

文章编号 1004-924X(2017)11-2817-06

## 聚甲基丙烯酸甲酯材质硬 X 射线 组合 Kinoform 透镜的制作

刘 静, 伊福廷, 盛伟繁, 常广才, 张伟伟\*  
(中国科学院 高能物理研究所, 北京 100049)

**摘要:**为提高硬 X 射线聚焦元件的聚焦性能,利用 LIGA(Lithographie, Galvanoformung, Abformung)技术,制备了深度为 60  $\mu\text{m}$  的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材质硬 X 射线组合 Kinoform 透镜(CKL),并获得了良好的面形。制备的 CKL 以宽度为几个微米的细窄线条为主要结构,包括曲面和直角面形,线条最窄宽度为 2  $\mu\text{m}$ 。为保证 CKL 良好的曲面及直角结构,样品制备分为三部分:过渡掩模板的制备,LIGA 掩模板的制备,以及最终样品的硬 X 射线曝光制备。在 LIGA 掩模板制备过程中,采用制备有纳米柱阵列的硅衬底有效解决了光刻胶脱胶的问题。在最终样品制备过程中,选用分子量较高的 PMMA 片作衬底,提高了 PMMA 刚度,有效缓解了细窄线条的倒塌黏连问题,保证了 CKL 的良好面形。在北京同步辐射光源(BSRF)成像站测试了 CKL 透镜的性能,结果显示其对于 8 keV 的 X 射线,聚焦焦斑的半高全宽(FWHM)为 440 nm。

**关键词:**Kinoform 镜;X 射线聚焦透镜;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA);LIGA 技术

**中图分类号:**O434.19;TN305.7 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20172511.2817

## Fabrication of PMMA hard X-ray compound Kinoform lenses

LIU Jing, YI Fu-ting, SHENG Wei-fan, CHANG Guang-cai, ZHANG Wei-wei\*

(*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

\* *Corresponding author, E-mail: zhangww@ihep.ac.cn*

**Abstract:** To improve the focusing performance of hard X-ray focusing elements, a hard X-ray Compound Kinoform Lens (CKL) based on Polymethyl methacrylate (PMMA) with a depth of 60  $\mu\text{m}$  is fabricated by LIGA (Lithographie, Galvanoformung, Abformung) technology, and its excellent morphology is obtained. The main structure of CKL is a narrow pattern with a few micron widths, including the curve and the rectangular surfaces, and the width of the narrowest pattern is only 2  $\mu\text{m}$ . The fabrication of the CKL is divided into three parts to ensure its excellent morphology: the transitional mask preparation, LIGA mask preparation, and hard X-ray exposure to get the final samples. The nanopillar arrays on silicon substrate are used to solve the falling-off problem of the photoresist during the LIGA mask preparation. Then the PMMA sample with a high molecular weight is selected as the substrate to improve the rigidity of the PMMA and to relieve the adhesion and collapse of the narrow pattern in the final sample preparation. The focusing performance of CKL is tested at X-ray microscope beam-line of Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF). The

收稿日期:2017-03-22;修订日期:2017-04-27.

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(No. 11605226;No. 11305202)

experiment result for an 8 keV X-ray at transmission shows its full-width-at-half-maximum (FWHM) peak size for focusing spot is 440 nm.

**Key words:** Kinoform lens; x-ray focusing lens; LIGA technology; Polymethyl Methacrylate(PMMA)

## 1 引言

X 射线作为一种重要的物质结构表征工具,在材料结构和动力学、地球物理、环境科学和蛋白质晶体学等众多科学研究领域中有着广泛的应用前景<sup>[1]</sup>。具备强大穿透能力的硬 X 射线可以在三维空间尺度上研究材料内部的结构,更小的聚焦光束代表着更高的空间分辨能力,对材料的微观结构表征能力也更强大。因此,硬 X 射线聚焦元件层出不穷,如反射式的 K-B 镜<sup>[2]</sup>、衍射式多层膜劳埃透镜<sup>[3]</sup>、衍射式的波带片<sup>[4]</sup>、折射透镜<sup>[5]</sup>等。这几种透镜在理论上都可以将硬 X 射线聚焦到几个纳米,但由于制备工艺的限制,实际的聚焦效果都和理论设计有较大的差距。

