



论 文

可延展柔性光子/电子集成器件专辑

基于边缘剪切转移技术制备硅基柔性光波导

郭庆磊^{①②}, 张苗^②, 狄增峰^{②*}, 黄高山^①, 梅永丰^{①*}^① 复旦大学材料科学系, 上海 200433;^② 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050

*联系人, 狄增峰, E-mail: zfdi@mail.sim.ac.cn; 梅永丰, E-mail: yfm@fudan.edu.cn

收稿日期: 2015-08-25; 接受日期: 2015-11-11; 网络出版日期: 2016-02-03

国家自然科学基金(批准号: 61321492, 61176001, 51222211, 61274136, 51322201)、高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 20120071110025)和上海市科学技术委员会基础研究重大重点项目(编号: 14JC1400200)资助

摘要 无机柔性光电子技术由于具有柔性、便携、大面积等优点而受到科研人员的广泛关注, 并取得了长足的进展. 制备无机柔性光电子器件的技术关键是将传统刚性衬底上的纳米“构筑单元”(Building Blocks)以一种可控的、精确的、具有超高对准度的方式集成在柔性基底上. 本文针对“转印”(Transfer Printing)技术中纳米“构筑单元”向柔性衬底集成时的可控转移及确定性组装(Deterministic Assembly)等难题, 提出了边缘剪切转移技术, 实现了柔性硅纳米带阵列在柔性基底上的制备及确定性组装. 结合悬臂梁模型及有限元模拟, 得出悬空硅纳米带内部在边缘剪切转移过程中所产生的应力与其厚度、宽度之间的函数关系. 此外, 本文还研究了不同方向硅条带在边缘剪切转移的过程中所制备硅纳米带的边缘形貌, 并优化初始硅条带的方向, 得到边缘平整的硅纳米带. 最终, 利用该技术制备出柔性衬底上的硅基光波导.

关键词 边缘剪切转移, 纳米薄膜, 硅波导, 柔性光电子技术**PACS:** 81.16.-c, 62.25.-g, 42.82.Et, 42.82.Cr

1 引言

随着纳米科学与技术的不断发展以及人们对柔性光电子技术的科学认知不断提高, 不同形式、不同功能的柔性光电子器件开始大量涌现, 如单晶硅基柔性集成电路^[1]、柔性智能电子皮肤^[2]、可植入式医学器件^[3]、硅基柔性光波导及光子学回路^[4,5]等. 无机半导体纳米薄膜^[6-8], 尤其是硅纳米薄膜, 由于具有良好的机械柔性、优异的电/光/热电等物理性质而

作为功能材料被广泛应用于无机柔性光电子技术^[9]. 实现无机柔性光电子器件的技术关键是将传统刚性基底上的无机半导体纳米薄膜通过一定的技术手段转移至柔性基底上. 目前, 较为常用的转移技术主要有两种^[10], 即湿法转移技术和干法转移技术.

湿法转移技术能够快速、有效地将无机半导体纳米薄膜材料转移至任意衬底. 然而该转移技术容易在纳米薄膜内部产生褶皱等造成薄膜表面起伏不平, 且转移前后纳米薄膜阵列的排布方式及次序易发生

引用格式: 郭庆磊, 张苗, 狄增峰, 等. 基于边缘剪切转移技术制备硅基柔性光波导. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 044610
Guo Q L, Zhang M, Di Z F, et al. Fabrication of silicon-based flexible optical waveguide by edge-cutting transfer technique (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2016, 46: 044610, doi: 10.1360/SSPMA2015-00429

