

(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(Ⅲ)

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

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、
坂井遼¹、横尾侑典¹、水上絵梨香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

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

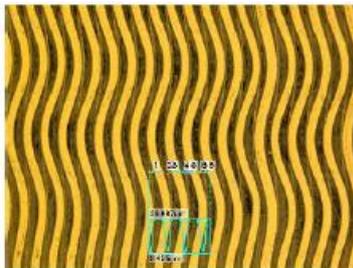
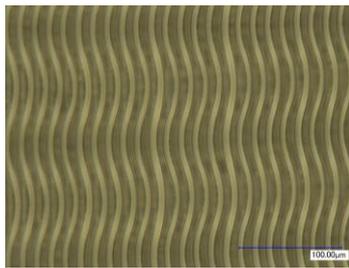
本研究目的は、シンクロトン光・高輝度X線を利用して、位相コントラストX線検査システムの技術開発に使用するX線回折格子(位相格子および振幅格子)の試作である。これらのX線回折格子はLIGA微細加工技法により製作された。本実験では、本研究で製作されたG0-7 μ m型X線回折格子およびAu製マイクログリッドのX線フォトマスクを使用して、これらのマスク上に描画されたマイクロ構造が高輝度X線によりフォトレジストシートに等倍転写された。照射・現像済フォトレジストの転写画像はマイクロスコプ、レーザー顕微鏡、走査電顕により解析されて、高輝度X線を使用するG0-7 μ m型X線回折格子の試作条件が調べられた。本実験により、G0-7 μ 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。

Phase-contrast X-ray examining devices require to use X-ray diffraction gratings of high-quality, which have micro-structures of line-array and consist of the phase grating and the amplitude one. Two kinds of X-ray photo-masks, which were the G0-7 μ m type and the Au micro-grid mesh, were used at the present investigations. The micro-structures drawn on these X-ray photo-masks were equivalently transcribed to the photo-resists 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, in addition to the quality of the G0-7 μ m micro-patterns, the structural transition between the line-type and the snake-one for the micro-patterns was sensitively affected by the irradiation-power (mAh) of the incident high-bright X-rays and the developing time (min.) of the irradiated photo-resists.

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（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。本実験は、この技術開発に関連する G0 型 X線回折格子の試作研究である。

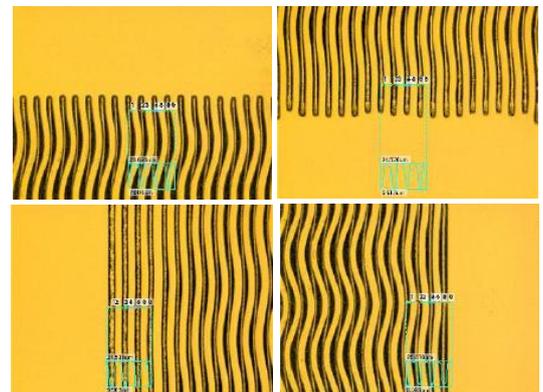
下図には、平成29年度11月に BL09 ビームラインで照射実験を行った試料 D の G0-7 μ m 型 X線回折格子の PMMA 製マイクロパターンが示されている。左側が通常のマイクロSCOPE 撮像、右側がこのフォトレジストのレーザー



顕微鏡で観測されたマイクロSCOPE 撮像（レーザー・マイクロSCOPE 撮像）が示されている。この実験で得られたマイクロSCOPE とレーザー・マイクロSCOPE 撮像および SEM 画から、G0-7 μ m 型マイクロパターンはライン状から蛇行状に相転移して

いることが明らかになった。この形状変化は高輝度 X線の照射量と照射済フォトレジストの現像時間にかなり相関している。また、蛇行状マイクロパターンは、各ラインに沿った周期性と共に、セミマクロな協動的な集団挙動も示した。

右図には、試料 D で観測された G0-7 μ m 型の蛇行状マイクロパターンのレーザー・マイクロSCOPE 撮像が示されている。本実験で使用した X線フォトマスクでの G0 型マイクロパターン・サイズは約 20x20mm の矩形領域に描画されている。上段の左側は上縁、右側は下縁、下段の左側は左縁、右側は右縁におけるマイクロパターンである。特に、G0 型マイクロパターン領域での左右縁部には、蛇行状マイクロパターンではなく、ライン状が観測される。この様な局所的なパターン変化は、高質な G0 型 X線回折格子を製作する技術開発の指針を与えることが推測された。



本実験の予備研究として、福岡県立三次元半導体センター（3D 半導体センター）および九州大学大学院・工学研究院 機械工学部門・ナノマイクロ医工学研究室の研究協力を得て、半導体部品製造に利用されている MEMS 微細加工技法を用いて G0-7 μ m 型 X線回折格子を作製するための PMMA 製マイクロパターンを試作した。SL-LIGA 用の X線フォトマスク作製に関して、UV フォトマスクに描画されたマイクロパターンは、UV-LIGA 技法ではフォトレジストに等倍転写される。しかし、G0 型 X線回折格子のマイクロ構造は数ミクロンサイズであるので、MEMS 技法による縮小転写による試作研究も行った。下図のレーザー・マイクロSCOPE 撮像には、MEMS 技法の縮小転写により得られた G0-7 μ m 型 X線回折格子の PMMA 製ライン状マイクロパターンが示されている。この照射用フォトレジスト（厚さ；約 25 μ m）は、Au コートされたシリコンウエハー基板上に塗布された。UV 照射後の照射フォトレジストの現像時間は 10 分であった。この予備実験では、高輝度 UV の焦光距離はフォトレジスト表面から下方向に 6 μ m、露光量は上図の左側では 420ms、中央では 480ms、右側では 520ms であった。これらの撮像でも、ライン状から蛇行状のマイクロパターンの変化が確認できる。従って、本研究の主目的である高質な G0 型 X線回折格子の試作研究には、この様な PMMA 製ライン状マイクロパターンの協動的な集団挙動の発現機構を明らかにすることが重要になった。



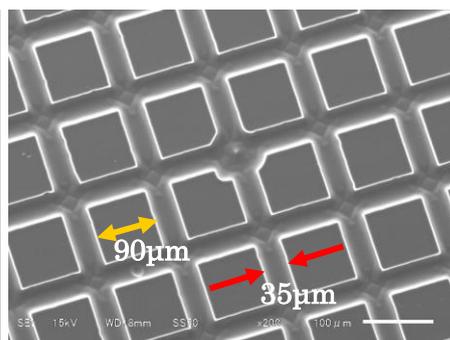
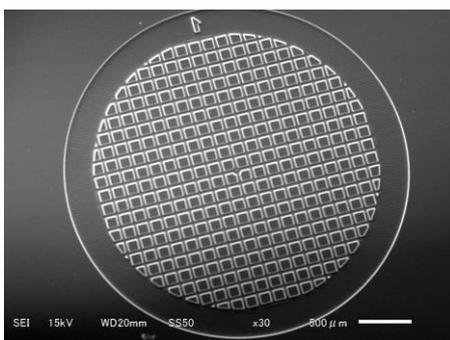
3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本研究で使用する G0-7 μm 型 X 線フォトマスクは UV-LIGA により作製した。この X 線フォトマスクはライン状マイクロ細孔配列（線幅；約 7 μm 、スリット幅；約 7 μm 、ピッチ；約 14 μm ）をもち、マイクロ細孔を形成している Au メッキ高さは約 12 μm である。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。なお、X 線フォトマスクに描画されたマイクロパターンを等倍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ロSCOPE、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。前述した様に、BL09 実験および 3D 半導体センターでの予備実験では、G0-7 μm 型 X 線回折格子を作製するための PMMA 製ライン状マイクロパターンは、ライン状から蛇行状に変化（構造相転移）することが明らかになった。本実験では、この相転移メカニズムを解明するために、（1）特異的な PMMA 製マイクロパターン（蛇行状マイクロパターン）を形成している協動的な集団挙動と外部攪乱作用との相関、（2）これらの構造相転移と高輝度 X 線の照射量（mAh）、照射済フォトレジストの現像時間（min）との相関を研究した。

4. 実験結果と考察

本研究の主目的である G0-7 μm 型 X 線回折格子の試作のために、佐賀 LS の高輝度 X 線を利用して各種の照射実験を行った。特に、使用するフォトレジストへの高輝度 X 線の照射量および照射済フォトレジストの現像時間とこのマイクロパターン構造特性との相関を調べるために、以下の項目に関する実験を行った。

