中国科学:信息科学 2018年 第48卷 第6期:670-687

SCIENTIA SINICA Informationis

柔性电子技术专刊・评述



单晶硅/锗薄膜材料的转移技术及柔性器件应用

李恭谨1,2, 宋恩名1,2, 郭庆磊1,2, 黄高山1,2, 梅永丰1,2*

1. 复旦大学材料科学系, 上海 200433

2. 复旦大学专用集成电路与系统国家重点实验室, 上海 200433

* 通信作者. E-mail: yfm@fudan.edu.cn

收稿日期: 2018-04-10; 接受日期: 2018-04-20; 网络出版日期: 2018-06-12

国家自然科学基金 (批准号: 51322201, U1632115, 51602056) 资助项目

摘要 单晶硅/锗材料是当今半导体工业的基石. 当厚度缩小到纳米尺寸量级时,这些材料的薄膜 在力学、光学、电学、热学等领域均展现出显著区别于体材料的独特性质与应用. 超薄的厚度使单 晶硅/锗纳米薄膜在获取可以媲美有机半导体材料的柔性特征的同时,仍保持远高于有机材料的迁 移率特性. 以上性质使硅/锗纳米薄膜成为高性能柔性电子器件的理想构筑单元,在物联网、可植 入/可穿戴电子器件、仿生电子器件等诸多领域表现出非常广阔的应用前景. 本文通过"先转移单晶 硅/锗纳米薄膜,后搭建器件"以及"先制备单晶硅/锗纳米薄膜器件,后转移整体"两个角度,深入 探讨了不同转移策略的特点,以及在柔性器件中的应用;阐述了当前该领域最新研究进展及需要重 点解决的科学问题与技术难点.

关键词 硅, 锗, 纳米薄膜, 转移, 柔性器件

1 引言

在半导体技术不断接近摩尔定律极限的背景下, 微电子技术已经步入"纳米时代".目前备受国内 外研究者关注的单晶硅/锗纳米薄膜, 因独特的理化性质和在各类新颖电子产品中的应用潜力, 有望成 为半导体产业新的增长点.作为纳米科学领域所涉及结构的重要组成部分, 所谓的纳米薄膜, 是指厚 度小于数百纳米, 并且横向尺寸至少比其厚度大两个数量级, 可以独立存在或附着在特定衬底上的纳 米结构^[1].对半导体纳米结构的研究, 最早可追溯到硒化镉纳米晶^[2]和球状富勒烯^[3]这类零维纳米 结构的研究.随后, 有关半导体纳米结构的研究迅速扩展到以纳米线^[4]和纳米管^[5]为代表的一维纳 米结构.尽管这些零维、一维的纳米结构可以制备成具有诸多优异特性的半导体器件, 但其在大批量 制备、器件组装等工程领域所面临的挑战极大限制了这类纳米结构的应用推广.相比之下, 半导体纳

引用格式: 李恭谨, 宋恩名, 郭庆磊, 等. 单晶硅/锗薄膜材料的转移技术及柔性器件应用. 中国科学: 信息科学, 2018, 48: 670-687, doi: 10.1360/N112018-00084

Li G J, Song E M, Guo Q L, et al. Transfer techniques for single-crystal silicon/germanium nanomembranes and their application in flexible electronics (in Chinese). Sci Sin Inform, 2018, 48: 670–687, doi: 10.1360/N112018-00084

米薄膜二维结构特点使其与现行半导体产业中的器件设计及制备流程中的平面工艺兼容,大大促进了 半导体纳米薄膜的应用化研究.

在众多半导体材料当中, 硅/锗材料一直是半导体领域的基石. 单晶硅/锗纳米薄膜因其在大面积 可控厚度的高质量薄膜制备方面的成熟工艺及其与当前半导体工艺流程天然兼容的特性尤其受到科 研界和产业界的密切关注. 同时, 单晶硅/锗纳米薄膜在其厚度方向上的尺寸特征恰好与诸多重要物 理过程相匹配, 为基础理论研究和新颖的应用化研究都带来了极大便利. 在介绍单晶硅/锗纳米薄膜 独特性质之后, 本文对当前获取单晶硅/锗纳米薄膜的主流手段及其柔性器件应用进行了深入讨论.

2 单晶硅/锗纳米薄膜简介

2.1 单晶硅/锗纳米薄膜的性质

厚度方向上纳米量级的尺寸特征,使得硅、锗纳米薄膜具有区别于体材料的一系列独特的光、电等物理特性.这些独特性质为基于单晶硅、锗纳米薄膜的新颖器件设计和制备奠定了基础.随着纳米结构某一方向尺寸不断缩小至接近或小于电子德布罗意波长的水平,晶体中电子在该方向上的运动会受到限制^[6].即表现出所谓的量子限制效应,使得载流子的输运及光电性质表现出与体材料完全不同的特性.量子限制效应可以导致能带结构发生变化,引起能级的简并和分裂^[7].对半导体纳米结构而言,能带结构的变化会显著影响载流子占有几率、带间跃迁、参与导电的电子密度及其迁移率^[8].

以单晶硅纳米薄膜为例, 当其厚度足够薄时会导致量子限制效应, 对电子的输运产生显著影响. 如 图 1(a)^[9~12] 所示为借助 X 射线吸收光谱 (XAS) 分析得到的单晶硅纳米薄膜 (001) 二重简并能谷和 四重简并能谷分裂 (Δ₂ – Δ₄ 分裂) 实验数据与理论计算情况^[9], 二者吻合良好. 可以看出随着厚度的 不断减小, 单晶硅纳米薄膜原本连续的能带开始分裂, 并且导带底能级分裂随厚度缩小愈发明显. 能 级分裂的直观的现象之一就是当单晶硅纳米薄膜厚度小于 10 nm 时, 其带隙开始变宽^[13]. 带隙展宽 伴随的费米能级位置的改变也会影响金属与半导体接触势垒高度的显著变化. 在器件层面, 能级分裂 会导致由超薄纳米薄膜构成的场效应晶体管载流子迁移率随厚度减小而降低^[14]. 应变同样会造成硅 锗纳米薄膜的能级移动和分裂^[15]. 对于超薄单晶硅纳米薄膜, 硅与表面天然氧化层之间界面的作用 会使超薄单晶硅纳米薄膜本身自带一定的应变, 这部分应变对能级分裂也会造成一定的影响, 但远弱 于量子限制效应的影响^[16]. 对于超薄单晶锗纳米薄膜, 外加应力可以引起锗纳米薄膜载流子有效质 量的改变, 并使其由间接带隙变为直接带隙^[17]. 以异质外延^[17] 和外力机械应变^[18] 为代表的单晶锗 纳米结构"应力工程", 使其在光电器件特别是激光领域具有重要应用前景.

伴随着厚度的不断减小,薄膜材料的比表面积不断增大. 当厚度非常薄时,薄膜的宏观物理性质 已不能再看作是无穷多个原子的加和;薄膜材料的物理性质越发容易受其表界面的影响,带来一系列 全新的电学和热学特性^[19,20]. 基于扫描隧穿电子显微镜 (STM) 对电荷输运机制的研究显示,超薄单 晶硅纳米薄膜的导电特性将不再受其体内掺杂水平所主导,其表界面与体内能级的相互作用对导电机 制起决定作用^[21]. 当厚度足够薄时,硅纳米薄膜与其表面二氧化硅天然氧化层界面处的电荷陷阱会俘 获硅薄膜中的自由载流子,引起电阻率显著升高,造成"表面耗尽"现象. 而对于清除了表面天然氧化 层的硅纳米薄膜,高真空状态下导电特性会高于"表面耗尽"模型下的预测. 该现象主要得益于"表面 掺杂"作用,清洁硅材料的表面发生成键轨道 (2×1) 重构,出现 π – π* 能带^[22]. 硅薄膜中的电子通 过热电子发射进入表面 π* 能带,硅薄膜价带中留下大量空穴,使得载流子浓度升高、导电特性增强.

