

非匀质渐变折射率增透膜的制备方法

杨隽锋¹, 麦淳铭¹, 曾丽娜^{1,2,3*}, 李再金^{1,2,3}, 陈浩^{1,2}, 刘国军^{1,2,3}, 李林^{1,2,3}, 乔忠良^{1,2,3},
曲轶^{1,2,3}, 钟婷婷¹, 疏轶超¹, 徐东昕², 李联合³

¹海南师范大学物理与电子工程学院, 海南 海口

²海南师范大学海南省激光技术与光电功能材料重点实验室, 海南 海口

³海南师范大学半导体激光海南省国际联合研究中心, 海南 海口

收稿日期: 2023年10月7日; 录用日期: 2023年11月13日; 发布日期: 2023年11月21日

摘要

增透膜是指具有降低表面反射率、增加透过率特性的光学薄膜。随着太阳能、光学观测、新型光学系统等应用领域的发展, 对具有宽角度增透特性的薄膜的需求越来越迫切, 已经成为国内外光学领域的研究热点。本文介绍了非匀质渐变折射率增透膜倾斜沉积、干法刻蚀、湿法刻蚀制备方法和性能的最新进展, 并进行了分析与评价。讨论了非匀质渐变折射率增透膜的制备在研究中面临的挑战与可行的研究方向。

关键词

非匀质薄膜, 渐变折射率, 增透膜

Preparation Method of Non-Uniform Gradient Refractive Index Antireflective Films

Junfeng Yang¹, Chunming Mai¹, Lina Zeng^{1,2,3*}, Zaijin Li^{1,2,3}, Hao Chen^{1,2}, Guojun Liu^{1,2,3},
Lin Li^{1,2,3}, Zhongliang Qiao^{1,2,3}, Yi Qu^{1,2,3}, Tingting Zhong¹, Yichao Shu¹, Dongxin Xu², Lianhe Li³

¹College of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou Hainan

²Key Laboratory of Laser Technology and Optoelectronic Functional Materials of Hainan Province, Hainan Normal University, Haikou Hainan

³Hainan International Joint Research Centre for Semiconductor Lasers, Hainan Normal University, Haikou Hainan

Received: Oct. 7th, 2023; accepted: Nov. 13th, 2023; published: Nov. 21st, 2023

Abstract

The antireflective film refers to an optical thin film with the characteristics of reducing surface

*通讯作者。

文章引用: 杨隽锋, 麦淳铭, 曾丽娜, 李再金, 陈浩, 刘国军, 李林, 乔忠良, 曲轶, 钟婷婷, 疏轶超, 徐东昕, 李联合. 非匀质渐变折射率增透膜的制备方法[J]. 应用物理, 2023, 13(11): 465-475. DOI: 10.12677/app.2023.1311049

reflectivity and increasing transmittance. With the development of application fields such as solar energy, optical observation, and new optical systems, the demand for thin films with wide-angle antireflection properties is becoming increasingly urgent and has become a research hotspot in the optical field at home and abroad. This article introduces the latest progress in the preparation methods and properties of non-uniform gradient refractive index antireflective films by inclined deposition, dry etching, and wet etching, and analyzes and evaluates them. The challenges and feasible research directions faced in the preparation of non-uniform gradient refractive index antireflective films were discussed.

Keywords

Non-Uniform Thin Films, Gradient Refractive Index, Antireflective Films

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

减少光的反射和通过防反射涂层提高透射率对于光学的许多应用是至关重要的。光伏器件[1]、透镜[2]、光子晶体[3]和光电器件[4]等领域都涉及半导体材料介质的应用,需要利用透过材料表面的光。很多光学系统为了实现成像旋转[5]、光网络不同光路的叠加[6],激光腔的折叠[7] [8]等,其光轴设计上不得不考虑斜入射角设计指标。当光线斜入射时,存在两个偏振状态, P 和 S 偏振态,它们的透射,反射率现象截然不同,其等效折射率产生相位沿着波长位移也不同,这种产生偏振效应现象是一种常见的物理现象。在很多情况下,这种偏振效应现象通常是负面效应,将导致光学系统成像质量劣变问题。为实现光学系统的全向减反射,必须对偏振效应予以消除或最小化。近年来,提出了基于抗反射的纳米结构,即所谓的梯度折射率涂层,可作为一种改进方法,替代基于干涉的抗反射涂层。其作用是为从空气到垂直基底方向上的折射率提供一个梯度,可以有效地消除偏振光对菲涅尔反射系数的影响。界面折射率间隔越小,偏振光的存在对菲涅尔反射系数发生分离的影响越小,越有利于实现大角度减反射作用,从光学角度来看,梯度折射率薄膜可以在较大的角度和波长范围内显著抑制界面的反射和增加光传输[9],增强了全向抗反射性能。

多孔或亚波长阵列结构渐变折射率薄膜属于非匀质薄膜,制备方法包括倾斜沉积法、湿法刻蚀、干法刻蚀等,其基本原理是通过改变某种介质材料和空气的填充因子来实现折射率的梯度变化。

2. 倾斜沉积法

倾斜沉积法(OAD)是指通过改变膜层沉积的角度,改变薄膜的生长方向,如图 1 所示,由于表面扩散与阴影效应的作用[10] [11],溅射原子的表面迁移率有限,薄膜在阴影区域的生长受到阻碍,这反过来有助于调整薄膜的形貌,并且外加原子迁移率和阴影效应之间的竞争在柱状结构的演化中起着关键作用[12]。因此,可以通过控制沉积角度、基底与蒸发源的距离等参数控制薄膜生长的孔隙率和形貌[13],从而获得所需折射率的膜层。

在倾斜沉积过程中,早期形成的岛状结构与薄膜正向沉积的初始形貌是相同的,但是由于沉积角度的存在,会在“岛”后投射出一个阴影。当后续沉积的粒子在基底表面没有扩散时,沉积的膜料微粒保持着与蒸发方向相同的角度吸附在这些“岛”上[14],并且不会使“岛”融合,这与薄膜正向沉积的过程不同,随着沉积的进行,这些岛诱导形成倾斜和分离的纳米柱。蒸发粒子沉积方向与基板法线夹角为 α ,

