

文章编号 1004-924X(2009)01-0072-06

大高宽比、高线密度 X 射线透射光栅的制作

柳龙华, 刘刚, 熊瑛, 黄新龙, 陈洁, 李文杰, 田金萍, 田扬超
(中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

摘要: 利用电子束光刻、X 射线光刻和微电镀技术, 成功制作了面积为 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, 周期为 300 nm , 金吸收体厚度为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的用于 X 射线显微成像的透射光栅。首先, 利用电子束光刻和微电镀技术在 Si_3N_4 薄膜上制作周期为 300 nm , 厚度为 250 nm 的高线密度光栅掩模; 然后, 利用 X 射线光刻和微电镀技术复制厚度为 $1\text{ }\mu\text{m}$, 占空比接近 $1:1$, 高宽比为 7 的 X 射线透射光栅。整个工艺流程充分利用了电子束光刻技术制作高分辨率图形和 X 射线光刻技术制作大高宽比结构的优点, 实现了大高宽比、纳米尺度、侧壁陡直的 X 射线透射光栅的制作。

关键词: X 射线透射光栅; 电子束光刻; X 射线光刻; X 射线显微成像技术

中图分类号: O436.1; TN305.7 **文献标识码:** A

Fabrication of high-aspect-ratio and high-density X-ray transmission grating

LIU Long-hua, LIU Gang, XIONG Ying, HUANG Xin-long,
CHEN Jie, LI Wen-jie, TIAN Jin-ping, TIAN Yang-chao

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and
Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: A transmission grating with an area of $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, a pitch of 300 nm , and a gold thickness of $1\text{ }\mu\text{m}$ for X-ray imaging and microscopy is successfully fabricated by combining electron beam lithography, X-ray lithography, and electroplating. Firstly, a high-density mask in pitch of 300 nm and gold thickness of 250 nm for transmission grating is originally patterned on the Si_3N_4 membranes by electron beam lithography and electroplating. Then, the X-ray lithography and electroplating are used to replicate the transmission grating with the profile thickness of $1\text{ }\mu\text{m}$, aspect ratio of 7, and the duty cycle about $1:1$. Experimental results show that the fabrication method combining electron beam lithography, X-ray lithography and electroplating has advantages over other fabrication methods in big pitch, nanometer scale and straight side well for transmission grating.

Key words: X-ray transmission grating; e-beam lithography; X-ray lithography; X-ray imaging and microscopy

1 引 言

X 射线显微成像技术具有高分辨率、高穿透性等优点,可实现厚物质的内部三维结构的观察,在生物医学和纳米材料领域有广泛的应用^[1-4]。当前,利用 X 射线透射光栅进行 X 射线显微成像的研究已成为研究热点^[5]。一般光栅的制作方法有机械刻划和全息光刻两种^[6-7]。机械刻划需要复杂的精密机械控制系统,制作难度大、成本高。全息光刻是利用激光的干涉条纹对光刻胶进行曝光,然后用刻蚀的方法将光刻胶图形转移到下面的基底上,或者通过微电镀的方法形成金属结构。但是,全息光刻是利用光的干涉形成正弦分布的光强对光刻胶图形曝光获得光刻胶结构,图形的边缘并不光滑。这种不光滑的图形会在随后进行的刻蚀或微电镀工艺中被精确地转移到了基底或金属结构上。另外,利用刻蚀技术得到的截面呈梯形或者倒梯形形状,很难得到侧壁陡直的光栅截面^[8]。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和漫散射程度。所以,采用全息光刻制作的透射光栅在一定程度上降低了其衍射效率。此外,人们也对光栅的其他加工技术进行了研究,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^[9-11]。中科院微电子研究所的研究人员用电子束光刻和 X 射线光刻相结合的方法,成功制作了一系列 5 000、3 333 和 2 000 line/mm 的 X 射线透射光栅,并用于激光惯性约束核聚变装置上^[12-13],但是这种 X 射线透射光栅线条厚度不大(~ 400 nm)。X 射线显微成像技术中的 X 射线透射光栅要获得较高的衍射效率,光栅线条的厚度需要微米量级,高宽比 > 5 ,其制作难度很大。

