(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
2022年9月22日(22.09.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/196233 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/409 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)
G01N 27/41 (2006.01) *G01N 27/419* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/006368

(22) 国際出願日： 2022年2月17日(17.02.2022)

(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 2021-042258 2021年3月16日(16.03.2021) 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:大西 諒(**ONISHI Ryo**); 〒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). 渋谷 薫(**SHIBUTANI Kaoru**); 〒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二丁目１６番２６号ＳＣ伏見ビル Aichi (JP).

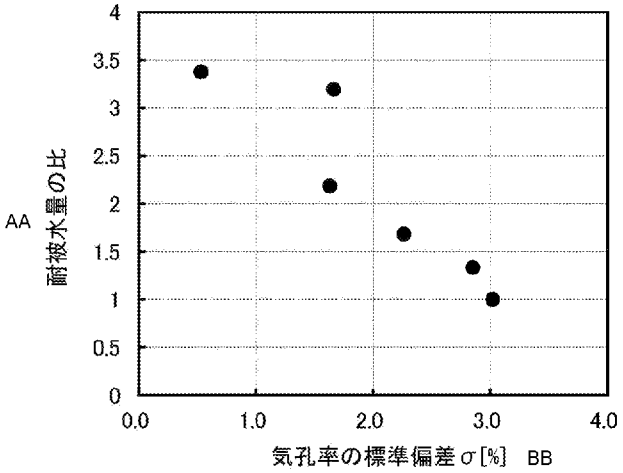
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

WO 2022/196233 A1

(54) **Title:** GAS SENSOR ELEMENT AND GAS SENSOR

(54) 発明の名称： ガスセンサ素子及びガスセンサ

[図8]



AA Water resistance ratio
BB Standard deviation σ (%) of porosity

(57) **Abstract:** A sensor element 101 comprises: an element body 101a comprising an oxygen-ion-conducting solid-state-electrolyte layer; and an inner protective layer 92 that covers at least a portion of the element body 101a, is a porous body with a plurality of pores therein, and has a standard deviation of porosity of 2.3% or less.

(57) 要約：センサ素子１０１は、酸素イオン伝導性の固体電解質層を備えた素子本体１０１ａと、素子本体１０１ａの少なくとも一部を被覆し、内部に複数の気孔を有する多孔質体であって、気孔率の標準偏差が２．３％以下である内側保護層９２と、を備えている。

[続葉有]

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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ガスセンサ素子及びガスセンサ

技術分野

[0001]　本発明は、ガス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ＮＯｘなどの特定ガスの濃度を検出するガスセンサ素子を備えたガスセンサが知られている。また、こうしたガスセンサにおいて、ガスセンサ素子の表面に多孔質保護層を形成することが知られている（例えば、特許文献１）。また、特許文献２には、内側保護層と外側保護層との２層構造を有する多孔質保護層が記載されている。多孔質保護層は、水分の付着によりセンサ素子にクラックが発生するのを抑制する役割を果たす。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１６－０６５８５２号公報

特許文献2：特開２０１７－１８７４８２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　ところで、近年は、ガスセンサ素子の周囲により多くの水分が存在する状態でも特定ガス濃度を検出することが要求されており、より耐被水性の高いガスセンサ素子が望まれていた。

[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、ガスセンサ素子の耐被水性を向上させ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]　本発明のガスセンサ素子は、

酸素イオン伝導性の固体電解質層を備えた素子本体と、

前記素子本体の少なくとも一部を被覆し、内部に複数の気孔を有する多孔質体であって、気孔率の標準偏差が２．３％以下である保護層と、

を備えたものである。

[0008] このガスセンサ素子は、気孔率の標準偏差が２．３％以下である保護層、すなわち気孔率のばらつきが小さい保護層を備えている。気孔率の標準偏差が２．３％以下であることで、保護層内に部分的に気孔率の低い部分すなわち部分的に断熱性の低い部分が少ないため、ガスセンサ素子に水分が付着したときの素子本体の冷えが抑制される。したがって、ガスセンサ素子の耐被水性が向上する。

[0009] 本発明のガスセンサ素子において、前記素子本体は、長尺な直方体形状であり、被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられており、前記保護層は、前記素子本体の前記長手方向に沿った４つの表面のうち最も前記被測定ガス流通部に近い面である最接近面を被覆しており、該最接近面のうち前記被測定ガス流通部を該最接近面に投影した領域を被覆する部分における気孔率の標準偏差が２．３％以下であってもよい。ここで、素子本体のうち最接近面と被測定ガス流通部との間の部分は強度が弱く比較的熱衝撃に弱い部分である。そして、保護層のうち被測定ガス流通部を最接近面に投影した領域を被覆する部分の気孔率の標準偏差が２．３％以下であることで、熱衝撃に弱い部分でのクラックの発生を抑制できるため、ガスセンサ素子の耐被水性が向上する。なお、この態様のガスセンサ素子では、保護層のうち少なくとも上記部分の気孔率の標準偏差が２．３％以下であればよく、例えば保護層のうち他の部分（例えば最接近面のうち上記の領域以外の部分）を被覆する部分には標準偏差が２．３％を超える部分が存在していてもよい。

[0010] 本発明のガスセンサ素子において、前記素子本体は、長尺な直方体形状であり、被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられており、前記ガス流通部の入口であるガス導入口は、前記素子本体の長手方向の端面に開口しており、前記保護層は、前記素子本体の前記端面を被覆し

ており、該端面を被覆する部分における気孔率の標準偏差が２．３％以下であってもよい。ここで、素子本体のうちガス導入口の周辺部分は強度が弱く比較的熱衝撃に弱い部分である。そして、保護層のうちガス導入口が開口している素子本体の長手方向の端面を被覆する部分の気孔率の標準偏差が２．３％以下であることで、熱衝撃に弱い部分でのクラックの発生を抑制できるため、ガスセンサ素子の耐被水性が向上する。

[0011] 本発明のガスセンサ素子において、前記保護層は、気孔率が１０％以上４０％以下であってもよい。本発明のガスセンサ素子において、前記保護層は、厚みが１００μｍ以上５００μｍ以下であってもよい。

[0012] 本発明のガスセンサ素子において、前記保護層は、多孔質の内側保護層と、該内側保護層よりも外側に位置し且つ気孔率が内側保護層よりも低い多孔質の外側保護層と、を有し、前記保護層は、前記内側保護層の気孔率の標準偏差が２．３％以下であってもよい。こうすれば、外側保護層は気孔率が低いことで水分が通り抜けにくくなり、内側保護層は気孔率が高いことで断熱性が高くなるため、ガスセンサ素子の耐被水性が向上する。しかも、内側保護層の気孔率の標準偏差が２．３％以下であることで、内側保護層内に部分的に気孔率の低い部分すなわち部分的に断熱性の低い部分が少ないため、ガスセンサ素子の耐被水性がさらに向上する。なお、この態様のガスセンサ素子では、外側保護層の気孔率の標準偏差が２．３％以下である必要はない。

[0013] 本発明のガスセンサ素子において、前記素子本体は、長尺な直方体形状であり、被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられており、前記内側保護層は、前記素子本体の前記長手方向に沿った４つの表面のうち最も前記被測定ガス流通部に近い面である最接近面を被覆しており、該最接近面のうち前記被測定ガス流通部を該最接近面に投影した領域を被覆する部分における気孔率の標準偏差が２．３％以下であってもよい。ここで、素子本体のうち最接近面と被測定ガス流通部との間の部分は強度が弱く熱衝撃に比較的弱い部分である。そして、内側保護層のうち被測定ガス流通部を最接近面に投影した領域を被覆する部分の気孔率の標準偏差が２．３％

以下であることで、熱衝撃に弱い部分でのクラックの発生を抑制できるため、ガスセンサ素子の耐被水性が向上する。なお、この態様のガスセンサ素子では、内側保護層のうち少なくとも上記部分の気孔率の標準偏差が２．３％以下であればよく、例えば内側保護層のうち他の部分（例えば最接近面のうち上記の領域以外の部分）を被覆する部分には標準偏差が２．３％を超える部分が存在していてもよい。

[0014] 本発明のガスセンサ素子において、前記素子本体は、長尺な直方体形状であり、被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられており、前記ガス流通部の入口であるガス導入口は、前記素子本体の長手方向の端面に開口しており、前記内側保護層は、前記素子本体の前記端面を被覆しており、該端面を被覆する部分における気孔率の標準偏差が２．３％以下であってもよい。ここで、素子本体のうちガス導入口の周辺部分は強度が弱く熱衝撃に比較的弱い部分である。そして、内側保護層のうちガス導入口が開口している素子本体の長手方向の端面を被覆する部分の気孔率の標準偏差が２．３％以下であることで、熱衝撃に弱い部分でのクラックの発生を抑制できるため、ガスセンサ素子の耐被水性が向上する。

[0015] 保護層が外側保護層と内側保護層とを有する態様の本発明のガスセンサ素子において、前記内側保護層は、気孔率が４０％以上７０％以下であってもよい。内側保護層の気孔率が４０％以上では、外側保護層と素子本体との間の断熱効果が不十分になるのを抑制できる。内側保護層の気孔率が７０％以下では、内側保護層の強度が不十分になるのを抑制できる。

[0016] 保護層が外側保護層と内側保護層とを有する態様の本発明のガスセンサ素子において、前記内側保護層は、厚みが３００μｍ以上７００μｍ以下であってもよい。また、前記外側保護層は、厚みが１００μｍ以上３００μｍ以下であってもよい。

[0017] 本発明のガスセンサ素子において、前記標準偏差が１．５％以下であってもよい。こうすれば、ガスセンサ素子の耐被水性がさらに向上する。

[0018] 本発明のガスセンサは、上述したいずれかの態様のガスセンサ素子を備え

たものである。そのため、このガスセンサは、上述した本発明のガスセンサ素子と同様の効果、例えばセンサ素子の耐被水性が向上する効果が得られる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]センサ素子１０１の構成の一例を概略的に示した斜視図。

[図2]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。

[図3]図１のＢ－Ｂ断面図。

[図4]図３のＣ－Ｃ断面図。

[図5]プラズマガン１７０を用いたプラズマ溶射の説明図。

[図6]変形例の多孔質保護層１９０の断面図。

[図7]図６のＤ－Ｄ断面図。

[図8]気孔率の標準偏差σと耐被水量の比との関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0020] 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センサ素子１０１の構成の一例を概略的に示した斜視図である。図２は、センサ素子１０１（本発明のガスセンサ素子の一例）を備えたガスセンサ１００の構成の一例を概略的に示した断面模式図である。なお、図２のうちセンサ素子１０１の断面は、図１のＡ－Ａ断面に相当する。図３は、図１のＢ－Ｂ断面図である。図４は、図３のＣ－Ｃ断面図である。図４は、図２の部分拡大図でもある。図４では、外側保護層９１は破線で輪郭のみ図示している。なお、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２の左右方向）を前後方向とし、センサ素子１０１の厚み方向（図２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）を左右方向とする。

