信号分離形多機能磁性半導体センサの構成

正員 関 享士郎 (岩手大学) 正員 長田 洋 (岩手大学) 正員 村上孝一 (八戸工業大学)

Construction of Multi-functional Magnetic Semiconductor Sensor for Discriminating Plural Signals to Corresponding Outputs

Kyoshiro Seki, Member, Hiroshi Osada, Member (Iwate University)
Koichi Murakami, Member (Hachinohe Institute of Technology)

The magnetic semiconductor sensor MSS utilizing the magnetic and electrical properties of ferrimagnetic substance having various possible Curie temperatures shows similar characteristics in a temperature-sensitive magnetic core, a thermistor and a varistor. When applying plural signals to MSS, it discriminates automatically to magnetic and electrical outputs without mutual influence, so that a magnetic/electrical sensor with a single MSS is constructed. The temperature dependence, magnetic distortion and pyromagnetic MSS's magnetic property can be applied for temperature, pressure, supersonic and photo sensors. The electrical characteristic responds to humidity, gas and taste, further indicates the switching function at high voltage range. Thus, multi-ability MSS can be used as a combination sensor in the field of environmental monitor, remote sensing, artificial sensory device, photomagnetic conversion, biotechnology and power electronics. The basic characteristics and application for multisensor module and photo sensor of MSS is discussed here.

キーワード：磁性半導体センサ, フェリ磁性体, マルチセンサ, 光磁気変換素子

1. まえがき

磁性半導体センサ(MSS)はフェリ磁性体⁽¹⁾の電気・磁気特性を用いたデバイスである。従来のカルコゲナイドやカルコゲナイドスピネル系磁性半導体⁽²⁾は室温以下のキュリー温度を有しているため、応用的見地から現在、あまり注目されていない。これに対してMSSは、材料の成分比によりキュリー温度を広範囲に設定できる特徴を有し、電気的特性は、サーミスタやバリスタに類似した半導体特性を示す。MSSは種々のパターンに印刷してセラミック厚膜や可塑性フィルムに成形できる。MSSに複数の信号が入力されると、それらは自動的に電気信号と磁気信号に分離されるため、複合体構成の電気・磁気センサとして動作する。したがって、複合センサを構成できる。MSSの磁気特性は温度依存性を有し、磁歪や焦性磁気効果を示すため、温度、圧力、超音波および光センサとして活用できる。また、電気的特性は、湿度、ガス、エッセンスや味覚イオンに应答し、高電圧領域では、非線形電気伝導によるスイッチング現象が見られる。このようにMSSは多機能を有しているので環境監視、遠隔計測、感覚素子、光、磁気、バイオテクノロジー、パワーエレクトロニクスなどへの応

用が考えられる。本稿ではMSSの電気・磁気特性を用いたマルチセンサモジュールと光センサについて述べる。

2. MSSの作製と電気・磁気特性

MSSは組成が $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ であるフェリ磁性体であり、バルク形と厚膜がある。厚膜MSSは、バルクMSSをボールミルで3~5 μm 径の粉末に粉碎して、これにガラスペーストやエチルセルロースなどのバインダを添加して基板に印刷した後、低温焼成したものである⁽³⁾。バインダにガラスペーストを添加してアルミナ基板に印刷後650℃で焼成すると無機バインダ厚膜MSSが得られる⁽³⁾⁽⁴⁾。また、エポキシ樹脂や酢酸ビニルに磁性半導体粉末を分散させてプラスチック板に印刷すると有機バインダ厚膜が作製される。

図1は無機バインダ厚膜MSSの表面拡大写真を示す。磁性半導体粒子の回りをガラスペーストが取り囲み、しっかりと基板に固着している。冷却に時間(約2時間)をかけたのでクラックは生じていない。

MSSの磁気特性を示すレクタンス $\mathcal{R}$ は次式で表される。

$$\mathcal{R} = F / \phi = N^2 / L \dots\dots\dots (1)$$

図1 厚膜磁性半導体の表面

Fig.1. Magnified photograph of thick film magnetic semiconductor.

