

文章编号: 0253-2239(2008)06-1026-05

# 3333 lp/mm X 射线透射光栅的研制

朱效立<sup>1</sup> 马 杰<sup>1</sup> 谢常青<sup>1</sup> 叶甜春<sup>1</sup> 刘 明<sup>1</sup> 曹磊峰<sup>2</sup> 杨家敏<sup>2</sup> 张文海<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 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 )  
(<sup>2</sup> 中国工程物理研究院高温高密度等离子等国家重点实验室, 四川 绵阳 621900 )

**摘要** 针对 X 射线透射光栅摄谱仪中的高线密度光栅, 研究了采用电子束曝光和 X 射线曝光技术结合制作高线密度 X 射线透射光栅的工艺技术。首先利用电子束曝光和微电镀技术在镂空的薄膜上制备母光栅 X 射线掩模版, 然后利用 X 射线曝光和微电镀技术小批量复制光栅。在国内首次完成了 3333 lp/mm X 射线透射光栅的研制, 栅线宽度为 150 nm, 周期为 300 nm, 金吸收体厚度为 500 nm。衍射效率标定的结果表明, 该光栅的占空比合理、侧壁陡直, 具有良好的色散特性, 能够满足空间探测、同步辐射和变等离子诊断等多个领域的应用。

**关键词** X 射线透射光栅; 电子束光刻; X 射线光刻; 高线密度光栅

中图分类号 TN205 文献标识码 A

## Fabrication of 3333 lp/mm Soft X-Ray Transmission Gratings

Zhu Xiaoli<sup>1</sup> Ma Jie<sup>1</sup> Xie Changqing<sup>1</sup> Ye Tianchun<sup>1</sup> Liu Ming<sup>1</sup> Cao Leifeng<sup>2</sup>  
Yang Jiamin<sup>2</sup> Zhang Wenhai<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Nano-Fabrication and Novel Devices Integrated Technology, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

<sup>2</sup> State Key Laboratory of High-Temperature High-Density Plasma, Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China

**Abstract** The manufacture of high-line-density X-ray transmission gratings for X-ray spectroscopy by using electron beam lithography and X-ray lithography was reported. Firstly, a master mask was fabricated on polyimide membrane by electron beam lithography and micro-electroplation. Secondly, X-ray transmission gratings were efficiently replicated by X-ray lithography and micro-electroplating. With the combined technology, 3333 lp/mm X-ray transmission gratings with 300 nm period, 150 nm width of grating bar, and 500 nm thickness of gold absorber, were successfully fabricated in China for the first time. The calibration results of diffraction efficiency show that the fabricated gratings with rectangle cross-section profile and reasonable dispersion and line-and-space ratio, can meet the requirement of X-ray transmission spectroscopy in many fields such as astrophysics, synchrotron radiation facilities and plasma diagnostics, etc.

**Key words** X-ray transmission gratings; electron beam lithography; X-ray lithography; high line density gratings

## 1 引 言

以金为吸收体的高线密度透射光栅是极紫外和软 X 射线波段的重要色散元件之一, 在空间探测、惯性约束核聚变、同步辐射和极紫外光刻等诸多领域得到了广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。钱德拉 X 射线天文望远

镜中的高能透射光栅谱仪中包含 336 块中高能 X 射线射光栅<sup>[3]</sup>, 美国国家点火装置中的黑腔能量诊断谱仪的核心元件是 4 块高线密度 X 射线透射光栅, 它对辐射出的 X 射线能量进行分辨<sup>[4]</sup>。随着太空探测计划和若干国家重大工程的快速发展, 高线

收稿日期: 2007-10-18; 收到修改稿日期: 2007-12-06

基金项目: 国家 973 计划(2007CB935302)和国家 863 计划(2007AA804114)资助课题。

作者简介: 朱效立(1977—), 博士研究生, 主要从事高线密度衍射光学元件研制、电子束光刻和 X 射线光刻等方面的研究。E-mail: zhuxiaoli@ime.ac.cn

