

硅表面抗反射纳米周期阵列结构的纳米压印制备与性能研究*

张铮¹⁾ 徐智谋^{1)†} 孙堂友¹⁾ 何健¹⁾ 徐海峰¹⁾ 张学明¹⁾ 刘世元²⁾

1) (华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉 430074)

2) (华中科技大学, 数字制造装备与技术国家重点实验室, 武汉 430074)

(2013年3月27日收到; 2013年5月2日收到修改稿)

硅表面固有的菲涅耳反射, 使得硅基半导体光电器件 (如太阳能电池、红外探测器) 表面有 30% 以上的入射光因反射而损失掉, 严重影响着器件的光电转换效率. 寻找一种方法降低硅基表面的反射率, 进而提高器件的效率成为近年来研究的重点. 本文基于纳米压印光刻技术, 在 2 英寸单晶硅表面制备出周期 530 nm, 高 240 nm 的二维六角截顶抛物面纳米柱阵列结构. 反射率的测试表明, 当入射光角度为 8° 时, 有纳米结构的硅片相对于无纳米结构的硅片来讲, 在 400 到 2500 nm 波长范围内的反射率有很明显的降低, 其中, 800 到 2000 nm 波段的反射率都小于 10%, 在波长 1360 nm 附近的反射率由 31% 降低为零. 结合等效介质理论和严格耦合波理论对结果进行了分析和验证.

关键词: 纳米压印, 截顶抛物面阵列, 抗反射, 等效介质理论

PACS: 81.07.-b, 85.40.Hp, 78.67.-n, 61.72.uf

DOI: 10.7498/aps.62.168102

1 引言

半导体硅材料因其成熟的制备工艺、较低的成本以及较好的稳定性而广泛应用于半导体光电子器件的制造. 但是, 由于硅片表面固有的反射, 相当部分的入射光因被反射而损失^[1], 大大降低了器件的光电转换效率. 通常, 在抑制表面反射提高器件的光电转换效率方面, 往往采用表面镀单层或多层膜的方式以达到降低表面反射的目的^[2,3]. 但是, 镀膜的方式在解决部分问题的同时, 本身又带来了新的问题. 首先, 根据薄膜理论, 只有当所镀膜层材料的折射率为入射介质折射率和基片折射率乘积的平方根时, 方能满足对应波长出现零反射的效果, 这样的材料往往很难得到, 而且往往只能对特定的波长才会达到明显降低反射的效果; 其次, 镀膜的方式需要引入异种的材料, 通常容易出现与基片的黏附性差、热失配以及稳定性差等问题^[4].

随着 1962 年 Bernhard 和 Miller^[5] 关于蛾眼膜结构的首次报道, 基于生物仿生结构在抑制表面反射方面的研究引起了广泛的兴趣. 研究发现, 在飞蛾的眼角膜内存在着类半球状的有序阵列结构, 正是这种特殊结构, 即亚波长表面浮雕结构, 使得飞蛾的眼角膜对近红外光存在着极低的反射率, 可以适应夜间飞行, 躲避天敌. 而这种基于亚波长减反的表面阵列结构也以其稳定的结构和优越的抗反射性得到了广泛的研究^[6-8]. 随着纳米制备工艺的发展, 使得越来越多性能结构的加工成为可能. Kanamori 等^[9] 利用多孔氧化铝模板和快速原子束刻蚀在硅基表面制备了 100 nm 周期的锥形结构, 在可见光波段的反射率降低到 1.6%. Srivastava 等^[10] 利用湿法刻蚀技术在硅的表面生长出硅的纳米线阵列, 使得 300—600 nm 波段的反射率降低到了 2%. Ishimori 等^[11] 利用电子束光刻在 GaAlAs 表面制备了周期为 200 nm 的锥形阵列结构, 使得

* 国家自然科学基金 (批准号: 61076042, 60607006)、国家重大科学仪器设备开发专项 (批准号: 2011YQ16000205) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA03A106) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xuzhimou@mail.hust.edu.cn

可见光波段反射率由 37%降低到了 1%.

