

·封面文章·

激光剥离技术在柔性电子制造领域的应用研究进展

季凌飞^{1,2*}, 马瑞^{1,2}, 张熙民^{1,2}, 孙正阳^{1,2}, 李鑫^{1,2}

¹北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124;

²跨尺度激光成型制造技术教育部重点实验室, 北京 100124

摘要 激光剥离技术通过脉冲激光辐照致材料烧蚀实现器件向终端基底的转移,具有一定的材料适用性和工艺兼容性,已成为近年来柔性电子器件制造的新兴关键技术。从激光剥离技术的基本机制和工艺特点出发,对激光剥离技术在不同柔性电子器件制造中的研究现状进行调研和介绍,重点阐述激光剥离技术应用中的新工艺与新理论。对激光剥离技术今后的发展方向,特别是超快激光在技术中的应用可能性进行了总结和展望。

关键词 激光技术; 激光材料加工; 激光剥离; 柔性电子; 超快激光

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.0100001

Application of Laser Lift-off Technique in Flexible Electronics Manufacturing

Ji Lingfei^{1,2*}, Ma Rui^{1,2}, Zhang Ximin^{1,2}, Sun Zhengyang^{1,2}, Li Xin^{1,2}

¹Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

²Key Laboratory of Trans-Scale Laser Manufacturing Technology, Ministry of Education, Beijing 100124, China

Abstract Laser lift-off (LLO) is a technique used to transfer devices to terminal substrates through the ablation of materials by pulsed laser irradiation. Recently, LLO has become the major technique for the fabrication of flexible electronic devices because of its wide material applicability and process compatibility. Further, the representative research achievements of LLO in case of the fabrication of flexible electronics are investigated and presented in this study with respect to the basic mechanisms and technological features, and novel theories and application techniques are given particular emphasis. Accordingly, the application prospects of the LLO technique, especially the possibility of ultrafast laser applications, are summarized and forecasted.

Key words laser technique; laser material processing; laser lift-off; flexible electronics; ultrafast laser

OCIS codes 140.3390; 140.6810; 160.6000

1 引 言

为解决 GaN 基发光二极管(LED)制造技术中蓝宝石基底导热、导电性能较差的问题, Kelly 等^[1]以紫外波长脉冲激光入射蓝宝石基底和 GaN 功能层交界面, GaN 受热分解为金属镓与 N₂, N₂ 的释放与激光作用产生的热应力导致器件功能层由蓝宝石基底剥离转移至终端基底, 由此诞生了激光剥离(LLO)技术。无论是早期的 LED, 还是近年来获得广泛应用的有机发光二极管(OLED), 终端基底材料难以承受沉积、蒸镀等工艺的高温而极易发生损伤变形一直是柔性器件制造技术中的共性问题^[2-3],

需要在制造前期以玻璃、蓝宝石、硅片等刚性材料作为搭载基底, 然后再通过后期的剥离工艺完成器件向柔性基底的转移。相比于化学剥离^[4-6]、机械剥离^[7-8]和离子束等其他高能束剥离^[9], 激光剥离技术具有能量输入效率高、器件损伤小、设备开放性好、应用方式灵活等优势, 更易满足低损高效及大规模工业化生产加工的需求, 目前已成为柔性电子器件制造领域不断受到人们关注的研究热点。

德国 Plastic Logic 公司自 2007 年开始一直专注于柔性显示屏的制造研究^[10], 并采用激光剥离技术作为其核心器件——柔性薄膜晶体管(TFT)制造的关键技术。2018 年, LG 公司展出了全球最大

收稿日期: 2019-07-22; 修回日期: 2019-08-25; 录用日期: 2019-09-03

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1107500)、国家自然科学基金(51975017, 51575013)

* E-mail: ncltji@bjut.edu.cn

的、弯曲半径可达 80 mm、透明度可达 40% 的柔性透明显示屏^[11]，在其制造工艺中，刚性玻璃基底向柔性聚酰亚胺(PI)基底的转移也同样采用了添加牺牲层的激光剥离技术。中国首条全柔性 AMOLED 生产线，同时也是全球第二条第六代柔性 AMOLED 量产化生产线已于 2017 年 10 月宣布正式投产。国家政策导向和国内外知名大品牌的商业战略行为已充分证明激光剥离技术在各种柔性电子器件(柔性显示器、柔性能量装置、柔性传感器等)制造领域的巨大应用前景^[12]。但机遇与挑战并存，虽然激光器和激光-材料相互作用机理的研究正在持续开展，特别是近十年来超快激光技术飞速提升，但柔性电子器件的功能层厚度也已由常规的几十微米量级减至前所未有的微米乃至亚微米量级^[13-14]，柔性电子器件的迅猛发展和如火如荼的国内外产业竞争，对激光剥离技术提出了更高、更紧迫的研发要求。鉴于此，本文对激光剥离技术的作用机制、工艺特点，以及近年来其在柔性电子制造领域的最新应用研究进展进行了系统调研与阐述，并结合柔性电子器件新兴领域的发展趋势对该技术的未来发展方向进行了简要分析与总结。

2 应用研究进展

随着柔性电子器件的蓬勃发展，激光剥离技术已经渗透到多种类型器件的制造工艺中。生产中常用的激光源为脉宽在纳秒量级的紫外准分子激光或固体激光，这是由于器件所用玻璃、蓝宝石等透明刚

性基底对紫外光的吸收率极低，光束可以以极高的透过率($>85\%$)透过这些基底而被剥离层有效吸收。激光的能量密度多在 10^2 mJ/cm² 量级之内，可以保证厚度在几十微米量级膜层的激光剥离效果，同时可以降低激光热效应造成的剥离损伤。