导师简介: 谢常青(1971—), 研究员, 主要从事衍射光学元件方面的研究。E-mail: xiechangqing@ime.ac.cn

密度 X 射线透射光栅成为 X 射线谱仪等一系列关键探测器研制的瓶颈。因此,高线密度 X 射线透射光栅的研制以及能够长期稳定小批量生产这种器件的技术变得非常迫切。

到现在为止,能够制作光栅的技术很多,包括全息光刻、机械划刻、电子束光刻、X 射线光刻、纳米压印等。但是,适用于 X 波段的透射光栅是基于在厚度  $1\ \mu\text{m}$  左右的镂空薄膜上制备重金属吸收体光栅图形。它要求纳米级的分辨率、矩形的栅线槽形、1:1 的占空比、高度一致的图形等,对制作技术提出了严苛的要求。X 射线透射光栅主要的制作技术是全息光刻结合刻蚀和电镀技术。美国麻省理工学院的研究人员采用全息光刻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,成功制备 5000 lp/mm、周期 200 nm 的高线密度 X 射线透射光栅<sup>[5]</sup>。我国科学家也采用全息光刻的技术制备了 2000 lp/mm 的 X 射线透射光栅<sup>[6]</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,光刻胶再通过刻蚀和微电镀技术转移到金属层上,工艺难度大。另外,光栅占空比和栅线条截面的陡直度的控制一直是全息光刻制作高线密度光栅的一个难题。

本文采用电子束光刻和 X 射线光刻相结合的方法来制备 X 射线透射光栅,充分利用电子束光刻分辨率高和 X 射线光刻高效率、低成本、易于制作大高宽比结构等优点。首先,利用电子束光刻和电镀技术,制备一块 3333 lp/mm 的母光栅作为 X 射线光刻的掩模版,然后利用 X 射线光刻进行批量复制。

## 2 3333 lp/mm 母光栅的制作

在各种光刻技术中,电子束光刻具有任意图形的发生能力和最高的分辨率(3 nm),在超细结构的制作中具有不可替代的优势。母光栅掩模的制作也是基于在低原子序数的镂空薄膜上制备高原子序数的吸收体图形。采用电子束光刻制作母光栅的工艺流程如图 1 所示。采用电子束蒸发在准备好的聚酰亚胺镂空薄膜上先后淀积 5 nm 的铬和 20 nm 的金,作为电镀的种子层;旋涂 500 nm 厚的 950 k 型聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 光刻胶,利用 JBX 5000LS 电子束曝光机进行电子束曝光,电子加速电压为 50 kV,电子束流为 50 pA;采用甲基异丁基甲酮与异丙醇体积比 1:3 的显影液进行显影,显影时间为 40 s,然后用异丙醇清洗干净;利用氧反应离子

刻蚀去除显影区域的残胶;利用亚硫酸盐金电镀液进行电镀,将光刻图形转移到金层,电镀厚度为 400 nm;将 PMMA 光刻胶溶解,利用氩离子刻蚀去除裸露的电镀种子层。制作出的 3333 lp/mm 的母光栅掩模扫描电镜 (SEM) 图如图 2 所示,金栅线条宽度为 175 nm,周期为 300 nm,厚度为 400 nm。

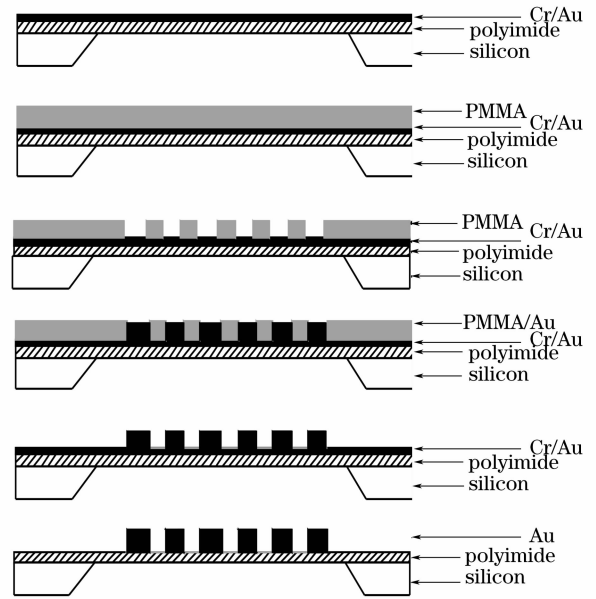


图 1 电子束光刻制备母光栅的工艺流程图

Fig. 1 Process flow for fabricating grating master mask using electron beam lithography