4-1. 蛇行状マイクロパターンを形成している協動的な集団挙動と外部攪乱作用との相関

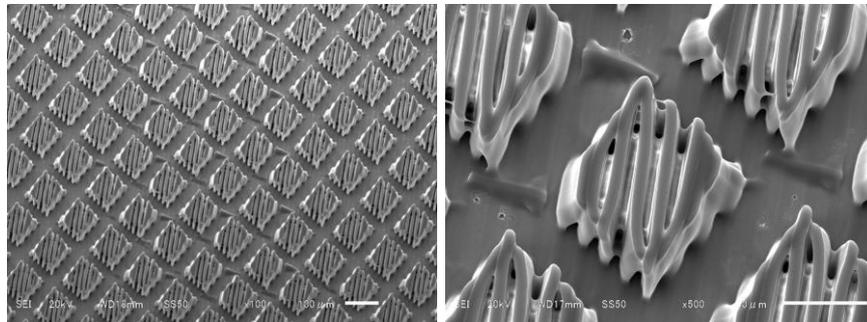
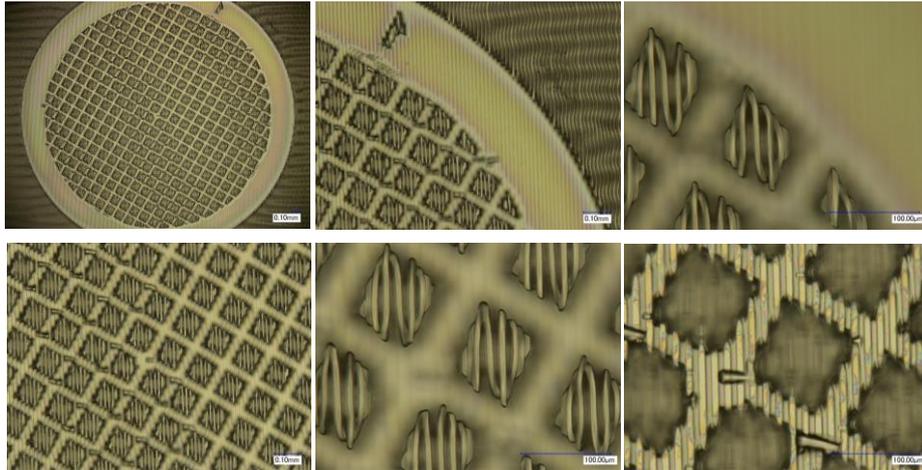


左図には、電子顕微鏡で使用する市販の金製マイクログリッド（Au グリッド）の走査電頭の SEM 画が示されている。左側は Au グリッドの概観、右側は中央部のマイクロパターンの拡大図である。この Au グリッドの外径サイズは約 3mm、厚さは約 13mm である。右側図で表示されている様に、矩形マイクロ細孔配列を形成しているバーの太さは約 35 μm 、矩形の細孔辺は約 90 μm である。この Au グリッドをカプトンフィルム（厚さ；約 125 μm ）上に配置した補助 X 線フォトマスクを作製した。

右側図で表示されている様に、矩形マイクロ細孔配列を形成しているバーの太さは約 35 μm 、矩形の細孔辺は約 90 μm である。この Au グリッドをカプトンフィルム（厚さ；約 125 μm ）上に配置した補助 X 線フォトマスクを作製した。

（4-1）の照射実験では、11月の照射実験に使用した G0-7 μm 型 X 線フォトマスク（Au 製マイクロパターンの高さ；約 12 μm ）とこの補助 X 線フォトマスクを重ねた X 線フォトマスク（2重 X 線フォトマスク）を使用した。照射用フォトレジストへの高輝度線の照射量およびこのフォトレジストの現像時間は、11月の試料 D の同じ実験条件で行った。従って、照射用フォトレジストには、G0-7 μm 型 X 線フォトマスクおよび Au グリッドのマイクロパターンが等倍転写された。本実験では、G0-7 μm 型 X 線フォトマスクはフォトレジスト側に、Au グリッドの補助 X 線フォトマスクは高輝度 X 線の入射側にセットされた。下図は、2重 X 線フォトマスクのマイクロパターンが等倍転写された照射・現像済フォトレジストのマイクロSCOPE撮像である。下図の上段には、このフォトレジストに設置された Au グリッド近傍のマイクロパターンが示されている（左側；Au グリッド全体、中央；Au グ

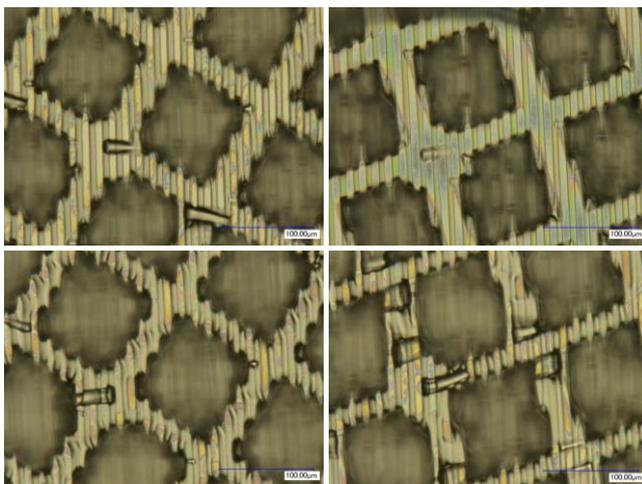
リッド右上縁部、右側；この縁部の拡大図)。また、下段の左側には Au グリッド中心部の矩形マイクロ細孔配列、中央および右側にはこれらのマイクロ細孔の拡大図が示されている。特に、上段右側および下段中央では Au グリッド細孔内の G0-7 μ m 型マイクロパターン表面に、下段右側では Au グリッド・バー型マイクロパターン表面に、マイクロ스코プの焦点は合わせられている。



左図には、上図の PMMA 製 Au グリッド・マイクロパターンの中央付近における SEM 画が示されている。本実験では、スパッター装置を使用して、照射・現像済フォトレジストの特定領域に Au をコートして SEM 画が撮られている。左側は Au グリッドのマイクロ細孔配列、右側はこの

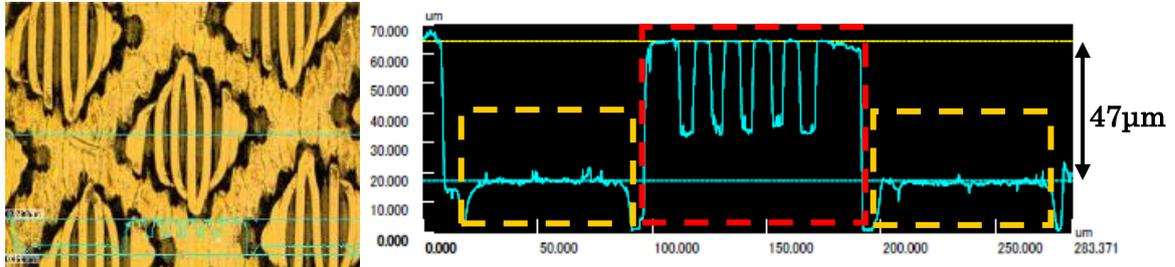
矩形マイクロ細孔 (辺 ; 90 μ m) 内部の拡大撮像である。それぞれのマイクロ細孔内では、約 7~8 本の G0-7 μ m 型マイクロパターン (マイクロライン) が観測されている。しかし、マイクロ細孔壁からの影響を受けて、それぞれのマイクロラインは、隣接するマイクロラインと融合している。また、上図・下段右側のマイクロSCOPE撮像で観測された Au グリッド・バー型マイクロパターン表面でのマイクロラインは、この SEM 拡大画でもわずかに確認できる。

下図は Au グリッドの等倍転写マイクロパターンの中央部・4箇所観測されたマイクロSCOPE撮像である。この上段左側には、前図の下段右側の同じマイクロSCOPE撮像が表示されている。それぞれの撮像領域で観測されるマイクロラインは、蛇行せずにマイクロ細孔部を乗り越えて1次元的に連結されている。これらの細孔を横断するマイクロライン数は約 8~9 本である。従って、これらの撮像の Au グリッド・バー型マイクロパターン配列は、PMMA 製マイクロラインが矩形マイクロ細孔に攪乱されずに形成されていることを示唆する。この事象は、本研究で求められている G0-7 μ m 型 X 回折格子のライン状マイクロパターンの作製および蛇行状からライン状へのマイクロ構造相転移の発生メカニズムの解明に関する情報を与えることが推測される。