改变, 成为后续功能化器件性能的不稳定因素. 干法转移技术, 又称之为转印技术^[11-14], 通常利用柔性图章(一般为 PDMS, Polydimethylsiloxane)将施主基体上所释放的纳米“构筑单元”剥离并印制在受主基底上. 该方法能行之有效地实现柔性基底上无机半导体纳米薄膜/结构阵列的转移, 同时保持转移后纳米薄膜的平整度. 然而“构筑单元”与施主基体之间微弱的范德瓦尔斯力^[15]并不能完全保证薄膜/结构阵列的排列次序及对齐方式, 为后续的器件制作带来挑战. 2011 年, Yang 等人^[16]构造了一种由光刻胶组成的“围墙式”支撑结构, 分布在结构单元轮廓的底部, 成功地解决了这一问题, 实现了转印过程中结构阵列在柔性基底上的确定性组装(Deterministic Assembly). 2012 年, 德克萨斯大学 Xu 等人^[4]利用这种“围墙式”支撑结构实现了柔性基底上硅基光波导的转移, 为柔性光子学技术的发展奠定了一定的基础. 2012 年, 明尼苏达大学 Chen 等人^[5]通过精确控制 SOI(Silicon-On-Insulator)材料埋氧层的腐蚀, 构造了由氧化硅组成的支撑结构, 保证了硅基光子学回路的排列, 并将其转移至柔性 PDMS 基底. 然而, 以上两种方法在材料转移时需要复杂的结构设计及精确的工艺控制. 2015 年, 本课题组^[17]在前人工作的基础上提出了边缘剪切转移(Edge-Cutting Transfer)技术, 较为简易地实现了硅/锗纳米带的制备及柔性基底上硅/锗纳米带的确定性组装.

本文基于边缘剪切转移技术, 揭示了转移过程中纳米薄膜内部应力分布与纳米带结构尺寸之间的关系, 并研究了不同取向向下所转移柔性单晶硅纳米带的边缘形貌. 结果表明, 沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的单晶硅纳米带其侧边没有锯齿状微结构的出现, 边缘形貌相对于其他方向的纳米带最为平整. 并最终选取该方向的硅纳米带制备出硅基柔性光波导.

2 结果与讨论

实验中, 以 SOI 材料作为提供单晶硅纳米薄膜的施主基体. 其中, 顶层硅纳米薄膜的厚度为 50 nm, 中间埋氧层的厚度为 120 nm. 边缘剪切转移技术的具体流程展示于图 1(a). 取一片 SOI 样品(大小约为 1 cm $\times$ 1 cm, 如图 1(a(i))所示), 经过标准工艺清洁后, 利用紫外光刻技术以及干法刻蚀(Reactive Ion Etching, RIE)技术对其进行图形化, 形成尺寸为 10 μ m $\times$ 150 μ m

的硅条阵列(如图 1(a(ii))所示). 利用浓度为 5% HF 酸腐蚀液对所制备的样品的埋氧层进行腐蚀. 通过控制腐蚀时间以形成悬空的硅纳米带, 如图 1(a(iii))所示. 实验表明^[17], 氧化硅在 5% HF 酸中的腐蚀速率较为稳定, 可以通过控制 HF 酸对埋氧层的腐蚀时间来获得不同宽度的悬空硅纳米带. 利用完全固化的 PDMS 作为柔性图章, 使其与具有悬空纳米带的图形化样品进行紧密贴合(图 1(a(iv)))后迅速提起, 悬空硅纳米带将沿着埋氧层腐蚀边缘断裂并转移至 PDMS 基底, 如图 1(a(v))和(vi)所示. 图 1(b(i))展示了所制备的柔性基底 PDMS 上的硅纳米带阵列的光学显微镜结果, 纳米带的宽度约为 1 μ m. 从结果可得知, 受助于部分腐蚀氧化层边缘的固定支撑作用, 所转移的硅纳米带阵列的排列次序与施主基体上硅条带的排布完全一致. 边缘剪切转移技术能够简易、有效地实现硅纳米带在柔性基底上的制备及确定性组装. 除了条带状结构的纳米带阵列, 其他具有复杂结构的纳米带阵列, 如六边形、网状(Mesh)结构都能够通过边缘剪切转移技术进行确定性组装, 如图 1(b(ii))和

