

## ZnS 衬底表面亚波长增透结构的设计及制备\*

徐启远<sup>†</sup> 刘正堂<sup>‡</sup> 李阳平 武倩 张森

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2010年1月7日收到; 2010年5月5日收到修改稿)

ZnS 是长波红外窗口优选材料之一, 而其表面反射率较高; 为了减小表面反射, 利用耦合波理论, 对 ZnS 衬底表面的亚波长结构参数进行优化设计, 得到了具有良好增透效果的最佳亚波长结构参数; 并利用掩膜光刻、反应离子刻蚀技术在 ZnS 衬底表面制备出在 8—12  $\mu\text{m}$  波段范围内有明显增透效果的二维亚波长结构, 这为 ZnS 衬底的增透提供了一种新的方法.

**关键词:** 耦合波理论, 表面亚波长增透结构, 反应离子刻蚀, 硫化锌

**PACS:** 41.20.Jb, 78.20.Bh, 78.20.Ci, 81.65.Cf

## 1. 引言

红外探测技术在民用、科研及军事领域都有着重要的应用, 如红外监控、红外通讯、红外测温、红外制导及夜视技术等. 以前, 红外探测系统主要工作在短波、中波红外波段, 随着红外探测技术的发展, 现在已经扩展到长波红外波段. 但是可以用作长波红外波段的窗口材料十分有限, 主要有 Ge, GeAs, GaP, ZnS, ZnSe 等. 综合考虑红外透过、热学和力学性能, ZnS 是目前用作长波红外窗口的最佳优选材料之一<sup>[1]</sup>. 但是 ZnS 的折射率较大 ( $n = 2.2$ ), 表面反射率较高, 用作窗口材料时须进行抗反射处理. 表面镀膜是通常采用的抗反射手段, 它是利用反射光发生相消干涉来降低表面反射、达到增透效果, 目前得到了广泛的应用<sup>[2,3]</sup>. 但是增透薄膜是沉积制成的, 存在自身不能克服的缺陷, 如黏附性、热膨胀失配等, 并且理想的增透薄膜材料十分难找<sup>[4]</sup>; 亚波长增透结构表面是一种新兴的增透方法, 刻蚀于衬底表面, 可以克服增透薄膜遇到的粘附性、热膨胀失配等问题, 其耐久性完全取决于衬底本身<sup>[4-6]</sup>. 此外, 通过调节亚波长结构的参数 (周期、占空比、高度), 可以改变其等效折射率, 从而实现与衬底折射率的良好匹配、获得最佳的增透

效果<sup>[6]</sup>.

亚波长增透结构的设计和制备主要集中在 Si 和 Ge 衬底表面上<sup>[4,7-9]</sup>, 但是由于涉及军事用途, 具体的技术细节很少透露; 对 ZnS 的研究主要是应用于光致发光器件<sup>[10,11]</sup>; 而 ZnS 衬底表面亚波长结构的设计和制备还鲜见报道. 因此, 对主要应用于 8—12  $\mu\text{m}$  波段范围内的 ZnS 衬底材料, 开展亚波长增透结构制备的研究, 对红外技术的发展具有深远的意义.

本文采用耦合波理论编写程序, 对 ZnS 衬底的二维亚波长结构参数进行优化, 得到了具有良好增透效果的最佳设计参数, 并通过掩膜光刻、反应离子刻蚀技术在 ZnS 衬底表面制备出具有较好红外透过性能的二维亚波长结构.

