中国光学（中英文） Chinese Optics 核心期刊

小闪耀角单晶硅光栅结构参数优化及制备工艺

徐昊宇 姜岩秀 陈星硕 王瑞鹏 张靖 巴音贺希格

Optimization of structural parameters and fabrication of monocrystalline silicon gratings with small blazed angle

XU Hao-yu, JIANG Yan-xiu, CHEN Xing-shuo, WANG Rui-peng, ZHANG Jing, Bayanheshig

引用本文:
徐昊宇, 姜岩秀, 陈星硕, 王瑞鹏, 张靖, 巴音贺希格. 小闪耀角单晶硅光栅结构参数优化及制备工艺[J]. 中国光学, 2024, 17(5): 1139–1149. doi: 10.37188/CO.2023–0056
XU Hao-yu, JIANG Yan-xiu, CHEN Xing-shuo, WANG Rui-peng, ZHANG Jing, Bayanheshig. Optimization of structural parameters and fabrication of monocrystalline silicon gratings with small blazed angle[J]. *Chinese Optics*, 2024, 17(5): 1139-1149. doi: 10.37188/CO.2023-0056

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CO.2023–0056

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于电荷转移的钙钛矿单晶和多晶材料表面增强拉曼散射研究

Charge transfer induced surface enhanced Raman scattering of single crystal and polycrystal perovskites

中国光学（中英文）. 2019, 12(5): 952 https://doi.org/10.3788/CO.20191205.0952

近红外光热转换纳米晶研究进展

Research progress of near–infrared photothermal conversion nanocrystals

中国光学（中英文）. 2017, 10(5): 541 https://doi.org/10.3788/CO.20171005.0541

基于中阶梯光栅的波长定标方法研究

Spectral calibration based on echelle

中国光学（中英文）. 2017, 10(3): 376 https://doi.org/10.3788/CO.20171003.0376

紫外增强硅基成像探测器进展

Silicon–based ultraviolet photodetection: progress and prospects

中国光学（中英文）. 2019, 12(1): 19 https://doi.org/10.3788/CO.20191201.0019

复合Ag/SiO_2正弦光栅基底SERS特性分析

SERS characteristics analysis of composite Ag/SiO_2 sinusoidal grating

中国光学（中英文）. 2019, 12(1): 59 https://doi.org/10.3788/CO.20191201.0059

电铸金属光栅中金属沉积过程的在线监测

In–situ monitoring of metal depositing in the fabrication of metallic grating

中国光学（中英文）. 2019, 12(3): 606 https://doi.org/10.3788/CO.20191203.0606

文章编号　2097-1842(2024)05-1139-11

小闪耀角单晶硅光栅结构参数优化及制备工艺

徐昊宇[1,2], 姜岩秀[1*], 陈星硕[1,2], 王瑞鹏[1,2], 张　靖[1,2], 巴音贺希格[1*]
（1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033；
2. 中国科学院大学, 北京 100049）

摘要: 本文开展了对单晶硅小闪耀角光栅的各向异性湿法刻蚀制备工艺研究, 制备了适用于软 X 射线中波波段的闪耀光栅, 以满足国家同步辐射光源的需要。首先, 基于严格耦合波法对小闪耀角光栅进行了结构参数优化及工艺容差分析。在晶向对准过程中, 先通过环形预刻蚀确定硅片晶向, 再基于倍频调整法实现光栅掩模与单晶硅<111>晶向的对准。研究了光刻胶灰化技术及活性剂对光栅槽形质量的影响, 并通过单晶硅各向异性湿法刻蚀工艺成功制备了接近于理想锯齿槽形的闪耀光栅。实验结果证明: 所制备光栅闪耀角为 1°, 刻线密度为 1 200 gr/mm, 闪耀面均方根粗糙度在 0.5 nm 以内。此方法可以应用于软 X 射线中波波段闪耀光栅的制作, 在获得较高衍射效率的同时可以大大减少制作难度及成本。

关　键　词: 闪耀光栅; 单晶硅; 晶向对准; 湿法刻蚀
中图分类号: TP394.1;TH691.9　　**文献标志码:** A　　**doi:** 10.37188/CO.2023-0056

Optimization of structural parameters and fabrication of monocrystalline silicon gratings with small blazed angle

XU Hao-yu[1,2], JIANG Yan-xiu[1*], CHEN Xing-shuo[1,2], WANG Rui-peng[1,2], ZHANG Jing[1,2], Bayanheshig[1*]
(1. *Changchun Institute of Optics*, *Fine Mechanics and Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Changchun* 130033, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049, *China*)
* *Corresponding author*, *E-mail*: *jiangyanxiup*@163.*com*; *bayin*888@*sina.com*

Abstract: In order to meet the requirements of the national synchrotron radiation source, the anisotropic wet-etching technology of monocrystalline silicon grating with small blazed angle is studied, and the blazed grat-

收稿日期: 2023-03-29; **修订日期:** 2023-05-08
基金项目: 国家自然科学基金项目(No. U21A20509); 中国科学院关键核心技术攻关项目(No. 20200602051ZP); 吉林省自然科学基金项目(No. 20210101139JC); 中国科学院科学仪器设备开发项目 (No. YJKYYQ20200003); 中国科学院青年创新促进会项目(No. 2022218)
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. U21A20509); Key Core Technology Research Project of Chinese Academy of Sciences (No. 20200602051ZP); Natural Science Foundation of Jilin Province (No. 20210101139JC); Scientific Instrument and Equipment Development Project of Chinese Academy of Sciences (No. YJKYYQ20200003); Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences (No. 2022218)

ing suitable for the medium wave soft X-ray band is prepared. Based on the rigorously coupled wave theory, the structural parameters and process tolerance of the small blazed angle grating are designed. In the crystal alignment process, the crystal orientation of the silicon wafer is determined by ring-preetching, and then the grating mask is aligned with the crystal direction of monocrystalline silicon <111> based on the frequency doubling adjustment method. At the same time, the effect of the photoresist ashing technique and the active agent on the groove quality of the grating is investigated, and the scintillating gratings close to the ideal saw-tooth groove shape are successfully prepared by the monocrystalline silicon anisotropic wet etching process. The experimental results show that the blazed angle of the prepared grating is 1°, the linear density is 1 200 gr/mm, and the root mean square roughness of the blazed surface is less than 0.5 nm. This method can be applied to the fabrication of the medium wave soft X-ray blazed grating, which can greatly reduce the difficulty and cost of fabrication while achieving high diffraction efficiency.

