スパッタリングによる感温磁性フェライト薄膜センサ素子の作製

Preparation of Temperature-Sensitive Magnetic Ferrite Thin-Film for Sensor Device

安宍善史・長田 洋・千葉茂樹・岡 英夫・田山典男・関 享士郎
岩手大学, 盛岡市上田 4-3-5 (☎020-8551)

Y. Ajishi, H. Osada, S. Chiba, H. Oka, N. Tayama, and K. Seki

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

Temperature-sensitive magnetic bulk cores and thick films have been fabricated for thermal sensors. These magnetic substances are used in large size instruments, but cannot be adapted for miniaturization. The authors have previously been proposed a temperature-sensitive magnetic thin film annealed in oxygen atmosphere, but the saturation magnetization is below 1/5 of a bulk core. Then a temperature-sensitive Mn-Zn ferrite thin film sensor device (TMS) was prepared by sputtering and annealing in argon atmosphere. TMS's saturation magnetization is nearly equal to that of an Mn-Zn bulk ferrite. The magnetization has a marked temperature dependence like that of a bulk core or a thick film. A TMS with a small heat capacitor responds sharply to a minute temperature variation, and is therefore expected to be applicable in pyromagnetic photosensors, photo pattern sensors, and enzyme sensors.

Key words: temperature-sensitive magnetic core, thick film, magnetic thin-film, sputtering, annealing, thermal sensor

1. はじめに

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程度であることを事前に報告した⁴⁾。これらの素子は飽和磁化が小さいため、センサに応用する場合、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センサ素子 TMS (Temperature-sensitive Magnetic Ferrite Thin-Film Sensor Device) 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)}。TMS は熱容量が小さく、感温半導体薄膜と遜色のない感度を持ち、か

つ熱応答特性が優れているなどの特長を有している。したがって、TMS は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、酵素センサとして感温半導体薄膜が使用されている分野への応用が期待される。

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

2. TMS の作製法

TMS 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 TMS 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時間本焼成を行い、バルク感温フェライト BTF (Bulk Temperature-sensitive Ferrite) を作製する。次に BTF 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

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

間、RF パワーは 200 W, Ar ガス圧 60 mTorr の条件下で行った。作製されたスパッタ薄膜 STF (Sputtered Thin Film) はスピネル構造をとらず非晶質である。したがって、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、2 種類の熱処理法を検討した。スパッタ膜は、BTF 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 BTF 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。熱処理 (Heat Treatment) は 2 種類の工程 (HT₁, HT₂) で行った。HT₁ では、STF を O₂ 雰囲気中にて 1000°C で熱処理した後、自然冷却により試料を室温まで冷却すると TMS₁ が作製される。このときの O₂ 流量は 100 ml/min である。HT₂ では STF を Ar 雰囲気中にて 970°C で熱処理した後、70°C/h のペースで試料を室温まで冷却すると TMS₂ が作製される。このときの Ar 流量は 100 ml/min である。

3. TMS の基礎特性

Table 1 にターゲットである BTF, STF, TMS₁, および TMS₂ の金属成分を示す。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 BTF の主成分である Fe, Mn, Zn の成分比はそれぞれ 67.07 mol%, 14.73 mol%, 18.20 mol% である。STF の成分比は 66.95 mol%, 14.63 mol%, 18.42 mol% 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、TMS₁ および TMS₂ の成分比はそれぞれ 67.33 mol%, 14.46 mol%, 18.21 mol%, および 67.55 mol%,

Table 1 Metal components of various temperature-sensitive magnetic substances

	Metal components (mol%)		
	Fe	Mn	Zn
BTF	67.07	14.73	18.20
STF	66.95	14.63	18.42
TMS ₁	67.33	14.46	18.21
TMS ₂	67.55	14.75	17.70

Fig. 2 Magnetization curve of BTF with temperature change.

14.75 mol%, 17.70 mol% であり、アニーリング処理による TMS の組成ずれはほとんど見られない。

Fig. 2 に BTF の飽和磁化の温度特性を示す。同図より試料温度が 10°C のときの飽和磁化 M_s は 173 emu/cm³ を示し、30°C のときには 110 emu/cm³ へと減少し、50°C になるとほとんど磁性が消失しているのがわかる。

Fig. 3 に STF の磁化特性を示す。同図より熱処理を施していない STF はほとんど磁化をもたないことがわかる。また、試料温度が上昇しても磁化特性には変化がほとんど見られず、温度依存性も現れない。

Fig. 4 に TMS₁ と TMS₂ の磁化ループを示す。TMS₁ の飽和磁化は 30 emu/cm³ で TMS₂ に比べて低い値となる。TMS₂ の飽和磁化は 165 emu/cm³ と大きな値を示し、アニーリング条件により両者に大きな差が生じる。これは TMS₁ の結晶が十分なスピネルに転換していないことを意味している。

Fig. 5 にアニーリング時間による TMS₁ および TMS₂ の飽和磁化 M_s の変化を示す。試料温度は 10°C である。同図より、TMS₁ の M_s は 1 時間のアニーリング処理では増加が小さいが、3 時間のアニーリングで大きな増加を示し 14 emu/cm³ を示す。以後漸次増加傾向が見られ 7 時間のアニーリングで

Fig. 3 Magnetization curve of STF with temperature change.

Fig. 4 Magnetization loop of the TMS.

