



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：1709081R

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 (II)

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

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G0-7 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により、高輝度X線の照射量、フォトレジストの厚さおよび現像時間(相関因子)はライン状G0-7 μ m型マイクロパターンの形成に大きく影響することが、明らかになった。特に、これらの相関因子により、これらのマイクロパターンはライン状から蛇行状へ相転移した。

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 50 μ m thickness were used at the present investigations. It was found that the irradiated high-bright X-rays, the thickness and developing time of the irradiated photo-resists largely affect the micro-patterns of G0-7 μ m type. Especially, these micro-patterns showed the structural phase-transition from a line-state to a snake-one.

2. 背景と目的

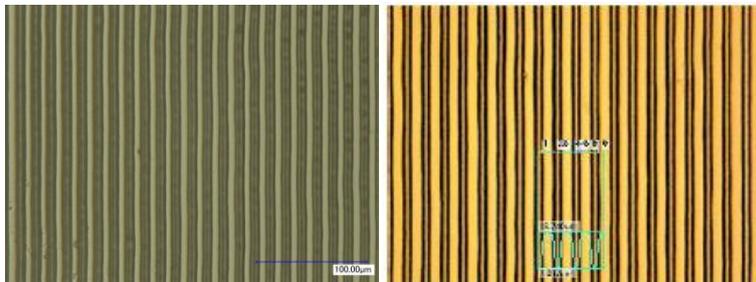
2008年から2016年まで、田口電機工業は、九州シンクロトロン光研究センター(佐賀LS)のBL09ビームラインを利用して、シンクロトロン光からの高輝度X線(SL)および市販の高出力水銀灯による紫外線(UV)を使用した深刻X線リソグラフィーによるLIGA微細加工(SL-LIGA、UV-LIGA)の技術開発を実施してきた。平成21~23年度には国の支援を受けて、LIGA微細加工に使用する各種の関連装置系を整備し、本格的な微細加工の技術開発研究を展開している。平成28年度から、産業技術総合研究所(総括研究代表者・三澤雅樹 主任研究員)と田口電機工業との共同研究による「九州シンクロトロン光研究センターでの高精度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、マイクロ細孔を鋳造している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

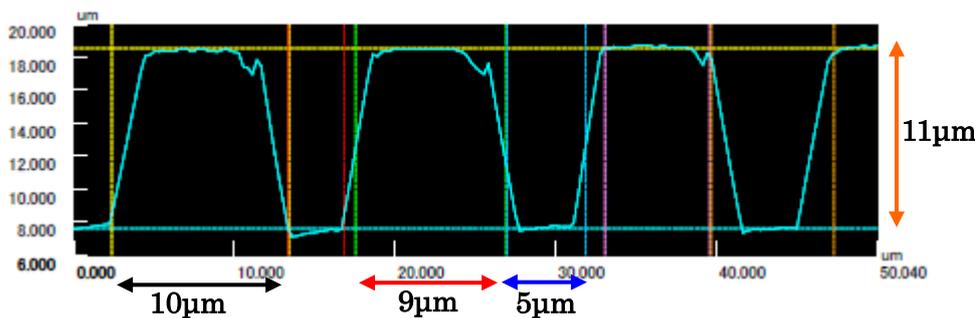
本研究の主目的であるG0-7 μm 型X線回折格子の試作のために、佐賀LSの高輝度X線を利用して各種の照射実験を行った。特に、本実験では、使用するフォトレジストへの高輝度X線の照射量および照射済フォトレジストの現像時間とこのマイクロパターン構造仕様との相関を調査した。以下には、代表的な4つの照射・現像済フォトレジスト(試料;A, B, C, D)に関する解析結果が示されている。ただし、同一のX線フォトマスクが使用されている。



