

光学超构表面的微纳加工技术研究进展

胡跃强^{1,2}, 李 鑫¹, 王旭东¹, 赖嘉杰¹, 段辉高^{1,2}

(1. 湖南大学机械与运载工程学院 国家高效磨削中心, 湖南长沙 410082;
2. 湖南大学深圳研究院-珑璟光电微纳光学先进制造实验室, 广东深圳 518100)

摘 要: 超构表面由二维平面内精心排布的亚波长单元组成, 为设计超紧凑型光学元件提供了新的范式, 在微型化光学系统方面显示出了极大的潜力。在不到十年时间里, 超构表面由于具有超轻、超薄且能够操纵光波的各种参量以实现多功能集成的优势在多学科领域引起了广泛的关注。然而, 在光学波段, 高自由度、非周期、排列密集的超构单元对其加工制备提出了很多极端的参数要求, 如极小尺度、极高精度、高深宽比、难加工材料、跨尺度等, 这使得超构表面从实验室走向实际应用面临极大的挑战。文中总结了近些年用于超构表面各类微纳加工方法的各类方法的原理、特点和最新进展, 包括小面积直写方法、大面积模板转移方法以及一些新兴的加工方法。最后, 针对超构表面在加工方面的目前的挑战和未来的发展趋势进行了总结和展望。

关键词: 超构表面; 微纳加工; 极端制造

中图分类号: O436 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20201035

Progress of micro-nano fabrication technologies for optical metasurfaces

Hu Yueqiang^{1,2}, Li Xin¹, Wang Xudong¹, Lai Jiajie¹, Duan Huigao^{1,2}

(1. National Research Center for High-Efficiency Grinding, College of Mechanical and Vehicle Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Advanced Manufacturing Laboratory of Micro-nano Optical Devices, Shenzhen Research Institute, Hunan University, Shenzhen 518000, China)

Abstract: The metasurface is composed of carefully arranged sub-wavelength units in a two-dimensional plane, which provides a new paradigm for designing ultra-compact optical elements and shows great potential in miniaturizing optical systems. In less than ten years, metasurfaces have caused extensive concern in multidisciplinary fields due to their advantages of being ultra-light, ultra-thin and capable of manipulating various parameters of light waves to achieve multi-functional integration. However, in the optical band, high-degree-of-freedom, aperiodic, and densely arranged metaunits put forward many extreme parameter requirements for fabrication, such as extremely small size, extremely high precision, high aspect ratio, difficult-to-process materials, cross-scale, etc. This poses a great challenge for metasurfaces from laboratory to practical applications. Here, the principles, characteristics and latest developments for micro-nano fabrication of metasurfaces in recent years were summarized, including small-area direct writing methods, large-area template transfer methods, and

收稿日期: 2020-06-25; 修订日期: 2020-08-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51722503, 51621004); 湖南省自然科学基金 (2020JJ5059)

作者简介: 胡跃强 (1992-), 男, 助理教授, 硕士生导师, 博士, 主要从事微纳加工、微纳光学超构表面等方面的研究。

Email: huyq@hnu.edu.cn。

段辉高 (1982-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事极小尺寸、极高精度的微纳制造及相关应用的研究。

Email: duanhg@hnu.edu.cn

some emerging fabrication methods. Finally, the current challenges and future development trends of metasurface fabrication were summarized and prospected.

Key words: metasurface; micro/nano fabrication; extreme manufacturing

0 引言

自 1960 年代以来, Veselago^[1]就提出了介电常数和磁导率为负的左手材料的预测。直到 20 世纪初, Pendry 引入了超材料的概念来实现这种自然界不存在的材料^[2], 即由以特定形式排列的人工结构单元组成的材料可以产生异常的电磁特性, 而这种特性在天然材料中是不存在的。后来, Simith 等人通过实验实现了超材料的负折射现象^[3]。自此, 超材料的设计概念引起了广泛的关注, 产生了光子晶体^[4-5]、左手材料^[6-7]、隐身斗篷^[8-9]和其他新颖的光学器件^[10-12]。但是, 由于制造复杂的三维结构的挑战, 很难在光学频率上实现超材料的许多潜在应用。为了解决这一难题, 超构表面(超材料的二维形式)被提出并引起广泛研究, 为设计光学元件的提供了新的范式。

超构表面通常由排列在二维平面中的亚波长结构(超构单元)组成。通过调整超构单元的形状、大小、方向或位置, 可以在界面处引入相位梯度, 并任意控制光波前。2011 年, 哈佛大学 Capasso 小组^[13]首次提出了广义斯涅尔定律, 并通过实验证明了 V 形等离激元天线在界面处形成相位不连续性导致的异常反射和折射现象。然而, 由于等离激元纳米结构在光学范围内的高固有欧姆损耗, 超构表面的器件的效率难以提高, 这限制了它们的实际应用。因此, 由高折射率的全电介质结构组成的超构表面被引入以实现具有高效率的纳米光子器件^[14-18]。通过克服光吸收的关键问题, 它架起了基础纳米光学与实际应用之间的桥梁。此外, 超构表面的制造与互补金属氧化物半导体(CMOS)的制造过程兼容, 因此实现更紧凑光学系统的广阔前景。利用亚波长尺度上光与物质相互作用, 除了相位操纵外, 超构表面还具有调节具有不同自由度(例如振幅^[19-24]、频率^[25-26]、色散^[27]和偏振^[28])的强大能力。因此, 各种基于超构表面的应用不断涌现^[29-31]。例如, 在人造天线中利用电偶极子共振、磁偶极子共振或晶格共振来控制振幅, 实现完美吸收体^[32-33]、结构色^[34-35]、振幅型全息^[36]等。超构表面用

于频率调控可以实现非线性生成^[37](例如二次谐波生成和高谐波生成)、光学混频器^[38]、光束整形^[39]、非线性超构透镜^[40]、非线性全息图^[41]。利用偏振调控能力, 可以实现偏振分束^[42]、偏振成像^[43]、偏振检测^[44]等应用。超构表面的色散调控被应用于多波长^[45]、窄带和宽带消色差^[46-47]、光谱仪^[48]和彩色全息图^[49]。随着超构表面向功能化、器件化和集成化方向发展, 超构表面如何从实验室走向实际应用成为各个领域关注的热点, 这其中, 超构表面的加工制造至关重要。

然而, 由于超构表面是由在二维平面上高自由度、非周期性、排列密集的亚波长单元结构组成, 在光学波段(从紫外、可见光到红外光波段)的超构表面更是对加工提出了很多极端的参数要求, 对其走向实际应用提出了极大的挑战。比如, 由于在光频段, 亚波长超构单元结构要求极小尺度(如可见光波段 15~400 nm); 由于在平面内调控结构尺寸实现光场调控, 则需要极高精度(如可见光波段 16 阶相位需要大约 5 nm 调控精度); 为了实现足够高的工作效率, 超构单元一般由难加工的高折射率的电介质材料构成, 如 TiO₂、GaN、Si₃N₄、HfO₂、Si 等; 为了实现多功能集成, 如单片宽带消色差透镜等, 需要极高深宽比的电介质材料的加工; 为了实现大面积的超构表面元件加工, 需要跨尺度(纳米到米)、高效率(TB 数据量)、低成本的加工方法; 为了实现纵向堆叠的集成超构表面系统, 则需要纵向极高的对准精度。所以, 文中将从光学波段超构表面的加工角度, 总结近些年来从小批量原理验证加工到大面积量产制备探索的光学超构表面微纳加工方法的研究进展。由于超构表面加工中最关键步骤为结构图形化, 所以文中将以图形化手段分章节介绍其在光学超构表面加工中的应用。首先, 介绍了高自由度直写技术, 如电子束、离子束、光子束直写; 其次, 介绍了大面积的模板转移技术如投影式光刻、纳米压印技术等, 之后简要介绍了一些新兴的纳米加工技术在超构表面的应用; 最后, 对光学超构表面微纳加工的研究现状进行了总结并对未来发展和前景做出了展望。

1 电子束曝光

电子束曝光 (Electron Beam Lithography, EBL) 是一种基本的纳米加工技术, 不仅可以直接制备任意的具有亚 10 nm 特征尺寸的二维结构, 而且还可以通过加工掩模和模板以实现后续高产量的纳米图形转移加工, 所以其已是纳米加工中最重要的一环技术之一。该方法的原理是通过高度聚焦的电子束对抗蚀剂进行曝光改变其在随后显影过程中的溶解度, 配合后续图形转移工艺以形成设计结构。对于正性抗蚀剂在经过电子束曝光后, 可被分解成更小、更易溶解的碎片, 其溶解度会经历由低到高; 而在负性抗蚀剂中, 电子使材料发生交联反应, 将较小的聚合物结合成较大的、溶解度较低的聚合物使得溶解度变低。这种直写系统具有分辨率极高的优点, 并且能够在无掩模的情况下制备任意图形, 缺点是在制备大面积复杂图案耗时较多, 且有邻近效应的限制。为克服其缺点, 研究者也尝试使用了投影式 EBL 技术和大规模平行电子束技术。正是由于 EBL 分辨率高、自由度大的特点与二维非周期性纳米结构组成的光学超构表面的加工要求非常契合, 所以 EBL 在目前超构表面的加工中应用最为广泛。但是由于 EBL 必须在抗蚀剂上加工图案, 而抗蚀剂多为低折射率聚合物电介质材料, 一般无法直接作为超构表面单元, 所以通常 EBL 作为图形化手段会和后续的图形转移工艺结合进行超构表面的加工, 而对于金属、电介质、智能材料等又有不同的加工工艺路线, 下面将分别总结。

在超构表面的发展初期, 绝大多数超构表面由金属型 (即等离子激元型) 的单元组成。此种超构表面的一般通过金属中的等离子激元共振相位或几何相位进行相位调制, 所以对金属厚度要求较小, 其制备通常采用如图 1(a) 的加工工艺。首先, 通过 EBL 方法在抗蚀剂中进行曝光, 结合显影形成所需超构表面的互补图形; 之后进行金属薄膜的蒸发或溅射沉积, 由于该种沉积方法台阶覆盖率较差导致衬底和抗蚀剂上的金属隔离, 所以可以通过剥离的方法将抗蚀剂和其上的金属去除, 留下的衬底表面的金属即为所需的超构表面。该种加工方法简单且重复性高, 可基本保证厚度较小的金属结构的保形性, 在超构表面的小面积原理验证中非常有效, 所以应用广泛。2011 年, 哈佛

大学 Capasso 研究小组首次提出广义斯涅耳定律^[50], 在验证实验中他们设计了八个宽度 220 nm、厚度 50 nm 的金材料 V 形天线在红外波段实现了 $0\sim 2\pi$ 的透射相位调制, 并利用 EBL 结合剥离工艺进行加工验证了异常光束偏折的效果, 如图 1(b) 所示。该工作为超构表面设计提供了理论基础和新的范式。之后基于该相位调控原理和加工方法的等离子激元型超构表面被广泛应用在不同光学波段和不同金属体系中 (如银、铝、铬以及镁等), 以实现光束偏折^[51]、透镜聚焦^[45, 52]、全息显示^[53-56]、动态超构表面^[57-59] 等各类应用。但是由于透射型等离子激元结构的固有欧姆损耗和反射损失导致该类器件透射效率较低, 因此复旦大学周磊研究组通过在金超构表面下在沉积一层金反射层, 并用很薄的电介质层隔开, 后续工艺与上述金超构表面相同, 加工了近红外波段的异常反射超构表面^[60], 如图 1(c) 所示。由于该器件消除了透射且抑制了镜面反射, 因此从入射光到异常反射模式的转换效率很高 (达到约 80%)。并且, 该器件具有宽带 (750 ~ 900 nm) 工作范围以及在异常反射后保持光偏振不变的性质。此工作为实现金属高效率超构表面提供了新的解决方案, 基于此, 国内外研究者们设计并加工了多种高效率反射型金属超构表面被应用在光束偏折^[61]、多通道全息^[62-67]、消色差透镜^[68]、多功能超构表面^[69] 中。

