

記憶用 MnAl 薄膜の試作

松本 光功*・小山 安正**

(昭和47年5月17日受理)

1 ま え が き

光メモリスステムの記憶媒体として MnBi 薄膜を用いる試みが広く行われ、その材料およびシステムに関する多数の研究報告がある。

光メモリ用の媒体として、磁気特性、光学的性質、熱力学的性質に関連して、次の諸点が要求される。

- (1) 高密度記録時の自己減磁を少なくするため、残留磁化と保磁力の比を小さくする。
- (2) 出力感度およびコントラストを良くするため、ファラデー効果を利用する場合は、ファラデー回転角が大きく、光透過率が大いこと。カー効果を利用する場合は、カー回転角が大きく反射率が大いこと。
- (3) キュリー点が適当な値であること。
- (4) 熱拡散定数および比熱が小さいこと。

その他、化学的に安定であること(特に酸化されにくいこと)、表面が平滑で膜厚が均一であること。

MnBi 薄膜は、上記の記憶媒体に必要とされる諸条件を比較的良く満たした優れた材料であるが、化学的安定性に欠けるという欠点を有し、さらに再現性が悪く、Bi のコストが高いという難点をもつ。

MnBi と同じく Mn 系の金属間化合物である MnAl は、化学的には安定であり低コストである。このバルク材料については、Koch ら¹⁾、Kôno²⁾により報告されており、近年永久磁石材料として注目を浴びている。しかし、これを薄膜化し、情報記憶への応用を試みたものは見あたらない。

本研究は、MnAl 薄膜の製造条件を見出すための基礎実験を行ない、さらに光メモリへの応用の可能性を探求したものである。

2 試料の作成法

作成の初期の段階では、Koch らの条件を参考にした。それによると、バルクの MnAl 合金が作成される最適条件は、組成比 Mn : Al = 1.11 : 0.89 (モル比)、拡散焼鈍温度は 1150 °C で、時間は 1 時間である。

* 精密工学教室 助教授

** 精密工学教室 技官

本研究においては、次のような方法および条件で薄膜化を試みている。

- (イ) 蒸発源 モリブデンボートの抵抗加熱による。蒸発源をぬらすので、組成の制御には若干の問題がある。アルミナコートのカセットでは、うまく蒸発しない。
- (ロ) 材料 純度 99.9% の Mn および 99.99% の Al, 組成化 (モル比) $Mn\% = 50 \sim 90$
- (ハ) 下地 (基板) 大きさ $30 \times 10 \times 1.2$ mm の石英ガラス (光透過率 21.4×10^{-2} [1/cm])
- (ニ) 蒸着時の下地温度 室温
- (ホ) 蒸着時の真空度 1×10^{-5} mmHg
- (ヘ) 拡散焼鈍温度および時間 $1000 \sim 1200$ °C, 0.5 ~ 3 時間
- (ト) 拡散焼鈍時の雰囲気 水素
- (チ) 膜厚 400 ~ 1000 Å
- (リ) 下地の洗浄処理 水洗 → クロム酸混液に浸す → 超音波洗浄 → イソプロピールアルコール中で加熱 ($80 \sim 90$ °C) → 自然乾燥

