

文章编号 1004-924X(2011)11-2589-07

大面积软 X 射线自支撑金透射光栅的研制

邱克强, 刘正坤, 陈火耀, 徐向东*, 刘颖, 洪义麟, 付绍军
(中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

摘要:针对等离子体诊断及空间环境探测等领域对软 X 射线透射光栅的需要, 采用全息光刻和微电镀技术制作了自支撑软 X 射线金透射光栅。在基底与光刻胶之间增加减反膜层以降低高反射基底引起的驻波效应对掩模槽形的影响, 使用全息光刻技术获得了侧壁陡直的光栅掩模。然后, 在掩模顶部镀保护层并使用反应离子刻蚀获得电镀掩模, 通过改变保护层厚度来调节电镀掩模的占宽比。最后, 利用微电镀技术沉积金, 成功制作了线条密度为 3 450 gr/mm 的自支撑透射光栅, 光栅周期约为 290 nm, 占宽比为 0.55, 金吸收体为 500 nm, 光栅尺寸达到 10 mm×15 mm。在国家同步辐射装置上, 测得在 5~12 nm 软 X 射线波段其 +1 级透射衍射效率约为 5%。

关键词:自支撑金透射光栅; 全息光刻; 电镀

中图分类号: O436.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20111911.2589

Fabrication of large area self-supported gold transmission grating for soft X-ray

QIU Ke-qiang, LIU Zheng-kun, CHEN Huo-yao, XU Xiang-dong*,
LIU Ying, HONG Yi-lin, FU Shao-jun

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

* Corresponding author, E-mail: xxd@ustc.edu.cn

Abstract: To meet the need of soft X-ray self-supported transmission gratings for space detecting and plasma diagnostics, self-supported gold transmission gratings were successfully fabricated with the holographic lithography and plating technology. To obtain photo-resist mask patterns with steep side-walls, a layer of Anti-reflection Coating (ARC) was used to attenuate standing wave resulting from the substrate with high reflectivity. Then, a plating mask was obtained by coating a protective chrome on the mask and using Reactive Ion Etching (RIE). In this process, the plating mask with desired duty cycle could be fabricated via changing the thickness of the protective coating. Finally, a self-supported transmission grating with a line density of 3 450 gr/mm (290 nm period), a duty cycle of 0.55 and 400 nm thick gold bars was fabricated by plating gold in grooves of plating mask. The grating size is up to 10 mm×15 mm, and its +1 order diffraction efficiency is about 5% in the soft X-ray band be-

收稿日期: 2011-03-28; 修订日期: 2011-05-05.

基金项目: 国家自然科学基金委员会—中国工程物理研究院联合基金资助项目 (No. 10776030)

tween 5 and 12 nm in the National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL).

Key words: self-supported gold transmission grating; holography lithography; plating

1 引言

金透射光栅,尤其亚微米周期的金透射光栅是极紫外和 X 射线波段重要的色散元件之一。自支撑金透射光栅的特点是无衬底即光栅线条完全镂空,避免吸收 X 射线,光栅线条有强度足够的较大周期的网格结构支撑。以金透射光栅为核心元件的 X 射线摄谱仪,由于结构简单,体积小,装调校准方便,被广泛应用于激光惯性约束核聚变^[1]与 X 射线天体物理学^[2-3]等领域的 X 射线能谱分辨。

金透射光栅的制作主要包括光刻胶掩模制备和图形转移技术。目前,在亚微米周期光栅制作过程中,全息光刻^[4]和电子束光刻^[5]是制备光刻胶掩模的主要技术。掩模图形的转移则可通过离子束刻蚀^[6-7],微电镀沉积等技术来实现。美国麻省理工学院空间研究中心的微结构实验室是国外唯一长期而系统开展全息光刻制作亚微米周期透射光栅的实验室,近 20 年来,不断改进工艺技术,最后使用全息双光束干涉与微电镀技术,完成了 Chandra X 射线望远镜中高能透射光栅(HETG)的研制,光栅面积为 5.7 cm²,线密度达到 5 000 gr/mm^[2-3]。在 Chandra 望远镜升空工作之后,A. Yen 等开展了周期为 100 nm 及 50 nm 的高线密度透射光栅研制工作^[8-9],新型透射光栅及制作工艺技术也不断涌现^[10-11]。随着这些工作的开展,亚微米周期 X 射线透射光栅的制作及相关技术日趋成熟,这代表着当前 X 射线透射光栅制作的最高水平。近些年来,国内 X 射线透射光栅制作及相关技术取得了进展,中国科学院微电子所谢常青等使用电子束光刻与微电镀技术对自支撑透射光栅进行了研究,已成功制作出了线条密度为 3 333 gr/mm,面积为 1 mm×1 mm 的自支撑金透射光栅^[12-13]。

