

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7523398号  
(P7523398)

(45)発行日 令和6年7月26日(2024.7.26)

(24)登録日 令和6年7月18日(2024.7.18)

(51)国際特許分類

F I

G 0 1 N 27/409 (2006.01)

G 0 1 N 27/409 1 0 0

G 0 1 N 27/416 (2006.01)

G 0 1 N 27/416 3 3 1

請求項の数 10 (全24頁)

|          |                               |          |                         |
|----------|-------------------------------|----------|-------------------------|
| (21)出願番号 | 特願2021-59268(P2021-59268)     | (73)特許権者 | 000004064               |
| (22)出願日  | 令和3年3月31日(2021.3.31)          |          | 日本碍子株式会社                |
| (65)公開番号 | 特開2022-155844(P2022-155844 A) |          | 愛知県名古屋市長瀬区須田町 2 番 5 6 号 |
| (43)公開日  | 令和4年10月14日(2022.10.14)        | (74)代理人  | 100124039               |
| 審査請求日    | 令和5年10月20日(2023.10.20)        |          | 弁理士 立花 顕治               |
|          |                               | (74)代理人  | 100170542               |
|          |                               |          | 弁理士 榊田 剛                |
|          |                               | (72)発明者  | 渡邊 悠介                   |
|          |                               |          | 愛知県名古屋市長瀬区須田町 2 番 5 6 号 |
|          |                               |          | 日本碍子株式会社内               |
|          |                               | (72)発明者  | 新妻 匠太郎                  |
|          |                               |          | 愛知県名古屋市長瀬区須田町 2 番 5 6 号 |
|          |                               |          | 日本碍子株式会社内               |
|          |                               | (72)発明者  | 青田 隼実                   |
|          |                               |          | 愛知県名古屋市長瀬区須田町 2 番 5 6 号 |
|          |                               |          | 最終頁に続く                  |

(54)【発明の名称】 ガスセンサ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガス導入口及びガス排出部を備えるガスセンサ素子と、  
複数の多孔質層を備え、前記ガスセンサ素子を覆うように構成される保護部材と、  
を備えるガスセンサであって、  
複数の多孔質層は、最も内側に配置される第 1 多孔質層、及び当該第 1 多孔質層の外側に配置される第 2 多孔質層を含み、  
前記第 1 多孔質層の気孔率は、前記第 2 多孔質層の気孔率より大きく、  
前記ガスセンサ素子の前記ガス導入口及び前記ガス排出部は、前記第 1 多孔質層に接するように前記保護部材で覆われ、  
前記保護部材は、前記ガス導入口及び前記ガス排出部の間に、前記ガス導入口及び前記ガス排出部を覆う部分よりも前記第 1 多孔質層の厚みがガスの流れを抑制する程度に小さくなっていることで前記第 2 多孔質層が前記ガス導入口及び前記ガス排出部の間を制限するように構成される制限部を有し、  
前記ガスセンサ素子は、第 1 面及び前記第 1 面と接する第 2 面を有し、  
前記ガス導入口は、前記第 1 面に配置され、  
前記ガス排出部は、前記第 2 面に配置され、  
前記第 1 面及び前記第 2 面の間の角部は面取りされており、  
前記制限部は、面取りされた前記角部に配置され、  
前記ガスセンサ素子は、第 3 面を更に有し、

前記ガスセンサ素子は、前記第 3 面側に配置されるヒータを更に備え、

前記第 3 面を覆う部分の前記第 1 多孔質層の厚みは、前記ガス排出部を覆う部分の前記第 1 多孔質層の厚みよりも小さくなっている、  
ガスセンサ。

【請求項 2】

ガス導入口及びガス排出部を備えるガスセンサ素子と、

複数の多孔質層を備え、前記ガスセンサ素子を覆うように構成される保護部材と、  
を備えるガスセンサであって、

複数の多孔質層は、最も内側に配置される第 1 多孔質層、及び当該第 1 多孔質層の外側に配置される第 2 多孔質層を含み、

10

前記第 1 多孔質層の気孔率は、前記第 2 多孔質層の気孔率より大きく、

前記ガスセンサ素子の前記ガス導入口及び前記ガス排出部は、前記第 1 多孔質層に接するように前記保護部材で覆われ、

前記保護部材は、前記ガス導入口及び前記ガス排出部の間に、前記ガス導入口及び前記ガス排出部を覆う部分よりも前記第 1 多孔質層の厚みがガスの流れを抑制する程度に小さくなっていることで前記第 2 多孔質層が前記ガス導入口及び前記ガス排出部の間を制限するように構成される制限部を有し、

前記ガスセンサ素子には、前記保護部材に覆われていない部分が存在し、

前記ガスセンサ素子は、前記保護部材に覆われていない部分に配置されたガス検出部を更に備える、

20

ガスセンサ。

【請求項 3】

前記ガス導入口及び前記ガス排出部それぞれを覆う部分の前記第 1 多孔質層の断面形状はアーチ形である、

請求項 1 または 2 に記載のガスセンサ。

【請求項 4】

前記制限部は、前記第 1 多孔質層が存在していないことにより、前記第 2 多孔質層が前記ガス導入口及び前記ガス排出部の間を制限するように構成される、

請求項 1 から 3 の何れか 1 項に記載のガスセンサ。

【請求項 5】

30

前記制限部は、前記制限部における前記第 1 多孔質層の平均厚さが、前記ガス導入口及び前記ガス排出部を覆う部分の前記第 1 多孔質層の最大厚さの 30 % 未満であることにより、前記第 2 多孔質層が前記ガス導入口及び前記ガス排出部の間を制限するように構成される、

請求項 1 から 3 の何れか 1 項に記載のガスセンサ。

【請求項 6】

前記保護部材の前記ガス導入口を覆う部分は、前記第 1 多孔質層及び前記第 2 多孔質層の 2 つの多孔質層により構成される、

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ。

【請求項 7】

40

前記ガスセンサ素子は、第 1 面及び前記第 1 面と接する第 2 面を有し、

前記ガス導入口は、前記第 1 面に配置され、

前記ガス排出部は、前記第 2 面に配置され、

前記第 1 面及び前記第 2 面の間の角部は面取りされており、

前記制限部は、面取りされた前記角部に配置される、

請求項 2 から 6 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ。

【請求項 8】

前記ガスセンサ素子は、第 3 面を更に有し、

前記ガスセンサ素子は、前記第 3 面側に配置されるヒータを更に備え、

前記第 3 面を覆う部分の前記第 1 多孔質層の厚みは、前記ガス排出部を覆う部分の前記

50

第 1 多孔質層の厚みよりも小さくなっている、  
請求項 7 に記載のガスセンサ。

【請求項 9】

前記ガスセンサ素子には、前記保護部材に覆われていない部分が存在し、  
前記ガスセンサ素子は、前記保護部材に覆われていない部分に配置されたガス検出部を更に備える、  
請求項 1、3、4、5、6、7、8 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ。

【請求項 10】

前記ガスセンサ素子は、積層された複数の固体電解質層を備え、  
前記複数の固体電解質層のうち積層方向の少なくとも一方の最も外側に配置される固体電解質層の少なくとも一部の面は絶縁層により覆われており、  
前記絶縁層の覆われている部分において、前記ガスセンサ素子は、前記絶縁層を介して前記保護部材に覆われるように構成される、  
請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、固体電解質で構成されるガスセンサの開発が進んでいる（例えば、特許文献 1）。一例では、ガスセンサは、車両の排ガスを監視するために、車両の排気管内に配置される。このガスセンサが水に濡れてしまうと、ヒータにより固体電解質を活性化する効率が低下してしまい、ガスセンサの始動までにかかる時間（起動時間）が長くなってしまう。ガスセンサの起動時間が長くなってしまうと、車両におけるエンジンの始動と共にガスの監視ができない等の問題が生じてしまう。そのため、ガスセンサ素子の被水を抑制する（耐被水性を高める）ための様々な対策が検討されている。

【0003】

特許文献 2 には、複数の保護層（多孔質層）によりガスセンサ素子を覆うことが提案されている。特許文献 2 で提案される保護層では、内側に配置される（すなわち、素子に接する）第 1 保護層の気孔率が、外側に配置される第 2 保護層よりも大きくなっている。このような構造を有する保護層によれば、ガス導入口へのガスの通路を確保しつつ、保護層内への水の浸入を効果的に防ぐことができ、ガスセンサ素子が直接的に水に濡れるのを抑制することができる。その結果、ガスセンサ素子の耐被水性を高め、ガスセンサ素子の起動時間を短縮することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2018 - 040746 号公報

【文献】特開 2015 - 059758 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本件発明者らは、従来の保護層には、次のような問題点があることを見出した。すなわち、近年、ガスセンサの測定精度の更なる向上が求められている。しかしながら、一般的に、ガスセンサ素子には、例えば、ポンプアウトしたガスを排出する電極等のガス排出部が設けられる。このガス排出部は、ガス導入口の近くに配置される場合がある。この場合に、第 1 保護層の気孔率が大きくなっていることにより、ガス排出部から排出されるガスが、第 1 保護層を介してガス導入口に流れ込んで、測定対象のガスと混ざってしまい、これによって、ガスセンサの測定精度に悪影響を及ぼしてしまう（例えば、測定精度の悪化

10

20

30

40

50

を招く、キャリブレーションを複雑にする等)可能性がある。

【0006】

本発明は、一側面では、このような事情を鑑みてなされたものであり、その目的は、測定精度の改善が図られたガスセンサを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、上述した課題を解決するために、以下の構成を採用する。

【0008】

本発明の一側面に係るガスセンサは、ガス導入口及びガス排出部を備えるガスセンサ素子と、複数の多孔質層を備え、前記ガスセンサ素子を覆うように構成される保護部材と、を備える。複数の多孔質層は、最も内側に配置される第1多孔質層、及び当該第1多孔質層の外側に配置される第2多孔質層を含む。前記第1多孔質層の気孔率は、前記第2多孔質層の気孔率より大きくなるように構成される。前記ガスセンサ素子の前記ガス導入口及び前記ガス排出部は、前記第1多孔質層に接するように前記保護部材で覆われる。前記保護部材は、前記ガス導入口及び前記ガス排出部の間に、前記ガス導入口及び前記ガス排出部を覆う部分よりも前記第1多孔質層の厚みがガスの流れを抑制する程度に小さくなっていることで前記第2多孔質層が前記ガス導入口及び前記ガス排出部の間を制限するように構成される制限部を有する。