3 製造条件の検討

上述の製造過程において、各条件のうち、Mn と Al の組成比、拡散焼鈍温度が特に大きな効果をもつので、これを中心に製造条件を検討する。

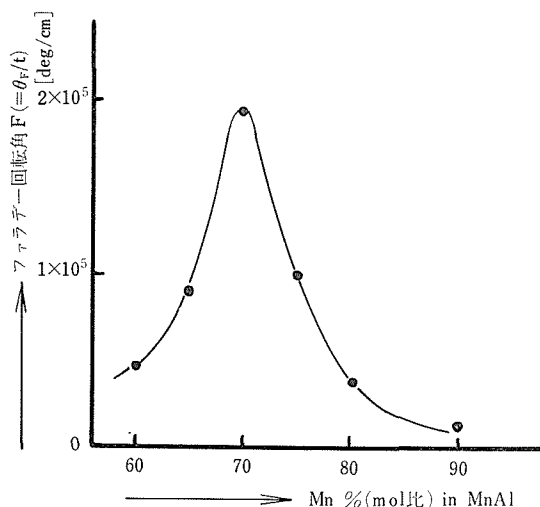


図1 組成比とファラデー回転角の関係

表1 ファラデー回転角と光減衰率の比較

	$F (= \theta_F/t)$ [deg./cm]	α (光減衰率) [1/cm]	F/α [deg.]
Co (蒸着)	3.0×10^5	3.7×10^5	0.81
Co (メッキ)	1.1×10^5	—	—
MnBi	$3 \sim 5 \times 10^5$	2.4×10^5	1.25 ~ 2.0
MnAl	2.3×10^5	0.6×10^5	3.9

(MnBi は厚さ方向に磁化, 光入射角は 0° , 他は長さ方向に磁化, 光入射角は 45° で測定)

なお、光メモリスシステムとしてビットメモリスシステムおよびホログラフィメモリの両者が現在提案されているが、本研究では前者を念頭に置く。また、情報検出方式としては、回転角の大きいファラデー効果を用いるものとする。

3.1 組成比の効果

モル比で Mn 50 ~ 90% にわたって試料を作成してファラデー回転角を測定した結果を図1に示す。出力感度はファラデー回転角によって決まるので、これの大きいことが望ましい。図1では、70% Mn の試料の回転角が特に大きく、この組合せによって作成された試料がもっとも強磁性相の析出が多いといえる。なお、この回転角は残留磁化状態における測定値である。

書込まれた情報の読み出しにおいては、出力感度の他に、コントラストが良いこと、つまりSN比が大きいことが必要である。このためには媒体の光透過率が大きいことが大切である。

表1は、MnAl薄膜を、室温で情報を保持できる代表的試料であるCo, MnBi薄膜と比較したものである。CoおよびMnAl薄膜は膜面に垂直に磁化できない。表1の値は、膜面に平行に磁化し、45度方向にクセノン光を入射したときの回転角である。ファラデー回転角は入射光の波長に依存するが、クセノン光は日光に近い連続スペクトルをもつ光である。これに対して、MnBi薄膜は磁気異方性が大きいため、膜面に垂直に磁化できる。表1の値は、膜面に垂直に磁化し垂直入射光を用いて測定した値である。ただし、膜面に平行に磁化し、45度の入射光を用いても、表1の値とほぼ同じ回転角が測定される。

表1からわかるように、MnAl薄膜のファラデー回転角は他の試料に比べてやや小さいが、磁気光学効果のfigure of meritとよばれる F/α の値はMnBi薄膜の2倍以上である。 α 値の大きいことは、Co, MnBi薄膜の色が黒色であるのに対して、MnAl薄膜は白色であることに関連している。