然而反射式光学器件的应用场景非常有限, 且金属型的超构表面加工工艺和半导体工艺兼容性较差。所以, 基于全电介质型的超构表面被提出, 并引起广泛关注和研究。此种超构表面一般由高折射率电介质单元组成, 利用与空气的高折射率对比度以在波长厚度下提供足够的相位调制。由于光与电介质材料无电子耦合震荡效应, 所以基本无光损耗, 可以实现高效率光学器件。另外, 很多电介质材料为半导体材料, 与半导体工艺兼容性较好。哈尔滨工业大学的肖淑敏和莱斯大学的 Naomi Halas 研究组分别探索利用上述剥离工艺对电介质超构表面进行加工, 以实现全电介质结构色打印^[35] 和三次谐波生成^[70], 但是该方法仅适用于电介质结构深宽比较小且保形性要求不高的应用中。对于利用传播相位或几何相位调制的电介质超构表面, 要达到足够大的相位调制和高的衍射效率, 一般要求电介质的折射率较大且高度较

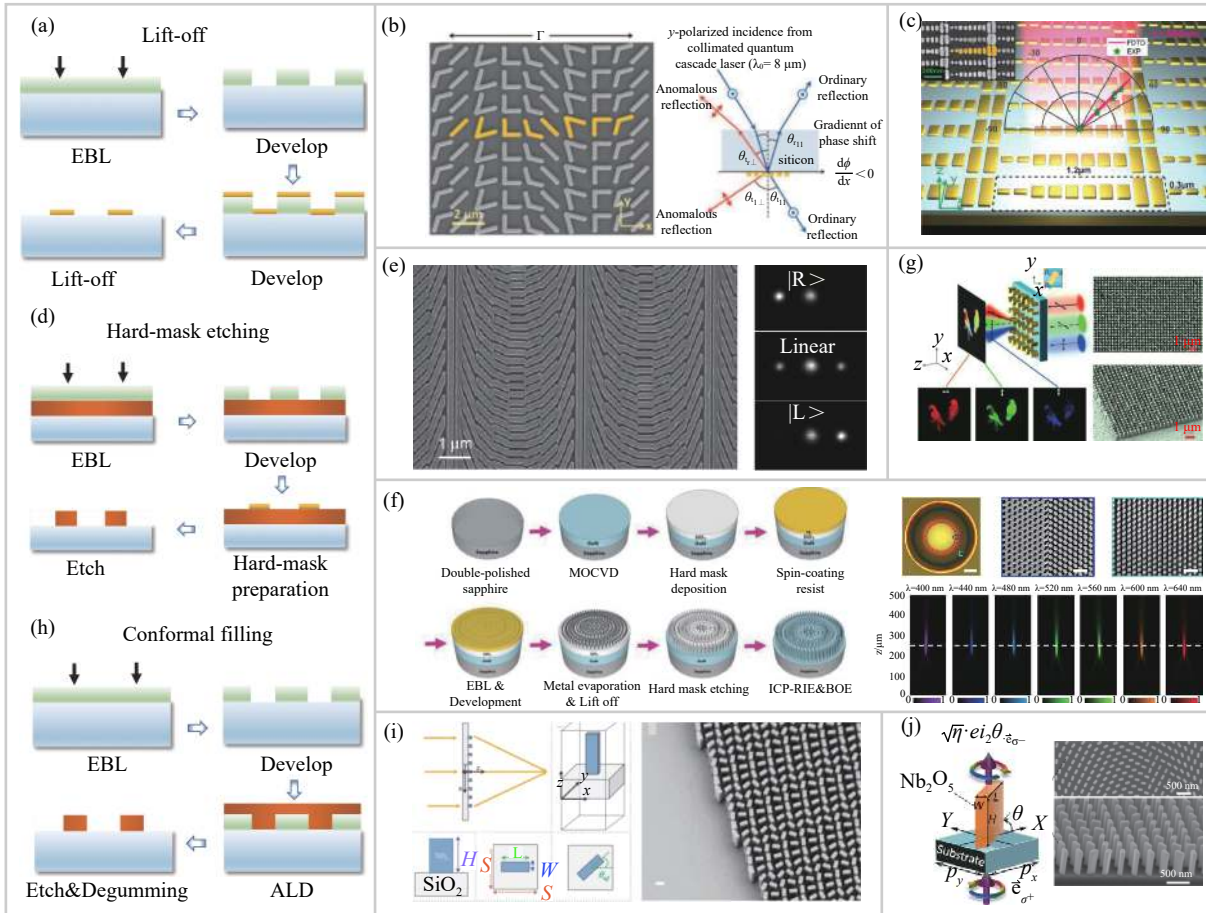


图 1 电子束曝光用于超构表面加工。用于金属超构表面制备的 (a) 剥离工艺流程及其加工的 (b) 透射型金属超构表面和 (c) 反射型金属超构表面; 用于电介质超构表面制备的 (d) 硬掩模刻蚀工艺流程及其加工的 (e) 硅超构表面、(f) GaN 消色差超构透镜、(g) TiO_2 全息超构表面; 用于电介质超构表面制备的 (h) 共形填充工艺流程及其加工的 (i) TiO_2 超构透镜和 (j) Nb_2O_5 超构表面

Fig.1 Fabrication of metasurfaces by electron beam lithography (EBL). (a) Lift-off process for metallic metasurfaces fabrication and its processed (b) transmissive metallic metasurface and (c) reflective metallic metasurface; (d) Hard-mask etching process for dielectric metasurfaces fabrication and its processed (e) Si metasurface, (f) GaN achromatic metalens and (g) TiO_2 holographic metasurface; (h) Conformal filling process for dielectric metasurfaces fabrication and its processed (i) TiO_2 metalens and (j) Nb_2O_5 metasurface

高, 因此, 需要高深宽比且保形性好的电介质材料加工工艺。其中, 最常用的工艺如图 1(d) 所示的硬掩模刻蚀工艺, 即首先在目标衬底上沉积一层厚度与超构表面结构高度相同的电介质层; 之后在其上进行图形化硬掩模的制备, 掩模制备可以利用上述 EBL 结合剥离的工艺制备, 也可以同样利用刻蚀工艺将抗蚀剂图案转移到掩模上; 最后再利用如反应离子刻蚀 (Reactive Ion Etching, RIE)、电感耦合等离子刻蚀 (Inductively Coupled Plasma, ICP) 等干法刻蚀方法将掩模图案转移到电介质薄膜中, 完成高深宽比超构表面的加工。由于干法刻蚀在半导体工艺中应用非常成熟, 特别是硅材料的加工, 且硅的光学折射率在可

见光到红外波段都比较高, 所以在电介质超构表面发展到现在, 硅超构表面一直占据重要位置。2014 年, 斯坦福大学的 Brongersma 研究组^[71]采用刻蚀工艺将 100 nm 厚的硅层图案化为密集的硅纳米天线实现了高效率超薄的波片光栅、透镜和轴锥镜, 如图 1(e) 所示。同时期, 加州理工大学 Faraon 研究组、哈佛大学 Crozier 和 Capasso 研究组也前后利用类似加工工艺加工了硅超构表面实现了偏振相位全调控超构表面^[72]、偏振分束器^[42]以及消色差光束偏折^[73]。之后, 基于 EBL 和刻蚀工艺的硅超构表面被广泛应用在红外到可见光波段的实现高效率的全息显示^[74-80]、透镜成像^[30, 81-85]、量子光学^[86-87]、生物检测^[88-91]、偏振探

测^[44, 92]和多功能超构表面^[93-97]等各类应用中。但是由于硅在可见光波段的存在一定的光吸收影响其工作效率, 研究者们又开发了其他更适用于可见光波段工作的电介质如 GaN、Si₂N₃、TiO₂ 的刻蚀工艺^[68, 98-101], 如图 1(f) 所示为蔡定平研究组开发的基于 EBL 的 GaN 刻蚀工艺, 为了加工极高深宽比的 GaN 结构, 他们使用一层 400 nm 的 SiO₂ 作为硬掩模, 加工了高度为 800 nm 高度的 GaN 超构表面以实现在可见光波段的消色差超构透镜^[68]。另外, 笔者与肖淑敏等人合作也利用刻蚀工艺加工了 800 nm 高度的 TiO₂ 超构表面实现了偏振多通道的彩色全息显示^[101], 如图 1(g) 所示。但是选择性刻蚀对于高深宽比的保形性较差, 工艺较为复杂。Capasso 研究组在 2016 提出的电介质超构透镜的工作中开发了一种基于 EBL 的共形填充工艺, 如图 1(h) 所示, 首先通过 EBL 在厚度与超构单元结构高度相同的抗蚀剂中进行图形化, 之后通过原子层沉积 (Atomic Layer Deposition, ALD) 进行电介质材料共形填充, 再通过刻蚀工艺将上层多余的介质层抛光, 最后将抗蚀剂去除后则可以得到所需的电介质超构表面。此种方法由于 ALD 的共形性使得结构形貌直接由抗蚀剂的形貌决定, 可以得到高深宽比、陡直度高电介质结构。图 1(i) 所示为该种工艺加工的 TiO₂ 超构透镜, 可以实现在可见光波段接近衍射极限的高效率聚焦^[102]。之后, Capasso 研究组将该种工艺应用在透镜成像^[46, 103-106]、偏振成像^[43, 107]、量子光学^[108-109]中。中国科学技术大学黄坤等人^[110]和华中科技大学张诚^[111]等人也利用该工艺加工了 Nb₂O₅ 和 HfO₂ 材料实现紫外的超构表面, 如图 1(j) 所示。最近, 也有研究者尝试直接利用高折射率抗蚀剂进行超构表面的 EBL 加工^[112], 他们利用 ma-N 2410 负性光刻胶实现了超构表面的加工, 该方法工艺简单, 但是由于折射率仍然较低, 所以需要极高深宽比的抗蚀剂结构, 导致结构稳定性较差。

2 聚焦离子束刻蚀

聚焦离子束 (Focused Ion Beam, FIB) 刻蚀是目前最精确的无掩模微/纳米加工方法之一。该方法既可以通过离子束对表面的轰击将原子从表面去除, 也可以通过离子轰击气相前驱体使其分解并沉积在样品表面, 所以同时具备自下而上和自上而下的制造方

法, 这增强了 FIB 精确制造复杂的 3D 微/纳米结构的能力。另外, 由于 FIB 无材料选择性, 可以加工任何硬金属和非金属, 且深宽比较大。由于可以直接去除材料, FIB 加工无需后续图形转移工艺。通过集成扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)、能量色散光谱和其他设备如高精度压电台、微/纳米机械手等, FIB 成为了一种自由度极高且可实时观测的微/纳米加工技术。但是, FIB 成本高、加工效率非常低、且加工的基底尺寸有限, 限制了其只能在制样、修复和小批量原型验证等应用, 另外, 由于一般的 Ga⁺束流直径要比电子束流大, 所以分辨率比 EBL 低。利用其自由度大的特点, FIB 加工方法在超构表面的小面积原理验证方面有广泛的应用。

Ni 等人^[113]首次通过 FIB 直接刻蚀金薄膜材料加工了 V 形孔状结构全息超构表面, 如图 2(a) 所示, 其厚度仅为 30 nm。该超构表面可以在可见光波长范围内提供二阶振幅和八阶相位复合调制, 从而生成高分辨率的低噪声全息图像。之后, 类似的 FIB 加工孔型结构的相位调控也被用在实现超构透镜^[48]、彩色全息^[114-115]、电控光束偏折^[116]、涡旋光生成^[74, 117-119]、非线性超构表面^[120]等各类功能中。FIB 孔型结构也常被用来实现近场光波操控的超构表面^[121-122], 如 Lin 等人^[121]利用两个垂直亚波长金狭缝单元的阵列实现表面等离激元的偏振可调制定向传输, 并保留入射光的偏振信息, 如图 2(b) 所示。此外, 该类结构也被 Cheng 等人^[123]应用在结构色打印超构表面中, 他们采用了一种薄层金属-介电-金属 (MIM) 结构, 通过在上层银膜上加工周期性孔阵列的完美吸收体, 通过简单地调整孔的大小和周期即可调整吸收峰, 可在整个可见光频率范围内定制具有高品质因子的吸收共振, 如图 2(c) 所示。除了孔型结构以外, 如果在 FIB 加工过程中将所需结构的外围材料进行刻蚀, 聚焦离子束也可以加工纳米柱形结构^[124-125]。Ma 等人^[124]通过此种方法加工了几何相位型的银纳米天线超构表面, 如图 2(d) 所示。该超构表面具有两个主要功能, 首先, 对于圆偏振入射光束, 超构表面将其转换为承载轨道角动量的涡旋光束, 其次, 入射场可以聚焦成具有一定焦深的点。FIB 高自由度的特点也赋予其(准)三维结构的加工能力, 如 Chen 等人^[126]通过预先编辑的 bmp 灰度图控制不同的离子剂量可以实现不同深度

