

环境适应性中红外宽带减反射元件的研制

张晗宇^{1,2}, 崔云^{2,3*}, 孙勇^{2,3,4}, 张益彬^{2,3}, 王勇禄^{2,3}, 周秦岭³, 邵建达^{1,2,3**}

¹上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210;

²中国科学院上海光学精密机械研究所薄膜光学实验室, 上海 201800;

³中国科学院上海光学精密机械研究所中科院强激光材料重点实验室, 上海 201800;

⁴中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049

摘要 通过微结构结合镀膜的方法成功设计和制备了中红外宽带减反射元件。首先,利用 FDTD Solutions 软件,模拟了微结构周期、占空比、高度以及膜层厚度对所需波段透射率的影响规律,得到较好增透效果的微结构和膜层结构参数;根据设计参数,采用激光干涉曝光和反应离子束刻蚀技术在蓝宝石表面制备出相应微结构,然后在其表面镀制相应厚度的 SiO₂ 膜。测试结果表明,仅有单面微结构的蓝宝石元件在 1.5~4 μm 波段的平均透射率达到 92.3%,具有复合结构的蓝宝石元件在该波段的平均透射率高达 98.7%,相对双面抛光蓝宝石样品透射率提升 11.0%左右,实现了蓝宝石表面的宽带增透;对具有复合结构的蓝宝石元件进行了湿度验证和高低温循环实验,实验前后透射率曲线无明显变化,且无明显水吸收,说明该元件具有很好的环境适用性。

关键词 光学器件; 减反微结构; 时域有限差分法; 干涉曝光; 反应离子束刻蚀

中图分类号 O485; TN305

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.0301006

Fabrication of Environmentally Adaptive Mid-Infrared Broadband Antireflection Components

Zhang Hanyu^{1,2}, Cui Yun^{2,3*}, Sun Yong^{2,3,4}, Zhang Yibin^{2,3},
Wang Yonglu^{2,3}, Zhou Qinling³, Shao Jianda^{1,2,3**}

¹School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China;

²Laboratory of Thin Film Optics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

³Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

⁴Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Infrared broadband antireflection components were successfully fabricated using a microstructure approach combined with a coating method. First, the influence of period, filling factor, height, and film thickness on the required band transmittance was simulated using FDTD Solutions software. As such, the microstructure and film parameters corresponding to good antireflection were obtained. Then, according to these parameters, a parabolic cone microstructure was prepared onto the surface of a sapphire through laser interference lithography combined with reactive ion etching technology. Finally, a SiO₂ film layer was coated onto the surface of the microstructure. Test results show that the average transmittance of samples with single-sided microstructure and composite structure at 1.5~4 μm were 92.3% and 98.7%, respectively. Therefore, the transmittance increased by 11.0% compared with double-sided polished sapphire samples. Infrared broadband antireflection of the sapphire was obtained. Finally, a high-and-low temperature cycle and humidity experiment was conducted on sapphire element with composite structure. This experiment shows that the change in transmittance was not obvious and without

收稿日期: 2019-09-05; 修回日期: 2019-10-05; 录用日期: 2019-10-28

* E-mail: cuiyun@siom.ac.cn; ** E-mail: jdshao@mail.shenc.ac.cn

obvious water absorption, indicating that the component has environmental durability.

Key words optical devices; antireflective microstructure; finite-difference time-domain; interferometric lithography; reactive ion etching

OCIS codes 230.4000; 220.4610; 050.6624; 300.6340

1 引言

红外透射元件可制成红外探测器窗口、高速飞行器的头盔、整流罩等,在军事、医疗、环境科学等领域具有重要的应用价值和发展前景,已成为国内外关注和广泛研究的热点。近年来随着红外探测器的发展,对宽波段、多波段、高环境适应性的透射元件需求有所提升。对于红外波段使用的透射材料,由于其和空气之间存在较大的折射率差,会产生较大的反射损失,从而影响探测器的效率。人们普遍采用镀膜或制备表面微结构的方法提升元件的红外宽带透射率。

