

(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  
2016年6月23日(23.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/098844 A1

- (51) 国際特許分類:  
G01N 27/416 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085321
- (22) 国際出願日: 2015年12月17日(17.12.2015)
- (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 2014-254877 2014年12月17日(17.12.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 杉浦 啓(SUGIURA, Kei); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 菊地 保宏(KIKUCHI, Yasuhiro); 〒1600003 東京都新宿区本塩町18番地4 MY K四ツ谷 2階 よつや国際特許事務所 Tokyo (JP).

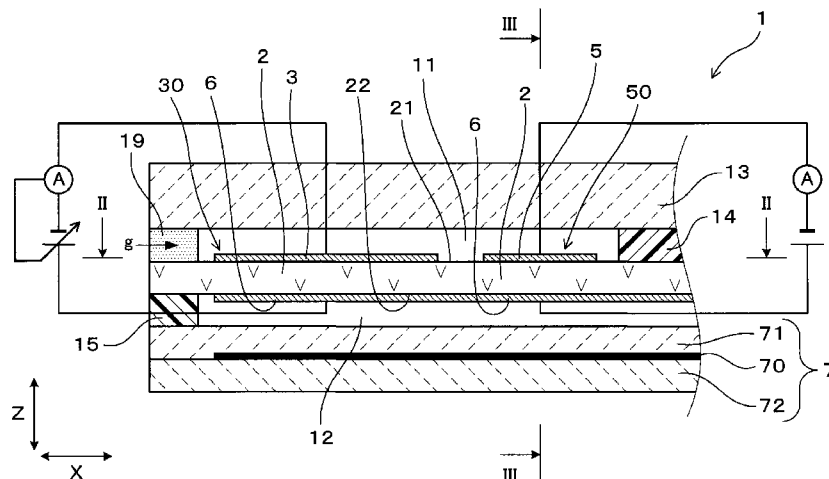
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GAS SENSOR AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ガスセンサ及びその製造方法



(57) Abstract: Provided are a gas sensor in which the accuracy of measurement of a specific gas is hard to impair even when a pump electrode is heated, and a method for producing the gas sensor. A measured gas chamber 11, a reference gas chamber 12, a solid electrolyte 2, a pump electrode 3, a sensor electrode 5, a reference electrode 6, and a heater 7 are included. The pump electrode 3 contains Pt, Au, and an aggregate 31. After production of the gas sensor 1, the pump electrode 3 has a porosity of not more than 5.2 vol%, a surface roughness Ra of 0.5 to 9.1  $\mu\text{m}$ , and the content of the aggregate 31 of not less than 4.9 vol% in a state where the pump electrode 3 has not yet been heated to an activation temperature of the solid electrolyte 2.

(57) 要約: ポンプ電極が加熱されても、特定ガスの測定精度が低下しにくいガスセンサと、その製造方法を提供する。被測定ガス室11と、基準ガス室12と、固体電解質体2と、ポンプ電極3と、センサ電極5と、基準電極6と、ヒータ7とを備える。ポンプ電極3は、PtとAuと骨材31とを含有する。ガスセンサ1の製造後、ポンプ電極3が未だ固体電解質体2の活性化温度まで加熱されていない状態において、ポンプ電極3は、気孔率が5.2 vol%以下であり、表面粗さRaが0.5~9.1  $\mu\text{m}$ であり、かつ骨材31の含有率が4.9 vol%以上とされている。

WO 2016/098844 A1

## 明 細 書

発明の名称： ガスセンサ及びその製造方法

### 関連出願の相互参照

[0001] 本出願は2014年12月17日に提出された日本出願番号2014-254877号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

### 技術分野

[0002] 本開示は、被測定ガスに含まれる特定ガスの濃度を測定するガスセンサと、その製造方法に関する。

### 背景技術

[0003] 従来から、自動車の排ガス等に含まれるNO<sub>x</sub>等の濃度を測定するガスセンサが知られている（下記特許文献1参照）。このガスセンサは、上記排ガス等の被測定ガスが導入される被測定ガス室と、大気等の基準ガスが導入される基準ガス室と、これら被測定ガス室と基準ガス室との間に介在する固体電解質体とを備える。

[0004] 固体電解質体は、ジルコニア等の、酸素イオン伝導性を示す材料からなる。固体電解質体の、被測定ガス室側の表面には、ポンプ電極とセンサ電極とが形成されている。また、固体電解質体の、基準ガス室側の表面には、基準電極が形成されている。

[0005] 上記ポンプ電極と固体電解質体と基準電極とによって、被測定ガスに含まれる酸素を低減させるポンプセルが形成されている。また、上記センサ電極と固体電解質体と基準電極とによって、被測定ガスに含まれる、NO<sub>x</sub>等の特定ガスの濃度を測定するセンサセルが形成されている。センサセルは、酸素と特定ガスとの両方に感度を有する。そのため、上記ガスセンサは、ポンプセルを用いて被測定ガス中の酸素濃度を低減させてから、センサセルによって特定ガスの濃度を測定するよう構成されている。

[0006] ポンプ電極は、酸素分子を酸素イオンに還元する性質を有する、Pt-Au合金等によって形成されている。被測定ガスに含まれる酸素分子は、ポン

プ電極の表面において酸素イオンに還元され、その後、固体電解質体の内部を通して、基準ガス室から排出される。

[0007] ポンプ電極の内部には、被測定ガスが入ることが可能な気孔が形成されている。これにより、ポンプ電極の、被測定ガスとの接触面積を増やし、被測定ガス中の酸素を排出する能力を高めている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-244117号公報

## 発明の概要

[0009] しかしながら、本発明者は、上記ガスセンサは、製造後、使用したり、高温耐久試験を行ったりしていると、ポンプセルの酸素排出能力が次第に低減する可能性があるという課題を見出した。すなわち、ガスセンサを使用したり高温耐久試験を行ったりする場合は、ヒータ等によって固体電解質体を活性化温度まで加熱する必要がある。この熱によってポンプ電極も加熱される。ポンプ電極には、融点が高いAuが含まれているため、ポンプ電極を構成する合金粒子の融点は比較的低い。そのため、長時間加熱していると合金粒子が凝集し、この凝集した合金粒子により、気孔が充填されることがある。したがって、ポンプ電極の、被測定ガスとの接触面積が減少し、被測定ガス中の酸素を排出する能力が次第に低減するおそれがある。その結果、酸素濃度が高い被測定ガスが次第にセンサセルに伝わるようになり、センサセルによる、特定ガスの測定精度が徐々に低下するおそれがある。

[0010] 本開示は、かかる背景に鑑みてなされたもので、ポンプ電極が加熱されても、特定ガスの測定精度が低下しにくいガスセンサと、その製造方法を提供しようとするものである。

[0011] 本開示の第1の態様は、被測定ガスに含まれる特定ガスの濃度を測定するガスセンサであって、上記被測定ガスが導入される被測定ガス室と、基準ガスが導入される基準ガス室と、酸素イオン伝導性を有し、上記被測定ガス室と上記基準ガス室との間に介在する固体電解質体と、該固体電解質体におけ

る上記被測定ガス室側の表面に形成されたポンプ電極及びセンサ電極と、上記固体電解質体における上記基準ガス室側の表面に形成された基準電極とを備え、上記固体電解質体と上記ポンプ電極と上記基準電極とによって、上記被測定ガス中の酸素濃度を低減させるポンプセルが形成され、上記固体電解質体と上記センサ電極と上記基準電極とによって、上記ポンプセルを用いて酸素濃度を低減させた後における上記被測定ガス中の上記特定ガスの濃度を測定するセンサセルが形成され、上記ポンプ電極はPtとAuと骨材とを含有し、上記ガスセンサの製造後、上記ポンプ電極が未だ上記固体電解質体の活性化温度まで加熱されていない状態において、上記ポンプ電極は、気孔率が5.2vol%以下であり、表面粗さRaが0.5~9.1 $\mu$ mであり、かつ上記骨材の含有率が4.9vol%以上であることを特徴とするガスセンサにある。

[0012] 本発明の第2の態様は、未焼成の上記固体電解質体である固体電解質未焼成体の表面に、未焼成の上記ポンプ電極であるポンプ電極未焼成体を印刷する印刷工程と、表面に微小な凹凸が形成された凹凸形成具を上記ポンプ電極未焼成体に押し当てて、該ポンプ電極未焼成体の表面を粗くする表面加工工程と、上記ポンプ電極未焼成体を用いて、未焼成の上記ガスセンサであるセンサ未焼成体を組み立てる組み立て工程と、上記センサ未焼成体を焼成して上記ガスセンサを形成する焼成工程とを行うことを特徴とするガスセンサの製造方法にある。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例1における、ガスセンサの断面図。

[図2]図1のII-II断面図。

[図3]図1のIII-III断面図。

[図4]実施例1における、ガスセンサの分解斜視図。

[図5]実施例1における、ポンプ電極の断面の概念図。

[図6]実施例1における、ガスセンサの製造方法説明図。

[図7]図6に続く図。

[図8]図7に続く図。

[図9]実験例1における、900℃20時間加熱前の、ポンプ電圧とポンプ電流との関係を説明するためのグラフ。

[図10]実験例1における、900℃20時間加熱前の、ポンプ電圧とセンサ電流との関係を説明するためのグラフ。

[図11]実験例1における、900℃20時間加熱後の、ポンプ電圧とポンプ電流との関係を説明するためのグラフ。

[図12]実験例1における、900℃20時間加熱後の、ポンプ電圧とセンサ電流との関係を説明するためのグラフ。

[図13]実験例1における、ポンプ電極の気孔率と、耐久変動量との関係を表したグラフ。

[図14]実施例1における、ポンプ電極の表面粗さRaと、耐久変動量との関係を表したグラフ。

[図15]実施例1における、ポンプ電極の骨材含有率と、耐久変動量との関係を表したグラフ。

### 発明を実施するための形態

[0014] 上記ガスセンサは、自動車の排気ガスに含まれるNO<sub>x</sub>濃度を測定するためのNO<sub>x</sub>センサとすることができる。

### 実施例

[0015] (実施例1)

上記ガスセンサに係る実施例について、図1～図8を用いて説明する。本例のガスセンサ1は、被測定ガスgに含まれる特定ガスの濃度を測定するために用いられる。図1～図4に示すごとく、ガスセンサ1は、被測定ガス室11と、基準ガス室12と、固体電解質体2と、ポンプ電極3と、センサ電極5と、基準電極6とを備える。被測定ガス室11には、被測定ガスgが導入される。基準ガス室12には、大気等の基準ガスが導入される。

