

文章编号 1004-924X(2017)11-2779-17

X 射线衍射光学部件的制备及其光学性能表征

陈宜方*

(复旦大学 信息科学与工程学院 专项集成电路与系统国家重点实验室, 上海 200433)

摘要:综述了国内外在纳米加工 X 射线衍射光学透镜方面的研究现状和最新进展。介绍了作者团队过去三年在这方面做的工作。针对衍射透镜关键技术,研发了具有大高宽比形貌的电子束光刻基础工艺;结合金电镀,提出了纳米尺度波带片的制造技术,并将该工艺成功扩展于分辨率板(Siemens star)和集成光栅型会聚透镜的研制。运用蒙特卡罗模拟和显影动力学,探索了电子束光刻技术所能够实现的最大高宽比以及造成这种限制的物理根源;成功研制了 50~100 nm 的波带片透镜(其中,100 nm 波带片高宽比为 16:1)、50~300 nm 的分辨率测试板(其中,300 nm 测试板高宽比为 10:1)和 200 nm 的会聚透镜(高宽比为 10:1)。对所研制的光学部件在同步辐射光源进行了实验表征。结果表明,100 nm 波带片聚焦斑尺寸为 234 nm,测试板和会聚透镜的光学特性与国外同样光学部件到达同等水平;会聚透镜辐照的均匀性为 99%。最后,总结了近几年我国 X 射线衍射透镜的发展进度,指出了衍射光学部件光学性能发展的最大瓶颈是分辨率与衍射效率相互制约,提出了提高光学部件衍射效率的具体途径,给出了我国 X 射线衍射透镜技术的未来发展路线图。

关键词:X 射线衍射光学部件;波带片;电子束光刻;纳米加工;会聚透镜;分辨率板;同步辐射光源

中图分类号:TN305.7;O436.3 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20172511.2779

Fabrication of diffractive X-ray optics and their performance characterization

CHEN Yi-fang*

(State Key Lab of ASIC and System, School of Information Science and Engineering,
Fudan University, Shanghai 200433, China)

* Corresponding author, E-mail: yifangchen@fudan.edu.cn

Abstract: The present status and recent advances in nanofabrication of X-ray diffractive lenses in domestic and overseas were reviewed. The research and achievements of in the past three years by author's group were introduced. For the key technology of diffractive lenses, the basic processes of electron beam lithography for large aspect ratio profiles in resists was established. By combing with Au electroplating, a solid technical background for nanoscale zone plates was successfully built up and applied to the fabrications of Siemens stars and grating based beam shapers. Furthermore, by applying Monte Carlo simulation and developing dynamics, the aspect ratio (zone height/zone width) limit by electron beam lithography was explored and the physical essence leading to the limit was discussed. A serial of diffractive lenses, such as 50—100 nm zone plates (in which the 100 nm zone

收稿日期:2017-04-28;修订日期:2017-05-12.

基金项目:自然科学基金面上项目(No. 61574043);上海市科技创新基础研究项目(No. 15JC401000)

plate shows its aspect ratio of 16 : 1), 50—300 nm Siemens stars (in which the 300 nm Siemens star has the aspect ratio of 10 : 1) and 200 nm grating based condensers (with the aspect ratio of 10 : 1) were successfully fabricated. The optical characterizations of these fabricated lenses were measured in Shanghai Light Source. It demonstrates that the focusing spot of 100 nm zone plate is 234 nm. The 300 nm Siemens stars and the condensers fabricated in this work show their optical quality at the world level. The standard deviation of the illuminated intensity is measured to be 1%. Finally, this paper summarizes the development of X-ray diffraction lenses in our country in recent years, and points out that the biggest bottleneck of the development of diffraction optics is the interaction between resolution and diffraction efficiency. It puts forward some specific ways to improve the diffraction efficiency of optics and gives a technical road-map for the lens technique in China in the next five years.

Key words: diffractive X-ray optics; zone plate; electron beam lithography; nanofabrication; condenser; Siemens star; synchrotron radiation source

1 引言

新一代同步辐射大科学装置为当今科技发展提供了穿透性极强的高品质 X 射线光源。经过 X 射线光学元件的纳米聚焦可以形成微纳探针,对物质内部在自然原位状态下进行无损伤检测;也可以通过具有放大成像功能的透镜,对材料内部的三维结构进行全场三维显微成像。在材料科学、化学分析、物理、高分子学、生命科学、生物化学、考古、地球物理、环境科学、蛋白质晶体学等众多科学研究领域中都有着广泛的应用前景^[1-2]。无论是纳米探针还是显微成像,对于光学元件提出的基本要求是:(1)空间分辨率高,能得到纳米尺度的聚焦水平,更清晰地表征材料的微观结构;(2)聚焦效率高,以缩短实验曝光时间、提高信噪比;(3)工作距离长,以提高器件的实用性。

当前 X 射线光学系统的聚焦和成像主要是以金属波带片为主。其分辨率(δ)是最外环波带宽度(Δr)的 1.22 倍(垂直入射)或 0.61 倍(斜入射)。因此,要实现 X 射线高分辨率的探测和成像,就是要缩小波带片的最外环宽度;而同时要实现高效率聚焦,则必须提高波带的厚度,使得相邻两个波带有 π 的位相差,达到第一聚焦点的相干衍射。对于能量为 8 keV 的 X 射线,实现 π 位相差要求金质波带片厚度必须是 1.8 μm ,相应波带的高宽比是 18/1。如此大的高宽比结构给纳米加工技术带来严峻的挑战。当前波带片透镜的制造技术主要是运用电子束光刻结合金属电镀工艺。由于电子束光刻中存在电子前向散射而造成的扩束,给波带厚度带来限制。因此,波带片透镜

分辨率和衍射效率是一对相互制约的矛盾,也是该领域长期以来亟待解决的关键问题。

当前国际上波带片透镜的制造技术和光学性能可以归纳如下:

(1)加工技术基本上可以归纳为四大类:第一类:X 射线或极紫外光刻(EUV)形成大高宽比图形^[3-5]。这类加工技术工艺速度快,波带厚度高,但制备仪器设备庞大,分辨率低,粗糙度大,影响衍射效率;第二类:利用薄膜沉积形成波带,结合离子束切割形成大高宽比波带片^[6-7],适合于高能量,但工艺的精密度、可靠性和结构受离子束切割能力的限制,无法推广应用;第三类:等离子体深硅刻蚀形成波带片^[8-9]。其优点在于厚度高、工艺简单,但缺陷是粗糙度大、分辨率低,硅材料无法在高能量进行聚焦成像;第四类:电子束光刻结合电镀工艺^[10-15]。其优点是分辨率高,适合于二维平板形透镜,因而是当前乃至未来波带片的主流发展技术。

(2)目前波带片的工作能量在 0.5 ~ 15 keV^[16-17],但通过特殊工艺如薄膜溅射加切割,可以达到 100 keV^[7]。

(3)用传统电子束光刻结合金电镀方法,硬 X 射线聚焦成像的分辨率涵盖 50~300 nm,高宽比在 5~16;衍射效率在 1%~15%^[16-17]。

(4)通过两次光刻技术,当前报道最高分辨率达 12 nm,但高宽比仅为 2.5/1,衍射效率急剧下降到 0.6%,仅适用于软 X 射线的 1.5 keV^[12]。

(5)运用双层胶如 PMMA/HSQ 配合等离子体刻蚀,可以实现更高分辨率:20~30 nm,高宽比 7 : 8,衍射效率保持在较高水平 10%,但能量还是处于软 X 射线的 0.5 keV^[13]。

(6)为同时实现高分辨率和高衍射效率,运用双波带片堆叠实现了 30 nm 分辨率下的 10/1 高宽比和 16% 的衍射效率。但工作波段仍然限于软 X 射线的 1.5 keV^[14]。

(7)不同材质的波带片如金^[16-17]、镍^[18]、钨^[19]、金刚石^[11]、锗^[20]和硅^[21]都已经报道。然而,每种材质的波带片仅适合于一种特定的应用,因此,系统性的波带片技术亟待研发和建立。

(8)复合波带片如钨-金刚石叠加已经报道,分辨率在 60~100 nm,金刚石部分的高宽比达 26/1,衍射效率达到 15%,比传统单层波带片提高 20%^[11]。

(9)采用非矩形波带结构,衍射效率能提高至 54%,但分辨率受限,最高才 200 nm,能量在 6.5 keV^[15]。

(10)采用原子层沉积(ALD),在预先形成波带形貌侧壁上生长一层薄金属膜,形成最外环宽 24 nm、厚 550 nm 的硬 X 射线(6.2 keV)高分辨率波带片,效率达到 7.5%^[22]。最近几年,一种金属催化腐蚀(MACE)硅的方法被应用于深硅纳米刻蚀,形成了非常大的高宽比。然后用 ALD 方法在硅侧壁上生长金属薄膜,形成 20~30 nm 的金属波带片。尽管这种方法可以实现非常大的高宽比,但其可靠性和稳定性问题有待解决。

无论如何,受同步辐射纳米检测的高分辨率、高衍射效率和高能量应用的“三高”需求牵引,全世界正在传统工艺的基础上,努力克服电子束光刻的局限性,研发创新工艺,一方面向硬 X 射线成像方向发展,另一方面向 10 nm 分辨率目标迈进。这是国际上当前波带片透镜的纳米加工技术总的发展趋势。

我国在同步辐射 X 射线透镜的基础理论研究和 技术 发展 起 自 2005 年 由 中 科 大 付 绍 军 团 队 对 亚 微 米 尺 度 波 带 片 进 行 的 基 础 理 论 研 究^[23-26]和 全 息 光 刻 工 艺 实 验^[27]。自 2007 年 起,中 科 院 微 电 子 所 谢 常 青 团 队^[28-30]和 中 科 大 田 杨 超 团 队^[31]使用软 X 射线光刻^[32]、电子束光刻^[33]以及它们之间的混合光刻方法^[33-36],对 100~500 nm 分辨率的波带片进行了基础工艺研究。

