# 锗衬底表面圆柱形仿生蛾眼抗反射微结构的研制

董亭亭1 付跃刚1 陈 驰2 张 磊1 马辰昊1

1长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022

2华中光电技术研究所武汉光电国家实验室,湖北 武汉 430223

**摘要** 采用严格耦合波分析方法研究了长波红外波段锗基底的圆柱形周期阵列仿生蛾眼抗反射微结构的衍射特性,并进行理论分析和模拟仿真验证。重点分析了周期、深度、占空比和整体面型轮廓等参数对微结构抗反射特性的影响,得出具有较好抗反射效果的结构组合参数。采用二元曝光技术和反应离子刻蚀技术在锗基底上制备该亚波长周期微结构。通过热场发射扫描电子显微镜对微结构表面形貌进行表征,并应用红外成像光谱仪在长波红外波段分别对双面抛光锗片、单面微结构和双面微结构进行测试对比,结果显示在 8~12 μm 范围内双面微结构的反射率小于 8%,基本达到设计要求。

关键词 光学设计;抗反射结构;亚波长微结构;严格耦合波分析;反应离子刻蚀技术
 中图分类号 O485;TN305 文献标识码 A
 doi: 10.3788/AOS201636.0522004

# Study on Bionic Moth-Eye Antireflective Cylindrical Microstructure on Germanium Substrate

Dong Tingting<sup>1</sup> Fu Yuegang<sup>1</sup> Chen Chi<sup>2</sup> Zhang Lei<sup>1</sup> Ma Chenhao<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Opto-Electronic Engineering, Changchun University of Science and Technology,

Changchun, Jilin 130022, China

 $^{\rm 2}$  Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong Institute of Electro-Optics,

Wuhan, Hubei 430223, China

Abstract Based on the rigorous coupled wave analysis method, the diffraction characteristics of bionic moth-eye antireflective cylindrical microstructure is researched at long wave infrared wavelengths. By theoretical analysis and simulation, the effects of the moth-eye microstructure parameters, such as period, depth, filling factor, profile shape in actual manufacturing process on their reflectivity, are discussed. A structure parameters combination is optimized to obtain low reflection. The sub-wavelength period microstructure on germanium substrate is fabricated by binary exposure and reactive ion etching technology. The surface topography is analyzed by thermal field emission scanning electron microscopy, the infrared imaging spectrometer is applied to contrast the germanium wafer with double sides polishing, single-sided and double-sided moth-eye microstructures. The measurement results illustrate that the reflection efficiency of the double-sided microstructures is less than 8% at  $8 \sim 12 \,\mu$ m wavelength, which achieves the design requirements.

Key words optical design; anti-reflection structures; sub-wavelength structures; rigorous couple wave analysis; reactive ion etching technology

OCIS codes 220.4610; 260.1960; 050.6624; 310.1210

# 1 引

锗是一种重要的半导体材料,用于制造晶体管及各种电子装置。锗的主要终端应用为光纤系统与红外

**收稿日期**: 2015-12-03; **收到修改稿日期**: 2016-01-21

基金项目:国家自然科学基金(61108044)、吉林省自然科研基金(20150101038JC)

