

大面积 10000 线/毫米软 X 射线金属型透射光栅的设计、制作与检测^{*}

朱伟忠¹⁾ 吴衍青¹⁾ 郭 智¹⁾ 朱效立²⁾ 马 杰²⁾ 谢常青²⁾ 史沛熊³⁾ 周洪军⁴⁾ 霍同林⁴⁾
邵仁忠^{1)†} 徐洪杰^{1)‡}

1) 中科院上海应用物理研究所, 上海 201800)

2) 中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

3) 丹麦科技大学, 哥本哈根 2800)

4) 中国科技大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2008 年 2 月 25 日收到, 2008 年 4 月 21 日收到修改稿)

基于严格的矢量耦合波理论, 优化设计了用于 13.4 nm 软 X 射线干涉光刻的透射型双光栅掩模版. 采用电子束光刻技术, 在国内首次成功制作了周期为 100 nm 的大面积金属型透射光栅. 光栅面积为 1.5 mm × 1.5 mm, Cr 浮雕厚度为 50 nm, Gap/period 为 0.6, 衬底 Si₃N₄ 厚度为 100 nm. 此光栅将用于上海光源软 X 射线干涉光刻实验站. 利用其 1 级衍射光和 2 级衍射光将可以经济高效地制作周期为 50 和 25 nm 的大面积周期结构. 最后, 测量了该光栅对波长为 13.4 nm 同步辐射光的衍射光强度, 并且推算得出该光栅的 1 级和 2 级衍射效率分别为 4.41% 和 0.49%, 与理论设计值比较符合. 实验结果与理论模拟结果的对比表明该光栅侧壁陡直, Gap/period 的控制也与设计值符合.

关键词: 软 X 射线金属型透射光栅, 严格耦合波方法, 衍射效率, 软 X 射线干涉光刻

PACC: 4280F

1. 引 言

软 X 射线干涉光刻 (X-ray interference lithography, XIL) 是利用多束软 X 射线干涉场对光刻胶进行曝光的新型微纳加工技术. 与传统电子束直写刻蚀相比, XIL 没有邻近效应, 能够制造大面积 (~mm²) 高密度亚 50 nm 的周期性结构. 它还具有效率高等优点, 有规模生产的潜力. XIL 技术可以加工特征尺度在几纳米到几微米之间的线、孔、柱等周期结构, 该类结构在磁点阵、量子点阵、纳流体、全息光学器件、自组装模版的制备中有潜在的应用价值. 目前瑞士 Paul Scherrer Institute (PSI) 的微纳技术实验室 (LMN) 和美国威斯康辛大学的纳米技术中心正在利用同步辐射装置从事 XIL 相关技术的研究^[1-4].

国内第一台第三代同步辐射装置——上海光源工程建设正在进行, 其中就包括软 X 射线干涉光刻线站光束线和实验站的建设. 上海光源 XIL 实验站将首先制作周期 100 nm 的两光栅掩模版, 进行两光束的干涉光刻 (见图 1), 若用两光栅的 1 级衍射光 (或 2 级衍射光) 进行干涉光刻, 将得到周期为 50 nm (或 25 nm) 的光栅结构. 因此优化设计并制作出产生较高 1 级和 2 级衍射效率的透射光栅是衍射型干涉光刻的基础.

人们对光栅的各种制作技术进行了大量的研究^[4-7]. 线密度光栅的制作方法有机械刻划和全息光刻、X 射线全息光刻、纳米压印、电子束光刻和 X 射线光刻等. 麻省理工学院空间纳米中心的科学家成功制备了 5000 线/毫米、周期 200 nm 的高线密度 X 射线透射光栅, 并在美国、法国和印度的激光惯性约束核聚变装置 (ICF) 上得到了应用^[8-10]. 目前, 关

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (973 项目) (批准号: 2007CB935302) 和国家高技术研究发展计划 (863 新材料领域) (批准号: 2006AA03Z355) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tairenzhong@sinap.ac.cn

[‡] 通讯联系人. E-mail: xuhongjie@sinap.ac.cn

于大面积 10000 线/毫米的透射型光栅制作还鲜有报道.

