

## 磁性半導体厚膜の作製と

### 味および匂い評価システムへの応用

## Preparation of Magnetic Semiconductor Thick-Film and Application to Taste/Odor Evaluating System

○大豆生田穰\*, 吉田 宏\*\*, 千葉茂樹\*, 長田 洋\*, 関享士郎\*, 吉田豊彦\*\*\*

○Yutaka Omamiuda\*, Hiroshi Yoshida\*\*, Shigeki Chiba\*,  
Hiroshi Osada\*, Kyoshiro Seki\*, Toyohiko Yoshida\*\*\*

\*岩手大学, \*\*松下電器産業, \*\*\*TBS サンワーク

\*Iwate University, \*\*Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd, \*\*\*TBS Sanwahku

キーワード：磁性半導体 (magnetic semiconductor), 電気泳動 (electrophoresis),  
味・匂い評価システム (taste/odor evaluating system)

連絡先：〒020 岩手県盛岡市上田 4-3-5 岩手大学工学部電気電子工学科  
電子システム工学講座

関享士郎, Tel.019(621)6380, Fax.019(621)6380, E-mail:seki@msv.cc.iwate-u.ac.jp

### 1 はじめに

近年, 我々のライフスタイルがよりアメニティに富んだものへと移り変わってきたことで, 食品等に対する要求も多様性が生じると共に, より厳格になってきた。このような要求がある中で, 食品の品質を計るということは, ユーザーのニーズに応じた製品の開発をサポートできると共に, 安全管理の面でも重要な位置を占めることとなる。

これまで, 食品の品質, すなわち味および匂いを電氣的に計測する方法として人工

脂質膜を用いる方法や ZnO 等のセラミックスを用いる方法などが考案, 実用化されている<sup>1)~6)</sup>。しかし, 味や匂いの計測という分野は比較的新しい分野であり, 耐久性の面など未だ発展段階にあるといえる。

フェライトと呼ばれる遷移金属酸化物に属する磁性半導体は, 組成が  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  の焼結体であり, スピネル構造を持ち, フェリ磁性の磁気特性ならびにサーミスタ, バリスタ等に類似した電氣的特性およびセラミックスの物理的特性を有する。磁性半

導体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<sup>7-9)</sup>。また、電気的特性は、湿度、ガス、エッセンスや味イオンに反応し、味センサや匂いセンサへ応用できる<sup>10,11)</sup>。

本報告は、電気泳動法を用いた磁性半導体厚膜 (Magnetic Semiconductor Thick-Film, MST) の作製と、それを応用した味・匂い評価システムの構成について述べる。

## 2 磁性半導体厚膜の作製

Fig.1 に MST の作製行程を示す。電気泳動法を用いてグリーンフィルムを生成し、それを焼結することによって MST が得られる。

### 2.1 電気泳動

電気泳動法は、目的の材料を細かい粒子やコロイドで被覆し、均一性のよい膜を得るための方法である。工業的にはタンパク質の分離同定、粘土の生成、自動車車体の下塗りなどに利用されている<sup>12)</sup>。

電気泳動溶液としては、ピリジン分散媒とし、粒径 0.1~数  $\mu\text{m}$  のフェライト粉末を分散させる。この溶液中で粒子表面の

-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> などの官能基がイオン化する、あるいは分散媒中のイオンが粒子表面に吸着するため、粒子は電荷を帯びる。Fig.2 のように溶液中に対向電極を浸して直流電界を加えると、どちらか一方の電極に帯電した粒子が凝集・析出する<sup>13~15)</sup>。

フェライト粒子は正に帯電し、陰極側に析出する。成膜時の陰極はそのまま厚膜の基板となり、味・匂いを測定する際は、応答信号を取り出すための電極としても利用する。電極材料としては、焼成を考慮して、耐熱性や強度などの理由からカンタルを使用した。

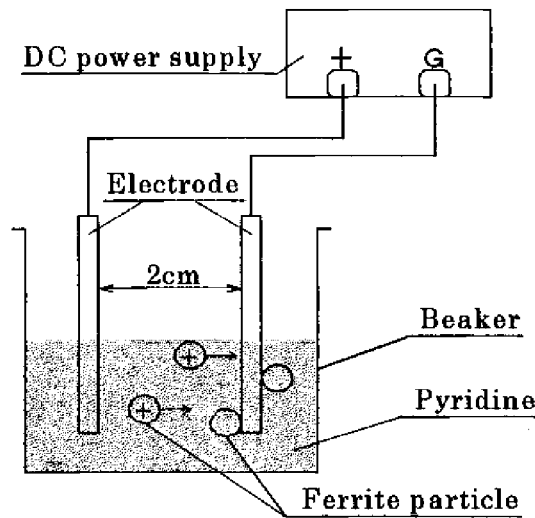


Fig.2 Electrophoresis.

