

(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1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/195692 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/JP2020/009572

(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 2019-061275 2019年3月27日(27.03.2019) 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).

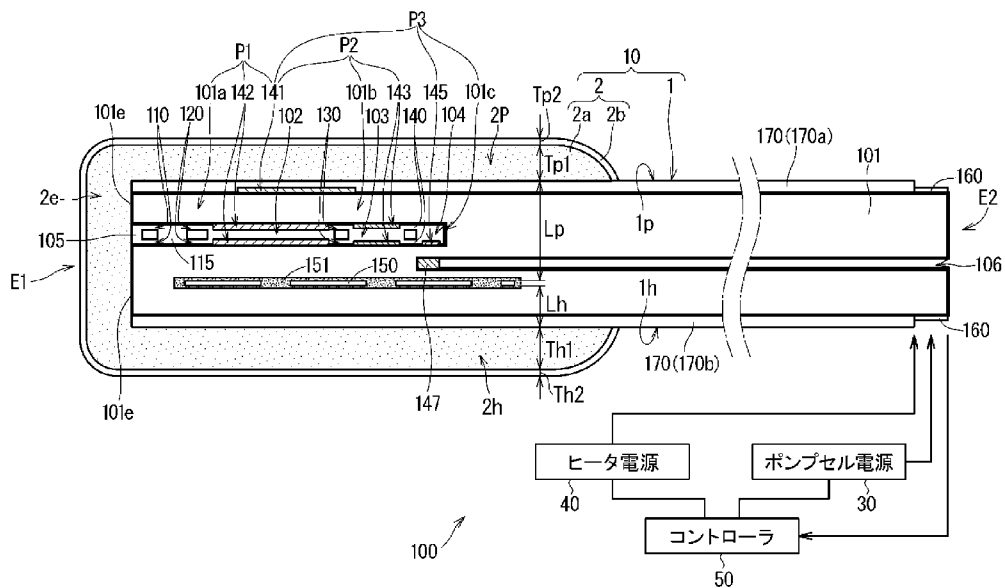
(72) 発明者: 大西 諒(ONISHI Ryo); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 渡邊 悠介(WATANABE Yusuke); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 吉竹 英俊, 外(YOSHITAKE Hidetoshi et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区域見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,

(54) Title: SENSOR ELEMENT OF GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサのセンサ素子



30 Pump cell power supply
40 Heater power supply
50 Controller

(57) Abstract: A distal end protection layer that is a porous layer comprising one or more unit layers is provided on an outer peripheral part of an element substrate of this sensor element over a prescribed range from an end on a side provided with a detection unit. Given a thickness $T_{s,i}$ (unit: μm) of an i th unit layer (where $i = 1$ to n and n is a natural number) from the element substrate side of the part of the distal end protection layer provided on one main surface or the other main surface of the element substrate, a porosity p_i (unit: %) of the unit layer, a distance L_s (unit: mm) from a heater to

[続葉有]

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：

- 国際調査報告（条約第21条(3)）
- 補正された請求の範囲（条約第19条(1)）

the one main surface or other main surface of the element substrate, and that $s = p$ for the one main surface and $s = h$ for the other main surface, the part of the distal end protection layer provided on the one main surface or other main surface is such that $T_{s,i}$, ρ_i , and L_s satisfy a prescribed relational expression.

(57) 要約：センサ素子の素子基体が、検知部が備わる側の端部から所定範囲の外周部に1または複数の単位層からなる多孔質層である先端保護層を備え、素子基体の一方主面または他方主面の上に設けられた先端保護層における、素子基体の側から*i*番目の単位層（ $i = 1 \sim n$ ： n は自然数）の厚みを $T_{s,i}$ （単位： μm ）とし、当該単位層の気孔率を ρ_i （単位：%）とし、ヒータから素子基体の当該一方主面または他方主面までの距離を L_s （単位： mm ）とし、一方主面を対象とする場合に $s = p$ とし、他方主面を対象とする場合に $s = h$ とするとき、先端保護層のうち一方主面または他方主面の上に設けられる部分について、 $T_{s,i}$ 、 ρ_i 、 L_s が所定の関係式をみたすようにした。

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、内部に備わるヒータによって加熱された状態にあるセンサ素子の表面に水滴が付着した場合に、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] 特許文献1に開示されているような板状のセンサ素子に保護層を一様に設けた場合、上下の主面側の間において耐熱衝撃性に差があり、ヒータとの距離が遠い主面の方が近い主面よりも熱衝撃に弱い傾向がある。

[0005] 保護層の厚みを増加させることで耐熱衝撃性を向上させる対応が考えられるが、係る厚みの増加は、センサ素子の応答性や昇温性能の低下につながる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第5344375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、所望される耐被水性に応じた厚みにて保護層を備える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、測定対象ガス成分の検知部と、前記センサ素子を加熱するためのヒータとを内部に備えたセラミックス構造体である素子基体と、前記素子基体のうち、前記検知部が備わる側の端部から所定範囲の外周部に設けられた、1または複数の単位層からなる多孔質層である先端保護層と、を備え、前記素子基体の一方主面または他方主面の上に設けられた前記先端保護層における、前記素子基体の側から*i*番目の前記単位層（*i* = 1 ~ *n* : *n*は自然数）の厚みを $T_{s,i}$ （単位： μm ）とし、当該単位層の気孔率を ρ_i （単位：%）とし、前記ヒータから前記素子基体の当該一方主面または他方主面までの距離を L_s （単位： mm ）とし、前記一方主面を対象とする場合に $s = p$ とし、前記他方主面を対象とする場合に $s = h$ とすると、前記先端保護層は前記一方主面または他方主面の上において、

[数1]

$$\sum \frac{T_{s,i} \cdot \rho_i}{L_s} > 0.1 \quad (s=p \text{ or } h; i=1 \sim n)$$

をみたすように設けられてなる、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、 $n = 2$ であり、 ρ_1 が40%~80%であり、 ρ_2 が ρ_1 よりも小さく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、応答性や昇温性能の低下を招来することなくセンサ素子の耐被水性を良好に確保することができる。