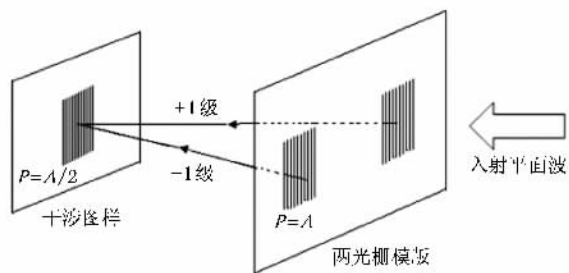


图1 两光栅干涉光刻示意图

针对上海光源 X 射线干涉光刻实验站的实际需求,本文用矢量耦合波理论,对光栅进行了优化设计.电子束光刻因为其串行的加工方式具有极低的效率,但是它具有强大的图形发生能力和很高的分辨率(约 3 nm),在纳米加工领域^[11]一直发挥着重要的作用.本设计采用 JOEL9300 电子束曝光系统成功制作出 10000 线/毫米的软 X 射线透射型光栅,测

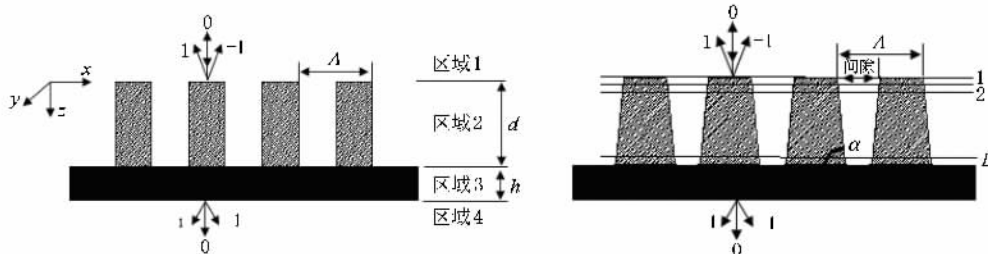


图2 矩形及梯形透射光栅示意图(区域 1—4 分别代表真空、浮雕、衬底、真空;1—L 代表 L 层等厚度)

如图 2 所示为矩形及梯形透射光栅.同步辐射光为偏振光,干涉光刻需光束正入射到光栅表面,因此本文公式推导及模拟均取 TE 偏振光正入射到光栅表面.光栅周期为 Λ ,光栅上下两侧为真空(相对介电系数为 1).

RCWA 理论可以推出考虑衬底吸收作用后的第 m 级反射效率 RE_m 和第 m 级透射效率 TR_m ^[12,13]分别为

$$RE_m = R_m R_m^* \operatorname{Re} \left(\frac{k_{1,zm}}{k_0} \right) \times \exp \left(-4\pi n_f h \sqrt{\Lambda^2 + m^2 \lambda^2 / \Lambda \lambda} \right), \quad (1)$$

$$TR_m = T_m T_m^* \operatorname{Re} \left(\frac{k_{4,zm}}{k_0} \right) \times \exp \left(-4\pi n_f h \sqrt{\Lambda^2 + m^2 \lambda^2 / \Lambda \lambda} \right), \quad (2)$$

以上公式中, R_m 和 T_m 分别为反射和透射振幅矩阵

量了该光栅对波长 13.4 nm 同步辐射光的衍射光强,并比较了测量结果和理论模拟结果.

2. 严格耦合波理论

严格耦合波理论(RCWA)是一种精确分析电磁场在周期性结构中衍射问题的方法^[12-16],其公式推导主要基于 Maxwell 方程.自 20 世纪 70 年代发展至今,已经成为求解光栅衍射问题的主要方法.金属光栅具有高电导率从而产生高衍射效率,文献^[17-20]中假设金属光栅电导率无限大.对于微波,无穷大电导率的假设是近似正确的,但对于软 X 射线波段,金属的导电率极差,存在较高的损耗,这种近似会导致严重的偏差.因此,对于这类较短波长,金属材料的电磁特性需用复介电系数^[21]来描述.在严格耦合波分析中,电磁场以及光栅的复介电系数都展开成傅里叶级数,并通过光栅分层、边界条件耦合,最后即可求得各衍射级次的复振幅矩阵值.

