(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9月3日(03.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/174860 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/407 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/050677

(22) 国際出願日： 2019年12月24日(24.12.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

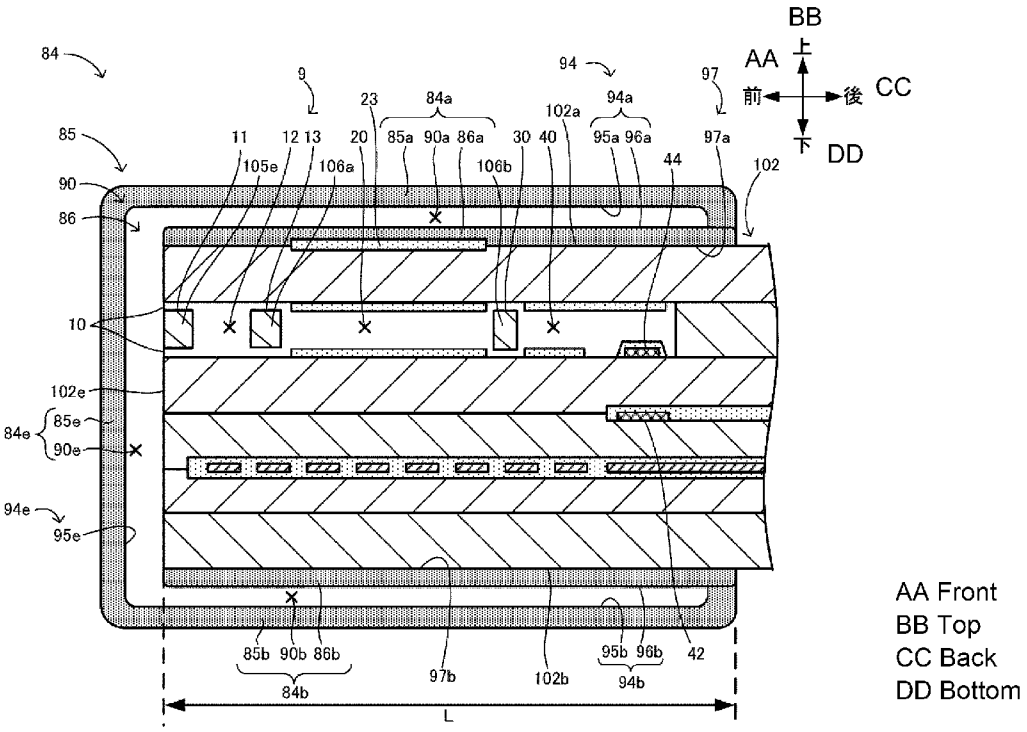
(30) 優先権データ：
特願 2019-033351 2019年2月26日(26.02.2019) JP
特願 2019-211703 2019年11月22日(22.11.2019) JP

(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:長江 智毅(**NAGAE, Tomoki**); 〒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). 近藤 好正(**KONDO, Yoshimasa**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 小木曽 裕佑(**OGISO, 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). 上西 克尚(**UENISHI, Katsunao**); 〒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). 渡辺 篤(**WATANABE, Atsushi**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 小泉 文人(**KOIZUMI, Ayato**); 〒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).

(54) **Title:** SENSOR ELEMENT AND GAS SENSOR

(54) 発明の名称： センサ素子及びガスセンサ



(57) **Abstract:** This sensor element is provided with a measuring electrode 44 that is disposed upon an inner peripheral surface of a circulation section 9 for gas to be measured, and a reference electrode 42 that is exposed to reference gas serving as a reference for detecting the concentration of a specific gas. The sensor element is provided with an introduction port protection layer (fifth protection layer 84e) that, among the surface of the element body 102, covers a gas introduction port 10, which is the inlet of the circulation section 9 for gas to be measured, and at least a portion of a fifth surface 102e

WO 2020/174860 A1

[続葉有]

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

(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, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

in which the gas introduction port 10 is opened. In addition, the arithmetic mean roughness Rap of a fifth inner peripheral surface 94e (fifth outer-side inner peripheral surface 95e) of a fifth inner space 90e provided to the fifth protection layer 84e satisfies at least one condition from among the condition wherein said arithmetic mean roughness is 8 μm or larger and the condition wherein said arithmetic mean roughness is larger than the arithmetic mean roughness Rac of the adhesion surface 97 of the protection layer 84 to the element body 102.

(57) 要約：センサ素子は、被測定ガス流通部９の内周面上に配設された測定電極４４と、特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスに晒される基準電極４２と、を備えている。センサ素子は、素子本体１０２の表面のうち被測定ガス流通部９の入口であるガス導入口１０とそのガス導入口１０が開口している第５面１０２ｅの少なくとも一部とを覆う導入口保護層（第５保護層８４ｅ）を備えている。そして、第５保護層８４ｅが有する第５内部空間９０ｅの第５内周面９４ｅ（第５外側内周面９５ｅ）の算術平均粗さＲａｐが、８μｍ以上であるか又は保護層８４のうち素子本体１０２との接着面９７の算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たしている。

明　細　書

発明の名称 ： センサ素子及びガスセンサ

技術分野

[0001]　本発明は、センサ素子及びガスセンサに関する。

背景技術

[0002]　従来、自動車の排気ガスなどの被測定ガスにおけるＮＯｘなどの特定ガスの濃度を検出するセンサ素子を備えたガスセンサが知られている。こうしたガスセンサにおいて、センサ素子の表面を被覆する保護層を備え、さらに保護層が空間を有するものが知られている（例えば、特許文献１）。特許文献１では、素子本体の表面が露出した露出空間を保護層が有している。この露出空間は、保護層の表面に水が付着した場合の素子本体の冷えを抑制して、素子本体の耐被水性を向上させることができる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１６－１８８８５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　ところで、センサ素子が被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する際に、特定ガス濃度が実際には変動していなくても、検出する特定ガス濃度にばらつきが生じる場合があった。

[0005]　本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、センサ素子が検出する特定ガス濃度のばらつきを抑制することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0006]　本発明は、上述した主目的を達成するために以下の手段を採った。

[0007]　本発明のセンサ素子は、

被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するセンサ素子であって、

酸素イオン伝導性の固体電解質体を有し、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内周面上に配設された測定電極と、

前記素子本体に配設され、前記特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスに晒される基準電極と、

前記素子本体の表面の一部を覆う多孔質の保護層と、

を備え、

前記保護層は、前記素子本体の表面のうち前記被測定ガス流通部の入口であるガス導入口と該ガス導入口が開口している面の少なくとも一部とを覆う導入口保護層を有し、

前記導入口保護層は、内部空間を有し、

前記導入口保護層の内部空間の内周面の算術平均粗さＲａｐが、８μｍ以上であるか又は前記保護層のうち前記素子本体との接着面の算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たす、

ものである。

[0008] このセンサ素子は、被測定ガス流通部の内周面上に配設された測定電極と、特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスに晒される基準電極と、を備えている。このセンサ素子では、測定電極と基準電極との間の電圧に基づいて、被測定ガス中の特定ガス濃度を検出することができる。また、このセンサ素子は、素子本体の表面のうち被測定ガス流通部の入口であるガス導入口とそのガス導入口が開口している面の少なくとも一部とを覆う導入口保護層を備えている。そして、導入口保護層が有する内部空間の内周面の算術平均粗さＲａｐが、８μｍ以上であるか又は前記保護層のうち前記素子本体との接着面の算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たす。すなわち、導入保護層の内部空間の内周面の算術平均粗さＲａｐが比較的大きくなっており、内周面の凹凸が比較的大きくなっている。これにより、被測定ガスが保護層の外側から導入口保護層の内部空間を通過してガス導入口に到達する際に、内部空間の内周面の凹凸によって内部空間内の被測定ガスに乱流が生じ、乱流によって被測定ガスが攪拌されて、被測定ガス中の特定

ガス濃度が均一化される。したがって、被測定ガス流通部内に導入される被測定ガス中の特定ガス濃度のばらつきが抑制されるため、特定ガス濃度のばらつきに起因する測定電極と基準電極との間の電圧の変動が抑制される。これにより、センサ素子が検出する特定ガス濃度のばらつきを抑制できる。

[0009] この場合において、算術平均粗さＲａｐは１００μｍ以下であってもよい。算術平均粗さＲａｐが１００μｍより大きいと導入口保護層が有する内部空間の内周面の凹凸によって被測定ガスが流れにくくなり、ガス導入口に被測定ガスが到達しにくくなってセンサ素子の応答性が低下する場合がある。算術平均粗さＲａｐが１００μｍ以下では、そのような応答性の低下を抑制できる。前記ガス導入口は、前記導入口保護層の内部空間に開口していてもよい。前記導入口保護層の内部空間は、前記素子本体の表面が露出している露出空間であってもよい。前記素子本体は、長手方向を有する長尺な形状であってもよい。前記素子本体は、長尺な直方体形状であってもよい。

[0010] 本発明のセンサ素子において、前記算術平均粗さＲａｐは、１０μｍ以上であってもよい。算術平均粗さＲａｐが１０μｍ以上では、センサ素子が検出する特定ガス濃度のばらつきを抑制する効果がより高まる。算術平均粗さＲａｐは、２０μｍ以上としてもよいし、３０μｍ以上としてもよい。

[0011] 本発明のセンサ素子において、前記算術平均粗さＲａｃは、０．１μｍ以上１．０μｍ以下であってもよい。算術平均粗さＲａｃが０．１μｍ以上では、素子本体と保護層との密着強度が確保できる。算術平均粗さＲａｃが１．０μｍ以下では、保護層の強度を確保できる。

[0012] 本発明のセンサ素子において、前記素子本体の表面は、前記ガス導入口が開口している面と、該面の辺で該面に接する１以上の隣接面と、を有しており、前記保護層は、前記１以上の隣接面の少なくとも一部を覆う隣接面保護層を有しており、前記隣接面保護層は、前記導入口保護層の内部空間と直接的に連通し、且つ、内周面の算術平均粗さＲａｓが８μｍ以上であるか又は前記算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たす内部空間を有していてもよい。こうすれば、隣接面保護層が存在することによっ

て素子本体の耐被水性を向上させることができる。しかも、隣接面保護層は内部空間を有するため、隣接面保護層の外側から素子本体へ向かう隣接面保護層の厚さ方向の熱伝導を、この内部空間によって抑制でき、素子本体の耐被水性がより向上する。また、隣接面保護層の内部空間と導入口保護層の内部空間とが直接的に連通していることで、隣接面保護層の内部空間が比較的広くなっており、素子本体の耐被水性がさらに向上する。さらに、隣接面保護層の内部空間の内周面の算術平均粗さＲａｓが、８μｍ以上であるか又は算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たしている。すなわち、隣接面保護層は、内周面の算術平均粗さＲａｓが比較的大きい内部空間を有している。これにより、隣接面保護層の内部空間の凹凸によって内部空間内の被測定ガスに乱流が生じ、導入口保護層の内部空間から隣接面保護層の内部空間に被測定ガスが流入しにくくなる。したがって、隣接面保護層の内部空間内の被測定ガスがガス導入口から被測定ガス流通部に流入しやすくなり、センサ素子の応答性が向上する。すなわち、隣接面保護層の内部空間と導入口保護層の内部空間とが直接的に連通していることで素子本体の耐被水性を向上させつつ、算術平均粗さＲａｓを比較的大きくすることで両空間が直接的に連通していることによる応答性の低下を抑制できる。ここで、「直接的に連通する」は、保護層中の気孔を介さずに連通することを意味する。

[0013] 本発明のセンサ素子において、前記素子本体は、長手方向を有する長尺な形状をしており、前記ガス導入口が開口している面は、前記長手方向の端面であってもよい。

[0014] この場合において、前記素子本体は、前記長手方向に垂直な積層方向に前記固体電解質体を複数積層した積層体であり、前記素子本体の表面は、前記端面と、該端面の辺で該端面に接する複数の隣接面と、を有しており、前記保護層は、前記複数の隣接面を覆う隣接面保護層を有しており、前記隣接面保護層は、前記隣接面のうち前記積層方向の両端に位置する上面及び下面を覆う部分に、それぞれ、内部空間と、該内部空間よりも外側に位置する外側

保護層と、該内部空間よりも内側に位置し前記素子本体の表面に接着している内側保護層と、を有していてもよい。こうすれば、上面及び下面に接する内側保護層が存在することで、素子本体（正確には素子本体及び内側保護層）の熱容量が大きくなる。したがって、外部から素子本体側に熱衝撃が到達したとしても、素子本体の急激な温度変化が抑制される。その結果、素子本体の耐被水性が向上する。

[0015] 本発明のガスセンサは、上述したいずれかの態様のセンサ素子を備えたものである。そのため、このガスセンサは、上述した本発明のセンサ素子と同様の効果、例えばセンサ素子が検出する特定ガス濃度のばらつきを抑制できる効果が得られる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]センサ素子１０１の斜視図。

