

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年4月2日(02.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/066713 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 41/87 (2006.01) *G01N 27/41* (2006.01)
C04B 37/00 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)
G01N 27/409 (2006.01) *G01N 27/419* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/036196

(22) 国際出願日: 2019年9月13日(13.09.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

PCT/JP2018/036239 2018年9月28日(28.09.2018) 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: 氏原 浩 佑 (**UJIHARA, Kousuke**); 〒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). 藤 ▲崎 ▼ 恵 実 (**FUJISAKI, Megumi**); 〒4678530

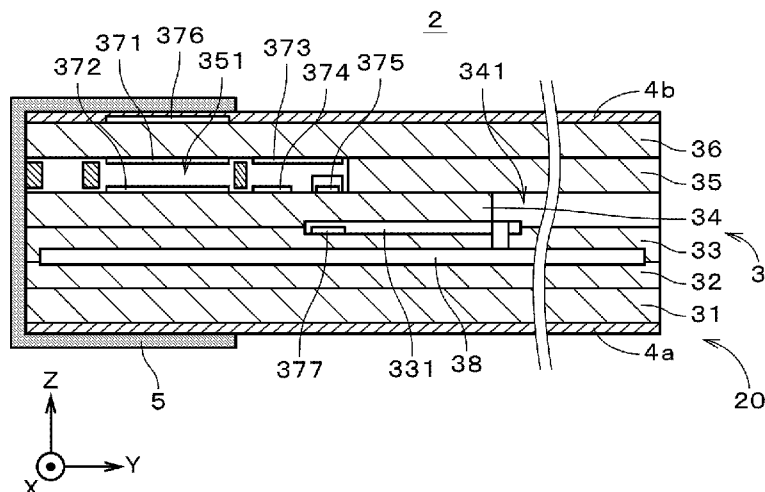
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 富田 崇 弘 (**TOMITA, Takahiro**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 松阪 正弘, 外(**MATSUSAKA, Masahiro** et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場1丁目11番9号 長堀八千代ビル6階 Osaka (JP).

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

(54) Title: SENSOR ELEMENT

(54) 発明の名称: センサ素子



(57) **Abstract:** This sensor element (2) is equipped with: a ceramic laminate (20) having a zirconia layer portion (3) and two alumina layer portions (4a, 4b) provided on the two sides of the zirconia layer portion (3), respectively; and a plurality of electrodes (371-377) provided to the ceramic laminate (20). At least one of the two alumina layer portions (4a, 4b) includes a Ti element. The zirconia layer portion (3) has a layer including a Zr element and a Ti element near the interface with the at least one alumina layer portion, said layer including 0.05-5.0% by mass of the Ti element. This makes it possible to suppress warping in the ceramic laminate (20) of the sensor element (2).

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: センサ素子 (2) は、ジルコニア層部 (3)、および、ジルコニア層部 (3) の両面にそれぞれ設けられた2つのアルミナ層部 (4 a, 4 b) を有するセラミック積層体 (20) と、セラミック積層体 (20) に設けられる複数の電極 (371~377) とを備える。2つのアルミナ層部 (4 a, 4 b) のうち少なくとも1つのアルミナ層部が、Ti元素を含み、ジルコニア層部 (3) が、当該少なくとも1つのアルミナ層部との界面近傍において、Zr元素およびTi元素を含む層を有し、当該層が、Ti元素を0.05~5.0質量%含む。これにより、センサ素子 (2) のセラミック積層体 (20) における反りを抑制することができる。

明 細 書

発明の名称： センサ素子

技術分野

[0001] 本発明は、センサ素子に関する。

背景技術

[0002] 従来、ジルコニアを用いたセンサが利用されている。例えば、特許第5104744号公報では、アルミナシートに設けた充填用貫通穴内に、ジルコニア材料からなるジルコニア充填部を設け、当該ジルコニア充填部の両表面に一对の電極を設けたガスセンサ素子が開示されている。また、特許第5198832号公報では、積層型の検出素子を備えるガスセンサが開示されており、当該検出素子は、ジルコニアを主成分とする固体電解質層を有する板状のセンサ機能部と、センサ機能部の両面上に積層されるとともに、アルミナを主成分とする基層から構成される板状の第1部および第2部とを備える。当該ガスセンサでは、第1部の基層と第2部の基層とが同程度の厚みとされ、検出素子の少なくとも一部に、センサ機能部の固体電解質層を中心に積層方向に対称的な構造をなす対称構造部が設けられる。これにより、素子全体の反りが抑制される。

[0003] なお、特開平8-15213号公報では、内燃機関排気系に設けられるヒータ付き酸素センサにおいて、内燃機関排気管の水分不発生温度に相当する所定の負荷量に達することを条件に酸素センサのヒータに通電を行う手法が開示されている。当該手法により、排気管に存在する水滴がセンサ素子に接触することによる素子割れが防止される。

[0004] ところで、センサ素子の製造等において、ジルコニア層部の両面に2つのアルミナ層部を形成したセラミック積層体を作製する場合、セラミック積層体において大きな反りが生じてしまう。この場合、例えば、センサ素子を用いたセンサの組立等において支障が生じてしまう。

発明の概要

- [0005] 本発明は、センサ素子に向けられており、センサ素子のセラミック積層体における反りを抑制することを目的としている。
- [0006] 本発明に係る一のセンサ素子は、ジルコニア層部、および、前記ジルコニア層部の両面にそれぞれ設けられた2つのアルミナ層部を有するセラミック積層体と、前記セラミック積層体に設けられる複数の電極とを備え、前記2つのアルミナ層部のうち少なくとも1つのアルミナ層部が、Ti元素を含み、前記ジルコニア層部が、前記少なくとも1つのアルミナ層部との界面近傍において、Zr元素およびTi元素を含む層を有し、前記層が、Ti元素を0.05～5.0質量%含む。
- [0007] 本発明によれば、センサ素子のセラミック積層体における反りを抑制することができる。
- [0008] 本発明の一の好ましい形態では、前記層の厚さが、5～100 μm である。
- [0009] 本発明の他の好ましい形態では、前記少なくとも1つのアルミナ層部が、遷移金属、希土類、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれかに含まれる他の元素をさらに含む。
- [0010] 本発明の他の好ましい形態では、前記2つのアルミナ層部の双方がTi元素を含む。
- [0011] 本発明の他の好ましい形態では、前記ジルコニア層部および前記2つのアルミナ層部が、共焼成により形成される。
- [0012] 本発明の他の好ましい形態では、センサ素子が、前記セラミック積層体の一部を覆う多孔質保護部をさらに備える。
- [0013] 上述の目的および他の目的、特徴、態様および利点は、添付した図面を参照して以下に行うこの発明の詳細な説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]ガスセンサを示す図である。
- [図2]センサ素子の構造を示す断面図である。
- [図3]アルミナ層部とジルコニア層部との界面近傍を示す断面図である。

