

(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 Development of water window X-ray imaging system using resist materials

大山 (五輪) 智子、高橋 朋宏、三浦 喬晴、鷲尾 方一  
**Tomoko Gowa Oyama, Tomohiro Takahashi,**  
**Takaharu Miura, Masakazu Washio**

早稲田大学理工学術院理工学研究所  
**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。システムを検証するため、軟 X 線ビームライン BL12 を用いて、窒化ケイ素ナノ粒子の撮像を試みたので報告する。

### (English)

The X-ray imaging system with nano-scale spacial 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 silicon nitride nano powder was attempted at BL12 of the SAGA-LS.

### 2. 背景と研究目的：

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非常に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と期待されている。しかし、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の撮像は不可能である。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。

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 (課題番号：081273N, 090309N)。また、これまでの実験結果よりレジストの X 線吸収率と感度に相関があることも示唆された (課題番号：090309N, 090540N)。

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、本研究の目的は、その準備として標準試料を用いた撮像試験を行うことである。

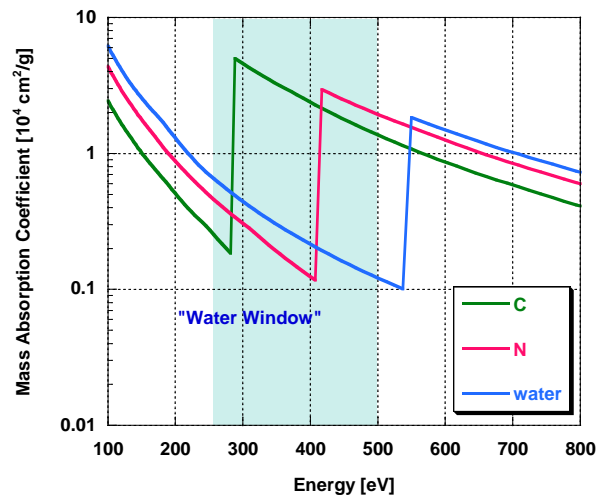


図1. 水の窓領域軟X線

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

- ① 東京応化製TDUR-P722、日本ゼオン製ZEP520A、ZEP7000の3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) をエスペイサー (昭和電工) に分散させる
- ③ ①の上に②をスピコートする
- ④ 粒子のコート状態をFE-SEMで観察し、凝集の様子を確認。Fig 1のFE-SEM像から分かるように、約65nmの窒化ケイ素粒子は数100nm～数10 $\mu$ mに凝集している。

