



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：1706057R

BL番号：BL09

(様式第5号)

実施課題名

シンクロトロン光・高輝度X線を使用する LIGA 微細加工による
X線回折格子製作の技術開発

Technical Development of X-ray Grating Lattices by the LIGA micro-machining
using the high-bright X-ray of Synchrotron radiation

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、本研究で製作されたG0-7 μ m型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ブ、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G0-7 μ m型X線回折格子の試作条件が調べられた。約12 μ mの金製マイクロパーツ高さをもつX線フォトマスクを使用した本実験では、厚さ約45 μ mの照射用フォトレジストに関して、高輝度X線の照射量は約75mAhで、照射フォトレジストの現像時間は30分が適していることが明らかになった。また、マイクロパターンの構造解析により、使用したX線フォトマスクの高質化も重要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-mask 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 G0-7 μ m type. The X-ray photo-mask having the Au-micro parts of about 12 μ m-height and the irradiated photo-resists of about 45 μ m thickness were used at the present investigations. It was found that the developing time was about 30 minutes under the irradiated high-bright X-rays being about 75mAh for the G0-7 μ m type and that the X-ray photo-mask should be more high-quality.

2. 背景と目的

2008年から2016年まで、田口電機工業は、九州シンクロトロン光研究センター(佐賀LS)の BL09 ビームラインを利用して、シンクロトロン光からの高輝度X線 (SL) および市販の高出力水銀灯による紫外線 (UV) を使用した深刻X線リソグラフィーによる LIGA 微細加工 (SL-LIGA、UV-LIGA) の技術開発を実施してきた。平成21~23年度には国の支援を受けて、LIGA 微細加工に使用する各種の関連装置系を整備し、本格的な微細加工の技術開発研究を展開している。平成28年度から、産業技術総合研究所(総括研究代表者・三澤雅樹 主任研究員)と田口電機工業との共同研究による「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」に基づく、位相コントラストX線検査システムの技術開発を行っている。本実験は、この技術開発に関連する G0 型X線回折格子の試作研究である。

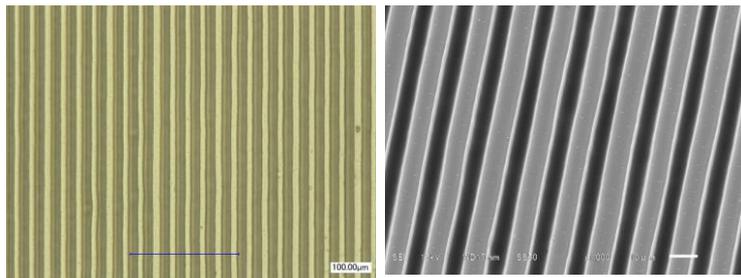
3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

本研究で使用する G0-7 μm 型X線フォトマスクは UV-LIGA により作製した。このX線マスクはライン状マイクロ細孔配列(線幅;約 7 μm 、スリット幅;約 7 μm 、ピッチ;約 14 μm)をもち、マイクロ細孔を鑄造している Au メッキ高さは約 12 μm である。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ライン状マイクロ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走査電子顕微鏡 (SEM) を使用して行った。

4. 実験結果と考察

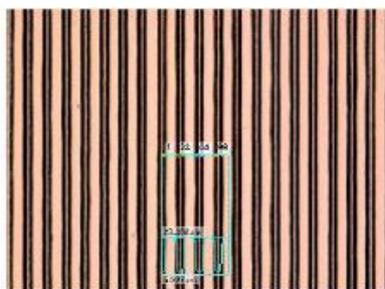
本研究の主目的である G0-7 μm 型X線回折格子の試作のために、佐賀LSの高輝度X線を利用して各種の照射実験を行った。特に、本実験では、使用するフォトレジストへの高輝度X線の照射時間および LIGA 処理工程の現像時間と G0-7 μm 型ライン状マイクロ細孔配列のマイクロ構造仕様との相関を調査した。

下図の左側には、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。この照射用フォトレジストは硬質ガラス基板上に塗布されている。従って、SEM 画は、凸上の PMMA 製ライン状マイクロ細孔(灰色)の周期的な配列を示す。この実験での、高輝度X線の照射量は 76mAh で、照射フォトレジストの現像時間は 25分であった。