[図2]ガスセンサ１００の構成を概略的に示した断面図。

[図3]図２の被測定ガス流通部９の周辺の拡大図。

[図4]図１のＢ－Ｂ断面図。

[図5]変形例の保護層１８４の断面図。

[図6]変形例の保護層２８４の断面図。

[図7]変形例の保護層２８４の断面図。

[図8]実験例１～７の算術平均粗さＲａｐとセンサ素子１０１の検出値のばらつき割合との関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0017] 次に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。図１は、本発明の一実施形態であるガスセンサ１００が備えるセンサ素子１０１の斜視図である。図２は、ガスセンサ１００の構成を概略的に示した断面図である。図２中のセンサ素子１０１の断面部分は、図１のＡ－Ａ断面である。図３は、図２の被測定ガス流通部９の周辺の拡大図である。図４は、図１のＢ－Ｂ断面図である。図４では、素子本体１０２の断面内部のうち被測定ガス流通部９以外の図示を省略している。センサ素子１０１は長尺な直方体形状をし

ており、このセンサ素子１０１の長手方向（図２の左右方向）を前後方向とし、センサ素子１０１の厚み方向（図２の上下方向）を上下方向とする。また、センサ素子１０１の幅方向（前後方向及び上下方向に垂直な方向）を左右方向とする。

[0018] ガスセンサ１００は、例えば車両の排ガス管などの配管に取り付けられて、被測定ガスとしての排気ガスに含まれるＮＯｘやO_2等の特定ガスの濃度を測定するために用いられる。本実施形態では、ガスセンサ１００は特定ガス濃度としてＮＯｘ濃度を測定するものとした。ガスセンサ１００は、センサ素子１０１を備えている。センサ素子１０１は、素子本体１０２と、素子本体１０２を被覆する多孔質の保護層８４と、を備えている。なお、素子本体１０２は、センサ素子１０１のうち保護層８４以外の部分を指す。

[0019] 図２に示すように、センサ素子１０１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構造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。係るセンサ素子１０１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。

[0020] センサ素子１０１の一先端部（前方向の端部）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。

[0021] 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。

[0022] 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。なお、ガス導入口１０から第２内部空所４０までの空間を被測定ガス流通部９と称する。被測定ガス流通部９は、略直方体形状に形成されている。被測定ガス流通部９の長手方向は前後方向と平行である。

[0023] また、被測定ガス流通部９よりも先端側から遠い位置には、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基準ガス導入空間４３が設けられている。基準ガス導入空間４３には、ＮＯｘ濃度の測定を行う際の基準ガスとして、例えば大気が導入される。

[0024] 大気導入層４８は、多孔質セラミックスからなる層であって、大気導入層４８には基準ガス導入空間４３を通じて基準ガスが導入されるようになっている。また、大気導入層４８は、基準電極４２を被覆するように形成されている。

[0025] 基準電極４２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４３につながる大気導入層４８が設けられている。また、後述するように、基準電極４２を用いて第１内部空所２０内や第２内部空所４０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。

[0026] 被測定ガス流通部９において、ガス導入口１０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１０を通じて外部空間からセンサ素子１０１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１１は、ガス導入口１０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。緩衝空間１２は、第１拡散律速部１１より導入された被測定ガスを第２拡散律速部１３へと導くために設けられた空間である。第２拡散律速部１３は、緩衝空間１２から第１内部空所２０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。被測定ガスが、センサ素子１０１外部から第１内部空所２０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１０からセンサ素子１０１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２０へ導入されるのではなく、第１拡散律速部１１、緩衝空間１２、第２拡散律速部１３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２０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２０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２０は、第２拡散律速部１３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２１が作動することによって調整される。

[0027] 主ポンプセル２１は、第１内部空所２０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２２ａを有する内側ポンプ電極２２と、第２固体電解質層６の上面の天井電極部２２ａと対応する領域に設けられた外側ポンプ電極２３と、これらの電極に挟まれた第２固体電解質層６によって構成されてなる電気化学的ポンプセルである。

[0028] 内側ポンプ電極２２は、第１内部空所２０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。

[0029] 内側ポンプ電極２２と外側ポンプ電極２３とは、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

る。なお、被測定ガスに接触する内側ポンプ電極２２は、被測定ガス中のＮＯｘ成分に対する還元能力を弱めた材料を用いて形成される。

[0030] 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との間に所望のポンプ電圧Ｖｐ０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Ｉｐ０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。

[0031] 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。

[0032] 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Ｖ０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、起電力Ｖ０が目標値となるように可変電源２５のポンプ電圧Ｖｐ０をフィードバック制御することでポンプ電流Ｉｐ０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。

[0033] 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。

[0034] 第２内部空所４０は、第３拡散律速部３０を通じて導入された被測定ガス中の窒素酸化物（ＮＯｘ）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。ＮＯｘ濃度の測定は、主として、補助ポンプセル５０により酸素濃度が調整された第２内部空所４０において、さらに、測定用ポンプセル４１の動作によりＮＯｘ濃度が測定される。

[0035] 第２内部空所４０では、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が行われるようになっている。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ＮＯｘ濃度測定が可能となる。

[0036] 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。

[0037] 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。なお、補助ポンプ電極５１についても、内側ポンプ電極２２と同様に、被測定ガス中のＮＯｘ成分に対する還元能力を弱めた材料を用いて形成される。

[0038] 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Ｖｐ１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。

[0039] 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。

[0040] なお、この補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル８１にて検出される起電力Ｖ１に基づいて電圧制御される可変電源５２にて、補助ポンプセル５０がポンピングを行う。これにより第２内部空所４０内の雰囲気中の酸素分圧は、ＮＯｘ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。

[0041] また、これとともに、そのポンプ電流Ｉｐ１が、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル８０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Ｉｐ１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８０に入力され、その起電力Ｖ０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ように制御されている。ＮＯｘセンサとして使用する際は、主ポンプセル２１と補助ポンプセル５０との働きによって、第２内部空所４０内での酸素濃度は約０．００１ｐｐｍ程度の一定の値に保たれる。

[0042] 測定用ポンプセル４１は、第２内部空所４０内において、被測定ガス中のＮＯｘ濃度の測定を行う。測定用ポンプセル４１は、第２内部空所４０に面する第１固体電解質層４の上面であって第３拡散律速部３０から離間した位置に設けられた測定電極４４と、外側ポンプ電極２３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。

[0043] 測定電極４４は、多孔質サーメット電極である。測定電極４４は、第２内部空所４０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。さらに、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。

[0044] 第４拡散律速部４５は、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、測定電極４４に流入するＮＯｘの量を制限する役割を担うとともに、測定電極４４の保護膜としても機能する。測定用ポンプセル４１においては、測定電極４４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Ｉｐ２として検出することができる。

[0045] また、測定電極４４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４４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、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル８２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８２にて検出された起電力Ｖ２に基づいて可変電源４６が制御される。

[0046] 第２内部空所４０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４５を通じて測定電極４４に到達することとなる。測定電極４４の周囲の被測定ガス中の窒素酸化物は還元されて（$2NO \rightarrow N_2 + O_2$）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４１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８２にて検出された起電力Ｖ２が一定（目標値）となるように可変電源４６の電圧Ｖｐ２が制御される。測定電極４４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４１におけるポンプ電流Ｉｐ２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。

[0047] また、測定電極４４と、第１固体電解質層４と、第３基板層３と基準電極４２を組み合わせて、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４４の周りの雰囲気中のＮＯｘ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ＮＯｘ成分の濃度を求めることも可能である。

[0048] また、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２３と、基準電極４２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Ｖｒｅｆ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。

[0049] 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（ＮＯｘ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ＮＯｘの濃度に略比例して、ＮＯｘ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Ｉｐ２に基づいて、被測定ガス中のＮＯｘ濃度を知ることができるようになっている。

[0050] さらに、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。

[0051] 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を外部電源と接続することによって、外部からヒータ部７０へ給電することができるようになっている。

[0052] 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を通して外部より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。

[0053] また、ヒータ７２は、第１内部空所２０から第２内部空所４０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。

[0054] 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との間の電気的絶縁性、および、第３基板層３とヒータ７２との間の電気的絶縁性を得る目的で形成されている。

[0055] 圧力放散孔７５は、第３基板層３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。

[0056] 素子本体１０２は、図１～４に示すように、一部が多孔質の保護層８４により被覆されている。ここで、センサ素子１０１は直方体形状であるため、図１～図４に示すように、素子本体１０２（より具体的には各層１～６）の外表面として、第１面１０２ａ（上面），第２面１０２ｂ（下面），第３面１０２ｃ（左側面），第４面１０２ｄ（右側面），第５面１０２ｅ（前端面），第６面１０２ｆ（後端面）、の６面を有している。保護層８４は、素子本体１０２の６個の表面（第１～第６面１０２ａ～１０２ｆ）のうち５面（第１～第５面１０２ａ～１０２ｅ）にそれぞれ形成された第１～第５保護層８４ａ～８４ｅを備えている。第５保護層８４ｅ（導入口保護層の一例）は、素子本体１０２の長手方向（ここでは前後方向）の一端面である第５面１０２ｅと、第５面１０２ｅに開口しているガス導入口１０とを覆っている（図３参照）。第１～第４保護層８４ａ～８４ｄ（隣接面保護層の一例）は、第５面１０２ｅの辺で第５面１０２ｅと接する４個の面（第１～第４面１０２ａ～１０２ｄ，隣接面の一例）を覆っている（図３，４参照）。第１～第５保護層８４ａ～８４ｅを保護層８４と総称する。保護層８４は、素子本体１０２の一部を被覆して、その部分を保護する。保護層８４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。

[0057] 第１保護層８４ａは、図３，４に示すように、第１内部空間９０ａと、第１内部空間９０ａよりも外側に位置する第１外側保護層８５ａと、第１内部空間９０ａよりも内側に位置する第１内側保護層８６ａと、を有している。第１内側保護層８６ａは第１面１０２ａに接触している。第１内側保護層８６ａは、外側ポンプ電極２３を被覆している。同様に、第２保護層８４ｂは、第２内部空間９０ｂと、第２外側保護層８５ｂと、第２内側保護層８６ｂと、を有している。第２内側保護層８６ｂは、第２面１０２ｂに接触している。第３保護層８４ｃは、第３内部空間９０ｃと、第３内部空間９０ｃより

も外側に位置する第３外側保護層８５ｃと、を有している。第３保護層８４ｃは、第３内部空間９０ｃよりも内側には保護層を備えない。そのため、第３内部空間９０ｃには第３面１０２ｃが露出している（図４参照）。同様に、第４，第５保護層８４ｄ，８４ｅは、第４，第５内部空間９０ｄ，９０ｅと、第４，第５外側保護層８５ｄ，８５ｅと、を有している。第４，第５内部空間９０ｄ，９０ｅには、それぞれ、第４，第５面１０２ｄ，１０２ｅが露出している（図３，４参照）。第５内部空間９０ｅには、ガス導入口１０が露出している。第１～第５外側保護層８５ａ～８５ｅを外側保護層８５と総称し、第１，第２内側保護層８６ａ，８６ｂを内側保護層８６と総称し、第１～第５内部空間９０ａ～９０ｅを内部空間９０と総称する。また、第１～第５内部空間９０ａ～９０ｅの各々の内周面を第１～第５内周面９４ａ～９４ｅとし、これらを内周面９４と総称する。

[0058] 第１～第５外側保護層８５ａ～８５ｅは、互いに隣接する層同士が接続されており、外側保護層８５全体で素子本体１０２の先端部分を覆っている。第１，第２内側保護層８６ａ，８６ｂは、それぞれ、第１，第２面１０２ａ，１０２ｂのうち第１，第２外側保護層８５ａ，８５ｂで覆われる部分を直接覆っている。そのため、第１，第２内部空間９０ａ，９０ｂには第１，第２面１０２ａ，１０２ｂは露出していない。第１～第５内部空間９０ａ～９０ｅは、互いに隣接する空間同士が直接的に連通しており、内部空間９０全体で一つの空間を形成している。「直接的に連通する」は、保護層８４（ここでは外側保護層８５及び内側保護層８６）中の気孔を介さずに連通することを意味する。そして、外側保護層８５と内側保護層８６とは保護層８４の後端部でのみ接触している（図３参照）。より具体的には、第１外側保護層８５ａと第１内側保護層８６ａとが後端部で接触し、同様に第２外側保護層８５ｂと第２内側保護層８６ｂとが後端部で接触している。外側保護層８５のうち第３，第４外側保護層８５ｃ，８５ｄは、後端部でのみ第３，第４面１０２ｃ，１０２ｄと接触している。第５外側保護層８５ｅは、素子本体１０２とは接触していない。

[0059] 第１保護層８４ａは、第１面１０２ａに垂直な方向から見たときに、第１面１０２ａのうち素子本体１０２の前端から後方に向かって距離Ｌ（図３参照）までの領域全体と重複している。第２～第４保護層８４ｂ～８４ｄについても同様である。また、第１～第４外側保護層８５ａ～８５ｄ及び第１，第２内側保護層８６ａ，８６ｂの各々についても同様である。第５保護層８４ｅは、第５面１０２ｅに垂直な方向から見たときに（ここでは前から後に向かう方向に沿って見たときに）、第５面１０２ｅ全体と重複している。すなわち、第５保護層８４ｅは、ガス導入口１０を含む第５面１０２ｅ全体を覆っている。保護層８４は多孔質体であるため、被測定ガスは保護層８４の内部を流通してガス導入口１０及び被測定ガス流通部９の内部に到達可能である。