的金纳米缝隙和凹槽,如图 2(e) 所示。该种独特设计可以在向前方向上将特定方向的入射圆偏振光转换为指定的线性偏振光,而在向后的方向上选择性地将其某个线性偏振分量转换为所需的圆偏振光。而通过纳米折纸技术, Liu 等人^[127]展示了基于悬浮的超薄金

膜的 FIB 诱导的连续形状变换,可以容易地制造具有宽带偏振转换和敏感的相位特性的风车状三维超构表面。通过故意用相反的手性周期排列超构表面单元,可以在线性与径向构型下成功观察到高对比度的交叉极化衍射。

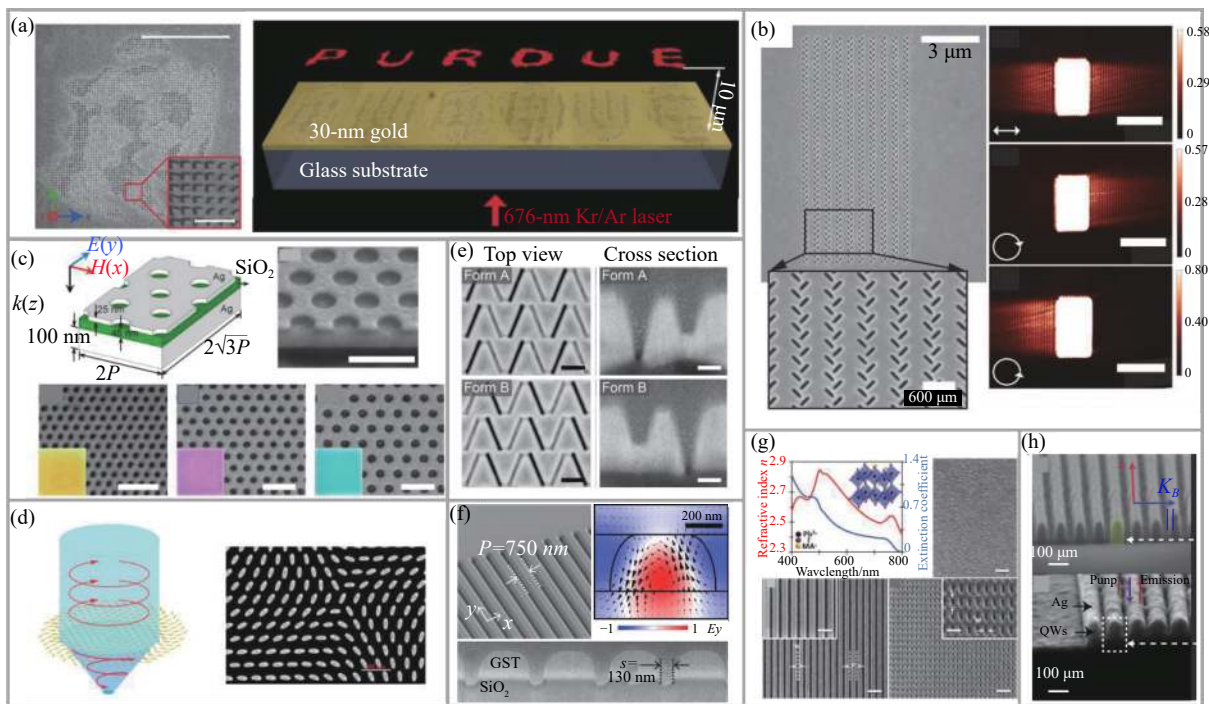


图 2 聚焦离子束刻蚀用于超构表面加工。聚焦离子束刻蚀加工的金属孔状结构用于 (a) 全息超构表面、(b) 近场光场操控以及 (c) 结构色调控; (d) 聚焦离子束刻蚀加工的金属纳米柱状超构表面用于涡旋光聚焦; (e) 聚焦离子束刻蚀加工准三维结构超构表面; 聚焦离子束刻蚀加工非金属材料超构表面, 如 (f) GST 相变材料超构表面、(g) 钙钛矿超构表面以及 (h) 金属介质多材料叠层结构

Fig.2 Fabrication of metasurfaces by focused ion beam (FIB) etching. The metallic nano-hole structures fabricated by FIB is used for (a) holographic metasurface, (b) near-field light field control and (c) structural color modulation; (d) Metallic nanopillar-type metasurface etched by FIB for vortex optical focusing; (e) Metasurface of quasi-3D structure fabricated by FIB. Non-metallic metasurface fabricated by FIB, such as (f) GST phase change material metasurface, (g) perovskite metasurface and (h) metal-dielectric multi-material laminated structure

FIB 加工方法由于无材料选择性的优势,也被用在除金属外的其他各类难加工介电材料中^[128-132]。Karvounis 等人^[128]利用相变介质碲化铋 (GST) 中的非易失性、非晶态/晶态转变来实现可光转换的全介电超材料,如图 2(f) 所示。通过 FIB 刻蚀出 GST 纳米光栅结构呈现出高质量的共振,该共振通过激光诱导结构相变在光谱上发生了位移,从而在可见/近红外波长下提供高达 5 : 1 (7 dB) 的反射率和透射率之比切换对比度。Gholipour 等人^[129]通过 FIB 加工高折射率低损耗的金属卤化物钙钛矿纳米光栅或纳米狭缝,通过改变纳米结构的几何参数第一次实现了可调的

高 Q 因子共振的彩色钙钛矿超构表面,如图 2(g) 所示。更进一步地, FIB 也可以加工由多层不同材料构成的超构表面^[130],如图 2(h) 所示, Smalley 等人设计并加工了一种发光双曲超构表面,其由 InGaAsP 半导体多量子阱 (MQW) 和 Ag 膜多层交叠构成并被 FIB 加工成亚波长光栅结构, MQW 充当与 Ag 结合的发射源和组成电介质,其可以同时实现最佳的光与物质相互作用并抵消材料损耗。

3 激光直写加工

激光直写加工技术 (Direct Laser Writing, DLW)

利用激光束对材料直接扫描加工,从而改变材料的物理化学性质,比如折射率、消光系数、带隙、电导率和表面浸润特性(亲水性或疏水性)等,拥有无掩模、自由度高和成本低的优势。根据直写中不同的材料加工机理,DLW 又可以分为连续激光直写光刻、超快激光直写刻蚀和双(多)光子聚合打印技术。但是,DLW 的加工分辨率受到光学衍射极限的限制,对光学超构表面的应用限制在红外到太赫兹波段。利用双(多)光子聚合的非线性效应可以进一步的增加分辨率到百纳米,且可以实现 3D 打印,是未来光学超构表面集成的一种可能加工技术。此小节将对这三种 DLW 技术在超构表面中的应用进展进行总结。

激光直写光刻是利用强度可变的激光光束对基片表面的光敏材料实施扫描曝光,通过显影在材料表面形成所要求的图形,可再经过刻蚀沉积等薄膜工艺将设计的图形转移到基片上。Komlenok 等人^[133]利用激光直写光刻一步式制备的任意复杂的金刚石改性石墨化的偏振器,这种方式制备的超构表面在可见光和红外波段,具有与理论模拟的金刚石超构表面的电磁响应较好的一致性,这种金刚石改性方法非常灵活,为激光直写技术制备的全碳超材料光学元件提供了理论依据。Yan 等人^[134]利用一步式激光直写光刻也在中红外波段范围实现了一种偏振可控的光涡旋调制的全硅超构表面,如图 3(a)所示,相比于传统的光涡旋调制器件,激光直写光刻加工的超构器件具有小型化、集成化和易于设计制造的优点。

超快激光直写刻蚀是飞秒量级超短脉冲能量在空间中被紧紧聚焦之后,通过材料双光子吸收引发光聚合,可将加工区域限制在焦点中心位置,在作用区域引发物理化学性能变化,通过控制光束扫描实现二维或三维成型加工。而且超短脉冲与材料作用时间远低于材料热弛豫,超快激光直写刻蚀避免了光热效应,其独特的三维处理能力、任意形状的灵活设计、热效应最小性、损伤阈值低等特点,使超快激光可用于制作高性能、可集成、灵活便携的多功能、高精度分辨率器件。

Berzins 等人^[135]为了解决激光直写光刻的效率限制在脉冲激光的频率的问题,即每个激光脉冲只产生一个单一的超构表面单元,利用单脉冲激光干涉,一

步式制作亚微米周期的半球形硅基 Mie 共振超构表面,如图 3(b)所示,在可见光和红外范围内通过控制激光照射条件和初始膜厚,可以在几百纳米范围内调整其尺寸,证明了单脉冲激光干涉是一种直接且高产量效益的电介质超构表面技术。He 等人^[136]通过飞秒超快激光直写在熔融的石英玻璃上刻写亚波长尺度上尺寸变化的纳米凹槽,在可见光范围内实现了一种简单紧凑的电介质超构表面转换器,通过控制光轴在介质超构表面的局部方向,可以实现任意高阶激光模式。Drevinskas 等人^[137]也在可见光范围内利用飞秒超快激光直写技术实现包括偏振光栅、傅里叶全息图、微透镜和光学涡旋微转换器的电介质层几何相位操纵,保证了亚波长的分辨率,并提高了相位梯度,如图 3(c)所示。而 Li 等人^[138]利用飞秒激光的狭缝空间调制技术在金薄膜上制造了两种太赫兹超构表面,如图 3(d)所示,定量研究了椭圆孔径的形状与加工参数的关系,包括取向角、狭缝宽度和激光脉冲能量。制备的超构表面均具有良好的多通道全息成像能力,提高了超构表面全息图的信息存储能力和加密安全性。此外,超快飞秒激光刻蚀还被用于基于二维钙钛矿纳米片上制作的性能易调整新型平面透镜^[139]、基于硅基玻璃衬底制造变尺寸纳米沟槽的一种新型压电陶瓷等^[140],如图 3(e)~(f)所示。

双(多)光子聚合打印是利用材料双(多)光子吸收的特性,以实现光敏材料内部的任意区域的聚合^[141-142]。双光子聚合是一种能够实现亚微米尺度和纳米尺度结构制造的按量(in-volume)技术,不像其他高分辨微纳制造技术如 EBL 受限于表面效应。双光子吸收是一种非线性现象,且双光子吸收率与入射光的强度的平方成正比,如果辐照足够高并且在基态和激发态之间的跃迁能与两个光子的结合能相匹配,任何材料都能发生双光子吸收。因此,双光子聚合打印拥有材料穿透性好、空间选择性高、三维结构高分辨率的特点。然而,虽然双光子激光聚合 3D 打印技术在微纳尺度加工领域具有极大的优势,但并非全无缺点。例如与胶片拍摄图像类似,应用双光子聚合技术的光敏材料需要进行显影和定影等过程,从而将打印的 3D 物体固定下来,因此加工过程更为繁琐。Rybin 等人^[143]基于双光子光刻技术加工了一组正交 C_{2v} 晶

格对称的各向异性样品, 从实验和理论上证明了在波长 530 nm 光子晶体从多阶衍射模式向只有零阶衍射的模式转变, 如图 3(g) 所示。Faniayeu 等人^[144]为了解决传统光刻工艺中亚微米尺度复杂的三维结构难以加工的问题, 利用双光子聚合技术和金属化处理快速设计制造了接近完美的红外光谱吸收材料超构表面, 而不受平面方法的限制, 如图 3(h) 所示。Wang 等人^[145]为了加工顶部刻截面的高精度三维复杂结构, 如图 3(i) 所示, 利用双光子光刻技术, 通过计算机生成的全息图在相位板上的每个相位结构单元上添

