



# 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：1807054R

B L 番号：BL09

(様式第 5 号)

実施課題名

LIGA 微細加工による位相コントラスト X 線システムの  
X 線回折格子製作の技術開発 (II)

Technical Development of the X-ray Grating Lattices  
for the phase-contrast X-ray examining devices  
by the LIGA micro-machining. (II).

日高 昌則<sup>1</sup>、三澤 雅樹<sup>2</sup>、安本 正人<sup>3</sup>、大石明広<sup>1</sup>、常葉信生<sup>1</sup>、  
横尾侑典<sup>1</sup>、水上絵梨香<sup>1</sup>、小林 和矢<sup>1</sup>

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 HIDAKA<sup>1</sup>, Masaki MISAWA<sup>2</sup>, Masato YASUMOTO<sup>3</sup>,  
Akihiro OISHI<sup>1</sup>, Nobuo TOKIWA<sup>1</sup>, Ryo SAKAI<sup>1</sup>,  
Yusuke YOKOO<sup>1</sup>, Erika MIZUKAMI<sup>1</sup>, Kazuya KOBAYASHI<sup>1</sup>

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

本研究では、シンクロトロン光・高輝度 X 線および高出力紫外線を利用する微細加工技法(SL-LIGA、UV-LIGA)を使用して、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 G0 型 X 線回折格子の試作研究と、市販の管球型 X 線源から放出される X 線の空間的な分散性を制御するための G2 型 X 線回折格子・製作技法の開発研究を行った。高輝度 X 線の光特性を利用して、G0 型 X 線回折格子用の X 線フォトマスクに描画されたマイクロライン配列(外形;約 20x20mm)は、平面状フォトレジストに等倍転写された。また、G2 型 X 線回折格子の製作開発では、X 線フォトマスクのマイクロライン配列(外形;約 20x200mm)は、湾曲状フォトレジストに等倍転写された。露光・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た。G0 型 X 線回折格子の試作では、G0-7 $\mu$ m 型回折格子の高質なライン状マイクロライン配列が得られた。また、G2 型 X 線回折格子・製作の技術開発では、等倍転写された湾曲状フォトレジストのマイクロライン配列は管球型 X 線源からの放出 X 線の分散性を制御することが明らかになった。

In the present investigations, the X-ray diffraction gratings of G0-type and G2-type, which are used at a Phase-contrast X-ray examining device, were made with the LIGA micro-machining by using the high-bright X-rays of synchrotron radiations (SL-LIGA), in addition to the high-power ultraviolet rays (UV-LIGA). The transcribed patterns of micro-line array were analyzed with an ordinary microscope, a laser-microscope and a scanning electron microscope. It was found that the G0-7 $\mu$ m diffraction grating were high-quality. It was also found that the slightly bended G2-type diffraction grating gives a possibility to control a spatial dispersion of the incident X-rays emitted from an ordinal X-ray source of X-ray tube.