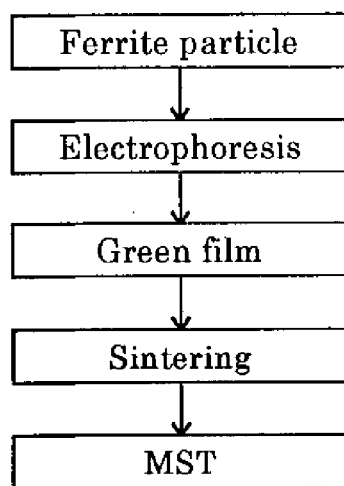


Fig.1 Preparation process of MST.

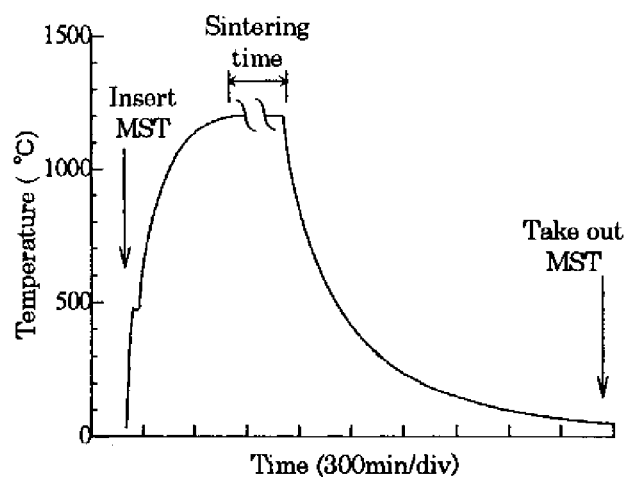


Fig.3 Sintering profile.

## 2.2 焼成

電気泳動で得られたグリーンフィルムは粒子間の結合がほとんどないので、焼成を行う必要がある。この過程でフェライト粒子は相互に結びつき、基板との界面結合も得られる。

Fig.3 に焼成プロファイルを示す。焼成は昇温、焼成温度保持、降温の3行程で行われる。なお、焼成温度は1200℃とし、空气中で行った。

作製したMSTの膜厚は、作製条件によって異なるが、10~20μmである。

## 3 味・匂い評価システムの構成および測定結果

MSTは多孔質であるため表面積が大きく、様々な物質を吸着しやすい。周囲の物質が液体である場合は、界面に形成される電気二重層に大きく影響し、MSTの電位を変化させる。気体の場合は磁性半導体中の微量成分を還元し、キャリア電子を増加させるとみられる<sup>15)~17)</sup>。この性質に着目して味・匂い評価システムを構成した。

### 3.1 マルチチャネルセンサ

温度センサ、圧力センサ、マイクロフォン、フォトダイオードなどの物理センサ、

およびイオンメータなどの従来の化学センサは、単一の物理・化学量を計測するためのものである。前述のように、人間の味覚・嗅覚は多くの情報を感知し、それらを総合的にとらえており、そのような感覚を再現にするために、味・匂い評価システムにおいては応答特性の異なる複数のセンサを用意し、それらの応答信号をパターン化することによって評価を行う<sup>1),2)</sup>。

本報告では、電気泳動時に印加する電界、印加時間、および焼成時間という3つのパラメータを変えて6種類のセンサを用意した。各センサの作製条件をTable Iに示す。

また、測定試料に接触する面積を一定にするために、MSTにマスキング加工を施した。Fig.4に、マスキング前のMSTと、電位を出力する味評価型MSTおよび抵抗値を出力する匂い評価型MSTの形状を示す。熱収縮チューブ(テフロン)に直径3mmの円形の窓を向かい合わせに二つ開け、これで厚膜部を被覆して窓の部分のみ露出させた。

MSTは基板が電極になっているため、匂いの評価では基板と厚膜表面間の抵抗値を測る。しかし厚膜部に直接接続してしまうと強度が不足となるため、導体ペーストを

Table I Conditions for preparation of MST.

