

抗反射疏水红外窗口的制备研究*

张然¹⁾ 曹小文²⁾ 徐微微³⁾ Haraguchi Masanobu³⁾ 高炳荣^{1)†}

1) (吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点联合实验室, 长春 130012)

2) (吉林大学机械科学与工程学院, 长春 130022)

3) (Department of Optical Science and Technology, University of Tokushima, 7708506, Japan)

(2013年10月14日收到; 2013年11月11日收到修改稿)

本研究利用纳秒激光两次双光束干涉无掩模烧蚀、快速制备硫化锌 (ZnS) 微纳结构抗反射疏水表面, 使其红外透过率由原来的 75% 增加到 92%, 解决了表面淀积抗反射镀层膜层附着力、抗蚀性、热胀失配等问题. 此方法加工过程快速简单, 可实现大面积制作, 且微纳结构使基底具有疏水性能, 疏水角可达 145° . 使其在光电子、太阳能、航空航天及红外制导等领域具有广泛的应用前景.

关键词: 激光干涉, 抗反射, 疏水

PACS: 42.50.Wk, 42.70.Km, 42.62.-b, 85.25.Pb

DOI: 10.7498/aps.63.054201

1 引言

硫化锌 (ZnS) 作为一种长波红外窗口材料, 因其具有良好的红外透过性能和较好的力学、热学性能, 耐高温耐腐蚀, 被广泛应用于红外探测及红外制导等领域. 但 ZnS 在红外波长的折射率较大 (约为 2.2), 导致表面菲涅耳反射约为 25%, 为了增加探测的灵敏度, 有必要制作高透过率 ZnS 红外窗口 [1-3]. 广泛应用常规方法是蒸镀多层抗反射涂层 [4], 通过光的相消干涉来实现反射光的减弱, 虽然这种方法大大增加了窗口的透过率, 但由于热冲击等造成的高温高压条件下涂层和衬底材料热胀失配会引起膜层的脱落, 耐腐蚀性也会随之降低, 导致透过率和使用寿命大大降低, 限制反射涂层的应用. 表面抗反射微纳结构是一种很好的增透方法 [5], 它是通过在窗口材料表面制作出亚波长结构, 改变表面的有效折射率, 从而降低了表面反射、提高了透过率. 由于亚波长结构来源于本体材料, 微纳结构层与窗口本体材料随型膨胀, 消除了

高温高压下热胀失配的难题, 保持了高透过率. 由于微纳结构本身不需要与透射波长共振, 只需要其特征尺寸远远小于透射波长即可, 因而是一种本征的宽带透射材料, 与多层反射膜相比, 具有更大的增透带宽和低角度依赖性, 大大吸引着研究者的注意力. 当前制作表面结构的通用技术有光刻和电子束刻蚀等 [5-8], 均需要制作掩模板, 且腐蚀所用液体和气体均有本身的局限性, 前者易腐蚀出大的晶粒结构, 后者刻蚀的气体为 CH_4/H_2 , 刻蚀的效率低, 大概为几 nm/min.

本研究利用纳秒激光双光束干涉 [9-15]、一步无掩模烧蚀制备 [16,17] 了 ZnS 微纳阵列结构抗反射层 [18], 使其透过率由 75% 增加到 92%, 且此过程在大气环境中进行, 加工过程简单, 并且制作的速度和面积都能满足批量制备和实用化的需求 [19,20], 通过移动加工平台可以实现连续稳定的加工 [21], 进而实现结构的大规模制作. 通过二次叠加干涉, 实现了表面次级结构的制作, 提高了抗反射表面的疏水性能 [22,23], 制作出了兼具疏水和高透过率的 ZnS 红外窗口.

* 国家自然科学基金 (批准号: 21003060) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: brgao@jlu.edu.cn

2 实验过程

2.1 试剂与仪器

多晶硫化锌(北京有色金属研究院), 纳秒激光器(Spectra-Physics Quanta-Ray-150), 场发射扫描电子显微镜(JEOL JSM-6700F), 接触角仪(上海梭伦科技, SL200B), 傅里叶红外光谱仪(NICOLEY 6700).

