

課題番号：1908063S

B L 番号：BL09

(様式第 5 号)

実施課題名

LIGA 微細加工による X 線画像診断システムの

角度分散式 Air-Grid マイクロメッシュ製作の技術開発

Technical development of the angular-dispersive Air-Grid micro-mesh

for the X-ray examining system by the LIGA micro-machining.

日高昌則^{1, 2}、野上大史¹、常葉信生²、大石 明広²、小林 和矢²、
田中 延和³、杜下 淳次³、

M.Hidaka, H.Nogami, N.Tokiwa, A. Oishi, K.Kobayasi,
N.Tanaka, J.Morishita,

1;九州大学大学院工学研究院 機械工学部門、2;田口電機工業 技術課、
3;九州大学大学院医学研究院・保健学部門

1; Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2; Technical Section, Taguchi Plating Industry, Co. Ltd, 3; Department of Health Sciences, Faculty of Medical Sciences, Kyushu University.

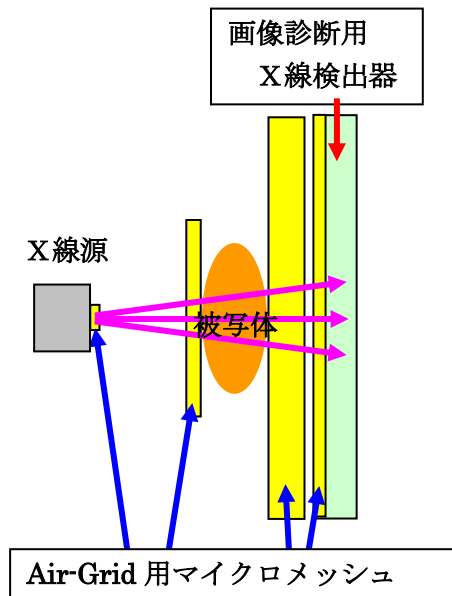
1. 概要

本研究は、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、X 線画像診断装置に装備する医療用 Air-Grid マイクロメッシュ (M-AGM) 製作に関する技術開発である。M-AGM は被写体への照射 X 線の空気散乱および被写体からの 2 次散乱 X 線による診断画像の低画質化を抑制するので、X 線画像診断における被写体の被ばく線量は M-AGM でかなり減少される。M-AGM に描画されるマイクロパターンは、高いアスペクト比をもつ Au 製部で作製される。本実験では、SL-LIGA に使用する高質な X 線フォトマスクの製作技法、転写フォトレジスト・シートへの高輝度 X 線の露光・現像条件が調べられた。また、LIGA 技法に適するフォトレジスト素材も調べられた。

In the present investigations, the technical development of medical Air-Grid micro-meshes (M-AGM), which are used at the X-ray imaging system, were carried out with the LIGA micro-machining by using the high-bright X-rays emitted from synchrotron radiations (SL-LIGA) and the high-power ultraviolet rays (UV-LIGA). Since the M-AGM controls the air-scattering of the incident X-rays and the secondary X-rays scattered by the object, the exposure dose of the object is considerably reduced with the M-AGM for the X-ray imaging system. The M-AGM micro-patterns are made by the periodic Au-network having a highly aspect-ratio. At the present experiments, the quality of the X-ray photo-masks and the transcription of the photo-resist sheets were studied by using the bright X-ray beams, in addition to the material research for the suitable photo-resists used at the LIGA micro-machining.

2. 背景と目的

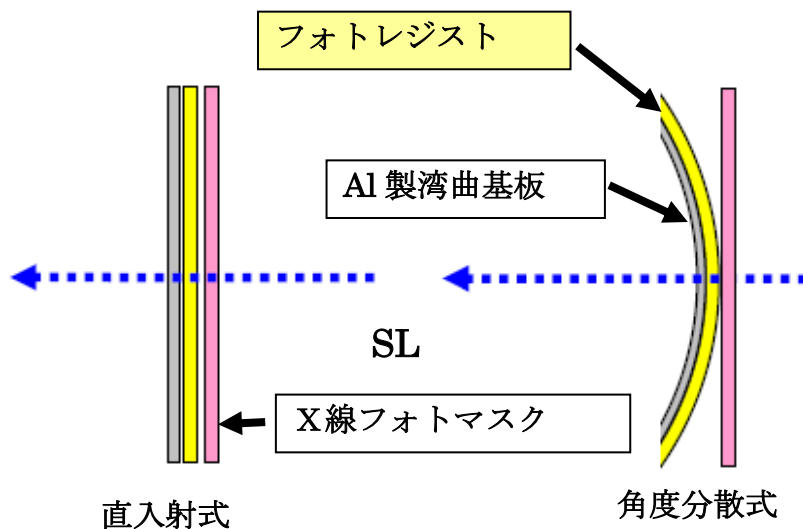
田口電機工業と九州大学大学院・理学研究院物理部門は、平成21～23年度に国の支援を受けて、LIGA 微細加工（UV-LIGA、SL-LIGA）に使用する各種の関連装置系を整備し、本格的な微細加工の技術開発研究を実施した。これまで国内外のシンクロtron光研究施設を利用して、シンクロtron光からの高輝度X線を使用した深刻X線リソグラフィによる SL-LIGA の技術開発を実施してきた。



