

合肥光源的衍射光栅 制备技术

刘正坤 邱克强 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 230029)

衍射光栅是合肥光源光束线中重要的分光元件。本文介绍伴随合肥光源而发展起来的衍射光学元件精密加工实验室衍射光栅制备技术及相关工作进展。

一、引言

合肥同步辐射装置是工作在真空紫外-软X射线波段的连续光源。在真空紫外-软X射线波段通常使用光栅单色器分光,将所需的单色光从同步辐射光源中分离出来。衍射光栅是合肥光源重要的色散元件。国家同步辐射实验室成立了光学组,并逐步发展成现在的衍射光学元件精密加工实验室,以满足对衍射光栅的迫切需求。

本文首先概述衍射光栅单色器;然后,结合国家同步辐射实验室衍射光学元件精密加工实验室的发展历程、为合肥光源研制的代表性衍射光学器件,分别介绍基于全息光刻(或全息)-离子束刻蚀方

法的代表性光栅制备技术、以及相关探索性工作;最后对本文进行总结。

二、光栅单色器概述

光波衍射是一种重要基本的光学现象。衍射光栅根据光波衍射原理工作。理论上,能够对入射光的振幅或位相,或者两者同时施加一个周期性空间调制的结构或装置,即可称为衍射光栅^①。广义地,具有周期性的空间结构或光学性能(如透射率、折射率)的衍射屏,统称为衍射光栅^②。在实际应用中,衍射光栅是一种人工产生的周期结构,在单色器、光谱分析等众多领域发挥着重要作用。

衍射光栅是在平面或球面基底上加工的以等间距直线图形为主的周期图形。图1是利用全息光刻-离子束刻蚀技术制备衍射光栅的原子力显微镜照片(具体制备过程介绍见第四部分),对应两种典型的同步辐射光栅的槽形轮廓,分别为矩形(Lami-

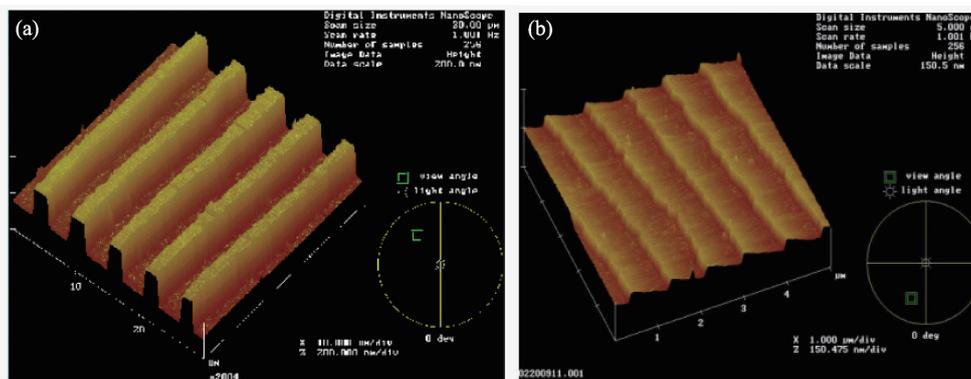


图1 利用全息光刻-离子束刻蚀技术制备衍射光栅的原子力显微镜照片
(a)矩形(Laminar)轮廓,光栅线密度为200线/mm;(b)三角形轮廓,光栅线密度为1200线/mm

nar)(图 1(a))、三角形(图 1(b))。三角形轮廓的光栅也称闪耀光栅,其特点是能将入射光的能量(或衍射效率)集中到少数几个非零级的衍射级次。

衍射光栅的重要结构参数之一是光栅周期,也称光栅常数, d , 即相邻光栅线条之间的距离。光栅方程是关于光栅最重要的公式,给出了入射光波长,光栅周期,衍射级次与衍射角之间的定量关系,在此不再赘述。