2.2 实验过程

图 1(a) 所示为激光叠加干涉制备 ZnS 抗反射层的光路图. 由激光器产生的激光经 3 倍频后产生 355 nm 紫外纳秒激光, 脉冲宽度为 10 ns, 重复频率为 10 Hz^[24-28]. 经衰减片 A 调节后光束经过半反透镜 BS 分成光强相等的两束光. 利用 M₁, M₂ 两个反射镜, 将光束按一定的角度照射在样品表面, 会在样品产生干涉并形成一维的明暗相间的条纹, 当亮条纹区域的光强超过衬底材料的烧蚀阈值时, 下方的材料会由于光吸收导致温度升高而发生融化和升华, 形成与光强分布相对应的光栅结构. 在此基础上, 将带有光栅结构的样品台旋转一定角度 α , 使光束经分束器 BS 和反射镜 M 后由 M₃, M₄ 两透镜重叠在之前的光栅结构上, 由于相同的作用机理, 将会在之前形成的一维微米光栅上叠加纳米光栅的次级结构, 形成微米纳米分级结构, 通过调整 α 旋转角度, 可以得到不同叠加角度的分级结构, 通过 M₁, M₂ 以及 M₃, M₄ 距离的调节可以实现对结构周期的控制.

设激光光束经 M₁, M₂ 反射形成的夹角为 θ_1 , 经 M₃, M₄ 反射形成的夹角为 θ_2 . 则第一次形成的干涉光场分布为

$$I_1 = I_{11} + I_{12} + 2\sqrt{I_{11} + I_{12}} \cos(\theta_1). \quad (1)$$

第二次形成的干涉光场为

$$I_2 = I_{21} + I_{22} + 2\sqrt{I_{21} + I_{22}} \cos(\theta_2). \quad (2)$$

利用 MATLAB 进行模拟, 产生的光场分布如图 1(b), (c) 所示.

不考虑第一次光场烧蚀后的结构对第二次的的作用, 可以认为两次干涉烧蚀的效果等同于两次干涉光场叠加后的光场一次烧蚀对材料的作用. 基于这种考虑, 两次光场叠加后的新光场分布为

$$I = I_1 + I_2 \times \cos(\alpha). \quad (3)$$

对应的周期分别为

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_1)}, \\ A_2 &= \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_2)}. \end{aligned} \quad (4)$$

将公式对应的光场进行二维光场分布模拟, 如图 2 所示, 其中首次干涉周期为 3 μm , 叠加干涉周期为 1 μm , 叠加的角度依次为 (a) 0°, (b) 30°, (c) 60°, (d) 90°. 可以看出, 当叠加的角度为 0° 时, 由于烧蚀光栅的方向相同, 所以在垂直于光栅的方向上, 第二次叠加的结构仍为光栅; 而对于 30°, 60°, 90°, 由于每一次叠加的光强均为正弦分布, 当把第二次干涉的光强叠加到第一次上时, 第二次的结构则会失去光栅的效果而变成断续的点阵结构.

