

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.10.009

纳米压印法制作亚波长结构 PI 减反射膜

田 丽¹,毛志强¹,吴 敏²,王 蔚¹

(1.哈尔滨工业大学 航天学院,哈尔滨 150001;2.上海空间电源研究所,上海 200245)

摘 要:为提高柔性基底太阳能电池光电转化效率,减少表面反射损失,用 Tracepro 光学仿真软件模拟设计亚波长结构减反射膜尺寸参数,仿真结果表明亚波长结构薄膜在纳米柱高度 72 nm,占空比为 0.5,光栅周期在 300~440 nm 处,光通量增强效果最佳.采用纳米压印技术,以多孔结构阳极氧化铝为模板,制作聚酰亚胺基底减反射膜.采用扫描电子显微镜和紫外-可见分光光度计研究了阳极氧化技术所制作的 Al₂O₃模板及其纳米压印技术等工艺参数对 PI 薄膜透过率的影响.测试结果表明,在 0.3 mol/L 草酸溶液中,70 V 恒压模式连续反应 1 h 条件下制备 AAO 模板,在 280 ℃,800 kg 压力条件下,热压印时间为 10 min 所得 PI 膜.在 AM1.5 大气质量条件下,UV-VIS 透射光谱从 440~1 000 nm 区域,所制作的薄膜较原始 PI 膜的透过率提高 2%~5%.

关键词:亚波长结构;减反射膜;纳米压印;聚酰亚胺;阳极氧化

中图分类号: TB43 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2016)10-0066-05

Sub-wavelength structure Polyimide anti-reflection film with the technique of nano-imprint lithography (NIL)

TIAN Li¹, MAO Zhiqiang¹, WU Min², WANG Wei¹

(1.School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2.Shanghai Solar Energy Research Center, Shanghai 200245, China)

Abstract: In this paper, a set of dimension parameters of the sub-wavelength structural anti-reflection film are designed to improve the photoelectric conversion efficiency of flexible substrate solar cell and reduce the surface reflection losses. The designed parameters are simulated in TracePro optical simulation software. The simulation results show that the flux enhancement effect is optimum when the Nano-column height is 72 nm, the duty ratio is 0.5 and the grating period at 300–440 nm for the sub-wavelength structural film. Using Nano-imprinting technology, a polyimide membrane anti-reflection is fabricated based on the template of a vesicular structural anodic aluminum oxide (AAO). The influence of the technological parameters, which is of the fabricated AAO template and its Nano-imprinting technology, on the polyimide (PI) transmittance of the films is tested by scanning electron microscope and ultraviolet-visible light detector. In experiments, we fabricate the AAO template in 0.3 mol/L oxalic acid solution consecutively reacting for 1 h in 70 V constant voltage mode. The PI film is obtained with the insulation being 10 min at 280 ℃ and 800 kg pressure. The test results show that when the transmission spectrum is from 440 nm to 1 000 nm in air mass 1.5 (AM1.5) atmosphere, the transmittance of the film is increased by 2%~5% than the primitive PI film.

Keywords: sub-wavelength structure; antireflection films; nano imprint lithography (NIL); polyimide (PI); anodic oxidation

太阳能电池作为一种高效率、长寿命、高可靠性的空间能源,在太空中要应对恶劣环境(真空中高能射线的辐照)、经受-185~150 ℃的高低温急变冲击等.现以单晶硅为主的太阳能电池阵列,质量大,质脆等性质严重地限制了其在未来空间技术领域中

的应用.柔性基底复合薄膜太阳电池凭借其耗材少、成本低、可卷曲(柔性)、质量比功率高、轻便等特点成为当前太阳电池研究领域的热点^[1-2].而聚酰亚胺(polyimide,PI)材料可长期工作在-269~280 ℃的环境中,其绝缘性能优异,阻燃性能好;具有很强的抗紫外线、抗辐射能力,在航天航空、空间太阳能电池等技术领域中发挥了重要的作用.