折射透镜是一种基于 X 射线折射原理的光学聚焦元件,X 射线折射透镜有许多优点,如不需要折转光路,高温稳定性好且易冷却,结构简单紧凑,对透镜表面粗糙度要求低等。X 射线复合折射透镜由多个完全相同或者孔径匹配的凹透镜组合而成,其设计和定位相对简单,从而得到了广泛应用<sup>[6]</sup>。为了减少吸收和增大有效数值孔径,人们提出在保留聚焦所需面形的基础上将构成透镜材料中提供  $2\pi$  整数倍相位差的部分去掉,形成了所谓的 Kinoform 面形<sup>[7]</sup>。在理论计算方面,完美的 Kinoform 透镜能将硬 X 射线聚焦到 20 nm 以下<sup>[8]</sup>,但由于制备工艺的限制透镜性能大打折扣。

LIGA 工艺是一种基于 X 射线光刻技术的 MEMS 加工技术,LIGA 技术能够制造出高宽比达到 100、厚度大于  $500\ \mu\text{m}$ 、结构侧壁光滑且平行度偏差在亚微米范围内的三维立体结构,这是其它微加工技术无法实现的。PMMA 是 LIGA 技术常规的衬底材料,加工方便。同时,PMMA 材料对硬 X 射线的折射作用较大而吸收很小,PMMA 材质对能量为  $5\sim 50\ \text{keV}$  的硬 X 射线的折射吸收比仅次于铍和金刚石,但成本又远远低于以上两种材质,因此用 LIGA 技术制备 PMMA 材质的大高宽比硬 X 射线聚焦透镜有显著优势。

早在 2004 年,Nazmov 等人在 ANKA 光源上用 LIGA 技术制作了 PMMA 及 SU-8 材质的 Kinoform 透镜,它将  $55\ \text{keV}$  的 X 射线聚焦到  $8.1\ \mu\text{m}$ <sup>[9]</sup>。在国内,梁静秋研究员曾与本课题组合作,设计并制备了 PMMA 材质的传统 X 射线组合折射透镜,但没有对其聚焦性能进行报道<sup>[10]</sup>。2015 年,肖体乔研究员课题组发表了关于硬 X 射线 Kinoform 透镜聚焦性能理论优化的文章,但目前未见到相关器件制备及测试性能报道<sup>[11]</sup>。

本文利用 LIGA 技术完成了 PMMA 材质硬 X 射线组合 Kinoform 透镜(Compound Kinoform Lens,CKL)的制备工作,在北京同步辐射光源 LIGA 和光刻站完成样品的制备,在北京同步辐射光源成像站完成样品的测试。

## 2 制备工艺

在本研究中,CKL 是为聚焦能量为  $8\ \text{keV}$  的 X 射线设计的,透镜聚焦口径为  $80\ \mu\text{m}$ ,透镜全长为  $9.4\ \text{mm}$ 。透镜的主体为细长线条结构,线条肩膀处存在直角结构,线条的整体宽度为  $2\sim 5\ \mu\text{m}$ ,如图 1 所示。CKL 的面形决定了透镜的性能,为了保证 CKL 良好的面形特征,分别制备了过渡掩膜版( $1.2\ \mu\text{m}$  的金图形)、LIGA 掩膜版( $13\ \mu\text{m}$  厚的金图形),最后用硬 X 射线曝光制备得到最终样品。通过逐渐增加掩膜版的厚度来保证 CKL 最终的形貌及聚焦性能。

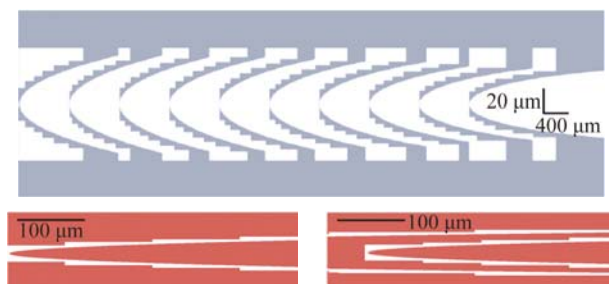


图 1 CKL 设计示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Compound Kinoform Lenses(CKL)

