

doi: 10.3788/gzxb20144307.0722001

银镜反应制备纳米蛾眼减反结构法

董晓轩, 申溯, 陈林森

(苏州大学 信息光学工程研究所, 江苏 苏州 215006)

摘 要: 为了降低光学表面的菲涅耳反射, 提出了一种制备仿生减反结构的方法. 利用银镜反应并结合退火处理在硬性材质基底表面制备银纳米粒子, 经反应离子刻蚀工艺, 在基底表面形成一层纳米蛾眼减反结构. 分析了周期分布和随机分布纳米蛾眼的特性, 实验研究了退火参量和刻蚀参量对银纳米颗粒直径、密度以及高度的影响, 并在硅和石英基底上分别制备了随机减反结构. 测试结果表明: 硅基平均反射率小于 4.5%, 双面石英基透过率达 98.1%. 理论和实验均表明: 随机分布的纳米仿生蛾眼结构具有宽光谱、广视角和高减反特性, 所提出的制备方法具有简便易行、低成本、大幅面等优点, 在光电器件中具有良好的潜在应用前景.

关键词: 减反结构; 蛾眼结构; 银镜反应; 反应离子刻蚀; 反射率

中图分类号: TB17; TN256

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)07-0722001-6

Fabrication of Moth-eye Antireflection Nanostructure Through a Silver Mirror Reaction

DONG Xiao-xuan, SHEN Su, CHEN lin-sen

(Institute of Information Optical Engineering, Soochow university, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract: In order to reduce the Fresnel reflection of optical surface, a method to fabricate bionic antireflective structure was proposed. Originally, silver nanoparticles were deposited on the surface of the rigid substrate based on silver mirror reaction and annealing process, and then following etching process, the moth-eye nanostructures with antireflective property were formed on the substrate. Optical characteristics of moth-eye nanostructure for random distribution and period distribution were analyzed theoretically. The results indicate that the random distributed nanostructures have a broad reflective spectrum in the visible region. In experiments, the impacts of annealing parameters and etching parameters on diameter, density and height of nanostructures were analyzed, and antireflective structures were fabricated in silicon and quartz substrate respectively. The results show that less than 4.5% in reflectance is obtained for nanostructures in silicon substrate, and the transmission is enhanced to 98.1% for nanostructures in dual-side quartz substrate. In both theory and experiment, it indicates that random distributed bionic moth-eye structure has a high effect antireflective performance for a broad spectrum and wide angle. The proposed method has advantages of simple, low-cost and large-area fabrication of antireflective structures, and is promising for application on photoelectric device.

Key words: Antireflection structure; Moth-eye structure; Silver mirror reaction; Reactive ion etching; Reflection

OCIS Codes: 220.4241; 310.1210; 220.0220

0 引言

物体表面的菲涅耳反射常常导致器件的光电性能

降低. 在单晶硅太阳能电池中, 硅片表面反射掉超过 30% 的入射光能量; 在光学系统中, 每层空气-玻璃界面的反射率有近 4%, 产生的“鬼影”导致图像对比度

基金项目: 国家自然科学基金(No. 60907010)、江苏省自然科学基金(No. 10KJA140048)和江苏省优势学科工程基金资助

第一作者: 董晓轩(1986-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为光学微纳加工制造. Email: ddd5774769@163.com