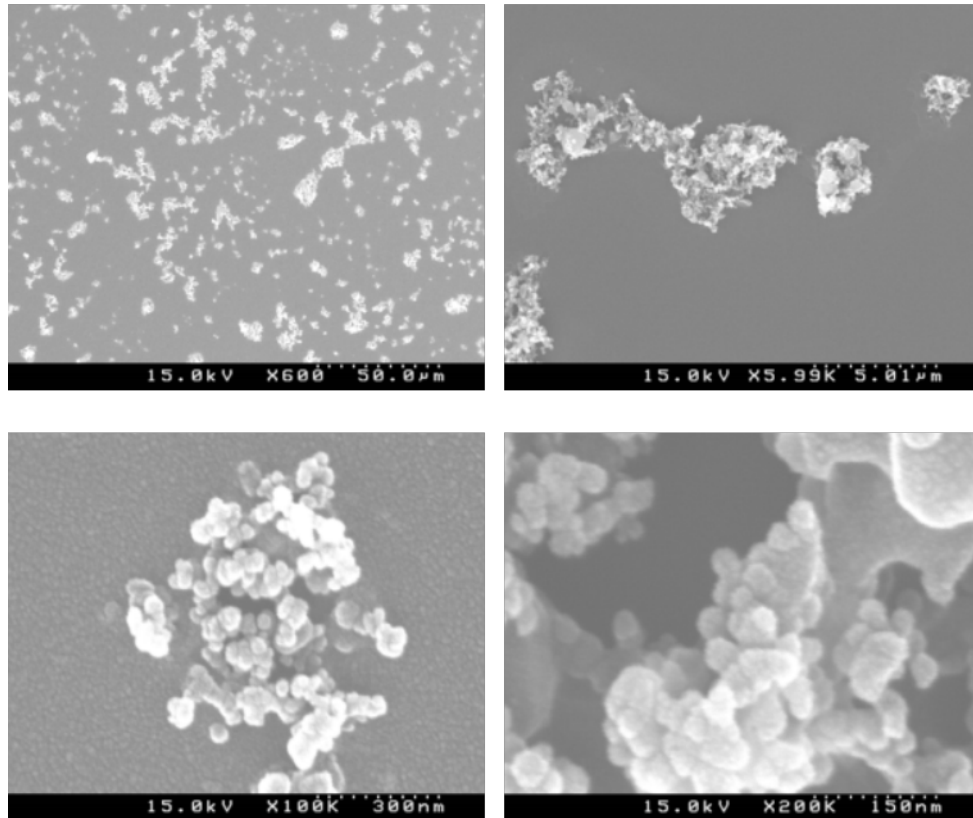


Fig 1. レジスト上に分散した窒化ケイ素粒子 (FE-SEM像)

- 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70 $\mu$ m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

### ① 各レジストの水の窓領域 X 線に対する感度

これまでの実験より、レジストは照射 X 線の波長（エネルギー）に応じて感度が変わることが示唆された。結果をまとめたものを Table 1 に示す。照射量で感度を評価したものが  $E_{70\mu\text{m}}$ 、レジスト本体の X 線吸収率を加味してレジストの X 線吸収線量を計算したものが absorbed dose である。吸収線量に換算すると各 X 線に対する感度が一致することから、レジストの感度がレジストの X 線吸収率を反映していることがわかる。また、水の窓にはレジストの主要構成元素である炭素・酸素・塩素などの K 殻・L 殻吸収端がある。本実験は、K 殻・L 殻の吸収が感度を決定していることを実験的に確かめた初めての例である。

Table 1: Sensitivities for x-rays as dose to clear ( $E_{70\mu\text{m}}$ ) [ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ] and absorbed dose [ $\text{kGy}$ ].<sup>[1]</sup>

Source	TDUR-P722		ZEP520A		ZEP7000	
	$E_{70\mu\text{m}}$	absorbed dose	$E_{70\mu\text{m}}$	absorbed dose	$E_{70\mu\text{m}}$	absorbed dose
250 eV	9.6	17	17	49	1.4	2.1
320 eV	1.9	14	9.0	48	0.6	2.1
400 eV	2.5	16	11	49	1.0	2.3

### ② ナノ粒子撮像

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（右図）。溶け残ったレジストの分布は Fig 1 で観察した窒化ケイ素粒子の分布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。

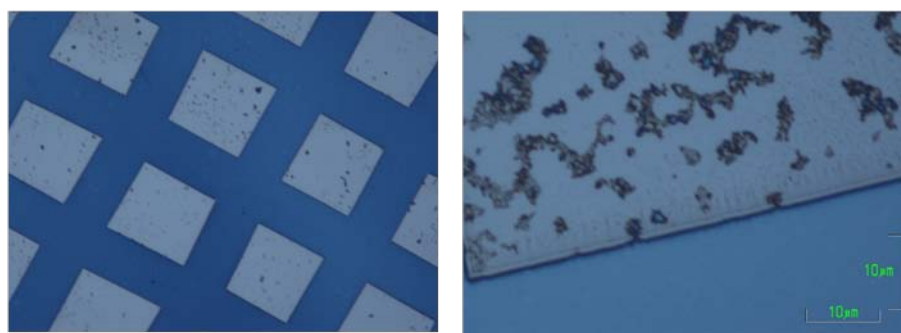


Fig 3. 現像後のレジストの表面状態（光学顕微鏡）

## 5. 今後の課題：

今後、原子間力顕微鏡や FE-SEM 等での観察・解析に加え、再度 BL12 にて撮像実験を行わせていただき、照射量の最適化や、再現性の確認等を行っていききたい。また、照射 X 線の波長（エネルギー）を変化させて撮像を行い、元素マッピングに向けた予備実験を行っていききたいと考えている。

## 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

Tomoko Gowa et al., “Study on resist sensitivities for nano-scale imaging using water window X-ray microscopy”, *Radiat. Phys. Chem.* (2010), in press, doi:10.1016/j.radphyschem.2010.07.041

## 7. 参考文献

[1] Tomoko Gowa et al., “Study on resist sensitivities for nano-scale imaging using water window X-ray microscopy”, *Radiat. Phys. Chem.* (2010), in press, doi:10.1016/j.radphyschem.2010.07.041

## 8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

### ・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