

# 磁性半導体厚膜の作製と 味・匂い識別システムへの応用

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

○阿部 孝弘, 久保市 真悟, 久保田 恒夫, 高橋 政雄, 佐々木 圭一,  
長田 洋, 関 享士郎, 中村 誠\*

○Takahiro Abe, Shingo Kuboichi, Tsuneco Kubota, Masao Takahashi,  
Keiichi Sasaki, Hiroshi Osada, Kyoshiro Seki and Makoto Nakamura\*

岩手大学, \*サンデン

Iwate University, \*Sanden Co., Ltd.

キーワード: 磁性半導体 (magnetic semiconductor), 電気泳動 (electrophoresis),  
共沈法 (coprecipitation), 味・匂い識別システム (taste/odor recognition system)

連絡先 : 〒020-8551 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@iwate-u.ac.jp

### 1 はじめに

センサは人の五感を再現する物であり、人の持つ主観的かつ曖昧な感覚を定量化する目的で作られる。現在、視覚、聴覚、触覚に対しては CCD カメラ、スピーカ、圧力センサ等がよく知られ、各分野で利用されている。それに対して、嗅覚、味覚にตอบสนองするセンサは未だ発展段階にあるが、食品の品質管理やプロセス管理等の分野にお

いてニーズは高まってきている<sup>1),2),3)</sup>。嗅覚、味覚センサの実現が困難な理由として、視覚、聴覚、触覚センサは単一の物理量をとらえればよいのに比べ、嗅覚、味覚センサは非常に多種の化学物質の刺激を総合的にとらえる必要があることが挙げられる<sup>1)</sup>。味や匂いを測るといった場合、一般的に期待される結果はその食品に対する人の感覚量であるが、人の感覚は極めて主観的なも

のであり、かつ内的状態、外的環境等に影響されるものでもある。一方、工業的に有用な味、匂いとは、人の内・外的環境等に影響を受けない客観的な食品の味や匂いの基本要素を測定した物といえる。

フェライトと呼ばれる遷移金属酸化物をベースとした多孔質セラミックスである磁性半導体は、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やバリスタに類似した電気的特性を示す。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、既に温度、圧力、音波及び光センサとしての応用が研究されている<sup>4),5)</sup>。また、電気的特性は温度、ガス、エッセンスや味イオンにตอบสนองし、味センサや匂いセンサへの応用が可能である<sup>4),5)</sup>。特に厚膜型の磁性半導体センサは、これらの応答性が良好であり、作製法も比較的容易である。

本報告は、厚膜化した磁性半導体センサ (Magnetic Semiconductor Sensor : MSS) の作製と、それを利用した味および匂い識別システムの構成について検討したものである。

## 2 MSSの作製

Fig.1 に MSS の作製工程を示す。まず共沈法によりフェライト粉末を生成し、それを電気泳動法により厚膜化した後、焼成を行って強度を加える。この3つの工程を経ることで、膜厚が 10~20 $\mu\text{m}$  の MSS が得られる。

### 2.1 共沈法

スピネル型フェライトは  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (Me: 鉄系遷移金属) で表される。その生成法はいくつかあるが、本研究では共沈法<sup>6)</sup>を用いることとした。その理由としては、微細

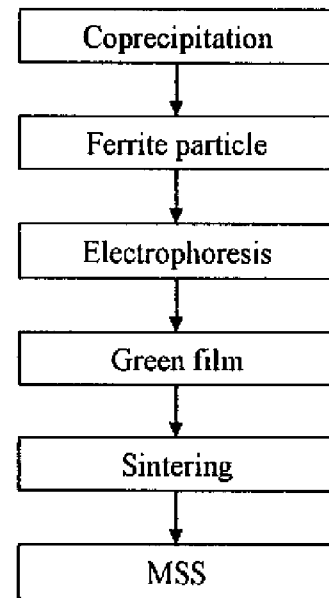


Fig.1 Preparation process of MSS.