作者简介:董亭亭(1986-),女,博士研究生,主要从事仿生光学与微纳光学制造方面的研究。

E-mail: dong\_tingting\_good@126.com

言

**导师简介**:付跃刚(1972-),男,教授,博士生导师,主要从事仿生光学与光学测量技术等方面的研究。 E-mail: fuyg@cust.edu.cn(通信联系人) 线光学,尤其是红外热成像系统中窗口和透镜,也用于聚合反应的催化剂,以及电子用途与太阳能电力 等<sup>[14]</sup>。由于单晶锗的折射率(n=4.01)较大,导致其表面反射损失在 37%以上,应用过程中传统的解决方 法是在锗的表面镀薄膜来抑制其反射特性。但是这种方法很容易受到诸如抗腐蚀性、热稳定性等自身因素 以及所处环境的影响。20世纪六七十年代,Bernhard等<sup>[5]</sup>发现了一种夜间飞蛾,它们的复眼是由排列有序 的六角形纳米结构阵列构成,这种纳米结构的周期间隔约为 300 nm,小于可见光波长,因此光波无法辨认出 该微结构。这种纳米结构的高度约为 200 nm,并且呈上小下大的凸起结构,可等效看作材料表面的折射率 沿深度方向呈连续变化,减小了折射率急剧变化造成的反射现象,这一特点使飞蛾的眼角膜对可见光具有很 低的反射系数。由于蛾眼微结构可以在任何材料上制作,并且具有天然的抗反射性以及适应环境强等优点, 从而吸引了越来越多的研究者投入到仿生蛾眼的探索当中。近年来,由于微纳光学制造技术的不断进步<sup>[6]</sup>, 仿生蛾眼微结构已成功地应用到太阳能电池等诸多领域<sup>[743]</sup>。本文在 8~12 μm 波段设计了一种圆柱形仿 生蛾眼抗反射微结构元件,其反射率为 3%。以严格耦合波分析(RCWA)理论为基础<sup>[14-15]</sup>,根据圆柱形微结 构表达式,数值计算仿真模拟得到该微结构元件的最佳设计参数组合。通过理论与实验结合的方式分析了 刻蚀深度、周期、微结构形状等结构参数对元件反射率的影响。通过反应离子刻蚀技术,运用二元曝光机 (ABM/6/350/NUV)在本征锗片(双面抛光,厚度 500 μm,晶向 100,阻值 4~20 Ω)表面制作单面和双面蛾 眼抗反射微结构,测试结果显示制作的蛾眼微结构在工作波长范围内具有良好的抗反射效果。

# 2 微结构的设计与模拟

从严格耦合波分析方法可知,光线由空气入射到蛾眼微结构层(图 1),类似于光线通过多层均匀介质 层。圆柱形二维阵列周期微结构表达式为

$$f(x,y) = \begin{cases} 0 & x^2 + y^2 > r \\ n_2 - n_1 & x^2 + y^2 \leqslant r \end{cases},$$
(1)

$$F(x,y) = n_1 + f(x,y) * [\operatorname{comb}(x/\Lambda) \operatorname{comb}(y/\Lambda)], \qquad (2)$$

式中 $n_2$ 为基底折射率, $n_1$ 为空气折射率,r为圆柱直径,f(x,y)为单周期函数,\*为卷积符号。设计的微结构所在的工作波长为 $8\sim12 \ \mu m$  波段,以本征锗片为基底材料,其在长波红外波段的折射率n=4.0。微结构周期 $\Lambda=(8.0\pm0.1) \ \mu m$ ,深度 $h=(2.5\pm0.15) \ \mu m$ ,底面直径 $d=(4.8\pm0.2) \ \mu m$ ,理论设计的反射率为3%。



图 1 圆柱形抗反射微结构三维示意图

Fig.1 Three-dimensional diagram of cylindrical antireflection microstructure

应用 MATLAB 软件对此圆柱形仿生蛾眼抗反射周期阵列微结构的周期、深度、占空比及形状等参数进行了理论模拟分析。

#### 2.1 周期对反射率和零级透射的影响

亚波长微结构光栅各级次衍射光传播矢量 k<sub>i</sub>可表示为

$$k_{xi} = k_0 [n_l \sin \theta - i (\lambda_0 / \Lambda)], \qquad (3)$$

$$k_{l,yi} = \begin{cases} +k_0 \left[ n_l^{-2} - (k_{xi}/k_0)^2 \right]^{1/2} & n_l k_0 > k_{xi} \\ -jk_0 \left[ (k_{xi}/k_0)^2 - n_l^{-2} \right]^{1/2} & n_l k_0 < k_{xi} \end{cases}, \ l = 1, 2,$$