照射到太阳电池表面的光不能充分被吸收,而是很大一部分被反射掉,影响电池效率^[3-4].目前光

收稿日期: 2015-07-07

基金项目: 中国航天科技集团公司航天科技创新基金(2014-YF-0420)

作者简介: 田 丽(1973—),女,博士,副教授

通信作者: 田 丽, tianli@hit.edu.cn

学减反射方法主要由镀膜技术 (anti-reflection coating, ARC) 和亚波长结构 (subwavelength structure, SWS) 制备技术两种方式^[4-5]。两种技术的机理都是利用渐变折射率的概念, 避免界面处因折射率差异过大而形成高反射效应, 但多层膜技术存在黏着性较差、热匹配性不佳及多层膜叠加稳定性等问题。亚波长结构减反射膜的特征尺寸小于波长, 其反射率、透射率、偏振特性和光谱特性等都显示出与常规衍射光学元件截然不同的特征, 具有优良的抗反射特性、较高的透射率、较低的折射率等优点。2011 年, 孙志娟等^[6]利用自组装法制备中空二氧化硅纳米粒子亚波长结构减反射薄膜进行了优化处理。Rahman 等^[7]于 2015 年成功制备出在 10~70 nm 可精确调整的自组装纳米阵列减反射膜, 应用在硅太阳能电池上, 短路电流密度达到 39.1 mA/cm², 非常接近理论极限。

本文以制备柔性基底太阳能电池减反射薄膜制备为目的, 选用聚酰亚胺为基底材料, 以所制作的阳极氧化铝多孔结构为模板, 采用纳米压印技术, 制备出具有亚波长纳米杆阵列的陷光结构薄膜, 为聚酰亚胺基底材料在空间太阳能电池领域应用方面奠定技术基础。

1 亚波长结构减反射膜模型结构

抗反射微结构是利用光的衍射和干涉现象, 进行相干光波叠加, 实现反射光和透过光强度的重新分配, 进而实现表面反射光强度的降低。当光线从折射率为 n_0 的介质入射到折射率为 n_2 的另一种介质时, 在两种介质的界面上就会产生光的反射。入射到薄膜表面的光, 因其反射而分成两个分量, 当两者相位差为 π 时, 合振幅就是两个振幅之差, 称为两光束的相消干涉。减反射作用就是利用光的干涉效应来实现的。当膜层的光学厚度为某一波长的 1/4 时, 两个矢量的方向完全相反, 合矢量的模最小。

本文设计的带有亚波长纳米阵列结构的减反射结构如图 1 所示: 此结构上层膜为亚波长结构聚酰亚胺薄膜 (PI 膜), 折射率 $n_1 = 1.86$; 下部分为硅衬底, 折射率 $n_2 = 3.5$, 空气介质折射率 $n_0 = 1.0$ 。入射光线通过 PI 膜进入到硅衬底中有两种路径, 光线 1 通过 PI 薄膜柱结构进入衬底, 光线 2 透过空气介质直接进入衬底。设定纳米光栅周期、纳米柱直径及纳米柱高度分别用 a 、 b 、 h 来表示, 衍射角用 θ 表示, 定义占空比 $f = b/a$ 。

利用干涉原理来确定纳米阵列结构的高度 h , 当一束光入射到太阳能电池表面时, 在纳米柱阵列结构表面上反射的光与在硅表面反射的光要达到干

涉相消以减少入射光的反射, 即当光程差达到 $2hn_1 = (2k+1)\lambda/2$ 时, 减反射效果最佳。在 Am1.5 条件的太阳能光谱中, 能量最高的波长 λ 为 532 nm, 当 $k=0$ 时, 求得 PI 膜纳米柱阵列高度 $h = 72$ nm 表面的减反射特性最好。

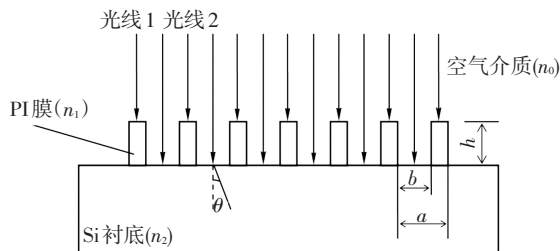


图 1 亚波长结构 PI 减反膜结构模型示意

Fig.1 Schematic diagram of the structure model of PI anti-reflection film in sub wavelength structure