Sensor No.	Electric field [V/cm]	Applied time [s]	Sintering time [h]
CH1	100	10	1
CH2	100	20	1
CH3	200	10	1
CH4	100	10	5
CH5	100	20	5
CH6	200	10	5

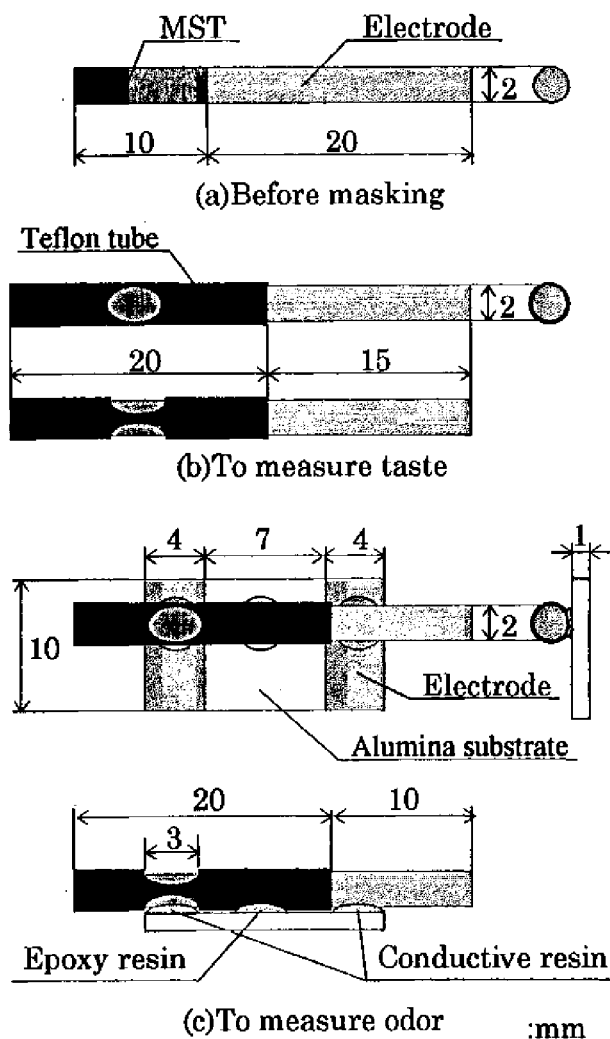


Fig.4 Shapes of MST.

用いて電極を設置したアルミナ基板上に、エポキシ系接着剤で MST を固定し、アルミナ基板上の電極と厚膜および厚膜基板とを導電性樹脂で接続した。LCR メータには、アルミナ基板上の電極を介して接続する。

### 3.2 味・匂い評価システムの構成

Fig.5 に味・匂い評価システムの構成図を示す。味の測定では試料溶液を 100ml ビーカーに 40ml 注ぎ、その中に MST 6 個と参照電極（銀-塩化銀電極）を浸した。味の評価では、MST と参照電極間の電位差を応答信号として測定する。匂いの測定は密閉容器中で行った。試料 0.1ml を注入して 6 個の MST を設置し、MST の電気抵抗を LCR