[0021] ガスセンサ１００は、例えば車両の排ガス管などの配管に取り付けられて、被測定ガスとしての排気ガスに含まれるＮＯｘやO_2等の特定ガスの濃度を測定するために用いられる。本実施形態では、ガスセンサ１００は特定ガス

濃度としてＮＯｘ濃度を測定するものとした。センサ素子１０１は、素子本体１０１ａと、素子本体１０１ａを被覆する多孔質保護層９０と、を備えている。

[0022] 図２に示すように、センサ素子１０１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（素子本体１０１ａ）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。係る素子本体１０１ａ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。

[0023] 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。

[0024] 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素子本体１０１ａ内部の空間である。

[0025] 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。ガス導入口１０も、第１拡散律速部１１と同様に、２本の横長の開口として設けられている。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。

[0026] 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、ＮＯｘ濃度の測定を行う際の基準ガスとして、例えば大気が導入される。

[0027] 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導入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。

[0028] 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４２を用いて第１内部空所２０内や第２内部空所４０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。

[0029] 被測定ガス流通部９において、ガス導入口１０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１０を通じて外部空間から素子本体１０１ａ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１１は、ガス導入口１０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１２は、第１拡散律速部１１より導入された被測定ガスを第２拡散律速部１３へと導くために設けられた空間である。第２拡散律速部１３は、緩衝空間１２から第１内部空所２０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、素子本体１０１ａの外部から第１内部空所２０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１０から素子本体１０１ａ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２０へ導入されるのではなく、第１拡散律速部１１、緩衝空間１２、第２拡散律速部１３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２０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２０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２０は、第２拡散律速部１３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２１が作動することによって調整される。

[0030] 主ポンプセル２１は、第１内部空所２０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２２ａを有する内側ポンプ電極２２と、第２固体電解質層６の上面の天井電極部２２ａと対応する領域に素子本体１０１ａの外側に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。外側ポンプ電極２３は、素子本体１０１ａの上面に設けられている。

[0031] 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。

[0032] 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ＮＯｘ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。

[0033] 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Ｖｐ０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Ｉｐ０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。

[0034] 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。

[0035] 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（電圧Ｖ０）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、電圧Ｖ０が目標値となるように可変電源２４のポンプ電圧Ｖｐ０をフィードバック制御することでポンプ電流Ｉｐ０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。

[0036] 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。

[0037] 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（ＮＯｘ）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。ＮＯｘ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ＮＯｘ濃度が測定される。

[0038] 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ＮＯｘ濃度測定が可能となる。

[0039] 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、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。

[0040] 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ＮＯｘ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。

[0041] 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Ｖｐ１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。

[0042] 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、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８１が構成されている。

[0043] 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（電圧Ｖ１）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、ＮＯｘ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。

[0044] また、これとともに、そのポンプ電流Ｉｐ１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Ｉｐ１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、その電圧Ｖ０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。ＮＯｘ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０．００１ｐｐｍ程度の一定の値に保たれる。

[0045] 測定用ポンプセル４１は、第２内部空所４０内において、被測定ガス中のＮＯｘ濃度の測定を行う。測定用ポンプセル４１は、第２内部空所４０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３０から離間した位置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。

[0046] 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２内部空所４０内の雰囲気中に存在するＮＯｘを還元するＮＯｘ還元触媒としても機能する。さらに、測定電極４４は、第４拡散律速部４５によって被覆されてなる。

[0047] 第４拡散律速部４５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４５は、測定電極４４に流入するＮＯｘの量を制限する役割を担うとともに、測定電極４４の保護膜としても機能する。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Ｉｐ２として検出することができる。

[0048] 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（電圧Ｖ２）に基づいて可変電源４６が制御される。

[0049] 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４５を通じて測定電極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にて検出された電圧Ｖ２が一定（目標値）となるように可変電源４６の電圧Ｖｐ２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Ｉｐ２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。

[0050] 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４４の周りの雰囲気中のＮＯｘ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ＮＯｘ成分の濃度を求めることも可能である。

[0051] 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（電圧Ｖｒｅｆ）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。

[0052] 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（ＮＯｘ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ＮＯｘの濃度に略比例して、ＮＯｘ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Ｉｐ２に基づいて、被測定

ガス中のＮＯｘ濃度を知ることができるようになっている。

[0053] さらに、素子本体１０１ａは、固体電解質の酸素イオン伝導性を高めるために、素子本体１０１ａ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、ヒータコネクタ電極７１と、ヒータ７２と、スルーホール７３と、ヒータ絶縁層７４と、圧力放散孔７５と、を備えている。

[0054] ヒータコネクタ電極７１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７１を外部電源と接続することによって、外部からヒータ部７０へ給電することができるようになっている。

[0055] 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、スルーホール７３を介してヒータコネクタ電極７１と接続されており、該ヒータコネクタ電極７１を通して外部より給電されることにより発熱し、素子本体１０１ａを形成する固体電解質の加熱と保温を行う。

[0056] また、ヒータ７２は、第１内部空所２０から第２内部空所４０の全域に渡って埋設されており、素子本体１０１ａ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。

[0057] 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てなる絶縁層である。ヒータ絶縁層７４は、第２基板層２とヒータ７２との間の電気的絶縁性、および、第３基板層３とヒータ７２との間の電気的絶縁性を得る目的で形成されている。

[0058] 圧力放散孔７５は、第３基板層３及び大気導入層４８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。

[0059] また、素子本体１０１ａは、図１～図３に示すように、一部が多孔質保護層９０により被覆されている。多孔質保護層９０は、素子本体１０１ａの６個の表面のうち５面にそれぞれ形成された多孔質保護層９０ａ～９０ｅを備えている。多孔質保護層９０ａは、素子本体１０１ａの上面の一部を被覆し

ている。多孔質保護層９０ｂは、素子本体１０１ａの下面の一部を被覆している。多孔質保護層９０ｃは、素子本体１０１ａの左面の一部を被覆している。多孔質保護層９０ｄは、素子本体１０１ａの右面の一部を被覆している。多孔質保護層９０ｅは、素子本体１０１ａの前端面の全面を被覆している。なお、多孔質保護層９０ａ～９０ｄの各々は、自身が形成されている素子本体１０１ａの表面のうち、素子本体１０１ａの前端面から後方に向かって距離Ｌ（図２参照）までの領域を全て覆っている。また、多孔質保護層９０ａは、外側ポンプ電極２３が形成された部分も被覆している。多孔質保護層９０ｅは、ガス導入口１０も覆っているが、多孔質保護層９０ｅが多孔質体であるため、被測定ガスは多孔質保護層９０ｅの内部を流通してガス導入口１０に到達可能である。多孔質保護層９０は、素子本体１０１ａの一部（素子本体１０１ａの前端面を含む、前端面から距離Ｌまでの部分）を被覆して、その部分を保護するものである。多孔質保護層９０は、例えば被測定ガス中の水分等が付着して素子本体１０１ａにクラックが生じるのを抑制する役割を果たす。なお、距離Ｌは、ガスセンサ１００において素子本体１０１ａが被測定ガスに晒される範囲や、外側ポンプ電極２３の位置などに基づいて、（０＜距離Ｌ＜素子本体１０１ａの長手方向の長さ）の範囲で定められている。本実施形態では、距離Ｌが被測定ガス流通部９の前後方向の長さよりも長い。そのため、多孔質保護層９０の後端は、被測定ガス流通部９の後端よりも後方に位置している。

[0060] 多孔質保護層９０ａ～９０ｅの各々は、２層構造になっている。多孔質保護層９０ａは、多孔質の外側保護層９１ａと、多孔質の内側保護層９２ａと、を備えている。内側保護層９２ａは、素子本体１０１ａの上面の一部を被覆している。外側保護層９１ａは、内側保護層９２ａよりも外側（素子本体１０１ａからみて内側保護層９２ａよりも遠い側）に位置しており、内側保護層９２ａの上側に積層されている。同様に、多孔質保護層９０ｂは、外側保護層９１ｂと、内側保護層９２ｂとを備えている。多孔質保護層９０ｃは、外側保護層９１ｃと、内側保護層９２ｃとを備えている。多孔質保護層９

０ｄは、外側保護層９１ｄと、内側保護層９２ｄとを備えている。多孔質保護層９０ｅは、外側保護層９１ｅと、内側保護層９２ｅとを備えている。外側保護層９１ａ～９１ｅは、隣接する層同士が互いに接続されている。外側保護層９１ａ～９１ｅを外側保護層９１と総称する。内側保護層９２ａ～９２ｅは、隣接する層同士が互いに接続されている。内側保護層９２ａ～９２ｅを内側保護層９２と総称する。

[0061] 図３に示すように、内側保護層９２ａ～９２ｄの各々は、素子本体１０１ａの長手方向（ここでは前後方向）に沿った４つの表面である上下左右の面をそれぞれ被覆している。内側保護層９２ａは、図２に示すように素子本体１０１ａの上面のうち前端から距離Ｌまでの部分を被覆しており、図３に示すように素子本体１０１ａの上面の左端から右端までを被覆している。距離Ｌは、上述したように被測定ガス流通部９の前後方向の長さより長い。そのため、内側保護層９２ａは、図３，４に示すように、素子本体１０１ａ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１０２ａ全体を被覆している。同様に、内側保護層９２ｂは、素子本体１０１ａ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１０２ｂ全体を被覆している。内側保護層９２ｃは、素子本体１０１ａの左面のうち被測定ガス流通部９をその左面に投影した領域１０２ｃ全体を被覆している。内側保護層９２ｄは、素子本体１０１ａの右面のうち被測定ガス流通部９をその右面に投影した領域１０２ｄ全体を被覆している。

[0062] なお、図３に示すように、本実施形態では、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に近い面である。すなわち、素子本体１０１ａの上面，下面，左面及び右面のうち上面が、被測定ガス流通部９に最も近い最接近面となっている。内側保護層９２ａは、この最接近面を被覆している。

[0063] 多孔質保護層９０（外側保護層９１及び内側保護層９２）は、多孔質体であり、例えば構成粒子としてセラミックス粒子を含むセラミックスである。セラミックス粒子としては、アルミナ（Al_2O_3）、ジルコニア（ZrO_2）、ス

ピネル（$MgAl_2O_4$）、ムライト（$Al_6O_{13}Si_2$）などの金属酸化物の粒子が挙げられ、多孔質保護層９０はこれらの少なくともいずれかを含んでいることが好ましい。本実施形態では、多孔質保護層９０はアルミナ多孔質体からなるものとした。

