

九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1805036R

BL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

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

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

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 HIDAKA¹, Masaki MISAWA², Masato YASUMOTO³,
Akihiro OISHI¹, Nobuo TOKIWA¹, Ryo SAKAI¹,
Yusuke YOKOO¹, Erika MIZUKAMI¹, Kazuya KOBAYASHI¹

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、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線回折格子が、シンクロトン光・高輝度 X線および高出力の紫外線を利用する LIGA 微細加工技法(SL-LIGA、UV-LIGA)により試作された。G0-7 μ m 型 X線回折格子の X線フォトマスクに描画されたマイクロパターンは、高輝度 X線によりフォトレジストに等倍転写された。照射・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て、G0-7 μ m 型 X線回折格子の試作条件が調べられた。本実験では、G0-7 μ 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線回折格子に関する技術開発では、フィルム状のフォトレジスト(ドライフィルム)が試験的に使用された。このドライフィルムは露光時間および現像時間を大幅に短縮して、高質なハニカム型マイクロパターン配列が得られた。従って、ドライフィルムは、各種の LIGA 微細加工の技術開発に寄与することが確認された。

In the present investigations, the X-ray diffraction grating of G0-7 μ m, which is used at a Phase-contrast X-ray examining device, was 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 the micro-structures were analyzed with an ordinary microscope, a laser-microscope and a scanning electron microscope. It was found that the G0-7 μ m micro-patterns of line-array were high-quality. At the present experiments, the drying photo-resists, called a dry-film, were tentatively used for the technical development of the G2-type X-ray diffraction grating. It was also found that the dry-film was extremely useful to the LIGA micro-machining.

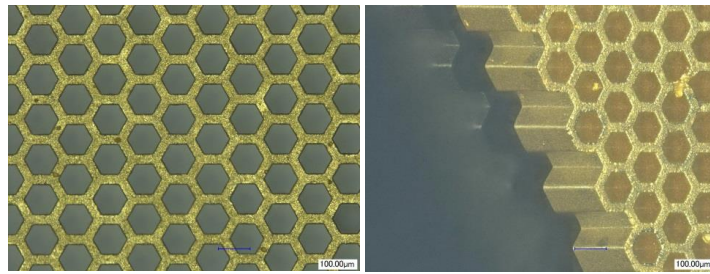
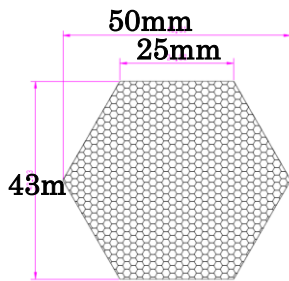
2. 背景と目的

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。本実験は、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)である。

本プロジェクトのX線回折格子・マイクロパターン・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 μ m型では(7 μ m、7 μ m、14 μ m、30 μ m)、G2型では(4 μ m、4 μ m、8 μ m、30 μ 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 μ 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。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。

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

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。高輝度X線の照射用フォトレジストは、ガラスやシリコンウエーハ基板上に塗布されている。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、各種の照射実験を行った。照射用フォトレジスト基板は、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搭載された。また、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、この基板上的フォトレジストシートに密着固定される。従って、これらのマイクロパターンは、シンクロトロン光の高輝度X線によりフォトレジストに等倍転写された。実験1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 μ m型X線フォトマスクである。実験2のX線フォトマスクは、BL09で実施したAir-Grid用のハニカム型マイクロメッシュの試作に使用したものである。下図は、下地がNi製、表面がAuコートされたハニカム型マイクロメッシュ(A型Air-Grid用)であり、六角外形の辺長は約25mmである。このハニカム型マイクロ細孔配列の設計マイクロ構造仕様は、Au製壁幅;約25 μ m、細孔壁間;約100 μ m、ピッチ;125 μ m、細孔数;開効率;64%、マイクロ細孔数;9300(1/cm²)である。なお、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およびハニカム型マイクロ細孔配列が転写した照射済フォトレジストは、田口電機工業でLIGA処理工程(現像、メッキetc)を行った。また、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)を使用した。