在真空紫外-软 X 射线波段通常使用反射型的衍射光栅对入射光色散分光。以国家同步辐射实验室计量线的掠入射球面光栅单色器^③为例,图 2 是球面光栅单色器示意图。入射同步辐射光,经前置镜、衍射光栅、后置镜构成。光栅单色器采用恒偏角配置,即入射光与经光栅的衍射光,两者之间的夹角固定,通过转动光栅改变入射角,来改变出光的波长,实现将同步辐射光单色化的作用。

三、发展历程及为合肥光源研制的同步辐射衍射光栅

为了满足合肥光源对特殊衍射光栅的迫切需求,国家同步辐射实验室在成立之初,即于 1984 年在国内较早地利用全息-离子束刻蚀技术开展了用于同步辐射的代表性衍射光学元件有软 X 射线聚焦波带片、真空紫外 Laminar 光栅和闪耀光栅^{④-⑥}。其中,软 X 射线聚焦波带片具有聚焦和色散双重功能,是软 X 射线波段理想的聚焦元件^⑤。软 X 射线聚焦波带片图形由线密度沿径向逐渐增加的透光和不(完全)透光的圆环构成,实际上是一个圆形的变间距光栅。在全息光刻方法中,由两个球面波同轴迭加,形成同心圆环的干涉图形,即为波带片图形。软 X 射线振幅型金聚焦波带片已在同步辐射



图2 国家同步辐射实验室光谱辐射标准与计量线的球面光栅单色器示意图^③

显微术光束线上应用多年,制备的聚焦波带片如图 3 所示,主要技术参数表 1 所示。后续开展了软 X 射线位相型聚焦波带片研究^⑩,研制的以锗、镍为材料的两种位相型软 X 射线聚焦波带片的衍射效率分别达到理论设计值的 94%和 90%,表明位相型波带片的制作精度较高;而且与振幅型金波带片对比,其衍射效率分别提高了 60%和 26%,相当于提高同步辐射光源的亮度 60%和 26%。

在闪耀光栅的研制中首次引入氧反应离子刻蚀(灰化)技术^{⑦⑧},成功研制出有效面积 $35 \times 35 \text{ mm}^2$ 、闪耀波长 130 nm、闪耀角 4.5 度的 1200 线/mm 的球面闪耀光栅^{⑥⑦},用于国家同步辐射实验室光化学实验线站。2001 年,题为《全息离子束刻蚀真空紫外及软 X 射线衍射光栅研究》的博士论文^⑩系统地总结了本课题组在同步辐射衍射光栅研制方面的相关工作。此外,也为强激光、实验力学领域研制了透射光栅、双频光栅、Ronchi 光栅等。在此阶段形成了开展全息光刻、离子束刻蚀相关光学元件研制的坚实基础。

自 2002 年至今,在同步辐射衍射光栅研究工作的基础上,结合国家对强激光系统的需求,与国内相关单位合作,组织开展了大尺寸衍射光学元件的研制项目。在此项目中,研制了一系列大尺寸衍射光学元件所需的关键工艺设备,光栅的设计、制作

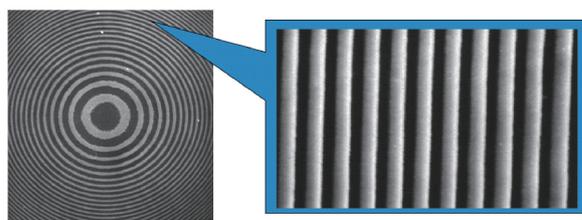


图3 利用全息-离子束刻蚀方法为软 X 射线显微线站研制的聚焦波带片扫描电子显微镜照片

表 1 聚焦波带片参数表

中心波长 (nm)	2.3	3.2	4.5
工作波段 (nm)	1.97~2.78	2.74~3.87	3.85~5.44
直径 (mm)	2.8	2.8	2.8
总环带数	1506	1082	770
最外环宽度 (μm)	0.465	0.647	0.909
第一级焦距 (mm)	566	566	566