[0060] 図３に示した距離Ｌは、ガスセンサ１００において素子本体１０２が被測定ガスに晒される範囲や、被測定ガス流通部９の位置などに基づいて、（０＜距離Ｌ＜素子本体１０２の長手方向の長さ）の範囲で定められている。また、距離Ｌは、素子本体１０２の内部に設けられた被測定ガス流通部９の前後方向の長さよりも長くなるように定められていることが好ましい。被測定ガス流通部９は、図２～４に示すように長手方向が素子本体１０２の長手方向（ここでは前後方向）に沿っており、距離Ｌは被測定ガス流通部９の長手方向の長さよりも長いことになる。また、本実施形態では、図１に示すように、素子本体１０２は前後方向の長さと、左右方向の幅と、上下方向の厚さとがそれぞれ異なっており、長さ＞幅＞厚さとなっている。また、距離Ｌは素子本体１０２の幅及び厚さよりも大きい値である。

[0061] 保護層８４は、例えばアルミナ多孔質体、ジルコニア多孔質体、スピネル多孔質体、コージェライト多孔質体，チタニア多孔質体、マグネシア多孔質体などの多孔質体からなるものである。本実施形態では、保護層８４はアルミナ多孔質体からなるものとした。特に限定するものではないが、保護層８４の膜厚は例えば１００μｍ～１０００μｍであり、保護層８４の気孔率は例えば５％～８５％である。外側保護層８５の厚さは、例えば５０μｍ～８

００μｍとしてもよい。内側保護層８６の厚さは、例えば５μｍ～５０μｍとしてもよい。内部空間９０の厚さ（高さ）は、例えば５μｍ～８００μｍとしてもよい。外側保護層８５と内側保護層８６とは気孔率や材質などが異なっていてもよい。外側保護層８５及び内側保護層８６の少なくとも一方が、複数の層を有していてもよい。

[0062] 第５内部空間９０ｅの第５内周面９４ｅの算術平均粗さＲａｐは、比較的大きい値になっている。具体的には、算術平均粗さＲａｐは、８μｍ以上であるか又は保護層８４のうち素子本体１０２との接着面９７の算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たしている。詳細は後述するが、これにより、第５内部空間９０ｅ内に乱流が生じて、センサ素子１０１が検出するＮＯｘ濃度のばらつきを抑制できる。本実施形態では、第５内周面９４ｅは、第５外側保護層８５ｅの内側（素子本体１０２側）の面である第５外側内周面９５ｅのみを有している（図３参照）。そのため、この第５外側内周面９５ｅの算術平均粗さＲａの値を、算術平均粗さＲａｐとする。また、本実施形態では、接着面９７は、第１内側保護層８６ａと第１面１０２ａとの接着面である第１接着面９７ａと、第２内側保護層８６ｂと第２面１０２ｂとの接着面である第２接着面９７ｂと、を有している。このため、第１接着面９７ａの算術平均粗さＲａと第２接着面９７ｂの算術平均粗さＲａとの平均値を、算術平均粗さＲａｃとする。本実施形態では、算術平均粗さＲａｐは、上述した２つの条件をいずれも満たしているものとした。

[0063] 算術平均粗さＲａｐは、１０μｍ以上であることが好ましい。算術平均粗さＲａｐが１０μｍ以上では、センサ素子１０１が検出するＮＯｘ濃度のばらつきを抑制する効果がより高まる。算術平均粗さＲａｐは、２０μｍ以上としてもよいし、３０μｍ以上としてもよい。算術平均粗さＲａｐは、１００μｍ以下としてもよい。算術平均粗さＲａｃは、０．１μｍ以上１．０μｍ以下であってもよい。算術平均粗さＲａｃが０．１μｍ以上では、素子本体１０２と保護層８４との密着強度が確保できる。算術平均粗さＲａｃが１．０μｍ以下では、保護層８４の強度を確保できる。

[0064] ここで、算術平均粗さＲａｐは、保護層８４を切断して測定対象となる内周面（ここでは第５外側内周面９５ｅ）を露出させ、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１：２０１３に準じた方法で光干渉計を用いて測定した値とする。また、算術平均粗さＲａｃは、以下のように測定した値とする。まず、接着面９７に垂直な断面を観察面とするようにセンサ素子１０１を切断し、切断面の樹脂埋め及び研磨を行って観察用試料とする。次に、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）の倍率を３００倍に設定し、視野をおよそ３５０μｍ×２５０μｍの範囲として用意した観察用試料の観察面を撮影する。次に得られた画像の各画素の輝度データに基づき、全ての画素について輝度のヒストグラムを作成する。そして、ヒストグラムに現れる３つの山の間（谷）の部分の輝度値を閾値に設定し、各画素の輝度と閾値とを比較することで、各画素の輝度を３値化する。これにより、各画素が保護層８４の構成粒子，保護層８４の気孔，素子本体１０２のいずれであるかを区別する。そして、保護層８４の構成粒子と素子本体１０２との境界線を作図して、この境界線を、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１：２０１３で定義される接着面９７の「実表面の断面曲線」とする。そして、この実表面の断面曲線に基づいて、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１：２０１３に準じた方法で画像処理を行って測定した算術平均粗さＲａを、算術平均粗さＲａｃとする。

[0065] また、第５内部空間９０ｅに直接的に連通している第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄは、内周面の算術平均粗さが比較的大きい値であることが好ましい。具体的には、第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄの第１～第４内周面９４ａ～９４ｄの算術平均粗さＲａｓが、８μｍ以上であるか又は算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たしていることが好ましい。ここで、第１～第４内周面９４ａ～９４ｄの算術平均粗さＲａｓを、それぞれ算術平均粗さＲａ１ｓ～Ｒａ４ｓとする。この場合、算術平均粗さＲａ１ｓ～Ｒａ４ｓのうち１以上が、上述した２つの条件の少なくとも一方を満たしていることが好ましい。

[0066] 算術平均粗さＲａ１ｓについて説明する。本実施形態では、第１内周面９

４ａは、第１外側保護層８５ａの内側（素子本体１０２側）の面である第１外側内周面９５ａと、第１内側保護層８６ａの外側（第１内部空間９０ａ側）の面である第１内側内周面９６ａと、を有している（図３参照）。この場合、第１外側内周面９５ａと第１内側内周面９６ａとの少なくとも一方の算術平均粗さＲａを算術平均粗さＲａ１ｓとしたときに、この算術平均粗さＲａ１ｓが上述した２つの条件の少なくとも一方を満たしていることが好ましい。言い換えると、第１外側内周面９５ａと第１内側内周面９６ａとの少なくとも一方の算術平均粗さＲａが、上述した２つの条件の少なくとも一方を満たしていることが好ましい。本実施形態では、第１外側内周面９５ａの算術平均粗さＲａ（＝Ｒａ１ｓ）が、上述した２つの条件をいずれも満たしているものとした。

[0067] 算術平均粗さＲａ２ｓについて説明する。本実施形態では、第２内周面９４ｂは、第２外側保護層８５ｂの内側（素子本体１０２側）の面である第２外側内周面９５ｂと、第２内側保護層８６ｂの外側（第２内部空間９０ｂ側）の面である第２内側内周面９６ｂと、を有している（図３参照）。この場合、算術平均粗さＲａ１ｓと同様に、第２外側内周面９５ｂと第２内側内周面９６ｂとの少なくとも一方の算術平均粗さＲａを算術平均粗さＲａ２ｓとしたときに、この算術平均粗さＲａ２ｓが上述した２つの条件の少なくとも一方を満たしていることが好ましい。本実施形態では、第２外側内周面９５ｂの算術平均粗さＲａ（＝Ｒａ２ｓ）が、上述した２つの条件をいずれも満たしているものとした。

[0068] 算術平均粗さＲａ３ｓについて説明する。本実施形態では、第３内周面９４ｃは、第３外側保護層８５ｃの内側（素子本体１０２側）の面である第３外側内周面９５ｃのみを有している（図４参照）。そのため、この第３外側内周面９５ｃの算術平均粗さＲａの値を、算術平均粗さＲａ３ｓとする。同様に、第４内周面９４ｄは、第４外側保護層８５ｄの内側（素子本体１０２側）の面である第４外側内周面９５ｄのみを有している（図４参照）。そのため、この第４外側内周面９５ｄの算術平均粗さＲａの値を、算術平均粗さ

Ｒａ４ｓとする。本実施形態では、算術平均粗さＲａ３ｓ，Ｒａ４ｓの各々が、上述した２つの条件をいずれも満たしているものとした。

[0069] 算術平均粗さＲａ１ｓ～Ｒａ４ｓは、算術平均粗さＲａｐと同様に、保護層８４を切断して測定対象となる内周面（ここでは第１～第４外側内周面９５ａ～９４ｄ）を露出させ、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１：２０１３に準じた方法で光干渉計を用いて測定した値とする。

[0070] また、図３，４からわかるように、第１～第５内周面９４ａ～９４ｅは、いずれも外側保護層８５の内側（素子本体１０２側）の内周面である。そのため、本実施形態では、算術平均粗さＲａ１ｓ～Ｒａ４ｓは同じ値とし、且つこれらと算術平均粗さＲａｐも同じ値とした。ただし、算術平均粗さＲａｐ，Ｒａ１ｓ～Ｒａ４ｓの各々が異なる値であってもよい。また、算術平均粗さＲａｓ（より具体的には算術平均粗さＲａ１ｓ～Ｒａ４ｓのうち１以上）は、１０μｍ以上としてもよいし、２０μｍ以上としてもよいし、３０μｍ以上としてもよい。算術平均粗さＲａｓは、１００μｍ以下としてもよい。

[0071] こうして構成されたガスセンサ１００の製造方法を以下に説明する。ガスセンサ１００の製造方法では、まず素子本体１０２を製造し、次に素子本体１０２に保護層８４を形成してセンサ素子１０１を製造する。

[0072] 素子本体１０２を製造する方法について説明する。まず、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。そして、各層１～６のそれぞれに対応して、各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９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。次に、各セラミックスグリーンシートに各電極やヒータ等のパターンを印刷する。このように各種のパターンを形成したあと、グリーンシートを乾燥する。その後、それらを積層して積層体とする。なお、積層体のうち被測定ガス流通部９などの空間となる部分には、焼成時に消失する消失体（例えばカーボン，テオブロミンなどの有機材料）を充填し

ておいてもよい。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、所定の焼成温度で焼成して、素子本体１０２を得る。

[0073] 次に、素子本体１０２に保護層８４を形成する方法について説明する。まず、素子本体１０２の表面に、内側保護層８６を形成する。内側保護層８６の形成は、モールドキャスト法，スクリーン印刷，ディッピング，プラズマ溶射などの種々の方法により行うことができる。スクリーン印刷又はプラズマ溶射によって内側保護層８６を形成する場合、第１～第５内側保護層８６ａ～８６ｅを１つずつ形成してもよい。次に、内側保護層８６上に消失体を塗布及び乾燥することで、内部空間９０の形状の消失体を形成する。消失体の塗布は、例えばスクリーン印刷，グラビア印刷，インクジェット印刷などによって行うことができる。また、塗布及び乾燥を複数回繰り返して消失体を形成しても良い。消失体の材料としては、上述したカーボン，テオブロミンなどの有機材料の他、ビニル系樹脂などの熱分解製のポリマーが挙げられる。続いて、内側保護層８６及び消失体の外側に外側保護層８５を形成する。外側保護層８５は、内側保護層８６と同様の手法により形成することができる。これにより、内部空間９０の形状の消失体を備えた保護層８４が形成される。その後、消失体を燃焼により消失させる。これにより、消失体の部分が内部空間９０となり、内部空間９０を有する保護層８４が形成される。このようにして素子本体１０２に保護層８４を形成し、センサ素子１０１を得る。なお、モールドキャスト法，スクリーン印刷又はディッピングにより保護層８４を形成する際には、外側保護層８５及び内側保護層８６となるスラリーを固化や乾燥させた後に、スラリーを焼成して保護層８４とする。この場合、保護層８４の焼成と消失体の燃焼とを同時に行ってもよい。また、プラズマ溶射により外側保護層８５及び内側保護層８６を形成する場合には、両者の形成後に消失体を燃焼により消失させればよい。

[0074] 算術平均粗さＲａｐ，Ｒａｓを比較的大きくするための方法としては、例えば以下が挙げられる。まず、第１～第５外側内周面９５ａ～９５ｅの算術

平均粗さＲａを大きくすることで算術平均粗さＲａｐ，Ｒａｓを比較的大きくする場合について説明する。この場合、例えば外側保護層８５をプラズマ溶射で形成することとし、プラズマ溶射に用いるプラズマ発生用ガスの量を少なくしたり，プラズマガンと素子本体１０２との距離を大きくしたりすることによって、外側保護層８５の構成粒子が消失体に衝突する速度を比較的弱くする。これにより、消失体への衝突時に外側保護層８５の構成粒子がつぶれて平坦になるのを抑制して、第１～第５外側内周面９５ａ～９５ｅの算術平均粗さＲａを大きくすることができる。また、消失体に柔らかい材質を用いることによっても、消失体への衝突時に外側保護層８５の構成粒子がつぶれるのを抑制でき、同様に第１～第５外側内周面９５ａ～９５ｅの算術平均粗さＲａを大きくすることができる。あるいは、プラズマ溶射に用いる粉末溶射材料（外側保護層８５の構成粒子となる原料粉末）の粒径を大きくすることによって、第１～第５外側内周面９５ａ～９５ｅの算術平均粗さＲａを大きくすることもできる。第１，第２内側内周面９６ａ，９６ｂの算術平均粗さＲａを大きくする方法としては、例えば、内側保護層８６が厚さ方向に複数の層からなるようにして、素子本体１０２に接着される層の形成に用いる構成粒子よりも内部空間９０に露出する層の形成に用いる構成粒子の粒径を大きくすることが挙げられる。あるいは、内側保護層８６を形成した後に、第１，第２内側内周面９６ａ，９６ｂを荒らすことで算術平均粗さＲａを大きくしてもよい。

