

# 光学学报

## 介质超构表面的 CMOS 兼容制备工艺的进展

张弛, 肖淑敏\*

哈尔滨工业大学(深圳)材料科学与工程学院, 广东 深圳 518055

**摘要** 超构表面为纳米光子器件赋予了更高的自由度与灵活度,使实用的微纳米光子器件的实现成为可能。基于高折射率半导体材料的介质超构表面制备技术可以和半导体集成电路的制作工艺结合,有希望在攻克超构表面大面积和高通量制备技术难题上发挥重要的作用,因此对其光场调控性能和制备工艺的研究是该领域近年来的重要发展方向。本文从硅、氮化硅和二氧化钛等介质超构表面出发,介绍了超构表面高通量制造技术的发展。此外,介绍了基于大面积制造技术实现实际应用的基于纳米光子器件的光学器件,如显示、成像、光调控器件。

**关键词** 光学设计; 超构表面; 微纳制造; 高通量制造; CMOS 兼容制造工艺

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS230489

### 1 引言

传统光学元件以光的吸收、折射和反射等性质为基础,利用光程在介质中的累积来调控光的相位、振幅和偏振等性质<sup>[1-2]</sup>,因此传统光学元件厚度大、质量重,不能适应目前光学元器件小型化的发展趋势。基于亚波长结构单元的超构表面可以按照人们的需求进行设计以实现一系列特殊的电磁调控功能,例如隐身斗篷<sup>[3-4]</sup>、完美吸收<sup>[5-6]</sup>等,能够满足未来光学元件小型化、多样化、高效调控电磁波的应用需求。在过去十几年内超构表面获得了人们的广泛关注,目前超构表面在消色差<sup>[7-9]</sup>、超构透镜<sup>[10-11]</sup>、结构色<sup>[12-14]</sup>等领域取得了长足的发展。然而,超构表面在实现产业应用过程中也面临着一系列严峻的挑战,特别是实现大尺寸、高效率光学器件的批量加工。

按超构表面的工作原理分类,超构表面可以被分为金属等离子体共振型超构表面<sup>[15-18]</sup>、米氏共振型超构表面<sup>[19-20]</sup>、法诺共振型超构表面<sup>[21]</sup>等,其中基于金属等离子体谐振的超构表面由于具有较大的能量损耗,对应的超构表面工作效率低。而基于高折射率半导体材料微纳结构米氏共振的介质超构表面材料吸收损耗低、透过率高,是实现超构表面平面器件大规模应用的最佳选择,由半导体材料制备的超构表面具有和现代半导体集成电路制备工艺兼容的特点,有望获得基于介质超构表面超薄、超轻、可芯片级集成、易于晶圆量产的光学器件。目前已有多篇综述论文从不同的角度对超构表面的研究进展进行了总结与分析<sup>[7, 22-27]</sup>。本文将从不同种类的介质材料实现高通量超构表面制

备这一角度,综述近些年来该领域所取得的研究进展。本文主要介绍了硅、氮化硅和二氧化钛 3 种常见介质材料的超构表面加工工艺,以及钙钛矿和石墨烯这两种新材料的加工方法,讨论并分析了超构表面实业化面临的挑战和未来发展方向。

### 2 硅

硅是半导体芯片加工中最常见的晶圆材料,其加工技术成熟,从硅基底的制备、薄膜沉积到光刻刻蚀,已经形成一套完整的工艺程序,晶圆代工产业链也最为完善,被科学家认为是介质型超构表面的首选材料。在近红外波段,硅材料几乎是透明的;在可见光波段,硅具有较高的光吸收率。因此,硅超构表面一般不用于制备可见光波段的透射式宽带光学器件,目前报道的硅基超构表面主要包括可见光波段的反射式超构表面和近红外乃至中红外波段透射式的超构表面。除了利用通用厚度的 SOI (silicon on insulator) 晶圆和科研型电子束曝光机 (EBL) 来实现微纳结构的图案化之外,人们更关注的是如何制备出超构透镜要求的最佳厚度和高深宽比的超构表面,以及能否借助紫外光刻技术或者其他成熟的光刻技术在整个晶圆上制备出大规模的光学超构表面器件。

高通量硅基超构表面大规模制备的主流技术分为两种:一种加工方法是利用现行成熟的深紫外光 (DUV) 光刻工艺进行图案转移,这种方法非常成熟,加工精度高,但成本较高;另一种加工方法是利用纳米压印光刻 (NIL) 技术进行制备,先使用精度更高的 EBL 技术完成模板的制备,再利用热压印或者紫外压

收稿日期: 2023-01-21; 修回日期: 2023-03-15; 录用日期: 2023-03-21; 网络首发日期: 2023-03-27

通信作者: \*shumin.xiao@hit.edu.cn

印的方法实现图案的转移,这种方法可以多次利用同一个模板,加工速度很快,但精度较低。

大规模硅基超构表面大多以硅晶圆或者二氧化硅晶圆为基底,尺寸覆盖了常见的 2、4、6、8、12 inch<sup>[28-29]</sup> (1 inch=2.54 cm)。2019 年 Kwong 课题组<sup>[28]</sup>报道了一个基于 12 inch 硅晶圆的全硅超构表面偏振带通滤波器(图 1),他们利用与互补金属氧化物半导体

(CMOS)兼容的 DUV 技术和电感耦合等离子体蚀刻技术来制造所需的超构表面,图 1(a)、(b)展示了超构表面的宏观结构,图 1(c)~(e)则是单个结构晶圆的扫描电子显微镜(SEM)图像和透射电子显微镜(TEM)图像,可以看到,每个硅纳米柱形貌相近,所制备的超构表面单元质量好。该课题组利用这种方法在批量生产中获得了 82% 的器件良率。

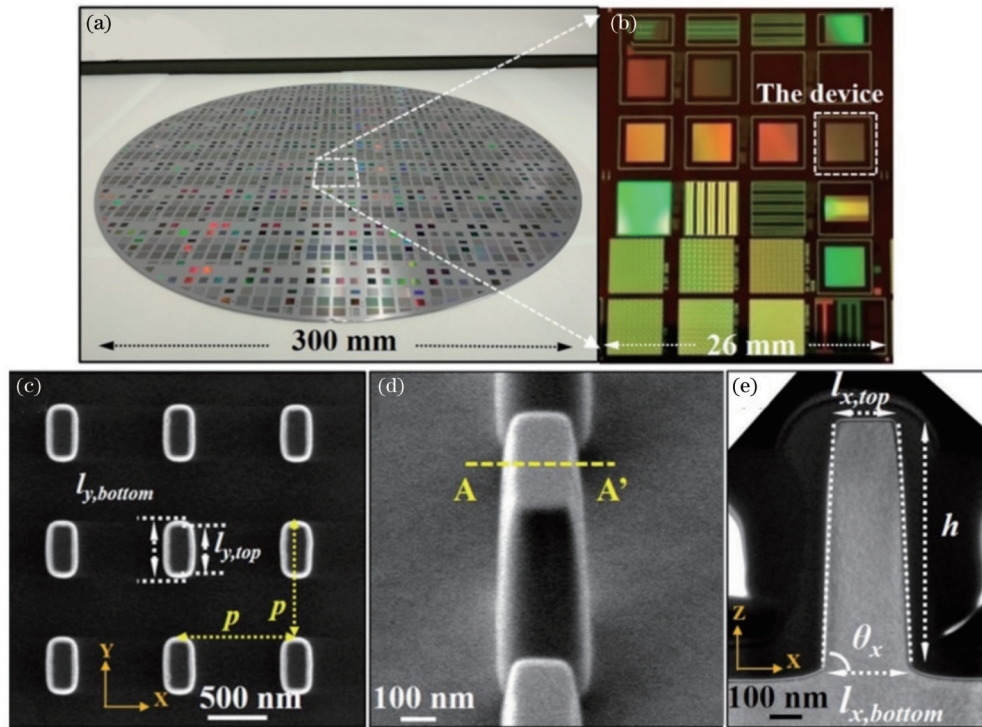


图 1 12 inch 全硅超构表面偏振带通滤波器<sup>[28]</sup>。(a)硅基超构表面;(b)超构表面宏观示意图;(c)3×3 硅阵列的俯视 SEM 图;(d)晶圆中心硅结构;(e)AA' 的横截面 TEM 图

Fig. 1 All-Si metasurface polarizing bandpass filters on 12 inch wafers<sup>[28]</sup>. (a) Photography of Si metasurface; (b) macroscopic diagram of metasurface; (c) top-view SEM image of a 3×3 Si array; (d) SEM image of Si structure located at wafer center; (e) cross-sectional TEM image of AA'

