

(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10月8日(08.10.2020)



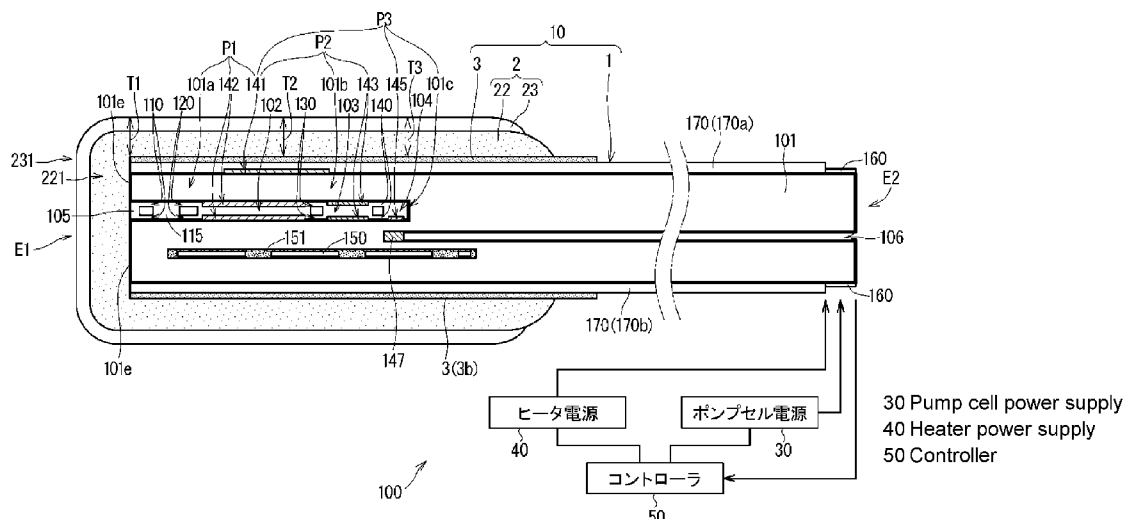
(10) 国際公開番号

WO 2020/203030 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/409 (2006.01) G01N 27/416 (2006.01)
G01N 27/41 (2006.01) G01N 27/419 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/009602
- (22) 国際出願日: 2020年3月6日(06.03.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-066768 2019年3月29日(29.03.2019) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 大西 諒(ONISHI Ryo); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 渡邊 悠介(WATANABE Yusuke); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 日野 隆志(HINO Takashi); 〒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: 吉竹 英俊, 外(YOSHITAKE Hidetoshi et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央城区見1丁目4番70号住友生命OBPプラザビル10階 Osaka (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,

(54) Title: SENSOR ELEMENT FOR GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサのセンサ素子



(57) Abstract: The present invention comprises: an inside layer in which an element substrate of a sensor element has, in the interior thereof, a gas circulation part connected in a longitudinal direction to a gas inlet opening provided to one end part, and a tip end protective layer is provided so as to cover a substrate end part and the four side surfaces of the element substrate that are contiguous to the substrate end part; and an outside layer which is provided so as to cover the inside layer and has a lower porosity than the inside layer. When a total thickness representative value is defined as the average of the total thickness of the tip end protective layer at each of a plurality of thickness evaluation locations including at least a starting point location, an intermediate location, and an innermost end location of the gas circulation part, and a film

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,
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))

thickness variation degree is defined as the ratio of the difference between the maximum and minimum total thickness values at the plurality of thickness evaluation locations relative to the total thickness representative value, where the total thickness representative value is expressed as 100, the total thickness representative value is 250 μm or more and the film thickness variation degree is 20 or less.

(57) 要約: センサ素子の素子基体が、一方端部に設けられたガス導入口から長手方向に連通するガス流通部を内部に有してなり、先端保護層が、基体端部とこれに連続する素子基体の4つの側面とを覆うように設けられてなる内側層と、内側層を覆うように設けられてなり、内側層よりも気孔率が小さい外側層と、を備え、少なくともガス流通部の起点位置と中間位置と最奥端の位置とを含む複数の厚み評価位置のそれぞれにおける先端保護層の総厚の平均値を総厚代表値と定義し、総厚代表値を100としたときの、複数の厚み評価位置のそれぞれにおける総厚の最大値と最小値の差の総厚代表値に対する比を、膜厚ばらつき度と定義するときに、総厚代表値が250 μm 以上で膜厚ばらつき度が20以下である、ようにした。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサのセンサ素子

技術分野

[0001] 本発明は、ガスセンサのセンサ素子に関し、特にその表面保護層に関する。

背景技術

[0002] 従来より、内燃機関からの排ガスなどの被測定ガス中に含まれる所望ガス成分の濃度を知るためのガスセンサとして、ジルコニア（ ZrO_2 ）等の酸素イオン伝導性を有する固体電解質からなり、表面や内部にいくつかの電極を備えるセンサ素子を有するものが、広く知られている。係るセンサ素子として、長尺板状の素子形状を有し、かつ、被測定ガスを導入する部分が備わる側の端部に、多孔質体からなる保護層（多孔質保護層）が設けられるものが公知である（例えば、特許文献1参照）。

[0003] センサ素子の表面に保護層を設けるのは、ガスセンサの使用時におけるセンサ素子の耐被水性を確保するためである。具体的には、センサ素子の表面に付着した水滴からの熱（冷熱）に起因する熱衝撃がセンサ素子に作用して、センサ素子が割れてしまう、被水割れを防止するためである。

[0004] また、センサ素子の耐被水性試験の一手法として、センサ素子を組み込んだガスセンサを、実車を模擬した試験装置（被水量測定装置）の排気管（パイプ）に取り付け、水を含んだ試験用ガスを所定の条件で排気管内に流したときの被水割れの発生の有無から、当該センサ素子の耐被水性を評価する手法も、すでに公知である（例えば、特許文献2参照）。

[0005] センサ素子の表面に対する水滴の付着は、局所的に起こり得る現象であるため、たとえ保護層の平均的な厚み（膜厚）が被水割れの抑制にとって十分なものであるとしても、厚みの均一性が十分ではないならば、厚みが小さい箇所に水滴が付着して当該個所に熱衝撃が生じた場合には、被水割れが生じる可能性が高いと考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第5344375号公報

特許文献2：特許第5997833号公報

発明の概要

[0007] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、保護層における耐熱衝撃性の均一性が確保されてなることで、被水割れの発生より確実に抑制された、ガスセンサのセンサ素子を提供することを目的とする。