ただし、 F は起磁力、 ϕ は磁束、 L はインダクタンス、 N は巻数である。

MSSの電気的性質である抵抗 R と静電容量 C は次の式で示される。

$$R = R_0 e^{B/T} \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 T は温度、 R_0 と B は定数で、それぞれ Ω 、 K の単位をもつ。

$$C = \epsilon S / d = \epsilon_0 \epsilon_s S / d \dots \dots \dots (3)$$

ただし、 ϵ は誘電率、 S は表面積、 d は厚さ、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_s は比誘電率である。

式(2)はMSSの抵抗 R がサーミスタと同様の半導体特性を有することを意味しており⁽⁴⁾⁽⁵⁾、温度が上昇すると低下することを示している。20℃における定数 B は3,000Kとなり、サーミスタとほぼ同値であり、 ϵ_s は1200である。

また、式(3)の誘電率は温度が上昇すると増加するため、これに伴い容量 C は温度依存性をもつ。

図2は45℃のキュリー温度をもつリング状バルクMSS(外径18mm、内径9mm、高さ4.5mm)の抵抗 R 、インダクタンス L 、容量 C の温度特性を示す。コイルの巻数は50ターンで分布巻とした。同図は試料を恒温恒湿槽に設置して、LCRメータを用いて測定したものである。

R はサーミスタなどの半導体と同様に減少特性となっており、レクタンス ωL に反比例する L も減少特性となっており、キュリー温度で消失する。また、 C は一様に上昇する傾向を示す。

MSSの抵抗について次のことが挙げられる。

- (1) 温度係数が絶対値で金属に比べ10~100倍も大きく、20℃で-4%/degとなる。
- (2) 抵抗値を1k Ω ~5M Ω で自由に選べる。
- (3) 後述の図5で示すように、特定の温度で抵抗が急変して負性抵抗領域が生じ、急変サーミスタCRTのような特性を示す。

MSSの磁束密度、ヒステリシス損などの磁気特性は温

図2 抵抗 R 、インダクタンス L 、容量 C の温度依存性

Fig.2. Temperature dependence on resistance R , inductance L and capacity C .

図3 抵抗 R 、インダクタンス L 、容量 C の湿度依存性

Fig.3. Humidity dependence on resistance R , inductance L and capacity C .

度依存性を有し、温度の上昇により減少してキュリー温度で磁性を消失する。材料の組成を替えることによって300℃までのキュリー温度を得ることができる。

サーミスタは非磁性体であるため、利用範囲が電気的特性に限定されている。MSSは磁気と電気の両特性を活用できる利点を有している。したがって、従来サーミスタが使用されている計測制御および電子デバイスの分野にMSSを適用できるものと考えている。

図3は前図と同一の試料を用いて、測定温度が25℃のときの R 、 L 、 C の湿度特性を示す。 R と C は湿度 H の増加により減少特性となるが、 L は一定値を保持しており湿度に依存しない。

MSSは金属酸化物を主体としたセラミックスであり、湿度センサとして適当な大きさの気孔と抵抗および容量を有しており、検知機構には水分の吸脱着が容易な物理吸着が利用される。MSSを雰囲気中に置くと気孔に水蒸気が入り、微結晶の表面に水分が吸着して電気抵抗や容量が減少する。気孔の大きさは焼成工程で制御され、1400℃

図4 容量Cのガス濃度に対する応答
Fig. 4. Response of capacity C to gas concentration.

図5 MSSの非線形電気伝導特性
Fig. 5. Nonlinear negative characteristic on MSS.

で4時間焼成すると吸着に適した大きさの気孔 ($0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$) が得られる。

図4は可燃性ガス濃度に対する容量Cの応答特性を示す。Cはブタンを除くアンモニア、メタノール、エタノールに反応し、濃度が増すと上昇特性となる。同一濃度で、アンモニアが最も大きい変化を示している。MSSの気孔にガス分子が吸着すると、ガス分子が誘電体層を形成し、それが磁性半導体結晶間でRC分布定数回路のようなネットワークを構成するため誘電率が変化する。また、ガスの種類により分子の大きさや分子量が異なるため、静電容量に差が生じる。

SnO_2 サーミスタガスセンサは抵抗値の変化を利用しており、使用温度が $400 \sim 500^\circ\text{C}$ と高い。MSSは静電容量の変化を利用しており、加熱する必要がない。また、MSSをRCタイミング発振回路の容量素子として組み込むことによりガス濃度を周波数に容易に変換できる。

以上より、MSSは温度、湿度、ガス濃度に依存することがわかる。

図5はバルクMSSの非線形電気伝導特性を示す⁽⁵⁾。電圧の上昇過程(実線の矢印)では電流は0からAへ向かって移行し、電流は僅かしか流れない。電圧がしきい値 E_h に達すると、特性は負特性となって、電流は上昇し、急激

図6 (a) MSSモジュールの構成
(b) MSSのシンボル
Fig. 6. (a) Configuration of MSS module.
(b) Symbol for MSS module.

