

激光干涉光刻法制备二氧化硅光子晶体抗反射膜

文 陈辰 钟金祥 洪荣墩

摘要

为了研究制备二氧化硅 (SiO_2) 光子晶体抗反射膜, 采用激光干涉光刻法与电感耦合等离子刻蚀 (ICP) 技术制备进行实验。激光干涉光刻法可实现灵活、快速制备大面积周期纳米结构, 而 ICP 刻蚀具有良好的各向异性, 扫描电子显微镜的图片 (SEM) 表明两种实验工艺制备的 SiO_2 光子晶体形貌良好。通过自制的测量平台, 实现测量不同入射角度的入射光对光子晶体的透过率, 测量结果说明了光子晶体对 1170nm 的入射光有较好的增透效果。有效折射率可以解释光子晶体在响应波长处增透减反的成因。 SiO_2 光子晶体的成功制备在工艺与理论上为以后应用于光电器件的抗反射膜提供了参考。

【关键词】非线性光学 激光干涉光刻法 光子晶体 ICP 刻蚀

抗反射膜作为光电探测器、LED 发光二级管、太阳能电池等光电器件的重要部分, 对提高器件性能有着重要影响。随着激光技术、量子光学技术的发展, 微纳米结构的抗反射膜进入人们的视野, 其中光子晶体抗反射膜倍受关注, 已有很多文献报道了光子晶体抗反射膜提高 LED 发光二极管的外量子效率。光子晶体的制备方法多种多样, 包括有激光全息光刻法、胶体微球掩膜、纳米压印、激光干涉光刻法等。不同的光子晶体的制备手段总存在各自的优缺点, 激光全息光刻法制备难度大, 工艺要求高, 胶体微球掩膜的实验时间较长, 而纳米压印的所需的设备昂贵。实验最终采用激光干涉光刻法制备光子晶体抗反射膜。激光干涉光刻法设备简单, 所制备的纳米结构周期灵活可调, 可实现快速、灵活地制备大面积光子晶体结构, 虽然制备面积小于前面三总制备技术, 但 1.5cm^2 已足实验的要求。实验还采用电感

耦合等离子 (ICP) 刻蚀, ICP 刻蚀具有良好的各向异性, 并能精确控制刻蚀深度, 制备形貌良好的结构。

1 实验工艺

1.1 实验原理

激光干涉光刻法的基本原理是光的干涉。两束相干光在衬底表面干涉形成明暗相间的干涉条纹, 光强呈余弦分布, 周期 $P=\lambda/2\sin\theta$, λ 为激光的波长, θ 为两束光干涉的角度。通过光刻胶等感光材料记录干涉条纹, 就可以制备纳米周期结构。双光束干涉一次曝光只能得到光栅图形, 如果将样品转置 90° 曝光两次, 就能得到二维阵列图形。双光束两次曝光的总光强分布为两个方向上干涉条纹光强分布的叠加。若两次曝光的条件完全相同, 并对光刻胶充分曝光, 显影后正性光刻胶形成纳米柱阵列结构负性光刻胶形成纳米孔阵列结构。

1.2 实验仪器

如图 1 所示, 实验中, 激光干涉光刻法采用的实验装置是洛埃镜干涉仪, 示意图如图 1 所示, 光源 (laser) 为 325nm 的氦镉 (HeCd) 激光器 (型号为 IK3151R-E, 功率为 15mw, 相干长度为 10cm, 传播模式为 TEM00)。激光首先经透镜 (Lens) 汇聚后通过扩束器 (Pinhole), 扩束器过滤激光中的高频杂光并将激光扩束。扩束后形貌良好的光斑照射在样品台 (Substrate) 和平面镜 (Mirror) 上, 则经平面镜反射的光束与照射在样品台上的光束相互干涉, 形成干涉条纹。平面镜与样品台应相互垂直摆放在可旋转的平台 (Rotating table) 上, 使两束光干涉有相同的入射角 θ , 且平台旋转的角度与 θ 相同。通过旋转平台, 能轻松灵活地调整两束光相互干涉的夹角, 实现干涉条纹周期的连续改变。

