

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/209529 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/008590

(22) 国際出願日: 2022年3月1日(01.03.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-057627 2021年3月30日(30.03.2021) JP

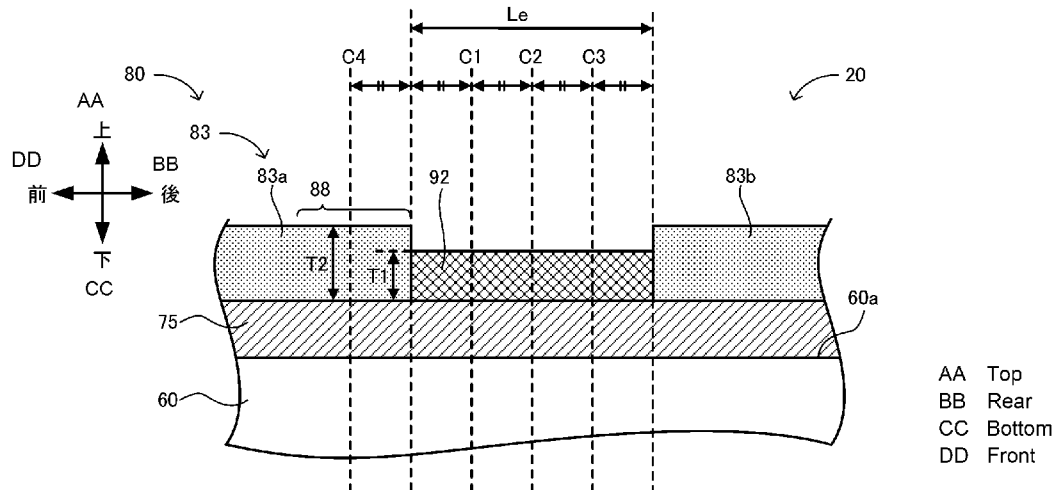
(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 磯田 道彬(ISODA Michiaki); 〒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). 小坂 圭(KOSAKA Kei); 〒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). 則竹 陽介(NORITAKE Yosuke); 〒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). 茅野 敬太(KAYANO Keita); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所(ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目16番26号SC伏見ビル Aichi (JP).

(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 20 is provided with an element body 60, an upper connector electrode arranged on a first surface 60a of the element body 60, and a protective layer 80 covering at least the front end side of the first surface 60a. The protective layer 80 has a first specific protective layer 92 with a thickness T1 of 10 μ m or less, and the ratio T1/T2 of the thickness T1 and the thickness T2 of a front part 88 which is the front part of the first specific protective layer 92 in the protective layer 80 is 1.0 or less.

(57) 要約: センサ素子20は、素子本体60と、素子本体60の第1面60aに配設された上側コネクタ電極と、第1面60aのうち少なくとも前端側を被覆する保護層80と、を備えている。保護層80は、厚さT1が10 μ m以下である第1特定保護層92を有し、厚さT1と保護層80のうち第1特定保護層92の前側部分である前側部分88の厚さT2との比T1/T2が1.0以下である。

[続葉有]

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 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が知られている（例えば特許文献1）。特許文献1のセンサ素子は、長尺な素子本体と、素子本体の上面に配設された外側電極、外側リード部、及びコネクタ電極と、外側電極及び外側リード部を被覆する多孔質層と、を備えている。外側電極、外側リード部、及びコネクタ電極はこの順に接続されて導通しており、コネクタ電極が外部と電氣的に接続される。また、特許文献1のセンサ素子は、素子本体の長手方向に沿って多孔質層を分割するように配設された緻密層を備えている。緻密層は、外側リード部を被覆している。緻密層は内部を水分が通過しにくいから、被測定ガス中の水分が毛細管現象により多孔質層内を移動した場合に、緻密層が存在することによって、水分がコネクタ電極まで到達してしまうことを抑制している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2019／155865号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、特許文献1の多孔質層のように素子本体を保護する保護層を備えたセンサ素子において、水分がコネクタ電極に到達するのを一層抑制することが望まれていた。

[0005] 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、水分がコネクタ電極に到達するのを抑制することを主目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、上述した主目的を達成するために以下の手段を採った。
- [0007] 本発明のセンサ素子は、
被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するためのセンサ素子であって、
長手方向に沿った両端である前端及び後端と、該長手方向に沿った表面である1以上の側面と、を有する長尺な素子本体と、
前記1以上の側面のいずれかの前記後端側に1以上配設され、外部と電気的に導通するためのコネクタ電極と、
前記コネクタ電極が配設された前記側面のうち少なくとも前記前端側を被覆する保護層と、
を備え、
前記保護層は、厚さ T_1 が $10\mu\text{m}$ 以下である特定保護層を有し、該厚さ T_1 と該保護層のうち該特定保護層の前側部分の厚さ T_2 との比 T_1/T_2 が 1.0 以下である、
ものである。
- [0008] このセンサ素子では、保護層のうち特定保護層の厚さ T_1 が $10\mu\text{m}$ 以下であり且つ比 T_1/T_2 が 1.0 以下である。このように比較的薄い特定保護層が存在することで、水分は特定保護層を通過しにくくなる。したがって、水分が保護層を介してコネクタ電極に到達するのを抑制できる。この場合において、前記厚さ T_1 は $1\mu\text{m}$ 以上であってもよい。
- [0009] 本発明のセンサ素子において、前記比 T_1/T_2 は 1.0 であってもよい。すなわち、特定保護層は前側部分と同じ厚さであってもよい。この場合、特定保護層と前側部分とが区別できなくともよい。両者が区別できない場合でも、保護層の少なくとも一部の厚さが $10\mu\text{m}$ 以下であれば、「特定保護層の厚さ T_1 が $10\mu\text{m}$ 以下であり且つ比 T_1/T_2 が 1.0 以下」という条件を満たすことになる。例えば、保護層全体の厚さが $10\mu\text{m}$ 以下であってもよい。
- [0010] 本発明のセンサ素子において、前記比 T_1/T_2 は 1.0 未満であること

が好ましい。すなわち、前記特定保護層は前記前側部分よりも薄いことが好ましい。また、比 $T1/T2$ は 0.1 以上であってもよい。

[0011] 本発明のセンサ素子において、前記比 $T1/T2$ が 0.6 以下であってもよい。比 $T1/T2$ が 0.6 以下では、保護層のうち特定保護層は比較的薄いことで水分の通過をより抑制する効果を果たし、保護層のうち特定保護層の前側部分は比較的厚いことで水分を保持する役割を果たす。そのため、比 $T1/T2$ が 0.6 以下では、水分が特定保護層を通過することをより抑制できる。

[0012] 本発明のセンサ素子において、前記厚さ $T1$ が 5 μm 未満であってもよい。厚さ $T1$ が 5 μm 未満では、水分が特定保護層を一層通過しにくくなる。したがって、水分が保護層を介してコネクタ電極に到達するのを一層抑制できる。

[0013] 本発明のセンサ素子において、前記特定保護層は、気孔率が 10% 未満であってもよい。こうすれば、特定保護層の気孔率が 10% 未満すなわち緻密であるため、水分が特定保護層を一層通過しにくくなる。

[0014] 本発明のセンサ素子は、前記素子本体の前記前端側に配設された複数の電極を有し、前記被測定ガス中の前記特定ガス濃度を検出するための検出部と、前記コネクタ電極が配設された前記側面に配設され、前記複数の電極のいずれかと前記コネクタ電極とを導通する外側リード部と、を備えていてもよい。こうすれば、保護層によって外側リード部を保護することができる。

[0015] 本発明のガスセンサは、上述したいずれかの態様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、上述した本発明のセンサ素子と同様の効果、例えば水分がコネクタ電極に到達するのを抑制できる効果が得られる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] ガスセンサ 10 が配管 58 に取り付けられた様子を示す縦断面図。

[図2] センサ素子 20 の斜視図。

[図3] 図 2 の A-A 断面図。

[図4]センサ素子20の上面図。

[図5]センサ素子20の下面図。

[図6]第1特定保護層92の周辺を拡大した部分断面図。

[図7]厚さT1, T2の観察面である断面C1～C4の位置を示す上面図。

[図8]断面C1のSEM画像の模式図。

[図9]変形例のセンサ素子20の下面図。

発明を実施するための形態

[0017] 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10が配管58に取り付けられた様子を示す縦断面図である。図2は、センサ素子20を右上前方から見た斜視図である。図3は、図2のA-A断面図である。図4は、センサ素子20の上面図である。図5は、センサ素子20の下面図である。図6は、第1特定保護層92の周辺を拡大した部分断面図である。本実施形態において、図2, 3に示すように、センサ素子20の素子本体60の長手方向を前後方向（長さ方向）とし、素子本体60の積層方向（厚さ方向）を上下方向とし、前後方向及び上下方向に垂直な方向を左右方向（幅方向）とする。

[0018] 図1に示すように、ガスセンサ10は、組立体15と、ボルト47と、外筒48と、コネクタ50と、リード線55と、ゴム栓57とを備えている。組立体15は、センサ素子20と、保護カバー30と、素子封止体40とを備えている。ガスセンサ10は、例えば車両の排ガス管などの配管58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O₂等の特定ガスの濃度（特定ガス濃度）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10は特定ガス濃度としてNO_x濃度を測定するものとした。センサ素子20の長手方向に沿った両端（前端、後端）のうち、前端側が被測定ガスに晒される側である。

[0019] 保護カバー30は、図1に示すように、センサ素子20の前端側を覆う有底筒状の内側保護カバー31と、この内側保護カバー31を覆う有底筒状の外側保護カバー32とを備えている。内側、外側保護カバー31, 32の各

々には、被測定ガスを流通させるための複数の孔が形成されている。内側保護カバー 31 で囲まれた空間として素子室 33 が形成されており、センサ素子 20 の第 5 面 60 e（前端面）はこの素子室 33 内に配置されている。

[0020] 素子封止体 40 は、センサ素子 20 を封止固定する部材である。素子封止体 40 は、主体金具 42 及び内筒 43 を備えた筒状体 41 と、碍子 44 a ～ 44 c（緻密体の一例）と、圧粉体 45 a, 45 b と、メタルリング 46 と、を備えている。センサ素子 20 は素子封止体 40 の中心軸上に位置しており、素子封止体 40 を上下方向に貫通している。

[0021] 主体金具 42 は、筒状の金属製部材である。主体金具 42 は、前側が後側よりも内径の小さい肉厚部 42 a となっている。主体金具 42 のうちセンサ素子 20 の前端と同じ側（前側）には、保護カバー 30 が取り付けられている。主体金具 42 の後端は内筒 43 のフランジ部 43 a と溶接されている。肉厚部 42 a の内周面の一部は段差面である底面 42 b となっている。この底面 42 b は碍子 44 a が前方に飛び出さないようにこれを押さえている。

[0022] 内筒 43 は、筒状の金属製部材であり、前端にフランジ部 43 a を有している。内筒 43 と主体金具 42 とは同軸に溶接固定されている。また、内筒 43 には、圧粉体 45 b を内筒 43 の中心軸方向に押圧するための縮径部 43 c と、メタルリング 46 を介して碍子 44 a ～ 44 c, 圧粉体 45 a, 45 b を図 1 の下方向に押圧するための縮径部 43 d とが形成されている。

