

(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
2021年2月4日(04.02.2021)



(10) 国際公開番号

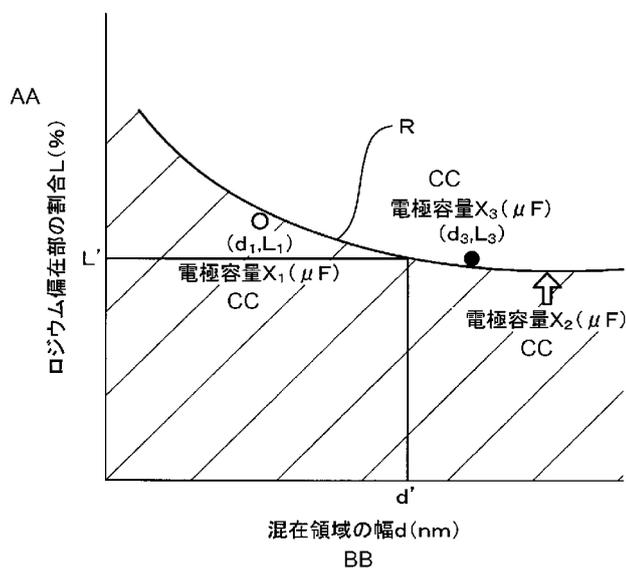
WO 2021/020016 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/41 (2006.01) G01N 27/416 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/025956
- (22) 国際出願日: 2020年7月2日(02.07.2020)
- (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 2019-139191 2019年7月29日(29.07.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー (DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 川 ▲ 崎 ▼ 勇児 (KAWASAKI Yuji); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 藤堂 祐介 (TODO Yusuke); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 中藤 充伸 (NAKATO Mitsunobu); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所 (AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市 中村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル Aichi (JP).

(54) Title: GAS SENSOR ELEMENT AND GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ素子およびガスセンサ

[図7]



AA Rhodium-enriched portion proportion L (%)
BB Mixed region width d (nm)
CC Electrode capacity

(57) Abstract: This gas sensor element (2) comprises: a zirconia solid electrolyte body (26); a detection electrode (220) for detecting the concentration of a specific gas in a to-be-measured gas (G); and a reference electrode (27) exposed to a reference gas (A). The detection electrode (220) has: a noble metal region (221) composed of a noble metal including platinum and rhodium; a solid electrolyte region (222) composed of a solid electrolyte; and a mixed region (223) in which the noble metal and the solid electrolyte are mixed. In a d-L Cartesian coordinate system represented by the width d of the



WO 2021/020016 A1

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

mixed region (223) and the proportion L of a rhodium-enriched portion, in which rhodium is enriched in the mixed region (223), with respect to the entirety of the mixed region (223), the width d of the mixed region (223) and the proportion L of the rhodium-enriched portion in the detection electrode (220) are set from a region below correlation curve (R) which is a curve representing a correlation between the width d of the mixed region (223) and the proportion L of the rhodium-enriched portion when the electrode capacity of the detection electrode (220) reaches a predetermined value.

(57) 要約 : ガスセンサ素子 (2) は、ジルコニア質の固体電解質体 (26) と、被測定ガス (G) 中の特定ガス濃度を検出する検出電極 (220) と、基準ガス (A) に曝される基準電極 (27) とを備える。検出電極 (220) は、白金、ロジウムを含む貴金属よりなる貴金属領域 (221) と、固体電解質よりなる固体電解質領域 (222) と、貴金属と固体電解質とが混在する混在領域 (223) とを有する。混在領域 (223) の幅 d と、混在領域 (223) 全体に対する、混在領域 (223) におけるロジウムが偏在するロジウム偏在部の割合 L とで表される d-L 直交座標系において、検出電極 (220) の電極容量が所定値となるとき混在領域 (223) の幅 d とロジウム偏在部の割合 L との相関を表す曲線を相関曲線 R としたとき、検出電極 (220) は、相関曲線 (R) より下側の領域から混在領域 (223) の幅 d とロジウム偏在部の割合 L とが設定される。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ素子およびガスセンサ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2019年7月29日に出願された日本出願番号2019-139191号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、ガスセンサ素子およびガスセンサに関する。

背景技術

[0003] 従来、内燃機関の排気管に配置されるガスセンサとしては、例えば、酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質より構成される固体電解質体と、被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するための検出電極と、固体電解質体の他方面に設けられ、基準ガスに曝される基準電極とを備えたガスセンサ素子、当該ガスセンサ素子を用いたガスセンサが知られている。

[0004] 例えば、特許文献1には、検出電極が、貴金属より構成される貴金属領域と、固体電解質より構成される固体電解質領域と、貴金属と固体電解質とが混在する混在領域とを有するガスセンサ素子、当該ガスセンサ素子を用いたガスセンサが開示されている。同文献において、ガスセンサは、自身に内蔵したガスセンサ素子により、被測定ガスのNO_x濃度を測定するように構成されている。上記貴金属としては、NO_x分解性の高い、白金（Pt）およびロジウム（Rh）を少なくとも含む貴金属が用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2018-100879号公報

発明の概要

[0006] 上述した混在領域を有する検出電極を備えたガスセンサ素子では、混在領域においてロジウムの偏在が生じると、偏在したロジウムが酸素イオン（O²⁻イオン）の移動に影響を及ぼし、電荷が溜まりやすくなる。つまり、検出電

極の電極容量が大きくなる。検出電極の電極容量が増大すると、電流のノイズが大きくなり、静的な検出精度が低下する。また、電流のヒステリシスも大きくなり、 NO_x 濃度の急変などの過渡的な挙動時における動的な検出精度が低下する。

[0007] 本開示は、検出電極の電極容量を低減することが可能なガスセンサ素子、また、これを用いたガスセンサを提供することを目的とする。

[0008] 本開示の一態様は、酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質より構成される固体電解質体と、

上記固体電解質体の一方面に設けられ、被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するための検出電極と、

上記固体電解質体の他方面に設けられ、基準ガスに曝される基準電極と、を備えたガスセンサ素子であって、

上記検出電極は、白金およびロジウムを少なくとも含む貴金属より構成される貴金属領域と、上記固体電解質より構成される固体電解質領域と、上記貴金属と上記固体電解質とが混在する混在領域とを有しており、

上記混在領域の幅 d と、上記混在領域全体に対する、上記混在領域における上記ロジウムが偏在するロジウム偏在部の割合 L とで表される $d-L$ 直交座標系において、上記検出電極の電極容量が所定値となる時の上記混在領域の幅 d と上記ロジウム偏在部の割合 L との相関を表す曲線を相関曲線として定義したとき、

上記検出電極は、上記相関曲線より下側の領域から上記混在領域の幅 d と上記ロジウム偏在部の割合 L とが設定される、

ガスセンサ素子にある。

[0009] 本開示の他の態様は、上記ガスセンサ素子を有するガスセンサにある。

[0010] 上記ガスセンサ素子は、上記構成を有する。そのため、上記ガスセンサ素子は、検出電極の電極容量を低減することができる。

[0011] 上記ガスセンサは、検出電極の電極容量を低減可能な上記ガスセンサ素子を有する。そのため、上記ガスセンサは、検出電極の電極容量の低減により

電流のノイズやヒステリシスが抑制され、被測定ガス中の特定ガスの濃度を高精度に検出することが可能になる。

[0012] なお、請求の範囲に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本開示の技術的範囲を限定するものではない。

図面の簡単な説明

[0013] 本開示についての上記目的およびその他の目的、特徴や利点は、添付の図面を参照しながら下記の詳細な記述により、より明確になる。その図面は、

[図1]図1は、実施形態1に係るガスセンサ素子を有する実施形態のガスセンサの断面図であり、

[図2]図2は、実施形態1に係るガスセンサ素子の詳細構成を示す断面図であり、(a)は、ガスセンサ素子の長手方向に沿うa-a線矢視断面図、(b)は、b-b線矢視断面図、(c)は、ガスセンサ素子の長手方向に垂直なc-c線矢視断面図であり、

[図3]図3は、実施形態1に係るガスセンサ素子における検出電極の微細構造を模式的に示した説明図であり、

[図4]図4は、図3にて四角で囲った部位Fを拡大して模式的に示した説明図であり、

[図5]図5は、混在領域の幅dの測定方法について説明するための説明図であり、

[図6]図6は、ロジウム偏在部の割合Lの測定方法を説明するための説明図であり、(a)は、混在領域のSTEM像、(b)は、混在領域におけるZr元素のEDSマッピング像、(c)は、混在領域におけるPt元素のEDSマッピング像、(d)は、混在領域におけるRh元素のEDSマッピング像の一例であり、

[図7]図7は、d-L直交座標系における、検出電極の電極容量が所定値となるとき混在領域の幅dとロジウム偏在部の割合Lとの相関を表す相関曲線について説明するための説明図であり、

[図8]図8は、検出電極の電極容量を測定する際の検出電極の等価回路モデルを示した説明図であり、

[図9]図9は、検出電極の電極容量を測定する際のC o l e - C o l eプロット線図を模式的に示した説明図であり、

[図10]図10は、検出電極の電極容量を測定する際のB o d e線図を模式的に示した説明図であり、

[図11]図11は、実験例にて得られた、混在領域の幅 d (nm)とロジウム偏在部の割合 L (%)との関係を示した図であり、

[図12]図12は、実験例にて得られた、検出電極の電極容量 (μF)とNOx出力ノイズ (ppm)との関係を示した図であり、

[図13]図13は、実験例にて得られた、混在領域の幅 d (nm)と検出電極の電極反応抵抗 (Ω)との関係を示した図であり、

[図14]図14は、実験例にて得られた、混在領域の幅 d (nm)とロジウム偏在部の割合 L (%)との関係において、混在領域の幅 $d = 30$ nmのラインを示した図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本実施形態のガスセンサ素子は、酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質より構成される固体電解質体と、固体電解質体の一方面に設けられ、被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するための検出電極と、固体電解質体の他方面に設けられ、基準ガスに曝される基準電極と、を備えている。検出電極は、白金 (Pt) およびロジウム (Rh) を少なくとも含む貴金属より構成される貴金属領域と、固体電解質より構成される固体電解質領域と、貴金属と固体電解質とが混在する混在領域とを有している。

[0015] ここで、混在領域の幅 d と、混在領域全体に対する、混在領域におけるロジウムが偏在するロジウム偏在部の割合 L とで定義される $d - L$ 直交座標系において、検出電極の電極容量が所定値となるときに混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L との相関を表す曲線を相関曲線として定義する。検出電極は、上記相関曲線より下側の領域から混在領域の幅 d とロジウム偏在部の

割合 L とが設定される。

[0016] 本実施形態のガスセンサ素子は、検出電極の電極容量が所定値となる相関曲線より下側の領域から混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L とが設定されるので、検出電極の電極容量を低減することができる。これは以下の理由によるものと考えられる。