除了表界面特性,单晶硅、锗纳米薄膜表面粗糙情况会对态密度产生显著影响,引起能带结构的



图 1 (网络版彩图)纳米薄膜的独特的性质及应用.(a)硅纳米薄膜中电子的限制效应导致导带底能级分裂^[9].(b) 粗糙硅纳米薄膜在黑暗及光照条件下的伏安特性曲线.插图为原子力显微镜照片^[10].(c)硅纳米薄膜与 InGaAsP 量子阱组成的垂直腔体表面发射激光器^[11].(d)硅纳米薄膜测温器件光学显微镜和扫描电子显微镜照片^[12]

Figure 1 (Color online) Unique properties and applications of nanomembranes. (a) Quantum confinement effect in silicon nanomembrane leads to splitting of the conduction band valleys ^[9] @Copyright 2010 American Chemical Society. (b) I_{DS} - V_{DS} properties of the rough Si nanomembrane in the dark and under light illumination. The inset displays the atomic force microscope image of a rough silicon nanomembrane ^[10] @Copyright 2009 American Chemical Society. (c) Vertical-cavity surface-emitting laser device with stacked silicon nanomembranes and InGaAsP quantum well active layer ^[11] @Copyright 2012 Macmillan Publishers Limited. (d) Optical and sanning electron microscopy images of the Si nanomembrane thermal detectors ^[12] @Copyright 2018 AIP Publishing LLC

变化^[23].同时,表面粗糙度还使单晶纳米薄膜具有独特的光电特性.图 1(b)所示为粗糙表面对单晶 硅纳米薄膜造成的持续光电导效应 (PPC)^[10].粗糙化处理后的硅纳米薄膜表面会形成大量空穴陷阱, 光照作用下可以激活这些陷阱中的空穴,引起电导率的提高;当光照停止后,空穴陷阱的存在会抑制 光生载流子的迅速复合,表现为电导率的缓慢降低.持续光电导效应的研究为双稳态开关^[24]和辐照 探测器件^[25]的发展提供了契机.研究显示,肖特基接触的单晶硅纳米薄膜光电器件还会表现出诸如 负跨导效应^[26]和仅在空穴主导输运时表现出的光电响应^[27]现象.

2.2 单晶硅、锗纳米薄膜的应用

单晶硅、锗纳米薄膜光波长、亚波长量级的厚度特征可用来制备光波导耦合器^[28,29]和分布式布拉格反射共振腔体^[30,31],进而用于搭建复杂的光子器件系统.同时,平面结构的单晶纳米薄膜可以用来制备二维光子晶体,其带来的光子限制效应可以实现低阈值激光器件^[32,33].通过在单晶硅纳米薄膜上刻蚀形成具有特定尺寸和周期的空气柱阵列结构,可以制备光子晶体^[34,35].如图 1(c)所示为基于单晶硅纳米薄膜光子晶体结构的垂直腔面发射激光器结构示意图^[11].两层硅纳米薄膜光子晶体反射镜将 InGaAsP 量子阱功能层夹在中间形成三明治结构.相较于分布式布拉格反射镜,纳米薄膜光子晶体反射镜的使用降低了器件厚度.激光器的阈值泵浦功率被降低到约 8 mW,相应的发射带宽从

30 nm 减小到 0.6~0.8 nm 以下 ^[36].相关实验也已经证实,基于纳米薄膜法诺共振腔体的激光器可以获得更窄的带宽分布、更小的器件尺寸 ^[11,37].

在光电器件领域,单晶硅锗纳米薄膜超薄的厚度可以带来诸多优势.虽然纳米薄膜对入射光的吸 收总量小于体材料^[38],但对光电探测器来讲,一方面由于入射光强度随入射深度增加呈指数衰减,单 位体积薄膜材料可以比单位体积体材料有更多的光吸收^[39,40];另一方面,更薄的厚度利于沟道中电荷 的有效调控,进而利于暗电流的降低,使光电探测器获取更高的光电流 – 暗电流比值,灵敏度大幅提 高^[41].同时,利用硅材料对不同波长光吸收系数的差异,可堆叠多层硅纳米薄膜光电二极管实现不同 波长入射光的探测^[42].将厚度优化后的薄膜光电二极管按顺序沿垂直方向堆叠,短波长的光被表层光 电二极管吸收;长波长的入射光被下层光电二极管吸收,汇总每个像素单元不同深度光电二极管收集 的信息后,便可得到带有颜色信息的彩色图像.纳米薄膜在光电领域的另一典型应用是太阳能转换领 域,通过一定的光电增强机制,基于单晶硅纳米薄膜制备的太阳能电池可大幅减少电子级高纯单晶硅 材料的消耗^[43,44].

在热电器件领域,单晶硅锗纳米薄膜中热导率的显著降低有利于获取更高性能的热电器件. 声子的传导对材料的导热性能起决定作用: 在硅锗一类材料的纳米薄膜结构中,因其厚度远小于声子的平均自由程,强烈的声子的表面散射效应会显著抑制薄膜结构的热传导特性^[45]. 以纳米薄膜为基础制备的测温元件具有更高的灵敏度,其典型应用如图 1(d) 所示^[12]. 厚度为 40 nm 的硅纳米薄膜在四条重度磷掺杂或硼掺杂的硅悬梁结构的支撑下处于悬空状态. 器件的左半部分为加热结构,右半部分构成热电偶结构. 实验数据显示^[12],得益于硅薄膜结构较低的导热系数 (约 40 W·m⁻¹·K⁻¹) 对灵敏度的增强作用,该器件噪声等效功率可以达到 13 pW·Hz^{-1/2}. 同时,有研究显示^[46],当硅纳米薄膜厚度降低到 10 nm 以下时,其导热系数可以进一步降低到体硅材料的 10% 以下 (约 9 W·m⁻¹·K⁻¹),这意味着超薄硅纳米薄膜纳米结构的使用可以使热电器件性能进一步提高.

单晶硅、锗纳米薄膜在继承其相应体材料半导体特性的同时,又具有独特的光电热物理特性,特别是具备了体材料无法比拟的柔性特征,为研究单晶硅、锗纳米薄膜本身及其构成的器件独特性质及应用带来极大便利.研究人员可根据需求,通过不同的手段来获取单晶硅、锗纳米薄膜. 传统的纳米薄膜可通过外延生长的方式 (如分子束外延、金属有机化学气相沉积),直接生长在具有特定晶格参数的衬底上面.然而外延生长因复杂的仪器设备、苛刻的生长条件以及缓慢的生长速率导致纳米薄膜的制备成本较高.近年来,绝缘层上单晶半导体 (SCOI) 技术在电学器件领域被广泛推广. 单晶半导体 (SCOI) 与鳍式场效应晶体管 (FinFET) 是微电子工业在 28 nm 以下工艺节点仅有的两种解决方案. SCOI 技术有效解决了集成电路尺寸缩小带来的阈值电压降低、闩锁效应、寄生电容增大等一系列问题. 全耗尽的纳米薄膜制备的场效应器件源漏重掺区仅有侧面与沟道相连,垂直方向不存在 p-n 结结构,从而极大减小器件温度升高 p-n 结衰退带来的关态漏电流升高,使得纳米薄膜器件比体材料器件能够适应更高的工作温度^[47].该技术另一大优势是使获取相应纳米薄膜变得更为简易和可控,通过SCOI 释放、转移、获取相应纳米薄膜并应用于结构和器件的研究,已经成为当前单晶硅、锗纳米薄膜研究的主流.

3 先转移单晶硅、锗纳米薄膜,后搭建器件

获取具有特定厚度和横向维度的高质量单晶硅、锗纳米薄膜对制备高性能、高可靠性器件的意义 至关重要. 已经商业化的 SCOI 片掺杂精确可控、具有极高纯度、超平表面、高载流子迁移率的特点 使得通过 SCOI 剥离转移纳米薄膜的方式极具吸引力. 根据工艺顺序的特点, 柔性转移单晶纳米薄膜



图 2 (网络版彩图) 先转移硅锗纳米薄膜后搭建器件的工艺流程及典型应用.(a) 在溶液中释放转移纳米薄膜的流程 (湿法).(b) 使用柔性图章转移纳米薄膜的流程 (干法).(c) 湿法转移到铜网上的硅纳米薄膜^[48].(d) 包覆在光纤 上的硅纳米薄膜用于光纤漏光探测^[49].(e) 柔性图章转移获取的硅纳米薄膜场效应晶体管^[50].(f) 锗纳米薄膜褶皱 光电探测器 (阵列) 结构示意图及光镜照片^[51]

Figure 2 (Color online) Transfer first, device-last process and typical applications. (a) Release and transfer nanomembrane in solution (wet process). (b) Transfer nanomembrane by elastomeric stamp (dry process). (c) A metal grid with a silicon nanomembrane by wet process ^[48] @2016 Macmillan Publishers Ltd. (d) A silicon nanomembrane covered on an optical fiber for leakage detection ^[49] @Copyright 2017 American Chemical Society. (e) Silicon nanomembrane field-effect transistor fabricated with dry process ^[50] @Copyright 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (f) Structure scheme and optical image of germanium nanomembrane wrinkle photodetectors ^[51] @Copyright 2016 IEEE

可以分为先转移薄膜、后搭建器件和先制备器件、后转移薄膜两种方式.其中,通过化学溶液腐蚀去除 SCOI 结构中氧化物埋层释放顶层纳米薄膜的先转移策略提出较早,相关研究也较为深入.根据转移过程是否需要在溶液中进行,先转移的策略又可分为湿法转移和干法转移两种工艺.

