

电子束光刻研制高分辨 X 射线波带片透镜最新进展

陈宜方*

复旦大学信息科学与工程学院, 上海 200433

摘要 首先综述了当前 X 射线透镜的分辨率和效率的水平, 预测并讨论了发展我国波带片透镜、赶超国际先进水平的技术路径图。在原有 100 nm 分辨率波带片和会聚透镜工艺基础上, 综述了电子束光刻结合金电镀进一步发展 30~70 nm 分辨率的 X 射线波带片的最新进展。在研发 30 nm 分辨率的波带片中, 电子束光刻中的邻近效应严重限制了波带高宽比, 而现有商业软件(基于蒙特卡罗模型和显影动力学)的邻近效应修正在同时处理从微米到 30 nm 的各种图形时效果甚微。为此, 本团队针对 70 nm 分辨率的硬 X 射线波带片采用了图形修正法, 实现了 20:1 的波带高宽比, 针对 50 nm 分辨率的硬 X 射线波带片采用了分区域修正法, 获得了 15:1 的波带高宽比; 30 nm 波带片透镜的金属化摒弃了传统的直流电镀工艺, 采用脉冲金电镀, 实现了金环均匀电沉积, 成功研制了 30 nm 分辨率的软 X 射线波带片透镜和 30~100 nm 的大高宽比分辨率测试卡。所有研制的波带片透镜在上海同步辐射装置得到了 X 射线光学成像验证。

关键词 X 射线光学; X 射线波带片透镜; X 射线显微成像系统; 电子束光刻纳米加工; 30 nm 分辨率; 分区域/图形法邻近效应修正; 脉冲金电镀工艺

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1134005

Recent Progress in Nanofabrication of High Resolution X-Ray Zone Plate Lenses by Electron Beam Lithography

Chen Yifang*

School of Information Science and Technology, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract This paper first reviews and comments on the performance of resolution and imaging efficiency of various types of X-ray lenses, and then discusses and predicts the roadmap of technical development of zone plate lenses in China, which was first established in 2013 by the author. Following the roadmap, the technical advance for the resolution from 70 nm up to 30 nm has been achieved by electron beam lithography with Au electroplating, based on the earlier success in 100 nm resolution zone plate lenses and convergent lenses for both soft and hard X-ray optics. When the resolution approaching 30 nm, the limitation to the aspect ratio (ratio of zone-height to zone-width) owing to the proximity effect in electron beam lithography becomes more and more severe. The commercial software packages, which are based on Monte Carlo model and development dynamics, are not able to manage the correction of proximity effect on the whole zone plate with the varying zone-widths from micrometers down to 30 nm. To overcome the difficulty, pattern correction of proximity effect is proposed in the electron beam lithography for 70 nm resolution zone plates and as high as 20:1 for the aspect ratio has been realized. Furthermore, a local proximity effect correction is also developed in replicating 50 nm resolution zone plates and the aspect ratio of 15:1 has been realized. In the attempt for 30 nm resolution zone plate lenses, pulsed Au electroplating is applied to eliminate the crystallization and epitaxial growth of Au, and 30 nm resolution zone plates for soft X ray are fabricated. For the characterizations of the fabricated zone plate lenses, high aspect ratio Siemens stars with various

收稿日期: 2022-02-09; 修回日期: 2022-03-07; 录用日期: 2022-04-18

基金项目: 上海市科创仪器项目(STCSM2019-11-20, 19142202700)、自然科学基金联合基金(U1732104)、国家重大科研仪器研制项目(61927820)

通信作者: *yifangchen@fudan.edu.cn

resolutions from 30 nm to 100 nm have been fabricated, which are used as standard samples for optical detection. 50 nm resolution imaging in both soft and hard X-ray has been demonstrated in Shanghai Synchrotron Radiation Facilities (SSRFs) for the first time in China by using completely in-house fabricated zone plate lenses.

Key words X-ray optics; X-ray zone plate lens; X-ray microscopic imaging system; nanofabrication by electron beam lithography; 30 nm resolution; local/pattern proximity effect correction; pulsed Au electroplating

1 引言

1.1 X 射线显微成像系统的重要性

同步辐射光源为 X 射线光学显微系统提供了高穿透性、高亮度、高能量分辨、高准直、高偏振性、宽波段且连续可调的优质 X 射线^[1], 通过透镜聚焦在样品表面进行扫描透射成像[图 1(a)]^[2] 或者全场透射成像[图 1(b)]^[3-4], 携带材料内部信息的透射 X 光由探测器转换成电信号并对其进行记录^[5]。与其他纳米检测技术如荧光和电镜成像技术相比, X 射线显微成像具有一系列独特的优势, 包括但不限于: 1) X 射线波长远小于可见光, 理论上可获得原子级尺度的分辨率成像^[6], 具有很大的发展潜力; 2) 软 X 射线能量为 0.1~2.0 keV, 正好涵盖水窗波段 (2.3~4.4 nm) 的能量; 其中, 0.28~0.53 keV 能量的 X 射线对蛋白质和水的吸收衬度相差近一个量级^[7], 因而可对生物样品形成天然的对比度增强机制, 是生物病毒和细胞等研究的最佳工具^[8-10]; 3) 由于软 X 射线衍射成像的衬度是通过 X 光子与材料原子中的电子相互作用产生的, X 射线的吸收谱包

含着电子在原子中的状态, 有助于分析出原子的价键结构和材料的化学性质, 为分析分子结构提供有力的实验依据; 4) 硬 X 射线 (当前主要使用的能量范围为 5~12 keV) 的穿透性很强, 可对厚材料的内部结构进行无损检测^[11], 这是其他各种显微术所不具备的; 5) 使用脉冲 X 射线源 (如 X 射线激光或激光等离子体 X 射线源) 可对样品进行时间分辨成像^[12]; 6) 利用 X 射线的相干性 (如波荡器辐射、X 射线激光等) 对样品进行全息成像, 可实现三维分辨^[13]; 7) 将 X 射线全息术与层析术相结合, 还可减少投影数目、减小辐射剂量, 进一步提高其纵向分辨率; 8) 基于 X 射线显微成像检测样品无需切片, 对病毒可以在细胞内进行原位、非侵入式检测。上述一系列得天独厚的优势, 使得同步辐射光源线站和离线的 X 射线显微镜在几乎所有领域的基础科学研究^[14] 和工业生产、考古、材料分析中拥有极其广泛的应用^[14-17], 它是当前纳米科技发展必不可少的重要检测手段和装置, 直接体现了国家综合科研水平和能力, 反映了国家先进制造技术的发展水平, 是解决一系列重大科学问题、揭示微观世界自然规律的大国重器。

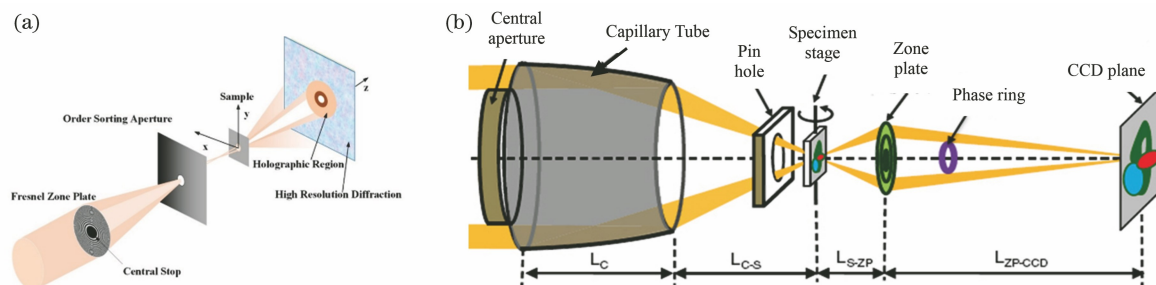


图 1 X 射线显微镜示意图。(a) 扫描透射 X 射线显微镜^[2]; (b) 全场透射 X 射线显微镜^[3-4]

Fig. 1 Schematic diagrams of X-ray microscopes. (a) Scanning transmission X-ray microscope^[2];

(b) full-field transmission X-ray microscope^[3-4]

为此, 我国在原有三个同步辐射大科学装置的基础上, 又在北京怀柔建设了“北京新光源”, 在深圳拟建设“南方光源”, 在安徽合肥拟建设低能 X 射线光源。另外有几个同步辐射光源正在酝酿之中, 以尽快赶上发达国家的水平, 满足我国蓬勃发展的基础科学研究的需求。因此, 发展 X 射线光学显微系统的关键核心部件是当前的迫切需求。

1.2 当前国际 X 射线波带片透镜分辨率的发展水平

当前同步辐射 X 射线显微成像系统的关键部件主要有如下 5 种: 波带片透镜^[18-20]、KB 反射镜^[21-22]、多层薄膜的劳埃德镜^[23-24]、线性 Kinoform 透镜^[25-28] 和复合折射透镜^[29-30]。它们的性能和应用范围归纳见表 1。从表中可以发现: 1) 波带片透镜由于具有平板几何, 占空间体积小, 在光路安排等方面最灵便, 可以用于扫描透射成像和全场透射成

