

(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
2010 年 10 月 7 日(07.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/113477 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/00 (2006.01) G01N 27/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/002302
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 30 日(30.03.2010)
- (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 2009-084188 2009 年 3 月 31 日(31.03.2009) JP
特願 2009-255317 2009 年 11 月 6 日(06.11.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シチズンファインテックミヨタ株式会社(CITIZEN FINETECH MIYOTA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3890295 長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4 1 0 7 番地 5 Nagano (JP). シチズンホールディングス株式会社(CITIZEN HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1888511 東京都西東京市田無町六丁目 1 番 1 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林弘通(KOBAYASHI, Hiromichi) [JP/JP]; 〒3890295 長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4 1 0 7 番地

5 シチズンファインテックミヨタ株式会社内 Nagano (JP). 高橋郁生(TAKAHASHI, Ikuo) [JP/JP]; 〒3890295 長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4 1 0 7 番地 5 シチズンファインテックミヨタ株式会社内 Nagano (JP). 武笠智昭(MUKASA, Chiaki) [JP/JP]; 〒3890295 長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4 1 0 7 番地 5 シチズンファインテックミヨタ株式会社内 Nagano (JP).

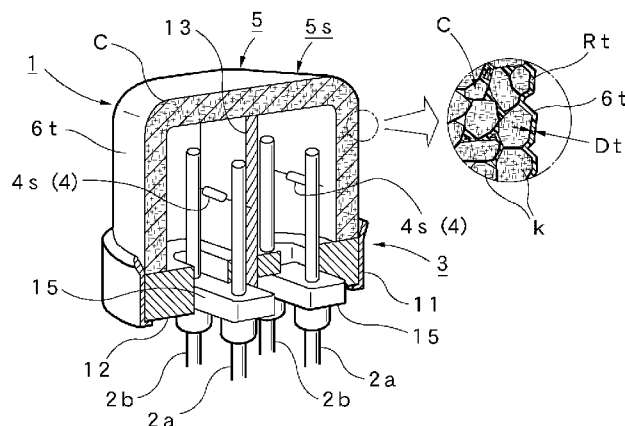
- (74) 代理人: 下田 茂(SHIMODA, Shigeru); 〒3800813 長野県長野市緑町 1 3 9 3 - 3 富士火災長野ビル 5 階 Nagano (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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,

[続葉有]

(54) Title: SENSOR HAVING COVER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SENSOR

(54) 発明の名称: カバー付センサ及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a sensor having a cover, which is provided at least with: a base section (3) which holds two or more electrode pins (2a, 2b); a sensor element (4) connected to the electrode pins (2a, 2b); and a sensor cover (5) which covers the sensor element (4) by being assembled to the base section (3) and has a predetermined ventilation characteristics. On the surface of at least a part of the base section (3), including the electrode pins (2a, 2b), and/or on the surface of at least a part of the sensor cover (5), a weather-resistant and water-repellent film (6t), which is composed of a weather-resistant and water repellent material (Rt) using a silicone resin containing a transition metal compound and has a predetermined thickness (Dt), is formed.

(57) 要約:

[続葉有]



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

少なくとも、二以上の電極ピン 2 a, 2 b を保持するベース部 3 と、電極ピン 2 a, 2 b に接続したセンサ素子 4 と、ベース部 3 に組付けることによりセンサ素子 4 を覆う所定の通気性を有するセンサカバー 5 を備えるカバー付センサを構成するに際して、電極ピン 2 a, 2 b を含むベース部 3 の少なくとも一部の表面、センサカバー 5 の少なくとも一部の表面、の一方又は双方に、遷移金属化合物を含有するシリコーン系樹脂を用いた耐候性撥水材料 R t による所定の膜厚 D t を有する耐候性撥水膜 6 t を形成する。

明 細 書

発明の名称 : カバー付センサ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、センサ素子を接続した電極ピンを保持するベース部及びこのベース部に組付けて使用するセンサカバーを備えるカバー付センサ及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、ガス漏れ等を検知するガスセンサとしては、特許文献 1 に開示されているように、ガスの存在に反応するセンサ素子と、このセンサ素子を機械的に保護するとともに、ガス以外の無用な異物侵入を阻止する脱塵機能を有するセンサ用カバーを備えている。このセンサ用カバーは、所定のガス透過率の確保が要求されるとともに、所要の脱塵機能が要求される。

[0003] したがって、通常、この種のセンサ用カバーには、ガス透過率及び脱塵機能の双方の要請に応えることができる多孔質セラミックスが使用されており、上記例示の公報にも、高温脱塵とガス検知とを同時に機能させるようにしたバルク状の多孔質セラミックスのセンサ用カバーが開示されている。

[0004] 一方、この種のガスセンサは、所定のガス透過率を有するセンサ用カバーにより覆われるため、センサ用カバーの内部が結露しやすい問題がある。結露が生じた場合、センサ用カバーの内側に配されるセンサ素子やこのセンサ素子を接続する電極ピンなどの電気系回路が悪影響を受け、例えば、ゼロ点変動、センサ感度の一時的な低下、回路の短絡等を招くことが心配され、特に、電極ピンはベース部の内外に貫通して設けられることから、ベース部に水滴が付着した場合には、電極ピン同士の短絡を招く心配がある。

[0005] このため、特許文献 2 には、発熱体ユニットにより、ガス検知ユニット及び流入する被検ガスを加熱して結露を防止するようにした結露防止機能を備えたガスセンサも開示されている。

[0006] さらに、本願発明者らは、前述のガスセンサに対し、特許文献 3 に開示の

如くベース、電極ピン及び多孔質セラミックスのセンサ用カバーにシリコーン系樹脂の撥水膜を、安価且つ容易に生成する発明を提案している。

[0007] 次に、ガスセンサを取付ける装置の一例であるガス給湯器について記述する。従来型の給湯器は一次熱交換器を経て湯が排出される構造のものであったが、近來、一次熱交換器の後に二次熱交換器を設けた潜熱回収型と言われるタイプが出てきている。この目的は、熱交換効率の向上であり、排気ロスも従来型の20%程度から5%程度に改善されているが、熱交換器から排出されるドレイン水は潜熱回収型の方がより多くなる。また、このドレイン水は、排ガスに含まれる成分により酸性となるので、中和器を解して中性化し給湯器外へ排出される構造となっている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-243684号公報

特許文献2：特開2003-161712号公報

特許文献3：特開2008-83008号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、上述した従来のカバー付センサは、次のような問題があった。例えば、前述の給湯器に取付けて使用するガスセンサの場合、ガスセンサの取付位置における排ガス温度は、従来型では約300℃近くに、また、潜熱回収型でも約80℃となる。さらに、排ガス成分としては水蒸気その他、CO₂、N₂、O₂、NO_x、SO_xが含まれており、この内NO_x、SO_xによって、ドレイン水は酸性となり、状況によってはガスセンサに飛着する場合もある。したがって、従来型の撥水構造では少なくとも耐熱性及び耐酸性において不十分であり、使用中に故障しやすいなどの無視できない問題を生じ、十分な耐久性及び信頼性を確保する点からも難がある。

[0010] 本発明は、このような背景技術に存在する課題を解決したカバー付センサ

及びその製造方法の提供を目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明に係るカバー付センサ 1 は、上述した課題を解決するため、少なくとも、二以上の電極ピン 2 a, 2 b を保持するベース部 3 と、電極ピン 2 a, 2 b に接続したセンサ素子 4 と、ベース部 3 に組付けることによりセンサ素子 4 を覆う所定の通気性を有するセンサカバー 5 を備えるカバー付センサを構成するに際して、電極ピン 2 a, 2 b を含むベース部 3 の少なくとも一部の表面、センサカバー 5 の少なくとも一部の表面、の一方又は双方に、遷移金属化合物を含有するシリコーン系樹脂を用いた耐候性撥水材料 R t による所定の膜厚 D t を有する耐候性撥水膜 6 t を形成したことを特徴とする。
- [0012] この場合、発明の好適な態様により、シリコーン系樹脂には、シリコーンレジンを用いることができるとともに、遷移金属化合物には、五酸化ニオブ (Nb_2O_5) を用いることができる。また、耐候性撥水膜 6 t の膜厚 D t は、 $0.3 \sim 1.0 [\mu\text{m}]$ の範囲に選定し、かつ撥水性の評価値として水の接触角を 90° 以上、及び所定の通気性を $50 [\%]$ 以上に選定することが望ましい。なお、カバー付センサ 1 は、多孔質カバー 5 s を有するガスセンサに好適である。他方、耐候性撥水膜 6 t 上には、当該耐候性撥水膜 6 t とは異なる耐候性撥水材料 R c を用いた少なくとも一層以上を有し、かつ所定の膜厚 D c を有する耐候性表面撥水膜 6 c を形成することが望ましい。この耐候性表面撥水膜 6 c を形成する耐候性撥水材料 R c には、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) を用いることができるとともに、耐候性表面撥水膜 6 c は、焼結膜として形成できる。
- [0013] 一方、本発明に係るカバー付センサ 1 の製造方法は、上述した課題を解決するため、少なくとも、二以上の電極ピン 2 a, 2 b を保持するベース部 3 と、電極ピン 2 a, 2 b に接続したセンサ素子 4 と、ベース部 3 に組付けることによりセンサ素子 4 を覆う所定の通気性を有するセンサカバー 5 を備えるカバー付センサ 1 を製造するに際し、電極ピン 2 a, 2 b を含むベース部 3 の少なくとも一部の表面、センサカバー 5 の少なくとも一部の表面、の

方又は双方に、遷移金属化合物を含有するシリコーン系樹脂を用いた耐候性撥水材料 R_t による所定の膜厚 D_t を有する耐候性撥水膜 6_t を形成する撥水膜形成工程 P を含ませたことを特徴とする。

[0014] この場合、発明の好適な態様により、撥水膜形成工程 P には、少なくとも電極ピン 2_a 、 2_b とベース部 3 の一部 3_p を組付けたピンアッセンブリ 7 の少なくとも一部の表面に耐候性撥水膜 D_t を形成するピン側撥水膜形成工程 P_p と、ベース部 3 の残部 3_r とセンサカバー 5 とを組付けたベースカバーアッセンブリ 8 の少なくとも一部の表面に耐候性撥水膜 6_t を形成するカバー側撥水膜形成工程 P_c とを含ませることができる。さらに、ピン側撥水膜形成工程 P_p には、ピンアッセンブリ 7 を、耐候性撥水材料 R_t を用いた撥水处理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むピン側撥水膜付着工程 P_{p_x} と、このピン側撥水膜付着工程 P_{p_x} の終了後、当該撥水处理液の付着したピンアッセンブリ 7 を常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するピン側撥水膜焼成工程 P_{p_y} とを含ませることができる。さらに、カバー側撥水膜形成工程 P_c には、ベースカバーアッセンブリ 8 を、耐候性撥水材料 R_c を用いた撥水处理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むカバー側撥水膜付着工程 P_{c_x} と、このカバー側撥水膜付着工程 P_{c_x} の終了後、当該撥水处理液が付着したベースカバーアッセンブリ 8 を常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するカバー側撥水膜焼成工程 P_{c_y} とを含ませることができる。一方、シリコーン系樹脂には、シリコーンレジンを用いることができる。耐候性撥水膜 R_t の膜厚 D_t は、 $0.3 \sim 1.0$ [μm] の範囲に選定し、かつ撥水性の評価値として水の接触角を 90° 以上、及び所定の通気性を 50 [%] 以上に選定することが望ましい。

[0015] さらに、撥水膜形成工程 P の終了後、耐候性撥水膜 6_t 上に、当該耐候性撥水膜 6_t とは異なる耐候性撥水材料 R_c を用いた少なくとも一層以上を有し、かつ所定の膜厚 D_c を有する耐候性表面撥水膜 6_c を形成する表面撥水

膜形成工程Qを設けることができる。耐候性表面撥水膜6cを形成する耐候性撥水材料Rcには、PTFEを用いることができる。また、表面撥水膜形成工程Qには、ピン側撥水膜形成工程Ppで得られたピンアッセンブリ7を、耐候性表面撥水膜6cを形成する耐候性撥水材料Rcを用いた撥水处理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むピン側表面撥水膜付着工程Qpxと、このピン側表面撥水膜付着工程Qpxの終了後、当該撥水处理液が付着したピンアッセンブリ7を常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するピン側表面撥水膜焼成工程Qpyとを含ませることができるとともに、カバー側撥水膜形成工程Pcで得られたベースカバーアッセンブリ8を、耐候性表面撥水膜6cを形成する耐候性撥水材料Rcを用いた撥水处理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むカバー側表面撥水膜付着工程Qcxと、このカバー側表面撥水膜付着工程Qcxの終了後、当該撥水处理液が付着したベースカバーアッセンブリ8を常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するカバー側表面撥水膜焼成工程Qcyとを含ませることができる。なお、この際、加熱焼成する所定の温度には320℃～420℃を設定できる。

発明の効果

[0016] このような本発明に係るカバー付センサ1及びその製造方法によれば、次のような顕著な効果を奏する。

[0017] (1) 本発明のカバー付センサ1において、電極ピン2a, 2bを含むベース部3の少なくとも一部の表面、センサカバー5の少なくとも一部の表面、の一方又は双方に、遷移金属化合物を含有するシリコン系樹脂を用いた耐候性撥水材料Rtによる所定の膜厚Dtを有する耐候性撥水膜6tを形成したため、センサカバー5に対する水分の浸透を有効に防止でき、水分の多い環境や、その酸性のドレイン水が飛着するような使用環境下であっても、内側に配した部位を保護することができるとともに、塵等も侵入しにくくなり、目詰まり、更にはガス透過率の低下（劣化）を防止でき、検出精度の維持及び信頼性の確保を実現できるという撥水膜の基本的な作用効果に加え

