

(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
2019年2月28日(28.02.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/039455 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/41 (2006.01) G01N 27/409 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/030770

(22) 国際出願日: 2018年8月21日(21.08.2018)

(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 2017-159692 2017年8月22日(22.08.2017) 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: 毛利 友隆 (MOURI Tomotaka); 〒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). 今田

将太 (IMADA Shota); 〒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). 竹内 亨 (TAKEUCHI Toru); 〒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).

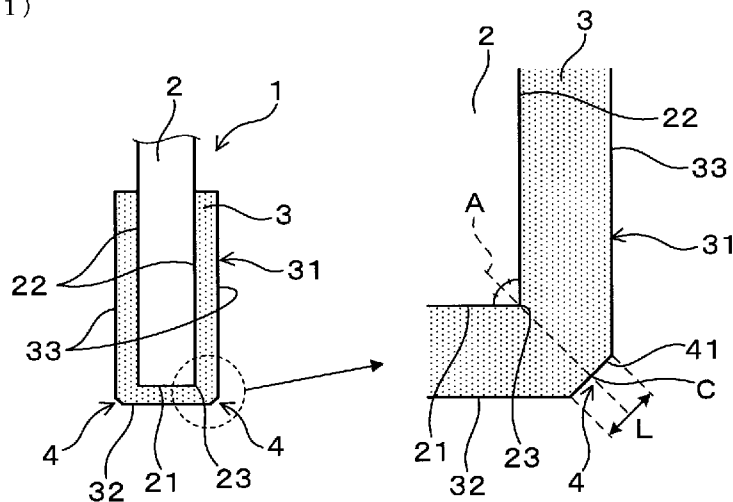
(74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所 (AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル Aichi (JP).

(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, KE, KG, KH,

(54) Title: GAS SENSOR ELEMENT AND GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ素子及びガスセンサ

(図1)



(57) Abstract: A gas sensor element (1) for detecting a specific gas component in a monitored gas is provided with: an elongated-plate-shaped element body (2) having a gas detection part (20) at an end section at the distal end surface (21) side in a longitudinal direction (X); and a porous protective layer (3) provided so as to cover the periphery of the end section at the end surface side of the element body. In a cross section including two adjacent surfaces from the end surface and from among the multiple side surfaces (22) connected to the end surface, the protective layer is shaped in such a manner that an outer surface (31) opposite an element corner section (23) where said two surfaces meet has a corner section (4). The corner section has a ratio (D/L) of 1.5 or more, where D represents an assumed diameter of a waterdrop (W) contained in the monitored gas in the usage environment, and L represents the effective length of the corner section in the cross section.

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,
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：被測定ガス中の特定ガス成分を検出するガスセンサ素子（1）は、長手方向（X）の先端面（2 1）側の端部にガス検知部（2 0）を有する、長板状の素子本体（2）と、上記素子本体の上記一端面側の端部外周を覆って設けられる、多孔質の保護層（3）とを備えており、上記保護層は、上記一端面及び上記一端面に連なる複数の側面（2 2）のうち、隣り合う2つの面を含む断面において、上記2つの面が交わる素子角部（2 3）と対向する外表面（3 1）が、角部（4）を有する形状であり、上記角部は、使用環境にて被測定ガスに含まれる水滴（W）の想定直径（D）と、上記断面における上記角部の有効長（L）との比率（D／L）が、1．5以上である。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ素子及びガスセンサ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2017年8月22日に出願された日本出願番号2017-159692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、多孔質の保護層で被覆されたガスセンサ素子及びガスセンサ素子を備えるガスセンサに関する。

背景技術

[0003] 自動車エンジンの排気系には、特定の排出ガスを検出するためのガスセンサが配設されており、ガスセンサの検出結果に基づく燃焼制御等を行うことで、エミッション低減を図っている。ガスセンサは、カバー体内に収容される長板状のガスセンサ素子を有し、ガスセンサ素子は、外表面に設けられた多孔質の保護層によって、水滴や被毒物質の侵入から保護されている。ガスセンサ素子は、ガス検知部が設けられる素子本体にヒータ部を内蔵して構成される。

[0004] 例えば、特許文献1に記載されるように、多孔質の保護層は、通常、ディップ法等を用いて、ガスセンサ素子の素子本体を、スラリー状の保護層材料に浸漬することにより形成される。この方法で形成される保護層は、素子本体の外周全体を、概略円形又は楕円形の外形を有して取り囲み、曲面状の外表面を有している。

また、特許文献1には、保護層の撥水性を高めて、水滴の染み込みを抑制するために、保護層の熱伝導率や、熱伝導率と密度と比熱の関係を示す物性値を、所定の数値範囲に規定することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2016-29360号公報

発明の概要

[0006] 一方で、年々厳しくなる排出規制や燃費向上の要求に対応するために、応答性の改善が求められており、例えば、ガスセンサの搭載位置やカバー体の通孔径等を、応答性を高める方向に変更する必要があるが生じている。しかしながら、ガス流れを取り込みやすくするために、カバー体の通孔径を大きくすると、カバー体内に侵入する水滴径も大きくなる。その場合、耐被水性の観点からは、保護層をより厚くすることが望まれるが、保護層が厚いと、保護層内を通過するガス流れが阻害されてしまい、応答性はむしろ低下する。

[0007] しかも、特許文献1のような形状の保護層は、全体を均一に形成することが難しく、特に、素子割れが懸念される素子角部において、保護層が薄くなりやすい。また、外表面が曲面状となっているために、水滴との接触面積が大きくなり、水滴が吸収されやすい。そのために、素子角部に対応する保護層を厚くすると、全体の層厚がさらに厚くなり、応答性の向上は容易でなかった。

[0008] このように、応答性を高めるには、素子本体を覆う保護層は薄い方がよく、耐被水性を高めるには、保護層は厚い方がよいという、相反する関係にあり、応答性と耐被水性との両立が望まれている。

本開示は、より被水が生じやすい環境においても、応答性と耐被水性とを両立可能な保護層を備えるガスセンサ素子及びガスセンサを提供することを目的とする。

[0009] 本開示の一態様は、

被測定ガス中の特定ガス成分を検出するガスセンサ素子（1）であって、
長手方向の一端面側の端部にガス検知部を有する、長板状の素子本体と、
上記素子本体の上記一端面側の端部外周を覆って設けられる、多孔質の保護層と、を備えており、

上記保護層は、上記一端面及び上記一端面に連なる複数の側面のうち、隣り合う2つの面を含む断面において、上記2つの面が交わる素子角部と対向する外表面が、角部を有する形状であり、

上記角部は、使用環境にて被測定ガスに含まれる水滴の想定直径 D と、上記2つの面を含む断面における上記角部の有効長 L との比率 D/L が、1.5以上である、ガスセンサ素子にある。

[0010] 本開示の他の態様は、

上記ガスセンサ素子の外周を支持する筒状ハウジングと、上記筒状ハウジングの一端側に取付けられるカバー体とを備え、上記カバー体内に、上記保護層が設けられる上記ガスセンサ素子の一端側が収容されると共に、上記カバー体に設けられた通孔を介して、被測定ガスが上記カバー体内に導入される、ガスセンサにある。

発明の効果

[0011] 上記構成のガスセンサ素子は、素子本体を覆う保護層が、素子角部に対応する角部を有しており、角部の大きさを表す所定断面における有効長と水滴の想定直径との比率が、所定値以下となっている。具体的には、この比率が1.5以上であるとき、ガスセンサ素子の表面に到達する水滴は、角部と接触して分裂することが判明した。これにより、分裂した水滴が角部から離れることで、角部に吸収される水滴量が大きく低減するので、角部の内方に位置する素子角部に水滴が到達するのを抑制できる。

[0012] このように、素子角部に対応する所定の角部を設けることで、保護層の被水ストレスが低下し、保護層の厚さを増大させることなく、耐被水性を向上させることができる。このようなガスセンサ素子を用いたガスセンサは、カバー体の通孔の配置や大きさが、ガスセンサ素子の保護のために制約されず、例えば、カバー体の通孔径を大きくして、ガス導入量を増加させることができる。したがって、被測定ガス中の特定ガス成分を応答性よく検出することが可能になる。

[0013] 以上のごとく、上記態様によれば、より被水が生じやすい環境においても、応答性と耐被水性とを両立可能な保護層を備えるガスセンサ素子及びガスセンサを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] 本開示についての上記目的及びその他の目的、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における、ガスセンサ素子の概略図とその主要部拡大図であり、
- [図2]図2は、実施形態1における、ガスセンサ素子の全体概略図であり、
- [図3]図3は、実施形態1における、ガスセンサ素子を備えるガスセンサの全体断面図であり、
- [図4]図4は、実施形態1における、ガスセンサ素子の主要部構成を示す拡大斜視図であり、
- [図5]図5は、実施形態1における、ガスセンサ素子の作用効果を、従来構成と比較して説明するための模式図であり、
- [図6]図6は、実施形態1における、ガスセンサ素子のガス検知部の構造を示す断面図であり、
- [図7]図7は、従来のガスセンサ素子における、保護層と水滴との接触状態を示す模式図であり、
- [図8]図8は、実施形態1における、ガスセンサ素子の保護層の構成を示す要部拡大断面図であり、
- [図9]図9は、実施形態1における、ガスセンサ素子の保護層の作用効果を説明するための要部拡大断面図であり、
- [図10]図10は、実施形態1における、ガスセンサ素子の保護層の他の形状例を示す要部拡大断面図であり、
- [図11]図11は、実施形態1における、ガスセンサ素子の保護層の他の形状例を示す要部拡大断面図であり、
- [図12]図12は、実施形態1における、ガスセンサ素子の製造工程図であり、
- [図13]図13は、試験例1における、被水試験方法を説明するためのガスセンサ素子の要部拡大断面図であり、
- [図14]図14は、試験例1における、ガスセンサ素子の保護層の構成を説明

するための要部拡大図であり、

[図15]図15は、試験例1における、 L/t と、滴下した水滴量との関係を示す図であり、

[図16]図16は、実施形態2における、ガスセンサ素子の保護層の構成を示す要部拡大断面図であり、

[図17]図17は、実施形態2における、ガスセンサ素子の保護層の他の形状例を示す要部拡大断面図であり、

[図18]図18は、実施形態2における、ガスセンサ素子の保護層の他の形状例を示す要部拡大断面図であり、

[図19]図19は、実施形態2における、ガスセンサ素子の保護層の他の形状例を示す要部拡大断面図であり、

[図20]図20は、実施形態2における、ガスセンサ素子の製造工程図であり、

[図21]図21は、実施形態3における、ガスセンサ素子の保護層の構成を示す要部拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] (実施形態1)

以下に、ガスセンサ素子及びガスセンサに係る実施形態について、図1～図6を参照して説明する。図1、図2に示されるガスセンサ素子1は、図3に示されるガスセンサSの主要部を構成し、筒状のインシュレータ1に挿通された状態で、その外周が筒状ハウジングHに支持される。ガスセンサSは、例えば、自動車用エンジンの排ガス浄化システムに適用することができ、ガスセンサ素子1は、被測定ガスである排ガス中の特定ガス濃度を検出する。具体的には、酸素濃度を検出する酸素センサや、酸素濃度に基づいて空燃比（すなわち、 A/F ）を検出する空燃比センサ等に用いることができる。

[0016] 図1、図2において、ガスセンサ素子1は、長板状の素子本体2と、素子本体2の表面を保護する多孔質の保護層3と、を備えている。素子本体2は、インシュレータ1の軸方向を長手方向（すなわち、図2の上下方向）Xと