[0064] 多孔質保護層９０ａは、内側保護層９２ａと、内側保護層９２ａよりも外側に位置し且つ気孔率が内側保護層９２ａよりも低い外側保護層９１ａを有している。これにより、外側保護層９１ａは気孔率Ｐ１が低いことで水分が通り抜けにくくなり、内側保護層９２ａは気孔率Ｐ２が高いことで断熱性が高くなるため、素子本体１０１ａの上側の冷えが抑制されて、センサ素子１０１の耐被水性が向上する。同様に、多孔質保護層９０ｂ～９０ｅの各々は、内側保護層９２ｂ～９２ｅの各々と、内側保護層９２ｂ～９２ｅの各々よりも外側に位置し且つ気孔率が内側保護層９２ｂ～９２ｅの各々よりも小さい外側保護層９１ｂ～９１ｅの各々を有している。これにより、多孔質保護層９０ｂ～９０ｅの各々に対応する素子本体１０１ａの下側，左側，右側，前側の冷えが抑制されて、センサ素子１０１の耐被水性が向上する。

[0065] 外側保護層９１ａ～９１ｅのいずれか１以上について、気孔率Ｐ１は１０％以上としてもよい。気孔率Ｐ１が１０％以上では、被測定ガスが外側保護層９１を十分通り抜けることができる。外側保護層９１ａ～９１ｅのいずれか１以上について、気孔率Ｐ１は６０％以下であることが好ましい。気孔率Ｐ１が６０％以下では、水分が外側保護層９１を通り抜けにくくなる。内側保護層９２ａ～９２ｅのいずれか１以上について、気孔率Ｐ２は４０％以上であることが好ましい。気孔率Ｐ２が４０％以上では、外側保護層９１と素子本体１０１ａとの間の内側保護層９２による断熱効果が不十分になるのを抑制できる。内側保護層９２ａ～９２ｅのいずれか１以上について、気孔率Ｐ２は７０％以下であることが好ましい。気孔率Ｐ２が７０％以下では、内側保護層９２の強度が不十分になるのを抑制できる。

[0066] また、内側保護層９２ａは、気孔率Ｐ２の標準偏差σが２．３％以下となっている。気孔率Ｐ２の標準偏差が２．３％以下であることで、内側保護層

９２ａ内に部分的に気孔率の低い部分すなわち部分的に断熱性の低い部分が少ないため、センサ素子１０１の耐被水性が向上する。同様に、内側保護層９２ｂ～９２ｅの各々は、気孔率Ｐ２の標準偏差σが２．３％以下となっている。内側保護層９２ａ～９２ｅのいずれか１以上について、標準偏差σは１．５％以下であることが好ましい。標準偏差σの下限値は、製造限界値（例えば０．５％以上）としてもよい。

[0067] 外側保護層９１ａ～９１ｅのいずれか１以上について、厚みＴ１が１００μｍ以上であることが好ましい。厚みＴ１が１００μｍ以上であれば、水分が外側保護層９１を通り抜けにくくなる。外側保護層９１ａ～９１ｅのいずれか１以上について、厚みＴ１が３００μｍ以下であることが好ましい。厚みＴ１が３００μｍ以下であれば、外側保護層９１の熱容量が大きすぎないため素子本体１０１ａを加熱する際のヒータ７２への投入電力の増大を抑制できる。内側保護層９２ａ～９２ｅのいずれか１以上について、厚みＴ２が３００μｍ以上であることが好ましい。厚みＴ２が３００μｍ以上であれば、素子本体１０１ａと外側保護層９１との距離が比較的大きくなり、素子本体１０１ａの冷えが抑制されて耐被水性が向上する。内側保護層９２ａ～９２ｅのいずれか１以上について、厚みＴ２が７００μｍ以下であることが好ましい。厚みＴ２が７００μｍ以下であれば、多孔質保護層９０がセンサ素子１０１を被覆する保護カバーと干渉することを抑制できる。

[0068] 内側保護層９２ａの気孔率Ｐ２及びその標準偏差σ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、内側保護層９２ａの断面を観察面とするように内側保護層９２ａの厚み方向に沿ってセンサ素子１０１を切断する。このときの切断面は、センサ素子１０１の長手方向に平行且つ被測定ガス流通部９の中央（ここでは被測定ガス流通部９の左右の中央）を通るような面とする。すなわち、図３のＣ－Ｃ断面（図４に示す断面）を切断面とする。そのため、切断面は、内側保護層９２ａのうち被測定ガス流通部９の真上の部分を含む断面、言い換えると内側保護層９２ａのうち領域１０２ａを被覆する

部分を含む断面となる。そして、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の倍率を１０００倍に設定して観察用試料の観察面を撮影することで内側保護層９２ａのＳＥＭ画像を得る。次に、得られたＳＥＭ画像のうち気孔率を算出する領域として、図４に示すように内側保護層９２ａの中の８個の観察領域９３ａを決定する。各々の観察領域９３ａは（長さ１ｍｍ）×（内側保護層９２ａの厚さ）の略矩形状の領域とする。８個の観察領域９３ａの位置は、領域１０２ａの前端から後端までの間に互いに等間隔に配置されるように決定する（図４参照）。そして、ＳＥＭ画像のうち８個の観察領域９３ａの各々について、画像解析により気孔率を算出する。具体的には、まず、ＳＥＭ画像中の１つの観察領域９３ａ内の画素について、画素の輝度データの輝度分布から判別分析法（大津の二値化）で閾値を決定する。その後、決定した閾値に基づいて１つの観察領域９３ａ内の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、１つの観察領域９３ａ内の気孔率として導出する。同様の方法で８個の観察領域９３ａの各々について気孔率を算出し、算出された８個の気孔率の値の平均値を内側保護層９２ａの気孔率Ｐ２とし、８個の気孔率の値の標準偏差を内側保護層９２ａの標準偏差σとする。なお、同じ内側保護層９２ａについて観察領域９３ａの数を変えて標準偏差σを算出したところ、観察領域９３ａの数が８個以上であれば標準偏差σはほぼ同じ値となった。そのため、観察領域９３ａの数を８個とすれば、十分な精度で標準偏差σを算出できると考えられる。

[0069] 内側保護層９２ｂ～９２ｄの各々の気孔率Ｐ２及び各々の標準偏差σも、上記と同様の方法で導出した値とする。例えば、内側保護層９２ｂの気孔率Ｐ２及び標準偏差σを算出するための８個の観察領域は、各々の観察領域が（長さ１ｍｍ）×（内側保護層９２ｂの厚さ）の略矩形状の領域とし、８個の観察領域の位置は領域１０２ａの前端から後端までの間に各々の観察領域が互いに等間隔に配置されるように決定する。また、内側保護層９２ｅにつ

いては、素子本体１０１ａの前面に被測定ガス流通部９を投影した領域が領域１０２ａ～１０２ｄと比べて小さいため、内側保護層９２ｅの断面のＳＥＭ画像のうち素子本体１０１ａの前面を被覆する部分全体から観察領域を決定する。具体的には、まず、センサ素子１０１の長手方向に平行且つ被測定ガス流通部９の中央を通るような面、より具体的には図４に示した内側保護層９２ａの観察面と同じく素子本体１０１ａの最接近面の領域１０２ａの左右の中央を通る断面を観察面とする。次に、観察面のＳＥＭ画像のうち内側保護層９２ｅが素子本体１０１ａの前面を覆う部分の中から、８個の観察領域９３ｅを決定する。本実施形態では素子本体１０１ａの前面の上下の長さが８ｍｍ未満であるため１つの観察領域９３ａの長さは１ｍｍとはせず、図４に示すようにＳＥＭ画像のうち内側保護層９２ｅが素子本体１０１ａの前面を覆う部分を８等分して８個の観察領域９３ｅを決定することとした。外側保護層９１ａ～９１ｅの各々の気孔率Ｐ１の値も、内側保護層９２ａ～９２ｅの各々の気孔率Ｐ２と同様に、８個の観察領域の気孔率の平均値として算出した値とする。

[0070] なお、内側保護層９２ａ～９２ｅのうち領域１０２ａ～１０２ｄを被覆する部分の断面に基づいて標準偏差σを算出しているのは、以下の理由による。素子本体１０１ａのうち領域１０２ａ～１０２ｄと被測定ガス流通部９との間の部分は強度が弱く熱衝撃に比較的弱い。そのため、内側保護層９２のうちこの弱い部分を被覆する部分の標準偏差σが小さいことが、センサ素子１０１の耐被水性の向上に大きく寄与する。そこで、内側保護層９２ａ～９２ｅのうち領域１０２ａ～１０２ｄを被覆する部分の断面に基づいて算出した標準偏差σを、内側保護層９２ａ～９２ｅの各々の標準偏差σとすることにした。同様に、素子本体１０１ａのうちガス導入口１０の周辺部分は強度が弱く熱衝撃に比較的弱いことから、内側保護層９２ｅの標準偏差σの値は、上述したように被測定ガス流通部９の中央を切断するような断面を内側保護層９２ｅの観察面として算出することとした。

[0071] また、本実施形態では、外側保護層９１ａの厚みＴ１及び内側保護層９２

ａの厚みＴ２は、以下のように導出した値とする。まず、上記と同様に多孔質保護層９０ａの断面を監察面とするＳＥＭ画像を取得し、外側保護層９１ａと内側保護層９２ａとの境界を上記のＳＥＭ画像を用いて特定する。また、多孔質保護層９０ａが形成された素子本体１０１ａの表面（ここでは第２固体電解質層６の上面）に垂直な方向を厚み方向として特定する。そして、多孔質保護層９０ａの表面（ここでは上面）から境界までの厚み方向の距離を厚みＴ１として導出する。また、素子本体１０１ａの表面から境界までの厚み方向の距離を厚みＴ２として導出する。多孔質保護層９０ｂ～９０ｅの各々の厚みＴ１及び厚みＴ２も、同様にして導出した値とする。

[0072] なお、本実施形態では、気孔率Ｐ１及び厚みＴ１の各々の値は、外側保護層９１ａ～９１ｅのいずれも同じ値とした。同様に、気孔率Ｐ２，標準偏差σ，厚みＴ２の各々の値は、内側保護層９２ａ～９２ｅのいずれも同じ値とした。

[0073] 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。ガスセンサ１００の製造方法では、まず素子本体１０１ａを製造し、次に素子本体１０１ａに多孔質保護層９０を形成してセンサ素子１０１を製造する。

[0074] 最初に、素子本体１０１ａを製造する方法について説明する。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、抵抗発熱体等のパターンを印刷する。このように各種のパターンを形成したあと、グリーンシートを乾燥する。その後、それらを積層して積層体とする。こうして得られた積層体は、複数個の素子本体１０１ａを包含したものである。その積層体を切断して素子本体１０１ａの大きさに切り分け、所定の焼成温度で焼成して、素子本体１０１ａを得る。

[0075] 次に、素子本体１０１ａに多孔質保護層９０を形成する方法について説明する。本実施形態では、プラズマ溶射により内側保護層９２ａ～９２ｅ及び外側保護層９１ａ～９１ｅを１層ずつ形成していくものとした。図５は、プ

ラズマガン１７０を用いたプラズマ溶射の説明図である。なお、図５では、例として内側保護層９２ａを形成する様子を示しており、プラズマガン１７０を断面で示している。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、多孔質保護層９０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。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１７６ａ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。

[0076] 内側保護層９２ａ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。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素子本体１０１ａの表面（上面）に衝突し、急速固化することで、内側保護層９２ａが形成される。