1.3 实验步骤

(1) 衬底准备。实验中选择的衬底为透光率良好的 2cm^2 合成石英片, 首先用 RCA 标准清洗清洗石英片, 去除衬底表面影响透光率的金属离子与微粒, 然后用等离子体增强化学气相沉积法 (PECVD) 生长 300nm 厚的 SiO_2 薄膜。实验中选择的光刻胶为负胶 N1407, 制备好的光刻胶厚度为 700nm。

(2) 激光干涉光刻法曝光。实验装置为洛埃镜干涉仪, 采用双光束两次曝光的方法对样品进行曝光。干涉角度为 $\theta=13.7^\circ$, 根据光子晶体周期的公式, 所制备的光栅周期应为 $P=\lambda/(2\cdot\sin13.7^\circ)=701.2\text{nm}$ 。将样品置于样品台上, 台上有小孔与真空管相连, 可将样品紧紧吸附在平台上。进行曝光前应先静置平台一分钟, 消除平台的扰动, 再进行第一次曝光, 曝光完成之后不对样品显影, 将样品转置 90° , 进行第二次曝光, 参数与第一次相同。完成曝光之后对样品进行显影。

(3) 图形转移。在将图形转移到 SiO_2 之前, 为获得形貌良好的光子晶体结果, 先通过反应离子刻蚀 (RIE), 用氧离子轻微轰击光刻胶, 清除表面未显影干净所残留的光刻胶, 使图形清晰。然后采用 ICP 刻蚀刻蚀 SiO_2 , 使用的气体为四氟化碳 (CF_4)。经台阶仪测试, SiO_2 刻蚀深度为 200nm, 光刻胶 N1407 刻蚀深度为 200nm。虽然用 CF_4 刻蚀负胶 N1407 与 SiO_2 的选择性较差, 但由于光刻胶较厚 (700nm), 依然能实现图形的转移。完成图形转移之后, 将样品置于 SPM 溶液 (H_2SO_4 : $\text{H}_2\text{O}_2=1:4$) 中加热浸泡, 去除样品表面残留的光刻胶掩膜, 最终制备得 SiO_2 二维光子晶体结构。

2 实验结果及分析

2.1 实验结果

●基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 61307047) (No. 61176049)。稿件创新点: 采用激光干涉光刻法与 ICP 刻蚀技术制备 SiO_2 光子晶体, 通过自制的测量平台实现不同角度入射光对光子晶体透过率的测量, 并用有效折射率对光子晶体的光学特性进行解释。