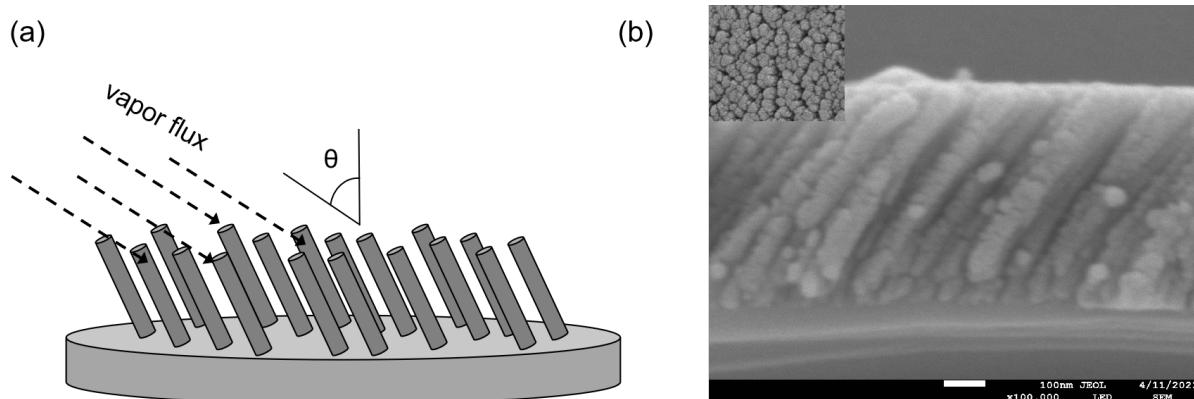


Figure 1. (a) Oblique angle deposition and shadow effect (b) Actual deposition morphology
图 1. (a) 倾斜沉积过程及阴影效应 (b) 实际沉积形态

形成的倾斜柱状结构在基板上与基板的夹角为 β ，这两个角并不相同， β 通常小于 α 的值[15] [16]。这两个角度的关系并不能被简单地总结为某种几何关系，从以往的经验来看，不同材料沉积后 α 与 β 角的关系也是不同的。沉积角度越大，纳米柱越贴近基板表面。除沉积角度外，倾斜沉积生长时的其他参数如温度、衬底类型、入射动能、蒸发源面积等也会影响这两个角度间的关系[17] [18] [19] [20]。沉积时的蒸发源面积对薄膜的微观结构影响机理是当蒸发源面积增加，沉积角度从点源时的一个值变为一个区间，这类似于气体粒子散射随机化，沉积粒子指向性将减弱，这会使阴影效应的影响减小，导致纳米柱倾斜角度减小，这一点在采用磁控溅射(MS)等需要使用靶材的沉积方法时需要特别注意，这涉及到蒸发粒子气相沉积方向的准直问题，可以通过改变源基距、增加狭缝等方法加以改进。为了得到更优结果，需要对倾斜沉积的时间、倾角、沉积速率等进行精确地控制[21]。双离子束溅射是制备倾斜沉积渐变折射率的首选工艺[22] [23]。

Sadaf Bashir Khan 等人[24]采用斜角沉积法，使用电子束蒸发镀膜机，在 BK7 基底上沉积 SiO_2 膜层，通过改变膜层纳米结构的形貌，改变薄膜折射率。制备参数中，沉积速率为 5 \AA/s ，真空室压力为 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ，基底(BK7)距膜料(SiO_2 99.9%) 10 cm，以 80° 的沉积角度沉积顶层膜，在靠近衬底的底层以 0° 的沉积角沉积了第二层，以此方法制备的双层薄膜在反射率小于 1% 的优选波长 500~900 nm 范围内保持了全向增透效果以及可调谐性，并且使基底进行不同速度地旋转，可以改变制备膜层的微观形貌。此种方法适用于多种基底，可以保持较好的一致性。电子束蒸发方法原本用于沉积大面积的匀质光学薄膜，在沉积过程中提供能量，增加沉积颗粒的迁移率，有助于沉积具有更高的致密性[25] [26]的薄膜，但在此实验中，薄膜纳米结构仍然可以保持 OAD 膜的一些典型特征，例如形态不对称(即，倾斜图案的出现)或优先取向的结晶结构，这表明，平均而言，薄膜沉积中离子诱导的粒子沉积方向不是随机的，而是优先沿着撞击离子的动量方向进行。相类似的，M. Gholizadeh 等人[27]使用斜角沉积(GLAD)技术通过物理气相沉积(PVD)分别在 0° 、 25° 、 70° 和 80° 的沉积角下制备单层氟化镁薄膜，不同的是实验中设置真空室压力为 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ，在 PVD 制备薄膜时，这是一个极高的真空度。沉积速率为 4 \AA/s ，基底与蒸发源之间的距离为 23 cm，随着沉积角的增加，生长薄膜的结晶度降低，随着沉积角从 0° 增加到 80° ，样品的折射率从 1.46 下降到 1.29。随着沉积角从 0° 增加到 80° ，试样的消光系数从 0.0027 增加到 0.0052，沉积角为 80° 的样品在 500~1100 nm 波长范围内的平均透射率为 98.79%，在 700~1100 nm 波长范围内的光透射率达到 99.7%，高于其他沉积角制备的样品。在更低的真空度下，沉积粒子间的相互碰撞减少，到达沉积基底表面时的扩散性降低，可以得到分离度更高，折射率更低的纳米结构层。

在红外波段的高折射率基底上，常规基于干涉的抗反射膜层反射率在 3%~4% 这一范围，这是由于基底本身的高折射率，以及沉积材料折射率与理论的最佳镀膜材料折射率无法完全一致造成的，OAD 技术提供

了更宽泛的镀膜材料折射率选择区间。Ashok K. Sood 等人[28]以不同倾斜沉积角度在硅晶片上生长了纳米结构硅层,通过控制沉积的倾斜角度,折射率可以调整到一个期望的值。当倾斜角为 40° 时,确定相应的纳米结构层折射率为 ~ 3.3 。同样,对于在 80° 倾斜角生长的纳米结构层,折射率为 ~ 1.7 。对于介于 40° 和 80° 之间的倾斜角度,折射率在这两个折射率值之间系统地变化。在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段,多层 AR(减反射)纳米结构硅片的平均测量反射率小于 1% ,而未涂层硅片在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 光谱波段内的平均测量反射率约为 30% 。如图 2 所示,在 GaSb 基底上沉积的 SiO_2 和 Si 纳米结构镀层在 30° 入射时,在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段的最大反射率小于 0.85% ,平均反射率降低至 0.5% 。Prachachet 等人[29]在载玻片和硅片衬底上采用电子束蒸发和掠角沉积(GLAD)制备了具有垂直排列、倾斜、螺旋和薄膜等不同形貌的 SiO_2 纳米结构薄膜。如图 3 所示,研究表明,由于从空气到纳米结构层折射率分布地转变改善了抗反射特性,因此与 SiO_2 薄膜和载玻片基板相比,在可见光波长范围内,宽入射角($-80^\circ\sim 80^\circ$)的透射测量有所增加。Cao 等人[30]通过 GLAD 技术制备了折射率 $1.15\sim 1.45$ 之间变化的多层 SiO_2 薄膜,这种 AR 镀层在 $400\sim 1800\ \text{nm}$ 波长范围内平均反射率小于 0.41% 。Saint-Andre 等人[31]对纳米结构 TiO_2 薄膜的厚度和孔隙率进行了数值优化。在砷化镓太阳能电池的模拟中,添加优化的 AR 镀层使非封装情况的预期短路电流(J_{sc})增加了 43.6% ,封装情况增加了 36.7% 。经过优化后的减反射膜系在优化区间平均反射率均能小于 1% ,性能优异,OAD 技术在红外光学窗口性能改进上具有良好的应用前景。