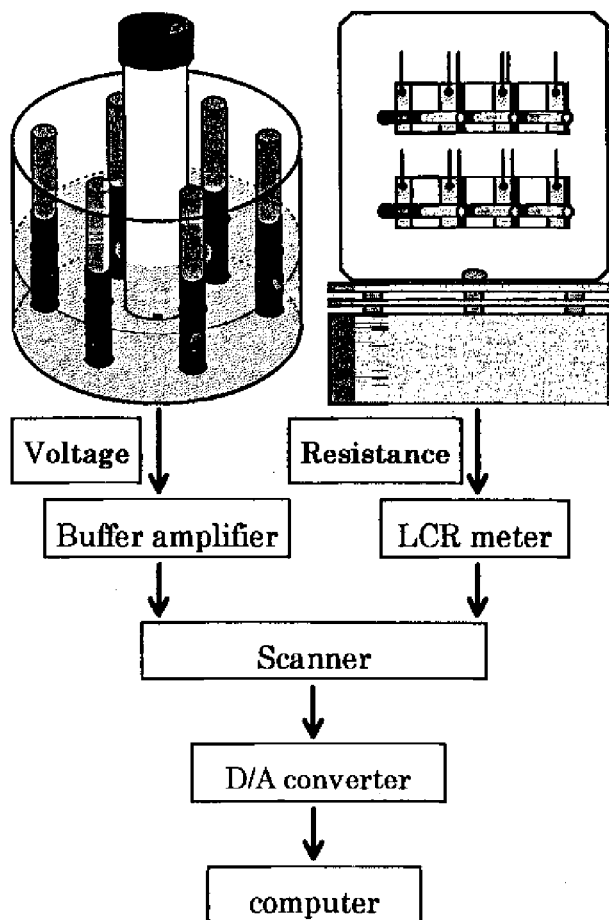


Fig.5 Construction of taste/odor evaluating system.

メータで測定した。

味および匂い各 6 つの出力信号は、チャンネル切り替え用のスキャナ回路により逐次選択され、A/D コンバータにより A/D 変換した後、コンピュータに入力され、データ処理・記録が行われる。測定に際しては、出力値が安定状態に達した点を測定値として採用した。

各物質測定後、味評価型センサに対しては蒸留水に浸し、5~10 分程度、電位が安定するまでクリーニングした。匂い評価型センサに対しては、空気中に数分さらし抵抗値を回復させた。

### 3.3 味に対する測定結果

食品の味の測定は、恒温恒湿槽内において周囲温度を 25℃ に保ちながら行われた。

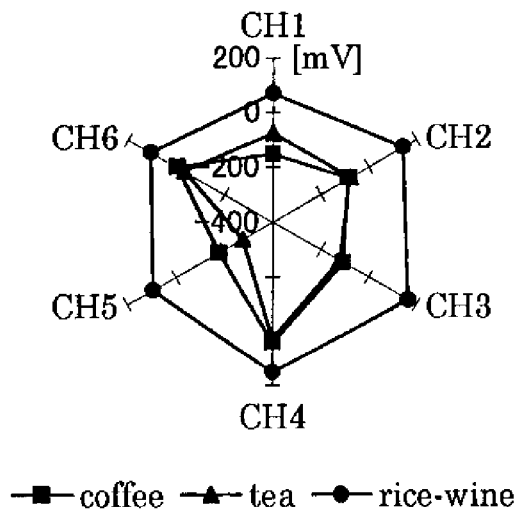


Fig.6 Taste patterns for various drinks.

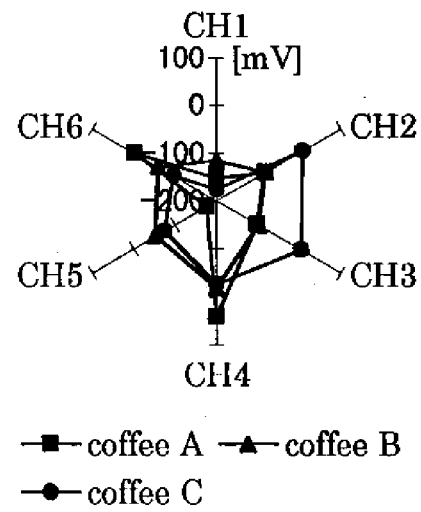


Fig.7 Taste patterns for various coffees.

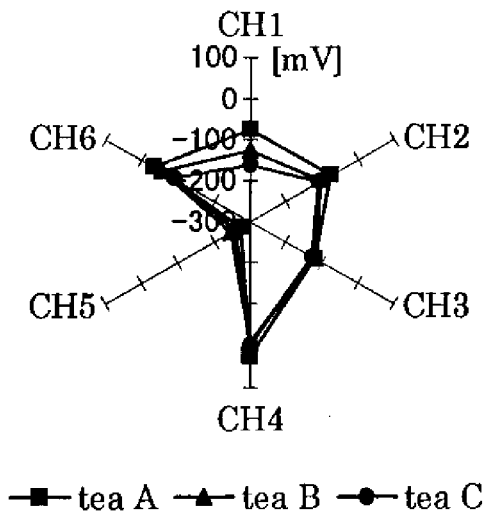


Fig.8 Taste patterns for various teas.