2.1 柔性显示器制造

虽然柔性显示器制造技术已经历十几年的发展，但目前正式进入商业应用阶段的仍为手机类中小尺寸柔性显示屏，这是因为大尺寸柔性显示器的制造需要实现大面积基底的可靠剥离，对激光剥离技术提出了更快的剥离速度、更稳定的剥离效果等挑战。将激光束整形为线形/矩形光束，或直接采用未聚焦光束增加激光作用区域以提高剥离效率，是较常采用的解决方案。2014 年，美国 Coherent 公司的 Delmdahl 等^[15]在 AMOLED 柔性 TFT 激光剥离转移研究中，将脉宽为 25 ns 的 308 nm 准分子激光束整形为 250~750 mm 光斑长度可调的线形光束，以适应不同尺寸器件的剥离需求。如图 1 所示，线形光束从玻璃基底底部照射在旋涂于基底上的 100 μm 厚 PI 薄膜，仅需一次光束扫描即可实现载有 TFT 驱动电路的 PI 薄膜与玻璃基底的剥离，并可满足 5 m² 大尺寸显示器的生产需求。应用于微电子领域的 PI 材料对 308 nm 激光的吸收深度约为 100 nm，器件典型的 PI 膜层厚度为 10~100 μm，因此 PI 膜层的受辐照区对激光的吸收既可造成膜层与刚性基底的脱离，也会因吸收深度有限而避免所载功能层受到辐照损伤。

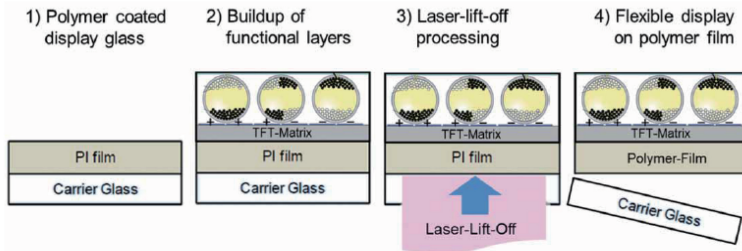


图 1 基于准分子激光剥离技术的柔性显示器制作方案^[15]

Fig. 1 Fabrication scheme of flexible displays by means of excimer LLO^[15]

此外，还需考虑有机物膜层受激光辐照的物态转变对激光剥离效果的影响。Bian 等^[16]使用 20 mm×0.62 mm 线形准分子激光束对 2 μm 超薄 PI 薄膜进行激光剥离研究，不同激光能量密度下获得的 PI-玻璃界面的显微形貌如图 2 所示。激光烧蚀 PI 材料的能量密度阈值为 40 mJ/cm²^[17]，从图中可以看出：当激光能量密度远高于此烧蚀阈值时，如达到 80 mJ/cm² 时，PI-玻璃界面仍无明显的

分离间隙，仅有一些极小的孔隙出现，如图 2(b) 所示；进一步提高激光能量密度至 93 mJ/cm²，也无法实现 PI 膜层的有效剥离，如图 2(d) 所示，这是因为 PI 有机膜层受激光辐照会转变为黏性物态^[18]，如果激光烧蚀材料产生的气压冲击力不足以克服这种黏性物态的黏着力，则当激光作用后，这些黏性材料将随即凝固，导致剥离失败。

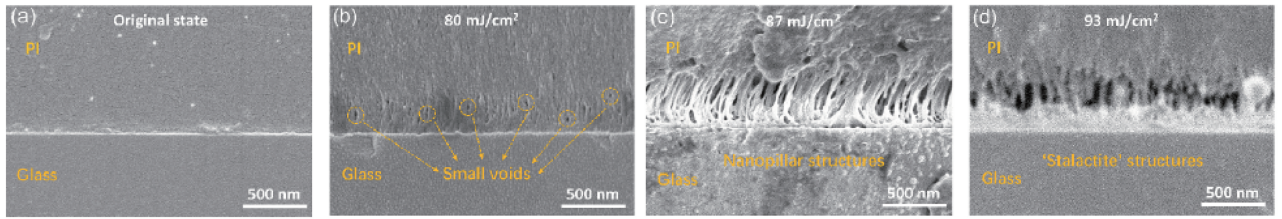


图 2 不同激光能量密度下 PI-玻璃界面的 SEM 图像^[16]。(a) 激光作用前;(b) $80 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$;(c) $87 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$;(d) $93 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$

Fig. 2 SEM images of microstructures of PI-glass interface induced by different laser energy densities^[16].

(a) Before irradiation; (b) $80 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $87 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) $93 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$

激光束能量的微波动也是干扰剥离稳定性的一个重要因素,通过添加牺牲层可以减小激光能量波动对功能层的辐照损伤。牺牲层的添加阻挡了功能层对激光能量的冗余吸收,为激光剥离提供了更大的参数选择空间。牺牲层材料的种类与厚度、牺牲层与待剥离层的键合方式、剥离完成后牺牲层的清洗是保障功能层无损剥离需要考虑的问题,通常选择对入射激光具有较高吸收率且熔融状态下界面黏着力较小的材料作为牺牲层。有研究采用 $5 \mu\text{m}$ 厚的 PI 薄膜作为器件牺牲层^[19],但有机聚合物的热稳定性较差,熔融状态下较高的黏着力,也会使得残留物质较多,不利于后续清洗。2014 年, Kim 等^[20]采用了一种新材料 $\alpha\text{-GaO}_x$ 作为牺牲层,通过控制材料中 O 原子与 Ga 原子的成分配比,可以合理调控牺牲层对激光的吸收率;这种无机材料具有更高的高温稳定性,提升了器件在制造过程中的高温适应性。

应用于柔性显示屏制造的激光剥离技术不仅需要依靠激光能量密度、重复频率、扫描速度等激光工艺参数的优化,而且在很大程度上也会受到光束整形质量的影响,需要光束整形技术提供强有力的技术支持,同时还需要考虑剥离膜层的热物理性质,以获得足够的用以克服材料黏着力所需的气压冲击力。