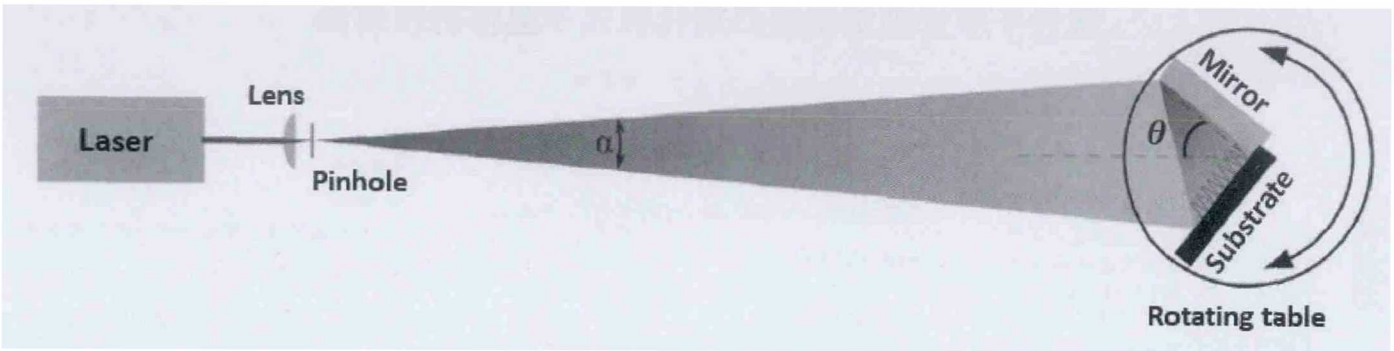


图 1: 洛埃镜干涉仪示意图

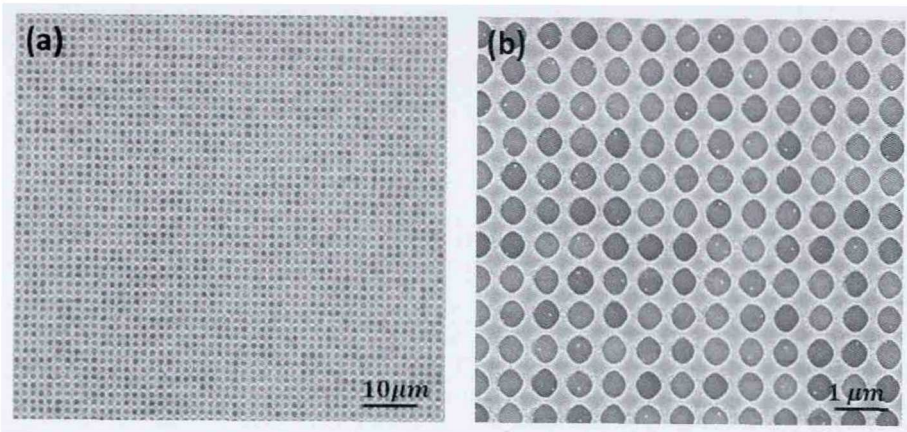


图 2: (a), (b) SiO₂ 光子晶体 SEM 图片

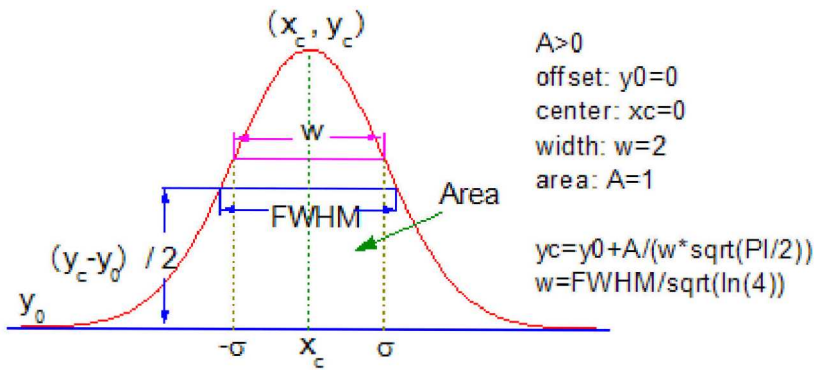


图 3: 高斯函数的参数说明

采用负胶 N1407 所制备的 SiO₂ 光子晶体形貌如图, 其结构为纳米孔阵列结构, 周期为 700nm, 刻蚀深度为 200nm, 孔洞中的介质为空气, 其占空比为 $f_{air} = 400\text{nm} / 700\text{nm} = 0.57$, 则 SiO₂ 介质的占空比为 $f_{SiO_2} = 1 - f_{air} = 0.43$ 。所制备的 SiO₂ 光子晶体纳米孔阵列结构形貌良好, 有较好的均匀性, 如图 2。

为了进一步研究 SiO₂ 光子晶体的光学性能, 我们自制了测量平台, 将单色光通过光纤引出, 固定于带刻度可旋转的平台上, 实

现测量不同入射角度的入射光对材料的透射率。同时, 将材料与探测器的窗口尽量贴近, 以确保通过材料的出射光能全部进入探测器的窗口。受限于探测器, 只能测量 800nm-1800nm 红外波段的光强大小。可设没有材料在探测器表面时, 测得光强为 I_0 , 有材料时光强为 I , 则材料透射率 $T = I / I_0$ 。令 300nm 厚的 SiO₂ 薄膜的透射率为 T_1 , 所制备的 SiO₂ 光子晶体的透射率为 T_2 , 则 $T_2 / T_1 = I_2 / I_1$, I_2 、 I_1 分别为探测器表面材料为 SiO₂ 薄膜与 SiO₂ 光子晶

