

(様式第4号)

レジストを用いた水の窓 X 線撮像システムの構築 (2) Development of water window X-ray imaging system using resist materials (2)

大山 (五輪) 智子、坪倉 英裕、三浦 喬晴、鷺尾 方一
**Tomoko Gowa Oyama, Hidehiro Tsubokura,
Takaharu Miura, Masakazu Washio**

早稲田大学理工学研究所
RISE, Waseda University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

X 線顕微鏡の実現に向け、既存の X 線ディテクターでは実現困難なナノオーダーの分解能を持つ X 線撮像システムを構築する必要がある。本研究の目的は、微細加工に用いられるレジスト材を X 線感光材として用いることでナノオーダーの X 線イメージングを実現させることである。本実験では前回に引き続き、軟 X 線ビームライン BL12 を用いて、各種ナノ粒子の撮像を試みた。

(English)

The X-ray imaging system with nano-scale spatial resolution is required for the development of X-ray microscopy. Using high resolution resist materials as a detection layer for imaging has been studied to realize nano-scale X-ray imaging. In order to evaluate the imaging system, the X-ray imaging of several nano powders was attempted at BL12 of the SAGA-LS.

2. 背景と研究目的：

軟 X 線顕微鏡は、超高分解能と深い焦点深度を併せ持ち、さらには X 線の吸収差によって元素特定を可能にすることから、様々な分野から開発が期待されている。開発に向けて、既存の機器では困難な超高分解能の撮像を可能にするため、極微細加工に利用される高分解能レジストを利用したコンタクト露光イメージングを検討している。これまでにナノテクノロジー・ネットワークの支援を受け SAGA-LS の BL12 を使用させていただき、軟 X 線領域に高い感度を持つレジストを選定し、感度を評価してきた (課題：081273N, 090309N) [1]。また、レジストの X 線吸収率と感度には相関があり、レジストの主要構成元素である炭素や酸素の K 殻吸収が感度に大きく寄与することを確かめた (課題：090309N, 090540N) [2]。2010 年度前期にはナノ粒子の撮像を試み、実用化に向けての実証実験を行った (課題：100339N)。

軟 X 線領域の中でも「水の窓」と呼ばれる炭素と酸素の K 殻吸収端に挟まれたエネルギー領域 (250 ~ 500eV) は、生物や化学、医学といった様々な分野にとって興味深い領域である。水の窓領域では水の X 線吸収率が、生体や高分子の主要構成元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。そのため、この領域で X 線イメージングを行うことで、脱水の必要なく細胞やハイドロゲル等の観察が可能な軟 X 線顕微鏡が実現できること期待されている。しかし、X 線 CCD やイメージングプレートといった既存の測定機器を用いる方法ではナノオーダーの分解能で撮像することは不可能である。本研究の目的は、ナノオーダーの分解能を持つレジストを感光材として用いることで、水の窓領域で超高分解能イメージングを可能にすることである。最終的には細胞や高分子の元素マッピングを実現したいと考えており、今回は実用化に向けて撮像条件の最適化や再現性の確認を目的に、実際にナノ粒子の撮像実験を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

- ① 東京応化製TDUR-P722、OEBR-CAP112、日本ゼオン製ZEP520A、ZEP7000の4種類のレジストをそれぞれの条件でSiウェハにスピコートし、ベークを行う
- ② 65nm径の窒化ケイ素粒子 (高純度科学) と50nm径の金粒子 (ワインレッドケミカル) をエスペイサー (昭和電工) に分散させる
- ③ ①の上に②をスピコートし、乾燥させる
- ④ 粒子のコート状態をFE-SEMで観察し、凝集の様子を確認。
窒化ケイ素粒子は数ミクロンほどに凝集しているが、金粒子は分散している。