Key words: blazed grating; monocrystalline silicon; crystalline alignment; wet etching

1 引 言

同步辐射作为一种光源，本身具有频谱范围广、亮度高、强度大、偏振性和方向性好等优势，广泛用于物理、化学、生命科学、医学等各个交叉学科领域[1-3]。在使用同步辐射光时，需要用单色仪进行单色化处理。光栅作为单色仪的核心元件，是保证同步辐射能够正常稳定运行的关键[4]。其中，软 X 射线波段同步辐射可用于微观物质结构检测[5]、生物组织成像[6] 等多个研究领域，而我国相关大科学装置的立项建设，迫切需要实现小闪耀角镀金光栅等关键核心元器件制备技术和工艺的自主可控。

利用光栅刻划机[7-9] 制备闪耀光栅时，刻划刀具对被刻金属膜层挤压后存在弹塑性形变，抬刀后光栅槽形的闪耀面会发生一定程度的反弹现象，且光栅杂散光较高，不适于制作小闪耀角短波光栅。采用全息离子束刻蚀技术制备闪耀光栅时，由于离子源发出的离子束存在散射角，无法用于小闪耀角光栅的制备[10-12]。近些年，国内先后有人展开采用单晶硅湿法刻蚀技术制备闪耀光栅的研究。其工作原理是利用单晶硅不同晶面在刻蚀液中刻蚀速率的差异来获得所需的设计槽形，光栅闪耀角取决于晶体的切割角度，理论上讲只要改变晶体本身的切割角度，即可获得任意闪耀角度的光栅[13-14]。例如，聂秋玉等在相对于(111)晶面存在切偏角的硅基上，设计并制作了周期为 4 μm，波长范围为 800~1 800 nm，闪耀角为 8°的近红外闪耀光栅，1 394 nm 处峰值衍射效率为 70%[15]。焦庆斌等通过建立超声强化固液传质动力学模型对抑制表面粗糙度进行研究，并结合湿法刻蚀工艺制作出闪耀角为 63.4°，刻线密度为 53.5 gr/mm 的可见波段单晶硅中阶梯光栅，光栅表面粗糙度在 1 nm 以内[16]。盛斌等利用天然氧化层作为单晶硅各向异性湿法刻蚀的掩模，并控制光刻胶掩模占宽比，制作出闪耀角为 5°，刻线密度为 1 200 gr/mm 的真空紫外闪耀光栅，在 115~140 nm 波长范围内衍射效率可达 40% 以上[17]。总体而言，国内大部分研究都是针对较大周期(刻线密度较低)、较大闪耀角、较长波长单晶硅光栅制备的，采用单晶硅湿法刻蚀技术制备闪耀角接近 1°或 1°以下小闪耀角光栅的工作未见文献报道。国际上，Voronov D L 等制备出周期为 5 μm，闪耀角为 0.65°的单晶硅闪耀光栅，波长范围为 10~14 nm，在入射波长为 13 nm 时，衍射效率达到 65%，应用于 ALS 同步辐射装置[18]。Mokhov D V 等制作出适用于 EUV 的闪耀光栅，闪耀角为 4°，周期为 2 μm，光栅表面均方根粗糙度为 0.21~0.58 nm[19]。可见，国外大部分研究也是针对较大周期单晶硅光栅展开的，未达到软 X 射线波段。其实从单晶硅闪耀光栅湿法刻蚀制备原理讲，只要对光栅结构参数优化以及制备工艺展开深入系统的研究和探索，解决好基准光栅与硅片晶向对准、光栅掩模与硅片晶向对准、光栅刻槽质量调控、光栅闪耀面粗糙度抑制等问

题, 是可以是制备出适于更短波长的高刻线密度掠入射单晶硅闪耀光栅的。

鉴于此, 本文拟围绕适用于波长更短的软 X 射线中波波段(3~6 nm)的小闪耀角单晶硅光栅结构参数优化及制备工艺等展开研究。主要包括 4 方面: (1)受制备工艺流程所限, 光栅栅脊处存在顶端掩模平台, 且衍射效率受偏振特性、刻线密度、闪耀角、顶端平台占宽比等多因素制约, 需进行光栅结构参数优化; (2)为获得预期的光栅槽形, 针对晶向对准过程中的预刻蚀工艺, 研究利用基准光栅与全息光栅曝光干涉场的倍频调整法, 以提高对准精度; (3)控制掩模占宽比是缩小顶端平台的前提, 拟引入光刻胶灰化工艺。在湿法刻蚀中, 需优化试剂配比抑制气泡生成, 进而减小闪耀面粗糙度; (4)研究在不使用软 X 射线光源条件下, 给出验证光栅实际衍射效率和理论设计值符合度的简易方法, 逆向验证光栅槽形制备工艺的成熟度。通过上述研究, 旨在归纳出一套在现有实验室条件下的小闪耀角单晶硅光栅制备和表征方法, 为下一步制备闪耀角更小、粗糙度更低、衍射效率更高、波段范围更宽的满足大科学装置应用需求的高刻线密度小闪耀角单晶硅光栅奠定基础。

2　光栅设计及容差分析

2.1　严格耦合波法

严格耦合波法 (Rigorous Coupled-wave Analysis, RCWA) 是一种光栅矢量计算方法。将光栅整体区域分为 3 大块, 即入射区、透射区和光栅区。入射角为 θ, 光栅周期为 T, 入射区折射率为 n_1, 透射区折射率为 n_2。光栅区的介电常数为周期函数(n 为展开级数):

$$\varepsilon(x)=\varepsilon(x+T)=\sum_n \varepsilon_n \exp(\mathrm{j}2\pi n/T) \quad . \tag{1}$$

对于 TE 偏振入射光, 即入射光电场矢量与光栅刻槽方向平行, 此时对应的入射区电场分布 E_1 和透射区电场分布 E_2 分别为:

$$E_1=\exp[-\mathrm{j}k_0 n_1(x\sin\theta+z\cos\theta)]+\sum_m R_m \exp[-\mathrm{j}(k_{xm}x-k_{1,zm}z)] \quad , \tag{2}$$

$$E_2=\sum_m T_m \exp\{-\mathrm{j}[k_{xm}x+k_{2,zm}(z-d)]\} \quad , \tag{3}$$

其中, z 为距离变量, d 为光栅槽深, k_0 为入射光在真空中的波矢, R_m 为第 m 级后向衍射归一化电场振幅, T_m 为第 m 级前向衍射归一化电场振幅, 式中 k_{xm}、$k_{1,zm}$、$k_{2,zm}$ 分别是各方向的波矢分量。