[0023] 碍子 44 a ～ 44 c 及び圧粉体 45 a, 45 b は、筒状体 41 の内周面とセンサ素子 20 との間に配置されている。碍子 44 a ～ 44 c は、圧粉体 45 a, 45 b のサポーターとしての役割を果たす。碍子 44 a ～ 44 c の材質としては、例えばアルミナ、ステアタイト、ジルコニア、スピネル、コーージェライト、ムライトなどのセラミックス、又はガラスを挙げることができる。碍子 44 a ～ 44 c は緻密な部材であり、気孔率は例えば 1 % 未満である。碍子 44 a ～ 44 c の各々は、軸方向（ここでは前後方向）に沿って自身を貫通する貫通孔を有しており、この貫通孔の内部をセンサ素子 20 が貫通している。碍子 44 a ～ 44 c の各々の貫通孔は、本実施形態ではセンサ

素子 20 の形状に合わせて軸方向に垂直な断面が四角形状になっている。圧粉体 45 a, 45 b は、例えば粉末を成型したものであり、封止材としての役割を果たす。圧粉体 45 a, 45 b の材質としては、タルクのほか、アルミナ粉末、ボロンナイトライドなどのセラミックス粉末が挙げられ、圧粉体 45 a, 45 b はそれぞれこれらの少なくともいずれかを含んでいてもよい。圧粉体 45 a は碍子 44 a, 44 b 間に充填され、碍子 44 a, 44 b により軸方向の両側（前後）から挟まれて押圧されている。圧粉体 45 b は碍子 44 b, 44 c 間に充填され、碍子 44 b, 44 c により軸方向の両側（前後）から挟まれて押圧されている。碍子 44 a ~ 44 c, 圧粉体 45 a, 45 b は縮径部 43 d 及びメタルリング 46 と、主体金具 42 の肉厚部 42 a の底面 42 b と、に挟まれて前後から押圧されている。縮径部 43 c, 43 d からの押圧力により、圧粉体 45 a, 45 b が筒状体 41 とセンサ素子 20 との間で圧縮されることで、圧粉体 45 a, 45 b は保護カバー 30 内の素子室 33 と外筒 48 内の空間 49 との間を封止すると共に、センサ素子 20 を固定している。

[0024] ボルト 47 は、主体金具 42 と同軸に主体金具 42 の外側に固定されている。ボルト 47 の外周面には雄ネジ部が形成されている。この雄ネジ部は、配管 58 に溶接され内周面に雌ネジ部が設けられた固定用部材 59 内に挿入されている。これにより、ガスセンサ 10 のうちセンサ素子 20 の前端側や保護カバー 30 の部分が配管 58 内に突出した状態で、ガスセンサ 10 が配管 58 に固定できるようになっている。

[0025] 外筒 48 は、筒状の金属製部材であり、内筒 43 と、センサ素子 20 の後端側と、コネクタ 50 とを覆っている。外筒 48 の内側には主体金具 42 の上部が挿入されている。外筒 48 の下端は主体金具 42 と溶接されている。外筒 48 の上端からは、コネクタ 50 に接続された複数のリード線 55 が外部に引き出されている。コネクタ 50 は、センサ素子 20 の後端側の表面に配設された上側コネクタ電極 71 及び下側コネクタ電極 72 に接触して電氣的に接続されている。このコネクタ 50 を介して、リード線 55 はセンサ素

子20の各電極64～68及びヒータ69と電氣的に導通している。外筒48とリード線55との隙間はゴム栓57によって封止されている。外筒48内の空間49は基準ガスで満たされている。空間49にはセンサ素子20の第6面60f（後端面）が配置されている。

[0026] センサ素子20は、図2～5に示すように、素子本体60と、検出部63と、ヒータ69と、上側コネクタ電極71と、下側コネクタ電極72と、保護層80と、を備えている。素子本体60は、ジルコニア（ ZrO_2 ）等の酸素イオン伝導性固体電解質層を複数（図3では6個）積層した積層体を有している。素子本体60は、長手方向が前後方向に沿っている長尺な直方体形状をしており、上下左右前後の各々の外表面として第1～第6面60a～60fを有している。第1面～第4面60a～60dは、素子本体60の長手方向に沿った表面であり、素子本体60の側面に相当する。第5面60eは、素子本体60の前端面であり、第6面60fは、素子本体60の後端面である。素子本体60の寸法は、例えば長さが25mm以上100mm以下、幅が2mm以上10mm以下、厚さが0.5mm以上5mm以下としてもよい。素子本体60には、第5面60eに開口して被測定ガスを自身の内部に導入する被測定ガス導入口61と、第6面60fに開口して特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガス（ここでは大気）を自身の内部に導入する基準ガス導入口62と、が形成されている。

[0027] 検出部63は、被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するためのものである。検出部63は、素子本体60の前端側に配設された複数の電極を有している。本実施形態では、検出部63は、第1面60aに配設された外側電極64と、素子本体60の内部に配設された内側主ポンプ電極65、内側補助ポンプ電極66、測定電極67、及び基準電極68とを備えている。内側主ポンプ電極65及び内側補助ポンプ電極66は、素子本体60の内部の空間の内周面に配設されておりトンネル状の構造を有している。

[0028] 検出部63が被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する原理は周知であるため詳細な説明は省略するが、検出部63は例えば以下のように特定ガス濃度

を検出する。検出部 6 3 は、外側電極 6 4 と内側主ポンプ電極 6 5 との間に印加された電圧に基づいて、内側主ポンプ電極 6 5 周辺の被測定ガス中の酸素の外部（素子室 3 3）への汲み出し又は汲み入れを行う。また、検出部 6 3 は、外側電極 6 4 と内側補助ポンプ電極 6 6 との間に印加された電圧に基づいて、内側補助ポンプ電極 6 6 周辺の被測定ガス中の酸素の外部（素子室 3 3）への汲み出し又は汲み入れを行う。これらにより、酸素濃度が所定値に調整された後の被測定ガスが、測定電極 6 7 周辺に到達する。測定電極 6 7 は、 NO_x 還元触媒として機能し、到達した被測定ガス中の特定ガス（ NO_x ）を還元する。そして、検出部 6 3 は、還元後の酸素濃度に応じて測定電極 6 7 と基準電極 6 8 との間に発生する起電力又はその起電力に基づいて測定電極 6 7 と外側電極 6 4 との間に流れる電流を、電気信号として発生させる。このように検出部 6 3 が発生させた電気信号は、被測定ガス中の特定ガス濃度に応じた値（特定ガス濃度を導出可能な値）を示す信号であり、検出部 6 3 が検出した検出値に相当する。

[0029] ヒータ 6 9 は、素子本体 6 0 内部に配設された電気抵抗体である。ヒータ 6 9 は、外部から給電されることにより発熱して素子本体 6 0 を加熱する。ヒータ 6 9 は、素子本体 6 0 を形成する固体電解質層の加熱及び保温を行って、固体電解質層が活性化する温度（例えば 800°C ）に調整することが可能となっている。

[0030] 上側コネクタ電極 7 1 及び下側コネクタ電極 7 2 は、それぞれ素子本体 6 0 の側面のいずれかの後端側に配設されており、外部と電氣的に導通するための電極である。上側、下側コネクタ電極 7 1, 7 2 は、いずれも保護層 8 0 に被覆されず露出している。本実施形態では、上側コネクタ電極 7 1 として上側コネクタ電極 7 1 a ~ 7 1 d の 4 個が左右方向に沿って並べられて、第 1 面 6 0 a の後端側に配設されている。下側コネクタ電極 7 2 として下側コネクタ電極 7 2 a ~ 7 2 d の 4 個が、左右方向に沿って並べられて、第 1 面 6 0 a（上面）に対向する第 2 面 6 0 b（下面）の後端側に配設されている。コネクタ電極 7 1 a ~ 7 1 d, 7 2 a ~ 7 2 d は、各々が検出部 6 3 の

複数の電極 6 4 ~ 6 8 及びヒータ 6 9 のいずれかと電氣的に導通している。本実施形態では、上側コネクタ電極 7 1 a が測定電極 6 7 と導通し、上側コネクタ電極 7 1 b が外側電極 6 4 と導通し、上側コネクタ電極 7 1 c が内側補助ポンプ電極 6 6 と導通し、上側コネクタ電極 7 1 d が内側主ポンプ電極 6 5 と導通し、下側コネクタ電極 7 2 a ~ 7 2 c がそれぞれヒータ 6 9 と導通し、下側コネクタ電極 7 2 d が基準電極 6 8 と導通している。上側コネクタ電極 7 1 b と外側電極 6 4 とは、第 1 面 6 0 a に配設された外側リード線 7 5 を介して導通している（図 3，4 参照）。それ以外のコネクタ電極は、素子本体 6 0 内部に配設されたリード線やスルーホールなどを介して、対応する電極又はヒータ 6 9 と導通している。

[0031] 外側リード線 7 5 は、例えば白金（Pt）等の貴金属又はタングステン（W），モリブデン（Mo）等の高融点金属を含む導電体である。外側リード線 7 5 は、貴金属又は高融点金属と、素子本体 6 0 に含まれる酸素イオン伝導性固体電解質（本実施形態ではジルコニア）と、を含むサーメットの導電体であることが好ましい。本実施形態では、外側リード線 7 5 は白金とジルコニアとを含むサーメットの導電体とした。外側リード線 7 5 の気孔率は、例えば 5 % 以上 4 0 % 以下としてもよい。外側リード線 7 5 の線幅（太さすなわち左右方向の幅）は、例えば 0. 1 mm 以上 1. 0 mm 以下である。外側リード線 7 5 と素子本体 6 0 の第 1 面 6 0 a との間には、外側リード線 7 5 と素子本体 6 0 の固体電解質層とを絶縁するための図示しない絶縁層が配設されていてもよい。

[0032] 保護層 8 0 は、上側，下側コネクタ電極 7 1，7 2 が配設された素子本体 6 0 の側面すなわち第 1，第 2 面 6 0 a，6 0 b のうち、少なくとも前端側を被覆している。本実施形態では、保護層 8 0 は、第 1，第 2 面 6 0 a，6 0 b をそれぞれ被覆する内側保護層 8 1 と、内側保護層 8 1 の外側に配設された外側保護層 8 5 と、を備えている。

[0033] 内側保護層 8 1 は、第 1 面 6 0 a を被覆する第 1 内側保護層 8 3 と、第 2 面 6 0 b を被覆する第 2 内側保護層 8 4 とを備えている。第 1 内側保護層 8

3は、上側コネクタ電極71が存在する領域を除いて、上側コネクタ電極71a～71dが配設された第1面60aの前端から後端までの領域を全て覆っている（図2～4参照）。第1内側保護層83の左右の幅は第1面60aの左右の幅と同じであり、第1内側保護層83は第1面60aのうち左端から右端までに亘って第1面60aを被覆している。第1内側保護層83は、第1特定保護層92と、第1特定保護層92よりも前端側に位置する前端側部分83aと、第1特定保護層92よりも後端側に位置する後端側部分83bと、を備えている。前端側部分83aの後端と第1特定保護層92の前端とは接しており、第1特定保護層92の後端と後端側部分83bの前端とは接している。第1内側保護層83は、外側電極64及び外側リード線75のそれぞれ少なくとも一部を被覆している。本実施形態では、図3、4に示すように、第1内側保護層83の前端側部分83aが外側電極64全体を被覆している。また、第1内側保護層83が外側リード線75を全て被覆している。第1内側保護層83は、素子本体60の第1面60a側を保護する役割を果たす。第1内側保護層83は、例えば被測定ガス中の硫酸などの成分から外側電極64及び外側リード線75を保護して、これらの腐食などを抑制することができる。また、詳細は後述するが、第1内側保護層83のうち特に第1特定保護層92は、水分が素子本体60の長手方向に沿って移動して上側コネクタ電極71に到達するのを抑制する役割を果たす。

