研 究

高感度感温磁性薄膜デバイスの作製と特性評価

安夫 善史, 谷地 善光, 千葉 茂樹, 長田 洋, 関 享士郎

岩手大学工学部, 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5.

Preparation and Characterization of High Sensitive Temperature-sensitive Magnetic Thin Film Device

Yoshifumi Ajishi, Yoshimitsu Yachi, Shigeki Chiba, Hiroshi Osada and Kyoshiro Seki

Faculty of Engineering, Iwate Univ., 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551.

Received February 9, 1998

SYNOPSIS

Up to now, the both of bulk and thick film as a temperature-sensitive substance have been provided. However, the sensitivity of these substances with a large heat capacity are low level for minute temperature detection. The development of a thin film following the tendency of a miniaturization and lightweight of an electronic system has been required. Present authors investigated a method of fabricating temperature-sensitive magnetic thin-film device (TMT) via an annealing treatment after the sputtering of a temperature-sensitive ferrite with low Curie temperature as a target. The method has two step profile: after depositing metal components of a temperature-sensitive ferrite on the substrate by sputtering, a high temperature annealing treatment is performed pouring argon gas, as result a ferrite thin film (thickness: 1.5 μm) with spinel structure can be prepared. TMT reproduced faithfully a component of a temperature-sensitive ferrite has the remarkable temperature dependence and a small heat capacity, so responds sharply to a minute temperature variation. Therefore, TMT is expected to be applied to a pyro-magnetic sensor, a biosensor as well as an enzyme sensor.

KEY WORDS

temperature-sensitive magnetic core, thick film, magnetic thin-film, sputtering, annealing, spinel structure

1 はじめに

磁性薄膜は、磁気記録やメディアの分野で活用されているが、その磁性は温度依存性が小さく、かつ、高キュリー温度を有することが重要な条件である。一方、大きな温度依存性を有する磁性体は、温度-磁気トランスジューサとして、計測や制御の分野で広く利用されており、サーミスタ¹⁾に匹敵する多機能性を有している。感温磁性体は室温付近にキュリー温度を有するフェライトであり、飽和磁化、保磁力およびヒステリシス損失などの磁気特性は顕著な温度依存性を有する。また、セラミックスであるため、優れた耐環境特性を示し、各種温度センサとして使用されている¹⁾。

現在利用されている感温磁性体はほとんどがバルク型のデバイスである。近年、電子機器の小型化の趨勢に伴い、素子の小型・集積化が進められている。これまで、感温磁性体の小型化に関する研究は、印刷法を用いて厚膜化した感温磁性厚膜の作製例がある^{2,3)}。また、スパッタ薄膜を酸素雰囲気中で熱処理す

ればフェライト薄膜が得られるが、磁化はバルクの1/5程度であることを以前に報告した⁴⁾。これらの素子は磁化が小さいため、センサに应用する場合、磁気信号変換装置が大型になり、小型・軽量化が困難である。感温磁性フェライト薄膜 (Temperature-sensitive Magnetic Ferrite Thin-film: TMT と以下略す) はバルク感温フェライトをターゲットとしてスパッタ後、アルゴン雰囲気中でアニーリング処理を施して成膜される。このため、バルク感温フェライトの組成が保持され、バルク感温フェライトに匹敵する飽和磁化と顕著な温度依存性を併せもった磁性薄膜が得られる^{5,6)}。TMT は熱容量が小さいため、マイクロ磁気デバイスとして、焦性磁気光センサ、光パターンセンサ、酵素センサなど感温半導体薄膜が使用されている分野への応用が期待できる。