10

【0009】

当該構成では、ガスセンサ素子のガス導入口及びガス排出部は、保護部材の第1多孔質層に接するように覆われる。加えて、ガス導入口及びガス排出部の間には、ガスの流れを抑制するように構成された制限部が設けられる。この制限部により、ガス排出部から排出されるガスがガス導入口に侵入するのを抑制することができる。これにより、ガス排出部から排出されたガスが測定対象のガスに混ざるのを抑制することができるため、ガスセンサの測定精度の向上を図ることができる。なお、一例では、第1多孔質層の厚みがガスの流れを抑制する程度に小さくなっていることは、制限部において第1多孔質層が存在していないこと又は制限部における第1多孔質層の平均厚さが、ガス導入口及びガス排出部を覆う部分の第1多孔質層の最大厚さの30%未満であることにより構成されてよい。ガスの流れを抑制することは、好ましくは、ガスの流れを遮断することにより構成されてよい。

20

【0010】

上記一側面に係るガスセンサにおいて、前記ガス導入口及び前記ガス排出部それぞれを覆う部分の前記第1多孔質層の断面形状はアーチ形に構成されてよい。アーチ形は、中央ほど厚みが大きく、端ほど厚みの小さく構成される。当該構成によれば、第1多孔質層において、ガス導入口及びガス排出部それぞれを覆う部分の断面形状をアーチ形にすることで、ガス導入口及びガス排出部の間に制限部を有効に設けることができ、これらの間のガスの流れを効果的に遮断することができる。そのため、ガスセンサの測定精度の向上を図ることができる。加えて、アーチ形を採用することで、保護部材の強度を高めることができる。

30

【0011】

上記一側面に係るガスセンサにおいて、前記制限部は、前記第1多孔質層が存在していないことにより、前記第2多孔質層が前記ガス導入口及び前記ガス排出部の間を制限するように構成されてよい。第1多孔質層が存在していないことは、保護部材内でガス導入口及びガス排出部間の通路を仮定した場合に、この仮定通路の少なくとも一部で第1多孔質層が途切れていることに対応する。当該構成によれば、ガス導入口及びガス排出部の間に制限部を有効に設けることができ、これらの間のガスの流れを効果的に遮断することができる。そのため、ガスセンサの測定精度の向上を図ることができる。

40

【0012】

上記一側面に係るガスセンサにおいて、前記制限部は、前記制限部における前記第1多孔質層の平均厚さが、前記ガス導入口及び前記ガス排出部を覆う部分の前記第1多孔質層の最大厚さの30%未満であることにより、前記第2多孔質層が前記ガス導入口及び前記

50

ガス排出部の間を制限するように構成されてよい。当該構成によれば、上記指標を満たすように第1多孔質層の厚みを小さくすることで、ガス導入口及びガス排出部の間に制限部を有効に設けることができ、これらの間のガスの流れを効果的に遮断することができる。そのため、ガスセンサの測定精度の向上を図ることができる。

【0013】

上記一側面に係るガスセンサにおいて、前記保護部材の前記ガス導入口を覆う部分は、前記第1多孔質層及び前記第2多孔質層の2つの多孔質層により構成されてよい。保護部材において、ガス導入口を覆う部分に多孔質層を積層すればするほど、ガス導入口にガスが流れ込み難くなり、ガスセンサの応答性が損なわれてしまう恐れがある。当該構成によれば、ガス導入口を覆う部分の多孔質層の数を2層に抑えることで、ガス導入口の対被水性を高めつつ、ガスセンサの応答性を確保することができる。

10

【0014】

上記一側面に係るガスセンサにおいて、前記ガスセンサ素子は、第1面及び前記第1面と接する第2面を有してよく、前記ガス導入口は、前記第1面に配置されてよく、前記ガス排出部は、前記第2面に配置されてよい。前記第1面及び前記第2面の間の角部は面取りされていてよく、前記制限部は、面取りされた前記角部に配置されてよい。当該構成によれば、ガス導入口及びガス排出部をそれぞれ異なる面に配置し、第1面及び第2面の間の面取り部分に制限部を配置することで、ガス導入口及びガス排出部の間でガスの流れを効果的に遮断することができる。そのため、ガスセンサの測定精度の向上を図ることができる。

20

【0015】

上記一側面に係るガスセンサにおいて、前記ガスセンサ素子は、第3面を更に有してよく、前記ガスセンサ素子は、前記第3面側に配置されるヒータを更に備えてよい。前記第3面を覆う部分の前記第1多孔質層の厚みは、前記ガス排出部を覆う部分の前記第1多孔質層の厚みよりも小さくなっていてよい。当該構成によれば、第1面及び第2面に加えて、ヒータの近傍に位置する面（第3面）の少なくとも一部にも保護部材が被覆していることで、ガスセンサの強度を高めることができる。また、ヒータが設けられる場合に、保護部材において、ヒータに近接する部分とガス排出部に近接する部分とを比較すると、ガス排出部に近接する部分の方でクラックが生じやすい。これに対して、当該構成によれば、ガス排出部に近接する部分（第2面）における第1多孔質層の厚みをヒータに近接する部分（第3面）における第1多孔質層の厚みより大きくすることで、クラックの生じる可能性を抑えることができる。

30

【0016】

上記一側面に係るガスセンサにおいて、前記ガスセンサ素子には、前記保護部材に覆われていない部分が存在してよい。前記ガスセンサ素子は、前記保護部材に覆われていない部分に配置されたガス検出部を更に備えてよい。当該構成によれば、保護部材の覆われていない部分にガス検出部を配置することで、保護部材に覆われているガス排出部から排出されるガスがガス検出部の方に流れるのを効果的に制限することができる。これにより、ガス排出部から排出されるガスの影響を抑制することができるため、ガス検出部の検出精度の向上を図ることができる。

40

【0017】

上記一側面に係るガスセンサにおいて、前記ガスセンサ素子は、積層された複数の固体電解質層を備えてよく、前記複数の固体電解質層のうち積層方向の少なくとも一方の最も外側に配置される固体電解質層の少なくとも一部の面は絶縁層により覆われていてよく、前記絶縁層の覆われている部分において、前記ガスセンサ素子は、前記絶縁層を介して前記保護部材に覆われるように構成されてよい。絶縁層は、保護部材の多孔質層と同一の材料で構成可能である。そのため、固体電解質層で構成されるガスセンサ素子をそのまま保護部材の多孔質層で被覆するよりも、絶縁層を介して被覆した方がガスセンサ素子と保護部材との接着性を高めることができる。これにより、保護部材の剥離し難いガスセンサを提供することができる。

50

## 【発明の効果】

## 【0018】

本発明によれば、測定精度の改善が図られたガスセンサを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0019】

【図1】図1は、実施の形態に係るガスセンサの構成の一例を概略的に示す長手方向に垂直な断面の模式図である。

【図2】図2は、実施の形態に係るガスセンサの構成の一例を概略的に示す長手方向に平行な断面の模式図である。

【図3】図3は、実施の形態に係るガスセンサ素子の構成の一例を概略的に示す断面模式図である。

10

【図4】図4は、変形例に係るガスセンサの構成の一例を概略的に示す長手方向に垂直な断面の模式図である。

【図5】図5は、変形例に係るガスセンサの構成の一例を概略的に示す長手方向に平行な断面の模式図である。

【図6】図6は、変形例に係るセンサ素子の構成の一例を概略的に示す断面模式図である。

【図7】図7は、変形例に係るガスセンサの構成の一例を概略的に示す長手方向に平行な断面の模式図である。

【図8】図8は、変形例に係るセンサ素子の構成の一例を概略的に示す断面模式図である。

【図9】図9は、変形例に係るガスセンサの構成の一例を概略的に示す長手方向に垂直な断面の模式図である。

20

【図10】図10は、変形例に係るガスセンサの構成の一例を概略的に示す長手方向に平行な断面の模式図である。

【図11】図11は、I p 0の直線率を説明するための図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0020】

以下、本発明の一側面に係る実施の形態（以下、「本実施形態」とも表記する）を、図面に基づいて説明する。ただし、以下で説明する本実施形態は、あらゆる点において本発明の例示に過ぎない。本発明の範囲を逸脱することなく種々の改良や変形を行うことができることは言うまでもない。つまり、本発明の実施にあたって、実施形態に応じた具体的構成が適宜採用されてもよい。

30

## 【0021】

## 〔構成例〕

図1は、本実施形態に係るガスセンサSの構成の一例を概略的に示す長手方向に垂直な断面の模式図である。図2は、本実施形態に係るガスセンサSの構成の一例を概略的に示す長手方向に平行な断面の模式図である。図1は、図2のB - B線の断面を模式的に示し、図2は、図1のA - A線の断面を模式的に示す。

## 【0022】

本実施形態では、ガスセンサSは、軸を有し、長手方向（軸線方向）に沿って延びるように構成される。長手方向は、図1の紙面に垂直な方向であり、図2の左右方向である。ガスセンサSは、長手方向それぞれの端として先端及び後端を有している。長手方向の一方の端（図2の左側の端）が先端、他方の端（図2の右側の端）が後端である。本実施形態に係るガスセンサSは、ガスセンサ素子100及び保護部材200を備える。

40

## 【0023】

## &lt; ガスセンサ素子 &gt;

本実施形態に係るガスセンサ素子100は、長手方向に沿って延びるように構成されている。図1及び図2の例では、ガスセンサ素子100は、直方体状に形成されている。しかしながら、ガスセンサ素子100の形状は、このような例に限定されなくてよく、実施の形態に応じて適宜選択されてよい。

## 【0024】

50

本実施形態では、ガスセンサ素子 100 は、長手方向それぞれの端部として先端部及び後端部を有している。ガスセンサ素子 100 は、先端部がガスセンサ S の先端の方を向くように配置される。ガスセンサ素子 100 は、先端部の面として前面 150 を有している。ガスセンサ素子 100 は、長手方向に垂直な鉛直方向（図 1 及び図 2 の上下方向）それぞれの端面として上面 110 及び下面 120 を有している。また、ガスセンサ素子 100 は、長手方向に垂直な水平方向（図 1 の左右方向、図 2 の紙面に垂直な方向）それぞれの端面として第 1 側面 130（図 1 の右側の面）及び第 2 側面 140（図 1 の左側の面）を有している。

#### 【0025】

図 1 及び図 2 に示されるとおり、上面 110 は、第 1 側面 130、第 2 側面 140、及び前面 150 と接している。下面 120 も、第 1 側面 130、第 2 側面 140、及び前面 150 と接している。上面 110 及び第 1 側面 130 の間の角部 191、上面 110 及び第 2 側面 140 の間の角部 192、上面 110 及び前面 150 の間の角部 193、下面 120 及び第 1 側面の間の角部、並びに下面 120 及び第 2 側面の間の角部はそれぞれ面取りされている。上面 110 における角部（191、192、193）の面取りは、連続していてもよいし、或いは途切れていてもよい。なお、角部 191～193、下面 120 及び第 1 側面の間の角部、並びに下面 120 及び第 2 側面の間の角部のうちの少なくともいずれかの面取りは省略されてよい。また、図 2 の一例では、下面 120 及び前面 150 の間の角部は面取りされていないが、面取りされてもよい。同様に、ガスセンサ素子 100 の後面側の各角部も面取りされてもよい。