$$\tag{4}$$

式中 $k_{xi}$ 为 $k_{i}$ 沿界面切线方向的分量, $k_{1,yi}$ 与 $k_{2,yi}$ 分别为 $k_{i}$ 在反射区域与透射区域沿界面法线方向的分量。 第i级衍射波发生倏逝的条件为 $k_{1,yi}$ 为虚数,由上式可知,当入射光波为正入射时,第i级衍射波倏逝须满 足 $n_l < k_{xi}/k_0 = i(\lambda_0/\Lambda)$ ,即:

$$\Lambda < i \frac{\lambda_0}{n_l} \,. \tag{5}$$

由(5)式可知,当光线从空气入射到蛾眼微结构层时,在反射区域仅存在零级衍射的条件为刻蚀周期  $\Lambda < \lambda_0$ ,而在透射区域则需要满足 $\Lambda < \lambda_0/n_{Ge}$ 。应用严格耦合波分析方法可计算得到波长和刻蚀周期对反射 率和透射率的影响,如图 2 所示。图 2(a)为微结构周期对总反射光谱的影响,其中直线 $\lambda = \Lambda$  右侧由于波长 较大不存在高级衍射光束,因此存在较低的反射率;图 2(b)反映微结构周期对零级透射光谱的影响,衍射零 级透过率高低分界线大致出现在 $\lambda = \Lambda n_{Ge}$ 处。





#### 2.2 占空比对反射率的影响

反射率随不同占空比(f)的变化曲线如图 3 所示,可以看出,占空比的变化导致蛾眼微结构层等效折射 率发生改变,主要表现为 8~12 µm 波长范围内反射光谱极小值点发生偏移。因此,在实际制作过程中,选 择最优的制作方式,尽量减小微结构的占空比偏差,对实际加工具有现实意义。由上述分析及图 3 可知,选 取占空比为 0.65 时,微结构均有较小的反射率。



图 3 蛾眼微结构的反射率随不同占空比的变化图

Fig.3 Reflectivity variations of moth-eye microstructure with different filling factors

## 2.3 深度对反射率的影响

经过仿真计算可知,并不是所有微纳结构的刻蚀深度越深,抗反射效果越好。蛾眼微结构取不同深度值时,反射率随波长的变化很大(图 4)。由图 4(a)可以看出当刻蚀深度为 2.5 μm 时,在设计中心波长的反射率相对较低,反射率在 9.9~10.1 μm 范围内低于 0.1%,深度大于 2.7 μm 或小于 2.3 μm 时反射率均有明显 升高。在宽波段范围内,如图 4(b)所示,微结构深度越小,总体上反射率降低,抗反射光谱范围展宽,但是当 深度大于 2.3 μm 时,边缘波长波段反射率均有较大升高。综上所述,在 8~12 μm 波长范围内,微纳结构的 深度与其抗反射特性不成比例关系,因此需要针对具体使用需求综合考虑,并进行合理设计。



图 4 蛾眼微结构的反射率随不同深度的变化图。(a)窄波段;(b)宽波段 Fig.4 Reflectivity variations of moth-eye microstructure with different depths. (a) Narrow band; (b) broad band

#### 2.4 形状对反射率的影响

继续分析形状对蛾眼微结构反射率的影响,图 5 为底面直径 d 分别为 0.6Λ、0.8Λ 和Λ 时,不同锥度微 结构的反射特性。从图 5(a)可以看出,当蛾眼微结构的参数经过设计后,t(圆柱顶面直径与底面直径之比) 减小(即柱体变尖)时,光谱曲线变得平滑,反射率没有下降反而升高。这说明亚波长微结构的抗反射性能受 占空比、形状等结构参数的综合影响。由图 5(b)、(c)可知,要想使锥形微结构具有更好的抗反射性能,需要 有更大的底面直径和与之匹配的锥度,且底面占空比越大,所需锥度也越大。



