

# 高线密度 X 射线透射光栅的制作工艺\*

朱效立<sup>1</sup> 马 杰<sup>1</sup> 曹磊峰<sup>2</sup> 杨家敏<sup>2</sup> 谢常青<sup>1,†</sup> 刘 明<sup>1</sup> 陈宝钦<sup>1</sup> 牛洁斌<sup>1</sup>  
张庆钊<sup>1</sup> 姜 骥<sup>1</sup> 赵 珉<sup>1</sup> 叶甜春<sup>1</sup>

(1 中国科学院微电子研究所 纳米加工与新器件集成技术实验室, 北京 100029)  
(2 中国工程物理研究院激光聚变中心, 绵阳 621900)

**摘要:** 采用电子束光刻、X 射线光刻和微电镀技术, 成功制作了面积为  $10\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ , 周期为  $500\text{nm}$ , 占空比为  $1:1$ , 金吸收体厚度为  $430\text{nm}$  的可用于 X 射线衍射的大面积透射光栅. 首先利用电子束光刻和微电镀技术制备基于镂空薄膜结构的 X 射线光刻掩模, 然后利用 X 射线光刻经济、高效地复制 X 射线透射光栅. 整个工艺流程分别利用了电子束光刻分辨率高和 X 射线光刻效率高的优点, 并且可以得到剖面陡直的纳米级光栅线条. 最后, 测量了制作出的 X 射线透射光栅对波长为  $11\text{nm}$  同步辐射光的衍射峰, 实验结果表明该光栅具有良好的衍射特性.

**关键词:** 电子束光刻; 透射光栅; X 射线光刻; X 射线衍射光学元件

**EEACC:** 2550N; 4145; 7450

**中图分类号:** TN405

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)12-2006-05

## 1 引言

透射光栅通常作为核心器件广泛应用在许多光学系统中, 起着色散、分束、偏振和位相匹配等作用. 人们利用光栅的色散特性制成了 X 射线光谱仪, 不仅可以分析物质的组成成分, 而且也是探测恒星、星系和宇宙的强有力的工具. 1999 年美国哥伦比亚号航天飞机送入太空的钱德拉 X 射线天文望远镜, 其核心元件包括 336 块高、中能 X 射线透射光栅<sup>[1]</sup>; 美国国家点火装置中靶核的黑腔能量诊断系统也是由若干块高能 X 射线透射光栅组成的<sup>[2]</sup>.

同时, 人们对光栅的各种制作技术进行了大量的研究<sup>[3~6]</sup>. 线密度光栅的制作方法通常有机械刻划和全息光刻两种. 机械刻划需要复杂的精密机械控制系统, 刻划一块质量良好的高线密度光栅是极其困难的, 稍有不慎就功亏一篑. 全息光刻是利用光的干涉条纹对光刻胶进行曝光的方法, 然后将光刻胶图形转移到下面的抗反射层, 通过微电镀的方法形成重金属吸收体. 麻省理工学院纳米空间中心的科学家成功制备了 5000 线、周期  $200\text{nm}$  的高线密度 X 射线透射光栅, 并在美国、法国和印度的激光惯性约束核聚变装置 (ICF) 上得到了应用<sup>[7~9]</sup>. 但是, 全息光刻是利用光的干涉形成正弦分布的光强获得光刻胶图形, 图形的边缘并不光滑. 这种不光滑

的图形在随后进行的刻蚀和微电镀工艺中被精确地转移到了金属层上. 另外, 利用刻蚀技术很难得到侧壁陡直的光栅截面, 得到的截面呈梯形或者倒梯形形状. 根据理论模拟的结果, 光栅的衍射效率取决于栅线条的截面, 也与栅线条的漫散射程度密切相关<sup>[10]</sup>. 所以, 采用全息光刻和刻蚀技术制作的透射光栅在一定程度上降低了其衍射效率. 人们也对高线密度光栅的其他加工技术广泛进行了研究, 例如 X 射线全息光刻、纳米压印、电子束光刻和 X 射线光刻等. 但是, 除了紫外光全息光刻, 鲜有采用其他方法成功制作实用化的高线密度 X 射线透射光栅的报道. 原因就在于支撑薄膜工艺、纳米级图形的分辨能力、亚微米厚度的金属层图形的转移技术和工艺成本等诸多因素.