相对于传统制备方法, 纳米压印技术作为下一代光刻技术的候选之一, 具有分辨率高、成本低、大产出的优点, 合适于大规模的工业生产 [12]. 本文结合纳米压印和干法刻蚀技术, 提出一种有效降低表面反射的纳米周期圆台阵列结构的制备方法, 并对其抗反射性能进行了研究.

2 实验

2.1 硅基表面纳米阵列的制备

本文以柱状硬模板为纳米压印初始模板, 选择 P<100> 晶向的单晶硅 (2 inch) 作为实验样片. 为了在硅片表面得到所需纳米图形阵列, 采用了如下工艺过程 [13,14].

首先, 利用热压印完成软模板的制备, 其中软模板为 Obducat AB 公司的一款热塑性的聚合物 IPS; 接着利用 IPS 软模板进行紫外压印. 图 1 为 IPS 软模板压印、刻蚀得到硅的表面柱状纳米阵列工艺流程图. 其中图 1(a), (b) 代表的是匀胶过程, 所用的压印胶为 Obducat AB 公司的 STU220 胶. 两步匀胶参数设定为: 第一步转速为 500 r/min, 时间 10 s; 第二步转速 4000 r/min, 时间 50 s, 匀胶后 95 °C 烘 3 min 待用, 所匀胶厚度为 240 nm. 图 1(c), (d) 为紫外压印过程, 压印参数设定为压印温度 70 °C, 压强 20 bar (1 bar = 10⁵ Pa), 紫外曝光时间 1 min, 压印时间 20 min. 压印完成后冷却至室温脱模, 胶的表面即可得到柱状的图形阵列, 如图 1(e) 所示. 接着去残胶, 选择刻蚀气体为 Ar/O₂ 的混合气体, 气体流量设定 Ar : O₂ = 5 : 25, RF 功率为 60 W, ICP 功率 0 W, 刻蚀时间 200 s, 所得结果如图 1(f) 所示. 接着以 STU220 胶为掩膜刻蚀硅片, 刻蚀气体为 SF₆/C₄F₈, 气体流量设定为 SF₆ : C₄F₈ = 12 : 15, RF 功率为 100 W, ICP 功率 300 W, 刻蚀时间设定为 30 s, 所得结果如图 1(g) 所示. 最后在 3 : 1 比例的浓 H₂SO₄/H₂O₂ 的混合溶液中去去除掩膜层, 得到图 1(h) 所示的硅表面柱状纳米阵列结构.

2.2 表面形貌的表征和反射性能的测量

利用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, 荷兰 FEI 公司 Sirion200) 进行硅基表面形貌的表征. 利用紫外可见分光光度计 (PerkinElmer 公司

Lambda950) 进行反射率的测量.

