

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月9日(09.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/008808 A1

(51) 国際特許分類:

G01N 27/416 (2006.01) **G01N 27/407** (2006.01)
G01N 27/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/022852

(22) 国際出願日: 2019年6月10日(10.06.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-127637 2018年7月4日(04.07.2018) JP

(71) 出願人: 日本特殊陶業株式会社(**NGK SPARK PLUG CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒4678525 愛知県名古屋瑞穂区高辻町14番18号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 長谷川 洋子(**HASEGAWA Hiroko**); 〒4678525 愛知県名古屋瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi

(JP). 上木 正聡(**UEKI Masatoshi**); 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 中島 浩貴(**NAKAJIMA Hiroki**); 〒4858510 愛知県小牧市大字岩崎2808日 本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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,

(54) Title: GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ

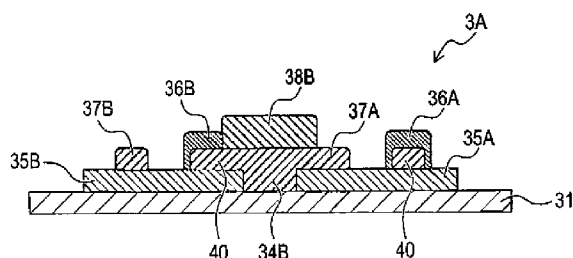


FIG. 3

(57) Abstract: Provided is a gas sensor in which it is possible to suppress changes in the NO_2/NO ratio caused by wiring of a sensor element. The present invention is a gas sensor for measuring the NO_x concentration included in a gas to be measured. The gas sensor comprises a catalyst unit that converts NO to NO_2 , and a sensor element that senses the NO_2 . The sensor element has a substrate, a plurality of measurement cells and a plurality of terminals disposed on a surface of the substrate, a plurality of wirings that are configured from a metal and that connect the plurality of measurement cells and the plurality of terminals in series, and a wiring cover layer that covers at least part of the surfaces of the plurality of wirings. Each of the plurality of measurement cells has a solid electrolyte layer, a sensing electrode that is disposed on the solid electrolyte either directly or with a metal layer interposed therebetween and that has a metal oxide as a main component, and a reference electrode that is configured from a metal and is disposed overlapping the solid electrolyte while being set apart from the sensing electrode. The wiring cover layer has lower activity with respect to NO_x than the plurality of wirings.

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: センサ素子の配線による NO_2/NO 比の変化を抑制できるガスセンサを提供する。本開示は、被測定ガスに含まれる NO_x 濃度を測定するためのガスセンサである。ガスセンサは、 NO を NO_2 に変換する触媒ユニットと、 NO_2 を検知するセンサ素子とを備える。センサ素子は、基材と、基材の表面に配置される複数の測定セル及び複数の端子と、金属で構成されると共に複数の測定セル及び複数の端子を直列に接続する複数の配線と、複数の配線の表面の少なくとも一部を被覆する配線被覆層とを有する。複数の測定セルは、それぞれ、固体電解質層と、固体電解質層上に直接又は金属層を介して配置された金属酸化物を主成分とする検知極と、検知極と離間されつつ固体電解質層に重ねて配置された金属で構成された参照極とを有する。配線被覆層は、複数の配線よりも NO_x に対する活性が低い。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ

技術分野

[0001] 本開示は、ガスセンサに関する。

背景技術

[0002] 呼気等の被測定ガスに含まれる NO_x 濃度を測定するセンサとして、触媒を用いて呼気中の一酸化窒素(NO)を二酸化窒素(NO_2)に変換した後に、センサ素子によって NO_2 を検知するものが公知である。

[0003] NO_2 を検知するセンサ素子は、固体電解質層と、固体電解質層上に配置された金属酸化物製の検知極及び金属製の参照極とを有する混成電位式の測定セルによって構成される(特許文献1参照)。

[0004] また、小型化及び感度向上を目的として、複数の測定セルを金属の配線によって直列に接続したガスセンサが公知である(特許文献2参照)。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2010-519514号公報

特許文献2：米国特許出願公開第2014/0262835号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 複数の測定セルを接続したセンサ素子では、測定セル同士を接続する配線を構成する金属によって NO_x が活性し、触媒によって調整された被測定ガスの NO_2/NO 比がセンサ素子温度における平衡比に近づく。

[0007] そのため、測定セル近傍の NO_2/NO 比が小さくなることでセンサ素子の出力が低下する。また、測定セル近傍の NO_2/NO 比が、触媒による調整値又は被測定雰囲気履歴によって既知の値とは異なる値となることで、 NO_x 総量が正しく測定できない。

[0008] 本開示の一局面は、センサ素子の配線による NO_2/NO 比の変化を抑制で

きるガスセンサを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本開示の一態様は、被測定ガスに含まれる NO_x 濃度を測定するためのガスセンサである。ガスセンサは、被測定ガスに含まれる NO を NO_2 に変換する触媒ユニットと、触媒ユニットを通過した被測定ガス中の NO_2 を検知するセンサ素子と、触媒ユニットとセンサ素子とを加熱する少なくとも1つのヒータと、を備える。センサ素子は、基材と、基材の表面に配置される複数の測定セル及び複数の端子と、金属で構成されると共に複数の測定セル及び複数の端子を直列に接続する複数の配線と、複数の配線の表面の少なくとも一部を被覆する少なくとも1つの配線被覆層と、を有する。
- [0010] また、複数の測定セルは、それぞれ、固体電解質層と、固体電解質層上に直接又は金属層を介して配置された金属酸化物を主成分とする検知極と、検知極と離間されつつ固体電解質層に重ねて配置された金属で構成された参照極と、を有する。少なくとも1つの配線被覆層は、複数の配線よりも NO_x に対する活性が低い。
- [0011] このような構成によれば、 NO_x に対する活性の低い配線被覆層で配線が被覆されるため、配線によって NO_2/NO 比がセンサ素子温度における平衡比に近づく変化が抑制される。その結果、ガスセンサの出力の低下、及び NO_x 総量の測定精度の低下を抑制できる。
- [0012] 本開示の一態様では、センサ素子は、複数の測定セルのうち少なくとも1つの測定セルにおいて、参照極の表面の少なくとも一部を被覆する少なくとも1つの電極被覆層をさらに有してもよい。少なくとも1つの電極被覆層は、参照極よりも NO_x に対する活性が低くてもよい。このような構成によれば、電極被覆層によって参照極による NO_x の活性が抑制できるので、 NO_2/NO 比の変化をより確実に抑制できる。
- [0013] 本開示の一態様では、少なくとも1つの電極被覆層は、少なくとも1つの配線被覆層よりも NO_x の透過性が高くてもよい。このような構成によれば、参照極による NO_x の活性を抑制しつつ、参照極を NO_x 雰囲気により確

実に曝露することができる。

[0014] 本開示の一態様では、複数の測定セルのうち少なくとも1つの測定セルにおいて、参照極は、基材の表面上に配置されると共に、固体電解質層によって基材と当接しない表面の少なくとも一部が被覆されてもよい。このような構成によれば、固体電解質層によって参照極による NO_x の活性が抑制できるので、 NO_2/NO 比の変化をより確実に抑制できる。また、固体電解質層が多孔質であることにより、参照極を NO_x 雰囲気に曝露することができる。

