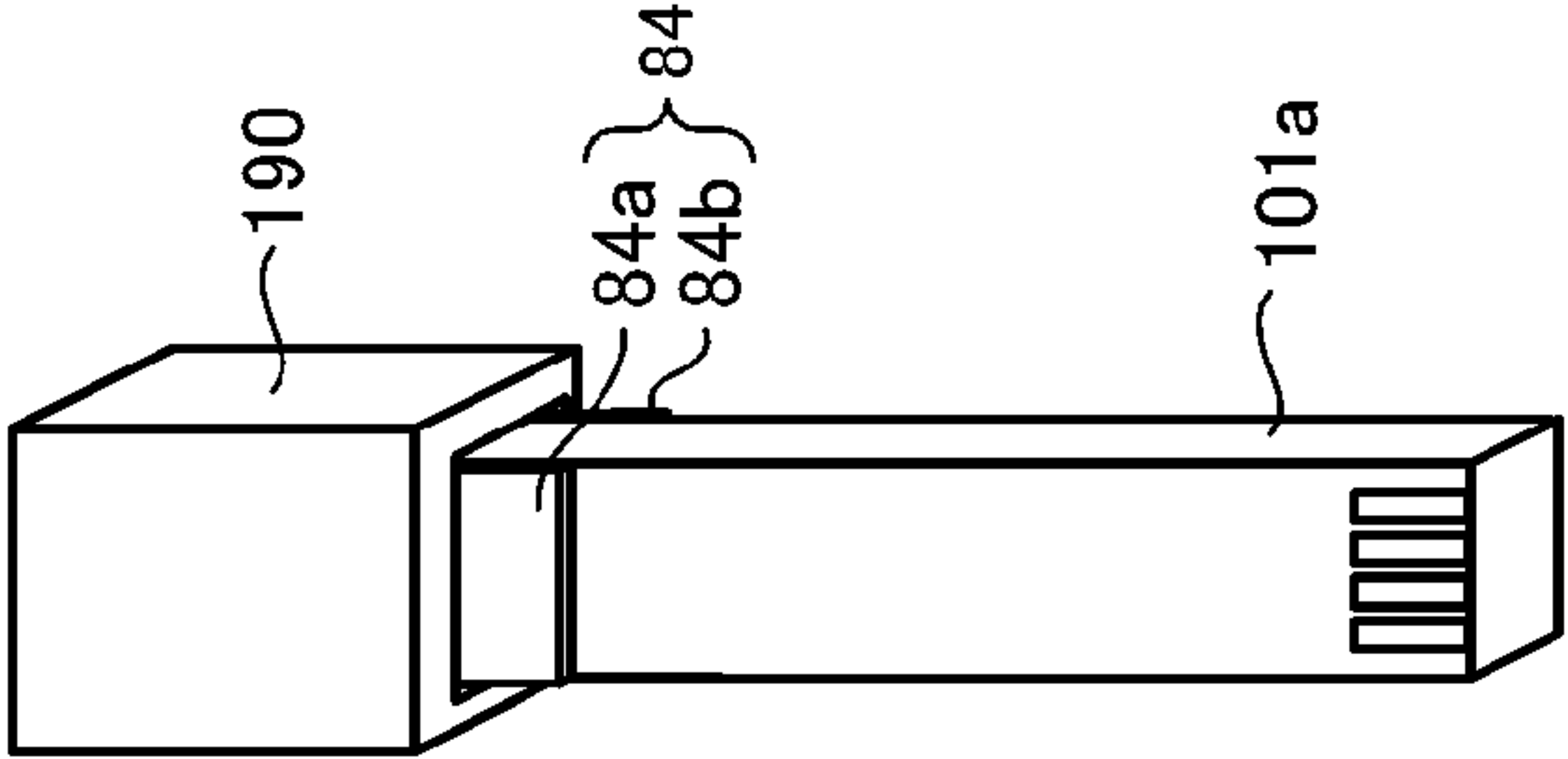
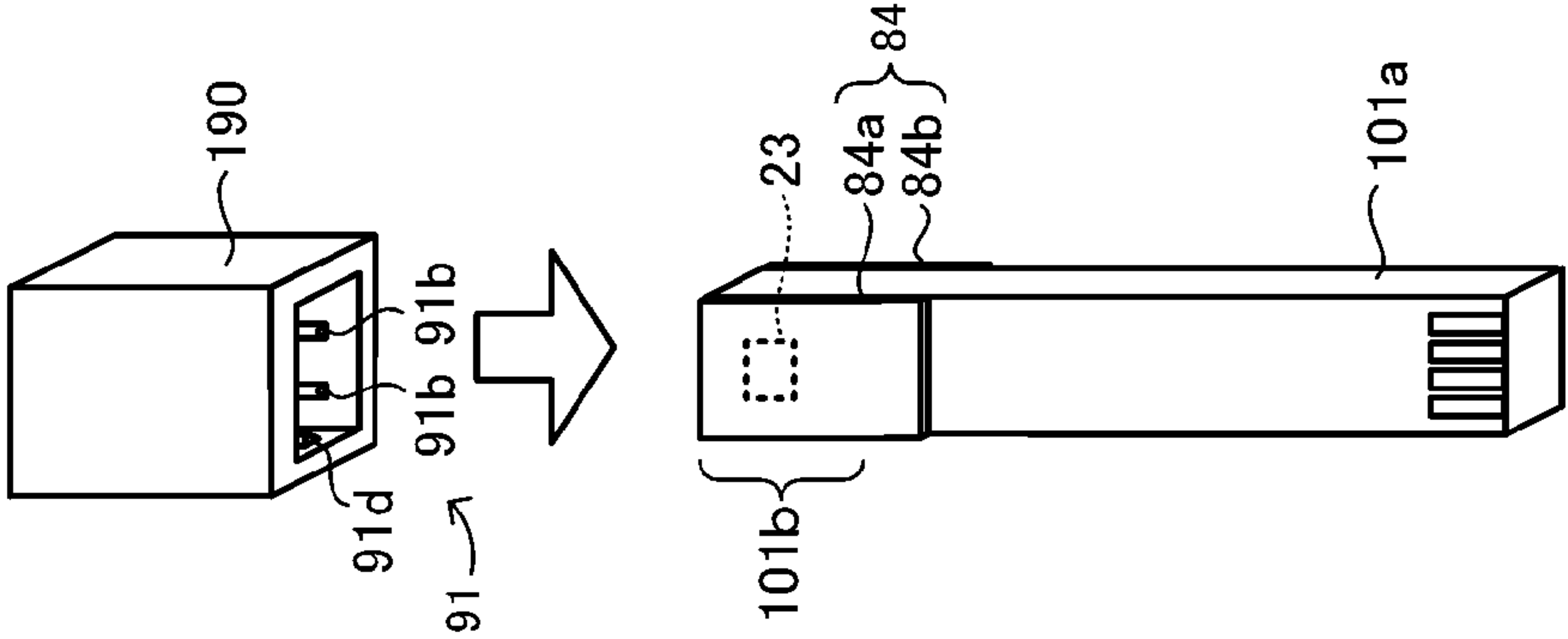