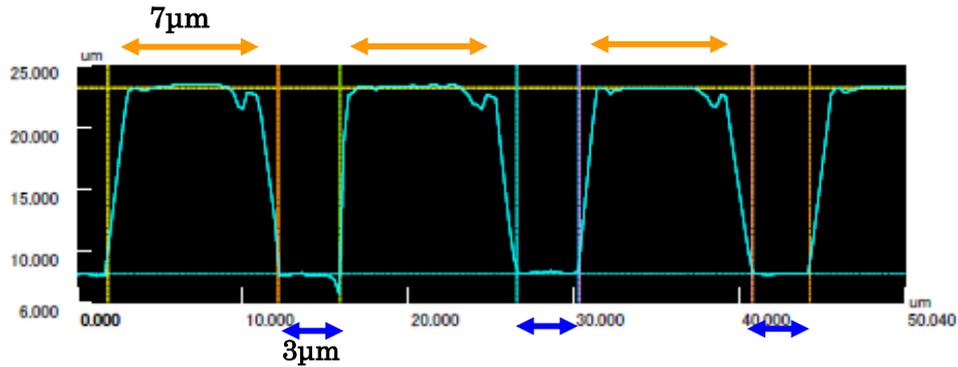


これまで田口電機工業で実施されてきた LIGA で製作されてきた各種マイクロパターンの細孔高さは 20~300 μm 、細孔幅は約 20 μm 以上であった。従って、G0-7 μm 型X線回折格子のライン状マイクロパターンの構造仕様 (Au 製マイクロ柱の高さ;約 30 μm 、線幅;約 7 μm) はかなり厳しい条件となる。しかし、これらの撮像図はライン状マイクロパターンが SL-LIGA により形成されていることを示唆する。

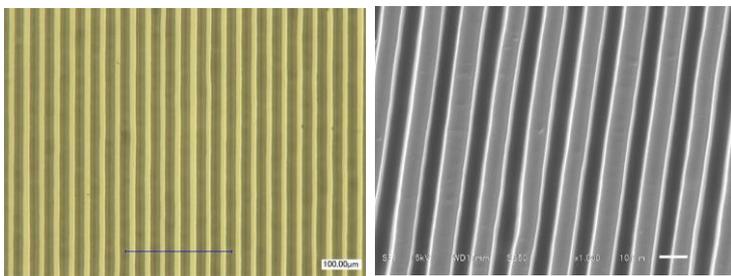
上図の転写パターンのマイクロ構造特性を評価するために、この現像済フォトレジストのレーザー顕微鏡によるマイクロ構造解析を行った。左図には、撮影された2次元ライン状マイクロパターンの撮像が示されている。この図では、マイクロスコープおよび SEM と同様なマイクロパターンが確認できる。図中上側の青線は、照射・現像済フォトレジスト上をスキャンするレーザー軌跡(水平方向)を表す。この図中には、この青線軌跡の下方にレーザー解析の高さ方向(垂直方向)における計測曲線の概要も示されている。次図には、レーザー軌跡に沿った解析(レーザー解析)の詳細が示されている。G0-7 μm 型マイクロ構造配列のおおよそのピッチ(約 14 μm)は確認できるが、PMMA 柱の断面形状は矩形ではなくわずかに歪んだ台形を示す。この柱上部は約 7 μm 、細孔



底部は約 $3\mu\text{m}$ である。また、マイクロ細孔の深さは約 $15\mu\text{m}$ である。この照射用フォトレジストの厚さは約 $40\mu\text{m}$ であった。従って、この実験結果は、この照射用フォトレジストが塗布されているガラス基板表面に薄膜 Au がコートされているにも、G0- $7\mu\text{m}$ 型 X 線回折格子は LIGA・Au めっき処理工程により製作できないことを示す。