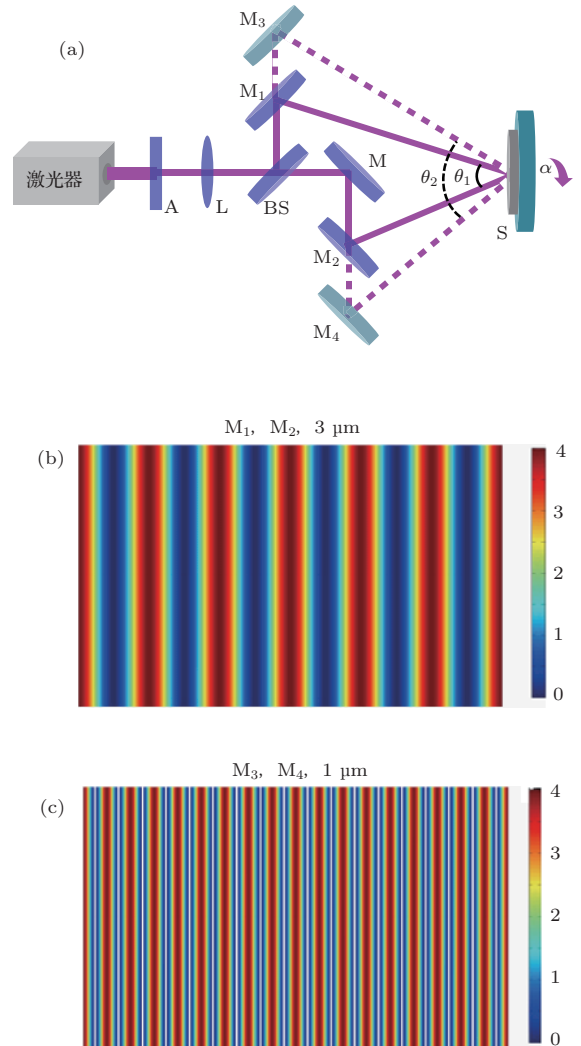


图 1 (a) 激光叠加干涉制备 ZnS 抗反射层光路图; (b) 激光首次干涉的光强分布模拟; (c) 激光叠加的光强分布模拟

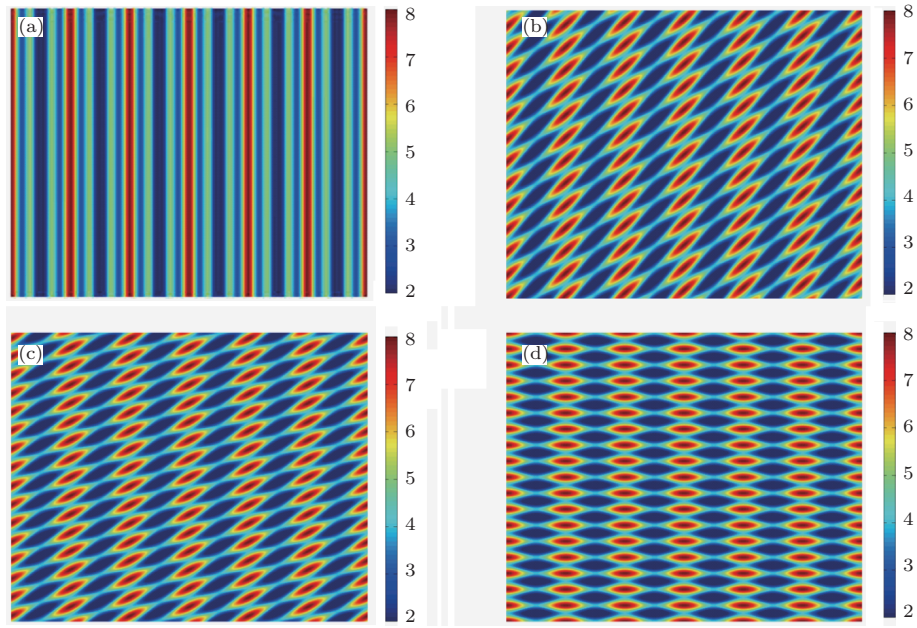


图2 激光叠加干涉不同角度的光强分布模拟 (a) 0° ; (b) 30° ; (c) 60° ; (d) 90°

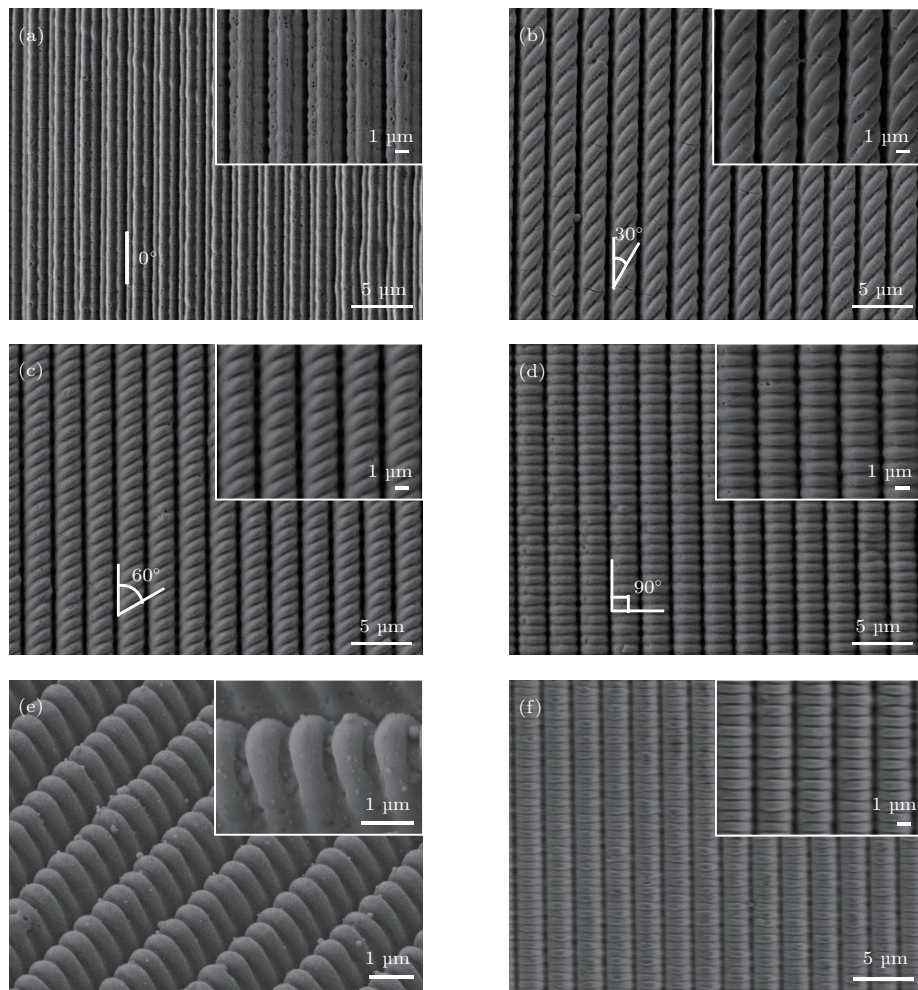


图3 激光二次叠加干涉 $1\ \mu\text{m}$ 不同交叉角度 ZnS 抗反射表面, 嵌图为其相应的放大图 (a) 0° ; (b) 30° ; (c) 60° ; (d) 90° ; (e) 90° 倾斜视图; (f) 激光二次叠加 $600\ \text{nm}$ 交叉 90° ZnS 表面及其放大图

当加工功率一定时, 烧蚀的深度随着时间的增加先增加, 但是在达到一定深度时, 结构边缘的散射作用会削弱干涉烧蚀的作用, 结构的高度反而会降低^[4]. 本研究加工 3 μm, 1 μm, 600 nm 的曝光时间分别为 3 s, 0.7s, 0.3 s, 加工功率为 1100 mW, 光斑直径为 6 mm. 由公式分别调节 M₁, M₂ 与 M₃, M₄ 光束的夹角, 并以不同的角度旋转样品得到如图 3 的结构. 从图 3 中可以看出, 当旋转角度为 0° 时, 两次的结构均为光栅. 对于其他角度的旋转曝光, 由于第二次的周期小于第一次周期, 第二次曝光得到的光栅分布在第一次得到的光栅的顶部, 形成了周期为 1 μm 的结构, 而在光栅烧蚀去除的区域则几乎没有光栅分布. 这是由于烧蚀的深度一般是周期的一倍或者几倍, 第一次光栅的深度为 3—5 μm, 而第二次烧蚀的深度则只有约 1 μm, 光栅会在第一次光栅顶端的表面形成, 却无法在第一次形成光栅的底部形成, 实验的结果与理论一致.

