

引用格式: WANG Shaoqiang, CHEN Zhili, BI Qian, et al. Fabrication and Performance Analysis of Subwavelength Multifunctional Micro-nanostructures[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(6):0623002

王少强, 陈智利, 毕倩, 等. 亚波长多功能微纳米结构制造及性能分析[J]. 光子学报, 2023, 52(6):0623002

亚波长多功能微纳米结构制造及性能分析

王少强, 陈智利, 毕倩, 惠迎雪, 刘卫国

(西安工业大学 光电工程学院, 西安 710021)

摘要: 利用等效介质理论计算出区熔硅微纳米结构的几何尺寸, 然后在有限元模拟的基础上建立了光学模型。研究了在长波红外(8~12 μm)范围内的抗反射效果, 并分别分析了表面形貌和结构特征尺寸对透射率的影响。通过自由基等离子源刻蚀技术和低能量离子束刻蚀技术联合制备的方式, 在硅表面形成了具有抗反射自清洁功能的微纳米复合结构。测得其透射率为 78%, 静态接触角为 125.77°, 并对所得结构进一步分析, 实验结果表明: 在长波红外范围微纳米复合结构的抗反射性能优于仅存在单一微米结构时, 且纳米级别的微结构对红外波段减反射作用并不明显, 微米结构是提升硅材料表面长波红外范围透射率的主要因素; 具有微纳复合结构的材料表面张力大于单一微/纳米结构, 与理论模拟结果一致, 表明微纳米结构的存在能够有效改善硅表面的疏水能力。

关键词: 区熔硅; 疏水性; 微纳结构; 亚波长; 自由基等离子体源; 低能离子束

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20235206.0623002

0 引言

区熔硅化学性质稳定, 具有良好的电学性能, 在太阳能电池及光电探测系统等领域应用广泛^[1]。光损耗会影响光学系统的传输效率和图像质量, 因此, 减少光损耗是当前热门的研究方向。光滑介质分界面处的菲涅耳反射是导致基于高折射率材料光学系统光能利用率降低的主要原因^[2]。增透薄膜的使用能够有效降低材料表面的光能损耗, 但由于膜层与基底材料之间热应力等影响, 会导致薄膜脱落^[3-7]。因此在实践中, 传统镀膜工艺的应用受限。除此之外, 受到雨、雪、风沙等恶劣工作环境的影响, 光学器件使用寿命大幅度降低。

受到蛾眼、蝇眼、荷叶等自然界中多功能微结构的启发, 许多学者开始将微纳结构与光学表面结合起来。他们利用光刻工艺和湿法刻蚀等在硅、硫化锌、硒化锌等光学半导体材料表面刻蚀形成微米/纳米级结构, 即杜绝了传统镀膜工艺膜层脱落的问题, 又一定程度地提升了光学表面的机械性能和光学性能^[8-9]。丹麦 LOTZ M R 等^[10]采用严格耦合波分析法(Rigorous Coupled-wave Analysis, RCWA)以三硒化砷(As_2Se_3)材料为基底, 建立仿生蛾眼结构理论模型, 使用离子束刻蚀方法制备出的微结构高度为 1 550 nm, 检测发现中长波红外范围材料表面透射率提高了 7.7%。CHIA A 等^[11]利用电子束光刻法(E-Beam Lithography, EBL)和电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)、反应离子束刻蚀(Reactive Ion Etching, RIE)以 Cl_2 和 N_2 为刻蚀气体在砷化镓(GaAs)表面制备具有周期性的纳米结构, 在 400~1 000 nm 波段的材料表面反射率小于 1%。国内董晓轩^[12]在硅和石英基底上制备亚波长纳米仿生蛾眼结构, 抗反射性能优异, 且提高了光学器件的耐久性。CHAN L 等^[13]利用光刻掩膜加等离子体刻蚀技术以 CF_4/Ar 混合气体为刻蚀气体在硫化锌和硒化锌表面亚波长纳米结构, 发现 4 μm 波段附近透射率最高提升了 23% 和 26%, 极大地降低了材料表面的反射损耗。长春理工大学董莉彤等^[14]通过非对称三光束激光干涉光刻(Laser Interference

基金项目: 国家自然科学基金(No. 62001364), 陕西省教育厅重点科学研究计划(No. 20JS059), 陕西省科技厅(No. 2023-YBGY-369)

第一作者: 王少强, qianyexule@gmail.com

通讯作者: 陈智利, medichen@163.com

收稿日期: 2022-09-14; 录用日期: 2023-03-23

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

Lithography, LIL)系统与等离子体刻蚀技术相结合的方法,得到了顶端半径、底端半径和结构高度分别为 $0.15\ \mu\text{m}$ 、 $0.43\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 的锥状阵列结构,测得其在近红外波段反射率为 1% ,且静态接触角超过 150° ,具有超疏水性。2022西安交通大学张嘉亮等^[15]利用飞秒激光制备了耐久型超疏水表面。YONG J等^[16]使用激光刻蚀制备出微/纳米级分层结构,在空气中具备超疏水性。

恶劣的工作环境要求光学器件在满足光学系统要求的前提下,同时具备良好的自清洁性能。本文研究区熔硅表面微纳结构,旨在提升其长波红外透射率,拓展其应用范围,对功能材料表面改性研究意义重大。氟硅烷作为自清洁表面改性常用手段,生产成本高且硅烷修饰层在高温状态并不稳定。通过湿法刻蚀、飞秒激光等刻蚀方法直接改变材料表面从而形成微纳结构,工艺难度大,条件苛刻且耗时长。而自由基等离子体源(Radical Plasma Source, RPS)刻蚀和低能离子束(Low Energy Ion Beam Etching, LE-IBE)刻蚀技术可以不受上述方法缺点的限制,通过简单的工艺和较短的加工时长制备出微纳结构。

1 亚波长微纳米结构的特性模拟

1.1 微米结构的模拟计算

目前为止,人们在硅、蓝宝石和硫化锌等诸多功能材料表面设计微纳结构,如柱状、金字塔和高斯形等^[17]。本研究基于有限元方法^[18-19]利用COMSOL Multiphysics仿真软件建立光学模型(如图1),模拟长波红外波段($8\sim 12\ \mu\text{m}$)范围内,区熔硅裸片基底以及具有方柱形、梯形、锥形微米结构时材料表面对光线的调制作用,对比分析其表面透射率。设置微米结构高度 h 、周期 T 、底部宽度 a 、占位比 $f=a/T$ 、顶部宽度 b 。采用控制变量法,统一设置微米结构参数为 $T=1\ \mu\text{m}$ 、 $h=1.3\ \mu\text{m}$ 、 $f=0.5$ 以及梯形顶部宽度 $100\ \text{nm}$;在参数一致的前提下分析微结构形貌对硅表面减反射效果的调控能力。