水平,特别在衍射光栅离子束刻蚀方面得到了显著的提升和锻炼。研制大尺寸衍射光学元件的过程中,为合肥光源研制了一系列衍射光栅^⑬,在燃烧、光电子能谱、角分辨光电子能谱等实验线站,具体参数如表2所示。此外,也研制了金透射光栅,用于光谱辐射标准与计量光束线的高次谐波分析^⑭。受多种因素的影响,研制的光栅未进行直接的衍射效率测试。另一方面,制作光栅的槽形轮廓参数及其在合肥光源中使用情况反映了光栅制作情况。例如,为角分辨光电子能谱光束线研制的1200线/mm光栅^⑮,设计的结构参数范围是:占宽比为 0.35 ± 0.05 、槽深为 35 ± 5 nm;实际制作光栅的占宽比为0.35、槽深为35 nm;光栅的结构参数恰好处于最佳的优化设计工艺点,实际光栅衍射效率会接近其优化设计值20%。此外,在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。测试结果显示:利用1200线/mm光栅测量Ar的吸收谱,在29.2 eV附近得到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。

在完成大尺寸衍射光学元件研究任务的过程中,不但提高了在设备研制、离子束刻蚀等方面的水平和能力;而且,随着研究工作的深入,逐步形成了对衍射光学元件的优化设计能力,开展的与同步辐射光学元件的相关探索性研究工作包括:真空紫

表2 为合肥光源研制的真空紫外-软X射线
Laminar光栅统计

所用实验线站	线密度(线/mm)	面积(mm ²)
光谱辐射标准与计量光束线	200	60×20
光电子能谱光束线	200,700,1200	150×30
角分辨光电子能谱光束线	1200	120×20

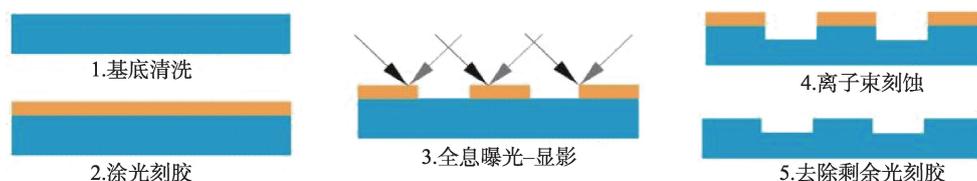


图4 基于全息-离子束刻蚀技术制备衍射光栅的基本工艺过程

外反射膜的制备与相关特性研究^⑯;软X射线聚焦波带片研究^⑰;与多层膜技术相结合,针对真空紫外同步辐射Seya-Namioka单色仪高次谐波抑制开展的多层膜光栅研究^⑱;基于硅湿法腐蚀工艺的真空紫外-软X射线闪耀光栅研究^{⑲-⑳};以及近年来,在变间距光栅位移传感器^㉑及软X射线平焦场光栅研究^㉒的基础上,针对共振非弹性散射所需变间距光栅的需求、软X射线波段高精度线密度空间分布的挑战,与电子束光刻技术相结合,开展了基于位相掩模的全息光刻方法实现软X射线变间距光栅的制备方法研究^㉓等。此外,针对强激光领域对高损伤阈值衍射光学元件的特殊需求,深入开展了光栅制备过程的污染与清洗表征、损伤机制研究工作^{㉔-㉕},为抗同步辐射损伤衍射光学元件的研制积累经验。上述工作将为未来同步辐射需求提供技术储备。

四、合肥光源的同步辐射衍射光栅特色技术

4.1 全息光刻-离子束刻蚀衍射光栅简介

真空紫外-软X射线波段衍射光栅通常采用机械刻划或全息光刻-离子束刻蚀的方法制备而成。与机械刻划光栅相比,全息光刻-离子束刻蚀制备而成的衍射光栅具有无鬼线、杂散光低等优点。

利用全息光刻-离子束刻蚀技术制作衍射光栅的基本过程如图4所示,包括光栅基底清洗(步骤1)、涂光敏材料-光刻胶(步骤2)、全息光刻(曝光-显影)(步骤3)、离子束刻蚀(步骤4)及去除剩余光刻胶(步骤5)五个步骤。其中全息光刻与离子束刻蚀是关键步骤。