3.1 湿法转移

湿法转移半导体纳米薄膜的工艺最早由 Lagally 教授报道^[48].图 2(a)^[48~51]所示为湿法转移半导体纳米薄膜的工艺流程.待转移硅锗纳米薄膜的 SCOI 晶片,被氢氟酸腐蚀去除二氧化硅埋层,以释放表层纳米薄膜.为提高转移速率,面积较大的待转移薄膜在氢氟酸腐蚀步骤之前,往往首先通过光刻及反应离子刻蚀工艺在薄膜表面形成小孔阵列以便于氢氟酸与二氧化硅埋层的相互作用,如图 2(a)I 所示.对于横向尺寸在数十微米以下纳米薄膜,则不需要打孔.在释放之前,SCOI 晶片表面的光刻胶首先被丙酮等溶液清洗干净.随后整片样品被浸入 49 wt% 的氢氟酸溶液当中,氢氟酸通过侧面及薄膜表面的小孔浸入与二氧化硅埋层相互作用,如图 2(a)II 所示.腐蚀时间根据顶层薄膜上小孔的疏密而确定,约 10 min 到 90 min 后二氧化硅埋层被彻底溶解.

当纳米薄膜下方的氧化物埋层全部被溶解之后, 顶层的纳米薄膜 "虚接触"在底层起支撑作用的硅衬底表面. 小心将样品从氢氟酸溶液中取出并转移到装有去离子水的烧杯中. 通过轻微晃动样品或溶液界面的方法, "虚接触"的硅纳米薄膜会从施主衬底上彻底释放并漂浮在去离子水表面, 如图 2(a)III 所示. 漂浮着的纳米薄膜可以非常容易地捞取到待转移的新衬底 (受主衬底)上面, 如图 2(a)IV 所示. 干燥后, 这层转移的纳米薄膜会通过范德华力黏附在新衬底表面. 由于这层薄膜黏附力不是很强, 可以通过热处理工艺表面轻微熔融来增强薄膜与新衬底的键合力度^[48]. 热处理后的薄膜仍能保持平坦并可耐受诸如水虎鱼溶液、层析液、氢氟酸等溶液的侵蚀. 此外, 通过热处理键合在新衬底表面的纳米薄膜, 还可用来生长新的材料. 实验证实^[48], 这种湿法转移的技术适用于 0.5 cm × 0.5 cm 到 5 μm × 5 μm 不同尺寸的纳米薄膜, 并且有可能应用更大或更小尺寸的纳米薄膜.

湿法转移技术的一个突出优势是衬底选择的多样性.通过湿法转移工艺,硅锗纳米薄膜可以被转移到几乎任意不会在水中迅速溶解的新衬底上,甚至是具有曲率的衬底材料.金属网格、玻璃和特氟龙都是单晶纳米薄膜常用的受主衬底材料.如图 2(c) 所示,借助湿法转移技术转移到金属网格上的单晶硅纳米薄膜^[48],从其轻微的褶皱起伏可以看出转移后的硅纳米薄膜具有优良的柔性特征.由于释放的薄膜会先漂浮于去离子水表面,湿法转移会带来薄膜自身应力状态的改变,这与转印剥离工艺或键合工艺实现的纳米薄膜转移有很大不同^[52].

如图 2(d) 所示为湿法转移单晶硅纳米薄膜到曲率衬底上的一个典型应用^[49].借助湿法转移技术,厚度约为 20 nm 的超薄单晶硅纳米薄膜通过范德华力紧密缠绕包覆在外径 125 μm 的单模光纤表面.借助硅纳米薄膜光电响应特性,可以准确探测被包覆光纤在不同弯曲过程中的漏光情况.实验显示,借助硅纳米薄膜测得的光纤弯曲部位的光泄露情况可以与功率计在光纤两端检测得到的衰减情况良好吻合^[49].该方法制备的光探测器可以对弯曲曲率小到 1 cm⁻¹ 的光纤弯曲部位漏光情况进行有效表征,对光纤通讯领域减小光纤弯曲损耗的相关研究具有重要意义^[53].

3.2 干法转移

单晶纳米薄膜的干法转移技术又叫作柔性图章转印技术,该方法最早由 Rogers 教授提出^[54]. 干法转移工艺可将单晶硅锗薄膜微米、纳米量级的微结构、图案高效转移到不同的柔性衬底上面. 图 2(b)为干法转移工艺的主要流程,首先是施主衬底即 SCOI 的准备.根据不用的使用需求,绝缘层 衬底上的单晶硅、锗纳米薄膜被通过光刻图形化并刻蚀非图形区域的纳米薄膜形成特定的图案结构 阵列,如图 2(b)I 所示.由于非图案区域的硅锗纳米薄膜被刻蚀,下层二氧化硅氧化物埋层得以暴露. 类似于 3.1 小节的湿法转移工艺,将样品浸泡在 49 wt% 氢氟酸溶液数十分钟后 (腐蚀时间视图案大 小而定),硅锗纳米薄膜因其下方的二氧化硅被全部腐蚀并"虚接触"在起支撑作用的施主衬底上面. 取出并小心漂洗样品晶片后,将具有清洁表面的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 柔性图章完全贴合在样品 晶片表面并沿图案短边方向迅速撕下,"虚接触"在施主衬底上的纳米薄膜图案阵列会被悉数黏附到 PDMS 柔性图章上面,如图 2(b)II 所示.将带有纳米薄膜阵列"墨水"的 PDMS 图章贴合到目标受主 衬底表面之后慢慢揭下 PDMS,硅锗纳米薄膜便会被黏附在目标衬底表面,如图 2(b)II 所示.

在干法转移过程中, PDMS 柔性图章从施主衬底上"抓取"纳米薄膜以及向受主衬底"释放"纳 米薄膜的过程对转移的成功与否起决定作用.柔性图章与待转移薄膜之间在范德华力的作用下形成 保形接触^[55].受 PDMS 柔性图章自身粘弹性特征的影响,其接触粘附力的大小对速率非常敏感^[56]. 在转印过程中,接触粘附力随着 PDMS 柔性图章与施主或受主分离速率的变化呈现出系统的变化规 律:接触粘附力随着分离速率的增大成比例增强.因此,会存在这样的一个临界分离速率——当超过 该临界分离速率时,纳米薄膜与衬底发生分离,即成功"抓取"纳米薄膜;当小于某个临界分离速率时, 纳米薄膜与 PDMS 柔性图章发生分离, 即成功 "释放"纳米薄膜. 一个普适的静态能量释放速率 G 可 定义为^[57] G = F/W. 式中 W 表示接触面的宽度, 即纳米薄膜上垂直于分离速度方向的尺寸; F 表 示沿法线方向 PDMS 柔性图章上力的大小, 更大的能量释放速率意味着更强的粘附力. 由于硅锗纳 米薄膜与受主衬底没有明显的粘弹性相互作用, 纳米薄膜 (NM, nanomembrane) 与受主衬底界面的临 界静态能量释放速率 G_c^{NM/receiver} 基本不受分离速率的影响^[57]. 相比之下, 在柔性图章和纳米薄膜界 面, 粘弹性充分发挥作用, 纳米薄膜与柔性图章之间的静态能量速率 G_c^{Stamp/NM} 受到 PDMS 分离速 率的显著影响. 柔性图章与纳米薄膜界面、纳米薄膜与受主衬底界面的分开与否, 直接受 G_c^{NM/receiver} 与 G_c^{Stamp/NM} 之间相互大小关系决定. 在临界分离速率点, v_c, 能量在两个界面的释放速率相等, 是 纳米薄膜抓取与释放的转变点. 实验研究显示^[56], 干法转移过程中, 实现施主衬底上纳米薄膜有效 抓取 (图 2(b)II 对应的步骤), 所需要的图章与衬底的分离速率约为 10 cm/s 或更快; 实现纳米薄膜 向受主衬底上的有效释放 (图 2(b)IV 对应的步骤), 所需要的图章与衬底分离速率应在 mm/s 量级或 更小.

通过一系列的额外的措施,可以进一步提高干法转移纳米薄膜的效率:例如利用剪切载荷的方法 在相同的剥离力下实现不同的能量释放^[58],通过修饰柔性图章表面结构调控图章与待转移薄膜的接 触面积^[59],借助脉冲激光引起柔性图章与纳米薄膜界面的分层^[60],以及通过微流体系统调节界面的 几何形貌^[61].此外,为增强受主衬底对纳米薄膜的粘附性,还可在其表面旋涂聚酰亚胺^[62]、SU-8 光 刻胶^[63]、苯并环丁烯粘附层^[64]等助粘膜层以促进柔性图章上纳米薄膜的释放.在以上方法中,剪切 载荷调控的方法可以有效弱化图章与薄膜之间的粘附力,有利于向具有粗糙表面的受主衬底上转移纳 米薄膜;第二种修饰柔性图章表面结构的方法,可通过压力调控接触面积,使柔性图章与纳米薄膜之 间实现强弱粘附力两种状态之间的切换.