## 2. 亚波长结构的设计

要在 ZnS 衬底表面刻蚀亚波长增透结构, 首先就要考虑刻蚀亚波长结构的参数设计. 为了研究问题的方便, 选择如图 1 所示的亚波长结构表面. 假设  $T_x$  和  $T_y$  分别为  $x, y$  轴方向的周期,  $T_x = T_y = T$ ,  $f_x$  和  $f_y$  分别为  $x, y$  轴方向的占空比  $f_x = f_y = f$ ,  $f_x = a/T_x$ ,  $f_y = b/T_y$ ; 为了使设计的亚波长结构只有零级衍射的存在, 亚波长结构的周期<sup>[12]</sup>:

\* 航空科学基金 (编号: 2008ZE53043) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: xuqiyuanguod@126.com

<sup>‡</sup> 通讯联系人. E-mail: liuzht@nwpu.edu.cn

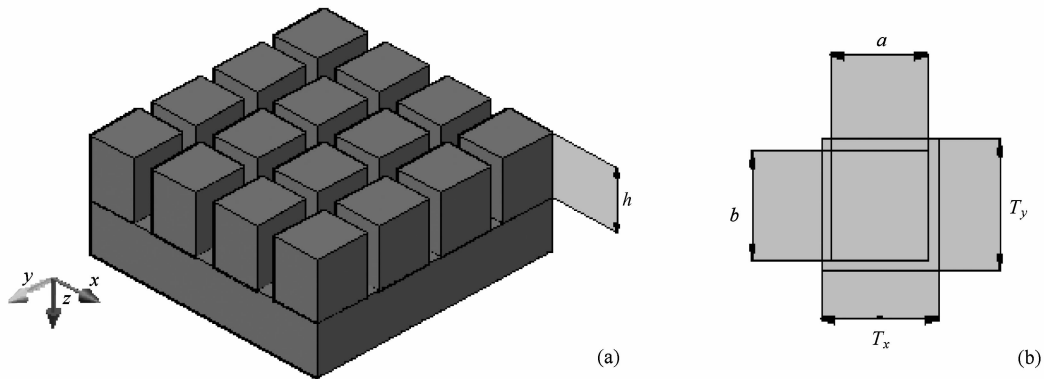


图1 正方柱形亚波长结构示意图 (a) 三维视图; (b) 平面视图

$$T < \lambda/n_s, \quad (1)$$

不等式中  $\lambda$  为入射波长,  $n_s$  为衬底折射率.

亚波长结构的占空比初始值可由下式推出<sup>[13]</sup>:

$$(1 - f^2) \frac{n_s^2 - n_i^2}{n_s^2 - n_{2D}^2} = \frac{n_i}{n_{2D}} \quad (2)$$

等式中  $n_s$  为衬底折射率,  $f$  为亚波长结构的占空比,  $n_i$  为空气折射率,  $n_{2D}$  为亚波长结构的等效折射率.

对 ZnS 衬底而言, 要优化表面亚波长结构参数: 周期、占空比、高度, 首先要由不等式(1)固定周期  $T = 0.45\lambda$ , (2)式固定占空比初始值  $f = 0.73$ , 通过耦合波理论优化高度  $h$ , 然后固定周期  $T = 0.45\lambda$  和优化出的高度  $h$ , 优化占空比  $f$ , 就能得到最佳的 ZnS 衬底表面亚波长增透结构参数. 图 2 是直角入射、 $T = 0.45\lambda$ ,  $f = 0.73$  时根据耦合波理论模拟的透过率随亚波长结构的高度变化曲线; 透过率随高度的增加呈现周期性震荡, 当高度为  $0.16\lambda$ , 透过率最好, 制备最容易. 图 3 是直角入射,  $T = 0.45\lambda$ ,  $h = 0.16\lambda$  时根据耦合波理论模拟的透过率随亚波长结构的占空比变化曲线, 当占空比为  $0.64$ , 透过率最好.