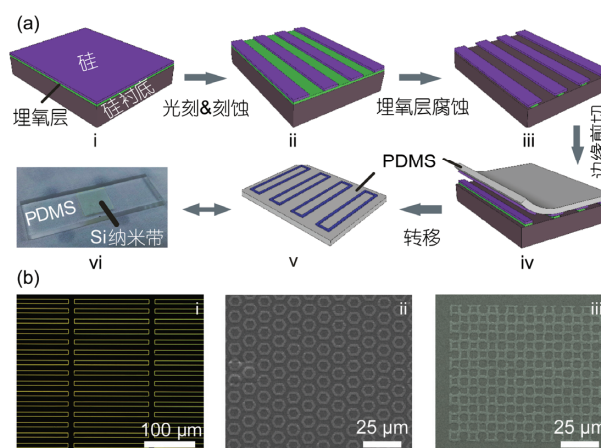


图 1 (网络版彩图)边缘剪切转移技术的示意图及结果. (a(i-v)) 边缘剪切转移技术的实验流程; (a(vi)) 所制备的 PDMS 柔性基底上硅纳米带阵列的光学照片; (b(i)) PDMS 柔性基底上硅纳米带阵列的光学显微镜图片; (b(ii)) 和 (iii) PDMS 柔性基底上具有六边结构、网状结构的硅纳米带阵列的扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)图片

Figure 1 (Color online) Schematic diagram and results of edge-cutting transfer technique. (a(i-v)) Illustration of the experimental process for edge-cutting transfer technique; (a(vi)) Optical image of the fabricated Si nanoribbons on flexible PDMS substrate; (b(i)) optical microscope image of Si nanoribbon array on flexible PDMS substrate; (b(ii)) and (iii) SEM (Scanning Electron Microscope) images of hexagonal and meshy Si nanoribbon arrays on flexible PDMS substrates.

(b(iii))所示.

为了深入研究边缘剪切转移技术的物理机制, 本文分别通过理论计算和有限元模型对悬空硅纳米带在转移时其内部所产生的应力进行分析. 首先, 将

悬空硅纳米带看作为悬臂梁, 如图 2(a)所示. 转移过程中, 柔性 PDMS 基底与悬臂梁紧密接触, 其界面之间的黏结力由范德瓦尔斯力控制并作为作用在悬臂梁上的外部荷载(图 2(a)中 q). 假设当悬空硅纳米带

