

(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
2024年7月25日(25.07.2024)



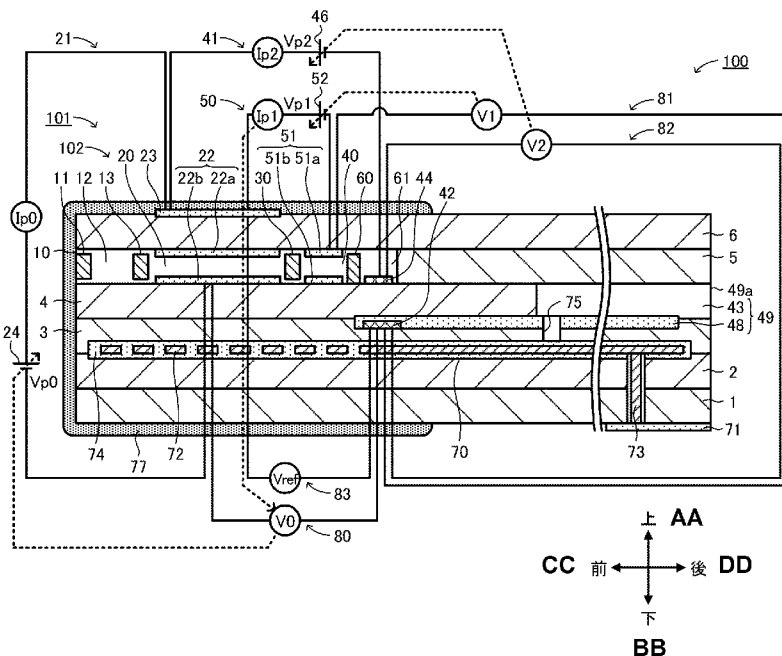
(10) 国際公開番号

WO 2024/154643 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/419 (2006.01) G01N 27/416 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/000436
- (22) 国際出願日: 2024年1月11日(11.01.2024)
- (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 2023-006323 2023年1月19日(19.01.2023) 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: 岩井 志帆(IWAI Shiho); 〒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: 弁理士法人 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 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(54) Title: SENSOR ELEMENT, GAS SENSOR, GAS SENSOR EVALUATION METHOD, AND PROGRAM

(54) 発明の名称: センサ素子、ガスセンサ、センサ素子の評価方法、プログラム



(57) Abstract: A sensor element 101 comprises: an element body 102; a main pump cell 21 having an inside pump electrode 22 disposed in a first internal cavity 20; a measuring electrode 44; and first and second diffusion control portions 11, 13. In the sensor element 101, an average height t [mm] of the first and second diffusion control portions 11, 13 is at least equal to 0.035, the average height t [mm] being obtained using path lengths $L1$, $L2$ [cm] of the first and second diffusion control portions 11, 13, widths $H1$, $H2$ [cm] of the first and second

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

diffusion control portions 11, 13, a limiting current I_p [A] of the main pump cell 21, the Faraday constant F [A·sec/mol], an oxygen diffusion coefficient D [cm²/sec], the gas constant R [cm³·atm/mol·K], a temperature T [K] of the inside pump electrode 22, an oxygen partial pressure P_{oe} [atm] in a gas being measured, and an oxygen partial pressure P_{od} [atm] in the first internal cavity 20.

(57) 要約: センサ素子 101 は、素子本体 102 と、第 1 内部空所 20 に配設された内側ポンプ電極 22 を有する主ポンプセル 21 と、測定電極 44 と、第 1、第 2 拡散律速部 11, 13 とを備える。センサ素子 101 は、第 1、第 2 拡散律速部 11, 13 の路長 L_1, L_2 [cm]、第 1、第 2 拡散律速部 11, 13 の幅 H_1, H_2 [cm]、主ポンプセル 21 の限界電流 I_p [A]、ファラデー定数 F [A·sec/mol]、酸素の拡散係数 D [cm²/sec]、気体定数 R [cm³·atm/mol·K]、内側ポンプ電極 22 の温度 T [K]、被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} [atm]、第 1 内部空所 20 の酸素分圧 P_{od} [atm] を用いて得られる第 1、第 2 拡散律速部 11, 13 の平均高さ t [mm] が 0.0035 以上である。

明 細 書

発明の名称：

センサ素子、ガスセンサ、センサ素子の評価方法、プログラム

技術分野

[0001] 本発明は、センサ素子、ガスセンサ、センサ素子の評価方法、プログラムに関する。

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ガスセンサが知られている。例えば、特許文献1には、複数の酸素イオン伝導性の固体電解質層を有し且つ被測定ガスをガス導入口から導入して流通させるガス流通部が内部に設けられた積層体と、ガス流通部のうち第1内部空所に配設された内側ポンプ電極および積層体の外面に配設された外側ポンプ電極を有する主ポンプセルと、ガス流通部のうち第1内部空所よりも下流側に配設された測定電極と、ガス流通部に設けられると共に外部からの被測定ガスに拡散抵抗を付与して第1内部空所に導くスリット状の拡散律速部と、を備えるガスセンサが記載されている。このガスセンサで NO_x の濃度を検出する場合、まず、内側ポンプ電極と外側ポンプ電極との間にポンプ電流 I_p0 を流すことにより、第1内部空所の酸素濃度が調整される。続いて、酸素濃度が調整された後の被測定ガス中の NO_x が第2内部空所で還元される。そして、第2内部空所の酸素を汲み出すときに流れるポンプ電流 I_p2 に基づいて被測定ガス中の NO_x の濃度が検出される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-209128号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] こうしたガスセンサでは、拡散律速部の断面形状により、外部から第1内

部空所までの拡散抵抗が大きくなり過ぎ、主ポンプセル（調整用ポンプセル）のポンプ電流 I_{p0} の被測定ガスの圧力に対する依存性（静圧依存性）が高くなり過ぎてしまう場合があった。そのため、ポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制できるガスセンサが求められている。

[0005] 本発明のセンサ素子、ガスセンサ、センサ素子の評価方法、プログラムは、調整用ポンプセルのポンプ電流の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制したセンサ素子を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明のセンサ素子、ガスセンサ、センサ素子の評価方法、プログラムは、上述の主目的を達成するために以下の手段を採った。

[0007] [1] 本発明のセンサ素子は、

被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するためのセンサ素子であって、
酸素イオン伝導性の固体電解質層を有し、前記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素子本体と、

前記被測定ガス流通部のうち酸素濃度調整室に配設された内側電極を有し、
前記酸素濃度調整室の酸素濃度を調整する調整用ポンプセルと、

前記被測定ガス流通部のうち前記酸素濃度調整室よりも下流側の測定室に配設された測定電極と、

前記被測定ガス流通部に設けられ、外部からの前記被測定ガスに拡散抵抗を付与して前記酸素濃度調整室に導く拡散律速部と、

を備え、

前記拡散律速部の路長 L [cm]、前記拡散律速部の幅 H [cm]、前記調整用ポンプセルの限界電流 I_p [A]、ファラデー定数 F [A・sec/mol]、酸素の拡散係数 D [cm²/sec]、気体定数 R [cm³・atm/mol・K]、前記内側電極の温度 T [K]、前記被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} [atm]、前記酸素濃度調整室の酸素分圧 P_{od} [atm] を用いて式 (A) により得られる前記拡散律速部の高さ t [mm] は、0.0035 以上である、

ことを要旨とする。

[0008]
$$t = L/H \times I_p \times 1 / (4 \times F \times D / (R \times T)) \times 1 / (P_{oe} - P_{od}) \times 10 \quad (A)$$

[0009] 本発明のセンサ素子では、拡散律速部の路長 L [cm]、拡散律速部の幅 H [cm]、調整用ポンプセルの限界電流 I_p [A]、ファラデー定数 F [$A \cdot sec / mol$]、酸素の拡散係数 D [cm^2 / sec]、気体定数 R [$cm^3 \cdot atm / mol \cdot K$]、内側電極の温度 T [K]、被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} [atm]、酸素濃度調整室の酸素分圧 P_{od} [atm] を用いて式 (A) により得られる拡散律速部の高さ t [mm] は、0.0035 以上である。これにより、拡散律速部の幅 H [cm] と高さ $t / 10$ [cm] との積である断面積 [cm^2] が小さくなり過ぎるのを抑制する、言い換えれば、外部から酸素濃度調整室までの拡散抵抗が大きくなり過ぎるのを抑制することができる。したがって、調整用ポンプセルのポンプ電流の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制することができる。発明者らは、このことを実験や解析などにより確認した。この結果、調整用ポンプセルのポンプ電流の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制したセンサ素子を提供することが可能となる。なお、複数の固体電解質層を積層して更に焼成して一体化させることにより素子本体が製造される場合、拡散律速部の幅方向における中央部がその両端部に対して膨らんだり窪んだりし、拡散律速部の高さは幅方向における各位置で不均一になることが多い。このため、拡散律速部の高さを実測することは困難である。これに対して、上述の式 (A) を用いることにより、拡散律速部の高さ t (平均高さ) を算出することができる。

[0010] [2] 本発明のセンサ素子 (上述の [1] に記載のセンサ素子) において、前記高さ t は、0.0090 以上であるものとしてもよい。こうすれば、調整用ポンプセルのポンプ電流の静圧依存性が高くなり過ぎるのをより抑制することができる。

[0011] [3] 本発明のセンサ素子 (上述の [1] または [2] に記載のセンサ素子) において、前記高さ t は、0.0250 以下であるものとしてもよい。こうすれば、調整用ポンプセルの劣化速度を抑制することができる。発明者らは

、このことを実験や解析などにより確認した。

[0012] [4] 本発明のセンサ素子（上述の[1]ないし[3]のうちの何れか1つに記載のセンサ素子）において、前記拡散律速部は、第1～第 n （ $n \geq 2$ ）拡散律速部を有し、前記 L/H は、前記第1～第 n 拡散律速部のそれぞれの路長 L_i （ $i: 1 \sim n$ ）[cm]および幅 H_i [cm]を用いて L_i/H_i の総和により得られ、前記高さ t は、前記第1～第 n 拡散律速部のそれぞれの高さ t_i の平均であるものとしてもよい。ここで、第 i 拡散律速部の高さ t_i は、第 i 拡散律速部が路長 L_i および幅 H_i のスリットを1つだけを有する場合にはその1つのスリットの高さに相当し、第 i 拡散律速部が路長 L_i および幅 H_i のスリットを複数有する場合にはそれらの複数のスリットの合計高さに相当する。