全息光刻技术具有加工大面积光栅的能力,本文介绍了使用全息光刻与微电镀技术制作自支撑透射光栅的工艺方法,通过消除全息曝光过程中的驻波效应获得了侧壁陡直的光刻胶掩模,使用反应离子刻蚀修正线条宽度,最后成功制作了周期为 290 nm,线条密度为 3 450 gr/mm,面积

达到 10 mm×15 mm 的自支撑金透射光栅,最后在同步辐射装置上测得光栅效率约 5%。

2 自支撑金透射光栅的制作

为了提高光栅质量,需要严格控制光栅的占宽比,线条侧壁粗糙度等,加之金自支撑透射光栅精细结构容易被破坏,其制作工艺过程相当复杂,工艺流程如图 1 所示:(1)在清洁后的玻璃基片上依次制备 300 nm 厚的聚酰亚胺(PI),35 nm 厚电

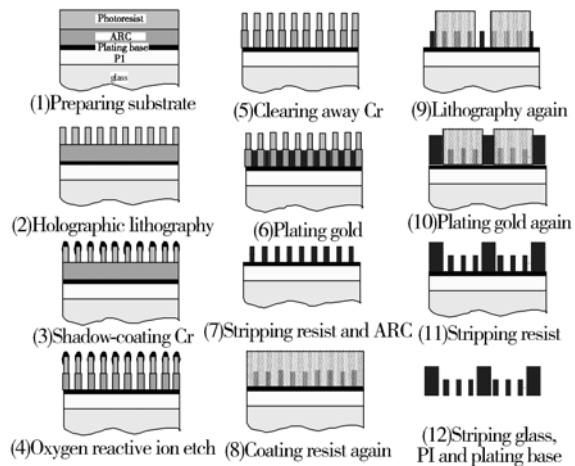


图 1 X 射线自支撑金透射光栅的制作工艺流程

Fig. 1 Fabrication process of self-supported X-ray gold transmission gratings

镀种子层,400 nm 厚的减反膜(Anti-reflection Coating,简称 ARC)和 300 nm 厚的光刻胶层;(2)全息光刻制作光刻胶浮雕光栅图形,光源波长为 413 nm;(3)倾斜镀铬,保护光刻胶光栅掩模顶部;(4)使用氧气反应离子刻蚀(RIE)减反膜,将光刻胶图形转移至减反膜中;(5)使用高氯酸、硝酸铈铵与水按比例 25:6:100 混合配制的去铬液,去除铬保护层,留下光刻胶与减反膜,获得由光刻胶与减反膜构成的电镀掩模;(6)采用中性的亚硫酸盐电镀液电镀沉积金,选择适当大小的电流密度和温度,并保持电解液的温度均匀以获得光滑致密的金光栅线条,至金沉积到预期厚度后结束电镀;(7)去掉光刻胶及减反膜,获得金光栅结构;(8)再次涂厚胶,制作支撑结构;(9)紫外光

刻获得大周期光刻胶(10 μm)结构;(10)再次电镀沉积金后,去胶;(11)获得金支撑结构;(12)从基片背面依次去除玻璃基底,聚酰亚胺,电镀种子层,获得由支撑结构支撑的镂空金透射光栅。