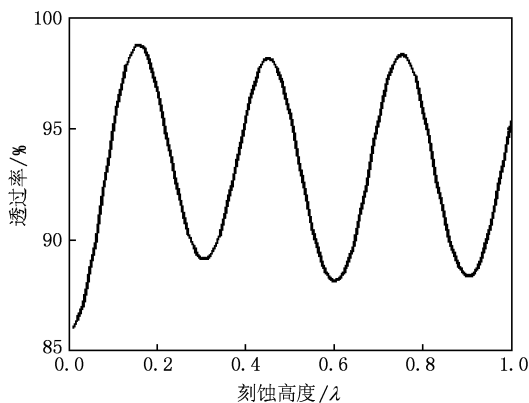


图2 透过率随刻蚀高度的变化曲线

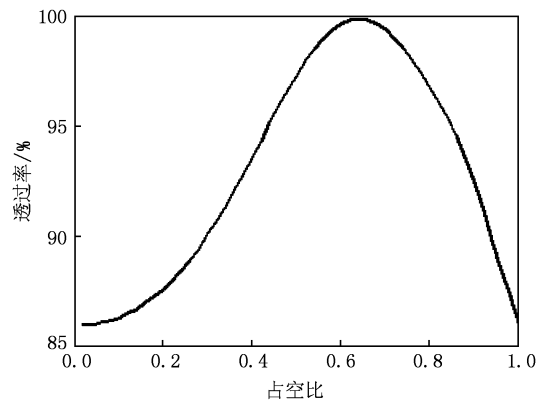


图3 透过率随占空比的变化曲线

综上所述, ZnS 衬底表面亚波长增透结构的优化参数为  $T = 0.45\lambda$ ,  $h = 0.16\lambda$ ,  $f = 0.64$ .

### 2.1. 实验

为制备的方便, 采用周期为  $4\ \mu\text{m}$ , 占空比为  $0.5$  的方掩模版; 所使用的衬底为双面抛光的热压 ZnS 圆片 ( $\phi 20\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ ). 首先对 ZnS 衬底进行去污处理: 丙酮浸泡超声清洗  $30\ \text{min}$  → 去离子水浸泡超声清洗  $30\ \text{min}$  → 酒精浸泡超声清洗  $30\ \text{min}$  → 氮气风干; 然后用 H52-15/ZF 型涂胶、显影一体涂胶机涂布 EPG-535 紫外正型光刻胶, 转速为  $4000\ \text{r/min}$ , 静止滴胶; 前烘: 热板温度  $90\ ^\circ\text{C}$ 、烘烤  $2\ \text{min}$ ; 用 URE2000/25 型接触/接近式光刻机进行曝光, 曝光时间  $40\ \text{s}$ ; 后烘: 热板温度  $110\ ^\circ\text{C}$ 、烘烤  $1\ \text{min}$ ; 然后采用浓度为  $2.38\%$  的四甲基氢氧化胺 (GP238 正胶显影剂) 进行静止显影  $80\ \text{s}$ , 显影后用去离子水冲洗并烘干; 最后进行刻蚀.

对 ZnS 的刻蚀主要采用反应离子刻蚀机和电子回旋共振刻蚀机; 在反应离子刻蚀系统中,  $\text{CH}_4/\text{H}_4$

被广泛采用,但是刻蚀速率比较低;在电子回旋共振刻蚀系统中,卤族元素(F, Cl, Br)常被选作刻蚀气体,刻蚀 ZnS 的速率较快,但是光刻胶掩膜经常因热膨胀产生翘胶和剥落<sup>[10]</sup>. 本实验使用 RIE-3 型反应离子刻蚀机. 将显影后的 ZnS 衬底放入反应腔室内,抽真空到  $3.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下,然后通过调节气体流量计调节气体流量,调节闸板阀开启的大小调节反应腔室内的压强,具体工艺参数是:气体流量 Ar12 sccm/CH421 sccm/H23 sccm,反应气压 4 Pa;刻蚀的射频功率为 200 W. 刻蚀后把 ZnS 放入丙酮中超声清洗 5 min,去除反应生成的聚合物,然后取出用去离子水冲洗,氮气吹干.

刻蚀表面亚波长结构前后的 ZnS 衬底红外透射光谱采用 60SXR 型 FT-IR 光谱仪进行测量,刻蚀的表面亚波长结构形貌由 JSM-6700F 型场发射扫描电镜拍照,刻蚀的亚波长结构高度由 Ambios XP2 型台阶仪测量.