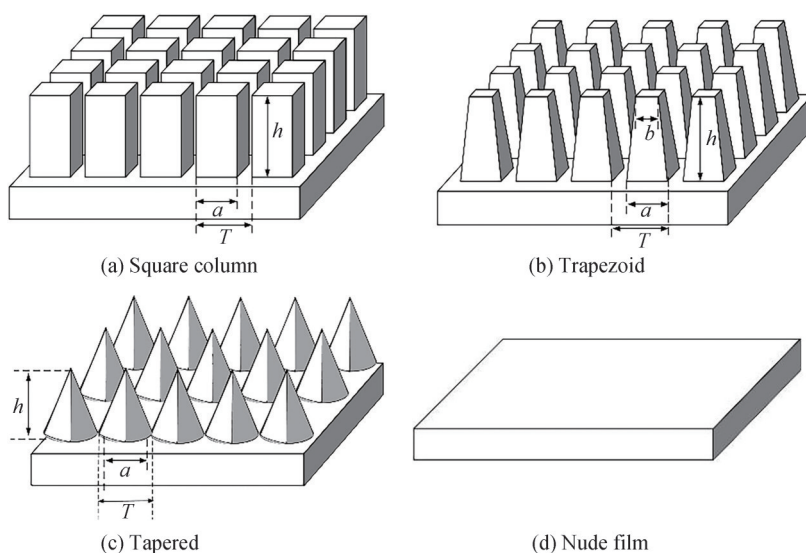


图1 微米结构模型示意

Fig.1 Schematic diagram of the micron structure model

根据图2结果,微米结构可以明显提升硅表面的透射率。在几种微米结构中,方柱形对其透射率的改善效果较差,而梯形结构及锥形结构的存在,可使硅表面的透射率达到 80% 左右,实现卓越的减反射效果。方柱形结构表面透射率变化曲线显示,在波长从 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 增大过程中,其表面透射率增大但在 $10\sim 12\ \mu\text{m}$ 范围增长趋势平缓。梯形和锥形结构透射率随着波长的增加而降低,说明此时该结构的减反射性能下降。分析可知,方柱形结构由于形状上下宽度一致使其有效折射率恒定,而梯形和锥形结构随顶端到底端宽度的变化具有渐变特性。比较梯形和锥形两种渐变式微米结构的界面折射率,发现锥形结构的界面折射率间隔较大。由光的折射定律可知,对于线性变化的折射率在其间隔越小时,菲涅尔反射的影响越弱,实现减反射性能更容易。

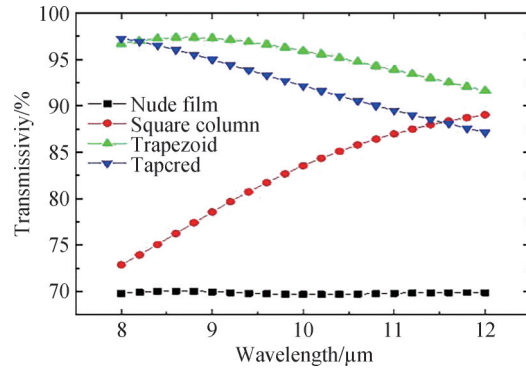
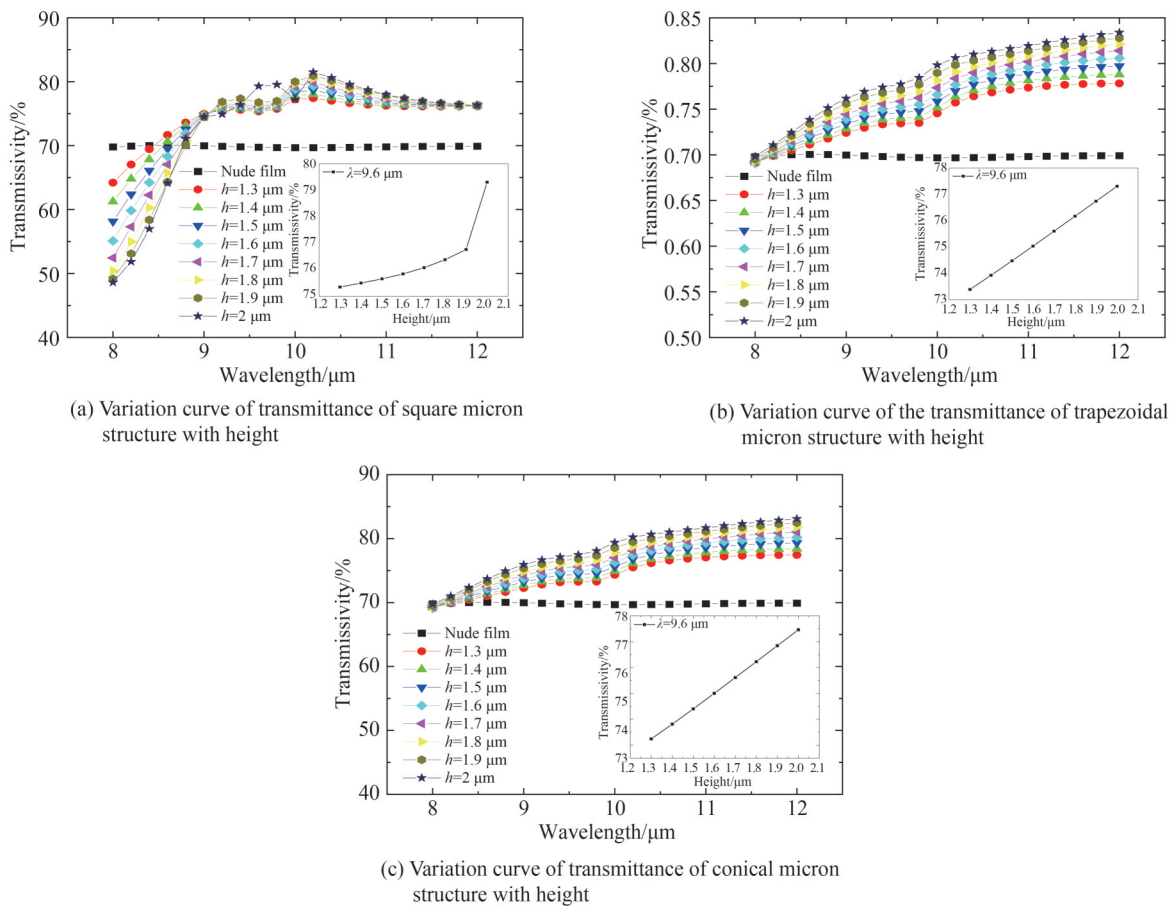


图2 $T=1\ \mu\text{m}, h=1.3\ \mu\text{m}, f=0.5$ 时,不同形貌微米结构表面透射率光谱

Fig.2 Transmittance spectra of microstructures with different morphologies on the silicon surface when $T=1\ \mu\text{m}, h=1.3\ \mu\text{m}, f=0.5$

对模拟计算结果进行分析且兼顾后期加工工艺的可实施性,设计微米结构参数为 $T=6\ \mu\text{m}, a=0.5, h=1.3\sim 2\ \mu\text{m}$ 。研究方柱形、梯形、锥形微米结构在不同高度下表面透射率的变化规律。

研究发现,梯形微米结构对光线的调制能力与锥形结构相近,这是由梯形结构顶部宽度较小导致;图3插图显示了 $9.6\ \mu\text{m}$ 中心波长处,在 $T=6\ \mu\text{m}, f=0.5$ 时透射率与结构高度呈正相关趋势。在长波红外波段方柱形微米结构高度增大有益于实现材料表现增透效果;但在近红外波段的透射率略低于裸片。综上所述,通过微米结构的高度变化能够调控硅表面的减反性能,当高度增大时可实现长波红外减反。 $T=6\ \mu\text{m}, h=2\ \mu\text{m}, f=0.5$ 时,梯形和锥形微米结构具有更优越的减反射性能,且高度变化导致的透射率变化趋势一致,最大透射率约为 84% 。



(a) Variation curve of transmittance of square micron structure with height

(b) Variation curve of the transmittance of trapezoidal micron structure with height

(c) Variation curve of transmittance of conical micron structure with height

图3 硅表面不同微米结构高度与透射率的关系对比

Fig.3 Comparison of the relationship between the height of different microstructures on the silicon surface and the transmittance

1.2 纳米结构的模拟计算

通过低能离子束溅射刻蚀硅表面制备纳米结构过程中,材料表面分别出现点状、条纹以及锥状结构。区熔硅表面纳米结构分布紧密,因而研究周期 T 和高度 h 对不同形貌纳米结构的透射率性能调控能力并分别建立光学模型。

