

# 金属辅助化学刻蚀法制备硅纳米线及应用

范绪阁 李国才 程超群 胡杰\*

(太原理工大学信息工程学院 太原 030024)

**摘要** 金属辅助化学刻蚀是近些年发展起来的一种各向异性湿法刻蚀,利用该方法可以制备出高长径比的半导体一维纳米结构。本文综述了金属辅助化学刻蚀法可控制备硅纳米线的最新进展,简要概述了刻蚀的基本过程与机制,重点阐述了基于不同模板的金属辅助化学刻蚀可控制备高度有序、高长径比的硅纳米线阵列的具体流程与工艺,并介绍了其在锂离子电池、太阳能电池、气体传感检测和仿生超疏水等方面的潜在应用,探讨了目前存在的问题及其今后的研究发展方向。

**关键词** 硅纳米线,金属辅助化学刻蚀,可控制备,模板,锂离子电池

中图分类号:O649

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)11-1257-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.30048

硅一维纳米材料除具有半导体所具有的特殊性质外,还显示出不同于体硅材料的可见光致发光、场发射和热导率等物理性质<sup>[1-3]</sup>,在纳米光电子器件、新能源以及生物/化学传感器等方面具有巨大的潜在应用<sup>[4-8]</sup>,因而受到科学界的广泛关注。制备大量可控的各种硅纳米线,了解硅纳米线的生长机理及其应用是目前研究的热点。“自上而下”(top-down)与“自下而上”(bottom-up)是制备硅纳米线(SiNWs)的两大类基本方式,其中,反应离子刻蚀、电子束曝光、深紫外曝光和金属辅助化学沉积等属于“自上而下”的制备方式,气-液-固(VLS)生长、氧化物辅助蒸发、热蒸发、激光烧蚀和电化学沉积等属于“自下而上”的制备方式。

在上述众多制备方法中,VLS以及在此基础上改进的一些方法(如氧化物辅助蒸发、热蒸发和激光烧蚀等)一般需要高温、高压等合成条件,不易选择性生长,且合成的硅纳米线的晶向取决于纳米线直径的大小,不易控制其生长方向;而反应离子刻蚀、电子束曝光和深紫外曝光等方法所需的设备价格昂贵,工艺过程复杂,制备成本较高。与以上方法相比,金属辅助化学刻蚀法工艺简单、生长参数(如横截面形状、直径、长度、晶向、掺杂浓度和掺杂类型等)易于控制、重复性好,可低成本合成高度有序、高长径比的SiNWs阵列,有望实现工业化大批量的生产。本文介绍了国内外基于金属辅助化学刻蚀法制备SiNWs的研究现状,包括金属辅助化学刻蚀过程与机制、影响条件,重点介绍了基于不同模板的金属辅助化学刻蚀法制备SiNWs的流程、工艺,包括纳米球光刻、阳极氧化铝模板和干涉光刻等模板。在此基础上,介绍了基于金属辅助化学刻蚀制备出的SiNWs在锂离子电池、太阳能电池、纳米传感器检测气体以及仿生超疏水等方面的应用潜能;并简要讨论了目前仍需解决的问题及今后的研究发展方向,以实现一维硅纳米材料的可控制备。

## 1 制备方法

金属辅助化学刻蚀法发现于1997年,在HF、HNO<sub>3</sub>及H<sub>2</sub>O的混合溶液中通过刻蚀Al覆盖的硅衬底,制造出多孔硅结构。目前,广泛使用的金属辅助化学刻蚀方式最早由Li与Bohn<sup>[9]</sup>所报道,他们发现在硅衬底表面上溅射薄层贵金属(如Au、Pt、Ag或Au/Pd合金等),可催化硅在HF、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>OH混合溶液中的反应,刻蚀出竖直孔状或柱状一维硅纳米结构。Li与Bohn所报道的刻蚀方法备受关注,源于这种方法的各金属辅助化学刻蚀技术得到进一步的发展。

2013-01-17 收稿,2013-03-07 修回

2011 山西省研究生创新项目基金(20113048)、山西省科技重大专项基金(20121101004)、山西省高等学校特色重点学科建设项目基金(晋教财[2012]45号)资助项目

通讯联系人:胡杰,副教授;Tel/Fax:0351-6010029;E-mail:hujie@tyut.edu.cn;研究方向:微纳米材料、微纳机电系统与微纳传感器

在典型的金属辅助化学刻蚀过程中,表面有贵金属薄膜或颗粒层的硅衬底放入 HF 与氧化性物质如  $\text{H}_2\text{O}_2$  的混合溶液中,贵金属下面硅的刻蚀速度远远大于未被贵金属覆盖硅的刻蚀速度,结果随着刻蚀反应的进行,贵金属沿着硅衬底逐渐下沉,形成多孔硅或 SiNWs。产生的硅结构的具体形貌、尺寸大多依赖于覆盖在硅表面的贵金属层的种类及最初形貌;另外,腐蚀时间、溶液浓度、反应温度和硅衬底本征特性等条件对 SiNWs 的形貌与产量也有很大影响。