## 2.2. 结果与分析

### 2.2.1. 刻蚀表面形貌

图 4 是 ZnS 衬底表面刻蚀亚波长结构后的扫描电镜照片,可以看出,刻蚀图形清晰、间隔均匀,但是亚波长结构图形有些圆化,这是由于正方形棱角处的原子受整体束缚力较小,反应刻蚀时更容易被刻蚀;此外,刻蚀的亚波长结构图形也有一定的倾斜,侧壁的倾斜度是化学刻蚀反应和生成聚合物的反应共同决定的;刻蚀反应和生成聚合物的反应都是在反应腔室内同时进行的,当刻蚀反应超过等离子聚合物的生成反应时,结果是刻蚀槽的底面被进一步刻蚀,而刻蚀槽的侧壁因为不容易受到离子的入射,等离子聚合物生成反应可能超过化学刻蚀反

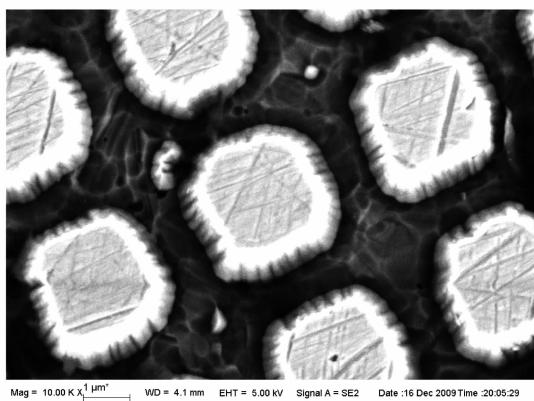


图 4 ZnS 衬底上刻蚀亚波长结构的 SEM 照片

应,其结果是侧壁钝化,反之,侧壁就会被刻蚀.

### 2.2.2. 刻蚀深度

用台阶仪分别测量刻蚀 50 min 和刻蚀 100 min 后的 ZnS 衬底表面亚波长结构的高度,结果为  $0.67 \mu\text{m}$  和  $0.98 \mu\text{m}$ . 很显然随着刻蚀时间的增加,刻蚀的深度在增加,而刻蚀速率却在不断减小,这表明深宽比对刻蚀的影响效应是动态效应的,气体在窄而深的孔中传输是较慢的,槽底部不能有效的发生反应,反应产物也不能有效的排出.

### 2.2.3. 红外光学性能

图 5 是 ZnS 衬底表面刻蚀亚波长结构前后的透过光谱曲线,在 8—12  $\mu\text{m}$  波段范围内,没有刻蚀亚波长结构时的平均透过率为 66%,刻蚀 50 min 后平均透过率为 69%,与没有刻蚀亚波长结构的 ZnS 衬底相比平均透过率增加 3%;刻蚀 100 min 后平均透过率为 76%,与没有刻蚀亚波长结构的 ZnS 衬底相比平均透过率增加 10%,特别是在波长为  $9.6 \mu\text{m}$  处,与没有刻蚀亚波长结构的 ZnS 衬底相比透过率增加 14%;当入射波长小于  $8.8 \mu\text{m}$  时,测量的透过率小于实际透射率,这是因为刻蚀图形结构的周期大于优化的图形结构周期,使入射波长小于  $8.8 \mu\text{m}$  时,出现零级以上的透射波,而 FT-IR 光谱仪测量的透过率只包括零级透射波. 刻蚀的图形高度小于优化的高度,并且方形结构图形刻蚀后图形圆化,使其等效折射率小于理论折射率. 这就使得测量的透过率小于理论透过率,并且使峰值波长向短波方向移动. 如果刻蚀的高度能进一步提升,透过率也将进一步提升. 此外,为了使制备图形的等效折射率等于理论等效折射率,制备掩模板时,应适当增大图形的占空比.