### 2.1 过渡掩膜版的制备

过渡掩膜版是用于能量为 1~2 keV 的 X 射线曝光的掩膜版,要求金图形的厚度大于 1.2  $\mu\text{m}$ 。这里选用的衬底为电阻率大于 5 000  $\Omega \cdot \text{cm}$  的 2 寸单面抛光硅片,具体的制作步骤由图 2 所示:(1)在抛光硅片表面用真空热蒸发的方式制备 10 nm 厚的铬金种子层,在铬金层表面旋涂 1.3  $\mu\text{m}$  厚的光刻胶(AZ4620);(2)采用紫外光刻技术制备光刻胶图形,厚度为 1.3  $\mu\text{m}$ ; (3)电镀制备 1.2  $\mu\text{m}$  厚金图形,电镀速率约为 400 nm/h;(4)用去胶液浸泡样品,去除光刻胶;(5)为提高掩膜的对比度,用双离子束刻蚀技术去除底金;(6)在样品正面旋涂 2  $\mu\text{m}$  厚的聚酰亚胺薄膜作为图形的支撑结构;(7)从样品背面用体积比为 2:1 的氢氟酸、硝酸混合液腐蚀硅片,直至裸露的硅被全部腐蚀,裸露出正面的铬金属层;(8)用铬腐蚀液从样品背面腐蚀铬层,最终得到过渡掩膜版。

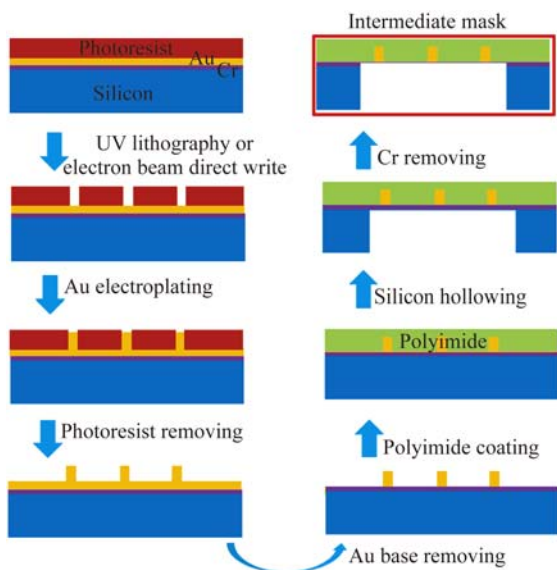
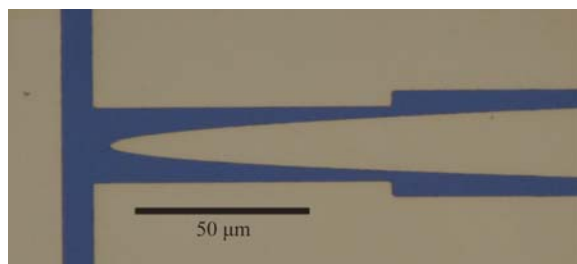


图 2 过渡掩膜版的制备示意图

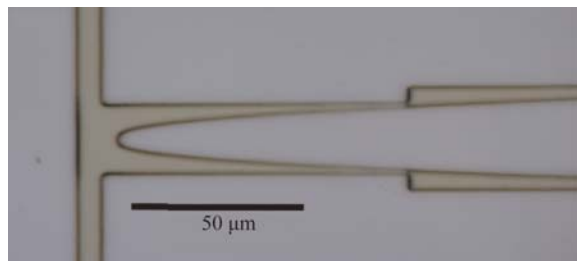
Fig. 2 Schematic diagram of transitional mask preparation

图 3 为制备过渡掩膜版过程中 CKL 图形的形貌。图 3(a)为紫外光刻板图形,紫外曝光后得到 1.3  $\mu\text{m}$  厚的光刻胶图形(如图 3(b)),电镀后得到厚度为 1.2  $\mu\text{m}$  的金图形(如图 3(c)),可以看出光刻胶线条结构较设计图形明显变细,但直角结构形貌保持良好。