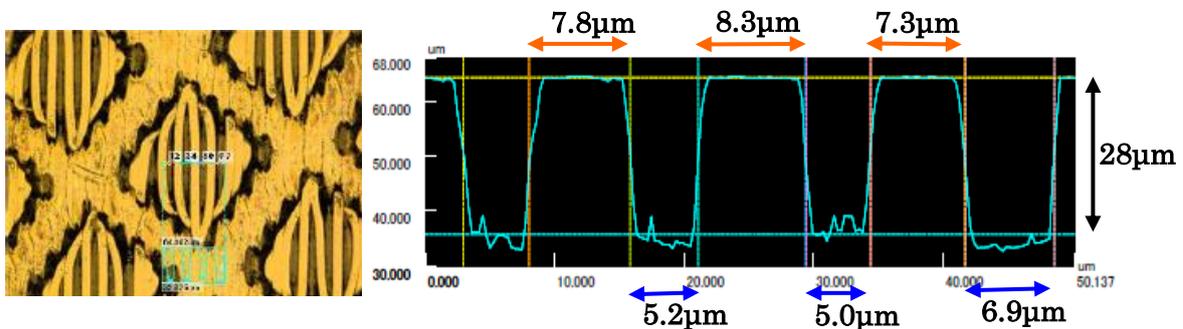


上記のマイクロSCOPE撮像と SEM 画が示す G0-7 μ m 型マイクロパターンの構造特性を調べるために、レーザー顕微鏡による解析を行った。下図の左側には、マイクロ細孔配列のレーザー・マイクロSCOPE撮像が示されている。この撮像の中心部に表示された青線は、フォトレジスト上をスキャ

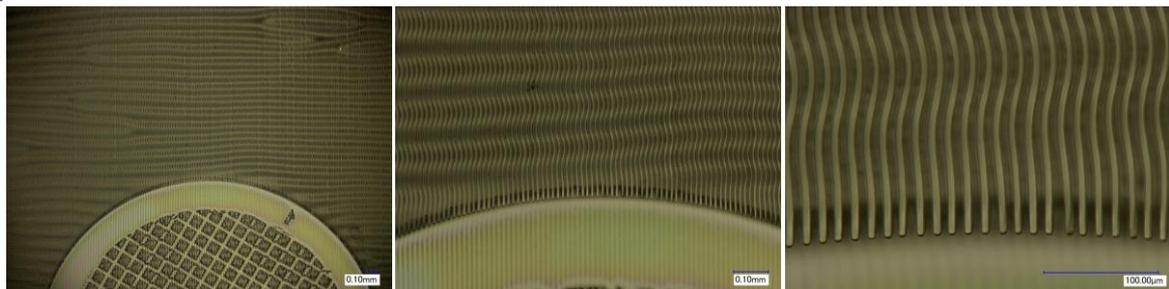
ンするレーザー軌跡（水平方向）を表示する。また、この図の下方に描かれている青線は、レーザー解析の高さ方向（垂直方向）における計測値を示す。右側には、このレーザー軌跡に沿ったレーザー解析の詳細が示されている。レーザー解析に関して、赤点線矩形部はマイクロ細孔領域で観測された変調した G0-7 μm 型マイクロパターン、黄点線矩形部は Au グリッド・バー型マイクロパターンである。この解析から、フォトレジスト表面からこのバー型マイクロパターン表面までの深さは約 47 μm である。使用した照射・現像済フォトレジストの厚さは約 49 μm であった。従って、黄点線矩形部の Au グリッド・バー型マイクロパターンの厚さは、フォトレジスト基板から約 2 μm であることが推定される。このようなステップ状のマイクロパターンは、異なるマイクロパターンをもつ 2 重 X 線フォトマスクの等倍転写で作製できる。本研究では、この多重露光技法を用いて、G0-7 μm 型マイクロパターンの（蛇行ライン）状構造転移やマイクロラインの協同的な集団挙動と外部攪乱作用との相関を調べた。



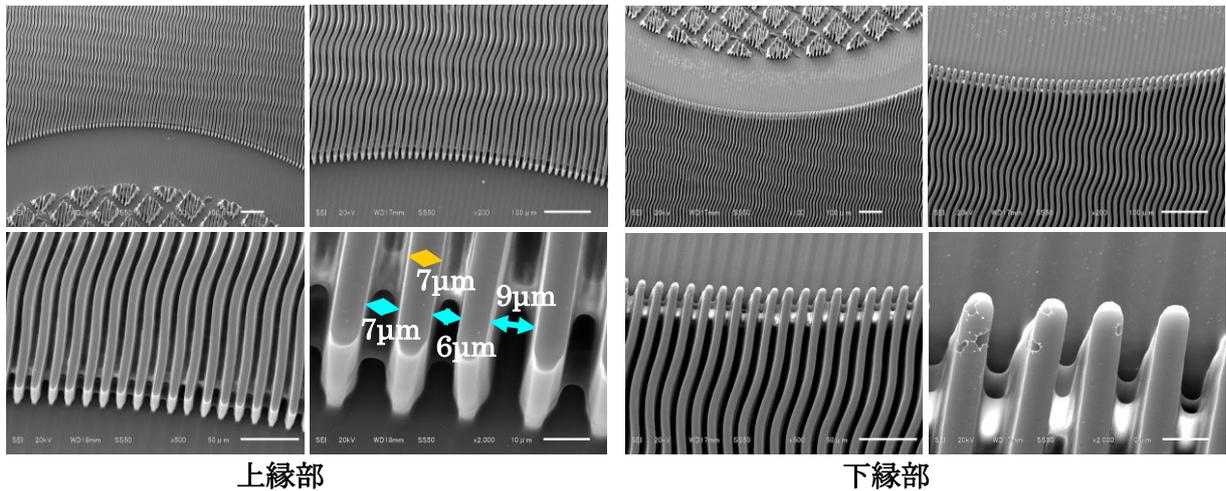
下図は、この赤点線矩形部における PMMA 製マイクロラインのレーザー解析を示す。左側は、Au グリッド・マイクロパターンの中央部のマイクロ細孔で観測された G0-7 μm 型マイクロパターンのレーザー・マイクロスコープ撮像である。前述した様に、この図の青線はレーザーのスキャン方向を表示している。右側は、この青線軌跡内にある 3 個のマイクロラインの横断面を示す。これらのマイクロラインは、マイクロ細孔底面から約 28 μm の高さで、少し変調した台形断面をもつ。一方、G0-7 μm 型 X 線回折格子のライン状マイクロ細孔配列の構造仕様は、線幅；約 7 μm 、スリット幅；約 7 μm 、ピッチ；約 14 μm である。しかし、これらのマイクロラインの構造仕様は、少しこれらの設定値から異なっている。従って、右側のレーザー・マイクロスコープ撮像のように、それぞれのマイクロラインは互いに構造的に相関していることが確認できる。また、マイクロ細孔底部には、高さ；約 20 μm の残留フォトレジストが明らかになった。



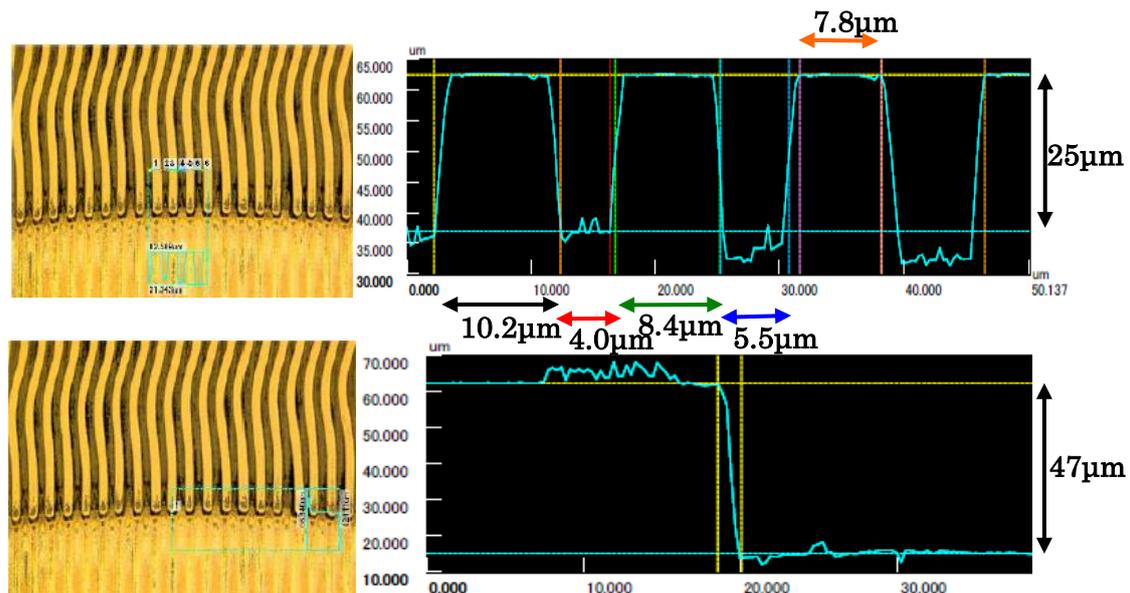
下図は、Au グリッド上縁近傍のマイクロスコープ撮像である。これらの撮像は、Au グリッドと G0-7 μm 型 X 線回折格子のマイクロパターンを示している。特に、後者から、それぞれの PMMA 製マイクロラインの蛇行に加えて、左右方向に延びるマイクロライン間の協同的な集団挙動が確認される。また、Au グリッド・バー型マイクロパターンと同様に、マイクロ細孔配列（マイクロメッシュ）を保持しているリング型マイクロパターンでも、ライン状の G0-7 μm 型マイクロパターンの痕跡が観測される（左側、中央）。また、Au グリッド・リング上縁側壁の近傍では、マイクロラインはリングにほぼ垂直に、互いに平行に延びている。しかし、これらはリングから離れるにつれて蛇行を示す（右側）。