采用镀膜方法制备的中红外宽波段、多波段透射元件,通常以 ZnS 、 YbF_3 、 ZnSe 、 YF_3 等作为镀膜材料,由高、低折射率材料交替镀制而成。2010年,于天燕等^[1]以 YbF_3 作为低折射率材料与 ZnS 、 Ge 等常规红外镀膜材料配合,并采用非对称等效层理论设计了多层膜结构,该减反膜在 $3.5\sim 4.0\ \mu\text{m}$ 、 $6.3\sim 7.6\ \mu\text{m}$ 、 $10.3\sim 11.3\ \mu\text{m}$ 三个范围内波段的平均透射率均大于 96%;2011年,杨永亮等^[2]采用电子束蒸镀结合离子辅助沉积技术,选用氧化钛和氧化镧混合物、 YbF_3 作为高、低折射率材料,镀膜后的蓝宝石在 532、808、905、980、1064 nm 波长处的平均透射率大于 97%,在中红外波段 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 处的平均透射率大于 92%;2016年,米高园等^[3]使用热蒸发和离子源轰击结合的方式沉积多层膜 ZnS 、 SrF_2 ,实现了 ZnSe 基底在 500~800 nm、1064 nm 和中红外波段($3.7\sim 4.8\ \mu\text{m}$)三个范围波段处的减反,平均透射率分别达到 97%、98%、97.5%。

微结构的方法源于 1973 年 Clapham 等^[4]报道的基于“蛾眼”的人工减反射表面,自此,大量文献报道了有关亚波长减反射微结构的理论分析及实验。2014年,张然等^[5]设计并制备了 ZnS 微纳结构减反射疏水表面,该结构使得 ZnS 衬底的平均透射率由 75% 提高到 92%,且疏水性能有所提高;2011年,徐启远等^[6]设计了蓝宝石衬底的二维亚波长微结构,双面微结构在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段范围内的平均透射率可达 99.25%,但并未进行实验验证;2017年,Chan 等^[7]在 CdTe 上制备了深宽比(结构高度与周期的比)为 5 的微结构,相比于未经处理的基片,在 $4\sim$

$20\ \mu\text{m}$ 波段的平均透射率提升了 15%。

综上所述,传统的镀膜方法主要通过蒸镀多层膜的方法来实现红外宽带减反,该方法存在特定折射率物质难以获得、膜层间匹配性差、膜层厚、膜层硬度低、聚集密度低导致水吸收明显等问题。而表面微结构的方法主要通过调节周期结构实现宽带减反,根据带宽宽、波长长的要求,对表面微结构的深宽比要求也提高,存在制备困难、易磨损等问题。因此,本文提出微结构与镀膜两种方法相结合的方式,既降低微结构的深宽比,又减少膜层和膜厚,实现高环境适应性的宽带减反。根据 $1.5\sim 4\ \mu\text{m}$ 宽带减反的要求,选用硬度高的蓝宝石(Al_2O_3)作为基底材料,采用表面微结构加镀膜的技术方案,制备高环境适应性的宽带减反射元件。

2 微结构与复合结构的设计与模拟

2.1 微结构的仿真模拟

采用抛物锥微结构模型,在 $1.5\sim 4\ \mu\text{m}$ 波段范围内研究微结构周期 T 、底部占空比 d/T 、高度 H 对单面透射率的影响,如图 1 所示,其中 d 为抛物锥微结构底面直径。

仿真模拟使用 FDTD Solutions 软件,如图 2 所示,该软件基于时域有限差分法,可分析亚波长微结构与电磁波之间的相互作用,能够较为准确地描述电磁场的传播特性,进而处理光在微结构中的传输、散射和折射等过程。