本文将介绍采用电子束光刻、X 射线光刻复制和微电镀技术制作高线密度 X 射线透射光栅. 采用电子束光刻和微电镀的方法制作 X 射线光刻的掩模版, 然后利用 X 射线光刻和微电镀技术复制高线密度 X 射线透射光栅. 尽管电子束光刻因为其串行的加工方式具有极低的效率, 但是它具有图形发生能力和最高的分辨率 (约  $3\text{nm}$ ), 在微电子工业和纳米加工领域一直发挥着重要的作用<sup>[11]</sup>. X 射线光刻的优点在于较高的效率、纳米级的分辨率和极强的穿透能力, 在制作具有陡直剖面的纳米级图形方面具有独一无二的优势<sup>[12,13]</sup>. 微电镀技术的优点是可

\* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2007CB935302), 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2006AA843134) 和国家自然科学基金 (批准号: 90607022) 资助项目

† 通信作者. Email: xiechangqing@ime.ac.cn  
2007-05-11 收到, 2007-07-24 定稿

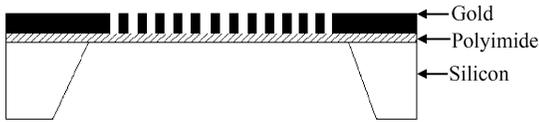


图 1 X 射线透射光栅的横截面图

Fig. 1 Cross-section of X-ray transmission gratings

以将图形精确转移到金属层,而且金属层的厚度可以和光刻胶的厚度一样,这更是普通蒸发-剥离技术做不到的.高线密度 X 射线透射光栅对纳米加工技术提出的要求就是:纳米级的分辨能力、较高的效率和陡直剖面,因而特别适合采用电子束光刻、X 射线光刻复制技术和微电镀技术进行加工.集成镂空薄膜衬底制备、电子束光刻、X 射线光刻和微电镀多种技术制备实用化的、具有纳米尺度、大面积的 X 射线衍射透射光栅,目前还未见相关报道.

## 2 母光栅的制备

X 射线透射光栅的截面如图 1 所示,在厚度为  $1\mu\text{m}$  聚酰亚胺自支撑薄膜上形成由重金属吸收组成体组成的栅线条.我们所制作的光栅图形区由 6600 个长和宽分别为 25 和  $20\mu\text{m}$  的单元图形组成,整个光栅的长和宽分别为 10 和 0.5mm.为了满足惯性约束核聚变软 X 射线能量诊断系统在低能段对透射光栅的要求,栅线条宽度和厚度分别为 250 和 450nm.

在电子束光刻中,人们广泛使用 PMMA 光刻胶.但是,PMMA 胶灵敏度较低,采用电子束曝光的时间非常长.例如采用电子束 JBX-5000 LS 电子束曝光机(JOEL)和 PMMA 光刻胶制作上述设计的透射光栅,曝光时间将超过 60h,研发成本将十分高昂,而且很容易造成电子束曝光机的机械故障.我们采用的更加灵敏的 ZEP520A 正性光刻胶(Nippon Zeon CO., Ltd.),它具有 10nm 的分辨率,而且比 PMMA 要灵敏得多,因而使得曝光时间大大缩短,使得采用电子束光刻技术制作大面积、纳米级的高线密度光栅成为可能.应用于 X 射线光刻的母光栅掩模的截面结构与图 1 所示的 X 射线透射光栅完全一样,我们采用聚酰亚胺作为自支撑薄膜.聚酰亚胺自支撑薄膜具有耐高温、机械性能好、耐强酸和弱碱等优点,使得在后续工艺中有最大的工艺自由度.另外,与常用的氮化硅薄膜相比,聚酰亚胺薄膜对 X 射线具有更高的透过率,使得曝光过程中积累在掩模上的热量更少,减少了掩模的热变形,并提高了 X 射线的曝光效率.图 2 给出了聚酰亚胺和氮化硅对软 X 射线的衰减长度的比较.

