(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
2024年2月8日(08.02.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/029402 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/027182

(22) 国際出願日： 2023年7月25日(25.07.2023)

(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 2022-125779 2022年8月5日(05.08.2022) 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).

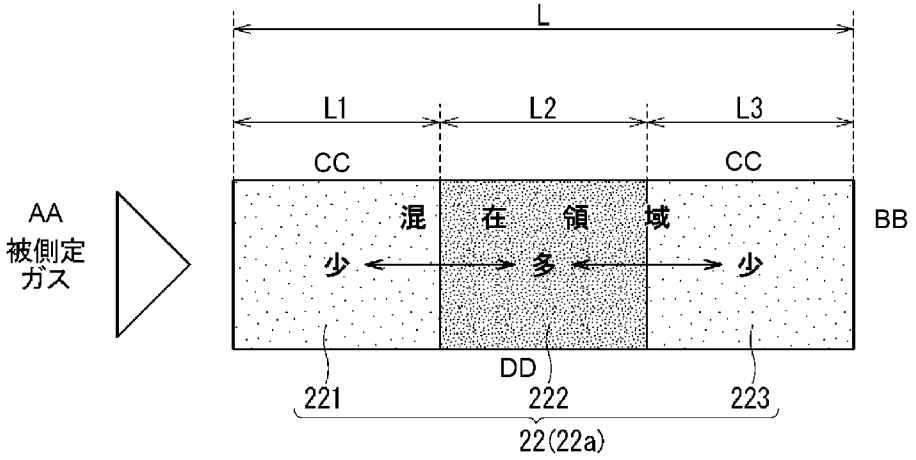
(72) 発明者：渡邉 悠介 (**WATANABE Yusuke**)；〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 伊藤 沙季(**ITO Saki**)；〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 後呂 洋平(**GORO Yohei**)；〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(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,

(54) **Title:** SENSOR ELEMENT OF NOx SENSOR

(54) 発明の名称： ＮＯｘセンサのセンサ素子



AA Gas being measured
BB Mixed region
CC Few
DD Many

(57) **Abstract:** This sensor element is provided with an oxygen concentration adjustment pump cell including an inside pump electrode, which is provided on a base portion configured from a solid electrolyte having oxygen ion conductivity, and which is a porous cermet electrode of a noble metal and the solid electrolyte, the inside pump electrode being provided facing a first internal cavity into which a gas being measured is introduced from the outside under a predetermined diffusion resistance, and an extra-cavity pump electrode provided outside the first internal cavity, wherein: a partial electrode portion of the inside pump electrode opposing the extra-cavity pump electrode across a portion of the base portion has a nano-level mixed region of the noble metal and the solid electrolyte; an abundance ratio of the nano-level mixed region in a central

WO 2024/029402 A1

［続葉有］

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)）

portion of the partial electrode portion is 50% to 90%; and the abundance ratio of the nano-level mixed region in a distal end portion and a rear end portion is at least 3% less than the abundance ratio of the nano-level mixed region in the central portion.

(57) 要約：センサ素子が、酸素イオン伝導性の固体電解質にて構成される基体部に備わり外部から所定の拡散抵抗の下で被測定ガスが導入される第１の内部空所に面して設けられてなる、貴金属と固体電解質との多孔質サーメット電極である内側ポンプ電極と、第１の内部空所以外に設けられてなる空所外ポンプ電極とを含む、酸素濃度調整用ポンプセルを備え、内側ポンプ電極のうち基体部の一部を挟んで空所外ポンプ電極と対向してなる部分電極部が、貴金属と固体電解質とのナノレベル混在領域を有しており、部分電極部の中央部におけるナノレベル混在領域の存在比が５０％～９０％であり、先端部および後端部におけるナノレベル混在領域の存在比が中央部におけるナノレベル混在領域の存在比よりも３％以上小さい、ようにした。

明　細　書

発明の名称 ： ＮＯｘ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、センサ素子に備わる電極に関する。

背景技術

[0002] 従来より、自動車のエンジン等の内燃機関における燃焼ガスや排ガス等の被測定ガス中や所定ガス成分の濃度を測定する装置として、ジルコニア（ZrO_2）等の酸素イオン伝導性固体電解質セラミックスを基体に用いてセンサ素子を形成したガスセンサが公知である。係るセンサ素子は、酸素ポンプセルや酸素センサセルなどを構成する種々の電極を備える。

[0003] 電極活性を高めることを目的として、被測定ガスと接触する電極に貴金属と固体電解質がナノレベルで相互に入り込んだ構成の混在領域を設けるようにしたガスセンサ素子が、すでに公知である（例えば、特許文献１参照）。

[0004] より詳細には、特許文献１には、ガス導入口に連通する測定ガス空間に配置されてなる測定電極膜と、基準ガス空間に配置されてなる基準電極膜とが固体電解質体を挟んで対向してなり、測定電極膜と基準電極膜との間に電圧を印加して測定ガス空間からの酸素ポンピングを行うように構成されたセンサ素子が開示されている。係るセンサ素子においては、測定電極膜における混在領域の厚みを電極先端側（ガス導入口側）において他の部分よりも大きくすることにより電極先端側の活性を高め、これによって測定ガスの検出の早期化を図りつつも、電極全体の混在領域の量は抑制することにより静電容量は低く維持し、これによって応答性の低下が抑制されるようになっている。

[0005] また、複数の内部空室とこれに対応して備わる複数のポンプセルとを備えるガスセンサもすでに公知である（例えば、特許文献２参照）。特許文献２には、３室構造型のセンサ素子が開示されている。

[0006] センサ素子は、ガスセンサの使用時、固体電解質を活性化させるべく高温に加熱される。また、被測定ガスが内燃機関からの排ガスである場合は通常、センサ素子内に導入される被測定ガスも高温である。そのため、従来のガスセンサにおいてはその使用時、これらの加熱や被測定ガスの導入に起因して高温状態となったポンプセル電極の貴金属成分において、被測定ガス中の酸素による酸化や昇華が生じ、係る貴金属成分がポンプ電極から離脱してしまうという不具合が生じることがあった。

[0007] このような貴金属の離脱は、ガス導入口に近いポンプ電極の先端側における酸素処理量が多いほど、起こりやすい傾向がある。また、ガスセンサが長期的に使用され、合計使用時間が多くなるほど、貴金属の離脱が進行して貴金属と固体電解質と被測定ガスとの三相界面が減少し、検出精度が低下する傾向がある。

[0008] 特に、特許文献２に開示されているような、被測定ガス中のＮＯｘを測定するガスセンサ（ＮＯｘセンサ）のセンサ素子に備わる、ガス導入口に最も近い内部空所の酸素を汲み出すポンプセル（主ポンプセル）の電極に、特許文献１に開示されているような混在領域の分布が採用された場合、貴金属の離脱に伴う検出精度の低下が生じることに加えて、電極後端側(ガス導入口から遠い側)でＮＯｘの分解が促進されることに起因した検出精度の低下も生じ得る。すなわち、当該電極の先端側における混在領域の割合が大きいと、その高い酸素処理能力のために被測定ガスに含まれる全ての酸素が電極先端側でポンピングされてしまい、電極後端側においては、本来であればＮＯｘ検出用のポンプセルにおいてのみ分解されるべきＮＯｘが分解され、これにより生成した酸素がポンピングされてしまうことが、起こり得る。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第２０２０／１３７１８０号

特許文献2：特開２０２１－１６２４６５号公報

発明の概要

[0010] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、長期使用に伴う電極劣化および検出精度の低下が抑制されたＮＯｘセンサを提供することを目的とする。

[0011] 上記課題を解決するため、本発明の第１の態様は、限界電流型のＮＯｘセンサのセンサ素子であって、酸素イオン伝導性の固体電解質から構成され、外部から所定の拡散抵抗の下で被測定ガスが導入される第１の内部空所を有する基体部と、前記第１の内部空所の酸素濃度を調整するための電気化学的ポンプセルである酸素濃度調整用ポンプセルと、を備え、前記酸素濃度調整用ポンプセルが一対のポンプセル電極を含んでなり、前記一対のポンプセル電極が、前記第１の内部空所に面して設けられてなる、貴金属と固体電解質との多孔質サーメット電極である内側ポンプ電極と、前記第１の内部空所以外に設けられてなる空所外ポンプ電極と、であり、前記内側ポンプ電極が、前記基体部の一部を挟んで前記空所外ポンプ電極と対向してなる部分電極部を有しており、前記内側ポンプ電極の少なくとも前記部分電極部が、貴金属と固体電解質とのナノレベル混在領域を有しており、前記部分電極部のうち、前記第１の内部空所において前記被測定ガスが流れる方向における上流側および下流側をそれぞれ、前記部分電極部の先端部および後端部とし、前記先端部と前記後端部の間を前記部分電極部の中央部とするときに、前記先端部は、前記部分電極部の前記被測定ガスが流れる方向に沿った長さの２５％～４０％の範囲であり、前記後端部は、前記部分電極部の前記被測定ガスが流れる方向に沿った長さの１５％～３０％の範囲であり、前記中央部における前記ナノレベル混在領域の存在比が５０％～９０％であり、前記先端部および前記後端部における前記ナノレベル混在領域の存在比が前記中央部における前記ナノレベル混在領域の存在比よりも３％以上小さい、ことを特徴とする。

[0012] 本発明の第２の態様は、第１の態様に係るＮＯｘセンサのセンサ素子であって、前記部分電極部と前記空所外ポンプ電極の一方の平面形状が矩形状であり、前記部分電極部と前記空所外ポンプ電極の他方は、前記部分電極部と

前記空所外ポンプ電極との平面視における重なり度合いが前記被測定ガスが流れる方向における中央部分において他の部分より大きくなる形状にて、前記部分電極部と前記空所外ポンプ電極の一方と重なっている、ことを特徴とする。

[0013] 本発明の第３の態様は、第１または第２の態様に係るＮＯｘセンサのセンサ素子であって、前記中央部における前記ナノレベル混在領域の存在比が８５％～９０％であり、前記後端部における前記ナノレベル混在領域の存在比が３０％以下である、ことを特徴とする。

[0014] 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ＮＯｘセンサのセンサ素子であって、前記基体部に、前記第１の内部空所と所定の拡散抵抗の下で連通してなる測定用内部空所がさらに設けられてなり、前記測定用内部空所に設けられた測定電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記基体部のうち前記測定電極と前記空所外ポンプ電極の間の部分とから構成されてなり、前記測定電極に到達した前記被測定ガス中のＮＯｘが前記測定電極において還元されることにより生じた酸素を汲み出す電気化学的ポンプセルである測定ポンプセル、をさらに備えることを特徴とする。