本文介绍采用电子束光刻、X 射线光刻和微电镀技术制作大高宽比、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(~ 3 nm),在微电子工业和纳米加工领域一直发挥着重要的作用。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。微电镀技术的优点是可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是:纳米级的分辨能力、较高的衍射效率和陡直剖面、大高宽比结构,因而特别适合采用电子束光刻、X 射线光刻和微电镀技术进行制作。首先,利用电子束光刻和微电镀技术在 Si_3N_4 薄膜上制作面积为 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$,周期为 300 nm ,占空比为 $1:1$,厚度为 250 nm 的高线密度光栅掩模。然后,利用 X 射线光刻和微电镀技术复制厚度为 $1\text{ }\mu\text{m}$,对应高宽比为 7 的 X 射线透射光栅。整个工艺流程充分利用了电子束光刻技术制作高分辨率图形和 X 射线光刻技术制作大高宽比结构的优点。

2 X 射线光刻掩模的制作

大高宽比、高线密度 X 射线透射光栅制作在厚度为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 薄膜上,图形区由 100 个长和宽分别为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的单元图形组成,整个光栅的长和宽都为 1 mm 。为了满足 X 射线成像对透射光栅的要求,栅线条宽度和厚度分别为 150 nm 和 $> 833\text{ nm}$ 。

在电子束光刻中,人们广泛使用的是 PMMA 光刻胶,它具有最高的分辨率。采用电子束光刻和微电镀技术制作 X 射线光刻母光栅掩模版的工艺流程如图 1 所示。(1)采用离子溅射的方法在 Si_3N_4 薄膜上先后溅射 5 nm 的铬和 10 nm 的金,作为微电镀的种子层,然后旋涂 300 nm 厚的 PMMA 光刻胶,在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的热台上烘烤 90 s ,去

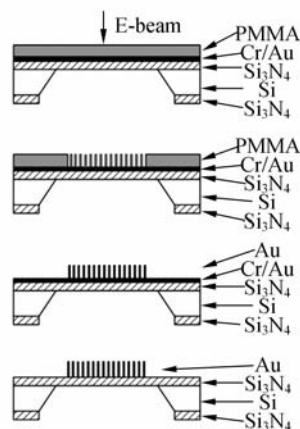


图 1 电子束光刻制作 X 射线光刻光栅掩模工艺流程图

Fig. 1 Fabrication processes of grating mask by e-beam lithography

除光刻胶的溶剂;(2)采用 Raith E-LINE 电子束曝光系统进行电子束曝光,加速电压为 10 kV,然后使用 MIBK : IPA=1 : 3 和异丙醇(IPA)分别作为显影液和定影液进行显影,得到光栅胶图形;(3)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进行电镀,电镀后的金吸收体厚度为 250 nm,然后去除 PMMA 光刻胶;(4)利用离子束刻蚀技术,把种子层刻掉,完成整个 X 射线光刻掩模制作的工艺流程。图 2 是用电子束光刻和微电镀技术制作的光栅结构的 PMMA 胶图形。从电镜照片中可以看出,PMMA 胶图形结构很好,占空比接近 1 : 1。图 3 是经过微电镀和去胶之后的光栅掩模的 SEM 照片,图中较亮的部分材料为金。从 SEM 照片中可以看出,光栅线条的宽度约为 150 nm,占空比接近 1 : 1,由此可以看出微电镀技术可以进行纳米图形的精确复制。用台阶仪测量,掩模厚度大约为 250 nm,可以阻挡住曝光实验中的 X 射线,进行大高宽比图形的复制。