図9A

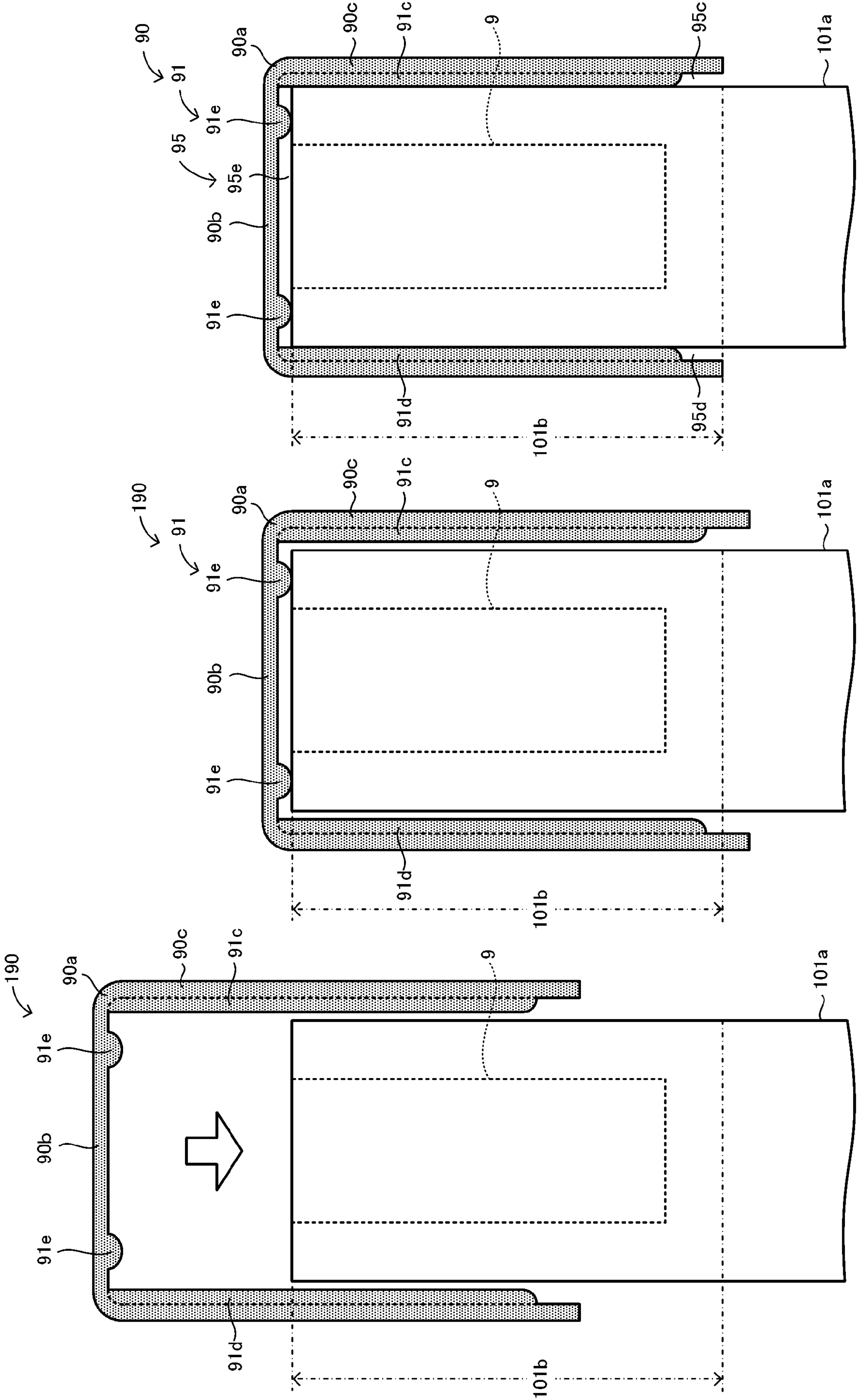


[図10]