[0015] 本開示の一態様では、複数の測定セルのうち少なくとも1つの測定セルにおいて、参照極は、基材の表面に積層されたガス透過性を有する拡散層を介して、基材の表面上に配置されていてもよい。このような構成によれば、固体電解質層によって参照極による NO_x の活性が抑制できるので、 NO_2/NO 比の変化をより確実に抑制できる。また、基材の表面上に拡散層を設け、この拡散層と参照極とを接触させることにより、参照極を NO_x 雰囲気により確実に曝露することができる。そのため、固体電解質層を多孔質状に形成する必要はなくなる。

[0016] 本開示の一態様では、複数の測定セルは、基材の同一面に配置されてもよい。少なくとも1つの配線被覆層は、複数の配線のうち、触媒ユニットを通過した被測定ガスが通過するガス通過領域に含まれる部分を被覆してもよい。このような構成によれば、配線のうち、被測定ガスと接触する部分が被覆されるので、 NO_2/NO 比の変化をより確実に抑制できる。

[0017] 本開示の一態様では、複数の端子は、ガス通過領域の外に配置されてもよい。このような構成によれば、複数の端子を被覆することなく、複数の端子による NO_2/NO 比の変化を避けられる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]第1実施形態のガスセンサ1を示す模式的な断面図である。

[図2]図1のガスセンサ1のセンサ素子3Aを示す模式的な平面図である。

[図3]図2のⅠⅠⅠーⅠⅠⅠ線での模式的な断面図である。

[図4]第2実施形態のセンサ素子103Aを示す模式的な平面図である。

[図5]図4のV-V線での模式的な断面図である。

[図6]第3実施形態のセンサ素子203Aを示す模式的な平面図である。

[図7]図6のVⅠⅠ-VⅠⅠ線での模式的な断面図である。

[図8]第4実施形態のセンサ素子303Aを示す模式的な平面図である。

[図9]図8のⅠX-ⅠX線での模式的な断面図である。

[図10]第1～第5実施形態とは異なる実施形態のセンサ素子403Aを示す模式的な平面図である。

[図11]第5実施形態のセンサ素子503Aを示す模式的な平面図である。

[図12]図11のC-C線での模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本開示が適用された実施形態について、図面を用いて説明する。

[1. 第1実施形態]

[1-1. 構成]

図1に示すガスセンサ1は、被測定ガスGに含まれる窒素酸化物(NO_x)の濃度を測定するためのガスセンサである。

[0020] ガスセンサ1は、環境管理、プロセス管理、医療等の分野に使用できる。ガスセンサ1は、特に数ppbから数百ppbレベルの極低濃度の NO_x を含むガスの測定、具体的には喘息診断に好適に使用できる。本実施形態では、被測定ガスGは呼気である。

[0021] ガスセンサ1は、図1に示すように、触媒ユニット2と、センサユニット3と、ヒータ5と、3つの配管6, 7, 8とを備える。

[0022] <触媒ユニット>

触媒ユニット2は、被測定ガスGが含む成分を化学変化させる触媒を有する。

触媒ユニット2の触媒による化学変化には、ある成分を他の成分に変換することや、ある成分を燃焼させることが含まれる。

[0023] 具体的には、触媒ユニット2の触媒は、ガスセンサ1の測定対象であるNOをNO₂に変換すると共に、ガスセンサ1が濃度を測定しない成分を燃焼する。喘息診断の場合では、触媒は、CO、H₂、VOC等、被測定ガスG中に含まれる微量の雑ガス成分を燃焼させる。

[0024] 触媒としては、例えば白金、ロジウム、金等の貴金属、それら貴金属の粒子を例えばγアルミナやゼオライトに担持させた担持体、又は、例えば酸化マンガン、酸化コバルト、酸化錫等の金属酸化物が使用される。

[0025] 触媒ユニット2には、第1配管6及び第2配管7が接続されている。触媒ユニット2の触媒は、例えば、触媒ユニット2における被測定ガスGの流路を構成する内壁（つまり、第1配管6と第2配管7とを連結する流路の内面）に層状に配置される。第1配管6から触媒ユニット2内に導入された被測定ガスGは、触媒に接触しながら触媒ユニット2内の流路を通過し、第2配管7に排出される。

[0026] また、触媒ユニット2は、接着部2Aによって、後述するセンサユニット3のセンサキャリア3Bの表面に固定されている。触媒ユニット2は、後述するヒータ5に対し、センサキャリア3Bを挟んで対向する位置に配置されている。なお、接着部2Aとしては、無機系接着剤又はガラスが使用できる。

[0027] <センサユニット>

センサユニット3は、触媒ユニット2を通過した被測定ガスG中のNO₂を検知する混成電位式のセンサ素子3Aと、センサ素子3Aを格納するセンサキャリア3Bと、キャップ3Cとを有する。

[0028] （センサ素子）

センサ素子3Aは、図2及び図3に示すように、基材31と、複数の測定セル32A、32B、32C、32Dと、複数の端子33A、33Bと、複数の配線34A、34B、34C、34D、34Eと、複数の配線被覆層38A、38B、38C、38D、38Eとを有する。

[0029] （基材）

基材 31 は、セラミックを主成分とする板状の部材である。ここで、「主成分」とは、80 質量%以上含有される成分を意味する。基材 31 を構成するセラミックとしては、アルミナ (Al_2O_3)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化ケイ素 (Si_3N_4) 等の絶縁性セラミックが挙げられる。

[0030] 基材 31 の表面には、複数の測定セル 32 A, 32 B, 32 C, 32 D と、第 1 端子 33 A 及び第 2 端子 33 B と、複数の配線 34 A, 34 B, 34 C, 34 D, 34 E とが配置されている。つまり、測定セル、端子、及び配線は、基材 31 の同一面に配置されている。なお、基材 31 の複数の測定セル等が配置された表面とは反対側の表面には、図 1 に示すヒータ 5 が配置されている。

[0031] (測定セル)

複数の測定セル 32 A, 32 B, 32 C, 32 D は、 NO_2 を検知する検知体を構成している。第 1 測定セル 32 A は、第 1 固体電解質層 35 A と、第 1 検知極 36 A と、第 1 参照極 37 A とを有する。

[0032] 第 1 固体電解質層 35 A は、基材 31 の表面に配置されている。第 1 固体電解質層 35 A は、酸素イオン導電性を有するものであれば特に限定されず、例えばジルコニアを主成分とした層が使用できる。

[0033] 第 1 検知極 36 A は、図 3 に示すように、第 1 固体電解質層 35 A 上に金属層 40 を介して配置されている。ただし、第 1 検知極 36 A の一部又は全体は、第 1 固体電解質層 35 A の表面に直接配置されてもよい。

[0034] 第 1 検知極 36 A は、金属酸化物を主成分とする。第 1 検知極 36 A を構成する金属酸化物としては、酸化タングステン (WO_3) が好適である。また、金属層 40 は、例えば貴金属で構成される。金属層 40 を第 1 参照極 37 A と同じ素材で形成することで、センサ素子 3 A の生産性を高めることができる。

[0035] 第 1 参照極 37 A は、第 1 検知極 36 A と離間されつつ第 1 固体電解質層 35 A の表面に配置された金属で構成されている。第 1 参照極 37 A は、例えば、白金、ロジウム、金等の貴金属で構成される。

