

(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7月18日(18.07.2024)



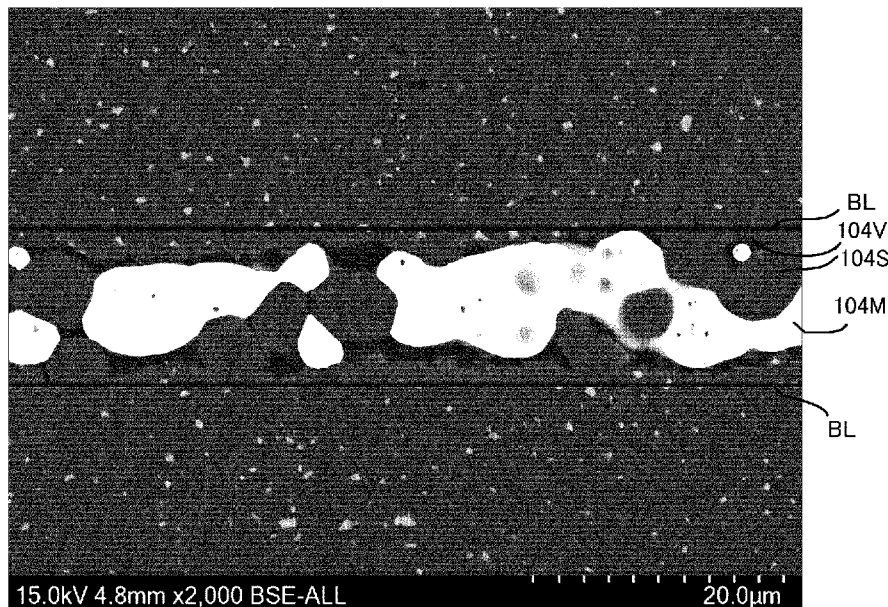
(10) 国際公開番号

WO 2024/150656 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/409 (2006.01) *G01N 27/419* (2006.01)
G01N 27/41 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046372
- (22) 国際出願日: 2023年12月25日(25.12.2023)
- (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 2023-002951 2023年1月12日(12.01.2023) JP
- (71) 出願人: 日本特殊陶業株式会社(NITERRA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 清水 泰光 (SHIMIZU Yasumitsu); 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 青島 楓汰(AOSHIMA Futa); 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 古田 斉(FURUTA Hitoshi); 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 土井 拓也(DOI Takuya); 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 赤尾 謙一郎 (AKAO Kenichiro); 〒1010052 東京都千代田区神田小川町二丁目2番地 センタークレストビル3階 Tokyo (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: [Problem] To provide a sensor element and a gas sensor which achieve suppression of disconnection, due to water intrusion, of a lead that is connected to an electrode and that faces a communication hole to be in communication with the outside. [Solution] A sensor element 100 comprises a pair of electrodes 104a, 106a, and a pair of leads 104b, 106b respectively connected to the pair of electrodes. One lead 104b of the pair of leads is an inner lead disposed on the inside of the sensor element, and a portion of the lead 104b faces communication holes 105a, 106a, 107a, 109a, 111a provided in the sensor element to be in communication with the outside. The

(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, 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))

inner lead is configured to include particles 104M of at least one noble metal selected from the group consisting of Pt, Pd, Rh, and Au, particles 104S of ceramics, and pores 104V. The porosity of the inner lead is more than 0% but not more than 11%. The ratio RA of the total area of large diameter pores having a cross section area of at least $5\mu\text{m}^2$, to the total area of pores in the cross section of the inner lead, is 8% or more.

(57) 要約: 【課題】電極に接続されるとともに連通孔に臨んで外部と連通するリードへの水侵入による断線を抑制したセンサ素子及びガスセンサを提供する。【解決手段】1対の電極104a、106aと、1対の電極にそれぞれ接続される1対のリード104b、106bと、を備えたセンサ素子100であって、1対のリードの一方104bはセンサ素子の内部に配置される内部リードであるとともに、自身の一部がセンサ素子に設けられた連通孔105a、106a、107a、109a、111aに臨んで外部と連通し、内部リードは、Pt、Pd、Rh及びAuの群から選ばれる1種以上の貴金属粒子104Mと、セラミック粒子104Sと、気孔104Vとを含んで構成され、内部リードの気孔率が0%より大きく、11%以下であり、内部リードの断面における気孔の合計面積に対し、断面積が $5\mu\text{m}^2$ 以上の大径気孔の合計面積の割合RAが8%以上を占める。

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、例えば燃焼器や内燃機関等の燃焼ガスや排気ガス中に含まれる特定ガスのガス濃度を検出するのに好適に用いられるセンサ素子及びガスセンサに関する。

背景技術

[0002] 内燃機関の排気ガス中に含まれる特定成分（酸素等）の濃度を検出するためのガスセンサが知られている。この種のガスセンサは、その内部に、細長く延びた板状のセンサ素子を備えている。センサ素子の先端部には、特定成分を検知するための検知部が設けられている（特許文献1参照）。

検知部は1対の電極と固体電解質体とで構成されており、各電極から後端側に向かってリードが延びている。ここで、基準電極に接続される基準リード部には、内部に空孔が形成され、基準リード部を介して素子内外のガスが連通できる構造とすることで、基準電極周囲の基準ガスの圧力を調整するものがある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2022-032240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、ガスセンサ内部に侵入した水や結露によって発生した水がセンサ素子に接触すると、連通孔から入った水をリードが吸収し、その後にセンサ素子が加熱されたときにリード内部で水が気化、膨張してリードが破損、断線するおそれがある。