[0015] 本発明の第５の態様は、第４の態様に係るＮＯｘセンサのセンサ素子であって、前記基体部に、前記第１の内部空所と所定の拡散抵抗の下で連通してなる第２の内部空所がさらに設けられてなり、前記測定用内部空所は、前記第２の内部空所と所定の拡散抵抗の下で連通してなり、前記第２の内部空所に設けられた補助ポンプ電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記基体部のうち前記補助ポンプ電極と前記空所外ポンプ電極の間の部分とから構成されてなり、前記第２の内部空所に到達した前記被測定ガス中から酸素を汲み出す電気化学的ポンプセルである補助ポンプセル、をさらに備えることを特徴とする。

[0016] 本発明の第１ないし第５の態様によれば、電極活性が高められ、被測定ガスをより早期に検出できるという、ナノレベル混在領域を具備することの効果を享受しつつ、内部空所に導入された被測定ガスが最初に接触する部分電

極部の先端部における混在領域存在比を大きくした構成に比して、長期的に使用した場合における先端部からの貴金属の脱離が、好適に抑制される。また、酸素が先端部および中央部において十分に汲み出された被測定ガスが後端部に到達するような場合に、後端部において本来は生じるべきではないＮＯｘの分解が促進され、これにより生成された酸素が汲み出されることが、好適に抑制される。結果として、ＮＯｘセンサを長期的に使用した場合における測定精度の劣化が、抑制される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]ガスセンサ１００の構成の一例を概略的に示す図である。

[図2]天井電極部２２ａにおける混在領域の様子を示す図である。

[図3]天井電極部２２ａにおける混在領域の分布の様子を模式的に示す平面図である。

[図4]天井電極部２２ａにおける混在領域の存在比に分布があることの効果を説明するためのセンサ素子１０１の要部断面図である。

[図5]センサ素子１０１を作製する際の処理の流れを示す図である。

[図6]天井電極部２２ａに混在領域存在比の分布を生じさせるための、天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３の形成パターンの一例を示す図である。

[図7]実施例および比較例のセンサ素子１０１のそれぞれにおける天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３の平面形状の組み合わせおよび重なり状態を示す図である。

[図8]主ポンプセル２１のポンピング動作に伴う第１内部空所２０でのＮＯｘ分解の発生有無の判定に用いるグラフを例示する図である。

発明を実施するための形態

[0018] ＜ガスセンサの概略構成＞

図１は、本実施の形態に係るガスセンサ１００の構成の一例を概略的に示す図である。ガスセンサ１００は、センサ素子１０１によって被測定ガス中のＮＯｘ成分を検知し、その濃度を測定する、限界電流型のガスセンサ（ＮＯｘセンサ）である。また、ガスセンサ１００は、各部の動作を制御すると

ともに、センサ素子１０１を流れる検知電流に基づいて検知対象ガス成分の濃度を特定するコントローラ１１０をさらに備える。図１は、センサ素子１０１の長手方向に沿った垂直断面図を含んでいる。

[0019] センサ素子１０１は、それぞれが酸素イオン伝導性固体電解質であるジルコニア（ZrO_2）からなる（例えばイットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）などからなる）、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つの固体電解質層が、図面視で下側からこの順に積層された構造を有する、平板状の（長尺板状の）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。なお、以降においては、図１におけるこれら６つの層のそれぞれの上側の面を単に上面、下側の面を単に下面と称することがある。また、センサ素子１０１のうち固体電解質からなる部分全体を基体部と総称する。

[0020] 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。

[0021] センサ素子１０１の一先端部であって、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を兼ねる第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、第４拡散律速部６０と、第３内部空所６１とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。

[0022] 緩衝空間１２と、第１内部空所２０と、第２内部空所４０、第３内部空所６１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（領域）である。なお、ガス導入口１０についても同様に、第１拡散律速部１１とは別に、センサ素子１０１の先端面（図面視左端）においてスペーサ層５をくり抜いた態様にて設けられてなる態様であってもよい。係る場合、第１拡散律速部１１がガ

ス導入口１０よりも内部に隣接形成されることになる。

[0023] 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、第４拡散律速部６０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３内部空所６１に至る部位をガス流通部とも称する。

[0024] また、ガス流通部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。

[0025] 大気導入層４８は、多孔質アルミナ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。

[0026] 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。

[0027] ガス流通部において、ガス導入口１０（第１拡散律速部１１）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。

[0028] 第１拡散律速部１１は、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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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濃度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濃度変動はほとんど無視できる程度のものとなる。

[0032] 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。

[0033] 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（主ポンプ）電極２２と、第２固体電解質層６の上面（センサ素子１０１の一方主面）の天井電極部２２ａと対応する領域に外部空間に露出する態様にて設けられた外側（空所外）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とによって構成されてなる電気化学的ポンプセルである。

[0034] 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）に形成されている。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が形成されてなる。これら天井電極部２２ａと底部電極部２２ｂとは、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）に設けられた導通部にて接続されてなる（図示省略）。天井電極部２２ａと底部電極部２２ｂとをそれぞれ、内側ポンプ電極２２の部分電極部とも称する。

[0035] 内側ポンプ電極２２は、貴金属（例えばＰｔあるいはＰｔとＡｕなどとの

合金）と、固体電解質であるジルコニア（ZrO_2）との多孔質サーメット電極であり、好ましくは、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。例えば、５％～４０％の気孔率を有し、Ａｕを０．１ｗｔ％～１．４ｗｔ％程度含むＡｕ－Ｐｔ合金とZrO_2とのサーメット電極として、５μｍ～２０μｍの厚みに形成される。貴金属と固体電解質との重量比率は、貴金属：固体電解質＝７．０：３．０～５．０：５．０程度であればよい。

[0036] 内側ポンプ電極２２の天井電極部２２ａおよび底部電極部２２ｂは、平面視矩形状に設けられてなる。なお、底部電極部２２ｂが省略される態様であってもよい。

[0037] ただし、内側ポンプ電極２２の少なくとも天井電極部２２ａは、貴金属と固体電解質とがナノレベルで三次元的に相互にかつランダムに入り込んだ状態にある、ナノレベル混在領域（以下、単に混在領域とも称する）を含んでいる。

[0038] 図２は、内側ポンプ電極２２の天井電極部２２ａにおける混在領域の様子を示す図である。図２（ａ）が天井電極部２２ａの一部の領域ＲＥについてのＳＥＭ（走査電子顕微鏡）像であり、図２（ｂ）は、図２（ａ）について、混在領域とそれ以外の領域とに二値化した像である。

[0039] 図２（ａ）に示すＳＥＭ像においては、実質的に貴金属のみが存在する貴金属領域（図中では「Ｐｔ」と記載）と、実質的に固体電解質のみが存在する固体電解質領域（図中では「ZrO_2」と記載）と、貴金属と固体電解質との混在領域と、気孔（空隙）とが、異なる明度にて視認される。具体的には、最も明度が高い（白色に近い）領域が貴金属領域であり、以下、混在領域、固体電解質領域の順に明度が下がり、最も明度の低い気孔（空隙）は黒色に視認される。

[0040] 混在領域においては通常、上述のように貴金属と固体電解質とが互いにナノレベルで三次元的に入り込んで存在しているが、ＳＥＭ像のレベルではそのような入り込みの状態までは弁別されず、図２（ａ）からわかるように、

混在領域はＳＥＭ像において、貴金属領域とも固体電解質領域とも異なる領域として捉えられ、双方と明確に区別することが可能である。

[0041] また、このことを利用すれば、電極における混在領域の存在比を、求めることが出来る。例えば、図２（ａ）に示す領域ＲＥのＳＥＭ像のような混在領域を含む電極のＳＥＭ像に対し公知の画像処理（二値化処理）を行えば、図２（ｂ）に示すような、混在領域とそれ以外の領域（貴金属領域、固体電解質領域、気孔）とが区別される二値化画像を得ることができる。図２（ｂ）においては白色部分が混在領域に該当し、黒色部分がそれ以外の領域に該当する。そして、図２（ｂ）に示すような二値化画像を対象とした公知の画像解析により、画像全体の面積に対する白色部分の面積比率（白色部分のピクセル数／画像全体のピクセル数）を算出することで、電極における混在領域の存在比を求めることが出来る。なお、このような手法にて、存在比を求める場合、ＳＥＭ像の倍率は１０００倍～５０００倍とし、存在比の算出に支障のない分解能が確保される限りにおいてなるべく大きな範囲（例えば領域ＲＥよりも大きな範囲）を撮像するのが好ましく、先端部２２１、中央部２２２、後端部２２３のそれぞれにつき、複数個所にて撮像を行った結果から、算出を行うのが好ましい。また、電極以外が含まれるＳＥＭ像から電極部分のみを抽出したうえで存在比を算出するようにしてもよい。

[0042] 外側ポンプ電極２３は、例えばＰｔあるいはその合金とZrO_2とのサーメット電極として形成される。外側ポンプ電極２３も、混在領域を含んで設けられてなる。これは、後述するように、天井電極部２２ａにおける混在領域の形成は内側ポンプ電極２２と外側ポンプ電極２３との間の通電によって実現されるものであり、係る通電の際には同時に外側ポンプ電極２３にも混在領域が形成されるからである。外側ポンプ電極２３は、主に内側ポンプ電極２２の天井電極部２２ａに所望の存在比分布にて混在領域を生じさせることが可能な平面形状にて、設けられてなる。

[0043] ただし、天井電極部２２ａが矩形以外の平面形状にて設けられ、外側ポンプ電極２３が平面視矩形状に設けられる態様であってもよい。

[0044] 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との間に可変電源２４によって所望のポンプ電圧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主ポンプ電流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。なお、主ポンプセル２１において内側ポンプ電極２２と外側ポンプ電極２３との間に印加されるポンプ電圧Ｖｐ０を、主ポンプ電圧Ｖｐ０とも称する。

[0045] 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である主センサセル８０が構成されている。

[0046] 主センサセル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。

[0047] さらに、コントローラ１１０が、起電力Ｖ０が一定となるように主ポンプ電圧Ｖｐ０をフィードバック制御することで、主ポンプ電流Ｉｐ０が制御されている。これにより、第１内部空所内２０内の酸素濃度は所定の一定値に保たれるようになっている。