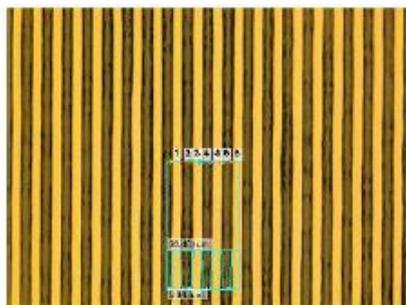


マイクロ細孔の深さを大きくするために、照射済フォトレジストの現像時間を延長する実験を行った。この実験での高輝度 X 線の照射量は 74mAh で、照射フォトレジストの現像時間は 30 分であった。このフォトレジスト基板は、硬質ガラス表面に薄膜状の Ni がコートされている。下図の左側には、

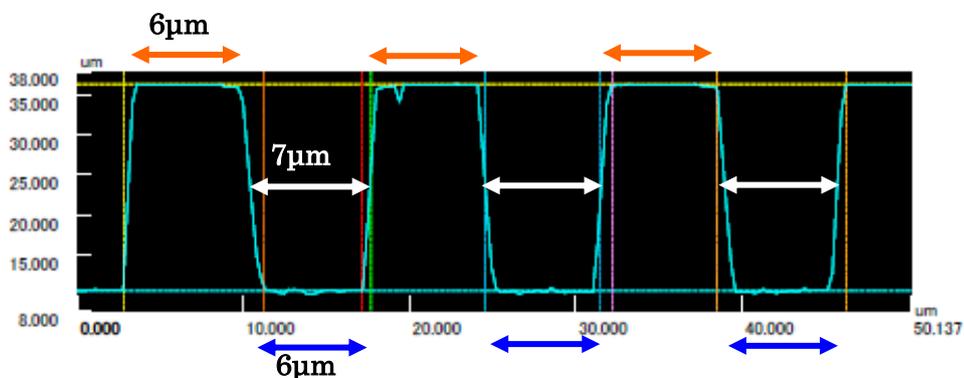


は、マイクロSCOPEで撮影された照射・現像済フォトレジスト上の G0- $7\mu\text{m}$ 型ライン状マイクロパターンが示されている。右側には、スパッター装置を使用して、このフォトレジスト表面に Au コートを行って得られた走査電顕撮像 (SEM 画) が示されている。

上図の転写パターンのマイクロ構造特性を評価するために、この現像済フォトレジストのレーザー顕微鏡によるマイクロ構造解析を行った。左下図には、撮影された 2 次元ライン状マイクロパターンの撮像が示されている。この図では、マイクロSCOPEおよび SEM と同様なマイクロパターンが確認できる。下図は、レーザー軌跡に沿ったレーザー解析を示す。G0- $7\mu\text{m}$ 型マイクロ構造配列のおおよそのピッチ (約 $14\mu\text{m}$) は確認できるが、PMMA 柱の断面形状は矩形ではほぼ台形を示す。この柱上部は約 $6\mu\text{m}$ 、細孔底部は約 $6\mu\text{m}$ である。ただし、マイクロ細孔壁の傾斜線の変曲点は約 $7\mu\text{m}$ である。また、マイクロ細孔の深さは約 $26\mu\text{m}$ である。この照射用フォトレジストの厚さは約 $45\mu\text{m}$ であった。従って、照射済フォトレジストの現像時間はマイクロ細孔の