[0034] 第1特定保護層92は、外側電極64も含めた検出部63が有する複数の電極64～68のいずれよりも、後方に配設されている（図3参照）。第1特定保護層92は、被測定ガスに晒されない位置、すなわち素子室33に露出しない位置に配設されている。本実施形態では、第1特定保護層92は素子封止体40と素子本体60との間に位置している。より具体的には、第1特定保護層92は、前後方向で碍子44bと重複する位置に配置されている（図1参照）。言い換えると、第1特定保護層92の前端から後端までの領域が、碍子44bの前端から後端までの領域内に位置している。

[0035] 第2内側保護層84は、下側コネクタ電極72が存在する領域を除いて、

下側コネクタ電極 7 2 a ~ 7 2 d が配設された第 2 面 6 0 b の前端から後端までの領域を全て覆っている（図 2, 3, 5 参照）。第 2 内側保護層 8 4 の左右の幅は第 2 面 6 0 b の左右の幅と同じであり、第 2 内側保護層 8 4 は第 2 面 6 0 b のうち左端から右端までに亘って第 2 面 6 0 b を被覆している。第 2 内側保護層 8 4 は、第 2 特定保護層 9 5 と、第 2 特定保護層 9 5 よりも前端側に位置する前端側部分 8 4 a と、第 2 特定保護層 9 5 よりも後端側に位置する後端側部分 8 4 b と、を備えている。前端側部分 8 4 a の後端と第 2 特定保護層 9 5 の前端とは接しており、第 2 特定保護層 9 5 の後端と後端側部分 8 4 b の前端とは接している。第 2 内側保護層 8 4 は、素子本体 6 0 の第 2 面 6 0 b 側を保護する役割を果たす。また、詳細は後述するが、第 2 内側保護層 8 4 のうち特に第 2 特定保護層 9 5 は、水分が素子本体 6 0 の長手方向に沿って移動して下側コネクタ電極 7 2 に到達するのを抑制する役割を果たす。

[0036] 第 2 特定保護層 9 5 は、外側電極 6 4 も含めた検出部 6 3 が有する複数の電極 6 4 ~ 6 8 のいずれよりも、後方に配設されている（図 3 参照）。第 2 特定保護層 9 5 は、被測定ガスに晒されない位置、すなわち素子室 3 3 に露出しない位置に配設されている。本実施形態では、第 2 特定保護層 9 5 は素子封止体 4 0 と素子本体 6 0 との間に位置している。より具体的には、第 2 特定保護層 9 5 は、前後方向で碍子 4 4 b と重複する位置に配置されている（図 1 参照）。言い換えると、第 2 特定保護層 9 5 の前端から後端までの領域が、碍子 4 4 b の前端から後端までの領域内に位置している。

[0037] 外側保護層 8 5 は、第 1 ~ 第 5 面 6 0 a ~ 6 0 e を被覆している。外側保護層 8 5 は、第 1 面 6 0 a 及び第 2 面 6 0 b については、内側保護層 8 1 を被覆することでこれらの面を被覆している。外側保護層 8 5 は、内側保護層 8 1 と比べて前後方向の長さが短くなっており、内側保護層 8 1 とは異なり素子本体 6 0 の前端及び前端付近の領域だけを被覆している。これにより、外側保護層 8 5 は、素子本体 6 0 のうち検出部 6 3 の各電極 6 4 ~ 6 8 の周辺部分、言い換えると素子本体 6 0 のうち素子室 3 3 内に配置されて被測定

ガスに晒される部分、を被覆している。これにより、外側保護層 85 は、例えば被測定ガス中の水分等が付着して素子本体 60 にクラックが生じるのを抑制する役割を果たす。外側保護層 85 の厚さは、例えば $40\ \mu\text{m}$ 以上 $800\ \mu\text{m}$ 以下としてもよい。

[0038] 第 1 内側保護層 83 のうちの第 1 特定保護層 92 は、厚さ T_1 が $10\ \mu\text{m}$ 以下である。また、第 1 内側保護層 83 のうち第 1 特定保護層 92 の前側部分 88 (図 6 参照) の厚さを厚さ T_2 として、厚さ T_1 と厚さ T_2 との比 T_1 / T_2 が 1.0 以下になっている。このように第 1 特定保護層 92 の厚さ T_1 が $10\ \mu\text{m}$ 以下と比較的薄いことで、第 1 特定保護層 92 内の水分の流路が狭くなるから、第 1 特定保護層 92 は素子本体 60 の長手方向に沿った水の毛細管現象を抑制する水侵入抑制部として機能する。これにより、水分が保護層 80 の前端側部分 83a 内を毛細管現象によって後方に移動してきた場合に、水分が第 1 特定保護層 92 を通過するのを抑制して、水分が上側コネクタ電極 71 に到達するのを抑制することができる。前側部分 88 は、保護層 80 のうち第 1 特定保護層 92 に最も近く且つ第 1 特定保護層 92 の前側に位置する部分である。本実施形態では、図 6 に示すように、前側部分 88 は前端側部分 83a の一部であり、前端側部分 83a のうちの後端側の部分である。

[0039] 比 T_1 / T_2 は 1.0 未満が好ましい。すなわち、第 1 特定保護層 92 は前側部分 88 よりも薄いことが好ましい。また、比 T_1 / T_2 は 0.6 以下がより好ましい。比 T_1 / T_2 が 0.6 以下では、保護層 80 のうち第 1 特定保護層 92 は比較的薄いことで水分の通過をより抑制する効果を果たし、前端側部分 83a (特に前側部分 88) が比較的厚いことで前端側部分 83a 内に水分を保持する役割を果たす。そのため、比 T_1 / T_2 が 0.6 以下では、水分が第 1 特定保護層 92 を通過することをより抑制できる。比 T_1 / T_2 は 0.1 以上としてもよい。

[0040] 第 1 特定保護層 92 の厚さ T_1 は $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。厚さ T_1 が $1\ \mu\text{m}$ 以上であることで、第 1 特定保護層 92 が外側リード線 75 及

び第1面60aを保護する役割を果たすことができる。厚さ T_1 は $5\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $4.5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。厚さ T_1 が $5\mu\text{m}$ 未満では、水分が第1特定保護層92を一層通過しにくくなる。したがって、水分が保護層80を介して上側コネクタ電極71に到達するのを一層抑制できる。また、厚さ T_1 が $5\mu\text{m}$ 未満である場合は、比 T_1/T_2 が1.0であっても、すなわち1.0未満でなくても、水分が第1特定保護層92を通過して上側コネクタ電極71に到達するのを十分抑制できる。

[0041] 厚さ T_2 は、 $5\mu\text{m}$ 以上としてもよいし、 $7\mu\text{m}$ 以上としてもよいし、 $10\mu\text{m}$ 以上としてもよい。厚さ T_2 は、 $40\mu\text{m}$ 以下としてもよいし、 $20\mu\text{m}$ 以下としてもよい。

[0042] 厚さ T_1 、厚さ T_2 及び比 T_1/T_2 は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察して得られた画像（SEM画像）を用いて以下のように測定した値とする。図7は、厚さ T_1 、 T_2 の観察面である断面C1～C4の位置を示す上面図であり、図8は、断面C1のSEM画像の模式図である。断面C1～C4の位置は図6にも示した。まず、図7に示すように、第1特定保護層92の前後の両端を基準として、第1特定保護層92を4等分する3つの断面C1、C2、C3を決定する。また、第1特定保護層92の前端すなわち前端側部分83aの後端から $L_e/4$ だけ前方の位置を、断面C4の位置とする。なお、長さ L_e は第1特定保護層92の前後方向の長さである（図4、6、7参照）。次に、断面C1～C4を観察面とするように第1特定保護層92及び前端側部分83aの厚さ方向に沿ってセンサ素子20を切断し、切断面（断面C1～C4）の各々の樹脂埋め及び研磨を行って観察用資料とする。続いて、SEMの倍率を200倍から500倍に設定して観察用試料の観察面を撮影することで断面C1～C4のSEM画像を得る。断面C1～C4は切断されたセンサ素子20の前面とする。すなわち、断面C1～C4を観察する方向は、前方から後方に向かう方向とする。次に、断面C1のSEM画像のうち厚さを測定する5点を決定する。具体的には、図8に示す

ように、断面C 1のSEM画像の左右方向をX軸とし、断面C 1内の第1特定保護層9 2の左右両端のX座標を-10, +10とする。そして、断面C 1のうちX座標が-5, -2.5, 0, +2.5, 及び+5である5点を、厚さの測定点とする。そして、この測定点の各々における第1特定保護層9 2の厚さを測定する。断面C 2, C 3についても、同じ方法で5点の測定点の各々における第1特定保護層9 2の厚さを測定する。こうして測定された計15点の第1特定保護層9 2の厚さの平均値を厚さT 1とする。断面C 4についても、前端側部分8 3 a（前側部分8 8）の左右両端のX座標を-10, +10として、断面C 1～C 3と同様に厚さの5点の測定点を決定する。そして、この断面C 4の5点の測定点における前端側部分8 3 a（前側部分8 8）の厚さの平均値を厚さT 2とする。そして、測定された厚さT 1, T 2に基づいて比 $T 1 / T 2$ の値を算出する。なお、図8に示すように、第1特定保護層9 2は位置によって厚さが異なっている場合や、外側リード線7 5の真上に位置する部分では他の部分よりも厚さが薄かったりする場合があるため、上記のように厚さT 1は15点の平均値とする。同様の理由で、厚さT 2は5点の平均値とする。また、上述した前端側部分8 3 aが厚いことで前端側部分8 3 a内に水分を保持できるという機能の観点から、前端側部分8 3 aのうち第1特定保護層9 2に最も近い部分である前側部分8 8の厚さを厚さT 2と定義し、上記のように定めた断面C 4の位置で厚さT 2を測定することとした。

[0043] 前端側部分8 3 a全体が前側部分8 8の厚さT 2と同じ厚さであってもよい。また、前端側部分8 3 aと後端側部分8 3 bとは同じ厚さであってもよい。後端側部分8 3 bの厚さは第1特定保護層9 2の厚さT 1よりも薄くてもよい。

[0044] 本実施形態では、第2内側保護層8 4の厚さについても、第1内側保護層8 3の厚さと同様であるものとした。すなわち、第2特定保護層9 5の厚さT 1が $10 \mu m$ 以下である。また、第2内側保護層8 4のうち第2特定保護層9 5の前側部分（ここでは前端側部分8 4 aのうちの後端側の部分）の厚

