

角分辨光电子能谱光束线 1200 line/mm 光栅研制

徐向东 刘正坤 邱克强 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 国家同步辐射实验室新建了覆盖 5~40 eV 的低能区高分辨率角分辨光电子能谱光束线。其球面光栅单色仪包含了三块光栅, 即 300, 600 和 1200 line/mm 球面层式(Laminar)光栅。采用全息离子束刻蚀工艺, 在硅光栅基片上成功地刻蚀出 1200 line/mm、占空比 0.35、槽深 35 nm、有效刻划面积大于 120 mm×20 mm 的 Laminar 光栅。在角分辨光电子能谱光束线完成调试的同时, 进行了初步的光谱标定及性能测试。波长的刻度和光谱测试直接采用波荡器辐射作为光源, 用已知气体的吸收峰做标准来进行标定。测量结果表明: 1200 line/mm 光栅测量 Ar 的吸收谱, 在 29.2 eV 附近可得到 2.6 meV 的能量分辨, 分辨本领约为 11000, 满足了光束线设计要求。

关键词 衍射光栅; 全息光刻; 离子束刻蚀; 角分辨光电子能谱

中图分类号 O436.1; TN205

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201131.1005008

Fabrication of 1200 line/mm Laminar Grating for ARPES

Xu Xiangdong Liu Zhengkun Qiu Keqiang Liu Ying Hong Yilin Fu Shaojun

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

Abstract A high resolution vacuum ultraviolet (VUV) beamline covering 5~40 eV photon energy range for study of angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) is constructed newly at the National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL). There are three pieces of gratings, with groove densities of 300, 600 and 1200 line/mm respectively in the spherical grating monochromator (SGM). The laminar grating with groove density of 1200 line/mm, duty cycle of 0.35, groove depth of 35 nm, and active area larger than 120 mm×20 mm is fabricated using holographic-ion beam etching on silicon substrate. The spectral calibration and performance test are performed during the ARPES beamline early adjustment and test. The undulator radiation is used directly as light source for the wavelength calibration and spectroscopic test, and absorption peaks of known gas as a standard for calibration. The results show that the energy resolution can reach 2.6 meV around 29.2 eV in absorption spectrum of Ar using 1200 line/mm grating and slit opening of 30 μm , namely energy resolving power of 11000, which meets the demand of design specifications.

Key words diffraction grating; holographic lithography; ion-beam etching; angle-resolved photoemission spectroscopy

OCIS codes 050.1950; 230.4000; 340.6720

1 引 言

角分辨光电子能谱作为目前唯一可以同时测量固体中费米能级附近电子能带结构及价电子的能量、运动方向和散射性质的实验手段, 被广泛地应用于研究各种关联电子材料的电子结构、相变及其中的各种有序现象。这类装置已在若干国际同步辐射装置上建成, 如美国 ALS、德国 BESSY、意大利

Elltra、日本 UVSOR 及 HiSOR 等。2008 年底, 合肥光源大科学装置维修专项“超高分辨光电子能谱实验线站建设”通过中国科学院组织的专家评审, 该项目将建立低能区高分辨率角分辨光电子能谱 (ARPES), 为相关前沿研究领域提供有力的研究手段。ARPES 光束线单色仪配置三块线密度分别为 300, 600 和 1200 line/mm 的球面层式(Laminar)光

收稿日期: 2011-04-12; 收到修改稿日期: 2011-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(10875128)资助课题。

作者简介: 徐向东(1963—), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事全息离子束刻蚀衍射光栅制作技术方面的研究。

E-mail: xxd@ustc.edu.cn

栅,其中前两块光栅由法国 Horiba Jobin Yvon (J-Y) 公司制作,后一块由国家同步辐射实验室 (NSRL) 研制。考虑到光学元件面型误差对分辨率的影响最大^[1],硅光栅基底由德国的 Carl Zeiss 公司制作。