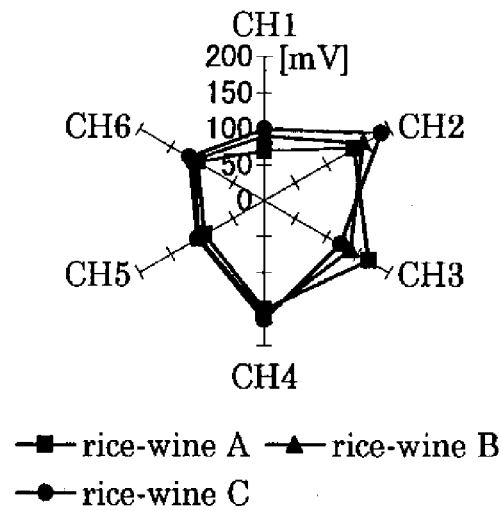


Fig.9 Taste patterns for various rice-wines.

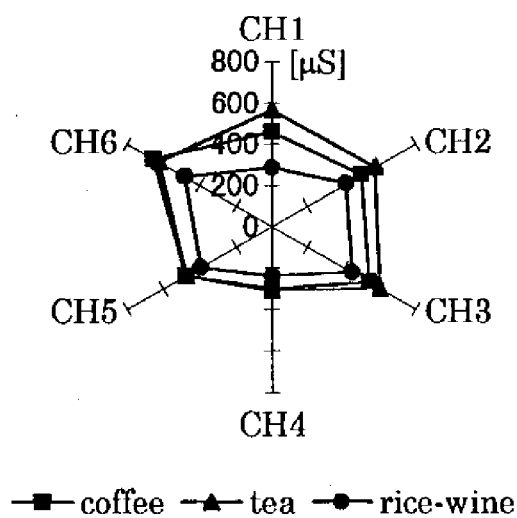


Fig.10 Odor patterns for various drinks.

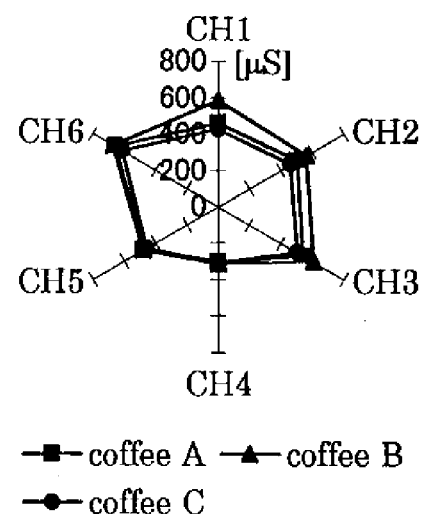


Fig.11 Odor patterns for various coffees.

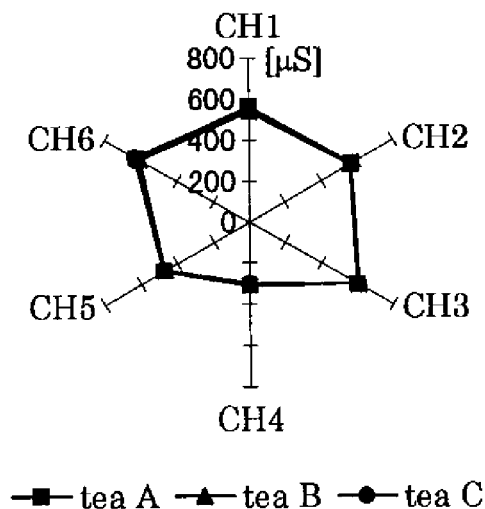


Fig.12 Odor patterns for various teas.

コーヒー、お茶、日本酒に対する測定結果をレーダチャート化し、Fig.6に示した。同図より各試料ごとにそれぞれ異なるパターンを示しており、これらの食品を識別できることが分かる。また、コーヒーとお茶は、日本酒に比べて比較的近い値を示しており、人間の感覚に近い識別パターンとなっている。Fig.7~9は3種類のコーヒー、お茶、日本酒に対する測定結果であるが、やはり異なるパターンを示している。このことにより、本システムは同一種の食品の味の差を評価できることが分かる。

### 3.4 匂いに対する測定結果

実際の匂いの測定では、測定容器を下からヒータで加熱し、試料温度を30℃に保ちながら行われた。

味を測定したのと同じ食品に対して測定を行った結果をFig.10~13に示す。それぞれの試料によって異なるパターンを示しており、食品の匂いに対しても応答していると言える。ただしお茶のパターンどうしには大きな差が現れなかったが、これはTable Iに示したMSTの作製条件を変えることによって改善が見込める。