、高い耐候性を付加することにより、撥水膜の基本的な作用効果を長期にわたって維持できるとともに、優れた、耐熱性、耐酸性及び耐久性を確保できる。

[0018] (2) 本発明のカバー付センサ 1 において、特に、ピンアッセンブリ 7 及びベースカバーアッセンブリ 8 に対する撥水处理を施せば、双方の撥水处理に基づく相乗効果、即ち、センサカバー 5 の外側に対しては無用な水分の侵入を防止する第一の撥水効果と、万が一、センサカバー 5 の内側に水分が侵入し、結露の発生要因になったとしても、ピンアッセンブリ 7 の表面に施した撥水膜に基づき電極ピン 2 a, 2 b 間の短絡等を防止する第二の撥水効果による相乗効果を享受でき、内的環境による水分及び外的環境による水分の双方に強いカバー付センサ 1 を得ることができることに加え、高い耐候性を付加することにより、これらの相乗効果を長期にわたって維持でき、ガスセンサ等に用いて最適となる。

[0019] (3) 本発明のカバー付センサ 1 において、好適な態様により、シリコーン系樹脂に、シリコーンレジンを用いるとともに、遷移金属化合物に、五酸化ニオブを用いれば、特に、撥水膜の、耐熱性、耐酸性及び耐久性を、より高めることができる。

[0020] (4) 本発明のカバー付センサ 1 において、耐候性撥水膜 6 t 上に、当該耐候性撥水膜 6 t とは異なる耐候性撥水材料 R c を用いた少なくとも一層以上を有し、かつ所定の膜厚 D c を有する耐候性表面撥水膜 6 c を形成すれば、特に、内側の耐候性撥水膜 6 t は、センサカバー 5 等の面に対する定着性及び耐熱性をより向上させることができるとともに、外側の耐候性表面撥水膜 6 c は、耐酸性及び耐水蒸気性をより向上させることができる。したがって、従来よりも耐候性においてより信頼性の高い撥水性能を維持することができ、ガス給湯器等の高温となる排ガス環境下で使用しても撥水性能を維持できる撥水構造とすることができる。

[0021] (5) 本発明のカバー付センサ 1 において、好適な態様により、耐候性表面撥水膜 6 c を P T F E を用いた焼結膜により形成すれば、特に、撥水膜

の、耐熱性、耐酸性及び耐久性を、より高めることができる。

[0022] (6) 本発明のカバー付センサの製造方法において、電極ピン 2 a, 2 b を含むベース部 3 の少なくとも一部の表面、センサカバー 5 の少なくとも一部の表面、の一方又は双方に、遷移金属化合物を含有するシリコーン系樹脂を用いた耐候性撥水材料 R t による所定の膜厚 D t を有する耐候性撥水膜 6 t を形成する撥水膜形成工程 P を含ませたため、自動化工程等により目的のカバー付センサ 1 を容易に製造することができる。

[0023] (7) 本発明のカバー付センサの製造方法において、好適な態様により、ピン側撥水膜形成工程 P p に、ピンアッセンブリ 7 を、耐候性撥水材料 R t を用いた撥水処理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むピン側撥水膜付着工程 P p x と、このピン側撥水膜付着工程 P p x の終了後、当該撥水処理液が付着したピンアッセンブリ 7 を常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するピン側撥水膜焼成工程 P p y とを含ませるとともに、カバー側撥水膜形成工程 P c に、ベースカバーアッセンブリ 8 を、耐候性撥水材料 R c を用いた撥水処理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むカバー側撥水膜付着工程 P c x と、このカバー側撥水膜付着工程 P c x の終了後、当該撥水処理液が付着したベースカバーアッセンブリ 8 を常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するカバー側撥水膜焼成工程 P c y とを含ませれば、耐候性撥水材料 R t による所定の膜厚 D t を有する耐候性撥水膜 6 t を形成する際に、必要な部位に必要な耐候性撥水膜 6 t を効率よく、安価に形成できる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の第一実施形態に係るカバー付センサの内部構造を断面により示す斜視図、

[図2]同カバー付センサの断面正面図、

[図3]同カバー付センサに用いるピンアッセンブリの断面正面図、

[図4]同カバー付センサの製造方法におけるピンアッセンブリのピン側撥水膜形成工程を示す工程図、

[図5] 同カバー付センサの製造方法におけるベースカバーアッセンブリのカバー側撥水膜形成工程及び組立工程を示す工程図、

[図6] 同カバー付センサの製造方法におけるピンアッセンブリのピン側撥水膜形成工程の説明図、

[図7] 同カバー付センサの製造方法におけるベースカバーアッセンブリのカバー側撥水膜形成工程の説明図、

[図8] 同カバー付センサの製造方法における組立工程の説明図、

[図9] 同カバー付センサの撥水膜形成部位を示す模式断面図、

[図10] 同カバー付センサにおける耐熱耐久撥水性試験結果を示す特性図、

[図11] 同カバー付センサの製造方法における撥水膜乾燥条件による耐酸性耐久撥水性試験結果を示す特性図、

[図12] 同カバー付センサの五酸化ニオブの添加量に対するガス透過率と撥水性試験結果を示す特性図、

[図13] 同カバー付センサの製造方法における乾燥時の加熱温度による撥水性試験結果を示す特性図、

[図14] 同カバー付センサの製造方法における乾燥時の加熱温度キープ時間による撥水性試験結果を示す特性図、

[図15] 同カバー付センサの製造方法における加熱乾燥（200℃，1H）後の撥水膜の状態を示す写真、

[図16] 同カバー付センサの製造方法における加熱処理（200℃，1H＋400℃，1H）後の撥水膜の状態を示す写真、

[図17] 本発明の第二実施形態に係るカバー付センサの内部構造を断面により示す斜視図、

[図18] 同カバー付センサに用いるピンアッセンブリの断面正面図、

[図19] 同カバー付センサの撥水膜形成部位を示す模式断面図、

[図20] 同カバー付センサの製造方法におけるピンアッセンブリのピン側撥水膜形成工程及びピン側表面撥水膜形成工程を示す工程図、

[図21] 同カバー付センサの製造方法におけるカバーベースアッセンブリのカ

バー側撥水膜形成工程、カバー側表面撥水膜形成工程及び組立工程を示す工程、

[図22]同カバー付センサの400℃環境下暴露後の撥水性能試験を行った結果を示すグラフ、

[図23]同カバー付センサのガス給湯器排ガス環境下暴露後の撥水性能試験を行った結果を示すグラフ、

[図24]同カバー付きセンサの耐候性撥水膜のSEM写真、

[図25]同カバー付きセンサの耐候性表面撥水膜のSEM写真、

符号の説明

- [0025] 1：カバー付センサ，2a：電極ピン，2b：電極ピン，3：ベース部，4：センサ素子，5：センサカバー，5s：多孔質カバー，6t：耐候性撥水膜，6c：耐候性表面撥水膜，7：ピンアッセンブリ，8：ベースカバーアッセンブリ，Rt：耐候性撥水材料，Rc：耐候性撥水材料，Dt：膜厚，Dc：膜厚，P：撥水膜形成工程，Pp：ピン側撥水膜形成工程，Pc：カバー側撥水膜形成工程，Ppx：ピン側撥水膜付着工程，Ppy：ピン側撥水膜焼成工程，Pcx：カバー側撥水膜付着工程，Pcy：カバー側撥水膜焼成工程，Q：表面撥水膜形成工程，Qpx：ピン側表面撥水膜付着工程，Qpy：ピン側表面撥水膜焼成工程，Qcx：カバー側表面撥水膜付着工程，Qcy：カバー側表面撥水膜焼成工程

発明を実施するための最良の形態

- [0026] 次に、本発明に係る実施形態を挙げ、図面に基づき詳細に説明する。
- [0027] まず、第一実施形態に係るカバー付センサ1について、図1～図16を参照して説明する。
- [0028] 第一実施形態に係るカバー付センサ1は、図1、図2及び図3に示すように、大別して、四本の電極ピン2a，2bを保持するベース部3と、各電極ピン2aと2b間にそれぞれ接続したセンサ素子4と、ベース部3に組付けて使用することによりセンサ素子4を覆う所定の通気性を有するセンサカバー5からなる。この場合、四本の電極ピン2a，2bを保持するベース部3

は、構成部品として、二つのピンアッセンブリ 7 と、この二つのピンアッセンブリ 7 を取付ける円形の底板部 11 d 及びこの底板部 11 d の外周から立上げた筒形の周側板部 11 s を一体形成したシャーシ部材 11 と、このシャーシ部材 11 に対して二つのピンアッセンブリ 7 を保持固定するベース部材 12 と、このベース部材 12 に起立して設けた遮蔽板 13 を備える。また、遮蔽板 13 を設けたベース部材 12 にセンサカバー 5 を固定してベースカバーアッセンブリ 8 を得る。

[0029] センサカバー 5 は、所定のガス透過率を有する多孔質カバー 5 s を用いる。この多孔質カバー 5 s は、図 2 に示すように、円筒部 5 s f とこの円筒部 5 s f の上端を閉塞する天面部 5 s u により逆カップ状に形成する。例示する多孔質カバー 5 s の寸法は、直径 12 [mm]、高さ 6 [mm]、厚さ 1 [mm] である。多孔質カバー 5 s は、多孔質セラミックス C を、セラミックス粉末原料と一又は二以上の添加剤を調合し、所定の粒度を有する造粒体材料を造粒するとともに、この造粒体材料を所定の一次加圧力により一次成形した後、所定の一次加熱温度により一次焼成することにより粒子の大きさが 0.1 ~ 1.0 [mm] の範囲となる圧粉体材料を得、この圧粉体材料を所定の二次加圧力により二次成形した後、所定の二次加熱温度により二次焼成するようにすれば、ガスセンサに使用した際に、所要のガス透過率及び所要の機械的強度（曲げ強さ）の双方を十分に確保することができる。

[0030] ピンアッセンブリ 7 は、図 3 に示すように、絶縁素材により形成したピンステイ 15 と、導電材により棒状に形成した二本の電極ピン 2 a, 2 b と、円筒状に形成した二つのピンベース 16 a, 16 b とにより構成し、このピンアッセンブリ 7 は、ピンアッセンブリ工程により組付けられる。ピンアッセンブリ工程では、ピンステイ 15 に形成した二つの孔部に二本の電極ピン 2 a, 2 b をそれぞれ圧入するとともに、さらに、電極ピン 2 a, 2 b にピンベース 16 a, 16 b を嵌め、このピンベース 16 a, 16 b をピンステイ 15 に対してガラスボンディング等により固定することにより、ピンステイ 15 からの電極ピン 2 a, 2 b の抜止めを行う。したがって、ピンステイ

15及びピンベース16a, 16bは、ベース部3の一部3pを構成する。

[0031] ベースカバーアッセンブリ8は、アルミナ等で形成されたベース部材12に、同じくアルミナ等で形成された遮蔽板13及び多孔質セラミックス等で形成されたセンサカバー5をガラスボンディング等により融着して固定するベースカバーアッセンブリ工程により得られる。

[0032] 一方、このように組付けられたピンアッセンブリ7及びベースカバーアッセンブリ8の表面に対して、図4及び図5に示す撥水膜形成工程Pにより耐候性撥水材料Rtを用いた所定の膜厚Dtを有する耐候性撥水膜6t（図1, 図3）を形成する。

[0033] 次に、ピンアッセンブリ7及びベースカバーアッセンブリ8に対する耐候性撥水膜6tの形成方法について、図4及び図5に示す工程図及び図6～図8を参照して説明する。

[0034] 撥水膜形成工程Pには、上述したピンアッセンブリ7、即ち、少なくとも電極ピン2a, 2bとベース部3の一部3pを組付けたピンアッセンブリ7の少なくとも一部の表面に耐候性撥水膜Dtを形成するピン側撥水膜形成工程Ppと、上述したベースカバーアッセンブリ8、即ち、ベース部3の残部3rとセンサカバー5とを組付けたベースカバーアッセンブリ8の少なくとも一部の表面に耐候性撥水膜6tを形成するカバー側撥水膜形成工程Pcとが含まれる。この場合、ピン側撥水膜形成工程Ppには、ピンアッセンブリ7を、耐候性撥水材料Rtを用いた撥水処理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むピン側撥水膜付着工程Ppxと、このピン側撥水膜付着工程Ppxの終了後、当該撥水処理液が付着したピンアッセンブリ7を常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するピン側撥水膜焼成工程Ppyとが含まれるとともに、カバー側撥水膜形成工程Pcには、ベースカバーアッセンブリ8を、耐候性撥水材料Rtを用いた撥水処理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むカバー側撥水膜付着工程Pcxと、このカバー側撥水膜付着工程Pcxの終了後、当該撥水処理液が付着したベースカバーアッセンブリ8を常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するカバ

一側撥水膜焼成工程 P c y とが含まれる。

[0035] 以下、具体的に説明する。まず、組付けられた所定数量のピンアッセンブリ 7 又はベースカバーアッセンブリ 8 は、図 6 及び図 7 に示す処理バスケット 21 に收容する (S 1, S 10)。そして、ピンアッセンブリ 7 又はベースカバーアッセンブリ 8 を收容した処理バスケット 21 を、撥水処理液の入った処理槽に設定時間 T s (例えば、30 [秒] 程度) だけ浸漬する (S 2, S 11)。この場合、撥水処理液には、所定の耐候性撥水材料 R t を用いる。具体的には、主材料としてシリコーン系樹脂、好ましくはシリコーンレジンに、遷移金属化合物、好ましくは五酸化ニオブを 3% 添加し、スターラーまたは超音波等を使用して攪拌混合したものを用いる。撥水処理液としては粘度が重要であり、粘度が小さ過ぎたり大き過ぎるときは、耐候性撥水膜 6 t の望ましい膜厚 D t、即ち、0.3 ~ 1.0 [μ m] の範囲の膜厚 D t が得られないので、実験等により適宜設定し、望ましい膜厚 D t を得ることができるようにする。