在光栅区, 利用傅立叶级数展开的空间谐波来表示电场 y 分量和磁场 x 分量为:

$$E_y=\sum_m V_{ym}(z)\exp(-\mathrm{j}k_{xm}x) \quad , \tag{4}$$

$$H_x=-\mathrm{j}\left(\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}\right)^{1/2}\sum_m U_{xm}(z)\exp(-\mathrm{j}k_{xm}x) \quad . \tag{5}$$

由于光栅区电场 y 分量和磁场 x 分量满足麦克斯韦方程组, 代入消除多余项即可得到耦合波方程组:

$$\frac{\partial V_{ym}}{\partial z}=k_0 U_{xm} \quad , \tag{6}$$

$$\frac{\partial U_{xm}}{\partial z}=\left(\frac{k_{xm}^2}{k_0}\right)V_{ym}-k_0\sum\nolimits_p \varepsilon_{(m-p)}V_{yp} \quad . \tag{7}$$

将耦合波方程组改写为矩阵形式, 求解出矩阵的本征值设为 q_i^2, 对应的本征向量为 $\boldsymbol{W}$。由 q_i 作为对角元素组成对角矩阵 $\boldsymbol{Q}$, 本征向量 $\boldsymbol{W}$ 中的元素表示为 $w_{m,i}$, 矩阵 $\boldsymbol{G}=\boldsymbol{WQ}$ 中的元素表示为 $g_{m,i}$。那么在光栅区, 电磁场空间谐波振幅可以表示为:

$$V_{ym}(z)=\sum_{i=1}^{n} w_{m,i}\{c_i^+\exp(-k_0 q_i z)+c_i^-\exp[k_0 q_i(z-d)]\} \quad , \tag{8}$$

$$U_{ym}(z)=\sum_{i=1}^{n} g_{m,i}\{-c_i^+\exp(-k_0 q_i z)+c_i^-\exp[k_0 q_i(z-d)]\} \quad . \tag{9}$$

利用电场分量和磁场分量在边界连续的特点, 根据边界条件求解, 最终得到透射系数 T 和反射系数 R。反射和透射的衍射效率分别可以表示为:

$$\eta_{R,m}=R_m R_m^* \mathrm{Re}\left(\frac{k_{1,zm}}{k_0 n_1\cos\theta}\right) \quad , \tag{10}$$

$$\eta_{T,m} = T_m T_m^* \mathrm{Re}\left(\frac{k_{2,zm}}{k_0 n_1 \cos\theta}\right) \quad . \qquad (11)$$

2.2 光栅结构设计及容差分析

本文中用于同步辐射软 X 射线波段光栅的技术指标如表 1 所示。

表 1 光栅技术指标

Tab. 1 Specification of grating

指标参数	数值
波长范围/nm	3~6
衍射级次	−1
入射状态	掠入射
衍射效率	>40%

根据湿法刻蚀制备单晶硅小闪耀角光栅的特有结构特性，结合 RCWA 针对光栅结构参数进行仿真优化计算。分别模拟在掠入射条件下（入射角为 85.35°）TE 偏振光和 TM 偏振光的衍射效率，如图 1 所示。由图 1 可以看出，TE 偏振光的衍射效率略大于 TM 偏振光，但两者的衍射效率曲线并无明显偏差。这说明入射光的偏振状态对衍射效率产生的影响很小，因此本文后续讨论中，均针对 TE 偏振光入射展开讨论。

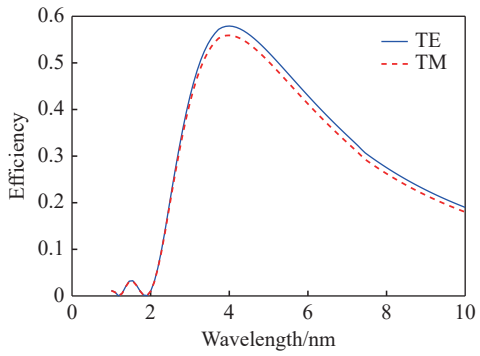

图 1 不同状态入射光随波长变化的衍射效率

Fig. 1 Diffraction efficiency of incident light as a function of wavelength under different states

考虑到光栅适用于软 X 射线波段，结合设计经验，初步设定光栅闪耀角为 1°。为了设计符合光栅工作指标的周期结构，针对不同刻线密度的闪耀光栅衍射效率进行计算。设定光栅闪耀角为 1°不变，刻线密度不同时，闪耀光栅的衍射效率变化曲线如图 2（彩图见期刊电子版）所示。由图 2 不同刻线密度光栅衍射效率曲线的对比结果可以看出，随着光栅刻线密度增加，光栅峰值衍射效率向短波方向移动。为了制备适用于 3~6 nm 软 X 射线波段的闪耀光栅，选择光栅刻线密度为 1 200 gr/mm。

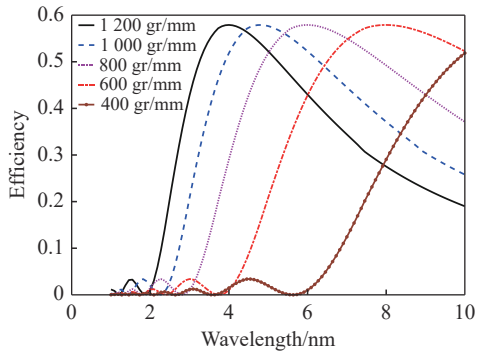

图 2 不同刻线密度光栅随波长变化的衍射效率

Fig. 2 Diffraction efficiency of gratings with different grating densities as a function of wavelength

图 3（彩图见期刊电子版）是光栅刻线密度为 1 200 gr/mm，闪耀角变化时对应的衍射效率曲线。可以看出，随着闪耀角的增大，峰值衍射效率向长波移动，且衍射效率递减，波段范围递增。对于 3~6 nm 软 X 射线波段而言，选择光栅闪耀角为 1°较为合适。

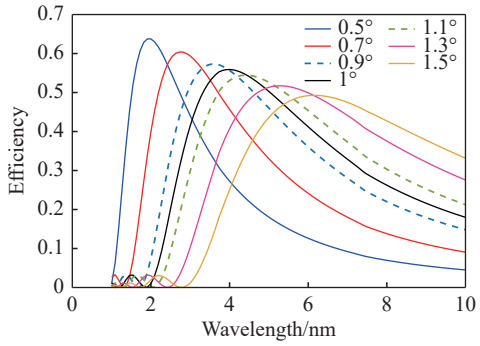

图 3 不同闪耀角光栅随波长变化的衍射效率

Fig. 3 Diffraction efficiency of gratings with different flare angles as a function of wavelength