的第 m 个元素, n_f 为衬底复折射率虚部, h 为衬底厚度,下标数字 1 与 4 分别对应图 2 中的入射区域(区域 1)与透射区域(区域 4), λ 代表入射波波长, k_0 代表真空中的波矢, $k_{1,zm}$, $k_{4,zm}$ 分别定义为

$$k_{4,zm} = k_{1,zm} = \begin{cases} (k_0^2 - k_{xm}^2)^{\frac{1}{2}}, & (|k_0| > |k_{xm}|) \\ i(k_{xm}^2 - k_0^2)^{\frac{1}{2}}, & (|k_0| < |k_{xm}|) \end{cases} \quad (3)$$

式中 $k_{xm} = -m^* 2\pi/\Lambda$.

3. 光栅的优化设计及制作

3.1. 光栅的优化设计

XIL 技术目前通常使用 13.4 nm 的软 X 射线,原因之一是该波段兼容目前发展中的极紫外光刻,本

文的优化也针对此波长. 上海光源 XIL 实验站干涉光刻光栅的设计指标是周期 100 nm, 因此本文优化设计和制作的光栅都是针对 100 nm 周期. 另外, 在 XIL 技术中软 X 射线正入射光栅表面.

基于根据方程 1, 2 编写的模拟程序, 对周期为

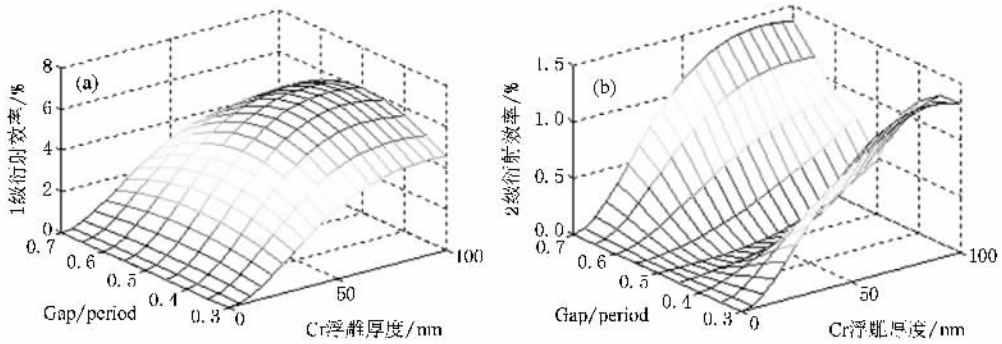


图3 Cr 光栅 1 级衍射效率和 2 级衍射效率随浮雕厚度及 Gap/Period 值的变化(衬底 Si_3N_4 的厚度为 100 nm)

利用两光栅掩模版的 ± 1 级或 ± 2 级衍射光进行干涉光刻, 将分别得到周期为掩模版光栅周期 1/2 和 1/4 的周期性线结构. 本文的目的是设计一种兼容 1 级衍射光和 2 级衍射光进行干涉光刻的双光栅掩模版.

综合考虑: 1) 根据丹麦科技大学的现有技术条件, 可以用 JOEL9300 刻写出大面积的线宽小至 40 nm 的高密度光栅结构. 2) Cr 浮雕越厚, 衬底 Si_3N_4 薄膜越容易破裂. 3) 光栅能同时达到较高的 1 级和 2 级衍射效率. 因此浮雕厚度选用 50 nm, Gap/period 选用 0.6, 衬底选用 100 nm 厚的 Si_3N_4 . 根据图 3 的模拟结果, 理论上此光栅的 1 级和 2 级衍射效率分别为 4.43%、0.53%. 对相同的光刻胶, 用两光栅掩模版的 ± 1 级衍射光干涉曝光所需的时间大约是 ± 2 级衍射光干涉曝光所需时间的 1/8. 而用上海光源干涉光刻实验站的 13.4 nm 软 X 射线对光刻胶进行曝光, ± 1 级衍射光干涉曝光所需的时间大约为 1 min, 因此用 2 级衍射光进行曝光也完全可行.

3.2. 光栅的制作

光栅主要制作过程如图 4 所示. 首先, 采用低压化学气相沉积 (LPCVD) 的方法在 525 μm 厚的 2 英寸双面抛光的 N 型 (100) 硅片上双面生长 100 nm 的 Si_3N_4 薄膜, 并旋涂 125 nm 厚的 Zep520A 正性电子束光刻胶, 并由 JOEL9300 电子束曝光系统对 Zep520A 光刻胶进行曝光(电子束电压、电流、版图宽度分别

100 nm, 厚度为 20—100 nm, Gap/period 为 0.5 的 Cr 矩形光栅进行模拟计算. 计算中, 对无穷矩阵截断数分别取 15 和 29 时的模拟结果进行了比较, 发现两者计算的衍射效率的相对误差为 0.4%, 所以截断数取为 15 计算结果已能说明问题.