#### 【0026】

ガスセンサ素子 100 は、ガス導入口 10 及びガス排出部（後述する外側ポンプ電極 23）を備えるように構成される。ガスセンサ素子 100 は、ガス導入口及びガス排出部を備え、任意のガス成分の濃度を測定するように構成されていれば、当該ガスセンサ素子 100 の構成は、特に限定されなくてよく、実施の形態に応じて適宜決定されてよい。以下、ガスセンサ素子 100 の構成の一例を示す。

#### 【0027】

図 3 は、本実施形態に係るガスセンサ素子 100 の構成の一例を概略的に示す断面模式図である。図 3 における各方向は、図 2 と同様である。ガスセンサ素子 100 は、それぞれがジルコニア（ $ZrO_2$ ）等の酸素イオンの伝導性固体電解質層により構成される第 1 基板層 1、第 2 基板層 2、第 3 基板層 3、第 1 固体電解質層 4、スペーサ層 5、及び第 2 固体電解質層 6 の 6 つの層が、図 3 の断面視で下側から順に積層された構造を有している。これら 6 つの層を形成する固体電解質は、緻密質なものであってよい。緻密質は、気孔率が 5 % 以下であることを指す。

#### 【0028】

ガスセンサ素子 100 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、例えば、所定の加工、配線パターン印刷等の工程を実行した後にそれらを積層し、更に、焼成して一体化させることで製造される。一例として、ガスセンサ素子 100 は、複数のセラミックス層の積層体である。本実施形態では、第 2 固体電解質層 6 の上面が、ガスセンサ素子 100 の上面 110 を構成し、第 1 基板層 1 の下面が、ガスセンサ素子 100 の下面 120 を構成し、各層 1～6 の各側面が、ガスセンサ素子 100 の各側面（130、140）を構成する。

#### 【0029】

ガスセンサ素子 100 の一先端部であって、第 2 固体電解質層 6 の下面及び第 1 固体電解質層 4 の上面の間には、ガス導入口 10、第 1 拡散律速部 11、緩衝空間 12、第 2 拡散律速部 13、第 1 内部空所 20、第 3 拡散律速部 30、及び第 2 内部空所 40 が、この順に連通する態様にて隣接形成されるように構成されている。

#### 【0030】

ガス導入口 10、緩衝空間 12、第 1 内部空所 20、及び第 2 内部空所 40 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

10

20

30

40

50

固体電解質層 4 の上面で、側部をスペーサ層 5 の側面で区画されるガスセンサ素子 1 0 0 内部の空間である。

【 0 0 3 1 】

第 1 拡散律速部 1 1 は、2 本の横長の（図面に垂直な方向に開口が長辺方向を有する）スリットとして設けられる。また、第 2 拡散律速部 1 3 及び第 3 拡散律速部 3 0 それぞれは、図面に垂直な方向に延びる長さが第 1 内部空所 2 0 及び第 2 内部空所 4 0 それぞれよりも短い孔として設けられる。第 2 拡散律速部 1 3 及び第 3 拡散律速部 3 0 については、後述で詳細に説明する。なお、ガス導入口 1 0 から第 2 内部空所 4 0 に至る部位をガス流通部とも称する。

【 0 0 3 2 】

ガス流通部よりも先端側から遠い位置には、第 3 基板層 3 の上面及びスペーサ層 5 の下面の間であって、側部を第 1 固体電解質層 4 の側面で区画される位置に基準ガス導入空間 4 3 が設けられている。基準ガス導入空間 4 3 には、例えば、大気等の基準ガスが導入される。ただし、ガスセンサ素子 1 0 0 の構成は、このような例に限定されなくてよい。他の一例として、第 1 固体電解質層 4 は、ガスセンサ素子 1 0 0 の後端まで延びるように構成されてよく、基準ガス導入空間 4 3 は省略されてよい。この場合、大気導入層 4 8 が、ガスセンサ素子 1 0 0 の後端まで延びるように構成されてよい。

【 0 0 3 3 】

大気導入層 4 8 は、多孔質アルミナから成り、基準ガス導入空間 4 3 を介して基準ガスが導入されるように構成されている。加えて、大気導入層 4 8 は、基準電極 4 2 を被覆するように形成されている。

【 0 0 3 4 】

基準電極 4 2 は、第 3 基板層 3 の上面及び第 1 固体電解質層 4 の間に挟まれるように形成され、その周囲には、上記基準ガス導入空間 4 3 に接続する大気導入層 4 8 が設けられている。基準電極 4 2 は、第 1 内部空所 2 0 内及び第 2 内部空所 4 0 内の酸素濃度（酸素分圧）の測定に使用される。詳細は後述する。

【 0 0 3 5 】

ガス導入口 1 0 は、ガス流通部において、外部空間に対して開口してなる部位である。本実施形態では、図 1 及び図 2 に示されるとおり、ガス導入口 1 0 は、各側面（1 3 0、1 4 0）に配置される。つまり、ガス流通部は、各側面（1 3 0、1 4 0）において開口を有するように構成される。本実施形態における各側面（1 3 0、1 4 0）は、第 1 面の一例である。一方、前面 1 5 0 では、ガス流通部は、緻密なセラミックス層 1 5 により閉塞されている。セラミックス層 1 5 は、例えば、ジルコニア（ $ZrO_2$ ）等の材料により構成されてよい。ガスセンサ素子 1 0 0 は、当該ガス導入口 1 0 を通じて外部空間からガスセンサ素子 1 0 0 内に被測定ガスを取り込むように構成される。

【 0 0 3 6 】

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。

【 0 0 3 7 】

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。

【 0 0 3 8 】

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。

【 0 0 3 9 】

被測定ガスが、ガスセンサ素子 1 0 0 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 からガスセンサ素子 1 0 0 内部に急激に取り込まれた被測定ガスは、直接第 1 内部空所 2 0 へ導入されるのではなく、第 1 拡散律速部 1 1、緩衝空間 1 2、第 2 拡散律速部 1 3 を通じて被測定ガスの濃度変動が打ち消さ

10

20

30

40

50

れた後、第 1 内部空所 20 へ導入されるようになっている。これにより、第 1 内部空間へ導入される被測定ガスの濃度変動はほとんど無視できる程度のものとなる。

【0040】

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。

【0041】

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（ガスセンサ素子 100 の上面 110）の天井電極部 22a と対応する領域に外部空間に露出する態様にて設けられた外側ポンプ電極 23 と、これらの電極に挟まれた第 2 固体電解質層 6 とによって構成されてなる電気化学的ポンプセルである。

10

【0042】

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 及び第 1 固体電解質層 4）、及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 が形成される。そして、それら天井電極部 22a 及び底部電極部 22b に接続するように、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）に形成されている。つまり、内側ポンプ電極 22 は、該側部電極部の配設部位においてトンネル形態の構造で配設されている。

20

【0043】

内側ポンプ電極 22 及び外側ポンプ電極 23 は、多孔質サーメット電極（例えば、Au を 1% 含む Pt 及び  $ZrO_2$  により構成されるサーメット電極）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、被測定ガス中の窒素酸化物（ $NO_x$ ）成分に対する還元能力を弱めた材料を用いて形成される。

【0044】

ガスセンサ素子 100 は、主ポンプセル 21 において、内側ポンプ電極 22 及び外側ポンプ電極 23 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 及び外側ポンプ電極 23 の間に正方向又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、又は外部空間の酸素を第 1 内部空所 20 に汲み入れ可能に構成される。第 1 内部空所 20 内の酸素を外部空間に汲み出す場合に、汲み出される酸素は、外側ポンプ電極 23 から排出される。本実施形態に係る外側ポンプ電極 23 は、ガス排出部の一例である。外側ポンプ電極 23 の配置される上面 110 は、第 2 面の一例である。

30

【0045】

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、第 2 固体電解質層 6、スペーサ層 5、第 1 固体電解質層 4、第 3 基板層 3、及び基準電極 42 により、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80（すなわち、電気化学的なセンサセル）が構成されている。

40

【0046】

ガスセンサ素子 100 は、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）を特定可能に構成される。更に、起電力  $V_0$  が一定となるように  $V_p0$  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。これにより、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。

【0047】

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。

50

## 【 0 0 4 8 】

第 2 内部空所 4 0 は、第 3 拡散律速部 3 0 を通じて導入された被測定ガス中の窒素酸化物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<sub>x</sub>濃度は、主として、補助ポンプセル 5 0 により酸素濃度が調整された第 2 内部空所 4 0 において、測定用ポンプセル 4 1 の動作により測定される。

## 【 0 0 4 9 】

第 2 内部空所 4 0 では、ガスセンサ素子 1 0 0 は、第 1 内部空所 2 0 において酸素濃度（酸素分圧）が予め調整された後、第 3 拡散律速部を通じて導入された被測定ガスに対して、補助ポンプセル 5 0 による酸素分圧の調整を更に行うように構成されている。これにより、第 2 内部空所 4 0 内の酸素濃度を高精度に一定に保つことができるため、係るガスセンサ素子 1 0 0 において、精度の高い NO<sub>x</sub>濃度の測定が可能となる。

10

## 【 0 0 5 0 】

補助ポンプセル 5 0 は、補助ポンプ電極 5 1、外側ポンプ電極 2 3（外側ポンプ電極 2 3に限られるものではなく、ガスセンサ素子 1 0 0 と外側の適当な電極であれば足りる）、及び第 2 固体電解質層 6 により構成される補助的な電気化学的ポンプセルである。補助ポンプ電極 5 1 は、第 2 内部空所 4 0 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 5 1 a を有する。

## 【 0 0 5 1 】

係る補助ポンプ電極 5 1 は、先の第 1 内部空所 2 0 内に設けられた内側ポンプ電極 2 2 と同様なトンネル形態の構造で、第 2 内部空所 4 0 内に配設されている。つまり、第 2 内部空所 4 0 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 5 1 a が形成され、また、第 2 内部空所 4 0 の底面を与える第 1 固体電解質層 4 には、底部電極部 5 1 b が形成される。そして、それらの天井電極部 5 1 a と底部電極部 5 1 b とを連結する側部電極部（図示省略）が、第 2 内部空所 4 0 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る。これにより、補助ポンプ電極 5 1 は、トンネル形態の構造を有している。

20

## 【 0 0 5 2 】

なお、補助ポンプ電極 5 1 も、内側ポンプ電極 2 2 と同様に、被測定ガス中の窒素酸化物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。

## 【 0 0 5 3 】

ガスセンサ素子 1 0 0 は、補助ポンプセル 5 0 において、補助ポンプ電極 5 1 及び外側ポンプ電極 2 3 の間に所望の電圧 V<sub>p1</sub> 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、又は外部空間から第 2 内部空所 4 0 内に汲み入れ可能に構成される。