- [0036] 第2測定セル32Bは、第2固体電解質層35Bと、第2検知極36Bと、第2参照極37Bとを有する。第3測定セル32Cは、第3固体電解質層35Cと、第3検知極36Cと、第3参照極37Cとを有する。第4測定セル32Dは、第4固体電解質層35Dと、第4検知極36Dと、第4参照極37Dとを有する。
- [0037] 第2測定セル32B、第3測定セル32C及び第4測定セル32Dの構成は、第1測定セル32Aと同様である。なお、第1固体電解質層35A、第2固体電解質層35B、第3固体電解質層35C、及び第4固体電解質層35Dは、互いに離間して基材31上に配置されている。
- [0038] 複数の測定セル32A、32B、32C、32Dを有するセンサ素子3Aの出力は、被測定ガスG中の NO_2/NO 比と $\text{NO} \times$ 総量とに基づいて変化する。なお、センサ素子3Aは、 NO_2 を検知するものであって NO_2 量（ NO_2 濃度）に応じて出力の値（つまり電圧値）が変化するが、触媒ユニット2を通過した被測定ガスG中の NO_2/NO 比は、化学平衡に基づいて一定値となるため、センサ素子3Aの上記出力に基づいて、被測定ガスG中の $\text{NO} \times$ 総量が測定できる。
- [0039] なお、本実施形態では、4つの測定セルを図示しているが、測定セルの数は4に限定されない。つまり、センサ素子3Aは、2つ或いは3つ、又は5つ以上の測定セルを有してもよい。
- [0040] （端子）
- 第1端子33A及び第2端子33Bは、センサ素子3Aの出力を取り出すための電極パッドである。第1端子33A及び第2端子33Bには、それぞれ、リード線等が電氣的に接続される。
- [0041] 図2に示すように、第1端子33A及び第2端子33Bは、それぞれ、触媒ユニット2を通過した被測定ガスGが通過するガス通過領域Pの外に配置されている。ここで、「ガス通過領域P」は、基材31の厚み方向（つまり、基材31の各測定セルが配置された表面に対して垂直な方向）から見て、センサユニット3内における被測定ガスGの流路と重なる領域である。

[0042] (配線)

複数の配線 3 4 A, 3 4 B, 3 4 C, 3 4 D, 3 4 E は、複数の測定セル 3 2 A, 3 2 B, 3 2 C, 3 2 D 及び複数の端子 3 3 A, 3 3 B を直列に接続する。

[0043] 具体的には、第 1 配線 3 4 A は、第 1 端子 3 3 A と第 1 測定セル 3 2 A の第 1 検知極 3 6 A とを電氣的に接続している。第 2 配線 3 4 B、第 3 配線 3 4 C 及び第 4 配線 3 4 D は、それぞれ、隣接する 2 つの測定セルの参照極と検知極とを電氣的に接続している。第 5 配線 3 4 E は、第 4 測定セル 3 2 D の第 4 参照極 3 7 D と第 2 端子 3 3 B とを電氣的に接続している。なお、各配線は、図 3 に示す第 2 配線 3 4 B のように、各固体電解質層の表面と、基材 3 1 の表面とに跨って配置されている。

[0044] 複数の配線 3 4 A, 3 4 B, 3 4 C, 3 4 D, 3 4 E は、例えば、白金、ロジウム、金等の貴金属で構成される。複数の配線 3 4 A, 3 4 B, 3 4 C, 3 4 D, 3 4 E を複数の参照極 3 7 A, 3 7 B, 3 7 C, 3 7 D と同じ素材で形成することで、センサ素子 3 A の生産性を高めることができる。

[0045] (配線被覆層)

複数の配線被覆層 3 8 A, 3 8 B, 3 8 C, 3 8 D, 3 8 E は、それぞれ、複数の配線 3 4 A, 3 4 B, 3 4 C, 3 4 D, 3 4 E の表面の少なくとも一部を被覆している。

[0046] 具体的には、第 1 配線被覆層 3 8 A は、第 1 配線 3 4 A の表面のうち、ガス通過領域 P に含まれる部分を少なくとも被覆している。第 1 配線被覆層 3 8 A は、第 1 配線 3 4 A の表面のうち、ガス通過領域 P に含まれない部分の一部は被覆していない。

[0047] 第 2 配線被覆層 3 8 B、第 3 配線被覆層 3 8 C、第 4 配線被覆層 3 8 D、及び第 5 配線被覆層 3 8 E は、それぞれ、第 2 配線 3 4 B、第 3 配線 3 4 C、第 4 配線 3 4 D、及び第 5 配線 3 4 E の表面のうち、基材 3 1 又は各固体電解質層と当接していない領域全体を被覆している。

[0048] なお、各配線被覆層における配線の延伸方向と垂直な方向の長さ（つまり

幅)は、被覆する配線の幅よりも大きい。そのため、各配線被覆層は、各固体電解質層の表面と、基材31の表面とに配置されている。また、各配線被覆層は、各配線のうち、固体電解質層上に配置されている部分も被覆している。つまり、各配線被覆層は、固体電解質層と重なるように配置されている。

[0049] 各配線被覆層は、各配線よりも NO_x に対する活性が低い材質、好ましくは NO_x に対し不活性な材質で構成されている。このような材質としては、例えば酸化物、窒化物等のイオン結合性化合物を主成分とする材質が挙げられる。

[0050] 本実施形態では、各配線被覆層は、固体電解質層上に配置されるため、高温でも絶縁性が維持される必要がある。そのため、上記イオン結合性化合物としては、アルミナやムライト等のセラミックに代表される酸化物が好ましい。

[0051] また、各配線被覆層は、実質的に NO_x を透過させないか、 NO_x の透過性が固体電解質層よりも小さいことが好ましい。そのため、各配線被覆層は、多孔質体であってもよいが、気密性を有する構造（換言すれば、緻密な構造）であることが好ましい。

[0052] (製法)

センサ素子3Aは、例えば、以下の手順で作製することができる。まず、セラミックのグリーンシートにスクリーン印刷等によって金属ペーストを印刷したものを焼成して、後述するヒータ5が配置された基材31を得る。

[0053] 得られた基材31上にスクリーン印刷等によって固体電解質をパターン印刷し、焼成することで複数の固体電解質層を形成する。これらの固体電解質層上にスクリーン印刷等によって金属ペーストをパターン印刷し、焼成することで複数の配線及び複数の電極を形成する。

[0054] その後、複数の配線の上にスクリーン印刷等によってセラミックペーストをパターン印刷し、焼成することで複数の配線被覆層を形成する。さらに、複数の電極の上にスクリーン印刷等によって酸化物ペーストをパターン印刷

し、焼成することで複数の検知極を形成する。

[0055] なお、材料であるグリーンシートや各工程で用いるペーストに適切な副成分を添加することで、上述の検知極を形成する工程を除いた各工程における焼成を、同時に行うことができる。

[0056] (センサキャリア)

センサキャリア 3 B は、図 1 に示すように、キャップ 3 C と共に、センサ素子 3 A を格納するケーシングを構成する。センサ素子 3 A は、センサキャリア 3 B の側壁に囲まれた底面に接着部 3 D によって接着されている。

[0057] また、センサキャリア 3 B のセンサ素子 3 A が配置された底面と反対側の表面には、上述の通り、触媒ユニット 2 が固定されている。

本実施形態では、ヒータ 5 がセンサ素子 3 A と一体化されており、ヒータ 5 がセンサキャリア 3 B に接着されている。

[0058] センサキャリア 3 B は、セラミックを主成分とする材料で構成されている。本実施形態では、センサキャリア 3 B を構成するセラミックとしては、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等が挙げられる。

[0059] (キャップ)