[0008] 上記課題を解決するため、本発明の第1の態様は、ガスセンサのセンサ素子であって、一方端部にガス導入口が設けられてなるとともに前記ガス導入口から長手方向に連通するガス流通部を内部に有してなるセラミックス構造体であって、測定対象ガス成分を含む被測定ガスが前記ガス導入口を通じて前記ガス流通部に導入され、前記測定対象ガス成分が前記ガス流通部に設けられた検知部によって検知される素子基体と、前記素子基体のうち、前記一方端部から所定範囲の外周部に設けられた多孔質層である先端保護層と、を備え、前記先端保護層が、前記端部と、前記端部と連続する前記素子基体の4つの側面とを覆うように設けられてなる内側先端保護層と、前記内側先端保護層を覆うように設けられてなり、前記内側先端保護層よりも気孔率が小さい外側先端保護層と、を備え、少なくとも前記ガス導入口が設けられた前記ガス流通部の起点位置である第1の位置と、前記ガス流通部の中間位置である第2の位置と、前記ガス流通部の前記ガス導入口からの最奥端の位置である第3の位置とを含む、複数の厚み評価位置のそれぞれにおける、前記先端保護層の総厚の平均値を、総厚代表値と定義し、前記総厚代表値を100としたときの、前記複数の厚み評価位置のそれぞれにおける、前記先端保護層の総厚の最大値と最小値の差の前記総厚代表値に対する比を、膜厚ばらつき度と定義するときに、前記総厚代表値が250 μm 以上であり、前記膜厚ばらつき度が20以下である、ことを特徴とする。

[0009] 本発明の第2の態様は、第1の態様に係るセンサ素子であって、前記内側

先端保護層の気孔率が40%～80%であり、前記外側先端保護層の気孔率が10%～40%である、ことを特徴とする。

[0010] 本発明の第1および第2の態様によれば、先端保護層が優れた耐熱衝撃性を均一に具備してなり、これによって耐被水性が好適に確保されたセンサ素子が、実現される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]センサ素子10の概略的な外観斜視図である。

[図2]センサ素子10の長手方向に沿った断面図を含むガスセンサ100の構成の概略図である。

[図3]センサ素子10を作製する際の処理の流れを示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] <センサ素子およびガスセンサの概要>

図1は、本発明の実施の形態に係るセンサ素子（ガスセンサ素子）10の概略的な外観斜視図である。また、図2は、センサ素子10の長手方向に沿った断面図を含むガスセンサ100の構成の概略図である。センサ素子10は、被測定ガス中の所定ガス成分を検知しその濃度を測定するガスセンサ100の、主たる構成要素であるセラミックス構造体である。センサ素子10は、いわゆる限界電流型のガスセンサ素子である。センサ素子10は、いわゆる限界電流型のガスセンサ素子である。

[0013] ガスセンサ100は、センサ素子10のほか、ポンプセル電源30と、ヒータ電源40と、コントローラ50とを主として備える。

[0014] 図1に示すように、センサ素子10は概略、長尺板状の素子基体1の一端部側が、多孔質の先端保護層2にて被覆された構成を有する。

[0015] 素子基体1は概略、図2に示すように、長尺板状のセラミックス体101を主たる構造体とするとともに、該セラミックス体101の2つの主面上には主面保護層170を備え、さらに、センサ素子10においては、一先端部側の端面（セラミックス体101の先端面101e）および4つの側面の外側に先端保護層2が設けられてなる。なお、以降においては、センサ素子1

0（もしくは素子基体1、セラミックス体101）の長手方向における両端面を除く4つの側面を単に、センサ素子10（もしくは素子基体1、セラミックス体101）の側面と称する。

[0016] セラミックス体101は、酸素イオン伝導性固体電解質であるジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）を主成分とするセラミックスからなる。また、係るセラミックス体101の外部および内部には、センサ素子10の種々の構成要素が設けられてなる。係る構成を有するセラミックス体101は、緻密かつ気密なものである。なお、図2に示すセンサ素子10の構成はあくまで例示であって、センサ素子10の具体的構成はこれに限られるものではない。

[0017] 図2に示すセンサ素子10は、セラミックス体101の内部に第一の内部空室102と第二の内部空室103と第三の内部空室104とを有する、いわゆる直列三室構造型のガスセンサ素子である。すなわち、センサ素子10においては概略、第一の内部空室102が、セラミックス体101の一方端部E1側において外部に対し開口する（厳密には先端保護層2を介して外部と連通する）ガス導入口105と第一の拡散律速部110、第二の拡散律速部120を通じて連通しており、第二の内部空室103が第三の拡散律速部130を通じて第一の内部空室102と連通しており、第三の内部空室104が第四の拡散律速部140を通じて第二の内部空室103と連通している。なお、ガス導入口105から第三の内部空室104に至るまでの経路を、ガス流通部とも称する。本実施の形態に係るセンサ素子10においては、係る流通部がセラミックス体101の長手方向に沿って一直線状に設けられてなる。

[0018] 第一の拡散律速部110、第二の拡散律速部120、第三の拡散律速部130、および第四の拡散律速部140はいずれも、図面視上下2つのスリットとして設けられている。第一の拡散律速部110、第二の拡散律速部120、第三の拡散律速部130、および第四の拡散律速部140は、通過する被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する。なお、第一の拡散律速部1

１０と第二の拡散律速部１２０の間には、被測定ガスの脈動を緩衝する効果を有する緩衝空間１１５が設けられている。

[0019] また、セラミックス体１０１の外面には外部ポンプ電極１４１が備わり、第一の内部空室１０２には内部ポンプ電極１４２が備わっている。さらには、第二の内部空室１０３には補助ポンプ電極１４３が備わり、第三の内部空室１０４には、測定対象ガス成分の直接の検知部である測定電極１４５が備わっている。加えて、セラミックス体１０１の他方端部Ｅ２側には、外部に連通し基準ガスが導入される基準ガス導入口１０６が備わっており、該基準ガス導入口１０６内には、基準電極１４７が設けられている。

[0020] 例えば、係るセンサ素子１０の測定対象が被測定ガス中の NO_x である場合であれば、以下のようなプロセスによって、被測定ガス中の NO_x ガス濃度が算出される。

[0021] まず、第一の内部空室１０２に導入された被測定ガスは、主ポンプセルＰ１のポンピング作用（酸素の汲み入れ或いは汲み出し）によって、酸素濃度が略一定に調整されたうえで、第二の内部空室１０３に導入される。主ポンプセルＰ１は、外部ポンプ電極１４１と、内部ポンプ電極１４２と、両電極の間に存在するセラミックス体１０１の部分であるセラミックス層１０１ａとによって構成される電気化学的ポンプセルである。第二の内部空室１０３においては、同じく電気化学的ポンプセルである、補助ポンプセルＰ２のポンピング作用により、被測定ガス中の酸素が素子外部へと汲み出されて、被測定ガスが十分な低酸素分圧状態とされる。補助ポンプセルＰ２は、外部ポンプ電極１４１と、補助ポンプ電極１４３と、両電極の間に存在するセラミックス体１０１の部分であるセラミックス層１０１ｂとによって構成される。

[0022] 外部ポンプ電極１４１、内部ポンプ電極１４２、および補助ポンプ電極１４３は、多孔質サーメット電極（例えば、Ａｕを１％含むＰｔとＺｒＯ₂とのサーメット電極）として形成されてなる。なお、被測定ガスに接触する内部ポンプ電極１４２および補助ポンプ電極１４３は、被測定ガス中の NO_x 成