加顶部的刻截面, 产生了不受零阶光斑和阴影影响的远场投影, 同时保持了高达 86% 的衍射效率。此外, 基于双光子光刻技术 Wang 等人^[146]又通过使用集总双光子光刻参数模型和一系列解决方案模式来实现精确的 3D 打印, 如图 3(j) 所示。通过优化参数包括激光功率、光束扫描速度、阴影距离和切片距离, 加工了接近完美的毫米级达曼光栅, 测量的衍射效率接近理论极限, 激光光斑阵列的非均匀性低至 1.4%, 零阶光斑的功率比低至 0.4%。

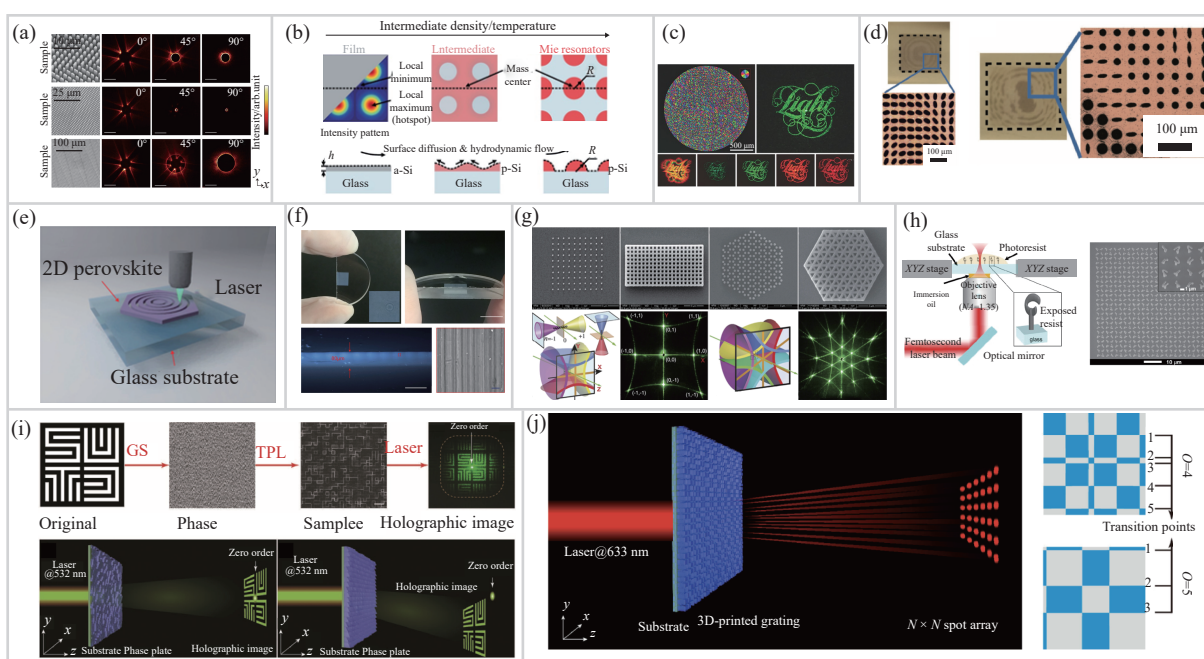


图 3 激光直写加工用于超构表面制备。(a) 基于激光直写加工的偏振可控的光涡旋调制的全介质超构表面; (b) 单步激光直写加工过程示意图; (c) 基于超快飞秒激光直写技术的傅里叶全息图; (d) 利用飞秒激光的狭缝空间调控技术在金薄膜上制造了两种椭圆孔径的特赫兹超构表面; (e) 利用飞秒激光制作二维钙钛矿透镜; (f) 基于二维钙钛矿纳米片上制作的性能易调整新型平面透镜照片和表征 SEM 图像; (g) 基于双光子聚合 3D 打印加工的具有不同对称性的直接和倒置光子结构的表征 SEM 图像; (h) 基于双光子聚合 3D 打印加工接近完美的红外光谱吸收超构表面的加工原理图和表征 SEM 图像; (i) 基于双光子聚合 3D 打印加工计算机生成全息投影的工艺流程图及其全息示意图; (j) 基于双光子聚合 3D 打印加工的达曼光栅在远场中生成 $N \times N$ 点阵列的示意图

Fig.3 Fabrication of metasurfaces by direct laser writing (DLW). (a) Polarization-controllable optical vortex modulation all-dielectric metasurface based on DLW; (b) Schematic diagram of single-step ultrafast laser interference direct writing etching process; (c) Fourier hologram based on ultrafast femtosecond laser etching technology; (d) Two terahertz metasurface with elliptic apertures fabricated by the femtosecond laser slit space control technology on the gold film; (e) 2D perovskite lens fabricated by femtosecond laser; (f) Physical image and SEM image of the new type flat lens whose performance is easy to control based on 2D perovskite nanosheets; (g) SEM images of direct and inverted photonic structure with different symmetry fabricated by two-photon polymerization 3D printing process; (h) Processing principle diagram and SEM image of the nearly perfect infrared spectrum absorption metasurface based on two-photon polymerization 3D printing process; (i) Process flow chart of computer-generated holographic projection based on two-photon polymerization 3D printing process and the schematic diagram of the hologram; (j) Schematic diagram of a Daman grating generating an $N \times N$ dot array in the far field based on two-photon polymerization 3D printing process

4 掩模光刻加工

EBL 和 FIB 等直写技术已经被用来制作各种功能的光学超构表面,然而它们是通过逐点扫描的方法加工,对于制备大规模的纳米结构需要大量的加工时间和较高的加工成本,因此不适合大规模生产。与之相比,投影式光刻技术 (Projection Photolithography, PPL) 是借助光刻胶将掩模板上的几何图案转移到基片上的技术。其中紫外光以步进或扫描的方式通过掩模板照射在表面有光刻胶的基片上,光刻胶被曝光的区域发生化学反应,通过显影技术除去曝光区域(正胶)或未曝光区域(负胶)的光刻胶,再利用刻蚀技术在基片上加工出图形,有效地缩短了曝光时间。因此,掩模光刻技术是最适合批量生产大面积光学超构表面的技术之一,有希望将光学超构表面器件从实验室走向量产应用。但是,由于光学波段的结构尺寸较小,普通的紫外光刻满足不了,需要借助半导体制程中更短波长和更先进的浸没式曝光系统,其自由度较低,成本较高,且需要 EBL 等手段进行掩模的制备。

光刻技术中最常用的为非接触式投影式曝光,即图形经过光学系统成像缩小放在光刻胶上,常用的是在曝光镜头与光刻胶之间充满液体的浸没式光刻,这种光刻方式,增大了分辨率,对准精度高,可以缩放掩模板上的图案,目前已经被用于加工各种基底的超构表面上。首先,光刻技术在半导体加工中是基于硅晶片设计的加工工艺,所以最简单直接的方案是直接硅晶片上进行光刻,用于红外波长光的调制^[147-150]。如 Dong 等人^[147]在 12 in (1 in=2.54 cm) 的硅晶片上用深紫外光刻技术制造出了半波片,图 4(a) 中左图显示了半波片工作示意图,右图为电子显微镜下的图像,其高宽比超过了 10 : 1,晶片级器件的偏振转换效率高达 95.6%。为了减小结构的高度,在基底与纳米结构之间加一层折射率低的电介质层^[148, 150],这样可以增大折射率对比度。如图 4(b) 所示, Hu 等人^[148]在硅晶片上先沉积 SiN 和非晶硅,之后再 193 nm 深紫外浸没式光刻在 12 in 的非晶硅上制作出了彩色显示的超构表面,其关键尺寸在 100 nm 以下,高度 130 nm,通过控制圆柱体的直径和单元的周期尺寸,共振波长也能很好地控制。除了用硅晶片做基底,用透明的基底玻璃或者石英的工艺也被研发出来,同样包括直

接在玻璃上光刻^[151-152],如 Zhong 等人^[152]开发了一种直接在 12 in 的石英上使用浸没式光刻的工艺来加工超构表面,为了概念证明,设计制造了适用波长为 940 nm 直径 8 mm 的超构透镜。图 4(c) 左侧显示了制造的工艺流程,通过在上表面沉积一层不透明层来使光刻更好地集中在前表面。光刻之后,再去掉上面与下面的不透明层。右侧显示了加工出来的 12 寸玻璃晶片,左下角为 8 mm 超构透镜。对于可见光波段,需要更小的结构尺寸, Park 等人^[153]使用深紫外投影步进光刻技术,在 4 inch 的石英晶片上制作出了 45 个直径 1 cm 的超构透镜,在 633 nm 波长的光下,对任何均匀的偏振光都能有良好的聚焦效果。其中晶片的照片如图 4(d) 所示,上边一行为光刻的流程示意图,先在铬上进行光刻,再以铬为掩模板再次刻蚀,最终得到全石英的超构表面。使用玻璃基底除了直接刻蚀,还有层转移的工艺, Hu 等人^[150]在 12 in 的石英晶片上加工出 940 nm 波长的超构透镜,数值孔径 (Numerical Aperture, NA) 为 0.496。如图 4(e) 所示,左侧为结构单元示意图,其制作工艺为,先在硅晶片上沉积二氧化硅和非晶硅,光刻之后,旋涂胶并粘合在 12 in 的石英片上,之后经过抛光和刻蚀去掉下面的硅晶片,从而将图案从硅上转移到石英上。而右图则为加工后的石英晶片图片。除了透射型超构表面,反射型超构表面也可以使用光刻工艺,即在二氧化硅基底上沉积一层金属膜,如图 4(f) 所示, Roy 等人^[154]设计制造了一个金属超构透镜,在有着 200 nm 厚的金膜的二氧化硅背面制造了 50 nm 高的金纳米柱,并且与微机电系统集成,形成动态的超构透镜。

传统投影式曝光系统受到衍射极限的限制,需要短波长光源和复杂光学系统才能实现纳米级图形加工。中国科学院成都光电技术研究所罗先刚团队^[155]提出了一种接触式利用表面等离子体光刻方法,具有加工效率高、分辨率高的优点,但图案大小只能与掩模板大小相同,而且掩模板容易被污染寿命较低,另外由于消逝波衰减的特点,曝光的光刻胶深度较浅并且保真度不高。基于此,他们又通过引入反射等离子体透镜来放大和补偿消逝波,具有高保真度、对比度和比以前近场光刻更深的深度。再通过刻蚀工艺将图形转移到下面的金属层上,并且具有很好的聚焦性能。其光刻结构示意图如图 4(g) 所示。此外该研究