采用电子束光刻制作 X 射线光刻母光栅掩模

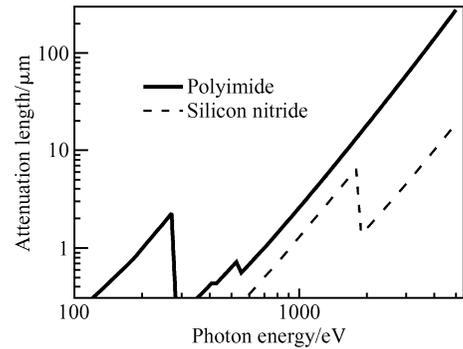


图 2 聚酰亚胺和氮化硅的 X 射线衰减长度的比较

Fig. 2 Comparison of attenuation length between polyimide and silicon nitride

版的工艺流程如图 3 所示.(1)在双面抛光的(100)硅片上单面旋涂  $2\mu\text{m}$  厚的聚酰亚胺,并在热板上烘烤,待冷却后装入特殊制作的卡具,放入各向同性腐蚀液中(氢氟酸、硝酸和醋酸)对硅进行腐蚀,得到镂空的聚酰亚胺自支撑薄膜;(2)采用电子束蒸发(Johnsen U1 travas 92 EVAP)在聚酰亚胺薄膜上先后蒸发 5nm 的铬和 10nm 的金,作为微电镀的种子层,然后旋涂 500nm 厚的 ZEP520A 光刻胶,在烘箱中  $180^\circ\text{C}$  下烘烤 40min,去除光刻胶的溶剂;(3)采用 JBX-5000LS 电子束曝光系统进行电子束曝光,加速电压为 50kV,曝光束流为 50pA,整个曝光时间为 10h,然后使用对二甲苯和异丙醇分别作为显影液和定影液进行显影,得到光栅胶图形;(4)利用反应离子刻蚀去除显影区域的残胶,将衬底装好放入亚硫酸盐金电镀液,电镀后的金吸收体厚度为 400nm,然后去除 ZEP520 光刻胶,并利用感应耦合高密度等离子体(ICP)刻蚀去除铬金电镀种子层,完成整个 X 射线光刻掩模版的工艺流程.在整个工艺过程中,每一步都必须小心操作,每一个细小的失误都有可能使掩模版的制作功亏一篑.

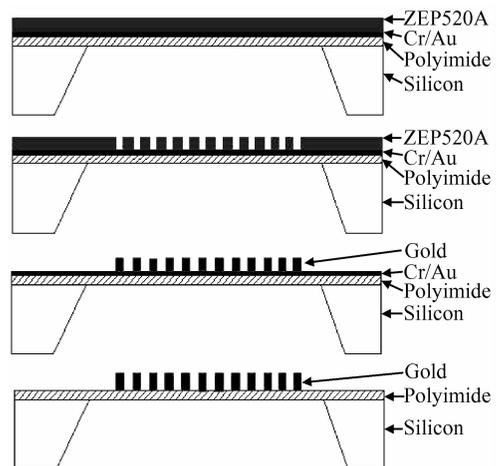


图 3 电子束光刻制备母光栅的工艺流程图

Fig. 3 Fabrication procedures of master gratings

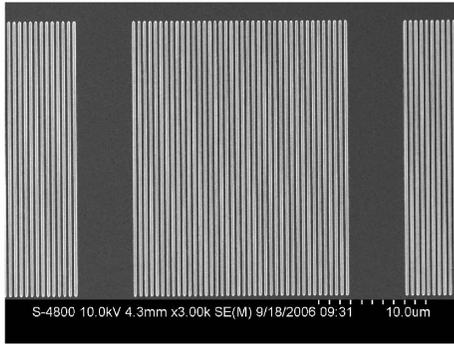


图 4 掩模版上的一个光栅单元

Fig.4 One unit on the gratings mask

图 4 是制备光栅的 X 射线光刻掩模版照片. 值得注意的是, 光栅掩模版的占空比不是 1:1, 即金吸收体的宽度比间隔的宽度要大一些. 这是因为在 X 射线曝光中, X 射线的衍射效应会在曝光图形时产生邻近效应. 校正邻近效应的方法是采用图形校正技术, 即把掩模图形故意做得大一些或者小一些, 以得到所设计的曝光线宽. 在后续的 X 射线曝光中, 我们发现这块掩模版的工艺窗口宽, 容易得到显影彻底的等间距栅线条.