分に対する還元能力を弱めた、あるいは、還元能力のない材料を用いて形成される。

[0023] 補助ポンプセルP2によって低酸素分圧状態とされた被測定ガス中のNO_xは、第三の内部空室104に導入され、第三の内部空室104に設けられた測定電極145において還元ないし分解される。測定電極145は、第三の内部空室104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多孔質サーメット電極である。係る還元ないし分解の際には、測定電極145と基準電極147との間の電位差が、一定に保たれている。そして、上述の還元ないし分解によって生じた酸素イオンが、測定用ポンプセルP3によって素子外部へと汲み出される。測定用ポンプセルP3は、外部ポンプ電極141と、測定電極145と、両電極の間に存在するセラミックス体101の部分であるセラミックス層101cとによって構成される。測定用ポンプセルP3は、測定電極145の周囲の雰囲気中におけるNO_xの分解によって生じた酸素を汲み出す電気化学的ポンプセルである。

[0024] 主ポンプセルP1、補助ポンプセルP2、および測定用ポンプセルP3におけるポンピング（酸素の汲み入れ或いは汲み出し）は、コントローラ50による制御のもと、ポンプセル電源（可変電源）30によって各ポンプセルに備わる電極の間にポンピングに必要な電圧が印加されることにより、実現される。測定用ポンプセルP3の場合であれば、測定電極145と基準電極147との間の電位差が所定の値に保たれるように、外部ポンプ電極141と測定電極145との間に電圧が印加される。ポンプセル電源30は通常、各ポンプセル毎に設けられる。

[0025] コントローラ50は、測定用ポンプセルP3により汲み出される酸素の量に応じて測定電極145と外部ポンプ電極141との間を流れるポンプ電流I_{p2}を検出し、このポンプ電流I_{p2}の電流値（NO_x信号）と、分解されたNO_xの濃度との間に線型関係があることに基づいて、被測定ガス中のNO_x濃度を算出する。

[0026] なお、好ましくは、ガスセンサ100は、それぞれのポンプ電極と基準電

極 1 4 7 との間の電位差を検知する、図示しない複数の電気化学的センサセルを備えており、コントローラ 5 0 による各ポンプセルの制御は、それらのセンサセルの検出信号に基づいて行われる。

[0027] また、センサ素子 1 0 においては、セラミックス体 1 0 1 の内部にヒータ 1 5 0 が埋設されている。ヒータ 1 5 0 は、ガス流通部の図 2 における図面視下方側において、一方端部 E 1 近傍から少なくとも測定電極 1 4 5 および基準電極 1 4 7 の形成位置までの範囲にわたって設けられる。ヒータ 1 5 0 は、センサ素子 1 0 の使用時に、セラミックス体 1 0 1 を構成する固体電解質の酸素イオン伝導性を高めるべく、センサ素子 1 0 を加熱することを主たる目的として、設けられてなる。より詳細には、ヒータ 1 5 0 はその周囲を絶縁層 1 5 1 に囲繞される態様にて設けられてなる。

[0028] ヒータ 1 5 0 は、例えば白金などからなる抵抗発熱体である。ヒータ 1 5 0 は、コントローラ 5 0 による制御のもと、ヒータ電源 4 0 からの給電により発熱する。

[0029] 本実施の形態に係るセンサ素子 1 0 はその使用時、ヒータ 1 5 0 によって、少なくとも第一の内部空室 1 0 2 から第二の内部空室 1 0 3 に至る範囲の温度が 5 0 0℃以上となるように、加熱される。さらには、ガス導入口 1 0 5 から第三の内部空室 1 0 4 に至るまでのガス流通部全体が 5 0 0℃以上となるように、加熱される場合もある。これらは、各ポンプセルを構成する固体電解質の酸素イオン伝導性を高め、各ポンプセルの能力が好適に発揮されるようにするためである。係る場合、最も高温となる第一の内部空室 1 0 2 付近の温度は、7 0 0℃～8 0 0℃程度となる。

[0030] 以降においては、セラミックス体 1 0 1 の 2 つの主面のうち、図 2 において図面視上方側に位置する、主に主ポンプセル P 1、補助ポンプセル P 2、および測定用ポンプセル P 3 が備わる側の主面（あるいは当該主面が備わるセンサ素子 1 0 の外面）をポンプ面と称し、図 2 において図面視下方に位置する、ヒータ 1 5 0 が備わる側の主面（あるいは当該主面が備わるセンサ素子 1 0 の外面）をヒータ面と称することがある。換言すれば、ポンプ面は、

ヒータ１５０よりもガス導入口１０５、３つの内部空室、および各ポンプセルに近接する側の主面であり、ヒータ面はガス導入口１０５、３つの内部空室、および各ポンプセルよりもヒータ１５０に近接する側の主面である。

[0031] セラミックス体１０１のそれぞれの主面上の他方端部Ｅ２側には、センサ素子１０と外部との間の電氣的接続を図るための複数の電極端子１６０が形成されてなる。これらの電極端子１６０は、セラミックス体１０１の内部に備わる図示しないリード線を通じて、上述した５つの電極と、ヒータ１５０の両端と、図示しないヒータ抵抗検出用のリード線と、所定の対応関係にて電氣的に接続されている。よって、センサ素子１０の各ポンプセルに対するポンプセル電源３０から電圧の印加や、ヒータ電源４０からの給電によるヒータ１５０の加熱は、電極端子１６０を通じてなされる。

[0032] さらに、センサ素子１０においては、セラミックス体１０１のポンプ面およびヒータ面に、上述した主面保護層１７０（１７０ａ、１７０ｂ）が備わっている。主面保護層１７０は、アルミナからなる、厚みが５μｍ～３０μｍ程度であり、かつ２０％～４０％程度の気孔率にて気孔が存在する層であり、セラミックス体１０１の主面（ポンプ面およびヒータ面）や、ポンプ面側に備わる外部ポンプ電極１４１に対する、異物や被毒物質の付着を防ぐ目的で設けられてなる。それゆえ、ポンプ面側の主面保護層１７０ａは、外部ポンプ電極１４１を保護するポンプ電極保護層としても機能するものである。

[0033] なお、本実施の形態において、気孔率は、評価対象物のＳＥＭ（走査電子顕微鏡）像に対し公知の画像処理手法（二値化処理など）を適用することで求めるものとする。

[0034] 図２においては、電極端子１６０の一部を露出させるほかはポンプ面およびヒータ面の略全面にわたって主面保護層１７０が設けられてなるが、これはあくまで例示であり、図２に示す場合よりも、主面保護層１７０は、一方端部Ｅ１側の外部ポンプ電極１４１近傍に偏在させて設けられてもよい。

[0035] <先端保護層の詳細>

センサ素子 10 においては、上述のような構成を有する素子基体 1 の一方端部 E 1 から所定範囲の最外周部に、先端保護層 2 が設けられてなる。

[0036] 先端保護層 2 を設けるのは、素子基体 1 のうちガスセンサ 100 の使用時に高温（最高で 700℃～800℃程度）となる部分を囲繞することによって、当該部分における耐被水性を確保し、当該部分が直接被水することによる局所的な温度低下に起因した熱衝撃により素子基体 1 にクラック（被水割れ）が生じることを、抑制するためである。

