

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1612113R

B L 番号：BL09

(様式第 5 号)

実施課題名

「九州シンクロトロン光研究センターでの高精度 LIGA プロセスによる
X線格子デバイスの開発 (Ⅲ)」

Development of X-ray Grating Optical Devices by a high-precision
LIGA process at the Kyushu Synchrotron Light Research Center (Ⅲ)

日高 昌則¹、三澤 雅樹²、安本 正人³、大石明広¹、常葉信生¹、
坂井遼¹、横尾侑典¹、水上絵梨香¹

1. 技術開発課 田口電機工業
2. 健康工学研究部門 産業技術総合研究所(つくばセンター)
3. 分析計測標準研究部門 産業技術総合研究所(つくばセンター)

Masanori HIDAKA¹, Masaki MISAWA², Masato YASUMOTO³,
Akihiro OISHI¹, Nobuo TOKIWA¹, Ryo SAKAI¹,
Yusuke YOKOO¹, Erika MIZUKAMI¹

1. Technical Development Division, TAGUCHI PLATING INDUSTRY Co.,Ltd.
2. Health Research Institute, ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST).
3. Research Institute for Measurement and Analytical Instrumentation, ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST).

1. 概要

本研究目的は、シンクロトロン光・高輝度 X 線を利用して、位相コントラスト X 線検査システムの技術開発に使用する X 線回折格子 (位相格子および振幅格子) の試作である。これらの X 線回折格子は LIGA 微細加工技法により製作された。本実験では、現有のハニカム型マイクロメッシュおよび本研究で製作された G0 型 (G0-7 μ m、G0-10 μ m) X 線回折格子の X 線フォトマスクを使用して、これらのマスク上に描画されたマイクロ構造が高輝度 X 線によりフォトレジストシートに等倍転写された。照射・現像済フォトレジストの転写画像はマイクロスコープ、レーザー顕微鏡、走査電顕により解析されて、高輝度 X 線を使用する G0 型 X 線回折格子の試作条件が調べられた。本実験により、G0 型 X 線フォトマスクの金製マイクロパーツ高さは約 15~20 μ m、厚さ 25~30 μ m の照射済 G0 型フォトレジストの現像時間は約 15~20 分であることが明らかになった。

Phase-contrast X-ray examining devices require to use X-ray diffraction gratings of high-quality, which have micro-structures of line-array and consist of the phase grating and the amplitude one. The microstructures drawn on the X-ray photo-masks, which were the honeycomb-type and the line-type, were equivalently transcribed to the photo-resists by using high-bright X-rays of synchrotron radiations. The transcribed patterns of the micro-structures were analyzed with an ordinary microscope, a laser-microscope and a scanning electron microscope. The results gave the experimental conditions to make the X-ray diffraction grating of G0-type. It was found that the height of Au-micro parts designed on the X-ray photo-mask were over about 15~20 μ m and that the developing time of the irradiated G0-type (G0-7 μ m、G0-10 μ m) photo-resists, of which the thickness was about 25~30 μ m, was about 15~20 minute in the present investigations.

2. 背景と目的

田口電機工業はこれまで LIGA 微細加工による各種マイクロパーツの試作研究を実施してきたが、九州シンクロtron光研究センター(佐賀LS)・高輝度X線の光特性がマイクロパーツの製作に有効であること明らかにした。本研究課題は、佐賀県の支援による産業技術総合研究所・つくばセンターと田口電機工業との共同研究であり、X線画像診断に関連する位相コントラストX線検査システムの技術開発である。BL09 ビームラインでは、UV フォトマスクから作製されるX線フォトマスク上に描画されたX線回折格子(位相格子および振幅格子)のマイクロ構造を照射用フォトレジストシートに等倍転写する。照射後、LIGA 処理工程により高質なX線回折格子を試作する。

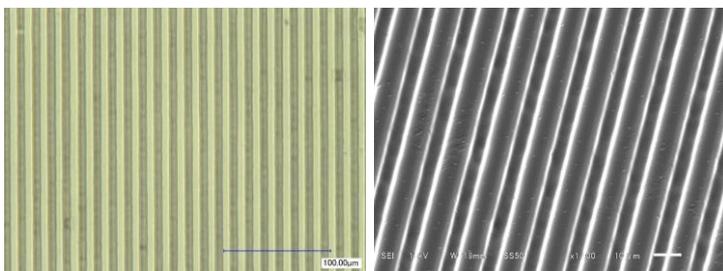
本研究のX線回折格子は、シリコン・ウエハー基板上にAu製ライン状マイクロ構造をもつ。このマイクロ構造仕様は通常のX線発生装置を利用することを前提に作成されているので、将来での実用化検査システムに継承される可能性を持つ。また、BL09 ビームラインの照射実験ポートでは、シンクロtron光X線の水平方向のビーム幅は約400mmである。従って、今研究の実験成果により、より広い面積の高精度・高質なX線回折格子を試作できる。