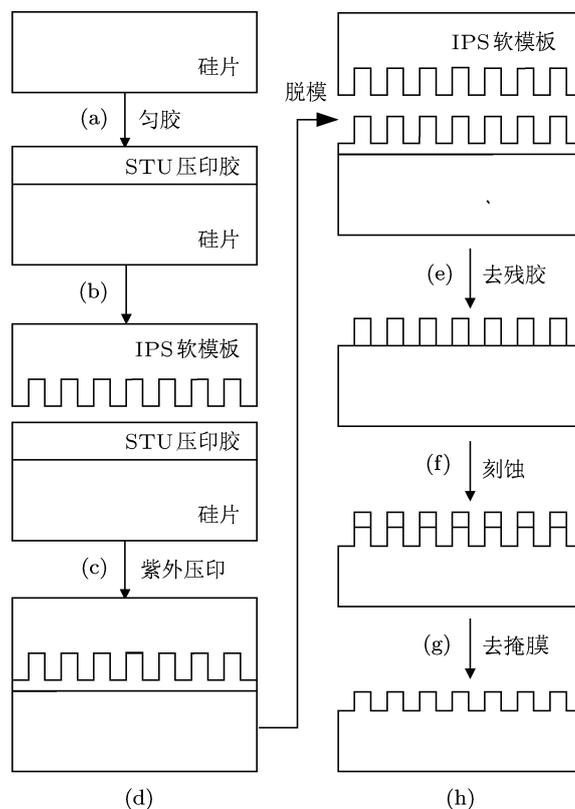


图 1 IPS 软模板制备硅基表面纳米阵列的工艺流程图

3 结果与讨论

3.1 纳米周期结构形貌表征

图 2 为 IPS 软模板紫外压印后硅片表面 STU220 形貌图, 其中 IPS 软模板由柱状镍模板一次热压印得到. 图 2(c) 清楚地反映了紫外压印后残胶的厚度以及掩膜胶的深度, 给 ICP 刻蚀提供了依据. 同时, 图 2 是由初始纳米压印镍模板复制转移而来, 因此, 图 2(a), (b), (c) 即反映出纳米压印初始模板的相关参数信息, 可以得到初始镍模板为规整性很高的六角柱状周期阵列结构, 其中周期 P 为 530 nm, 柱的直径 D 为 340 nm, 柱的高度 H 为 460 nm.

图 3 为纳米压印、ICP 刻蚀后硅片表面的形貌图. 从图 3(a), (b) 可以看到刻蚀后的硅片表面具备了初始模板的基本特征, 具有高的规整性和周期性, 纳米图案为六角阵列结构, 如图 2(a), (b) 所示. 图 3(c) 为刻蚀后截面的 SEM 图, 由图中可以看到, 刻蚀后的形状并不是初始模板 (如图 2(c) 所示) 的柱