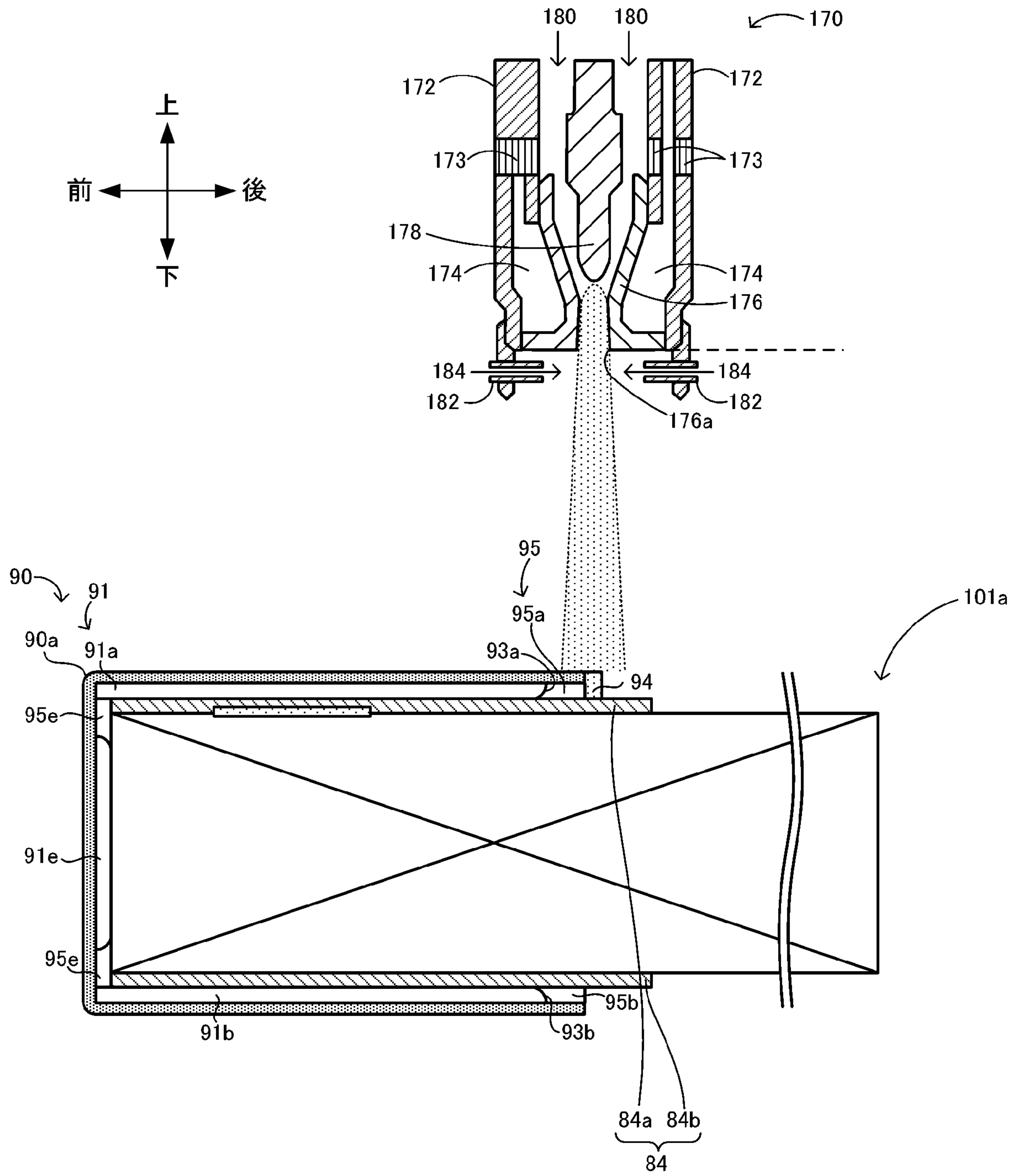
図10A

図10B

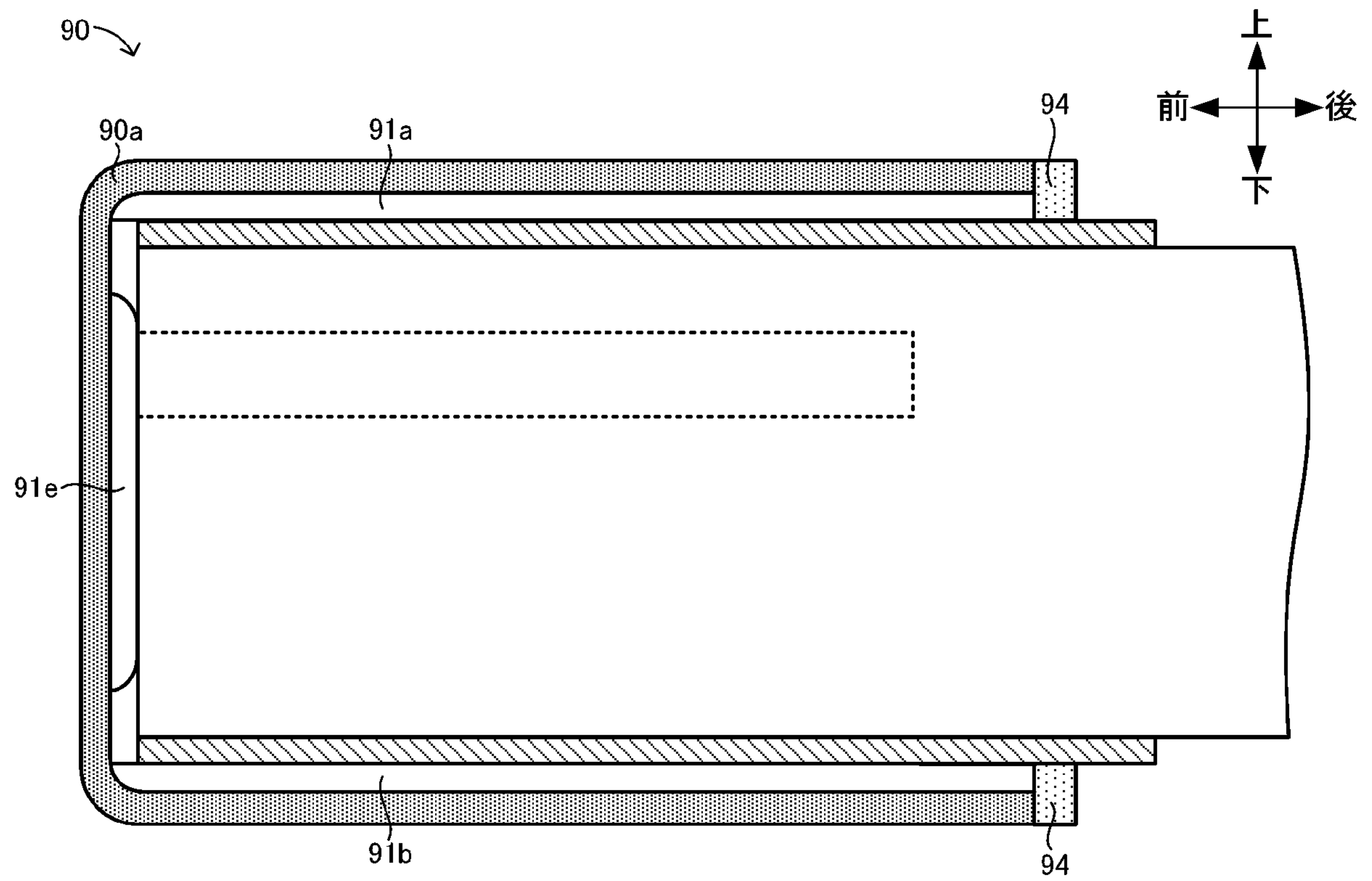
図10C