图4(a)~(c)分别为点状、条纹和锥状三种不同的纳米结构,光学模型上下两个区域为完美匹配层(Perfectly Matched Layer, PML),为模型四周设定周期性的边界条件(Periodic Boundary Conditions, PBC)。结合微米结构的结构参量以及工艺要求,在计算模拟纳米结构 $T=100\text{ nm}$, $h=30\text{ nm}$ 条件下,依次分析三种纳米结构对材料表面光线的调制能力,透射率变化曲线如图5所示。建模研究发现,相比于微米结构,纳米结构减反效果并不突出。

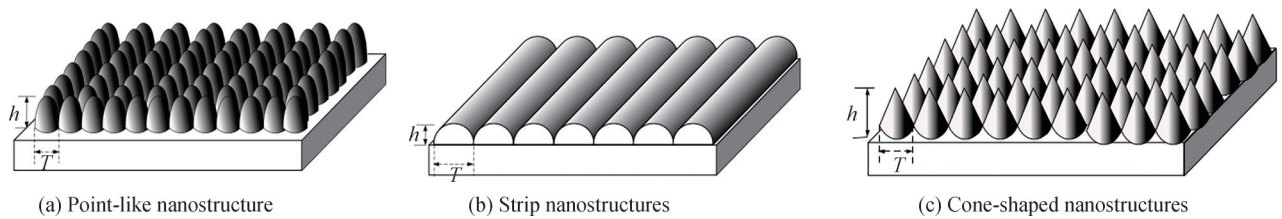


图4 纳米结构几何模型示意

Fig.4 Schematic of the geometric model of the nanostructure

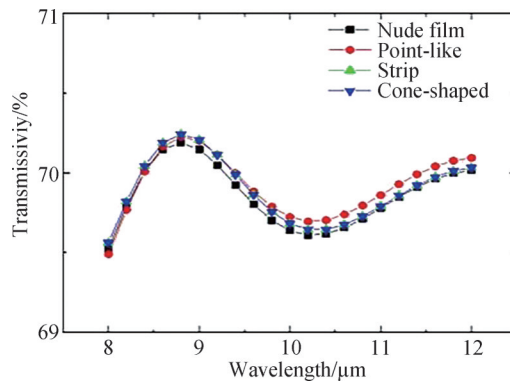


图5 硅表面不同形貌纳米结构透射率变化曲线

Fig.5 Transmission curve of nano-structures with different morphology on silicon surface

1.3 微纳复合结构的光学仿真

根据微米结构和纳米结构光学模型的仿真分析和制备工艺的要求,以 $T=6\text{ }\mu\text{m}$, $h=2\text{ }\mu\text{m}$, $f=0.5$ 的微米结构作为微纳复合结构的底部结构。分别建立方柱形-点状和梯形-点状的微纳复合结构模型,设定顶部纳米结构 $T=100\text{ nm}$, $h=30\text{ nm}$,如图6。

根据图7硅表面微纳结构透射率变化曲线,两种微纳复合结构中梯形-点状结构减反性能优于方柱形-点状结构,透射率最高为83%。不难发现,在8~12 μm 波段硅表面透射率变化主要受到微米结构的影响,纳

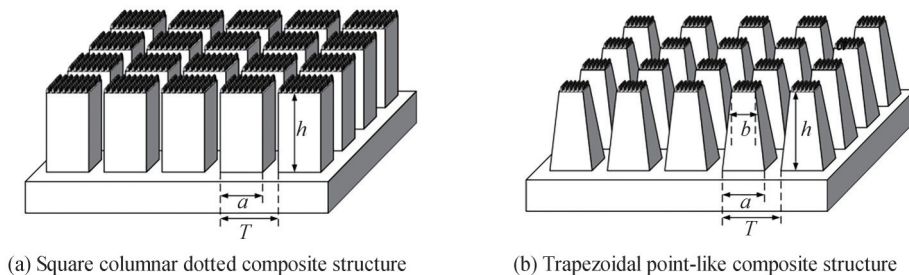


图6 微纳复合结构几何模型示意

Fig.6 Schematic of the geometric model of the micro-nano composite structure

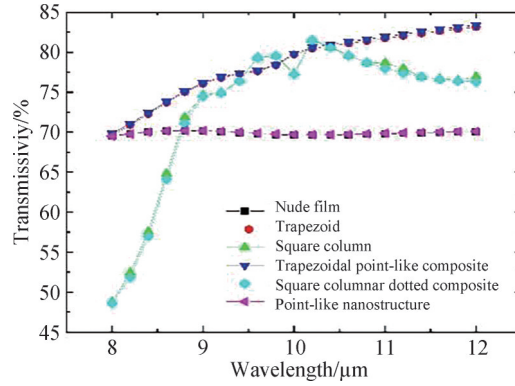


图7 硅表面微纳结构透射率变化曲线

Fig.7 Transmittance curve of silicon surface micro-nano structure

米结构不能有效改善其减反射性能。

1.4 浸润性模型的建立

由于理想固体表面存在张力,静止于理想化固体表面上的液滴难以完全铺展开,此时与固体表面的夹角 θ ,即为本征接触角^[20],固-液(σ_{sl})、液-气(σ_{lg})、固-气(σ_{sg})界面张力如图8。基于力学平衡原理,杨氏方程^[21]表示为

$$\sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta = \sigma_{sg} \quad (1)$$

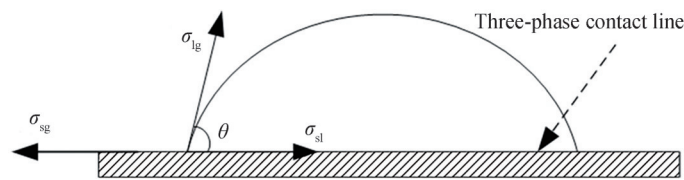


图8 本征接触角示意

Fig.8 Intrinsic contact angle

利用自由基等离子刻蚀硅表面制备微米结构,基于刻蚀过程中的各项同性效应,使得形成的微米结构呈梯形,横截面轮廓如图9。

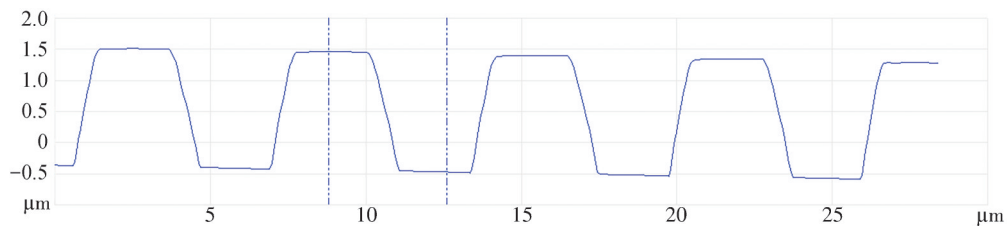


图9 RPS刻蚀后的微结构轮廓

Fig.9 RPS etched microstructure outline

如图10,建立梯形微米结构表面浸润模型。其结构参数为底端间距 a ,底端宽度 b ,顶端宽度 c ,顶端间隙 e ,高度 h ,斜边的倾角斜率 $\tan\alpha$ 。液滴的底部半径为 R ,固-液-气(S_{slg})接触线边缘到液滴底部中心的长度为 L ,液滴中心垂直于接触线的距离为 d , θ_c 即为液滴的静态表观接触角。在液滴接触范围的每个周期内,固-液(S_{sl})界面宽度为 c ,液-气(S_{lg})界面宽度为 e 。