[0013] [5] 本発明のセンサ素子（上述の[1]ないし[4]のうちの何れか1つに記載のセンサ素子）において、前記酸素濃度調整室および前記内側電極を有する前記調整用ポンプセルを前記被測定ガス流通部に沿って直列に複数備え、前記拡散律速部は、前記被測定ガス流通部のうち最も上流側の前記酸素濃度調整室よりも上流側に設けられており、前記限界電流 I_p は、前記被測定ガス流通部のうち最も上流側の前記酸素濃度調整室の酸素濃度を調整する前記調整用ポンプセルの限界電流であるものとしてもよい。この場合、被測定ガス流通部のうち最も上流側の酸素濃度調整室のポンプ電流の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制することができる。

[0014] [6] 本発明のガスセンサは、上述の[1]ないし[5]のうちの何れか1つに記載のセンサ素子を備えることを要旨とする。このため、本発明のガスセンサは、上述の本発明のセンサ素子と同様の効果、例えば、調整用ポンプセルのポンプ電流の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制したセンサ素子を提供することが可能となる効果などを得ることができる。

[0015] [7] 本発明のセンサ素子の評価方法は、
被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するためのセンサ素子の評価方法であって、

前記センサ素子は、

酸素イオン伝導性の固体電解質層を有し、前記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素子本体と、

前記被測定ガス流通部のうち酸素濃度調整室に配設された内側電極を有し、前記酸素濃度調整室の酸素濃度を調整する調整用ポンプセルと、

前記被測定ガス流通部のうち前記酸素濃度調整室よりも下流側の測定室に配設された測定電極と、

前記被測定ガス流通部に設けられ、外部からの前記被測定ガスに拡散抵抗を付与して前記酸素濃度調整室に導く拡散律速部と、

を備え、

前記評価方法は、評価対象の前記センサ素子について、

(a) 前記拡散律速部の路長 L [cm]、前記拡散律速部の幅 H [cm]、前記調整用ポンプセルの限界電流 I_p [A]、ファラデー定数 F [A・sec/mol]、酸素の拡散係数 D [cm²/sec]、気体定数 R [cm³・atm/mol・K]、前記内側電極の温度 T [K]、前記被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} [atm]、前記酸素濃度調整室の酸素分圧 P_{od} [atm] を用いて式 (B) により前記拡散律速部の高さ t [mm] を算出するステップと、

(b) 前記高さ t を用いて評価するステップと、

を実行することを要旨とする。

$$[0016] \quad t = L/H \times I_p \times 1 / (4 \times F \times D / (R \times T)) \times 1 / (P_{oe} - P_{od}) \times 10 \quad (B)$$

[0017] 本発明のセンサ素子の評価方法では、評価対象の前記センサ素子について、拡散律速部の路長 L [cm]、拡散律速部の幅 H [cm]、ファラデー定数 F [A・sec/mol]、酸素の拡散係数 D [cm²/sec]、気体定数 R [cm³・atm/mol・K]、内側電極の温度 T [K]、調整用ポンプセルの限界電流 I_p [A]、被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} [atm]、酸素濃度調整室の酸素分圧 P_{od} [atm] を用いて式 (B) により拡散律速部の高さ t [mm] を算出し、算出した高さ t [mm] を用いて評価する

。これにより、拡散律速部の幅 H [cm] と高さ $t/10$ [cm] との積である断面積 [cm²] が小さくなり過ぎているか否かを評価する、言い換えれば、外部から酸素濃度調整室までの拡散抵抗が大きくなり過ぎているか否かを評価することができる。したがって、調整用ポンプセルのポンプ電流の静圧依存性が高くなり過ぎているか否かを評価することができる。発明者らは、このことを実験や解析などにより確認した。この結果、調整用ポンプセルのポンプ電流の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制したセンサ素子を提供することが可能となる。

[0018] [8] 本発明のプログラムは、本発明のセンサ素子の評価方法（上述の[7]に記載のセンサ素子の評価方法）の各ステップを1または複数のコンピュータに実行させることを要旨とする。このプログラムは、コンピュータが読み取り可能な記録媒体（例えば、ハードディスク、SSD、ROM、FD、CD、DVDなど）に記録されていてもよいし、伝送媒体（インターネットやLANなどの通信網）を介して或るコンピュータから別のコンピュータに配信されてもよいし、これ以外の形態で授受されてもよい。本発明のプログラムを1または複数のコンピュータに実行させれば、本発明のセンサ素子の評価方法の各ステップが実行されるため、本発明のセンサ素子の評価方法と同様の効果、例えば、調整用ポンプセルのポンプ電流の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制したセンサ素子を提供することが可能となる効果などを得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]ガスセンサ100の構成の一例を概略的に示した断面模式図。
[図2]ガスセンサ100の第1、第2拡散律速部11, 13周辺の拡大図。
[図3]制御装置95と各セル等との電気的な接続関係を示すブロック図。
[図4]変形例のセンサ素子201の断面模式図。
[図5]平均高さ t と静圧依存性指標 α との関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0020] 次に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。図1は、本発

明の一実施形態であるガスセンサ１００の構成の一例を概略的に示した断面模式図である。図２は、ガスセンサ１００の第１、第２拡散律速部１１、１３周辺の拡大図である。図３は、制御装置９５と各セルおよびヒータ７２との電気的な接続関係を示すブロック図である。このガスセンサ１００は、例えば内燃機関の排ガス管などの配管に取り付けられている。ガスセンサ１００は、内燃機関の排ガスを被測定ガスとして、被測定ガス中の NO_x やアンモニアなどの特定ガスの濃度である特定ガス濃度を検出する。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、長尺な直方体形状をした素子本体１０２を有するセンサ素子１０１と、センサ素子１０１（素子本体１０２）が備える各セル２１、４１、５０、８０～８３と、センサ素子１０１の内部に設けられたヒータ部７０と、可変電源２４、４６、５２およびヒータ電源７６を有すると共にガスセンサ１００全体を制御する制御装置９５と、を備えている。

[0021] センサ素子１０１（素子本体１０２）は、それぞれがジルコニア（ ZrO_2 ）等の酸素イオン伝導性固体電解質層からなる第１基板層１と、第２基板層２と、第３基板層３と、第１固体電解質層４と、スペーサ層５と、第２固体電解質層６との６つの層が、図面視で下側からこの順に積層された積層体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。素子本体１０２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（素子本体１０２）の先端部側（図１の左端部側）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（酸素濃度調整室）２０と、第３拡散律速部３０と、第２内部空所（酸素濃度調整室）４０と、第４拡散律速部６０と、第３内部空所（測定室）６１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、第3内部空所61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。また、第4拡散律速部60は、第2固体電解質層6の下面との隙間として形成された1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3内部空所61に至る部位を被測定ガス流通部とも称する。
- [0025] センサ素子101（素子本体102）は、センサ素子101の外部から基準電極42にNO_x濃度の測定を行う際の基準ガスを流通させる基準ガス導入部49を備えている。基準ガス導入部49は、基準ガス導入空間43と、基準ガス導入層48とを有する。基準ガス導入空間43は、センサ素子101の後端面から内方向に設けられた空間である。基準ガス導入空間43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設けられている。基準ガス導入空間43は、センサ素子101の後端面に開口しており、この開口が基準ガス導入部49の入口部49aとして機能する。この入口部49aから基準ガス導入空間43内に基準ガスが導入される。基準ガス導入部49は、入口部49aから導入された基準ガスに対して所定の拡散抵抗を付与しつつこれを基準電極42に導入する。基準ガスは、本実施形態では大気とした。
- [0026] 基準ガス導入層48は、第3基板層3の上面と第1固体電解質層4の下面との間に設けられている。基準ガス導入層48は、例えばアルミナなどのセラミックスからなる多孔質体である。基準ガス導入層48の上面の一部は、基準ガス導入空間43内に露出している。基準ガス導入層48は、基準電極42を被覆するように形成されている。基準ガス導入層48は、基準ガスを

基準ガス導入空間 4 3 から基準電極 4 2 まで流通させる。

[0027] 基準電極 4 2 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 4 3 につながる基準ガス導入層 4 8 が設けられている。また、後述するように、基準電極 4 2 を用いて第 1 内部空所 2 0 内、第 2 内部空所 4 0 内、および第 3 内部空所 6 1 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] 被測定ガス流通部において、ガス導入口 1 0 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 1 0 を通じて外部空間からセンサ素子 1 0 1 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 1 1 は、ガス導入口 1 0 から取り込まれた被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。第 1 拡散律速部 1 1 は、図 2 に示すように、上側スリット 1 1 a および下側スリット 1 1 b を有する。上側スリット 1 1 a は、スペーサ層 5 の一部である隔壁 5 a の上面と第 2 固体電解質層 6 の下面との上下方向における間の横長のスリットとして形成されている。下側スリット 1 1 b は、隔壁 5 a の下面と第 1 固体電解質層 4 の上面との間の横長のスリットとして形成されている。隔壁 5 a は、外部と緩衝空間 1 2 との間の部分として形成されている。隔壁 5 a の左右は、スペーサ層 5 の他の部分と接続されており、隔壁 5 a の左右には被測定ガスが流通する隙間は存在しない。本実施形態では、上側スリット 1 1 a および下側スリット 1 1 b は、路長すなわち前後方向の長さが互いに同一の路長 L_1 に形成されていると共に、幅すなわち横方向の長さが互いに同一の幅 H_1 に形成されている。

[0029] 図 1 に戻る。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。第 2 拡散律速部 1 3 は、図 2 に示すように、上側スリット 1 3 a および下側スリット 1 3 b を有する。上側スリット 1 3 a は、スペーサ層 5 の一部である隔壁 5 b の上面と第 2

固体電解質層 6 の下面との間の横長のスリットとして形成されている。下側スリット 1 3 b は、隔壁 5 b の下面と第 1 固体電解質層 4 の上面との上下方向における間の横長のスリットとして形成されている。隔壁 5 b は、緩衝空間 1 2 と第 1 内部空所 2 0 との間の部分として形成されている。隔壁 5 b の左右は、スペーサ層 5 の他の部分と接続されており、隔壁 5 b の左右には被測定ガスが流通する隙間は存在しない。本実施形態では、上側スリット 1 3 a および下側スリット 1 3 b は、路長すなわち前後方向の長さが互いに同一の路長 L_2 に形成されていると共に、幅すなわち横方向の長さが互いに同一の幅 H_2 に形成されている。

[0030] 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。

[0031] 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 と対応する領域にセンサ素子 1 0 1 の外部に露出する態様にて設けられた外側ポンプ電極 2 3 と、これらの電極の間の電流の経路となる第 2 固体電解質層 6、スペーサ層 5、および第 1 固体電解質層 4 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。

[0032] 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20の天井面を与える第2固体電解質層6の下面には天井電極部22aが形成され、また、底面を与える第1固体電解質層4の上面には底部電極部22bが形成され、そして、それら天井電極部22aと底部電極部22bとを接続するように、側部電極部(図示省略)が第1内部空所20の両側壁部を構成するスペーサ層5の側壁面(内面)に形成されて、該側部電極部の配設部位においてトンネル形態とされた構造において配設されている。

