

文章编号:2095-0411(2015)02-0035-04

# 热处理对微型磁致伸缩材料传感器磁性能的影响<sup>\*</sup>

胡佳佳<sup>1,2</sup>, 叶雪梅<sup>1</sup>, 胡 静<sup>1,2</sup>

(1.常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164;2.奥本大学 材料系,阿拉巴马 奥本 36849)

**摘要:**采用 MEMS 技术制备了尺寸为  $500\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$  的微尺度磁致伸缩材料传感器,发现 MEMS 技术沉积过程中传感器内部不可避免地产生了内应力,对传感器磁性能带来不利影响。对微尺度磁致伸缩材料传感器进行真空热处理,旨在消除内应力,进一步提高传感器磁学性能。结果表明:真空退火可减小或消除传感器内应力,提高磁学性能,其中最佳退火温度为  $250^{\circ}\text{C}$ ,时间为 2h。该温度下退火不仅可完全释放传感器内应力,还可以改善波谱质量,提高共振频率。

**关键词:**磁致伸缩材料;传感器;MEMS;退火;内应力

中图分类号: TG 75.5

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2015.02.008

## Effect of Annealing on the Performance of Microscale Magnetostrictive Sensors

HU Jia-jia<sup>1,2</sup>, YE Xue-mei<sup>1</sup>, HU Jing<sup>1,2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Department of Materials Engineering, Auburn University, Auburn 36849, USA)

**Abstract:** Microscale magnetostrictive sensors with the size of  $500\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$  were prepared by MEMS technique. It was found that there inevitably existed internal stresses in the sensors formed during the MEMS producing process, which would bring side effect on the magnetic sensor performance. Vacuum heat treatment was conducted to the magnetostrictive sensors in this research, the goal is to eliminate the internal stresses, and thus improve the sensors' magnetic performance. The results showed that the vacuum annealing can reduce or eliminate internal stresses, improve the magnetic properties, and the optimum annealing condition is  $250^{\circ}\text{C}$  for 2h, which can fully release the internal stress of the sensors, improve the spectral quality, and significantly increase the resonance frequency.

**Key words:** magnetostrictive materials; sensors; MEMS; annealing; internal stresses

在外加交变磁场中,在居里点温度以下发生自发磁化,形成大量磁畴导致其长度或体积发生变化的现象,称为磁致伸缩或磁致伸缩效应(Magnetostriction effects)<sup>[1-2]</sup>。当外加交变磁场的频率与磁性材料膜片的机械振动频率相等时,磁片产生共振,

此时振幅最大,对应的振动频率为磁性膜片的共振频率。长方形、独立式的薄磁致伸缩传感器的共振频率如下:

$$f = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{E}{\rho(1-\nu)}} \quad (1)$$

<sup>\*</sup> 收稿日期:2014-09-10。

基金项目:国家自然科学基金(51271039)。

作者简介:胡佳佳(1988—),女,江苏南通人,硕士生。通讯联系人:胡静(1966—),E-mail:jinghoo@126.com

式中: $L$  表示传感器的长度, $E$ , $\nu$  和  $\rho$  分别是传感器材料的弹性模量,泊松比和密度<sup>[4]</sup>。

当磁性膜片的性质发生变化时,其共振频率随之发生改变,由自重改变引起的频率变化可用式(2)计算:

$$\Delta f = -f \cdot \Delta m / 2m \quad (2)$$

式中: $\Delta f$  为传感器共振频率变化值, $\Delta m$  为自重增加值, $m$  为原始质量<sup>[4]</sup>。

生物传感器检测原理示意如图 1 所示,没有细菌吸附前,生物传感器的共振频率为  $f$ ; 吸附细菌后,自重增加,共振频率减低至  $f_1$ 。 $f$  与  $f_1$  的差值即检测灵敏度,当传感器质量增加值相同时,检测灵敏度取决于传感器共振频率。

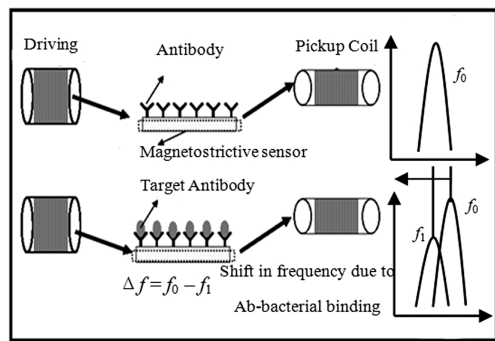


图 1 磁致伸缩生物传感器检测原理示意图

Fig.1 Schematic illustrating the principle for detecting of magnetoelastic biosensor