して、その内側に保持されており、長手方向Xの一端面である先端面21側（例えば、図1参照）の端部に、ガス検知部20を有している。素子本体2は、例えば、図4に示すように、矩形断面の直方体形状とすることができる。

[0017] 保護層3は、インシュレータ1から突出する、素子本体2の先端面21側の端部外周を層状に覆って設けられる。素子本体2の先端面21及び先端面21に連なる複数の側面22のうち、隣り合う2つの面を含む断面において、これら2つの面が交わる素子角部23と対向する保護層3の外表面31は、角部4を有する形状となっている。例えば、図1中に拡大して示す縦断面では、先端面21とこれに連なる1つの側面22とが交わる素子角部23が示されており、その外側において、保護層3の端面32と側面33とが交わる外表面31に、有効長Lの角部4が設けられる。好適には、保護層3の角部4は、素子本体2の素子角部23を二等分する線Aの延長線上に位置している。

[0018] ガスセンサSは、例えば、排ガスパに取り付けられて、被測定ガスである排ガスに晒される環境で使用され、ガスセンサ素子1の素子本体2を覆う保護層3は、排ガスに含まれる凝縮水や被毒物質から、素子本体2を保護している。このとき、保護層3の角部4の形状や大きさを適切に設定し、特に、角部4の有効長Lに対する、使用環境にて排ガスに含まれる水滴W（例えば、図5参照）の想定直径Dの比率 D/L が、1.5以上となるようにすることで、接触する水滴Wを分裂させて、耐被水性を向上させることが可能となる。ここで、有効長Lは、 $L > 0$ である。

[0019] 具体的には、角部4は、素子角部23の外側に位置する表面に、水滴接触表面41を有する。水滴接触表面41は、素子本体2の隣り合う2つの面を含む断面において、素子角部23を二等分する線Aの延長線と保護層3の外表面31との交点cを含む表面であり、交点c近傍に接触する水滴Wを分裂させる。このとき、角部4の有効長Lは、2つの面を含む断面における、水滴接触表面41の両端間距離とすることができる。

ガスセンサ素子 1 に形成される保護層 3 及び角部 4 の詳細構成については、後述する。

[0020] 図 3 において、ガスセンサ S は、ガスセンサ素子 1 の長手方向 X（すなわち、図中の上下方向）を軸方向とする筒状ハウジング H を有し、ハウジング H 内にガスセンサ素子 1 を挿通保持している。ガスセンサ S は、ガス検知部 20 を有するガスセンサ素子 1 の一端側を先端側（すなわち、図の下端側）とし、その反対側を基端側（すなわち、図の上端側）とする。ハウジング H の先端側には、カバー体としての素子カバー S 1 が取付けられ、ガスセンサ素子 1 の先端部は、ハウジング H から突出して、素子カバー S 1 内に收容される。同様に、ハウジング H の基端側（すなわち、図の上端側）には、大気側カバー S 2 が取付けられ、ガスセンサ素子 1 の基端部は、ハウジング H から突出して、大気側カバー S 2 内に收容される。

[0021] 素子カバー S 1 は、内外二重の有底筒状で、ガスセンサ素子 1 の先端部の周囲を取り囲むように配置されている。素子カバー S 1 の内側カバー S 1 1 と外側カバー S 1 2 には、それぞれ側面及び底面に、排ガスの導出入孔となる通孔 S 1 3、S 1 4 が設けられる。通孔 S 1 3、S 1 4 を通過した排ガスは、ガスセンサ素子 1 の表面に到達すると、保護層 3 を介して、内部に取り込まれる。筒状の大気側カバー S 2 には、外周側面に開口し大気孔となる通孔 S 2 1 が設けられ、内部に大気を取り込むようになっている。

[0022] ガスセンサ素子 1 は、中間部外周が、ハウジング H 内に收容される筒状のインシュレータ 1 の内側に保持され、インシュレータ 1 の基端側開口とガスセンサ素子 1 との間には、封止ガラス 1 1 が充填されている。インシュレータ 1 は、中間大径部がハウジング H の段差部上に支持され、インシュレータ 1 の外周面とハウジング H の内周面との間に、タルク粉末 1 2 を充填し、筒状絶縁部材 1 3 を介してハウジング H の基端薄肉部を加締めることで固定される。

[0023] 大気側カバー S 2 の基端開口部には、図示しない外部のエンジン制御部に接続される複数のリード線 R 1、R 2 が絶縁保持されている。リード線 R 1

、R 2の先端側には、端子部R 1 1、R 1 2が設けられ、ガスセンサ素子1の基端部に設けられる、図示しない電極端子部と電氣的に接続される。また、図4に示すように、ガスセンサ素子1は、素子本体2の先端面2 1側において、ヒータ部5を内蔵している。ヒータ部5は、ヒータ電極5 1と、通電用のリード部5 2とからなり、外部からの通電によりヒータ電極5 1を発熱させることで、素子本体2のガス検知部2 0に対応する部位を、活性温度まで加熱することができる。

[0024] 図6において、ガスセンサ素子1のガス検知部2 0は、例えば、酸化物イオン伝導性の固体電解質体1 1と、固体電解質体1 1の被測定ガス側の面に設けられ、多孔質拡散抵抗層1 4を介して被測定ガスが導入される被測定ガス側電極1 2と、固体電解質体1 1の基準ガス側の面に設けられ、基準ガス室1 0に面する基準ガス側電極1 3とを有している。多孔質拡散抵抗層1 4には、固体電解質体1 1とは反対側の面に、緻密な遮蔽層1 5が積層されており、側部外表面に露出するガス導入口1 6が形成される。

[0025] 基準ガス室1 0を形成する基準ガス室形成層1 7には、固体電解質体1 1とは反対側の面に、ヒータ基板5 3が積層されており、ヒータ基板5 3内にヒータ電極5 1が埋設されて、ヒータ部5を構成している。これらヒータ基板5 3、基準ガス室形成層1 7、固体電解質体1 1、多孔質拡散抵抗層1 4、遮蔽層1 5が順次積層されて、素子本体2が形成される。

[0026] なお、ここでは、素子本体2を、長方形断面形状としているが、多角形断面形状であってもよい。例えば、ガス検知部2 0側、又は、ヒータ部5側の側端部を、図示するように直角の角部とする代わりに、積層方向に対して傾斜する傾斜面として、六角形又は八角形等の断面形状としてもよい。このような場合にも、各素子角部2 3に対応して、保護層3の角部4がそれぞれ形成される。

保護層3は、セラミックス粒子間に多数の気孔が存在する多孔質体からなり、所望の気孔率となるように調整されている。セラミックス粒子は、例えば、アルミナ等の絶縁性セラミックスからなる。固体電解質体1 1は、例え

ば、ジルコニア系の固体電解質からなり、ヒータ基板 18、基準ガス室形成層 17、固体電解質体 11、多孔質拡散抵抗層 14、遮蔽層 15 は、例えば、アルミナ、スピネル等の絶縁性セラミックスからなる。

[0027] これにより、ガス検知部 20 には、多孔質拡散抵抗層 14 を介して被測定ガス側電極 12 に排ガスが導入され、大気が入る基準ガス室 10 側の基準ガス側電極 13 との間に所定電圧を印加すると、センサ出力が酸素濃度に応じた限界電流特性を示す。これを利用して、排ガス中の酸素濃度に対応する空燃比信号を得ることができる。

[0028] 次に、保護層 3 の詳細構造について、説明する。

図 1 の左図において、保護層 3 は、素子本体 2 の先端面 21 側の端部の外周を覆って、ほぼ均一な厚さで形成されている。すなわち、保護層 3 は、先端面 21 の全体を層状に被覆すると共に、これに連なる複数の側面 22 の端部を層状に被覆しており、先端面 21 の先端側に位置する端面 32 と、複数の側面 22 の側方に位置する側面 33 とが接続する位置に、角部 4 が形成される。保護層 3 の外形は、素子本体 2 の外形と概略相似形状をなしており、保護層 3 は、その厚さ分だけ素子本体 2 よりも大きくなっている。

[0029] 具体的には、図 4 において、素子本体 2 の先端面 21 に対応する、保護層 3 の端面 32 と、端面 32 に連なる複数の側面 33 について、これら端面 32 及び側面 33 のうちの任意の隣り合う 2 面の間に、角部 4 が形成される。例えば、保護層 3 の矩形の端面 32 においては、外周端縁部の 4 つの辺と、これら 4 つの辺に連なる 4 つの側面 33 の端縁部との接続部に沿って、長手方向 X と直交する方向に、それぞれ直線状に延びる角部 4 を有する。同様に、保護層 3 の矩形の側面 33 においては、隣り合う 2 つの側面の側端縁部同士の接続部に沿って、長手方向 X に、それぞれ直線状に延びる角部 4 を有する。

[0030] このとき、図 5 の左図に模式的に示すように、ガスセンサ素子 1 の表面に到達する水滴 W に対して、角部 4 の水滴接触表面 41 を十分小さくすることで、水滴 W を角部 4 において分裂させることができる。具体的には、水滴 W

の想定直径 D と、角部4の有効長 L （例えば、水滴接触表面41の両端間距離）との比率 D/L が、1.5以上であるときに、この効果が得られる。これにより、水滴 W から分裂した水滴 $W1$ が、水滴接触表面41の外側へ移動し、角部4に水滴 W の全量が吸収されるのを抑制する。したがって、被水ストレスを大幅に低減することができ、被水に対し最も弱い素子角部23を保護して、素子割れを防止する効果が得られる。

[0031] 一方、図5の右図に比較して示すように、従来の保護層30を設けたガスセンサ素子1は、保護層30の外表面が全体に曲面状となっている。その場合、保護層30の外表面に到達する水滴 W との接触面積が大きくなり、水滴 W が吸収されやすいだけでなく、素子角部23に対応する部位で、層厚が薄くなる。そのため、図7の左図に示すように、保護層30に付着する水滴 W の径が小さい場合には、その全量が吸収されても、素子本体2に到達することはない。ところが、図7の右図に示すように、水滴 W の径がより大きくなると、層厚が薄い素子角部23に、吸収された水滴 W が到達しやすくなる。

[0032] ガスセンサSの作動時には、上記図4に示したガスセンサ素子1のヒータ部5に通電することにより、ガス検知部20の活性温度まで加熱され、保護層3の表面温度は、例えば、400℃～600℃となっている。ここに、大きな水滴 W が付着し、外表面31から内部に染み込むと、保護層3内で熱膨張差が生じ、素子角部23に応力が集中して、素子割れを起こすおそれがある。

[0033] そこで、ガスセンサ素子1は、素子角部23の外側を、角部4を有する保護層3で覆い、好適には、素子角部23を二等分する線Aの延長線上に、角部4の水滴接触表面41を配置して、水滴 W を分裂させる。このように、水滴接触表面41は、想定される水滴 W に対応させた大きさを有していればよく、素子本体2の素子角部23に対応させて配置されることで、素子角部23を確実に保護することができる。

このような保護層3は、後述するように、型成形方法により、製作することができる。

[0034] これら角部4の具体的な形状例について、図8～図10により説明する。

図8に示すように、保護層3の角部4は、例えば、C面形状とすることができる。角部4は、その内側に位置する素子角部23を二等分する線Aの延長線上にあり、線Aの延長線と保護層3の外表面31との交点cを含む、概略平面状の表面が、水滴接触表面41となっている。水滴接触表面41は、交点cを基準として、素子本体2の側面22へ向かう方向に屈曲する、形状変化点aを有すると共に、先端面21側へ向かう方向に屈曲する、形状変化点bを有している。