[0017] PtおよびRhを少なくとも含む貴金属を用いた検出電極は、2種以上の金属元素を含有している。このような検出電極では、貴金属領域と固体電解質領域との界面における混在領域の生成時に、各金属元素の拡散速度差に起因して各金属元素の分離が生じる。とりわけ、分離した各金属元素のうちRhが偏在してなるロジウム偏在部は、混在領域の生成過程において ZrO_2 の還元によって生じたZrの再酸化を阻害する。つまり、ロジウム偏在部が多くなると、再酸化時にRhが優先的に酸化され、Zrの再酸化が阻害される。その結果、混在領域中にZrが残って酸素イオンが移動しなくなり、検出電極の電極容量が増加する。しかし、検出電極における混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L との関係が上述のように設定されている場合には、ロジウム偏在部の割合が少なくなることにより、混在領域の生成過程において ZrO_2 の還元によって生じたZrが再酸化されやすくなる。そのため、本実施形態のガスセンサ素子によれば、検出電極の電極容量の低減を図ることが可能になる。

[0018] 本実施形態のガスセンサは、検出電極の電極容量を低減可能な本実施形態のガスセンサ素子を有する。そのため、本実施形態のガスセンサは、検出電極の電極容量の低減により電流のノイズやヒステリシスが抑制され、被測定ガス中の特定ガスの濃度を高精度に検出することが可能になる。

[0019] 以下、本実施形態のガスセンサ素子およびガスセンサの具体例について、図面を用いて詳細に説明する。なお、本実施形態のガスセンサ素子およびガスセンサは、以下の例示によって限定されるものではない。

[0020] 実施形態1のガスセンサ素子およびガスセンサについて、図1～図10を用いて説明する。図1に例示されるように、ガスセンサ1は、ガスセンサ素

子2を有する。実施形態1のガスセンサ1は、例えば、窒素酸化物（ NO_x ）の量を検出する NO_x センサとすることができる。このようなガスセンサ1は、例えば、内燃機関において排ガスが流れる排気管に配置されて使用される。被測定ガスGは、排ガスであり、濃度を検出する対象である特定ガスは、 NO_x である。以下、被測定ガスG中の特定ガスが NO_x であることを前提として説明する。ただし、検出対象である特定ガスは NO_x に限定されず、固体電解質体や電極の構成材料に適切な元素を選択することにより、例えば、アンモニアやその他のガスを検出するガスセンサとして実施することができる。

[0021] 図1に例示されるように、ガスセンサ1は、車両において内燃機関の排気通路に設置される。ガスセンサ1には、排気通路を流通する排ガスが被測定ガスGとして導入される。これによりガスセンサ1は、自身に内蔵したガスセンサ素子2により、被測定ガスGの NO_x 濃度を測定する。ガスセンサ1は、具体的には、ガスセンサ素子2に加え、センサハウジング101、絶縁碍子102、素子カバー103A、103B、103C、センサハーネス104を含んで構成されている。図1では、センサハーネス104にセンサ制御回路105が接続されている例が示されている。なお、図1におけるYは、ガスセンサ素子2の内部にて被測定ガスGの流通するガス流れ方向を示している。

[0022] センサハウジング101は、絶縁碍子102を介してガスセンサ素子2を内部に保持している。素子カバー103A、103B、103Cは、センサハウジング101に固定されている。素子カバー103A、103Bは、ガスセンサ素子2のうちガス流れ方向Yの上流側素子端部10aの外周側を覆っている。素子カバー103A、103Bは、内部に収容した上流側素子端部10aへ排気管からの排ガスを被測定ガスGとして導入するために、ガス導入孔103a、103bを有している。素子カバー103Cは、ガスセンサ素子2のうちガス流れ方向Yの下流側素子端部10bの外周側を覆っている。素子カバー103Cは、内部に収容した下流側素子端部10bへ基準ガ

スAとしての大気を導入するために、大気導入孔103cを有している。センサハーネス104は、素子カバー103Cの内外に跨って複数設けられている。センサ制御回路105は、センサハウジング101および素子カバー103Cの外部にて、複数のセンサハーネス104を介してガスセンサ素子2と接続されている。なお、実施形態1におけるセンサ制御回路105は、後述の検出セル22、モニタセル23、および、ポンプセル24への電圧の供給を制御する。

[0023] 次に、ガスセンサ素子2の詳細構成について説明する。図2に例示されるように、ガスセンサ素子2は、測定ガス室20と、基準ガス室21と、検出セル22と、モニタセル23と、ポンプセル24と、ヒータ25と、を備えている。ガスセンサ素子2は、ヒータ25、後述の固体電解質体26、および、絶縁層28が積層されて構成されている。測定ガス室20は、固体電解質体26と絶縁層28とに囲まれた空間として形成され、基準ガス室21は、ヒータ25と固体電解質体26とに囲まれた空間として形成されている。以下、ガスセンサ素子2の各要素について詳説する。

[0024] 測定ガス室20は、被測定ガスGとしての排ガスが導入される空間である。測定ガス室20は、固体電解質体26と絶縁層28とにより挟まれた空間として形成されている。絶縁層28は、板状であり、第1スペーサ201を介して板状の固体電解質体26上に積層されている。固体電解質体26を正面視したとき、第1スペーサ201は、一辺が開口したC字状をなし、これによって測定ガス室20は、一部が開口した箱状となっている。開口した部分が排ガスの導入口202とされる。本実施形態における導入口202には、拡散抵抗体203が配置され、排ガスは、拡散抵抗体203を通過して測定ガス室20内に導入される。したがって、排ガスは、拡散抵抗体203によって所定の拡散抵抗下で測定ガス室20に導入されることになる。

[0025] 固体電解質体26は、酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質より構成される。固体電解質としては、具体的には、例えば、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）などを採用することができる。固体電解質とし

ては、他にも、例えば、酸化カルシウム安定化ジルコニアや、アルミナ安定化ジルコニアなどを採用することもできる。なお、上述した絶縁層28、および、第1スペーサ201には、アルミナやその他一般に知られた絶縁体を採用することができる。

[0026] 基準ガス室21は、特定ガスである NO_x の濃度を算出するための基準電位を生成するための基準ガスAが導入される空間である。基準ガス室21には、基準ガスAとして、例えば、大気が導入される。基準ガス室21は、ヒータ25と固体電解質体26とにより挟まれた空間として形成されている。固体電解質体26は、第2スペーサ211を介して板状に形成されたヒータ25上に積層されている。固体電解質体26を正面視したとき、第2スペーサ211は、拡散抵抗体203が形成された側に形成され、基準ガスAの導入口(図示されない)は、測定ガス室20の導入口202とは反対側に開口するようになっている。

[0027] 固体電解質体26は、測定ガス室20と基準ガス室21とを隔てるように形成されており、測定ガス室20および基準ガス室21のいずれにも露出している。これにより、ガスセンサ1では、排ガス中の NO_x 濃度と大気中の NO_x 濃度との差に応じて固体電解質体26内を酸素イオンが移動してセンサ電流が生じるようになっている。

[0028] 検出セル22は、検出電極220と、固体電解質体26と、基準電極27とを有している。検出電極220は、固体電解質体26における測定ガス室20に露出した一方面に形成されている。一方、基準電極27は、固体電解質体26における基準ガス室21に露出した一方面に形成されている。つまり、検出セル22において、固体電解質体26は、検出電極220と基準電極27とに挟まれている。なお、後述するモニタセル23およびポンプセル24も、固体電解質体26および基準電極27を構成要素として含むが、実施形態1においては、検出セル22、モニタセル23、および、ポンプセル24は、固体電解質体26および基準電極27を共有している。

[0029] 検出電極220は、白金(Pt)とロジウム(Rh)とを含む貴金属と、

固体電解質体 26 を構成する固体電解質と同組成の固体電解質とを含んでいる。つまり、検出電極 220 は、触媒として作用する白金およびロジウムと、酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質とを含んで構成される電極である。検出電極 220 に含まれる固体電解質は、検出セル 22 を構成する固体電解質体 26 と一体的に結合され、互いの間でイオン伝導が可能な状態になっている。測定ガス室 20 に導入された排ガス中に含まれる NO_x は、露出した貴金属の表面に吸着し、触媒作用により窒素イオンと酸素イオンとに電離する。このうち、酸素イオンが検出電極 220 に含まれる固体電解質内を伝導する。この電荷はさらに固体電解質体 26 に伝導し、これがセンサ電流として検出される。そして、センサ電流の大きさに基づいて NO_x の濃度が検出される。なお、検出電極 220 の詳細な微細構造については、後述する。

[0030] モニタセル 23 は、モニタ電極 230 と、固体電解質体 26 と、基準電極 27 とを有している。上記したように、モニタセル 23 は、固体電解質体 26 と基準電極 27 とを検出セル 22 と共有している。モニタ電極 230 は、固体電解質体 26 における測定ガス室 20 に露出した一方面に形成されている。モニタ電極 230 は、例えば、白金 (Pt) と金 (Au) とを含む電極であり、 NO_x を分解する能力を有しないものの、酸素分子を分解可能であり、酸素イオンに起因する電流が流れるようになっている。

[0031] モニタ電極 230 は、導入口 202 から検出セル 22 へ流れる排ガスの流束方向に対して直交する方向において、検出電極 220 と隣り合って形成されている。すなわち、測定ガス室 20 内に均一に導入される排ガスの流束に対して、検出電極 220 とモニタ電極 230 とは等価の曝露条件下にある。モニタセル 23 は、ポンプセル 24 によって酸素濃度が調整された後における、排ガス中に含まれる残留酸素の濃度を検出する。具体的には、モニタセル 23 は、残留酸素に起因して生じる固体電解質体 26 を流れる電流を検出する。このガスセンサ素子 2 では、検出セル 22 の出力から、モニタセル 23 の出力を減算することにより、残留酸素に起因する検出セル 22 の出力の

オフセットをキャンセルしてNO_xの濃度を検出することができるようになっている。

[0032] ポンプセル24は、検出セル22およびモニタセル23に対して、排ガスの導入において上流に位置している。ポンプセル24は、ポンプ電極240と、固体電解質体26と、基準電極27とを有している。ポンプ電極240は、固体電解質体26における測定ガス室20に露出した一方面に形成されている。ポンプ電極240は、モニタ電極230と同様に白金(Pt)と金(Au)とを含む電極であり、酸素を還元して酸素イオンを生じさせる。酸素イオンは、固体電解質体26を伝導して基準電極27側に移動し、基準ガス室21に排出される。このように、ポンプセル24は、そのポンピング作用によって測定ガス室20内の酸素濃度を調整するセルである。つまり、ポンプセル24は、排ガスの流れに対して上流側において排ガス中の酸素濃度を調整し、検出セル22およびモニタセル23は、酸素濃度が調整された後の排ガスに対して、NO_xに起因する電流および残留酸素に起因する電流をそれぞれ出力する。

[0033] 実施形態1におけるポンプセル24は、排ガス中に存在する物質を分解して還元ガスを発生させる機能を有している。具体的には、ポンプセル24は、排ガスに含まれる水分子を分解して水素ガスを発生させる。水素ガスは還元性を有し、ガスセンサ素子2の始動時にこの機能が用いられることにより、検出電極220に吸蔵される酸素を還元して除去する。

[0034] ヒータ25は、固体電解質体26の温度を600℃以上の温度に維持して固体電解質として機能させるものである。ヒータ25は、セラミックス基板251の間に通電によって発熱する導体層252を設けて形成されている。導体層252は、各種電極220、230、240、27が形成される面を正面視したとき、固体電解質体26にオーバーラップするように形成されており、少なくとも各種電極220、230、240、27が形成される部分およびその近傍の温度を活性温度に維持できるようになっている。なお、ヒータ25により実現される固体電解質体26の温度分布は、要求される性能