导师(通讯作者): 陈林森(1961-), 男, 研究员, 博士, 主要研究方向为光学微纳加工制造. Email: lschen@suda.edu.cn

收稿日期: 2013-10-28; 录用日期: 2013-12-19

<http://www.photon.ac.cn>

下降,在汽车仪表盘中甚至会引发安全问题.因此,研制具有大角度和宽波段特性的表面减反结构具有重大意义.纳米蛾眼结构,通过在物体表面形成特征尺寸200 nm以下的纳米结构^[1],等效于一层渐变折射率界面,能够有效降低表面反射.目前,纳米蛾眼结构已被应用于光伏电池、光学系统、固态照明、电荷耦合传感和平板显示等领域^[2-6].伴随微纳加工技术的进步,人们提出多种纳米蛾眼结构的制备方法.一类是基于自上而下的方法,如电子束光刻^[7-8]、激光全息干涉^[9-10]、等离子刻蚀^[11-12]、复制天然生物样品^[13]和纳米压印^[14-15]等.然而,电子束光刻虽然分辨率极高,但它的串行工作模式效率低,加工每平方厘米样品需要数小时.激光全息干涉是一种并行制备方法,目前商业化的幅面100 cm²、300 nm周期的结构模板就采用该方法^[16].但干涉光刻的特征结构受限于光源波长^[17],而深紫外光学系统昂贵.另一类是基于自下而上的方法,如自组合法^[18-19]、溶胶凝胶法等^[20].通过旋涂或者自组合法排列纳米小球,可控性差,不适宜制作大幅面样品.

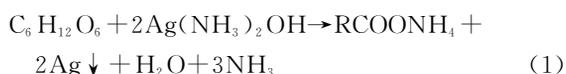
相比较而言,利用纳米金属粒子(银、金、镍等)^[21-25]作为掩模,在基底上进行刻蚀工艺的方法,结合了自下而上方法的自然性与自上而下方法的可控性,是一种有效制备纳米蛾眼结构的方法.对于纳米掩模的形成,此前多使用电子束蒸发或射频磁控溅射金属材料,再经过高温退火的方法来实现,但由于受制作成本高,制作周期长等因素限制,此方法难以被广泛应用.因此低成本大幅面制备减反结构既是发展趋势也

是技术难题.

本文通过银镜反应结合退火处理形成金属纳米颗粒掩模,再利用反应离子刻蚀工艺制备了随机分布的纳米蛾眼结构.

1 制备流程

制备纳米蛾眼减反结构的工艺流程如图1.将0.02%硝酸银(AR)、0.01%氢氧化钠(AR)与0.1%氨水按1:1:1配比形成银氨溶液,与相同体积的0.02%葡萄糖水溶液混合,在室温下发生氧化还原的银镜反应.反应公式为



在硅表面形成金属银膜,控制反应时间,制备了10~40 nm厚的银膜.在2 L/min氮气环境下快速退火处理(RTP-500,北京东之星物理研究所)后银层自凝聚成随机分布的纳米银颗粒.然后,利用反应离子刻蚀系统(tegal 903e, REFURBISHED)以SF₆为刻蚀气体,在电源功率200 W的条件下对基底进行刻蚀处理;最后,用硝酸清洗残留在基底表面的银纳米颗粒,形成随机分布的纳米蛾眼结构.实验中针对硅和石英基底分别制备了随机阵列纳米蛾眼结构.利用UV-VIS-NIR分光光度计SPECTROPHOMETER(UV-3600, SHIMADZU)结合积分球,对200~2 500 nm波长范围的透过率和反射率进行测量.纳米蛾眼结构的形貌表征采用扫描电子显微镜(FE-SEM; FEI Quanta 400 FEG)进行测量.

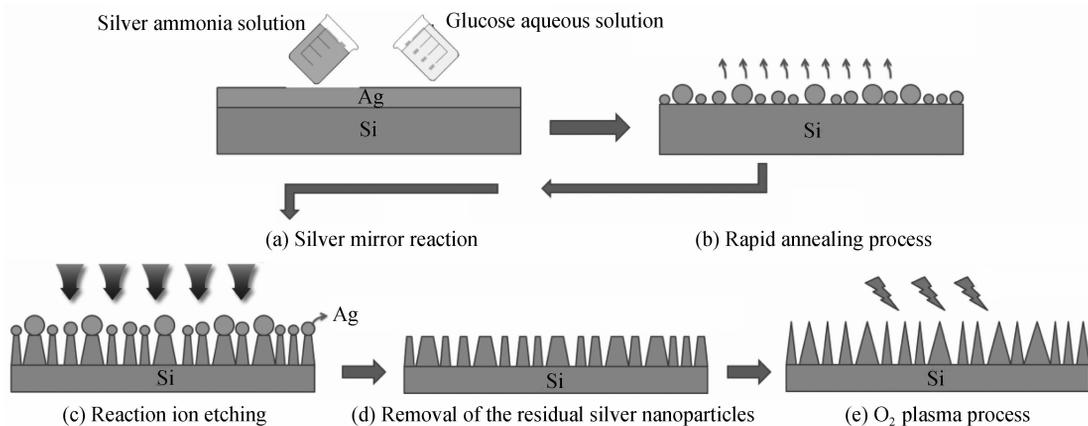


图1 利用银镜反应制备纳米蛾眼结构的工艺流程

Fig. 1 The fabrication process of moth-eye nanostructure through a silver mirror reaction