[0033] 主ポンプセル21においては、内側ポンプ電極22と外側ポンプ電極23との間に所望の電圧 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。

[0034] また、第1内部空所20における雰囲気中の酸素濃度(酸素分圧)を検出するために、内側ポンプ電極22と、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4と、第3基板層3と、基準電極42とによって、電気化学的なセンサセル、すなわち、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル80が構成されている。

[0035] 主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル80における起電力(電圧 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、電圧 V_0 が目標値となるように可変電源24の電圧 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。

[0036] 第3拡散律速部30は、第1内部空所20で主ポンプセル21の動作により酸素濃度(酸素分圧)が制御された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与して、該被測定ガスを第2内部空所40に導く部位である。

[0037] 第2内部空所40は、あらかじめ第1内部空所20において酸素濃度(酸

素分圧)が調整された後、第3拡散律速部30を通じて導入された被測定ガスに対して、さらに補助ポンプセル50による酸素分圧の調整を行うための空間として設けられている。これにより、第2内部空所40内の酸素濃度を高精度に一定に保つことができるため、係るガスセンサ100においては精度の高いNO_x濃度測定が可能となる。

[0038] 補助ポンプセル50は、第2内部空所40に面する第2固体電解質層6の下面の略全体に設けられた天井電極部51aを有する補助ポンプ電極51と、外側ポンプ電極23（外側ポンプ電極23に限られるものではなく、センサ素子101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、スペーサ層5、および第1固体電解質層4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51は、先の第1内部空所20内に設けられた内側ポンプ電極22と同様なトンネル形態とされた構造において、第2内部空所40内に配設されている。つまり、第2内部空所40の天井面を与える第2固体電解質層6に対して天井電極部51aが形成され、また、第2内部空所40の底面を与える第1固体電解質層4には、底部電極部51bが形成され、そして、それらの天井電極部51aと底部電極部51bとを連結する側部電極部（図示省略）が、第2内部空所40の側壁を与えるスペーサ層5の両壁面にそれぞれ形成されたトンネル形態の構造となっている。

[0040] 補助ポンプセル50においては、補助ポンプ電極51と外側ポンプ電極23との間に所望の電圧V_{p1}を印加することにより、第2内部空所40内の雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは、外部空間から第2内部空所40内に汲み入れることが可能となっている。

[0041] また、第2内部空所40内における雰囲気中の酸素分圧を制御するために、補助ポンプ電極51と、基準電極42と、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4と、第3基板層3とによって電気化学的なセンサセル、すなわち、補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル81が構成されている。

- [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（電圧 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、その電圧 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] 第 4 拡散律速部 6 0 は、第 2 内部空所 4 0 で補助ポンプセル 5 0 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 3 内部空所 6 1 に導く部位である。第 4 拡散律速部 6 0 は、第 3 内部空所 6 1 に流入する NO_x の量を制限する役割を担う。
- [0045] 第 3 内部空所 6 1 は、あらかじめ第 2 内部空所 4 0 において酸素濃度（酸素分圧）が調整された後、第 4 拡散律速部 6 0 を通じて導入された被測定ガスに対して、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、第 3 内部空所 6 1 において、測定用ポンプセル 4 1 の動作により行われる。
- [0046] 測定用ポンプセル 4 1 は、第 3 内部空所 6 1 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 3 内部空所 6 1 に面する第 1 固体電解質層 4 の上面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。測定電極 4 4 は、第 3 内

部空所 6 1 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。

[0047] 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。

[0048] 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（電圧 $V 2$ ）に基づいて可変電源 4 6 が制御される。

[0049] 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 6 0 を通じて第 3 内部空所 6 1 内の測定電極 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 にて検出された電圧 $V 2$ 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。

[0050] 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 とを組み合わせ、電気化学的センサセルとして酸素分圧検出手段を構成するようにすれば、測定電極 4 4 の周りの雰囲気中の 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。

[0051] さらに、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（電圧 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。

[0052] このような構成を有するガスセンサ 100 においては、主ポンプセル 21 と補助ポンプセル 50 とを作動させることによって酸素分圧が常に一定の低い値（ 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。

[0053] ここで、各電極 22, 23, 42, 44, 51 について説明する。内側ポンプ電極 22、補助ポンプ電極 51、および測定電極 44 は、それぞれ、触媒活性を有する第 1 種貴金属を含んでいる。第 1 種貴金属としては、例えば Pt、Rh、Ir、Ru、Pd の少なくともいずれかが挙げられる。外側ポンプ電極 23 および基準電極 42 も、第 1 種貴金属を含んでいる。内側ポンプ電極 22 および補助ポンプ電極 51 は、第 1 種貴金属による特定ガス（ NO_x ）に対する触媒活性を抑制させる第 2 種貴金属も含んでいる。これにより、内側ポンプ電極 22 および補助ポンプ電極 51 は、被測定ガス中の NO_x 成分に対する還元能力が弱められている。第 2 種貴金属としては、例えば Au が挙げられる。測定電極 44 は、第 2 種貴金属を含んでいない。これにより、被測定ガス中の NO_x 成分に対する還元能力が内側ポンプ電極 22 および補助ポンプ電極 51 よりも高められている。外側ポンプ電極 23 および基準電極 42 についても、第 2 種貴金属を含まないことが好ましい。各電極 22, 23, 42, 44, 51 は、それぞれ、貴金属と酸素イオン導電性を有する酸化物（例えば ZrO_2 ）とを含むサーメットであることが好ましい。各電極 22, 23, 42, 44, 51 は、それぞれ、多孔質体であることが好ましい。本実施形態では、内側ポンプ電極 22 および補助ポンプ電極 51 は、Au を 1% 含む Pt と ZrO_2 との多孔質サーメット電極とした。また、

外側ポンプ電極 23、基準電極 42、および測定電極 44 は、いずれも、Pt と ZrO_2 との多孔質サーメット電極とした。

[0054] 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。

[0055] 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 をヒータ電源 76（図 3 参照）と接続することによって、ヒータ電源 76 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。

[0056] 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 を通してヒータ電源 76 から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。

[0057] また、ヒータ 72 は、第 1 内部空所 20 から第 3 内部空所 61 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。

[0058] ヒータ絶縁層 74 は、ヒータ 72 の上下面に、アルミナ等の絶縁体によって形成されてなる絶縁層である。ヒータ絶縁層 74 は、第 2 基板層 2 とヒータ 72 との間の電氣的絶縁性、および、第 3 基板層 3 とヒータ 72 との間の電氣的絶縁性を得る目的で形成されている。

[0059] 圧力放散孔 75 は、第 3 基板層 3 および基準ガス導入層 48 を貫通し、基準ガス導入空間 43 に連通するように設けられてなる部位であり、ヒータ絶縁層 74 内の温度上昇に伴う内圧上昇を緩和する目的で形成されてなる。

[0060] 制御装置 95 は、図 3 に示すように、上述した可変電源 24、46、52 と、上述したヒータ電源 76 と、制御部 96 と、を備えている。制御部 96 は、CPU 97 および記憶部 98などを備えたマイクロプロセッサである。

記憶部 98 は、情報の書き換えが可能な不揮発性メモリであり、例えば各種プログラムや各種データを記憶可能である。制御部 96 は、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80 の電圧 V_0 、補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 81 の電圧 V_1 、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 82 の電圧 V_2 、センサセル 83 の電圧 V_{ref} 、主ポンプセル 21 を流れるポンプ電流 I_{p0} 、補助ポンプセル 50 を流れるポンプ電流 I_{p1} および測定用ポンプセル 41 を流れるポンプ電流 I_{p2} を入力する。また、制御部 96 は可変電源 24, 46, 52 へ制御信号を出力することで可変電源 24, 46, 52 が出力する電圧 V_{p0} , V_{p1} , V_{p2} を制御し、これにより、主ポンプセル 21、測定用ポンプセル 41 および補助ポンプセル 50 を制御する。制御部 96 は、ヒータ電源 76 に制御信号を出力することでヒータ電源 76 がヒータ 72 に供給する電力を制御する。記憶部 98 には、後述する目標値 V_0^* , V_1^* , V_2^* など記憶されている。制御部 96 の CPU 97 は、これらの目標値 V_0^* , V_1^* , V_2^* を参照して、各セル 21, 41, 50 の制御を行う。

[0061] 制御部 96 は、第 2 内部空所 40 の酸素濃度が目標濃度となるように補助ポンプセル 50 を制御する補助ポンプ制御処理を行う。具体的には、制御部 96 は、電圧 V_1 が一定値（目標値 V_1^* と称する）となるように可変電源 52 の電圧 V_{p1} をフィードバック制御することで、補助ポンプセル 50 を制御する。目標値 V_1^* は、第 2 内部空所 40 の酸素濃度が NO_x の測定に実質的に影響がない所定の低濃度となるような値として定められている。

[0062] 制御部 96 は、補助ポンプ制御処理によって補助ポンプセル 50 が第 2 内部空所 40 の酸素濃度を調整するときに流れるポンプ電流 I_{p1} が目標電流（目標値 I_{p1}^* と称する）になるように主ポンプセル 21 を制御する主ポンプ制御処理を行う。具体的には、制御部 96 は、電圧 V_{p1} によって流れるポンプ電流 I_{p1} が一定の目標値 I_{p1}^* となるように、ポンプ電流 I_{p1} に基づいて電圧 V_0 の目標値（目標値 V_0^* と称する）を設定（フィードバック制御）する。そして、制御部 96 は、電圧 V_0 が目標値 V_0^* となる

ように（つまり第1内部空所20の酸素濃度が目標濃度となるように）可変電源24の電圧 V_{p0} をフィードバック制御する。この主ポンプ制御処理により、第3拡散律速部30から第2内部空所40内に導入される被測定ガス中の酸素分圧の勾配が常に一定となる。目標値 V_{0*} は、第1内部空所20の酸素濃度が0%よりは高く且つ低濃度となるような値に設定される。また、この主ポンプ制御処理中に流れるポンプ電流 I_{p0} は、ガス導入口10から被測定ガス流通部内に流入する被測定ガス（すなわちセンサ素子101の周囲の被測定ガス）の酸素濃度に応じて変化する。そのため、制御部96は、ポンプ電流 I_{p0} に基づいて被測定ガス中の酸素濃度を検出することもできる。

[0063] 上述した主ポンプ制御処理および補助ポンプ制御処理をまとめて調整用ポンプ制御処理とも称する。また、第1内部空所20および第2内部空所40をまとめて酸素濃度調整室とも称する。主ポンプセル21および補助ポンプセル50をまとめて調整用ポンプセルとも称する。制御部96が調整用ポンプ制御処理を行うことで、調整用ポンプセルが酸素濃度調整室の酸素濃度を調整する。