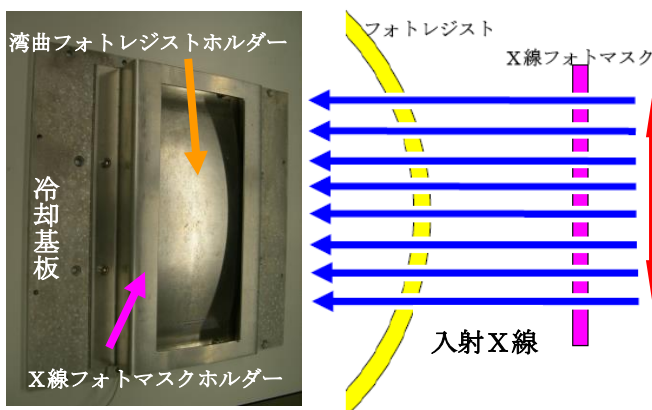
## 2. 背景と目的

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線を使用した深刻X線リソグラフィによる LIGA 微細加工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・つくばセンター(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を行っている。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)の試作が極めて重要である。つくばセンターはG1とG2型X線回折格子の試作、田口電機工業はG0型X線回折格子の試作を担当している。これまで、田口電機工業は佐賀LS・BL09ビームラインのシンクロトロン光・高輝度X線を使用するLIGA微細加工(SL-LIGA)および高出力の紫外線(UV)を使用するLIGA微細加工(UV-LIGA)に基づくG0型X線回折格子の製作条件を調べてきた。今年度は、これまでの高質なG0型X線回折格子の試作研究に併行して、つくばセンターが担当しているG2型X線回折格子の製作条件も調査する。本研究では、G0型X線回折格子の試作(実験1)と、管球X線の分散性を制御するG2型X線回折格子の構造仕様に関する技術開発(実験2)を行う。

本プロジェクトのX線回折格子・マイクロパターンのマイクロ構造の線幅、スリット幅、ピッチ、Au製部高さに関するおおよその構造仕様は、G0-7 $\mu$ m型では(7 $\mu$ m、7 $\mu$ m、14 $\mu$ m、30 $\mu$ m)、G2型では(4 $\mu$ m、4 $\mu$ m、8 $\mu$ m、30 $\mu$ m)である。3種類のX線回折格子のライン状マイクロパターンは、Au製めつき部とPMMA製部とのマイクロライン配列で形成される。通常、G1とG2は、マイクロラインの線幅とスリット幅の構造仕様からMEMS技法で作製される。しかし、G0とG2に関しては、Au製部の高さ(約30 $\mu$ m)からLIGA技法での作製が要請される。また、本X線検査システムの実用化装置では、G2型X線回折格子のパターンサイズは約50x(200～300)mmが必要であり、水平方向のビームサイズ;約300mmをもつBL09ビームラインの光特性が期待される。

## 3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

LIGAによるG0型X線回折格子の試作研究(実験1)およびG2型X線回折格子の技術開発研究(実験2)を行った。高輝度X線の照射用フォトレジストは、ガラスやカプトンフィルム基板に塗布されている。本実験では、フォトレジスト溶剤から作製したシート状フォトレジストとフィルム状のドライフォトレジスト(ドライフィルム)を使用した。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。実験1では、G0型X線回折格子のマイクロパターンを描画しているX線フォトマスクは、ガラス基板のフォトレジストに密着固定される。

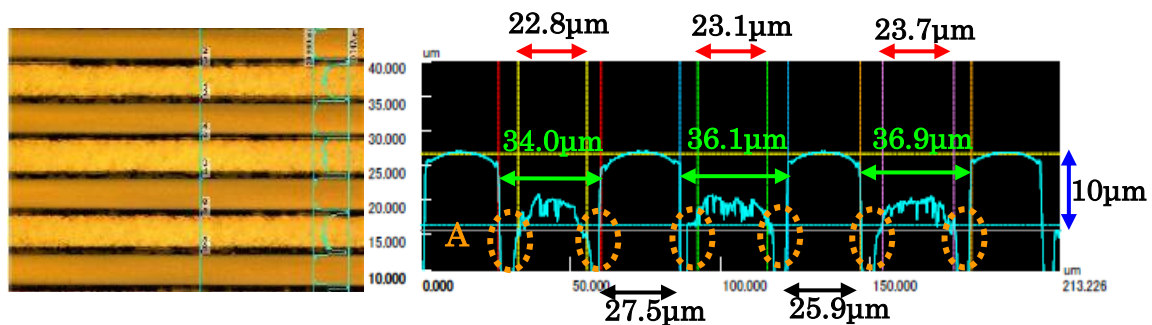


このX線フォトマスクは、これまでの実験で使用した同一のG0-7 $\mu$ m型X線フォトマスクである。実験2では、X線スキャナー上の冷却試料ホルダーに設置されるX線フォトマスク&フォトレジストホルダーは簡易的に改造された。右図はこの改造ホルダーを示す。この照射実験では、ドライフィルムは鉛直方向に湾曲したアルミニウム(Al)製基板ホルダーに設置される。この実験の詳細は、(4-2)項で後述する。