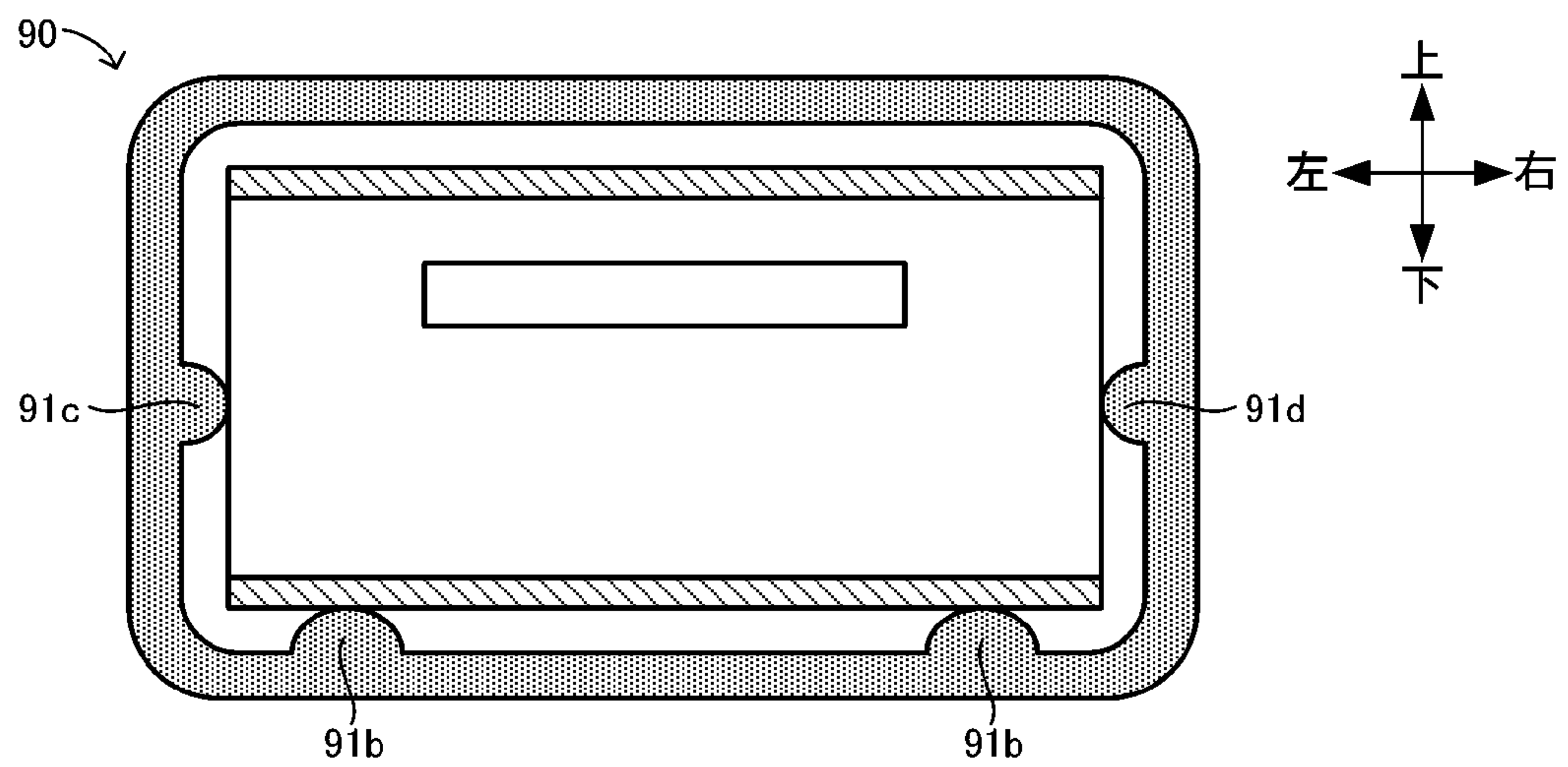
[図11]



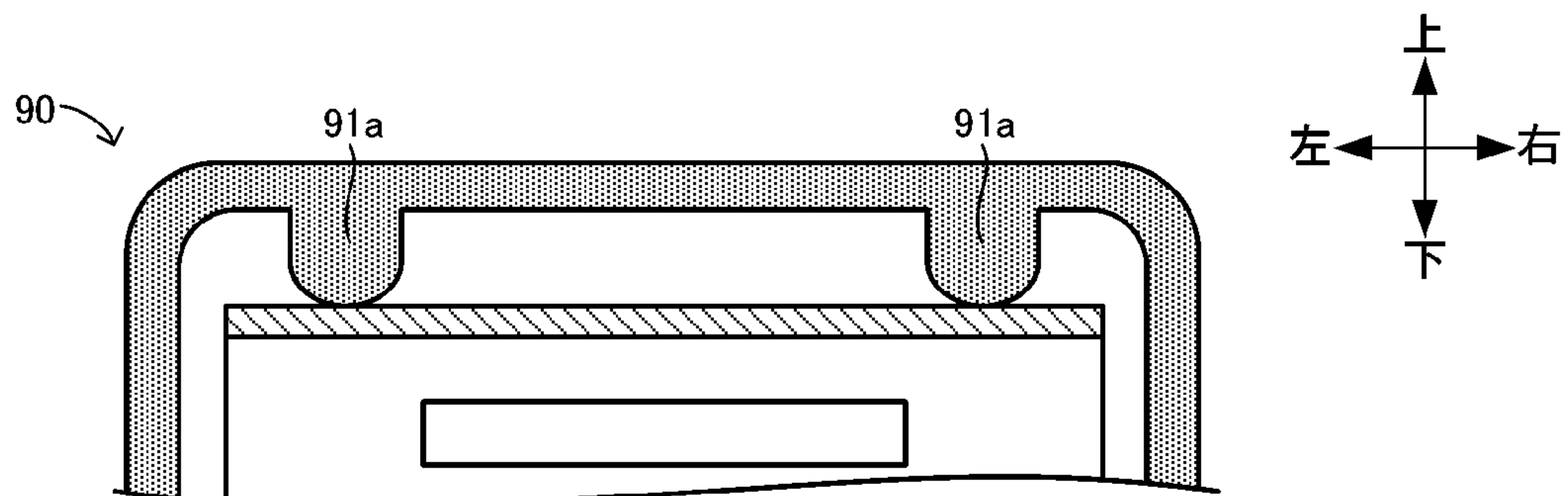
[図12]