全息光刻(Holographic lithography),也称干涉光刻(Interference lithography)的基本原理和过程是:波长为 λ 的两束相干平行光,分别以入射角 θ 对称地照射到涂光刻胶光栅基底上,则两束相干光的叠加区域将产生等间距、明暗相间的干涉条纹,经过曝光-显影,干涉条纹记录在光刻胶上即为拟制备衍射光栅的周期 $d = \lambda/(2\sin\theta)$ 。全息光刻后,在光栅基底上形成光刻胶光栅掩模。

离子束刻蚀的目的是将全息光刻过程获得的掩模图形转移到光栅基底上。通常以宽束、具有一定动能的惰性气体离子,如氩离子轰击样品表面,通过入射离子与样品原子之间的级联碰撞等过程,使入射离子与样品表层原子之间发生动量或能量交换,使样品原子被剥离,达到溅射去除样品材料的目的。合肥光源衍射光栅的线密度在200线/mm至2000线/mm之间,十分适于利用全息光刻或干涉光刻方法产生光栅图形。

4.2 大尺寸光栅关键工艺设备研制

光栅的工艺设备是实现自主研制,打破国外封锁的关键。在国家项目的持续支持下我们已经研制出一系列针对中等尺寸(光栅口径约半米)、乃至米级衍射光栅的涂胶设备、灰化^⑥、离子束刻蚀^⑦等关键工艺设备,解决了大尺寸光栅研制的问题。图5和图6分别是大尺寸衍射光学元件灰化设备和离子束刻蚀设备。上述设备在大光栅的研制过程中发挥了重要作用。利用自行研制的工艺设备,发展了一系列的全息-离子束刻蚀光栅的相关制备技术。



图5 自行研制的大尺寸衍射光学元件灰化装置

这些设备及制备技术也可用于未来大尺寸同步辐射衍射光学元件的研制。

4.3 光刻胶光栅的等离子体灰化技术

图3步骤3所示全息光刻后制备的光刻胶光栅槽底干净,这是对离子束刻蚀所需光刻胶掩模的理想要求。而实际实验中,全息光刻制备的光刻胶光栅的槽底很容易残留一薄层光刻胶底膜,其厚度一般在几个nm左右。光刻胶底膜的存在会导致光栅槽底表面粗糙,对于光刻胶刻蚀速率较低的反应离子束刻蚀,甚至导致刻蚀深度的不均匀,而引起光栅衍射效率的不均匀。因此,作为离子束刻蚀的光刻胶光栅掩模,获得槽底干净的光刻胶光栅掩模十分重要,也增加了用于离子束刻蚀光刻胶光栅掩模的制备难度。自研制同步辐射光栅的过程中,即开始采用光刻胶灰化技术^⑧。在此基础上,自行研制了大尺寸灰化装置^⑧,其基本参数如表3所示。此装置在450 mm × 450 mm (Φ650 mm)范围内产生均匀性良好的等离子体。

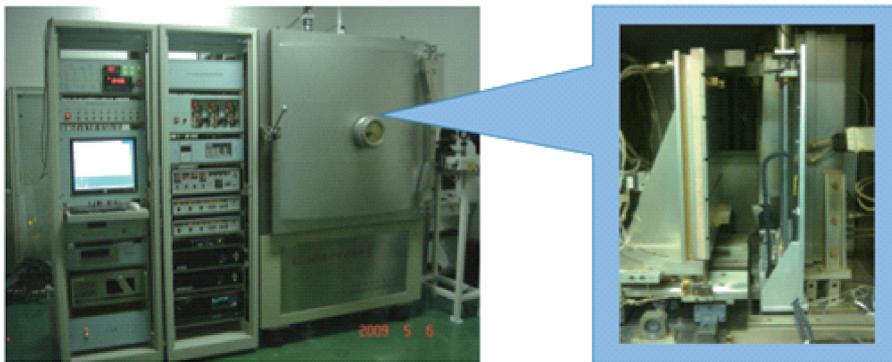


图6 自行研制的大尺寸衍射光学元件离子束刻蚀装置

光刻胶是一种光敏高分子聚合物,由C、H、O和N等元素组成。光刻胶灰化技术借鉴半导体的加工工艺,其基本原理是,氧等离子体与光刻胶发生化学反应,与C、H和N等元素反应产生挥发性产物,实现对光刻胶进行刻蚀的目的。灰化工艺的引入,不但使光刻胶光栅的栅线变光滑,而且在一定程度缓解对全息光刻曝光显影参数的苛刻要求。