### 1.1 简单金属辅助刻蚀法

Peng 等<sup>[10-11]</sup>在含有  $\text{Fe}^{3+}$  的 HF 溶液中利用简单腐蚀硅片的方法低温下合成了相对有序的 SiNWs,制备过程如图 1 所示。首先,将 p 型(111)硅片放入 HF/ $\text{AgNO}_3$  溶液中 1 min,通过无电镀金属沉积, $\text{Ag}^+$  从 Si 原子上获得电子被还原成 Ag 原子并以纳米尺度的形式沉积下来。然后再将沉积了银粒子的硅片在 50 °C 下浸入到 HF/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中 30 min,由于沉积在硅片表面的 Ag 粒子具有比 Si 原子更高的电负性,Ag 纳米粒子继续从位于它下面的 Si 原子吸引电子使 Ag 粒子表面富集负电荷,导致位于 Ag 纳米粒子下面的 Si 原子失去电子被氧化成  $\text{SiO}_2$ ,并被 HF 溶解, $\text{Fe}^{3+}$  从 Ag 粒子表面获得电子变成  $\text{Fe}^{2+}$ 。

实验表明,Ag/Si/HF/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  体系中的氧化还原过程仅在 Ag 纳米颗粒的位置进行,并且硅原子被氧化成  $\text{SiO}_2$  以及  $\text{SiO}_2$  溶解均发生在 Ag 纳米颗粒的下方。这决定了硅片被电化学腐蚀的位置是每个 Ag 纳米颗粒所处的位置,腐蚀的方向沿着 Ag 纳米颗粒所在位置纵深向下,直到 HF 溶解  $\text{SiO}_2$  的速率小于硅原子被氧化的速率, $\text{SiO}_2$  层得以形成,暂时终止了电子的进一步传输,当 HF 溶解掉所形成的  $\text{SiO}_2$  层后,刻蚀反应则继续进行。

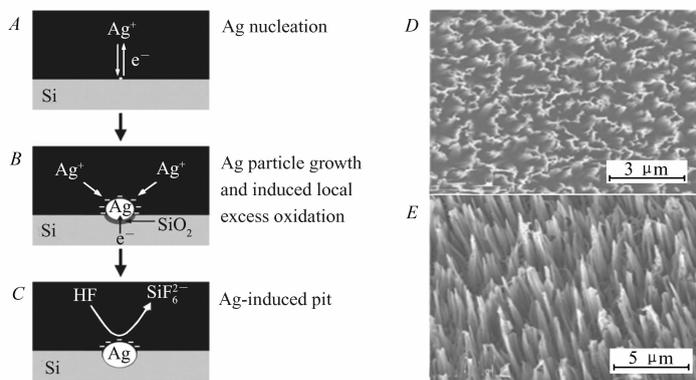


图1 在 HF/ $\text{AgNO}_3$  溶液中制备 SiNWs 的过程示意图(A~C)及 HF/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  刻蚀液(D)、HF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  刻蚀液(E)制备的 SiNWs 的扫描电子显微镜照片<sup>[10-11]</sup>

Fig. 1 Illustrated process of electroless Ag deposition on a Si substrate in HF/ $\text{AgNO}_3$  solution(A~C), SEM images of a SiNW array prepared in HF/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (D) and HF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (E) solution<sup>[10-11]</sup>

### 1.2 基于模板的金属辅助刻蚀法

一维硅纳米结构的可控制备直接影响其应用,如 1.1 节所述,简单金属辅助化学刻蚀在制备 SiNWs 过程中,虽可以控制 SiNWs 的掺杂类型及浓度,也可以在一定程度上控制其生长方向,然而却不能控制 SiNWs 的生长位置、生长密度和直径大小等参数。

在简单金属辅助化学刻蚀中,位于贵金属纳米颗粒下方的硅衬底被刻蚀速率远远大于未被贵金属纳米颗粒覆盖的区域。Huang 等<sup>[12]</sup>利用纳米球光刻法,制备出高度有序的 SiNWs 阵列, SiNWs 的直径、长度和密度均可控制。理论上,该方法同时也可以控制 SiNWs 的掺杂类型、掺杂水平、晶体方向以及 SiNWs 的生长方向。下面详细阐述了基于各种模板可控制备 SiNWs 的工艺流程。

1.2.1 纳米球光刻法(Nanosphere Lithography Method) 可控制备 SiNWs 的关键在于贵金属纳米颗粒、薄膜的沉积情况,如贵金属颗粒的沉积位置及尺寸大小,决定了刻蚀后剩余结构的位置及尺寸大小,即形成的 SiNWs 的位置及尺寸。Huang 等<sup>[12]</sup>在硅衬底上沉积单层聚苯乙烯(PS)小球,反应离子刻蚀(RIE)减小小球的直径,使致密排列的 PS 小球变得相对疏松;然后在硅衬底表面蒸镀 Ag, PS 小球起到了掩模的作用,可产生有序孔阵列的贵金属层(定义为贵金属网孔),孔直径的大小由 PS 小球直径大小

所决定;然后,将衬底放入  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  刻蚀液中进行刻蚀,随着刻蚀过程的进行,贵金属网孔逐渐沿硅衬底竖直地下沉,未被刻蚀的硅便形成了硅纳米阵列,整个刻蚀过程及刻蚀出的 SiNWs 阵列的扫描电子显微镜照片如图 2 所示。通过 SEM 的表征,发现 SiNWs 的平均直径与反应离子刻蚀过的 PS 小球的直径相匹配。

