

(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
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

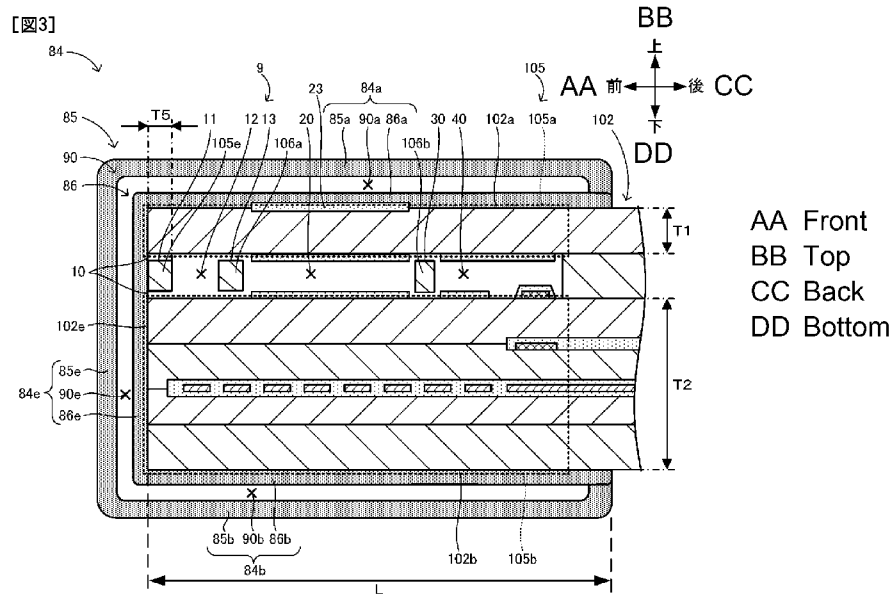
WO 2020/174861 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/407 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)
(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050714
(22) 国際出願日: 2019年12月24日(24.12.2019)
(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 2019-033351 2019年2月26日(26.02.2019) JP
特願 2019-200859 2019年11月5日(05.11.2019) JP
特願 2019-211702 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: 長江 智毅(NAGAE, Tomoki); 〒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). 近藤 好正(KONDO, Yoshimasa); 〒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). 小木曾 裕佑(OGISO, Yusuke); 〒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). 上西 克尚(UENISHI, Katsunao); 〒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). 渡辺 篤(WATANABE, Atsushi); 〒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).

(54) Title: SENSOR ELEMENT AND GAS SENSOR

(54) 発明の名称: センサ素子及びガスセンサ



(57) Abstract: This sensor element is provided with an element body 102 which has an elongated rectangular shape and has a circulation section 9 for gas to be measured provided in the interior thereof, a measuring electrode which is disposed upon an inner peripheral surface of the circulation section 9 for gas to be measured, and a multiporous protection layer 84 which covers first to fifth surfaces 102a to 102e of the element body 102. Taking a thinnest outer wall to be a fifth outer wall 105e, which is the thinnest portion of an outer wall 105 that is a part of the element body 102 and that is present in the

子株式会社内 Aichi (JP). 小泉 文人(KOIZUMI, Ayato); 〒4678530 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 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 1 6 番 2 6 号 S C 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, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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))

section extending from the circulation section 9 for gas to be measured to each of the first to fifth surfaces 102a to 102e, and a most-proximate surface to be the fifth surface 102e, which is the surface corresponding to the thinnest outer wall, a fifth protection layer 84e that is the portion of the protection layer 84 covering the most-proximate surface overlaps the entirety of the thinnest outer wall 105e when viewed from a direction perpendicular to the most-proximate surface. The fifth protection layer 84e has a fifth internal space 90e that overlaps at least 80% of the thinnest outer wall when viewed from a direction perpendicular to the most-proximate surface.

(57) 要約: センサ素子は、被測定ガス流通部 9 が内部に設けられた長尺な直方体形状の素子本体 102 と、被測定ガス流通部 9 の内周面上に配設された測定電極と、素子本体 102 の第 1 ～第 5 面 102a ～102e を覆う多孔質の保護層 84 と、を備える。素子本体 102 の一部であり被測定ガス流通部 9 から第 1 ～第 5 面 102a ～102e の各々までの部分に存在する外壁 105 の中で最も薄い第 5 外壁 105e を最薄外壁とし、最薄外壁に対応する第 5 面 102e を最接近面として、保護層 84 のうち最接近面を覆う第 5 保護層 84e は、最接近面に垂直な方向から見たときに最薄外壁全体と重複している。第 5 保護層 84e は、最接近面に垂直な方向から見たときに最薄外壁の 80% 以上と重複している第 5 内部空間 90e を有している。

明 細 書

発明の名称： センサ素子及びガスセンサ

技術分野

[0001] 本発明は、センサ素子及びガスセンサに関する。

背景技術

[0002] 従来、自動車の排気ガスなどの被測定ガスにおけるNO_xなどの特定ガス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。こうしたガスセンサにおいて、センサ素子の表面を被覆する保護層を備え、さらに保護層が空間を有するものが知られている（例えば、特許文献1）。特許文献1では、素子本体の表面が露出した露出空間を保護層が有している。この露出空間は、保護層の表面に水が付着した場合の素子本体の冷えを抑制して、素子本体の耐被水性を向上させることができる。

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] ところで、センサ素子は、被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部を内部に有している。そして、センサ素子に水が付着した場合、素子本体のうち、被測定ガス流通部から素子本体の表面までの部分が比較的割れやすい場合があった。特許文献1では、被測定ガス流通部と保護層が有する空間との位置関係については考慮されていなかった。

[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、センサ素子の素子本体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] 本発明の第1のセンサ素子は、

酸素イオン伝導性の固体電解質体を有し、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た長尺な直方体形状の素子本体と、

前記被測定ガス流通部の内周面上に配設された測定電極と、

前記素子本体の長手方向の一端面である第5面と、前記素子本体の辺で該第5面と接する第1～第4面と、を覆う多孔質の保護層と、

を備え、

前記素子本体の一部であり前記被測定ガス流通部から前記第1～第5面の各々までの部分に存在する外壁の中で最も薄い外壁を最薄外壁とし、前記第1～第5面のうち該最薄外壁に対応する面を最接近面として、前記保護層のうち該最接近面を覆う部分は、該最接近面に垂直な方向から見たときに該最薄外壁全体と重複しており、

前記保護層のうち前記最接近面を覆う部分は、該最接近面に垂直な方向から見たときに前記最薄外壁の80%以上と重複している1以上の内部空間を有している、

ものである。

[0008] この第1のセンサ素子では、素子本体の一部であり被測定ガス流通部から第1～第5面の各々までの部分に存在する外壁の中で最も薄い外壁を最薄外壁と定義し、第1～第5面のうち最薄外壁に対応する面を最接近面と定義する。そして、第1のセンサ素子では、保護層のうち最接近面を覆う部分が、最接近面に垂直な方向から見たときに最薄外壁全体と重複しており、言い換えると最薄外壁の全体を覆っている。これにより、この第1のセンサ素子は、最薄外壁が保護層に覆われずに外部に露出している場合と比較して、最薄外壁の割れを抑制できる。しかも、保護層のうち最接近面を覆う部分は、最接近面に垂直な方向から見たときに最薄外壁の80%以上と重複している1以上の内部空間を有している。これにより、保護層の外側から最薄外壁へ向かう保護層の厚さ方向の熱伝導を、この1以上の内部空間によって抑制でき、最薄外壁の割れをより抑制できる。最薄外壁は薄いために素子本体の中でも熱衝撃に比較的弱いから、保護層及び1以上の内部空間が最薄外壁の割れ

を抑制することで、素子本体の耐被水性が向上する。

[0009] この第1のセンサ素子において、前記素子本体は、前記被測定ガス流通部から前記第1～第5面の各々までの部分に設けられた外壁を第1～第5外壁としたときに、第1～第5外壁の全てを有している必要はない。例えば素子本体は第5外壁を有さなくてもよい。

[0010] 本発明の第2のセンサ素子は、

酸素イオン伝導性の固体電解質体を有し、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た長尺な直方体形状の素子本体と、

前記被測定ガス流通部の内周面上に配設された測定電極と、

前記素子本体の長手方向の一端面である第5面と、前記素子本体の辺で該第5面と接する第1～第4面と、を覆う多孔質の保護層と、

を備え、

前記被測定ガス流通部は、長手方向が前記素子本体の長手方向に沿っており、

前記素子本体は、前記被測定ガス流通部から前記第1～第5面の各々までの部分である第1～第5外壁を有しており、

前記第1～第4外壁の中で最も薄い外壁を最薄外壁とし、前記第1～第4面のうち該最薄外壁に対応する面を最接近面として、前記保護層のうち該最接近面を覆う部分は、該最接近面に垂直な方向から見たときに該最薄外壁全体と重複しており、

前記保護層のうち前記最接近面を覆う部分は、該最接近面に垂直な方向から見たときに前記最薄外壁の80%以上と重複している1以上の内部空間を有している、

ものである。

[0011] この第2のセンサ素子では、素子本体の一部であり被測定ガス流通部から第1～第4面の各々までの部分である第1～第4外壁の中で最も薄い外壁を最薄外壁と定義し、第1～第4面のうち最薄外壁に対応する面を最接近面と定義する。そして、第2のセンサ素子では、保護層のうち最接近面を覆う部

分が、最接近面に垂直な方向から見たときに最薄外壁全体と重複しており、言い換えると最薄外壁の全体を覆っている。これにより、この第2のセンサ素子は、最薄外壁が保護層に覆われずに外部に露出している場合と比較して、最薄外壁の割れを抑制できる。しかも、保護層のうち最接近面を覆う部分は、最接近面に垂直な方向から見たときに最薄外壁の80%以上と重複している1以上の内部空間を有している。これにより、保護層の外側から最薄外壁へ向かう保護層の厚さ方向の熱伝導を、この1以上の内部空間によって抑制でき、最薄外壁の割れをより抑制できる。最薄外壁は薄いために素子本体の中でも熱衝撃に比較的弱いから、保護層及び1以上の内部空間が最薄外壁の割れを抑制することで、素子本体の耐被水性が向上する。第2のセンサ素子では第5外壁を考慮せずに第1～第4外壁のうち最も薄いものを最薄外壁と定義しているが、その理由について説明する。第2のセンサ素子では、被測定ガス流通部の長手方向が素子本体の長手方向に沿っている。そのため、第1～第5外壁の各々を第1～第5面のうち対応する面に垂直な方向から見ると、第5外壁は見かけの大きさ（面積）が最も小さく、その分だけ割れにくい傾向にある。したがって、第2のセンサ素子では、第5外壁を考慮せず第1～第4外壁の中で定義された最薄外壁の割れを抑制するように保護層及びその内部空間を配設しても、素子本体の耐被水性を向上させることができる。この場合において、前記第1～第5外壁のうち第5外壁が最も薄くてもよい。

[0012] 本発明の第1、第2のセンサ素子において、前記最接近面に垂直な方向から見たときに、前記1以上の内部空間が前記最薄外壁の100%と重複していてもよい。こうすれば、最薄外壁の割れがさらに抑制されて素子本体の耐被水性が向上する。

[0013] 本発明の第1、第2のセンサ素子において、前記第1～第5面のうち前記最接近面以外の1以上の面の各々に関して、前記保護層のうちその面を覆う部分は、その面に垂直な方向から見たときにその面に対応する前記外壁の80%以上と重複している1以上の内部空間を有していてもよい。こうすれば

、最薄外壁以外の１以上の外壁の割れも抑制できるため、素子本体の耐被水性がさらに向上する。

[0014] 本発明の第１，第２のセンサ素子において、前記素子本体は、前記外壁として、前記被測定ガス流通部から前記第１～第５面の各々までの部分である第１～第５外壁を有しており、前記第１～第５面のうち前記最接近面以外の４つの面の各々に関して、前記保護層のうちその面を覆う部分は、その面に垂直な方向から見たときにその面に対応する前記外壁の８０％以上と重複している１以上の内部空間を有していてもよい。こうすれば、最薄外壁以外の４つの外壁の割れも抑制できる、すなわち第１～第５外壁のいずれについても割れを抑制できるため、素子本体の耐被水性がさらに向上する。

[0015] 本発明の第１，第２のセンサ素子において、前記保護層は、前記最接近面を覆う部分に、前記１以上の内部空間よりも外側に位置する外側保護層と、前記１以上の内部空間よりも内側に位置し且つ該最接近面に接する内側保護層と、を有していてもよい。こうすれば、最接近面に接する内側保護層が存在することで、素子本体（正確には素子本体及び内側保護層）の熱容量が大きくなる。したがって、外部から１以上の内部空間を介して素子本体側に熱衝撃が到達したとしても、素子本体の急激な温度変化が抑制される。その結果、最薄外壁の割れがさらに抑制されて、素子本体の耐被水性が向上する。

[0016] 本発明の第１，第２のセンサ素子において、前記ガス流通部の入口であるガス導入口は、前記素子本体の前記第５面に開口しており、前記保護層のうち前記第５面を覆う部分は、内部空間を有しており、前記保護層のうち前記第１～第４面を覆う部分は、該保護層のうち前記第５面を覆う部分が有する前記内部空間と直接的に連通する内部空間を有さなくてもよい。こうすれば、第５面に垂直な方向に沿ってガス導入口に向かう被測定ガスが、保護層のうち第１～第４面を覆う部分に到達しにくくなる。そのため、被測定ガスは被測定ガス流通部内に導入されやすくなり、速やかに測定電極に到達する。したがって、センサ素子の応答性が向上する。ここで、「直接的に連通する」は、保護層中の気孔を介さずに連通することを意味する。

[0017] 本発明のガスセンサは、上述したいずれかの態様の第１又は第２の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、上述した本発明の第１、第２のセンサ素子と同様の効果、例えば素子本体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