[0036] そして、浸漬後、設定時間 T s が経過したなら、処理バスケット 21 を撥水処理液から取出す。この場合、設定時間 T s の長さも撥水処理液と同様に重要となる。即ち、設定時間 T s の長さは耐候性撥水膜 6 t の膜厚 D t に大きく影響するため、この設定時間 T s の長さも上記の粘度と同様、実験等により適宜設定し、望ましい膜厚 D t を得ることができるようにする。耐候性撥水膜 6 t の膜厚 D t を、0.3 ~ 1.0 [μ m] の範囲に選定することにより、検知ガスの透過率や製造性などに影響を与えることなく、十分な撥水性を確保することができる。本実施形態に係る製造方法では、ピンアッセンブリ 7 及びベースカバーアッセンブリ 8 を耐候性撥水材料 R t を用いた撥水処理液に所定の設定時間 T s だけ浸漬する浸漬工程を含ませたため、耐候性撥水膜 6 t として望ましい 0.3 ~ 1.0 [μ m] の膜厚 D t を容易かつ確実に形成することができる。

[0037] 他方、撥水処理液の付着したピンアッセンブリ 7 又はベースカバーアッセンブリ 8 は、処理バスケット 21 に收容した状態で液切りを行い、この後、

設定時間 T_x （例えば、10〔分〕間程度）にわたって常温乾燥を行う（S3, S12）。そして、設定時間 T_x にわたって常温乾燥したなら、専用炉に收容し、専用炉の温度を200〔℃〕前後に設定し、設定時間 T_h （例えば、60〔分〕間程度）にわたって行う焼付処理（以下、前段焼付処理と記載）を実施するとともに、さらに、その後、専用炉の温度を400〔℃〕前後に設定し、設定時間 T_i （例えば、60〔分〕間程度）にわたって行う焼付処理（以下、後段焼付処理と記載）を実施する（S4, S13）。後に説明するが、この2段階での焼付処理が重要であり、特に、後段焼付処理は、耐熱性、耐酸性及び耐久性に係わる性能に大きく影響する。以上の処理を行った後、常温冷却を行う（S5, S14）。これにより、表面に所定の膜厚 D_t を有する耐候性撥水材料 R_t による耐候性撥水膜 6_t が形成されたピンアッセンブリ7及びベースカバーアッセンブリ8を得ることができる。

[0038] このようなピンアッセンブリ7及びベースカバーアッセンブリ8を用いることにより、ガスセンサ内に結露が生じても、ピンアッセンブリ7におけるベース部3の表面3fは撥水性を有することになり、ベース部3により保持される電極ピン2a, 2b同士の水分による短絡が有効に防止される。さらに、酸性のドレイン水がガスセンサに飛着しても、ベースカバーアッセンブリ8のセンサカバー5の表面は耐酸性の耐久撥水性を有することにより、ガスセンサ内にドレイン水が浸透して電極ピン2a, 2b同士のドレイン水による短絡も有効に防止される。以上により、電極ピン2a, 2b同士の短絡防止対策が、極めて容易に実現できることから、苛酷な設置環境や長期にわたって設置されるカバー付センサであっても故障の生じる心配がなく、耐久性及び信頼性を高めることができる。

[0039] そして、ピンアッセンブリ7に耐候性撥水膜 6_t が形成された後は、電極ピン2aと2b間に、図1及び図2に示すようにセンサ素子4を接続する。この場合、センサ素子4は、ガスを検知するガスセンサ素子4sであり、このガスセンサ素子4sから導出する一対のリード部4a, 4bをそれぞれ電極ピン2aと2bの上端付近に溶接により直接接合する。この場合、電極ピ

ン2 a, 2 bの表面にも耐候性撥水膜6 tが形成されているが、耐候性撥水膜6 tの厚さD tは、0.3～1.0 [μm]程度の薄さのため、接合強度が弱まったり、燃えカスが発生するなどの不具合が発生することはない。しかしながら、あらかじめガスセンサ素子4 sを溶接する部分だけ除去しておくか、その部分のみ耐候性撥水膜6 tを形成しない方法をとってもよい（図9参照）。この後、ピンアッセンブリ7にベースカバーアッセンブリ8を組付ける。

[0040] これにより、図9に示す部位に膜厚D tの耐候性撥水膜6 tが形成された、図1及び図2に示すカバー付センサ1を得ることができる。例示のカバー付センサ1は、センサ素子4にガスセンサ素子4 sを用いるとともに、センサカバー5に所定のガス透過率を有する多孔質カバー5 sを用いたガスセンサとなる。カバー付センサ1をこのようなガスセンサに適用することにより使用環境の拡大及び信頼性の向上に寄与できる利点がある。耐候性撥水処理を施した多孔質カバー5 sは、図1に示す抽出拡大図のように、多孔質セラミックスCにより形成された多孔質カバー5 sの表面に、膜厚D tが0.3～1.0 [μm]の耐候性撥水膜6 tが形成（コーティング）される。

[0041] この場合、粒界となる接触面の周囲における空間により気孔が形成されているため、耐候性撥水膜6 tは、粒子kの表面における全部又は一部にコーティングされる。しかし、気孔が埋まることはなく、この気孔に沿ったガス通路により所定のガス透過率が確保される。この際、気孔の幅は、500 [μm]未満であり、水分が付着しても耐候性撥水膜6 tによる撥水性（非濡性）が確保される。よって、多孔質カバー5 sに、このような撥水処理を施すことにより、多孔質カバー5 sに対する水分の浸透を有効に防止でき、しかも、水分の多い環境や、その酸性のドレイン水が飛着するような使用環境下であっても、内側に配した部位（ガスセンサ素子4 sや接続部等）を保護することができ、塵等も侵入しにくくなり、目詰まり、更にはガス透過率の低下（劣化）を防止できるため、検出精度の維持及び信頼性の確保を実現できる。

- [0042] しかも、本実施形態に係る製造方法により、ピンアッセンブリ 7 及びベースカバーアッセンブリ 8 に対する撥水処理を施しているため、双方の撥水処理に基づく相乗効果、即ち、多孔質カバー 5 s の外側に対しては無用な水分の侵入を防止する多孔質カバー 5 s の表面に施した耐候性撥水膜 6 t に基づく第一の撥水効果と、万が一、多孔質カバー 5 s の内側に水分が侵入し、結露の発生要因になったとしても、ピンアッセンブリ 7 の表面に施した耐候性撥水膜 6 t に基づき電極ピン 2 a, 2 b 間の短絡等を防止する第二の撥水効果による相乗効果を享受できる。したがって、内的環境による水分及び外的環境による水分の双方に強い耐候性撥水膜 6 t を備えたカバー付センサ 1 を得ることができるため、ガスセンサ等に用いて最適となる。
- [0043] 次に、耐熱性及び耐酸性等の各特性について行った確認実験について記述する。図 10 は撥水材料としてシリコーンレジンに各種の遷移金属化合物を添加した場合の耐熱性試験を行った結果を示す。グラフにおいて Y 軸は水の接触角 $[\circ]$ で示した撥水特性であり、接触角が $90 [\circ]$ 以上で一般的に撥水性有りとは判断しているため、以降、本実験においても同様の評価とした。このため、撥水性有りとは判断する合格ラインを図中 L p で示した。また、このグラフの凡例において、「1」はシリコーンレジンのみ、「2」はシリコーンレジンに五酸化ニオブを添加、「3」はシリコーンレジンに酸化マンガン (MnO_2) を添加、「4」はシリコーンレジンに酸化タンタル (TaO_3) を添加、「5」はシリコーンレジンに酸化ニッケル (NiO) を添加、「6」はシリコーンレジンに二珪化ニオブ ($NbSi_2$) を添加、「7」は疎水性シリカの場合である。いずれも図 4 の加熱乾燥を施したものに対して、 $400 [\circ C]$ の耐熱耐久試験を行った。この中で 500 [時間] までの耐久性に耐えたものは「2」のシリコーンレジンに五酸化ニオブを添加したもののみであった。
- [0044] 図 11 は前記の各試料に対して、図 4 及び図 5 の S 4, S 13 における、前段焼付処理のみの場合と、さらに、その後、後段焼付処理を加えた場合における耐酸性試験を行った結果を示す。試験方法は、硝酸 50 [%] に硫酸

6 [%] を加えた水溶液に 60 [分] 及び 240 [分] 煮沸した後の撥水性で評価した。図 11 中、HT1 が加熱 200 [°C] で 1 [H] の場合、HT2 が加熱 400 [°C] で 1.5 [H] の場合、AB1 が酸煮沸 60 [Min] の場合、AB2 が酸煮沸 240 [Min] の場合、をそれぞれ示す。この結果、専用炉の温度を 200 [°C] 前後に設定し、設定時間 T_h (例えば、60 [分] 間程度) にわたって行う焼付処理のみでは全てが不合格であるが、専用炉の温度を 400 [°C] 前後に設定し、設定時間 T_i (例えば、60 [分] 間程度) にわたって行う焼付処理を加えた場合であれば、「1」のシリコーンレジンのみのものであり「7」の疎水性シリカの他は全て合格となった。

[0045] 図 12 は耐熱性及び耐酸性のどちらにも優れているシリコーンレジンに五酸化ニオブを添加した撥水材料について、五酸化ニオブの添加量 (W_t [%]) に対する撥水性とガス透過率を確認した結果を示す。撥水性については前述と同様の判定とした。ガス透過率については、 N_2 ガスの透過率を測定し、50 [%] 以上の透過率の場合に合格と判定した。結果としては、五酸化ニオブの添加量が増すにつれて、ガス透過率は 50 [%] 以上は維持しているものの、確実に下がっており、接触角については添加量が 3 [%] 付近で最も撥水性が高いことがわかった。

[0046] 図 13 はシリコーンレジンに五酸化ニオブを 3 [%] 添加した撥水材料について、図 4 及び図 5 における後段焼付処理を行う際の温度を変化させた場合の接触角の変化を確認したものである。この時、同図の前段焼付処理を実施した後である。結果として、後段焼付処理の温度は 400 [°C] 近辺で最も撥水性が高くなり、その後は撥水性能が悪化していき、550 [°C] を超えると撥水性が消失してしまうことが確認された。

[0047] 図 14 はシリコーンレジンに五酸化ニオブを 3 [%] 添加した撥水材料について、前述の後段焼付処理の温度のキープ時間に対する撥水性を確認した結果である。0.5 [時間] からキープ時間を増す毎に、より撥水性能が向上していくことが確認された。

[0048] 図 1 5 はシリコーンレジンに五酸化ニオブを 3 [%] 添加した撥水材料について、図 4 及び図 5 における前段焼付処理のみの場合の耐候性撥水膜 6 t の表面状態を示す写真であり、図 1 6 はシリコーンレジンに五酸化ニオブを 3 [%] 添加した撥水材料について、図 4 及び図 5 における前段焼付処理に後段焼付処理を加えた場合の耐候性撥水膜 6 t の表面状態を示す写真である。図 1 6 より、後段焼付処理を加えた場合においては金属粒子が析出することにより撥水性が高まると共に、耐酸性が高まるものと推察される。

[0049] 以上の結果より、耐熱耐酸撥水性能が最も良い条件は、シリコーンレジンに五酸化ニオブを 3 [%] 添加した撥水材料に対して、200 [°C] 熱処理の後に 400 [°C] の熱処理を少なくとも 30 [分] 以上施したものであることが確認された。

[0050] 次に、第二実施形態に係るカバー付センサ 1 について、図 1 7 ~ 図 2 5 を参照して説明する。

[0051] 第二実施形態に係るカバー付センサ 1 は、図 1 7 ~ 図 1 9 に示すように、上述した耐候性撥水膜 6 t 上に、さらに、当該耐候性撥水膜 6 t とは異なる耐候性撥水材料 R c を用いた少なくとも一層以上を有し、かつ所定の膜厚 D c を有する耐候性表面撥水膜 6 c を形成したものであり、製造工程には、撥水膜形成工程 P の終了後、耐候性撥水膜 6 t 上に、耐候性表面撥水膜 6 c を形成する表面撥水膜形成工程 Q を備える

[0052] 以下、耐候性表面撥水膜 6 c の形成方法について、図 2 0 及び図 2 1 に示す工程図を参照して説明する。

[0053] 表面撥水膜形成工程 Q には、ピン側撥水膜形成工程 P p で得られたピンアッセンブリ 7 を、耐候性表面撥水膜 6 c を形成する耐候性撥水材料 R c を用いた撥水処理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むピン側表面撥水膜付着工程 Q p x と、このピン側表面撥水膜付着工程 Q p x の終了後、当該撥水処理液が付着したピンアッセンブリ 7 を常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するピン側表面撥水膜焼成工程 Q p y とが含まれるとともに、カバー側撥水膜形成工程 P c で得られたベースカバーアッセンブリ 8

を、耐候性表面撥水膜 6 c を形成する耐候性撥水材料 R c を用いた撥水処理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むカバー側表面撥水膜付着工程 Q c x と、このカバー側表面撥水膜付着工程 Q c x の終了後、当該撥水処理液が付着したベースカバーアッセンブリ 8 を常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するカバー側表面撥水膜焼成工程 Q c y とを含まれる。