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

本研究で使用するG0型X線フォトマスクのマイクロ構造に関して、X線回折格子パターンのAu製ライン状線幅およびスリット幅は、G0-7 μm 型ではそれぞれ約7 μm と7 μm 、G0-10 μm 型ではそれぞれ10 μm と4 μm である。本実験で使用するG0-7 μm 型X線フォトマスクのライン状マイクロパターンを描画するAuメッキ高さは約10 μm で試作した。また、シンクロtron光・高輝度X線の照射条件および照射済フォトレジストの現像条件を調べるために、現有ハニカム型マイクロメッシュのX線フォトマスク(マイクロ細孔にメッキしたAu製の壁幅;25 μm 、ピッチ;125 μm 、高さ;約20 μm)を使用して予備的な照射実験を行った。本実験では、BL09 ビームラインの実験ポートに専用X線チャンバーを仮設して、このチャンバー内に設置されたX線スキャナーの冷却試料ホルダーに照射用フォトレジスト基板を搭載して各種の照射実験を行った。なお、X線フォトマスクに描画されたハニカム型マイクロメッシュおよびライン状パターンを等倍転写した照射済フォトレジストは、田口電機工業でLIGA 処理工程(現像、メッキ etc)を行った。これらの画像解析はマイクロスコープ、レーザー顕微鏡および電子顕微鏡を使用して行った。特に、2月21日および22日の照射実験では、高輝度X線により照射されたフォトレジストは照射後直ちに約100 $^{\circ}\text{C}$ 、数分間で予備的に加熱されて、その自然冷却後に現像処理が行なわれた。本研究で使用する照射用フォトレジストは、照射実験前にPMMA 高分子溶剤を約100 $^{\circ}\text{C}$ で30~40分間熱処理して、これらの高分子間の化学的重合(架橋)により硬化させている。しかし、高輝度X線はこのフォトレジストの架橋を部分的に切断していることが推測される。この再架橋を誘起するために、本実験ではこの予備的な熱処理を実施した。

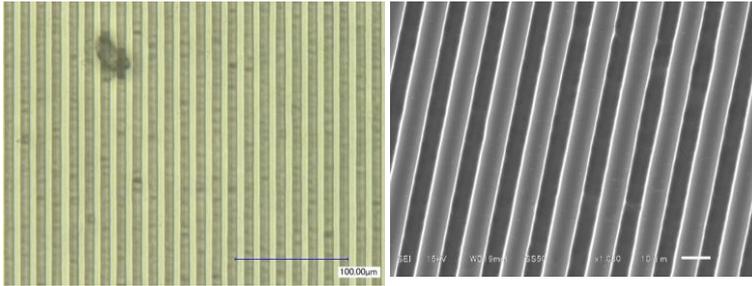
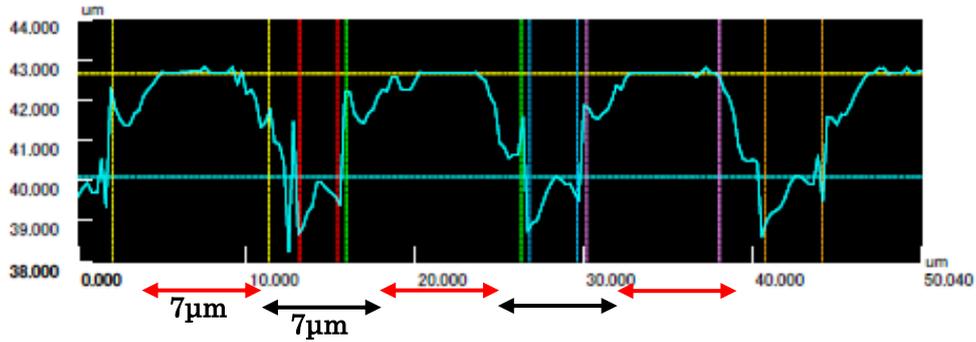
4. 実験結果と考察

照射・現像済フォトレジストに等倍転写されたG0型ライン状マイクロ構造およびハニカム型マイクロメッシュのハニカム型細孔配列に関してこれまでに得られたデータ解析結果を基に、各種の照射実験を行った。左図の左側には、マイクロスコープで撮影された照射・現像済フォトレジスト上のG0-7 μm 型ライン状マイクロパターンが示されている。右側には、このフォトレジスト表面にスパッター装置によりAuコートを行って得られた走査電顕撮像(SEM画)が示されている。また、この照射用フォトレジストは無電解Niガラス基板上に塗布されている。ただし、使用したX線フォトマスクの照射ビーム上流側には、厚さ60 μm のアルミ箔を設置した。高輝度X線の照射量は104mAhで、照射フォトレジストの現像時間は4分であった。



下図は、この現像済フォトレジストのレーザー顕微鏡で撮影されたライン状マイクロパターンの横断レーザー解析図を示す。G0-7 μm 型マイクロ構造のおおよその細孔幅とピッチは確認できるが、細孔壁部およびPMMA柱上面での形状は構造変調を示す。特に、これらの細孔壁面および底面は大き