下図は、Au グリッド上縁近傍（左側の4組図）と下縁近傍（右側の4組図）の拡大SEM面を示す。これらのSEM画から、蛇行状のG0-7 μm 型マイクロパターンはAuグリッド・リングで切断されているが、このリング型マイクロパターンには高質なライン状のG0-7 μm 型マイクロパターン配列の痕跡が確認できる。また、Auグリッド・リングの上縁、下縁では、マイクロラインはリング側壁からほぼ垂直に伸びて、互いにほぼ平行である。しかし、リング側壁から離れるにつれて、これらは次第に蛇行状に変化している。この事象は、Auグリッド・リングが蛇行状マイクロラインの形成を抑制することを示唆する。上縁、下縁の最大に拡大されたSEM画（4組図の右下）では、Auグリッド・リング近傍におけるマイクロライン先端部表面とリング型マイクロパターン表面との大きな段差が確認される。また、これらのマイクロラインの先端部における構造特性は、G0-7 μm 型X線回折格子の構造仕様（ライン幅；7.1 μm 、スリット幅；7.1 μm 、ピッチ；14.2 μm ）からわずかに変調している。このような構造変調はマイクロラインの傾斜やねじれから誘起されているが、これらの構造変化はマイクロライン間の協同的な集団挙動に基づいている。

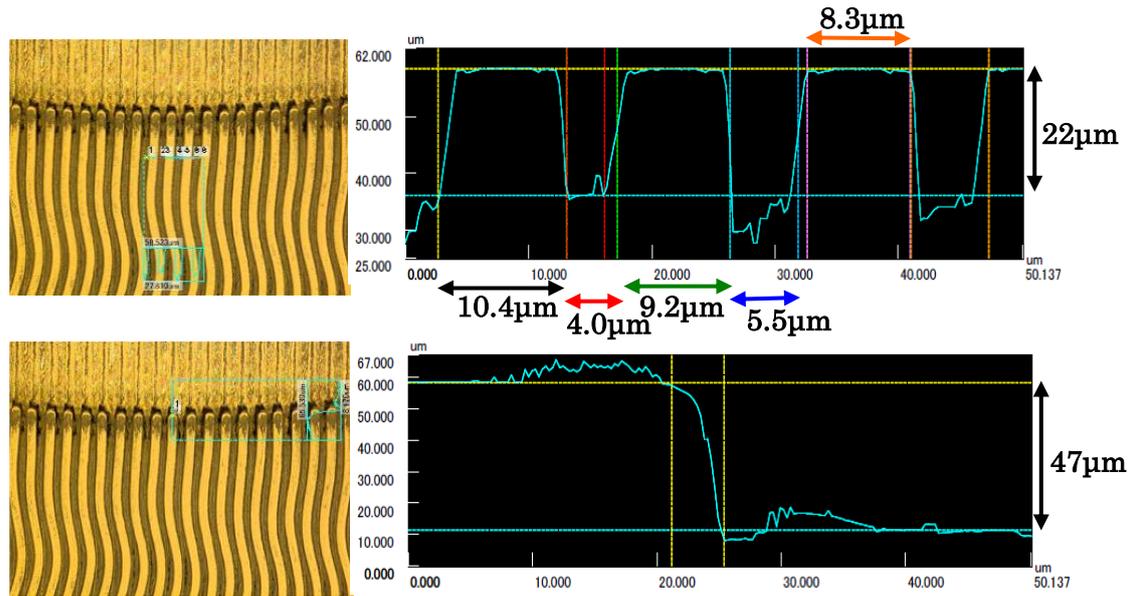


下図の上段は、上縁部のレーザー・マイクロスコップ撮像（左側）とこの撮像に表示されている青線レーザー軌跡方向のG0-7 μm 型マイクロパターンのレーザー解析（右側）を示す。これらのマイクロラインは、マイクロ細孔底面から約25 μm の高さで、少し変調した台形断面をもつ。しかし、マイクロ細孔底部の深さは数ミクロンの差が観測される。また、これらのマイクロラインの構造仕様は、G0-7 μm 型X線回折格子のライン状マイクロ細孔配列の構造仕様から少し異なっている。下図の下段は、蛇行状マイクロラインに沿った先端近傍でのレーザー・マイクロスコップ撮像（左側）とレーザー解析（右側）を示す。このマイクロラインの高さは、Auグリッド・リング型マイクロパターン表面から約47 μm である。

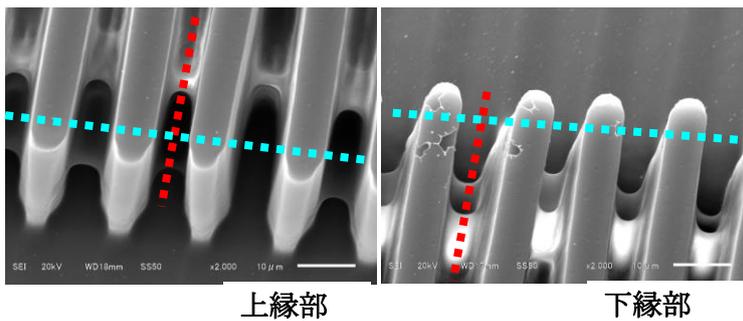


下図の上段は、下縁部のレーザー・マイクロスコップ撮像（左側）とこの撮像に表示されている青線レーザー軌跡方向のG0-7 μm 型マイクロパターンのレーザー解析（右側）を示す。これらのマイクロラインは、マイクロ細孔底面から約22 μm の高さで、少し傾斜した歪んだ台形断面をもつ。しかし、

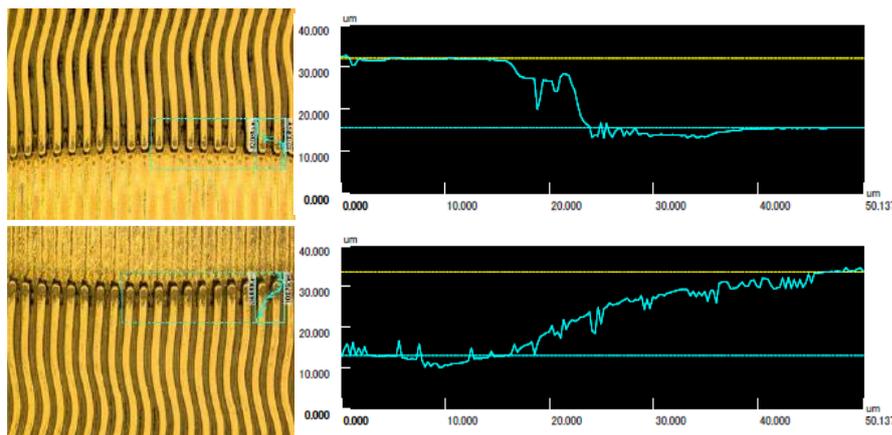
上図の上段と同様に、これらのマイクロ細孔底部の深さは数ミクロンの差が観測される。また、これらのマイクロラインの構造仕様は、G0-7 μm 型X線回折格子のライン状マイクロ細孔配列の構造仕様から少し異なっている。下図の下段は、蛇行状マイクロラインに沿った先端近傍でのレーザー・マイクロスコブ撮像（左側）とレーザー解析（右側）を示す。このマイクロラインの高さは、Auグリッド・リング型マイクロパターン表面から約47 μm である。



下図は、前述した Au グリッド上縁近傍と下縁近傍の SEM 画の各組の右下拡大図を示す。これらの SEM 画では、Au グリッド・リング近傍におけるマイクロライン先端部表面とリング型マイクロパターン表面との大きな段差が観察される。特に、蛇行状マイクロラインの細孔底部では、1~2個のマイクロステップがある。このステップ構造を調べるために、図中の赤線と青線に沿ってレーザー解析を行った。