[0048] 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。

[0049] 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酸素分圧をさらに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、補助ポンプセル５０が作動することによって調整される。第２内部空所４０においては、被測定ガスの酸素濃度がさらに高精度に調整される。

[0050] 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。

[0051] 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と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。

[0052] 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と同様の形態にて、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が形成されてなり、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が形成されてなる。これら天井電極部５１ａと底部電極部５１ｂは、平面視矩形状をなしているとともに、第２内部空所４０の両側壁部を構成するスペーサ層５の側壁面（内面）に設けられた導通部にて接続されてなる（図示省略）。

[0053] 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。

[0054] 補助ポンプセル５０においては、コントローラ１１０による制御のもと、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（補助ポンプ電圧）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。

[0055] 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である補助センサセル８１が構成されている。

[0056] この補助センサセル８１にて検出される、第２内部空所４０内の酸素分圧に応じた起電力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。

[0057] また、これとともに、その補助ポンプ電流Ｉｐ１が、主センサセル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、補助ポンプ電流Ｉｐ１は、制御信号として主センサセル８０に入力され、その起電力Ｖ０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。

[0058] 第４拡散律速部６０は、第２内部空所４０で補助ポンプセル５０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３内部空所６１に導く部位である。

[0059] 第３内部空所６１は、第４拡散律速部６０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（測定用内部空所）として設けられている。ＮＯｘ濃度の測定は、第３内部空所６１において、測定ポンプセル４１が動作することによりなされる。第３内部空所６１には、第２内部空所４０において酸素濃度が高精度に調整された被測定ガスが導入されるため、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。

[0060] 測定ポンプセル４１は、第３内部空所６１内において、被測定ガス中のＮＯｘ濃度の測定を行う。測定ポンプセル４１は、第３内部空所６１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。

[0061] 測定電極４４は、貴金属と固体電解質との多孔質サーメット電極である。

例えばＰｔあるいはＰｔとＲｈなどの他の貴金属との合金と、センサ素子１０１の構成材料たるＺｒO_2とのサーメット電極として形成される。測定電極４４は、第３内部空所６１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。測定電極４４は、平面視矩形状をなしている。

[0062] 測定ポンプセル４１においては、コントローラ１１０による制御のもと、測定電極４４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。

[0063] また、測定電極４４の周囲の酸素分圧を検出するために、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、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である測定センサセル８２が構成されている。測定センサセル８２にて検出される、測定電極４４の周囲の酸素分圧に応じた起電力Ｖ２に基づいて、可変電源４６が制御される。

[0064] 第３内部空所６１内に導かれた被測定ガス中のＮＯｘは測定電極４４により還元され（$2NO \rightarrow N_2 + O_2$）、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、測定センサセル８２にて検出された起電力Ｖ２が一定となるように可変電源４６の電圧（測定ポンプ電圧）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ＮＯｘの濃度に比例するものであるから、測定ポンプセル４１におけるポンプ電流Ｉｐ２を用いて被測定ガス中のＮＯｘ濃度が算出されることとなる。以降、係るポンプ電流Ｉｐ２のことを、ＮＯｘ電流Ｉｐ２とも称する。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] センサ素子１０１は、さらに、基体部を構成する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。

[0068] ヒータ部７０は、ヒータ電極７１と、ヒータエレメント７２と、ヒータリード７２ａと、スルーホール７３と、ヒータ絶縁層７４と、図１においては図示を省略するヒータ抵抗検出リードとを、主として備えている。また、ヒータ部７０は、ヒータ電極７１を除いて、センサ素子１０１の基体部に埋設されてなる。

[0069] ヒータ電極７１は、第１基板層１の下面（センサ素子１０１の他方主面）に接する態様にて形成されてなる電極である。

[0070] ヒータエレメント７２は、第２基板層２と第３基板層３との間に設けられた抵抗発熱体である。ヒータエレメント７２は、図１においては図示を省略する、センサ素子１０１の外部に備わる図示しないヒータ電源から、通電経路であるヒータ電極７１、スルーホール７３、およびヒータリード７２ａを通じて給電されることより、発熱する。ヒータエレメント７２は、Ｐｔにて、あるいはＰｔを主成分として、形成されてなる。ヒータエレメント７２は、センサ素子１０１のガス流通部が備わる側の所定範囲に、素子厚み方向においてガス流通部と対向するように埋設されている。ヒータエレメント７２は、１０μｍ～２０μｍ程度の厚みを有するように設けられる。

[0071] センサ素子１０１においては、ヒータ電極７１を通じてヒータエレメント７２に電流を流すことにより、ヒータエレメント７２を発熱させることで、センサ素子１０１の各部を所定の温度に加熱、保温することができるようになっている。具体的には、センサ素子１０１は、ガス流通部付近の固体電解

質および電極の温度が７００℃～９００℃程度になるように加熱される。係る加熱によって、センサ素子１０１において基体部を構成する固体電解質の酸素イオン伝導性が高められる。なお、ガスセンサ１００が使用される際の（センサ素子１０１が駆動される際の）ヒータエレメント７２による加熱温度を、センサ素子駆動温度と称する。

[0072] ヒータエレメント７２による発熱の程度（ヒータ温度）は、ヒータエレメント７２の抵抗値の大きさ（ヒータ抵抗）によって把握される。

[0073] なお、図１においては図示を省略しているが、センサ素子１０１の一先端部側（図面視左端側）の所定範囲の外周に、センサ素子１０１を覆う単層または多層の多孔質層である耐熱衝撃保護層がさらに備わる態様であってもよい。係る耐熱衝撃保護層は、ガスセンサ１００の使用時に被測定ガスに含まれる水分がセンサ素子１０１に付着して凝縮することに伴い生じる熱衝撃により、センサ素子１０１にクラックが発生することを防ぐ目的や、被測定ガス中に混在する被毒物質がセンサ素子１０１の内部に入り込むことを防ぐ目的で、設けられる。なお、センサ素子１０１と耐熱衝撃保護層との間に層状の空隙（空隙層）が形成される態様であってもよい。

[0074] ＜混在領域の分布＞

次に、本実施の形態に係るガスセンサ１００のセンサ素子１０１が備える内側ポンプ電極２２の天井電極部２２ａにおける、混在領域の分布について説明する。

[0075] 天井電極部２２ａに混在領域を設けた場合、混在領域が存在しない場合に比して貴金属と固体電解質と被測定ガスとの三相界面の量が増大するので、電極活性が高められ、被測定ガスをより早期に検出できるという効果が得られる。しかしながら、その分布状態によっては、貴金属の離脱による耐久性の劣化や、天井電極部２２ａを含む内側ポンプ電極におけるＮＯｘの分解に起因した測定精度の劣化などが生じ得る。本実施の形態においては、天井電極部２２ａにおける混在領域の存在割合の分布を好適に調整することで、天井電極部２２ａにつき、高い電極活性という混在領域を具備することの利点

を享受しつつも、長期使用に伴う劣化の抑制が図られている。

[0076] 図３は、天井電極部２２ａが平面視矩形状をなしている場合における、該天井電極部２２ａにおける混在領域の分布の様子を模式的に示す平面図である。

[0077] 図３においては、その図面視左右方向が図１における図面視左右方向（つまりは素子長手方向）と一致しているものとする。すなわち、図３に示す場合においては、ガス導入口１０からセンサ素子１０１の内部に導入された被測定ガスが、図面視左側から第１内部空所２０に設けられた天井電極部２２ａに到達するようになっている。換言すれば、図３においては図面視左側が被測定ガスの流れの上流側となっており、図面視右側が下流側となっている。係る被測定ガスは、天井電極部２２ａを含む主ポンプセル２１による酸素濃度の調整処理を経た後、図３においては図示しない第３拡散律速部３０を通じて、第２内部空所４０へと流れて行くことになる。天井電極部２２ａは係る被測定ガスの流れる方向に沿って延在している。

[0078] 以降においては、このような被測定ガスの流れに対応して、天井電極部２２ａの図面視左側の端部（被測定ガスの流れの上流側端部）を天井電極部２２ａの先端と称し、反対側の端部（被測定ガスの流れの下流側端部）を天井電極部２２ａの後端と称し、さらには、天井電極部２２ａの先端側の所定範囲が先端部２２１であり、後端側の所定範囲が後端部２２３であり、先端部２２１と後端部２２３の間が中央部２２２であるとする。

[0079] 天井電極部２２ａにおいては、図３に示すように、混在領域の存在割合（混在領域存在比）が、これら先端部２２１、中央部２２２、および後端部２２３において違えられてなる。すなわち、混在領域存在比に分布が与えられてなる。

[0080] 概略的にいえば、中央部２２２における混在領域存在比が、先端部２２１および後端部２２３における混在領域存在比よりも大きくなっている。より詳細には、天井電極部２２ａの混在領域存在比が以下の要件(ｉ)、(ii)をともにみたすものとされてなる。

[0081] （ｉ）中央部２２２における混在領域存在比が５０％～９０％の範囲内にある；

（ii）先端部２２１および後端部２２３における混在領域存在比が中央部２２２における混在領域存在比よりも３％以上小さい。

[0082] ただし、天井電極部２２ａの図面視左右方向の長さ（先端から後端までの長さ）を天井電極部２２ａの全長Ｌとするとき、先端を起点とする全長Ｌの２５％～４０％である長さＬ１の範囲が先端部２２１とされ、後端を起点とする全長Ｌの１５％～３０％である長さＬ３の範囲が後端部２２３とされ、全長Ｌから長さＬ１と長さＬ３を差し引いた長さＬ２の範囲が中央部２２２とされる。

[0083] なお、全長Ｌは１．０ｍｍ～１０．０ｍｍであるのが好ましく、天井電極部２２ａの面積は５ｍｍ^2～２０ｍｍ^{2}であるのが好ましい。

[0084] また、図３においては図示の都合上、先端部２２１、中央部２２２、後端部２２３が直線的に区切られているが、それぞれの境界は直線的でなくてもよい。換言すれば、長さＬ１、Ｌ２、Ｌ３は一定ではなく、上述の範囲内において場所において異なっていてもよい。

[0085] 図４は、天井電極部２２ａにおける混在領域の存在比にこのような分布があることの効果を説明するためのセンサ素子１０１の要部断面図である。

[0086] 被測定ガスが第１内部空所２０導入されると、主ポンプセル２１による酸素のポンピングが行われるが、その際、天井電極部２２ａにおいては、被測定ガスがまず到達する先端部２２１において、優先的に酸素のポンピングがなされる。しかしながら、本実施の形態においては、先端部２２１における混在領域存在比よりも中央部２２２の混在領域存在比の方が大きく、それゆえ、先端部２２１よりも中央部２２２の方が電極活性が高い。このため、先端部２２１において顕著に酸素がポンピングされるということはなく、先端部２２１と中央部２２２の酸素処理量（ポンピング量）に顕著な差異は生じなくなっている。換言すれば、先端部２２１と中央部２２２における酸素処理量が平準化されてなる。これにより、本実施の形態に係るガスセンサ１０

０においては、先端部における混在領域存在比を大きくした構成に比して、長期的に使用した場合における先端部２２１からの貴金属の脱離が、好適に抑制されるようになっている。

[0087] また、後端部２２３における混在領域存在比が、中央部２２２における混在領域存在比よりも小さいので、後端部２２３においては中央部２２２よりも電極活性が低められてなる。これにより、後端部２２３における酸素処理量は先端部２２１および中央部２２２に比して少なく抑制されてなる。そのため、先端部２２１および中央部２２２において酸素が十分に汲み出された被測定ガスが後端部２２３に到達するような場合に、後端部２２３において本来は生じるべきではないＮＯｘの分解が促進されてしまい、これにより生成された酸素が汲み出されることが、好適に抑制されるようになっている。

[0088] 特に、中央部２２２における混在領域存在比が８５％以上であり、後端部２２３における混在領域存在比が３０％以下である場合には、ガスセンサ１００が長期的に使用された後においても、そのような貴金属の脱離に起因した後端部２２３におけるＮＯｘの分解がほとんど生じることはない。

[0089] また、後端部２２３における混在領域存在比を先端部２２１および中央部２２２よりも小さくすることは、天井電極部２２ａの全体が一様に同じ混在領域存在比を有する構成に比して、天井電極部２２ａの全体としての静電容量を低減させる効果もある。

[0090] 一方で、少なくとも中央部２２２における混在領域存在比が９０％を超えることは好ましくない。係る場合、基体部（より具体的には第２固体電解質層６）との密着性が低下し、天井電極部２２ａが剥離しやすくなるためである。

[0091] なお、主ポンプセル２１においては天井電極部２２ａに加え底部電極部２２ｂも内側ポンプ電極２２を構成している。そして、底部電極部２２ｂも天井電極部２２ａと同様に、被測定ガスの流れる方向に沿って存在している。天井電極部２２ａに対する混在領域の形成は、内側ポンプ電極２２と外側ポンプ電極２３との間への通電により実現されるため、係る通電の際には、底

部電極部２２ｂにも多少の混在領域は形成される。

[0092] しかしながら、底部電極部２２ｂは天井電極部２２ａとは異なり、外側ポンプ電極２３と対向配置されているわけではなく、底部電極部２２ｂに形成される混在領域の存在比の分布は、外側ポンプ電極２３の形状と必ずしも相関を有さない。そもそも、底部電極部２２ｂの酸素ポンピングに対する寄与は天井電極部２２ａに比して小さい。そのため、底部電極部２２ｂについては、天井電極部２２ａのような混在領域存在比の分布を与えずとも、特段の不具合は生じにくい。

[0093] 一方、外側ポンプ電極２３にも混在領域は形成されるが、これは上述のように、天井電極部２２ａに上述のような混在領域存在比を実現させる過程で副次的に形成されるものである。ただし、外側ポンプ電極２３に備わる混在領域も電極活性を高める効果がある点では同様である。係る電極活性は、例えば被測定ガスが酸素の少ないリッチ状態にあり、主ポンプセル２１において酸素を汲み入れる必要がある場合などに、有利に作用する。

[0094] ＜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１０１を製造するプロセスについて説明する。概略的にいえば、本実施の形態においてはまず、ジルコニアをセラミックス成分として含むグリーンシート（基材テープとも称する）からなる積層体を形成し、該積層体を切断・焼成することで、まず、混在領域のないセンサ素子１０１を作製する。そして、係るセンサ素子１０１に対し混在領域の形成処理を施すことで、混在領域を生成させる。

[0095] 以下においては、図１に示した６つの層からなるセンサ素子１０１を作製する場合を例として説明する。係る場合、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とに対応する６枚のグリーンシートが用意されることになる。図５は、センサ素子１０１を作製する際の処理の流れを示す図である。

[0096] センサ素子１０１を作製する場合、まず、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）を用意する（ステップＳ１

）。６つの層からなるセンサ素子１０１を作製する場合であれば、各層に対応させて６枚のブランクシートが用意される。

[0097] ブランクシートは、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、対応する層が内部空間を構成す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、センサ素子１０１の各層に対応する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い。

[0098] 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、ヒータエレメント７２やヒータ絶縁層７４などのパターンや、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。

[0099] その際、最終的に内側ポンプ電極２２の天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３となる電極パターンについては、後段の混在領域形成処理において天井電極部２２ａに図３に示したような所望の混在領域存在比の分布を実現することが可能となるように、形成される。

[0100] また、係るパターン印刷のタイミングで、第１拡散律速部１１、第２拡散律速部１３、および第３拡散律速部３０を形成するための昇華性材料の塗布あるいは配置も併せてなされる。

[0101] 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。

[0102] 各ブランクシートに対するパターン印刷が終わると、各層に対応する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。

[0103] 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。

[0104] 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センサ素子１０１個々の単位（素子体と称する）に切り出す（ステップＳ５）。

[0105] そして、切り出された素子体を焼成する（ステップＳ６）。これにより、センサ素子１０１が作製される。すなわち、センサ素子１０１は、固体電解質層と電極との一体焼成によって生成されるものである。その際の焼成温度は、１２００℃以上１５００℃以下（例えば１４００℃）が好適である。なお、係る態様にて一体焼成がなされることで、センサ素子１０１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。

[0106] このようにして得られたセンサ素子１０１は、次述する混在領域の形成処理（ステップＳ７）が施された後、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。

[0107] ＜混在領域の形成処理＞

内側ポンプ電極２２の天井電極部２２ａ（および外側ポンプ電極２３）に対する混在領域の形成は、上述のプロセスにて製造された混在領域の存在しないセンサ素子１０１の内側ポンプ電極２２と外側ポンプ電極２３との間に、所定の条件にて通電を行うことによって実現される。そして、図３に示したような天井電極部２２ａにおける混在領域存在比の分布は、第２固体電解質層６を挟んで互いに対向する天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３の形

状および平面視での重なり方に応じて形成される。

[0108] 図６は、天井電極部２２ａに図３に示したような混在領域存在比の分布を生じさせるための、天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３の形成パターンの一例を示す図である。なお、図６の図面視左右方向は、図３における図面視左右方向と一致しているものとする。

[0109] 図６においては、平面視矩形状（長方形状）の天井電極部２２ａと、平面視菱形状の外側ポンプ電極２３とが、平面視で重なっている様子を示している。より詳細には、両者は、外側ポンプ電極２３のなす菱形の各頂点が、天井電極部２２ａのなす長方形の四辺のそれぞれに接する態様にて、重なっている。

[0110] 係る場合、図６に示すように、天井電極部２２ａには、外側ポンプ電極２３との重なり度合い（重なり面積）に応じた領域ＲＥ１、ＲＥ２、ＲＥ３を観念できる。すなわち、天井電極部２２ａにおいては、被測定ガスが流れる方向における中央部分（図面視中央部分）にあって相対的に重なり度合いが大きい領域ＲＥ２と、該中央部分以外の部分（図面視左右部分）にあって領域ＲＥ２に比して重なり度合いが小さい領域ＲＥ１、ＲＥ３とが観念される。

[0111] 天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３とがこのような重なり関係にある場合において、内側ポンプ電極２２と外側ポンプ電極２３との間に通電がなされると、重なり度合いの大きい領域ＲＥ２においては重なり度合いの小さい領域ＲＥ１、ＲＥ３よりも混在領域の形成が進行する。

[0112] 結果として、天井電極部２２ａには、図３に示したような、中央部２２２における混在領域存在比が、先端部２２１および後端部２２３における混在領域存在比よりも大きいという分布態様にて、混在領域が形成されるようになる。その際には併せて、外側ポンプ電極２３および底部電極部２２ｂにも、その形状に応じた混在領域が形成される。

[0113] なお、図３に示したような、混在領域存在比を得るための天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３の平面形状および重なり状態の組み合わせは、図６

に示すものには限られない。天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３の一方の平面形状が矩形状であり、天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３の他方が、両者の平面視における重なり度合いが被測定ガスが流れる方向における中央部分において他の部分より大きくなる形状にて、天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３の一方と重なっており、かつ、先端部２２１、中央部２２２、および後端部２２３がそれぞれ、上述のような長さＬ１、Ｌ２、Ｌ３および混在領域存在比を有するように、内側ポンプ電極２２と外側ポンプ電極２３との間に通電がなされる限りにおいて、種々の組み合わせが許容される。

[0114] 例えば、天井電極部２２ａが平面視矩形状である場合において、外側ポンプ電極２３は天井電極部２２ａのなす長方形に内接する平面視六角形状あるいは八角形状をなしていてもよい。または、外側ポンプ電極２３が天井電極部２２ａのなす長方形に内接しない平面形状を有していてもよい。あるいは、外側ポンプ電極２３が平面視十字状であってもよい。

[0115] あるいはさらに、外側ポンプ電極２３を平面視矩形状に設け、天井電極部２２ａを平面視十字状に設ける態様であってもよい。

[0116] 内側ポンプ電極２２と外側ポンプ電極２３との間の通電は、センサ素子１０１を８００℃～９００℃の温度雰囲気下に配置した状態で、両電極間に１．５Ｖ～２．５Ｖの電圧を所定時間（例えば、５秒～３００秒）印加することにより行うのが好適な一例である。

[0117] 係る通電状態の内側ポンプ電極２２と外側ポンプ電極２３においては、貴金属が固体電解質の内部へ移動（拡散）する。これにより貴金属と固体電解質とが互いに三次元的に入り込み、両者がまだらに分布する混在領域が形成される。その際、図６の領域ＲＥ２のように両電極間の距離が近い箇所ほど貴金属の移動が顕著に生じるので、混在領域の存在比が高まる。なお、係る貴金属の移動に伴い、貴金属が移動前に存在した箇所には空隙が形成される。