[0054] なお、図 20 において、S 21～S 27 は、図 4 における S 1～S 5 までの工程と同じであり、図 21 において、S 41～S 47 は、図 5 における S 10～S 14 までの工程と同じである。この場合、図 4 の S 4 は、図 20 において、S 25 と S 26 に分けて記載するとともに、図 5 の S 13 は、図 21 において、S 45 と S 46 に分けて記載した。したがって、第二実施形態に係るカバー付センサ 1 は、基本的に、第一実施形態に係る図 4 の S 5 で得られたピンアッセンブリ 7 と図 5 の S 14 で得られたベースカバーアッセンブリ 8 をそのまま利用することができる。

[0055] 耐候性表面撥水膜 6 c を形成するに際しては、まず、組付けられた所定数量のピンアッセンブリ 7、即ち、図 4 の S 5（図 20 の S 27）で得られたピンアッセンブリ 7 又は図 5 の S 14（図 21 の S 47）で得られたベースカバーアッセンブリ 8 を、図 6 及び図 7 に示す処理バスケット 21 に收容する（S 28，S 48）。そして、ピンアッセンブリ 7 又はベースカバーアッセンブリ 8 を收容した処理バスケット 21 を、耐候性表面撥水膜 6 c を形成する耐候性撥水材料 R c を用いた撥水処理液の入った処理槽に設定時間 T s（例えば、30〔秒〕程度）だけ浸漬を行う（S 29，S 49）。この撥水処理液には、耐候性撥水材料 R t とは異なる耐候性撥水材料 R c を用いる。具体的には、P T F E 微粒子のディスパージョンを適度な濃度に調整し、スターラーまたは超音波等を使用して攪拌混合したものを用いる。この撥水処理液としては粘度が重要であり、粘度が小さ過ぎたり大き過ぎるときは、耐候性表面撥水膜 6 c の望ましい膜厚 D c、即ち、0.15～0.5〔 μm 〕の範囲の膜厚 D c が得られないので、実験等により適宜設定し、望ましい膜厚 D c を得ることができるようになる。

[0056] そして、浸漬後、設定時間 T_s が経過したなら、処理バスケット 21 を撥水処理液から取出す。この場合、設定時間 T_s の長さも撥水処理液粘度と同様に重要となる。即ち、設定時間 T_s の長さは耐候性表面撥水膜 6c の膜厚 D_c に大きく影響するため、この設定時間 T_s の長さも上記の粘度と同様、実験等により適宜設定し、望ましい膜厚 D_c を得ることができるようにする。耐候性表面撥水膜 6c の膜厚 D_c を、 $0.15 \sim 0.5 [\mu m]$ の範囲に選定することにより、検知ガスの透過率や製造性などに影響を与えることなく、十分な撥水性を確保することができる。本実施形態に係る製造方法では、ピンアッセンブリ 7 及びベースカバーアッセンブリ 8 を耐候性撥水材料 R_c を用いた撥水処理液に所定の設定時間 T_s だけ浸漬する浸漬工程を含ませたため、耐候性表面撥水膜 6c として望ましい $0.15 \sim 0.5 [\mu m]$ の膜厚 D_c を容易かつ確実に形成することができる。

[0057] 他方、撥水処理液の付着したピンアッセンブリ 7 又はベースカバーアッセンブリ 8 は、処理バスケット 21 に收容した状態で液切りを行い、この後、設定時間 T_x （例えば、10 [分] 間程度）にわたって常温乾燥を行う（S30, S50）。そして、設定時間 T_x にわたって常温乾燥したなら、加熱乾燥・焼成治具に移す（S31, S51）。次に専用炉に收容し、専用炉の温度を $200 [^{\circ}C]$ 前後に設定し、設定時間 T_h （例えば、60 [分] 間程度）にわたって加熱乾燥処理を行う（S32, S52）。さらに、その後、専用炉の温度を $400 [^{\circ}C]$ 前後に設定し、設定時間 T_i （例えば、60 [分] 間程度）にわたって焼成処理を行う（S33, S53）。後に説明するが、この２段階での加熱処理が重要であり、特に S33, S53 の温度による焼成処理が耐熱耐酸性耐久性能に大きく影響する。以上の処理を行った後、常温冷却を行う（S34, S54）。これにより、ピンアッセンブリ 7 及びベースカバーアッセンブリ 8 の表面には、耐候性撥水材料 R_t による耐候性撥水膜 6t 及び耐候性撥水材料 R_c による耐候性表面撥水膜 6c からなる膜厚 D の二層膜が形成される。

[0058] 上述の構成とすれば、ガスセンサ内に結露が生じて、ピンアッセンブリ

7におけるベース部3の表面3fにおける撥水性に係わる耐候性がより高められることになり、ベース部3により保持される電極ピン2a, 2b同士の水分による短絡が有効に防止される。さらに、酸性のドレイン水がガスセンサに飛着しても、ベースカバーアッセンブリ8のセンサカバー5の表面は耐酸性の耐久撥水性がより高められることになり、ガスセンサ内にドレイン水が浸透して電極ピン2a, 2b同士のドレイン水による短絡も有効に防止される。以上により、電極ピン2a, 2b同士の短絡防止対策が、極めて容易に実現できることから、苛酷な設置環境や長期にわたって設置されるカバー付センサであっても故障の生じる心配がなく、耐久性及び信頼性をより高めることができる。

[0059] そして、ピンアッセンブリ7に耐候性の耐候性表面撥水膜6cが形成された後は、電極ピン2aと2b間に図17及び図18に示すようにセンサ素子4を接続する。この場合、センサ素子4は、ガスを検知するガスセンサ素子4sであり、このガスセンサ素子4sから導出する一対のリード部4a, 4bをそれぞれ電極ピン2aと2bの上端付近に溶接により直接接合する。この場合、電極ピン2a, 2bの表面にも耐候性表面撥水膜6cが形成されているが、耐候性表面撥水膜6cの厚さDcは、0.15~0.5[μm]程度の薄さのため、接合強度が弱まったり、燃えカスが発生するなどの不具合が発生することはない。しかしながら、あらかじめガスセンサ素子4sを溶接する部分だけ除去しておくか、その部分のみ耐候性表面撥水膜6cを形成しない方法をとってもよい(図19参照)。この後、ピンアッセンブリ7にベースカバーアッセンブリ8を組付ける。

[0060] これにより、図19に示す部位に、膜厚Dtの耐候性撥水膜6tが形成され、さらに、この耐候性撥水膜6tの上に、膜厚Dcの耐候性表面撥水膜6cが形成された、図17及び図18に示すカバー付センサ1を得ることができる。例示のカバー付センサ1は、センサ素子4にガスセンサ素子4sを用いるとともに、センサカバー5に所定のガス透過率を有する多孔質カバー5sを用いたガスセンサとなる。カバー付センサ1を、このようなガスセンサ

に適用することにより使用環境の拡大及び信頼性の向上に寄与できる利点がある。

[0061] したがって、第二実施形態に係るカバー付センサ 1 も第一実施形態に係るカバー付センサ 1 と同様、粒界となる接触面の周囲における空間により気孔が形成されているため、耐候性撥水膜 6 t に付加される耐候性表面撥水膜 6 c は、粒子 k の表面における全部又は一部にコーティングされる。しかし、気孔が埋まることはなく、この気孔に沿ったガス通路により所定のガス透過率が確保される。この際、気孔の幅は、500 [μm] 未満であり、水分が付着しても耐候性撥水膜 6 t による撥水性（非濡性）が確保される。よって、多孔質カバー 5 s に、このような撥水処理を施すことにより、多孔質カバー 5 s に対する水分の浸透を有効に防止でき、しかも、水分の多い環境や、その酸性のドレイン水が飛着するような使用環境下であっても、内側に配した部位（ガスセンサ素子 4 s や接続部等）を保護することができ、塵等も侵入しにくくなり、目詰まり、更にはガス透過率の低下（劣化）を防止できるため、検出精度の維持及び信頼性の確保を実現できる。

[0062] しかも、本実施形態に係る製造方法により、ピンアッセンブリ 7 及びベースカバーアッセンブリ 8 に対する撥水処理を施しているため、双方の撥水処理に基づく相乗効果、即ち、多孔質カバー 5 s の外側に対しては無用な水分の侵入を防止する多孔質カバー 5 s の表面に施した耐候性撥水膜 6 t に基づく第一の撥水効果と、万が一、多孔質カバー 5 s の内側に水分が侵入し、結露の発生要因になったとしても、ピンアッセンブリ 7 の表面に施した耐候性撥水膜 6 t に基づき電極ピン 2 a, 2 b 間の短絡等を防止する第二の撥水効果による相乗効果を享受できる。したがって、内的環境による水分及び外的環境による水分の双方に強い耐候性撥水膜 6 t を備えたカバー付センサ 1 を得ることができるため、ガスセンサ等に用いて最適となる。

[0063] このように、耐候性撥水膜 6 t 上に、当該耐候性撥水膜 6 t とは異なる耐候性撥水材料 R c を用いた少なくとも一層以上を有し、かつ所定の膜厚 D c を有する耐候性表面撥水膜 6 c を形成すれば、特に、内側の耐候性撥水膜 6

t は、センサカバー 5 等の面に対する定着性及び耐熱性をより向上させることができるとともに、外側の耐候性表面撥水膜 6 c は、耐酸性及び耐水蒸気性をより向上させることができる。したがって、従来よりも耐候性においてより信頼性の高い撥水性能を維持することができ、ガス給湯器等の高温となる排ガス環境下で使用しても撥水性能を維持できる撥水構造とすることができる。

[0064] 次に、400℃環境下にカバー付センサを設置して行った確認実験について記述する。図22は耐候性撥水膜の400℃環境下暴露後の撥水性能試験を行った結果を示す。グラフにおいてY軸は水の接触角[°]で示した撥水特性であり、接触角が90[°]以上で一般的に撥水性有りと判断しているため、以降、本実験においても同様の評価とした。また、このグラフの凡例において、「比較例1」は耐候性撥水膜6 tのみ、「比較例2」は耐候性表面撥水膜6 cのみ、「実施例」は本発明の一実施例であり、耐候性撥水膜6 tに耐候性表面撥水膜6 cを付加した場合である。この中で500[時間]までの耐久性に耐えたものは「比較例1」のシリコーンレジンに五酸化ニオブを添加した材料で構成した耐候性撥水膜6 tのみのものと「実施例」の耐候性撥水膜6 tをシリコーンレジンに五酸化ニオブを添加した材料で構成し、耐候性表面撥水膜6 cをPTFEの焼結膜で構成したものであった。

[0065] 更に、ガス給湯器の排ガス環境下にカバー付センサを設置して行った確認実験について記述する。図23は耐候性撥水膜のガス給湯器排ガス環境下暴露後の撥水性能試験を行った結果を示す。グラフにおいてY軸は水の接触角[°]で示した撥水特性であり、接触角が90[°]以上で一般的に撥水性有りと判断しているため、以降本実験においても同様の評価とした。また、このグラフの凡例において、「比較例1」は耐候性撥水膜6 tのみ、「比較例2」は耐候性表面撥水膜6 cのみ、「実施例」は、耐候性撥水膜6 tに耐候性表面撥水膜6 cを付加した場合である。この中で500[時間]までの耐久性に耐えたものは「比較例2」のPTFEの焼結膜で構成したものと、「実施例」の耐候性撥水膜6 tをシリコーンレジンに五酸化ニオブを添加し

た材料で構成し、耐候性表面撥水膜 6 c を P T F E の焼結膜で構成したものであった。

[0066] 本発明に係る実施例は、400℃環境や、ガス給湯器の排ガス環境下に長時間置かれたとしても、撥水性能を発揮することが確認された。また、どちらかの環境であれば「比較例 1」及び「比較例 2」も有効であることが確認された。

[0067] 以上の結果より、400℃耐熱及びガス給湯器の排ガス環境下で良い条件は、耐候性撥水膜 6 t をシリコーンレジンに五酸化ニオブを添加した材料により構成し、耐候性表面撥水膜 6 c を P T F E の焼結膜で構成したものであった。

[0068] 図 24 は耐候性撥水膜 6 t の S E M 写真を示す。耐候性撥水膜 6 t はシリコーンレジンの中に五酸化ニオブが埋め込まれており、耐熱性の向上に寄与している。また、表面の凹凸は二層目となる耐候性表面撥水膜 6 c の定着性にも寄与できる。さらに、図 25 は耐候性撥水膜 6 t に付加した耐候性表面撥水膜 6 c の S E M 写真を示す。この耐候性表面撥水膜 6 c は P T F E の焼結膜で覆われており、耐酸性及び耐水蒸気性に寄与している。

以上、最良実施形態について詳細に説明したが、本発明は、このような実施形態に限定されるものではなく、細部の構成、形状、素材、数量、数値等において、本発明の要旨である耐候性撥水膜を形成したカバー付センサの範囲であれば、任意に変更、追加、削除することができる。例えば、電極ピン 2 a, 2 b を含むベース部 3 の少なくとも一部の表面とは、一部又は全部の表面の意味であり、また、センサカバー 5 の少なくとも一部の表面とは、一部又は全部の表面の意味である。さらに、第二実施形態では二層構造について説明したが、一層目と表面層の間に各種カップリング剤を形成して、更に密着性を向上させた多層構造とすることもできる。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明は、例示したガスセンサ素子及び多孔質カバーを用いたガスセンサをはじめ、同様のセンサ構造を有する各種センサ及びその製造方法に利用す

ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも、二以上の電極ピンを保持するベース部と、該電極ピンに接続したセンサ素子と、前記ベース部に組付けることにより前記センサ素子を覆う所定の通気性を有するセンサカバーを備えるカバー付センサにおいて、前記電極ピンを含む前記ベース部の少なくとも一部の表面、前記センサカバーの少なくとも一部の表面、の一方又は双方に、遷移金属化合物を含有するシリコン系樹脂を用いた耐候性撥水材料による所定の膜厚を有する耐候性撥水膜を形成したことを特徴とするカバー付センサ。
- [請求項2] 前記シリコン系樹脂は、シリコンレジンを用いることを特徴とする請求項1記載のカバー付センサ。
- [請求項3] 前記遷移金属化合物は、五酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）を用いることを特徴とする請求項1記載のカバー付センサ。
- [請求項4] 前記耐候性撥水膜の膜厚は、 $0.3 \sim 1.0$ [μm] の範囲に選定し、かつ撥水性の評価値として水の接触角を 90° 以上、及び前記所定の通気性を 50 [%]以上に選定することを特徴とする請求項1記載のカバー付センサ。
- [請求項5] 多孔質カバーを有するガスセンサに適用することを特徴とする請求項1記載のカバー付センサ。
- [請求項6] 前記耐候性撥水膜上に、当該耐候性撥水膜とは異なる耐候性撥水材料を用いた少なくとも一層以上を有し、かつ所定の膜厚を有する耐候性表面撥水膜を形成してなることを特徴とする請求項1記載のカバー付センサ。
- [請求項7] 前記耐候性表面撥水膜を形成する耐候性撥水材料は、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を用いるとともに、前記耐候性表面撥水膜は、焼結膜として形成することを特徴とする請求項6記載のカバー付センサ。
- [請求項8] 少なくとも、二以上の電極ピンを保持するベース部と、該電極ピン

に接続したセンサ素子と、前記ベース部に組付けることにより前記センサ素子を覆う所定の通気性を有するセンサカバーを備えるカバー付センサを製造するカバー付センサの製造方法において、前記電極ピンを含む前記ベース部の少なくとも一部の表面、前記センサカバーの少なくとも一部の表面、の一方又は双方に、遷移金属化合物を含有するシリコーン系樹脂を用いた耐候性撥水材料による所定の膜厚を有する耐候性撥水膜を形成する撥水膜形成工程を含むことを特徴とするカバー付センサの製造方法。

[請求項9] 前記撥水膜形成工程は、少なくとも前記電極ピンと前記ベース部の一部を組付けたピンアッセンブリの少なくとも一部の表面に前記耐候性撥水膜を形成するピン側撥水膜形成工程と、前記ベース部の残部と前記センサカバーとを組付けたベースカバーアッセンブリの少なくとも一部の表面に前記耐候性撥水膜を形成するカバー側撥水膜形成工程とを備えることを特徴とする請求項8記載のカバー付センサの製造方法。

[請求項10] 前記ピン側撥水膜形成工程は、前記ピンアッセンブリを、前記耐候性撥水材料を用いた撥水处理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むピン側撥水膜付着工程と、このピン側撥水膜付着工程の終了後、当該撥水处理液が付着したピンアッセンブリを常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するピン側撥水膜焼成工程とを備えることを特徴とする請求項9記載のカバー付センサの製造方法。

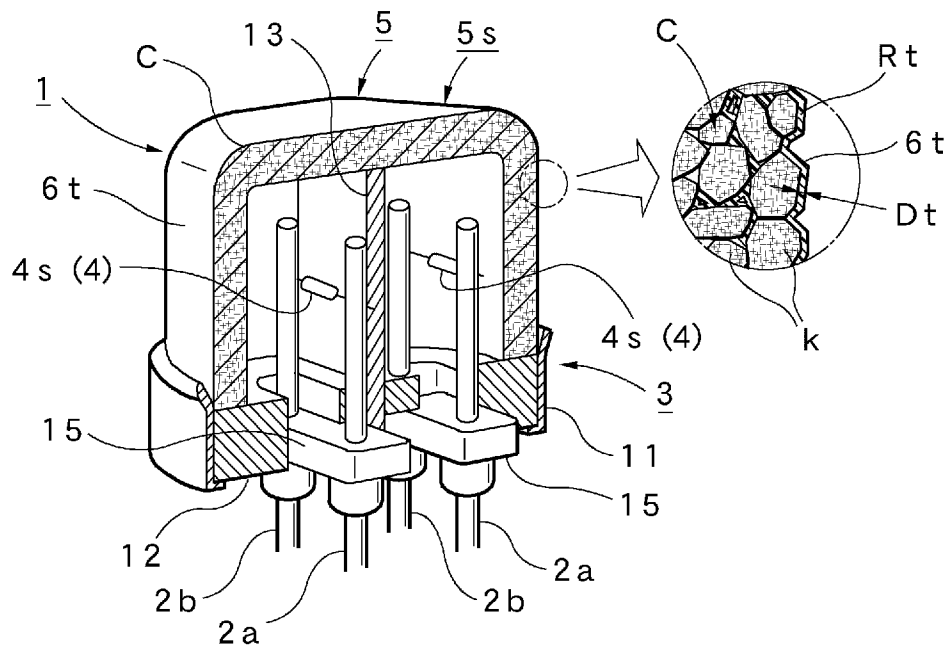
[請求項11] 前記カバー側撥水膜形成工程は、前記ベースカバーアッセンブリを前記耐候性撥水材料を用いた撥水处理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むカバー側撥水膜付着工程と、このカバー側撥水膜付着工程の終了後、当該撥水处理液が付着したベースカバーアッセンブリを常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するカバー側撥水膜焼成工程とを備えることを特徴とする請求項9記載のカバー付センサの製造方法。

- [請求項12] 前記シリコン系樹脂は、シリコンレジンを用いることを特徴とする請求項8記載のカバー付センサの製造方法。
- [請求項13] 前記遷移金属化合物は、五酸化ニオブを用いることを特徴とする請求項8記載のカバー付センサの製造方法。
- [請求項14] 前記耐候性撥水膜の膜厚は、0.3～1.0 [μm] の範囲に選定し、かつ撥水性の評価値として水の接触角を90°以上、及び前記所定の通気性を50 [%] 以上に選定することを特徴とする請求項8記載のカバー付センサの製造方法。
- [請求項15] 前記撥水膜形成工程の終了後、前記耐候性撥水膜上に、当該耐候性撥水膜とは異なる耐候性撥水材料を用いた少なくとも一層以上を有し、かつ所定の膜厚を有する耐候性表面撥水膜を形成する表面撥水膜形成工程を備えることを特徴とする請求項9記載のカバー付センサの製造方法。
- [請求項16] 前記耐候性表面撥水膜を形成する耐候性撥水材料は、PTFEを用いることを特徴とする請求項15記載のカバー付センサの製造方法。
- [請求項17] 前記表面撥水膜形成工程は、前記ピン側撥水膜形成工程で得られた前記ピンアッセンブリを、前記耐候性表面撥水膜を形成する耐候性撥水材料を用いた撥水处理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬処理を含むピン側表面撥水膜付着工程と、このピン側表面撥水膜付着工程の終了後、当該撥水处理液が付着したピンアッセンブリを常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するピン側表面撥水膜焼成工程とを備えることを特徴とする請求項15記載のカバー付センサの製造方法。
- [請求項18] 前記所定の温度は320℃～420℃であることを特徴とする請求項17記載のカバー付センサの製造方法。
- [請求項19] 前記表面撥水膜形成工程は、前記カバー側撥水膜形成工程で得られた前記ベースカバーアッセンブリを、前記耐候性表面撥水膜を形成する耐候性撥水材料を用いた撥水处理液に所定の時間だけ浸漬する浸漬

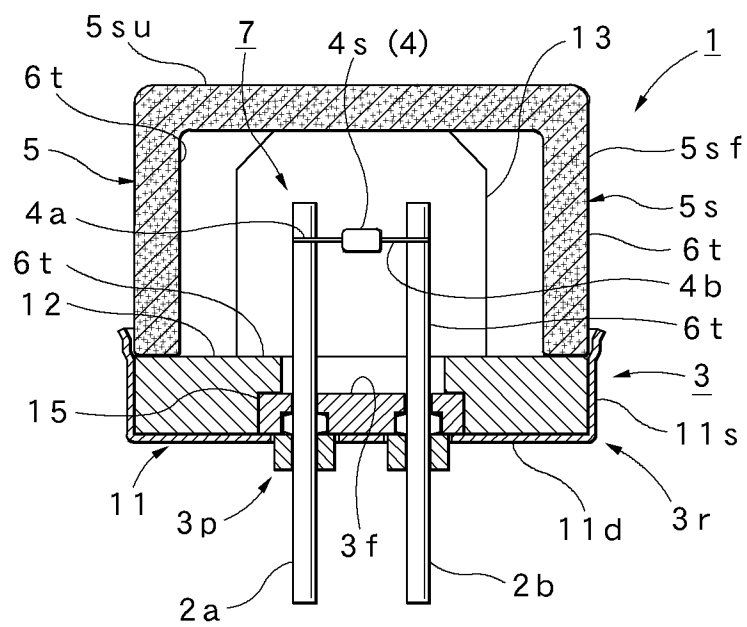
処理を含むカバー側表面撥水膜付着工程と、このカバー側表面撥水膜付着工程の終了後、当該撥水処理液が付着したベースカバーアッセンブリを常温乾燥した後に所定の温度及び時間により加熱焼成するカバー側表面撥水膜焼成工程とを備えることを特徴とする請求項 15 記載のカバー付センサの製造方法。

[請求項20] 前記所定の温度は 320℃～420℃であることを特徴とする請求項 19 記載のカバー付センサの製造方法。

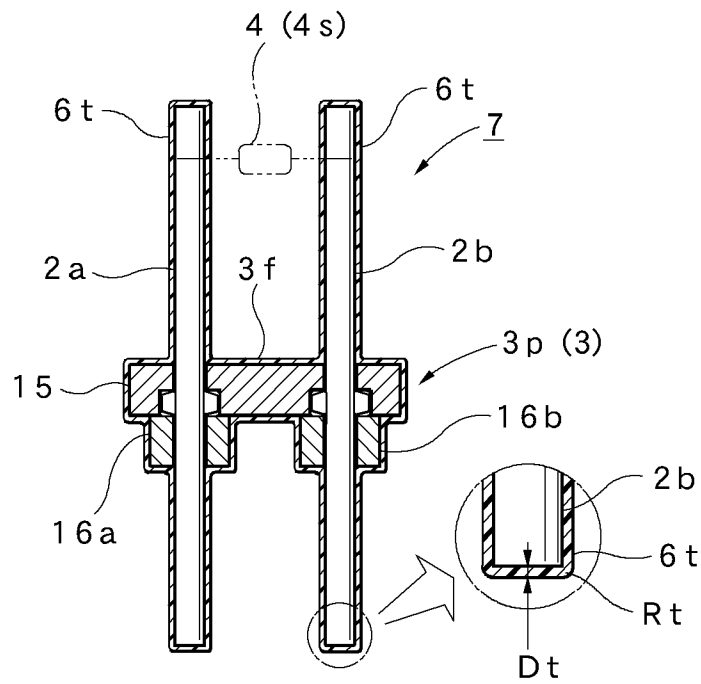
[図1]



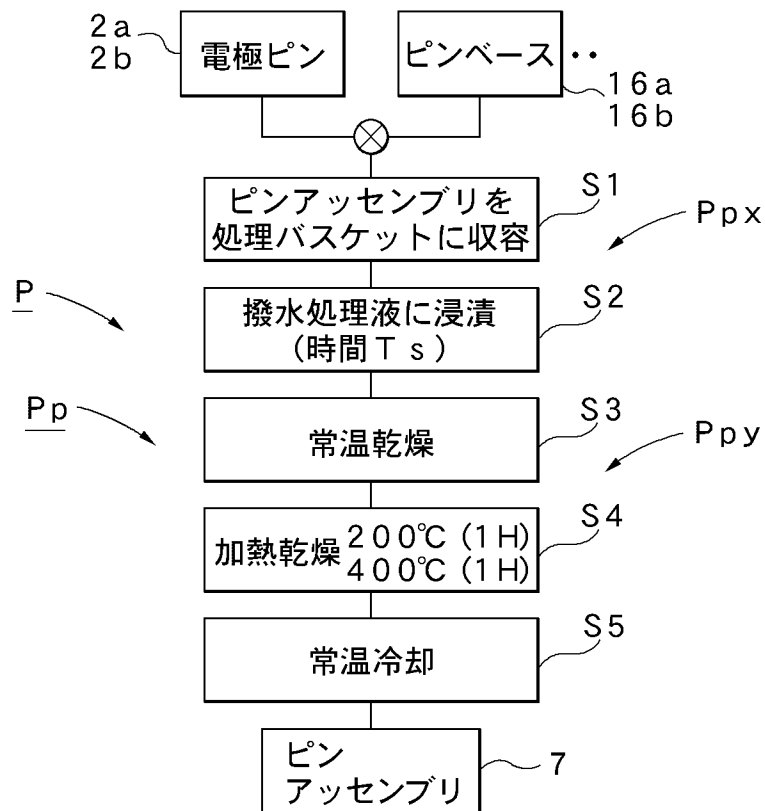
[図2]