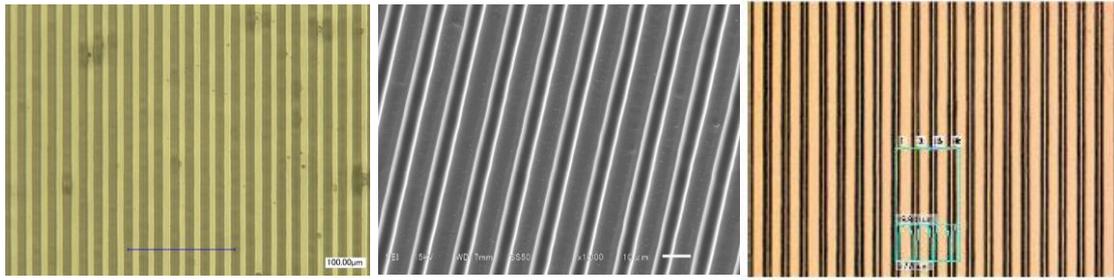


構造に影響することが確認できる。

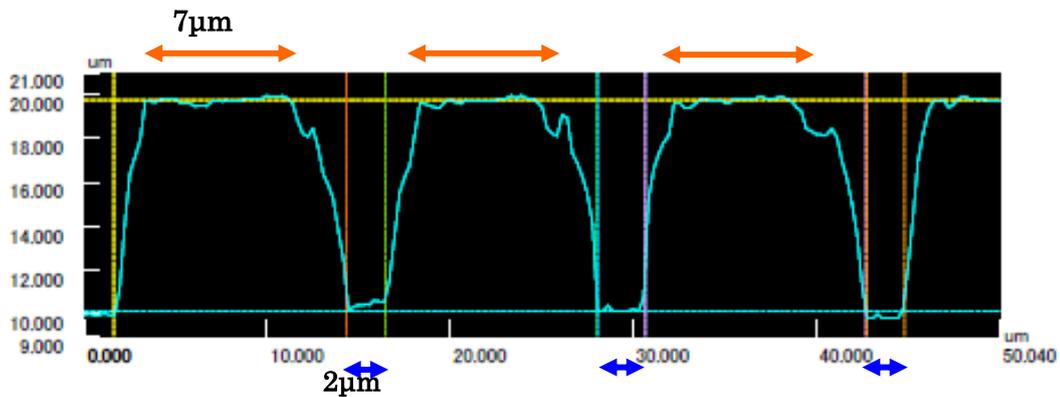


マイクロ細孔の構造と照射時間との相関を調べるために、高輝度 X 線の照射量 ; 約 115mAh 、現像時間 ; 30 分の実験を行った。このフォトレジスト基板は、硬質ガラス表面に薄膜状の Ni がコートされている。下図の左側には、マイクロSCOPEで撮影された照射・現像済フォトレジスト上の

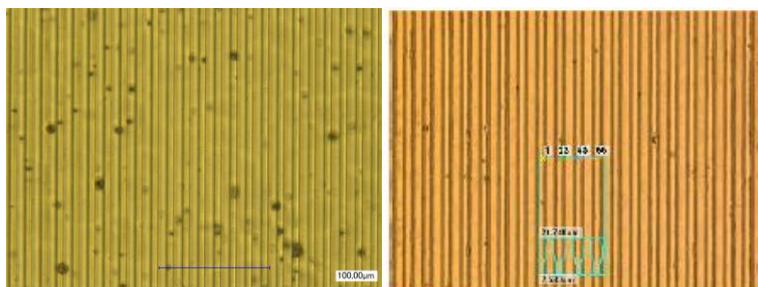
G0-7 μm 型ライン状マイクロパターンが示されている。中央には、このフォトレジスト表面にスパッター装置により Au コートを行って得られた SEM 画が示されている。また、右側には、レーザー解析による 2 次元ライン状マイクロパターンが示されている。これらの撮像では、いずれも同様なライン状マイクロパターンが確認できる。



上図の転写パターンのマイクロ構造特性を評価するために、この現像済フォトレジストのレーザー顕微鏡によるマイクロ構造解析を行った。下図は、レーザー軌跡に沿った解析（レーザー解析）を示す。G0-7 μm 型マイクロ構造配列のおおよそのピッチ（約 14 μm ）は確認できるが、PMMA 柱の断面形状はかなり歪んだ台形を示す。前述した 2 つのレーザー解析と異なり、マイクロ細孔壁の斜面も直線的でない。この柱上部は約 7 μm 、細孔底部は約 2 μm である。また、マイクロ細孔の深さは約 10 μm である。この照射用フォトレジストの厚さは約 45 μm であった。従って、照射済フォトレジストの高輝度 X 線の照射量はマイクロ細孔の構造に影響することが確認できる。