[0075] また、保護層８４が厚さ方向に複数の層（ここでは外側保護層８５及び内側保護層８６）を有する場合、最も内側の層（ここでは内側保護層８６）は、例えばモールドキャスト法，スクリーン印刷又はディッピングを用いてスラリーを素子本体１０２の表面上に形成し、素子本体１０２と一体的にスラリーを焼成して内側保護層８６を形成することが好ましい。素子本体１０２の表面は比較的算術平均粗さＲａが小さい場合が多く、素子本体１０２に直接接着する内側保護層８６は素子本体１０２との密着力が低くなりやすいが、一体的に焼成することで素子本体１０２と内側保護層８６との密着力を高

めることができる。また、内側保護層８６のうち外側保護層８５と接触する面（ここでは内側保護層８６の表面のうち後端部分）は、素子本体１０２の表面と比べて算術平均粗さＲａの値が大きいことが好ましい。こうすることで、内側保護層８６と外側保護層８５との密着力を高めることができる。内側保護層８６のうち外側保護層８５と接触する面の算術平均粗さＲａは、１μｍ以上１０μｍ以下としてもよいし、１μｍ以上５μｍ以下としてもよい。内側保護層８６のうち外側保護層８５と接触する面だけでなく、内部空間９０に露出する第１，第２内側内周面９６ａ，９６ｂも含めて、算術平均粗さＲａが１μｍ以上１０μｍ以下であってもよいし、１μｍ以上５μｍ以下であってもよい。

[0076] また、外側保護層８５を作製する場合には、外側保護層８５（第１～第５外側保護層８５ａ～８５ｅ）全体を一体的にキャップ状（有底筒状、１面が開口した箱状、とも称する）の保護層として作製してもよい。例えば、モールドキャスト法を用いて外側保護層８５の形状をしたキャップ状の未焼成体を作製し、そのキャップ状の未焼成体の内側に素子本体１０２（内側保護層８６を備える場合は素子本体１０２及び内側保護層８６）の先端側を挿入してから未焼成体を焼成することで、外側保護層８５を作製してもよい。この場合、未焼成体の形状を内側に柱状部又は段差部などの空間支持部を有する形状としておくことで（したがって焼成後の未焼成体である外側保護層８５も空間支持部を有することになる）、内部空間９０の形状の消失体を用いずに空間支持部によって外側保護層８５と素子本体１０２との間に内部空間９０を形成することもできる。また、キャップ状の未焼成体に素子本体１０２を挿入する方法で外側保護層８５を作製する場合、外側保護層８５と素子本体１０２との間の内部空間９０が素子本体１０２の後端側に向けた開口を有する場合がある。この場合、例えばプラズマ溶射などによりこの開口を塞ぐように目封止部を形成してもよい。目封止部は、外側保護層８５と主成分が同じ多孔質体であることが好ましい。また、外側保護層８５となる未焼成体を作製する際の成形型の表面の凹凸の形状（表面の粗さ）によって、算術平

均粗さＲａｐ，Ｒａｓを調整することもできる。

[0077] このようにしてセンサ素子１０１を得ると、所定のハウジングに収容してガスセンサ１００の本体（図示せず）に組み込み、各電源等を接続することで、ガスセンサ１００が得られる。

[0078] こうして構成されたガスセンサ１００の使用時には、配管内の被測定ガスがセンサ素子１０１に到達し、保護層８４を通過してガス導入口１０内に流入する。そして、センサ素子１０１は、ガス導入口１０から被測定ガス流通部９内に流入した被測定ガス中のＮＯｘ濃度を、測定電極４４と基準電極４２との間の電圧（ここでは起電力Ｖ２）に基づいて検出する。例えば、起電力Ｖ２の値、又は起電力Ｖ２が一定となるように電圧Ｖｐ２を制御することで流れるポンプ電流Ｉｐ２の値をセンサ素子１０１から出力させる（測定する）ことで、特定ガス濃度を表す値が得られる。

[0079] そして、本実施形態のセンサ素子１０１は、導入口保護層（ここでは第５保護層８４ｅ）の第５内周面９４ｅ（ここでは第５外側内周面９５ｅ）の算術平均粗さＲａｐが、８μｍ以上であるか又は保護層８４のうち素子本体１０２との接着面９７の算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たしている。すなわち、第５外側内周面９５ｅの算術平均粗さＲａｐが比較的大きくなっており、第５外側内周面９５ｅの凹凸が比較的大きくなっている。これにより、被測定ガスが保護層８４の外側から第５内部空間９０ｅを通過してガス導入口１０に到達する際に、第５外側内周面９５ｅの凹凸によって第５内部空間９０ｅ内の被測定ガスに乱流が生じる。そして、乱流によって被測定ガスが攪拌されて、被測定ガス中のＮＯｘ濃度が均一化される。したがって、被測定ガス流通部９内に導入される被測定ガス中のＮＯｘ濃度のばらつきが抑制されるため、ＮＯｘ濃度のばらつきに起因する測定電極４４と基準電極４２との間の起電力Ｖ２の変動が抑制される。これにより、センサ素子１０１が検出するＮＯｘ濃度のばらつきを抑制できる。

[0080] 以上詳述した本実施形態のガスセンサ１００によれば、センサ素子１０１は、被測定ガス流通部９の内周面上に配設された測定電極４４と、特定ガス

濃度（ここではＮＯｘ濃度）の検出の基準となる基準ガス（ここでは大気）に晒される基準電極４２と、を備えている。センサ素子１０１は、素子本体１０２の表面のうち被測定ガス流通部９の入口であるガス導入口１０とそのガス導入口１０が開口している第５面１０２ｅの少なくとも一部とを覆う導入口保護層（ここでは第５保護層８４ｅ）を備えている。そして、第５保護層８４ｅが有する第５内部空間９０ｅの第５内周面９４ｅ（ここでは第５外側内周面９５ｅ）の算術平均粗さＲａｐが、８μｍ以上であるか又は保護層８４のうち素子本体１０２との接着面９７の算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たしている。すなわち、第５外側内周面９５ｅの算術平均粗さＲａｐが比較的大きくなっている。これにより、センサ素子１０１が検出するＮＯｘ濃度のばらつきを抑制できる。

[0081] また、算術平均粗さＲａｐが１００μｍより大きいと導入口保護層（ここでは第５保護層８４ｅ）が有する第５内部空間９０ｅの第５内周面９４ｅ（ここでは第５外側内周面９５ｅ）の凹凸によって被測定ガスが流れにくくなり、ガス導入口１０に被測定ガスが到達しにくくなってセンサ素子１０１の応答性が低下する場合がある。算術平均粗さＲａｐが１００μｍ以下では、そのような応答性の低下を抑制できる。

[0082] また、算術平均粗さＲａｐが１０μｍ以上であることで、センサ素子１０１が検出するＮＯｘ濃度のばらつきを抑制する効果がより高まる。算術平均粗さＲａｃが０．１μｍ以上であることで、素子本体１０２と保護層８４との密着強度が確保できる。算術平均粗さＲａｃが１．０μｍ以下であることで、保護層８４の強度を確保できる。

[0083] さらに、素子本体１０２の表面は、ガス導入口１０が開口している第５面１０２ｅと、第５面１０２ｅの辺で第５面１０２ｅに接する複数の隣接面（ここでは第１～第４面１０２ａ～１０２ｄ）と、を有している。保護層８４は、第１～第４面１０２ａ～１０２ｄを覆う隣接面保護層（ここでは第１～第４保護層８４ａ～８４ｄ）を有しており、第１～第４保護層８４ａ～８４ｄは、第５保護層８４ｅの第５内部空間９０ｅと直接的に連通し、且つ、内

周面（ここでは第１～第４内周面９４ａ～９４ｄ）の算術平均粗さＲａｓ（ここではＲａ１ｓ～Ｒａ４ｓの各々）が８μｍ以上であるか又は算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たす第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄを有している。ここで、センサ素子１０１の使用時には、被測定ガスに含まれる水分がセンサ素子１０１の表面に付着する場合がある。素子本体１０２は、上述したようにヒータ７２により固体電解質が活性化する温度（例えば８００℃など）に調整されており、付着した水分により素子本体１０２の温度が急激に低下すると、熱衝撃で素子本体１０２にクラックが生じる場合がある。本実施形態のセンサ素子１０１では、第１～第４保護層８４ａ～８４ｄが存在することによって、素子本体１０２の温度の急激な低下を抑制できるため、素子本体１０２の耐被水性が向上する。しかも、第１～第４保護層８４ａ～８４ｄは第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄを有するため、第１～第４保護層８４ａ～８４ｄの外側から素子本体１０２へ向かう第１～第４保護層８４ａ～８４ｄの各々の厚さ方向の熱伝導を、第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄによって抑制でき、素子本体１０２の耐被水性がより向上する。また、第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄと第５内部空間９０ｅとが直接的に連通していることで、第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄが比較的広くなっており、素子本体１０２の耐被水性がさらに向上する。さらに、第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄの第１～第４内周面９４ａ～９４ｄの算術平均粗さＲａｓが、８μｍ以上であるか又は算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たしている。すなわち、第１～第４保護層８４ａ～８４ｄは、第１～第４内周面９４ａ～９４ｄの算術平均粗さＲａｓが比較的大きい第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄを有している。これにより、第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄの凹凸によって第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄ内の被測定ガスに乱流が生じ、第５内部空間９０ｅから第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄに被測定ガスが流入しにくくなる。したがって、第５内部空間９０ｅ内の被測定ガスがガス導入口１０から被測定ガス流通部９に流入しやすくなり、センサ素子１０１の応答性が向上する。

すなわち、第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄと第５内部空間９０ｅとが直接的に連通していることで素子本体１０２の耐被水性を向上させつつ、算術平均粗さＲａｓを比較的大きくすることで両空間が直接的に連通していることによる応答性の低下を抑制できる。

[0084] さらにまた、素子本体１０２は、長手方向に垂直な積層方向（上下方向）に固体電解質体を複数積層した積層体である。また、素子本体１０２の表面は、長手方向の端面である第５面１０２ｅと、第５面１０２ｅの辺で第５面１０２ｅに接する複数の隣接面（ここでは第１～第４面１０２ａ～１０２ｄ）と、を有している。そして、保護層８４は、第１～第４面１０２ａ～１０２ｄを覆う隣接面保護層（ここでは第１～第４保護層８４ａ～８４ｄ）を有している。第１～第４保護層８４ａ～８４ｄは、第１～第４面１０２ａ～１０２ｄのうち積層方向の両端に位置する上面（ここでは第１面１０２ａ）及び下面（ここでは第２面１０２ｂ）を覆う部分（ここでは第１，第２保護層８４ａ，８４ｂ）に、それぞれ、第１，第２内部空間９０ａ，９０ｂと、第１，第２内部空間９０ａ，９０ｂよりも外側に位置する第１，第２外側保護層８５ａ，８５ｂと、第１，第２内部空間９０ａ，９０ｂよりも内側に位置し素子本体１０２の表面に接着している第１，第２内側保護層８６ａ，８６ｂと、を有している。このように第１面１０２ａ及び第２面１０２ｂに接する第１，第２内側保護層８６ａ，８６ｂが存在することで、素子本体１０２（正確には素子本体１０２及び第１，第２内側保護層８６ａ，８６ｂ）の熱容量が大きくなる。したがって、外部から素子本体１０２側に熱衝撃が到達したとしても、素子本体１０２の急激な温度変化が抑制される。その結果、素子本体１０２の耐被水性が向上する。

[0085] 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。

[0086] 例えば、上述した実施形態では、保護層８４は内側保護層８６を備えていたが、保護層８４は内側保護層８６を備えなくてもよい。図５はこの場合の変形例である保護層１８４の断面図である。保護層１８４は、外側保護層８

５と内部空間９０とを備えており、素子本体１０２の表面である第１～第５面１０２ａ～１０２ｅは内部空間９０に露出している。この場合、保護層１８４の接着面９７は、外側保護層８５と素子本体１０２との接着面（例えば図５に示す第１，第２接着面９７ａ，９７ｂ）となるため、この接着面９７に基づいて算術平均粗さＲａｃが定まる。

[0087] 上述した実施形態では、内側保護層８６は第１，第２内側保護層８６ａ，８６ｂを有していたが、これに限られない。内側保護層８６は、第１～第５面１０２ａ～１０２ｅのうち１以上を覆っていればよい。例えば、図６，７に示す変形例の保護層２８４のように、内側保護層８６が第１～第５面１０２ａ～１０２ｅの各々を覆う第１～第５内側保護層８６ａ～８６ｅを備えていてもよい。保護層２８４では、第３～第５内周面９４ｃ～９４ｅは、第３～第５外側内周面９５ｃ～９５ｅ及び第３～第５内側内周面９６ｃ～９６ｅを有している。また、この場合、保護層２８４の接着面９７は、内側保護層８６と素子本体１０２との接着面（図６，７に示す第１～第５接着面９７ａ～９７ｅ）となるため、この接着面９７に基づいて算術平均粗さＲａｃが定まる。具体的には、図６，７の例では、第１～第５接着面９７ａ～９７ｅの各々の算術平均粗さＲａの平均値を、算術平均粗さＲａｃとする。図６，７の例では、第５面１０２ｅは第５内側保護層８６ｅで覆われているため、第５面１０２ｅ及びガス導入口１０はいずれも第５内部空間９０ｅに露出していない。