2 实验结果及分析

呈随机分布的银纳米颗粒的形成是金属热力学和动力学共同作用的结果.当快速退火时,银膜系统获得足够的动能,趋向于表面积较小的纳米颗粒结构^[25].银纳米颗粒的直径和密度与原始银层厚度和退火条件

有关.通过改变实验参量,可实现不同大小和密度的银纳米颗粒分布,如图2.当20 nm厚的银层在退火温度分别为200℃、250℃、300℃和350℃时,形成的纳米银颗粒平均直径随着退火温度的升高,逐渐增大.图3为颗粒平均直径和平均密度随退火温度的变化曲线.随着温度的升高,银颗粒平均直径逐渐由59 nm增大至

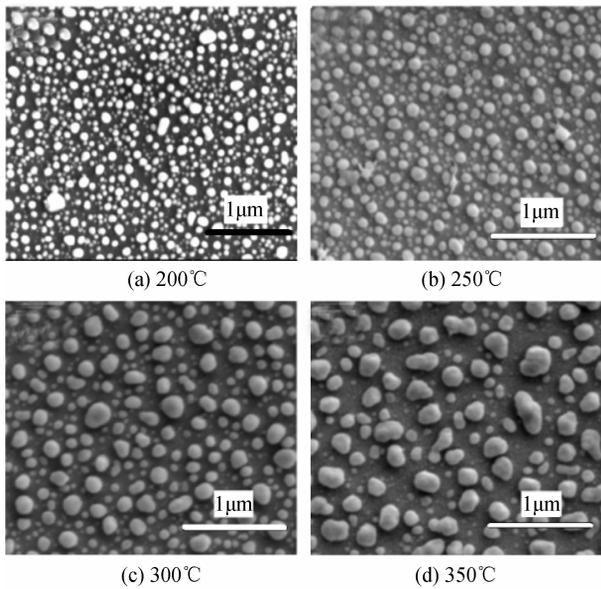
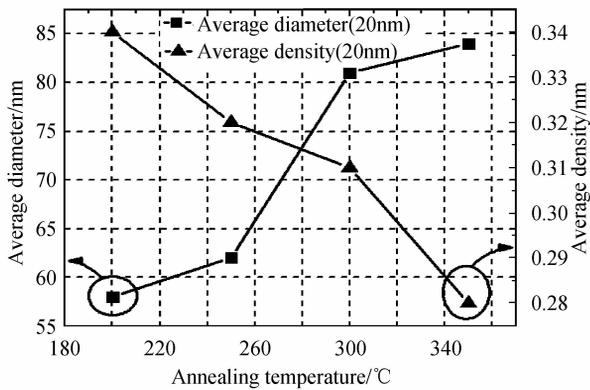
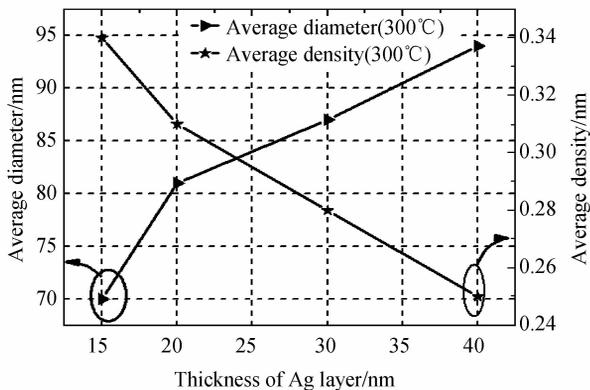