[0005] 本発明の目的は、電極に接続されるとともに連通孔に臨んで外部と連通するリードへの水侵入による断線を抑制したセンサ素子及びガスセンサを提供

することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するため、本発明のセンサ素子は、1対の電極と、前記1対の電極にそれぞれ接続される1対のリードと、を備えたセンサ素子であって、前記1対のリードの一方は前記センサ素子の内部に配置される内部リードであるとともに、自身の一部が前記センサ素子に設けられた連通孔に臨んで外部と連通し、前記内部リードは、Pt、Pd、Rh及びAuの群から選ばれる1種以上の貴金属粒子と、セラミック粒子と、気孔とを含んで構成され、前記内部リードの気孔率が0%より大きく、11%以下であり、前記内部リードの断面における前記気孔の合計面積に対し、断面積が $5\mu\text{m}^2$ 以上の大径気孔の合計面積の割合RAが8%以上を占めることを特徴とする。

[0007] このセンサ素子によれば、内部リードの気孔率が0%より大きく、11%以下であるので、適度にガス透過性を有して基準電極周囲の基準ガスの圧力を調整できるとともに、気孔率が高すぎて貴金属粒子が気孔で分断されて断線することを抑制できる。

そして、大径気孔の合計面積の割合RAが8%以上であるので、この大径気孔から内部リードに吸収された水が連通孔へ向かって抜けやすくなる。その結果、センサ素子に水が侵入後に加熱されたときに、内部リードの内部で水が気化、膨張して内部リードが破損、断線することを抑制できる。

[0008] 本発明のセンサ素子において、前記割合RAが60%未満であってもよい。

このセンサ素子によれば、内部リードの剥離を抑制できる。

[0009] 本発明のガスセンサは、請求項1又は2に記載のセンサ素子と、前記センサ素子を保持する主体金具と、を有することを特徴とする。

発明の効果

[0010] この発明によれば、電極に接続されるとともに連通孔に臨んで外部と連通するリードへの水侵入による断線を抑制したセンサ素子及びガスセンサが得られる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]軸線方向に沿って切断されたガスセンサの断面図である。

[図2]センサ素子を構成する検出素子部及びヒータ部を模式的に表した分解斜視図である。

[図3]実施例1の第1リード部を含む断面SEM像を示す図である。

[図4]比較例1の第1リード部を含む断面SEM像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について説明する。

先ず、本実施形態に係るセンサ素子100を含むガスセンサ（酸素センサ）1の構成について説明する。図1は、軸線L方向に沿って切断されたガスセンサ1の断面図、図2は、センサ素子100を構成する検出素子部300及びヒータ部200を模式的に表した分解斜視図である。なお、本明細書では、図1に示されるガスセンサ1の下側を、「先端側」と称し、その反対側（図1の上側）を、「後端側」と称する。

[0013] ガスセンサ1は、図1に示されるように、検出素子部300及びヒータ部200の積層体からなるセンサ素子100と、そのセンサ素子100等を内部に収容する形で保持する主体金具30と、その主体金具30の先端部に装着されるプロテクタ24を備えている。センサ素子100は、全体的には、細長く延びた板状をなしており、その長手方向が、軸線L方向に沿うように配置されている。なお、センサ素子100の先端側には、多孔質保護層20が形成されている。

[0014] 図2に示されるように、ヒータ部200は、全体的には、細長く延びた板状をなしており、アルミナを主体とする第1基体101及び第2基体103と、第1基体101と第2基体103とに挟まれ、白金を主体とする発熱体102とを有している。発熱体102は、先端側に位置する発熱部102aと、その発熱部102aから第1基体101の長手方向（軸線L方向）に沿って延びる一对のヒータリード部102bとを有している。そして、ヒータリード部102bの末端は、第1基体101に設けられているヒータ側スル

一ホール１０１ａに形成された導体を介してヒータ側パッド１２０と電氣的に接続されている。

[0015] 検出素子部３００は、ヒータ部２００と同様、全体的には、細長く延びた板状をなしており、酸素濃度検出セル１３０と酸素ポンプセル１４０とを備えている。

酸素濃度検出セル１３０は、第１固体電解質体１０５と、その第１固体電解質体１０５の両面に形成された第１電極１０４及び第２電極１０６とから構成されている。第１電極１０４は、第１電極部１０４ａと、その第１電極部１０４ａから第１固体電解質体１０５の長手方向（軸線Ｌ方向）に沿って延びる第１リード部１０４ｂとから構成されている。第２電極１０６は、第２電極部１０６ａと、その第２電極部１０６ａから第１固体電解質体１０５の長手方向（軸線Ｌ方向）に沿って延びる第２リード部１０６ｂとから構成されている。

[0016] 第１リード部１０４ｂの末端は、第１固体電解質体１０５に設けられる第１スルーホール１０５ａ、後述する絶縁層１０７に設けられる第２スルーホール１０７ａ、第２固体電解質体１０９に設けられる第４スルーホール１０９ａ及び保護層１１１に設けられる第６スルーホール１１１ａのそれぞれに形成される導体を介して検出素子側パッド１２１と電氣的に接続される。第２リード部１０６ｂの末端は、後述する絶縁層１０７に設けられる第３スルーホール１０７ｂ、第２固体電解質体１０９に設けられる第５スルーホール１０９ｂ及び保護層１１１に設けられる第７スルーホール１１１ｂのそれぞれに形成される導体を介して検出素子側パッド１２１と電氣的に接続される。

[0017] 第１電極部１０４ａ及び第２電極部１０６ａが特許請求の範囲の「１対の電極」に相当し、第１リード部１０４ｂが特許請求の範囲の「一方のリード（内部リード）」に相当する。