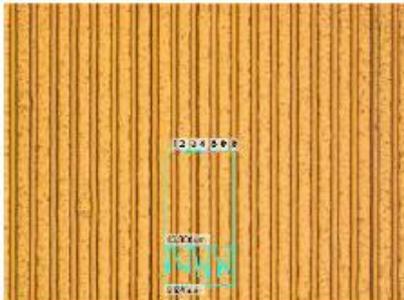
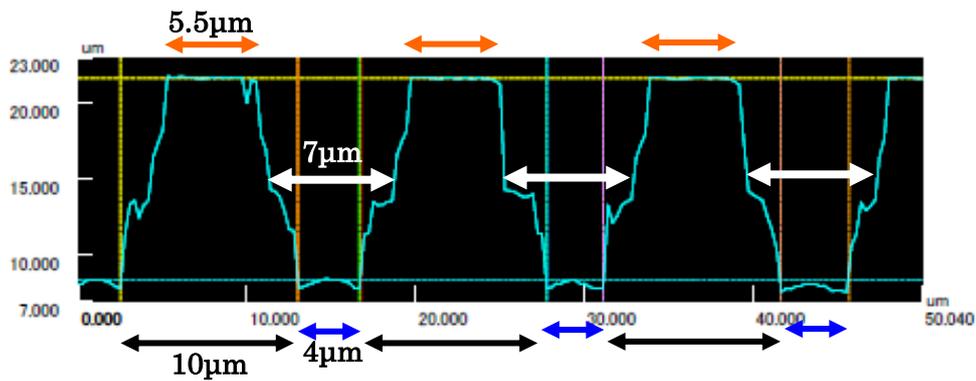


高輝度 X 線を利用する LIGA 処理工程に関して、G0-7 μm 型ライン状マイクロ細孔配列がもつマイクロ構造特性は、使用するフォトレジストへの高輝度 X 線の照射時間および LIGA 処理工程の現像時間にかかなり相関することが明らかになった。特に、本研究で試作する X 線回折格子はライン状線幅およびスリット幅がおおよそ数 μm であるので、フォトレジスト材、照射時間、現像時間の選択にはかなり綿密な検討が必要になった。しかし、もう一つのクリアすべき課題も残された。本実験で得られたレーザー解析が示すように、ライン状マイクロ PMMA 柱配列の断面は変調台形である。これらの形状は照射時間および現像時間に依存しなく、他の要因が推測された。



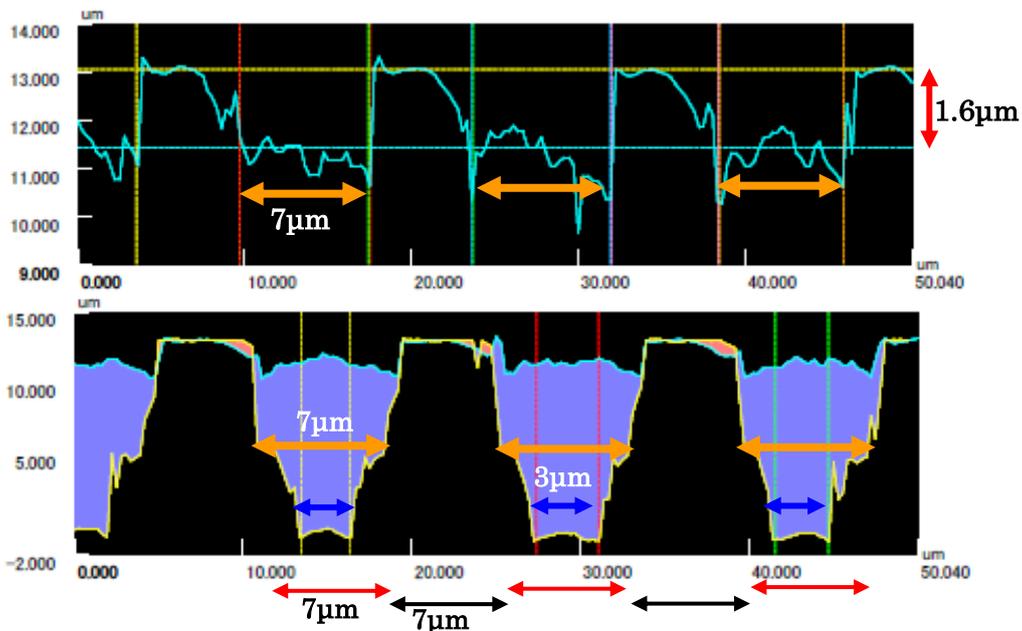
本実験で使用された高輝度 X 線用の X 線フォトマスクは田口電機工業で作製された。この X 線フォトマスクに描画された Au 製マイクロパターンの構造特性が変調台形の起因であることが判明した。上図の左側はマイクロSCOPE、右側はレーザー顕微鏡による X 線フォトマスクの 2 次元撮像を示す。上図の転写パターンのマイクロ構造特性を評価するために、LIGA 工程の Au めっき直前における現像済フォトレジストのレーザー解析を行った。下図では、G0-7 μm 型マイクロ構造配列のおおよそのピッチ（約 14 μm ）は確認できるが、PMMA 柱の断面形状はかなり歪んだ台形を示す。また、