自 2013 年 起,本 文 作 者 的 科 研 团 队 对 X 射 线 衍 射 透 镜 的 基 础 工 艺 展 开 了 全 面 研 发,取 得 了 一 系 列 重 大 进 展。发 展 至 今,已 为 我 国 三 个 同 步 辐 射 光 源 提 供 了 高 分 辨 率(30~200 nm)的 波 带 片 透 镜^[37]、会 聚 透 镜^[38]、分 辨 率 板(SIMENS star)和 大 高 宽 比 纳 米 金 立 柱,部 分 结 构 和 光 学 性 能 已 经 达 到 国 际 先 进 水 平。

本文主要综述作者科研团队运用电子束光刻结合金属电镀研发衍射型透镜(包括波带片、集成光栅型会聚镜^[38]、分辨率板和纳米金立柱)的进展;并对克服电子束光刻中的邻近效应、增强波带高宽比做了理论和实验研究,探索了邻近效应极限下波带片透镜的最大厚度,从实验上验证了这种方法的高宽比极限^[37]。这个工作的意义在于:它为 X 射线衍射光学部件的纳米加工技术指明了发展方向,并为我国 X 射线衍射光学部件技术赶超国际先进水平提供了发展路线图。

2 衍射光学部件的工艺研发

图 1 是一个典型的 X 射线全场透射显微镜(Transmission X-ray Microscope, TXM)。其中的光学部件包括:由波带片或集成光栅组成的会聚透镜,波带片聚焦或成像透镜、检测成像分辨率的分辨率板(SIMENS STAR)、以及无透镜衍射成像的纳米金立柱等。本文综述了作者团队在最近几年中对这些光学部件微纳加工的最新进展。

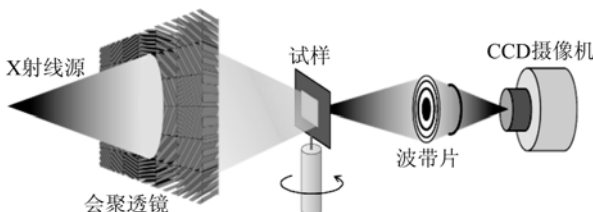


图 1 全场 X 射线透射显微镜示意图

Fig. 1 Schematic diagram of full field transmission X-ray microscope

2.1 SiN_x 薄膜的制备工艺

氮化硅(SiN_x)隔膜是支撑波带片透镜必不可少的载体。它的研制工艺流程见图 2^[39]。所准备的隔膜几何尺寸规格见表 1。图 2(g)和 2(h)是本文作者科研团队在 4 英寸硅晶圆上批量研制的 SiN_x 隔膜光镜照片^[39]。为了方便切割分离单个隔膜窗口,相邻窗口之间用 KOH 碱性溶液腐蚀硅衬底,形成深凹槽,作为后期切割口。

表 1 作者团队自主研制的 SiN_x 隔膜的各种规格

Tab. 1 Dimensions of SiN_x membranes manufactured by author's team

隔膜厚度/nm	窗口面积/mm ²
100	0.5×0.5
300	1×1
500	2×2
1 000	3×3

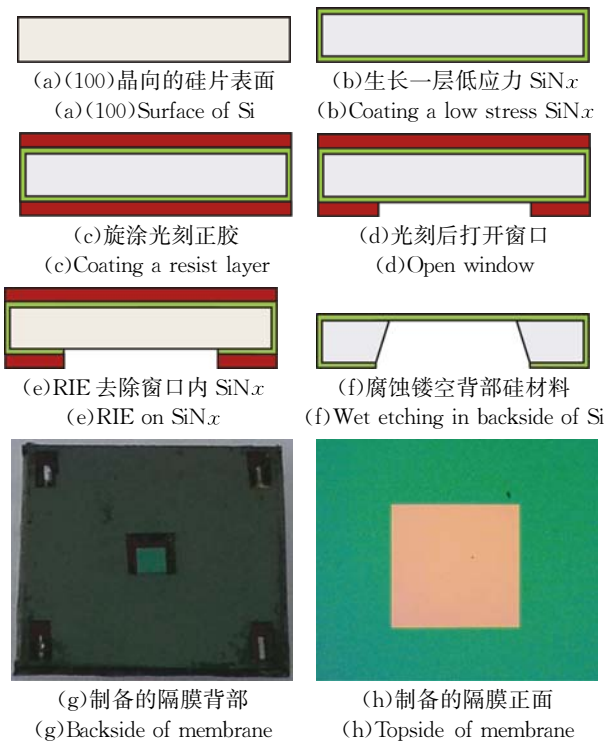


图 2 氮化硅(SiN_x)隔膜的工艺流程和隔膜光镜照片^[39]
Fig. 2 Schematic diagrams of process flow for SiN_x membranes and fabricated one

2.2 衍射光学部件的工艺流程

图 3 以金质波带片为例,展示了 X 射线衍射光学部件的工艺流程。在这个工作中, SiN_x 厚度为 100 nm;光刻胶是分子重量 350 K 的 PMMA;电镀液是亚硫酸金钾为主的金电解液。首先在 SiN_x 隔膜上,通过热蒸发生长一层 5 nm Cr/10 nm Au 作为电镀种子层。然后用匀胶机旋涂一定厚度的 PMMA 胶,并立刻在 180 °C 的烘箱中前烘 1 h 以彻底去除有机溶剂。电子束曝光用 JEOL6300 进行,其中能量为 100 keV,束电流为 500 pA。在这个电流下其束斑直径为 7 nm。通过剂量测试,优化出最佳曝光剂量。显影是在 MIBK : IPA(1 : 3)溶液中于 (21 ± 0.5) °C 下进

行,显影时间固定为 1 min,最后用异丙醇(IPA)将显影液清洗干净。

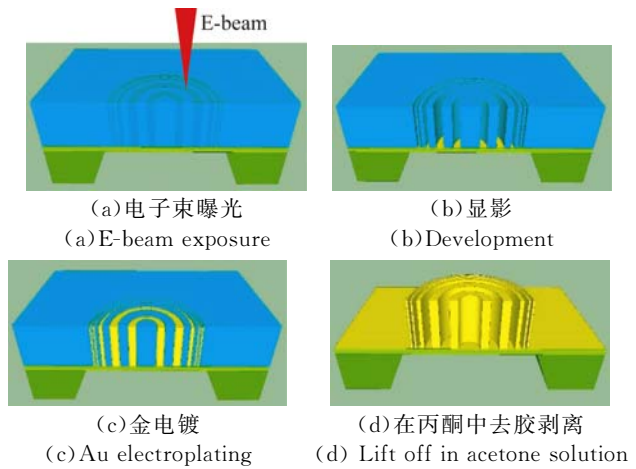


图 3 电子束光刻研制波带片的工艺流程图^[39]

Fig. 3 Process flow of fabricating zone plates by electron beam lithography

利用上述电子束光刻生成的形貌为模板进行金电镀,电解液槽温度控制在 100 °C 的范围内。最后,PMMA 胶在丙酮溶液中被剥离,形成光学元件。这个工艺流程也适用于本文介绍的其它金质衍射光学部件。

2.3 各种衍射光学部件的研制

本文所研制的光学元器件包括 X 射线衍射金立柱及其列阵、菲涅尔波带片、分辨率板和光栅型均匀辐照的会聚镜。其工艺步骤如图 3 所示。

2.3.1 超高金立柱及其列阵

作为无透镜成像的衍射元件,大高宽比金立柱是一个重要结构。运用图 3 所示的工艺流程,本文在 300 nm 厚的 SiN_x 上成功研制了直径为 200 nm、高 2 μm 的单根独立金立柱,如图 4(a)~4(b)所示^[39]。图 4(c)是在上海光源 BL15U1 线站观测到的 X 射线圆环形衍射条纹,总共记录有 12 根金立柱,其高宽比特性良好。

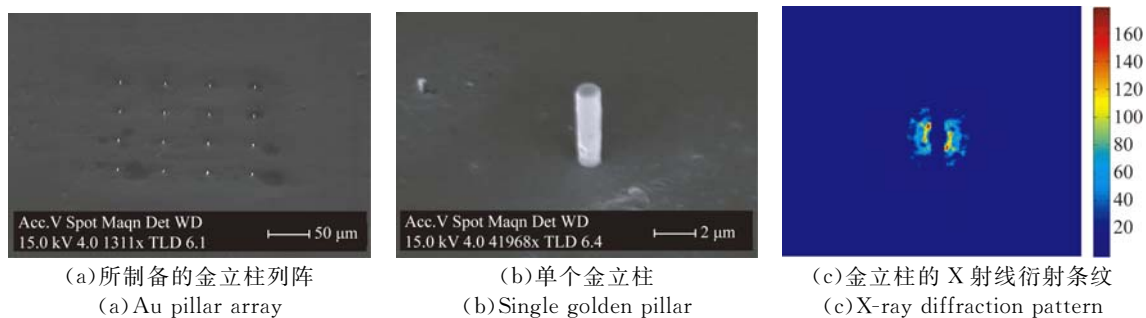


图 4 本文作者团队研制的单根纳米金立柱

Fig. 4 Golden nano-pillars fabricated by author's group

在这个基础上,运用同样工艺方法成功研制了周期为 400 nm,高度从 0.7 μm ^[40]到 2.6 μm 的各种金立柱列阵,如图 5 所示。其中高度为 2.65 μm 的金立柱列阵是当今国际上文献报道最高的。周期性排列的密集金立柱可以成为 X 射线的光源器件,具有较大的发光强度。此外,它在可见光波段可以作为亚波长周期的超材料,拥有极其广泛的应用前景,包括局域表面等离子体传感器、负折射率材料^[41]、完美成像透镜^[42]和反常多普勒效应的光学材料^[43-44]。