- [0018] [図1]センサ素子１０１の斜視図。
[図2]ガスセンサ１００の構成を概略的に示した断面図。
[図3]図２の被測定ガス流通部９の周辺の拡大図。
[図4]図１のＢ－Ｂ断面図。
[図5]センサ素子１０１の部分上面図。
[図6]センサ素子１０１の部分右面図。
[図7]センサ素子１０１の前面図。
[図8]変形例の保護層１８４の断面図。
[図9]変形例の保護層２８４の断面図。
[図10]変形例の保護層２８４の断面図。
[図11]図９のＣ－Ｃ断面図。
[図12]変形例の保護層３８４の断面図。
[図13]変形例の保護層４８４の断面図。
[図14]図１３のＤ－Ｄ断面図。
[図15]変形例のセンサ素子５０１の断面図。
[図16]実験例２～５の第１内部空間９０ａ２～９０ａ５を示す説明図。

発明を実施するための形態

- [0019] 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が備えるセンサ素子１０１の斜視図である。図２は、ガスセンサ１００の構成を概略的に示した断面図である。図２中のセンサ素子１０１の断面部分は、図１のＡ－Ａ断面である。図３は、図２の被測定ガス流通部９の周辺の拡大図である。図４は、図１のＢ－Ｂ断面図である。図５は、センサ素子１０１の部分上面図である。図６は、セ

ンサ素子 101 の部分右面図である。図 7 は、センサ素子 101 の前面図である。図 4 では、素子本体 102 の断面内部のうち被測定ガス流通部 9 及び外壁 105 以外の図示を省略している。センサ素子 101 は長尺な直方体形状をしており、このセンサ素子 101 の長手方向（図 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。

[0020] 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 NO_x 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 NO_x 濃度を測定するものとした。ガスセンサ 100 は、センサ素子 101 を備えている。センサ素子 101 は、素子本体 102 と、素子本体 102 を被覆する多孔質の保護層 84 と、を備えている。なお、素子本体 102 は、センサ素子 101 のうち保護層 84 以外の部分を指す。

[0021] 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構造を有する素子である。また、これら 6 つの層を形成する固体電解質は緻密な気密のものである。係るセンサ素子 101 は、例えば、各層に対応するセラミックスグリーンシートに所定の加工および回路パターンの印刷などを行った後にそれらを積層し、さらに、焼成して一体化させることによって製造される。

[0022] センサ素子 101 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。

- [0023] 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 101 内部の空間である。
- [0024] 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。
- [0025] 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、例えば大気が導入される。
- [0026] 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。
- [0027] 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。
- [0028] 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センサ素子 101 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 1 2 は、第 1 拡散律速部 1 1 より導入された被測定ガスを第 2 拡散律速部 1 3 へと導くために設けられた空間である。第 2 拡散律速部 1 3 は、緩衝空間 1 2 から第 1 内部空所 2 0 に導入される被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。被測定ガスが、センサ素子 1 0 1 外部から第 1 内部空所 2 0 内まで導入されるにあたって、外部空間における被測定ガスの圧力変動（被測定ガスが自動車の排気ガスの場合であれば排気圧の脈動）によってガス導入口 1 0 からセンサ素子 1 0 1 内部に急激に取り込まれた被測定ガスは、直接第 1 内部空所 2 0 へ導入されるのではなく、第 1 拡散律速部 1 1、緩衝空間 1 2、第 2 拡散律速部 1 3 を通じて被測定ガスの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。

[0029] 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。

[0030] 内側ポンプ電極 2 2 は、第 1 内部空所 2 0 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 2 0 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 2 2 a 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 2 2 b が形成され、そして、それら天井電極部 2 2 a と底部電極部 2 2 b 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 2 0 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

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。

- [0031] 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。
- [0032] 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。
- [0033] 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。
- [0034] 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。
- [0035] 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。
- [0036] 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 4 1 の動作により NO_x 濃度が測定される。

[0037] 第 2 内部空所 4 0 では、あらかじめ第 1 内部空所 2 0 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 3 0 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 5 0 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 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 1 0 0 においては精度の高い NO_x 濃度測定が可能となる。

[0038] 補助ポンプセル 5 0 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 を有する補助ポンプ電極 5 1 と、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、センサ素子 1 0 1 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。

[0039] 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とされた構造において、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、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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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 (目標値) 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。

[0049] 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、電気化学的な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 の周囲の雰囲気中の 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。

[0050] 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 83 が構成されており、このセンサセル 83 によって得られる起電力 V_{ref} によりセンサ外部の被測定ガス中の酸素分圧を検出可能となっている。

[0051] このような構成を有するガスセンサ 100 においては、主ポンプセル 21 と補助ポンプセル 50 とを作動させることによって酸素分圧が常に一定の低い値 (NO_x の測定に実質的に影響がない値) に保たれた被測定ガスが測定用ポンプセル 41 に与えられる。したがって、被測定ガス中の NO_x の濃度に略比例して、 NO_x の還元によって発生する酸素が測定用ポンプセル 41 より汲み出されることによって流れるポンプ電流 I_p2 に基づいて、被測定ガス中の NO_x 濃度を知ることができるようになっている。

[0052] さらに、センサ素子 101 は、固体電解質の酸素イオン伝導性を高めるために、センサ素子 101 を加熱して保温する温度調整の役割を担うヒータ部 70 を備えている。ヒータ部 70 は、ヒータコネクタ電極 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。

[0053] 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。

[0054] 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、センサ素子 101 を形成する固体電解質の加熱と保温を行う。

[0055] 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、センサ素子 101 全体を上記固体電解質が活性化する温度に調整することが可能となっている。

[0056] 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 とヒータ部 70 とを電気的に絶縁する役割を担っている。

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。

[0057] 圧力放散孔 7 5 は、第 3 基板層 3 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。

[0058] 素子本体 1 0 2 は、図 1 ～ 4 に示すように、一部が多孔質の保護層 8 4 により被覆されている。ここで、センサ素子 1 0 1 は直方体形状であるため、図 1 ～ 図 4 に示すように、素子本体 1 0 2（より具体的には各層 1 ～ 6）の外表面として、第 1 面 1 0 2 a（上面）、第 2 面 1 0 2 b（下面）、第 3 面 1 0 2 c（左側面）、第 4 面 1 0 2 d（右側面）、第 5 面 1 0 2 e（前端面）、第 6 面 1 0 2 f（後端面）、の 6 面を有している。保護層 8 4 は、素子本体 1 0 2 の 6 個の表面（第 1 ～ 第 6 面 1 0 2 a ～ 1 0 2 f）のうち 5 面（第 1 ～ 第 5 面 1 0 2 a ～ 1 0 2 e）にそれぞれ形成された第 1 ～ 第 5 保護層 8 4 a ～ 8 4 e を備えている。第 5 保護層 8 4 e は、素子本体 1 0 2 の長手方向（ここでは前後方向）の一端面である第 5 面 1 0 2 e を覆っている（図 3 参照）。第 1 ～ 第 4 保護層 8 4 a ～ 8 4 d は、素子本体 1 0 2 の辺で第 5 面 1 0 2 e と接する 4 個の面（第 1 ～ 第 4 面 1 0 2 a ～ 1 0 2 d）を覆っている（図 3， 4 参照）。第 1 ～ 第 5 保護層 8 4 a ～ 8 4 e を保護層 8 4 と総称する。保護層 8 4 は、素子本体 1 0 2 の一部を被覆して、その部分を保護する。保護層 8 4 は、例えば被測定ガス中の水分等が付着して素子本体 1 0 2 にクラックが生じるのを抑制する役割を果たす。

[0059] 第 1 保護層 8 4 a は、図 3， 4 に示すように、第 1 内部空間 9 0 a と、第 1 内部空間 9 0 a よりも外側に位置する第 1 外側保護層 8 5 a と、第 1 内部空間 9 0 a よりも内側に位置する第 1 内側保護層 8 6 a と、を有している。第 1 内側保護層 8 6 a は第 1 面 1 0 2 a に接触している。第 1 内側保護層 8 6 a は、外側ポンプ電極 2 3 を被覆している。同様に、第 2 ～ 第 5 保護層 8 4 b ～ 8 4 e は、第 2 ～ 第 5 内部空間 9 0 b ～ 9 0 e と、第 2 ～ 第 5 外側保護層 8 5 b ～ 8 5 e と、第 2 ～ 第 5 内側保護層 8 6 b ～ 8 6 e と、を有して

いる。第2～第5内側保護層86b～86eは、それぞれ、第2～第5面102b～102eに接触している。第1～第5外側保護層85a～85eを外側保護層85と総称し、第1～第5内側保護層86a～86eを内側保護層86と総称し、第1～第5内部空間90a～90eを内部空間90と総称する。

[0060] 第1～第5外側保護層85a～85eは、互いに隣接する層同士が接続されており、外側保護層85全体で素子本体102の先端部分を覆っている。第1～第5内側保護層86a～86eについても同様に、互いに隣接する層同士が接続されており、内側保護層86全体で素子本体102の先端部分を覆っている。第1～第5内部空間90a～90eは、互いに隣接する空間同士が直接的に連通しており、内部空間90全体で一つの空間を形成している。「直接的に連通する」は、保護層84（ここでは外側保護層85及び内側保護層86）中の気孔を介さずに連通することを意味する。そして、外側保護層85と内側保護層86とは保護層84の後端部でのみ接触している（図3参照）。より具体的には、第1外側保護層85aと第1内側保護層86aとが後端部で接触し、同様に第2～第4外側保護層85b～85dと第2～第4内側保護層86b～86dとについても各々が後端部で接触している。外側保護層85は、内側保護層86と接触している外側保護層85の後端部のみが支持されており、外側保護層85の他の部分は内部空間90を介して内側保護層86と離間している。

[0061] 保護層84と、被測定ガス流通部9及び素子本体102の外壁105との位置関係について詳細に説明する。まず、外壁105について説明する。素子本体102のうち、被測定ガス流通部9から第1～第5面102a～102eの各々までの部分を、それぞれ第1～第5外壁105a～105eとする。第1～第5外壁105a～105eを外壁105と総称する。図3の破線枠及び図4のハッチングで示したように、第1外壁105aは、素子本体102のうち被測定ガス流通部9の真上の部分である。同様に、第2外壁105bは、素子本体102のうち被測定ガス流通部9の真下の部分である（

図3, 4参照)。第3外壁105c及び第4外壁105dは、それぞれ素子本体102のうち被測定ガス流通部9の真横（左方向及び右方向）の部分である（図4参照）。第5外壁105eは、素子本体102のうち被測定ガス流通部9よりも前方の部分である（図3）。第5外壁105eは、スペーサ層5の一部であり、ガス導入口10及び第1拡散律速部11（スリット状の空間）を形成するための壁部である。第1～第5外壁105a～105eは、それぞれ、素子本体102の対応する表面（第1～第5面102a～102e）の一部を含んでいる。スペーサ層5の一部であり被測定ガス流通部9の第2拡散律速部13及び第3拡散律速部30を形成する部分である壁部106a, 106b（図3参照）は、第5外壁105eと異なり素子本体102の表面の一部を含んでいない。すなわち壁部106a, 106bは被測定ガス流通部9の外壁ではなく内壁である。そのため、壁部106a, 106bは外壁105には含めない。

[0062] 第1保護層84aは、自身が被覆している第1面102aに垂直な方向から見たときに（ここでは上から下に向かう方向に沿って見たときに）、第1外壁105a全体と重複している、すなわち第1外壁105a全体を含んでいる（図5参照）。図5では、第1面102aに垂直な方向から見たときの第1外壁105aをハッチングで示している。第1面102aに垂直な方向から見たときの第1外壁105aの位置及び形状は、被測定ガス流通部9を第1面102aに垂直な方向に第1面102aに投影したときの位置及び形状と同じである。また、第1保護層84aは、第1面102aに垂直な方向から見たときに、第1面102aのうち素子本体102の前端から後方に向かって距離L（図3, 5参照）までの領域全体と重複しており、この領域内に第1外壁105a全体も含まれている。なお、第1保護層84aのうち第1外側保護層85a及び第1内側保護層86aの各々についても、第1面102aに垂直な方向から見たときに、第1外壁105a全体と重複しており、且つ第1面102aのうち素子本体102の前端から後方に向かって距離Lまでの領域全体と重複している。第1内部空間90aは、第1面102a

に垂直な方向から見たときに、第1外壁105aの80%以上と重複しており、本実施形態では100%と重複している。この値を第1重複率とも称する。第1重複率は、第1面102aに垂直な方向から見たときの、第1外壁105aの見かけの領域（図5の第1外壁105aのハッチング部分）の面積に対する、第1外壁105aの見かけの領域のうち第1内部空間90aと重複している部分の面積の割合である。第1重複率が100%であるとは、第1面102aに垂直な方向から見たときに第1内部空間90aが第1外壁105a全体を含んでいることを意味する。後述する第2～第5重複率についても同様である。

[0063] 第2保護層84bについても、図示は省略するが、第1保護層84aと同様である。すなわち、第2面102bに垂直な方向から見たときに（ここでは下から上に向かう方向に沿って見たときに）、第2保護層84bは第2外壁105b全体と重複し且つ第2面102bのうち素子本体102の前端から後方に向かって距離Lまでの領域全体と重複している。第2外側保護層85b及び第2内側保護層86bの各々についても同様である。第2内部空間90bは、第2面102bに垂直な方向から見たときに、第2外壁105bの80%以上（本実施形態では100%）と重複している（この値を第2重複率と称する）。