特に、蛇行状マイクロラインの細孔底部では、1~2個のマイクロステップがある。このステップ構造を調べるために、図中の赤線と青線に沿ってレーザー解析を行った。

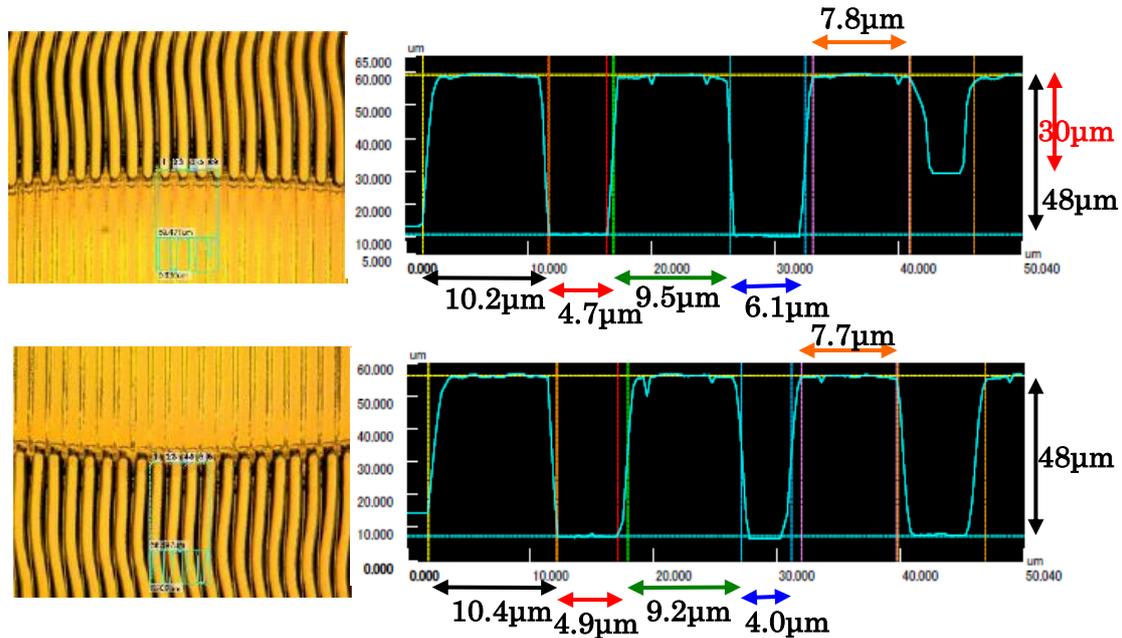


計測されたレーザー・マイクロスコブ撮像とレーザー解析が示されている。このレーザー解析から、Au グリッド・リング型マイクロパターン表面から高さ；約20 μm のマイクロステップが確認できる。従って、これは、蛇行状マイクロライン間の細孔底部には、かなりのフォトリソグが残留していることを示唆する。

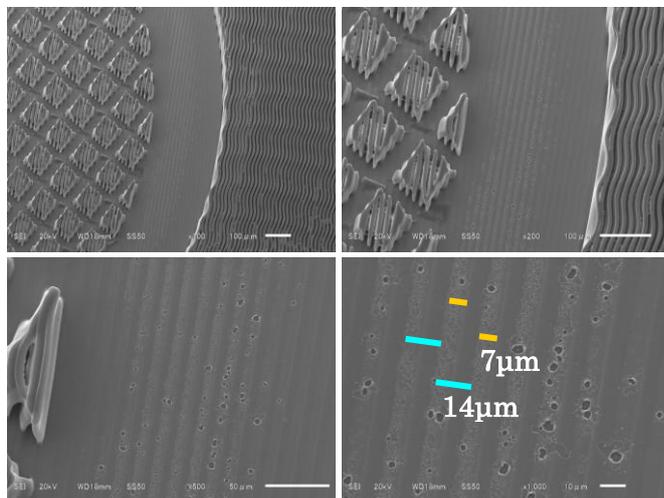
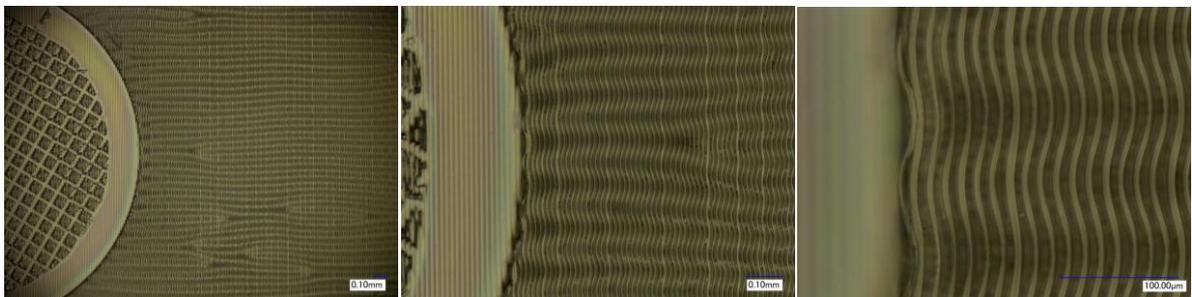
下図の上段と下段には、SEM 画の上縁部と下縁部のレーザー・マイクロスコブ撮像とこの撮像に表示されている青点線レーザー軌跡に沿ったレーザー解析がそれぞれを示されている。これらのマイクロラインは、Au グリッド・リング型マイクロパターン表面から約48 μm の高さで、少し変調した台

左図の上段には、上図の上縁部の G0-7 μm 型マイクロパターン細孔底部の赤点線にそって計測されたレーザー・マイクロスコブ撮像とレーザー解析が示されている。このレーザー解析から、Au グリッド・リング型マイクロパターン表面から高さ；約16 μm のマイクロステップが確認できる。下段には、下縁部の赤点線にそって

形断面をもつ。この実験で使用した照射・現像済フォトレジストの厚さは約 $49\mu\text{m}$ であるので、蛇行状マイクロラインは Au グリッド・リングの上縁部と下縁部の先端近傍では十分に現像されていることが確認できる。しかし、上段・右側の細孔底部の深さは約 $30\mu\text{m}$ である。この深さは、マイクロライン間の細孔底部が十分に現像されていないことを示唆する。この事象は、上図の赤点線に沿って計測されたレーザー解析でも確認できる。また、Au グリッド・リング型マイクロパターン表面では、高質な G0- $7\mu\text{m}$ 型ライン状マイクロパターンの痕跡が観測される。



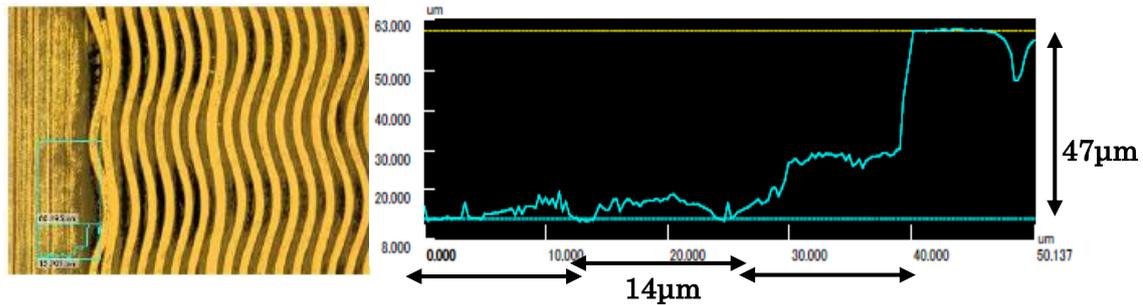
下図は、Au グリッド右縁近傍のマイクロSCOPE撮像である。これらの撮像は、Au グリッドと G0- $7\mu\text{m}$ 型 X線回折格子のマイクロパターンを示している。リング横縁側壁は接触しているマイクロラインに大きな蛇行変調を誘起して、この局所的な変調は左右に延びるマイクロライン間の協動的な集団挙動に影響を与えている。Au グリッド・リング型マイクロパターン表面では、高質な G0- $7\mu\text{m}$ 型ライン状マイクロパターンの痕跡が観測される（中央）。また、これらの蛇行状マイクロラインは局部的なわずかなねじれ構造をもつ（右側）。