[0037] 加えて、先端保護層 2 は、センサ素子 10 の内部に Mg などの被毒物質が入り込むことを防ぐ、耐被毒性の確保のためにも、設けられてなる。

[0038] 図 2 に示すように、本実施の形態に係るセンサ素子 10 においては、先端保護層 2 が、内側先端保護層 22、外側先端保護層 23 の 2 層で構成される。また、先端保護層 2 と（内側先端保護層 22 と）素子基体 1 の間には、下地層 3 が設けられる。

[0039] 下地層 3 は、その上に形成される内側先端保護層 22（さらには外側先端保護層 23）との間における接着性（密着性）を確保するべく設けられる層である。下地層 3 は少なくとも、素子基体 1 のポンプ面側およびヒータ面側の 2 つの主面上に設けられてなる。すなわち、下地層 3 は、ポンプ面側の下地層 3a とヒータ面側の下地層 3b とを備える。ただし、下地層 3 は、セラミックス体 101 の（素子基体 1 の）先端面 101e 側には設けられない。

[0040] 下地層 3 は、アルミナにて、30%～60%の気孔率を有しかつ 15 μm～50 μm の厚みに形成されてなる。なお、下地層 3 は、後述するように、内側先端保護層 22 および外側先端保護層 23 とは異なり、素子基体 1 の作製の過程で素子基体 1 とともに形成される。

[0041] 内側先端保護層 22 と外側先端保護層 23 は、素子基体 1 の一方端部 E 1 側の先端面 101e と 4 つの側面とを覆うように（素子基体 1 の一方端部 E 1 側の外周に）、内側から順に設けられてなる。内側先端保護層 22 のうち、先端面 101e 側の部分を特に先端部 221 と称し、ポンプ面側とヒータ面側の部分を特に主面部 222 と称する。同様に、外側先端保護層 23 のう

ち、先端面 101e 側の部分を特に先端部 231 と称し、ポンプ面側とヒータ面側の部分を特に主面部 232 と称する。内側先端保護層 22 の主面部 222 は、下地層 3 と隣接している。

[0042] 内側先端保護層 22 は、アルミナにて、40%～80%の気孔率を有しかつ 300 μm ～800 μm の厚みを有するように、設けられてなる。また、外側先端保護層 23 は、アルミナにて、内側先端保護層 22 よりも小さい 10%～40%の気孔率を有しかつ 50 μm ～300 μm の厚みを有するように、設けられてなる。これにより、先端保護層 2 においては、外側先端保護層 23 よりも熱伝導率の小さい内側先端保護層 22 が、該内側先端保護層 22 よりも気孔率の小さい外側先端保護層 23 に、被覆された構成となっている。内側先端保護層 22 は、低熱伝導率の層として設けられることで、外部から素子基体 1 への熱伝導を抑制する機能を有してなる。

[0043] 内側先端保護層 22 と外側先端保護層 23 は、表面に下地層 3 が形成された素子基体 1 に対し、それぞれの構成材料を順次に溶射（プラズマ溶射）することで形成される。これは、素子基体 1 の作製とともにあらかじめ形成されてなる下地層 3 と内側先端保護層 22 の間にアンカー効果を発現させ、下地層 3 に対する（外側に形成される外側先端保護層 23 も含めた）内側先端保護層 22 の接着性（密着性）を、確保するためである。これは、換言すれば、下地層 3 が内側先端保護層 22 との間における接着性（密着性）を確保する機能を有しているということを意味する。

[0044] ただし、本実施の形態においては、先端保護層 2 が、総厚代表値が 250 μm 以上であり、かつ、膜厚ばらつき度が 20 以下であるように、設けられる。

[0045] ここで、総厚代表値とは、センサ素子 10 の幅方向中央の素子長手方向に沿った垂直断面（厚み方向断面）における、先端保護層 2 のポンプ面上またはヒータ面上の相異なる複数の厚み評価位置のそれぞれにおける先端保護層 2 の総厚の、平均値として定義される。また、膜厚ばらつき度とは、総厚代表値を 100 としたときの、それぞれの厚み評価位置における総厚の最大値

と最小値の差（最大膜厚差）の総厚代表値に対する比と定義される。

[0046] ただし、複数の厚み評価位置には少なくとも、ガス導入口105が設けられたガス流通部の起点位置であるセラミックス体101の先端面101eの位置（Pos.1）と、ガス流通部の中間位置（Pos.2）と、ガス流通部の最奥部（ガス導入口105からの最遠部）である第三の内部空室104の最奥端の位置（Pos.3）とが、含まれるようにする。図2においては、これら3つの位置における先端保護層2の総厚をそれぞれ、T1、T2、T3として示している。

[0047] それぞれの厚み評価位置における先端保護層2の総厚は例えば、センサ素子10の素子長手方向に沿った垂直断面（厚み方向断面）の撮像画像から、求めることが出来る。なお、先端保護層2の総厚は、最大でもせいぜい、内側先端保護層22の厚みの最大値と外側先端保護層23の厚みの最大値との総和の1300 μ mである。

[0048] 膜厚ばらつき度は、先端保護層2のポンプ面上またはヒータ面上における総厚の均一性の指標となる値であり、その値が小さいほど、先端保護層2は均一に近い厚みにて形成されてなるものと評価することが出来る。

[0049] ここで、少なくともPos.1～Pos.3を厚み評価位置に含むようにするのは、Pos.1はセラミックス体101の先端面101e側との境界位置に相当し、また、Pos.3は先端保護層2の他方端部E2側における端部に近いことから、両位置ともに上述した手法による先端保護層2の形成に際して厚みにばらつきが生じやすい一方で、Pos.2はガス流通部上の先端保護層2の代表的な位置であり、当該位置近傍においては比較的狙い厚み通りに先端保護層2を形成しやすいことから、先端保護層2の厚み均一性の程度を評価するのであれば最低限これらPos.1～Pos.3における測定値を考慮するのが妥当と思料されることによる。当然ながら、厚み評価位置を多くするほど、膜厚ばらつき度の値は先端保護層2の実際の厚み均一性をより好適に反映したものとなる。

[0050] 本実施の形態に係るガスセンサ100においては、上述のように、先端保護層2が、総厚代表値が250 μ m以上であり、かつ、膜厚ばらつき度が2

0以下であるように、設けられてなることで、先端保護層2の厚みの均一性が確保されてなる。そして、このように先端保護層2が均一な厚みにて備わることで、先端保護層2が優れた耐熱衝撃性を均一に具備してなる。これにより、先端保護層2において厚みが局所的に小さい箇所に水滴が付着したことに起因して熱衝撃が生じることが、さらにはその結果としてセンサ素子10に被水割れが生じることが、好適に抑制されてなる。すなわち、本実施の形態に係るガスセンサ100においては、センサ素子10の耐被水性の向上が図られている。