[0088] 上述した実施形態では、第１～第５内部空間９０ａ～９０ｅが互いに直接的に連通していたが、これに限られない。例えば、第５内部空間９０ｅは、第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄの少なくとも１つと直接的に連通していてもよいし、第１～第４内部空間９０ａ～９０ｄのいずれとも直接的には連通していなくてもよい。

[0089] 上述した実施形態では、第１～第５保護層８４ａ～８４ｅはそれぞれ１つの内部空間を有していたが、これに限らず２以上の内部空間を有していてもよい。なお、第５内部空間９０ｅが複数存在する場合、複数の第５内部空間

９０ｅのうち最もガス導入口１０に近い内部空間の内周面の算術平均粗さＲａの値を、算術平均粗さＲａｐとする。

[0090] 上述した実施形態では、保護層８４は第１～第５保護層８４ａ～８４ｅを有していたが、保護層８４は少なくとも導入口保護層（上述した実施形態では第５保護層８４ｅ）を備えていればよい。保護層８４は、隣接面保護層（上述した実施形態では第１～第４保護層８４ａ～８４ｄ）を有さなくてもよいし、少なくとも１つの隣接面保護層を有していてもよい。

[0091] 上述した実施形態では、被測定ガス流通部９は長手方向が素子本体１０２の長手方向と平行であったが、これに限られない。また、被測定ガス流通部９のガス導入口１０は第５面１０２ｅに開口していたが、第１面１０２ａに開口しているなど、他の面に開口していてもよい。換言すると、導入口保護層は第５保護層８４ｅに限られない。

[0092] 上述した実施形態では、素子本体１０２は直方体形状としたが、これに限らず、例えば長手方向を有する長尺な形状であってもよい。例えば、素子本体１０２は、多角柱や円柱の形状をしていてもよい。

[0093] 上述した実施形態では特に説明しなかったが、保護層８４が備える第１～第５内部空間９０ａ～９０ｅの各々は、保護層８４の構成材（例えば外側保護層８５及び内側保護層８６）中の気孔と区別できる大きさである。すなわち、外側保護層８５及び内側保護層８６中の気孔は、内部空間９０には含めない。内部空間９０（第１～第５内部空間９０ａ～９０ｅの各々）は、保護層８４内の気孔とは異なる気孔より大きい空間である。例えば、第１内部空間９０ａのうち第１面１０２ａの真上の領域に存在する部分の容積は、０．０３ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．０４ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．０７ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．５ｍｍ^{3}以上としてもよいし、１．５ｍｍ^{3}以上としてもよい。第２内部空間９０ｂのうち第２面１０２ｂの真下の領域に存在する部分の容積は、０．０３ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．０４ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．０７ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．５ｍｍ^{3}以上としてもよいし、１．５ｍｍ^{3}以上としてもよい。第３内部空間９０ｃのうち第３面

１０２ｃの左方の領域に存在する部分の容積は、０．０１５ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．２ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．４ｍｍ^{3}以上としてもよい。第４内部空間９０ｄのうち第４面１０２ｄの右方の領域に存在する部分の容積は、０．０１５ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．２ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．４ｍｍ^{3}以上としてもよい。第５内部空間９０ｅのうち第５面１０２ｅの前方の領域に存在する部分の容積は、０．０１０ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．１ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．２ｍｍ^{3}以上としてもよいし、０．３ｍｍ^{3}以上としてもよい。ここで、「第１面１０２ａの真上の領域」は、第１面１０２ａに対して第１面１０２ａに垂直な方向に存在する領域を意味し、第１面１０２ａの左上，右上などは含まない。「第２面１０２ｂの真下の領域」，「第３面１０２ｃの左方の領域」，「第４面１０２ｄの右方の領域」，及び「第５面１０２ｅの前方の領域」についても同様である。また、第１内部空間９０ａが複数の空間を有する場合は、複数の空間のうち少なくとも１つについて、第１面１０２ａの真上の領域に存在する部分の容積が０．０３ｍｍ^{3}以上、０．０４ｍｍ^{3}以上、０．０７ｍｍ^{3}以上、０．５ｍｍ^{3}以上、又は１．５ｍｍ^{3}以上であってもよいし、複数の空間の合計として、第１面１０２ａの真上の領域に存在する部分の容積が０．０３ｍｍ^{3}以上、０．０４ｍｍ^{3}以上、０．０７ｍｍ^{3}以上、０．５ｍｍ^{3}以上、又は１．５ｍｍ^{3}以上であってもよい。第２～第５内部空間９０ｂ～９０ｅについても同様に、各々が複数の空間を有する場合は、複数の空間のうち少なくとも１つについて上記の容積の数値範囲を満たしていてもよいし、複数の空間の合計について上記の容積の数値範囲を満たしていてもよい。第１内部空間９０ａの高さは、第１面１０２ａから第１外側保護層８５ａの上面までの高さの４０％以上７０％以下としてもよい。同様に、第２内部空間９０ｂの高さは、第２面１０２ｂから第２外側保護層８５ｂの下面までの高さの４０％以上７０％以下としてもよい。第３内部空間９０ｃの高さは、第３面１０２ｃから第３外側保護層８５ｃの左面までの高さの４０％以上７０％以下としてもよい。第４内部空間９０ｄの高さは、第４面１０２ｄから第４外側保護層８５ｄの右面までの高さ

の４０％以上７０％以下としてもよい。第５内部空間９０ｅの高さは、第５面１０２ｅから第５外側保護層８５ｅの前面までの高さの４０％以上７０％以下としてもよい。第１内部空間９０ａの高さは、保護層８４の平均気孔径（水銀圧入法による）の５倍以上としてもよいし、１０倍以上としてもよい。第２～第５内部空間９０ｂ～９０ｅの各々の高さについても、同様に、保護層８４の平均気孔径の５倍以上としてもよいし、１０倍以上としてもよい。

[0094] 上述した実施形態では、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。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２において第２固体電解質層６以外の層１～５は固体電解質以外の材質からなる構造層（例えばアルミナからなる層）としてもよい。この場合、素子本体１０２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２の測定電極４４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４３を第１固体電解質層４の代わりにスペーサ層５に設け、大気導入層４８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４２を第２内部空所４０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。

[0095] 上述した実施形態では、ＮＯｘ濃度を検出するガスセンサ１００を例示したが、酸素濃度を検出するガスセンサやアンモニア濃度を検出するガスセンサに本発明を適用してもよい。

実施例

[0096] 以下には、センサ素子を具体的に作製した例を実施例として説明する。実験例２～１１が本発明の実施例に相当し、実験例１が比較例に相当する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0097] ［実験例１］

図１～４に示した構造のセンサ素子１０１を以下のように作成して、実験

例１とした。まず、長さが６７．５ｍｍ、幅が４．２５ｍｍ、厚さが１．４５ｍｍの図１～４に示した素子本体１０２を作製した。素子本体１０２を作製するにあたり、各層１～６に対応する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。そして、６枚のグリーンシートの各々に各電極等のパターンを印刷した。６枚のグリーンシートのうち、第２固体電解質層６となるグリーンシートの表面（第１面１０２ａとなる面）及び第１基板層１となるグリーンシートの表面（第２面１０２ｂとなる面）には、焼成後に内側保護層８６（第１，第２内側保護層８６ａ，８６ｂ）となるスラリーをスクリーン印刷にて形成した。内側保護層８６を形成するためのスラリーは、以下のように調整した。原料粉末（アルミナ粉末）の粒径をＤ５０＝５μｍ，体積割合を１０ｖｏｌ％とし、バインダー溶液（ポリビニルアセタールとブチルカルビトール）を４０ｖｏｌ％とし、助溶剤（アセトン）を４５ｖｏｌ％とし、分散剤（ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル）を５ｖｏｌ％としてこれらを調合し、ポットミル混合機の回転数を２００ｒｐｍとして３時間混合して、ペーストの調整を行った。各電極等のパターン及び内側保護層８６となるスラリーの印刷を行ったあと、６枚のグリーンシートを積層及び焼成して、内側保護層８６を備えた素子本体１０２を作製した。

[0098] 次に、内側保護層８６を備えた素子本体１０２に、内部空間９０及び外側保護層８５を形成した。具体的には、まず、第１内側保護層８６ａ上，第２内側保護層８６ｂ上，素子本体１０２の第３～第５面１０２ｃ～１０２ｅ上の各々にビニル系樹脂からなる消失体をスクリーン印刷により形成した。消失体は、内部空間９０（第１～第５内部空間９０ａ～９０ｅ）の形状になるように形成した。次に、プラズマ溶射ガン（エリコンメテコ社製のＳｉｎｐｌｅｘＰｒｏ－９０）を用いて、消失体の表面上にプラズマ溶射により外側保護層８５（第１～第５外側保護層８５ａ～８５ｅ）を形成した。第１外側保護層８５ａを形成するプラズマ溶射の条件は、以下のようにした。プラズ

マ発生用ガスとして、アルゴンガス（流量５０Ｌ／ｍｉｎ）と水素（流量２Ｌ／ｍｉｎ）とを混合したものを用いた。プラズマ発生用の印加電圧は、１００Ｖの直流電圧とし、電流は２００Ａとした。第１外側保護層８５ａとなる原料粒子（粉末溶射材料）としては、平均粒径が３０μｍであるアルミナ粉末を用いた。原料粒子の供給に用いるキャリアガスは、アルゴンガス（流量５Ｌ／ｍｉｎ）とした。プラズマガンの溶射の向きは、第１面１０２ａに対して垂直とし、プラズマガンと第１面１０２ａとの距離は、１２０ｍｍとした。また、プラズマ溶射は大気及び常温の雰囲気にて行った。第２～第５外側保護層８５ｂ～８５ｅについても、第１外側保護層８５ａと同様にプラズマ溶射を行って形成した。プラズマ溶射の条件はいずれも同じとした。このようにして第１～第５外側保護層８５ａ～８５ｅを形成した後、消失体を燃焼により消失させて、内部空間９０を形成した。以上により、実験例１のセンサ素子１０１を得た。

[0099] 実験例１のセンサ素子１０１において、第１内側保護層８６ａ，８６ｂは、厚さが５０μｍであり、気孔率が５０％であった。第１内側保護層８６ａ，第２内側保護層８６ｂの接着面９７の算術平均粗さＲａｃを上述した方法で測定したところ、１μｍであった。第１～第５外側保護層８５ａ～８５ｅは、厚さが２００μｍであり、気孔率が２０％であった。第１～第４外側内周面９５ａ～９５ｄの算術平均粗さＲａｓ（＝Ｒａ１ｓ～Ｒａ４ｓ）を光干渉計（光学計測機器Ｚｙｇｏ）を用いて上述した方法で測定したところ、いずれも１μｍであった。第５外側内周面９５ｅの算術平均粗さＲａｐについても同様に上述した方法で測定したところ、１μｍであった。算術平均粗さＲａｓ（＝Ｒａ１ｓ～Ｒａ４ｓ）の測定値は、第１～第４外側内周面９５ａ～９５ｄの各々の面内の中央の一点と、そこからセンサ素子１０１の長手方向（前後方向）に１ｍｍ離れた２点と、の合計３点の平均値として算出した。算術平均粗さＲａｐの測定値は、第５外側内周面９５ｅ内の中央の１点と、そこから１ｍｍ離れた２点と、の合計３点の平均値として算出した。第１，第２内部空間９０ａ，９０ｂの厚さ（外側保護層８５と内側保護層８６と

の厚さ方向の距離）は、２００μｍであった。第３～第５内部空間９０ｃ～９０ｅの厚さは、２００μｍであった。

[0100] ［実験例２～７］

外側保護層８５を形成する際のプラズマ溶射の条件を変更して、算術平均粗さＲａｐ，Ｒａｓが実験例１よりも大きくなるように変更した点以外は、実験例１と同様の方法で実験例２～７のセンサ素子１０１を作製した。プラズマ溶射の条件は、実験例２では上述した距離を１５０ｍｍとし、実験例３では距離を１８０ｍｍとし、実験例４では距離を２００ｍｍとし、実験例５では距離を２００ｍｍ、アルミナ粉末の平均粒径を３５μｍとし、実験例６では距離を２００ｍｍ、アルミナ粉末の平均粒径を４０μｍとし、実験例７では距離を２００ｍｍ、アルミナ粉末の平均粒径を５０μｍとした。実験例２～７の各々において、算術平均粗さＲａｐと算術平均粗さＲａｓとは同じ値であった。