在湿法刻蚀过程中，全息光栅掩模线条会导致顶端平台的出现，如图 4 所示。最终顶端平台也成为闪耀光栅槽形结构的一部分，其中 d' 为光栅周期，a 为顶端平台宽度，h 为平台高度，θ 为闪耀角。设顶端平台的占宽比为 $f=a/d'$。

凸起的平台会对闪耀面造成一定程度的遮挡，进而会损失一部分能量，从而降低衍射效率。当光栅闪耀角为 1°，刻线密度为 1 200 gr/mm，取

h=0 nm 时, 顶端平台占宽比对衍射效率的影响如图 5(彩图见期刊电子版)所示。可以看出, 当忽略平台高度时, 占宽比越大, 衍射效率越低。因此, 在实验制备时, 需将占宽比控制在 0.3 以内。

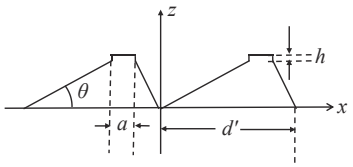

图 4　设计的光栅槽形

Fig. 4　Designed grating groove

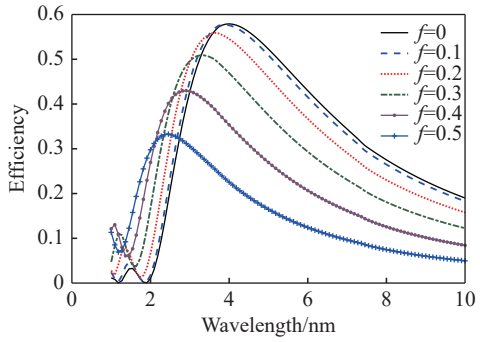

图 5　不同平台占宽比下光栅随波长变化的衍射效率

Fig. 5　Diffraction efficiency of grating with different platform ratios as a function of wavelength

当光栅闪耀角为 1°, 刻线密度为 1 200 gr/mm, 取 f=0.25 时, 顶端平台高度对衍射效率的影响规律如图 6 所示。可以看出, 当平台占宽比固定时, 平台高度越大, 衍射效率越低, 光栅峰值衍射效率向长波方向移动。

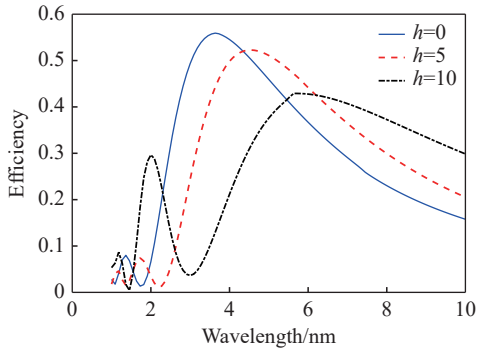

图 6　不同平台高度 h 光栅随占宽比 f 变化的衍射效率

Fig. 6　Diffraction efficiency of grating with different platform height h as a function of aspect ratio f

当占宽比 f 和平台高度 h 同时变化时, 衍射效率受二者共同制约, 如图 7(彩图见期刊电子版)所示。由图 7 可以看出, 满足衍射效率设计要求的平台占宽比参数为 0<f<0.3, 平台高度参数为 0<h<8 nm, 其余区间衍射效率较低, 不满足设计要求。

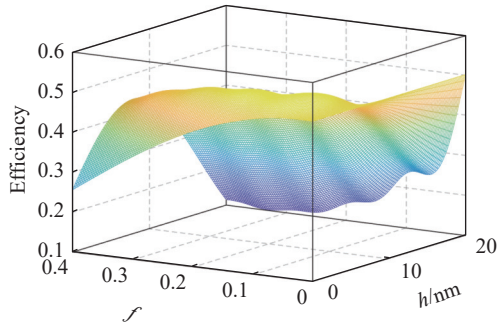

图 7　不同平台高度 h 下光栅衍射效率随占宽比 f 变化情况

Fig. 7　Diffraction efficiency of grating with different platform height h as a function of aspect ratio f

通过以上光栅参数优化及工艺容差分析, 设计适用于软 X 射线中波波段的光栅结构并针对结构参数展开优化, 最终确定所制备光栅的工艺容差范围如表 2 所示。

表 2　光栅槽形参数

Tab. 2　Grating groove parameters

槽形参数	数值
闪耀角/(°)	1±0.1
周期/nm	833
f	0<f<0.3
h/nm	0<h<8

3　光栅掩模与<111>晶向对准

湿法刻蚀制备单晶硅闪耀光栅的过程中, 光栅槽形会受到多种因素影响, 包括掩模方向和晶向误差, 刻蚀液的浓度、温度, 刻蚀时间, 掩模线条的平直度等。其中, 掩模方向和晶向的误差最为重要, 它将会造成晶格腐蚀错位, 在闪耀面上形成凸起的锯齿状结构, 直接影响光栅槽形。为了解决这一问题, 就需要光栅掩模与<111>晶向实现高精度对准。基于此, 提出一种如图 8(彩图见期刊电子版)所示的对准方法, 主要步骤包括: 晶向标定、制作与标定晶向对准的参考光栅、在全息曝光系统下制作与参考光栅对准的光刻胶掩模, 通过以上步骤就可以制备出符合要求的光刻胶掩模。

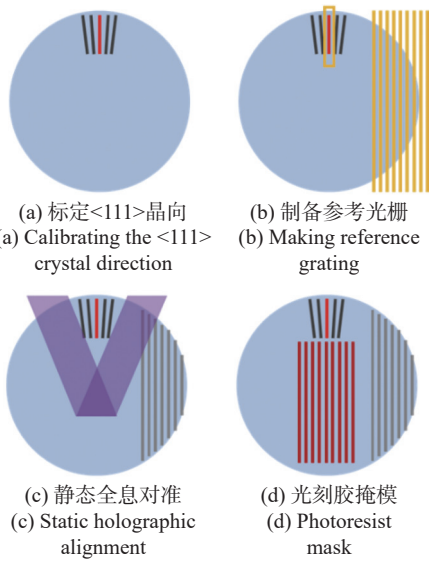

图 8　晶向对准流程图

Fig. 8　Crystal alignment flow chart

3.1　晶向标定

硅基底中的晶向方向无法通过肉眼确定，一般通过定位边的取向来确定晶向，但实际中定位边取向误差大于±0.5°。晶向取向误差大将直接导致光栅掩模方向误差大，无法制备符合需求的槽形。为了获得精密的光栅结构，需要精准标定硅片中的晶向。本文使用一种环形掩模进行预刻蚀，根据单晶硅各向异性湿法刻蚀不同晶面刻蚀速率的差异，通过显微镜观察预刻蚀后形成的刻蚀条纹表面的平整度及宽度，可以准确而快速地确定晶面方向。

