

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/133533 A1

(51) 国际专利分类号:
G21K 1/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/125862

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 29 日 (29.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳大学(SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。

(72) 发明人: 李冀(LI, Ji); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 雷耀虎(LEI, Yaohu); 中国广东省深圳市南山区南海大道 518060, Guangdong 518060 (CN)。 黄建衡(HUANG, Jianheng); 中国广东省深圳市南山区

南海大道 518060, Guangdong 518060 (CN)。 刘鑫(LIU, Xin); 中国广东省深圳市南山区南海大道 518060, Guangdong 518060 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市瑞方达知识产权事务所(普通合伙)(SHENZHEN REFINED INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国广东省深圳市南山区科兴路 11 号深南花园裙楼 B 区 413 室, Guangdong 518057 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: X-RAY ABSORPTION GRATING MANUFACTURING METHOD AND X-RAY ABSORPTION GRATING

(54) 发明名称: X射线吸收光栅制作方法及其X射线吸收光栅

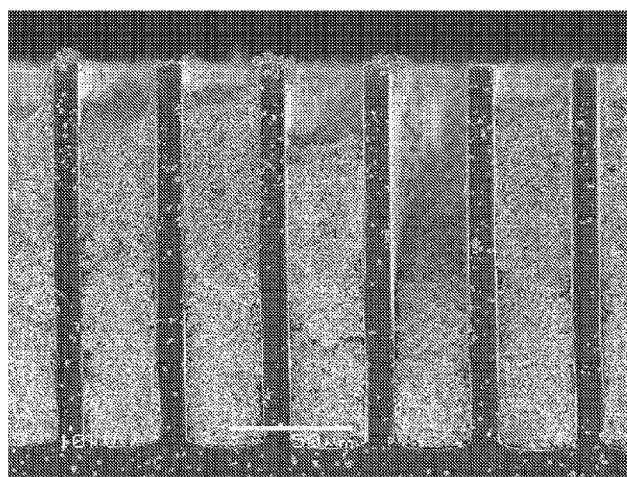


图 1

(57) Abstract: Disclosed are an X-ray absorption grating manufacturing method and an X-ray absorption grating. The manufacturing method comprises the following steps: manufacturing grating grooves (2a) or grating holes (2b) on a substrate (1) to form a grating groove array or a grating hole array; washing the substrate (1) with an organic solvent, water and a surfactant; adding metal nanoparticles (3) into a volatile solvent and the surfactant to prepare a suspension; under vacuum, filling a grating microstructure with the metal nanoparticle suspension, and the metal nanoparticles (3) settling to fill up the grating grooves (2a) or the grating holes (2b); carrying out detection, and if the filling is not uniform or the metal nanoparticles (3) are not distributed in the grating microstructure, continuing the filling; and cleaning the metal nanoparticles (3) on the surface of the substrate. The absorption grating comprises the substrate (1), the grating groove array or the grating hole array is arranged on the substrate (1), and the grating grooves (2a) or the grating holes (2b) are filled with the metal nanoparticles (3). The performance of the absorption grating is not that different from that of a grating made



WO 2020/133533 A1

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

of a molten metal material, the manufacturing method is simple, an entry barrier is low, the cost is low, and the method is convenient to operate and realize in a common laboratory.

(57) 摘要: 一种X射线吸收光栅制作方法及X射线吸收光栅, 制作方法包括步骤: 在基底(1)上制作光栅槽(2a)或光栅孔(2b), 形成光栅槽阵列或光栅孔阵列; 有机溶剂、水、表面活性剂清洗基底(1); 金属纳米颗粒(3)加入挥发性溶剂和表面活性剂, 制得悬浊液; 真空下, 将金属纳米颗粒悬浊液填充至光栅微结构中, 且金属纳米颗粒(3)沉降填满光栅槽(2a)或光栅孔(2b); 检测, 如填充不均匀或者光栅微结构内没有布满金属纳米颗粒(3), 继续填充; 清洗基底表面的金属纳米颗粒(3)。吸收光栅包括基底(1), 基底上(2)设有光栅槽阵列或光栅孔阵列, 光栅槽(2a)或光栅孔(2b)填满金属纳米颗粒(3)。与熔融金属材料制成的光栅性能相差无几, 且制作方法简单、门槛低、成本低廉, 便于在普通实验室操作及实现。

X射线吸收光栅制作方法及其X射线吸收光栅

技术领域

[0001] 本发明涉及一种X射线吸收光栅，尤其涉及一种X射线吸收光栅制作方法。

背景技术

[0002] 吸收光栅是X射线光栅微分相衬成像技术中必不可少的关键器件，在该技术中，其可分为源光栅与分析光栅。2006年F. Pfeiffer等人将Lau效应引入X射线相衬成像技术中，使用源光栅将普通X射线管发出的非相干X射线调制为部分相干（在一个光栅周期内），在满足相衬成像对相干性要求的同时，充分利用了X射线通量。另一方面，为分辨物体引起的相位光栅自成像条纹的剪切量，通常在自成像位置放置分析光栅来对相位信息取样。

[0003] 一般地，分析光栅的周期小、深宽比大，制作难度很大。目前，LIGA（Lithography, Electroplating, and Molding）仍是制作吸收光栅的主流技术，能够制作大面积、高深宽比的分析光栅。但其技术壁垒高，无法在普通实验室内实现。随后，出现了将微铸造技术、纳米压印技术等应用在光栅制作中的技术，但微铸造技术在对光栅微结构表面改性的环节上，需要经过高温过程，且在金属填充环节上，需要专用填充炉，有一定的破损率。纳米压印技术虽然能够得到小周期的分析光栅，但制作面积十分受限。

发明概述

技术问题

[0004] 一般地，分析光栅的周期小、深宽比大，制作难度很大。目前，LIGA（Lithography, Electroplating, and Molding）仍是制作吸收光栅的主流技术，能够制作大面积、高深宽比的分析光栅。但其技术壁垒高，无法在普通实验室内实现。随后，出现了将微铸造技术、纳米压印技术等应用在光栅制作中的技术，但微铸造技术在对光栅微结构表面改性的环节上，需要经过高温过程，且在金属填充环节上，需要专用填充炉，有一定的破损率。纳米压印技术虽然能够得到小周期的分析光栅，但制作面积十分受限。

问题的解决方案

技术解决方案

- [0005] 本发明要解决的技术问题在于，针对现有技术的缺陷，提供一种制作方法简单、门槛低、成本低廉，便于在普通实验室操作及实现的X射线吸收光栅制作方法。
- [0006] 本发明进一步要解决的技术问题在于，提供一种与熔体或电镀金属填充的光栅相当、但成本低廉、便于在普通实验室操作及实现的X射线吸收光栅。
- [0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：
- [0008] 一种X射线吸收光栅制作方法，包括以下步骤：
- [0009] A、光栅微结构制作：根据光栅图形在基底上制作光栅槽或光栅孔，光栅槽或光栅孔形成光栅槽阵列或光栅孔阵列；
- [0010] B、清洗干燥：采用有机溶剂、水、表面活性剂清洗光栅微结构，然后干燥；
- [0011] C、配置金属纳米颗粒悬浊液：选用金属纳米颗粒，加入挥发性溶剂，并加入表面活性剂，分散后制得均匀分散的金属纳米颗粒悬浊液；其中挥发性溶剂：表面活性剂的体积比为(200:1)-(20:1)，金属纳米颗粒选用X射线强吸收金属；金属纳米颗粒的粒径小于槽宽的一半或孔径的一半；
- [0012] D、预填充及其沉降：真空下，将金属纳米颗粒悬浊液填充至光栅微结构的光栅槽或光栅孔中，并使得金属纳米颗粒沉降填满光栅微结构的光栅槽或光栅孔；
- [0013] E、重复填充及沉降：检测，如填充不均匀或者光栅微结构内没有布满金属纳米颗粒，继续填充至金属纳米颗粒填满光栅微结构的光栅槽或光栅孔；
- [0014] F、后处理：清洗基底表面的金属纳米颗粒，得到X射线吸收光栅。
- [0015] 进一步地，所述的X射线吸收光栅制作方法中，优选所述步骤A中，所述光栅图形是采用掩模板将光栅图形复制到覆盖有光刻胶的基底表面，通过显影、定影将光栅图形固化在基底表面。
- [0016] 进一步地，所述的X射线吸收光栅制作方法中，优选所述步骤A中，所述基底选用硅基底、锗基底、塑料基底或金刚石基底，采用深反应离子刻蚀沿基底表面的光栅图形向内刻蚀，刻蚀出光栅槽或光栅孔，所述光栅槽或光栅孔与光栅

图形对应;