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]先端保護層2が2層構成を有する場合のガスセンサ100を示す図である。

[図4]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。

[図5]実施例1に係る耐被水性の評価結果を、厚み指標値に対してプロットした図である。

[図6]実施例2に係る耐被水性の評価結果を、実施例1の評価結果とともに、厚み指標値に対してプロットした図である。

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。

[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 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。

[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 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 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。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 以降においては、素子基体 1 の（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 1p 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 1h と称する。換言すれば、ポンプ面 1p 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 1h はガス導入

□ 1 0 5、3つの内部空室、および各ポンプセルよりもヒータ 1 5 0 に近接する側の主面である。

[0031] セラミックス体 1 0 1 のそれぞれの主面上の他方端部 E 2 側には、センサ素子 1 0 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 1 6 0 が形成されてなる。これらの電極端子 1 6 0 は、セラミックス体 1 0 1 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 1 5 0 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 1 0 の各ポンプセルに対するポンプセル電源 3 0 から電圧の印加や、ヒータ電源 4 0 からの給電によるヒータ 1 5 0 の加熱は、電極端子 1 6 0 を通じてなされる。

[0032] さらに、センサ素子 1 0 においては、セラミックス体 1 0 1 のポンプ面 1 p およびヒータ面 1 h に、上述した主面保護層 1 7 0 (1 7 0 a、1 7 0 b) が備わっている。主面保護層 1 7 0 は、アルミナからなる、厚みが 5 μ m ~ 3 0 μ m 程度であり、かつ 2 0 % ~ 4 0 % 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 1 0 1 の主面 (ポンプ面 1 p およびヒータ面 1 h) や、ポンプ面 1 p 側に備わる外部ポンプ電極 1 4 1 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 1 p 側の主面保護層 1 7 0 a は、外部ポンプ電極 1 4 1 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 S E M (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 1 6 0 の一部を露出させるほかはポンプ面 1 p およびヒータ面 1 h の略全面にわたって主面保護層 1 7 0 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 1 7 0 は、一方端部 E 1 側の外部ポンプ電極 1 4 1 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] 先端保護層 2 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。先端保護層 2 のうち、先端面 101e 側の部分を特に先端部 2e と称し、ポンプ面 1p 側の部分を特にポンプ面部 2p と称し、ヒータ面 1h 側の部分を特にヒータ面部 2h と称する。

[0039] 先端保護層 2 は、アルミナにて、10%～40%の気孔率を有するように、設けられてなる。先端保護層 2 は、気孔率が大きい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。

[0040] また、先端保護層 2 は、センサ素子 10 における耐被水性を確保しつつ、その主たる形成対象面である素子基体 1 の 2 つの主面（ポンプ面 1p およびヒータ面 1h）とヒータ 150 との配置関係を踏まえた厚みに形成される。この点についての詳細は後述する。

[0041] 先端保護層 2 は、素子基体 1 に対し、そ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 と先端保護層 2 の間にアンカー効果を発現させ、素子基体 1 に対する先端保護層 2 の接着性（密着性）を、確保するためである。

[0042] <先端保護層が積層構造を有する場合>

図 2 においては、先端保護層 2 が単一層であるセンサ素子 10 を示してい

たが、先端保護層 2 は、2 以上の層（単位層）が積層された積層構造を有していてもよい。

[0043] 図 3 は、先端保護層 2 が内側先端保護層 2 a と外側先端保護層 2 b の 2 層構成を有する場合のガスセンサ 100 を示す図である。ただし、図 3 に示す場合においては、内側先端保護層 2 a は図 2 に示したセンサ素子 10 における先端保護層 2 と同一の層であり、外側先端保護層 2 b は、係る内側先端保護層 2 a を囲繞する態様にて設けられてなるものとする。

[0044] 外側先端保護層 2 b は、アルミナにて、その内側に備わる他の層（図 3 に示す場合においては内側先端保護層 2 a）よりも小さい 10%～40%の気孔率を有するように、設けられてなる。これにより、図 3 に示す先端保護層 2 においては、外側先端保護層 2 b よりも熱伝導率の小さい層が、当該層よりも気孔率の小さい外側先端保護層 2 b に、被覆された構成となっている。

[0045] 外側先端保護層 2 b も、内側先端保護層 2 a と同様、そ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。

[0046] また、このように先端保護層 2 が積層構造を有する場合も、それぞれの単位層は、センサ素子 10 における耐被水性を確保しつつ、ポンプ面 1 p およびヒータ面 1 h とヒータ 150 との配置関係を踏まえた厚みに形成される。結果として、先端保護層 2 の総厚は、当該配置関係を踏まえた値となる。

[0047] なお、内側先端保護層 2 a の密着性をより高める目的で、素子基体 1 と内側先端保護層 2 a との間に、図示しない下地層が形成される態様であってもよい。下地層は、素子基体 1 の完成後に溶射にて形成される内側先端保護層 2 a などとは異なり、素子基体 1 と同時に形成される。

[0048] <先端保護層の厚み>

次に、本実施の形態に係るガスセンサ 100 のセンサ素子 10 に備わる先端保護層 2 の厚み（総厚）について説明する。本実施の形態においては、上述のように、先端保護層 2 は、ポンプ面 1 p およびヒータ面 1 h とヒータ 150 との配置関係を踏まえた厚みに形成される。

[0049] より詳細には、先端保護層 2 が n 個（ n は自然数）の単位層からなるとし

、このうち、素子基体 1 の側から i 番目の単位層 ($i = 1 \sim n$) の厚みを $T_{s,i}$ 、 i (ただし、ポンプ面部 2 p の厚みを示す場合は $s=p$ 、ヒータ面部 2 h の厚みを示す場合は $s=h$ 、単位: μm) とし、当該単位層の気孔率を ρ_i (単位: %) とし、ヒータ 150 から素子基体 1 の主面までの距離を L_s (ただし、ポンプ面 1 p 側の距離を示す場合は $s=p$ 、ヒータ面 1 h 側の厚みを示す場合は $s=h$ 、単位: mm) とするとき、先端保護層 2 は、ポンプ面部 2 p、ヒータ面部 2 h のそれぞれにおいて、

