文章编号: 1007 - 4252(2021) 04 - 0004 - 323

基于单晶硅纳米薄膜的光电器件和柔性传感器——进展与展望

胡博帆[1,2],尤淳瑜[1,2],胥博瑞[1,3,*],梅永丰[1,2,3,4,*]

(1. 复旦大学 材料科学系,上海 200433; 2. 复旦大学 智慧纳米机器人与纳米系统国际研究院,上海 200438; 3. 复旦大学 光电研究院,上海 200438; 4. 复旦大学 义乌研究院,浙江 322000)

摘要: 单晶硅材料奠定了现代半导体工业的基础。单晶硅纳米薄膜因其纳米尺寸的厚度而具有不同于体硅材料的机械、光学、电学等性质,其中最显著的特点是高机械柔性以及可转移性。生物相容性以及与 CMOS 工艺兼容的特性使其在柔性电子领域得到广泛应用。本文综述了单晶硅纳米薄膜的性质、柔性器件的制备工艺以及作为柔性功能器件在各领域中应用的研究进展。阐述了未来单晶硅纳米薄膜柔性功能器件的发展方向。

关键词: 单晶硅; 纳米薄膜; 柔性器件

中图分类号: TB383 **文献标志码:** A

Development and Prospect of Optoelectronic Devices and Flexible Sensors Based on Single-Crystalline Silicon Nanomembrane

HU Bo-fan[1,2],YOU Chun-yu[1,2],XU Bo-rui[1,3,*],MEI Yong-feng[1,2,3,4,*]

(1. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. International Institute for Intelligent Nanorobots and Nanosystems, Fudan University, Shanghai 200438, China; 3. Institute of Optoelectronics, Fudan University, Shanghai 200438, China; 4. Yiwu Research Institute of Fudan University, Zhejiang, 322000, China)

Abstract: Single-crystalline silicon materials have laid the foundation of modern semiconductor industry. Single-crystalline silicon nanomembrane has different mechanical, optical and electrical properties from bulk silicon due to their nano-sized thickness. The most significant characteristics are high mechanical flexibility and transferability. Biocompatibility and compatibility with CMOS technology make it widely used in the field of flexible electronics. This paper reviews the properties of single-crystalline silicon nanomembrane, the fabrication techniques of flexible devices and the research progress in various fields as flexible functional devices. The development of flexible functional devices based on single-crystalline silicon nanomembrane in the future is discussed.

收稿日期: 2021-08-14; **修订日期:** 2021-08-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51961145108; No. 61975035; No. 62005050); 上海市学术带头人项目(No. 19XD1400600); 上海市科委集成电路科技支撑专项(No.20501130700).

作者简介: 胡博帆(1999-),男,本科生,主要研究方向为硅纳米薄膜柔性器件 (E-mail: 17307110014@ fudan.edu.cn).

通信作者: 胥博瑞,E-mail: xuborui@ fudan.edu.cn; 梅永丰,E-mail: yfm@ fudan.edu.cn.

Key words: Single-crystalline silicon; Nanomembrane; Flexible device

0 引言

近年来,开发新一代电子应用器件的需求不断增加,如生物集成传感器和柔性可穿戴设备等[1-3]。这些应用场景对半导体材料提出了新的要求,需要其具有独特的机械、光学、电学等性能。同时,传统硬质电子器件由于其刚性和脆性的特点使得与复杂形貌表面的结合具有较大的困难,限制了应用范围[4]。例如,硬质电子器件与生物组织之间存在的机械失配和化学差异会极大地影响生物相容性和器件性能,对与其接触的软组织产生副作用[5]。为此,人们积极探索各种新型材料形式诸如纳米薄膜、纳米线等。其中,纳米薄膜材料具有许多优越的特性,包括优异的电学和光学性能、良好的机械可弯曲性、可转移性等,从而能够应用于生产具有特定功能的柔性器件[4,6]。

在诸多纳米薄膜材料中,单晶硅纳米薄膜(Si NM)因其与现有的互补型金属氧化物半导体(CMOS)制造技术兼容而最具吸引力。具有精确厚度和横向尺寸的单晶硅纳米薄膜对于制造高性能、可靠的柔性电子器件至关重要。目前,制备单晶硅纳米薄膜的方法已较为成熟,可以通过多种途径获取高质量薄膜[7]。单晶硅纳米薄膜最显著的特点是高机械柔性以及可转移性[8]。纳米级的厚度使其可拉伸或弯曲,得以克服应变过程中产生的断裂或性能退化等问题。经过加工,硅纳米薄膜可以形成各种所需的结构,如带状薄膜、网格式结构、三维管状或其他复杂的结构[9-11]。此外,单晶硅纳米薄膜可以被转移至各种衬底上,形成各种材料组合之间的异构集成,以实现多种功能和用途[12]。此外,生物相容性和可降解性也使其在生物领域得到广泛应用[13]。目前单晶硅纳米薄膜已经可以应用于多种柔性可穿戴设备以及可植入式设备(图1)[14-19]。

鉴于其在柔性功能器件的重要地位,本文综述了单晶硅纳米薄膜的性质、器件制备工艺以及作为柔性功能器件在各领域中应用的研究进展。首先,我们讨论了单晶硅纳米薄膜基本物理性质以及先转移薄膜,后制备器件和先制备器件,后转移薄膜两种器件制造工艺。接下来,我们分别介绍了单晶硅纳米薄膜在光电探测器、图像传感器、应变和温度传感器、化学传感器和其他功能器件中的应用。最后,我们总结了这一研究领域的现状,展望基于单晶硅纳米薄膜的柔性功能器件向着微型多功能集成和与生物应用紧密结合的方向发展,在智能传感、医疗健康、人机接口等领域发挥重要作用。

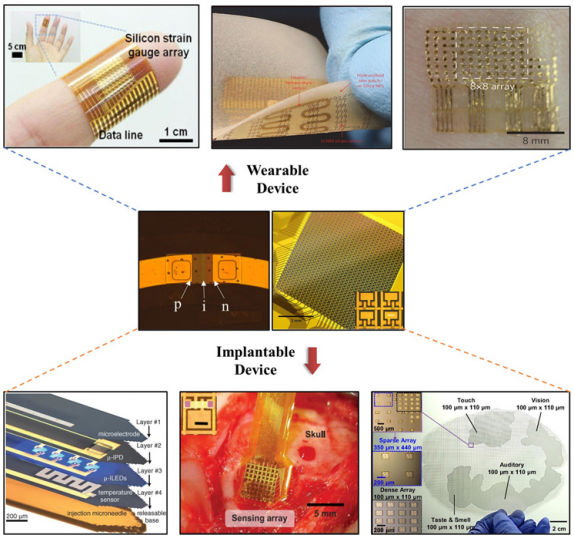

图1 基于硅纳米薄膜的柔性可穿戴设备以及可植入式设备[14-19]

Fig. 1 Silicon nanomembrane (Si NM)-based wearable and implantable device[14-19]

1 材料和工艺

1.1 单晶硅纳米薄膜基本性质

单晶硅纳米薄膜是指厚度在数百纳米以下,且横向尺寸至少比厚度大两个数量级的单晶硅半导体材料[7]。单晶硅纳米薄膜因其纳米量级的厚度而具有不同于体硅材料的机械、光电等物理特性,奠定了器件应用的基础。

机械性能方面,单晶硅纳米薄膜突破了传统体硅材料刚性和脆性的限制,具有较好的柔性。硅纳米薄膜的厚度 t 和弯曲半径极限 r_c 之间的关系为:

$$r_c = \frac{t}{2\,\varepsilon_{failure}} \tag{1}$$

其中,$\varepsilon_{failure}$ 为单晶硅的断裂应变,约为0.7%[4]。对于厚度为 10 nm 的单晶硅纳米薄膜,弯曲半径可达 500 nm,足以满足柔性器件中的应用要求。

能带结构方面,较厚的单晶硅纳米薄膜的能带

结构与体硅材料相差不大。但当单晶硅纳米薄膜的厚度减小至接近电子的德布罗意波长时，晶体中电子在厚度方向上的运动会受到限制，表现出量子限制效应[20]。硅纳米薄膜的能带结构因此会发生变化，由原本的六重简并导带谷(Δ_6) 分裂成一个二重简并能谷(Δ_2) 和一个四重简并能谷(Δ_4) [21]。图 2(a) 展示了硅纳米薄膜(001) 的二重简并能谷和四重简并能谷的分裂能与硅薄膜厚度的关系，插图为导带谷示意图[21]。随着单晶硅纳米薄膜厚度不断减小，连续能带开始分裂，分裂能变大。当厚度减小至 10 nm 时，硅薄膜带隙开始展宽，从而导致费米能级位置发生改变，对电学性能产生影响[22]。

硅纳米薄膜的导电性质与体硅材料有着显著不同[23,25]。图 2(b) 分别展示了硅纳米薄膜与真空环境直接接触时和被二氧化硅(SiO_2) 覆盖时的薄层电阻随厚度的变化[23]。随着薄膜厚度减小，单位面积掺杂总量减小，两种状态的硅纳米薄膜薄层电阻均随厚度减小而增大。在硅纳米薄膜的导电机制中，掺杂浓度和表面态或界面态浓度之间存在竞争关系[25]。随着厚度减小，表面态或界面态浓度对导电性能的影响逐渐占据主导地位。对于厚度为 100 nm、掺杂浓度为 10^{15} cm^{-3} 的 P 型硅纳米薄膜，每平方厘米的掺杂量仅为 10^{10}。而在 Si/SiO_2 界面，以硅悬挂键形式存在的界面态密度约为 10^{11} cm^{-2}，界面态会在界面处俘获自由电荷，阻止其参与传导[25]。因此，随着硅纳米薄膜的厚度减小，被 SiO_2 覆盖的薄膜表面自由电荷被耗尽，薄层电阻迅速增加，薄层电子接近本征硅[25]。