## 3 高线密度透射光栅的复制

如图 2 所示,母光栅的占空比并不是 1:1,这是为了能够利用 X 射线光刻复制出占空比为 1:1 的完美光栅结构。造成掩模图形校正的原因有两个,X 射线的衍射效应和 X 射线与光刻胶作用的机理。与接近式光学曝光一样,在百纳米级 X 射线曝光中,X 射线在掩模中的传输会产生光波导效应和非涅耳衍射效应。这些效应使得掩模透明区和非透明区的 X 射线分布没有明显分界限,只有强度大小的区别,重新分布的光强对光刻胶进行曝光。为了得到占空比完全 1:1 的光栅结构,需要对掩模图形进行适当校正。X 射线对光刻胶曝光,其实是光刻胶吸收了 X 射线激发的二次电子使光刻胶发生的断裂和交联作用,二次电子转移了绝大部分 X 射线的能量,使光刻胶发生化学变化。根据实验测量,在所用的 500~2000 eV 能量范围的 X 射线中,二次电子在光刻胶中的作用范围为 5~35 nm<sup>[7]</sup>,使得显影后得到图形有所展宽。在 X 射线曝光过程中,另外一个重要因素是掩模/衬底之间的距离,距离越

小,能够实现的极限分辨率越高。在 X 射线光刻复制光栅的过程中,先进行光刻、电镀金等工艺步骤,最后再进行背面体硅腐蚀,得到镂空结构的透射光

栅。这样做的目的是为了在 X 射线曝光中缩小掩模和硅片之间的间隙,得到稳定的工艺窗口。

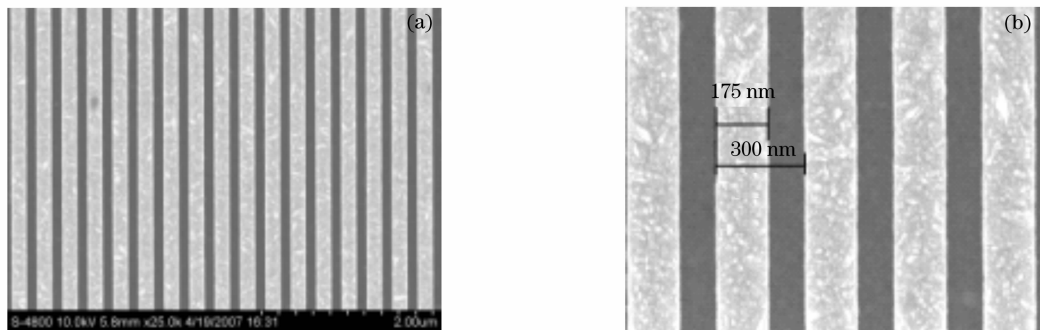


图 2 3333 lp/mm 母光栅掩模扫描电镜图。(a)低倍率,(b)高倍率

Fig. 2 SEM pictures of 3333 lp/mm grating master mask. (a) Low magnification, (b) high magnification

采用 X 射线光刻复制高线密度透射光栅的工艺流程如图 3 所示。第一步,在硅片上旋涂  $1\ \mu\text{m}$  聚酰亚胺,采用电子束蒸发依次淀积  $5\ \text{nm}$  厚的铬和  $10\ \text{nm}$  厚的金,旋涂  $550\ \text{nm}$  厚的 PMMA 光刻胶,利用研制成功的母光栅掩模进行 X 射线接触式曝光,曝光剂量为  $8\ \text{J}/\text{cm}^2$ ;第二步,采用甲基异丁基甲酮与异丙醇体积比 1:3 的显影液进行显影,显影时间为  $40\ \text{s}$ ,然后用异丙醇清洗干净,得到光栅的光刻胶图形,并利用氧气反应粒子刻蚀去除显影区域的残胶;第三步,利用亚硫酸盐金电镀液进行电镀,将光刻胶图形转移到金层,电镀厚度为  $500\ \text{nm}$ ,并将 PMMA 溶解去除;第四步,利用高密度氩等离子