[0035] このとき、形状変化点a、bが、図8に示す縦断面における、水滴接触表面41の両端の点となり、形状変化点a、b間の直線距離が、角部4と水滴Wが接触するときの有効長Lとなる。形状変化点a又は形状変化点bが交点cに近づくほど有効長Lが小さくなり、角部4が小さくなる。交点cは、形状変化点a又は形状変化点bと一致してもよく、形状変化点a、bの両方とほぼ一致する位置にあってもよい。その場合には、角部4の有効長Lは極めて小さくなる。

[0036] 保護層3の外表面31は、交点cから保護層3の端面32側、又は側面33側へ向かう間に、複数の形状変化点を有する形状であってもよい。その場合も、交点cに最も近い形状変化点a、bによって、水滴接触表面41が規定される。なお、先端面21又は側面22へ向かう方向に屈曲するとは、好ましくは、図8のように、複数の平坦な表面が接続する屈曲部において、その屈曲角度が 150° 前後ないしそれ以下であるときを言い、その屈曲部を、形状変化点とすることができる。また、保護層3の端面32又は側面33における外表面31は、必ずしも平坦な面のみで形成されていなくてもよい。

[0037] 図8には、保護層3の端面32と1つの側面33とが交わる角部4について、その一断面を図示しているが、連続する角部4の異なる断面においても、同様の水滴接触表面41が形成されている。また、端面32と他の側面33、又は側面33同士が交わる角部4においても、同様に、有効長Lの水滴

接触表面 4 1 が形成される。好適には、いずれの角部 4 についても、その水滴接触表面 4 1 の有効長 L は、使用環境にて排ガスと共に角部 4 に到達することが見込まれる水滴 W の想定直径 D との比率 D/L が、1.5 以上となるように設定される。保護層 3 の複数の角部 4 において、それぞれの有効長 L は、概略一定であっても異なってもよい。また、連続する 1 つの角部 4 について、その断面形状及び有効長 L は、概略一定であることが望ましいが、部分的に異なってもよい。

[0038] 図 9 に示すように、角部 4 の水滴接触表面 4 1 に想定直径 D の水滴 W が衝突するとき、比率 D/L が 1.5 以上である場合に、水滴 W を分裂させる効果が得られる。比率 D/L が 1.5 より大きくなるほど、例えば、ある想定直径 D が設定されている場合に、角部 4 の有効長 L が小さいほど、水滴 W との接触面積が小さくなり、水滴 W を分裂させる効果が高くなる。また、水滴 W の大きさに対して水滴接触表面 4 1 がより小さくなることで、角部 4 に吸収される水滴量が減少し、分裂してより小径となった水滴 $W 1$ は、角部 4 の水滴接触表面 4 1 から速やかに離れるので、被水量を大きく低減可能となる。

[0039] ガスセンサ S が配置される使用環境において、ガスセンサ素子 1 に到達する水滴 W の大きさは、通常、ガスセンサ素子 1 が収容される素子カバー $S 1$ の通孔 $S 1 3$ 、 $S 1 4$ によって制限される。すなわち、ガスセンサ素子 1 に到達する水滴 W の想定直径 D は、素子カバー $S 1$ の通孔 $S 1 3$ 、 $S 1 4$ の孔径の大きさとインナーカバー $S 1 1$ とアウターカバー $S 1 2$ とのクリアランスに依存して決定され、通常は、通孔 $S 1 3$ 、 $S 1 4$ の最小径よりも大きくなる。また、ガスセンサ S に応答性が要求される場合には、通孔 $S 1 3$ 、 $S 1 4$ の径が大きくなる傾向にあり、想定直径 D も大きくなる。したがって、ガスセンサ S ごとに、使用環境に応じて、素子カバー $S 1$ を通過する水滴 W の平均径や最大径の予測値又は試験値等に基づいて、想定直径 D を設定するのがよい。また、想定直径 D を基に、所定の比率 D/L となるように、角部 4 の水滴接触表面 4 1 の形状を設定することができる。

[0040] 好適には、比率 D/L を2.0以上とすることが好ましく、また、角部4の有効長 L は、1.0mm未満とするのがよい。例えば、排ガス浄化システムに用いられる一般的なガスセンサSであれば、有効長 L が1.0mm未満となるように角部4を形成することで、比率 D/L を2.0以上として、想定される水滴 W を、水滴接触表面41において分裂させることができる。これにより、保護層3の内部への水滴 W の侵入を抑制して、素子角部23を保護する効果が高まり、素子割れを防止することが可能になる。

[0041] また、保護層3は、角部4の有効長 L と、その角部4における保護層3の層厚 t との比率 L/t が、6以下となるように、これら有効長 L 又は層厚 t を調整するのがよい。角部4における層厚 t は、対応する素子角部23と保護層3の外表面31との最短距離、すなわち、素子角部23を二等分する線Aを延長した交点cと、素子角部23との間の距離で表される。比率 L/t が6以下で、より小さくなるほど、角部4の有効長 L に対して層厚 t が相対的に大きくなり、角部4に吸収される水滴 W が素子角部23に到達するのを抑制する効果が高まる。または、層厚 t に対して、角部4の有効長 L が相対的に小さくなるので、角部4にて水滴 W を分裂させる効果が高まる。

[0042] 図10に変形例として示すように、保護層3の角部4は、例えば、R面形状とすることもできる。この場合も、角部4は、その内側に位置する素子角部23を二等分する線Aの延長線上にあり、線Aの延長線と保護層3の外表面31との交点cを含む、曲面状の表面が、水滴接触表面41となっている。水滴接触表面41は、交点cを基準として、素子本体2の側面22へ向かう方向に形状が急変する、形状変化点aを有すると共に、先端面21側へ向かう方向に形状が急変する、形状変化点bを有している。ここで、形状変化点a、bは、例えば、図示するように、保護層3の外表面31において、曲面状の水滴接触表面41と、平面上の端面32又は側面33との接点である。

[0043] このとき、形状変化点a、bが、図10に示す縦断面における、水滴接触表面41の両端の点となり、形状変化点a、b間の直線距離が、角部4と水

滴Wが接触するときの有効長Lとなる。R面形状の場合も、C面形状と同様に、形状変化点a又は形状変化点bが交点cに近づくほど有効長Lが小さくなり、角部4が小さくなる。また、交点cは、形状変化点a又は形状変化点bと一致しても、形状変化点a、bの両方とほぼ一致する位置にあってもよい。保護層3の外表面31が、交点cから保護層3の端面32側、又は側面33側へ向かう間に、複数の形状変化点を有する形状である場合には、同様に、交点cに最も近い形状変化点a、bによって、水滴接触表面41が規定される。

[0044] あるいは、図11に他の変形例として示すように、保護層3の角部4を、端面32又は側面33よりも外側へ突出する凸形状とすることもできる。この場合も、角部4は、その内側に位置する素子角部23を二等分する線Aの延長線上にあり、同様に定義することができる。具体的には、線Aの延長線と保護層3の外表面31との交点cを含む平面状の表面が、水滴接触表面41となっている。水滴接触表面41は、交点cを基準として、素子本体2の側面22へ向かう方向に屈曲する、形状変化点aを有すると共に、先端面21側へ向かう方向に屈曲する、形状変化点bを有している。

[0045] このとき、形状変化点a、bが、図11に示す縦断面における、水滴接触表面41の両端の点となり、形状変化点a、b間の直線距離が、角部4と水滴Wが接触するときの有効長Lとなる。形状変化点a又は形状変化点bが交点cに近づくほど有効長Lが小さくなり、角部4が小さくなる。また、交点cは、形状変化点a又は形状変化点bと一致しても、形状変化点a、bの両方とほぼ一致する位置にあってもよい。

[0046] 保護層3の外表面31が、交点cから保護層3の端面32側、又は側面33側へ向かう間に、複数の形状変化点を有する形状であってもよい。例えば、図示する凸形状の角部4は、形状変化点aから側面33へ向かう方向に、内方へ屈曲する形状変化点dを、さらに有している。この場合にも、同様に、交点cに最も近い形状変化点a、bによって、水滴接触表面41が規定される。

[0047] 図10、図11に示す角部4においても、水滴Wの想定直径Dと有効長Lとの比率 D/L が1.5以上となるように、水滴接触表面41が形成される。好適には、保護層3の層厚tとの比率 L/t が6以下となるように、想定直径Dに対して、有効長Lや層厚tが設定されることで、同様の効果が得られる。

[0048] 次に、ガスセンサ素子1の製造方法について説明する。

図12に示すように、素子本体2の表面に保護層3を設ける方法として、型成形方法を採用することができる。(1)に示す工程では、まず、容器状の成形型100に、保護層3を構成するセラミックス材料を含むスラリー200を注入する。成形型100は、例えば、割り子構造の2つの型101、102からなり、2つの型101、102の衝合部に形成される中空部103が、保護層3の外形に対応する形状となっている。ここでは、2つの型101、102の底面内周縁部をC面状に形成して、内側面から底面へ向けて内向きに傾斜する角部104形状としている。

[0049] スラリー200は、保護層3となるセラミックス材料に、無機バインダ、凝固剤等を添加して構成される保護層形成材料である。(2)に示す工程では、このようなスラリー200が注入された成形型100に、中空部の上部開口から、素子本体2を挿入し、図示しない治具等で位置決め保持した状態で、スラリー200を仮硬化させる。その後、(3)に示す工程において、2つの型101、102を開いて、仮硬化したスラリー200で被覆された素子本体2を取り出し、焼き付けを行って(例えば、1000℃)、保護層3を形成する。

[0050] 硬化方法としては、熱乾燥による方法の他、スラリー200に、UV樹脂又は熱硬化樹脂等の硬化剤を添加して、UV照射又は加熱硬化させる方法を用いることができる。このように、型成形方法を採用する場合には、予め成形型100に、保護層3の角部4に対応する形状の角部104を設けることができるので、所望の形状の角部4を有する保護層3を、精度よく形成することができる。あるいは、C面状の角部104を有しない成形型100を用い

て、保護層 3 を成形した後に、切削加工により、角部 4 を形成することも可能であり、任意の形状に加工することができる。

[0051] (試験例 1)

上記した方法により製作したガスセンサ素子 1 のサンプルについて、保護層 3 の角部 4 の形状による耐被水性への影響を評価した。ガスセンサ素子 1 は、保護層 3 の角部 4 を C 面形状とすると共に（例えば、図 9 参照）、その有効長 L を変更した複数のサンプルを製作し、それぞれについて、以下の被水試験を行った。このとき、水滴 W の想定直径 D に相当する 2 種類の水滴量と組み合わせることにより、角部 4 の有効長 L と水滴 W の想定直径 D との比率 D/L を変更した。

[0052] 図 13 に示すように、被水試験は、ガスセンサ素子 1 を、保護層 3 の角部 4 が上端部に位置するように図示しない治具で固定し、ヒータ部 5 に通電して所定の制御温度に加熱した状態で、所定量の水滴 W を、上方から角部 4 に滴下することにより行った。ヒータ部 5 による制御温度、ガスセンサ素子 1 の保護層 3 の層厚、保護層 3 の長手方向長、角部 4 の水滴接触表面 41 の両端における屈曲角度、素子本体 2 の寸法は、以下の通りとした。