構造や組成の均一性の面で理想的な物が得られ、2価の金属イオンやアルカリ添加量及び酸化温度によって粉末の粒子径を制御できることが挙げられる。また後の成膜行程で電気泳動法を用いることを考慮すると、フェライトを粉末の状態で得られることは都合がよい。

共沈法は  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  等の2価の金属イオン ( $\text{Me}^{2+}$ ) を含む第1鉄塩水溶液から出発し、アルカリを添加して2価金属を水酸化物として沈殿させ、これを空気酸化することでフェライト粉末を得た (Fig.2)。

以下に作製条件を示す<sup>7)</sup>。

- ① 出発液量は 200ml とし、 $\text{FeCl}_2$  および  $\text{MeCl}_2$  の濃度の合計が 0.72mol/l になるように水に溶かす。
- ② 金属イオンを 1.44mol/l の NaOH で沈殿

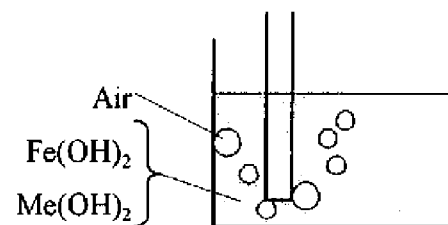


Fig.2 Coprecipitation.

させてから、3倍に希釈する。

- ③ 酸化時は混濁液の温度を 80℃に保ち、2l/min で8時間空気を吹き込む。

味や匂いの識別においては、前述したように非常に多種の化学物質の刺激を総合的にとらえる必要があるため、複数(マルチチャンネル)のセンサが用いられるのが普通である。MeCl<sub>2</sub>の種類と混合比を Table I のように変えることで4種類のスピネル型多元フェライトを生成し、応答特性の異なるセンサを生成した。Fig.3 は、生成した4種類のフェライトの XRD パターンを示す。同図より、4種類ともスピネル構造特有のピークを示しており、フェライト化していることが分かる。

Table I Mixing ratios of Me chloride.

CH1	MnCl <sub>2</sub> :ZnCl <sub>2</sub> =7:3
CH2	NiCl <sub>2</sub> :ZnCl <sub>2</sub> =3:7
CH3	CuCl <sub>2</sub> :ZnCl <sub>2</sub> =4:6
CH4	MgCl <sub>2</sub> :MnCl <sub>2</sub> =5:5

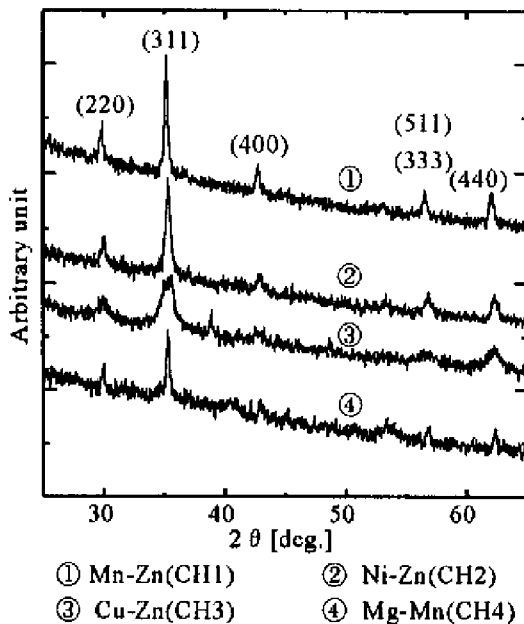


Fig.3 XRD patterns.

## 2.2 電気泳動法

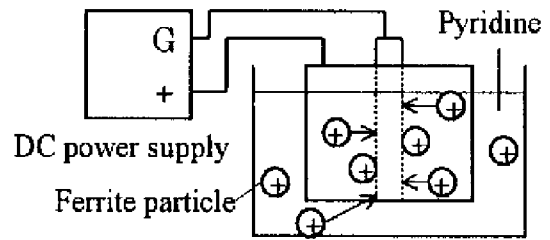


Fig.4 Electrophoresis.