[0101] ［検出値のばらつきの評価試験］

実験例１のセンサ素子１０１を備えたガスセンサを自動車の排ガス管の配管に取り付けた。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。次に、自動車のガソリンエンジン（１．８Ｌ）を所定の運転条件（エンジンの回転数が４５００ｒｐｍ、空燃費Ａ／Ｆが値１１．０、負荷トルクが１３０Ｎ・ｍ、排ガスのゲージ圧力が６０ｋＰａ、排ガスの温度が８００℃）で運転した。そして、上述した各ポンプセル２１，４１，５０を動作させて、センサ素子１０１によるＮＯｘ濃度の測定を開始した。各ポンプセルの動作開始後から１０秒経過後に、ポンプ電流Ｉｐ２の値（排ガス中のＮＯｘ濃度に相当する値）の測定を開始して、１０秒間測定を継続した。そして、測定期間中のポンプ電流Ｉｐ２の最大値と最小値との差を、センサ素子１０１が検出するＮＯｘ濃度（センサ素子１０１の検出値）のばらつき具合を表す値として導出した。実験例２～７についても同様の値を導出した。そして、実験例１で導出された値を１００％として、実験例２～７の各々で導出された値を百分率で表した値を、センサ素子１０１の検

出値のばらつき割合とした。

[0102] 実験例１～７の各々の算術平均粗さＲａｐ，Ｒａｃ，Ｒａｓ，及びセンサ素子１０１の検出値のばらつき割合を、表１に示す。また、図８は、実験例１～７の算術平均粗さＲａｐとセンサ素子１０１の検出値のばらつき割合との関係を示すグラフである。

[0103] [表1]

	算術平均粗さ[μm]			センサ素子の検出値のばらつき割合[%]
	Rap	Rac	Ras	
実験例1	1	1	1	100
実験例2	3	1	3	97
実験例3	5	1	5	93
実験例4	7	1	7	90
実験例5	10	1	10	87.8
実験例6	20	1	20	87.2
実験例7	30	1	30	87.1

[0104] 表１及び図８からわかるように、算術平均粗さＲａｐが８μｍ未満であり且つＲａｐ＝Ｒａｃである実験例１と比べて、Ｒａｐ＞Ｒａｃである実験例２～７はいずれもセンサ素子１０１の検出値のばらつき割合が小さかった。また、実験例１～７では、算術平均粗さＲａｐが大きいほどセンサ素子１０１の検出値のばらつき割合が小さくなる傾向が見られた。また、算術平均粗さＲａｐが８μｍ未満である場合（実験例１～４）は、算術平均粗さＲａｐが大きいほどセンサ素子１０１の検出値のばらつき割合が急激に減少していく傾向が見られ、算術平均粗さＲａｐが８μｍ以上である場合（実験例５～７）は、算術平均粗さＲａｐが大きくなっても検出値のばらつき割合は同程度であった。そのため、算術平均粗さＲａｐが８μｍ以上であれば、センサ素子１０１が検出するＮＯｘ濃度のばらつきを十分抑制できると考えられる。

[0105] ［実験例８～１１］

算術平均粗さＲａｐと算術平均粗さＲａｓとが異なる値になるように第１～第４外側保護層８５ａ～８５ｄと第５外側保護層８５ｅとでプラズマ溶射の条件を変更したセンサ素子１０１を作製して、実験例８～１１とした。実験例８～１１では、第１～第４外側保護層８５ａ～８５ｄを形成する際のプ

ラズマ溶射の条件以外は、いずれも実験例５と同じとした。第１～第４外側保護層８５ａ～８５ｄを形成する際のプラズマ溶射の条件に関して、実験例８では実験例２と同じ条件とし、実験例９では実験例４と同じ条件とし、実験例１０では実験例５と同じ条件とし、実験例１１では実験例６と同じ条件とした。したがって、実験例１０は、第１～第４外側保護層８５ａ～８５ｄを形成する際のプラズマ溶射の条件も含めて、実験例５と同一の製造条件でセンサ素子１０１を作製した。

[0106] ［応答性の評価試験］

実験例８のセンサ素子１０１を備えたガスセンサを自動車の排ガス管の配管に取り付けた。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。次に、ベースガスを窒素とし、所定濃度の酸素及び７０ｐｐｍのＮＯを混合させたモデルガスを被測定ガスとし、この被測定ガスを配管内に流速９ｍ／ｓで流した。また、上述した各ポンプセル２１，４１，５０を動作させて、センサ素子１０１によるＮＯｘ濃度の測定を開始した。そして、ポンプ電流Ｉｐ２の値（被測定ガス中のＮＯｘ濃度に相当する値）が安定した後に、配管内に流す被測定ガスのＮＯ濃度を７０ｐｐｍから５００ｐｐｍに変化させた場合における、ポンプ電流Ｉｐ２の値の時間変化を調べた。ＮＯ濃度を変化させる直前のポンプ電流Ｉｐ２の値を０％、ＮＯ濃度の変化後にポンプ電流Ｉｐ２が変化して安定したときの値を１００％として、ポンプ電流Ｉｐ２の値が１０％を越えたときから９０％を越えるまでの経過時間をＮＯｘ濃度検出の応答時間（ｓｅｃ）とした。この応答時間が短いほどセンサ素子１０１の応答性が高いことを意味する。実験例８～１１についても、同様に応答時間の測定を行った。応答時間の測定は、各実験例について複数回行い、各々の平均値を各実験例についての応答時間とした。

[0107] 実験例８～１１の各々の算術平均粗さＲａｐ，Ｒａｃ，Ｒａｓ，及びセンサ素子１０１の応答時間を、表２に示す。

[0108]

[表2]

	算術平均粗さ[μm]			センサ素子の応答時間[msec]
	Rap	Rac	Ras	
実験例8	10	1	3	2200
実験例9	10	1	7	2000
実験例10	10	1	10	1500
実験例11	10	1	20	1400

[0109] 表２からわかるように、算術平均粗さＲａｓが８μｍ未満であり且つＲａｓ＝Ｒａｃである実験例８と比べて、Ｒａｓ＞Ｒａｃである実験例９～１１はいずれもセンサ素子１０１の応答時間が短かった。また、実験例８～１１では、算術平均粗さＲａｓが大きいほどセンサ素子１０１の応答時間が短くなる傾向が見られた。また、実験例８～１１の比較から、算術平均粗さＲａｓが８μｍ未満である実験例８，９と比べて、算術平均粗さＲａｓが８μｍ以上である実験例１０，１１はセンサ素子１０１の応答時間が急激に短くなる傾向が見られた。そのため、算術平均粗さＲａｓが８μｍ以上であれば、センサ素子１０１の応答性が十分高くなると考えられる。

[0110] 本出願は、２０１９年２月２６日に出願された日本国特許出願第２０１９－０３３３５１号及び２０１９年１１月２２日に出願された日本国特許出願第２０１９－２１１７０３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ＮＯｘなどの特定ガスの濃度を検出するためのセンサ素子を備えたガスセンサの製造産業に利用可能である。

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　スペーサ層、６　第２固体電解質層、９　被測定ガス流通部、１０　ガス導入口、１１　第１拡散律速部、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、２２ａ　天井電極部、２２ｂ　底部電極部、２３　外側ポンプ電極、２５　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、４５　第４拡散律速部、４６　可変電源、４８　大気導入層、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、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、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、８４　保護層、８４ａ～８４ｅ　第１～第５保護層、８５　外側保護層、８５ａ～８５ｅ　第１～第５外側保護層、８６　内側保護層、８６ａ～８６ｅ　第１～第５内側保護層、９０　内部空間、９０ａ～９０ｅ　第１～第５内部空間、９４　内周面、９４ａ～９４ｅ　第１～第５内周面、９５ａ～９５ｅ　第１～第５外側内周面、９６ａ～９６ｅ　第１～第５内側内周面、９７　接着面、９７ａ～９７ｅ　第１～第５接着面、１００　ガスセンサ、１０１　センサ素子、１０２　素子本体、１０２ａ～１０２ｆ　第１面～第６面、１８４，２８４　保護層。

請求の範囲

[請求項1] 被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するセンサ素子であって、

酸素イオン伝導性の固体電解質体を有し、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内周面上に配設された測定電極と、

前記素子本体に配設され、前記特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスに晒される基準電極と、

前記素子本体の表面の一部を覆う多孔質の保護層と、

を備え、

前記保護層は、前記素子本体の表面のうち前記被測定ガス流通部の入口であるガス導入口と該ガス導入口が開口している面の少なくとも一部とを覆う導入口保護層を有し、

前記導入口保護層は、内部空間を有し、

前記導入口保護層の内部空間の内周面の算術平均粗さＲａｐが、８μｍ以上であるか又は前記保護層のうち前記素子本体との接着面の算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たす、

センサ素子。

[請求項2] 前記算術平均粗さＲａｐは、１０μｍ以上である、

請求項１に記載のセンサ素子。

[請求項3] 前記算術平均粗さＲａｃは、０．１μｍ以上１．０μｍ以下である、

請求項１又は２に記載のセンサ素子。

[請求項4] 前記素子本体の表面は、前記ガス導入口が開口している面と、該面の辺で該面に接する１以上の隣接面と、を有しており、

前記保護層は、前記１以上の隣接面の少なくとも一部を覆う隣接面保護層を有しており、

前記隣接面保護層は、前記導入口保護層の内部空間と直接的に連通し、且つ、内周面の算術平均粗さＲａｓが８μｍ以上であるか又は前

記算術平均粗さＲａｃより大きいかの少なくとも一方の条件を満たす内部空間を有している、

請求項１～３のいずれか１項に記載のセンサ素子。

[請求項5] 前記素子本体は、長手方向を有する長尺な形状をしており、

前記ガス導入口が開口している面は、前記長手方向の端面である、

請求項１～４のいずれか１項に記載のセンサ素子。

[請求項6] 前記素子本体は、前記長手方向に垂直な積層方向に前記固体電解質体を複数積層した積層体であり、

前記素子本体の表面は、前記端面と、該端面の辺で該端面に接する複数の隣接面と、を有しており、

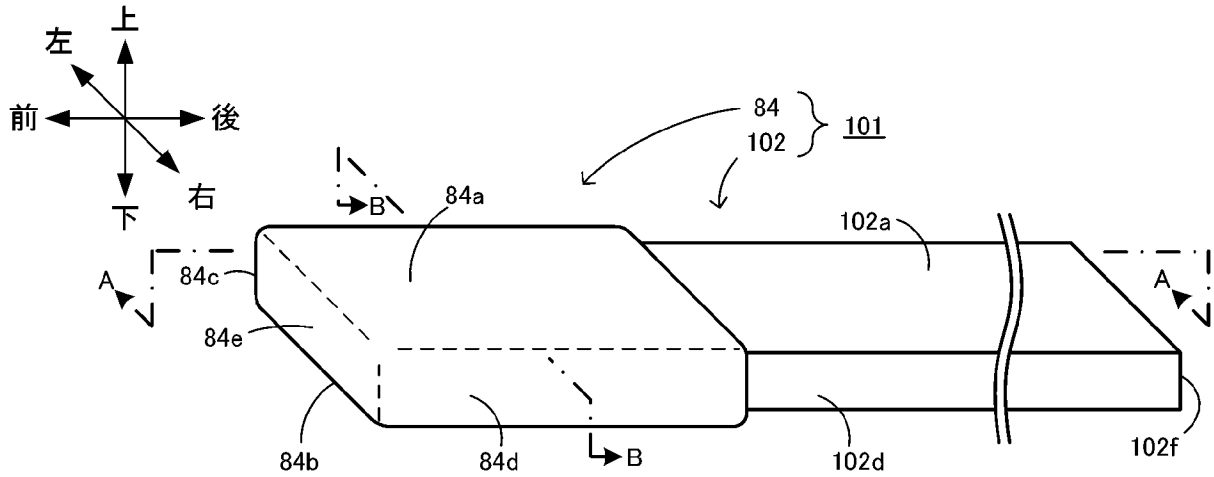
前記保護層は、前記複数の隣接面を覆う隣接面保護層を有しており、

前記隣接面保護層は、前記隣接面のうち前記積層方向の両端に位置する上面及び下面を覆う部分に、それぞれ、内部空間と、該内部空間よりも外側に位置する外側保護層と、該内部空間よりも内側に位置し前記素子本体の表面に接着している内側保護層と、を有している、