[0077] 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。アルゴンガスの流量は例えば４０～５０Ｌ／ｍｉｎ，供給圧力は例えば０．５～０．６ＭＰａである。アノード１７６とカソード１７８との間に印加する電圧は、例えば８０～９０Ｖの直流電圧であり、電流は例えば３００～４００Ａである。

[0078] 粉末溶射材料１８４は、上述した多孔質保護層９０の原料となる原料粉末を含んでおり、本実施形態では原料粉末はアルミナ粉末とした。原料粉末の

粒径は例えば１μｍ～５０μｍであり、２０μｍ～３０μｍがより好ましい。粉末溶射材料１８４の供給に用い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。キャリアガスの流量は例えば３～５Ｌ／ｍｉｎであり、供給圧力は例えば０．５～０．６ＭＰａである。

[0079] プラズマ溶射を行う際は、プラズマガン１７０におけるプラズマガスの出口であるノズル１７６ａと素子本体１０１ａにおける内側保護層９２ａを形成する面（図５では素子本体１０１ａの上面）との距離Ｗを、１５０ｍｍ～２００ｍｍとすることが好ましい。多孔質保護層９０を形成する面積に応じて、適宜プラズマガン１７０を移動（図５では左右方向に移動）させながらプラズマ溶射を行ってもよいが、その場合も距離Ｗは上述した範囲に保つことが好ましい。

[0080] 内側保護層９２ｂ～９２ｅについても、素子本体１０１ａに形成する面が異なる点以外は同様にして１層ずつ形成する。また、内側保護層９２（内側保護層９２ａ～９２ｅ）を形成した後に、外側保護層９１ａ～９１ｅについてもプラズマ溶射により同様に１層ずつ形成する。プラズマ溶射は、例えば大気及び常温の雰囲気にて行う。以上により、素子本体１０１ａの上下左右の面及び前端面には内側保護層９２（内側保護層９２ａ～９２ｅ）及び外側保護層９１（外側保護層９１ａ～９１ｅ）がそれぞれ形成されて多孔質保護層９０となる。多孔質保護層９０ａ～多孔質保護層９０ｄのように、素子本体１０１ａの表面の一部（前端から後方に向かって距離Ｌまでの領域）に多孔質保護層９０を形成する場合には、多孔質保護層９０を形成しない領域をマスクで覆っておいてもよい。

[0081] このようにプラズマ溶射を用いて多孔質保護層９０を形成する場合、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、多孔質保護層９０の気孔率Ｐ１，Ｐ２を調整することができる。造孔材としては、加熱により消失する材料を用いることができ、例えばテオブロミン，アクリル樹脂などが挙げられる。また、内側保護層９２用の粉

末溶射材料１８４に含める造孔材について、予め所定の目開きの篩にかけて造孔材の粒径のばらつきを小さくしておくことにより、内側保護層９２の気孔率の標準偏差σを小さくすることができる。粉末溶射材料１８４に造孔材を含める場合には、プラズマ溶射後の素子本体１０１ａに対して熱処理を行う。これにより造孔材を消失させることで、多孔質保護層９０内に気孔が形成される。厚みＴ１及び厚みＴ２は、プラズマ溶射を行う時間の長短によって調整することができる。

[0082] 以上のようにして素子本体１０１ａに多孔質保護層９０を形成することで、センサ素子１０１が得られる。その後、センサ素子１０１を組み込んだガスセンサ１００を製造する。例えば、センサ素子１０１に素子封止体を取り付けて封止固定し、センサ素子１０１の後端側にコネクタ及びリード線を取り付ける。また、素子封止体のうちセンサ素子１０１の前端側に保護カバーを取り付ける。また。素子封止体のうちセンサ素子１０１の後端側に外筒を取り付けると共に、外筒からリード線を外部に引き出す。なお、このようなセンサ素子１０１を組み込んでガスセンサ１００を組み立てる工程は公知であり、例えば特開２０１５－１７８９８８号公報に記載されている。

[0083] こうして構成されたガスセンサ１００の使用時には、被測定ガスがガスセンサ１００の保護カバー内に流入してセンサ素子１０１に到達し、多孔質保護層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ＮＯｘ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内に侵入して、多孔質保護層９０の表面に付着する場合がある。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）に調整されている。そのため、一般的に、センサ素子１０１に水分が付着すると素子本体１０１ａ外側の温度が急激に低下して、素子本体１０１ａ内側と素子本体１０１ａ外側との温度勾配が急峻になり、素子本体１０１ａにクラックが生じる場合がある。ここで、本実施形態の多孔質保護層９０は、上述したように外側保護層９１の気孔率Ｐ１が内側保護層９２の気孔率Ｐ２より

も低くなっている。そのため、外側保護層９１は気孔率Ｐ１が低いことで水分が通り抜けにくくなる。一方、内側保護層９２は気孔率Ｐ２が高いことで断熱性が高くなる。これらにより、センサ素子１０１の耐被水性が向上する。しかも、本実施形態の内側保護層９２は、気孔率Ｐ２の標準偏差σが２．３％以下となっており、気孔率のばらつきが小さい。内側保護層９２の気孔率の標準偏差σが２．３％以下であることで、内側保護層９２内に部分的に気孔率の低い部分すなわち部分的に断熱性の低い部分が少なくなっているため、センサ素子１０１に水分が付着したときの素子本体１０１ａの冷えが抑制される。そのため、例えば内側保護層９２の代わりに気孔率が同じで標準偏差σが大きい内側保護層を備えたセンサ素子と比較して、本実施形態のセンサ素子１０１は耐被水性がさらに向上している。

[0084] 以上詳述した本実施形態のセンサ素子１０１によれば、多孔質保護層９０（ここでは特に内側保護層９２）の気孔率の標準偏差が２．３％以下であることで、センサ素子１０１の耐被水性が向上する。

[0085] また、多孔質保護層９０は、多孔質の内側保護層９２と、内側保護層９２よりも外側に位置し且つ気孔率が内側保護層９２よりも低い多孔質の外側保護層９１と、を有している。そして、多孔質保護層９０は、内側保護層９２の気孔率の標準偏差σが２．３％以下となっている。これにより、外側保護層９１は気孔率Ｐ１が低いことで水分が通り抜けにくくなり、内側保護層９２は気孔率Ｐ２が高いことで断熱性が高くなるため、センサ素子１０１の耐被水性が向上する。しかも、内側保護層９２の気孔率Ｐ２の標準偏差σが２．３％以下であることで、内側保護層９２内に部分的に気孔率の低い部分すなわち部分的に断熱性の低い部分が少ないため、センサ素子１０１の耐被水性がさらに向上する。

[0086] さらに、素子本体１０１ａは、長尺な直方体形状であり、被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部９が内部に設けられている。また、内側保護層９２のうち内側保護層９２ａは、素子本体１０１ａの長手方向に沿った４つの表面（上下左右の面）のうち最も被測定ガス流通部９に近い面であ

る最接近面（ここでは上面）を被覆している。そして、内側保護層９２ａは、最接近面のうち被測定ガス流通部９を最接近面に投影した領域１０２ａを被覆する部分における気孔率の標準偏差σが２．３％以下になっている。ここで、上述したように素子本体１０１ａのうち領域１０２ａ～１０２ｄと被測定ガス流通部９との間の部分は強度が弱く熱衝撃に比較的弱いが、その中でも特に最接近面と被測定ガス流通部との間の部分（ここでは領域１０２ａと被測定ガス流通部９との間の部分）は厚さが薄いため、特に熱衝撃に弱い。これに対し、内側保護層９２ａのうち領域１０２ａを被覆する部分の気孔率の標準偏差σが２．３％以下であることで、熱衝撃に弱い部分でのクラックの発生を抑制できるため、センサ素子１０１の耐被水性が向上する。

[0087] さらにまた、被測定ガス流通部９の入口であるガス導入口１０は、素子本体１０１ａの長手方向の端面（ここでは前面）に開口しており、内側保護層９２のうち内側保護層９２ｅは、素子本体１０１ａの前面を被覆しており、前面を被覆する部分における気孔率の標準偏差σが２．３％以下になっている。ここで、上述したように、素子本体１０１ａのうちガス導入口１０の周辺部分は強度が弱く熱衝撃に比較的弱い部分である。これに対し、内側保護層９２のうちガス導入口１０が開口している素子本体１０１ａの前面を被覆する部分である内側保護層９２ｅの気孔率の標準偏差σが２．３％以下であることで、熱衝撃に弱い部分でのクラックの発生を抑制できるため、センサ素子１０１の耐被水性が向上する。

[0088] そして、内側保護層９２の気孔率Ｐ２が４０％以上では、外側保護層９１と素子本体１０１ａとの間の断熱効果が不十分になるのを抑制できる。内側保護層９２の気孔率Ｐ２が７０％以下では、内側保護層９２の強度が不十分になるのを抑制できる。

[0089] そしてまた、内側保護層９２の標準偏差σが１．５％以下では、センサ素子１０１の耐被水性がさらに向上する。

[0090] 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。

[0091] 例えば、上述した実施形態では、内側保護層９２ａ～９２ｅのいずれについても気孔率の標準偏差σが２．３％以下になっているが、内側保護層９２ａ～９２ｅのうち１以上について標準偏差σが２．３％以下であればよい。内側保護層９２ａ～９２ｅのうち１つでも標準偏差σが２．３％以下になっていれば、少なくともその内側保護層については上述した効果が得られる。ただし、内側保護層９２ａ～９２ｅのうち標準偏差σが２．３％以下となっている内側保護層は多い方が好ましく、内側保護層９２ａ～９２ｅのいずれも（すなわち内側保護層９２全体）が標準偏差σが２．３％以下となっていることがより好ましい。

[0092] 上述した実施形態では、内側保護層９２ａのうち領域１０２ａを被覆する部分に基づいて導出した標準偏差σが２．３％以下になっていたが、領域１０２ａを被覆する部分以外の部分についても、上述した方法と同様にして導出した標準偏差σが２．３％以下であることが好ましい。また、内側保護層９２ａのうち領域１０２ａを被覆する部分の標準偏差σが２．３％以下でなくとも、内側保護層９２ａのうちいずれかの断面において算出された標準偏差σが２．３％以下であればよい。ただし、上述したように内側保護層９２ａのうち領域１０２ａを被覆する部分の標準偏差σが小さいことが耐被水性の向上に大きく寄与するため、内側保護層９２ａのうち少なくとも領域１０２ａを被覆する部分の標準偏差σが２．３％以下であることが好ましい。内側保護層９２ｂ～９２ｅについても同様である。

[0093] 上述した実施形態では、多孔質保護層９０ａ～９０ｅの各々は２層構造になっていたが、これに限られない。例えば、多孔質保護層９０は、外側保護層９１よりもさらに外側に他の層を有していてもよいし、外側保護層９１と内側保護層９２との間に他の層を有していてもよいし、内側保護層９２よりもさらに素子本体１０１ａ側に他の層を有していてもよい。なお、多孔質保護層９０が３層以上の構造を有する場合、「内側保護層」は、多孔質保護層９０のうち最も外側に位置する層を除く層のいずれかとし、その層の気孔率の標準偏差σが２．３％以下になっていればよい。すなわち、多孔質保護層