体时测得的光强。通过 T_2 / T_1 与入射波长 λ 的函数可以得出光子晶体相对薄膜透射率的变化, 当 T_2 / T_1 的比值高于 1 时, 可简单判断 SiO₂ 光子晶体对光的透射率相较于 SiO₂ 薄膜有一定的提升。测量过程选取了入射角度 $\theta = 0^\circ, 5^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 20^\circ, 25^\circ$ 等六个角度进行了测量。

对原始数据进行拟合处理。采用 Origin 的高斯函数进行拟合。拟合后的曲线能一定程度表现测量结果的变化趋势。拟合公式为:

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega \sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{\omega^2}} \quad (2-1)$$

拟合公式的参数说明如图所示。其中, y 轴为 T_2 / T_1 的比值, x 轴为波长。拟合结果的函数参数如表 1 所示。其中 A 为高斯函数的面积, y_0 为函数最小值的纵坐标, x_c 、 y_c 为函数最大值的坐标, FWHM 为波形的半峰宽。

2.2 结果分析

光子晶体是一种由不同折射率的介质按一定周期性排列而成的光学结构。光子晶体最大特点在于具有光学带隙, 落在光学带隙波长内的光无法在光子晶体内传播, 该波长也称光子晶体的响应波长。根据表 1 数据, 可得:

(1) 拟合后的曲线的极值 (x_c , y_c) 处的 T_2 / T_1 的比值均大于 1, 即当入射波长为 x_c 以及 x_c 附近的波段时, SiO₂ 光子晶体的透射率均好于 SiO₂ 薄膜, 有增透的效果;

(2) 由于 x_c 为曲线极值, 除了光线正入射 (入射角 $\theta = 0^\circ$) 的曲线外, 其余曲线的极值均在 1170nm 左右, 则光子晶体响应波长在约为 1170nm。对于正入射的情况, 入射光线只有垂直光子晶体方向上的分量, 因此此时对入射光来说, 没有周期变化的介质结构; 而当

表 1: T2/T1 曲线函数参数表

| | xc(nm) | FWHM(nm) | y0 | yc | Height(yc-y0) |
|-------------------|---------|----------|------|------|---------------|
| $\theta=0^\circ$ | 1067.53 | 192.44 | 0.99 | 1.01 | 0.016 |
| $\theta=5^\circ$ | 1169.57 | 310.67 | 1.00 | 1.02 | 0.021 |
| $\theta=10^\circ$ | 1173.18 | 231.73 | 1.00 | 1.03 | 0.035 |
| $\theta=15^\circ$ | 1174.47 | 201.94 | 0.99 | 1.02 | 0.032 |
| $\theta=20^\circ$ | 1181.86 | 186.35 | 0.99 | 1.01 | 0.023 |
| $\theta=25^\circ$ | 1194.14 | 191.16 | 0.99 | 1.01 | 0.016 |

入射光斜入射时,光在光子晶体内有横向分量,这部分的光与光子晶体相互作用,受到光子晶体内部周期性变化结构的影响,响应波长发生了变化。

(3) 半峰宽 (FWHM) 数据表明,斜入射时,光子晶体增透的波长范围随入射角增大而减小,波长选择性增强。

(4) 曲线的高度 Height (纵坐标极大值与极小值的差) 代表了入射光在响应波长处的透射率相较于其他波段的最低透射率增强的幅度,可以看出,入射角为 $\theta=10^\circ, 15^\circ$ 时,透射率增强幅度要高于其他角度,并随着角度减小或增大呈递减趋势。随着入射角增大,入射光横向分量逐渐增强,光子晶体的效应也越明显,但随着角度继续增大,薄膜反射率增加,抑制了光子晶体对光的调制,此时光子晶体的增透效应减小。