30

## 【 0 0 5 4 】

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、基準電極 4 2、第 2 固体電解質層 6、スペーサ層 5、第 1 固体電解質層 4、及び第 3 基板層 3 により、補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 1（すなわち、電気化学的なセンサセル）が構成されている。

## 【 0 0 5 5 】

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<sub>1</sub> 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<sub>x</sub>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。

40

## 【 0 0 5 6 】

また、これと共に、そのポンプ電流 I<sub>p1</sub> 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<sub>p1</sub> 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<sub>0</sub> 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<sub>x</sub>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

50

0 内での酸素濃度は約 0 . 0 0 1 p p m 程度の一定の値に保たれる。

【 0 0 5 7 】

測定用ポンプセル 4 1 は、第 2 内部空所 4 0 内において、被測定ガス中の窒素酸化物濃度の測定を行う。測定用ポンプセル 4 1 は、測定電極 4 4、外側ポンプ電極 2 3、第 2 固体電解質層 6、スペーサ層 5、及び第 1 固体電解質層 4 により構成される電気化学的ポンプセルである。測定電極 4 4 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る。

【 0 0 5 8 】

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  $\text{NO}_x$  を還元する  $\text{NO}_x$  還元触媒としても機能する。更に、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いる。

10

【 0 0 5 9 】

第 4 拡散律速部 4 5 は、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を主成分とする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  $\text{NO}_x$  の量を制限する役割を担うと共に、測定電極 4 4 の保護膜としても作用する。

【 0 0 6 0 】

ガスセンサ素子 1 0 0 は、測定用ポンプセル 4 1 において、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 として検出可能に構成される。

【 0 0 6 1 】

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 2 固体電解質層 6、スペーサ層 5、第 1 固体電解質層 4、第 3 基板層 3、測定電極 4 4、及び基準電極 4 2 により、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 2 (すなわち、電気化学的なセンサセル) 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 にて検出される電圧 (起電力)  $V$  2 に基づいて可変電源 4 6 が制御される。

20

【 0 0 6 2 】

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 にて検出される制御電圧  $V$  2 が一定となるように可変電源の電圧  $V_p$  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。

30

【 0 0 6 3 】

また、測定電極 4 4、第 1 固体電解質層 4、第 3 基板層 3、及び基準電極 4 2 を組み合わせ、電気化学的センサセルとして酸素分圧検出手段を構成するようにすることで、測定電極 4 4 の周りの雰囲気中の  $\text{NO}_x$  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る。これにより、被測定ガス中の窒素酸化物成分の濃度を求めることも可能である。

40

【 0 0 6 4 】

また、第 2 固体電解質層 6、スペーサ層 5、第 1 固体電解質層 4、第 3 基板層 3、外側ポンプ電極 2 3、及び基準電極 4 2 から電気化学的なセンサセル 8 3 が構成されている。ガスセンサ素子 1 0 0 は、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に構成されている。

【 0 0 6 5 】

以上の構成を有するガスセンサ素子 1 0 0 において、主ポンプセル 2 1 及び補助ポンプセル 5 0 を作動させることにより、酸素分圧が常に一定の低い値 ( $\text{NO}_x$  の測定に実質的に影響がない値) に保たれた被測定ガスを測定用ポンプセル 4 1 に与えることができる。し

50

たがって、ガスセンサ素子 100 は、被測定ガス中の窒素酸化物の濃度に略比例して、 $\text{NO}_x$  の還元によって発生する酸素が測定用ポンプセル 41 より汲み出されることで流れるポンプ電流  $I_{p2}$  に基づいて、被測定ガス中の窒素酸化物濃度を特定可能に構成されている。

【0066】

更に、ガスセンサ素子 100 は、固体電解質の酸素イオン伝導性を高めるために、ガスセンサ素子 100 を加熱して保温する温度調整の役割を担うヒータ 70 を備えている。図 3 の例では、ヒータ 70 は、上記発熱部 72 及びリード部 73 に加えて、ヒータ電極 71、ヒータ絶縁層 74、及び圧力放散孔 75 を更に備えている。リード部 73 は、スルーホールにより構成されてよい。

【0067】

10

本実施形態では、ヒータ 70 は、ガスセンサ素子 100 において、上面 110 に対向する下面 120 側に配置される。すなわち、ヒータ 70 は、ガスセンサ素子 100 の厚み方向（鉛直方向／積層方向）において、ガスセンサ素子 100 の上面 110 よりもガスセンサ素子 100 の下面 120 に近い位置に配置されている。この下面 120 は、第 3 面の一例である。

【0068】

ヒータ電極 71 は、第 1 基板層 1 の下面（ガスセンサ素子 100 の下面 120）に接する態様にて形成されてなる電極である。ヒータ電極 71 を外部電源と接続することにより、外部からヒータ 70 へ給電することができるようになっている。

【0069】

20

発熱部 72 は、第 2 基板層 2 及び第 3 基板層 3 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。発熱部 72 は、リード部 73 を介してヒータ電極 71 と接続されており、該ヒータ電極 71 を通して外部より給電されることにより発熱し、ガスセンサ素子 100 を形成する固体電解質の加熱と保温を行う。

【0070】

また、発熱部 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、ガスセンサ素子 100 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。

【0071】

ヒータ絶縁層 74 は、発熱部 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 及び発熱部 72 の間の電氣的絶縁性、並びに第 3 基板層 3 及び発熱部 72 の間の電氣的絶縁性を得る目的で形成されている。

30

【0072】

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

【0073】

<保護部材>

図 1 及び図 2 に示されるとおり、保護部材 200 は、ガスセンサ素子 100 の少なくとも一部を覆うように構成される。図 1 及び図 2 に示される一例では、保護部材 200 は、ガスセンサ素子 100 の先端側の一部を被覆するように構成される。具体的には、保護部材 200 は、ガスセンサ素子 100 の前面 150 全域及び各面（110、120、130、140）の先端側の一部を被覆している。ただし、保護部材 200 の被覆範囲は、このような例に限定されなくてよい。ガスセンサ素子 100 のガス導入口 10 及びガス排出部（外側ポンプ電極 23）が被覆されていれば、保護部材 200 によりガスセンサ素子 100 を被覆する範囲は、特に限定されなくてよく、実施の形態に応じて適宜決定されてよい。他の一例では、保護部材 200 は、ガスセンサ素子 100 の全体を被覆するように構成されてよい。

40

【0074】

保護部材 200 は、複数の多孔質層を備える。各多孔質層は、例えば、アルミナ等の材

50

料により構成されてよい。保護部材 200 は、ガスセンサ素子 100 に当該材料を適宜溶解することで形成することができる。他の一例では、保護部材 200 は、スラリーコートにより構成されてよい。本実施形態では、複数の多孔質層は、最も内側に配置される第 1 多孔質層 211 ~ 215、及び第 1 多孔質層 211 ~ 215 の外側に配置される第 2 多孔質層 220 を含む。「最も内側に配置される」とは、ガスセンサ素子 100 を収容する空間側に配置されることであり、「第 1 多孔質層の外側に配置される」とは、第 1 多孔質層よりも外部空間側に配置されることである。

#### 【0075】

なお、図 1 及び図 2 の一例では、複数の多孔質層は、第 1 多孔質層 211 ~ 215 及び第 2 多孔質層 220 の 2 つの多孔質層により構成されている。すなわち、保護部材 200 において、第 1 多孔質層 211 ~ 215 及び第 2 多孔質層 220 以外の他の多孔質層は存在していない。しかしながら、複数の多孔質層の構成は、このような例に限定されなくてよい。他の一例では、第 1 多孔質層 211 ~ 215 及び第 2 多孔質層 220 以外の 1 つ以上の他の多孔質層が存在してもよい。他の多孔質層は、第 1 多孔質層 211 ~ 215 及び第 2 多孔質層 220 の間及び第 2 多孔質層 220 の外側の少なくともいずれかに配置されてよい。なお、保護部材 200 が 3 つ以上の多孔質層を含む場合であっても、保護部材 200 のガス導入口 10 を覆う部分は、第 1 多孔質層 (213、214) 及び第 2 多孔質層 220 の 2 つの多孔質層により構成されてよい。これにより、ガス導入口 10 を覆う部分の多孔質層の数を 2 層に抑えることで、ガス導入口 10 の耐被水性を高めつつ、ガスセンサの応答性を確保することができる。

#### 【0076】

第 1 多孔質層 211 ~ 215 の気孔率は、第 2 多孔質層 220 の気孔率よりも大きくなるように構成される。一例として、第 1 多孔質層 211 ~ 215 の気孔率は、30% ~ 70% であってよく、第 2 多孔質層 220 の気孔率は、10% ~ 40% であってよい。第 1 多孔質層 211 ~ 215 及び第 2 多孔質層 220 の間の気孔率の差は、20% ~ 50% であってよい。第 1 多孔質層 211 ~ 215 間で気孔率は一定でなくてもよい。なお、第 1 多孔質層 211 ~ 215 及び第 2 多孔質層 220 の寸法は、実施の形態に応じて適宜決定されてよい。一例として、第 1 多孔質層 211 ~ 215 の厚みは、700  $\mu\text{m}$  以下であってよく、好ましくは 50  $\mu\text{m}$  ~ 500  $\mu\text{m}$  であってよい。第 2 多孔質層 220 の厚みは、700  $\mu\text{m}$  以下であってよく、好ましくは 200  $\mu\text{m}$  ~ 500  $\mu\text{m}$  であってよい。

#### 【0077】

ガスセンサ素子 100 のガス導入口 10 及び外側ポンプ電極 23 は、第 1 多孔質層 (211、213、214) に接するように保護部材 200 により覆われる。図 1 及び図 2 の一例では、第 1 多孔質層 211 は、外側ポンプ電極 23 及びガスセンサ素子 100 の上面 110 の先端側の一部を覆うように構成されている。第 1 多孔質層 212 は、ガスセンサ素子 100 の下面 120 の先端側の一部を覆うように構成されている。第 1 多孔質層 (213、214) は、ガス導入口 10 及びガスセンサ素子 100 の各側面 (130、140) の先端側の一部を覆うように構成されている。第 1 多孔質層 215 は、ガスセンサ素子 100 の前面 150 を覆い、各第 1 多孔質層 (213、214) に連続するように構成されている。

#### 【0078】

保護部材 200 は、ガス導入口 10 及び外側ポンプ電極 23 の間に制限部 231 ~ 233 を有するように構成される。制限部 231 ~ 233 は、ガス導入口 10 及び外側ポンプ電極 23 を覆う部分 (第 1 多孔質層 (211、213、214)) よりも第 1 多孔質層の厚みがガスの流れを抑制する程度に小さくなっていることで、第 2 多孔質層 220 がガス導入口 10 及び外側ポンプ電極 23 の間のガスの流れを制限するように構成される。制限することは、ガスの流れを抑制することであり、好ましくは、ガスの流れをある程度遮断することである。