磁致伸缩传感器(或称磁弹性传感器)中信号的激发与传送通过磁场进行,传感器与检测仪器之间不需任何物理连接,也不需提供内部电源,属于完全的无线无源(wireless passive)传感器。无线磁致伸缩传感技术是近 10 年发展起来的新兴传感技术,它是基于磁致伸缩原理设计,敏感元件为无定形非晶薄膜合金,常用非晶态铁/镍基合金软磁膜片,如  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$  (Metglas 2826MB) 和  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$  (Metglas 2605SC) 合金。磁弹性传感器无线无源特征决定了它在许多领域,如密闭不透明容器中的无损测定、活体分析和在线分析中具有其他传感器所无法比拟的优势。近年来已研发了多种磁致伸缩材料传感器,如温度传感器、黏度传感器、pH 传感器、化学传感器等<sup>[2-4]</sup>。

已报道的许多磁致伸缩传感器的研究是基于 MetglasTM 2826MB 合金,即由带材切割成毫米级长方形来制备而成<sup>[4]</sup>。根据式(1)和(2)可知,传感器的灵敏度与共振频率成正比,与传感器的原始质量成反比。因此,为了提高传感器检测灵敏度,减小

传感器尺寸和质量是一关键方法。

带状传感器材料由于本身尺寸较大,导致其灵敏度受到限制。本研究采用 MEMS 技术制备微尺度( $500\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ )磁致伸缩传感器。MEMS 是 Micro Electro Mechanical System 的英文缩写,也叫微电子机械系统,它是微电子技术和微加工技术相结合的制造工艺,能制造出性能优异的微型传感器。

然而,加工后发现 MEMS 制备的传感器存在较大内应力,内应力的存在使传感器振动和固有频率受到影响,从而给检测灵敏度带来十分不利的影响。因此,本研究旨在通过热处理方法减小或去除传感器内应力,提高传感器磁性能,提高检测灵敏度。

## 1 实验方法

采用 MEMS 表面微加工技术制备微尺度磁致伸缩传感器。工序包括:清洗晶片,用热氧化法沉积一层 250nm 的氧化层,用 Rohm & Haas 公司提供的 STR-1045 光刻胶来进行光刻,喷溅磁沉积致伸缩薄膜以及最后的剥离技术以释放传感器。MetglasTM 2826MB 带材的成分是  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ , 将其固定在直径为 3mm 的导电环氧树脂制成的支撑板上。在气压为 0.4Pa、功率为 30W 的直流电场条件下进行溅射沉积,MEMS 技术制备微尺度磁致伸缩传感器具体技术细节在之前的文献中已经描述过<sup>[4]</sup>。剥离之后,将单个传感器置于 Fisher Scientific 公司生产的 281A 型 Isotemp 真空干燥炉中进行退火,真空度为 0.133Pa。采用的退火温度包括:100、150、200、250℃ 和 300℃;保温时间为 2h,试样在真空炉中冷却至室温。

利用 HP 网络分析仪来测定传感器退火前后的共振频率<sup>[5]</sup>,再用数字化测量系统中振动样品磁力计表征退火前后薄膜材料的磁学性能,使得同一平面内磁场互相垂直,以此来表征磁各向异性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MEMS 技术制备的薄膜传感器形貌

MEMS 技术制备的非晶结构磁致伸缩薄膜传感器如图 2 所示。可见,传感器内存在相当大的内应力,导致其发生弯曲。

内应力产生的主要原因是:在沉积过程中,高温的金属分子沉积在基体上,引起基体和光刻胶温度的增加,从而导致光刻胶和薄膜膨胀。由于光刻胶

和 NiFe 基薄膜材料的膨胀系数不同:光刻胶的膨胀系数大约为  $0.1\%K^{-1}$ ,而 NiFe 基薄膜材料的膨胀系数与硅相近,小于  $0.01K^{-1}$ [6]。热膨胀系数的显著差异导致磁性薄膜底层和光刻胶的界面处张应力逐渐增大。沉积之后,材料冷却至室温,传感器整体产生压应力,薄膜底部产生的压应力(冷却之前是张应力)较高,且在其顶部无应力,导致了传感器的弯曲。图 3 显示了剥离前的传感器,薄膜中的压应力导致传感器向内弯曲,由于薄膜材料中的内应力作用,传感器膜片与光刻胶模板发生了分离。

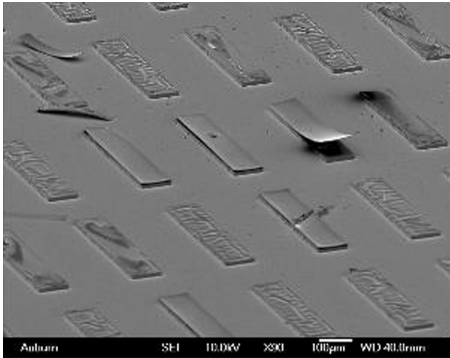


图 2 尺寸为  $500\mu m\times 100\mu m$  的传感器膜片的 SEM 图像  
Fig.2 SEM image of sensor platforms with  $500\mu m\times 100\mu m$  in size