[0016] 固体電解質体2は、酸素イオン伝導性を有する。固体電解質体2は、被測定ガス室11と基準ガス室12との間に介在している。

ポンプ電極 3 及びセンサ電極 5 は、固体電解質体 2 における被測定ガス室 1 1 側の表面 2 1 に形成されている。

基準電極 6 は、固体電解質体 2 における基準ガス室 1 2 側の表面 2 2 に形成されている。

[0017] 固体電解質体 2 とポンプ電極 3 と基準電極 6 とは、被測定ガス中の酸素濃度を低減させるポンプセル 3 0 を構成している。また、固体電解質体 2 とセンサ電極 5 と基準電極 6 とは、センサセル 5 0 を構成している。センサセル 5 0 は、ポンプセル 3 0 を用いて酸素濃度を低減させた後における被測定ガス g 中の特定ガスの濃度を測定するためのセルである。

[0018] 図 5 に示すごとく、ポンプ電極 3 は P t と A u と骨材 3 1 とを含有する。ガスセンサ 1 の製造後、ポンプ電極 3 が未だ固体電解質体 2 の活性化温度まで加熱されていない状態（以下、初期状態とも記す）において、ポンプ電極 3 は、気孔率が 5 . 2 v o l % 以下であり、表面粗さ R a が 0 . 5 μ m 以上 9 . 1 μ m 以下であり、かつ骨材 3 1 の含有率が 4 . 9 v o l % 以上とされている。

[0019] 本例のガスセンサ 1 は、自動車のエンジンの排ガスに含まれる N O x 濃度を測定するための、N O x センサである。

[0020] 図 2 ～図 4 に示すごとく、固体電解質体 2 の被測定ガス室 1 1 側の表面 2 1 には、上記ポンプ電極 3 とセンサ電極 5 との他に、モニタ電極 4 が形成されている。このモニタ電極 4 と固体電解質体 2 と基準電極 6 とによって、モニタセル 4 0 が形成されている。モニタセル 4 0 は、ポンプセル 3 0 を用いて酸素濃度を低減させた後の被測定ガス g に含まれる、残留酸素の濃度を測定するためのセルである。

[0021] 上述したように、ポンプ電極 3 は、P t と A u と骨材 3 1 とを含有する。P t の含有率は、例えば 4 8 . 5 ～ 9 8 . 5 w t % であり、A u の含有率は、例えば 0 . 2 ～ 9 . 9 w t % である。骨材 3 1 は、ジルコニア等の粉末からなる。骨材 3 1 の粒径は、例えば 0 . 5 ～ 5 . 0 μ m である。本例では、ポンプ電極 3 の骨材含有率を、4 . 9 v o l % 以上 7 5 . 0 v o l % 以下と

してある。

[0022] モニタ電極 4 は、ポンプ電極 3 と同一の組成を有する。また、センサ電極 5 は、Pt-Rhサーメット電極からなる。Pt-Rhサーメット電極は、酸素とNO<sub>x</sub>を分解する性質を有する。

[0023] ポンプセル 30 を用いて酸素を排出する際、ポンプ電極 3 と基準電極 6 との間には、基準電極 6 が高電位となるように直流電圧（以下、ポンプ電圧とも記す）が加えられる。ポンプ電圧を加えておくと、被測定ガス g に含まれる酸素は、ポンプ電極 3 において酸素イオンに還元され、固体電解質体 2 内を通過して基準ガス室 12 に排出される。

[0024] 本例では、ポンプセル 30 を用いて被測定ガス g 中の酸素を排出した後、モニタセル 40 を用いて、被測定ガス g に残留する酸素の濃度 A を測定する。また、被測定ガス g に残留する酸素と、特定ガスとの合計の濃度 B を、センサセル 50 によって測定する。そして、濃度 B - 濃度 A を算出することにより、特定ガスの濃度を算出している。

[0025] 図 3 に示すごとく、モニタセル 40 とセンサセル 50 には、それぞれ電流センサ 81, 82 が接続されている。この電流センサ 81, 82 によって、モニタセル 40 に流れる電流（以下、モニタ電流とも記す）と、センサセル 50 に流れる電流（以下、センサ電流とも記す）とを測定している。

[0026] 被測定ガス g に残留する酸素は、モニタ電極 4 において還元されて酸素イオンになり、固体電解質体 2 を通って基準ガス室 12 へ排出される。このとき、モニタセル 40 にモニタ電流が流れる。このモニタ電流を測定することにより、残留酸素の濃度 A を測定している。また、センサ電極 5 は、被測定ガス g に残留する酸素とNO<sub>x</sub>とを還元して酸素イオンにする。酸素イオンは、固体電解質体 2 を通って基準ガス室 12 へ排出される。このとき、センサセル 50 にセンサ電流が流れる。このセンサ電流を測定することにより、被測定ガス g 中の残留酸素とNO<sub>x</sub>（特定ガス）との合計濃度 B を測定している。

[0027] なお、モニタセル 40 とセンサセル 50 は、酸素に対する感度が若干異な

る。そのため、被測定ガス g 中の残留酸素が多いと、特定ガスの濃度を正確に測定できなくなる。したがって、ポンプセル 30 を用いて、被測定ガス g 中の酸素濃度を可能な限り低減させた方が、特定ガスの濃度を正確に測定することができる。

[0028] また、ガスセンサ 1 は、図 4 に示すごとく、複数のセラミック板 13～15 と、ヒータ 7 とを備える。このヒータ 7 を用いて、固体電解質体 2 と、ポンプ電極 3 と、モニタ電極 4 と、センサ電極 5 と、基準電極 6 とを加熱している。

[0029] セラミック板 13 とヒータ 7 には、その表面に、複数の外部接続端子 18 が形成されている。また、ポンプ電極 3、モニタ電極 4 等には、配線 16 が接続している。外部接続端子 18 と配線 16 は、セラミック板 13、14 内を貫通する貫通プラグ 17 によって接続されている。

[0030] また、ガスセンサ 1 は、アルミナ等からなる拡散抵抗部 19 を備える。この拡散抵抗部 19 によって、センサ外から被測定ガス室 11 への、被測定ガス g の流入速度を制限している。

[0031] ヒータ 7 は、セラミック製の 2 枚のヒータ板 71、72 と、該 2 枚のヒータ板 71、72 の間に介在する発熱体 70 とを備える。ヒータ板 71、72 には、外部接続端子 18 と発熱体 70 とを電気接続するための貫通プラグ 17 が形成されている。

[0032] 次に、ガスセンサ 1 の製造方法について説明する。本例では、印刷工程（図 6 参照）と、表面加工工程（図 7 参照）と、組み立て工程（図 8 参照）と、焼成工程とを行うことにより、ガスセンサ 1 を製造する。

[0033] 印刷工程では、図 6 に示すごとく、未焼成の固体電解質体 2 である固体電解質未焼成体 29 の表面に、未焼成のポンプ電極 3 であるポンプ電極未焼成体 39 を印刷する。ポンプ電極未焼成体 39 は、Pt、Au、骨材 31 としたのジルコニア粒子、樹脂、溶剤を含有する。印刷工程では、未焼成のセンサ電極 5 であるセンサ電極未焼成体 59 と、未焼成のモニタ電極 4 であるモニタ電極未焼成体（図示しない）と、未焼成の基準電極 6 である基準電極未

焼成体 69 も、固体電解質未焼成体 29 に印刷する。

[0034] 次いで、表面加工工程を行う。この工程では、図 7 に示すごとく、固体電解質未焼成体 29 を載置台 100 に載置し、表面に微小な凹凸が形成された凹凸形成具 8 をポンプ電極未焼成体 39 に押し当てる。これにより、ポンプ電極未焼成体 39 の表面を粗くする。この際、後述する焼成工程を行った後に、ポンプ電極 3 の表面粗さ  $R_a$  が  $0.5 \sim 9.1 \mu m$  となるように、ポンプ電極未焼成体 39 の表面粗さを調節する。

[0035] 次いで、組み立て工程を行う。この工程では、図 8 に示すごとく、固体電解質未焼成体 29 を用いて、未焼成のガスセンサ 1 であるセンサ未焼成体 150 を組み立てる。すなわち、未焼成のセラミック板 139, 149, 159 と、未焼成のヒータ 79 と、固体電解質未焼成体 29 とを組み合わせて、センサ未焼成体 150 を形成する。

[0036] その後、焼成工程を行う。この工程では、センサ未焼成体 150 を焼成炉に入れ、焼成する。これにより、ガスセンサ 1 を製造する。焼成工程は、酸素濃度（すなわち、 $O_2$  ガス濃度）2 体積%以下の低酸素雰囲気中において行われる。また、焼成温度は、 $1400^\circ C$  以上  $1500^\circ C$  以下とされる。

[0037] ポンプ電極未焼成体 39 には、上述したように、表面を粗くする加工（表面加工工程）が施されているが、焼成工程の熱によって、表面は若干滑らかになる。その結果、焼成されたポンプ電極 3 の表面粗さ  $R_a$  は、 $0.5 \sim 9.1 \mu m$  となる。

[0038] 本例の作用効果について説明する。本例のガスセンサ 1 は、製造後、ポンプ電極 3 が未だ固体電解質体 2 の活性化温度まで加熱されていない状態において、ポンプ電極 3 の気孔率が 5.2 vol% 以下にされている。

そのため、ポンプ電極 3 が加熱されても、特定ガス濃度の測定精度が低下しにくくなる。すなわち、本例では、ポンプ電極 3 の気孔率を、加熱される前から低くしてある。そのため、ガスセンサ 1 の製造後、ポンプ電極 3 が加熱されても、気孔が元々少ないため、ポンプ電極 3 を構成する合金粒子が熱によって凝集し、気孔を充填する問題が生じにくい。したがって、加熱され

ている間に、ポンプ電極 3 の、被測定ガス g との接触面積が低減して、酸素の排出能力が次第に低減する問題が生じにくい。そのため、センサセル 50 による、特定ガス濃度の測定精度が低下しにくい。

[0039] また、本例のガスセンサ 1 は、製造後、ポンプ電極 3 が未だ固体電解質体 2 の活性化温度まで加熱されていない状態において、ポンプ電極 3 の表面粗さ  $R_a$  が  $0.5 \sim 9.1 \mu m$  とされている。

ポンプ電極 3 の気孔率を上記  $5.2 \text{ vol} \%$  以下のように低減させると、気孔が少なくなるため、被測定ガス g が気孔に入りにくくなる。そのため、被測定ガス g は気孔の表面に接触しにくくなる。しかしながら、ポンプ電極 3 の表面粗さ  $R_a$  を  $0.5 \sim 9.1 \mu m$  にしておけば、ポンプ電極 3 の表面積を充分大きくすることができ、被測定ガス g をポンプ電極 3 の表面に充分接触させることができる。そのため、被測定ガス g 中の酸素を排出する能力を高めることができる。