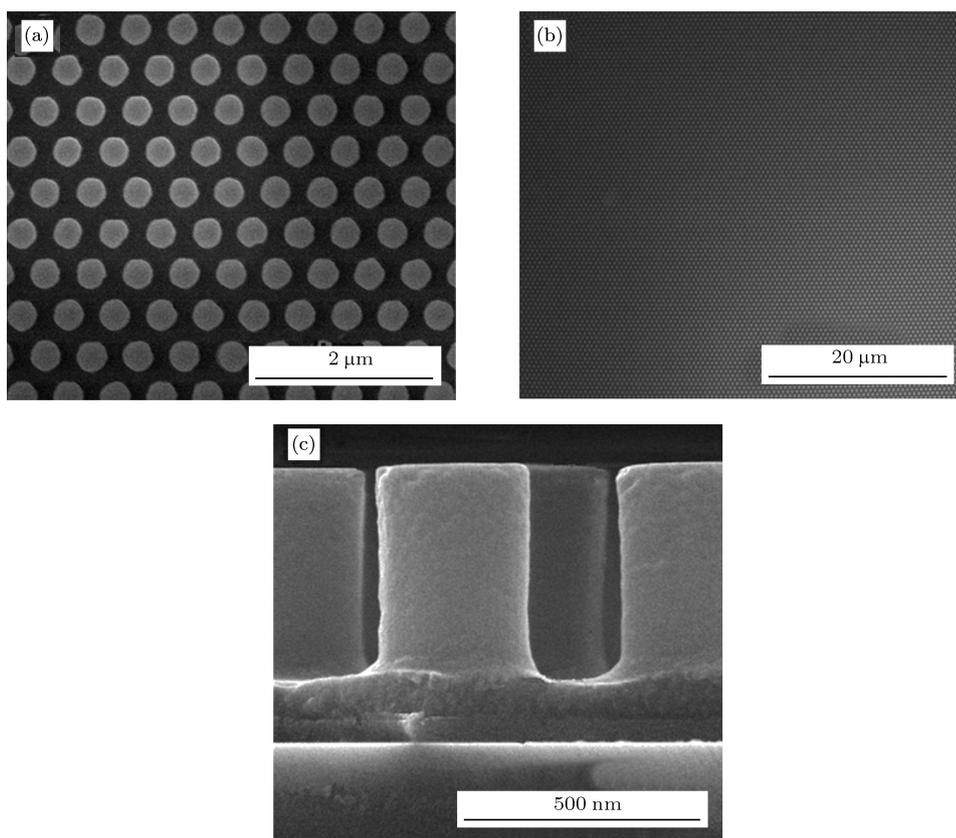


图2 IPS软模板压印后硅表面STU220形貌图 (a)表面高倍SEM图; (b)表面低倍SEM图; (c)截面SEM图

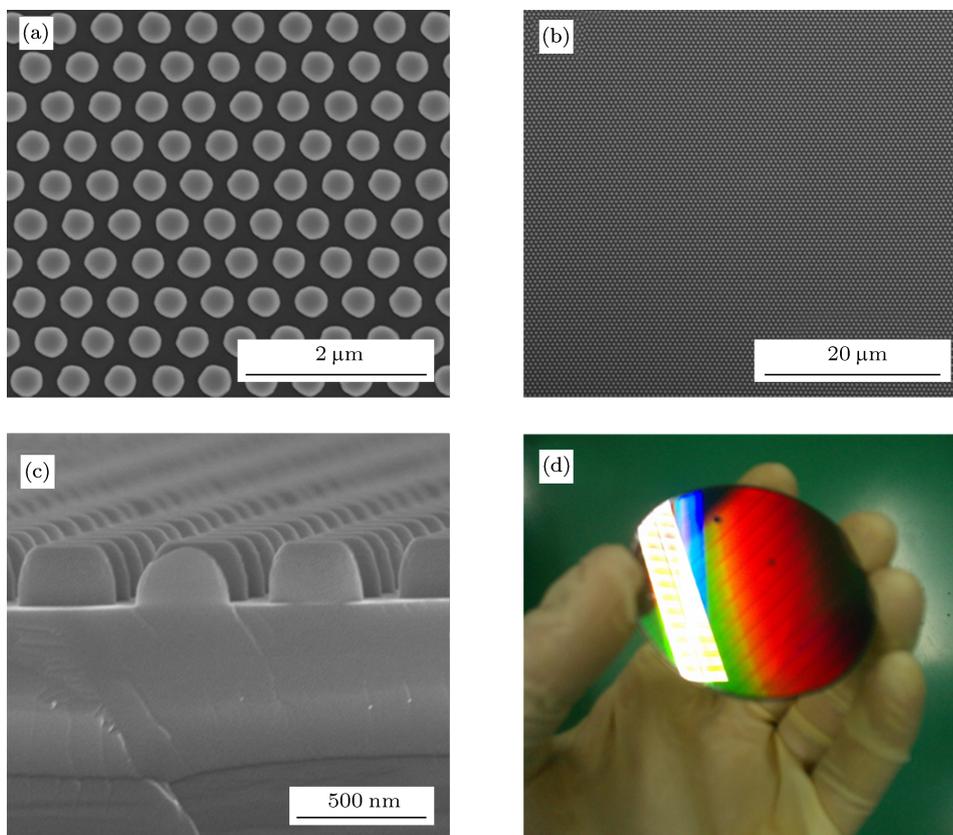


图3 硅纳米周期阵列形貌图和2英寸照片 (a)表面高倍SEM图; (b)表面低倍SEM图; (c)截面SEM图; (d)刻蚀后得到的2英寸硅片照片

状形貌. 从形貌上看, 该结构为直径渐变的圆台形貌, 而这种圆台结构的形成主要是由于 IPS 软模板自身硬度较低, 在压印中发生轻微的变形, 从而在压印胶的底部留下弧形凹槽状的结构所致. 由于这种弧形的凹槽结构掩膜的存在, 槽底的硅片先被刻蚀, 形成一个直径稍大的柱状底盘, 随着刻蚀时间的增加, 凹槽两端凸起的掩膜胶逐渐消耗, 同时由于底部和表面横向刻蚀速率的差异, 最终形成如图 3(c) 所示的结构. 由于凹槽掩膜的存在, 也导致刻蚀后柱的直径有略微的变化, 相对于模板有增大的趋势. 通过 SEM 图片测量得到, 刻蚀得到的圆台结构, 上表面直径为 215 nm, 底部直径为 370 nm, 而模板直径为 340 nm. 图 3(d) 为刻蚀后得到的 2 英寸硅片的照片, 可以看到由于表面结构对光的作用, 整个 2 英寸硅片表面颜色有了明显的变化, 体现了纳米压印的优势所在: 能够低成本、大面积地实现图形转移. 随着纳米压印技术的发展, 这种大面积转移能力也得到提升, 其中卷对卷 (roll-to-roll) 和卷对板 (roll-to-plate) 压印技术 [15] 无疑是一种大面积转移图形的技术. 此外本课题组报道的分步式曝光压印技术 [16] (the step and flash imprint lithography, SFIL) 也能够实现大面积图形转移. 因此, 本实验方法结合 SFIL 技术, 即可实现太阳能电池大面积硅表面结构的制备, 对于提升太阳能电池效率、降低工艺成本具有重大的意义.