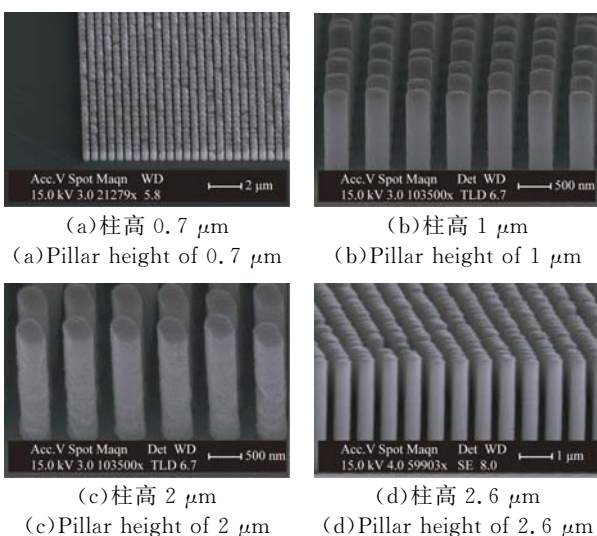


图 5 周期性(400 nm)排列的大高宽比金立柱列阵

Fig. 5 Fabricated golden nano-pillar array with high aspect ratio

2.3.2 50~200 nm 波带片透镜的研制

运用图 3 所示工艺,在 Si_3N_4 隔膜上分别成功研制了最外环宽度为 50,100 和 200 nm 的金质菲涅尔波带片^[39]。表 2 为这 3 种波带片的几何尺寸。在电化学电镀中,金膜的电镀采用 Bruker 台阶仪做监测。其中,100~200 nm 波带片达到了国际水平^[37, 39]

为了实现大高宽比的形貌,在电子束光刻步骤中首先需要对曝光注入的电荷分布做临近效应修正^[45]和显影条件的优化。

这些透镜结构的高宽比见表 2^[37]。图 6 为本文作者团队成功研制的 50 nm、100 nm 和 200 nm 波带片结构。其中,100 nm 波带片的光学聚焦特性表征将在下一节中介绍。

表 2 本文作者团队所研制的 50~200 nm 波带片的结构参数

Tab.2 Dimensions of fabricated zone plates in this work

波带片最外环宽度/nm	200	100	50
波带片高度/ μm	2	1.6	0.6
高宽比	10	16	11
PMMA 厚度/ μm	2.2	1.7	0.8

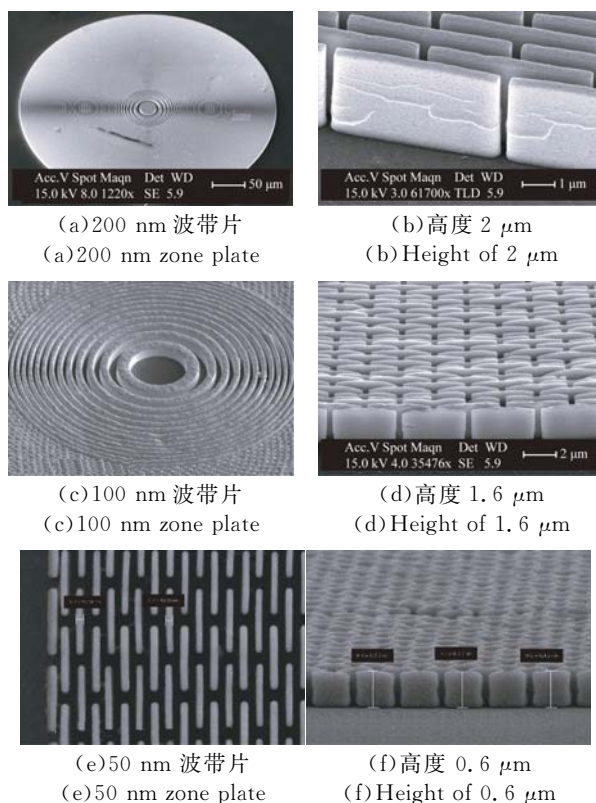


图 6 本文作者团队研制的 200 nm、100 nm 和 50 nm 波带片结构

Fig. 6 Micrographs by scanning electron microscope (SEM) for zone plates with outmost zone width of 200 nm, 100 nm and 50 nm, respectively

2.3.3 分辨率测试板

分辨率板又名西门子星(SIEMENS star),是光学系统中表征光学分辨率的标准检测样品。通过将线条沿着径向辐射格式排列,同时分段增大线宽。成像能够辨别的最窄段宽度就是系统的分辨率水平。

本文运用图 3 所示的工艺方法,成功研制了分辨率从 20 nm 到 300 nm 的分辨率板,如图 7 所示。

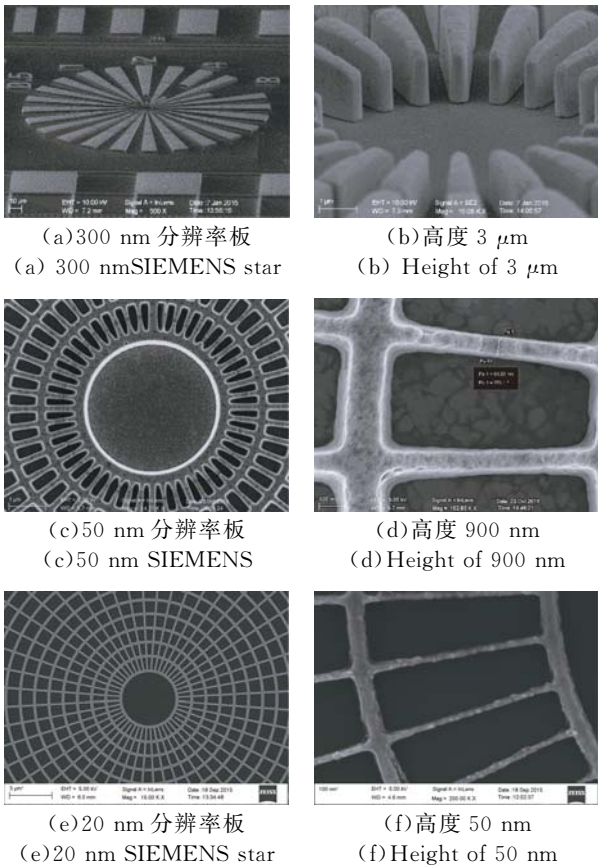


图 7 300 nm、50 nm 和 20 nm 分辨率板

Fig. 7 SEM photos of SIEMENS stars with heights of 300 nm, 50 nm and 20 nm, respectively

2.3.4 集成光栅型会聚镜

会聚镜的作用是把来自光源的 X 射线均匀地辐照到被测样品表面,因而又经常被称为光束整形器。会聚镜主要采用波带片^[46]、玻璃毛细管^[47]、反射镜^[48]及其组合透镜^[49]。但由于这些会聚镜都是圆形,如图 8 所示,对于视场为矩形的成像就存在四个角上的辐照不均匀。Jefimovs 等人^[50]提出了方形整形器设计理念,将 X 射线视场分解成许多个相同的矩形分视场(sub-field),每个分视场面积与样品表面的辐照区域相等。分视场由线型光栅组成,光栅的空间取向和周期经过专门设计(公式(1)),以确保将这部分的 X 射线辐照至样品表面的同一个检测区(如图 9)。由于来自 X 射线的每个分视场的面积一般仅几十微米,其中的光强变化相对较小。因此,通过集成光栅组成的会聚透镜可以均匀辐照被测样品表面。

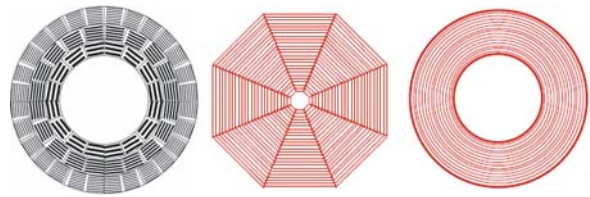


图 8 三种基于菲涅尔波带片的会聚镜^[51]

Fig. 8 Three kinds of Fresnel zone plate based condensers

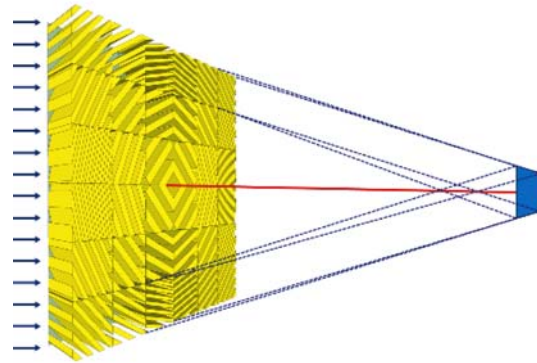


图 9 集成光栅型光束整形器

Fig. 9 Squared condenser based on integrated gratings

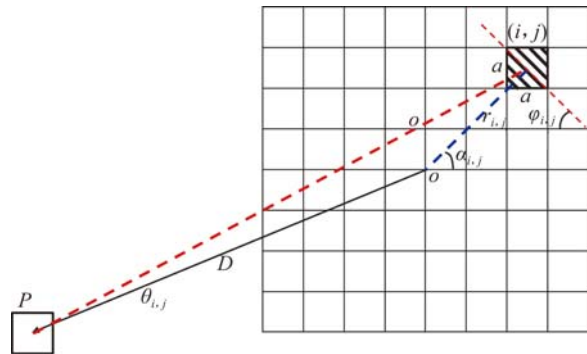


图 10 集成光栅型光束整形器的设计示意图^[38]

Fig. 10 Design of grating-based condenser in each sub-field

图 10 为线性集成光栅组成的会聚镜的分视场光路图。其中,以 X 射线的中心为原点,位置在 (r_{ij}, α_{ij}) 、面积为 $a \times a$ 的第 (i, j) 个分视场里的 X 光强被透射到样品表面测试区 P 的位置中,其光栅方位角 $\varphi_{i,j}$ 和周期 (P_{ij}) 应该满足:

$$\varphi_{i,j} = a \sqrt{i^2 + j^2}, \quad (1)$$

$$P_{i,j} = \lambda \sqrt{\left(\frac{D}{r_{i,j}}\right)^2 + 1}. \quad (2)$$

图 11 是运用式(1)和式(2)计算设计的集成

光栅空间分布图^[38]。根据这个设计,其纳米加工工艺按照图 3 所示的流程进行,制备工艺条件与波带片透镜的基本一样。图 12 为金质会聚镜^[38],其面积是 $20\ \mu\text{m}\times 20\ \mu\text{m}$,最外光栅线宽为 $200\ \text{nm}$,厚度为 $2\ \mu\text{m}$ 。