[0051] なお、内側先端保護層22と外側先端保護層23は、下地層3（3a、3b）の全体を被覆するように設けられるのではなく、下地層3のうち、センサ素子10の長手方向において一方端部E1側とは反対側の端部を露出させる態様にて、形成される。これは、下地層3に対する（外側に形成される外側先端保護層23も含めた）内側先端保護層22の接着性（密着性）を、より確実に確保するためである。

[0052] これに加え、図2に示すセンサ素子10においては、外側先端保護層23が、内側先端保護層22の一方端部E1側とは反対側の端部を露出させる態様にて、形成されてなるが、これは必須の態様ではなく、外側先端保護層23は内側先端保護層22の当該端部を覆うように形成されていてもよい。

[0053] 以上、説明したように、本実施の形態に係るセンサ素子10においては、先端保護層2を内側先端保護層22と外側先端保護層23の2層構成とし、気孔率が40%～80%なる範囲をみたす低熱伝導率の内側先端保護層22を気孔率が小さい外側先端保護層23にて囲繞する構成とし、さらには、先端保護層2を、総厚代表値が250 μ m以上であり、かつ、膜厚ばらつき度が20以下であるように設けることによって、先端保護層2が優れた耐熱衝撃性を均一に具備してなる。このような構成を有することで、センサ素子10においては、耐被水性が好適に確保されてなる。

[0054] <センサ素子の製造プロセス>

次に、上述のような構成および特徴を有するセンサ素子10を製造するプ

ロセスの一例について説明する。図3は、センサ素子10を作製する際の処理の流れを示す図である。

[0055] 素子基体1の作製に際しては、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み、かつ、パターンが形成されていないグリーンシートであるブランクシート（図示省略）を、複数枚用意する（ステップS1）。

[0056] ブランクシートには、印刷時や積層時の位置決めに用いる複数のシート穴が設けられている。係るシート穴は、パターン形成に先立つブランクシートの段階で、パンチング装置による打ち抜き処理などで、あらかじめ形成されている。なお、セラミックス体101の対応する部分に内部空間が形成されることになるグリーンシートの場合、該内部空間に対応する貫通部も、同様の打ち抜き処理などによってあらかじめ設けられる。また、それぞれのブランクシートの厚みは、全て同じである必要はなく、最終的に形成される素子基体1におけるそれぞれの対応部分に応じて、厚みが違えられていてもよい。

[0057] 各層に対応したブランクシートが用意できると、それぞれのブランクシートに対してパターン印刷・乾燥処理を行う（ステップS2）。具体的には、各種電極のパターンや、ヒータ150および絶縁層151のパターンや、電極端子160のパターンや、主面保護層170のパターンや、図示を省略している内部配線のパターンなどが、形成される。また、係るパターン印刷のタイミングで、第一の拡散律速部110、第二の拡散律速部120、第三の拡散律速部130、および第四の拡散律速部140を形成するための昇華性材料（消失材）の塗布あるいは配置も併せてなされる。加えて、積層後に最上層および最下層となるブランクシートに対しては、下地層3（3a、3b）を形成するためのパターンの印刷もなされる（ステップS2a）。

[0058] 各々のパターンの印刷は、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ブランクシートに塗布することにより行う。例えば、下地層3の形成に際し

ては、最終的に得られるセンサ素子 10 において所望の気孔率および厚みの下地層 3 を形成可能なアルミナペーストが用いられる。印刷後の乾燥処理についても、公知の乾燥手段を利用可能である。

[0059] 各ブランクシートに対するパターン印刷が終わると、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（ステップ S 3）。接着用ペーストの印刷には、公知のスクリーン印刷技術を利用可能であり、印刷後の乾燥処理についても、公知の乾燥手段を利用可能である。

[0060] 続いて、接着剤が塗布されたグリーンシートを所定の順序に積み重ねて、所定の温度・圧力条件を与えることで圧着させ、一の積層体とする圧着処理を行う（ステップ S 4）。具体的には、図示しない所定の積層治具に積層対象となるグリーンシートをシート穴により位置決めしつつ積み重ねて保持し、公知の油圧プレス機などの積層機によって積層治具ごと加熱・加圧することによって行う。加熱・加圧を行う圧力・温度・時間については、用いる積層機にも依存するものであるが、良好な積層が実現できるよう、適宜の条件が定められればよい。なお、係る態様にて得られた積層体に対し下地層 3 を形成するためのパターンの形成がなされる態様であってもよい。

[0061] 上述のようにして積層体が得られると、続いて、係る積層体の複数個所を切断して、それぞれが最終的に個々の素子基体 1 となる単位体に切り出す（ステップ S 5）。

[0062] 続いて、得られた単位体を、1300℃～1500℃程度の焼成温度で焼成する（ステップ S 6）。これにより、両主面に下地層 3 を備えた素子基体 1 が作製される。すなわち、素子基体 1 は、固体電解質からなるセラミックス体 101 と、各電極と、主面保護層 170 とが、下地層 3 とともに一体焼成されることによって、生成されるものである。なお、係る態様にて一体焼成がなされることで、素子基体 1 においては、各電極が十分な密着強度を有するものとなっている。

[0063] 以上の態様にて素子基体 1 が作製されると、続いて、係る素子基体 1 に対し、内側先端保護層 22 と外側先端保護層 23 の形成が行われる。内側先端

保護層 2 2 の形成は、あらかじめ用意した内側先端保護層形成用の粉末（アルミナ粉末）を素子基体 1 における内側先端保護層 2 2 の形成対象位置に対し狙いの形成厚みに応じて溶射（ステップ S 7）した後、係る態様にて塗布膜が形成された素子基体 1 を焼成する（ステップ S 8）ことによって行われる。内側先端保護層形成用のアルミナ粉末には、所定の粒度分布を有するアルミナ粉末と造孔材とが所望する気孔率に応じた割合にて含まれており、溶射後に素子基体 1 を焼成することによって係る造孔材を熱分解させることで、40%～80%という高い気孔率の内側先端保護層 2 2 が好適に形成されるようになっている。なお、溶射および焼成には公知の技術を適用可能である。

[0064] 内側先端保護層 2 2 が形成されると、続いて、同じくあらかじめ用意した、所定の粒度分布を有するアルミナ粉末が含まれる外側先端保護層形成用の粉末（アルミナ粉末）を、素子基体 1 における外側先端保護層 2 3 の形成対象位置に対し狙いの形成厚みに応じて溶射する（ステップ S 9）ことにより、所望の気孔率の外側先端保護層 2 3 を形成する。外側先端保護層形成用のアルミナ粉末には造孔材は含まれない。係る溶射についても、公知の技術を適用可能である。

[0065] なお、先端保護層 2 の厚みの均一性を高める目的で、内側先端保護層 2 2 の形成後および／または外側先端保護層 2 3 の形成後に、それぞれの層を研磨するようにしてもよい。研磨の手法は特に限定されない。なお、研磨紙（紙やすり）を用いる場合は、番手が 150 番以下のものを用いるのが好ましい。

[0066] 以上の手順によりセンサ素子 10 が得られる。得られたセンサ素子 10 は、所定のハウジングに収容され、ガスセンサ 100 の本体（図示せず）に組み込まれる。