3 实验结果与讨论

3.1 光刻胶掩模制作

全息光刻的基底表面镀有电镀种子层,由 5 nm 厚金属铬及 30 nm 厚金构成,在全息曝光中,入射光束在光刻胶与电镀种子层界面具有较高反射率,反射光与入射光干涉将在垂直于基底方向产生驻波效应,光刻后光栅线条不再陡直,而是正弦形波纹状,如图 2(a)。驻波效应对光栅掩模制作具有重要的影响,尤其在高反射基底上高密度精细光栅掩模制作过程中,驻波效应的存在不仅会使得线条侧壁不再陡直,而且限制占宽比和光栅线条高度的提高,结果使高线密度且具有较高槽深的光刻胶掩模图形制作非常困难。

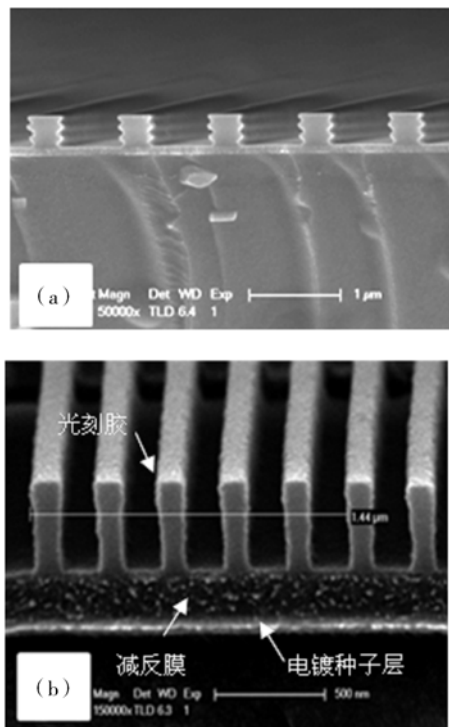


图 2 涂布减反膜前(a)后(b)全息光刻获得的光刻胶光栅图形

Fig. 2 Photo-resist masks with (a) and without (b) ARC pattern obtained by holographic lithography

本文通过在电镀种子层与光刻胶之间增加减反膜层(Brewer Science, Inc.),吸收来自基底的反射光,从而减弱驻波效应对光刻结果的影响,以获得侧壁陡直的光刻胶光栅掩模。所用减反膜与光刻胶性质类似,但对曝光波长有强烈吸收,对波长 413 nm 的曝光光源的折射率为 $1.74 + 0.34i$ 。图 2(b)是涂布有 300 nm 的减反膜之后,全息光刻获得的光刻胶掩模图形,线条侧壁不再呈正弦形状,光栅周期约 290 nm,槽深约 400 nm。

3.2 电镀掩模线宽控制

文献[14]对矩形槽金透射光栅的衍射效率进行了分析,结果表明金透射光栅的占宽比及槽深将显著影响衍射效率的分布。为了提高光栅的 1 级衍射效率,需要尽可能将占宽比控制在 0.5 左右,即让槽和线的宽度尽可能相等。然而,在全息光刻过程中,影响占宽比的因素非常多,如光刻胶的特性、前烘时间及温度、曝光剂量、显影时间、显影液浓度等。除了这些通常的因素之外,光刻胶光栅掩模的占宽比还受到垂直驻波的影响。为了使处于驻波最小处的光刻胶获得足够的曝光量,需要加长曝光时间,但这样做必然会使驻波最大处的光栅线条收缩,结果获得的光刻胶光栅占宽比通常小于 0.5。因此,减反膜的使用不仅使光栅槽形得到控制,而且为制作较大占宽比的掩模图形提供了条件。

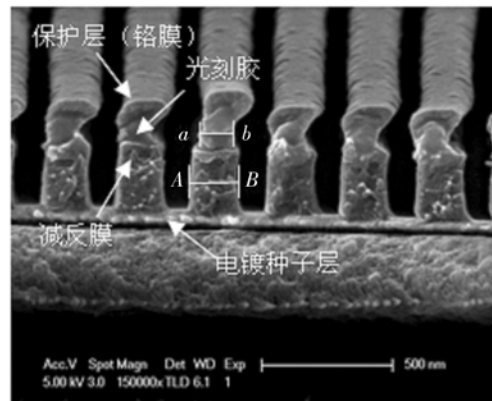


图 3 反应离子刻蚀减反膜后获得电镀掩模

Fig. 3 Photo-resist mask with protective coating

在光栅的制作过程中,为了更好地将光刻胶光栅图形转移到减反膜中,采用在光刻胶光栅线条顶部镀铬膜,保护光刻胶线条在反应离子刻蚀过程中不被破坏。实验中可以通过不同的保护层