[0064] 第4保護層84dについても、第1、第2保護層84a、84bと同様である。すなわち、第4保護層84dは、第4面102dに垂直な方向から見たときに（ここでは右から左に向かう方向に沿って見たときに）、第4外壁105d全体と重複し且つ第4面102dのうち素子本体102の前端から後方に向かって距離Lまでの領域全体と重複している（図6参照）。第4外側保護層85d及び第4内側保護層86dの各々についても同様である。第4内部空間90dは、第4面102dに垂直な方向から見たときに、第4外壁105dの80%以上（本実施形態では100%）と重複している（この値を第4重複率と称する）。第4面102dに垂直な方向から見たときに、第5外壁105e、壁部106a、106bが存在する部分には被測定ガス

流通部 9 が存在しないため、素子本体 102 のうち第 5 外壁 105 e, 壁部 106 a, 106 b と第 4 面 102 d との間の部分は第 4 外壁 105 d には含まれない。そのため、第 4 面 102 d に垂直な方向から見たときの、第 5 外壁 105 e, 壁部 106 a, 106 b が存在する部分は、第 4 外壁 105 d の見かけの領域に含まれない（図 6 のハッチング参照）。

[0065] 第 3 保護層 84 c についても、図示は省略するが、第 4 保護層 84 d と同様である。すなわち、第 3 面 102 c に垂直な方向から見たときに（ここでは左から右に向かう方向に沿って見たときに）、第 3 保護層 84 c は第 3 外壁 105 c 全体と重複し且つ第 3 面 102 c のうち素子本体 102 の前端から後方に向かって距離 L までの領域全体と重複している。第 3 外側保護層 85 c 及び第 3 内側保護層 86 c の各々についても同様である。第 3 内部空間 90 c は、第 3 面 102 c に垂直な方向から見たときに、第 3 外壁 105 c の 80% 以上（本実施形態では 100%）と重複している（この値を第 3 重複率と称する）。

[0066] 第 5 保護層 84 e は、第 5 面 102 e に垂直な方向から見たときに（ここでは前から後に向かう方向に沿って見たときに）、第 5 外壁 105 e 全体と重複しさらに第 5 面 102 e 全体と重複している（図 7 参照）。第 5 外側保護層 85 e 及び第 5 内側保護層 86 e の各々についても同様である。第 5 内部空間 90 e は、第 5 面 102 e に垂直な方向から見たときに、第 5 外壁 105 e の 80% 以上（本実施形態では 100%）と重複している（この値を第 5 重複率と称する）。図 7 では、第 5 面 102 e に垂直な方向から見たときの第 5 外壁 105 e をハッチングで示している。第 5 内部空間 90 e は、第 5 面 102 e に垂直な方向から見たときに、第 5 面 102 e 全体を含んでいる。ガス導入口 10 は、第 5 外壁 105 e に垂直な方向から見たときに、第 5 外側保護層 85 e 及び第 5 内側保護層 86 e の各々に含まれている。保護層 84 は多孔質体であるため、被測定ガスは保護層 84 の内部を流通してガス導入口 10 及び被測定ガス流通部 9 の内部に到達可能である。

[0067] このように、保護層 84 は、被測定ガス流通部 9 から素子本体 102 の表

面までの部分である外壁 105 を覆うように配設されている。また、内部空間 90 も外壁 105 を覆う（ここでは第 1 ～第 5 重複率が 100% となる）ように配設されている。詳細は後述するが、これにより外壁 105 の割れを抑制することができる。

[0068] 図 3, 5, 6 に示した距離 L は、ガスセンサ 100 において素子本体 102 が被測定ガスに晒される範囲や、被測定ガス流通部 9 の位置などに基づいて、 $(0 < \text{距離} L < \text{素子本体 102 の長手方向の長さ})$ の範囲で定められている。また、距離 L は、素子本体 102 の内部に設けられた被測定ガス流通部 9 の前後方向の長さよりも長くなるように定められている。被測定ガス流通部 9 は、図 2 ～ 4 に示すように長手方向が素子本体 102 の長手方向（ここでは前後方向）に沿っており、距離 L は被測定ガス流通部 9 の長手方向の長さよりも長いことになる。また、本実施形態では、図 1 に示すように、素子本体 102 は前後方向の長さ、左右方向の幅、上下方向の厚さそれぞれ異なり、長さ > 幅 > 厚さとなっている。また、距離 L は素子本体 102 の幅及び厚さよりも大きい値である。

[0069] 保護層 84 は、例えばアルミナ多孔質体、ジルコニア多孔質体、スピネル多孔質体、コージェライト多孔質体、チタニア多孔質体、マグネシア多孔質体などの多孔質体からなるものである。本実施形態では、保護層 84 はアルミナ多孔質体からなるものとした。特に限定するものではないが、保護層 84 の膜厚は例えば $100\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ であり、保護層 84 の気孔率は例えば 5% ～ 85% である。外側保護層 85 の厚さは、例えば $50\ \mu\text{m} \sim 800\ \mu\text{m}$ としてもよい。内側保護層 86 の厚さ（高さ）は、例えば $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ としてもよい。内部空間 90 の厚さは、例えば $5\ \mu\text{m} \sim 600\ \mu\text{m}$ としてもよい。外側保護層 85 と内側保護層 86 とは気孔率や材質などが異なってもよい。外側保護層 85 及び内側保護層 86 の少なくとも一方が、複数の層を有していてもよい。

[0070] こうして構成されたガスセンサ 100 の製造方法を以下に説明する。ガスセンサ 100 の製造方法では、まず素子本体 102 を製造し、次に素子本体

102に保護層84を形成してセンサ素子101を製造する。

[0071] 素子本体102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、各層1～6のそれぞれに対応して、各グリーンシートには印刷時や積層時の位置決め用いるシート穴や必要なスルーホール等を予め複数形成しておく。また、スペーサ層5となるグリーンシートには被測定ガス流通部9となる空間を予め打ち抜き処理などによって設けておく。次に、各セラミックスグリーンシートに各電極やヒータ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。なお、積層体のうち被測定ガス流通部9などの空間となる部分には、焼成時に消失する消失体（例えばカーボン、テオブロミンなどの有機材料）を充填しておいてもよい。こうして得られた積層体は、複数個の素子本体102を包含したものである。その積層体を切断して素子本体102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102を得る。

[0072] 次に、素子本体102に保護層84を形成する方法について説明する。まず、素子本体102の表面に、内側保護層86を形成する。内側保護層86の形成は、モールドキャスト法、スクリーン印刷、ディッピング、プラズマ溶射などの種々の方法により行うことができる。スクリーン印刷又はプラズマ溶射によって内側保護層86を形成する場合、第1～第5内側保護層86a～86eを1つずつ形成してもよい。次に、内側保護層86上に消失体を塗布及び乾燥することで、内部空間90の形状の消失体を形成する。消失体の塗布は、例えばスクリーン印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷などによって行うことができる。また、塗布及び乾燥を複数回繰り返して消失体を形成しても良い。消失体の材料としては、上述したカーボン、テオブロミンなどの有機材料の他、ビニル系樹脂などの熱分解製のポリマーが挙げられる。続いて、内側保護層86及び消失体の外側に外側保護層85を形成する。外側保護層85は、内側保護層86と同様の手法により形成することができる。これにより、内部空間90の形状の消失体を備えた保護層84が形成

される。その後、消失体を燃焼により消失させる。これにより、消失体の部分が内部空間 90 となり、内部空間 90 を有する保護層 84 が形成される。このようにして素子本体 102 に保護層 84 を形成し、センサ素子 101 を得る。なお、モールドキャスト法、スクリーン印刷又はディッピングにより保護層 84 を形成する際には、外側保護層 85 及び内側保護層 86 となるスラリーを固化や乾燥させた後に、スラリーを焼成して保護層 84 とする。この場合、保護層 84 の焼成と消失体の燃焼とを同時に行ってもよい。また、プラズマ溶射により外側保護層 85 及び内側保護層 86 を形成する場合には、両者の形成後に消失体を燃焼により消失させればよい。

[0073] また、保護層 84 が厚さ方向に複数の層（ここでは外側保護層 85 及び内側保護層 86）を有する場合、最も内側の層（ここでは内側保護層 86）は、例えばモールドキャスト法、スクリーン印刷又はディッピングを用いてスラリーを素子本体 102 の表面上に形成し、素子本体 102 と一体的にスラリーを焼成して内側保護層 86 を形成することが好ましい。素子本体 102 の表面は比較的算術平均粗さ R_a が小さい場合が多く、素子本体 102 に直接接着する内側保護層 86 は素子本体 102 との密着力が低くなりやすいが、一体的に焼成することで素子本体 102 と内側保護層 86 との密着力を高めることができる。また、内側保護層 86 のうち外側保護層 85 と接触する面（ここでは内側保護層 86 の表面のうち後端部分）は、素子本体 102 の表面と比べて算術平均粗さ R_a の値が大きいことが好ましい。こうすることで、内側保護層 86 と外側保護層 85 との密着力を高めることができる。内側保護層 86 のうち外側保護層 85 と接触する面の算術平均粗さ R_a は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下としてもよいし、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下としてもよい。内側保護層 86 のうち外側保護層 85 と接触する面だけでなく、内部空間 90 に露出する面も含めて、算術平均粗さ R_a が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよいし、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0074] また、外側保護層 85 を作製する場合には、外側保護層 85（第 1～第 5 外側保護層 85a～85e）全体を一体的にキャップ状（有底筒状、1 面が

開口した箱状、とも称する)の保護層として作製してもよい。例えば、モールドキャスト法を用いて外側保護層85の形状をしたキャップ状の未焼成体を作製し、そのキャップ状の未焼成体の内側に素子本体102(内側保護層86を備える場合は素子本体102及び内側保護層86)の先端側を挿入してから未焼成体を焼成することで、外側保護層85を作製してもよい。この場合、未焼成体の形状を内側に柱状部又は段差部などの空間支持部を有する形状としておくことで(したがって焼成後の未焼成体である外側保護層85も空間支持部を有することになる)、内部空間90の形状の消失体を用いずに空間支持部によって外側保護層85と素子本体102との間に内部空間90を形成することもできる。また、キャップ状の未焼成体に素子本体102を挿入する方法で外側保護層85を作製する場合、外側保護層85と素子本体102との間の内部空間90が素子本体102の後端側に向けた開口を有する場合がある。この場合、例えばプラズマ溶射などによりこの開口を塞ぐように目封止部を形成してもよい。目封止部は、外側保護層85と主成分が同じ多孔質体であることが好ましい。

[0075] このようにしてセンサ素子101を得ると、所定のハウジングに収容してガスセンサ100の本体(図示せず)に組み込み、各電源等を接続することで、ガスセンサ100が得られる。

[0076] こうして構成されたガスセンサ100の使用時には、配管内の被測定ガスがセンサ素子101に到達し、保護層84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がセンサ素子101の表面に付着する場合がある。素子本体102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、付着した水分により素子本体102の温度が急激に低下すると熱衝撃で素子本体102にクラックが生じる場合がある。ここで、素子本体102は内部の空間として被測定ガス流通部9が設けられているため、被測定ガス流通部9から素子本体102の表面(第1～第5面102a

～102e)までの部分である外壁105は、素子本体102の他の部分よりも比較的熱衝撃に弱い。また、外壁105の中でも厚さの薄い最薄外壁は特に熱衝撃に弱い。最薄外壁は、以下の2通りの方法で定義する。第1の定義では、第1～第5外壁105a～105e中で最も厚さの薄い外壁を、最薄外壁とする。本実施形態では、第1～第5外壁105a～105eの厚さ $T_1 \sim T_5$ は、 $T_5 < T_1 < T_3 = T_4 < T_2$ の大小関係を満たすものとした(図3, 4参照)。そのため、第1の定義では、第5外壁105eが最薄外壁となる。第2の定義では、第5外壁105eを考慮せずに第1～第4外壁105a～105dの中で最も厚さの薄い外壁を、最薄外壁とする。そのため、第2の定義では、第1外壁105aが最薄外壁となる。また、第1～第5面102a～102eのうち最薄外壁に対応する面を、最接近面とする。そのため、第1の定義に基づく最接近面は第5面102eとなり、第2の定義に基づく最接近面は第1面102aとなる。

[0077] 第1の定義による最薄外壁(ここでは第5外壁105e)は、外壁105の中で最も薄いことから、比較的熱衝撃に弱い。一方で、第2の定義では第5外壁105eを考慮せずに第1～第4外壁105a～105dのうち最も薄いものを最薄外壁と定義しているが、その理由について説明する。本実施形態では被測定ガス流通部9の長手方向が素子本体102の長手方向に沿っている。そのため、第1～第5外壁105a～105eの各々を第1～第5面102a～102eのうち対応する面に垂直な方向から見ると、第5外壁105eは見かけの大きさ(面積)が最も小さい(図5～7のハッチング参照)。そのため、第5外壁105eは最も薄いものの、見かけの大きさが最も小さい分だけ割れにくい傾向にある。これに対し、第1～第4外壁105a～105dの中で最も薄い第1外壁105aは、第5外壁105eよりは厚いものの第5外壁105eよりも見かけの大きさが大きいいため、この第1外壁105aも比較的熱衝撃に弱い。このように、被測定ガス流通部9の長手方向が素子本体102の長手方向に沿っている場合には、第2の定義による最薄外壁(ここでは第1外壁105a)も比較的熱衝撃に弱い。以上のこ

とから、外壁 105 の中でも第 1, 第 2 の定義のいずれかで最薄外壁とされた外壁（ここでは第 1, 第 5 外壁 105 a, 105 e）は、他の外壁 105（ここでは第 2～第 4 外壁 105 b～105 d）と比べて熱衝撃に弱い傾向にある。そのため、第 1, 第 5 外壁 105 a, 105 e の少なくともいずれかの割れを抑制すれば、素子本体 102 全体の耐被水性が向上しやすい。