さを厚さ T_2 として、厚さ T_1 と厚さ T_2 との比 T_1/T_2 が1.0以下になっている。これにより、第2特定保護層95は、第1特定保護層92と同様に素子本体60の長手方向に沿った水の毛細管現象を抑制する水侵入抑制部として機能する。そのため、水分が保護層80の前端側部分84a内を毛細管現象によって後方に移動してきた場合に、水分が第2特定保護層95を通過するのを抑制して、水分が下側コネクタ電極72に到達するのを抑制することができる。上述した第1内側保護層83の厚さ T_1 、厚さ T_2 、及び比 T_1/T_2 の数値範囲は、第2内側保護層84の厚さ T_1 、厚さ T_2 、及び比 T_1/T_2 についても適用できる。例えば第2内側保護層84についても比 T_1/T_2 は1.0未満が好ましく、0.6以下がより好ましい。厚さ T_1 は5 μm 未満が好ましい。第1内側保護層83の厚さ T_1 、 T_2 と第2内側保護層84の厚さ T_1 、 T_2 とは、それぞれ同じ値であってもよいし、互いに異なる値であってもよい。

[0045] 第1特定保護層92及び第2特定保護層95は、それぞれ、前後方向の長さ L_e (図4, 5参照) が0.5mm以上であることが好ましい。長さ L_e が0.5mm以上であることで、水分が第1特定保護層92及び第2特定保護層95を通過することを十分抑制できる。長さ L_e は5mm以上としてもよい。長さ L_e は25mm以下としてもよく、20mm以下としてもよい。第1特定保護層92の長さ L_e と第2特定保護層95の長さ L_e とは本実施形態では同じ値としたが、両者が異なる値でもよい。

[0046] 保護層80は、例えばアルミナ、ジルコニア、スピネル、コージェライト、チタニア、マグネシアなどのセラミックスからなるものである。本実施形態では、保護層80はアルミナからなるものとした。本実施形態では第1特定保護層92は前端側部分84aと同じ材質(アルミナ)としたが、両者が異なる材質であってもよい。第2特定保護層95についても同様である。保護層80のうち、第1特定保護層92、第2特定保護層95以外の部分は、気孔率が10%以上の多孔質体である。すなわち、前端側部分83a、後端側部分83b、前端側部分84a、後端側部分84b、及び外側保護層85

は、多孔質体である。また、第1特定保護層92は、多孔質体であってもよいし、気孔率が10%未満の緻密な層であってもよい。第1特定保護層92が緻密であれば水分が第1特定保護層92を一層通過しにくくなるため、第1特定保護層92は緻密であることが好ましい。同様に、第2特定保護層95は多孔質体であってもよいが、緻密であることが好ましい。

[0047] 内側保護層81のうち多孔質体である部分の気孔率は、10%以上50%以下としてもよい。外側保護層85の気孔率は、10%以上85%以下としてもよい。外側保護層85は、内側保護層81よりも気孔率が高くてもよい。

[0048] 第1特定保護層92及び第2特定保護層95の各々が緻密である場合、気孔率は8%以下が好ましく、5%以下がより好ましい。気孔率が小さいほど、第1特定保護層92及び第2特定保護層95は素子本体60の長手方向に沿った水の毛細管現象をより抑制することができる。

[0049] 第1特定保護層92の気孔率は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察して得られた画像（SEM画像）を用いて以下のように導出した値とする。まず、第1特定保護層92の断面を観察面とするように第1特定保護層92の厚さ方向に沿ってセンサ素子20を切断し、切断面の樹脂埋め及び研磨を行って観察用試料とする。続いて、SEMの倍率を1000倍から100000倍に設定して観察用試料の観察面を撮影することで第1特定保護層92のSEM画像を得る。次に、得た画像を画像解析することにより、画像中の画素の輝度データの輝度分布から判別分析法（大津の2値化）で閾値を決定する。その後、決定した閾値に基づいて画像中の各画素を物体部分と気孔部分とに2値化して、物体部分の面積と気孔部分の面積とを算出する。そして、全面積（物体部分と気孔部分の合計面積）に対する気孔部分の面積の割合を、気孔率（単位：%）として導出する。保護層80のうち第1特定保護層92以外の気孔率も、同様にして導出した値とする。

[0050] こうして構成されたガスセンサ10の製造方法を以下に説明する。まず、センサ素子20の製造方法について説明する。センサ素子20を製造する際

には、まず、素子本体 60 に対応する複数（ここでは 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。各グリーンシートには、必要に応じて切欠や貫通孔や溝などを打ち抜き処理などによって設けたり、電極や配線パターンをスクリーン印刷したりする。配線パターンには、焼成後に外側リード線 75 となる未焼成リード線のパターンも含まれる。また、焼成後に第 1 内側保護層 83 及び第 2 内側保護層 84 となる未焼成保護層についても、スクリーン印刷によりグリーンシートのうち第 1, 第 2 面 60a, 60b に対応する面に形成する。その後、複数のグリーンシートを積層する。積層された複数のグリーンシートは、焼成後に素子本体となる未焼成素子本体であり、未焼成保護層を備えている。そして、この未焼成素子本体を焼成して、外側リード線 75, 第 1 内側保護層 83, 第 2 内側保護層 84 を備えた素子本体 60 を得る。続いて、プラズマ溶射により外側保護層 85 を形成して、センサ素子 20 を得る。なお、保護層 80 の製造方法としては、スクリーン印刷やプラズマ溶射の他に、ゲルキャスト法、ディッピングなどを用いることもできる。

[0051] 第 1 内側保護層 83 のうち前端側部分 83a, 後端側部分 83b 及び第 1 特定保護層 92 について互いに材質と気孔率との少なくとも一方を異ならせる場合には、これらの各々に対応する未焼成保護層を別々にスクリーン印刷で形成する。また、前端側部分 83a, 後端側部分 83b 及び第 1 特定保護層 92 を全て同じ材質及び気孔率としつつ第 1 特定保護層 92 のみ厚さを薄くする場合には、第 1 特定保護層 92 となる未焼成保護層を形成する領域のみスクリーン印刷を行う回数を少なくするなど、印刷回数を調整することで厚さを調整してもよい。あるいは、第 1 特定保護層 92 に対応する未焼成保護層の粘度を調整することで厚さ T1 を調整してもよい。

[0052] 次に、センサ素子 20 を組み込んだガスセンサ 10 を製造する。まず、筒状体 41 の内部にセンサ素子 20 を軸方向に貫通させ、且つ筒状体 41 の内周面とセンサ素子 20 との間に碍子 44a, 圧粉体 45a, 碍子 44b, 圧粉体 45b, 碍子 44c, メタルリング 46 をこの順に配置する。次に、メ

タルリング46を押圧して圧粉体45a, 45bを圧縮し、その状態で縮径部43c, 43dを形成することで素子封止体40を製造して、筒状体41の内周面とセンサ素子20との間を封止する。その後、素子封止体40に保護カバー30を溶接し、ボルト47を取り付けて組立体15を得る。そして、ゴム栓57内を通したリード線55と、これに接続されたコネクタ50とを用意して、コネクタ50をセンサ素子20の後端側に接続する。その後、外筒48を主体金具42に溶接固定して、ガスセンサ10を得る。

[0053] 次に、こうして構成されたガスセンサ10の使用例を以下に説明する。ガスセンサ10が図1のように配管58に取り付けられた状態で、配管58内を被測定ガスが流れると、被測定ガスは保護カバー30内を流通して素子室33内に流入し、センサ素子20の前端側が被測定ガスに晒される。そして、被測定ガスが保護層80を通過して外側電極64に到達及び被測定ガス導入口61からセンサ素子20内に到達すると、上述したようにこの被測定ガス中の NO_x 濃度に応じた電気信号を検出部63が発生させる。この電気信号を上側、下側コネクタ電極71, 72を介して取り出すことで、電気信号に基づき NO_x 濃度が検出される。

[0054] このとき、被測定ガス中には水分が含まれている場合があり、この水分が毛細管現象によって保護層80内を移動していく場合がある。この水分が露出した上側、下側コネクタ電極71, 72まで到達すると、水や水に溶けた硫酸などの成分によって上側、下側コネクタ電極71, 72の錆や腐食が発生したり上側、下側コネクタ電極71, 72のうち隣接する電極間の短絡が生じたりする場合がある。しかし、本実施形態では、被測定ガス中の水分が毛細管現象によって保護層80内（特に第1内側保護層83内及び第2内側保護層84内）を素子本体60の後端側に向かって移動したとしても、水分は上側、下側コネクタ電極71, 72に到達する前に第1特定保護層92及び第2特定保護層95に到達する。そして、第1内側保護層83に関して厚さ T_1 が $10\mu\text{m}$ 以下、且つ比 T_1/T_2 が1.0以下となっていることで、第1特定保護層92は、水分が前端側部分83a側から第1特定保護層9

2を通過して上側コネクタ電極71（上側コネクタ電極71a～71d）まで到達することを抑制できる。そのため、センサ素子20では、上側コネクタ電極71に水が付着することによる上述した不具合の発生が抑制される。同様に、第2内側保護層84に関して厚さT1が10 μ m以下、且つ比T1/T2が1.0以下となっていることで、第2特定保護層95は、水分が前端側部分84a側から第2特定保護層95を通過して下側コネクタ電極72（下側コネクタ電極72a～72d）まで到達することを抑制できる。そのため、センサ素子20では、下側コネクタ電極72に水が付着することによる上述した不具合の発生が抑制される。

[0055] ここで、本実施形態の構成要素と本発明の構成要素との対応関係を明らかにする。本実施形態の素子本体60が本発明の素子本体に相当し、上側コネクタ電極71a～71d及び下側コネクタ電極72a～72dの各々がコネクタ電極に相当し、第1面60a及び第2面60bがコネクタ電極が配設された側面に相当し、保護層80が保護層に相当し、第1特定保護層92及び第2特定保護層95がそれぞれ特定保護層に相当する。また、外側電極64が外側電極に相当する。また、検出部63が検出部に相当し、外側リード線75が外側リード部に相当する。

[0056] 以上詳述した本実施形態のセンサ素子20によれば、第1内側保護層83について、第1特定保護層92の厚さT1が10 μ m以下であり且つ厚さT1と前側部分88の厚さT2との比T1/T2が1.0以下であることで、水分が保護層80を介して上側コネクタ電極71に到達するのを抑制できる。同様に、第2内側保護層84について、第2特定保護層95の厚さT1が10 μ m以下であり且つ比T1/T2が1.0以下であることで、水分が保護層80を介して下側コネクタ電極72に到達するのを抑制できる。

[0057] また、第1内側保護層83について比T1/T2が0.6以下であることで、水分が第1特定保護層92を通過することをより抑制できる。同様に、第2内側保護層84について比T1/T2が0.6以下であることで、水分が第2特定保護層95を通過することをより抑制できる。