保護層 3 の層厚：0.15 mm

保護層 3 の長手方向長：10 mm

角部 4 の屈曲角度：150°

制御温度：750℃

素子本体 2 の長手方向長：約 50 mm

[0053] 評価は、水滴 W の滴下量（すなわち、水滴量）を、2 μL 又は 3 μL とし、角部 4 の有効長 L を 0.82 mm～1.22 mm の範囲で変更したときの水滴 W の分裂の有無を、高速度カメラを用いて目視判定することにより行った（例えば、高速度カメラ条件：10000 fps）。

このとき、水滴量に相当する水滴直径を、想定直径 D とみなして、比率 D/L を算出し、水滴 W の分裂との関係を調べて、結果を表 1 に示した（すなわち、実施例 1～3、比較例 1～2）。判定は、水滴 W の全てが保護層 3 に

吸収された場合を、分裂無とし、水滴Wの一部が保護層3に吸収されなかった場合には、分裂有とした。

[0054] また、実施例1－3、比較例1－2のそれぞれについて、被水試験前後のガスセンサ素子1のIL変化率を調べて、結果を表1に併記した。IL変化率は、ガスセンサ素子1を所定のガス組成を有する試験用ガスを用いて、ガス検知部20から出力されるセンサ電流ILを測定し、被水試験前後におけるセンサ電流ILの変化率を算出したものであり、以下のようにして評価した。

IL変化率10%超：不可

IL変化率5%超10%以下：可

IL変化率5%以下：良

ここで、IL変化率は、被水による素子割れの程度を判定するためのものである。素子割れが生じるとガス検知部20へのガス流入量が増加して、センサ電流ILが増加すること、ただし、センサ電流ILの測定バラツキが最大で10%程度存在すると考えられることから、これを考慮して、IL変化率が10%を超える場合を、不可とした。また、センサ電流ILの増加がほとんどない場合として、IL変化率が5%以下である場合を、良とし、測定バラツキの範囲内にある場合を、可とした。

[0055] [表1]

(表1)

実施例、 比較例No.	水滴量[μ L]	水滴直径(D) [mm]	L[mm]	D/L	IL変化率	水滴分裂
比較例1	2	1.57	1.21	1.30	可	無
比較例2	3	1.79	1.22	1.47	不可	無
実施例1	3	1.79	1.01	1.77	可	有
実施例2	3	1.79	0.91	1.97	良	有
実施例3	3	1.79	0.82	2.18	良	有

[0056] 表1に明らかなように、比率D/Lが1.5未満であり、水滴Wに対して角部4の有効長Lが1.2mm以上と比較的大きい比較例1、2では、水滴Wの分裂が生じていない。また、水滴量が2 μ L（すなわち、D=1.57

mmに相当)と少ない比較例1では、 IL 変化率は可であり、許容範囲内となるが、水滴量が $3\mu\text{L}$ (すなわち、 $D=1.79\text{mm}$ に相当)とより多い比較例2では、 IL 変化率が不可となっており、素子割れが生じていると考えられる。これに対して、実施例1~3は、比率 D/L が1.5以上であり、いずれも水滴 W の分裂が確認された。また、角部4の有効長 L が 1.0mm 以上である実施例1は、 IL 変化率が可となり、角部4の有効長 L が 1.0mm 未満である実施例2、3は、 IL 変化率が良となった。

[0057] これらにより、比率 D/L が1.5以上であれば、角部4において水滴 W を分裂させることができ、水滴量が比較的多い場合でも、水滴 W の吸収を抑制して、素子割れを防止可能であることがわかる。また、好適には、角部4の有効長 L を 1.0mm 未満とすることで、比率 D/L を2.0前後ないしそれ以上とすることが可能であり、水滴 W の分裂を促進して、被水ストレスを低減し、 IL 変化率を良好に保つことができる。

[0058] (試験例2)

次に、上記試験例1と同様にして製作したガスセンサ素子1のサンプルについて、角部4の有効長 L と、角部4における保護層3の層厚 t との比率 L/t を変化させて、素子割れへの影響を評価した。図14に示すように、ガスセンサ素子1のサンプルは、角部4の有効長 L が比較的小さくなるようにし(例えば、約 0.9mm 程度)、これに対して保護層3の層厚 t を増減させることにより、これらの比率 L/t を10以下の範囲で変化させた。

被水試験は、上記試験例1と同様にして行い、水滴 W の滴下量を $3\mu\text{L}$ として、 IL 変化率から素子割れの有無を判定した。さらに、素子割れが無いと判定された場合には、滴下量を徐々に増加させて、素子割れと判定されるまで、すなわち、 IL 変化率が不可となるまで、繰り返し被水試験を行って、結果を、図15に示した。

[0059] 図15に明らかなように、水滴量が $3\mu\text{L}$ の場合には、比率 L/t が10以下の範囲であるサンプルのいずれも、素子割れは生じていない。水滴量が $4\mu\text{L}$ に増加しても、比率 L/t が6以下の領域では、素子割れは生じてお

らず、十分な耐被水性が得られることがわかる。水滴量が $4\mu\text{L}$ を超えると、比率 L/t が小さいほど、素子割れが生じる水滴量が多くなっている。

[0060] このように、好適には、比率 L/t が6以下となるように、角部4の有効長 L と、角部4における保護層3の層厚 t とを調整するとよい。このとき、角部4の有効長 L が小さいほど、保護層3への水滴 W の吸収量が小さくなり、層厚 t が大きいほど、角部4に接触した水滴 W から、その内側の素子角部23への冷熱伝搬が低減される。したがって、比率 L/t が小さいほど、素子角部23への応力が減少し、素子割れが抑制されて耐久性が向上する。

[0061] (実施形態2)

ガスセンサ素子及びガスセンサに係る実施形態2について、図16～図18を参照して説明する。上記実施形態1におけるガスセンサ素子1は、保護層3を、直方体形状の素子本体2と概略相似の直方体形状の外形としたが、必ずしも対向する2つの面が平行に配置されていなくてもよい。例えば、保護層3は、端面32又は側面33が、素子本体2の先端面21又は側面22に対して傾斜していてもよく、端面32と側面33とのなす角度は、直角でなくてもよい。

本形態におけるガスセンサ素子1及びガスセンサSの基本構造は、上記実施形態1と同様であり、説明を省略する。

なお、実施形態2以降において用いた符号のうち、既出の実施形態において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、既出の実施形態におけるものと同様の構成要素等を表す。

[0062] 図16に示すように、例えば、保護層3の端面32と側面33の両方を、素子本体2の先端面21と側面22に対して傾斜面とすることができる。ここでは、保護層3の端面32と側面33を、それぞれ角部4から離れる方向へ末広がりとなる傾斜面とし、端面32と側面33のなす角度 θ は、鈍角となっている。この場合にも、角部4の有効長 L を、水滴 W の想定直径 D に対して適切に設定することで、同様の効果が得られる。

[0063] 図17に変形例として示すように、端面32と側面33の一方を、対向す

る先端面 2 1 又は側面 2 2 に対して平行面とすることもできる。ここでは、保護層 3 の端面 3 2 を、素子本体 2 の先端面 2 1 と平行に配置し、保護層 3 の側面 3 3 を、素子本体 2 の側面 2 2 に対して傾斜面としている。好適には、図示するように、保護層 3 の側面 3 3 を、端面 3 2 側へ向けて末広がりとなる傾斜面とし、端面 3 2 と側面 3 3 とのなす角度 θ が鋭角になるようにするとよい。

[0064] このようにすると、角部 4 において分裂した水滴 W 1 が、端面 3 2 又は側面 3 3 から離れやすくなると共に、再び保護層 3 の外表面 3 1 に接触する確率が低下する。また、保護層 3 の層厚が端面 3 2 側ほど厚くなるので、角部 4 における層厚 t を大きくして、比率 L/t を小さくするのに有利である。端面 3 2 と側面 3 3 の両方を、角部 4 側へ向けて末広がりとなる傾斜面とすることもできる。

[0065] 図 1 8 に変形例として示すように、端面 3 2 又は側面 3 3 の形状は、平坦面や傾斜面に限らず、曲面状であってもよく、それらの複数を組み合わせた形状であってもよい。例えば、図 1 8 の左図において、保護層 3 は、端面 3 2 が曲面状の凹面となっている。側面 3 3 は、端面 3 2 側の端部（すなわち、図中の下端部）3 3 1 において、外表面 3 1 が、滑らかな曲面状の凹面となっている。このとき、曲面状の端面 3 2 と、側面 3 3 の端部 3 3 1 の接続部に角部 4 が形成され、端面 3 2 及び側面 3 3 に対して、外方に突出して位置するので、角部 4 において分裂した水滴 W 1 が離れやすく、また、再接触しにくくなる。

[0066] 図 1 8 の中図に示すように、端面 3 2 を、平坦面と傾斜面を組み合わせた凹面とすることもできる。この場合は、側面 3 3 側の端部 3 2 1 が、外方へ向けて末広がりとなる傾斜面となっており、平坦面である側面 3 3 との接続部に角部 4 が形成される。また、図 1 8 に右図に示すように、端面 3 2 を平坦面とし、曲面状の側面 3 3 の端部 3 3 1 との接続部に角部 4 が形成されるようにしてもよい。

[0067] さらに、図 1 9 の左図に変形例として示すように、2 つの側面 3 3 との接

続部に形成される角部4についても、2つの側面33を、曲面状の凹面とすることができる。図19の右図に示すように、2つの側面33を、平坦面と傾斜面を組み合わせた凹面とすることもできる。この場合は、傾斜面である2つの側面33の端部331の接続部に、角部4が形成される。いずれにおいても、2つの側面33の間に形成される角部4、あるいは、端部331の間に形成される角部4が、2つの側面33よりも外方に突出するので、角部4において分裂した水滴W1が離れやすく、また、再接触しにくくなる。

[0068] このように、保護層3は、端面32又は側面33の全体が、傾斜面や凹面となっていなくても、角部4の両側に連なる2つの面が鋭角となっていれば、同様の効果が得られる。すなわち、保護層3の外表面31となる端面32又は側面33の一部が、角部4に向けて外方へ広がる傾斜面又は曲面となっていればよい。

[0069] このような形状のガスセンサ素子1も、上記実施形態1と同様に、例えば、型成形方法により製作することができる。

図20に示すように、(1)に示す工程において、容器状の成形型100は、割り子構造の2つの型101、102からなり、2つの型101、102の衝合部に形成される中空部103が、保護層3の外形に対応する形状となっている。ここでは、2つの型101、102の内側面105を、それぞれ底面側へ向けて末広がりとなる傾斜面に形成し、さらに、底面内周縁部をC面状に形成して、内側面から底面へ向けて内向きに傾斜する角部104形状としている。

[0070] このような成形型100に、保護層3を構成するセラミックス材料を含むスラリー200を注入し、次いで、(2)に示す工程において、スラリー200が注入された成形型100に素子本体2を挿入し、図示しない治具等で位置決め保持して、スラリー200を仮硬化させる。その後、(3)に示す工程において、2つの型101、102を開いて、仮硬化したスラリー200で被覆された素子本体2を取り出し、焼き付けを行って（例えば、1000℃）、保護層3を形成することができる。

[0071] (試験例3)

次に、上記した方法で製作したガスセンサ素子1のサンプルについて、保護層3の端面32と側面33のなす角度 θ を変化させて、素子割れへの影響を評価した。ガスセンサ素子1のサンプルは、角部4の有効長 L を約0.9 mmとし、保護層3の端面32と側面33の一方又は両方を傾斜させることにより、角度 θ を鈍角又は鋭角となるようにした（すなわち、実施例4、5）。角部4における保護層3の層厚 t は、0.15 mmとした。