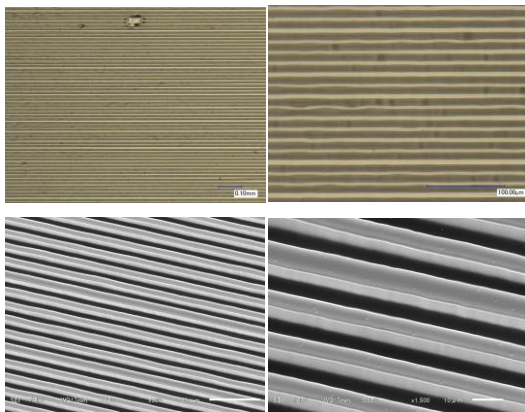


4. 実験結果と考察

実験1では、高質なライン状の G0-7 μm 型 X線回折格子を試作する条件（露光、現像条件など）が明らかになった。実験2では、本 X線検査システムの実用化装置で求められる広面積マイクロパターンサイズ；約 50x(200~300)mm をもつ G2 型 X線回折格子の製作技法に関する指針が得られた。

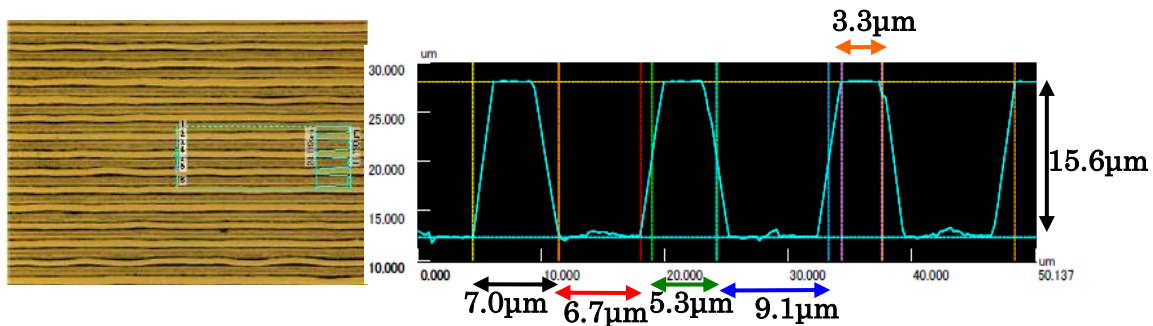
4-1. G0 型 X線回折格子の試作

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、実験では同一フォトリソ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



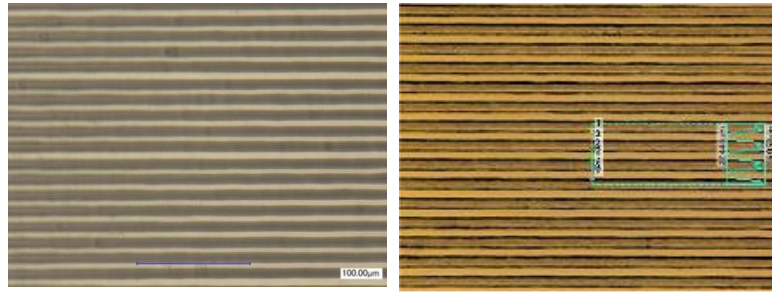
よる各種の実験を実施したが、左図には露光・総電流量；50 mAh、現像時間；15min で得られた G0-7 μm 型 X線回折格子・マイクロパターンのマイクロスコップ撮像（上段）、走査電顕による SEM 画（下段）が示されている。ただし、SEM 画は試料を 15 度傾けて撮られている。照射・現像済フォトリソトの厚さは約 18 μm である。これらの撮像から、G0-7 μm 型 X線回折格子のライン状マイクロラインが観測される。

下図には、上図のライン状マイクロパターンのレーザー・マイクロスコップ撮像（左側）とレーザー解析（右側）が示されている。このマイクロスコッ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。これらの PMMA 製マイクロライン断面は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 7.0 μm 、細孔底部；約 6.7 μm 、第二ピッチのマイクロラインの変曲点位置での幅；約 5.3 μm 、隣接マイクロラインの変曲点間幅；約 9.1 μm 、第三ピッチのマイクロライン上縁部の幅；約 3.3 μm 、マイクロライン細孔深さ；約 15.6 μm であった。この照射・現像済フォトリソトの厚さは約 18 μm であるので、残留フォトリソトの厚さは約 2.4 μm である。ただし、レーザー・マイクロスコップ撮像では、マイクロパターンは局部的にライン状からのわずかな揺らぎを示している。この事象は、PMMA 製マイクロラインの軟化を示唆する。