- [0058] さらに、第1特定保護層92の厚さ T_1 が $5\mu\text{m}$ 未満であることで、水分が保護層80を介して上側コネクタ電極71に到達するのを一層抑制できる。同様に、第2特定保護層95の厚さ T_1 が $5\mu\text{m}$ 未満であることで、水分が保護層80を介して下側コネクタ電極72に到達するのを一層抑制できる。
- [0059] さらにまた、第1特定保護層92の気孔率が10%未満すなわち緻密であることで、水分が第1特定保護層92を一層通過しにくくなる。同様に、第2特定保護層95の気孔率が10%未満すなわち緻密であることで、水分が第2特定保護層95を一層通過しにくくなる。
- [0060] そして、保護層80（特に第1内側保護層83）が外側リード線75を被覆しているため、保護層80によって外側リード線75を保護することができる。
- [0061] 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。
- [0062] 例えば、上述した実施形態では、第1特定保護層92及び第2特定保護層95は、それぞれ、前後方向で碍子44bと重複する位置に配置されていたが、これに限られない。例えば、第1特定保護層92及び第2特定保護層95の少なくとも一方が、前後方向で碍子44a又は碍子44cと重複する位置に配置されていてもよい、メタルリング46よりも後方に配置されていてもよい。第1特定保護層92及び第2特定保護層95は、上述した実施形態では素子室33に露出しない位置に配置されていたが、第1特定保護層92及び第2特定保護層95の少なくとも一方が、素子室33に露出する位置、すなわち被測定ガスに晒される位置に配設されていてもよい。例えば、第1特定保護層92及び第2特定保護層95の少なくとも一方が、外側保護層85よりも後方且つ素子室33に露出する位置に配設されていてもよい。
- [0063] 上述した実施形態では、第1内側保護層83と第2内側保護層84とがそれぞれ「厚さ T_1 が $10\mu\text{m}$ 以下且つ比 T_1/T_2 が1.0以下」という条件を満たしていたが、第1内側保護層83と第2内側保護層84との一方の

みがこの条件を満たしていてもよい。

[0064] 上述した「厚さ T_1 が $10\mu\text{m}$ 以下且つ比 T_1/T_2 が 1.0 以下」という条件に関して、比 T_1/T_2 が 1.0 である場合には、第1特定保護層92は前端側部分83a（特に前側部分88）と同じ厚さであることになる。この場合、第1特定保護層92と前端側部分83aとが区別できなくてもよい。このような場合でも、保護層80のうち第1面60aを被覆する部分の少なくとも一部に厚さが $10\mu\text{m}$ 以下の部分が存在すれば、その部分が第1特定保護層92であることになり、「厚さ T_1 が $10\mu\text{m}$ 以下且つ比 T_1/T_2 が 1.0 以下」という条件を満たすことになる。例えば、第1内側保護層83全体の厚さが同じであり且つ厚さが $10\mu\text{m}$ 以下である場合や $5\mu\text{m}$ 未満である場合も、「厚さ T_1 が $10\mu\text{m}$ 以下且つ比 T_1/T_2 が 1.0 以下」という条件を満たすことになる。

[0065] 上述した実施形態において、保護層80は外側保護層85を備えなくてもよい。

[0066] 上述した実施形態において、第2内側保護層84が存在せず素子本体60の第2面60bが露出する部分があってもよい。図9は、第2特定保護層95の前後に隣接して隙間領域96が存在する場合の例である。図9の隙間領域96は、第2特定保護層95の前方に隣接して配置された前側隙間領域96aと、第2特定保護層95の後方に隣接して配置された後側隙間領域96bと、を備えている。隙間領域96が存在する部分では、第2面60bが露出している。隙間領域96は、第2内側保護層84が存在しない空間であるから、素子本体60の長手方向に沿った水の毛細管現象が生じにくい。そのため、隙間領域96も、水分が素子本体60の長手方向に沿って移動して下側コネクタ電極72に到達するのを抑制する役割を果たす。隙間領域96は、前側隙間領域96aと後側隙間領域96bとの一方のみを有していてもよい。隙間領域96の長手方向の長さ L_g は、 1mm 以下であることが好ましい。図9のように隙間領域96が前側隙間領域96aと後側隙間領域96bとを有する場合は、前側隙間領域96aの長手方向の長さ L_{g1} と後側隙間

領域 9 6 b の長手方向の長さ L_g 2 との合計値を長さ L_g とする。なお、素子本体 6 0 の第 1 面 6 0 a 側にも隙間領域が存在してもよい。

[0067] 上述した実施形態では、第 1 内側保護層 8 3 は、第 1 特定保護層 9 2 の後方に配設された後端側部分 8 3 b を備えていたが、後端側部分 8 3 b を備えなくてもよい。同様に、第 2 内側保護層 8 4 は後端側部分 8 4 b を備えなくてもよい。ただし第 1 内側保護層 8 3 については、後端側部分 8 3 b が存在しない場合には外側リード線 7 5 の一部が露出することになるため、第 1 内側保護層 8 3 は後端側部分 8 3 b を備えることが好ましい。

[0068] 上述した実施形態において、センサ素子 2 0 が第 2 内側保護層 8 4 を備えず、第 2 面 6 0 b が保護層 8 0 で被覆されていなくてもよい。素子本体が有する側面（上述した実施形態では第 1 ～第 4 面 6 0 a ～6 0 d）のうち、コネクタ電極が配設された側面（上述した実施形態では第 1, 第 2 面 6 0 a, 6 0 b）の少なくとも 1 つについて、特定保護層を有する保護層が配設されていればよい。こうすれば、少なくとも特定保護層を有する保護層が配設された側面においては、水分がコネクタ電極に到達するのを抑制できる。

[0069] 上述した実施形態では、第 1 内側保護層 8 3 は上側コネクタ電極 7 1 が存在する領域を除いて第 1 面 6 0 a の前端から後端までの領域を被覆していたが、これに限られない。例えば、第 1 内側保護層 8 3 は、第 1 面 6 0 a の前端から上側コネクタ電極 7 1 a ～7 1 d の前端までの領域を覆っていてもよい。第 2 内側保護層 8 4 についても同様である。

[0070] 上述した実施形態では、素子本体 6 0 は直方体形状としたが、これに限られない。例えば、素子本体 6 0 は円筒又は円柱状であってもよい。この場合、素子本体 6 0 は側面を 1 つ有することになる。

[0071] 上述した実施形態では、ガスセンサ 1 0 は特定ガス濃度として NO_x 濃度を検出したが、これに限らず他の酸化物濃度を特定ガス濃度としてもよい。特定ガスが酸化物の場合には、上述した実施形態と同様に特定ガスそのものが測定電極 6 7 の周辺で還元されたときに酸素が発生するから、この酸素に応じた検出部 6 3 の検出値に基づいて特定ガス濃度を検出できる。また、特

定ガスがアンモニアなどの非酸化物であってもよい。特定ガスが非酸化物の場合には、特定ガスが例えば内側主ポンプ電極 65 の周辺で酸化物に変換（例えばアンモニアであれば酸化されて NO に変換）されることで、変換後の酸化物が測定電極 67 の周辺で還元されたときに酸素が発生するから、この酸素に応じた検出部 63 の検出値に基づいて特定ガス濃度を検出できる。このように、特定ガスが酸化物と非酸化物とのいずれであっても、ガスセンサ 10 は、特定ガスに由来して測定電極 67 の周辺で発生する酸素に基づいて特定ガス濃度を検出できる。

実施例

[0072] 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, 11～18 が本発明の実施例に相当し、実験例 9, 10, 19, 20 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。

[0073] [実験例 1]

図 9 に示したように素子本体 60 の第 2 面 60b 側に隙間領域 96（前側隙間領域 96a 及び後側隙間領域 96b）が存在し、且つ外側保護層 85 を備えない態様とした点以外は、図 2～4, 6 に示したセンサ素子 20 と同様のセンサ素子を作製して、実験例 1 とした。実験例 1 のセンサ素子 20 は以下のように作製した。まず、安定化剤のイットリアを 4 mol% 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てテープ成形により成形したセラミックスグリーンシートを 6 枚用意した。各々のグリーンシートには各電極及び外側リード線 75 等のパターンを印刷した。また、焼成後に第 1 内側保護層 83 及び第 2 内側保護層 84 となる未焼成保護層を、スクリーン印刷により形成した。未焼成保護層は、原料粉末（アルミナ粉末）、バインダー溶液（ポリビニルアセタールとブチルカルビトール）、溶媒（アセトン）、及び造孔材を混合して調合したスラリーを用いて形成した。また、第 1 内側保護層 83 となる未焼成保護層は、焼成後に第 1 特定保護層 92 となる部分も含めて同じスラリーを用いて形成して、第 1 内側保護層 83 が全

体に同じ材質及び気孔率となるようにした。また、未焼成保護層のうち焼成後に第1特定保護層92となる部分とそれ以外の部分とで印刷回数を異ならせることで、第1特定保護層92が前端側部分83a及び後端側部分83bよりも薄くなるようにした。その後、6枚のグリーンシートを積層及び焼成した。これにより、外側リード線75、第1内側保護層83及び第2内側保護層84を備えたセンサ素子20を作製して、実験例1のセンサ素子20とした。素子本体60の寸法は、長さが67.5mm、幅が4.25mm、厚さが1.45mmとした。第1特定保護層92の前後方向の長さ L_e は5mmとした。実験例1のセンサ素子20について第1内側保護層83の厚さ T_1 、 T_2 を上述した方法で測定したところ、厚さ T_1 が4.5 μm 、厚さ T_2 が18.0 μm 、比 T_1/T_2 は0.25であった。また、第1内側保護層83（前端側部分83a及び第1特定保護層92）の気孔率を上述した方法で測定したところ、気孔率は30%であった。

[0074] [実験例2～10]

厚さ T_1 、 T_2 及び比 T_1/T_2 を表1に示すように種々変更した点以外は実験例1と同様のセンサ素子20を作製して、実験例2～10とした。実験例2～10では、焼成後に前端側部分83a及び第1特定保護層92となる未焼成保護層用のスラリーについて溶媒の添加量を実験例1から種々変更して各々のスラリーの粘度を調整したり、未焼成保護層を形成する際の印刷回数を調整したりすることで、厚さ T_1 、 T_2 を調整した。なお、実験例2～10のいずれにおいても、前端側部分83aと第1特定保護層92とは同じ材質とし、さらに同じ気孔率（30%）となるようにした。実験例2～10についても、実験例1と同様に、厚さ T_1 、 T_2 及び比 T_1/T_2 の値を測定した。

[0075] [実験例11～20]

第1特定保護層92の気孔率が0%となるようにした点以外は実験例1と同じであるセンサ素子20を作製して、実験例11とした。実験例11のセンサ素子20を作製するにあたり、焼成後に第1特定保護層92となる未焼

成保護層用のスラリーは、造孔材を添加せず溶媒の添加量を変更して粘度を調整した点以外は、前端側部分 83a の未焼成保護層用のスラリーと同じスラリーを用いた。実験例 11 のセンサ素子 20 の厚さ T_1 、 T_2 及び比 T_1/T_2 については、実験例 1 と同じ値になるように未焼成保護層用のスラリーの粘度や印刷回数を調整した。同様に、第 1 特定保護層 92 の気孔率が 0 % となるようにした点以外は実験例 2 ~ 10 の各々と同じであるセンサ素子 20 を作製して、実験例 12 ~ 20 とした。

[0076] なお、実験例 1 ~ 20 のいずれにおいても、第 1 特定保護層 92 の前端が素子本体 60 の前端から 30 mm の位置に配置されるようにした。第 1 特定保護層 92 の長さ L_e は 5 mm であるため、第 1 特定保護層 92 は素子本体 60 の前端からの距離が 30 ~ 35 mm の領域に存在することになる。

[0077] [液体侵入試験]