[0078] これに関して、本実施形態では、保護層 84 のうち第 1 の定義による最接近面である第 5 面 102 e を覆う第 5 保護層 84 e が、第 5 面 102 e に垂直な方向から見たときに第 1 の定義による最薄外壁である第 5 外壁 105 e 全体と重複している。言い換えると、第 5 保護層 84 e（より具体的には第 5 外側保護層 85 e 及び第 5 内側保護層 86 e）は最薄外壁である第 5 外壁 105 e の全体を覆っている。これにより、センサ素子 101 では、第 5 外壁 105 e が保護層 84 に覆われずに外部に露出している場合と比較して、第 5 外壁 105 e の割れを抑制できる。しかも、第 5 保護層 84 e は、第 5 面 102 e に垂直な方向から見たときに第 5 外壁 105 e の 80% 以上と重複している（第 5 重複率が 80% 以上である）第 5 内部空間 90 e を有している。これにより、第 5 保護層 84 e の外側から第 5 外壁 105 e へ向かう第 5 保護層 84 e の厚さ方向（ここでは前後方向）の熱伝導を、この第 5 内部空間 90 e によって抑制でき、第 5 外壁 105 e の割れをより抑制できる。このように、第 5 保護層 84 e（特に第 5 外側保護層 85 e 及び第 5 内側保護層 86 e）及び第 5 内部空間 90 e が、第 1 の定義による最薄外壁である第 5 外壁 105 e の割れを抑制することで、素子本体 102 の耐被水性が向上する。

[0079] また、本実施形態では、保護層 84 のうち第 2 の定義による最接近面である第 1 面 102 a を覆う第 1 保護層 84 a が、第 1 面 102 a に垂直な方向から見たときに第 2 の定義による最薄外壁である第 1 外壁 105 a 全体と重複している。言い換えると、第 1 保護層 84 a（より具体的には第 1 外側保護層 85 a 及び第 1 内側保護層 86 a）は最薄外壁である第 1 外壁 105 a の全体を覆っている。これにより、センサ素子 101 では、第 1 外壁 105

aが保護層84に覆われずに外部に露出している場合と比較して、第1外壁105aの割れを抑制できる。しかも、第1保護層84aは、第1面102aに垂直な方向から見たときに第1外壁105aの80%以上と重複している（第1重複率が80%以上である）第1内部空間90aを有している。これにより、第1保護層84aの外側から第1外壁105aへ向かう第5保護層84eの厚さ方向（ここでは上下方向）の熱伝導を、この第1内部空間90aによって抑制でき、第1外壁105aの割れをより抑制できる。このように、第1保護層84a（特に第1外側保護層85a及び第1内側保護層86a）及び第1内部空間90aが、第2の定義による最薄外壁である第1外壁105aの割れを抑制することで、素子本体102の耐被水性が向上する。

[0080] 以上詳述した本実施形態のガスセンサ100によれば、センサ素子101が備える保護層84のうち第5保護層84eが、第1の定義による最接近面である第5面102eに垂直な方向から見たときに第5外壁105e全体と重複している。また、第5保護層84eが有する第5内部空間90eは、第5重複率が80%以上である。これらにより、第1の定義による最薄外壁であり素子本体102の中でも熱衝撃に比較的弱い第5外壁105eの割れが抑制されて、素子本体102の耐被水性が向上する。

[0081] また、センサ素子101が備える保護層84のうち第1保護層84aが、第2の定義による最接近面である第1面102aに垂直な方向から見たときに第1外壁105a全体と重複している。そして、第1保護層84aが有する第1内部空間90aは、第1重複率が80%以上である。これらにより、第2の定義による最薄外壁であり素子本体102の中でも熱衝撃に比較的弱い第1外壁105aの割れが抑制されて、素子本体102の耐被水性が向上する。

[0082] さらに、第5内部空間90eは、第1の定義による最薄壁部（ここでは第5外壁105e）との重複率が100%であるため、第5外壁105eの割れがさらに抑制されて素子本体102の耐被水性が向上する。同様に、第1

内部空間 90 a は、第 2 の定義による最薄壁部（ここでは第 1 外壁 105 a）との重複率が 100% であるため、第 1 外壁 105 a の割れがさらに抑制されて素子本体 102 の耐被水性が向上する。

[0083] さらにまた、第 1 ～第 5 内部空間 90 a ～90 e に関して、第 1 ～第 5 外壁 105 a ～105 e との第 1 ～第 5 重複率がいずれも 80% 以上（本実施形態では 100%）である。そのため、第 1 の定義、第 2 の定義のいずれを用いた場合でも、最薄外壁以外の 4 つの外壁の割れも抑制できる、すなわち第 1 ～第 5 外壁 105 a ～105 e のいずれについても割れを抑制できるため、素子本体 102 の耐被水性がさらに向上する。

[0084] そして、保護層 84 のうち第 1 の定義による最接近面（ここでは第 5 面 102 e）を覆う部分である第 5 保護層 84 e は、第 5 内部空間 90 e よりも外側に位置する第 5 外側保護層 85 e と、第 5 内部空間 90 e よりも内側に位置し且つ第 5 面 102 e に接する第 5 内側保護層 86 e と、を有している。そのため、最接近面である第 5 面 102 e に接する第 5 内側保護層 86 e が存在することで、素子本体 102（正確には素子本体 102 及び第 5 内側保護層 86 e）の熱容量が大きくなる。したがって、外部から第 5 内部空間 90 e を介して素子本体 102 側に熱衝撃が到達したとしても、素子本体 102 の急激な温度変化が抑制される。その結果、第 5 外壁 105 e の割れがさらに抑制されて、素子本体 102 の耐被水性が向上する。第 2 の定義の場合も同様に、最接近面である第 1 面 102 a に接する第 1 内側保護層 86 a が存在することで、素子本体 102（正確には素子本体 102 及び第 1 内側保護層 86 a）の熱容量が大きくなるため、第 1 外壁 105 a の割れがさらに抑制されて、素子本体 102 の耐被水性が向上する。

[0085] そしてまた、センサ素子 101 は、内側保護層 86 は第 1 ～第 5 面 102 a ～102 e の各々に接する第 1 ～第 5 内側保護層 86 a ～86 e を有しているため、素子本体 102 の熱容量をより大きくすることができ、素子本体 102 の耐被水性がさらに向上する。

[0086] そしてさらに、センサ素子 101 では、第 1 ～第 5 内部空間 90 a ～90

eが互いに直接的に連通しており、外側保護層85と内側保護層86とは保護層84の後端部でのみ接触している。そのため、外側保護層85と内側保護層86との接触部分が少なくなっており、内部空間90により外側保護層85と内側保護層86との間の熱伝導をさらに抑制できる。

[0087] 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。

[0088] 例えば、上述した実施形態では、第1～第5内部空間90a～90eに関して、第1～第5外壁105a～105eとの第1～第5重複率がいずれも100%としたが、80%以上であればよい。また、最接近面に垂直な方向から見たときに、保護層84のうち最接近面を覆う部分が最薄外壁全体と重複しており、且つ、保護層84のうち最接近面を覆う部分が有する内部空間が最薄外壁との重複率が80%以上であればよい。例えば、第1の定義における最接近面以外の面を覆う部分である第1～第4保護層84a～84dの1以上が、内部空間を有さなかったり対応する第1～第4外壁105a～105d全体を覆っていなかったりしてもよい。同様に、第2の定義における最接近面以外の面を覆う部分である第2～第5保護層84b～84eの1以上が、内部空間を有さなかったり対応する第2～第5外壁105b～105e全体を覆っていなかったりしてもよい。外壁105のうち、最薄外壁と最薄外壁以外で最も厚さの薄い外壁（ここでは第1，第5外壁105a，105e）に対応する面（ここでは第1，第5面102a，102e）の各々に関して、保護層84のうちその面を覆う部分がその面に垂直な方向から見たときに外壁全体と重複しており、且つ、外壁との重複率が80%以上であってもよい。

[0089] 上述した実施形態では、保護層84は内側保護層86を備えており素子本体102は内部空間90には露出していなかったが、これに限られない。例えば保護層84は内側保護層86を備えなくてもよい。図8はこの場合の変形例の保護層184の断面図である。保護層184は、外側保護層85と内部空間90とを備えており、素子本体102の表面である第1～第5面10

2 a ~ 1 0 2 e は内部空間 9 0 に露出している。

[0090] 上述した実施形態では、第 1 ~ 第 5 内部空間 9 0 a ~ 9 0 e が互いに直接的に連通していたが、これに限られない。例えば、第 1 ~ 第 5 内部空間 9 0 a ~ 9 0 e は互いに直接的に連通していなくてもよい。図 9, 1 0 はこの場合の変形例の保護層 2 8 4 の断面図であり、図 1 1 は図 9 の C - C 断面図である。図 9, 1 0 は、図 3, 4 と同様の断面を示している。保護層 2 8 4 は、内側保護層 8 6 を備えず、外側保護層 8 5 と、内部空間 9 0 と、第 1 ~ 第 5 支持部 2 8 7 a ~ 2 8 7 e とを備えている。第 1, 第 2 支持部 2 8 7 a, 2 8 7 b は、第 1 面 1 0 2 a と第 1 外側保護層 8 5 a との間に配設されて第 1 外側保護層 8 5 a を支持している（図 1 0, 1 1 参照）。第 1 支持部 2 8 7 a は第 1 内部空間 9 0 a と第 3 内部空間 9 0 c とを分離している。第 2 支持部 2 8 7 b は第 1 内部空間 9 0 a と第 4 内部空間 9 0 d とを分離している。第 3, 第 4 支持部 2 8 7 c, 2 8 7 d は、第 2 面 1 0 2 b と第 2 外側保護層 8 5 b との間に配設されて第 2 外側保護層 8 5 b を支持している（図 1 0 参照）。第 3 支持部 2 8 7 c は第 2 内部空間 9 0 b と第 3 内部空間 9 0 c とを分離している。第 4 支持部 2 8 7 d は第 2 内部空間 9 0 b と第 4 内部空間 9 0 d とを分離している。第 5 支持部 2 8 7 e は、第 1 ~ 第 4 面 1 0 2 a ~ 1 0 2 d と第 1 ~ 第 4 外側保護層 8 5 a ~ 8 5 d との間に配設されて第 1 ~ 第 4 外側保護層 8 5 a ~ 8 5 d を支持している（図 9, 1 1 参照）。第 5 支持部 2 8 7 e は、第 1 ~ 第 4 面 1 0 2 a ~ 1 0 2 d の前端の辺に沿って素子本体 1 0 2 の周囲を囲むように設けられており、第 5 内部空間 9 0 e と第 1 ~ 第 5 内部空間 9 0 a ~ 9 0 d とを分離している。このように、保護層 2 8 4 は第 1 ~ 第 5 支持部 2 8 7 a ~ 2 8 7 e を備えることにより、第 1 ~ 第 5 内部空間 9 0 a ~ 9 0 e は互いに直接的には連通しないようになっている。そのため、保護層 2 8 4 のうち第 1 ~ 第 4 保護層 8 4 a ~ 8 4 d は、いずれも、第 5 保護層 8 4 e が有する第 5 内部空間 9 0 e と直接的に連通する内部空間を有さない。これにより、第 5 面 1 0 2 e に垂直な方向に沿って第 5 保護層 8 4 e を通過してガス導入口 1 0 に向かう被測定ガスが、第 1 ~ 第 4 保

保護層 84 a ~ 84 d に到達しにくくなる。そのため、被測定ガスは被測定ガス流通部 9 内に導入されやすくなり、速やかに測定電極 44 に到達する。したがって、センサ素子 101 の応答性が向上する。なお、この保護層 284 では、第 1 面 102 a に垂直に第 1 保護層 84 a を見たときに、第 5 支持部 287 e が第 1 外壁 105 a と重複しているため、第 1 内部空間 90 a の第 1 重複率は 100% にはならない（図 11 参照）。この場合、第 1 重複率が 80% 以上になるように第 5 支持部 287 e の前後方向の幅を定めることが好ましい。第 5 支持部 287 e は第 2 ~ 第 4 面 102 b ~ 102 d 上にも配設されているため、第 2 ~ 第 4 重複率についても同様に 100% にはならない。この第 2 ~ 第 4 重複率についてもそれぞれ 80% 以上とすることが好ましい。

[0091] 上述した実施形態では、第 1 ~ 第 5 保護層 84 a ~ 84 e はそれぞれ 1 つの内部空間を有していたが、これに限らず 2 以上の内部空間を有していてもよい。図 12 は、この場合の変形例の保護層 384 の断面図である。図 12 は、図 11 と同様の位置の断面を示している。保護層 384 は、内側保護層 86 を備えず、外側保護層 85 と、内部空間 90 と、支持部 387 とを備えている。支持部 387 は、図 9, 11 に示した第 5 支持部 287 e と同様に、第 1 ~ 第 4 面 102 a ~ 102 d に沿って素子本体 102 の周囲を囲むように設けられている。この支持部 387 が存在することで、第 1 保護層 84 a は分離した 2 つの第 1 内部空間 390 a, 391 a を有している。第 2 ~ 第 4 保護層 84 b ~ 84 d についても同様にそれぞれ 2 つの内部空間を有している。図 12 では第 3 内部空間 390 c, 391 c 及び第 4 内部空間 390 d, 391 d を示し、2 つの第 2 内部空間については図示を省略する。第 1 保護層 84 a が 2 以上の内部空間を有する場合、第 1 重複率は第 1 外壁 105 a と 2 以上の内部空間全体との位置関係に基づいて定める。例えば図 12 では、第 1 内部空間 390 a, 391 a の各々は第 1 外壁 105 a との重複率は 80% 未満であるが、合計では 80% を超えている。そのため、第 1 保護層 84 a は第 1 重複率が 80% 以上である内部空間を有していることに

なる。第2～第5重複率についても同様にして定める。

[0092] 図9～13に示した第1～第5支持部287a～287e及び支持部387は、いずれも空間を分離するように配設されていたが、これに限らず図13、14に示す変形例の保護層484が有する支持部487のように、空間を分離しない柱状の支持部を配設してもよい。第1面102aに垂直な方向から見たときに、支持部487は6個のうち2個が第1外壁105aと重複しているが、支持部487を第1外壁105aと重複しないように配置してもよい。