利用衍射原理来确定光栅周期 a , 利用亚波长纳米光栅衍射原理简化的认为入射光在纳米光栅阵列中不会发生衍射的现象。当垂直入射的光波沿着光线 2 路径入射硅片表面, 此时衍射造成的光程差是 $n_2 a \sin \theta$ 。只针对第 1 级的衍射效果来说, 要想得到衍射的极大值, 就必须使得 $n_2 a \sin \theta = \lambda$ 。取衍射角的最大值为 90° , 同时硅在禁带处的波长为 1 100 nm, 计算可得光栅周期为 314 nm。其他情况下, 衍射角都将小于 90° , 故 PI 膜纳米光栅的周期值应比 314 nm 大。

1.1 仿真模型的建立

Tracepro 软件作为第 1 代利用 ACIS solid modeling keme 作为基础的光学仿真软件, 被研究者广泛应用在各种光学领域分析中。针对具有亚波长结构减反射薄膜特征, 建立体系模型如图 2 所示, 模型上方为自定义的黑体辐射光源, 下方为带有纳米阵列光栅减反射膜的硅太阳能电池, 在太阳能电池中黑色截面 (距离硅片上表面 0.2 μm) 为求解观察面。

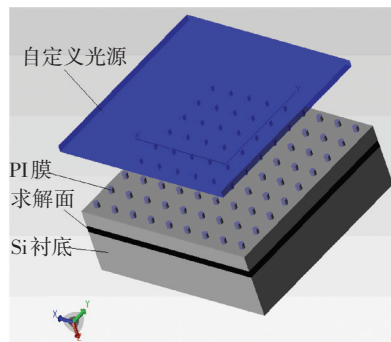


图 2 仿真模型示意

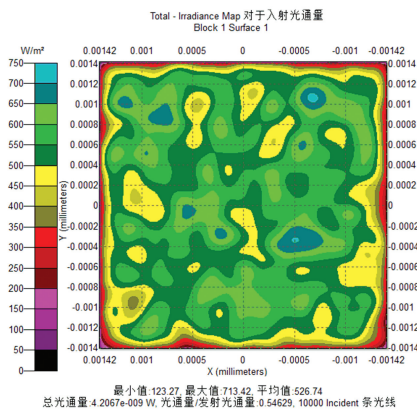
Fig.2 Sketch of simulation model

1.2 结果与分析

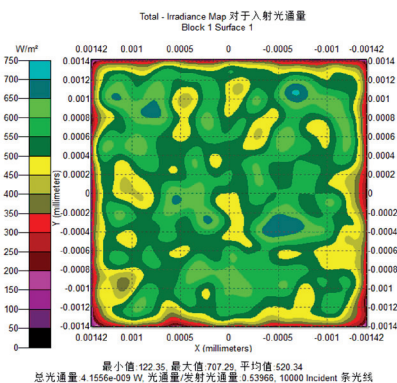
1.2.1 纳米光栅周期对入射光吸收影响

利用控制变量法, 保持纳米阵列光栅的高度及占空比不变, 令光栅周期从 225~475 nm 以 5 nm 为

间距变化.设 φ 为光通量差,其中设 φ_1 为存在表面纳米光栅阵列时,硅片表面与观测面的光通量之差; φ_2 为不存在表面纳米光栅阵列时,表面与观测面的光通量之差.整体的相对增强比率 γ ,设 $\gamma = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_2}$,通过比较 γ 值,可以获得最佳的纳米阵列光栅周期值.图 3(a)、(b) 分别为在某一波段光照射时,有无纳米阵列光栅观测面的光通量情况.



(a) 亚波长结构光通量分布



(b) 无亚波长结构光通量分布

图 3 光通量分布

Fig.3 Luminous flux distribution

在这里取纳米光栅高度为理论上的最佳值 72 nm, 占空比 0.5. 通过观察 γ 值来确定最佳的纳米阵列光栅周期的值, 仿真结果如图 4 所示.