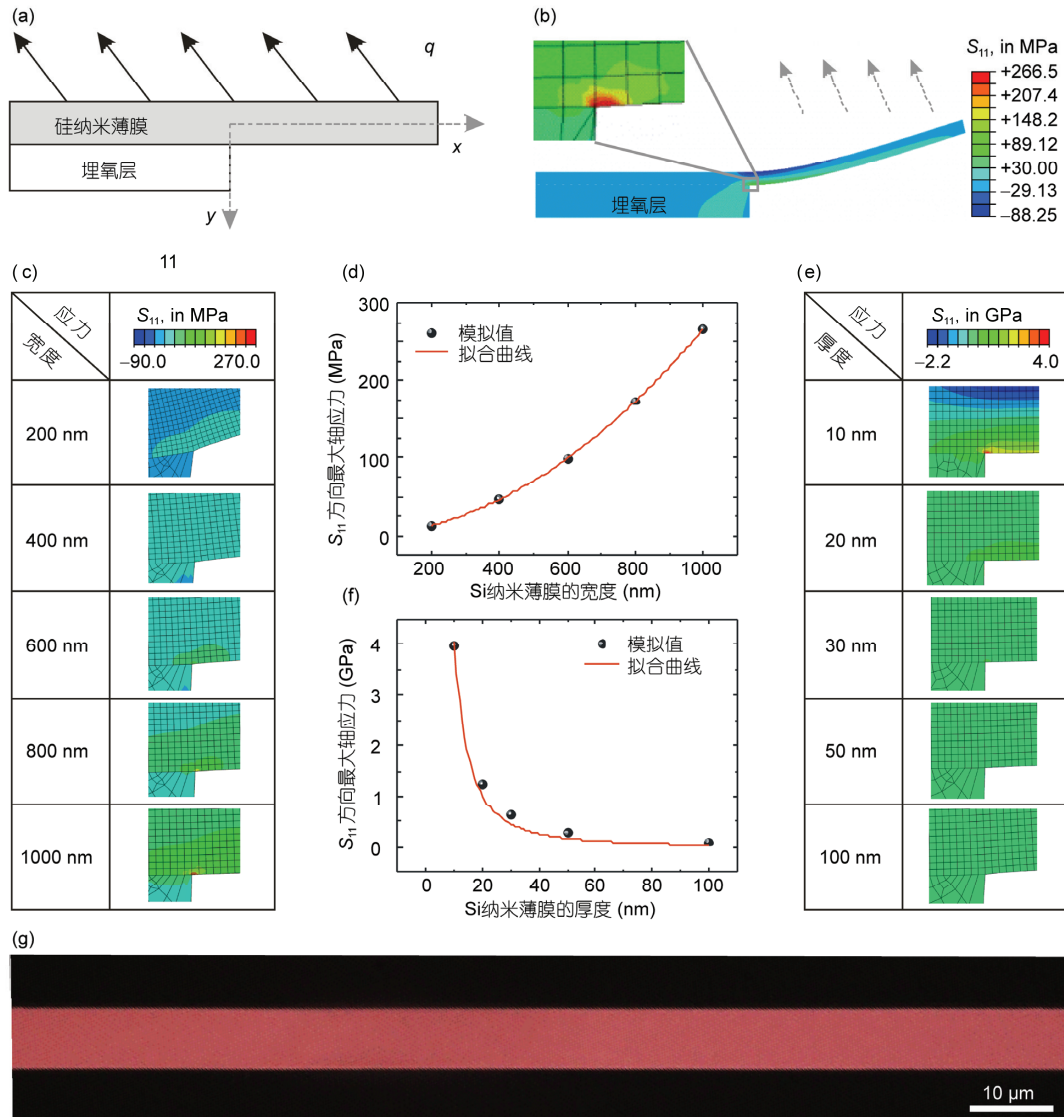


图 2 (网络版彩图)边缘剪切转移技术的物理机制研究. (a) 边缘剪切转移技术悬臂梁模型示意图; (b) 硅纳米带内部的应力分布(S_{11}); (c) 硅纳米带内部的应力云图随纳米带宽度增加的变化趋势, 其中纳米带的厚度均为 50 nm; (d) 硅纳米带内部沿 S_{11} 方向最大应力值与纳米带宽度的变化关系; (e) 硅纳米带内部的应力云图随纳米带厚度增加的变化趋势, 其中纳米带的宽度均为 1000 nm; (f) 硅纳米带内部沿 S_{11} 方向最大应力值与纳米带厚度的变化关系; (g) 柔性 PDMS 基底上厚度约为 200 nm 的硅条带

Figure 2 (Color online) Physical mechanism of edge-cutting transfer technique. (a) Schematic illustration of cantilever beam model for edge-cutting transfer process; (b) stress distribution (S_{11}) of silicon nanoribbon; (c) the variation tendency between the stress nephogram of silicon nanoribbons and width, and the thickness of silicon nanoribbons are all 50 nm; (d) maximum of S_{11} tensile stress as a function of the width of suspended Si nanoribbons; (e) the variation tendency between the stress nephogram of silicon nanoribbons and thickness, and the width of silicon nanoribbons are all 1000 nm; (f) maximum of S_{11} tensile stress as a function of the thickness of suspended Si nanoribbons; (g) silicon strip on flexible PDMS substrate with the thickness of ~200 nm.

在转移时,其内部所产生的沿着图 2(a)中所示的 x 方向的最大张应力值大于硅纳米薄膜固有的临界机械强度时,纳米薄膜的边缘即悬空硅纳米带将被剪断并转移至柔性 PDMS 基底上. 基于梁理论^[18]及理论计算得知^[17],该最大应力值位于纳米带与埋氧层腐蚀边缘的交界处(即图 2 中所示 $x=0$, $y=t/2$, 其中 t 为硅纳米薄膜的厚度),且与悬空纳米带宽度的平方成正比,同时与纳米带厚度的平方成反比.