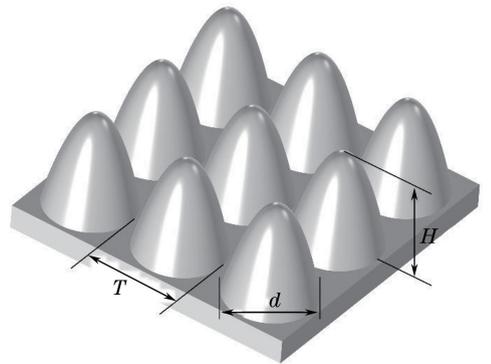


图 1 抛物锥体周期微结构示意图

Fig. 1 Schematic of parabolic cone periodic microstructure

2.1.1 微结构周期对单面透射率的影响

根据光栅方程,当光线从空气正入射到微结构

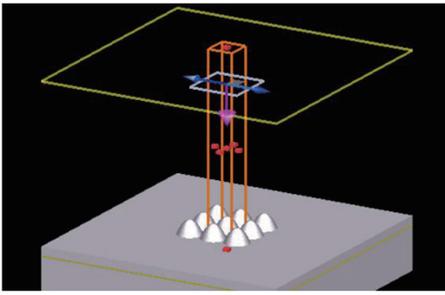


图 2 FDTD Solutions 模拟示意图

Fig. 2 Schematic of FDTD solutions simulation

表面时,在透射区域不存在高级次衍射,只存在 0 级衍射,微结构的周期为 $T < \lambda_0/n_s$,其中 λ_0 为入射波长, n_s 为基底材料的折射率^[8]。蓝宝石基底材料在 $1.5 \mu\text{m}$ 波长处的折射率 n_s 约为 1.73,为满足所有透射区域仅存在 0 级衍射, λ_0 取最小值 $1.5 \mu\text{m}$,所对应的微结构周期 T 应小于 860 nm 。为控制单一变量,取底部占空比 $d/T=1$,高度 H 为 800 nm ,模拟周期 T 分别为 $500, 600, 700, 800, 900, 1000 \text{ nm}$ 时的单面透射率变化曲线,如图 3 所示。当微结构周期 $T < 860 \text{ nm}$ 时,随周期值的增加,整个波段范围内的透射率略有提升;当微结构周期达到 900 nm 和 1000 nm 时,随周期值的增加,低波段透射率变化明显。这是由于当周期 T 大于临界值 860 nm 时,首先会在低波段出现更高的衍射级次,从而导致透射率降低。

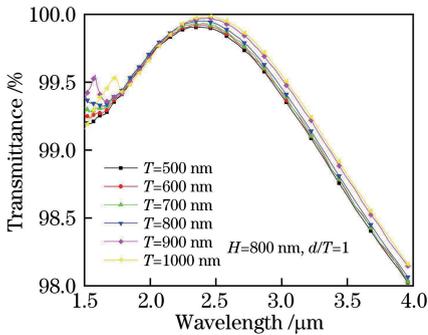


图 3 不同微结构周期时透射率随波长的变化

Fig. 3 Variations of transmittance with wavelength at different periods of microstructure

2.1.2 微结构底部占空比对透射率的影响

依据 2.1.1 节的计算结果,取微结构周期 $T = 800 \text{ nm}$,高度 $H = 800 \text{ nm}$,模拟微结构底部占空比 d/T 递增时,单面透射率的变化曲线,如图 4 所示。结果表明,随着微结构底部占空比由 0.6 增加至 1 (此时微结构底面直径与微结构周期相同),整个波段范围内的透射率都在明显提升,由 96.8% 提升至 99.4% 。模拟结果表明,微结构底部占空比为 1 时,