[図4]セラミック積層体を示す図である。

[図5]反りが生じたセラミック積層体を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 図1は、本発明の一の実施の形態に係るガスセンサ1を示す図である。ガスセンサ1は、被測定ガスに含まれる所定のガス成分の濃度の測定に用いられる。一例では、ガスセンサ1は、自動車の排ガスに含まれるNO_x等の濃度の測定に用いられる。被測定ガスが排ガスである場合、ガスセンサ1は、例えば自動車の排ガス管に取り付けられる。

[0016] ガスセンサ1は、センサ本体11と、外部接続部12と、チューブ13とを備える。チューブ13は、センサ本体11と外部接続部12とを接続する複数のリード線を覆う。外部接続部12は、複数のリード線にそれぞれ接続された複数の端子電極（図示省略）を備える。端子電極は、リード線を介して後述のセンサ素子2の電極と導通する。外部接続部12は、例えば自動車の制御ユニットに接続される。制御ユニットにより、センサ素子2に対して電流が供給されるとともに、センサ素子2からの信号が受信される。

[0017] センサ本体11は、センサ素子2と、本体筒状部111と、保護カバー112とを備える。センサ素子2は、長尺の板状であり、被測定ガスから所定のガス成分の濃度を測定する。センサ素子2の構造については後述する。本体筒状部111は、センサ素子2を内部に収容する筒状部材である。センサ素子2の一方の端部（図1中の下側の端部であり、以下、「先端部」という。）は、本体筒状部111から外側に配置されており、保護カバー112は、センサ素子2の先端部の周囲を囲む。保護カバー112には、被測定ガスを流通させるための貫通孔が形成される。

[0018] 図2は、センサ素子2の構造を示す断面図である。図2では、互いに直交するX方向、Y方向およびZ方向を矢印で示している。既述のように、センサ素子2は長尺の板状であり、図2中のY方向がセンサ素子2の長手方向であり、X方向がセンサ素子2の幅方向である。また、後述するように、センサ素子2は、複数の層（またはシート）が積層されて形成されており、図2

中のZ方向が積層方向である。図2では、幅方向に垂直な断面を示している。

[0019] センサ素子2は、素子本体20と、素子本体20の一部を覆う多孔質保護部5とを備える。素子本体20は、ジルコニア層部3と、2つのアルミナ層部4a、4bとを備える。素子本体20では、ジルコニア層部3の両面（積層方向を向く面）に2つのアルミナ層部4a、4bがそれぞれ設けられる。後述するように、ジルコニア層部3およびアルミナ層部4a、4bは、主としてセラミックにより形成されており、素子本体20は、セラミック積層体である。

[0020] ジルコニア層部3は、第1基板層31と、第2基板層32と、第3基板層33と、第1固体電解質層34と、スペーサ層35と、第2固体電解質層36とを備える。第1基板層31、第2基板層32、第3基板層33、第1固体電解質層34、スペーサ層35および第2固体電解質層36は、（-Z）側から（+Z）方向に向かってこの順序で積層される。

[0021] ジルコニア層部3に含まれる複数の層31～36は、いずれもジルコニア（ ZrO_2 ）を主成分とするセラミックにより形成される。ここで、各層31～36の主成分は、当該層31～36の全体に対して50質量%以上含まれる成分を意味する。以下同様である。各層31～36は緻密な構造を有し、気密性を有する。ジルコニアを主成分とするジルコニア層部3（および各層31～36）は、酸素イオン伝導性を有する。ジルコニア層部3において、酸素イオン伝導性をより確実に発揮させるという観点では、ジルコニア層部3は、ジルコニア層部3の全体に対してジルコニアを65質量%以上含むことが好ましく、80質量%以上含むことがより好ましい。後述するように、ジルコニア層部3は、例えば、各層31～36に対応するセラミックグリーンシートに所定の加工およびパターンの印刷等を行い、これらのシートを積層した後、焼成して一体化させることにより作製される。

[0022] ジルコニア層部3において、先端部側（（-Y）側）の部位には、スペーサ層35の一部を除去して形成された空間351が設けられており、当該空

間351には、複数の電極371～375が設けられる。また、第2固体電解質層36の(+Z)側の面にも電極376が形成される。電極376の周りには、被測定ガスからポンピングした酸素を外部に放出するための貫通孔を設けてある。ジルコニア層部3における、先端部から(+Y)側に離れた部位では、第3基板層33とスペーサ層35との間に空間341が設けられる。空間341は、第1固体電解質層34の側面で区画される。空間341の近傍において、第3基板層33と第1固体電解質層34の間には、多孔質セラミック層331や電極377が設けられる。これらの電極371～377のうち、少なくとも一部の電極は、多孔質サーメット電極（例えば、PtとZrO₂とのサーメット電極）として形成される。

[0023] ジルコニア層部3は、ヒータ部38をさらに備える。ヒータ部38は、第2基板層32と第3基板層33との間に設けられる。ヒータ部38は、電気抵抗体をアルミナ等の絶縁体で覆うことにより形成される。電気抵抗体には、図示省略のコネクタ電極から電流が供給される。ヒータ部38がジルコニア層部3を、例えば、600℃以上に加熱することにより、固体電解質層34、36における酸素イオン伝導性が高められる。

[0024] ジルコニア層部3では、電極371～377および固体電解質層34、36等により、電気化学的ポンプセルや電気化学的センサセルが実現される。上記空間351には、図示省略のガス導入口から被測定ガスが導入され、ポンプセルおよびセンサセルが協働することにより、被測定ガスのNO_x濃度が測定される。以上のように、センサ素子2では、ジルコニア層部3における酸素イオン伝導性を利用した測定が行われる。なお、センサ素子2におけるNO_x濃度の測定原理については周知であるため、ここでは説明を省略する。

[0025] ジルコニア層部3における上記層31～36の個数は、センサ素子2の設計に応じて適宜変更されてよい。典型的には、ジルコニア層部3は、ジルコニアを主成分とする複数の層を含む。素子本体20の製造を容易に行うという観点では、積層方向におけるジルコニア層部3の厚さの下限值は、例えば

400 μm であり、好ましくは500 μm である。素子本体20の小型化を図るという観点では、ジルコニア層部3の厚さの上限値は、例えば1800 μm であり、好ましくは1600 μm である。

[0026] アルミナ層部4aは、第1基板層31の(−Z)側の面に接し、典型的には、当該面の全体を覆う。アルミナ層部4bは、第2固体電解質層36の(+Z)側の面に接し、典型的には、当該面の全体を覆う。2つのアルミナ層部4a, 4bは、いずれもアルミナ(Al_2O_3)を主成分とするセラミックにより形成される。アルミナ層部4a, 4bによりジルコニア層部3が保護される。アルミナ層部4a, 4bにおいて、ある程度の強度を確保するという観点では、各アルミナ層部4a, 4bは、当該アルミナ層部4a, 4bの全体に対してアルミナを65質量%以上含むことが好ましく、80質量%以上含むことがより好ましい。