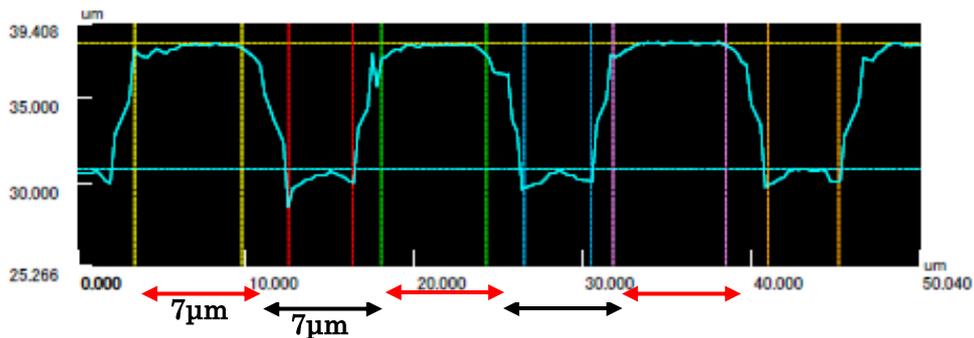
く変形している。このフォトレジストの照射前厚さは約 $39\mu\text{m}$ であったが、現像後のマイクロ細孔高さは約 $2.6\mu\text{m}$ であった。また、前述した SEM 画では、ライン状マイクロパターンの PMMA 柱上面は少々丸みを帯びているが、このレーザー解析図はこの変形を示唆する。



左図には、照射・現像済フォトレジスト上の G0- $7\mu\text{m}$ 型ライン状マイクロパターンのマイクロSCOPE撮像（左側）とこのフォトレジスト表面にスパッター装置により Au コートを行って得られた SEM 画が示されている。また、この照射用フォトレジストは無電解 Ni ガラス基板上に塗布されている。ただし、使用

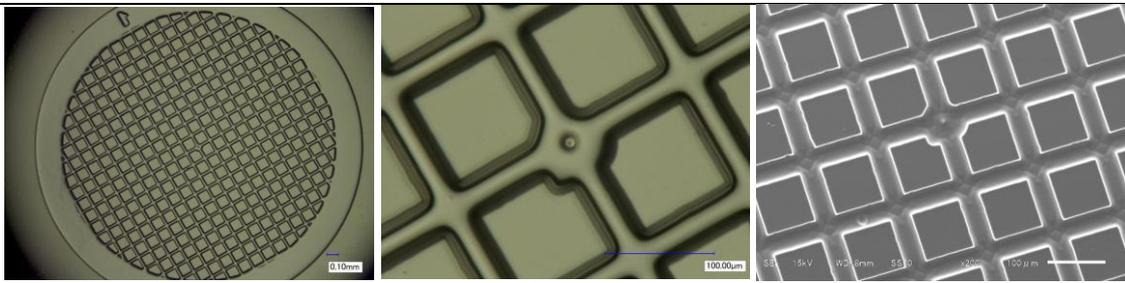
した X 線フォトマスクの照射ビーム上流側には、厚さ $120\mu\text{m}$ のアルミ箔を設置した。高輝度 X 線の照射量は 85mAh で、照射フォトレジストの現像時間は 4 分であった。

下図は、この現像済のフォトレジストのライン状マイクロパターンの横断レーザー解析図を示す。G0- $7\mu\text{m}$ 型マイクロ構造のおおよその細孔幅とピッチは確認できるが、これらの細孔壁面および PMMA 柱上面での形状は構造変調を示す。このフォトレジストの照射前厚さは約 $39\mu\text{m}$ であったが、現像後のマイクロ細孔高さは約 $7.3\mu\text{m}$ であった。