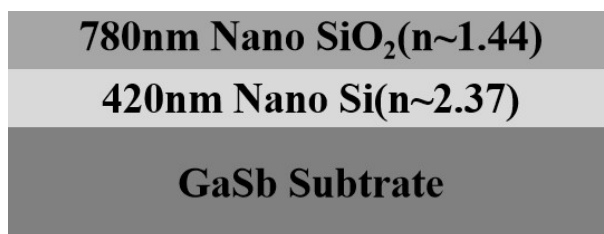


Figure 2. Schematic diagram of MWIR AR coating structure deposited on GaSb

图 2. 在 GaSb 上沉积的 MWIR AR 涂层结构示意图

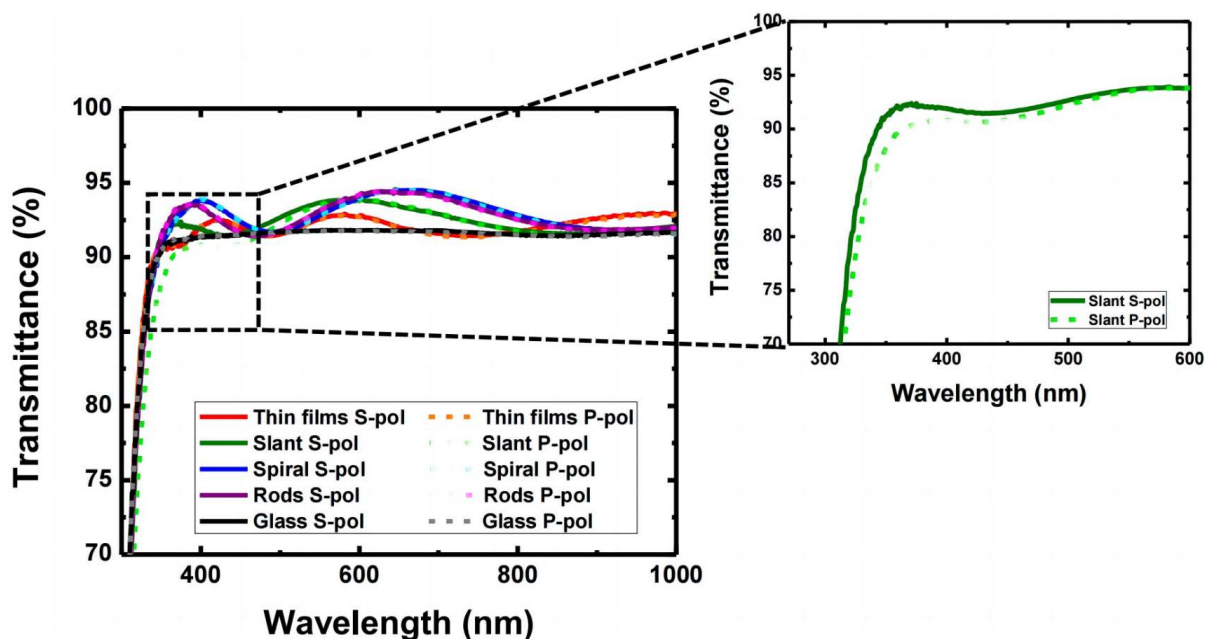


Figure 3. The transmittance spectra of silica nanostructures with different morphologies (300~1000 nm). The illustration illustrates the changes in light transmission of the tilted sample (S-wave, P-wave)

图 3. 具有不同形貌的二氧化硅纳米结构的透射率光谱(300~1000 nm)。插图说明了倾斜样品的光透射变化(S 波、P 波)

除全向增透外, 通过 OAD 技术控制单一材料可以得到不同折射率的特性, 对于 OAD 薄膜, 由于柱状结构阵列的生长以及它们之间的空隙, 其光学对称性是双轴的, 对薄膜沉积的厚度参数容差提高, 可以大大简化二维分束器的制备过程, 并提高紧凑性。Ordouie 等人[32]基于单材料双折射光子晶体结构, 设计并制备了一种超紧偏振分束器, 如图 4 所示, 利用 OAD 技术, 在熔融硅基底上交替沉积以获得双折射沉积层, 二氧化钛薄膜沉积角度分别为 0° 和 70° , 沉积方法为电子束 PVD, 使用 Woollam α -SE 椭偏仪测试薄膜折射率, 在 He-Ne 激光照射条件下, 常规沉积的二氧化钛薄膜折射率为 $n_1 = 2.15656$, 而 OAD 二氧化钛薄膜的 s 和 p 偏振的折射率分别为 $n_{2s} = 1.59585$ 和 $n_{2p} = 1.51913$, 由此可以通过 OAD 技术得到高、低折射率交替组成的镀层, 在总器件长度小于 $6 \mu\text{m}$ 时, 可以成功地分离了两种极化状态, 效率超过 92%。

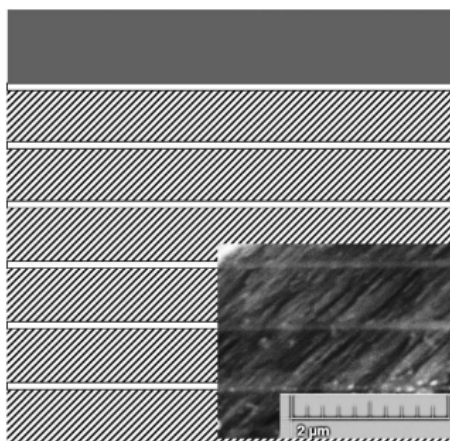


Figure 4. Schematic diagram and SEM image of alternating deposition of TiO_2 film