相较于湿法转移工艺, 干法转移的显著优势在于转移的薄膜表面平整、易于控制转移薄膜在受主 衬底上的位置并保持原先的阵列结构. 如图 2(e) 所示为借助干法转移的单晶硅纳米薄膜器件光学显 微镜照片^[50]. 通过精确控制柔性图章与受主衬底上电极的相对位置, 转移后的单晶硅纳米薄膜与预置 电极精确对准, 实现了转移后单晶硅纳米薄膜场效应晶体管的搭建. 此外, 干法转移技术还可使硅纳 米薄膜形成平面光刻工艺无法定义的立体结构. 其中一个典型的例子就是制备纳米薄膜的波浪形周期 褶皱结构, 如图 2(f) 所示的锗纳米薄膜褶皱阵列^[51]. 制备这种褶皱结构的一般思路是, 将无内应力的 纳米薄膜转印到具有预置预应力的柔性受主基体上; 释放受主基体上的预应力后, 薄膜受到弹性受主 基体应力释放时所产生的的外部机械应力作用最终形成波浪结构. 波浪褶皱结构带来的显著优势是除 了使纳米薄膜保持原先可弯曲柔性特征外, 还可适应拉伸压缩应变而不至于像平面薄膜结构一样发生 碎裂; 同时, 褶皱结构的纳米薄膜与衬底之间形成的空气间隙还有助于汇聚入射光的能量并增强器件 光电响应^[51].

干法转移工艺对纳米薄膜位置的良好控制使搭建器件系统变得更加容易.纳米薄膜本身的柔性特征则非常有利于可植入电子器件的制备,图 3(a)^[65,66]为可生物降解的硅纳米薄膜脑电图监控系统^[65].重掺杂的硅纳米薄膜电极阵列被转印到可生物降解的聚乳酸衬底上,厚度约 100 nm 的二氧化 硅层附着在硅纳米薄膜表面起隔离作用,将纳米薄膜与生物体液隔离;纳米薄膜电极阵列的末端暴露 并与脑神经接触用于二维脑电图的监测.小鼠实验显示^[65],该系统监测脑电图的准确性可以与标准 临床监测设备相媲美,同时生物排斥作用更小.图 3(b)为硅纳米薄膜半球形仿生电子眼成像系统^[66]. 该系统由 676 个转印在聚酰亚胺薄膜衬底上的五角形/六角形硅纳米薄膜光电二极管组成.其半球状的结构通过类似折纸的途径折叠而成,并使得成像系统获得更广的视角以及更小的图像畸变.

从 SCOI 上转移单晶硅、锗纳米薄膜发展而来的干法转移工艺, 因其低成本、灵活广泛的优点得



图 3 (网络版彩图) 纳米薄膜器件系统. (a) 硅纳米薄膜脑电图检测系统光学显微镜照片 (左) 与该系统记录的小鼠 脑电信号 (右)^[65]. (b) 硅纳米薄膜半球状电子眼系统结构 (左) 及其在凹半球焦平面高分辨率成像图示^[66] Figure 3 (Color online) Nanomembrane device system. (a) Optical image of silicon nanomembrane electrocorticography system (left) and recorded brain wave of a mouse (right)^[65] @Copyright 2016 Macmillan Publishers Limited. (b) Schematic illustration of silicon nanomembrane hemispherical electronic eye systems (left) and high resolution image acquired by this system matching the concave hemispherical surface of focal plane array^[66] @Copyright 2017 The Authors

到长足发展.一方面,这种干法转移工艺适用的材料体系被不断拓宽,不再局限于单晶硅、锗纳米薄膜. 各类 III-V 族半导体诸如氮化镓^[67]、砷化镓^[68]、磷化铟^[69]的薄膜、纳米线、金属结构^[70]、纳米颗 粒[71]、量子点[72]、石墨烯[73]、碳纳米管[74]、有机半导体[75]等新材料和结构均可使用干法转移技术 进行器件搭建.另一方面,基于干法转移工艺制备的结构,开始从平面向立体拓展,其中纳米薄膜翘曲 形成的三维立体结构就是典型的代表^[76]. 翘曲结构的引入, 使得基于单晶硅锗纳米薄膜的电路系统 在具有集成电路优异特性的同时,还可在不造成电路结构破坏的前提下适应拉伸、折叠、压缩、扭曲 等形态变化[77,78],进一步拓宽了单晶硅锗纳米薄膜电路系统在电子皮肤[79]、生物器官二维电位实时 监测[80]、仿生光电器件[81]等系统的应用. 先转移单晶硅、锗纳米薄膜, 后搭建器件的策略因其廉价、 灵活、高效的特点,在应用研究领域得到广泛应用.然而,该策略也存在一定的局限.一般来讲,无论 湿法转移还是干法转移,为有效去除 SCOI 结构下方的氧化物埋层释放纳米薄膜,硅锗纳米薄膜的尺 寸都比较小,一般为长数百微米、宽数十微米的条带结构;对于较大的结构,需要在薄膜表面刻蚀微孔 阵列结构,这些都会对顶层硅锗纳米薄膜的有效面积造成较大浪费.同时,为去除二氧化硅埋层,硅锗 薄膜样品必须长时间浸入氢氟酸溶液当中,特别是对于性质不是很稳定的锗纳米薄膜,过长时间的溶 液浸泡会造成一定比例的薄膜溶解.此外,柔性器件所需的衬底材料多为有机薄膜,薄膜一旦转移到 柔性衬底后,在搭建器件的过程中将不再适应现行半导体工艺中的各种高温流程,不利于高性能电子 器件的制备.

4 先制备单晶硅、锗纳米薄膜器件,后转移整体

先制备单晶硅、锗纳米薄膜,后转移整体是与先转移薄膜后搭建器件相对应的工艺策略.虽然这 类工艺还只是处于起步阶段,但由于其前半段的器件制备完全与现行的半导体工艺相兼容、适应任何 高温处理流程而极具吸引力.根据释放转移整个硅锗纳米薄膜层的形式,这类工艺又可分为自顶向 下和自底向上两种途径.前者代指完成器件制备后将顶部薄膜器件层直接从衬底晶圆释放的工艺,后 者代指从晶圆底部向上减薄至功能层从而实现转移的流程.这里的自顶向下的途径,与前文所述的薄 膜释放转移工艺有一定的相似之处.不同点在于这种方法是将加工完成的整个顶层直接从衬底上剥 离下来以获取柔性薄膜器件.在自顶向下工艺流程中,顶部器件层可以通过微裂痕触发的可控机械剥 离^[82,83]或氟化氙 (XeF₂)气相开沟槽刻蚀^[84,85]的形式释放.前者的局限主要在于制备的薄膜厚度 均超过数十微米量级,不适合超薄纳米薄膜器件层的转移;后者的局限与前文所述干湿法转移薄膜类 似,器件层表面刻蚀孔的存在减小了制备器件中硅锗纳米薄膜层的有效面积.

与自顶向下工艺相对应的是自底向上的工艺,即在硅锗衬底上完成器件制备后,通过直接减薄衬底获取所需厚度的器件层结构.在自底向上的工艺过程中,顶层完成器件制备的硅、锗纳米薄膜一般通过旋涂的光刻胶、沉积的薄膜或层压的薄膜进行保护,其背面的衬底通过物理或化学手段刻蚀去除. 自底而上的减薄思路起源于硅片的背面研磨减薄工艺^[86],减薄过程中研磨砂轮与需要减薄的单晶片同时旋转摩擦并通过喷洒去离子水进行降温.研磨减薄的优势是减薄速率可以超过 300 μm/min,适合大批量生产^[87];劣势是单纯的研磨减薄无法对薄膜厚度进行精确控制,同时研磨过程中会引入应力,当薄膜厚度小于 200 μm 时容易发生破碎.除此之外,借助化学机械抛光^[88]以及纯化学腐蚀的方法也可去除背面衬底^[89,90],化学腐蚀减薄衬底的方法可以避免应力的引入,缺点是速率较低.因此,一个理想的方法是首先通过机械研磨的手段将加工好器件的衬底减薄到 200 μm 左右,随后借助化学手段将衬底刻蚀到所需厚度.相比单独的机械减薄,这种方法可以实现对薄膜厚度更为精确的控制,抑制研磨过程中可能带来的结构缺陷和应力,同时也比单纯的化学手段更为高效.