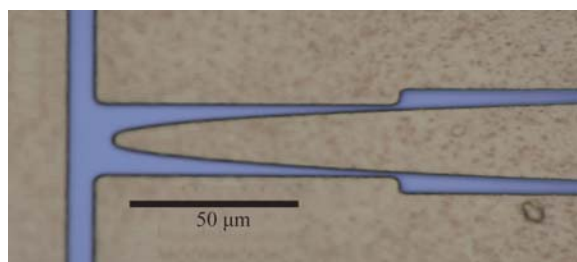
(a)紫外光刻板图形

(a)Pattern of ultraviolet mask



(b)光刻胶图形

(b)Pattern of photoresist



(c)电镀后的金图形

(c)Pattern of Au

图 3 过渡掩膜版形貌

Fig. 3 Morphology of transitional mask

### 2.2 LIGA 掩膜版的制备

LIGA 掩膜版是用于能量为 5~10 keV 的 X 射线曝光的掩膜版,要求金图形的厚度大于 12  $\mu\text{m}$ 。这里选用的衬底为电阻率大于 5 000  $\Omega \cdot \text{cm}$  的 2 寸硅片,LIGA 掩膜版具体的制作步骤如图 4 所示:(1)用真空热蒸发的方式制备 10 nm 厚的铬金种子层,在其表面旋涂厚度为 13  $\mu\text{m}$  的 PMMA;(2)用过渡掩膜版在 1~2 keV 的 X 射线下接触式曝光,曝光剂量为 112  $\text{J}/\text{cm}^2$ ,显影后得到厚度为 13  $\mu\text{m}$  的 PMMA 图形;(3)用电镀的方法制备 12  $\mu\text{m}$  厚的金图形;(4)在 PMMA 去胶液中浸泡样品,去除 PMMA 光刻胶;(5)用离子束刻蚀技术去除底金;(6)在正面旋涂 20  $\mu\text{m}$  厚的聚酰亚胺层作为图形的支撑结构;(7)从样品背面

用酸性腐蚀液腐蚀硅片,直至裸露的硅被全部腐蚀,露出正面的铬金属层;(8)用铬腐蚀液从背面腐蚀铬层,最终得到 LIGA 掩膜版。

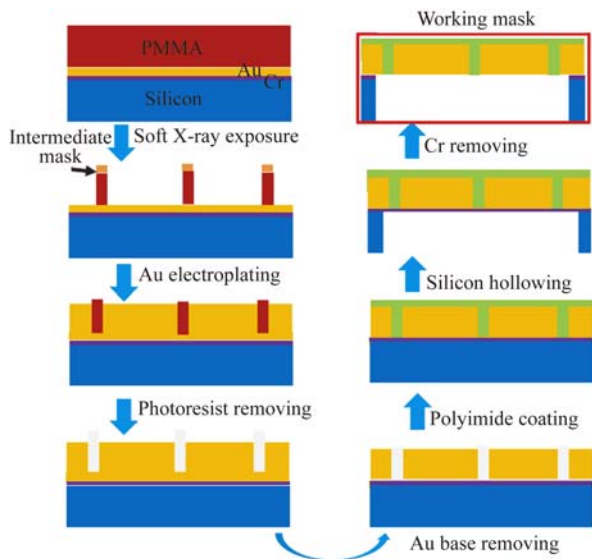
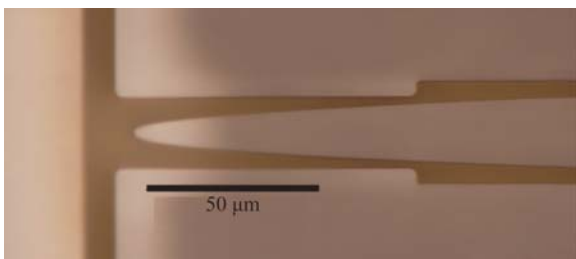


图 4 LIGA 掩膜版的制备示意图

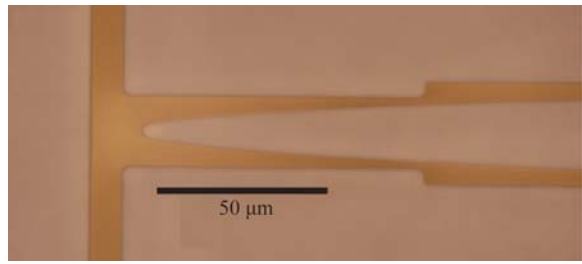
Fig. 4 Schematic diagram of LIGA mask preparation

如果衬底选用抛光硅片,由于 PMMA 线条的最窄部分只有  $2\ \mu\text{m}$ ,而高度达到  $13\ \mu\text{m}$ ,PMMA 线条明显从衬底表面脱落,即脱胶现象,如图 5(a)所示,白色部分为明显脱胶的区域。为了克服脱胶问题,本文采用氯化铯纳米岛自主装技术在抛光硅片表面制备了高度为  $1.5\ \mu\text{m}$ ,平均直径为  $300\ \text{nm}$  的硅纳米柱阵列<sup>[12-13]</sup>,将 PMMA 线条嵌入在纳米柱阵列之间,增强了光刻胶与衬底的黏附性,如图 5(d)所示。图 5(c)为  $12\ \mu\text{m}$  厚的金图形,即 LIGA 掩膜版图形。通过能量为  $1\sim 2\ \text{keV}$  的 X 光曝光可以看出,透镜仍然保持着良好的面形,并且线条宽度有所展宽,更加接近设计指标。