### 3 X 射线光刻复制高线密度光栅

为了满足 X 射线透射光栅在惯性约束核聚变和未来的天文望远镜上的应用, 采用聚酰亚胺镂空薄膜作为自支撑薄膜. X 射线曝光复制 X 射线透射光栅的工艺过程与电子束曝光制作掩模版的过程相似, 只是用 X 射线曝光代替了电子束曝光, 而且聚酰亚胺支撑薄膜更薄一点, 厚度为  $1\mu\text{m}$ . X 射线曝光是在合肥国家同步辐射实验室的光刻站上进行的. 合肥光源的加速电压为  $800\text{MeV}$ , 特征波长为  $2.4\text{nm}$ , 特别适合进行 X 射线曝光. 将掩模和衬底小心地安装在曝光卡具上, 放入真空曝光腔室, 使曝光图形区位于 X 射线扫描束的中心. 扫描振镜和衬底之间的距离为  $4\text{m}$ , 而图形区的宽度仅有  $0.5\text{mm}$ , 因此 X 射线入射的角度几乎等于零. 曝光时, 真空腔室的压强小于  $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ , 设定合适的曝光剂量和曝光时间, 进行曝光. 其余过程与第 2 部分相似, 不再赘述.

图 5 给出了上述工艺过程得到的高线密度透射光栅的 SEM 照片, 金栅线条的宽度为  $250\text{nm}$ . 金吸收体厚度为  $430\text{nm}$ , 对应于  $4\text{keV}$  的 X 射线对金的衰减长度. 因为所使用 X 射线波长远远小于曝光的线条宽度, 因而 X 射线透过掩模时的衍射效应可以忽略, 可以认为 X 射线是精确沿直线传播的, 容易得到剖面陡直的截面. 后续的微电镀技术使得光刻

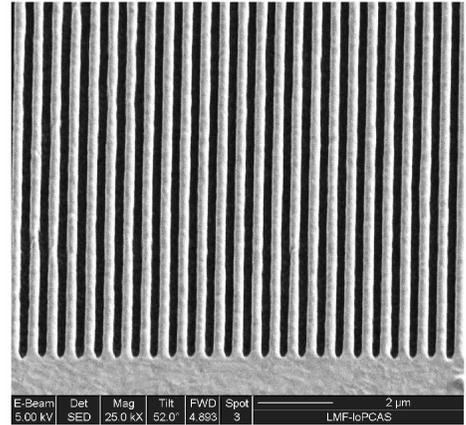


图 5 光栅线条的 SEM 照片

Fig.5 SEM picture of transmission grating bars

胶图形被精确转移到金电镀层上. 图 6 给出了透射光栅金线条的陡直横截面图. 用 SEM 观察镂空薄膜上的纳米结构的截面, 不能采用常用的切片、翻转  $90^\circ$  观察的方法, 因为切片破坏了整个自支撑的薄膜结构. 图 6 所示的截面是采用聚焦离子束刻蚀在选中的区域切开一个  $10\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  的长方形, 然后在扫描电镜中用倾转的方法观察得到的. X 射线透射光栅的衍射效率与栅形状有很大的关系, 剖面陡直的栅线条具有理想的矩形横截面, 可以精确地利用相对简单的矩形模型的透射光栅效率模拟程序对光栅的衍射特性进行研究, 并与实验结果比较.

采用电子束光刻、X 射线光刻和微电镀技术制备高线密度 X 射线透射光栅, 充分利用了电子束光刻的高分辨率和同步辐射 X 射线光刻的短波长、高穿透性、高亮度的特点, 可以高效率地实现大面积、纳米尺度、侧壁陡直的 X 射线透射光栅的制作. X 射线光刻复制此类光栅的突出优点是效率高、工艺窗口非常宽. 利用高分辨率、高灵敏度的 ZEP520A

