

無電解 CoFeB めっきを用いた磁気ヘッドコア作製プロセスの基礎的検討

Investigation of Fabrication Process for Writing-Head Cores Using Electroless CoFeB Plating

横島時彦・金子大樹・逢坂哲彌・竹房さなえ*・押木満雅*

早稲田大学理工学部応用化学科, 各務記念材料技術研究所, 東京都新宿区大久保 3-4-1 (〒169-8555)

*富士通研究所, 神奈川県厚木市森の里若宮 10-1 (〒243-0197)

T. Yokoshima, D. Kaneko, T. Osaka, S. Takefusa*, and M. Oshiki*

Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555

*Fujitsu Laboratories Ltd., 10-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0197

(1998 年 10 月 14 日受理, 1999 年 1 月 21 日採録)

Preparation of writing-head cores by the electroless plating method was investigated. Electroless CoFeB plating has poor selectivity of deposition onto a patterned surface; that is, film deposition occurred not only on the catalytic surface but also on the photoresist, which had no catalyst. To improve the selectivity of electroless CoFeB plating, the effects of agitation and additives were investigated. Deposition onto the photoresist was decreased by agitation, but was still observed. Some organic additives were found to inhibit deposition onto the photoresist, and CoFeB plating from a bath including that additive had good selectivity. By combining of these two methods, it may be possible to obtain coherent deposition onto the patterned surface of a writing-head core.

Key words: soft magnetic thin film, electroless plating, micro-pattern formation, selectivity, writing-head core

1. はじめに

現在磁気ディスク装置(HDD)に用いられている薄膜磁気ヘッド及びマージ型MRヘッドの書き込み用コアは、一般に電気めっき法により作製されており、おもに組成が $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ のパーマロイ、最近ではより高い飽和磁束密度 B_s を有する $\text{Ni}_{45}\text{Fe}_{55}$ のパーマロイなどが用いられている¹⁾。しかし、このような機能性薄膜を数 μm 幅に均一成膜するのは電流密度分布、界面のpH変化などの影響により難しいため、均一に成膜する手段として、バドルめっき法²⁾、フレームめっき法³⁾などが開発され、実用化に至っている。しかし、今後の磁気記録の更なる高密度化にともない、記録ヘッドには高い書き込み能力のために必要な高 B_s を有するコア材料や、記録ヘッド素子そのものの微細化が必要とされている¹⁾。特に現在の2~3 μm 幅のコア先端部は今後1 μm 以下に微細化すると考えられており、電気めっき法では均一な成膜が難しい。また、フレームめっき法に用いられるレジストフレームも微細化が必要とされるが、非常に微細でアスペクト比の高いレジストフレームの作製は困難だと思われる。

こうした問題点の解決方法として、無電解めっき法による磁気ヘッドコアの作製が期待される。無電解めっき法は電気めっき法に比べて電流密度分布がないため組成変動が少なく、ステップカバレッジに優れるといった特徴を持つ。このため、フレームめっき法を用いなくても均一な成膜が可能である。軟磁性薄膜は無電

解めっき法により成膜可能であり⁴⁾⁻¹⁰⁾、特に我々の研究室で開発した無電解CoFeB膜^{9),10)}は $B_s=1.6\text{T}$ と磁気ヘッドコアに適応可能な良好な軟磁気特性を有している。しかしながら、ミクロンオーダーの無電解めっき膜の析出形態は、触媒化工程^{11),12)}、パターン形状¹³⁾に依存すると報告されており、それぞれのめっき条件における検討が必要である。

そこで、優れた軟磁気特性を有する無電解CoFeBめっきを用いて、ヘッドコア作製の基礎的検討を行ったところ、一般的な無電解めっきとは異なった問題が認められたので、本法を微細パターンに適用するための検討を行い、その結果を報告する。