图2 银层退火处理后形成的随机分布银纳米颗粒(银层厚度 20nm)

Fig. 2 Randomly distributed Ag nanoparticles formed via a rapid annealing process (the thickness of silver layer is fixed at 20 nm)



(a) The curve of average diameter and average density of Ag particles with different annealing temperature



(b) The curve of average diameter and average density of Ag particles with different thickness of Ag layer

图3 不同条件下银纳米颗粒平均直径和平均密度的变化
Fig. 3 The average diameter and density of silver nanoparticles at different conditions

火温度较低时,金属薄膜打破原来连续膜层断裂成独立的小颗粒,当退火温度进一步提高时,分裂的银颗粒获得超额能量发生团聚,使得其平均直径变大,相对应粒子间距增大,密度减小。

图 3(b)为不同厚度的银层经 300°C 退火处理后粒子平均直径和平均密度情况。银层厚度分别为 15、20、30 和 40 nm。可以看到,随着银层厚度增加,银纳米颗粒的平均直径由 70 nm 增加到 94 nm,平均密度由 0.34 降低到 0.25。这是由于随着银层的厚度增加,形成银纳米颗粒时间距很小,当银粒子开始膨胀^[25],相邻粒子间相互合并,使纳米颗粒尺寸增大,间距增大,即粒子密度相应减少。图 4 是银粒子统计分布图,平均粒径 59 nm,标准偏差为 15,表明粒径分布较均匀。由实验结果可见,通过优化银层厚度和退火条件,可实现对银颗粒直径和密度的控制,获得最佳减反特性的随机纳米蛾眼结构。

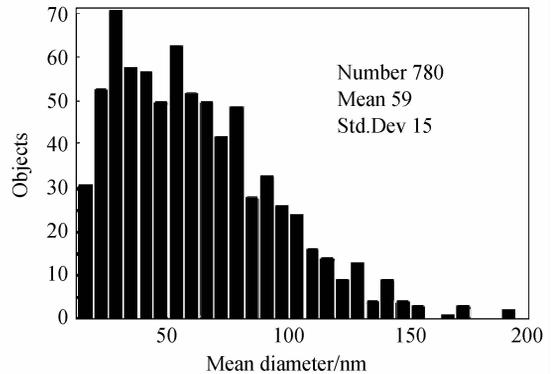
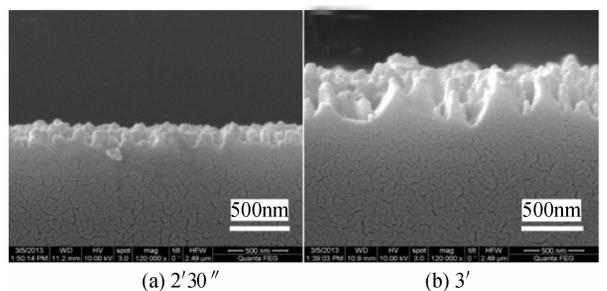


图4 20 nm 厚,200°C 退火条件下银粒子直径的数据统计分布
Fig. 4 Statistical of distribution of the diameters of typical Ag NPs produced by 20nm thick Ag film by RTA at 200°C

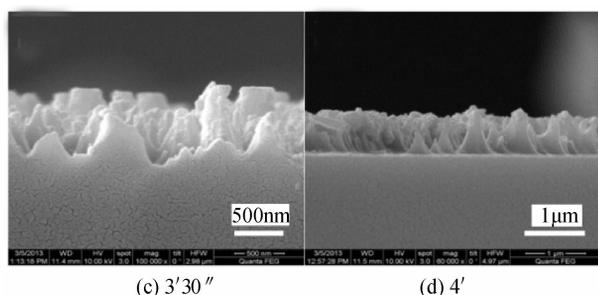
刻蚀参量对结构形貌有显著的影响。以银层厚度 20 nm,退火温度 300°C 条件下形成的银颗粒作掩模,采用反应离子刻蚀条件为 15 sccm SF₆,电源功率为 200 W,偏压大于 -20VDC。刻蚀时间分别为 2'30"、3'30"、4'和 4'30"所形成的随机阵列纳米锥结构的扫描电镜(Scanning Electronic Microscopy, SEM)图,相应的平均高度分别为 357、590、705 和 854 nm,如图 5。随着刻蚀时间增加,刻蚀深度增大,同时纳米结构由柱状向锥状转变。图 5(d)中纳米蛾眼结构的宽度从顶部的 87 nm 增大至底部的 519 nm。上半部侧壁陡直,底部处则渐平滑。这种形貌具有连续的折射率梯度^[10,16,26],有