に応じて適宜設定されることができ、要求される温度分布に対応して導体層 252 の引き回しを設定することができる。

[0035] 次に、図3～図10を参照して、検出電極220の詳細な微細構造について説明する。

[0036] 図3～図6に例示されるように、検出電極220は、白金およびロジウムを少なくとも含む貴金属より構成される貴金属領域221と、固体電解質より構成される固体電解質領域222と、貴金属と固体電解質とが混在する混在領域223とを有している。また、図3に例示されるように、検出電極220は、気孔224を有している。実施形態1において、固体電解質領域222を構成する固体電解質は、具体的には、固体電解質体26を構成する固体電解質と同組成の固体電解質より構成されている。混在領域223は、具体的には、貴金属領域221と固体電解質領域222との界面1に沿って形成されている。また、混在領域223は、具体的には、Pt-Rh合金とZrO₂とを含んで構成されることができ。

[0037] ここで、混在領域223の幅をdとする。混在領域223の幅dは、次のようにして測定される。図5に例示されるように、走査型電子顕微鏡(SEM)観察にて、検出電極220の厚み方向に沿う断面の反射電子像を5視野取得する。この際、観察倍率は100000倍とする。次いで、取得した各反射電子像について、混在領域223と貴金属領域221との界面11と、混在領域223と固体電解質領域222との界面12との間の最短距離を等間隔にてそれぞれ10箇所ずつ測定する。得られた5視野分の測定値(つまり、合計50箇所の測定値)の平均値が、混在領域223の幅d(nm)とされる。

[0038] また、混在領域223全体に対する、混在領域223におけるロジウムが偏在するロジウム偏在部の割合をLとする。ロジウム偏在部の割合Lは、次のようにして測定される。走査透過型電子顕微鏡(STEM)、エネルギー分散型X線分析(EDS)装置を用い、検出電極220の厚み方向に沿う断面における混在領域223について、EDS点分析(測定範囲:直径10nm)

m) を 1 視野 (倍率 : 例えば、20 万倍) あたり 20 点以上実施する。図 6 (a) に、混在領域の STEM 像の一例、図 6 (b) に、混在領域における Zr 元素の EDS マッピング像の一例、図 6 (c) に、混在領域における Pt 元素の EDS マッピング像の一例、図 6 (d) に、混在領域における Rh 元素の EDS マッピング像の一例を示す。なお、点分析する箇所は、例えば、画像の縦横それぞれに等間隔に 8 本のラインを引き、混在領域 223 内におけるライン交点から点分析すべき箇所を決定することができる。この際、点分析すべき箇所が 20 点以上となるように、必要に応じて上記のライン数を増減させることができる。次いで、各測定点における Rh 比率を、以下の式 1 より算出する。

$$\text{Rh 比率 (\%)} = 100 \times (\text{Rh [wt\%]}) / (\text{Rh [wt\%]} + \text{Pt [wt\%]}) \cdots \text{式 1}$$

次いで、上記 Rh 比率が 80% を超える測定点をロジウム偏在部とし、全測定点数に対するロジウム偏在部の割合を、以下の式 2 より算出し、算出された値がロジウム偏在部の割合 L (%) とされる。

$$\text{ロジウム偏在部の割合 L (\%)} = 100 \times (\text{Rh 比率が 80\% を超える測定点の点数}) / (\text{全測定点数}) \cdots \text{式 2}$$

[0039] 図 7 に例示されるように、混在領域 223 の幅 d とロジウム偏在部の割合 L とで表される d-L 直交座標系において、検出電極 220 の電極容量が所定値となるときの混在領域 223 の幅 d とロジウム偏在部の割合 L との相関を表す曲線を相関曲線 R として定義する。d-L 直交座標系では、横軸が混在領域 223 の幅 d、縦軸がロジウム偏在部の割合 L とされる。相関曲線 R は、具体的には、混在領域 223 の幅 d を横軸にとり、ロジウム偏在部の割合 L を少なくとも 2 点以上プロットし、各プロット点における検出電極 220 の電極容量より、重回帰分析にて同じ電極容量となる相関線を求めることによって得ることができる。つまり、相関曲線 R は、混在領域 223 の幅 d およびロジウム偏在部の割合 L の組み合わせからなる少なくとも 2 点の座標を用い、重回帰分析にて同じ電極容量となる相関線を求めることにより得る

ことができる。より具体的には、図7では、例えば、 $d-L$ 直交座標系における電極容量 X_1 (μF)となる座標 (d_1, L_1) と、電極容量 X_3 (μF)となる座標 (d_3, L_3) の2点のプロット点を用い、重回帰分析にて同じ電極容量 X_2 (μF)となる相関曲線 R を求めた例が示されている。なお、重回帰分析する際のプロット点の座標数は、より高い相関を得るなどの観点から、好ましくは、3点以上とすることができる。

[0040] 検出電極220の電極容量は、インピーダンスアナライザを用い、 $CoIe-CoIe$ プロットに対して、等価回路フィッティングを行うことにより求めることができる。具体的には、検出電極220の電極容量の測定は、センサ使用温度である $700\sim 900^\circ C$ 、 NO ガス雰囲気（例えば、 2000 ppm ）下にて実施される。図8に、検出電極220の等価回路モデルを示す。また、図9に、 $CoIe-CoIe$ プロット線図の模式図を示す。また、図10に、 $Bode$ 線図の模式図を示す。等価回路モデルにおいて、 R_1 は、固体電解質の粒内抵抗である。 R_2 は、電極の貴金属粒子と固体電解質粒子との粒界抵抗である。 R_3 は、電極の貴金属粒子とガスとの界面抵抗、 NO ガス分子の吸着による抵抗、表面拡散による抵抗の合計、すなわち、電極反応抵抗である。 C_2 は、電極の貴金属粒子と固体電解質粒子との粒界の静電容量である。 C_3 は、電極の貴金属粒子とガスとの界面の静電容量である。検出電極220の電極容量 C_e は、 C_2 と C_3 の和である ($C_e = C_2 + C_3$)。抵抗 (R_1, R_2, R_3) は、 $CoIe-CoIe$ プロット線図における各半円の弦より求めることができる。なお、 $CoIe-CoIe$ プロット線図におけるインピーダンス Z の実数成分を Z_{re} 、インピーダンスの虚数成分を Z_{im} とすると、 $|Z| = \sqrt{(Z_{re})^2 + (Z_{im})^2}$ の関係を満たす。静電容量 (C_2, C_3) は、 $Bode$ 線図において曲線が折れ曲がる周波数 (f_2, f_3) を求め、 $C = 1 / (2\pi f \cdot R)$ の公式に、対応する抵抗と周波数の値を代入することによって求めることができる。つまり、検出電極220の電極容量 C_e は、以下の式より算出することができる。

$$C_e = C_2 + C_3 = 1 / (2\pi f_2 \cdot R_2) + 1 / (2\pi f_3 \cdot R_3)$$

[0041] ガスセンサ素子2において、検出電極220は、図7に例示されるように、上述した相関曲線Rより下側の領域から混在領域223の幅dとロジウム偏在部の割合Lとが設定される。つまり、ガスセンサ素子2は、 $d-L$ 直交座標系において、相関曲線Rより下側（図7中の斜線を引いた領域内）にある各座標（ d ， L ）の中から、混在領域223の幅dとロジウム偏在部の割合Lとが選択される。なお、相関曲線Rより下側の領域は、相関曲線Rが $L = f(d)$ （但し、 $f(d)$ は、混在領域223の幅dの関数）で表されるときに、 $L < f(d)$ となる領域である。実験例にて後述するが、相関曲線Rは、混在領域223の幅dの増加に伴ってロジウム偏在部の割合Lが減少する曲線となる。また、相関曲線Rは、検出電極220の電極容量が増加するほど上方に位置し、検出電極220の電極容量が小さくなるほど下方に位置する。したがって、例えば、検出電極220の電極容量を所定値以下とする要請があった場合には、検出電極220の電極容量が所定値となるときの相関曲線Rより下側の領域内となるように混在領域223の幅dとロジウム偏在部の割合Lとを設定すればよいことになる。より具体的には、図7に示されるように、検出電極220の電極容量を所定値（例えば、 $X2$ ）以下とする要請があった場合において、混在領域223の幅が d' であったときには、検出電極220の電極容量が所定値（ $X2$ ）となるときの相関曲線Rより求められる、混在領域223の幅が d' であるときのロジウム偏在部の割合 L' よりも小さくなるようにロジウム偏在部の割合を設定すればよい。同様に、検出電極220の電極容量を所定値（例えば、 $X2$ ）以下とする要請があった場合において、ロジウム偏在部の割合 L' であったときには、検出電極220の電極容量が所定値（ $X2$ ）となるときの相関曲線Rより求められる、ロジウム偏在部の割合が L' であるときの混在領域223の幅 d' よりも小さくなるように混在領域223の幅を設定すればよい。

[0042] ガスセンサ素子2において、検出電極220は、検出電極220の電極容量が $300\mu F$ となるときの相関曲線Rより下側の領域から混在領域223の幅dとロジウム偏在部の割合Lとが設定される構成とすることができる。

- [0043] この構成によれば、電流のノイズやヒステリシス低減によるNO_xガス濃度の検出精度向上を確実なものとする事ができる。そのため、この構成によれば、NO_xガス濃度の検出に有利なガスセンサ素子2、ガスセンサ1を得やすくなる。
- [0044] これは、次の理由による。外部からの低周波ノイズは、検出電極220の電極容量より増幅される。そのため、検出電極220の電極容量を低減することによりNO_x出力ノイズが低減し、NO_x出力の静的精度が向上する。また、検出電極220の電極容量に電荷が溜まると、過渡的な電圧変化があった場合に、電流値が電圧変化に対して遅れ、ヒステリシスが生じる。そのため、検出電極220の電極容量を低減することによりNO_x出力の動的精度が向上する。
- [0045] 検出電極220は、好ましくは、検出電極220の電極容量が250 μ Fとなるときの相関曲線Rより下側の領域から混在領域223の幅dとロジウム偏在部の割合Lとが設定される構成、より好ましくは、検出電極220の電極容量が200 μ Fとなるときの相関曲線Rより下側の領域から混在領域223の幅dとロジウム偏在部の割合Lとが設定される構成、さらに好ましくは、検出電極220の電極容量が150 μ Fとなるときの相関曲線Rより下側の領域から混在領域223の幅dとロジウム偏在部の割合Lとが設定される構成とすることができる。
- [0046] ガスセンサ素子2において、混在領域223の幅dは、具体的には、30nm以上とすることができる。この構成によれば、混在領域223における被測定ガスG中の特定ガスを含む気相と、貴金属領域221と、固体電解質領域222とによる三相界面を十分な量としやすくなる。そのため、検出電極220の電極反応抵抗を低減しやすくなり、検出電極220の活性を向上させることができる。なお、混在領域223の幅dは、検出電極220の活性向上等の観点から、好ましくは、40nm以上、より好ましくは、50nm以上、さらに好ましくは、100nm以上とすることができる。また、Rhは還元性を有するため凝集して安定する性質があり、高温維持による熱負