3・2 拡散焼鈍温度の効果

金属中への他金属の拡散は、温度、濃度、結晶構造などの影響を特に強く受けるものである。濃度に関しては前節で実験的に調べたので、本節では温度の影響を述べる。

同一試料を用いて拡散焼鈍温度を上げていくと、X線回折強度、結晶子の大きさの変化がかなり明瞭に現われる。X線回折強度は結晶化の良否を示す一つのバロメータとなる。

図2は、Mn70%(モル比)で、拡散焼鈍時間1時間の条件で、拡散温度を変化したとき

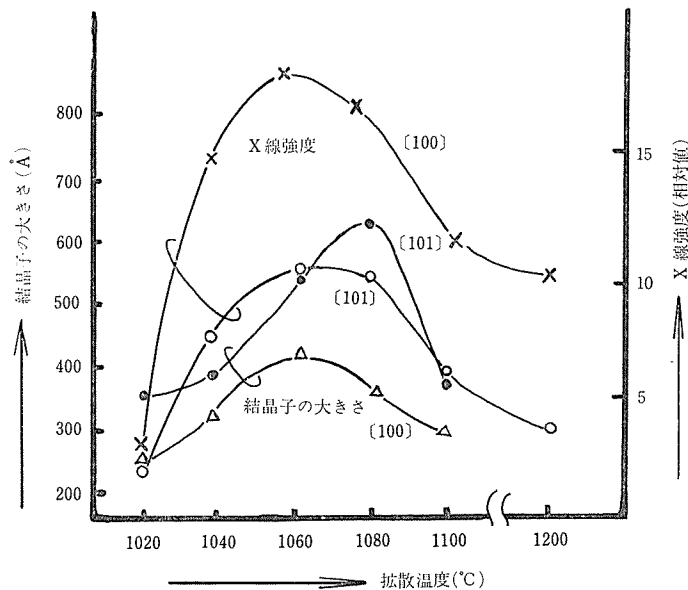


図2 拡散温度とX線強度、結晶子の大きさの関係

の X 線強度のピーク値を示したもので、結晶化の度合を表わしているといえる。また X 線回折線のパルス幅 B より $t = 0.9\lambda/(B \cos \theta_B)$ の関係から結晶面間隔が算定できる³⁾。ここで λ は X 線波長で 1.54 \AA であり、 θ_B はブラッグ角を示す。図 2 の結晶子の大きさは、この式から求めた値で、 $[100]$ 、 $[101]$ の 2 つの例につき、結晶面の面間隔を示した。この図の結晶面間隔の最大値は $400 \sim 600 \text{ \AA}$ のオーダーであり、結晶子が最大になる拡散温度と回折強度が最大になる拡散温度とが大略一致している。つまり結晶化の良い試料は結晶子の大きさが大きい。拡散焼鈍温度の最適値は $1060 \sim 1080 \text{ }^\circ\text{C}$ であると結論できる。

拡散焼鈍には温度に付随して時間の影響も考慮しなければならない。温度を $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ に一定とし、拡散焼鈍時間を 30 分、1、2、3 時間の範囲に変化したところ、30 分のは結晶化の徴候がみられなかった。1、2 時間のものは同程度に結晶化されており、3 時間のものはかえって結晶化が悪くなるという結果が得られた。

3・3 拡散焼鈍後の冷却速度の効果

一般に、拡散焼鈍された試料は、再結晶時に冷却速度の影響を大なり小なり受けるものである。本研究では、図 3 に示す 2 つの極端な冷却方法を用いてその効果を検討した。いずれも $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間拡散焼鈍した後の状態であって、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近に冷却されるまで水素を通過している。

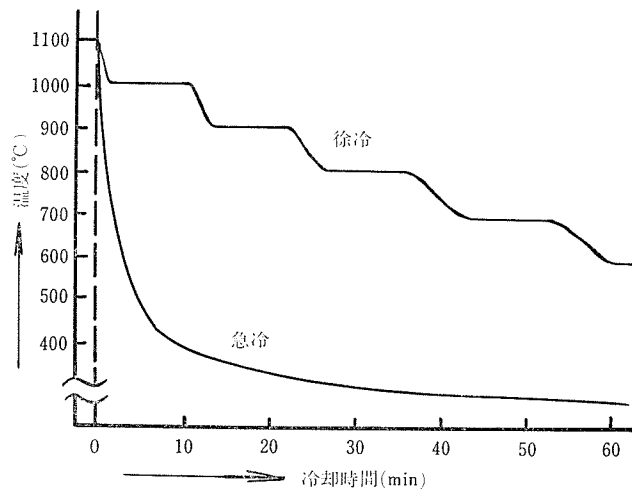


図 3 冷却方法

表 2 冷却方法の効果

	$F (= \theta_F/t)$ [deg./cm]	α (光減衰率) [1/cm]	F/α [deg.]
急冷 ($1100 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$ $8 \text{ }^\circ\text{C/sec.}$)	1×10^5	0.3×10^5	3.3
徐冷 ($1100 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$ $10 \text{ }^\circ\text{C/min.}$)	0.5×10^5	0.3×10^5	1.7