4.4 离子束刻蚀技术

离子束刻蚀是将光刻胶光栅掩模转移到光栅基底材料的关键环节。在离子束刻蚀的图形转移中,需要考虑光栅基底上槽形轮廓形状、光栅槽深

表3 大尺寸灰化装置的基本参数

基片尺寸	450 mm × 450 mm (直径650 mm)
均匀性	好于± 5%
灰化速度	1~100 nm/min
可用气体	空气、N ₂ 、O ₂ 、Ar 或混合气体
本底真空	1 Pa
工作时真空	6~100 Pa

(即刻蚀深度),对大尺寸衍射光学元件其衍射效率的均匀性。系统研究了典型光学材料,如熔石英、氧化铪、金属铬膜的离子束刻蚀特性。

脉宽压缩光栅是强激光啁啾脉冲放大系统的核心器件。在顶层材料为氧化铪的脉宽压缩光栅的研制中,在单纯氟离子束物理轰击时,其刻蚀选择比(氧化铪的刻蚀速率与光刻胶刻蚀速率的比值)较低^{③④},为了获得足够的氧化铪深度,需要较高的光刻胶掩模高度,由此导致强烈的再沉积问题^{⑤⑥},如图7(b)顶部的圆点所示。针对此问题,引入三氟甲烷工作气体提高其刻蚀选择比^{③④};降低光刻胶光栅掩模的高度,并采用有一定侧壁倾角的光刻胶光栅掩模轮廓^⑦(如图8(b)所示),结合后续的化学清洗,解决了氧化铪材料在离子束刻蚀过程中的再沉积问题。

光栅制作的在线监测是提高光栅制作成功率的重要保障,清华大学在光栅掩模占宽比和刻蚀深度等方面成功进行了前期探索性工作^⑧。在其研究成果的基础上,本课题组在大光栅的扫描离子束刻蚀工艺中建立了一维^{⑨⑩}与多维光栅衍射效率均匀

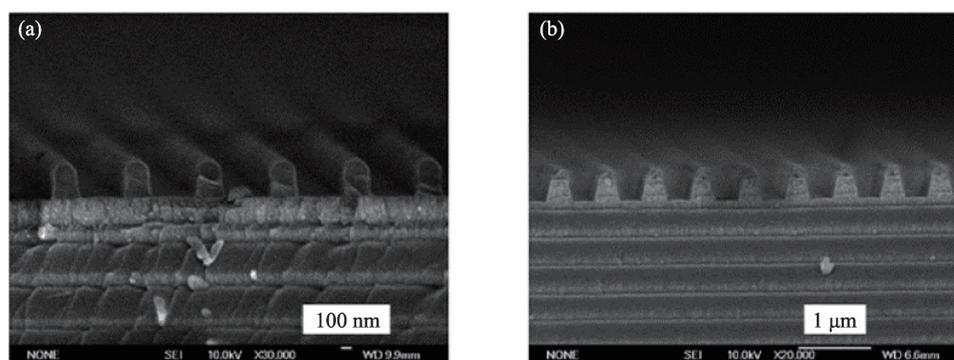


图7 反应离子刻蚀多层介质膜光栅的扫描电镜照片 (a)光刻胶光栅掩模;(b)刻蚀后的光栅 (自参考文献32的图5)