为了进一步验证理论计算所得到的结论,本论文中采用 ABAQUS 软件对边缘剪切转移过程进行有限元仿真,以此研究转移过程中硅纳米带内部的应力分布. 假定转移时由 PDMS 与硅纳米带之间的黏附力所控制的外部均布荷载 q 为 0.1 MPa,且其与纳米带之间的夹角为 45° . 通过仿真,转移时纳米带内部的应力分布如图 2(b)所示,其中 S_{11} 表示沿 x 轴方向的应力分量. 从结果得知,转移时在硅纳米带内部所产生的最大应力值位于纳米带与埋氧层腐蚀边缘的交界处,这与悬臂梁理论计算结果是一致的. 在其他条件不变的情况下分别调节悬空硅纳米带的宽度和厚度,以研究纳米带内部的应力分布情况. 图 2(c)和(e)分别展示了随着纳米带宽度或者厚度的增加,纳米带内部应力云图的变化情况. 从模拟结果可以看出,纳米带内部的应力随着宽度的增加逐渐增加,而随着纳米带自身厚度的增加而逐渐减小. 图 2(d)和(f)分别展示了纳米带的宽度和厚度与纳米带内部沿 S_{11} 方向的最大应力值的关系曲线,且模拟值能够很好地与拟合曲线相吻合. 其中图 2(d)拟合函数为 2 次幂函数,图 2(f)中拟合函数为 -2 次幂函数. 这表明,转移时悬空纳米带内部所产生的沿 S_{11} 方向的最大应力与纳米带宽度的平方成正比,而与纳米带厚度的平方成反比,这同样与悬臂梁理论计算结果是一致的.

从以上理论计算及有限元仿真结果可以推断,对于厚度较薄的硅纳米薄膜,较窄的悬空纳米带就可以被剪切并转移至柔性 PDMS 基底上. 然而,当硅纳米薄膜的厚度相对较厚(>100 nm),且悬空纳米带宽度仅为 1000 nm 时,边缘剪切转移过程中在其内部所产生的张应力接近于 0,如图 2(f)所示. 这显然不能将纳米带剪切并转移,此时需要增加悬空纳米带的宽度以增加纳米带内部的张应力. 换句话说,本技术可以通过调节悬空纳米带宽度(即控制 HF 酸溶液的腐蚀时间)以实现不同纳米薄膜厚度下的纳米带的剪切及转移. 利用制备硅基光波导所需要的顶层纳

米薄膜厚度约为 200 nm 的 SOI 作为施主材料,通过边缘剪切转移技术可将宽度约为 $7.5\ \mu\text{m}$ 的硅条带转移至柔性衬底,并作为硅基柔性光波导(将在后面进行讨论)应用于柔性光子学中,如图 2(g)中粉红色条带所示.

众所周知,硅基光波导的侧壁粗糙度对于波导的输出信号具有较为严重的影响. 侧壁粗糙度较大的光波导能够增加传输损耗^[19],从而使信噪比降低. 因此,本文采用 7 条不同方向的硅条带作为施主基体,利用边缘剪切转移技术将该 7 个方向的硅条带的悬空边缘转移至柔性衬底,并观察其侧壁形貌. 为了便于观察,本文将边缘剪切转移之后的施主基体作为观察对象,如图 3(a)所示. 编号为“1”和“7”的硅条带的方向沿着单晶硅纳米薄膜的主轴方向 $\langle 110 \rangle$,即单