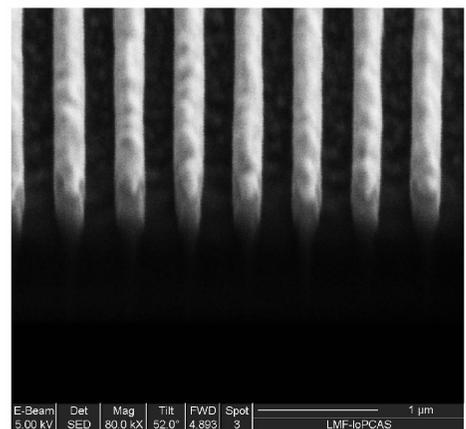


图 6 X 射线光刻得到的金栅线条剖面

Fig.6 Cross-section of gold grating bar using XRL

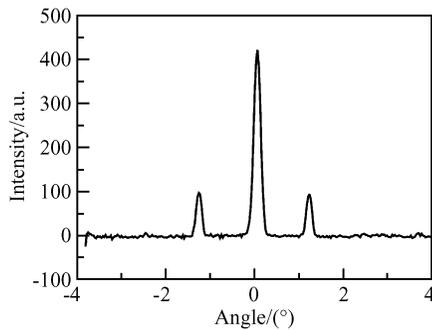


图 7 2000line/mm 的透射光栅在 11nm 处的衍射峰

Fig.7 Diffraction spectrum of 2000 line/mm transmission gratings at 11nm wavelength

光刻胶进行光栅复制 X 射线曝光,曝光时间仅为 1~3min,完成装卸掩模和衬底、曝光以及抽真空等整个曝光过程只需要 30min 左右。

随后,在合肥国家同步辐射实验室的光谱辐照和计量实验站进行了透射光栅对软 X 射线和极紫外光的衍射特性实验,实验所用的能量范围是  $50\text{eV} < E < 250\text{eV}$ 。高线密度透射光栅安装在硅光二极管和 Seya-namioka 单色器之间,安装角分辨率控制在  $0.005^\circ$  以内。Seya-namioka 单色器采用 500 线和 1200 线两个反射光栅选择光子能量,并在后面插入不同的滤片抑制高次谐波。同步辐射光通过单色器和不同的滤片,正入射到光栅上,利用光栅后面的硅光二极管扫描探测器得到不同的衍射峰强度。制备的 2000line/mm X 射线透射光栅对 11nm 波长的同步辐射光的衍射峰如图 7 所示,正负一级衍射峰左右对称,一级单边衍射效率与零级衍射效率之比为 17.6%。衍射实验的结果表明该光栅具有良好的衍射特性,完全能够满足惯性约束核聚变中靶核附近黑腔能量诊断系统的要求。

## 4 结论

结合了镂空薄膜制备、电子束光刻、X 射线光刻和微电镀技术,成功制备了大面积、纳米尺度、2000line/mm 的 X 射线透射光栅。为了制作高分辨率、大面积母光栅,采用各项同性刻蚀硅的技术制备了镂空的聚酰亚胺衬底,使用高灵敏的 ZEP520A 电子束光刻胶,结合微电镀技术制备了周期为 500nm、线密度为 2000line/mm 的母光栅,即 X 射线光刻的掩模版;采用 X 射线接触式光刻,结合可以精确转移光刻胶图形的微电镀技术,经济、高效地复制出了剖面陡直、金吸收体厚度为 430nm 的 X 射线透射光栅,可以满足惯性约束核聚变靶核附近黑腔能量诊断系统的要求。这种制作方法的优势在于:充分利用了电子束光刻高分辨和 X 射线光刻高

穿透性、高效率的优点;一旦利用成本高昂的电子束光刻做出一两个高分辨率的掩模版,X 射线光刻即可在短时间内复制出成百上千个具有更大高宽比、剖面更陡直的性能优良的光栅。另外,我们已经成功制备了栅线条分别为 150 和 100nm 的透射光栅掩模版,正在进行 X 射线曝光复制工作。在众多的制作方法中,电子束光刻、X 射线光刻结合微电镀技术是制作 X 射线透射光栅的最有优势的技术之一。

**致谢** 感谢北京同步辐射实验室的伊福廷副研究员和张菊芳工程师在纳米尺度微电镀方面给予的帮助和有益的讨论;感谢合肥国家同步辐射实验室刘刚副教授和阚娅工程师在 X 射线曝光方面给予的支持与帮助;感谢合肥国家同辐射实验室的周洪军高级工程师和霍同林工程师在光谱测量方面给与的帮助;感谢中国科学院微电子研究所纳米加工与新器件集成技术实验室的工程师张培文和李萌在电子束蒸发和感应耦合等离子体刻蚀方面给予的帮助。