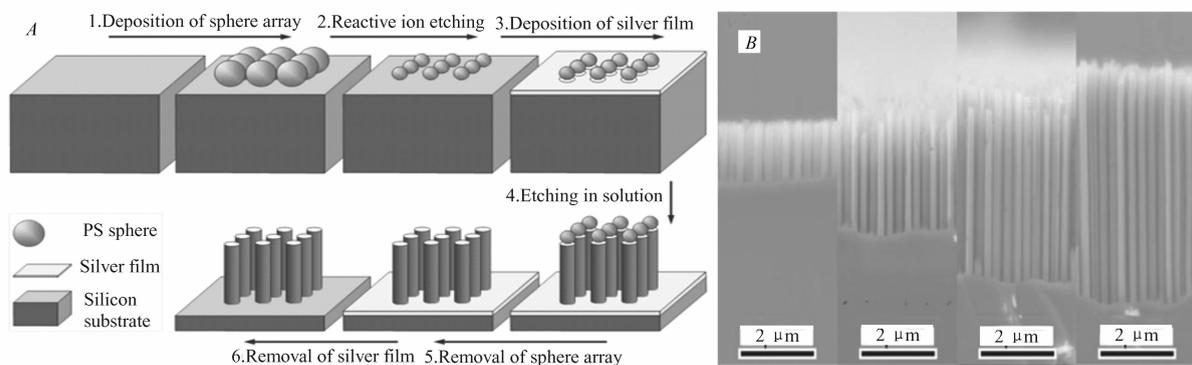


图 2 基于纳米球光刻金属辅助化学刻蚀过程示意图(A)和 SiNWs 的扫描电子显微镜照片(B)<sup>[12]</sup>

Fig. 2 Schematic illustrations of the processes combining nanosphere lithography and metal-assisted chemical etching (A) and SEM images of SiNW arrays(B)<sup>[12]</sup>

Chang 等<sup>[13]</sup>使用嵌段共聚物(Block-Copolymer)作为模板沉积出贵金属网孔,经金属辅助化学刻蚀制备出的 SiNWs 的直径低于 20 nm。利用电子束蒸发技术在硅衬底上沉积 60 nm 厚的  $\text{SiO}_2$  层,借助旋涂与真空退火工艺可在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上制备出二嵌段共聚物 PS-b-PFS (polystyrene-block-polyferrocenyldimethylsilane),如图 3A 所示;氧等离子体刻蚀去除 PS 层,PFS 则作为  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上的点阵列,如图 3B 所示;以 PFS 点阵列作为掩模版,利用 RIE 将  $\text{SiO}_2$  薄膜层刻蚀为  $\text{SiO}_2$  柱阵列,如图 3C 所示;在上述  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上电子束蒸镀一层 Au 薄膜,如图 3D 所示;用稀释的 HF 溶液溶解掉  $\text{SiO}_2$  柱阵列后便可得到贵金属 Au 网孔,其孔径大小与 PFS 点的直径大小相一致,如图 3E 所示;最后,将上述硅衬底结构放入 HF 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的刻蚀液中刻蚀,便可制备高度有序的 SiNWs 阵列,如图 3F 所示。通过该方法,制备出的 SiNWs 的直径可小到 19 nm,纳米线间的距离约为 10 nm;通过长时间的刻蚀,可制备出长径比高达 220 的 SiNWs 阵列,如图 3G、H 所示。

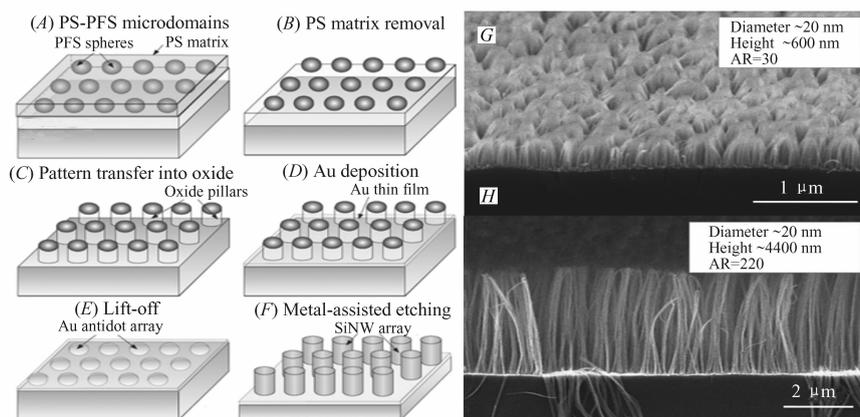


图 3 基于嵌段共聚物模板的金属辅助化学刻蚀制备 SiNWs 的过程示意图(A~F)及不同长径比的 SiNWs 阵列扫描电子显微镜照片(G~H)<sup>[13]</sup>

Fig. 3 Schematic illustrations showing the processes combining block-copolymer mask and metal-assisted chemical etching(A~F), SEM images of SiNWs with different aspect ration(G~H)<sup>[13]</sup>

Peng 等<sup>[14]</sup>将纳米球光刻技术与金属辅助化学刻蚀技术相结合,以  $\text{SiO}_2$  球为模板,并对其退火,沉积金属,然后放在 HF 溶液中刻蚀,制备出非致密排列的  $\text{SiO}_2$  球阵列;接下来,沉积贵金属、化学刻蚀,便