(a) 2'30"

(b) 3'

87 nm,颗粒平均密度由 0.34 减到 0.28,其原因是当退



(c) 3'30''

(d) 4'

图5 不同刻蚀时间对随机蛾眼减反结构的影响

Fig. 5 The influence of etching time on the moth-eye nanostructure

利于实现减反作用^[27]. 测得上述样品的反射率曲线如图6. 无结构硅片有超过33%的入射光被反射, 特别在波长小于400 nm波段反射率超过50%. 表面具有纳米蛾眼结构的样品在300~900 nm波段均表现出良好的减反效果, 随着刻蚀深度进一步增加, 平均反射率从10%减少到4.5%. 这将有利于提高硅基太阳能电池的吸收效率. 图6插图是制备的随机纳米蛾眼结构的硅片与无结构硅片的实物照片, 有结构的硅片表面形成黑硅效应^[28].

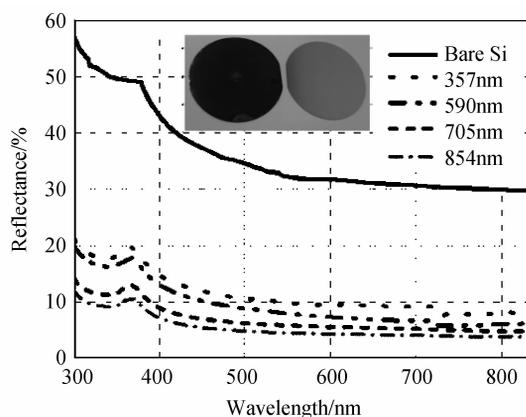


图6 不同刻蚀深度的随机纳米蛾眼结构的反射率曲线

Fig. 6 Reflectance of the fabricated moth-eye structure with different etching depths on silicon wafer

利用严格耦合波理论^[29-33]对随机纳米蛾眼结构进行光学特性分析. 本文采用一个5倍于周期结构的二维模拟范围, 模拟范围内随机分布着不同直径, 不同间距的纳米蛾眼结构. 由于模拟范围相对蛾眼结构足够大, 可以等效为随机结构^[34]. 设定单晶硅的折射率为3.5, 随机纳米蛾眼结构平均直径和平均密度分别为81 nm(随机纳米蛾眼结构直径在81 nm±30 nm范围内的粒子数占到总粒子数的98%以上)和0.31, 平均高度为800 nm. 周期阵列纳米蛾眼结构的周期设为260 nm, 直径为81 nm, 高度分别设为100、200、300、400、500和800 nm, 结构平均密度为0.31. 图7为垂直入射时反射率随波长变化曲线, H 为周期结构的高度, M 为随机结构.

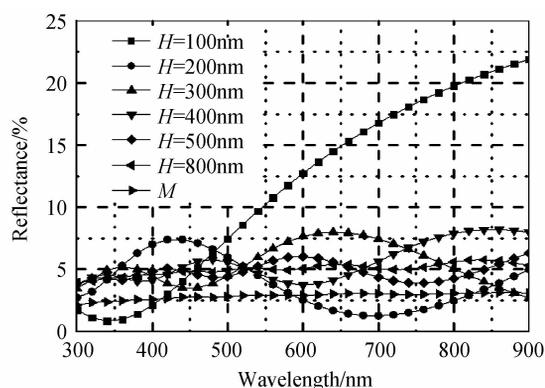


图7 不同高度的周期阵列结构与随机阵列结构的反射率曲线

Fig. 7 Antireflective efficiency curves of periodic array and randomly distributed array varies with the structure height

周期纳米结构的高度由100 nm增加到800 nm时, 平均反射率逐渐降低. 当深宽比(高度与直径之比)大于6时, 反射率趋向稳定的低反射率. 而随机纳米蛾眼结构在整个可见光谱范围内反射率均小于3%, 这是因为随机阵列纳米蛾眼结构的深宽比和排布的随机性, 有利于实现更加平滑的等效折射率递变^[16,26], 如图8.