また、第１スルーホール１０５ａ、第２スルーホール１０７ａ、第４スルーホール１０９ａ及び第６スルーホール１１１ａが特許請求の範囲の「連通

孔」に相当する。

[0018] 酸素ポンプセル 140 は、第 2 固体電解質体 109 と、その第 2 固体電解質体 109 の両面に形成された第 3 電極 108 及び第 4 電極 110 とから構成されている。第 3 電極 108 は、第 3 電極部 108a と、この第 3 電極部 108a から第 2 固体電解質体 109 の長手方向（軸線 L 方向）に沿って延びる第 3 リード部 108b とから構成されている。第 4 電極 110 は、第 4 電極部 110a と、この第 4 電極部 110a から第 2 固体電解質体 109 の長手方向（軸線 L 方向）に沿って延びる第 4 リード部 110b とから構成されている。

[0019] 第 3 リード部 108b の末端は、第 2 固体電解質体 109 に設けられる第 5 スルーホール 109b 及び保護層 111 に設けられる第 7 スルーホール 111b のそれぞれに形成される導体を介して検出素子側パッド 121 と電氣的に接続される。第 4 リード部 110b の末端は、保護層 111 に設けられる第 8 スルーホール 111c に形成される導体を介して検出素子側パッド 121 と電氣的に接続される。なお、第 2 リード部 106b と第 3 リード部 108b は同電位となっている。

[0020] 第 1 固体電解質体 105 及び第 2 固体電解質体 109 は、ジルコニア（ ZrO_2 ）に安定化剤としてイットリア（ Y_2O_3 ）又はカルシア（ CaO ）を添加してなる部分安定化ジルコニア焼結体から構成される。

発熱体 102、第 1 電極 104、第 2 電極 106、第 3 電極 108、第 4 電極 110、ヒータ側パッド 120 及び検出素子側パッド 121 は、白金族元素で形成することができる。これらを形成する好適な白金族元素としては、Pt、Rh、Pd 等が挙げられる。なお、これらの白金族元素は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] 上記発熱体 102 等は、耐熱性及び耐酸化性の観点より、Pt を主体にして形成することが好ましい。また、上記発熱体 102 等は、主体となる白金族元素の他にセラミック成分を含有することが好ましい。このセラミック成分は、固着という観点より、積層される側の主体となる材料と同様の成分で

あることが好ましい。

[0022] そして、上述した酸素ポンプセル 140 と酸素濃度検出セル 130 との間に、絶縁層 107 が形成されている。絶縁層 107 は、絶縁部 114 と拡散抵抗部 115 とからなる。この絶縁層 107 の絶縁部 114 には、第 2 電極部 106 a 及び第 3 電極部 108 a に対応する位置に中空の測定室 107 c が形成されている。この測定室 107 c は、絶縁層 107 の幅方向で外部と連通しており、その連通した部分には、外部と測定室 107 c との間のガス拡散を所定の律速条件下で実現する拡散抵抗部 115 が配置されている。

絶縁部 114 は、絶縁性を有するセラミック焼結体であれば限定されず、例えば、アルミナやムライト等の酸化物系セラミック等から構成される。

拡散抵抗部 115 は、アルミナからなる多孔質体であり、この多孔質体からなる拡散抵抗部 115 によって、検出ガスが測定室 107 c へ流入する際の速度が調整される。

[0023] また、第 2 固体電解質体 109 の表面には、第 4 電極 110 を挟み込むようにして、保護層 111 が形成されている。この保護層 111 は、第 4 電極部 110 a を挟み込むようにして、第 4 電極部 110 a を被毒から防御するための多孔質の電極保護部 113 a と、第 4 リード部 110 b を挟み込むようにして、第 2 固体電解質体 109 を保護するための補強部 112 とからなる。なお、本実施形態のセンサ素子 100 は、酸素濃度検出セル 130 の電極間に生じる電圧（起電力）が所定の値（例えば、450 mV）となるように、酸素ポンプセル 140 の電極間に流れる電流の方向及び大きさが調整され、酸素ポンプセル 140 に流れる電流に応じた被測定ガス中の酸素濃度をリニアに検出する酸素センサ素子となっている。

[0024] ここで、軸線 L 方向に垂直なセンサ素子 100 の断面を見たとき、保護層 111 及び第 1 基体 101 からなる外縁が長辺をなし、積層方向に沿う 2 辺が短辺となる矩形状の断面をなす。

[0025] 図 1 に戻り、主体金具 30 は、SUS430 製であり、ガスセンサ 1 を排気管に取り付けるための雄ねじ部 31 と、取り付け時に取り付け工具をあて

がう六角部 32 とを備えている。また、主体金具 30 には、径方向内側に向かって突出する金具側段部 33 が設けられており、その金具側段部 33 はセンサ素子 100 を保持するための金属ホルダ 34 を支持している。そしてこの金属ホルダ 34 の内側にはセラミックホルダ 35、滑石 36 が先端側から順に配置されている。

この滑石 36 は、金属ホルダ 34 内に配置される第 1 滑石 37 と、金属ホルダ 34 の後端に配置される第 2 滑石 38 とからなる。金属ホルダ 34 内で第 1 滑石 37 が圧縮充填されることによって、センサ素子 100 は金属ホルダ 34 に対して固定される。また、主体金具 30 内で第 2 滑石 38 が圧縮充填されることによって、センサ素子 100 の外面と主体金具 30 の内面との間のシール性が確保される。

[0026] そして第 2 滑石 38 の後端側には、アルミナ製のスリーブ 39 が配置されている。このスリーブ 39 は多段の円筒状に形成されており、軸線 L に沿うように軸孔 39a が設けられ、そのような軸孔 39a を含むスリーブ 39 の内部にセンサ素子 100 が挿通される。そして、主体金具 30 の後端側にある加締め部 30a が内側に折り曲げられており、そのような加締め部 30a により、スリーブ 39 がステンレス製のリング部材 40 を介して主体金具 30 の先端側に押圧されている。