体刻蚀去除总厚度为  $15\ \text{nm}$  的铬金电镀种子层,采用酸性腐蚀液将背面的体硅腐蚀掉,得到镂空的 X 射线透射光栅。

采用 X 射线光刻复制  $3333\ \text{lp}/\text{mm}$  透射光栅的工艺流程与采用电子束光刻制作母光栅掩模的流程基本相同。但有几点不同之处:透射光栅在使用过程中衬底支撑材料难免会吸收 X 射线,我们采用尽可能薄的  $1\ \mu\text{m}$  厚的聚酰亚胺薄膜作为衬底;为了在曝光过程中得到最小的掩模和衬底间的间隙,采取先进行曝光、电镀等工艺最后再进行硅的背面腐蚀的工艺路线;与母光栅的制备相比,最明显的区别就是利用能量范围  $500\sim 2000\ \text{eV}$  的 X 射线而不是高能电子束对光刻胶进行曝光,曝光剂量为  $8\ \text{J}/\text{cm}^2$ 。

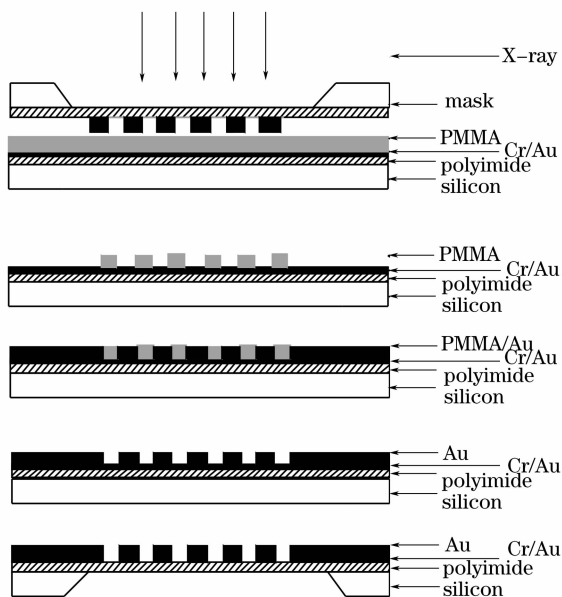


图 4 是制作的光栅扫描电镜照片。其中图 4(a) 中的空白区域为加强筋,设计的强筋厚度为  $2\ \mu\text{m}$ ,主要作用是阻挡能量大于  $2\ \text{keV}$  的 X 射线的直通光,也兼顾了下一步研制自支撑透射光栅的考虑。该光栅的 X 射线光刻复制在合肥国家同步辐射实验室和北京同步辐射装置的两个光刻实验站均获得成功。制作的  $300\ \text{nm}$  周期的 X 射线透射光栅大面积图形均匀一致,占空比为 1:1,金吸收体厚度为  $500\ \text{nm}$ ,图 4(c) 图给出了光刻胶栅线条剖面的照片,陡直度大于  $89^\circ$ 。剖面陡直的 X 射线透射光栅一直是人们追求的目标,因为光栅的衍射效率与槽形密切相关。人们可以利用理想的基于矩形槽形剖面陡直的理论模型,计算光栅的各级衍射效率。

在本项工作中,解决了长期以来困扰纳米尺度电子束光刻和 X 射线光刻的关键问题,使得高线密度 X 射线透射光栅的小批量研制成为可能,成功的关键是:在电子束光刻中,采用镂空薄膜能有效消除

图 3 X 射线光刻复制高线密度光栅的工艺流程图  
Fig. 3 Process flow for replicating high-line density gratings by X-ray lithography

了高能电子在衬底中的背散射造成的电子束光刻分辨率的降低,获得了纳米级分辨率的厚胶密集图形;充分考了 X 射线在 300 nm 周期、125 nm 栅线间隙中的传播时发生的波导和衍射效应、以及 1~2 keV 的 X 射线在光刻胶中产生的二次电子的传播,将母光栅掩模的图形进行 +25 nm 的校正,使得 X 射线曝光后光的光栅的占空比近乎严格为 1:1;采用先曝光后腐蚀体硅的方法,使掩模和衬底之间的间隙缩