[0093] 上述した実施形態では、素子本体102は第1～第5外壁105a～105eを有していたが、第1～第5外壁105a～105eを全て有している必要はない。例えば、図15に示す変形例のセンサ素子501では、第1拡散律速部11を形成する壁部506cがガス導入口10から離れて被測定ガス流通部9の内部に設けられている。この壁部506cは、図3の第5外壁105eと異なり第5面102eの一部を含んでおらず、内壁に相当する。そのため、センサ素子501の素子本体102は第5外壁を有さない。素子本体102が第5外壁を有さない場合、第1、第2の定義のいずれを用いても、最薄外壁は同じ外壁（ここでは第1外壁105a）となる。

[0094] 第1～第5外壁105a～105eの厚さT1～T5の大小関係は、上述した実施形態で示した大小関係に限られない。例えば、厚さT1～T5のうち厚さT1が最も小さくてもよい。第5外壁105eよりも薄い外壁105が存在する場合、第1、第2の定義のいずれを用いても、最薄外壁は同じ外壁となる。ここで、上述した実施形態では図3に示すように被測定ガス流通部9の天井面は平面であり第1外壁105aの厚さT1はいずれの位置でも同じ値になるが、第1外壁105aの厚さが一定でない場合には、第1外壁105aのうち最も厚さが薄くなる位置での厚さを厚さT1とする。厚さT2～T5についても同様とする。

[0095] 上述した実施形態では、被測定ガス流通部9は長手方向が素子本体102の長手方向と平行であったが、これに限られない。また、被測定ガス流通部

9のガス導入口10は第5面102eに開口していたが、第1面102aに開口しているなど、他の面に開口していてもよい。

[0096] 上述した実施形態では特に説明しなかったが、保護層84が備える第1～第5内部空間90a～90eの各々は、保護層84の構成材（例えば外側保護層85及び内側保護層86）中の気孔と区別できる大きさである。すなわち、外側保護層85及び内側保護層86中の気孔は、内部空間90には含まない。内部空間90（第1～第5内部空間90a～90eの各々）は、保護層84内の気孔とは異なる気孔より大きい空間である。例えば、第1内部空間90aのうち第1面102aの真上の領域に存在する部分の容積は、0.03mm³以上としてもよいし、0.04mm³以上としてもよいし、0.07mm³以上としてもよいし、0.5mm³以上としてもよいし、1.5mm³以上としてもよい。第2内部空間90bのうち第2面102bの真下の領域に存在する部分の容積は、0.03mm³以上としてもよいし、0.04mm³以上としてもよいし、0.07mm³以上としてもよいし、0.5mm³以上としてもよいし、1.5mm³以上としてもよい。第3内部空間90cのうち第3面102cの左方の領域に存在する部分の容積は、0.015mm³以上としてもよいし、0.2mm³以上としてもよいし、0.4mm³以上としてもよい。第4内部空間90dのうち第4面102dの右方の領域に存在する部分の容積は、0.015mm³以上としてもよいし、0.2mm³以上としてもよいし、0.4mm³以上としてもよい。第5内部空間90eのうち第5面102eの前方の領域に存在する部分の容積は、0.010mm³以上としてもよいし、0.1mm³以上としてもよいし、0.2mm³以上としてもよいし、0.3mm³以上としてもよい。ここで、「第1面102aの真上の領域」は、第1面102aに対して第1面102aに垂直な方向に存在する領域を意味し、第1面102aの左上、右上などは含まない。「第2面102bの真下の領域」、「第3面102cの左方の領域」、「第4面102dの右方の領域」、及び「第5面102eの前方の領域」についても同様である。また、第1内部空間90a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、第1面102aの真上の領域に存在する部分の容積が0.03mm³以上、0.04mm³以上、0.07mm³以上、0.5mm³以上、又は1.5mm³以上であってもよいし、複数の空間の合計として、第1面102aの真上の領域に存在する部分の容積が0.03mm³以上、0.04mm³以上、0.07mm³以上、0.5mm³以上、又は1.5mm³以上であってもよい。第2～第5内部空間90b～90e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。第1内部空間90aの高さは、第1面102aから第1外側保護層85aの上面までの高さの40%以上70%以下としてもよい。同様に、第2内部空間90bの高さは、第2面102bから第2外側保護層85bの下面までの高さの40%以上70%以下としてもよい。第3内部空間90cの高さは、第3面102cから第3外側保護層85cの左面までの高さの40%以上70%以下としてもよい。第4内部空間90dの高さは、第4面102dから第4外側保護層85dの右面までの高さの40%以上70%以下としてもよい。第5内部空間90eの高さは、第5面102eから第5外側保護層85eの前面までの高さの40%以上70%以下としてもよい。第1内部空間90aの高さは、保護層84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、10倍以上としてもよい。第2～第5内部空間90b～90eの各々の高さについても、同様に、保護層84の平均気孔径の5倍以上としてもよいし、10倍以上としてもよい。

[0097] 上述した実施形態では、素子本体102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。素子本体102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2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、素子本体102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2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48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42を第2内部空所40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。

[0098] 上述した実施形態では、 NO_x 濃度を検出するガスセンサ100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。

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1～8, 13, 14が本発明の実施例に相当し、実験例9～12, 15～30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]

内側保護層86を備えない点以外は図1～7に示した構成のセンサ素子101を以下のように作製して、実験例1とした。すなわち、実験例1のセンサ素子101の保護層84は、図8に示した保護層184と同じ態様とした。まず、長さが67.5mm、幅が4.25mm、厚さが1.45mmの図1～4に示した素子本体102を作製した。素子本体102を作製するにあたり、各層1～6に対応する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。そして、6枚のグリーンシートの各々に各電極等のパターンを印刷したあと、6枚のグリーンシートを積層及び焼成して、素子本体102を作製した。素子本体102は、上述した実施形態と同様に、第1～第5外壁105a～105eの厚さ $T_1 \sim T_5$ が、 $T_5 < T_1 < T_3 = T_4 < T_2$ の大小関係を満たすように作製した。

[0101] 次に、素子本体102に、保護層184すなわち内部空間90及び外側保

護層 85 を形成した。具体的には、まず素子本体 102 の第 1 ～第 5 面 102 a ～ 102 e 上の各々にビニル系樹脂からなる消失体をスクリーン印刷により形成した。消失体は、内部空間 90（第 1 ～第 5 内部空間 90 a ～ 90 e）の形状になるように形成した。次に、プラズマ溶射ガン（エリコンメテコ社製の Simplex Pro-90）を用いて、消失体の表面上にプラズマ溶射により外側保護層 85（第 1 ～第 5 外側保護層 85 a ～ 85 e）を形成した。外側保護層 85 を形成するプラズマ溶射の条件は、以下のようにした。プラズマ発生用ガスとして、アルゴンガス（流量 50 L/min）と水素（流量 2 L/min）とを混合したものを用いた。プラズマ発生用の印加電圧は、100 V の直流電圧とし、電流は 200 A とした。外側保護層 85 となる原料粒子（粉末溶射材料）としては、平均粒径が 30 μ m であるアルミナ粉末を用いた。原料粒子の供給に用いるキャリアガスは、アルゴンガス（流量 5 L/min）とした。プラズマガンの溶射の向きは、第 1 ～第 5 面 102 a ～ 102 e の各々に対して垂直とし、プラズマガンと第 1 ～第 5 面 102 a ～ 102 e との各々の距離は、120 mm 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。このようにして外側保護層 85 を形成した後、消失体を燃焼により消失させて、内部空間 90 を形成した。以上により、実験例 1 のセンサ素子 101 を得た。図 3 ～ 7 に示したように、実験例 1 のセンサ素子 101 では、第 1 ～第 5 内部空間 90 a ～ 90 e は、互いに隣接する空間同士が直接的に連通しており、内部空間 90 全体で一つの空間を形成している。また、実験例 1 のセンサ素子 101 は、第 1 ～第 5 重複率がいずれも 100 % である。第 1 ～第 5 外側保護層 85 a ～ 85 e は、いずれも厚さが 200 μ m であり、気孔率が 20 % であった。第 1 ～第 5 内部空間 90 a ～ 90 e の厚さは、200 μ m であった。

[0102] [実験例 2 ～ 6]

第 2 ～第 5 重複率は 100 % のままとしつつ、第 1 重複率が 100 % よりも小さい値となるように第 1 内部空間 90 a の形状を変更した点以外は、実験例 1 と同様にしてセンサ素子 101 を作製し、実験例 2 ～ 6 とした。実験

例 2～6 の第 1 重複率は、それぞれ 80%、60%、40%、20%、0% とした。実験例 2～5 の第 1 内部空間 90a の形状を図 16 に示す。図 16 は、センサ素子 101 の部分上面図である。図 16 では、実験例 2～5 の第 1 内部空間 90a の各々を、第 1 内部空間 90a2～90a5 として区別している。図 16 に示すように、実験例 2～5 においてこの順に第 1 内部空間 90a2～90a5 の前後の長さ及び左右の幅が共に小さくなっていくように、実験例 2～5 の第 1 内部空間 90a2～90a5 をそれぞれ形成した。また、第 1 内部空間 90a2～90a5 の各々は、各々の中心が、第 1 面 102a に垂直な方向から見たときに、第 1 外壁 105a の中心と一致するように配置した。なお、図 16 から分かるように、実験例 2～5 の第 1 内部空間 90a は第 2～第 5 内部空間 90b～90e のいずれとも直接的には連通していない。また、実験例 6 では保護層 84 は第 1 内部空間 90a を有さない。

[0103] [実験例 7～12]

保護層 84 が第 5 内部空間 90e を有し且つ第 1～第 4 内部空間 90a～90d を有さないように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、実験例 7 とした。したがって、実験例 7 では第 1～第 4 重複率はいずれも 0% とし、第 5 重複率は 100% とした。また、第 1～第 4 重複率は 0% のままとしつつ、第 5 重複率が 100% よりも小さい値となるように第 5 内部空間 90e の形状を変更した点以外は、実験例 7 と同様にしてセンサ素子 101 を作製し、実験例 8～12 とした。実験例 8～12 の第 5 重複率は、それぞれ 80%、60%、40%、20%、0% とした。実験例 8～11 の第 5 内部空間 90e の形状は、実験例 2～5 の第 1 内部空間 90a と同様に変化させた。すなわち、実験例 8～11 においてこの順に第 5 内部空間 90e が小さくなっていくようにし、且つ、実験例 8～11 の第 5 内部空間 90e の各々は、各々の中心が、第 5 面 102e に垂直な方向から見たときに、第 5 外壁 105e の中心と一致するように配置した。また、実験例 12 では保護層 84 は第 5 内部空間 90e を含め内部空間 90 を全く有さない。

い。

[0104] [実験例 13～18]

保護層 84 が第 1 内部空間 90 a を有し且つ第 2～第 5 内部空間 90 b～90 e を有さないように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、実験例 13 とした。したがって、実験例 13 では第 2～第 5 重複率はいずれも 0% とし、第 1 重複率は 100% とした。また、第 2～第 5 重複率は 0% のままとしつつ、第 1 重複率が 100% よりも小さい値となるように第 1 内部空間 90 a の形状を変更した点以外は、実験例 13 と同様にしてセンサ素子 101 を作製し、実験例 14～18 とした。実験例 14～18 の第 1 重複率は、それぞれ 80%、60%、40%、20%、0% とした。実験例 14～17 の第 1 内部空間 90 a の形状は、実験例 2～5 の第 1 内部空間 90 a と同様に、図 16 に示したように変化させた。また、実験例 18 では保護層 84 は第 1 内部空間 90 a を含め内部空間 90 を全く有さない。

[0105] [実験例 19～24]

保護層 84 が第 2 内部空間 90 b を有し且つ第 1、第 3～第 5 内部空間 90 a、90 c～90 e を有さないように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、実験例 19 とした。したがって、実験例 19 では第 1、第 3～第 5 重複率はいずれも 0% とし、第 2 重複率は 100% とした。また、第 1、第 3～第 5 重複率は 0% のままとしつつ、第 2 重複率が 100% よりも小さい値となるように第 2 内部空間 90 b の形状を変更した点以外は、実験例 19 と同様にしてセンサ素子 101 を作製し、実験例 20～24 とした。実験例 20～24 の第 2 重複率は、それぞれ 80%、60%、40%、20%、0% とした。実験例 20～23 の第 2 内部空間 90 b の形状は、実験例 2～5 の第 1 内部空間 90 a と同様に変化させた。すなわち、実験例 20～23 においてこの順に第 2 内部空間 90 b が小さくなっていくようにし、且つ、実験例 20～23 の第 2 内部空間 90 b の各々は、各々の中心が、第 2 面 102 b に垂直な方向から見たときに、第 2 外壁 105 b の

中心と一致するように配置した。また、実験例 24 では保護層 84 は第 2 内部空間 90b を含め内部空間 90 を全く有さない。

[0106] [実験例 25～30]

保護層 84 が第 3 内部空間 90c を有し且つ第 1, 第 2, 第 4, 第 5 内部空間 90a, 90b, 90d, 90e を有さないように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、実験例 25 とした。したがって、実験例 25 では第 1, 第 2, 第 4, 第 5 重複率はいずれも 0% とし、第 3 重複率は 100% とした。また、第 1, 第 2, 第 4, 第 5 重複率は 0% のままとしつつ、第 3 重複率が 100% よりも小さい値となるように第 3 内部空間 90c の形状を変更した点以外は、実験例 25 と同様にしてセンサ素子 101 を作製し、実験例 26～30 とした。実験例 26～30 の第 3 重複率は、それぞれ 80%, 60%, 40%, 20%, 0% とした。実験例 26～29 の第 3 内部空間 90c の形状は、実験例 2～5 の第 1 内部空間 90a と同様に変化させた。すなわち、実験例 26～29 においてこの順に第 3 内部空間 90c が小さくなっていくようにし、且つ、実験例 26～29 の第 3 内部空間 90c の各々は、各々の中心が、第 3 面 102c に垂直な方向から見たときに、第 3 外壁 105c の中心と一致するように配置した。また、実験例 30 では保護層 84 は第 3 内部空間 90c を含め内部空間 90 を全く有さない。