キャップ 3 C は、センサ素子 3 A と対向するように配置され、センサキャリア 3 B の側壁に接着部 3 E によって接着されている。キャップ 3 C とセンサキャリア 3 B とによって、センサ素子 3 A を格納する空間が画定されている。

[0060] キャップ 3 C には、2 つの開口が設けられ、これらの開口に第 2 配管 7 と第 3 配管 8 とが接続されている。第 2 配管 7 からセンサユニット 3 内に導入された被測定ガス G は、センサ素子 3 A に接触しながら、第 3 配管 8 からセンサユニット 3 の外（具体的にはガスセンサ 1 の系外）に排出される。

[0061] キャップ 3 C は、例えば、アルミニウム、ステンレス（SUS）等の金属材料で構成されてもよいし、アルミナ等のセラミックを主成分とする材料で構成されてもよい。また、接着部 3 D、3 E は、接着部 2 A と同様のものが使用できる。

[0062] <ヒータ>

ヒータ 5 は、触媒ユニット 2 とセンサユニット 3 とを同時に加熱する。本実施形態では、ヒータ 5 は、図 1 に示すように、センサ素子 3 A 内に配置されている。

[0063] ヒータ 5 をセンサ素子 3 A 内に配置することによって、触媒ユニット 2 よりも高温で温度制御を行う必要のあるセンサ素子 3 A の温度制御が可能となる。なお、測温用抵抗体からの出力を用いてヒータ 5 の通電制御を行うことで、センサ素子 3 A の温度制御を精度の高いものにすることも可能である。

[0064] ヒータ 5 は、例えば白金等の金属配線（つまり負荷抵抗）によって構成される。ヒータ 5 は、センサキャリア 3 B に形成された配線にボンディング等により電氣的に接続され、外部から電力が供給されることで発熱する。

[0065] 本実施形態では、1 つのヒータ 5 で触媒ユニット 2 とセンサユニット 3 とを同時に加熱できるため、ガスセンサ 1 の消費電力を低減できる。また、ガスセンサ 1 の構造を簡素化することができる。

[0066] <配管>

第 1 配管 6 は、触媒ユニット 2 に被測定ガス G を供給する。第 2 配管 7 は、触媒ユニット 2 を通過した被測定ガス G を、センサユニット 3 内に供給する。第 3 配管 8 は、センサユニット 3 内の被測定ガス G を排出する。

[0067] [1 - 2. 効果]

以上詳述した実施形態によれば、以下の効果が得られる。

(1 a) NO_x に対する活性が低い配線被覆層 38 A, 38 B, 38 C, 38 D, 38 E で配線 34 A, 34 B, 34 C, 34 D, 34 E が被覆されるため、配線によって NO_2/NO 比がセンサ素子温度における平衡比に近づく変化が抑制される。その結果、ガスセンサ 1 の出力の低下、及び NO_x 総量の測定精度の低下を抑制できる。

[0068] (1 b) 配線 34 A, 34 B, 34 C, 34 D, 34 E のうち、被測定ガス G と接触する部分（つまりガス通過領域 P に含まれる部分）が配線被覆層 38 A, 38 B, 38 C, 38 D, 38 E で被覆されるので、 NO_2/NO 比

の変化をより確実に抑制できる。

[0069] (1c) 第1端子33A及び第2端子33Bがガス通過領域Pの外に配置されるので、これらの端子を被覆することなく、これらの端子による NO_2/NO 比の変化を避けられる。

[0070] [2. 第2実施形態]

[2-1. 構成]

本開示の第2実施形態のガスセンサは、図1のガスセンサ1において、センサ素子3Aを図4及び図5に示すセンサ素子103Aに置き換えたものである。

[0071] センサ素子103Aは、図2及び図3のセンサ素子3Aと同様に、基材31と、複数の測定セル32A、32B、32C、32Dと、複数の端子33A、33Bと、複数の配線34A、34B、34C、34D、34Eと、複数の配線被覆層38A、38B、38C、38D、38Eとを有する。また、センサ素子103Aは、複数の電極被覆層39A、39B、39C、39Dを有する。

[0072] 複数の電極被覆層39A、39B、39C、39Dは、各測定セルにおいて、参照極の表面の少なくとも一部を被覆している。具体的には、第1電極被覆層39A、第2電極被覆層39B、第3電極被覆層39C及び第4電極被覆層39Dは、それぞれ、第1参照極37A、第2参照極37B、第3参照極37C及び第4参照極37Dの表面のうち、各固体電解質層と当接していない領域全体を被覆している。

[0073] 各電極被覆層は、各参照極よりも NO_x に対する活性が低い材質、好ましくは NO_x に対して不活性な材質で構成されている。このような材質としては、例えば酸化物、窒化物等のイオン結合性化合物を主成分とする材質が挙げられる。イオン結合性化合物としては、高温でも絶縁性が維持され、かつ耐熱性にも優れる酸化物が好ましい。具体的には、アルミナ等のセラミックが好ましい。

[0074] 本実施形態では、各電極被覆層は、隣接する配線被覆層と同じ材質で構成

されている。つまり、各電極被覆層は、隣接する配線被覆層と一体化されている。これにより、複数の電極被覆層と複数の配線被覆層とを同時に形成することができる。

[0075] なお、電極被覆層によって参照極が被覆されることで、参照極への NO_x の供給が阻害されるが、固体電解質層が多孔質体であるため、電極被覆層の気密性が高い場合でも固体電解質層を介して参照極への NO_x の供給が確保される。

[0076] [2-2. 効果]

以上詳述した実施形態によれば、以下の効果が得られる。

(2a) 電極被覆層によって参照極による NO_x の活性が抑制できるので、 NO_2/NO 比の変化をより確実に抑制できる。また、参照極の被毒や汚れを抑制できる。さらに、参照極がシール電極の場合に、シール性を高めることができる。

[0077] [3. 第3実施形態]

[3-1. 構成]

本開示の第3実施形態のガスセンサは、図1のガスセンサ1において、センサ素子3Aを図6及び図7に示すセンサ素子203Aに置き換えたものである。

[0078] センサ素子203Aは、図2及び図3のセンサ素子3Aと同様に、基材31と、複数の測定セル32A、32B、32C、32Dと、複数の端子33A、33Bと、複数の配線34A、34B、34C、34D、34Eと、複数の配線被覆層38A、38B、38C、38D、38Eとを有する。また、センサ素子203Aは、複数の電極被覆層39A、39B、39C、39Dを有する。

[0079] 複数の電極被覆層39A、39B、39C、39Dは、図4及び図5のセンサ素子103Aと同様のものである。ただし、本実施形態では、各電極被覆層は、各配線被覆層よりも NO_x の透過性が高くされている。つまり、各電極被覆層は、隣接する配線被覆層と異なる構成を有し、隣接する配線被覆

層とは分離した層として形成されている。各電極被覆層は、例えば、ガラス、多孔質状のセラミック等によって構成される。

[0080] [3-2. 効果]

以上詳述した実施形態によれば、以下の効果が得られる。

(3a) 電極被覆層のNO_x透過性が高いため、参照極によるNO_xの活性を抑制しつつ、参照極をNO_x雰囲気により確実に曝露することができる。

[0081] [4. 第4実施形態]

[4-1. 構成]