可制备出高度有序的 SiNWs 阵列。

使用最近发展起来的纳米球光刻、PS 小球或其他聚合物(直径大小分布为 200 nm 到几个  $\mu\text{m}$ ) 技术,可容易地组装成高度有序的阵列结构。另外,半导体工艺中成熟的刻蚀技术如 RIE,可以精确降低球直径的大小。因此,纳米球光刻法可以在较宽的范围内控制 SiNWs 的直径大小(范围大约为 50 nm 到数  $\mu\text{m}$ ),SiNWs 的长度与刻蚀时间接近线性变化。高长径比 SiNWs 的顶部容易弯曲并相互粘连在一起,形成束状纳米线阵列,因为在 SiNWs 刻蚀形成过程中,SiNWs 产生了表面张力<sup>[15]</sup>。在制备高长径比 SiNWs 阵列湿法刻蚀过程中,束状纳米线阵列的形成是一个普遍的现象,可以通过超临界  $\text{CO}_2$  刻蚀避免该现象的产生<sup>[13]</sup>。

**1.2.2 阳极氧化铝(AAO)模板法** 在实际应用中,将直径低于 200 nm 的聚合物微球自组装成高度有序的单层阵列是很困难的。为了制备直径低于 20 nm 的 SiNWs,需进一步降低聚合物小球的直径,这一过程通常导致刻蚀后的聚合物小球形状不规则,从而无法制备规则有序的 SiNWs。因此,基于纳米球光刻的金属辅助化学刻蚀通常用来制备直径大于 50 nm 的 SiNWs。

Huang 等<sup>[16]</sup>借助超薄的 AAO 薄膜沉积贵金属网孔,经刻蚀硅衬底可制备直径低于 10 nm 的 SiNWs。具体工艺如下:超薄的 AAO 薄膜(厚度约为 300 nm,孔直径约为 20 nm)通过溶液法转移到硅衬底表面上,RIE 刻蚀硅衬底,结果将 AAO 薄膜的图案转移到硅衬底上;酸处理去除 AAO 薄膜,用  $\text{N}_2$  干燥图案化的硅衬底,在图案化的硅衬底上沉积 Ag 或 Au,得到贵金属 Ag 或 Au 网孔层;最后将经上述处理过的硅衬底放入 HF 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  刻蚀液中刻蚀,便可制备出高度有序的 SiNWs。

Huang 等<sup>[17]</sup>改进了上述方法,不再使用 RIE,整个制备过程在一个化学实验室中便可完成,如图 4A~D 所示:将超薄的 AAO 薄膜(厚度低于 100 nm)组装在硅衬底上,在上述过程中使用 PS 层保护 AAO 薄膜,可防止超薄 AAO 薄膜的破损,同时可实现超薄 AAO 薄膜与硅衬底均匀紧密接触,当 AAO 薄膜成功转移到硅衬底后,便可在空气中对硅衬底加热至 400  $^\circ\text{C}$  去除 PS 层,最终实现超薄 AAO 薄膜作为理想初级模板的目的;在 AAO 覆盖的硅衬底上溅射一层 Ag,结果形成 Ag 网孔层;将 Ag 网孔/AAO/Si 基底放入刻蚀液中刻蚀。在最初的刻蚀阶段,AAO 薄膜被刻蚀液中的 HF 溶解掉,Ag 网孔层直接转移到硅衬底上,后续的刻蚀便可形成 SiNWs 阵列。基于该方法,可制备大面积竖直排列的(110) SiNWs,其直径约为 20 nm,如图 4E~F 所示。

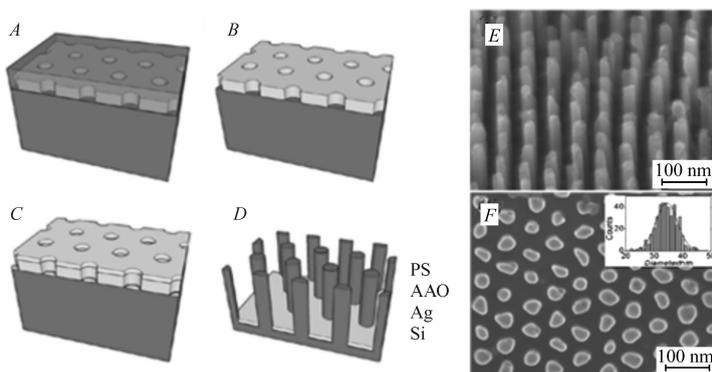


图4 基于 AAO 模板的金属辅助化学刻蚀制备 SiNWs 的过程示意图(A~D)和竖直的[100] SiNWs 阵列的斜视图(E)及俯视图(F)(F中插图为纳米线的直径分布)的扫描电子显微镜照片<sup>[17]</sup>

Fig.4 Schematic illustrations showing the fabrication process combining an AAO mask and metal-assisted chemical etching(A~D), bird's-eye view and plan-view SEM images of the vertical [110] SiNW arrays respectively(E~F)

The inset of F shows the diameter distribution of SiNWs fabricated with a 15 nm thick silver film<sup>[17]</sup>