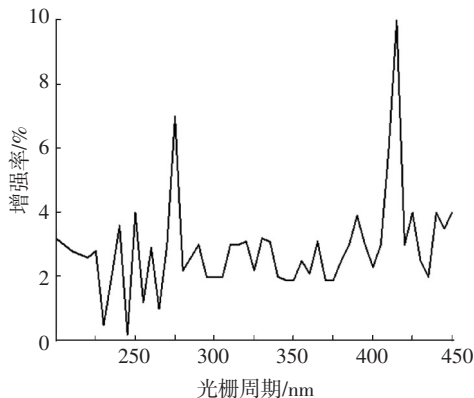


图 4 不同光栅周期下光通量增强比率

Fig.4 The flux enhancement ratio under different grating periods

纳米阵列光栅周期在 300~440 nm 处可以获得较为理想的入射增强效果, 440 nm 处效果最好, 300 nm 光栅周期相对增强效果较好.

1.2.2 占空比对入射光吸收的影响

研究占空比对入射光吸收的影响时, 其余值设定为理论最佳值, 仿真结果如图 5 所示.

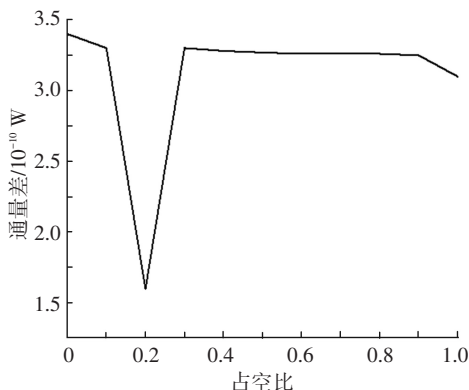


图 5 不同占空比下的通量差

Fig.5 Luminous flux difference under different duty cycle

由图 5 可知, 占空比为 0.20 时, 光通量差最小; 而占空比为 0.25~0.90 时, 仿真结果表明, 光通量差别在 3.25×10^{-10} W 左右, 整体的性能差距不大, 但是考虑到衍射的效率应与整个纳米阵列光栅周期的 Fourier 分量存在着比例关系, 所以占空比应该选择 0.50.

2 纳米压印技术制备 PI 减反射膜

纳米压印技术从 1995 年提出到现在已 15 年时间, 作为一种高分辨率、高产出率、低成本的纳米结构图形的复制技术, 已经受到世界上各个科技与工业发达国家的极大重视^[7-8]. 纳米压印技术是利用含有纳米图形的模板以机械力(高温高压)压在软化的有机聚合物层上, 等比例压印复制纳米图案. 整个过程包括模板制备、压印和图形转移 3 个过程. 本文的减反射薄膜制备工艺过程根据 NIL 技术原理, 首先制备亚波长结构阳极氧化铝模板. 纳米图形的模板可以用其他微纳米加工技术制作, 其加工分辨力只与模板图案的尺寸有关, 不受光学衍射极限等限制.

2.1 阳极氧化铝模板制备

阳极氧化铝模板凭借其独特的微观纳米多孔阵列结构、高硬度以及优异的尺寸可控性, 被广泛的应用在生物传感器、太阳能电池减反射膜等各个领域. 根据氧化的条件不同, 可以制备得到阻挡型氧化铝膜和多孔型的氧化铝膜. 其中多孔阳极氧化铝具有孔径均匀、孔大小以及深宽比可调等优点, 是制备纳米材料的最佳模板选择. 制备阳极氧化铝纳米多孔结构模板的装置示意图以及工艺流程图如图 6 所示.

清洗干净的铝片 400 °C 进行 2 h 退火等预处理

工序作为阳极,使用惰性石墨作为阴极,3 ℃ 恒温冰浴, 0.3 mol/L 草酸溶液,70 V 恒压模式下连续反应 1 h 后,将一次氧化后的铝片用去离子水冲洗干净,置入 6%的磷酸和 1.8%铬酸混合溶液反应 7 h 左右以去除氧化层.采用相同的参数进行二次氧化反应,即可得到规则有序的纳米多孔阵列模板.利用扫描电子显微镜(TESCAN VEGA3 SBH,泰思肯贸易(上海)有限公司)观察其表面的形貌,如图 7 所示.