[0027] また、主体金具 30 の先端側外周には、金属製のプロテクタ 24 が溶接によって取り付けられている。プロテクタ 24 は、二重構造をなしており、外側には一様な外径を有する有底円筒状の外側プロテクタ 41 が配置され、内側には後端部 42a の外径が先端部 42b の外径よりも大きく形成された有底円筒状の内側プロテクタ 42 が配置されている。このようなプロテクタ 24 は、主体金具 30 の先端から突出するセンサ素子 100 の先端部を覆うと共に、複数のガス取り入れ孔 24a を有する。

[0028] 主体金具 30 の後端側には、SUS430 製の外筒 25 の先端側が挿入されている。外筒 25 は、先端側が拡径した先端部 25a を備えており、その先端部 25a が、主体金具 30 にレーザ溶接等で固定されている。外筒 25

の後端側の内部には、セパレータ 50 が配置されており、そのセパレータ 50 と外筒 25 との間で形成される隙間に、保持部材 51 が介在されている。保持部材 51 は、セパレータ 50 の周面から外側に盛り上がった突出部 50a に係合しつつ、加締められた外筒 25 とセパレータ 50 との間で固定されている。

[0029] また、セパレータ 50 には、検出素子部 300 用やヒータ部 200 用の各種のリード線 11, 12, 13 を挿入するための挿通孔 50b が先端側から後端側に亘って貫通する形で設けられている。なお、図 1 には、説明の便宜上、3 本のリード線 11, 12, 13 のみが示され、それら以外のリード線の図示は、省略した。挿通孔 50b 内には、上記リード線 11 等と、検出素子部 300 の検出素子側パッド 121 及びヒータ部 200 のヒータ側パッド 120 とを接続する接続端子 16 が収容されている。各リード線 11 等は、外部において、図示されないコネクタに接続可能な構成となっており、そのようなコネクタを介して ECU 等の外部機器と各リード線 11 等との間で、電気信号の入出力が行われる。

[0030] 更に、セパレータ 50 の後端側には、外筒 25 の後端側の開口部 25b を閉塞するための略円柱状のゴムキャップ 52 が配置されている。このゴムキャップ 52 は、外筒 25 の後端内に収容された状態で、外筒 25 が径方向内側に向かって加締められることにより、外筒 25 に固着される。また、ゴムキャップ 52 にも、リード線 11 等をそれぞれ挿入するための挿通孔 52a が先端側から後端側に亘って貫通する形で設けられている。

[0031] 次に、本発明の特徴部分である第 1 リード部 104b について説明する。

第 1 リード部 104b は気孔を含むガス透過性の多孔質体からなり、センサ素子 100 に設けられた連通孔（第 1 スルーホール 105a、第 2 スルーホール 107a、第 4 スルーホール 109a 及び第 6 スルーホール 111a）に臨んで外部と連通している。第 6 スルーホール 111a に電氣的に接続される検出素子側パッド 121 もガス透過性の多孔質体からなる。

そして、第 1 電極部で生成された基準ガスは、第 1 リード部 104b、連

通孔を経由して外部に排出されるようになっている。

[0032] この場合、センサ素子 100 内部に水が浸入すると、連通孔から入った水を第 1 リード部 104 b が吸収し、その後にセンサ素子 100 が加熱されたときに第 1 リード部 104 b 内部で水が気化、膨張して第 1 リード部 104 b が破損、断線するおそれがある。

[0033] そこで、本発明において、第 1 リード部 104 b は、Pt、Pd、Rh 及び Au の群から選ばれる 1 種以上の貴金属粒子と、セラミック粒子と、気孔とを含んで構成され、気孔率が 0% より大きく、11% 以下であり、断面における気孔の合計面積に対し、断面積が $5 \mu\text{m}^2$ 以上の大径気孔の合計面積の割合 RA が 8% 以上を占める。

[0034] 第 1 リード部 104 b の気孔率が 0% より大きい理由は、第 1 リード部 104 b が気孔を有しないとガス不透過性となり、第 1 電極部 104 a の基準ガスの圧力を調整できなくなるからである。

一方、第 1 リード部 104 b の気孔率が高い方がガスを透過し易くなるが、気孔率が 11% を超えると、第 1 リード部 104 b 中の導電体である貴金属粒子が気孔で分断されて断線し易くなる。

気孔率が 5% 以上が好ましく、8% 以上がより好ましい。

[0035] さらに、第 1 リード部 104 b において、断面における気孔の合計面積に対し、断面積が $5 \mu\text{m}^2$ 以上の大径気孔の合計面積の割合 RA が 8% 以上を占めることで、この大径気孔から第 1 リード部 104 b に吸収された水が連通孔へ向かって抜けやすくなる。

その結果、センサ素子 100 内部に水が浸入後に加熱されたときに、第 1 リード部 104 b 内部で水が気化、膨張して第 1 リード部 104 b が破損、断線することを抑制できる。

上記割合 RA が 60% 未満であると好ましい。割合 RA が 60% 以上であると、第 1 リード部 104 b が剥離するおそれがある。

[0036] RA が 40% 以下がより好ましく、30% 以下がさらに好ましく、21.6% 以下が最も好ましい。

また、RAが10%以上が好ましく、15%以上がより好ましく、20%以上が最も好ましい。

RAの範囲としては、例えば、10～40%が好ましく、15～30%がさらに好ましく、20～21.6%が最も好ましい。

[0037] 第1リード部104bの気孔率の測定方法は、図3のような第1リード部104bを含む断面SEM像に基づいて行う。なお、図3は後述する実施例の断面SEM像である。

まず、断面SEM像を二値化して空孔部分である気孔104Vを抽出し（二値化ソフトウェア：ImageJ）、Analyze Particleコマンドから個々の気孔の面積及び面積ごとの個数を算出する。

気孔104Vは断面SEM像の中で最も暗部であり、第1リード部104bを構成する貴金属粒子104Mが最も明部である。また、第1リード部104bを構成するセラミック粒子104Sは中間の明度である。

[0038] 次に、気孔104Vのうち貴金属粒子104Mに繋がるとともに第1リード部104bの厚み方向に最も外側（図3の上下方向）の気孔104Vの端部から、第1リード部104bの面方向（図3の左右方向）に平行線BLを引く。平行線BLは、第1リード部104bの上側と、下側にそれぞれ引く。

そして、2つの平行線BLで囲まれた断面SEM像の領域を第1リード部104bの断面積とみなし、気孔104Vの合計面積から、気孔率を算出する。

[0039] なお、気孔104Vのうち貴金属粒子104Mに繋がらない（つまり、平行線BLよりも貴金属粒子104Mから遠い）ものは、第1リード部104bに隣接する他の層の内部の巣（空隙）と考えられるので、排除する。

また、貴金属粒子104Mに繋がる気孔104Vよりも、他の貴金属粒子104Mが厚み方向に最も外側に位置する場合は、その貴金属粒子104Mの位置を平行線BLとする。

[0040] 第1リード部104bの断面における断面積が $5\mu\text{m}^2$ 以上の大径気孔の合

計面積は、上述のように画像解析した個々の気孔１０４の面積ごとの個数からヒストグラムを作成して算出する。そして、上述のように画像解析した気孔の合計面積から、大径気孔の合計面積の割合ＲＡを算出する。

[0041] 本発明は上記した実施形態に限定されず、本発明の思想と範囲に含まれる様々な変形及び均等物に及ぶことはない。

ガスセンサとしては、酸素センサに限らず、例えばＮＯ_xセンサでもよい。

実施例

[0042] 第１リード部１０４の貴金属粒子としてＰｔを用い、セラミック粒子としてアルミナを用いて、第１リード部１０４の気孔率を種々に変えて図１、図２に示すセンサ素子１００を複数個作製した。

得られた各センサ素子１００を水に浸して第１リード部１０４内部に水を侵入させ、その後乾燥させた。次に、センサ素子１００のヒータ部２００を駆動して所定温度に昇温し、特性検査により、第１リード部１０４のパンク（断線）率を測定した。パンク（断線）率は、リードが破損、断線する割合を示す。

[0043] また、パンク（断線）率を測定したセンサ素子１００と同一ロットの（パンク率を測定していない）センサ素子１００につき、第１リード部１０４を含む断面ＳＥＭ像を撮影した。この断面ＳＥＭ像に基づき、上述の画像解析により、第１リード部１０４の気孔率、及び大径気孔の合計面積の割合ＲＡを算出した。

得られた結果を表１、図３、図４に示す。

[0044] [表１]

	気孔率(%)	大径気孔の 合計面積の割合RA (%)	パンク(断線)率 (%)
実施例1	10.1	21.6	0
比較例1	8.4	0	100
比較例2	9.2	0	100
比較例3	11.2	8.3	83

[0045] 表 1 に示すように、気孔率が 11%以下、かつ大径気孔の合計面積の割合 R A が 8%以上の実施例 1 の場合、パンク（断線）率が 0%であり、リードが破損、断線することを抑制できた。

一方、気孔率が 11%以下であるが、大径気孔の合計面積の割合 R A が 8%未満の比較例 1、2 の場合、パンク（断線）率が 100%であり、リードが破損、断線した。

また、大径気孔の合計面積の割合 R A が 8%以上であるが、気孔率が 11%を超えた比較例 3 の場合も、パンク（断線）率が高く、リードが破損、断線した。

[0046] なお、図 3、図 4 はそれぞれ実施例 1、比較例 1 の第 1 リード部 104 を含む断面 SEM 像であり、比較例 1 の方が個々の気孔 104 V の断面積が小さく、吸収した水が抜けにくいことがわかる。