像, 纳米加工制造的波带片透镜不受光学孔径的限制, 应用范围最广, 而且当前分辨率已经进入 10 nm 分辨率水平^[31-32]; 2) 1D-Kinoform 透镜和复合折射率透镜(CRL)尽管聚焦效率在理论上较高(90%), 但受限于深硅刻蚀的加工难度和线性聚焦的有限能力, 迄今该技术尚未成熟, 未见有任何应用报道; 3) 由多层薄膜组成的高反射劳埃德镜按照其设计制作的

结构^[33], 拥有线聚焦和点聚焦的功能, 高反射劳埃德镜由于只能用于扫描透射成像, 而且光学孔径仍然局限于 100 μm 之内, 迄今在实际应用上的报道非常有限; 4) KB 平板反射镜的聚焦分辨率最高^[34], 可以达到 1 nm 量级, 聚焦效率也最高($\sim 100\%$), 但体积占空间巨大, 其非平板几何结构使得光路对焦不方便, 而且局限于扫描成像, 应用范围很受限制。

表 1 现有 5 种主要的 X 射线透镜的性能、工作模式和应用范围的比较

Table 1 Existing five different X ray lenses and their performances, working modes, and application scopes

| Lens name | Lens type | Resolution / nm | Theoretical efficiency / % | Actual efficiency / % | Focusing method | Imaging method |
|------------------|------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|
| Zone plate | Refractive | 10 | 10-40 | 5-10 | Spot | Scanning/Full field |
| 1D-Kinoform lens | Deflective | 50 | 90 | 40 | 1D line | N/A |
| CRL | Deflective | 50 | 50-60 | 40 | 1D line | N/A |
| Laue lens | Reflective | 10 | 50-60 | 40 | Spot | Scanning |
| KB mirror | Reflective | 1 | 100 | 100 | Spot | Scanning |

通过上述分析和比较, 可以得出: 当前和可见未来同步辐射 X 射线显微成像系统的聚焦和成像还是主要从波带片平板透镜着手^[10], 不断研发出高分辨和高效率波带片透镜是目前的主流发展方向。分辨率低于 30 nm 的波带片透镜的主流制备技术是电子束光刻结合金(或者镍)化学电镀^[35-38]。而国际上已经实现的最高分辨率为软 X 射线 10 nm^[39-40] 甚至亚 10 nm^[39-40], 这是基于所谓“波带倍频”方法实现的, 即: 在用电子束光刻形成的波带模板侧壁上, 通过原子层沉积方法生长一层 10 nm 厚金属薄膜, 形成最外的几个波带^[41-42]。作者先前已经对波带片制备工艺的发展有一个较全面的综述^[35]。

1.3 自主研发 X 射线聚焦/成像波带片透镜工艺的路径图

为满足国家同步辐射 X 射线光源大科学装置在重大基础科学领域的应用急需, 本团队自 2013 年起对 X 射线显微成像系统各个光学部件(尤其是非涅耳波带片透镜)的电子束光刻纳米工艺展开了不断的攻关研发, 迄今为止, 已经全面实现了显微镜各个光学部件的国产化(图 2)。在原有实现 100 ~ 200 nm 分辨率 X 射线波带片透镜^[35, 43]、15 ~ 300 nm 分辨率测试卡(Simens Star)、光栅型会聚透镜(Beam shaper)^[44]和光束阻挡器(beam stop)等光学部件的基础上, 依据前 5 年(2013—2017 年)

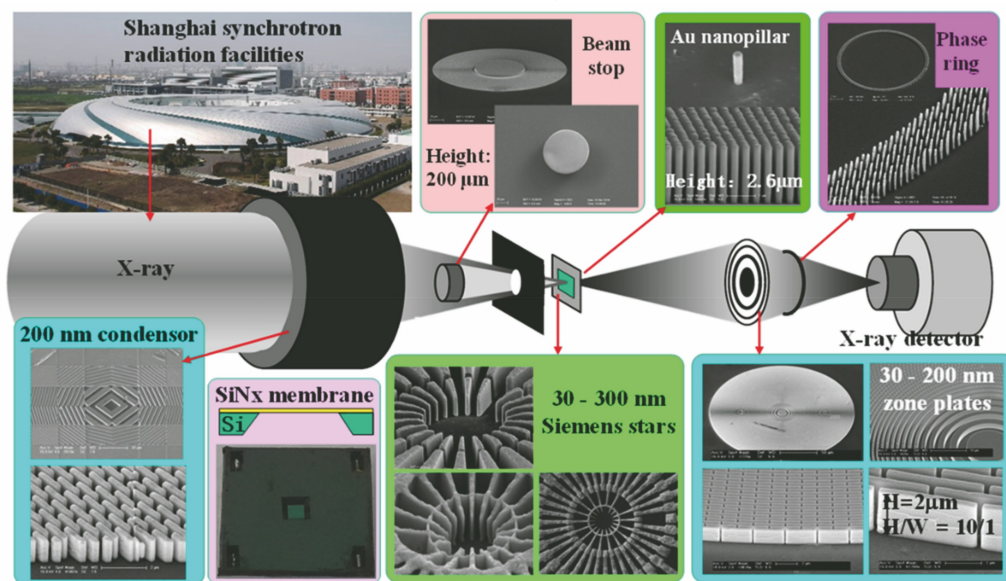


图 2 本团队成功研制的 X 射线成像显微镜的各个关键光学部件^[43-47]

Fig. 2 Micrographs of all successfully fabricated critical components in X-ray microscopes by author's team^[43-47]

的发展速度和积累的经验制订了第二个 5 年 (2018—2022 年) 波带片透镜技术发展路径图。将其与第一个 5 年路径相合并, 形成一个 10 年的工艺发展路径图 (图 3)。依照这个路径图, 本团队目前正在向高分辨 X 射线波带片透镜展开攻关, 且已取得了一系列重大进展。波带片透镜的分辨率逐渐沿着 70 nm^[45]、50 nm^[46] 和 30 nm^[47] 的国际先进水平逼近; 并在国内首次实现运用自主研制的

30 nm^[47]、50 nm^[46] 和 70 nm^[45] 分辨率的波带片透镜的同步辐射 X 射线聚焦和成像, 30 nm 分辨率代表当前国内最高水平, 部分指标达到了国际先进水平, 为上海光源、中国科学院高能物理研究所北京同步辐射中心、中国科学院上海光学精密机械研究所和天津三英精密仪器股份有限公司等提供了各种自主设计研制的 X 射线光学部件。

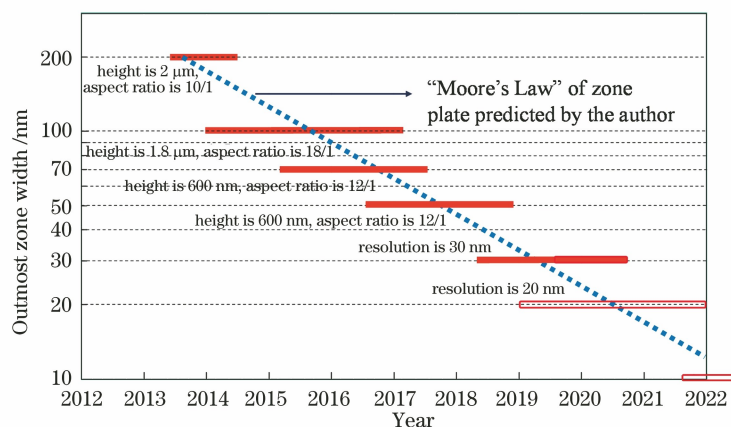


图 3 自主研发 X 射线聚焦/成像波带片透镜工艺的 10 年 (2013—2022 年) 路径图

Fig. 3 Technical roadmap of focusing/imaging zone plate lenses proposed by authors' group from 2013 to 2022

本文将综述基于电子束光刻和化学金电镀的技术路线研发上述 70 nm、50 nm 和 30 nm 分辨率波带片透镜的制造工艺及其在同步辐射装置 (上海光源) 的聚焦和成像的表征。最后, 将阐述波带片透镜的发展瓶颈和突破瓶颈的未来发展趋势。

2 电子束光刻研制 30~70 nm 分辨率波带片透镜

电子束光刻研制波带片透镜拥有一系列独特的优势, 除了无需掩模版之类的最基础性优势, 更重要的在于: 1) 分辨率高, 在保持所需大宽高比下, 仍有亚 10 nm 的分辨率; 2) 穿透深度满足深宽比要求, 在 100 kV 的电子加速电压下有 5 μm 的穿透深度^[43], 远大于相位波带片中相邻两个环的半波长光程差所需要的深度 (或高度); 3) 一个专业电子束曝光机的束斑在样品表面的最小偏转 (即格点精度) 达 0.125 nm, 即使是 5 nm 分辨率的波带片, 其波带宽度由于格点造成的起伏, 仍然可以控制在 3.1% 以内, 也有利于控制波带边缘的粗糙度; 4) 波带片的平板几何, 适合于电子束光刻平面工艺。因此, 电子束光刻自然而然地成为当前研制高分辨波带片透镜的主要技术手段。