これらの各種のマイクロパーツの試作研究で、Air-Grid 用マイクロメッシュ製作の技術開発も行なってきた。平成28年度から平成30年度には、産業技術総合研究所・つくばセンターと田口電機工業は、食品異物混入のX線検査装置に利用する位相コントラストX線検査システムの共同技術開発を実施した。この研究では、マイクロパターン配列のX線回折格子を試作した。なお、SL-LIGAに関する露光実験は、ポハン加速器研究所（PAL・韓国）のシンクロtron光研究施設（PLS）と佐賀LSで実施した。本研究の医療用 Air-Grid 用マイクロメッシュ（M-AGM）試作は、これらの技術開発に基づいている。M-AGM は4種類があり、直入射式と角度分散式に分けられる。M-AGM は被写体への照射X線の空気散乱および被写体からの2次散乱X線の影響を低下させる。従って、X線画像診断における高画質化が向上して、照射被写体の被ばく線量を抑制することが可能である。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本研究では、高輝度X線による露光実験に使用するX線フォトマスクの性能と、医療用 Air-Grid 用マイクロメッシュ（M-AGM）の試作が実施された。本実験で作製されたX線フォトマスクは、ハニカム状およびライン状のマイクロパターン配列をもつ。これらのX線フォトマスクのマイクロパターンは、UV フォトマスクに描画されたマイクロパターン配列が UV-LIGA により作製された。4種類の M-AGM を作製するために直入射式と角度分散式による露光方法が計画されたが、本実験では直入射式実験のみを実施した。この主な原因は後述する。



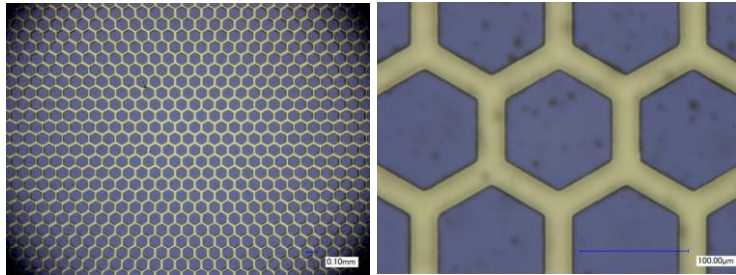
なお、X線フォトマスクの作製、転写フォトレジスト・シートの LIGA 処理工程（現像、めっき etc.）、マイクロスコップ、レーザー顕微鏡、走査電子顕微鏡（SEM）による画像解析は、田口電機工業で行なった。

4. 実験結果と考察

国内外のシンクロtron光研究施設において実施されている LIGA 微細加工 (SL-LIGA) の技術開発研究では、X線フォトマスクおよびこのマスクパターンを転写するフォトレジスト・シート作製 (厚さ; 約 50~300 μm) が大きな課題になっている。LIGA 技法は、半導体部品製造に利用されている MEMS 微細加工と異なる。これまでに九州大学と田口電機工業と実施してきた共同の技術開発研究において、各種のフォトレジスト素材を調べてきた。数年間に渡る予備実験を経て、最終的に、MEMS に利用されているフォトレジスト溶媒から作製されたフォトレジスト・シートとドライフィルム状のフォトレジストを使用することを決めた。本実験では、これらのフォトレジスト素材と転写フォトレジストへの高輝度X線の露光・現像条件が調べられた。なお、本露光実験で使用したビームサイズは、垂直方向では約 10mm、水平方向では約 400mmであった。

4-1. ハニカム状マイクロパターンを持つ Air-Grid 用マイクロメッシュ

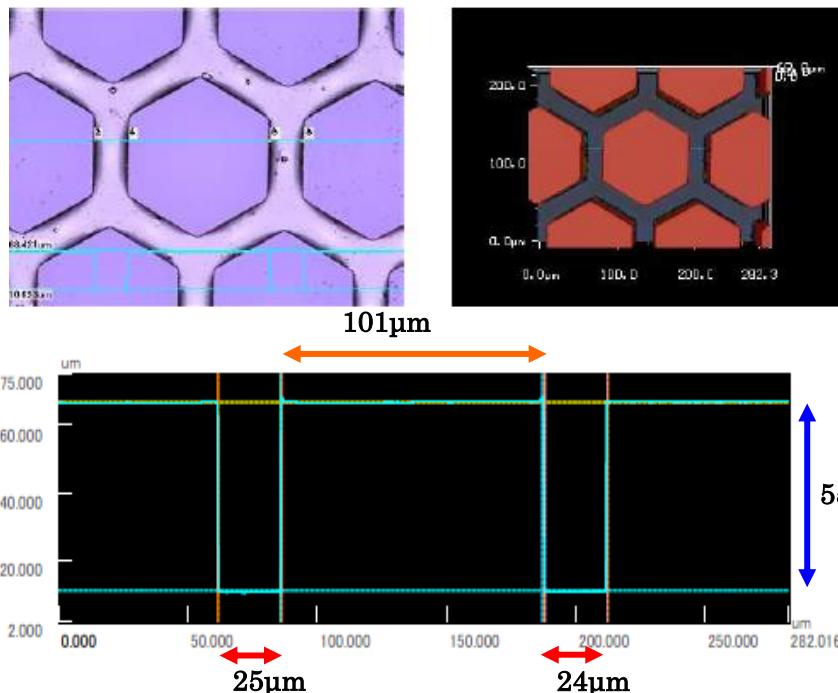
露光実験で使用するX線フォトマスクを作製するために、UV フォトマスクに描画されたハニカム状マイクロパターン配列は、UV-LIGA によりドライフィルムに転写された。下図は、この転写・現像ドライフィルムのマイクロスコープ撮像を示す。使用したドライフィルムの厚さは 56 μm である。