にB点に移動する。B点の電流 I_s は最大となり、このときのMSSの電圧は E_s で、最低値となる。電圧の下降過程(点線の矢印)では、動作点はBからCを経て元の0に戻る。電圧の極性を反転させると、特性は対称となる。0Aと0A'間は小電流、高抵抗で、カットオフ状態であり、ABとA'B'は負性抵抗状態、BとB'はオン状態である。オン状態とカットオフ状態の抵抗比は、 $1/1000$ 以下となる。このように、MSSは高電圧領域で双方向サイリスタ的スイッチング機能(スイッチングタイムは1s以下)をもつ非線形抵抗素子となる⁽⁵⁾。

3. 実験結果・考察

(3.1) MSSモジュールの構成

図6(a)は1個のリングMSSを用いたモジュールの原理を示す。MSSを三つに切断し、その切り口の断面に絶縁体 S_1, S_2, S_3 を挿入して一体化する。絶縁体としてエポキシ樹脂(抵抗率: $1.1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$, 比誘電率: 3.5, 耐熱温度: 300°C)を用いて0.3mmの厚さで切り口を接合した。MSSに電極 $P_1-P_1', P_2-P_2', P_3-P_3'$ を設置して、それぞれ抵抗 R_1, R_2 と容量 C_1 素子とする。ここで、抵抗 R_1 はスイッチング素子、 R_2 は湿度センサ、 C_1 はガスセンサとして利用することができる。絶縁体 S_1, S_2 および S_3 の抵抗はMSSに比べて極めて高いので電極 $P_1-P_1', P_2-P_2', P_3-P_3'$ は電氣的に絶縁され、3電極を流れる電流は互いに干渉することはない。また、MSS内に生ずる磁束は S_1, S_2, S_3 を自由にパスするので R_1, R_2 と C_1 の部分は閉じた閉回路とな

図7 MSSモジュールを用いたマルチセンサと保護装置

Fig.7. Multisensor and overvoltage relay system using MSS module.

り、MSSは全体でL素子となる。MSSに巻線Nを施してレクタンス $\mathcal{R}$ の変化をインダクタンスLに変換すれば温度を計測することができる。この場合、MSSは温度レクタンス、湿度抵抗およびガス容量トランスジューサとして動作し、1個のMSSで4種類の信号を処理できるため、システムが簡略化される。同図(b)はMSSモジュールのシンボル図を示す。4組の端子は、それぞれスイッチ、湿度、ガスおよび温度などの信号を伝達する。湿度を検出する部分にガスが混入すると、抵抗が変化する場合があるので、ガスがない状態のときの湿度特性を基準にして、ガスが混入したときの変化をコンピュータで信号処理をして、その影響を取り除くことができる。

図7はMSSモジュールを用いたマルチセンサとサイリスタThの過電圧保護装置を示す⁽⁶⁾。このシステムは、Thによって負荷RLに電流Iを供給すると共に温度、湿度、ガス濃度を検出する機能を備えている。印加電圧Eが定格電圧のとき、端子電圧はしきい値Eh以下なのでMSSはカットオフ領域に固定されている。このとき、コンデンサCoはr2とThを通して充電されるので、その電圧はMSSの電圧に等しい。Eがしきい値以上になると、MSSはオン状態に突入し、端子1-1'の電圧は急激に低下する。その結果、Coの電荷はトリガダイオードとMSSを通して放電してThを逆バイアスするので、Thはターンオフに転換し、負荷RLは高電圧から解放される。本装置は長時間にわたってThをターンオフ状態に保持することができる。

温度、湿度、ガス濃度、温度の検出信号はそれぞれLC発振回路を用いたT-fインバータ、RCタイミング発振

図8 PMSによる光磁気変換の概略

Fig.8. Schema of photo-magnetic conversion on PMS.