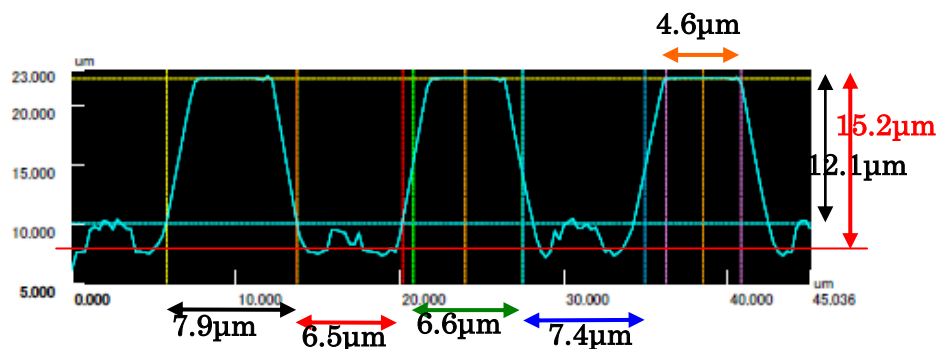


従って、この様なライン状フォトリソトの軟化・残留現象を調べるために、高輝度 X線を照射後に行う現像工程を変更した。これまでは自作した現像装置を利用してきたが、半導体部品の試作研究に使用されている市販の現像装置を使用した。左図には露光時・総電流量；50 mAh、現像時間；420sec で得られた G0-7 μm 型 X線回折格子・マイクロパターンのマイクロスコップ撮像（左側）、レーザー・

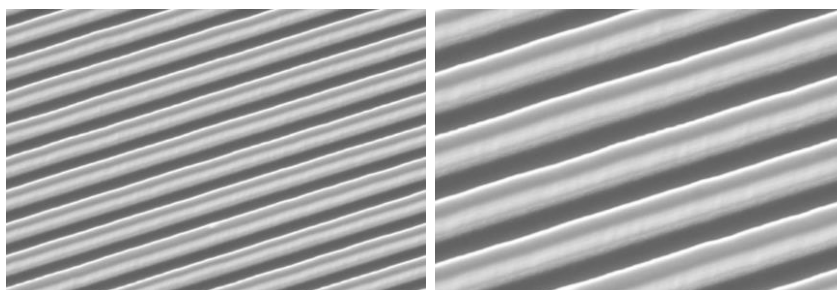
マイクロ스코プ撮像（右側）が示されている。これらのマイクロ스코プ撮像では、G0-7 μ m 型マイクロパターンは高質なマイクロライン配列を示す。照射・現像後のフォトレジスト厚さは約 20 μ m であった。



下図には、上図のレーザー・マイクロSCOプ撮像（右側）のレーザー解析が示されている。これらの PMMA 製マイクロライン断面は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 7.9 μ m、細孔底部；約 6.5 μ 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 μ m、隣接マイクロラインの変曲点間幅；約 7.4 μ m、第三ピッチのマイクロライン上縁部の幅；約 4.6 μ m、マイクロライン細孔深さ；約 12.1 μ m であった。この照射・現像済フォトレジストの厚さは約 20 μ m であるので、残留フォトレジストの厚さは約 8 μ m である。ただし、上図・右側のマイクロSCOプ撮像が示すように、隣接マイクロライン間の細孔底部の中央部は僅かな盛り上りを示す。これは、細孔底部の中央部にフォトレジストがライン状に残留していることを示唆する。従って、この残留マイクロラインを考慮したレーザー解析では、マイクロライン細孔深さは約 15.2 μ m であることが推定される。上記した 2 種類のレーザー解析結果を比較すると、現像時間の短縮は高質な G0-7 μ m 型 X 線回折格子の試作に新たな実験指針を与える。