金属网孔的孔尺寸由 AAO 模板的孔尺寸及金属网孔的厚度决定。由于闭合效应<sup>[18]</sup>,贵金属网孔的孔径尺寸随着贵金属的沉积时间的增加而大幅度降低,也就是说贵金属网孔的孔径随网孔厚度的增加而降低。因此,通过改变沉积贵金属层的厚度,可制备出平均直径为 8~15 nm 的 SiNWs,HR-TEM 表征显示制备出的直径低于 10 nm 的 SiNWs 具有较高的晶体质量与光滑表面<sup>[16]</sup>。

1.2.3 干涉光刻法(interference lithography method) 为了获得不同阵列结构、不同横截面形状和更加有序的 SiNWs, Choi 等<sup>[19]</sup>使用干涉光刻技术制备出模板,并将模板应用于金属辅助化学刻蚀中,如图 5A 所示。首先,在硅衬底旋涂一层约为 400 nm 厚的光刻胶,烘干后将光刻胶在 Lloyd mirror 型干涉光刻机(配置有 325 nm 波长的激光源)中进行曝光,未经曝光的光刻胶经过显影去除掉,在硅衬底上留下的仅仅是曝光的光刻胶;使用 RIE 降低曝光的光刻胶尺寸,以及去除残留的未曝光的光刻胶;然后在上述硅衬底上沉积一层 Au,进行金属辅助化学刻蚀,可制备高度有序的 SiNWs 阵列。通过调节曝光过程,可获得不同横截面形状的光刻胶图案,如圆形、椭圆形和三角形,相应可制备不同形状的 SiNWs 阵列,密度为  $3.5 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$  线/mm<sup>2</sup>,平均直径为 150 nm,扫描电子显微镜照片如图 5B 所示。Boor 等<sup>[20]</sup>改进了基于干涉光刻的金属辅助化学刻蚀技术,SiNWs 的直径可小到 65 nm。

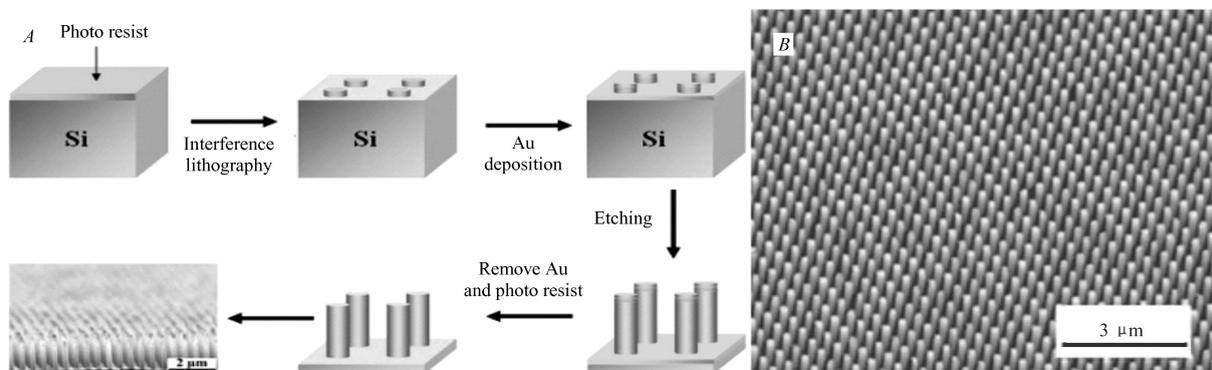


图 5 基于干涉光刻技术的金属辅助化学刻蚀制备 SiNWs 的过程示意图(A)和相应制备的 SiNWs 的扫描电子显微镜照片(B)<sup>[19]</sup>

Fig. 5 Schematic diagrams illustrating fabrication of SiNW arrays using a combination of interference lithography and metal-assisted chemical etching(A), and SEM image of SiNW arrays(B)<sup>[19]</sup>

1.2.4 基于纳米球光刻的其它结构 金属辅助化学刻蚀方法不仅可以制备出有序的纳米线或柱阵列,也可以制备出有序的孔阵列。Huang 等<sup>[21]</sup>使用单层的密排 PS 球作为模板沉积贵金属(Ag)层,沉积在 PS 球空隙间的 Ag 颗粒形成了有序阵列,然后放入 HF(0.9 mol/L)与 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(0.0675 mol/L)组成的刻蚀液中刻蚀,刻蚀出的硅纳米柱阵列的顶端有 PS 小球,经过处理去除 PS 小球,便可得到有序的硅纳米柱阵列。Asoh 等<sup>[22]</sup>在硅衬底上以单层密排的 PS 小球阵列作为模板,用 AgClO<sub>4</sub>与 NaOH 组成的溶液为电镀液对硅衬底进行电镀,在 PS 小球空隙间形成孤立的 Ag 颗粒,再将硅衬底放入 HF(5 mol/L)与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1 mol/L)组成的刻蚀液中刻蚀,可制备蜂窝状的硅孔结构。