选用 100 kV (0.4 nA, 40 nm) 蒸镀 50 nm 厚的 Cr, 并剥离, 得到图 4(b) 所示的 Cr 光栅结构. 然后, 在光栅图形的一面进行光学光刻, 采用蒸发-剥离的技术制作 10 nm Cr/140 nm Au 金属挡光层, 用以阻挡入射光透过两光栅之间的 Si_3N_4 薄膜; 最后, 对光栅图形的背面进行光学光刻, 利用感应耦合高密度等离子体 (ICP) 对 100 nm 厚的 Si_3N_4 薄膜进行刻蚀, 得到两个 3 mm \times 3 mm 的小孔, 把衬底放入 80°C、浓度为 33% 的 KOH 溶液中进行腐蚀, 得到如图 4(e) 所示的光栅结构. 实际制作的 13.4 nm 软 X 射线透射光栅的 SEM 照片见图 5.

4. 测量结果及分析

在合肥国家同步辐射实验室光谱辐照和计量实验站进行了透射光栅对 13.4 nm 软 X 射线的衍射特性实验. 高线密度透射光栅安装在硅光二极管和 TSGT 单色器之间, 安装角分辨率控制在 0.005° 以内. 通过 TSGT 单色器选择光子能量, 并在后面插入不同的滤片抑制高次谐波. 同步辐射光通过单色器和不同的滤片, 正入射到光栅上, 利用光栅后面的硅光二极管扫描探测得到不同的衍射峰强度(如图 6 所示). 0 级、1 级、2 级衍射光强度及其比值见表 1.

由于电子束的散射和背散射效应以及实际加工过程中的一些别的因素, 很可能造成所制成的 Cr 浮雕侧壁不陡直, 同时可能会导致实际制作的光栅线

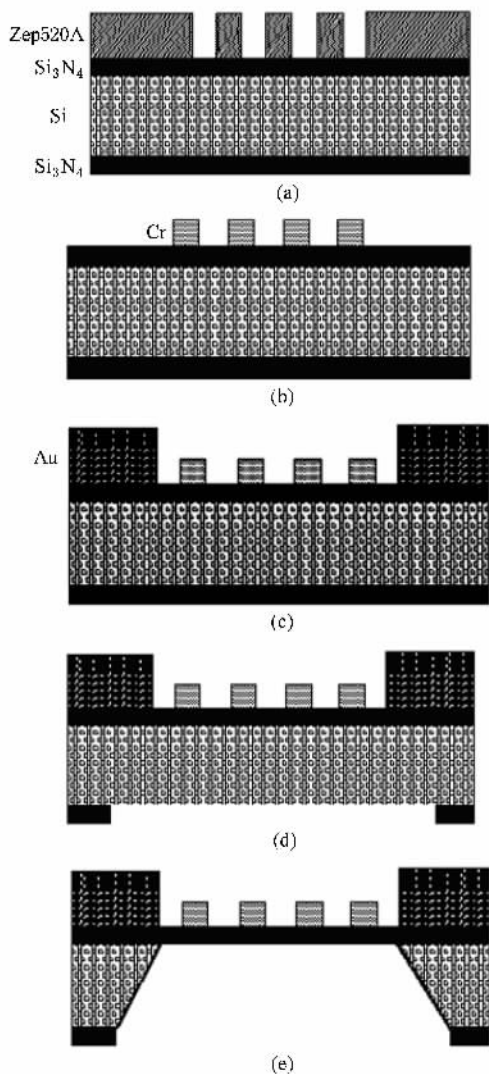


图 4 100 nm 周期透射光栅制作流程图(A-E) (a)电子束曝光、显影;(b)蒸镀 50 nmCr,剥离;(c)正面套刻并蒸镀金、剥离;(d)背面套刻开窗口;(e)挖蚀 Si