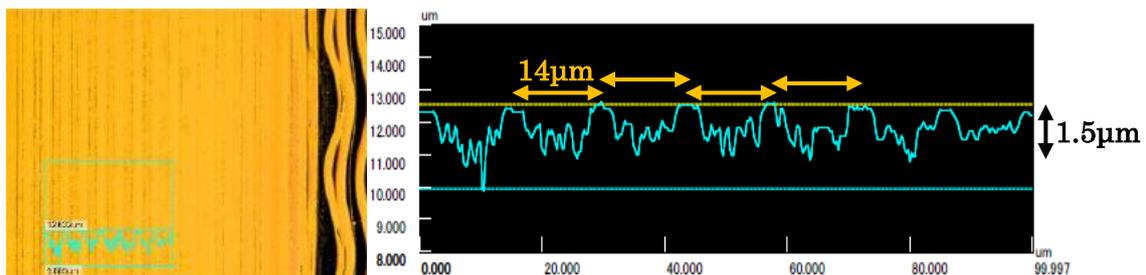
左図は、上図のマイクロSCOPE撮像の Au グリッド右縁近傍の SEM 画を示す。Au グリッド・バー型マイクロパターンが形成する矩形状マイクロ細孔配列内では、互いに融合した 7~8 本のマイクロラインが観測される。また、蛇行状マイクロラインは Au グリッド・リングのマイクロパターン内部では観測されないが、この領域では高質なライン状マイクロラインの痕跡が確認できる。これらのライン状マイクロライン痕跡は、G0- $7\mu\text{m}$ 型 X線回折格子に近い構造仕様（ライン幅；約 $7\mu\text{m}$ 、ピッチ；約 $14\mu\text{m}$ ）をもつ。前述したように、Au グリッド・リングの上縁および下縁近傍では、マイクロラインはリング側壁からほぼ垂

直に伸びて、互いにほぼ平行である。しかし、リング横縁側壁に接触しているマイクロラインは大きく蛇行している。

下図は、Au グリッド・リングの右縁側面に接しているレーザー・マイクロスコブ撮像（左側）とこれらの撮像に表示されている青線レーザー軌跡方向のレーザー解析（右側）を示す。Au グリッド・リング型マイクロパターン表面とこのマイクロライン表面の高さは約 $47\mu\text{m}$ である。リング型マイクロパターンで観測されるライン状マイクロライン痕跡は、約 $14\mu\text{m}$ のピッチを持つことが確認できる。本実験で使用した照射・現像済フォトレジストの厚さは約 $49\mu\text{m}$ である。

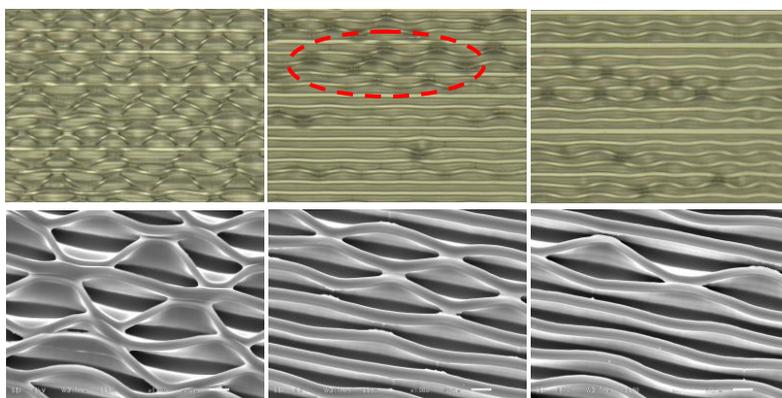


この様なガラス基板近傍での痕跡マイクロラインのマイクロ構造特性を調べた。下図には、Au グリッド・リング型マイクロパターンの SEM 後のレーザー・マイクロスコブ撮像（左側）とこれらの撮像に表示されている青線レーザー軌跡方向のレーザー解析（右側）が示されている。このレーザー解析により、高さ；約 $1.5\mu\text{m}$ 、ピッチ；約 $14\mu\text{m}$ の痕跡マイクロラインの断面が確認される。従って、痕跡ではあるけど、このフォトレジスト・ガラス基板近傍では G0- $7\mu\text{m}$ 型 X 線回折格子に要請される高質なライン状マイクロラインが形成されている。



4-2. (ライン-蛇行) 状マイクロパターンの構造転移と高輝度 X 線の照射量、現像時間との相関

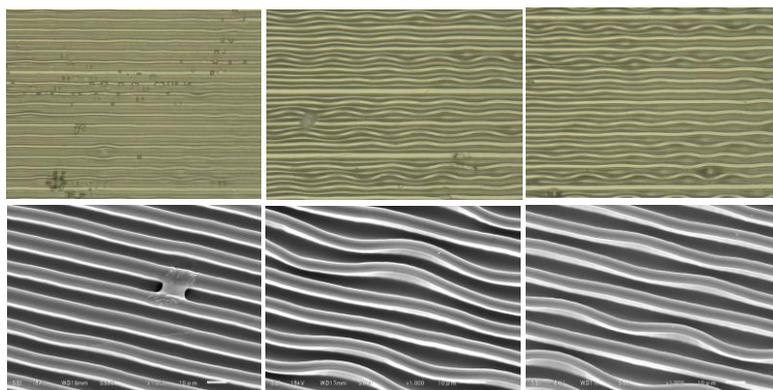
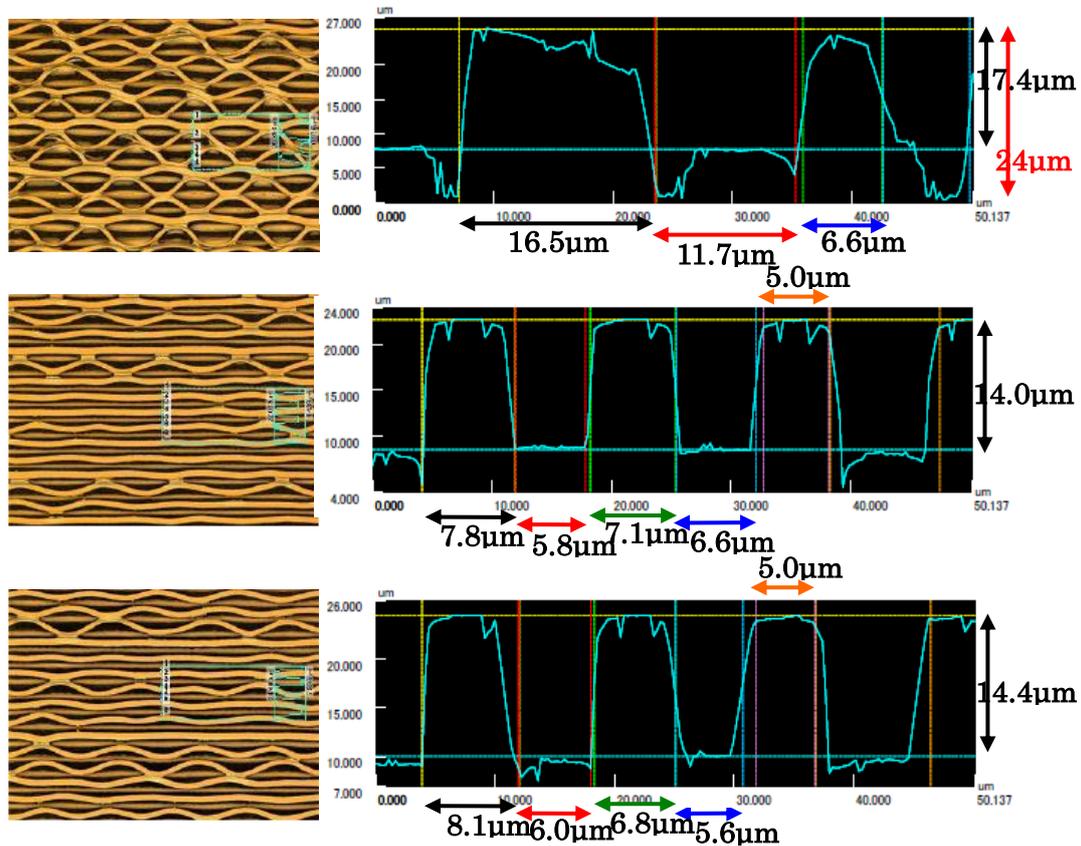
これまでの実験結果により、G0- $7\mu\text{m}$ 型 X 線回折格子のマイクロパターンがシンクロトロン光・高輝度 X 線の照射時間、現像時間に大きく依存することが明らかになった。特に、G0- $7\mu\text{m}$ 型 PMMA 製マイクロパターンのライン状、蛇行状のマイクロ構造は、これらの隣接マイクロライン間の協同的な集団挙動に影響する。本研究で開発する X 線画像診断用の位相コントラスト X 線検査システムには、高質なライン状マイクロパターンが要請される。従って、これらの特異的なマイクロラインの形成過程を調べるために、以下の様な条件による実験を行った；①照射用フォトレジストの厚さを約 $50\mu\text{m}$ から約 $30\mu\text{m}$ に変更する、②同一フォトレジストに異なる時間の照射を行い、現像を同時に実施する。これらの実験では、これまでと同じ G0- $7\mu\text{m}$ 型 X 線フォトマスクが使用された。