2. 実験方法

無電解CoFeB軟磁性薄膜の磁気特性はTable1に示す通りで、既報^{9),10)}のめっき浴より成膜を行った。基板にはCu/Ti (150/50nm)をスパッタした3inchガラスウェハを用い、ポジ型フォトリソ(東京応化工業製PMER)を約5 μm 塗布し、紫外線露光にてレジストパターンを作製した。ポストバークは115 $^{\circ}\text{C}$ 、20分間行った。めっき工程は基板を10%硫酸に1分間浸漬後、めっきを行った。磁気特性の測定時には基板を2cm $\times$ 1cmとし、200Oeの磁場中に成膜を行った。膜厚はあらかじめ析出速度を測定し、1 μm となるよう析出時間を調整した。磁気特性の測定には地磁気補正付き振動試料型磁力計(VSM)を、析出形態の評価には光学顕微鏡(OM)及び走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

Table 1 Magnetic properties of electroless CoFeB film.

B_s (T)	1.6 - 1.8
H_c (Oe)	0.7
μ (-at 1MHz)	650
ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	30
λ_s (-)	5.6×10^{-6}

3. 実験結果及び考察

3.1 無電解CoFeBめっきにおけるマイクロパターン形成

Fig.1は無電解CoFeBめっきを用いたパターンめっきの光学顕

微鏡写真である。Fig. 1 (a)に示すようなレジストパターンにめっきを行ったところ、触媒活性を持たないレジスト上にもめっき膜の析出が認められ(Fig. 1 (b), (c)), 触媒活性面にのみに析出するという原則に反した結果となった。このような異常析出、つまり触媒活性を持たない表面への金属の析出現象は、還元剤にジメチルアミンボラン(DMAB)を用いたときにしばしば認められ^{14), 15)}、還元剤であるDMABのもつ特異吸着性、高い反応性などが原因の一つであると考えられている。しかしながら磁気ヘッドコアに適応可能な高 B_c を有する軟磁性薄膜を作製するためには、膜中にホウ素を混入させ粒子の微細化することが有効である^{4), 6), 9), 10)}。そのためには還元剤にDMABを用いる必要があり、このような問題を解決する必要があると思われる。

次に無電解めっきの析出形態はパターン形状により変化すると報告があるため¹³⁾、無電解CoFeBめっきにおけるレジストパターンの形状と異常析出の関係について検討を行った。Fig. 2は、レジストのライン幅を変化させ、パターン形状を変化させたときの無電解CoFeBめっきによるマイクロパターンのSEM写真である。レジスト line/space が $5\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ とレジス

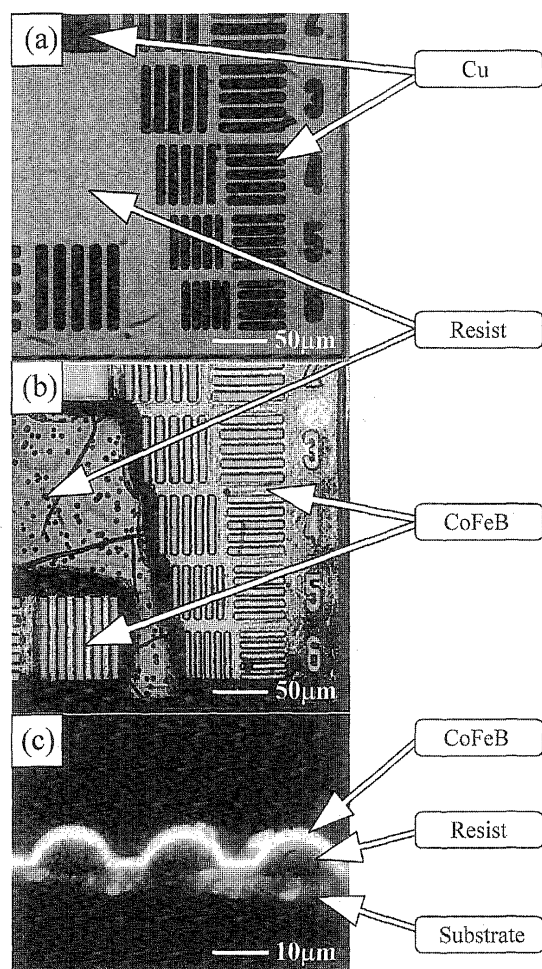


Fig. 1 Optical micrographs of electroless CoFeB films deposited on a patterned substrate:

(a) substrate, (b) top view, (c) cross-section.