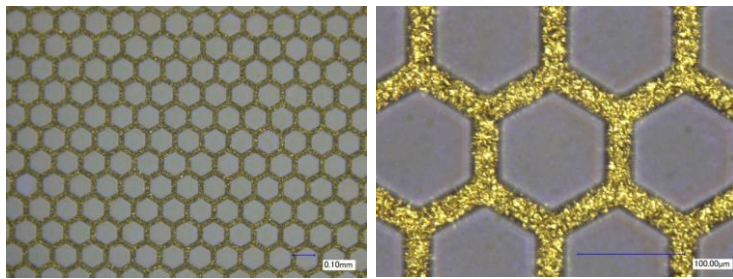


LIGA での Au めっき工程を考慮して、このドライフィルムは無電解 Ni コートされた基板の上に固定された。この撮像は、PMMA 製六角柱配列の表面 (青色部) に焦点をあわせて撮られている。UV フォトマスクでのマイクロパターン配列では、六角形スリットの辺間距離は 100 μm 、六角形配列を形成している

Cr 製壁幅は 25 μm で描画されている。従って、隣接六角柱間のフォトレジストは、UV 露光後の現像により除去される。

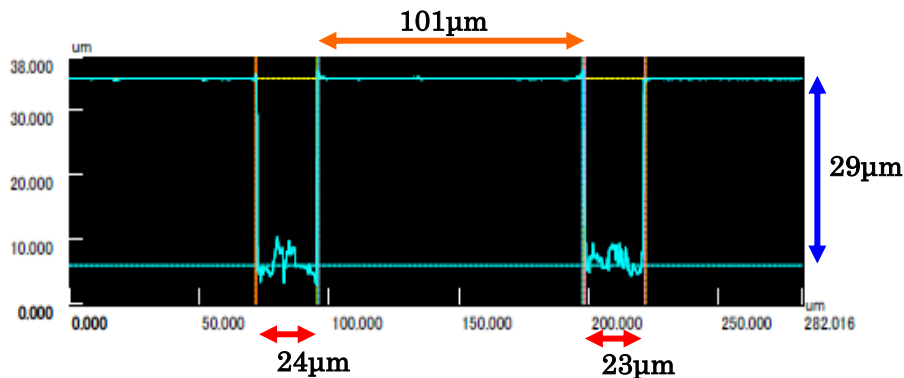
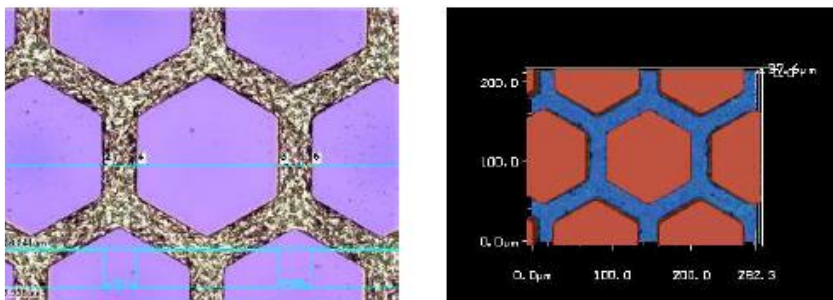
下図・上段には、転写・現像ドライフィルム (上図) のレーザー顕微鏡によるマイクロスコープ撮像 (レーザー・マイクロスコープ) が示されて、左側は 2 次元、右側は 3 次元図である。下段には、レーザー顕微鏡によるレーザー解析結果が示されている。2 次元撮像の中央部にある横青線は、レーザー解析でのレーザー光のスキャン方向を表示している。従って、六角柱の側壁間距離は約 100 μm で、隣接六角柱間の細孔幅は 24~25 μm である。これらの細孔深さは約 55 μm であるので、細孔はめっき用基板に達していることが確認される。また、このレーザー解析で示された細孔壁の垂直性は、細孔内に高質な Au 製マイクロ壁が作製できることを示唆した。



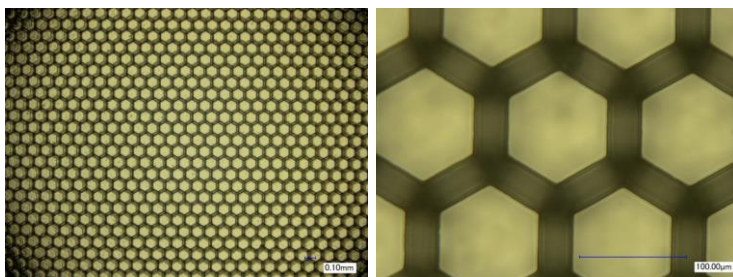


左図は、上図のマイクロ細孔配列に Au めっきして作製された X 線フォトマスクのマイクロSCOPE 撮像を示す。隣接六角柱間の細孔内の黄色部は Au 製で、六角柱は PMMA 製である。この X 線フォトマスクの外形サイズは 50 x 50mm であり、この領域内にハニカム状マイクロパターンが細密配列されている。