在可见光波段下,实现硅基超构表面 CMOS 兼容的制备可促使更多的新型器件得到应用,2021 年南洋理工大学的 Kuznetsov 课题组<sup>[30]</sup>利用 CMOS 技术制作了大尺度近眼显示全息 3D 的惠更斯超构表面(图 2)。他们将 100 nm 厚的非晶硅薄膜沉积在 12 inch 的二氧化硅基底上,利用 DUV 光刻技术将所设计的结构图案转移至光刻胶上,经显影和图案检查之后将晶圆切成小片,通过反应离子刻蚀将图案转移到非晶硅层上,利用氧气等离子体清洗去除多余的光刻胶,完成超构表面的制造。这个紧凑型近眼显示装置能够在人眼敏感的 544 nm 波段下工作,生成的 3D 图像非常清晰,图像对比度(图像和背景灰度之比)大于 7,图像信号远高于散斑噪声信号,且不妨碍人眼看到真实物体。

大规模硅基超构表面的制备也可以通过可打印硅纳米复合材料实现,2021 年 Rho 课题组<sup>[10]</sup>成功利用硅纳米复合材料制备出可打印的硅基超构透镜(图 3),

这种透镜在 940 nm 波长下工作,直径为 4 mm,实现了 47% 的聚焦效率。可打印超构透镜的制备分为模具制作、压印和退火 3 个部分。这种方案对材料本身提出一定的要求,高折射率材料需要以微粒的形式分散在分散剂中,且分散剂需要在最后用退火的方法完全去除,可见超构表面的材料需要有一定的耐热性,因此该方法适用于性质稳定的材料例如硅、二氧化钛等,而不适用于性质比较活泼的钙钛矿材料。他们利用 EBL 制造相对应的主模板[图 3(a)的红色部分],并在主模板表面涂上一层便于脱模的液相自组装单层膜,利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)和硬质聚二甲基硅氧烷(h-PDMS)从母版中复制一个软模具用于下一步的图案转移。利用热压印技术,以软模具为掩模,以硅纳米颗粒分散在可热打印的树脂中形成的硅纳米复合材料为填充材料进行图案转移和硬化,实现超构表面的制备。最终得到的硅基超构表面的最大深宽比大于 5:1,



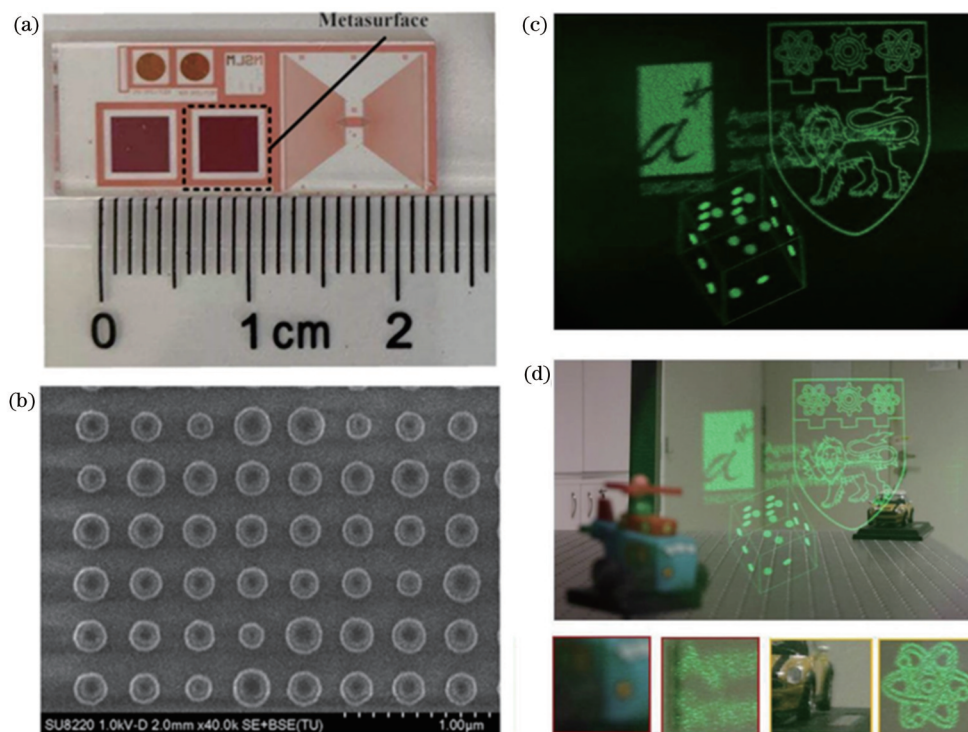


图 2 近眼全息超构表面<sup>[30]</sup>。(a)惠更斯超构表面单元;(b)超构表面图像;(c)聚焦在 2 m 处的虚像;(d)同时聚焦在 2 m 处的实像和虚像

Fig. 2 Metasurface for holographic near-eye display<sup>[30]</sup>. (a) Unit cell of Huygens' metasurface; (b) image of metasurfaces; (c) virtual subject focused at the distance of 2 m; (d) real and virtual objects focused at distance of 2 m

最小特征尺寸小于 200 nm,而且这种方案制备的软模具可以重复利用,热压印后不需要额外对超构表面进行处理,适合大规模地制备高通量超构表面。这种方案也存在一些不足,例如所制备的超构表面结构单元并不完全均匀,图 3(d)所示的硅纳米柱的形貌并不是很好,存在较大的制备误差,从而使透镜的聚焦效率变低,因此这种方案并不适用于高精度超构表面的制备。

### 3 氮化硅

氮化硅材料是另一种被人们寄予厚望的介质材料,研究表明氮化硅是一种具有良好光学性质的材料,其带隙一般可达 5 eV,在近红外至可见光范围内几乎是透明的,折射率随着组分中氮元素和硅元素含量的变化在 1.9~3.2 范围内波动,以氮化硅材料为基的超构表面能够适应绝大多数的工作场景<sup>[31-32]</sup>。实验证明,改变氮化硅薄膜中硅的掺杂度,可以使氮化硅薄膜的三阶非线性折射率比二氧化硅高出数个量级<sup>[33-34]</sup>,这进一步拓展了氮化硅材料的应用场景,在光学器件中有着巨大的发展潜力<sup>[35-36]</sup>。在氮化硅超构表面加工方面,氮化硅材料能与时下半导体主流制造工艺 CMOS 完全兼容,是一种很有发展前景的介质材料,目前氮硅化合物器件已经被广泛用于分光光栅<sup>[37-38]</sup>、光电探测器<sup>[39-40]</sup>、液晶移相器<sup>[41]</sup>等领域。

氮化硅超构表面需要工作在传统的硅晶圆或二氧

化硅晶圆上,这两种晶圆的加工手段成熟,是理想的基底材料,同时两种晶圆的透明窗口覆盖了可见光到红外波段,能够满足大部分氮化硅光学器件的需求。在近红外波段中,硅衬底是光学性质优良的天然基底材料,研究人员在硅晶圆上刻蚀氮化硅波导来实现各种光电功能,其中最常用的制备技术为 DUV 光刻技术,下面以这种方法为例介绍相关的大规模制备氮化硅超构表面的方案。

2018 年 Kippenberg 课题组<sup>[42]</sup>利用 CMOS 技术在二氧化硅基底上成功制备了高 Q 值的氮化硅谐振器(图 4),该器件的制备主要使用 DUV 光刻技术。利用 DUV 技术将图案转移到旋涂在二氧化硅基底上的光刻胶层,用反应离子刻蚀将光刻胶上的图案转移到二氧化硅基底,使用低压化学气相沉积(LPCVD)技术在刻有图案的二氧化硅基底上沉积一层氮化硅薄膜,填充沟槽并定义氮化硅波导;在沉积之后用化学机械抛光法去除多余的氮化硅,在氮气气氛下 1200 °C 退火去除 LPCVD 过程中引入的氢元素,最终实现氮化硅波导的制备。在这个制备过程中,优化相应的刻蚀镀膜工艺以保证氮化硅微腔的高质量,实现了高 Q 值微腔的制备。

通过进一步优化工艺,氮化硅的结构和深宽比可以得到进一步提高。2018 年 Majumdar 课题组<sup>[36]</sup>报道了一种氮化硅基超构表面(图 5),该氮化硅超构表面