3.2 纳米周期结构抗反射性能的理论分析和测试

图 4(a) 为硅纳米阵列一个六角排列的单元结构示意图, 矩形框覆盖区为 Rsoft 模拟基本单元. (1), (2) 式为硅纳米阵列结构等效折射率的计算表达式 [17], (3) 式为 MATLAB 拟合出圆台直径随深度 h 的关系:

$$n_{\text{eff}}(h) = \{f(h)n_{\text{Si}}^q + [1 - f(h)]n_{\text{air}}^q\}^{1/q}, \quad (1)$$

$$f(h) = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{2r(h)}{a}\right)^2, \quad (2)$$

$$r(h) = -0.0036h^2 + 0.3392h + 360.9, \quad (3)$$

其中, n_{Si} 为硅的折射率, 而 n_{air} 为空气的折射率, $f(h)$ 为填充因子, 即纳米阵列结构的面积与总的表面积之比, 随深度 h 变化而变化, q 的值为 $2/3$, $2r(h)$

为圆台的直径, 同样随深度 h 变化而变化, a 为六角阵列晶格常数, 如图 4(a), (c) 所示. 图 4(b) 为硅纳米阵列结构的表面折射率的计算结果示意图, 可以清楚地看到, 对于渐变直径纳米圆台结构的硅片表面, 其折射率不再是简单的空气到硅的突变, 而是增加了一段缓变的过程, 这种折射率的渐变, 能够更加有效地抑制硅片表面的反射效应 [18,19].