厚度控制减反膜线条宽度,达到调控电镀掩模占宽比的目的。图 3 是使用氧气反应离子刻蚀后的结果,光栅掩模线条由上至下依次为铬保护层、光刻胶、减反膜。光刻胶光栅线条线宽为 ab ,占宽比约为 40%,反应刻蚀后的减反膜线条宽度为 AB ,占宽比约为 70%。由于光刻胶顶部受到铬层保护,镀有铬层的光刻胶顶部的占宽比决定了反应刻蚀后获得的减反膜线条的占宽比。在后续电镀环节,只要控制电镀沉积金的高度不超过减反膜的厚度,完全可以通过改变用作保护层的铬膜厚度来控制金光栅线条占宽比。

3.3 支撑结构及基底处理

为了制作自支撑透射光栅,需要有足够强度的支撑结构,保证去除基底后光栅线条维持原状。支撑结构采用周期分别为 10, 100 μm 的网格结构,通过紫外光刻与电镀,叠加在金光栅结构上,支撑结构的厚度约 5 μm 。最后从背面依次去除玻璃基底、聚酰亚胺和导电层,获得自支撑金透射光栅。图 4 是制作完成后的光栅结构,支撑结构占光栅面积约 35%,电镀后去掉光刻胶的金光栅线条,占宽比大约为 0.55,光栅槽深约为 400 nm。

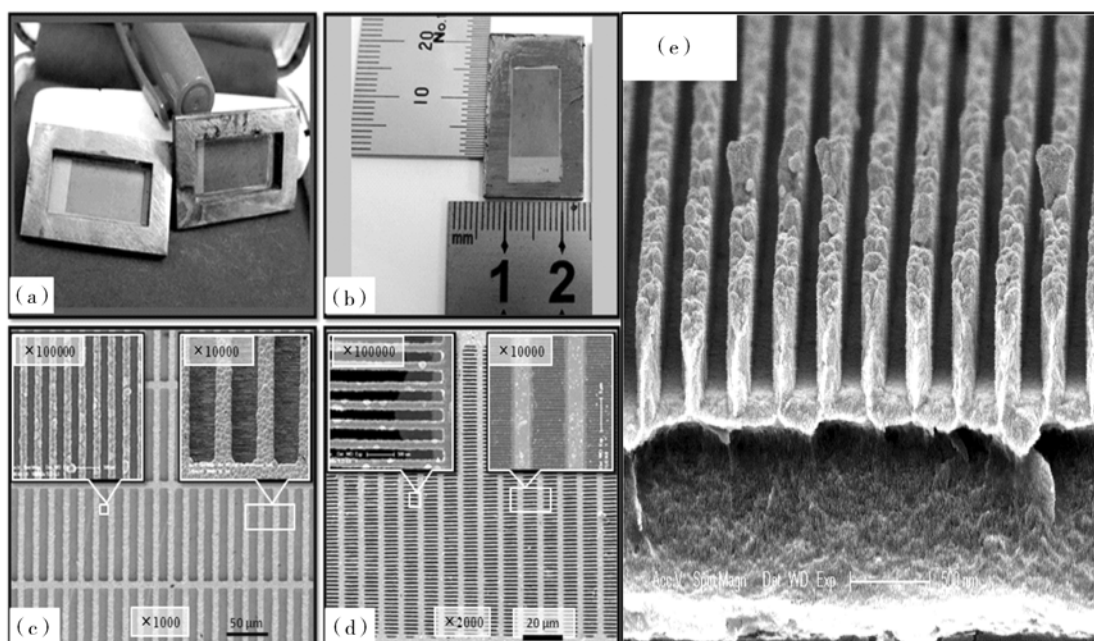


图 4 自支撑金透射光栅成品的正面(a)与背面(b)相片以及正面(c)背面(d)与截面(e)被放大不同倍数后的扫描电镜相片
Fig. 4 Front view (a), back view (b) and the front (c), the back (d) and the cross-sectional (e) SEM images of self-supported gold transmission grating.