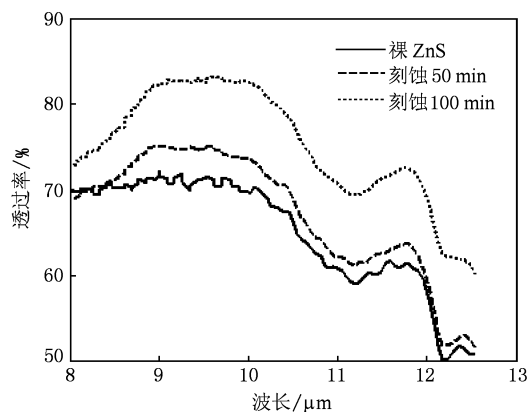


图 5 ZnS 衬底上制备亚波长结构前后的红外透过率曲线

## 3. 结 论

本文采用耦合波理论,优化出了具有良好增透效果 ZnS 衬底表面亚波长结构参数:  $T=0.45\lambda$ ,  $h=0.16\lambda$ ,  $f=0.64$ ; 并采用掩膜光刻、反应离子刻蚀技

术在硫化锌衬底表面制备出了高度为  $0.67\ \mu\text{m}$  和  $0.98\ \mu\text{m}$  的二维亚波长结构,测试结果表明:刻蚀亚波长结构后的 ZnS 衬底与刻蚀前相比,有明显的增透效果,尤其是刻蚀 100 min 后的 ZnS 衬底,与刻蚀前相比,平均净增透率高达 10%,这为 ZnS 衬底的增透提供了一种新的方法.

- [1] Yu H Z, Zheng Y H, Liu J P 1997 *Laser & Infrared* **27** 366 (in Chinese) [余怀之、郑岳华、刘建平 1997 激光与红外 **27** 366]
- [2] Joseph S, Marcovitch O, Yadin Y, Klaiman D, Koren N, Zipin H 2007 *Proc. SPIE* **6545** 6545KT1
- [3] Wilson M, Thomas M, Perez I M, Price D 1994 *Proc. SPIE* **2286** 108
- [4] Hobbs D S, MacLeod B D 2005 *Proc. SPIE* **5786** 349
- [5] Grann E B, Moharam M G, Pommet D A 1995 *J. Opt. Soc. Am. A* **12** 333
- [6] Grann E B, Moharam M G, Pommet D A 1994 *J. Opt. Soc. Am. A* **11** 2695
- [7] Cao Z L, Lu Z W, Zhang P, Wang S R, Zhao J L, Li F Y 2004 *J. Infrared Millim. Waves* **23** 6 (in Chinese) [曹召良、卢振武、张平、王淑荣、赵晶丽、李凤有 2004 红外与毫米学报 **23** 6]
- [8] Sun C H, Jiang B, Jiang P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 061112
- [9] DeNatale J F, Hood P J, Flintoff J F, Hurber A B 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 1388
- [10] Kim D P, Kim C I, Kwon K H 2004 *Thin Solid Films* **459** 131
- [11] Su S H, Yokoyama M, Su Y K 1997 *Materials Chemistry & Physics* **50** 205
- [12] Raguin D H, Morris G M 1993 *Appl. Opt.* **32** 1154
- [13] Raguin D H 1993 *Ph. D. Dissertation* (New York: The University of Rochester)

## Design and preparation of sub-wavelength antireflective structures on ZnS\*

Xu Qi-Yuan<sup>†</sup> Liu Zheng-Tang<sup>‡</sup> Li Yang-Ping Wu Qian Zhang Miao

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 7 January 2010; revised manuscript received 5 May 2010)

### Abstract

ZnS is one of the excellent materials that are used as long wave window in infrared, but the reflection of the surface is high. In order to reduce the reflection of the ZnS surface, we designed the sub-wavelength antireflective structure on ZnS by coupled-wave theory. The parameters of the sub-wavelength antireflective structure were optimized and the two-dimensional sub-wavelength antireflective structure on ZnS was fabricated by reactive ion etching technique. The results show that the transmittance of etched ZnS is significantly better than that of bare ZnS at wavelengths of 8—12  $\mu\text{m}$ . This is a new antireflection method using ZnS.

**Keywords:** coupled-wave theory, antireflection of sub-wavelength structure, reactive ion etching, ZnS

**PACS:** 41.20.Jb, 78.20.Bh, 78.20.Ci, 81.65.Cf

\* Project supported by the Aviation Science Fund(Grand No. 2008ZE53043).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xuqiyuanguod@126.com

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: liuzht@nwpu.edu.cn