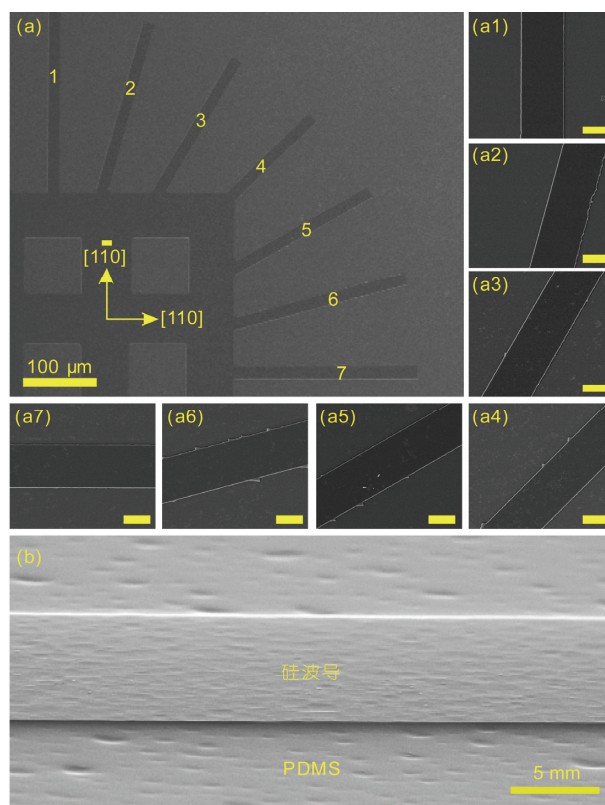


图 3 (网络版彩图)(a) 边缘剪切转移后不同方向硅条带的 SEM 表征结果; (a1)–(a7) (a)中编号“1–7”的硅条带侧壁形貌放大结果,图中标尺均为 $5\ \mu\text{m}$; (b) 侧壁粗糙度较低的硅基柔性光波导

Figure 3 (Color online) (a) SEM images of silicon nanoribbons with different orientations after edge-cutting transfer; (a1)–(a7) magnified images of silicon nanoribbons corresponding to number “1–7” in (a), and the scale bars for (a1)–(a7) are all $5\ \mu\text{m}$; (b) flexible silicon-based optical waveguide with low sidewall roughness.

晶硅的解理方向. 相邻硅条带之间的夹角为 15° . 图 3(a1)–(a7)分别展示了编号为“1–7”的硅条带在边缘剪切转移后所对应的 SEM 形貌图. 从结果可以得出, 当硅条带的方向偏离主轴方向时, 如图 3(a2)–(a6)所示, 剪切后条带的侧壁易出现锯齿状结构^[20], 而使条带侧壁粗糙度增加, 这显然不适合应用于硅基光波导. 然而, 当硅条带的方向沿着单晶硅的主轴方向 $\langle 110 \rangle$ 时, 剪切后条带的侧壁较为平整而没有锯齿状结构出现, 如图 3(a1)和(a7)所示. 理想条件下, 当所设计的硅条带的方向沿着 $\langle 110 \rangle$ 方向时, 利用边缘剪切转移技术所制备的硅基柔性光波导, 其侧壁平面 (即边缘剪切转移技术的剪切面) 应为单晶硅的解理面, 因此所制备的柔性光波导的侧壁粗糙度为 0. 基于以上讨论, 本文在 SOI 源材料图形化之前, 使所设计的硅条带的方向沿着单晶硅的主轴方向, 并以此为施主基体经过边缘剪切转移技术制备出柔性 PDMS 衬底上的硅基光波导, 如图 3(b)所示. 结果显示, 这种方法所制备的硅基柔性光波导侧壁清晰, 边缘陡直平整, 适用于硅基柔性光波导的制备.

为了验证利用边缘剪切转移技术所制备的柔性衬底上硅纳米带/条带能被用作硅基柔性光波导, 本论文对所转移的波导的传输特性进行测试, 测试装置如图 4(a)所示. 在测试之前, 采用聚焦离子束(FIB, Focused Ion Beam)刻蚀技术对波导的端口截面进行光滑处理以降低测试时光纤与波导之间的耦合损耗^[4], 最终制得长度约为 8 mm 的光波导. 为方便测试, 使所制备波导的边缘延伸至 PDMS 衬底边缘(图 4(b)白色虚线所示)外部. 测试时光纤与波导之间采用自动耦合的方式, 其耦合长度约为 $7.7 \mu\text{m}$, 如图 4(b)所示. 利用边缘剪切转移技术所制备的硅基柔性光波导在包含光通讯波长(1550 nm)的波段范围(1500–1620 nm)内的插入损耗如图 4(c)所示, 其插入损耗约为 -52 dB . 该损耗值相较于其他研究工作^[4]相对较大, 这可能由于在本论文中波导的端口仅仅采用 FIB 切割的方式进行处理, 且没有进行特殊的结构设计, 导致耦合损耗较大. 本文所关注的重点为利用边缘剪切转移技术制备硅基柔性光波导的可行性, 其插入损耗过大的问题可通过精细的端部处理以及设计进一步改善.