[0040] 表面粗さ  $R_a$  の臨界的意義について説明する。表面粗さ  $R_a$  が  $9.1 \mu m$  を超えると、加熱されている間に、熱によってポンプ電極 3 の表面が次第に滑らかになってしまい、酸素の排出能力が徐々に低減するおそれがある。そのため、ポンプ電極 3 の表面粗さ  $R_a$  は、 $9.1 \mu m$  以下にする必要がある。

[0041] ポンプ電極 3 の表面粗さ  $R_a$  が  $0.5 \mu m$  未満の場合は、ポンプ電極 3 の表面積を充分に確保しにくくなり、酸素の排出能力を高めにくくなる。また、表面粗さ  $R_a$  が  $0.5 \mu m$  未満の場合、ガスセンサ 1 を使用等している間に、熱によって Au 原子がポンプ電極 3 の表面に移動し、ポンプ電極 3 表面の Au 濃度が次第に高くなることがある。すなわち、Au は、熱によって表面に移動しやすい性質を有する。そのため、表面粗さ  $R_a$  が  $0.5 \mu m$  未満のように、ポンプ電極 3 の表面積が少ない場合は、上記焼成工程における熱では、Au はポンプ電極 3 の表面に充分に移動できず、製造後、ガスセンサ 1 を使用したり、高温耐久試験を行ったりしている間に、ヒータ 7 から発生する熱によって、ポンプ電極 3 の表面に移動するようになる。ポンプセル 3

0は、酸素の排出能力が最も高くなるように、ポンプ電圧が設定されるのであるが、使用等している間に、ポンプ電極3の表面のAu濃度が次第に高くなると、酸素の排出能力を最も高くすることができるポンプ電圧の値が変動してしまう。そのため、最初に設定されたポンプ電圧では、酸素を十分に排出できなくなるおそれがある。しかしながら、ポンプ電極3の表面粗さRaを0.5 μm以上にしておけば、このような問題は生じにくい。

[0042] また、本例では、ポンプ電極3中の骨材31の含有率を、4.9 vol%以上にしてある。骨材31の含有率が4.9 vol%未満の場合は、加熱されている間に、ポンプ電極3の表面が次第に滑らかになることがある。そのため、ポンプ電極3の、被測定ガスgとの接触面積が減少して、酸素の排出能力が次第に低減するおそれがある。しかしながら、骨材31の含有率を4.9 vol%以上にすれば、熱が加わってもポンプ電極3の表面が変形しにくくなり、酸素の排出能力が次第に低減する問題を抑制できる。

[0043] また、本例では、ポンプ電極3中の骨材31の含有率を、75.0 vol%以下にしてある。骨材31の含有率を75.0 vol%以下にすれば、ポンプ電極3の電気抵抗が過度に上昇することを抑制できる。

[0044] また、本例のガスセンサ1の製造方法においては、上記表面加工工程（図7参照）を行う。そのため、焼成工程を行った後におけるポンプ電極3の表面粗さRaを、容易に0.5～9.1 μmにすることができる。

[0045] また、本例の焼成工程は、酸素濃度体積2%以下の低酸素雰囲気中において行われ、焼成温度は1400～1500℃である。

そのため、焼成後におけるポンプ電極3の気孔率を5.2 vol%以下にし、かつ表面粗さRaを0.5～9.1 μmにしやすい。焼成温度が1400℃未満の場合は、温度が十分に高くないため、ポンプ電極3内において合金粒子間の相互拡散が進みにくくなり、ポンプ電極3内に気孔が残りやすい。そのため、焼成後の気孔率が5.2 vol%を超えやすい。

また、焼成温度が1500℃を超えると、温度が高すぎるため、熱によってポンプ電極3の表面が滑らかになってしまう。そのため、焼成後の表面粗

さ  $R_a$  が  $0.5 \mu\text{m}$  未満になりやすい。

[0046] また、焼成炉内の酸素濃度が2%を超えると、合金粒子間の相互拡散が進みにくくなり、ポンプ電極3内に気孔が残りやすい。そのため、焼成後の気孔率が5.2vol%を超えやすい。また、焼成炉内の酸素濃度が2%を超えると、焼成時に、ポンプ電極3の表面からAuが昇華しやすくなる。そのため、焼成後における、ポンプ電極3の表面Au濃度が低くなり、被測定ガスg中の酸素を排出する能力が低下しやすくなる。

[0047] 以上のごとく、本例によれば、ポンプ電極が加熱されても、特定ガスの測定精度が低下しにくいガスセンサと、その製造方法を提供することができる。

[0048] なお、本例では図1に示すごとく、ポンプセル30とセンサセル50とを、1枚の固体電解質体2に形成したが、本発明はこれに限るものではない。すなわち、2枚の固体電解質体2を用意し、ポンプセル30とセンサセル50とを、それぞれ別の固体電解質体2に形成してもよい。また、本例では図1に示すごとく、ポンプセル30とセンサセル50で同一の基準電極を用いているが、別個に形成したものを用いてもよい。

[0049] (実験例1)

本発明の効果を確認するための実験を行った。まず、実施例1において説明した構造を有するガスセンサ1を複数個形成し、面粗さと気孔率とを、それぞれ下記表1に示す値に調整した。本発明に属するものをサンプル1～4とし、本発明に属さないものを比較サンプル1～5とした。比較サンプル1～5は、初期状態における気孔率が5.2vol%を超えているため、本発明に属さない。

[0050]

[表1]

(表1)

|         | 表面粗さ | 骨材   | 気孔率  | 電流変化率 $\Delta I$ |              | 耐久変動量 $\delta I$ | 抵抗         |
|---------|------|------|------|------------------|--------------|------------------|------------|
|         |      |      |      | $\Delta I_A$     | $\Delta I_B$ |                  |            |
|         | um   | vol% | vol% | %                | %            | %                | m $\Omega$ |
| サンプル1   | 0.5  | 30   | 5    | 1.7              | 1.8          | 0.1              | 測定データ無     |
| サンプル2   | 5    | 30   | 3    | 1.5              | 1.6          | 0.1              | 測定データ無     |
| サンプル3   | 5    | 30   | 5    | 1.5              | 1.6          | 0.1              | 23         |
| サンプル4   | 9    | 30   | 5.1  | 1.5              | 1.6          | 0.1              | 測定データ無     |
| 比較サンプル1 | 5    | 30   | 10   | 1.4              | 2.9          | 1.5              | 20         |
| 比較サンプル2 | 0.5  | 30   | 15   | 1.6              | 4            | 2.4              | 測定データ無     |
| 比較サンプル3 | 0.5  | 30   | 25   | 1.5              | 4.1          | 2.6              | 測定データ無     |
| 比較サンプル4 | 9    | 30   | 13   | 1.5              | 3.8          | 2.3              | 測定データ無     |
| 比較サンプル5 | 9    | 30   | 22   | 1.4              | 4.2          | 2.8              | 測定データ無     |

[0051] そして、各サンプルのヒータ7に電流を流し、固体電解質体2を900℃に加熱した。この状態を20時間維持し、加熱前後において、特定ガスの測定精度がどの程度低下するか調査した。以下、調査方法について説明する。

[0052] まず、20時間加熱する前に、酸素とNO<sub>x</sub>とを含有する被測定ガスgを用いて、ポンプ電圧とポンプ電流との関係を調べた結果を、図9に示す。同図に示すごとく、ポンプセル30には、ポンプ電圧にかかわらずポンプ電流が略一定になる領域がある。この領域は、ポンプセル30によって酸素を十分に排出できる領域である。ポンプ電圧が $V_p - V_\sigma$ 未満になると、酸素が排出されにくくなるため、ポンプ電流が減少する。また、ポンプ電圧が $V_p + V_\sigma$ を超えると、被測定ガスg中の特定ガス(NO<sub>x</sub>)が分解され、それに起因するポンプ電流が流れる。このように、ポンプセル30には、特定ガスを分解することなく、酸素を効率よく排出できる最適なポンプ電圧の範囲( $V_p \pm V_\sigma$ )がある。この範囲内において、ガスセンサ1を使用するようにしてある。

[0053] 次に、20時間加熱する前に、ポンプ電圧とセンサ電流の関係を調べた結果を、図10に示す。同図に示すごとく、ポンプ電圧が $V_p \pm V_\sigma$ の範囲で、センサ電流は略一定である。これは、ポンプ電圧が $V_p \pm V_\sigma$ の範囲では、被測定ガスg中の酸素を、ポンプセル30によって十分に排出するため、酸素濃度が十分に低い被測定ガスgをセンサセル50に伝えること

ができるからである。したがって、この範囲では、特定ガスの濃度を精度良く測定することができる。

ポンプ電圧が $V_p - V_\sigma$ 未満になると、ポンプセル30による酸素の排出効率が低下するため、酸素濃度が高い被測定ガスgがセンサセル50に伝わってしまい、大きなセンサ電流が流れてしまう。また、ポンプ電圧が $V_p + V_\sigma$ を超えると、ポンプセルによって特定ガス( $NO_x$ )が分解されてしまうため、センサ電流が低下する。

[0054] 次に、900℃で20時間加熱した後において、ポンプ電圧とポンプ電流の関係を調べた結果を、図11に示す。同図に示すごとく、本発明に属するサンプルは、900℃で20時間加熱しても、加熱前(図9参照)と比べて、ポンプ電流が大きく変化しない。しかしながら、本発明に属さない比較サンプルは、20時間加熱すると、ポンプ電流が大きく減少する。つまり、被測定ガスgに含まれる酸素を十分に排出できなくなる。これは、比較サンプル1～5は、ポンプ電極3中の気孔率が高いため、加熱中にAu原子が移動し、Auによって気孔が充填されて、ポンプ電極3の、酸素に対する接触面積が低下するからである。

[0055] 次に、900℃で20時間加熱した後において、ポンプ電圧とセンサ電流の関係を調べた結果を、図12に示す。同図に示すごとく、本発明に属するサンプルは、900℃で20時間加熱しても、加熱前(図10参照)と比べて、センサ電流は大きく変化しない。これは、加熱しても、ポンプセル30による酸素の排出能力が大きく低減しないためである。これに対して、本発明に属さない比較サンプルは、20時間加熱すると、センサ電流が増加する。これは、比較サンプルは、加熱すると、ポンプセル30による酸素の排出能力が低減し、酸素の含有量が多い被測定ガスがセンサセル50に伝わってしまうからである。そのため、酸素に起因するセンサ電流が流れ、特定ガスの濃度を正確に測定できなくなる。