2.2 柔性能量装置制造

能量收集装置可以将温差、振动、形变等转换为

电能,从而对各类电子设备提供持续的能源供应^[21],而柔性能量收集装置因具有嵌入式集成功能而对智能可穿戴医疗设备等新型轻薄电子产品的发展具有重要意义^[22-23]。目前,大多数柔性能量收集装置多采用有机压电聚合物,需做成多层结构以提高能量转换效率,因此工艺复杂性和制作成本居高不下。无机压电陶瓷材料虽然具有较高的储能性,但需制备成微米级薄膜才能获得材料的可弯曲性,这种薄膜的转移极易发生破裂^[24],这也是激光剥离技术可以发挥优势之处。Park 等^[25]采用激光剥离技术在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底上制备了基于锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷的大面积($3.5 \text{ cm}\times 3.5 \text{ cm}$)储能纳米发电机。他们采用溶胶-凝胶法在蓝宝石基底上制备了 $2 \mu\text{m}$ 厚 PZT 薄膜,然后利用紫外光固化聚氨酯(PU)将 PZT 薄膜粘接在 $125 \mu\text{m}$ 厚的 PET 柔性基底上,再采用 308 nm 准分子激光透过蓝宝石基底辐照致 PZT 薄膜脱离刚性基底(图 3),获得了仅有 PET 柔性基底的 PZT 膜层。与 GaN 材料的激光剥离不同,PZT 材料的熔融相持续时间较短,激光作用后材料会迅速凝固,故需要适当延长激光的辐照时间,配合热应力完成材料的分离。转移前后的拉曼光谱表明,激光剥离对 PZT 材料造成的熔融相深度仅为 100 nm ,这不会影响微米级 PZT 薄膜的电学性能,体现了该技术在各种脆性薄膜材料转移上的优势。

如何提高轻薄电子设备的续航能力一直是电子

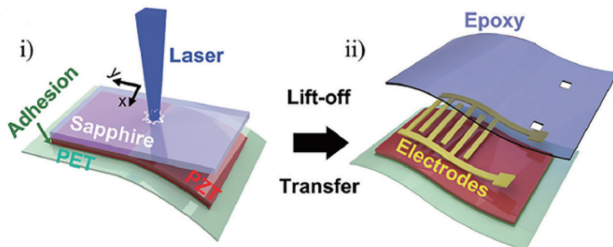


图 3 激光剥离技术分离 PZT 薄膜示意图^[25]

Fig. 3 Schematic of separation process for PZT thin film using LLO method^[25]

领域力求突破的瓶颈问题,为此,科研人员开发了众多的自供电技术,其中的热电发电系统基于热电转换基本机制,通过有效利用环境和人体产生的废热而获得持续不断的电能供给。柔性热电发电机(TEG)通常以非晶硅($a\text{-Si:H}$)作为牺牲层,非晶硅在熔融状态下的黏附力很小,受激光辐照后会释放 H_2 ,气体受热膨胀有利于功能膜的剥离,剥离后几乎不会有残留物质。2016年, Kim等^[26]采用重复频率为20 Hz的准分子激光,透过TEG石英基板底部对非晶硅牺牲层进行多次连续扫描,完成了功能层从石英刚性基底上的剥离,该技术将器件制造温度上限由500 °C提高到700 °C。

2.3 柔性传感器制造

目前,广泛应用于电子传感设备触控层的氧化铟锡(ITO)透明导电薄膜是一种脆性材料,并不适合作为柔性触控层材料。纳米银线技术虽然被认为是最有希望的可挠曲触控材料,但大面积纳米银线的制作技术仍不成熟,因此采用压电薄膜实现具有嵌入式感测功能的柔性触控层成为该领域努力的方向^[27-28],并且,基于压电薄膜的压电特性,有望实现无需外部能量输入的自供电无源器件。2018年, Byun^[29]在蓝宝石基底上制备了2.5 μm 厚的锆钛酸铅(PLZT)压电薄膜,并以紫外光固化聚氨酯将PLZT薄膜粘接在PET柔性基底上,然后采用重复频率为10 Hz的准分子激光以420 mJ/cm^2 的能量密度透过蓝宝石基底照射PLZT薄膜,致PLZT-蓝宝石界面的局部发生烧蚀与蒸发,实现PLZT薄膜从蓝宝石刚性基底到PET柔性基底的转移。PZT和PLZT作为常见的高性能压电材料应用十分广泛,但它们都含有Pb,无论在材料制备还是器件制造过程中,都极易产生有毒性的挥发成分。对X射线衍射图谱进行分析后发现,激光剥离转移前后的含Pb类膜层均未出现晶相结构的变化,说明激光剥离技术可以为含Pb等易挥发性元素的柔性薄膜器件的制造提供一种环境友好的无污染制备工艺,成为一种解决基于压电材料柔性触控传感器制造难题的有效方法。

2.4 柔性存储器制造

以闪存、铁电存储和电阻式存储等为代表的有机材料柔性存储器^[30-31]可以通过旋转涂覆或辊轧工艺直接制备在柔性基底上。为了防止有机基底受热损伤,制造过程需要在低温条件下进行,而通常情况下,低温薄膜的质量会远差于高温薄膜,因此器件转移在