3 结论

在无机柔性光电子技术功能材料的制备及转移

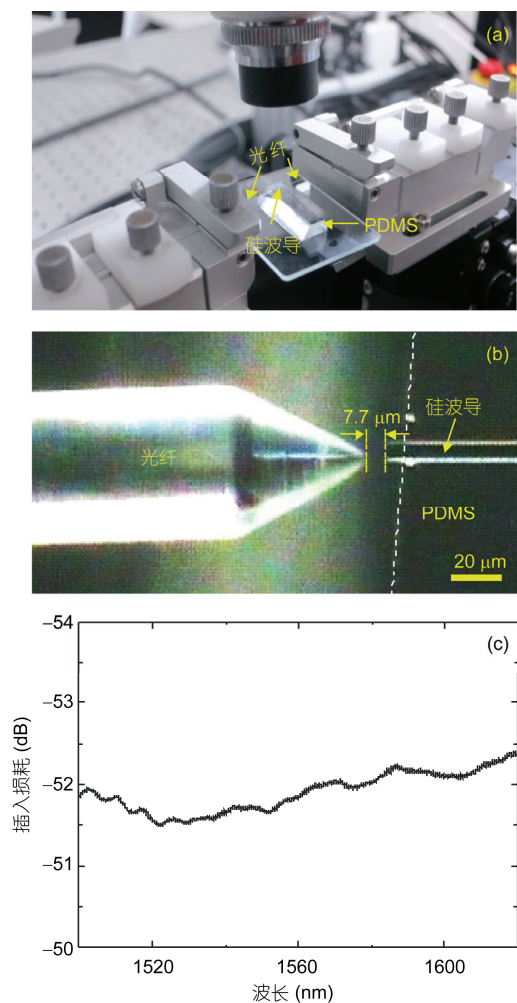


图 4 (网络版彩图)(a) 硅基柔性光波导测试的光学图片; (b) 光纤与波导之间的耦合; (c) 8 mm 长的硅基柔性光波导的插入损耗

Figure 4 (Color online) (a) Optical image of measuring setup for silicon-based flexible waveguide; (b) coupling between optical fiber and the waveguide; (c) insertion loss of 8 mm-long silicon-based flexible waveguide.

方面, 本文提出了边缘剪切转移技术. 该技术能够实现纳米带的可控制备及在柔性基底上的确定性组装. 理论计算及有限元模拟结果显示, 悬空纳米带的剪切及转移与纳米带自身的几何尺寸是密切相关的. 同时, 实验证实所转移的硅纳米带的边缘形貌受单晶硅纳米带晶格取向影响, 因此可通过初始图形化设计得到边缘平整的单晶硅条带, 并将其作为光波导应用于柔性光子技术中. 该技术对于推动柔性光电子技术中功能材料的制备及组装技术的发展具有重要意义.