小到 1~2  $\mu\text{m}$ ,为 X 射线曝光提供了尽可能宽的工艺窗口,在实验中把 X 射线的曝光剂量从 8 J/cm<sup>2</sup> 改变到 5 J/cm<sup>2</sup> 均能够获得满意的曝光图形;获得了 X 射线曝光稳定的工艺窗口,利用一块制作好的母光栅掩模,高效地复制了一批 3333 lp/mm X 射线透射光栅,而且复制出的光栅具有比母光栅更加陡直的侧壁和更大的深宽比。

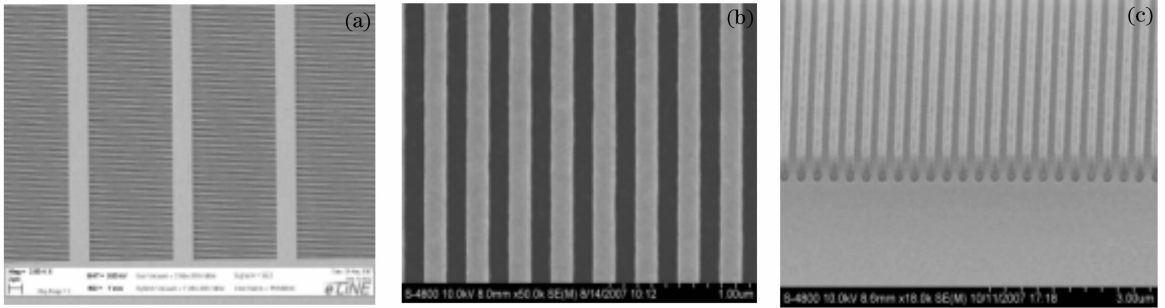


图 4 3333 lp/mm X 射线透射光栅扫描电镜图。(a) 2000 倍,(b) 50000 倍,(c) 陡直的剖面

Fig. 4 SEM pictures of achieved 3333 lp/mm X-ray transmission gratings. (a)  $\times 2000$ , (b)  $\times 10000$ , (c) vertical cross section

#### 4 衍射实验和光栅参量评价

为了评价制作出的 X 射线透射光栅,我们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该光栅的衍射特性实验。同步辐射光通过前置超环面镜、球面光栅单色器(SGM)和后置超环面镜,得到单色同步辐射光,再经过狭缝和滤片将光斑面积限制为 5 mm $\times$ 1 mm,并滤去杂散光和高次谐波,正入射到光栅上,经过光栅衍射,由扫描硅光二极管探测各级衍射光信号。图 5 是制备的 3333 lp/mm X 射线透射光栅对 5 nm 波长的同步辐射光的衍射谱。由

实验数据可知,一级衍射峰与零级衍射峰之比  $T_{1/0}$  为 43.4%,二级和三级衍射峰与一级衍射峰之比  $T_{2/1}$  和  $T_{3/1}$  分别为 2.42% 和 11.5%。综合  $T_{1/0}$ 、 $T_{2/1}$  和  $T_{3/1}$ ,通过简单计算可以得到光栅的  $\Gamma$  值为 0.45,对于周期 300 nm 和吸收体厚度 500 nm 的 X 射线透射光栅,相当接近理想值 0.5。麻省理工学院采用全息光刻制作的同类光栅的典型的  $\Gamma$  值为 0.37,二级衍射峰与一级之比  $T_{2/1}$  大于 14% [8]。可见,采用电子束光刻和 X 射线光刻可以更加精确地控制光栅的占空比和栅线截面的陡直度。