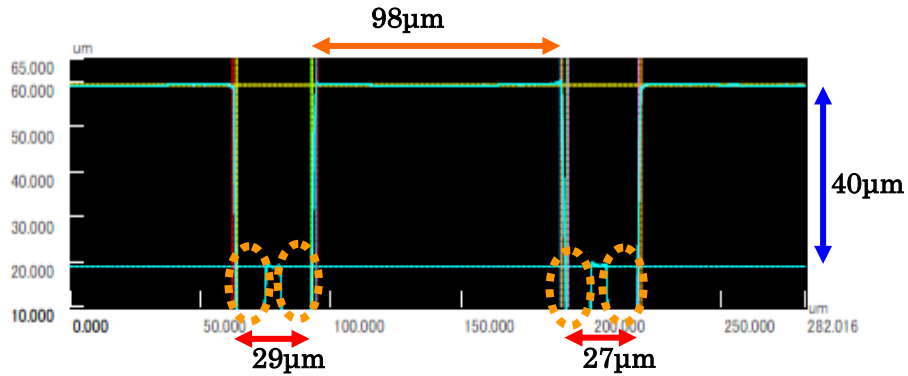
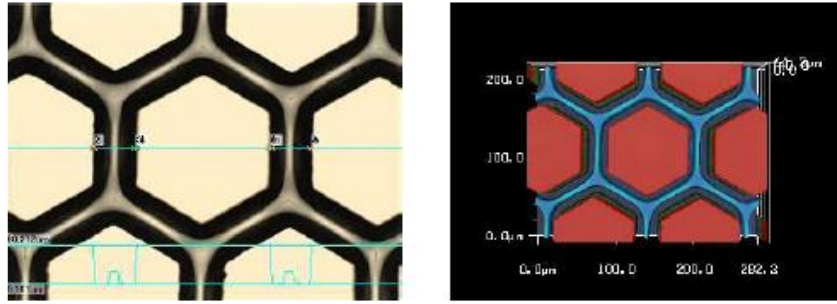
下図・上段は、X 線フォトマスクのレーザー・マイクロSCOPE を示す。左側は 2 次元、右側は 3 次元図である。下段には、レーザー解析結果が示されている。六角柱の側壁間距離は約 100µm、隣接六角柱間の細孔幅は 23~24µm である。上図のマイクロSCOPE 撮像、下図の 2 次元図およびレーザー解析は、Au めっき部が塊形サイズ；約 1µm 以下のマイクログレイン集合体で形成されていること示す。使用したドライフィルム厚さは 56µm を考慮すると、細孔内での Au 製壁高さは 27~30µm である。これまで数年に渡る佐賀 L S - BL09 ビームラインでの露光実験では、X 線フォトマスクの Au めっき部のマイクロ壁高さは約 20µm 以上が必要であることが確認された。従って、この X 線フォトマスクは、BL09 での露光実験に適していることが確認された。



下図は、上記のハニカム状マイクロパターン配列をもつ X 線フォトマスクを使用して得られた露光・現像後のフォトレジスト・シートのマイクロSCOPE を示す。露光・総電流量は 93 mAh、現像時間は 40min である。現像装置は、手製カム方式の攪拌駆動部をもつ。なお、左側では PMMA 製上表面に、マイクロSCOPE の焦点が合わされて撮影されている。

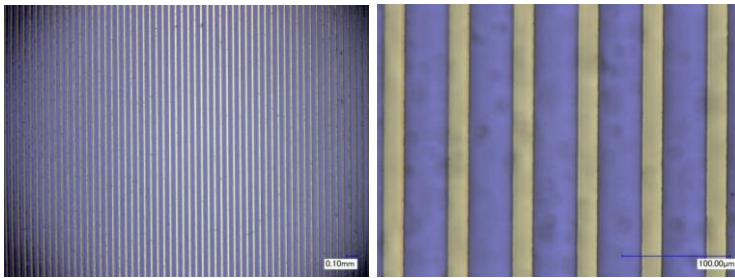


下図は、上図の露光・現像済フォトレジストの転写マイクロパターンのレーザー・マイクロSCOPE (上段) とレーザー解析 (下段) を示す。上段の 2、3 次元図では、六角柱間の細孔は一樣な深さに現像されている。レーザー解析では、六角柱の側壁間距離は約 100µm、隣接六角柱間の細孔幅は約 28µm である。従って、UV フォトマスクのマイクロパターン配列は、かなり精度よく転写されている。しかし、使用したフォトレジスト・シートの厚さ；95µm を考慮すると、細孔には約 55µm のフォトレジストが残留している。橙色の点線部に関しては、(4-2) 項で後述する。