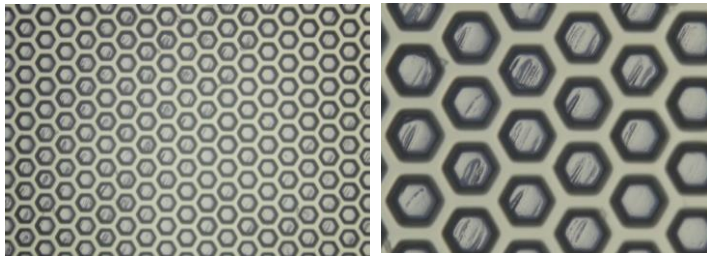
下図には、上図のサンプルの走査電顕による SEM 画が示されている。これらの SEM 画は試料を 20 度傾けて撮られている。この撮像は、G0-7 μ m 型マイクロパターンが高質なマイクロラインであることを示している。従って、マイクロライン配列（線幅；7 μ m、スリット幅；7 μ m）を持つ G0 型 X 線回折格子の製作には、現有の自作したカム方式現像装置の変更が示唆された。



4-2. G2 型 X 線回折格子の構造仕様に関する技術開発

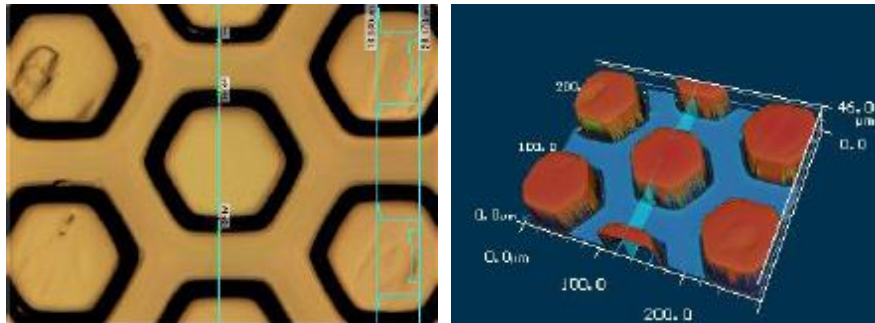
前述したように、本 X 線検査システムでは実用型の X 線源として市販の管球型 X 線発生装置が利用されるが、被写体のサイズに対応して G2 型 X 線回折格子の受光面は約 50x(200~300)mm が必要である。また、管球型 X 線源からの角度分散を考慮して、G2 型 X 線回折格子は、約 100~150cm 曲率

半径で作製されることが要請される。平成30年1月には、G2型X線回折格子の試作研究として、湾曲フォトレジストにハニカム型マイクロメッシュ（B型 Air-Grid 用）のマイクロパターンを転写する予備実験を行った。この実験では、照射用フォトレジストは市販のフォトレジスト溶剤から作製されたもので、これまで実施してきた LIGA 微細加工の研究に使用してきた。BL09 ビームラインの光特性を利用する広面積の湾曲型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はドライフィルムである。また、実験内容の項で記載したように、A型 Air-Grid 用のハニカム型マイクロメッシュ製作用のX線フォトマスクが使用された。

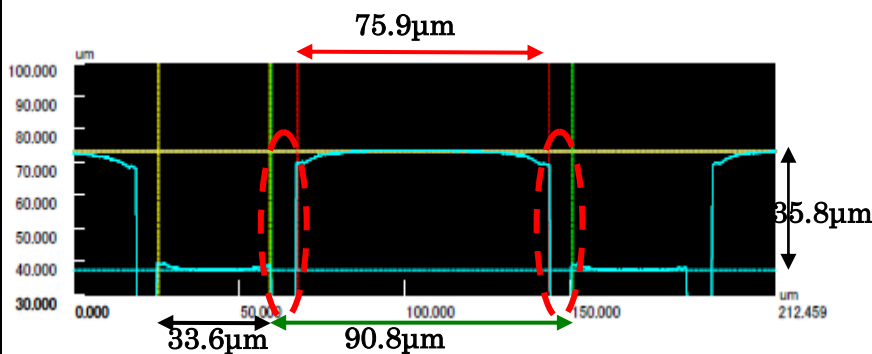


左図には露光・総電流量；約 16 mAh、現像時間；8min で得られたA型ハニカム型マイクロパターン配列のマイクロスコープ撮像が示されている。照射・現像済フォトレジストの厚さは約 36 μ m である。ただし、現像工程には、現有のカム方式現像装置が使用された。