被水試験は、上記試験例2と同様に行い、水滴 W の滴下量を3 μ Lから徐々に増加させて IL 変化率を算出し、素子割れが生じない（すなわち、 IL 変化率が5%以下）と判定される最大水滴量を調べた。結果を、表2に示す。

[0072] [表2]

(表2)

実施例No.	L [mm]	角度 θ [°]	水滴量[μ L]
実施例4	0.918	110	3
実施例5	0.920	85	8

[0073] 表2に明らかなように、保護層3の2つの面のなす角度 θ が110°で鈍角である実施例4においても、角部4の有効長 L を約0.9 mmと小さくすることで、水滴量が3 μ L（すなわち、水滴直径：1.79 mmに相当）と多い場合でも、 IL 変化率を5%以下に抑制することができた。また、角度 θ が85°で鋭角である実施例5では、水滴量が8 μ L（すなわち、水滴直径：2.48 mmに相当）とより多い場合でも、 IL 変化率を5%以下に抑制することができ、水滴 W を分裂させ、吸収量を低減する効果がさらに高まることがわかる。なお、実施例3、4における水滴直径を、想定直径 D としたときの比率 D/L は、それぞれ、1.95、2.70となる。

[0074] (実施形態3)

ガスセンサ素子及びガスセンサに係る実施形態3について、図21を参照して説明する。上記各実施形態に示したガスセンサ素子1において、保護層

3に撥水性を付与することにより、耐被水性をさらに向上させることができる。保護層3に撥水性を付与するには、例えば、上述した特許文献1に記載されるように、保護層3を、ライデンフロスト現象を発生可能な構成とする他、表面に疎水性膜を有する構成としてもよい。

本形態におけるガスセンサ素子1及びガスセンサSの基本構造は、上記実施形態1と同様であり、説明を省略する。

[0075] 具体的には、図21に示す保護層3の構成は、上記図16に示した実施形態2と同様であり、保護層3の端面32と側面33は、それぞれ角部4から離れる方向へ末広がりとなる傾斜面となっており、端面32と側面33のなす角度 θ は、鈍角である。このような構成において、例えば、保護層3の表面に、耐熱性フッ素樹脂等を塗布することにより疎水性膜を形成し、撥水性の保護層3とすることができる。あるいは、保護層3の表層を構成するセラミックス粒子の層を、比較的緻密な層として熱伝導率を高めることで、撥水性を付与することができる。熱伝導率は、例えば、 $0.2 \sim 5 \text{ W/mK}$ の範囲にあることが望ましく、熱伝導率を上げることで、水滴Wに対する熱流束が増加し、熱沸騰による膜を形成してライデンフロスト現象を発生可能となる。

[0076] このように、保護層3が撥水性を有することにより、水滴Wが角部4に衝突する際に、水滴接触表面41に固着する力が弱くなり、水滴Wの速度が維持されるため、より液切れしやすくなる。したがって、保護層3の角部4において水滴Wが内部に吸収されるのを抑制すると共に、分裂した水滴W1が、外表面31に再接触しても吸収されにくいので、耐被水性がより向上する。

[0077] (試験例4)

次に、上記試験例3と同様の方法で製作したガスセンサ素子1のサンプルについて、保護層3に撥水性を付与して、素子割れへの影響を評価した。ガスセンサ素子1のサンプルは、上記試験例3における実施例4と同様の形状であり、角部4の有効長Lを約 0.9 mm 、保護層3の端面32と側面33

のなす角度 θ を 110° の鈍角とした。角部4における保護層3の層厚 t は、 0.15 mm とし、さらに、その保護層3の表面に、耐熱性フッ素樹脂を塗布することにより疎水性膜を形成して、実施例6とした。

被水試験は、上記試験例3と同様に行い、水滴 W の滴下量を $3\text{ }\mu\text{L}$ から徐々に増加させて IL 変化率を算出し、素子割れが生じない（すなわち、 IL 変化率が 5% 以下）と判定される最大水滴量を調べた。結果を、表3に示す。

角部4の有効長 L を約 0.9 mm 、保護層3の端面32と側面33のなす角度 θ を 110° の鈍角とした。角部4における保護層3の層厚 t は、 0.15 mm とした。

[0078] [表3]

(表3)

実施例No.	$L[\text{mm}]$	撥水性	水滴量 $[\mu\text{L}]$
実施例4	0.918	無	3
実施例6	0.925	有	10

[0079] 表3に明らかなように、保護層3の2つの面のなす角度 θ が鈍角である実施例4について、さらに、保護層3に撥水性を付与した実施例6では、水滴量が $3\text{ }\mu\text{L}$ （すなわち、水滴直径： 1.79 mm に相当）から、 $10\text{ }\mu\text{L}$ （すなわち、水滴直径： 2.68 mm に相当）とより多い水滴量においても、 IL 変化率を 5% 以下に抑制することができた。これにより、保護層3が撥水性を有することで、水滴 W を分裂させ、吸収量を低減する効果がさらに高まることがわかる。なお、この水滴直径を、想定直径 D としたときの比率 D/L は、 2.90 となる。

[0080] なお、本開示は、各実施形態のみ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さらに異なる実施形態を構成することが可能である。また、ガスセンサ素子1及びガスセンサSの構造は、上記実施形態に示した構造に限らず、例えば、素子カバーその他各部の構成は、用途に応じて適宜変更することができる。また、被測定ガスは自動車エンジンからの排ガス

に限るものではなく、特定ガス成分も任意のガス成分とすることができる。

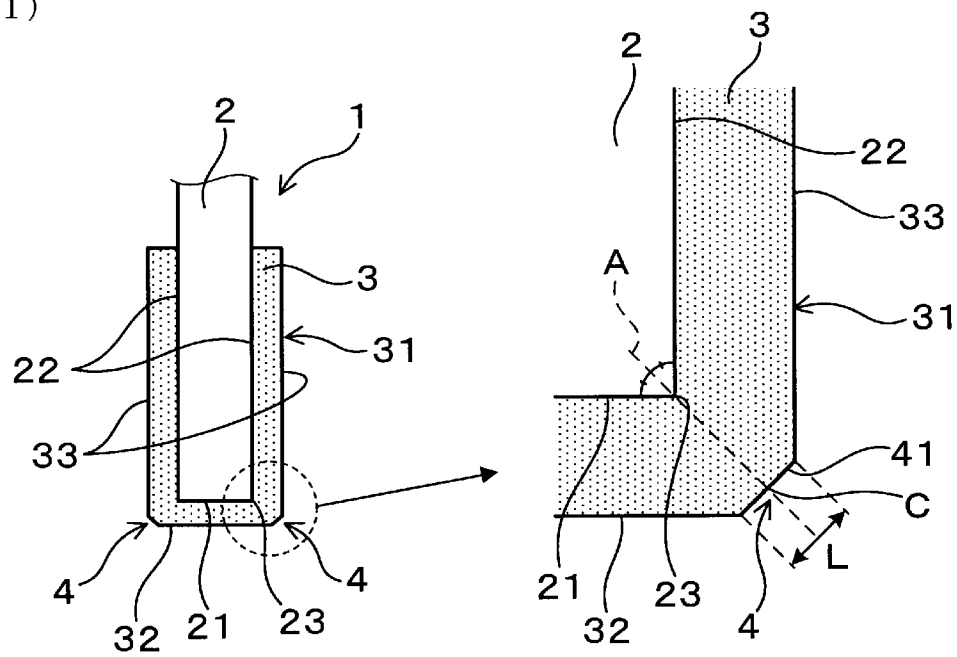
請求の範囲

- [請求項1] 被測定ガス中の特定ガス成分を検出するガスセンサ素子（１）であって、
- 長手方向（X）の一端面（２１）側の端部にガス検知部（２０）を有する、長板状の素子本体（２）と、上記素子本体の上記一端面側の端部外周を覆って設けられる、多孔質の保護層（３）と、を備えており、
- 上記保護層は、上記一端面及び上記一端面に連なる複数の側面（２２）のうち、隣り合う２つの面を含む断面において、上記２つの面が交わる素子角部（２３）と対向する外表面（３１）が、角部（４）を有する形状であり、
- 上記角部は、使用環境にて被測定ガスに含まれる水滴（W）の想定直径（D）と、上記２つの面を含む断面における上記角部の有効長（L）との比率（ D/L ）が、１．５以上である、ガスセンサ素子。
- [請求項2] 上記角部は、上記素子角部を二等分する線（A）の延長線上に位置している、請求項１に記載のガスセンサ素子。
- [請求項3] 上記角部は、上記素子角部を二等分する線（A）の延長線と、上記保護層の外表面（３１）との交点（c）を含む水滴接触表面（４１）を有しており、
- 上記角部の有効長は、上記２つの面を含む断面における上記水滴接触表面の両端間距離である、請求項１又は２に記載のガスセンサ素子。
- [請求項4] 上記水滴接触表面は、上記交点を基準として、上記２つの面のそれぞれへ向かう方向に、形状変化点（a、b）を有しており、上記形状変化点にて上記水滴接触表面の両端が規定される、請求項３に記載のガスセンサ素子。
- [請求項5] 上記水滴接触表面は、平面状又は曲面状である、請求項３又は４に記載のガスセンサ素子。

- [請求項6] 上記角部の有効長は、1.0 mm未満である、請求項1～5のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。
- [請求項7] 上記角部の有効長と、上記角部における上記保護層の層厚（ t ）との比率（ L/t ）が、6以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。
- [請求項8] 上記角部は、上記2つの面に対向する上記保護層の2つの面（32、33）の少なくとも一方より外方に突出している、請求項1～7のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。
- [請求項9] 上記2つの面を含む断面において、上記角部の両側に連なる上記外表面の2つの面（32、33、321、331）のなす角度が鋭角である、請求項1～8のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。
- [請求項10] 上記保護層は、撥水性を有する、請求項1～9のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載のガスセンサ素子を備えるガスセンサ（S）であって、
上記ガスセンサ素子の外周を支持する筒状ハウジング（H）と、上記筒状ハウジングの一端側に取り付けられるカバー体（S1）とを備え、上記カバー体内に、上記保護層が設けられる上記ガスセンサ素子の一端側が収容されると共に、上記カバー体に設けられた通孔（S13、S14）を介して、被測定ガスが上記カバー体内に導入される、ガスセンサ。

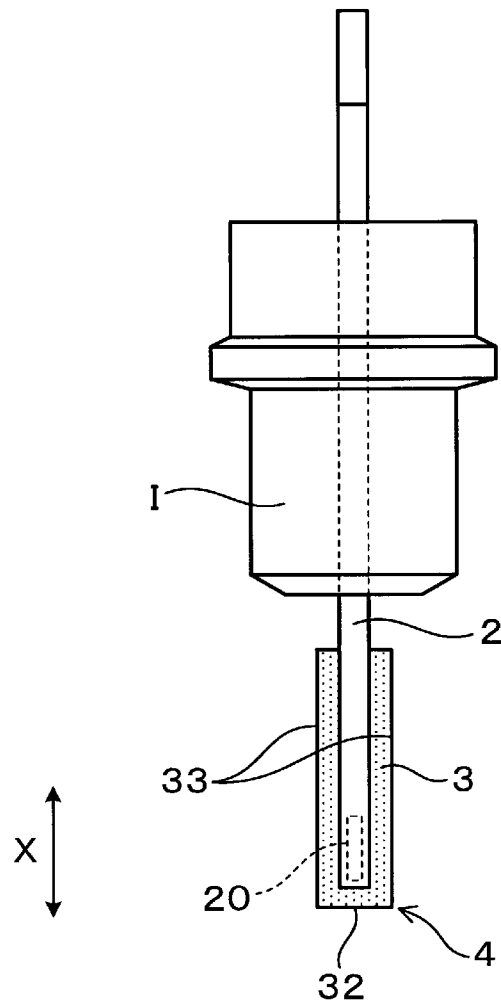
[図1]