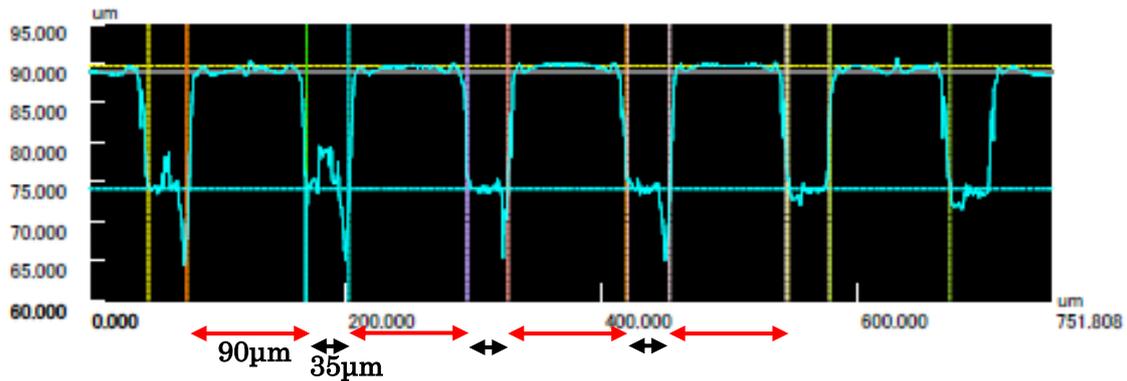


上述した同一 G0- $7\mu\text{m}$ 型 X 線フォトマスクを使用した 2 種類のライン状マイクロパターンでのマイクロ細孔高さの相違は、主に上流に設置したアルミ箔の厚さに起因するようである。これらのマイクロ構造の PMMA 柱上面は、アルミ箔の厚さが $60\mu\text{m}$ と $120\mu\text{m}$ でもほぼ類似の形状であることが確認できる。しかし、マイクロ細孔の壁面および底面では、2 つのレーザー解析図は大きく異なる構造変調を示す。この相違は両方の SEM 画でも確認される。この事象は、照射高輝度 X 線の透過を阻止している Au メッキの高さが十分でないことを示唆する。従って、G0- $7\mu\text{m}$ 型 X 線フォトマスクのライン状マイクロパターンは、十数ミクロン以上の Au メッキ高さが必要である。この値は、これまで佐賀 L S で実施してきた各種の X 線フォトマスクの Au メッキ高さと一致する。

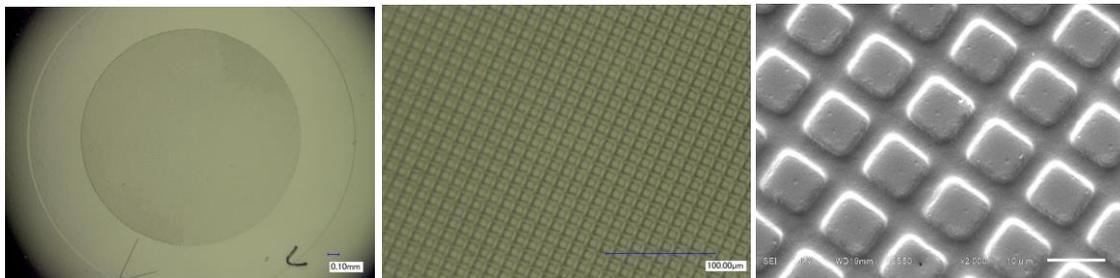
本実験で試作された G0 型 X 線フォトマスクの最適 Au メッキ高さを検証するために、通常の電子顕微鏡の撮像に使用されている 2 種類（L 型、S 型）の市販 Au 製グリッドメッシュをテスト用 X 線フォトマスクとして照射実験を行った。L 型のバー幅； $35\mu\text{m}$ 、ピッチ； $125\mu\text{m}$ 、厚み； $13\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$ 。S 型のバー幅； $6\mu\text{m}$ 、ピッチ； $12.5\mu\text{m}$ 、厚み； $6\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$ 。下図には、照射・現像済フォトレジスト上に転写された L 型 Au 製グリッドメッシュのマイクロSCOPE全体図（左側）とその拡大図（中央）およびこのグリッドメッシュの SEM 画（右側）が示されている。マイクロSCOPE図および SEM 画は高質な方形型マイクロパターン配列を示している。また、この照射用フォトレジストは無電解 Ni ガラス基板上に塗布されている。高輝度 X 線の照射量は 71mAh で、照射フォトレジストの現像時間は 7 分であった。



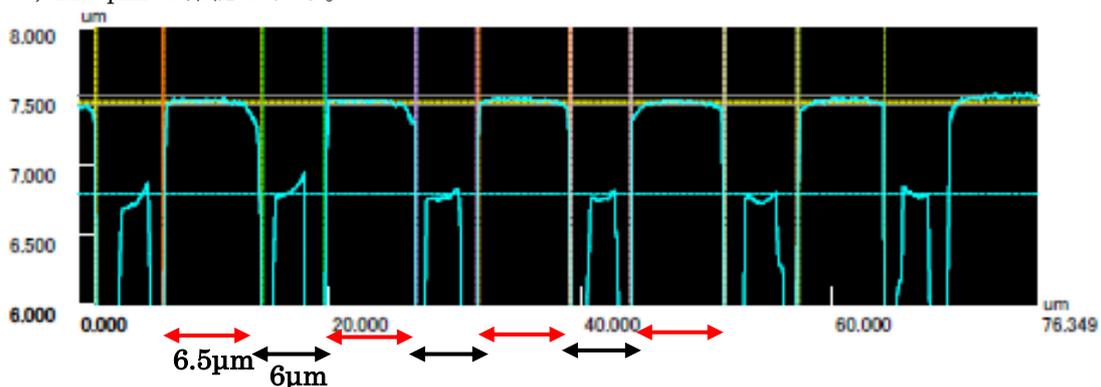
これらの配列のマイクロ構造を評価するために、転写方形型マイクロパターンをレーザー解析を行った。下図はこの横断レーザー解析図を示す。このデータ解析により、L型 Au 製グリッドメッシュのマイクロ構造仕様：バー幅； $35\mu\text{m}$ 、ピッチ； $125\mu\text{m}$ は確認される。マイクロパターンの PMMA 柱の上面はほぼ平面的であるが、細孔壁面はわずかな構造変調を示す。しかし、細孔底面はかなりの構造変調を示す。また、使用したフォトリソの照射前の厚さは約 $22\mu\text{m}$ であったが、細孔底面の高さは約 $15\mu\text{m}$ である。従って、この解析図から、照射フォトリソの現像時間（7分）は短いことが確認できる。