通过对比还可以发现，未被 SiO_2 覆盖的硅纳米薄膜薄层电阻的变化量远小于被 SiO_2 覆盖的硅纳米薄膜，这主要源于其特殊的能带结构。对于较薄的硅纳米薄膜，由于界面/表面态的影响，其能带结构与体硅材料的能带结构有很大不同[25]。如当 P 型掺杂硅纳米薄膜厚度大于 100 nm 时，原子排列对能带结构的贡献大于界面/表面态，因此与体硅材料的能带结构相似。当厚度减小至 20 nm 后，若表面有 SiO_2 覆盖，则 Si/SiO_2 界面态将捕获电荷，并耗尽薄硅纳米薄膜，费米能级(E_F) 位于价带和导带中间，接近本征 Si，其能带结构如图 2(c) 左侧所示[23]。若硅纳米薄膜直接与真空环境接触，表面将发生(2×1) 重构。由于倾斜二聚体的电荷转移，形成 π 和 π^* 能带，硅薄膜中的电子通过热电子发射进入 π^* 能带，在价带中留下大量空穴，其能带结构如图 2(c) 右侧所示[23,25]。此时表面电子及薄膜中的空穴均可参与导电，增强导电性。

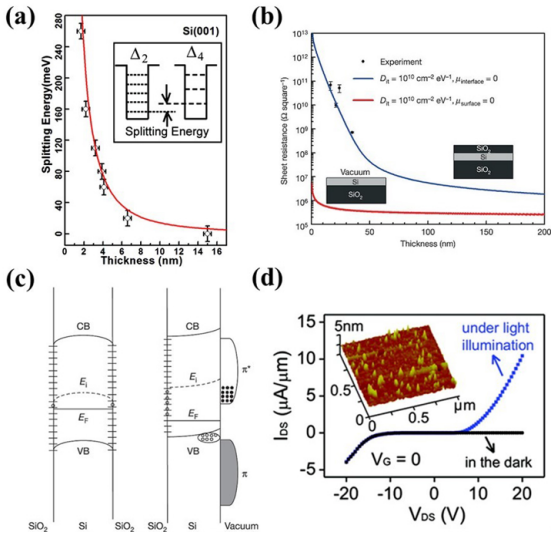

图 2　单晶硅纳米薄膜的性质: (a) 导带底的分裂能与硅薄膜厚度的关系，插图为导带谷示意图[21]; (b) SiO_2 覆盖状态下(蓝) 以及与真空直接接触(红) 的单晶硅纳米薄膜薄层电阻随厚度的变化情况[23]; (c) SiO_2 覆盖的硅纳米薄膜(左) 以及与真空直接接触的硅纳米薄膜(右) 的能带结构示意图[23]; (d) 粗糙硅纳米薄膜在有无光照情况下的转移特性曲线，插图展示了粗糙纳米薄膜的原子力显微镜图片[24]

Fig. 2 The properties of Si NM: (a) Relationship between the splitting energy of conduction-band minimum and the thickness of the Si NM, the inset shows conduction band valley[21]; (b) The variation of sheet resistance of Si NM with the thickness, covered by SiO_2 (blue) and contacted with vacuum environment directly (red)[23]; (c) Band structure of Si NM covered by SiO_2 (left) and contacted with vacuum environment directly (right)[23]; (d) Transfer characteristic curve of rough Si NM with/without illumination, the inset shows the atomic force microscope picture of rough Si NM[24]

此外，超薄硅纳米薄膜具有不同于体硅材料或较厚的硅纳米薄膜的光电特性[26]。Feng 等人报道了表面粗糙的超薄硅纳米薄膜具有强持续光电导(GPPC) 效应[24]。图 2(d) 展示了表面粗糙的超薄硅纳米薄膜的光电特性。在这里，表面粗糙化可以使硅纳米线的热电性能提高[27]。通过表面改性可以进一步改善硅纳米薄膜的性质并提升器件性能。插图展示了硅纳米薄膜的原子力显微图像，可以看出薄膜表面存在明显的起伏不平。对基于粗糙硅纳

米薄膜的晶体管进行光电测试。粗糙表面抑制了载流子传输，正偏压下晶体管暗电流极小（0.03 μA/μm），当其受到光照时，晶体管电流显著提升。与表面光滑的硅纳米薄膜相比，粗糙薄膜中在光激活后的高电导状态能在移除光照后持续很长时间（超过一天），这种现象被称为强持续光电导。这是由于粗糙表面形成空穴势垒阻碍其移动，而光可以激活被局域的载流子，从而导致 GPPC 效应[24]。因受到光照而增强的导电性可以持续较长时间，这为光电应用（如辐射探测器）的发展提供了新的机会[28]。

1.2 柔性单晶硅纳米器件制备工艺

基于硅纳米薄膜独特的性质，研究者们开发出了一系列薄膜功能器件。一般来说，器件的制备工艺按照流程顺序可以分为两种：先转移薄膜、后制备器件和先制备器件、后转移薄膜。

先转移薄膜、后制备器件方案指的是先获取硅纳米薄膜并将其转移至合适目标衬底上，然后制作器件。获取单晶硅纳米薄膜的方法有两种，分别是湿法转移[34]和干法转移[12]。二者的区别在于转移过程是否在溶液中进行。图 3（a）和（b）分别展示了湿法转移和干法转移的工艺流程示意图[29,30]。湿法转移是将待转移的 SOI 晶圆浸泡于 49 wt%的氢氟酸（HF）溶液中，通过 HF 对 SiO_2 的各向同性腐蚀去除 SOI 晶圆的氧化层埋层，释放顶层的单晶硅纳米薄膜，将其转移至受主衬底。转移后的纳米薄膜会通过范德华力黏附于受主衬底表面，可以通过热处理工艺增强键合强度[34]。将硅纳米薄膜整体转移至目标衬底上后，即可进行硅纳米薄膜的图案化以及后续器件制备工艺。

而干法转移工艺则是先在 SOI 晶圆上根据需求完成顶层单晶硅纳米薄膜的图案化（图 3（b））。同样浸泡于 49 wt%的 HF 溶液中将氧化层埋层去除，使顶层图案化的单晶硅纳米薄膜与 SOI 晶圆脱附，此时底部晶圆仅起支撑作用。使用柔性聚合物如聚二甲基硅氧烷（PDMS）作为印章，贴合在晶圆表面并沿图案的短边方向迅速撕下，将图案化的硅纳米薄膜从 SOI 转移至聚合物印章上。之后再将印章与受主衬底贴合，缓慢揭下印章，使硅纳米薄膜从聚合物印章转移至目标衬底，完成转移过程。接下来即可在柔性衬底上进行后续的器件制备工艺，如沉积栅介质层和金属层形成晶体管等。

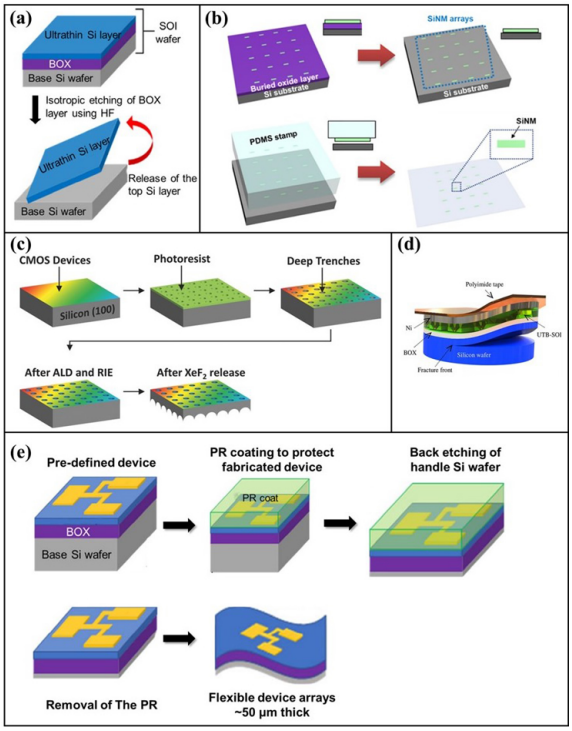

图 3 硅纳米薄膜柔性器件制备工艺流程示意图：（a）SOI 晶圆选择性蚀刻工艺[29]；（b）转印工艺[30]；（c）沟槽保护蚀刻释放（TPER）工艺[31]；（d）可控剥落技术（CST）[32]；（e）软刻蚀工艺[33]

Fig. 3 Schematic illustration of fabrication of Si NM-based devices: (a) Selective etching of SOI wafers process[29]; (b) Transfer printing process[30]; (c) Trench-protect-etch-release (TPER) process[31]; (d) Controlled spalling technique (CST)[32]; (e) Soft etch process[33]

相较于干法转移，湿法转移的优势在于衬底选择的多样性，硅纳米薄膜可以被转移至具有复杂几何形貌的衬底上。缺点在于在转移大面积硅纳米薄膜时，纳米薄膜容易因溶液表面张力作用而导致出现褶皱或断裂。干法转移的优势在于可以将图案化的硅纳米薄膜阵列大批量转移至受主衬底上并保留先前的位置关系，易于实现后续的器件搭建。先转移薄膜、后制备器件方案的优点在于转移工艺简便，廉价、高效，易于实现不同材料在单一衬底上的异质集成，对受主衬底要求低等。但同时也存在显著缺点，如制造多层互连的复杂电路较为困难，硅纳米薄膜长时间浸泡于 HF 溶液中所产生的性能影响，受主衬底耐热性差，无法适用于高温半导体工艺，不利于提高器件性能等。

先制备器件、后转移薄膜方案指的是先在硅衬底或 SOI 顶层硅上开发器件，然后将其减薄至所需厚度并转移至目标衬底。制备器件部分与现有半导体材料和工艺兼容，最终的柔性器件可以继承刚性器件的部分优势，包括非常小的特征尺寸、高密度晶体管以及多级互连和复杂的电路功能等。根据释放硅薄膜器件层的形式，转移部分可分为自顶向下[32,35]和自底向上[33]两种途径。自顶向下法包括使用化学或物理方法在完成器件制备后将顶层器件层从衬底晶圆剥离释放，常用的自顶向下工艺有沟槽保护蚀刻释放法(TPER)[34]和受控剥离技术(CST)[32]。而自底向上法从硅晶圆背面开始，通过化学或物理方法减薄硅衬底，直至所需厚度。

沟槽保护蚀刻释放法是通过使用深反应离子刻蚀(DRIE)从器件层顶部向内形成硅沟槽，并原子层沉积(ALD)氧化铝在沟槽侧壁作为氟化氙(XeF_2)刻蚀的阻挡层。利用 XeF_2 对硅的各向同性刻蚀在沟槽底部形成相连的球形空洞，最后将顶层器件层从体硅衬底释放(图 3(c))[31]。TPER 工艺的优点在于在低温下进行，不会产生热应力导致释放后硅薄膜发生卷曲; 可通过调控沟槽深度精确控制释放器件层的厚度。该工艺的缺陷在于需要在器件层刻蚀以形成沟槽，减少了可用于制造器件的面积; 释放后的柔性硅薄膜底部为半球形结构，与目标衬底之间的键合不如平面结构。

