(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4月2日(02.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/065952 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 38/00 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)
G01N 27/409 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/036400

(22) 国際出願日： 2018年9月28日(28.09.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(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: 藤▲崎▼ 恵実 (**FUJISAKI Megumi**); 〒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). 坪井 美香(**TUBOI Mika**); 〒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). 冨田 崇弘(**TOMITA Takahiro**); 〒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).

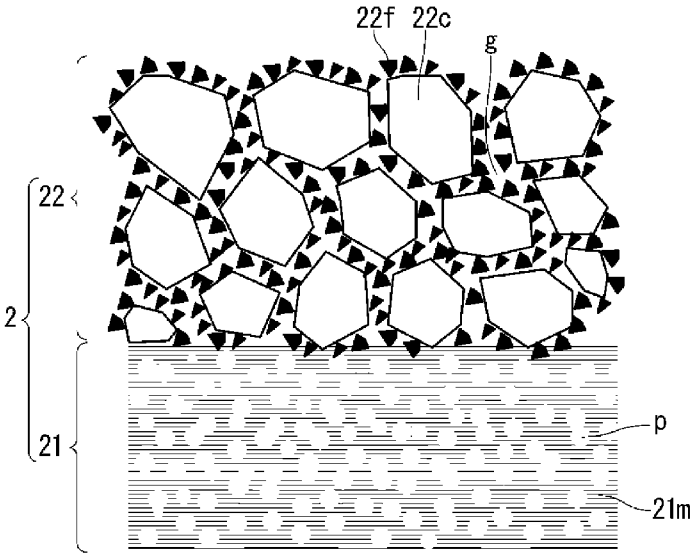
(74) 代理人: 吉竹 英俊, 外(**YOSHITAKE Hidetoshi** et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見１丁目４番７０号住友生命ＯＢＰプラザビル１０階 Osaka (JP).

(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, 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,

(54) **Title:** CERAMIC STRUCTURE AND SENSOR ELEMENT FOR GAS SENSOR

(54) 発明の名称： セラミックス構造体およびガスセンサのセンサ素子

[図3]



(57) **Abstract:** A sensor element for a gas sensor, comprising: an element substrate being a ceramic structure comprising a detection unit for a gas component to be detected; and a protective layer provided on at least part of the outermost peripheral section of the element substrate. A plurality of convex sections having a size of no more than 1.0 μm and comprising fine ceramic particles having a particle diameter of 10 nm to 1.0 μm are formed discreetly on the protective layer, around a plurality of coarse ceramic particles having a particle diameter of 5.0 – 40 μm. The individual coarse ceramic particles are directly connected or are connected via the fine ceramic particles. The porosity of the protective

WO 2020/065952 A1

[続葉有]

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, 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))

layer is 5%–50%.

(57) 要約:ガスセンサのセンサ素子が、検知対象ガス成分の検知部を備えたセラミックス構造体である素子基体と、素子基体の最外周部の少なくとも一部に設けられた保護層と、を備え、保護層においては、粒子径が５．０μｍ～４０μｍである多数のセラミックス粗粒子の周囲に、粒子径が１０ｎｍ以上１．０μｍ以下のセラミックス微粒子からなる大きさが１．０μｍ以下の多数の凸部が離散的に形成されてなり、個々のセラミックス粗粒子が直接にまたはセラミックス微粒子を介して連接してなり、保護層の気孔率は５％～５０％である、ようにした。

明　細　書

発明の名称 ： セラミックス構造体およびガスセンサのセンサ素子

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックス構造体の最外層の構造に関し、特に、内部への水分の浸入の抑制に関する。

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ガス導入口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および特許文献２参照）。

[0003] 特許文献１および特許文献２に開示されたセンサ素子の多孔質保護層はいずれも、いわゆる被水割れを防止することを目的として、設けられてなるものである。ここで、被水割れとは、被測定ガス中の水蒸気の凝縮により生じた水滴が高温に加熱された状態のセンサ素子に付着することにより、局所的な温度低下に伴う熱衝撃がセンサ素子に加わり、センサ素子が割れてしまうという現象である。

[0004] 特許文献１には、水との接触角が７５°以上の疎水性耐熱粒子からなる疎水性多孔質保護層（内層）と、水との接触角が３０°以下の親水性粒子からなる親水性多孔質保護層（外層）との２層からなる多孔質保護層を設けることで、被水割れを防ぐとともに被測定ガス中に含まれる被毒物質からの保護も実現することを意図したセンサ素子が開示されてなる。

[0005] しかしながら、親水性である外層までには水の浸入があるため、センサ素子においては、被水による温度低下が少なからず生じる。

[0006] 一方、特許文献２には、多孔質拡散抵抗層の外表面上に、常温において親

水性を有し、固体電解質体が活性となる高温時において撥水性を有する、表面粗度Ｒａが３．０μｍ以下の表面保護層を、２０μｍ～１５０μｍの厚みに設けたセンサ素子が開示されている。

[0007] 係るセンサ素子においては、ライデンフロスト現象により撥水性が発現するようになっているが、耐被水性（被水割れが生じない被水量の上限）はせいぜい２０μＬ程度に留まる。

[0008] また、有底円筒状の素子形状を有し、その表面に被毒防止層を設けた酸素センサのセンサ素子も、すでに公知である（例えば、特許文献３参照）。

[0009] しかしながら、特許文献３においては、被水割れについて何らの言及はなされてはいない一方で、被毒防止層については、その構成要素の１つであるセラミック粉末の粒度分布（１０μｍ以上５０μｍ以下）と同程度の大きさの空孔を有することが必須の要件とされている。後者によれば、空孔から素子内部に水が浸入してしまうことが懸念される。

[0010] さらに、マイクロ構造とナノ構造の組み合わせ（階層構造）によってロータス効果を発現させることにより、高い撥水性が得られることも、すでに公知である（例えば、非特許文献１参照）。

[0011] しかしながら、非特許文献１に開示されているのは、ポリマーを用いて階層構造を得る態様であり、セラミックスによる階層構造の形成については、特段の開示はみられない。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特許第４７６２３３８号公報