## 2 应用进展

SiNWs 由于自身特有的荧光、紫外等光学特性;场发射、电子输运等电学特性;热传导、高表面活性和量子限制效应等特性引起了研究者的广泛关注。

### 2.1 锂离子电池

硅可用作锂离子电池中很有潜力的阳极材料,因为它有较低的放电电势,且是目前发现的具有最高理论储锂容量的阳极材料(4200 mA·h/g)<sup>[23]</sup>。虽然硅的理论储锂容量是目前石墨阳极材料的 10 倍以上,且比各种氮化物、氧化物材料的储锂容量高很多<sup>[24]</sup>。然而体硅材料作为锂离子阳极却受到很大的限制<sup>[25]</sup>,因为在嵌锂、脱锂的过程中,硅的体积变化量高达 400%,导致硅材料的破碎、粉化及导电网络的破坏,极大限制了硅材料的循环性能<sup>[23]</sup>。

SiNWs 阵列能够提高该类材料在锂电池循环中的稳定性,使整体体积膨胀控制在合理的范围内,保持较高锂电池容量的同时,提高其循环性能。因为纳米材料能够有效地利用纳米线与纳米线之间的空隙来防止体积膨胀造成的结构组织破坏;每根硅纳米线都能提供反应通道;硅纳米线还能承受反应过程中造成的应力应变。

Peng 等<sup>[27]</sup>利用金属辅助化学刻蚀法制备出大面积的 SiNWs 阵列,并将其作为锂离子电池的阳极材料,结果表明,与传统硅材料相比,SiNWs 构成的锂离子电池的充放电能力及循环稳定性均有显著改善。Kang 等<sup>[28]</sup>制备的以 SiNWs 为阳极的锂离子电池,其存储锂容量高达 4000 mA·h/g,接近了最高理论储锂容量 4200 mA·h/g,库伦效率高达 98%。近年来,SiNWs 阵列作为锂离子电池的阳极材料在许多文献中已见报道<sup>[29-31]</sup>。

## 2.2 太阳能电池

金属辅助化学刻蚀后的硅结构表面通常呈现黑色,表明这种刻蚀过的硅结构具有显著的减反射性能。对经刻蚀液 AgNO<sub>3</sub>/HF 或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HF(硅衬底表面覆盖 Ag 纳米颗粒)刻蚀后的表面有 SiNWs 阵列的硅衬底进行光反射性能测试,结果表明,该结构在 300 ~ 1000 nm 波长范围内的光反射率低于 5%<sup>[32]</sup>。多晶硅衬底刻蚀出的 SiNWs 也具备类似显著的减反射特性<sup>[33]</sup>。Fang 等<sup>[34]</sup>基于化学刻蚀制备出的 SiNWs 阵列的太阳能电池的转换效率高达 11.37%。因此,金属辅助化学刻蚀制备的 SiNWs 在太阳能电池中具有潜在的应用价值<sup>[35-36]</sup>。

## 2.3 气体传感器

Noh 等<sup>[37]</sup>使用金属辅助化学刻蚀制备出 SiNWs 阵列,Pd 溅射得到 Pd 覆盖的粗糙 SiNWs 阵列,制备成 SiNWs 化学传感器,结果表明,该传感器对 H<sub>2</sub>有良好的传感特性,重复性好,灵敏度大于 300%,响应时间小于 3 s,检测极限为 5 × 10<sup>-6</sup>。Peng 等<sup>[38]</sup>证明了金属辅助化学刻蚀制备出的多孔 SiNWs 阵列在室温下,对 NO 有良好的电学敏感特性,适用于检测 NO 与空气,检测量级为 10<sup>-6</sup>量级,并且响应快速,重复性良好。

## 2.4 仿生超疏水

固体表面对于液体的润湿性(wettability,又称浸润性)在工业、农业及日常生活中发挥着重要作用<sup>[39]</sup>,在微电子工业、印刷工业、造纸工业、交通行业乃至新材料的合成制备以及医药、生物芯片等方面无不与润湿性能有密切关系<sup>[40]</sup>。作为固体表面润湿性的一个极端特例,超疏水性(superhydrophobicity)或者超疏水材料在防水、自净、减阻降噪音及光电材料等方面有极其广阔的应用前景。

Cheng 等<sup>[41]</sup>利用 AgNO<sub>3</sub>/HF 刻蚀液在(111)硅衬底上合成出高密度的竖直 SiNWs 阵列,对其进行了接触角测试,接触角由原来的 86°变为 140°,增加量高达 54°,表明 SiNWs 阵列使硅样品的疏水特性显著增强。基于金属辅助化学刻蚀制备出的 SiNWs 用于超疏水性能检测已成为近年来研究的一个热点<sup>[42-45]</sup>。

## 3 展望

金属辅助化学刻蚀制备硅纳米线的基本反应机制、工艺流程及在能量转换、能量存储、生化传感、仿生超疏水等方面有着潜在应用。为实现一维硅纳米线材料的可控、批量化和低成本制备,仍需进一步探索,优化各种制备参数,包括贵金属种类、刻蚀剂种类及配比、温度、光照和硅衬底本征特性等对一维硅纳米线刻蚀结构的影响。另外,基于模板的金属辅助化学刻蚀是今后研究金属辅助化学刻蚀的一个重要发展方向,结合光刻或非光刻的工艺在硅衬底上沉积不同的贵金属网孔层,有望实现 SiNWs 的可控制备。同时,低温金属辅助化学刻蚀、金属辅助化学刻蚀与传统化学刻蚀相结合、基于 III ~ V 族化合物半导体的金属辅助化学刻蚀等也是研究金属辅助化学刻蚀的重要分支方向,在一定程度上均有利于实现金属辅助化学刻蚀的可控制备。