图 4. 交替沉积的二氧化钛薄膜示意图与 SEM 图像

OAD 技术现已较为成熟, 研究人员建立了热蒸发等过程中 OAD 薄膜的生长模型, 对其物理基础有着清晰的了解。沉积方法从最初的热蒸发, 拓展到磁控溅射、离子辅助、PECVD 等多中沉积技术。热蒸发沉积得到的 OAD 薄膜结果稳定, 微观结构可控制度高, 但为实现更长纳米柱、更厚膜层的生长, 需要降低沉积温度与沉积速率, 这必然限制了沉积制备镀层的效率。相比于最初的热蒸发沉积, MS 可以在更低的温度下沉积, 最低可以达到室温, 可以提高沉积效率, 但与传统 MS 沉积方法不同的是使用 OAD 技术进行 MS 沉积需要增加准直装置以控制沉积粒子以较为统一的沉积角度附着在基板上。热蒸发沉积与 MS 沉积都可以在真空中增设控制基板旋转角度的电机, 以这种较为简单的改进就可实现多种三维结构的制备。在使用有离子辅助的热蒸发沉积设备进行 OAD 镀层制备时需考虑离子束的能量, 这一辅助方式原本的目的是消去阴影效应的影响, 虽然可以用于提高沉积速度, 但是要格外注意临界点的探寻, 并且由于沉积过程中的随机变量过于复杂, 目前并没有较为完善的理论模型能够与实验结果进行对比。PECVD 技术的优点在于可以大面积、更为高效的制备 OAD 镀层, 但由于这一技术本身的限制, 无法制备复杂多变的三维结构。沉积工艺如磁控溅射法(MS) [33] [34]、离子辅助电子束沉积[35]、激光脉冲沉积[36]、等离子体增强化学气相沉积(PECVD) [37]等都各有优劣, 在实际的实验、科研、工业生产中, 需要结合用途、膜系结构、膜层与基板材料等进行选择。倾斜沉积的薄膜折射率与孔隙率相关, 使用离子辅助电子束沉积、磁控溅射等物理沉积手段, 在保证实验结果可重复性高的同时, 可用于制备宽带增透薄膜、光电器件和显示应用的梯度折射率轮廓薄膜。由于 OAD 制备的镀层其特有的光学特性, 在某些应用领域, 如中红外减

反膜,更优化的薄膜设计可以规避沉积技术复杂程度的提高。除简单的折射率变化外,镀层微结构间可能存在的振荡现象也使得镀层对相应波段光的吸收率得到提高,这也可以成为后续研究的方向之一。

3. 干法刻蚀

人们发现,蛾眼、蝉翼、蜻蜓翅膀的微观结构可降低眩光以避免捕食者的追踪[38][39],这种亚波长结构可以应用于增加光学设备的透光率,降低眩光的干扰。干法刻蚀相比于湿法刻蚀,可以更好的控制纳米结构的尺寸,近年来,由于各种新型掩膜方法的出现及电子束直写[40]技术的运用,干法刻蚀制备的亚波长渐变折射率增透膜的分辨率得以不断降低。电子束光刻[41]是一种使用电子束直接在聚合物掩膜的模板“抗蚀剂”层中直接绘制图案的方法。抗蚀剂的溶解度随暴露在电子束下的时间长短而变化,所以可以有选择性地去除。干涉光刻是基于激光束干涉在光刻胶中产生周期性图案,已被用于产生亚微米特征结构,这种方法已被证明可以在大面积上形成特定图案,使其可扩展到大规模应用[42]。如图 5、图 6 所示,MacLeod 等人采用干涉光刻和干刻蚀技术,在中红外到远红外波段都实现了优异的增透性能。

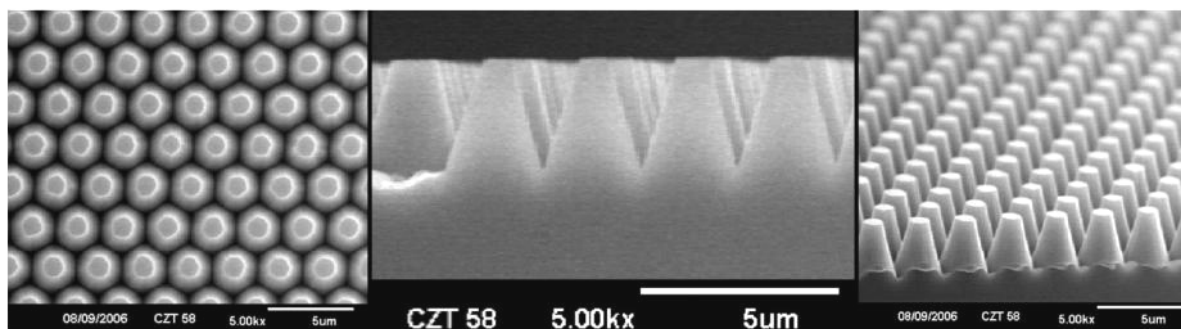


Figure 5. SEM images of dry etching

图 5. 干法刻蚀 SEM 图像

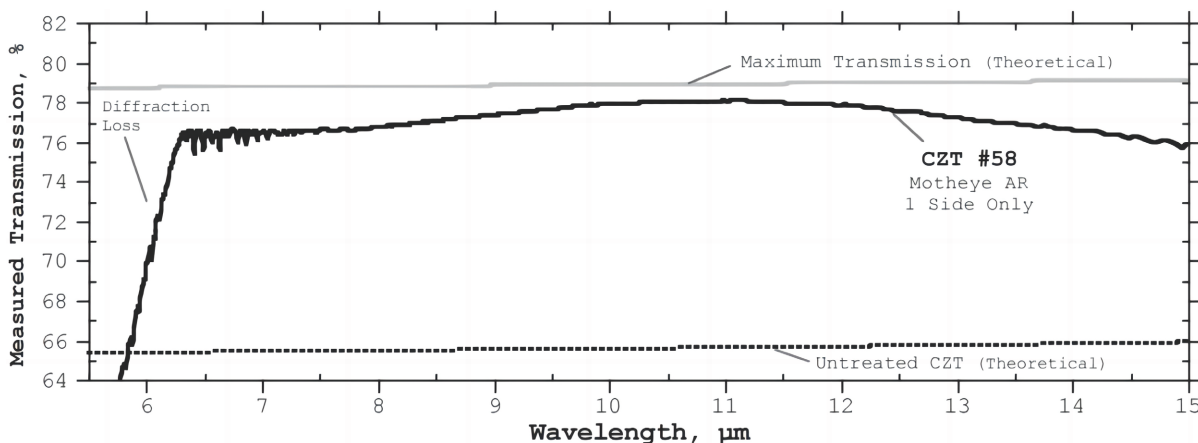


Figure 6. Test spectral images of dry etching antireflective textures on CZT substrates

图 6. CZT 基板上干法刻蚀增透纹理的测试光谱图像

Takao Okabe 等人[43]使用一种简单的氧离子束蚀刻工艺来制造聚酰亚胺(PI)蛾眼状纳米结构作为抗反射层,简化了工艺流程,无需制备掩膜这一步骤。制备流程如图 7 所示,曲面是一个覆盖有透明 PI 薄层的透镜。用离子束蚀刻涂层,直接在透镜表面形成蛾眼结构。PI 涂层的优点是可适用于任意形状的材料。在 300~700 nm 的波长范围内,蛾眼结构透镜的反射率低于非结构透镜,仅为 0.5%~1.0%。此种方法减少了单独制作步骤的数量,通过在平面和弯曲衬底上的单步蚀刻过程形成蛾眼结构,虽然纳米结构较为随机,无周