开发高性能、高密度柔性存储器方面具有重要意义。

柔性电阻式随机存取存储器(RRAM)具有结构简单、三维堆叠可能性,以及与CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)工艺兼容等优点, Kim等^[32]尝试将激光剥离技术应用于PET柔性基底RRAM器件的制备(图4)上,通过气相沉积技术在玻璃基底上制备50 nm厚的非晶硅层作为牺牲层,再以常规CMOS工艺进行缓冲层与器件功能层的制备,然后采用准分子激光透过玻璃基底背面照射非晶硅牺牲层(致其熔化并释放 H_2),完成器件从玻璃基底上的剥离,获得了存储容量为1000 bit的柔性RRAM。对于RRAM这种具有复杂结构的CMOS器件,由于器件各部分结构间的应力分布大小不同,剥离过程中产生裂纹和褶皱等各种损伤的概率大大增加,通过添加缓冲氧化物层可以在转移过程中起到良好的支撑功能层器件作用,并通过热缓冲效应释放激光剥离过程中的内应力,有效保证剥离工艺的稳定性。相比于传统的低温条件下的旋转涂覆或辊轧工艺,以激光作为剥离技术手段可以完全实现与常规CMOS工艺高温制作条件的兼容,确保了器件的高性能。

2.5 晶圆级封装

发展柔性电子产品需要超薄和高密度封装技术的支持。2016年,苹果公司开发出了扇出型晶圆级封装(FoWLP)技术,该技术可以将器件的更多功能整合到单芯片中,满足电子设备薄型化、低成本化的发展需求。在芯片制造中所采用的“从芯片到载片转移”的临时键合-解键工艺大大简化了器件的工艺流程,但这种转移键合工艺要求在低温、零应力条件下进行,才可能最大限度地降低对芯片的损伤。2016年, Hsiao等^[33]提出将激光剥离技术应用于FoWLP临时键合-解键工艺。如图5所示,芯片最初的载体为玻璃,在玻璃载体和功能层之间添加一层有机物牺牲层,芯片封装后以波长为355 nm的紫外激光透过玻璃载体辐照牺牲层致其熔化,剥离移除玻璃载体。柔性电子设备晶圆级封装采用激光剥离技术,可以通过调节激光输入功率和光束整形对剥离效果进行有效控制,实现无残留物质的载片解键合;如采用短波长、单光子能量更高的深紫外激光进行剥离,还可达到直接破坏牺牲层材料化学键的效果,引起聚合物分解逸出气体,增大键合界面的分离压力,提高剥离效率。

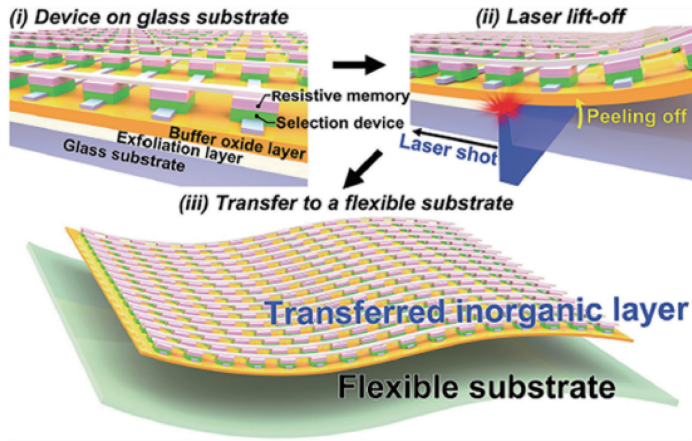


图 4 采用激光剥离技术在柔性基底上制造电阻式随机存取存储器(RRAM)的工艺示意图^[32]

Fig. 4 Schematic illustrations of process for fabricating RRAM on flexible substrate via LLO method^[32]

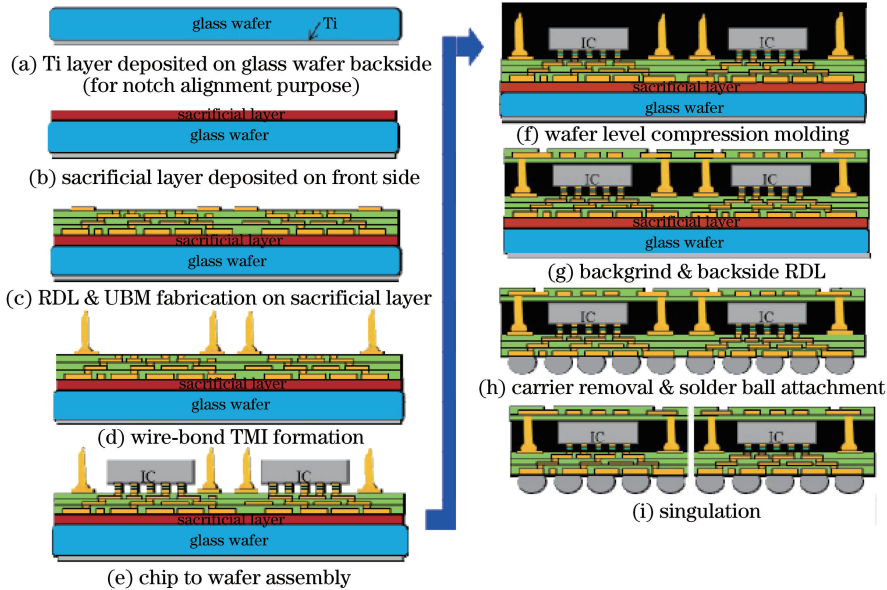


图 5 FoWLP 芯片封装流程图^[34]

Fig. 5 FoWLP chip package process^[34]

3 激光剥离技术新方法

激光剥离技术的研究及发展重点与柔性器件的结构特点密切相关,21 世纪初该技术刚起步时的研究重点是在兼顾效率的前提下解决器件大面积无损剥离的问题,激光剥离损伤程度与功能层厚度之间的矛盾并不突出,通过添加牺牲层可以将剥离造成的损伤降低到可接受的范围内。近年来,随着电子器件持续向轻薄化方向发展,器件功能层厚度与剥离损伤往往已达到同一数量级,使得简单添加牺牲层的方式已不能满足要求。同时,微阵列化等多种新型结构的出现,也对激光剥离技术在微尺度上的高度选择性提出了更苛刻的要求。为此,研究人员从激光-材料相互作用的基本机制出发,在发展新一