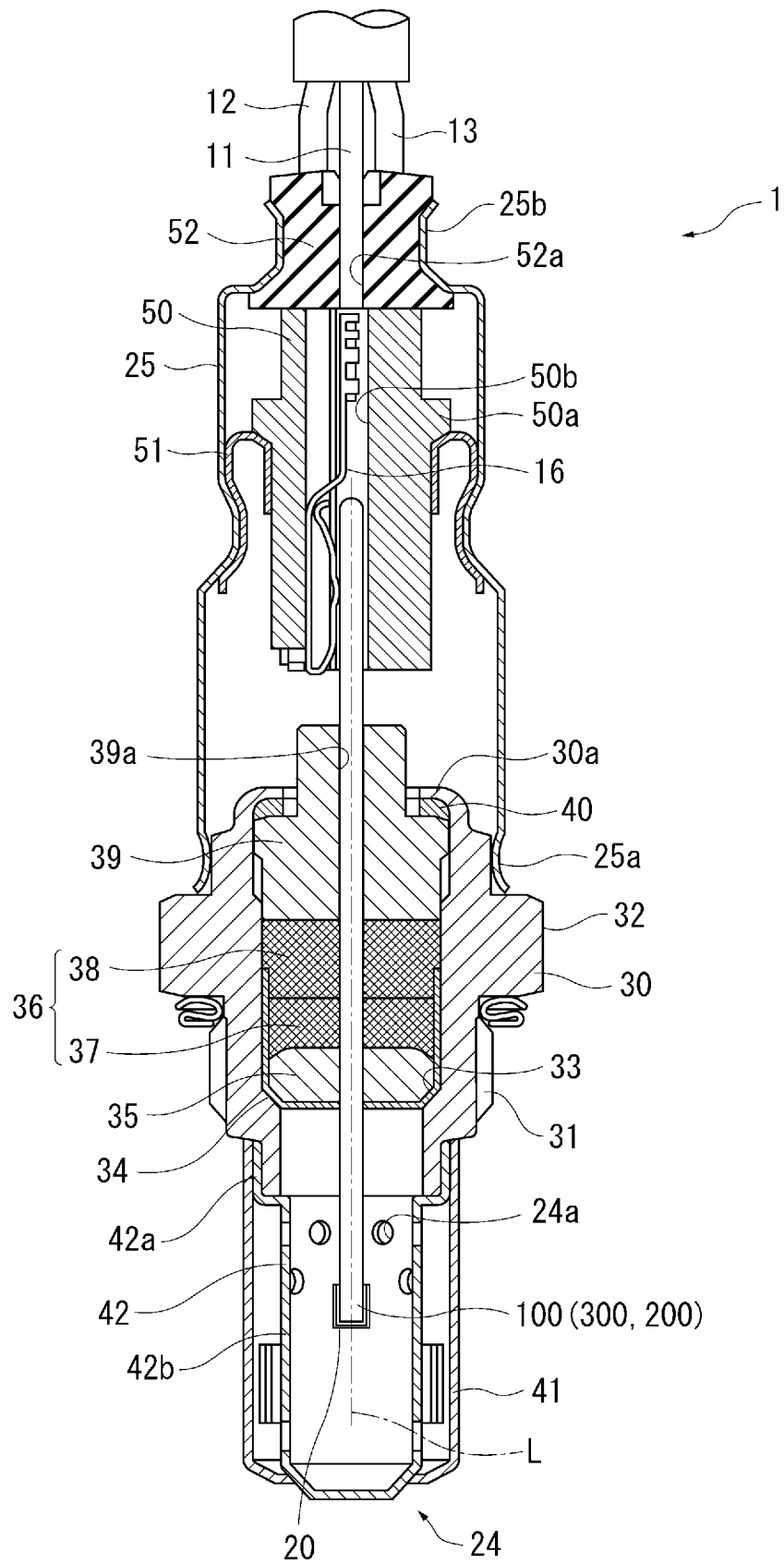
符号の説明

- [0047]
- | | |
|-------|-------------------------|
| 1 | ガスセンサ |
| 30 | 主体金具 |
| 100 | センサ素子 |
| 104 a | 第 1 電極部（1 対の電極） |
| 104 b | 第 1 リード部（一方のリード（内部リード）） |
| 104 M | 貴金属粒子 |
| 104 S | セラミック粒子 |
| 104 V | 気孔 |
| 105 a | 第 1 スルーホール（連通孔） |
| 106 a | 第 2 電極部（1 対の電極） |
| 106 b | 第 2 リード部（1 対のリード） |
| 107 a | 第 2 スルーホール（連通孔） |
| 109 a | 第 4 スルーホール（連通孔） |
| 111 a | 第 6 スルーホール（連通孔） |