3.4 光栅衍射效率测量

光栅透射衍射效率的测量在合肥国家同步辐射光谱辐射标准与计量实验站上完成。实验使用光谱在软 X 射线 5~12 nm 波段,入射光在真空室内正入射到透射光栅上。取 10 个不同的波长,对每一个波长分别测量入射光和各级衍射光的强度(功率)。装有透射光栅的样品台可以横向移动,当把光栅移出光路时,测量入射光强度。当把光栅移入光路后,入射光被光栅衍射成多个级次,用安装在光栅后面的硅光二极管探测器旋转扫描测量各级光斑的强度(功率)。为了提高测量的准

确度,探测器前加一狭缝(宽 10 μm),在测量过程中,为了减小测量入射光和衍射光的时间间隔,只选取 3 个波长(6, 8, 10 nm)扫描-3 级到+3 级 7 个光斑强度,如图 5(图中为清楚起见,将 8 nm 与 10 nm 的测量曲线整体向上平移),其它波长仅测量衍射光的+1 级衍射光斑强度,各级次衍射效率等于对应各峰对横轴的积分除以相应波长入射光强度曲线对横轴的积分。从图 5 中各个衍射级次的相对强度分布,可以看出仍然存在 2 级强度,说明光栅线条的占宽比仍然偏离 0.5,但其强度已被抑制得非常弱。在波长为 10 nm 处,2 级的

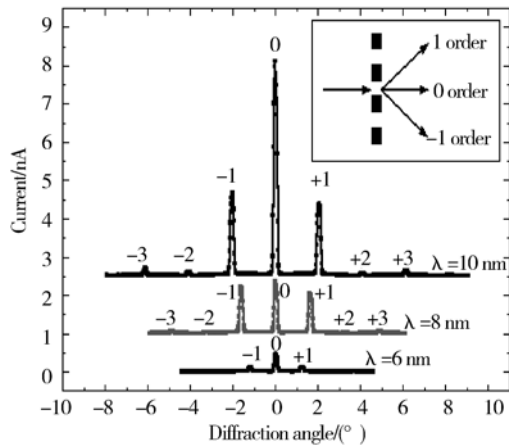


图 5 透射光栅在波长为 6,8 与 10 nm 处的衍射谱
Fig. 5 Diffraction spectra of transmission grating at 6, 8 and 10 nm

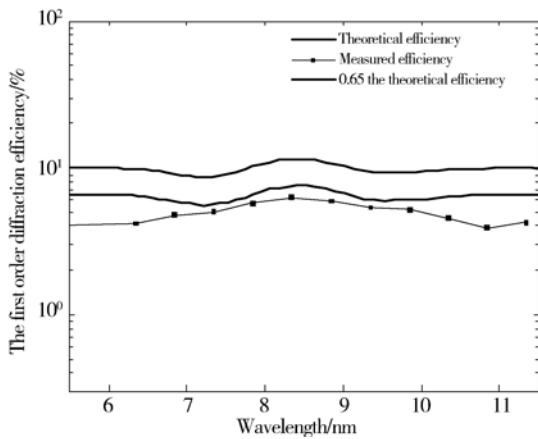


图 6 透射光栅的 1 级衍射效率
Fig. 6 The first order diffraction efficiency of transmission grating

峰值与 1 级峰值比值约为 4.1%。图 6 是测量得到透射光栅的 1 级衍射效率,平均值约为 5%。图中同时给出标量理论计算的 1 级衍射效率^[14]及除去支撑结构影响后的理论效率曲线。由于支撑结构厚度达到 5 μm,入射到支撑结构的软 X 射线将被完全吸收,从而降低光栅的绝对效率。因

参考文献:

[1] 杨家敏,丁耀南,郑志坚等,高谱分辨 X 光能谱诊断技术[J]. 强激光与粒子束, 2003,15(1):69-72. YANG J M, YI R Q, CHEN Z H L, et al.. High spectral resolution measurement of soft-X-ray spectrum using transmission grating spectrometer[J].