本開示の第4実施形態のガスセンサは、図1のガスセンサ1において、センサ素子3Aを図8及び図9に示すセンサ素子303Aに置き換えたものである。

[0082] センサ素子303Aは、図2及び図3のセンサ素子3Aと同様に、基材31と、複数の測定セル32A、32B、32C、32Dと、複数の端子33A、33Bと、複数の配線34A、34B、34C、34D、34Eと、複数の配線被覆層38A、38B、38C、38D、38Eとを有する。

[0083] 本実施形態では、各測定セルの参照極は、基材31の表面に配置されている。また、各参照極は、各固体電解質層によって基材31と当接しない表面の少なくとも一部が被覆されている。

[0084] 第1測定セル32Aを例に説明すると、図9に示すように、第1参照極37Aは、基材31と第1固体電解質層35Aとに当接し、厚み方向に基材31と第1固体電解質層35Aとに挟まれて配置されている。

[0085] 第1固体電解質層35Aは、第1参照極37Aよりも厚み大きい。第1参照極37Aは、第2配線34Bとの接続部分と、基材31との当接面以外を除いて、第1固体電解質層35Aに被覆されている。

[0086] [4-2. 効果]

以上詳述した実施形態によれば、以下の効果が得られる。

(4a) 固体電解質層によって参照極によるNO_xの活性が抑制できるの

で、 NO_2/NO 比の変化をより確実に抑制できる。また、固体電解質層が多孔質であることにより、参照極を NO_x 雰囲気により確実に曝露することができる。

[0087] [5. 第5実施形態]

[5-1. 構成]

本開示の第4実施形態のガスセンサは、図1のガスセンサ1において、センサ素子3Aを図11及び図12に示すセンサ素子503Aに置き換えたものである。

[0088] センサ素子503Aは、図8及び図9のセンサ素子303Aと同様に、基材31と、複数の測定セル32A、32B、32C、32Dと、複数の端子33A、33Bと、複数の配線34A、34B、34C、34D、34Eと、複数の配線被覆層38A、38B、38C、38D、38Eとを有する。

[0089] 本実施形態では、各測定セルの参照極は、セラミックからなり、ガス透過性を有する拡散層50を介して、基材31の表面上に配置されている。拡散層50は、ガス透過性の機能を発揮するように多孔質状に形成されており、センサ素子503Aを構成する基材31のうち、ガス通過領域Pに含まれる部分の表面に積層されている。各参照極は、各固体電解質層によって拡散層50と当接しない表面の少なくとも一部が被覆されている。

[0090] 第1測定セル32Aを例に説明すると、図12に示すように、第1参照極37Aは、基材31に積層された拡散層50と第1固体電解質層35Aとに当接し、厚み方向に拡散層50と第1固体電解質層35Aとに挟まれて配置されている。

[0091] 第1参照極37Aは、第2配線34Bとの接続部分と、拡散層50との当接面以外を除いて、第1固体電解質層35Aに被覆されている。

[0092] [5-2. 効果]

以上詳述した実施形態によれば、以下の効果が得られる。

(5a) 固体電解質層によって参照極による NO_x の活性が抑制できるので、 NO_2/NO 比の変化をより確実に抑制できる。また、基材31の表面上

に拡散層50を設け、この拡散層50と参照極とを接触させることにより、参照極をNO_x雰囲気により確実に曝露することができる。そのため、固体電解質層を多孔質状に形成する必要がない。

[0093] [6. 他の実施形態]

以上、本開示の実施形態について説明したが、本開示は、上記実施形態に限定されることなく、種々の形態を採り得ることは言うまでもない。

[0094] (6a) 上記実施形態のガスセンサ1において、図10に示すセンサ素子403Aのように、ガス通過領域Pに含まれる部分において、被測定ガスGの流路に対して露出した領域（つまり、配線被覆層によって被覆されていない領域）を各配線が有してもよい。また、配線被覆層によって全く被覆されていない配線が存在してもよい。

[0095] また、図10のように、各固体電解質層の厚み方向において、各配線被覆層が各固体電解質層と重ならない領域に配置される場合は、各配線被覆層の材質は、絶縁性を有しない、又は高温で絶縁性を維持しないもの（例えば金属酸化物）であってもよい。

[0096] (6b) 上記実施形態のガスセンサ1のセンサ素子103A, 203A, 303Aにおいて、各参照極は、被測定ガスGの流路に対して露出した領域（つまり、配線被覆層又は固体電解質層によって被覆されていない領域）を有してもよい。また、配線被覆層又は固体電解質層によって全く被覆されていない参照極が存在してもよい。

[0097] (6c) 上記実施形態のガスセンサ1において、第1端子33A又は／及び第2端子33Bはガス通過領域P内に配置されてもよい。この場合、第1端子33A又は／及び第2端子33Bは、各端子よりもNO_xに対する活性が低い端子被覆層によって被覆されてもよい。

[0098] (6d) 上記実施形態のガスセンサ1において、ヒータ5は、必ずしもセンサ素子3Aと一体化されなくてもよい。例えば、ヒータ5はセンサキャリア3Bの内部或いは表面、又は触媒ユニット2の内部に配置されてもよい。また、ガスセンサ1は、触媒ユニット2を加熱するための第1ヒータと、セ

ンサ素子 3 A を加熱するための第 2 ヒータとを備えてもよい。

[0099] (6 e) 上記実施形態における 1 つの構成要素が有する機能を複数の構成要素として分散させたり、複数の構成要素が有する機能を 1 つの構成要素に統合したりしてもよい。また、上記実施形態の構成の一部を省略してもよい。また、上記実施形態の構成の少なくとも一部を、他の上記実施形態の構成に対して付加、置換等してもよい。なお、特許請求の範囲に記載の文言から特定される技術思想に含まれるあらゆる態様が本開示の実施形態である。

符号の説明

[0100] 1 …ガスセンサ、2 …触媒ユニット、3 …センサユニット、
3 A, 1 0 3 A, 2 0 3 A, 3 0 3 A, 4 0 3 A、5 0 3 A …センサ素子、
、
3 B …センサキャリア、3 C …キャップ、5 …ヒータ、6 …第 1 配管、7 …第 2 配管、
8 …第 3 配管、3 1 …基材、3 2 A, 3 2 B, 3 2 C, 2 3 D …測定セル、
、
3 3 A, 3 3 B …端子、3 4 A, 3 4 B, 3 4 C, 3 4 D, 3 4 E …配線、
、
3 5 A, 3 5 B, 3 5 C, 3 5 D …固体電解質層、
3 6 A, 3 6 B, 3 6 C, 3 6 D …検知極、
3 7 A, 3 7 B, 3 7 C, 3 7 D …参照極、
3 8 A, 3 8 B, 3 8 C, 3 8 D, 3 8 E …配線被覆層、
3 9 A, 3 9 B, 3 9 C, 3 9 D …電極被覆層、4 0 …金属層、5 0 …拡散層。

請求の範囲

- [請求項1] 被測定ガスに含まれる NO_x 濃度を測定するためのガスセンサであって、
前記被測定ガスに含まれる NO を NO_2 に変換する触媒ユニットと、
前記触媒ユニットを通過した前記被測定ガス中の NO_2 を検知するセンサ素子と、
前記触媒ユニットと前記センサ素子とを加熱する少なくとも1つのヒータと、
を備え、
前記センサ素子は、
基材と、
前記基材の表面に配置される複数の測定セル及び複数の端子と、
金属で構成されると共に前記複数の測定セル及び複数の端子を直列に接続する複数の配線と、
前記複数の配線の表面の少なくとも一部を被覆する少なくとも1つの配線被覆層と、
を有し、
前記複数の測定セルは、それぞれ、
固体電解質層と、
前記固体電解質層上に直接又は金属層を介して配置された金属酸化物を主成分とする検知極と、
前記検知極と離間されつつ前記固体電解質層に重ねて配置された金属で構成された参照極と、
を有し、
前記少なくとも1つの配線被覆層は、前記複数の配線よりも NO_x に対する活性が低い、ガスセンサ。
- [請求項2] 前記センサ素子は、前記複数の測定セルのうち少なくとも1つの測

