

(様式第4号)

軟 X 線顕微鏡の開発に向けたレジスト感度のエネルギー依存性評価(2)

Sensitivity Measurement of Photo-Resists for Soft X-ray Microscopy (2)

五輪智子、高橋朋宏、篠原邦夫、鷲尾方一

Tomoko Gowa, Tomohiro Takahashi, Kunio Shinohara, Masakazu Washio

早稲田大学理工学研究所
RISE, Waseda University

1. 概要

早稲田大学のフォトカソード RF 電子銃システムを用いて生成される逆コンプトン散乱軟 X 線のエネルギーは、生体観測に有効な「水の窓」領域(300eV ~ 500eV 付近)を含み、軟 X 線顕微鏡の開発が期待されている。現在、フォトレジストを用いた高分解能軟 X 線イメージングを検討している。本実験では佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の軟 X 線ビームライン BL12 において、候補である Deep-UV 用フォトレジスト TDUR-P722 及び電子線レジスト ZEP520A, ZEP7000 の水の窓領域 X 線への感度特性とそのエネルギー依存性を評価した。(参考課題番号:081273N, 090309N)

A compact soft X-ray source via inverse Compton scattering using a photocathode RF-gun system has been developed at Waseda University. The energies of the generated X-rays are within “Water Window” region (around 300~500eV), which can be applied to biological observation such as a soft X-ray microscopy. We are developing high resolution soft X-ray imaging system with photo resists. Using the soft X-ray beam line BL12 of SAGA-LS, we have evaluated the photo sensitivity of a deep-UV photo resist TDUR-P722 and two EB resists, ZEP520A and ZEP7000 in the Water Window region. (Reference: 081273N, 090309N)

2. 背景と研究目的：

早稲田大学では、フォトカソード RF 電子銃を用いた応用実験として、逆コンプトン散乱を用いたコンパクトな軟 X 線源の開発を行っている^[1, 2]。生成される軟 X 線のエネルギーは「水の窓」と呼ばれるエネルギー領域 (250 ~ 500eV) を含んでおり、その領域では水の X 線吸収率が生体の構成要素である炭素や窒素などの吸収率に比べて極めて小さい(図 1)。そのため、脱水の必要がなく、生体細胞の観察が可能な軟 X 線生体顕微鏡への応用が期待されている。エネルギー可変性、準単色性、短パルス性といった逆コンプトン散乱の特徴も、生物学的な利用には有効である。

現在、我々は、軟 X 線生体顕微鏡の開発に向けて高分解能軟 X 線イメージングの研究を行っている。測定機器の性能によらずナノオーダーの測定を可能にするため、フォトレジストを利用したイメージングを検討しており、本実験の目的は SAGA-LS の軟 X 線利用材料分析ビームライン BL12 を用いて水の窓領域に対するレジスト感度を調査し、その照射エネルギー依存性について評価することである。

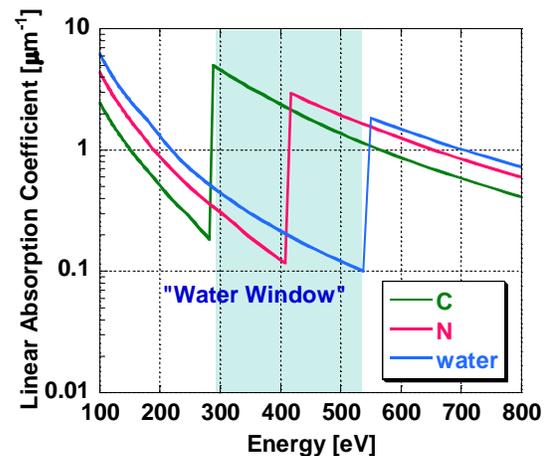


図1. 水の窓領域軟 X 線

3. 実験内容：

試料には、候補として検討している東京応化製の Deep-UV 用化学増幅型フォトレジスト TDUR-P722 (東京応化) と、電子線レジスト ZEP520A, ZEP7000 (日本ゼオン) を用いた。