ト部分が多くなるにつれて、異常析出が減少し、 $50\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ においてレジスト全体を覆うような析出は認められない。レジスト部分が多くなるにつれて実際に反応する部分が減少していることから、めっき液成分の拡散状態が変化していると考えられるので、そのために異常析出の析出形態に変化をもたらしたと思われる。しかし、さらにレジストの幅をさらに増加させても、依然レジスト側面への集中した異常析出が認められるため、パターン形状を変化させても均一なパターンめっき膜がえられないと思われる。また、この結果からパターン形状によっても析出形態が変化することを示唆しており、パターンごとの検討が必要と思われる。

3.2 異常析出の抑制

異常析出の改善の手段として基板の揺動について検討を行った。浴の攪拌により異常析出が減少することが知られており¹⁶⁾、基板を揺動することで同様の効果が得られると考えられる。

Fig. 4は、軟磁気特性に影響がない程度の緩やかな基板の揺動を行ったときの無電解CoFeBめっきによるマイクロパターンのSEM写真である。このときのレジスト line/space は $100\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ とした。

攪拌をしない条件ではレジスト側面に集中しためっき膜の析出が認められるが、攪拌を行うことによりレジスト側面への異常析出は粒状の析出のみと減少しているのがわかる。攪拌によりめ

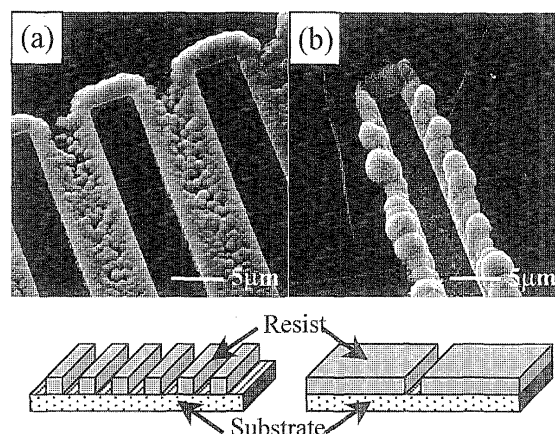


Fig. 2 SEM images of electroless CoFeB line pattern films as a function of the line/space ratio of the resist pattern:

(a) $5\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ (b) $50\mu\text{m}/5\mu\text{m}$

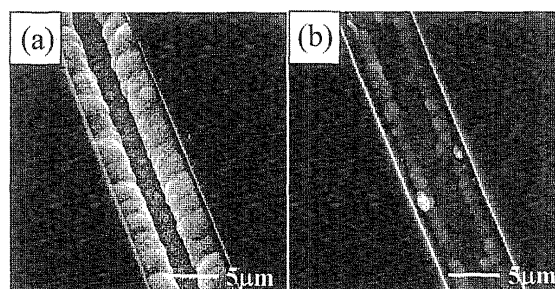


Fig. 3 SEM images of electroless CoFeB line pattern films as a function of agitation.

(line/space = $5\mu\text{m}/50\mu\text{m}$):

(a) without agitation, (b) with agitation.