用于预刻蚀的掩模图案如图 9 所示，其由呈环形分布的矩形条组成，所有矩形条大小完全一致，这些矩形条均匀分布在一个大的圆环上，其中心都位于大圆的圆心上，其长边则与这个大圆的半径方向相平行，相邻的 2 个矩形条之间的夹角为 0.03°。

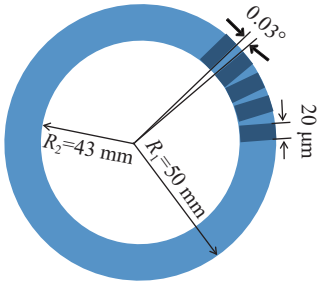

图 9　用于预刻蚀工艺的掩模图形

Fig. 9　Mask patterns for pre-etching processes

通过预刻蚀实验发现预刻蚀后的硅片在环形区域存在着几处“亮斑”，如图 10 所示。这是因为经过长时间刻蚀，环形区域中大部分光栅结构都已被破坏，只有少部分亮斑区域依然保留着完整的光栅结构，这些区域中掩模条纹的方向与(111) 晶面基本平行。

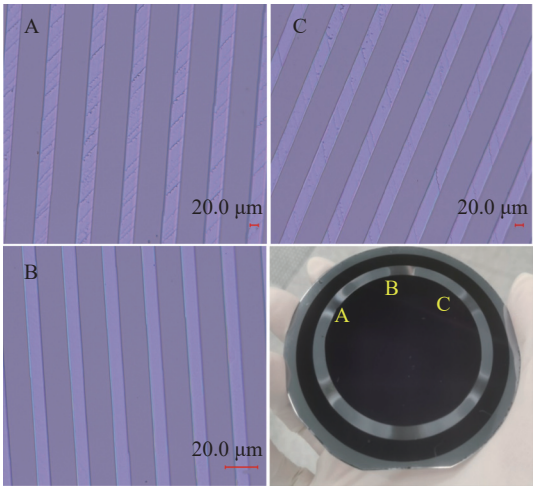

图 10　刻蚀后的硅片及其微观结构

Fig. 10　Etched silicon wafer and its microstructure

根据不同晶面之间的几何关系，可以判断出各区域分别对应$\{1\bar{1}1\}$、$\{\bar{1}11\}$与$\{111\}$，其中$\{1\bar{1}1\}$、$\{\bar{1}11\}$晶面与(100)晶面相垂直，刻蚀后会在表面形成台阶状。通过显微镜放大观察，可以看到 *A*、*C* 区域由于是侧向刻蚀，条纹表面有明显的台阶状，而 *B* 处形成的条纹整体更加平滑。因此可以确定<111>晶向的大致方向位于 *B* 处。

越靠近<111>晶向的条纹侧向刻蚀越小，刻蚀区域的硅条纹越细。通过显微镜测量 *B* 处每一条刻蚀区域的硅条纹宽度，发现最细的一条栅线的侧向刻蚀程度最低，可以认为其与<111>晶向平行。图 11 为 *B* 处各条纹宽度的测量结果，中心处编号为 54 的条纹宽度最小，可以确定其为<111>晶向。需要注意的是，当两条纹之间的夹角为 0.03°，<111>晶向正好处于两条纹角平分处时，紧邻的两条纹侧向刻蚀程度相同，宽度一致。若<111>晶向在角平分线和某一条纹中间，则经过预刻蚀后和晶向夹角最小的条纹最细，即确定为<111>晶向，此时晶向误差小于 0.015°。因此，本文中晶向最大标定误差 δ_1=±0.015°。

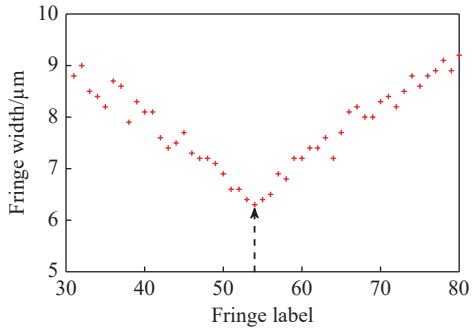

图 11　刻蚀后条纹宽度

Fig. 11　Fringe width after etching

3.2　利用标定晶向对准低刻线密度参考光栅

确定晶向后, 下一步将进行低刻线密度参考光栅和标定晶向对准。使用紫外曝光机进行曝光, 曝光过程中, 将涂覆光刻胶的硅片和具有矩形对准标识的 400 gr/mm 掩模板紧贴。通过显微镜观察, 调节硅片的摆放位置, 将标定晶向的光栅线条放置在如图 12 所示的对准矩形框中, 并且尽可能保证晶向对应的线条与矩形长边相平行, 此时就可实现掩模线条和晶向的高度对准。为了便于在后续静态全息曝光过程中观察对准情况, 用 ICP 刻蚀机对这部分光刻胶掩模进行刻蚀, 实现参考光栅掩模的图形转移, 制作出与标定晶向平行的参考光栅。

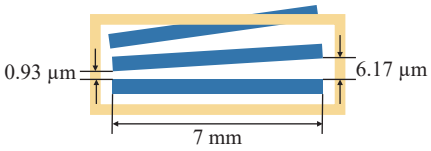

图 12　掩模板对准示意图

Fig. 12　Schematic diagram of mask alignment

但是在对准过程中, 对准线和矩形长边无法完全平行, 晶向条纹和对准边之间的夹角将会造成平行误差, 此时的平行误差 δ_2=±0.05°。

3.3　参考光栅与静态全息干涉条纹对准

为制备 1 200 gr/mm 的光栅掩模, 基于全息曝光倍频式调整方法, 实现光栅掩模和晶向的对准。干涉条纹线密度的设计值为 1 200 gr/mm, 参考光栅线密度为 400 gr/mm, 两者线密度呈倍数关系。全息光路为单反射镜式光学系统, 将带有参考光栅的硅片放置在曝光平台上, 干涉条纹和参考光栅图形发生叠加, 出现明暗相间的新条纹, 也称为莫尔条纹。由于莫尔条纹的宽度和两光栅的夹角有关, 因此在调整时观察莫尔条纹宽度即可确定参考光栅和干涉条纹的对准情况, 莫尔条纹越宽, 对准精度越高。

曝光时, 将涂敷光刻胶的基底通过夹具固定于曝光平台上, 用黑色卡纸遮挡待曝光区域, 打开激光器, 调节硅片的偏摆、旋转、俯仰方向以实现参考光栅和干涉条纹的对准。对准过程中莫尔条纹变化如图 13 所示。当莫尔条纹间距达到最大值时, 参考光栅和干涉条纹的对准完成。