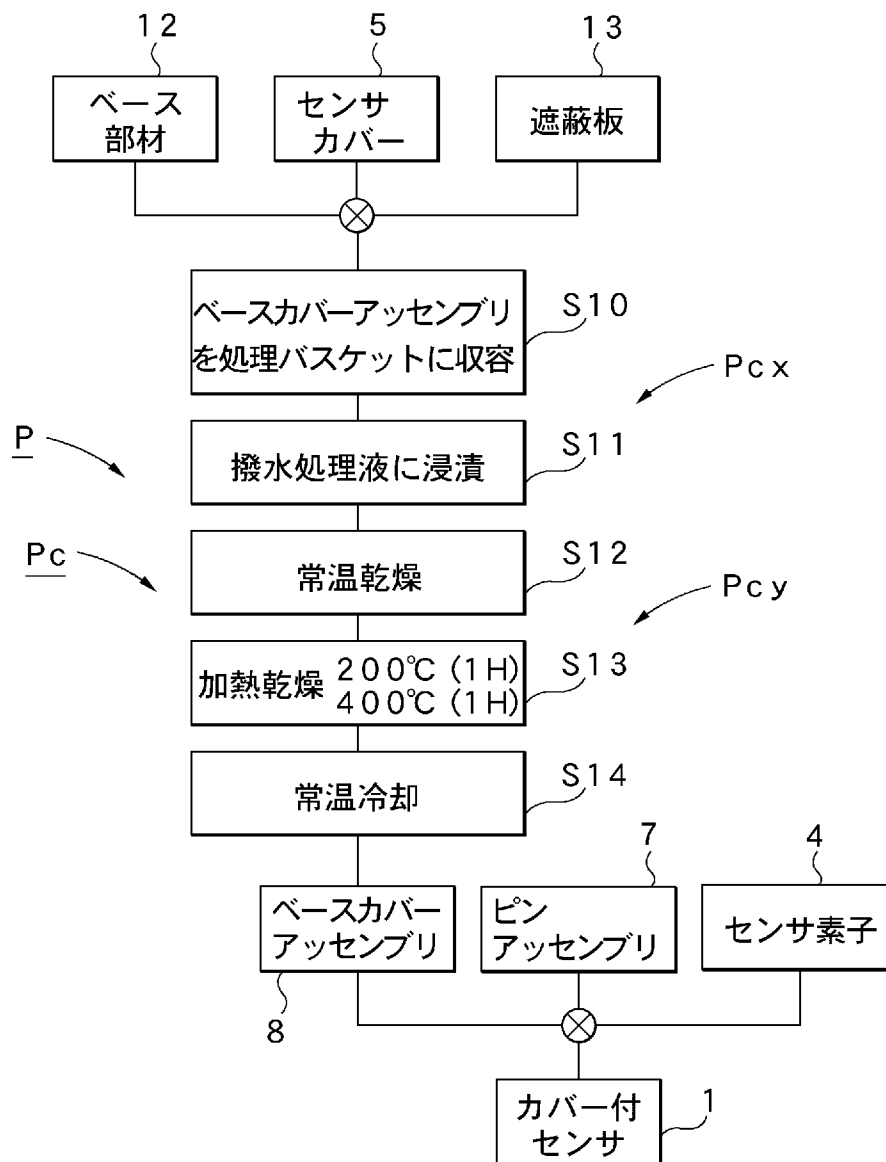
[図3]



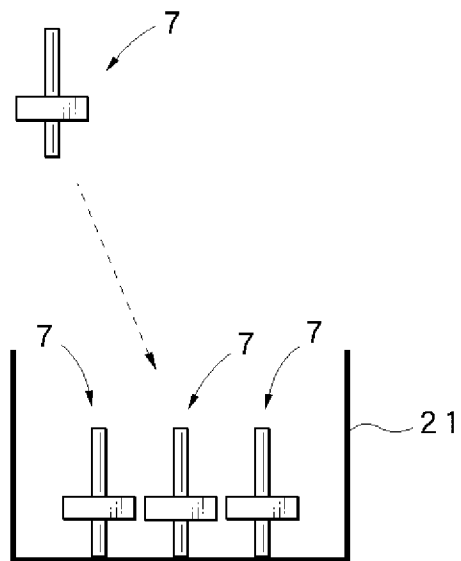
[図4]



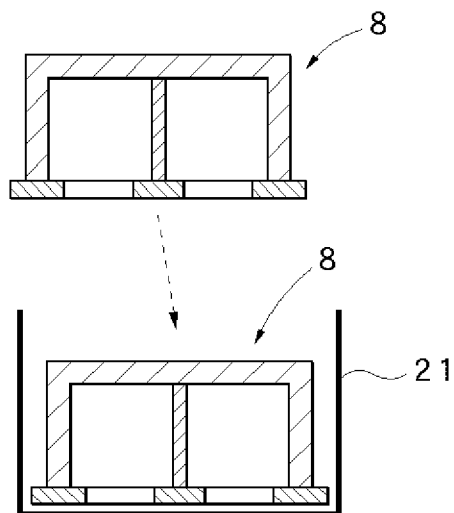
[図5]



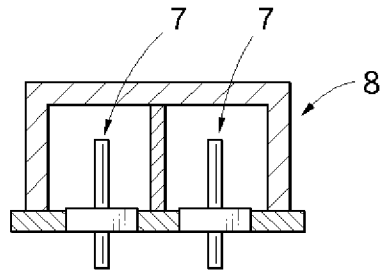
[図6]



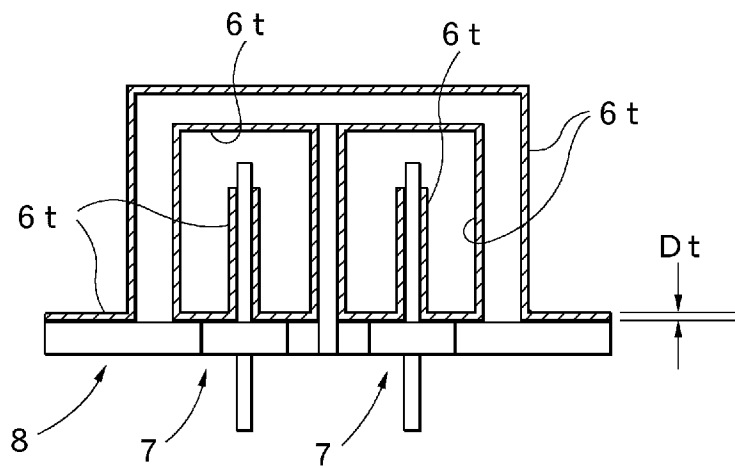
[図7]



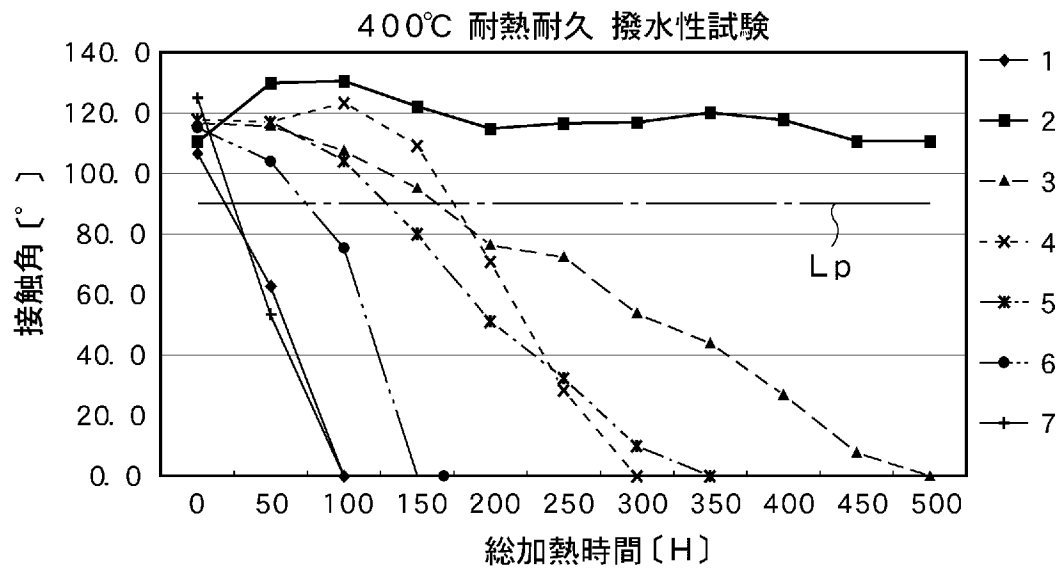
[図8]



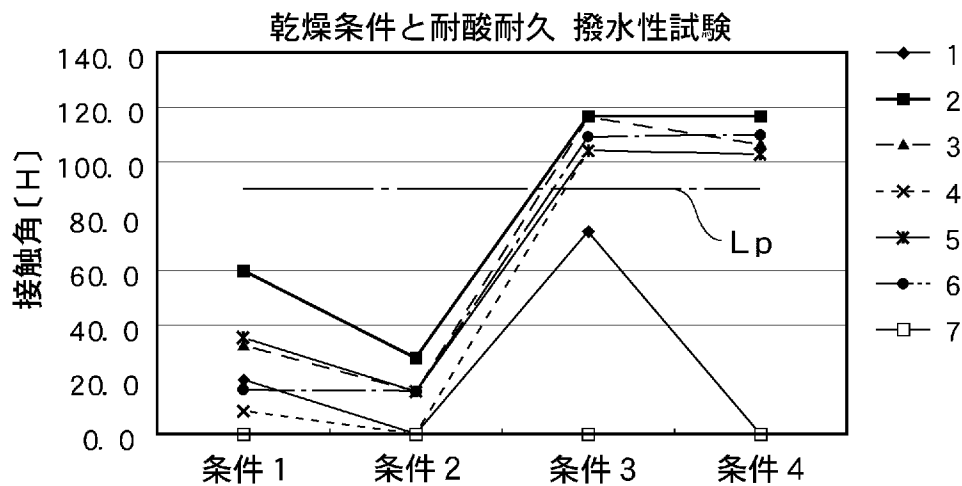
[図9]



[図10]

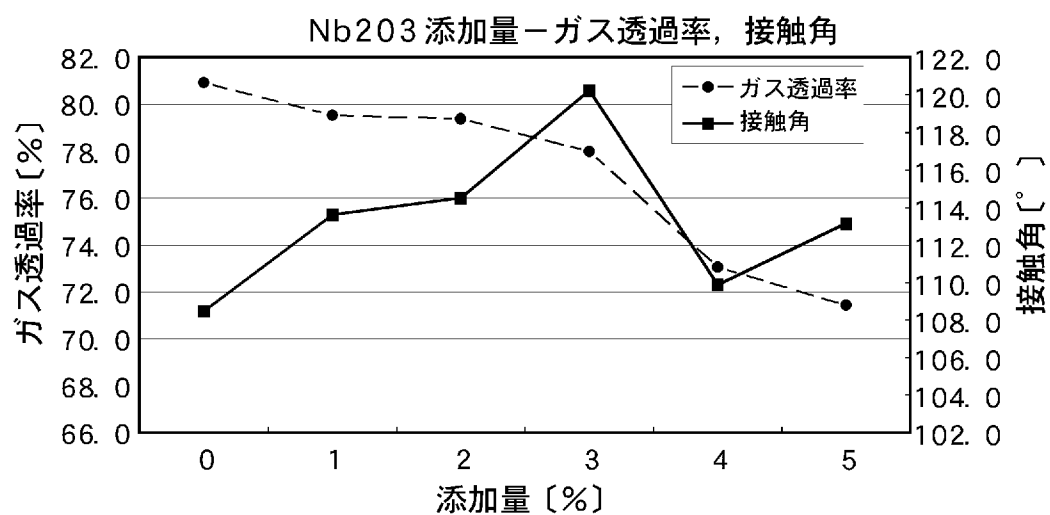


[図11]

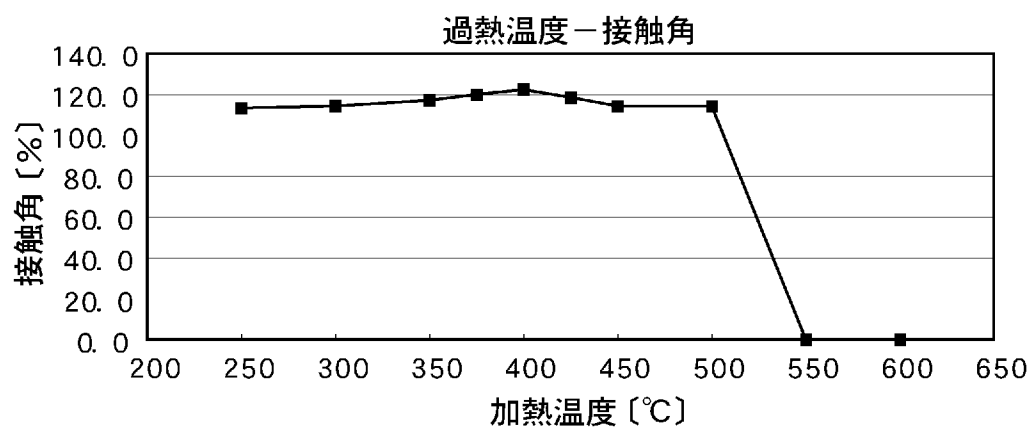


	HT1	HT2	AB1	AB2
条件 1	○		○	
条件 2	○			○
条件 3	○	○	○	
条件 4	○	○		○

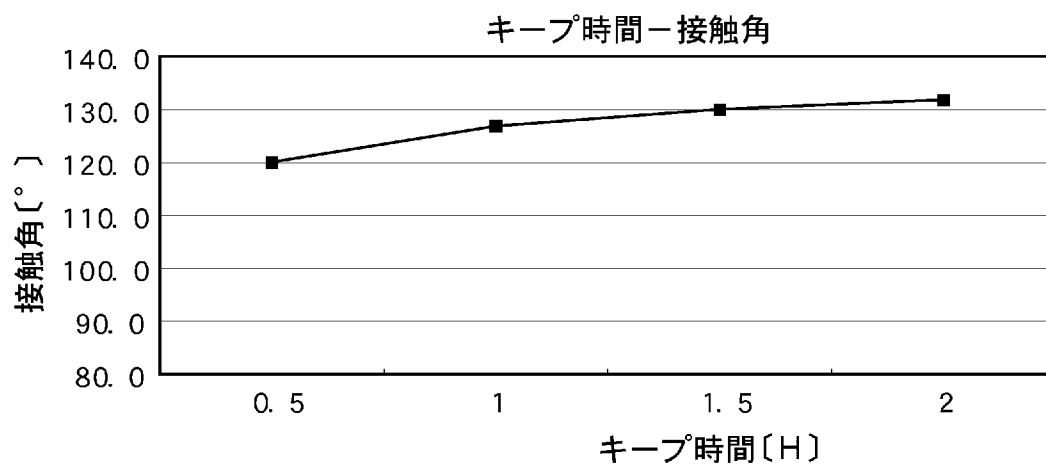
[図12]