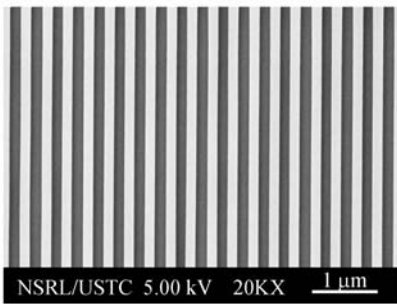


图 2 用电子束光刻技术制作的光栅结构的 PMMA 胶图形

Fig. 2 SEM micrograph of PMMA resist pattern by E-beam lithography

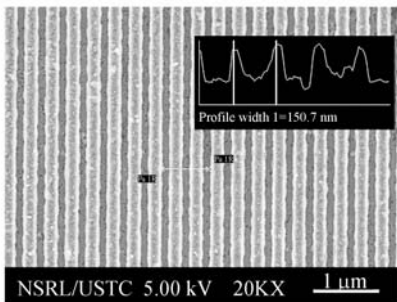


图 3 电镀金之后的光栅掩模,可以用作 X 射线曝光实验

Fig. 3 SEM micrograph of electroplated grating mask for X-ray lithography

3 X 射线光刻复制大高宽比透射光栅

为了满足 X 射线透射光栅在 X 射线领域的应用,采用 Si_3N_4 薄膜作为自支撑薄膜。X 射线光刻和微电镀技术复制 X 射线透射光栅的工艺过程与电子束曝光制作光栅掩模的过程相似,只是在旋涂 PMMA 光刻胶的时候要更厚一些,以获得大高宽比的 PMMA 结构,在曝光的时候用 X 射线曝光代替了电子束曝光。图 4 是利用 X 射线光刻技术复制大高宽比 X 射线透射光栅的工艺流程图。

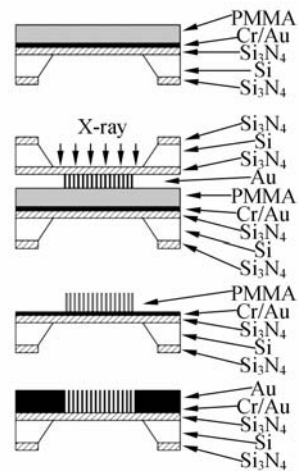


图 4 X 射线光刻制作大高宽比 X 射线透射光栅工艺流程图

Fig. 4 Fabrication processes of high-aspect-ratio X-ray transmission grating by X-ray lithography

X 射线曝光实验是在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 MeV,特征波长为 2.4 nm,特别适合进行 X 射线曝光。众所周知,在制作大高宽比结构中遇到的最主要的问题就是由于表面张力引起的结构倒塌,而无法进行之后电镀等工艺。为此,本文采用的方法是“全水电镀”,即在结构显影之后立即电镀,在整个过程中样品不离开水的环境,这样就避免了大高宽比结构的倒塌。图 5 给出了上述工艺过程得到的大高宽比、高线密度透射光栅的 SEM 照片,金栅线条的宽度为 150 nm,金吸收体厚度为 $1 \mu\text{m}$,对应高宽比约为 7。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

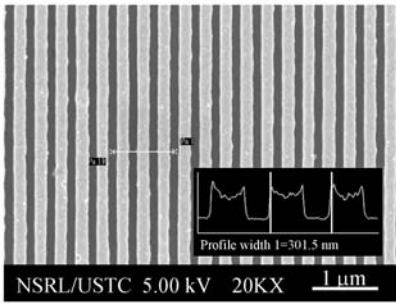


图 5 用 X 射线光刻和微电镀技术复制的 X 射线透射光栅的 SEM 照片,其光栅周期为 300 nm, 占空比接近 1 : 1

Fig. 5 SEM picture of X-ray transmission grating fabricated by X-ray lithography and micro-electroplating technique. The pitch and the duty cycle are 300 nm and 1 : 1, respectively.