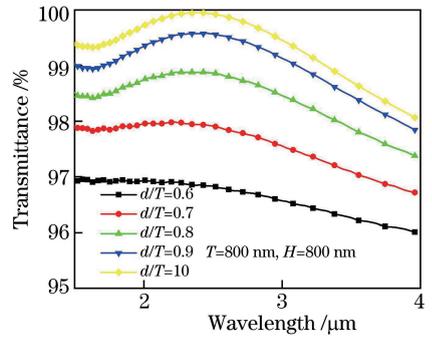


图 4 不同 d/T 时透射率随波长的变化曲线

Fig. 4 Variations of transmittance with wavelength at different d/T values

透射率最高。

2.1.3 微结构高度对透射率的影响

根据 2.1.1、2.1.2 节的模拟结果,取微结构周期 $T = 800 \text{ nm}$,占空比 $d/T = 1$,分析微结构高度 H 对单面透射率的影响,模拟结果如图 5 所示,随着微结构的高度从 600 nm 增加至 1100 nm ,透射率在长波段有所提升,但在短波段范围内的透射率略有降低。由于 Al_2O_3 基底硬度高,制备微结构的高度越高对曝光、显影的要求越高,所需的掩模厚度越厚、刻蚀时间越长,制备越困难,因此综合考虑整个波段范围的平均透射率以克服制备难度,本文选取的微结构制备高度 H 为 800 nm 。

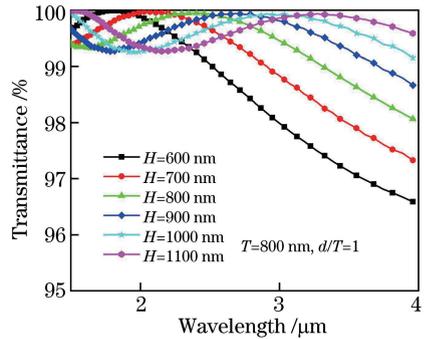


图 5 不同微结构高度时透射率随波长的变化

Fig. 5 Variations of transmittance with wavelength at different heights of microstructure

2.2 复合结构的仿真模拟

为进一步增加整个波段的透射率,拟采用在微结构上加镀单层膜的技术方案,镀膜材料选用 SiO_2 材料,首先其折射率较低,对光的散射吸收小,能够在微结构的基础上进一步提升元件的透射率,其次 SiO_2 膜具有熔点高、抗磨耐腐蚀等性能,保护能力强,适合作为微结构的保护薄膜来实现元件整体的环境适应性。利用 FDTD Solutions 软件对复合结构(微结构+镀膜)进行仿真计算,获得最佳膜层厚

度为 320 nm。将该复合结构的透射率与仅有微结构的单面透射率进行对比,模拟结果如图 6 所示,复合结构使 1.5~4 μm 波长范围内的单面平均透射率显著提升,说明复合结构对提升元件透射率有明显优势。

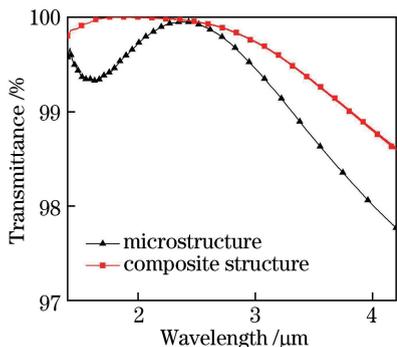


图 6 微结构与复合结构的透射率对比
Fig. 6 Comparison of transmittance between microstructure and composite structure