特許文献2：特許第５２８７８０７号公報

特許文献3：特許第４４４０８２２号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献1：”Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion”, Bharat Bhushan, Yong Chae Jung, Kerstin Koch, Phil. Trans. R. Soc. A (2009) 367, 1631-1672

発明の概要

[0014] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、例えばガスセンサのセンサ素子のようなセラミックス構造体において、内部への水の浸入を好適に抑制することを、目的とする。

[0015] 上記課題を解決するため、本発明の第１の態様は、セラミックス構造体であって、最外周部の少なくとも一部が、粒子径が５．０μｍ～４０μｍである多数のセラミックス粗粒子の周囲に、粒子径が１０ｎｍ以上１．０μｍ以下のセラミックス微粒子からなる大きさが１．０μｍ以下の多数の凸部が離散的に形成されてなり、個々の前記セラミックス粗粒子が直接にまたは前記セラミックス微粒子を介して連接してなり、気孔率が５％～５０％である、第１の多孔質層である、ようにした。

[0016] 本発明の第２の態様は、第１の態様に係るセラミックス構造体であって、前記セラミックス粗粒子の前記セラミックス微粒子に対する重量比が３～３５である、ようにした。

[0017] 本発明の第３の態様は、第１または第２の態様に係るセラミックス構造体であって、前記第１の多孔質層の内側に、気孔率が２０％～８５％であってかつ前記第１の多孔質層よりも気孔率が大きい第２の多孔質層を有する、ようにした。

[0018] 本発明の第４の態様は、第１ないし第３の態様のいずれかに係るセラミックス構造体であって、前記セラミックス粗粒子が、アルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライトからなる群から選ばれる一以上の酸化物の粒子であり、前記セラミックス微粒子が、アルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライトからなる群から選ばれる一以上の酸化物の粒子である、ようにした。

[0019] 本発明の第５の態様は、ガスセンサのセンサ素子であって、測定対象ガス成分の検知部を備えたセラミックス構造体である素子基体と、前記素子基体の最外周部の少なくとも一部に設けられた多孔質層である保護層と、を備え、前記保護層においては、粒子径が５．０μｍ～４０μｍである多数のセラ

ミックス粗粒子の周囲に、粒子径が１０ｎｍ以上１．０μｍ以下のセラミックス微粒子からなる大きさが１．０μｍ以下の多数の凸部が離散的に形成されてなり、個々の前記セラミックス粗粒子が直接にまたは前記セラミックス微粒子を介して連接してなり、前記保護層の気孔率は５％～５０％である、ようにした。

[0020] 本発明の第１ないし第４の態様によれば、第１の多孔質層がロータス効果による高い撥水性を具備するので、第１の多孔質層が設けられた箇所において、セラミックス構造体の内部への水の浸入が、好適に抑制される。しかも、第１の多孔質層はセラミックスにて構成されるので、当該セラミックス構造体を高温環境下で使用することも可能である。

[0021] また、本発明の第５の態様によれば、保護層がロータス効果による高い撥水性を具備するので、保護層が設けられた箇所において、センサ素子の内部への水の浸入が、好適に抑制される。これにより、ガスセンサの使用時に高温となる部分に保護層を設けるようにすれば、水蒸気が凝縮した水滴が当該部分に付着することがあったとしても、センサ素子における被水割れの発生が、好適に抑制される。

図面の簡単な説明

[0022] [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]内側保護層２１と外側保護層２２の詳細な構成を模式的に示す図である。

[図4]外側保護層２２の効果について説明するための図である。

[図5]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

[0023] ＜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表面構造を具備するセラミックス構造体の一態様としての、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。なお、本実施の形態において、セラミックス構造体とは、内部や表面にセラミックス成分以外の構成要素を（例えば金属からなる電極や配線など）を有しつつも、セラミックスを主たる構成材料とする構造体を意味する。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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の一方端部側が、多孔質の先端保護層２にて被覆された構成を有する。

[0027] 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１０（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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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１１０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。

[0031] 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。

[0032] 例えば、係るセンサ素子１０の測定対象が被測定ガス中のＮＯｘ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ＮＯｘガス濃

度が算出される。

[0033] 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。

[0034] 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ZrO_2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ＮＯｘ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。

[0035] 補助ポンプセルによって低酸素分圧状態とされた被測定ガス中のＮＯｘ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ＮＯｘを還元するＮＯｘ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ＮＯｘ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。

[0036] 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。

[0037] 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Ｉｐ２を検出し、このポンプ電流Ｉｐ２の電流値（ＮＯｘ信号）と、分解されたＮＯｘ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ＮＯｘ濃度を算出する。

[0038] 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１４７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５０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。

[0039] また、センサ素子１０においては、セラミックス体１０１の内部にヒータ１５０が埋設されている。ヒータ１５０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Ｅ１近傍から少なくとも測定電極１４５および基準電極１４７の形成位置までの範囲にわたって設けられる。ヒータ１５０は、センサ素子１０の使用時に、セラミックス体１０１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１０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１５０はその周囲を絶縁層１５１に囲繞される態様にて設けられてなる。

[0040] ヒータ１５０は、例えば白金などからなる抵抗発熱体である。ヒータ１５０は、コントローラ５０による制御のもと、ヒータ電源４０からの給電により発熱する。

[0041] 本実施の形態に係るセンサ素子１０はその使用時、ヒータ１５０によって、少なくとも第一の内部空室１０２から第二の内部空室１０３に至る範囲の温度が５００℃以上となるように、加熱される。さらには、ガス導入口１０５から第三の内部空室１０４に至るまでのガス流通部全体が５００℃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１０２付近の温度は、７００℃～８００℃程度となる。

[0042] 以降においては、セラミックス体１０１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Ｐ１、補助ポンプセルＰ２、および測定用ポンプセルＰ３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１０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１５０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１０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。

[0043] 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と外部との間の電気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気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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] ＜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Ｅ１側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。先端保護層２は、１００μｍ以上１０００μｍ以下の厚みに設けられる。