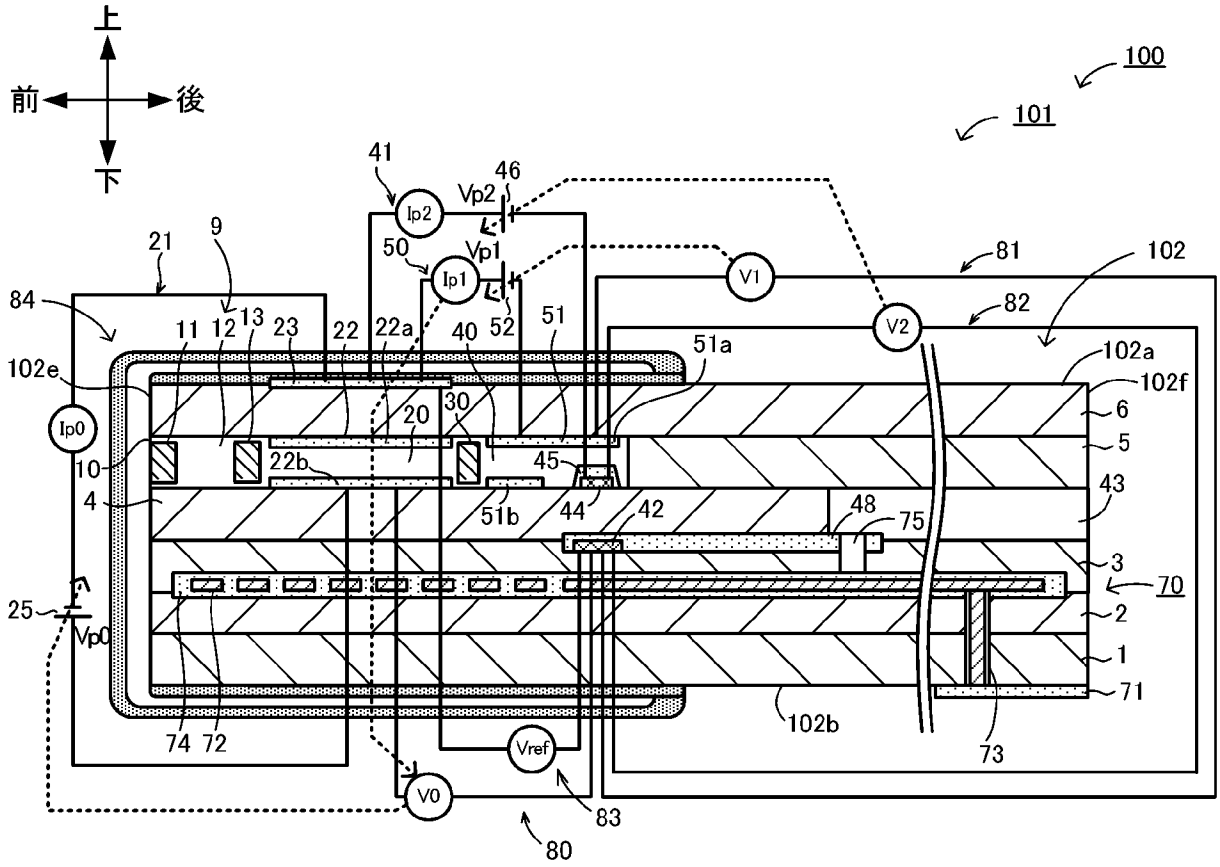
請求項５に記載のセンサ素子。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載のセンサ素子を備えたガスセンサ。

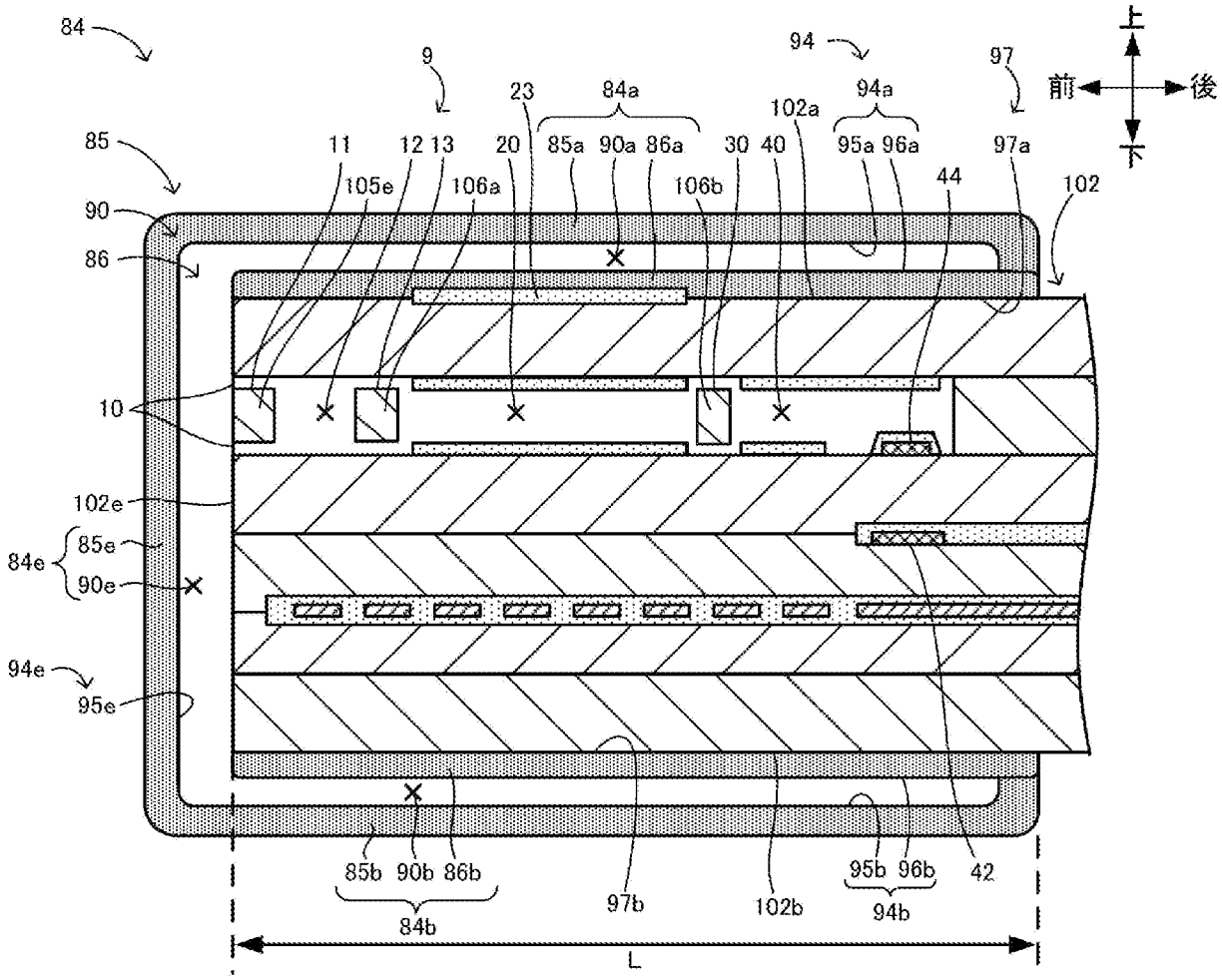
[図1]


上
左
前
後
右
下
84
102
101
B
84a
102a
A
84c
84e
84b
84d
B
102d
102f

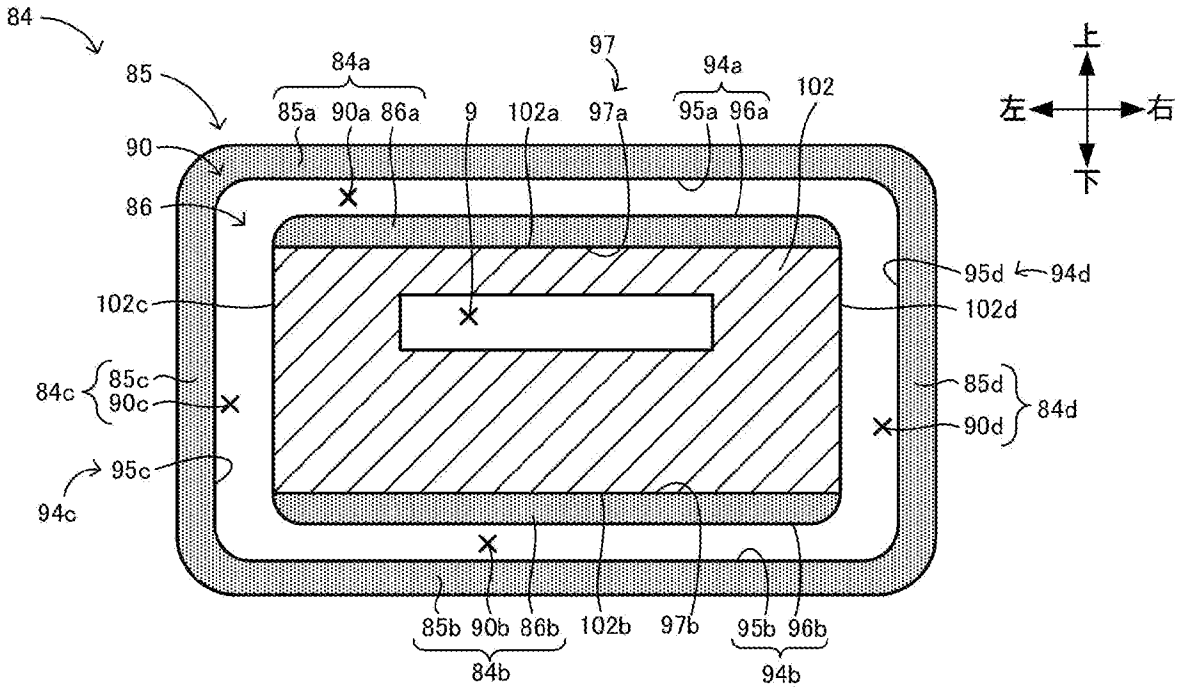
[図2]


上
前
後
下
100
101
41
Ip2
46
Vp2
50
Ip1
Vp1
V1
81
102
84
21
9
11
12
13
23
22
22a
40
52
51
V2
82
51a
102a
102e
Ip0
20
30
102f
6
5
10
22b
45
43
4
51b
44
42
48
75
3
70
25
Vp0
2
1
71
102b
74
72
Vref
73
V0
83
80

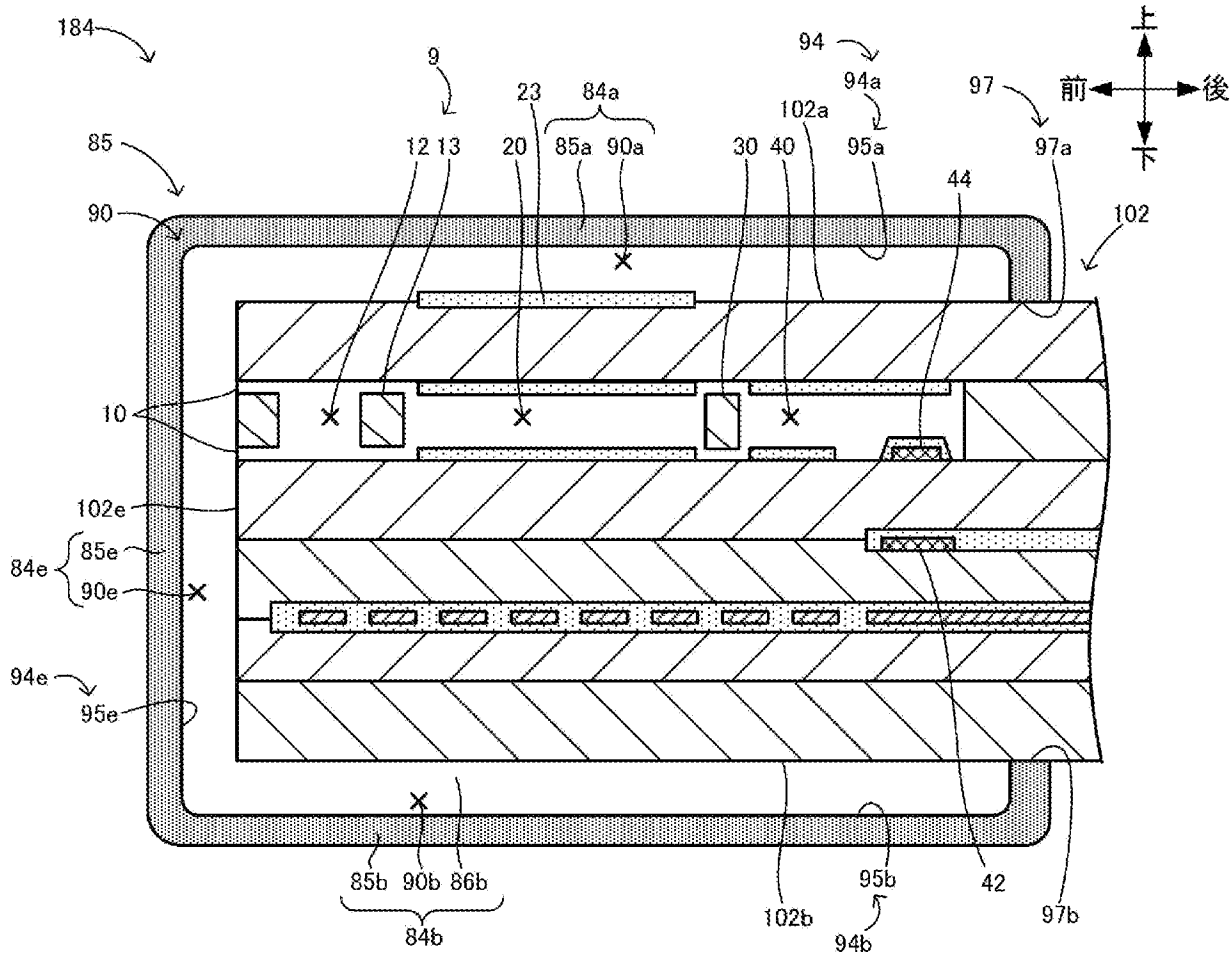
[図3]


84
9
94
97
上
前
後
下
85
23
84a
11
12 13
20
85a 90a 86a
30
40
102a
94a
95a 96a
97a
44
102
105e
106a
106b
90
86
10
102e
84e
85e
90e
94e
95e
85b 90b 86b
84b
97b
102b
95b 96b
42
94b
L