[0067] <変形例>

上述の実施の形態においては、3つの内部空室を備えたセンサ素子を対象としているが、センサ素子が3室構造であることは必須ではない。すなわち

、センサ素子が、内部空室を2つあるいは1つ備える態様であってもよい。

[0068] また、上述の実施の形態においては、ステップS7における内側先端保護層形成用の粉末の溶射後、ステップS8における焼成を行ったうえで、ステップS9における外側先端保護層形成用の粉末の溶射を行っているが、ステップS8の焼成と、ステップS9の溶射の順序は、入れ替わってもよい。

[0069] また、上述の実施の形態においては、内側先端保護層22および外側先端保護層23をアルミナにて設けることとし、両層を形成する際の溶射材として、アルミナ粉末を用いているが、これは必須の態様ではない。アルミナに代えて、ジルコニア (ZrO_2)、スピネル ($MgAl_2O_4$)、ムライト ($Al_6O_{13}Si_2$) などの金属酸化物を用いて、内側先端保護層22および外側先端保護層23を設ける態様であってもよい。係る場合は、それらの金属酸化物の粉末を溶射材として採用すればよい。

実施例

[0070] センサ素子10の先端保護層2の総厚を種々に違えた12通りのガスセンサ100 (試料No. 1~No. 12) を作製した。

[0071] それぞれのガスセンサ100について、耐被水性の評価 (耐被水性試験) を行った。耐被水性試験は、特許文献2に開示された手法に準じ、実車を模擬した試験装置を用いて行った。

[0072] 具体的には、試験装置として、2本のパイプを角度が 150° となるように繋ぎ合わせ、一方側のパイプに切替バルブを介して送風機を接続し、他方側のパイプの途中にガスセンサを配置したものを用意した。パイプの繋ぎ目部分には100mLの水を蓄えておき、空気雰囲気中でヒータ150による加熱を行いセンサ素子10の温度を $850^\circ C$ で安定させた後、送風機からガスセンサ100が取り付けられたパイプに対し風速約 50 m/s で3秒間の送風を行うことにより、水をガスセンサ100に向かって飛散させるようにした。そして、送風後のセンサ素子10にクラックが生じるか否かを確認した。より詳細には、ガスセンサ100が取り付けられたパイプに対する送風は、特許文献2の手法と同様、あらかじめ切替バルブをバイパスに接続した状

態で用意した風速約50 m/sの大気の流れを、切替バルブを操作してガスセンサ100が取り付けられたパイプへと切り替えることにより行った。

[0073] 先端保護層2において総厚が局所的に小さいところを具体的に特定するのは必ずしも容易ではないところ、係る手法によれば、先端保護層2のどこかで被水割れが生じればこれを検知できるので、先端保護層2における厚みばらつきの多少と被水割れとの関係を特定することが可能である。

[0074] なお、耐被水性の評価手法としては、先端保護層2に対し等量の水滴を断続的に滴下し、被水割れが生じない範囲の最大滴下水量を耐被水性の指標とする手法が知られているが、係る手法は、仮に滴下箇所を多数定めたとしても、必ずしも先端保護層2の厚みが局所的に小さいところの耐被水性を評価できるとは限らないので、本発明の作用効果を確認する手法としては必ずしも適切ではない。

[0075] また、それぞれのセンサ素子10について、断面SEM像から、ヒータ面側のPos.1、Pos.2、およびPos.3における先端保護層2の総厚を求め、得られた値を用いて、総厚代表値、最大膜厚差、膜厚ばらつき度を算出した。

[0076] 表1に、それぞれのガスセンサ100についての、Pos.1、Pos.2、およびPos.3における先端保護層2の総厚（表1においては「保護層Total膜厚」記載）と、それらの総厚代表値（表1においては「Ave.」と記載）および最大膜厚差と、両者の値から算出した膜厚ばらつき度と、耐被水性の評価結果とを、一覧にして示す。

[0077]

[表1]

No.	保護層Total膜厚 [μm]				最大膜厚差 (Max-Min) [μm]	膜厚ばらつき度	耐被水性
	Pos.1	Pos.2	Pos.3	Ave.			
1	332.2	353.3	322.2	335.9	31.1	9.3	○
2	718.2	763.1	748.1	743.1	44.9	6.0	○
3	442.1	442.1	268.4	384.2	173.7	45.2	×
4	932.5	1030.7	687.1	883.4	343.6	38.9	×
5	245.6	230.8	253.4	243.3	22.6	9.3	×
6	680.2	764.5	676.4	707.0	88.1	12.5	○
7	492.4	543.6	503.2	513.1	51.2	10.0	○
8	403.4	467.2	412.1	427.6	63.8	14.9	○
9	338.5	395.3	334.8	356.2	60.5	17.0	○

[0078] 表1においては、耐被水性試験の終了時にクラックが発生していなかった試料について、耐被水性は良好であるとして「耐被水性」欄に「○」（丸印）を付し、発生していた試料については「耐被水性」欄に「×」（バツ印）を付している。

[0079] 表1に示すように、膜厚ばらつき度が20を超えたNo. 3およびNo. 4の試料と、総厚代表値が250 μm を下回ったNo. 5の試料を除いては

、いずれの試料においてもクラックは発生しておらず、耐被水性は良好であった。

[0080] 係る結果は、先端保護層 2 を、総厚代表値が $250\ \mu\text{m}$ 以上であり、かつ、膜厚ばらつき度が 20 以下であるように設けることによって、厚みが局所的に小さい箇所が存在することに起因したセンサ素子 10 の被水割れの発生が抑制され、センサ素子 10 において耐被水性が好適に確保されることを示している。

請求の範囲

[請求項1]

ガスセンサのセンサ素子であって、

一方端部にガス導入口が設けられてなるとともに前記ガス導入口から長手方向に連通するガス流通部を内部に有してなるセラミックス構造体であって、測定対象ガス成分を含む被測定ガスが前記ガス導入口を通じて前記ガス流通部に導入され、前記測定対象ガス成分が前記ガス流通部内に設けられた検知部によって検知される素子基体と、

前記素子基体のうち、前記一方端部から所定範囲の外周部に設けられた多孔質層である先端保護層と、

を備え、

前記先端保護層が、

前記端部と、前記端部と連続する前記素子基体の4つの側面とを覆うように設けられてなる内側先端保護層と、

前記内側先端保護層を覆うように設けられてなり、前記内側先端保護層よりも気孔率が小さい外側先端保護層と、

を備え、

少なくとも、

前記ガス導入口が設けられた前記ガス流通部の起点位置である第1の位置と、

前記ガス流通部の中間位置である第2の位置と、

前記ガス流通部の前記ガス導入口からの最奥端の位置である第3の位置と、

を含む、複数の厚み評価位置のそれぞれにおける、前記先端保護層の総厚の平均値を、総厚代表値と定義し、前記総厚代表値を100としたときの、前記複数の厚み評価位置のそれぞれにおける前記先端保護層の総厚の最大値と最小値の差の前記総厚代表値に対する比を、膜厚ばらつき度と定義するときに、