実験例 1 ~ 20 のセンサ素子 20 について、素子本体 60 の前端側を液体に浸した場合に毛細管現象によって素子本体 60 の後端側にどの程度液体が浸入するかを調べる液体侵入試験を行った。まず、センサ素子 20 の長手方向が鉛直方向に沿うようにした状態で、センサ素子 20 の素子本体 60 の前端（第 5 面 60e）から後端側に向かって 25 mm の位置（以下、浸漬位置）までの部分を、レッドチェック液に浸した。その状態で 24 時間放置し、レッドチェック液が浸漬位置よりも後端側にどの程度まで到達したかを示す到達位置を目視にて測定した。到達位置は、素子本体 60 の前端からの距離として測定した。24 時間後の到達位置が 35 mm 以下であった場合、すなわちレッドチェック液が第 1 特定保護層 92 を通過しなかった場合に「非常に良い（A）」と判定し、到達位置が 35 mm 超過 40 mm 以下であった場合に「良い（B）」と判定し、到達位置が 40 mm 超過 45 mm 以下であった場合に「悪い（C）」と判定し、到達位置が 45 mm 超過であった場合に「非常に悪い（D）」と判定した。レッドチェック液は、シャチハタ株式会社製のスタンプインキ（ゾルスタンプ台専用）（製品型番：S-1，色種：赤）を用いた。レッドチェック液は、水を 50 ~ 60 wt %，グリセリンを

30～40wt%，染料を5～15wt%含む。レッドチェック液の成分及び組成は、シヤチハタ株式会社の安全データシート（SDS）に記載されている。

[0078] 実験例1～20の各々の厚さT1，厚さT2，比T1/T2，及び液体侵入試験の評価結果を、表1及び表2にまとめて示す。

[0079] [表1]

	厚さT1 [μm]	厚さT2 [μm]	比T1/T2	液体侵入試験の 評価
実験例1	4.5	18.0	0.25	A
実験例2	4.5	4.5	1.0	A
実験例3	7.0	18.0	0.4	A
実験例4	7.0	12.0	0.6	A
実験例5	7.0	7.0	1.0	B
実験例6	10.0	18.0	0.6	A
実験例7	10.0	12.0	0.8	B
実験例8	10.0	10.0	1.0	B
実験例9	12.0	18.0	0.7	D
実験例10	12.0	12.0	1.0	D

[0080] [表2]

	厚さT1 [μm]	厚さT2 [μm]	比T1/T2	液体侵入試験の 評価
実験例11	4.5	18.0	0.25	A
実験例12	4.5	4.5	1.0	A
実験例13	7.0	18.0	0.4	A
実験例14	7.0	12.0	0.6	A
実験例15	7.0	7.0	1.0	B
実験例16	10.0	18.0	0.6	A
実験例17	10.0	12.0	0.8	A
実験例18	10.0	10.0	1.0	B
実験例19	12.0	18.0	0.7	C
実験例20	12.0	12.0	1.0	C

[0081] 表1，2から分かるように、厚さT1が10μm以下且つ比T1/T2が1.0以下である実験例1～8，11～18は、いずれも液体侵入試験の結果が「非常に良い（A）」又は「良い（B）」であった。これに対し、厚さT1が10μmを超えている実験例9，10，19，20はいずれも液体侵入試験の結果が「悪い（C）」又は「非常に悪い（D）」であった。これらの結果から、厚さT1が10μm以下且つ比T1/T2が1.0以下であれ

ば、水分が第1内側保護層83内を後方に向かって移動するのを抑制することができることが確認された。

[0082] また、表1において厚さT1が互いに同じ値である実験例1～2間の比較、実験例3～5間の比較及び実験例6～8間の比較から、比 $T1/T2$ が小さいほど液体侵入試験の評価が向上する傾向が確認された。特に、比 $T1/T2$ が0.6以下である実験例1, 3, 4, 6は厚さT1の大小に関わらず全て結果が「非常に良い(A)」であった。これらの結果から、比 $T1/T2$ は0.6以下が好ましいと考えられる。表2においても同様の傾向が確認された。

[0083] 表1において比 $T1/T2$ が同じである実験例2, 5, 8, 10の比較から、厚さT1が小さいほど液体侵入試験の評価が向上する傾向が確認された。特に、厚さT1が5 μ m未満である実験例2は比 $T1/T2$ が1.0であっても結果が「非常に良い(A)」であった。これらの結果から、厚さT1は5 μ m未満が好ましいと考えられる。また、厚さT1が5 μ m未満であれば、比 $T1/T2$ が1.0であっても、すなわち第1特定保護層92が前側部分88と同じ厚さであっても、水分が第1特定保護層92を通過して上側コネクタ電極71に到達することが十分抑制されることが考えられる。

[0084] 表1と表2とで厚さT1, 厚さT2, 比 $T1/T2$ の値が互いに同じ実験例である実験例7, 17間の比較、実験例9, 19間の比較、実験例10, 20間の比較からわかるように、表1の実験例7, 9, 10と比べて、第1特定保護層92の気孔率が10%未満すなわち緻密である表2の実験例17, 19, 20の方が、液体侵入試験の評価が向上する傾向が確認された。他の実験例についても、表1と表2とで厚さT1, 厚さT2, 比 $T1/T2$ の値が互いに同じ実験例間を比較すると、表2の実験例の方が液体侵入試験の到達位置[mm]が小さい値となる傾向が確認された。これらの結果から、第1特定保護層92が緻密であることで、水分が第1特定保護層92を一層通過しにくくなることが確認された。

[0085] 本出願は、2021年3月30日に出願された日本国特許出願第2021

－０５７６２７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

[0086] 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センサ素子及びガスセンサに利用可能である。

符号の説明

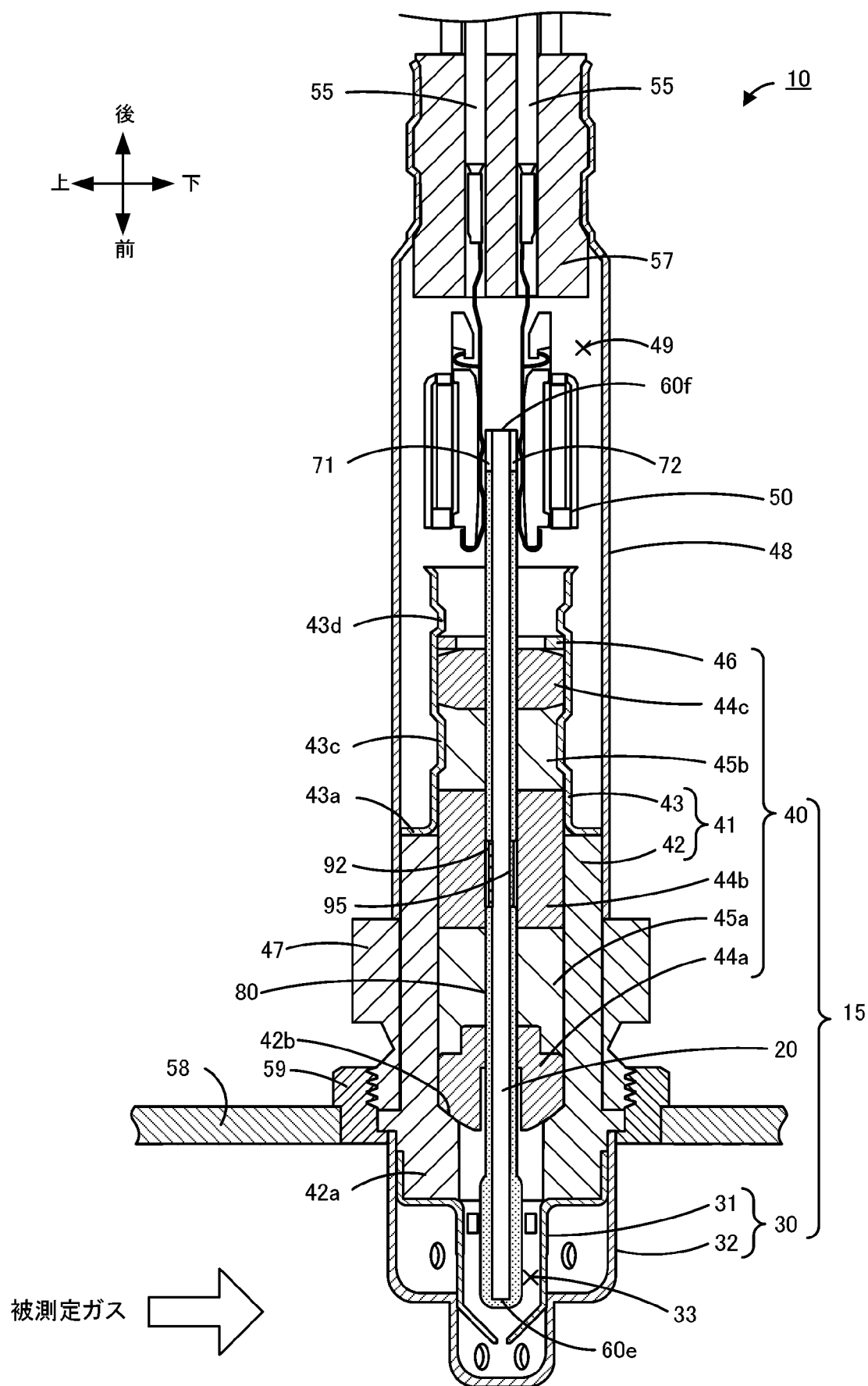
[0087] １０ ガスセンサ、１５ 組立体、２０ センサ素子、３０ 保護カバー、３１ 内側保護カバー、３２ 外側保護カバー、３３ 素子室、４０ 素子封止体、４１ 筒状体、４２ 主体金具、４２ａ 肉厚部、４２ｂ 底面、４３ 内筒、４３ａ フランジ部、４３ｃ，４３ｄ 縮径部、４４ａ～４４ｃ 礎子、４５ａ，４５ｂ 圧粉体、４６ メタルリング、４７ ボルト、４８ 外筒、４９ 空間、５０ コネクタ、５５ リード線、５７ ゴム栓、５８ 配管、５９ 固定用部材、６０ 素子本体、６０ａ～６０ｆ 第１面～第６面、６１ 被測定ガス導入口、６２ 基準ガス導入口、６３ 検出部、６４ 外側電極、６５ 内側主ポンプ電極、６６ 内側補助ポンプ電極、６７ 測定電極、６８ 基準電極、６９ ヒータ、７１，７１ａ～７１ｄ 上側コネクタ電極、７２，７２ａ～７２ｄ 下側コネクタ電極、７５ 外側リード線、８０ 保護層、８１ 内側保護層、８３ 第１内側保護層、８３ａ 前端側部分、８３ｂ 後端側部分、８４ 第２内側保護層、８４ａ 前端側部分、８４ｂ 後端側部分、８５ 外側保護層、８８ 前側部分、９２ 第１特定保護層、９５ 第２特定保護層、９６ 隙間領域、９６ａ 前側隙間領域、９６ｂ 後側隙間領域。