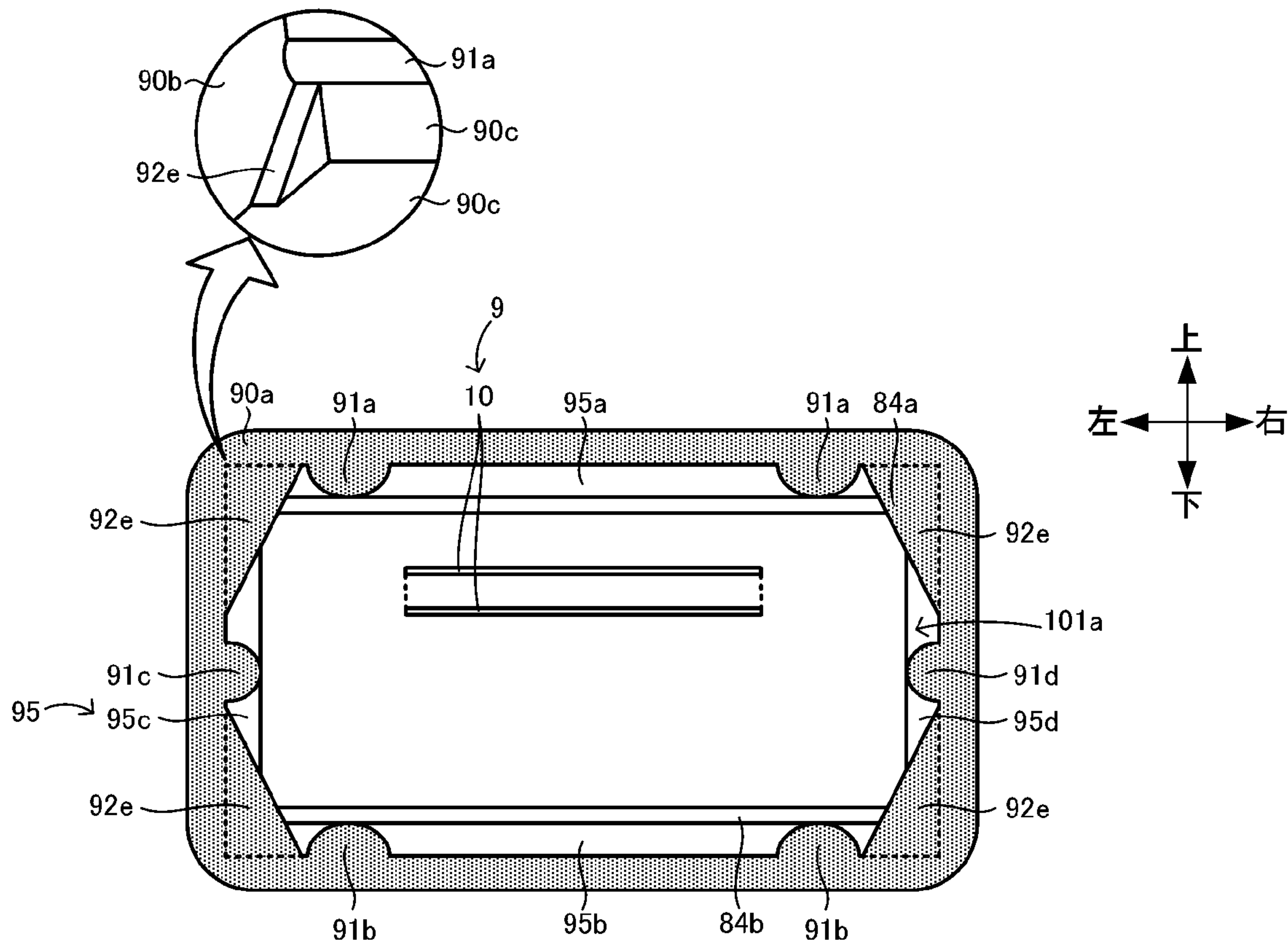
[図13]