表 2 に、急冷、徐冷の両方法によって作られた試料の特性を示す。これによると、光減衰率は両者に差はないが、ファラデー回転角は急冷による試料の値が徐冷による試料の値の 2 倍になっている。また X 線回折によると、回折強度は急冷の場合、徐冷に比べると 2～3 倍大きい。結晶子の大きさは、[100]、[101] の面において、急冷の場合それぞれ 300 Å, 500 Å, 徐冷の場合は 150 Å, 200 Å であった。

つまり、冷却の効果としては、急冷の方が結晶化がよく、したがってファラデー回転角も大きな値が得られることがわかる。この理由についてはさらに検討が必要であろう。

この MnAl 薄膜の結晶構造は、 $a = 4.07 \text{ \AA}$, $c = 5.95 \text{ \AA}$, $c/a = 1.5$ の正方晶である。

3・4 その他の製造方法について

Mn および Al を拡散焼鈍することにより、合金粉末を作り、これを蒸着することにより薄膜化する方法が考えられる。これが可能であれば、斜め蒸着等の技術が適用でき、また石英ガラス等の高価な下地は不用となる。この試みは現在のところ成功してはいないが、その経緯を述べる。

この製法は、MnAl 合金粉末を作る過程とこれを薄膜にする過程の 2 段階よりなる。MnAl 合金粉末の最適製造条件は、組成比が Mn モル比 70%，拡散焼鈍温度および時間は 1100 °C, 3 時間である。