請求の範囲

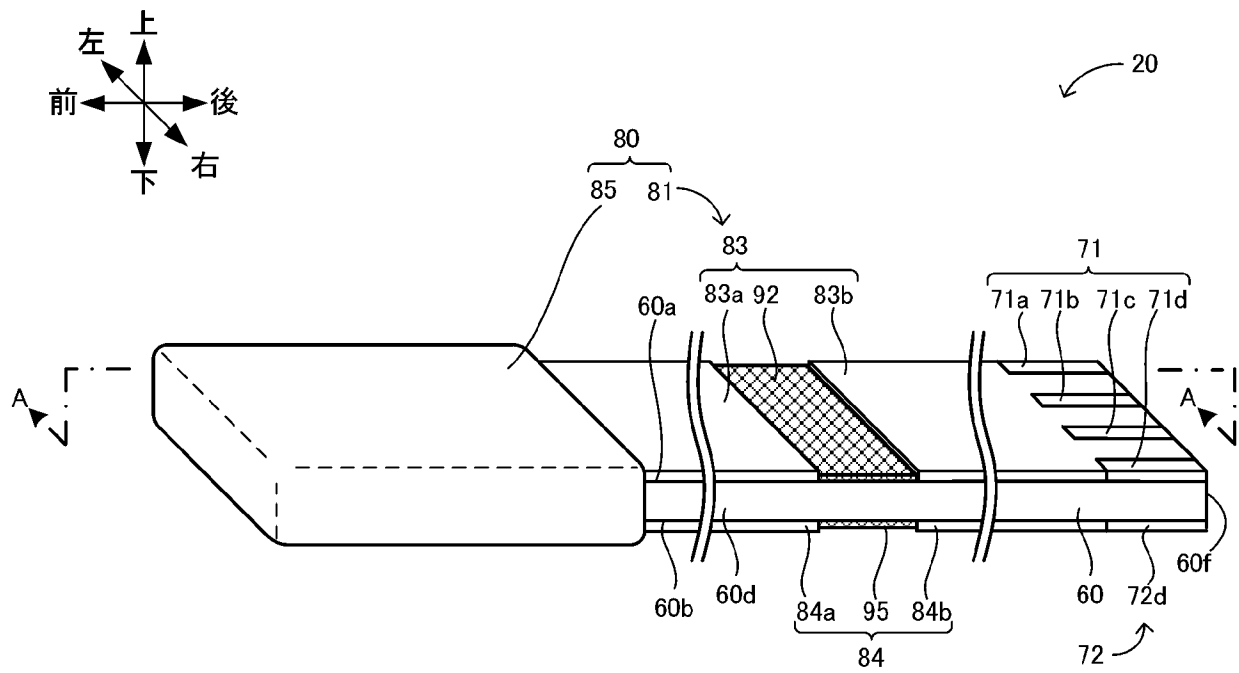
- [請求項1] 被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するためのセンサ素子であって、
- 、
- 長手方向に沿った両端である前端及び後端と、該長手方向に沿った表面である1以上の側面と、を有する長尺な素子本体と、
- 前記1以上の側面のいずれかの前記後端側に1以上配設され、外部と電気的に導通するためのコネクタ電極と、
- 前記コネクタ電極が配設された前記側面のうち少なくとも前記前端側を被覆する保護層と、
- を備え、
- 前記保護層は、厚さ T_1 が $10\mu\text{m}$ 以下である特定保護層を有し、該厚さ T_1 と該保護層のうち該特定保護層の前側部分の厚さ T_2 との比 T_1/T_2 が 1.0 以下である、
- センサ素子。
- [請求項2] 前記比 T_1/T_2 が 0.6 以下である、
- 請求項1に記載のセンサ素子。
- [請求項3] 前記厚さ T_1 が $5\mu\text{m}$ 未満である、
- 請求項1又は2に記載のセンサ素子。
- [請求項4] 前記特定保護層は、気孔率が 10% 未満である、
- 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] 請求項1～4のいずれか1項に記載のセンサ素子であって、
- 前記素子本体の前記前端側に配設された複数の電極を有し、前記被測定ガス中の前記特定ガス濃度を検出するための検出部と、
- 前記コネクタ電極が配設された前記側面に配設され、前記複数の電極のいずれかと前記コネクタ電極とを導通する外側リード部と、
- を備え、
- 前記保護層は前記外側リード部を被覆している、
- センサ素子。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のセンサ素子を備えたガスセンサ。

[図1]



[図2]



[図3]

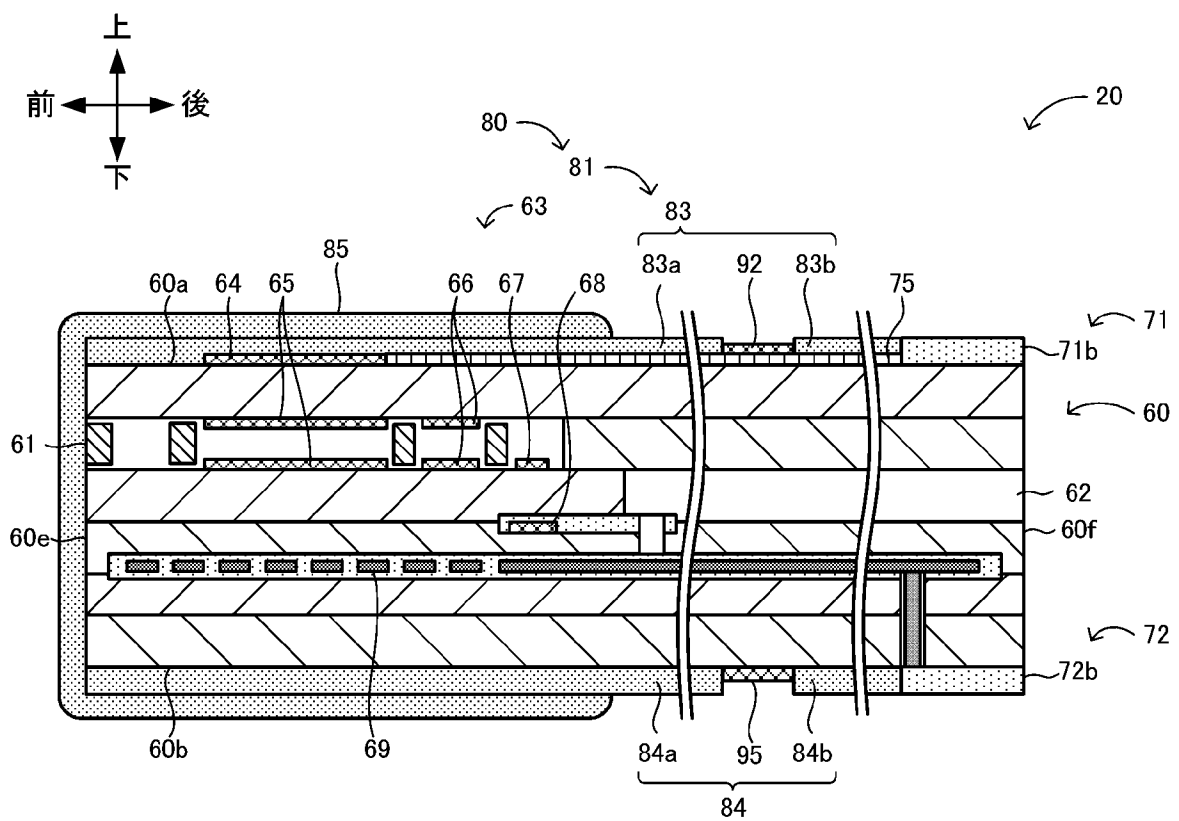
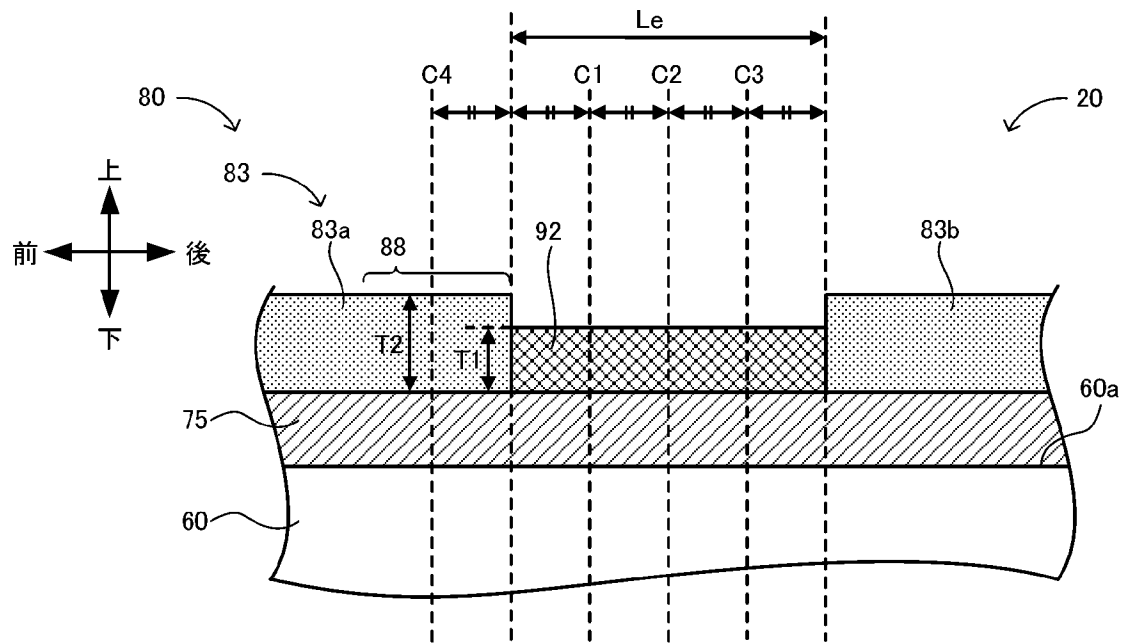
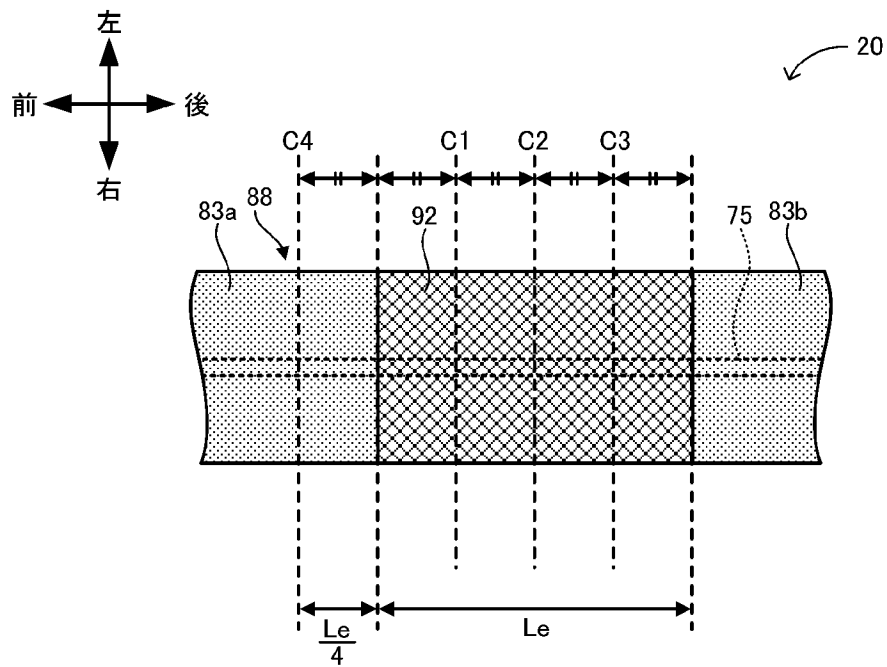


Figure 1 is a plan view of a device 20. The device has a rectangular body with a central region 60. The body is divided into several sections: a left section 60e, a middle section 60d, and a right section 60c. The middle section 60d contains a central rectangular area 84 with a cross-hatched pattern, flanked by regions 84a and 84b. The right section 60c contains four rectangular areas 72a, 72b, 72c, and 72d. The device is oriented with a coordinate system: '前' (front) pointing left, '後' (back) pointing right, '上' (up) pointing up, and '下' (down) pointing down. The device is labeled with various reference numerals: 20, 60, 60d, 60c, 60e, 72, 72a, 72b, 72c, 72d, 80, 81, 84, 84a, 84b, 95, and Le.