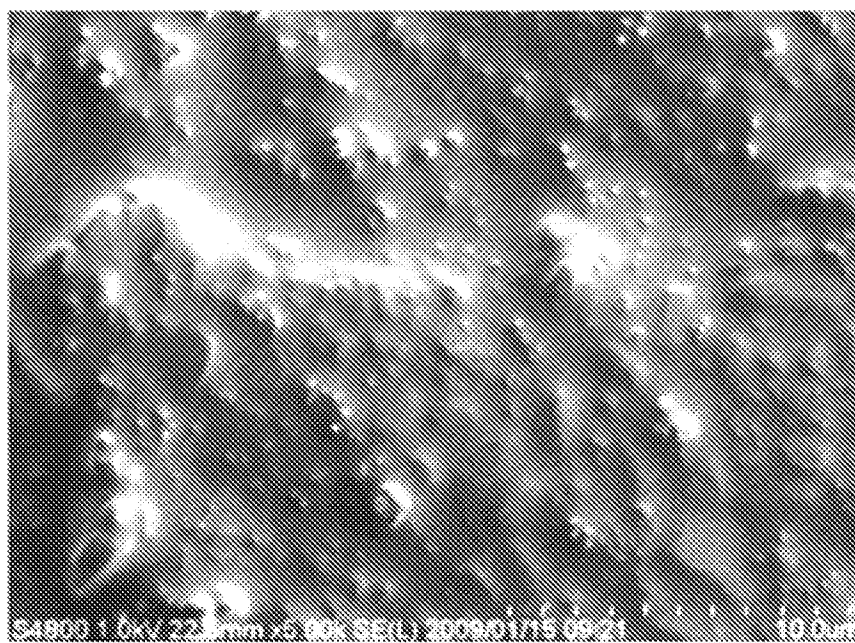
[図13]



[図14]

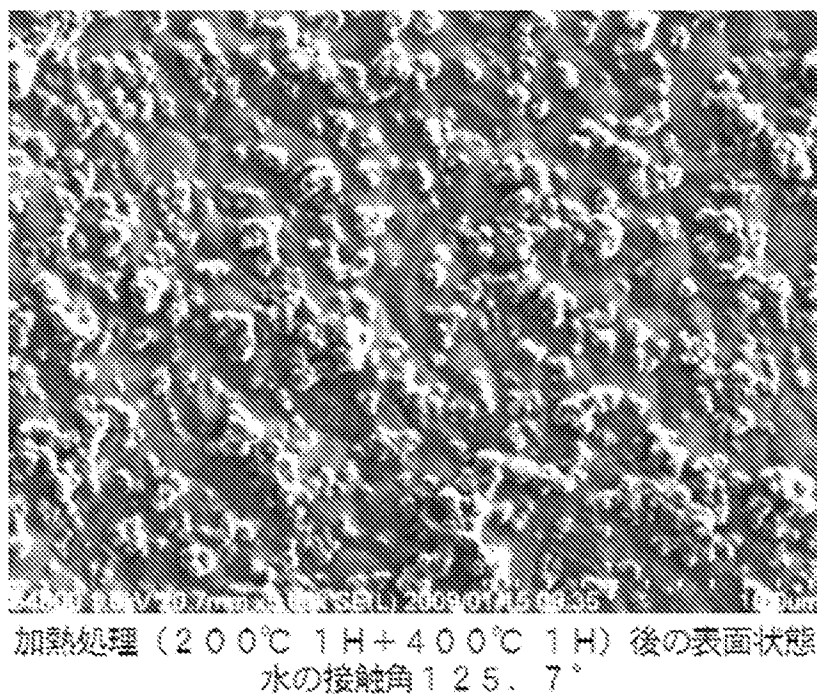


[図15]

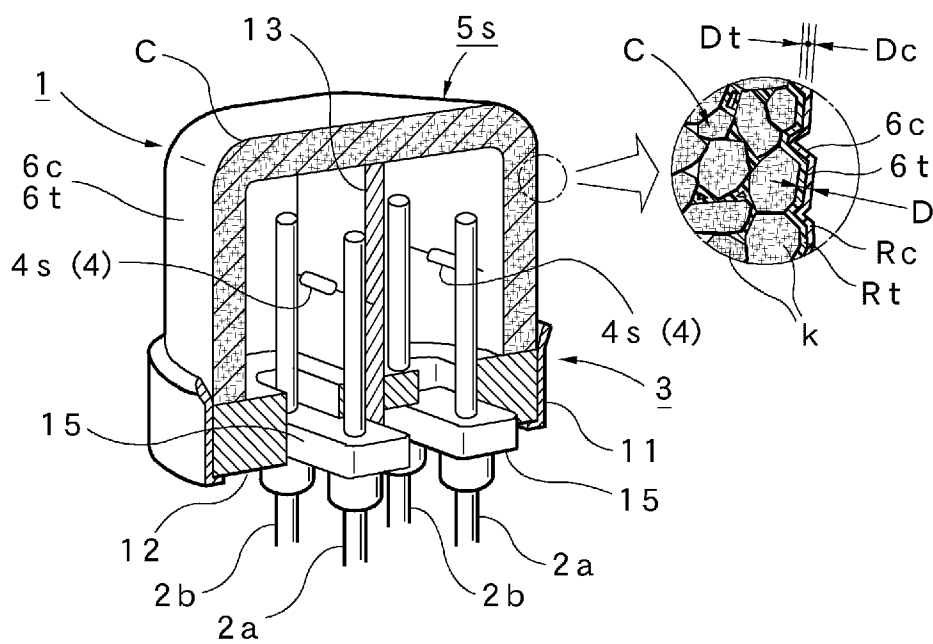


加熱乾燥（200℃＋1H）後の表面状態
水の接触角109.6°

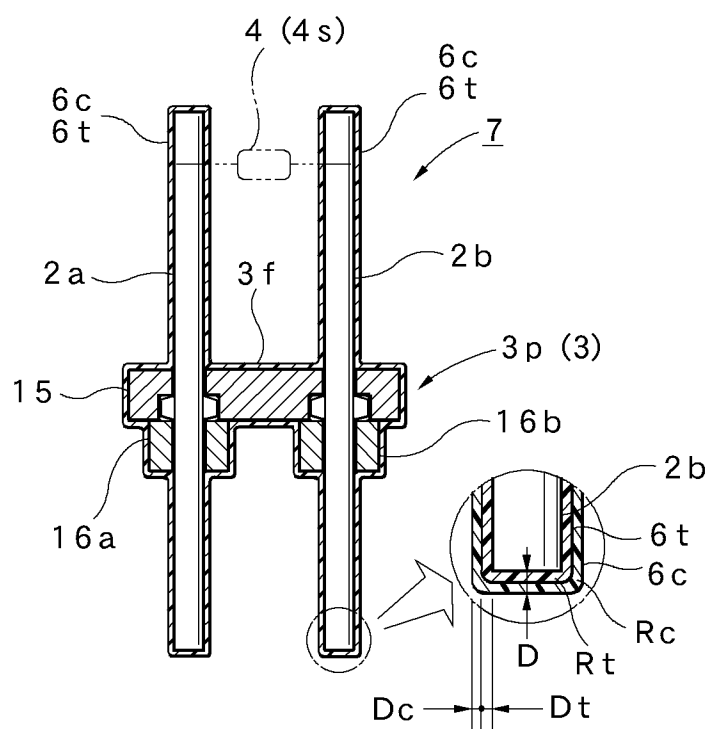
[図16]



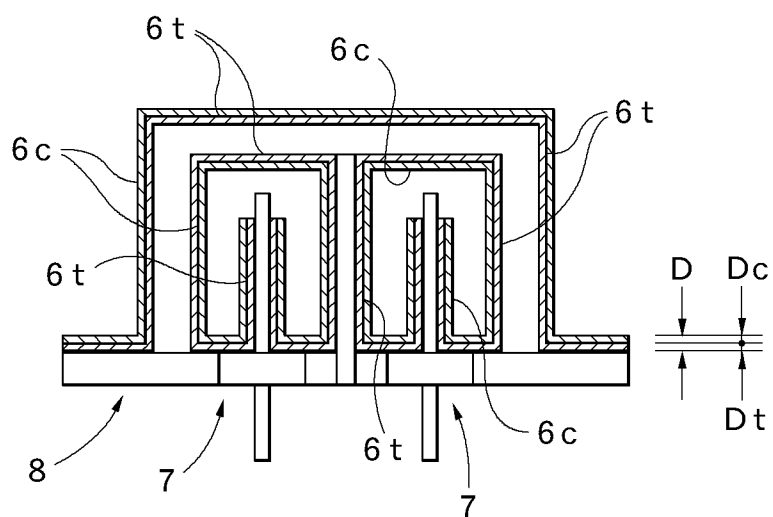
[図17]



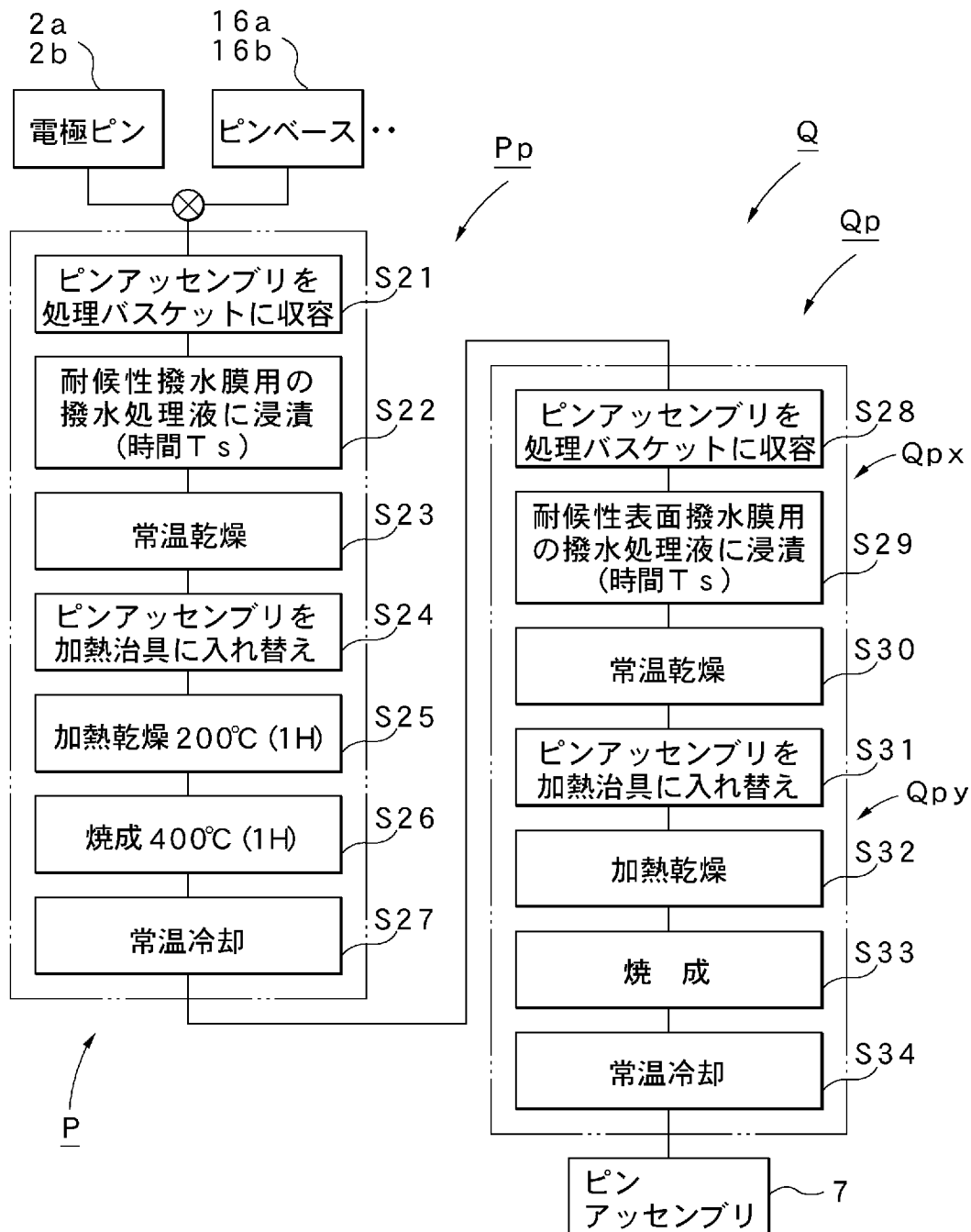
[図18]