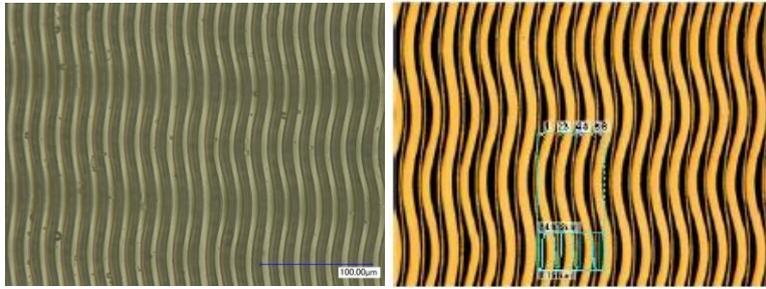
左図の左側には、試料Aのマイクロスコープで撮影されたG0-7 μm 型ライン状マイクロパターンが示されている。右側には、このフォトレジストのレーザー顕微鏡で観測されたマイクロパターン撮影が示されている。この撮影の青線は、照射・現像済フォトレジスト上をスキャンするレーザー軌跡(水平方向)

を表す。この撮影には、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。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て、厚さは約47 μm であった。この実験での、高輝度X線の照射量は94mAhで、照射済フォトレジストの現像時間は30分であった。これらの撮影はライン状マイクロパターンを示す。

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、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 型ライン状マイクロ構造配列のピッチ(約14 μm)は確認できる。



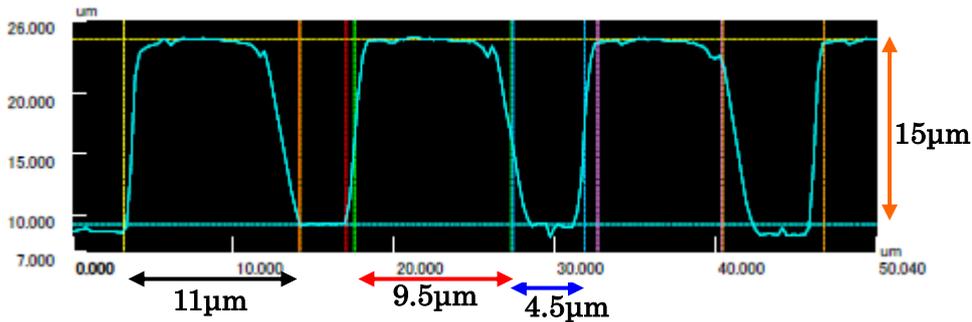
しかし、PMMA柱の断面形状は矩形ではなくわずかに歪んだ台形を示す。この柱上部は約7 μm である。また、マイクロ細孔の深さは約11 μm である。



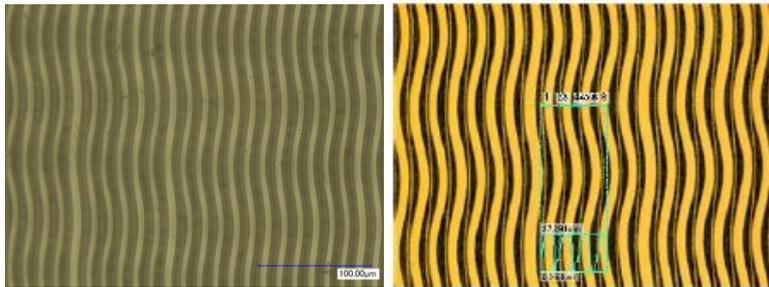
左図の左側には、試料Bのマイクロスコップで撮影された G0-7µm 型マイクロパターンが示されている。右側には、このフォトレジストのレーザー顕微鏡で観測されたマイクロパターン撮像が示されている。この照射用フォトレジストは硬質ガラス基板上に塗布されていて、

厚さは約 47µm であった。この実験での、高輝度 X 線の照射量は 72mAh で、照射フォトレジストの現像時間は 40 分であった。しかし、これらの撮像は、ライン状ではなく蛇行上のマイクロパターンを示す。

上図の蛇行状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。下図には、レーザー軌跡に沿ったレーザー解析の詳細が示されている。G0-7µm 型ライン状マイクロ構造配列のピッチ (約 14µm) は確認できるが、PMMA 柱の断面形状は非対称の台形を示す。この柱上部は約 8µm で、マイクロ細孔の深さは約 15µm である。