假设液滴底部柱状微结构数量为 N ,可表示为^[22]

$$N = \frac{\pi L^2}{(2L)^2} \cdot \left(\frac{2L}{e+c} \right)^2 = \frac{\pi L^2}{(e+c)^2} \quad (2)$$

由式(2)可知,固-液界面(S_{sl})、液-气界面(S_{lg})和固-气界面(S_{sg})的接触面积如式(3)、(4)、(5)^[22],其中

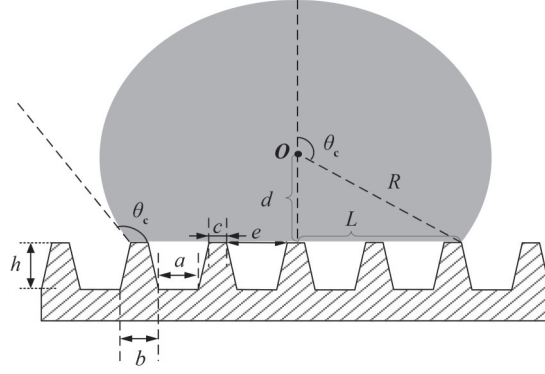


图10 梯形微米结构液滴润湿模型示意

Fig.10 Schematic of the wetting model of trapezoidal micrometer droplet

S_{total} 为固体表面总面积(m^2)。

$$S_{\text{sl}} = N \cdot c^2 = \frac{\pi L^2 c^2}{(e+c)^2} \quad (3)$$

$$S_{\text{lg}} = [\pi L^2 - N \cdot c^2] + \int_0^{\theta_c} 2\pi R^2 \sin \theta d\theta = \pi L^2 - \frac{\pi L^2 c^2}{(e+c)^2} + \frac{2\pi L^2}{1 + \cos \theta_c} \quad (4)$$

$$S_{\text{sg}} = S_{\text{total}} - S_{\text{sl}} \quad (5)$$

液滴浸润体系的自由能为^[22]

$$F = \gamma_{\text{sl}} S_{\text{sl}} + \gamma_{\text{lg}} S_{\text{lg}} + \gamma_{\text{sg}} S_{\text{sg}} = \gamma_{\text{sl}} S_{\text{sl}} + \gamma_{\text{lg}} S_{\text{lg}} + \gamma_{\text{sg}} (S_{\text{total}} - S_{\text{sl}}) \quad (6)$$

式中, γ_{sl} 、 γ_{lg} 、 γ_{sg} 分别对应温度和容积相同时的三种界面能,此时梯形微米结构表面浸润系统处于平衡状态,自由能近似于零,则

$$dF=0 \quad (7)$$

即

$$\gamma_{\text{sl}} dS_{\text{sl}} + \gamma_{\text{lg}} dS_{\text{lg}} - \gamma_{\text{sg}} dS_{\text{sg}} = 0 \quad (8)$$

由于液滴的体积不变

$$dV=0 \quad (9)$$

$$V = \frac{\pi}{6} (d+R) [3L^2 + (d+R)^2] = \frac{\pi L^3}{6} \tan \frac{\theta_c}{2} \cdot \left(3 + \tan^2 \frac{\theta_c}{2} \right) \quad (10)$$

可得

$$\frac{d\theta}{dL} = -\frac{\sin \theta_c (2 + \cos \theta_c)}{L} \quad (11)$$

由于固体表面张力和界面能数值一致,故将式(3)、(4)和(11)代入式(10)^[22],可得

$$\frac{\sigma_{\text{sg}} - \sigma_{\text{sl}}}{\sigma_{\text{lg}}} = \frac{dS_{\text{lg}}}{dS_{\text{sl}}} = \frac{e^2 + 2ec}{c^2} + \frac{(e+c)^2}{c^2} \cos \theta_c \quad (12)$$

$$\cos \theta_c = \frac{c^2}{(e+c)^2} \cos \theta_Y - \frac{e^2 + 2ec}{(e+c)^2} = \left(\frac{c}{e+c} \right)^2 (\cos \theta + 1) - 1 \quad (13)$$

则

$$\theta_c = \arccos \left[\left(\frac{c}{e+c} \right)^2 (\cos \theta + 1) - 1 \right] \quad (14)$$

其中

$$\begin{cases} e = b - \frac{2h}{\tan \alpha} \\ c = a + \frac{2h}{\tan \alpha} \end{cases} \quad (15)$$

设微米结构底部 $f=0.5$,则

$$a = b \quad (16)$$

则式(14)可表示为

$$\theta_c = \arccos \left[\left(\frac{b - \frac{2h}{\tan \alpha}}{2b} \right)^2 (\cos \theta + 1) - 1 \right] \quad (17)$$

衬底材料硅表面的本征接触角为 θ ,则 $\cos \theta$ 为常数。利用MATLAB软件模拟求解,以此探究结构参数对微结构表面本征接触角的影响:

- 1)在 $h=2 \mu\text{m}$, $\alpha=80^\circ$ 条件下,则 $z \geq 8/\tan 80^\circ \approx 1.41 \mu\text{m}$,则 $z=[1.41, +\infty]$;
- 2)在 $\alpha=80^\circ$, $z=6 \mu\text{m}$ 条件下,则 $h=[0, +\infty]$;
- 3)在 $h=2 \mu\text{m}$, $z=6 \mu\text{m}$ 条件下,则 $\alpha \geq \arctan(2/1.5) \approx 53.06^\circ$,即 $\alpha=[53.06^\circ, 90^\circ]$;计算结果如图11。

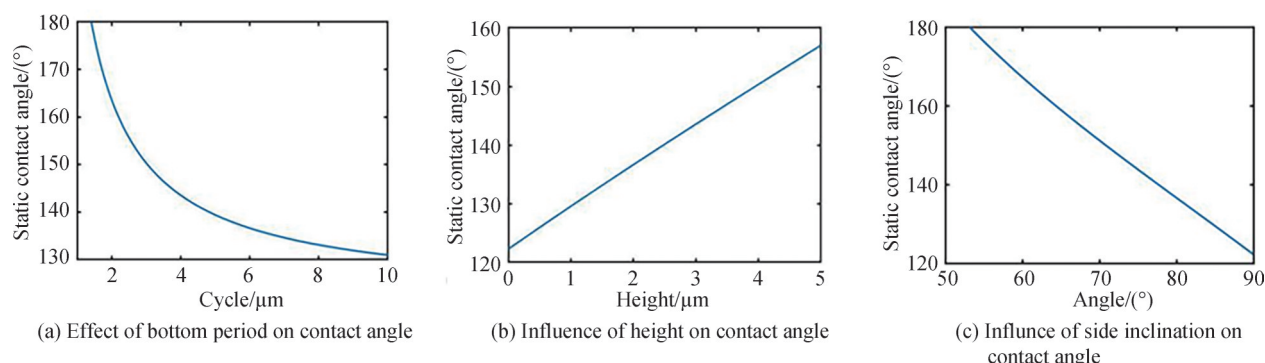


图11 硅表面微结构参数对接触角的影响($f=0.5$)

Fig.11 Influence of silicon surface microstructure parameters on contact angle ($f=0.5$)

根据图11,周期、高度和梯形侧壁斜率是影响微米结构表面静态接触角的三个主要因素。周期增大导致表面张力减小,且接触角减小速度随周期的增大而逐渐平缓;表面张力与微结构高度变化趋势保持一致;增加侧壁的斜率将导致接触角的减小; $\alpha=90^\circ$ 时,微米结构横截面轮廓为矩形,这意味着相同占空比下梯形微米结构表面疏水性能优于矩形微米结构。