- [0017] 或者,所述步骤A中,所述基底选用晶向(110)硅基底,在不需刻蚀的区域使用膜层覆盖,通过KOH溶液或TMAH对不同晶面的腐蚀速率刻蚀出光栅槽或光栅孔,所述光栅槽或光栅孔与光栅图形对应;
- [0018] 或者,所述步骤A中,所述基底选用N型或P型(100)晶向的硅基底,在硅基底背面涂覆形成一层透明导电层,在硅基底的两面施加电场,对硅基底进行刻蚀,刻蚀出光栅槽或光栅孔,所述光栅槽或光栅孔与光栅图形对应。
- [0019] 进一步地,所述的X射线吸收光栅制作方法中,优选所述步骤B中,所述表面活性剂选用OP10、CO520、聚乙烯醇、NMP、CTAB、DMSO或DMF,所述清洗为超声清洗或振荡清洗。
- [0020] 进一步地,所述的X射线吸收光栅制作方法中,优选所述步骤C中,所述表面活性剂选用OP10(烷基酚聚氧乙烯醚)、CO520(烷基酚乙氧化物),所述X射线强吸收金属选用铋、钨、金或铅。
- [0021] 进一步地,所述的X射线吸收光栅制作方法中,优选所述步骤D中,所述真空的真空度高于0.1个大气压。
- [0022] 进一步地,所述的X射线吸收光栅制作方法中,优选所述步骤D中,所述金属纳米颗粒的紧密排列指金属纳米颗粒之间的空隙最大值小于10倍的金属纳米颗粒平均粒径。
- [0023] 进一步地,所述的X射线吸收光栅制作方法中,优选所述步骤E中,检测是指电镜抽样观察金属纳米颗粒在光栅微结构内的分布情况;或者使用光学显微镜查看基底表面,如果基底表面没有布满金属纳米颗粒,则继续填充,如果基底表面布满金属纳米颗粒则不再填充。
- [0024] 一种X射线吸收光栅,包括基底,所述基底是设有光栅槽或光栅孔,光栅槽或光栅孔形成光栅槽阵列或光栅孔阵列,所述光栅槽或光栅孔中填充有X射线强吸收金属的纳米颗粒;所述的X射线吸收光栅中,优选所述X射线吸收光栅为一维结构或二维结构,在一维结构的光栅槽或光栅孔的垂直方向上设置的防倒伏的条带。
- [0025] 进一步地,所述的X射线吸收光栅中,优选所述光栅周期从0.5 μm 至50 μm ,所

述光栅孔宽度或光栅孔直径与光栅侧壁的宽度比为5:1-0.2:1。

发明的有益效果

有益效果

[0026] 本发明的X射线吸收光栅制作方法简单、门槛低、成本低廉，便于在普通实验室操作及实现。以对X射线强吸收的纳米金属颗粒作为吸收物质，以获得的光栅微结构为基底，本发明将金属纳米颗粒制成悬浊液，可以对金属纳米颗粒进行分散，以避免颗粒间抱团形成更大直径颗粒，进而阻碍顺利进入光栅微结构内部的光栅槽或光栅孔中，保持纳米颗粒分散的特性，对填充十分有利。而且，考虑采用表面活性剂与光栅微结构表面的浸润性，相对增加悬浊液表面与光栅微结构表面之间的附着力，在负压下，使悬浊液在基底表面上全面铺开，包括进入光栅微结构的光栅槽或光栅孔中，悬浊液进而携带金属纳米颗粒到达光栅微结构的光栅槽或光栅孔底部，由于光栅孔或光栅槽内有空气，且金属纳米颗粒克服表面张力到达光栅孔或光栅槽内是很困难的事情，本发明就相应解决了直接填充金属颗粒时，难以填充的问题。

[0027] 本发明能将金属纳米颗粒致密地填入光栅微结构内部，避免了现有技术中微铸造高温过程，提高了成品率，且能够在大面积的光栅微结构上实现吸收光栅的制作。

[0028] 本发明的X射线吸收光栅，在光栅微结构中致密排列金属纳米颗粒，对X射线的吸收虽然比相同物质的体状结构（熔融金属形成）吸收稍弱，但仍然能够形成足够的吸收对比度。因此，相对于现有技术，金属纳米颗粒填充的X射线吸收光栅，在X射线大面积吸收光栅的低成本制作方面具有独特的优势。

对附图的简要说明

附图说明

[0029] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明，附图中：

[0030] 图1是本发明实施例1-1使用钨纳米颗粒填充周期42微米、深度150微米的吸收光栅的侧面SEM照片；

[0031] 图2是使用微铸造技术在周期42微米、深度150微米的硅基底上熔融填充金属铋的SEM照片；

- [0032] 图3是本发明实施例1-1的钨纳米粉与使用微铸造技术熔融铋填充所得吸收光栅的对比度对比图；
- [0033] 图4是本发明实施例1-2的周期5.6微米、深度50微米的吸收光栅侧面SEM照片；
- [0034] 图5是本发明实施例1-3的周期24微米，深度130微米的吸收光栅的侧面SEM照片；
- [0035] 图6是本发明实施例1-4的周期24微米，深度130微米的吸收光栅的侧面SEM照片；
- [0036] 图7是本发明实施例1-4光栅微结构内的钨纳米颗粒填充SEM照片；
- [0037] 图8是本发明实施例2的未填充X射线吸收光栅结构示意图；
- [0038] 图9是本发明实施例2的填充的X射线吸收光栅结构示意图；
- [0039] 图10是本发明实施例2的X射线吸收光栅俯视结构示意图；
- [0040] 图11是本发明实施例2的X射线吸收光栅另一种实施方式结构示意图。

实施该发明的最佳实施例

本发明的最佳实施方式

- [0041] 为了对本发明的技术特征、目的和效果有更加清楚的理解，现对照附图详细说明本发明的具体实施方式。
- [0042] 实施例1、一种X射线吸收光栅制作方法，包括以下步骤：
- [0043] A、光栅微结构制作：根据光栅图形在基底上制作光栅槽或光栅孔；
- [0044] 所述光栅图形是采用掩模版将光栅图形复制到覆盖有光刻胶的基底表面，通过显影、定影将光栅图形固化在基底表面。光栅图形复制和固化可以采用现有常规技术进行，在此不再赘述。光栅图形可以根据实际需要设计，可以是一维结构，也可以是二维结构，一维结构可以采用条带，二维结构可以是纵横交错的条带，也可以是纵横交错排列的四边合围结构单元组成，也可以是条带和四边合围结构单元的组合。四边合围结构单元可以是首尾相接的曲线结构，例如圆、椭圆等，也可以是多边形，例如三角形、四边形、六边形等，优选圆和椭圆。
- [0045] 制作光栅槽或光栅孔结构有几种技术方案：
- [0046] 第一种为：所述基底选用硅基底、锗基底、塑料基底或金刚石基底，采用深反

应离子刻蚀沿基底表面的光栅图形向内刻蚀，刻蚀出光栅槽或光栅孔，所述光栅槽或光栅孔与光栅图形对应。深反应离子刻蚀（DRIE）是一项实现基底各向异性腐蚀的技术，在等离子体环境中，离子在电场的作用下轰击裸露出的基底，对于基底而言，一般使用 SF_6 ，为形成光栅槽或光栅孔的垂直侧壁结构，需要在刻蚀一段时间后（一般为几秒），覆盖一层钝化层在光栅槽或光栅孔的侧壁表面以防止侧壁被过度腐蚀，然后再继续刻蚀，以此往复，经历若干这样的循环后，便形成了具有一定深宽比的光栅槽或光栅孔微结构，深宽比是指深度与宽度（直径）之比。深反应离子刻蚀（DRIE）具体参数选择可以根据具体刻蚀对象的尺寸、物理特性进行选择，在此不再赘述。

[0047] 第二种为：基底选用晶向（110）硅基底时，在不需刻蚀的区域使用膜层覆盖，通过KOH溶液或TMAH对不同晶面的腐蚀速率刻蚀出光栅槽或光栅孔，所述光栅槽或光栅孔与光栅图形对应。硅基底的各项异性腐蚀是硅微机械加工的重要技术，其主要利用腐蚀液对硅的各个晶面腐蚀速率的差别来实现的。将所需掩膜覆盖在（110）硅的表面上，并将其放入浓度10%-50%的KOH或TMAH中，这样，向下腐蚀速率是向侧壁腐蚀速率的几十、甚至几百倍。经过一段时间后，即可得到一定深宽比的光栅槽或光栅孔微结构。硅基底的各项异性腐蚀的具体参数选择可以根据具体刻蚀对象的尺寸、物理特性进行选择，在此不再赘述。

[0048] 第三种为：基底选用N型或P型（100）晶向的硅基底时，在背面涂覆形成一层透明导电层，在基底的两面施加电场，对基底进行光助电化学刻蚀。选用晶向（100）的基底，并将掩膜覆盖在基底的一面，在另一面覆盖上铝电极，将有掩膜的一面首先面向KOH溶液，需要刻蚀出倒金字塔状的尖端，然后将腐蚀剂换为HF的水溶液，在一定光照的辅助下，在尖端对空穴的引导下，施加一定的电压，即可开始向下腐蚀。经过一段时间腐蚀，即可刻蚀出光栅槽或光栅孔，所述光栅槽或光栅孔与光栅图形对应。光助电化学刻蚀为现有技术，其具体参数选择可以根据具体刻蚀对象的尺寸、物理特性进行选择，在此不再赘述。