商品化的全息离子束刻蚀衍射光栅基本由国外光制造商所垄断,如法国的 J-Y 公司、德国的 Carl Zeiss 公司、美国的 Richardson Grating Laboratory (已被 Newport 收购) 和 Spectrogon 公司、日本的 Hitachi 和 Shimadzu 公司等。J-Y 公司是同步辐射光栅的主要生产商。2000 年,NSRL 采用全息离子束刻蚀制作了小尺寸(基底 70 mm×25 mm×25 mm,光栅面 60 mm×20 mm)的 200 line/mm Laminar 光栅^[2,3],它与另两块由 J-Y 公司制作的 1800 line/mm 和 600 line/mm Laminar 光栅覆盖 4~120 nm 波段范围,至今一直用于同步辐射计量束线的球面单色仪中。本文给出了 ARPES 1200 line/mm Laminar 光栅参数,分析了槽深及占空比对衍射效率的影响,并通过工艺实现了对影响衍射效率的主要因素严格控制,从而在长条形硅基底上制作出 1200 line/mm Laminar 光栅。

2 光栅参数

光栅基片尺寸 140 mm×30 mm×30 mm,光栅刻划面积大于 120 mm×20 mm,面形为球面,曲率半径 9298.2±46 mm,线密度 1200 line/mm。光栅截面为浅槽矩形轮廓^[4,5],即所谓的 Laminar 光栅,光栅条和槽对衍射强度(效率)都有贡献,它是用于

真空紫外及软 X 射线波段的一个重要色散元件。根据 J-Y 公司提供的 1200 line/mm Laminar 光栅参数,利用 PCGRATE 软件计算了不同占空比和槽深下光栅的衍射效率,如图 1 所示。由图 1 可以看出衍射效率最大时的光栅参数是占空比 0.35、槽深 30 nm,在一定范围内效率也很高,即制作工艺的宽容度较大。

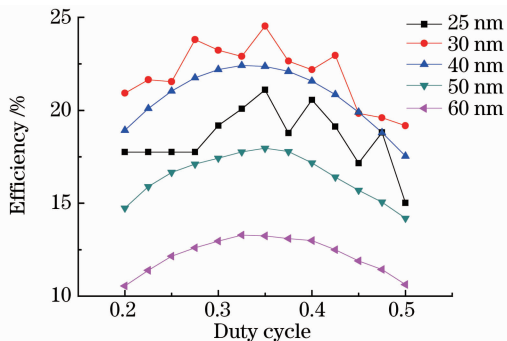


图 1 不同占空比和槽深的光栅衍射效率
Fig. 1 Diffraction efficiencies of grating at different duty cycles and groove depths

3 全息离子束刻蚀光栅制作工艺

全息离子束刻蚀制作 Laminar 光栅的整个工艺流程如图 2 所示。首先在洁净的硅基底表面涂上光刻胶;经曝光、显影等处理后,在光栅基底上形成浮雕光刻胶光栅;用等离子体灰化调整占空比;再以此光栅为掩模,进行离子束刻蚀,把光栅图形转移到光栅基底上;最后去除残余光刻胶、清洁处理,即成反射的 Laminar 光栅。具体工艺如下。