2014 年, Sevilla 等^[91] 提出了通过"软刻蚀",即深反应离子刻蚀的手段自底向上获取硅薄膜柔性 器件的工艺. 随后 Fang 等^[92] 利用类似的减薄工艺, 实现了纳米厚度量级的硅锗柔性器件及系统的 制备.图 4(a)^[93]为经过优化后的"软刻蚀"制备硅、锗纳米薄膜柔性器件的流程示意图.首先.通过 研磨减薄工艺, 将厚度超过 500 µm 的 SCOI 晶圆背面衬底削减至约 200 µm. 在减薄后的样品上, 可 以通过注入热氧化、扩散掺杂、刻蚀隔离、金属化、高温退火等一系列标准的半导体工艺流程完成硅、 锗纳米薄膜器件及系统的加工制备,如图 4(a)I 所示. 随后,在样品正面旋涂耐高温的聚酰亚胺树脂. 固化后该层树脂可以保护正面的纳米薄膜器件免受后续减薄过程中腐蚀性气体对薄膜的刻蚀,并充当 应力缓冲层. 随后通过有机物粘附层将样品通过层压键合的方式与聚酰亚胺薄膜 (Kapton Film) 柔性 衬底结合成一体. 之后通过范德华力贴附到表面带有已固化 PDMS 的临时玻璃衬底上面. 借助六氟 化硫 (SF6) 的感应耦合等离子体刻蚀 (ICP-RIE) 系统, 可以将背面的硅衬底以大约 4 µm/min 速率去 除,如图 4(a)II 所示.由于 SF6 等离子体对硅和二氧化硅有很高的选择比, SCOI 结构中的二氧化硅埋 层可以充当刻蚀阻挡层. 完成等离子体刻蚀后, SCOI 片将仅剩下纳米硅锗纳米薄膜功能层和一定厚 度的二氧化硅埋层并呈现为透明状态. 二氧化硅一侧光刻定义器件电极的接触通孔后, 通过四氟化碳 (CF4) 的反应离子刻蚀 (RIE) 以及氢氟酸缓冲刻蚀液 (BOE) 的腐蚀后, 器件层的金属电极接触区域 通过二氧化硅一侧接触通孔暴露, 如图 4(a)III 所示. RIE 与 BOE 结合的刻蚀方式可以在保持刻蚀形 成通孔良好的台阶特性的同时确保彻底除尽二氧化硅. 对较薄的二氧化硅埋层, 可以只使用 BOE 刻 蚀. 在上述工艺流程中, 玻璃衬底主要起支撑作用, 使硅锗纳米薄膜在整个减薄过程中保持平整. 减薄



图 4 (网络版彩图) 先制备硅锗纳米薄膜器件, 后转移整体的工艺流程及典型应用.(a) 减薄器件下的衬底获取纳 米薄膜柔性器件的工艺流程.(b) 减薄法获取的单个硅纳米薄膜场效应晶体管光学显微镜照片.(c) 减薄法获取的 396 个单元硅纳米薄膜心肌电检测系统光学显微镜照片^[93]

Figure 4 (Color online) Device-first, transfer-last process and typical applications. (a) Thinning down process of flexible nanomembrane devices on wafer. (b) Optical image of flexible silicon nanomembrane field-effect transistor fabricated with device-first process. (c) Optical image of flexible silicon nanomembrane sensing system with 396 nodes for electrophysio-logical mapping^[93] @Copyright 2017 Macmillan Publishers Limited, part of Springer Nature

结束后,聚酰亚胺薄膜及其上面的硅锗纳米薄膜器件/系统可以从临时玻璃衬底上揭下,最终得到的柔性器件如图 4(a)IV 所示.

图 4(b) 为使用上述工艺制备的硅纳米薄膜柔性场效应晶体管, 图中红色虚线内为晶体管的硅纳 米薄膜有源区, 两边及中间 T 字形结构分别为晶体管的源极、漏极及栅极金属电极, 源漏极两端红褐 色区域为刻蚀掉栅介质氧化层形成的垂直接触互联通孔. 图 4(c) 为使用该方法制备的由 396 个电容 耦合硅纳米薄膜场效应晶体管测量单元组成的可植入心肌电图监测系统^[93]. 可见, 得益于先器件后转 移薄膜工艺本身的技术特点, 大面积硅锗纳米薄膜器件及系统的制备变得非常容易. 实际上, 除了单 晶硅、锗纳米薄膜电路系统, 任何通过标准工艺制备在刻蚀阻挡层上的纳米薄膜器件, 都可通过类似 工艺整体转移到柔性衬底上面^[92]. 除了可兼容现行集成电路工艺流程以及易于制备和获取无孔洞的 大面积连续薄膜, 先加工器件的工艺特点便于在硅纳米薄膜表面形成诸如热氧化二氧化硅、氮化硅、 氧化铪等密封隔离层, 抑制硅锗纳米薄膜在生物体液中的溶解速率, 使相应的可植入器件在生物体液, 特别是离子环境中可以更长时间地稳定工作^[50,93,94]. 由于是先加工器件, 该工艺还可用来实现诸如 鳍式场效应晶体管等具有立体结构的硅、锗纳米薄膜柔性器件^[91]. 这类工艺存在的主要不足在于使 用等离子体刻蚀减薄的速率相对较慢, 给大批量生产带来了较高的成本.

5 薄膜转移技术与材料和器件的三维堆叠

针对先制备器件后减薄转移成本较高的不足,近年来人们开始尝试将先加工器件的工艺与前文所



图 5 (网络版彩图) 纳米薄膜及器件的三维堆叠集成. (a) 使用"边转移"技术实现的硅锗纳米薄膜范德华力异质结 结构及电学特性插图为透射电镜照片^[96]. (b) 聚乳酸柔性衬底上三维堆叠的硅纳米薄膜逻辑电路系统^[97]

Figure 5 (Color online) 3D integrated nanomembranes and circuit system. (a) Si/Ge nanoribbons van der Waals heterojunctions and its electronic property. Inset, transmission electron microscope image ^[96] @Copyright 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) 3D stacked silicon nanomembrane logic circuit system on thin sheet of poly(lactic-co-glycolic acid) ^[97] @Copyright 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

述的干法转移技术进行结合^[95].这种工艺可以分为 3 步,即刻蚀、转移和互联.在已经加工完成好 器件阵列的 SCOI 片上面,通过等离子体刻蚀在每组器件四周开启刻蚀沟槽,使二氧化硅埋层以下的 硅衬底得以暴露并借助碱溶液 (氢氧化钾或四甲基氢氧化铵)各向异性腐蚀的特点,迅速去除硅衬底 (110)和 (100)晶面在衬底上形成金字塔结构;在刻蚀过程中二氧化硅埋层充当刻蚀阻挡层,器件正面 预先沉积氮化硅以保护器件免受刻蚀剂影响.随后通过图形化的聚二甲基硅氧烷转印图章将单个器件 或多个器件的组合转移到新衬底上面.最后在新衬底上溅射金属互连图案,将转移的不同器件组合成 特定的电路系统.这种先加工器件的工艺使器件的制备可以适应现行 CMOS 工艺,同时各向异性腐蚀 释放纳米薄膜器件层配合转移技术大大降低成本,给此类工艺的推广应用带来更大的可能性.

单晶硅、锗纳米薄膜转移技术的发展,为研究半导体薄膜在材料与器件系统层面组装形成堆叠结构的性质提供了可能^[96,97].图 5(a)^[96,97]为通过边转移技术对超窄硅、锗纳米薄膜条带进行确定性组装得到的异质结结构^[96].所谓的边转移技术,就是对硅、锗纳米薄膜的 SCOI 晶片图案化后,使用氢氟酸溶液沿图案侧壁腐蚀掉部分二氧化硅埋层使得宽度可控的薄膜边缘处于悬空状态;随后借助聚二甲基硅氧烷转印图章将悬空的薄膜从施主衬底剥离转移到目标受主衬底.由于悬空的边缘宽度受腐蚀时间控制,边转移技术理论上可以获取宽度突破常规紫外光刻精度极限的图案结构.通过多次转移,硅、锗的纳米薄膜结构可以通过范德华力紧密接触,形成范德华异质结结构.电学测试显示^[96],转印技术搭建的硅锗纳米薄膜范德华异质结结构表现出良好的整流接触特性.硅、锗纳米薄膜先进的转印及可控组装技术,不仅局限于硅锗材料及其复合结构性质的研究,还适用于石墨烯^[98,99]、二硫化钼^[100]、氮化硼^[101]、五氧化二钒^[102]等二维材料的转移、复合及柔性器件光电特性研究.

将单晶硅、锗纳米薄膜转移技术应用于器件系统的三维集成,则为传统二维平面的集成电路系统 拓展出新的发展空间.图 5(b)为通过先器件的整体转移技术,在聚乳酸可降解柔性衬底上实现的五层 堆叠的单晶硅纳米薄膜 CMOS 瞬态电路系统^[97].通过受控纳米薄膜器件层转移和不同器件的层间互 联,三维堆叠的瞬态电路系统具有传统二维平面电路所不具备的功能.对于传统的二维平面瞬态电路 系统^[103],封装层及功能层的布线和降解特性决定了整个器件的寿命.而对于三维堆叠的瞬态电路系统,电路系统的逐层降解瞬态过程一方面为实时监控整个系统降解过程提供了可能;另一方面,逐层降 解的不同时期还可对应不同逻辑功能状态^[97].借助薄膜转移技术实现系统层级三维堆叠,其更重要的 意义在于可以实现比传统二维布线更高的封装密度、更小的元件封装尺寸,其纵向维度的存在使集成 电路系统的集成密度不再仅仅局限于光刻精度的限制^[104].为当前处理器及存储器集成电路由平面向 立体方向的发展^[105]提供了新的可能.