左図は、照射時の総電流量；30（左側），41（中央），50mAh（右側）、現像時間；15min のマイクロスコブ撮像（上段）、SEM 画（下段）を示す（試料 A）。SEM 画は試料を 15 度傾けて撮られている。マイクロスコブの楕円（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 画で確認される。

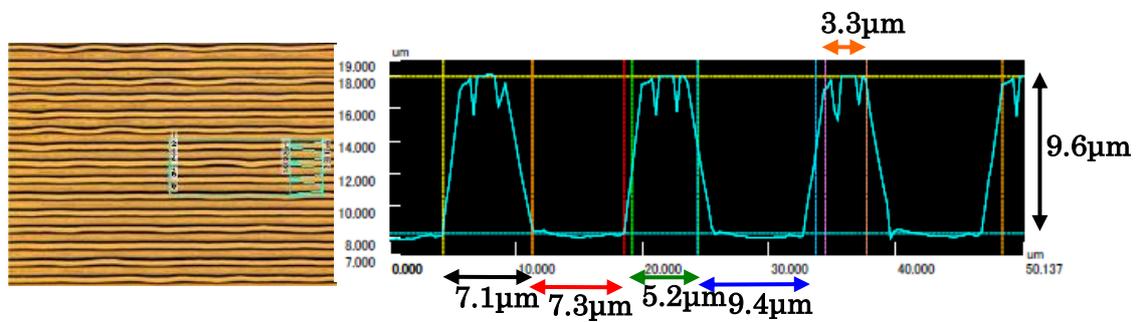
下図は、上図の同一フォトレジストに等倍転写された試料 A のレーザー・マイクロスコブ撮像とこれらの撮像で表示されている青線レーザー軌跡方向のレーザー解析を示す。上段・左側の撮像（総

電流量 ; 30 mAh) では、ほとんどの隣接マイクロラインは互いに局部的に融合した蛇行状パターンを示す。この融合状態は、レーザー解析のマイクロライン断面でも観察できる。この SEM 画が示すように、これらの蛇行状マイクロラインは局部的な融合により傾斜している。また、マイクロライン間の細孔深さは、約 17.4 μm と約 24 μm が観測される。使用した照射・現像済のフォトリソの厚さは約 32 μm である。中段・左側の撮像 (総電流量 ; 41 mAh) では、隣接マイクロライン間の局部的な融合個所は減少している。この右側のレーザー解析では、ややライン状に近いマイクロラインは少し変調した台形断面をもち、これらのピッチは約 14 μm で、マイクロライン間の細孔深さは約 14.0 μm である。下段・左側の撮像 (総電流量 ; 50 mAh) では、これらの局部的な融合個所は中断に比べて増加している。また、この右側のレーザー解析では、蛇行状マイクロラインは非対称の矩形断面をもち、これらのピッチは約 14 μm 、マイクロライン間の細孔深さは約 14.4 μm である。

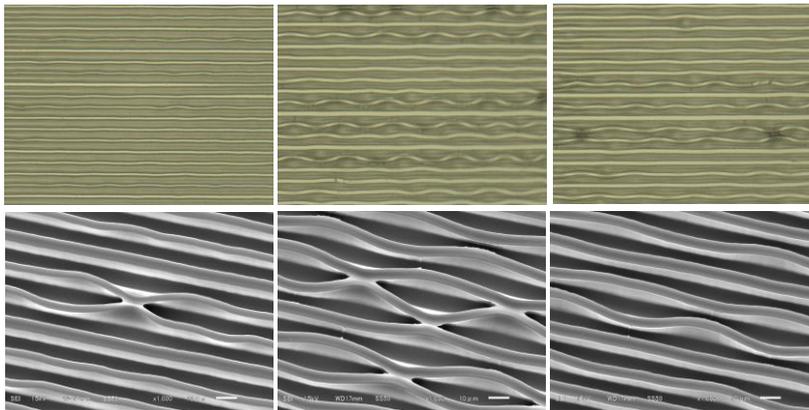


左図は、照射時の総電流量 ; 41 (左側) , 46 (中央) , 51mAh (右側)、現像時間 ; 10min のマイクروسコープ撮像 (上段) と SEM 画 (下段) を示す (試料 B)。41mAh の総電流量では、マイクロラインは小さな振幅の蛇行状のマイクロラインが観測されて、隣接マイクロライン間の局部的な融合もかなり減少している。

下図は、上図・試料 B の左側 (総電流量 ; 41mAh) のレーザー・マイクروسコープ撮像とこの撮像で表示されている青線レーザー軌跡方向のレーザー解析を示す。このレーザー解析では、PMMA 製マイクロラインの上部は少し変調しているが、断面はやや非対称の台形断面をもち、これらのピッチは約 14.4、14.6 μm 、マイクロライン間の細孔深さは約 9.6 μm である。使用した照射・現像済のフォトリソは約 31 μm であった。

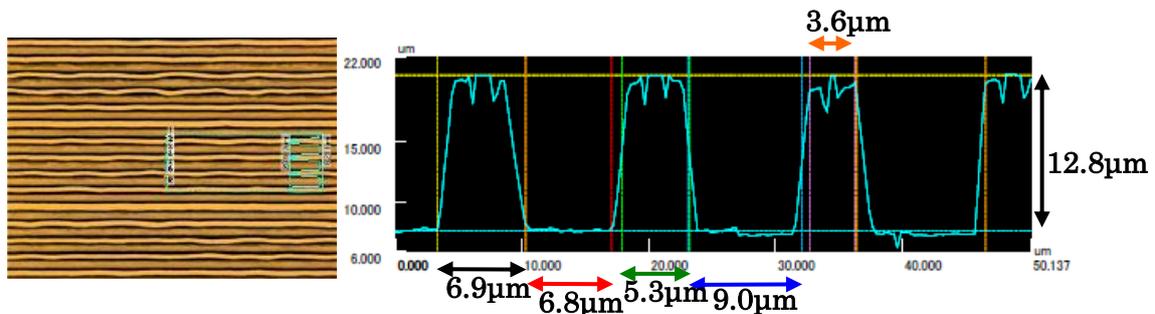


下図は、照射時の総電流量；38（左側），40（中央），42mAh（右側）、現像時間；15min のマイクロスコップ撮像（上段）、SEM 画（下段）を示す（試料 C）。上段・左側では、隣接マイクロラインの

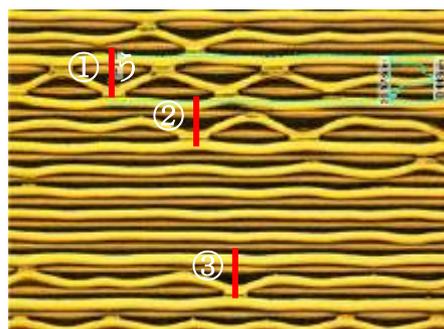


蛇行状および局所的な融合は観測されない。しかし、この SEM 画では、数個所のライン状マイクロライン間で融合が確認される。従って、これらの撮像および SEM 図は、照射時の総電流量として 38 mAh 付近、現像時間として 13min 程度が適していることを示唆する。

下図は、上図の左側（総電流量；38mAh）のレーザー・マイクロスコップ撮像とこの撮像で表示されている青線レーザー軌跡方向のレーザー解析を示す。このマイクロスコップ撮像では、小さな振幅の蛇行状マイクロラインも観測されるが、隣接マイクロライン間の融合は発生していない。このレーザー解析では、マイクロラインの上部は少し変調しているが、断面は対称的な台形断面をもち、これらのピッチは約 13.7、14.3 μm であり、マイクロライン間の細孔深さは約 12.8 μm である。使用した照射・現像済のフォトレジストは約 27 μm であった。

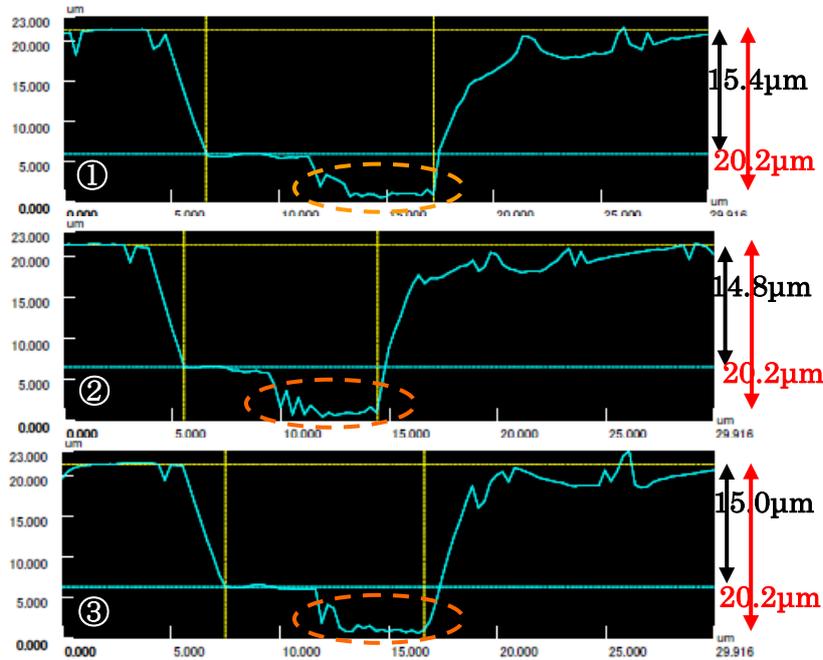


試料 A における総電流量；30 mAh のレーザー解析が示すように、マイクロライン間の細孔底部深さは約 17 μm と約 24 μm が観測された。2 種類の細孔底部を調べるために、SEM 画で使用された試料 A と C のレーザー解析を行った。