[0064] さらに、制御部96は、電圧 V_2 が一定値（目標値 V_{2*} と称する）となるように（つまり第3内部空所61内の酸素濃度が所定の低濃度になるように）測定用ポンプセル41を制御する測定用ポンプ制御処理を行う。具体的には、制御部96は、電圧 V_2 が目標値 V_{2*} となるように可変電源46の電圧 V_{p2} をフィードバック制御することで、測定用ポンプセル41を制御する。この測定用ポンプ制御処理により、第3内部空所61内から酸素が汲み出される。

[0065] 測定用ポンプ制御処理が行われることで、被測定ガス中の NO_x が第3内部空所61で還元されることにより発生した酸素が実質的にゼロとなるように、第3内部空所61内から酸素が汲み出される。そして、制御部96は、特定ガス（ここでは NO_x ）に由来して第3内部空所61で発生する酸素に応じた検出値としてポンプ電流 I_{p2} を取得し、このポンプ電流 I_{p2} に基

づいて被測定ガス中の NO_x 濃度を算出する。

[0066] 記憶部 98 には、ポンプ電流 I_p 2 と NO_x 濃度との対応関係として、関係式（例えば一次関数または二次関数の式）やマップなどが記憶されている。このような関係式またはマップは、予め実験により求めておくことができる。

[0067] 制御部 96 は、ヒータ電源 76 に制御信号を出力してヒータ 72 の温度が目標温度（例えば 800°C ）になるように制御するヒータ制御処理を行う。ここで、ヒータ 72 の温度はヒータ 72 の抵抗値の一次関数の式で表すことができる。そこで、ヒータ制御処理では、制御部 96 はヒータ 72 の温度とみなせる値（温度に換算可能な値）としてヒータ 72 の抵抗値を算出して、算出した抵抗値が目標抵抗値（目標温度に対応する抵抗値）になるようにヒータ電源 76 をフィードバック制御する。制御部 96 は、例えばヒータ 72 の電圧およびヒータ 72 を流れる電流を取得して、取得した電圧および電流に基づいてヒータ 72 の抵抗値を算出することができる。制御部 96 は、例えば 3 端子法または 4 端子法によりヒータ 72 の抵抗値を算出してもよい。ヒータ電源 76 は、ヒータ 72 に通電するにあたり、例えば制御部 96 からの制御信号に基づいてヒータ 72 に印加する電圧の値を変化させることで、ヒータ 72 に供給する電力を調整する。

[0068] なお、図 3 に示した可変電源 24、46、52 およびヒータ電源 76 などを含めて、制御装置 95 は、実際にはセンサ素子 101 内に形成された図示しないリード線およびセンサ素子 101 の後端側に形成された図示しないコネクタ電極（ヒータコネクタ電極 71 のみ図 1 に示した）を介して、センサ素子 101 内部の各電極と接続されている。

[0069] また、センサ素子 101 の素子本体 102 は、図 1 に示すように、前端側の部分が多孔質保護層 77 により被覆されている。多孔質保護層 77 は、素子本体 102 の上面および下面の一部を被覆している。多孔質保護層 77 は、図示は省略するが素子本体 102 の左面および右面の一部も被覆している。多孔質保護層 77 は、素子本体 102 の前面も被覆している。多孔質保護

層 77 は、外側ポンプ電極 23 も被覆している。多孔質保護層 77 は、ガス導入口 10 も被覆している。多孔質保護層 77 は多孔質体であるため、被測定ガスは多孔質保護層 77 の内部を流通して外側ポンプ電極 23 やガス導入口 10 に到達可能である。多孔質保護層 77 は、素子本体 102 の一部を被覆して、その部分を保護する。多孔質保護層 77 は、例えば被測定ガス中の水分等が付着して素子本体 102 にクラックが生じるのを抑制する役割を果たす。また、多孔質保護層 77 は、被測定ガスに含まれるオイル成分等の被毒物質が外側ポンプ電極 23 に付着するのを抑制して、外側ポンプ電極 23 の劣化を抑制する役割を果たす。多孔質保護層 77 は、例えばアルミナなどのセラミックスからなる多孔質体である。特に限定するものではないが、多孔質保護層 77 の気孔率は例えば 10%~60%とし、多孔質保護層 77 の膜厚 t (素子本体 102) の前端側の部分を被覆している部分の前後方向の長さ) は例えば $300\mu\text{m}$ ~ $700\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

[0070] なお、多孔質保護層 77 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、測定対象の断面を観察面とするように測定対象を切断し、切断面の樹脂埋めおよび研磨を行って観察用試料とする。続いて、SEM写真 (2次電子像、加速電圧 15 kV、倍率 1000 倍、ただし倍率 1000 倍で不適切な場合は 1000 倍より大きく 5000 倍以下の倍率を用いる) にて観察用試料の観察面を撮影することで測定対象の 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。

[0071] 次に、こうしたガスセンサ 100 のセンサ素子 101 の製造方法の一例を以下に説明する。まず、ジルコニアなどの酸素イオン伝導性固体電解質をセ

ラミックス成分として含む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。このグリーンシートには、印刷時や積層時の位置決めに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。第1固体電解質層4となるグリーンシートにも、同様に基準ガス導入空間43となる空間を設けておく。そして、第1基板層1と、第2基板層2と、第3基板層3と、第1固体電解質層4と、スペーサ層5と、第2固体電解質層6とのそれぞれに対応して、各セラミックスグリーンシートに種々のパターンを形成するパターン印刷処理・乾燥処理を行う。形成するパターンは、具体的には、例えば上述した各電極や各電極に接続されるリード線、基準ガス導入層48、ヒータ部70などのパターンである。パターン印刷は、それぞれの形成対象に要求される特性に応じて用意したパターン形成用ペーストを、公知のスクリーン印刷技術を利用してグリーンシート上に塗布することにより行う。乾燥処理についても、公知の乾燥手段を用いて行う。パターン印刷・乾燥が終わると、各層に対応するグリーンシート同士を積層・接着するための接着用ペーストの印刷・乾燥処理を行う。そして、接着用ペーストを形成したグリーンシートをシート穴により位置決めしつつ所定の順序に積層して、所定の温度・圧力条件を加えることで圧着させ、一つの積層体とする圧着処理を行う。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る。そして、切り分けた積層体を所定の焼成温度で焼成し、素子本体102を得る。

[0072] 続いて、素子本体102に多孔質保護層77を形成してセンサ素子101を得る。多孔質保護層77は、例えばプラズマ溶射、スクリーン印刷、ゲルキャスト法、ディッピングの少なくともいずれかを用いて形成することができる。スクリーン印刷やディッピングなど、焼成を伴って多孔質保護層77を形成する場合には、焼成前の素子本体102に焼成前の多孔質保護層77を形成して、両者を共に焼成することによりセンサ素子101を得てもよい。

。このようにしてセンサ素子 101 を得ると、これを所定のハウジングに収容してガスセンサ本体（図示せず）に組み込むことにより、ガスセンサ 100 が得られる。

[0073] ここで、第4拡散律速部 60 は、例えば以下のように形成することができる。まず、上述したパターン印刷処理において、スペーサ層 5 となるグリーンシートのうち隔壁となる部分の上面に、焼成によって消失する消失材（例えばテオブロミンなど）を塗布しておく。これにより、上述した焼成時に消失材が消失して、スペーサ層 5 のうち隔壁の上面と第2固体電解質層 6 の下面との間に隙間（横長のスリット）が形成されて第4拡散律速部 60 となる。なお、隔壁となる部分の上面だけでなく、第2固体電解質層 6 となるグリーンシートの下面のうち隔壁と対向する部分にも消失材を塗布してもよい。また、消失材の塗布厚みを調整することで、第4拡散律速部 60 のスリットの上下高さを調整することができる。第1～第3拡散律速部 11, 13, 30 についても、スペーサ層 5 の上下面に消失材を塗布しておく点以外は、同様にして形成することができる。なお、このような拡散律速部の形成方法は公知であり、例えば特許第4911910号に記載されている。

[0074] 次に、ガスセンサ 100 の使用例について説明する。制御装置 95 の CPU 97 は、上述した各ポンプセル 21, 41, 50 の制御（調整用ポンプ制御処理や測定用ポンプ制御処理）や、上述した各センサセル 80～83 からの各電圧 V_0 , V_1 , V_2 , V_{ref} の取得を行っている状態とする。この状態で、被測定ガスがガス導入口 10 を介して素子本体 102 内に導入されると、被測定ガスは、まず、第1拡散律速部 11、緩衝空間 12、および第2拡散律速部 13 をこの順に通過して、第1内部空所 20 に到達する。続いて、第1内部空所 20 および第2内部空所 40 において被測定ガスの酸素濃度が主ポンプセル 21 および補助ポンプセル 50 によって調整され、調整後の被測定ガスが第3内部空所 61 に到達する。そして、CPU 97 は、ポンプ電流 I_{p2} を取得し、取得したポンプ電流 I_{p2} に基づいて被測定ガス中の NO_x 濃度を検出する。

[0075] 本実施形態では、センサ素子101は、第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t が0.0035mm以上となるように構成されている。好ましくは、センサ素子101は、第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t が0.0090mm以上となるように構成されている。また、好ましくは、センサ素子101は、第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t が0.0250mm以下となるように構成されている。第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t は、拡散律速部11, 13の高さ t_1, t_2 の平均に相当する。第1拡散律速部11の高さ t_1 は、第1拡散律速部11の上側スリット11aの高さ t_{11} と下側スリット11bの高さ t_{12} との合計に相当する。第2拡散律速部13の高さ t_2 は、第2拡散律速部13の上側スリット13aの高さ t_{21} と下側スリット13bの高さ t_{22} との合計に相当する。

[0076] 第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t は、第1、第2拡散律速部11, 13の路長 L_1, L_2 [cm]、第1、第2拡散律速部11, 13の幅 H_1, H_2 [cm]、主ポンプセル21の限界電流 I_p [A]、ファラデー定数 F [A·sec/mol]、酸素の拡散係数 D [cm²/sec]、気体定数 R [cm³·atm/mol·K]、内側ポンプ電極22の温度 T [K]、被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} [atm]、第1内部空所20の酸素分圧 P_{od} [atm]を用いて式(1)により得られる。第1、第2拡散律速部11, 13の路長 L_1, L_2 は、それぞれ、上側スリット11a, 13aおよび下側スリット11b, 13bの路長すなわち前後方向の長さである。第1、第2拡散律速部11, 13の幅 H_1, H_2 は、それぞれ、上側スリット11a, 13aおよび下側スリット11b, 13bの幅すなわち左右方向の長さである。なお、第1、第2拡散律速部11, 13の上側スリット11a, 13aおよび下側スリット11b, 13bを全体として1つの拡散律速部とみなした場合、この拡散律速部の高さ t は、拡散律速部の路長 L 、幅 H 、酸素の拡散係数 D 、気体定数 R 、内側ポンプ電極22の温度 T 、被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} 、第1内部空所20の酸素分圧 P_{od} を用いて式(2