[0049] 根据光栅图形，条带对应刻蚀后形成的光栅槽，圆、椭圆或方孔对应刻蚀后形成的光栅孔，光栅微结构也可以是光栅槽和光栅孔的结合。本发明需要刻蚀出

具有一定深宽比的光栅槽和光栅孔，一般要求深宽比 <200 ，优选深宽比 <100 ，最优选深宽比 <50 。本发明适合各种深宽比的光栅，例如深宽比 <3 的吸收光栅、深宽比 >3 的高深宽比的吸收光栅，深宽比 >50 的超高深宽比的吸收光栅。

[0050] B、清洗干燥：采用有机溶剂、水、表面活性剂清洗光栅微结构，然后干燥；本步骤中所述表面活性剂可以选择多种，只需能对基底表面产生浸润作用，并且通过溶解、吸附、乳化、增溶等作用实现清洁目的的表面活性剂，都适用本发明。优选OP10、CO520、聚乙烯醇、NMP、CTAB、DMSO或DMF，所述清洗为超声清洗或振荡清洗。有机溶剂优选挥发性有机溶剂，可以选择：低碳链的烷烃、烯烃、醇、酯、醚或酮，例如：甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、四氯甲烷，石油醚、氯仿、乙醚等。

[0051] 具体例如：使用有机溶剂丙酮在超声下清洗15分钟，再使用纯水超声清洗15分钟，最后使用挥发性溶剂和表面活性剂OP10或挥发性溶剂与表面活性剂CO520的混合溶液进行超声清洗15分钟，使用烘箱烘干基底。

[0052] C、配置金属纳米颗粒悬浊液：选用金属纳米颗粒，加入挥发性溶剂，并加入表面活性剂，分散后制得均匀分散的金属纳米颗粒悬浊液；其中挥发性溶剂：表面活性剂的体积比为(200:1)-(20:1)，金属纳米颗粒选用X射线强吸收金属；金属纳米颗粒的粒径小于槽宽的一半或孔径的一半；本步骤中所述挥发性有机溶剂可以选择：低碳链的烷烃、烯烃、醇、酯、醚、酮，例如：甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、四氯甲烷，石油醚、氯仿、乙醚等。本步骤中所述表面活性剂可以选择多种，只需能对基底表面产生浸润作用，降低表面张力的表面活性剂都适用本发明。

[0053] D、填充及其沉降：真空下，将金属纳米颗粒悬浊液填充至光栅微结构的光栅槽或光栅孔中，并使得金属纳米颗粒沉降填满光栅微结构的光栅槽或光栅孔；

[0054] 具体为：将清洗后的基底放入一个合适的器皿中，一并放入真空炉内，开始抽真空，真空度高于0.1个大气压。一段时间后，将配置完成的悬浊液加入到该器皿中，没过光栅微结构表面。这样，在负压与毛细力的作用下，悬浊液很快进入到光栅微结构内部，将气体排出。待悬浊液进入光栅微结构内部后，停止抽真空，对真空炉放气，然后取出器皿并放入超声清洗机内，超声一段时间使得

纳米颗粒均匀沉降，并最终紧密排列在光栅微结构内部。所述金属纳米颗粒的紧密排列指金属纳米颗粒之间的空隙最大值小于10倍的平均粒径。

[0055] 对于小面积的光栅，也可不用超声清洗机辅助沉降纳米颗粒，自真空炉内取出后，使悬浊液中的纳米颗粒自由沉降，并最终充满光栅微结构。对于周期较小的光栅（如5.6微米的光栅结构），在真空状态下填充后，需要借助外力如离心力将金属纳米颗粒压入光栅微结构内部。

[0056] E、重复填充及沉降：检测，如填充不均匀或者光栅微结构内没有布满金属纳米颗粒，继续填充至金属纳米颗粒填满光栅微结构的光栅槽或光栅孔；检测是指电镜抽样观察粒子在光栅微结构内的分布情况；或者使用光学显微镜查看基底表面，如果基底表面没有布满金属纳米颗粒，则继续填充，如果基底表面布满金属纳米颗粒则不再填充。

[0057] F、后处理：清洗基底表面的金属纳米颗粒。填充结束后，基底表面覆盖有金属纳米颗粒粉末，用小功率超声快速清洗掉。

[0058] 以下通过具体实施例进行详细说明：

[0059] 实施例1-1，一种X射线吸收光栅制作方法，包括以下步骤：

[0060] A、光栅微结构：选用5英寸硅基底，先将掩膜版上的光栅图形复制到覆盖有光刻胶的硅基底上，光栅图形为条带阵列，周期为42微米，占空比为1/4，通过显影、定影将光栅图形固化在硅基底上。本实施例的基底选用硅基底，还可以直接替换为锗基底、金刚石基底或塑料基底，并不影响实验结果。

[0061] 利用DRIE（深反应离子刻蚀）技术在硅基底表面向内刻蚀，制作了深度为150 μm 的光栅槽结构，深宽比为3.57。

[0062] B、清洗干燥：使用丙酮将硅基底在超声下清洗15分钟，再使用纯水超声清洗15分钟，最后使用乙醇和表面活性剂OP10或乙醇与表面活性剂CO520的混合溶液进行超声清洗15分钟，使用烘箱烘干硅基底。

[0063] C、配置金属纳米颗粒悬浊液：考虑成本及安全性，可选用平均粒径为50nm的钨纳米颗粒，加入乙醇，并加入表面活性剂 OP10，在750W超声的辅助下，超声7分钟分散纳米钨颗粒。分散后制得均匀分散的金属钨纳米颗粒悬浊液；其中乙醇：表面活性剂的体积比为50:1；

- [0064] D、预填充及其沉降：将清洗后的硅基底放入器皿中，一并放入真空炉内，开始抽真空，真空度为0.2大气压，30分钟后，将配置完成的悬浊液加入到该器皿中，覆盖硅基底表面。待悬浊液进入光栅微结构内部后，停止抽真空，对真空炉放气，然后取出器皿并放入超声清洗机内，超声8分钟，使得纳米颗粒均匀沉降，并最终紧密排列在光栅微结构内部。
- [0065] E、重复填充及沉降：电镜抽样观察金属纳米颗粒在光栅微结构内的分布情况，发现光栅微结构内没有布满钨纳米颗粒，配制相同的悬浊液，将预填充过的基底置于真空环境中，悬浊液没过基底表面。真空下或大气环境下，经过8小时静置沉降或超声沉降后，即可获得较为致密填充的基底；
- [0066] F、后处理：清洗基底表面的钨纳米颗粒。填充结束后，若基底表面覆盖了一层钨纳米颗粒粉末，使用300W功率的超声，超声5秒时间，去除表面残留的多余的钨金属纳米颗粒。最后得到如图1所示的吸收光栅。
- [0067] 从图1可以看出：使用钨纳米颗粒填充的吸收光栅，吸收光栅的基底周期为42微米，占空比为1/4，深度150微米，可见，钨纳米颗粒在该尺度的光栅槽中填充致密。
- [0068] 将实施例1-1的光栅与传统的微铸造技术所使用的熔融铋填充的吸收光栅做对比。
- [0069] 对比例：在相同的硅基微光栅结构内填充熔融铋，得到如图2所示的吸收光栅。从图2可以看出：利用与实施例1-1相同的硅基底，使用微铸造技术将熔融铋填充进光栅槽中，图中灰色部分为铋，较暗的部分为硅，由于是铋的块体，填充比钨纳米颗粒填充更为致密。
- [0070] 使用X射线投影成像方法测试，微焦斑源焦斑大小为7 μm ，距离微焦斑源1m的距离放置X射线平板探测器，将光栅放置在微焦斑源的X射线出口处，即通过距离对光栅放大。微焦斑源的高压设为40kV，电流设为80 μA ，曝光时间设为3s，对比了图1和图2两种金属材料制作的吸收光栅对X射线的吸收效果，依据X射线探测器的像素值，描绘出各自光栅的对比度，得到图3的曲线。从图3可以看出：其中虚线、实线是分别基于图1（填充钨粉的吸收光栅）和图2（填充熔融铋的吸收光栅）所示光栅分别获得的。对比可知，两种材料制作的吸收光栅形成