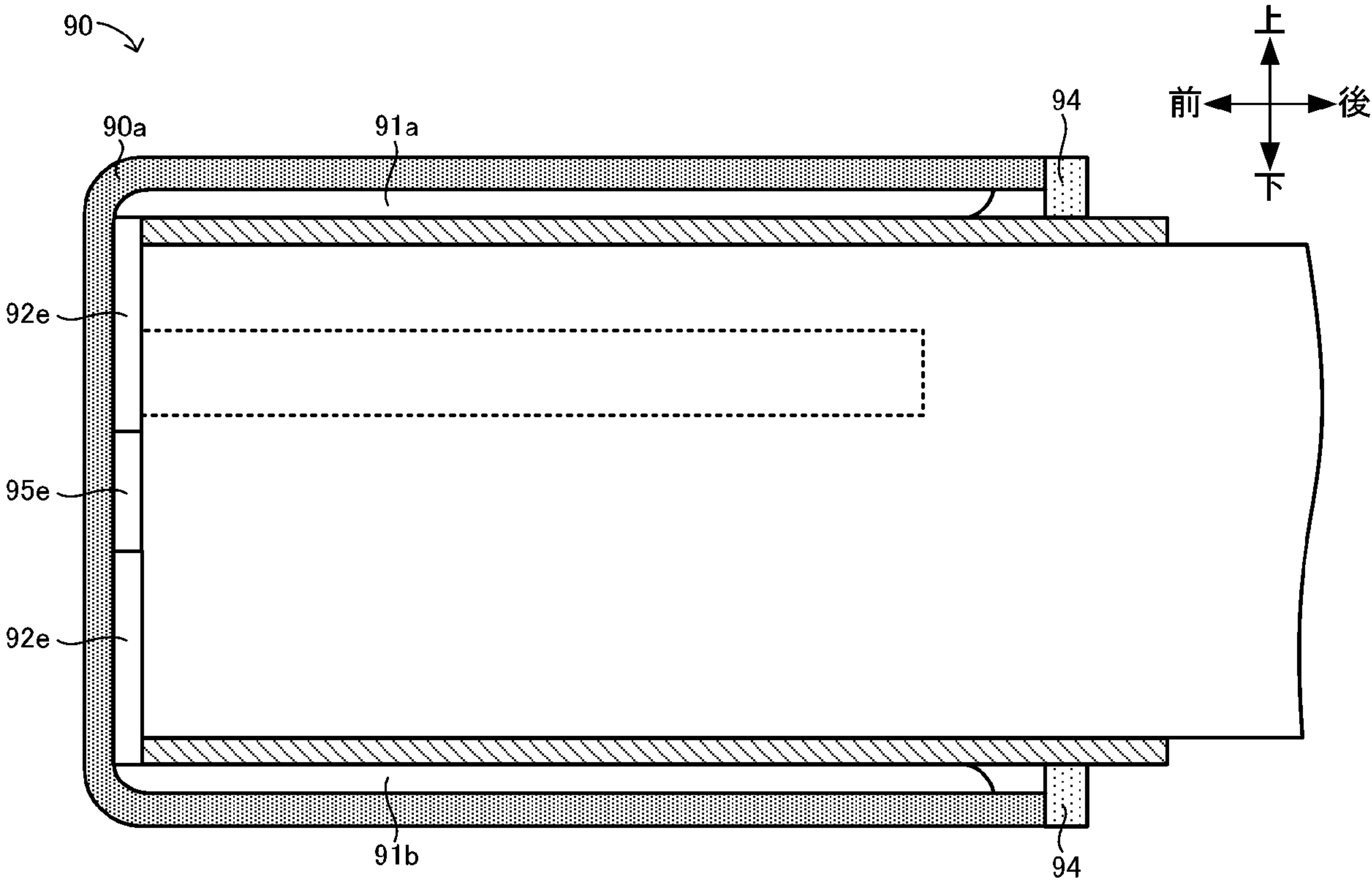
[図14]



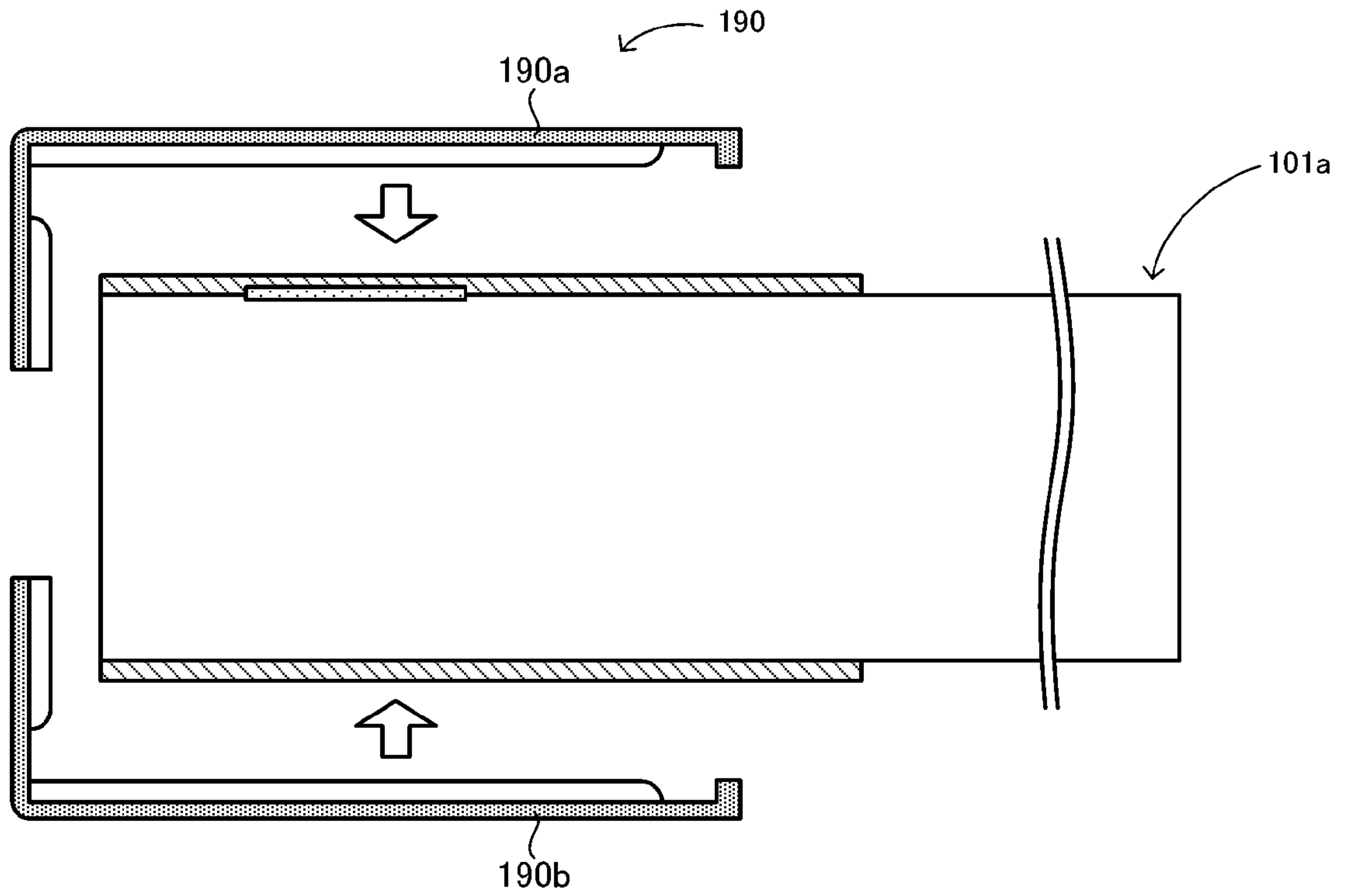
[図15]