荷を与えるとRh粒子同士が凝集し反応抵抗が増大する。混在領域223の幅dが大きくなり過ぎるとより凝縮が進みやすくなる。高温維持による熱負荷に対する耐久性の観点から、混在領域223の幅dは、好ましくは、3000nm以下、より好ましくは、2000nm以下、さらに好ましくは、1500nm以下、さらにより一層好ましくは、1000nm以下とすることができる。

[0047] ガスセンサ素子2において、検出電極220の電極反応抵抗は、具体的には、15000Ω以下とすることができる。この構成によれば、高活性で高精度なNO_x出力を得やすくなる。

[0048] なお、検出電極220の電極反応抵抗は、上述した検出電極220の電極容量の測定にて説明したR3であり、このR3は、検出電極220の電極容量の測定時に合わせて算出することができる。また、後述の実験例にて示されるように、混在領域223の幅dを30nm以上とすることにより、検出電極220の電極反応抵抗を15000Ω以下とすることができる。

[0049] 検出電極220の電極反応抵抗は、NO_x出力の高精度化等の観点から、好ましくは、14000Ω以下、より好ましくは、13000Ω以下、さらに好ましくは、12000Ω以下とすることができる。なお、検出電極220の電極反応抵抗は、小さいほど良いため、下限は特に制限されない。

[0050] ガスセンサ素子2において、検出電極220に含まれる貴金属は、ロジウムを30～70質量%、白金を70～30質量%含む構成とすることができる。具体的には、検出電極220に含まれる貴金属は、ロジウムを30～70質量%、白金を70～30質量%含むPr-Rh合金より構成することができる。これらの構成によれば、RhによるNO_x分解性とRhの酸化膨張による検出電極220の剥離強度の確保とのバランスに優れる。

[0051] 上記した実施形態では、ガスセンサ素子2がモニタセル23を有する構成について説明したが、被測定ガスG中の特定ガスの濃度を検出するという観点において、モニタセル23は、必須な構成ではない。但し、ポンプセル24により酸素濃度が調整された後のガス中における酸素濃度を正しく検出し

、検出セル22の出力に対してバックグラウンドの補正を行うという点ではモニタセル23を有していることが好ましい。

[0052] また、上記した実施形態では、検出電極220を構成する貴金属としてPtとRhを含むものについて説明したが、PtとRhにパラジウム(Pd)やルテニウム(Ru)などを添加するように構成しても良い。

[0053] また、測定ガス室20において、検出セル22が形成された空間とポンプセル24が形成された空間とを被測定ガスGが往来可能に分離されるように構成しても良い。具体的には、例えば、ガスセンサ素子2は、検出セル22が形成された空間とポンプセル24が形成された空間との間に拡散律速体(不図示)が形成された構成とすることができる。拡散律速体は、検出セル22とポンプセル24とを分離することによって測定ガス室20を2つの空間に分離しつつ、拡散抵抗を調整しながら被測定ガスGを透過させることができる。

[0054] 検出電極220は、例えば、次のようにして形成することができる。Pt-Rh合金粒子等のPtとRhとを少なくとも含む貴金属粒子と、イットリア安定化ジルコニア粒子等のジルコニア質の固体電解質粒子と、必要に応じて造孔剤とを含む混合物を固体電解質体26の表面に塗布し、窒素雰囲気中にて焼き付ける。次いで、窒素ガス雰囲気中、焼き付けた検出電極220(厳密には検出電極220となる前の電極)と基準電極27との間に電圧を印加し、通電処理を行う。これにより貴金属粒子とジルコニア質の固体電解質粒子との界面にて ZrO_2 の一部がZrに還元され、ZrにPt、Rhが固溶する。その後、雰囲気中に酸素ガスを導入し、上記還元されたZrを再酸化させて ZrO_2 とする。これにより、貴金属領域221と固体電解質領域222との界面に、Zr-Pt-Rhの混在領域223が形成される。ここで、貴金属粒子においてPtとRhは全率固溶しているが、各元素の固溶速度が異なるため、通電処理時の温度が高くなるほど固溶速度の差が大きくなる。このため、Pt、RhがZrへ固溶する際に、電極温度が高すぎると、固溶速度差のため全率固溶していたPt-Rh合金が分離してしまい、Rhが偏

在しやすくなる。また、電極温度が低すぎると、固溶が進まない。Rhの偏在を抑え、十分な混在領域223の幅を得るためには、電極温度を低めに設定し、通電時間を相対的に長くする。電極温度を高めに設定したい場合には、通電時間を相対的に短くすることにより、Rhの偏在を最小限に抑えることができる。電極温度、通電時間、印可電圧はこれらの現象を考慮して適宜設定することができる。なお、検出電極220以外の各構成の形成方法については、公知の技術を適用することができる。

[0055] (実験例)

上述した製造方法に従って、検出電極の電極容量が異なる4つのガスセンサ素子を作製した。本例では、Pt-Rh合金粒子とイットリア安定化ジルコニアと造孔剤とを含むペースト状の混合物を用い、通電処理条件を変えることにより、イットリア安定化ジルコニアより構成される固体電解質体の表面に各検出電極を形成した。各ガスセンサ素子について、上述した測定方法により検出電極の電極容量を測定し、測定された検出電極の電極容量が144 μ Fであったガスセンサ素子を試料1、検出電極の電極容量が155 μ Fであったガスセンサ素子を試料2、検出電極の電極容量が410 μ Fであったガスセンサ素子を試料1C、検出電極の電極容量が390 μ Fであったガスセンサ素子を試料2Cとした。

[0056] STEM観察およびEDS分析の結果から、各試料のガスセンサ素子は、いずれも、上述した図6で示されるものと同様に、検出電極が、Pt-Rh合金とイットリア安定化ジルコニアと気孔とを含んで構成されており、Pt-Rh合金より構成される貴金属領域と、イットリア安定化ジルコニアより構成される固体電解質領域と、Pt-Rh合金とイットリア安定化ジルコニアとが混在する混在領域とを有していることが確認された。

[0057] 各試料のガスセンサ素子における検出電極について、上述した測定方法に従って混在領域の幅dとロジウム偏在部の割合Lを測定した。次いで、混在領域の幅dを横軸として、ロジウム偏在部の割合Lの値をプロットした。次いで、試料1、試料2、試料1C、試料2Cの4つの水準について、検出電

極の電極容量を目的変数 y 、混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L とを説明変数 (x_1, x_2) として重回帰分析することにより、以下のような重回帰式を得た。

$$y = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 \quad (\text{但し、} \alpha_0, \alpha_1, \alpha_2 \text{ は偏回帰係数})$$

さらに、検出電極の電極容量は、ロジウム偏在部の総量に影響を受ける、すなわち、混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L との積によって変化することから2つの説明変数の相互作用も考慮して重回帰分析を行うことにより、以下のような重回帰式を得た。

$$y = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_1 x_2 \quad (\text{但し、} \alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \text{ は偏回帰係数})$$

この重回帰式を以下のように変形し、任意の電極容量を y に代入することにより、各相関曲線 R を求めた。その結果を、図 11 に示す。

$$\text{相関曲線 } R : x_2 = (y - \alpha_0 - \alpha_1 x_1) / (\alpha_2 + \alpha_3 x_1)$$

(但し、 $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ は偏回帰係数)

[0058] 図 11 に示されるように、混在領域の幅 d の増加に伴い、ロジウム偏在部の割合 L が減少することがわかる。また、相関曲線は、検出電極の電極容量が増加するほど上方に位置し、検出電極の電極容量が小さくなるほど下方に位置することがわかる。この結果から、検出電極の電極容量を所定値以下とする要請があった場合に、検出電極の電極容量が所定値となる相関曲線より下側の領域（相関曲線の負側）から混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L とを設定することにより、その相関曲線の電極容量よりも電極容量を低減することができることがわかる。つまり、混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L の組み合わせた座標 (c, d) が混在領域の幅 d について負側、かつ、ロジウム偏在部の割合 L について負側であるように、混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L とを設定することにより、その相関曲線の電極容量よりも電極容量を低減することができるといえる。

[0059] 次に、上記と同様にして、検出電極の電極容量が異なる複数のガスセンサ素子を作製し、 NO_x 出力ノイズを測定した。 NO_x 出力ノイズの測定は、

N_2 雰囲気、 O_2 雰囲気、 NO 雰囲気においてセンサを駆動させて行った。 NO_x 出力ノイズは、得られた NO_x 出力波形の20sec間の波形において、最大ピークと最小ピークの差より計算した。その結果を、図12に示す。図12に示されるように、検出電極の電極容量と NO_x 出力との関係線によれば、 NO_x 出力ノイズは、検出電極の電極容量の増加に伴ってほぼ比例的に増加することがわかる。よって、図11および図12によれば、検出電極の電極容量の低減により電流のノイズやヒステリシスが抑制され、被測定ガス中の特定ガスの濃度を高精度に検出することが可能になることがわかる。また、図12によれば、 NO_x 検出精度向上のために NO_x ノイズを10ppm以下とするには、検出電極の電極容量を300 μF 以下とすることが望ましいこともわかる。

[0060] 次に、上記と同様にして、検出電極の電極容量が異なる複数のガスセンサ素子を作製し、上述した測定方法に従って、混在領域の幅 d および検出電極の電極反応抵抗を測定した。その結果を、図13に示す。図13に示されるように、混在領域の幅 d と検出電極の電極反応抵抗との関係によれば、検出電極の電極反応抵抗は、混在領域の幅 d の増加に伴って減少することがわかる。また、図13によれば、 NO_x 検出精度向上のために検出電極の電極反応抵抗を15000 Ω 以下とするには、混在領域の幅 d を30nm以上とすることが望ましいこともわかる。なお、図14は、混在領域の幅 d (nm)とロジウム偏在部の割合 L (%)との関係において、混在領域の幅 $d = 30$ nmのラインを示したものである。図14に例示されるように、検出電極の電極容量が300 μF となるときの相関曲線より下側、かつ、混在領域の幅 d が30nm以上である領域から混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L とが設定されることにより、検出電極の電極容量の低減によって NO_x 検出精度向上に有利なガスセンサ素子を得やすくなる。

[0061] 本開示は、上記実施形態、実験例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。また、実施形態、実験例に示される各構成は、それぞれ任意に組み合わせることができる。すなわち

、本開示は、実施形態に準拠して記述されたが、本開示は、当該実施形態や構造等に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態、さらには、それらに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下、を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に入るものである。