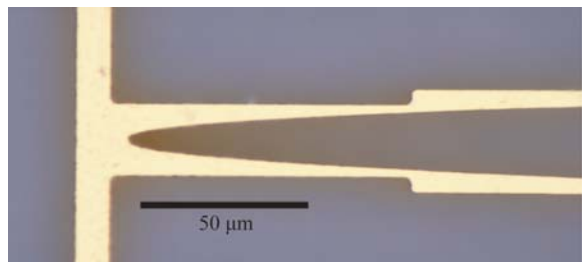
(a)光刻胶脱胶严重

(a)Photoresist with falling-off



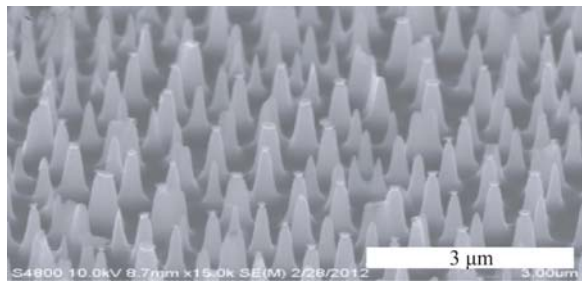
(b)光刻胶未脱胶

(b)Photoresist without falling-off



(c)金图形

(c)Pattern of Au



(d)纳米柱阵列衬底

(d)Substrate with nanopillar array

图 5 LIGA 掩膜版制备过程中光刻胶图形及金图形

Fig. 5 Photoresist and Au patterns of LIGA mask

### 2.3 硬 X 射线曝光制备最终样品

最终样品的制备衬底是厚度为  $600\ \mu\text{m}$  厚的 PMMA 片。用 LIGA 掩膜版,利用  $5\sim 10\ \text{keV}$  的 X 射线接触式曝光,曝光剂量为  $205\ \text{J}/\text{cm}^2$ ,显影 2 h 后得到 PMMA 图形的厚度大约为  $60\ \mu\text{m}$ 。常规的 PMMA 基片由分子量为 12 万的 PMMA 颗粒压制而成,由于样品线条宽度最窄只有  $2\ \mu\text{m}$ ,高度达到  $60\ \mu\text{m}$ ,线条有明显的变形、黏连甚至倒塌的现象,如图 6 所示。为提高线条刚度,采用分子量为 55 万的 PMMA 颗粒压制 PMMA 片,如图 7 所示,分子量高的 PMMA 可以有效缓解细窄线条的倒塌黏连问题,使 CKL 有较好的面形。

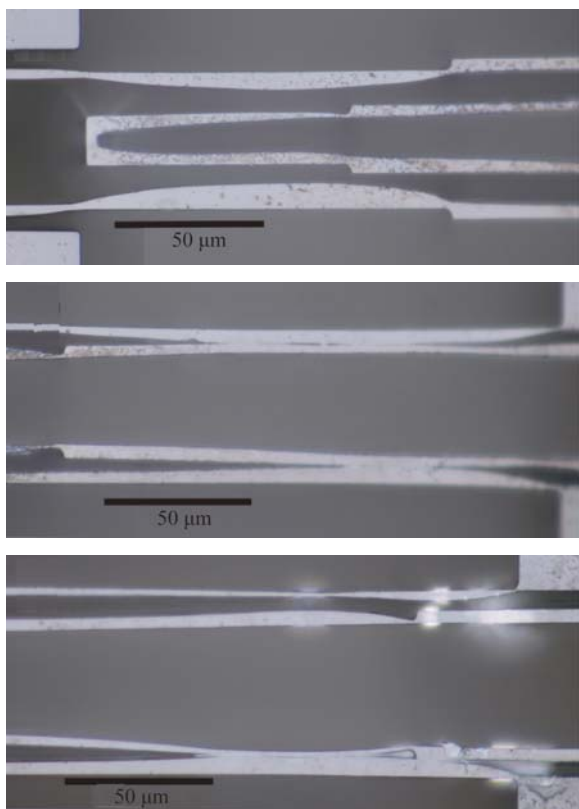


图 6 用分子量为 12 万的 PMMA 衬底制备的 CKL  
 Fig. 6 Morphology of CKL fabricated by PMMA substrate with molecular weight of 120 thousand