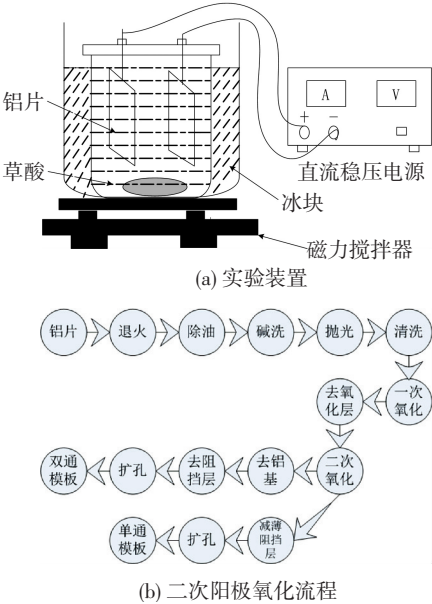


图 6 实验装置及工艺流程示意

Fig.6 Diagram of experimental device and process flow

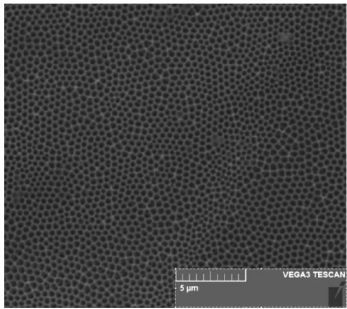


图 7 二次阳极氧化后铝片表面形貌

Fig.7 Surface morphology of aluminum sheet after two anodic oxidation

2.2 纳米压印 PI 薄膜

NIL 的基本思想是通过模板,将图形转移到相应的衬底上,转移的媒介通常是一层很薄的聚合物膜,通过热压或者辐照等方法使其结构硬化从而保留下转移的图形^[9-12] 本文选择聚酰亚胺薄膜即作为图形转移的热塑性材料,也作为衬底材料,直接在其表面压印图案,整个流程图如图 8(a) 所示.

聚酰亚胺薄膜的玻璃化温度为 280 ℃,首先在 0 压力的时候,升高热压机的温度到 280 ℃ 使薄膜玻璃化,然后加压至 800 kg,热压保温 10 min 后,让其自然冷却至室温,得到形貌较好的带有纳米阵列光栅结

构的聚酰亚胺薄膜如图 8(b) 所示,可以看出整个纳米柱阵列高度有序,密度较高,并且柱径相对均匀.