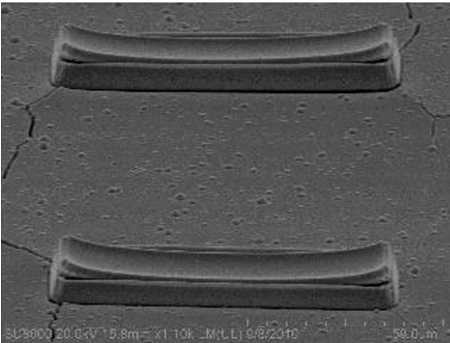


图 3 剥离前传感器膜片 ( $500\mu m\times 100\mu m\times 10\mu m$ )SEM 图  
Fig.3 SEM image of sensor platforms ( $500\mu m\times 100\mu m\times 10\mu m$ ) before lift-off

## 2.2 真空热处理对薄膜传感器内应力影响

退火热处理通常可以减小薄膜材料内部的内应力。为了防止传感器表面氧化,本研究采用真空退火工艺。图 4 显示了经  $250^{\circ}C$  真空热处理退火后,传感器 ( $500\mu m\times 100\mu m\times 10\mu m$ ) 顶面和背面表面形貌,可看出虽然仍然存在少量横向应力,但纵向应力基本得以消除。

## 2.3 真空热处理对薄膜传感器磁性能影响

图 5 显示了退火前后薄膜材料的典型的磁滞回

线。磁致伸缩薄膜的矫顽力降低了大约  $318A/m$ ,整体的能量损失也显著降低了。当材料的磁化达到饱和时,2 组磁滞回线开始重合,这样的磁性能会产生稳定了共振频率图谱。

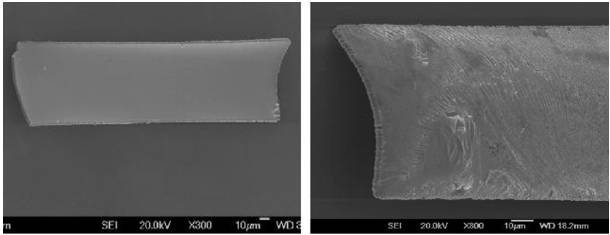


图 4 传感器的 SEM 图像  
Fig.4 SEM images of the sensor

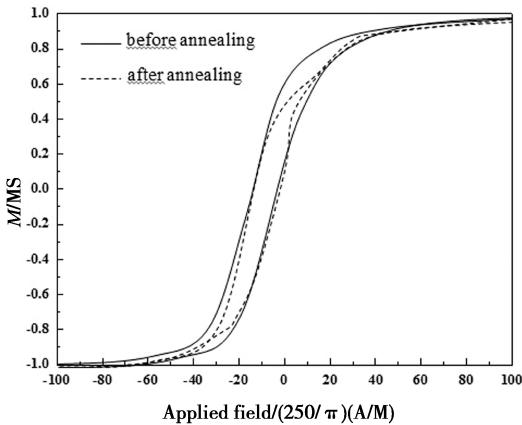


图 5 沉积后的传感器材料在退火前后的磁滞回线  
Fig.5 Hysteresis loop of deposited sensor materials before and after annealing

图 6 显示了热处理前后的共振频率,不同工艺退火后传感器的共振频率得到不同程度提高。测试范围内变化趋势是:随退火温度提高,共振频率增幅增加,150、200、250 和  $300^{\circ}C$  真空退火后传感器共振频率分别提高 3、9.8、16.5 和  $20.5kHz$ 。然而,  $300^{\circ}C$  真空退火导致了波谱明显宽化,将对检测灵敏度带来不利影响。因此,  $250^{\circ}C$  是改善磁致伸缩传感器综合磁学性能的最佳退火温度。

共振频率的变化可能是由以下 2 方面因素导致的:①退火处理减少了材料内部微缺陷,使材料的弹性模量降低,由此达到提高磁致伸缩材料共振频率的效果(参见式(1));②退火处理减小了内应力,使磁致伸缩材料振动阻力减小,因此信号幅度增大。