下図には、照射・現像済フォトリソ上に転写された S 型 Au 製グリッドメッシュのマイクロスコブ全体図（左側）とその拡大図（中央）およびこのグリッドメッシュの SEM 画（右側）が示されている。しかし、L 型グリッドメッシュと異なり、S 型グリッドメッシュのマイクロスコブ図および SEM 画は低質な方形型マイクロパターン配列を示している。ただし、L 型と S 型のグリッドメッシュは同じフォトリソ基板の上に固定されている。従って、高輝度 X 線の照射量も現像方法・時間も同じである。



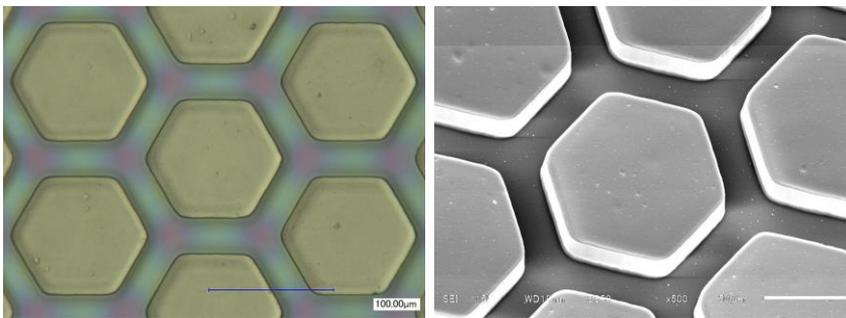
このような L 型と S 型グリッドメッシュとの転写方形型マイクロ構造の相違を明らかにするために、S 型グリッドメッシュが示すマイクロパターンのレーザー解析を行った。下図はこの横断レーザー解析図を示す。このデータ解析により、S 型グリッドメッシュのマイクロ構造仕様：バー幅； $6\mu\text{m}$ 、ピッチ； $12.5\mu\text{m}$ は確認される。



このレーザー解析図では、マイクロパターンの PMMA 柱上面はほぼ平面的であるが、細孔の壁面と底面は大きな構造変調を示す。特に、細孔壁面からの反射レーザー光が計測されないため、この壁面にはかなりの残留フォトレジストが付着している。また、フォトレジストの照射前の厚さは約 $22\mu\text{m}$ であったが、細孔底面の高さは約 $0.7\mu\text{m}$ である。L型とS型グリッドメッシュの高輝度X線の照射時間および現像方法・時間は同じなので、この様な高さの相違は他の要因から生じていると考えられる。この一つとして、S型グリッドメッシュで方形型マイクロ構造を形成している Au 製バー ($6\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$) は高輝度X線の透過を完全に阻止していないことが挙げられる。この透過X線は、バー背後にあるフォトレジストの光化学反応を誘起して部分的に現像処理を抑制する。

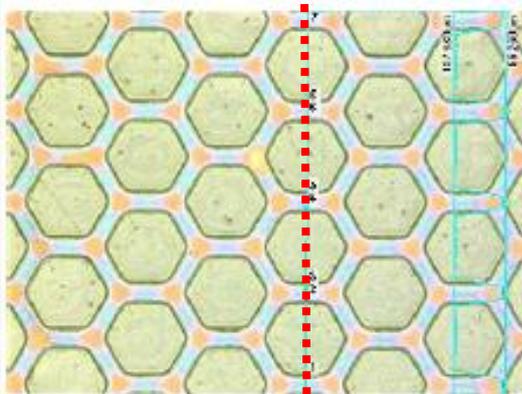
これらの Au 製グリッドメッシュの実験は、本研究で試作する G0 型X線フォトマスクの最適 Au メッキ高さが少なくとも約 $13\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$ 以上必要であることを示唆する。ただし、これらのL型およびS型グリッドメッシュは Au 薄板からエッチング加工されている。一方、本研究で使用している G0 型X線回折格子やハニカム型マイクロメッシュのX線フォトマスク上に描画している Au 部のマイクロパターンは Au 電気メッキにより製作される。これらのX線フォトマスクの Au 製マイクロパーツは、約 $1 \sim 2\mu\text{m}$ サイズのマイクログレインの集合体で形成されている。従って、照射・現像済フォトレジストのマイクロ細孔部に行く Au メッキ工程を考慮すると、本研究で試作する G0 型X線フォトマスクの Au メッキ高さは約 $15 \sim 20\mu\text{m}$ が必要と思われる。

高輝度X線の照射条件および照射済フォトレジストの現像条件を調べるために、現有ハニカム型マイクロメッシュのX線フォトマスク（細孔壁幅； $25\mu\text{m}$ 、ピッチ； $125\mu\text{m}$ 、高さ；約 $20\mu\text{m}$ ）を使用して照射実験を行った。