９０が３層以上の構造を有する場合、多孔質保護層９０のうち最も外側に位置する層を除く層のいずれか１以上について、気孔率の標準偏差σが２．３％以下になっていればよい。こうすれば、標準偏差σが２．３％以下になっている層（内側保護層）は断熱効果が不十分になりにくいから、上述した実施形態と同様にセンサ素子１０１の耐被水性を向上させる効果が得られる。この場合、標準偏差σが２．３％以下になっている層よりも外側に、その層よりも気孔率の低い層が存在することが好ましく、そのような層を「外側保護層」とする。

[0094] 上述した実施形態では、多孔質保護層９０は外側保護層９１と内側保護層９２とを備えていたが、多孔質保護層９０が１層構造であってもよい。図６は、変形例の多孔質保護層１９０の断面図である。図７は、図６のＤ－Ｄ断面図である。図６，７に示す多孔質保護層１９０は、素子本体１０１ａの５面にそれぞれ形成された多孔質保護層１９０ａ～１９０ｅを備えている。多孔質保護層１９０ａ～１９０ｅの各々は、１層構造になっている点以外は上述した実施形態の多孔質保護層９０ａ～９０ｅと同様の構成をしている。この多孔質保護層１９０においても、多孔質保護層１９０ａ～１９０ｅのうち１以上について気孔率の標準偏差σが２．３％以下であれば、少なくともその多孔質保護層については上述した効果が得られる。なお、多孔質保護層１９０ａ～１９０ｅの標準偏差σを算出する方法は、上述した内側保護層９２ａ～９２ｅの標準偏差σを算出する方法と同じとする。また、上述した実施形態と同様に、多孔質保護層１９０のうち上述した最接近面（ここでは素子本体１０１ａの上面）を被覆する多孔質保護層１９０ａについて、多孔質保護層１９０ａのうち領域１０２ａを被覆する部分における気孔率の標準偏差σが２．３％以下になっていることが好ましい。また、上述した実施形態と同様に、多孔質保護層１９０のうち素子本体１０１ａの前面（ガス導入口１０が開口している面）を被覆する多孔質保護層１９０ｅについて、多孔質保護層１９０ｅのうち素子本体１０１ａの前面を被覆する部分における気孔率の標準偏差σが２．３％以下になっていることが好ましい。

[0095] 図６，７に示した１層構造の多孔質保護層１９０においては、多孔質保護層１９０ａ～１９０ｅのいずれか１以上について、気孔率が１０％以上であることが好ましい。気孔率が１０％以上では、多孔質保護層１９０が被測定ガスの流通を妨げることを抑制できる。また、多孔質保護層１９０ａ～１９０ｅのいずれか１以上について、気孔率が４０％以下であることが好ましい。気孔率が４０％以下では、水分が多孔質保護層１９０を通り抜けにくくなる。また、多孔質保護層１９０ａ～１９０ｅのいずれか１以上について、厚みが１００μｍ以上であることが好ましい。厚みが１００μｍ以上では、素子本体１０１ａの耐被水性が不十分になりにくい。多孔質保護層１９０ａ～１９０ｅのいずれか１以上について、厚みが５００μｍ以下であることが好ましい。多孔質保護層１９０は１層構造であるため、水分が通り抜けるのを防ぐには上述した実施形態の内側保護層９２と比べて気孔率を低くする必要がある。そのため、１層構造である多孔質保護層１９０では、上述した実施形態の内側保護層と比べて厚みを薄くすることが好ましい。

[0096] 上述した実施形態では、多孔質保護層９０は多孔質保護層９０ａ～９０ｅを有するものとしたが、これに限られない。多孔質保護層９０は素子本体１０１ａの少なくとも一部を被覆していればよい。例えば、多孔質保護層９０が多孔質保護層９０ａ～９０ｅのうち１以上を備えなくてもよい。図６，７に示した多孔質保護層１９０についても同様である。

[0097] 上述した実施形態では、外側保護層９１及び内側保護層９２はいずれも同じ材質（アルミナ）のセラミックスとしたが、これに限らず両者の材質が異なっていてもよい。

[0098] 上述した実施形態では、プラズマ溶射により多孔質保護層９０を形成したが、これに限られない。例えば、スクリーン印刷、モールドキャスト法、又はディッピング法などにより多孔質保護層９０を形成してもよい。これらの方法で多孔質保護層９０を形成する場合も、上述した実施形態と同様に粒径のばらつきの小さい造孔材を用いることにより、気孔率の標準偏差σを小さくすることができる。

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。実験例１～３が本発明の実施例に相当し、実験例４～６が比較例に相当する。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] ［実験例１］

実験例１として、上述した実施形態のセンサ素子１０１の製造方法により、センサ素子を作製した。まず、前後方向の長さが６７．５ｍｍ、左右方向の幅が４．２５ｍｍ、上下方向の厚さが１．４５ｍｍの図１，２に示した素子本体１０１ａを作製した。なお、素子本体１０１ａを作製するにあたり、セラミックスグリーンシートは、安定化剤のイットリアを４ｍｏｌ％添加したジルコニア粒子と有機バインダーと有機溶剤とを混合し、テープ成形により成形した。

[0101] 続いて、プラズマ溶射を用いて多孔質保護層９０を形成してセンサ素子１０１作製し、実験例１とした。実験例１における多孔質保護層９０の形成は、以下のように行った。プラズマガン１７０としてはエリコンメテコ社製のＳｉｎｐｌｅｘＰｒｏ－９０を使用した。内側保護層９２を形成するにあたり、粉末溶射材料１８４としては、平均粒径が２０μｍのアルミナ粉末と、造孔材とを混合したものを用いた。造孔材は予め所定の目開きの篩にかけることで造孔材の粒径のばらつきを小さくしたものを用いた。プラズマ発生用ガス１８０として、アルゴンガス（流量５０Ｌ／ｍｉｎ，供給圧力０．５ＭＰａ）と水素（流量１０Ｌ／ｍｉｎ，供給圧力０．５ＭＰａ）とを混合したものを用いた。アノード１７６とカソード１７８との間に印加する電圧は、７０Ｖの直流電圧とした。電流は５００Ａであった。粉末溶射材料１８４の供給に用いるキャリアガスは、アルゴンガス（流量４Ｌ／ｍｉｎ，供給圧力０．５ＭＰａ）とした。距離Ｗは、１５０ｍｍとした。また、プラズマ溶射は、大気及び常温の雰囲気にて行った。プラズマガン１７０の溶射の向き（ノズル１７６ａの向き）は、センサ素子１０１における内側保護層９２の形成面に対して垂直とした。以上の条件で内側保護層９２を形成した後に、外

側保護層９１を形成した。外側保護層９１を形成するにあたり、粉末溶射材料１８４としては内側保護層９２用と同じアルミナ粒子を用い、粉末溶射材料１８４に造孔材を含めないことで外側保護層９１の気孔率が内側保護層９２よりも低くなるようにした。プラズマ溶射の条件は内側保護層９２と同じとした。外側保護層９１を形成した後に、素子本体１０１ａを熱処理することにより内側保護層９２内の造孔材を消失させて、実験例１のセンサ素子１０１を得た。

[0102] ［実験例２～６］

外側保護層９１については実験例１と同じとし、内側保護層９２については標準偏差σが異なる値となるように造孔材に用いる篩の目開きを適宜調整して造孔材の粒径を調整した点以外は、実験例１と同様にしてセンサ素子１０１を作製して、実験例２～６とした。

[0103] ［外側保護層及び内側保護層のパラメータの導出］

実験例１～６の各々について、上述した方法により外側保護層９１の気孔率Ｐ１，厚みＴ１と、内側保護層９２の気孔率Ｐ２，標準偏差σ，厚みＴ２とを導出した。実験例１～６のいずれも気孔率Ｐ１は２５％であり、厚みＴ１は２００μｍであり、内側保護層９２の気孔率Ｐ２は５５％であり、厚みＴ２は５５０μｍであった。実験例１～６の標準偏差σの値は、表１に示す値であった。なお、ＳＥＭ画像の取得及び画像解析は、日立ハイテクノロジーズ製ＳＵ１５１０、及びＭｅｄｉａＣｙｂｅｒｎｅｔｉｃｓ製Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ　Ｐｌｕｓ　７．０を用いて行った。また、実験例１において、気孔率Ｐ１，厚みＴ１の各々の値は、外側保護層９１ａ～９１ｅのいずれでも同じ値であった。同様に、実験例１において、気孔率Ｐ２，厚みＴ２，及び標準偏差σの値は、内側保護層９２ａ～９２ｅのいずれでも同じ値であった。実験例２～６の各々においても同様に、外側保護層９１ａ～９１ｅは互いに気孔率Ｐ１，厚みＴ１の値は同じであり、内側保護層９２ａ～９２ｅは互いに気孔率Ｐ２，厚みＴ２，及び標準偏差σの値は同じであった。

[0104] ［耐被水性の評価］

実験例１～６のセンサ素子について、センサ素子１０１の耐被水性を評価した。具体的には、まず、ヒータ７２に通電して温度を８００℃とし、素子本体１０１ａを加熱した。この状態で、大気雰囲気中で主ポンプセル２１，補助ポンプセル５０，主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル８０，補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル８１等を作動させて、第１内部空所２０内の酸素濃度を所定の一定値に保つように制御した。そして、ポンプ電流Ｉｐ０が安定するのを待った後、多孔質保護層９０に水滴をたらし、ポンプ電流Ｉｐ０が所定の閾値を超えた値に変化したか否かに基づいて、素子本体１０１ａのクラックの有無を判定した。なお、水滴による熱衝撃で素子本体１０１ａにクラックが生じると、クラック部分を通過して第１内部空所内２０内に酸素が流入しやすくなるため、ポンプ電流Ｉｐ０の値が大きくなる。そのため、ポンプ電流Ｉｐ０が実験で定められる所定の閾値を超えている場合に、水滴で素子本体１０１ａにクラックが生じたと判定した。また、水滴の量を徐々に増やして複数回の試験を行い、初めてクラックが生じたときの水滴の量を耐被水量［μＬ］とした。なお、実験例１～６のセンサ素子の各々について、耐被水量［μＬ］は３回試験を行った平均値として導出した。耐被水量が大きいほど、センサ素子１０１の耐被水性が高いことを意味する。実験例１～６のうち、最も耐被水量が小さかった実験例６を基準として、実験例１～５の耐被水量の比を算出した。各実験例について、耐被水量の比が３以上である場合、すなわち耐被水量が実験例６の耐被水量の３倍以上である場合に「Ａ（優）」と判定し、耐被水量の比が１．５以上３未満である場合に「Ｂ（良）」と判定し、耐被水量の比が１．５未満である場合に「Ｆ（不可）」と判定した。