的对比度相差无几，也显示出以本发明方法在吸收光栅制作方面的有效性。

[0071] 实施例1-2，一种X射线吸收光栅制作方法，包括以下步骤：

[0072] A、光栅微结构制作：基底选用N型5英寸晶向（100）的硅基底，在硅基底的一面覆盖一层300nm厚的 Si_3N_4 薄膜，再利用光刻技术将掩模版上的光栅图形（条带阵列）复制到覆盖有光刻胶的硅基底上，通过显影、定影将光栅图形固化在硅基底上的 Si_3N_4 薄膜上，刻蚀掉裸露的 Si_3N_4 薄膜。这里的光栅图形为条带阵列，周期为5.6微米，占空比为1/2。将硅基底的另一面同样以光刻技术制作一层栅格状电极，将该面保护后放入配置好的20%的KOH溶液中，待腐蚀出倒金字塔状尖端结构后，利用光助电化学刻蚀技术，借助HF向内腐蚀硅基底，形成深度为50微米的光栅槽结构，深宽比为8.92。

[0073] B、清洗干燥：使用丙酮在超声下清洗15分钟，再使用纯水超声清洗15分钟，最后使用乙醇与表面活性剂CO520的混合溶液进行超声清洗15分钟，使用烘箱烘干硅基底。

[0074] C、配置金属纳米颗粒悬浊液：选用平均粒径为50nm的钨纳米颗粒，加入乙醇，并加入表面活性剂，分散后制得均匀分散的金属钨纳米颗粒悬浊液；其中乙醇：表面活性剂的体积比为10:1；

[0075] D、填充及其沉降：将清洗后的硅基底放入器皿中，一并放入真空炉内，开始抽真空，真空度为0.3大气压，30分钟后，将配置完成的悬浊液加入到该器皿中，覆盖硅基底表面。待悬浊液进入光栅微结构内部后，停止抽真空，对真空炉放气，经过该操作，可排除槽内的气体，使光栅槽内完全被悬浊液占据。然后取出器皿并放入一离心机内，以200转/分钟的转速旋转，帮助钨纳米粒子进入光栅槽内底部。

[0076] E、重复离心沉降：一次填充与离心沉降难以填满，需要重复进行离心填充步骤。检测，使用光学显微镜查看基底表面，硅基底表面没有布满金属纳米颗粒，则重复步骤D，继续填充至金属纳米颗粒填满光栅微结构的光栅槽或光栅孔；

[0077] F、后处理：清洗硅基底表面的钨纳米颗粒。填充结束后，若硅基底表面覆盖了一层钨纳米颗粒粉末，使用300W功率的超声，超声5秒时间，去除表面残留的多余的钨纳米颗粒。最后得到周期5.6微米的吸收光栅。

[0078]

从图4可以看出：吸收光栅的周期为5.6微米，占空比0.5，为2.8微米，深度为50微米，从SEM照片中可直接看出钨的颗粒（图中灰色颗粒部分）已填充至硅基底光栅槽的底部，基本实现了致密填充，部分填充不足的地方，其间隙也小于10倍的金属钨纳米颗粒的平均粒径，可以用于作为吸收光栅。

[0079] 实施例1-3，一种X射线吸收光栅制作方法，包括以下步骤：

[0080] A、光栅微结构：选用N型5英寸（100）晶向硅基底，先将掩模版上的光栅图形复制到覆盖有光刻胶的硅基底上，通过显影、定影将光栅图形（圆形阵列）固化在硅基底上。

[0081] B、清洗干燥：使用丙酮在超声下清洗15分钟，再使用纯水超声清洗15分钟，最后使用乙醇和表面活性剂OP10或乙醇与表面活性剂CO520的混合溶液进行超声清洗15分钟，使用烘箱烘干硅基底。

[0082] C、配置金属纳米颗粒悬浊液：考虑成本及安全性，可选用平均粒径为50nm的铋纳米颗粒，加入乙醇，并加入表面活性剂，分散后制得均匀分散的金属铋纳米颗粒悬浊液；其中乙醇：表面活性剂的体积比为30:1；

[0083] D、填充及其沉降：将清洗后的硅基底放入器皿中，一并放入真空炉内，开始抽真空，真空度为0.25大气压。一段时间后，将配置完成的悬浊液加入到该器皿中，覆盖硅基底表面。待悬浊液进入光栅微结构内部后，停止抽真空，对真空炉放气，然后取出器皿并放入超声清洗机内，超声一段时间使得铋纳米颗粒均匀沉降，并最终紧密排列在光栅微结构内部。

[0084] E、重复填充及沉降：电镜抽样观察粒子在光栅微结构内的分布情况，光栅槽上部填充不均匀，重复步骤D，继续填充至金属纳米颗粒填满光栅微结构的光栅槽或光栅孔；

[0085] F、后处理：清洗基底表面的铋纳米颗粒。填充结束后，基底表面覆盖了一层铋纳米颗粒粉末，用小功率超声快速清洗掉，最后得到如图5所示光栅。

[0086] 从图5可以看出：吸收光栅的周期为24微米，占空比为1/3，深度为130微米，深宽比为5.4。由于吸收光栅的槽宽远大于颗粒粒径，形成了铋颗粒的致密填充，且基本上充满了整个槽。

- [0087] 实施例1-4, A、光栅微结构: 选用N型5英寸(100)晶向硅基底, 先将掩膜版上的光栅图形(条带阵列)复制到覆盖有光刻胶的硅基底上, 通过显影、定影将光栅图形固化在硅基底上。
- [0088] B、清洗干燥: 使用丙酮在超声下清洗15分钟, 再使用纯水超声清洗15分钟, 最后使用乙醇和表面活性剂OP10或乙醇与表面活性剂CO520的混合溶液进行超声清洗15分钟, 使用烘箱烘干硅基底。
- [0089] C、配置金属纳米颗粒悬浊液: 考虑成本及安全性, 可选用平均粒径为50nm的钨纳米颗粒, 加入乙醇, 并加入表面活性剂, 分散后制得均匀分散的金属纳米颗粒悬浊液; 其中乙醇: 表面活性剂的体积比为100:1;
- [0090] D、填充及其沉降: 将清洗后的硅基底放入器皿中, 一并放入真空炉内, 开始抽真空, 真空度为0.35大气压。一段时间后, 将配置完成的悬浊液加入到该器皿中, 覆盖硅基底表面。待悬浊液进入光栅微结构内部后, 停止抽真空, 对真空炉放气, 然后取出器皿并放入超声清洗机内, 超声一段时间使得纳米颗粒均匀沉降, 并最终紧密排列在光栅微结构内部。
- [0091] E、重复填充及沉降: 电镜抽样观察粒子在光栅微结构内的分布情况, 光栅微结构内没有布满钨纳米颗粒, 重复步骤D, 继续填充至金属纳米颗粒填满光栅微结构的光栅槽或光栅孔;
- [0092] F、后处理: 清洗基底表面的钨纳米颗粒。填充结束后, 基底表面覆盖有钨纳米颗粒粉末, 用小功率超声快速清洗掉, 最后得到如图6所示吸收光栅。
- [0093] 从图6可以看出: 使用钨纳米颗粒填充的吸收光栅, 吸收光栅的基底与图5所展示的相同, 为24微米, 占空比为1/3, 深度130微米, 钨纳米粉的填充致密。
- [0094] 图7是图6更为微观的SEM图, 从图7可以看出填充的均匀性与填充颗粒的致密性。
- [0095] 实施例1-5, 上述实施例中的钨粉和铋粉, 可以直接替换为金粉或铅粉, 其他步骤和实验条件不变, 同样能用于X射线吸收光栅的制作, 且得到的吸收光栅的对比度与现有的微铸造技术熔体填充所得吸收光栅的对比度相当。
- [0096] 实施例2, 如图8-11所示, 一种X射线吸收光栅, 包括基底1, 所述基底1是设有光栅槽2a或光栅孔2b, 光栅槽2a或光栅孔2b形成光栅槽阵列或光栅孔阵列, 在一