）により得られる。式（１）は、式（２）の右辺の“ L/H ”を“ $L_1/H_1 + L_2/H_2$ ”に置き換えたものに相当する。

[0077]
$$t = (L_1/H_1 + L_2/H_2) \times I_p \times 1 / (4 \times F \times D / (R \times T)) \times 1 / (P_{oe} - P_{od}) \times 10 \quad (1)$$

$$t = L/H \times I_p \times 1 / (4 \times F \times D / (R \times T)) \times 1 / (P_{oe} - P_{od}) \times 10 \quad (2)$$

[0078] 式（１）中、第１拡散律速部１１の路長 L_1 は、本実施形態では、 $300 \mu m$ とし、第２拡散律速部１３の路長 L_2 は、本実施形態では、 $500 \mu m$ とした。第１、第２拡散律速部１１、１３の幅 H_1 、 H_2 は、本実施形態では、何れも $1.0 mm \sim 2.5 mm$ の範囲内とした。ファラデー定数 F は、本実施形態では、 $96490 [A \cdot sec / mol]$ とした。酸素の拡散係数 D は、本実施形態では、 $1.6 [cm^2 / sec]$ とした。気体定数 R は、本実施形態では、 $82.05 [cm^3 \cdot atm / mol \cdot K]$ とした。

[0079] 式（１）中、主ポンプセル２１の限界電流 I_p は、本実施形態では、ベースガスが窒素であり酸素濃度が 21% であり圧力が $1 atm$ の雰囲気ガス中にセンサ素子１０１のガス導入口１０が晒された状態で内側ポンプ電極２２の周囲から外側ポンプ電極２３の周囲へ酸素を汲み出したときのポンプ電流 I_{p0} の限界電流値である。

[0080] 主ポンプセル２１の限界電流 I_p は、例えば以下のように測定することができる。まず、ベースガスが窒素であり酸素濃度が 21% であり圧力が $1 atm$ の雰囲気ガス中にセンサ素子１０１のガス導入口１０が晒された状態にする。例えば、センサ素子１０１を備えるガスセンサ１００を、センサ素子１０１の先端側の部分が配管内に突出するように配管に取り付けて、配管内にこの雰囲気ガスを流すことにより、センサ素子１０１のガス導入口１０がこの雰囲気ガスに晒されるようにする。基準ガス導入部４９の周囲の酸素濃度は限界電流 I_p の測定値には基本的には影響しないが、基準ガス導入部４９は、大気雰囲気に晒された状態にする。続いて、ヒータ７２に通電してセンサ素子１０１を所定の駆動温度 T_{set} （例えば $800^\circ C$ ）まで加熱する。このとき、可変電源２４、４６、５２はいずれも電圧を印加しない状態とする。センサ素子１０１の温度が安定した後に、内側ポンプ電極２２の周囲

から外側ポンプ電極 2 3 の周囲へ酸素の汲み出しが行われるように、可変電源 2 4 によって内側ポンプ電極 2 2 と外側ポンプ電極 2 3 との間に電圧 V_{p0} を印加する。このときに両電極 2 2, 2 3 間に流れるポンプ電流 I_{p0} (酸素汲み出し電流) を測定する。電圧 V_{p0} は直流電圧とする。その後、電圧 V_{p0} を徐々に上げていくとポンプ電流 I_{p0} も徐々に上がっていくが、最終的には電圧 V_{p0} を上げてポンプ電流 I_{p0} が上がらず上限に達する。このときのポンプ電流 I_{p0} を限界電流 I_p として測定する。外部から多孔質保護層 7 7、ガス導入口 1 0、第 1 拡散律速部 1 1、緩衝空間 1 2、第 2 拡散律速部 1 3 を介して第 1 内部空所 2 0 すなわち内側ポンプ電極 2 2 の周囲に到達するガスの流量は、外部から内側ポンプ電極 2 2 までのガスの経路となる所定部分の拡散抵抗に依存する。所定部分の拡散抵抗は、主ポンプセル 2 1 の限界電流 I_p と負の相関関係を有する。また、所定部分の拡散抵抗 (主ポンプセル 2 1 の限界電流 I_p) に特に影響を与えるのは、第 1 内部空所 2 0 よりも上流側の第 1、第 2 拡散律速部 1 1, 1 3 の拡散抵抗である。そして、第 1、第 2 拡散律速部 1 1, 1 3 の拡散抵抗は、第 1、第 2 拡散律速部 1 1, 1 3 の上側スリット 1 1 a, 1 3 a および下側スリット 1 1 b, 1 3 b の形状、具体的には、路長 L_1, L_2 や幅 H_1, H_2 、高さ $t_{11}, t_{12}, t_{21}, t_{22}$ の影響を受ける。したがって、平均高さ t の算出に用いる拡散律速部は、第 1 ~ 第 4 拡散律速部 1 1, 1 3, 4 0, 6 0 のうち第 1、第 2 拡散律速部 1 1, 1 3 となる。

[0081] 式 (1) 中、内側ポンプ電極 2 2 の温度 T は、主ポンプセル 2 1 の限界電流 I_p を測定する際や、上述した調整用ポンプ制御処理 (上述した目標値 V_{1*} を用いた補助ポンプ制御処理および主ポンプ制御処理) を行う際の内側ポンプ電極 2 2 の温度の推定値である。温度 T は、本実施形態では、以下のように測定するものとした。まず、センサ素子 1 0 1 の内側ポンプ電極 2 2 に代えてその位置に温度測定用の抵抗素子を配置した温度測定用サンプルを作成する。続いて、温度測定用サンプルのヒータ 7 2 に通電してセンサ素子 1 0 1 を上述した駆動温度 T_{set} まで加熱し、センサ素子 1 0 1 の温度が

安定したときに、抵抗素子の抵抗値から算出される温度を温度 T として測定する。なお、センサ素子101のヒータ72に通電してセンサ素子101を所定の駆動温度 T_{set} まで加熱し、センサ素子101の温度が安定したときに、サーモグラフィなどにより温度 T を測定してもよい。内側ポンプ電極22の温度 T は、本実施形態では、1123 Kとした。

[0082] 式(1)中、被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} は、主ポンプセル21の限界電流 I_p を測定する際の被測定ガスの酸素分圧の推定値である。本実施形態では、ベースガスが窒素であり酸素濃度が21%であり圧力が1 atmの雰囲気ガスを用いるため、酸素分圧 P_{oe} は、これに応じた分圧となる。第1内部空所20の酸素分圧 P_{od} は、上述した調整用ポンプ制御処理(上述した目標値 $V1^*$ を用いた補助ポンプ制御処理および主ポンプ制御処理)を行うことによって調整される第1内部空所20の酸素濃度に対応する酸素分圧である。例えば、調整用ポンプ制御処理を行なっているときの電圧 V_0 と基準ガス(大気)の酸素分圧 P_{odr} とを取得し、これらを電圧 V_0 と酸素分圧 P_{odr} と酸素分圧 P_{od} との予め定められた対応関係に適用することにより、酸素分圧 P_{od} を得ることができる。被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} から第1内部空所20の酸素分圧 P_{od} を減じた値($P_{oe} - P_{od}$)は、本実施形態では、0.209999 atmとした。

[0083] ガスセンサ100では、第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t が低いほど、所定部分の拡散抵抗が大きくなり、主ポンプセル21(主ポンプセル21および補助ポンプセル50のうち最も上流側のポンプセル)のポンプ電流 I_{p0} の被測定ガスの圧力に対する依存性(静圧依存性)が高くなる。本実施形態では、センサ素子101が、第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t が0.0035 mm以上となるように構成されていることにより、所定部分の拡散抵抗が大きくなり過ぎるのを抑制し、ポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制することができる。発明者らは、このことを実験や解析などにより確認した。この結果、ポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制したセンサ素子101を提供することが

可能となる。言い換えれば、第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t が0.0035mm以上となるように、第1、第2拡散律速部11, 13の上側スリット11a, 13aおよび下側スリット11b, 13bの路長 L_1 , L_2 や幅 H_1 , H_2 、高さ t_{11} , t_{12} , t_{21} , t_{22} を設計することにより、ポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制することができる。しかも、センサ素子101が、第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t が0.0090mm以上となるように構成されている場合、ポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性が高くなり過ぎるのをより十分に抑制することができる。また、第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t が高いほど、外部から内側ポンプ電極22までのガスの経路となる所定部分の拡散抵抗が小さくなり、外部から内側ポンプ電極22の周囲に導入される酸素が多くなる。このため、内側ポンプ電極22の劣化速度が高くなりやすい。なお、内側ポンプ電極22の劣化は、例えば、内側ポンプ電極22に含まれる第1種貴金属（例えばPt）が酸化して昇華することにより特定ガス（ NO_x ）に対する触媒活性が低下して主ポンプセル21の酸素の汲み出し能力が低下することや、内側ポンプ電極22に含まれる第2種貴金属（例えばAu）が蒸散して、内側ポンプ電極22で特定ガス（ NO_x ）が分解されるようになったり、第2種貴金属が測定電極44に付着して特定ガスに対する触媒活性が低下したりして、 NO_x 測定精度が低下することなどが挙げられる。これに対して、センサ素子101が、第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t が0.0250mm以下となるように構成されていることにより、内側ポンプ電極22の劣化速度が高くなり過ぎるのを抑制することができる。発明者らは、このことも実験や解析などにより確認した。この結果、内側ポンプ電極22の劣化速度が高くなり過ぎるのを抑制したセンサ素子101を提供することも可能となる。

[0084] なお、本実施形態では、上述したように、6層の積層体を焼成して一体化させることにより素子本体102を製造する。このため、上側スリット11a, 13aおよび下側スリット11b, 13bの幅方向に中央部がその両端

部に対して膨らんだり窪んだりし、上側スリット11a, 13aの高さ t_{11} , t_{12} および下側スリット11b, 13bの高さ t_{12} , t_{22} が幅方向における各位置で不均一になることが多く、高さ t_{11} , t_{12} , t_{21} , t_{22} を実測することが困難であり、高さ t_{11} , t_{12} , t_{21} , t_{22} に基づいて第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t を算出することが困難である。これに対して、式(1)を用いることにより、第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t を算出することができる。