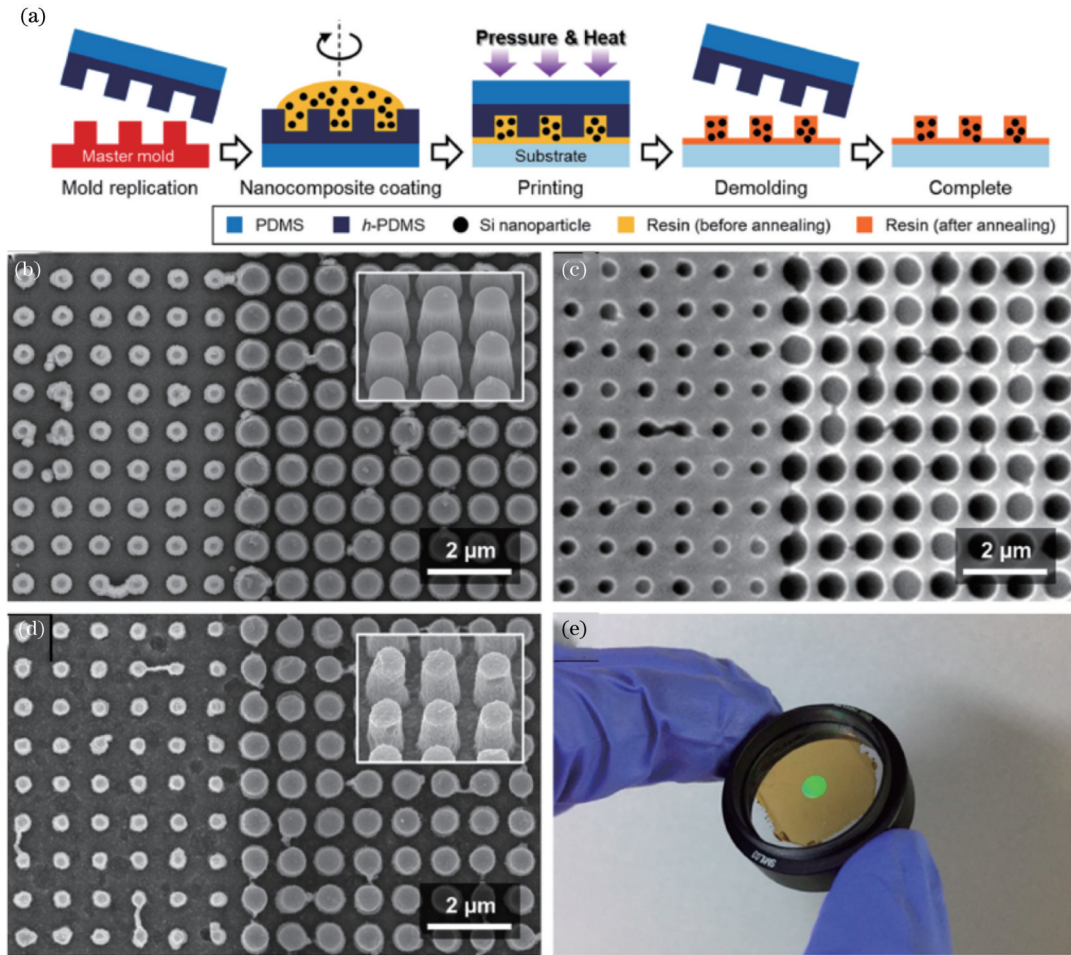


图 3 可打印的硅基超构透镜<sup>[10]</sup>。(a)可打印超构透镜工艺流程图；(b)主模板的 SEM 图；(c) h-PDMS 构成的软模具 SEM 图；(d) PDMS 的缓冲层；(e)透镜镜筒上印刷的可打印透镜的图像，其中绿色圆圈为超构透镜  
 Fig. 3 Printable Si nanocomposite metalens<sup>[10]</sup>. (a) Schematic of the metalens printing process; (b) SEM image of master mold; (c) SEM image of soft mold composed of patterned h-PDMS layer; (d) a buffer layer of PDMS; (e) image of the printed metalens on a lens tube, and the green circle is the metalens

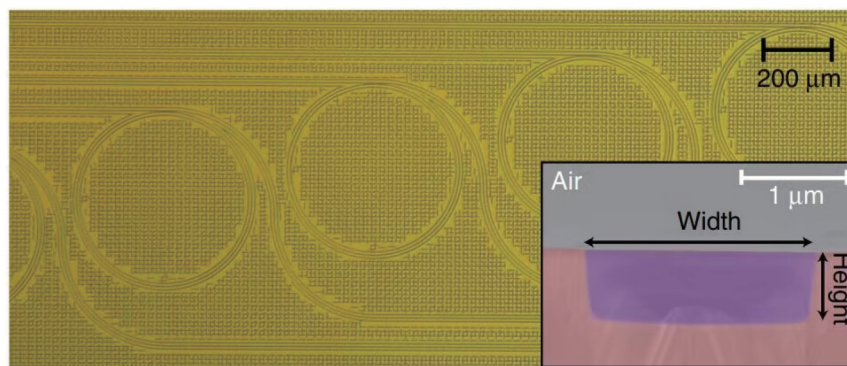


图 4 氮化硅波导横截面的 SEM 图<sup>[42]</sup>  
 Fig. 4 SEM image of silicon nitride waveguide cross section<sup>[42]</sup>

的孔径为 1 cm,集成了 1.2 亿个氮化硅纳米柱,工作在 1550 nm 波段下,可实现焦距的非线性变化,聚焦效率高达 57%,焦距变化超过 6 cm。首先,他们根据器件的工作波段选择 100 mm 的硅晶圆作为器件的基底,利用等离子增强化学气相沉积(PECVD)技术在原有

的晶圆上沉积 2 μm 厚的氮化硅薄膜;然后,使用 i-line 步进式光刻机实现图形的转移,再进行显影、刻蚀等后期处理,最终获得氮化硅超构表面。图 5(c)、(d)展示了由晶圆制备的氮化硅纳米柱的 SEM 图,可以看到,氮化硅柱排列整齐、形貌规整。



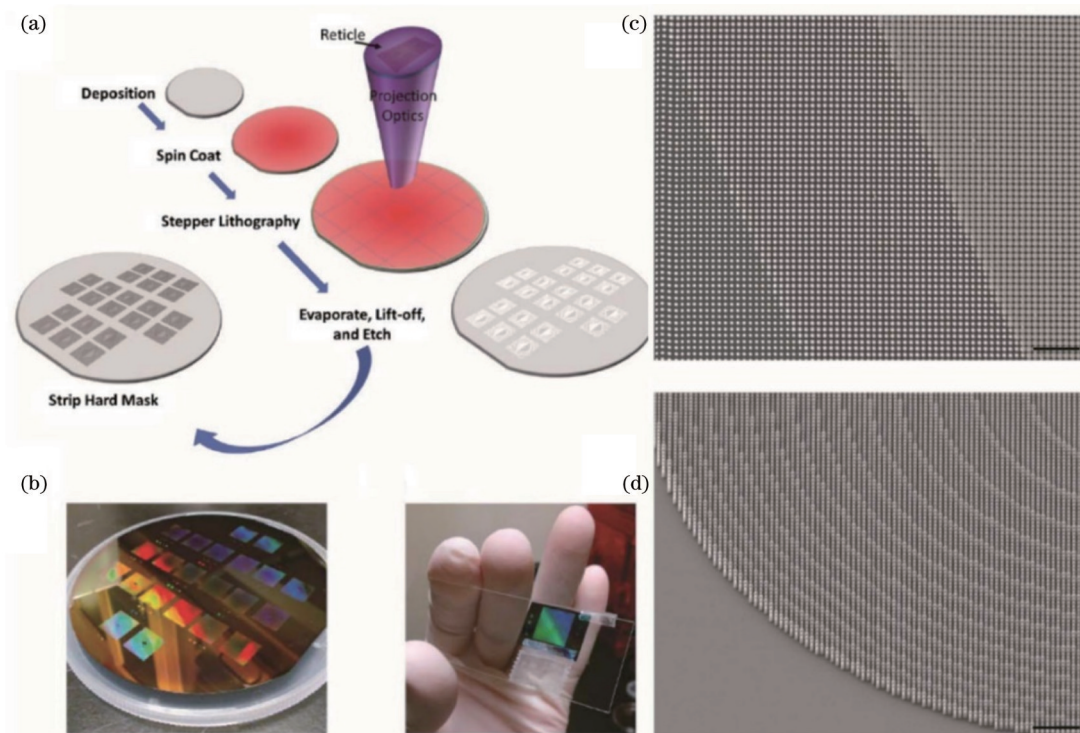


图 5 氮化硅基可变焦距超构透镜<sup>[36]</sup>。(a)使用高通量步进光刻处理技术并行制造多个大面积金属套的工艺流程图;(b)超构表面示意图;(c)正常入射和(d)45°入射时纳米柱金属透镜 SEM 图