前記総厚代表値が250 μm 以上であり、前記膜厚ばらつき度が2

0以下である、

ことを特徴とする、ガスセンサのセンサ素子。

[請求項2]

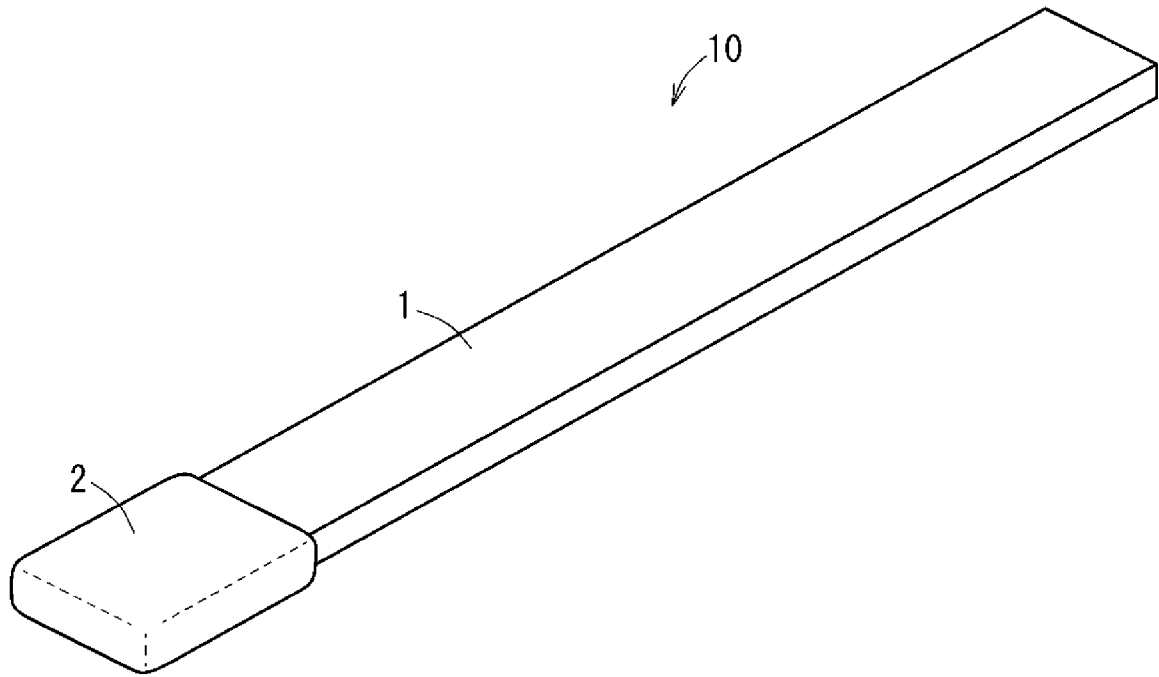
請求項1に記載のセンサ素子であって、

前記内側先端保護層の気孔率が40%～80%であり、

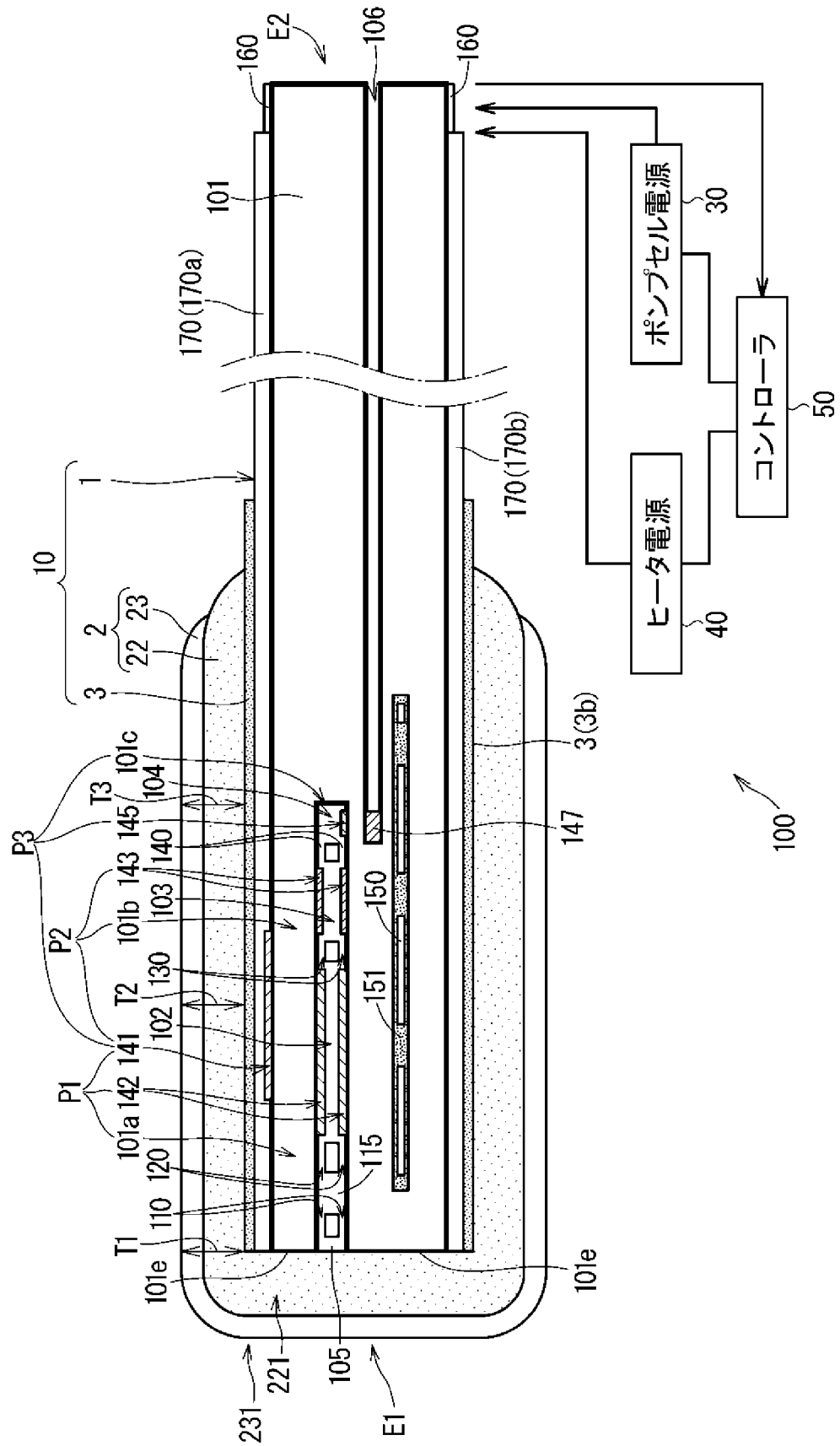
前記外側先端保護層の気孔率が10%～40%である、

ことを特徴とする、ガスセンサのセンサ素子。

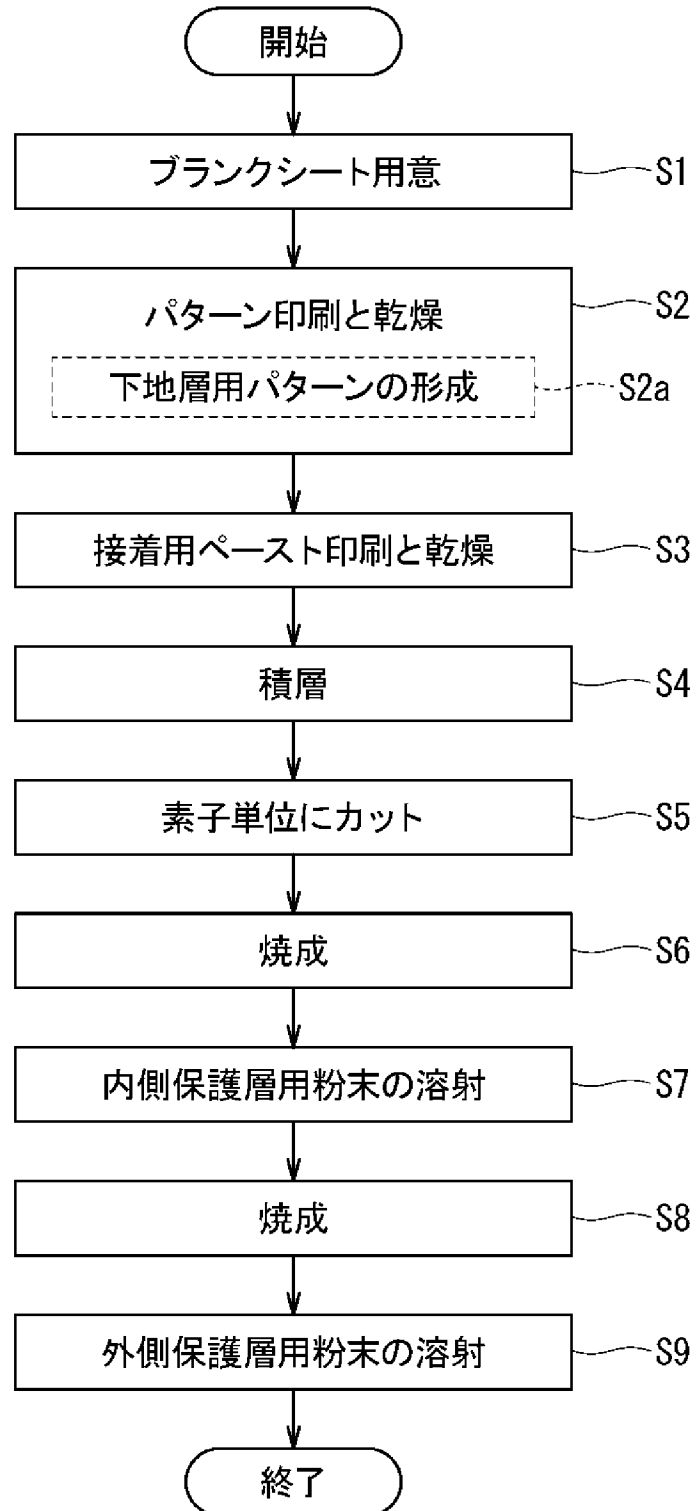
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/009602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G01N27/409 (2006.01) i, G01N27/41 (2006.01) i, G01N27/416 (2006.01) i, G01N27/419 (2006.01) i

FI: G01N27/416 331, G01N27/419 327J, G01N27/41 325J, 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)

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

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-96792 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 20 May 2013, claims, paragraphs [0040], [0041], [0049]-[0057], [0067], fig. 7	1-2
Y	JP 2016-65851 A (NGK INSULATORS, LTD.) 28 April 2016, paragraphs [0005], [0097]	1-2
A	JP 2018-169324 A (NGK INSULATORS, LTD.) 01 November 2018, entire text, all drawings	1-2
A	JP 2016-65853 A (NGK INSULATORS, LTD.) 28 April 2016, entire text, all drawings	1-2
A	JP 2011-158390 A (NGK INSULATORS, LTD.) 18 August 2011, entire text, all drawings	1-2



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
27.05.2020

Date of mailing of the international search report
09.06.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/009602

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2020-34443 A (NGK INSULATORS, LTD.) 05 March 2020, entire text, all drawings	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/009602

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-96792 A	20.05.2013	US 2013/0104625 A1 claims, paragraphs [0089]-[0094], [0108]-[0127], fig. 7 DE 102012219555 A	
JP 2016-65851 A	28.04.2016	US 2015/0276661 A1 paragraphs [0008], [0114], [0115] US 2015/0276660 A1 EP 2924014 A1 EP 2924013 A1	