设微米结构底端 $T=6 \mu\text{m}$, $f=x$,则

$$a + b = 6 \quad (18)$$

$$b = 6x \quad (19)$$

则式(17)可表示为

$$\theta_c = \arccos \left[\left(x - \frac{h}{3 \tan \alpha} \right)^2 (\cos \theta + 1) - 1 \right] \quad (20)$$

式(20)研究了 x 、 h 、 α 的变化对 θ_c 的影响趋势。在MATLAB进行模拟求解时,假设 $h=2 \mu\text{m}$, $\alpha=80^\circ$,则 $x \geq 4/\tan 80^\circ/6 \approx 0.12$,所以占空比 $f=[0.12, 1]$ 。图12展示了微米结构静态接触角随占空比 f 变化的趋势,当 $T=6 \mu\text{m}$ 时,占空比的增大会降低表面自清洁性能。

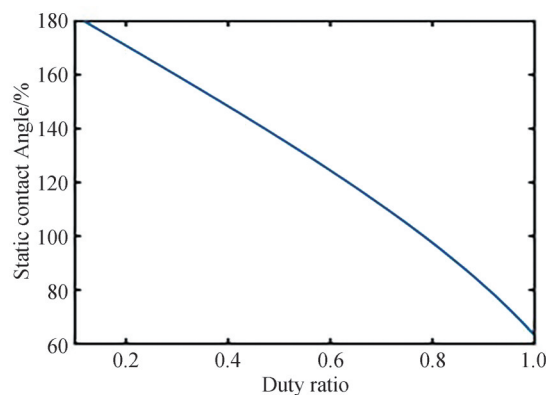


图12 硅表面微结构底部占空比对接触角的影响($T=6 \mu\text{m}$)
Fig.12 Influence of duty cycle on the contact angle of silicon surface microstructure bottom ($T=6 \mu\text{m}$)

2 亚波长微纳米结构的制备及性能分析

2.1 微纳复合结构的制备

首先利用超声波清洗仪清洗区熔硅样片,经过丙酮($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)-无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)-去离子水(H_2O)三次清洗后,使用氮气(N_2)吹干材料表面,利用RPS刻蚀区熔硅表面;具体刻蚀参数如表1所示,选用气体流量比

为 $\text{CF}_4:\text{O}_2:\text{Ar}=400:200:20$, 在工作气压 125 Pa, 微波功率为 2 000 W 条件下, 经过 120 s 的刻蚀成功制备出周期 $T=6\ \mu\text{m}$ 的微米结构。

表 1 微米结构 RPS 刻蚀参数表
Table 1 Microstructure RPS etching parameter table

| Parameters | Parameter value |
|---|-----------------|
| Microwave power | 2 000 W |
| Etching time | 150 s |
| Gas flow ratio ($\text{CF}_4:\text{O}_2:\text{Ar}$) | 400:200:20 |
| Operating pressure | 125 Pa |

微纳复合结构形成过程如图 13 所示, 在 RPS 刻蚀形成微米结构的基础上, 通过低能离子束诱导^[23-24]在区熔硅表面继续制备出不同形貌的纳米结构。纳米结构工艺参数如表 2, 最终完成了微纳复合结构的制备并对其光学性能进行表征。

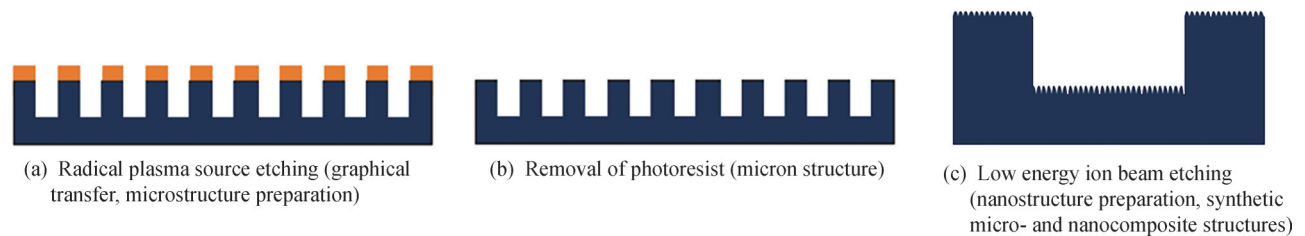


图 13 微纳复合结构形成示意图

Fig.13 Schematic of the formation of micro-nano composite structure

表 2 纳米结构工艺参数表
Table 2 Nanostructure process parameter table

| Nanostructure type | Angle of incidence/(°) | Incident energy/eV | Ion-beam flow/mA | Etching time/min |
|--------------------|------------------------|--------------------|------------------|------------------|
| Point-like | 60° | 400 eV | 50 mA | 60 min |
| Stripey | 60° | 600 eV | 50 mA | 60 min |
| Cone shaped | 75° | 400 eV | 50 mA | 60 min |

使用 AFM 对所制得周期 $T=6\ \mu\text{m}$ 的不同形貌微纳复合结构进行检测, 结果如图 14, 插图为局部放大的纳米结构形貌图。

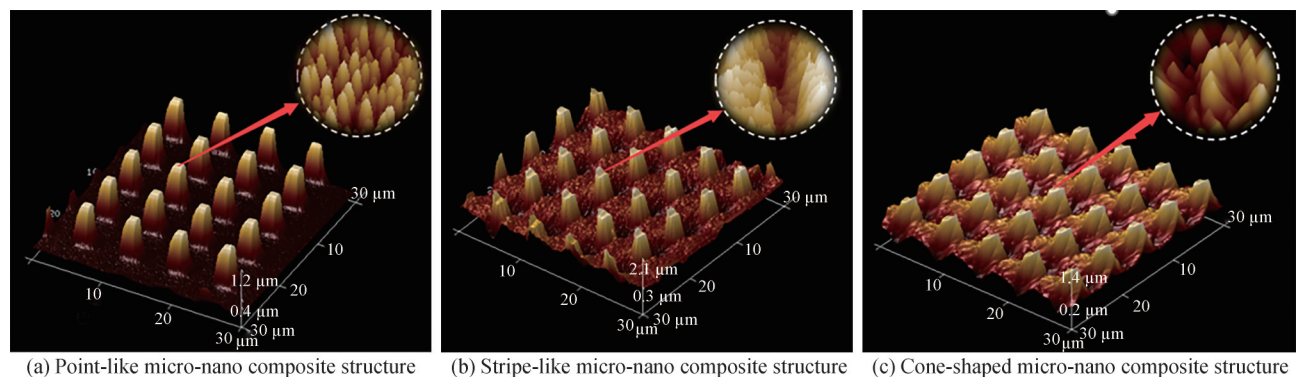


图 14 硅表面周期 $T=6\ \mu\text{m}$ 微纳复合结构

Fig.14 The micro-nano composite structure with a period of $6\ \mu\text{m}$ was obtained on the silicon surface

2.2 微纳复合结构性能分析

2.2.1 微米结构尺寸参数变化对硅表面静态接触角的影响

对微米结构湿润性理论建模研究微米结构参数对硅表面浸润性能指标的影响规律, 发现在微米结构占

空比 $f=0.5$ 时,周期 T 的增大会导致表面疏水性减弱;微结构侧壁倾角增大时表面静态接触角减小,而高度 h 的增大会使接触角增大。当周期保持恒定时,占空比对接触角的影响趋势为负相关。延长RPS刻蚀时间对微结构周期和侧壁倾角改变不明显,而占空比 f 逐渐减小,高度 h 先增大后减小。综上所述,需要深入分析表面张力随微米结构高度和占空比的动态变化。此外,为了验证润湿性模型理论最终结果,使用接触角测量仪对实验制备的微纳结构进行测量分析;在样片表面随机滴落3 μL 水滴并记录其表面静态接触角数据,每份样片重复上述操作三次,以接触角数据平均值评估样片表面疏水性能,以此研究高度相近条件下,周期对结构表面张力的影响。