受控剥落技术是通过在晶圆顶部引入应力层并在体硅衬底上形成裂纹，使器件层沿着裂纹面上方断裂实现连续释放半导体薄膜的方法。通过 CST 工艺，可以将器件层在室温下大面积转移至塑料衬底上(图 3(d))[31]。CST 工艺的优点在于通过简单且低成本的途径获得大面积硅薄膜器件层，且于室温下进行，与 CMOS 工艺兼容，可准确控制器件层厚度。该工艺的缺陷在于应力层会在硅晶格中产生拉伸应力，改变硅的能带结构，对电学性能产生影响。此外，经剥落获得的器件层薄膜厚度在几十微米左右，无法满足纳米量级的厚度要求。

自底向上法则在器件制造后从底部开始减薄，将体硅衬底减薄至一定厚度以实现柔性的方法。机械研磨是最早实现物理减薄的方法之一[36]。其优点在于速度非常快，但研磨后的晶圆厚度不均匀导致表面不平整，对后续器件转移产生不利影响。采用化学机械抛光(CMP)工艺可以很好地改善这一问题[37]。CMP 工艺采用机械研磨和化学蚀刻共同作用去除硅衬底。在 CMP 工艺中，使用含有 SiO_2 颗粒的化学研磨料浆作为研磨剂，与硅反应形成羟基化硅，继而利用机械研磨去除该表面层实现减薄。CMP 工艺的主要缺点在于减薄速度较慢。

基于深反应离子刻蚀的“软刻蚀”工艺提供了另一种化学减薄 SOI 体硅衬底的方法[33]。图 3(e)展示了使用“软刻蚀”工艺减薄 SOI 硅衬底获取柔性鳍式场效应晶体管(Fin-FET)器件的过程[33]。首先在 SOI 晶圆顶部硅纳米薄膜层制备预设定的器件，旋涂厚层光刻胶以防止背减薄过程中对器件造成损坏。翻转晶圆，使其置于 SF_6 和 C_4F_8 等离子体刻蚀环境中对背部硅衬底进行刻蚀，同时监测衬底厚度的变化情况。当厚度达到所需厚度时(~50 μm)，停止刻蚀并去除光刻胶层，得到柔性器件。由于减薄过程主要在晶圆背面进行，晶圆的正面可以得到保护，避免顶层制造完成的器件与电路受到损坏。在第二步中，可以将目标衬底键合至 SOI 顶层，保护器件的同时能实现直接在目标衬底上硅纳米薄膜及器件的转移。该工艺的优点在于应力低，与 CMOS 工艺兼容，并适用于批量生产厚度高度可控的柔性硅薄膜器件。主要缺点是背面刻蚀所需的时间很长，因此该工艺可与机械研磨工艺和 CMP 工艺结合使用，以提高生产能力。

2　光电探测器

光电探测器是一种能将光信号转换成电信号的装置，在许多领域都发挥着重要作用，如环境监测、光通信等[38,39]。半导体光电探测器将入射光子转换为自由载流子，从而输出光电流。因其成熟的工艺以及较低的成本，硅光电探测器得到了广泛的研究和利用。虽然在光电探测领域，单晶硅纳米薄膜本身光吸收有限[40]，但其柔性特点大大拓宽了光电器件的应用范围。同时单晶硅纳米薄膜的暗电流低，可以显著提升光电探测器灵敏度，实现对弱光的探测[41]。

光电探测器的种类有很多，如光敏电阻型、晶体管型、金属-半导体-金属(MSM)型和量子阱型等[42-44]。与传统的基于 PN 结制成的光电探测器相比，光电晶体管在响应度和量子效率方面具有显著优势。金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)

在光敏性和响应性方面表现出突出的特性[45]。Seo 等人[46]基于先器件后转移的方法制备了单晶硅纳米薄膜柔性光电晶体管。首先在 P 型掺杂的 SOI 上定义 N 型掺杂区作为源漏区，并刻蚀 SOI 氧化层使硅纳米薄膜处于半释放状态。沉积 SiO_2 作为栅介质，使用电子束蒸发在源、漏和栅极沉积金属形成欧姆接触。采用具有粘合层的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基板拾取硅薄膜，实现硅纳米薄膜器件在柔性衬底上的翻转转移。此外，在翻转的硅纳米薄膜上涂覆 SU-8 作为减反射层以提高光吸收效率。

图 4(a)展示了最终制成的柔性 PET 衬底上的硅纳米薄膜光电晶体管的结构示意图，插图展示了 MOSFET 的剖面示意图。得益于器件的倒置结构，硅纳米薄膜不再被栅介质和栅极金属阻挡，且不受沟道尺寸限制，同时翻转后的栅电极起到反射层的作用，器件的光响应能力得到增强。光电晶体管的栅极沟道宽为 50 μm，硅纳米薄膜的厚度为 270 nm(图 4(b))。对 V_{DS} = 50 mV 时的转移特性曲线进行测试，分别测量了暗电流和红色(λ = 632 nm)、绿色(λ = 532 nm)和蓝色(λ = 473 nm)激光照射下的光电流(图 4(c))。晶体管处于低栅偏压时有着高光暗电流比，可达 10^5。但由于硅纳米薄膜吸收层厚度很小，响应度仅为 0.04 A/W。

除了基于无机半导体材料制成的光电探测器外，有机和无机材料之间的异质 PN 结也可实现光电探测。Ma 等人[9]将网格图案的 N 掺杂单晶硅纳米薄膜转移至 PET 衬底上与 P 型并五苯形成有机-无机异质 PN 结。电极区域的硅纳米薄膜重掺杂以与金属形成欧姆接触，并五苯位于硅纳米薄膜的上侧(图 4(e))。图 4(f)展示了转移至 PET 衬底上的六边形网格图案硅纳米薄膜光学显微图像。硅纳米薄膜的右侧部分被并五苯层覆盖，而左侧部分则被 Ti/Au 金属覆盖。插图展示了异质结的横截面结构示意图，电极区域的硅纳米薄膜通过 N 型重掺杂与 Au 电极形成欧姆接触，整体具有垂直 PN 二极管结构。对硅-并五苯异质结二极管电学性能进行测试，得到 I-V 特性曲线(图 4(g))，显示出良好的整流性能。在正偏压条件下，空穴势垒高度仅为 0.28 eV，远小于电子势垒高度。因此，在二极管中，空穴为主要的传输电荷载流子。由于并五苯的空穴迁移率较低，二极管正向电流密度较低，串联电阻较高。进一步对异质结二极管的光敏特性进行表征(图 4(g))，反向偏压为-5 V 时，暗电流密度小于 2×10^{-4} mA/cm^2，且电压影响较小。使用波长分别为 633 nm、594 nm、532 nm 的红、黄、绿色激光照射二极管，得到器件的光电流分别为 2.8 mA/cm^2、1.8 mA/cm^2 和 1.2 mA/cm^2。不同波长的光在硅纳米薄膜中的穿透深度不同，因而导致不同的光电流水平。在波长为 532 nm 的绿光照射下，光暗电流比为 1.8×10^4，光响应度为 0.7 A/W，证明了异质集成方法应用于柔性光电探测器的可行性。柔性光电探测器是硅纳米薄膜光电应用的基础，通过对其进行修饰可以实现各种不同功能。进一步提升光电探测器的性能可以对后续光电应用如图像传感器等的开发提供帮助。

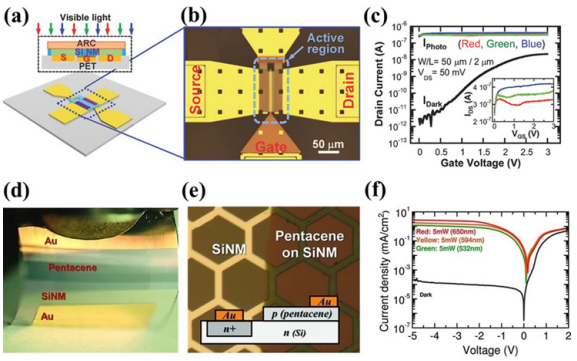

图 4 硅纳米薄膜光电探测器：(a)柔性光电晶体管结构示意图；(b)光电晶体管硅纳米薄膜区域的放大图像；(c)V_{DS} = 0 V 时晶体管的转移特性曲线(I_{DS}-V_{GS})。插图显示了光电流的放大图像[46]；(d)异质结光电二极管弯曲时的图像；(e)硅纳米薄膜(左)/并五苯(右)异质结的显微图像。插图展示了异质结构的横截面示意图；(f)二极管的光暗电流-电压特性[9]

Fig. 4 Si NM photodetector: (a) Schematic illustration of flexible phototransistor; (b) Magnified view of region of Si NM; (c) Transfer characteristics curve at V_{DS} = 0 V, the inset shows the magnified plot of photo currents[46]; (d) Optical image of the heterojunction under bending; (e) Microscopic images of Si NM (left)/pentacene (right) heterojunction, the inset shows the cross section of the heterostructure; (f) Current-voltage characteristics of the diode in dark and under illumination[9]

3 图像传感器

柔性图像传感器以其轻便、柔软、易弯曲等优

点，作为新型成像器件越来越受到人们的关注。柔性图像传感器可贴合曲面，测量生物特征等信息，因此将在可穿戴设备、摄像、医疗保健等领域中得到广泛应用[47]。

节肢动物的眼睛有着视野广、无限景深、低像差以及对运动敏感等显著优点。受此启发，Song 等人[48]基于硅薄膜光电探测器构建了类节肢动物眼睛的图像传感器。传感器由两个主要子系统构成——由支撑柱支撑的弹性 PDMS 制成的微透镜阵列以及由硅纳米薄膜光电二极管和阻流二极管组成的光电探测器阵列。半球形形变后的微透镜阵列与光电探测器精确对齐，以实现最佳聚焦，同时使用蛇形金属线互连来传输信号(图 5(a))。单个光电探测器仅当相关联的微透镜形成的图像的一部分与感光区域重叠时才产生光电流。传统平面半导体无法实现复眼的半球形布局，然而硅纳米薄膜的柔性使得其能与透镜很好地贴合。组装后的传感器与黑色弹性体矩阵集成以消除光学串扰(图 5(b))。类似于节肢动物的成像器官，微透镜和支撑柱分别对应角膜透镜和晶锥，光电二极管对应感杆束，黑色矩阵对应屏蔽色素。图 5(c)显示了使用图像传感器得到的苍蝇图像以及通过模拟得到的图像。可以看出，传感器具有超宽视场成像能力，同时不会产生离轴像差，表明了其在摄像、监视等领域的应用潜力。