[0048] 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、当該部分が直接に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。

[0049] 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。

[0050] 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（内側保護層）２１と外側先端保護層（外側保護層）２２から構成される。図３は、内側保護層２１と外側保護層２２の詳細な構成を模式的に示す図である。

[0051] 内側保護層２１は、素子基体１の一先端部Ｅ１側の先端面１０１ｅと４つの側面との外側に（素子基体１の一先端部Ｅ１側の外周に）設けられてなる。図２においては、内側保護層２１のうち、ポンプ面側の部分２１ａとヒータ面側の部分２１ｂと先端面１０１ｅ側の部分２１ｃとを示している。

[0052] 内側保護層２１は概略、図３に示すように、粒子径が１．０μｍ～１０μｍのセラミックスからなる骨材と、粒子径が０．０１μｍ～１．０μｍのセラミックスからなる結着材とを含んで構成されるマトリックス２１ｍ中に、多数の微細な球状の気孔ｐが分散した構成を有する、厚みが５０μｍ～９５０μｍである多孔質層である。気孔率は２０％～８５％である。係る構成は、後述する形成手法により実現される。

[0053] なお、本明細書において、粒子径は、評価対象物のＳＥＭ像において目視で確認できる１次粒子の外接円の測定値とする（ただし、測定点数ｎは１００以上とする）。ただし、一般的なＳＥＭによる撮像結果において１次粒子を視認できない場合には、ＦＥ－ＳＥＭ（電界放出型走査電子顕微鏡）やＡＦＭ（原子間力顕微鏡）により得られる像に基づいて、粒子径を特定する態様であってもよい。

[0054] より詳細には、気孔ｐのサイズ（気孔径）は０．２５μｍ～５．０μｍであり、骨材のネック径は２．０μｍ以下である。これらは、内側保護層２１の形成に際して用いる造孔材の粒子径を調整することで、適宜に調整される。なお、本明細書において、気孔径は、評価対象物のＳＥＭ像またはＦＥ－ＳＥＭ像において目視で確認できる１次粒子の外接円の測定値とする（ただし、測定点数ｎは１００以上とする）。

[0055] 本実施の形態のように、気孔率を２０％～８５％に保ちつつ気孔径を５．０μｍ以下とした場合、微細な気孔ｐが均一に分散することによって内側保護層２１は高強度化される。また、伝熱経路が微細化されて熱伝導率が低下

するので、内側保護層２１においてはさらに、高断熱化も実現される。そして、係る高断熱化は、センサ素子１０の耐被水性をより向上させる効果がある。例えば、外側保護層２２の構成に差異がない場合であっても、内側保護層２１の気孔径が５．０μｍ以下であるセンサ素子１０の方が、気孔径が５．０μｍを超えるセンサ素子１０よりも、優れた耐被水性を有する。

[0056] 骨材の材質としては、アルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライト等の高温の排ガス中で化学的に安定な酸化物が例示される。複数の酸化物の混合物であってもよい。

[0057] 結着材の材質についても、アルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライト等の高温の排ガス中で化学的に安定な酸化物が例示される。複数の酸化物の混合物であってもよい。

[0058] 内側保護層２１は、外側保護層２２を素子基体１に対し形成する際の下地層としての役割も有する。係る観点からは、内側保護層２１は、素子基体１の各側面の、少なくとも外側保護層２２により囲繞される範囲に、形成されればよい。

[0059] 外側保護層２２は、素子基体１の一方端部Ｅ１側から所定範囲の最外周部に、５０μｍ～９５０μｍの厚みに設けられてなる。図２に示す場合においては、外側保護層２２は、素子基体１の（セラミックス体１０１の）一先端部Ｅ１側に備わる内側保護層２１の全体を、外側から覆うように設けられる。

[0060] 外側保護層２２は、図３に示すように、周囲に微粒子２２ｆからなる多数の微細な凸部が離散的に形成された多数の粗粒子２２ｃが、直接にまたは微粒子２２ｆを介して連接した構成を有する。係る構成は、後述する形成手法により実現される。

[0061] 粗粒子２２ｃの粒子径は５．０μｍ～４０μｍであり、微粒子２２ｆの粒子径は１０ｎｍ以上１．０μｍ以下である。また、粗粒子２２ｃの微粒子２２ｆに対する重量比（粗粒子／微粒子）は３～３５である。加えて、凸部の大きさ（粗粒子２２ｃの表面からの高さ）は最大でも１．０μｍのナノレベ

ルであり、好ましくは５００ｎｍ以下である。また、凸部同士の平均間隔は１００ｎｍ～１０００ｎｍ程度である。

[0062] 粗粒子２２ｃの材質としては、アルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライト等の高温の排ガス中で化学的に安定な酸化物が例示される。複数の酸化物の混合物であってもよい。

[0063] 微粒子２２ｆの材質についても、アルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライト等の高温の排ガス中で化学的に安定な酸化物が例示される。複数の酸化物の混合物であってもよい。

[0064] これらの要件をみたして構成される外側保護層２２は、外部から到達したガスについては粒子間（大部分は微粒子２２ｆからなる凸部の間）に適度に形成された間隙ｇを通過させることが可能な、多孔質層としての性質を有する。

[0065] 係る場合の外側保護層２２の気孔率は、５％～５０％であるのが好ましい。さらには、内側保護層２１の気孔率よりも外側保護層２２の気孔率の方が小さいことが好ましい。係る場合、外側保護層２２と下地層たる内側保護層２１との間に、いわゆるアンカー効果が作用する。係るアンカー効果が作用することにより、センサ素子１０においては、その使用時に外側保護層２２と素子基体１との熱膨張率の差に起因して外側保護層２２が素子基体１から剥離することが、より好適に抑制される。

[0066] 加えて、外側保護層２２においては、粗粒子２２ｃの周囲に微粒子２２ｆによる多数の微細な凸部が備わる、マイクロ構造とナノ構造との階層構造を有することで、いわゆるロータス効果により、層表面が高い撥水性を奏するようになっている。