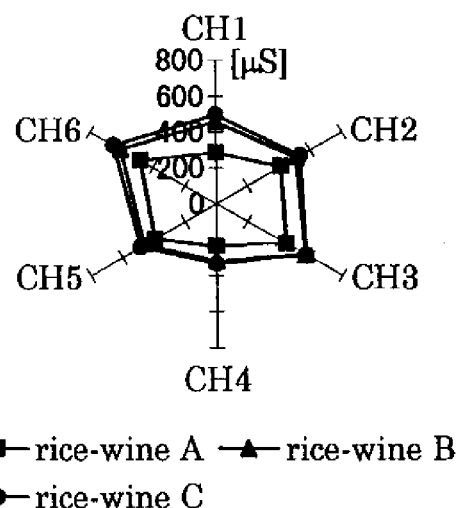


Fig.13 Odor patterns for various rice-wines.

## 4 むすび

以上、電気泳動法を利用したMSTの作製と、それを利用した味・匂い評価システムの構成について述べた。

本報告で明らかになったことを次に要約する。

- (1) 電気泳動法を利用することによって磁性半導体を厚膜化することが可能である。
- (2) この方法では、比較的シンプルな手順で同質の膜を複数作製できる。
- (3) 複数のMSTを用いることによって味・匂い評価システムを構成し、味・匂いのいずれでも食品を識別できた。
- (4) 本素子は測定中に加熱を必要としないため、測定試料に及ぼす影響が少ないと考えられ、汎用性に富み、手軽に使いやすいセンサとして期待できる。
- (5) MSTはセラミックスであるため耐久性に富み、長期の連続使用が可能である。

(2)および(4)の特質から、例えば同一メーカーの各工場と同じ品質の食品を製造する

場合など、大量生産された安価なセンサを導入したいという際は、利便性の高いセンサとしてMSTが有用になるだろう。

今後はセンサの安定性・再現性の向上を念頭に研究を進めていきたい。さらにデータ処理の面では、ニューラルネットワークや多変量解析などを用いた自動認識システムを導入して、人間の感覚との相互関係も調査する予定である。

## 参考文献

- 1) 都甲潔：味覚センサ，朝倉書店（1993）
- 2) 栗岡豊，外池光雄：匂いの応用工学，朝倉書店（1994）
- 3) 都甲潔，宮城幸一郎：センサ工学，培風館（1995）
- 4) 浜川圭弘：センサデバイス，コロナ社（1994）
- 5) 新田正義，武田義章，原留美吉：ガスセンサとその応用，パワー社（1987）
- 6) 坂野久夫：ニューセラミックス，パワー社（1995）
- 7) K. Seki, J. Shida and K. Murakami: Use of Temperature-Sensitive Ferrite for Temperature/Humidity Measurements, IEEE Trans. Inst. and Meas., IM-37, No.3, 468/470 (1988)
- 8) 村上孝一，松木英敏：感温磁気応用工学，培風館（1993）
- 9) 関享士郎，長田洋，村上孝一：信号分離形多機能磁性半導体センサの構成，電気学会論文誌 A, Vol.115-A, No.10, 962/967 (1995)
- 10) 長田洋，千葉茂樹，高橋強，菊池孝，関享士郎：磁性半導体膜の味覚・香りセンサへの応用，第42回応用物理学会関係連合講演会，30a-TG-8（1995）
- 11) 長田洋，吉田宏，大豆生田穰，安宗善史，関享士郎，菊池新喜：感覚適応センサを用いた味・匂い識別システムの構成，電気学会論文誌 E, Vol.117-E, No.7 (1997) (掲載予定)
- 12) 松田好晴，岩倉千秋：電気化学概論，152/154，丸善（1994）
- 13) 永井正幸，山下仁大：機能性セラミックスフィルム，35/39，技報堂（1991）
- 14) 神保元二：粉体 その機能と応用，69/72, 163/166，日本規格協会（1991）
- 15) 近藤精一，石川達雄，安部郁夫：吸着の科学，7/10，18/22，丸善（1991）
- 16) 逢坂哲彌，小山昇，大坂武男：電気化学法 基礎測定マニュアル，34/42，講談社（1989）
- 17) 田村英雄，松田好晴：現代電気化学，72/95，120/138，培風館（1977）