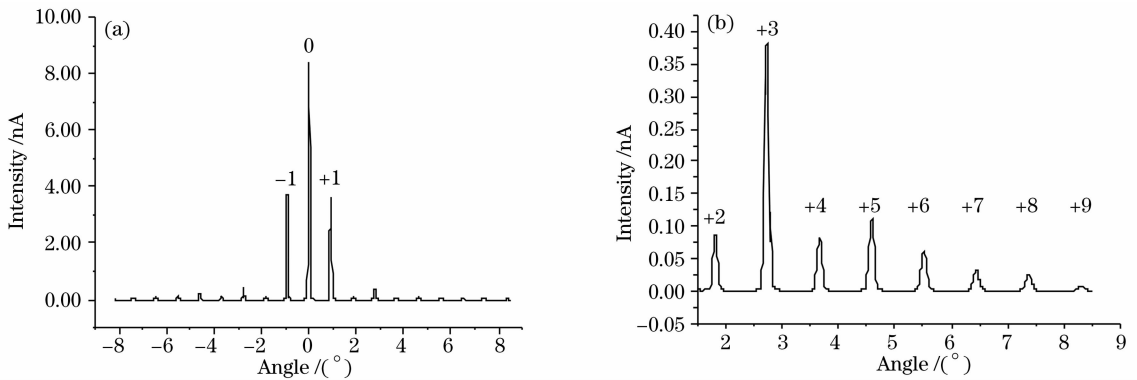


图 5 3333 lp/mm 透射光栅对 5 nm 波长 X 射线的衍射谱。(a) 全谱,(b) 高级次衍射峰

Fig. 5 Spectrum of 5 nm X-ray diffracted by 3333 lp/mm transmission gratings. (a) Full spectrum, (b) high-order diffraction peaks

## 5 结 论

采用电子束光刻和 X 射线光刻并结合微电镀技术,第一次在国内成功研制了 3333 lp/mm 的 X 射线透射光栅,周期为 300 nm,金吸收体厚度为 500 nm,栅线条截面的陡直度大于  $89^\circ$ ;考虑 X 射线在掩模中的传输及其与光刻胶的相互作用原理,对母光栅掩模进行了 +25 nm 的修正,获得了占空比为 1:1 的栅线条;在纳米精度的 X 射线曝光中,获得了较大的工艺宽容度,成功实现了 3333 lp/mm 的 X 射线透射光栅的高效率复制;衍射实验结果表明,所研制的透射光栅的  $\Gamma$  值 2.42%,充分说明了采用电子束光刻和 X 射线光刻可以更加精确地控制光栅的占空比和栅线截面的陡直度。

**致谢** 感谢北京同步辐射实验室的伊福庭研究员和张菊芳工程师在微电镀方面给予的帮助,感谢合肥国家同步辐射实验室刘刚副教授、阚娅工程师和柳龙华同学在 X 射线曝光方面给予的支持与帮助,以及周洪

军高级工程师在衍射效率测试方面给与的帮助。

## 参 考 文 献

- 1 K. Hayashida, S. Kitamoto, E. Miyata *et al.*. X-ray imaging spectrometers for astro-E: Ground calibration in soft X-ray range [C]. *Proc. SPIE*, 2000, **4012**: 123~136
- 2 H. H. Solak, C. David, J. Gobrecht *et al.*. Sub-50 nm period patterns with EUV interference lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2003, **67~68**(1): 56~62
- 3 Claude R. Canizares, John E. Davis, Daniel Dewey *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 R. J. Leeper, G. A. Chandler, G. W. Cooper *et al.*. Target diagnostic system for the national ignition facility[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, **68**(1): 868~879
- 5 M. L. Schattenburg, R. J. Aucoin, R. C. Fleming *et al.*. Fabrication of high energy X-ray transmission gratings for AXAF [C]. *Proc. SPIE*, 1994, **2280**: 181~190
- 6 Xiangdong Xu, Yilin Hong, Yangchao Tian *et al.*. Fabrication of self-supporting transmission gratings for plasma diagnostics[C]. *Proc. SPIE*, 1999, **3766**: 380~385
- 7 H.-J. Queisser. *X-Ray Optics: Application to Solids* [M]. Newyork: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977. 59~60
- 8 P. Desaute, H. Merdji, V. Greiner *et al.*. Characterization of a high resolution transmission grating[J]. *Opt. Commun.*, 2000, **173**: 37~43