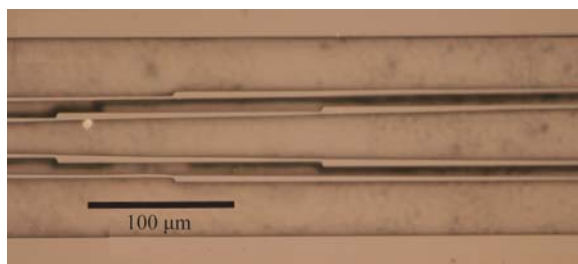
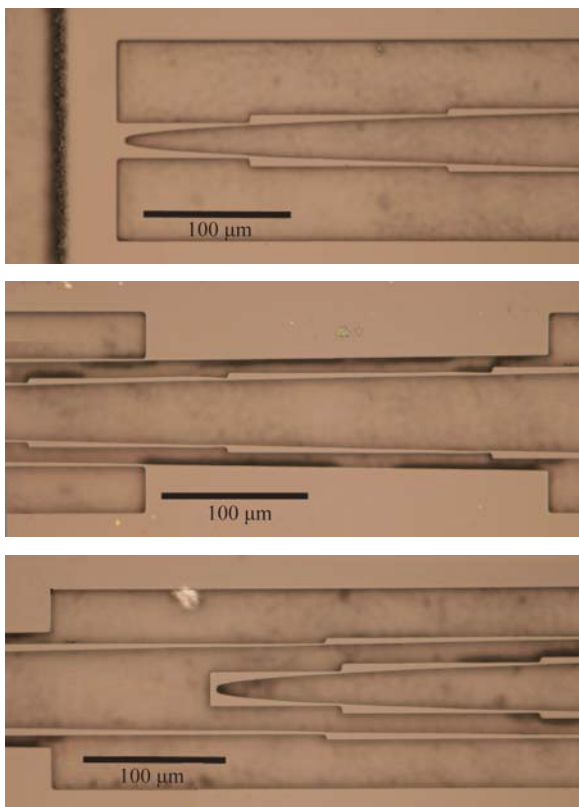


图 7 用分子量为 55 万的 PMMA 衬底制备的 CKL  
 Fig. 7 Morphology of CKL fabricated by PMMA substrate with molecular weight of 550 thousand

### 3 性能测试

在 BSRF 4W1A 成像站上开展了 CKL 性能测试实验,所用 X 射线的能量是 8 keV。实验中,利用刀口扫描的方法测试了由 CKL 聚焦产生的一维焦斑。测试结果表明透镜的焦距为 19.5 mm。垂直方向的刀口扫描的原始数据、拟合曲线以及由此推导的焦点光强分布如图 8 所示<sup>[14]</sup>,焦点的大小为 440 nm (半高全宽,FWHM)。由于聚焦测试平台安装在纳米 CT 腔体前面的光学平台上,其振动在百纳米级别;同时,LIGA 工艺制备的 CKL 存在着少量的缺陷,这些原因都对 CKL 的聚焦性能产生了一定的影响。

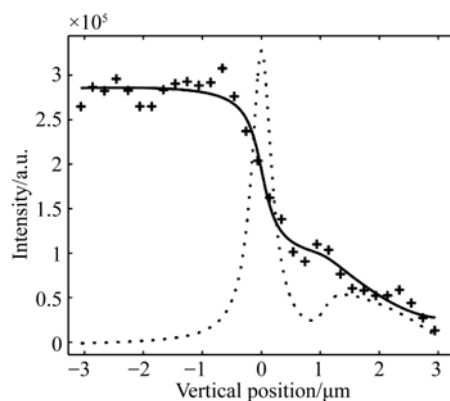


图 8 刀口扫描数据(+)及其拟合曲线(实线);焦平面光强分布(虚线)<sup>[14]</sup>

Fig. 8 Integrated intensity variation (+) and its fitting curve (solid line) from knife-edge scan in focal plane; Intensity distribution (dashed line) in focal plane<sup>[14]</sup>