前節で作製したフェライト粉末を用いて電気泳動法により成膜した。電気泳動法は、組成のずれや異相への転移などが起こらず、粉体の特性をそのままフィルムに生かすことが出来る。Fig.4 に示すように、コロイド状またはそれに近い状態の粒子を分散媒中に分散させ、これ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上に粒子が凝集して析出する<sup>8)</sup>。分散媒として揮発性が非常に高く後の工程に影響を与えないピリジン(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)を用いた。

ピリジン 30ml 中にフェライト粒子を 2g の割合で分散させ、これを泳動溶液とする。直径 20mm の円筒状陽極の中心に直径 2mm のロッド状インコネル電極を配置したものを泳動溶液に浸し、200V/cm の直流電界を 5 秒間印加して成膜(グリーンフィルム)した。

この工程で用いた陰極は厚膜の基板となり、また味・匂い識別システムでの使用時に応答信号を取り出すための電極としても利用する。基板(電極)に用いたインコネルは 1260℃までの高温において耐酸化性を有し、耐食性に優れ、原子炉などでも使用される材料である。フェライトとの相性もよく、他の材質でよく見られる焼成後の膜のはく離などの問題がないため、MSS の

基板(電極)として最適である。

### 2.3 焼成

電気泳動を行ってグリーンフィルムを形成した段階では、粒子間の結合はまだほとんど無い。従って焼成プロセス等による結合力の強化が必要である。また厚膜と基板(電極)との界面結合も焼結時に生じる<sup>8)</sup>。

MSS の焼成温度プロファイルを図.5 に示す。CH3 の Cu-Zn フェライトを除き 1100°C で焼成した。Cu-Zn フェライトは、Cu と Zn の特質により他よりも低温で焼結が進むため 1000°C で焼成した。焼成時間は一律 30 分間である。

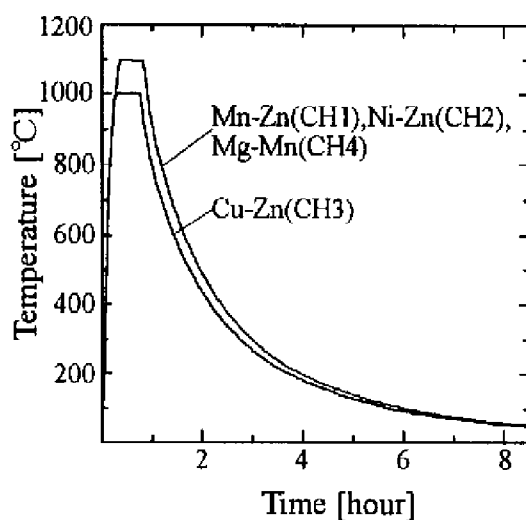


Fig.5 Sintering profile.

## 3 味・匂い識別システムの構成 および測定結果

### 3.1 センサの加工

味・匂いの測定の際に測定対象の接触する面積が一定になるように、MSS にマスキング加工を施した。Fig.6 にマスキング前の MSS、味評価型 MSS および匂い評価型 MSS の形状を示す。円形の窓を向かい合わせに開けた熱収縮チューブを用い厚膜部をコーティングした。

味評価型 MSS では厚膜の電位を出力と

して取り出すが、匂い評価型 MSS では厚膜表面から基板との界面までの間の電気抵抗を測定する。厚膜に直接はんだ付けして配線を行うと膜を変性させてしまう可能性があるため、導電性の樹脂材料を用いた。さらに強度不足を補うため、電極を設置したアルミナ基板に接着剤で固定した。電気抵抗を測定する LCR メータとは、アルミナ基板上の電極を介して接続する。

### 3.2 味・匂い識別システムの構成

Fig.7 に味・匂い識別システムの構成図を示す。味の測定では試料溶液をビーカーに 50ml 注ぎ、その中に 4 種の MSS と参照電極(銀-塩化銀電極)を浸す。試料溶液の温度は 20°C に保った。匂いの測定は密閉容