然而, 当波带宽度从 100 nm 向 30 nm 发展时,

出现了一系列新的技术难题。一个是邻近效应的困扰。电子束光刻中固有的前向散射造成的扩束和二次电子的移动 (平均自由程约 50~100 nm), 给高分辨图形曝光带来了邻近效应^[48], 限制了波带的高宽比提升。尤其当线条宽度 (或者半周期) 在二次电子的平均自由程之内 (<100 nm) 时, 注入电荷的非均匀分布造成的图形失真更加严重。因此, 在研制高于 100 nm 分辨率的波带片透镜时, 电子束光刻的邻近效应修正对于消除图形失真至关重要。当前最普遍使用的是发展非常成熟的德国 GenLsys 公司开发的商业化系列软件, 包括 BEAMER (功能: 图形处理和邻近效应修正)、TRACER (计算电荷空间分布) 和 LAB (模拟显影过程和光刻形貌) 三件套。然而, 对于占空比达 50% 的大面积、非周期性纳米结构的波带片图形, 采用 BEAMER 和 TRACER 进行邻近效应修正需要相当长的计算时间。而采用粗糙的分割方法进行修正尽管能够大大地缩短软件运行时间, 但修正效果并不明显, 往往无法解决实际问题。对此, 在现有辅助软件的基础上, 本团队研发了几种附加的修正方法, 包括区域手动修正法^[46] 和附加图形修正法^[45] 等, 这些方法取得了非常好的效果。下面将分别综述所采用的几种附加邻近效应修正的方法和成果。此外, 30 nm 分辨率下的金电镀

出现了波带高低不均匀的异常情况,需要对在如此狭窄的缝隙里形成金的电沉积过程重新展开研究。

2.1 图形邻近效应修正研制大高宽比 70 nm 分辨率波带片透镜

采用电子束光刻研制波带片时,尽管对于所设计的波带片图形采用 BEAMER/TRACER 软件进行了邻近效应修正,但还是发现最外几个环的宽度出现了变粗的奇异结果,如图 4 所示^[45]。

按常理,最外环往往应该由于欠曝光(没有来自最外环以外的二次电子的贡献)而比内部环更细

而不是更宽,图 5(a)显示用 LAB 软件计算的最外几个环的欠曝光形貌。通过手动方法给最外几个环增加了曝光剂量,其结果是:最外几个环变得比中间的环更粗,造成了图 4(g)所示的结果。在无邻近效应修正、邻近效应修正和手动邻近效应修正三种处理方法全部失败之后,本团队研发了一种图形法邻近效应修正,即:在波带片最外环的 2 μm 之外,添加一个宽度为 2 μm 的波带环,这为波带片的最外几个环提供一定数量的电荷,确保了所有光刻环内底部达到 1.5 μm 的深度,如图 5(b)所示^[45]。图 6 展示采用

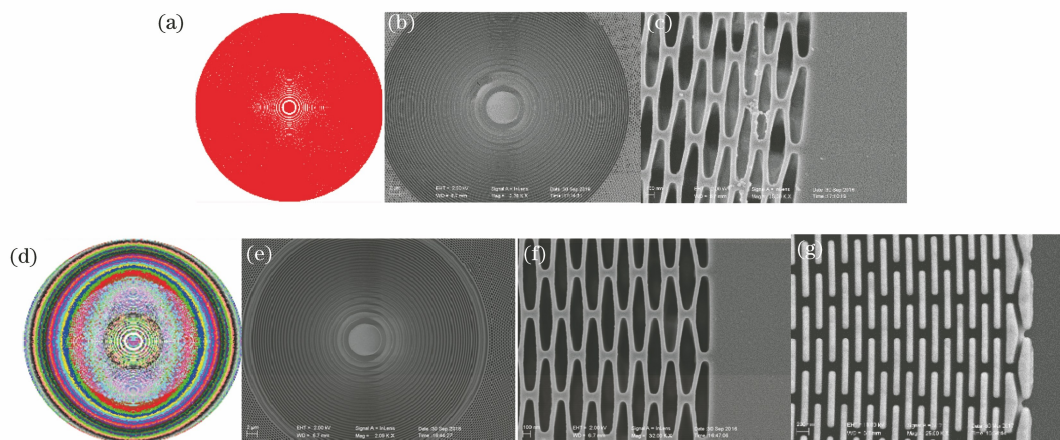


图 4 邻近效应修正的效果比较^[45]。(a)由 BEAMER 生成的未进行邻近效应修正的波带片曝光剂量空间分布图,电荷剂量分布均匀;(b)(c)曝光显影之后最外几个环的失真;(d)经过邻近效应修正的剂量空间分布图,电荷剂量空间分布不均匀;(e)(f)曝光显影之后的失真结果;(g)金电镀之后的最外几个环波带

Fig. 4 Comparison of proximity effect correction^[45]. (a) Uniform spatial distribution of charge dose without proximity effect correction (PEC), calculated by BEAMER; (b) (c) distorted outer zones in PMMA after electron beam lithography (EBL) without PEC; (d) non-uniform spatial charge dose distribution after PEC; (e) (f) resultant zones in PMMA after EBL with distortion; (g) outer zones in Au after Au electroplating

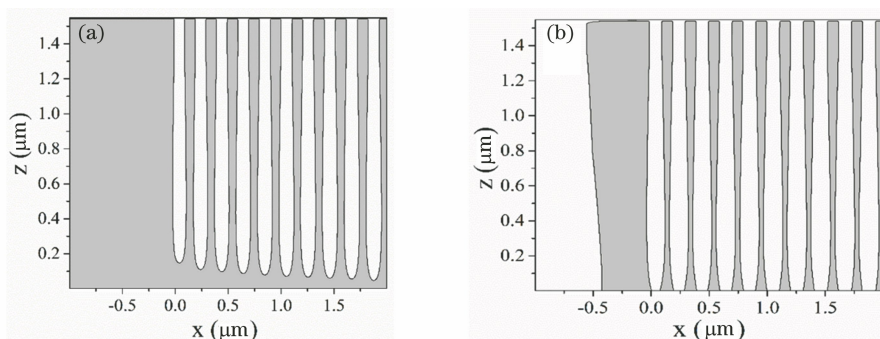


图 5 运用 LAB 软件计算的 1.5 μm 厚 PMMA 中 100 nm 分辨率波带片最外几个环的光刻形貌,图中灰色区域是 PMMA 光刻胶^[45]。(a)没有进行任何邻近效应修正的结果,显示由于缺乏曝光剂量,波带的底部没有达到 1.5 μm 的深度;(b)在最外环之外加一个附加环之后,波带片的最外环全部能够显影到 1.5 μm 深的底部

Fig. 5 Simulated profiles of outer zones with 100 nm resolution in 1.5 μm thick PMMA (shaded area) obtained by LAB software^[45]. (a) Simulated profiles without PEC, showing unclear zones in PMMA and without reaching depth of 1.5 μm; (b) simulated profiles with PEC by adding extra zone outside outermost zone, showing all unclear zones with depth of 1.5 μm

了图形邻近效应修正法之后所制备的 100 nm 分辨率波带片透镜,其高度达 $2\ \mu\text{m}$,即高宽比为 20:1。

将这个方法进一步应用到 70 nm 波带片的研制上,实现了 20:1 的大高宽比^[45],如图 7 所示。

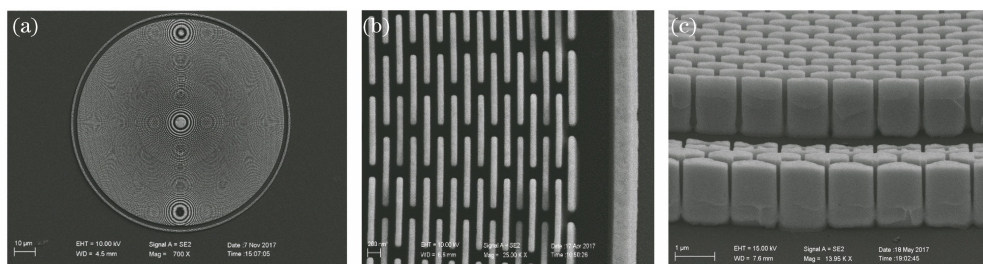


图 6 扫描电子显微镜(SEM)照片^[45]。(a)在波带片外 $2\ \mu\text{m}$ 处添加一根 $2\ \mu\text{m}$ 宽附加圆环的 100 nm 分辨率波带片; (b)(c)最外数个环的均匀曝光

Fig. 6 SEM micrographs^[45]. (a) 100 nm resolution zone plate with $2\ \mu\text{m}$ wide additional zone outside outermost zone for distance of $2\ \mu\text{m}$; (b)(c) uniform exposure of outermost zones