Zhang 等人[49]将折纸技术与单晶硅纳米薄膜在柔性基底上的转印相结合，制造了模拟复眼的基于硅光电器件的电子成像系统。图 5(e)展示了印刷在柔性聚酰亚胺衬底上，经折叠形成凸半球的截短二十面体金属化硅纳米薄膜。图 5(f)和(g)分别展示了基于硅纳米薄膜的 P-i-N 二极管光电探测器传感单元的结构示意图和光学显微图像。AZ4620 光刻胶经特殊加工制成聚合物基微透镜，并与半球形探测器阵列贴合。通过折纸技术分别折叠制作了凸半球和凹半球图像传感器(图 5(h)和(i))。由于折叠可以形成高密度半球形探测器阵列，折纸方法消除了像素间的柔性金属互连问题以及对复杂致动器的需要。插图分别显示了凸半球和凹半球电子成像系统测得的激光光斑和字母“W”的高分辨率图像。这类成像系统的制造工艺与现有成熟 CMOS 传感器技术兼容，使得这种独特的方法非常有希望得到商业化。

近年来，随着自动驾驶技术的发展，能够检测短

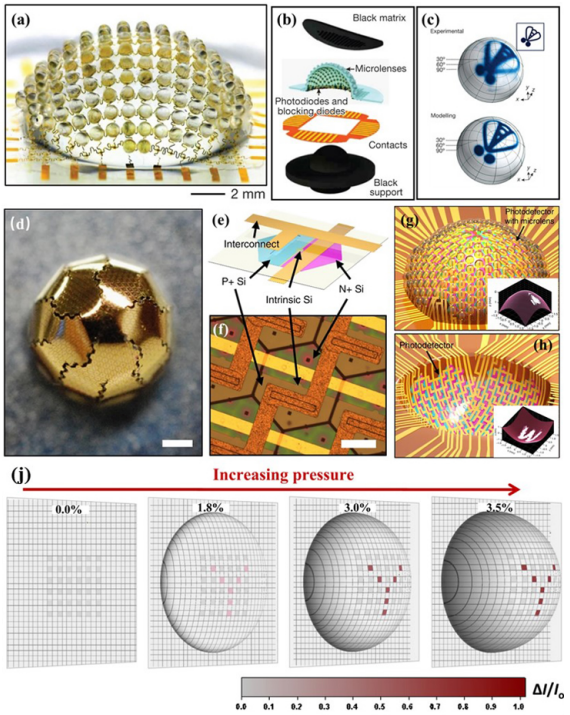

图 5　基于硅纳米薄膜光电探测器的图像传感器: (a) 半球形的微透镜阵列以及光电探测器阵列组成的传感系统; (b) 组成示意图; (c) 使用图像传感器拍摄苍蝇得到的实验和计算模拟图像[48]; (e) 聚酰亚胺薄膜上的金属层覆盖的硅纳米膜多边形块经折叠形成凸半球; 用于图像传感器的六边形硅纳米膜光电二极管的(f)结构示意图和(g)光学显微镜图像; 基于折纸硅光电器件的(h)凸半球和(i)凹半球焦平面阵列(FPA)示意图。插图分别显示了图像传感器测得的结果[49]; (j) 波长为 1310 nm 红外光照射下光电流图像随压力引起的双轴应变的变化情况[50]

Fig. 5 Image sensor based on Si NM photodetector: (a) Sensing system composed of hemisphericalmicrolens array and photodetector array; (b) Schematic diagram of components[48]; (c) Experimental and computational simulation images of flies captured by image sensor; (e) The polygonal blocks of the Si NM covered by the metal layer on the polyimide film are folded to form a convex hemisphere; (f) Structural diagram and (g) optical microscope image of hexagonal Si NM photodiode for image sensor; Schematic diagram of (h) convex and (i) concave hemispherical focal plane array (FPA) based on origami silicon optoelectronic devices; the insets show the results acquired by the image sensor respectively[49]; (j) The change of photocurrent image with biaxial strain induced by pressure under infrared light (λ = 1310 nm) irradiation[50]

波红外光的激光雷达传感器变得越来越重要[51]。由于硅基器件的光学带隙为 1.12 eV(~1110 nm)，其红外光敏性受到限制。应变可以引起硅的晶格变化，从而改变光学带隙，影响光子吸收[52]。Katiyar

等人[50]通过硅纳米薄膜的应变工程减小 Si 的带隙，实现了波长远超 1000 nm 的光响应能力。将硅纳米薄膜转移到聚酰亚胺衬底上，制备了 6×6 金属-半导体-金属型柔性光电探测器矩阵。使用膨胀试验装置，通过气体压力诱导膨胀，向硅纳米薄膜施加双轴拉伸应变。图 5(j)记录了受到波长为 1310 nm 的短波红外光曝光时，字母“Y”图案的成像情况随双轴应变大小的变化。结果表明在无应力条件下未检测到信号，而当压强超过 1200 torr(双轴应变 ~1.8%)时，光电探测器像素开始产生响应，检测到明显的光电流。随着进入凸起测试腔的压力进一步增加，每个光电探测器像素的应变增加，因而光电流也逐渐增加。在 1600 torr 压强(双轴应变 ~3.5%)下，可以清楚地实现字母“Y”的成像。实验证明了光传感中的应变诱导调谐。凸半球和凹半球的三维结构和相应的红外光响应能力使该装置在自动驾驶车辆的激光雷达传感器和仿生成像系统中具有很大的应用潜力。

4 应变和温度传感器

Smith 在 1954 年发现了硅的压阻效应，使得硅基传感技术得到发展，广泛应用于各种领域[53]。随着生物技术的发展，传统硅基应变传感器难以胜任生物监测等领域。在这些应用中，需要柔性大规模集成传感器网络以贴合生物组织表面。Won 等人[54]提出了一种基于硅纳米薄膜的柔性应变传感器。通过扩散在 SOI 上定义硅纳米薄膜的图案以及 p 型和 n 型掺杂区，使用转印技术将其转移至聚酰亚胺柔性衬底上，旋涂聚酰胺酸薄层，分别沉积 SiO_2层和 Cr/Au 金属层作为层间电介质(ILD)和电极。硅纳米薄膜被充分掺杂(~5×10^{18} cm^{-3})以形成与金属电极的良好欧姆接触。应变计采用惠斯通电桥(WB)结构，具有四个相连的硅纳米薄膜电阻以及一个单独的电阻，且均位于聚酰亚胺衬底上(图 6(a))，应变引起的四个电阻压降之间的不平衡导致输出信号的变化。对单个硅纳米薄膜电阻施加单轴拉伸应变并进行电学测试，在测试范围内电阻随拉伸应变线性变化，计算得到应变系数约为 43。将应变计与 PN 结二极管集成，正极连接在惠斯通电桥的输出节点上，制成分布式传感器网络，具有用于大面积应用的多路读数(图 6(b))。图 6(c)显示不同弯曲半径下测得的 6×6 传感器阵列的平均输出电信号。图 6(d)展示了同时受到拉伸和压缩时对应的输出信号图。

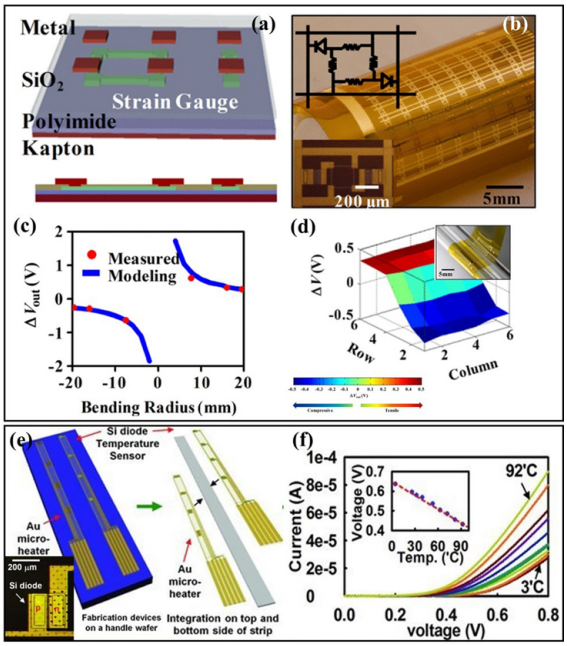

图 6 基于硅纳米薄膜应变和温度传感器：(a)聚酰亚胺衬底上的硅电阻以及惠斯通电桥示意图；(b)应变传感器阵列的光学图像；左上角和左下角的插图分别给出了组成单元的电路图和俯视图；(c)惠斯通电桥电压信号 ΔV_{out} 随弯曲半径的变化。正和负半径分别对应于向外和向内的弯曲；(d)同时受到拉应变和压应变时，传感阵列电压输出信号[54]；(e)器件组装示意图。插图显示了硅纳米二极管温度传感器的显微图像；(f)硅纳米薄膜二极管温度传感器的表征结果[55]

Fig. 6 Si NM strain sensor and temperature sensor: (a) Schematic of a Si resistor and a Wheatstone Bridge (WB) on a PI substrate; (b) Optical image of a strain gauge array; the inset on top and bottom left gives a circuit diagram and a top view of a single unit cell, respectively; (c) Change in output voltage ΔV_{out} from a WB as a function of bending radius; positive and negative radii correspond to bending in the outward and inward directions, respectively; (d) Voltage output responses to the combination of tensile and compressive strains[54]; (e) Schematic illustration of steps for building the device. The inset shows microscope image of a Si NM diode-based temperature sensor; (f) Characterization results of Si NM diode-based temperature sensor[55]

除了应变传感，温度传感也是可穿戴设备的重要功能之一。尽管使用红外摄像已经能实现简便的人体测温，但其准确性远不如接触式温度测量[56]。电阻型和二极管型温度传感器均在较宽的温度范围内具有线性和高精度的特点[57]。二极管型温度传