[0067] 図４は、外側保護層２２におけるロータス効果について説明するための図である。図４（ａ）は、本実施の形態に係る外側保護層２２の表面に数μｍ程度の大きさの水滴ｄｐが付着した場合を示しており、図４（ｂ）は、従来のセンサ素子が具備するような、μｍオーダーのサイズを有する粗粒子２２ｃのみにて形成された層の表面に、同様の水滴ｄｐが付着した場合を示して

いる。

[0068] 両者を対比すると、前者の場合、水滴ｄｐは主に微粒子２２ｆからなるナノサイズの凸部と接するのに対し、後者の場合、水滴ｄｐは粗粒子２２ｃと接することになる。前者の接触角の方が後者の接触角より大きいことから、後者の場合、水滴ｄｐがその形状を保てずに破壊しやすいのに対し、前者の場合は、水滴ｄｐの表面張力は維持される。すなわち、水滴ｄｐの形状は保たれる。換言すれば、図４（ａ）に示す外側保護層２２の表面は優れた撥水性を具備してなる。これに対し、図４（ｂ）に示す従来の構成は、撥水性が悪く、破壊された水滴ｄｐに由来する水分が内部に侵入しやすくなっており、好ましくない。

[0069] それゆえ、本実施の形態に係るセンサ素子１０においては、係る撥水性の具備により、水分が外側保護層２２から間隙ｇを通じて素子内部に浸入することが、好適に抑制される。すなわち、本実施の形態に係るセンサ素子１０は、従来に比して、被水割れが生じにくい、耐被水性の点で優れたものとなっている。

[0070] なお、内側保護層２１の気孔率が外側保護層２２の気孔率より大きい場合、内側保護層２１は、外側保護層２２や主面保護層１７０に比して高い断熱性を有することとなる。このことも、センサ素子１０の耐被水性の向上に資するものとなっている。

[0071] ＜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５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。

[0072] 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）。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。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。

[0076] 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Ｓ３）。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。

[0077] 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Ｓ４）。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。

[0078] 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Ｓ５）。

[0079] 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Ｓ６）。これにより、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、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。

[0080] 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、先端保護層２の形成が行われる。先端保護層２の形成は、あらかじめ用意した内側保護層用のスラリーを素子基体１における内側保護層２１の形成対象位置に塗布（ステップＳ７）し、続いて、同じくあらかじめ用意した外側保護層用のスラリーを素子基体１における外側保護層２２の形成対象位置に塗布（ステップＳ８）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Ｓ９）ことによって行われる。

[0081] 内側保護層形成用のスラリーおよび外側保護層形成用のスラリーの材料は、以下のように例示される。

[0082] 骨材（内側保護層）材料および粗粒子材料（外側保護層）：アルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライト等の高温の排ガス中で化学的に安定である酸化物粉末；

結着材（内側保護層）材料および微粒子材料（外側保護層）：アルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライト等の高温の排ガス中で化学的に安定である酸化物粉末；

造孔材（内側保護層のみ）：特に指定されないが、高分子系造孔材やカーボン系粉末等が使用できる。例えば、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリエチレン粒子、ポリスチレン粒子、カーボンブラック粉末、黒鉛粉末等が使用可能；

バインダー（両層共通）：特に限定されないが、焼成により得られる内側保護層２１の強度向上という点からは、無機バインダーが好ましい。例えば、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル等が使用可能；

溶媒（両層共通）：水、エタノール、ＩＰＡ（イソプロピルアルコール）などの一般的な水系、非水系の溶媒が使用可能；

分散材（両層共通）：特に限定されず、溶媒に適したものを適宜添加すればよく、例えば、ポリカルボン酸系（アンモニウム塩など）、リン酸エステル系、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合系などが使用可能。

[0083] なお、内側保護層２１については、造孔材の粒子径を調整することで気孔径を、量を調整することで気孔率を、それぞれに調整可能である。

[0084] また、それぞれのスラリーを塗布する手法としては、ディップコート、スピンコート、スプレーコート、スリットダイコート、溶射、ＡＤ法、印刷法など、種々の手法を適用可能である。

[0085] 例えば、ディップコートにより塗布を行う場合であれば、以下の条件が例示される。

[0086] スラリーの粘度：

外側保護層形成用：１０ｍＰａ・ｓ～５０００ｍＰａ・ｓ；

内側保護層形成用：５００ｍＰａ・ｓ～７０００ｍＰａ・ｓ；

引き上げ速度：０．１ｍｍ／ｓ～１０ｍｍ／ｓ；

乾燥温度：室温～３００℃；

乾燥時間：１分以上。

[0087] また、スラリー塗布後に行う焼成の条件は、以下のように例示される。

[0088] 焼成温度：８００℃～１２００℃；

焼成時間：０．５時間～１０時間；

焼成雰囲気：大気。

[0089] 上述の手順にて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。

[0090] 以上、説明したように、本実施の形態によれば、ガスセンサのセンサ素子のうち、ガス導入口が備わる側の端部近傍部分の最外層に、周囲にセラミックス微粒子からなる多数の微細な凸部が離散的に形成された多数のセラミックス粗粒子が直接にまたはセラミックス微粒子を介して連接した、階層構造を有する保護層を設けることにより、該保護層を多孔質層として機能させつつ、その表面に、ロータス効果による高い撥水性を具備することができる。係る構成を採用することにより、ガス成分を内部に流入させつつも、内部への水の浸入が好適に抑制されたセンサ素子を実現することが可能となる。

[0091] 特に、当該階層構造が設けられる部分は、ガスセンサの使用時に高温（最高で７００℃～８００℃程度）となる部分であるところ、当該階層構造はセラミックスからなるので、ガスセンサの使用に際し、当該階層構造を具備することに起因した特段の支障が生じることはない。すなわち、高温の水蒸気が凝縮して水滴となり、センサ素子に付着した場合であっても、撥水効果により、センサ素子内部への水の浸入は好適に抑制される。