本研究は、熱処理パラメータによる TMT の磁気特性の効果について検討を行ったものである。

2 TMTの作製法

TMTはスパッタリングとアニーリングの工程を経て作製される。Fig.1にTMTの作製工程を示す。主原料であるMnO, ZnO, Fe₂O₃などの金属酸化物および微量添加物を混合し、800~900℃で仮焼成する。これをボールミルなどを用いて数μmまで粉碎した後、バインダを加え加圧成形後、1200~1400℃で約4時間本焼成をおこない、直径8cm、厚さ8mmの感温磁性コア (Temperature-sensitive Magnetic Core: TMCと以下略す) を作製する。次にTMCをターゲットとしたスパッタリングによりSi基板上に金属成分を堆積させる。スパッタはAr雰囲気中で、4時間、RFパワーは200W、Arガス圧60mTorrの条件下で行った。作製されたスパッタ薄膜 (Sputtered Thin Film: STFと以下略す) はスピネル構造をとらず非晶質である。したがっ

Fig.1 Flow process for the preparation of the TMT.

Fig.2 Annealing process for TMT.

て、磁性はほとんど生じない。そこで、スピネル構造を有する結晶体に成長させるため、熱処理工程 (Fig.2)が必要となる。スパッタ膜は、TMCの金属成分を忠実に再現するので、適切に熱処理された磁性薄膜はTMCと同一キュリー温度を有する感温膜として成膜されることが予想される。アニーリングはAr雰囲気中にて900~1000℃で0~10時間行った。このときのAr流量は100ml/minである。その後、100℃/hのペースで試料を室温まで冷却し、TMT (膜厚1.5μm) が作製される。

3 TMTの基礎特性

Fig.3にターゲットであるTMC, STF, TMTの金属成分比を示す。TMTは970℃で8時間熱処理を施した試料である。測定はX線マイクロアナライザEDXを用いて行った。同表よりTMCの主成分であるFe, Mn, Znの成分比はそれぞれ67.07mol%, 14.73mol%, 18.20mol%である。STFの成分比は66.95mol%, 14.63mol%, 18.42mol%であり、スパッタ時における組成ずれはほとんどないことがわかる。また、TMTの成分比は67.55mol%, 14.75mol%, 17.70mol%であり、アニーリングによるTMTの組成ずれもほとんど見られない。

Fig.4にSTFとTMTのXRDパターンを示す。TMTの熱処理温度は970℃である。同図より、アニーリング処理を施していないSTFはピークが現れず非晶質を示すが、アニーリングにより(220), (311), (400), (440)面でピーク値が見られ、TMTはスピネル構造を有することがわかる。また、アニーリング時間が長くなるにしたがいピーク強度は強まり、8時間のアニーリングでもっとも強くピークが現れる。これよりSTFは適度

Fig.3 Metal components of various temperature-sensitive magnetic substances.

Fig.4 XRD patterns of STF and TMT.

Fig.5 Magnetization curve of STF with temperature change.

Fig.6 Magnetization loops of various temperature-sensitive magnetic substances.

Fig.7 Saturation magnetization M_s vs. annealing temperature.

の量の O_2 を内部に含んでおり、Ar雰囲気でのアニーリングによってスピネル構造の形成が進むものと思われる。

Fig.5にSTFの磁化特性を示す。同図より試料温度 10°C のときの飽和磁化 M_s は $29\text{emu}/\text{cm}^3$ であり、非常に小さいことがわかる。また、試料温度が 50°C まで上昇すると飽和磁化は $18\text{emu}/\text{cm}^3$ まで減少する。

Fig.6にTMC、TMT及びスクリーン印刷にて作製した感温磁性厚膜(Temperature-sensitive Magnetic Ferrite Thick-film: TTFと以下略す)の磁化ループを示す。TMTは 970°C で8時間アニーリングを施した試料である。同図よりTMTの磁化は厚膜TTFのそれを大きく凌ぎ、ほぼバルクのTMCに匹敵する磁化を有することがわかる。また、TMTの保磁力は 150Oe を示し、TMCと比較すると、10数倍の大きさであるが、TMTの形状は薄膜であるため、バルクや厚膜よりも透磁率が高いことがわかる。

Fig.7にアニーリング温度によるTMTの飽和磁化 M_s の変化を示す。アニーリング時間は8時間、試料温度は 10°C である。同図より、飽和磁化は 200°C のアニーリングで一旦ピークをとり $47\text{emu}/\text{cm}^3$ を示すが、その後急激に減少し、 $400\sim 800^\circ\text{C}$ のアニーリングでは著しく小さな値をとる。しかしながら、 900