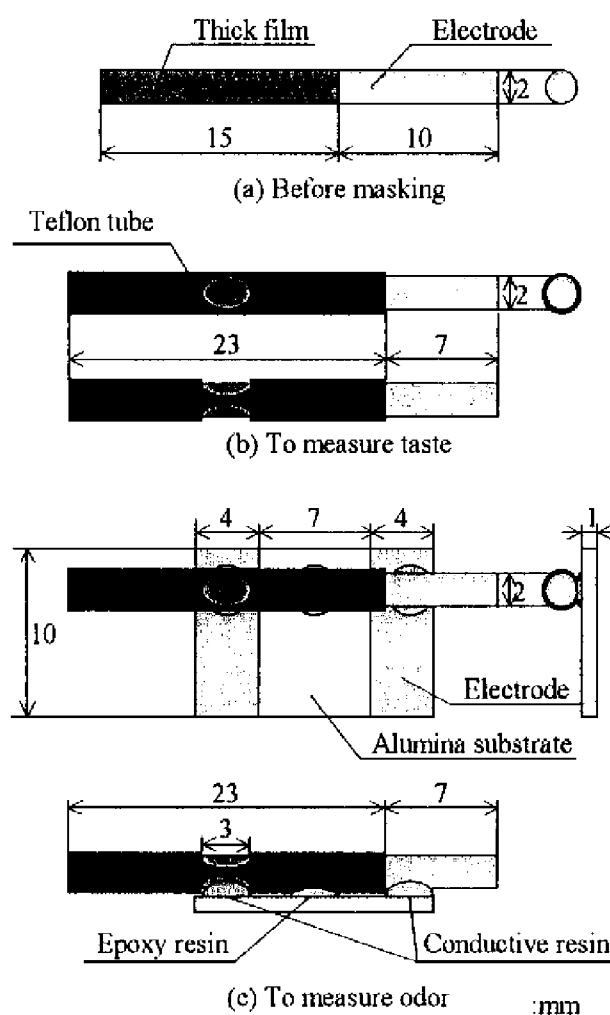


Fig.6 Shapes of MSS.

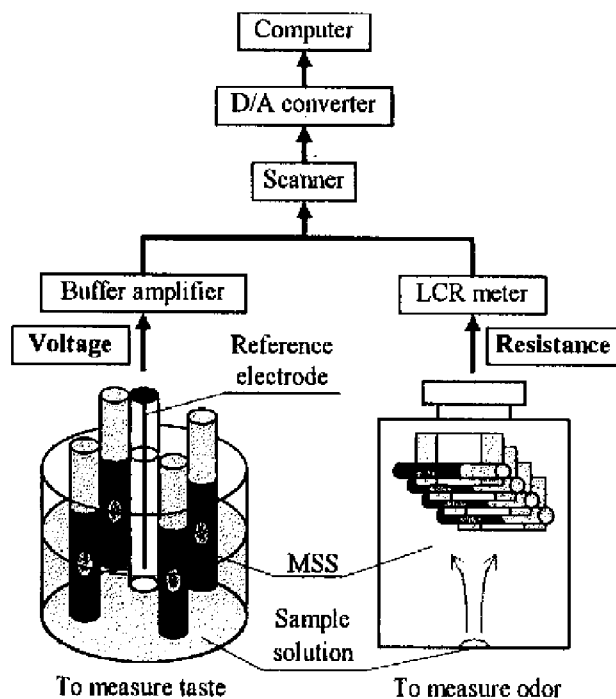


Fig.7 Construction of taste/odor recognition system.

器中において行い、4種のMSSを設置して試料溶液0.1mlを注入した。容器中の温度は30°Cに保った。

前述のように、味の評価ではMSSと参照電極間に現れる電位差を、匂いの評価ではMSSの電気抵抗を応答信号とし、それぞれバッファアンプ、LCRメータに入力した。各4つの信号はチャンネル切り換え用のスキャナ回路により逐次選択され、A/Dコンバータによりデジタル信号に変換した後、コンピュータに入力されてデータの記録・処理が行われる。コンピュータのディスプレイに表示される出力値を見て、安定状態に達したところで測定を終了した。

### 3.3 測定結果

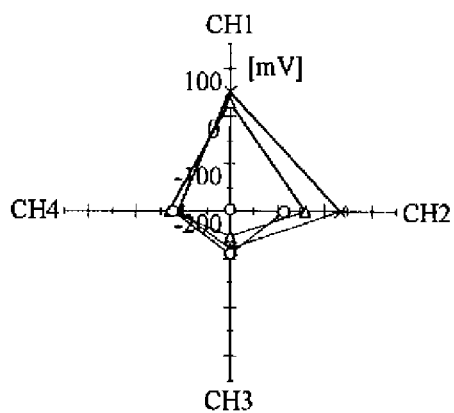
測定したデータが各センサの特性を公平に反映するように、結果の表示には相対的な値を用いた。精製水に対する応答を基準とし、味についてはそれとの差を、匂いに