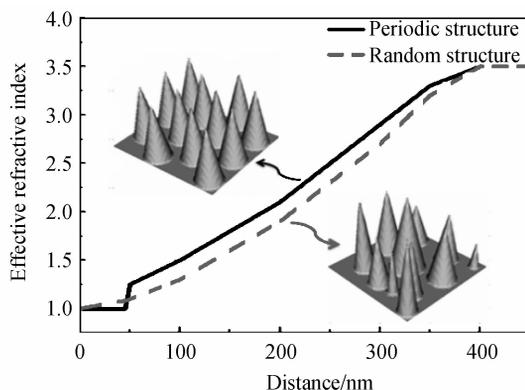


图8 随机阵列和周期阵列的等效折射率

Fig. 8 Comparison the effective refractive index calculated from the periodic and the randomly distributed array

比较制备的样品与理论计算的反射率(图6与图7), 发现实验结果比理论分析值大1.8%左右. 其原由是: 1) 模拟结构与实验结构不完全相同, 2) 模拟时单晶硅的折射率固定为3.5, 实际上硅材料具有一定的色散特性, 3) 模拟中蛾眼结构假定为理想轴对称纳米锥结构, 而实验制备的纳米蛾眼结构并非都是严格对称的纳米锥.

本文所述的以银镜反应制备纳米银颗粒作为刻蚀掩模的方法, 还可方便地在不同基底上制备随机阵列纳米蛾眼减反结构. 如图9(a)插图所示为石英基底上制备的器件效果图. 与前述硅基材料不同的是刻蚀条件(对石英材料, $\text{SF}_6 : \text{CHF}_3 = 5.5\text{Scm} : 33\text{Scm}$). 图9石

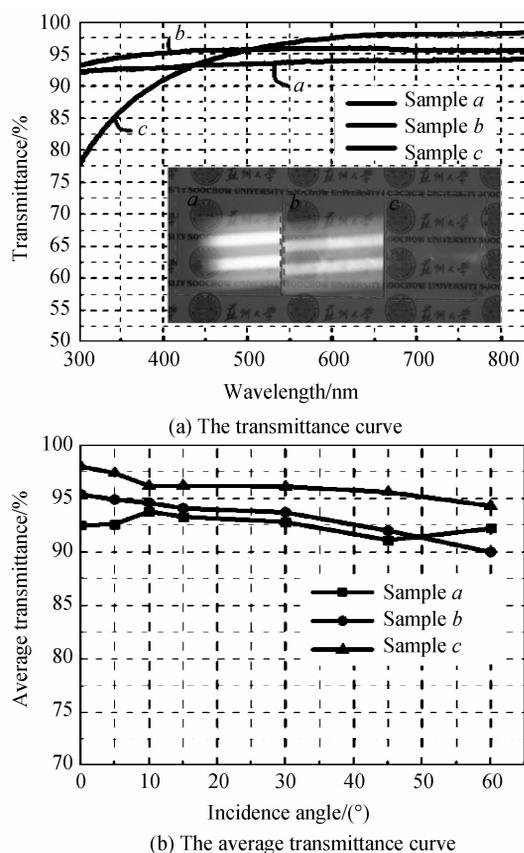


图9 不同结构样品和不同入射角的透过率曲线

Fig.9 The transmittance curve with different structures and different incidence angle

英基底中:*a*为表面无结构,*b*为具有单面蛾眼结构,*c*双面蛾眼结构。在日光灯照射下,双面蛾眼石英可以明显地降低反射光带来的影响,极大的提高了透过率。相应的透过率曲线如图9(a),对应的平均透过率分别为93.1%,95.5%和98.1%。图9(b)为不同入射角下,平均透过率曲线。可以发现随着入射角的增大,平均透过率随之降低,但降幅仅仅下降4%,相对于无结构石英,在较大入射角下仍然表现出极高透过率。