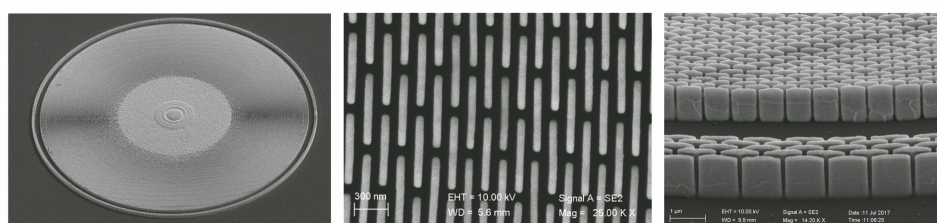


图 7 运用图形法邻近效应修正研制的分辨率为 70 nm 的大高宽比波带片^[45]

Fig. 7 SEM micrographs showing successfully fabricated 70 nm resolution zone plate with large aspect ratio after proximity effect correction of pattern method^[45]

2.2 电子束光刻分区域邻近效应修正研制 50 nm 分辨率波带片透镜

研制 50 nm 分辨率的硬 X 射线波带片透镜,要求其最外环宽度接近 50 nm(严格的是 41 nm),高度为 750 nm,高宽比为 15:1,这对电子束光刻提出了更高的要求,即 PMMA 的厚度起码要大于

750 nm。如图 8 所示,由于波带片不同半径位置上的周期跨度很大,邻近效应的强度各有不同,采用商业软件 BEAMER 进行修正时,不可能同时顾及到如此大范围的尺寸变化造成的邻近效应,而只能对于某一个特定区域进行有效修正。

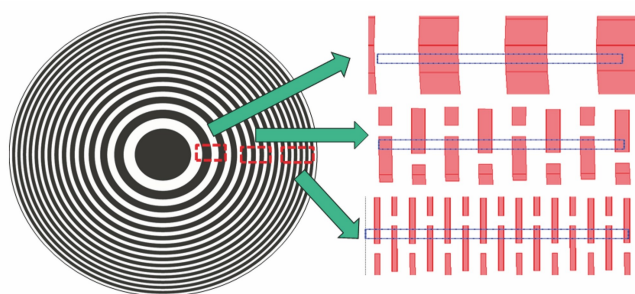


图 8 波带片平面图上三个不同半径区域的波带宽度和图形差异(条形区域是 BEAMER 软件生成的图形的截图)^[46]

Fig. 8 Different zone shapes and zone-widths in three different regions in zone plate (patterns in stripes are zones generated by BEAMER software)^[46]

运用 TRACER 软件计算的空间电荷分布和运用 LAB 软件计算的光刻形貌结果(图 9)都证实了这一点:

1) 没有邻近效应修正的空间电荷分布[图 9(a)]在三个不同半径区域有着最大的差异,其光刻

结果是:波带片中央和中段区域都出现过曝光,而在最外环区域出现欠曝光[图 10(a)];

2) 运用 BEAMER 和 TRACER 对整个波带片进行邻近效应修正得到的空间电荷分布[图 9(b)]差异虽然有所减小,但中段区域与中央的曝光差别

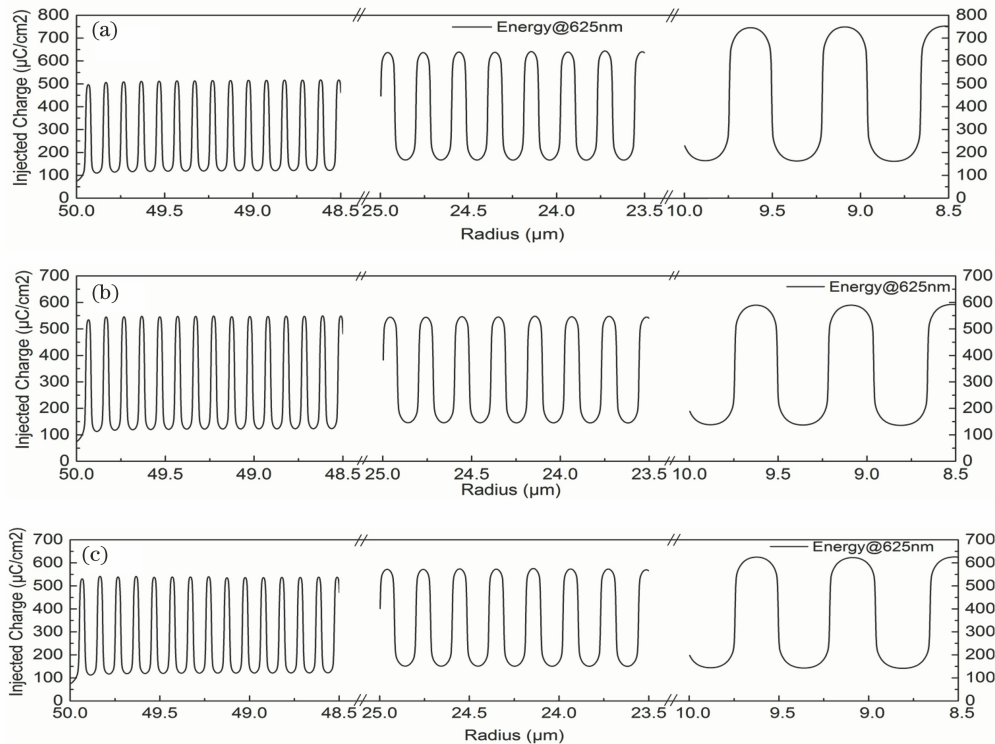


图 9 三种不同的处理方法下在 PMMA 内 620 nm 深度的空间电荷分布^[46]。(a)没有邻近效应修正;

(b)采用 BEAMER 和 TRACER 进行邻近效应修正;(c)在三个不同半径局部区域里分别进行邻近效应修正

Fig. 9 Three different charge distributions in PMMA with 620 nm depth obtained by three different PEC methods^[46].

(a) Without PEC; (b) PEC by BEAMER and TRACER; (c) local PEC in three different regions in zone plate

还是明显存在的[图 10(b)];

3) 运用局部区域分别进行邻近效应修正,得到最平齐的空间电荷分布[图 9(c)]和最小的光刻形貌失真[图 10(c)]。

上述三种空间电荷分布所得到的电子束光刻实验结果见图 11,唯有分区域的邻近效应修正得到了 50 nm 波带片[图 11(c1)、(c2)]。图 11 展示了成功研制的 50 nm 软 X 射线和硬 X 射线波带片,波带高度分别为 200 nm(高宽比为 4:1)和 750 nm(高宽比为 15:1)。图 12 为采用电子束光刻和分区域邻近效应修正成功研制的 50 nm 波带片透镜。

2.3 电子束光刻结合金脉冲电镀研制 30 nm 波带片透镜

软 X 射线的穿透能力相对较弱,对于波带片透镜的厚度要求不高。一般情况下 180~200 nm 厚度的金质波带片就可以满足足够的对比度需求了;相反地,金质波带片太厚时,将工作在振幅型模式,其衍射效率的理论极限为相位波带片的 1/4。从电子束光刻的角度考虑,250 nm 厚的 PMMA (PMMA 厚度要略微大于金质波带片高度)、30 nm 宽度(高宽比为 8:1)的波带片形貌对于电子束光刻

并非是一个太难的挑战。图 13(a)展示在 250 nm 厚的 PMMA 上采用电子束光刻成功实现的 30 nm 波带片图形。图中波带宽度展宽是由于扫描电镜的电子辐照造成的。30 nm 软 X 射线波带片制备的技术难点在于金电镀上,表现在两个方面:1)200 nm 的电镀厚度无法精确控制;2)经常出现厚度不均匀的电镀结果。图 13(b)和图 13(c)展示采用直流恒电源的电镀结果,在高宽比只有 2:1 的情况下出现了许多子晶结构。这说明实际发生的并非金电镀,而是金的自身晶体生长或者外延生长。本节将着重介绍本团队在解决高分辨波带片金电镀工艺问题方面所取得的进展^[49]。

晶体生长和外延生长的最基本要求是稳定的生长条件。为了抑制金电镀可能出现的子晶或外延生长,通过改变传统的直流电镀方法为交流脉冲电镀方法,成功制备了软 X 射线的 30 nm 波带片透镜。图 14 展示成功研制的 30 nm 软 X 射线波带片 SEM 照片^[47]。