(図 1)



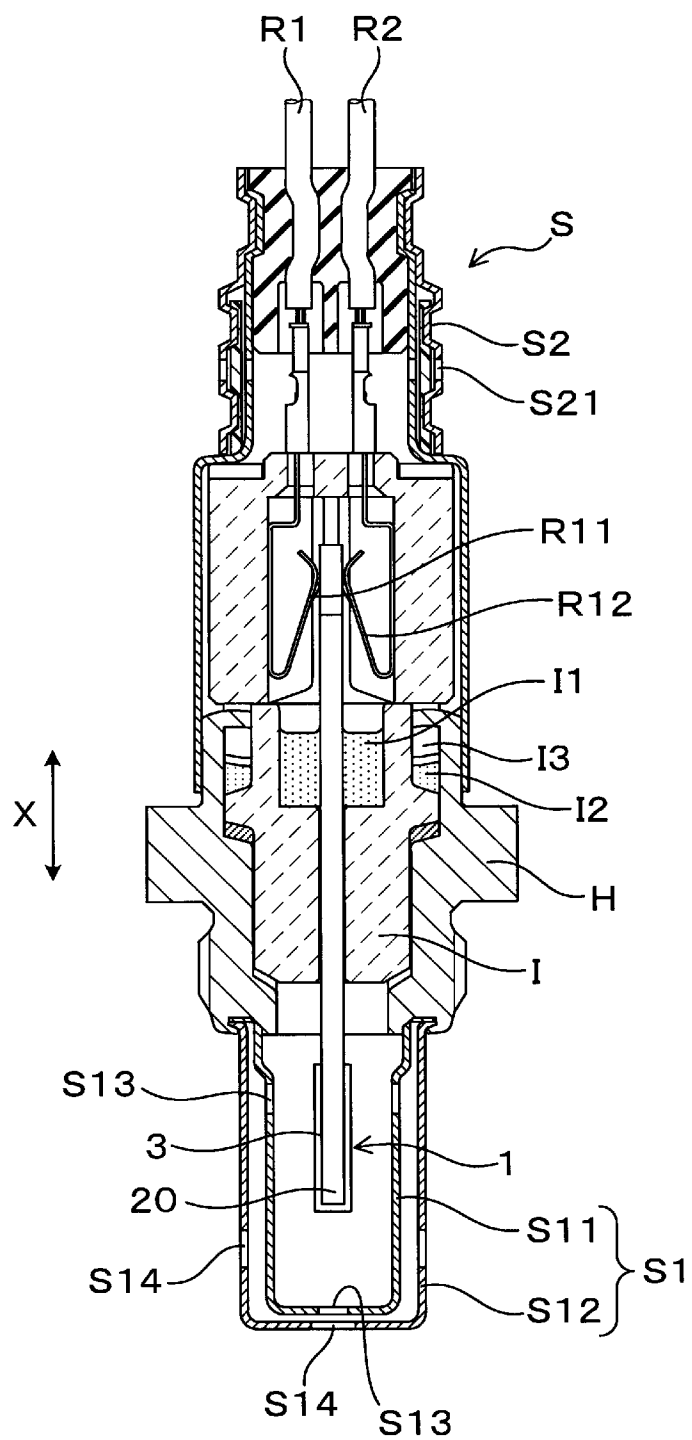
[図2]

(図 2)



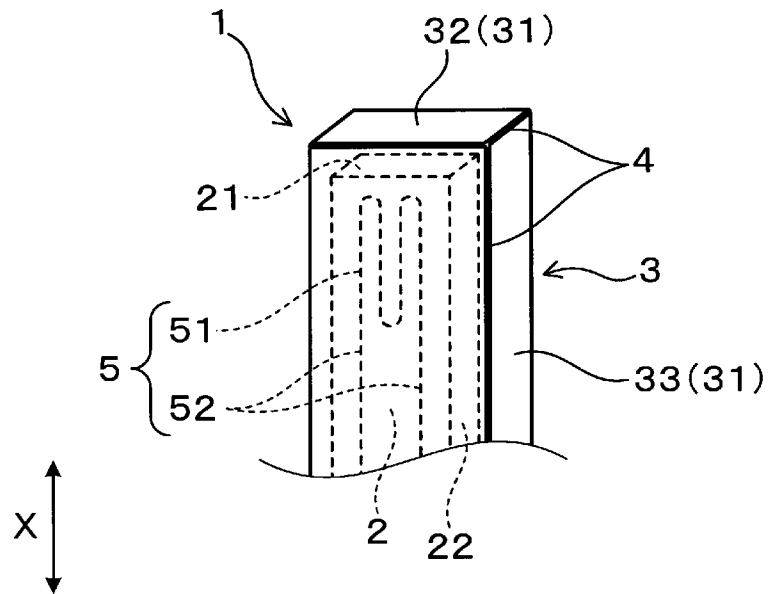
[図3]

(図 3)



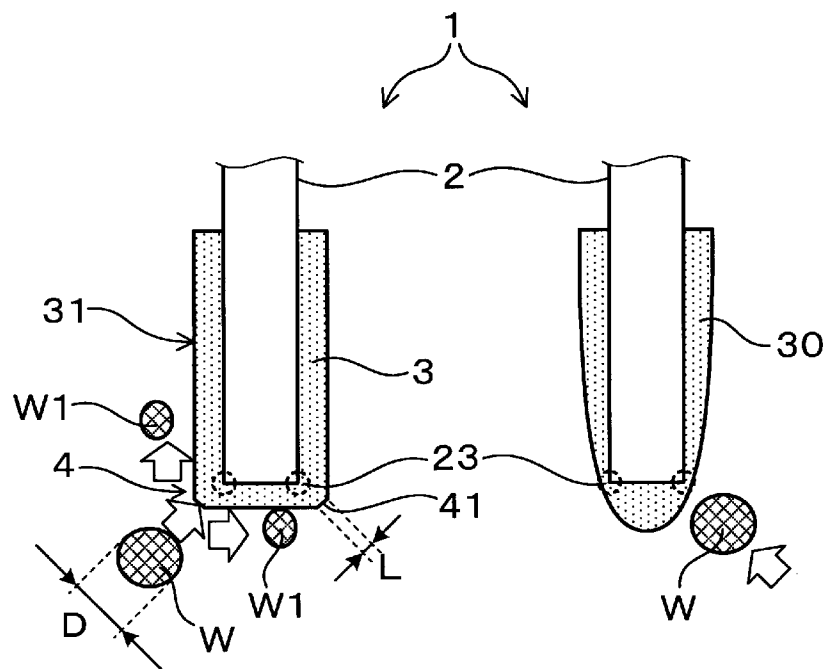
[図4]

(図4)



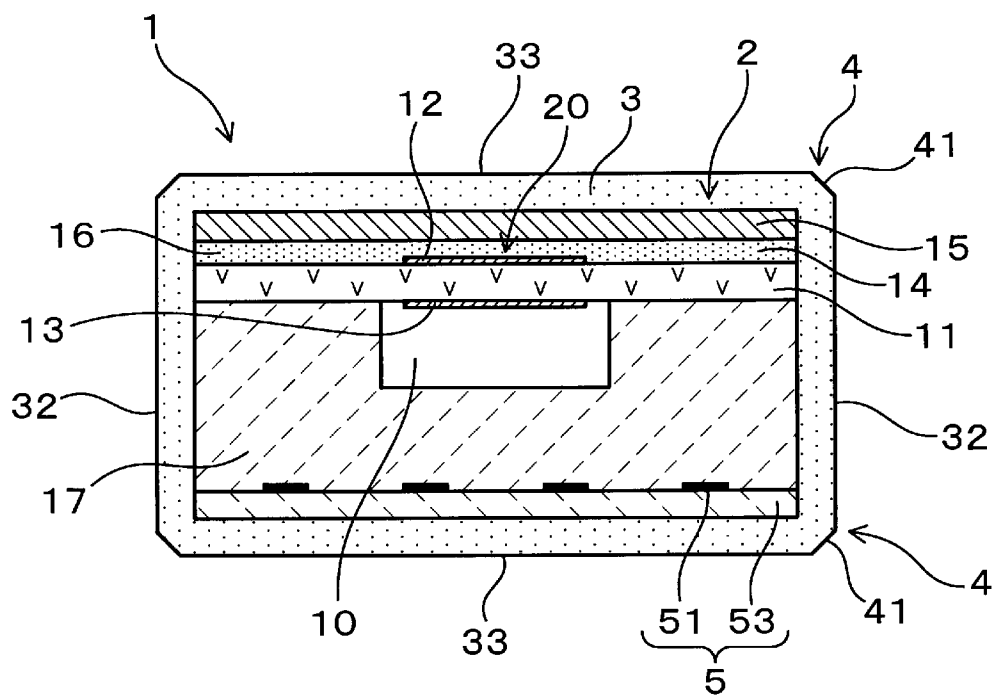
[図5]

(図5)



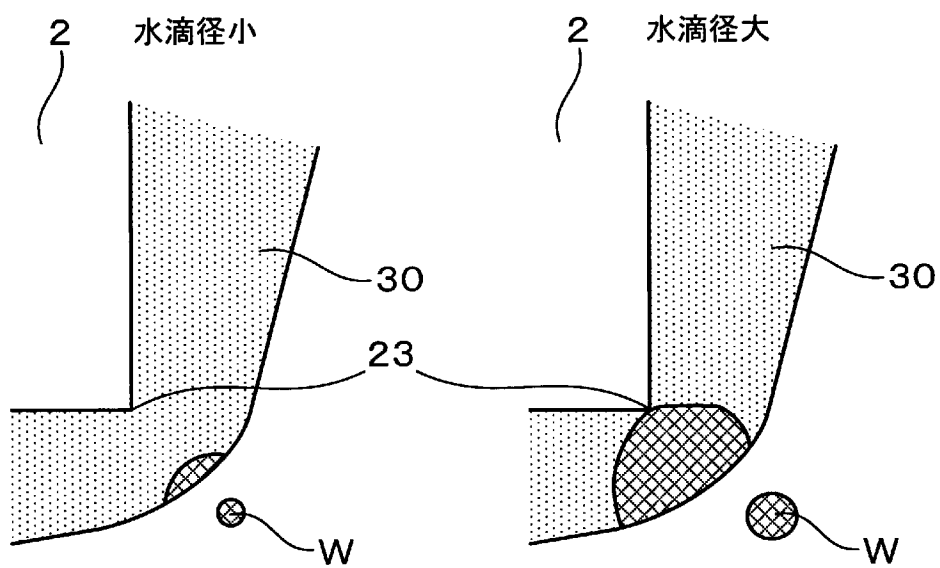
[図6]

(図 6)