1)微米结构高度对表面接触角的影响

在结构数据一致的情况下,测得不同微米结构高度对应的静态接触角数据如表3。

表3 不同微米结构高度下的接触角
Table 3 Contact angles corresponding to different microstructure heights on silicon surface

| Micron structure height/nm | 614 | 651 | 1 043 | 1 098 | 1 055 |
|---|------|------|-------|-------|-------|
| Corresponding angle of contact/($^{\circ}$) | 70.7 | 80.1 | 94.32 | 108.7 | 102.4 |

表3中的数据表明,微米结构接触角的变化趋势与高度呈正相关,其演化规律证实了理论数学模型的准确性。 $h=1\ 043\ \text{nm}$ 时,接触角可达 94.32° ; $h=1\ 098\ \text{nm}$ 时,接触角达到 108.7° ; $h=1\ 055\ \text{nm}$ 时,接触角相比于 $1\ 098\ \text{nm}$ 时减小了 6.3° 。发现微米结构的高度对材料表面疏水性的影响存在阈值。在此范围内,微米结构高度的增加伴随着固-气(S_{sg})接触表面积的增加和固-液(S_{sl})接触表面积的减少,这最终增强了材料表面的疏水性能。

2)微米结构周期对表面接触角的影响

研究周期这一因素对微米结构疏水性能的影响,据表4的统计结果,微米结构保持一致时,周期对接触角的影响趋势呈负相关,与理论模拟结果一致。周期减小导致材料上表面的固-气(S_{sg})接触面积越大,对应的固-液(S_{sl})接触面积越小,增大了材料表面张力。

表4 不同微米结构周期下的接触角
Table 4 Contact angles corresponding to different microstructure periods on silicon surfaces

| Micron structure cycle/ μm | Micron structure height/nm | Angle of contact/($^{\circ}$) |
|---------------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 6 | 614.33 | 93.45 |
| | 1 395.5 | 102.24 |
| | 2 013.67 | 108.13 |
| 8 | 600.805 | 84.99 |
| | 1 394.624 | 93.84 |
| | 2 017.069 | 103.43 |

3)微米结构占空比对表面接触角的影响

在保持其他参数恒定时,不同占空比对应的接触角如表5。

表5 硅表面不同占空比对应的接触角
Table 5 Different duty cycles of silicon surface correspond to contact angles

| Duty cycle | 0.7 | 0.67 | 0.5 | 0.47 | 0.25 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Angle of contact/($^{\circ}$) | 83.41 | 84.84 | 88.47 | 96.61 | 101.62 |

表5中的数据显示,在其他结构参数一致时,占空比对表面接触角的影响趋势呈正相关,该演变规律验证了理论模拟结果的正确性。占空比减小时,液滴底部结构的固-气(S_{sg})接触面积增大,固-液(S_{sl})接触面积减小,材料表面的疏水性能增强。与润湿性理论模型对比发现,实验制备的微米结构表面静态接触角随周期、高度、占空比的演变形态基本相同,但实际测量所得表面静态接触角小于理论值,推测为实验过程中微米结构几何形态偏差、侧壁粗糙度较大等问题导致。

2.2.2 纳米结构形貌特征对浸润性的影响

图 15 中(a)为单晶硅表面接触角; (b)中典型特征为点状结构, 显示了随机分布的离散形态; (c)具备条纹结构的典型特征; 而(d)显示出纳米锥状结构特点。以上 3 种典型纳米结构功能表面的功率谱密度 (Power Spectrum Density, PSD) 曲线如图 16, 分别与图 15(b)~(d)相对应。分析三种纳米结构 PSD 曲线发

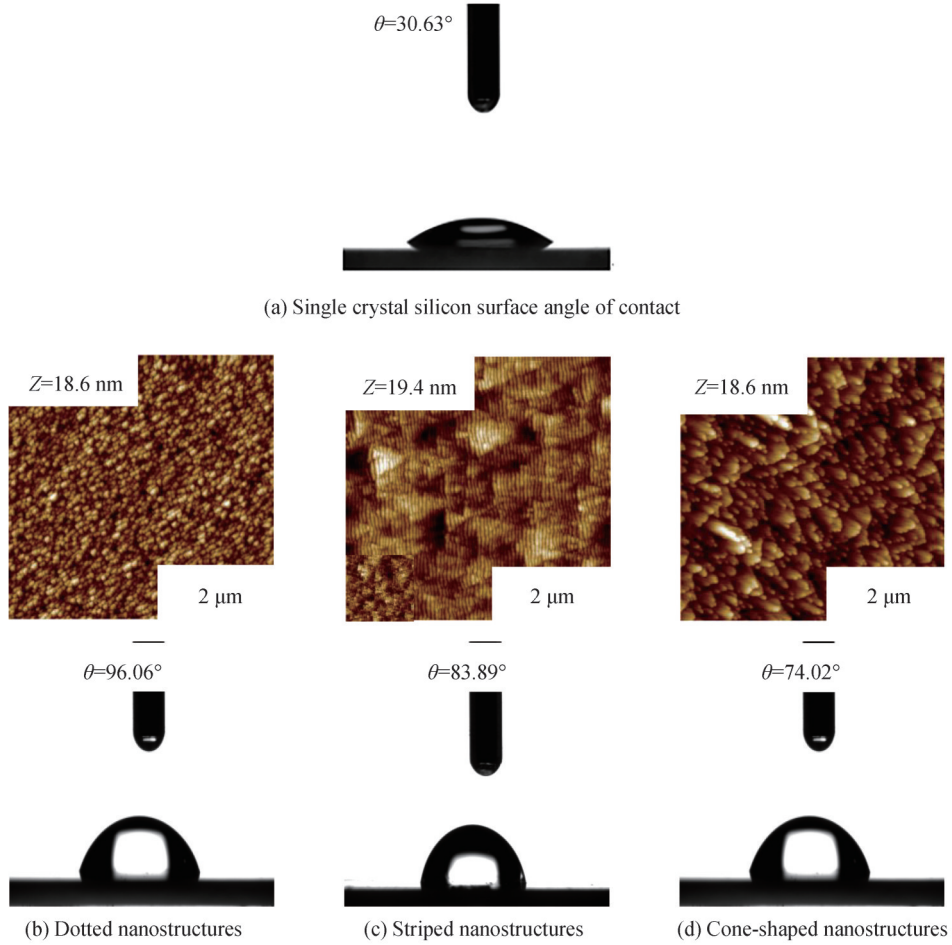


图 15 单晶硅及其 3 种典型纳米结构的表面接触角

Fig.15 Surface contact angles of monocrystalline silicon and it's three typical nanostructures

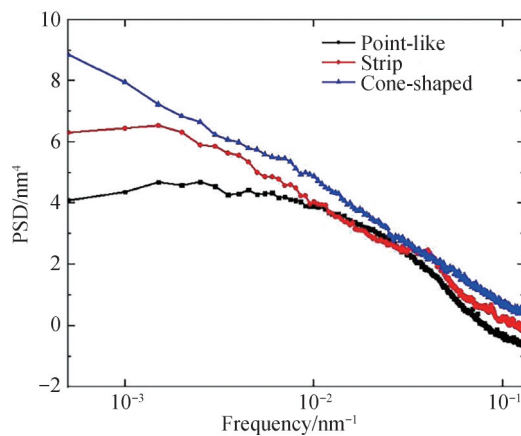


图 16 不同纳米结构形貌的 PSD 曲线

Fig.16 PSD curves of different nanostructure morphologies on silicon surface

现,条纹状纳米结构较为突出的谱峰,即其一定程度上有准周期性。

由图15可知,区熔硅裸片及以上3种典型形貌纳米结构的静态接触角大小依次为:纳米点状(96.06°)>纳米条纹(83.89°)>纳米锥状(74.02°)>裸片基底(30.63°)。实验表明在区熔硅表面制备纳米结构,可以极大增强其表面张力,其中点状纳米结构的静态接触角最大达到 96.06° ,即纳米结构的存在能够增大硅表面静态接触角,提升其疏水性能。