[0105] 実験例１～６の各々における、内側保護層９２の標準偏差σと、耐被水量の比と、判定結果と、を表１にまとめて示す。また、図８は、実験例１～６の各々の気孔率の標準偏差σと耐被水量の比とをプロットしたグラフである。

[0106]

[表1]

	気孔率の標準偏差σ[%]	耐被水量の比	判定
実験例1	0.5	3.4	A
実験例2	1.6	2.2	B
実験例3	1.7	3.2	A
実験例4	2.3	1.7	B
実験例5	2.9	1.3	F
実験例6	3.0	1.0	F

[0107] 表１及び図８からわかるように、標準偏差σが２．３％以下である実験例１～４は、標準偏差σが２．３％を超えている実験例５～６と比較して耐被水量が多くなっており、センサ素子１０１の耐被水性が向上していた。具体的には、実験例１～４はいずれも耐被水量の比が１．５以上であり判定結果がＡ又はＢであったのに対し、実験例５，６はいずれも判定結果がＦであった。また、実験例１～６の結果から、標準偏差σが小さいほど耐被水性が向上する傾向が見られた。また、実験例１～４の結果から、標準偏差σが１．７％前後で急激に耐被水量が変化する傾向が確認された。この結果から、標準偏差σが１．５％以下であれば、センサ素子１０１の耐被水性がさらに向上すると考えられる。

[0108] 本出願は、２０２１年０３月１６日に出願された日本国特許出願第２０２１－０４２２５８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

[0109] 本発明は、自動車の排気ガスなどの被測定ガスにおけるＮＯｘなどの特定ガスの濃度を検出するガスセンサ素子及びガスセンサに利用可能である。

符号の説明

[0110] 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、２４　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、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、９０，９０ａ～９０ｅ　多孔質保護層、９１，９１ａ～９１ｅ　外側保護層、９２，９２ａ～９２ｅ　内側保護層、９３ａ，９３ｅ　観察領域、１００　ガスセンサ、１０１　センサ素子、１０１ａ　素子本体、１０２ａ～１０２ｄ　領域、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。

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た素子本体と、

前記素子本体の少なくとも一部を被覆し、内部に複数の気孔を有する多孔質体であって、気孔率の標準偏差が２．３％以下である保護層と、

を備えたガスセンサ素子。

[請求項2] 前記素子本体は、長尺な直方体形状であり、被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられており、

前記保護層は、前記素子本体の前記長手方向に沿った４つの表面のうち最も前記被測定ガス流通部に近い面である最接近面を被覆しており、該最接近面のうち前記被測定ガス流通部を該最接近面に投影した領域を被覆する部分における気孔率の標準偏差が２．３％以下である、

請求項１に記載のガスセンサ素子。

[請求項3] 前記素子本体は、長尺な直方体形状であり、被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられており、

前記ガス流通部の入口であるガス導入口は、前記素子本体の長手方向の端面に開口しており、

前記保護層は、前記素子本体の前記端面を被覆しており、該端面を被覆する部分における気孔率の標準偏差が２．３％以下である、

請求項１又は２に記載のガスセンサ素子。

[請求項4] 前記保護層は、気孔率が１０％以上４０％以下である、

請求項２又は３に記載のガスセンサ素子。

[請求項5] 前記保護層は、多孔質の内側保護層と、該内側保護層よりも外側に位置し且つ気孔率が内側保護層よりも低い多孔質の外側保護層と、を有し、

前記保護層は、前記内側保護層の気孔率の標準偏差が２．３％以下である、

請求項１に記載のガスセンサ素子。

[請求項6] 前記素子本体は、長尺な直方体形状であり、被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられており、

前記内側保護層は、前記素子本体の前記長手方向に沿った４つの表面のうち最も前記被測定ガス流通部に近い面である最接近面を被覆しており、該最接近面のうち前記被測定ガス流通部を該最接近面に投影した領域を被覆する部分における気孔率の標準偏差が２．３％以下である、

請求項５に記載のガスセンサ素子。

[請求項7] 前記素子本体は、長尺な直方体形状であり、被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられており、

前記ガス流通部の入口であるガス導入口は、前記素子本体の長手方向の端面に開口しており、

前記内側保護層は、前記素子本体の前記端面を被覆しており、該端面を被覆する部分における気孔率の標準偏差が２．３％以下である、

請求項５又は６に記載のガスセンサ素子。

[請求項8] 前記内側保護層は、気孔率が４０％以上７０％以下である、

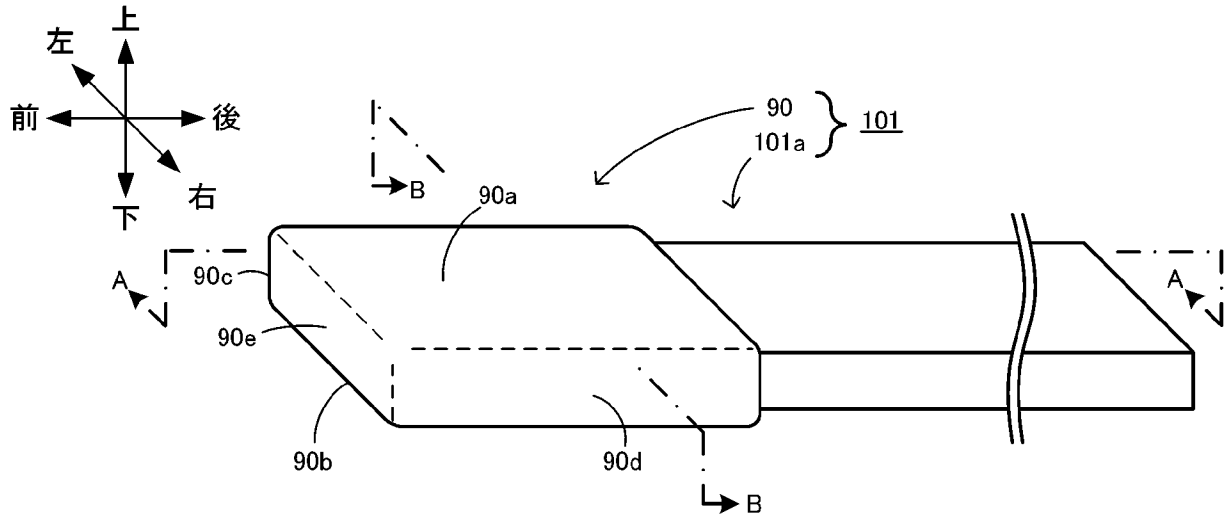
請求項５～７のいずれか１項に記載のガスセンサ素子。

[請求項9] 前記標準偏差が１．５％以下である、

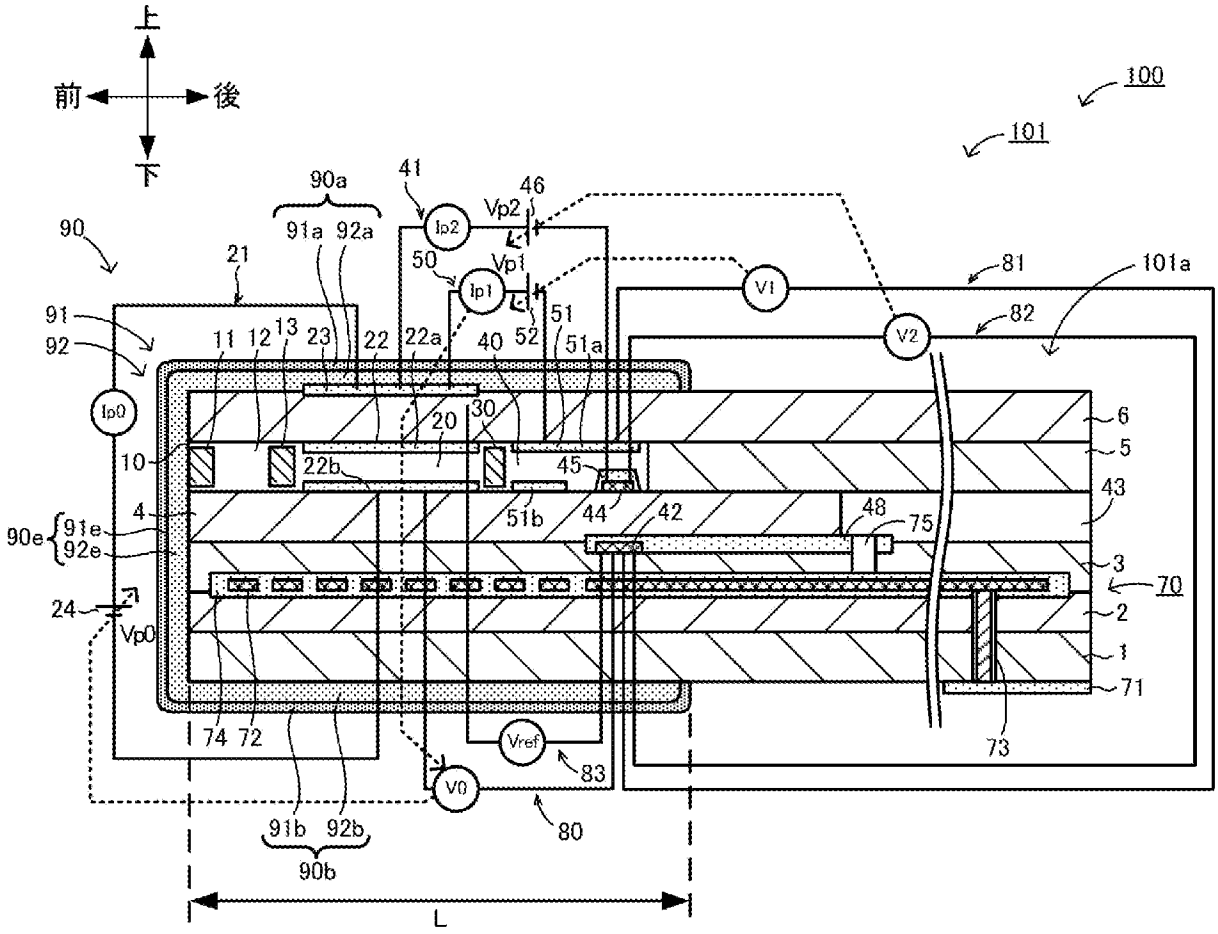
請求項１～８のいずれか１項に記載のガスセンサ素子。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載のガスセンサ素子を備えたガスセンサ。