請求の範囲

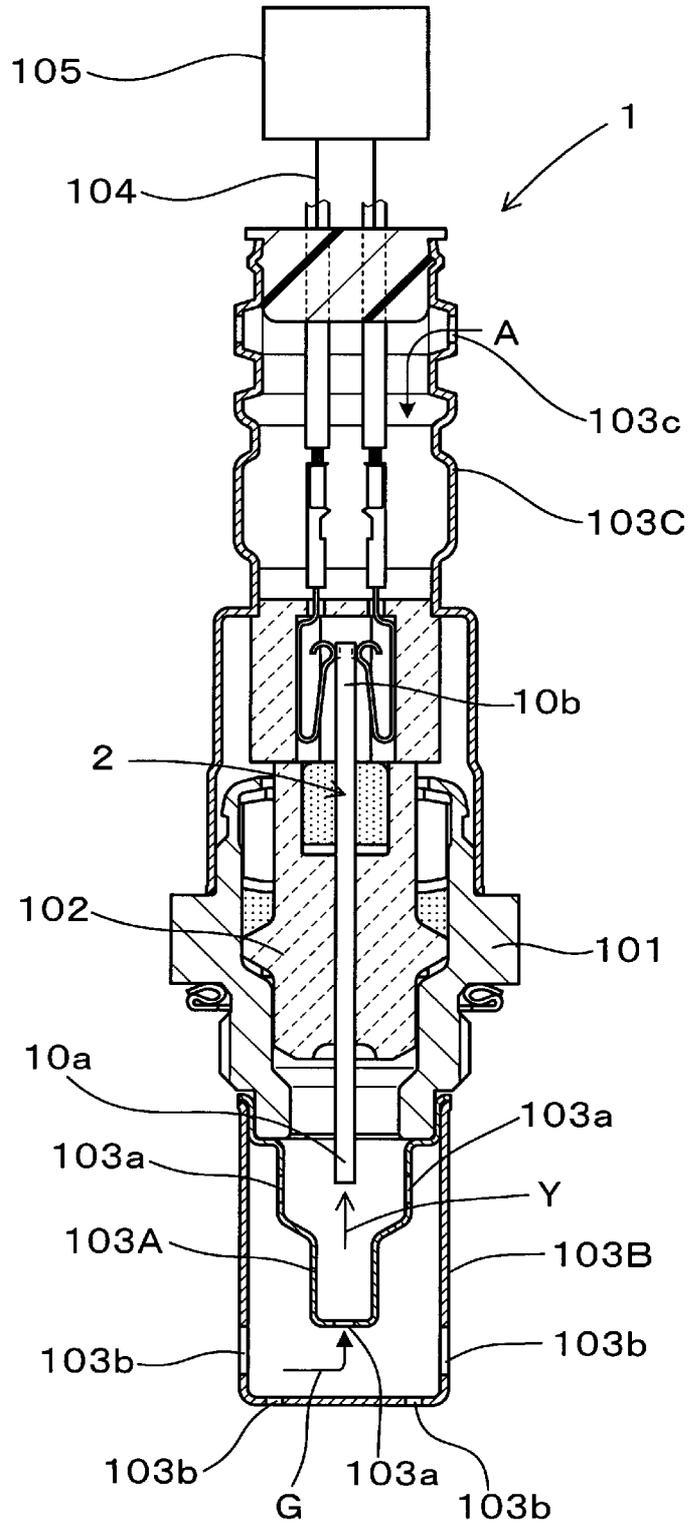
- [請求項1] 酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質より構成される固体電解質体（26）と、
上記固体電解質体の一方面に設けられ、被測定ガス（G）中の特定ガスの濃度を検出するための検出電極（220）と、
上記固体電解質体の他方面に設けられ、基準ガス（A）に曝される基準電極（27）と、を備えたガスセンサ素子（2）であって、
上記検出電極は、白金およびロジウムを少なくとも含む貴金属より構成される貴金属領域（221）と、上記固体電解質より構成される固体電解質領域（222）と、上記貴金属と上記固体電解質とが混在する混在領域（223）とを有しており、
上記混在領域の幅 d と、上記混在領域全体に対する、上記混在領域における上記ロジウムが偏在するロジウム偏在部の割合 L とで表される $d-L$ 直交座標系において、上記検出電極の電極容量が所定値となる時の上記混在領域の幅 d と上記ロジウム偏在部の割合 L との相関を表す曲線を相関曲線（R）として定義したとき、
上記検出電極は、上記相関曲線より下側の領域から上記混在領域の幅 d と上記ロジウム偏在部の割合 L とが設定される、
ガスセンサ素子（2）。
- [請求項2] 上記検出電極は、上記電極容量が $300\ \mu\text{F}$ となる時の上記相関曲線より下側の領域から上記混在領域の幅 d と上記ロジウム偏在部の割合 L とが設定される、請求項1に記載のガスセンサ素子。
- [請求項3] 上記混在領域の幅 d が $30\ \text{nm}$ 以上である、請求項1または2に記載のガスセンサ素子。
- [請求項4] 上記検出電極の電極反応抵抗が $15000\ \Omega$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。
- [請求項5] 上記貴金属は、上記ロジウムを $30\sim 70$ 質量%、上記白金を $70\sim 30$ 質量%含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のガスセンサ

素子。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のガスセンサ素子を有するガスセンサ(1)。

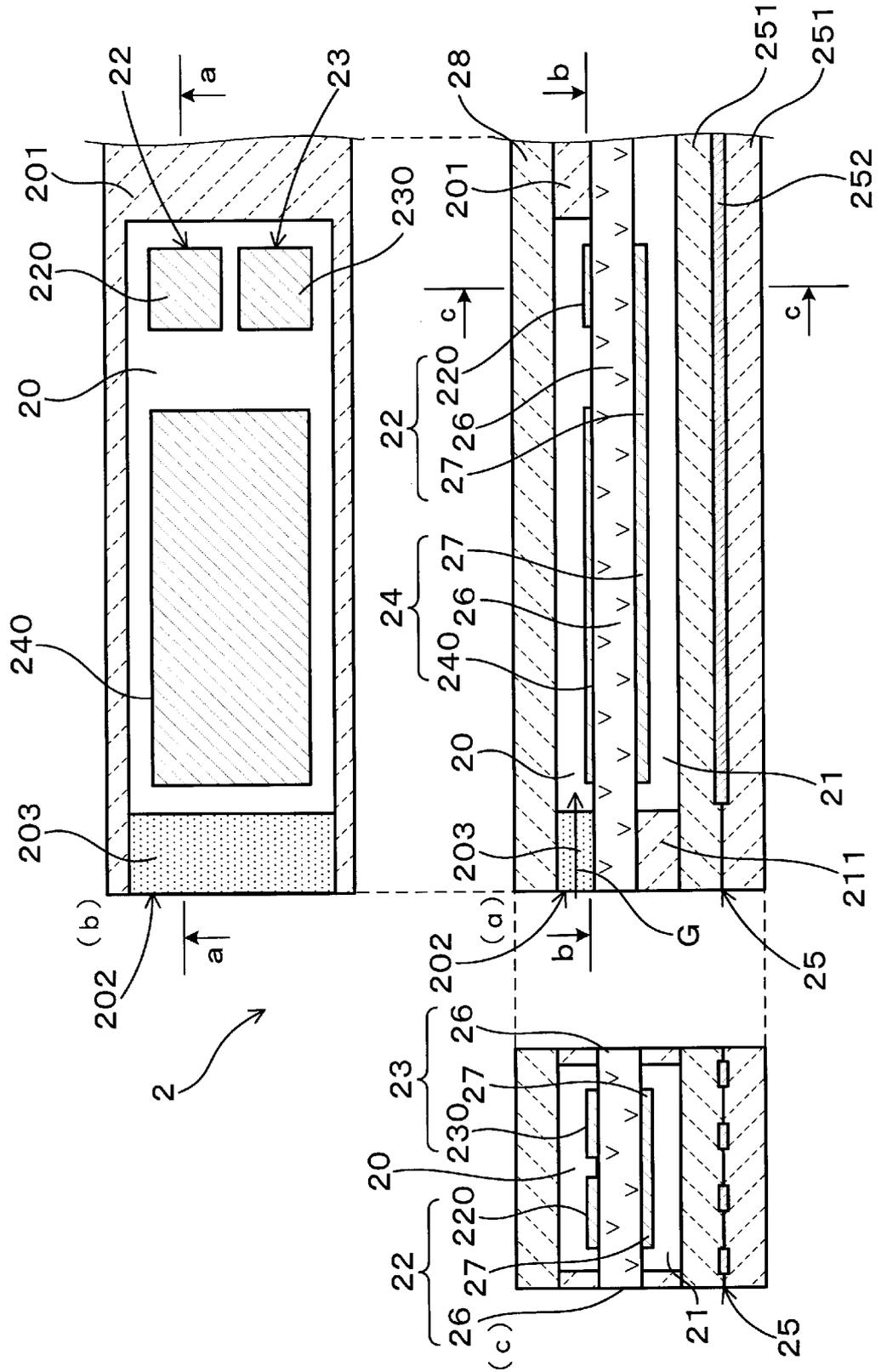
[図1]

(図1)



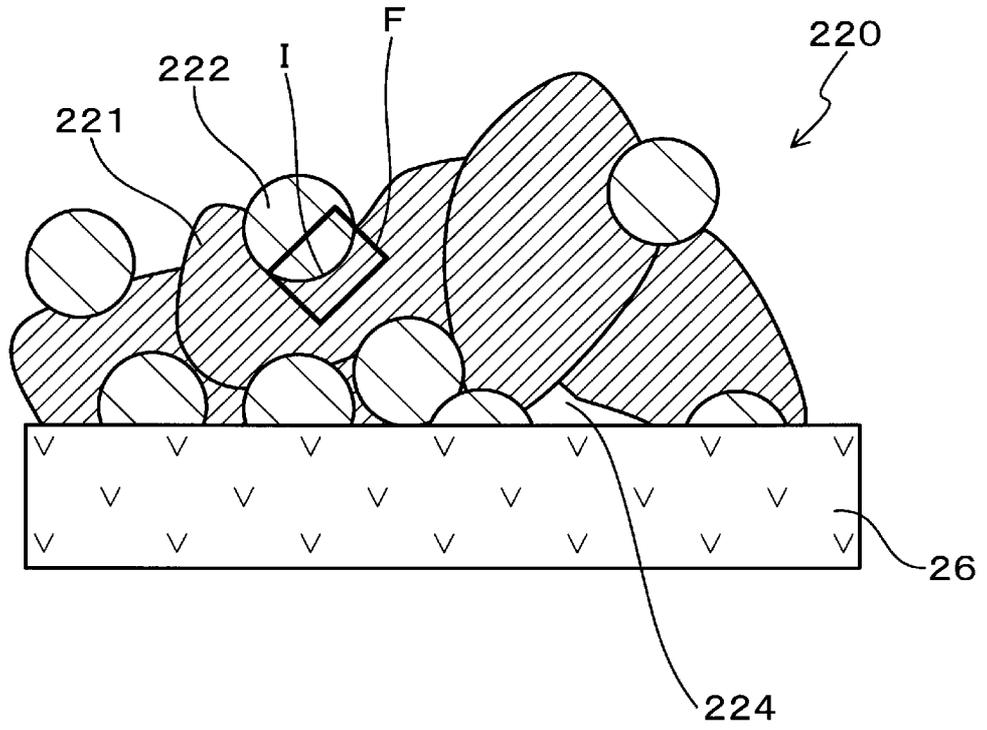
[図2]

(図2)