2.2.3 微纳复合结构对浸润性的影响

测量实验制备的微纳复合结构表面静态接触角如图17,发现形成微纳复合结构的样片表面张力远远大于基底样片。其中梯形-点状微纳复合结构的表面静态接触角最大,为 125.77° ,梯形-条纹状微纳复合结构表面静态接触角为 117.81° ,梯形-锥状微纳复合结构表面静态接触角为 113.3° 。通过刻蚀形成微米、纳米结构可以明显提高硅材料表面静态接触角。这是由于在液滴铺展于具有微纳复合结构的硅表面上时,内层凹槽结构能够保存更多的空气,空气提供的浮力提高了液滴铺展难度,而当气-液(S_{lg})接触面积增大时,表面张力随之增大。在区熔硅表面制备微纳复合结构能够极大提升其疏水能力,性能相比仅存在单一微米结构或纳米结构的样片更为卓越。

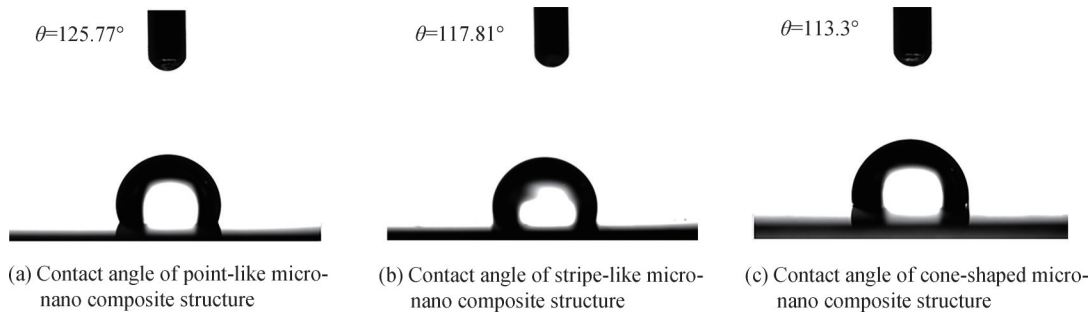


图17 硅表面不同微纳复合结构对应的接触角

Fig.17 Contact angle corresponding to different micro-nano composite structures on silicon surface

2.2.4 微纳结构的光学性能分析

测量 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 微纳结构样片表面在入射光谱 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 范围的透射率,设置红外光谱仪信噪比为 $50\ 000:1$,分辨率为 $0.25\ \text{cm}^{-1}$ 。以 $200\ \text{nm}$ 的周期间隔对实验制备的微纳结构样片进行表征分析,记录数据并制出透射率-波长曲线如图18。测量结果显示:单一纳米结构减反效果并不理想,微米及微纳复合结构可以明显提升硅材料表面透射率,其中微纳复合结构在 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 波段透射率最高为 78% 。从硅表面透射率曲线可以看出,微米结构在长波红外的减反占主导地位。实际制备所得微米结构具备亚波长结构的特点,减反效果近似于等效折射率膜。对比模拟计算结果发现,实际测量透射率曲线与理论仿真结果存在一定偏差,这是由于制备工艺导致微结构侧壁粗糙度较大,不具备理想的规则结构形貌而导致。

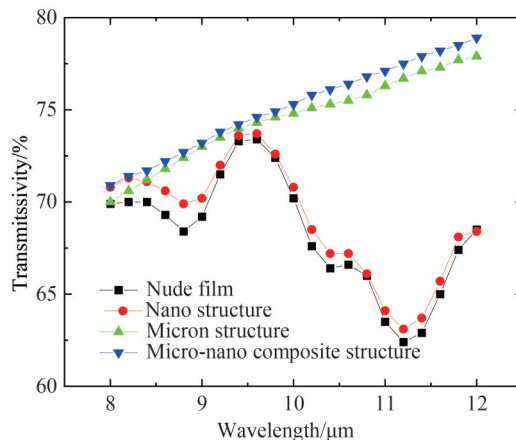


图18 硅表面微纳复合结构透射率

Fig.18 Transmittance of micro-nano composite structure on silicon surface

3 结论

基于有限元理论,通过仿真模拟研究硅表面亚波长微纳米复合结构对透射率的影响规律,建立浸润性模型,对微结构的疏水性能进行模拟计算;以计算模拟所得数据为基础,利用RPS以及低能离子束刻蚀技术,成功制备出具有抗反射和自清洁的多功能亚波长微纳米复合结构。通过对比仿真和实验的结果发现,微米结构对长波红外波段硅表面的透射率占主导作用;微纳米复合结构对光线的调制能力略大于单一微米结构,表面透射率可达到78%左右;纳米结构在更大程度上增大了固-液(S_{sl})接触面积,进一步提升疏水性能,其表面静态接触角最大可达125.77°。

参考文献

- [1] ZHAO Junjuan. Semiconductor manufacturing technology[J]. Review of Foreign Science and Technology New Books, 2010,(1): 19-20.
赵俊娟. 半导体制造技术[J]. 国外科技新书评介, 2010,(1): 19-20.
- [2] RAUT H K, GANESH V A, NAIR A S, et al. Anti-reflective coatings: a critical, in-depth review[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(10): 3779-3804.
- [3] XIANG Hua, WU Liangliang, ZHAO Dengfeng, et al. Surface structure of micro-nano optical transmission performance impact analysis[J]. Optics, 2020, 46(4): 404-409.
向华, 武亮亮, 赵登峰, 等. 表面微纳结构对光的透射性能影响分析[J]. 光学技术, 2020, 46(4): 404-409.
- [4] HAO J, JING W, LIU X, et al. High performance optical absorber based on a plasmonic metamaterial[J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(25):418.
- [5] WANG Yan, HANG Lingxia. Study on the relationship between the gradient of anti-reflective film and the laser damage threshold[J]. Journal of Applied Optics, 2019, 40(1): 143-149.
王燕, 杭凌侠. 减反膜的梯度化与激光损伤阈值之间的关系研究[J]. 应用光学, 2019, 40(1): 143-149.
- [6] HAYNES C L, MCFARLAND A D, ZHAO L L, et al. Nanoparticle optics: the importance of radiative dipole coupling in two-dimensional nanoparticle arrays[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(30): 7337-7342.
- [7] HEDAYATI M K, FAHR S, ETRICH C, et al. The hybrid concept for realization of an ultra-thin plasmonic metamaterial antireflection coating and plasmonic rainbow[J]. Nanoscale, 2014, 6(11): 6037-6045.
- [8] HYUK J J, YEONG J K, YOUNG J Y, et al. Double-sided anti-reflection nanostructures on optical convex lenses for imaging applications[J]. Coatings, 2019, 9(6): 404.
- [9] YE Xin, HUANG Jin, GENG Feng, et al. Broadband antireflection subwavelength structures on fused silica using lower temperatures normal atmosphere thermal dewetted Au nanopatterns[J]. IEEE Photonics Journal, 2016, 8(1): 10336-10340.
- [10] LOTZ M R, PETERSEN C R, MARKOS C, et al. Direct nanoimprinting of moth-eye structures in chalcogenide glass for broadband antireflection in the mid-infrared[J]. Optica, 2018, 5(5): 557-563.
- [11] CHIA A, DHINDSA N, BOULANGER J, et al. Highly ordered vertical GaAs nanowire arrays with dry etching and their optical properties[J]. Nanotechnology, 2014, 25(30): 305303.
- [12] DONG Xiaoxuan, SHEN Su, CHEN Linsen. Preparation of nano-moth eye anti-inversion structure by silver mirror reaction[J]. Acta Photonica Sinica, 2014, 43(7): 184-189.
董晓轩, 申溯, 陈林森. 银镜反应制备纳米蛾眼减反结构法[J]. 光子学报, 2014, 43(7): 184-189.
- [13] CHAN L, FU R. Biomimetic nanostructures in ZnS and ZnSe provide broadband anti-reflectivity[J]. Journal of Optics, 2017, 19(11): 114001.
- [14] DONG Litong. Research on controllable fabrication of reflective and wetting functional surfaces based on laser interference lithography[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2020.
董莉彤. 基于激光干涉光刻的反射与润湿功能表面可控制备研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2020.
- [15] ZHANG Jialiang, CHENG Yang, YANG Qing, et al. Research progress of femtosecond laser fabrication of durable superhydrophobic surfaces and their applications (invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(7): 0751414.
张嘉亮, 成扬, 杨青, 等. 飞秒激光制备耐久型超疏水表面及其应用的研究进展(特邀)[J]. 光子学报, 2022, 51(7): 0751414.
- [16] YOUNG J, CHEN F, FANG Y, et al. Bioinspired design of underwater superaerophobic and superaerophilic surfaces by femtosecond laser ablation for anti- or capturing bubbles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(45): 39863-39871.
- [17] HUANG Xin, HAN Mingzhu, JIANG Xiaoxin, et al. Monocrystalline silicon surface reflection characteristics of the pyramid microstructure research[J]. Journal of Semiconductor Light, 2016, 37(6): 689-693.
黄鑫, 韩明珠, 蒋孝鑫, 等. 单晶硅表面金字塔微结构反射特性的研究[J]. 半导体光电, 2016, 37(6): 689-693.