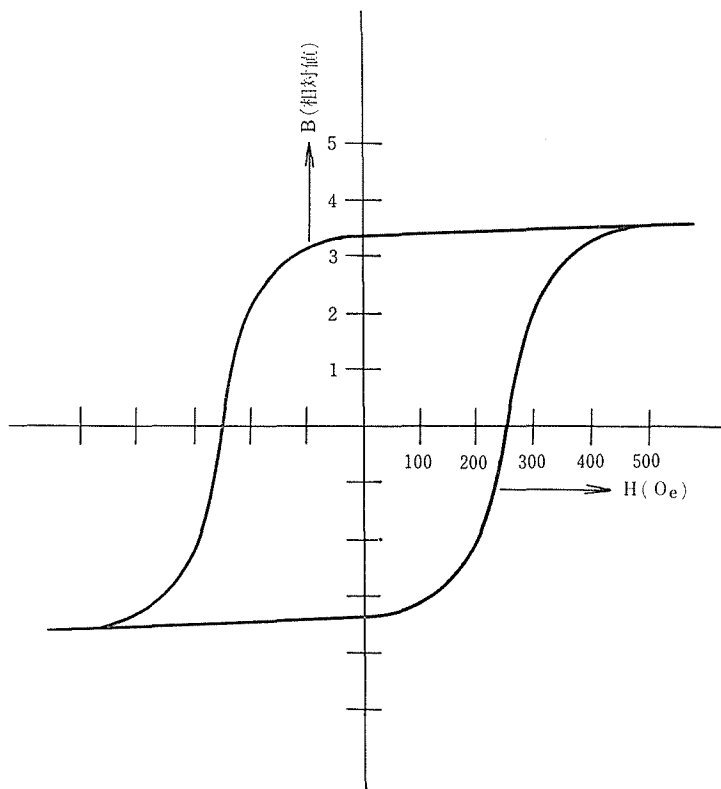


図 4 MnAl 粉末の磁化曲線

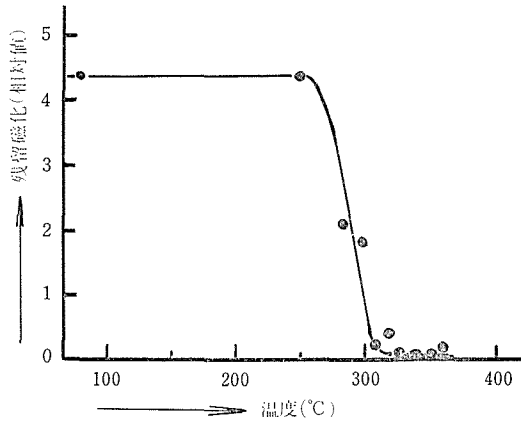


図5 残留磁化の熱減磁特性

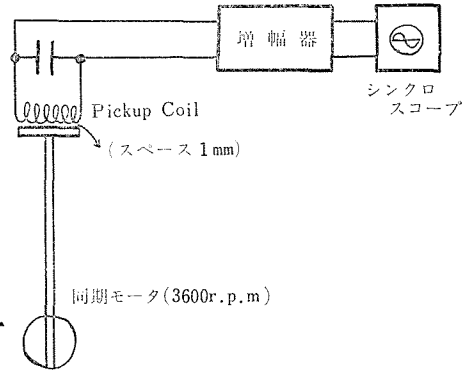


図6 残留磁化測定装置

上記の条件のもとに作成した粉末の磁化曲線を図4に示す。測定磁界は1000 [Oe]の交流である。保磁力は約250 [Oe]で角形性がよく、記憶媒体としては適当なものである。薄膜試料の磁化特性を知るには高感度の測定器を必要とするため、MnAl薄膜の磁化特性は不明であるが、粉末試料の結果からある程度類推できるであろう。

ビットメモリスシステムにおいては、書込みは媒体に集光したレーザ光を照射して部分的にキュリー点まで加熱して磁化反転領域を作り記憶ビットとするものである。高密度に書込むためには、記憶ビットの広がり小さいことが大切である。このためには、前述の熱力学的性質が必要となるが、さらにキュリー点の低いものが、磁化の広がりを小さくする上から、またレーザ光の取扱いの上から望ましい。しかし、書込まれた情報を安定に保持するためには、キュリー点は室温よりある程度高くなければならない。

図5は、残留磁化の熱減磁特性を求めて、キュリー点を求めたものである。測定は試料を飽和に磁化し、各温度における磁化を測定した。残留磁化は、図6に示すように試料を回転して得られる誘起電圧を求めて、測定した。図5によると、残留磁化は250°C付近から急に減少し、熱安定性が極めてよいことがわかる。キュリー点は、ほぼ320°Cである。

表3 キュリー点の比較

材 料	キュリー点(°C)
Co	1000
GdIG	13.5
EuO	-204
MnBi	360
MnAl	320

表3に、光メモリ用媒体として研究されている代表的材料のキュリー点を示した。GdIG, EuOは光透過率が非常に大きく、したがって F/α はMnBiより1桁、3桁それぞれ大きい、キュリー点の低いため低温中で情報を保持しておく必要がある。この表より、MnAlのキュリー点はより適当な値といえる。

MnAl合金粉末は、以上のように記憶媒体としてはたいへん優れているが、これを蒸着しても、MnとAlの蒸気圧が大きく異なるため、分解してしまう。フラッシュ法を用いても未だ成功していない状態である。

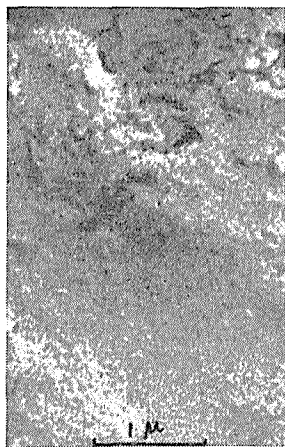
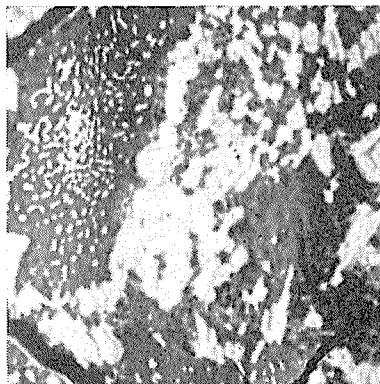
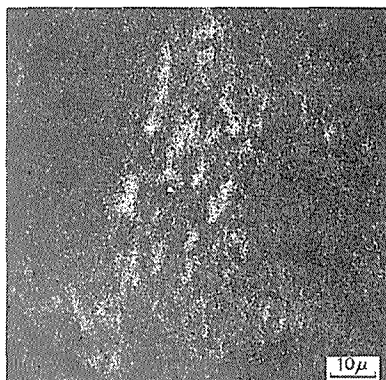
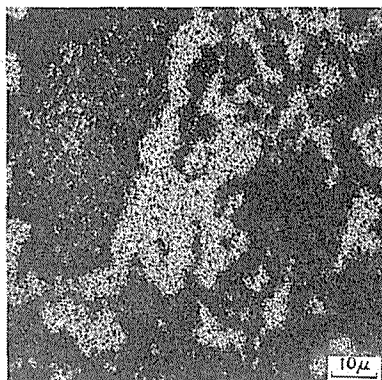