期性,但制作过程简单快速,成本低控制刻蚀时间等参数,仍可以稳定的在透镜表面得到抗反射层,更具有实际应用的价值。受蛾眼结构的启发,二维(2D)单层胶体晶体(MCCs)由于其周期排列和操作方便,已被广泛用作制备抗反射、周期性纳米结构阵列的掩模[44],该方法也称为纳米球光刻或胶体光刻。如图 8 所示,纳米结构阵列是以胶体球和未覆盖的衬底被蚀刻的形式产生的,纳米结构的周期性和高度可以分别由胶体球的大小和蚀刻时间来控制。Zhu 等人使用紧密堆积的二氧化硅单层作为掩模,通过反应离子刻蚀(RIE)工艺制备了 a-Si:H 纳米线和纳米锥阵列[45]。a-Si:H 纳米锥阵列的增强效果特别强,它通过逐渐降低有效折射率,在 a-Si:H 和空气之间提供了近乎完美的阻抗匹配。由于反射受到抑制,这些 a-Si:H 纳米结构在大范围的波长和入射角上具有大幅增强的吸收。为提高太阳能电池能量转换效率提供了一种很有前景的方法。

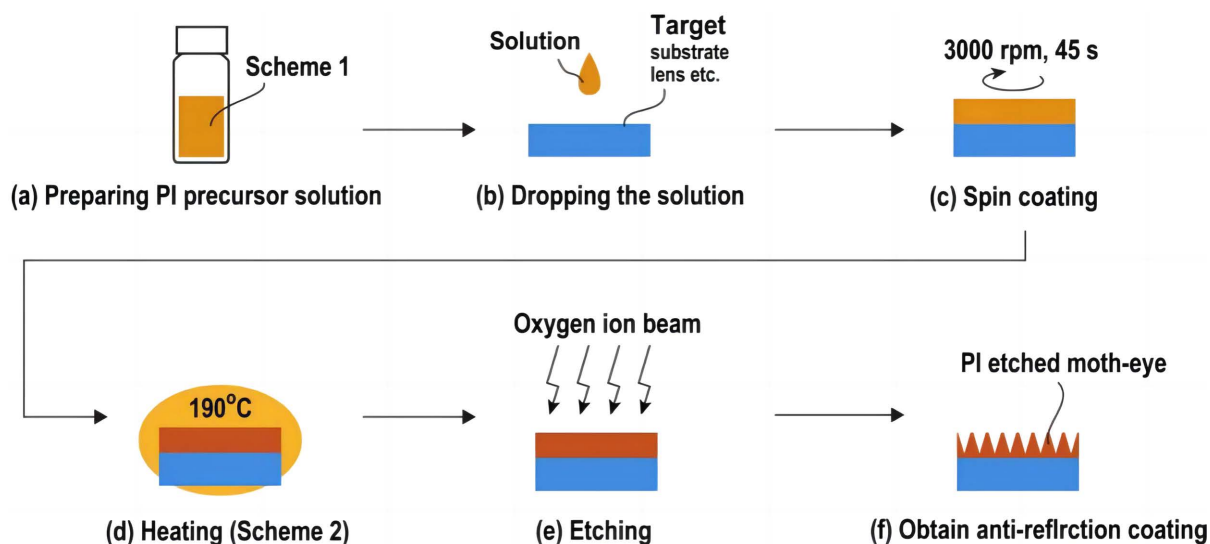


Figure 7. Production process of oxygen ion beam etching PI moth eye anti reflection coating

图 7. 氧离子束蚀刻 PI 蛾眼防反射涂层制作工艺

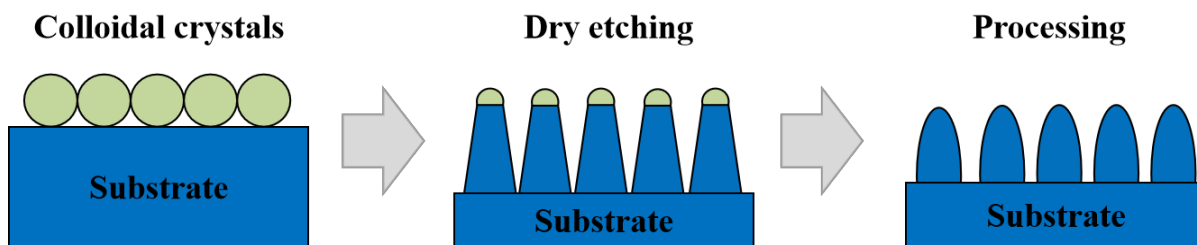


Figure 8. Nanosphere lithography based on monolayer colloidal crystals

图 8. 基于单层胶体晶体的纳米球光刻技术工艺示意图

干法刻蚀经过七十余年的发展,制备的纳米结构已经达到相当高的精度,如电子束直写技术精度可以达到 10 nm,但是成本十分昂贵,并且涂层的制备过于缓慢。大规模的制造方法的发展应与理论计算和结构设计,特别是对于理想的增透结构设计保持同步。其次,多数刻蚀得到的仿生蛾眼结构已被证实机械强度不足[46],在实际应用中,应更加关注亚波长仿生蛾眼结构的机械稳定性和耐磨性的研究。

4. 湿法刻蚀

湿法刻蚀常被用于亚波长结构渐变折射率增透膜,湿法刻蚀包括化学法与电化学法,电化学法的刻蚀速率要高于单纯的化学湿法刻蚀[47]。湿法刻蚀基本原理是利用化学试剂腐蚀材料表面,形成特定结构,常与掩膜法结合使用,如使用银沉积法与不同形状的掩膜,可以很容易地制备出具有特定直径、长度和

密度的硅纳米线阵列[48]。与干法刻蚀相比,湿法刻蚀方法相对简单和廉价,因为蚀刻过程只发生在反应溶液中,不需要特殊的设备。

用溶胶-凝胶法在光伏玻璃上制造的二氧化硅多孔薄膜折射率与刻蚀厚度相关且恒定,刻蚀后的光伏玻璃只有 400 nm 宽的窄波长波段实现了高透射率(95%) [49] [50],这只是太阳能电池理想波段宽度的一半。Liu 等人[51]提出了一种光伏玻璃的水刻蚀法,通过两步刻蚀制备了超宽带增透涂层,在实验中使用的光伏玻璃由无序的 SiO_2 网格组成, Na_2O 和 CaO 在网格中随机分布,刻蚀过程中,控制在光伏玻璃表面发生的反应,有选择性地去除 Na_2O 和 CaO ,从而在玻璃表面产生空隙。可以得到渐变折射率薄膜。Yan 等人[52]在此基础上进行改进,首先制备了形成聚合物掺杂的致密 SiO_2 涂层,并通过热处理去除聚合物,得到具有微孔结构的涂层。将涂有微孔涂层的玻璃基底浸没在含 0.00001 wt% HF 的 200 ml 水溶液中,需要被刻蚀的玻璃基底可以被 HF 溶液去除,由于刻蚀的孔径沿涂层厚度方向具有选择性,孔隙率在膜层垂直方向上,由顶层向下逐渐减小,孔隙尺寸逐渐减小,通过椭偏仪测试验证,得到渐变折射率层。所制备的涂层优化后在 350~1100 nm 波段平均透过率高于 98.0%。此种方法简单有效,并且由于制备的多孔薄膜具有优秀的浸润能力,经过刻蚀的光学窗口可能具有自清洁潜力,对于提高恶劣环境下的户外设备增透效率非常重要,是值得重点探究的应用方向。