$^\circ\text{C}$ 以上でのアニーリングにより飽和磁化は急激な増加を示し、 970°C で最大値 $165\text{emu}/\text{cm}^3$ をとる。 1000°C のアニーリングで飽和磁化は再び減少し $130\text{emu}/\text{cm}^3$ を示す。このような飽和磁化の振る舞いはTMTの構造に起因するものと思われる。スパッタリング直後のSTFはアモルファス状態であるが、 200°C でのアニーリングにより $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相が形成され磁化が増加する。しかしそれ以上のアニーリング温度では非磁性の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の形成が促進されるため、 $400\sim 800^\circ\text{C}$ でアニーリングしたTMTはほとんど磁化を示さない。さらにアニーリング温度が上昇した場合、TMTの構造はスピネル相が支配的になるため、急激な磁化の増加がみられるものと考えられる⁷⁾。

Fig.8にTMTの表面写真を示す。(a)は 970°C 、(b)は 1000°C で8時間アニーリングを施したTMTである。同図より、(a)の膜の表面は非常に平滑であるが、(b)の膜では表面に凹凸がみられ、細孔の発生も観察できる。 1000°C のアニーリングによってTMTの金属成分であるZnが蒸発し、そのため細孔が発生したものと考えられ、これが M_s の減少を引き起こしたものと思われ。

(a) Surface of the TMT that was annealed at 970°C for 8 hours.

(b) Surface of the TMT that was annealed at 1000°C for 8 hours.

Fig.8 Surfaces of TMT.

Fig.9にアニーリング時間によるTMTの飽和磁化 M_s の変化を示す。アニーリング温度は970°C、試料温度は10°Cである。同図より、TMTの飽和磁化は1時間のアニーリング処理で大きな増加がみられ、108emu/cm³を示す。以後漸次増加傾向が見られ8時間のアニーリングで最大値165emu/cm³をとるが、それ以上のアニーリングで飽和磁化は減少する。これはアニーリングによりSTF内の金属元素のスピネル化が時間の経過とともに促進されることを示している。しかし、一定時間以上、アニーリングを行うとスピネル成分が減少して磁化が低下する。

Fig.10に試料温度を変化させたときのTMTの磁化ループを示す。TMTは970°Cで8時間熱処理を施したものである。同図より試料温度が10°Cのとき、飽和磁化は165emu/cm³を示すが、温度の上昇に伴い減少し30°Cで80emu/cm³、50°Cで15emu/cm³まで低下し、磁化がほぼ消失するため、顕著な温度依存性を有することがわかる。

Fig.11にTMCとTMTの飽和磁化 M_s の温度依存性を示す。TMTは970°Cで8時間アニーリングを施したものである。バルクであるTMCの飽和磁化は試料温度が10°Cのときには170emu/cm³を示し、30°Cで110emu/cm³、50°Cで16emu/cm³と温度が上昇するにつれ減少し、50°Cのときの飽和磁化は10°C

Fig.9 Saturation magnetization M_s vs. annealing time.

Fig.10 Magnetization loop of TMT with temperature change.

Fig.11 Temperature dependence on saturation magnetization M_s of TMC and TMT

のときの9.4%となる。TMTの試料温度が50°Cのときの飽和磁化は、10°Cのときの9.1%になるため、TMTの飽和磁化はバルクに匹敵する温度依存性を有しているといえる。

4 TMT を用いた光センサシステムの構成

TMT の応用として光センサシステムについて検討を行った。Fig.12 は TMT を用いた光センサシステムの構成を示す。TMT (基板 S 上に作製) に MR 素子 MR を固着し、その下部に永久磁石 MG を接着した構造となっている。光 L が照射されると TMT の素子温度が上昇し、それにより TMT の磁気特性が変化して、MG のバイアス磁束が変動する。MR がこれを検知し次段の信号増幅回路 IC で増幅して出力 V_o を得る。なお、センサ部には MR 素子の感知幅を越えることを防ぐため、受光面 S_o (直径 3mm の円面積 7.06mm^2) なるカバーを施した。