[0027] 素子本体20の製造を容易に行うという観点では、積層方向における各アルミナ層部4a, 4bの厚さの下限值は、例えば10 μm であり、好ましくは20 μm であり、より好ましくは30 μm である。素子本体20の小型化を図るという観点では、アルミナ層部4a, 4bの厚さの上限値は、例えば700 μm であり、好ましくは600 μm であり、より好ましくは500 μm である。好ましくは、2つのアルミナ層部4a, 4bの厚さは、ほぼ同じであり、例えば、一方のアルミナ層部の厚さが、他方のアルミナ層部の厚さの80%以上かつ120%以下である。素子本体20の設計によっては、2つのアルミナ層部4a, 4bの厚さが、上記範囲を超えて異なってもよい。

[0028] ジルコニア層部3の厚さT1と、各アルミナ層部4a, 4bの厚さT2との比の値($T1/T2$)の下限值は、例えば0.1であり、好ましくは0.2であり、より好ましくは0.4である。上記比の値の上限値は、例えば2.5であり、好ましくは2.4であり、より好ましくは2.3である。アルミナ層部4a, 4bにおいて、ある程度の強度を確保するという観点では、アルミナ層部4a, 4bの開気孔率の上限値は、例えば10%であり、好ましくは

5 %である。アルミナ層部 4 a, 4 b の開気孔率の下限值は、例えば 0. 1 %であり、好ましくは 0. 3 %である。開気孔率は、例えばアルキメデス法により測定可能である。アルミナ層部 4 a, 4 b の材料の詳細については後述する。

[0029] 既述のように、センサ素子 2 は、多孔質保護部 5 を備える。多孔質保護部 5 は、素子本体 20 における先端部側（（－Y）側）の部位の表面を覆う。具体的には、素子本体 20 の（－Z）側の面の先端部側、（＋Z）側の面の先端部側、（－X）側の面の先端部側、（＋X）側の面の先端部側、および、（－Y）側の面の全体が、多孔質保護部 5 により覆われる。多孔質保護部 5 は、例えば、アルミナ、ジルコニア、スピネル、コージェライト、チタニアまたはマグネシア等の多孔質セラミックにより形成される。本実施の形態では、多孔質保護部 5 がアルミナにより形成される。この場合、アルミナ層部 4 a, 4 b と多孔質保護部 5 とが共にアルミナを含むことにより、両者間の密着力を向上することが可能となる。

[0030] 多孔質保護部 5 は、素子本体 20 における先端部側の部位を保護する。仮に、被測定ガス中の水分等がジルコニア層部 3 に付着した場合、付着部分が局所的に急激に冷却されることにより、ジルコニア層部 3 が熱衝撃を受け、クラックが発生する可能性がある。一方、多孔質保護部 5 が設けられるセンサ素子 2 では、被測定ガス中の水分等がジルコニア層部 3 に付着することが防止され、ジルコニア層部 3 におけるクラックの発生が抑制される。また、多孔質保護部 5 により、被測定ガスに含まれるオイル成分等が、素子本体 20 の表面上の電極に付着することも防止され、当該電極の劣化が抑制される。なお、センサ素子 2 では、ジルコニア層部 3 における既述のガス導入口が多孔質保護部 5 により覆われるが、多孔質保護部 5 が多孔質体により形成されたため、被測定ガスは多孔質保護部 5 を通過してガス導入口に到達可能である。

[0031] 素子本体 20 を適切に保護するという観点では、多孔質保護部 5 の厚さの下限值は、例えば 100 μ m であり、好ましくは 200 μ m である。センサ

素子2の小型化を図るという観点では、多孔質保護部5の厚さの上限値は、例えば1000 μ mであり、好ましくは900 μ mである。被測定ガスをジルコニア層部3のガス導入口に適切に導くという観点では、多孔質保護部5の開気孔率の下限値は、例えば5%であり、好ましくは10%である。多孔質保護部5において、ある程度の強度を確保するという観点では、多孔質保護部5の開気孔率の上限値は、例えば85%であり、好ましくは80%である。

[0032] 次に、アルミナ層部4a, 4bの材料の詳細について説明する。以下の説明では、2つのアルミナ層部4a, 4bを区別しない場合に、アルミナ層部4a, 4bを「アルミナ層部4」と総称する。アルミナ層部4は、アルミナを主成分とするとともに、添加元素をさらに含む。ここで、添加元素は、アルミナを構成するAl（アルミニウム）およびO（酸素）以外の元素であり、遷移金属、希土類、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれかに含まれる元素（ただし、Zr（ジルコニウム）、Y（イットリウム）、Mg（マグネシウム）およびCa（カルシウム）を除く。）である。アルミナ層部4が、遷移金属、希土類、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれかに含まれる2種類以上の元素を含んでもよい。

[0033] 好ましい添加元素は、Ti（チタン）、Na（ナトリウム）、Sc（スカンジウム）、V（バナジウム）、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）、Zn（亜鉛）、Sr（ストロンチウム）、Nb（ニオブ）、Mo（モリブデン）、Ba（バリウム）、La（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジウム）およびYb（イットルビウム）のいずれかの元素である。

[0034] より好ましい添加元素は、Ti元素である。一例では、アルミナ層部4は、チタニア（TiO₂）を含む。アルミナ層部4は、添加元素であるTi元素に加えて、遷移金属、希土類、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれかに含まれるとともに、Ti元素とは異なる他の元素をさらに含んでよい。当該他の元素として、Zr、Y、MgおよびCaを例示することができる。

。一例では、これらの元素は、アルミナ層部4において、酸化物（ジルコニア、イットリア、マグネシアおよびカルシア）またはAlやTiとの複合酸化物として存在する。また、後述の反応層39に当該他の元素が含まれてもよい。アルミナ層部4が、Ti元素に加えてMgを含む場合には、素子本体20の機械的強度（ここでは、曲げ強度）を向上することが可能となる。

[0035] セラミック積層体である素子本体20では、アルミナ層部4が、アルミナを主成分とするとともに、添加元素をさらに含むことにより、素子本体20における反り、すなわち、センサ素子2における反りを抑制することができる。これにより、ガスセンサ1の組立に支障が生じることが防止される。素子本体20において反りが抑制される理由は必ずしも明確ではないが、アルミナ層部4が添加元素を含む素子本体20では、各アルミナ層部4とジルコニア層部3との界面近傍において、図3に示すように、Zr元素と添加元素とを含む反応相の層39（以下、「反応層39」という。）が生成される。ここでは、反応層39は、ジルコニア層部3の一部であるものとする。反応層39は、アルミナ層部4と接する層である。素子本体20では、反応層39の存在が、反りの抑制に寄与している可能性がある。反応層39の熱膨張係数は、アルミナ層部4の熱膨張係数とジルコニア層部3の反応層39を除く部分の熱膨張係数との間の値であると考えられ、この場合、反応層39は、アルミナ層部4とジルコニア層部3との熱膨張差を緩和する。