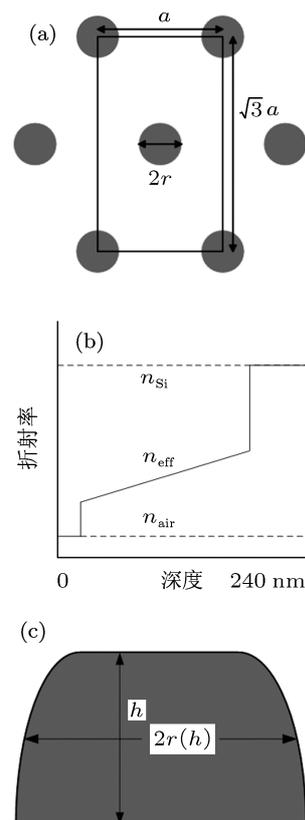


图 4 纳米阵列的物理特性 (a) 纳米阵列单元结构; (b) 折射率随深度的变化关系; (c) 纳米结构的轮廓

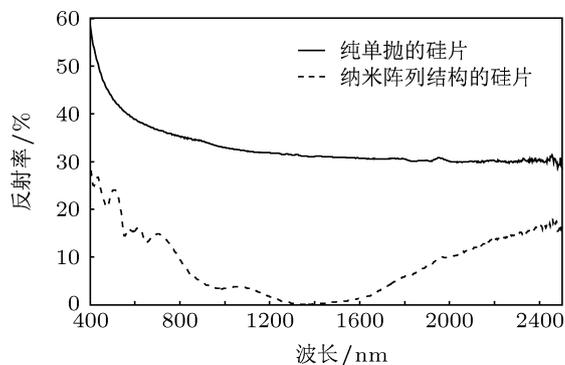


图 5 硅表面反射率随波长的关系图

图 5 为测试单抛硅片和刻蚀纳米阵列结构后的硅片表面反射率随波长在 400 到 2500 nm 区间

的关系, 测试过程入射光角度固定在 8° 不变. 图 5 中实线所示为单面抛光硅片表面反射率随波长变化的关系曲线, 由于空气和硅片之间折射率突变较大, 使得在整个测试波长范围内, 其反射率都在 30% 以上, 在短波长范围内反射率达到了 50% 以上.

$$R = \left(\frac{n_{\text{Si}} - n_{\text{air}}}{n_{\text{Si}} + n_{\text{air}}} \right)^2, \quad (4)$$

(4) 式给出了光在硅片表面垂直入射且不考虑吸收下反射率 R 的表达式, 其中 n_{Si} 为硅的折射率, 而 n_{air} 为空气的折射率. 由 (4) 式可以看到反射率大小跟介质折射率有关系, 两种折射率差越大, 反射率就越高. 硅片在短波长下对应的折射率较高, 因此短波长下反射率也相对较高. 相比之下, 图 5 中虚线为硅片表面刻蚀纳米周期阵列结构后反射率随波长的对应关系曲线, 可以看到 400 到 2500 nm 波段内, 其表面反射率有了大幅度的降低, 在 1250 到 1550 nm 波段反射率都在 1% 内, 且在 1360 nm 附近反射率基本降低为零, 此现象可以从两个方面^[20,21]给予解释: 首先在短波长区间范围, 即波长和周期可比拟下, 由于纳米结构对光的衍射效果使得零级反射减弱达到减小反射的目的; 另一方面, 基于亚波长效应达到降低反射的目的, 当光波的波长大于纳米阵列结构的周期时, 此时纳米阵列即为一种亚波长结构. 根据等效介质理论, 纳米阵列结构可等效为一层折射率为 n_{eff} 的均匀介质. 根据薄膜理论, 对于单层的减反膜来讲, 当其光学厚度为入射光波长 $1/4$ 时, 利用两个界面的反射光干涉相消, 理想条件下可实现零反射. 因为单层减反膜只能在特定波长下出现最小反射率, 因而其减反效果往往只能在较小的波段, 而实验制备的纳米阵列结构, 其缓变的折射率效果, 相当于由许多折射率呈缓变趋势的膜层组成, 从而实现宽波段有效抑制表面反射的效果. 同时, 基于亚波长的严格耦合波理论, 按照硅表面结构的 SEM 图建立模型, 利用 Rsoft 软件对实验测得的反射率进行了验证. 因为本文纳米阵列结构周期为 530 nm, 相对较大, 且硅片在短波段范围内折射率变化较大, 为了计算结果的可靠性, 选择验证的亚波长波段范围为 800—2500 nm, 模拟结果如图 6 所示.