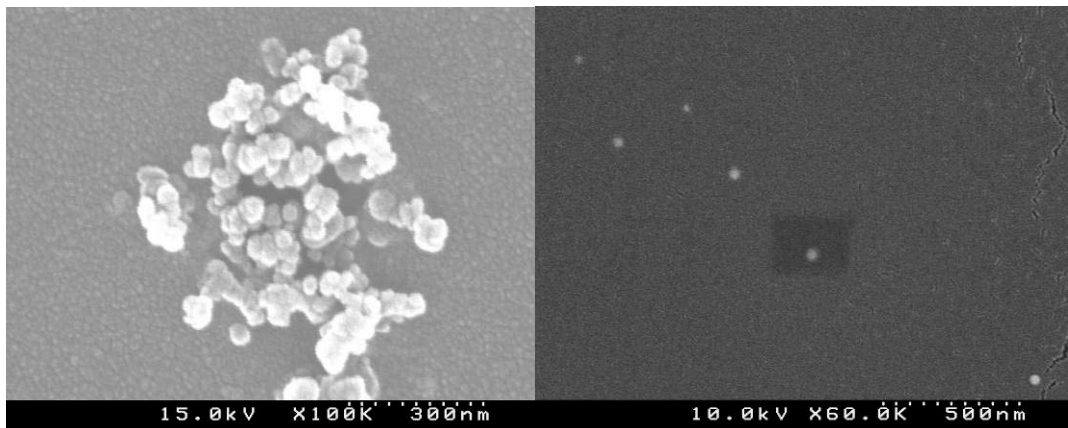


Fig 1. レジスト上の窒化ケイ素粒子(左)と金粒子 (右) のFE-SEM像

- ⑤ SAGA-LS BL12にてサンプルホルダにウェハを設置し、照射位置が目測できるように70μmのメッシュを載せて照射する

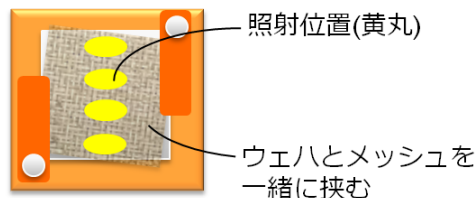


Fig 2. 照射時のサンプルセッティング

- ⑥ 照射後、ウェハ上から粒子を含むエスペイサー膜を水で洗い落とす
(⑥は、TDUR-P722およびOEBR-CAP112の場合はPEB後)
- ⑦ 光学顕微鏡にて、ウェハ上に粒子が残っていないことを確認
- ⑧ 現像処理を行う
- ⑨ 光学顕微鏡及び原子間力顕微鏡で表面状態を解析

4. 実験結果と考察

照射後、流水で粒子含有のエスペイサー膜が完全に除去されたことを光学顕微鏡及びAFMで確認後、現像処理を行った。

Fig 3は現像後のレジスト表面の様子を光学顕微鏡で撮影したものである。約 $70\mu\text{m}$ メッシュマスク形状を反映してレジストがパターンニングされており、その中に溶け残ったレジストが観察された。溶け残ったレジストは未露光もしくは照射量が少なく、化学反応が起こらなかった部分である。形状がFE-SEMで観察した窒化ケイ素粒子の分布 (Fig 1) に酷似していることから、窒化ケイ素粒子のX線撮像に成功したと考えられる。

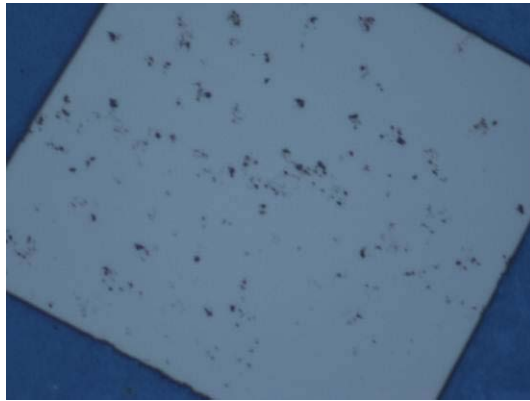


Fig 3. 窒化ケイ素粒子撮像後、現像したレジストの表面状態 (光学顕微鏡)

また、AFMで局所的に形状観察を行った像をFig 4に示す。粒子の凝集の様子が、レジスト上に 100nm 程度の空間分解能で3次元的に記録されていることがわかる。

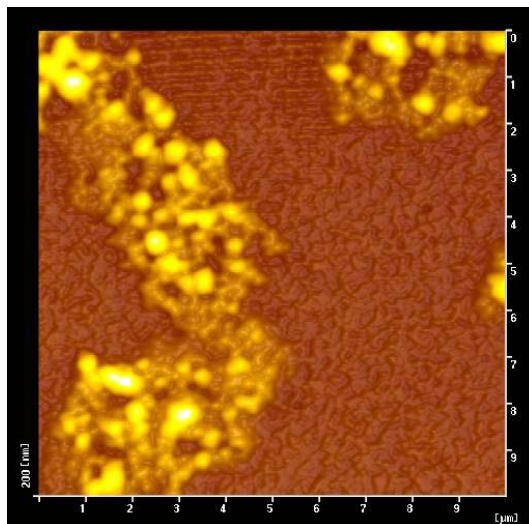


Fig 4. 窒化ケイ素粒子撮像後、現像したレジストの表面状態 (AFM像一辺 $10\mu\text{m}$)

以上の結果より、レジストを感光材として用いた高分解能X線イメージングの実証実験に成功したことがわかる。なお、実験結果の詳細については別途論文等で発表する予定である。

5. 今後の課題：

これまでの研究成果から、レジストを用いた高分解能 X 線イメージングの原理が実証できた。
しかし、更なる空間分解能の向上のためには、現像温度や時間といった条件を最適化する必要がある。また、実用化に向け、サンプルの固定方法についても検討する必要がある。
今後は照射条件・現像条件などを最適化し、バイオポリマー等の実用的なサンプルの撮像・元素マッピングに向け、実験を行っていきたいと考えている。

6. 論文発表状況・特許状況

Tomoko Gowa et al., “Study on resist sensitivities for nano-scale imaging using water window X-ray microscopy”, *Radiat. Phys. Chem. Volume 80, Issue 2, February 2011, Pages 248-252*

7. 参考文献

Tomoko Gowa et al., “Study on resist sensitivities for nano-scale imaging using water window X-ray microscopy”, *Radiat. Phys. Chem. Volume 80, Issue 2, February 2011, Pages 248-252*

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

（例）

・レジスト

光や放射線に感光性を持ち、リソグラフィの「型」として用いられる材料。照射部と未照射部の溶解性の違いによってパターンニングを行う。

・水の窓領域

炭素と酸素の K 殻吸収端に挟まれた約 250～500eV（波長約 2～5nm）の軟 X 線領域。水による X 線吸収率が低いため「水の窓(water window)」と呼ばれる。

・エスペイサー（昭和電工）

レジスト上にチャージアップ防止として導電性の膜を形成する昭和電工製の高分子材料