感器因其整流特性，可以实现多路复用，在温度分布的大范围映射方面具有优势，有利于大面积、多通道温度测量[57]。Kim 等人[58]提出了一种电子伤口缝合线，可以用于监测和加速伤口愈合，包含硅纳米薄膜二极管温度传感器和微型加热器件。首先在 SOI 上定义硅纳米薄膜的图案并将其释放转移至聚酰亚胺薄层，沉积金属完成接触和互连，旋涂环氧树脂进行封装。将两条条带与柔性聚合物基板进行对齐组装，形成完整独立的条带，其中温度传感器和加热器件分别位于条带的两面(图 6(e))。条带狭窄的宽度(~1 mm)以及超薄的厚度(~3 μm)赋予其极佳的柔性，使其能像传统缝合线一样扭曲和打结。插图展示了硅纳米薄膜二极管的光学显微图像。图 6(f)展示了硅纳米薄膜二极管电流电压曲线随温度的变化情况。二极管温度传感器的分辨率约为 0.2 °C，能够测量由炎症引起的微小体温变化(通常为 3~4 °C)[58]。以硅纳米薄膜应变和温度传感器为基础，可以制成如电子皮肤等各种多功能可穿戴设备[58]。

5　化学传感器

化学传感器是一种可以对特定的化学物质作出反应，并将这些信息转换成电信号的传感器。通常，化学传感器被用于检测气体或液体中特定化学成分的含量，如空气中氢气和含氮气体的含量，农药残留等，在医用检测、环境监测、食品安全等领域起到重要作用[59-61]。一般来说，化学传感器的理想材料应具有高的化学反应活性、大的表面体积比或低的制造成本。基于硅纳米薄膜的化学传感器在保持高性能的同时具备柔性特点，拓展了应用范围。

Hwang 等人[62]基于掺杂硅纳米条带(长度、宽度和厚度分别为 500 μm、40 μm 和 300 nm)构建了瞬态可拉伸 pH 监测器，可用于生物传感。图 7(a)展示了器件的结构示意图，硅纳米条带通过 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)功能化，使用镁(Mg)作为电极和互连，SiO_2作为层间电介质和密封剂，生物可降解聚合物聚 1,8-辛二醇-柠檬酸钴(POC)作为柔性衬底。右侧插图展示了器件的传感区域的光学显微图像。图 7(b)分别展示了基于磷(上)和硼(下)掺杂(~10^{20} cm^{-3})的硅纳米条带构建的器件电导随 pH 值的变化曲线。随着 pH 值从 3 增大到 10，磷掺杂和硼掺杂的硅纳米薄膜的电导分别下降和上升。在低 pH 环境中，$-NH_2$基团和硅纳米薄膜功能化表面的-SiOH 基团发生质子化形成$-NH_{3+}$基；在高 pH 环境中，发生去质子化形成$-SiO^-$基。由此产生的表

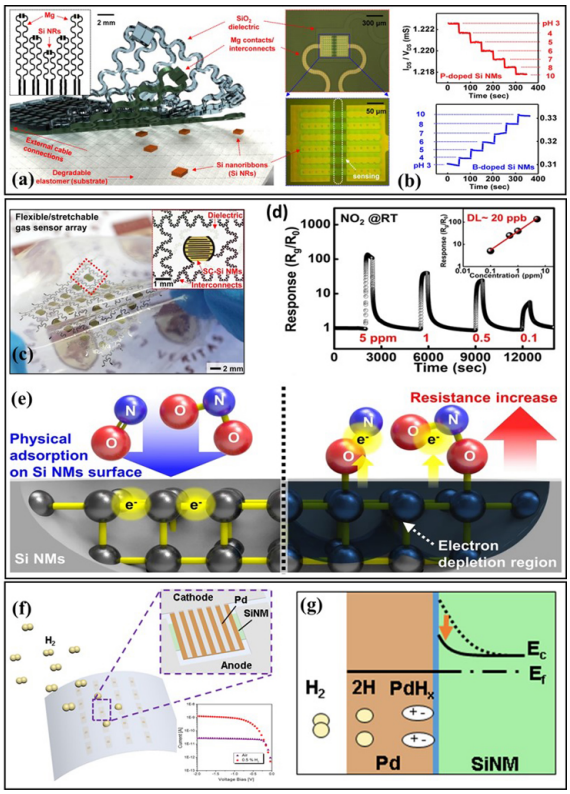

图 7　硅纳米薄膜在化学传感器中的应用：(a) pH 传感器结构示意图；(b) 磷(上)和硼(下)掺杂硅纳米薄膜浸入不同 pH 溶液中器件的电导变化[62]；(c) 柔性气体传感器的光学图像，插图展示传感区域图像；(d) 室温下对不同浓度 NO_2 的动态响应曲线，插图展示计算的灵敏度限值(~20 ppb)；(e) 硅纳米薄膜表面检测 NO/NO_2 的原理[59]；(f) 柔性 Pd/Si NM H_2 传感器结构示意图。插图展示了传感性能；(g) 通过能量弯曲图展示了 H_2 传感机制[30]

Fig. 7 (a) Exploded view schematic illustration of pH sensor; (b) Measurements of the conductance of devices submerged in solutions with various pH for the cases of phosphorus (left) and boron (right) doped Si NMs[62]; (c) Optical image of soft gas sensor, including a magnified device image in the inset; (d) Dynamic response curves of the identical device to various concentrations of NO_2 at room temperature, with an expected sensitivity limit (~20 ppb) in the inset; (e) Description of the fundamental mechanism of NO/NO_2 detection at the surface of Si NMs[59]; (f) Graphical illustrations of flexible Pd/Si NM H_2 sensor; the inset shows the sensing performance; (g) Energy bend diagram demonstrating the H_2 sensing mechanism[30]

面电荷的变化通过耗尽或积累载流子来控制硅中的传输，从而影响硅薄膜的电性能

Ko 等人[59]基于硅纳米薄膜制备了可降解的 NO、NO_2气体传感器，可用于环境监测和医疗植入领域。图 7(c)展示了一个 5×5 的传感器阵列，包含作为有源元件的单晶硅纳米薄膜、用于接触电极和互连的 Mg 导体、用于层间电介质的 SiO_2层以及作为衬底/密封剂的聚己内酯(PCL)。插图显示了单个器件的光学显微图片。图 7(d)展示了基于硅纳米薄膜的氮氧化物气体传感器在室温下对不同浓度的 NO_2的测量响应性能。传感器具有高灵敏度(电阻变化比达到 136)和快速响应(~30 s)的特点。插图表示传感器的检测限约为 20 ppb，足以检测潜在应用中的浓度，例如哮喘和口臭患者呼气中的浓度和大气中的浓度等。图(e)展示了硅纳米薄膜和氮氧化物反应的基本机理。通过吸附和与氧化气体分子发生反应，硅纳米薄膜的表面耗尽层会损失电子导致电性能发生变化，具体反应为：$NO_x(gas) + e^- \rightarrow NO_{x-}(ads)$。

Cho 等人[30]研制了一种基于硅纳米薄膜的高性能、低功耗柔性肖特基二极管氢气传感器。通过释放硅纳米薄膜并转移到塑料衬底上，选择性地沉积钯(Pd)和铝(Al)作为传感材料和电极制成氢气传感器。图 7(f)展示了传感阵列示意图，右上插图为传感单元的结构示意图。图 7(g)展示了气体传感器的传感机理。Pd 和 Si 界面形成肖特基势垒，Pd/Si 界面形成肖特基势垒，当与 H_2气体接触时，H_2分子解离成氢原子，扩散到 Pd 层中，在 Pd/Si 界面形成钯氢化物(PdH_x)。钯氢化物作为偶极子占据间隙态，并降低肖特基势垒增大反向电流。图 7(f)右下插图展示了在与氢气接触前后的二极管反向电流的大小变化。测量结果表明，柔性硅纳米薄膜二极管气体传感器具有广泛的检测范围，对 50~5000 ppm 浓度范围内的 H_2具有高灵敏度探测能力。此外，该传感器在机械弯曲条件下对 H_2也具有高选择性和良好的传感性能[30]。

6 其他柔性功能器件

6.1 柔性光伏器件

自 1953 年贝尔实验室制造出第一块晶体硅太阳能电池以来，各种晶体形式的硅占当前光伏市场总产量的 90%以上[62,63]。与单晶硅太阳能电池相比，非晶或多晶硅太阳能电池成本虽然较低，但存在少数载流子寿命短，吸收光谱窄，光伏性能有限等缺陷[74]。因此，单晶硅薄膜以其优越的材料性能和显著降低的硅消耗而成为低成本、高效率太阳能电池的优秀候选材料。

Yoon 等人[11]提出了一种利用硅晶圆生产单晶硅薄膜太阳能电池并转印至柔性基底的方法，实现柔性与半透明特性。制造工艺采取自上而下和各向异性湿法化学刻蚀的方法制备了微电池阵列，经 PDMS 印章转移后的结构如图 8(a)所示。单个微电池单元的由磷掺杂(长度 1.4 mm，1.2×10^{20} cm^{-3})、硼掺杂(0.1 mm，1.8×10^{20} cm^{-3})和未掺杂(0.05 mm)区组成(图 8(a)插图)。与传统基于硅晶圆太阳能电池不同，微电池的发射极(n+)和基极(p+)都可以从上表面与金属电极接触，同时底面掺杂硼形成背表面场，改善电池性能(图 8(a)插图)。这样的结构使得可以通过金属沉积的方式对微电池单元进行平面布线，不受传统电池垂直结构的限制，简化了互连过程，拓展了电池基板的选择。图 8(b)展示了柔性微太阳能电池阵列的图片，插图展示了其平面和弯曲状态时的光伏性能(大气质量为 AM 1.5 条件下)，填充因子和转换效率分别约为 0.6 和 6%，且弯曲对性能的影响不大。

由于固定的空间朝向，传统平面结构的硅太阳能电池通常无法调整位置以应对时刻移动中的太阳。因此，三维结构硅太阳能电池的光捕获能力优于传统平面电池。在实现高效光吸收的各种方法中，自折叠形成三维几何结构因其简便且成熟的设计与工艺具有显著优势[52]。Guo 等人[65]基于毛细管力驱动自折叠设计了一种三维硅薄膜太阳能电池。首先在 SOI 上制备六瓣花形平面 PN 结器件，通过选择性刻蚀去除埋层氧化层释放平面硅薄膜器件层。将其转移至疏水性聚四氟乙烯表面上，在图案中心滴入水滴，水滴蒸发产生的毛细力将硅薄膜的角上拉，使其以特定的形式包裹水滴(图 8(c))。为了在水滴完全蒸发后保持所需的球形，在图案的中心放置了一个涂有粘性聚乙烯醇(PVA)层的玻璃珠。通过直写辅助金属化工艺制作银电极完成球形单晶硅薄膜太阳能电池的制备(图 8(d))。在 AM 1.5 照明条件下测量球形太阳能电池的光伏性