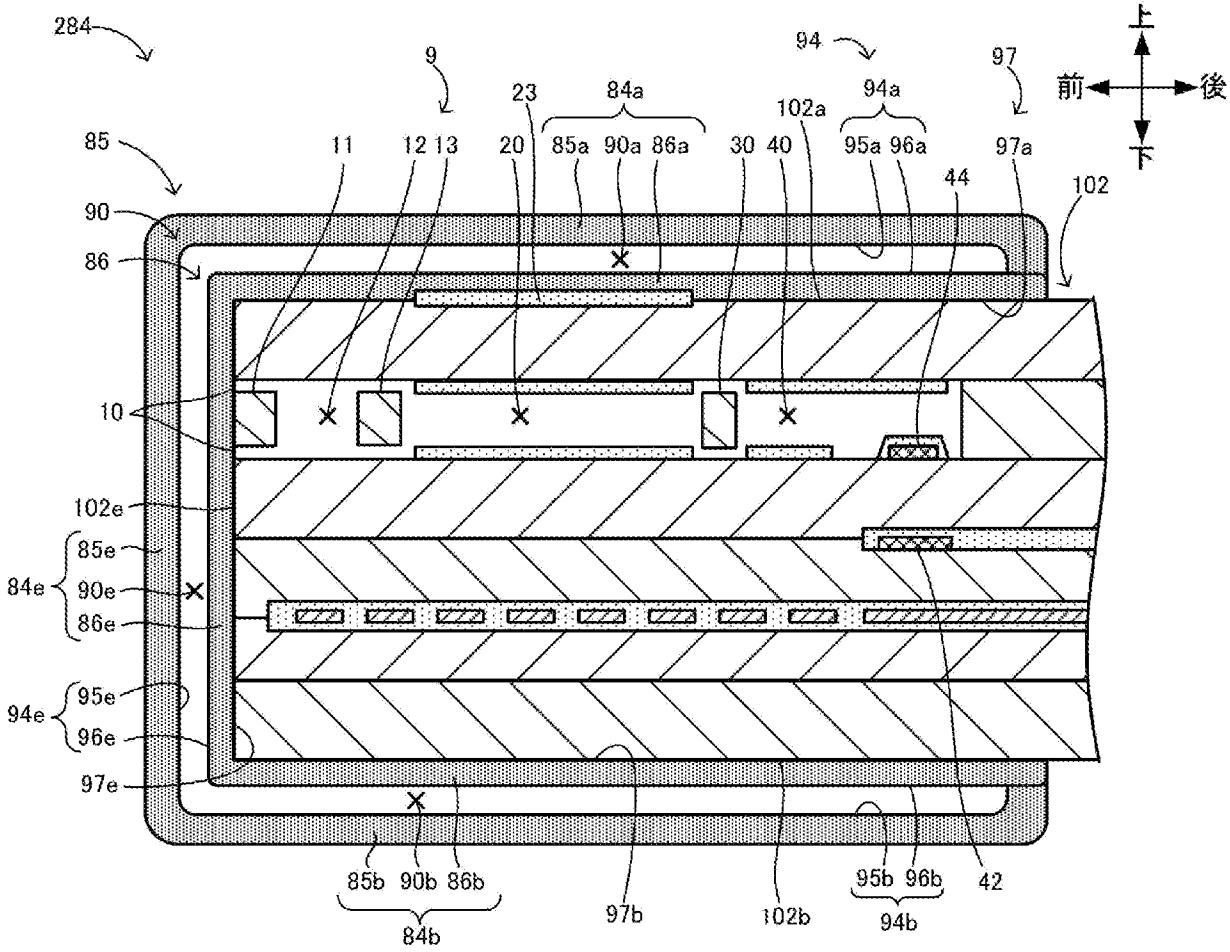
[図4]


84
85
84a
85a 90a 86a
9
102a
97
97a
94a
95a 96a
102
上
左
右
下
90
86
95d
94d
102c
102d
84c
85c
90c
85d
90d
84d
95c
94c
85b 90b 86b
84b
102b
97b
95b 96b
94b

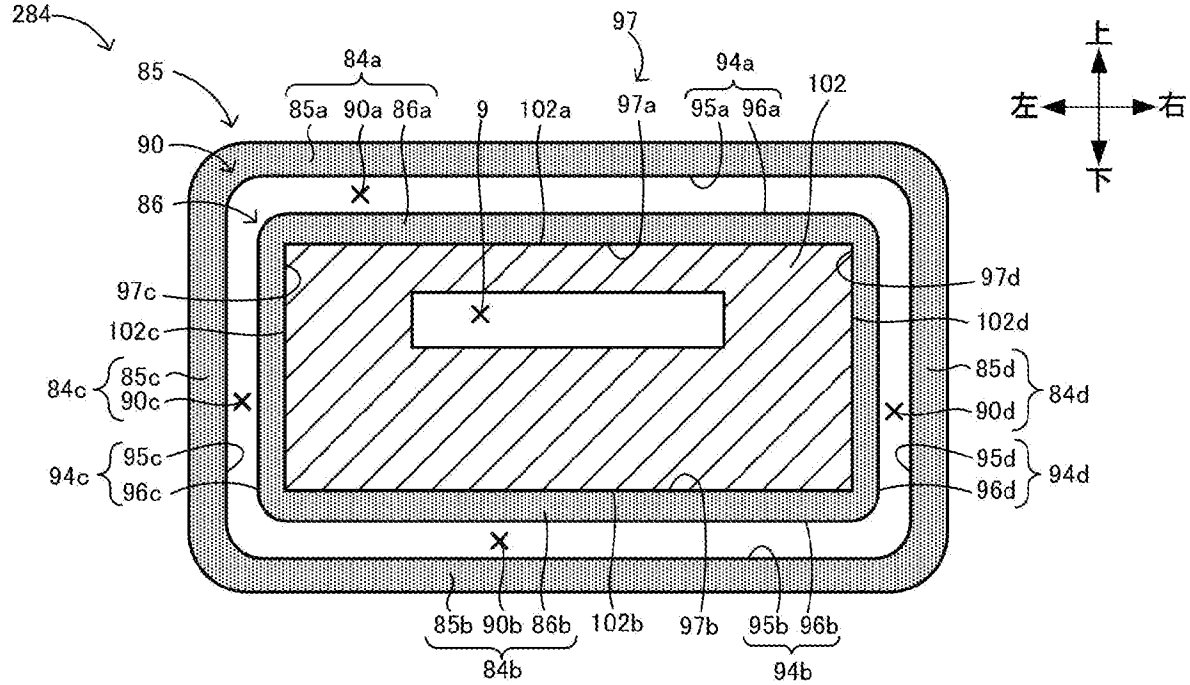
[図5]


184
9
94
94a
97
前
後
上
下
85
90
12 13
20
23
84a
85a
90a
30
40
102a
95a
97a
44
102
10
102e
84e
85e
90e
94e
95e
85b
90b
86b
84b
102b
95b
94b
42
97b

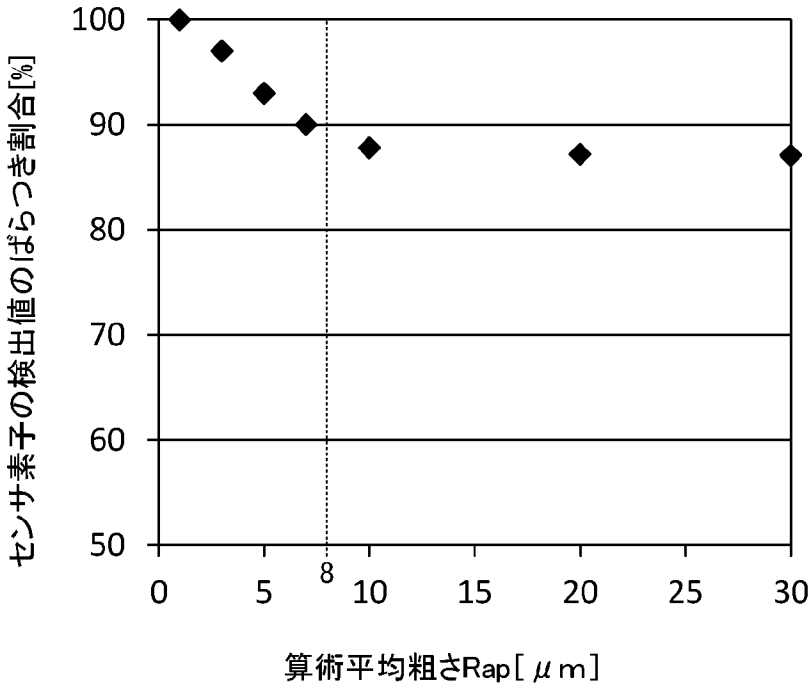
[図6]


284
9
94
97
上
前
後
下
85
23
84a
94a
102a
11
12 13
20
85a 90a 86a
30 40
95a 96a
97a
44
102
90
86
10
102e
85e
84e
90e
86e
94e
95e
96e
97e
85b 90b 86b
84b
97b
102b
95b 96b
94b
42

[図7]


284
97
85
84a
94a
102
上
左
右
下
85a 90a 86a
9
102a
97a
95a 96a
90
86
97c
97d
102c
102d
84c
85c
90c
85d
90d
84d
94c
95c
96c
95d
96d
94d
85b 90b 86b
84b
102b
97b
95b 96b
94b

[図8]


100
90
80
70
60
50
センサ素子の検出値のばらつき割合[%]
0
5
8
10
15
20
25
30
算術平均粗さRap[μm]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/050677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N 27/407(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i
FI: G01N27/416 331; G01N27/407

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)
G01N27/407; 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	1971-2020
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.
X Y A	JP 2015-34782 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 19.02.2015 (2015-02-19) paragraphs [0050], [0052], [0057]-[0062], fig. 2-4	1, 4-5, 7 3, 6 2
X Y A	JP 2012-168030 A (NIPPON SOKEN, INC.) 06.09.2012 (2012-09-06) abstract, paragraphs [0044], [0052]-[0056], [0062], fig. 1, 4	1, 4, 7 3, 6 2
Y	JP 2016-109685 A (NGK INSULATORS, LTD.) 20.06.2016 (2016-06-20) paragraph [0061]	3
Y	JP 2016-188856 A (NGK INSULATORS, LTD.) 04.11.2016 (2016-11-04) paragraphs [0063]-[0068], fig. 1-5	6
A	US 2015/0338371 A1 (ROBERT BOSCH GMBH) 26.11.2015 (2015-11-26) fig. 4	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	Date of mailing of the international search report
19 February 2020 (19.02.2020)	10 March 2020 (10.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/050677

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 7-43339 A (FUJIKURA LTD.) 14.02.1995 (1995-02-14) fig. 1	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/050677

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-34782 A	19 Feb. 2015	US 2015/0040642 A1 paragraphs [0050], [0053], [0058]-[0061], fig. 2-4 CN 104345081 A	
JP 2012-168030 A	06 Sep. 2012	(Family: none)	
JP 2016-109685 A	20 Jun. 2016	US 2016/0161445 A1 paragraph [0073] EP 3029458 A1	
JP 2016-188856 A	04 Nov. 2016	US 2016/0282301 A1 paragraphs [0095]-[0099], fig. 1-5 EP 3073257 A1	
US 2015/0338371 A1	26 Nov. 2015	WO 2014/000937 A1 DE 102012210725 A1 CN 104412102 A	
JP 7-43339 A	14 Feb. 1995	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/050677

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
G01N 27/407(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i
FI: G01N27/416 331; G01N27/407

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））
G01N27/407; 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	１９７１－２０２０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
X	JP 2015-34782 A (日本特殊陶業株式会社) 19.02.2015 (2015-02-19) 段落[0050],[0052],[0057]-[0062],図2-4	1,4-5,7
Y		3,6
A		2
X	JP 2012-168030 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 06.09.2012 (2012-09-06) [要約],段落[0044],[0052]-[0056],[0062],図1,4	1,4,7
Y		3,6
A		2
Y	JP 2016-109685 A (日本碍子株式会社) 20.06.2016 (2016-06-20) 段落[0061]	3
Y	JP 2016-188856 A (日本碍子株式会社) 04.11.2016 (2016-11-04) 段落[0063]-[0068],図1-5	6
A	US 2015/0338371 A1 (ROBERT BOSCH GMBH) 26.11.2015 (2015-11-26) 図4	1-7

☑ 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	国際調査報告の発送日
19.02.2020	10.03.2020

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）
櫃本　研太郎 2J 4411
電話番号 03-3581-1101 内線 3250

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 7-43339 A (株式会社フジクラ) 14.02.1995 (1995-02-14) 図1	1-7

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/JP2019/050677

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-34782 A	19.02.2015	US 2015/0040642 A1 段落[0050],[0053],[0058]-[0061],図2-4 CN 104345081 A	
JP 2012-168030 A	06.09.2012	（ファミリーなし）	
JP 2016-109685 A	20.06.2016	US 2016/0161445 A1 段落[0073] EP 3029458 A1	
JP 2016-188856 A	04.11.2016	US 2016/0282301 A1 段落[0095]-[0099],図1-5 EP 3073257 A1	
US 2015/0338371 A1	26.11.2015	WO 2014/000937 A1 DE 102012210725 A1 CN 104412102 A	
JP 7-43339 A	14.02.1995	（ファミリーなし）	