[数2]

$$\sum \frac{T_{s,i} \cdot \rho_i}{L_s} > 0.1 \quad (s=p \text{ or } h; i=1 \sim n) \quad \dots (1)$$

なる式 (1) をみたすように設けられる。係る場合、センサ素子 10 における耐被水性が良好に確保される。より詳細には、 $6 \mu L$ を上回る耐被水性が得られる。以降、当該関係式の左辺の値を厚み指標値と称する。

[0050] なお、図 2 に示すセンサ素子 10 のように単位層が 1 層 ($i = 1$) の場合、式 (1) の添字 i は省略されてもよい。図 2 においては、 $T_{p,i} = T_p$ 、 $T_{h,i} = T_h$ としている。また、図 3 においては、 $T_{p,1} = T_{p1}$ 、 $T_{h,1} = T_{h1}$ 、 $T_{p,2} = T_{p2}$ 、 $T_{h,2} = T_{h2}$ としている。

[0051] 厚み指標値は耐被水性と正の相関を有することがわかっている。すなわち、厚み指標値が大きいセンサ素子 10 ほど、優れた耐被水性が得られる。より詳細には、厚み指標値を与える $T_{s,i} \cdot \rho_i / L_s$ なる項は、ヒータ 150 から素子基体 1 の主面までの距離 L_s に反比例し、単位層の厚み $T_{s,i}$ に比例する。それゆえ式 (1) は、ポンプ面 1 p 側とヒータ面 1 h 側の双方において、ヒータ 150 から素子基体 1 の主面までの距離 L_s に見合った厚みにて先端保護層 2 を構成する単位層を設けることで、優れた耐被水性が得られることを意味している。これは、ヒータ 150 と素子基体 1 の両主面との距離が大きいほど、センサ素子 10 内部における温度差が大きくなり、耐熱衝撃性が劣化することによるものと考えられる。図 2 や図 3 に示すセンサ素子 10 の場合であれば、ヒータ面 1 h の方がポンプ面 1 p よりもヒータ 150 に近い

ので、ヒータ面部 2 h をポンプ面部 2 p よりも小さな厚みにて形成しつつ、両者の耐被水性を同等のものとすることができる。

[0052] また、別の見方をすれば、ポンプ面部 2 p、ヒータ面部 2 h の双方において式 (1) を充足する範囲で単位層の厚みを定めるようにすれば、センサ素子 10 における耐被水性は確保されることから、過度に大きな厚みにて先端保護層 2 を設ける必要性は小さいともいえる。そのような場合はむしろ、応答性や昇温性能の低下が懸念されることになるため、式 (1) は、応答性や昇温性能の低下を招来することなく、耐被水性についても確保するための要件であるともいえる。

[0053] なお、内側先端保護層 2 a と外側先端保護層 2 b の厚みを過度に大きくしすぎると、昇温時にヒータ 150 に加わる熱的負荷が大きくなり、その結果として、センサ素子 10 が割れてしまうおそれが生じるため、好ましくない。係る観点からは、内側先端保護層 2 a の厚みは 800 μm 以下とし、外側先端保護層 2 b の厚みは 400 μm 以下とするのが好ましい。

[0054] 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、素子基体 1 のうちガスセンサ 100 の使用時に高温となる部分を囲繞する先端保護層 2 の、素子基体 1 の 2 つの主面上における厚みを、式 (1) をみたすように定めることで、応答性や昇温性能の低下を招来することなくセンサ素子 10 の耐被水性を良好に確保することができる。

[0055] <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 4 は、先端保護層 2 が図 3 に示すように内側先端保護層 2 a と外側先端保護層 2 b とを備える場合を例として、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。

[0056] 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）。

[0057] 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。

[0058] 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。なお、下地層を形成する場合は、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、下地層を形成するためのパターンの印刷もなされる。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。なお、係る態様にて得られた積層体に対し下地層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。

[0062] 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）。

[0063] 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。

[0064] 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2aと外側先端保護層2bの形成が行われる。内側先端保護層2a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2a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S7）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S8）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2a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。

[0065] なお、ポンプ面 1 p 側とヒータ面 1 h 側とで、内側先端保護層 2 a の厚みを違えることは、厚みを大きくしたい側を形成する際に、溶射の速度を落とすことや、同一個所への溶射を繰り返すことなどによって、実現が可能である。

[0066] 内側先端保護層 2 a 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 b 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 b 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。また、ポンプ面 1 p 側とヒータ面 1 h 側とで、外側先端保護層 2 b の厚みを違える場合の対応は、内側先端保護層 2 a の形成時と同様である。

[0067] なお、図 2 に示したように、先端保護層 2 が単一層として設けられる場合には、上述のステップ S 9 は不要である。

[0068] 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收容され、ガスセンサ 100 の本体（図示せず）に組み込まれる。

[0069] <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。

[0070] また、上述の実施の形態においては、ステップ S 7 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 S 8 における焼成を行ったうえで、ステップ S 9 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 S 8 の焼成と、ステップ S 9 の溶射の順序は、入れ替わってもよい。

[0071] また、上述の実施の形態においては、内側先端保護層 2 a および外側先端

保護層 2 b 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 2 a および外側先端保護層 2 b 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

[0072] (実施例 1)

実施例 1 として、先端保護層 2 を単一層として備え、かつポンプ面部 2 p における先端保護層 2 の厚み $T_s (=T_p)$ が異なる 8 通りのセンサ素子 10 を作製し、それぞれの耐被水性を評価した。

[0073] より詳細には、素子基体 1 は、ポンプ面 1 p 側において距離 $L_s (=L_p)$ が 0.91 mm となり、ヒータ面 1 h 側において距離 $L_s (=L_h)$ が 0.41 mm となるように作製した。

[0074] また、先端保護層 2 の厚み T_s は、ポンプ面部 2 p については $T_s = T_p = 50 \mu m$ 、 $100 \mu m$ 、 $200 \mu m$ 、 $250 \mu m$ 、 $311.5 \mu m$ 、 $400 \mu m$ 、 $431 \mu m$ 、 $562.5 \mu m$ の 5 通りに違えた。一方、ヒータ面部 2 h は $T_s = T_h = 300 \mu m$ とした。また、先端保護層 2 の気孔率 ρ は 25% とした。