宽大于 40 nm. 因此模拟计算了在 80°, 85°, 90°三个不同的浮雕梯形底角条件下,光栅的 1 级和 0 级、2

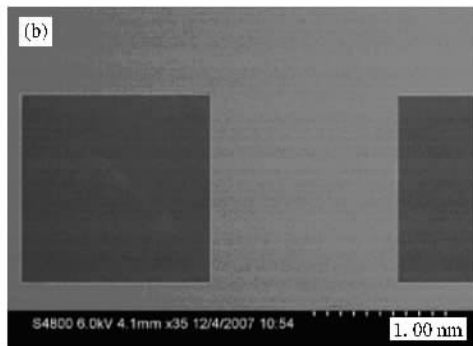
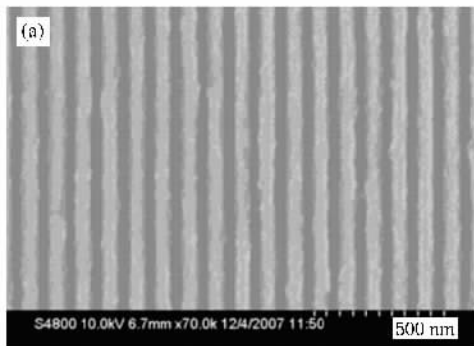


图 5 (a)100 nm 周期光栅线条的 SEM 照片;(b)掩模版上的两个光栅单元,每个单元的面积 1.5 μm × 1.5 μm

表 1 测量得到 0 级、1 级、2 级衍射光强度及其比值

衍射级次及其比值	衍射光强度的实验测量值
TR_0	1.0×10^{-10}
TR_1	2.37×10^{-11}
TR_2	2.63×10^{-12}
TR_1/TR_0	0.237
TR_2/TR_1	0.111

级和 1 级衍射效率的比值随 Gap/period 的变化(周期 100 nm,浮雕厚度 50 nm,衬底 Si_3N_4 厚度 100 nm 的 Cr 光栅),模拟结果如图 7 所示. 从图 7 可以看出,在浮雕梯形底角等于 90°并且 Gap/period 等于 0.6 的条件下, TR_1/TR_0 的值才能取到最小值(0.239),此值与表 1 中的实际测量值非常接近(0.237),并且此时 TR_2/TR_1 的模拟结果(0.103)与表 1 的实际测量值也非常接近(0.111),由此可以判断此光栅的侧壁应该非常陡直,并且 Gap/period 也应该非常接近 0.6,与设计的结果非常符合.

对光栅的 Gap/period 进行实测(见图 8),可得光栅的 Gap/period 近似为 0.6,与理论设计值(0.6)和根据相对衍射效率进行的理论推算结果(0.6)基本一致.

假设只考虑光栅的 0 级、±1 级、±2 级衍射,并且 1 级、2 级和 -1 级、-2 级衍射效率分别相等,3 级以上的级次(包括 ±3 级)的衍射效率都忽略不计. 周期 100 nm,Gap/period 为 0.6,Cr 浮雕厚度 50 nm,衬底 Si_3N_4 厚度 100 nm 的光栅结构对 13.4 nm 软 X 射线的平均吸收率为 71.6%. 假定 0 级衍射光强度为 1 单位,则根据测量结果,1 级、2 级衍射光强分别为 0.237 单位和 0.026 单位. 综上可估算得出 1 级和 2 级衍射效率分别为 4.41% 和 0.49%,与理论模拟结果 4.43% 和 0.53% 非常接近.