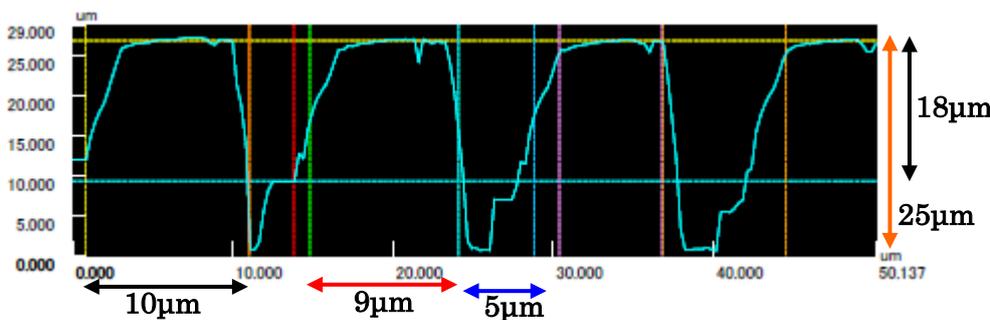


この柱上部は約 8µm で、マイクロ細孔の深さは約 15µm である。



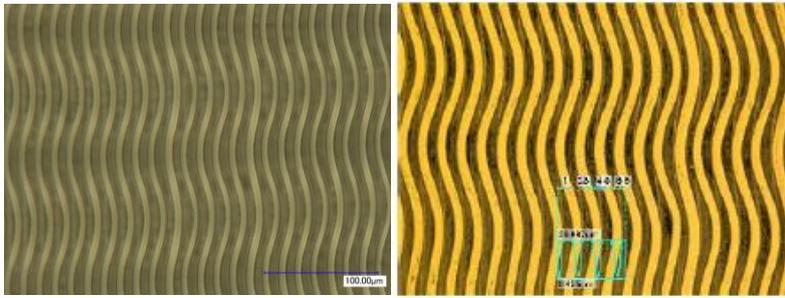
左図の左側には試料Cのマイクロスコップで撮影された G0-7µm 型ライン状マイクロパターン、右側にはこのフォトレジストのレーザー顕微鏡で観測されたマイクロパターン撮像が示されている。この照射用フォトレジストは、無電解 Ni がコートされた硬質ガラス基板上に塗布されていて、厚さは約 50µm であった。この実験での、高輝度 X 線の照射量は 93mAh で、照射フォトレジストの現像時間は 50 分であった。これらの撮像も、ライン状ではなく蛇行上のマイクロパターンを示す。

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、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レーザー解析を示す。G0-7µm 型マイクロ構造配列のおおよそのピッチ (約 14µm) は確認できるが、PMMA 柱の断面はかなり歪んだ形状を示す。この柱上部は約 6µm で、マイクロ細孔の深さは約 25µm である。しかし、



これらの形状はかなり周期性を示す。これは、G0-7µm 型のライン状マイクロ配列が少し傾斜していることを示唆する。ただし、青直線で表

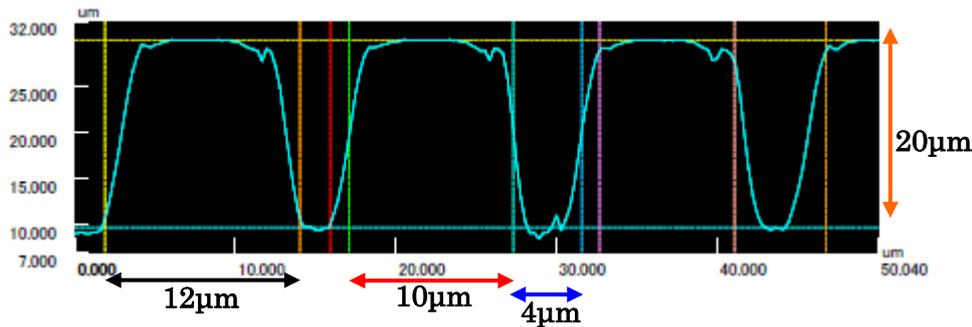
示された深さ約 18~25µm 付近には、小さなステップが観測される。



左図の左側には試料Dのマイクロスコップで撮影された G0-7µm 型ライン状マイクロパターン、右側にはこのフォトリソのレーザー顕微鏡で観測されたマイクロパターン撮像が示されている。この照射用フォトリソは、無電解 Ni がコートされた硬質ガラス