JP 2018-169324 A	01.11.2018	US 2018/0284055 A1 entire text, all drawings DE 102018002458 A CN 108693238 A	
JP 2016-65853 A	28.04.2016	(Family: none)	
JP 2011-158390 A	18.08.2011	US 2011/0186431 A1 entire text, all drawings EP 2363707 A1	
JP 2020-34443 A	05.03.2020	(Family: none)	

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 27/41(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i; G01N 27/419(2006.01)i FI: G01N27/416 331; G01N27/419 327J; G01N27/41 325J; 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; G01N27/41; G01N27/416; G01N27/419														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y	JP 2013-96792 A（日本特殊陶業株式会社）20.05.2013（2013-05-20） 特許請求の範囲、[0040]-[0041]、[0049]-[0057]、[0067]、第7図	1-2												
Y	JP 2016-65851 A（日本碍子株式会社）28.04.2016（2016-04-28） [0005]、[0097]	1-2												
A	JP 2018-169324 A（日本碍子株式会社）01.11.2018（2018-11-01） 全文、全図	1-2												
A	JP 2016-65853 A（日本碍子株式会社）28.04.2016（2016-04-28） 全文、全図	1-2												
A	JP 2011-158390 A（日本碍子株式会社）18.08.2011（2011-08-18） 全文、全図	1-2												
P, A	JP 2020-34443 A（日本碍子株式会社）05.03.2020（2020-03-05） 全文、全図	1-2												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 27.05.2020	国際調査報告の発送日 09.06.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 黒田 浩一 2J 9218 電話番号 03-3581-1101 内線 3252													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/009602

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-96792	A	20.05.2013	US 2013/0104625 A1 特許請求の範囲、[0089]–[0094]、[0108]–[0127]、第7図 DE 102012219555 A	
JP	2016-65851	A	28.04.2016	US 2015/0276661 A1 [0008]、[0114]–[0115] US 2015/0276660 A1 EP 2924014 A1 EP 2924013 A1	
JP	2018-169324	A	01.11.2018	US 2018/0284055 A1 全文、全図 DE 102018002458 A CN 108693238 A	
JP	2016-65853	A	28.04.2016	(ファミリーなし)	
JP	2011-158390	A	18.08.2011	US 2011/0186431 A1 全文、全図 EP 2363707 A1	
JP	2020-34443	A	05.03.2020	(ファミリーなし)	