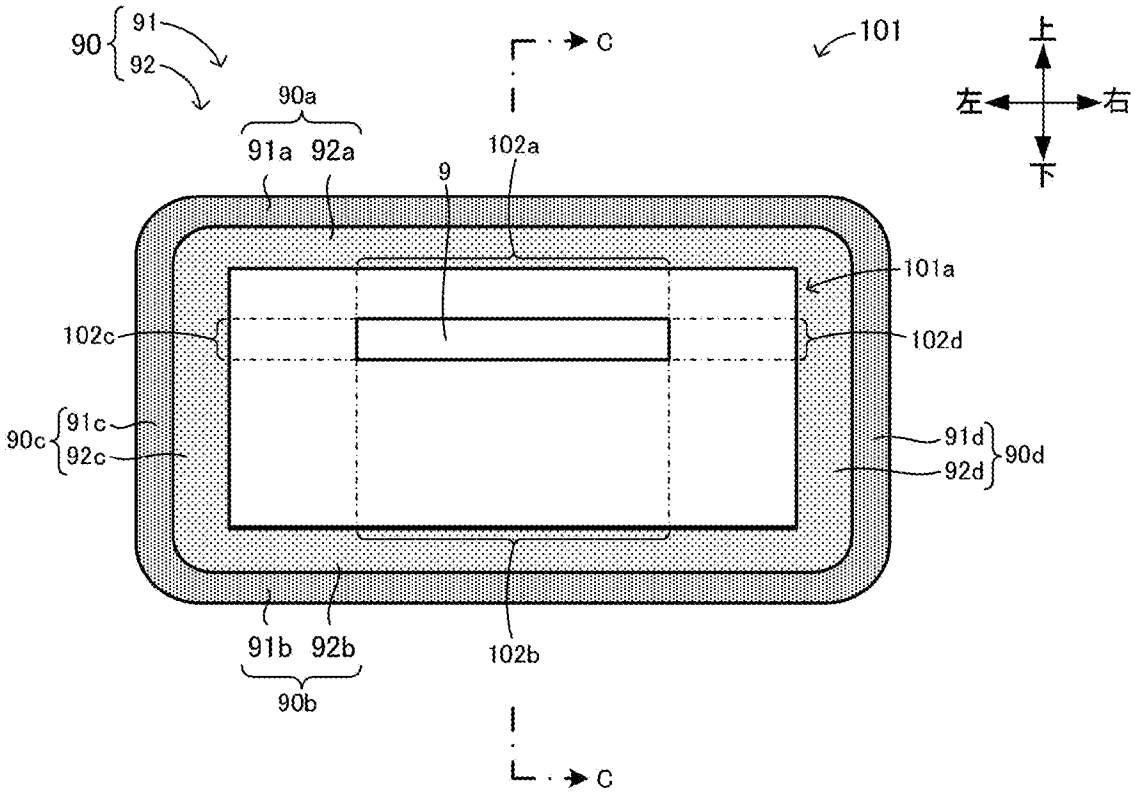
[図1]


上
左
前
後
右
下
B
90
101a
101
90a
A
90c
90e
90b
90d
B
A

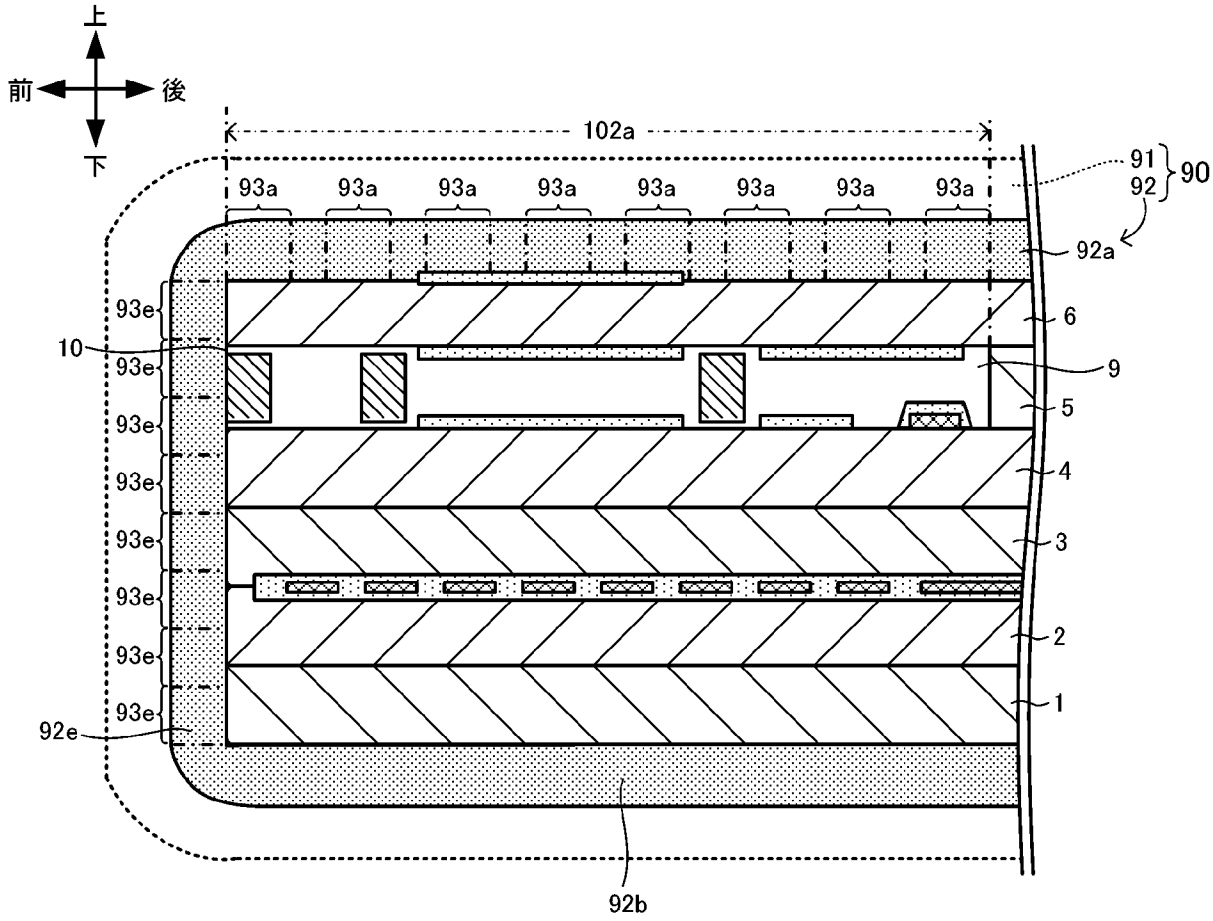
[図2]


上
前
後
下
100
101
90a
41
46
Vp2
Ip2
90
91a 92a
21
50
Vp1
Ip1
81
101a
91
92
11 12 13 23 22 22a 40 52 51 51a
V1
V2
82
Ip0
20 30
6
5
10
22b
45
43
4
51b 44 42
48
75
90e
91e
92e
3
70
24
Vp0
2
1
71
74 72
Vref
83
73
V0
80
91b 92b
90b
L

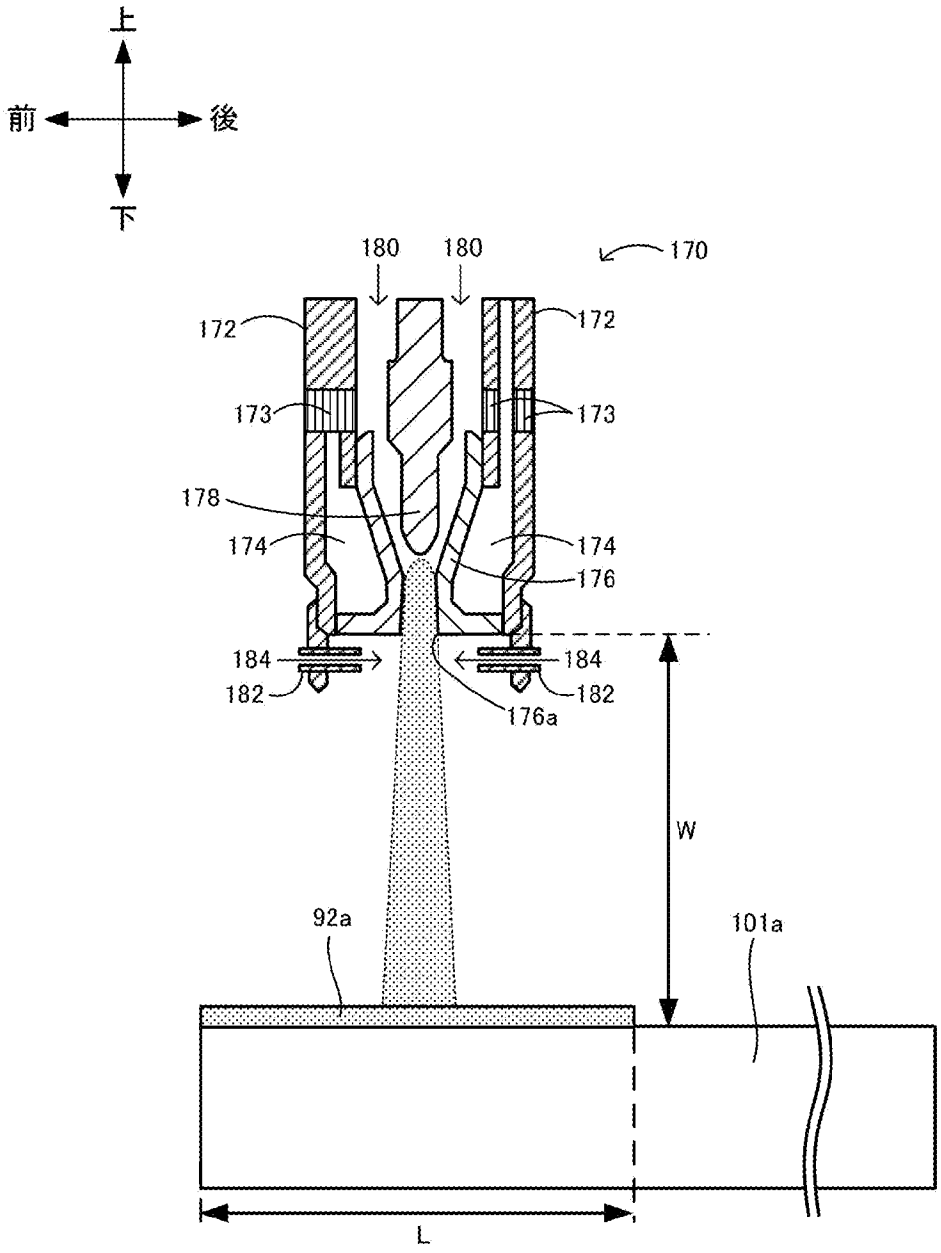
[図3]


90
91
92
C
101
上
左
右
下
90a
91a 92a
9
102a
101a
102c
102d
90c
91c
92c
91d
92d
90d
91b 92b
90b
102b
C