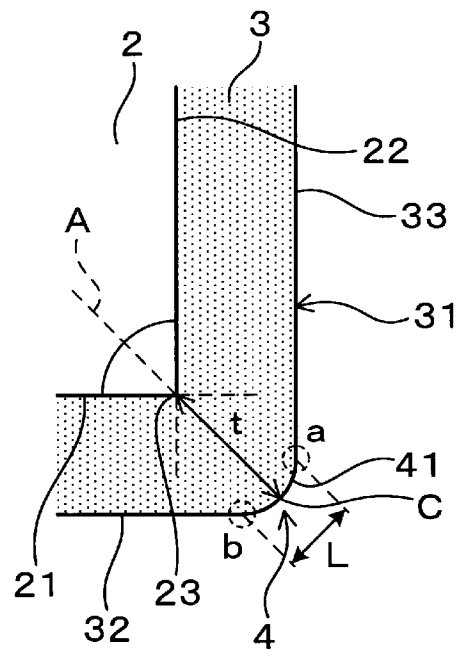
[図7]

(図 7)



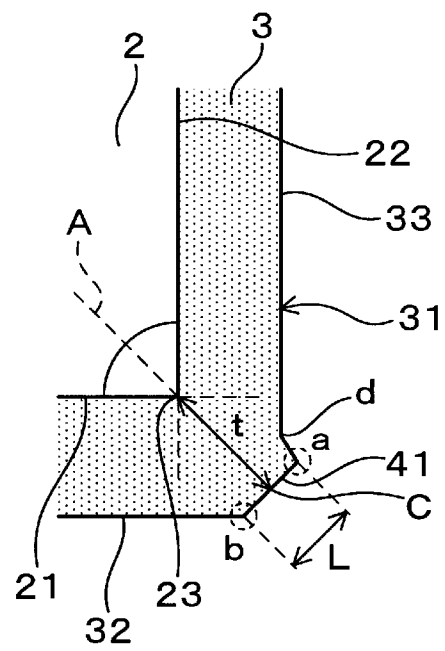
[図10]

(図10)



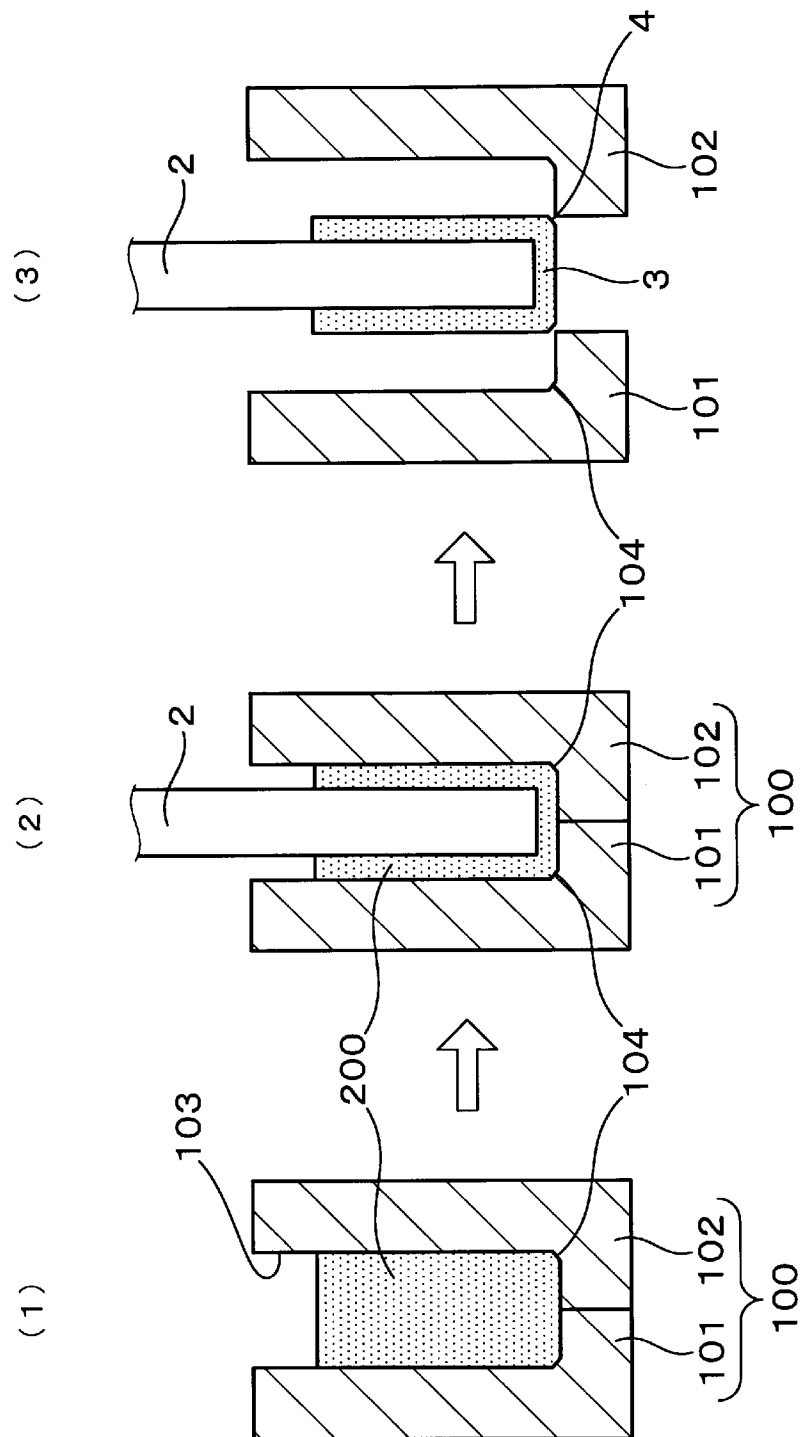
[図11]

(図11)



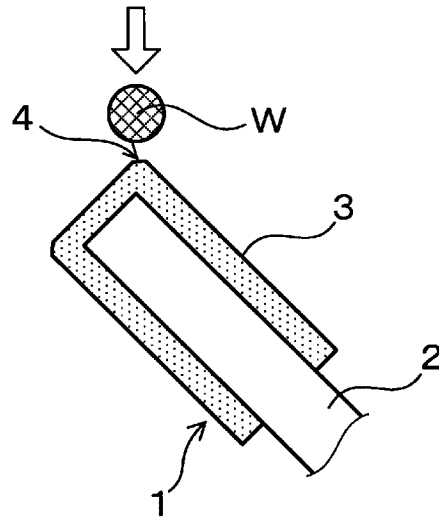
[図12]

(図12)



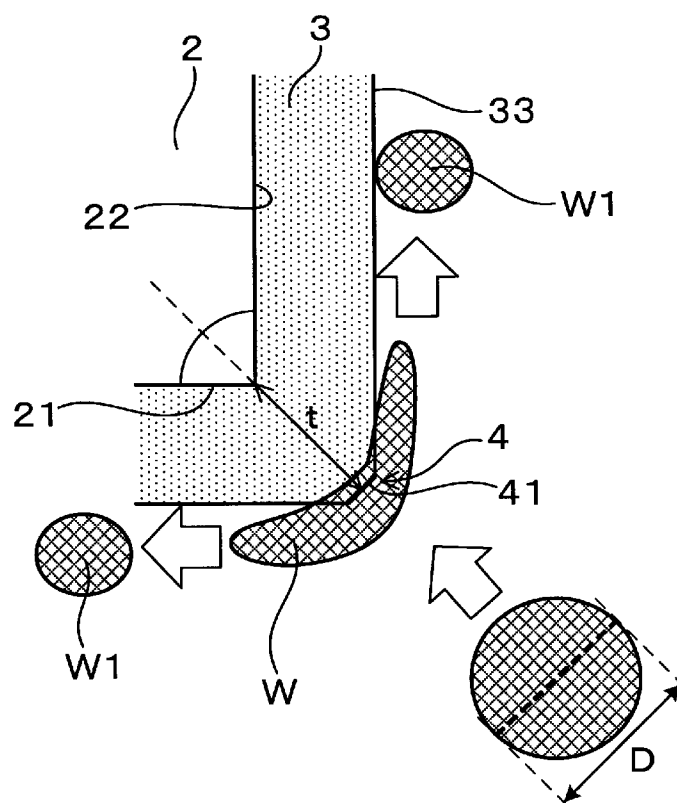
[図13]

(図 1 3)



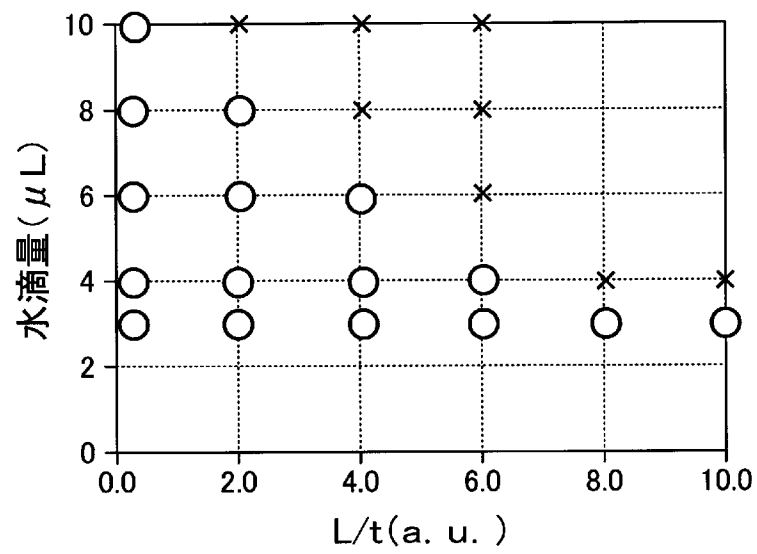
[図14]

(図 1 4)



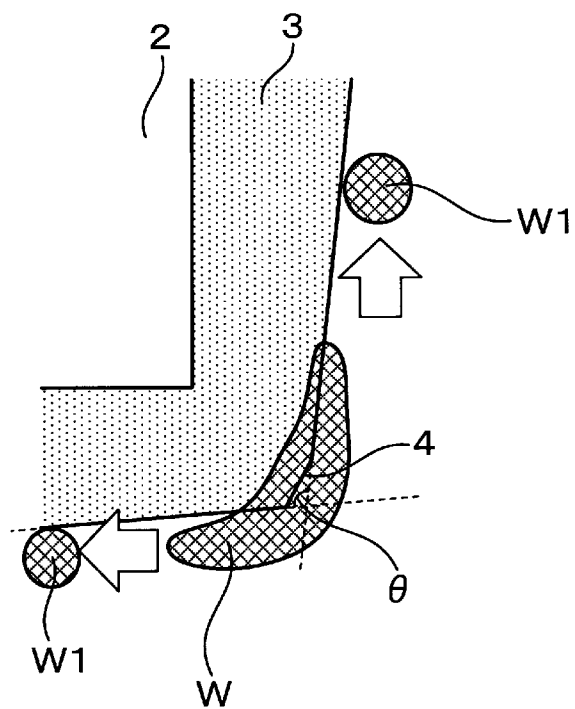
[図15]

(図 1 5)