定セルにおいて、前記参照極の表面の少なくとも一部を被覆する少なくとも1つの電極被覆層をさらに有し、

前記少なくとも1つの電極被覆層は、前記参照極よりも NO_x に対する活性が低い、請求項1に記載のガスセンサ。

[請求項3] 前記少なくとも1つの電極被覆層は、前記少なくとも1つの配線被覆層よりも NO_x の透過性が高い、請求項2に記載のガスセンサ。

[請求項4] 前記複数の測定セルのうち少なくとも1つの測定セルにおいて、前記参照極は、前記基材の表面上に配置されると共に、前記固体電解質層によって前記基材と当接しない表面の少なくとも一部が被覆される、請求項1に記載のガスセンサ。

[請求項5] 前記複数の測定セルのうち少なくとも1つの測定セルにおいて、前記参照極は、前記基材の表面に積層されたガス透過性を有する拡散層を介して、前記基材の表面上に配置されている、請求項1に記載のガスセンサ。

[請求項6] 前記複数の測定セルは、前記基材の同一面に配置され、
前記少なくとも1つの配線被覆層は、前記複数の配線のうち、前記触媒ユニットを通過した前記被測定ガスが通過するガス通過領域に含まれる部分を被覆する、請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のガスセンサ。

[請求項7] 前記複数の端子は、前記ガス通過領域の外に配置される、請求項6に記載のガスセンサ。

[図1]

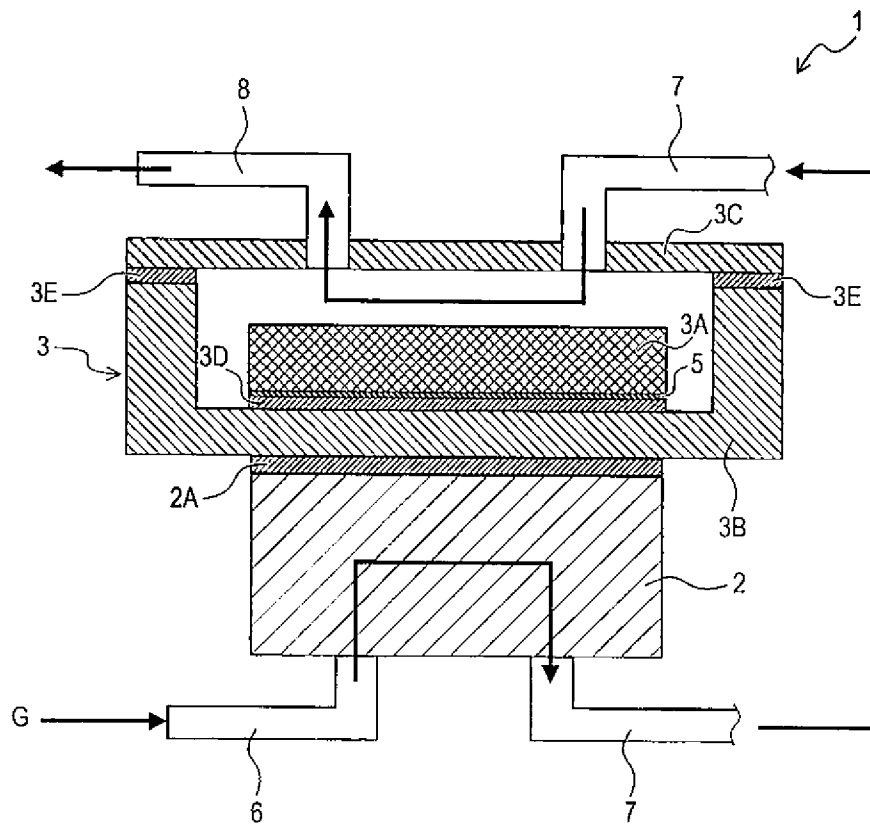


FIG. 1

[図2]

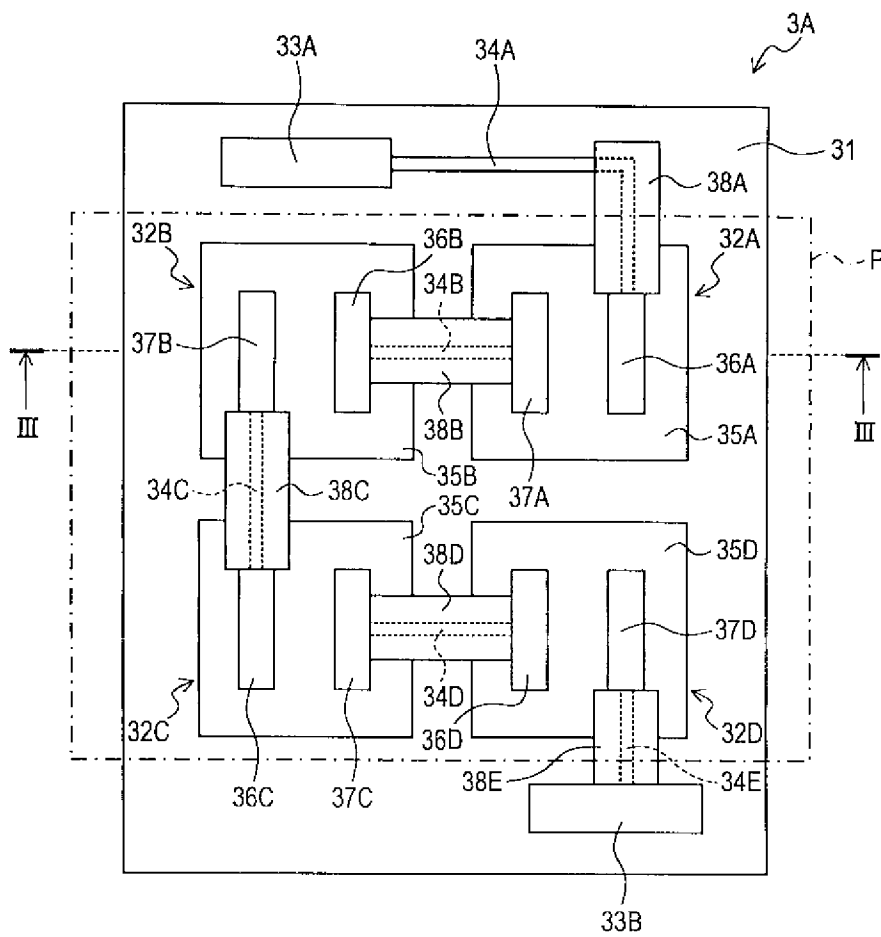


FIG. 2

[図3]