ついてはそれとの比を求めた。

Fig.8~13は、9種類の飲料（それぞれ3種類のお茶、コーヒーおよびワイン）に対する味・匂いの測定結果をレーダーチャートで表したものである。同図より、味・匂いともにそれぞれの食品に対して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、同じ種類の食品に対しては異なる食品と比較して類似したパターンを示し、人間の感覚に近い応答であると言える。

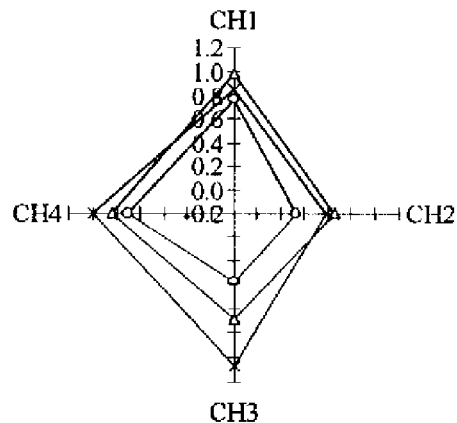
レーダーチャートを見ただけではその食品の味・匂いの傾向を読みとるのは困難であるため、主成分分析という手法を用いて味・匂いセンサより出力されたデータを要約して散布図(主成分マップ)に表した。味・匂いの第1主成分と第2主成分の累積寄与率はそれぞれ91.93%、98.57%であったため、ともに第1主成分と第2主成分のみですべての情報を含んでいると考えられる。よって第2主成分までを取り上げ2次元の散布図としてプロットした<sup>9)</sup>。

Fig.14,15に、レーダーチャートで表したものと同一結果を主成分マップで示す。同図より、同じ種類の食品は近接したところにまとまって分布する傾向があり、類似した味・匂いをその分布により識別できることが分かる。



