厚膜磁性半導体センサの作製と基礎特性†

関 享士郎*・堀 充*・志 田 純 一*・村 上 孝 一**

Preparation and Basic Characteristics of Thick-Film Magnetic Semiconductor Sensor

Kyoshiro SEKI*, Michiru HORI*, Jun-ichi SHIDA* and Koichi MURAKAMI**

The thick-film magnetic semiconductor sensor (TMS) is a sintered device prepared by ferrite, ruthenium compound and carbon black. The TMS responds to temperature, humidity and various fruit essences. The TMS can be used as an environmental and food monitor sensor.

Key Words: ferrite, ruthenium compound, carbon black, magnetic semiconductor, thick film

1. ま え が き

厚膜磁性半導体センサ TMS (Thick-Film Magnetic Semiconductor Sensor) はフェライト、ルテニウムおよび黒鉛を主成分とする複合焼成体であり、フェライトの磁性¹⁾とルテニウムや黒鉛の半導体特性を有している。TMS はスプレイ法で基板に磁性半導体ペーストを吹き付けて厚膜として焼成したもので、その電気・磁気特性はセンサとして有用な機能を有することが認められた。TMS の磁性は温度に依存し、電気的特性は湿度や、果物のエッセンスに応答する。TMS の磁気特性と電気的特性は相互干渉がなく、両特性が同時に変化しても、両者を明確に弁別できる特徴をもつ。したがって、TMS は温度、湿度および匂いなどを検出する多目的センサとして環境管理、食品管理および衛生管理の分野に活用できる。

2. TMS の作製と基礎特性

Fig. 1 は TMS の作製工程を示す。Ag/Pd 電極を基板に設置した後、TMS の作製に入る。TMS は組成が $Mn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ であるフェライト粉末とルテニウム化合物 RuO および黒鉛を主材料とする抵抗

Fig. 1 Preparation profile of thick-film magnetic semiconductor sensor TMS

ペーストの混合物を溶剤に混入し、高圧空気とともにアルミナ基板に吹き付けて乾燥させる。乾燥後 750°C で 10 分間焼成すると TMS が作製される。フェライトは低キュリー温度を有する粉末磁性体であり、また抵抗ペーストはルテニウム化合物や黒鉛の他に無機バインダや有機バインダを含んでいる。作製に際し、TMS の組成を重量比で表わすと、フェライト粉末、ルテニウム化合物および黒鉛の比率は 2: 4: 1 である。

磁性半導体ペーストを基板にスプレイ後、乾燥させて焼成工程に移る²⁾。焼成工程は昇温、定温保持、降温の三つに分けられる。昇温は室温から一定の温度勾配で 30 分間で 750°C まで加熱し、つぎの定温保持ではこの温度を 10 分間保ち、無機バインダの溶解と基板との反応により膜と基板を接着させる。降温は 60 分かけて室温まで冷却する。

Fig. 2 は TMS の概略を示す。幅 2 mm、長さ 12

Fig. 2 Layout of TMS

† 計測自動制御学会東北支部第 124 回研究集会で発表 (1990・10)

* 岩手大学工学部 盛岡市上田 4-3-5

** 八戸工業大学 八戸市大字妙字大開 88-1

* Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka

** Hachinohe Institute of Technology, Hachinohe (Received January 16, 1991)

(Revised April 18, 1991)

mm, 厚さ $30\mu\text{m}$ の TMS がアルミナ基板 S の上に固着している。P は Ag/Pd 電極で、これに導線を接続して抵抗測定に用いる。実験では、フェライトのキュリー温度 T_c が 35°C 、 45°C および 55°C の場合について検討した。

Fig. 3 は TMS の磁気信号読み出し法を示す。TMS の下部に磁界発生器 H、右上部に磁気ヘッド M を設置し、H から発生する磁束 ϕ を M で読み出すものである。すなわち、H から発生する磁束 ϕ は矢印に従って H-S-TMS-M-TMS-S-H からなる磁気回路を形成し、TMS を貫く磁束は M に達し、ここで電圧 V_0 に変換される。温度が上昇すると、TMS の磁気抵抗が増大するため、H から M へ達する磁束が低下することになり、その出力電圧 V_0 が減少する。

Fig. 4 は前図の方法で測定した TMS の磁気特性の温度特性を示すが、電圧 V_0 は磁束、すなわち磁束密度に対応している。電圧 V_0 は温度の上昇とともに減少傾向を示し、それぞれのキュリー温度 T_c で一定となる。TMS の磁束密度はバルク形磁性半導体に比べてかなり小さいが、 0°C からキュリー温度近傍まで降下する特性が類似しているの、サーミスタ³⁾と同様に温度センサとして利用できる。また、キュリー温度 T_c が高い試料ほど同一温度で高い磁束密度が得ら

Fig. 3 Magnetic signal conversion method

Fig. 4 Temperature dependence on voltage V_0 corresponding with magnetic flux density of TMS