图 5 蛾眼微结构的轮廓形状对反射率的影响。(a) $d = 0.6\Lambda$ ; (b) $d = 0.8\Lambda$ ; (c) $d = \Lambda$ Fig.5 Effect of profile shapes on the reflectivity of moth-eye microstructure. (a)  $d = 0.6\Lambda$ ; (b)  $d = 0.8\Lambda$ ; (c)  $d = \Lambda$ 

# 3 制作流程

# 3.1 掩模的制作

使用海德堡 DWL66<sub>Fs</sub>型激光直写机制作掩模版。掩模制作工艺过程为涂胶—前烘—曝光—显影—后 烘。选用正性光刻胶 AZ1500,使用 Smart coater 100 型匀胶机以 1500 r/min 的转速均匀涂在本征锗基片 上,胶厚 3 μm。然后采用 EH45B 电热板烘烤,前烘温度 105 ℃,时间为 10 min。待恢复常温后使用 ABM/ 6/350/NUV 型二元曝光机在光刻胶上曝光形成蛾眼抗反射微结构,曝光时间为8s。采用 AZ300MIF 显影 剂显影 1.05 min,得到所需光刻胶图形。将本征锗基片再次放在电热板上后烘,温度为105℃,时间为15 min。

## 3.2 反应离子刻蚀技术

采用干法刻蚀方法,采用 ME-3A 型磁增强反应离子刻蚀系统(中国科学院微电子研究所),以 SF<sub>6</sub>为刻 蚀气体,流量为 20 sccm(sccm 为标况下毫升每分钟),射频功率为 100 W,反射功率为 1.2~1.5 W,工作气压 为 2.4 Pa,刻蚀时间为 460 s。制做得到的蛾眼微结构的特征尺寸约为:圆柱直径  $d = (4.75\pm0.2) \mu m$ ,深度  $h = (2.3\pm0.15) \mu m$ 。最后,用丙酮清洗基底表面的剩余胶层,最终形成周期分布的圆柱形抗反射微结构阵 列。工艺制作流程如图 6 所示。



Fig.6 Flow chart of photo-lithography

对于刻蚀半导体材料锗而言,SF。气体是非常有效的,因为氟具有很强的反应活性,当一个 Ge 原子与 4 个 F 原子结合时生成挥发性化合物 GeF<sub>4</sub>,可被真空系统迅速抽走。当 SF。气体通过反应室,辉光放电过程 中发生的化学反应方程式如下:

$$e^{-} + SF_{6} = SF_{5}^{+} + F + 2e^{-},$$

$$e^{-} + SF_{5} = SF_{4}^{+} + F + 2e^{-},$$

$$e^{-} + SF_{4} = SF_{3}^{+} + F + 2e^{-},$$
(6)

即

$$SF_6 + e^- \rightarrow SF_5^+ + F \bullet + 2e^-, \qquad (7)$$

由(6)式得到的 F 离子与 Ge 发生化学反应的方程式为

$$Ge + 4F \rightarrow GeF_4$$
, (8)

同时需要注意的是 SF<sub>6</sub>是一种电负性气体,电离后对反应室中的电子消耗量比较多。因此,选择正确的 SF<sub>6</sub> 气体流量非常重要,经过多次实验,最终确定气体流量为 20 sccm。

#### 4 实验结果

实验采用热场发射扫描电子显微镜(JSM-7800F)观察微结构的形貌特征,如图 7 所示。图 7(a)为微结构放大 500 倍的俯视图,可以看出圆柱形周期阵列微结构的均匀性很好。右上图为将样片旋转倾斜 30°测得的侧视图,可以看出侧壁陡直度很好,但有些许刻蚀杂质存在,微结构的直径  $d = (4.75 \pm 0.2) \mu m$ ,刻蚀高度 h 约为 2.3  $\mu m$ 。图 7(b)为采用 ZYGO 白光干涉仪(New View 7100)测得的微结构高度图,从图中可知,刻蚀深度约为 2.3  $\mu m$ ,在设计公差范围内,符合设计要求。图 8 为在锗衬底表面制作的单面和双面圆柱形蛾眼抗反射微结构元件。