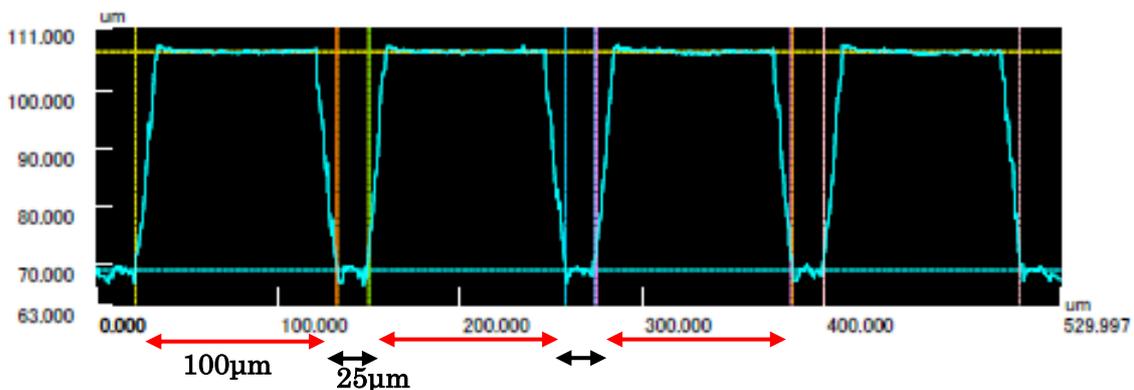
左図には、ハニカム型マイクロメッシュのX線フォトマスクを転写した照射・現像済フォトレジスト上のマイクロスコープ画(左側)と SEM 画(右側)を示す。この照射用フォトレジストは無電解 Ni ガラス基板上に塗布されている。

高輝度X線の照射量は 46mAh で、照射フォトレジストの現像時間は 20 分であった。いずれの画像も、高質なハニカム型 PMMA 柱配列を示す。



これらのマイクロ構造の等倍転写を評価するために、このフォトレジストの特定領域のレーザー解析を行った。左図には、レーザー顕微鏡で撮影された照射・現像済フォトレジストのマイクロスコープ画が示されている。この転写画像には、高質なハニカム型マイクロ細孔配列が示されている。上図および左図のマイクロ細孔底面の六角形コーナーは、周期的な薄いピンクまたは赤色の配列を示す。後述するように、これらのコーナー色は細孔底面での現像状況を与える。図中の赤点線領域は、この顕微鏡のレーザー解析のスキャン方向を表している。図左側の青線は、赤点線領域におけるフォトレジストの高さ方向での解析データを示し、細孔の壁面、底面

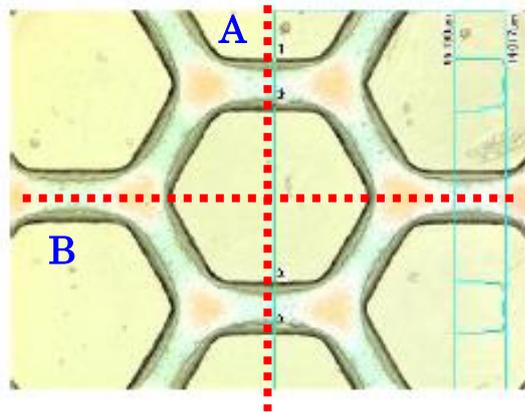
および PMMA 柱上面のおおまかな構造情報を与える。



上図は、このマイクロスコープ画の赤点線領域をレーザーでスキャンした計測結果を示す。このデータ解析により、転写ハニカム型マイクロ細孔幅；約 $25\mu\text{m}$ 、ピッチ；約 $125\mu\text{m}$ が確認される。この

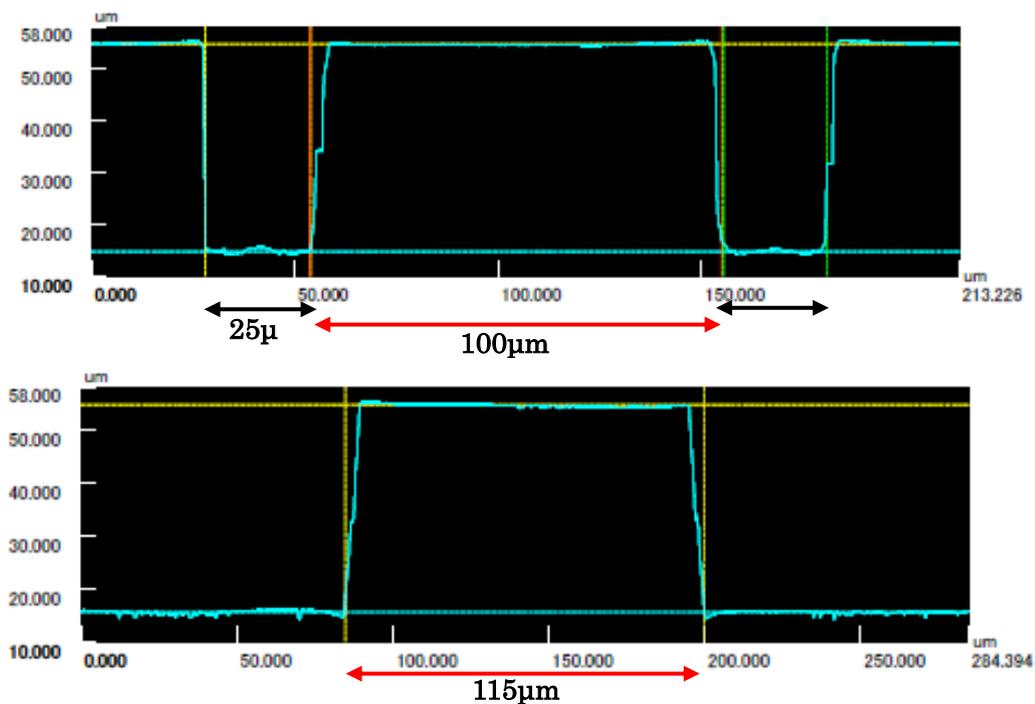
フォトレジストの照射前の厚さは約 $39\mu\text{m}$ で、現像後の細孔高さは約 $38\mu\text{m}$ であった。また、このレーザー解析図において、ハニカム型マイクロパターンの PMMA 柱の上面は平面的であるが、細孔底面はわずかな構造変調を示す。これは、細孔底部では現像処理（20 分）がまだ十分でないこと示唆する。ただし、これらのマイクロ細孔の壁面は同じような傾斜構造を示す。