[0107] なお、実験例 12, 18, 24, 30 はいずれも内部空間 90 を全く有さず、実質的に同じセンサ素子 101 である。

[0108] [耐被水性の評価]

実験例 1～30 のセンサ素子 101 について、素子本体 102 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、センサ素子 101 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 内部空間 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 I_{p0} が安定するのを待った後、保護層 84 に水滴をたらし、ポンプ電流 I_{p0} 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 102 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 102 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 20 内に酸素が流入しやすくなるため、ポンプ電流 I_{p0} の値が大きくなる。そのため、ポンプ電流 I_{p0} 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 102 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、クラックが生じなかった最大の水滴の量を耐被水量とした。耐被水量は、実験例 1～30 の各々について、10 本のセンサ素子 101 の耐被水量の平均値として導出した。耐被水量が大きいほど、素子本体 102 の耐被水性が高いことを意味する。センサ素子 101 における水滴をたらす位置は、外側保護層 85 の表面のうち、第 1～第 5 内部空間 90a～90e の中で重複率を変化させている内部空間に近い位置とした。具体的には、実験例 1～6, 13～18 は第 1 内部空間 90a の第 1 重複率を変化させているため、これらの試験では第 1 外側保護層 85a の表面のうち前後左右の中心に水滴をたらしした。同様に、実験例 7～12 の試験では第 5 外側保護層 85e の表面のうち上下左右の中心に水滴をたらしした。実験例 19～24 の試験では第 2 外側保護層 85b の表面のうち前後左右の中心に水滴をたらしした。実験例 25～30 の試験では第 3 外側保護層 85c の表面のうち上下前後の中心に水滴をたらしした。

[0109] 実験例 1～30 の各々の第 1～第 5 重複率及び耐被水量を、表 1 に示す。

[0110]

[表1]

	第1重複率[%]	第2重複率[%]	第3重複率[%]	第4重複率[%]	第5重複率[%]	耐被水量[μ L]
実験例1	100	100	100	100	100	35
実験例2	80	100	100	100	100	32
実験例3	60	100	100	100	100	18
実験例4	40	100	100	100	100	12
実験例5	20	100	100	100	100	8
実験例6	0	100	100	100	100	6
実験例7	0	0	0	0	100	22
実験例8	0	0	0	0	80	21
実験例9	0	0	0	0	60	14
実験例10	0	0	0	0	40	8
実験例11	0	0	0	0	20	6
実験例12	0	0	0	0	0	5
実験例13	100	0	0	0	0	21
実験例14	80	0	0	0	0	20
実験例15	60	0	0	0	0	10
実験例16	40	0	0	0	0	8
実験例17	20	0	0	0	0	6
実験例18	0	0	0	0	0	5
実験例19	0	100	0	0	0	12
実験例20	0	80	0	0	0	10
実験例21	0	60	0	0	0	9
実験例22	0	40	0	0	0	6
実験例23	0	20	0	0	0	5
実験例24	0	0	0	0	0	5
実験例25	0	0	100	0	0	8
実験例26	0	0	80	0	0	8
実験例27	0	0	60	0	0	6
実験例28	0	0	40	0	0	5
実験例29	0	0	20	0	0	5
実験例30	0	0	0	0	0	5

[0111] 実験例7～12の結果から、以下のことが確認された。第1の定義による最薄外壁である第5外壁105eと第5内部空間90eとの重複率である第5重複率が80%以上である実験例7, 8は、耐被水量が20 μ L以上という大きい値であった。また、実験例7, 8は、第5重複率が80%未満である実験例9～12よりも素子本体102の耐被水性が高いことが確認された。

[0112] 実験例13～18の結果から、以下のことが確認された。第2の定義による最薄外壁である第1外壁105aと第1内部空間90aとの重複率である第1重複率が80%以上である実験例13, 14は、耐被水量が20 μ L以上という大きい値であった。また、実験例13, 14は、第1重複率が80%未満である実験例15～18よりも素子本体102の耐被水性が高いことが確認された。

[0113] また、実験例7, 8, 13, 14のいずれも、実験例19～30よりも耐

被水量が大きい値になっていた。したがって、第1の定義による最薄外壁でも第2の定義による最薄外壁でもない第2外壁105bや第3外壁105cに関する重複率である第2、第3重複率を大きくした場合よりも、最薄外壁に関する重複率である第1重複率や第5重複率を80%以上とした場合の方が、素子本体102の耐被水性が向上することが確認された。

[0114] 実験例1～6においても、実験例13～18の結果と同様に、第1重複率が80%以上であることで耐被水性が向上することが確認された。また、実験例1～6は実験例7～30と比較して実験例1～6では全体的に耐被水量が大きい傾向にあった。これは、実験例7～30では第1～第5内部空間90a～90eのうち多くても1つしか存在しないのに対し、実験例1～6はいずれも少なくとも第2～第5内部空間90b～90eを備えており、素子本体102における最薄外壁以外の外壁105の割れも抑制されているためと考えられる。特に、第1～第5重複率がいずれも80%以上である実験例1、2は、実験例3～30と比べて耐被水性が向上することが確認された。

[0115] なお、実験例3～6は、第1の定義による最薄外壁（第5外壁105e）に関する重複率である第5重複率は100%であるが、同じ第5重複率が100%である実験例7よりは耐被水量が小さくなっている。これは、耐被水量の測定時の水滴をたらす位置の影響と考えられる。すなわち、実験例3～6では第1外側保護層85aの表面に水滴をたらして耐被水量を測定しているため、第5重複率が大きいことよりも第1重複率が小さいことがより強く影響して、耐被水量が小さくなっていると考えられる。実験例7では、第5外側保護層85eの表面に水滴をたらして耐被水量を測定しているため、第5重複率が大きいことが強く影響して、耐被水量が大きくなっていると考えられる。したがって、実験例3～6においても実験例7と同様に第5外側保護層85eの表面に水滴をたらした場合には、実験例7と同じ又はそれ以上の耐被水量になると推測される。

[0116] 第4重複率を変化させた試験は行っていないが、図1～7に示した素子本体102はほぼ左右対称であり上述したように第3外壁105cの厚さT3

と第4外壁105dの厚さT4とは等しいことから、第1～第3、第5重複率を0%として第4重複率のみを変化させた場合は、実験例25～30とほぼ同じ結果になると考えられる。

[0117] 本出願は、2019年11月22日に出願された日本国特許出願第2019-211702号、2019年2月26日に出願された日本国特許出願第2019-033351号および2019年11月5日に出願された日本国特許出願第2019-200859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

[0118] 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

[0119] 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、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 保護層、84a～84e 第1～第5保護層、85 外側保護層、85a～85e 第1～第5外側保護層、86 内側保護層、8

6 a ~ 8 6 e 第1 ~ 第5内側保護層、9 0 内部空間、9 0 a ~ 9 0 e
第1 ~ 第5内部空間、9 0 a 2 ~ 9 0 a 5 第1内部空間、1 0 0 ガスセ
ンサ、1 0 1 センサ素子、1 0 2 素子本体、1 0 2 a ~ 1 0 2 f 第1
面 ~ 第6面、1 0 5 外壁、1 0 5 a ~ 1 0 5 e 第1 ~ 第5外壁、1 0 6
a, 1 0 6 b 壁部、1 8 4 保護層、2 8 4 保護層、2 8 7 a ~ 2 8 7
e 第1 ~ 第5支持部、3 8 4 保護層、3 8 7 支持部、3 9 0 a, 3 9
1 a 第1内部空間、3 9 0 c, 3 9 1 c 第3内部空間、3 9 0 d, 3 9
1 d 第4内部空間、4 8 4 保護層、4 8 7 支持部、5 0 1 センサ素
子、5 0 6 c 壁部。

請求の範囲

- [請求項1] 酸素イオン伝導性の固体電解質体を有し、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た長尺な直方体形状の素子本体と、
- 前記被測定ガス流通部の内周面上に配設された測定電極と、
- 前記素子本体の長手方向の一端面である第5面と、前記素子本体の辺で該第5面と接する第1～第4面と、を覆う多孔質の保護層と、
- を備え、
- 前記素子本体の一部であり前記被測定ガス流通部から前記第1～第5面の各々までの部分に存在する外壁の中で最も薄い外壁を最薄外壁とし、前記第1～第5面のうち該最薄外壁に対応する面を最接近面として、前記保護層のうち該最接近面を覆う部分は、該最接近面に垂直な方向から見たときに該最薄外壁全体と重複しており、
- 前記保護層のうち前記最接近面を覆う部分は、該最接近面に垂直な方向から見たときに前記最薄外壁の80%以上と重複している1以上の内部空間を有している、
- センサ素子。
- [請求項2] 酸素イオン伝導性の固体電解質体を有し、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た長尺な直方体形状の素子本体と、
- 前記被測定ガス流通部の内周面上に配設された測定電極と、
- 前記素子本体の長手方向の一端面である第5面と、前記素子本体の辺で該第5面と接する第1～第4面と、を覆う多孔質の保護層と、
- を備え、
- 前記被測定ガス流通部は、長手方向が前記素子本体の長手方向に沿っており、
- 前記素子本体は、前記被測定ガス流通部から前記第1～第5面の各々までの部分である第1～第5外壁を有しており、

前記第 1 ～第 4 外壁の中で最も薄い外壁を最薄外壁とし、前記第 1 ～第 4 面のうち該最薄外壁に対応する面を最接近面として、前記保護層のうち該最接近面を覆う部分は、該最接近面に垂直な方向から見たときに該最薄外壁全体と重複しており、

前記保護層のうち前記最接近面を覆う部分は、該最接近面に垂直な方向から見たときに前記最薄外壁の 80%以上と重複している 1 以上の内部空間を有している、

センサ素子。

[請求項3] 前記最接近面に垂直な方向から見たときに、前記 1 以上の内部空間が前記最薄外壁の 100%と重複している、

請求項 1 又は 2 に記載のセンサ素子。

[請求項4] 前記第 1 ～第 5 面のうち前記最接近面以外の 1 以上の面の各々に関して、前記保護層のうちその面を覆う部分は、その面に垂直な方向から見たときにその面に対応する前記外壁の 80%以上と重複している 1 以上の内部空間を有している、

請求項 1 ～3 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子。

[請求項5] 前記素子本体は、前記外壁として、前記被測定ガス流通部から前記第 1 ～第 5 面の各々までの部分である第 1 ～第 5 外壁を有しており、

前記第 1 ～第 5 面のうち前記最接近面以外の 4 つの面の各々に関して、前記保護層のうちその面を覆う部分は、その面に垂直な方向から見たときにその面に対応する前記外壁の 80%以上と重複している 1 以上の内部空間を有している、

請求項 1 ～4 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子。

[請求項6] 前記保護層は、前記最接近面を覆う部分に、前記 1 以上の内部空間よりも外側に位置する外側保護層と、前記 1 以上の内部空間よりも内側に位置し且つ該最接近面に接する内側保護層と、を有している、

請求項 1 ～5 のいずれか 1 項に記載のセンサ素子。

[請求項7] 前記ガス流通部の入口であるガス導入口は、前記素子本体の前記第

5面に開口しており、

前記保護層のうち前記第5面を覆う部分は、内部空間を有しており、

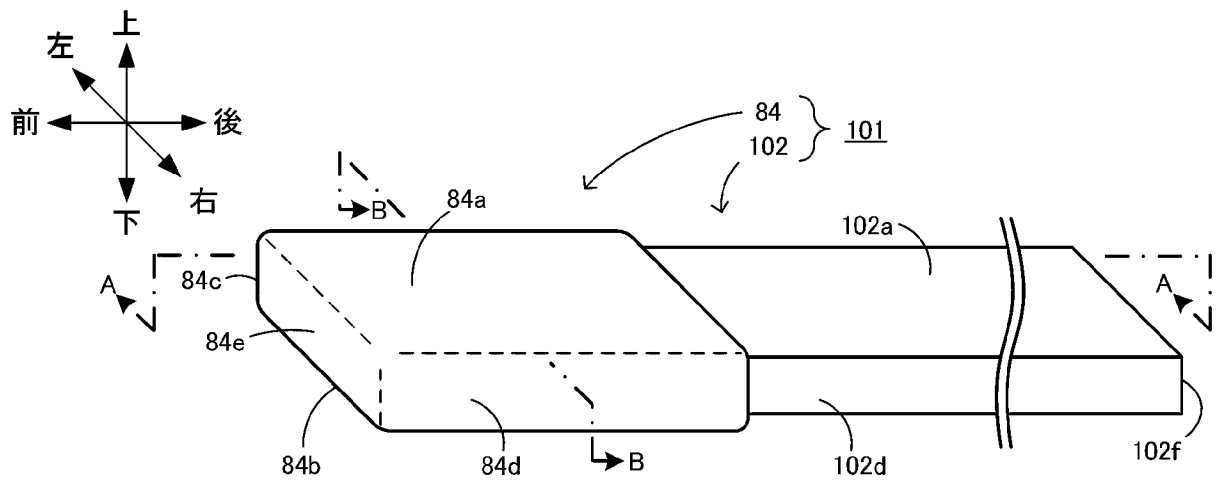
前記保護層のうち前記第1～第4面を覆う部分は、該保護層のうち前記第5面を覆う部分が有する前記内部空間と直接的に連通する内部空間を有さない、

請求項1～6のいずれか1項に記載のセンサ素子。

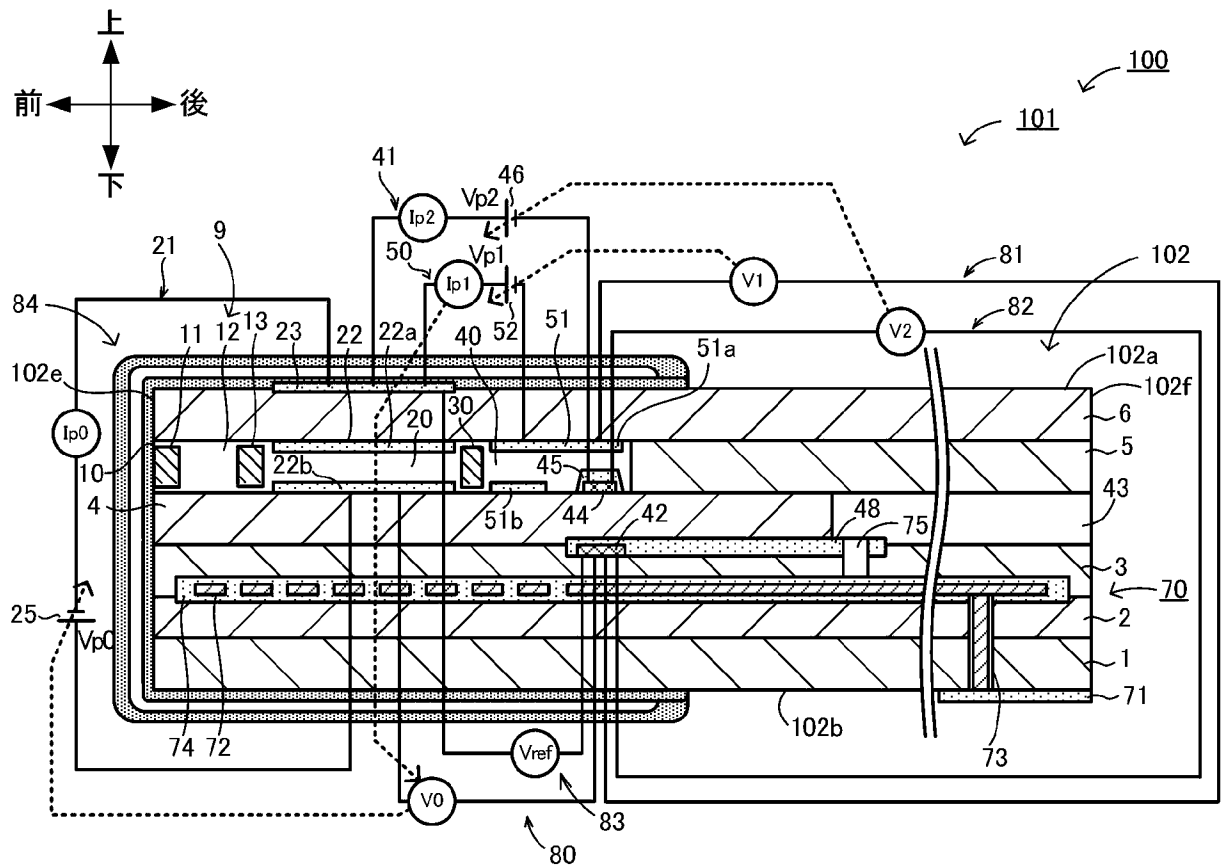
[請求項8]

請求項1～7のいずれか1項に記載のセンサ素子を備えたガスセンサ。

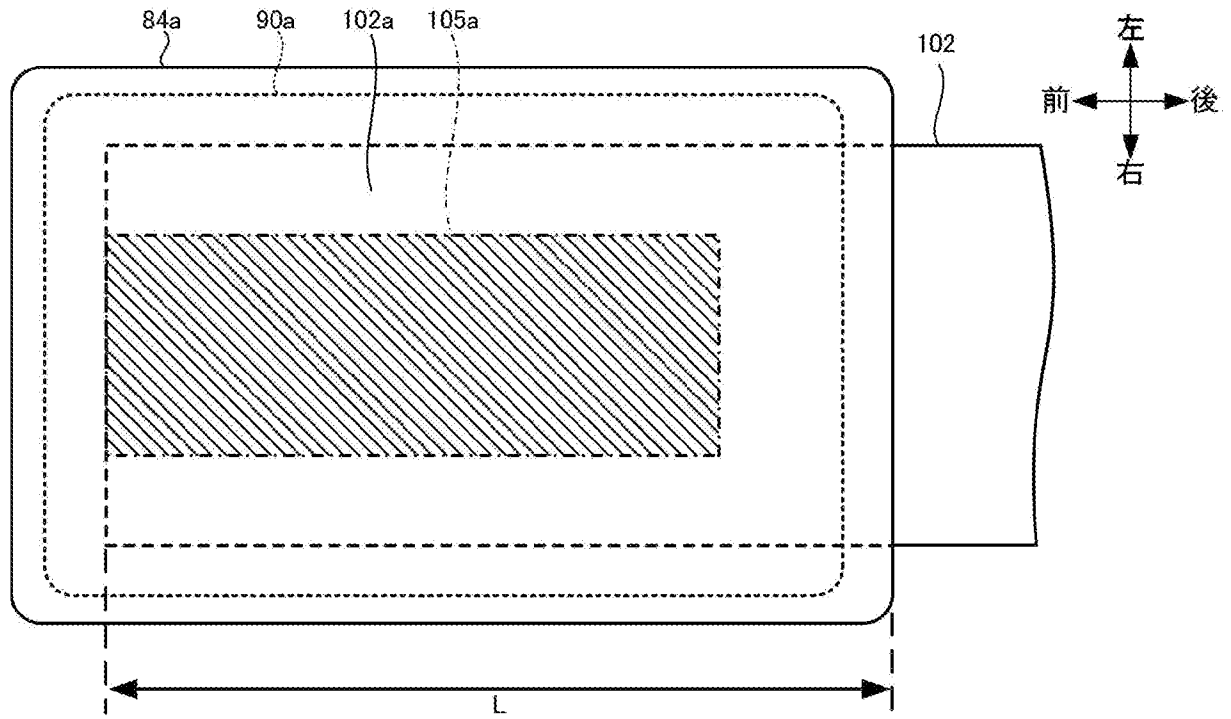
[図1]



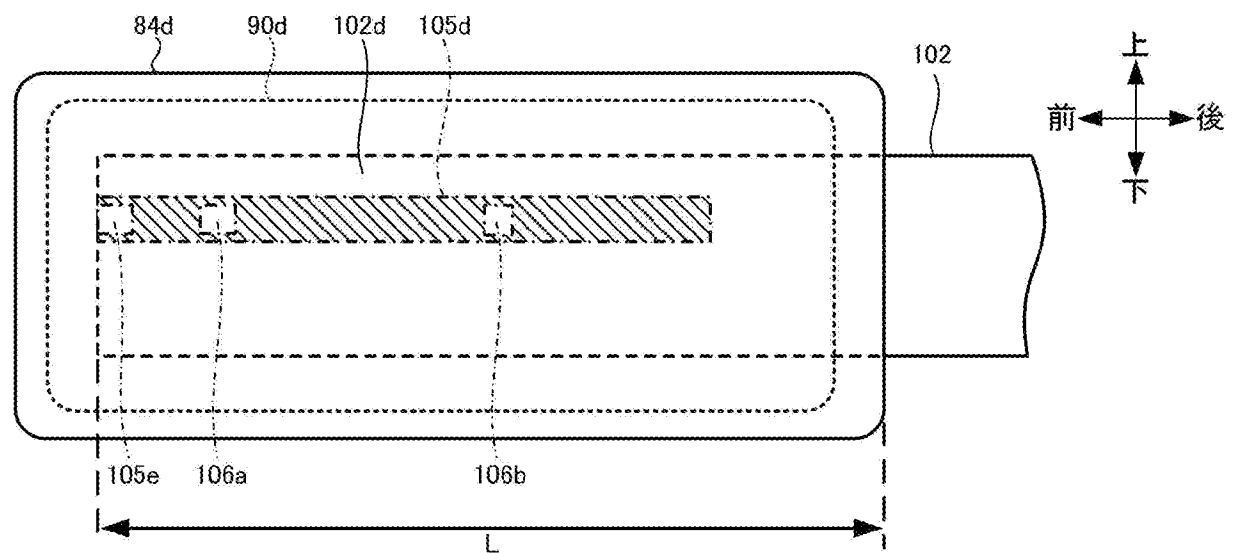
[図2]



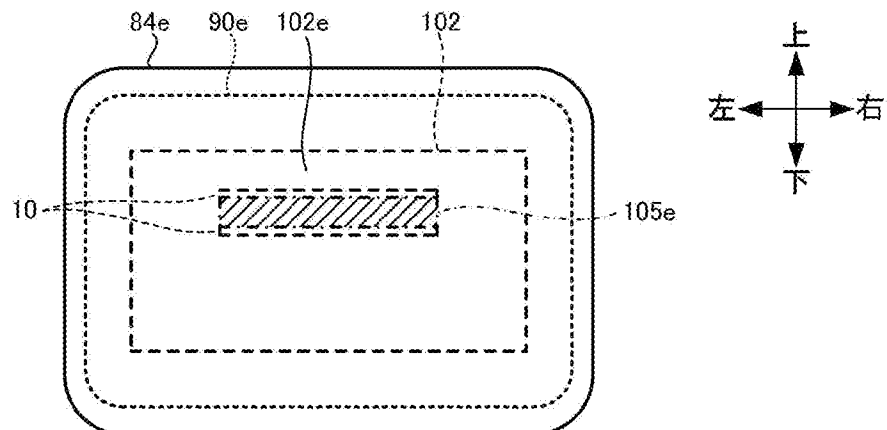
[図5]



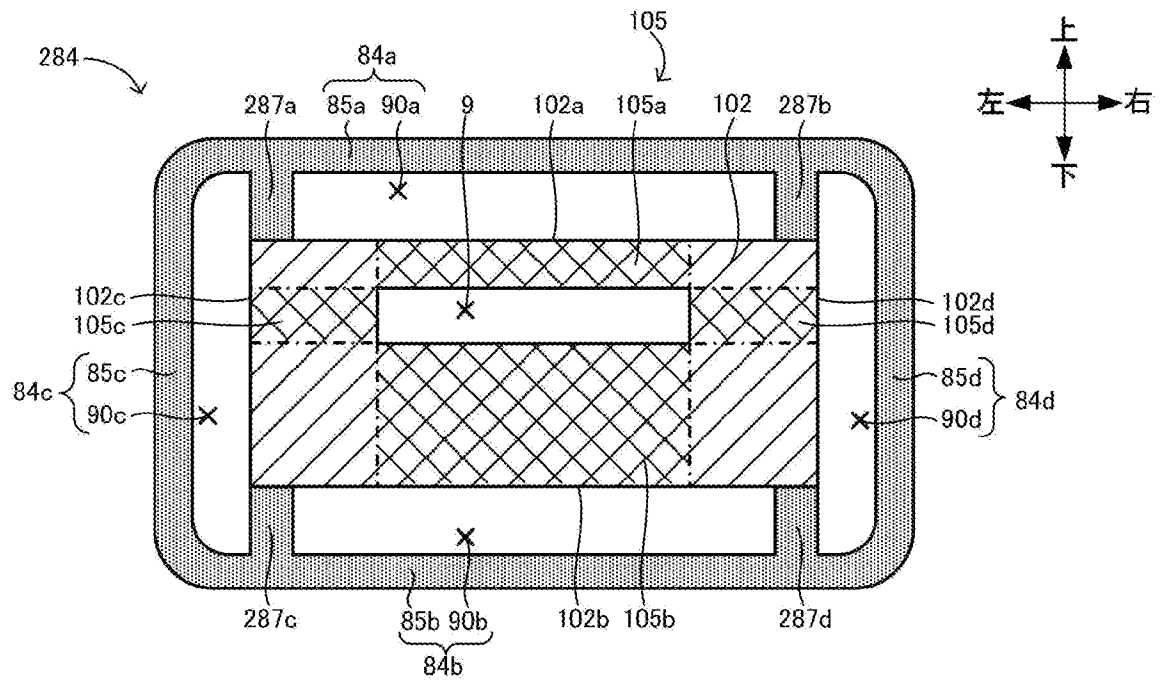
[図6]