#### 【0079】

本実施形態では、制限部 231 ~ 233 は、第 1 多孔質層が存在しないことにより

、第2多孔質層220がガス導入口10及び外側ポンプ電極23の間のガスの流れを制限するように構成される。第1多孔質層が存在していないことは、保護部材200内でガス導入口10及び外側ポンプ電極23の間のガスのあらゆる通路を仮定した場合に、仮定通路の少なくとも一部で第1多孔質層が途切れていること、換言すると、保護部材200内でガス導入口10及び外側ポンプ電極23の間に連続する通路が形成できないこと、により構成される。

#### 【0080】

制限部231～233は、保護部材200内における、ガス導入口10及び外側ポンプ電極23間の上記仮定通路上の任意の位置に配置されてよい。一例として、本実施形態では、ガス導入口10は、各側面(130、140)に配置され、外側ポンプ電極23は、上面110に配置されている。各側面(130、140)及び上面110の間の角部(191、192)は面取りされている。制限部(231、232)は、面取りされた角部(191、192)に配置される。また、前面150を被覆する第1多孔質層215は、各側面(130、140)を被覆する第1多孔質層(213、214)と連続しており、上面110及び前面150の間の角部193も面取りされている。制限部233は、面取りされた角部193に配置される。各部の寸法は、実施の形態に応じて適宜決定されてよい。一例として、面取り部分の寸法は、50 $\mu$ m～300 $\mu$ mであってよい。

#### 【0081】

本実施形態では、ヒータ70が、ガスセンサ素子100の下面120側に配置されており、下面120の先端側の一部が、第1多孔質層212により被覆されている。この下面120を覆う部分の第1多孔質層212の厚みは、外側ポンプ電極23を覆う部分の第1多孔質層211の厚みよりも小さくなっていてよい。下面120の少なくとも一部も第1多孔質層212で覆うようにすることで、ガスセンサSの強度を高めることができる。また、第1多孔質層211の厚みを第1多孔質層212の厚みよりも大きくすることで、保護部材200において、ヒータ70側よりも外側ポンプ電極23側の強度を高めることができる。これにより、外側ポンプ電極23近傍でクラックが生じる可能性を低減することができる。ただし、第1多孔質層211～215の厚みは、このような例に限定されなくてよく、実施の形態に応じて適宜決定されてよい。また、第2多孔質層220の厚みも、実施の形態に応じて適宜決定されてよい。保護部材200の各構成部分の寸法は、実施の形態(例えば、ガスセンサ素子100の形状、寸法等)に応じて適宜決定されてよい。

#### 【0082】

また、本実施形態では、第2多孔質層220は、第1多孔質層211～215を被覆するように構成されている。第2多孔質層220(保護部材200)の外形は、直方体状に形成されている。ガス導入口10及び外側ポンプ電極23それぞれを覆う部分の第1多孔質層(211、213、214)の断面形状はアーチ形に形成されている。「断面形状」は、ガス導入口10及び外側ポンプ電極23(ガス排出部)それぞれが配置される面に垂直な断面の形状である。本実施形態では、第1多孔質層(211、213、214)の断面形状の一例は、図1に示される。同様に、第1多孔質層(212、215)の断面形状も、アーチ形に形成されている。アーチ形は、中央ほど厚みが大きく、端ほど厚みが小さい形状である。図1及び図2の一例では、各第1多孔質層211～215は、完全な円弧状に形成されているが、アーチ形は、中央付近で厚みが大きく、端部付近で厚みが小さくなっていれば、このような完全な円弧状でなくてもよい。第1多孔質層211～215が、アーチ形に形成されていることで、保護部材200の強度を高めることができる。ただし、保護部材200、第1多孔質層211～215、及び第2多孔質層220の形状はそれぞれ、このような例に限定されなくてよく、実施の形態に応じて適宜決定されてよい。

#### 【0083】

##### <特徴>

以上のとおり、本実施形態に係るガスセンサSによれば、ガスセンサ素子100のガス導入口10及び外側ポンプ電極23(ガス排出部)は、保護部材200の第1多孔質層(211、213、214)に接するように覆われる。加えて、保護部材200内において

、ガス導入口１０及び外側ポンプ電極２３間には、ガスの流れを抑制するように構成された制限部２３１～２３３が設けられる。この制限部２３１～２３３により、外側ポンプ電極２３から排出されるガスがガス導入口１０に侵入するのを抑制することができる。これにより、外側ポンプ電極２３から排出されるガスが測定対象のガスに混ざるのを抑制することができるため、ガスセンサＳの測定精度の向上を図ることができる。

【００８４】

また、上記特許文献２で提案される従来のセンサでは、第１保護層によりガスセンサ素子の先端部全域を覆った後に、第１保護層全域を第２保護層で覆っている。この第１保護層の割合が大きくなるほど、強度が低下するという問題点が生じ得る。一方で、第１保護層の気孔率を第２保護層の気孔率に近付けると、ガス導入口にガスが侵入し辛くなり、ガスに対する応答性が損なわれてしまうという問題点が生じ得る。そのため、カバーの耐久性とガスに対する応答性との両立が困難であった。これに対して、本実施形態に係るガスセンサＳによれば、制限部２３１～２３３で第１多孔質層の厚みが小さくなっている（上記実施形態では、存在していない）ことで、保護部材２００全体における第１多孔質層の量を少なくすることができる。これにより、第１多孔質層２１１～２１５及び第２多孔質層２２０の間で気孔率が変化する領域を小さくすることができる。そのため、本実施形態によれば、第１多孔質層２１１～２１５、特に、ガス導入口１０を覆う第１多孔質層（２１３、２１４）の気孔率を大きくすることで、ガスに対する応答性を確保したままで、保護部材２００全体の強度の向上を期待することができる。

【００８５】

また、本実施形態では、第１多孔質層（２１１、２１３、２１４、２１５）がアーチ形に形成されている。制限部２３１～２３３は、第１多孔質層が存在していないことにより構成されている。ガス導入口１０及び外側ポンプ電極２３は異なる面に配置されており、これらが配置される面の間の角部（１９１、１９２）は面取りされ、制限部（２３１、２３２）は、面取りされた角部（１９１、１９２）に配置されている。これらにより、制限部２３１～２３３を有効に設けることができ、ガス導入口１０及び外側ポンプ電極２３間のガスの流れを効果的に制限することができる。そのため、ガスセンサＳの測定精度の更なる向上を図ることができる。

【００８６】

〔変形例〕

以上、本発明の実施形態について説明したが、前述までの実施形態の説明は、あらゆる点において本発明の例示に過ぎない。上記実施形態には、種々の改良及び変形が行われてよい。上記実施形態の各構成要素に関して、適宜、構成要素の省略、置換及び追加が行われてもよい。また、上記実施形態の各構成要素の形状及び寸法は、実施の形態に応じて適宜変更されてよい。例えば、以下のような変更が可能である。なお、以下では、上記実施形態と同様の構成要素に関しては同様の符号を用い、上記実施形態と同様の点については、適宜説明を省略した。以下の変形例は適宜組み合わせ可能である。

【００８７】

（Ⅰ）制限部の構成

上記実施形態では、制限部２３１～２３３は、第１多孔質層が存在していないことにより、第２多孔質層がガスの流れを制限するように構成されている。しかしながら、制限部の構成は、このような例に限定されなくてよい。他の一例では、制限部は、制限部における第１多孔質層の平均厚さが、ガス導入口及びガス排出部を覆う部分の第１多孔質層の最大厚さの３０％未満であることにより、第２多孔質層がガス導入口及びガス排出部の間を制限するように構成されてよい。

【００８８】

図４は、本変形例に係るガスセンサＳＡの構成の一例を概略的に示す長手方向に垂直な断面の模式図である。図５は、本変形例に係るガスセンサＳＡの構成の一例を概略的に示す長手方向に平行な断面の模式図である。図４は、上記図１に対応する断面を模式的に示し、図５は、上記図２に対応する断面を模式的に示す。

## 【 0 0 8 9 】

本変形例において、保護部材 2 0 0 A は、第 1 多孔質層 2 1 1 A ~ 2 1 5 A 及び第 2 多孔質層 2 2 0 を含む。第 1 多孔質層 2 1 1 A ~ 2 1 5 A は、上記実施形態における第 1 多孔質層 2 1 1 ~ 2 1 5 に対応する。本変形例では、第 1 多孔質層 2 1 1 A ~ 2 1 5 A は、連続している。各制限部 2 3 1 A ~ 2 3 3 A は、上記実施形態における各制限部 2 3 1 ~ 2 3 3 に対応し、面取りされた角部 1 9 1 ~ 1 9 3 に配置される。各制限部 2 3 1 A ~ 2 3 3 A における第 1 多孔質層 2 9 1 A ~ 2 9 3 A の平均厚さは、ガス導入口 1 0 及び外側ポンプ電極 2 3 (ガス排出部) を覆う部分の第 1 多孔質層 (2 1 1 A、2 1 3 A、2 1 4 A) の最大厚さの 3 0 % 未満であるように構成される。好ましくは、第 1 多孔質層 2 9 1 A ~ 2 9 3 A の平均厚さは、第 1 多孔質層 (2 1 1 A、2 1 3 A、2 1 4 A) の最大厚さの 2 0 % 未満であるように構成されてよい。これにより、各制限部 2 3 1 A ~ 2 3 3 A は、第 2 多孔質層 2 2 0 がガスの流れを制限するように構成される。これらの点を除き、ガスセンサ S A は、上記実施形態に係るガスセンサ S と同様に構成されてよい。

10

## 【 0 0 9 0 】

なお、第 1 多孔質層 (2 1 1 A、2 1 3 A、2 1 4 A) の最大厚さは、ガス導入口 1 0 及び外側ポンプ電極 2 3 (ガス排出部) それぞれの近傍の範囲において適宜測定されてよい。一例として、最大厚さの位置は、ガス導入口 1 0 及び外側ポンプ電極 2 3 (ガス排出部) それぞれの直上であることが好ましい。最大厚さは、7 0 0  $\mu$ m 以下であることが好ましく、5 0  $\mu$ m ~ 5 0 0  $\mu$ m であることが更に好ましい。また、一例として、各制限部 2 3 1 A ~ 2 3 3 A の平均厚さは、1 5  $\mu$ m ~ 2 0 0  $\mu$ m であることが好ましい。

20

## 【 0 0 9 1 】

本変形例によれば、上記指標に基づいて、各制限部 2 3 1 A ~ 2 3 3 A における第 1 多孔質層 2 9 1 A ~ 2 9 3 A の平均厚さを小さくすることで、上記実施形態と同様に、ガスの流れを制限するのに有効な制限部 2 3 1 A ~ 2 3 3 A を設けることができる。これにより、ガス導入口 1 0 及び外側ポンプ電極 2 3 間のガスの流れを効果的に遮断することができる。そのため、本変形例によれば、ガスセンサ S A の測定精度の向上を図ることができる。