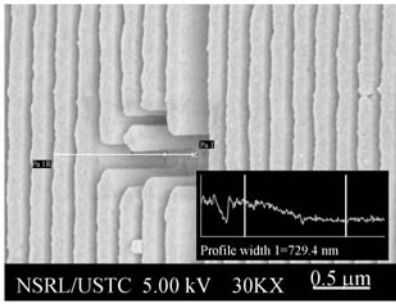


图 6 光栅高度测量图。该电镜照片倾斜的角度为 45°,因此透射光栅的厚度为 $730 \text{ nm}/\sin 45^\circ = 1\ 030 \text{ nm}$,对应的高宽比大约为 7

Fig. 6 Thickness measurement micrograph by SEM. The micrograph is captured by 45° tilted, so the thickness of X-ray transmission grating is $730 \text{ nm}/\sin 45^\circ = 1\ 030 \text{ nm}$, and the high-aspect-ratio is 7

精确沿直线传播的,可以得到剖面陡直的截面。后续的微电镀技术使得光刻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厚度

测量图,扫描电镜倾转了 45°,因此光栅线条的厚度为 $730 \text{ nm}/\sin 45^\circ = 1\ 030 \text{ nm}$ 。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高宽比、纳米尺度、侧壁陡直的 X 射线透射光栅的制作。

4 结 论

结合电子束光刻、X 射线光刻和微电镀技术,成功制备了大高宽比、纳米尺度、3 333 line/mm 的 X 射线透射光栅。为了制作高分辨率、大面积母光栅,采用高分辨率的 PMMA 电子束光刻胶,利用电子束光刻和微电镀技术制备了面积为 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$,线密度为 3 333 line/mm,厚度为 250 nm 的 X 射线光刻光栅掩模;采用 X 射线光刻,结合可以精确转移光刻胶图形的微电镀技术,复制出了剖面陡直、金吸收体厚度为 $1 \mu\text{m}$,对应高宽比为 7 的 X 射线透射光栅。可以满足 X 射线显微成像实验的要求。整个工艺流程充分利用了电子束光刻制作高分辨率图形和 X 射线光刻技术制作大高宽比结构的优点;一旦利用成本高昂的电子束光刻技术做出一两个高分辨率的掩模版,即可利用 X 射线光刻复制出多个具有大高宽比、剖面陡直的性能优良的 X 射线透射光栅。和众多的制作方法相比,电子束光刻、X 射线光刻和微电镀技术相结合的方法是制作 X 射线透射光栅的最有优势的技术之一。

参考文献:

[1] CHAO W L, HARTENECK B D, LIDDLE J A, *et al.*. Soft X-ray microscopy at a spatial resolution better than 15nm [J]. *Nature*, 2005, 435: 1210-1213.

[2] CHU Y S, YI J M, CARLO F D, *et al.*. Hard-X-ray microscope with Fresnel zone plates reach 40nm Rayleigh resolution [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 103-119.

[3] CHEN J, WU C Y, TIAN J P, *et al.*. Three-dimensional imaging of a complex concaved cuboctahe-

- dron copper sulfide crystal by X-ray nanotomography [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 233104.
- [4] KITCHENA M J, PAGANINA D, LEWISA R A, *et al.*. Analysis of speckle patterns in phase-contrast images of lung tissue [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 20055, 48:240-246.
- [5] TIMM W, ANA D, CHRISTIAN D, *et al.*. X-ray phase imaging with a grating interferometer [J]. *Optics Express*, 2005,13(16):6296-6304.
- [6] 巴音贺希格, 高键翔, 齐向东. 机械刻划长焦距凹面金属光栅的研制[J]. *光学精密工程*, 2006,14(3):391-395.
- BAYINHESHIG, GAO J X, QI X D. Manufacturing for ruling concave metal grating with a long focal length [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006,14(3):391-395. (in Chinese)
- [7] 赵博, 齐向东. 高效平面全息衍射光栅的获取方法 [J]. *光学精密工程*, 2001,9(2):109-114.
- ZHAO B, Q I X D. Manufacturing of high efficient holographic diffraction gratings [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2001,9(2):109-114. (in Chinese)
- [8] 吴文娟, 王占山, 秦树基, 等. 窄光谱带宽 X 射线刻蚀多层膜光栅 [J]. *光学精密工程*, 2004, 12(2):226-230.
- WU W J, WANG ZH SH, QIN SH J, *et al.*. Etching of multiplayer grating using a narrow spectral band X-ray [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2004,12(2):226-230. (in Chinese)
- [9] XU X D, HONG Y L, TIAN Y C, *et al.*. Fabrication of self-supporting transmission gratings for plasma diagnostics [J]. *SPIE*, 1999, 3766: 380-385.
- [10] KLEY E B, PARRIAUX O. E-beam tandem writes short-pitch DOEs and gratings for EU2922 FOTA and other optical Microsystems [J]. *SPIE*, 1996,2783:146-153.
- [11] SOLAK H H, DAVID C, GOBRECHT J, *et al.*. Sub-50nm period patterns with EUV interference lithography [J]. *Microelectron Eng.*, 2003, 67/68:56-62.
- [12] ZHU X L, WANG D Q, XIE C Q, *et al.*. Fabrication of X-ray diffractive optical elements for ICF target diagnosis [J]. *SPIE*, 2007, 6722: 672208.
- [13] ZHU X L, XIE C Q, YE T C, *et al.*. Fabrication of 200 nm period X-ray transmission gratings using electron beam lithography [J]. *SPIE*, 2007, 6832:68320V.