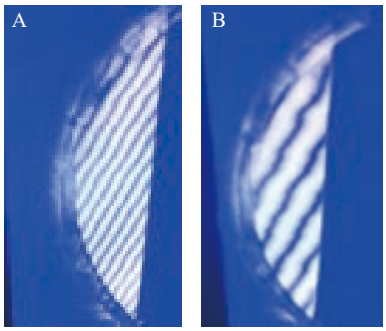

图 13　对准过程中的莫尔条纹

Fig. 13　Moire fringes during alignment process

在全息曝光过程中, 可以根据莫尔条纹计算参考光栅和干涉条纹的对准误差。测量到的莫尔条纹间距约为 12 mm, 代入式 (12) 可以得到参考光栅和干涉条纹间的对准误差。

$$\delta_3 = 2\arcsin\left(\frac{P}{2w}\right) \approx 0.008^\circ \quad , \qquad (12)$$

式中, P 代表干涉条纹和参考光栅周期两者的差值, w 代表莫尔条纹间距。

计算得到此时对准误差为 0.008°。由此可确定通过观察莫尔条纹实现参考光栅和干涉条纹的对准是可行的, 且对准精度非常高。

光栅线条与(111)晶面之间总的对准误差为 $\delta = \sqrt{\delta_1^2+\delta_2^2+\delta_3^2} = 0.053^\circ$。

4　光栅制作及结果分析

4.1　实验步骤

通过湿法刻蚀制备闪耀光栅的工艺流程如图 14(彩图见期刊电子版)所示。主要可以分为 3 步, 即基底准备(图 14(a)~14(c))、光栅掩模制作(图 14(d)~14(g))、光栅结构形成(图 14(h)~14(i))。

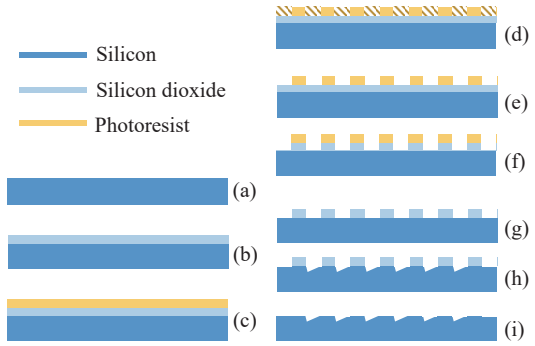

图 14 光栅制备工艺流程。(a)硅片清洁；(b)氧化层制备；(c)旋涂光刻胶；(d)对准曝光；(e) 显影；(f)光刻胶图形转移；(g)氧化层掩模制备；(h)湿法刻蚀；(i)去除表面掩模

Fig. 14 Grating preparation process. (a) Silicon wafer cleaning; (b) preparation of oxide layer; (c) spin coated photoresist; (d) alignment exposure; (e) development; (f) photoresist pattern transfer; (g) preparation of oxide mask; (h) wet etching; (i) remove the surface mask

本文采用区熔法生长了高阻值 n 型掺杂硅片(电阻率>2 000 Ω·cm)作为基底使用。其厚度为 1 mm，直径为 4 英寸，切偏角为 1°。首先，通过离子束溅射在基底表面生成一层厚度为 30 nm 的 SiO_2。接着，用酒精、丙酮、去离子水清洁预刻蚀后的硅片，并使用匀胶机在硅片表面旋涂一层 400 nm 厚的 S1805 光刻胶，最后将其放置于 120 °C 的热台上加热 2 min，进而去除光刻胶中的溶剂，增加基底与胶的附着力。

当基底温度降低到室温后，通过晶向对准制备 1 200 gr/mm 光栅掩模(具体步骤同本文第 3 节)。静态全息曝光完成后，再用 0.3% 的 NaOH 溶液进行显影。在电感耦合等离子刻蚀过程中通入 CF_3 气体刻蚀二氧化硅掩模层，实现光刻胶图形转移。用丙酮去除氧化层表面的光刻胶，获得完整的氧化层光栅掩模。

得到抗刻蚀剂掩模后，在室温下，将硅片放入质量分数为 20% 的 KOH 溶液中进行湿法刻蚀。将完成刻蚀的基底放入作为缓冲剂的含有氟化铵的氢氟酸溶液中，以去除光刻胶表面的氧化层掩模，最终完成小闪耀角单晶硅光栅制备。

4.2 工艺优化

4.2.1 控制掩模占宽比

根据第 2 节的仿真结果可知，小闪耀角光栅顶部平台会对光栅衍射特性产生较大影响。控制掩模占宽比是获取小平台的前提，因此在制作光刻胶掩模的过程中，引入光刻胶灰化工艺，进一步缩小掩模占宽比。实验中通入 O_2，利用多功能反应离子刻蚀机实现光刻胶灰化，灰化时间为 60 s。灰化前后槽形对比结果如图 15 所示。通过光刻胶灰化进行各向同性刻蚀，可以确定经过灰化后的光刻胶掩模线条明显变窄，宽度由原本的约 550 nm 缩小至约 225 nm，且光刻胶线条整体更加平滑，实现掩模占宽比控制。

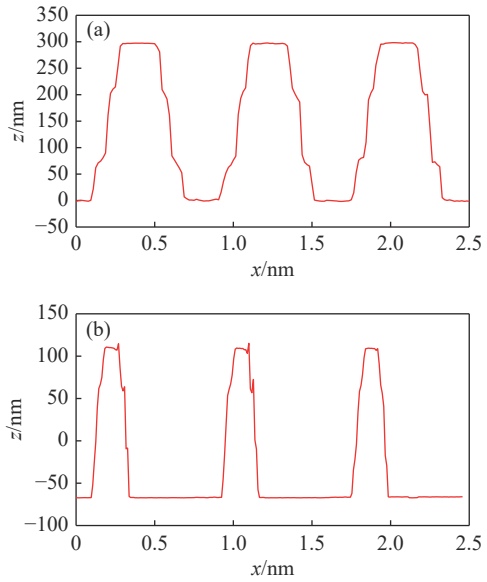

图 15 光刻胶掩模(a)灰化前与(b)灰化后掩模占宽比对比结果

Fig. 15 Comparison results of mask expansion ratio for photoresist mask (a) before and (b) after ashing