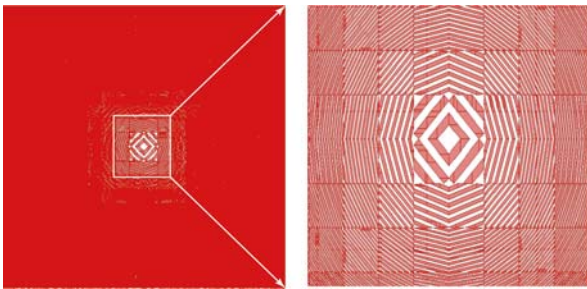
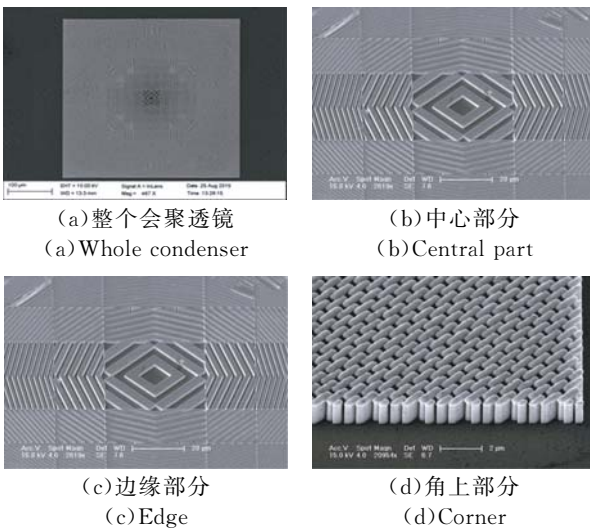


图 11 集成光栅空间分布图

Fig. 11 Layout of grating-based condenser



(a)整个会聚透镜
(a) Whole condenser

(b)中心部分
(b) Central part

(c)边缘部分
(c) Edge

(d)角上部分
(d) Corner

图 12 金质会聚镜的扫描电镜图^[38]

Fig. 12 SEM photos of fabricated golden condenser on SiN_x membrane

2.4 波带片透镜的极限高宽比研究

为了实现硬 X 射线的高效率成像,波带片透镜的绝对厚度和大高宽比一直是 X 射线光学技术发展追求的目标。然而,采用电子束光刻的手段能够实现的最大高宽比及其影响因素等方面的研究在国内外一直没有专门报道。本文综述了我们运用蒙特卡罗模拟法和显影动力学理论,结合实际电子束光刻的形貌比较,探究了 $100\ \text{nm}$ 波带片的极限厚度,并仔细解析了限制高宽比的内在

机理及主要因素。

图 13 是运用 GenlSys 公司开发的蒙特卡罗模拟软件 (TRACER),利用该软件计算了厚为 $4\ \mu\text{m}$ 的 PMMA 里,电子束曝光一个最外环宽度为 $100\ \text{nm}$ 的波带片时,注入电荷的空间分布^[37]。其中,红线是曝光剂量密度,斜线区域是相应的曝光区域(彩图见期刊电子版)。

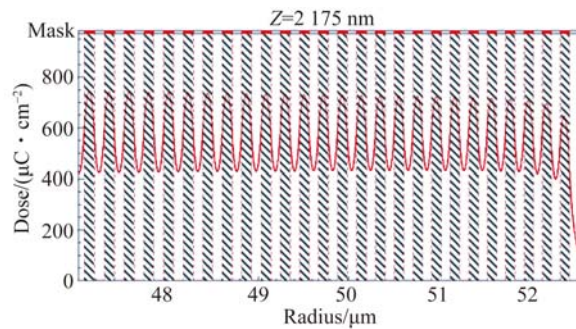
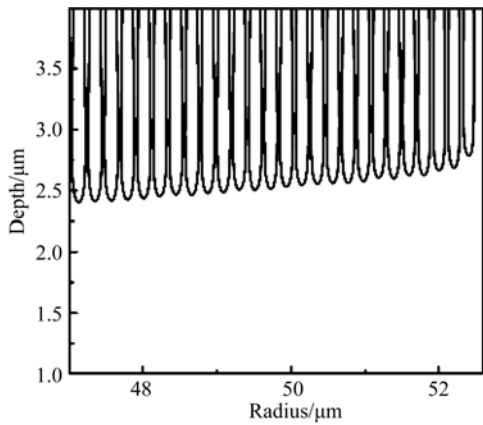


图 13 曝光电荷在 PMMA 的空间分布理论模拟结果

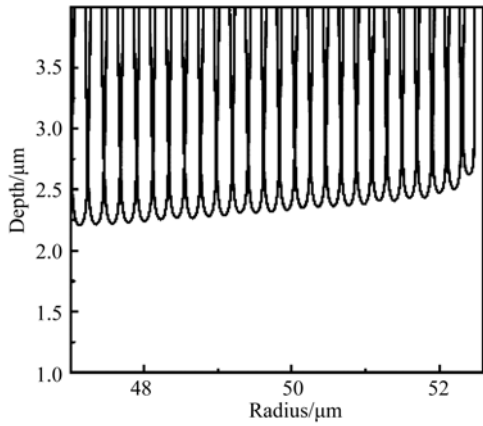
Fig. 13 Simulation result of charge distribution in PMMA after e-beam exposure at $100\ \text{keV}$

运用 GenlSys 公司开发的显影动力学模拟软件 (LAB),计算显影后 PMMA 胶随着曝光剂量的形貌变化,结果如图 14 所示。可以发现,显影后随着电荷曝光剂量的增加空气槽区域的槽深也在不断加大,其极限深度对应于波带片的极限厚度,显然应该是当两个相邻空气槽相互连接时对应的槽深度。

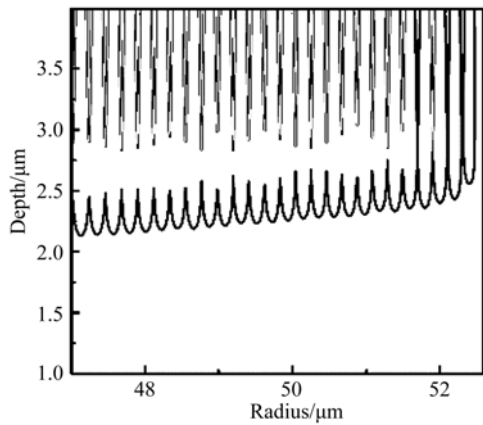
数值模拟显示,电子束光刻在 $4\ \mu\text{m}$ 厚的 PMMA 里按照模拟参数进行曝光显影后发现,随着剂量从 $1\ 150\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增大到 $1\ 430\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$,其空气槽宽度逐渐增大,如图 15(a)~15(c) 所示。在剂量为 $1\ 430\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 时(图 15(d)),相邻两个空气槽连接,其深度为 $2\ \mu\text{m}$,相应高宽比 $20:1$ 。由此得出结论,采用电子束光刻在 PMMA 中制备波带片透镜时,光刻凹槽的极限深度受宽度的限制。而造成凹槽展宽主要有两个因素,一个是曝光电子在光刻胶中的前向散射造成扩束,另一个则是二次电子扩散造成的邻近效应。对于 $100\ \text{nm}$ 的波带片, $100\ \text{keV}$ 能量下可以实现的最大高宽比为 $20:1$ 。



(a) 曝光剂量 1 100 μC/cm²
(a) Exposure dose of 1 100 μC/cm²



(b) 曝光剂量 1 150 μC/cm²
(b) Exposure dose of 1 150 μC/cm²



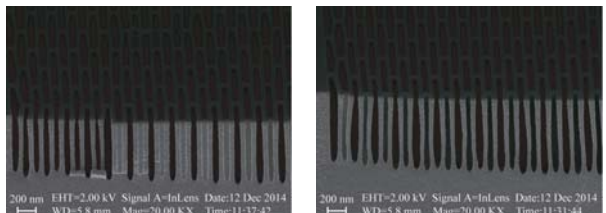
(c) 曝光剂量 1 170 μC/cm²
(c) Exposure dose of 1 170 μC/cm²

图 14 PMMA 胶的电子束光刻形貌在三种曝光剂量下的理论模拟结果

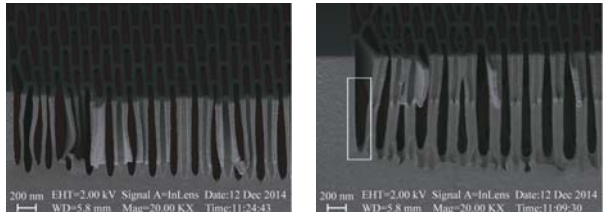
Fig. 14 Trench profile in PMMA by simulation for three different doses

上述理论模拟结果在实际电子束光刻实验中

得到了证实。图 15 为光刻凹槽的横截面形貌随曝光剂量的演变过程^[37]。图 16 为凹槽的深度和宽度随曝光剂量的变化曲线。可以发现,随着剂量的增加,凹槽深度和宽度在不断增加,但在剂量达到 1 430 μC/cm² 时,宽度为 200 nm,正好使得凹槽塌陷,其深度为 2 μm,如图 16 中的虚线所示。很显然,造成扩束的原因主要有电子在光刻胶中固有的前向散射和二次电子的横向扩散。



(a) 曝光剂量 1 210 μC/cm² (a) Dose of 1 210 μC/cm²
(b) 曝光剂量 1 284 μC/cm² (b) Dose of 1 284 μC/cm²



(c) 曝光剂量 1 358 μC/cm² (c) Dose of 1 358 μC/cm²
(d) 曝光剂量 1 430 μC/cm² (d) Dose of 1 430 μC/cm²

图 15 四种不同曝光剂量下凹槽的横截面图。在最大剂量下,两个凹槽相连接(如图 d 的白色框所示)

Fig. 15 Four different profiles of trenches in PMMA after EBL with four different exposures. The two adjacent trenches connect to each under the highest dose, as highlighted by white line

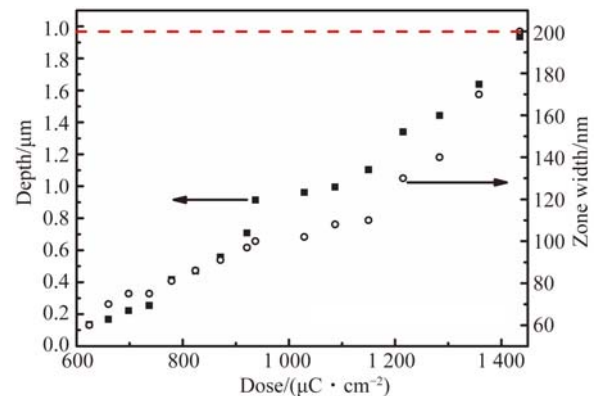


图 16 最外环波带片凹槽深度和宽度随剂量的变化^[37]