Fig. 5 Varifocal zoom metalens based on silicon nitride<sup>[36]</sup>. (a) Process flow for fabricating multiple large area metalenses in parallel using high-throughput stepper lithography-based processing; (b) photography of metalens; SEM images of fabricated nanosteps are shown at (c) normal incidence and (d) 45° incidence

## 4 二氧化钛

目前报道的关于米氏共振型超构表面的研究大多数是基于硅和锗的超构表面,这是因为二者在具有比较大的折射率的同时,能与目前先进的微纳制备方法契合,实现大规模超构表面的制备。但是这两种材料在可见光波段的吸收率普遍较高,限制了这两种半导体材料的应用波段。相较于传统的硅和锗,二氧化钛在可见光波段有可观的折射率,同时有着更低的吸收效率<sup>[43-44]</sup>,可以用来制备可见光波段下高效率的超构表面器件,因此受到了越来越多的关注<sup>[45-47]</sup>。同时二氧化钛是一种丰富、廉价、化学性能稳定的材料,这些特性使得二氧化钛材料成为一种理想的材料,但在加工端,二氧化钛材料无法很好地与目前主流的 CMOS 技术契合,目前实现二氧化钛超表面高通量制备的常用方式为纳米压印<sup>[48-49]</sup>。

2019 年 Abbarchi 课题组<sup>[48]</sup>利用溶胶凝胶和纳米压印法获得了大面积二氧化钛超构表面(图 6)。他们在大块硅片上采用电子束光刻和反应离子蚀刻技术制备出带有特定图案的主模板,将 PDMS 覆盖在主模板上获得对应图案的 PDMS 模具,使用所制备的 PDMS 模具作为模板,利用溶胶凝胶法填充相应的 PDMS 模具制备二氧化钛超构表面,退火去除残余的溶剂,便完成整个超构表面的制备。利用这种方法制备的 PDMS

模具可以多次使用,可以大规模地制备高通量二氧化钛超构表面,同时所制备的超构表面比较规则,二氧化钛微柱的高和体积的误差在 10% 以内。尽管文献<sup>[48]</sup>只展示了毫米级超构表面阵列的制备,但是这种制备方法是一种普适性的加工方法,可以扩展到更大面积的超构表面,也可以在任意基底上进行超构表面制备,材料也不局限于二氧化钛材料,许多金属氧化物超构表面也可以用同样的方法进行制备。

2021 年 Watkins 课题组<sup>[49]</sup>利用纳米压印工艺制造了深宽比大于 8:1,特征尺寸小于 60 nm 的微纳单元,并在此基础上成功制备出数值孔径达 0.2,聚焦效率超过 50% 的超构透镜(图 7)。他们首先在硅基底上蚀刻出 740 nm 的纳米柱阵列作为主模具;其次,进行氟化处理以减少后续制备过程中材料的吸附,在主模具上浇一层 h-PDMS 薄膜,将其正面朝下置于 PDMS 中进行固化,固化完成之后便得到含有母版反图案的 PDMS 软模具;最后,利用 PDMS 模具作为紫外压印的模具,以二氧化钛纳米晶和分散剂的混合溶液为填充剂,在低温下进行紫外压印固化,从而实现超构透镜的制备。低温紫外固化可以降低残余的热应力,从而实现高质量、大通量的超构表面制备。

图 8 所示为利用这种方法制备的超构表面的 SEM 图,可以看到,每一个纳米柱都是完整的,具有相似的平滑且明亮的侧壁,深宽比高达 7.8。Watkins 课

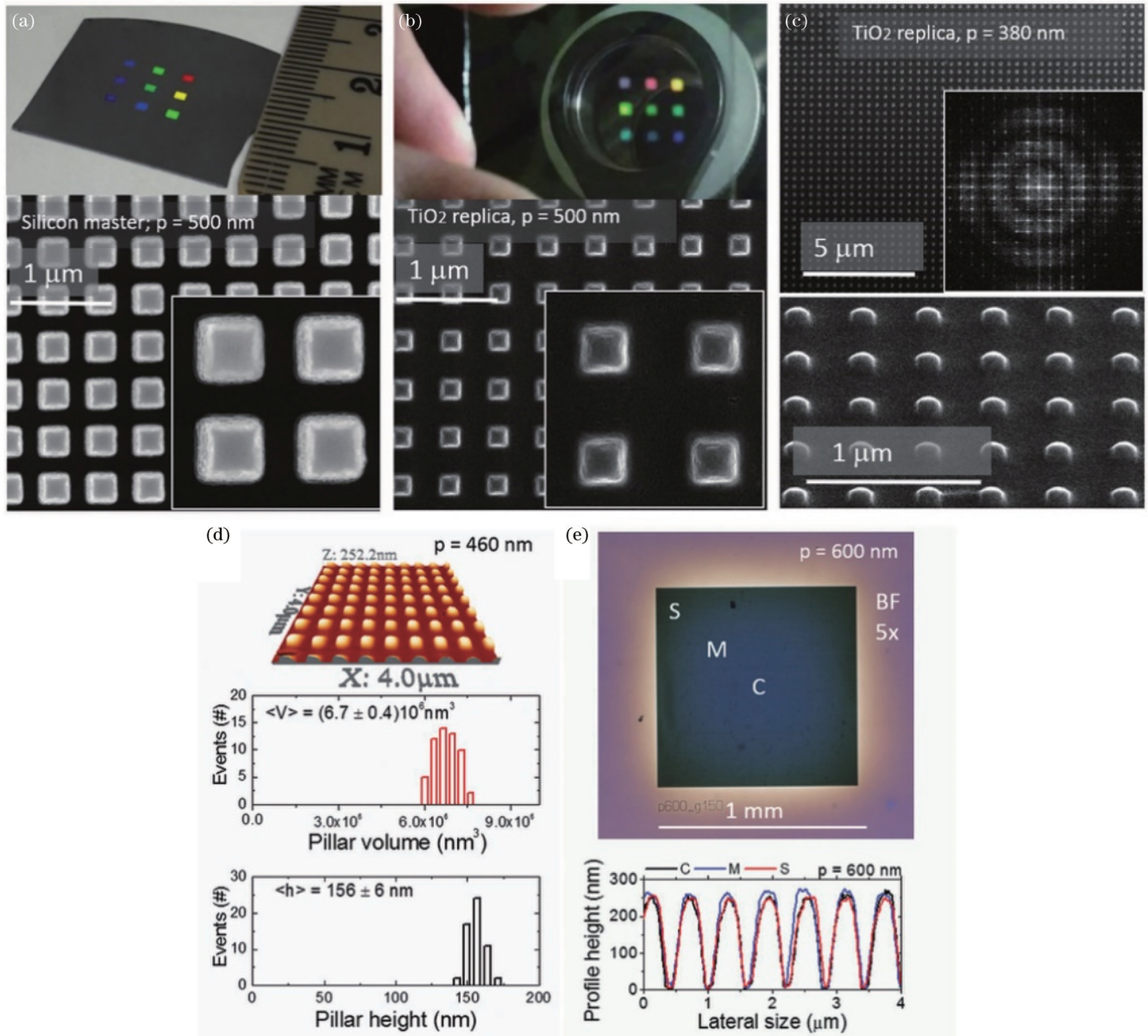


图 6 利用纳米压印和溶胶凝胶法制备的二氧化钛超构表面<sup>[48]</sup>。(a)硅主模板照片和 SEM 图；(b)二氧化钛软模具照片和 SEM 图；(c)二氧化钛复制品的 SEM 图和主模板的傅里叶变换结果；(d)二氧化钛的 AFM 图和柱体体积、高度的统计结果；(e)二氧化钛微柱的光学显微镜图和在点 C、M、S 拍摄的 3 幅 AFM 图像的高度分布

Fig. 6  $\text{TiO}_2$  metasurfaces prepared by nanoimprinting and Sol-gel method<sup>[48]</sup>. (a) Photo and SEM image of Si master; (b) photo and SEM image of  $\text{TiO}_2$  soft mold; (c) SEM image of  $\text{TiO}_2$  replica and Fourier transform result of master; (d) AFM image of  $\text{TiO}_2$  and statistic results of pillar volume and height; (e) optical microscope image of  $\text{TiO}_2$  microcolumn and height profiles of three AFM images taken at the points of C, M, and S