代激光剥离技术上进行着不懈的探索。

3.1 选择性激光剥离技术

与目前广泛应用于柔性显示的 OLED 相比,新一代显示技术 Micro-LED 具有更宽的色域、更高的亮度、更低的功耗和更好的环境稳定性,技术优势和提升空间不言而喻。Micro-LED 的封装对象是由高度集成的最小尺寸为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 的微 LED 颗粒阵列构成的模组,每个像素单独定址,单独驱动发光,这就为颗粒单元的单转移、更换与维修提供了可能。传统的激光剥离技术采用的光斑形状主要为线形光束或矩形光束,显然无法针对微米级 Micro-LED 颗粒进行定向转移或剥离,新的屏幕制造技术难题亟待新的激光剥离技术予以解决。2016 年, Kim 等^[35]对生长在蓝宝石上的 GaN 层 Micro-LED

阵列进行选择性激光剥离研究(GaN 层的厚度为 $5\ \mu\text{m}$),针对 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 的微小区域结构单元,以不同尺寸的光斑进行高选择性剥离实验(图6),探索实现对 Micro-LED 阵列可控性更换与修补的可行之道。传统的激光剥离技术注重剥离的大面积,而选择性激光剥离(SLLO)则更注重器件剥离的精准性,往往采用聚焦光束,根据所剥离器件单元或区域的大小确定光斑尺寸的大小。随着转移器件尺寸已达微米量级,相应的聚焦光斑尺寸也需达到

微米量级,极小的聚焦光斑尺寸会造成辐照区域能量密度急剧增加,需要将激光输出功率维持在较低的水平。但激光器在较低输出功率下的工作稳定性会更差,激光参数波动也会加剧,严格控制激光能量的输入及添加合适的牺牲层是推动选择性激光剥离技术发展的关键。虽然该技术目前尚处于研发初期,但其在微小器件单元及阵列转移上所体现出的精准可控优势,使其在大规模集成电路与芯片制造领域具有极大的推广可能性。

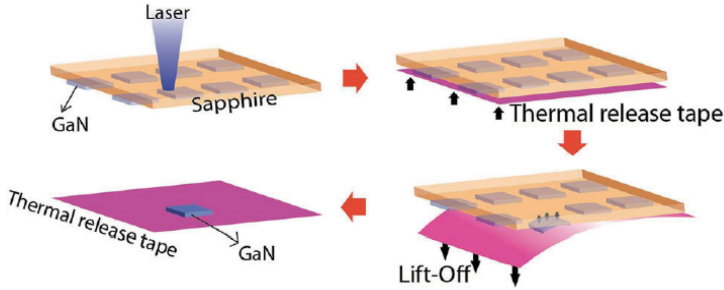


图6 选择性激光剥离示意图^[35]

Fig. 6 Schematic illustration of selective laser lift-off^[35]

3.2 激光诱导前向转移技术

2002年,激光诱导前向转移(LIFT)技术问世^[36],该技术通过激光脉冲辐照透明基底表面的薄膜吸收层来控制吸收层熔融液化,以烧蚀液滴射流动力推动功能层的转移。传统的LLO技术为实现器件剥离,会避免使用高黏性材料,但LIFT技术却恰好利用了烧蚀膜层的熔融液相动力,因此在转移高黏性材料方面具有独特的优势。此外,由于光束对烧蚀液滴的局域控制性,LIFT技术相比传统LLO技术具有更精准的转移选择性,非常有利于实现高分子聚合物小尺寸图形和微结构的转移。LIFT技术研究的关注点在于对烧蚀液滴射流行为的调控,所需激光能量强度大致只有常规LLO技术的 $1/20 \sim 1/5$,对材料的剥离损伤远小于LLO^[37],曾有人尝试将其应用于生物领域的细胞转移研究。2012年,美国北达科他州立大学(the North Dakota State University)纳米科学与工程中心报道了另一项新的前向转移工艺——热机械选择性激光辅助模转移(*tm*SLADT)^[38-39],如图7所示。不同于LIFT技术,*tm*SLADT技术通过添加具有弹性的动力释放层(DRL),以脉冲激光辐照释放层的浅层区域产生高压气体,利用剩余释放层的弹性特质,通过气体热膨胀(气泡)的推送实现功能层的转移,转移过程中器件的损伤率极低。气泡的推送效应受释放层弹性和气泡膨胀局域限制行为的影响

较大,在转移定位精准度、转移距离和效率上还有待改善,但相比LIFT技术,*tm*SLADT技术在转移器件的微尺寸和可重复性上更具优势。图8所示为采用*tm*SLADT技术转移的两片 $65\ \mu\text{m}$ 厚的硅片。

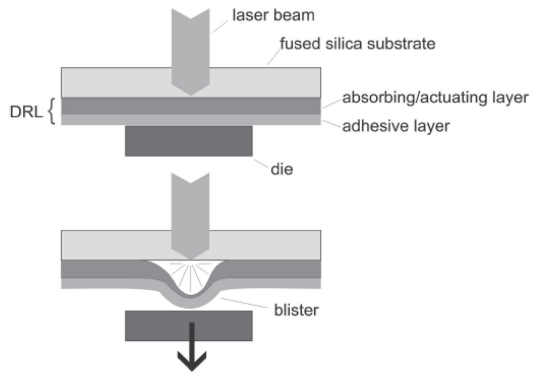


图7 *tm*SLADT技术原理示意图^[38]

Fig. 7 Principle of *tm*SLADT technique^[38]