マイクロ細孔壁の斜面も直線的でない。この柱上部は約 $5.5\mu\text{m}$ 、細孔底部は約 $4\mu\text{m}$ 、ライン状のマイクロ細孔の深さは約 $13\mu\text{m}$ である。



この現像済フォトレジストを使用して、LIGA・Au めっき処理によりX線フォトマスクを試作した。高輝度X線の高い透過性を考慮して、X線フォトマスクに描画される数 μm サイズのライン状マイクロ細孔配列は Au めっきで铸造される。左図には、この Au めっきを行ったX線フォトマスクのレーザー顕微鏡撮像が示されている。この撮像では、照射前フォトレジストと同様な2次元ライン状マイクロパターンが観測される。

左図の転写パターンのマイクロ構造特性を評価するために、この Au めっき済フォトレジストのレーザー顕微鏡によるマイクロ構造解析を行った。下図の上段は、左図中に表示されているレーザー軌跡に沿ったレーザー解析を示す。この解析では、Au 製マイクロパターンは表面でのレーザー計測になる。GO-7 μm 型マイクロ構造配列のおおよそのピッチ (約 $14\mu\text{m}$) は確認できるが、フォトレジストの PMMA 柱と Au 製マイクロ柱との高さの差は約 $1.6\mu\text{m}$ である。従って、X線フォトマスクのライン状 Au 製マイクロ柱は約 $12\mu\text{m}$ と推定される。下図の下段には、上記した様な Au めっき直前と直後とに計測されたレーザー解析結果を2重表示が示されている。このX線フォトマスクにおける Au 製マイクロ柱の断面形状は、かなり変調した逆さ台形であることが推定される。



高輝度X線は、この Au 製逆さ台形の形状に応じた照射量 (mAh) で照射用フォトレジストに入射されることになる。従って、本実験結果が示すように、マイクロ細孔配列のレーザー解析は、変調した逆さ台形を示す。

5. 今後の課題

本研究は、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が主目的である。この技術開発のためには、3種類（G0、G1、G2型）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。昨年度からスタートした産業技術総合研究所と田口電機工業との本共同術開発では、シンクロtron光・高輝度X線の光特性を利用するLIGA微細加工（SL-LIGA）に基づくG0型X線回折格子の製作条件を調べてきた。本実験では、Au製マイクロパターンをもつG0-7 μ m型X線回折格子を試作するために必要なフォトレジストの実験条件（高輝度X線の照射量、現像時間etc）を調べてきた。今回の実験によって、この試作条件に関する程度の情報は収集できた。しかし、本実験と併行して行っている現有のUV照射装置の光学系改造はまだ本試作研究に関しては十分でないので、さらにこの光学系の改造研究も重要な課題になった。今後、本プロジェクトに求められる数ミクロンのライン状マイクロスリット幅をもつ高輝度X線照射用の高質なX線フォトマスク製作の技術開発を行っていく。ただし、田口電機工業でこれまで実施してきたLIGA工程におけるAuめっき用のスリット幅は約20 μ m以上であったが、本実験により約7 μ mまでに改善された。従って、今後も、数ミクロンサイズのマイクロスリット幅の高質なX線フォトマスクの作製に向けて技術開発研究を継続していく。

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：2019年8月）