[0036] 反応層39の厚さは、アルミナ層部4が接する層31、36の厚さよりも十分に小さく、好ましくは5～100 μm である。反応層39が100 μm よりも厚くなると、ジルコニア層部3における酸素イオン伝導性が低下する可能性がある。反応層39が5 μm よりも薄くなると、素子本体20における反りが大きくなる、または、ジルコニア層部3とアルミナ層部4とが剥離する可能性がある。反応層39の厚さは、より好ましくは10～50 μm である。反応層39の特定では、例えば、素子本体20の側面（積層方向に沿う面）が鏡面研磨され、研磨面に対してエネルギー分散形X線分光器（EDS）における面分析が行われる。そして、Zr元素および添加元素が混在す

る領域が、反応層 39 として特定される。また、当該領域の厚さが、反応層 39 の厚さとして取得される。原則として、ジルコニア層部 3 のアルミナ層部 4 と接する層 31, 36 において反応層 39 を除く部分は、添加元素（好ましい例では、Ti 元素）を含まない、すなわち、当該層 31, 36 は、添加元素が不存在である層を含む。

[0037] 添加元素が、Ti 元素である例では、Zr 元素と Ti 元素とを一様に含む反応層 39 が生成される。一例では、ジルコニア層部 3 におけるジルコニアの結晶構造に Ti 元素が固溶して反応層 39 が形成される。反応層 39 では、チタニアの結晶が混在していてもよい。反応層 39 は、Zr 元素および Ti 元素を含む層であればよい。反応層 39 は、Ti 元素を 0.05~5.0 質量%含むことが好ましく、0.05~3.5 質量%含むことがより好ましい。これにより、素子本体 20 における反りをより確実に抑制することができる。Ti 元素が適切に分散した反応層 39 を形成して、反りをさらに抑制するには、反応層 39 における Ti 元素の割合は、0.1 質量%以上であることが好ましい。また、素子本体 20 の強度を向上するには、反応層 39 における Ti 元素の割合は、3.0 質量%以下であることが好ましい。反応層 39 における Ti 元素の割合は、例えば、上記 EDS における面分析により取得することが可能である。アルミナ層部 4 に含まれる Ti 元素のジルコニア層部 3（反応層 39）への拡散により、アルミナ層部 4 おいて反応層 39 の近傍では、Ti 元素の質量割合が、他の部位よりも局所的に低くなる場合がある。すなわち、アルミナ層部 4 では、Ti 元素の質量割合が他の部位よりも低い層が、反応層 39 との界面近傍に設けられる場合がある。反応層 39 の生成において、Zr 元素が、アルミナ層部 4 に拡散してもよい。

[0038] 添加元素が、Ti 元素である場合、アルミナ層部 4 は、Ti 元素を酸化物換算で（典型的には、TiO₂として）0.1 質量%以上含むことが好ましい。これにより、Ti 元素が適切に分散した反応層 39 を形成することができる。Ti 元素がより均等に分散した反応層 39 を形成するには、アルミナ層部 4 が、Ti

元素を酸化物換算で0.5質量%以上含むことが好ましく、1.0質量%以上含むことがより好ましい。また、アルミナ層部4に含まれるTi元素が過度に多い場合には、機械的強度を確保するためのアルミナの量が少なくなってしまう。したがって、素子本体20における、ある程度の機械的強度を確保するには、アルミナ層部4におけるTi元素の質量割合が、酸化物換算で10質量%以下であることが好ましく、9質量%以下であることがより好ましく、8質量%以下であることがより一層好ましい。

[0039] なお、センサ素子2の設計によっては、素子本体20の一部（上記の例では、先端部）を覆う多孔質保護部5が省略され、添加元素を含むアルミナ層部により、素子本体20の当該一部が覆われてもよい。この場合、図2の素子本体20では、(−X)側の面の先端部側、(+X)側の面の先端部側、および、(−Y)側の面の全体をそれぞれ覆うアルミナ層部が、アルミナ層部4a, 4bに加えて形成される。アルミナ層部も耐被水性に優れるため、被測定ガス中の水分等が素子本体20に付着した場合に、クラックの発生を抑制することができる。

[0040] センサ素子2の製造では、まず、ジルコニア層部3に含まれる層31～36と同数の未焼成のセラミックグリーンシートが準備される。これらのセラミックグリーンシートは、上記層31～36となる予定のものであり、ジルコニア原料を主成分とするジルコニアグリーンシートである。ジルコニアグリーンシートは、ジルコニア原料以外に、有機バインダ、有機溶剤等を含む（後述のアルミナグリーンシートにおいて同様）。各ジルコニアグリーンシートには、対応する層31～36の設計に従った電極、絶縁層、抵抗発熱体等のパターンが印刷される。

[0041] また、2つの未焼成のセラミックグリーンシートが準備される。これらのセラミックグリーンシートは、アルミナ層部4a, 4bとなる予定のものであり、アルミナ原料を主成分とするとともに添加元素を含むアルミナグリーンシートである。添加元素は、例えばチタニア等の酸化物としてアルミナグリーンシートに含まれる。続いて、接着ペーストをグリーンシート間に介在

させつつ、1つのアルミナグリーンシート、上記層3 1～3 6に対応する複数のジルコニアグリーンシート、および、1つのアルミナグリーンシートを順に積層することにより積層体を得られる。接着ペーストは、例えば、ジルコニアの粉末、バインダおよび有機溶剤を含む。

[0042] 典型的には、当該積層体では、焼成前の状態である複数の素子本体が配列される。当該積層体を切断することにより、焼成前の各素子本体を取り出し、所定の焼成温度（焼成時の最高温度であり、例えば、1300～1500℃）で焼成することにより、素子本体20が得られる。このようにして、素子本体20におけるジルコニア層部3および2つのアルミナ層部4 a, 4 bが、共焼成により一体的に形成される。

[0043] なお、アルミナを主成分とするとともに添加元素を含むペーストを、ジルコニア層部3の両面となるジルコニアグリーンシートの面に塗布することにより、焼成前のアルミナのシートが形成されてもよい。また、素子本体20は、必ずしも共焼成により形成される必要はなく、例えば、ジルコニア層部3およびアルミナ層部4 a, 4 bを焼成により個別に作製した後、接着ペーストを介してジルコニア層部3およびアルミナ層部4 a, 4 bを積層し、再度焼成が行われてもよい。

[0044] 焼成体である素子本体20が得られると、素子本体20の表面の一部に多孔質保護部5が形成される。多孔質保護部5は、例えば、プラズマガンを用いたプラズマ溶射により形成される。プラズマ溶射では、例えば、アルミナ粉末を含む溶射材料がキャリアガスと共に、素子本体20における先端部側（（-Y）側）の部位の表面に吹き付けられる。具体的には、素子本体20の（-Z）側の面の先端部側、（+Z）側の面の先端部側、（-X）側の面の先端部側、（+X）側の面の先端部側、および、（-Y）側の面の全体に溶射材料が吹き付けられ、多孔質保護部5が形成される。これにより、センサ素子2が完成する。