题组<sup>[49]</sup>通过进一步调节工艺,例如缩小柱宽和间隙分别到 60 nm 和 100 nm,可进一步将深宽比提高到 8.4,改变纳米压印中墨水配方或者后处理也能进一步提升超构表面的性能。

## 5 其他材料

除了以上 3 种常用的超构表面之外,近年来石墨烯、钙钛矿等新型材料也因其优异的光电性能受到重视,逐渐发展为当下热门的超构表面材料。

杂化卤化铅钙钛矿具有载流子扩散长度长、迁移

率高、带隙可调等优点,是一种很有前途的先进光电材料。将钙钛矿材料加工成超构表面能够进一步增强相应的光学性能。与传统有机半导体材料不同,杂化钙钛矿难以使用传统图案化技术制备相应的超构表面,大部分商用光刻胶会与钙钛矿材料发生化学反应,从而影响器件的性能,因此在加工钙钛矿超构表面的每一步都需要仔细选择合适的材料。实验室中常用 EBL<sup>[50]</sup>或激光直写<sup>[51]</sup>技术加工小规模的超构表面,大规模制备钙钛矿基超构表面则常用纳米压印<sup>[52]</sup>或者软光刻<sup>[53]</sup>的方法,对于某些特定的大规模周期性结构,也



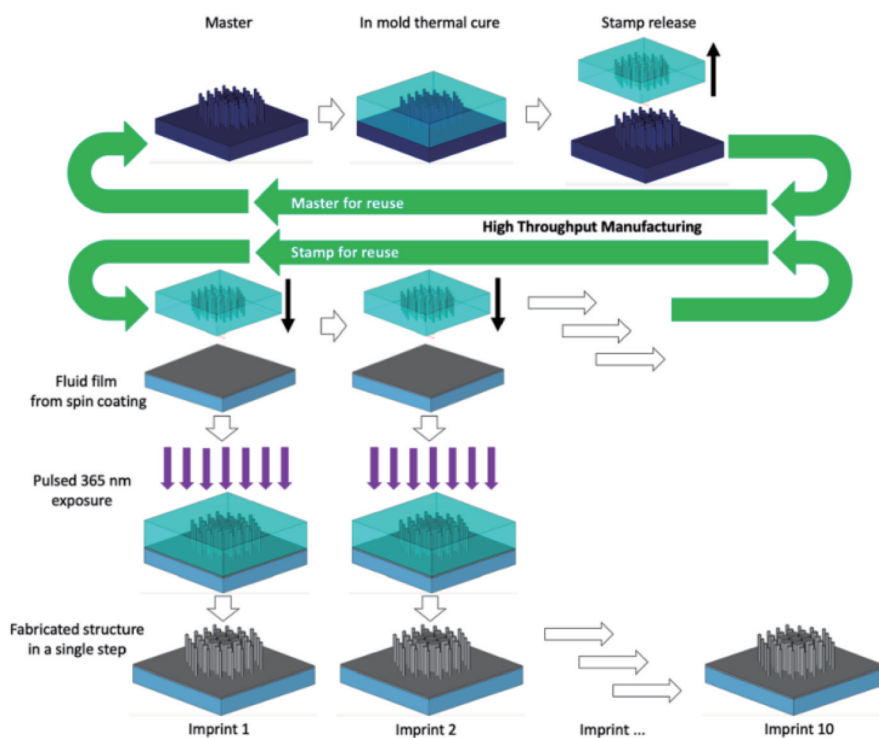


图 7 可打印二氧化钛超构表面的制备<sup>[49]</sup>  
Fig. 7 Fabrication of printable TiO<sub>2</sub> metasurfaces<sup>[49]</sup>

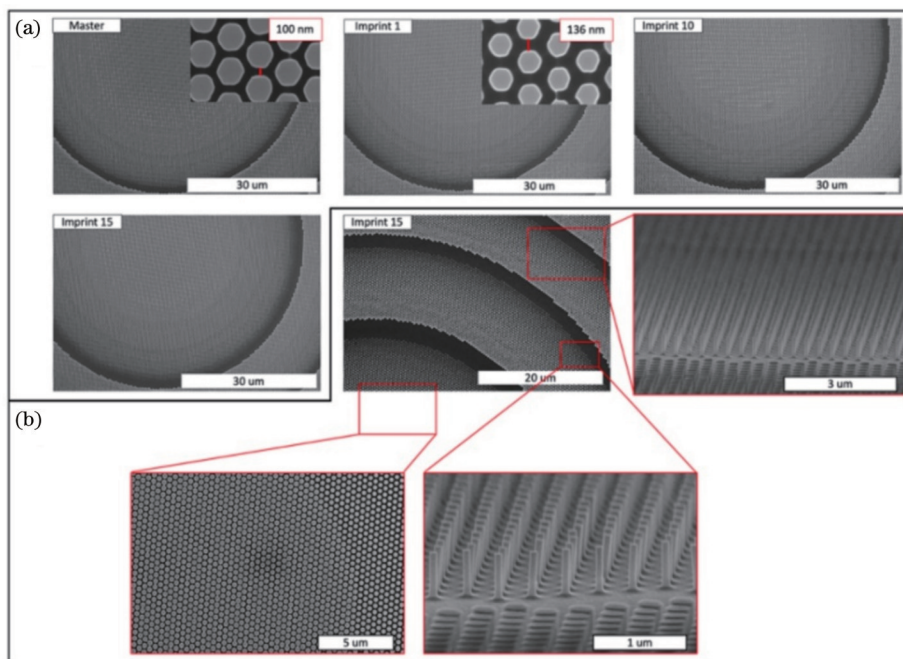


图 8 高深宽比二氧化钛超构表面<sup>[49]</sup>。(a)主模具和样品 1、10、15 的 SEM 图；(b)样品 15 的 SEM 图  
Fig. 8 TiO<sub>2</sub> metasurface with high aspect<sup>[49]</sup>. (a) SEM images of master and samples 1, 10, and 15; (b) SEM images of sample 15

可使用激光干涉光刻方法进行微纳结构的制备<sup>[54]</sup>。

2017 年 Zakhidov 课题组<sup>[52]</sup>利用纳米压印光刻技术制备了大规模的卤化物钙钛矿超构表面(图 9),其谐振特性明显增强。首先,将钙钛矿混合溶液旋涂在清洗后的二氧化硅基底上,通过控制钙钛矿材料中元素的配比,形成致密均匀稳定的钙钛矿薄膜;然后,将抗黏附单层处理后的硅模具在 100 °C 和 7 MPa 条件下

保压 20 min,最终获得相应的超构表面。

利用纳米压印法制备钙钛矿超构表面时需要一定的温度和压力,这会对钙钛矿材料产生影响,同时硅模板在压印后容易损坏,导致纳米压印法的发展受到阻碍。2020 年 Levy 课题组<sup>[53]</sup>在原有的纳米压印光刻技术的基础上发展了一种新的软光刻方法(图 10)。与纳米压印时直接用硅模板压入钙钛矿薄膜不同,软压

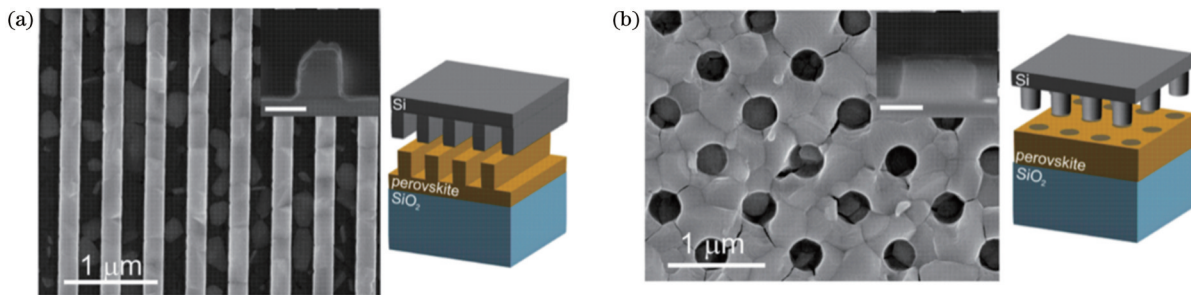


图 9 纳米压印制备的钙钛矿超构表面<sup>[52]</sup>。(a)纳米线的 SEM 图;(b)纳米孔的 SEM 图

Fig. 9 Nanoimprinted perovskite metasurfaces<sup>[52]</sup>. (a) SEM image of nanostripe; (b) SEM image of nanohole