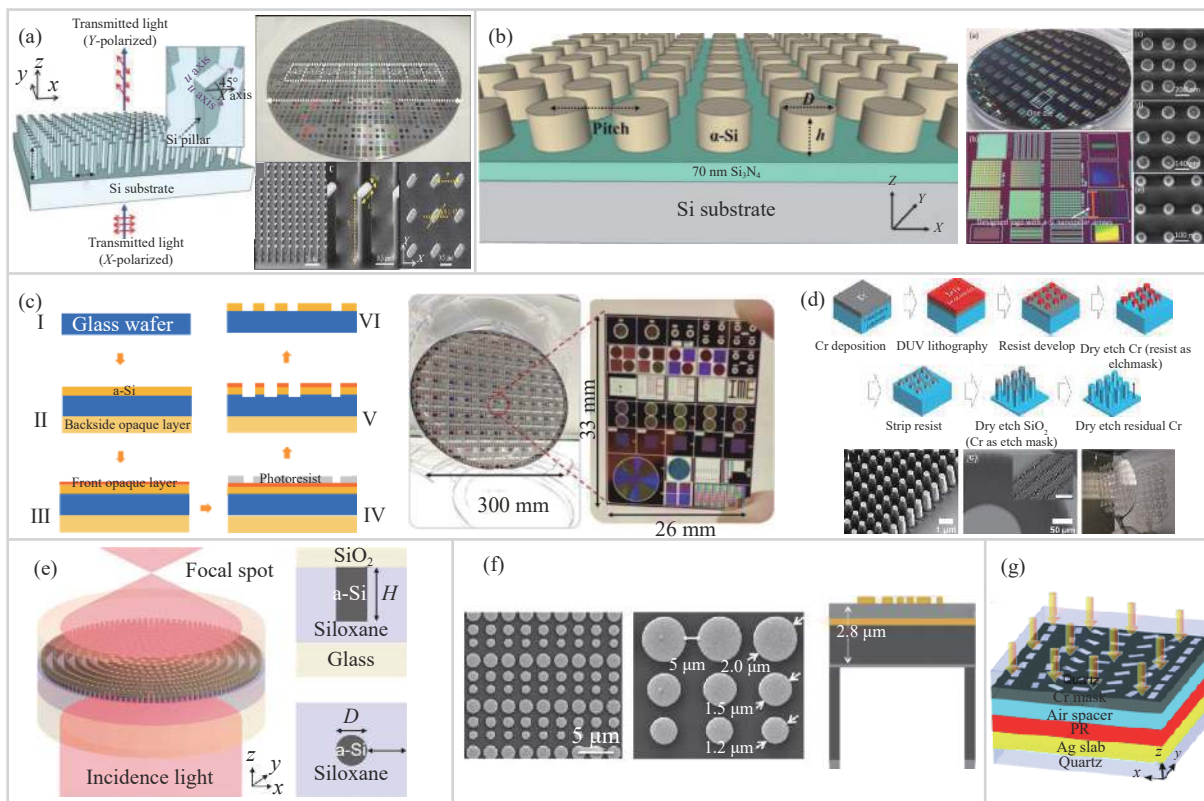


图 4 掩模光刻技术用于超构表面加工。(a) 硅上直接光刻加工的超构表面的半波片的功能示意图,其单个结构的尺寸参数见插图(左),加工后的 12 in 硅晶片图片及位于中间白色线框位置的纳米柱结构的三幅 SEM 图像(右);(b) 添加中介质层后光刻的彩色显示超构表面示意图(左),硅晶片及一个单元中彩色显示图案(中)和不同尺寸参数的纳米结构 SEM 图像,左下为彩色显示的图案(右);(c) 在透明的玻璃基底上添加不透明层进行光刻的工艺流程图(左),加工出的晶片及放大后的一个加工单元的图案(右);(d) 用全玻璃制造的超构表面的光刻流程图(上),及加工后纳米柱结构的 SEM 图像及透镜示意图(下);(e) 玻璃基底使用层转移技术加工的超构透镜示意图(左),单元结构示意图(右);(f) 带有金属反射层的超构表面单元结构的 SEM 图像(左),光刻的结构示意图(右);(g) 采用等离子体反射透镜的近场光刻结构示意图

Fig.4 Fabrication of metasurfaces by mask photolithography process. (a) Schematic of metasurface-based half-wave plate by processing directly on Si wafer (left), photograph of the fabricated 12-in Si metasurface wafer and three SEM images of Si pillar array inside the center white squares of the wafer(right); (b) Schematic of color display metasurface by adding a dielectric layer before the photolithography (left), silicon wafers and nanostructures of different sizes, the bottom left is the pattern of color display (right); (c) Flow diagram of photolithography on the transparent glass substrate (left), the fabricated wafer and the enlarged unit pattern(right); (d) Lithography process of the all-glass metasurface with opaque layer (up), the SEM images of the fabricated nanopillars and result of lens(down); (e) Schematic of the metalens by layer transfer technology on glass substrate (left), the schematic of unit structure (right); (f) SEM image of reflective metasurface with a metal layer (left), the schematic of structure of photolithography (right); (g) Schematic of the near-field lithography structure with the reflective plasmonic lens

团队^[156]还开发了另外一种近场曝光的方式,利用了等离子腔的方式增大消逝波,有效地调整了成像面的电场分量,最终加工出几何相位的全息超构表面,成功显示出字母 E 的图案。

5 纳米压印加工

纳米压印技术 (Nanoimprint Lithography, NIL) 是一种利用机械变形复制纳米结构的技术。具有高分

辨率、大面积加工、低成本的优点,但是仍然需要高分辨率的设备制造模板,而且需要用刻蚀去掉压印后的残胶,对胶起到一定破坏作用。

传统的 NIL 分为热固化和紫外光固化,热固化利用材料高温下粘度低的特点,当主模被压在基板上后,用先加热再冷却的方式固化聚合物涂层并分离模板, NIL 的图案就转移到了聚合物层。这种工艺十分简单,可以直接用于超构表面的加工^[157-159],如

Makarov 等人^[157]做出了一种光增强超构表面,利用 NIL 技术在钙钛矿材料上进行压印,其加工效果的显微图如图 5(a) 所示,分别为纳米柱与纳米孔结构,这种光增强膜可以增强光达 70 倍并且拥有较好的稳定性,为光电器件制备提供了一种方案。图 5(b) 显示了一种常见的利用 NIL 加工的方案^[158],在压印之后旋涂胶体形态的金属纳米晶体,最后用剥离工艺去除多余材料,制作出了波片功能的等离子体超构表面,在近红外到中红外都具有高的偏振转换效率。

NIL 的另一种固化方式为紫外光固化,使用液态

的聚合物旋涂在基底上,在压印时使用紫外光辐射固化聚合物,因此模板需要对紫外光透明。这种方法省去了加热和冷却的时间,提高了生产效率,可以在室温低压的条件下进行压印。其一般的工艺流程图如图 5(c) 所示^[160]。Miyazaki 等人利用紫外光 NIL 制造了用于红外光二氧化碳传感的热发射器超构表面^[161],图 5(d) 显示了压印后,残余胶去除前后的的显微图像。这种热发射超构表面对二氧化碳检测具有完美的辐射能力,可以节省 31% 的电量,几乎可以商业化。图 5(e) 显示了一种用紫外光 NIL 制造的具有高度不

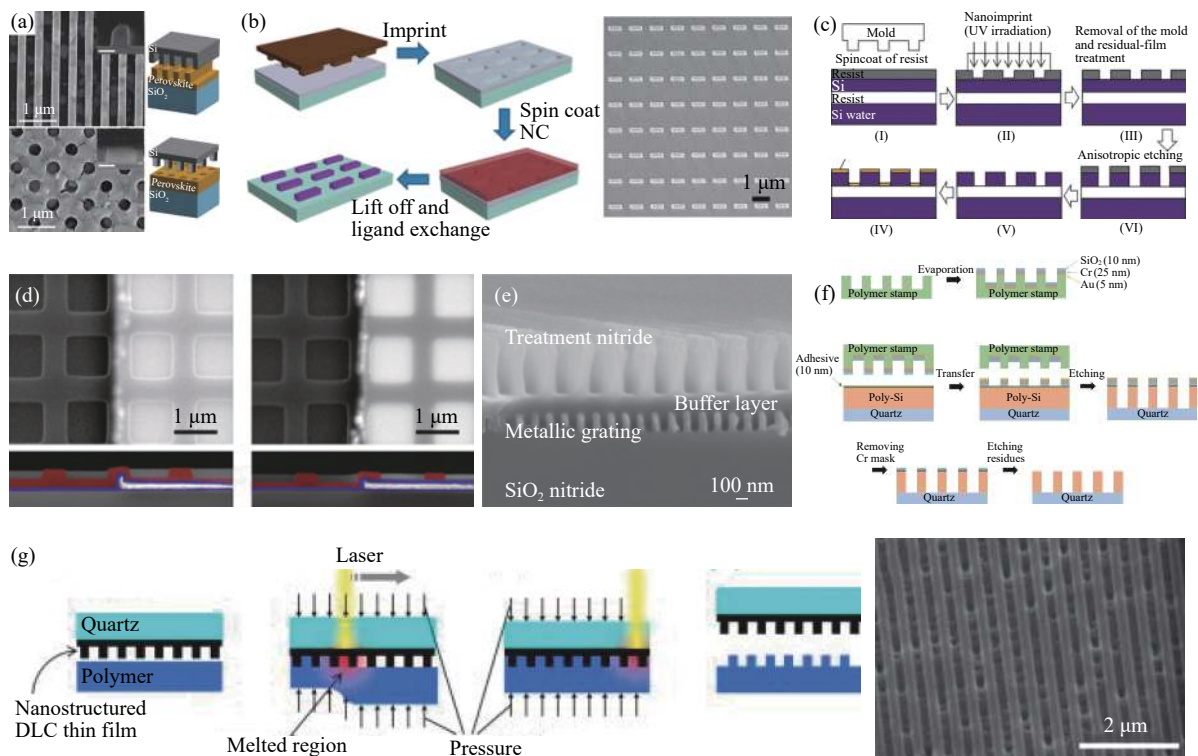


图 5 纳米压印用于超构表面加工。(a) 热固化方式的纳米压印的两种超构表面 SEM 图(左)对应的压印工艺示意图(右);(b) 热固化纳米压印加剥离工艺制造超构表面的工艺流程图(左),加工出的超构表面的 SEM 图像(右);(c) 采用紫外光固化方式的纳米压印流程示意图;(d) 采用紫外光固化压印加工后热发射超构表面的加工后的 SEM 图像,上下分别为顶视图和横截面视图,左右分别为残胶去除前后的图像;(e) 紫外光固化方式的纳米压印加工出的非对称传输超构表面的横截面的 SEM 示意图像;(f) 印章式纳米压印的工艺流程图: 纳米印章的制备和印章的压印及后续刻蚀;(g) 激光辅助的纳米压印流程图,加工出的超构表面在电子扫描显微镜下的 SEM 图像

Fig.5 Fabrication of metasurfaces by nanoimprint lithography. (a) SEM images of the two kinds of metasurface by thermal curing nanoimprint(left), schematic of the corresponding process(right); (b) Process of manufacturing with the thermal curing nanoimprint lithography and lift off (left) and the SEM image of the fabricated metasurface (right); (c) Schematic of the UV curing nanoimprint lithography process; (d) SEM image of the fabricated thermal emission metasurface by UV curing nanoimprint lithography. Top views and cross-sectional views are showed up and down and the images of before and after removing residual glue are showed left and right; (e) Cross-sectional SEM image of the asymmetric transmission metasurface processed by UV curing nanoimprint lithography; (f) Schematic of the stamp type nanoimprints: the preparation of the nanostamp, and the imprinting of the stamp and follow-up etching; (g) Process of the laser-assisted nanoimprint and the SEM image of the fabricated metasurface

对称透射率的超构表面的横截面显微图像^[162], 这种超构表面在可见光到红外光都可使用, x 偏振光可以从顶部全部通过, 而 y 偏振光从底部几乎不能透过。

用于加工超构表面的 NIL 除了使用液相的聚合物固化的方式, 还可以直接像印章一样转移固体的纳米结构, 用于后面的刻蚀掩模板。如 Lee 等人^[163], 采用了如图 5(f) 所示的工艺制造超构表面, 在基底和硅的上面沉积一层粘合层用来粘合模板上面的铬, 再通过后续的刻蚀得到最终的超构表面。这种超构表面作为透明的超构透镜用于增强现实近眼显示, 具有大视场高数值孔径, 大孔径和宽带的特性, 已经被作者用来彩色成像, 可以看出 NIL 让超构表面的实际应用显示出了巨大潜力。

此外 NIL 还可以通过电力^[164] 或者激光等方式使材料产生变化, 达到压印的目的。如图 5(g) 中左图显示了一种激光辅助的超构表面加工方法^[165]。通过在模板背面照射激光使模板的金属表面加热从而融化聚合物, 实现形状的复制。这种方法可以用较低的热量在较短的时间内大面积制造。其加工出样品的显微图显示在图 5(g) 右图中。

6 其他新兴加工方法

对于大面积加工超构表面, 自组装技术 (Self-assembly Lithography, SAL) 方案也是一种高效便捷的加工方式, 这种方法将胶体自组装形成的聚苯乙烯球体阵列作为掩模板与后续的刻蚀或沉积的工序结合, 具有简单、低成本的优点, 但是只能加工周期排列的简单图形。如图 6(a) 中显示的, 作者利用上面所说的方法, 在空气与水的交界面进行自组装, 之后慢慢地将水抽出, 使聚苯乙烯球体转移到水下绝缘体之上的硅基底上, 用这种方法作者制作出了几乎完美的反射镜, 对于波长为 1530 nm 的光有着 99.7% 的反射率^[166]。为了克服传统的自组装只能加工简单周期图案的限制, 研究人员还开发了其他更复杂的工序。如从多个角度沉积多次刻蚀的方法^[167], 还有利用两层聚苯乙烯球体堆叠作为掩模的方法^[155] 等。

探针扫描光刻 (Scanning Probe Lithography, SPL) 也是一种可以制造超构表面的纳米加工方法, 这种方法利用探针移除抗蚀剂上的粒子或者排列图案中的粒子实现加工的目的, 其精度由原子力显微镜控制。如图 6(b) 中显示了用探针扫描加工的超构表面的原

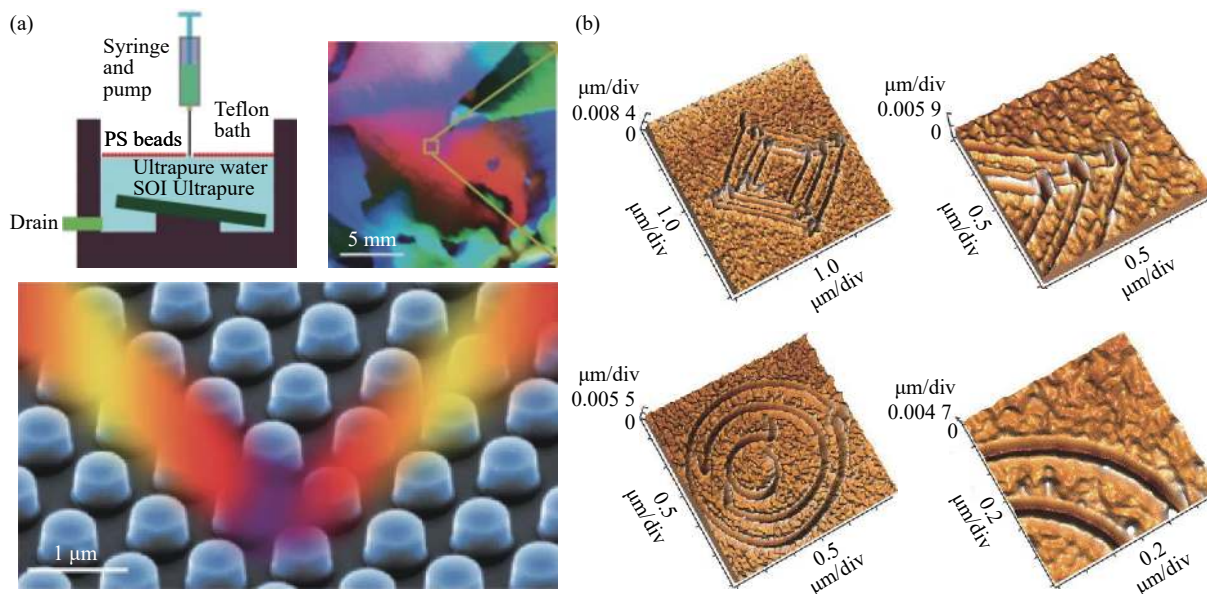


图 6 其他新兴加工方法用于超构表面加工。(a) 自组装的工艺示意图 (上)、加工出的反射镜超构表面显微图 (下); (b) 探针扫描刻蚀方法加工出的超构表面在原子力显微镜下的图像, 坐标轴分布为 x 、 y 、 z 坐标。

Fig.6 Fabrication of metasurfaces by other emerging processing methods. (a) Schematic diagram of the self-assembly process (top) and the micrograph of the metasurface of the processed reflector (bottom); (b) Image of the metasurface processed by the scanning probe lithography under the atomic force microscope. The coordinate axes are x , y , z coordinates

子力显微镜测量图^[168]。这项工作使用探针加工出 80~120 nm 宽 4~80 nm 深的沟槽,形成开口环形状的谐振体,在中红外波段实现了负折射率。从中也可看出探针扫描方法的局限,存在加工效率低、沟槽尺寸较浅较宽的问题。

7 总结与展望

具有光学多参量调控能力的光学超构表面可以任意构造近场和远场光波,已经成为基础研究和应用研究的理想平台。相对于传统光学元件,超构表面具有超轻、超薄及多功能集成的优势,且全电介质型超构表面效率高、加工与 CMOS 工艺兼容,这使得超构表面有望成为继折射光学元件和衍射光学元件的第三代新型光学元件,革新整个光学领域的面貌。然而,要真正实现光学超构表面从实验室走向实际应用,高分辨率、高精度、高深宽比、难加工材料、大面积、低成本的微纳结构的加工是关键。所以,文中总

结了超构表面发展大概十年时间内的各类微纳加工方法及其在光学超构表面的应用,包括适用于小批量原理验证的直写类加工技术,如电子束、离子束、光子束直写,以及模板转移技术,包括投影式光刻、纳米压印等技术,还有一些新兴的纳米加工技术,如探针扫描和自组装技术。笔者等将这些方法的加工尺度、精度、适用波段和技术特点总结在表 1 中,这些加工方法各有优劣,其应用让光学超构表面得到迅速发展,但是距离超构表面的真正走向实际工程应用,仍然有很多问题需要解决。笔者等总结了以下几点光学超构表面加工方面的挑战和未来的发展趋势。

(1) 目前的光学超构表面加工大部分集中在新原理、新功能的验证,但是加工的器件性能和仿真差距很大。这是由于目前的加工中很少考虑材料本征特性误差、尺寸误差、形状误差、超构单元倒塌缺失等一系列加工误差引起的性能下降。如果要实现超构表面真正走向应用,则需要系统研究加工误差与器件

表 1 超构表面加工方法及其工艺特点总结

Tab.1 Summary of fabrication methods of metasurfaces and their process characteristics

Process	Feature size	Applicable band	Precision	Process characteristics	
Direct writing technology	Electron beam lithography	<10 nm	UV to infrared	~1 nm	High resolution, high degree of freedom, low efficiency for large-scale or complicated pattern, subsequent pattern transfer process required
	Focused ion beam etching	~20 nm	Visible to infrared	<100 nm	High resolution, high degree of freedom, no material selectivity, ultralow efficiency
	Laser direct writing	~1 μm		<1 μm	High degree of freedom, resolution is limited by the optical diffraction limit, subsequent pattern transfer process required
	Ultrafast direct laser etching	<200 nm	Visible to terahertz	<100 nm	No material selectivity, minimal thermal effect, low-damage-threshold
	Two-photon (multiphoton) lithography	<200 nm		<100 nm	Higher resolution than single photon lithography, high spatial selectivity, three-dimensional structures processing
Template transfer technology	Scanning probe lithography	<10 nm	Visible to infrared	<10 nm	Simple process, low efficiency
	Immersion lithography	<100 nm	Visible to infrared	<100 nm	High resolution, high alignment accuracy, high equipment cost, high requirements of processing
	Plasmonic lithography	~100 nm	Visible to infrared	<100 nm	High-resolution, high processing efficiency, short working life, poor fidelity
	Hot embossing			-	Relatively simple process, time consuming which is not suitable for mass production
	UV-curable nanoimprint lithography	Depend on the master		Nanoscale	High efficiency, material selectivity
	Laser assisted direct imprint			~10 nm	High-resolution, low heat release during processing, short processing time
	Micro-contact printing			<100 nm	Low cost, suitable for large-area or simple pattern processing
	Self-assembly lithography	nm - μm		~1 nm	Low cost, suitable for large-area or simple pattern processing, simple process

性能之间的定量关系,建立微纳加工误差评价体系和标准以指导超构表面产业化生产;需要研究各类加工方法中导致误差的原因以及如何优化工艺控制加工误差以实现高质量光学超构表面的加工。

(2)目前的直写加工技术仅适用于科研领域小面积验证和模板制备,而真正应用则需要如投影式曝光或纳米压印的大面积模板转移技术。而半导体产业先进的投影式曝光技术使用门槛和成本都很高,自由度和定制化能力不强,所以适用于有超大市场需求的单一产品的加工。纳米压印设备成本相对较低,且更适用于高自由度、定制化的光学元件加工。因此,一方面,目前超构表面元件发展初期的应用更适合利用纳米压印技术在玻璃晶圆上进行压印加工,以加工各类不同的光学元件满足不同场景的替代,但需要解决大面积模板制备和高折射率压印胶材料问题。另一方面,也需要探索超构表面能够取代传统光学元件并具有大批量需求的应用场景,以驱动半导体玻璃晶圆加工产业链整合升级,实现光学超构表面的批量化生产。

(3)目前的超构表面加工采用的是微纳加工一些共性设备和工艺,虽然可以满足大部分的超构表面加工要求,但是,随着超构表面的不断发展以及概念的拓展,各种新原理、新设计、新结构会不断涌现,已有的加工装备和工艺已经满足不了这些特殊的加工要求。因此,在超构表面发展的同时,也要发展超构表面加工的专用装备和工艺,以实现与超构表面发展协同良性发展,促进超构表面真正走向产业应用。

参考文献:

- [1] Veselago V G. The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ [J]. *Physicsovpekhi*, 1968, 10(4): 509-514.
- [2] Pendry J B, Holden A J, Robbins D J, et al. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1999, 47(11): 2075-2084.
- [3] Padilla W J, Basov D N, Smith D R. Negative refractive index metamaterials [J]. *Materials Today*, 2006, 9(7-8): 28-35.
- [4] Vasic B, Isic G, Gajic R, et al. Controlling electromagnetic fields with graded photonic crystals in metamaterial regime [J]. *Optics Express*, 2010, 18(19): 20321-20333.
- [5] Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S. Photonic crystals [J]. *Solid State Communications*, 1997, 102(2-3): 165-173.
- [6] Chen H, Ran L, Huang F J, et al. Left-handed materials composed of only S-shaped resonators [J]. *Physical Review E*, 2004, 70(5): 057605.
- [7] Smith D R, Kroll N. Negative refractive index in left-handed materials [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(14): 2933.
- [8] Cai W, Chettiar U K, Kildishev A V, et al. Optical cloaking with metamaterials [J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(4): 224-227.
- [9] Schurig D, Mock J J, Justice B, et al. Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies [J]. *Science*, 2006, 314(5801): 977-980.
- [10] Chen H T, Padilla W J, Zide J M, et al. Active terahertz metamaterial devices [J]. *Nature*, 2006, 444(7119): 597-600.
- [11] Tao H, Padilla W J, Zhang X, et al. Recent progress in electromagnetic metamaterial devices for terahertz applications [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2010, 17(1): 92-101.
- [12] Wang Q, Rogers E T, Gholipour B, et al. Optically reconfigurable metasurfaces and photonic devices based on phase change materials [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(1): 60-65.
- [13] Genevet P, Yu N, Aieta F, et al. Ultra-thin plasmonic optical vortex plate based on phase discontinuities [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(1): 13101.
- [14] Krasnok A, Makarov S, Petrov M, et al. Towards all-dielectric metamaterials and nanophotonics [C]//Metamaterials X. International Society for Optics and Photonics, 2015, 9502: 950203.
- [15] Yu Y F, Zhu A Y, Paniagua D R, et al. High-transmission dielectric metasurface with 2π phase control at visible wavelengths [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2015, 9(4): 412-418.
- [16] Zhan A, Colburn S, Trivedi R, et al. Low-contrast dielectric metasurface optics [J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(2): 209-214.
- [17] Shalaev M I, Sun J, Tsukernik A, et al. High-efficiency all-dielectric metasurfaces for ultracompact beam manipulation in transmission mode [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(9): 6261-6266.
- [18] Chen B H, Wu P C, Su V C, et al. GaN metalens for pixel-level full-color routing at visible light [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(10): 6345-6352.
- [19] Liu L, Zhang X, Kenney M, et al. Broadband metasurfaces with simultaneous control of phase and amplitude [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29): 5031-5036.
- [20] Lee G Y, Yoon G, Lee S Y, et al. Complete amplitude and phase control of light using broadband holographic metasurfaces [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(9): 4237-4245.
- [21] Dai P, Wang Y, Zhu X, et al. Transmissive structural color