4.2.2 抑制闪耀面粗糙度

由于刻蚀过程中的氢气泡附着现象，导致闪耀面粗糙度较大，而光栅闪耀面的粗糙度会导致入射光散射形成杂散光，从而影响光栅衍射效率。为获得低粗糙度的光栅闪耀面，本文针对添加活性剂与不添加活性剂的 KOH 溶液刻蚀情况进行对比实验。在不同光栅闪耀面上截取约 700 nm×200 nm 区域进行检测，测试结果如图 16(彩图见期刊电子版)所示。可以看出未添加活性剂刻蚀后的光栅粗糙度较大，表面最大粗糙度 R_{max} 为 20 nm 以上，而在 KOH 湿法刻蚀中加入异丙醇活性剂可以让产生的氢气泡迅速脱离，进而降低光栅表面粗糙度，最终制备光栅闪耀面的最大粗糙度 R_{max} 在 1 nm 以内。

在所制备光栅闪耀面上进行随机截图测量，

读取原子力显微镜(AFM)测试结果中的 *R*q(均方根粗糙度)作为粗糙度数据。表 3 为光栅表面 10 个测量面粗糙度统计结果, 可以看出光栅表面均方根粗糙度在 0.436 nm 以内。

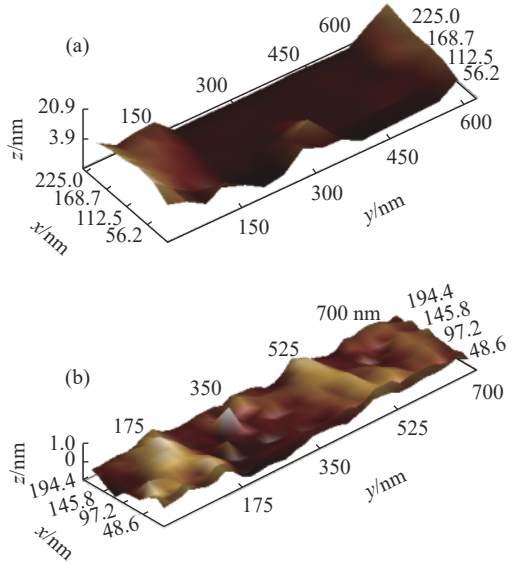

图 16　(a) 未添加及 (b) 添加异丙醇活性剂的光栅表面粗糙度对比结果

Fig. 16　Comparison results of grating surface roughness (a) before and (b) after using isopropanol

表 3　AFM 粗糙度测量结果

Tab. 3　AFM roughness measurement results (Unit: nm)

测量点	*R*q
1	0.287
2	0.436
3	0.365
4	0.253
5	0.220
6	0.379
7	0.409
8	0.293
9	0.333
10	0.400
平均值	0.3375

4.2.3　光栅槽形检测

采用湿法刻蚀制备光栅, 并结合光刻胶灰化等工艺, 成功制备了刻线密度为 1 200 gr/mm 的小闪耀角光栅, AFM 测试结果如图 17 所示。

使用 AFM 测量了顶部平台槽深和闪耀角, 结果如表 4 所示。多次测量取平均值, 确定光栅闪耀角为 0.998°, 考虑到 AFM 系统测量误差为 0.02°, 故闪耀角误差范围小于 0.021 2°。该条件下得到的光栅顶部平台占宽比约为 0.209, 满足最初光栅设计要求。

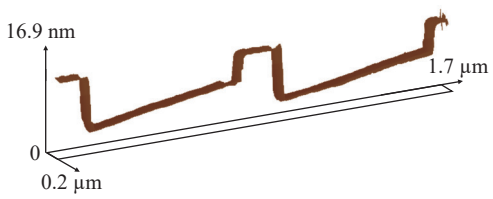

图 17　闪耀光栅 AFM 图样

Fig. 17　AFM test pattern of prepared blazed grating

表 4　闪耀角测量结果

Tab. 4　Blazed angle measurement results

测量点	闪耀角
1	0.969°
2	1.023°
3	0.974°
4	1.015°
5	1.009°
平均值	0.998°

利用 AFM 测量光栅槽形, 得到顶端平台高度约为 6 nm。为方便计算, 截取单一周期槽形展开分析, 图 18 是设计光栅槽形和制作光栅槽形的对比图。可见, 制作出的光栅槽形和设计槽形几乎重合, 制作光栅闪耀面整体相对平滑, 局部存在小程度的凸起, 整体符合预期设计要求。

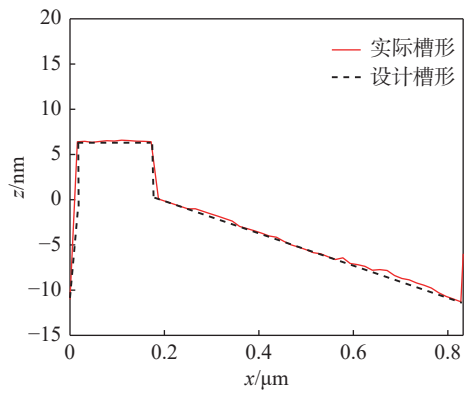

图 18　实际槽型和设计槽形对比

Fig. 18　Comparison of actual groove shape and designed groove shape

受衍射效率测试条件的限制, 采用一种无光源方法计算制备光栅的衍射效率。首先, 利用 AFM

测量光栅微观结构，读取光栅横截面对应的坐标值；然后，根据坐标值拟合出对应的槽形函数；最后，利用拟合槽形函数计算实际光栅衍射效率。图 19 为利用实际制备光栅拟合出的衍射效率与理想槽形的衍射效率对比图。可以看到两者几乎重合，符合最初设计要求。光栅样品在 3.1~5.9 nm 波长处，衍射效率达到 40%，基本符合设计要求。

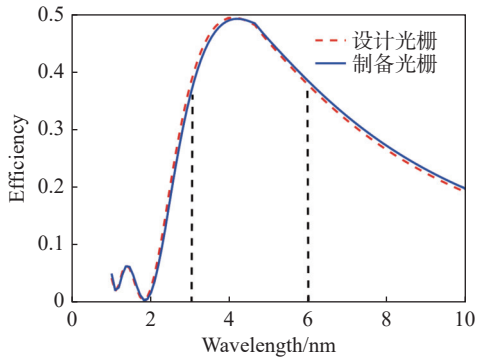

图 19 设计光栅与制备光栅的衍射效率对比

Fig. 19 Comparison results of diffraction efficiencies for designed grating and fabricated grating