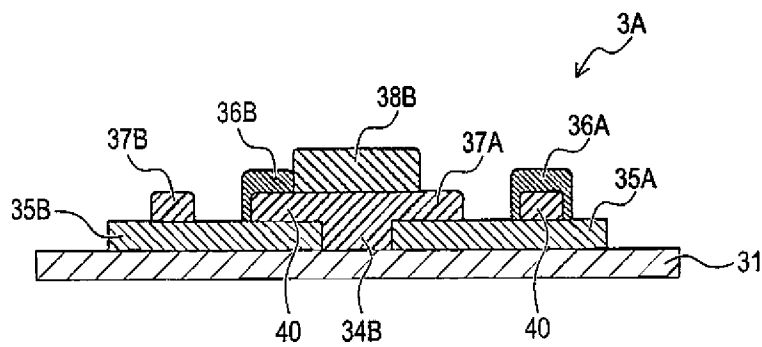


FIG. 3

[図6]

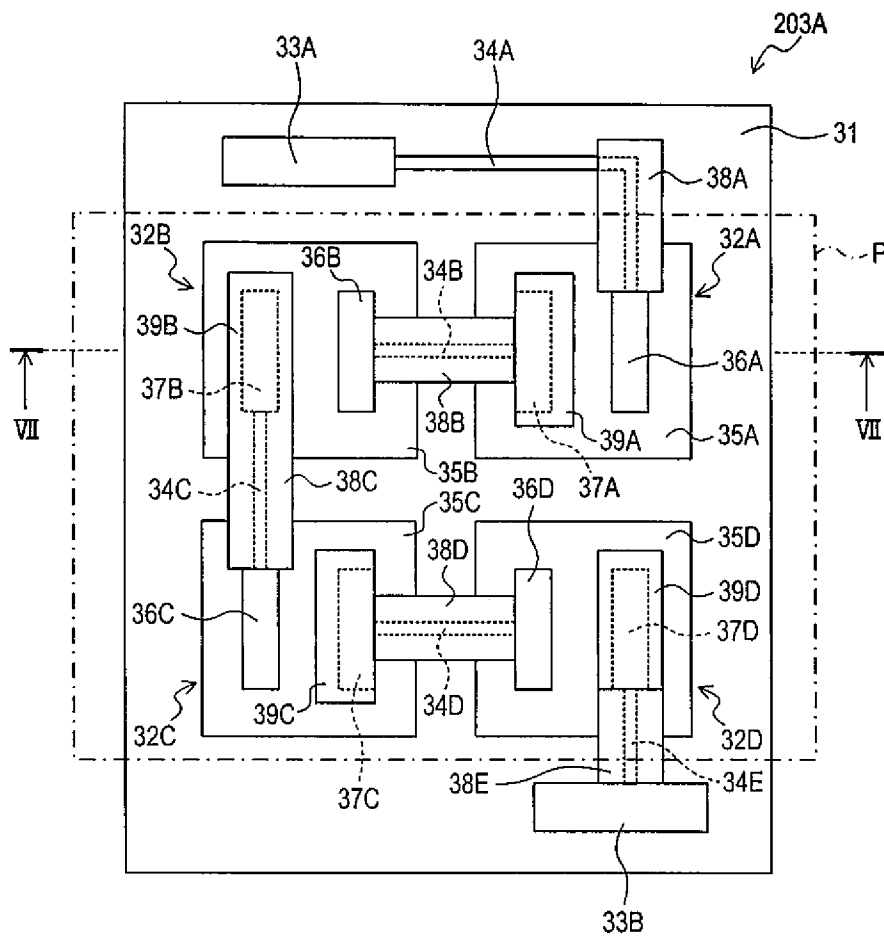


FIG. 6

[図7]

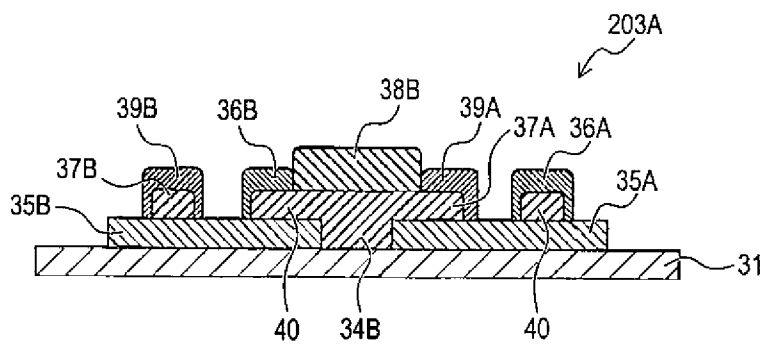


FIG. 7

[図8]

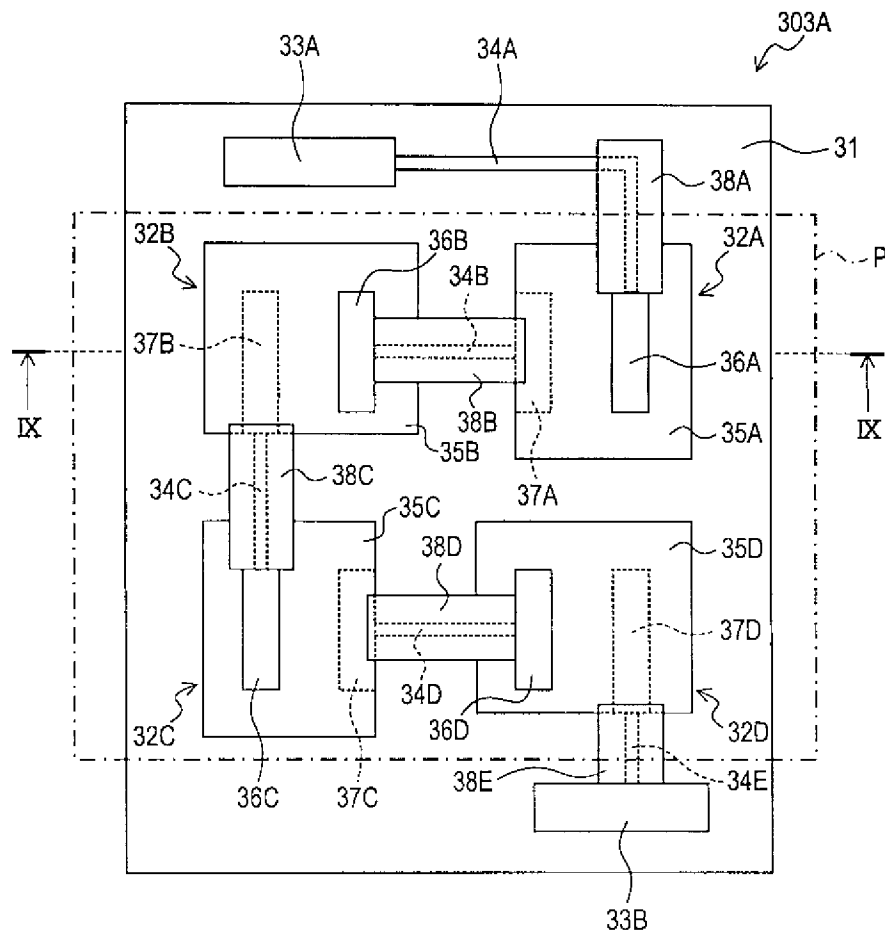


FIG. 8

[図9]