测试加工制备的微纳结构的表面透过率, 可以看出, 将样品进行结构化处理后, 透过率由原片的 75% 增加到了 92%, 在 7—10 μm 实现了高的透过率. 理论上一般认为, 表面微结构小于激光的波长时, 相对于激光波长来说, 只是改变了表面的有效折射率, 纳秒激光干涉烧蚀得到的光栅在剖面上是一个类抛物线形的结构, 保证了表面的有效折射率从空气折射率渐变到材料折射率. 简单的用介质理论解释为, 在没有结构的情况下, 表面的折射率由空气折射率 1 直接变成衬底折射率 2.2, 而对于有表面亚波长微结构的情形, 表面的折射率则是从空气折射率 1 渐变为衬底材料的折射率 2.2, 而由菲涅耳公式可以观察到, 两种材料的折射率差值越小, 反

射越小. 更加精细的计算可以由严格的耦合波理论得到. 理论上, 光栅的周期与增透的带宽为

$$\Lambda \leq \frac{\lambda'}{n_1 + n_2} \quad (5)$$

而当结构的高度达到一定值时, 理论上会有 100% 的透过.

$$h \geq \frac{\lambda'}{4\sqrt{n_1 n_2}}, \quad (6)$$

其中, Λ 为光栅周期, λ' 为测试波长, h 为光栅高度, n_1 为空气的折射率, n_2 为衬底的折射率. 由 (5), (6) 式, 光栅周期满足条件即可使其透过率增加, 而其增透效果随着光栅的高度增加而增强. 叠加的纳米结构周期小于微米结构, 因此并不会对微米结构对光学的透过率产生影响, 还有一定的增强作用, 但是由于纳米结构的高度一般很难与微米结构的高度相比拟 (图 3 (f)), 因而对透过率的影响并不大, 还是微米结构在其中起主要作用, 但纳米结构可以有效提高表面的疏水性能.

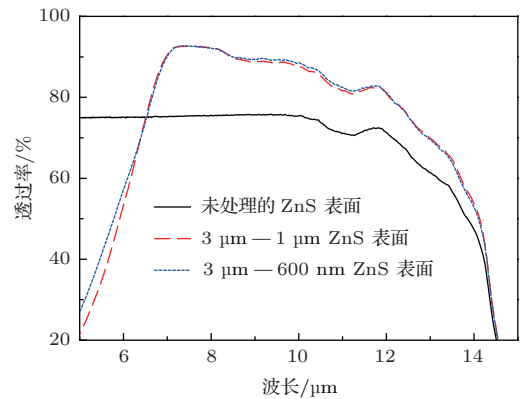


图 4 ZnS 抗反射表面的透射谱图

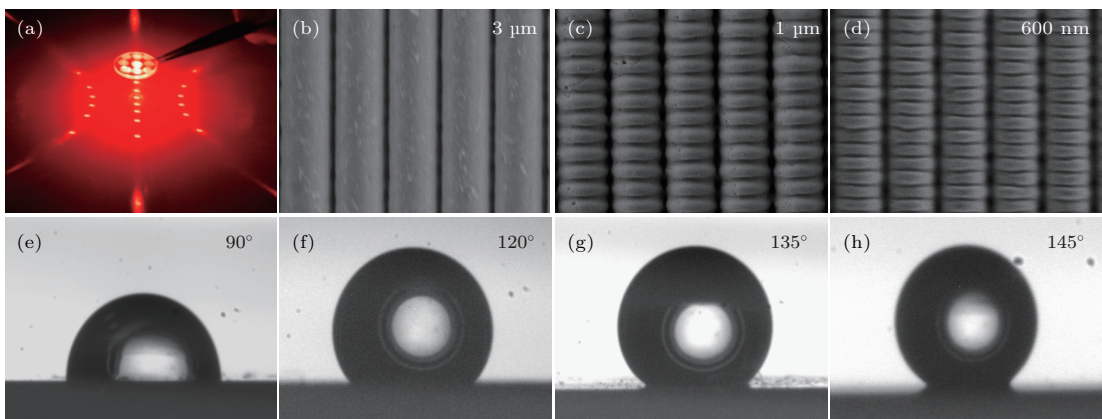


图 5 (a) 90° 干涉叠加的 ZnS 抗反射表面的激光衍射图; (b) 周期为 3 μm 的一维光栅扫描电镜图片; (c) 叠加周期为 1 μm 的二维光栅扫描电镜图片; (d) 叠加周期为 600 nm 的二维光栅扫描电镜图片; (e) ZnS 表面疏水角, (g), (h) 分别对应 (b), (c), (d) ZnS 微结构表面的疏水角