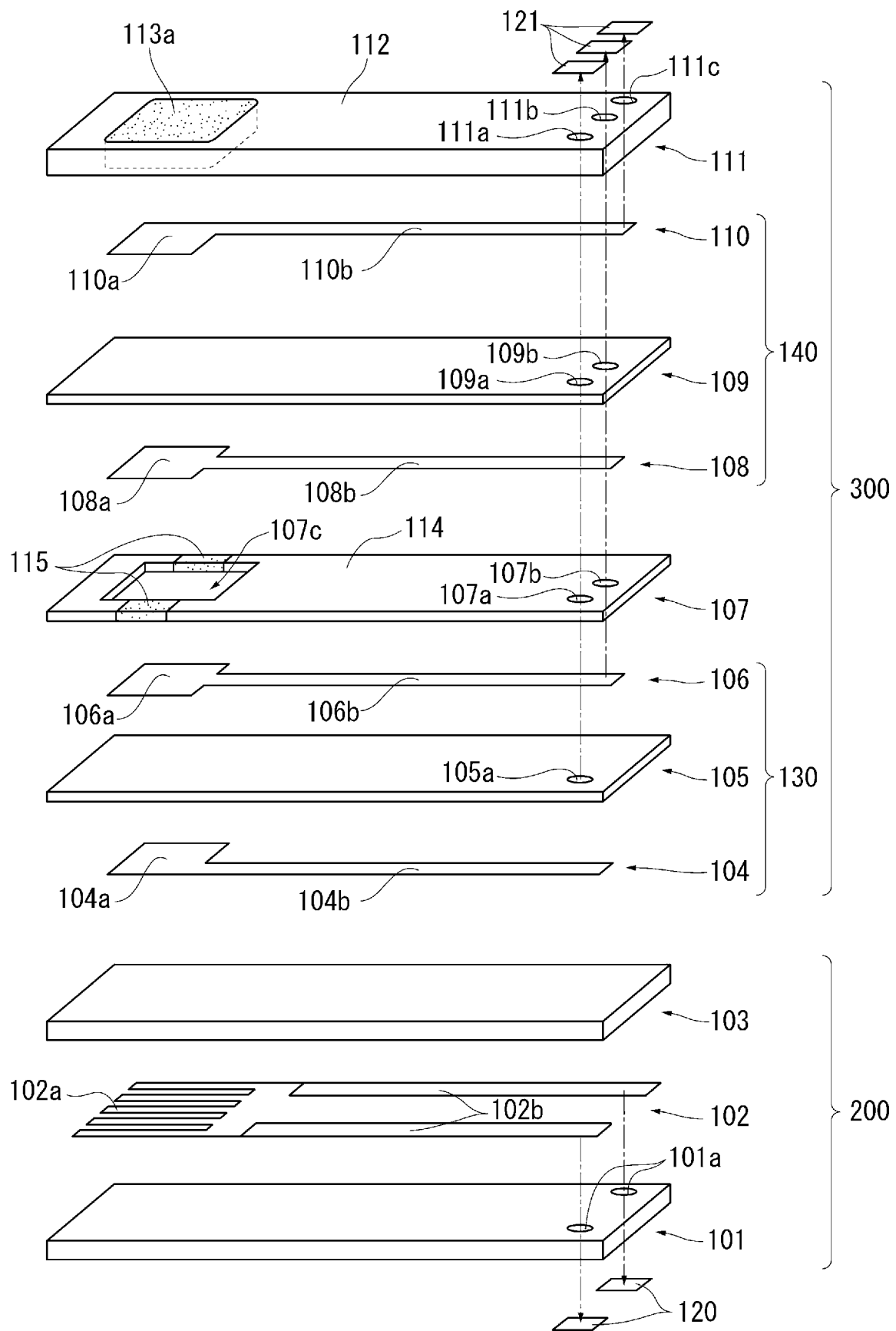
請求の範囲

- [請求項1] 1 対の電極と、
- 前記 1 対の電極にそれぞれ接続される 1 対のリードと、を備えたセンサ素子であって、
- 前記 1 対のリードの一方は前記センサ素子の内部に配置される内部リードであるとともに、自身の一部が前記センサ素子に設けられた連通孔に臨んで外部と連通し、
- 前記内部リードは、Pt、Pd、Rh 及びAuの群から選ばれる 1 種以上の貴金属粒子と、セラミック粒子と、気孔とを含んで構成され、
- 前記内部リードの気孔率が0%より大きく、11%以下であり、
- 前記内部リードの断面における前記気孔の合計面積に対し、断面積が $5\mu\text{m}^2$ 以上の大径気孔の合計面積の割合RAが8%以上を占めることを特徴とするセンサ素子。
- [請求項2] 前記割合RAが60%未満であることを特徴とする請求項1に記載のセンサ素子。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のセンサ素子と、
- 前記センサ素子を保持する主体金具と、
- を有することを特徴とするガスセンサ。

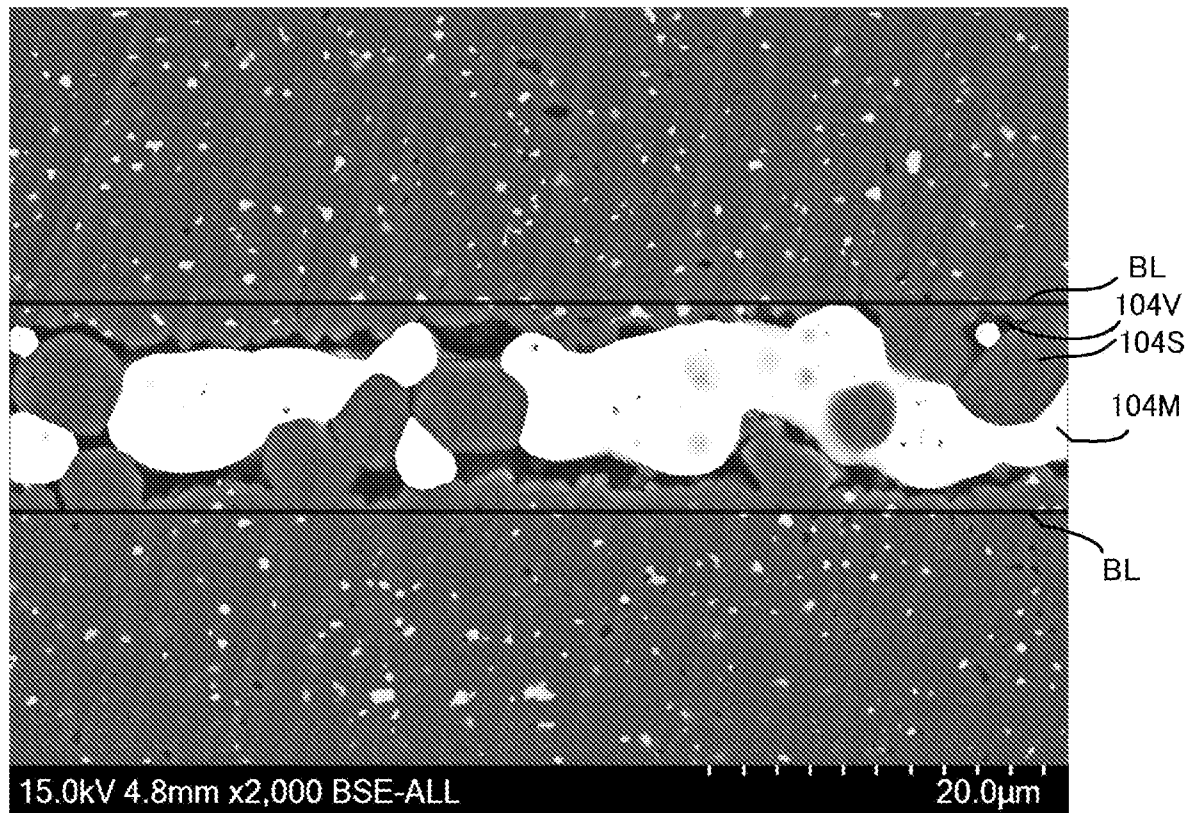
[図1]