BL09ビームラインでの入射X線(鉛直方向のビーム幅;約10mm)の高さは固定されている。本実験では、X線フォトマスク&フォトレジストホルダーを上下駆動(上図の赤色矢印方向)することにより、X線フォトマスクの2次元マイクロパターンがフォトレジストに等倍転写される。実験1では、このAl製フォトレジスト基板は入

射X線に対して垂直面内に設置されている。実験2では、上図に示されているように、ドライフィルムは曲率半径；約 250mm の Al 製基板の上にセットされている。従って、X線フォトマスク上のマイクロパターンは、フォトレジストの湾曲に応じて僅かに傾斜して転写される。この傾斜パターンが G2 型 X線回折格子の製作条件に関する情報を与える。

下図は、実験2に使用した G2 型回折格子のテスト X線フォトマスクを示す。左側はレーザー顕微鏡によるマイクロスコープ撮像（レーザー・マイクロスコープ撮像）、右側はレーザー解析結果である。このマイクロスコープ撮像の中央部の垂直青線は、レーザー解析でのレーザー光のスキャン方向を表示している。このスキャン方向に沿って、レーザー解析が行われる。右側図の赤矢印の領域は Au めっき部の最上縁を表す。このマイクロライン配列は、PMMA 製上縁の幅（PMMA 線幅）；約 26~28 $\mu\text{m}$ 、PMMA ライン間の細孔底部に形成された Au めっき製ライン幅（Au 線幅）；約 23~24 $\mu\text{m}$  をもつ。このフォトレジスト厚さは約 25 $\mu\text{m}$  であるので、Au めっき柱の高さは約 18.0~19.5 $\mu\text{m}$  であった。ただし、図中の橙色の“A”および“点線部”に関しては、(4-2) 項で後述する。なお、本実験で使用した X線フォトマスクは田口電機工業で作製された。

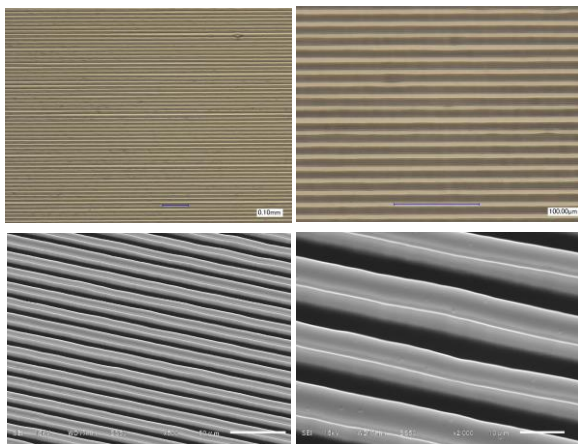


X線フォトマスクに描画されたライン状マイクロパターンが転写されたフォトレジストとドライフィルムにおける各種の LIGA 処理工程(現像、メッキ etc)およびこれらの画像解析はマイクロスコープ、レーザー顕微鏡および走査電子顕微鏡 (SEM) は、田口電機工業で行った。