[0092] ＜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、センサ素子の外側保護層を、ロータス効果により撥水する層とする態様は、内部空室が２つあるいは１つのセンサ素子にも適用可能である。

[0093] 上述の実施の形態においては、内側保護層形成用のスラリーの塗布と、外側保護層形成用のスラリーの塗布とを行った後に、焼成を行い、２つの保護層を同時に形成しているが、これに代わり、内側保護層形成用のスラリーを塗布した時点でいったん焼成を行って内側保護層を形成したうえで、外側保護層形成用のスラリーを塗布して焼成を行い、外側保護層を形成する態様であってもよい。

[0094] また、マイクロレベルのセラミックス粗粒子の周囲にナノレベルのセラミックス微粒子からなる多数の凸部を離散的に設ける階層構造を採用することにより、ロータス効果に基づく撥水性を発現させる態様は、上述した構成の限界電流型の長尺板状のセンサ素子に限らず、また、被水割れが問題となり得るか否かに関わらず、さらには、検知対象ガス成分の検知部が素子の内部に存在するか外部に対し露出して存在するかに関わらず、種々のセラミックス製のセンサ素子に対し適用が可能である。ひいては、センサ素子のみならずセラミックス構造体一般の最外層において、適用されてもよい。当然ながら、セラミックス構造体一般の最外層を、ロータス効果により撥水するセラミックス層とするにあたって、その下地層がセンサ素子としての構造を有している必要はない。

[0095] また、本発明のセラミックス構造体、すなわち、最外層に、周囲にセラミックス微粒子からなる多数の微細な凸部が離散的に形成された多数のセラミックス粗粒子が直接にまたはセラミックス微粒子を介して連接した、階層構造を有する保護層を設けたセラミックス構造体は、センサ素子１０以外の他の用途に用いられてもよい。例えば、高い耐熱衝撃性が求められる焼成用セッターとして、上記の保護層を有するセラミックス構造体を用いることが可能である。

実施例

[0096] 外側保護層２２がマイクロレベルの粗粒子２２ｃとナノレベルの微粒子２２ｆとからなる階層構造を有するセンサ素子１０の作製を試みた。

[0097] まず、内側保護層用のスラリーを作製するべく、骨材の材料としてのアルミナ板状粒子（平均粒子径６μｍ）の粉末と、結合材の材料としてのチタニア微粒子（平均粒子径０．２５μｍ）の粉末とを、両者の重量比が粗粒子粉末：微粒子粉末＝１：１になるよう秤量した。これらの粉末と、無機バインダーとしてのアルミナゾルと、造孔材としてのアクリル樹脂と、溶媒としてのエタノールとを、ポットミルにより混合し、内側保護層用のスラリーを得た。アルミナゾルの混合量はアルミナ粉末とチタニア粉末との総重量の１０

ｗｔ％とした。

[0098] また、外側保護層用のスラリーを作製するべく、粗粒子粉末としてのスピネル粉末（平均粒子径２０μｍ）と、微粒子粉末としてマグネシア粉末（平均粒子径０．０５μｍ）とを、両者の重量比が粗粒子粉末：微粒子粉末＝２０：１になるよう秤量した。これらの粉末と、無機バインダーとしてのアルミナゾルと、分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウム塩と、溶媒としての水とを自公転ミキサーにより混合し、外側保護層形成用のスラリーを得た。アルミナゾルの混合量はアルミナ粉末とチタニア粉末との総重量の１０ｗｔ％とした。また、ポリカルボン酸アンモニウム塩の混合量は、微粒子粉末の重量の４ｗｔ％とした。

[0099] 上述の態様にて作製した内側保護層用のスラリーを、公知の手法にてあらかじめ作製しておいた素子基体１における内側保護層２１の形成対象位置に対し、ディップコートにて３００μｍの厚みに塗布した。その後、２００℃に設定した乾燥機中で、１時間乾燥させた。

[0100] 次いで、上述の態様にて作製した外側保護層用のスラリーを、係る乾燥後の素子基体１における外側保護層２２の形成対象位置に対し、ディップコートにて３００μｍの厚みに塗布した。その後、２００℃に設定した乾燥機中で、１時間乾燥させた。

[0101] 最後に、大気中において、焼成温度を１１００℃として３時間の焼成を行い、内側保護層２１と外側保護層２２を備えたセンサ素子１０を完成させた。

[0102] 得られたセンサ素子１０について、外側保護層２２をＳＥＭにより観察したところ、周囲に微粒子２２ｆからなる多数の微細な凸部が離散的に形成された粗粒子２２ｃが、微粒子２２ｆを介して焼結した構成が、確認された。凸部の大きさはおおよそ５０ｎｍ～５００ｎｍ程度であり、凸部同士の間隔は１００ｎｍ～１０００ｎｍ程度であった。

[0103] また、ＥＤＳ（エネルギー分散型Ｘ線分光器）とＸＲＤ（Ｘ線回折装置）による組成分析により、粗粒子２２ｃがスピネルであり、微粒子２２ｆがマ

グネシアであることも確認された。

[0104] すなわち、先端保護層が外側保護層と内側保護層から構成され、かつ、外側保護層がマイクロレベルのセラミックス粗粒子とナノレベルのセラミックス微粒子とからなる階層構造を有するセンサ素子１０につき、作製可能であることが、確認された。

請求の範囲

[請求項1] セラミックス構造体であって、

最外周部の少なくとも一部が、

粒子径が５．０μｍ～４０μｍである多数のセラミックス粗粒子の周囲に、粒子径が１０ｎｍ以上１．０μｍ以下のセラミックス微粒子からなる大きさが１．０μｍ以下の多数の凸部が離散的に形成されてなり、