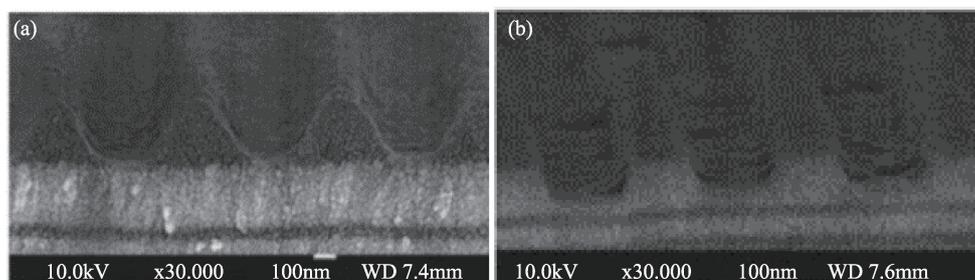


图8 反应离子刻蚀多层介质膜光栅的扫描电镜照片 (a)侧壁具有一定倾角的光刻胶光栅掩模;(b)刻蚀后的光栅,无再沉积现象 (自参考文献33的图9)

性的在线监测系统,显著提高了光栅离子束刻蚀的成功率。将衍射光栅工艺控制从凭“经验”提高到科学定量控制。

五、总结

伴随合肥光源的发展,国家同步辐射实验室形成了基于全息光刻-离子束刻蚀方法的衍射光栅制备技术。自主研发了一系列大尺寸衍射光栅的工艺设备,研制的多种衍射光栅在同步辐射、强激光等领域发挥了重要作用。未来将针对下一代同步辐射光源的新需求,继续开展新型高精度衍射光栅设计、制备及应用等方面研究工作。