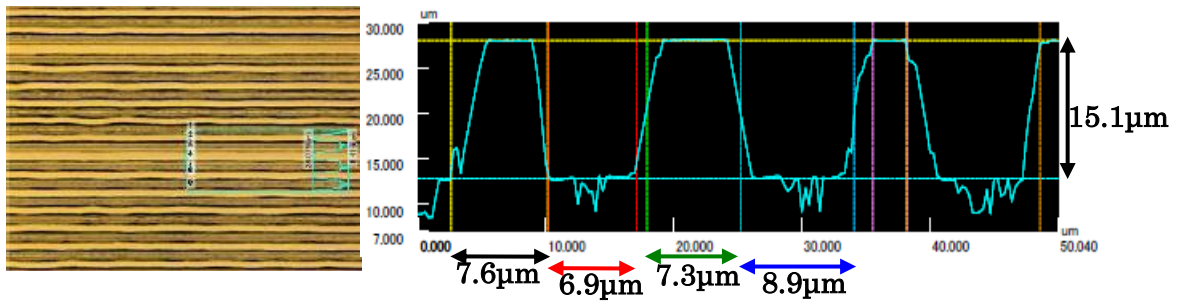
#### 4. 実験結果と考察

##### 4-1. G0 型 X線回折格子の試作

G0-7 $\mu\text{m}$  型回折格子のライン状マイクロパターンと高輝度 X線による露光・総電流量と現像時間との相関を調べるために、同一フォトレジストに異なる総電流量の照射を行い、照射後の熱処理工程を経て敏速に現像処理を行った。この方法による各種の実験を実施したが、左図には露光・総電流量；60 mAh、現像時間；15min で得られた G0-7 $\mu\text{m}$  型 X線回折格子・マイクロパターンのマイクロスコープ撮像(上段)、走査電顕による SEM 画(下段)が示されている。ただし、SEM 画は試料を 15 度傾けて撮られている。これらの撮像は G0-7 $\mu\text{m}$  型のライン状マイクロライン配列を示すが、これらの PMMA 製マイクロラインは局部的に僅かに歪んでいる。

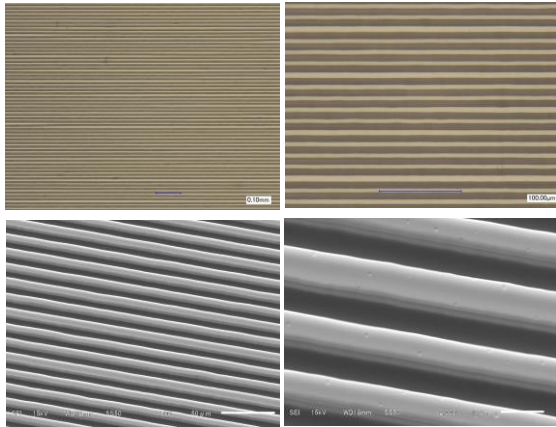


下図には、上図の G0-7 $\mu\text{m}$  型ライン状マイクロパターンのレーザー・マイクロスコープ撮像(左側)とレーザー解析(右側)が示されている。これらの PMMA 製マイクロライン断面はかなり非対称的な台形を示す。左側から第一ピッチの PMMA 製マイクロライン底部；約 7.6 $\mu\text{m}$ 、細孔底部；約 6.9 $\mu\text{m}$ 、第二ピッチのマイクロラインの変曲点位置での幅；約 7.3 $\mu\text{m}$ 、隣接マイクロラインの変曲点間幅；約 8.9 $\mu\text{m}$ 、マイクロライン細孔深さ；約 15.1 $\mu\text{m}$  であった。この照射・現像済フォトレジストの厚さは約 19 $\mu\text{m}$  であるので、残留フォトレジストの厚さは約 4 $\mu\text{m}$  である。

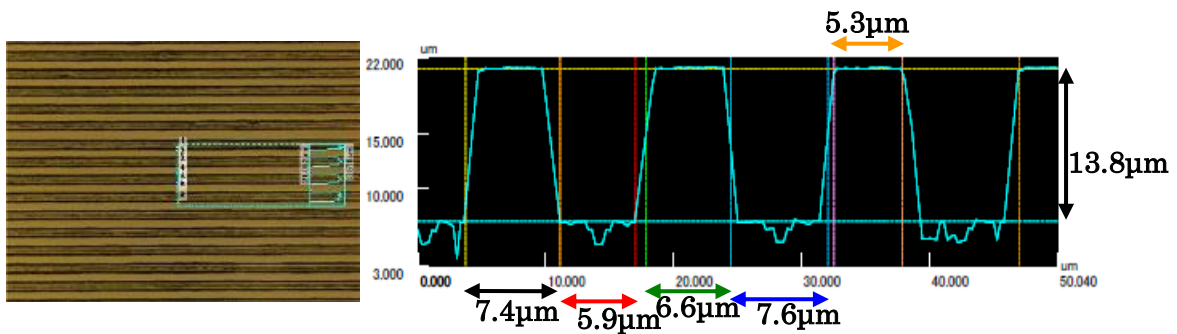


上図のレーザー・マイクロSCOPE撮像では、マイクロパターンは局部的にライン状から僅かな変動が観測される。この事象は、PMMA 製マイクロラインの軟化を示唆する。従って、高輝度X線の