つき液成分の拡散状態が変化していると考えられ、このことが異常析出の析出形態に変化をもたらしたと考えられる。しかし、攪拌のみでは異常析出を完全に抑制することは出来なかった。

次に、同じ還元剤にDMABを用いた無電解NiBめっきにおいて、異常析出抑制に効果が認められた有機系添加剤¹⁵⁾について検討を行った。Fig. 4はチオ尿素、チオジグリコール酸各添加剤の浴中濃度と保磁力の関係を示したものである。どちらの添加剤も濃度は異なるものの、浴中添加により保磁力が増加し軟磁気特性が劣化する傾向が認められた。しかし、チオ尿素では0.2ppm、チオジグリコール酸では1ppmにおいて、保磁力が20e前後とあまり軟磁気特性が損なわれていない。これらの濃度以下においては、軟磁気特性を維持したまま選択析出性の向上が期待される。

Fig. 5にチオ尿素および、チオジグリコール酸を添加しためっき浴からのマイクロパターンニングのSEM写真を示す。なお、レジ

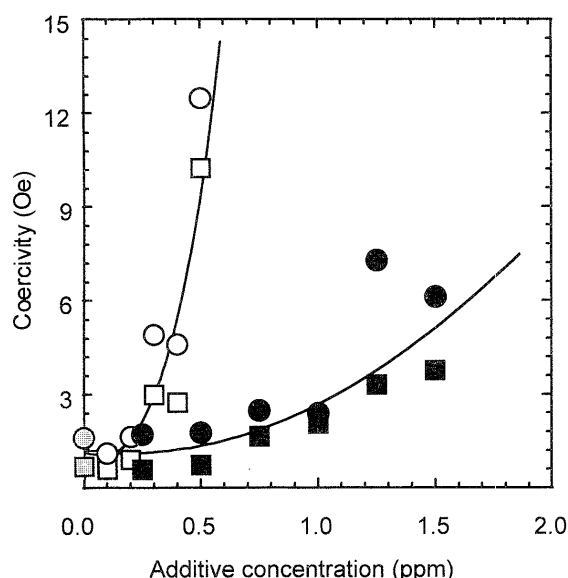


Fig. 4 Change in the coercivity of electroless CoFeB films deposited from bath added organic stabilizer as a function of the concentration.

□○ Thiourea, ■● Thiodiglycolic acid,
 ■● No additive
 □■ Easy axis, ●○ Hard axis

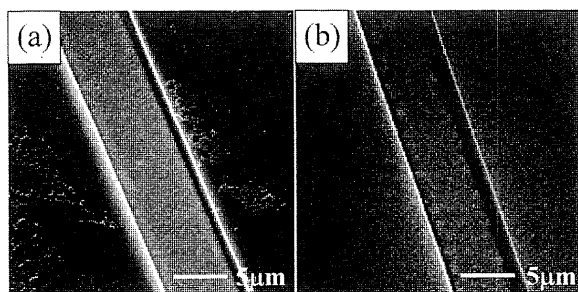


Fig. 5 SEM images of electroless CoFeB line pattern films deposited from the bath added organic additives (line/space = 5 μm/ 50 μm):
 (a) thiourea 0.4 ppm, (b) thiodiglycolic acid 1.0 ppm.

スト line/space=50μm/5μm のパターン基板を用いた。どちらの添加剤を用いても、浴中微量添加により異常析出が大きく減少していることがわかる(Fig. 4 (a), (d))。また、濃度の増加により異常析出の減少が認められ、異常析出の抑制効果は、添加剤濃度に依存する傾向が認められた。このことは添加剤がレジスト上へ特異吸着した結果、異常析出が抑制されたものと思われる。チオ尿素0.4ppm、チオジグリコール酸1.0ppmでは、異常析出が完全に抑制され均一なめっき膜が得られており、特にチオジグリコール酸1ppmにおいては、軟磁気特性を維持したままパターンめっきが可能であった。

3.3 磁気ヘッドコアへの応用

今までの検討からパターン形状により異常析出の析出形態が異なることを確認しており、実際のヘッドパターンで検討を行う必要があると思われる。そこで、Fig. 6に示すようなヘッドコアのレジストパターンについて検討を行った。