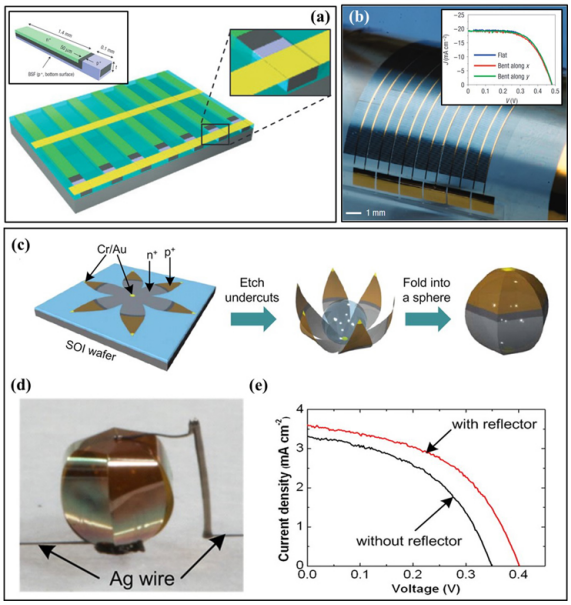

图 8　单晶硅纳米薄膜柔性太阳能电池: (a) 微电池阵列结构示意图。左侧插图为单个微电池单元结构示意图，右侧插图为金属连线区放大图; (b) 柔性太阳能电池光学图像，弯曲半径为 4. 9 mm。插图为 AM 1. 5 条件下，平铺状态以及沿 x 轴和 y 轴弯曲状态时的电流密度(*J*) -电压(*V*) 特性曲线[11]; (c) 三维球形硅纳米薄膜太阳能电池组装示意图; (d) 由折叠球形硅壳、玻璃珠和印刷银电极组成的完整装置的光学图像; (e) 在 AM 1. 5 模拟太阳光照射下，有无白色漫反射镜的球形太阳能电池的电流密度(*J*) -电压(*V*) 特性曲线[63]。

Fig. 8 Si NM flexible solar cells: (a) Structural diagram of flexible solar cell array; the left inset shows the structural diagram of a single micro solar cell; the right inset shows a magnified view of metal connecting; (b) Optical image of flexible solar cell with bending radius of 4. 9 mm. The inset shows current density(*J*) -voltage(*V*) characteristics of solar cell under AM 1. 5 simulated sunlight irradiation in a flat configuration and bent along the cell width (x) and length (y) directions[11]; (c) Schematic representation of steps for fabricating a spherical-shaped Si solar cell; (d) Optical image of a complete device consisting of the folded spherical Si shell, inner glass bead, and printed silver electrodes; (e) Current density(*J*) -voltage(*V*) characteristics of a spherical solar cell under AM 1. 5 simulated sunlight irradiation, with and without a white diffuse reflector[63]

能，得到填充因子约为 0. 47(图 8(e)) 。通过添加薄金属层铝作为漫反射白色反射层，球形器件的短路电流密度、开路电压、填充因子以及转换效率等性能都得到了显著改善。

6. 2　瞬态电子器件

瞬态电子器件是指完成预设功能后，对外界特定刺激进行响应，在一定时间内发生降解失效的一类器件，对于数据安全、电子设备和生物医学植入等领域具有重要意义[7]。

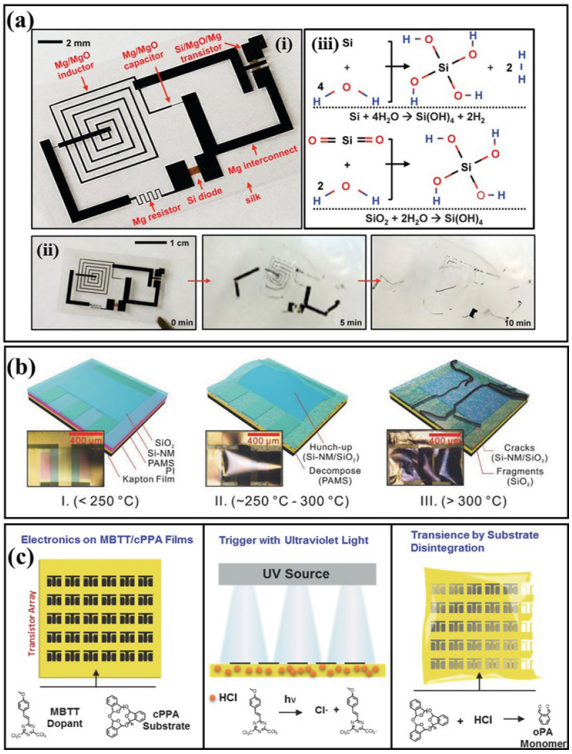

图 9　瞬态器件触发机制示意图: (a) 水触发瞬态过程(i) 薄丝衬底上瞬态器件; (ii) 在去离子水中溶解过程; (iii) Si 和 SiO_2 与水的化学反应[66]; (b) 热触发瞬态过程[67]; (c) MBTT/cPPA 薄膜上光触发瞬态过程[68]

Fig. 9 Schematic diagram of transient device triggering process: (a) Water triggered transient process (i) Image of a transient device on a thin silk substrate; (ii) Images showing the time sequence of dissolution in DI water; (iii) Chemical reactions for Si and SiO_2 with water[66]; (b) Thermally triggered transient process[67]; (c) Optically triggered transient process on MBTT/cPPA films[68]

水触发降解是目前瞬态器件中最常见的触发方式。Hwang 等人[66]将单晶硅纳米薄膜转移至水溶性丝绸衬底上，使用物理气相法沉积 Mg、MgO 和 SiO_2 分别作为导体和电介质，制作了水触发瞬态装置(图 9(a) (i)) 。整个装置包含了几乎所有电子器件，如电感、电容、电阻、二极管、晶体管、金属互连以及封装等。当装置浸泡于去离子水中时，所有器件开始分解和溶解(图 9(a) (ii)) 。Si 的水解是近中

性条件下单晶硅纳米薄膜在水溶液中溶解的主要化学反应。纳米薄膜的几何结构使得其提高溶解性得到提高。Si 和 SiO_2 发生水解反应，均水解产生可溶性产物硅酸 $Si(OH)_4$（图 9(a)(iii)）。晶体结构和形貌、水溶液的组成、温度和掺杂浓度等因素都会显著影响硅纳米薄膜的溶解行为[13]。该实验证明了将单晶硅纳米薄膜集成至可生物降解柔性基底上的可能性，同时可通过调整衬底和封装层的材料与厚度，实现调整水触发瞬态器件失效时间，将瞬态电子学的应用范围从短期诊断扩展到长期监测[69]。

温度也是触发瞬态的机制之一。热触发瞬态可以通过将热敏材料固定于器件层上方或下方的结构实现。Li 等人[67]使用先制备器件后转移的方法在 SOI 上制备了光电晶体管，并将其转移至聚酰亚胺柔性衬底，通过在单晶硅纳米薄膜的下方添加热敏聚合物聚 α-甲基苯乙烯（PAMS）层实现热降解。随着温度升高至 300 °C 以上，瞬态器件实现热损毁过程（图 9(b)）。插图内展示了晶体管硅纳米薄膜有源区变化过程的光学显微图像。温度大于 250 °C 时，热引发聚合物链断裂，PAMS 开始产生挥发性气体，导致硅纳米薄膜变形。当加热至分解温度（~300 °C）以上时，PAMS 分解产生大量气体产物，导致器件内部压力升高，硅薄膜碎裂，从而使器件失效。热触发瞬态器件在一定温度下能稳定工作，温度较高时实现即时失效，在电路安全、设备保护等领域有巨大的应用潜力。

光触发瞬态适用于特定光源刺激远程控制器件失效的应用中，如在极端条件下工作的传感设备和监视器等。Hernandez 等人[68]在环聚邻苯二甲醛（cPPA）中加入光致产酸剂 2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪（MBTT）形成 MBTT/cPPA 聚合物基底。将单晶硅纳米薄膜转移至 MBTT/cPPA 基底上，并沉积栅介质层和金属电极制成场效应晶体管阵列。图 9(c)展示了紫外光触发瞬态的原理和失效过程的示意图。当 MBTT/cPPA 基底受到紫外光照射时，MBTT 发生反应生成高活性氯，与环境中的氢结合产生氯化氢（HCl）。cPPA 基板与 HCl 反应发生快速降解，同时 Mg 电极被 HCl 腐蚀，导致器件失效。在波长为 379 nm 紫外光照射 230 min 后，晶体管阵列因聚合物基底发生不可逆形变而受到损坏，导致完全失效。瞬态触发时间可以通过控制基板聚合物中光致产酸剂的含量与紫外光强度进行改变[68]。如提高改变基板中 MBTT 的含量或选择更强的紫外曝光可以使加快器件的损毁时间。除了上述的触发条件以外，也可以通过外加电压的形式引发瞬态，使器件在短时间内失效[70]。根据不同的应用场景，可以选择合适的触发条件，也可采用级联的触发过程，使用多个刺激按时间顺序引发，赋予器件更多的功能[71]。

6.3 细胞培养支架

在神经元培养研究中，神经突起在平面上的生长迁移难以真实反应在体内三维微环境中的生长情况[10]。为了模拟真实生物环境，可以选取卷曲的微管或弯曲薄膜结构作为细胞的培养基质。硅纳米薄膜具有较好的信号传输和传感功能，同时其柔性以及生物相容性使其成为神经科学研究的理想基质选择[13]。