Fig. 16 Curves of trench depth and width changing with exposure dose in PMMA for 100 nm zone plate

2.5 硅-金复合波带片透镜

如上所述,电子束光刻的过程中无法避免邻近效应对波带片厚度的限制,由此制约了透镜衍射效率的提高。国际上已经报道将两个预制单层波带片通过高精度对准叠加,可以将厚度增加两倍^[14]。但这种方法需要昂贵的高精度对准仪器,而且对于粘胶要求极高,其厚度必须远远小于波带片厚度。已经报道的另一种比较简便的方法就是采用介质-金属复合波带片,如图 17 所示。其中,采用介质作为波带片的材料有硅^[8]和金刚石^[52],采用其它金属作为波带片的材料有锗^[53],镍^[54]和钨^[19]等,介质与金属构成的复合波带片有镍-锗^[55]和钨-金刚石^[56]。

由于硅基类半导体材料的微纳加工技术已经非常成熟,利用在硅衬底上预先制备的金波带片为掩膜,进一步对基底硅采用等离子体腐蚀,形成复合的硅-金波带片。借助硅基厚度来补充相移,可以达到单片波带片无法企及的衍射效率。

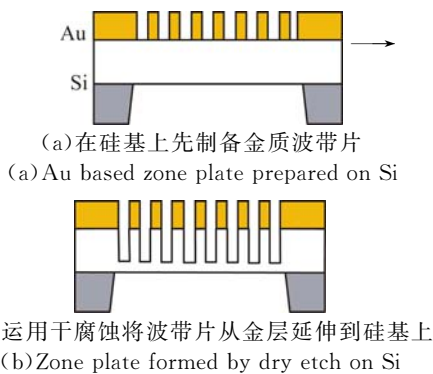


图 17 硅-金复合波带片概念图

Fig. 17 Conceptual diagram of Si-Au combined zone plates

本节首先计算了硅、锗和金刚石等材料作为波带片透镜下的衍射效率,并同金和镍质波带片进行比较。在此基础上,对于各种复合波带片如锗-金、硅-金和金刚石-金等的厚度配比做了计算,给出了最佳衍射效率下复合波带片的厚度,指导复合波带片层结构的设计。最后研发了硅-金复合波带片的研制工艺。

2.5.1 复合波带片的衍射效率计算

硬 X 射线通过实际材料的波带片,同时经历

了位相的移动和能量的损耗,其衍射效率应该满足 Kirtz 公式^[57]:

$$\frac{I_m}{I_0} = \left[\frac{1}{\pi^2} \right] [1 + \exp(-2\eta\varphi) - 2\exp(-\eta\varphi)\cos(\varphi)], \quad (3)$$

其中: $\eta = \kappa/\delta$, δ 和 κ 分别是复数折射率中的实部和虚部, $\varphi = 2\pi\delta t/\lambda$ 是相邻两个波带的相位移,各材料的折射率参数见表 3。从表 3 中可见,金刚石的 X 射线折射率实部和虚部都是最小的,对于射线损耗最小;硅材料对于 X 射线的相移与金刚石很接近,需要较厚的波带($\sim 10 \mu\text{m}$)才能达到衍射最大;而锗材料的折射率实部在半导体材料中最大,非常适合于制作相位波带片,而且它对 X 射线的损耗比金小一个数量级,有望得到较高的衍射效率。不过,锗材料的微纳加工技术不如硅基成熟,因此没有被广泛应用于波带片透镜中。

由于实际材料中相移和损耗共存,随着波带厚度和衍射效率的提高,X 射线能量的损耗也在增大。因此,真实波带片的相邻波带相移在 $0.7 \sim 0.8 \pi$ 之间就能实现最大的衍射效率,而不必趋近整数个 π 。但这个重要概念在波带片透镜的技术研发中经常被忽视。

表 3 本文采用的各种材料的 X 射线折射率参数

Tab. 3 Physical parameters for materials (Au, Si, diamond and Ge) used in the work

Material	Specific heat capacity ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Thermal conductivity ($\text{W} \cdot \text{mK}^{-1}$)	Coefficient of linear expansion/ $(\mu\text{m} \cdot \text{mK}^{-1})$	δ (10^{-6}) κ (10^{-6})	
SiNx	710	30	2.8		
Si	794	148	2.5	6.05	0.111
Au	132	317	14.2	37.38	3.234
Ge	321	64	6.1	11.48	0.283
Diamond	442.68	136.16	1	5.65	0.007

利用公式(3)和表 3 中的参数^[58],计算得到的由金、镍、锗、硅和金刚石等材料制备的波带片衍射效率随波带厚度(t)的变化函数如图 18 所示。其中,X 射线能量为 9 keV。可以得到如下结论:

(1)衍射效率同波带片的材料密切相关。其中,由于金刚石和硅对于 X 射线的散射损耗最小,其波带片衍射效率可达理论极限 40%,但却以 $12 \mu\text{m}$ 的厚度为代价。金刚石由于加工困难,很难成为波带片透镜的材料。锗材料的波带片衍射效率最高也接近于理论极限,达到峰值效率对

厚度的要求为 6 μm,但必须解决腐蚀工艺难题,才能应用于相位波带片透镜。

(2)波带片的衍射效率在一定厚度下可以达到极大值。欲使得相邻两个波带相移 φ=2πδt/λ 接近于 π,金波带厚度要达到 1.5~2 μm。如上一节所讨论的,这样的厚度是电子束光刻的极限,对于纳米加工是一个极其严峻的挑战。

(3)由于真实材料对 X 射线存在吸收,衍射效率极大值要小于理想相移波带片的 40%。而实际波带片由于结构缺陷等因素会更低,徘徊在 5%~15%的水平。

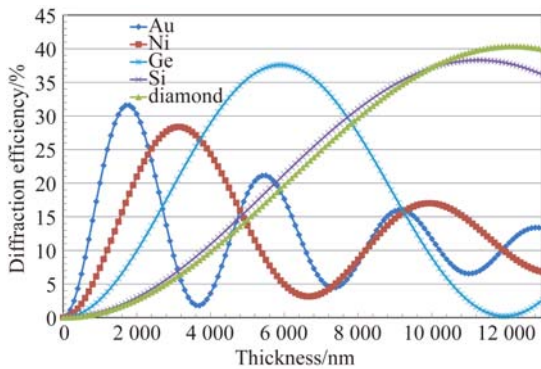


图 18 X 射线能量为 9 keV 时不同材料制作的波带片透镜衍射效率随波带厚度的变化

Fig. 18 Diffraction efficiencies as function of zone thickness for Au, Ni, Si, Ge and diamond as zone plate materials for energy of 9 keV

图 19 给出了硅-金复合波带片的衍射效率三维分布。图 20 给出了锆-金、硅-金和金刚石-金复合波带片透镜下衍射效率在材料厚度平面的二维图。其中衍射效率值由图 20(a)中的颜色统一标定。

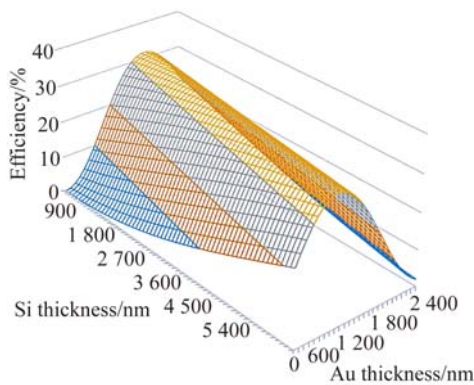
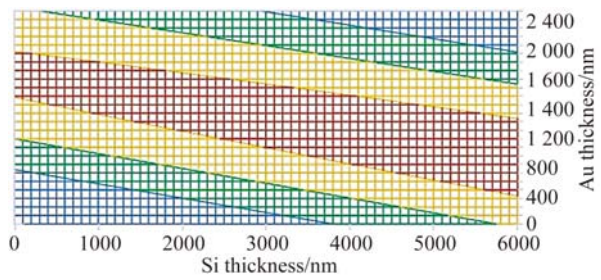


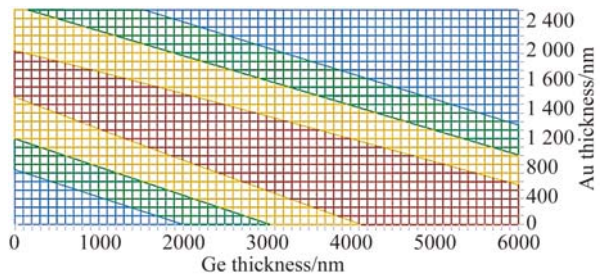
图 19 硅-金复合波带片衍射效率理论计算

Fig. 19 Distribution of diffraction efficiency in a Si-Au thickness plane, calculated by formula(3)



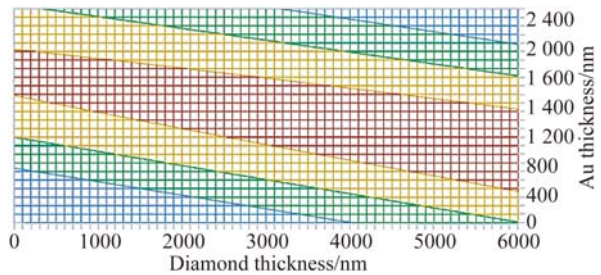
(a) 锆-金复合波带片

(a) Ge-Au combined zone plate



(b) 硅-金复合波带片

(b) Si-Au combined zone plate



(c) 金刚石-金复合波带片

(c) Diamond-Au combined zone plate

图 20 三种复合波带片的衍射效率与波带材料厚度的关系

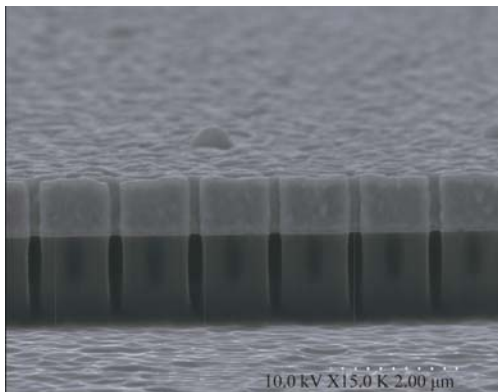
Fig. 20 Calculated efficiencies of combined zone plates

