

# 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：1711113R

BL番号：BL09

(様式第5号)

実施課題名

シンクロトン光・高輝度X線を使用するLIGA微細加工による  
X線回折格子製作の技術開発(IV)

Technical Development of X-ray Grating Lattices by the LIGA micro-machining  
using the high-bright X-ray of Synchrotron radiation (IV)

日高 昌則<sup>1</sup>、三澤 雅樹<sup>2</sup>、安本 正人<sup>3</sup>、大石明広<sup>1</sup>、常葉信生<sup>1</sup>、  
坂井遼<sup>1</sup>、横尾侑典<sup>1</sup>、水上絵梨香<sup>1</sup>

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 HIDAKA<sup>1</sup>, Masaki MISAWA<sup>2</sup>, Masato YASUMOTO<sup>3</sup>,  
Akihiro OISHI<sup>1</sup>, Nobuo TOKIWA<sup>1</sup>, Ryo SAKAI<sup>1</sup>,  
Yusuke YOKOO<sup>1</sup>, Erika MIZUKAMI<sup>1</sup>

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線を利用するLIGA微細加工技法により試作された。G0-7 $\mu$ 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シー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 $\mu$ m型X線回折格子の試作条件が調べられた。本実験において、G0-7 $\mu$ m型マイクロパターンの蛇行状マイクロラインおよびこれらのマイクロラインの協動的な集団挙動マイクロパターンは、高輝度X線の総照射量と照射済フォトレジストの現像時間の最適化で抑制できることが明らかになった。また、G2型X線回折格子の製作のための湾曲フォトレジスト照射に関する基礎的な技術開発も行った。

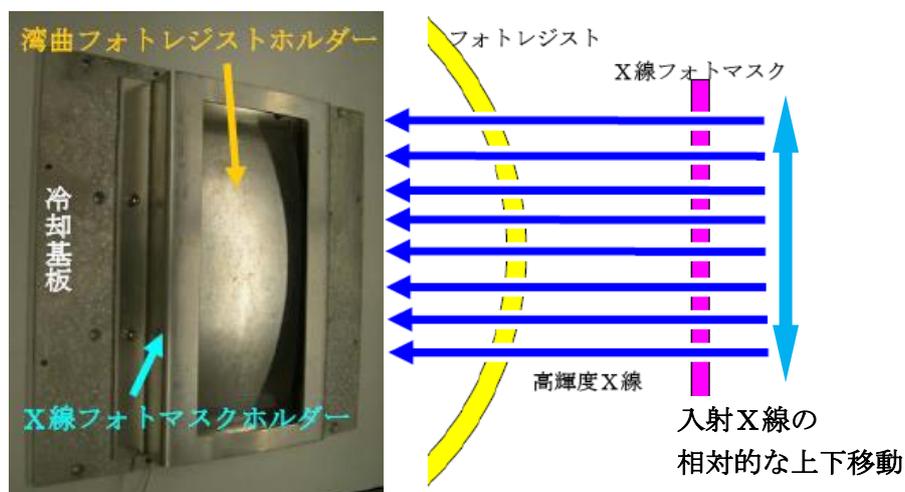
At the present investigations, the X-ray diffraction grating of G0-7 $\mu$ m, which is used at a Phase-contrast X-ray examining device, was made with the LIGA micro-machining by using high-bright X-rays of synchrotron radiations. The transcribed patterns of the micro-structures were analyzed with an ordinary microscope, a laser-microscope and a scanning electron microscope. It was found that the G0-7 $\mu$ m micro-patterns of snake-type and the cooperative semi-micro patterns among the snake micro-patterns were almost disappeared with a suitable condition of the total irradiation-power of the high-bright X-rays and the developing time of the irradiated photo-resists. And also, the technical development for the G2-type X-ray diffraction grating was also carried out by using high-bright X-rays.