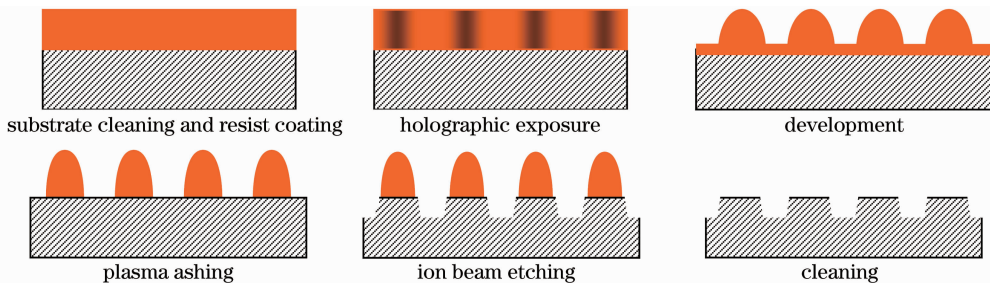


图 2 全息离子束刻蚀衍射光栅制备流程

Fig. 2 Fabrication process of holographic ion-beam etched grating

3.1 基片清洗和涂胶

硅光栅基底由德国的 Carl Zeiss 公司制作,与普通硅片不同的是它已经过清洗。为了去除可能的湿气分子,将光栅基片用丙酮超声清洗几分钟后,再用超纯水清洗,高纯氮气吹干,接着放入烘箱在 120 °C 干燥 1 h。待冷却至室温时采用离心旋转在

基片表面涂上合适厚度的光刻胶,光刻胶为美国 Shipley 公司的 S1805,烘胶条件为 90 °C,30 min。

3.2 全息曝光、显影

光栅图形是利用分波前干涉使两相干的激光束(美国 Spectral Physics 2080 氩离子激光器,波长 413.1 nm)在记录平面光刻胶上叠加产生的。为了

在整个光栅基底范围内形成均匀的、衬度好的干涉条纹,应注意调节光路使两束光强相近。曝光后基片用 0.5% 的 NaOH 溶液显影,便得到光刻胶浮雕光栅图形。

3.3 等离子体灰化

由于中国科学院微电子中心研制的 ME-3A 型多功能磁增强反应离子刻蚀机不能对大尺寸光栅进行灰化处理,用自行研制的大型灰化机^[6]对光刻胶进行灰化处理。灰化处理的目的是调节光栅占空比及使线条平滑。

3.4 离子束刻蚀

离子束刻蚀是在 KZ-400 离子束刻蚀装置^[7](Veeco 条形离子源,中国科学技术大学设计研制)中进行的。该刻蚀机稳定性、重复性很好,根据相应离子束刻蚀条件下的硅片刻蚀速率调整扫描刻蚀时间,就可获得所要槽深的硅 Laminar 光栅。

3.5 清洁处理

光栅刻蚀完成后,先用丙酮超声去除残余的光刻胶,之后用超纯水超声清洗,再用超纯水冲洗。用高纯氮气吹干后放入烘箱在 120 °C 烘干。因光栅表面不用镀反射膜,清洁处理后即可安装于光束线单色器中。

4 实验结果与讨论

采用全息光刻离子束刻蚀工艺制作的 1200 line/mm Laminar 光栅实物如图 3 所示。影响 Laminar 光栅衍射效率的主要因素是光栅基片的粗糙度、占空比和槽深等因素。在光栅制作过程中始终注意保护基片不受损伤。与以前为计量光束线站制作的 200 line/mm Laminar 光栅^[2,3]相比,该光栅线密度大大增加,但全息光栅掩模制作的难度并没有增加,难点在于基片尺寸加大而导致的涂胶均匀性问题。光