2.5.2 硅-金复合波带片透镜的加工工艺

硅-金复合波带片的工艺流程可以用图 17 来简述。采用第 3.2 节描述的工艺在硅基上首先制备最外环宽度为 100 nm 的金质波带片,如图 21(a)所示。然后以此为掩膜,通过氟基反应等离子体刻蚀,将金质部分图形尽可能垂直地转移到硅基上。图 21(b)是最后形成的硅-金复合波带片。其中,金质部分的透镜厚度为 0.9 μm,而硅基部分为 1.4 μm。以同样工艺,可以研发金刚石-金和锆-金等复合波带片。



(a) 硅表面的金质波带片
(a) Gold zone plate on Si



(b) 硅-金复合波带片
(b) Au-Si combined zone plate

图 21 最外环宽度为 100 nm 的硅-金复合波带片的扫描电镜照片

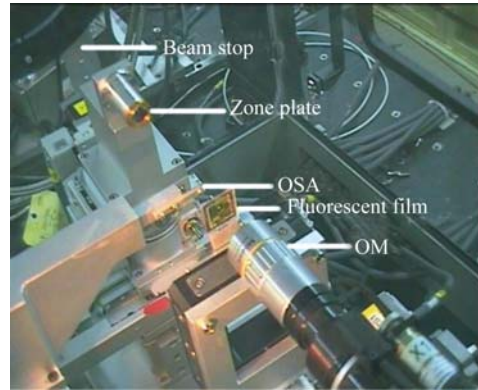
Fig. 21 SEM micrographs for fabricated Si-Au combined zone plates with outmost zone width of 100 nm

3 X 射线光学表征

3.1 100 nm 分辨率波带片的聚焦特性

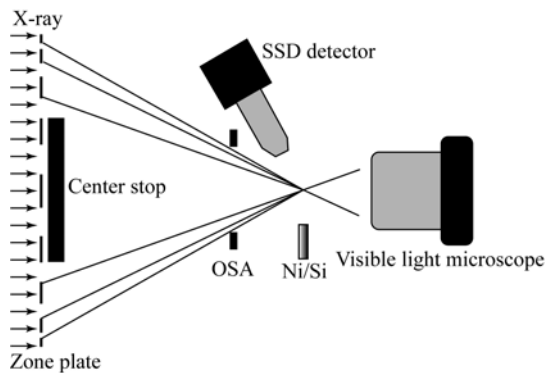
100 nm 波带片的光学聚焦特性在上海光源同步辐射 BL15U1 线站进行了光学表征。图 22 是光学测试系统(图 22(a))和光路示意图(图 22(b))。X 射线的能量是 10 keV,波带片的第一环直径为 3.46 μm ,总共有 300 个波带,最外环的宽度为 100 nm,金的厚度为 1.6 μm ,波带片的前方有直径为 40 μm 、厚度为 40 μm 的 Beamstop 来遮挡直通的零级 X 射线,防止光强太大损坏探测器。在距离波带片 7 cm 的地方用光阑选择一级衍射光,将焦点投影在后面的荧光片上,从而将 X 射线转化至可见光范围直接用 CCD 来成像。利用刀口(Knife-edge)扫描方法,得到聚焦光斑的尺寸和强度分布如图 22(c)所示。其聚焦斑的

半高宽为 234 nm,尽管略优于商业提供的 100 nm 波带片的聚焦斑尺寸,但与理论计算值 122 nm 相比有较大的偏差。其主要原因是测试过程中 X 射线光的不均匀性造成的^[22]。



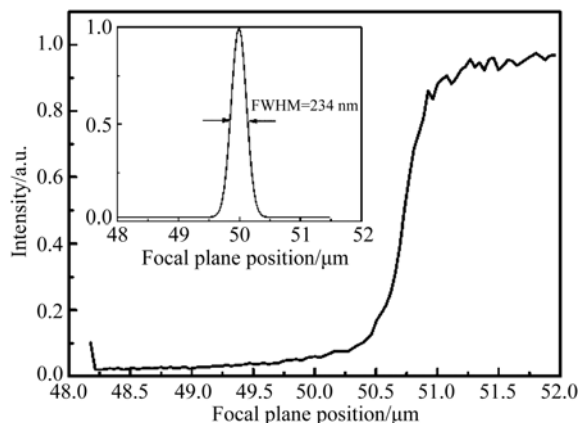
(a) 波带片聚焦特性的光学测试系统

(a) Optic system for measuring the focusing property of zone plates



(b) 测试光路示意图

(b) The schematic diagram of the optic paths



(c) 采用扫描刀口(Knife-edge)方法测到的透射光强随位置分布的分布曲线

(c) Transmitted intensity distribution in space by scanning knife-edge method

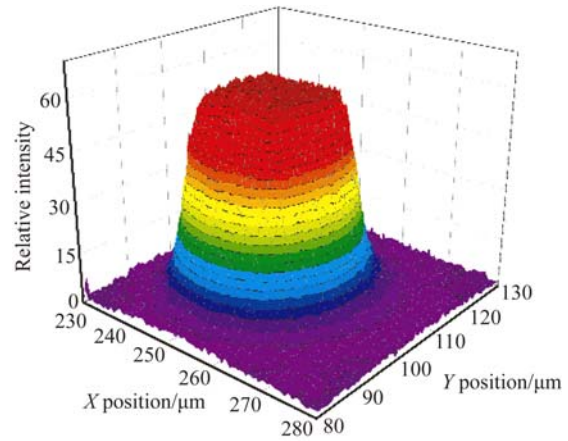
图 22 波带片聚焦特性测试系统

Fig. 22 Testing system for focusing property of zone plates

3.2 会聚透镜的均匀辐照质量

图 12 所示的会聚镜辐照特性在上海光源同步辐射线站(BL15U1)进行了表征^[38]。其光学测量的光路如图 23(a)所示。图 23(b)展示集成光栅会聚透镜在 CCD 上的成像照片。中间正方形面积对应于会聚透镜的几何孔径大小为 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ 。其周围的多余曝光是由于光栅中的加强筋结构衍射造成的。图 23(c)是光强的三维分布,其顶部为平坦的平台,显示很均匀的辐照。

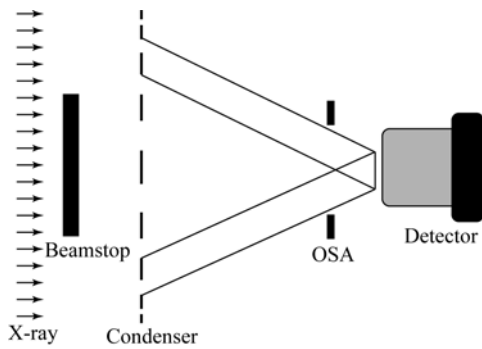
为了定量计算其辐照的均匀性,从图 23(c)中辐照中心处取出沿着 x 轴和 y 轴的强度分布曲线,如图 24 所示^[38]。其高度的方均根差仅仅是 1%。因此,集成光栅组成的会聚镜可以提供方形全场均匀辐照,非常适合于全场透射显微成像系统,但是仍存在转换效率的问题。集成金属光栅型会聚镜利用第一级干涉加强的光,零级和其它高级次的能量都被浪费。解决这个问题的出路除了提高高宽比以外,还可以对金属光栅线条的形貌做进一步的改进,以消除高级次干涉谐波的能量。



(c)从(b)中的照片获得的辐照强度三维分布图

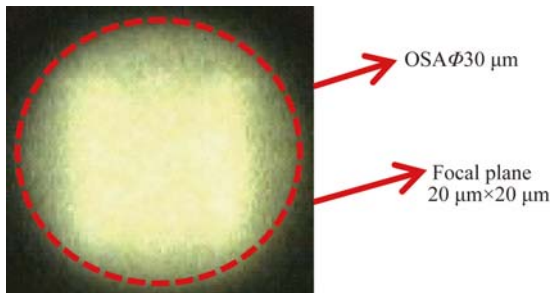
(c) Distribution of intensity deduced from image in (b)

图 23 会聚镜均匀辐照光学表征的光路图和结果^[38]
 Fig. 23 Measurement set-up and results of illumination on a sample by fabricated condenser



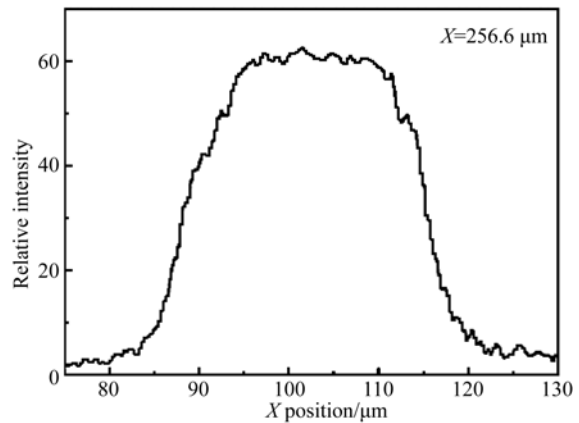
(a)光学测量光路图

(a) Schematic diagram of optical measurement system



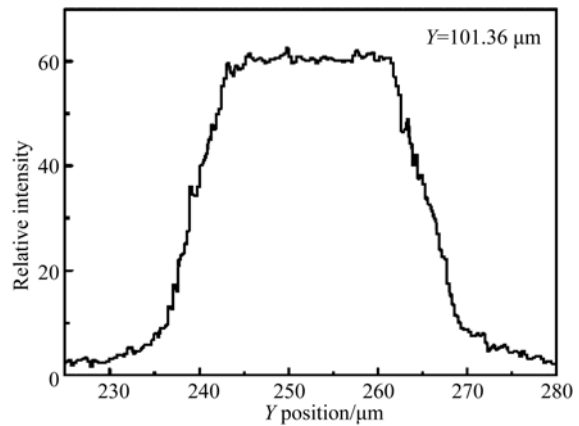
(b)会聚透镜在 CCD 上的成像,中间方形区域为均匀辐照区

(b) Image of condenser on CCD, showing a uniform squared area



(a)辐照强度沿 x 轴的分布

(a) Illumination intensity along x -axis



(b)辐照强度沿 y 轴的分布

(b) Illumination intensity along the y -axis

图 24 会聚镜的辐照强度测试

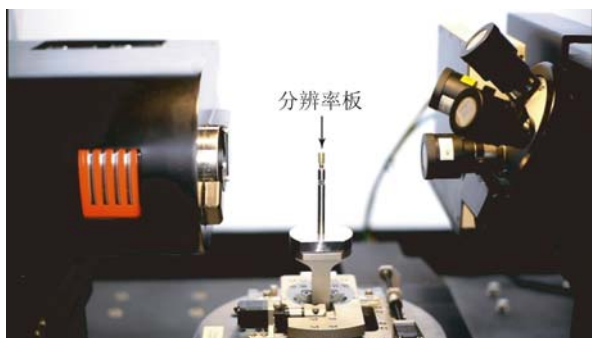
Fig. 24 Characterizations of illumination intensity