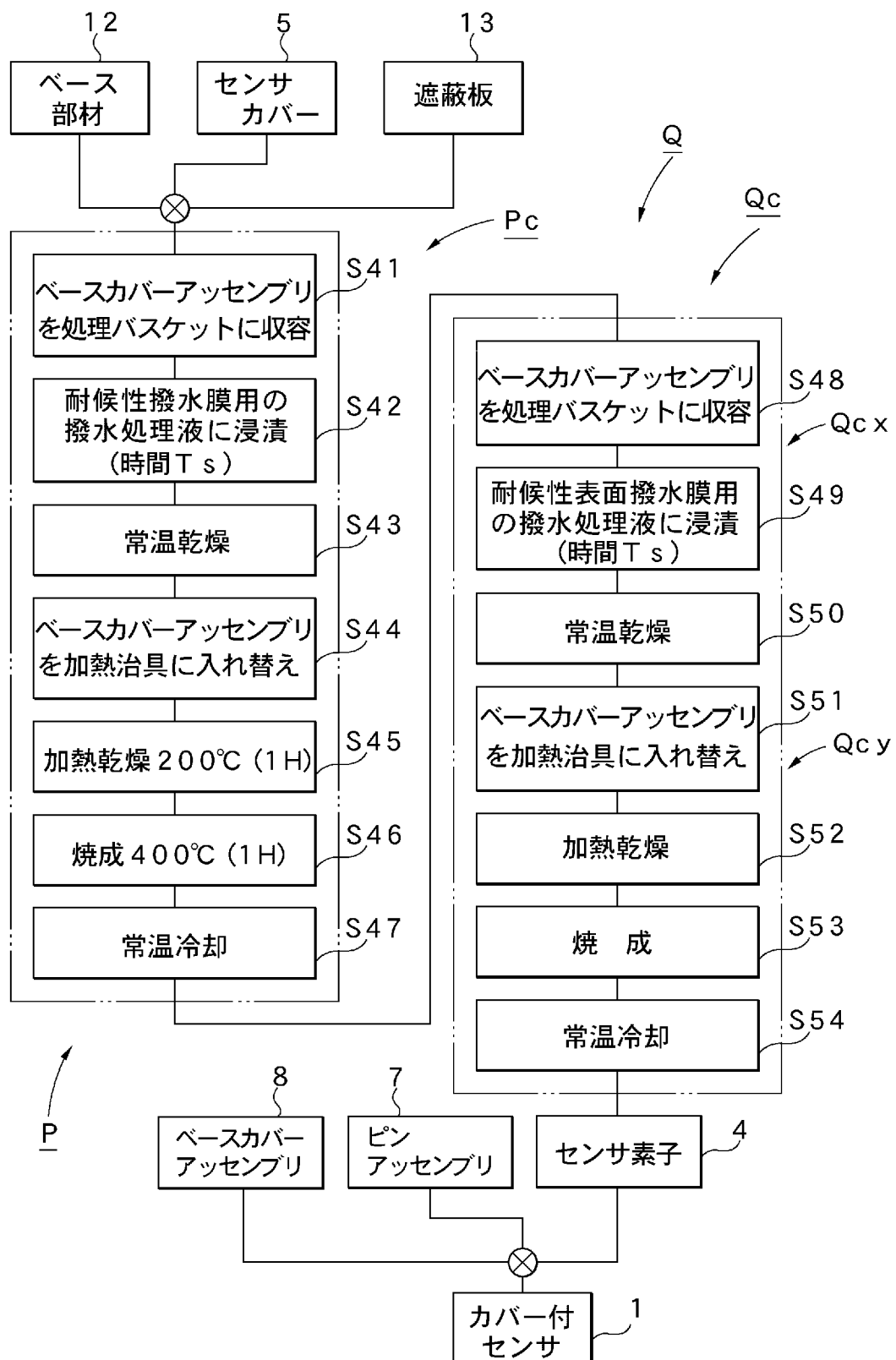
[図19]



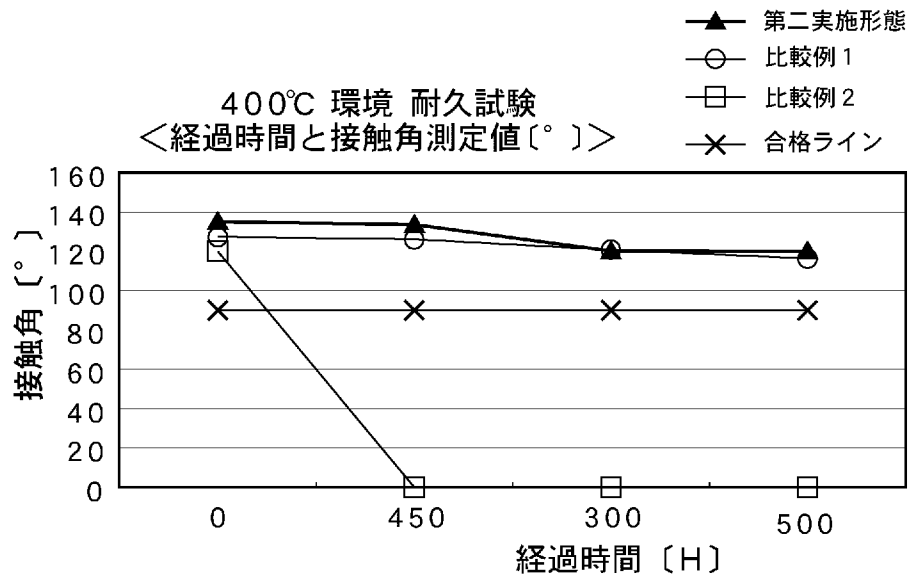
[図20]



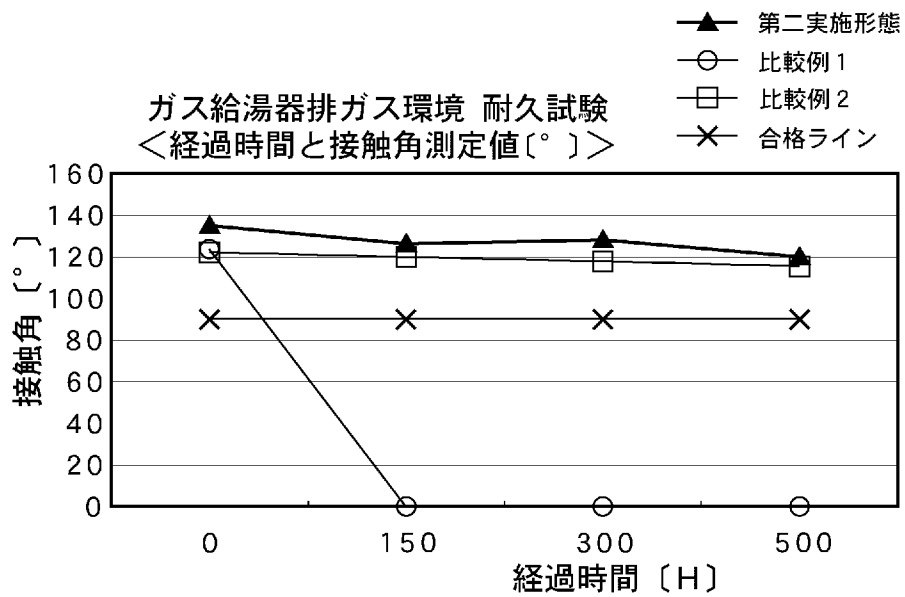
[図21]



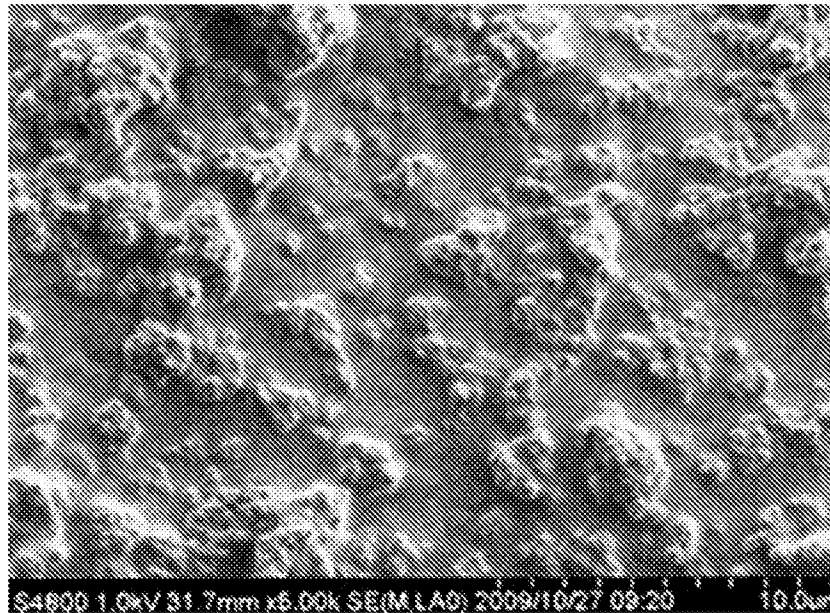
[図22]



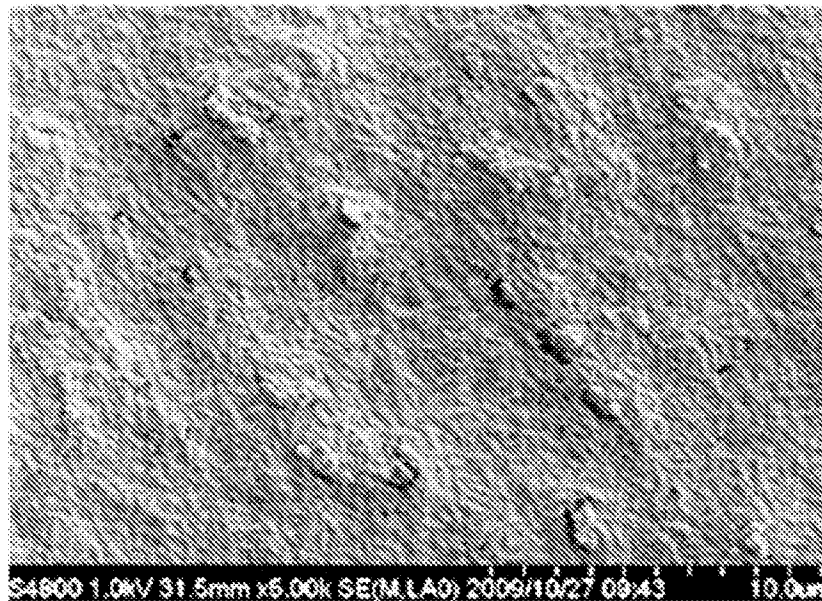
[図23]



[図24]

耐候性撥水膜
SEM写真5000倍

[図25]

耐候性表面撥水膜
SEM写真5000倍

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/002302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/00 (2006.01) i, G01N27/12 (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)

G01N27/00-27/24

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-83008 A (Citizen Fain Tekku Kabushiki Kaisha), 10 April 2008 (10.04.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-2, 4-12, 14-20 3, 13
Y	WO 01/09266 A1 (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 08 February 2001 (08.02.2001), entire text; all drawings & US 2001/0024728 A1 & US 2004/0025747 A1 & US 2004/0053058 A1 & EP 1136539 A1	1-2, 4-12, 14-20
Y	JP 2001-106973 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 17 April 2001 (17.04.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-2, 4-12, 14-20



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
23 June, 2010 (23.06.10)Date of mailing of the international search report
06 July, 2010 (06.07.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/002302

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-231442 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 18 November 1985 (18.11.1985), entire text; all drawings & US 4649071 A	6-7, 15-20
A	JP 2007-263959 A (Citizen Fain Tekku Kabushiki Kaisha), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-20
A	JP 2009-29882 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 12 February 2009 (12.02.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-20
A	JP 5-51238 A (Toyota Motor Corp.), 02 March 1993 (02.03.1993), entire text; all drawings (Family: none)	1-20
A	JP 11-193209 A (Nippon Shikizai, Inc.), 21 July 1999 (21.07.1999), entire text; all drawings (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N27/00(2006.01)i, G01N27/12(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 (I P C))

Int.Cl. G01N27/00-27/24

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

JSTPlus/JST7580(JDreamII)

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
Y A	JP 2008-83008 A (シチズンファインテック株式会社) 2008.04.10, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-2, 4-12, 14-20 3, 13
Y	WO 01/09266 A1 (日本板硝子株式会社) 2001.02.08, 全文、全図 & US 2001/0024728 A1 & US 2004/0025747 A1 & US 2004/0053058 A1 & EP 1136539 A1	1-2, 4-12, 14-20
Y	JP 2001-106973 A (昭和電工株式会社) 2001.04.17, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-2, 4-12, 14-20

☒ 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

2 3 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

田中 洋介

2W

3 0 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 2

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
Y	JP 60-231442 A (株式会社豊田中央研究所) 1985. 11. 18, 全文、全図 & US 4649071 A	6-7, 15-20
A	JP 2007-263959 A (シチズンファインテック株式会社) 2007. 10. 11, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2009-29882 A (パナソニック電工株式会社) 2009. 02. 12, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 5-51238 A (トヨタ自動車株式会社) 1993. 03. 02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 11-193209 A (株式会社日本色材工業研究所) 1999. 07. 21, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-20