印所使用的模具是具有一定弹性的 PDMS, 将钙钛矿溶液注入软模具, 在更低的压力下便可以结晶成型, 再

进行退火便可获得相应的超构表面。

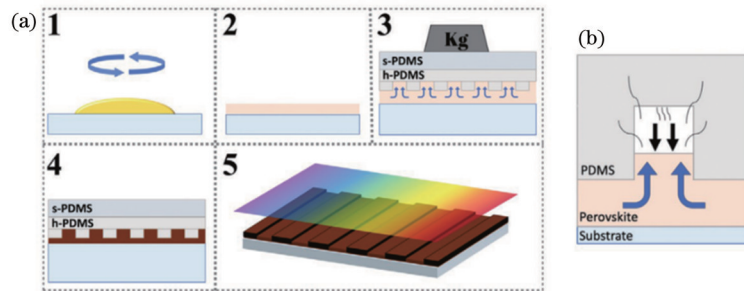


图 10 软光刻法制备钙钛矿超构表面<sup>[53]</sup>。(a)制备过程;(b)模具填充过程

Fig. 10 Perovskite metasurfaces manufactured by soft lithography<sup>[53]</sup>. (a) Preparation process; (b) mold filling process

石墨烯是一种由单层碳原子紧密堆积形成的六方体晶格结构单元组成的碳纳米材料, 具有比表面积大、导电率高、透明度好、与 CMOS 工艺兼容的优点<sup>[55]</sup>, 也被用来制备相关的超构表面。相较于传统的石墨烯超构表面先生长再转移刻蚀的制备方法<sup>[56]</sup>, 利用激光直写技术实现石墨烯的图案化生长具有非接触、无掩模、分辨率高、操作灵活的优点, 是目前石墨烯材料图案化最有前途的方法之一<sup>[26]</sup>。飞秒、纳秒和连续激光光源都可以实现石墨烯的图案化制备, 其中飞秒激光由于具有更高的效率和精度而被人们重视。

2022 年 Terakawa 课题组<sup>[57]</sup>利用飞秒激光诱导技术, 使石墨烯能够同时在 PDMS 材料的内部和表面实现定向生长, 形成以石墨烯量子点 (GQD) 为结构单元的二维甚至三维石墨烯超构图案 (图 11)。这种方案同时实现了石墨烯量子点的合成和图案化, 操作简单方便。以 PDMS 聚合物为衬底, 有望实现柔性或者弹性光电器件的制造。

## 6 结论与展望

本文综述了基于不同种类介质材料的大面积高通量超构表面制备技术, 晶圆级超构表面的制备普遍使用较为成熟的紫外光刻和纳米压印技术, 基底则采用工艺成熟的硅晶圆以及二氧化硅晶圆。在这两种方法中, 利用紫外光刻法制得的超构表面普遍比利用纳米压印技术制得的超构表面更加精细, 但加工速度有所

不及, 未来高精度超构表面的制备仍然需要光刻的方法, 而在低精度领域纳米压印则是一个更好的选择。下面就这两种方法所面临的挑战与未来发展进行总结和展望。

### 6.1 面临的挑战

商用 CMOS 技术是一种自上而下的加工技术, 目前用于实验室超构表面制造的许多材料与半导体制造工艺不兼容, 只有部分介质材料能够较好地兼容 CMOS 技术, 这大大限制了超构表面的大规模应用。此外, CMOS 工艺的衬底选择性较少, 目前常用的 CMOS 衬底为近红外波段的硅晶圆和可见光波段的透明玻璃衬底, 而 CMOS 工艺无法加工曲面衬底和热敏性衬底, 同时传统的光刻技术以及相匹配的光刻机因为热效应的原因为, 并不能很好地解决这个问题, 因此想从光刻的角度去克服这些问题需要找到一种更加灵活的制备方法。

飞秒激光直写技术可以在无掩模、无后续热处理的情况下实现任意图案纳米材料的制备, 具有很高的灵活性。自 2006 年起便有关于诱导金属离子光还原的报道, 但不受控的金属纳米颗粒尺寸较大且形貌不好, 因此其无法作为制备超构表面的候选方案<sup>[58]</sup>, 在后续方案里人们在前驱体中加入一些稳定剂和表面活性剂来改善纳米粒子的表面形貌并获得了很好的效果<sup>[59]</sup>。除了图案化金属材料以外, 飞秒激光直写在多个材料体系都取得了一定的效果<sup>[60-62]</sup>, 例如在加工效



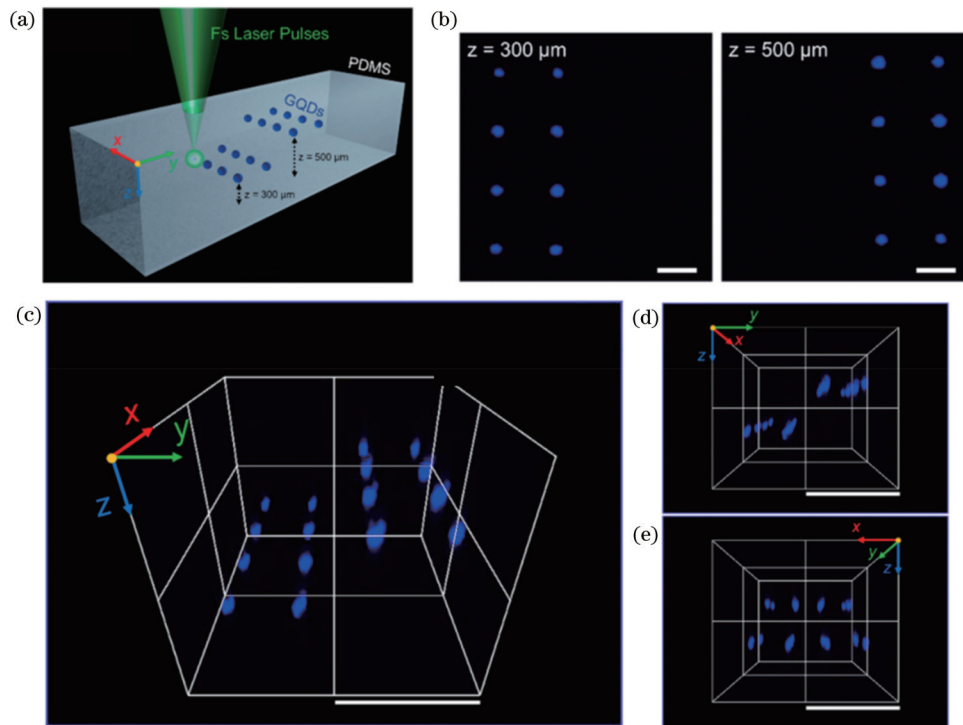


图 11 PDMS 内石墨烯量子点的精确生成<sup>[57]</sup>。(a)点阵示意图;(b)不同  $z$  轴焦点处的二维荧光图像,比例尺为  $100\ \mu\text{m}$ ;(c)三维荧光图像;(d)(e)侧视图和正视图,比例尺为  $250\ \mu\text{m}$

Fig. 11 Precise three-dimensional generation of GQDs inside PDMS<sup>[57]</sup>. (a) Schematic of the dot array; (b) two-dimensional fluorescent images obtained at different  $z$ -axis focuses, the scale bars indicate  $100\ \mu\text{m}$ ; (c) three-dimensional reconstruction fluorescent image; (d)(e) side and front views, the scale bars indicate  $250\ \mu\text{m}$

率方面,可以利用空间光调制器对飞秒激光进行整形,将激光的逐点加工方式更改为投影的方法,从而极大提高了制备效率<sup>[63]</sup>,但仍然存在材料体系较为单一、前驱体的配制需要针对材料单独设计、缺少普适性等问题。与传统光刻技术相比,这种加工方式同样在实现高精度超构表面制备的同时对基底要求不高,热影响区域更小,如果能够解决加工过程中的前驱体配制和加工精度低的问题,将会大大拓展该方法的应用场景。可见,激光直写一种充满发展潜力的微纳加工方式。

纳米压印作为一种自下而上的制备方案,其中最关键的是模具制备。主模板的制作往往利用精度更高的电子束曝光法以保证模具的质量,但用 PDMS 转移图案的过程由于需要经过多次材料填充和脱模,无法保证 PDMS 模具转移产品的精度,利用该模具制造的大部分产品需要进一步退火去除所携带的分散剂后才能正常工作,这就会进一步降低产品的精度。这种方案的缺陷主要表现在精度方面,后续的方案开发中需要考虑除 PDMS 以外的软模具体系,提高多次转印后产品的精度,同时需要改善纳米复合材料的配比,以期获得更加高精度的产品。