## 参考文献

- [1] Schattenburg M L, Aucoin R J, Fleming R C, et al. Fabrication of high-energy X-ray transmission gratings for the advanced X-ray astrophysics facility (AXAF). SPIE, 1994, 2280:181
- [2] Leeper R J, Chandler G A, Cooper G W, et al. Target diagnostic system for the national ignition facility. Review of Scientific Instruments, 1997, 68(1):868
- [3] Xu Xiangdong, Hong Yilin, Tian Yangchao, et al. Fabrication of self-supporting transmission gratings for plasma diagnostics. SPIE, 1999, 3766:380
- [4] Kley E B, Parriaux O. E-beam tandem writes short-pitch DOEs and gratings for EU-922 FOTA and other optical Microsystems. SPIE, 1996, 2783:146
- [5] Solak H H, David C, Gobrecht J, et al. Sub-50nm period patterns with EUV interference lithography. Microelectron Eng, 2003, 67/68:56
- [6] Chang Chihhao, Heilmann R K, Fleming R C, et al. Fabrication of saw-tooth diffraction gratings using nanoimprint lithography. J Vac Sci Technol B, 2003, 21(6):2755
- [7] Bloomstein T M, Marchant M F, Deneault S, et al. 22-nm immersion interference lithography. Optics Express, 2006, 14(14):6434
- [8] Sailaja S, Arora V, Kumbhare S R, et al. Study of diffraction efficiency of a free-standing transmission grating in keV spectral region using laser produced plasmas. Optics and Laser Technology, 1998, 30:407
- [9] Ruggles L E, Cuneo M E, Porter J L, et al. Measurement of the efficiency of gold transmission gratings in the 100 to 5000eV photon energy range. Review of Scientific Instruments, 2001, 72(1):1218
- [10] Palmer E W, Hutley M C, Franks A, et al. Diffraction gratings. Rep Prog Phys, 1975, 38:975
- [11] Broers A N, Hoole A C F, Ryan J M. Electron beam lithography-resolution limits. Microelectronic Engineering, 1996, 32:131

- [12] Hagouel P I. Blazed diffraction gratings fabricated using X-ray lithography: fabrication, modeling and simulation. *Microelectronics Reliability*, 2003, 43(2):249
- [13] Smith H I, Schatterburg M L, Hector S D, et al. X-ray nanolithography: extension to the limits of the lithographic process. *Microelectron Eng*, 1996, 32:143

## Fabrication of High-Density Transmission Gratings for X-Ray Diffraction \*

Zhu Xiaoli<sup>1</sup>, Ma Jie<sup>1</sup>, Cao Leifeng<sup>2</sup>, Yang Jiamin<sup>2</sup>, Xie Changqing<sup>1,†</sup>, Liu Ming<sup>1</sup>,  
Chen Baoqin<sup>1</sup>, Niu Jiebin<sup>1</sup>, Zhang Qingzhao<sup>1</sup>, Jiang Ji<sup>1</sup>,  
Zhao Min<sup>1</sup>, and Ye Tianchun<sup>1</sup>

(1 *Key Laboratory of Nano-Fabrication and Novel Devices Integrated Technology, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China*)

(2 *National Key Laboratory of Laser Fusion, Research Center of Laser Fusion, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

**Abstract:** Large area transmission gratings (TG) for soft X-ray diffraction, with an area of  $10\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ , a period of  $500\text{nm}$ , a line-space ratio of  $1:1$ , and a gold thickness of  $430\text{nm}$ , are successfully fabricated by combining electron beam lithography (EBL), X-ray lithography (XRL), and electroplating. In the processes, the mask of TG with well-defined three-dimensional relief structures is originally patterned by EBL and then by electroplating. Next, the processes of XRL and electroplating allow us to efficiently and cost-effectively fabricate many copies of TG with the following two major advantages: high resolution and a vertical cross section. Moreover, the measurement of its efficiency has shown its perfect performance with respect to diffraction of EUV light.

**Key words:** transmission gratings; electron beam lithography; X-ray lithography; X-ray diffractive optical elements

**EEACC:** 2550N; 4145; 7450

**Article ID:** 0253-4177(2007)12-2006-05

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2007CB935302), the National Natural Science Foundation of China (No. 90607022), and the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2006AA843134)

† Corresponding author. Email: xiechangqing@ime.ac.cn

Received 11 May 2007, revised manuscript received 24 July 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics