



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102148429 B

(45) 授权公告日 2016.03.30

(21) 申请号 201010110157.1

CN 1725438 A,2006.01.25,

(22) 申请日 2010.02.06

CN 1894436 A,2007.01.10,

(73) 专利权人 清华大学

审查员 付光耀

地址 100084 北京市海淀区清华园 1 号清华大学清华-富士康纳米科技研究中心 401 室

专利权人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司

(72) 发明人 朱振东 李群庆 陈墨 张立辉
范守善

(51) Int. Cl.

H01Q 15/00(2006.01)

B82B 3/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101143710 A,2008.03.19,

CN 101308219 A,2008.11.19,

CN 1920088 A,2007.02.28,

CN 101143710 A,2008.03.19,

CN 101475173 A,2009.07.08,

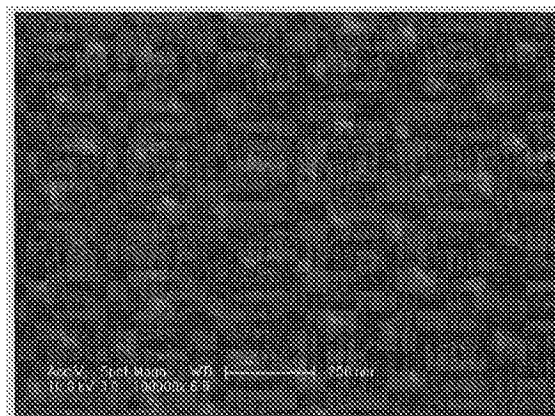
权利要求书2页 说明书7页 附图7页

(54) 发明名称

纳米光学天线阵列的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种纳米光学天线阵列的制造方法,其包括以下步骤:提供一绝缘基底;对所述绝缘基底进行亲水处理;在所述绝缘基底上形成单层纳米微球;在形成有单层纳米微球的绝缘基底上蒸镀金属薄膜,使金属填充相邻纳米微球之间的间隙;去除纳米微球,保留填充在相邻纳米微球之间的间隙内的金属薄膜,形成纳米光学天线阵列。



1. 一种纳米光学天线阵列的制造方法,其包括以下步骤:

提供一绝缘基底;

通过一等离子体对所述绝缘基底进行亲水处理;

将纳米微球分散于一混合物中,所述混合物中纳米微球由直径偏差为 3nm ~ 5nm 的纳米微球组成,将经亲水处理后的所述绝缘基底以倾斜角度为 $9^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ 缓慢放入混合物中,将所述绝缘基底由混合物中缓慢的提取,以将所述混合物中的纳米微球设置在所述绝缘基底表面形成单层纳米微球,将所述绝缘基底放入混合物中的速度以及将所述绝缘基底从混合物中提取的速度均为 5mm/h;

在形成有单层纳米微球的绝缘基底的表面蒸镀金属薄膜,使金属填充相邻纳米微球之间的间隙;

去除纳米微球,保留填充在相邻纳米微球之间的间隙内的金属薄膜,形成纳米光学天线阵列。

2. 如权利要求 1 所述的纳米光学天线阵列的制造方法,其特征在于,所述纳米微球的直径为 60nm ~ 500nm。

3. 如权利要求 1 所述的纳米光学天线阵列的制造方法,其特征在于,在所述绝缘基底上形成单层纳米微球时,采用以下步骤进行:在直径为 15mm 的表面皿中依序加入 150mL 的纯水、1 ~ 2wt% 的纳米微球 3 ~ 5 μ L、以及 2wt% 的十二烷基硫酸钠溶液后形成混合物;待纳米微球充分分散于混合物中后,再加入 1 ~ 3 μ L 的 4wt% 的十二烷基硫酸钠溶液;将经亲水处理后的所述绝缘基底由表面皿的混合物中缓慢的提取,用氮气吹干以形成单层纳米微球。

4. 如权利要求 3 所述的纳米光学天线阵列的制造方法,其特征在于,在所述绝缘基底上形成单层纳米微球时,保持室内温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的纳米光学天线阵列的制造方法,其特征在于,进一步包括:在该绝缘基底上形成单层纳米微球前,将亲水处理过后的所述绝缘基底在 2wt% 的十二烷基硫酸钠溶液中浸泡 2 ~ 24h 的步骤。

6. 如权利要求 1 所述的纳米光学天线阵列的制造方法,其特征在于,所述金属薄膜的厚度为 20nm ~ 300nm。

7. 如权利要求 1 所述的纳米光学天线阵列的制造方法,其特征在于,所述金属薄膜的厚度为 50nm。

8. 如权利要求 1 所述的纳米光学天线阵列的制造方法,其特征在于,去除纳米微球时,采用四氢呋喃、丙酮、丁酮、环己烷、正己烷、甲醇或无水乙醇作为剥离剂,溶解纳米微球,去掉纳米微球和形成于纳米微球上的金属薄膜。

9. 如权利要求 1 所述的纳米光学天线阵列的制造方法,其特征在于,去除纳米微球时,采用胶带贴在纳米微球上的金属薄膜表面,轻轻地撕去纳米微球及形成于纳米微球上的金属薄膜。

10. 如权利要求 1 所述的纳米光学天线阵列的制造方法,其特征在于,纳米光学天线阵列中的纳米结构呈类三角形、菱形或圆洞形。

11. 一种纳米光学天线阵列的制造方法,其包括以下步骤:

提供一绝缘基底;

对所述绝缘基底进行亲水处理；

将经亲水处理后的所述绝缘基底以倾斜角度为 $9^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ 缓慢放入含有纳米微球的混合物中,将所述绝缘基底由混合物中缓慢的提取,以在所述绝缘基底表面形成单层纳米微球,所述纳米微球由直径偏差为 $3\text{nm} \sim 5\text{nm}$ 的纳米微球组成,将所述绝缘基底放入混合物中的速度以及将所述绝缘基底从混合物中提取的速度均为 5mm/h ；

对所述绝缘基底表面的单层纳米微球进行裁剪,形成更小直径的纳米微球,使相邻纳米微球之间的间隙增大；

在形成有单层纳米微球的绝缘基底的表面蒸镀金属薄膜,使金属填充相邻纳米微球之间的间隙；

去除纳米微球,保留填充在相邻纳米微球之间的间隙内的金属薄膜,形成纳米光学天线阵列。

12. 如权利要求 11 所述的纳米光学天线阵列的制造方法,其特征在于,对所述绝缘基底表面的单层纳米微球进行裁剪时,通过氧等离子体刻蚀方法进行裁剪。

纳米光学天线阵列的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米光学天线阵列的制造方法,尤其涉及一种具有表面等离子体效应的纳米光学天线阵列的制造方法。

背景技术

[0002] 最近,在纳米光学领域应用金属纳米结构的表面等离子体共振特性实现了在纳米尺度上对光强和光传导的操控。而光场的另一个重要性质是光的偏振态,实现纳米尺度上对光偏振态的调控,对单分子光谱、超灵敏探测、LED、光学天线、太阳能电池等领域有着潜在的重要意义。

[0003] 无线电波天线在所谓的馈入间隙内实现辐射场向局域震荡的转换,馈入间隙位于天线臂之间,并被连接到导线天线或波导上。反之,天线把在间隙处产生的电磁振荡能量转换成辐射。

[0004] 但是,与无线电波天线不一样的是,光学共振天线(ORA)的全长为光波长的一半时才能高效地工作,其中,馈入间隙通常比光波长要小的多。巴塞尔大学和瑞士洛桑联邦工业大学的研究人员已经制作出纳米规格的金偶极天线,该天线在光频段可发生共振,并显示出了在天线馈入间隙处导致白光超连续光谱(WLSC)分布的场增强效应。应用天线纳米结构来控制实现有定位亚波长成像与单量子发射器的相互作用以及光存储。

[0005] 当金偶极天线受到皮秒激光脉冲的照射时,除了在馈入间隙处将产生WLSC外,在天线臂间还会有双光子光致发光(TPPL)现象。对于共振天线来说,其发射强度比尺寸相同但没有馈入间隙的固态金质条纹的强度要高出1000倍以上。

[0006] 现有技术金偶极天线制作方法主要有光或电子束的光刻方法:首先,使用经过掩模或者扫描聚焦的辐射线或者电子束,辐射光致抗蚀剂组合物或掩膜,上述辐射线或电子束将会改变被曝光区域的抗蚀剂的化学结构;然后,再通过刻蚀的方法除去被曝光区域或者被曝光区域外的抗蚀剂,从而获得特定的图案。

[0007] 虽然采用光或电子束的光刻方法可以制作出纳米尺度的金偶极天线,但是,复杂集成的光刻系统和特殊构造的光刻胶之类的化学材料、以及高精度光学对准要求等使制造成本较高;整个光刻过程造价非常昂贵;整个制造过程用时较长,即效率较低;纳米结构的高分辨率要求,光刻技术难以得到预订纳米尺度的纳米结构;制限于集成的光刻系统的衍射极限,难以得到大尺寸的纳米结构阵列。因此,无法适应大规模量产化的要求,限制了该技术的应用。

发明内容

[0008] 有鉴于此,有必要提供一种工艺简单,成本低,可大规模量产化的纳米光学天线的制造方法。

[0009] 一种纳米光学天线阵列的制造方法,其包括以下步骤:提供一绝缘基底;通过一等离子体对所述绝缘基底进行亲水处理;将纳米微球分散于一混合物中,所述混合物中纳

米微球由直径偏差为 3nm ~ 5nm 的纳米微球组成, 将经亲水处理后的所述绝缘基底以倾斜角度为 $9^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ 缓慢放入混合物中, 将所述绝缘基底由混合物中缓慢的提取, 以将所述混合物中的纳米微球设置在所述绝缘基底表面形成单层纳米微球; 对所述绝缘基底表面的单层纳米微球进行裁剪, 以使相邻纳米微球之间的间隙增大; 在形成有单层纳米微球的绝缘基底上蒸镀金属薄膜, 使金属填充相邻纳米微球之间的间隙; 去除纳米微球, 保留填充在相邻纳米微球之间的间隙内的金属薄膜, 形成纳米光学天线阵列。

[0010] 一种纳米光学天线阵列的制造方法, 其包括以下步骤: 提供一绝缘基底; 对所述绝缘基底进行亲水处理; 将经亲水处理后的所述绝缘基底以倾斜角度为 $9^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ 缓慢放入含有纳米微球的混合物中, 将所述绝缘基底由混合物中缓慢的提取, 以在所述绝缘基底上形成单层纳米微球, 所述纳米微球由直径偏差为 3nm ~ 5nm 的纳米微球组成; 对所述绝缘基底上的单层纳米微球进行裁剪, 形成更小直径的纳米微球, 使邻纳米微球之间的间隙增大; 在形成有单层纳米微球的绝缘基底上蒸镀金属薄膜, 使金属填充相邻纳米微球之间的间隙; 去除纳米微球, 保留填充在相邻纳米微球之间的间隙内的金属薄膜, 形成纳米光学天线阵列。

[0011] 与现有技术相比较, 本发明纳米光学天线阵列的制造方法中, 由于首先在绝缘基底上形成单层纳米微球, 再在单层纳米微球的间隙内填充金属, 并除去单层纳米微球后形成金属纳米光学天线阵列。因此, 相较于现有技术采用光或电子束的光刻方法上述形成纳米光学天线阵列的制造方法工艺简单; 原料成本低; 可以制造大尺寸的纳米光学天线阵列, 即可以制造大面积的纳米光学天线阵列, 进而实现量产化。另外, 上述纳米光学天线阵列的制造方法用时较少, 效率高, 有利于进一步实现量产化。

附图说明

[0012] 图 1 是本发明纳米光学天线阵列的制造方法的第一实施例的流程图。

[0013] 图 2 是在绝缘基底低能排布之单层纳米微球的扫描电镜照片。

[0014] 图 3 是本发明第一实施例的纳米光学天线阵列制造方法制造得到的纳米光学天线阵列的扫描电镜照片。

[0015] 图 4 是在绝缘基底高能排布之单层纳米微球的扫描电镜照片。

[0016] 图 5 是本发明纳米光学天线阵列的制造方法的第三实施例的流程图。

[0017] 图 6 是图 2 所示单层纳米微球经裁剪后形成的单层纳米微球的扫描电镜照片。

[0018] 图 7 是本发明第三实施例的纳米光学天线阵列制造方法制造得到的纳米光学天线阵列的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0019] 以下将结合附图详细说明本发明实施例的纳米光学天线的制造方法。

[0020] 请参阅图 1, 为本发明纳米光学天线阵列的制造方法的第一实施例的流程图。所述纳米光学天线阵列的制造方法包括以下步骤: 步骤 S10, 提供一绝缘基底; 步骤 S11, 对该绝缘基底进行亲水处理; 步骤 S12, 在该绝缘基底上形成聚合物单层纳米微球; 步骤 S13, 在形成有单层纳米微球的绝缘基底上蒸镀金属薄膜, 使金属填充相邻纳米微球之间的间隙; 步骤 S14, 去除纳米微球, 形成纳米光学天线阵列。

[0021] 步骤 S10, 提供一绝缘基底。

[0022] 所述绝缘基底的材料为硅、二氧化硅(玻璃)、氮化镓、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)或聚乙烯(PE)。所述绝缘基底的面积大于等于 1cm^2 小于等于 26cm^2 。本实施例中, 所述绝缘基底为玻璃基底, 其面积为 1cm^2 。

[0023] 步骤 S11, 对该绝缘基底进行亲水处理。

[0024] 当所述绝缘基底的材料为硅或二氧化硅时, 首先, 清洗绝缘基底, 清洗时采用超净间标准工艺清洗。然后, 在温度为 $30^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$, 体积比为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$ 的溶液中温浴 $30 \sim 60\text{min}$, 进行亲水处理, 之后用去离子水冲洗 $2 \sim 3$ 次。最后, 用氮气吹干后, 浸泡在去离子水中备用。

[0025] 优选的, 在温度为 $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$, 体积比为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 0.6 : 1 : 5$ 的溶液中温浴 $30 \sim 60\text{min}$, 进行亲水处理。

[0026] 当所述绝缘基底的材料为氮化镓、聚对苯二甲酸乙二酯或聚乙烯时, 首先, 清洗绝缘基底, 清洗时采用超净间标准工艺清洗。然后, 将所述绝缘基底放置于微波等离子体系统中, 该微波等离子体系统的一感应功率源产生氧等离子体, 氧等离子体以较低的离子能量从产生区域扩散并漂移至所述绝缘基底表面, 进而改善绝缘基底的亲水性。氧等离子体系统的功率为 $10 \text{瓦} \sim 150 \text{瓦}$, 氧等离子体的通入速率为 10 标况毫升每分 (standard-state cubic centimeter per minute, sccm), 形成的气压为 2 帕, 采用氧等离子体刻蚀时间为 1 秒 ~ 30 秒, 优选的为 5 秒 ~ 10 秒。其中, 绝缘基底的材料为聚乙烯时, 采用氧等离子体刻蚀时间最优为 5 秒 ~ 10 秒。通过上述方法, 改善绝缘基底的亲水性, 再将所述绝缘基底浸泡在纯水中待用。

[0027] 所述微波等离子体系统的一感应功率源也可产生氯等离子体。氯等离子体系统的功率是 50 瓦, 氯等离子体的通入速率为 26 标况毫升每分, 形成的气压为 $2 \sim 10$ 帕, 采用氯等离子体刻蚀时间为 3 秒 ~ 5 秒。通过上述方法, 改善绝缘基底的亲水性, 再将所述绝缘基底浸泡在纯水中待用。

[0028] 所述微波等离子体系统的一感应功率源也可产生氩等离子体。氩等离子体系统的功率是 50 瓦, 氩等离子体的通入速率为 4 标况毫升每分, 形成的气压为 $2 \sim 10$ 帕, 采用氩等离子体刻蚀时间为 10 秒 ~ 30 秒。通过上述方法, 改善绝缘基底的亲水性, 再将所述绝缘基底浸泡在纯水中待用。

[0029] 步骤 S12, 在绝缘基底上形成单层纳米微球。

[0030] 在直径为 15mm 的表面皿中依序加入 150mL 的纯水、 $1 \sim 2\text{wt}\%$ 的纳米微球 $3 \sim 5 \mu\text{L}$ 、以及当量的 $2\text{wt}\%$ 的十二烷基硫酸钠溶液 (SDS) 后形成混合物, 将上述混合物静置 $30 \sim 60$ 分钟。待纳米微球充分分散于混合物中后, 再加入 $1 \sim 3 \mu\text{L}$ 的 $4\text{wt}\%$ 的 SDS, 以调节纳米微球的表面张力, 有利于形成目标排列的单层纳米微球阵列。其中, 纳米微球的直径可为 $60\text{nm} \sim 500\text{nm}$, 下列几个具体的取值 100nm 、 200nm 、 330nm 或 400nm , 上述直径偏差为 $3 \sim 5\text{nm}$ 。优选的纳米微球的直径为 200nm 。所述纳米微球的材料为聚苯乙烯 (PS) 或聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 可依实际需求可选用其它纳米微球, 例如聚合物纳米微球或硅纳米微球等。可依实际需求表面皿也可采用直径为 $15\text{mm} \sim 38\text{mm}$ 的表面皿, 所述表面皿中的混合物也可依实际需求而按比例调制。

[0031] 将经亲水处理后的所述绝缘基底缓慢的倾斜的沿着表面皿的侧壁滑入表面皿的

混合物中,所述绝缘基底的倾斜角度为 9° ,其偏差为 $\pm 0.5^{\circ}$ 。然后,将所述绝缘基底由表面皿的混合物中缓慢的提取,上述滑下和提起速度相当均为 5mm/h 的速度缓慢进行。

[0032] 最后,将混合物中提取的分布有纳米微球的绝缘基底进行干燥后即可得到单层纳米微球目标阵列(请参考图2)。本实施例中,所述单层纳米微球目标阵列中的纳米微球以能量最低的排布方式排布,所述单层纳米微球目标阵列排布最密集,占空比最大,即所述单层纳米微球目标阵列中任意三个相邻的纳米微球呈一等边三角形。

[0033] 上述步骤S12中,保持室内稳定的温度和湿度,其温度应保持在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

[0034] 步骤S13,在形成有单层纳米微球的绝缘基底上蒸镀金属薄膜,使金属填充相邻纳米微球之间的间隙。

[0035] 采用电子束蒸发金属离子的方式,在形成有单层纳米微球的绝缘基底上,所述绝缘基底的形成有单层纳米微球的表面上垂直蒸镀金属薄膜。从而,在纳米微球表面及相邻纳米微球之间的间隙中的绝缘基底表面形成金属薄膜。该金属薄膜的厚度为 $20 \sim 300\text{nm}$,优选的,所述金属薄膜的厚度为 50nm 。该金属薄膜的材料可为金、银、铜、铝、铁、钴或镍。该金属薄膜可由金属氧化物薄膜代替。

[0036] 步骤S14,去除纳米微球,形成纳米光学天线阵列。

[0037] 请参考图3,采用四氢呋喃(THF)、丙酮、丁酮、环己烷、正己烷、甲醇或无水乙醇等作为剥离剂,溶解纳米微球,去掉纳米微球和形成于纳米微球表面的金属薄膜,保留形成在绝缘基底表面的金属薄膜,进而形成光学天线的金属纳米结构阵列。如上所述单层纳米微球目标阵列中任意三个相邻的纳米微球呈一等边三角形,因此任意三个相邻的纳米微球之间为类三角形的图案。故,所述纳米光学金属天线阵列中的每一金属图案呈类三角形。

[0038] 本发明第二实施例的纳米光学天线阵列的制造方法包括以下步骤:步骤S20,提供一绝缘基底;步骤S21,对该绝缘基底进行亲水处理;步骤S22,在该绝缘基底上形成聚合物单层纳米微球;步骤S23,在形成有单层纳米微球的绝缘基底上蒸镀金属薄膜,使金属填充相邻纳米微球之间的间隙;步骤S24,去除纳米微球,形成纳米光学天线阵列。

[0039] 本发明第二实施例的纳米光学天线阵列的制造方法与本发明第一实施例的纳米光学天线阵列的制造方法有以下不同之处:步骤S21包括:步骤S211,对该绝缘基底进行亲水处理;以及步骤S212,对该绝缘基底进一步亲水化处理。其中,步骤S211的对该绝缘基底进行亲水处理方式与本发明第一实施例的纳米光学天线阵列的制造方法的步骤S11的对该绝缘基底进行亲水处理方式相同。步骤S212,对该绝缘基底进一步亲水化处理方式如下:将亲水处理过后的所述绝缘基底在 $2\text{wt}\%$ 的十二烷基硫酸钠溶液中浸泡 $2 \sim 24$ 小时,以使绝缘基底有利于后续的工序。即,在SDS中浸泡过后的绝缘基底有利于后续纳米微球的铺展。

[0040] 步骤S22,在该绝缘基底上形成聚合物单层纳米微球。

[0041] 该步骤具体处理方式与本发明第一实施例的纳米光学天线阵列的制造方法的步骤S12的具体处理方式相同,在此不再赘述。

[0042] 请参阅图4,在该绝缘基底上形成单层纳米微球前,将亲水处理过后的所述绝缘基底在 $2\text{wt}\%$ 的十二烷基硫酸钠溶液中浸泡 $2 \sim 24$ 小时,因此,在绝缘基底上的单层纳米微球目标阵列以能量较高的排布方式排布,即所述单层纳米微球目标阵列中相邻的纳米微球在纵轴方向以及横轴方向上均共轴排布。

[0043] 步骤 S23,在形成有单层纳米微球的绝缘基底上蒸镀金属薄膜,使金属填充相邻纳米微球之间的间隙。

[0044] 该步骤具体处理方式与本发明第一实施例的纳米光学天线阵列的制造方法的步骤 S13 的具体处理方式相同,在此不再赘述。

[0045] 步骤 S24,去除纳米微球,形成纳米光学天线阵列。

[0046] 采用四氢呋喃、丙酮、丁酮、环己烷、正己烷、甲醇或无水乙醇等作为剥离剂,溶解纳米微球,去掉纳米微球和形成于纳米微球表面的金属薄膜,保留形成在绝缘基底表面的金属薄膜,进而形成光学天线的金属纳米结构阵列。如上所单层纳米微球目标阵列中相邻的纳米微球在纵轴方向以及横轴方向上均共轴排布,因此任意四个相邻的纳米微球之间为菱形的图案。故,所述纳米光学金属天线阵列中的每一金属图案呈菱形。

[0047] 请参阅图 5,本发明第三实施例的纳米光学天线阵列的制造方法的流程图。所述纳米光学天线阵列的制造方法包括以下步骤:步骤 S30,提供一绝缘基底;步骤 S31,对该绝缘基底进行亲水处理;步骤 S32,在该绝缘基底上形成单层纳米微球;步骤 S33,对所述绝缘基底上的单层纳米微球进行裁剪,使邻纳米微球之间的间隙增大;步骤 S34,在形成有单层小尺寸纳米微球的绝缘基底上蒸镀金属薄膜,使金属填充相邻纳米微球之间的间隙;步骤 S35,去除纳米微球,形成纳米光学天线阵列。

[0048] 步骤 S30,提供一绝缘基底。

[0049] 所述绝缘基底的材料为硅、二氧化硅(玻璃)、氮化镓、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)或聚乙烯(PE)。所述绝缘基底的面积大于等于 1cm^2 小于等于 26cm^2 。本实施例中,所述绝缘基底为玻璃基底,其面积为 1cm^2 。

[0050] 步骤 S31,对该绝缘基底进行亲水处理。

[0051] 当所述绝缘基底的材料为硅或二氧化硅时,首先,清洗绝缘基底,清洗时采用超净间标准工艺清洗。然后,在温度为 $30^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$,体积比为 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ 的溶液中温浴 $30\sim 60\text{min}$,进行亲水处理,之后用去离子水冲洗 $2\sim 3$ 次。最后,用氮气吹干后,浸泡在去离子水中备用。

[0052] 优选的,在温度为 $70^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$,体积比为 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:0.6$ 的溶液中温浴 $30\sim 60\text{min}$,进行亲水处理。

[0053] 当所述绝缘基底的材料为氮化镓、聚对苯二甲酸乙二酯或聚乙烯时,首先,清洗绝缘基底,清洗时采用超净间标准工艺清洗。然后,将所述绝缘基底放置于微波等离子体系统中,该微波等离子体系统的一感应功率源产生氧等离子体,氧等离子体以较低的离子能量从产生区域扩散并漂移至所述绝缘基底表面,进而改善绝缘基底的亲水性。氧等离子体系统的功率为 $10\text{瓦}\sim 150\text{瓦}$,氧等离子体的通入速率为 10 标况毫升每分,形成的气压为 2 帕,采用氧等离子体刻蚀时间为 $1\text{秒}\sim 30\text{秒}$ 。其中,绝缘基底的材料为聚乙烯时,采用氧等离子体刻蚀时间最优为 $5\text{秒}\sim 10\text{秒}$ 。通过上述方法,改善绝缘基底的亲水性,再将所述绝缘基底浸泡在纯水中待用。

[0054] 所述微波等离子体系统的一感应功率源也可产生氯等离子体。氯等离子体系统的功率是 50瓦 ,氯等离子体的通入速率为 26 标况毫升每分,形成的气压为 $2\sim 10$ 帕,采用氯等离子体刻蚀时间为 $3\text{秒}\sim 5\text{秒}$ 。通过上述方法,改善绝缘基底的亲水性,再将所述绝缘基底浸泡在纯水中待用。

[0055] 所述微波等离子体系统的一感应功率源也可产生氩等离子体。氩等离子体系统的功率是 50 瓦,氩等离子体的通入速率为 4 标况毫升每分,形成的气压为 2 ~ 10 帕,采用氩等离子体刻蚀时间为 10 秒 ~ 30 秒。通过上述方法,改善绝缘基底的亲水性,再将所述绝缘基底浸泡在纯水中待用。

[0056] 步骤 S32,在绝缘基底上形成单层纳米微球。

[0057] 在直径为 15mm 的表面皿中依序加入 150mL 的纯水、1 ~ 2wt% 的纳米微球 3 ~ 5 μ L、以及当量的 2wt% 的十二烷基硫酸钠溶液 (SDS) 后形成混合物,将上述混合物静置 30 ~ 60 分钟。待纳米微球充分分散于混合物中后,再加入 1 ~ 3 μ L 的 4wt% 的 SDS,以调节纳米微球的表面张力,有利于形成目标排列的单层纳米微球阵列。其中,纳米微球的直径可为 60nm ~ 500nm,下列几个具体的取值 100nm、200nm、330nm 或 400nm,上述直径偏差为 3 ~ 5nm。优选的纳米微球的直径为 200nm。所述纳米微球的材料为聚苯乙烯 (PS) 或聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA),可依实际需求可选用其它纳米微球,例如聚合物纳米微球或硅纳米微球等。可依实际需求表面皿也可采用直径为 15mm ~ 38mm 的表面皿,所述表面皿中的混合物也可依实际需求而按比例调制。

[0058] 将经亲水处理后的所述绝缘基底缓慢的倾斜的沿着表面皿的侧壁滑入表面皿的混合物中,所述绝缘基底的倾斜角度为 9° ,其偏差为 $\pm 0.5^\circ$ 。然后,将所述绝缘基底由表面皿的混合物中缓慢的提取,上述滑下和提起速度相当均为 5mm/h 的速度缓慢进行。

[0059] 最后,将混合物中提取的分布有纳米微球的绝缘基底进行干燥后即可得到单层纳米微球目标阵列。本实施例中,所述单层纳米微球目标阵列中的纳米微球以能量最低的排布方式排布,所述单层纳米微球目标阵列排布最密集,占空比最大,即所述单层纳米微球目标阵列中任意三个相邻的纳米微球呈一等边三角形。

[0060] 步骤 S33,对所述绝缘基底上的单层纳米微球进行裁剪,使邻纳米微球之间的间隙增大。

[0061] 请参阅图 6,采用等离子体刻蚀的方法对单层纳米微球进行裁剪,使邻纳米微球之间的间隙增大。具体地,将形成有单层纳米微球的绝缘基底放置于微波等离子体系统中,该微波等离子体系统的一感应功率源产生氧等离子体,氧等离子体以较低的离子能量从产生区域扩散并漂移至所述绝缘基底的单层纳米微球表面,此时该单层纳米微球被所述氧等离子体刻蚀,形成更小直径的纳米微球,即单层纳米微球中的每一纳米微球被刻蚀消减为更小直径的纳米微球,进而增大邻纳米微球之间的间隙。氧等离子体系统的功率是 10 瓦,氧等离子体的通入速率为 10 标况毫升每分,形成的气压为 2 帕,采用氧等离子体刻蚀时间为 5 秒 ~ 10 秒。

[0062] 步骤 S34,在形成有单层小尺寸纳米微球的绝缘基底上蒸镀金属薄膜,使金属填充相邻纳米微球之间的间隙。

[0063] 采用电子束蒸发金属离子的方式,在形成有单层小尺寸纳米微球的绝缘基底上,于绝缘基底的形成有单层小尺寸纳米微球的表面上垂直蒸镀金属薄膜。从而,在小尺寸纳米微球表面及相邻小尺寸纳米微球之间的增大的间隙中,绝缘基底表面形成金属薄膜。该金属薄膜的厚度为 20 ~ 300nm,优选的,所述金属薄膜的厚度为 50nm。该金属薄膜的材料可为金、银、铜、铝、铁、钴或镍。该金属薄膜可由金属氧化物薄膜代替。

[0064] 步骤 S35,去除纳米微球,形成纳米光学天线阵列。

[0065] 请参阅图 7, 采用四氢呋喃、丙酮、丁酮、环己烷、正己烷、甲醇或无水乙醇等作为剥离剂, 溶解纳米微球, 去掉纳米微球和形成于纳米微球表面的金属薄膜, 保留形成在绝缘基底表面的金属薄膜, 进而形成光学天线的金属纳米结构阵列。如上所述单层纳米微球目标阵列中任意三个相邻的纳米微球呈一等边三角形, 且通过裁剪纳米微球的尺寸减小了, 因此任意三个相邻的纳米微球之间为较大尺寸的类三角形的图案。故, 所述纳米光学金属天线阵列中的每一金属图案呈较大尺寸的类三角形, 且任意两个相邻类三角形金属图案之间的间隙变小甚至变为无间隙。当金属图案无间隙的连成一片时, 为形成金属图案的圆洞可作为纳米光学天线阵列。

[0066] 本发明所提供的纳米光学天线阵列的制造方法并不限于上述实施例所述, 在绝缘基底上形成单层纳米微球的步骤也可采用旋涂方法进行。在绝缘基底上形成单层纳米微球前, 将亲水处理过后的所述绝缘基底在 2wt% 的十二烷基硫酸钠溶液中浸泡 2 ~ 24 小时, 在十二烷基硫酸钠溶液中浸泡过的绝缘基底的一个表面旋涂 3 ~ 5 μL 的聚苯乙烯, 旋涂步骤要分步进行: 首先, 以旋涂转速为 400 转 / 分钟的速度旋涂 5 ~ 30 秒后, 再以旋涂转速为 800 转 / 分钟的速度旋涂 30 秒 ~ 2 分钟后, 最后将旋涂转速提高至 1400 转 / 分钟, 旋涂 10 秒, 除去边缘多余的微球, 在绝缘基底上形成单层纳米微球。另外, 去掉纳米微球和形成于纳米微球上的金属薄膜, 形成纳米光学天线阵列的方法还可以采用 3M 等胶带贴在纳米微球上的金属薄膜表面, 轻轻地撕去纳米微球及形成于纳米微球上的金属薄膜, 形成纳米光学天线阵列。另外, 在绝缘基底上形成的单层纳米微球不仅限于呈球形分布, 也可以呈类四边形或六角形分布, 此时对应的纳米光学天线阵列中的金属图案呈菱形或四边形。

[0067] 本发明提供的纳米光学天线阵列的制造方法中, 由于首先在绝缘基底上形成单层纳米微球, 再在单层纳米微球的间隙内填充金属, 并除去单层纳米微球后形成金属纳米光学天线阵列。因此, 相较于现有技术采用光或电子束的光刻方法上述形成纳米光学天线阵列的制造方法工艺简单, 原料成本低, 可以制造尺寸为 $1\text{cm}^2 \sim 26\text{cm}^2$ 的纳米光学天线阵列, 即可以制造大面积的纳米光学天线阵列, 进而实现量产化。另外, 上述纳米光学天线阵列的制造方法全过程用时较少, 有利于进一步实现量产化。

[0068] 另外, 本领域技术人员还可在本发明精神内做其他变化, 当然, 这些依据本发明精神所做的变化, 都应包含在本发明所要求保护的范围之内。

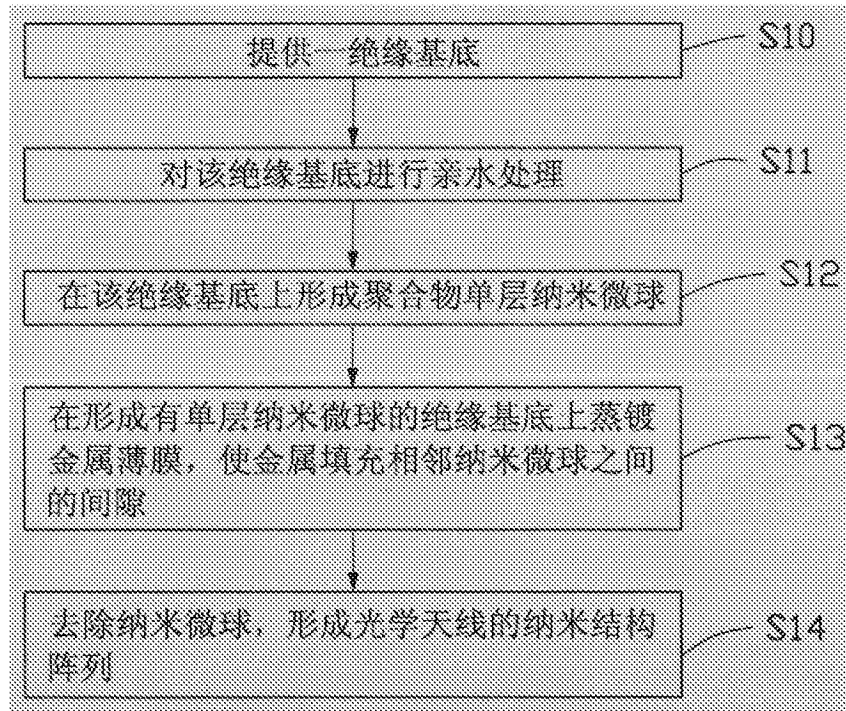


图 1

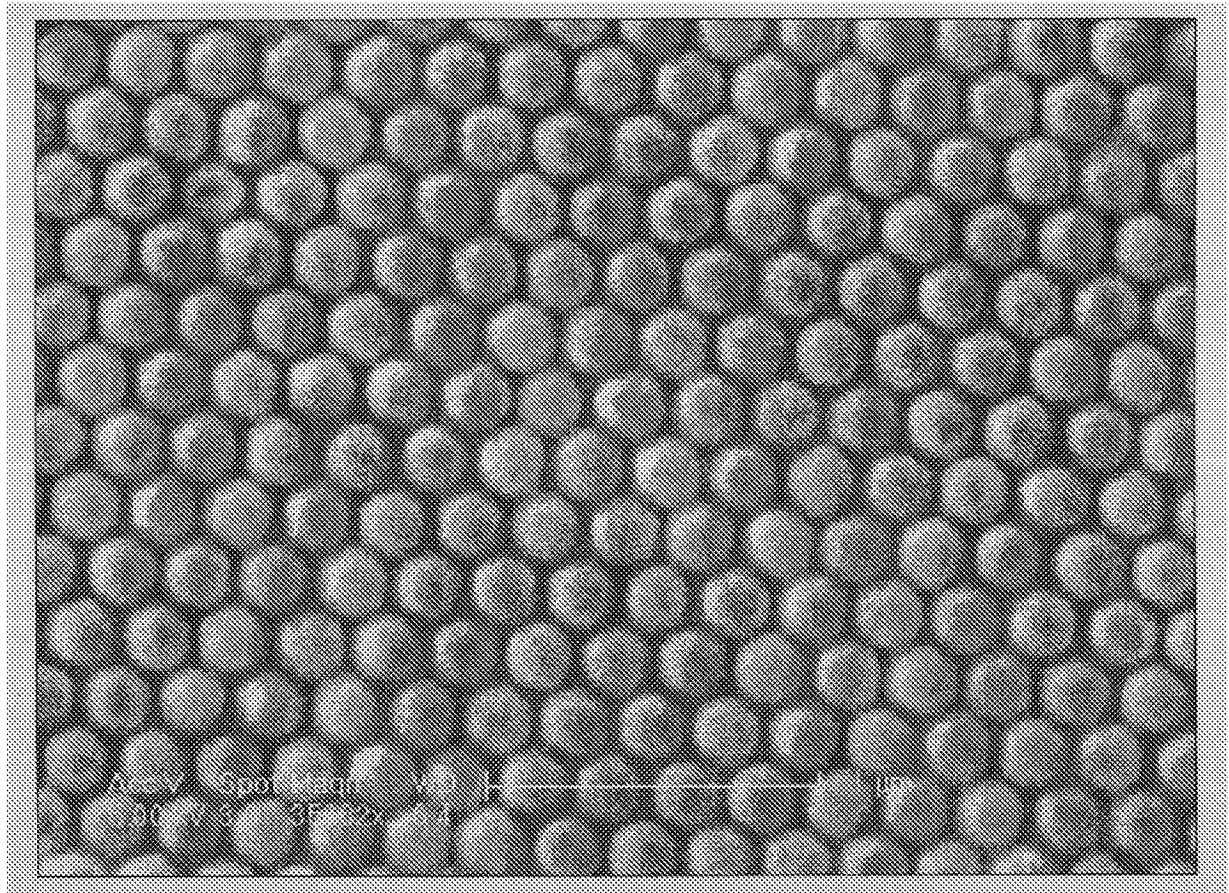


图 2

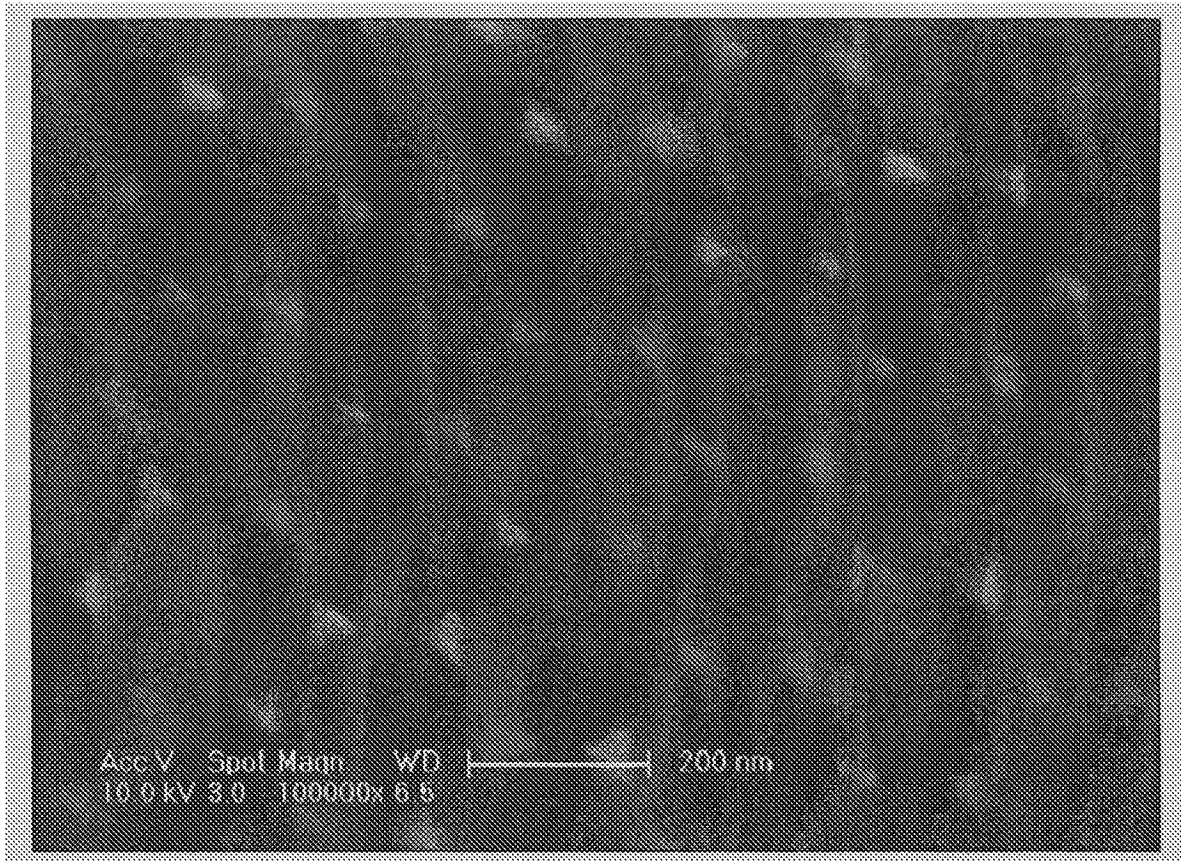


图 3

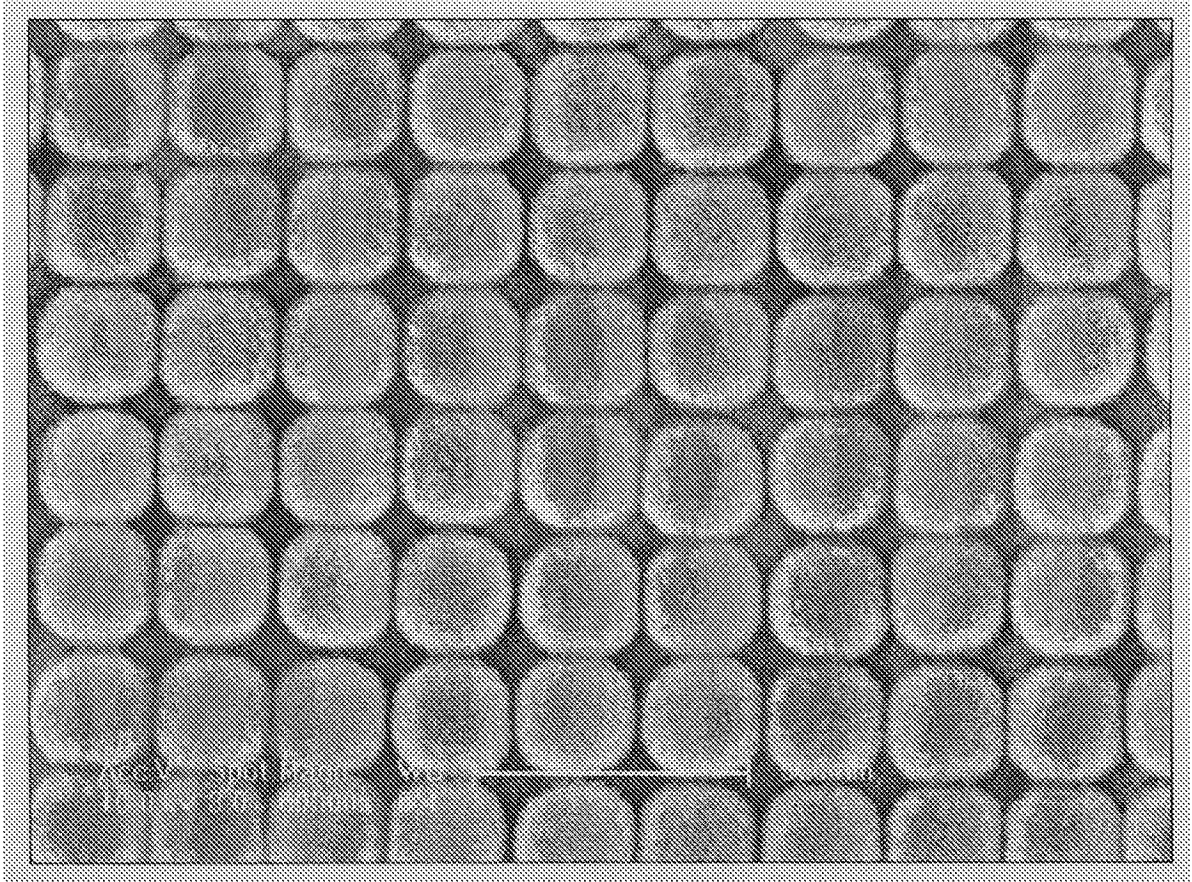


图 4

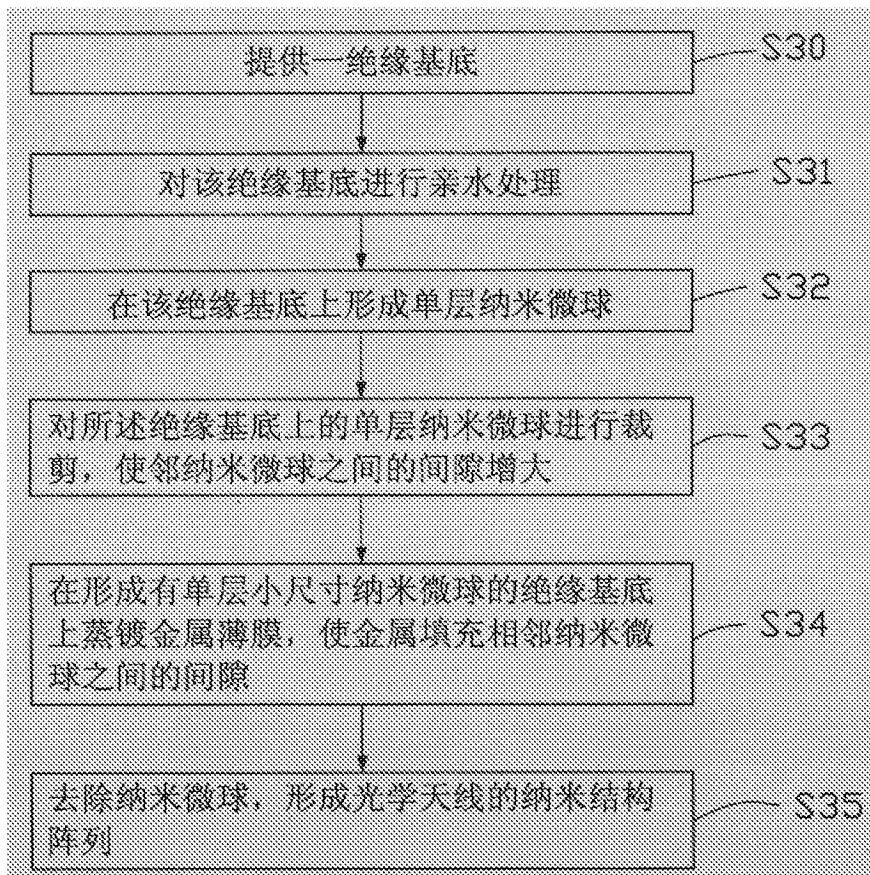


图 5

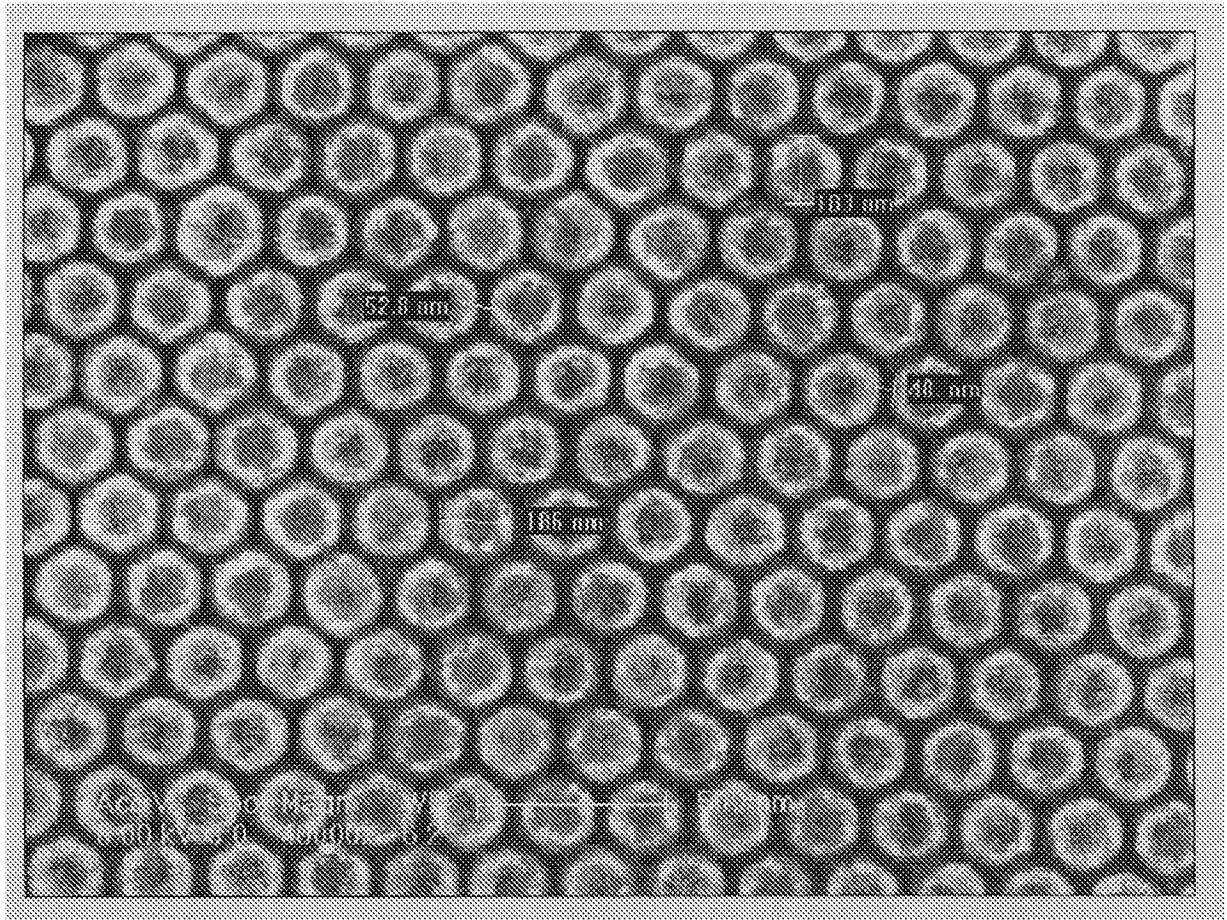


图 6

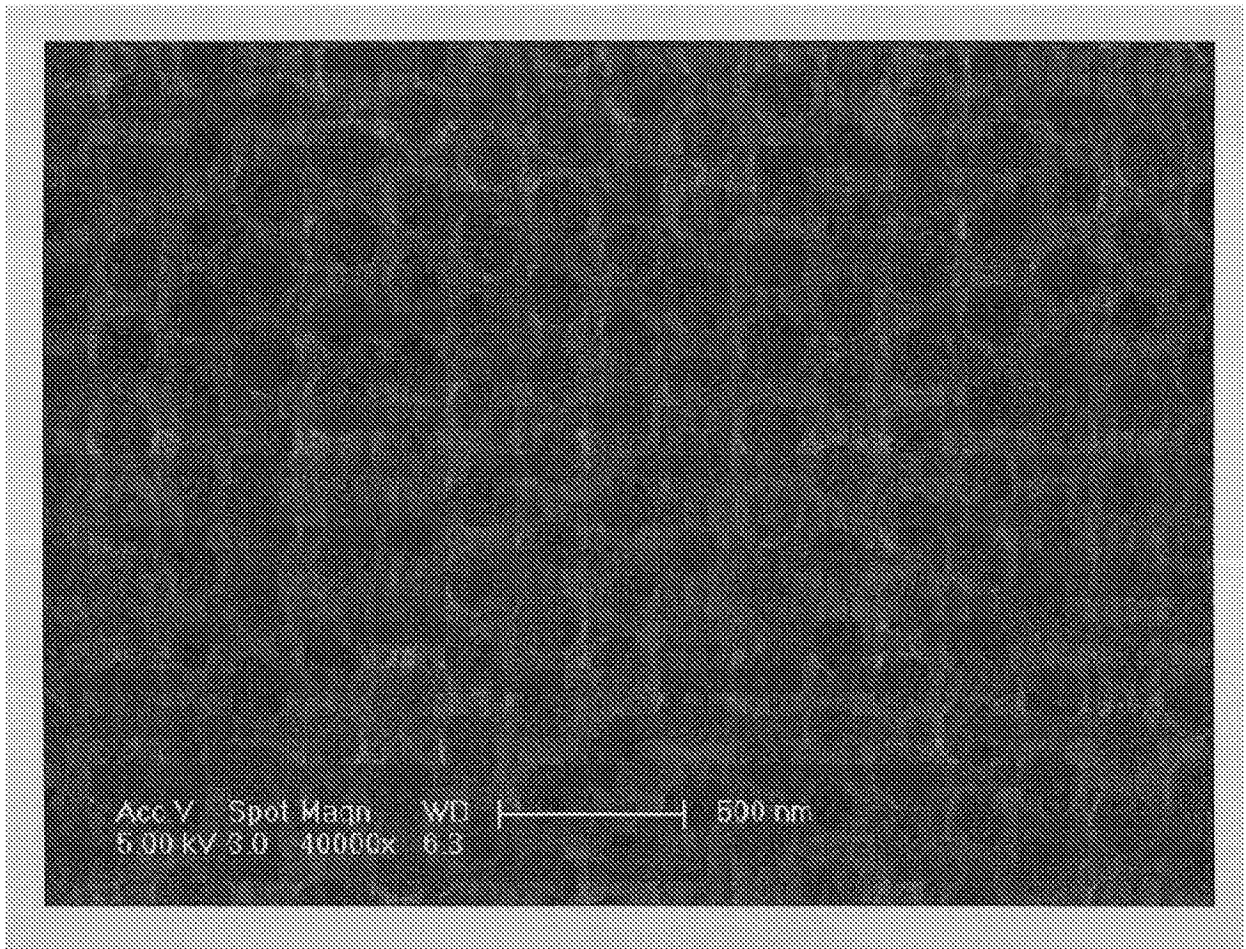


图 7