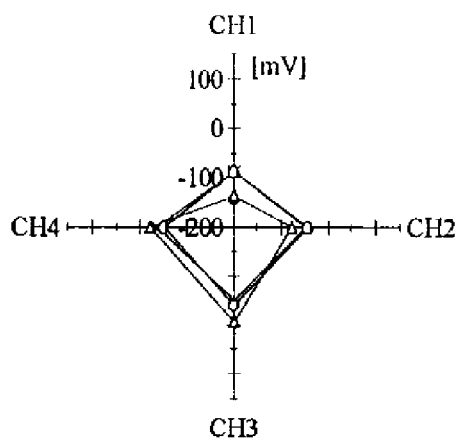
—△— tea A —×— tea B —○— tea C

**Fig.8** Taste patterns for various teas.



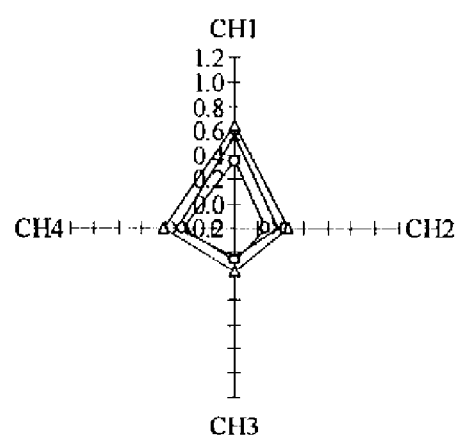
—△— tea A —×— tea B —○— tea C

**Fig.11** Odor patterns for various teas.



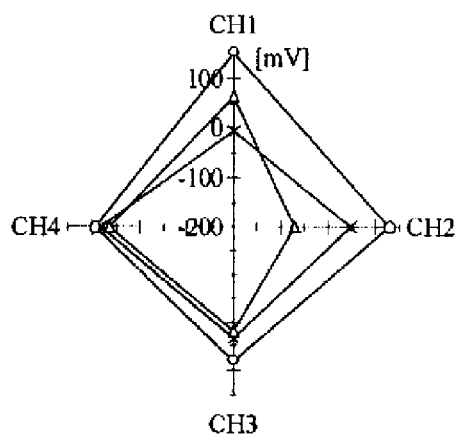
—△— coffee A —×— coffee B —○— coffee C

**Fig.9** Taste patterns for various coffees.



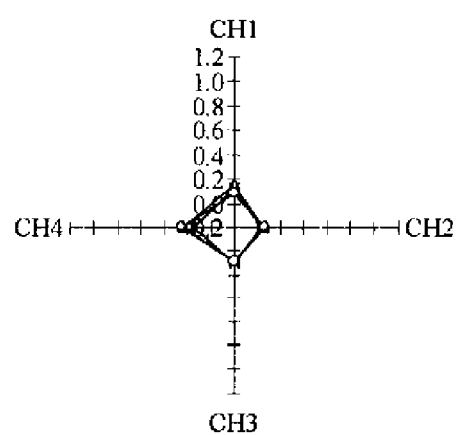
—△— coffee A —×— coffee B —○— coffee C

**Fig.12** Odor patterns for various coffees.



—△— rice wine A —×— rice wine B  
—○— rice wine C

**Fig.10** Taste patterns for various rice-wines.



—△— rice wine A —×— rice wine B  
—○— rice wine C

**Fig.13** Odor patterns for various rice-wines.

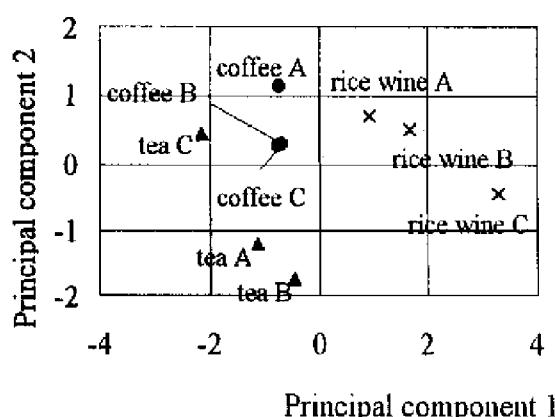


Fig.14 Principal component analysis of response to taste.

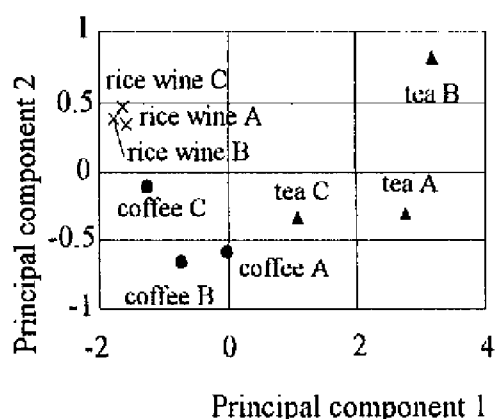


Fig.15 Principal component analysis of response to odor.

#### 4 むすび

以上、磁性半導体厚膜 MSS を利用した味及び匂いの識別システムの構成について報告した。

本報告で明らかになったことを次に要約する。

- (1) 磁性半導体厚膜 MSS を用いることにより、味・匂い識別システムを構成できる。
- (2) 種類の異なるスピネル型多元フェライトを用いることで、様々な物質に対して応答特性の異なるセンサを製作できる。
- (3) レーダーチャート、主成分マップ等を用いることで味・匂いセンサの出力を人間の感覚でとらえやすい形に表せる。

今回作製した MSS は、作製が比較的容易であり、かつセラミックスであるために耐久性に富む。今後はデータ処理の面で、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、後々には全自動の味・匂い識別システムを構成する予定である。

#### 参考文献

- 1) 都甲：味覚センサ，朝倉書店 (1993)
- 2) 宮山：人の五感とセラミックセンサ，技報堂出版 (1994)
- 3) 新田，武田，原留：ガスセンサとその応用，パワー社 (1986)
- 4) 大豆生田，吉田，千葉，長田，関，吉田：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，計測自動制御学会東北支部第 167 回研究集会 [167-9] (1997)
- 5) 大豆生田，吉田，阿部，千葉，徳田，吉田，長田，関：磁性半導体を用いた味および匂い評価システム，電気関係学会東北支部連合大会 [2F1] (1997)
- 6) 平賀，奥谷，尾島：フェライト，丸善 (1986)
- 7) 木山：水酸化鉄(II)(III)の化学，粉末および粉末冶金，第 23 巻第 3 号 (1976)
- 8) 永井正幸，山下仁大：機能性セラミックフィルム，技報堂出版 (1991)
- 9) 次田隆志，加藤博通：新しいフレーバー分析技術とその応用，食品工業，Vol. 26, No. 14 (1983)