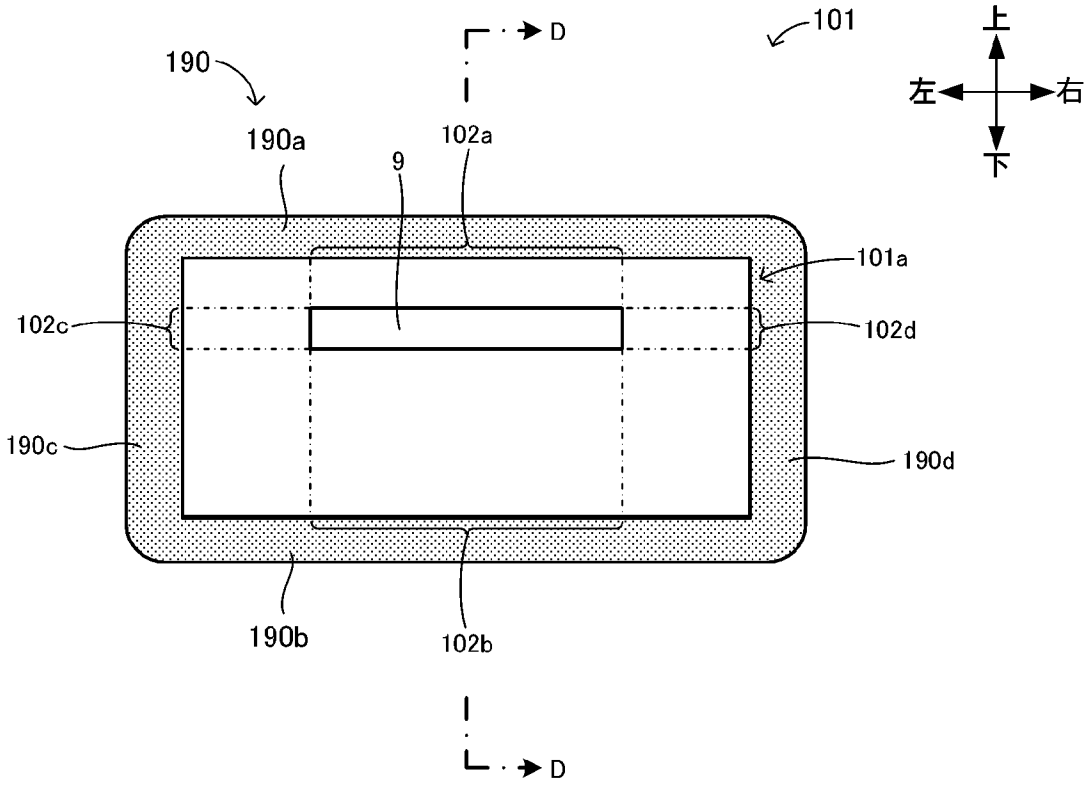
[図4]


上
前
後
下
102a
93a
91
92
90
92a
93e
10
6
9
5
4
3
2
1
92e
92b

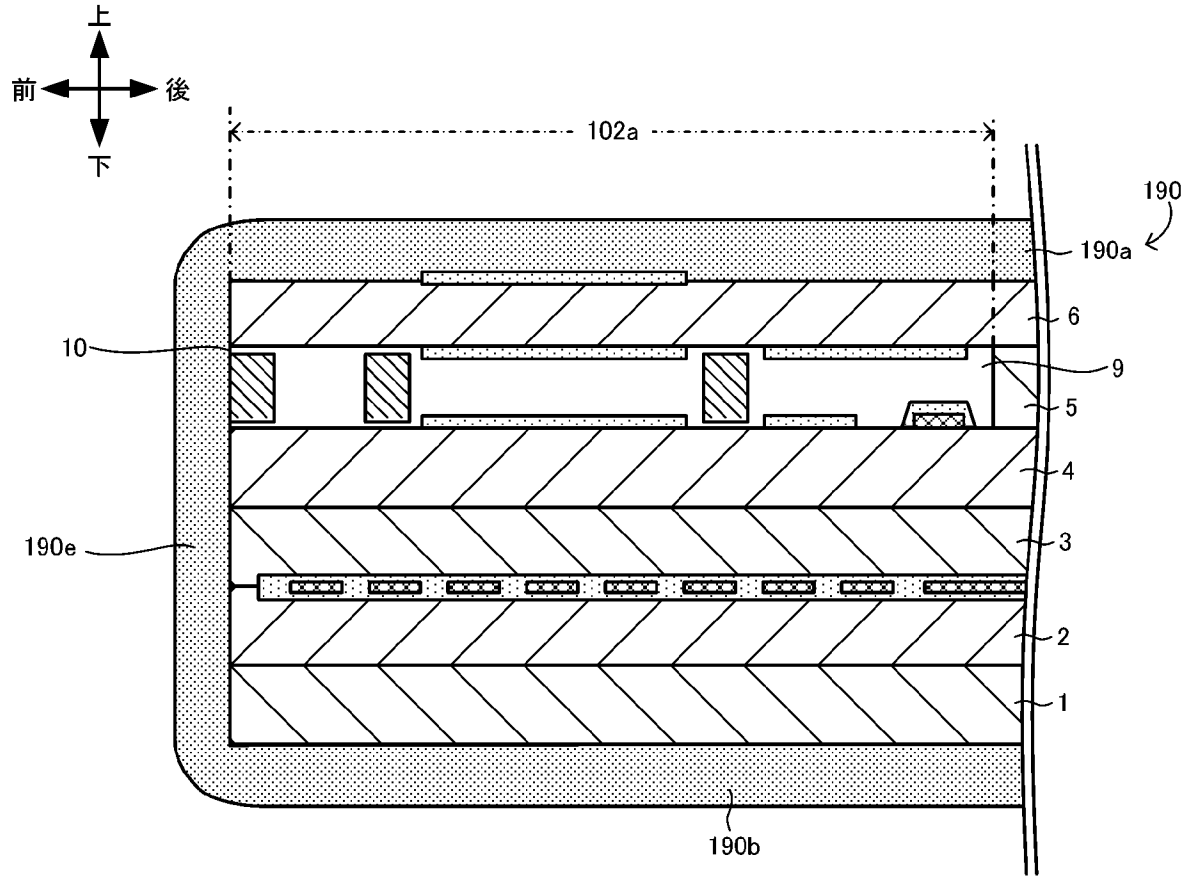
[図5]


上
前
後
下
180
180
170
172
172
173
173
178
174
174
176
184
184
182
182
176a
W
92a
101a
L

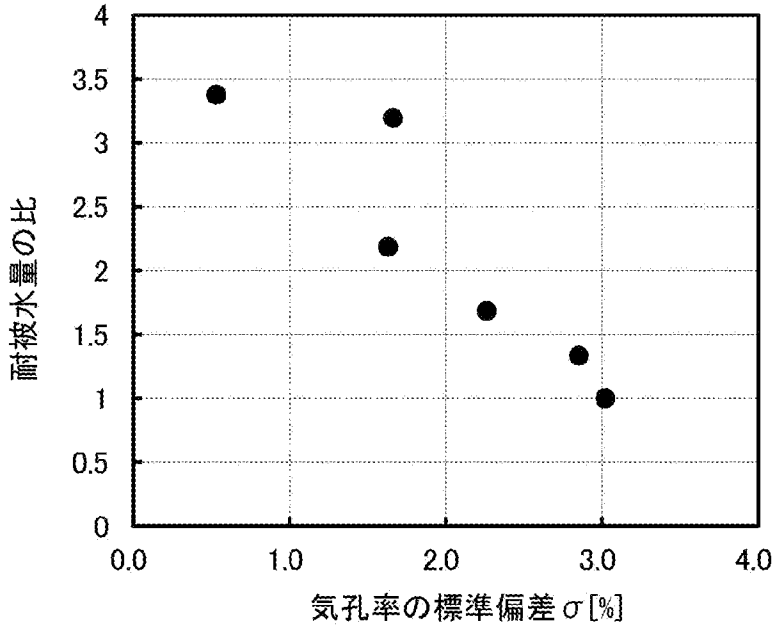
[図6]


D
101
上
左
右
下
190
190a
102a
9
101a
102c
102d
190c
190d
190b
102b
D

[図7]


上
前
後
下
102a
190
190a
6
10
9
5
4
190e
3
2
1
190b

[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/006368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/409(2006.01)i; ***G01N 27/41***(2006.01)i; ***G01N 27/416***(2006.01)i; ***G01N 27/419***(2006.01)i
FI: G01N27/409 100; G01N27/41 325J; G01N27/419 327J; G01N27/416 331

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/409; G01N27/41; G01N27/416; G01N27/419

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-173146 A (NGK SPARK PLUG CO LTD) 10 September 2012 (2012-09-10) paragraphs [0004]-[0005], [0011], [0017], [0029], [0031]-[0032], [0039], [0049], fig. 1-2	1, 5, 8-10
A	entire text, all drawings	2-4, 6-7
A	JP 2013-54025 A (DENSO CORP) 21 March 2013 (2013-03-21) paragraphs [0057], [0061]	1-10
A	JP 2018-112492 A (NGK SPARK PLUG CO LTD) 19 July 2018 (2018-07-19) paragraphs [0073], [0077]	1-10
A	JP 2013-36940 A (DENSO CORP) 21 February 2013 (2013-02-21) paragraphs [0039]-[0040]	1-10
A	JP 2011-214853 A (NGK INSULATORS LTD) 27 October 2011 (2011-10-27) entire text, all drawings	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 March 2022	**05 April 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **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/JP2022/006368

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2012-173146 A	10 September 2012	(Family: none)	
JP 2013-54025 A	21 March 2013	(Family: none)	
JP 2018-112492 A	19 July 2018	(Family: none)	
JP 2013-36940 A	21 February 2013	(Family: none)	
JP 2011-214853 A	27 October 2011	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/006368

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 27/41(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i; G01N 27/419(2006.01)i
FI: G01N27/409 100; G01N27/41 325J; G01N27/419 327J; G01N27/416 331

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））

G01N27/409; G01N27/41; G01N27/416; G01N27/419

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2012-173146 A (日本特殊陶業株式会社) 10.09.2012 (2012-09-10) 段落[0004]-[0005],[0011],[0017],[0029],[0031]-[0032],[0039],[0049],図1-2	1,5,8-10
A	全文,全図	2-4,6-7
A	JP 2013-54025 A (株式会社デンソー) 21.03.2013 (2013-03-21) 段落[0057],[0061]	1-10
A	JP 2018-112492 A (日本特殊陶業株式会社) 19.07.2018 (2018-07-19) 段落[0073],[0077]	1-10
A	JP 2013-36940 A (株式会社デンソー) 21.02.2013 (2013-02-21) 段落[0039]-[0040]	1-10
A	JP 2011-214853 A (日本碍子株式会社) 27.10.2011 (2011-10-27) 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	国際調査報告の発送日
18.03.2022	05.04.2022

名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）
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	小澤　理 2J 1762 電話番号 03-3581-1101 内線 3250

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/006368

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-173146 A	10.09.2012	（ファミリーなし）	
JP 2013-54025 A	21.03.2013	（ファミリーなし）	
JP 2018-112492 A	19.07.2018	（ファミリーなし）	
JP 2013-36940 A	21.02.2013	（ファミリーなし）	
JP 2011-214853 A	27.10.2011	（ファミリーなし）	