3 实验制备流程

复合结构的实验制备流程主要分为基片的清洗、涂胶、前烘、曝光、显影、刻蚀、去胶,以及镀膜过程,主要步骤如图 7 所示。微结构参数与镀膜参数取模拟计算中的最优值。

基片的清洗:首先用无水乙醇以及丙酮溶液擦拭基片样品表面,再用去离子水清洗,然后用干燥气体吹干。涂胶:光刻胶的厚度对掩模图形有很大影

响,实验选用 S1805 正性光刻胶原胶在 EZ4 SPIN COARTER 型涂胶机上进行涂胶实验,高速旋转过程中,选择转速为 1500 r/min,涂胶 30 s。前烘:涂胶后的样品均置于 HOT PLATE10 型电热板上,在 100 °C 温度下烘烤 2 min,以增强光刻胶的黏附性。曝光:前烘后的样品自然冷却后可进行干涉曝光,曝光过程采用波长为 413.1 nm 的 Kr⁺ 激光器,入射的平行光与反射光可在样品表面形成明暗相间的干涉条纹,并被光刻胶记录。首先将冷却后的样品置于曝光系统中曝光一定时间,停止曝光后将样品旋转 90°,再重复曝光操作,操作过程中旋转前后样品的曝光时间需保持一致。显影:将曝光后的样品置于质量分数为 0.35% 的 NaOH 显影液中一定时间,然后用去离子水清洗,最后用干燥气体吹干。刻蚀:将制作好的掩模置于 MRIBE-300M 型反应离子刻蚀系统中进行刻蚀,选择氩气 (Ar) 和三氟甲烷 (CHF₃) 作为反应刻蚀气体,其中 Ar 气体积流量为 5 mL/min,CHF₃ 体积流量为 15 mL/min,离子源射频功率为 235 W,刻蚀时间约为 25 min。去胶:刻蚀后的样品置于 RIE-300 型氧等离子体灰化机中进行去胶,灰化时间一般为 30 min。最后,采用双离子束溅射镀膜机对微结构进行镀膜,靶材选用 SiO₂ 靶,纯度达到 99.995%,制备过程中真空度为 1×10⁻² Pa,基底烘烤温度为 80 °C,束压和束流分别为 1250 mW 和 600 mA,SiO₂ 的沉积速率约为 0.18 nm/s。最终镀制的膜厚约为 320 nm。

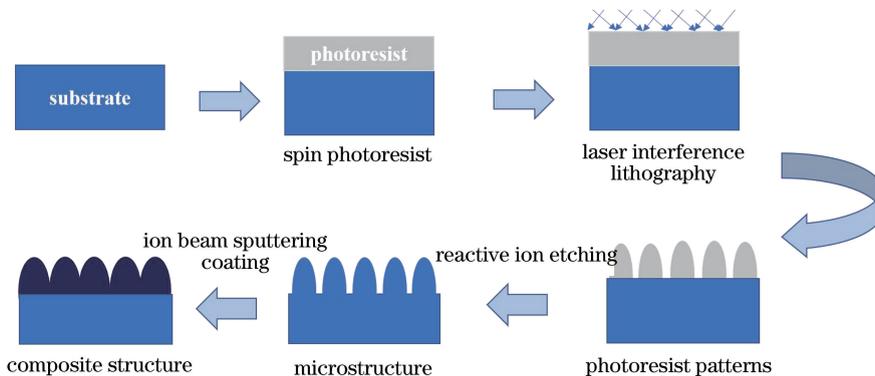


图 7 复合结构制备工艺流程图
Fig. 7 Flow chart of fabrication procedure of composite structure

4 结果与讨论

使用 Auriga 场发射扫描电镜对样品 #1 微结构以及复合结构的形貌进行精细表征。图 8(a)可以看出,样品表面微结构呈周期性正交排列,均匀性良好,测得微结构周期 T 为 800 nm,但微结构的底

部直径 d 未能达到 800 nm,经计算其底部占空比约为 0.92。图 8(b)为样品倾斜 45° 的扫描电镜图,可见微结构的形貌接近抛物锥型,且侧面均匀性较好,这与设计的微结构形貌相似。图 8(c)为微结构镀膜后复合结构的俯视图,正方周期性正交排列的结构不变,且其底部占空比提高到 1,有利于透射率的