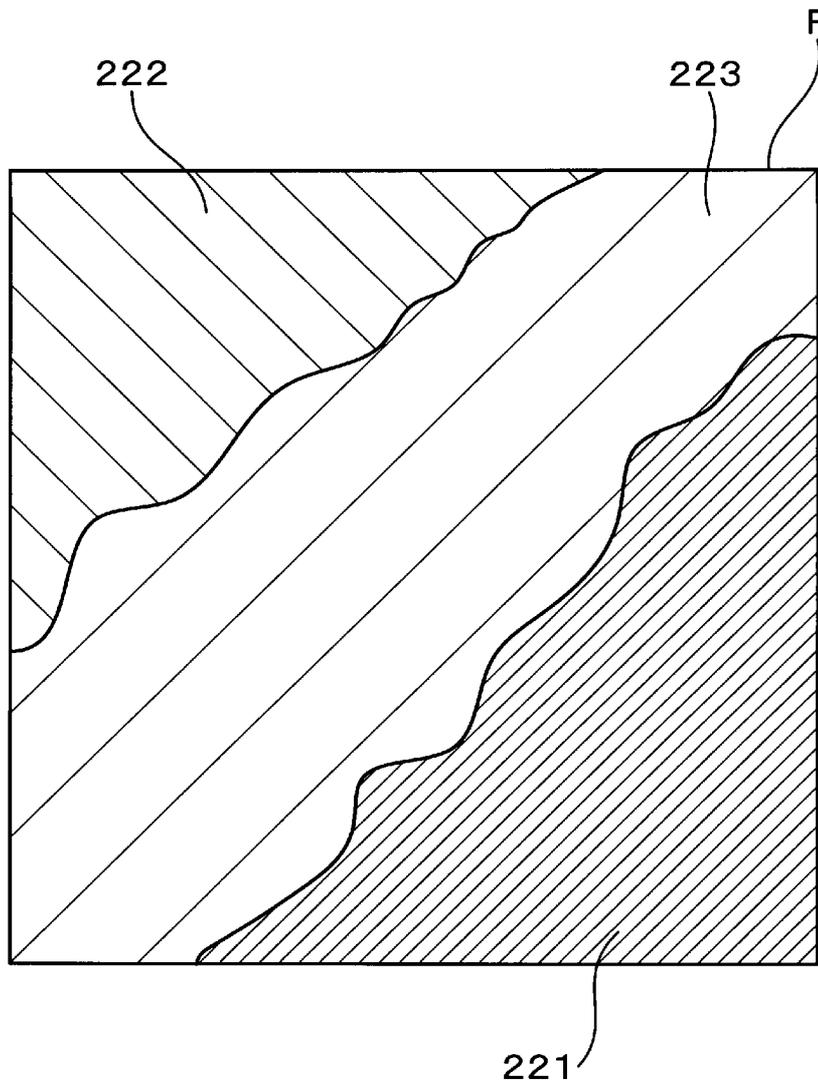
[図3]

(図 3)



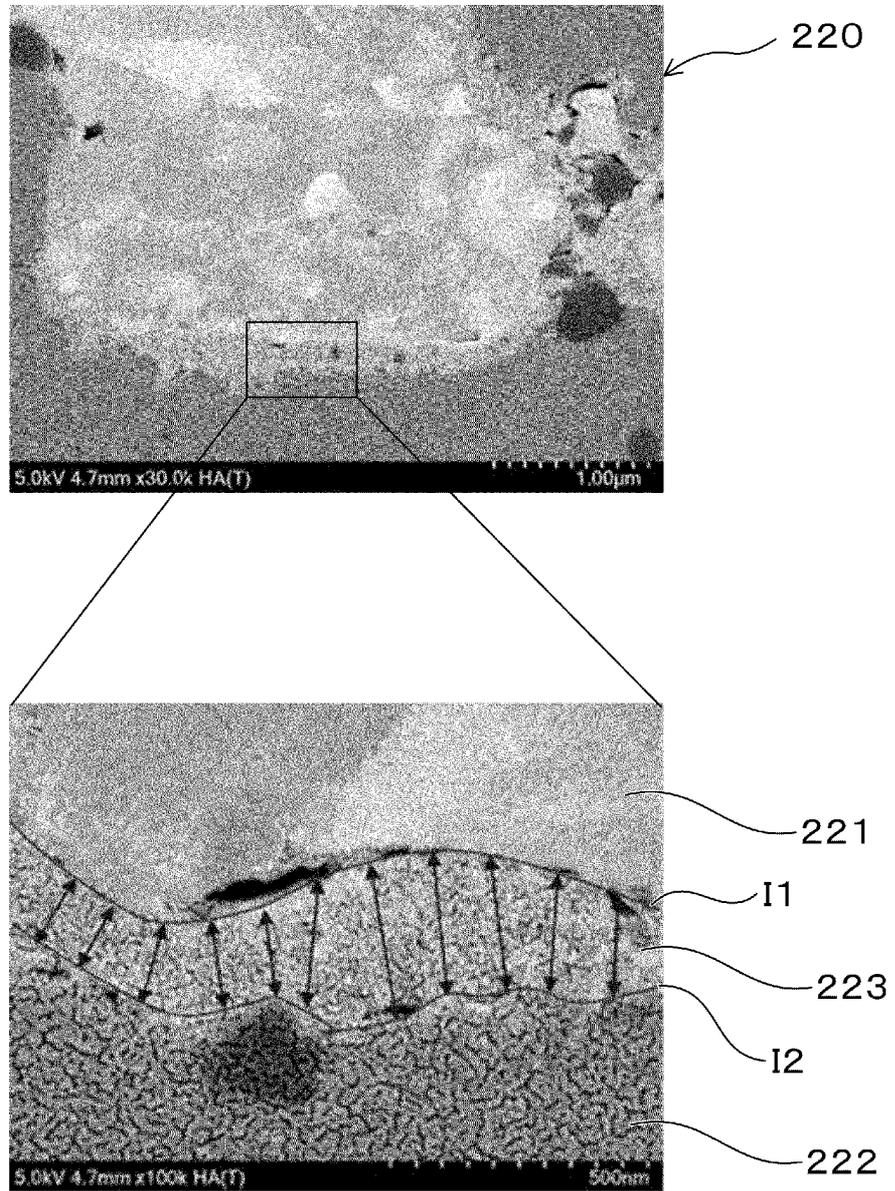
[図4]

(図4)



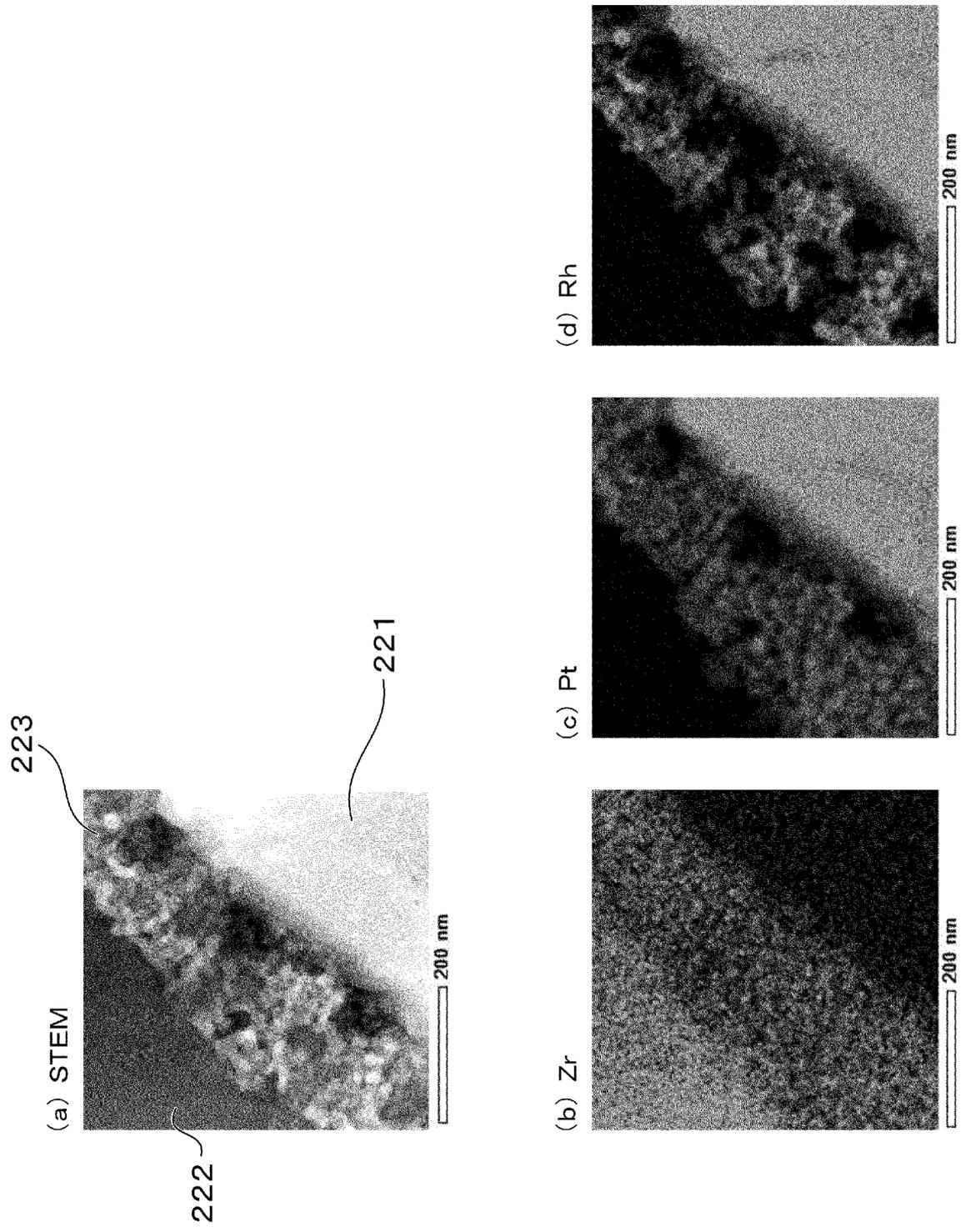
[図5]

(図5)



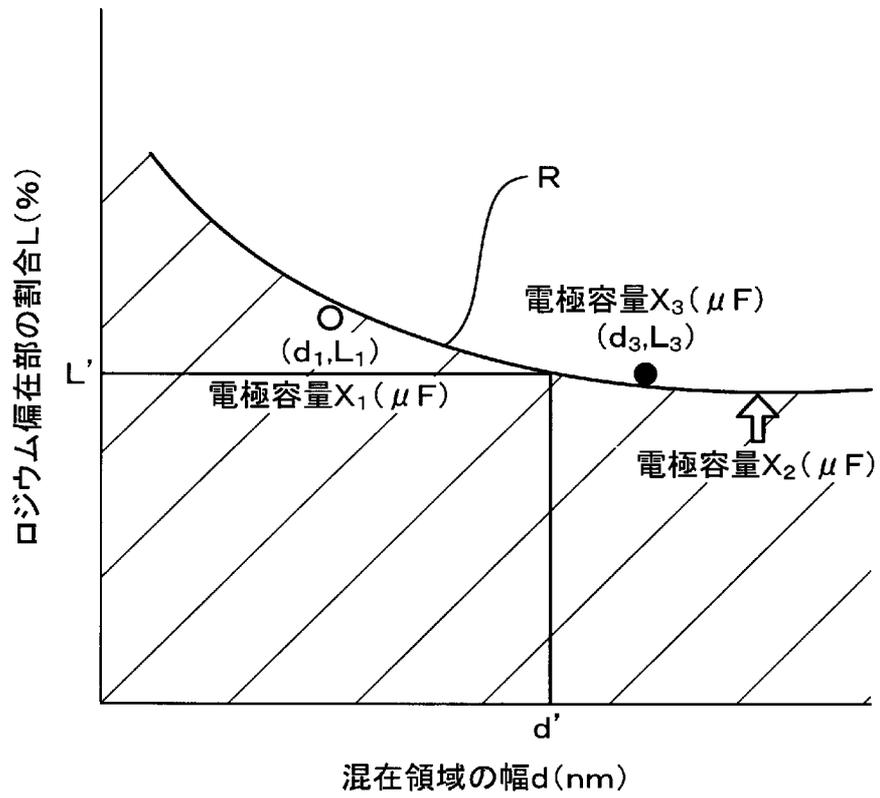
[図6]