6 总结与展望

单晶硅、锗纳米薄膜具有有别于体材料的理化特性,并且与当前半导体工艺相适应,在各类新颖 柔性器件应用领域具有得天独厚的优势.高质量纳米薄膜的获取和制备是柔性电子器件应用研究的基 础.当前,通过绝缘层上半导体,即 SCOI 释放顶层单晶硅、锗纳米薄膜是获取这类材料的主流方法. 通过上文先"转移单晶硅、锗纳米薄膜,后搭建器件"与"先制备单晶硅、锗纳米薄膜器件,后转移整 体"两种薄膜转移与器件制备策略的工艺及典型应用的介绍与对比,我们可以得出以下结论:第一,先 转移薄膜的主要优势是高效廉价、兼容曲率衬底以及可以获得三维翘曲的立体结构,主要劣势是不适 合获取大面积连续无孔洞的薄膜结构,同时薄膜在转移过程中容易受到外在应力的影响;第二,先制 备薄膜器件的优势是方便获取连续大面积的薄膜结构,同时器件制备过程中不存在柔性衬底,可以适 应传统半导体工艺中的各种高温流程,便于器件获取更好的性能及密封,主要的劣势是衬底减薄工艺 较为复杂,耗时较长同时成本较高.

需要特别指出的是,两种策略并没有孰优孰劣的区别,选择的关键在于根据所要研究的性质及需 要制备的柔性器件应用特点,进行针对性选择并对具体工艺流程进行合理调整.对于多数光伏、储能、 显示等大规模柔性应用来说,成本是首要考虑因素;对于车载、可穿戴、可植入等应用及薄膜特性的基 础研究来说,纳米薄膜的质量、器件性能及可靠性将是首要考虑因素.

制备更大、更复杂的硅、锗纳米薄膜结构系统,薄膜转移技术拓展到以石墨烯、二硫化钼等二维 材料领域,以及不同材料纳米薄膜的异质集成,是当前薄膜转移技术领域的研究热点.获取可自行降 解的瞬态器件并应用到生物医学、环境监测与保护、信息安全领域,并提升柔性电子器件耐候性、可 靠性和使用寿命,是当前柔性器件应用领域两个重要的发展方向.毋庸置疑的是,无论是纳米薄膜的制 备获取、性质研究还是柔性器件的应用,当前都有非常大的发展空间.从薄膜的转移制备角度来讲,一 方面是转移具有显著量子效应的硅、锗纳米薄膜,特别是厚度小于 5 nm 的纳米薄膜对现有的工艺仍 具有一定的挑战^[106,107];另一方面,薄膜转移技术的发展势必催生更新更薄的纳米薄膜结构.新结构 的出现将为该领域的基础性质研究提供更多的素材.从柔性器件应用层面来讲,现有的转移技术在薄 膜释放过程中都会带来一定程度的损耗,有必要设计更新的转移工艺以减少损耗同时维持一个恰当的 成本^[108].虽然硅、锗薄膜纳米量级的厚度使其具备了机械上可弯曲的柔性,但弯曲过程中伴随的应 力会对薄膜本身物理性质带来一定的影响,甚至造成器件电学特性的衰退^[109,110],有必要在深入了解 其中的物理机制的基础上探索出更有效的解决措施.此外,现有的柔性薄膜器件多采用手工方式转移 及制备,实现柔性硅锗器件大规模自动化生产流程,将进一步促进这类材料在柔性器件上的应用.不 久的将来,以单晶硅、锗纳米薄膜的转移为代表的柔性电子器件,在半导体技术与产业发展领域具有 非常广阔的研究和应用前景.

参考文献 -

¹ Rogers J A, Lagally M G, Nuzzo R G. Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes. Nature, 2011, 477: 45–53

- 2 Langdo T A, Currie M T, Lochtefeld A, et al. SiGe-free strained Si on insulator by wafer bonding and layer transfer. Appl Phys Lett, 2003, 82: 4256–4258
- 3 Hebard A F. Buckminsterfullerene. Ann Rev Mater Sci, 1993, 23: 159–191
- 4 Zhu J, Yu Z, Burkhard G F, et al. Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays. Nano Lett, 2009, 9: 279–282
- 5 McEuen P L, Fuhrer M S, Hongkun Park M S. Single-walled carbon nanotube electronics. IEEE Trans Nanotechnol, 2002, 1: 78–85
- 6 Sanders G D, Stanton C J, Chang Y C. Theory of transport in silicon quantum wires. Phys Rev B, 1993, 48: 11067–11076
- 7 Wang J, Gudiksen M S, Duan X, et al. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires. Science, 2001, 293: 1455–1457
- 8 Takagi S, Koga J, Toriumi A. Mobility enhancement of SOI MOSFETs due to subband modulation in ultrathin SOI films. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 1289–1294
- 9 Chen F, Ramayya E B, Euaruksakul C, et al. Quantum confinement, surface roughness, and the conduction band structure of ultrathin silicon membranes. ACS Nano, 2010, 4: 2466–2474
- 10 Feng P, Mönch I, Harazim S, et al. Giant persistent photoconductivity in rough silicon nanomembranes. Nano Lett, 2009, 9: 3453–3459
- Yang H, Zhao D, Chuwongin S, et al. Transfer-printed stacked nanomembrane lasers on silicon. Nat Photon, 2012, 6: 615–620
- 12 Varpula A, Timofeev A V, Shchepetov A, et al. Thermoelectric thermal detectors based on ultra-thin heavily doped single-crystal silicon membranes. Appl Phys Lett, 2017, 110: 262101
- 13 Connelly D, Clifton P. Analysis of Schottky barriers to ultrathin strained Si. J Appl Phys, 2008, 103: 074506
- 14 Tsutsui G, Hiramoto T. Experimental study on mobility in (110)-oriented ultrathin-body silicon-on-insulator n-type metal oxide semiconductor field-effect transistor with single- and double-gate operations. Jpn J Appl Phys, 2007, 46: 5686–5690
- 15 Fischetti M V, Laux S E. Band structure, deformation potentials, and carrier mobility in strained Si, Ge, and SiGe alloys. J Appl Phys, 1996, 80: 2234–2252
- 16 Euaruksakul C, Li Z W, Zheng F, et al. Influence of strain on the conduction band structure of strained silicon nanomembranes. Phys Rev Lett, 2008, 101: 147403
- 17 Boztug C, Sánchez-Pérez J R, Cavallo F, et al. Strained-germanium nanostructures for infrared photonics. ACS Nano, 2014, 8: 3136–3151
- 18 Greil J, Lugstein A, Zeiner C, et al. Tuning the electro-optical properties of germanium nanowires by tensile strain. Nano Lett, 2012, 12: 6230–6234
- 19 Liu W, Asheghi M. Phonon-boundary scattering in ultrathin single-crystal silicon layers. Appl Phys Lett, 2004, 84: 3819–3821
- 20 Liu F, Huang M, Rugheimer P P, et al. Nanostressors and the nanomechanical response of a thin silicon film on an insulator. Phys Rev Lett, 2002, 89: 136101
- 21 Zhang P, Tevaarwerk E, Park B N, et al. Electronic transport in nanometre-scale silicon-on-insulator membranes. Nature, 2006, 439: 703–706
- Northrup J E. Electronic structure of Si(100) c(4×2) calculated within the GW approximation. Phys Rev B, 1993, 47: 10032–10035
- 23 Jin S, Fischetti M V, Tang T W. Modeling of surface-roughness scattering in ultrathin-body SOI MOSFETs. IEEE Trans Electron Devices, 2007, 54: 2191–2203
- 24 Kurokawa Y, Miyazaki H, Jimba Y. Light scattering from a monolayer of periodically arrayed dielectric spheres on dielectric substrates. Phys Rev B, 2002, 65: 201102
- 25 Dutta S, Patra A K, De S, et al. Self-assembled TiO₂ nanospheres by using a biopolymer as a template and its optoelectronic application. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4: 1560–1564
- 26 Feng P, Mönch I, Huang G, et al. Local-illuminated ultrathin silicon nanomembranes with photovoltaic effect and negative transconductance. Adv Mater, 2010, 22: 3667–3671
- 27 Feng P, Wu G, Schmidt O G, et al. Photosensitive hole transport in Schottky-contacted Si nanomembranes. Appl