## 【 0 0 9 2 】

## ( I I ) ガス排出部の数

上記実施形態では、ガスセンサ素子 1 0 0 におけるガス排出部 (外側ポンプ電極 2 3) の数は、1 つである。しかしながら、ガスセンサ素子に設けられるガス排出部の数は、1 つに限られなくてよく、2 つ以上であってもよい。すなわち、ガスセンサ素子は、1 つ以上の他のガス排出部を更に備えてよい。この場合に、ガスセンサ素子には、保護部材により覆われていない部分が存在してよく、他のガス排出部は、保護部材に覆われていない部分に配置されてよい。

30

## 【 0 0 9 3 】

## ( I I I ) ガス検出部

上記実施形態では、ガスセンサ素子 1 0 0 は、ガス検出部として測定電極 4 4 を備えている。しかしながら、ガス検出部は、これに限られなくてよい。ガス検出部の数、構成、及び配置は、実施の形態に応じて適宜決定されてよい。他の一例として、ガスセンサ素子には、保護部材により覆われていない部分が存在してよく、ガスセンサ素子は、保護部材に覆われていない部分に配置されたガス検出部を更に備えてよい。

40

## 【 0 0 9 4 】

図 6 は、本変形例に係るガスセンサ素子 1 0 0 B の構成の一例を概略的に示す断面模式図である。図 6 は、上記図 3 に対応する断面を模式的に示す。ガスセンサ素子 1 0 0 B は、第 2 固体電解質層 6 の上面 (ガスセンサ素子 1 0 0 B の上面 1 1 0) に  $\text{NH}_3$  の検知に用いられる検知電極 6 5 を備えている。一例では、検知電極 6 5 は、Au を所定の比率で含む Pt (換言すると、Pt - Au 合金) 及びジルコニアの多孔質サーメット電極として形成されてよい。ガスセンサ素子 1 0 0 B において、検知電極 6 5、基準電極 4 2、及び両電極 (6 5、4 2) の間に存在する固体電解質層により、混成電位セル 8 6 が構成される

50

。これにより、ガスセンサ素子 1 0 0 B は、混成電位の原理に基づいて、両電極（6 5、4 2）近傍における  $\text{NH}_3$  の濃度の相違に起因して電位差が生じることを利用して、被測定ガス中の  $\text{NH}_3$  の濃度を測定するように構成される。この混成電位セル 8 6 を構成する部分は、 $\text{NH}_3$  ガスセンサ部と称してもよい。

#### 【0 0 9 5】

検知電極 6 5 は、構成材料である Pt - Au 合金の組成を好適に定めることにより、所定の濃度範囲について、 $\text{NH}_3$  ガスに対する触媒活性が不能化される。つまり、Pt - Au 合金の組成を調整することで、検知電極 6 5 における  $\text{NH}_3$  ガスの分解反応を抑制することができる。これにより、ガスセンサ素子 1 0 0 B において、検知電極 6 5 の電位が、当該濃度範囲の  $\text{NH}_3$  ガスに対して選択的に、その濃度に応じて変動する（相関を有する）ように構成される。換言すると、検知電極 6 5 は、当該濃度範囲の  $\text{NH}_3$  ガスに対して、電位の濃度依存性が高くなる一方で、測定対象のガスにおける他の成分に対しては、電位の濃度依存性が小さくなる特性を有するように構成される。

10

#### 【0 0 9 6】

詳細には、ガスセンサ素子 1 0 0 B において、検知電極 6 5 は、検知電極 6 5 を構成する Pt - Au 合金粒子の表面における Au 存在比を好適に定めることで、0 ppm ~ 5 0 0 ppm（少なくとも、0 ppm ~ 1 0 0 ppm）の濃度範囲において、検知電極 6 5 の電位の  $\text{NH}_3$  ガス濃度に対する依存性が顕著であるように構成される。

#### 【0 0 9 7】

なお、Au 存在比とは、検知電極 6 5 を構成する貴金属粒子の表面のうち、Pt の露出している部分に対する Au の被覆している部分の面積比率を意味する。貴金属粒子の表面に対し AES（オージェ電子分光法）分析を行うことでより得られるオージェスペクトルにおける Au 及び Pt についての検出値を用い、以下の式 1 により Au 存在比を算出してよい。

20

#### 【0 0 9 8】

Au 存在比 = Au 検出値 / Pt 検出値・・・（式 1）  
Pt の露出している部分の面積が、Au により被覆されている部分の面積と等しい場合、Au 存在比は 1 となる。

#### 【0 0 9 9】

検知電極 6 5 の Au 存在比が 0 . 2 5 以上であれば、検知電極 6 5 の電位は、0 ppm ~ 5 0 0 ppm の濃度範囲において、 $\text{NH}_3$  ガス濃度に対して顕著な依存性を示す。特に、検知電極 6 5 の Au 存在比が 0 . 4 0 以上であれば、検知電極 6 5 の電位は、少なくとも 0 ppm ~ 1 0 0 ppm の濃度範囲において、 $\text{NH}_3$  ガス濃度に対して顕著な依存性を示す。なお、Au 存在比の上限は、特に限定されなくてよい。極端には、検知電極 6 5 を構成する貴金属粒子の表面全てが Au により被覆されていてよい。他の一例では、検知電極 6 5 は、Au のみによって構成されてもよい。Pt - Au 合金により構成される検知電極 6 5 を、スクリーン印刷及びその後の固体電解質層と電極との一体焼成（共焼成）により形成する場合、Au 存在比は 2 . 3 0 以下とするのが好ましい。Au の融点（1 0 6 4）が焼成温度よりも低いいため、Au 存在比が過度に大きいと、検知電極 6 5 が融解してしまう可能性があるからである。これは、検知電極 6 5 を Au のみにて形成する場合も同様である。

30

40

#### 【0 1 0 0】

なお、Au 存在比は、相対感度係数法に基づいて、貴金属粒子の表面に対し XPS（X 線光電子分光法）分析を行うことにより得られる Au 及び Pt についての検出ピークのピーク強度から算出することも可能である。この手法により算出される Au 存在比の値と、AES 分析の結果に基づいて算出される Au 存在比の値とは、実質的に同一とみなすことができる。

#### 【0 1 0 1】

また、（式 1）による Au 存在比の算出は、検知電極 6 5 以外の電極でも行われてよい。一例として、内側ポンプ電極 2 2 及び補助ポンプ電極 5 1 は、Au 存在比が 0 . 0 1 以

50

上 0.3 以下となるように設けられるのが好ましい。これにより、内側ポンプ電極 22 及び補助ポンプ電極 51 において、酸素以外に対する触媒活性を低減することができ、酸素に対する選択的分解能を高めることができる。より好ましくは、内側ポンプ電極 22 及び補助ポンプ電極 51 それぞれの Au 存在比は、0.1 以上 0.25 以下であり、更に好ましくは、0.2 以上 0.25 以下である。

#### 【0102】

一方、基準電極 42 は、その周囲を基準ガス導入空間 43 につながる大気導入層 48 により覆われている。そのため、ガスセンサ素子 100B が使用される際には、基準電極 42 の周囲は、絶えず大気（酸素）で満たされる。よって、ガスセンサ素子 100B の使用時には、基準電極 42 は、常に一定の電位を有する。

10

#### 【0103】

これにより、ガスセンサ素子 100B の使用時には、混成電位セル 86 において、少なくとも 0 ppm ~ 500 ppm の濃度範囲における NH<sub>3</sub> ガスに対して、検知電極 65 及び基準電極 42 の間に、被測定ガス中の NH<sub>3</sub> ガスの濃度に応じた電位差 EMF が生じる。そのため、電位差 EMF に基づいて、被測定ガス中の NH<sub>3</sub> ガスの濃度を測定することができる。検知電極 65 は、上記ガス検出部の一例である。

#### 【0104】

図 7 は、本変形例に係るガスセンサ SB の構成の一例を概略的に示す長手方向に平行な断面の模式図である。図 7 は、上記図 2 に対応する断面を模式的に示す。ガスセンサ SB では、保護部材 200 は、上面 110 の先端側の一部を被覆している。検知電極 65 は、外側ポンプ電極 23 と同様に、ガスセンサ素子 100B の上面 110 に配置されている。この上面 110 において、外側ポンプ電極 23 は、保護部材 200（第 1 多孔質層 211）に覆われている部分に配置されるのに対して、検知電極 65 は、保護部材 200 に覆われていない部分に配置される。これらの点を除き、本変形例に係るガスセンサ SB 及びガスセンサ素子 100B は、上記実施形態に係るガスセンサ S 及びガスセンサ素子 100 と同様に構成されてよい。

20

#### 【0105】

本変形例によれば、保護部材 200 の覆われていない部分に検知電極 65 を配置することで、上記外側ポンプ電極 23 から排出されるガスが検知電極 65 に到達するのを効果的に遮断することができる。これにより、上記外側ポンプ電極 23 から排出されるガスが検知電極 65 の測定対象のガスに混ざるのを抑制することができるため、ガスセンサ SB の測定精度の向上を図ることができる。なお、ガス排出部及びガス検出部の種類は、上記外側ポンプ電極 23 及び検知電極 65 に限られなくてよい。ガス排出部により排出されるガス及びガス検出部により検出するガスそれぞれの種類は、ガスセンサ素子の構成、測定成分等の実施の形態に応じて適宜選択されてよい。

30

#### 【0106】

##### （IV）ガスセンサ素子の構成

上記実施形態におけるガスセンサ素子 100 の各構成要素に関して、適宜、構成要素の省略、置換及び追加が行われてもよい。固体電解質層を積層することでガスセンサ素子を構成する場合、ガスセンサ素子は、複数の固体電解質層を含んでいれば、積層する固体電解質層の数は、適宜変更されてよい。この場合、複数の固体電解質層のうち積層方向の少なくとも一方の最も外側に配置される固体電解質層の少なくとも一部の面は絶縁層により覆われてよい。加えて、絶縁層の覆われている部分において、ガスセンサ素子は、絶縁層を介して保護部材に覆われるように構成されてよい。

40

#### 【0107】

図 8 は、本変形例に係るガスセンサ素子 100C の構成の一例を概略的に示す断面模式図である。図 8 は、上記図 3 に対応する断面を模式的に示す。本変形例に係るガスセンサ素子 100C は、上記実施形態と同様に、6 つの固体電解質層（第 1 基板層 1、第 2 基板層 2、第 3 基板層 3、第 1 固体電解質層 4、スペーサ層 5、及び第 2 固体電解質層 6）を備える。これら 6 つの固体電解質層のうち、積層方向の最も外側に配置される固体電解質