[0118] なお、通電時の雰囲気温度を上述のように８００℃～９００℃とし、印加

電圧を１．５Ｖ～２．５Ｖとするのは、センサ素子１０１の基体部におけるブラックニング（固体電解質からの酸素の脱離）を抑制しつつ、比較的短時間で混在領域を形成するためである。通電時の雰囲気温度が９００℃超である場合、または印加電圧が２．５Ｖ超である場合、ブラックニングが促進され、基体部が劣化するおそれがある。一方、通電時の雰囲気温度が８００℃未満である場合、または印加電圧が１．５Ｖ未満である場合、通電時間を長くすることで混在領域が所望の存在比分布にて形成出来る場合もあるが、条件によっては、所望する存在比分布にて混在領域が形成されない場合もある。

[0119] 以上、説明したように、本実施の形態によれば、限界電流型のガスセンサのセンサ素子において、被測定ガスが導入される内部空所の酸素濃度を調整するための主ポンプセルの構成要素であって、内部空所に面するように設けられてなる、貴金属と固体電解質との多孔質サーメット電極である内側ポンプ電極のうち、少なくとも、同じく主ポンプセルの構成要素である外側ポンプ電極と対向してなる天井電極部が、貴金属と固体電解質とがナノレベルで三次元的に相互に入り込んだ状態にある、ナノレベル混在領域を有するようにする。そして、係るナノレベル混在領域の存在比が中央部で大きく、先端部および後端部で中央部よりも小さいという分布を有するようにする。具体的には、要件(ｉ)、(ii)をともにみたすようにする。

[0120] これにより、電極活性が高められ、被測定ガスをより早期に検出できるという、ナノレベル混在領域を具備することの効果を享受しつつ、内部空所に導入された被測定ガスが最初に接触する先端部と、その後に接触する中央部とにおける酸素の処理量を平準化させることができるので、先端部における混在領域存在比を大きくした構成に比して、長期的に使用した場合における先端部からの貴金属の脱離が、好適に抑制される。

[0121] さらには、後端部における混在領域存在比が、中央部における混在領域存在比よりも小さいことにより、後端部においては中央部よりも電極活性が低められてなるので、酸素が先端部および中央部において十分に汲み出された

被測定ガスが後端部に到達するような場合に、後端部において本来は生じるべきではないＮＯｘの分解が促進され、これにより生成された酸素が汲み出されることが、好適に抑制される。

[0122] 結果として、ガスセンサを長期的に使用した場合における測定精度の劣化が、抑制される。

[0123] また、上述のような内側ポンプ電極の天井電極部におけるナノレベル混在領域の存在比の分布は、天井電極部と外側ポンプ電極の平面形状および重なり状態の組み合わせを適宜に定めることにより、実現することが出来る。

[0124] ＜変形例＞

上述の実施の形態においては、主ポンプセル２１による、第１内部空所２０に備わる内側ポンプ電極２２とセンサ素子１０１の外面に設けられた外側ポンプ電極２３との間における酸素のポンピングにより、第１内部空所２０の酸素分圧が調整されていたが、係る構成に代えて、例えば基準ガス導入空間４３など、基準ガス（大気）が導入される部位に配置された電極と内側ポンプ電極２２との間において酸素のポンピングを行うことにより、第１内部空所２０の酸素分圧が調整される態様であってもよい。係る場合は、内側ポンプ電極２２の底部電極部２２ｂに、上述の実施の形態において天井電極部２２ａに設けるような混在領域存在比の分布を与えるようにすればよい。

[0125] また、上述の実施の形態においては、ガスセンサ１００が３つの内部空所を有する３室構造型のガスセンサとなっているが、ガスセンサ１００の内部空所の数は３つに限定されるものではない。

実施例

[0126] （混在領域存在比に分布を有するセンサ素子の作製）

内側ポンプ電極２２の天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３の平面形状の組み合わせを違えた７通りのセンサ素子１０１を作製し、混在領域形成のための通電を行った。それぞれの天井電極部２２ａの先端部２２１、中央部２２２、および後端部２２３につき、断面ＳＥＭ像を撮像し、得られたＳＥＭ像に基づいて、混在領域存在比を算出した。係る場合においては、いずれ

のセンサ素子１０１についても、天井電極部２２ａの全長Ｌは５．１ｍｍとし、先端部２２１の長さＬ１は全長Ｌの３５％とし、後端部２２３の長さＬ３は、全長Ｌの３０％とした。

[0127] なお、混在領域形成のための通電条件は、全ての実施例および比較例において共通とした。具体的には、センサ素子１０１を８５０℃の温度雰囲気下に配置した状態で、内側ポンプ電極２２と外側ポンプ電極２３の間に２．０Ｖの電圧を１５０秒間印加することにより、混在領域を形成した。

[0128] そして、天井電極部２２ａの混在領域存在比が上述した要件(ｉ)、(ii)をともにみたすセンサ素子１０１を実施例と判定し、要件(ｉ)、(ii)の少なくとも一方を満たさないセンサ素子１０１を比較例と判定した。

[0129] 結果として、７通りのセンサ素子１０１のうち４通りが実施例に該当し、３通りが比較例に該当した。前者をそれぞれ実施例１～実施例４とし、後者をそれぞれ比較例１～比較例３とした。

[0130] 実施例～実施例４および比較例１～比較例３のそれぞれにおける先端部２２１、中央部２２２、および後端部２２３の混在領域存在比を表１に示す。

[0131] [表1]

水準	混在領域量 [%]			判定
	先端	中央	後端	
実施例1	40	90	30	◎
実施例2	35	85	30	◎
実施例3	25	55	20	○
実施例4	40	50	36	○
比較例1	45	100	42	×
比較例2	13	45	10	×
比較例3	49	51	49	×

[0132] また、図７は、実施例１～実施例４および比較例１～比較例３としたセンサ素子１０１のそれぞれにおける天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３の

平面形状の組み合わせおよび重なり状態を示す図である。なお、図７における図面視左右方向は、図３における図面視左右方向と一致しているものとする。

[0133] 実施例１～実施例３としたセンサ素子１０１においてはいずれも、天井電極部２２ａを平面視矩形状（長方形状）とし、外側ポンプ電極２３については順に、天井電極部２２ａのなす長方形に内接する八角形、六角形、菱形とした。

[0134] より具体的には、実施例１においては、天井電極部２２ａのなす長方形の４つの辺の全てに、外側ポンプ電極２３のなす八角形において互いに直交する２つの方向のそれぞれにて対向している全４つの辺がそれぞれ、接するようにした。

[0135] また、実施例２においては、天井電極部２２ａの先端と後端に外側ポンプ電極２３のなす六角形において対向している２つの頂点が内接し、天井電極部２２ａの残りの２つの辺に、外側ポンプ電極２３の残りの４つの頂点のなす２つの辺がそれぞれ、接するようにした。

[0136] また、実施例３においては、図６と同様に、外側ポンプ電極２３のなす菱形の各頂点が、天井電極部２２ａのなす長方形の四辺のそれぞれに接するようにした。

[0137] 一方、実施例４においては、外側ポンプ電極２３を平面視矩形状とし、天井電極部２２ａについては、外側ポンプ電極２３のなす長方形の各辺に端部が接する十字型とした。

[0138] また、比較例１については、天井電極部２２ａおよび外側ポンプ電極２３を実施例２と同じ形状としつつ、天井電極部２２ａの辺と接する外側ポンプ電極２３の２つの辺の長さを実施例２よりも大きくした。

[0139] また、比較例２については、天井電極部２２ａを平面視矩形状とし、外側ポンプ電極２３については、天井電極部２２ａのなす長方形の各辺に端部が接する十字型とした。

[0140] 一方、比較例３については、天井電極部２２ａを平面視矩形状とし、外側

ポンプ電極２３については、天井電極部２２ａよりも一回り小さい平面視矩形状とし、天井電極部２２ａのいずれの辺とも接しないようにした。

[0141] 表１に示した先端部２２１、中央部２２２、および後端部２２３の混在領域存在比の値と、図７に示した天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３の平面形状の組み合わせおよび重なり状態とを照らし合わせると、天井電極部２２ａと外側ポンプ電極２３の平面形状および重なり状態を適宜に調整することにより、上述の要件(ｉ)、(ii)をともに満たす天井電極部２２ａを得ることが可能であるということができる。

[0142] （耐久試験）

実施例１～実施例４および比較例１～比較例３としたセンサ素子１０１と同じ条件で作製した、内側ポンプ電極２２の天井電極部２２ａにおいて混在領域存在比に分布を有する７通りのセンサ素子１０１をそれぞれに用いて７通りのガスセンサ１００を作製した。以降においては、便宜上、それらのガスセンサ１００についても、対応するセンサ素子１０１に準じて実施例１～実施例４および比較例１～比較例３のガスセンサ１００と称する。

[0143] 得られたそれぞれのガスセンサ１００につき、ディーゼルエンジンの排気雰囲気下で１０００時間連続駆動させた後、第１内部空所２０に存在する被測定ガス中のＮＯｘの、主ポンプセル２１のポンピング動作に伴う分解の発生有無を判定する、耐久試験を行った。係る耐久試験は、ガスセンサ１００を長期的に使用した後のガスセンサ１００（特に内側ポンプ電極２２）の劣化の程度を評価するための加速試験と位置付けられる。係る耐久試験における判定結果につき、表１の「判定」欄に併せて示している。

[0144] 主ポンプセル２１のポンピング動作に伴う第１内部空所２０でのＮＯｘ分解の発生有無は、それぞれのガスセンサ１００を用いて、ＮＯ濃度が５００ｐｐｍで一定である一方で酸素濃度が０％、５％、１０％、１８％の４水準に違えられた４つのモデルガス（いずれも残余はN_2）を対象とする測定を行い、その際のＮＯｘ電流Ｉｐ２をモデルガスの酸素濃度に対してプロットしたときの、グラフの直線性に基づいて判定した。図８は、係るグラフを例示

する図である。なお、モデルガス測定時のセンサ素子駆動温度は８３０℃とした。

[0145] ガスセンサ１００においては、その測定原理上、第１内部空所２０に導入された被測定ガスの酸素濃度が大きいほど、多くの酸素を汲み出さねばならないために主ポンプセル２１に印加される主ポンプ電圧Ｖｐ０の値は大きくなる。また、使用の継続に伴い内側ポンプ電極２２からの貴金属成分の離脱が進行し、主ポンプセル２１のポンピング能力が劣化しているガスセンサ１００ほど、主ポンプ電圧Ｖｐ０の値は増大する傾向がある。係る貴金属成分の離脱は、底部電極部２２ｂに比して酸素ポンピングに対する寄与が相対的に大きい天井電極部２２ａにおいてより起こりやすい傾向がある。