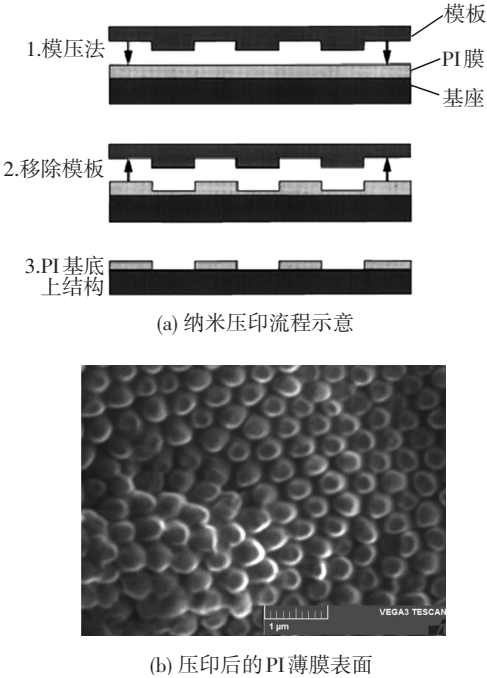


图 8 热压印流程示意及聚酰亚胺薄膜表面形貌

Fig.8 The process of hot embossing and the surface morphology of polyimide film

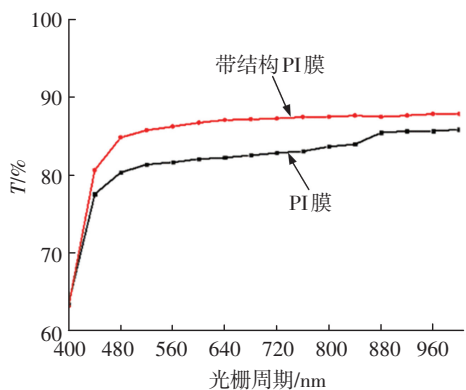
2.3 不同高度模板对透射率的影响

为研究不同高度纳米阵列模板对入射光透射率的影响,本文采用控制变量法,选取 3 组对比实验来比较纳米阵列的高度对减反射膜透射率的影响.众所周知,在二次阳极氧化法制备阳极氧化铝模板的实验过程中,第 1 次阳极氧化会在铝片表面形成坑状结构,而第 2 次阳极氧化,将会在坑状结构处形成规则的纳米孔柱状结构,且氧化时间的长短决定着纳米孔阵列的高度.故在保证其余实验条件参数相同的情况下,只改变第 2 次的阳极氧化时间,分别为 1、2、3 h,得到 3 组高度不同的纳米阵列模板,进行热压印制备带有纳米阵列结构的减反射膜.

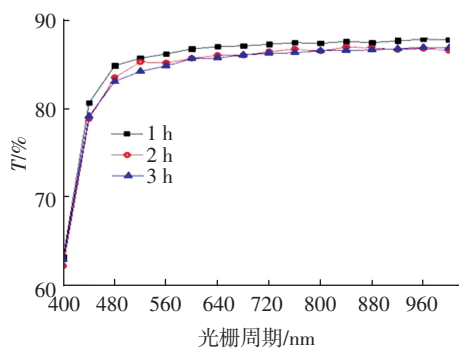
对于亚波长纳米杆结构聚酰亚胺薄膜减反射性能测试采用光透过率实验进行,使用 755B 型紫外/可见/近红外分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)测试薄膜的透射光谱.将纳米压印技术所制备的具有亚波长结构减反射 PI 薄膜与原始 PI 薄膜进行透光率测试实验,大气质量为 AM1.5 条件下,测试结果如图 9(a) 所示.在太阳电池可利用波段(400~1 000 nm),具有亚波长结构的减反射 PI 薄膜较原始无结构的 PI 薄膜在整个透射光谱方位内,透过率在不同的波段分别提高 2%~5%,减反增透效果显著.

图 9(b) 所示为不同阳极氧化时间所制备的阳极氧化铝模板,利用 NIL 技术在相同的工艺参数条件下进行 PI 减反射薄膜制备,然后在 AM1.5 大气

条件下进行透过率参数测试.由图 9(b)所示,随着二次阳极氧化时间的增长,压印制作的亚波长纳米柱结构高度不同,而且在 440~1 000 nm 波段的入射光谱透过率也不相同.由二次阳极氧化时间为 1 h 的模板压印所制作的 PI 减反射薄膜透过率整体优于氧化时间为 2,3 h 氧化铝模板所压印的 PI 减反射薄膜的透过率.分析其原因主要是:随着纳米阵列高度的增加,对入射光的散射与遮蔽作用增强,其整体的干涉效果减弱,所以造成减反射效果降低.兼顾透过率效果与工艺时间成本,将二次阳极氧化时间优化为 1 h,所制作的 AAO 模板压印制作的 PI 减反射薄膜的减反效果最佳.



(a) 聚酰亚胺薄膜与压印后的薄膜透光率对比



(b) 高度不同的纳米阵列减反射膜透光率

图 9 PI 膜 UV-Vis 透过率测试

Fig.9 UV-Vis transmittance test of PI film

3 结 论

1) 本文从理论的角度分析和设计优化了用于太阳能电池表面的纳米杆阵列 PI 减反射膜,利用 Tracepro 光学仿真软件,确定阳极氧化铝多孔纳米阵列光栅的结构尺寸.通过透光率试验测试结果,选取在 0.3 mol/L 草酸溶液中,采用 70 V 恒压模式连续反应 1 h 条件下制备 AAO 模板.采用此模板,利用纳米热压印方法,在 280 ℃、800 kg 压力条件下,保温 10 min,将纳米多孔阵列结构转移到聚酰亚胺薄膜表面.