广角增透薄膜对薄膜厚度精度的要求十分严格,在复杂的三维表面上应用更是具有挑战性,物理气相沉积(PVD)和等离子体刻蚀技术[53]、反应离子刻蚀[54]等技术的结合应用虽然可以有一定的改善,但是半球状透镜或圆顶存在无法被覆盖的情况。Kristin Pfeiffer 等人[55]通过将原子层沉积(ALD)制成的干涉多层涂层与对原子混合 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ALD 复合物进行湿化学蚀刻获得的低折射率纳米多孔 SiO_2 顶层相结合,实现了在 400 至 1100 nm 的宽光谱范围内,在 $0^\circ\sim 60^\circ$ 入射角下测量的双面涂层 B270 玻璃基板的平均残余反射率仅为 0.5%~5%。该复合型 ALD 在直径为 50 mm、高度为 25 mm 的强弯曲 B270 非球面透镜上显示出优异的 AR 性能。

湿法刻蚀在单层膜中即可实现镀膜材料折射率的渐变,但在增透膜的应用方向上,单层膜的折射率渐变无法满足宽波段增透的应用需求。从二十世纪四十年代[56]至今,现有研究从最初的制备方法改进,已拓展到与多种沉积方法结合的应用研究,刻蚀层可作为两种材料的过渡层,减小折射率突变,展宽增透膜的透过波段,提高刻蚀层的牢固度,或刻蚀特定亚波长结构的表层膜层,提高入射光在斜角入射时的透过率,减少如广角、鱼眼镜头的炫光与黑区。湿法刻蚀法得到的纳米结构通常尺寸不够精确,过于强烈的化学反应会腐蚀基底,并且造成杂质的累积,增大了成品清洗的难度,影响实验的可复现性,在薄膜的制备过程中,需要特别注意克服这一缺点,这也是限制湿法刻蚀渐变折射率薄膜拓展应用领域的瓶颈,合理地利用掩膜法可以有效提高湿法刻蚀的亚波长结构精度。

5. 总结

倾斜沉积法制备多孔薄膜同一种材料的倾斜沉积特性相对稳定,在确定折射率变化曲线后,可在变化范围内自由调整折射率,使其符合膜系设计需求。设备通用性强,使用电子束热蒸发设备也可满足制备需求,对现有设备进行简易地改进即可实现倾斜沉积制备渐变折射率薄膜,但存在沉积速率较低的问题,虽然可以通过提高蒸发功率提高沉积速率,但是需要考虑到随之带来沉积的单一膜层折射率变化等一系列连锁反应。湿法刻蚀虽然刻蚀的纳米结构不够精确,但可应用于多种形状的表面,干法刻蚀若想实现这一功能,需使用特定材料。干法刻蚀技术近年来不断改进,可以更精确地控制刻蚀纳米结构的深度(± 10 nm),但存在成本昂贵,薄膜沉积过于缓慢的问题。现有技术条件下,倾斜沉积法是更适合实验室制备、工业生产渐变折射率薄膜的方法。另外需要注意的是,折射率降低的同时,薄膜孔隙率也会增大,这时的薄膜机械强度减弱,光学性能较不稳定,这需要研究人员优化膜系结构的设计,设想可以依

据等效折射率法, 通过膜系的等效替代来避免出现这种情况, 匀质的等效薄膜可以作为衔接层, 改善两个渐变折射率膜系的稳定性。

基金项目

海南省研究生创新科研课题(Qhys2022-259); 海南省院士创新平台科研专项(YSPTZX202127); 省级(校级)大学生创新创业训练计划项目、海南师范大学大学生创新创业开放基金(榕树基金)资助(S202211658005X, hscy2022-5)。

参考文献

- [1] Wang, M., Gu, X., Ma, P., Zhang, W., Yu, D., Chang, P. and Li, D. (2017) Microstructured Superhydrophobic Anti-Reflection Films for Performance Improvement of Photovoltaic Devices. *Materials Research Bulletin*, **91**, 208-213. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.03.019>
- [2] Šmigaj, W., Gralak, B., Pierre, R. and Tayeb, G. (2009) Antireflection Gratings for a Photonic-Crystal Flat Lens. *Optics Letters*, **34**, 3532-3534. <https://doi.org/10.1364/OL.34.003532>
- [3] Kuang, P., Eyderman, S., Hsieh, M.L., Post, A., John, S. and Lin, S.Y. (2016) Achieving an Accurate Surface Profile of a Photonic Crystal for Near-Unity Solar Absorption in a Super Thin-Film Architecture. *ACS Nano*, **10**, 6116-6124. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b01875>
- [4] Syed, W.A., Rafiq, N., Ali, A., Din, R.U. and Shah, W.H. (2017) Multilayer AR Coatings of TiO₂/MgF₂ for Application in Optoelectronic Devices. *Optik*, **136**, 564-572.
- [5] Miyazaki, S., Komiyama, Y., Kawanomoto, S., Doi, Y., Furusawa, H., Hamana, T. and Yokota, H. (2018) Hyper Superprime-Cam: System Design and Verification of Image Quality. *Publications of the Astronomical Society of Japan*, **70**, S1. <https://doi.org/10.1093/pasj/psx063>
- [6] Liu, X., Chandrasekhar, S., Winzer, P.J., Chraplyvy, A.R., Tkach, R.W., Zhu, B. and DiGiovanni, D.J. (2012) Scrambled Coherent Superposition for Enhanced Optical Fiber Communication in the Nonlinear Transmission Regime. *Optics Express*, **20**, 19088-19095. <https://doi.org/10.1364/OE.20.019088>
- [7] Haddadi, S., Yacomotti, A.M., Sagnes, I., Raineri, F., Beaudoin, G., Le Gratiet, L. and Levenson, J.A. (2013) Photonic Crystal Coupled Cavities with Increased Beaming and Free Space Coupling Efficiency. *Applied Physics Letters*, **102**, Article ID: 011107. <https://doi.org/10.1063/1.4772955>
- [8] Scheller, M., Baker, C.W., Koch, S.W., Moloney, J.V. and Jones, R.J. (2017) High Power Dual-Wavelength VECSEL Based on a Multiple Folded Cavity. *IEEE Photonics Technology Letters*, **29**, 790-793. <https://doi.org/10.1109/LPT.2017.2685595>
- [9] Li, X., Gao, J., Xue, L. and Han, Y. (2010) Porous Polymer Films with Gradient-Refractive-Index Structure for Broadband and Omnidirectional Antireflection Coatings. *Advanced Functional Materials*, **20**, 259-265. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901052>
- [10] Poxson, D.J., Kuo, M.L., Mont, F.W., Kim, Y.S., Yan, X., Welsler, R.E. and Schubert, E.F. (2011) High-Performance Antireflection Coatings Utilizing Nanoporous Layers. *MRS Bulletin*, **36**, 434-438. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.110>
- [11] Chhajed, S., Poxson, D.J., Yan, X., Cho, J., Schubert, E.F., Welsler, R.E. and Kim, J.K. (2011) Nanostructured Multi-layer Tailored-Refractive-Index Antireflection Coating for Glass with Broadband and Omnidirectional Characteristics. *Applied Physics Express*, **4**, Article ID: 052503. <https://doi.org/10.1143/APEX.4.052503>
- [12] Sarkar, S., Pradhan, S.K. and Jeevitha, M. (2019) Factors Influencing the Nanostructure of Obliquely Deposited Thin Films. *Surface Engineering*, **35**, 227-233. <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1458490>
- [13] Lu, L., Zhang, F., Xu, Z., Zhao, S., Zhuo, Z., Song, D. and Wang, Y. (2010) Characteristics of ZnS Nanocolumn Arrays and Their Effect on the Light Outcoupling of OLEDs. *Physica B: Condensed Matter*, **405**, 3728-3731. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.05.075>
- [14] Zhu, H., Cao, W., Larsen, G.K., Toole, R. and Zhao, Y. (2012) Tilting Angle of Nanocolumnar Films Fabricated by Oblique Angle Deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **30**, Article ID: 030606. <https://doi.org/10.1116/1.4710999>
- [15] Alvarez, R., Lopez-Santos, C., Parra-Barranco, J., Rico, V., Barranco, A., Cotrino, J. and Palmero, A. (2014) Nanocolumnar Growth of Thin Films Deposited at Oblique Angles: Beyond the Tangent Rule. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **32**, Article ID: 041802. <https://doi.org/10.1116/1.4882877>
- [16] Álvarez Molina, R., García Valenzuela, A., García-Martín, J.M., Cotrino Bautista, J., Rodríguez González-Elipe, A.