[0146] 一方で、主ポンプ電圧Ｖｐ０は内側ポンプ電極２２の全体に均一に印加されるのに対し、酸素のポンピングは第１内部空所２０に導入された被測定ガスが先に到達する内側ポンプ電極２２の先端側（より具体的には天井電極部２２ａおよび底部電極部２２ｂのそれぞれの先端側）において優先的に起こる。そのため、上述の理由により増大した主ポンプ電圧Ｖｐ０の印加は、先端側における酸素ポンピングにとっては適正であったとしても、後端側における酸素ポンピングにとっては過剰となっていることがある。係る場合、内側ポンプ電極２２の後端側では、本来は分解されるべきではない被測定ガス中のＮＯｘが分解されてしまうことになる。このように被測定ガス中のＮＯｘが測定ポンプセル４１を構成する第３内部空所６１内の測定電極４４に到達する前に分解されてしまうことは、ＮＯｘ電流Ｉｐ２の値がＮＯｘ濃度に応じた本来の値よりも小さくなる要因となる。

[0147] そして、このような第１内部空所２０におけるＮＯｘの分解の発生有無は、図８に示したような、モデルガスにおける酸素濃度に対しＮＯｘ電流Ｉｐ２をプロットしたグラフの直線性の良し悪しに反映される。なお、直線性は、相関係数Ｒの２乗である決定係数$Ｒ^2$の大きさにて評価するものとする。

[0148] 概略的にいえば、内側ポンプ電極２２において劣化が進行していないガスセンサ１００の場合、モデルガスにおける酸素濃度とＮＯｘ電流Ｉｐ２との

間に線型関係が成立し、直線性の高いプロット結果が得られるのに対し、内側ポンプ電極２２において劣化が進行しているガスセンサ１００ほど、主ポンプ電圧Ｖｐ０の値が過大となって酸素濃度が高い範囲におけるＮＯｘ電流Ｉｐ２の値が減少する傾向が生じる。

[0149] 本実施例においては、図８において丸印にて示すプロット結果のような、決定係数R^2の値が０．９８以上であるガスセンサ１００について、内側ポンプ電極２２における劣化が実質的に進行していないものと判定する。表１の「判定」欄においては、該当するガスセンサ１００について二重丸印を付している。

[0150] また、図８において三角印にて示すプロット結果のような、決定係数R^2の値が０．９５超で０．９８未満であるガスセンサ１００については、内側ポンプ電極２２における劣化が実用上許容される範囲に留まっているものと判定する。表１の「判定」欄においては、該当するガスセンサ１００について丸印を付している。

[0151] 一方、図８においてアスタリスク印にて示すプロット結果のような、決定係数R^2の値が０．９５以下であるガスセンサ１００については、内側ポンプ電極２２における劣化が実用上許容される範囲を超えているものと判定する。表１の「判定」欄においては、該当するガスセンサ１００についてバツ印を付している。

[0152] 表１の「判定」欄からわかるように、中央部２２２における混在領域存在比が８５％以上であり、後端部２２３における混在領域存在比が３０％以下であるセンサ素子１０１を用いた、実施例１および実施例２のガスセンサ１００については、耐久試験後においても内側ポンプ電極２２の劣化は実質的に生じていないと判定された。また、実施例３および実施例４のガスセンサ１００については、内側ポンプ電極２２における劣化は実用上許容される範囲に留まっているものと判定された。これに対し、比較例１ないし比較例３のガスセンサ１００については、内側ポンプ電極２２における劣化は実用上許容される範囲を超えているものと判定された。

[0153] これらの結果は、内側ポンプ電極２２が要件(ｉ)、(ii)を満たす天井電極部２２ａを含むガスセンサ１００においては、貴金属の脱離に起因した内側ポンプ電極２２の劣化が抑制されていることを示唆している。特に、センサ素子１０１として、中央部２２２における混在領域存在比が８５％以上であり、後端部２２３における混在領域存在比が３０％以下であるものを用いたガスセンサ１００においては、耐久試験後も係る劣化がほとんど生じていないことを示唆している。

請求の範囲

[請求項1] 限界電流型のＮＯｘセンサのセンサ素子であって、

酸素イオン伝導性の固体電解質から構成され、外部から所定の拡散抵抗の下で被測定ガスが導入される第１の内部空所を有する基体部と、

前記第１の内部空所の酸素濃度を調整するための電気化学的ポンプセルである酸素濃度調整用ポンプセルと、

を備え、

前記酸素濃度調整用ポンプセルが一対のポンプセル電極を含んでなり、

前記一対のポンプセル電極が、

前記第１の内部空所に面して設けられてなる、貴金属と固体電解質との多孔質サーメット電極である内側ポンプ電極と、

前記第１の内部空所以外に設けられてなる空所外ポンプ電極と、であり、

前記内側ポンプ電極が、前記基体部の一部を挟んで前記空所外ポンプ電極と対向してなる部分電極部を有しており、

前記内側ポンプ電極の少なくとも前記部分電極部が、貴金属と固体電解質とのナノレベル混在領域を有しており、

前記部分電極部のうち、前記第１の内部空所において前記被測定ガスが流れる方向における上流側および下流側をそれぞれ、前記部分電極部の先端部および後端部とし、前記先端部と前記後端部の間を前記部分電極部の中央部とするときに、

前記先端部は、前記部分電極部の前記被測定ガスが流れる方向に沿った長さの２５％～４０％の範囲であり、

前記後端部は、前記部分電極部の前記被測定ガスが流れる方向に沿った長さの１５％～３０％の範囲であり、

前記中央部における前記ナノレベル混在領域の存在比が５０％～９

０％であり、

前記先端部および前記後端部における前記ナノレベル混在領域の存在比が前記中央部における前記ナノレベル混在領域の存在比よりも３％以上小さい、

ことを特徴とする、ＮＯｘセンサのセンサ素子。

[請求項2] 請求項１に記載のＮＯｘセンサのセンサ素子であって、

前記部分電極部と前記空所外ポンプ電極の一方の平面形状が矩形状であり、前記部分電極部と前記空所外ポンプ電極の他方は、前記部分電極部と前記空所外ポンプ電極との平面視における重なり度合いが前記被測定ガスが流れる方向における中央部分において他の部分より大きくなる形状にて、前記部分電極部と前記空所外ポンプ電極の一方と重なっている、

ことを特徴とする、ＮＯｘセンサのセンサ素子。

[請求項3] 請求項１または請求項２に記載のＮＯｘセンサのセンサ素子であって、

前記中央部における前記ナノレベル混在領域の存在比が８５％～９０％であり、

前記後端部における前記ナノレベル混在領域の存在比が３０％以下である、

ことを特徴とする、ＮＯｘセンサのセンサ素子。

[請求項4] 請求項１または請求項２に記載のＮＯｘセンサのセンサ素子であって、

前記基体部に、前記第１の内部空所と所定の拡散抵抗の下で連通してなる測定用内部空所がさらに設けられてなり、

前記測定用内部空所に設けられた測定電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記基体部のうち前記測定電極と前記空所外ポンプ電極の間の部分とから構成されてなり、前記測定電極に到達した前記被測定ガス中のＮＯｘが前記測定電極において還元されることにより生じた酸素

を汲み出す電気化学的ポンプセルである測定ポンプセル、

をさらに備えることを特徴とする、ＮＯｘセンサのセンサ素子。

[請求項5] 請求項４に記載のＮＯｘセンサのセンサ素子であって、

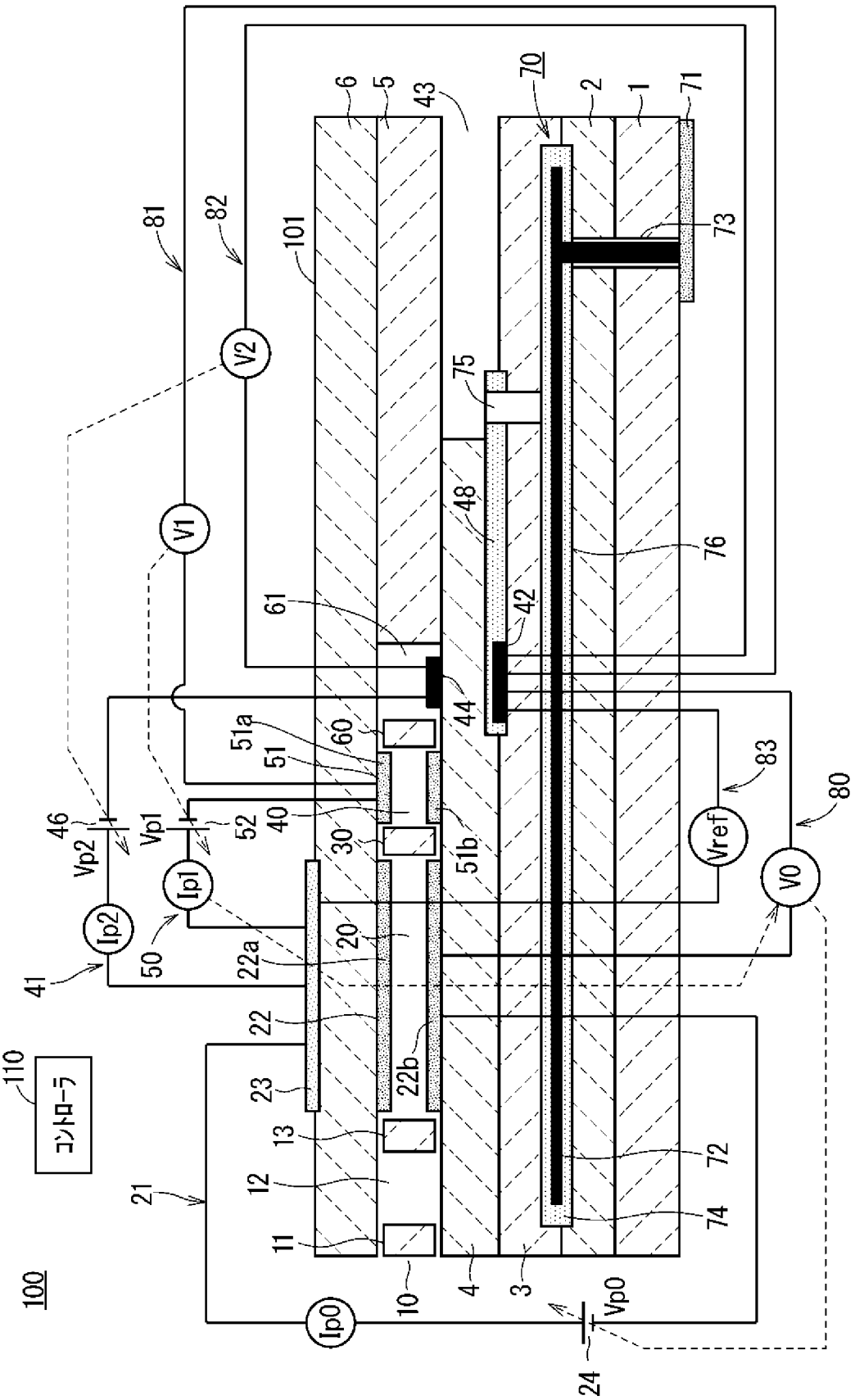
前記基体部に、前記第１の内部空所と所定の拡散抵抗の下で連通してなる第２の内部空所がさらに設けられてなり、