3.3 超快激光剥离技术

热作用机制是目前主流激光剥离技术的主要作用机制^[40],剥离损伤是该机制面临的最大问题,涉及激光束能量分布不均及扫描不稳定造成的损伤、激光辐照热应力的释放损伤、膜层应力分布不均或残余应力损伤等。研究人员针对这些热损伤问题提出采用脉宽小于 $10^{-11}\ \text{s}$ 的具有“冷”加工特性的超快激光源来改善纳秒脉宽激光源的热效应^[41],虽然超快激光强场与透明介质相互作用会产生复杂的非线性现象^[42-43],而且,超快激光曾一

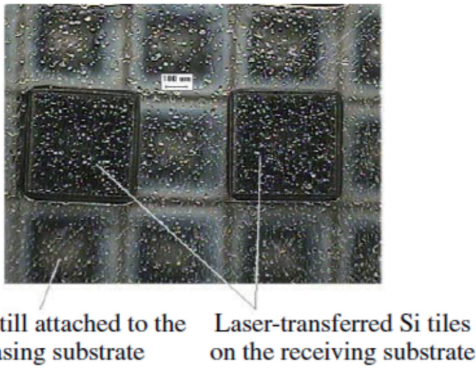


图 8 *tm*SLADT 技术转移的硅片^[39]

Fig. 8 Si microchips transferred by *tm*SLADT technique^[39]

度被认为不适合用于激光剥离技术,但其对材料高精细加工的优势又吸引着人们进行着不断的探究。Rublack 等^[44]为了研究超快激光诱导材料非线性吸收对薄膜剥离的影响,采用不同波长(266 nm~10 μm)、不同脉宽(50 fs~2 ps)的激光束辐照剥离覆盖在硅基底上的超薄 SiO₂ 薄膜(膜厚 100 nm)。研究后发现,超快激光对材料的非热蒸发不会对激光作用区域周围的硅造成热损伤,对 SiO₂ 薄膜的损伤深度也仅为几纳米,在 400~1030 nm 较宽的波长范围内均可实现 SiO₂ 薄膜的无损剥离。2016 年,Krause 等^[45]分别采用 532 nm 波长的皮秒、飞秒激光对掺铝氧化锌导电氧化物薄膜(AZO)-非晶硅材料的交界面进行了激光烧蚀影响的对比研究(图 9)。

分析不同脉冲辐照区域薄膜剥离的形貌后可以发现,超快激光剥离的薄膜大小与激光光斑大小几乎相同,表明超快激光剥离具有很强的局域约束性

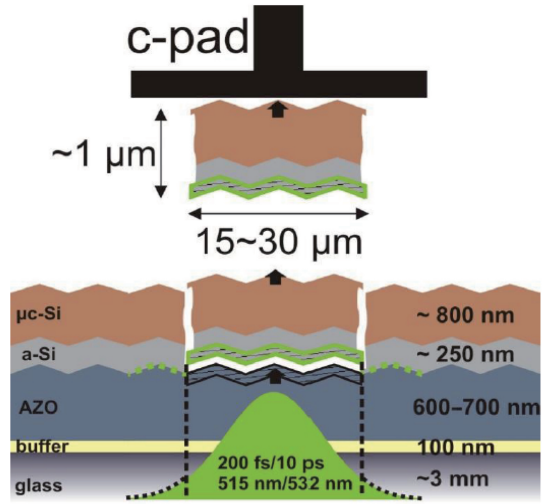


图 9 超快激光作用于薄膜示意图^[45]

Fig. 9 Schematic of ultrafast laser-treated thin film^[45]

和选择性。超快激光脉冲前沿通过多光子电离与碰撞电离产生高密度等离子体,这些等离子体成为后续激光能量的吸收源,将激光能量集约在几纳米的空间尺度上,以高温的集约式膨胀等离子体态在界面处产生高压,推动薄膜脱落。图 10 所示为皮秒、飞秒激光剥离薄膜的横截面透射电镜图,通过测量图中不同区域的厚度,可以得出皮秒激光与飞秒激光对薄膜的改性区深度分别为 100 nm 与 80 nm。可以看出,皮秒激光具有更高的剥离效率。但同时也应注意到,与飞秒激光作用区域相比,皮秒激光作用区域的硅空隙(图 10 中所示的 Si void 区)尺寸更大,数量更多,说明材料在皮秒激光剥离过程中的气化膨胀程度更加剧烈,热效应更明显,需要在兼顾剥离效率的同时合理调控能量输入。

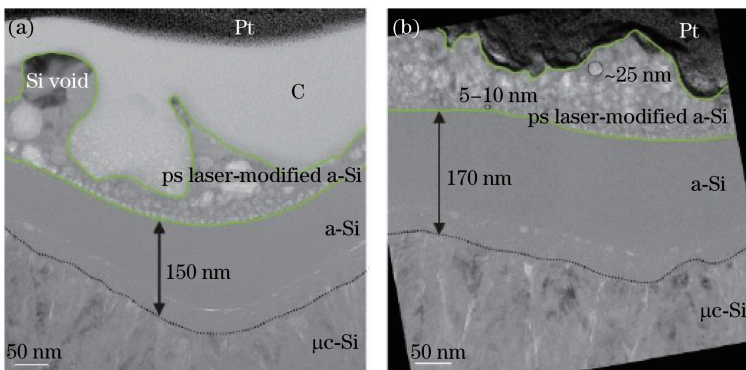


图 10 不同激光剥离薄膜横截面的 TEM 图像^[45]。(a)皮秒激光;(b)飞秒激光

Fig. 10 TEM images of cross sections of thin films processed by LLO.