2.4 电子束光刻研制 30~50 nm 分辨率测试卡

波带片透镜的聚焦和成像表征所使用的标准样品是成像和光刻领域国际公认的西门子星结构

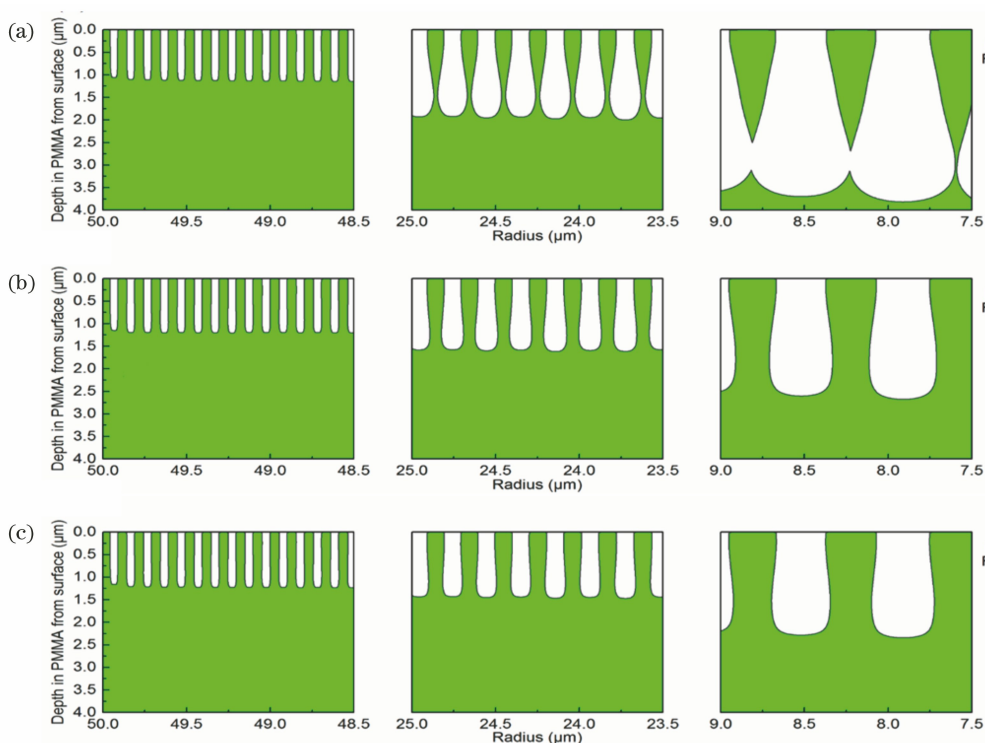


图 10 采用 LAB 软件计算的三种电荷分布下的光刻形貌^[46]。(a)没有进行任何邻近效应修正的光刻形貌,显示出波带中部区域和中央区域的过曝光结果;(b)采用商业 BEAMER 和 TRACER 软件进行邻近效应修正后,仍然可以看到各个光刻波带深度的巨大差异以及中央波带的严重展宽结果;(c)运用手动区域法进行邻近效应修正之后,波带形貌的相互差异最小

Fig. 10 Three different simulated profiles obtained by using LAB software^[46]. (a) Over exposed outcome for zones in centre and in middle of zone plate without proximity effect correction; (b) significant deviations in profiles between zones and unwanted zone spread are obtained by using the commercial BEAMER and TRACER for PEC; (c) deviations in profiles between zones are after PEC by manual zone method

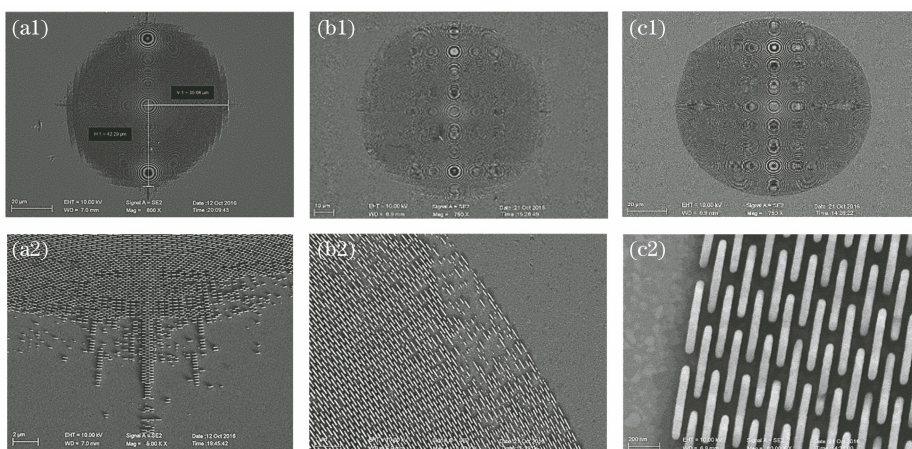


图 11 三种电荷分布下的电子束光刻波带片结果^[46]。(a1)(a2)无邻近效应修正;(b1)(b2)整个波带片的邻近效应修正;(c1)(c2)分区邻近效应修正

Fig. 11 Three different replicated profiles in PMMA by EBL with three different charge distortions^[46]. (a1)(a2) Without PEC; (b1)(b2) PEC for whole zone plate; (c1)(c2) PEC for local PEC

(Siemens star), 又称分辨率测试卡或分辨率板。采用分辨率测试卡进行直接成像, 所得结果直观而且

具有强大的说服力, 避免了刀口扫描方法中的许多不确定性。本团队在前期成功研制出优质的大高宽

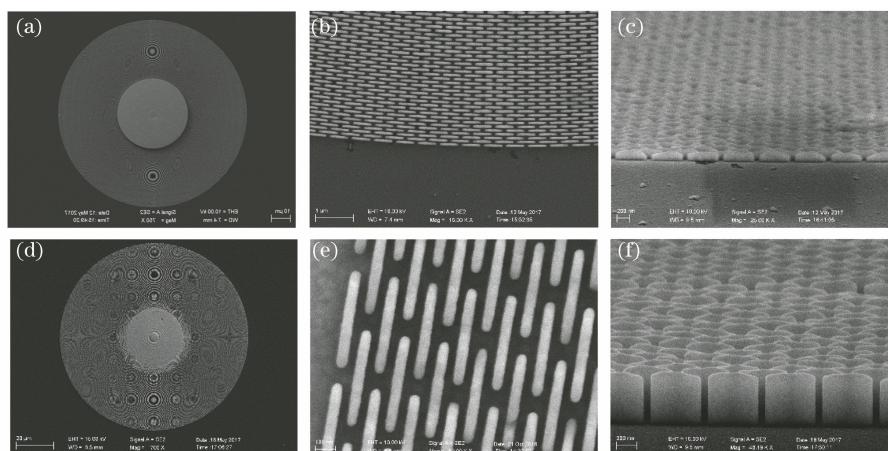


图 12 采用电子束光刻和分区域邻近效应修正成功研制的 50 nm 波带片透镜^[46]。

(a)~(c)软 X 射线透镜;(d)~(f)硬 X 射线透镜

Fig. 12 Successfully fabricated 50 nm zone plates by EBL with local PEC^[46]. (a)–(c) Soft X-ray lens; (d)–(f) hard X-ray lens

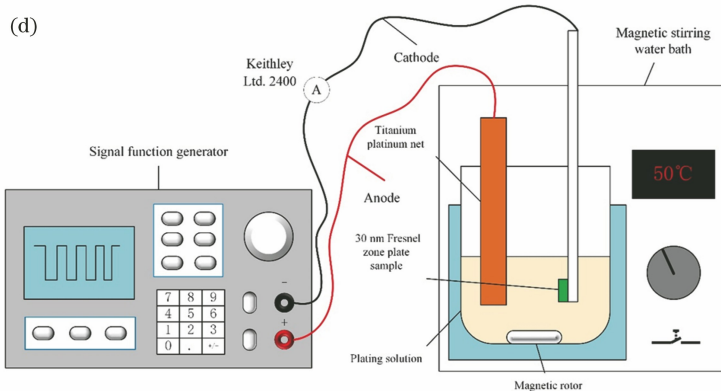
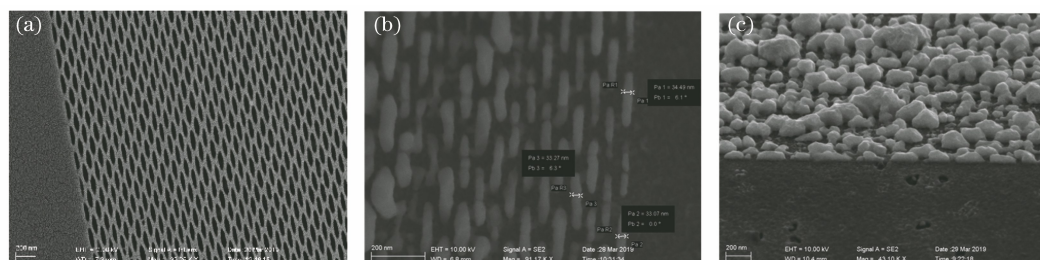


图 13 30 nm 波带片直流(DC)金电镀的结果^[47]。(a) 30 nm 波带片的电子束光刻图形;

(b)(c)直流金电镀显示金的子晶结构;(d)交流金电镀装置示意图

Fig. 13 30 nm zone plate formed by DC electroplating of Au^[47]. (a) EBL pattern of 30 nm zone plate; (b)(c) micro crystals formed by DC electroplating; (d) setup of DC electroplating

比 300 nm 分辨率测试卡的基础上^[35], 顺应波带片透镜纳米加工水平的不断提升和分辨率的发展, 成功研制了 30~50 nm 的大高宽比分辨率测试卡^[49]。图 15 展示采用电子束光刻成功研制的 50 nm 分辨率测试卡, 其高宽比达到 20:1 的国际水平。图 16 展示 30 nm 分辨率测试卡, 其高宽比为 20:1, 可以满足中高能(5 keV)X 射线聚焦和成像应用。