Phys Lett, 2014, 105: 121101

- 28 Subbaraman H, Xu X, Lin C Y, et al. Silicon nanomembrane based photonic crystal waveguide true-time-delay lines on a glass substrate. In: Proceedings of Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, San Diego, 2013. 8629: 86291E
- 29 Xu X C, Subbaraman H, Kwong D, et al. Large area silicon nanomembrane photonic devices on unconventional substrates. IEEE Photon Technol Lett, 2013, 25: 1601–1604
- 30 Cho M, Seo J H, Kim M, et al. Resonant cavity germanium photodetector via stacked single-crystalline nanomembranes. J Vacuum Sci Tech B Nanotechnol MicroElectron-Mater Processing Measurement Phenomena, 2016, 34: 040604
- 31 Cho M, Seo J H, Lee J, et al. Ultra-thin distributed Bragg reflectors via stacked single-crystal silicon nanomembranes. Appl Phys Lett, 2015, 106: 181107
- 32 Fujita M, Takahashi S, Tanaka Y, et al. Simultaneous inhibition and redistribution of spontaneous light emission in photonic crystals. Science, 2005, 308: 1296–1298
- 33 Shakoor A, Lo S R, Cardile P, et al. Room temperature all-silicon photonic crystal nanocavity light emitting diode at sub-bandgap wavelengths. Laser Photonics Rev, 2013, 7: 114–121
- 34 Qiang Z, Yang H, Chen L, et al. Fano filters based on transferred silicon nanomembranes on plastic substrates. Appl Phys Lett, 2008, 93: 061106
- 35 Chen L, Qiang Z, Yang H, et al. Polarization and angular dependent transmissions on transferred nanomembrane Fano filters. Opt Express, 2009, 17: 8396–8406
- 36 Zhao D, Yang H, Chuwongin S, et al. Design of photonic crystal membrane-reflector-based VCSELs. IEEE Photonics J, 2012, 4: 2169–2175
- 37 Zhao D, Ma Z, Zhou W. Field penetrations in photonic crystal Fano reflectors. Opt Express, 2010, 18: 14152–14158
- 38 Jang H, Lee W, Won S M, et al. Quantum confinement effects in transferrable silicon nanomembranes and their applications on unusual substrates. Nano Lett, 2013, 13: 5600–5607
- 39 Song E, Si W, Cao R, et al. Schottky contact on ultra-thin silicon nanomembranes under light illumination. Nanotechnology, 2014, 25: 485201
- 40 Li G, Guo Q, Fang Y, et al. Self-assembled dielectric microsphere as light concentrators for ultrathin-silicon-based photodetectors with broadband enhancement. Phys Status Solid A, 2017, 214: 1700295
- 41 Ishikawa T, Nikaido H, Usami K, et al. Fabrication of nanosilicon ink and two-dimensional array of nanocrystalline silicon quantum dots. Jpn J Appl Phys, 2010, 49: 125002–125004
- 42 Menon L, Yang H, Cho S J, et al. Transferred flexible three-color silicon membrane photodetector arrays. IEEE Photonics J, 2015, 7: 1–6
- 43 Yoon J, Baca A J, Park S I, et al. Ultrathin silicon solar microcells for semitransparent, mechanically flexible and microconcentrator module designs. Nat Mater, 2008, 7: 907–915
- 44 Lee S M, Biswas R, Li W, et al. Printable nanostructured silicon solar cells for high-performance, large-area flexible photovoltaics. ACS Nano, 2014, 8: 10507–10516
- 45 Chávez-Ángel E, Reparaz J S, Gomis-Bresco J, et al. Reduction of the thermal conductivity in free-standing silicon nano-membranes investigated by non-invasive Raman thermometry. APL Mater, 2014, 2: 012113
- 46 Neogi S, Reparaz J S, Pereira L F C, et al. Tuning thermal transport in ultrathin silicon membranes by surface nanoscale engineering. ACS Nano, 2015, 9: 3820–3828
- 47 Wang Z, Shi X, Tolbert L M, et al. A high temperature silicon carbide mosfet power module with integrated silicon-on-insulator-based gate drive. IEEE Trans Power Electron, 2015, 30: 1432–1445
- 48 Roberts M M, Klein L J, Savage D E, et al. Elastically relaxed free-standing strained-silicon nanomembranes. Nat Mater, 2006, 5: 388–393
- 49 Song E, Guo Q, Huang G, et al. Bendable photodetector on fibers wrapped with flexible ultrathin single crystalline silicon nanomembranes. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 12171–12175
- 50 Song E, Fang H, Jin X, et al. Thin, transferred layers of silicon dioxide and silicon nitride as water and ion barriers for implantable flexible electronic systems. Adv Electron Mater, 2017, 3: 1700077
- 51 Guo Q, Fang Y, Zhang M, et al. Wrinkled single-crystalline germanium nanomembranes for stretchable photodetectors. IEEE Trans Electron Dev, 2017, 64: 1985–1990

- 52 Demeester P, Pollentier I, de Dobbelaere P, et al. Epitaxial lift-off and its applications. Semicond Sci Technol, 1993, 8: 1124–1135
- 53 Li M J, Tandon P, Bookbinder D C, et al. Ultra-low bending loss single-mode fiber for FTTH. J Lightwave Technol, 2009, 27: 376–382
- 54 Menard E, Lee K J, Khang D Y, et al. A printable form of silicon for high performance thin film transistors on plastic substrates. Appl Phys Lett, 2004, 84: 5398–5400
- 55 Hsia K J, Huang Y, Menard E, et al. Collapse of stamps for soft lithography due to interfacial adhesion. Appl Phys Lett, 2005, 86: 154106
- 56 Meitl M A, Zhu Z T, Kumar V, et al. Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp. Nat Mater, 2006, 5: 33–38
- 57 Feng X, Meitl M A, Bowen A M, et al. Competing fracture in kinetically controlled transfer printing. Langmuir, 2007, 23: 12555–12560
- 58 Carlson A, Kim-Lee H J, Wu J, et al. Shear-enhanced adhesiveless transfer printing for use in deterministic materials assembly. Appl Phys Lett, 2011, 98: 264104
- 59 Kim S, Wu J, Carlson A, et al. Microstructured elastomeric surfaces with reversible adhesion and examples of their use in deterministic assembly by transfer printing. Proc Natl Acad Sci USA, 2010, 107: 17095–17100
- 60 Saeidpourazar R, Li R, Li Y, et al. Laser-driven micro transfer placement of prefabricated microstructures. J Microelectromech Syst, 2012, 21: 1049–1058
- 61 Carlson A, Wang S, Elvikis P, et al. Active, programmable elastomeric surfaces with tunable adhesion for deterministic assembly by transfer printing. Adv Funct Mater, 2012, 22: 4476–4484
- 62 Menard E, Nuzzo R G, Rogers J A. Bendable single crystal silicon thin film transistors formed by printing on plastic substrates. Appl Phys Lett, 2005, 86: 093507
- 63 Ahn J H, Kim H S, Lee K J, et al. High-speed mechanically flexible single-crystal silicon thin-film transistors on plastic substrates. IEEE Electron Device Lett, 2006, 27: 460–462
- 64 Kim D H, Ahn J H, Kim H S, et al. Complementary logic gates and ring oscillators on plastic substrates by use of printed ribbons of single-crystalline silicon. IEEE Electron Device Lett, 2008, 29: 73–76
- 65 Yu K J, Kuzum D, Hwang S W, et al. Bioresorbable silicon electronics for transient spatiotemporal mapping of electrical activity from the cerebral cortex. Nat Mater, 2016, 15: 782–791
- 66 Zhang K, Jung Y H, Mikael S, et al. Origami silicon optoelectronics for hemispherical electronic eye systems. Nat Commun, 2017, 8: 1782
- 67 Lee K J, Lee J, Hwang H, et al. A printable form of single-crystalline gallium nitride for flexible optoelectronic systems. Small, 2005, 1: 1164–1168
- 68 Sun Y, Menard E, Rogers J A, et al. Gigahertz operation in flexible transistors on plastic substrates. Appl Phys Lett, 2006, 88: 183509
- 69 Sun Y, Khang D Y, Hua F, et al. Photolithographic route to the fabrication of micro/nanowires of III-V semiconductors. Adv Funct Mater, 2005, 15: 30–40
- 70 Xue M Q, Yang Y L, Cao T B. Well-positioned metallic nanostructures fabricated by nanotransfer edge printing. Adv Mater, 2008, 20: 596–600
- 71 Kraus T, Malaquin L, Schmid H, et al. Nanoparticle printing with single-particle resolution. Nat Nanotech, 2007, 2: 570–576
- 72 Kim T H, Cho K S, Lee E K, et al. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing. Nat Photon, 2011, 5: 176–182
- 73 Chen J H, Ishigami M, Jang C, et al. Printed graphene circuits. Adv Mater, 2007, 19: 3623–3627
- 74 Kang S J, Kocabas C, Kim H S, et al. Printed multilayer superstructures of aligned single-walled carbon nanotubes for electronic applications. Nano Lett, 2007, 7: 3343–3348
- 75 Liu S, Becerril H A, LeMieux M C, et al. Direct patterning of organic-thin-film-transistor arrays via a "dry-taping" approach. Adv Mater, 2009, 21: 1266–1270
- 76 Khang D Y, Rogers J A, Lee H H. Mechanical buckling: mechanics, metrology, and stretchable electronics. Adv Funct Mater, 2009, 19: 1526–1536
- 77 Kim D H, Rogers J A. Stretchable electronics: materials strategies and devices. Adv Mater, 2008, 20: 4887–4892