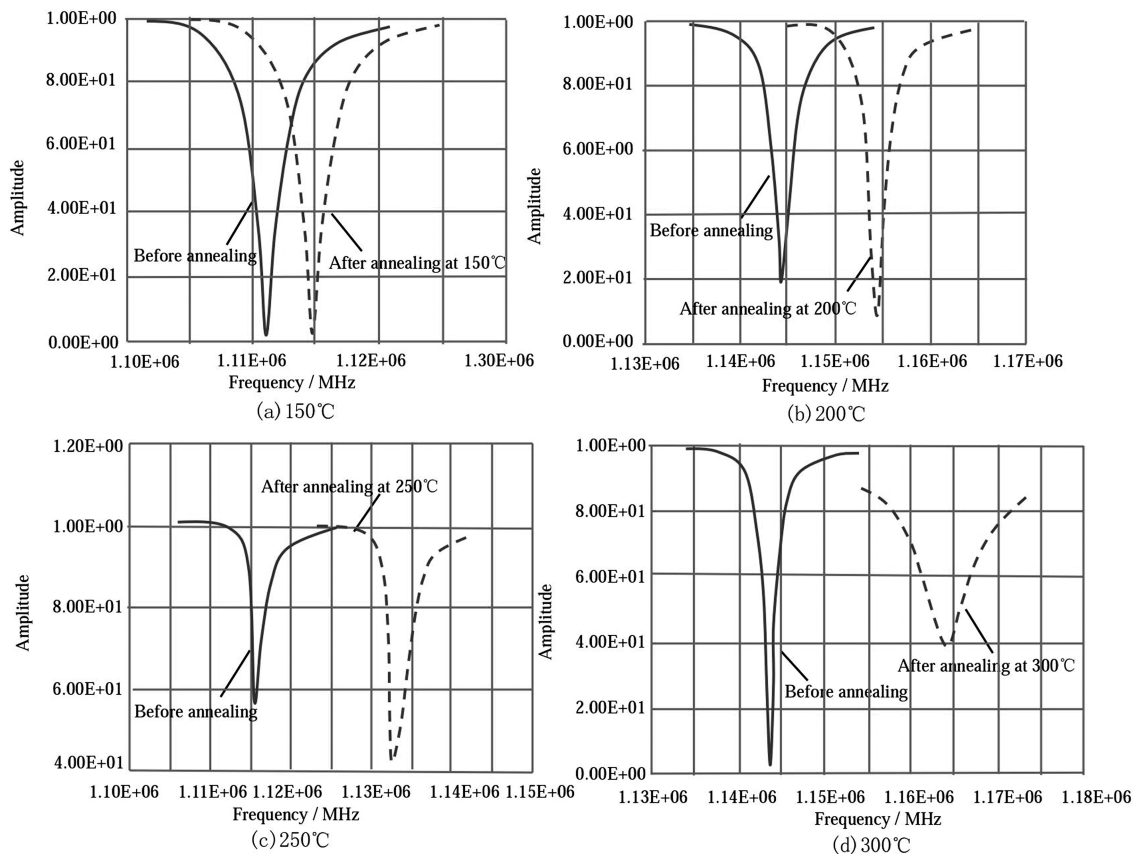


图 6 传感器膜片退火前后固有频率的变化

Fig.6 The resonance frequency shift of sensors before and after annealing

### 3 结 论

对 MEMS 技术制备的尺寸为  $500\mu\text{m}\times100\mu\text{m}\times15\mu\text{m}$  的微尺度磁致伸缩材料传感器进行  $100\sim300\text{ }^{\circ}\text{C}$  不同温度、保温 2h 的真空退火处理,发现真空退火可减小或消除传感器内应力,提高磁学性能,  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  为改善微尺度磁致伸缩传感器综合磁学性能的最佳退火温度,该条件下传感器内应力得到完全释放,共振频率大幅度提高,且波谱质量好。

#### 参考文献:

[1] Guntupalli R, Hu J, Lakshmanan R S, et al. A magnetoelastic resonance biosensor immobilized with polyclonal antibody for the detection of Salmonella typhimurium [J]. Biosensors Bioelectronics, 2007, 22(7): 1474-1479.

[2] Shen W, Lakshmanan R S, Mathison L C, et al. Phage coated

magnetoelastic micro-biosensors for real-time detection of Bacillus anthracis spores [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 137(2): 501-506.

[3] Li S Q, Li Y G, Chen H Q, et al. Direct detection of Salmonella typhimurium on fresh produce using phage-based magnetoelastic biosensors [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 26(4): 1313-1319.

[4] Lakshmanan R S, Guntupalli R, Hu J, et al. Detection of Salmonella typhimurium in fat free milk using a phage immobilized magnetoelastic sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 126(2): 544-550.

[5] Huang S, Hu J, Wan J, et al. The effect of annealing and gold deposition on the performance of magnetoelastic biosensors [J]. Materials Science and Engineering: C, 2008, 28(3): 380-386.

[6] Bedenbecker M, Katzen H H. Electroplated CoFe thin films for electromagnetic microactuators [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(8): 308-312.

(责任编辑:李艳)