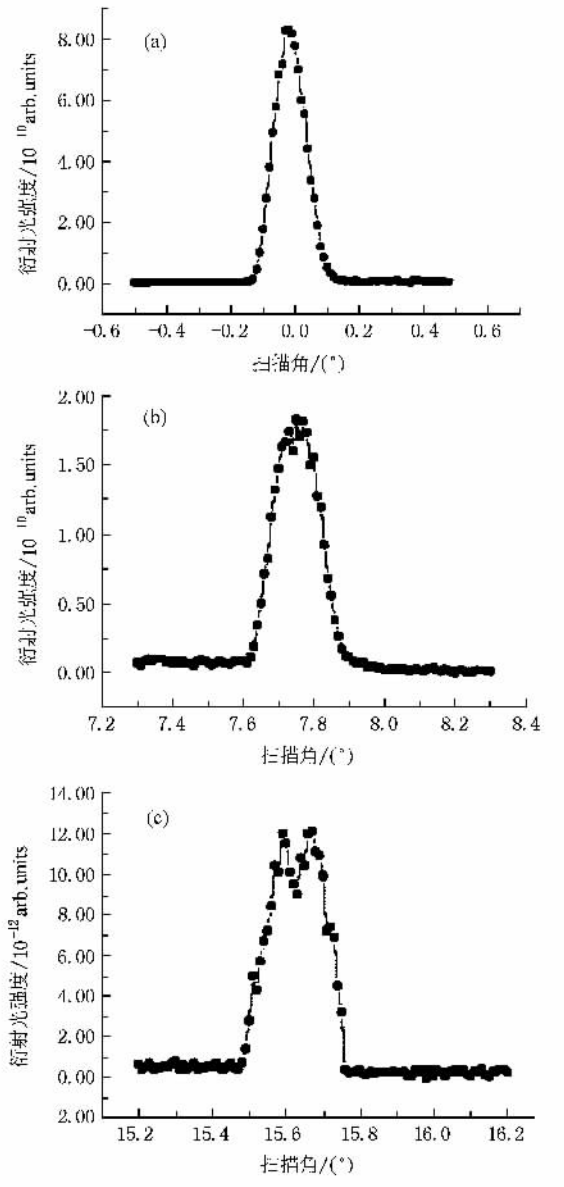


图 6 10000 线/毫米的透射光栅在 13.4 nm 处的衍射峰 (a)0 级;(b)1 级;(c)2 级

从图 6 可以得出,1 级衍射峰比 0 级衍射峰展宽了 29%,很可能是由光栅表面的粗糙度、光栅浮雕线条的扭曲等因素造成的。下一步将换用分辨率更高的光刻胶 PMMA 以及更小的电子束电流刻写光栅,估计将会使制作的光栅线条的平直性得到改进。

10000 线/毫米的大面积光栅在国内还是第一次研制成功,尽管国外已经有此类光栅的报道^[4]。本文制作的光栅的理论 1 级衍射效率虽然比瑞士光源干涉光刻光栅(其 1 级衍射效率为 6%)低。但是,本文制作的光栅有两方面的优势:1)本文采用的 Cr 浮

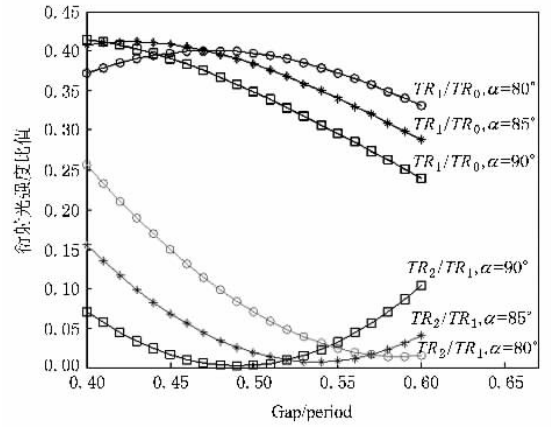


图 7 光栅 1 级和 0 级、2 级和 1 级衍射效率的比值随 Gap/period 的变化,浮雕梯形底角分别取 80°、85°、90°

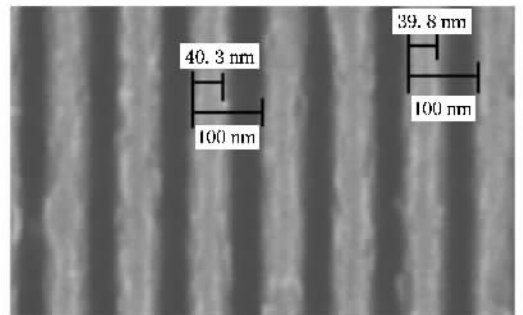


图 8 100 nm 周期光栅的 SEM 照片及线条宽度测量值

雕厚度为 50 nm,而瑞士光源的 Cr 浮雕厚度为 25 nm。通过 ICP 刻蚀本文制作的光栅的部分 Si₃N₄ 以改善对光栅占空两部分的位相差的控制以及减小衬底的吸收,可以得到比瑞士光源干涉光刻光栅更高的一级衍射效率(见图 9),但由于 ICP 刻蚀过程中,可能会导致 Si₃N₄ 薄膜的破裂,本文没有进行此步工艺。2)本文制作的光栅的 Gap/period 接近 0.6,存在理论的第二级衍射效率值 0.53%,适合进行二级衍射光的干涉光刻,而瑞士光源干涉光刻光栅的 Gap/period 接近 0.5,二级衍射是消光的。