- filters using vertically coupled aluminum nanohole/nanodisk array with a triangular-lattice [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(39): 395202.
- [22] Kumar K, Duan H, Hegde R S, et al. Printing colour at the optical diffraction limit [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(9): 557-561.
- [23] Wang Y, Zheng M, Ruan Q, et al. Stepwise-nanocavity-assisted transmissive color filter array microprints [J]. *Research*, 2018, 2018: 8109054.
- [24] Yang Z, Chen Y, Zhou Y, et al. Microscopic interference full-color printing using grayscale-patterned Fabry-Perot resonance cavities [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(10): 1700029.
- [25] Sain B, Meier C, Zentgraf T. Nonlinear optics in all-dielectric nanoantennas and metasurfaces: a review [J]. *Advanced Photonics*, 2019, 1(2): 024002.
- [26] Deng J, Yang Y, Tao J, et al. Spatial frequency multiplexed meta-holography and meta-nanoprinting [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 9237-9246.
- [27] Zang W, Yuan Q, Chen R, et al. Chromatic dispersion manipulation based on metalenses [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(27): 1904935.
- [28] Hu Y, Wang X, Luo X, et al. All-dielectric metasurfaces for polarization manipulation: principles and emerging applications [J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(12): 3755-3780.
- [29] Colburn S, Zhan A, Bayati E, et al. Broadband transparent and CMOS-compatible flat optics with silicon nitride metasurfaces [J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(8): 2330-2344.
- [30] Arbabi A, Arbabi E, Kamali S M, et al. Miniature optical planar camera based on a wide-angle metasurface doublet corrected for monochromatic aberrations [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 1-9.
- [31] Hu Y, Luo X, Chen Y, et al. 3D-Integrated metasurfaces for full-colour holography[J]. *Light: Science & Applications* [J]. *Nature Communications*, 2019, 8(1): 1-9.
- [32] Huang L, Chowdhury D R, Ramani S, et al. Impact of resonator geometry and its coupling with ground plane on ultrathin metamaterial perfect absorbers [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(10): 101102.
- [33] Liu X, Lan C, Li B, et al. Dual band metamaterial perfect absorber based on artificial dielectric “molecules ” [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 28906.
- [34] Zhu X, Yan W, Levy U, et al. Resonant laser printing of structural colors on high-index dielectric metasurfaces [J]. *Science Advances*, 2017, 3(5): e1602487.
- [35] Sun S, Zhou Z, Zhang C, et al. All-dielectric full-color printing with TiO₂ metasurfaces [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(5): 4445-4452.
- [36] Butt H, Montelongo Y, Butler T, et al. Carbon nanotube based high resolution holograms [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(44): OP331-OP336.
- [37] Liu S, Sinclair M B, Saravi S, et al. Resonantly enhanced second-harmonic generation using III-V semiconductor all-dielectric metasurfaces [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(9): 5426-5432.
- [38] Liu S, Vabishchevich P P, Vaskin A, et al. An all-dielectric metasurface as a broadband optical frequency mixer [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2507.
- [39] Keren Z S, Avayu O, Michaeli L, et al. Nonlinear beam shaping with plasmonic metasurfaces [J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(1): 117-123.
- [40] Schlickriede C, Waterman N, Reineke B, et al. Imaging through nonlinear metalens using second harmonic generation [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(8): 1703843.
- [41] Gao Y, Fan Y, Wang Y, et al. Nonlinear holographic all-dielectric metasurfaces [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(12): 8054-8061.
- [42] Khorasaninejad M, Crozier K B. Silicon nanofin grating as a miniature chirality-distinguishing beam-splitter [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 1-6.
- [43] Rubin N A, Aversa G, Chevalier P, et al. Matrix Fourier optics enables a compact full-Stokes polarization camera [J]. *Science*, 2019, 365(6448): eaax1839.
- [44] Yang Z, Wang Z, Wang Y, et al. Generalized Hartmann-Shack array of dielectric metalens sub-arrays for polarimetric beam profiling [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-7.
- [45] Avayu O, Almeida E, Prior Y, et al. Composite functional metasurfaces for multispectral achromatic optics [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-7.
- [46] Chen W T, Zhu A Y, Sanjeev V, et al. A broadband achromatic metalens for focusing and imaging in the visible [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(3): 220-226.
- [47] Wang S, Wu P C, Su V C, et al. A broadband achromatic metalens in the visible [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(3): 227-232.
- [48] Zhao Z, Pu M, Gao H, et al. Multispectral optical metasurfaces enabled by achromatic phase transition [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 1-9.
- [49] Zhao W, Liu B, Jiang H, et al. Full-color hologram using spatial multiplexing of dielectric metasurface [J]. *Opt Lett*, 2016, 41(1): 147-150.
- [50] Yu N, 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.

- [51] Ni X, Emani N K, Kildishev A V, et al. Broadband light bending with plasmonic nanoantennas [J]. *Science*, 2012, 335(6067): 427-427.
- [52] Chen X, Huang L, Mühlenbernd H, et al. Dual-polarity plasmonic metalens for visible light [J]. *Nature Communications*, 2012, 3(1): 1-6.
- [53] Huang L, Chen X, Mühlenbernd H, et al. Three-dimensional optical holography using a plasmonic metasurface [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1-8.
- [54] Huang L, Mühlenbernd H, Li X, et al. Broadband hybrid holographic multiplexing with geometric metasurfaces [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(41): 6444-6449.
- [55] Luo X, Hu Y, Li X, et al. Integrated metasurfaces with microprints and helicity-multiplexed holograms for real-time optical encryption [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(8): 1902020.
- [56] Li X, Chen L, Li Y, et al. Multicolor 3D meta-holography by broadband plasmonic modulation [J]. *Science Advances*, 2016, 2(11): e1601102.
- [57] Yu P, Li J, Li X, et al. Generation of switchable singular beams with dynamic metasurfaces [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 7100-7106.
- [58] Li J, Kamin S, Zheng G, et al. Addressable metasurfaces for dynamic holography and optical information encryption [J]. *Science Advances*, 2018, 4(6): eaar6768.
- [59] Yu P, Li J, Zhang S, et al. Dynamic Janus metasurfaces in the visible spectral region [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(7): 4584-4589.
- [60] Sun S, Yang K Y, Wang C M, et al. High-efficiency broadband anomalous reflection by gradient meta-surfaces [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(12): 6223-6229.
- [61] Pors A, Albrektsen O, Radko I P, et al. Gap plasmon-based metasurfaces for total control of reflected light [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 1-6.
- [62] Chen W T, Yang K Y, Wang C M, et al. High-efficiency broadband meta-hologram with polarization-controlled dual images [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(1): 225-230.
- [63] Zheng G, Mühlenbernd H, Kenney M, et al. Metasurface holograms reaching 80% efficiency [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(4): 308-312.
- [64] Wen D, Yue F, Li G, et al. Helicity multiplexed broadband metasurface holograms [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 1-7.
- [65] Huang Y W, Chen W T, Tsai W Y, et al. Aluminum plasmonic multicolor meta-hologram [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3122-3127.
- [66] Deng Z L, Deng J, Zhuang X, et al. Diatomic metasurface for vectorial holography [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(5): 2885-2892.
- [67] Deng Z L, Jin M, Ye X, et al. Full-Color complex-amplitude vectorial holograms based on multi-freedom metasurfaces [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(21): 1910610.
- [68] Wang S, Wu P C, Su V C, et al. Broadband achromatic optical metasurface devices [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-9.
- [69] Zhang C, Yue F, Wen D, et al. Multichannel metasurface for simultaneous control of holograms and twisted light beams [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(8): 1906-1912.
- [70] Semmlinger M, Zhang M, Tseng M L, et al. Generating third harmonic vacuum ultraviolet light with a TiO₂ metasurface [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(12): 8972-8978.
- [71] Lin D, Fan P, Hasman E, et al. Dielectric gradient metasurface optical elements [J]. *Science*, 2014, 345(6194): 298-302.
- [72] Arbabi A, Horie Y, Bagheri M, et al. Dielectric metasurfaces for complete control of phase and polarization with subwavelength spatial resolution and high transmission [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(11): 937-943.
- [73] Aieta F, Kats M A, Genevet P, et al. Multiwavelength achromatic metasurfaces by dispersive phase compensation [J]. *Science*, 2015, 347(6228): 1342-1345.
- [74] Wang B, Dong F, Li Q T, et al. Visible-frequency dielectric metasurfaces for multiwavelength achromatic and highly dispersive holograms [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(8): 5235-5240.
- [75] Wang L, Kruk S, Tang H, et al. Grayscale transparent metasurface holograms [J]. *Optica*, 2016, 3(12): 1504-1505.
- [76] Wang B, Dong F, Yang D, et al. Polarization-controlled color-tunable holograms with dielectric metasurfaces [J]. *Optica*, 2017, 4(11): 1368-1371.
- [77] Huang K, Dong Z, Mei S, et al. Silicon multi-metaholograms for the broadband visible light [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2016, 10(3): 500-509.
- [78] Jin L, Dong Z, Mei S, et al. Noninterleaved metasurface for (26-1) spin-and wavelength-encoded holograms [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(12): 8016-8024.
- [79] Zhao R, Sain B, Wei Q, et al. Multichannel vectorial holographic display and encryption [J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7(1): 1-9.
- [80] Arbabi E, Kamali S M, Arbabi A, et al. Vectorial holograms with a dielectric metasurface: ultimate polarization pattern generation [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(11): 2712-2718.
- [81] Arbabi E, Arbabi A, Kamali S M, et al. Multiwavelength metasurfaces through spatial multiplexing [J]. *Scientific*

- Reports*, 2016, 6: 32803.
- [82] Arbabi E, Arbabi A, Kamali S M, et al. Multiwavelength polarization-insensitive lenses based on dielectric metasurfaces with meta-molecules [J]. *Optica*, 2016, 3(6): 628-633.
- [83] Arbabi E, Arbabi A, Kamali S M, et al. Controlling the sign of chromatic dispersion in diffractive optics with dielectric metasurfaces [J]. *Optica*, 2017, 4(6): 625-632.
- [84] Paniagua D R, Yu Y F, Khaidarov E, et al. A metalens with a near-unity numerical aperture [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(3): 2124-2132.
- [85] Shrestha S, Overvig A C, Lu M, et al. Broadband achromatic dielectric metalenses [J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7(1): 1-11.
- [86] Wang K, Titchener J G, Kruk S S, et al. Quantum metasurface for multiphoton interference and state reconstruction [J]. *Science*, 2018, 361(6407): 1104-1108.
- [87] Stav T, Faerman A, Maguid E, et al. Quantum entanglement of the spin and orbital angular momentum of photons using metamaterials [J]. *Science*, 2018, 361(6407): 1101-1104.
- [88] Kamali S M, Arbabi E, Arbabi A, et al. Angle-multiplexed metasurfaces: encoding independent wavefronts in a single metasurface under different illumination angles [J]. *Physical Review X*, 2017, 7(4): 041056.
- [89] Yavas O, Svedendahl M, Dobosz P, et al. On-a-chip biosensing based on all-dielectric nanoresonators [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(7): 4421-4426.
- [90] Yesilkoy F, Arvelo E R, Jahani Y, et al. Ultrasensitive hyperspectral imaging and biodetection enabled by dielectric metasurfaces [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(6): 390-396.
- [91] Leitis A, Tittl A, Liu M, et al. Angle-multiplexed all-dielectric metasurfaces for broadband molecular fingerprint retrieval [J]. *Science Advances*, 2019, 5(5): eaaw2871.
- [92] Arbabi E, Kamali S M, Arbabi A, et al. Full-Stokes imaging polarimetry using dielectric metasurfaces [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(8): 3132-3140.
- [93] Yang Y, Wang W, Moitra P, et al. Dielectric meta-reflectarray for broadband linear polarization conversion and optical vortex generation [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1394-1399.
- [94] Yoon G, Lee D, Nam K T, et al. "Crypto-display" in dual-mode metasurfaces by simultaneous control of phase and spectral responses [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 6421-6428.
- [95] Wei Q, Sain B, Wang Y, et al. Simultaneous spectral and spatial modulation for color printing and holography using all-dielectric metasurfaces [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(12): 8964-8971.
- [96] Overvig A C, Shrestha S, Malek S C, et al. Dielectric metasurfaces for complete and independent control of the optical amplitude and phase [J]. *Light: Science & Applications*, 2019, 8(1): 1-12.
- [97] Bao Y, Yu Y, Xu H, et al. Full-colour nanoprint-hologram synchronous metasurface with arbitrary hue-saturation-brightness control [J]. *Light: Science & Applications*, 2019, 8(1): 1-10.
- [98] Lin R J, Su V C, Wang S, et al. Achromatic metalens array for full-colour light-field imaging [J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(3): 227-231.
- [99] Ren H, Briere G, Fang X, et al. Metasurface orbital angular momentum holography [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-8.
- [100] Li L, Liu Z, Ren X, et al. Metalens-array-based high-dimensional and multiphoton quantum source [J]. *Science*, 2020, 368(6498): 1487-1490.
- [101] Hu Y, Li L, Wang Y, et al. Trichromatic and tripolarization-channel holography with noninterleaved dielectric metasurface [J]. *Nano Letters*, 2019, 20(2): 994-1002.
- [102] Khorasaninejad M, Chen W T, Devlin R C, et al. Metalenses at visible wavelengths: Diffraction-limited focusing and subwavelength resolution imaging [J]. *Science*, 2016, 352(6290): 1190-1194.
- [103] Khorasaninejad M, Zhu A Y, Roques C C, et al. Polarization-insensitive metalenses at visible wavelengths [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(11): 7229-7234.
- [104] Khorasaninejad M, Shi Z, Zhu A Y, et al. Achromatic metalens over 60 nm bandwidth in the visible and metalens with reverse chromatic dispersion [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(3): 1819-1824.
- [105] Chen W T, Zhu A Y, Sisler J, et al. Broadband achromatic metasurface-refractive optics [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(12): 7801-7808.
- [106] Chen W T, Zhu A Y, Sisler J, et al. A broadband achromatic polarization-insensitive metalens consisting of anisotropic nanostructures [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-7.
- [107] Khorasaninejad M, Chen W, Zhu A, et al. Multispectral chiral imaging with a metalens [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(7): 4595-4600.
- [108] Devlin R C, Ambrosio A, Rubin N A, et al. Arbitrary spin-to-orbital angular momentum conversion of light [J]. *Science*, 2017, 358(6365): 896-901.
- [109] Sroor H, Huang Y W, Sephton B, et al. High-purity orbital angular momentum states from a visible metasurface laser [J]. *Nature Photonics*, 2020, 14: 1-6.
- [110] Huang K, Deng J, Leong H S, et al. Ultraviolet metasurfaces of ~80% efficiency with antiferromagnetic resonances for optical vectorial anti-counterfeiting [J]. *Laser & Photonics Reviews*,