[0075] 耐被水性の評価は、ヒータ 150 によってそれぞれのセンサ素子 10 をおよそ $500^\circ C \sim 900^\circ C$ に加熱した状態で、主ポンプセル P 1 におけるポンプ電流を測定しつつセンサ素子 10 のポンプ面側に対し $0.1 \mu L$ ずつ水滴を滴下し、測定出力に異常が生じない範囲における最大水量を特定することにより行った。

[0076] 表 1 に、それぞれのセンサ素子 10 における距離 L_s と、先端保護層 2 の厚み T_s および気孔率 ρ と、それらに基づいて算出される厚み指標値と、耐被水性の評価結果とを、一覧にして示す。ただし、ポンプ面 1 p 側については、耐被水性の評価結果についてセンサ素子 10 同士の間で実質的な差異がなか

ったので、代表的な１つの結果のみを示している。

[0077] [表1]

Ls[mm]		保護層		厚み指標値	耐被水性 [μ L]
		Ts[μ m]	ρ [%]		
ポンプ面側	0.91	50	25	0.014	4.5
	0.91	100	25	0.028	4.2
	0.91	200	25	0.055	4.9
	0.91	250	25	0.069	4.6
	0.91	311.5	25	0.086	5.4
	0.91	400	25	0.110	6.4
	0.91	431	25	0.119	6.9
	0.91	562.5	25	0.155	8.8
ヒータ面側	0.41	300	25	0.183	10.9

[0078] 表１に示すように、厚み指標値が式（１）を充足するセンサ素子１０においては、 6μ L以上の耐被水性が得られた。

[0079] 図５は、表１に示した実施例１に係る耐被水性の評価結果を、厚み指標値に対してプロットした図である。図５からは、厚み指標値は耐被水性と正の相関を有することが把握される。そして、厚み指標値が０．１を超える場合に、 6μ Lを上回る耐被水性が得られていることも確認される。

[0080] より詳細には、図５に示す結果は、ポンプ面１ｐ側についての評価結果が示す相関関係に、ヒータ面１ｈ側についての評価結果が問題なく当てはまっているともいえる。このことは厚み指標値が式（１）をみたすように先端保護層２を設けるようにすれば、ポンプ面１ｐ側とヒータ面１ｈ側とを区別することなく、耐被水性が好適に確保されることを示している。

[0081] しかも、表１によれば、距離Ｌｓが小さいヒータ面１ｈ側では、厚みＴｓが 300μ mであっても耐被水性の値は 10.9μ Lと高いのに対し、距離Ｌｓが大きいポンプ面側においては、厚みＴｓをその２倍近くの 562μ mとした

場合であっても、耐被水性の値は8. 8 μL に留まっている。このことは、ヒータ150と素子基体1の両主面との距離が大きいほど、センサ素子10内部における温度差が大きくなり、耐熱衝撃性が劣化することを示唆しているものと考えられる。

[0082] (実施例2)

実施例2として、先端保護層2が内側先端保護層2aと外側先端保護層2bの2層からなるセンサ素子10を作製し、ポンプ面1p側とヒータ面1h側の耐被水性を評価した。

[0083] より詳細には、素子基体1は実施例1と同様、ポンプ面1p側において距離 $L_s (=L_p)$ が0. 91mmとなり、ヒータ面1h側において距離 $L_s (=L_h)$ が0. 41mmとなるように作製した。

[0084] また、内側先端保護層2aは、ポンプ面1p側、ヒータ面1h側ともに、厚み T_{s1} が600 μm であり気孔率 ρ_1 が50%であるように形成した。また、外側先端保護層2bは、ポンプ面1p側、ヒータ面1h側ともに、厚み T_s 2が200 μm であり気孔率 ρ_2 が20%であるように形成した。

[0085] 表2に、ポンプ面1p側とヒータ面1h側の距離 L_s と、内側先端保護層2a(表2においては「保護層1層目」)の厚み T_{s1} および気孔率 ρ_1 と、外側先端保護層2b(表2においては「保護層2層目」)の厚み T_{s2} および気孔率 ρ_2 と、それらに基づいて算出される厚み指標値と、耐被水性の評価結果とを、一覧にして示す。

[0086] [表2]

$L_s[\text{mm}]$		保護層1層目		保護層2層目		厚み 指標値	耐被水性 [μL]
		$T_{s1}[\mu\text{m}]$	$\rho_1[\%]$	$T_{s2}[\mu\text{m}]$	$\rho_2[\%]$		
ポンプ面側	0.91	600	50	200	20	0.375	20
ヒータ面側	0.41	600	50	200	20	0.831	40

[0087] 表2に示すように、ポンプ面1p側とヒータ面1h側の双方において、厚み指標値が式(1)を充足するとともに、6 μL 以上の耐被水性が得られた。

[0088] 図6は、表2に示した実施例2に係る耐被水性の評価結果を、実施例1の評価結果とともに、厚み指標値に対してプロットした図である。図6においても、図5と同様、厚み指標値は耐被水性と正の相関を有することが把握される。このことはすなわち、先端保護層2を複数の単位層の積層構造とする場合であっても、厚み指標値が式(1)を充足するように各層を設けるようにすれば、耐被水性が良好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、

測定対象ガス成分の検知部と、前記センサ素子を加熱するためのヒータとを内部に備えたセラミックス構造体である素子基体と、

前記素子基体のうち、前記検知部が備わる側の端部から所定範囲の外周部に設けられた、1または複数の単位層からなる多孔質層である先端保護層と、

を備え、

前記素子基体の一方主面または他方主面の上に設けられた前記先端保護層における、前記素子基体の側から i 番目の前記単位層 ($i = 1 \sim n$: n は自然数) の厚みを $T_{s,i}$ (単位 : μm) とし、当該単位層の気孔率を ρ_i (単位 : %) とし、前記ヒータから前記素子基体の当該一方主面または他方主面までの距離を L_s (単位 : mm) とし、前記一方主面を対象とする場合に $s = p$ とし、前記他方主面を対象とする場合に $s = h$ とするとき、前記先端保護層は前記一方主面または他方主面の上において、