無添加の浴を用いると Fig. 6 (b), (c) で示したようにレジスト全体を覆うような粒状のめっき膜が認められ、選択析出性が得られていない。異常析出抑制のため、基板の揺動を行い攪拌を行ったところ、レジスト上への異常析出は抑制され選択析出性の向上は確認されたが(Fig. 6 (d)), レジスト側面への集中した析出が認

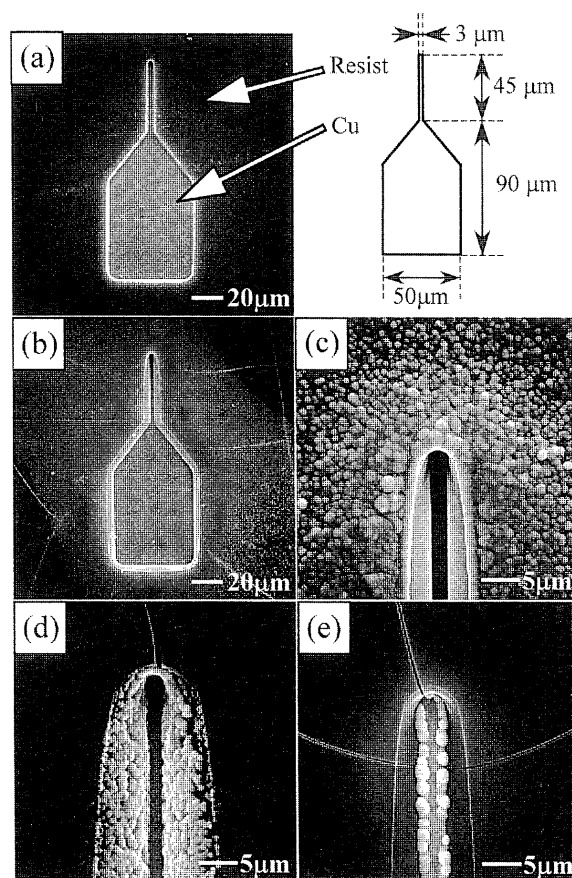


Fig. 6 SEM images of writing-head core patterns prepared by electroless CoFeB plating in various conditions
 (a) substrate, (b),(c) standard bath (d) with agitation, (e) With 1 ppm thiodiglycolic acid added to bath.

められ均一なめっき膜は得られなかった。また、先ほど軟磁気特性の劣化があまり認められないチオジグリコール酸 1ppm を浴中に添加したところ、レジスト上にめっき膜が認められず、大幅な選択析出性の向上が認められた (Fig. 6 (e))。しかし、レジスト側面に粒状の析出が認められ、均一なパターンめっき膜が得られなかった。

そこで、これらの二つの抑制方法を組み合わせ、析出形態の変化について検討を行った。Fig. 7 は、チオジグリコール酸 1ppm 添加した浴中において基板の陽動を行ったものである。SEM 写真からレジスト側面への異常析出も大きく抑制されており、ほぼ均一なめっき膜が得られた。また、コア先端部においては、均一なめっき膜が得られており、これらの手法を組み合わせることで、パターンめっきが可能となった。

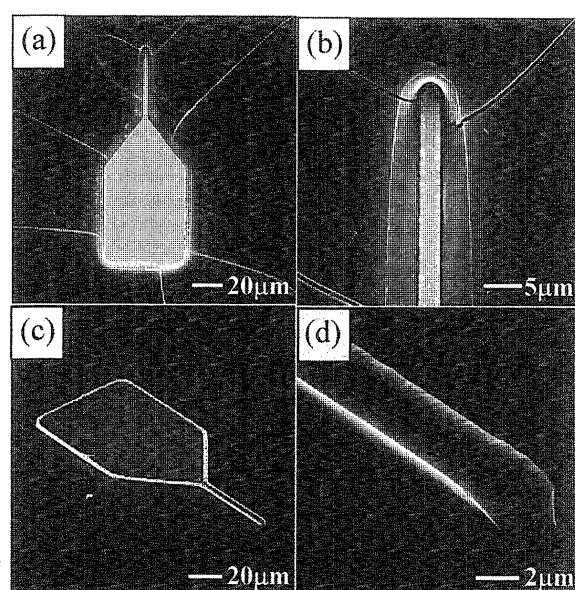


Fig. 7 SEM images of writing head core patterns prepared by electroless CoFeB plating from an agitated bath with 1.0ppm of thiodiglycolic acid added:

(a), (b) before resist removal,
(c), (d) after resist removal.