(図6)



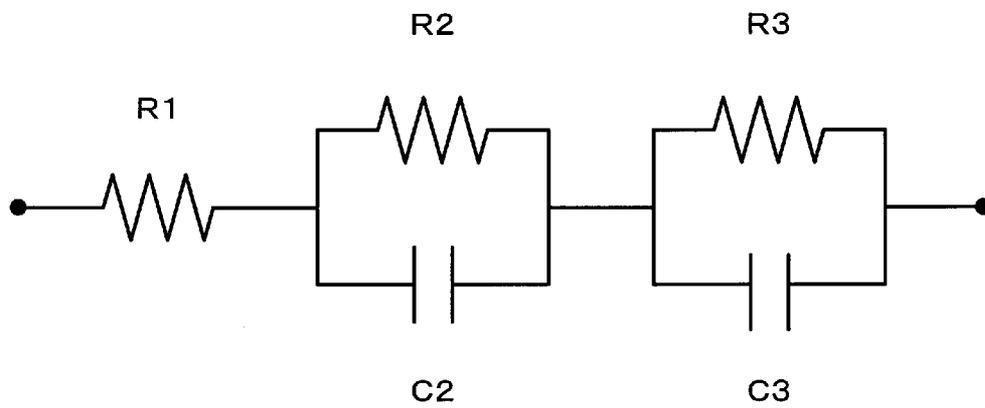
[図7]

(図 7)



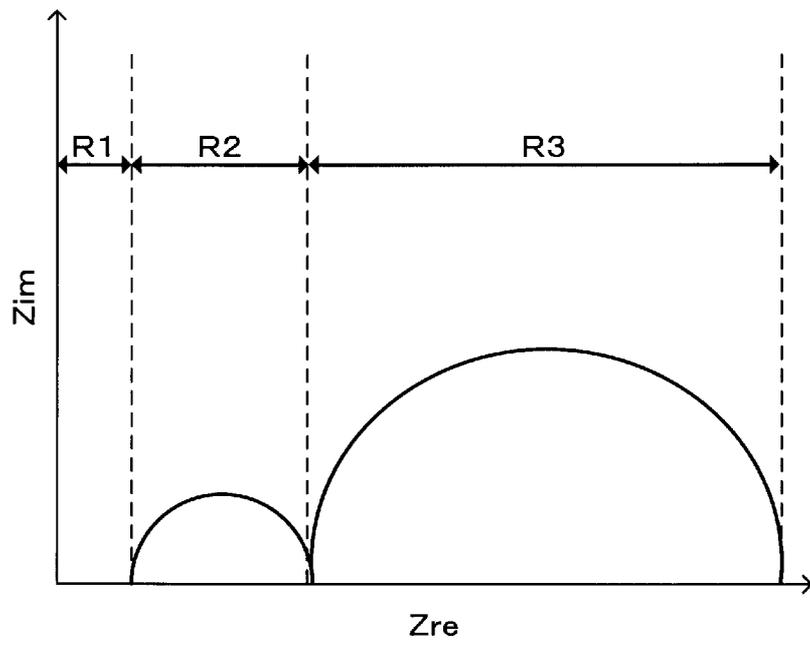
[図8]

(図 8)



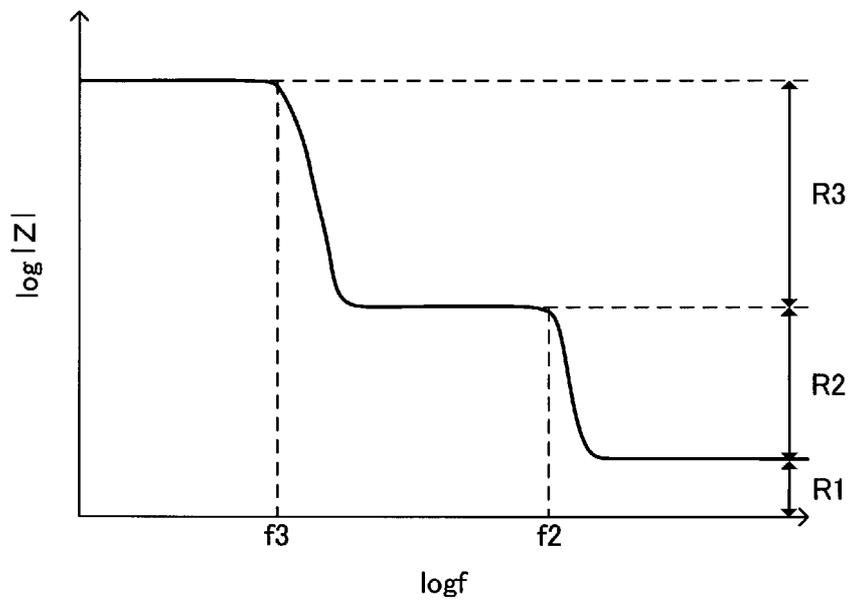
[図9]

(図9)



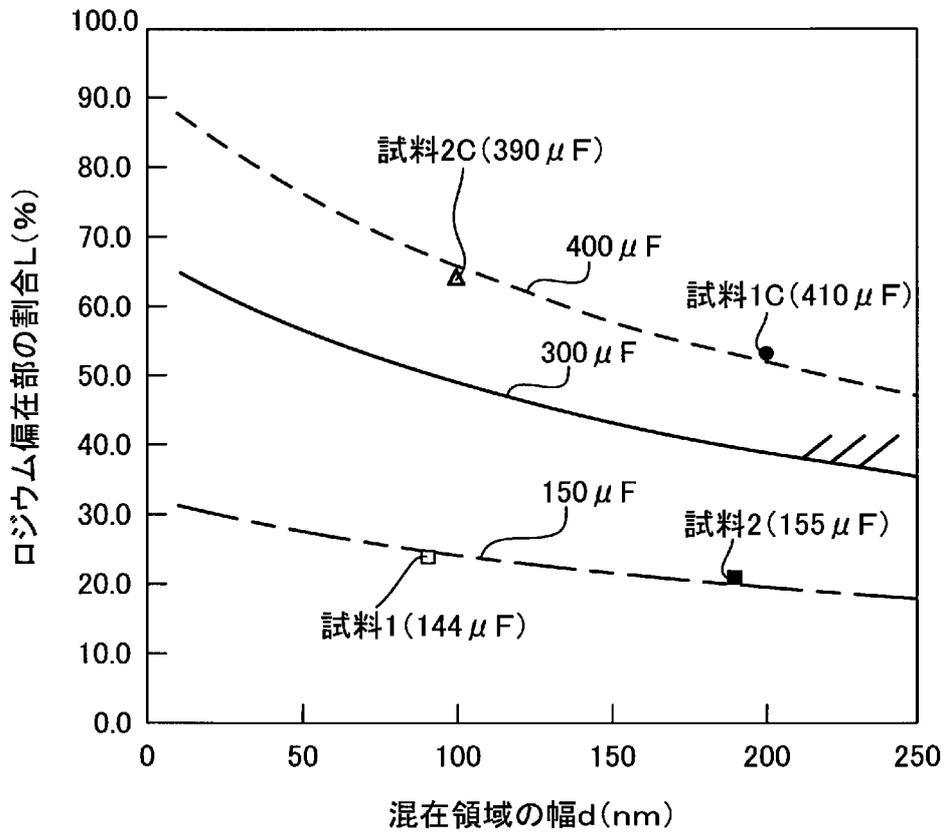
[図10]

(図10)



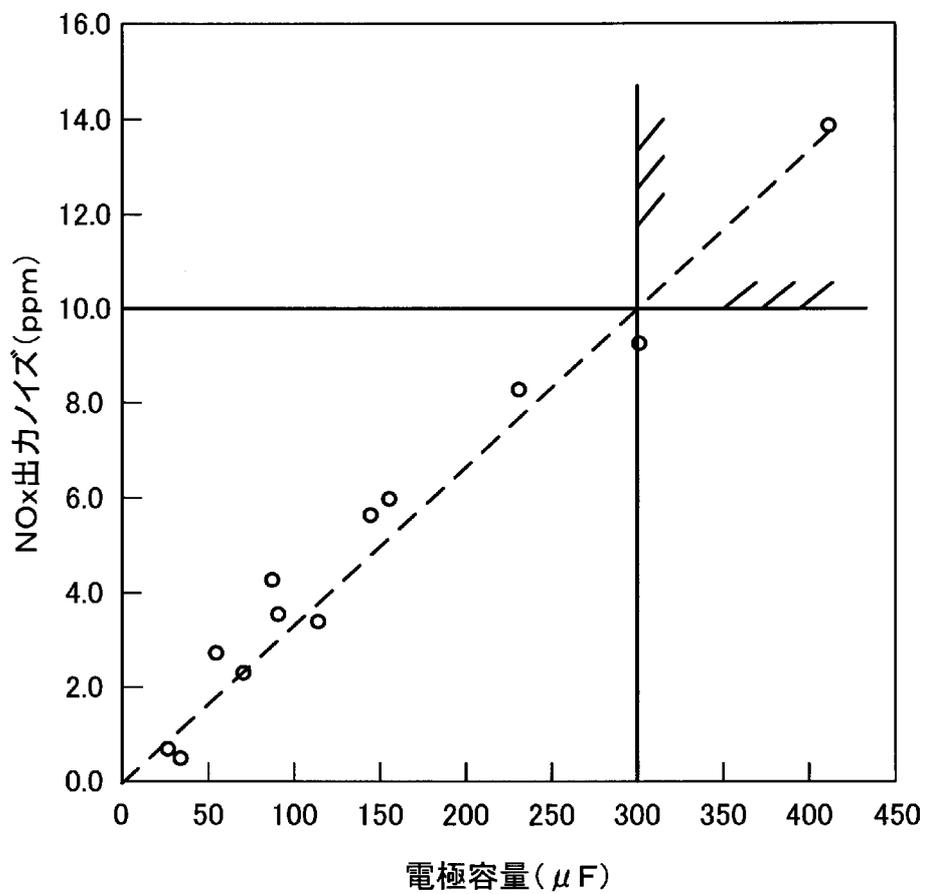
[図11]

(図 1 1)