图 6 为纳米阵列结构反射率计算模拟结果和实际测量结果的关系对比. 从图中可以清楚地看到, 虚线对应的理论计算结果和实线对应的测量结果,

其曲线在整体趋势上能够很好地符合, 由于所得硅纳米阵列周期较大, 最小反射波段向长波长范围漂移, 与 Leem 等^[22]给出的结论相符. 同时, 由于计算模型与实际模型存在的差异以及模拟中硅的特性参数与实际的差别等因素, 使得测量结果和理论计算上有一定的差异, 模拟中设定 Si 的折射率^[20]为 3.5. 结合 (4) 式, 对于左边部分, 由于实际 Si 的折射率较高, 因此测量的反射效果增强, 而右边部分, 由于实际 Si 的折射率较低, 因而测量反射率相对较低, 但不影响对问题的说明, 验证了实验结果的可靠性.

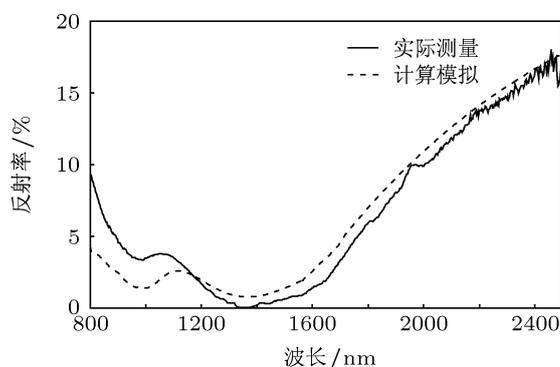


图 6 硅纳米阵列结构表面反射率随波长关系的计算模拟结果

4 结论

基于表面衍射和亚波长增透原理, 利用纳米压印和 ICP 刻蚀技术, 直接在 2 英寸硅片表面制备出纳米周期圆台阵列结构, 而不需要单独制作表面抗反射层. 通过反射率的测量显示, 有纳米阵列结构的硅片相比于纯的硅片, 其表面反射率有了大幅度的降低, 成功解决了传统制备表面抗反射层带来的黏附性、热稳定性和热失配等问题. 这种基于折射率缓变表面结构的制备为一种有效降低表面反射的方法. 对于制备的周期为 530 nm, 高 240 nm 的二维六角截顶抛面纳米柱阵列结构, 选择入射光角度为 8° , 测试 400—2500 nm 波长范围内的反射率, 相对于普通抛光的硅片, 其反射率在整个测试波段有很明显的降低. 由于该结构周期相对较大, 因此, 其在近红外波段抗反射效果突出. 同时, 结合纳米压印技术, 其高效、大面积、低成本的特点更合适大规模的工业生产, 使得该结构的制备在 LED、太阳能电池和红外探测方面具有潜在的应用价值.