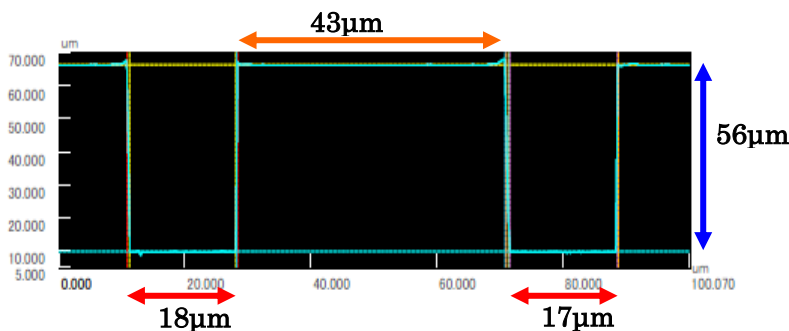
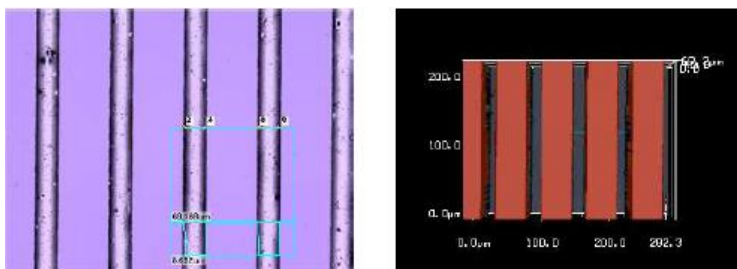
4-2. 矩形ライン状マイクロパターンを持つ Air-Grid 用マイクロメッシュ

X線フォトマスクを作製するために、UV フォトマスクに描画されたライン状マイクロパターン配列は、UV-LIGA によりドライフィルムに転写された。UV フォトマスクのマイクロパターン配列は、ライン状スリット幅； $40\mu\text{m}$ 、Cr 製ライン線幅； $20\mu\text{m}$ で描画されている。



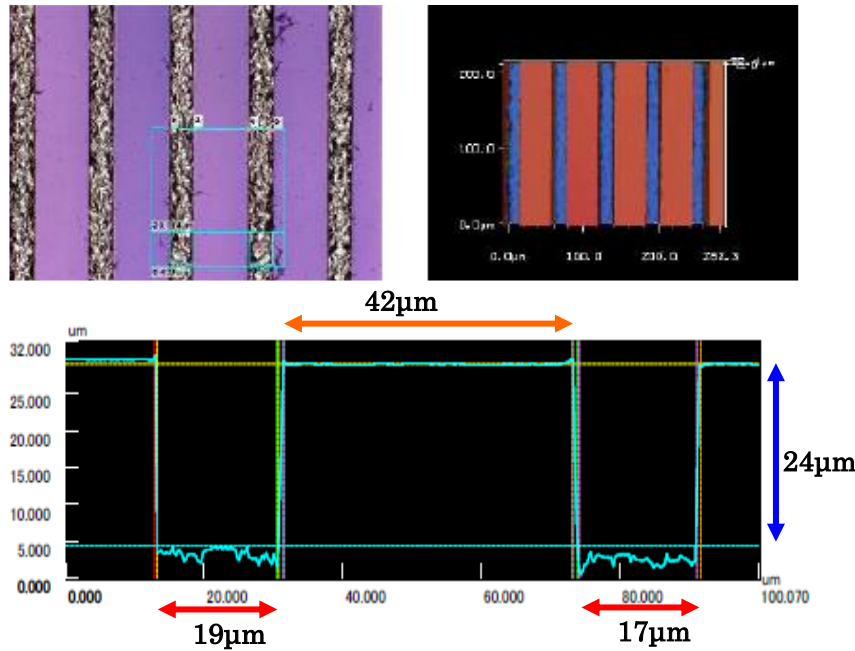
左図は、転写・現像ドライフィルムのマイクロスコップ撮像を示す。この撮像は、PMMA 製矩形ライン配列の表面（青色）に焦点をあわせて撮られている。

下図・上段は、上図のレーザー・マイクロスコップ撮像（左側；2次元、右側；3次元）を示す。左側図で、レーザー顕微鏡のレーザー光は、左図の中央部に横青線に沿ってスキャンしている。下段は、このスキャン方向に計測されたレーザー解析である。

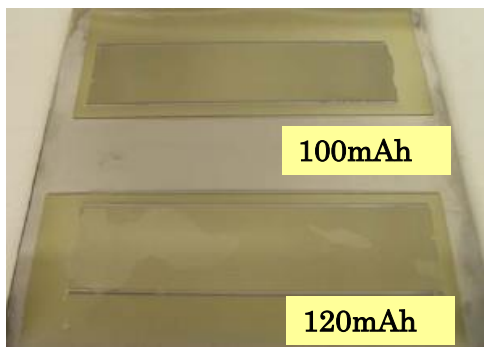


PMMA 製ライン柱幅は $43\mu\text{m}$ で、ライン柱間の細孔幅は約 $18\mu\text{m}$ である。また、これらの細孔深さは約 $56\mu\text{m}$ であるので、細孔はめっき用基板に達していることが確認される。また、このレーザー解析で示された細孔壁の垂直性は、細孔内に高質な Au 製めっきを可能にする。