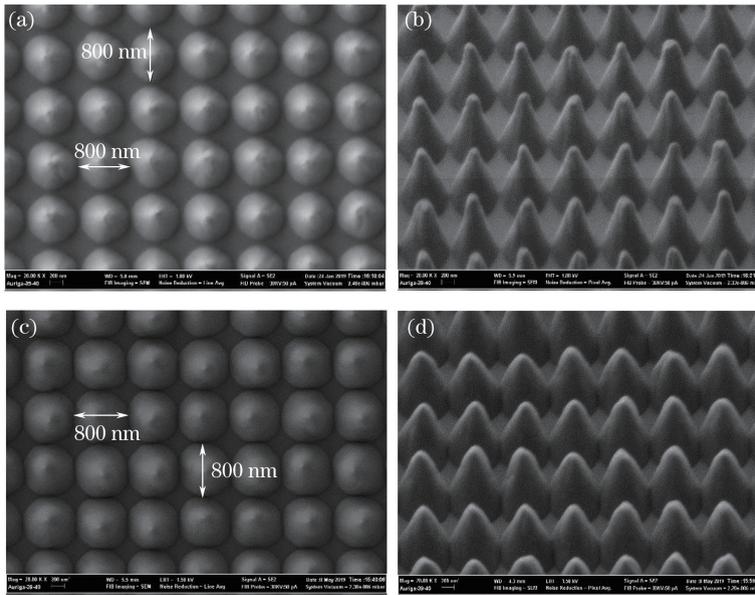


图 8 结构的扫描电镜图。(a)微结构俯视图;(b)微结构倾斜 45°;(c)复合结构俯视图;(d)复合结构倾斜 45°
 Fig. 8 Scanning electron microscopy images of structure. (a) Top view of microstructure;
 (b) profile 45° of microstructure; (c) top view of composite structure; (d) profile 45° of composite structure

提高。图 8(d)为复合结构倾斜 45°的扫描电镜图,镀膜后的结构更为紧凑,形貌更加接近抛物锥型。

使用傅里叶变换红外光谱仪对具有不同表面状态(双面抛光蓝宝石、单面制备微结构的蓝宝石以及微结构加镀膜的复合元件)的样品 #1 在 1.5~4 μm 波段范围内进行透射率测试,结果如图 9 所示。光垂直入射到双面抛光蓝宝石样品表面的透射率可以通过菲涅耳公式进行计算,忽略蓝宝石样品内部的吸收和散射,双面抛光的蓝宝石样品在 1.5~4 μm 波段范围内的平均透射率为 87.7%;若单面制备的表面微结构能达到理论设计值,未经处理一面的反射率同样可由菲涅耳公式计算得到,约为 7.15%,此时样品的平均透射率约为 92.85%,但由于实验制备得到的微结构底部占空比未能达到理论值 1,实验测得制备有微结构的蓝宝石样品的平均透射率约为

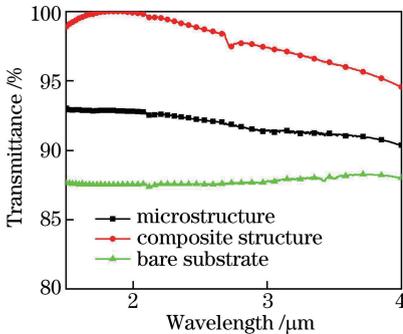


图 9 元件 #1 在具有不同表面状态时的透射率曲线
 Fig. 9 Transmittance curves for component #1 with different surface states

92.3%,与理论设计值略有差距;复合结构在相应波段测得的平均透射率达到 98.7%,实现了宽带减反。

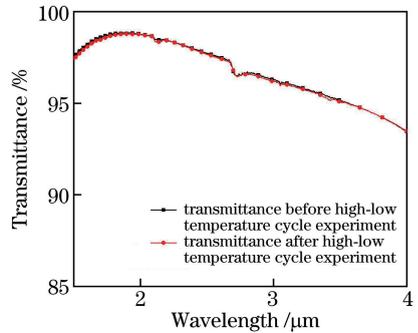


图 10 元件 #2 在高低温循环实验前后的透射曲线
 Fig. 10 Transmittance curves for component #2 before and after high-low temperature cycle experiment