[0085] 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。本実施形態の第1基板層1、第2基板層2、第3基板層3、第1固体電解質層4、スペーサ層5および第2固体電解質層6の各々が本発明の固体電解質層に相当し、素子本体102が素子本体に相当する。また、第1、第2内部空所20, 40が酸素濃度調整室に相当し、内側ポンプ電極22および補助ポンプ電極51が内側電極に相当し、主ポンプセル21および補助ポンプセル50が調整用ポンプセルに相当し、測定電極44が測定電極に相当し、第1、第2拡散律速部11, 13が拡散律速部に相当する。

[0086] 以上詳述した本実施形態のガスセンサ100が備えるセンサ素子101では、式(1)により得られる第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t が 0.0035 mm 以上となるように構成されている。これにより、外部から内側ポンプ電極22までのガスの経路となる所定部分の拡散抵抗が大きくなり過ぎるのを抑制し、主ポンプセル21のポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制することができる。この結果、ポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制したセンサ素子101を提供することが可能となる。

[0087] また、センサ素子101では、式(1)により得られる第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t が 0.0090 mm 以上となるように構成されることにより、所定部分の拡散抵抗が大きくなり過ぎるのをより抑制し、ポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性が高くなり過ぎるのをより抑制することができる。

- [0088] さらに、センサ素子 101 では、式 (1) により得られる第 1、第 2 拡散律速部 11, 13 の平均高さ t が 0.0250 mm 以下となるように構成されることにより、内側ポンプ電極 22 の劣化速度が高くなり過ぎるのを抑制することができる。
- [0089] 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。
- [0090] 例えば、上述した実施形態では、内側ポンプ電極 22 および補助ポンプ電極 51 は、Au を 1% 含む Pt と ZrO_2 との多孔質サーメット電極とし、外側ポンプ電極 23、基準電極 42、および測定電極 44 は、いずれも、Pt と ZrO_2 との多孔質サーメット電極とした。しかし、各電極 22, 23, 42, 44, 51 の 1 以上は、サーメットでなくてもよい。また、各電極 22, 23, 42, 44, 51 の 1 以上は、多孔質体でなくてもよい。
- [0091] 上述した実施形態では、酸素濃度調整室は第 1 内部空所 20 と第 2 内部空所 40 とを有していたが、これに限らず例えば酸素濃度調整室がさらに別の内部空所を備えていてもよいし、第 1 内部空所 20 と第 2 内部空所 40 との一方を省略してもよい。同様に、上述した実施形態では調整用ポンプセルは主ポンプセル 21 と補助ポンプセル 50 とを有していたが、これに限らず例えば調整用ポンプセルがさらに別のポンプセルを備えていてもよいし、主ポンプセル 21 と補助ポンプセル 50 との一方を省略してもよい。例えば、主ポンプセル 21 のみで被測定ガスの酸素濃度を十分低くすることができる場合は、補助ポンプセル 50 を省略してもよい。補助ポンプセル 50 を省略する場合、制御部 96 は、調整用ポンプ制御処理として主ポンプ制御処理のみを行えばよい。また、主ポンプ制御処理では、上述したポンプ電流 I_{p1} に基づく目標値 V_{O*} の設定を省略すればよい。具体的には、所定の目標値 V_{O*} を予め記憶部 98 に記憶しておき、制御部 96 は電圧 V_O が目標値 V_{O*} となるように可変電源 24 の電圧 V_{p0} をフィードバック制御することで、主ポンプセル 21 を制御すればよい。この場合、例えば、主ポンプ制御処理を行なっているときの電圧 V_O と基準ガス（大気）の酸素分圧 P_{odr} と

を取得し、これらを電圧 V_O と酸素分圧 $P_{O_2,r}$ と酸素分圧 P_{O_2} との予め定められた対応関係に適用することにより、酸素分圧 P_{O_2} を得ることができる。

[0092] 上述した実施形態では、ガスセンサ100のセンサ素子101の素子本体102は、第1内部空所20、第2内部空所40、第3内部空所61を備えるものとしたが、これに限られない。例えば、図4のセンサ素子201の素子本体201のように、第3内部空所61を備えないものとしてもよい。図4に示した変形例のセンサ素子201の素子本体202では、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。また、測定電極44は、第2内部空所40内の第1固体電解質層4の上面に配設されている。測定電極44は、第4拡散律速部45によって被覆されてなる。第4拡散律速部45は、アルミナ(Al_2O_3)などのセラミックス多孔体にて構成される膜である。第4拡散律速部45は、上述した実施形態の第4拡散律速部60と同様に、測定電極44に流入する NO_x の量を制限する役割を担う。また、第4拡散律速部45は、測定電極44の保護膜としても機能する。補助ポンプ電極51の天井電極部51aは、測定電極44の直上まで形成されている。このような構成のセンサ素子201であっても、上述した実施形態と同様に例えばポンプ電流 I_{p2} に基づいて NO_x 濃度を検出できる。この場合、測定電極44の周囲が測定室として機能することになる。

[0093] 上述した実施形態では、外側ポンプ電極23は、主ポンプセル21における内側ポンプ電極22と対になる電極（外側主ポンプ電極とも言う）としての役割と、補助ポンプセル50の補助ポンプ電極51と対になる電極（外側補助ポンプ電極とも言う）としての役割と、測定用ポンプセル41の測定電極44と対になる電極（外側測定電極とも言う）としての役割とを兼ねていたが、これに限られない。外側主ポンプ電極、外側補助ポンプ電極、および

外側測定電極のうちのいずれか１以上を、外側ポンプ電極２３とは別に素子本体１０２の外側に被測定ガスと接触するように設けてもよい。

[0094] 上述した実施形態では、センサ素子１０１の素子本体１０２は、前端側の部分が多孔質保護層７７により被覆されるものとしたが、多孔質保護層７７により被覆されずに露出していてもよい。発明者らは、素子本体１０２の前端側の部分が多孔質保護層７７により被覆されない場合、多孔質保護層７７により被覆される場合に比して、第１、第２拡散律速部１１，１３の平均高さ t が同一のときのポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性が低くなることを実験や解析により確認した。したがって、素子本体１０２の前端側の部分が多孔質保護層７７により被覆されない場合も、素子本体１０２の前端側の部分が多孔質保護層７７により被覆される場合と同様に、第１、第２拡散律速部１１，１３の平均高さ t が 0.0035 mm 以上であればよい。なお、素子本体１０２の前端側の部分が多孔質保護層７７により被覆されない場合、多孔質保護層７７により被覆される場合に比して、式（１）の主ポンプセル２１の限界電流 I_p 以外のパラメータ（第１、第２拡散律速部１１，１３の路長 L_1 ， L_2 や幅 H_1 ， H_2 など）が同一のときに、外部から第１内部空所２０までの拡散抵抗が小さくなって主ポンプセル２１の限界電流 I_p が大きくなり、式（１）により得られる第１、第２拡散律速部１１，１３の平均高さ t が高くなる。

[0095] 上述した実施形態では、センサ素子１０１の素子本体１０２は、第１拡散律速部１１および第２拡散律速部１３を備えていたが、これに限られず、第１拡散律速部１１および第２拡散律速部１３の一方を省略して他方だけを備えていてもよいし、更に別の拡散律速部を備えていてもよい。例えば、第２拡散律速部１３を省略して第１拡散律速部１１だけを備える場合、第１拡散律速部１１の高さ t は、式（３）により得られる。第１～第 n 拡散律速部を備える場合、第１～第 n 拡散律速部のそれぞれの路長 L_i （ $i: 1 \sim n$ ）および幅 H_i を用いて、第１～第 n 拡散律速部の平均高さ t は、式（４）により得られる。式（４）は、式（２）の右辺の“ L/H ”を“ $\sum L_i/H_i$ ”

に置き換えたものに相当する。

$$[0096] \quad t = L1/H1 \times I_p \times 1 / (4 \times F \times D / (R \times T)) \times 1 / (P_{oe} - P_{od}) \times 10 \quad (3)$$

$$t = \sum L_i / H_i \times I_p \times 1 / (4 \times F \times D / (R \times T)) \times 1 / (P_{oe} - P_{od}) \times 10 \quad (4)$$

[0097] 上述した実施形態では、センサ素子 101 の素子本体 102 の第 1 拡散律速部 11 は、上側スリット 11a および下側スリット 11b を有していたが、これらの何れかだけを有していてもよい。同様に、第 2 拡散律速部 13 は、上側スリット 13a および下側スリット 13b を有していたが、これらの何れかだけを有していてもよい。

[0098] 上述した実施形態では、センサ素子 101 は被測定ガス中の NO_x 濃度を検出するものとしたが、被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するものであれば、これに限られない。例えば、 NO_x 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を第 3 内部空所 61 で還元したときに酸素が発生するから、測定用ポンプセル 41 はこの酸素に応じた検出値（例えばポンプ電流 I_{p2} ）を取得し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、特定ガスを酸化物に変換（例えばアンモニアであれば NO に変換）することで、変換後のガスが第 3 内部空所 61 で還元したときに酸素が発生するから、測定用ポンプセル 41 はこの酸素に応じた検出値（例えばポンプ電流 I_{p2} ）を取得して特定ガス濃度を検出できる。例えば、第 1 内部空所 20 の内側ポンプ電極 22 が触媒として機能することにより、第 1 内部空所 20 においてアンモニアを NO に変換できる。

[0099] 上述した実施形態では、センサ素子 101 の素子本体 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。センサ素子 101 の素子本体 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 1 において第 2 固体電解質層 6 以外の層 1～5 は固体電解質層以外の材質からなる層（例えばアルミナからなる層）としてもよい。この場合、センサ素子 101 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 1 の測定電極 4 4 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 4 3 を第 1 固体電解質層 4 に設ける代わりにスペーサ層 5 に設け、基準ガス導入層 4 8 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 4 2 を第 3 内部空所 6 1 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。

[0100] 上述した実施形態では、制御部 9 6 は、ポンプ電流 I_{p1} が目標値 I_{p1}^* となるように、ポンプ電流 I_{p1} に基づいて電圧 V_0 の目標値 V_0^* を設定（フィードバック制御）し、電圧 V_0 が目標値 V_0^* となるようにポンプ電圧 V_{p0} をフィードバック制御したが、他の制御を行ってもよい。例えば、制御部 9 6 は、ポンプ電流 I_{p1} が目標値 I_{p1}^* となるように、ポンプ電流 I_{p1} に基づいてポンプ電圧 V_{p0} をフィードバック制御してもよい。すなわち、制御部 9 6 は、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 0 からの電圧 V_0 の取得や目標値 V_0^* の設定を省略して、ポンプ電流 I_{p1} に基づいて直接的にポンプ電圧 V_{p0} を制御（ひいてはポンプ電流 I_{p0} を制御）してもよい。