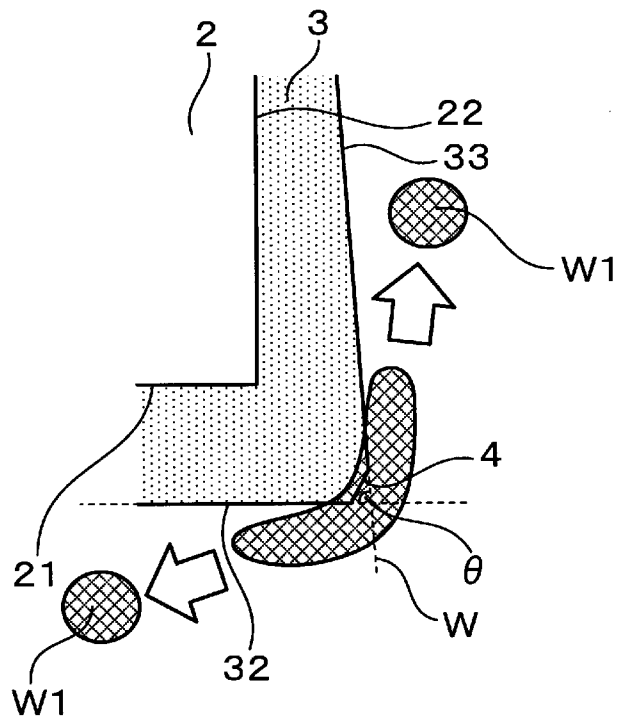
[図16]

(図 1 6)



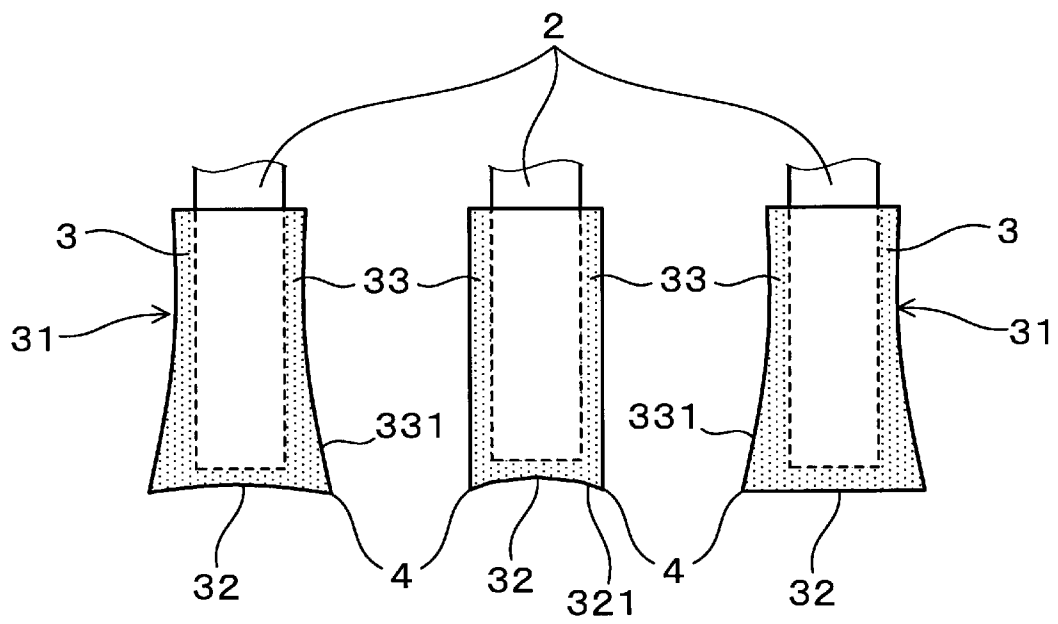
[図17]

(図 17)



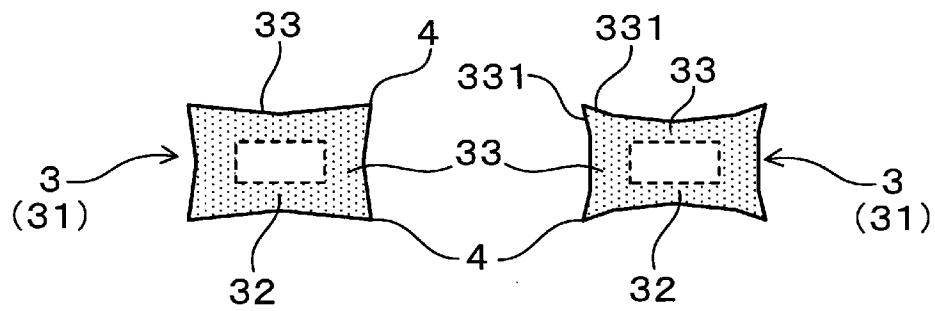
[図18]

(図 18)



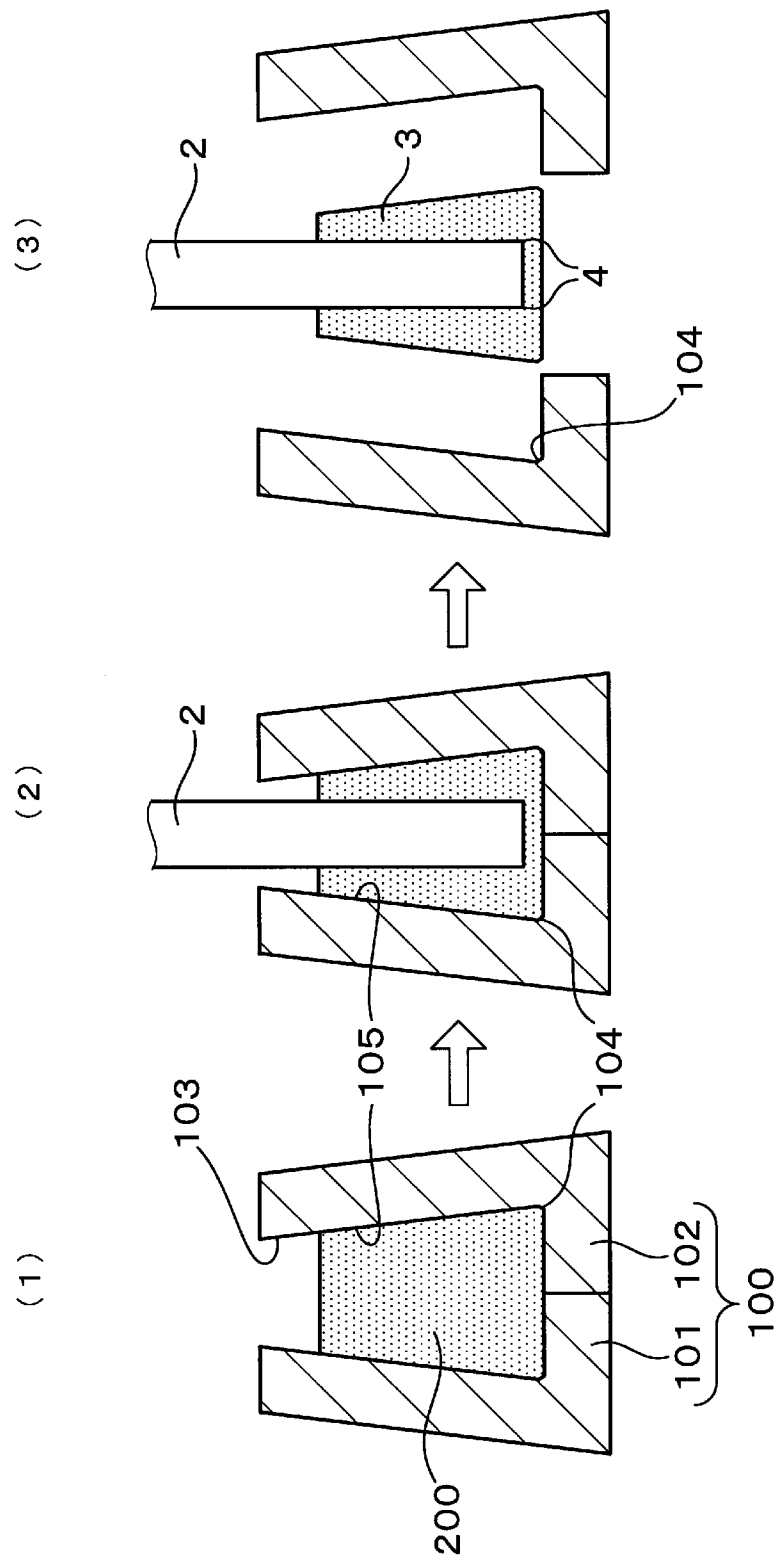
[図19]

(図 19)



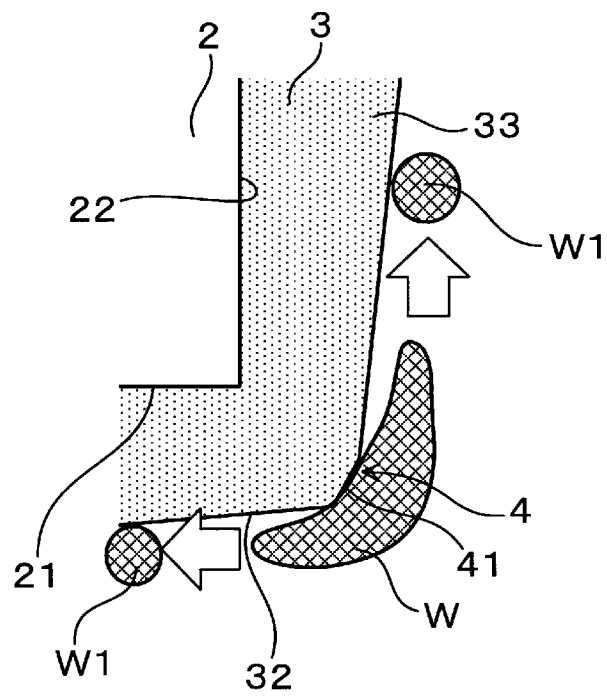
[図20]

(図 20)



[図21]

(図 21)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/030770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01N27/41 (2006.01) i, G01N27/409 (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. G01N27/41, G01N27/409, 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 A	JP 2016-95287 A (NGK INSULATORS, LTD.) 26 May 2016, paragraphs [0018]-[0019], [0056]-[0084], fig. 1-6 & US 2015/0276660 A1, paragraphs [0036]-[0037], [0074]-[0104], fig. 1-4 & US 2015/0276661 A1 & EP 2924013 A1 & EP 2924014 A1	1-7 8-10
X A	JP 2012-93330 A (DENSO CORP.) 17 May 2012, paragraphs [0022], [0042]-[0076], fig. 1-8 (Family: none)	1-7, 10-11 8-9
X A	JP 2012-247293 A (DENSO CORP.) 13 December 2012, paragraphs [0047]-[0051], [0060], fig. 5 & US 2012/0297861 A1, paragraphs [0078]-[0083], [0100], fig. 1-2, 5	1-8, 11 9-10

☐ 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

"I" 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
05 November 2018 (05.11.2018)

Date of mailing of the international search report
20 November 2018 (20.11.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N27/41(2006.01)i, G01N27/409(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. G01N27/41, G01N27/409, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 A	JP 2016-95287 A（日本碍子株式会社）2016.05.26, [0018] - [0019]、[0056] - [0084]、第1-6図 & US 2015/0276660 A1, [0036]-[0037], [0074]-[0104], Fig. 1-4 & US 2015/0276661 A1 & EP 2924013 A1 & EP 2924014 A1	1-7 8-10
X A	JP 2012-93330 A（株式会社デンソー）2012.05.17, [0022]、[0042] - [0076]、第1-8図（ファミリーなし）	1-7, 10-11 8-9

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

05.11.2018

国際調査報告の発送日

20.11.2018

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）

黒田 浩一

2 J

9218

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

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
X A	JP 2012-247293 A (株式会社デンソー) 2012. 12. 13, [0 0 4 7] － [0 0 5 1]、[0 0 6 0]、第 5 図 & US 2012/0297861 A1, [0078]-[0083], [0100], Fig. 1-2, 5	1-8, 11 9-10