5 结 论

本文提出一种软 X 射线中波段小闪耀角单晶硅光栅的设计及制备方法。基于 RCWA 优化设计光栅结构参数，并仿真分析其衍射特性，之后，针对湿法刻蚀工艺特有的平台宽度及高度对衍射效率的影响展开了计算和分析。在光栅制备过程中，采用环形预刻蚀法实现了在切偏 1°的单晶硅表面上<111>晶向的精准标定以及低刻线密度掩模与晶向对准。基于刻线密度倍频调整法在静态全息曝光光路中实现了曝光条纹方向与参考光栅方向的对准，对准精度达 0.053°。另外，通过光刻胶灰化、添加活性剂等方式对工艺进行优化改进，提高了光栅制备质量。在光栅槽形调控方面，以光栅槽形实测数据拟合槽形函数，并通过对比衍射效率曲线，逆向验证实际槽形与设计槽形的符合程度。这是光栅制备工艺探索中，无需光源获知衍射效率的简易方法。最终，制备出刻线密度为 1 200 gr/mm，闪耀角为 0.998°，顶端平台占宽比为 0.209，平台高度为 6 nm，闪耀面均方根粗糙度小于 0.5 nm，波长范围为 3.1~5.9 nm，衍射效率为 40% 的软 X 射线单晶硅闪耀光栅。研究表明，采用本文方法和工艺制备高刻线密度、小闪耀角软 X 射线波段单晶硅光栅具有可行性，进一步优化后可以推广至更小闪耀角、更短波长、更宽波段单晶硅光栅的制备。

参考文献：

[1] 焦毅，潘卫民. 高能同步辐射光源[J]. 强激光与粒子束，2022，34(10)：104002.
JIAO Y, PAN W M. High energy photon source[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2022, 34(10): 104002. (in Chinese)

[2] JIN S SH, ZHAO Y K, SUN B G, *et al*.. Design of an interference system for measuring the transverse beam size in HLS-II[J]. *International Journal of Optomechatronics*, 2022, 16(1): 18-28.

[3] JOSIFOVSKA N, ANDJELIC S, LUMI X, *et al*. . Synchrotron-based FTIR microspectroscopy of human primary retinal pigmented epithelial cells as a model for age-related macular degeneration[J]. *Acta Ophthalmologica*, 2022, 100(S275).

[4] NALETTO G, TONDELLO G, CIMINO R. Design of a high-flux low-energy synchrotron radiation monochromator[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*: *Accelerators*, *Spectrometers*, *Detectors and Associated Equipment*, 2006, 556(1): 371-378.

[5] ALEXANDER J, BANERJEE N, VAN LOON L. Application of synchrotron radiation X-ray diffraction (SR-XRD) and electron probe microanalysis to understanding gold mineralization at the vertigo target, White Gold District, west-Central Yukon Territory, Canada[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2020, 26(S2): 994-997.

[6] WADDINGHAM M T, TSUCHIMOCHI H, SONOBE T, *et al*.. Using synchrotron radiation imaging techniques to elucidate the actions of hexarelin in the heart of small animal models[J]. *Frontiers in Physiology*, 2022, 12: 766818.

[7] 张宝庆，于硕，吉日嘎兰图，等. 铝膜层数对机械刻划光栅塑性成槽过程的影响[J]. 塑性工程学报，2021，28(10)：141-147.
ZHANG B Q, YU SH, JIRIGALANTU, *et al*.. Effect of aluminum film layer number on plastic grooving process of mechanical grating ruling[J]. *Journal of Plasticity Engineering*, 2021, 28(10): 141-147. (in Chinese)

[8] JIRIGALANTU, LI X T, ZHANG SH W, *et al*.. Ruling of echelles and gratings with a diamond tool by the torque

equilibrium method[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(28): 8082-8088.

[9] MAMUN M A A, CADUSCH P J, KATKUS T, *et al*.. Quantifying end-face quality of cleaved fibers: femtosecond laser versus mechanical scribing[J]. *Optics and Laser Technology*, 2021, 141: 107111.

[10] 王琼, 沈晨, 谭鑫, 等. 摆动刻蚀法制作高衍射效率凸面闪耀光栅[J]. 强激光与粒子束, 2019, 31(6): 061001.
WANG Q, SHEN CH, TAN X, *et al*.. Fabrication of high-efficiency convex blazed gratings by swing ion beam etching[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2019, 31(6): 061001. (in Chinese)

[11] ZHANG K D, LI H SH, ZHANG CH, *et al*.. Effect of ion beam etching on the tribological performance of laser textured Co-Cr-Mo alloy[J]. *Optics & Laser Technology*, 2023, 160: 109097.

[12] SHEN CH, TAN X, JIAO Q B, *et al*.. Convex blazed grating of high diffraction efficiency fabricated by swing ion-beam etching method[J]. *Optics express*, 2018, 26(19): 25381-25398.

[13] 杨子江, 潘俏, 朱嘉诚, 等. 紫外光刻-湿法刻蚀硅中阶梯光栅的研制[J]. 光学学报, 2023, 43(13): 1305001.
YANG Z J, PAN Q, ZHU J CH, *et al*.. Fabrication of silicon echelle grating by ultraviolet lithography combined with wet etching[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(13): 1305001. (in Chinese)

[14] GAO J, CHEN P, WU L, *et al*.. A review on fabrication of blazed gratings[J]. *Journal of Physics D:Applied Physics*, 2021, 54(31): 313001.

[15] 聂秋玉. 基于偏晶向 (111) 硅基的 MOEMS 扫描光栅微镜关键技术研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
NIE Q Y. *Research on key technologies of MOEMS scanning grating mirror based on tilted (111) silicon wafer*[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017. (in Chinese)

[16] JIAO Q B, ZHU CH L, TAN X, *et al*.. The effect of ultrasonic vibration and surfactant additive on fabrication of 53.5 gr/mm silicon echelle grating with low surface roughness in alkaline KOH solution[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 40: 937-943.

[17] SHENG B, XU X D, LIU Y, *et al*.. Vacuum-ultraviolet blazed silicon grating anisotropically etched by native-oxide mask[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(8): 1147-1149.

[18] VORONOV D L, LUM P, NAULLEAU P, *et al*.. X-ray diffraction gratings: precise control of ultra-low blaze angle via anisotropic wet etching[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109: 043112.

[19] MOKHOV D V, BEREZOVSKAYA T N, SHUBINA K Y, *et al*.. Optimization of triangular-profiled Si-grating fabrication technology for EUV and SXR applications[J]. *Technical Physics*, 2022, 67(8): 1009-1014.

作者简介：

姜岩秀(1987—), 女, 吉林舒兰人, 博士, 副研究员, 2015 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位, 主要从事变栅距全息光栅设计与制作技术研究。E-mail: jiangyanxiup@163.com

巴音贺希格(1962—), 男, 内蒙古鄂尔多斯人, 博士, 研究员, 博士生导师, 2004 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位, 主要从事光栅理论、光栅制作技术及光谱技术的研究。 E-mail: bayin888@sina.com