刻胶不均匀性会导致光刻胶光栅掩模占空比的不一致,从而影响光栅衍射效率的均匀性。

长条形硅基底光栅制作的难点之一是光刻胶涂布,具体表现为局部涂布不上胶或涂布不均匀。光刻胶膜层厚度采用刻划沟槽后台阶仪测量,配制的 S1805 胶在转速约为 1000 r/min 时的厚度为 500 nm。一般情况下,长条形基片采用离心旋转法涂布不能获得均匀性满足全息光刻要求(小于 3%)的光刻胶膜,最直观的表现是其薄膜干涉呈椭圆形环带状分布,中心区域较薄,边缘较厚且棱边较宽。其机理是离心力的作用使得基片中心处的多余溶液不断向外铺开,到达边缘处又迅速变干,结果在两长边的迎风段胶层越来越厚,从而形成了非常宽的厚棱边。不同颜色代表了不同的胶厚,因此从颜色的变化可以判断膜厚的均匀程度。根据相关涂胶工艺文献调研及大量实验分析,最终获得符合要求的光刻胶涂布工艺,即在硅基片表面均匀地覆盖上光刻胶,然后快速放入针对光栅基片设计的涂胶容器中密封起来,使涂胶空间在较短的时间内充满饱和的溶剂蒸气,这将延缓溶剂的挥发,使基片上多余的胶液能够顺利地脱离基片,最后获得了均匀的光刻胶层(薄膜干涉显示其颜色一致,仅四周边缘约 2 mm 范围内颜色不一致)。离心旋转约 2 min 后取出,用净化室专用纸吸取基片四周流出的多余光刻胶,以免胶中残余溶剂挥发导致局部光刻胶被溶而产生的不均匀性,然后放入烘箱中前烘。光栅制作的难点之二是显影时容易脱胶,导致掩模制作失败,不得不重新涂胶、曝光和显影。解决的方法是在显影实时监测^[8]过程中不追求一步达到想要的占空比,保证在稍微露底和宏观色散均匀的情况下终止显影,然后通过灰化逐步达到所要的占空比。除了均匀性不能满足要求外,光栅基底的厚度(远大于 20 mm)也导致不能利用反应离子刻蚀机(RIE)进行灰化处理,光栅占空比的调控在自制的大型灰化机中进行。光学显微镜不能有效检测 1200 line/mm 光栅的占空比,薄的试验片上的光刻胶光栅掩模槽型结构(占空比)可以使用扫描电镜(SEM)和扫描探针显微镜(SPM)检测,但正式基片只能使用 SPM 检测。检测结果如图 4 所示。图 4(a)是光栅掩模灰化处理后的光学显微镜图片,位置处于基片边缘,划痕是为了定性判断光栅是否完全露底及是否满足占空比要求。图 4(b)是光栅掩模灰化处理后的 SPM 图片,可以清晰地反映光栅占空比约 0.4,掩模高度近 260 nm。

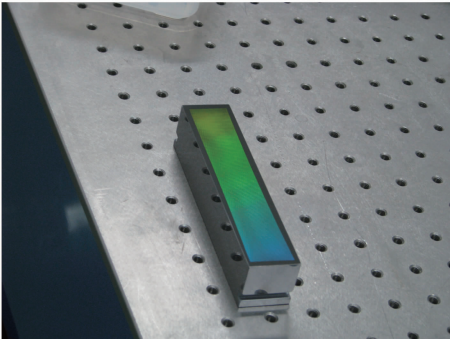
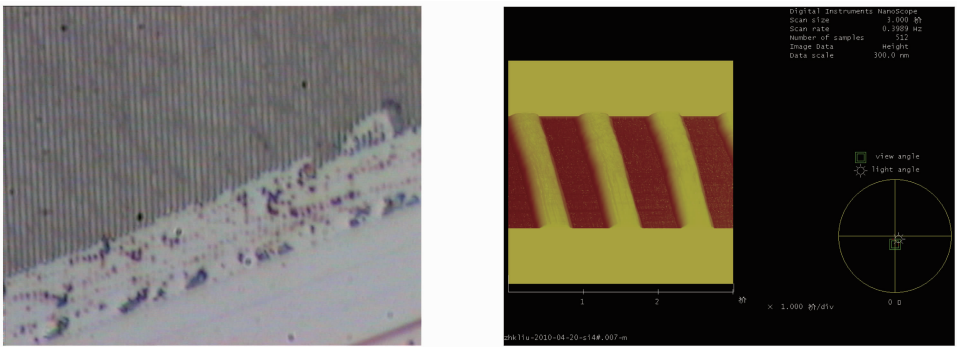