[0056] ここで、ポンプ電圧が $V_p - V_\sigma$ のときのセンサ電流 $I_H$ と、ポンプ電圧が $V_p + V_\sigma$ のときのセンサ電流 $I_L$ と、ポンプ電圧が $V_p$ のときのセンサ電流

$I_C$ とを測定し、これらの測定値から、電流変化率 $\Delta I$ を以下のように定義する。

$$\Delta I = (I_H - I_L) / I_C \times 100$$

電流変化率 $\Delta I$ が小さいほど、被測定ガスの濃度を正確に測定できることを意味する。

[0057] また、 $900^{\circ}\text{C}$ で20時間加熱する前において測定した電流変化率を $\Delta I_B$ とし、加熱後において測定した電流変化率を $\Delta I_A$ とする。これらの差 $\Delta I_A - \Delta I_B$ を、耐久変動量 $\delta I$ として定義する。

$$\delta I = \Delta I_A - \Delta I_B$$

耐久変動量 $\delta I$ が小さいほど、特定ガスの濃度を測定する精度が、20時間加熱しても低下しないことを意味する。

[0058] 上記電流変化率 $\Delta I_B$ 、 $\Delta I_A$ 、及び耐久変動量 $\delta I$ を、上記サンプル1～4と、比較サンプル1～5とについて測定した。この際、 $V_p = 0.38$  (V)、 $V_\sigma = 0.002$  (V)とし、被測定ガスとして、 $N_2 78\%$ 、 $O_2 20\%$ 、 $NO x 2\%$ のガスを用いた。測定結果を表1に記す。また、ポンプ電極3の気孔率と耐久変動量 $\delta I$ との関係を図13に示す。

[0059] 表1及び図13から、ポンプ電極3の気孔率が5.1%以下の場合は、耐久変動量 $\delta I$ が0.1%程度と小さいことが分かる。すなわち、特定ガスの濃度を測定する精度が、20時間加熱しても低下しないことが分かる。これに対して、ポンプ電極3の気孔率が5.1%を超えると、耐久変動量 $\delta I$ が1.5%以上になることが分かる。すなわち、特定ガスの濃度を測定する精度が、20時間加熱すると低下することが分かる。

[0060] 次に、実施例1において説明した構造を有するガスセンサ1を複数個作製し、ポンプ電極3の表面粗さ $R_a$ と、骨材の含有率と、気孔率とを、それぞれ下記表2に示す値に調整した。これにより、本発明に属するサンプル5～10と、本発明に属さない比較サンプル6～9とを作製した。比較サンプル6～9は、表面粗さ $R_a$ が0.5～9.1  $\mu\text{m}$ 以内でないため、本発明に属さない。

[0061] [表2]

(表2)

|         | 表面粗さ | 骨材   | 気孔率  | 電流変化率 $\Delta I$ |              | 耐久変動量 $\delta I$ | 抵抗         |
|---------|------|------|------|------------------|--------------|------------------|------------|
|         |      |      |      | $\Delta I_A$     | $\Delta I_B$ |                  |            |
|         | um   | vol% | vol% | %                | %            | %                | m $\Omega$ |
| サンプル5   | 0.5  | 4.9  | 5.2  | 1.7              | 1.9          | 0.2              | 20         |
| サンプル6   | 0.5  | 30   | 5    | 1.7              | 1.8          | 0.1              | 測定データ無     |
| サンプル7   | 0.5  | 75   | 5    | 1.8              | 2            | 0.2              | 30         |
| サンプル8   | 5    | 30   | 5    | 1.5              | 1.6          | 0.1              | 23         |
| サンプル9   | 9.1  | 5    | 5.1  | 1.5              | 1.7          | 0.2              | 22         |
| サンプル10  | 9    | 75   | 5.2  | 1.6              | 1.8          | 0.2              | 30         |
| 比較サンプル6 | 0.3  | 5    | 5    | 1.8              | 3.8          | 2                | 22         |
| 比較サンプル7 | 0.3  | 75   | 4.5  | 1.9              | 3.9          | 2                | 30         |
| 比較サンプル8 | 12   | 5    | 4.7  | 1.5              | 4.5          | 3                | 21         |
| 比較サンプル9 | 12   | 75   | 4.9  | 1.5              | 4            | 2.5              | 31         |

[0062] サンプル5～10と比較サンプル6～9について、表1と同様に、電流変化率 $\Delta I_B$ 、 $\Delta I_A$ と、耐久変動量 $\delta I$ とを測定した。その結果を表2に記す。また、表面粗さ $R_a$ と耐久変動量 $\delta I$ との関係を、図14に示す。

[0063] 同図と表2から、ポンプ電極3の表面粗さが0.5～9.1 $\mu m$ 以内の場合は、耐久変動量 $\delta I$ が0.2%程度と小さいことが分かる。すなわち、特定ガスの濃度を測定する精度が、20時間加熱しても低下しないことが分かる。これに対して、ポンプ電極3の表面粗さが0.5～9.1 $\mu m$ でない場合は、耐久変動量 $\delta I$ が2%以上になることが分かる。すなわち、特定ガスの濃度を測定する精度が、20時間加熱すると低下することが分かる。

[0064] 次に、実施例1において説明した構造を有するガスセンサ1を複数個作製し、ポンプ電極3の表面粗さ $R_a$ と、骨材の含有率と、気孔率とを、それぞれ下記表3に示す値に調整した。これにより、本発明に属するサンプル11～16と、本発明に属さない比較サンプル10、11とを作製した。比較サンプル10、11は、骨材の含有率が4.9vol%以上ではないため、本発明に属さない。

[0065]

[表3]

(表3)

|          | 表面粗さ | 骨材   | 気孔率  | 電流変化率 $\Delta I$ |              | 耐久変動量 $\delta I$ | 抵抗         |
|----------|------|------|------|------------------|--------------|------------------|------------|
|          |      |      |      | $\Delta I_A$     | $\Delta I_B$ |                  |            |
|          | um   | vol% | vol% | %                | %            | %                | m $\Omega$ |
| サンプル11   | 0.5  | 4.9  | 5.2  | 1.7              | 1.9          | 0.2              | 20         |
| サンプル12   | 0.5  | 30   | 5    | 1.7              | 1.8          | 0.1              | 測定データ無     |
| サンプル13   | 0.5  | 75   | 5    | 1.8              | 2            | 0.2              | 30         |
| サンプル14   | 9.1  | 5    | 5.1  | 1.5              | 1.7          | 0.2              | 22         |
| サンプル15   | 9    | 30   | 5.1  | 1.5              | 1.6          | 0.1              | 測定データ無     |
| サンプル16   | 9    | 75   | 5.2  | 1.6              | 1.8          | 0.2              | 30         |
| 比較サンプル10 | 0.5  | 1    | 4.9  | 3.5              | 5.5          | 2                | 19         |
| 比較サンプル11 | 9    | 1.1  | 4.8  | 3.5              | 5.5          | 2                | 19         |

[0066] サンプル11～16と比較サンプル10、11について、表1と同様に、電流変化率 $\Delta I_B$ 、 $\Delta I_A$ と、耐久変動量 $\delta I$ とを測定した。その結果を表3に記す。また、表面粗さ $R_a$ と耐久変動量 $\delta I$ との関係を、図15に示す。

[0067] 同図と表3から、骨材の含有率が4.9vol%以上の場合は、耐久変動量 $\delta I$ が0.2%程度と小さいことが分かる。すなわち、特定ガスの濃度を測定する精度が、20時間加熱しても低下しないことが分かる。これに対して、骨材の含有率が4.9vol%未満の場合は、耐久変動量 $\delta I$ が2%になることが分かる。すなわち、特定ガスの濃度を測定する精度が、20時間加熱すると低下することが分かる。

[0068] 以上の実験データより、固体電解質体2を900℃で20時間加熱する前において、ポンプ電極3が、気孔率が5.2vol%以下であり、表面粗さ $R_a$ が0.5～9.1 $\mu m$ であり、かつ上記骨材31の含有率が4.9vol%以上であれば、加熱後の耐久変動量 $\delta I$ が0.2%以内に収まることが分かる。すなわち、特定ガスの濃度を測定する精度が、20時間加熱しても大きく低下しないことが分かる。

[0069] (実験2)

図1に示す構造を有するガスセンサ1を2個製造し、それぞれ、ポンプ電極3の表面粗さ $R_a$ と、骨材の含有率と、気孔率とを下記表4に示す値に調整した。これにより、本発明に属するサンプル17、18を作製した。そして、これらのガスセンサ1における、ポンプ電極3の電気抵抗を測定した。

結果を表4に示す。また、上記サンプル1～16、比較サンプル1～11についても、ポンプ電極3の電気抵抗を測定した。測定結果を表1～表3に示す。

なお、電気抵抗を測定したときのポンプ電極3の大きさは、 $2.0 \times 1.0$  mmであった。また、ポンプ電極3に含有される骨材として、ジルコニアの粉末を用いた。骨材の粒径は、 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であった。

[0070] [表4]

(表4)

|        | 表面粗さ | 骨材   | 気孔率  | 抵抗   |
|--------|------|------|------|------|
|        | um   | vol% | vol% | mΩ   |
| サンプル17 | 0.5  | 83   | 4.5  | >1kΩ |
| サンプル18 | 9.1  | 82   | 4.7  | >1kΩ |

[0071] 表1～表4に示すごとく、ポンプ電極3の骨材含有率が75vol%以下であれば、ポンプ電極3の電気抵抗が過度に上昇することを抑制できることが分かる。そのため、骨材の含有量は、75vol%以下とすることが望ましいことが分かる。

## 符号の説明

- [0072]
- 1 ガスセンサ
    - 11 被測定ガス室
    - 12 基準ガス室
  - 2 固体電解質体
  - 3 ポンプ電極
    - 30 ポンプセル
    - 31 骨材
  - 5 センサ電極
    - 50 センサセル
  - 6 基準電極