## 参 考 文 献

- [1] Feng S Q, Yu D P, Zhan H Z, *et al.* The Growth Mechanism of Silicon Nanowires and Their Quantum Confinement Effect [J]. *J Cryst Growth*, 2000, **209**(2/3): 513-517.
- [2] Au F C K, Wong K W, Tang Y H, *et al.* Electron Field Emission from Silicon Nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, **75**(12): 1700-1702.
- [3] Li D Y, Wu Y Y, Kim P, *et al.* Thermal Conductivity of Individual Silicon Nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, **83**(12): 2934-2936.
- [4] Tian B, Zheng X L, Kempa T J, *et al.* Coaxial Silicon Nanowires as Solar Cells and Nanoelectronic Power Sources [J]. *Nature* (London), 2007, **499**: 885-890.

- [5] Jung G B, Cho Y J, Myung Y, *et al.* Geometry-dependent Terahertz Emission of Silicon Nanowires[J]. *Opt Express*, 2010, **18**:16353-16359.
- [6] Hagedorn K, Forgaces C, Collins S, *et al.* Design Considerations for Nanowire Heterojunctions in Solar Energy Conversion/Storage Applications[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**:12010-12017.
- [7] Dai Y A, Chang H C, Lai K Y, *et al.* Subwavelength Si Nanowire Arrays for Self-cleaning Antireflection Coatings[J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**:10924-10930.
- [8] Li H L, Zhang J, Tao B R, *et al.* Investigation of Capacitive Humidity Sensing Behavior of Silicon Nanowires[J]. *Physica E*, 2009, **41**:600-604.
- [9] Li X, Bohn P W. Metal-Assisted Chemical Etching in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Produces Porous Silicon[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **77**:2572-2574.
- [10] Peng K Q, Hu J J, Yan Y J, *et al.* Fabrication of Single-crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, **16**(3):387-394.
- [11] Peng K Q, Fang H, Hu J J, *et al.* Metal-Particle-Induced, Highly Localized Site-Specific Etching of Si and Formation of Single-crystalline Si Nanowires in Aqueous Fluoride Solution[J]. *Chem Eur J*, 2006, **12**:7942-7947.
- [12] Huang Z P, Fang H, Zhu J. Fabrication of Silicon Nanowire Arrays with Controlled Diameter, Length, and Density[J]. *Adv Mater*, 2007, **19**:744-748.
- [13] Chang S W, Chuang V P, Boles S T, *et al.* Densely Packed Arrays of Ultra-High-Aspect-Ratio Silicon Nanowires Fabricated Using Block-copolymer Lithography and Metal-assisted Etching[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, **19**:2495-2500.
- [14] Peng K Q, Zhang M L, Lu A J, *et al.* Ordered Silicon Nanowire Arrays via Nanosphere Lithography and Metal-induced Etching[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**:163123-163125.
- [15] Zhu K, Vinzant T B, Neale N R, *et al.* Removing Structural Disorder from Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays; Reducing the Dimensionality of Transport and Recombination in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Nano Lett*, 2007, **7**:3739-3746.
- [16] Huang Z P, Zhang X X, Reiche M, *et al.* Extended Arrays of Vertically Aligned Sub-10 nm Diameter [100] Si Nanowires by Metal-assisted Chemical Etching[J]. *Nano Lett*, 2008, **8**:3046-3051.
- [17] Huang Z P, Shimizu T, Senz S, *et al.* Ordered Arrays of Vertically Aligned [110] Silicon Nanowires by Suppressing the Crystallographically Preferred <100> Etching Directions[J]. *Nano Lett*, 2009, **9**:2519-2525.
- [18] Lei Y, Chim W K. Shape and Size Control of Regularly Arrayed Nanodots Fabricated Using Ultrathin Alumina Masks[J]. *Chem Mater*, 2005, **17**:580-585.
- [19] Choi W K, Liew T H, Dawood M K. Synthesis of Silicon Nanowires and Nanofin Arrays Using Interference Lithography and Catalytic Etching[J]. *Nano Lett*, 2008, **8**:3799-3802.
- [20] Boor J, Geyer N, Wittemann J V, *et al.* Sub-100 nm Silicon Nanowires by Laser Interference Lithography and Metal-Assisted Etching[J]. *Nanotechnology*, 2010, **21**(9):5302-5036.
- [21] Huang Z P, Wu Y, Fang H, *et al.* Large-Scale Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Quantum Dot Arrays Fabricated by Templated Catalytic Etching [J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**:1476-1481.
- [22] Asoh H, Arai F, Ono S. Site-selective Chemical Etching of Silicon Using Patterned Silver Catalyst [J]. *Electrochem Commun*, 2007, **9**:535-539.
- [23] Boukamp B A, Lesh G C, Huggins R A. All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-conductor Matrix[J]. *J Electrochem Soc*, 1981, **128**:725-729.
- [24] Poizat P, Laruelle S, Grugeon S, *et al.* Nano-sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-ion Batteries[J]. *Nature*, 2000, **407**:496-499.
- [25] Kasavajjula U, Wang C, Appleby A J. Nano- and Bulk-silicon-based Insertion Anodes for Lithium-ion Secondary Cells[J]. *J Power Sources*, 2007, **163**:1003-1039.
- [26] Chan C K, Peng H L, Liu G, *et al.* High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires[J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, **3**:31-35.
- [27] Peng K Q, Jie J S, Zhang W J, *et al.* Silicon Nanowires for Rechargeable Lithium-ion Battery Anodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **93**(3):033105-033109.
- [28] Kang K, Lee H S, Han D W, *et al.* Maximum Li Storage in Si Nanowires for the High Capacity Three Dimensional Li-ion Battery[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, **96**(5):053110-053116.
- [29] Huang R, Zhu J. Silicon Nanowire Array Films as Advanced Anode Materials for Lithium-ion Batteries[J]. *Mater Chem Phys*, 2010, **121**:519-522.
- [30] Sang H N, Ki S K, Shim H S, *et al.* Probing the Lithium Ion Storage Properties of Positively and Negatively Carved Silicon [J]. *Nano Lett*, 2011, **11**:3656-3662.
- [31] Chakrapani V, Rusli F, Filler M A, *et al.* Quaternary Ammonium Ionic Liquid Electrolyte for a Silicon Nanowire-based Lithium Ion Battery[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**:22048-22053.
- [32] Peng K Q, Xu Y, Wu Y, *et al.* Aligned Single-crystalline Si Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications[J]. *Small*,