3 同步辐射高分辨 X 射线聚焦和成像表征

所有研制成功的波带片透镜和分辨率测试卡都在中国科学院上海高等研究院的上海同步辐射装置(上海光源)X 射线线站上得到了光学成像表征。

3.1 50 nm 分辨率 X 射线聚焦和成像

成功研制的 50 nm 分辨率的波带片分别在上



图 14 采用电子束光刻结合脉冲电镀成功研制的 30 nm 软 X 射线波带片透镜^[47]

Fig. 14 Successfully fabricated 30 nm soft X-ray zone plate lens by EBL combined with pulsed Au electroplating^[47]

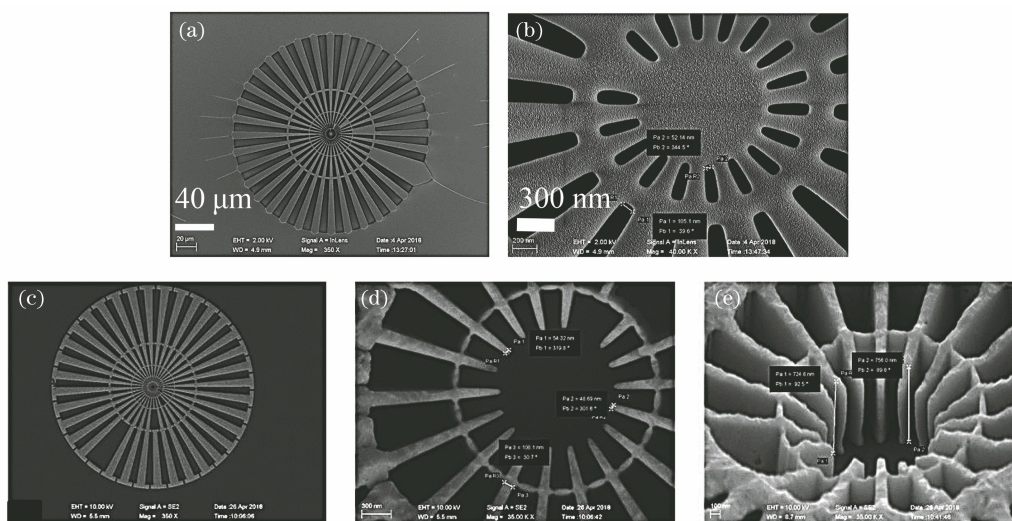


图 15 电子束光刻结合金电镀研制的大高宽比 50 nm 分辨率测试卡。(a)(b) 1.2 μm 厚的 PMMA 中的光刻图形；
(c)~(e) 成功研制的高度为 1 μm 的金质大高宽比(20:1)50 nm 分辨率测试卡

Fig. 15 Fabricated Siemens Stars with 50 nm resolution and high aspect ratio by EBL and Au electroplating.

(a)(b) Replicated patterns in 1.2 μm thick PMMA by EBL; (c)~(e) successfully fabricated Siemens star with 50 nm resolution and 1 μm height (aspect ratio of 20:1)

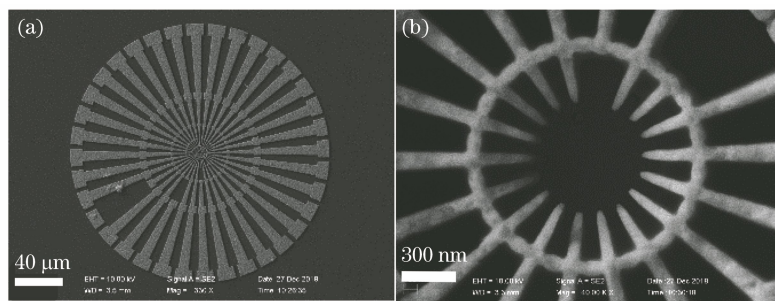


图 16 电子束光刻结合金电镀成功研制的 30 nm 分辨率测试卡(在 30 nm 宽尖端处的高度为 600 nm,高宽比为 20:1)^[47]

Fig. 16 30 nm resolution Siemens star fabricated by EBL combined with Au electroplating (height at 30 nm wide tips is 600 nm, and aspect ratio is 20:1)^[47]

海光源的软 X 射线和硬 X 射线线站进行了光学成像的表征。图 17 展示的是在软 X 射线线站 BL08U1-A(1.3 keV)的扫描透射 X 射线显微系统(STXM)上得到的成像结果,其波带片透镜见图 12(a)~(c)。图 17(a)是为成像而专门研制的 50 nm 分辨率测试卡扫描电镜照片。图 17(b)、(c)是对该测试卡的软 X 射线扫描成像照片^[46]。这是我国第

一次采用完全国产的波带片透镜实现的软 X 射线成像,实现了零的突破。

图 18 展示的是在硬 X 射线 BL13W1(9 keV)线站的全场透射成像系统(TXM)上得到的成像结果。其波带片透镜见图 12(d)~(f)。图 18(a)是商业渠道提供的 50 nm 分辨率测试卡扫描电镜照片,图 18(b)是对该测试卡的硬 X 射线成像照片^[46]。

这是我国第一次采用完全国产的波带片透镜实现的硬 X 射线成像, 实现了零的突破。

3.2 30 nm 分辨率 X 射线聚焦和成像

利用成功研制的 30 nm 分辨率的软 X 射线波带片在上海光源同步辐射装置进行了光学成像的表征。图 19 展示的是由软 X 射线线站 BL08U1-A

(706 eV) 自主研发的扫描透射 X 射线显微镜 (STXM) 实物照片。所使用的波带片样品见图 14, 为成像而专门研制的 30 nm 分辨率测试卡扫描电镜照片见图 16。图 20 是对该测试卡的软 X 射线扫描成像照片^[49]。这是我国第一次采用完全国产的波带片透镜实现的 30 nm 分辨率软 X 射线成像。

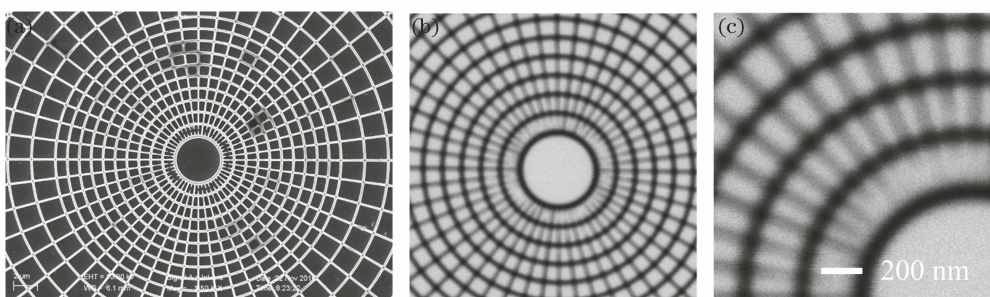


图 17 50 nm 分辨率软 X 射线波带片透镜成像能力表征^[46]。(a)本团队自主研发的 50 nm 分辨率测试卡 SEM 照片; (b)(c)用 50 nm 分辨率波带片对该测试卡的软 X 射线成像图片

Fig. 17 Demonstration of 50 nm resolution imaging by soft X-ray lens^[46]. (a) SEM micrograph of 50 nm resolution Siemens star fabricated by author's team; (b)(c) imaging results of Siemens star obtained by 50 nm resolution zone plate

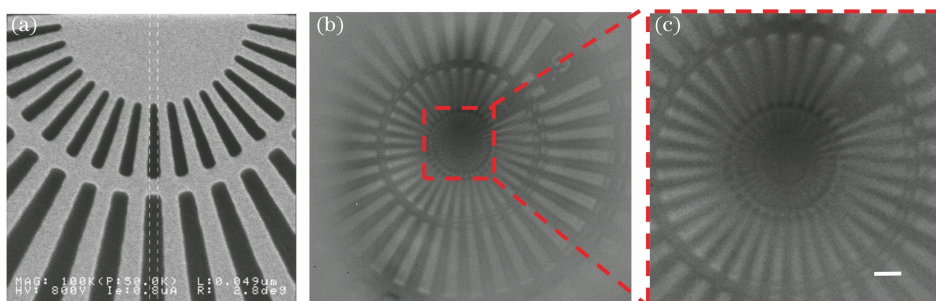


图 18 50 nm 分辨率硬 X 射线波带片透镜成像能力表征^[46]。(a)通过商业渠道提供的 50 nm 分辨率测试卡 SEM 照片; (b)用 50 nm 分辨率硬 X 射线波带片对该测试卡的成像; (c)成像照片中心放大区域(白色直线为 200 nm 的标量线)

Fig. 18 Demonstration of 50 nm resolution imaging by hard X-ray lens^[46]. (a) SEM micrograph of 50 nm resolution Siemens star commercially supplied; (b) 50 nm resolution imaging of Siemens star by hard X-ray zone plate; (c) enlarged area in center of image (white line is scaling bar of 200 nm)