## 6.2 未来发展方向

人们对晶圆级超构表面的最终期望是将其大规模地应用在生活中,因此晶圆级超构表面的发展主要有以下几个方向:1)在应用端实现产业化,弥补传统光

学元件的缺陷。一方面,光学超构表面能够代替部分传统光学元件,缩小光学系统的尺寸,这种小型化器件在现代消费类光电子设备中有着不可替代的作用;另一方面,光学超构表面能进行信息传输,可以解析出传统光学中难以分离的偏振态、相位和模态特征,以实现信息的加密和解密。2)在实验室研究方面,光学超构表面的集成化仍然是目前困扰研究人员的问题之一,单个超表面所能够执行的功能有限,实际应用中往往需要多块超表面协同工作,而多块超构表面协同工作的主要难点是如何实现多块超表面的精确对准。对于这个问题,目前有两种解决方案:一种方案是在透明晶圆的两侧进行超表面的加工,用同一组定位点进行超构表面的定位,由此制备的超构表面可以比较方便地进行对准;另外一个方案就是在原有的超构表面上面制备一层新的超构表面,从而实现超构表面的精确对准,但是该方案的执行难度较大,对每一个加工步骤都有很高的精度要求。

综上所述,超构表面从制备到真正实现产业化仍然有很长的路要走,寻找一种普适的、能够高精度大面积制备超构表面的微纳加工方法是其中的关键。

## 参 考 文 献

- [1] Yu N F, Capasso F. Flat optics with designer metasurfaces[J]. Nature Materials, 2014, 13(2): 139-150.

- [2] Chen H T, Taylor A J, Yu N F. A review of metasurfaces: physics and applications[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2016, 79(7): 076401.
- [3] Qian C, Zheng B, Shen Y C, et al. Deep-learning-enabled self-adaptive microwave cloak without human intervention[J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(6): 383-390.
- [4] Hsu L, Ndao A, Kanté B. Broadband and linear polarization metasurface carpet cloak in the visible[J]. *Optics Letters*, 2019, 44(12): 2978-2981.
- [5] Landy N I, Sajuyigbe S, Mock J J, et al. Perfect metamaterial absorber[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(20): 207402.
- [6] Cheng Y Z, Gong R Z, Zhao J C. A photoexcited switchable perfect metamaterial absorber/reflector with polarization-independent and wide-angle for terahertz waves[J]. *Optical Materials*, 2016, 62: 28-33.
- [7] Chen W T, Zhu A Y, Capasso F. Flat optics with dispersion-engineered metasurfaces[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(8): 604-620.
- [8] Wang S M, Wu P C, Su V C, et al. Broadband achromatic optical metasurface devices[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-9.
- [9] 张敏, 陆咏净, 彭嘉, 等. 消色差超构表面复合透镜[J]. *光学仪器*, 2022, 44(3): 37-43.  
Zhang M, Lu Y Z, Peng J, et al. Achromatic metalens compound lens[J]. *Optical Instruments*, 2022, 44(3): 37-43.
- [10] Yoon G, Kim K, Kim S U, et al. Printable nanocomposite metalens for high-contrast near-infrared imaging[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(1): 698-706.
- [11] Yoon G, Kim K, Huh D, et al. Single-step manufacturing of hierarchical dielectric metalens in the visible[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2268.
- [12] Jang J, Badloe T, Yang Y, et al. Spectral modulation through the hybridization of Mie-scatterers and quasi-guided mode resonances: realizing full and gradients of structural color[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 15317-15326.
- [13] Jung C, Yang Y, Jang J, et al. Near-zero reflection of all-dielectric structural coloration enabling polarization-sensitive optical encryption with enhanced switchability[J]. *Nanophotonics*, 2020, 10(2): 919-926.
- [14] Lee T, Kim J, Koirala I, et al. Nearly perfect transmissive subtractive coloration through the spectral amplification of Mie scattering and lattice resonance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(22): 26299-26307.
- [15] Stolt T, Kim J, Héron S, et al. Backward phase-matched second-harmonic generation from stacked metasurfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126(3): 033901.
- [16] Yang Y, Kim M, Mun J, et al. Ultra-sharp circular dichroism induced by twisted layered C4 oligomers[J]. *Advanced Theory and Simulations*, 2020, 3(3): 1900229.
- [17] Yu N F, Genevet P, Kats M A, et al. Light propagation with phase discontinuities: generalized laws of reflection and refraction[J]. *Science*, 2011, 334(6054): 333-337.
- [18] Kats M, Genevet P, Aoust G, et al. Giant birefringence in optical antenna arrays with widely tailorable optical anisotropy[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(31): 12364-12368.
- [19] Bohn J, Bucher T, Chong K E, et al. Active tuning of spontaneous emission by Mie-resonant dielectric metasurfaces[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(6): 3461-3465.
- [20] Lee K T, Taghinejad M, Yan J H, et al. Electrically biased silicon metasurfaces with magnetic Mie resonance for tunable harmonic generation of light[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(11): 2663-2670.
- [21] Anzan-Uz-Zaman M, Song K, Lee D G, et al. A novel approach to Fabry-Pérot-resonance-based lens and demonstrating deep-subwavelength imaging[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1-10.
- [22] Kamali S M, Arbabi E, Arbabi A, et al. A review of dielectric optical metasurfaces for wavefront control[J]. *Nanophotonics*, 2018, 7(6): 1041-1068.
- [23] Huang L L, Zhang S, Zentgraf T. Metasurface holography: from fundamentals to applications[J]. *Nanophotonics*, 2018, 7(6): 1169-1190.
- [24] Glybovski S B, Tretyakov S A, Belov P A, et al. Metasurfaces: from microwaves to visible[J]. *Physics Reports*, 2016, 634: 1-72.
- [25] Holloway C L, Kuester E F, Gordon J A, et al. An overview of the theory and applications of metasurfaces: the two-dimensional equivalents of metamaterials[J]. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, 2012, 54(2): 10-35.
- [26] 薛松岩, 胡化策, 徐一诺, 等. 飞秒激光诱导纳米材料的图案化生长研究进展及其应用[J]. *中国激光*, 2022, 49(12): 1202001.  
Xue S Y, Hu H C, Xu Y N, et al. Research progress and application of femtosecond laser-induced patterned growth of nanomaterials[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(12): 1202001.
- [27] 董渊, 钟其泽, 郑勇剑, 等. 晶圆级超构表面平面光学研究进展(特邀)[J]. *光子学报*, 2021, 50(10): 1024002.  
Dong Y, Zhong Q Z, Zheng Y J, et al. Progress in wafer-level metasurface-based flat optics(invited)[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(10): 1024002.
- [28] Xu Z J, Dong Y, Tseng C K, et al. CMOS-compatible all-Si metasurface polarizing bandpass filters on 12-inch wafers[J]. *Optics Express*, 2019, 27(18): 26060-26069.
- [29] Nishijima Y, Balčytis A, Naganuma S, et al. Kirchhoff's metasurfaces towards efficient photo-thermal energy conversion[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 8284.
- [30] Song W T, Liang X N, Li S Q, et al. Large-scale Huygens' metasurfaces for holographic 3D near-eye displays[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2021, 15(9): 2000538.
- [31] Ye M, Peng Y H, Yi Y. Silicon-rich silicon nitride thin films for subwavelength grating metalens[J]. *Optical Materials Express*, 2019, 9(3): 1200.
- [32] Fan Z B, Shao Z K, Xie M Y, et al. Silicon nitride metalenses for close-to-one numerical aperture and wide-angle visible imaging[J]. *Physical Review Applied*, 2018, 10(1): 014005.
- [33] Ikeda K, Saperstein R E, Alic N, et al. Thermal and Kerr nonlinear properties of plasma-deposited silicon nitride/silicon dioxide waveguides[J]. *Optics Express*, 2008, 16(17): 12987-12994.
- [34] Wu C L, Lin Y H, Cheng C H, et al. Enriching Si quantum dots in a Si-rich SiN<sub>x</sub> matrix for strong  $\chi^{(3)}$  optical nonlinearity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(7): 1405-1413.
- [35] Colburn S, Zhan A L, Majumdar A. Metasurface optics for full-color computational imaging[J]. *Science Advances*, 2018, 4(2): eaar2114.
- [36] Colburn S, Zhan A L, Majumdar A. Varifocal zoom imaging with large area focal length adjustable metalenses[J]. *Optica*, 2018, 5(7): 825-831.
- [37] Miyata M, Nakajima M, Hashimoto T. High-sensitivity color imaging using pixel-scale color splitters based on dielectric metasurfaces[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(6): 1442-1450.
- [38] Zou X J, Zhang Y M, Lin R Y, et al. Pixel-level Bayer-type colour router based on metasurfaces[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1-7.
- [39] Lin Y D, Yong Z, Luo X S, et al. Monolithically integrated, broadband, high-efficiency silicon nitride-on-silicon waveguide photodetectors in a visible-light integrated photonics platform[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1-7.
- [40] Cuyvers S, Hermans A, Kiewiet M, et al. Heterogeneous integration of Si photodiodes on silicon nitride for near-visible light detection[J]. *Optics Letters*, 2022, 47(4): 937-940.
- [41] Milica N, Thomas D, Manan R, et al. Integrated visible-light