4. まとめ

無電解めっき法による磁気ヘッドコア作製プロセスの確立を目的として、良好な軟磁気特性を有する無電解 CoFeB めっきを用いて基礎的検討を行ったところ、以下のことが明らかとなった。

- 1) 無電解 CoFeB めっきを用いたマイクロパターン形成ではレジスト上にめっき膜の析出が認められパターン通りのめっき膜が

得られなかった。また、パターン形状に関わらず異常析出が認められた。

- 2) 異常析出の抑制を目的として基板の揺動、即ちめっき浴の攪拌を行ったところ、異常析出が減少し選択析出性の向上が認められた。また、有機系添加剤を用いたところ、微量添加により軟磁気特性を損なわず選択析出性が向上した。
- 3) 磁気ヘッドコアへの応用を試みたところ、添加剤及び攪拌を組み合わせることで、レジスト上への異常析出が抑制されヘッドコア作製への足がかりが得られた。

謝辞 本研究は情報ストレージ研究推進機構 SRC、日本学術振興会未来開拓研究「原子界面設計による超高密度磁気記録デバイスの研究開発」、及び重点領域研究「構造規制機能界面の構築と電極反応」の研究助成を受けて行われた。ここに深謝する。

参考文献

- 1) 原田 衛, 高橋 史忠; 日経エレクトロニクス, No691, 91 (1997)
- 2) L. T. Romankiw; U. S. Patent 3, 853, 715 (1974)
- 3) L. T. Romankiw; *Electrochem. Soc. Proc.*, PV90-8, 59 (1990)
- 4) M. Takai, K. Kageyama, S. Takefusa, A. Nakamura and T. Osaka; *IEICE Trans. Electronics*, E78-C, 1530 (1995)
- 5) 金 東賢, 松田 均, 青木公二, 鷹野 修; 表面技術, 45, 202 (1994)
- 6) 逢坂哲彌, 本間敬之, 増渕長則, 斉藤景一, 吉野 実, 山崎陽太郎, 並河 建; 日本応用磁気学会誌, 14, 309 (1990)
- 7) 小島 浩, 宮川長二; 東北大学科学計測研究所報告, 33, 1 (1984)
- 8) D. Kim, H. Matsuda, K. Aoki and O. Takano; *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3763 (1995)
- 9) T. Osaka, T. Homma, K. Kageyama and Y. Matsunae; *Denki Kagaku*, 62, 987 (1994)
- 10) T. Osaka, T. Homma, K. Kageyama, Y. Matsunae and O. Shinoura; *J. Magn. Soc. Jpn.*, 18-S1, 183 (1994)
- 11) Y. Harada, K. Fushimi, S. Madokoro, H. Sawai and S. Ushio; *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2428 (1986)
- 12) 阿部真二, 西脇泰二, 渡辺秀人, 本間英夫; 表面技術, 47, 250 (1996)
- 13) A. M. T. van der Putten and J. W. G. de Bakker; *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2221 (1993)
- 14) 高井まどか, 竹房さなえ, 横島時彦, 逢坂哲彌; 表面技術, 48, 98 (1997)
- 15) 渡辺秀人, 五十嵐靖, 本間英夫; 回路実装学会誌, 12, 231 (1997)
- 16) 澤井秀夫, 寺尾芳孝, 池端昌夫, 小岩一郎; 表面技術, 40, 135 (1989)