3 结论

本文提出一种利用银镜反应形成纳米银颗粒作掩模,并经过反应离子刻蚀工艺,在基底表面形成随机纳米蛾眼结构的方法。通过对退火温度和银层厚度的优化,可实现不同大小和密度的银纳米颗粒的分布,制备的纳米银颗粒尺寸大小可控制在200 nm以内,密度在0.25~0.38之间。采用上述方法,分别针对硅基和石英基制作了随机纳米蛾眼结构,并分析各参量对反射率影响。纳米蛾眼结构的硅基表面的平均反射率低于4.5%,双面纳米蛾眼结构石英玻璃最高透过率可达到98.1%。由于随机结构在形貌和排布的随机性,有利于实现更加平滑的折射率渐变,因而也将获得更加优越的增透减反效果。本文所提出的制备方法具有简便易

行,低成本,大幅面等诸多优点,在平板显示,光电器件等诸多领域中具有良好的实用价值和应用前景。

参考文献

- [1] BERNHARD C G. Structural and functional adaptation in a visual system[J]. *Endeavour*, 1967, **26**: 79-84.
- [2] HUANG M J, YANG C R, CHOU Y C. Fabrication of nanoporous antireflection surfaces on silicon[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**: 1352-1357.
- [3] GLASER T, IHRING A, MORGEN ROTH W, *et al.* High temperature resistant antireflective moth-eye structures for infrared radiation sensors [J]. *Microsystem Technologies*, 2005, **11**(2-3): 86-90.
- [4] KANAMORI Y, ISHIMORI M, HANE K. High efficient light-emitting diodes with antireflection subwavelength gratings[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2002, **14**(8): 1064-1066.
- [5] RAO J, WINFIELD R, KEENEY L. Moth-eye-structured light-emitting diodes[J]. *Optics Communications*, 2010, **283**(11): 446-2450.
- [6] GOMBERT A, LEREHENMULLER H. Antireflective coating and method of manufacturing same; US, 6359735 B1 [P]. 2002-03-19.
- [7] PÄIVÄNRANTA B, SAASTAMOINEN T, KVITZZENEN M. A wide-angle antireflection surface for the visible spectrum [J]. *Nanotechnology*, 2009, **20**(37): 375301.
- [8] KANAMORI Y, SASAKI M, HANE K. Broadband antireflection gratings fabricated upon silicon substrates[J]. *Optics Letters*, 1999, **24**(20): 1422.
- [9] SONG Young-min, CHOU H J, YU J S, *et al.* Design of highly transparent glasses with broadband antireflective subwavelength structures[J]. *Optics Express*, 2010, **18**(12): 13063.
- [10] SONG Young-min, BAE S Y, YU J S, *et al.* Closely packed and aspect-ratio-controlled antireflection subwavelength gratings on GaAs using a lenslike shape transfer[J]. *Optics Letters*, 2009, **34**(11): 1702-1704.
- [11] HUANG Yi-fan, CHATTOPADHYAY S, JEN Y J, *et al.* Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, **2**(12): 770-774.
- [12] CHEN Yi, XU Zhida, GARTZA M R. Ultrahigh throughput silicon nano-manufacturing by simultaneous reactive ion synthesis and etching[J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(10): 8002-8012.
- [13] ZHANG Guo-ming, ZHANG J, XIE G, *et al.* Cicada wings: a stamp from nature for nanoimprint lithography[J]. *Small*, 2006, **2**(12): 1440.
- [14] SAINIEMI L, JOKINEN V, SHAH A, *et al.* Non-reflecting silicon and polymer surfaces by plasma etching and replication [J]. *Advanced Materials*, 2011, **23**(1): 122-126.
- [15] TING Chia-jen, CHANG Fuh-yu, SHAH A, *et al.* Fabrication of an antireflective polymer optical film with subwavelength structures using a roll-to-roll micro-replication process [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2008, **18**(7): 075001.
- [16] GMBH H. HT-AR-Antireflective moth-eye structures [EB/OL]. (200112) [2013-05-14], <http://www.holotools.de/download/HT-A-R-05%20product%20sheet%200112.pdf>.
- [17] 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.
- [18] WANG Hsin-ping, LAI K Y, LIN Y R, *et al.* Periodic Si nanopillar arrays fabricated by colloidal lithography and catalytic etching for broadband and omnidirectional elimination of fresnel reflection[J]. *Langmuir*, 2010, **26**(15): 12855-12858.