[数1]

$$\sum \frac{T_{s,i} \cdot \rho_i}{L_s} > 0.1 \quad (s=p \text{ or } h; i=1 \sim n)$$

をみたすように設けられてなる、

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、

$n = 2$ であり、

ρ_1 が $40\% \sim 80\%$ であり、

ρ_2 が ρ_1 よりも小さく $10\% \sim 40\%$ である、

ことを特徴とするガスセンサのセンサ素子。

補正された請求の範囲
[2020年7月30日(30.07.2020)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) 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と、前記センサ素子を加熱するためのヒータとを内部に備えたセラミックス構造体である素子基体と、

前記素子基体のうち、前記検知部が備わる側の端部から所定範囲の外周部に設けられた、1または複数の単位層からなる多孔質層である先端保護層と、

を備え、

前記素子基体の一方主面または他方主面の上に設けられた前記先端保護層における、前記素子基体の側から i 番目の前記単位層 ($i = 1 \sim n$: n は自然数) の厚みを $T_{s,i}$ (単位 : μm) とし、当該単位層の気孔率を ρ_i (単位 : %) とし、前記ヒータから前記素子基体の当該一方主面または他方主面までの距離を L_s (単位 : mm) とし、前記一方主面を対象とする場合に $s = p$ とし、前記他方主面を対象とする場合に $s = h$ とするとき、前記先端保護層は前記一方主面または他方主面の上において、

[数1]

$$\frac{1}{100000} \sum \frac{T_{s,i} \cdot \rho_i}{L_s} > 0.1 \quad (s=p \text{ or } h; i=1 \sim n)$$