- [18] GUO Xiangjing, SONG Haiying, DU Bairui, et al. Study on spectral selective manipulation characteristics of surface multilevel micro-nano structures by FDTD simulation[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(5): 2774.
- [19] WANG Xiang, YU Yanqing, CHU Jiaru. Simulation of reflection characteristics of two-dimensional micro-nanostructured surfaces by finite-difference time-domain method[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, 41(2): 159-165.
王翔, 余彦清, 褚家如. 二维微纳米结构表面反射特性的时域有限差分法模拟研究[J]. *光子学报*, 2012, 41(2): 159-165.
- [20] JIAO Yunlong. The moving mechanism of the wetting contact line and the tire-pavement resistance to wet skid[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.
焦云龙. 润湿接触线的移动机制及轮胎—路面抗湿滑特性研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2017.
- [21] ZHOU Lili. Preparation of thermally responsive lubricating surface and dynamic manipulation of droplets based on femtosecond laser[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2020.
周丽丽. 基于飞秒激光的热响应润滑表面制备及液滴动态操控研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2020.
- [22] ZHANG Hanbing. Preparation of superhydrophobic surface based on silicon-based microcolumn structure and its tribological properties[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2011.
张寒冰. 基于硅基底微柱结构的超疏水表面的制备及其摩擦学性能研究[D]. 北京:北京交通大学, 2011.
- [23] FEI Mangmang, CHEN Zhile, LIU Weiguo, et al. Experimental study on sapphire crystal induced by low energy Kr⁺ ion beam[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(6): 0616004.
费芒芒, 陈智利, 刘卫国, 等. 低能Kr⁺离子束诱导蓝宝石晶体实验研究[J]. *光子学报*, 2019, 48(6): 0616004.
- [24] CHEN Zhile, LIU Weiguo, YANG Lihong. Study on self-organizing nanostructures and optical properties of sapphire induced by low energy ion beam[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(3): 213-219.
陈智利, 刘卫国, 杨利红. 低能离子束诱导蓝宝石自组织纳米结构与光学性能研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(3): 213-219.

Fabrication and Performance Analysis of Subwavelength Multifunctional Micro-nanostructures

WANG Shaoqiang, CHEN Zhili, BI Qian, XI Yingxue, LIU Weiguo
(School of Optoelectronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: Micro-nano structured functional surface is a hot topic in surface engineering research, and sub-wavelength structures have better anti-reflective properties. Geometric parameters of micro-nano structure on silicon surface are calculated by using equivalent medium theory. Then the above optical model structure is established based on finite element simulation and the optical properties are simulated using COMSOL Multiphysics commercial software to study the effect of reflection reduction in the long-wave infrared (8~12 μm) range, and the effects of surface morphology and structural feature size on the transmittance are analyzed separately. According to the simulation results, it is concluded that the period of the micro-structure dominates its surface transmittance change. Under the condition that other structural parameters are consistent, changing the height can increase the transmittance in a small range. The transmittance of trapezoidal micron structure is higher than that of conical and square cylindrical; there is no obvious effect of reflection reduction of nanostructure in infrared band. The effects of period, microstructure height and duty cycle on the surface tension of zone-melted silicon are studied by analyzing the theoretical model of wettability, and it is found that the change trend of static contact angle of microstructure surface is positively correlated with height, and negatively correlated with cycle and duty cycle. The micron structures with a period of 6 μm are formed by the Radical Plasma Source (RPS) etching technique at an etching gas flow rate of CF₄: O₂: Ar = 400: 200: 20, a microwave power of 2 000 W, an operating air pressure of 125 Pa, and an etching time of 150 s. On this basis, the dot, stripe and cone nanostructures are fabricated by low-energy ion beam etching (LE-IBE) with ion beam incidence angles of 60°, 60° and 75°, incidence energies of 400 eV, 600 eV and 400 eV, ion beam currents of 50 mA and etching times of 60 min, respectively; finally, the antireflective and self-cleaning nanocomposite structures are fabricated on the zoned silicon surface. The final micro- and nanocomposite structures with anti-reflection and self-cleaning

functions are prepared on the fused silicon surface. The surface morphology of the fabricated micro- and nanocomposite structures with different morphologies of period $6\ \mu\text{m}$ is examined using an Atomic Force Microscope (AFM). The optical and hydrophobic properties of the fabricated silicon surface micro- and nanocomposite structures are characterized using a Thermo Scientific Nicolet iS20 Fourier infrared spectrometer and a JC2000D2A contact angle meter, respectively, with a transmittance of 78% and a static contact angle of 125.77° . In addition, further analysis of the resulting structure shows that the transmittance of the micro-nano composite structure in the long-wave band is slightly larger than that of the micro-structure, and the nanostructure with lower height has no significant effect in the infrared band to reduce the reflection, while the micron structure achieves the dominant role in the infrared band to reduce the reflection; The contact angle of micro-nano composite structure is larger than that of single micro structure or nano structure, consistent with the theoretical simulation results, which shows that the presence of micro-nanostructures can effectively improve the hydrophobicity of the silicon surface. Through theoretical simulation, experimental preparation and characterization, the anti-reflection and hydrophobic properties of sub-wavelength micro-nano composite structures are analyzed, providing new processing techniques and ideas for surface modification of micro-nano structures, and expanding the application of zone-melted silicon in the field of long-wave infrared.

Key words: Zone-melted silicon; hydrophobic property; Micro/nano structure; Subwavelength; Free radical plasma source; Low energy ion beam

OCIS Codes: 230.4000; 160.4236; 140.3390; 220.4241; 310.6628; 350.5400