- and Palmero Acebedo, A. (2019) Kinetic Energy-Induced Growth Regimes of Nanocolumnar Ti Thin Films Deposited by Evaporation and Magnetron Sputtering. *Nanotechnology*, **30**, Article ID: 475603. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab3cb2>
- [17] Siad, A., Besnard, A., Nouveau, C. and Jacquet, P. (2016) Critical Angles in DC Magnetron Glad Thin Films. *Vacuum*, **131**, 305-311. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.07.012>
- [18] Mes-adi, H., Saadouni, K. and Mazroui, M. (2021) Effect of Incident Angle on the Microstructure Proprieties of Cu Thin Film Deposited on Si (001) Substrate. *Thin Solid Films*, **721**, Article ID: 138553. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138553>
- [19] Zhao, Y., He, Y. and Brown, C. (2012) Composition Dependent Nanocolumn Tilting Angle during the Oblique Angle Co-Deposition. *Applied Physics Letters*, **100**, Article ID: 033106. <https://doi.org/10.1063/1.3676665>
- [20] Larson, S., Huang, W. and Zhao, Y. (2016) Combinatorial Fabrication of Composite Nanorods Using Oblique Angle Co-Deposition. *Nanotechnology*, **27**, Article ID: 365304. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/36/365304>
- [21] Guo, X., Quan, X., Li, Z., Li, Q., Zhang, B., Zhang, X. and Song, C. (2021) Broadband Anti-Reflection Coatings Fabricated by Precise Time-Controlled and Oblique-Angle Deposition Methods. *Coatings*, **11**, Article No. 492. <https://doi.org/10.3390/coatings11050492>
- [22] Lv, Q.P., Deng, S.W., Zhang, S.Q., Gong, F.Q. and Li, G. (2017) Fabrication of Broadband Antireflection Coatings Using Broadband Optical Monitoring Mixed with Time Monitoring. *Chinese Physics B*, **26**, Article ID: 057801. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/5/057801>
- [23] Sun, P., Hu, M., Zhang, F., Ji, Y.Q., Liu, H.S., Liu, D.D. and Leng, J. (2015) Effects of the Ion-Beam Voltage on the Properties of the Diamond-Like Carbon Thin Film Prepared by Ion-Beam Sputtering Deposition. *Chinese Physics B*, **24**, Article ID: 067803. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/6/067803>
- [24] Khan, S.B., Wu, H. and Zhang, Z. (2018) Omnidirectional SiO₂ AR Coatings. *Coatings*, **8**, Article No. 210. <https://doi.org/10.3390/coatings8060210>
- [25] Sarakinos, K., Alami, J. and Konstantinidis, S. (2010) High Power Pulsed Magnetron Sputtering: A Review on Scientific and Engineering State of the Art. *Surface and Coatings Technology*, **204**, 1661-1684. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.013>
- [26] Yi, K., Liu, D., Chen, X., Yang, J., Wei, D., Liu, Y. and Wei, D. (2021) Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Two-Dimensional Materials for Applications. *Accounts of Chemical Research*, **54**, 1011-1022. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00757>
- [27] Gholizadeh, M., Moghadam, R.Z., Mohammadi, A.A., Ehsani, M.H. and Dizaji, H.R. (2020) Design and Fabrication of MgF₂ Single-Layer Antireflection Coating by Glancing Angle Deposition. *Materials Research Innovations*, **24**, 442-446. <https://doi.org/10.1080/14328917.2020.1723991>
- [28] Sood, A.K., Zeller, J.W., Sood, A.W., Welsler, R.E., Ghuman, P., Babu, S. and Efstathiadis, H. (2021) Development of Nanostructured Antireflection Coating Technology for IR Band for Improved Detector Performance. *Sensors, Systems, and Next-Generation Satellites XXV*, **11858**, Article ID: 1185812. <https://doi.org/10.1117/12.2598994>
- [29] Prachachet, R., Samransuksamer, B., Horprathum, M., Eiamchai, P., Limwichean, S., Chananonawathorn, C. and Buranasiri, P. (2018) A Comparative Study on Omnidirectional Anti-Reflection SiO₂ Nanostructure Films Coating by Glancing Angle Deposition. *Oxide-Based Materials and Devices IX*, **10533**, 261-267. <https://doi.org/10.1117/12.2290056>
- [30] Feng, C., Zhang, W., Wang, J., Ma, H., Liu, S., Yi, K. and Shao, J. (2021) Broadband Antireflection Film by Glancing Angle Deposition. *Optical Materials*, **111**, Article ID: 110720. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110720>
- [31] Saint-André, S., Rodríguez, D., Perillo, P. and Barrera, M. (2021) TiO₂ Nanotubes Antireflection Coating Design for GaAs Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **230**, Article ID: 111201. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111201>
- [32] Ordouie, E., Alisafae, H. and Siahmakoun, A. (2018) Ultracompact Polarizing Beam Splitter Based on Single-Material Birefringent Photonic Crystal. *Optics Letters*, **43**, 4288-4291. <https://doi.org/10.1364/OL.43.004288>
- [33] Kelly, P.J. and Arnell, R.D. (2000) Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications. *Vacuum*, **56**, 159-172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
- [34] Alvarez, R., Garcia-Valenzuela, A., Lopez-Santos, C., Ferrer, F.J., Rico, V., Guillen, E. and Palmero, A. (2016) High-Rate Deposition of Stoichiometric Compounds by Reactive Magnetron Sputtering at Oblique Angles. *Plasma Processes and Polymers*, **13**, 960-964. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600019>
- [35] Sorge, J.B., Taschuk, M.T., Wakefield, N.G., Sit, J.C. and Brett, M.J. (2012) Metal Oxide Morphology in Argon-Assisted Glancing Angle Deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **30**, Article ID: 021507. <https://doi.org/10.1116/1.3687204>