個々の前記セラミックス粗粒子が直接にまたは前記セラミックス微粒子を介して連接してなり、

気孔率が５％～５０％である、

第１の多孔質層である、

ことを特徴とする、セラミックス構造体。

[請求項2] 請求項１に記載のセラミックス構造体であって、

前記セラミックス粗粒子の前記セラミックス微粒子に対する重量比が３～３５である、

ことを特徴とする、セラミックス構造体。

[請求項3] 請求項１または請求項２に記載のセラミックス構造体であって、

前記第１の多孔質層の内側に、気孔率が２０％～８５％であってかつ前記第１の多孔質層よりも気孔率が大きい第２の多孔質層を有する、

ことを特徴とする、セラミックス構造体。

[請求項4] 請求項１ないし請求項３のいずれかに記載のセラミックス構造体であって、

前記セラミックス粗粒子が、アルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライトからなる群から選ばれる一以上の酸化物の粒子であり、

前記セラミックス微粒子が、アルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライトからなる群から選ば

れる一以上の酸化物の粒子である、

ことを特徴とする、セラミックス構造体。

[請求項5] ガスセンサのセンサ素子であって、

測定対象ガス成分の検知部を備えたセラミックス構造体である素子基体と、

前記素子基体の最外周部の少なくとも一部に設けられた多孔質層である保護層と、

を備え、

前記保護層においては、

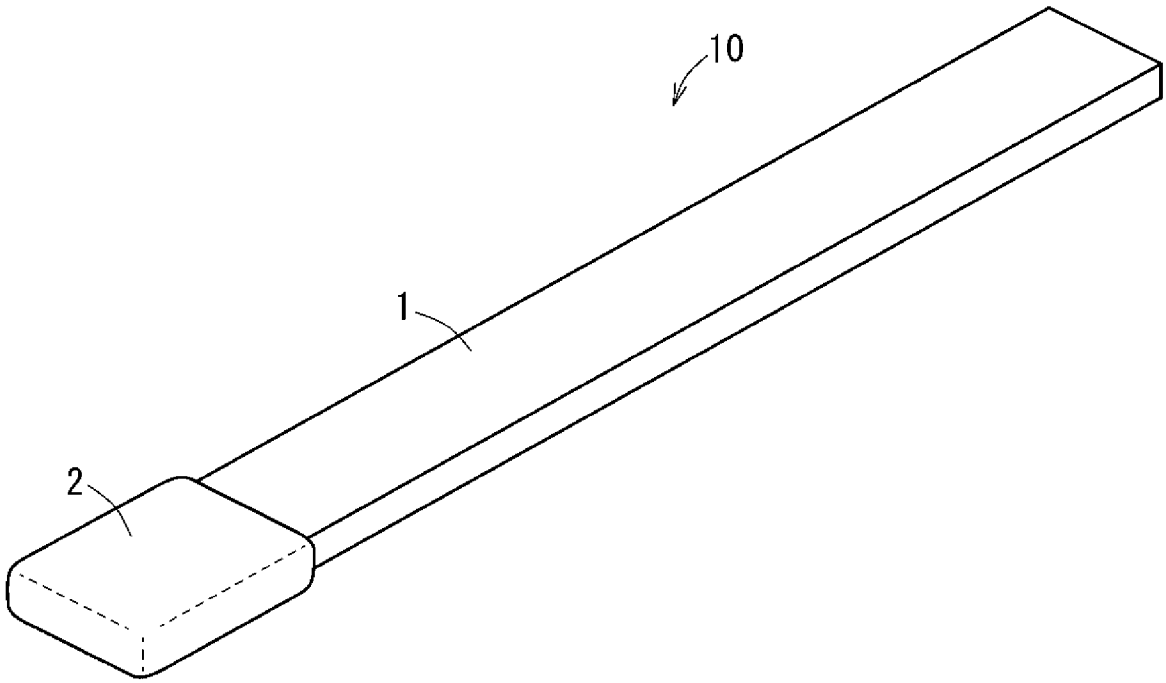
粒子径が５．０μｍ～４０μｍである多数のセラミックス粗粒子の周囲に、粒子径が１０ｎｍ以上１．０μｍ以下のセラミックス微粒子からなる大きさが１．０μｍ以下の多数の凸部が離散的に形成されてなり、