レーザー顕微鏡のレーザー解析では、試料表面から反射された集光レーザー光は再度集光されて光路上にある検出器で計測される。従って、細孔壁面や底面の状態によっては、この反射光が計測されない箇所もある。また、この計測値は、集光レーザー光のサンプル表面でのスキャン速度にも依存する。

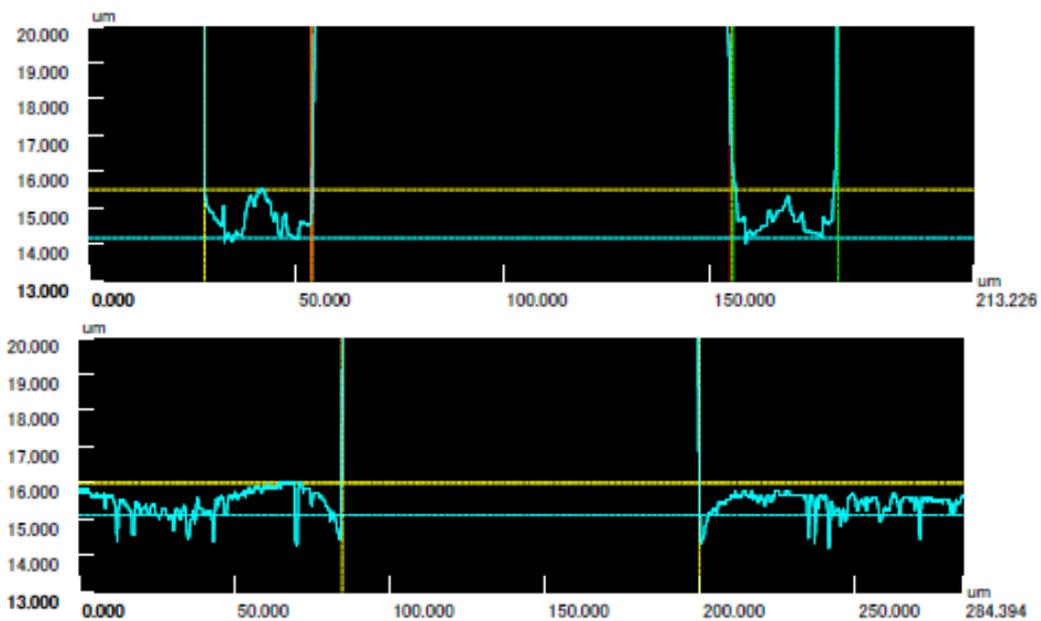


この状況を検証するために、レーザー顕微鏡の対物レンズの倍率を大きくして解析を行った。左図には、前図のマイクロSCOPE画の拡大図が示されている。図中の赤点線（AとB）領域は、この顕微鏡のレーザー解析のスキャン方向を表している。PMMA 六角柱側面の底面中央周辺（薄灰色）およびこれらの底面間（薄緑色）では、現像が完了していない残留フォトレジストが確認される。なお、佐賀LSのBL09ビームラインでは、加速器の電子軌道面は水平方向（B面内）にある。シンクロトロン光・高輝度X線の空間的指向性は通常のX線源のものよりはるかに高いが、この分解能は、垂直方向（A面内）が水平方向より高い。

下図の上段には、上図マイクロSCOPE画のA方向のレーザー解析図が示されている。対物レンズの倍率を大きくしたことにより、マイクロ細孔内部の構造特性が明らかになった。PMMA 六角柱の左側面では傾斜はあまり確認できないが、この右側面ではステップ状の微細構造が観測される。細孔の底面では、若干の残留フォトレジストが確認できる。下図の下段には、B方向のレーザー解析図が示されている。PMMA 六角柱稜の両サイドではわずかなステップ状微細構造が観測されるが、両稜は若干の対照的な傾斜構造を示す。従って、PMMA 六角柱の側面と稜とのマイクロ構造の相違は、前述した照射高輝度X線の空間的分解能よりも、使用したハニカム型マイクロメッシュのX線フォトマスクに描画されたマイクロ構造特性から生じていると推測される。この事象は高精度のG0型X線フォトマスクの試作にも参考になる。また、これらの解析図では、照射・現像済みのフォトレジスト高さは約 $39\mu\text{m}$ であり、照射前での高さ（約 $39\mu\text{m}$ ）とほぼ一致する。