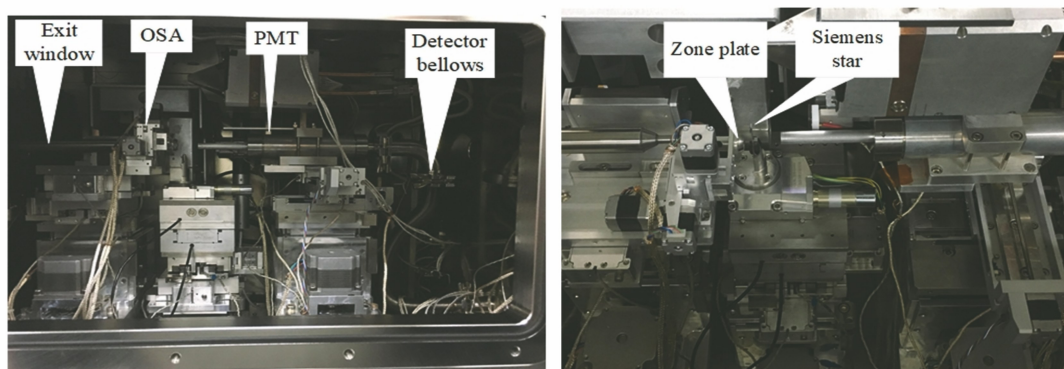


图 19 由上海光源软 X 射线 BL08U1-A(706 eV)线站自主研发的 STXM 光学成像系统实物照片

Fig. 19 Photos of in-house developed scanning transmission X-ray microscope on soft X ray beamline of BL08U1-A (706 eV) in Shanghai Synchrotron Radiation Facilities (SSRFs)

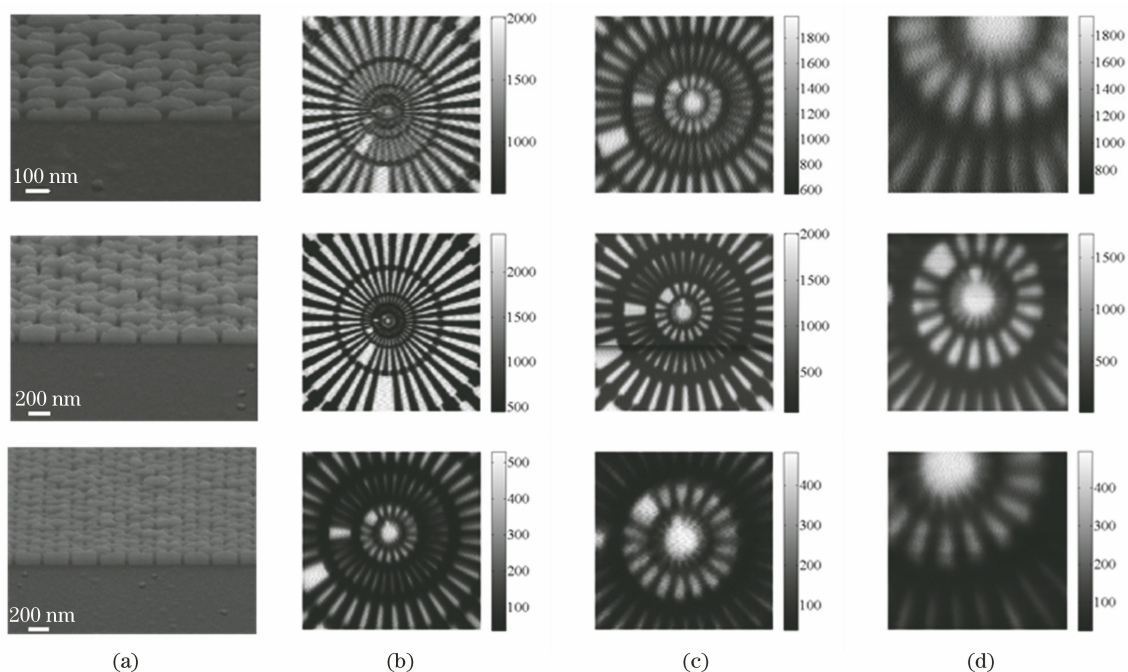


图 20 30 nm 分辨率软 X 射线波带片透镜成像能力表征^[47]。(a)所使用的波带片 SEM 照片；(b)~(d)放大倍数增加(从左至右)时的软 X 射线成像照片,每张照片的中心显示 30 nm 线条

Fig. 20 Demonstration of 30 nm resolution imaging by soft X-ray lens^[47]. (a) SEM micrographs of 30 nm resolution zone plate fabricated by author's team; (b)-(d) soft X-ray imaging photos when magnification increases from left to right, showing 30 nm line in center of each photo

4 发展趋势讨论

电子束光刻结合电镀是当前波带片透镜制备的主流技术,本团队利用所拥有的这个特长,取得了从无到有、从低分辨率到 30 nm 高分辨率(软 X 射线)的跨越式发展。但是,进一步发展遇到了严峻挑战,具体表现在以下几个方面:

1) 电子束光刻无法避免的前向散射和二次电子移动造成的邻近效应,限制了分辨率和高宽比的进一步提高。理论模拟计算发现,本文所综述的 30 nm 分辨率软 X 射线波带片透镜实际上是电子束光刻的能力极限。进一步提升分辨率或者向硬 X 射线波带片透镜发展必须另辟蹊径,需引进新的纳米工艺手段,如等离子体刻蚀(RIE)和原子层生长(ALD)等,通过与电子束光刻相结合,才能研制出更高分辨率、具有更大高宽比的波带片透镜。

2) 波带片透镜的最大缺陷是衍射效率太低,通过衍射到达焦平面的光通量极其有限。随着分辨率的提升,即使实现了所需要的最佳高宽比,聚焦/成像效率的理论极限效率不超过 40%,而实际情况下在 5%左右,有文献报道 10 nm 分辨率的效率只有 1.5%。这个缺陷极大地抑制了同步辐射光源的功

能和广泛应用。迄今为止,国际上发达国家还没有对此缺陷展览有任何实质性的研究。

3) 要实现 X 射线显微成像系统高分辨高质量的突破,必须在透镜结构和透镜材料上提出创新,如多台阶结构、锯齿形波带结构或者 Kinoform 三维形貌结构。这种波带结构的技术要求就是三维电子束灰度光刻。本团队通过大量的前期工作,已经在国际上成为为数不多的掌握电子束灰度光刻技术的团队,目前正在运用这套先进的三维灰度光刻技术来研制 Kinoform 波带片透镜。

4) 具有三维形貌的波带片透镜的聚焦/成像效率理论计算目前还没有文献报道,缺乏理论处理的手段。将波带纳米结构与焦平面的聚焦和成像效率相互关联起来,是当前必须解决的关键科学问题。这个问题的解决将有利于从理论上和定量上精确计算波带的形貌,指导纳米加工的工艺发展。

5 结 论

综述了本团队在近几年基于电子束光刻结合电镀成功研发高分辨波带片透镜的纳米加工基础工艺的进展。在原有 100 nm 分辨率波带片的基础上,成功研制了分别应用于软线和硬线的 70 nm 分

分辨率和 50 nm 分辨率的波带片透镜,并且进一步研制成功了 30 nm 分辨率的软 X 射线波带片。为了实现光学检测,还成功研制了一系列相应的分辨率测试卡(30~100 nm)。光学部件的高宽比全部达到了国际先进水平。在电子束光刻加工工艺的研发中,标准的商业软件无法实现有效的邻近效应修正。对于 70 nm 分辨率的硬 X 射线波带片透镜,采用了邻近效应的图形修正法,实现了最外波带环 20:1 高宽比的国际最高指标;对于 50 nm 分辨率的硬 X 射线波带片,采用了邻近效应修正的分区方法,实现了 15:1 的高宽比,满足 5 keV 的硬 X 射线光学成像。所有研制的波带片透镜分别在上海光源的 BL08U1-A 软 X 射线线站和 BL13W1 硬 X 射线线站成功实现了光学成像。这是首次采用完全由国内自主研发的纳米工艺所研制的波带片透镜获得同步辐射 X 射线光学成像,实现了零的突破。这个成功标志着我们掌握了波带片透镜制造的卡脖子技术,并已经向我国现有的同步辐射 X 射线光学系统提供各种关键光学部件,打破了西方发达国家的技术垄断。最后讨论了当前电子束光刻结合电镀所面临的发展瓶颈,并为进一步发展指出了新的技术路线和发展方向。