- 78 Xu S, Yan Z, Jang K I, et al. Assembly of micro/nanomaterials into complex, three-dimensional architectures by compressive buckling. Science, 2015, 347: 154–159
- 79 Rogers J A, Someya T, Huang Y. Materials and mechanics for stretchable electronics. Science, 2010, 327: 1603–1607
- 80 Smith D J. Clinopyroxene precursors to amphibole sponge in arc crust. Nat Commun, 2014, 5: 4329
- 81 Song Y M, Xie Y, Malyarchuk V, et al. Digital cameras with designs inspired by the arthropod eye. Nature, 2013, 497: 95–99
- 82 Shahrjerdi D, Bedell S W. Extremely flexible nanoscale ultrathin body silicon integrated circuits on plastic. Nano Lett, 2013, 13: 315–320
- 83 Shahrjerdi D, Bedell S W, Bayram C, et al. Ultralight high-efficiency flexible InGaP/(In)GaAs tandem solar cells on plastic. Adv Energy Mater, 2013, 3: 566–571
- 84 Rojas J P, Sevilla G A T, Hussain M M. Can we build a truly high performance computer which is flexible and transparent? Sci Rep, 2013, 3: 2609
- 85 Ghoneim M T, Rojas J P, Young C D, et al. Electrical analysis of high dielectric constant insulator and metal gate metal oxide semiconductor capacitors on flexible bulk mono-crystalline silicon. IEEE Trans Rel, 2015, 64: 579–585
- 86 Kao H, Yeh C S, Chen M T, et al. Characterization and reliability of nMOSFETs on flexible substrates under mechanical strain. Micro Electron Reliability, 2012, 52: 999–1004
- 87 Balde J W. Foldable flex and thinned silicon multichip packaging technology. In: Emerging Technology in Advanced Packaging Series. Berlin: Springer, 2003
- 88 Seok J, Sukam C P, Kim A T, et al. Material removal model for chemical-mechanical polishing considering wafer flexibility and edge effects. Wear, 2004, 257: 496–508
- 89 Wang S C, Yeh C F, Hsu C T, et al. Fabricating thin-film transistors on plastic substrates using spin etching and device transfer. J Electrochem Soc, 2005, 152: G227
- 90 Wang S, Weil B D, Li Y, et al. Large-area free-standing ultrathin single-crystal silicon as processable materials. Nano Lett, 2013, 13: 4393–4398
- 91 Sevilla G A T, Ghoneim M T, Fahad H, et al. Flexible nanoscale high-performance FinFETs. ACS Nano, 2014, 8: 9850–9856
- 92 Fang H, Zhao J, Yua K J, et al. Ultrathin, transferred layers of thermally grown silicon dioxide as biofluid barriers for biointegrated flexible electronic systems. Proc Natl Acad Sci USA, 2016, 113: 11682–11687
- 93 Fang H, Yu K J, Gloschat C, et al. Capacitively coupled arrays of multiplexed flexible silicon transistors for long-term cardiac electrophysiology. Nat Biomed Eng, 2017, 1: 0038
- 94 Song E, Lee Y K, Li R, et al. Transferred, ultrathin oxide bilayers as biofluid barriers for flexible electronic implants. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1702284
- 95 Chang J K, Fang H, Bower C A, et al. Materials and processing approaches for foundry-compatible transient electronics. Proc Natl Acad Sci USA, 2017, 114: E5522–E5529
- 96 Guo Q, Zhang M, Xue Z, et al. Deterministic assembly of flexible Si/Ge nanoribbons via edge-cutting transfer and printing for van der waals heterojunctions. Small, 2015, 11: 4140–4148
- 97 Chang J K, Chang H P, Guo Q, et al. Biodegradable electronic systems in 3D, heterogeneously integrated formats. Adv Mater, 2018, 30: 1704955
- 98 Jang S, Hwang E, Lee Y, et al. Multifunctional graphene optoelectronic devices capable of detecting and storing photonic signals. Nano Lett, 2015, 15: 2542–2547
- 99 Sun T, Wang Y, Yu W, et al. Flexible broadband graphene photodetectors enhanced by plasmonic Cu_{3-x} P colloidal nanocrystals. Small, 2017, 13: 1701881
- 100 Kufer D, Lasanta T, Bernechea M, et al. Interface engineering in hybrid quantum Dot-2D phototransistors. ACS Photonics, 2016, 3: 1324–1330
- 101 Wang L, Meric I, Huang P Y, et al. One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material. Science, 2013, 342: 614–617
- 102 Foo C Y, Sumboja A, Tan D J H, et al. Flexible and highly scalable V2O5-rGO electrodes in an organic electrolyte for supercapacitor devices. Adv Energy Mater, 2014, 4: 1400236
- 103 Fu K K, Wang Z, Dai J, et al. Transient electronics: materials and devices. Chem Mater, 2016, 28: 3527–3539
- 104 Carlson A, Bowen A M, Huang Y, et al. Transfer printing techniques for materials assembly and micro/nanodevice

fabrication. Adv Mater, 2012, 24: 5284-5318

- 105 Sachid A B, Tosun M, Desai S B, et al. Monolithic 3D CMOS using layered semiconductors. Adv Mater, 2016, 28: 2547–2554
- 106 Zhu X, Lu J, Pan H, et al. Reduction in modulus of suspended Sub-2 nm single crystalline silicon nanomembranes. Adv Mater Interfaces, 2017, 4: 1700529
- 107 Harris K D, Elias A L, Chung H J. Flexible electronics under strain: a review of mechanical characterization and durability enhancement strategies. J Mater Sci, 2016, 51: 2771–2805
- 108 Hussain A M, Hussain M M. CMOS-technology-enabled flexible and stretchable electronics for internet of everything applications. Adv Mater, 2016, 28: 4219–4249
- 109 Asadirad M, Pouladi S, Shervin S, et al. Numerical simulation for operation of flexible thin-film transistors with bending. IEEE Electron Device Lett, 2017, 38: 217–220
- 110 Ghoneim M T, Kutbee A, Ghodsi Nasseri F, et al. Mechanical anomaly impact on metal-oxide-semiconductor capacitors on flexible silicon fabric. Appl Phys Lett, 2014, 104: 234104

Transfer techniques for single-crystal silicon/germanium nanomembranes and their application in flexible electronics

Gongjin LI^{1,2}, Enming SONG^{1,2}, Qinglei GUO^{1,2}, Gaoshan HUANG^{1,2} & Yongfeng MEI^{1,2*}

1. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. State Key Laboratory of ASIC and Systems, Fudan University, Shanghai 200433, China

* Corresponding author. E-mail: yfm@fudan.edu.cn

Abstract Single-crystal silicon and germanium are the basis of the modern semiconductor industry. They exhibit unique mechanical, optical, electrical, and thermal properties when their thicknesses decrease to the nanoscale. Ultra-small thickness provides silicon and germanium flexibility. Compared with organic semiconductors, silicon and germanium have much higher carrier mobility. This makes them ideal components for high-performance devices and gives them great potential in the application of the internet of things, wear-able/implantable electronics, and bio-electronics. In this review, we discuss the strategies of "Device-Last Approach" and "Device-First Approach" for silicon and germanium nanomembrane devices and their applications in flexible electronics. The latest development of transferred nanomembranes and their applications in flexible electronics, as well as the scientific and technique issues to be solved, are specifically discussed.

Keywords silicon, germanium, nanomembrane, transfer, flexible electronics



Gongjin LI received his B.S. degree from School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, China, in 2013. Now, he is pursuing the Ph.D. degree in the Department of Materials Science, Fudan University. His current research interests include silicon nanomembrane devices and their properties in electronics and optoelectronics.



Enming SONG is recently a postdoctoral research associate at the Center for Bio-Integrated Electronics (CBIE) and the Simpson Querrey Institute (SQI) of Northwestern University. He received his Ph.D. and B.S. degree in 2017 and 2011 from the Department of Materials Science, Fudan University. His research interests refer to the fields of materials science, bioelectronics, and nanoelectronics. His

work mainly focuses on developing novel materials, devices such as chronic bio-implants, and relevant semiconductor processing technologies.



Qinglei GUO received the Ph.D. degree in microelectronics and solid-state electronics from Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China, in 2015. He then joined Fudan University as a postdoctoral research fellow. His current research interests include flexible electronics and bio-dissolvable electronics.



Yongfeng MEI received his B.S. and M.S. in physics from Nanjing University and his Ph.D. in physics and materials science from City University of Hong Kong. He is a full professor in materials chemistry and physics, and an associate department head of Department of Materials Science at Fudan University. Before that, he worked as a post-doctoral researcher at the Max Planck Institute for Solid State Research and led a re-

search group at the Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden, as a staff scientist. His research interest focuses on the development of novel inorganic nanomembranes and their properties in optics, optoelectronics, flexible electronics, and micro-/nanoscale mechanics.