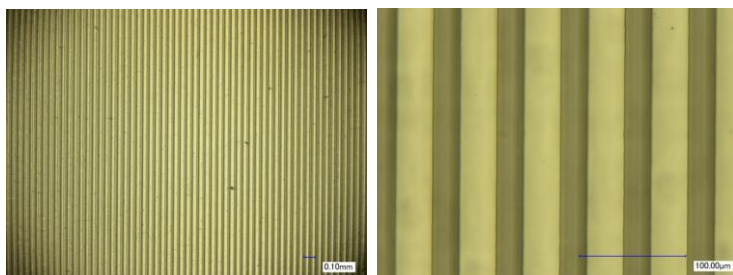
下図・上段は、このX線フォトマスクの2次元、3次元レーザー・マイクロスコープを示す。下段には、レーザー解析結果が示されている。PMMA製ライン柱幅は42 μm で、ライン柱間の細孔幅は約18 μm である。また、2次元図およびレーザー解析より、Auめっき部は、塊形サイズ；約1 μm 以下のマイクログレイン集合体で形成されている。ドライフィルム厚さ；56 μm から、細孔内でのAu製壁高さは30~32 μm である。従って、矩形ライン状マイクロパターン配列をもつX線フォトマスクはSL-LIGAに適していることが確認された。このX線フォトマスクの外形サイズは約20 x 80mmであり、この領域内にライン状マイクロパターン配列が描画されている。



このX線フォトマスクを使用する露光実験では、フォトレジスト基板に固定された同一フォトレジスト・シートに異なる総電流量の多重露光が行なわれた。左図は、露光・現像後のフォトレジスト基板の写真を示す。高輝度X線の総露光量は、上部では100 mAh、下部では120 mAhであった。現像は、上部と下部を同時に行った（現像時間；7min）。アスペクト比の大きなマイクロ細孔内での現像効率を高めるために、本実験では市販の加圧シャワー方式（0.3MPa）の現像装置を使用した。前述した様に、ハニカム状マイクロパターン配列をもつX線フォトマスクを使用して得られた露光・現像後のフォトレジスト・シートでは、六角柱間の細孔内には約55 μm のフォトレジストが残留していた。この様な残留原因に関しても調べた。