## 請求の範囲

- [請求項1] 被測定ガスに含まれる特定ガスの濃度を測定するガスセンサ（１）であって、
- 上記被測定ガスが導入される被測定ガス室（１１）と、
- 基準ガスが導入される基準ガス室（１２）と、
- 酸素イオン伝導性を有し、上記被測定ガス室（１１）と上記基準ガス室（１２）との間に介在する固体電解質体（２）と、
- 該固体電解質体（２）における上記被測定ガス室（１１）側の表面（２１）に形成されたポンプ電極（３）及びセンサ電極（５）と、
- 上記固体電解質体（２）における上記基準ガス室（１２）側の表面（２２）に形成された基準電極（６）とを備え、
- 上記固体電解質体（２）と上記ポンプ電極（３）と上記基準電極（６）とは、上記被測定ガス中の酸素濃度を低減させるポンプセル（３０）を構成し、上記固体電解質体（２）と上記センサ電極（５）と上記基準電極（６）とは、上記ポンプセル（３０）により酸素濃度が低減された上記被測定ガス中の上記特定ガスの濃度を測定するセンサセル（５０）を構成し、
- 上記ポンプ電極（３）はPtとAuと骨材（３１）とを含有し、上記ガスセンサ（１）の製造後、上記ポンプ電極（３）が未だ上記固体電解質体（２）の活性化温度まで加熱されていない状態において、上記ポンプ電極（３）は、気孔率が５．２vol％以下であり、表面粗さRaが０．５～９．１μmであり、かつ上記骨材（３１）の含有率が４．９vol％以上であるガスセンサ（１）。
- [請求項2] 上記ポンプ電極（３）の上記骨材（３１）の含有率は、４．９vol％以上７５．０vol％以下である請求項１に記載のガスセンサ（１）。
- [請求項3] 請求項１又は請求項２に記載のガスセンサ（１）の製造方法であって、

未焼成の上記固体電解質体（２）である固体電解質未焼成体（２９）の表面に、未焼成の上記ポンプ電極（３）であるポンプ電極未焼成体（３９）を印刷する印刷工程と、

表面に微小な凹凸が形成された凹凸形成具（８）を上記ポンプ電極未焼成体（３９）に押し当てて、該ポンプ電極未焼成体（３９）の表面を粗くする表面加工工程と、

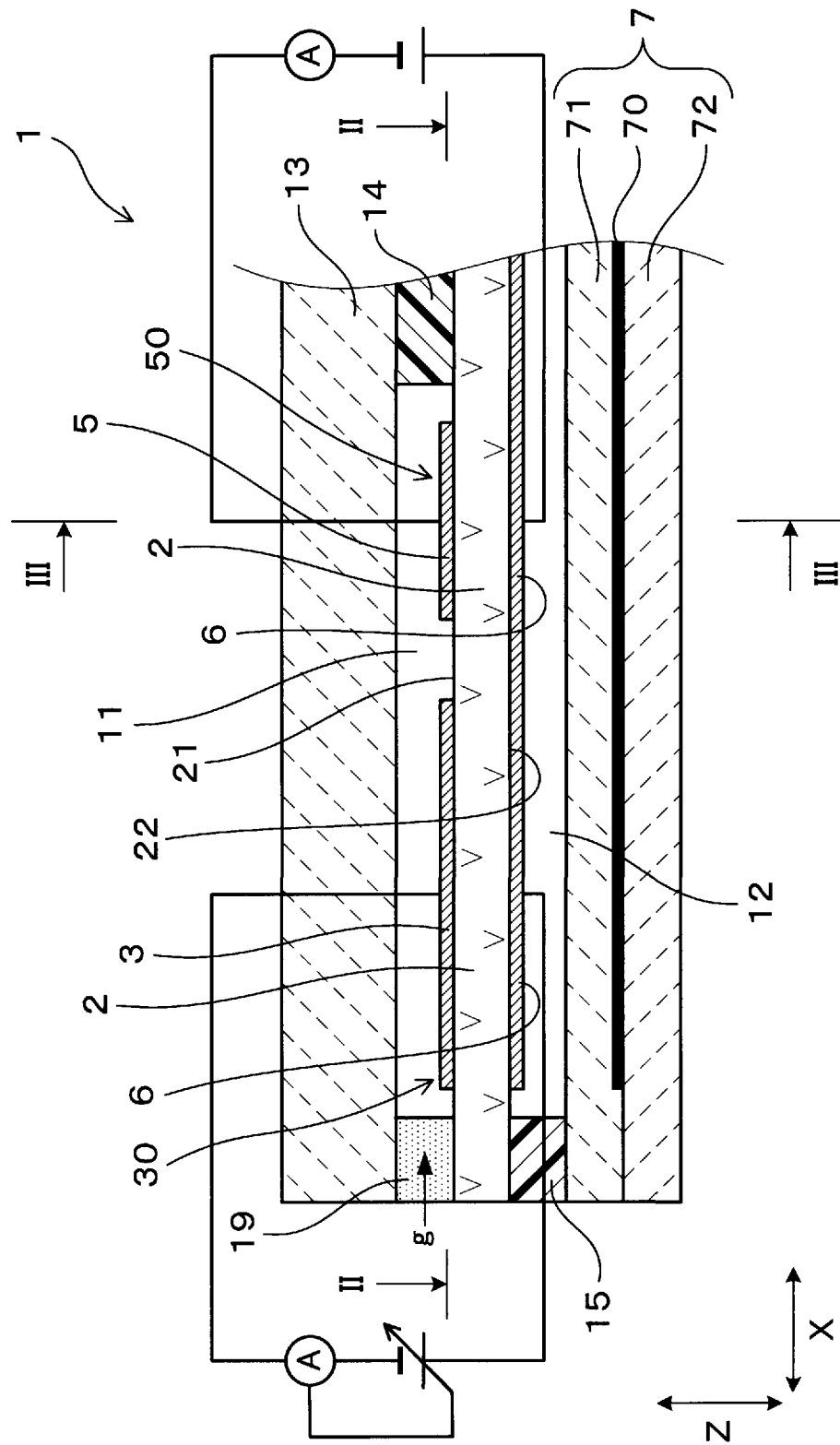
上記ポンプ電極未焼成体（３９）を用いて、未焼成の上記ガスセンサ（１）であるセンサ未焼成体（１５０）を組み立てる組み立て工程と、

上記センサ未焼成体（１５０）を焼成して上記ガスセンサ（１）を形成する焼成工程とを行うガスセンサ（１）の製造方法。

[請求項４]

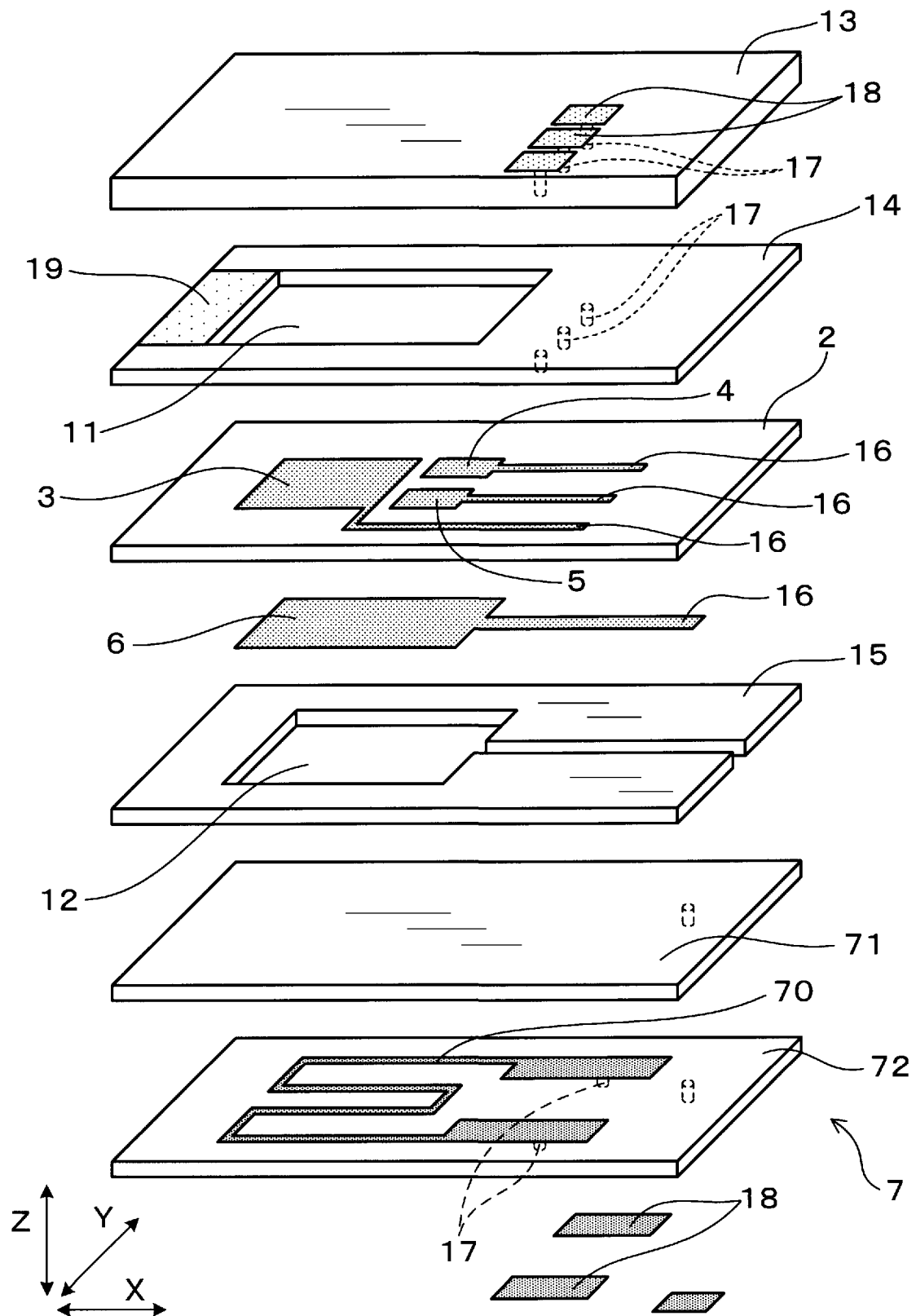
上記焼成工程は、酸素濃度体積２％以下の低酸素雰囲気中において行われ、焼成温度は１４００～１５００℃である請求項３に記載のガスセンサ（１）の製造方法。

[図1]