[0045] ところで、共焼成により素子本体20を作製する場合、アルミナ層部4 a, 4 bとなるアルミナグリーンシートの焼成収縮曲線と、ジルコニア層部3

となるジルコニアグリーンシートの焼成収縮曲線とが近似することが好ましい。ここで、焼成収縮曲線は、焼成時の温度上昇に伴うグリーンシートの収縮率（収縮した長さの、初期長さに対する比率）の変化を示す。焼成途上のグリーンシートの収縮率が2%以上となる際の温度を収縮開始温度として、例えば、アルミナグリーンシートの収縮開始温度とジルコニアグリーンシートの収縮開始温度との差（絶対値）がある程度近似し、かつ、実際の焼成温度におけるアルミナグリーンシートの収縮率とジルコニアグリーンシートの収縮率との差（絶対値）がある程度近似する場合に、2つの焼成収縮曲線が近似しているといえる。焼成収縮曲線（収縮開始温度および焼成温度における収縮率）は、熱機械分析装置（TMA）を用いて測定可能である。

[0046] アルミナグリーンシートの焼成収縮曲線と、ジルコニアグリーンシートの焼成収縮曲線とが近似する場合、共焼成における昇温時に、アルミナグリーンシートとジルコニアグリーンシートとがほぼ同時に収縮を開始し、焼成温度（最高温度）に到達した際においても、両者の収縮量はほぼ同じである。したがって、素子本体20における反りをさらに抑制することが可能となる。例えば、Ti元素を含まないアルミナグリーンシートの焼成収縮曲線は、ジルコニアグリーンシートの焼成収縮曲線と近似しないが、Ti元素（例えばチタニア）を添加元素として含むアルミナグリーンシートでは、焼成収縮曲線がジルコニアグリーンシートの焼成収縮曲線と近似する。素子本体20における反りをより確実に抑制するには、アルミナグリーンシートの収縮開始温度とジルコニアグリーンシートの収縮開始温度との差は、70℃以下であることが好ましく、50℃以下であることがより好ましく、30℃以下であることがより一層好ましい。また、焼成温度におけるアルミナグリーンシートの収縮率とジルコニアグリーンシートの収縮率との差は、大きく相違することはないが、反りをより確実に抑制するには、当該差は4%ポイント以下であることが好ましく、3%ポイント以下であることがより好ましく、2%ポイント以下であることがより一層好ましい。

[0047] 上記のように助剤（添加剤）によりアルミナグリーンシートの焼成収縮曲

線を調整する場合、助剤に含まれる元素が共焼成においてジルコニア層部3に拡散することがある。この場合に、助剤の種類や量によっては、助剤に含まれる元素のジルコニア層部3への拡散により、素子本体20の特性に影響が生じる（例えば、ジルコニア層部3における酸素イオン伝導性が低下する）可能性がある。これに対し、焼成体である素子本体20において、反応層39がTi元素を0.05～5.0質量%含むように、Ti元素を含む助剤を適切な量だけ添加したアルミナグリーンシートを利用する場合には、素子本体20の特性に影響が生じることを抑制しつつ、共焼成における素子本体20の反りを抑制することが可能となる。

[0048] <実施例>

（セラミック積層体の作製）

次に、セラミック積層体の実施例について述べる。ここでは、図4に示すように、ジルコニア層部83が4個の層831を含み、ジルコニア層部83の両面に2つのアルミナ層部84をそれぞれ形成したセラミック積層体8を作製した。

[0049] セラミック積層体8の作製では、まず、アルミナの粉末、助剤であるチタニアの粉末、他の助剤の粉末、可塑剤および有機溶剤を秤量し、これらの材料をポットミルを用いて10時間混合した。これにより、アルミナグリーンシートの原料となる混合物を得た。当該混合物におけるアルミナ（ Al_2O_3 ）、チタニア（ TiO_2 ）および他の助剤（ SiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 ）の混合比は表1の「組成」に示す通りである。

[0050]

[表1]

	組成 [mass%]					
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	ZrO ₂	MgO	Y ₂ O ₃
実施例1	98	2	—	—	—	—
実施例2	99.9	0.1	—	—	—	—
実施例3	90	10	—	—	—	—
実施例4	96	2	—	—	2	—
実施例5	92	2	—	—	6	—
実施例6	95	1	—	—	4	—
実施例7	97	2	—	1	—	—
実施例8	89	11	—	—	—	—
比較例1	100	0	—	—	—	—
比較例2	98	—	2	—	—	—
比較例3	98	—	—	2	—	—
比較例4	98	—	—	—	2	—
比較例5	98	—	—	—	—	2

[0051] また、ポリビニルブチラール（PVB）樹脂および有機溶剤を含むバインダ溶液を、上記の混合物に追加し、さらに10時間混合した。その後、所定の手法で粘度調整を行い、テープ成形法によりアルミナグリーンシートを得た。アルミナグリーンシートの厚さは、250 μ mである。また、ジルコニア原料を含むジルコニアグリーンシートを、アルミナグリーンシートと同様の作業により得た。ジルコニアグリーンシートの厚さは、250 μ mである。

[0052] 続いて、ジルコニアの粉末、バインダおよび有機溶剤を含む接着ペーストを、スクリーン印刷によりグリーンシートに塗布した。そして、接着ペース

トをグリーンシート間に介在させつつ、1個のアルミナグリーンシート、4個のジルコニアグリーンシート、および、1個のアルミナグリーンシートを順に積層することにより、積層体を形成した。積層体の厚さは、1.5 mmであった。なお、電極等のパターンの印刷は省略した。その後、当該積層体を(85 mm×5 mm)の大きさに切断し、1400℃で焼成した。これにより、実施例1～8のセラミック積層体8を得た。また、比較例1～5のセラミック積層体8も、同様の作業により作製した。表1のように、比較例1～5のセラミック積層体8では、アルミナグリーンシートが、添加元素の原料であるチタニアを含んでいない。

[0053] 次に、実施例1～8、並びに、比較例1～5のセラミック積層体8に対して各種測定を行った。表2では、測定結果を示している。

[0054]

[表2]

	測定結果							
	開気孔率	収縮開始 温度	反り [μ m]	反応層	反応層の 厚さ [μ m]	反応層における Ti元素の割合 [mass%]	曲げ強度 (最大荷重) [N]	耐被水性 [μ L]
実施例1	○	○	200	あり	40	0.4	220	60
実施例2	○	○	250	あり	5	0.05	210	60
実施例3	○	○	230	あり	100	3.0	200	55
実施例4	○	◎	140	あり	30	0.2	250	70
実施例5	○	◎	120	あり	30	0.2	260	75
実施例6	○	◎	170	あり	20	0.1	230	65
実施例7	○	○	250	あり	30	0.2	200	50
実施例8	△	○	240	あり	100	3.5	150	5
比較例1	△	△	900	なし	0	0	220	60
比較例2	×	×	—	—	—	—	—	—
比較例3	△	×	—	—	—	—	—	—
比較例4	○	△	900	なし	0	0	220	50
比較例5	×	×	—	—	—	—	—	—