基板上に塗布されていて、厚さは約 49µm であった。この実験での、高輝度 X 線の照射量は 92mAh で、照射フォトリソの現像時間は 40 分であった。これらの撮像も、ライン状ではなく蛇行上のマイクロパターンを示す。

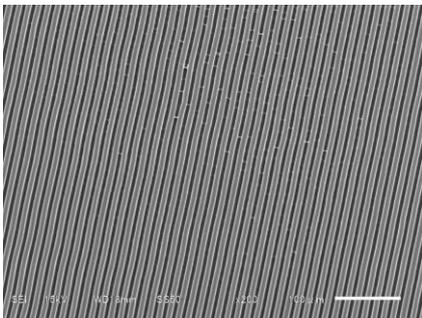
上図の転写パターンのマイクロ構造特性を評価するために、この現像済フォトリソのレーザー顕微鏡によるマイクロ構造解析を行った。下図は、レーザー軌跡に沿ったレーザー解析を示す。G0-7µm 型マイクロ構造配列のおおよそのピッチ (約 14µm) は確認できるが、PMMA 柱の断面は



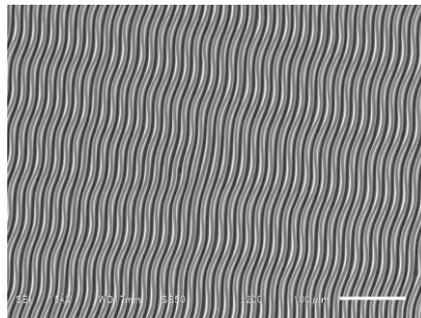
わずかに歪んだ台形を示す。しかし、マイクロ細孔側面は少し滑らかである。この柱上部は約 8µm で、マイクロ細孔の深さは約 20µm である。従って、試料CとD

とのレーザー解析が示すマイクロ細孔側面のパターンの相違は、現像時間の差から生じていることが推測できる。

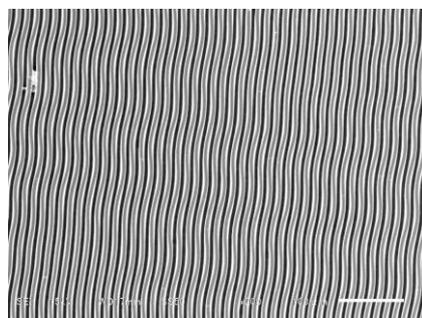
試料A



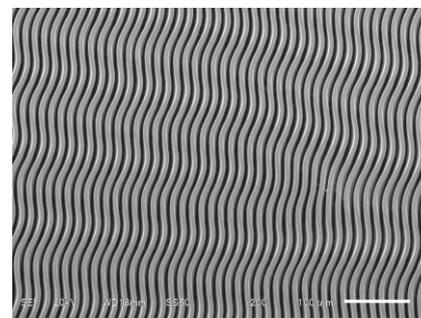
試料B



試料C



試料D

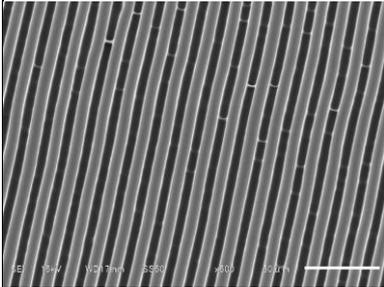


本プロジェクトの G0 型 X 線回折格子の試作研究に関して、ライン状マイクロパターンは通常の LIGA 微細加工とは異なる物性特性を示すことが推測される。この事象を調べるために、上述した試料A、B、C、Dの走査電顕による3次元撮像 (SEM 画) を観察した。これらの結果が左図に示されている。左図は各試料における SEM 画である。いずれも、現像済フォトリソシート中央部の一部をスパッター装置により Au コートして撮られている。従って、これらの SEM 画から、G0-7µm 型ライン状マ