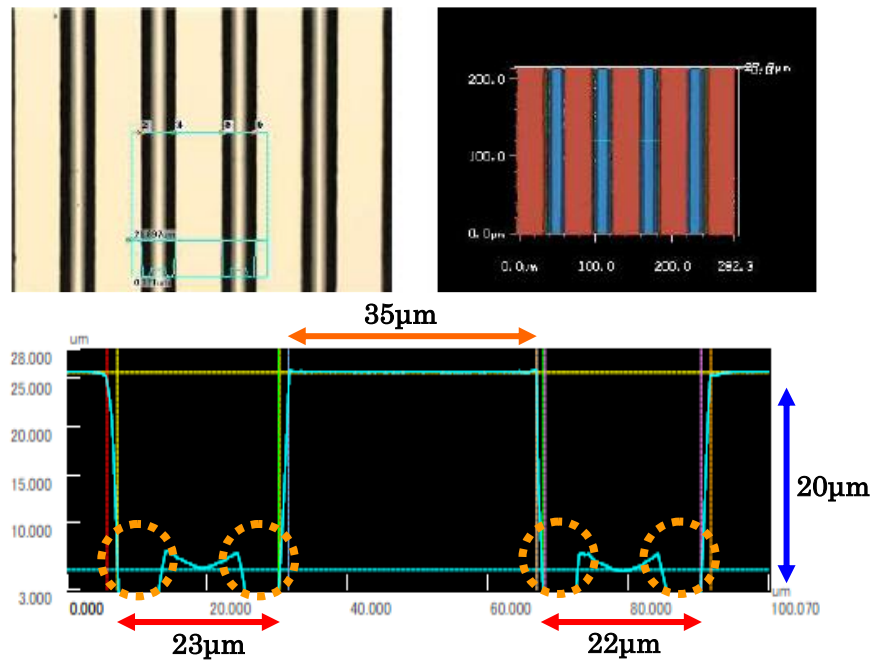
フォトレジスト基板



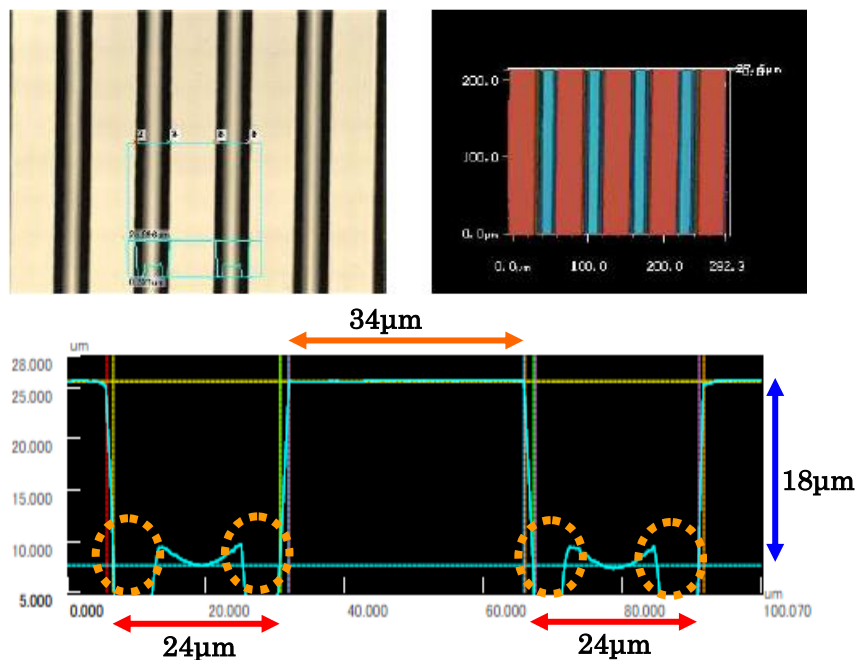
左図は、上記のX線フォトマスクを使用して得られた露光・現像後のフォトレジスト・シートのマイクロスコープを示す。露光・総電流量は100 mAhである。左側ではPMMA製上表面に、マイクロスコープの焦点が合わされて撮影されている。露光・総電流量が120 mAhのマイクロスコープも同様な撮像が得られた。

下図は、上図の露光・総電流量；100 mAhで転写された現像済フォトレジストの転写マイクロパターンのレーザー・マイクロスコープ（上段）とレーザー解析（下段）を示す。上段の2、3次元図では、矩形ライン状マイクロパターン配列間の細孔は一樣な深さに現像されている。レーザー解析では、これらのPMMA製矩形ライン表面部幅は約35 μm 、隣接ライン間の細孔幅は22~23 μm である。しかし、これらの細孔底部では、かなりの高さの残留フォトレジストが観測される。細孔底部付近の

両側壁（点線楕円部）では、側壁表面からの反射レーザー光が観測されていない。この事象は、細孔側壁が大きく傾斜していることを示唆する。従って、細孔底部の中央付近からのみ、反射レーザー光はレーザー顕微鏡の対物レンズに入射している。この状況は、上段の2、3次元図の黒色部でも確認できる。使用したフォトレジスト・シートの厚さは $95\mu\text{m}$ であるので、細孔内には高さ；約 $75\mu\text{m}$ のフォトレジストが残留している。

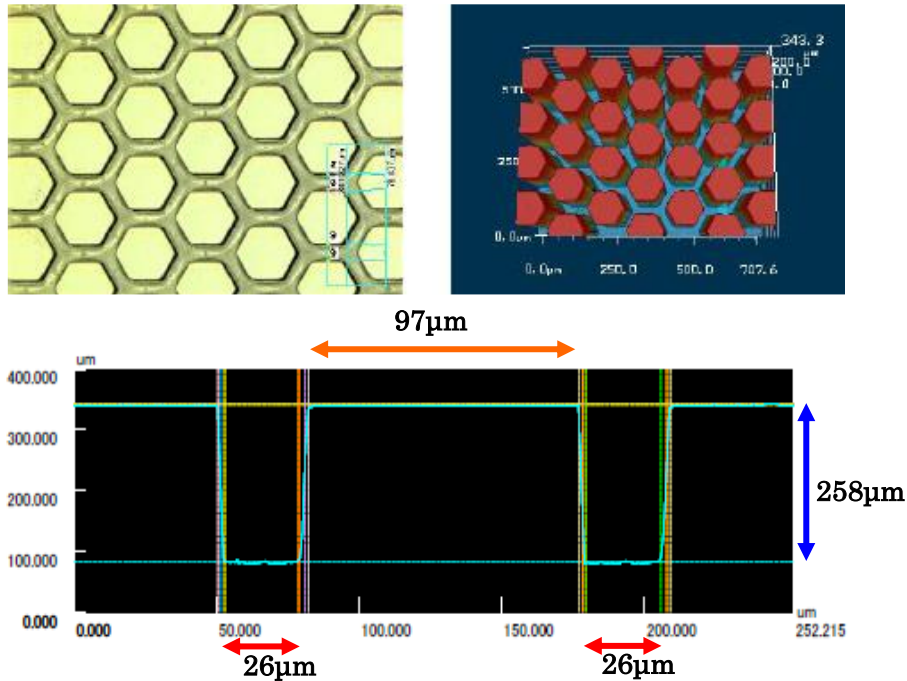


下図は、露光・総電流量； 120 mAh で転写された現像済フォトレジストの転写マイクロパターンのレーザー・マイクロスコープ（上段）とレーザー解析（下段）を示す。これらのPMMA製矩形ライン表面部幅は約 $34\mu\text{m}$ 、隣接ライン間の細孔幅は $24\mu\text{m}$ 、細孔底部の中央付近での深さは $18\mu\text{m}$ である。これらの細孔内では、高さ；約 $80\mu\text{m}$ のフォトレジストが残留して、細孔側壁が大きく傾斜している。この状況は総電流量； 100 mAh の露光実験と同様である。