## 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 (SL) および市販の高出力水銀灯による紫外線 (UV) を使用した深刻X線リソグラフィーによる LIGA 微細加工 (SL-LIGA、UV-LIGA) 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「九州シンクロトロン光研究センターでの高精度 LIGA プロセスによるX線格子デバイスの開発」に基づく、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。本研究の主目的は、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。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。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線を使用する微細加工(SL-LIGA、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。平成29年12月の実験により、G0-7 $\mu$ m型マイクロパターンのライン状から蛇行状への構造変化およびマイクロパターンの高質化は、高輝度X線の照射量(mAh)と照射済フォトレジストの現像時間(min.)に鋭敏に相関することが明らかになった。特に、蛇行状マイクロパターンは、それぞれのラインに沿った周期性と共に、セミマクロな協同的集団挙動も示した。本実験では、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。

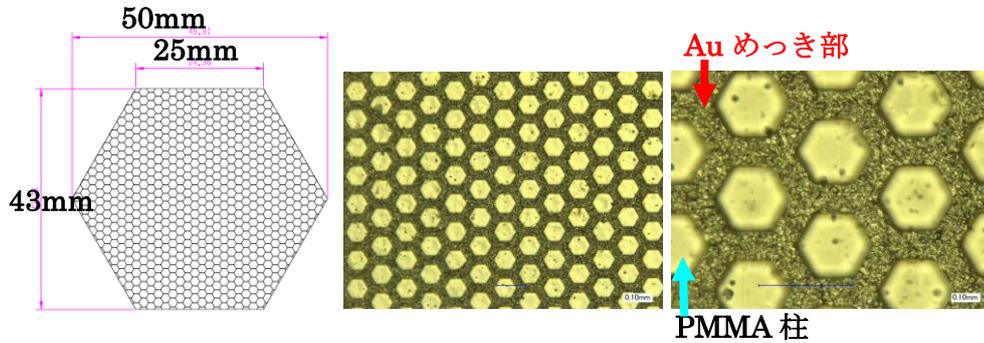
## 3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

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線回折格子の予備実験(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、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、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照射用フォトレジスト基板を搭載して各種の照射実験を行った。実験1では、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2では、X線スキャナー上の冷却試料ホルダーに設置されるX線フォトマスク&フォトレジストホルダーは簡易的に改造された。下図はこの改造ホルダーを示す。この照射実験では、フォトレジストシートは湾曲したアルミニウム(AI)製基板ホルダーに設置される。この実験の詳細は、(4-2)項で後述する。



BL09ビームラインでの入射X線(垂直方向のビーム幅;約10mm)の高さは固定されている。従って、実験(1)では、X線フォトマスク&フォトレジストホルダーを上下駆動することにより、 $\pm 20 \sim 30$ mm垂直領域のフォトレジストにX線フォトマスクの2次元マイクロパターンが等倍転写される。このAI製フォトレジスト基板は入射X線に対して垂直面内に設置されている。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 $\mu$ m型X線フォトマスクが使用された。実験（2）では、上図に示されているように、フォトレジスト基板は湾曲している。照射用フォトレジストは曲率半径；約250mmのAl製基板上にセットされている。従って、X線フォトマスク上のマイクロパターンは、フォトレジストの湾曲に応じて僅かに傾斜して転写される。この傾斜パターンがG2型X線回折格子の製作条件に関する情報を与える。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同一のものである。下図はハニカム型X線フォトマスク（B型Air-Grid用X線フォトマスク）を示していて、六角外形の辺長は約25mmである（左側）。このフォトマスクはハニカム型マイクロ細孔配列をもつ（中央）が、これらの配列はPMMA製六角形マイクロ柱とAu製のマイクロ柱間壁から形成されている（右側）。また、このAir-Grid用フォトマスクのミクロ構造仕様は、Au製壁幅；約36 $\mu$ m、細孔壁間；約64 $\mu$ m、ピッチ；100 $\mu$ m、細孔数；約11500 (1/ cm<sup>2</sup>) である。