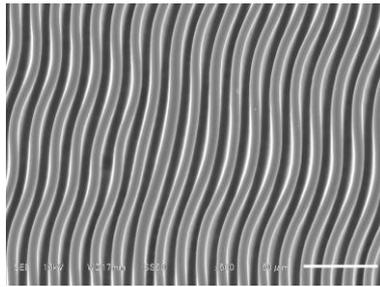
イクロパターンは、ライン状から蛇行状に変化 (転移) していることが確認できる。この転移は、それぞれの PMMA 製ライン状マイクロパターンに渡って誘起されている。特に、これらの蛇行状パターンは、それぞれのラインに沿った周期性と共に、セミマクロな協同的集団挙動も示す。この事象は、フォトリソシート中での PMMA ポリマー群の特異的な物性特性を示唆する。

これらの集団挙動を調べるために、上図の拡大した SEM 画が下図に表示されている。上述した様に、試料A、B、C、Dのレーザー解析は、それぞれわずかに歪んだ台形、非対称な台形、少し傾斜したパターン、滑らかな側面を持つ歪んだ台形を示した。

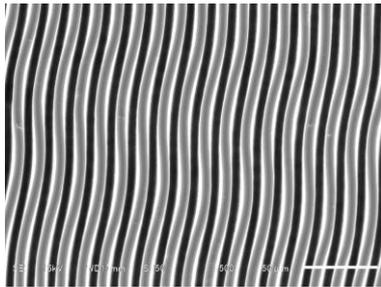
試料A



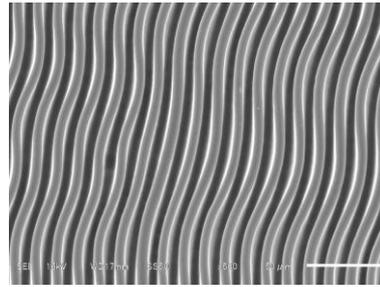
試料B



試料C



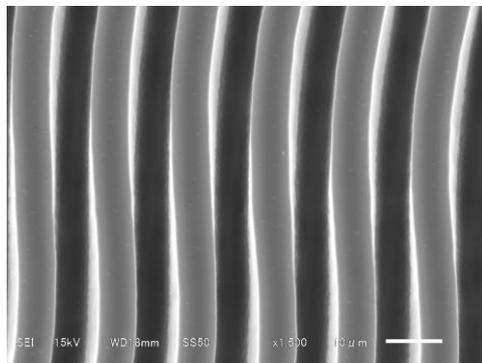
試料D



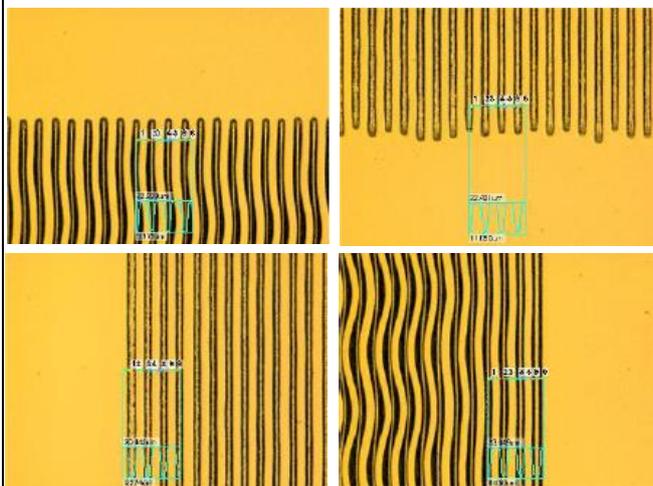
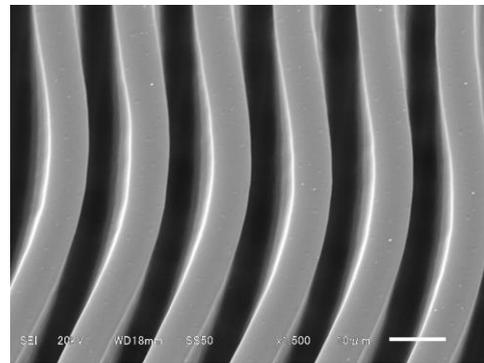
これらのミクロな構造の変化は、SEM 画では PMMA 製マイクロパターンの上部（黒灰色）と側壁（白色）で確認できる。特に、黒灰色と白色部の空間分布は、フォトレジスト内での PMMA マイクロライン群の協同的集団挙動を明らかにしている。この事象は、これらのマイクロライン群がセミマクロな構造変調（傾斜、ねじれ）を発現していることを示唆する。従って、本研究の主目的である高質な G0 型 X線回折格子の試作研究には、この様な PMMA 製ライン状マイクロパターンの協同的集団挙動を抑制する必要性が明らかになった。