图 3 1200 line/mm Laminar 光栅外观

Fig. 3 Image of 1200 line/mm Laminar grating



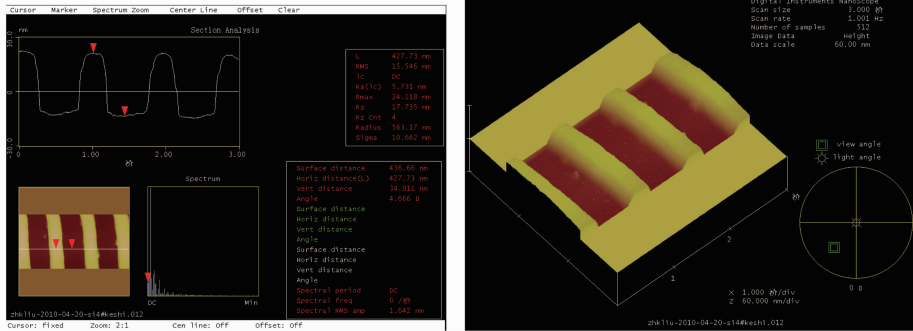
(a) optical microscop image of resist grating mask (b) SPM three-dimensional image of resist grating mask

图 4 光刻胶灰化处理后的光栅掩模光学显微镜及 SPM 图片

Fig. 4 Optical microscope and SPM images of resist grating mask after photo resist-ashing

当光刻胶光栅掩模的占空比调节到目标值(小于 0.4)时,即可进行离子束刻蚀。在离子束刻蚀正式光栅基片之前,根据大致的材料刻蚀速率先在试验片上进行不同扫描周期的刻蚀深度测定,然后确定刻蚀的扫描速度及周期数,使得刻蚀周期为 $0.5T$ (T 为往返扫描刻蚀的一个周期)的整数倍即可。刻蚀的工艺参数为:离子源工作气体为 CHF_3 ,离子束能量 500 eV ,加速电压 200 V ,束流 250 mA ,功率 311 W ,反射功率 3 W ;中和器工作气体为 Ar ,电子

电流 312 mA ,功率 40 W ,反射功率 3 W ;扫描周期 $0.5T$ 。图 5 是离子束刻蚀后光栅微结构的 SPM (Veeco 公司 DI3100)图片,从图中可以看出槽深近 35 nm ,占空比 0.35 。图中光栅线条边缘明显可见有一些零星分布的不规则微粒,应该是清洁处理时残留下来的,进一步可以通过超声清洗去除;光栅线条顶部呈弧形,而理论上光栅线条顶部因光刻胶保护没有被刻蚀应该为平顶,这可能与使用的 SPM 状态有关^[9]。



(a) SPM image of grating groove section (b) SPM three-dimensional image of grating

图 5 1200 line/mm Laminar 光栅 SPM 图片

Fig. 5 SPM image of 1200 line/mm Laminar grating

研制的 1200 line/mm Laminar 光栅本应在计量光束线站进行衍射效率测量,以便与理论计算比较,但由于光束线建设需求,时间紧而没有测量其衍射效率。与 J-Y 公司生产的两块光栅一起装入光束线单色器中,进行了初步的光谱标定及性能测试。波长的刻度和光谱分辨直接采用波荡器辐射作为光源,用已知气体的吸收峰作标准来进行标定,即将狭缝设置在 $30 \mu\text{m}$ 左右,对不同光栅测量特定气体的吸收光谱,寻找其中较窄谱线,测量或拟合得到半峰全宽,将此值作为光束线的能量分辨能力。用 J-Y 公司的 300 line/mm 光栅测量 O_2 的吸收谱、600 line/mm 光栅测量 Kr 的吸收谱,在 6.8 eV 附

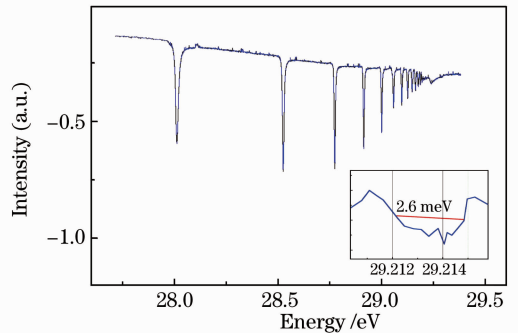


图 6 使用 1200 line/mm 光栅测量的 Ar 吸收谱
Fig. 6 Absorption spectrum of Ar with 1200 line/mm grating