TDUR-P722についてはレジストを12mm角のサイズに切り出したシリコンウエハ上にスピコート(2000rpm, 60秒)し、140 で90秒プレベークを行い、露光用試料とした。ZEP520AとZEP7000は同様にスピコート(4000rpm, 60秒)し、180で3分プレベークしたものを試料とした。

BL12の試料ホルダーに、試料とNiメッシュをマウントし、水の窓領域である250eV, 320eV, 400eVと参照用として1keVに分光したX線を照射した。照射フルエンスは、モニターしている金メッシュからの光電流量をもとに換算した。

露光後、TDUR-P722はNMD-3(東京応化)で室温にて65秒溶解現像し、超純粋でリンスした後、100 で60秒ポストベークを行った。ZEP520A、ZEP7000の現像処理は、早稲田大学に持ち帰ったのち、それぞれZED-N50及びZED-500(日本ゼオン)で1分間行った。現像後の試料は早稲田大学にてAFM(SII SPM-3000)で表面観察を行った。AFMによってレジストが現像された深さを計測することで、レジストの感度を評価した。

4 . 結果、および、考察：

TDUR-P722の250eVに対する感光閾値は約 $3.9E+12/mm^2$ ($16mJ/cm^2$)、400eVに対しては約 $3.3E+11photons/mm^2$ ($2.1mJ/cm^2$)、1keVに対しては約 $5E+11/mm^2$ ($8mJ/cm^2$)であることがこれまでの実験より分かっている。

(参照課題番号：081273N、090309N)

これらの結果より、照射X線のエネルギーによってレジストの感度が大きく変化することが分かり、この変化は、レジストのX線吸収率と二次電子量に依存しているのではないかと予想された。特に、水の窓領域はレジストの主要構成元素である炭素のK殻吸収端を含むため、大きな感度差が現れたものと考えられる。

今回の実験では、TDUR-P722の感度特性の再現性の確認と、電子線レジスト ZEP520A、ZEP7000の感度が同様にエネルギー依存性を示すのかを調査するため、照射実験を行った。照射X線のエネルギーは250eV, 320eV, 400eVを選択した。

それぞれの結果をまとめたものを表1に示す。表中の照射量はフルエンスから換算してジュールで表記した。それぞれのレジストについて、感度が照射X線エネルギーへ依存していることが分かる。3種のレジストすべてが、250eV, 320eV, 400eVの中で、320eVにおいて最も高い感度を示した。レジストの主要構成元素である炭素のK殻吸収端付近である320eVはレジストのX線吸収が最も大きいためだと考えられる。

Source	Sensitivity Threshold [mJ/cm^2]		
	TDUR-P722	ZEP520A	ZEP7000
250eV	~16	~14	~1.0
320eV	~1.5	~3.5	~0.26
400eV	~2.1	~6.5	~0.47

表1 . 各種レジストの水の窓領域への感光閾値

また、各種レジストの主要成分のX線吸収率を計算したところ、感度との対応が見られた。

5 . 今後の課題：

X線イメージング用にレジストを用いる際には、高い感度だけではなく、解像度や感光の再現性も重要になる。今後、電子ビーム等を用いた解像度評価等も行い、適切なレジストを選定したい。

6 . 論文発表状況・特許状況

Tomoko Gowa et. al., "Development of a Compact X-ray Source and Super-sensitization of Photo Resists for Soft X-ray Imaging", *J. Photopolymer. Sci. Tech.*, 22(3) (2009), 273-278

7 . 参考文献

[1] S. Kashiwagi, et al., *J. Applied Physics*, Vol.98, No.12, 15 Dec. 2005, pp123302 1-6

[2] Kazuyuki Sakaue, et al., *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 77, Issues 10-12, October-December 2008, Pages 1136-1141

8 . キーワード

・フォトカソードRF電子銃

レーザーをカソードに入射し、光電効果で発生した電子を、高周波(RF)電界で加速して電子ビームを得る。低エミッタンス、短バンチ、高エネルギーの高品質電子ビームを得られることが特徴である。