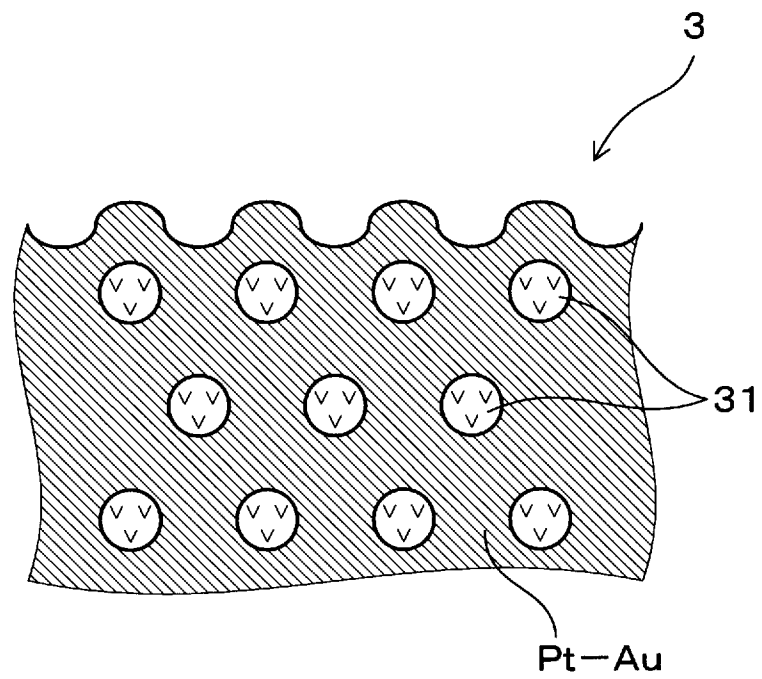




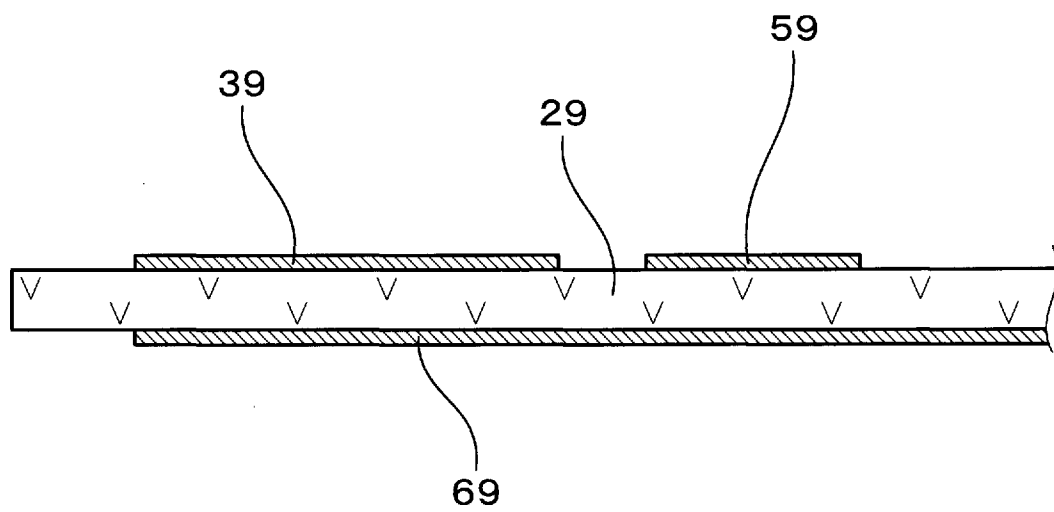
[図4]



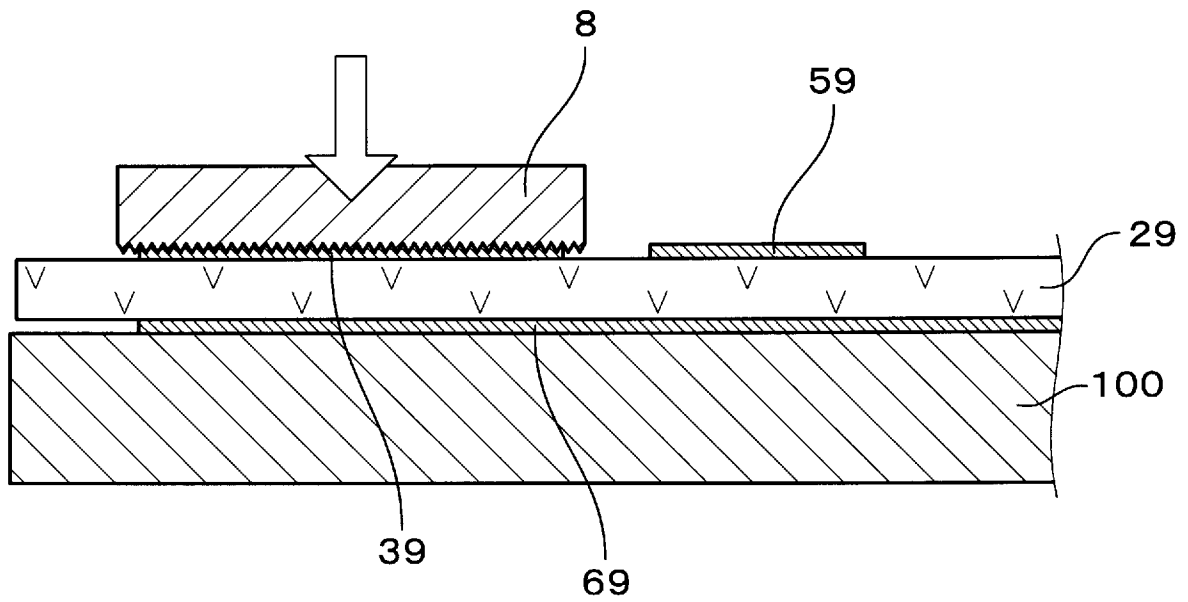
[図5]



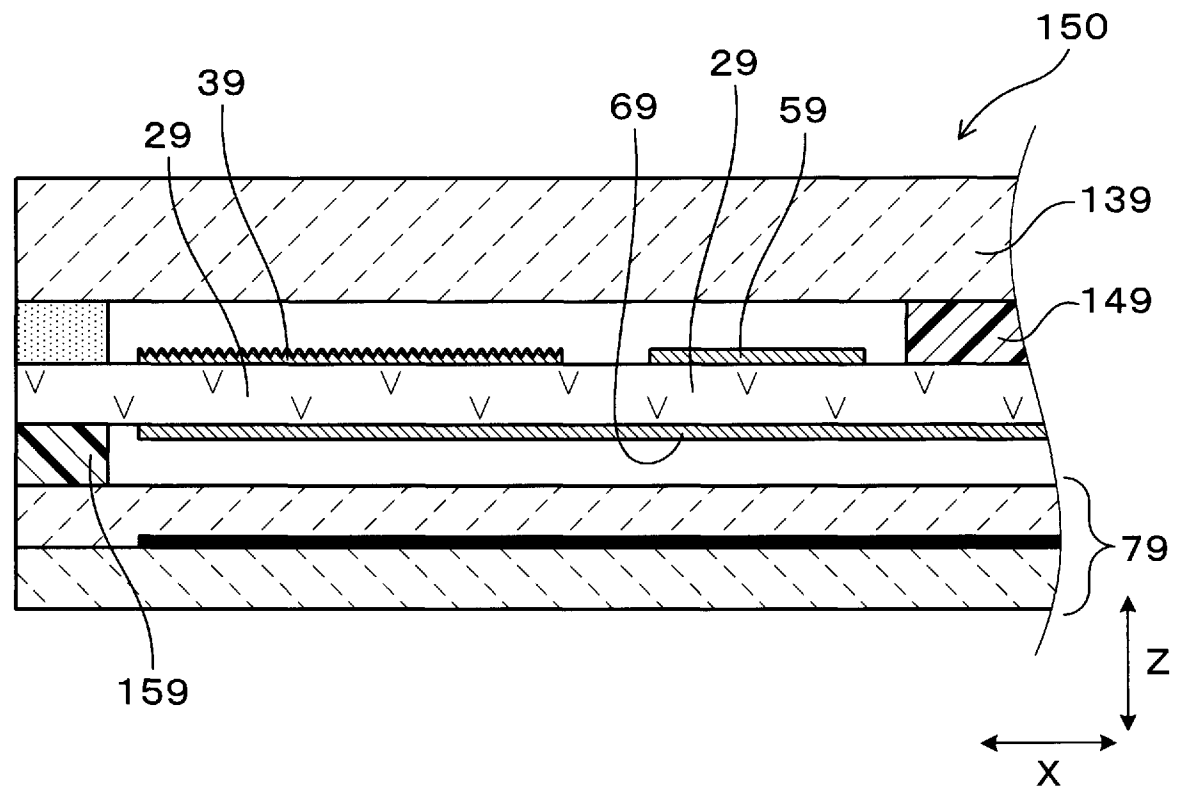
[図6]



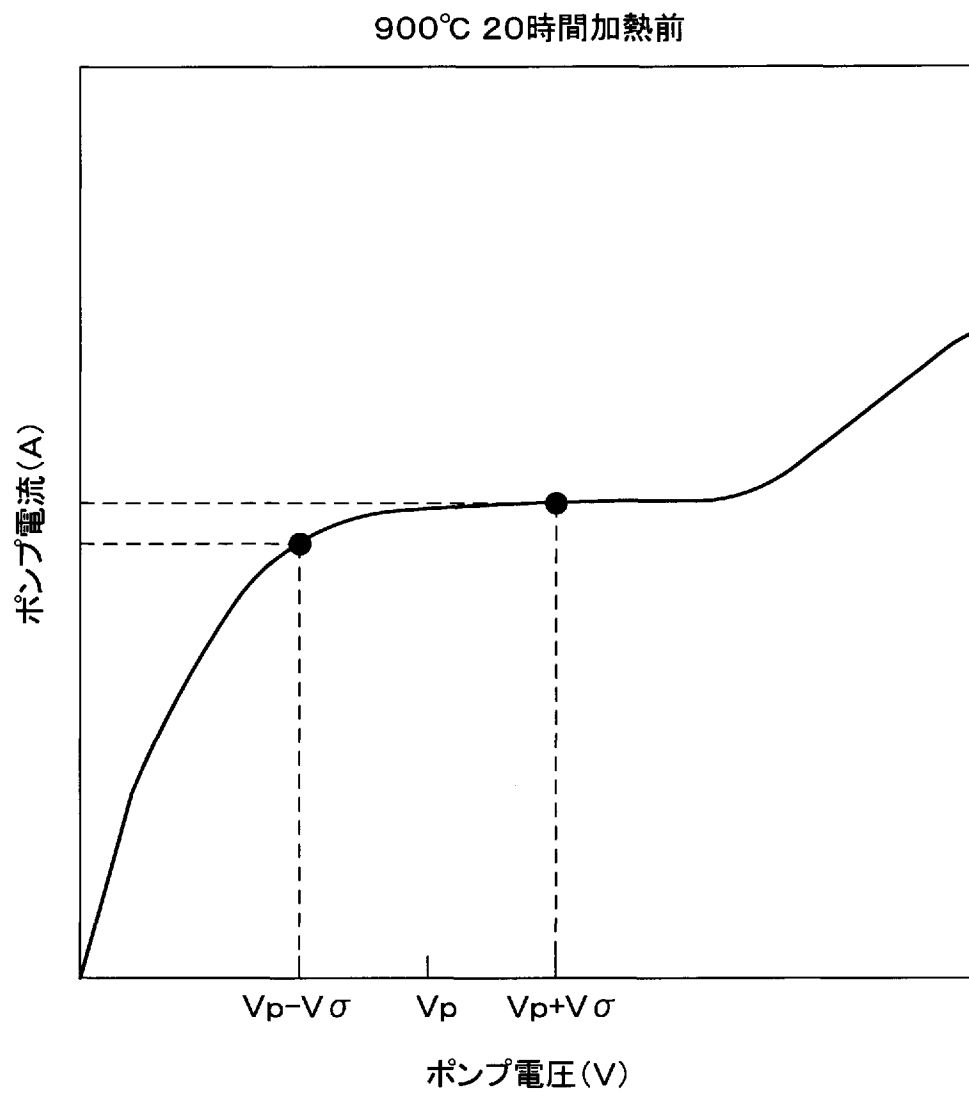
[図7]