露光量を増加して、PMMA 製マイクロラインの硬質化を調べた。左図には露光・総電流量；80 mAh、現像時間；15min で得られた G0-7 $\mu$ m 型X線回折格子・マイクロパターンのマイクロSCOPE撮像（上段）、走査電顕によるSEM画(下段) が示されている。ただし、SEM画は試料を15度傾けて撮られている。これらの撮像は、高質なG0-7 $\mu$ m型のライン状マイクロライン配列を示す。従って、これらのPMMA製マイクロラインの硬質化は、露光量に依存することが確認された。



下図には、上図のG0-7 $\mu$ m型ライン状マイクロパターンのレーザー・マイクロSCOPE撮像（左側）とレーザー解析（右側）が示されている。レーザー・マイクロSCOPE撮像は、高質なマイクロライン配列を示す。また、これらのPMMA製マイクロライン断面はかなり対称的な台形を示す。左側から第一ピッチのPMMA製マイクロライン底部；約7.4 $\mu$ m、細孔底部；約5.9 $\mu$ m、第二ピッチのマイクロラインの変曲点位置での幅；約6.6 $\mu$ m、隣接マイクロラインの変曲点間幅；約7.6 $\mu$ m、第三ピッチのマイクロライン上縁部の幅；約5.3 $\mu$ m、マイクロライン細孔深さ；約13.8 $\mu$ mであった。この露光・現像済フォトリソグの厚さは約20 $\mu$ mであるので、残留フォトリソグの厚さは約6 $\mu$ mである。



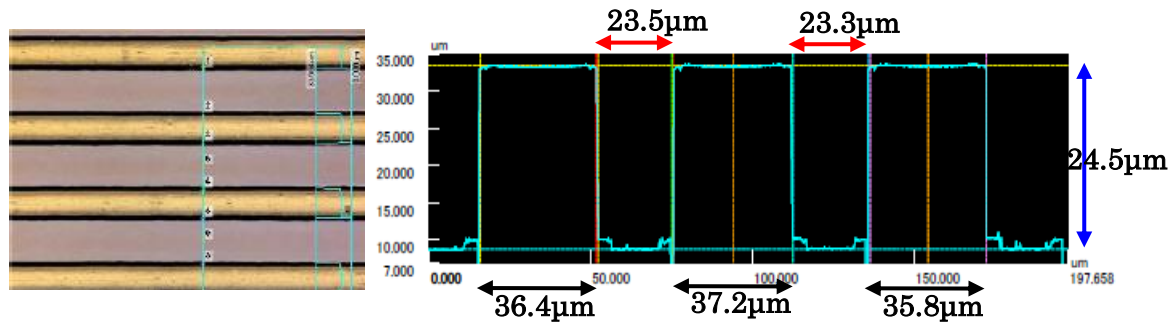
従って、実験1により、G0-7 $\mu$ m型回折格子のPMMA製マイクロライン配列の高質・硬質化はかなり入射高輝度X線の露光・総電流量に依存することが明らかになった。しかし、マイクロライン細孔底部の残留フォトリソグは他の要因に誘起されていることが、推測される。

#### 4-2. G2型X線回折格子の構造仕様に関する技術開発

下図には、上図のG0-7 $\mu$ m型ライン状マイクロパターンのレーザー・マイクロSCOPE撮像（左側）とレーザー解析（右側）が示されている。前述したように、本X線検査システムでは実用型のX線源として市販の管球型X線発生装置が利用されるが、被写体のサイズに対応してG2型X線回折格子の受光面は約50x(200~300)mmが必要である。また、管球型X線源から放出されるX線の角度分散を考慮して、G2型X線回折格子は、約100~150cm曲率半径で作製されることが要請される。BL09