微结构加镀膜的复合元件在湿度为 50% 的室温环境中放置 1 个月后,测得 1.5~4 μm 波段的红外透射率无明显变化,说明元件表面致密,能有效对抗环境湿度的影响。最后,对具有复合结构的元件 #2 进行高低温循环实验,具体实验步骤如下:首先,将样品放入样品仓,升温至 85 °C 并保温 2 h,然后降温至 -65 °C 并保温 2 h,再升温至 85 °C 并保温 2 h,最后降至室温。实验后复合结构形貌无变化,透射率曲线与实验前基本重叠,说明该复合结构不受环境温、湿度的影响,环境适用性较好。

5 结 论

以时域有限差分法为理论分析方法,采用

FDTD Solutions 软件进行模拟仿真,并结合干涉曝光技术、反应离子刻蚀技术以及双离子束溅射镀膜技术,在双面抛光的蓝宝石样品上设计并制备了一种微结构与镀膜结合的复合结构元件,使其透射率在 $1.5\sim 4\ \mu\text{m}$ 波段范围内有显著提高。制备得到的微结构周期为 $800\ \text{nm}$,高度为 $808\ \text{nm}$,底部占空比约为 0.92 ,形状与设计的抛物锥型接近;进一步镀膜得到的复合结构底部占空比提升至 1 ,且形貌更加接近于抛物锥体。实验结果表明,单面微结构蓝宝石样品在 $1.5\sim 4\ \mu\text{m}$ 波段范围内的平均透射率达到 92.3% ,相比于双面抛光的蓝宝石样品提高约 4.6% ,而具有复合结构的蓝宝石样品在该波段实现了透射率 11.0% 的提升,实现了良好的红外宽带减反效果。经实验验证,该复合结构不受环境温、湿度影响,有良好的环境适用性。

参 考 文 献

- [1] Yu T Y, Cheng X C, Qin Y, et al. Design and manufacture of broadband infrared antireflection coatings for germanium windows [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(4): 1197-1200.
于天燕, 成效春, 秦杨, 等. 锗窗口红外宽光谱增透膜的研制 [J]. *光学学报*, 2010, 30(4): 1197-1200.
- [2] Yang Y L, Fu X H, Liu G J, et al. Study and fabrication of multi-wavelength laser antireflection film using new mixed material [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(10): 1007002.
杨永亮, 付秀华, 刘国军, 等. 采用新型混合材料的多波长激光减反射膜的研制 [J]. *中国激光*, 2011, 38(10): 1007002.
- [3] Mi G Y, Zhang J F, Han J, et al. Research on antireflection coating for TV, laser, mid-infrared wavebands [J]. *Laser & Infrared*, 2016, 46(5): 593-596.
米高园, 张建付, 韩俊, 等. 电视、激光、中波红外多波段增透膜研究 [J]. *激光与红外*, 2016, 46(5): 593-596.
- [4] Clapham P B, Hutley M C. Reduction of lens reflexion by the "Moth Eye" principle [J]. *Nature*, 1973, 244(5414): 281-282.
- [5] Zhang R, Cao X W, Xu W W, et al. Research on the fabrication and property of hydrophobic antireflective infrared window [J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(5): 054201.
张然, 曹小文, 徐微微, 等. 抗反射疏水红外窗口的制备研究 [J]. *物理学报*, 2014, 63(5): 054201.
- [6] Xu Q Y, Liu Z Y, Li Y P, et al. Design and preparation of sub-wavelength antireflective structures on ZnS [J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(1): 219-222.
徐启远, 刘正堂, 李阳平, 等. ZnS 衬底表面亚波长增透结构的设计及制备 [J]. *物理学报*, 2011, 60(1): 219-222.
- [7] Chan L, Ghoshal A, DeCuir Jr. E A, et al. Fabrication and optical behavior of graded-index, moth-eye antireflective structures in CdTe [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 2017, 35(1): 011201.
- [8] Fei L, Cui Y, Wan D Y, et al. Design and fabrication of bionic broadband antireflective microstructure on zinc selenide [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(1): 0105004.
费亮, 崔云, 万冬云, 等. 硒化锌衬底表面仿生宽带增透微结构的设计及制作 [J]. *光学学报*, 2018, 38(1): 0105004.