(5) 对于正入射,即入射角 $\theta=0^\circ$ 的增透的现象,可以用有效折射率进行解释。根据单层膜的反射率公式:

$$R = \frac{(n_0 - n_g)^2 \cos^2 \frac{\delta}{2} + \left(\frac{n_0 n_g}{n} - n\right)^2 \sin^2 \frac{\delta}{2}}{(n_0 + n_g)^2 \cos^2 \frac{\delta}{2} + \left(\frac{n_0 n_g}{n} + n\right)^2 \sin^2 \frac{\delta}{2}} \quad (2-2)$$

其中, $n_0=1$ 为空气的折射率, $n_g=1.5$ 为衬底石英玻璃的折射率, n 为表面单层膜的折射率, δ 为两光束之间的相位差,有:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} 2nh \cos \theta \quad (2-3)$$

θ 为两束光干涉的夹角, n 为薄膜折射率, h 为薄膜厚度。正入射时 $\theta=0$, 当 $n=n_0$ 或 $n=n_g$ 时,薄膜的反射率 R_0 为:

$$R_0 = \frac{(n_0 - n_g)^2}{(n_0 + n_g)^2} = 0.04 = 4\% \quad (2-4)$$

$$T_0 = 1 - R_0 = 96\% \quad (2-5)$$

表面单层膜为 SiO_2 时,其折射率 $n \approx n_g$, 与没有薄膜时 ($n=n_0$) 的透射率相同。

由公式 2-2、2-3 易知,当 $n h = \frac{1}{4} \lambda, \frac{3}{4} \lambda, \dots$ 或 $\delta = \frac{1}{2} \pi, \frac{3}{2} \pi, \dots$ 时,反射率 R 有极值,根据前文拟合的曲线,正入射时,波长 $\lambda_1=1067\text{nm}$ 时有极值,令 n_1 为 SiO_2 光子晶体的有效折射率, h_1 为光子晶体的厚度,则:

$$n_1 h_1 = \frac{1}{4} \lambda_1 = 266.75 \text{nm} \quad (2-6)$$

已知刻蚀深度为 $h_1=200\text{nm}$, 则 $n_1=266.75\text{nm}/200\text{nm}=1.34$, 即 SiO_2 光子晶体有效折射率为 1.34。由公式 2-2, 当 $n_0 < n < n_g$ 时,反射率 R_1 有 $0 < R_1 < R_0$, 即光子晶体使材料反射率减小透射率增加,与实验结果测得的极值处透射率变化趋势相符。因此可以推断,在薄膜中加入了空气孔洞,减小了薄膜的有效折射率,实现增透减反的效果。

3 小结

通过采用激光干涉光刻法与 ICP 刻蚀技术,成功制备周期为 700nm , 刻蚀深度为 200nm , 结构呈纳米孔阵列的 SiO_2 光子晶体。实验结果表明,所制备的 SiO_2 光子晶体的响应波长在 1170nm 处,入射光的入射角为 $10^\circ, 15^\circ$ 时有较好的增透效果,并随着角度增大或减小增透效果呈递减的趋势。对于正入射时光子晶体增透的现象,可用有效折射率进行解释:薄膜中的空气孔洞减小了薄膜的折射率,使薄膜对光的反射减小,提高透射。 SiO_2 光子

晶体薄膜的成功制备在工艺与理论方面为未来通过光子晶体抗反射膜提高光电器件性能打下了坚实基础。

参考文献

- [1] W. F. Yang, Z. G. Liu, Y. N. Xie, et al. Improvement of GaN light-emitting diodes with surface-treated Al-doped ZnO transparent Ohmic contacts by holographic photonic crystal[J]. Applied Physics A, 2012, 107: 809-812.
- [2] D. Kim, C. Cho, Y. Roh, et al. Enhanced light extraction from GaN-based light-emitting diodes with holographically generated two-dimensional photonic crystal patterns[J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 203508.
- [3] Y. Liu, S. Liu, X. S. Zhang. Fabrication of three-dimensional photonic crystals with two-beam holographic lithography [J]. Appl. Opt., 2005, 45(3): 480-483.

作者简介

陈辰 (1989-), 男, 硕士研究生, 现主要从事光子晶体抗反射膜制备的研究。

作者单位

厦门大学 物理与机电工程学院物理系 福建省厦门市 361005