通过调整光路 M_3 , M_4 的距离可以调节叠加次级结构的周期, 图 5 (b), (c), (d) 依次为 $3\ \mu\text{m}$ 一维光栅结构, $3\ \mu\text{m}$ 光栅叠加 $1\ \mu\text{m}$ 光栅, $3\ \mu\text{m}$ 光栅叠加 $600\ \text{nm}$ 光栅的扫描电镜图片, 图 5 (a) 为叠加结构的激光衍射光斑图, 从光斑的规则性和衍射的效果可以看出干涉烧蚀结构具有良好的均一性. 分别对原片及上述结构进行疏水性测试, 其疏水角依次对应图 5 (e), (f), (g), (h). 可以看出, 疏水角随着叠加结构周期的减小而增大, 最大疏水角可达 145° . 实现了高透过率的疏水红外窗口的制备.

3 结 论

本研究利用纳秒激光双光束干涉无掩膜烧蚀、快速制备了 ZnS 微纳结构抗反射疏水表面, 制备过程在大气环境中进行, 加工过程简单, 可以实现大规模制作. 通过理论计算与实验分析, 阐述了烧蚀微纳结构的形成机理及增透作用, 制备的微纳结构周期、叠加角度均连续可调, 且使 ZnS 衬底的红外透过率由原来的 75% 增加到 92%, 且叠加的次级结构使表面的疏水性能提高, 疏水角最大可达 145° . 使其在光电子、太阳能、航空航天及红外制导等领域具有广泛的应用前景.

感谢吉林大学电子科学与工程学院孙洪波教授的讨论.