个周期内除去槽宽或孔径的部分为光栅侧壁5，所述光栅槽2a或光栅孔2b中填充有X射线强吸收金属的纳米颗粒3。

- [0097] 所述基底1选用硅基底、锗基底、塑料基底或金刚石基底，上述基底1都可以用于本发明，根据不同需要，选用不同材料的基底1。
- [0098] 基底1是刻蚀光栅槽2a或光栅孔2b，优选深宽比 < 100 ，最优选深宽比 < 50 。具体刻蚀方法见实施例1的内容。
- [0099] 所述X射线强吸收金属选用铋、钨、金或铅，金属纳米颗粒3的粒径小于光栅槽2a槽宽的一半或光栅孔2b孔径的一半。优选金属纳米颗粒3的紧密排列填充满光栅槽2a或光栅孔2b，紧密排列指金属纳米颗粒3之间的空隙最大值小于10倍的金纳米颗粒3的平均粒径。
- [0100] 所述光栅槽2a宽度或光栅孔2b直径与光栅侧壁5的宽度比为5:1-0.2:1根据不同设计尺寸和参数的光栅，对应有不同比例，该范围内任何数值都适用本发明。
- [0101] 如图8-10所示是一维的光栅微结构，是顺序排列多个光栅槽2a，光栅槽2a之间的间距根据光栅设计确定，一维的光栅微结构是顺序排列多排的光栅槽2a，光栅槽2a排列形成阵列，阵列排布方式为矩形阵列。光栅周期从 $0.5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 都适用本发明。如图10所示，在一维结构的光栅槽2a的垂直方向上设置的防倒伏的条带4，以强化结构。
- [0102] 除了上述光栅槽2a结构，本发明还可以是如图11的光栅孔2b结构。光栅孔2b排列形成阵列，阵列排布方式为矩形阵列。
- [0103] 二维的光栅微结构可以是纵横交错排列的光栅槽2a，也可以是纵横交错排列的光栅孔2b，也可以是光栅槽2a或光栅孔2b的组合。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种X射线吸收光栅制作方法，其特征在于，包括以下步骤：
- A、光栅微结构制作：根据光栅图形在基底上制作光栅槽或光栅孔，光栅槽或光栅孔排列形成光栅槽阵列或光栅孔阵列；
- B、清洗干燥：采用有机溶剂、水、表面活性剂清洗光栅微结构，然后干燥；
- C、配置金属纳米颗粒悬浊液：选用金属纳米颗粒，加入挥发性溶剂，并加入表面活性剂，分散后制得均匀分散的金属纳米颗粒悬浊液；其中挥发性溶剂：表面活性剂的体积比为(200:1)-(20:1)，金属纳米颗粒选用X射线强吸收金属；金属纳米颗粒的粒径小于槽宽的一半或孔径的一半；
- D、预填充及其沉降：真空下，将金属纳米颗粒悬浊液填充至光栅微结构的光栅槽或光栅孔中，并使得金属纳米颗粒沉降填满光栅微结构的光栅槽或光栅孔；
- E、重复填充及沉降：检测，如填充不均匀或者光栅微结构内没有布满金属纳米颗粒，继续填充至金属纳米颗粒填满光栅微结构的光栅槽或光栅孔；
- F、后处理：清洗基底表面的金属纳米颗粒，得到X射线吸收光栅。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的X射线吸收光栅制作方法，其特征在于，所述步骤A中，所述光栅图形是采用掩模版将光栅图形复制到覆盖有光刻胶的基底表面，通过显影、定影将光栅图形固化在基底表面。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的X射线吸收光栅制作方法，其特征在于，所述步骤A中，所述基底选用硅基底、锗基底、塑料基底或金刚石基底，采用深反应离子刻蚀沿基底表面的光栅图形向内刻蚀，刻蚀出光栅槽或光栅孔，所述光栅槽或光栅孔与光栅图形对应；
- 或者，所述步骤A中，所述基底选用晶向（110）硅基，在不需刻蚀的区域使用膜层覆盖，通过KOH溶液或TMAH对不同晶面的腐蚀速率刻蚀出光栅槽或光栅孔，所述光栅槽或光栅孔与光栅图形对应；

或者，所述步骤A中，所述基底选用N型或P型（100）晶向的硅基底，在硅基底背面涂覆形成一层透明导电层，在硅基底的两面施加电场，对硅基底进行刻蚀，刻蚀出光栅槽或光栅孔，所述光栅槽或光栅孔与光栅图形对应。

- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的X射线吸收光栅制作方法，其特征在于，所述步骤B中，所述表面活性剂选用OP10、CO520、聚乙烯醇、NMP、CTAB、DMSO或DMF，所述清洗为超声清洗或振荡清洗。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的X射线吸收光栅制作方法，其特征在于，所述步骤C中，所述表面活性剂选用OP10、CO520，所述X射线强吸收金属选用铋、钨、金或铅。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的X射线吸收光栅制作方法，其特征在于，所述步骤D中，所述真空的真空度高于0.1大气压。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的X射线吸收光栅制作方法，其特征在于，所述步骤D中，所述金属纳米颗粒的紧密排列指金属纳米颗粒之间的空隙最大值小于10倍的金属纳米颗粒平均粒径。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述的X射线吸收光栅制作方法，其特征在于，所述步骤E中，检测是指电镜抽样观察金属纳米颗粒在光栅微结构内的分布情况；或者使用光学显微镜查看基底表面，如果基底表面没有布满金属纳米颗粒，则继续填充，如果基底表面布满金属纳米颗粒则不再填充。
- [权利要求 9] 一种X射线吸收光栅，包括基底，其特征在于，所述基底设有光栅槽或光栅孔，光栅槽或光栅孔排列形成光栅槽阵列或光栅孔阵列，所述光栅槽或光栅孔中填充有X射线强吸收金属的纳米颗粒。
- [权利要求 10] 根据权利要求9所述的X射线吸收光栅，其特征在于，所述光栅周期从0.5 μm 至50 μm ，所述光栅槽宽度或光栅孔直径与光栅侧壁的宽度比为5:1-0.2:1。