近和 14.6 eV 附近的分辨本领约为 14000。图 6 为使用所研制的 1200 line/mm 光栅测量 Ar 的吸收谱,在 29.2 eV 附近可得到 2.6 meV 的能量分辨,分辨本领约为 11000。

5 结 论

采用全息离子束刻蚀技术,在德国 Carl Zeiss 公司制作的长条形硅光栅基底上成功地研制出 1200 line/mm Lamellar 光栅。SPM 检测结果表明,刻蚀后的光栅槽形结构参数为占空比 0.35、槽深 35 nm,从光栅设计看出应该落在高衍射效率区。初步的光谱标定及性能测试表明,使用 30 μm 出射狭缝和 1200 line/mm Lamellar 光栅时,单色仪分辨可达 11000 左右。测量结果达到了设计指标,说明所研制的光栅满足光束线设计要求。

致谢 感谢中国科学技术大学国家同步辐射实验室张国斌研究员提供的光栅性能测试结果。

参 考 文 献

- 1 Ma Dewei, Qiao Shan, Zhang Xinyi *et al.*. Design of VUV beamline for ARPES studies at SSRF [J]. *Opt. & Precision Engng.*, 2007, **15**(12): 1844~1849
马德伟, 乔 山, 张新夷等. 上海光源真空紫外角分辨光电子能谱束线设计[J]. *光学精密工程*, 2007, **15**(12): 1844~1849
- 2 Xu Xiangdong, Hong Yilin, Huo Tonglin *et al.*. Fabrication of lamellar grating for synchrotron radiation [J]. *Optical Technique*, 2001, **27**(5): 459~461

- 徐向东, 洪义麟, 霍同林等. 同步辐射 Lamellar 光栅的研制[J]. *光学技术*, 2001, **27**(5): 459~461
- 3 Xu Xiangdong. Fabrication of VUV and Soft X-Ray Diffraction Gratings by Holographic Ion Beam Etching Technique [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2001. 96~114
徐向东. 全息离子束刻蚀真空紫外及软 X 射线衍射光栅研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2001. 96~114
- 4 Fan Shuwei, Zhou Qinghua, Li Hong. Research of optimization design of diffraction grating profile parameters [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(11): 3133~3139
樊叔维, 周庆华, 李 红. 槽型衍射光栅结构参数优化设计研究 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(11): 3133~3139
- 5 Liu Quan, Wu Jianhong, Yang Weipeng *et al.*. Fabrication of linearly chirped phase mask [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(3): 677~682
刘 全, 吴建宏, 杨卫鹏等. 线性啁啾相位掩模的研制 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(3): 677~682
- 6 Hong Yilin, Liu Liangbao, Zhou Xiaowei *et al.*. Development of plasma photoresist descum system for large-aperture diffraction gratings [J]. *Vacuum*, 2008, **45**(3): 25~27
洪义麟, 刘良保, 周小为等. 用于大尺寸衍射光栅的光刻胶残余物的灰化系统研制 [J]. *真空*, 2008, **45**(3): 25~27
- 7 Xu Chaoyin, Dong Xiaohao, Zhao Feiyun *et al.*. Development of KZ-400 ion beam etching facility [J]. *Vacuum Science and Technology*, 2006, **26**(1): 48~53
徐朝银, 董晓浩, 赵飞云等. KZ-400 离子束刻蚀装置的研制 [J]. *真空科学与技术学报*, 2006, **26**(1): 48~53
- 8 Wang Haibin, Liu Quan, Wu Jianhong. Fabrication of convex blazed grating by Ar⁺ ion-beam etching [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(4): 0405002
汪海宾, 刘 全, 吴建宏. Ar⁺ 离子束刻蚀制作凸面闪耀光栅 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(4): 0405002
- 9 N. Destouches, H. P. Herzig, W. Nakagawa *et al.*. AFM benchmark for the profile characterisation of subwavelength diffractive elements within the EC Network of Excellence on Micro-Optics (NEMO) [C]. *SPIE*, 2006, **6188**: 61881k