図9 出力電圧Voと照度Eとの関係

Fig.9. Illuminance dependence on output voltage Vo.

回路を用いたH-fおよびG-fインバータにより高周波数電圧に変換されるため、デジタル計測が可能である。

〈3. 2〉 MSSによる光センサの構成

厚膜MSSに放射吸収物質を塗布した素子は光センサPMSとして利用できる⁽⁷⁾。図8はPMSの構成を示す。PMSはアルミナ基板Sに設置したMSSの表面にカーボンブラックや白金黒などの放射吸収物質RAを塗布したもので、光Lを受けると、そのエネルギーを吸収してMSSに伝えるのでMSSの磁気特性であるレクタンスが増加する。このレクタンスの変化を下部の信号読み出し装置によって電気信号に変換する。読み出し装置は磁界発生器G、ホール素子H、変換器Coで構成される。Gを交流で励磁するとGの磁心からΦなる磁束が発生し、矢印に従ってG-S-PMS-S-H-Gなる磁気回路を形成し、PMSを貫く磁束はホール素子Hによって、微小電圧に変換され、次いで信号処理回路Coによって測定可能な電圧Voとなる。光が照射されると、PMSの温度が上昇し、Hへ達する磁束Φが減少して、レクタンスが増大して出力Voが上昇する。

従来の磁気センサは巻線を施すため、素子が大型化し、作製が煩雑となる。本方式はこのような配慮が不要となり、

表1 MSSと他種センサとの性能比較

Table 1. Comparison of performance between MSS and various sensors.

検出対象	センサ	精度	感 度	応答速度	安定性
温 度	バルクMSS	2%	3.3mV/°C	10s	良
	厚膜MSS	1%	$6 \times 10^{-2} \mu\text{V}/^\circ\text{C}$	0.5s	優
	サーミスタ (TiO ₂)	1%	100Ω/°C	0.5s	優
湿 度	バルクMSS	3%	1.4kΩ/%RH	60s	やや良
	厚膜MSS	2%	2.1kΩ/%RH	15s	良
	サーミスタ (ZnO)	2%	25kΩ/%RH	60s	良
ガ ス (エタノール: 1000ppm)	バルクMSS	3%	C/C ₀ :1.05	12s	良
	サーミスタ (SnO ₂)	3%	G/G ₀ :17	5s	良
光	厚膜MSS	2%	400μV/100lx	0.5s	良
	太陽電池	1%	1mW/cm ²	0.5ms	優

センサのモジュール化やIC化に適している。

図9は白金黒塗布PMSの出力電圧V_o-照度E特性である。Zは重量比(磁性半導体/バインダ)であり、実験ではZが1,2および3の場合について検討した。照度Eが高くなると電圧V_oはいずれも直線的に変化し、光照射による磁気変換効果が明確に現れている。照度が8000lxのとき、Zが1と3のV_oを比較すると、Z=3の方が6倍となる。すなわち、Zが大きい程、照度の微小変化に対してV_oの変化量が多く、感度が高いことが分かる。MSSは太陽電池に比べ、広い範囲におよぶ波長の光の検出が可能であり、非接触検出なので光信号に影響を与えない。また、広い照射面における微小部分の光の検出に適している。

表1はMSSと各種センサとの性能比較を示す。温度、湿度、ガス、光など4つの検出パラメータに対し、精度、感度、応答速度、安定性を調べたものである。温度、湿度、ガス検出ではMSSとサーミスタ、光検出ではMSSと太陽電池を比較した。サーミスタは材料の異なる3種のセンサを取り上げた。温度検出で、バルクMSS、厚膜MSSおよびTiO₂サーミスタの性能を見ると、厚膜MSSとサーミスタは精度や応答速度の点で良好な特性をもち、バルクMSSは両者に比べてやや劣るが、安定性は良い。湿度の場合、厚膜MSSとZnOサーミスタの精度は同程度であるが、応答速度は厚膜MSSの方が良い。バルクMSSの感度と安定性はやや良である。エタノールガス検出の場合、バルクMSSとSnO₂サーミスタは同程度の精度を示すが、応答特性はサーミスタのほうが上回っている。光検出の場合、太陽電池は精度や応答特性が優れており、厚膜MSSは応答特性は劣るが安定性は良好である。同表より、温度、湿度およびガスセンサとしてMSSとサーミスタはほぼ同程度の性能が認められた。光センサとして太陽電池は優れた性能を示しているが、MSSも実用上十分な光感度を有している。このように、MSSの電気・磁気特性は温度、湿度、ガスおよび光センサとして十分適用できることがわかった。