- liquid-crystal-based phase modulators[J]. *Optics Express*, 2022, 30(8): 13790-13801.
- [42] Liu J Q, Raja A S, Karpov M, et al. Ultralow-power chip-based soliton microcombs for photonic integration[J]. *Optica*, 2018, 5(10): 1347-1353.
- [43] Siefke T, Kroker S, Pfeiffer K, et al. Materials pushing the application limits of wire grid polarizers further into the deep ultraviolet spectral range[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(11): 1780-1786.
- [44] Kim S Y. Simultaneous determination of refractive index, extinction coefficient, and void distribution of titanium dioxide thin film by optical methods[J]. *Applied Optics*, 1996, 35(34): 6703-6707.
- [45] Philipp G, Zou C J, Withawat W, et al. Mechanically tunable dielectric resonator metasurfaces at visible frequencies[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 133-141.
- [46] Devlin R C, Khorasaninejad M, Chen W T, et al. Broadband high-efficiency dielectric metasurfaces for the visible spectrum[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(38): 10473-10478.
- [47] Sun S, Yang W H, Zhang C, et al. Real-time tunable colors from microfluidic reconfigurable all-dielectric metasurfaces[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2151-2159.
- [48] Checucci S, Bottein T, Gurioli M, et al. Multifunctional metasurfaces based on direct nanoimprint of titania Sol-gel coatings[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(10): 1801406.
- [49] Einck V, Torfeh M, McClung A, et al. Scalable nanoimprint lithography process for manufacturing visible metasurfaces composed of high aspect ratio TiO<sub>2</sub> meta-atoms[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(8): 2400-2409.
- [50] Gao Y S, Huang C, Hao C L, et al. Lead halide perovskite nanostructures for dynamic color display[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 8847-8854.
- [51] Zhizhenko A Y, Tonkaev P, Gets D, et al. Light-emitting nanophotonic designs enabled by ultrafast laser processing of halide perovskites[J]. *Small*, 2020, 16(19): 2000410.
- [52] Makarov S V, Milichko V, Ushakova E V, et al. Multifold emission enhancement in nanoimprinted hybrid perovskite metasurfaces[J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(4): 728-735.
- [53] Kessel A, Frydendahl C, Indukuri S R K C, et al. Soft lithography for manufacturing scalable perovskite metasurfaces with enhanced emission and absorption[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(23): 2001627.
- [54] Aftenieva O, Brunner J, Adnan M, et al. Directional amplified photoluminescence through large-area perovskite-based metasurfaces[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(3): 2399-2410.
- [55] Zhao Y, Han Q, Cheng Z H, et al. Integrated graphene systems by laser irradiation for advanced devices[J]. *Nano Today*, 2017, 12: 14-30.
- [56] Chen H, Lu W B, Liu Z G, et al. Microwave programmable graphene metasurface[J]. *ACS Photonics*, 2020, 7(6): 1425-1435.
- [57] Hayashi S, Tsunemitsu K, Terakawa M. Laser direct writing of graphene quantum dots inside a transparent polymer[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(2): 775-782.
- [58] Tanaka T, Ishikawa A, Kawata S. Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(8): 081107.
- [59] Huang Y J, Xie X Z, Li M N, et al. Copper circuits fabricated on flexible polymer substrates by a high repetition rate femtosecond laser-induced selective local reduction of copper oxide nanoparticles[J]. *Optics Express*, 2021, 29(3): 4453-4463.
- [60] Shen D Z, Zou G S, Liu L, et al. Scalable high-performance ultraminiature graphene micro-supercapacitors by a hybrid technique combining direct writing and controllable microdroplet transfer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(6): 5404-5412.
- [61] Han S W, Yun W S, Woo W J, et al. Interface defect engineering of a large-scale CVD-grown MoS<sub>2</sub> monolayer via residual sodium at the SiO<sub>2</sub>/Si substrate[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(14): 2100428.
- [62] An J N, Le T S D, Lim C H J, et al. Single-step selective laser writing of flexible photodetectors for wearable optoelectronics[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(8): 1800496.
- [63] 郭恒, 闫剑锋, 李欣, 等. 空间整形飞秒激光图案化加工氧化石墨烯[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202018.
- Guo H, Yan J F, Li X, et al. Patterned graphene oxide by spatially-shaped femtosecond laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202018.

## Progress in CMOS-Compatible Fabrication Process of Dielectric Metasurfaces

Zhang Chi, Xiao Shumin\*

*School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, Guangdong, China*

### Abstract

**Significance** Metasurfaces are composed of sub-wavelength electromagnetic resonator arrays, and they have attracted great attention because of their flexibly controlled polarization, amplitude, and electromagnetic phase of light waves at the sub-wavelength scale. At present, metasurfaces have experienced a fast-evolving development. Compared with traditional optical components, metasurfaces have obvious advantages and may become the most critical optical components to form a new generation of micro-optical systems, so as to provide a feasible way for miniaturizing and integrating optical systems. Unlike traditional refractive and diffractive optical components, metasurfaces have only a sub-wavelength thickness, which is thinner and can meet the increasing needs of miniaturized optical systems. Although the performance of metasurfaces has been highly extended by using various advanced design and fabrication methods, the practical application of metasurfaces is

still limited by challenging large-area and high-throughput fabrication of sub-wavelength structures. All-dielectric metasurfaces based on semiconductor materials with a high refractive index have attracted more and more attention since they can be fabricated by using commercial complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS)-compatible mass manufacturing technologies.

Currently, nanoimprint lithography and deep ultraviolet lithography are widely used in CMOS-compatible mass manufacturing technologies, and researchers attempt to use them to realize the patterned growth of nanomaterials. However, due to the difference between materials, researchers need to develop new processes for each material. This paper mainly introduces the fabrication process and metasurface devices of each material, so as to help researchers choose convenient methods to fabricate metasurfaces.

**Progress** In this paper, the background of high-throughput and large-area metasurface fabrication is introduced at first. In addition, compared with metal metasurfaces, all-dielectric metasurfaces have less energy loss and can be fabricated by using commercial CMOS-compatible mass manufacturing technologies, so all-dielectric metasurfaces are regarded as an optimal choice to achieve the large-scale application of metasurface devices. Furthermore, the existing challenges are discussed. Second, the fabrication method of silicon-based large-scale metasurfaces is introduced, including deep ultraviolet lithography and nanoimprint lithography. Relevant cases (Fig. 1 and Fig. 2) are analyzed, and the reason for applying these methods is explained. Then silicon nitride and titanium dioxide metasurfaces are analyzed in the same way. In addition, functional devices based on silicon nitride and titanium dioxide metasurfaces are also presented with details. Specifically, the aspect ratio of the titanium dioxide metasurface fabricated by nanoimprint lithography is as high as 7.8 (Fig. 8) in the part of other materials, and methods of fabricating perovskite and graphene are introduced with the specific examples (Fig. 9, Fig. 10, and Fig. 11). Finally, the limitations of these two methods are discussed. In addition, the femtosecond laser direct writing technology is studied, which may become a new generation of lithography. Additionally, the application and research direction of large-scale metasurfaces are predicted.

**Conclusions and Prospects** Although nanoimprint lithography and deep ultraviolet lithography have been used for fabricating high-throughput and large-scale metasurfaces and have received positive results, they still have many limitations, including the selectivity of substrate materials and complex processes. Therefore, a new method is required to address these issues. Femtosecond laser direct writing technology has some unique advantages, including extremely small heat-affected zone and high processing compatibility with transparent substrates. Besides, the femtosecond laser-induced direct patterned growth technology does not have such a complex process compared with deep ultraviolet lithography. Furthermore, processing efficiency can also be improved by adopting parallel processing strategies. For these reasons, femtosecond laser direct writing technology may become a new generation of lithography.

**Key words** optical design; metasurfaces; nanofabrication; high-throughput fabrication; compatible fabrication technology with CMOS