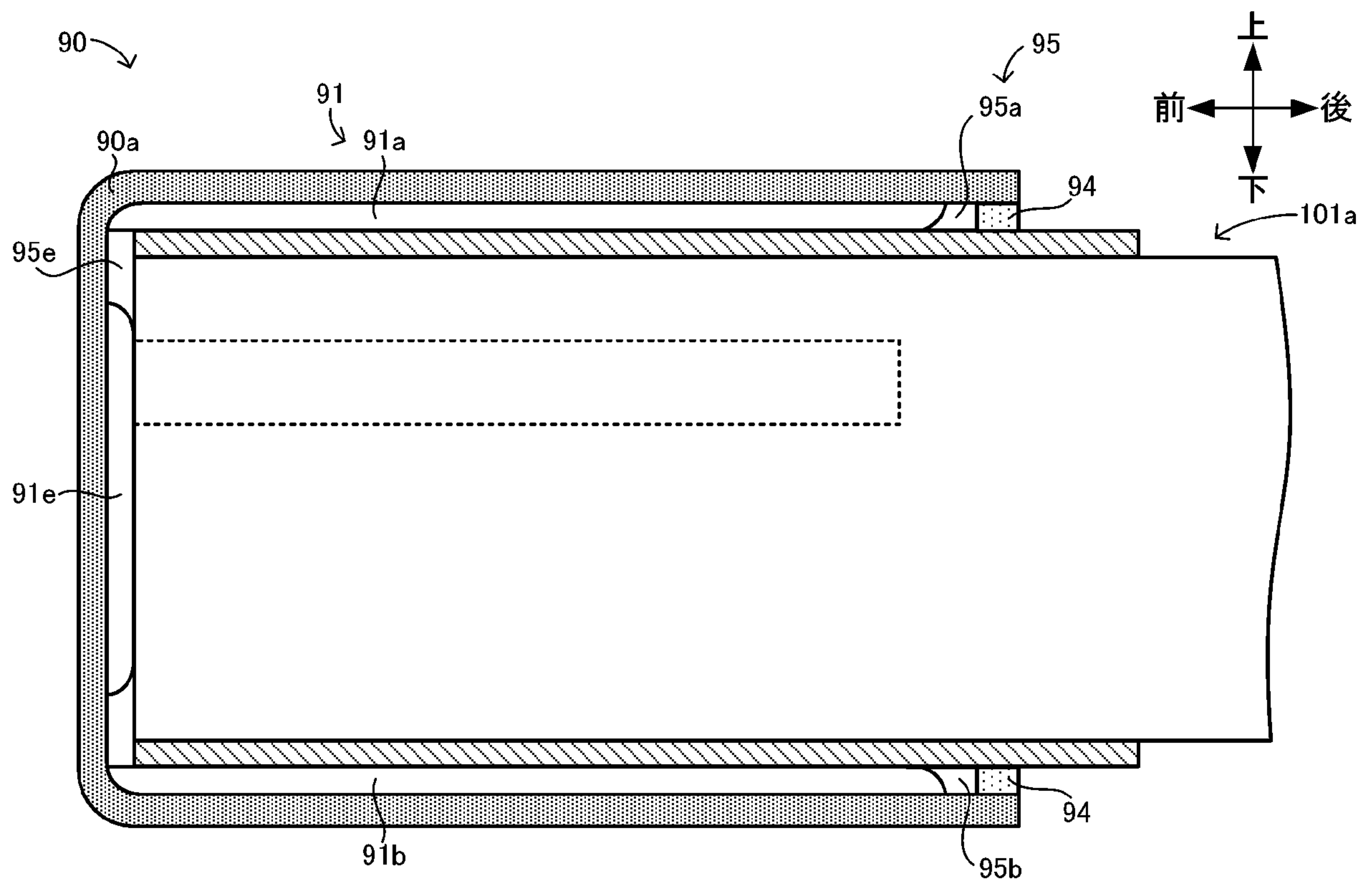
[図16]