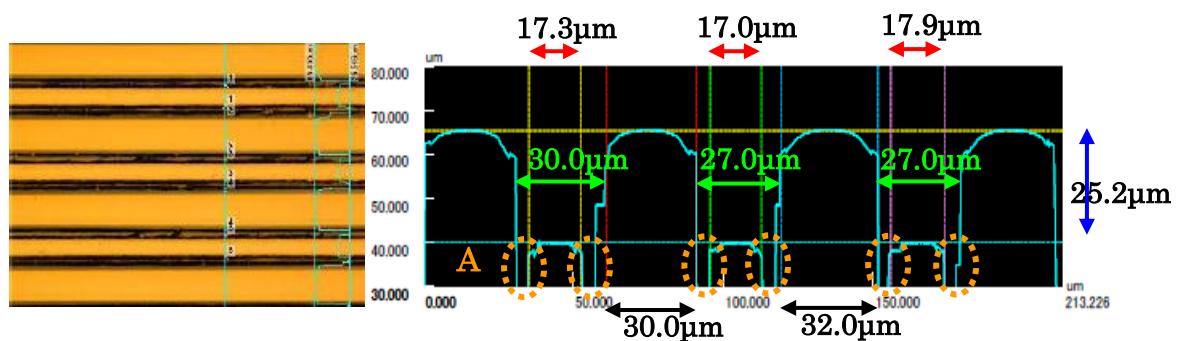
ビームラインの光特性を利用する広面積の G2 型 X線回折格子の製作条件を調べるために、本実験で使用した照射用フォトレジストとしてドライフィルム（厚さ；約 25 $\mu\text{m}$ ）が使用された。

下図は、G2 型回折格子のテスト X線フォトマスクのライン状マイクロパターンが転写された湾曲ドライフィルム上のレーザー・マイクロスコブ撮像（左側）とレーザー解析（右側）を示す。この転写マイクロパターンは、高輝度 X線の入射ビームライン（加速器の電子軌道面内）位置で測定された。このレーザー解析から、PMMA 製マイクロライン側壁はかなりの部分が垂直であり、高質な矩形形状のマイクロライン配列が観測される。露光・総電流量は、約 40mAh、現像時間は 18min である。



計測された隣接する PMMA 製マイクロライン間の細孔幅（約 23~24 $\mu\text{m}$ ）は、実験 2 で使用したテスト X線フォトマスクの PMMA ライン間の細孔底部に作製された Au めっき上縁部；約 23~24 $\mu\text{m}$  に対応している。この露光・現像済フォトレジストの厚さは約 25 $\mu\text{m}$  であるので、残留フォトレジストはほぼ観測されない。

しかし、これらのマイクロライン細孔側壁の底部に関して、レーザー・マイクロスコブ撮像では黒色ライン部、レーザー解析では約 1 $\mu\text{m}$  高さのステップが観測される。これらのマイクロライン細孔の両側壁底部におけるステップ・ライン状残留フォトレジストの形成要因を調べた。実験 2 では、市販の UV フォトマスクに描画されたマイクロパターンは、自作の UV 露光装置を使用して X線フォトマスク製作用のフォトレジストに転写された。この UV フォトマスクのマイクロライン配列は、Cr 製ライン幅；40 $\mu\text{m}$ 、ライン間のスリット幅；20 $\mu\text{m}$  のピッチで高精度に描画されている。下図には、Au めっき前の露光・現像済フォトレジストで測定したライン状マイクロパターンのレーザー・マイクロスコブ撮像およびレーザー解析が示されている。PMMA 製マイクロライン幅は約 30~32 $\mu\text{m}$ 、隣接マイクロライン間の細孔底部の幅は約 17~18 $\mu\text{m}$  である。また、この露光・現像済フォトレジストの厚さは約 25 $\mu\text{m}$  であるので、残留フォトレジストは観測されない。テスト X線フォトマスクは、この露光・現像済フォトレジストの Au めっき工程を経て作製された。