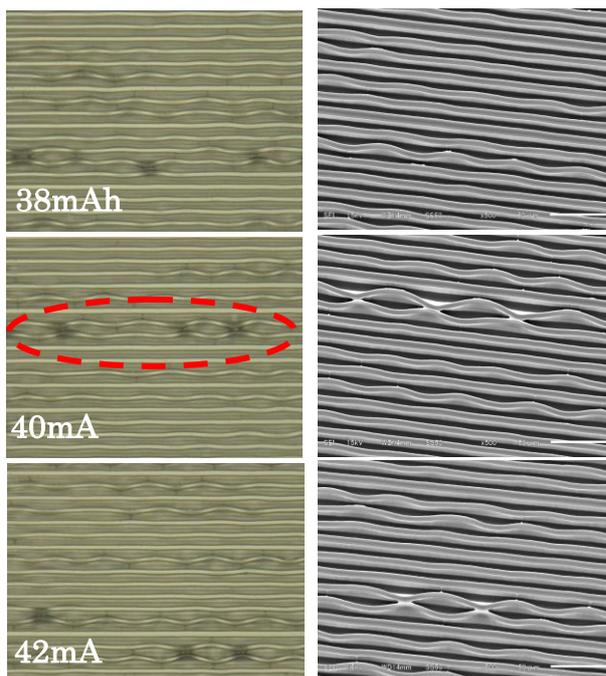


なお、X線フォトマスクに描画されたライン状マイクロパターンおよびハニカム型マイクロ細孔配列が転写した照射済フォトレジストは、田口電機工業でLIGA処理工程（現像、メッキ etc）を行った。これらの画像解析はマイクروسコープ、レーザー顕微鏡および走査電子顕微鏡（SEM）を使用して行った。

#### 4. 実験結果と考察

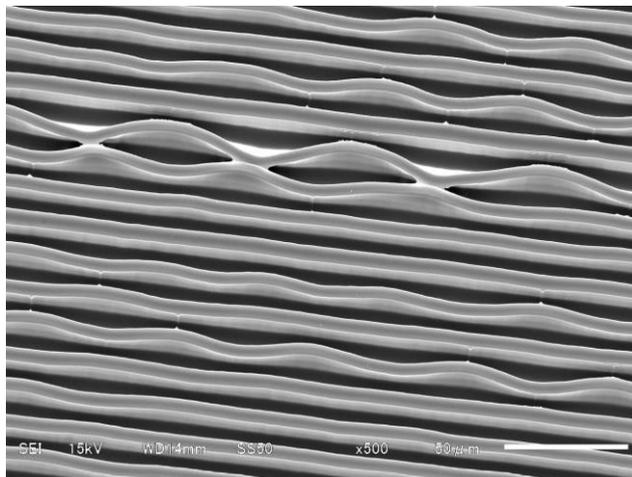
本X線検査システムに使用するG0、G2型の線回折格子の試作研究のために、以下の2項目（4-1、4-2）に関する照射実験を行った。これまでの研究から、G0-7 $\mu$ m型X線回折格子のマイクロパターンは、高輝度X線の照射時間、現像時間に大きく依存することが明らかになった。特に、G0-7 $\mu$ m型PMMA製マイクロパターンの蛇行状のミクロ構造および隣接マイクロライン間の協動的な集団挙動は抑制できることが確認された。