[0101] 上述した実施形態では、ガスセンサ 1 0 0 が備えるセンサ素子 1 0 1 の形態について説明した。次に、センサ素子 1 0 1 の評価方法について説明する。まず、上述の製造方法により、評価対象のセンサ素子 1 0 1 およびこれに対応する温度測定用サンプルを製造すると共に、このときの第 1、第 2 拡散律速部 1 1, 1 3 の路長 L_1, L_2 および幅 H_1, H_2 を取得する。路長 L_1, L_2 および幅 H_1, H_2 は、例えば、設計値を用いてもよいし、同一のセンサ素子 1 0 1 を複数個製造して複数個のうちの一部を切断して測定してもよい。続いて、評価対象のセンサ素子 1 0 1 およびこれに対応する温度測定用サンプルについて、上述の測定方法により、主ポンプセル 2 1 の限界電流 I_p 、内側ポンプ電極 2 2 の温度 T 、被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} 、第 1 内部空所 2 0 の酸素分圧 P_{od} を取得する。そして、コンピュータが、評価対象のセンサ素子 1 0 1 について、各種データを入力し、上述の式（1）

により第1、第2拡散律速部11、13の平均高さ t を算出し、算出した第1、第2拡散律速部11、13の平均高さ t を用いて評価する。なお、上述のように、式(1)は、式(2)から得られる。具体的には、第1、第2拡散律速部11、13の平均高さ t が0.0035mm以上であるか否かを評価する。これにより、ポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制可能であるか否かを評価することができる。この結果、ポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性が高くなり過ぎるのを抑制したセンサ素子101を提供することが可能となる。なお、第1、第2拡散律速部11、13の平均高さ t が0.0035mm以上であるか否かを評価するのに代えて、第1、第2拡散律速部11、13の平均高さ t が0.0090mm以上であるか否かを評価してもよい。また、第1、第2拡散律速部11、13の平均高さ t が0.0035mm以上であるか否かや0.0090mm以上であるか否かを評価するのに加えて、第1、第2拡散律速部11、13の平均高さ t が0.0250mm以下であるか否かも評価してもよい。これにより、主ポンプセル21具体的には内側ポンプ電極22の劣化速度が高くなり過ぎるのを抑制可能であるか否かも評価することができる。この結果、内側ポンプ電極22の劣化速度が高くなり過ぎるのを抑制したセンサ素子101を提供することも可能となる。

[0102] なお、コンピュータが、評価対象のセンサ素子101について、第1、第2拡散律速部11、13の平均高さ t を算出する処理と、算出した第1、第2拡散律速部11、13の平均高さ t を用いて評価する処理とを実行したが、少なくとも一部の処理を人が実行してもよい。

[0103] ここでは、センサ素子101の評価方法の形態について説明した。しかし、センサ素子101の評価方法の処理、具体的には、評価対象のセンサ素子101について、第1、第2拡散律速部11、13の平均高さ t を算出する処理と、算出した第1、第2拡散律速部11、13の平均高さ t を用いて評価する処理と、を1または複数のコンピュータに実行させるプログラムの形態としてもよい。プログラムは、コンピュータが読み取り可能な記録媒体（

例えば、ハードディスク、SSD、ROM、FD、CD、DVDなど）に記録されていてもよいし、伝送媒体（インターネットやLANなどの通信網）を介して或るコンピュータから別のコンピュータに配信されてもよいし、これ以外の形態で授受されてもよい。

実施例

[0104] 以下に、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。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0105] [実験例1～140]

上述した製造方法により、図1に示したセンサ素子101をそれぞれ作製し、実験例1とした。また、実験例1に対応する上述の温度測定用サンプル1も作製した。なお、センサ素子101を作製するにあたり、セラミックスグリーンシートは、安定化剤のイットリアを4mol%添加したジルコニア粒子と有機バインダーと有機溶剤とを混合し、テープ成形により成形した。同様の製造方法により、実験例2～140と、実験例2～140に対応する温度測定用サンプル2～140とを作製した。実験例1～140および温度測定用サンプル1～140では、第1、第2拡散律速部11, 13の上側スリット11a, 13aおよび下側スリット11b, 13bの路長 L_1 , L_2 、幅 H_1 , H_2 、高さ t_{11} , t_{12} , t_{21} , t_{22} を変更した。

[0106] 続いて、実験例1および温度測定用サンプル1について、上述の測定方法により、主ポンプセル21の限界電流 I_p 、内側ポンプ電極22の温度 T 、被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} 、第1内部空所20の酸素分圧 P_{od} を取得した。そして、実験例1について、上述の式(1)により、第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t を算出した。同様の方法により、実験例2～140についても、第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t を算出した。実験例1～140についての第1、第2拡散律速部11, 13の平均高さ t は、0.0031～0.0202の範囲内となった。

[0107] [評価試験]

実験例1のセンサ素子101を備えるガスセンサ100を、センサ素子1

01の先端側の部分が配管内に突出するように配管に取り付けた。そして、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、ベースガスが窒素であり酸素濃度が18%であり特定ガス(NOx)の濃度が0ppmであり圧力が101.3kPaのモデルガスを用意し、これを第1被測定ガスとして配管に流した。そして、上述した調整用ポンプ制御処理(目標値V1*を用いた補助ポンプ制御処理および主ポンプ制御処理)を行なって主ポンプセル21のポンプ電流I_{p0}を取得し、第1ポンプ電流I_{pa}とした。また、ベースガスが窒素であり酸素濃度が18%であり特定ガス(NOx)の濃度が0ppmであり圧力が150.3kPaのモデルガスを用意し、これを第2測定ガスとして配管に流した。そして、調整用ポンプ制御処理を行なって主ポンプセル21のポンプ電流I_{p0}を取得し、第2ポンプ電流I_{pb}とした。こうして第1、第2ポンプ電流I_{pa}、I_{pb}を得ると、得られた第1、第2ポンプ電流I_{pa}、I_{pb}を用いて式(5)により、ポンプ電流I_{p0}の静圧依存性に関する指標としての静圧依存性指標 α を算出した。同様の方法により、実験例2~140についても、静圧依存性指標 α を算出した。そして、実験例1~140についての第1、第2拡散律速部11、13の平均高さtと静圧依存性指標 α との関係のグラフを図5に示した。

[0108]
$$\alpha = (1 - I_{pa} / I_{pb}) / (1 - 101.3 \text{ kPa} / 150 \text{ kPa}) \quad (5)$$

[0109] 評価試験では、静圧依存性指標 α が0.10以下の場合にポンプ電流I_{p0}の静圧依存性が良好である(高くなり過ぎていない)と判断し、静圧依存性指標 α が0.10よりも大きい場合にポンプ電流I_{p0}の静圧依存性が良好でない(高くなり過ぎている)と判断するものとした。図5から分かるように、実験例1~140のうち、第1、第2拡散律速部11、13の平均高さtが0.0035mm以上のものについては、静圧依存性指標 α が0.10以下になっている。また、第1、第2拡散律速部11、13の平均高さtが0.0090mm以上のものについては、静圧依存性指標 α が0.065以下になっている。したがって、第1、第2拡散律速部11、13の平均高

さ t が 0.0035 mm 以上のセンサ素子 101 については、ポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性が良好であり、そのうち、第1、第2拡散律速部 11 , 13 の平均高さ t が 0.0090 mm 以上のセンサ素子 101 については、ポンプ電流 I_{p0} の静圧依存性がより良好であると判断できる。

[0110] 本出願は、2023年1月19日に出願された日本国特許出願第2023-006323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

[0111] 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 などの特定ガス濃度を検出するガスセンサに利用可能である。

符号の説明

[0112] 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 スペース層、5a, 5b 隔壁、6 第2固体電解質層、10 ガス導入口、11 第1拡散律速部、11a, 13a 上側スリット、11b, 13b 下側スリット、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、22 内側電極、22a 天井電極部、22b 底部電極部、23 外側ポンプ電極、24 可変電源、30 第3拡散律速部、40 第2内部空所、41 測定用ポンプセル、42 基準電極、43 基準ガス導入空間、44 測定電極、46 可変電源、48 基準ガス導入層、49 基準ガス導入部、49a 入口部、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、60 第4拡散律速部、61 第3内部空所、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、76 ヒータ電源、77 多孔質保護層、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、95 制御装置、96 制御部、97 CPU、98 記憶部、100 ガスセンサ、101,

201 センサ素子、102, 202 素子本体。

請求の範囲

- [請求項1] 被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するためのセンサ素子であって、
- 酸素イオン伝導性の固体電解質層を有し、前記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素子本体と、
- 前記被測定ガス流通部のうち酸素濃度調整室に配設された内側電極を有し、前記酸素濃度調整室の酸素濃度を調整する調整用ポンプセルと、
- 前記被測定ガス流通部のうち前記酸素濃度調整室よりも下流側の測定室に配設された測定電極と、
- 前記被測定ガス流通部に設けられ、外部からの前記被測定ガスに拡散抵抗を付与して前記酸素濃度調整室に導く拡散律速部と、
- を備え、
- 前記拡散律速部の路長 L [cm]、前記拡散律速部の幅 H [cm]、前記調整用ポンプセルの限界電流 I_p [A]、ファラデー定数 F [$A \cdot sec / mol$]、酸素の拡散係数 D [cm^2 / sec]、気体定数 R [$cm^3 \cdot atm / mol \cdot K$]、前記内側電極の温度 T [K]、前記被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} [atm]、前記酸素濃度調整室の酸素分圧 P_{od} [atm] を用いて式 (A) により得られる前記拡散律速部の高さ t [mm] は、0.0035 以上である、
- センサ素子。
- $$t = L / H \times I_p \times 1 / (4 \times F \times D / (R \times T)) \times 1 / (P_{oe} - P_{od}) \times 10 \quad (A)$$
- [請求項2] 請求項1記載のセンサ素子であって、
- 前記高さ t は、0.0090 以上である、
- センサ素子。
- [請求項3] 請求項1または2記載のセンサ素子であって、
- 前記高さ t は、0.0250 以下である、
- センサ素子。

- [請求項4] 請求項1または2記載のセンサ素子であって、
 前記拡散律速部は、第1～第 n ($n \geq 2$) 拡散律速部を有し、
 前記 L/H は、前記第1～第 n 拡散律速部のそれぞれの路長 L_i ($i: 1 \sim n$) [cm] および幅 H_i [cm] を用いて L_i/H_i の総和により得られ、
 前記高さ t は、前記第1～第 n 拡散律速部のそれぞれの高さ t_i の平均である、
 センサ素子。
- [請求項5] 請求項1または2記載のセンサ素子であって、
 前記酸素濃度調整室および前記内側電極を有する前記調整用ポンプセルを前記被測定ガス流通部に沿って直列に複数備え、
 前記拡散律速部は、前記被測定ガス流通部のうち最も上流側の前記酸素濃度調整室よりも上流側に設けられており、
 前記限界電流 I_p は、前記被測定ガス流通部のうち最も上流側の前記酸素濃度調整室の酸素濃度を調整する前記調整用ポンプセルの限界電流である、
 センサ素子。
- [請求項6] 請求項1または2記載のセンサ素子を備えるガスセンサ。
- [請求項7] 被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するためのセンサ素子の評価方法であって、
 前記センサ素子は、
 酸素イオン伝導性の固体電解質層を有し、前記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素子本体と、
 前記被測定ガス流通部のうち酸素濃度調整室に配設された内側電極を有し、前記酸素濃度調整室の酸素濃度を調整する調整用ポンプセルと、
 前記被測定ガス流通部のうち前記酸素濃度調整室よりも下流側の測定室に配設された測定電極と、