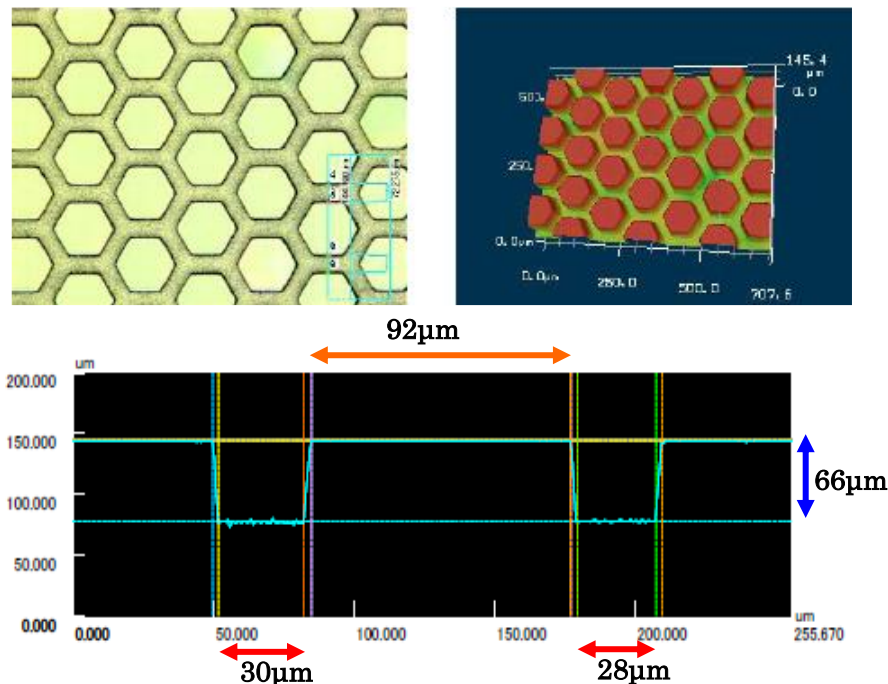


本実験では、ハニカム状マイクロパターン配列および矩形ライン状マイクロパターン配列を持つX線フォトマスクは、厚さ； $56\mu\text{m}$ のドライフィルム状のフォトレジストで作製された。これらのX線フォトマスクのマイクロパターン配列は、高輝度X線によりフォトレジスト・シートに転写された。それぞれのマイクロパターン構造仕様がレーザー・マイクロスコープ、レーザー解析により調べられたが、X線フォトマスクの作製技法は確立された。

しかし、これらの転写・現像フォトレジスト・シートに形成されたマイクロパターン細孔には、かなりの高さの残留フォトレジストが観測された。これまでにBL09 ビームラインで実施してきたLIGA関連の技術開発では、フォトレジスト・シートの厚さは約100~250 μm であった。下図は、2015年にBL09で実施した露光実験で得たハニカム状マイクロパターン配列のレーザー解析結果である。ただし、この露光実験で使用したX線フォトマスクは2015年に作製されたが、このAuめっき部のマイクロ壁高さは約22 μm であった。露光・総電流量は60mAh、現像は手製の簡易型シャワー方式装置を使用して25分であった。上段には転写マイクロパターンのレーザー・マイクロスコップ、下段にはレーザー解析が示されている。この実験で使用したフォトレジスト・シートの厚さは約260 μm で、ビームサイズは垂直方向では約10mm、水平方向では100mmであった。



下図には、上記の転写・現像済フォトレジスト・シートのNiめっきが示されている。上段は2次元（左）、3次元（右）のレーザー・マイクロスコップ撮像、下段はレーザー解析結果である。従って、ハニカム状の隣接六角柱間のNi製細孔壁の高さは約200 μm である。



本実験と2015年実験とのフォトレジストの転写マイクロパターンに関する相違は、BL09ビームラインの光学系に原因があると推測する。これまで数年に渡り実施したBL09での露光実験では、ビームサイズは、垂直方向では約10mm、水平方向では約100mmであった。一方、本実験でのビーム

サイズは、垂直方向では約 10mm、水平方向では約 400mm であった。佐賀 LS の BL09 のエミッタンスは、垂直方向では 0.17mrad、水平方向では横 8.3mrad である。照射 X 線の輝度は、ビームライン上流に設置されている Pb 製スリットの開閉状態に影響する。従って、本実験で観測されたハニカム状および矩形ライン状マイクロパターン配列を描画している X 線フォトマスクでは、入射 X 線は Au 製壁部をかなり透過していると思われる。この事象は、細孔内での Au 製壁部の高さをさらに大きくする必要性を示唆する。

5. 今後の課題

本研究の主目的は、X 線画像診断装置に装備する医療用 Air-Grid マイクロメッシュ (M-AGM) 製作に関する技術開発である。この開発研究では、LIGA 微細加工 (UV-LIGA、SL-LIGA) により直入射式および角度分散式による 4 種類の M-AGM 製作が要請される。従って、本実験での BL09 の 400mm サイズのビーム選択は、本研究では直入射式に加えて、湾曲状フォトレジストを使用する角度分散式の露光実験も実施することに基づいた。しかし、転写・現像済フォトレジストのマイクロ構造の解析・評価は、① 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 製壁部の高さの増加、② 入射高輝度 X 線の水平方向ビームサイズの再検討が明らかになった。今後の BL09 での露光実験では、①、②の課題をクリアする条件を再検討する。

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)