良好的刻蚀形貌特征对微结构的抗反射性能来说非常重要,进而还会影响其实际使用性能。微结构各 项参数的测量结果与理论设计值的对比如表1所示,实验验证了上文基本参数组数据的可靠性,理论和实验 所得结果基本达到了设计要求。

使用 Spotlight 400 型红外成像光谱仪对微结构进行测试,得到红外吸收强度、波长数及二维空间(x,y)

T Ge Reflectivity / % Filling factor Height  $h / \mu m$ Period  $\Lambda / \mu m$ Diameter  $d / \mu m$ Design value 3 0.65 2.3 8 48 Real value 8  $0.6 \pm 0.1$  $2.3 \pm 0.15$  $8 \pm 0.1$  $4.75 \pm 0.2$ 

	表 1	实验结	课分析	
able 1	Analysis	of the	experimental	result





Fig.7 Shape of moth-eye microstructure. (a) Scanning electron microscope image; (b) section profile



图 8 (a)单面和(b)双面蛾眼微结构元件

Fig.8 (a) Single-side and (b) double-side moth-eye microstructure elements

定位信息的四维数据图,即红外图像谱图上的每一个数据点都对应一张红外光谱图和二维空间数据(x,y),同时这个数据点也是总吸收图像的一部分,宏观反应了对应点的红外吸收强度。材料对光谱的总吸收图像如图9所示,以每一个数据点的红外光谱图为基础,宏观显示了图像分析区域内的红外吸收强度。选取三个不同位置、面积均为 80 μm×80 μm 的正方形区域为例进行分析,可以看出,微结构和基底的吸收效果对比明显,且微结构吸收图谱排列规整,与制作成品表征轮廓呈对应关系。

双面抛光本征锗片、单面微结构和双面微结构的反射率曲线图如图 10 所示。可以看出,无结构本征锗 片的反射率在 60%左右,单面微结构的反射率为 10%~38%,双面微结构的反射率为 8%左右,最低可至 5%,以上数据与数值仿真计算结果基本相同,基本达到了设计要求。







图 10 不同表面锗片反射率测试结果与仿真结果 Fig.10 Experimental and simulational reflectivity results of Ge wafers with different surfaces

# 5 结 论

以严格耦合波分析方法为理论基础,在本征锗片上设计并制作了一种圆柱形仿生蛾眼抗反射微结构元件。通过仿真模拟分析了周期、深度、占空比及形状对微结构反射率的影响,确定了该抗反射微结构的最优

参数组合,设计反射率小于3%。利用二元曝光技术和反应离子刻蚀技术在本征锗片基底上分别制作了单面和双面圆柱形抗反射微结构,其中双面微结构的实际反射率为8%左右。实验结果表明,微结构样片具有较好的抗反射性能,但与理论设计仍有一定差距。这些差距主要由刻蚀误差引起,可以通过进一步优化工艺流程、提高刻蚀精度来降低误差。另外,设计制作小周期蛾眼微结构可以实现更好的抗反射特性。

#### 参考文献

1 Cao Yu, Zhang Jianjun, Li Tianwei, et al.. Optimization of longitudinal structure of intrinsic layer in microcrystalline silicon germanium solar cell[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(3): 036102.

曹 宇,张建军,李天微,等.微晶硅锗太阳电池本征层纵向结构的优化[J].物理学报,2013,62(3):036102.