下図には、試料CとDの拡大された SEM 画が示されている。これらの撮像から、G0 型 X線回折格子を作製するために必要な PMMA 柱ライン状マイクロパターンの構造特性が明らかになる。歪んだ台形状の断面をもつ次元マイクロスネイク（micro-snake）は、大きさの相違はあるけどねじれ現象が観測できる。このねじれ現象は、PMMA マイクロライン群の協同的集団挙動から誘起されることが推測される。従って、高質な G0 型 X線回折格子の製作には、この発現機構の解明が今後の研究課題になる。

試料C

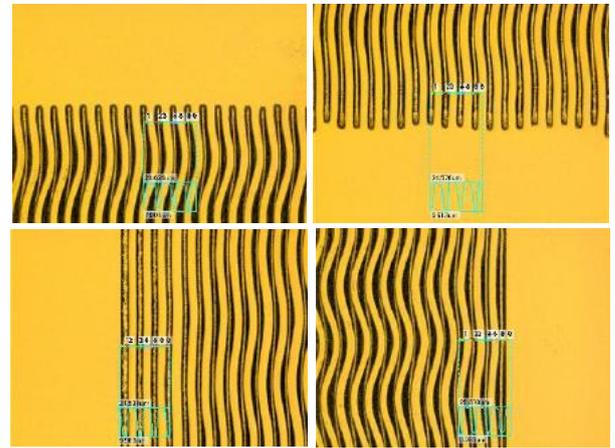


試料D



この次元マイクロスネイクの特異的な協同的集団挙動は PMMA 柱ライン状マイクロパターンの物性特性に関係することが考えられる。左図には、本研究で試作した G0 型 X線フォトマスクのマイクロパターンが等倍転写された試料Cのレーザー顕微鏡によるマイクロパターン撮像が示されている。本実験で使用した X線フォトマスクでの G0 型マイクロパターンは約 20x20mm の矩形領域に描画されている。上段の左側は上縁、右側は下縁、下段の左側は左縁、右側は右縁におけるマイクロパターンである。

右図には、試料Dのレーザー顕微鏡によるマイクロパターン撮像が示されている。試料Cと同様に、上段の左側は上縁、右側は下縁、下段の左側は左縁、右側は右縁におけるマイクロパターンである。従って、試料CとDの撮像は、ライン状マイクロパターンの協同的な集団挙動の形成プロセスの情報を与える。特に、G0型マイクロパターン領域での左右縁部には、一次元マイクロスネイクではなく、ライン状マイクロパターンが観測される。このようなパターン変化は、高質なG0型X線回折格子を製作する技術開発の指針を与えることが推測される。



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、シンクロトン光・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。

本実験で得られたマイクロスコープとレーザー顕微鏡による2次元マイクロパターン撮像およびSEM画は、G0-7 μm 型マイクロパターンがライン状から蛇行状に転移していること示した。この形状変化は、高輝度X線の照射量と照射済フォトレジストの現像時間にかかなり相関している。蛇行状マイクロパターンは、それぞれのラインに沿った周期性と共に、セミマクロな協同的集団挙動も示す。従って、本研究の主目的である高質なG0型X線回折格子の試作研究には、この様なPMMA製ライン状マイクロパターンの協同的集団挙動の発現機構を明らかにする。また、本研究で試作したG0-7 μm 型X線フォトマスクに描画されたマイクロパターンは、約20x20mmの矩形領域でのAu製のマイクロ構造の高質化が必要であった。従って、佐賀LSでの照射実験と併行して、現有のUV照射装置の光学系改造も継続する。

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：2019年8月）