れる。なお、電圧 V_0 より温度を求めるには、温度-電圧換算表や計算式を用いるか、電圧-周期変換回路や線形化回路で信号処理することにより実現できる。

Fig. 5 は抵抗 R と磁気ヘッド電圧 V_0 の相対湿度特性を示す。同図は試料を恒温恒湿槽に設置して、 20°C の温度のもとで測定したものである。 V_0 は $45\sim 85\%$ の湿度変化により一定値を保持し、湿度にまったく依存しない。一方、 R は $800\sim 420\text{ k}\Omega$ へと変化し、湿度 1% 当りの抵抗の変化率 ΔR は $9.5\text{ k}\Omega$ であり、著しい湿度依存性を示す。TMS は湿度センサとして適当な気孔と抵抗を有しており、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。

Table 1 は各種果物のエッセンスに対する TMS の抵抗の変化を求めたものである。果物をガラス容器に入れて密閉し、TMS を挿入して 15 分経過後に測定を行った。 R_1 は TMS をガラス容器に挿入する前の抵抗であり、 R_2 は 15 分後に測定した抵抗である。また、 ΔR は両者の変化量 ($R_1 - R_2$) を示す。4 種類の果物はいずれも TMS に反応して抵抗値が低下し、大きな変化量が見られる。バナナの場合、最初の抵抗 R_1 は $700\text{ k}\Omega$ であり、15 分経過後の抵抗 R_2 は $310\text{ k}\Omega$ へと低下しており、急激な抵抗の減少が見られる。

Fig. 5 Humidity dependence on voltage V_0 and resistance R of TMS

Table 1 Resistance variation for various fruit essences

Essence sample	Resistance ($\text{k}\Omega$)		
	R_1 (without essence)	R_2 (with essence)	$\Delta R = R_1 - R_2$
Apple	700	380	320
Mandarin orange	700	400	300
Banana	700	310	390
Kiwi fruit	700	570	130

また、抵抗の変化量 ΔR は $390\text{ k}\Omega$ となり、最も大きい値を示した。

Fig. 6 は Table 1 で示したエッセンスの過渡応答を調べるために抵抗をペンレコーダで記録したものであるが、エッセンスの種類によっていろいろと異なった反応が表われる。4 種類の果物はセンサ挿入時急激に反応し抵抗値はパルス状に大きく低下し、その後比較的緩やかな減少傾向を示す。計測時間はいずれも 15 分間であるが、果物の種類によって、減少過程が種々異なり、また抵抗値が異なっている。りんごの場合、 $700\text{ k}\Omega$ の抵抗は瞬時に $420\text{ k}\Omega$ へと降下した後、緩やかに減少する特性となるが、みかんは急激な減少の後、ほとんど抵抗の低下が見られない。したがって TMS は果物に含まれるエッセンスの種類により、抵抗値と反応特性に相違を生じていることがわかる。

しかし、抵抗変化の中にはエッセンスのほかに水分が含まれていると思われる。水分による抵抗の変化とエッセンスによる抵抗の変化を分離するには、つぎのような方法が考えられる。測定容器にエッセンスと TMS のほかに基準湿度センサを挿入し、基準湿度センサで湿度の時間的变化特性をプロットする。ついで、この湿度の時間的变化を TMS の抵抗値に変換し、Fig. 6 の特性から図式的に差し引くと、エッセンスのみに対応した抵抗値が得られる。

このように、TMS は各種エッセンスに鋭敏に反応する機能を有しているので、極微量のエッセンス成分の判別に活用できる。

Fig. 6 Response of resistance R for various fruit essences

Photo. 1 Various TMS patterns made for trial

Photo. 1 は各種 TMS の外形を示す。TMS は基板がプレート、リング、ロッドなど多様な形状のものにスプレー印刷できる特徴をもつ。バルク形磁性半導体の場合⁴⁾、厚さが $700\text{ }\mu\text{m}$ で亀裂が生じてそれ以上薄くすることが困難である。しかし、厚膜にすることにより、応答特性が改善された。本方法によれば、 $20\text{ }\mu\text{m}$ までの厚膜化が可能であり、センサの小型化が実現できる。

3. む す び

フェライト、ルテニウム化合物および黒鉛を主成分とする厚膜磁性半導体センサ TMS を作製し、その電気・磁気特性を調べたところセンサとして有用な機能を有していることを確認した。TMS の磁気特性は温度に依存するが、湿度にตอบสนองしない。また、電気的特性は湿度や、天然エッセンスに反応して抵抗値を変化させる。このように、TMS は多機能を有しているので、多目的センサとして温・湿度の計測やエッセンスの判別に活用できるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 村上孝一：感温磁性材料とその応用，電気学会誌，93-2，110/116 (1973)
- 2) 関，ほか：厚膜磁性半導体の多目的センサへの応用，電気関係学会東北支部連合大会予稿集，2A16 (1989)
- 3) 二本久夫：感温半導体の実際，産報，23/29 (1973)
- 4) 関，ほか：フェリ磁性半導体を用いたワイヤレス湿度・ガス濃度計測，計測自動制御学会論文集，25-11，100/102 (1989)