(a) Picosecond laser; (b) femtosecond laser^[45]

4 结束语

激光剥离技术具有很强的普适性,面对当今光电子器件的蓬勃发展势头,激光剥离技术不仅已成为柔性电子器件制造领域的核心工艺之一,更为器件的高度集成化、超轻薄化和微型化提供和创造着新的制造途径。多样化的应用优势使得激光剥离技术在柔性电子制造领域保持其主流特征的同时,还拥有更多的可能性和提升空间。

从技术自身而言,目前紫外波长的准分子激光是该技术最常用的能量源,但准分子激光纳秒级脉宽能量注入所带来的热损伤,一直是应用中难以克服但又必须克服的技术难点。沿用准分子激光对激光能量注入的稳定性和激光束均匀性的工艺改进是技术发展的关键,通过激光束整形(如平顶化光束整形)能提供更均匀的能量分布和更稳定的能量输出,降低激光剥离损伤缺陷,提高剥离质量。

超快激光的能量输入直接作用于材料分子振动的时尺,对辐照热效应具有突出的抑制效果,更适合柔性器件制造的低损伤和高选择性要求,有望取代纳秒级脉宽激光成为未来激光剥离技术的主流激光源。但其高峰值功率、短焦深等特点会增加光束传输及调控的研发难度,目前超快激光剥离技术的研究尚未走出实验室,其应用发展的突破依赖于对超快激光在材料界面作用机理的研究与认知,以及超快激光非线性效应的有效调控。

就产业化应用而言,基于新型激光源的飞速发展大规模集成技术的需求,激光剥离技术向高度选择性方向发展是必然趋势,而依靠超快激光实现高精准的选择性批量剥离有极大可能成为本领域的关键突破点。智能化是电子器件制造的必然发展方向,将激光剥离技术引入自动生产线的某一节点,需要激光剥离系统具有实时检测与反馈功能,实现对工艺参数的自动调节,且不受待剥离器件微小厚度变化的影响,在实现对观测区域精准剥离的基础上,保证剥离过程的稳定。

总之,电子产品小型化、智能化、高性能和可挠曲化的必然发展趋势不断挑战着制造行业的加工精度极限,相信随着研究人员对激光与材料相互作用过程的了解,激光剥离技术(特别是超快激光的引入)将会在激光技术、材料科学等学科发展的支撑下不断拓展功能,扩大应用领域,为柔性电子领域新型功能器件制造技术提供核心动力。

参 考 文 献

- [1] Kelly M K, Ambacher O, Dimitrov R, et al. Optical process for liftoff of group III-nitride films [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 1997, 159(1): R3-R4.
- [2] Kim S D, Lee B, Byun T, et al. Poly(amide-imide) materials for transparent and flexible displays [J]. *Science Advances*, 2018, 4(10): eaau1956.
- [3] Yao R H, Zheng Z K, Zeng Y, et al. Preparation of Al₂O₃ dielectric layers at room temperature based on flexible displays [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(3): 0331001.
姚日晖, 郑泽科, 曾勇, 等. 基于柔性显示器件的氧化铝介电层室温制备 [J]. *光学学报*, 2017, 37(3): 0331001.
- [4] Jiang R H, Lin C F, Huang Y C, et al. Separating InGaN membranes from GaN/sapphire templates through a crystallographic-etch-limited process [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(32): 13446-13450.
- [5] Johar M A, Kang J H, Hassan M A, et al. A scalable, flexible and transparent GaN based heterojunction piezoelectric nanogenerator for bending, air-flow and vibration energy harvesting [J]. *Applied Energy*, 2018, 222: 781-789.
- [6] Youtsey C, McCarthy R, Reddy R, et al. Wafer-scale epitaxial lift-off of GaN using bandgap-selective photoenhanced wet etching [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2017, 254(8): 1600774.
- [7] Yamane K, Ueno M, Furuya H, et al. Successful natural stress-induced separation of hydride vapor phase epitaxy-grown GaN layers on sapphire substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 358: 1-4.
- [8] Kobayashi Y, Kumakura K, Akasaka T, et al. Layered boron nitride as a release layer for mechanical transfer of GaN-based devices [J]. *Nature*, 2012, 484(7393): 223-227.
- [9] Bormashov V S, Terentiev S A, Buga S G, et al. Thin large area vertical Schottky barrier diamond diodes with low on-resistance made by ion-beam assisted lift-off technique [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 75: 78-84.
- [10] Sanderson K. Display of flexibility [J]. *Nature*, 2007, 445(7127): 473.
- [11] Park C I, Seong M, Kim M A, et al. World's first large size 77-inch transparent flexible OLED display [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2018, 26(5): 287-295.
- [12] Lee C H, Kim S J, Oh Y, et al. Use of laser lift-off for flexible device applications [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(10): 102814.