2005, **1**(11):1062-1067.

- [33] Tsujino K, Matsumura M, Nishimoto Y. Texturization of Multicrystalline Silicon Wafers for Solar Cells by Chemical Treatment Using Metallic Catalyst[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2006, **90**:100-110.
- [34] Fang H, Li X D, Song S, *et al.* Fabrication of Slantingly-aligned Silicon Nanowire Arrays for Solar Cell Applications[J]. *Nanotechnology*, 2008, **19**(25):5703-5710.
- [35] Hwang Y J, Boukai A, Yang P D. High Density N-Si/N-TiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanowire Arrays with Enhanced Photoactivity[J]. *Nano Lett*, 2009, **9**:410-415.
- [36] Sivakov V, Andra G, Gawlik A, *et al.* Silicon Nanowire-based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters[J]. *Nano Lett*, 2009, **9**:1549-1554.
- [37] Noh J S, Kim H, Kim B S, *et al.* High-Performance Vertical Hydrogen Sensors Using Pd-coated Rough Si Nanowires[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**:15935-15939.
- [38] Peng K Q, Wang X, Lee S T. Gas Sensing Properties of Single Crystalline Porous Silicon Nanowires[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, **95**:243112.
- [39] Makal U, Uslu N, Wynne K J. Water Makes It Hydrophobic, Contraphilic Wetting for Polyurethanes with Soft Blocks Having Semifluorinated and 5,5-Dimethylhydantoin Side Chains[J]. *Langmuir*, 2007, **23**:209-216.
- [40] Cottin-Bizonne C, Barrat J L, Boequet L, *et al.* Low-Friction Flows of Liquid at Nanopatterned Interfaces[J]. *Nat Mater*, 2003, **2**:237-247.
- [41] Cheng S L, Chung C H, Chang Y H. Formation Kinetics and Structures of High-Density Vertical Si Nanowires on (111) Si Substrates[J]. *J Ceram Pro Res*, 2009, **10**(3):243-247.
- [42] Sun X Z, Tao R, Lin L H, *et al.* Fabrication and Characterization of Polycrystalline Silicon Nanowires with Silver-assistance by Electroless Deposition[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**:3861-3866.
- [43] He Y, Jiang C Y, Yin H X, *et al.* Tailoring the Wettability of Patterned Silicon Surfaces with Dual-scale Pillars: from Hydrophilicity to Superhydrophobicity[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**:7689-7692.
- [44] Dawood M K, Zheng H, Liew T H. Mimicking Both Petal and Lotus Effects on a Single Silicon Substrate by Tuning the Wettability of Nanostructured Surfaces[J]. *Langmuir*, 2011, **27**:4126-4133.
- [45] Lee J P, Choi S, Park S. Extremely Superhydrophobic Surfaces with Micro- and Nanostructures Fabricated by Copper Catalytic Etching[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(2):809-814.

## Progress in Controlled Fabrication Techniques and Applications of Silicon Nanowires Associated with Metal-assisted Chemical Etching

FAN Xuge, LI Guocai, CHENG Chaoqun, HU Jie\*

(*Information Engineering College, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

**Abstract** Metal-assisted chemical etching (MacEtch) is a recently developed anisotropic wet etching method that is capable of producing high aspect ratio semiconductor nanostructures from patterned metal film. The recent progress in the fabrication of silicon nanowires on the basis of MacEtch is reviewed. First, the basic process and mechanism of metal-assisted is briefly introduced. Then template-based metal-assisted chemical etching methods are presented in detail, which can achieve controlled preparation of highly ordered silicon nanowires with high aspect ratio. Next, the introduction to the potential application of silicon nanowires obtained by MacEtch is given, ranging from lithium ion battery, solar cell, to gas detection and biomimetic superhydrophobicity, demonstrating promising potentials of MacEtch. Finally, current problems and future research and development directions of MacEtch are discussed.

**Keywords** silicon nanowires, metal-assisted chemical etching, controlled fabrication, template, lithium ion battery