- 2019, 13(5): 1800289.
- [111] Zhang C, Divitt S, Fan Q, et al. Low-loss metasurface optics down to the deep ultraviolet region [J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9(1): 1-10.
- [112] Andren D, Martinez L J, Tassin P, et al. Large-scale metasurfaces made by an exposed resist [J]. *ACS Photonics*, 2020, 7(4): 885-892.
- [113] Ni X, Kildishev A V, Shalaev V M. Metasurface holograms for visible light [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1-6.
- [114] Wan W, Gao J, Yang X. Full-color plasmonic metasurface holograms [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(12): 10671-10680.
- [115] Choudhury S, Guler U, Shaltout A, et al. Pancharatnam-Berry phase manipulating metasurface for visible color hologram based on low loss silver thin film [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(10): 1700196.
- [116] Lee Y, Kim J, Woo J, et al. Electro-optic switching in phase-discontinuity complementary metasurface twisted nematic cell [J]. *Optics Express*, 2014, 22(17): 20816-20827.
- [117] Zhang Y, Liu W, Gao J, et al. Generating focused 3D perfect vortex beams by plasmonic metasurfaces [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(4): 1701228.
- [118] Chen S, Cai Y, Li G, et al. Geometric metasurface fork gratings for vortex-beam generation and manipulation [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2016, 10(2): 322-326.
- [119] Chen C F, Ku C T, Tai Y H, et al. Creating optical near-field orbital angular momentum in a gold metasurface [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(4): 2746-2750.
- [120] Chen Y, Yang X, Gao J. Spin-selective second-harmonic vortex beam generation with babinet-inverted plasmonic metasurfaces [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(19): 1800646.
- [121] Lin J, Mueller J B, Wang Q, et al. Polarization-controlled tunable directional coupling of surface plasmon polaritons [J]. *Science*, 2013, 340(6130): 331-334.
- [122] Xu Z, Li T, Zhang D H, et al. Groove-structured metasurfaces for modulation of surface plasmon propagation [J]. *Applied Physics Express*, 2014, 7(5): 052001.
- [123] Cheng F, Gao J, Luk T S, et al. Structural color printing based on plasmonic metasurfaces of perfect light absorption [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11045.
- [124] Ma X, Pu M, Li X, et al. A planar chiral meta-surface for optical vortex generation and focusing [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 10365.
- [125] Li Z, Wang W, Rosenmann D, et al. All-metal structural color printing based on aluminum plasmonic metasurfaces [J]. *Optics Express*, 2016, 24(18): 20472-20480.
- [126] Chen Y, Gao J, Yang X. Direction-controlled bifunctional metasurface polarizers [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2018, 12(12): 1800198.
- [127] Liu Z, Du H, Li Z Y, et al. Invited article: Nano-kirigami metasurfaces by focused-ion-beam induced close-loop transformation [J]. *APL Photonics*, 2018, 3(10): 100803.
- [128] Karvounis A, Gholipour B, MacDonald K F, et al. All-dielectric phase-change reconfigurable metasurface [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(5): 051103.
- [129] Gholipour B, Adamo G, Cortecchia D, et al. Organometallic perovskite metasurfaces [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(9): 1604268.
- [130] Smalley J, Vallini F, Montoya S, et al. Luminescent hyperbolic metasurfaces [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-8.
- [131] Gorkunov M V, Rogov O Y, Kondratov A V, et al. Chiral visible light metasurface patterned in monocrystalline silicon by focused ion beam [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 1-10.
- [132] Semmlinger M, Tseng M L, Yang J, et al. Vacuum ultraviolet light-generating metasurface [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(9): 5738-5743.
- [133] Komlenok M S, Tikhodeev S G, Weiss T, et al. All-carbon diamond/graphite metasurface: Experiment and modeling [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(4): 041101.
- [134] Yan C, Li X, Pu M, et al. Generation of polarization-sensitive modulated optical vortices with all-dielectric metasurfaces [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(3): 628-633.
- [135] Berzins J, Indrisiunas S, van Erve K, et al. Direct and high-throughput fabrication of Mie-resonant metasurfaces via single-pulse laser interference [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 6138-6149.
- [136] He Y, Liu Z, Liu Y, et al. Higher-order laser mode converters with dielectric metasurfaces [J]. *Opt Lett*, 2015, 40(23): 5506-5509.
- [137] Drevinskas R, Beresna M, Zhang J, et al. Ultrafast laser-induced metasurfaces for geometric phase manipulation [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(1): 1600575.
- [138] Li B, Li X, Zhao R, et al. Polarization multiplexing terahertz metasurfaces through spatial femtosecond laser-shaping fabrication [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(12): 10.1022/adom.201700090.
- [139] Wang Z, Yang T, Zhang Y, et al. Flat lenses based on 2D perovskite nanosheets [J]. *Adv Mater*, 2020: e2001388.
- [140] Zhou J, Qian H, Hu G, et al. Broadband photonic spin hall metalens [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 82-88.
- [141] Zipfel W R, Williams R M, Webb W W. Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences [J]. *Nature Biotechnology*, 2003, 21(11): 1369-1377.
- [142] Yang Dong, Liu Lipu, Yang Hong, et al. Laser micro-nano

- three-dimensional printing[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(1): 011411. (in Chinese)
- [143] Rybin M V, Samusev K B, Lukashenko S Y, et al. Transition from two-dimensional photonic crystals to dielectric metasurfaces in the optical diffraction with a fine structure [J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 30773.
- [144] Faniayeu I, Mizeikis V. Realization of a helix-based perfect absorber for IR spectral range using the direct laser write technique [J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(5): 1453.
- [145] Wang H, Liu Y, Ruan Q, et al. Off-axis holography with uniform illumination via 3D printed diffractive optical elements [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(12): 1900068.
- [146] Wang H, Wang H, Zhang W, et al. Toward near-perfect diffractive optical elements via nanoscale 3D printing [J]. *ACS Nano*, 2020, 7: 04313.
- [147] Xu Z, Dong Y, Tseng C K, et al. CMOS-compatible all-Si metasurface polarizing bandpass filters on 12-inch wafers [J]. *Opt Express*, 2019, 27(18): 26060-26069.
- [148] Hu T, Tseng C K, Fu Y H, et al. Demonstration of color display metasurfaces via immersion lithography on a 12-inch silicon wafer [J]. *Opt Express*, 2018, 26(15): 19548-19554.
- [149] Liu M, Fan Q, Yu L, et al. Polarization-independent infrared micro-lens array based on all-silicon metasurfaces [J]. *Opt Express*, 2019, 27(8): 10738-10744.
- [150] Hu T, Zhong Q, Li N, et al. CMOS-compatible a-Si metalenses on a 12-inch glass wafer for fingerprint imaging [J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(4): 823-830.
- [151] She A, Zhang S, Shian S, et al. Large area metalenses: design, characterization, and mass manufacturing [J]. *Opt Express*, 2018, 26(2): 1573-1585.
- [152] Dong Y, Xu Z, Li N, et al. Si metasurface half-wave plates demonstrated on a 12-inch CMOS platform [J]. *Nanophotonics*, 2019, 9(1): 149-157.
- [153] Park J S, Zhang S, She A, et al. All-glass, large metalens at visible wavelength using deep-ultraviolet projection lithography [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(12): 8673-8682.
- [154] Roy T, Zhang S, Jung I W, et al. Dynamic metasurface lens based on MEMS technology [J]. *APL Photonics*, 2018, 3(2): 021302.
- [155] Luo J, Zeng B, Wang C, et al. Fabrication of anisotropically arrayed nano-slots metasurfaces using reflective plasmonic lithography [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(44): 18805-18812.
- [156] Liu L, Zhang X, Zhao Z, et al. Batch fabrication of metasurface holograms enabled by plasmonic cavity lithography [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(21): 1700429.
- [157] 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.
- [158] Chen W, Tymchenko M, Gopalan P, et al. Large-area nanoimprinted colloidal Au nanocrystal-based nanoantennas for ultrathin polarizing plasmonic metasurfaces [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(8): 5254-5260.
- [159] Yao Y, Wu W. All-dielectric heterogeneous metasurface as an efficient ultra-broadband reflector [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(14): 1700090.
- [160] Iwanaga M. Large-area metasurfaces produced with nm precision by UV nanoimprint lithography[C]//2016 Progress in Electromagnetic Research Symposium (PIERS). IEEE, 2016: 1857-1861.
- [161] Miyazaki H T, Kasaya T, Oosato H, et al. Ultraviolet-nanoimprinted packaged metasurface thermal emitters for infrared CO₂ sensing [J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2015, 16(3): 035005.
- [162] Yao Y, Liu H, Wang Y, et al. Nanoimprint-defined, large-area meta-surfaces for unidirectional optical transmission with superior extinction in the visible-to-infrared range [J]. *Optics Express*, 2016, 24(14): 15362-15372.
- [163] Lee G Y, Hong J Y, Hwang S, et al. Metasurface eyepiece for augmented reality [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4562.
- [164] Hasan R M M, Luo X, Sun J. Rolling nanoelectrode lithography [J]. *Micromachines (base)*, 2020, 11(7): 070656.
- [165] Nagato K, Takahashi K, Sato T, et al. Laser-assisted replication of large-area nanostructures [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, 214(11): 2444-2449.
- [166] Bonod N. Silicon photonics: Large-scale dielectric metasurfaces [J]. *Nat Mater*, 2015, 14(7): 664-665.
- [167] Nemiroski A, Gonidec M, Fox J M, et al. Engineering shadows to fabricate optical metasurfaces [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(11): 11061-11070.
- [168] Jaksic Z, Vasiljevic R D, Maksimovic M, et al. Nanofabrication of negative refractive index metasurfaces [J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83(4-9): 1786-1791.