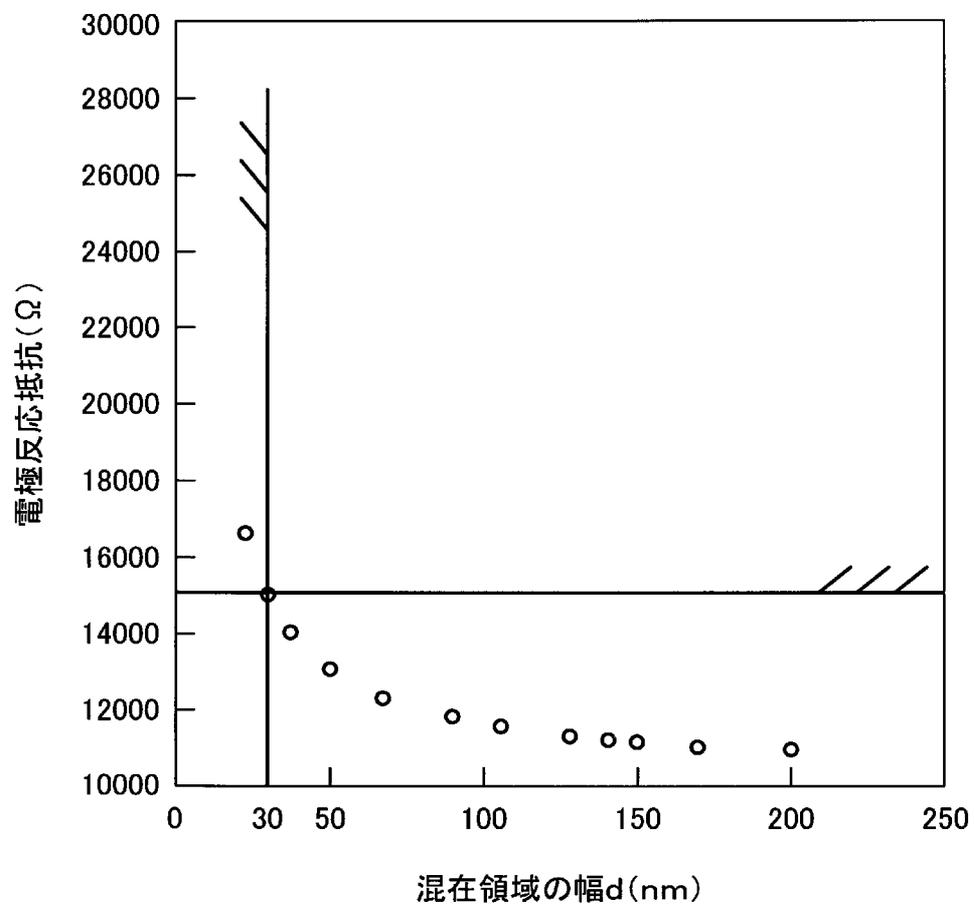
[図12]

(図 1 2)



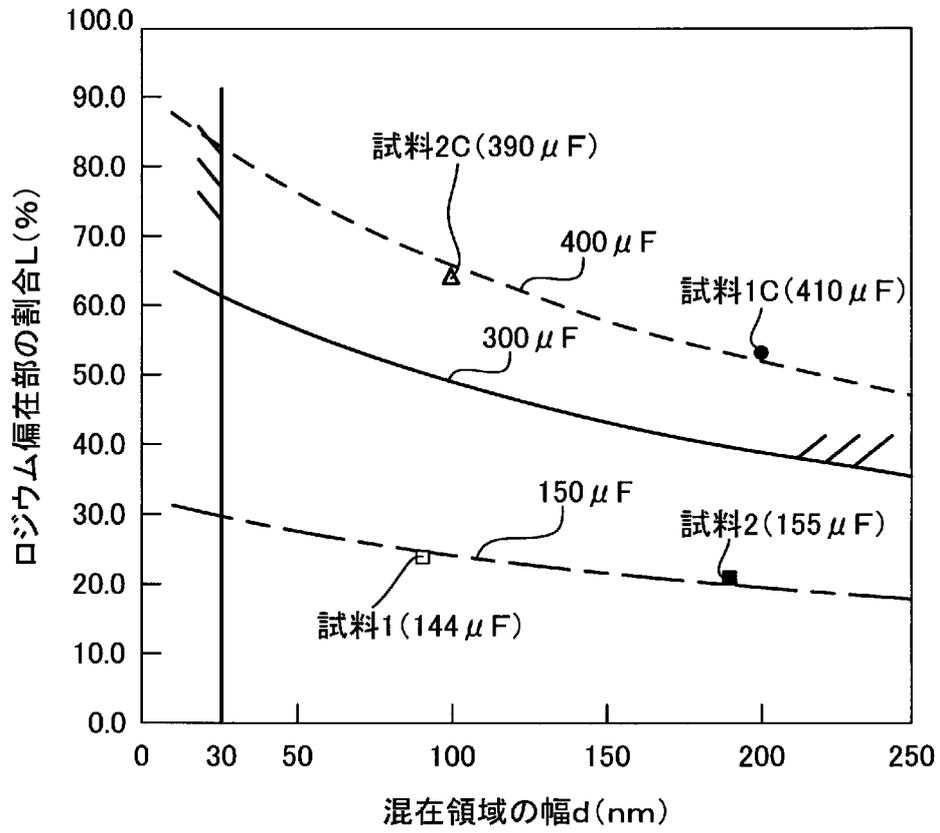
[図13]

(図 13)



[図14]

(図14)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/025956

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. G01N27/41 (2006.01) i, G01N27/416 (2006.01) i FI: G01N27/416331, G01N27/41325Z</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. G01N27/41, G01N27/416</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2020</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2020</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2020</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			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										
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																			
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2018-100879 A (DENSO CORPORATION) 28.06.2018 (2018-06-28), paragraphs [0017]-[0021], [0032]-[0055], fig. 1-7</td> <td align="center">1-6</td> </tr> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2017-150933 A (SOKEN INC.) 31.08.2017 (2017-08-31), claims, paragraphs [0016], [0037], fig. 2</td> <td align="center">1-2, 6</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2014-122878 A (DENSO CORPORATION) 03.07.2014 (2014-07-03), entire text, all drawings</td> <td align="center">1-6</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>WO 2014/080867 A1 (DENSO CORPORATION) 30.05.2014 (2014-05-30), entire text, all drawings</td> <td align="center">1-6</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2017-116530 A (DENSO CORPORATION) 29.06.2017 (2017-06-29), entire text, all drawings</td> <td align="center">1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2018-100879 A (DENSO CORPORATION) 28.06.2018 (2018-06-28), paragraphs [0017]-[0021], [0032]-[0055], fig. 1-7	1-6	X	JP 2017-150933 A (SOKEN INC.) 31.08.2017 (2017-08-31), claims, paragraphs [0016], [0037], fig. 2	1-2, 6	A	JP 2014-122878 A (DENSO CORPORATION) 03.07.2014 (2014-07-03), entire text, all drawings	1-6	A	WO 2014/080867 A1 (DENSO CORPORATION) 30.05.2014 (2014-05-30), entire text, all drawings	1-6	A	JP 2017-116530 A (DENSO CORPORATION) 29.06.2017 (2017-06-29), entire text, all drawings	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	JP 2018-100879 A (DENSO CORPORATION) 28.06.2018 (2018-06-28), paragraphs [0017]-[0021], [0032]-[0055], fig. 1-7	1-6																		
X	JP 2017-150933 A (SOKEN INC.) 31.08.2017 (2017-08-31), claims, paragraphs [0016], [0037], fig. 2	1-2, 6																		
A	JP 2014-122878 A (DENSO CORPORATION) 03.07.2014 (2014-07-03), entire text, all drawings	1-6																		
A	WO 2014/080867 A1 (DENSO CORPORATION) 30.05.2014 (2014-05-30), entire text, all drawings	1-6																		
A	JP 2017-116530 A (DENSO CORPORATION) 29.06.2017 (2017-06-29), entire text, all drawings	1-6																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>																
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>																			
<p>Date of the actual completion of the international search 13.08.2020</p>		<p>Date of mailing of the international search report 25.08.2020</p>																		
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/025956

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/111345 A1 (DENSO CORPORATION) 14.07.2016 (2016-07-14), entire text, all drawings	1-6
A	JP 2019-15632 A (DENSO CORPORATION) 31.01.2019 (2019-01-31), entire text, all drawings	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/025956

JP 2018-100879 A	28.06.2018	US 2018/0172626 A1 paragraphs [0025]-[0029], [0040]-[0063], fig. 1-7 DE 102017130692 A
JP 2017-150933 A	31.08.2017	US 2019/0049404 A1 claims, paragraphs [0026], [0053], fig. 2 CN 108700546 A
JP 2014-122878 A	03.07.2014	US 2015/0293051 A1 entire text, all drawings CN 104838259 A
WO 2014/080867 A1	30.05.2014	US 2015/0293051 A1 entire text, all drawings CN 104838259 A
JP 2017-116530 A	29.06.2017	US 2019/0004008 A1 entire text, all drawings
WO 2016/111345 A1	14.07.2016	US 2017/0370874 A1 entire text, all drawings
JP 2019-15632 A	31.01.2019	CN 110832315 A entire text, all drawings

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/41(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i FI: G01N27/416 331; G01N27/41 325Z		
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）） G01N27/41; G01N27/416 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-100879 A (株式会社デンソー) 28.06.2018 (2018-06-28) [0017]-[0021]、[0032]-[0055]、第1-7図	1-6
X	JP 2017-150933 A (株式会社SOKEN) 31.08.2017 (2017-08-31) 特許請求の範囲、[0016]、[0037]、第2図	1-2, 6
A	JP 2014-122878 A (株式会社デンソー) 03.07.2014 (2014-07-03) 全文、全図	1-6
A	WO 2014/080867 A1 (株式会社デンソー) 30.05.2014 (2014-05-30) 全文、全図	1-6
A	JP 2017-116530 A (株式会社デンソー) 29.06.2017 (2017-06-29) 全文、全図	1-6
A	WO 2016/111345 A1 (株式会社デンソー) 14.07.2016 (2016-07-14) 全文、全図	1-6
A	JP 2019-15632 A (株式会社デンソー) 31.01.2019 (2019-01-31) 全文、全図	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
13.08.2020	25.08.2020	
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/JP2020/025956

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2018-100879	A	28.06.2018	US 2018/0172626 A1 [0025]-[0029]、 [0040]-[0063]、 第1-7図		
				DE 102017130692 A		
JP	2017-150933	A	31.08.2017	US 2019/0049404 A1 特許請求の範囲、[0026]、[0053]、第2図		
				CN 108700546 A		
JP	2014-122878	A	03.07.2014	US 2015/0293051 A1 全文、全図		
				CN 104838259 A		
WO	2014/080867	A1	30.05.2014	US 2015/0293051 A1 全文、全図		
				CN 104838259 A		
JP	2017-116530	A	29.06.2017	US 2019/0004008 A1 全文、全図		
WO	2016/111345	A1	14.07.2016	US 2017/0370874 A1 全文、全図		
JP	2019-15632	A	31.01.2019	CN 110832315 A 全文、全図		