作者简介:



柳龙华(1981—),男,山东人,博士研究生,主要从事微纳米加工技术和 X 射线衍射光学元件的制作与应用研究。
E-mail: liulh@mail.ustc.edu.cn



刘刚(1972—),男,安徽人,副研究员,硕士生导师,主要从事 X 射线显微技术,微纳米加工技术等领域的研究。
E-mail: liugang@ustc.edu.cn



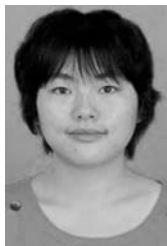
熊瑛(1977—),女,江西人,工程师,主要从事微纳米加工技术的研究。
E-mail: xywch@ustc.edu.cn



黄新龙(1980—),男,福建人,博士研究生,主要从事微纳米加工技术和 MEMS 器件的制作与应用研究。
E-mail: xlhuang@mail.ustc.edu.cn



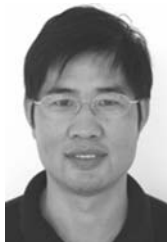
陈 洁(1983—),男,广西人,博士研究生,主要从事 X 射线显微成像技术的研究。E-mail: chenjie2@mail.ustc.edu.cn



田金萍(1983—),女,山东人,硕士研究生,主要从事 X 射线显微成像技术的研究。E-mail: jptian@mail.ustc.edu.cn



李文杰(1984—),男,福建人,博士研究生,主要从事 X 射线显微成像技术的研究。E-mail: lwjie@mail.ustc.edu.cn



田扬超(1963—),男,安徽人,研究员,博士生导师,主要从事 X 射线显微技术,微纳米加工技术等领域的研究。E-mail: ychtian@ustc.edu.cn

● 下期预告

椭圆型晶体谱仪谱测量的解谱

王瑞荣^{1,2},陈伟民¹

- (1. 重庆大学 光电技术及系统教育部重点实验室,重庆 400044;
2. 上海激光等离子体研究所 高功率激光物理国家重点实验室,上海 201800)

简要描述了椭圆型晶体谱仪配 X 射线 CCD 相机的 X 射线谱测量系统(EBCS-XCCD),并研究了 CCD 相机记录信号的解谱处理方法,推出了对实测原始谱曲线辨认或标识值的计算公式及激光等离子体辐射 X 射线在某一波长光谱强度的公式,使之应用在激光打靶产生的等离子体源辐射 X 射线谱的回推,辨认出了激光等离子体 X 射线源能谱,并与文献[1]的结果进行了比较,结果基本一致。这一事实有力地佐证了解谱方法的可行性,也表明 X 射线 CCD 相机是适宜于椭圆型晶体谱仪的光谱测量记录。在已知晶体的积分反射率、滤片透射率和 CCD 探测效率的条件下,还可以获得 X 射线源光谱强度,可为下一步诊断激光等离子体的电子温度和离子密度的空间分布轮廓和进一步细化 X 激光研究奠定了更深厚的基础。