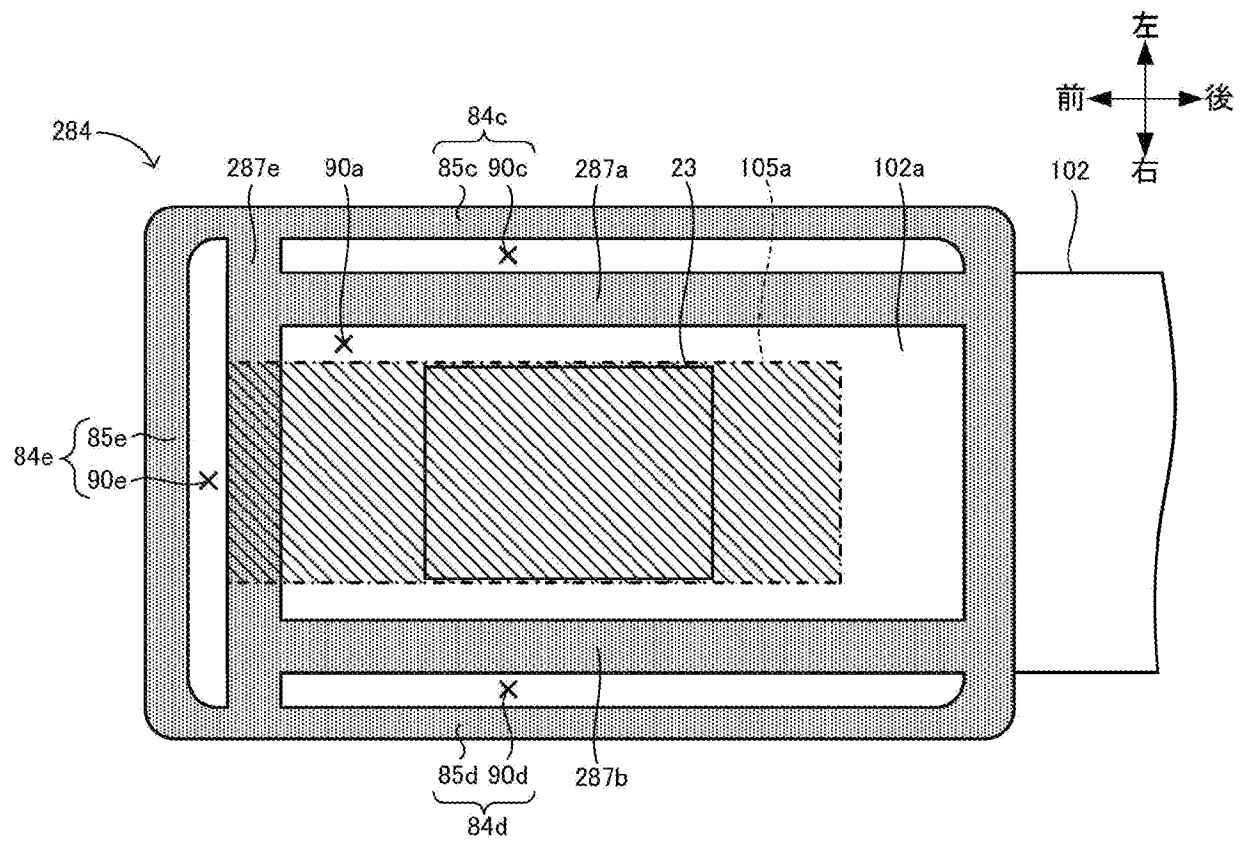
[図7]



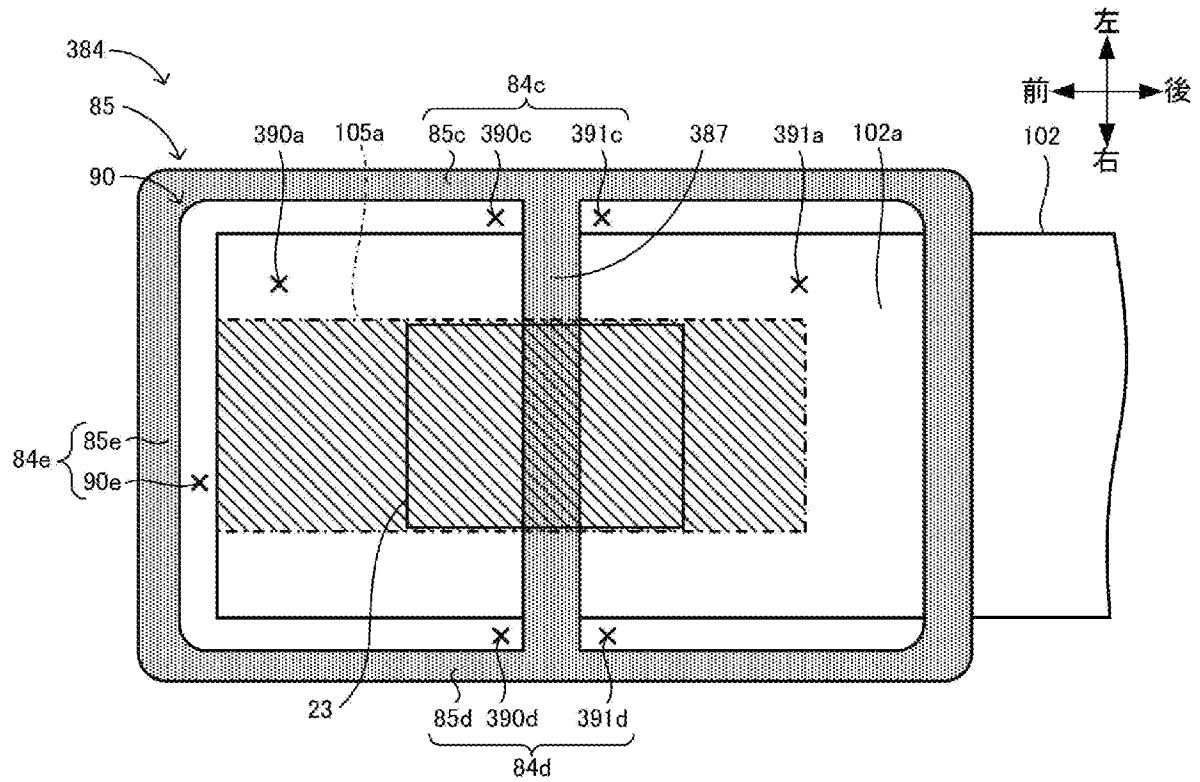
[図10]



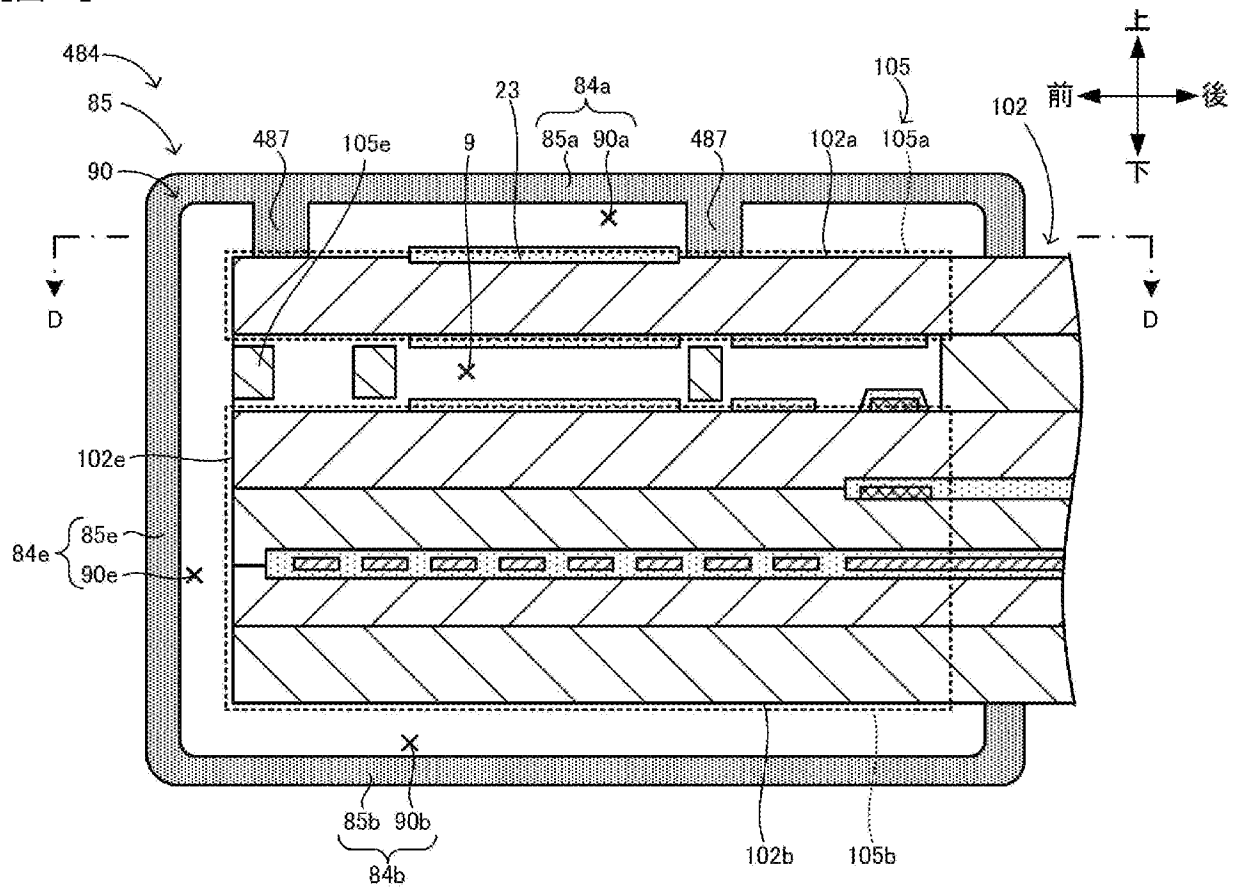
[図11]



[図12]

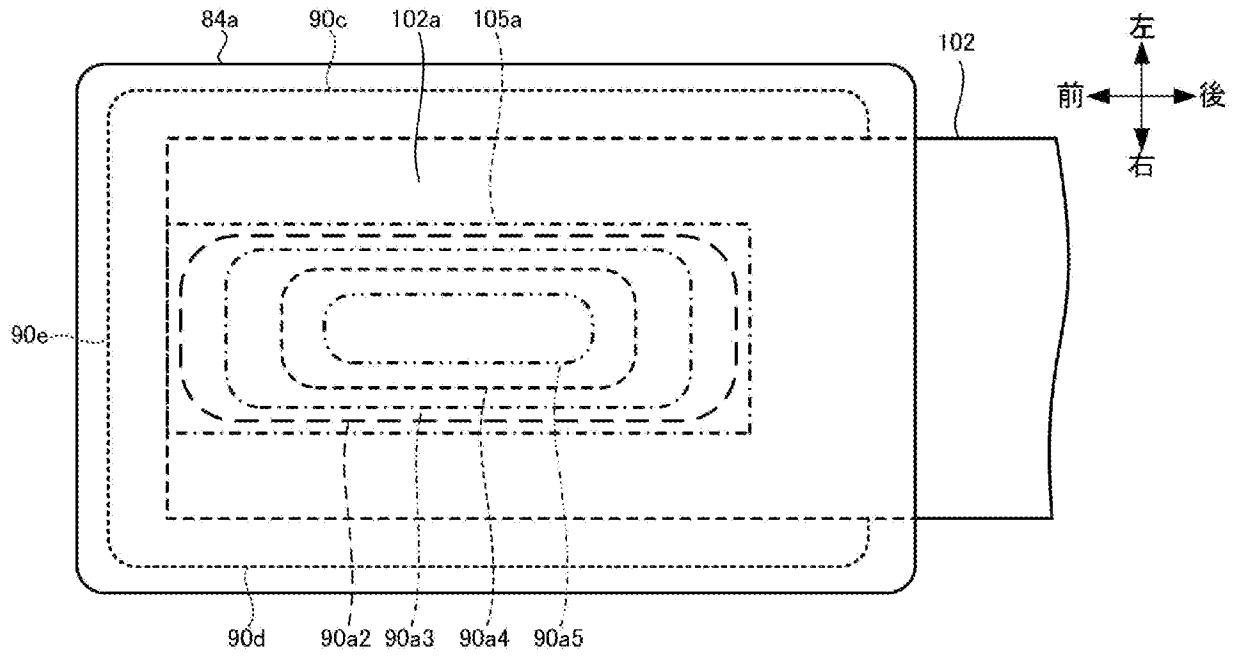


[図13]



[illegible][illegible]

[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/407 (2006.01) i; G01N 27/416 (2006.01) i
FI: G01N27/416 331; G01N27/407

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)

G01N27/406-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	1971-2020
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.
X	JP 2016-188856 A (NGK INSULATORS, LTD.) 04.11.2016	2, 4-6
Y	(2016-11-04) paragraphs [0024]-[0049], [0063]-[0068], fig. 1-5	1, 3, 7-8
Y	JP 2012-168030 A (NIPPON SOKEN, INC.) 06.09.2012 (2012-09-06) abstract, paragraphs [0044], [0052]-[0056], [0062], fig. 1, 4	1, 3, 7-8
Y	JP 2015-34782 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 19.02.2015 (2015-02-19) paragraphs [0050], [0052], [0057]-[0062], fig. 2-4	1, 3, 7-8

☐ 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
21 February 2020 (21.02.2020)

Date of mailing of the international search report
10 March 2020 (10.03.2020)

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/JP2019/050714

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-188856 A	04 Nov. 2016	US 2016/0282301 A1 paragraphs [0056]- [0081], [0095]- [0099], fig. 1-5 EP 3073257 A1 (Family: none)	
JP 2012-168030 A	06 Sep. 2012	US 2015/0040642 A1 paragraphs [0050], [0053], [0058]- [0061], fig. 2-4 CN 104345081 A	
JP 2015-34782 A	19 Feb. 2015		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/407(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i FI: G01N27/416 331; G01N27/407		
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）） G01N27/406-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 1971-2020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
X	JP 2016-188856 A（日本碍子株式会社）04.11.2016（2016-11-04） 段落[0024]-[0049], [0063]-[0068], 図1-5	2, 4-6
Y		1, 3, 7-8
Y	JP 2012-168030 A（株式会社日本自動車部品総合研究所）06.09.2012（2012-09-06） [要約], 段落[0044], [0052]-[0056], [0062], 図1, 4	1, 3, 7-8
Y	JP 2015-34782 A（日本特殊陶業株式会社）19.02.2015（2015-02-19） 段落[0050], [0052], [0057]-[0062], 図2-4	1, 3, 7-8
☐ 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 21.02.2020		国際調査報告の発送日 10.03.2020
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） 櫃本 研太郎 2J 4411 電話番号 03-3581-1101 内線 3252

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/JP2019/050714

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-188856	A	04.11.2016	US 2016/0282301 A1 段落[0056]-[0081], [0095]- [0099], 図1-5 EP 3073257 A1	
JP	2012-168030	A	06.09.2012	(ファミリーなし)	
JP	2015-34782	A	19.02.2015	US 2015/0040642 A1 段落[0050], [0053], [0058]- [0061], 図2-4 CN 104345081 A	