##### 4-1. 高質なG0-7 $\mu$ m型X線回折格子の試作

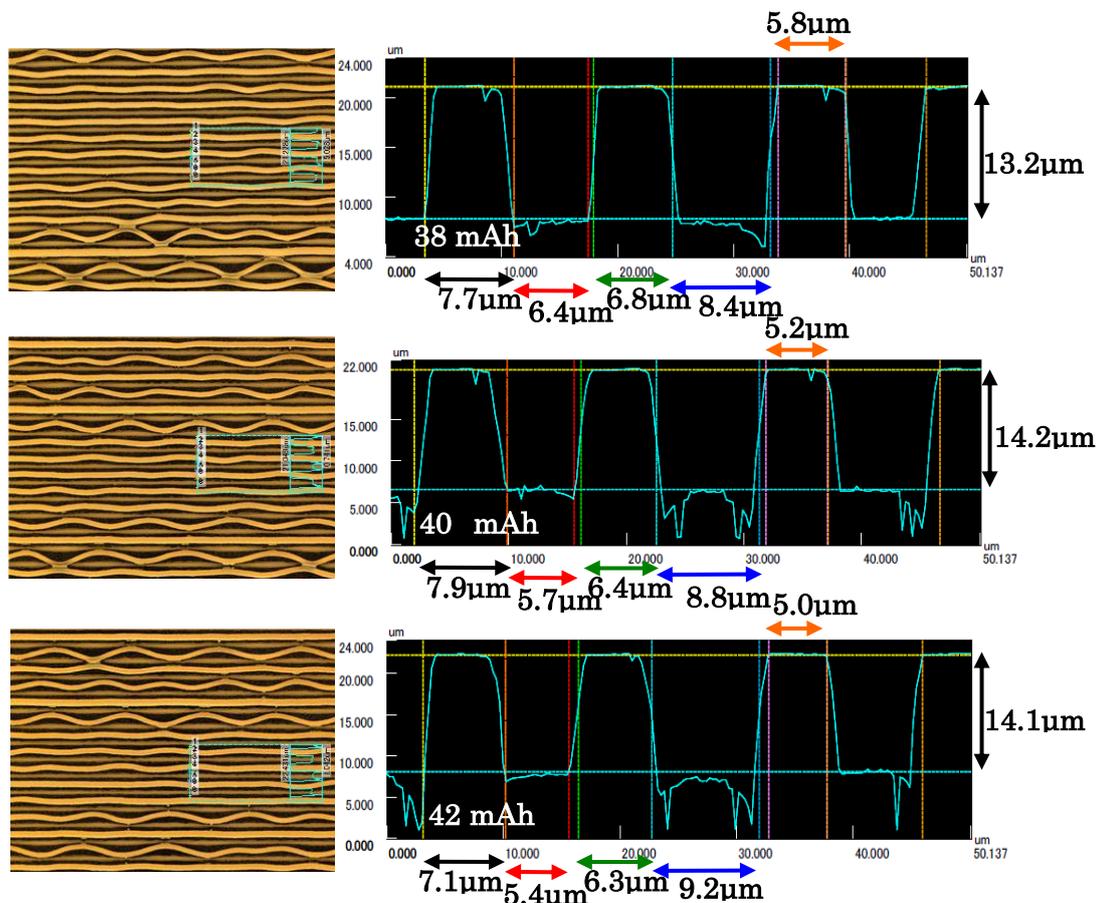


左図は、照射時の総電流量；38mAh（上段）、40mAh（中央）、42mAh（下段）および現像時間；15minで得られたG0-7 $\mu$ m型X線回折格子・マイクロパターンのマイクروسコープ撮像（左列）、走査電顕によるSEM画（右列）を示す。SEM画は試料を15度傾けて撮られている。照射・現像済フォトレジストの厚さは約30 $\mu$ mである。本実験では、同一フォトレジストに異なる時間の照射を行い、現像を同時に行う。マイクروسコープ撮像の楕円（赤点線）中の薄黒色部は、隣接マイクロラインとの局所的な融合を表す。これらの融合箇所はSEM画でも確認される。これらの撮像から、ライン状マイクロラインが多く観測されるのは、総電流量が38mAhの照射時である。数mAhの総電流量の差がマイクロラインの構造特性に影響している。

右図は、上図中央の SEM 画（総電流量；40mAh）の拡大図を示す。ライン状および蛇行状のマイクロラインが共存しているが、それぞれの PMMA 製マイクロラインの側壁は良く形成されている。特に、ライン状マイクロライン上縁部での大きな蛇行振幅は、隣接マイクロライン間の局所的な融合を示す。マイクロライン間底部は、ライン状および蛇行状でも同様な深さであることを示唆する。平成29年12月の実験では、これらのマイクロライン間底部にはかなりの厚さのフォトレジストが残留していることが確認された。従って、蛇行状マイクロラインの形成は、PMMA 製マイクロラインの軟化および残留フォトレジストに関係するようである。また、上図のマイクロスコープ撮像および SEM 画は、蛇行状マイクロライン群がライン状マイクロラインで隔離されると、隣接マイクロライン間の協動的な集団挙動が形成されないことを示唆する。