参考文献

- 1 Kim D H, Ahn J H, Choi W M, et al. Stretchable and foldable silicon integrated circuits. *Science*, 2008, 320: 507–511
- 2 Wang X, Gu Y, Xiong Z, et al. Silk-molded flexible, ultrasensitive, and highly stable electronic skin for monitoring human physiological signals. *Adv Mater*, 2014, 26: 1336–1342
- 3 Hwang S W, Tao H, Kim D H, et al. A physically transient form of silicon electronics. *Science*, 2012, 337: 1640–1644
- 4 Xu X, Subbaraman H, Hosseini A, et al. Stamp printing of silicon-nanomembrane-based photonic devices onto flexible substrates with a suspended configuration. *Opt Lett*, 2012, 37: 1020–1022
- 5 Chen Y, Li H, Li M. Flexible and tunable silicon photonic circuits on plastic substrates. *Sci Rep*, 2012, 2: 1–6
- 6 Rogers J A, Lagally M G, Nuzzo R G. Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes. *Nature*, 2011, 477: 45–53
- 7 Cavallo F, Lagally M G. Semiconductors turn soft: Inorganic nanomembranes. *Soft Matter*, 2010, 6: 439–455
- 8 Huang G S, Mei Y F. Thinning and shaping solid films into functional and integrative nanomembranes. *Adv Mater*, 2012, 24: 2517–2546
- 9 Feng X, Lu B W, Wu J, et al. Review on stretchable and flexible inorganic electronics (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2014, 63: 014201 [冯雪, 陆炳卫, 吴坚, 等. 可延展柔性无机微纳电子器件原理与研究进展. *物理学报*, 2014, 63: 014201]
- 10 Scott S A, Lagally M G. Elastically strain-sharing nanomembranes: Flexible and transferable strained silicon and silicon–germanium alloys. *J Phys D-Appl Phys*, 2007, 40: 75–92
- 11 Jiang D, Feng X, Qu B, et al. Rate-dependent interaction between thin films and interface during micro/nanoscale transfer printing. *Soft Matter*, 2012, 8: 418
- 12 Feng X, Meitl M A, Bowen A M, et al. Competing fracture in kinetically controlled transfer printing. *Langmuir*, 2007, 23: 12555–12560
- 13 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
- 14 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
- 15 Cohen G M, Mooney P M, Paruchuri V K, et al. Dislocation-free strained silicon-on-silicon by in-place bonding. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 251902
- 16 Yang Y M, Hwang Y, Cho H A, et al. Arrays of silicon micro/nanostructures formed in suspended configurations for deterministic assembly using flat and roller-type stamps. *Small*, 2011, 7: 484–491
- 17 Guo Q L, Zhang M, Xue Z Y, 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
- 18 Gere J M, Goodno B J, *Mechanics of Materials*. 7th ed. Toronto: Cengage Learning, 2009
- 19 Grillot F, Vivien L, Laval S, et al. Size influence on the propagation loss induced by sidewall roughness in ultrasmall SOI waveguides. *IEEE Photonic Tech Lett*, 2004, 16: 1661–1663
- 20 Wang S, Wei B D, Li Y, et al. Large-area free-standing ultrathin single-crystal silicon as processable materials. *Nano Lett*, 2013, 13: 4393–4398

Fabrication of silicon-based flexible optical waveguide by edge-cutting transfer technique

GUO QingLei^{1,2}, ZHANG Miao², DI ZengFeng^{2*}, HUANG GaoShan¹
& MEI YongFeng^{1*}

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

² State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

Owing to remarkable advantages in flexible, portable, and large area characteristics, inorganic flexible electronics/ photonics have attracted widespread attentions and got full progresses. The key technique for fabrication of inorganic flexible electrical/optical devices is transferring nano-building blocks from conventional rigid substrates to flexible substrates in a manner of controllable, accurate, and ultrahigh alignment. This paper focused on the well-regulated transfer and deterministic assembly of these nano-building blocks onto flexible substrate during transfer printing process, and proposed edge-cutting transfer technique to fabricate and deterministically assemble silicon nanoribbon arrays on flexible substrate. Based on the beam theory and finite element model, the relationships between stress existing in suspended silicon nanoribbons and thickness and width of nanoribbons during edge-cutting transfer process are studied. Moreover, the edge morphologies of the fabricated nanoribbons are investigated with different directions of the initially defined silicon strips. And the silicon nanoribbons with sharp edges can be obtained by optimizing the defined directions of the silicon strips. Ultimately, silicon-based flexible optical waveguide was demonstrated by using the obtained silicon nanoribbon.

edge-cutting transfer, nanomembranes, silicon waveguide, flexible electronic/optical technique

PACS: 81.16.-c, 62.25.-g, 42.82.Et, 42.82.Cr

doi: 10.1360/SSPMA2015-00429