此使用理论计算的 1 级衍射效率乘以 65%,近似扣除支撑结构影响后光栅的衍射效率。与计算的衍射效率曲线相比,实际测量的结果较低,且在测量波段两端偏差较大,这与计算参数选择,测量与数据处理误差,杂散光以及光源的高次谐波等因素有关。

4 结 论

本文介绍了使用全息光刻与微电镀结合方法制作 X 射线自支撑透射光栅的工艺技术。该技术首先通过在光刻胶与高反射电镀种子层之间增加减反膜层,抑制驻波效应对光刻胶掩模图形的影响,使用全息光刻获得侧壁陡直的光刻胶光栅掩模;然后在光刻胶线条上镀保护层,使用反应离子刻蚀将光刻胶图形转移到减反膜中,形成由光刻胶和减反膜构成的电镀掩模,电镀掩模的占宽比可以通过改变保护层厚度来控制;最后使用微电镀、紫外光刻等后序工艺成功制作出线条密度 3 450 gr/mm(周期约 290 nm),槽深约 400 nm 的自支撑透射光栅,光栅面积达到 10 mm×15 mm。使用 5~12 nm 波段同步辐射光源测量+1 级衍射效率,结果显示透射光栅衍射效率约为 5%,达到计算衍射效率的 70%。

支撑结构的制作,既要求有足够强度,以确保光栅线条不发生变形,又要求能尽量减小支撑结构面积,以增加光栅的绝对效率,因此后序工作将优化支撑结构的制作工艺,同时增加光栅的线条密度,以提高光栅的色散性能。

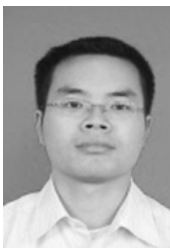
5 致 谢

在此感谢国家同步辐射实验室光谱辐射标准和计量实验站的周洪军高级工程师和霍同林工程师在光栅衍射效率测试中给予的协助。

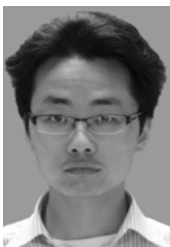
High Power Laser & Particle Beams, 2003, 15 (1):69-72. (in Chinese)
[2] SCHATTERNBURG M L, ANDERSON E H, SMITH I. Transmission grating spectroscopy and the advanced X-ray astrophysics facility (AXAF)[J]. *Opt. Eng.*, 1991, 30: 1590.
[3] CANIZARES C R, DAVIS J E, DEWEY D, et al..

- The Chandra high energy transmission grating: design, fabrication, ground calibration and five years in flight [J]. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 2005, 117: 1144-1171.
- [4] HUTLEY M C. *Diffraction Gratings* [M]. London: Academic Press, 1982: 95.
- [5] 朱效立, 马杰, 曹磊峰, 等. 高线密度 X 射线透射光栅的制作工艺[J]. *半导体学报*, 2007, 28(12): 2006-2010.
ZHU X L, MA J, CAO L F, *et al.*. Fabrication of high-density transmission gratings for X-ray diffraction[J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2007, 28(12): 2006-2010. (in Chinese)
- [6] 徐向东, 洪义麟, 霍绍林, 等. 软 X 射线透射光栅制作技术[J]. *光学技术*, 2001, 27(4): 294-296.
XU X D, HONG Y L, HUO T L, *et al.*. The fabrication techniques for soft X-ray transmission gratings[J]. *Optic Technique*, 2001, 27(4): 294-296. (in Chinese)
- [7] 徐向东, 洪义麟, 傅绍军, 等. 全息离子束刻蚀衍射光栅[J]. *物理*, 2004, 33(5): 340-344.
XU X D, HONG Y L, FU SH J, *et al.*. Holographic ion beam etched diffraction gratings [J]. *Physics*, 2004, 33(5): 340-344. (in Chinese)
- [8] YEN A, ANDERSON E H, GHANBARI R A, *et al.*. Achromatic holographic configuration for 100-nm-period lithography [J]. *Appl. Opt.*, 1992, 31(22): 4540-4545.
- [9] CHANG C H, ZHAO Y, HEILMANN R K, *et al.*. Fabrication of 50 nm period gratings with multilevel interference lithography [J]. *Opt. Lett.*, 2008, 33(14): 1572-1574.
- [10] AHN M, HEILMANN R K, SCHATTERNBURG M L. Fabrication of 200 nm period blazed transmission gratings on silicon-on-insulator wafers [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2008, 26(6): 2179-2182.
- [11] HEILMANN R K, AHN M, GULLIKSONE M, *et al.*. Blazed high-efficiency x-ray diffraction via transmission through arrays of nanometer-scale mirrors [J]. *Opt. Exp.*, 2008, 16(12): 8658-8669.
- [12] 朱效立, 马杰, 谢常青, 等. 3 333 lp/mm X 射线透射光栅的研制 [J]. *光学学报*, 2008, 28(6): 1026-1030.
ZHU X L, MA J, XIE CH Q, *et al.*. Fabrication of 3 333 lp/mm soft X-ray transmission gratings [J]. *Acta Opt. Sin.*, 2008, 28(6): 1026-1030. (in Chinese)
- [13] 马杰, 谢常青, 叶甜春, 等. 自支撑透射光栅的设计、制作和测试 [J]. *物理学报*, 2010, 59(4): 2564-2570.
MA J, XIE CH Q, YE T C, *et al.*. Design, fabrication and test of X ray freestanding transmission gratings [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2010, 59(4): 2564-2570. (in Chinese)
- [14] 邱克强, 徐向东, 刘颖, 等. 软 X 射线位相型金透射光栅的设计与制作 [J]. *物理学报*, 2008, 57(10): 6329-6334.
QIU K Q, XU X D, LIU Y, *et al.*. Design and fabrication of gold transmission phase gratings for soft-X-rays [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2008, 57(10): 6329-6334. (in Chinese)