前記被測定ガス流通部に設けられ、外部からの前記被測定ガスに拡散抵抗を付与して前記酸素濃度調整室に導く拡散律速部と、

を備え、

前記評価方法は、評価対象の前記センサ素子について、

(a) 前記拡散律速部の路長 L [cm]、前記拡散律速部の幅 H [cm]、前記調整用ポンプセルの限界電流 I_p [A]、ファラデー定数 F [A・sec/mol]、酸素の拡散係数 D [cm²/sec]、気体定数 R [cm³・atm/mol・K]、前記内側電極の温度 T [K]、前記被測定ガス中の酸素分圧 P_{oe} [atm]、前記酸素濃度調整室の酸素分圧 P_{od} [atm] を用いて式 (B) により前記拡散律速部の高さ t [mm] を算出するステップと、

(b) 前記高さ t を用いて評価するステップと、

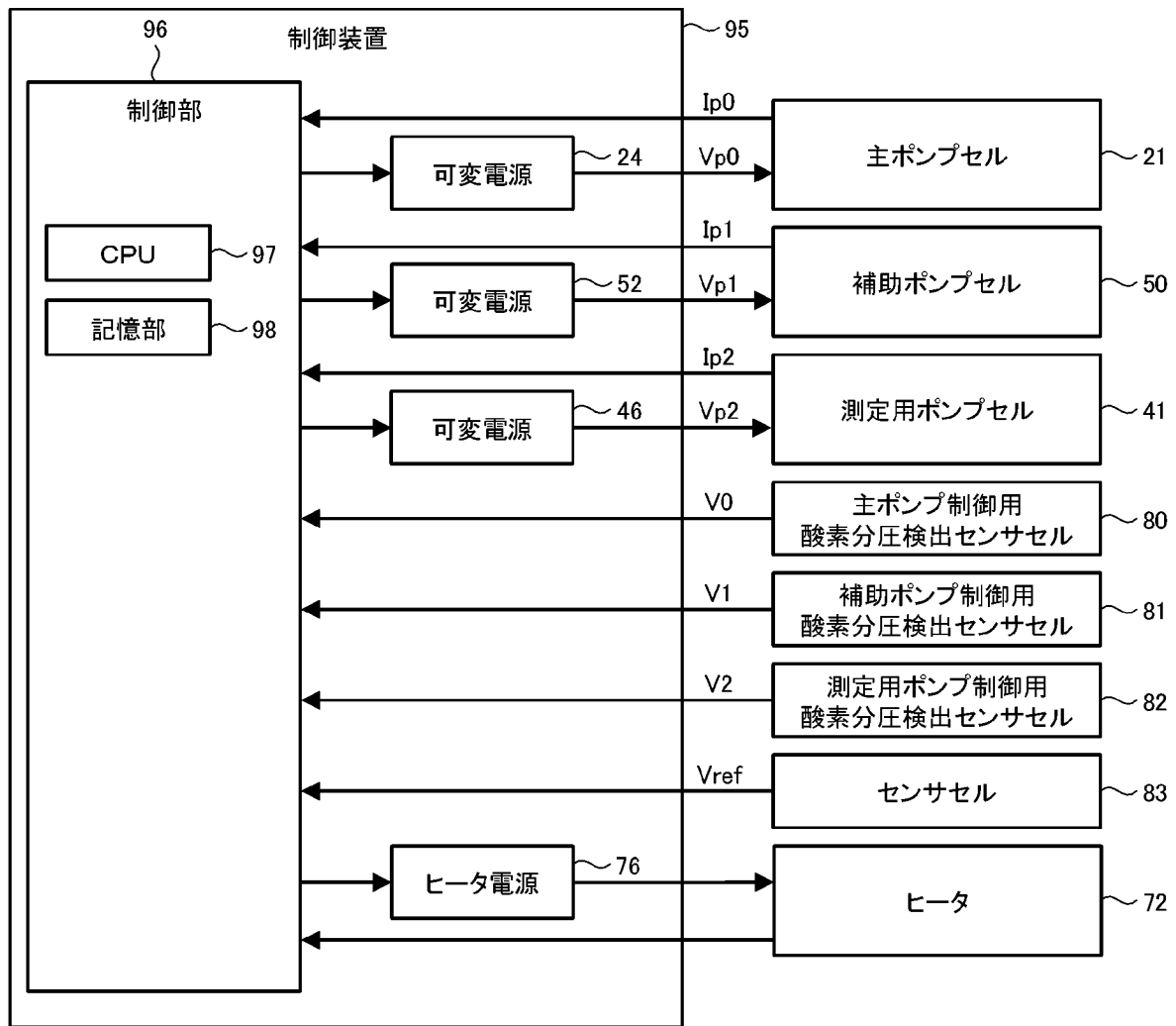
を実行するセンサ素子の評価方法。

$$t = L/H \times I_p \times 1 / (4 \times F \times D / (R \times T)) \times 1 / (P_{oe} - P_{od}) \times 10 \quad (B)$$

[請求項8]

請求項6記載のセンサ素子の評価方法の各ステップを1または複数のコンピュータに実行させるプログラム。

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/000436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 27/419**(2006.01)i; **G01N 27/416**(2006.01)i

FI: G01N27/419 327B; G01N27/416 331; G01N27/419; G01N27/419 327E

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)

G01N27/419; 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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2022-59942 A (NGK INSULATORS LTD.) 14 April 2022 (2022-04-14) claims, paragraphs [0007], [0022]-[0081], [0094]-[0111], fig. 1, 4	1-8
X	JP 2000-28576 A (NGK INSULATORS LTD.) 28 January 2000 (2000-01-28) claims 1-3, paragraphs [0011]-[0017], [0029]-[0036], [0069]-[0073], [0076], [0092]-[0093], fig. 1-11, 21-22	1-8
X	JP 2004-132960 A (DENSO CORPORATION) 30 April 2004 (2004-04-30) claims, paragraphs [0037], [0072]-[0074], fig. 1, 8	1-6
X	JP 2021-156611 A (NGK INSULATORS LTD.) 07 October 2021 (2021-10-07) claims, paragraph [0123], fig. 1-2	1-6
X	JP 2020-101476 A (NGK INSULATORS LTD.) 02 July 2020 (2020-07-02) claims, paragraph [0075], fig. 1	1-6
X	JP 2009-236834 A (NGK INSULATORS LTD.) 15 October 2009 (2009-10-15) claims	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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

07 March 2024

Date of mailing of the international search report

26 March 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/000436

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-59942	A	14 April 2022	US 2022/0107287 A1 claims, paragraphs [0009], [0037]-[0096], [0109]-[0173], fig. 1, 4 DE 102021123874 A CN 114384137 A	
JP	2000-28576	A	28 January 2000	US 2002/0060151 A1 claims 1-3, paragraphs [0013]- [0019], [0080]-[0088], [0121]- [0125], [0128], [0144]-[0145], fig. 1-11, 21-22 EP 971228 A2	
JP	2004-132960	A	30 April 2004	US 2004/0069629 A1 claims, paragraphs [0281], [0321]-[0323], fig. 1, 37 DE 10339976 A	
JP	2021-156611	A	07 October 2021	US 2021/0302362 A1 claims, paragraph [0133], fig. 1-2 DE 102021107173 A CN 113447540 A	
JP	2020-101476	A	02 July 2020	US 2020/0200702 A1 claims, paragraph [0083], fig. 1 DE 102019008688 A CN 111380940 A	
JP	2009-236834	A	15 October 2009	US 2009/0242404 A1 claims EP 2105731 A2	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

G01N 27/419(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i

FI: G01N27/419 327B; G01N27/416 331; G01N27/419; G01N27/419 327E

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））

G01N27/419; 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

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024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 2022-59942 A（日本碍子株式会社）14.04.2022（2022-04-14） [特許請求の範囲]、[0007]、[0022]－[0081]、[0094]－[0111]、[図1]、[図4]	1-8
X	JP 2000-28576 A（日本碍子株式会社）28.01.2000（2000-01-28） [請求項1]－[請求項3]、[0011]－[0017]、[0029]－[0036]、[0069]－[0073]、[0076]、[0092]－[0093]、[図1]－[図11]、[図21]－[図22]	1-8
X	JP 2004-132960 A（株式会社デンソー）30.04.2004（2004-04-30） [特許請求の範囲]、[0037]、[0072]－[0074]、[図1]、[図8]	1-6
X	JP 2021-156611 A（日本碍子株式会社）07.10.2021（2021-10-07） [特許請求の範囲]、[0123]、[図1]－[図2]	1-6
X	JP 2020-101476 A（日本碍子株式会社）02.07.2020（2020-07-02） [特許請求の範囲]、[0075]、[図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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

07.03.2024

国際調査報告の発送日

26.03.2024

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）

大瀧 真理 2J 9812

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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 2009-236834 A (日本碍子株式会社) 15.10.2009 (2009 - 10 - 15) [特許請求の範囲]	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/JP2024/000436

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2022-59942	A	14.04.2022	US 2022/0107287 A1 [特許請求の範囲]、[0009]、[0037] - [0096]、[0109] - [0173]、[図1]、[図4] DE 102021123874 A CN 114384137 A	
JP	2000-28576	A	28.01.2000	US 2002/0060151 A1 [請求項1] - [請求項3]、[0013] - [0019]、[0080] - [0088]、[0121] - [0125]、[0128]、[0144] - [0145]、[図1] - [図11]、[図21] - [図22] EP 971228 A2	
JP	2004-132960	A	30.04.2004	US 2004/0069629 A1 [特許請求の範囲]、[0281]、[0321] - [0323]、[図1]、[図37] DE 10339976 A	
JP	2021-156611	A	07.10.2021	US 2021/0302362 A1 [特許請求の範囲]、[0133]、[図1] - [図2] DE 102021107173 A CN 113447540 A	
JP	2020-101476	A	02.07.2020	US 2020/0200702 A1 [特許請求の範囲]、[0083]、[図1] DE 102019008688 A CN 111380940 A	
JP	2009-236834	A	15.10.2009	US 2009/0242404 A1 [特許請求の範囲] EP 2105731 A2	