[0055] (開気孔率の測定)

開気孔率の測定は、アルミナグリーンシートを焼成して得た、単体のアル

ミナ層部 84 に対して、アルキメデス法により行った。表 2 の「開気孔率」では、アルミナ層部 84 の開気孔率が 0 % 以上 4 % 未満であるセラミック積層体 8 に「○」を付し、4 % 以上 10 % 未満であるセラミック積層体 8 に「△」を付し、10 % 以上であるセラミック積層体 8 に「×」を付している。助剤として SiO_2 および Y_2O_3 をそれぞれ含む比較例 2 および 5 のセラミック積層体 8 では、アルミナ層部 84 の開気孔率が 10 % 以上となる（緻密性が低下する）のに対し、実施例 1～8、並びに、比較例 1、3 および 4 のセラミック積層体 8 では、開気孔率が 10 % 未満となり、緻密なアルミナ層部 84 が得られた。

[0056] （収縮開始温度の測定）

収縮開始温度の測定では、実施例 1～8、並びに、比較例 1～5 におけるアルミナグリーンシートを単体で焼成する際の収縮開始温度を、熱機械分析装置（TMA）を用いて測定した。収縮開始温度は、グリーンシートの収縮率が 2 % 以上となる際の温度とした。また、ジルコニアグリーンシートを単体で焼成する際の収縮開始温度も測定し、アルミナグリーンシートの収縮開始温度とジルコニアグリーンシートの収縮開始温度との差を求めた。表 2 の「収縮開始温度」では、アルミナグリーンシートの収縮開始温度とジルコニアグリーンシートの収縮開始温度との差の絶対値（以下、単に「収縮開始温度の差」という。）が 30℃ 以下であるセラミック積層体 8 に「◎」を付し、30℃ よりも大きく、かつ、50℃ 以下であるセラミック積層体 8 に「○」を付し、50℃ よりも大きく、かつ、70℃ 以下であるセラミック積層体 8 に「△」を付し、70℃ よりも大きいセラミック積層体 8 に「×」を付している。実施例 1～8 では、収縮開始温度の差が 50℃ 以下であるのに対し、比較例 1～5 では、収縮開始温度の差が 50℃ よりも大きくなった。比較例 2、3 および 5 では、収縮開始温度の差が 70℃ よりも大きくなり、セラミック積層体 8 において、アルミナ層部 84 とジルコニア層部 83 との剥離が生じた。したがって、比較例 2、3 および 5 については、表 2 における他の測定を行わなかった。

[0057] (反りの測定)

図5では、反りが生じたセラミック積層体8を二点鎖線で示している。反りの測定では、一方のアルミナ層部84を下側に配置した状態で、セラミック積層体8を水平な設置面上に載置し、3D形状測定機(キーエンス社製、VR-3000)を用いて、他方のアルミナ層部84の上方を向く面の全体をスキャンした。平均段差モードで設置面を基準面として設定し、アルミナ層部84の上記面において長手方向の80%以上の範囲、および、幅方向(短手方向)の30%以上の範囲の領域を測定面として設定した。そして、測定面の最大高さから最小高さを引いて得た値を、反りとして算出した。

[0058] 表2に示すように、実施例1~8のセラミック積層体8では、反りが300 μ m以下であるのに対し、比較例1および4のセラミック積層体8では、反りが300 μ mを大幅に超えた。セラミック積層体8の反りが300 μ mを超えると、セラミック積層体8が上記素子本体20である場合に、ガスセンサ1の組立に支障が生じる。また、実施例4~6のセラミック積層体8では、反りが200 μ m未満となった。実施例4~6のセラミック積層体8では、アルミナグリーンシートの原料に対するMgOの添加により収縮開始温度の差が30℃以下となり、大幅に反りが抑制されたと考えられる。

[0059] (反応層の確認および反応層の各種測定)

反応層の確認では、セラミック積層体8の側面(積層方向に沿う面)を鏡面研磨した後、走査電子顕微鏡(SEM)装置で、研磨面におけるジルコニア層部83とアルミナ層部84との界面近傍を倍率1000倍で観察した。また、エネルギー分散形X線分光器(EDS)にて、ZrおよびTiの面分析を行い、ジルコニア層部83においてTi元素の存在する領域(Zr元素およびTi元素が混在する領域)を反応層として特定した。ZrおよびTiの分析には電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いることもできる。表1に示すように、実施例1~8のセラミック積層体8では、反応層の存在が確認できたのに対し、比較例1および4のセラミック積層体8では、反応層の存在が確認できなかった。したがって、反応層の存在が、反り

の抑制に寄与していると考えられる。

[0060] 上記の反応層の確認において特定された領域、すなわち、Zr元素およびTi元素が混在する領域の厚さを、反応層の厚さとして測定した。実施例1～8のセラミック積層体8では、反応層の厚さが5～100 μ mの範囲内であった。また、上記EDSにおける面分析から、反応層におけるTi元素の割合を取得した。実施例1～8より、反応層におけるTi元素の割合が、0.05～3.5質量%であれば、反りをより確実に抑制することが可能であるといえる。反応層におけるTi元素の割合が3.5質量%である実施例8のセラミック積層体8においても、反りは240 μ mであり、十分に小さい。したがって、Ti元素の割合が5.0質量%以下であれば、反りを300 μ m以下に抑制することが可能であると考えられる。

[0061] 表1および表2から明らかなように、反応層の厚さ、および、反応層におけるTi元素の割合は、アルミナグリーンシートの原料におけるTiO₂の質量割合に依存する。アルミナグリーンシートの原料におけるTiO₂の質量割合が過度に小さい場合には、反応層の厚さおよびTi元素の割合が大幅に小さくなり、この場合、反りが大きくなる、または、アルミナ層部84とジルコニア層部83との剥離が生じると考えられる。換言すると、反応層の厚さが5 μ m以上である、または、反応層におけるTi元素の割合が0.05質量%以上である場合には、剥離および反りの発生をより確実に抑制することが可能である。

[0062] (曲げ強度の測定)

曲げ強度の測定では、焼成後における大きさが(40mm×4mm)となるように焼成前の積層体を切断し、セラミック積層体8の作製と同様にして焼成を行って試験片を得た。そして、強度測定装置(インスロン社製)を用いて、各試験片に対して積層方向の4点曲げ強度を測定した。

[0063] 表1に示すように、実施例1～7、並びに、比較例1および4の試験片では、曲げ試験で破断した荷重が200N以上であるのに対し、実施例8では、曲げ試験で破断した荷重が200N未満であった。したがって、セラミッ