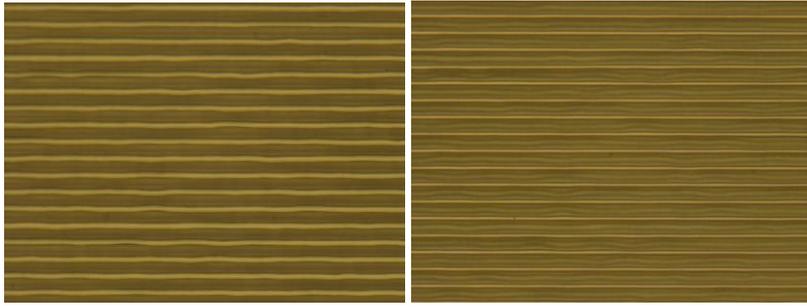


従って、この様なライン状フォトレジストの軟化・残留現象を調べるために、前図の総電流量；38 mAh（上段）、40 mAh（中央）、42mAh（下段）におけるレーザー・マイクロスコープ撮像において、ライン状に近いマイクロラインが観測される領域でのレーザー解析を行った。左列はレーザー・マイクロスコープ撮像、右列はレーザー解析を示す。それぞれのライン状に近いマイクロパターンの断面は少し変調した台形断面をもつ。これらの変調台形の上縁部は約 5.0~6.0µm 幅、マイクロライン間底部は約 5.5~9.0µm 幅を示す。前述した様に、マイクロライン間の厚さは約 30µm であるので、残留フォトレジストの厚さは約 16~17µm である。また、G0-7µm 型 X線回折格子のマイクロラインのマイクロ構造仕様は線幅；約 7µm、スリット幅；約 7µm、ピッチ；約 14µm であるので、これらのレーザー解析はこれらの構造仕様をある程度満たす。



これまでに使用してきたフォトレジストの厚さ；約 30~50µm であった。この選択は、G0 型 X線回折格子での Au 製部の高さが少なくとも約 33µm 程度が要請されるためである。しかし、G0 型

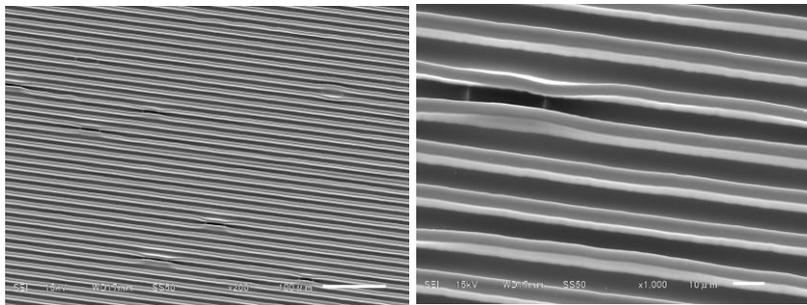
マイクロラインのフォトレジストの厚さと、マイクロライン配列を形成している PMMA 製フォトレジスト部の軟化および残留フォトレジストとの関係を調べるために、フォトレジストの厚さは約  $15\mu\text{m}$  に変更して、照射実験を行った。



左図は、G0- $7\mu\text{m}$  型マイクロラインのマイクロスコップ撮像を示す。左側はライン状マイクロライン配列の PMMA 製フォトレジスト最上部、右側はこれらのマイクロライン間の底部に焦点が合されて撮影されている。照射時の総電流量は

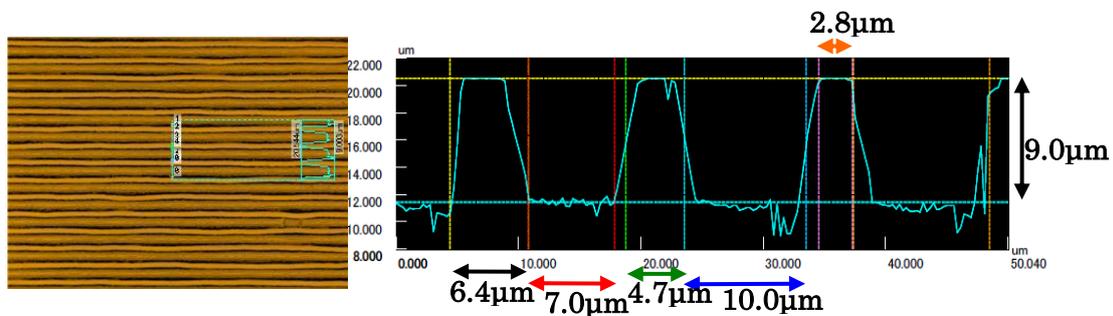
30mAh、現像時間は 15min、照射・現像済フォトレジストの厚さは約  $15\mu\text{m}$  であった。この撮像では、蛇行状マイクロラインは観測されない。

下図には、上図の G0- $7\mu\text{m}$  型マイクロパターンの走査電顕による SEM 画が示されている。この SEM 画からも、ライン状マイクロライン配列が確認できる。ただし、わずかではあるが、局所的なマイクロラインのねじれも生じている。本実験結果では、これまでに観測されていた蛇行状マイクロラインやセミマクロな協同的集団挙動は観測されなかった。従って、フォトレジストに等倍転写される



G0- $7\mu\text{m}$  型マイクロパターンは、高輝度 X 線の照射量 (mAh) と照射済フォトレジストの現像時間 (min.) に鋭敏に相関することが確認された。