をみたすように設けられてなる、

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、

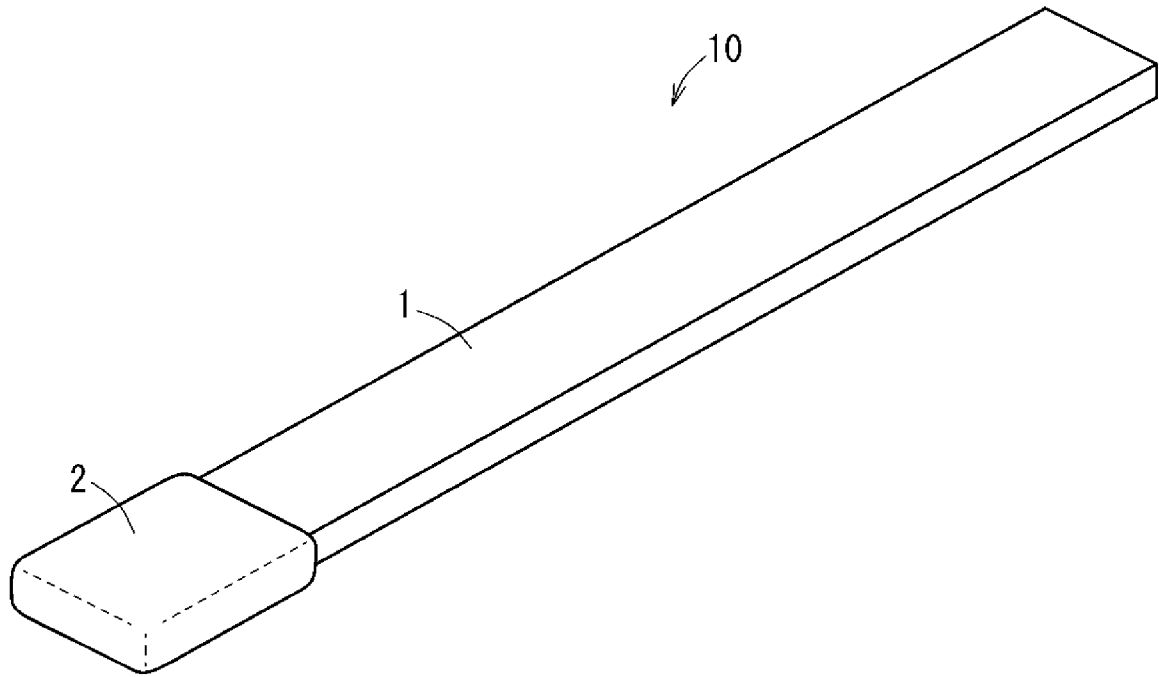
$n = 2$ であり、

ρ_1 が $40\% \sim 80\%$ であり、

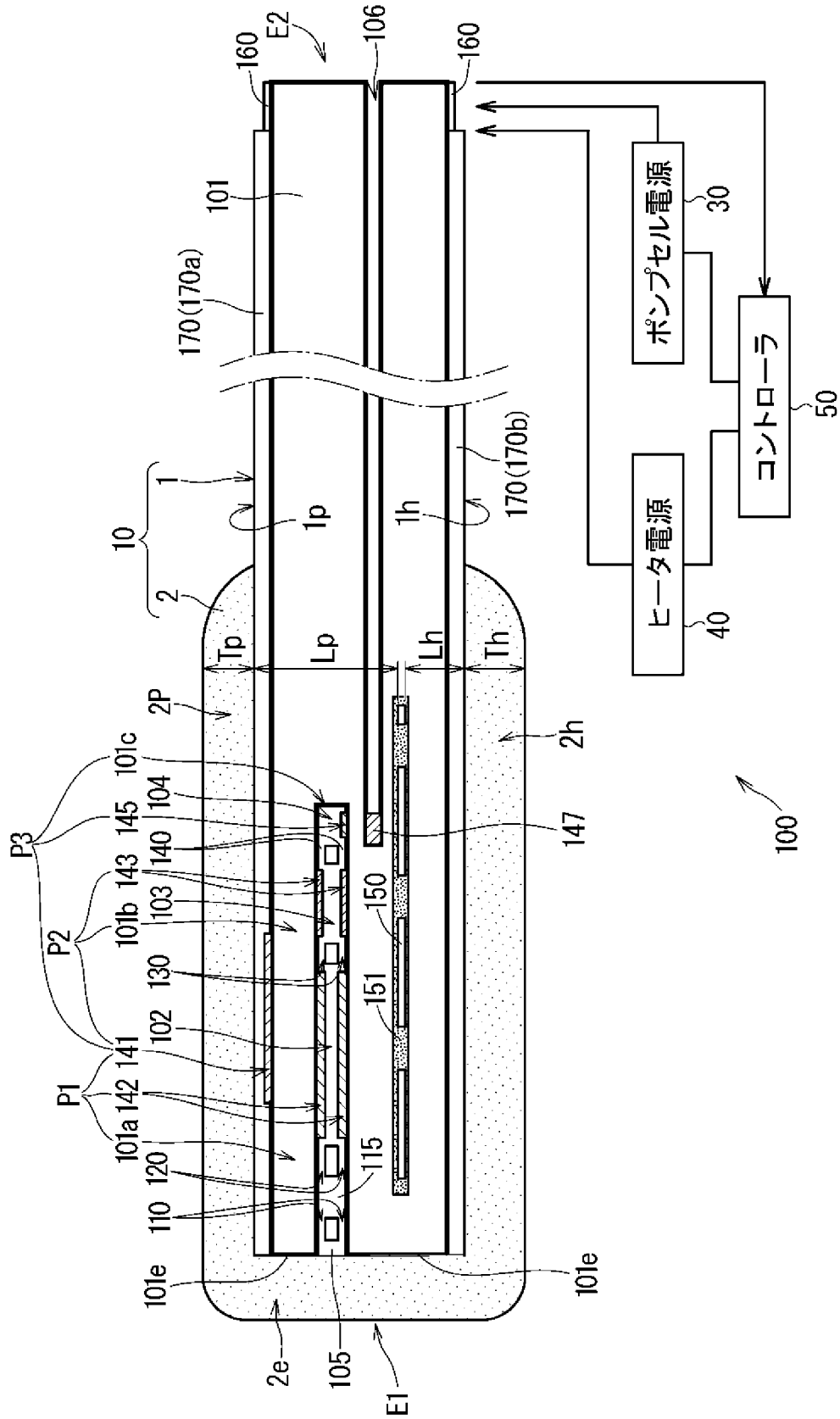
ρ_2 が ρ_1 よりも小さく $10\% \sim 40\%$ である、

ことを特徴とするガスセンサのセンサ素子。

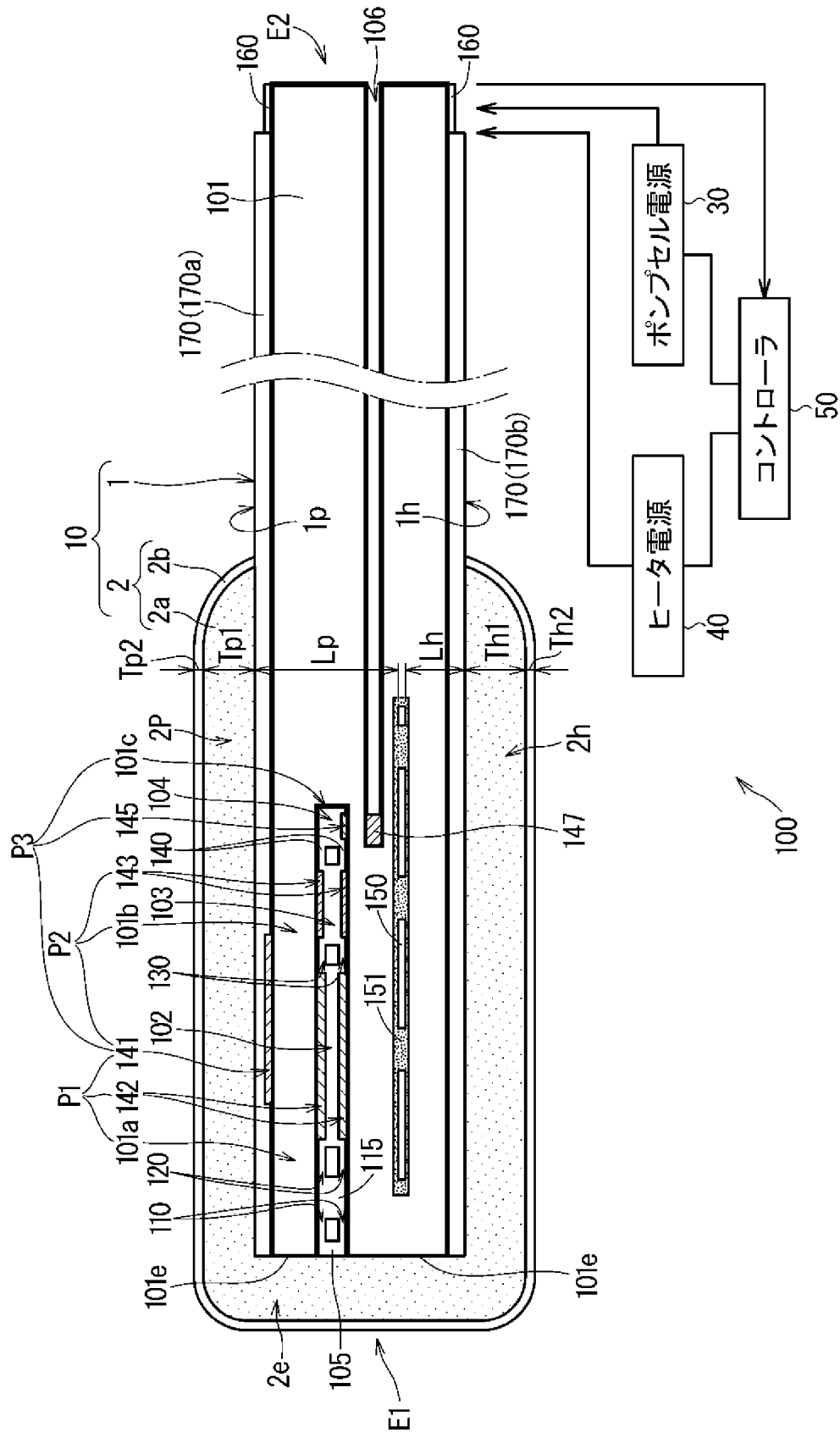
[図1]