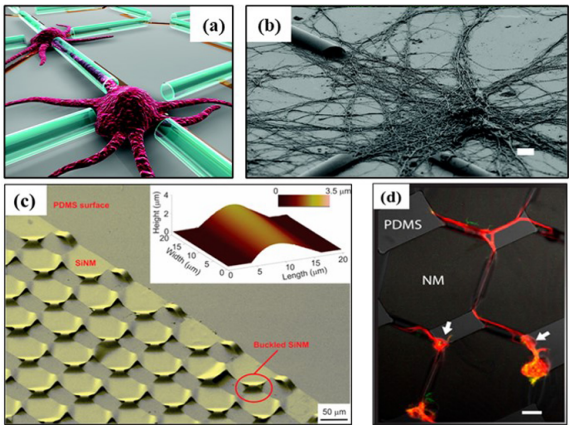

图 10 硅纳米薄膜在神经元培养中的应用：(a)用于控制神经突起生长的硅纳米管示意图；(b)多个管子交叉处神经元的扫描电镜图像[10]；(c)在棋盘图案的互连处，硅纳米薄膜形成弯曲通道。插图显示了由硅纳米薄膜形成的单扣分层通道原子力显微镜图像；(d)共聚焦荧光显微镜图像显示扣状分层通道可以引导神经元生长[72]

Fig. 10 Application of Si NM in neuron culture: (a) Schematics of silicon nanotubes for Controlled Neurite Outgrowth; (b) SEM image of neurons at an intersection of several tubes[10]; (c) SEM image showing Si NMs formed into buckled channels at the interconnects of the near-checkerboard pattern; The inset shows a 3D AFM image of a single buckle-delaminated channel formed by Si NM; (d) Confocal fluorescence microscope images showing guidance of neuronal outgrowths by buckle-delaminated channels[72]

Yu 等人[10]证明了卷曲微管结构的 Si/SiGe 双层纳米膜可以作为初级皮层神经元的培养基质（图

10(a)) 。通过应变工程和半导体制造技术可以实现制造特定尺寸和壁厚的细胞培养微管，引导神经突起在生长过程中穿过管状结构。在绝缘体上硅锗薄膜(SGOI) 上外延生长硅薄膜，由于 Si 和 Ge 的晶格常数不同，存在应变梯度。去除埋层氧化层后，晶格失配诱导自卷曲，形成三维管状结构。神经突起在三维纳米管内部和沿三维纳米管方向上表现出生长偏好(图 10(b)) 。经过特定设计的微管阵列可以很容易地引导神经突起形成预定义的神经网络。

Cavallo 等人[72] 制备了具有三维微尺度弯曲结构的硅纳米薄膜神经元培养平台。将硅纳米薄膜转移至 PDMS 薄衬底上并图案化，置于有机溶剂中使 PDMS 溶胀。溶剂蒸发后 PDMS 重新收缩并产生机械应变，导致硅纳米薄膜局部周期性翘曲，形成扣状分层(图 10(c)) 。培养平台包含微通道阵列，可以起到引导神经突起生长，模拟髓鞘结构的功能(图 10(d)) 。利用硅纳米薄膜的光学和电学特性，可以完成用于神经元细胞的主动传感和监测。基于硅纳米薄膜的三维结构细胞培养平台可以设计足够小以隔离并检测单个神经元的信号，同时实现有序的神经元生长，是可控神经元培养和生理监测的新兴生物平台。

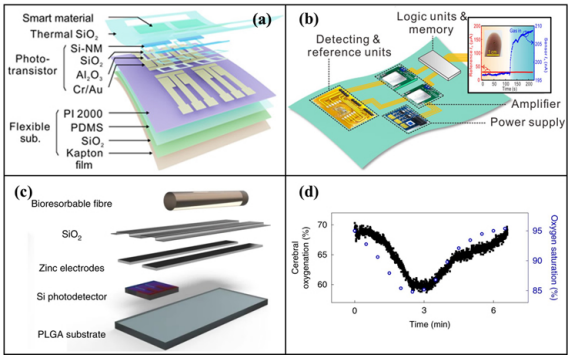

图 11　面向器件集成化和生物集成化的柔性硅薄膜功能器件: (a) 柔性硅薄膜多功能集成传感器件示意图; (b) 传感系统示意图[73]; (c) 用于监测生理状态和神经活动的生物可吸收光子器件结构示意图; (d) 光子器件测量计算得到的小鼠脑氧合(黑色) 与植入小鼠后爪处商用传感器测得血氧合(红色) [74]

Fig. 11 Device-integrated and bio-integrated Si NM-based flexible functional device: (a) Schematic illustration of the multifunctional sensor based on Si NM; (b) Schematic illustration of integrated system[73]; (c) Schematic illustration of the bioresorbable photonic devices for the characterization of physiological status and neural activity; (d) Cerebral oxygenation calculated based on the measurements of photonic device (black) and blood oxygenation measured by a commercial sensor placed at the hind paw of the mice (blue) [74]

7　总结与展望

单晶硅纳米薄膜因其独特的理化性能以及与 CMOS 工艺的兼容性在柔性电子领域具有显著优势。基于硅纳米薄膜的柔性功能器件已得到广泛应用，如光电探测器、图像传感器、应变和温度传感器、化学传感器、瞬态器件等。具有多种功能的各类可穿戴设备以及生物可植入式器件也已得到演示[14-19]。

未来，单晶硅纳米薄膜柔性功能器件将向着微型多功能集成的方向发展。Li 等人[73] 提出了一种柔性硅薄膜多功能集成传感器，将信号检测和分析功能集成于同一个芯片。信号检测部分由倒置的单晶硅纳米薄膜光电晶体管和智能薄膜材料组成(图 11(a)) 。受环境刺激时，顶层智能材料的光学性质因发生折射率、晶体结构等方面的变化而改变，位于下方的晶体管由于硅纳米薄膜区域没有栅介质和金属层的阻挡，可以灵敏地感知光信号的变化，从而实现高灵敏度传感。此外，通过将多种智能薄膜材料集成于器件功能区，可以实现对多种不同信号的同时检测。图 11(b) 展示了多功能集成传感系统的结构示意图。传感系统集成了传感模块以及信号放大和采集等处理模块，具备同时检测气体浓度、湿度和温度等环境参数的能力。通过将所有功能集成与同一芯片上，实现了体积小、高灵敏的传感系统。

硅纳米薄膜柔性功能器件的另一个发展方向为与生物系统的紧密集成。目前，硅纳米薄膜生物器件已在如皮层电描记术(ECoG) [16]、颅压监测[75]、伤口处理[55] 等领域得到应用，能够记录和分析各种电生理参数，为有效预防和治疗疾病提供帮助。例如，Bai 等人[74] 提出了一种基于硅纳米薄膜光电探测器的用于监测生理状态和神经活动的生物可吸收光子器件。装置主要包括聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA) 基光纤、SiO_x 和 SiN_x 组成的多层滤波器以及硅纳米薄膜光电探测器(图 11(c)) 。基于该光子器件可以实现对脑部活动、温度以及脑氧合的实时记录，与商用传感器表现出较好的一致性，能够预防与监测各类脑部疾病(图 11(d)) 。同时，整个装置

能在生物体内无害降解，无需再次手术取出。未来，硅纳米薄膜的生物应用范围将得到拓展，实现多功能集成式医疗系统。硅薄膜电子系统将能贴合于生物组织的复杂表面，完成健康监测、诊断反馈、药物输送、无线传输和充电等功能，克服传统可穿戴医疗设备的限制。在完成特定功能后，电子器件能按设定的时间内于生物流体中溶解，避免了二次手术取出设备的需要。随着技术的发展以及研究的深入，基于单晶硅纳米薄膜的柔性功能器件将在智能传感、医疗健康、人机接口等领域起到重要作用。

参考文献:

[1] Yu K J, Yan Z, Han M D, et al. Inorganic semiconducting materials for flexible and stretchable electronics [J]. npj Flexible Electronics, 2017, 1(1): 4.

[2] Lim H R, Kim H S, Qazi R, et al. Advanced soft materials, sensor integrations, and applications of wearable flexible hybrid electronics in healthcare, energy, and environment [J]. Advanced Materials, 2020, 32(15): 1901924.

[3] Han W B, Ko G J, Jang T M, et al. Materials, devices, and applications for wearable and implantable electronics [J]. ACS Applied Electronic Materials, 2021, 3(2): 485-503.

[4] Rogers J A, Ahn J H. Silicon nanomembranes: fundamental science and applications [M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2016.

[5] Fu F F, Wang J L, Zeng H B, et al. Functional conductive hydrogels for bioelectronics [J]. ACS Materials Letters, 2020, 2(10): 1287-1301.

[6] Sarkar A, Lee Y, Ahn J H. Si nanomebranes: Material properties and applications [J]. Nano Research, 2021, 14: 3010-3032.

[7] Rogers J A, Lagally M G, Nuzzo R G. Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes [J]. Nature, 2011, 477(7362): 45-53.

[8] Rogers J A. Materials for semiconductor devices that can bend, fold, twist, and stretch [J]. MRS Bulletin, 2014, 39(6): 549-556.

[9] Seo J H, Oh T Y, Park J, et al. A Multifunction heterojunction formed between pentacene and a single-crystal silicon nanomembrane [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(27): 3398-3403.

[10] Yu M R, Huang Y, Ballweg J, et al. Semiconductor nanomembrane tubes: three-dimensional confinement for controlled neurite outgrowth [J]. ACS Nano, 2011, 5(4): 2447-2457.

[11] Yoon J, Baca A J, Park S I, et al. Ultrathin silicon solar microcells for semitransparent, mechanically flexible and microconcentrator module designs [J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 907-915.

[12] Menard E, Lee K J, Khang D Y, et al. A printable form of silicon for high performance thin film transistors on plastic substrates [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(26): 5398-5400.

[13] Hwang S W, Park G, Edwards C, et al. Dissolution chemistry and biocompatibility of single-crystalline silicon nanomembranes and associated materials for transient electronics, [J]. ACS Nano, 2014, 8(6): 5843-5851.

[14] Park M, Kim M S, Park Y K, et al. Si membrane based tactile sensor with active matrix circuitry for artificial skin applications [J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(4): 043502.

[15] Song E M, Chiang C H, Li R, et al. Flexible electronic/optoelectronic microsystems with scalable designs for chronic biointegration [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(31): 15398-15406.

[16] Chiang C H, Won S M, Orsborn A L, et al. Development of a neural interface for high-definition, long-term recording in rodents and nonhuman primates [J]. Science Translational Medicine, 2020, 12(538): eaay4682.

[17] Webb R C, Bonifas A P, Behnaz A, et al. Ultrathin conformal devices for precise and continuous thermal characterization of human skin [J]. Nature Materials, 2013, 12(11): 1078-1078.

[18] Son D, Lee J, Qiao S, et al. Multifunctional wearable devices for diagnosis and therapy of movement disorders [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 397-404.