個々の前記セラミックス粗粒子が直接にまたは前記セラミックス微粒子を介して連接してなり、

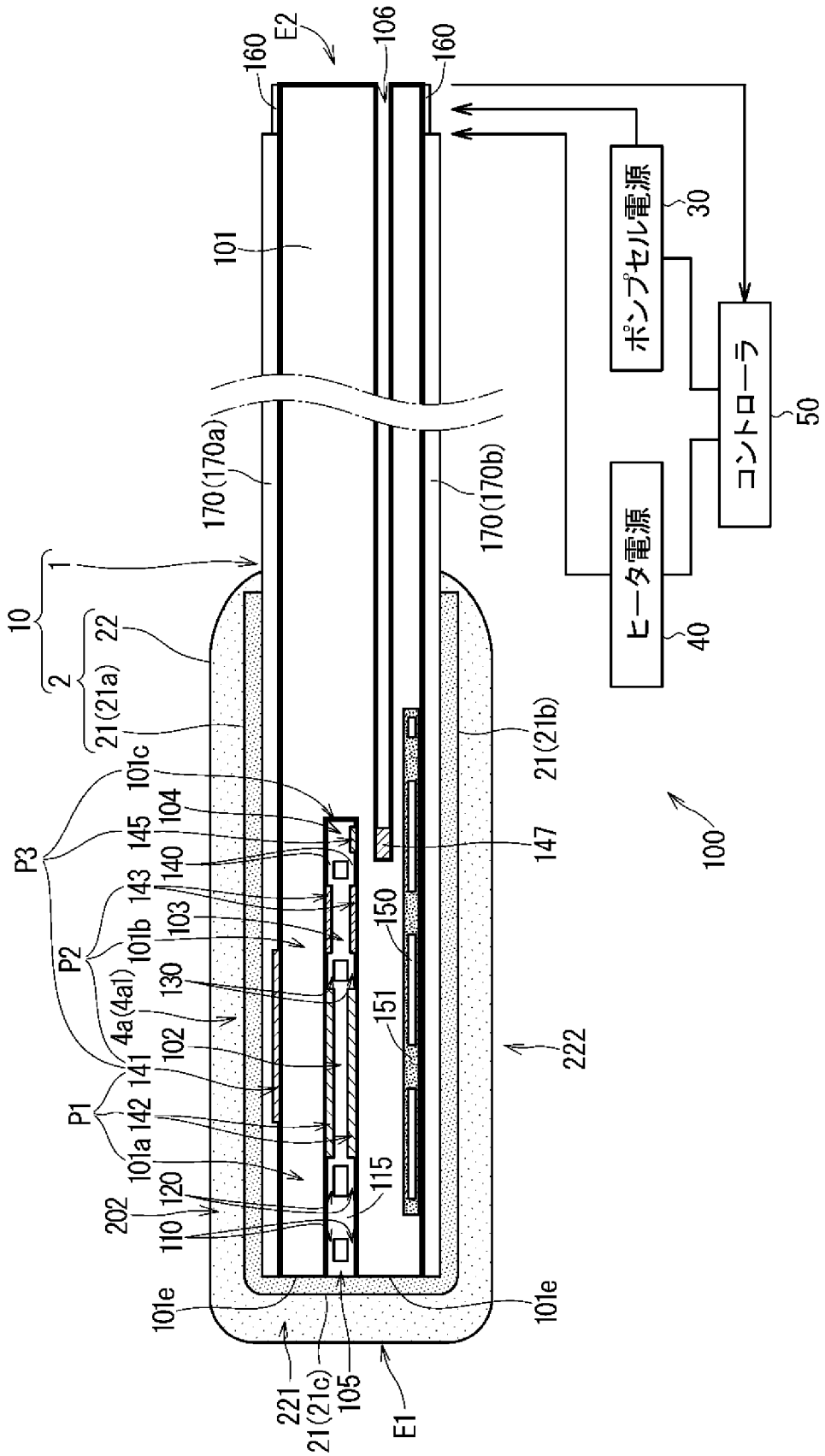
前記保護層の気孔率は５％～５０％である、

ことを特徴とする、ガスセンサのセンサ素子。

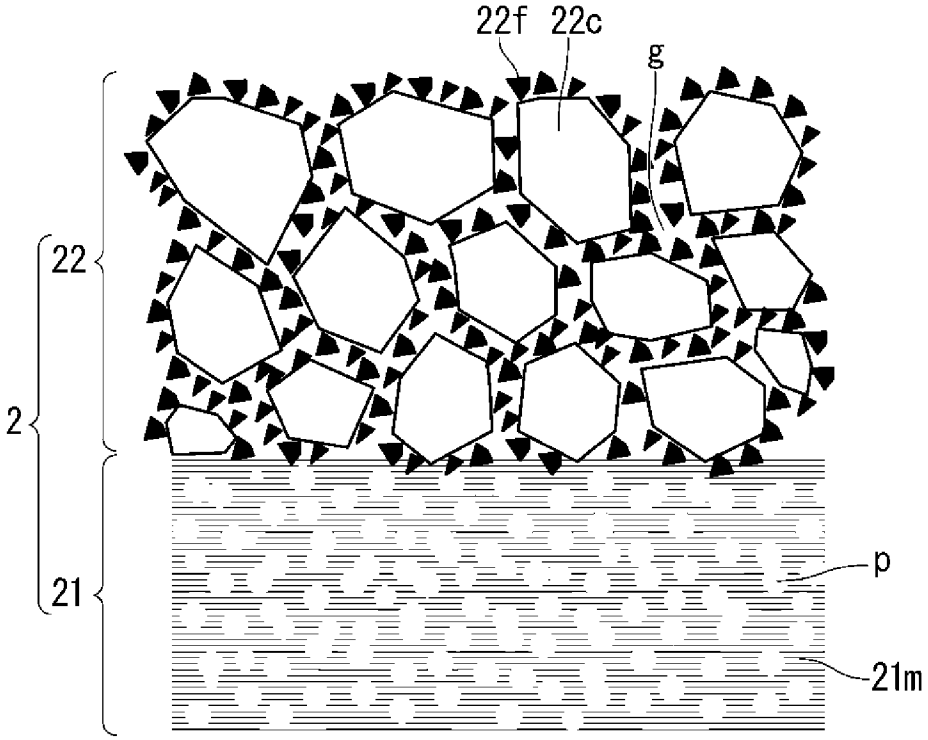
[図1]



[図2]

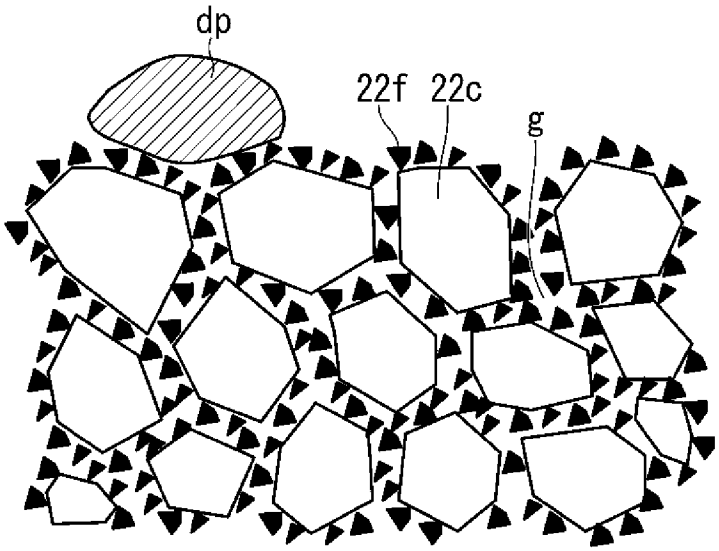

E2
160
106
160
101
ポンプセル電源
30
コントローラ
50
ヒータ電源
40
100
170(170a)
170(170b)
10
1
2
22
21(21a)
21(21b)
101c
104
145
140
143
103
101b
150
130
151
4a(4a1)
102
141
222
142
101a
115
120
202
110
101e
101e
221
21(21c)
105
E1
P3
P2
P1