参考文献

- ① Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, Seventh (Expanded) Edition, Born, M., Wolf, E., Cambridge University Press, 2002
- ② 光学, 赵凯华 钟锡华, 北京大学出版社, 2017
- ③ 周洪军, 郑津津, 霍同林, 张国斌, 戚泽明, 钟鹏飞. 计量线高次谱波的定量研究[J]. 光学精密工程, 2007(05): 640-645.
- ④ 傅绍军, 洪义麟, 陶晓明, 盛六四, 张允武. 同步辐射真空紫外球面闪耀光栅研究[J]. 中国科学技术大学学报, 1995(03): 298-301.
- ⑤ 傅绍军, 洪义麟, 陶晓明, 苏永刚. 软X射线聚焦波带片制备工艺的研究[J]. 光学学报, 1995(08): 1148-1150.
- ⑥ 徐向东, 洪义麟, 霍同林, 周洪军, 陶晓明, 傅绍军, 张允武. 同步辐射球面闪耀光栅的研制[J]. 中国科学技术大学学报, 2000(02): 125-127.
- ⑦ 徐向东, 周洪军, 洪义麟, 霍同林, 陶晓明, 傅绍军. 光刻胶灰化技术用于同步辐射闪耀光栅制作[J]. 微细加工技术, 2000(03): 35-38.
- ⑧ 徐向东, 洪义麟, 傅绍军. 光刻胶灰化用于全息离子束刻蚀光栅制作[J]. 真空科学与技术, 2003(05): 69-71, 79.
- ⑨ 徐向东, 洪义麟, 霍同林, 周洪军, 陶晓明, 傅绍军. 同步辐射Laminar光栅的研制[J]. 光学技术, 2001(05): 459-461, 468.
- ⑩ 肖凯. 软X射线聚焦波带片研究[D]. 中国科学技术大学, 2006.
- ⑪ 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]. 中国科学技术大学, 2001.
- ⑫ 徐向东, 刘正坤, 邱克强, 刘颖, 洪义麟, 付绍军. 用于1m Seya-Namioka单色仪的1200lp/mm Laminar光栅[J]. 光学精密工程, 2012, 20(01): 1-8.
- ⑬ 徐向东, 刘正坤, 邱克强, 刘颖, 洪义麟, 付绍军. 角分辨光电子谱光束1200 line/mm光栅研制[J]. 光学学报, 2011, 31(10): 66-70.
- ⑭ 邱克强. 软X射线透射光栅制作[D]. 中国科学技术大学, 2008.
- ⑮ 干蜀毅. 真空紫外反射膜特性及相关技术研究[D]. 中国科学技术大学, 2008.
- ⑯ 贺胜男. 真空紫外同步辐射Seya-Namioka单色仪的多层膜光栅研制[D]. 中国科学技术大学, 2010.
- ⑰ 盛斌. 利用天然氧化层掩模的真空紫外硅闪耀光栅的湿法刻蚀制作[D]. 中国科学技术大学, 2009.
- ⑱ 陈勇. 软X射线自支撑闪耀透射光栅的制作[D]. 中国科学技术大学, 2014.
- ⑲ 郑衍畅. 高线密度X射线自支撑闪耀透射光栅的制作[D]. 中国科学技术大学, 2015.
- ⑳ 刘正坤. 变栅距光栅位移传感器的若干问题研究[D]. 中国科学技术大学, 2009.
- ㉑ 陈火耀. 软X射线全息平焦场光栅的研制[D]. 中国科学技术大学, 2015.
- ㉒ 王庆博. 软X射线并联平场光栅的设计和制作[D]. 中国科学技术大学, 2015.
- ㉓ 李媛芳. 近场全息制作软X射线衍射光栅的相关问题研究[D]. 中国科学技术大学, 2016.
- ㉔ Lin, Dakui; Liu, Zhengkun; Dietrich, Kay; Sokolov, Andrey; Sertsu, Mewael Giday; Zhou, Hongjun; Huo, Tonglin; Kroker, Stefanie; Chen, Huoyao; Qiu, Keqiang; Xu, Xiangdong; Schaefer, Franz; Liu, Ying; Kley, Ernst Bernhard; Hong, Yilin; Soft X-ray varied-line-spacing gratings fabricated by near-field holography using an electron beam lithography-written phase mask, Journal of Synchrotron Radiation, 2019, 26: 1782-1789.
- ㉕ 陈上碧. 多层介质膜宽压缩光栅的清洗及阈值研究[D]. 中国科学技术大学, 2012
- ㉖ 饶欢乐. 光束采样光栅采样效率均匀性和损伤阈值研究[D]. 中国科学技术大学, 2014.
- ㉗ 蒋晓龙. 强激光系统熔石英基底的表面处理技术研究[D]. 中国科学技术大学, 2015.
- ㉘ 洪义麟, 刘良保, 周小为, 徐向东, 付绍军. 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(03): 25-27.
- ㉙ 董晓浩. X射线光束线仪器与条形射频源离子束刻蚀设备研制若干问题研究[D]. 中国科学技术大学, 2007.
- ㉚ 王旭迪. 几种光学材料的离子束刻蚀微结构研究[D]. 中国科学技术大学, 2005.
- ㉛ 刘颖, 徐德权, 徐向东, 周小为, 洪义麟, 付绍军. 几种常用光学材料的离子束刻蚀特性研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2007 (Z1): 536-538, 553.
- ㉜ 徐向东, 刘颖, 邱克强, 刘正坤, 洪义麟, 付绍军. HfO₂顶层多层介质膜宽压缩光栅的离子束刻蚀[J]. 物理学报, 2013, 62(23): 169-176.
- ㉝ Xudi Wang, Ying Liu, Xiangdong Xu, Shaojun Fu, and Zheng Cui, Reactive ion beam etching of HfO₂ film and removal of sidewall redeposition, Journal of Vacuum Science & Technology A [J]. 2006, 24(4): 1067-1072.
- ㉞ 林华. 介质膜光栅: 光刻胶掩模占宽比和离子束刻蚀槽深的监控[D]. 清华大学, 2005.
- ㉟ Liu, Ying, Xu, Dequan, Xu, Xiangdong, Hong, Yilin, Fu, Shaojun, Reactive ion beam etching of large-aperture multilayer diffraction gratings by radio frequency ion beam source [C], Proc. SPIE 6724, 67240K
- ㊱ 周小为. 大口径衍射光学元件的离子束刻蚀及相关问题的研究[D]. 中国科学技术大学, 2010.