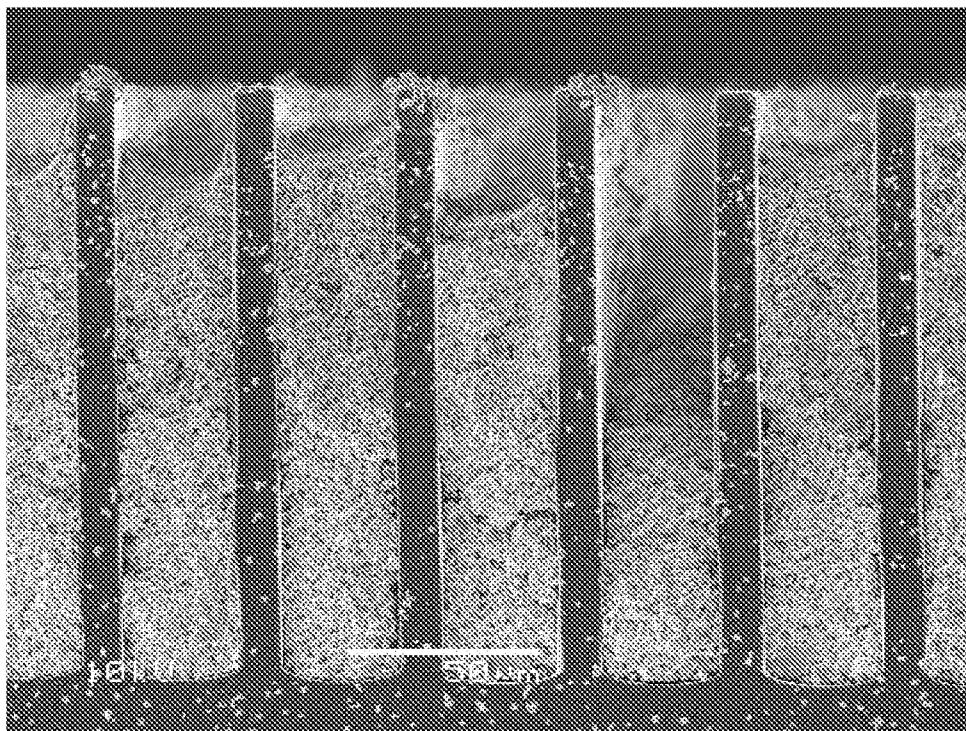


图 1

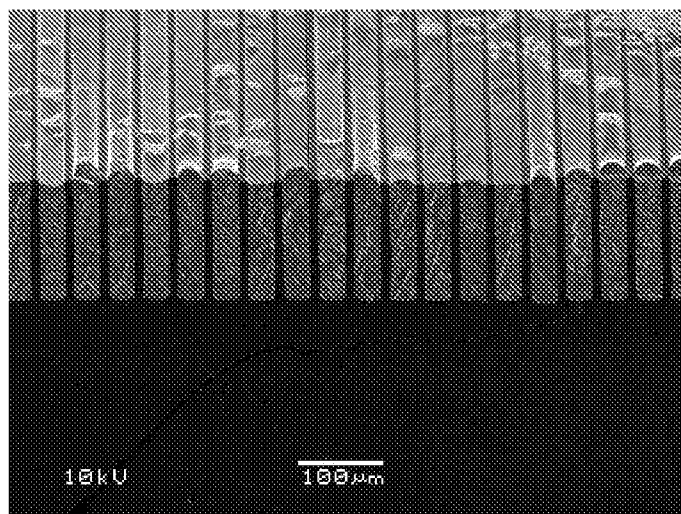


图 2

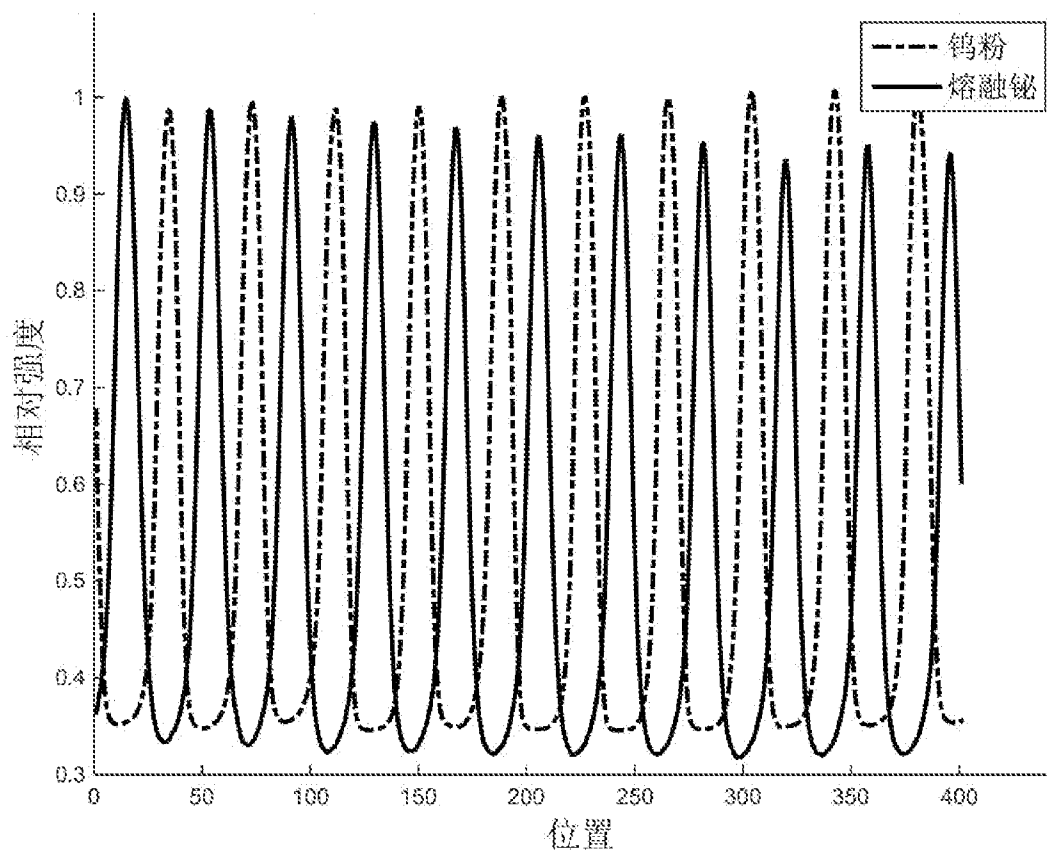


图 3

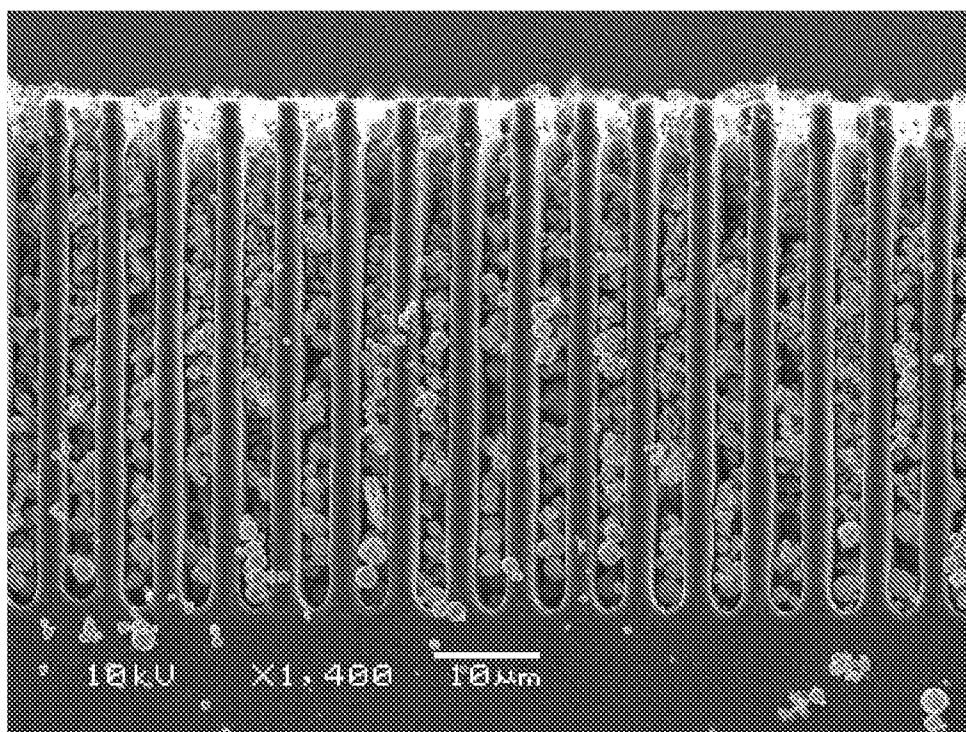


图 4

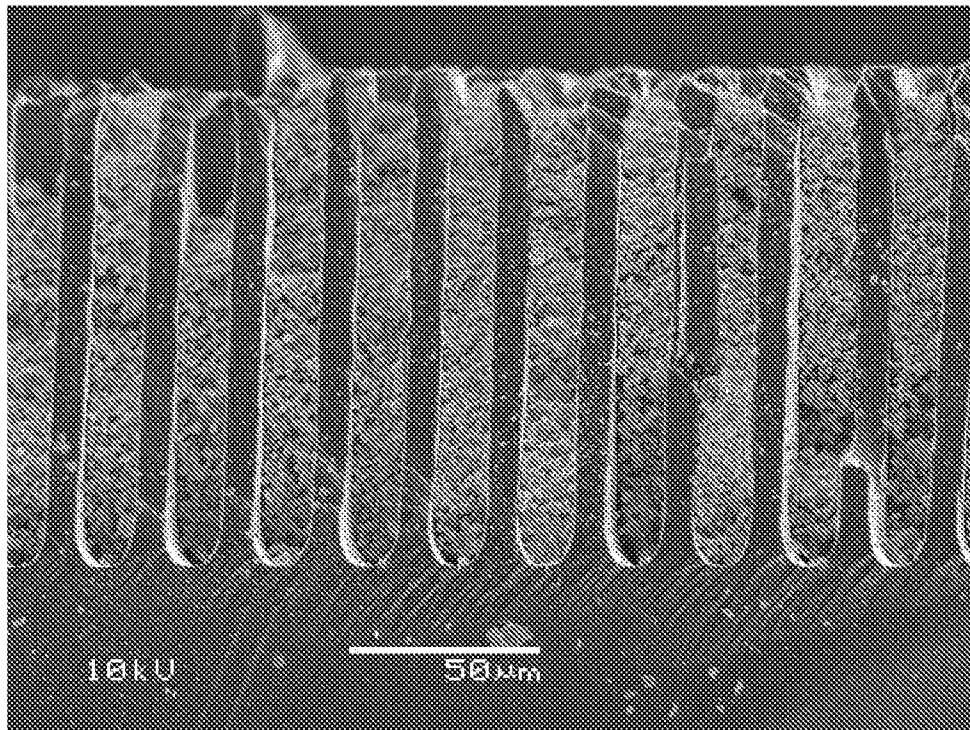


图 5

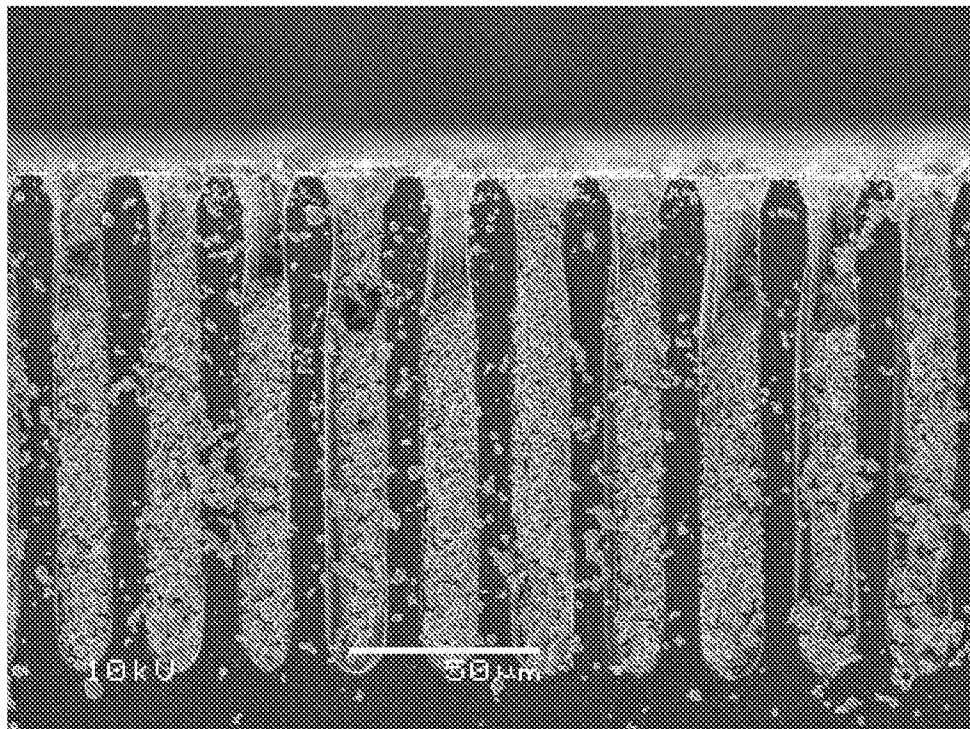


图 6

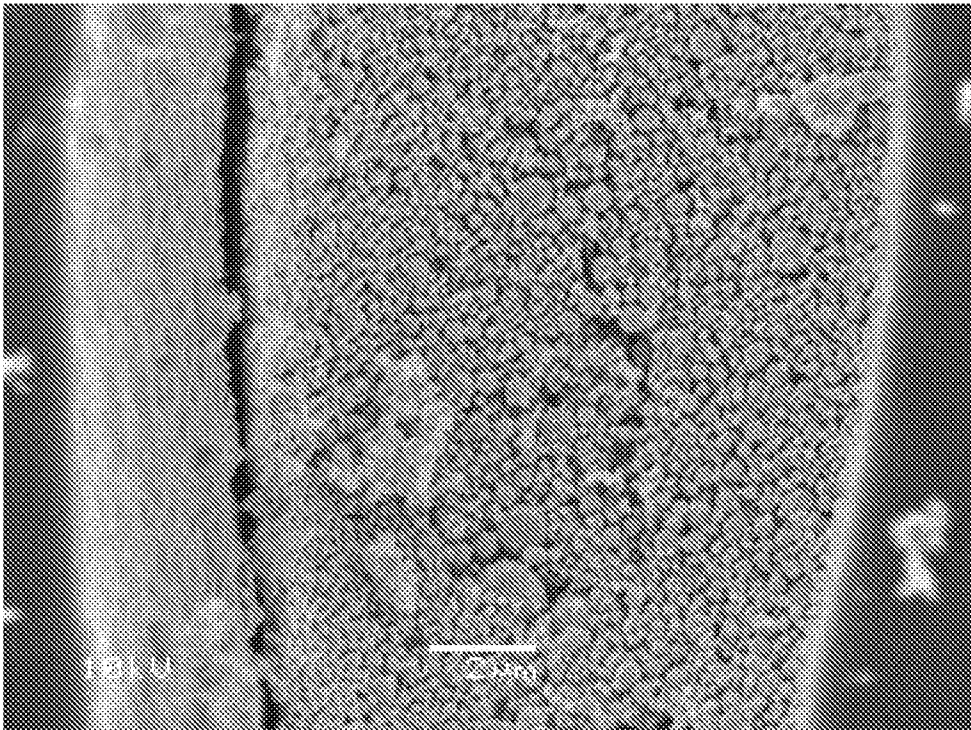


图 7

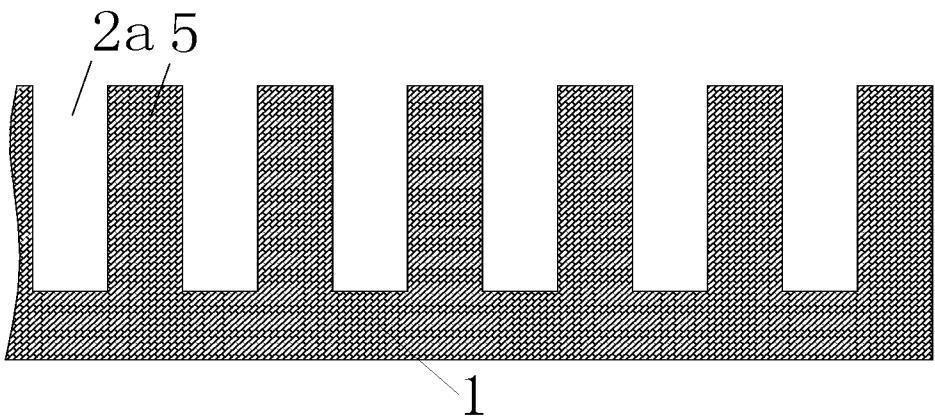


图 8

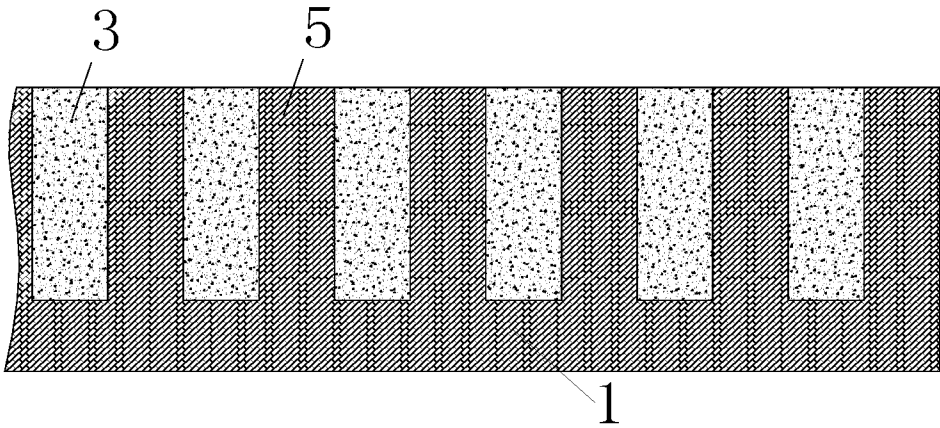


图 9

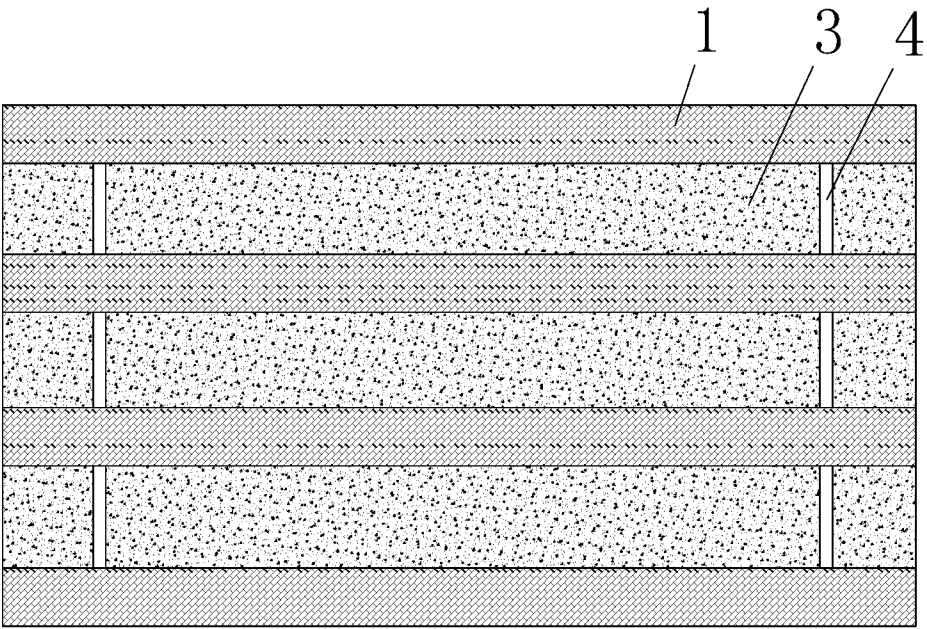


图 10

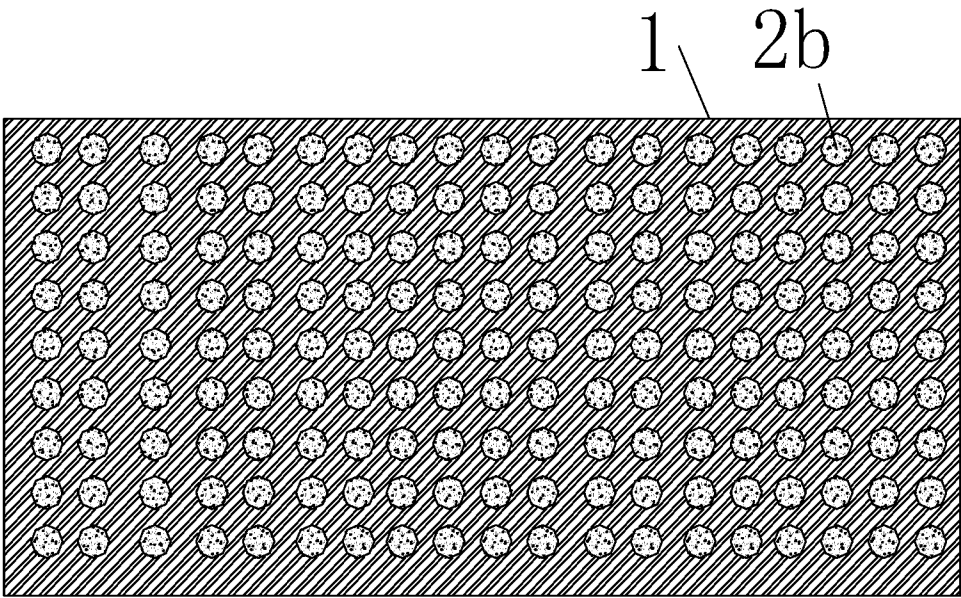


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/125862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G21K 1/02(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G21K 1/-; G02B 5/- Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC: 深圳大学, 李翼, 雷耀虎, 黄建衡, 刘鑫, 吸收光栅, 沟, 槽, 填充, 金属, 铋, 纳米, 颗粒, li j, lei y, huang j, liu x, absorb+, absorption, grating?, groove?, channel?, fill+, metal+, bismuth, nano+, paricle																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>E</td> <td>CN 109801733 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 24 May 2019 (2019-05-24) claims 1-10, description, paragraphs [0004]-[0102], and figures 1-11</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102664054 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 12 September 2012 (2012-09-12) description, paragraphs [0041]-[0081], and figures 1-6</td> <td>9, 10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 20080057063 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 24 June 2008 (2008-06-24) description, paragraphs 38-58, and figures 1-4f</td> <td>9, 10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105467489 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 06 April 2016 (2016-04-06) entire document</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>黄建衡 等 (HUANG, Jianheng et al.). "铋光栅X射线相衬成像条纹对比度的定量计算 (Quantitative Calculation of Fringe Visibility in Bismuth Grating-Based X-Ray Phase-Contrast Imaging)" 光学学报 (Acta Optica Sinica), Vol. 37, No. (4), 30 April 2017 (2017-04-30), pp. 0434001-1 to 0434001-6</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	E	CN 109801733 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 24 May 2019 (2019-05-24) claims 1-10, description, paragraphs [0004]-[0102], and figures 1-11	1-10	Y	CN 102664054 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 12 September 2012 (2012-09-12) description, paragraphs [0041]-[0081], and figures 1-6	9, 10	Y	KR 20080057063 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 24 June 2008 (2008-06-24) description, paragraphs 38-58, and figures 1-4f	9, 10	A	CN 105467489 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 06 April 2016 (2016-04-06) entire document	1-10	A	黄建衡 等 (HUANG, Jianheng et al.). "铋光栅X射线相衬成像条纹对比度的定量计算 (Quantitative Calculation of Fringe Visibility in Bismuth Grating-Based X-Ray Phase-Contrast Imaging)" 光学学报 (Acta Optica Sinica), Vol. 37, No. (4), 30 April 2017 (2017-04-30), pp. 0434001-1 to 0434001-6	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