2 Shen Xiangwei, Liu Zhengtang, Lu Hongcheng, *et al.*. Investigation on technics and property of broadband infrared antire-flective sub-wavelength structure prepared by RIE on Ge substrate [J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2009, 28(10): 1375-1378. 沈祥伟,刘正堂,卢红成,等. 锗衬底上反应离子刻蚀制备宽波段红外增透结构的工艺及性能研究 [J]. 机械科学与技

况件争,刘庄室,户红成,寺, 猪杓底上及应离于刻蚀制备见波投红外增透给构的工乙及性能研究[J]. 机微科字 与技术, 2009, 28(10): 1375-1378.

3 Xu Qiyuan, Liu Zhengtang, Li Yangping, et al.. Studies of infrared antireflection subwavelength structure on Ge substrate[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(6): 1745-1748.

徐启远,刘正堂,李阳平,等. 锗衬底红外抗反射亚波长结构的研究[J]. 光学学报, 2010, 30(6): 1745-1748.

- 4 Gao Yongfeng, Zhao Qionghua, Xu Xiaofang, *et al*.. Research on reflection properties of silicon based solar cells with parabolic cone array structure[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(8): 0808004.
- 高永锋,赵琼华,许孝芳,等.光伏电池表面抛物锥阵列微结构的反射特性研究[J].中国激光,2015,42(8):0808004. 5 Bernhard C G, Miller W H. A corneal nipple pattern iniInsect compound eyes[J]. Acta Physiologica Scandinavica, 1962, 56(3-4):385-386.
- 6 Cui Zheng. Micro-nanofabrication technologies and applications[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009: 321-335.
   崔 铮. 微纳米加工技术及其应用[M]. 北京:高等教育出版社, 2009: 321-335.
- 7 Sun C H, Jiang P, Jiang B. Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92 (6): 061112.
- 8 Zhang Z, Wang Z, Wang D, *et al.*. Periodic antireflection surface structure fabricated on silicon by four-beam laser interference lithography[J]. Journal of Laser Applications, 2014, 26(1): 012010.
- 9 Chen Q, Hubbard G, Shields P A, *et al.*. Broadband moth-eye antireflection coatings fabricated by low-cost nanoimprinting[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(26): 263118.
- Xie Changqing, Zhu Xiaoli, Niu Jiebin, et al.. Micro-and nano-metal structures fabrication technology and applications
   [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(9): 0900128.

谢常青,朱效立,牛洁斌,等.微纳金属光学结构制备技术及应用[J].光学学报,2011,31(9):0900128.

- Lü Xiaozhan, Ji Lingfei, Wu Yan, *et al*.. Fabrication of high performance anti-reflection silicon surface by picosecond laser scanning irradiation with chemical corrosion[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(4): 0403006.
  吕晓占,季凌飞,吴 燕,等.皮秒激光-化学复合法制备高效减反射晶硅表面微结构研究[J]. 中国激光, 2015, 42(4): 0403006.
- 12 Fan Peixun, Long Jiangyou, Jiang Dafa, *et al.*. Study on ultrafast laser fabrication of UV-FIR ultra-broad-band antireflection surface micro-nano structures and their properties[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(8): 0806005. 范培迅,龙江游,江大发,等.紫外-远红外超宽谱带高抗反射表面微纳米结构的超快激光制备及功能研究[J]. 中国激光, 2015, 42(8): 0806005.
- 13 Zhang Chao, Zhang Qingmao, Guo Liang, *et al.*. Ablating process with 355 nm laser for amorphous silicon thin-film solar cell[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2012, 24(11): 2751-2756.
  张 超,张庆茂,郭 亮,等.非晶硅薄膜太阳能电池得紫外激光刻蚀工艺[J].强激光与粒子束, 2012, 24(11): 2751-2756.
- 14 Moharam M G, Gaylord T K. Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction [J]. Journal of the Optical Society of America, 1981, 71(7): 811-818.
- 15 Moharam M G, Grann E B, Pommet D A, *et al*.. Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings[J]. Journal of the Optical Society of America A, 1995, 12(5): 1068-1076.