上図の上段において、細孔底面では若干の残留フォトレジストが観測される。この様な残留フォトレジストを評価するために、上図のレーザー解析図の縦スケールを拡大したのが下図に示されている。下図の上段および下段は、それぞれA方向およびB方向にスキャンされたレーザー解析図を示す。A方向では約 $1.3\mu\text{m}$ 、B方向では約 $0.9\mu\text{m}$ のピーク高さを示す残留フォトレジストが観測される。従って、本実験では、照射済フォトレジストの現像時間（20 分）は若干の延長が必要である。



上図のレーザー解析図から、通常のマイクロスコープ画での薄いピンク部およびレーザー顕微鏡のマイクロスコープ画での赤色部は、残留フォトレジストの約 $1\mu\text{m}$ 以下の高さを表示していることが明らかになった。また、これらの残留フォトレジストの周期性により、マイクロパターンの細孔での現像方法の評価も可能になった。LIGA 処理工程では、一般に舟形方式振動法が使用されている。本研究では、当初には舟形振動法とノズル方式吹付け法を使用した。しかし、最終的には独自に開発したカム方式振動法を使用した。この現像方法で得られたマイクロスコープ画は、照射済フォトレジストに転写されたマイクロ細孔配列の現像処理が均一に行われていること示す。従って、本研究では、数ミクロンサイズのライン状マイクロ構造仕様をもつ G0 型 X 線フォトマスクの試作には、このカム方式振動法が有効であることを確認した。

5. 今後の課題

本研究の目的は、X 線画像診断に利用する位相コントラスト X 線検査システムの技術開発である。このために、各種のマイクロ構造仕様をもつ高質な X 線回折格子（位相格子および振幅格子）の試作が必要である。これまで、シンクロトロン光・高輝度 X 線の光特性を利用する LIGA 微細加工（SL-LIGA）による G0 型 X 線回折格子の試作条件を調べてきた。しかし、この X 線フォトマスク試作に使用する UV 照射済フォトレジストは、現像処理では数分間で基板から完全に溶解・剥離した。そのために、本研究では、G0 型 X 線フォトマスク試作の現像時間は約 4～5 分であった。しかし、このフォトレジストに転写されたライン状マイクロパターンは極めて不鮮明で均一性がなく、マイクロ構造配列はかなりの箇所で構造変調を示した。この主な要因は、数ミクロンのライン状線幅とスリット幅の周期配列である G0 型 X 線回折格子のマイクロ構造にあった。

現有の UV 照射装置を利用する X 線フォトマスクの試作では、透過 UV は X 線フォトマスク用フォトレジスト上で回折現象を起こして、UV フォトマスクのマイクロパターンを描画している Cr 製パターンに近接するフォトレジスト領域（現像で完全に溶解される場所）まで 2 次的に光化学反応を誘起する。この光化学反応は、残留フォトレジストを形成して、マイクロ細孔配列の低質化に寄与する。従って、X 線フォトマスクのマイクロパターンは容易に溶解・剥離する。この事象は、UV 照射による S 型 Au 製グリッドメッシュ（バー幅； $6\mu\text{m}$ 、ピッチ； $12.5\mu\text{m}$ 、厚み； $6\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$ ）の X 線フォトマスク試作でも確認された。従って、この UV 回折現象を考慮する高質な G0 型 X 線フォトマスクの試作が今後の研究課題である。

<期待される主な技術開発>

周期的な数ミクロンのライン状マイクロ構造配列および厚さ $20\sim 30\mu\text{m}$ のフォトレジストを持つ G0 型 X 線フォトマスク試作に関して、①現有 UV 照射装置の光学系を改造する、②半導体部品製造で利用されている MEMS 微細加工の縮小転写法を応用することを検討している。①では、前述した UV 回折を抑制するために、ライン状マイクロパターンの 2 次元スリット配列に照射される UV 入射角度の分散化を行う。このために、現有装置の光路に石英集光レンズを挿入する。②では、X 線フォトマスクのフォトレジストに電子ビームを使用して縮小転写する技法の開発を行う。LIGA での X 線フォトマスクは、UV フォトマスクに描画されている Cr 製マイクロパターンは X 線フォトマスク用

フォトレジストに等倍転写される。しかし、数ミクロンのライン状マイクロ構造配列の等倍転写では、透過 UV の回折現象が誘起される。従って、電子ビームを利用して、X線フォトマスク用フォトレジストにライン状マイクロ構造配列を直接的に縮小転写する。特に、②の技術開発は、新しい LIGA の処理工程に継承される。

6. 参考文献 特になし

7. 論文発表・特許

8. キーワード・・・LIGA, X線回折格子

9. 研究成果公開について

② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期：2018年8月)