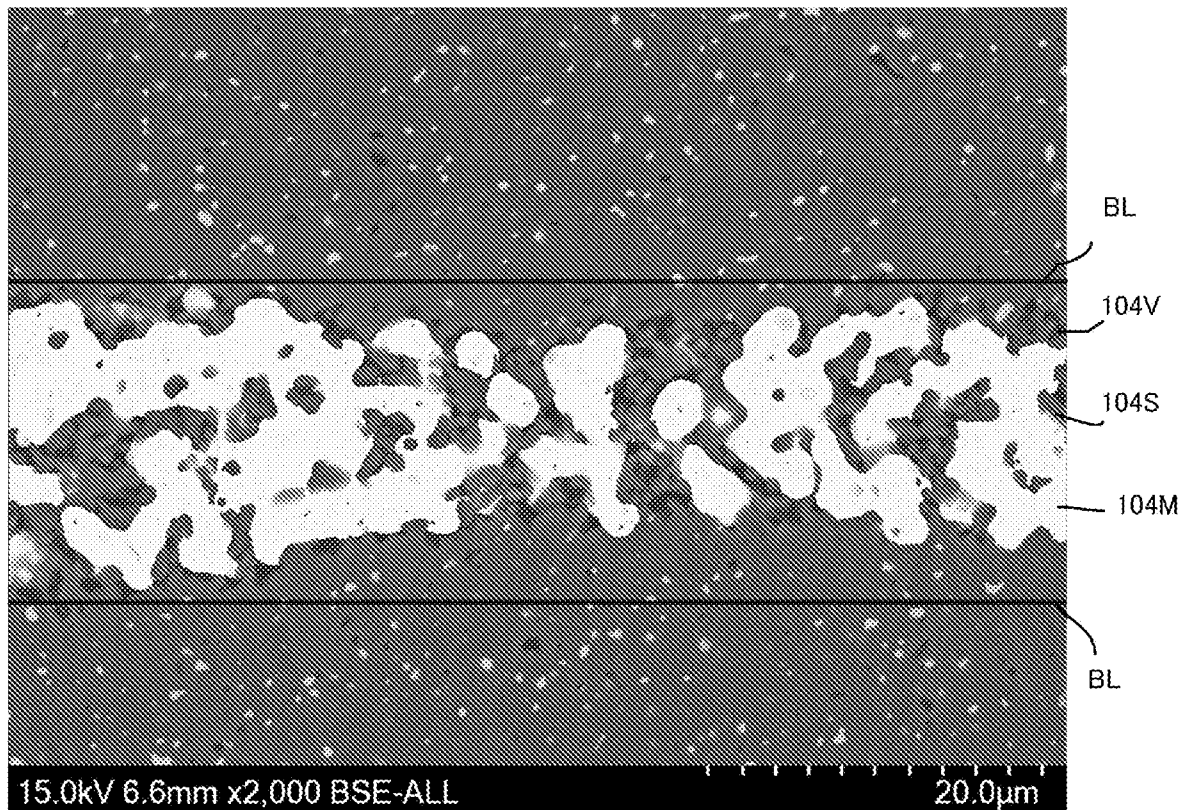
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 27/409**(2006.01)i; **G01N 27/41**(2006.01)i; **G01N 27/419**(2006.01)i

FI: G01N27/409 100; G01N27/419 327G; G01N27/41 325G

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)

G01N27/409; G01N27/41; 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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2019-148545 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 05 September 2019 (2019-09-05) entire text, all drawings	1-3
A	JP 2011-117937 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 16 June 2011 (2011-06-16) entire text, all drawings	1-3
A	JP 2019-027847 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 21 February 2019 (2019-02-21) entire text, all drawings	1-3
A	JP 2021-156786 A (NGK INSULATORS LTD.) 07 October 2021 (2021-10-07) entire text, all drawings	1-3

☐ 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

07 March 2024

Date of mailing of the international search report

19 March 2024

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/JP2023/046372

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2019-148545	A	05 September 2019	US	2019/0265189	A1	
				entire text, all drawings			
				DE	102019101069	A1	
JP	2011-117937	A	16 June 2011	US	2011/0100815	A1	
				entire text, all drawings			
				DE	102010043221	A1	
JP	2019-027847	A	21 February 2019	DE	102018117152	A1	
				entire text, all drawings			
JP	2021-156786	A	07 October 2021	US	2021/0302364	A1	
				entire text, all drawings			
				DE	102021001430	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 27/419(2006.01)i FI: G01N27/409 100; G01N27/419 327G; G01N27/41 325G		
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; G01N27/419 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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 2019-148545 A（日本特殊陶業株式会社）05.09.2019（2019-09-05） 全文、全文	1-3
A	JP 2011-117937 A（日本特殊陶業株式会社）16.06.2011（2011-06-16） 全文、全文	1-3
A	JP 2019-027847 A（日本特殊陶業株式会社）21.02.2019（2019-02-21） 全文、全文	1-3
A	JP 2021-156786 A（日本碍子株式会社）07.10.2021（2021-10-07） 全文、全文	1-3
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 07.03.2024	国際調査報告の発送日 19.03.2024	
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/JP2023/046372

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-148545	A	05.09.2019	US	2019/0265189	A1	
				全文、全図			
				DE	102019101069	A1	
JP	2011-117937	A	16.06.2011	US	2011/0100815	A1	
				全文、全図			
				DE	102010043221	A1	
JP	2019-027847	A	21.02.2019	DE	102018117152	A1	
				全文、全図			
JP	2021-156786	A	07.10.2021	US	2021/0302364	A1	
				全文、全図			
				DE	102021001430	A1	