前記測定用内部空所は、前記第２の内部空所と所定の拡散抵抗の下で連通してなり、

前記第２の内部空所に設けられた補助ポンプ電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記基体部のうち前記補助ポンプ電極と前記空所外ポンプ電極の間の部分とから構成されてなり、前記第２の内部空所に到達した前記被測定ガス中から酸素を汲み出す電気化学的ポンプセルである補助ポンプセル、

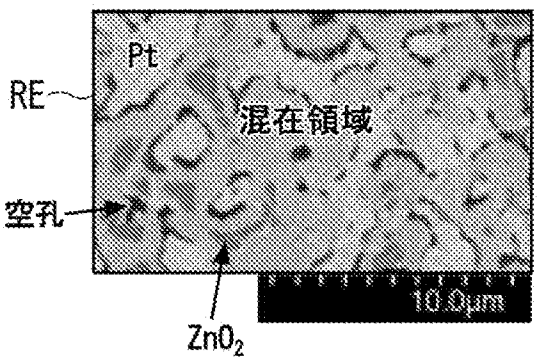
をさらに備えることを特徴とする、ＮＯｘセンサのセンサ素子。

[図1]


100
110
コントローラ
21
41
50
46
Vp2
Ip2
Vp1
Ip1
Ip0
Vp0
24
V1
V2
81
82
101
61
51a
51
60
52
40
30
51b
22a
20
22
22b
23
13
12
11
10
4
3
6
5
43
70
2
1
71
73
75
48
76
42
44
83
Vref
80
V0
72
74

[図2]

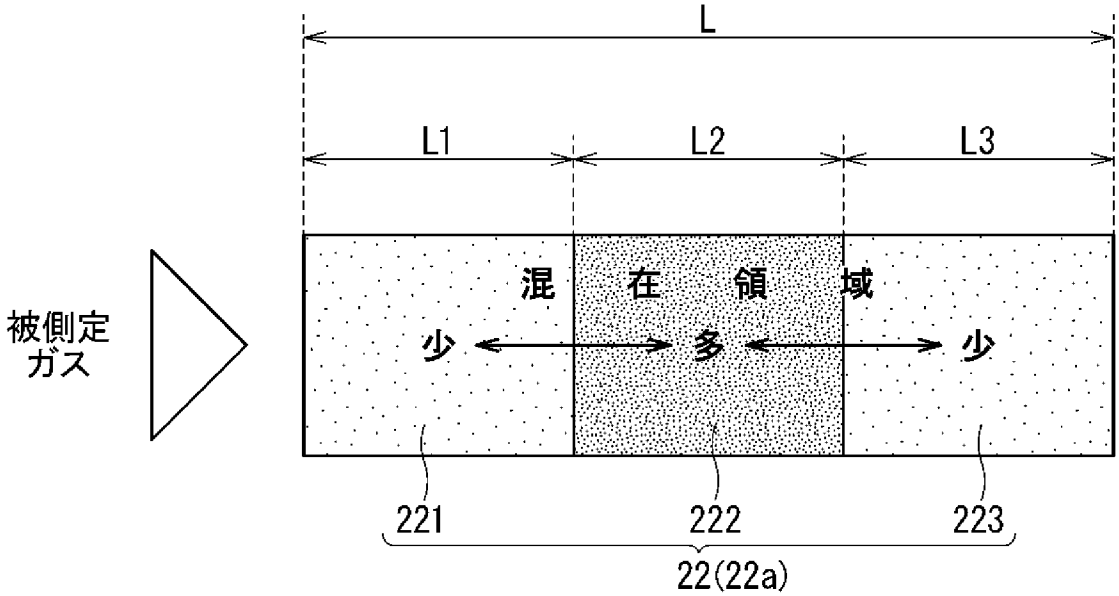
(a)


Pt
RE
混在領域
空孔
10.0μm
ZnO_2

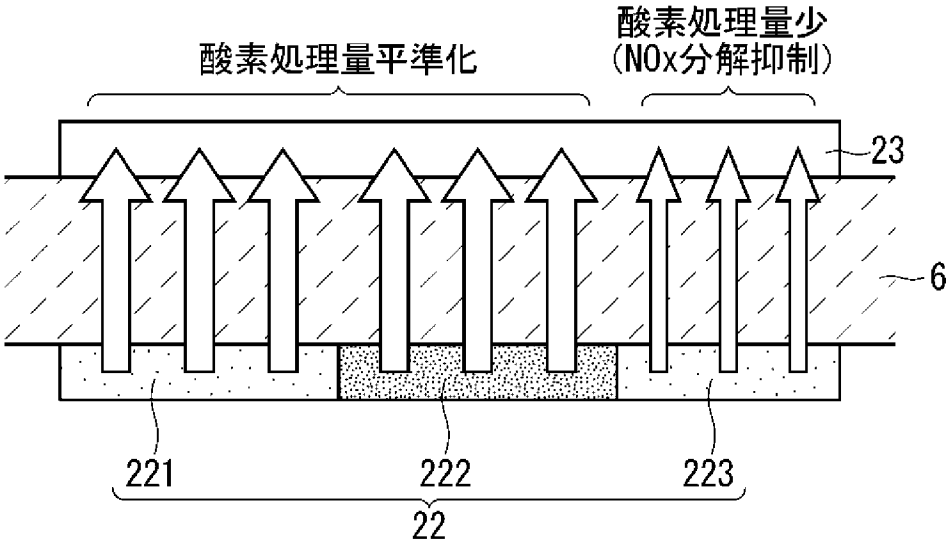
(b)



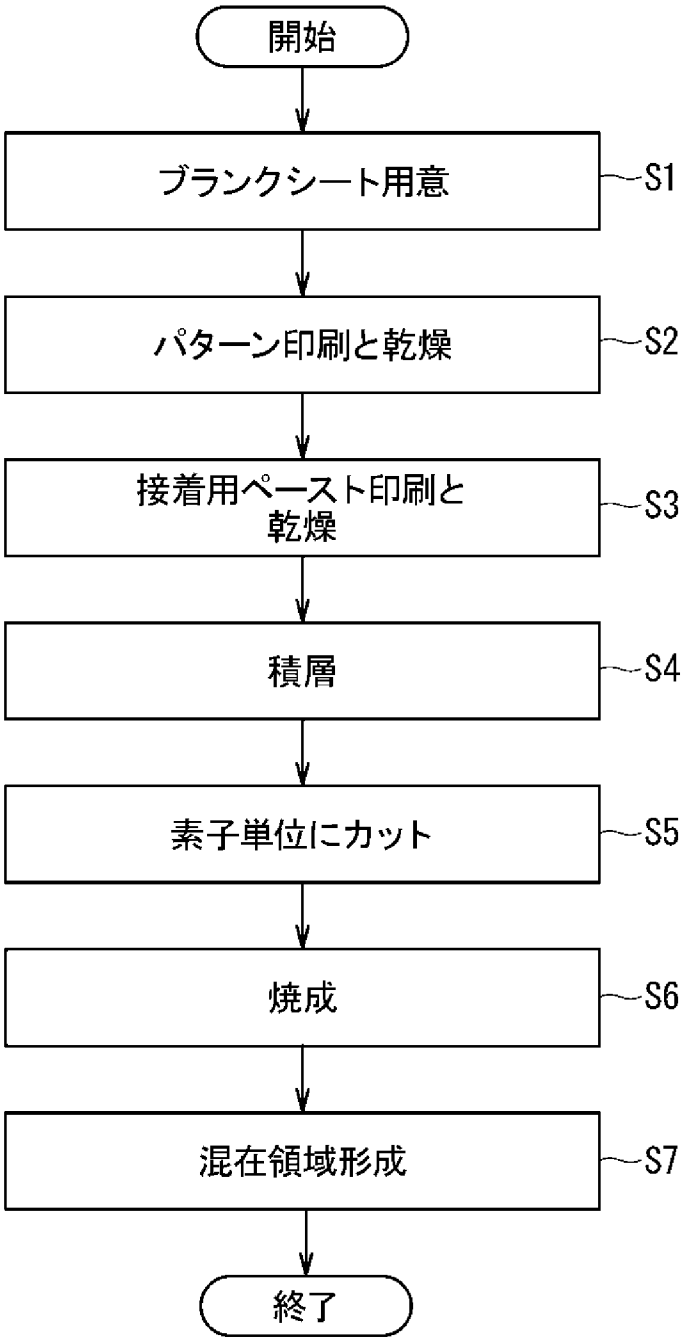
[図3]


L
L1
L2
L3
被側定
ガス
混在領域
少
多
少
221
222
223
22(22a)