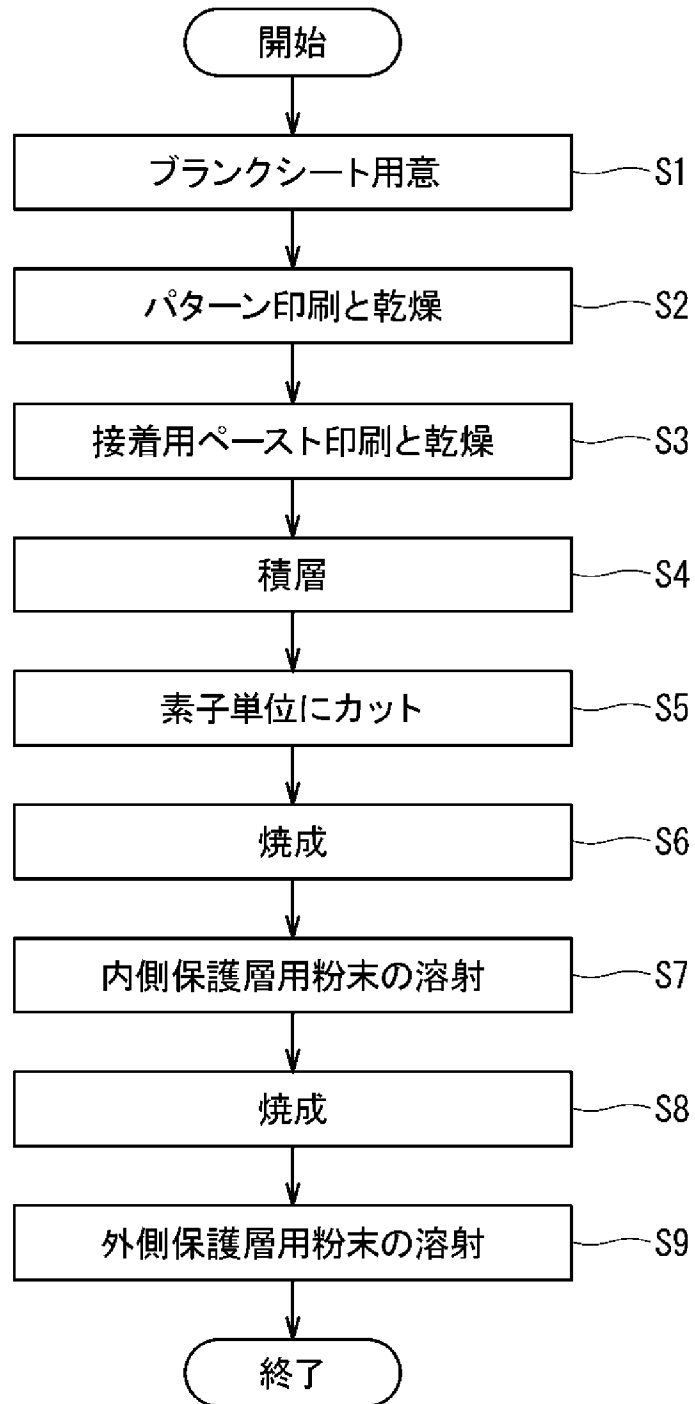
[図2]



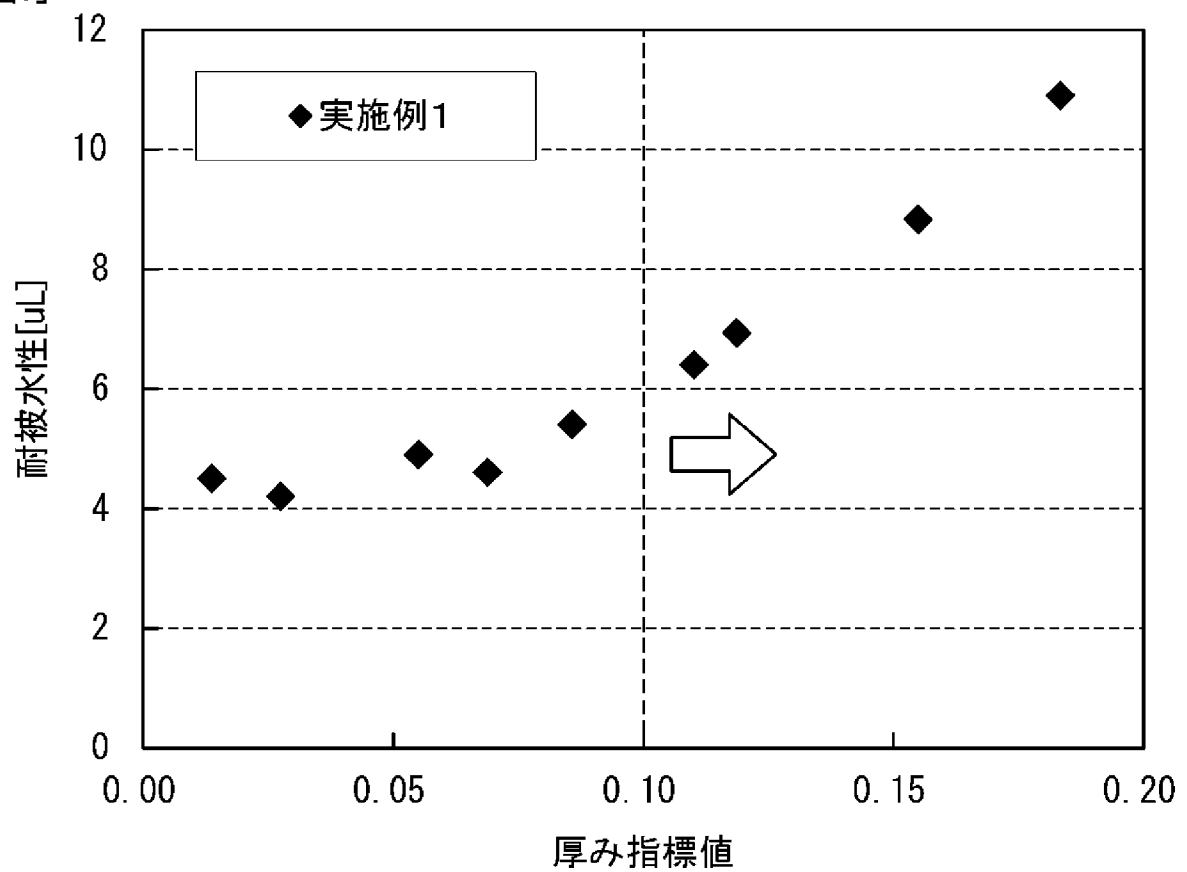
[図3]