5. 结 论

基于严格的矢量耦合波理论,优化设计了用于 13.4 nm 软 X 射线干涉光刻的透射型双光栅掩模版,此光栅兼容 1 级衍射光和 2 级衍射光的干涉光刻。同时借助于 JOEL9300 电子束曝光机优良的电子束刻写能力,使用高灵敏的 Zep520A 电子束光刻胶,成功制备了大面积、纳米尺度、10000 线/毫米、

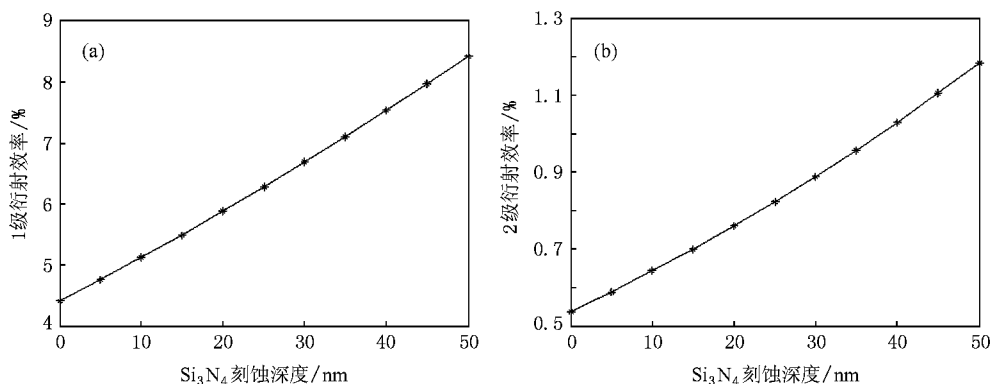


图9 1级和2级衍射效率随 Si_3N_4 刻蚀深度的变化(光栅周期为 100 nm, Cr 浮雕厚度为 50 nm, 光栅 Gap/period 为 0.6, Si_3N_4 总厚度为 100 nm)

100 nm 厚 Si_3N_4 衬底支撑的 13.4 nm 软 X 射线透射光栅。通过测量分析表明,此光栅的浮雕侧壁陡直, Gap/period 的控制与设计值符合,并且根据测量结果推算得该光栅的 1 级和 2 级衍射效率分别为 4.41% 和 0.49%, 与理论设计值 4.43% 和 0.53% 也比较符合。本文制作的光栅的理论 1 级衍射效率比瑞士光源干涉光刻光栅低,但可以利用 2 级衍射光进行干涉光刻,同时 Cr 浮雕厚度也较厚,若用 ICP 刻蚀部

分衬底 Si_3N_4 , 可以得到更高的 1 级衍射效率,是本文所设计制作的光栅的两点优势。同时提高光栅 1 级和 2 级衍射效率的方法还可以通过蒸镀更高厚度的 Cr 浮雕或者改用 Au 做浮雕来实现,下一步实验计划将开展这些方面的工作。把此光栅用于正在建设的上海光源干涉光刻实验站进行干涉光刻,可以非常经济、高效地制作出周期为 50 nm 或 25 nm 的光栅结构。