50

層は、第 1 基板層 1 及び第 2 固体電解質層 6 である。図 8 の一例では、第 2 固体電解質層 6 の上面は、全体的に絶縁層 9 1 に被覆されており、第 1 基板層 1 の下面は、全体的に絶縁層 9 2 に被覆されている。各絶縁層 ( 9 1 、 9 2 ) は、例えば、アルミナ等の材料により構成されてよい。これらの点を除き、ガスセンサ素子 1 0 0 C は、上記実施形態に係るガスセンサ素子 1 0 0 と同様に構成されてよい。

#### 【 0 1 0 8 】

各絶縁層 ( 9 1 、 9 2 ) に覆われている部分において、ガスセンサ素子 1 0 0 C は、各絶縁層 ( 9 1 、 9 2 ) を介して保護部材 2 0 0 に覆われるように構成されてよい。本変形例によれば、各絶縁層 ( 9 1 、 9 2 ) は、保護部材 2 0 0 の各多孔質層と同一の材料で構成可能である。そのため、複数の固体電解質層で構成されるガスセンサ素子 1 0 0 C をそのまま保護部材 2 0 0 の多孔質層で被覆するよりも、各絶縁層 ( 9 1 、 9 2 ) を介して被覆した方がガスセンサ素子 1 0 0 C と保護部材 2 0 0 との接着性を高めることができる。これにより、保護部材 2 0 0 の剥離し難いガスセンサを提供することができる。

10

#### 【 0 1 0 9 】

なお、本変形例において、2 つの絶縁層 ( 9 1 、 9 2 ) のうちのいずれか一方は省略されてよい。第 1 基板層 1 の下面及び第 2 固体電解質層 6 の上面の少なくとも一方は、部分的に露出していてよい。換言すると、第 1 基板層 1 の下面及び第 2 固体電解質層 6 の上面の少なくとも一方において、各絶縁層 ( 9 1 、 9 2 ) により被覆されていない領域が存在してよい。また、絶縁層 9 1 は、外側ポンプ電極 2 3 の部分も被覆していてよい。これにより、外側ポンプ電極 2 3 は、保護部材 2 0 0 ( 第 1 多孔質層 2 1 1 ) に直接的には接していなくてもよい。上記検知電極 6 5 も同様である。

20

#### 【 0 1 1 0 】

##### ( V ) ガス導入口及びガス排出部の配置

上記実施形態では、ガス導入口 1 0 は、各側面 ( 1 3 0 、 1 4 0 ) に配置されており、外側ポンプ電極 2 3 ( ガス排出部 ) は、上面 1 1 0 に配置されている。しかしながら、ガス導入口及びガス排出部の配置は、このような例に限定されなくてよく、実施の形態に応じて適宜選択されてよい。他の一例として、上記実施形態において、第 1 側面 1 3 0 及び第 2 側面 1 4 0 の少なくとも一方の開口は省略されてよい。すなわち、ガス導入口 1 0 は、第 1 側面 1 3 0 及び第 2 側面 1 4 0 のいずれか一方に配置されてよい。更に他の一例として、ガス導入口 1 0 は、第 1 側面 1 3 0 及び第 2 側面 1 4 0 に代えて、前面 1 5 0 に配置されてよい。

30

#### 【 0 1 1 1 】

図 9 は、本変形例に係るガスセンサ S D の構成の一例を概略的に示す長手方向に垂直な断面の模式図である。図 1 0 は、本変形例に係るガスセンサ S D の構成の一例を概略的に示す長手方向に平行な断面の模式図である。図 9 は、上記図 1 に対応する断面を模式的に示し、図 1 0 は、上記図 2 に対応する断面を模式的に示す。

#### 【 0 1 1 2 】

本変形例に係るガスセンサ S D では、各側面 ( 1 3 0 、 1 4 0 ) において、ガス流通部は、緻密なセラミックス層 1 6 により閉塞されている。セラミックス層 1 6 は、上記実施形態に係るセラミックス層 1 5 と同様に構成されてよい。一方で、ガス導入口 1 0 は、前面 1 5 0 側に開口している。すなわち、ガス導入口 1 0 は、前面 1 5 0 に配置される。本変形例では、前面 1 5 0 が、第 1 面の一例である。この点を除き、ガスセンサ S D は、上記実施形態に係るガスセンサ S と同様に構成されてよい。本変形例によれば、上記実施形態と同様に、測定精度の向上が図られたガスセンサ S D を提供することができる。

40

#### 【 0 1 1 3 】

##### [ 実施例 ]

本発明の効果を検証するため、以下の実施例及び比較例に係るガスセンサを作製した。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【 0 1 1 4 】

ガスセンサの構成に上記図 1 及び図 2 に示される構成を採用し、ガスセンサ素子の構成

50

に上記図 3 に示される構成を採用することで、第 1 実施例に係るガスセンサを作製した。第 1 実施例では、2 層の多孔質層（第 1 多孔質層及び第 2 多孔質層）により保護部材を構成した。ガス導入口及びガス排出部を覆う第 1 多孔質層の断面形状はアーチ形を採用した。また、ガス導入口をガスセンサ素子の各側面に配置し、ガス排出部をガスセンサ素子の上面に配置し、各側面及び上面の間の角部を面取りした。制限部は、ガス導入口及びガス排出部の間の面取りした角部に配置した。また、制限部は、第 1 多孔質層を存在しないようにすることで構成した。

#### 【 0 1 1 5 】

第 1 実施例における制限部の面取りを省略することで、第 2 実施例に係るガスセンサを作製した。第 1 多孔質層の平均厚さが、ガス導入口及びガス排出部を覆う部分の第 1 多孔質層の最大厚さの 3 % である制限部に、第 2 実施例における制限部を置き換えることで、第 3 実施例に係るガスセンサを作製した。ガス導入口及びガス排出部を覆う部分の第 1 多孔質層の最大厚さの 1 8 % である制限部に、第 1 実施例における制限部を置き換えることで、第 4 実施例に係るガスセンサを作製した。第 3 実施例における制限部の第 1 多孔質層の平均厚さを、ガス導入口及びガス排出部を覆う部分の第 1 多孔質層の最大厚さの 2 8 % に変更することで、第 5 実施例に係るガスセンサを作製した。第 3 実施例～第 5 実施例において、ガス導入口及びガス排出部を覆う部分の第 1 多孔質層の最大厚さは、1 5 0  $\mu\text{m}$  であった。第 1 実施例におけるガス導入口及びガス排出部を覆う部分の第 1 多孔質層の断面形状を矩形状に変更し、第 1 多孔質層及び第 2 多孔質層の境界線がガスセンサ素子に対しておおよそ平行になるようにすることで、第 6 実施例に係るガスセンサを作製した。

#### 【 0 1 1 6 】

一方、第 1 実施例において、ガス導入口を覆う第 1 多孔質層を省略し、ガス排出部を覆う第 1 多孔質層の断面形状を第 6 実施例と同じに変更し、制限部を省略することで、第 1 比較例に係るガスセンサを作製した。第 1 実施例において、ガス排出部を覆う第 1 多孔質層を省略し、ガス導入口を覆う第 1 多孔質層の断面形状を第 6 実施例と同じに変更し、制限部を省略することで、第 2 比較例に係るガスセンサを作製した。第 1 実施例において、制限部を省略することで、第 3 比較例に係るガスセンサを作製した。第 4 実施例における制限部の第 1 多孔質層の平均厚さを、ガス導入口及びガス排出部を覆う部分の第 1 多孔質層の最大厚さ（1 5 0  $\mu\text{m}$ ）の 3 2 % に変更することで、第 4 比較例に係るガスセンサを作製した。第 4 比較例における制限部の第 1 多孔質層の平均厚さを、ガス導入口及びガス排出部を覆う部分の第 1 多孔質層の最大厚さの 6 3 % に変更することで、第 4 比較例に係るガスセンサを作製した。

#### 【 0 1 1 7 】

作製した各実施例及び各比較例に係るガスセンサのガス導入口に、濃度 5 % の酸素を含むガス及び濃度 2 0 . 5 % の酸素を含むガスをそれぞれ供給し、それぞれのガスで検出されるポンプ電流  $I_{p0}$  の値を測定した。そして、各実施例及び各比較例に係るガスセンサについて、以下の式 2 ～ 式 4 の演算により、ポンプ電流  $I_{p0}$  の直線率（%）を算出した。

#### 【 0 1 1 8 】

直線率（%）＝（線分 A D の傾き / 線分 A B の傾き） $\times$  1 0 0 . . . （式 2）

線分 A D の傾き＝ $I_{p0}$ （2 0 . 5 %）の値 / 2 0 . 5 . . . （式 3）

線分 A B の傾き＝ $I_{p0}$ （5 %）の値 / 5 . . . （式 4）

なお、 $I_{p0}$ （2 0 . 5 %）は、濃度 2 0 . 5 % の酸素を含むガスに対する  $I_{p0}$  の値を示し、 $I_{p0}$ （5 %）は、濃度 5 % の酸素を含むガスに対する  $I_{p0}$  の値を示す。

#### 【 0 1 1 9 】

図 1 1 は、上記  $I_{p0}$  の直線率を説明するための図である。上記線分 A B 及び線分 A D は、図 1 1 に示されるとおりである。ガスに含まれる酸素の濃度が大きくなるにつれて、ガス排出部から排出される酸素がガス導入口に侵入する量が増え、酸素濃度に対する  $I_{p0}$  の傾きが大きくなっていく。ガス導入口及びガス排出部の間のガスの流れを制限し、ガス排出部から排出される酸素が測定対象のガスに混ざるのを抑制するほど、このような傾きの増加を防ぐことができ、算出される直線率（%）が 1 0 0 に近付いていく。つま

り、算出される直線率（％）が１００に近いほど、キャリブレーションしやすく（どの濃度帯でも同様に酸素濃度を測定可能である）、かつ測定精度の向上が図られている（すなわち、理想的である）ことを示す。そこで、各実施例及び各比較例に係るガスセンサについて、算出された直線率（％）と理想値（１００％）との差分に基づいて、Ip0の直線性を評価した。１００％からの差分が、５％未満を「Ａ」と評価し、５％以上３０％未満を「Ｂ」と評価し、３０％以上を「Ｃ」と評価した。以下の表１は、Ip0の直線性を評価した結果を示す。表１の「第１層」は第１多孔質層を示し、「第２層」は第２多孔質層を示す。