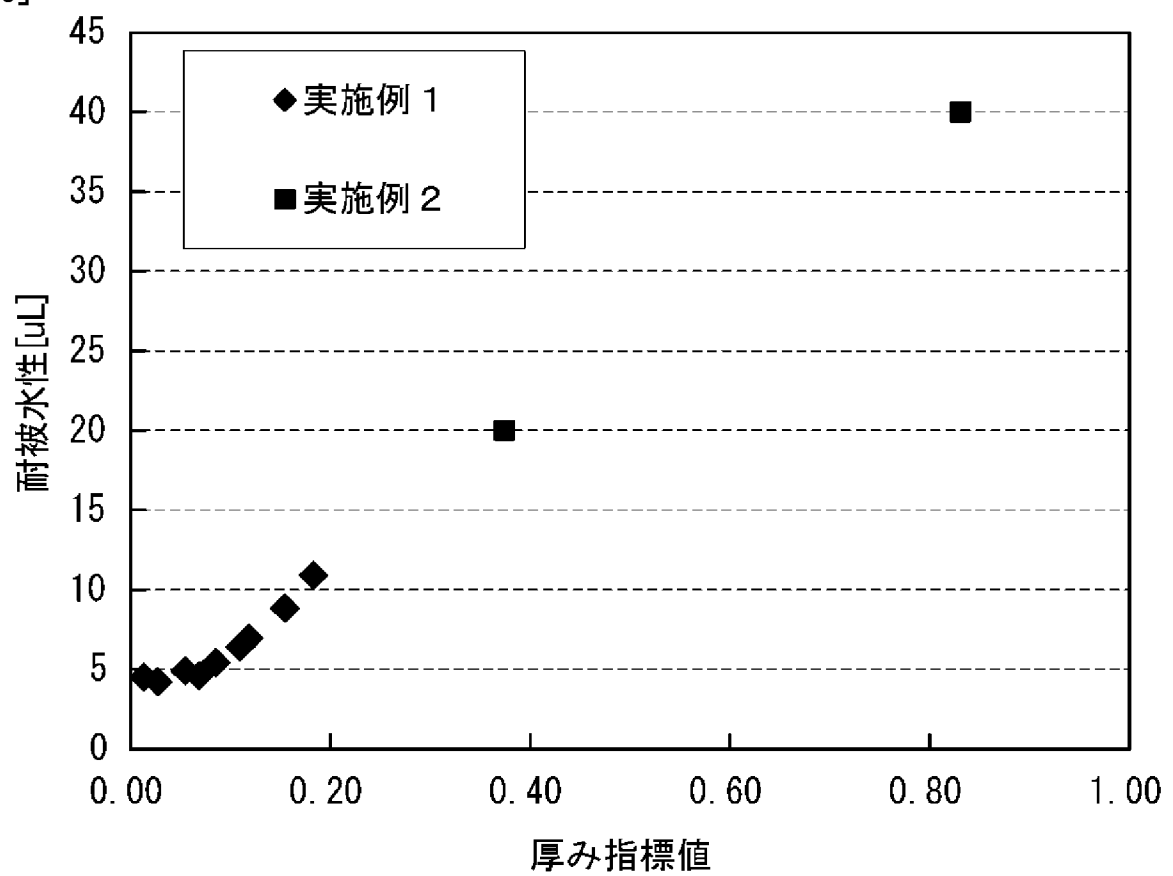
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/009572

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: G01N27/416331, G01N27/41325J, G01N27/419327J, G01N27/409100

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.
X	JP 2017-187482 A (NGK INSULATORS LTD.) 12.10.2017 (2017-10-12), paragraphs [0092]-[0119], fig. 1, 2	1-2
X	JP 2016-65850 A (NGK INSULATORS LTD.) 28.04.2016 (2016-04-28), paragraphs [0061], [0091], fig. 2	1

☐	Further documents are listed in the continuation of Box C.	☒	See patent family annex.
--------------------------	--	-------------------------------------	--------------------------

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 21.05.2020	Date of mailing of the international search report 02.06.2020
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/009572

JP 2017-187482 A	12.10.2017	US 2017/0284958 A1 paragraphs [0098]-[0126], fig. 1, 2 DE 102017003006 A
JP 2016-65850 A	28.04.2016	US 2015/0276660 A1 paragraphs [0076], [0106], fig. 2 US 2015/0276661 A1 EP 2924013 A1 EP 2924014 A1

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; G01N27/41 325J; G01N27/419 327J; 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												
X	JP 2017-187482 A（日本碍子株式会社）12.10.2017（2017 - 10 - 12） [0092]-[0119]、第1-2図	1-2												
X	JP 2016-65850 A（日本碍子株式会社）28.04.2016（2016 - 04 - 28） [0061]、[0091]、第2図	1												
☐ 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 21.05.2020	国際調査報告の発送日 02.06.2020													
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/JP2020/009572

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-187482 A	12.10.2017	US 2017/0284958 A1 [0 0 9 8] - [0 1 2 6]、 第 1 - 2 DE 102017003006 A	
JP 2016-65850 A	28.04.2016	US 2015/0276660 A1 [0 0 7 6]、[0 1 0 6]、 第 2 図 US 2015/0276661 A1 EP 2924013 A1 EP 2924014 A1	