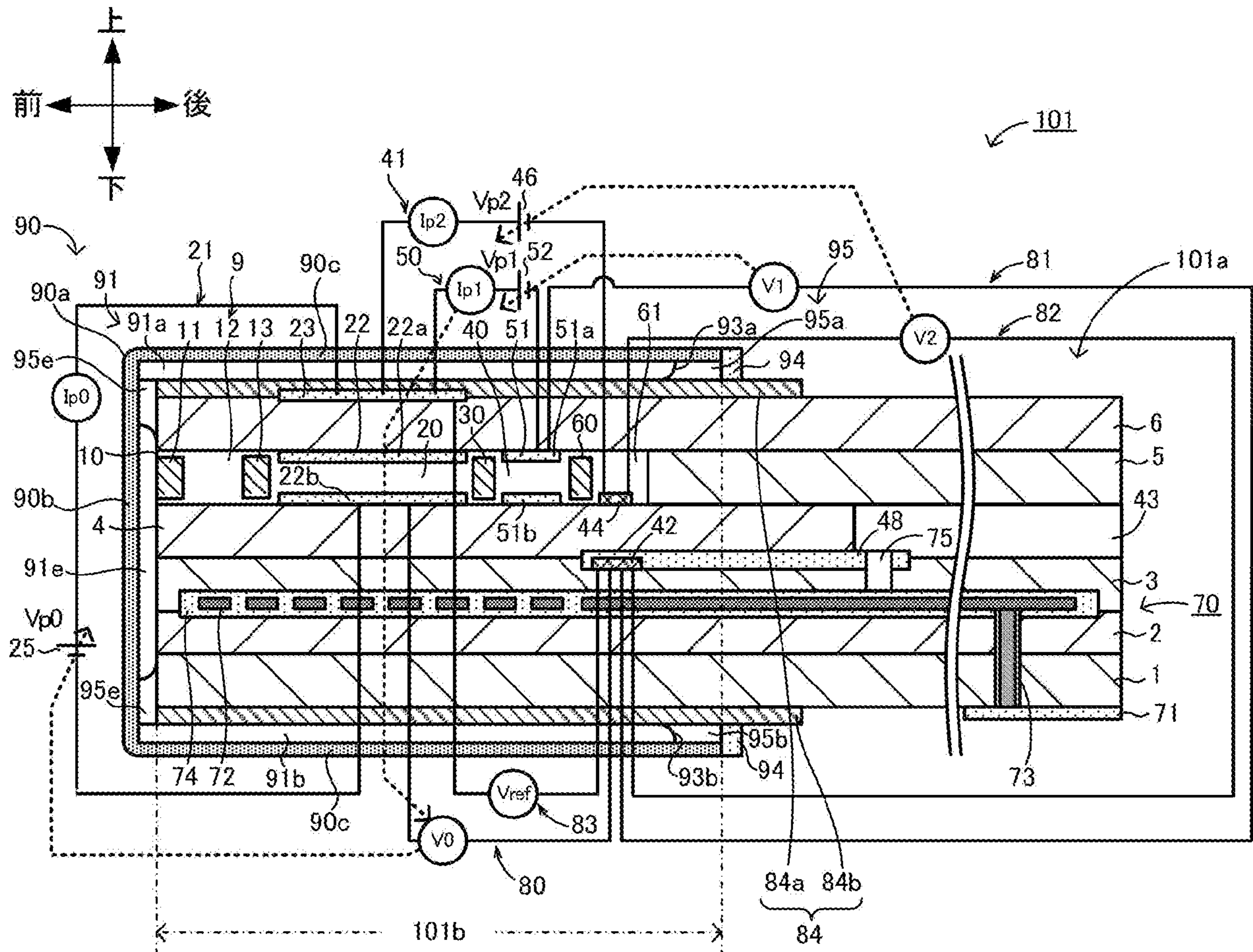
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/042044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. G01N27/409(2006.01)i, G01N27/416(2006.01)i FI: G01N27/416 331, G01N27/416 311G, G01N27/409 100 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) Int. Cl. G01N27/26-27/49 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 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.												
A	JP 2016-65851 A (NGK INSULATORS, LTD.) 28 April 2016, paragraphs [0063]-[0089], fig. 1-3	1-10												
A	DE 102011082173 A1 (ROBERT BOSCH GMBH) 07 March 2013, paragraphs [0044]-[0052], fig. 6, 8	1-10												
A	JP 54-124793 A (NIPPON KAGAKU TOGYO KK) 27 September 1979, page 4, upper right column, lines 2-8, fig. 2	1-10												
A	JP 2016-188853 A (NGK INSULATORS, LTD.) 04 November 2016, entire text, all drawings	1-10												
P, A	WO 2020/174861 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 03 September 2020, entire text, all drawings	1-10												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.														
<table><tr><td>* Special categories of cited documents:</td><td></td></tr><tr><td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td><td>“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</td></tr><tr><td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td><td>“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</td></tr><tr><td>“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)</td><td>“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</td></tr><tr><td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td><td>“&” document member of the same patent family</td></tr><tr><td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td><td></td></tr></table>			* Special categories of cited documents:		“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents:														
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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													
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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													
“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)	“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													
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family													
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 08.12.2020		Date of mailing of the international search report 22.12.2020												
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/042044

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-65851 A	28.04.2016	US 2015/0276661 A1 paragraphs [0081]- [0107], fig. 1-3 EP 2924013 A1 EP 2924014 A1 (Family: none)	
DE 102011082173 A1	07.03.2013	(Family: none)	
JP 54-124793 A	27.09.1979	(Family: none)	
JP 2016-188853 A	04.11.2016	US 2016/0282298 A1 entire text, all drawings EP 3073254 A1 (Family: none)	
WO 2020/174861 A1	03.09.2020		

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/042044
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/409(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i FI: G01N27/416 331; G01N27/416 311G; G01N27/409 100		
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（IPC）） G01N27/26-27/49		
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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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
A	JP 2016-65851 A（日本碍子株式会社）28.04.2016（2016 - 04 - 28） [0063] - [0089]、第1 - 3図	1-10
A	DE 102011082173 A1（ROBERT BOSCH GMBH）07.03.2013（2013 - 03 - 07） [0044] - [0052]、第6，8図	1-10
A	JP 54-124793 A（日本化学陶業株式会社）27.09.1979（1979 - 09 - 27） 第4頁右上欄第2 - 8行、第2図	1-10
A	JP 2016-188853 A（日本碍子株式会社）04.11.2016（2016 - 11 - 04） 全文、全図	1-10
P, A	WO 2020/174861 A1（日本碍子株式会社）03.09.2020（2020 - 09 - 03） 全文、全図	1-10
☐ 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抵触するものではなく、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 08.12.2020		国際調査報告の発送日 22.12.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 黒田 浩一 2J 9218 電話番号 03-3581-1101 内線 3252

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-65851	A	28.04.2016	US 2015/0276661 A1 [0 0 8 1] - [0 1 0 7]、 第 1 - 3 図 EP 2924013 A1 EP 2924014 A1	
DE	102011082173	A1	07.03.2013	(ファミリーなし)	
JP	54-124793	A	27.09.1979	(ファミリーなし)	
JP	2016-188853	A	04.11.2016	US 2016/0282298 A1 全文、全図 EP 3073254 A1	
WO	2020/174861	A1	03.09.2020	(ファミリーなし)	