- [1] Kim S O, Solak H H, Stoykovich M P, Ferrier N J, Pablo J J, Nealey P F 2003 *Nature* **424** 411
- [2] Wallace J, Cheng Y C, Isoyan A, Leonard Q, Fisher M, Green M, Bisognano J, Nealey P, Cerrina F 2007 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **582** 254
- [3] Ekinci Y, Solak H H, Padeste C, Gobrecht J, Stoykovich M P, Nealey P F 2007 *Microelectronic Engineering* **84** 700
- [4] Solak H H, David C, Gobrecht J, Golovkina V, Cerrina F, Kim S O, Nealey P F 2003 *Microelectronic Engineering* **67-68** 56
- [5] Xu X D, Hong Y L, Tian Y C, Huo T L, Zhou H J, Tao X M, Jiang S P, Fu S J 1999 *SPIE* **3766** 380
- [6] Kley E B, Parriaux O 1996 *SPIE* **2783** 146
- [7] Chang C H, Heilmann R K, Fleming R C, Carter J, Murphy E, Schattenburg M L, Bailey T C, Ekerdt J G, Frankel R D, Voisin R 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 2755
- [8] Bloomstein T M, Marchant M F, Deneault S, Hardy D E, Rothschild M 2006 *Optics Express* **14** 6434
- [9] Sailaja S, Arora V, Kumbhare S R, Naik P A, Gupta P D 1998 *Optics and Laser Technology* **30** 407
- [10] Ruggles L E, Cuneo M E, Porter J L, Wenger D F, Simpson W W 2001 *Review of Scientific Instruments* **72** 1218
- [11] Broers A N, Hoole A C F, Ryan J M 1996 *Microelectronic Engineering* **32** 131
- [12] Moharam M G, Pommet D A, Grann E B, Gay-lord T K 1995 *J. Opt. Soc. Am. A* **12** 1077
- [13] Peng S, Morris G M 1995 *J. Opt. Soc. Am. A* **12** 1087
- [14] Hambach D, Schneider G, Gullikson E M 2001 *Opt. Lett.* **26** 1200
- [15] Zhou C H, Wang L, Nie Y, Wang Z H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 68 (in Chinese) [周传宏、王磊、聂娅、王植恒 2002 物理学报 **51** 68]
- [16] Liu M M, Zhang G P, Zou M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4608 (in Chinese) [刘敏敏、张国平、邹明 2006 物理学报 **55** 4608]
- [17] Maystre D, Petit R 1972 *Opt. Commun.* **5** 90
- [18] Whitman G M, Leskiw D M, Schwering F 1980 *J. Opt. Soc. Am.* **70** 1495
- [19] Desanto J A 1981 *Radio Sci.* **16** 1315
- [20] Petit R, Cadillac M 1983 *J. Opt. Soc. Am.* **73** 963
- [21] Li L F 1996 *J. Opt. Soc. Am. A* **13** 1870

The design , fabrication and performance of a large area 10000 line/mm metal transmission diffraction gratings for soft X-ray *

Zhu Wei-Zhong¹⁾ Wu Yan-Qing¹⁾ Guo Zhi¹⁾ Zhu Xiao-Li²⁾ Ma Jie²⁾ Xie Chang-Qing²⁾
Shi Pei-Xiong³⁾ Zhou Hong-Jun⁴⁾ Huo Tong-Lin⁴⁾ Tai Ren-Zhong^{1)†} Xu Hong-Jie^{1)‡}

1) *Shanghai Institute of Applied Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)*

2) *Institute of Microelectronics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100029 , China)*

3) *Technical University of Denmark , Copenhagen 2800 , Denmark)*

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

(Received 25 February 2008 ; revised manuscript received 21 April 2008)

Abstract

Based on the rigorous coupled-wave analysis , the optimized design for a transmission two-gratings mask for 13.4 nm soft X-ray interference lithography has been accomplished. Then a large area transmission gratings was successfully fabricated by electron beam lithography (EBL) , which has an area of 1.5 mm × 1.5 mm , ruling period of 100 nm , Cr relief thickness of 50 nm , gap/period of 0.6 , and Si₃N₄ substrate thickness of 100 nm. Based on the quantitative estimation of the measurement data , the first and second order diffraction efficiencies were determined as 4.41 % and 0.49 % , respectively , in good agreement with the numerical simulation results. Through comparison between the measurement and the numerical simulation results , it was shown that the relief is entirely vertical and the gap/period was well controlled. This two-grating mask will be used installed on the soft X-ray interference lithography endstation at Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF). With its 1st and 2nd order diffraction , 50 nm period and 25 nm period gratings can be cost-effectively fabricated , respectively.

Keywords : soft X-ray metal transmission grating , rigorous coupled-wave analysis , diffraction efficiency , soft X-ray interference lithography

PACC : 4280F

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB935302) and the National High Technology Research and Development Program for Advanced Materials of China (Grant No. 2006AA03Z355).

† Corresponding author. E-mail : tairenzhong@sinap.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail : xuhongjie@sinap.ac.cn