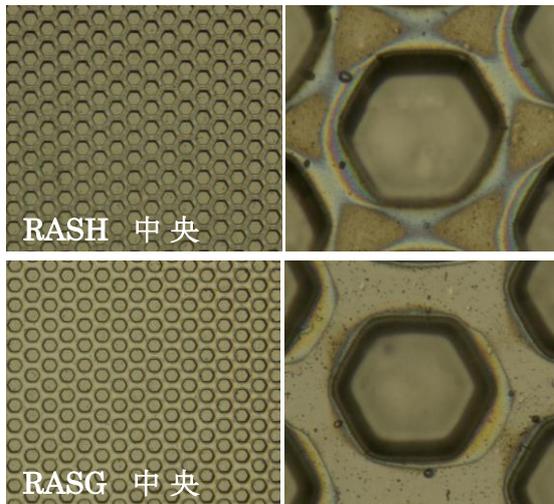
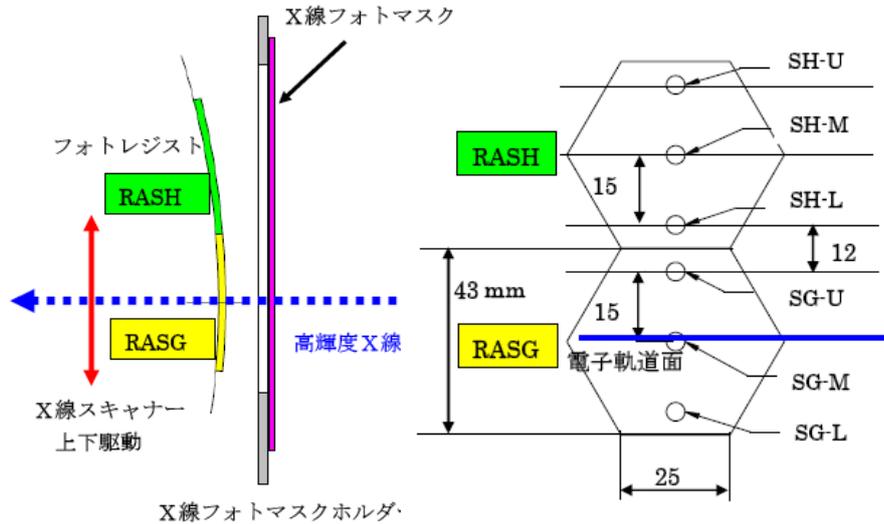
SEM 画で観測される局所的なねじれの発生メカニズムを調べるために、レーザー顕微鏡による計測も行った。下図は、レーザー・マイクロスコップ撮像 (左側) とレーザー解析 (右側) を示す。このフォトレジストの厚さは約  $15\mu\text{m}$  であるので、マイクロライン間底部の深さは約  $9\mu\text{m}$ 、残留フォトレジストの厚さは約  $6\mu\text{m}$  である。これらのライン状マイクロパターンの断面は変調した台形断面をもつが、これらの変調台形の上縁部は約  $3\mu\text{m}$  幅である。また、マイクロライン側壁の傾斜で計測されない反射レーザー光を考慮すると、マイクロライン間底部は約  $7\mu\text{m}$  幅である。前述した総電流量 ; 38 mAh、40 mAh、42mAh のレーザー解析結果と比較すると、下図のマイクロライン断面の変調台形およびマイクロライン間底部の深さはかなり異なる。この照射実験の総電流量は 30mAh であった。しかし、厚さ ; 約  $15\mu\text{m}$  の照射・現像済フォトレジストには約 40 mAh が必要であったが、この照射実験を開始したのは、佐賀 L S の加速器の稼動が止められる時刻の 16 分前であった。従って、今後、厚さ ; 約  $15\sim 20\mu\text{m}$  のフォトレジストでの照射実験が期待される。