図 7-1 MnAl 薄膜の表面

図 7-2 MnAl 薄膜の組成像 (Kα線)
(a) 組成像

(b) Al



(c) Mn

4 あとがき

試作した MnAl 薄膜の長所、問題点をまとめると次のようになる。

長所は、光の透過度が大きく F/α は MnBi より大きい、酸化されない、低コストである、キュリー点が適当な値であること等である。

問題点として、表面あらさが大きい、拡散に高温を必要とするため、基板材料が限定される、磁化を膜面に垂直に向けることは困難である等、かなり重大な問題を含む。

表面あらさが大きいことを示す例として、図 7 に、MnAl 薄膜表面の電子顕微鏡写真と反射電子像から求めた組成像を示す。組成像から、形態の非一様性のため不規則な組成分布がみられる、組成は当然 Mn 過多となっており、その他 Si、O もほぼ一様に検知されるがこれは基板から出ているものであろう。また、MnAl はアルニコ等のように、粒子形態をとっているようにも見られ、これが硬磁性を示す原因の一つとも考えられる。

以上述べたように MnAl 薄膜は、種々の問題を包含してはいるが、改善の余地も多分

に残されており、光メモリ記憶媒体としての可能性は充分にあると思われる。光メモリシステムは、装置の複雑さ、読出し走査方式の難しさ等、まだ多くの矛盾とジレンマに直面しているが、着実に進歩しており、将来の見通しは明るい。

終りに、日頃御指導賜っている松山潔教授、X線分析ならびに電子顕微鏡写真撮影に御協力頂いた加藤良雄教授、深海竜夫助手に深謝する。

文 献

- 1) A. J. J. Koch, P. Hockkeling, M. G. v. d. Steeg and K. J. de Vos, *J. Appl. Phys.*, 31 (1960), 75 S.
- 2) H. Kôno, *J. Phys. Soc. Japan*, 13 (1958), 1444.
- 3) カリティ著, 松村源太郎訳, X線回折要論, アグネ, 東京 (1969).

Summary

Preparation of MnAl Thin Films Usable as a Storage Medium in Optical Memory System

Mitsunori MATSUMOTO and Yasumasa KOYAMA

(Department of Precision Engineering, Faculty of Engineering)

Thin films of manganese-aluminum alloy usable as a storage medium in optical memory system were prepared and some properties were measured.

The most suitable preparation method was as follows: double layers of composition of 70 % manganese and 30 % aluminum in mol ratio are made by vacuum deposition. These are nucleated and annealed in the hydrogen atmosphere for 1 hour at 1060–1080 °C, and afterwards quenched at 8 °C/sec.

The advantageous properties of these films are; (1) the transmission coefficient of light is large, (2) the figure of merit of magneto-optical Faraday rotation F/α is 3.9, which is twice as large as that of manganese-bismuth thin film, (3) the magnetic property is also suitable for the storage of high packing density, (4) there is no sign of oxidation.

The disadvantageous problems to be resolved are imperfection of uniformity and the fact that it is very difficult to magnetize the film plane vertically.