- [36] Kumar, V., Singh, S.K., Sharma, H., Kumar, S., Banerjee, M.K. and Vij, A. (2019) Investigation of Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films of Different Thickness Grown by Pulsed Laser Deposition Method. *Physica B: Condensed Matter*, **552**, 221-226. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.10.004>
- [37] Martinu, L., Zabeida, O. and Klemberg-Sapieha, J.E. (2010) Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings. In: Martin, P.M., Ed., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier, Amsterdam, 392-465. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00009-0>
- [38] Gupta, A., Cheng, H.Y., Lin, K.H., Wu, C.T., Roy, P.K., Ghosh, S. and Chattopadhyay, S. (2019) Gold Coated Cicada Wings: Anti-Reflective Micro-Environment for Plasmonic Enhancement of Fluorescence from Upconversion Nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*, **102**, 569-577. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.080>
- [39] Siddique, R.H., Gomard, G. and Hölscher, H. (2015) The Role of Random Nanostructures for the Omnidirectional Anti-Reflection Properties of the Glasswing Butterfly. *Nature Communications*, **6**, Article No. 6909. <https://doi.org/10.1038/ncomms7909>
- [40] Yao, T.F., Wu, P.H., Wu, T.M., Cheng, C.W. and Yang, S.Y. (2011) Fabrication of Anti-Reflective Structures Using Hot Embossing with a Stainless Steel Template Irradiated by Femtosecond Laser. *Microelectronic Engineering*, **88**, 2908-2912. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.03.023>
- [41] Altissimo, M. (2010) E-Beam Lithography for Micro-/Nanofabrication. *Biomicrofluidics*, **4**, Article ID: 026503. <https://doi.org/10.1063/1.3437589>
- [42] Lu, C. and Lipson, R.H. (2010) Interference Lithography: A Powerful Tool for Fabricating Periodic Structures. *Laser & Photonics Reviews*, **4**, 568-580. <https://doi.org/10.1002/lpor.200810061>
- [43] Okabe, T., Yano, T., Yatagawa, K. and Taniguchi, J. (2021) Polyimide Moth-Eye Nanostructures Formed by Oxygen Ion Beam Etching for Anti-Reflection Layers. *Microelectronic Engineering*, **242**, Article ID: 111559. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2021.111559>
- [44] Li, Y., Zhang, J. and Yang, B. (2010) Antireflective Surfaces Based on Biomimetic Nanopillared Arrays. *Nano Today*, **5**, 117-127. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.03.001>
- [45] Zhu, J., Yu, Z., Burkhard, G.F., Hsu, C.M., Connor, S.T., Xu, Y. and Cui, Y. (2009) Optical Absorption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays. *Nano Letters*, **9**, 279-282. <https://doi.org/10.1021/nl802886y>
- [46] Leem, J.W., Guan, X.Y., Choi, M. and Yu, J.S. (2015) Broadband and Omnidirectional Highly-Transparent Coverglasses Coated with Biomimetic Moth-Eye Nanopatterned Polymer Films for Solar Photovoltaic System Applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **134**, 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.11.025>
- [47] Youtsey, C., Adesida, I. and Bulman, G. (1997) Highly Anisotropic Photoenhanced Wet Etching of n-Type GaN. *Applied Physics Letters*, **71**, 2151-2153. <https://doi.org/10.1063/1.119365>
- [48] Cai, J. and Qi, L. (2015) Recent Advances in Antireflective Surfaces Based on Nanostructure Arrays. *Materials Horizons*, **2**, 37-53. <https://doi.org/10.1039/C4MH00140K>
- [49] Beganskiene, A., Sakirzanovas, S., Kazadojev, I., Melninkaitis, A., Sirutkaitis, V. and Kareiva, A. (2007) Sol-Gel Derived Antireflective Coating with Controlled Thickness and Reflective Index. *Materials Science-Poland*, **25**, 817-824.
- [50] Prado, R., Beobide, G., Marcaide, A., Goikoetxea, J. and Aranzabe, A. (2010) Development of Multifunctional Sol-Gel Coatings: Anti-Reflection Coatings with Enhanced Self-Cleaning Capacity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94**, 1081-1088. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.02.031>
- [51] Liu, L.Q., Wang, X.L., Zhang, S.G., Zhang, G.Y., Dou, S.X. and Wang, G. (2012) Broadband and Omnidirectional, Nearly Zero Reflective Photovoltaic Glass. *Advanced Materials*, **24**, 6318-6322. <https://doi.org/10.1002/adma.201201740>
- [52] Yan, H., Liu, T., Yang, K., Huang, B., Zhou, G., Jiang, X. and Yan, L. (2020) Nanoscale Etching of Microporous Coatings for Broadband Antireflection Coatings. *Thin Solid Films*, **698**, Article ID: 137858. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137858>
- [53] Schulz, U. (2009) Wideband Antireflection Coatings by Combining Interference Multilayers with Structured Top Layers. *Optics Express*, **17**, 8704-8708. <https://doi.org/10.1364/OE.17.008704>
- [54] Bruynooghe, S., Schulze, M., Helgert, M., Challier, M., Tordova, D., Sundermann, M. and Kley, E.B. (2016) Broadband and Wide-Angle Hybrid Antireflection Coatings Prepared by Combining Interference Multilayers with Subwavelength Structures. *Journal of Nanophotonics*, **10**, Article ID: 033002. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.10.033002>
- [55] Pfeiffer, K., Ghazaryan, L., Schulz, U. and Szeghalmi, A. (2019) Wide-Angle Broadband Antireflection Coatings Prepared by Atomic Layer Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 21887-21894. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03125>
- [56] Jones, F.L. and Homer, H.J. (1941) Chemical Methods for Increasing the Transparency of Glass Surfaces. *JOSA*, **31**, 34-37. <https://doi.org/10.1364/JOSA.31.000034>