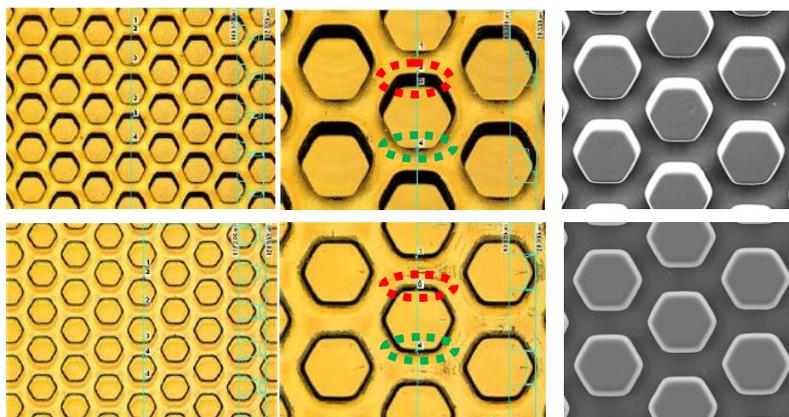
#### 4-2. G2 型 X 線回折格子の製作条件を調査するための予備実験

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  $50 \times (200\sim 300)\text{mm}$  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。本実験では、BL09ビームラインの光特性を利用して、このような広面積をもつ湾曲型X線回折格子の製作条件を調べる。実験内容の項で述べた様に、本実験(2)では、照射用フォトレジストは曲率半径；約250mmのAl製基板上にセットされる。下図は、この基板上にセットされたX線フォトマスク(Air-Grid用ハニカム型マイクロメッシュ作製用)のマイクロパターンが転写される2種類のフォトレジスト(RASG、RASH)の位置概容を表示する。RASGの中心は入射高輝度X線のゼロレベル(加速器の電子軌道面)、RASHの中心はゼロレベルから高さ約42mmレベルにセットされている。また、Air-Grid用X線フォトマスクはX線フォトマスクホルダーにセットされた。ただし、本実験は予備的な調査なので、RASGとRASHのフォトレジストは、それぞれ同じX線フォトマスクを相対的に移動してセットした。従って、2回の照射実験を継続して行った。それぞれの湾曲したフォトレジストには、X線フォトマスクに描画されたハニカム型マイクロパターン配列が転写される。



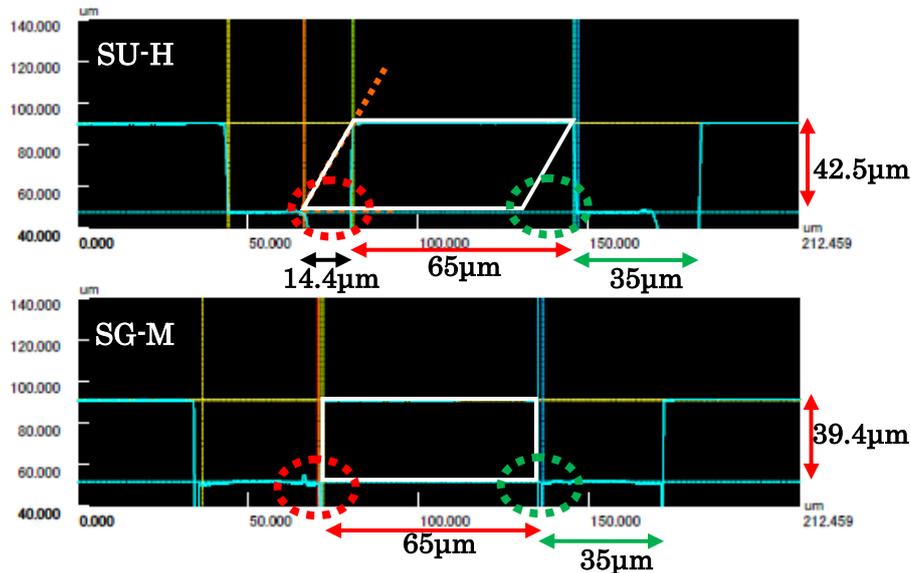
左図は、上図の湾曲型フォトレジストの中央付近で撮られたマイクロパターン配列のマイクロスコープ撮像を示す。上段はRASH、下段はRASGである。照射高輝度X線の総電流および現像時間は、RASHは約50mAhと25min、RASGは約50mAhと20minであった。左図・右側は、それぞれの中央付近のPMMA製六角柱の拡大図である。従って、いずれも現像時間は少し短いことが確認される。上図右側に表示された位置(SG-M、SH-M etc.)でのハニカム型マイクロパターンのマイクロ構造を評価するために、レーザー顕微鏡による解析を行った。