- [19] WANG Yan-dong, LV Nan, XU Hong-bo, *et al.* Biomimetic corrugated silicon nanocone arrays for self-cleaning antireflection coatings[J]. *Nano Research*, 2010, **3**(7): 520-527.
- [20] MORHARD C, PACHOLSKI C. Antireflective moth-eye structures fabricated by a cheap and versatile process on various optical elements[C]. Portland, USA: 2011 11th IEEE International Conference on Nanotechnology, 2011.
- [21] CHIU C H, YU Pei-chen, KUO H C, *et al.* Broadband and omnidirectional antireflection employing disordered GaN nanopillars[J]. *Optics Express*, 2008, **16**(12): 8748-8754.
- [22] SONG Y M, CHOI E S, YU J S, *et al.* Light-extraction enhancement of red AlGaInP light-emitting diodes with antireflective subwavelength structures[J]. *Optics Express*, 2009, **17**(23): 20991-20997.
- [23] LIN Gong-ru, CHANG Y C, LIU E S, *et al.* Low refractive index Si nanopillars on Si substrate[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(18): 181923.
- [24] SONG Young-min, JEONG Y, YEO C I, *et al.* Enhanced power generation in concentrated photovoltaics using broadband antireflective coverglasses with moth eye structures[J]. *Optics Express A*, 2012, **20**(S6): 916.
- [25] BI Yan-ming, SU Xiao-dong, ZOU Shuai, *et al.* Plasma-etching fabrication and properties of black silicon by using sputtered silver nanoparticles as micromasks[J]. *Thin Solid Films*, 2012, **521**(49): 176-180.
- [26] FARZINPOUR P, SUNDAR A, CILRO Y K D, *et al.* Altering the dewetting characteristics of ultrathin gold and silver films using a sacrificial antimony layer [J]. *Nanotechnology*, 2012, **23**(49): 495604.
- [27] YANG Lan-ying, FENG Qin. Hybrid moth-eye structures for enhanced broadband antireflection characteristics [J]. *Applied Physics Express*, 2010, **3**: 102602.
- [28] WU Wen-wei, XU Jia-ming, CHEN Hong-yan. Simulation of optical model base on micro-cones structure of "black silicon" [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, **38**(6): 0603029.
吴文威,徐嘉明,陈宏彦,“黑硅”表面特殊锥状尖峰结构的制备及其光学模型仿真[J]. *中国激光*, 2011,**38**(6):0603029.
- [29] POITRAS D, DOBROWOLSKI J A. Toward perfect antireflection coatings[J]. *Applied Optics*, 2004, **43**(6): 1286-1295.
- [30] SONG Peng, MORRIS G M. Resonant scattering from two-dimensional gratings[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1996, **13**(5): 993-1005.
- [31] MOHARAM M G, POMMET D A, GRANN E B, *et al.* Stable implementation of the rigorous coupled-wave analysis for surface-relief gratings: enhanced transmittance matrix approach[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1995, **12**(5): 1077-1086.
- [32] MOHARAM M G, GAYLORD T K, GRANN E B, *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.
- [33] YU Wei-xing, LU Zhen-wu. Vector diffracted characteristic tapered two-dimensional subwavelength surface-relief structure[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(3): 331-335.
鱼卫星,卢振武.锥形轮廓亚波长二维表面浮雕结构的矢量衍射特性[J]. *光子学报*, 2001, **30**(3): 331-335.
- [34] LEHR D, HELGRT M, SUNDERMANN M, *et al.* Simulating different manufactured antireflective sub-wavelength structures considering the influence of local topographic variations[J]. *Optics Express*, 2010, **18**(23): 23878.