### 4 结 论

本文完成了深度为 60 μm 的 PMMA 材质硬

X 射线组合 Kinoform 透镜的研制工作。CKL 以几个  $\mu\text{m}$  宽的线条为主要面形,在曲线的肩膀有直角结构,其中线条的最窄宽度只有  $2\ \mu\text{m}$ 。为保证 CKL 良好的曲面及直角结构,样品的制备分为过渡掩膜版制备、LIGA 掩膜版制备和最终样品的硬 X 射线曝光制备三部分。在 LIGA 掩膜版的制备过程中,在衬底表面制备了高度为  $1.5\ \mu\text{m}$ ,平

均直径为  $300\ \text{nm}$  的纳米柱阵列结构,解决了光刻胶脱胶的问题。在用硬 X 射线曝光制备最后样品的过程中,选用分子量较高的 PMMA 片做衬底,提高 PMMA 刚度,有效缓解了细窄线条的倒塌、黏连的问题,保证了 CKL 的良好面形。CKL 测试在北京同步辐射光源成像站完成,对于  $8\ \text{keV}$  的 X 射线,聚焦焦斑的半高全宽为  $440\ \text{nm}$ 。

#### 参考文献:

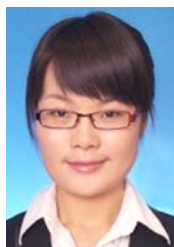
- [1] YAN H F, CHU Y S, MASER J, *et al.*. Quantitative X-ray phase imaging at the nanoscale by multilayer Laue lenses [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1307.
- [2] RAIMONDI L, SVETINA C, MAHNE N, *et al.*. Status of the K-B bendable optics at FERMI@Elettra FEL [J]. *SPIE*, 2014, 9208: 920804.
- [3] LIAO K L, HONG Y L, WANG Q SH, *et al.*. Analysis of tilted multilayer Laue lens with stochastic layer thickness error [J]. *Optics Communications*, 2014, 325: 111-115.
- [4] LIU J P, SHAO J H, ZHANG S CH, *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.
- [5] NAZMOV V, MOHR J, GREVING I, *et al.*. Modified X-ray polymer refractive cross lens with adiabatic contraction and its realization [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2015, 25(5): 055010.
- [6] SCHROERC G, KURAPOVA O, PATOMMEL J, *et al.*. Hard X-ray nanoprobe based on refractive X-ray lenses [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(12): 124103.
- [7] YAN H F. X-ray nanofocusing by kinoform lenses: a comparative study using different modeling approaches [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(7): 075402.
- [8] LIAO K L, HONG Y L, SHENG W F. Optimized short kinoform lenses for hard X-ray nano-focusing [J]. *Optics Communications*, 2015, 339: 53-60.
- [9] ARISTOV V, GRIGORIEV M, KUZNETSOV S, *et al.*. X-ray refractive planar lens with minimized absorption [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(24): 4058-4060.
- [10] 梁静秋, 乐孜纯. PMMA 材料制作 X 射线组合透镜技术研究[J]. *光学 精密工程*, 2005, 13(S1): 60-64.
- LIANG J Q, LE Z CH. Fabrication of PMMA compound X-ray lenses [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(S1): 60-64. (in Chinese)
- [11] 陈直, 许良, 陈荣昌, 等. Kinoform 单透镜的硬 X 射线聚焦性能 [J]. *物理学报*, 2015, 64(16): 164104.
- CHENG ZH, XU L, CHENG R CH, *et al.*. Focusing performance of hard X-ray single Kinoform lens [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(16): 164104. (in Chinese)
- [12] LIU J, ASHMKHAN M, WANG B, *et al.*. Fabrication and reflection properties of silicon nanopillars by cesium chloride self-assembly and dry etching [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(22): 8825-8830.
- [13] LIAO Y X, YI F T. Nanopillars by cesium chloride self-assembly and dry etching [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(46): 465302.
- [14] LIAO K L, LIU J, LIANG H, *et al.*. Sub-500 nm hard X ray focusing by compound long kinoform lenses [J]. *Applied Optics*, 2016, 55(1): 38-41.

#### 作者简介:



刘 静(1987—),女,河北唐山人,博士,副研究员,2014 年于中国科学院大学获得博士学位,主要从事微纳加工、X 射线微纳聚焦透镜的研究。E-mail: liujing1987@ihep.ac.cn

#### 通讯作者:



张伟伟(1986—),女,山东临沂人,博士,副研究员,2013 年于北京大学获得博士学位,主要从事 X 射线光学及 X 射线聚焦透镜的研究。E-mail: zhangww@ihep.ac.cn