3.3 分辨率板的 X 射线成像

本文所制备的 300 nm 分辨率板(图 7(a)和 7(b))在天津三英精密仪器股份有限公司开发的微米 CT 设备(Nanovoxel2000)进行了光学成像演示。该设备的照片如图 25(a)和 25(b)所示。



(a)X 光学成像微米 CT 设备
(a)Micro-CT



(b)微米 CT 内部结构
(b)Inside structure

图 25 300 nm 分辨率板的 X 射线光学成像设备^[38]
Fig. 25 Photos of measurement facility used for X-ray imaging of fabricated Siemens stars

图 26 右列展示 300 nm 分辨率板的硬 X 射线成像。作为比较,采用 ZEISS 公司提供的同样的测试板成像图(左列)。两者在对比度和光通量上无明显区别^[38]。

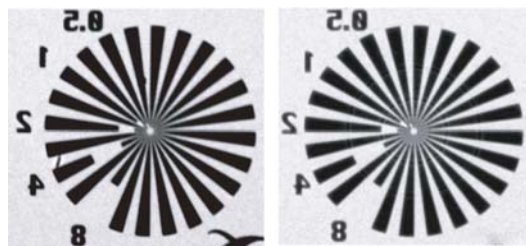
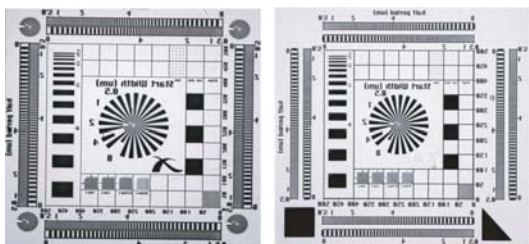


图 26 本文制备的 300 nm 测试卡在微米 CT 中的成像。其中,左面是由 ZEISS 公司提供的同样设计的测试卡成像照片,右面是本文研制的测试卡照片

Fig. 26 X-ray images of fabricated 300 nm SIEMENS stars by Micro-CT (right side). For comparison, SIEMENS star supplied by ZEISS Ltd. with same design (left side)

4 未来展望

采用传统的纳米加工技术,即电子束光刻结合合金电镀,本文作者团队已经成功研发了 X 射线衍射透镜的纳米加工工艺,研制了最外环宽度为 50 nm 的波带片、200 nm 的会聚透镜和 50~300 nm 的分辨率板,并演示了较好的光学聚焦特性。图 27 展示了这一发展进度,并以近几年发展速度为依据,预测了未来五年的发展进程:即到 2022 年,将实现 X 射线 10 nm 分辨率的衍射聚焦和成像。作者将这个发展速度建议为我国波带片透镜分辨率技术的摩尔定律(即技术发展路线图),以赶超国际 X 射线光学部件技术的发展。

然而,要保持这样的发展速度,并在未来 5 年中赶上国际先进水平,关键不仅在于线宽的缩小。当前电子束光刻设备的图形化能力能够比较轻易地产生亚 10 nm 的光刻线条^[45]。实现 10 nm 分辨率的 X 射线聚焦成像的关键是:在提高分辨率的同时要保持实际成像所需要的衍射效率,这是未来该领域必须着重解决的难题。要攻克衍射效率与分辨率相互制约的瓶颈,出路在于将传统的电子束光刻方法与其它纳米加工手段紧密结合,延伸出创新工艺。而且,半导体工艺技术的发展,也为高分辨率光学透镜的研发提供更加先进的技术手段。因此,为顺应基础科学研究的高速发展,X 射线聚焦成像分辨率在未来五年之内达到 10 nm 的目标不仅是可行的,而且也是必须的。

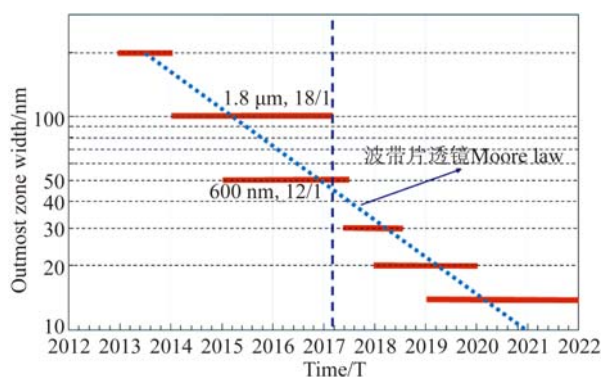


图 27 本文综述的 X 射线波带片透镜技术的发展进程及未来发展路线图

Fig. 27 Development progress of X-ray zone plate lens made by authors' group in past 4 years. The dashed line shows technical road map

5 结 论

本文综述了国内外以及本文作者团队在纳米加工 X 射线衍射光学透镜方面的最新进展。得到的结论可以归纳如下:

(1) X 射线光学聚焦透镜主要有衍射型、折射型和反射型三大类。在软 X 射线(水窗口)和硬 X 射线的低段(1~14 keV), 主要是以衍射透镜为主, 而在硬 X 射线的中高能量区域(>20 keV), 以折射型和反射型为主。

(2) 衍射光学部件的光学性能发展的最大瓶颈是分辨率与衍射效率相互制约, 以至于衍射效率无法满足高质量的探测和成像。当前在能量低于 12 keV 的 X 射线光学部件制造中, 主流工艺

是电子束光刻结合重金属电镀工艺。但由于电子束在光刻胶中的散射和二次电子的横向扩散造成的邻近效应, 限制了波带片透镜的高宽比, 导致实际透镜的光通量远低于理论极限值。

(3) 提高光学部件衍射效率的途径包括改变波带片形貌、研发创新工艺以超越传统电子束光刻所能实现的极限厚度, 如二次光刻、双波带片的叠加和波带金属的原子层生长等。

(4) 本文作者团队经过多年的摸索, 建立起以电子束光刻为手段的稳定可靠的纳米加工工艺, 并成功研制了最外环宽度分别为 200 nm(高宽比 10:1), 100 nm(高宽比 16:1) 和 50 nm(高宽比 6:1) 的波带片。100 nm 波带片的聚焦宽度已经达到国际先进水平。同时还成功研制了 20~300 nm 的分辨率板、200 nm 的集成光栅型会聚透镜和国际上最高(2.6 μm) 的纳米金立柱阵列。通过硬 X 射线表征, 会聚透镜和分辨率板所展示的光学特性已达国际水平, 结束了我国无法通过自主设计研制 X 射线透镜的历史。

在上述一系列成果的基础上, 本文进一步论述了我国未来五年在 X 射线衍射光学部件的研究重心和发展趋势: 为提高分辨率、衍射效率和高能量而着重深究衍射效率与纳米结构的紧密关系, 通过新型结构和纳米工艺的创新来克服两者之间的相互制约。本文最后提出了“发展 X 射线衍射透镜技术的摩尔定律”, 指出了我国十三五期间实现 10 纳米聚焦和成像分辨率、使我国的 X 射线光学聚焦成像达到国际先进水平的路线图。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] SAKDINAWAT A, ATTWOOD D. Nanoscale X-ray imaging [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(12): 840-848.
- [3] KRASNOPEKOVA A A, XIAO J, CERRINA F, et al.. Fabrication of hard X-ray phase zone plate by X-ray lithography [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 1993, 11(6): 2588-2591.
- [4] SARKAR S S, SOLAK H H, SAIDANI M, et al.. High-resolution Fresnel zone plate fabrication by achromatic spatial frequency multiplication with extreme ultraviolet radiation [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(10): 1860-1862.
- [5] ZHANG Y CH, XIE CH Q. Differential-interference-contrast digital in-line holography microscopy based on a single-optical-element [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(21): 5015-5018.
- [6] MAYER M, KESKINBORA K, GRÉVENT C, et al.. Efficient focusing of 8 keV X-rays with multi-layer Fresnel zone plates fabricated by atomic layer deposition and focused ion beam milling. Erratum [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2014, 21(3): 640.
- [7] KAMIJO N, SUZUKI Y, TAKANO H, et al.. Microbeam of 100 keV X ray with a sputtered-