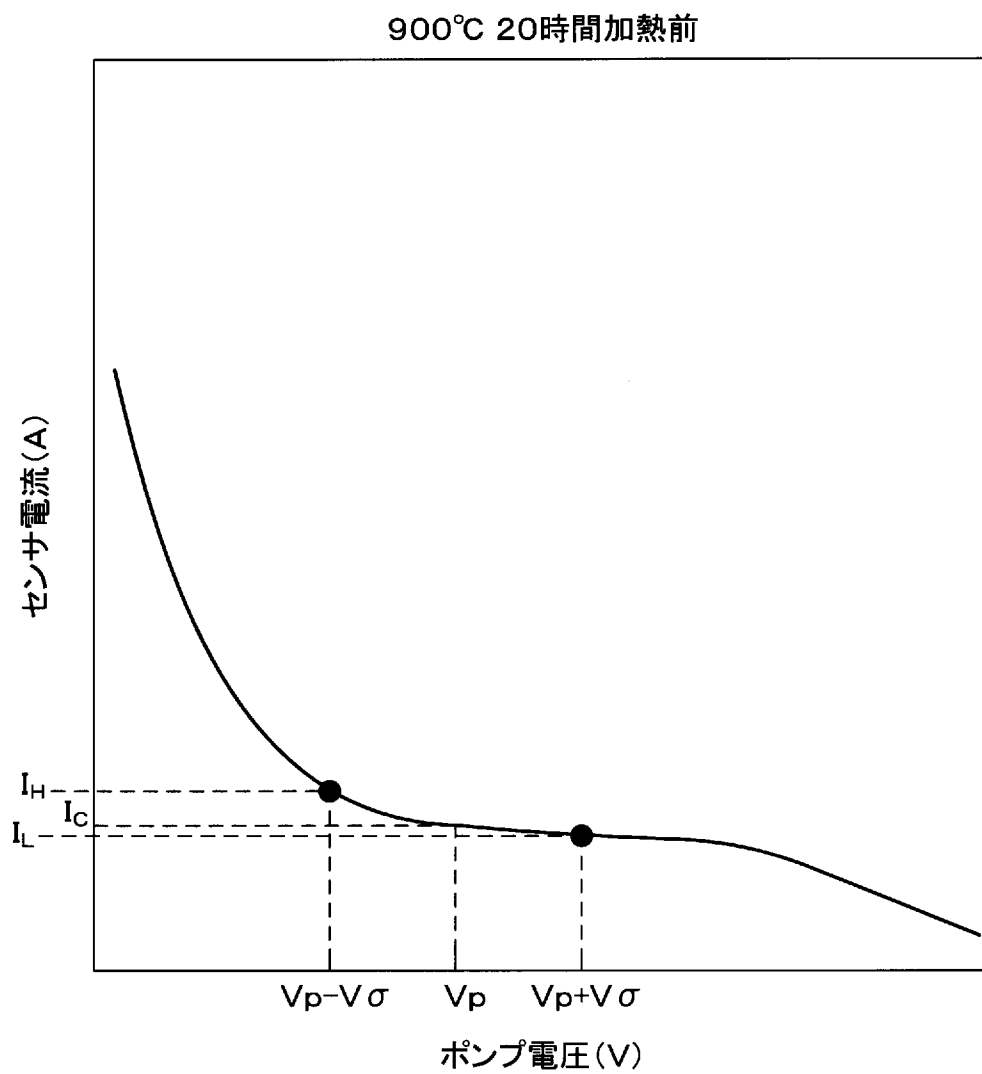
[図8]



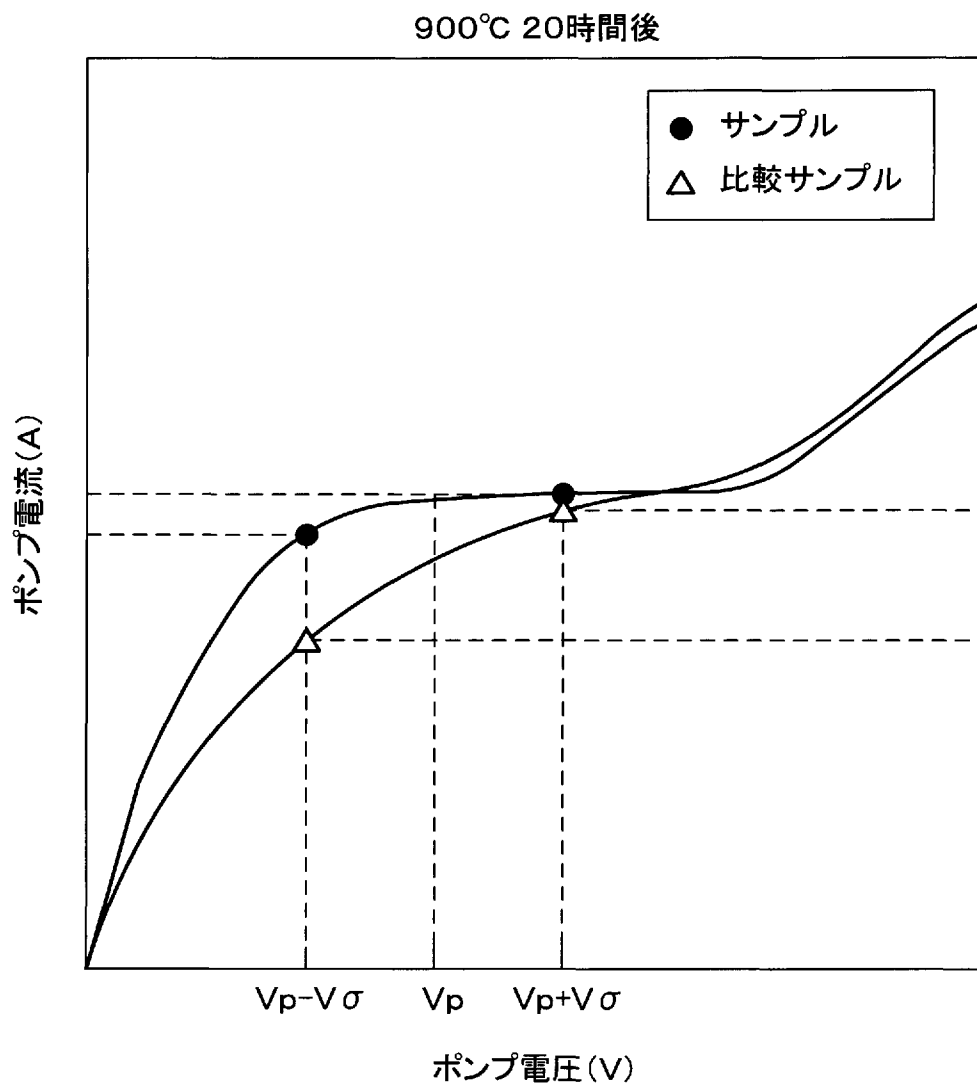
[図9]



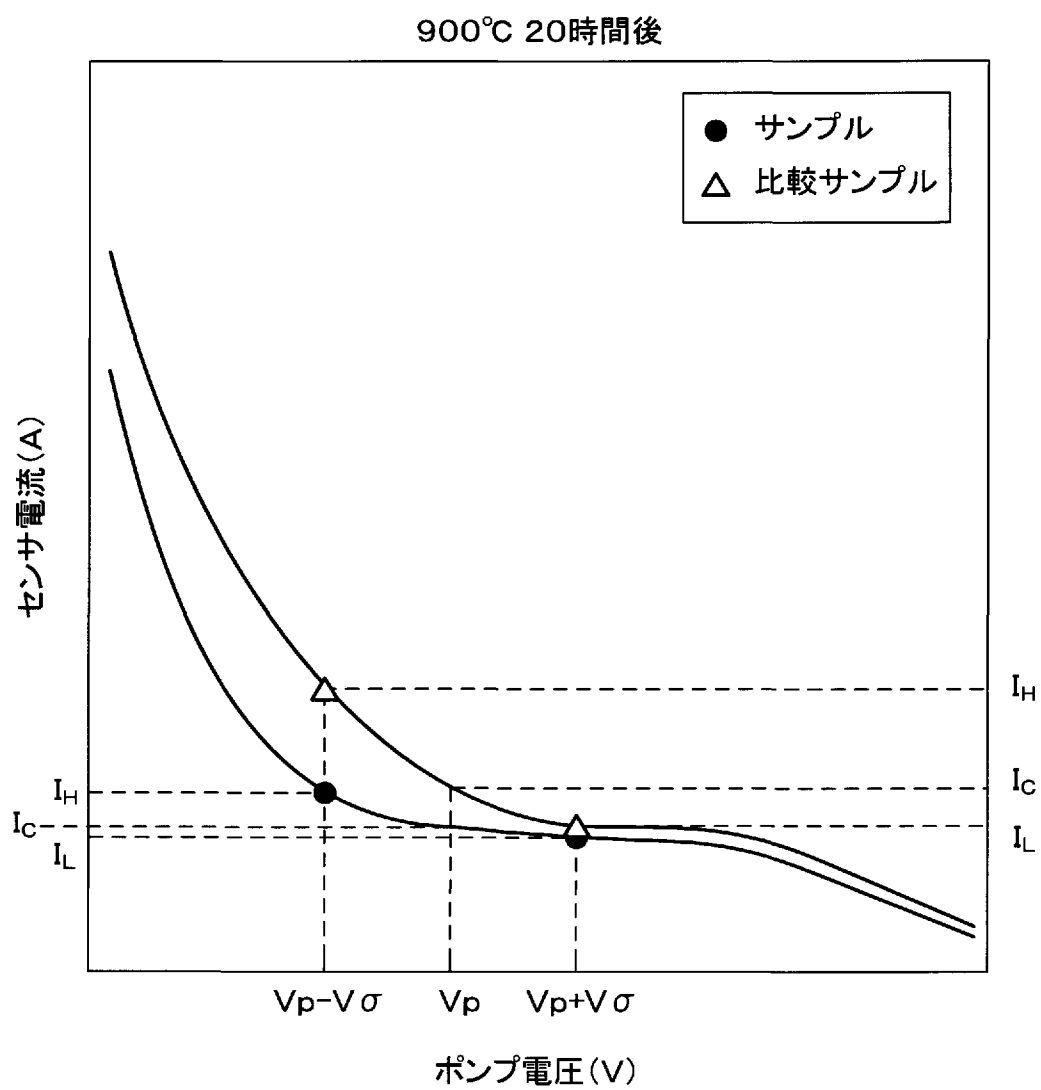
[図10]