参 考 文 献

- [1] Maser J, Lai B, Buonassisi T, et al. A next-generation *in situ* nanoprobe beamline for the advanced photon source [J]. *Proceedings of SPIE*, 2013, 8851: 15-20.
- [2] Falch K V, Casari D, Michiel M, et al. *In situ* hard X-ray transmission microscopy for material science [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(6): 3497-3507.
- [3] Guttman P, Bittencourt C. Overview of nanoscale NEXAFS performed with soft X-ray microscopes[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, 6: 595-604.
- [4] Balles A, Zabler S, Ebensperger T, et al. Propagator based formalism for optimizing in-line phase contrast imaging in laboratory X-ray setups [J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(9): 093707.
- [5] Lider V V. X-ray microscopy [J]. *Physics-Uspokhi*, 2017, 60(2): 187-203.
- [6] Holmberg A, Reinspach J, Lindblom M, et al. Towards 10-nm soft X-ray zone plate fabrication[C]. *AIP Conference Proceedings*, 2011, 1365(1): 18-23.
- [7] Rez P. Coherent and incoherent imaging of biological specimens with electrons and X-rays [J]. *Ultramicroscopy*, 2021, 231: 113301.
- [8] Nugent K. X-ray imaging of a single virus in 3D [J]. *Physics*, 2015, 8: 19.
- [9] Ekeberg T, Svenda M, Abergel C, et al. Three-dimensional reconstruction of the giant mimivirus particle with an X-ray free-electron laser [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(9): 098102.
- [10] Vila-Comamala J, Gorelick S, Färm E, et al. Ultra-high resolution zone-doubled diffractive X-ray optics for the multi-keV regime [J]. *Optics Express*, 2011, 19(1): 175-184.
- [11] Chen Y, Lai P, Huang H Z, et al. Open localization in 3D package with TSV daisy chain using magnetic field imaging and high-resolution three-dimensional X-ray microscopy [J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(17): 8148.
- [12] Lee S J, Theerthagiri J, Choi M Y. Time-resolved dynamics of laser-induced cavitation bubbles during production of Ni nanoparticles via pulsed laser ablation in different solvents and their electrocatalytic activity for determination of toxic nitroaromatics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130970.
- [13] Eckermann M, van der Meer F, Cloetens P, et al. Three-dimensional virtual histology of the cerebral cortex based on phase-contrast X-ray tomography [J]. *Biomedical Optics Express*, 2021, 12(12): 7582-7598.
- [14] Sakdinawat A, Attwood D. Nanoscale X-ray imaging [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(12): 840-848.
- [15] Ice G E, Budai J D, Pang J W L. The race to X-ray microbeam and nanobeam science [J]. *Science*, 2011, 334(6060): 1234-1239.
- [16] Paunesku T, Vogt S, Irving T C, et al. Biological applications of X-ray microprobes [J]. *International Journal of Radiation Biology*, 2009, 85(8): 710-713.
- [17] Paunesku T, Vogt S, Maser J, et al. X-ray fluorescence microprobe imaging in biology and medicine [J]. *Journal of Cellular Biochemistry*, 2006, 99(6): 1489-1502.
- [18] Peuker M. High-efficiency nickel phase zone plates with 20 nm minimum outermost zone width [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(15): 2208-2210.
- [19] Keskinbora K, Robisch A L, Mayer M, et al. Multilayer Fresnel zone plates for high energy radiation resolve 21 nm features at 1.2 keV [J]. *Optics Express*, 2014, 22(15): 18440-18453.
- [20] Yin G C, Song Y F, Tang M T, et al. 30 nm resolution X-ray imaging at 8 keV using third order diffraction of a zone plate lens objective in a transmission microscope [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(22): 221122.

- [21] da Silva J C, Pacureanu A, Yang Y, et al. Efficient concentration of high-energy X-rays for diffraction-limited imaging resolution[J]. *Optica*, 2017, 4(5): 492-495.
- [22] Takahashi Y, Nishino Y, Mimura H, et al. Feasibility study of high-resolution coherent diffraction microscopy using synchrotron X rays focused by Kirkpatrick-Baez mirrors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(8): 083106.
- [23] Bouet N, Macrander A T, Maser J, et al. Large aperture and wedged multilayer Laue lens for X-ray nanofocusing [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(1): 575-584.
- [24] Nazaretski E, Yan H, Lauer K, et al. Design and performance of an X-ray scanning microscope at the Hard X-ray Nanoprobe beamline of NSLS-II [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2017, 24(6): 1113-1119.
- [25] Stein A, Evans-Lutterodt K, Bozovic N, et al. Fabrication of silicon kinoform lenses for hard X-ray focusing by electron beam lithography and deep reactive ion etching[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2008, 26(1): 122.
- [26] Tiwari M K, Alianelli L, Dolbnya I P, et al. Application of Kinoform lens for X-ray reflectivity analysis[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2010, 17(2): 237-242.
- [27] Yan H F. X-ray nanofocusing by Kinoform lenses: a comparative study using different modeling approaches[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(7): 075402.
- [28] Sanli U T, Ceylan H, Bykova I, et al. 3D nanoprinted plastic kinoform X-ray optics [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(36): 1802503.
- [29] Lengeler B, Schroer C G, Kuhlmann M, et al. Refractive X-ray lenses[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, 38(10A): A218-A222.
- [30] Falkenberg G, Seiboth F, Koch F, et al. CRL optics and silicon drift detector for P06 microprobe experiments at 35 keV [J]. *Powder Diffraction*, 2020, 35(S1): S34-S37.
- [31] Chao W L, Kim J, Rekawa S, et al. Demonstration of 12 nm resolution Fresnel zone plate lens based soft X-ray microscopy [J]. *Optics Express*, 2009, 17(20): 17669-17677.
- [32] Mohacsi I, Vartiainen I, Rösner B, et al. Interlaced zone plate optics for hard X-ray imaging in the 10 nm range[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 43624.
- [33] Liu C A, Conley R, Macrander A T, et al. A multilayer nanostructure for linear zone-plate applications[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(2): 654-657.
- [34] Matsuyama S, Mimura H, Yumoto H, et al. Development of scanning X-ray fluorescence microscope with spatial resolution of 30 nm using Kirkpatrick-Baez mirror optics [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77(10): 103102.
- [35] 陈宜方. X射线衍射光学部件的制备及其光学性能表征[J]. *光学精密工程*, 2017, 25(11): 2779-2795. Chen Y F. Fabrications and imaging characterisations of diffractive X ray optics[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2017, 25(11): 2779-2795.
- [36] Gorelick S, Vila-Comamala J, Guzenko V A, et al. High-efficiency Fresnel zone plates for hard X-rays by 100 keV e-beam lithography and electroplating [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2011, 18(3): 442-446.
- [37] Gorelick S, Vila-Comamala J, Guzenko V, et al. Direct e-beam writing of high aspect ratio nanostructures in PMMA: a tool for diffractive X-ray optics fabrication [J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87(5/6/7/8): 1052-1056.
- [38] Guzenko V A, Romijn J, Vila-Comamala J, et al. Efficient E-beam lithography exposure strategies for diffractive X-ray optics [C]. *AIP Conference Proceedings*, 2011, 1365(1): 92-95.
- [39] Rösner B, Koch F, Döring F, et al. Exploiting atomic layer deposition for fabricating sub-10 nm X-ray lenses [J]. *Microelectronic Engineering*, 2018, 191: 91-96.
- [40] Rösner B, Finizio S, Koch F, et al. Soft X-ray microscopy with 7 nm resolution[J]. *Optica*, 2020, 7(11): 1602-1608.
- [41] Vila-Comamala J, Gorelick S, Färm E, et al. Zone-doubled Fresnel zone plates for scanning transmission X-ray microscopy[C]. *AIP Conference Proceedings*, 2011, 1365(1): 192-195.
- [42] Jefimovs K, Vila-Comamala J, Pilvi T, et al. Zone-doubling technique to produce ultrahigh-resolution X-ray optics [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(26): 264801.
- [43] Liu J P, Shao J H, Zhang S C, et al. Simulation and experimental study of aspect ratio limitation in Fresnel zone plates for hard-X-ray optics[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(32): 9630-9636.
- [44] Liu J P, Li X, Chen S, et al. Nanofabrication and characterization of a grating-based condenser for uniform illumination with hard X-rays[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2017, 24(3): 595-599.
- [45] Xie S S, Liu J P, Zhang S C, et al. Zone shape control by pattern-assisted proximity effect correction

- in e-beam lithography for efficiency enhancement in X-ray optics[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2018, 17(4): 043502.
- [46] Zhu J Y, Zhang S C, Xie S S, et al. Nanofabrication of 50 nm zone plates through e-beam lithography[J]. *Chinese Physics B*, 2020, 29(4): 047501.
- [47] Zhu J Y, Chen Y F, Xie S S, et al. Nanofabrication of 30 nm Au zone plates by e-beam lithography and pulse voltage electroplating for soft X-ray imaging [J]. *Microelectronic Engineering*, 2020, 225: 111254.
- [48] Chen Y F. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: a review [J]. *Microelectronic Engineering*, 2015, 135: 57-72.
- [49] Zhu J Y, Chen Y F, Xie S S, et al. Nanofabrication of 30 nm Au zone plates by e-beam lithography and pulse voltage electroplating for soft X-ray imaging [J]. *Microelectronic Engineering*, 2020, 225: 111254.