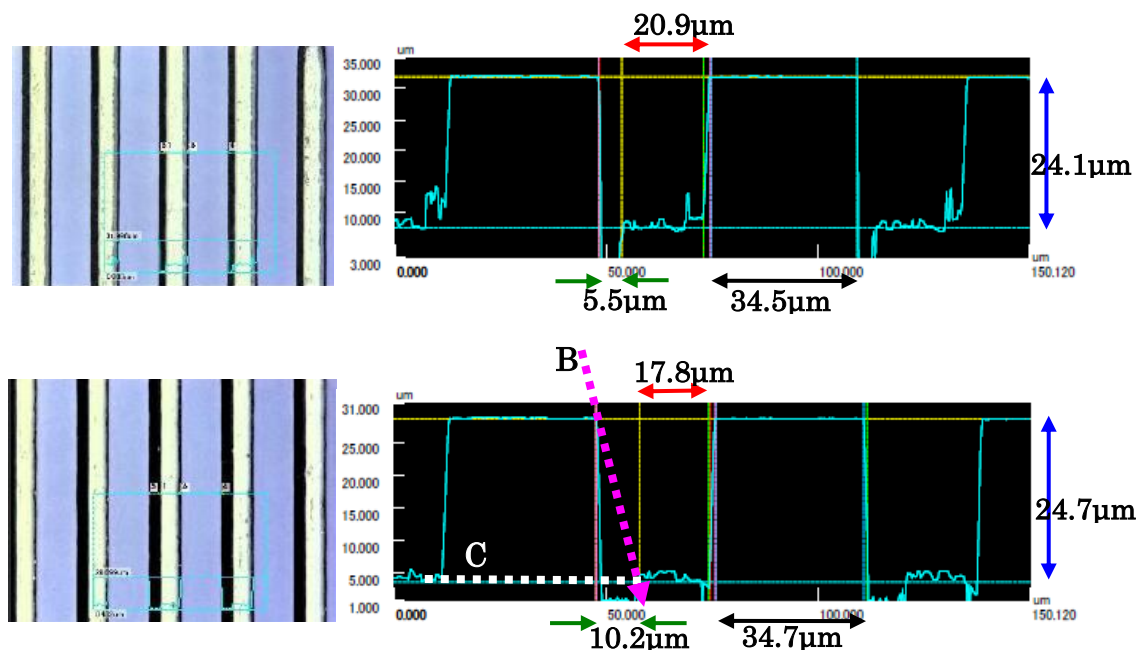


従って、UV フォトマスクと上図で計測されたマイクロラインの構造仕様は、かなりの相違が確認される。上図の橙色点線で表示された“A 領域”では、フォトレジスト表面からの反射レーザー光はレーザー顕微鏡に再入射してなく、PMMA 製マイクロラインの側壁は僅かに傾斜していることが明らかになった。A 領域での傾斜は水平距離で約 4~6 $\mu\text{m}$  になる。従って、テスト X線フォトマスクでの Au めっきの一部は、PMMA 製マイクロラインの傾斜側壁にもコートされている。本実験で作製された G2 型回折格子用のテスト X線フォトマスクに関して、Au めっき製マイクロラインは僅かに逆台形の断面を示すことが明らかになった。

2008 年から佐賀 LS・BL09 ビームラインで実施した各種の LIGA 微細加工の実験で、X線フォトマスクのマイクロパターンを描画している Au めっき製部の高さは約 15 $\mu\text{m}$  以上が必要であることが確認された。従って、入射ビームライン位置で測定された湾曲ドライフィルム上の PMMA マイクロ

ライン間の細孔（幅；約 23~24 $\mu\text{m}$ ）は、テストX線フォトマスクの高さが約 15 $\mu\text{m}$  以上の Au めっき部（幅；約 23~24 $\mu\text{m}$ ）から形成されたことを示す。一方、約 15 $\mu\text{m}$  以下の Au めっき部では、高輝度入射X線は、ドライフィルムを透過して PMMA 製マイクロラインを形成する。