下図は、上図のハニカム型マイクロパターン配列のレーザー・マイクロスコープ撮像の2次元画（左側）と3次元画（右側）が示されている。上図・右側および下図・左側の撮像では、一部の PMMA 製六角形マイクロ柱の上表面は小さな斜線状の痕跡もつ。これらの痕跡は、使用したドライフィルム表層につけられていた傷である。



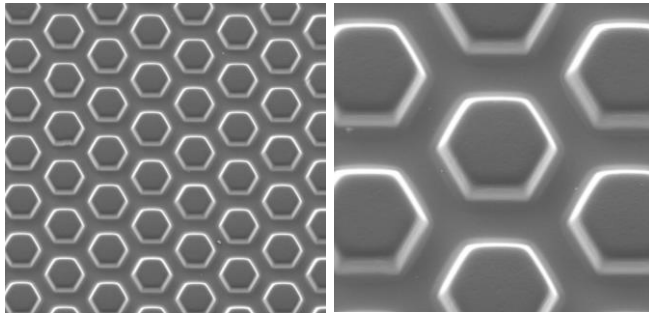
下図には、上図・左側のレーザー・マイクロスコープ撮像のレーザー解析が示されている。このマイクロスコープ撮像の中央部の垂直青線は、レーザー解析でのレーザー光のスキャン方向を表示している。このレーザー解析では、PMMA 製六角柱の幅は約 76 μ m、隣接六角柱の側壁間は約 34 μ m である。このハニカム型マイクロ細孔配列の設計マイクロ構造仕様は、細孔壁幅；約 25 μ m、細孔壁間；約 100 μ m、ピッチ；125 μ m である。従って、これらの構造仕様の相違は、六角柱配列の両側壁底部（赤点線楕円）から生じている。この六角柱底部の両側壁から約 7.5 μ m 領域は計測されていない。この未計測部は、フォトレジスト表面からの反射レーザー光がレーザー顕微鏡・検出器に再入射していないことから生じている。



従って、六角柱配列の両側壁（赤点線楕円）は、わずかに傾斜している事を示す。しかし、PMMA 製六角柱の平らな上縁部は約 35.8 μ m で、照射・現像済ドライフィルムの厚さは約 36 μ m である。また、露光・総電流量（約 16

mAh）および現像時間（8min）はかなり減少している。従って、試験的に使用したドライフィルムは、本研究に有効であることが確認された。

下図には、上図のサンプルの走査電顕による SEM 画が示されている。これらの SEM 画は試料の垂直方向から撮られている。高質な A 型ハニカム型マイクロパターン配列が観測される。しかし、こ



これらのマイクロパターンのハニカム型形状は、全ての PMMA 製六角柱の側壁が同一に傾斜していることを示す。この事象は、使用した A 型 Air-Grid 用のハニカム型 X 線フォトマスクがわずかに傾斜した Au 製ハニカム型マイクロ細孔の側壁を持つことを示す。従って、現有の UV 照射装置・光学系の改良が要請される。

5. 今後の課題

本研究は、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が主目的である。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。平成 28 年度からスタートした産業技術総合研究所と田口電機工業との本共同術開発では、シンクロトン光・高輝度 X 線の光特性を利用する微細加工 (SL-LIGA) と高出力 UV 光源 (水銀灯) を利用する微細加工 (UV-LIGA) とを使用して、G0 型 X 線回折格子の製作条件を調べてきた。本研究により、高質な G0 型 X 線回折格子の製作条件および G2 型 X 線回折格子の構造仕様に関する技術開発研究の指針が得られた。特に、LIGA 微細加工に利用してきた現有の UV 照射装置の光学系および現像装置に関する改良または新しい機器の導入の検討を行う。また、各種の LIGA・マイクロマシニングの開発研究に、これまでに使用してきた市販のフォトレジスト溶剤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とを併用していく。

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 8 月)