ク積層体 8 においてある程度の機械的強度を確保するには、アルミナ層部 8 4 における Ti 元素の質量割合が、酸化物換算で 10 質量%以下である、または、反応層における Ti 元素の割合が 3.0 質量%以下であることが好ましいといえる。これにより、セラミック積層体 8 において強度を担う Al_2O_3 および ZrO_2 が相対的に少なくなることが防止される。また、実施例 4 ～ 6 のセラミック積層体 8 では、アルミナグリーンシートの原料に対する MgO の添加により機械的強度がさらに向上した（後述の耐被水性において同様）。

[0064] （耐被水性の測定）

耐被水性の測定では、セラミック積層体 8 をヒータ上に載置し、セラミック積層体 8 を 800℃まで加熱した。セラミック積層体 8 の表面温度が 800℃となると、所定量の水滴を滴下し、セラミック積層体 8 におけるクラックの発生の有無を目視で確認した。クラックが発生するまで、水滴の量を大きくしつつ上記作業を繰り返した。

[0065] 表 1 に示すように、実施例 1 ～ 7、並びに、比較例 1 および 4 のセラミック積層体 8 では、クラックが発生する水滴の量が 50 μ L 以上であるのに対し、実施例 8 では、5 μ L の水滴でクラックが発生した。実施例 8 のセラミック積層体 8 における耐被水性の低下の理由は明確ではないが、セラミック積層体 8 においてある程度の耐被水性を確保するには、機械的強度と同様に、アルミナ層部 8 4 における Ti 元素の質量割合が、酸化物換算で 10 質量%以下である、または、反応層における Ti 元素の割合が 3.0 質量%以下であることが好ましいと考えられる。

[0066] 上記センサ素子およびセラミック積層体では様々な変形が可能である。

[0067] 上記素子本体 20（およびセラミック積層体）では、2つのアルミナ層部 4 a, 4 b の双方が添加元素（例えば、Ti 元素）を含むが、一方のアルミナ層部が添加元素を含み、他方のアルミナ層部が添加元素を含まない場合であっても、素子本体 20 における反りがある程度抑制することが可能である。以上のように、素子本体 20 では、2つのアルミナ層部のうち少なくとも

1つのアルミナ層部が、添加元素（例えば、Ti元素）を含むことにより、素子本体20における反りを抑制することが可能となる。また、ジルコニア層部3が、当該少なくとも1つのアルミナ層部との界面近傍において、Zr元素および添加元素を含む反応層39を有することが好ましい。

[0068] センサ素子2は、ガスセンサ1以外のセンサに用いられてもよい。添加元素により反りを抑制したセラミック積層体は、センサ素子2以外の他の用途に用いられてもよい。例えば、高い耐熱衝撃性が求められる焼成用セッタとして、上記セラミック積層体を用いることが可能である。セラミック積層体の用途によっては、ジルコニア層部が、ジルコニアを主成分とする1つの層のみを含んでもよい。また、各アルミナ層部が、アルミナを主成分とする複数の層を含んでもよい。このように、セラミック積層体では、ジルコニア層部が、ジルコニアを主成分とする1つまたは複数の層を含み、アルミナ層部が、アルミナを主成分とする1つまたは複数の層を含んでいればよい。

[0069] 上記実施の形態および各変形例における構成は、相互に矛盾しない限り適宜組み合わせられてよい。

[0070] 発明を詳細に描写して説明したが、既述の説明は例示的であって限定的なものではない。したがって、本発明の範囲を逸脱しない限り、多数の変形や態様が可能であるといえる。

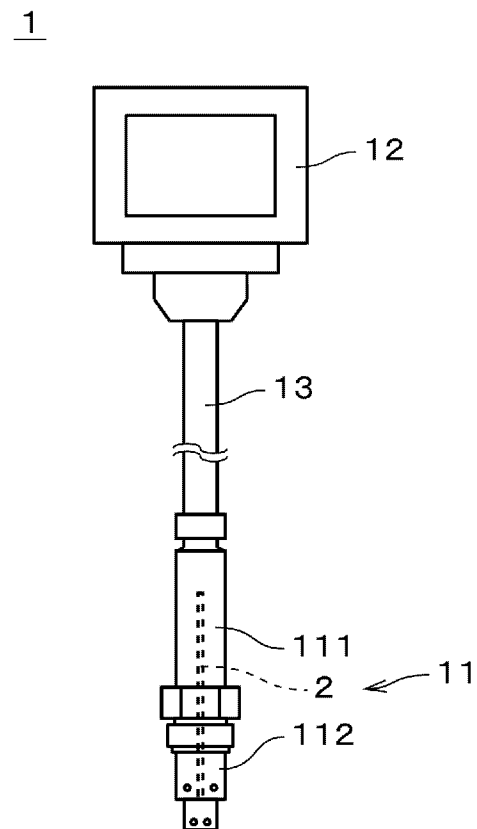
符号の説明

- [0071]
- 2 センサ素子
 - 3, 83 ジルコニア層部
 - 4, 4a, 4b, 84 アルミナ層部
 - 5 多孔質保護部
 - 8 セラミック積層体
 - 20 素子本体
 - 39 反応層
 - 371～377 電極