実験 2 では、露光用ドライフィルムは、鉛直方向に湾曲された Al 製基板（曲率半径；約 250mm）上にセットされている。従って、Al 製平板窓枠（X線フォトマスクホルダー）に固定されたテストX線フォトマスク上のライン状マイクロパターンは、ドライフィルムの湾曲面に転写される。下図には、高輝度X線の入射ビームラインから離れた位置で転写されたドライフィルム上の 2箇所でのライン状マイクロパターンが示されている。左側がレーザー・マイクロスコブ撮像、右側がレーザー解析である。これらのパターン計測は、レーザー顕微鏡の平面ステージにドライフィルムをセットして行われた。左右方向が鉛直方向（左側が入射X線ビームラインに近い低角位置）である。これらの転写マイクロパターンは、ドライフィルム上で入射ビームラインからそれぞれ 25mm（上段）、下段は 70mm（下段）での位置で測定されている。



上図のレーザー・マイクロスコブ撮像は PMMA 製マイクロラインの左側壁に黒色ラインを示している。この領域ではフォトレジスト表面からの反射レーザー光はレーザー顕微鏡に再入射していない。この事象は左側壁が傾斜していることを示唆する。レーザー解析では、これらの領域は 25mm 位置では約 5.5 $\mu\text{m}$ 、70mm 位置では約 10.2 $\mu\text{m}$  に対応する。70mm 位置（下段図）のレーザー解析から、この傾斜角度が得られる。図中のピンク矢印・B ラインは高輝度X線の入射方向を、白点線は鉛直方向を表す。B ラインと白点 C 線とがなす角度は、計測された PMMA 製マイクロラインの高さ；24.7 $\mu\text{m}$  より約 72.7 度になる。本X線検査システムでは、実用型のX線源として市販の管球型X線発生装置が利用される。従って、管球型X線源から放出されるX線の角度分散を考慮する必要がある。実験 2 では、この角度分散性を制御する G2 型X線回折格子の構造仕様に関する技術開発が主目的である。しかし、前述したように、実験 2 で使用したテストX線フォトマスクの Au めっき製マイクロラインは、僅かに傾斜した逆台形の側壁を示す。この側壁傾斜は、入射ビームライン位置と 70mm 位置とで計測された（PMMA 製マイクロラインの線幅+隣接マイクロライン間の細孔幅）総和の比較から C 線方向で約 2.5 $\mu\text{m}$  と算定した。これらの評価より、70mm 位置で測定されたマイクロライン細孔は、約 225mm の位置での集光点を与える。実験 2 で使用した Al 製ドライフィルム基板の曲率半径は約 250mm である。従って、湾曲ドライフィルムは、ライン状のマイクロライン細孔配列・マイクロ集光スリットをもつ G2 型X線回折格子の製作に有効であることが明らかになった。

## 5. 今後の課題

本研究では、SL-LIGA、UV-LIGA 技法による G0 型X線回折格子の試作研究（実験 1）および G2 型X線回折格子の技術開発研究（実験 2）を行った。実験 1 により、G0-7 $\mu\text{m}$  型回折格子の PMMA

製マイクロライン配列の高質・硬質化はかなり入射高輝度X線の露光・総電流量に依存することが明らかになった。しかし、マイクロライン細孔底部の残留フォトレジストは他の要因に誘起されていることが推測される。本実験で作製した G0-7 $\mu$ m 型回折格子用の X線フォトマスクは PMMA 製マイクロラインの側壁が僅かに傾斜していて、この傾斜は露光・現像フォトレジストの転写マイクロラインの影響を与えている。この傾斜は、実験 2 のテスト X線フォトマスクの Au めっき製マイクロラインの断面でも確認された。従って、この事象は、自作の UV 露光装置・光学系の大幅な変更を示唆する。また、実験 1 で得られた隣接マイクロライン間の細孔底部におけるかなりの残留フォトレジストは、現像手法の変更も要請する。実験 2 では、露光用フォトレジストとしてドライフィルムを使用した。特に、湾曲ドライフィルムは、ライン状のマイクロライン細孔配列・マイクロ集光スリットをもつ G2 型 X線回折格子の製作に有効であることが明らかになった。

従って、今後の研究課題として、高質な G0-7 $\mu$ m 型 X線フォトマスクおよび G2 型テスト X線フォトマスクを作製するために、新しい方式の UV 露光装置の利用を検討する。

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：2020 年 10 月)