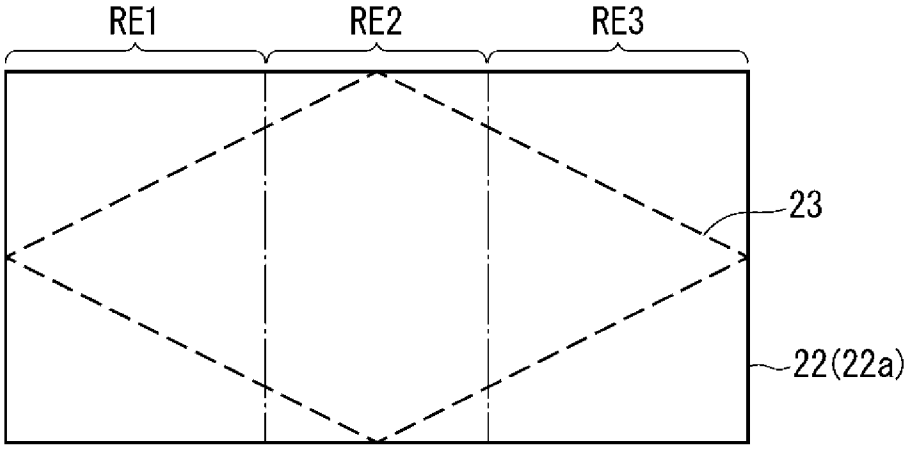
[図4]


酸素処理量平準化
酸素処理量少
(NOx分解抑制)
23
6
221
222
223
22

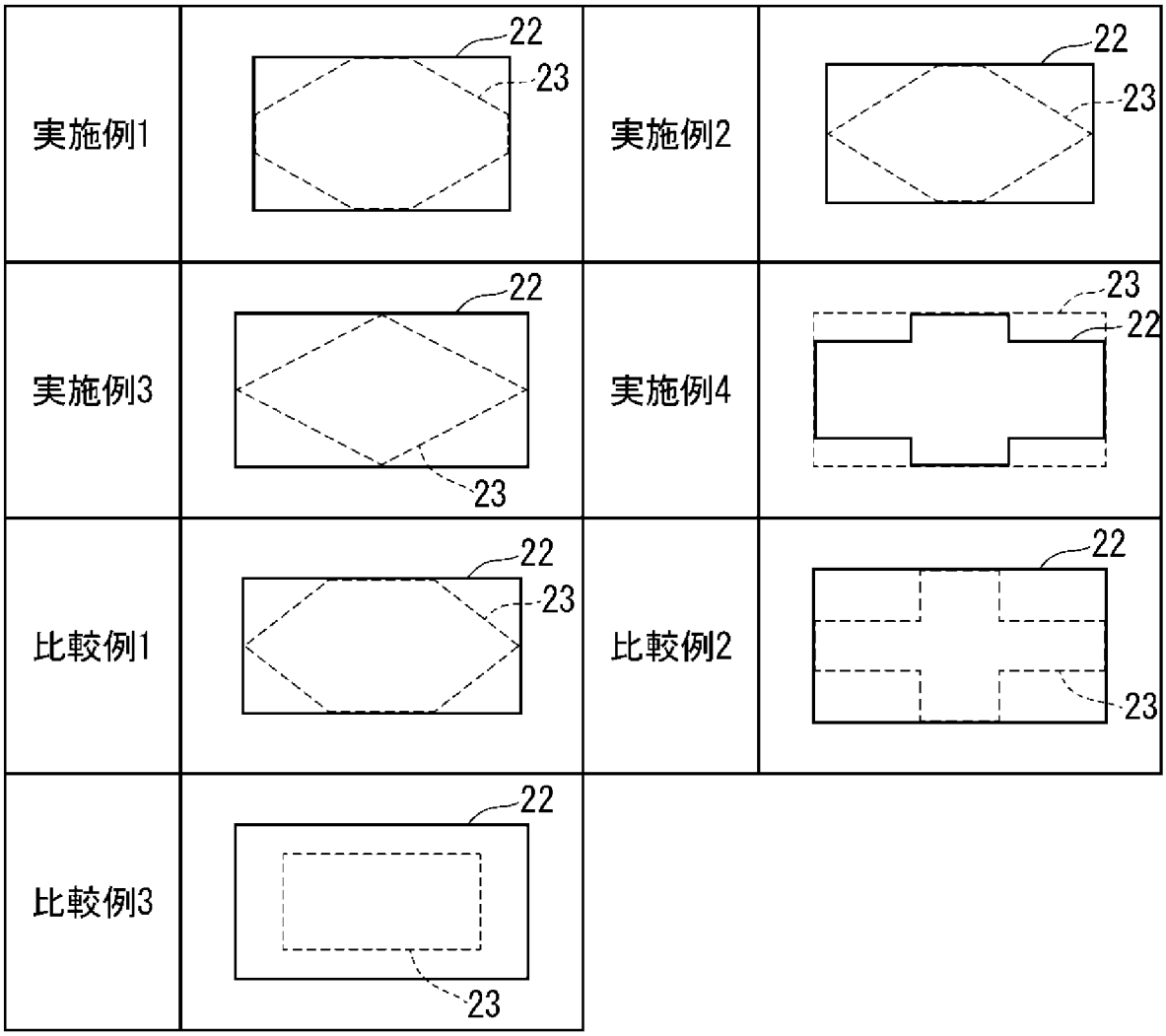
[図5]


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
混在領域形成
S7
終了

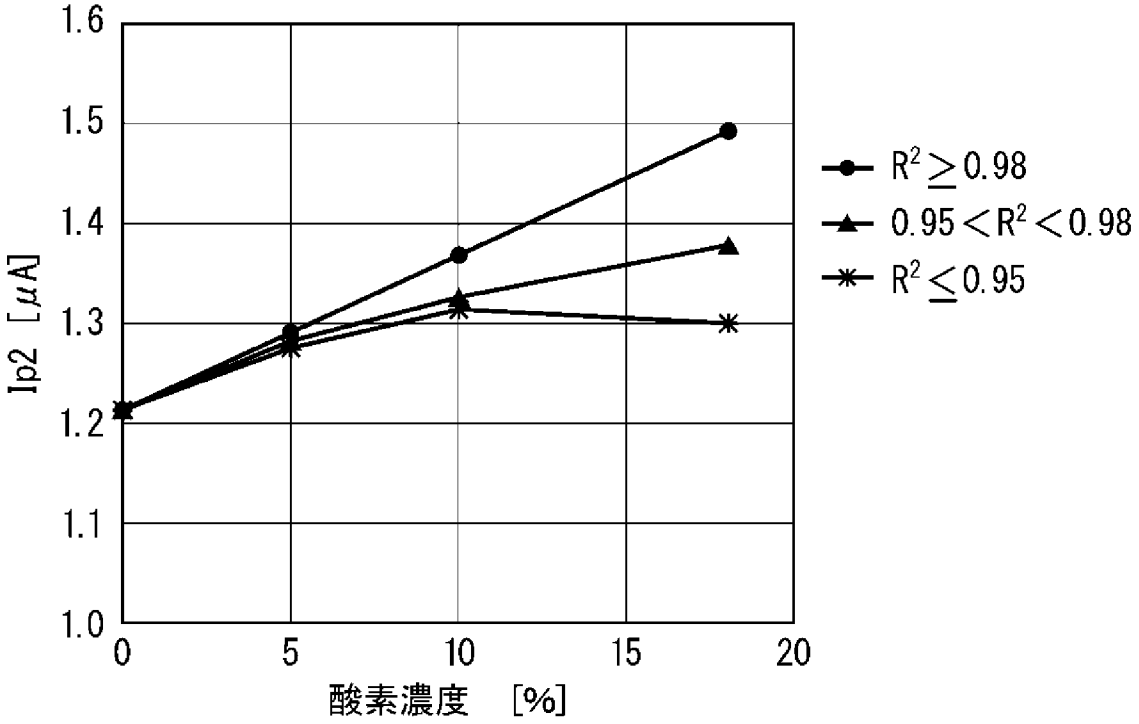
[図6]


RE1
RE2
RE3
23
22(22a)

[図7]


実施例1
22
23
実施例2
22
23
実施例3
22
23
実施例4
23
22
比較例1
22
23
比較例2
22
23
比較例3
22
23

[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/027182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/416(2006.01)i
FI: G01N27/416 331

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)

G01N27/416

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
A	JP 2022-113129 A (NGK INSULATORS LTD.) 03 August 2022 (2022-08-03) entire text, all drawings	1-5
A	JP 2021-051061 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 01 April 2021 (2021-04-01) entire text, all drawings	1-5
A	JP 2019-158866 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 19 September 2019 (2019-09-19) entire text, all drawings	1-5
A	JP 2009-244117 A (NGK INSULATORS LTD.) 22 October 2009 (2009-10-22) entire text, all drawings	1-5
A	JP 2020-106438 A (DENSO CORP.) 09 July 2020 (2020-07-09) entire text, all drawings	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
06 September 2023	**19 September 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **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/JP2023/027182

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-113129 A	03 August 2022	US 2022/0236211 A1 entire text, all drawings CN 114813890 A	
JP 2021-051061 A	01 April 2021	US 2021/0088471 A1 entire text, all drawings CN 112540111 A	
JP 2019-158866 A	19 September 2019	US 2019/0277796 A1 entire text, all drawings	
JP 2009-244117 A	22 October 2009	US 2009/0242401 A1 entire text, all drawings EP 2107365 A2	
JP 2020-106438 A	09 July 2020	US 2021/0318262 A1 entire text, all drawings WO 2020/137180 A1 CN 113227775 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/027182

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G01N 27/416(2006.01)i
FI: G01N27/416 331

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））

G01N27/416

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
A	JP 2022-113129 A (日本碍子株式会社) 03.08.2022 (2022-08-03) 全文,全図	1-5
A	JP 2021-051061 A (日本特殊陶業株式会社) 01.04.2021 (2021-04-01) 全文,全図	1-5
A	JP 2019-158866 A (日本特殊陶業株式会社) 19.09.2019 (2019-09-19) 全文,全図	1-5
A	JP 2009-244117 A (日本碍子株式会社) 22.10.2009 (2009-10-22) 全文,全図	1-5
A	JP 2020-106438 A (株式会社デンソー) 09.07.2020 (2020-07-09) 全文,全図	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
06.09.2023	19.09.2023

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）

大瀧　真理 2J 9812

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/JP2023/027182

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-113129 A	03.08.2022	US 2022/0236211 A1 全文,全図 CN 114813890 A	
JP 2021-051061 A	01.04.2021	US 2021/0088471 A1 全文,全図 CN 112540111 A	
JP 2019-158866 A	19.09.2019	US 2019/0277796 A1 全文,全図	
JP 2009-244117 A	22.10.2009	US 2009/0242401 A1 全文,全図 EP 2107365 A2	
JP 2020-106438 A	09.07.2020	US 2021/0318262 A1 全文,全図 WO 2020/137180 A1 CN 113227775 A	