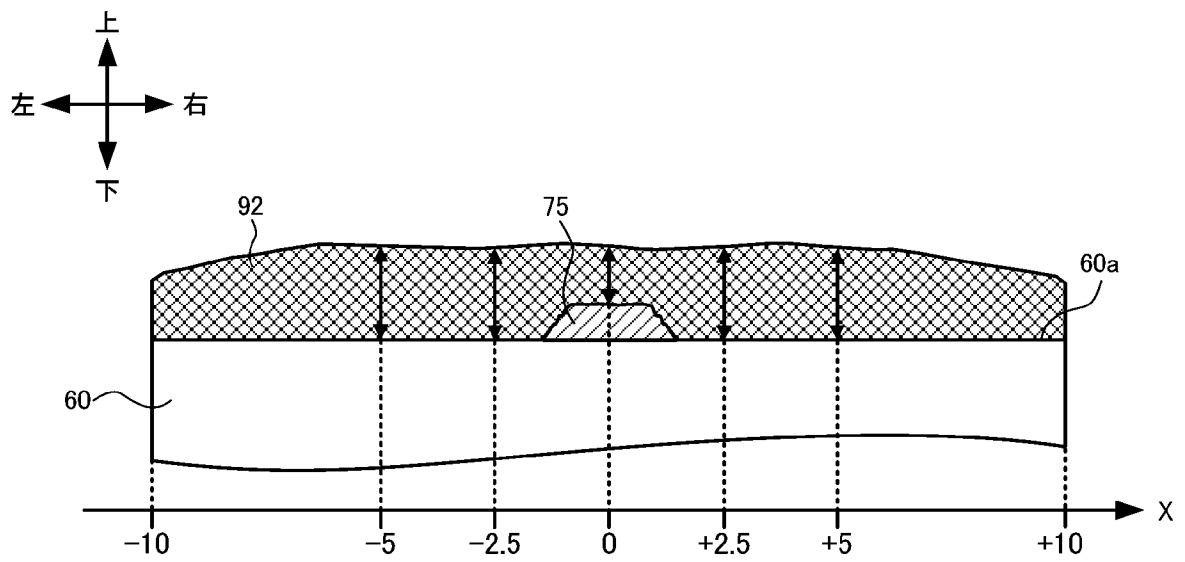
[図6]



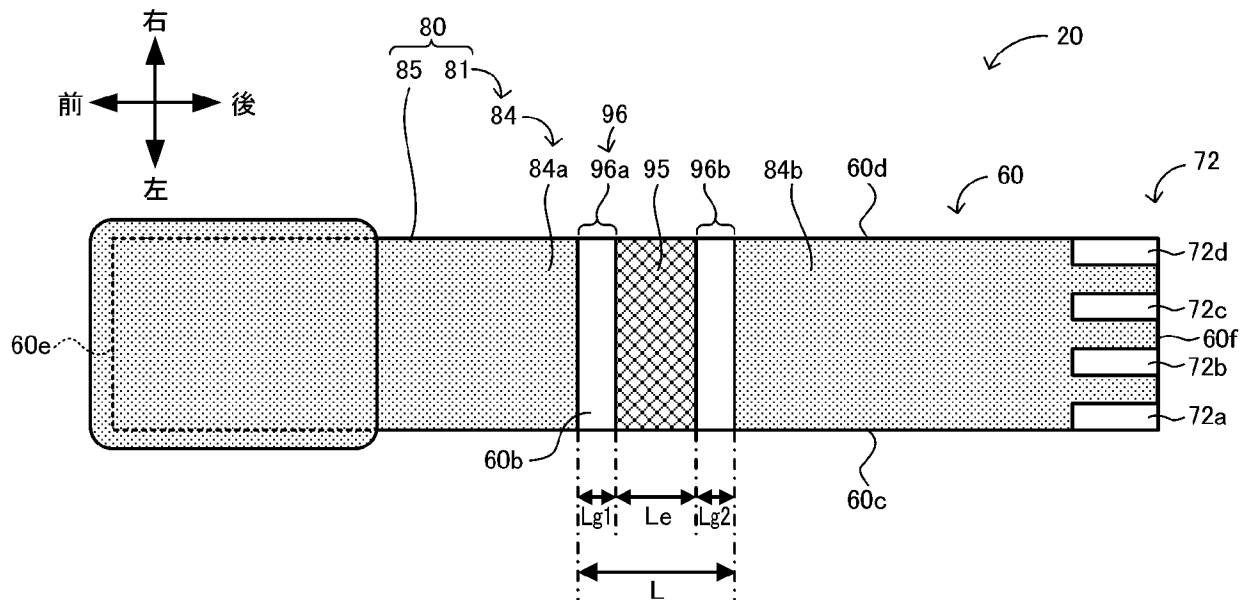
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/008590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 27/409**(2006.01)i; **G01N 27/416**(2006.01)i

FI: G01N27/416 331; G01N27/409 100

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/409; G01N27/416

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/155865 A1 (NGK INSULATORS LTD) 15 August 2019 (2019-08-15) paragraphs [0002], [0004]-[0005], [0007]-[0008], [0020]-[0021], [0029]-[0030], [0033]-[0035], [0038], [0040], [0043]-[0045], [0052], [0057], [0065]-[0066], fig. 1-6	1, 4-6
Y	JP 2016-65853 A (NGK INSULATORS LTD) 28 April 2016 (2016-04-28) paragraphs [0002], [0058], [0061], [0109], fig. 1-2	1, 4-6
Y	JP 2019-158554 A (NGK INSULATORS LTD) 19 September 2019 (2019-09-19) paragraphs [0002], [0014], [0022], [0025], [0043]	1, 4-6
A	JP 2021-43224 A (NGK INSULATORS LTD) 18 March 2021 (2021-03-18) paragraphs [0063], [0073]	1-6
A	WO 2019/155867 A1 (NGK INSULATORS LTD) 15 August 2019 (2019-08-15) paragraphs [0007], [0036], fig. 2	1-6
A	JP 2020-165693 A (NGK INSULATORS LTD) 08 October 2020 (2020-10-08) paragraphs [0010], [0062], [0068], table 1	1-6

☒ 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

12 April 2022

Date of mailing of the international search report

26 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/008590**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-132954 A (NGK SPARK PLUG CO LTD) 31 May 2007 (2007-05-31) entire text, all drawings	1-6
A	POULSTON, S. et al. Characterization of protective coatings for planar automotive gas sensors. Sensors and Actuators B: Chemical. 2005, vol. 110, pp. 209-217, ISSN 0925-4005 entire text, all drawings	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/008590

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/155865	A1	15 August 2019	US 2020/0049679 A1 paragraphs [0003], [0005]- [0006], [0008]-[0014], [0032]- [0033], [0041]-[0042], [0045]- [0047], [0050], [0052], [0055]- [0057], [0064], [0069], [0077]- [0078], fig. 1-6 CN 111699382 A	
JP	2016-65853	A	28 April 2016	JP 2016-65852 A	
JP	2019-158554	A	19 September 2019	US 2019/0285571 A1 paragraphs [0003], [0023], [0031], [0034], [0052] CN 110274942 A	
JP	2021-43224	A	18 March 2021	US 2020/0064305 A1 paragraphs [0084], [0094] WO 2019/155866 A1 CN 111699383 A	
WO	2019/155867	A1	15 August 2019	US 2020/0064301 A1 paragraphs [0008]-[0016], [0054], fig. 2 CN 111656177 A	
JP	2020-165693	A	08 October 2020	US 2020/0309734 A1 paragraphs [0016], [0080], [0086], table 1 CN 111751431 A	
JP	2007-132954	A	31 May 2007	US 2003/0159928 A1 entire text, all drawings CN 1441245 A CN 2699297 Y JP 2003-322632 A JP 2006-171013 A JP 2007-121323 A JP 2007-206082 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/409(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i FI: G01N27/416 331; G01N27/409 100		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N27/409; G01N27/416		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Scopus		
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
Y	WO 2019/155865 A1（日本碍子株式会社）15.08.2019（2019-08-15） 段落[0002], [0004]-[0005], [0007]-[0008], [0020]-[0021], [0029]-[0030], [0033]-[0035], [0038], [0040], [0043]-[0045], [0052], [0057], [0065]-[0066], 図 1-6	1, 4-6
Y	JP 2016-65853 A（日本碍子株式会社）28.04.2016（2016-04-28） 段落[0002], [0058], [0061], [0109], 図1-2	1, 4-6
Y	JP 2019-158554 A（日本碍子株式会社）19.09.2019（2019-09-19） 段落[0002], [0014], [0022], [0025], [0043]	1, 4-6
A	JP 2021-43224 A（日本碍子株式会社）18.03.2021（2021-03-18） 段落[0063], [0073]	1-6
A	WO 2019/155867 A1（日本碍子株式会社）15.08.2019（2019-08-15） 段落[0007], [0036], 図2	1-6
A	JP 2020-165693 A（日本碍子株式会社）08.10.2020（2020-10-08） 段落[0010], [0062], [0068], 表1	1-6
☒ 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 12.04.2022	国際調査報告の発送日 26.04.2022	
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） 小澤 理 2J 1762 電話番号 03-3581-1101 内線 3250	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-132954 A (日本特殊陶業株式会社) 31.05.2007 (2007 - 05 - 31) 全文, 全図	1-6
A	POULSTON, S. et al., Characterization of protective coatings for planar automotive gas sensors, Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, Vol.110, p.209-217, ISSN 0925-4005 全文, 全図	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/008590

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/155865	A1	15.08.2019	US	2020/0049679	A1	
				段落[0003], [0005]-[0006], [0008]-[00014], [0032]-[0033], [0041]-[0042], [0045]-[0047], [0050], [0052], [0055]-[0057], [0064], [0069], [0077]-[0078], 図1-6			
				CN	111699382	A	
JP	2016-65853	A	28.04.2016	JP	2016-65852	A	
JP	2019-158554	A	19.09.2019	US	2019/0285571	A1	
				段落[0003], [0023], [0031], [0034], [0052]			
				CN	110274942	A	
JP	2021-43224	A	18.03.2021	US	2020/0064305	A1	
				段落[0084], [0094]			
				WO	2019/155866	A1	
				CN	111699383	A	
WO	2019/155867	A1	15.08.2019	US	2020/0064301	A1	
				段落[0008]-[0016], [0054], 図2			
				CN	111656177	A	
JP	2020-165693	A	08.10.2020	US	2020/0309734	A1	
				段落[0016], [0080], [0086], 表1			
				CN	111751431	A	
JP	2007-132954	A	31.05.2007	US	2003/0159928	A1	
				全文, 全図			
				CN	1441245	A	
				CN	2699297	Y	
				JP	2003-322632	A	
				JP	2006-171013	A	
				JP	2007-121323	A	
				JP	2007-206082	A	