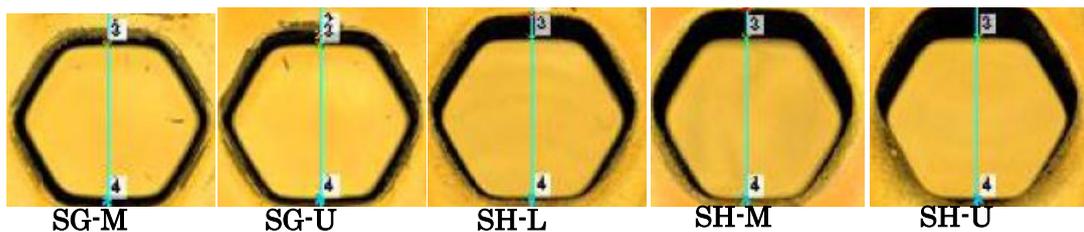
左図には、湾曲型フォトレジストに転写されたハニカム型マイクロパターン配列のレーザー・マイクロスコープ撮像(左側、中央)とSEM画が示されている。上段はRASH、下段はRASGである。照射高輝度X線の総電流および現像時間は、RASHで約70mAhと25min、RASGで約70mAhと20minであった。中央撮像は左側のハニカム型マイクロメッ

シュ撮像中心付近の拡大図であり、RASH では SH-U に、RASG では SG-M におおよそ相当する。ただし、本実験はあくまで予備調査であるので、これらの PMMA 製六角柱位置は約±2mm 程度の誤差は推定される。また、レーザー・マイクロスコープ撮像に表示されている赤点線および緑点線楕円に関しては後述する。

下図は、RASH の SH-U (上段) と RASG の SG-M (下段) に関するレーザー解析を示す。これらの計測でのレーザー光のスキャン方向は、上図・拡大撮像の中央付近に青色垂直線が表示されている。SG-M レーザー解析では、PMMA 製六角柱の幅は約 65 $\mu\text{m}$ 、隣接六角柱の側壁間は約 35 $\mu\text{m}$  である。また、矩形状の白線で示された上下側壁は、ほぼ垂直である。しかし、RASH レーザー解析の赤点線および緑点線楕円で表示された六角柱間底部の左側では、この側壁から約 14 $\mu\text{m}$  領域は計測されていない。レーザー解析における SH-U と SG-M との相違は、レーザー・マイクロスコープ拡大撮像にも観測されている。これらの撮像の赤点線および緑点線楕円で表示されている様に、RASH の PMMA 製六角柱配列は、上部側壁が黒色である。これは、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に再入射してなく、六角柱配列の左側壁 (赤点線楕円) は傾斜している事を示唆する。また、マイクロスコープによる観測から、下図の RASH 六角柱の右側壁 (緑点線楕円) は、下部内側に傾斜していることが確認された。従って、湾曲したアルミニウム (Al) 製基板ホルダーに設置されたフォトレジストには、X線フォトマスクに描画されたマイクロパターンが傾斜して転写されている。



下図には、湾曲フォトレジスト上に転写された PMMA 製六角柱のレーザー・マイクロスコープ撮像の位置依存性が示されている。これらの撮像の下側表示は、前述した実験配置図でのそれぞれの位置である。上図のレーザー解析から、SH-U の傾斜角度は約 71°であった。Au めっき後に六角柱配列部が剥離されると、RASH フォトレジストは Au 製のハニカム型マイクロ細孔配列を示す。この湾曲フォトレジストを高輝度入射方向に対して垂直面内にセットした場合には、SH-U マイクロ細孔は高輝度 X 線の入射軸上の約 170mm の位置を仰ぐ。従って、このような湾曲フォトレジストの傾斜型マイクロ細孔配列は、G2 型 X 線回折格子の入射 X 線・分散性を制御する LIGA 技法を提供する。



## 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）とを併用して、G0型X線回折格子の製作条件を調べてきた。特に、これまでに観測された蛇行状マイクロパターンおよびこのマイクロパターン配列から発生する協同的集団挙動は完全に抑制できた。今後の研究課題としては、高質なG0型X線フォトマスクの作製とこのX線フォトマスクの等倍転写による高質なライン状マイクロパターン配列をもつG0型X線回折格子の試作実験を行う。また、本実験で得られた湾曲型フォトレジストへの転写により、G2型X線回折格子の製作技法を確立する。

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：2019年8月）