2) 通过 UV-VIS 测试实验,带有纳米阵列结构的聚酰亚胺薄膜透光率比原始聚酰亚胺薄膜透光率

在可见到红外范围内分别提升 2%~5%.

3) 通过纳米压印加工技术,在塑性基底聚酰亚胺材料上实现亚波长减反射结构,对于聚酰亚胺柔性基底空间太阳电池领域应用开展前期基础工艺研究,相较于传统的单层或多层减反射薄膜,亚波长减反结构更有研究价值和应用前景.

参考文献

- [1] 张剑锋,郭云,杨生胜. 柔性基底太阳能电池在近空间飞行器上的应用[J]. 真空与低温, 2011(S2): 289-291.
- [2] YOU J, DOU L, YOSHIMURA K, et al. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency [J]. Nature Communications, 2013(4): 1446. DOI: 10.1038/ncomms2411.
- [3] WEDEMEYER H, MICHELS J, CHMIELOWSKI R, et al. Nanocrystalline solar cells with an antimony sulfide solid absorber by atomic layer deposition[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(1): 67-71. DOI: 10.1039/C2EE23205G.
- [4] CHEN Xi, JIA Baohua, SAHA J K, et al. Broadband enhancement in thin-film amorphous silicon solar cells enabled by nucleated silver nanoparticles[J]. Nano Letters, 2012, 12(5): 2187-2192. DOI: 10.1021/nl203463z.
- [5] FU Xiuhua, PAN Yonggang, WANG Fei, et al. Research of multi-band laser high reflection mirror [C]//Proceedings of the 7th International Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technologies: Advanced Optical Manufacturing Technologies. [S.l.]: SPIE, 2014: 92812H-92812H-7. DOI: 10.1117/12.2068781.
- [6] 孙志娟,陈雪莲,蒋春跃. 自组合法制备中空二氧化硅纳米粒子减反射薄膜[J]. 无机材料学报, 2014, 29(9): 947-955. DOI: 10.15541/jim20130632.
- [7] RAHMAN A, ASHRAF A, XIN Huolin, et al. Sub-50-nm self-assembled nanotextures for enhanced broadband antireflection in silicon solar cells[J]. Nature Communications, 2015(6): 5963(1-6). DOI: 10.1038/ncomms6963.
- [8] HAN K S, SHIN J H, YOON W Y, et al. Enhanced performance of solar cells with anti-reflection layer fabricated by nano-imprint lithography[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(1): 288-291. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.04.064.
- [9] 孙洪文,刘景全,陈迪,等. 纳米压印技术[J]. 电子工艺技术, 2004, 25(3): 93-98. DOI: 10.3969/j.issn.1001-3474.2004.03.001.
- [10] SUN Hongwen, LIU Jinquan, CHEN Di, et al. Nanoimprint Technology[J]. Electronics Process Technology, 2004, 25(3): 93-98. DOI: 10.3969/j.issn.1001-3474.2004.03.001.
- [11] 宫臣,张静全,冯良桓,等. 三层减反射膜的模拟及其在太阳能电池中的应用[J]. 功能材料, 2013, 44(4): 603-606. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2013.04.035.
- [12] 陈海波,李阳平,王宁,等. 二维亚波长结构石英紫外压印模板的制备[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(2): 176-180. DOI: 10.3969/j.issn.1672-7126.2013.02.16.
- [13] RAUT H K, DINACHALI S S, ANSAH Antwi K K, et al. Fabrication of highly uniform and porous MgF₂ anti-reflective coatings by polymer-based sol-gel processing on large-area glass substrates[J]. Nanotechnology, 2013, 24(50): 505201. DOI: 10.1088/0957-4484/24/50/505201.
- [14] YEO C I, KWON J H, JANG S J, et al. Antireflective disordered subwavelength structure on GaAs using spin-coated Ag ink mask [J]. Optics Express, 2012, 20(17): 19554-19562. DOI: 10.1364/OE.20.019554.
- [15] KIM B J, KIM J. Fabrication of GaAs subwavelength structure (SWS) for solar cell applications [J]. Optics Express, 2011, 19(103): A326-A330. DOI: 10.1364/OE.19.00A326.

(编辑 张 红)