- [1] Huen T 1979 *Appl. Opt.* **18** 1927
- [2] Doshi P, Jellison G E, Rohatgi A 1997 *Appl. Opt.* **36** 7826
- [3] Kuo M L, Poxson D J, Kim Y S, Mont F W, Kim J K, Schu-bert E F, Lin S Y 2008 *Opt. Lett.* **33** 2527
- [4] Song Y M, Choi H J, Yu J S, Lee Y T 2010 *Opt. Express* **18** 13063
- [5] Bernhard C G, Miller W H 1962 *Acta Physiol. Scand.* **56** 385
- [6] Boden S A, Bagnall D M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 133108
- [7] Chen Q, Hubbard G, Shields P A, Liu C, Allsopp D W E, Wang W N, Abbott S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 263118
- [8] Tsai M A, Tseng P C, Chen H C, Kuo H C, Yu P C 2011 *Opt. Express* **19** A28
- [9] Kanamori Y, Hane K, Sai H, Yugami H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 142
- [10] Srivastava S K, Kumar D, Singh P K, Kar M, Kumar V, Husain M 2010 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **94** 1506
- [11] Ishimori M, Kanamori Y, Sasaki M, Hane K 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 4346
- [12] Trompoukis C, Herman A, Daif Ei O, Depauw V, van Geste D, Nieuwenhuysen K, Gordon I, DeParis O, Poortmans J 2012 *Proc. SPIE* **8438** 84380R
- [13] Sun T Y, Xu Z M, Wang S B, Zhao W N, Wu X H, Liu S S, Liu W, Peng J, Wang Z H, Zhang X M, He J 2013 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13** 1871
- [14] Peng J, Xu Z M, Wu X F, Sun T Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 036104 (in Chinese) [彭静, 徐智谋, 吴小峰, 孙堂友 2013 物理学报 **62** 036104]
- [15] Ahn S H, Guo L J 2009 *ACS Nano* **3** 2304
- [16] Wang L, Liu W, Zhang Y W, Qiu F, Zhou N, Wang D L, Xu Z M, Zhao Y L, Yu Y L 2012 *Microelectron. Eng.* **93** 43
- [17] Stavenga D G, Foletti S, Palasantzas G, Arikawa K 2006 *P. Roy. Soc. B: Biol. Sci.* **273** 661
- [18] Ji S, Park J, Lim H 2012 *Nanoscale* **4** 4603
- [19] Liu G Y, Tan X W, Yao J C, Wang Z, Xiong Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 514 (in Chinese) [刘光友, 谭兴文, 姚金才, 王振, 熊祖洪 2008 物理学报 **57** 514]
- [20] Hadobas K, Kirsch S, Carl A, Acet M, Wassermann E F 2000 *Nanotechnology* **11** 161
- [21] Lin Y R, Lai K Y, Wang H P, He J H 2010 *Nanoscale* **2** 2765
- [22] Leem J W, Song Y M, Lee Y T, Yu J S 2010 *Appl. Phys. B* **100** 89

The fabrication of the antireflective periodic nano-array structure on Si surface using nanoimprint lithography and the study on its properties*

Zhang Zheng¹⁾ Xu Zhi-Mou^{1)†} Sun Tang-You¹⁾ He Jian¹⁾
Xu Hai-Feng¹⁾ Zhang Xue-Ming¹⁾ Liu Shi-Yuan²⁾

1) (School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

2) (State Key Laboratory of Digital Manufacturing Equipment and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 27 March 2013; revised manuscript received 2 May 2013)

Abstract

The intrinsic Fresnel reflection of Si surface, which causes more than 30% of the incident light to be reflected back from the surface, seriously influences the photoelectric conversion efficiency of Si-based semiconductor photoelectric device, such as solar cell and infrared detector. Recently, how to find a simple and efficient method, which is also suitable for mass production, aiming to suppress the undesired reflectivity and therefore improving the efficiency of the device, has become a research focus. In this work, we successfully convert a 2D nanopillar array structure into the Si surface via the nanoimprint lithography. The nanopillar has a flat surface and a paraboloid-like side wall profile. The period and the height of the hexagonal array structure are 530 nm and 240 nm, respectively. The cut-paraboloid nanopillar structure generates a relatively smooth gradient of the refractive index in the optical interface, which plays a key role in suppressing the Fresnel reflection in a wide range of wavelength. The reflectivity of the nanopillar arrayed Si surface is tested in a wavelength range from 400 to 2500 nm at an incident angle of 8° during the measurement. Compared with the unstructured Si, the structured Si has a reflectivity that significantly decreases in the test area: in a wavelength range from 400 to 1200 nm, and the reflectivity of the silicon surface is less than 10%. Specifically, the reflectivity is almost zero at a wavelength of about 1360 nm. The results are confirmed with the effective medium and rigorous coupled-wave theory.

Keywords: nanoimprint lithography, cut-paraboloid arrays, antireflection, effective medium theory

PACS: 81.07.-b, 85.40.Hp, 78.67.-n, 61.72.uf

DOI: 10.7498/aps.62.168102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61076042, 60607006), the Special Project on Development of National Key Scientific Instruments and Equipment of China (Grant No. 2011YQ16000205), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA03A106).

† Corresponding author. E-mail: xuzhimou@mail.hust.edu.cn