E	CN 109801733 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 24 May 2019 (2019-05-24) claims 1-10, description, paragraphs [0004]-[0102], and figures 1-11	1-10																		
Y	CN 102664054 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 12 September 2012 (2012-09-12) description, paragraphs [0041]-[0081], and figures 1-6	9, 10																		
Y	KR 20080057063 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 24 June 2008 (2008-06-24) description, paragraphs 38-58, and figures 1-4f	9, 10																		
A	CN 105467489 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 06 April 2016 (2016-04-06) entire document	1-10																		
A	黄建衡 等 (HUANG, Jianheng et al.). "铋光栅X射线相衬成像条纹对比度的定量计算 (Quantitative Calculation of Fringe Visibility in Bismuth Grating-Based X-Ray Phase-Contrast Imaging)" 光学学报 (Acta Optica Sinica), Vol. 37, No. (4), 30 April 2017 (2017-04-30), pp. 0434001-1 to 0434001-6	1-10																		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																			
Date of the actual completion of the international search 9.099.20		Date of mailing of the international search report 27 September 2019																		
Name and mailing address of the ISA/CN State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/125862

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	雷耀虎 等 (LEI, Yaohu et al.). "超声对X射线分析光栅铋填充率影响研究 (Influence of Ultrasonic on Filling Ratio of Bi in X-Ray Analyzer Gratings)" 深圳大学学报理工版 (<i>Journal of Shenzhen University (Science & Engineering)</i>), Vol. 33, No. (2), 31 March 2016 (2016-03-31), pp. 138-142	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/125862

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109801733	A	24 May 2019	None			
CN	102664054	A	12 September 2012	CN	102664054	B	01 October 2014
KR	20080057063	A	24 June 2008	KR	101196231	B1	05 November 2012
CN	105467489	A	06 April 2016	CN	105467489	B	07 September 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/125862