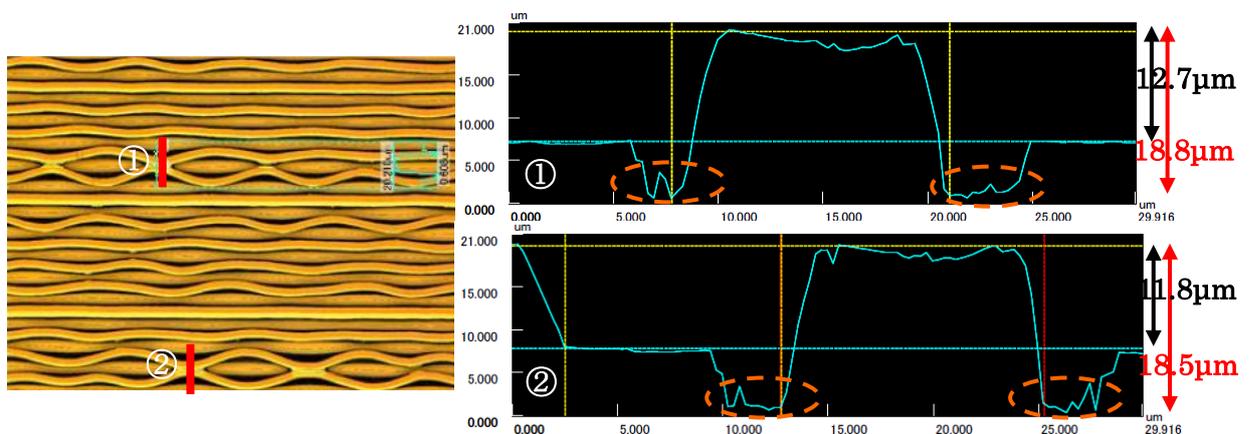


スパッター装置によりマイクロライン間の細孔底部に Au コートを行うことにより、これらの底部からの反射レーザー光がより精密に計測できる。左図には、試料 A の総電流量；41 mAh におけるレーザー・マイクロスコップ撮像が示されている。図中の赤線部（①、②、③）は、レーザー解析におけるレーザー軌跡方向を示す。これらの計測部は、やや広い細孔底部（黒色）をもつ。

上図の①、②、③におけるレーザー解析が下図に示されている。約 $15\mu\text{m}$ の深さには、幅；約 $4\sim 5\mu\text{m}$ のステップが観測される。上図のマイクロSCOPE撮像では、このステップはライン状マイクロパターンを示す。このフォトレジストの厚さは約 $32\mu\text{m}$ である。従って、ステップ部の残留フォトレジストの厚さは約 $17\mu\text{m}$ であることが、推定される。試料 A の総電流量； 30mAh のレーザー解析でも、このようなステップ（深さ；約 $17\mu\text{m}$ 、幅；約 $6\mu\text{m}$ ）が観測される。また、図中の橙点線で表示された領域は細孔最底部とも考えられるが、これらの深さは約 $20\mu\text{m}$ である。しかし、レーザー顕微鏡では、サンプル表面に到達するレーザーの入射光と反射光との光路差で細孔深さを高精度に計測する。従って、後述するが、これらの橙点線領域に関しては SEM 画で調べる。



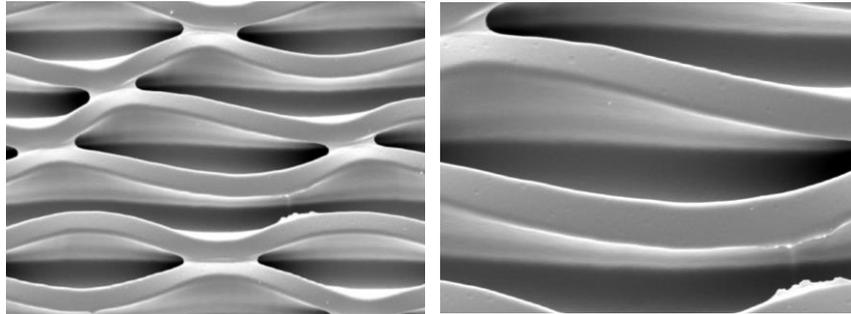
下図には、試料 C の総電流量； 40mAh におけるレーザー・マイクロSCOPE撮像と図中の①、②におけるレーザー解析が示されている。深さ；約 $12\sim 13\mu\text{m}$ のステップが観測される。左側のマイクロSCOPE撮像では、このステップはライン状マイクロパターンを示す。このフォトレジストの厚さは約 $27\mu\text{m}$ であるので、残留フォトレジストの厚さは、ステップ部で約 $14\sim 15\mu\text{m}$ あることが推定される。図中の橙点線領域（深さ；約 $19\mu\text{m}$ ）に関しては、後述する。



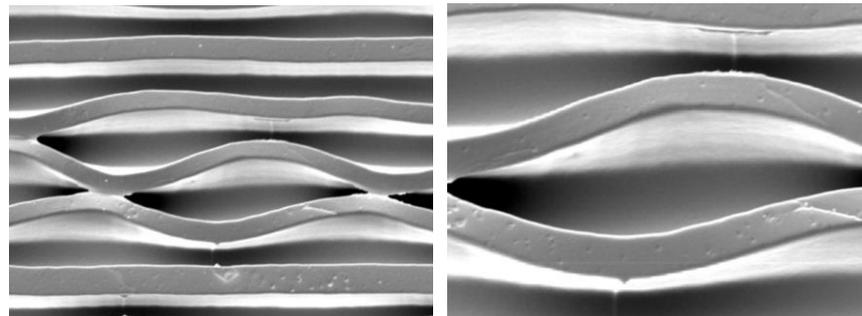
上述した様に、試料 A と試料 C のレーザー解析が示すマイクロライン間の橙点線領域を調べるために、試料 A・総電流量； 41mAh と試料 C・総電流量； 40mAh に関して、走査電顕による SEM 画を撮った。下図にはこれらの SEM 画が示されているが、これらの照射・現像済フォトレジストは、スパッター装置により、通常の 3 倍の Au コートが行われている。また、これらの SEM 画は、 15 度傾斜で撮影されている。レーザー解析で表示された橙点線領域は、PMMA 製マイクロライン間に観測さ

れたマイクロ細孔側壁である。従って、これらの SEM 画は、この細孔側壁ではわずかな局所的な傾斜やねじれが形成されていることを示唆する。これらのマイクロ構造変調は、レーザー解析において、サンプル表面からの反射レーザー光の計測を不可能にする。また、マイクロ스코プ撮像でのライン状ステップは、マイクロライン細孔の残留フォトレジスト表面を示す。

試料 A ; 41 mAh



試料 C ; 40 mAh



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、シンクロトロン光・高輝度X線の光特性を利用する LIGA 微細加工 (SL-LIGA) に基づく G0型X線回折格子の製作条件を調べてきた。

本実験で得られた通常のマイクロSCOPEとレーザー顕微鏡によるマイクロパターン撮像および SEM 画は、G0-7 μ m 型マイクロパターンがライン状から蛇行状に変化していること示した。この形状変化は、高輝度X線の照射量と照射済フォトレジストの現像時間にかかなり相関している。蛇行状マイクロパターンは、それぞれの周期的な蛇行振幅と共に、セミマクロな協同的集団挙動も示す。従って、本研究の主目的である高質な G0型X線回折格子の試作研究には、この様な PMMA 製ライン状マイクロパターンの協同的集団挙動の発現機構を明らかにする。特に、厚さ ; 30 μ m 程度の照射・現像済フォトレジストでは、厚さ ; 10 μ m 程度の残留フォトレジストが観測された。この残留部とマイクロライン間の協同的な集団挙動とのマイクロ構造的相関を調べて、高質な G0-7 μ m 型X線回折格子の試作研究を行う。

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)