4. むすび

磁性半導体センサMSSの電気・磁気特性とその応用について報告した。磁性半導体の工学的応用に関する研究は未開発の段階である。

本研究ではMSSの強磁性と半導体特性について検討したところ、次のような興味ある結果が得られた。

- (1) 磁気特性であるレラクタンスは温度に依存するが湿度とガス濃度に依存しない。すなわち、湿度やガスイオンは磁路を変えない。
- (2) 抵抗はサーミスタに類似した温度特性を示し、温度と湿度に応答し、高電圧領域では非線形電気伝導によるスイッチング現象が見られる。
- (3) 誘電率は温度、湿度および可燃性ガスの影響を受ける。
- (4) 一個のMSSで温度、湿度およびガス濃度を同時に検出できるので、センサの数が少なくて済む。
- (5) 検出された測定量は自動的に磁気信号と電気信号に分離され、高周波に変換されるのでデジタル計測に適している。
- (6) MSSに放射吸収物質を塗布した素子は光照射により焦性磁気効果が現れる。

以上より、MSSは強磁性にサーミスタや磁器コンデンサの特性を併せた多機能を有しているため、これらの特性を利用してマルチセンサモジュールや光センサを構成したところ良好な実験結果を得ることができた。

(平成7年1月20日受付、同7年5月2日再受付)

文 献

- (1) K.Seki, J.Shida and K.Murakami: "Use of Temperature-Sensitive Ferrite for Temperature/Humidity Measurements", IEEE Trans. Inst. and Meas., IM-37, 3, 468~470 (1988-9)
- (2) 宮谷和雄: 「セラミック半導体」, エレセラ出版会, 技研(昭63)
- (3) 関 享士郎・松垣徹朗・千葉茂樹・志田純一・村上孝一: 「厚膜磁性半導体の基礎特性と多目的センサへの応用」, 日本応用磁気学会誌, 14, 2, 395~398 (平2-2)
- (4) K.Seki, J.Shida, H.Matsuki and K.Murakami: "A New Environmental Monitor Sensor Utilizing Thick-Film Magnetic Semiconductor", IEEE Trans. Magn., MAG-25, 5, 2035~2037 (1990-9)
- (5) 関 享士郎・志田純一・村上孝一: 「非線形電気伝導を伴う多機能感温磁性半導体の特性」, 電学論A, 107, 3, 149~155 (昭62)
- (6) 関 享士郎・長田 洋・千葉茂樹・志田純一・村上孝一: 「センサ機能を内蔵した磁性半導体保護装置」, 電学論C, 110, 1, 8~14 (平2-1)

- (7) 前川哲之・築瀬 仁・ディアス R マウリシオ・高橋 強・千葉茂樹・関 享士郎：「磁性半導体感覚素子の作製と基礎特性」，電気学会マグネティックス研究会，MAG-94-84（平6-7）

関 享士郎（正員）1937年2月5日生まれ。59年岩手大学工学部電気工学科卒業。同学部電気工学科助手，助教授を経て，現在，同学部電気電子工学科教授。感温フェライト，フェリ磁性半導体センサおよび人工感覚素子の研究に従事。工博。

長田 洋（正員）1963年11月30日生まれ。89年岩手大学大学院修士課程修了。同年山洋電気株式会社入社。94年岩手大学工学部電気電子工学科助手。磁性半導体による複合センサの研究に従事。

村上 孝一（正員）58年東北大学大学院工学部修了。同学部電気工学科助手，助教授を経て，69年教授。93年4月より八戸工業大学長。感温磁性材料，パラメトリック発振，アモルファス磁性線，太陽光発電，磁気ICなどの研究に従事。工博。日本応用磁気学会，計測自動制御学会，IEEE会員。