作者简介:



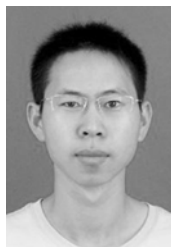
邱克强(1980—),男,四川仪陇人,博士后,2008年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事衍射光学元件制作和短波光学研究。E-mail: blueleaf@ustc.edu.cn



刘正坤(1981—),男,河南信阳人,博士后,主要从事衍射光学元件设计与制作的研究。E-mail: zhkliu@ustc.edu.cn



徐向东(1963—),男,安徽庐江人,高级工程师,主要从事微细加工技术,衍射光学元件设计与制作的研究。E-mail: xxd@ustc.edu.cn



陈火耀(1986—),男,福建人,博士研究生,主要从事衍射光学元件性能评价的研究。E-mail: chy2005@mail.ustc.edu.cn



刘 颖(1972—),女,天津人,副研究员,主要从事微细加工技术,衍射光学元件设计与制作的研究。E-mail: liuy-chch@ustc.edu.cn



付绍军(1952—),男,吉林人,教授级高级工程师,博士生导师,1977年中国科学技术大学物理系毕业,研究方向为衍射光学,微细加工技术,短波光学。E-mail: sjfu@ustc.edu.cn



洪义麟(1963—),男,安徽合肥人,教授级高级工程师,主要从事微细加工技术,衍射光学元件设计与制作的研究。E-mail: ylhong@ustc.edu.cn

● 下期预告

离轴三反射光学系统的设计

赵文才

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所,吉林 长春 130033)

离轴三反射光学系统(TMA),由于在设计、加工和检测等方面的制约,长期以来其快速发展一直受到限制。本文将通过二个三反射光学系统的设计实例,阐述了通过合理地安排光学结构、次镜为球面反射镜的设计、主镜和三镜在球面基础上改变高次非球面系数等,可使离轴三反射光学系统的设计结果接近衍射极限的光学特性,传递函数在 50 lp/mm 时都接近 0.6 的成像质量,Strehl ratio 由通常完善设计的 0.91 提高到 0.93。与通常离轴三反射系统相比较,相机加工公差和面形加工公差从原来的 $\lambda/50$ 放宽到 $\lambda/40$,主、次、三镜的装调公差放宽 4 倍。可见,此设计降低了相机的加工及装调难度,有助于系统实现衍射极限的光学特性,为三反射光学系统的广泛应用提供了借鉴和实用参考。