- sliced Fresnel zone plate [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2003, 74(12): 5101-5104.
- [8] VILA-COMAMALA J, JEFIMOV K, RAABE J, et al.. Silicon Fresnel zone plates for high heat load X-ray microscopy [J]. *Microelectronic Engineering*, 2008, 85(5-6): 1241-1244.
- [9] KESKINBORA K, GRÉVENT C, BECHTEL M, et al.. Ion beam lithography for Fresnel zone plates in X-ray microscopy [J]. *Optics Express*, 2013, 21(10): 11747-11756.
- [10] CHEN Y T, LO T N, CHIU C W, et al.. Fabrication of high-aspect-ratio Fresnel zone plates by e-beam lithography and electroplating [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2008, 15(2): 170-175.
- [11] UHLÉN F, LINDQVIST S, NILSSON D, et al.. New diamond nanofabrication process for hard x-ray zone plates [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics; Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 2011, 29(6): 06FG03.
- [12] 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.
- [13] REINSPACH J, UHLÉN F, HERTZ H M, et al.. Twelve nanometer half-pitch W-Cr-HSQ trilayer process for soft X-ray tungsten zone plates [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics; Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 2011, 29(6): 06FG02.
- [14] GLEBER S C, WOJCIK M, LIU J, et al.. Fresnel zone plate stacking in the intermediate field for high efficiency focusing in the hard X-ray regime [J]. *Optics Express*, 2014, 22(23): 28142-28153.
- [15] MOHACSI I, KARVINEN P, VARTIAINEN I, et al.. High-efficiency zone-plate optics for multi-keV X-ray focusing [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2014, 21(3): 497-501.
- [16] CHEN Y T, LO T N, CHIU C W, et al.. Fabrication of high-aspect-ratio Fresnel zone plates by e-beam lithography and electroplating [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2008, 15(2): 170-175.
- [17] 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.
- [18] GRENCI G, POZZATO A, SOVERNIGO E, et al.. Fabrication of nickel diffractive phase elements for x-ray microscopy at 8 keV photon energy [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics; Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 2012, 30(3): 031205.
- [19] UHLÉN F, NILSSON D, RAHOMÄKI J, et al.. Nanofabrication of tungsten zone plates with integrated platinum central stop for hard X-ray applications [J]. *Microelectronic Engineering*, 2014, 116: 40-43.
- [20] TENNANT D M, RAAB E L, BECKER M M, et al.. High resolution germanium zone plates and apertures for soft X-ray focalometry [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics; Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 1990, 8(6): 1970-1974.
- [21] VILA-COMAMALA J, JEFIMOV K, RAABE J, et al.. Silicon Fresnel zone plates for high heat load X-ray microscopy [J]. *Microelectronic Engineering*, 2008, 85(5-6): 1241-1244.
- [22] 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.
- [23] 肖凯, 刘颖, 付绍军. 用衍射场叠加法分析四种误差下的 X 光波带片 [J]. *微细加工技术*, 2005(4): 25-30.
- XIAO K, LIU Y, FU SH J. Analysis of influence of 4 fabrication errors on X-ray zone plates by summing up diffraction fields [J]. *Microfabrication Technology*, 2005(4): 25-30. (in Chinese)
- [24] 肖凯, 刘颖, 付绍军. 振幅矢量叠加法分析 X 射线波带片加工误差对效率的影响 [J]. *光学精密工程*, 2005, 13(6): 643-649.
- XIAO K, LIU Y, FU SH J. Analysis of the influence of fabrication errors on the efficiency of X-ray zone plates by summing up the wavelets [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(6): 643-649. (in Chinese)
- [25] 肖凯, 刘颖, 陈亮, 等. 软 X 射线聚焦波带片相对衍射特性的实验研究 [J]. *光学学报*, 2006, 26(10): 1598-1600.
- XIAO K, LIU Y, CHEN L, et al.. Characterization of relative diffraction performance of soft X-ray zone plates by experiment [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, 26(10): 1598-1600. (in Chinese)
- [26] 范伟, 曹磊峰, 魏来, 等. 准随机点阵二值化 Gabor 波带片聚焦特性的数值计算 [J]. *强激光与粒子束*, 2011, 23(1): 121-124.
- FAN W, CAO L F, WEI L, et al.. Numerical calculation of focusing properties of quasi-random-dot-array binary Gabor zone plate [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011, 23(1): 121-124. (in Chinese)

- [27] 肖凯, 刘颖, 徐向东, 等. 软 X 射线相位型聚焦波带片的研制 [J]. *光学学报*, 2005, 25 (12): 1722-1723.
XIAO K, LIU Y, XU X D, *et al.*. Fabrication of soft X-ray phase condenser zone plates [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, 25 (12): 1722-1723. (in Chinese)
- [28] ZHU X L, WANG D Q, XIE CH Q, *et al.*. Fabrication of X-ray diffractive optical elements for ICF target diagnosis [J]. *SPIE*, 2007, 6722: 672208.
- [29] JIA J, XIE CH Q, LIU M, *et al.*. A super-resolution Fresnel zone plate and photon sieve [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2010, 48 (7-8): 760-765.
- [30] XIE CH Q, ZHU X L, LI H L, *et al.*. Feasibility study of hard-x-ray nanofocusing above 20 keV using compound photon sieves [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(23): 4048-4050.
- [31] 陈洁, 柳龙华, 刘刚, 等. X 射线成像波带片及制作(英文)[J]. *光学精密工程*, 2007, 15 (12): 1894-1899.
CHEN J, LIU L H, LIU G, *et al.*. X-ray imaging Fresnel zone plates and fabrication [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(12): 1894-1899. (in Chinese)
- [32] LIU L H, LIU G, XIONG Y, *et al.*. Fabrication of Fresnel zone plates with high aspect ratio by soft X-ray lithography [J]. *Microsystem Technologies*, 2008, 14(9-11): 1251-1255.
- [33] LIU L H, LIU G, XIONG Y, *et al.*. Fabrication of X-ray imaging zone plates by e-beam and X-ray lithography [J]. *Microsystem Technologies*, 2010, 16(8-9): 1315-1321.
- [34] 王德强, 康晓辉, 谢常青, 等. 电子束制作高分辨率波带片图形数据研究[J]. *微细加工技术*, 2005 (2): 28-33.
WANG D Q, KANG X H, XIE CH Q, *et al.*. Study on image datum for high resolution zone plates fabricated by e-beam [J]. *Microfabrication Technology*, 2005(2): 28-33. (in Chinese)
- [35] 吴璇, 陈军宁, 朱效立, 等. 高高宽比硬 X 射线聚焦波带片的制作[J]. *微细加工技术*, 2008(6): 9-11.
WU X, CHEN J N, ZHU X L, *et al.*. Fabrication of high-aspect-ratio hard X-ray focusing zone plates [J]. *Microfabrication Technology*, 2008 (6): 9-11. (in Chinese)
- [36] 马杰, 曹磊峰, 谢常青, 等. 带支撑结构的大高宽比硬 X 射线波带片制作[J]. *光电工程*, 2009, 36 (10): 30-34.
MA J, CAO L F, XIE CH Q, *et al.*. Fabrication of high aspect-ratio hard X-ray zone plates with supporting structures [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2009, 36(10): 30-34. (in Chinese)
- [37] 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.
- [38] LIU J P, LI X, CHEN S H, *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, 10.1107/S1600577517002247.
- [39] 刘建朋. 基于电子束光刻的高高宽比金属纳米结构的工艺与应用研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2016.
LIU J P. *Nanofabrication and applications research of high aspect ratio metal nanostructures based on electron-beam lithography* [D]. Shanghai: Fudan University, 2006. (in Chinese)
- [40] LIU J P, ZHANG S CH, MA Y Q, *et al.*. Gold nanopillar arrays as biosensors fabricated by electron beam lithography combined with electroplating [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(9): 2537-2542.
- [41] SHALAEV V M. Optical negative-index metamaterials [J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(1): 41-48.
- [42] ONO A, KATO J I, KAWATA S. Subwavelength optical imaging through a metallic nanorod array [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(26): 267407.
- [43] CHEN J B, WANG Y, JIA B H, *et al.*. Observation of the inverse Doppler effect in negative-index materials at optical frequencies [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(4): 239-245.
- [44] REED E J. Physical optics: backwards doppler shifts [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(4): 199-200.
- [45] CHEN Y F. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: a review [J]. *Microelectronic Engineering*, 2015, 135: 57-72.
- [46] ANDERSON E H, OLYNICK D L, HARTENECK B, *et al.*. Nanofabrication and diffractive optics for high-resolution x-ray applications [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 2000, 18(6): 2970-2975.
- [47] 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.
- [48] RAU C, C V, PETERSON K M, JEMIAN P R, *et al.*. Nanofabrication and characterization of a grating based condenser for uniform illumination in hard X-ray [C]. *Proceedings of the 8th International Conference on X-ray Microscopy, IPAP Conference Series*, 2005, 7: 7-8.

- [49] NIEMANN B, GUTTMANN P, REHBEIN S, *et al.*. Concept and realization of the novel rotating condenser-monochromator at the Göttingen TXM at Bessy II [J]. *Journal de Physique IV*, 2003, 104(2): 273-276.
- [50] JEFIMOV K, VILA-COMAMALA J, STAMPANONI M, *et al.*. Beam-shaping condenser lenses for full-field transmission X-ray microscopy [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2008, 15(1): 106-108.
- [51] SUZUKI Y, TAKEUCHI A, UESUGI K, *et al.*. Hollow-cone illumination for hard X-ray imaging microscopy by rotating-grating condenser optics [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2011, 1365(1): 160-163.
- [52] DAVID C, GORELICK S, RUTISHAUSER S, *et al.*. Nanofocusing of hard X-ray free electron laser pulses using diamond based Fresnel zone plates [J]. *Scientific Reports*, 2011, 1: 57.
- [53] LINDBLOM M, REINSPACH J, VON HOFSTEN O, *et al.*. High-aspect-ratio germanium zone plates fabricated by reactive ion etching in chlorine [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 2009, 27(2): L1-L3.
- [54] LINDBLOM M, HERTZ H M, HOLMBERG A. SU-8 plating mold for high-aspect-ratio nickel zone plates [J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84(5-8): 1136-1139.
- [55] SCHNEIDER G, SCHLIEBE T, ASCHOFF H. Cross-linked polymers for nanofabrication of high-resolution zone plates in nickel and germanium [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 1995, 13(6): 2809-2812.
- [56] UHLÉN F, LINDQVIST S, NILSSON D, *et al.*. New diamond nanofabrication process for hard X-ray zone plates [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 2011, 29(6): 06FG03.
- [57] KIRZ J. Phase zone plates for X rays and the extreme UV [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1974, 64(3): 301-309.
- [58] POLYANSKIY M. Refractive index database [EB/OL]. 2015. <https://refractiveindex.info>.

作者简介:



陈宜方(1959—),男,上海人,博士,教授,1982年于复旦大学物理系获得学士学位,1985年于上海技术物理研究所获得硕士学位,1995年于英国牛津大学获得凝聚态物理博士学位,现为复旦大学信息学院微纳系统中心纳米光刻与应用小组组长,英国国家物理实验室(NPL)高级客座研究员(2014—2019),*Scientific Report*杂志编委,*Microelectronics Engineering(MEE)*杂志亚太主编,主要从事纳米加工及其在纳米电子学、纳米光子学、超材料和X射线显微透镜等领域的应用。E-mail: yifangchen@fudan.edu.cn