[19] Kim T I, Mccall J G, Jung Y H, et al. Injectable, cellular-scale optoelectronics with applications for wireless optogenetics [J]. Science, 2013, 340(6129): 211-216.

[20] Sanders G D, Stanton C J, Chang Y C. Theory of transport in silicon quantum wires [J]. Physical Review B, 1993, 48(15): 11067-11076.

[21] Chen F, Ramayya E B, Euaruksakul C, et al. Quantum confinement, surface roughness, and the conduction band structure of ultrathin silicon membranes [J]. ACS Nano, 2010, 4(4): 2466-2474.

[22] Connelly D, Clifton P. Analysis of Schottky barriers to ultrathin strained Si [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(7), 074506.

[23] Zhang P P, Tevaarwerk E, Park B N, et al. Electronic transport in nanometre-scale silicon-on-insulator membranes [J]. Nature, 2006, 439(7077): 703-706.

[24] Feng P, Monch I, Harazim S, et al. Giant persistent photoconductivity in rough silicon nanomembranes [J]. Nano Letters, 2009, 9(10): 3453-3459.

[25] Lagally M G. Silicon nanomembranes [J]. MRS Bulletin, 2007, 32(1): 57-63.

[26] Song E M, Si W P, Cao R G, et al. Schottky contact on ultra-thin silicon nanomembranes under light illumination [J]. Nanotechnology, 2014, 25(48): 485201.

[27] Hochbaum A I, Chen R K, Delgado R D, et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires [J]. Nature, 2008, 451(7175): 163-167.

[28] Dutta S, Patra A K, De S, et al. Self-assembled TiO_2 nanospheres by using a biopolymer as a template and its optoelectronic application [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(3): 1560-1564.

[29] Katiyar A K, Davidson A A, Jang H, et al. Ultrasoft silicon nanomembranes: thickness-dependent effective elastic modulus [J]. Nanoscale, 2019, 11(32): 15184-15194.

[30] Cho M, Yun J, Kwon D, et al. High-sensitivity and low-power flexible schottky hydrogen sensor based on silicon nanomembrane [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(15): 12870-12877.

[31] Hussain A M, Hussain M M. CMOS-technology-enabled flexible and stretchable electronics for internet of everything applications [J]. Advanced Materials, 2016, 28(22): 4219-4249.

[32] Shahrjerdi D, Bedell S W. Extremely flexible nanoscale ultrathin body silicon integrated circuits on plastic [J]. Nano Letters, 2013, 13(1): 315-320.

[33] Sevilla G a T, Ghoneim M T, Fahad H, et al. Flexible nanoscale high-performance FinFETs [J]. ACS Nano, 2014, 8(10): 9850-9856.

[34] Roberts M M, Klein L J, Savage D E, et al. Elastically relaxed free-standing strained-silicon nanomembranes [J]. Nature Materials, 2006, 5(5): 388-393.

[35] Rojas J P, Sevilla G A T, Hussain M M. Can we build a truly high performance computer which is flexible and transparent? [J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2609.

[36] Kao H L, Yeh C S, Chen M T, et al. Characterization and reliability of nMOSFETs on flexible substrates under mechanical strain [J]. Microelectronics Reliability, 2012, 52(6): 999-1004.

[37] Seok J, Sukam C P, Kim A T, et al. Material removal model for chemical-mechanical polishing considering wafer flexibility and edge effects [J]. Wear, 2004, 257(5-6): 496-508.

[38] Li J H, Niu L Y, Zheng Z J, et al. Photosensitive graphene transistors [J]. Advanced Materials, 2014, 26(31): 5239-5273.

[39] Koester S J, Schaub J D, Dehlinger G, et al. Germanium-on-SOI infrared detectors for integrated photonic applications [J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2006, 12(6): 1489-1502.

[40] Jang H, Lee W, Won S M, et al. Quantum confinement effects in transferrable silicon nanomembranes and their applications on unusual substrates [J]. Nano Letters, 2013, 13(11): 5600-5607.

[41] Ishikawa T, Nikaido H, Usami K, et al. Fabrication of nanosilicon ink and two-dimensional array of nanocrystalline silicon quantum dots [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2010, 49(12): 125002.

[42] Pan R B, Guo Q L, Cao J, et al. Silicon nanomembrane-based near infrared phototransistor with positive and negative photodetections [J]. Nanoscale, 2019, 11(36): 16844-16851.

[43] Xu C H, Pan R B, Guo Q L, et al. Ultrathin silicon nanomembrane in a tubular geometry for enhanced photodetection [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(21): 1900823.

[44] Durmaz H, Sookchoo P, Cuo X R, et al. SiGe nanomembrane quantum-well infrared photodetectors [J]. ACS Photonics, 2016, 3(10): 1978-1985.

[45] Hamilton M C, Martin S, Kanicki J. Thin-film organic polymer phototransistors [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2004, 51(6): 877-885.

[46] Seo J H, Zhang K, Kim M, et al. Flexible phototransistors based on single-crystalline silicon nanomembranes [J]. Advanced Optical Materials, 2016, 4(1): 120-125.

[47] Yokota T, Fukuda K, Someya T. Recent progress of flexible image sensors for biomedical applications [J]. Advanced Materials, 2021, 33(19): 2004416.

[48] Song Y M, Xie Y Z, Malyarchuk V, et al. Digital cameras with designs inspired by the arthropod eye [J]. Nature, 2013, 497(7447): 95-99.

[49] Zhang K, Jung Y H, Mikael S, et al. Origami silicon optoelectronics for hemispherical electronic eye systems [J]. Nature Communications, 2017, 8: 1782.

[50] Katiyar A K, Thai K Y, Yun W S, et al. Breaking the absorption limit of Si toward SWIR wavelength range via strain

engineering [J]. Science Advances, 2020, 6(31): eabb0576.

[51] Kim I, Martins R J, Jang J, et al. Nanophotonics for light detection and ranging technology [J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16(5): 508-524.

[52] Guo Q L, Di Z F, Lagally M G, et al. Strain engineering and mechanical assembly of silicon/germanium nanomembranes [J]. Materials Science & Engineering R-Reports, 2018, 128: 1-31.

[53] Smith C S. Piezoresistance effect in germanium and silicon [J]. Physical Review, 1954, 94(1): 42-49.

[54] Won S M, Kim H S, Lu N S, et al. Piezoresistive strain sensors and multiplexed arrays using assemblies of single-crystalline silicon nanoribbons on plastic substrates [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2011, 58(11): 4074-4078.

[55] Kim D H, Wang S D, Keum H, et al. Thin, flexible sensors and actuators as ´instrumented´ surgical sutures for targeted wound monitoring and therapy [J]. Small, 2012, 8(21): 3263-3268.

[56] Su Y, Ma C S, Chen J, et al. Printable, highly sensitive flexible temperature sensors for human body temperature monitoring: a review [J]. Nanoscale Research Letters, 2020, 15(1): 200.

[57] Han I Y, Kim S J. Diode temperature sensor array for measuring micro-scale surface temperatures with high resolution [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2008, 141(1): 52-58.

[58] Kim J, Lee M, Shim H J, et al. Stretchable silicon nanoribbon electronics for skin prosthesis [J]. Nature Communications, 2014, 5: 5747.

[59] Ko G J, Han S D, Kim J K, et al. Biodegradable, flexible silicon nanomembrane-based NO_x gas sensor system with record-high performance for transient environmental monitors and medical implants [J]. NPG Asia Materials, 2020, 12(1): 71.

[60] Ivanisevic I, Milardovic S, Kassal P. Recent advances in (bio) chemical sensors for food safety and quality based on silver nanomaterials [J]. Food Technology and Biotechnology, 2021, 59(2): 216-237.

[61] Yao X S, Zhang Y L, Jin W L, et al. Carbon nanotube field-effect transistor-based chemical and biological sensors [J]. Sensors, 2021, 21(3): 995.

[62] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L.A. New silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [J]. Journal of Applied Physics, 1954, 25(5): 676-677.

[63] Goetzberger A, Hebling C. Photovoltaic materials, past, present, future [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, 62(1-2): 1-19.

[64] Schropp R E I, Carius R, Beaucarne G. Amorphous silicon, microcrystalline silicon, and thin-film polycrystalline silicon solar cells [J]. MRS Bulletin, 2007, 32(3): 219-224.

[65] Guo X Y, Li H, Ahn B Y, et al. Two- and three-dimensional folding of thin film single-crystalline silicon for photovoltaic power applications [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 106(48): 20149-20154.

[66] Hwang S W, Lee C H, Cheng H Y, et al. Biodegradable elastomers and silicon nanomembranes/nanoribbons for stretchable, transient electronics, and biosensors [J]. Nano Letters, 2015, 15(5): 2801-2808.

[67] Li G, Song E, Huang G, et al. High-temperature-triggered thermally degradable electronics based on flexible silicon nanomembranes [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(45): 1801448.

[68] Hernandez H L, Kang S K, Lee O P, et al. Triggered transience of metastable poly(phthalaldehyde) for transient electronics [J]. Advanced Materials, 2014, 26(45): 7637-7642.

[69] 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 [J]. Advanced Electronic Materials, 2017, 3(8): 1700077.

[70] Pandey S S, Banerjee N, Xie Y, et al. Self-destructing secured microchips by on-chip triggered energetic and corrosive attacks for transient electronics [J]. Advanced Materials Technologies, 2018, 3(7): 1800044.

[71] Lee G, Choi Y S, Yoon H-J, et al. Advances in physicochemically stimuli-responsive materials for on-demand transient electronic systems [J]. Matter, 2020, 3(4): 1031-1052.

[72] Cavallo F, Huang Y, Dent E W, et al. Neurite guidance and three-dimensional confinement via compliant semiconductor scaffolds [J]. ACS Nano, 2014, 8(12): 12219-12227.

[73] Li G J, Ma Z, You C Y, et al. Silicon nanomembrane phototransistor flipped with multifunctional sensors toward smart digital dust [J]. Science Advances, 2020, 6(18): eaaz6511.

[74] Bai W, Shin J, Fu R. et al. Bioresorbable photonic de-

vices for the spectroscopic characterization of physiological status and neural activity [J]. Nature Biomedical Engineering, 2019, 3: 644 - 654.

[75] Kang S K, Murphy R, Hwang S W, et al. Bioresorbable silicon electronic sensors for the brain [J]. Nature, 2016, 530: 71 - 76.