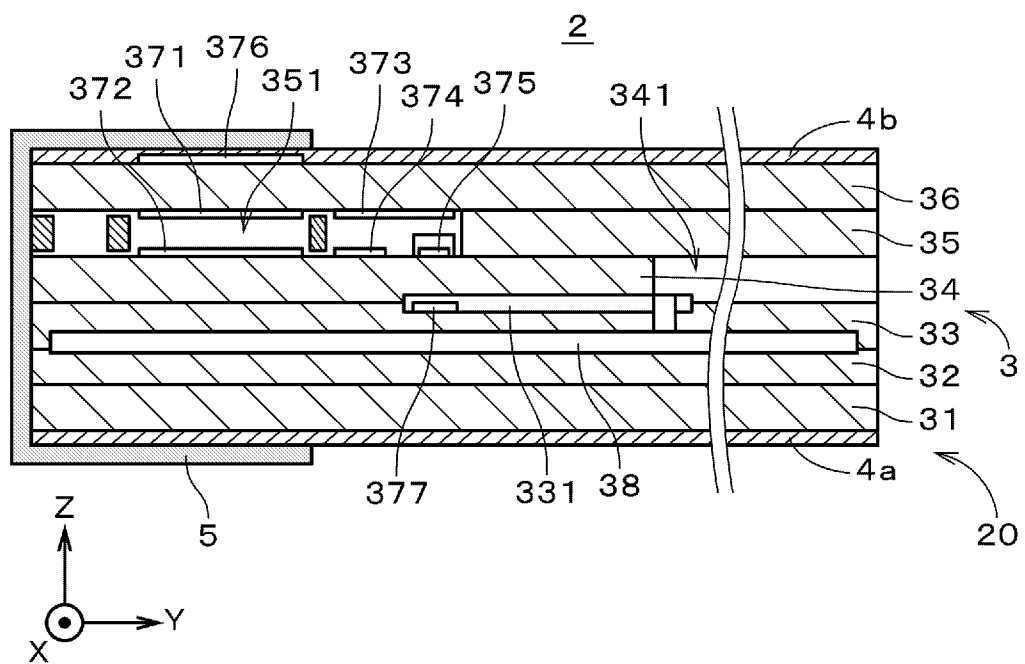
請求の範囲

- [請求項1] センサ素子であって、
ジルコニア層部、および、前記ジルコニア層部の両面にそれぞれ設けられた2つのアルミナ層部を有するセラミック積層体と、
前記セラミック積層体に設けられる複数の電極と、
を備え、
前記2つのアルミナ層部のうち少なくとも1つのアルミナ層部が、
Ti元素を含み、
前記ジルコニア層部が、前記少なくとも1つのアルミナ層部との界面近傍において、Zr元素およびTi元素を含む層を有し、
前記層が、Ti元素を0.05～5.0質量%含む。
- [請求項2] 請求項1に記載のセンサ素子であって、
前記層の厚さが、5～100 μ mである。
- [請求項3] 請求項1または2に記載のセンサ素子であって、
前記少なくとも1つのアルミナ層部が、遷移金属、希土類、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれかに含まれる他の元素をさらに含む。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1つに記載のセンサ素子であって、
前記2つのアルミナ層部の双方がTi元素を含む。
- [請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1つに記載のセンサ素子であって、
前記ジルコニア層部および前記2つのアルミナ層部が、共焼成により形成される。
- [請求項6] 請求項1ないし5のいずれか1つに記載のセンサ素子であって、
前記セラミック積層体の一部を覆う多孔質保護部をさらに備える。

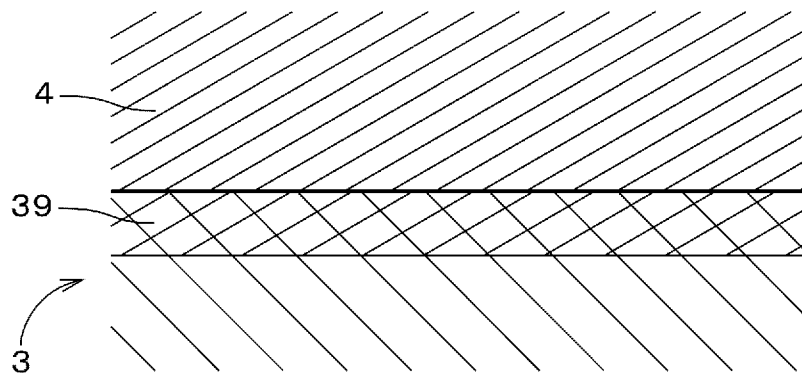
[図1]



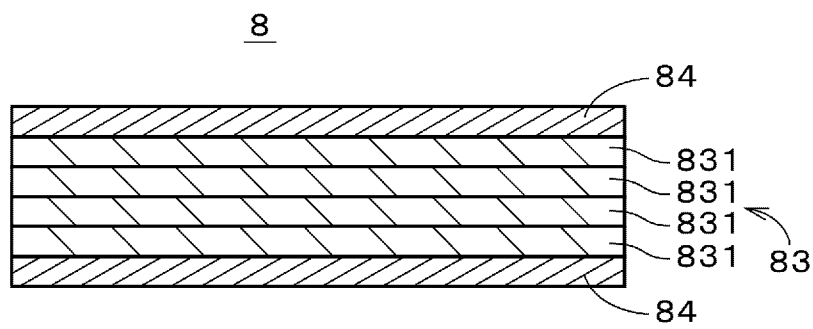
[図2]



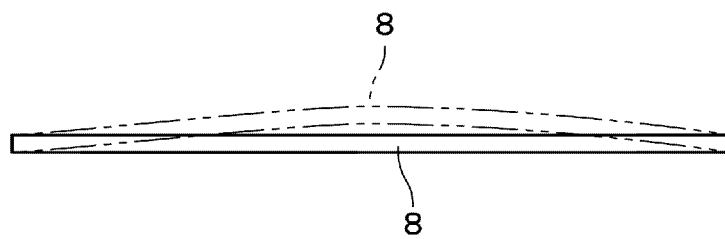
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/036196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C04B41/87(2006.01)i, C04B37/00(2006.01)i, G01N27/409(2006.01)i, G01N27/41(2006.01)i, G01N27/416(2006.01)i, G01N27/419(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C04B41/87, C04B37/00, C04B35/00-C04B35/84, G01N27/409, G01N27/41, G01N27/416, G01N27/419

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-153703 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 15 June 2006, claims, paragraphs [0018], [0023], [0029], fig. 2	1-2, 4, 6
Y		3
A	(Family: none)	5
Y	JP 2013-112595 A (NIKKATO KK) 10 June 2013, claims, paragraph [0007]	3
A	(Family: none)	5
A	JP 2002-5875 A (DENSO CORPORATION) 09 January 2002, claims, paragraphs [0048], [0065], fig. 3 & US 2002/0008024 A1, claims, paragraphs [0085]-[0088], [0104], fig. 3 & DE 10129258 A1 & FR 2810403 A	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
01.11.2019

Date of mailing of the international search report
19.11.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/036196

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5198832 B2 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 15 May 2013, claims, paragraph [0085] & JP 2009-115618 A & US 2009/0117007 A1, claims, paragraph [0145] & CN 101430301 A	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B41/87(2006.01)i, C04B37/00(2006.01)i, G01N27/409(2006.01)i, G01N27/41(2006.01)i, G01N27/416(2006.01)i, G01N27/419(2006.01)i

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))

Int.Cl. C04B41/87, C04B37/00, C04B35/00-C04B35/84, G01N27/409, G01N27/41, G01N27/416, G01N27/419

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2006-153703 A (日本特殊陶業株式会社) 2006.06.15, 特許請求の範囲, [0018], [0023], [0029], 図2 (ファミリーなし)	1-2, 4, 6
Y		3
A		5
Y	JP 2013-112595 A (株式会社ニッカトー) 2013.06.10, 特許請求の範囲, [0007] (ファミリーなし)	3
A		5
A	JP 2002-5875 A (株式会社デンソー) 2002.01.09, 特許請求の範囲, [0048], [0065], 図3 & US 2002/0008024 A1, 特許請求の範囲, [0085] - [0088], [0104], 図3 & DE 10129258	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矛盾するものではなく、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

01.11.2019

国際調査報告の発送日

19.11.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

4 T

9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 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	A1 & FR 2810403 A JP 5198832 B2 (日本特殊陶業株式会社) 2013.05.15, 特許請求の範囲, [0 0 8 5] & JP 2009-115618 A & US 2009/0117007 A1 , 特許請求の範囲 [0 1 4 5] & CN 101430301 A	5