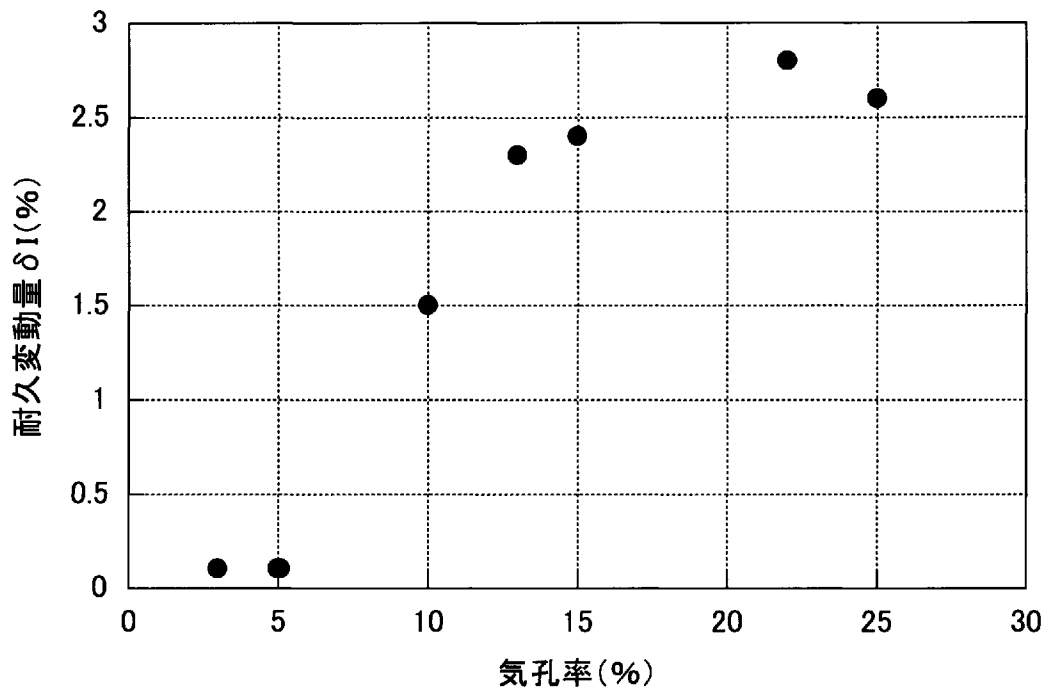
[図11]



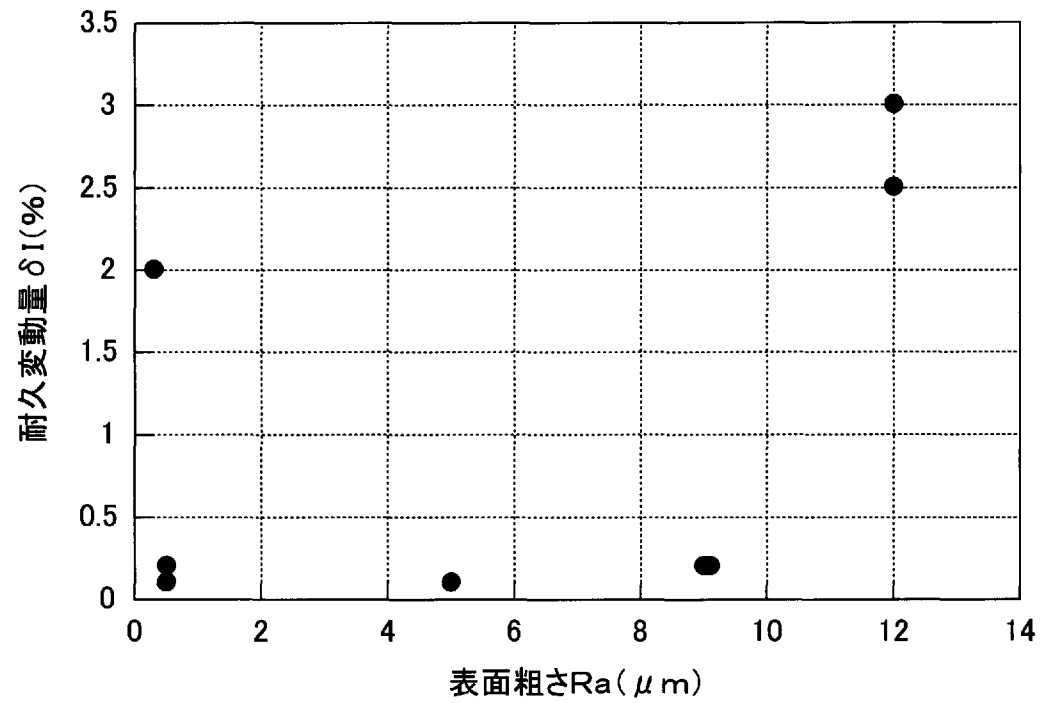
[図12]



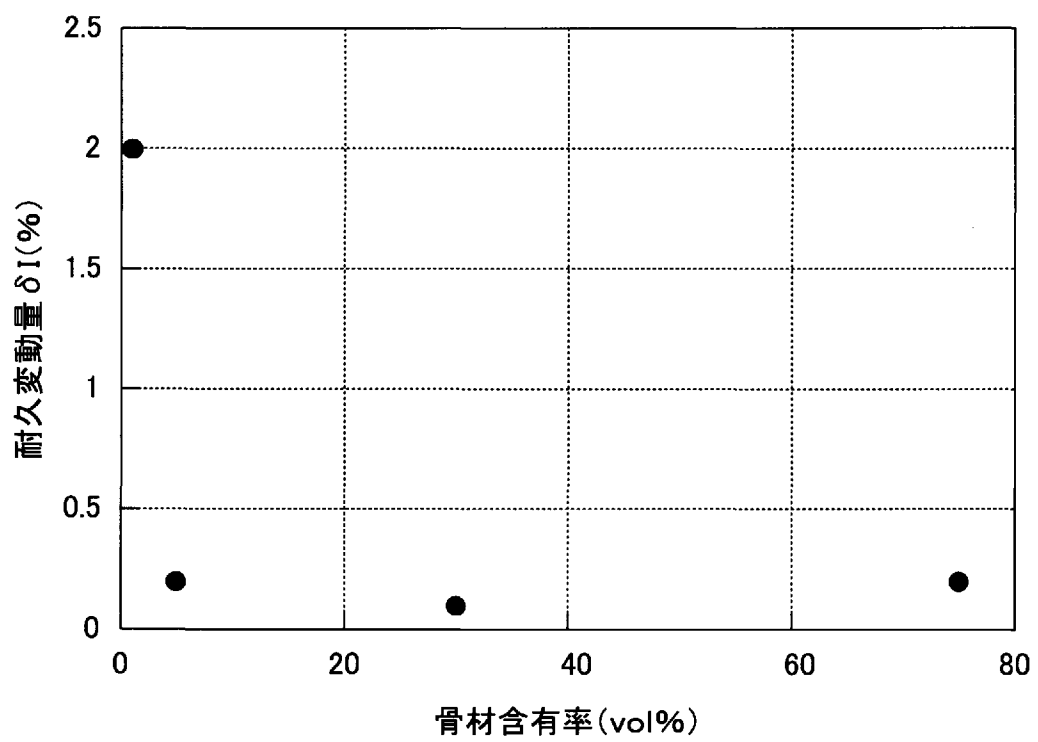
[図13]



[図14]



[図15]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085321

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/416(2006.01) i

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)

G01N27/416, G01N27/41, G01N27/419, G01N27/409

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2000-321238 A (Riken Corp.),<br>24 November 2000 (24.11.2000),<br>paragraphs [0040] to [0045]; fig. 11<br>& US 6551497 B1<br>column 9, line 58 to column 11, line 36; fig. 11<br>& WO 1998/012550 A1 & EP 862056 A1 | 1-4                   |
| A         | JP 9-113484 A (NGK Insulators, Ltd.),<br>02 May 1997 (02.05.1997),<br>paragraphs [0038], [0047]; fig. 1<br>& US 5763763 A<br>column 11, lines 18 to 43; fig. 1<br>& EP 769693 A1                                       | 1-4                   |



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

15 February 2016 (15.02.16)

Date of mailing of the international search report

23 February 2016 (23.02.16)

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**

International application No.

PCT/JP2015/085321

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2009-244117 A (NGK Insulators, Ltd.),<br>22 October 2009 (22.10.2009),<br>claims; fig. 1<br>& US 2009/0242401 A1<br>claims; fig. 1<br>& EP 2107365 A2  | 1-4                   |
| A         | JP 2002-174620 A (Denso Corp.),<br>21 June 2002 (21.06.2002),<br>paragraph [0079]<br>& US 6699376 B2<br>column 14, lines 13 to 18<br>& US 2002/0070110 A1 | 1-4                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N27/416(2006.01)i

## 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))

Int.Cl. G01N27/416, G01N27/41, G01N27/419, G01N27/409

## 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 | 1971-2016年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2000-321238 A (株式会社リケン) 2000.11.24, [0040] - [0045]、第11図 & US 6551497 B1、第9欄第58行-第11欄第36行、第11図 & WO 1998/012550 A1 & EP 862056 A1 | 1-4            |
| A               | JP 9-113484 A (日本碍子株式会社) 1997.05.02, [0038]、[0047]、第1図 & US 5763763 A、第11欄第18行-第43行、第1図 & EP 769693 A1                               | 1-4            |

☒ 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矛盾するものではなく、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

15.02.2016

## 国際調査報告の発送日

23.02.2016

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

黒田 浩一

2 J

9218

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                     |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリ*        | 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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2009-244117 A (日本碍子株式会社) 2009.10.22, 特許請求の範囲、第1図 & US 2009/0242401 A1、特許請求の範囲、第1図& EP 2107365 A2 | 1-4            |
| A                     | JP 2002-174620 A (株式会社デンソー) 2002.06.21, [0079] & US 6699376 B2、第14欄第13-18行 & US 2002/0070110 A1     | 1-4            |