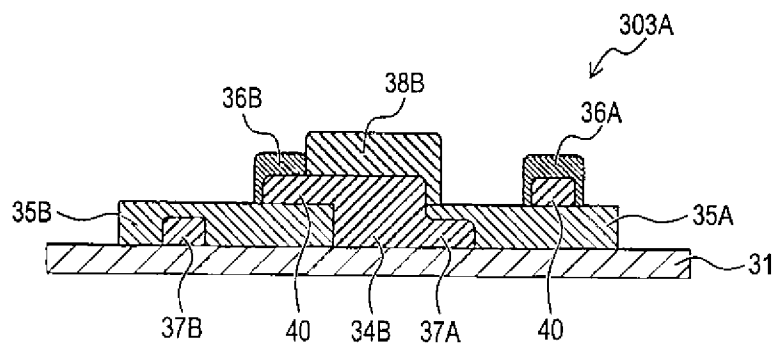


FIG. 9

[図10]

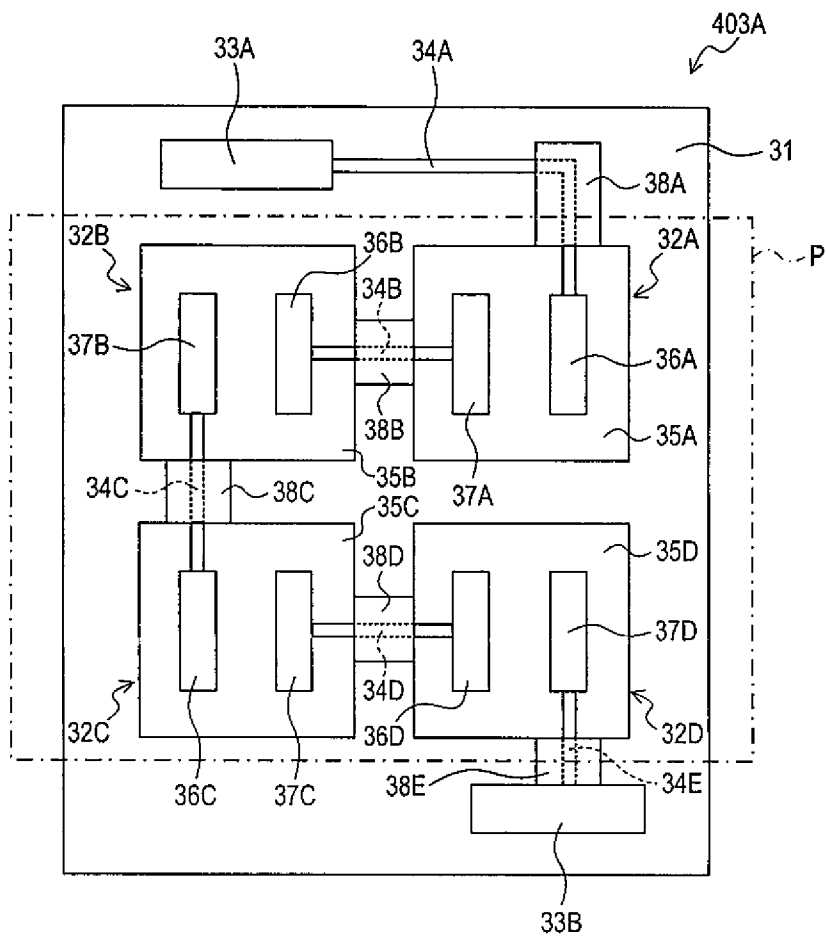


FIG. 10

A cross-sectional view of a semiconductor device 503A. The device consists of a substrate 31 with a patterned layer 50 on top. A dotted layer 40 is formed on the patterned layer 50. On the dotted layer 40, there are several rectangular blocks: 37B, 36B, 38B, 36A, 35B, and 35A. The blocks 35B and 35A are larger and have a diagonal hatching pattern. The blocks 36B and 36A are smaller and have a cross-hatching pattern. The blocks 37B and 37A are the smallest and have a diagonal hatching pattern. The blocks 38B and 34B are also present, with 38B being a larger block with a diagonal hatching pattern and 34B being a smaller block with a diagonal hatching pattern. The device 503A is shown with a wavy arrow pointing to it.

FIG. 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/022852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01N27/416 (2006.01) i, G01N27/28 (2006.01) i, G01N27/407 (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)

Int.Cl. G01N27/26-27/49, G01N33/48-33/98, A61B5/06-5/22

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
Y A	WO 2018/110117 A1 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 21 June 2018, paragraphs [0053]-[0059], fig. 3 & JP 2018-96874 A & JP 6321767 B1	1, 6 2-5, 7
Y A	US 2014/0262835 A1 (THE CLEVELAND CLINIC FOUNDATION) 18 September 2014, paragraphs [0031]-[0053], fig. 1-6 & WO 2014/143782 A1	1, 6 2-5, 7
Y A	JP 2003-107039 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 09 April 2003, paragraph [0005], fig. 1 (Family: none)	1, 6 2-5, 7
A	JP 2017-515614 A (SPIROMETRIX, INC.) 15 June 2017, entire text, all drawings & US 2015/0250408 A1, whole document & WO 2015/134895 A1 & CN 106163394 A & KR 10-2016-0130229 A	1-7



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
14 August 2019 (14.08.2019)

Date of mailing of the international search report
03 September 2019 (03.09.2019)

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/JP2019/022852

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 2010-519514 A (CERAMATEC, INC.) 03 June 2010, entire text, all drawings & US 2009/0026076 A1, whole document & WO 2008/103311 A2	1-7
A	JP 2009-533682 A (CERAMATEC, INC.) 17 September 2009, entire text, all drawings & US 2007/0240987 A1, whole document & WO 2007/120780 A2	1-7
A	JP 2012-112651 A (SHARP CORP.) 14 June 2012, entire text, all drawings & WO 2010/110051 A1	1-7
A	JP 2018-96874 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 21 June 2018, entire text, all drawings & JP 6321767 B1 & WO 2018/110117 A1	1-7

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, G01N27/28(2006.01)i, G01N27/407(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. G01N27/26-27/49, G01N33/48-33/98, A61B5/06-5/22

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
Y A	WO 2018/110117 A1（日本特殊陶業株式会社）2018.06.21, [0053]-[0059], 第3図 & JP 2018-96874 A & JP 6321767 B1	1, 6 2-5, 7
Y A	US 2014/0262835 A1 (THE CLEVELAND CLINIC FOUNDATION) 2014.09.18, [0031]-[0053], Fig.1-6 & WO 2014/143782 A1	1, 6 2-5, 7
Y A	JP 2003-107039 A（松下電器産業株式会社）2003.04.09, [0005], 第1図（ファミリーなし）	1, 6 2-5, 7

☒ 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

14.08.2019

国際調査報告の発送日

03.09.2019

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 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 2017-515614 A (スパイロメトリックス・インコーポレイテッド) 2017.06.15, 全文、全図 & US 2015/0250408 A1, Whole Document & WO 2015/134895 A1 & CN 106163394 A & KR 10-2016-0130229 A	1-7
A	JP 2010-519514 A (セラマテック・インク) 2010.06.03, 全文、全図 & US 2009/0026076 A1, Whole Document & WO 2008/103311 A2	1-7
A	JP 2009-533682 A (セラマテック・インク) 2009.09.17, 全文、全図 & US 2007/0240987 A1, Whole Document & WO 2007/120780 A2	1-7
A	JP 2012-112651 A (シャープ株式会社) 2012.06.14, 全文、全図 & WO 2010/110051 A1	1-7
A	JP 2018-96874 A (日本特殊陶業株式会社) 2018.06.21, 全文、全図 & JP 6321767 B1 & WO 2018/110117 A1	1-7