- [13] Crawford G P. Flexible flat panel displays [M]. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [14] Wang S H, Xu J, Wang W C, et al. Skin electronics from scalable fabrication of an intrinsically stretchable transistor array[J]. *Nature*, 2018, 555(7694): 83-88.
- [15] Delmdahl R, Fricke M, Fechner B. Laser lift-off systems for flexible-display production[J]. *Journal of Information Display*, 2014, 15(1): 1-4.
- [16] Bian J, Zhou L, Wan X D, et al. Laser transfer, printing, and assembly techniques for flexible electronics[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(7): 1800900.
- [17] Babu S V, D' Couto G C, Egitto F D. Excimer laser induced ablation of polyetheretherketone, polyimide, and polytetrafluoroethylene [J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 72(2): 692-698.
- [18] Park J, Sin Y G, Kim J H, et al. Dependence of adhesion strength between GaN LEDs and sapphire substrate on power density of UV laser irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 384: 353-359.
- [19] French I, McCulloch D, Boerefijn I, et al. 54.2: thin plastic electrophoretic displays fabricated by a novel process [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2005, 36(1): 1634-1637.
- [20] Kim K, Kim S Y, Lee J L. Flexible organic light-emitting diodes using a laser lift-off method [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(12): 2144-2149.
- [21] Wang X F, Lu X H, Liu B, et al. Flexible energy-storage devices: design consideration and recent progress [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(28): 4763-4782.
- [22] Park S, Heo S W, Lee W, et al. Self-powered ultra-flexible electronics via nano-grating-patterned organic photovoltaics[J]. *Nature*, 2018, 561(7724): 516-521.
- [23] Shi Z, Li L Z, Zhao Y, et al. Implantable optoelectronic devices and systems for biomedical application[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(2): 0207001.
史钊, 李丽珠, 赵钰, 等. 植入式生物医疗光电子器件与系统[J]. *中国激光*, 2018, 45(2): 0207001.
- [24] Park J H, Lee H E, Jeong C K, et al. Self-powered flexible electronics beyond thermal limits[J]. *Nano Energy*, 2019, 56: 531-546.
- [25] Park K I, Son J H, Hwang G T, et al. Highly-efficient, flexible piezoelectric PZT thin film nanogenerator on plastic substrates [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(16): 2514-2520.
- [26] Kim S J, Lee H E, Choi H, et al. High-performance flexible thermoelectric power generator using laser multiscanning lift-off process[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(12): 10851-10857.
- [27] Ke S H, Xue Q W, Pang C Y, et al. Printing the ultra-long Ag nanowires inks onto the flexible textile substrate for stretchable electronics [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(5): 686.
- [28] Rendl C, Kim D, Parzer P, et al. FlexCase: enhancing mobile interaction with a flexible sensing and display cover[C] // *Proceedings of the 2016 CHI Conference on Human Factors in Computing Systems*, May 7-12, 2016, San Jose, California, USA. New York: ACM, 2016: 5138-5150.
- [29] Byun M. Poly(vinylpyrrolidone)-modification of sol-gel films for flexible piezoelectric energy harvesting systems[J]. *Thin Solid Films*, 2018, 663: 31-36.
- [30] Kim S J, Lee J S. Flexible organic transistor memory devices[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 2884-2890.
- [31] Casula G, Busby Y, Franquet A, et al. A flexible organic memory device with a clearly disclosed resistive switching mechanism [J]. *Organic Electronics*, 2019, 64: 209-215.
- [32] Kim S, Son J H, Lee S H, et al. Flexible crossbar-structured resistive memory arrays on plastic substrates via inorganic-based laser lift-off [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(44): 7480-7487.
- [33] Hsiao H Y, Ho S W, Lau B L. Laser de-bonding process development of glass substrate for Fan-out wafer level packaging [C] // *2016 IEEE 18th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)*, November 30-December 3, 2016, Singapore. New York: IEEE, 2016: 43-46.
- [34] Rao V S, Chong C T, Ho D, et al. Development of high density Fan out wafer level package (HD FOWLP) with multi-layer fine pitch RDL for mobile applications [C] // *2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, May 31-June 3, 2016, Las Vegas, NV, USA. New York: IEEE, 2016: 1522-1529.
- [35] Kim J, Kim J H, Cho S H, et al. Selective lift-off of GaN light-emitting diode from a sapphire substrate using 266-nm diode-pumped solid-state laser irradiation[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(4): 305.
- [36] Holmes A S. Laser processes for MEMS manufacture[J]. *Proceedings of SPIE*, 2002, 4426: 203-209.
- [37] Yu J, He S T, Song H Y, et al. Metal nanostructured film generated by femtosecond laser induced forward transfer [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(1): 0102009.

- 余佳, 何书通, 宋寰宇, 等. 飞秒激光前向转移诱导产生金属纳米结构薄膜[J]. 中国激光, 2017, 44(1): 0102009.
- [38] Miller R, Marinov V, Swenson O, et al. Noncontact selective laser-assisted placement of thinned semiconductor dice [J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2012, 2(6): 971-978.
- [39] Marinov V, Swenson O, Miller R, et al. Laser-enabled advanced packaging of ultrathin bare dice in flexible substrates [J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2012, 2(4): 569-577.
- [40] Joe D J, Kim S, Park J H, et al. Laser-material interactions for flexible applications [J]. Advanced Materials, 2017, 29(26): 1606586.
- [41] Voronenkov V, Bochkareva N, Gorbunov R, et al. Laser slicing: a thin film lift-off method for GaN-on-GaN technology[J]. Results in Physics, 2019, 13: 102233.
- [42] Hao Y F, Sun M Y, Shi S, et al. Research on rear surface damage in picosecond laser ablation of K9 glass[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(1): 0102015.
- 郝艳飞, 孙明营, 时双, 等. 皮秒激光烧蚀 K9 玻璃后表面损伤研究 [J]. 中国激光, 2017, 44(1): 0102015.
- [43] Yan T Y, Ji L F, Li L, et al. Submicron fine cutting-surface of sapphire obtained by chemical corrosion assisted picosecond laser filamentation technology[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(10): 1002002.
- 燕天阳, 季凌飞, Li L, 等. 采用化学腐蚀辅助皮秒激光成丝技术获得蓝宝石亚微米级精细切面的研究 [J]. 中国激光, 2017, 44(10): 1002002.
- [44] Rublack T, Muchow M, Hartnauer S, et al. Indirect lift-off of thin dielectric layers from silicon by femtosecond laser 'cold' ablation at the interface[C] // CLEO: 2013, June 9-14, 2013, San Jose, California, United States. Washington, D.C.: OSA, 2013: CM4H.6.
- [45] Krause S, Miclea P T, Seifert G, et al. Layer-selective lift-off processing in a TCO/Si thin film system by ultra-short (ps, fs) laser pulses[C] // 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), June 5-10, 2016, Portland, OR, USA. New York: IEEE, 2016: 3057-3061.