Fig.13 はタングステンランプによる白色光を照射した場合のセンサ出力の過渡応答特性である。測定は周囲温度が 20°C の下で行った。ステップ状の光の照射に対して出力電圧は急激に立ち上がった後、ややゆっくりとした減衰特性を持つ応答特性を示す。照度 E が 8000lx のときの出力電圧のピーク値は 45mV であった。 2000lx の照度ではピーク値は 12mV 、 300lx の照度では 3mV へと低下する。すなわち、照射光の強度が高いほど出力電圧のピーク値が大きくなる傾向を示す。また、

Fig.12 Magnetic signal conversion method using TMT.

Fig.13 Transient response of TMT.

8000lx の照度の光を照射した場合、光エネルギーによる TMT の温度上昇は約 0.5°C であり、出力電圧は入射から約 9 秒後にピーク値を取り、24 秒後に消失する。

Fig.14 は照度と出力電圧のピーク値との関係を示すが、同図より、両者の間にはほぼ直線的な関係がみられる。周囲温度が 20°C の場合、 300lx から 8000lx の照度に対し V_o は 3mV から 45mV へと増加しており、周囲温度が 25°C の場合には 2.5mV から 40mV まで変化する。また、同一照度では、周囲温度が低いほど V_o が大きくなる傾向が見られる。このように、TMT は低照度から高照度までの光に应答するため、光センサとして十分な機能を有しているものと考えられる。

5 結 論

以上、感温磁性薄膜デバイスの作製と基礎特性、および光センサシステムの構成について報告した。感温磁性薄膜はバルクである感温磁性コアをターゲットとして、スパッタリングにより金属粒子を堆積させた後、アニーリングによって作製される。これまで、温度依存性を有する磁性薄膜の作製は困難であるとされていたが、本方法は、アニーリング工程で、非晶質であるスパッタ膜にスピネル構造を持たせることにより感温磁性薄膜 (膜厚 $1.5\mu\text{m}$) を作製することができた。アニーリングはアルゴンガス中で行われるので、過剰な酸素を遮断し、粒子の成長に必要な環境を保持することにより大きな磁化が得られる。感温磁性薄膜の飽和磁化は、感温磁性コアと同等の大きさを持ち、顕著な温度依存性を有している。また、ここで報告した感温磁性薄膜デバイスは物理的にも化学的にも極めて安定な素子であり、従来の光センサでは耐えられない環境での使用が可能である。感温磁性コアや感温磁性厚膜は熱容量が大きいので熱ロスのため、微小な温度の検出に対応できないが、薄膜は熱容量が極めて小さいため、熱応答特性が優れており高感度のセンシングが可能である。したがって、感温磁性薄膜はマイクロ磁気デバイスとして焦性磁気センサ、酵素センサなどへの応用が期待される。

Fig.14 Photo conversion characteristic of TMT.

文 献

- (1) 村上孝一, 松木英敏: 感温磁気応用工学, 培風館, (1993).
- (2) 関 享士郎, 渋谷 崇, 千葉茂樹, 長田 洋, 村上孝一: 照明学会誌, Vol.78, No.10(1994)61.
- (3) K.Seki, Y.Nakayama, S.Chiba, Y.Tsunekawa, H.Matsuki and K.Murakami: IEEE Trans. Magn., Vol.29, No.6(1993)3189.
- (4) 長田 洋, 安穴善史, 菊池 孝, 田山典男, 関 享士郎, 菊池新喜: 日本応用磁気学会誌, 20(1996)565-568.
- (5) 応用物理学会: 薄膜作製ハンドブック, 共立, (1991).
- (6) 小林春洋: スパッタ薄膜, 日刊工業新聞社, (1993).
- (7) 友原健治, 中野正基, 福永博俊: 電気学会研究会資料, MAG-97-186(1997).