最大値 30 emu/cm^3 となるが、それ以上のアニーリングで M_s は減少する。また、 TMS_2 においても同様の傾向が見られ、 M_s は 8 時間のアニーリングで最大値 165 emu/cm^3 をとり、それ以上のアニーリング時間で減少する。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. 6 に試料温度が 10°C のときの BTF, 感度磁性厚膜 TTF, TMS_1 , および TMS_2 の磁化ループを示す。8 時間アニーリング処理を施した TMS_2 の飽和磁化は TTF を凌ぎ、ターゲットである BTF に匹敵するほど大きい。すなわち、 165 emu/cm^3 の飽和磁化は TMS_1 の 5.5 倍の大きさとなる。これより、Ar 雰囲気中での熱処理によって TMS_2 に大きな磁化が与えられていることが確認できる。 O_2 雰囲気中で熱処理を施した TMS_1 は、 O_2 の供給過剰により非磁性の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成しているものと思われる⁷⁾。また、保磁力は TMS_1 で 40 Oe, TMS_2 で 15 Oe を示し、バルクフェライトと比較すると、数十倍の大きさである。

Fig. 7 に TMS_2 の磁化ループの温度依存性を示す。同図より試料温度が 10°C のとき、飽和磁化は 165 emu/cm^3 を示すが、温度の上昇に伴い減少し、 50°C のときには 15 emu/cm^3

Fig. 5 Saturation magnetization M_s vs. annealing time.

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

まで低下する。 10°C と 50°C の飽和磁化の比は 0.09 となり、顕著な温度依存性を有することがわかる。

Fig. 8 に STF と TMS_2 の XRD パターンを示す。同図よりアニーリング処理を施さない STF はピークが現れず、非晶質を示すが、 TMS_2 は (220), (311), (400), (440) 面でピーク値が見られ、 TMS_2 はスピネル構造を有することがわかる。これより STF は適度の量の O_2 を内部に含んでおり、Ar 雰囲気での熱処理によりスピネル構造の形成が進むものと思われる。

Fig. 9 に TMS_1 および TMS_2 の表面写真を示す。 TMS_1 の表面には凹凸があり、各所に細孔の発生が見られるが、 TMS_2 にはこのような細孔はなく、平滑な面になっている。また、冷却を緩やかに行ったのでクラックの発生も見られない。

以上のように、大きな磁化と温度依存性を有するフェライト薄膜が得られた。形状が薄膜であるため、フェライト薄膜の透磁率はバルクや印刷法による厚膜よりも大きい (Fig. 6)。そのため、次に示す温度センサへの応用が考えられる。

Fig. 10 は (a) 感度磁性厚膜 TTF と (b) TMS を用いた磁気信号変換方式を示す。(a) は TTF の下部に、励磁回路を設置したもので、U 字コア UC と基板 S の間にホール素子 H が挿入されている。UC に巻線 N を施して交流電源 E で励磁すると磁極より磁束が発生する。TTF の磁気特性が変化すると、磁路をパスする磁束が変動するので、この変化をホール素子で読み出して変換回路 C_0 を通して電圧 V_0 に変換する。(b) の場合、基板 S に磁気抵抗素子 MR を接着し、その下部にマグ

Fig. 7 Magnetization loop of TMS_2 with temperature change.

Fig. 8 XRD patterns of STF and TMS_2 .

Fig. 9 Surfaces of TMS₁ and TMS₂.

Fig. 10 Magnetic signal conversion methods using (a) TTF and (b) TMS.

ネット MG を装置した構造となっている。TMS の磁気特性の変化により、MG のバイアス磁束が変化するので、MR がこれ

を検知して抵抗の変化として取り出し、次段の IC により電圧 V_0 に変換する。(a) の方式は励磁回路のコアや巻線、さらに駆動電源を必要とするので、装置が大型になる。(b) は、MG で磁束を供給するので電源が不要であり、構成が簡略で、極めて小型に作製できる。このように TMS の磁化は BTF に匹敵するほど大きいので、MR による検出が可能となり、焦性効果や化学変化などの微小な温度変化を忠実に取り出すことが期待できる。

4. ま と め

感温磁性フェライト薄膜センサ素子の磁気特性とその熱処理効果について検討を行った。本研究で明らかになったことを以下に示す。

- (1) スパッタ薄膜を Ar 中で熱処理することで、バルクに近い飽和磁化が得られた。
- (2) 得られた膜の保磁力はバルクに比較して数 10 倍大きい。
- (3) バルクと感温磁性フェライト薄膜センサ素子との間に組成ずれはほとんど起こらず、良好な再現性が得られた。
- (4) 薄膜形状を有するため、スパッタ薄膜の透磁率はバルクの値より大きい。このため、磁化の温度変化を交流励振で検出することで、高感度のセンサが構成できると期待される。

以上より、感温磁性フェライト薄膜センサ素子は半導体薄膜に代わるセンサとして焦性磁気光センサ、光パターンセンサ、および酵素センサなどへの活用が考えられる。

文 献

- 1) 村上孝一, 松本英敏: 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, **78**(10), 61 (1994).
- 3) K. Seki, Y. Nakayama, S. Chiba, Y. Tunekawa, H. Matsuki, and K. Murakami: *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 3189 (1993).
- 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**, 565 (1996).
- 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: 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-97-186 (1997).

1997 年 10 月 23 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録