【０１２０】

【表１】

|       | ガス導入口 |      | ガス排出部 |      | 断絶部 |       |       | 面取 | Ip0直線性 |
|-------|-------|------|-------|------|-----|-------|-------|----|--------|
|       | 接触層   | 形状   | 接触層   | 形状   | 有無  | 断絶部構造 | 厚み, % | 有無 |        |
| 第１実施例 | 第１層   | アーチ状 | 第１層   | アーチ状 | あり  | 第２層   | —     | あり | A      |
| 第２実施例 | 第１層   | アーチ状 | 第１層   | アーチ状 | あり  | 第２層   | —     | なし | A      |
| 第３実施例 | 第１層   | アーチ状 | 第１層   | アーチ状 | あり  | 第１層   | 3%    | なし | A      |
| 第４実施例 | 第１層   | アーチ状 | 第１層   | アーチ状 | あり  | 第１層   | 18%   | あり | A      |
| 第５実施例 | 第１層   | アーチ状 | 第１層   | アーチ状 | あり  | 第１層   | 28%   | なし | B      |
| 第６実施例 | 第１層   | —    | 第１層   | —    | あり  | 第２層   | —     | あり | A      |
| 第１比較例 | 第２層   | —    | 第１層   | —    | なし  | —     | —     | あり | C      |
| 第２比較例 | 第１層   | —    | 第２層   | —    | なし  | —     | —     | あり | C      |
| 第３比較例 | 第１層   | アーチ状 | 第１層   | アーチ状 | なし  | —     | —     | あり | C      |
| 第４比較例 | 第１層   | アーチ状 | 第１層   | アーチ状 | あり  | 第１層   | 32%   | あり | C      |
| 第５比較例 | 第１層   | アーチ状 | 第１層   | アーチ状 | あり  | 第１層   | 63%   | あり | C      |

【０１２１】

表１の評価結果に示されるとおり、各実施例は、各比較例に比べて、Ip0の直線性が良好であった。この結果から、本発明によれば、測定精度の向上が図られたガスセンサを提供可能であることが分かった。また、第４比較例に比べて、第５実施例によれば、Ip0の直線性を改善することができた。この結果から、制限部における第１多孔質層の厚みを小さくすることで制限部を設ける場合に、制限部における第１多孔質層の平均厚さを、ガス導入口及びガス排出部を覆う部分の第１多孔質層の最大厚さの３０％未満にすることで、制限部を有効に設けることができ、ガス導入口及びガス排出部の間のガスの流れを効果的に遮断できることが分かった。更には、第４実施例の評価結果から、制限部における第１多孔質層の平均厚さを、ガス導入口及びガス排出部を覆う部分の第１多孔質層の最大厚さの２０％未満にすることで、ガス導入口及びガス排出部の間のガスの流れをより効果的に遮断できることが分かった。これらの結果から、上記実施形態及び変形例によれば、測定精度の向上が図られたガスセンサを提供可能であるが検証できた。

【符号の説明】

【０１２２】

- S ... センサ、
- １００ ... ガスセンサ素子、
- １１０ ... 上面（第２面）、１２０ ... 下面（第３面）、
- １３０ ... 第１側面（第１面）、１４０ ... 第２側面（第１面）、
- １５０ ... 前面（第１面）、
- １９１～１９３ ... 角部、
- １０ ... ガス導入口、２３ ... 外側ポンプ電極（ガス排出部）、
- ６５ ... 検知電極（他のガス排出部）、
- ７０ ... ヒータ、
- ２００ ... 保護部材、
- ２１１～２１５ ... 第１多孔質層、２２０ ... 第２多孔質層、
- ２３１～２３３ ... 制限部

10

20

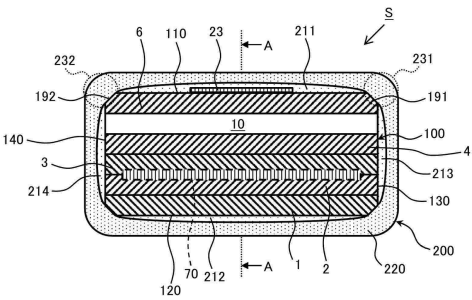
30

40

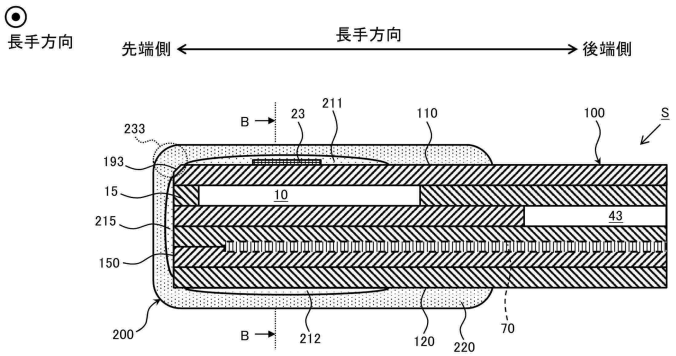
50

【図面】

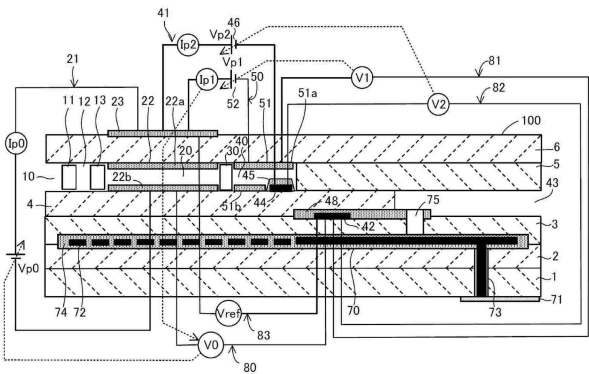
【図 1】



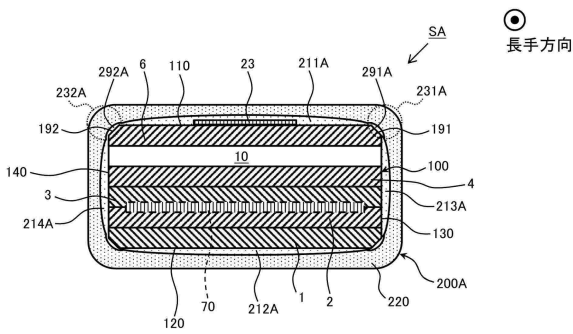
【図 2】



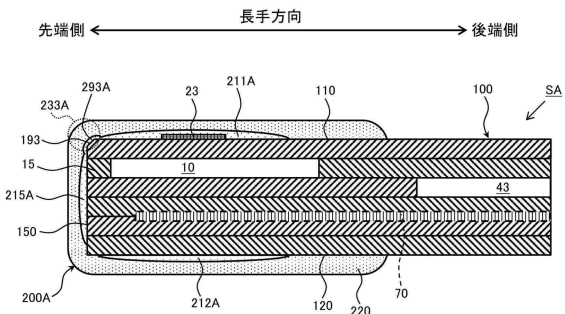
【図 3】



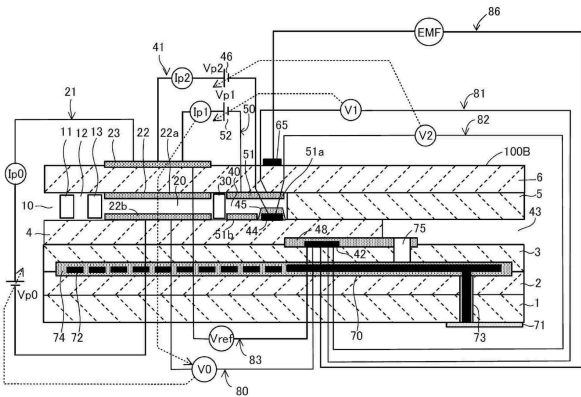
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

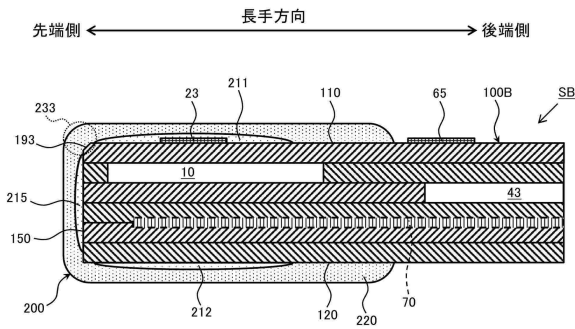
20

30

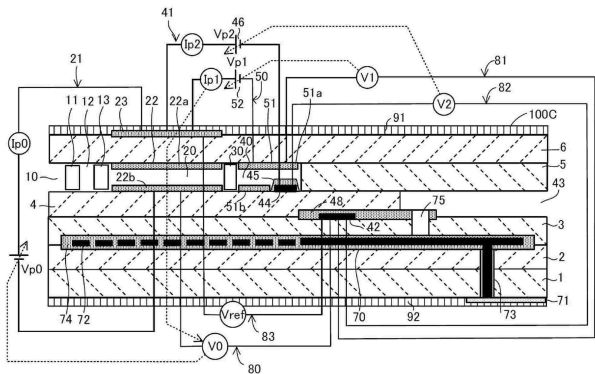
40

50

【図 7】

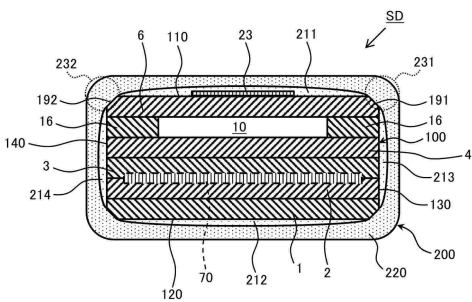


【図 8】

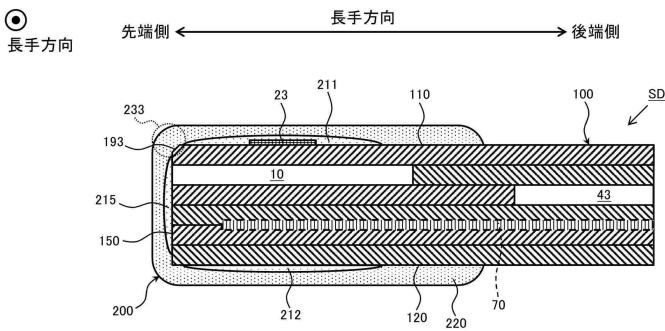


10

【図 9】

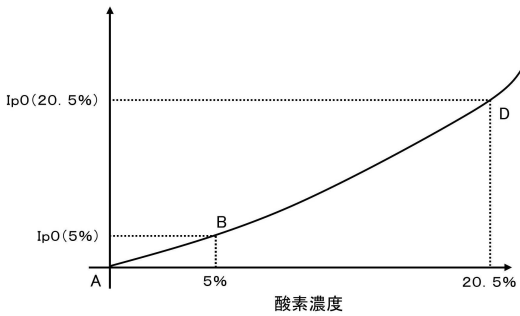


【図 10】



20

【図 11】



30

40

50

フロントページの続き

日本碍子株式会社内  
(72)発明者 平川 敏弘  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内  
審査官 黒田 浩一  
(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 0 8 7 1 6 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 1 0 9 6 8 5 ( J P , A )  
特開 2 0 2 0 - 1 2 6 0 5 1 ( J P , A )  
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
G 0 1 N 2 7 / 2 6 - 2 7 / 4 9