参考文献

- [1] Wang L, Xu B B, Chen Q D, Ma Z C, Zhang R, Liu Q X, Sun H B 2011 *Opt. Lett.* **36** 3305
- [2] Lai Y Y, Lan Y P, Lu T C 2013 *Light Sci. Appl.* **2** e76
- [3] Talghader J J, Gawarikar A S, Shea R P 2012 *Light Sci. Appl.* **1** e24
- [4] Chen S F, Shao M, Guo X, Qian Y, Shi N E, Xie L H, Yang Y, Huang W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 087801 (in Chinese)[陈淑芬, 邵茗, 郭旭, 钱妍, 石乃恩, 解令海, 杨洋, 黄维 2012 物理学报 **61** 087801]
- [5] Xu Q Y, Liu Z T, Li Y P, Wu Q, Zhang M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 014103 (in Chinese)[徐启远, 刘正堂, 李阳平, 武倩, 张淼 2011 物理学报 **60** 014103]
- [6] Zhao S, Xia H, Wu D, Lv C, Chen Q D, Ariga K, Liu L Q, Sun H B 2013 *Soft Matter* **9** 4236
- [7] Xu Y, Sun H B, Ye J Y, Matsuo S, Misawa H 2001 *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **18** 1084
- [8] Lepage D, Jimenez A, Beauvais J, Dubowski J J 2013 *Light Sci. Appl.* **2** e62
- [9] Wu D, Chen Q D, Xia H, Jiao J, Xu B B, Lin X F, Xu Y, Sun H B 2010 *Soft Matter* **6** 263
- [10] Sun H B, Suwa T, Takada K, Zaccaria R P, Kim M S, Lee K S, Kawata S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3708
- [11] Wu D, Wu S Z, Chen Q D, Zhang Y L, Yao J, Yao X, Niu L G, Wang J N, Jiang L, Sun H B 2011 *Adv. Mater.* **23** 545
- [12] Xiong P X, Jia X, Jia T Q, Deng L, Feng D H, Sun Z R, Xu Z Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 311 (in Chinese)[熊平新, 贾鑫, 贾天卿, 邓莉, 冯东海, 孙真荣, 徐至展 2010 物理学报 **59** 311]
- [13] Wang J N, Shao R Q, Zhang Y L, Guo L, Jiang H B, Lu D X, Sun H B 2012 *Chem. Asian J.* **7** 301
- [14] Guo L, Jiang H B, Shao R Q, Zhang Y L, Xie S Y, Wang J N, Li X B, Jiang F, Chen Q D, Zhang T, Sun H B 2012 *Carbon* **50** 1667
- [15] Jin Y, Feng J, Zhang X L, Bi Y G, Bai Y, Chen L, Lan T, Liu Y F, Chen Q D, Sun H B 2012 *Adv. Mater.* **24** 1187
- [16] Xiong W, Zhou Y S, He X N, Gao Y, Mahjouri-Samani M, Jiang L, Baldacchini T, Lu Y F 2012 *Light Sci. Appl.* **1** e6
- [17] Stavenga D G, Leertouwer H L, Wilts B D 2013 *Light Sci. Appl.* **2** e100
- [18] Wang L, Lü Z H, Lin X F, Chen Q D, Xu B B, Sun H B 2013 *J. Lightwave Technol.* **31** 276
- [19] Wu D, Wang J N, Wu S Z, Chen Q D, Zhao S, Zhang H, Sun H B, Jiang L, 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2927
- [20] Wu D, Wu S Z, Zhao S, Yao J, Wang J N, Chen Q D, Sun H B 2013 *Small* **9** 760
- [21] Abid M I, Wang L, Zhang X L, Xu Y 2012 *Chem. Res. Chinese U.* **29** 1006
- [22] Liu S S, Zhang H B, Zhou J, He J G, Yin H Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 106801
- [23] Ma Kai L H, Zhang H, Xu X L, Gong M G, Yang Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1942
- [24] Wu S Z, Wu D, Yao J, Chen Q D, Wang J N, Niu L G, Fang H H, Sun H B 2010 *Langmuir* **26** 12012
- [25] Wu D, Niu L G, Chen Q D, Wang R, Sun H B 2008 *Opt. Lett.* **33** 2913
- [26] Wu D, Chen Q D, Xu B B, Jiao J, Xu Y, Xia H, Sun H B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95**
- [27] Xu B B, Ma Z C, Wang H, Liu X Q, Zhang Y L, Zhang X L, Zhang R, Jiang H B, Sun H B 2011 *Electrophoresis* **32** 3378
- [28] Cheng X, Zhang J, Ding T, Wei Z, Li H, Wang Z 2013 *Light Sci. Appl.* **2** e80

Research on the fabrication and property of hydrophobic antireflective infrared window *

Zhang Ran¹⁾ Cao Xiao-Wen²⁾ Xu Wei-Wei³⁾
Haraguchi Masanobu³⁾ Gao Bing-Rong^{1)†}

1) (*State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*)

2) (*College of Mechanical Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China*)

3) (*Department of Optical Science and Technology, University of Tokushima, 7708506, Japan*)

(Received 14 October 2013; revised manuscript received 11 November 2013)

Abstract

We proposed a facile approach for rapid and maskless production of zinc sulfide microstructure used as antireflective and hydrophobic surface by direct laser interference ablation. This surface could improve the infrared transmittance from 75% to 92%; and the problem of bad film adhesion, corrosion resistance, and the thermal expansion mismatch in the antireflective coating membrane were solved. By this method a quick and simple fabrication, and a large-area production as well as the hydrophobic properties with a contact angle of 145° can be realized. Hence this approach can have future broad applications in areas of optoelectronics, solar energy, aerospace, and infrared guidance etc.

Keywords: laser interference, antireflective, hydrophobic

PACS: 42.50.Wk, 42.70.Km, 42.62.-b, 85.25.Pb

DOI: [10.7498/aps.63.054201](https://doi.org/10.7498/aps.63.054201)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21003060).

† Corresponding author. E-mail: brgao@jlu.edu.cn