A. 主题的分类 G21K 1/02 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) G21K 1/-; G02B 5/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNKI, CNPAT, WPI, EPDOC: 深圳大学, 李冀, 雷耀虎, 黄建衡, 刘鑫, 吸收光栅, 沟, 槽, 填充, 金属, 铋, 纳米, 颗粒, li j, lei y, huang j, liu x, absorb+, absorption, grating?, groove?, channel?, fill+, metal+, bismuth, nano+, paricle																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>E</td> <td>CN 109801733 A (深圳大学) 2019年 5月 24日 (2019 - 05 - 24) 权利要求第1-10项、说明书第[0004]-[0102]段、附图1-11</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102664054 A (深圳大学) 2012年 9月 12日 (2012 - 09 - 12) 说明书第[0041]-[0081]段、附图1-6</td> <td>9, 10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 20080057063 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 2008年 6月 24日 (2008 - 06 - 24) 说明书第38-58段、附图1-4f</td> <td>9, 10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105467489 A (深圳大学) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>黄建衡 等. "铋光栅X射线相衬成像条纹对比度的定量计算" 《光学学报》, 第37卷, 第4期, 2017年 4月 30日 (2017 - 04 - 30), 第0434001-1至0434001-6页</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>雷耀虎 等. "超声对X射线分析光栅铋填充率影响研究" 《深圳大学学报理工版》, 第33卷, 第2期, 2016年 3月 31日 (2016 - 03 - 31), 第138-142页</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	E	CN 109801733 A (深圳大学) 2019年 5月 24日 (2019 - 05 - 24) 权利要求第1-10项、说明书第[0004]-[0102]段、附图1-11	1-10	Y	CN 102664054 A (深圳大学) 2012年 9月 12日 (2012 - 09 - 12) 说明书第[0041]-[0081]段、附图1-6	9, 10	Y	KR 20080057063 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 2008年 6月 24日 (2008 - 06 - 24) 说明书第38-58段、附图1-4f	9, 10	A	CN 105467489 A (深圳大学) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 全文	1-10	A	黄建衡 等. "铋光栅X射线相衬成像条纹对比度的定量计算" 《光学学报》, 第37卷, 第4期, 2017年 4月 30日 (2017 - 04 - 30), 第0434001-1至0434001-6页	1-10	A	雷耀虎 等. "超声对X射线分析光栅铋填充率影响研究" 《深圳大学学报理工版》, 第33卷, 第2期, 2016年 3月 31日 (2016 - 03 - 31), 第138-142页	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
E	CN 109801733 A (深圳大学) 2019年 5月 24日 (2019 - 05 - 24) 权利要求第1-10项、说明书第[0004]-[0102]段、附图1-11	1-10																					
Y	CN 102664054 A (深圳大学) 2012年 9月 12日 (2012 - 09 - 12) 说明书第[0041]-[0081]段、附图1-6	9, 10																					
Y	KR 20080057063 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 2008年 6月 24日 (2008 - 06 - 24) 说明书第38-58段、附图1-4f	9, 10																					
A	CN 105467489 A (深圳大学) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 全文	1-10																					
A	黄建衡 等. "铋光栅X射线相衬成像条纹对比度的定量计算" 《光学学报》, 第37卷, 第4期, 2017年 4月 30日 (2017 - 04 - 30), 第0434001-1至0434001-6页	1-10																					
A	雷耀虎 等. "超声对X射线分析光栅铋填充率影响研究" 《深圳大学学报理工版》, 第33卷, 第2期, 2016年 3月 31日 (2016 - 03 - 31), 第138-142页	1-10																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 9. 099. 20		国际检索报告邮寄日期 2019年 9月 27日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 孙雪婷 电话号码 86-(10)-53962648																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/125862

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109801733	A	2019年 5月 24日	无			
CN	102664054	A	2012年 9月 12日	CN	102664054	B	2014年 10月 1日
KR	20080057063	A	2008年 6月 24日	KR	101196231	B1	2012年 11月 5日
CN	105467489	A	2016年 4月 6日	CN	105467489	B	2018年 9月 7日