[図3]

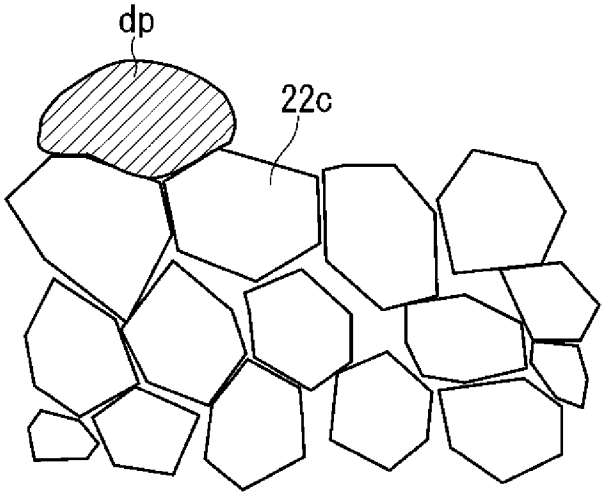


[図4]

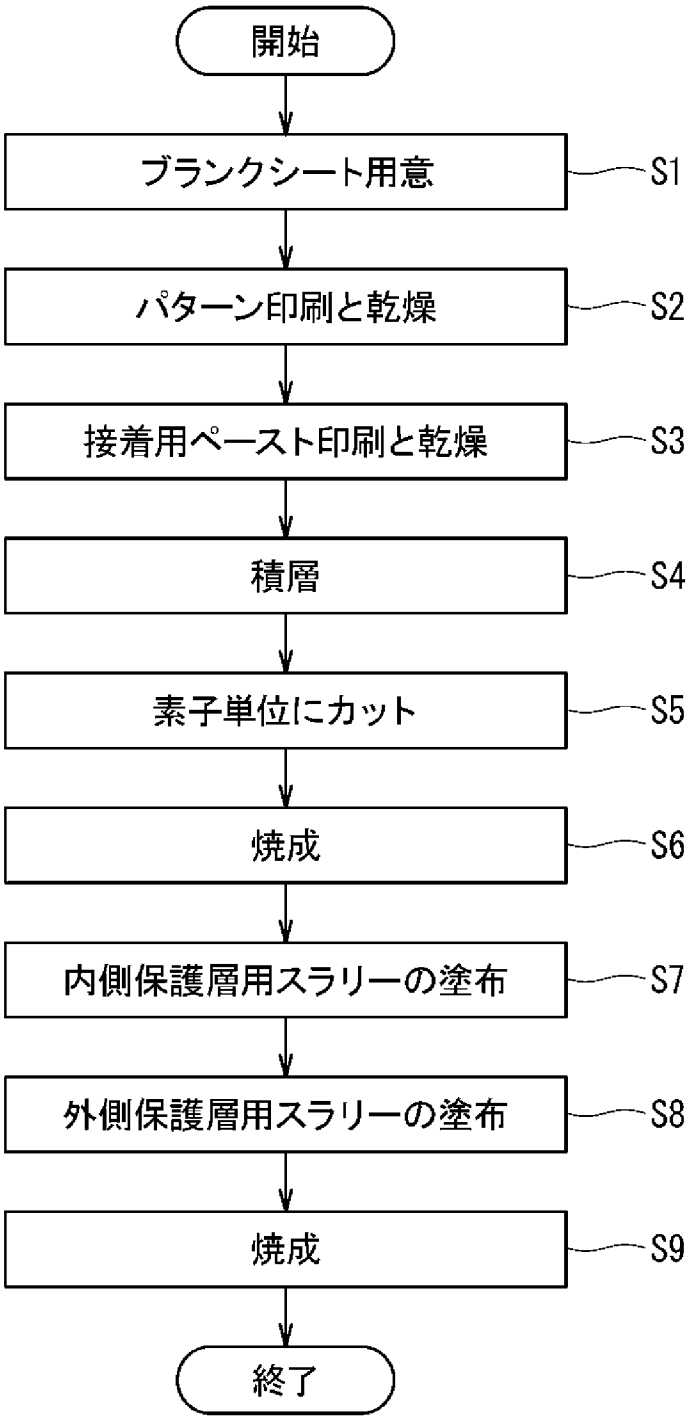
(a)



(b)



[図5]


開始
ブランクシート用意
S1
パターン印刷と乾燥
S2
接着用ペースト印刷と乾燥
S3
積層
S4
素子単位にカット
S5
焼成
S6
内側保護層用スラリーの塗布
S7
外側保護層用スラリーの塗布
S8
焼成
S9
終了

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/036400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C04B38/00(2006.01)i, G01N27/409(2006.01)i, G01N27/416(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. C04B38/00, G01N27/409, G01N27/416

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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 2012-173146 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 10 September 2012, examples 1-2, table 1, paragraphs [0034], [0044]-[0046], claims (Family: none)	1-5
X	JP 2012-173147 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 10 September 2012, examples, table 1, paragraphs [0036]-[0039], claims (Family: none)	1-2, 4-5
A	JP 2017-187482 A (NGK INSULATORS, LTD.) 12 October 2017, entire text & US 2017/0284958 A1 & DE 102017003006 A	1-5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
25.10.2018	13.11.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３６４００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B38/00(2006.01)i, G01N27/409(2006.01)i, G01N27/416(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B38/00, G01N27/409, G01N27/416

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 2012-173146 A (日本特殊陶業株式会社) 2012.09.10, 実施例 1-2, 表 1, [0034], [0044]-[0046], 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5
X	JP 2012-173147 A (日本特殊陶業株式会社) 2012.09.10, 実施例, 表 1, [0036]-[0039], 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-2, 4-5
A	JP 2017-187482 A (日本碍子株式会社) 2017.10.12, 全文 & US 2017/0284958 A1 & DE 102017003006 A	1-5

☐　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	国際調査報告の発送日
２５．１０．２０１８	１３．１１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｔ　７８７６
原　和秀
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５