

## 优化金属辅助法腐蚀液组分制备多孔硅

王 冲 周小会 韩焕美 鄢 琴 肖守军\*

(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

**摘要:** 金属辅助化学腐蚀法可以在无外加电路的条件下, 在 40%HF/30% $H_2O_2$ /乙醇的混合溶液中完成多孔硅的制备, 该方法简单快速。本文研究了金属辅助法腐蚀液体系各组分(HF、 $H_2O_2$ 、乙醇)含量对多孔硅表面的  $SiH_x$  成分和多孔层结构的影响, 根据 Si-H 和 Si-O 的红外吸收峰强度的变化曲线优化了腐蚀液体系中各组分含量。在腐蚀液各组分体积比为  $V_{40\%HF}:V_{30\%H_2O_2}:V_{乙醇}=2:2:1$  和腐蚀时间为 4 min 的条件下制备了形貌均匀、化学活性( $SiH_x$  成分)和多孔结构稳定性较好的多孔硅, 并对金属辅助法与阳极蚀刻法制得的两种多孔硅进行比较, 结果显示金属辅助法制备的多孔硅的化学活性和稳定性在后续的生物技术应用中具有明显的优越性。

**关键词:** 多孔硅; 金属辅助化学腐蚀法; 腐蚀液; 红外光谱

中图分类号: O613.72 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)12-2332-07

## Optimization of Metal-Assisted Etchant Components for Fabrication of Porous Silicon

WANG Chong ZHOU Xiao-Hui HAN Huan-Mei YAN Qin XIAO Shou-Jun\*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and  
Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** A simple and non-electrode etching method, metal-assisted chemical etching, was used to prepare porous silicon. In this report, we investigated the influence of a series of concentrations of HF,  $H_2O_2$  and EtOH in surface  $SiH_x$  species and the structure of porous layer. According to the curve of infrared absorption intensity of Si-H and Si-O against concentration of individual etchant component, we optimized the etching conditions for preparing porous silicon with uniform morphology, surface chemical reactivity, and good stability. The surface  $SiH_x$  species on porous silicon prepared with a 2:2:1 (V/V/V) 40%HF/30% $H_2O_2$ /ethanol etchant for 4 min was compared with that prepared with anodic etching (electrochemical etching). The results showed that porous silicon prepared with metal-assisted chemical etching is of much preponderance in further applications such as biotechnology.

**Key words:** porous silicon; metal-assisted chemical etching; etchant solution; FTIR

## 0 引 言

自 1990 年 Canham 发现多孔硅在室温下有光致发光性质之后, 多孔硅引起了人们的广泛关注<sup>[1]</sup>, 其高比表面积<sup>[2-5]</sup>、生物相容性<sup>[6-9]</sup>、表面化学反应活性等诸多性质使其在化学和生物传感方面具有广

泛应用<sup>[10-11]</sup>。另外, 多孔硅的多孔层可以进行微细加工, 并可作为无基质的生物分子质谱分析的基底和半导体外延的适应性基底<sup>[10-11]</sup>。

在制备多孔硅的诸多方法中, 阳极蚀刻法(又称为电化学腐蚀法)是最常用的一种方法<sup>[12-17]</sup>。但多孔硅的均匀度和稳定性在反应过程中会受到温度、HF

收稿日期: 2011-04-22。收修改稿日期: 2011-07-20。

国家自然科学基金(No.20827001, 91027019)及东南大学开放课题资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: sjxiao@nju.edu.cn

的浓度、光照、电流密度等参数的影响<sup>[18-20]</sup>,且制备工艺复杂,多孔层易剥落,稳定性较差。新发展的金属辅助化学腐蚀法<sup>[21-24]</sup>(以下简称为金属辅助法)是在无外加电路的条件下,于单晶硅表面沉积一层 3~20 nm 金属薄膜,然后在 40%HF/30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/乙醇溶液中以类似原电池的氧化还原反应形成多孔硅<sup>[25]</sup>。常用来辅助腐蚀多孔硅的金属有 Pt、Ag 和 Au<sup>[26]</sup>等。金属辅助法无需光照和外加电路,经化学腐蚀就能快速制备多孔硅,该方法经济实惠,得到了广泛关注<sup>[27]</sup>。

多孔硅表面高反应活性的 SiH<sub>x</sub> 成分可以与含有端基烯烃、炔烃、或格氏试剂的化合物通过 Si-C 共价偶联,这些化合物末端的羧基和羟基可通过化学转变来固定功能化合物或生物分子,使得多孔硅在化学或生物传感方面得以应用。但 SiH<sub>x</sub> 的成分随制备的方法不同而改变,为了更好地适用于后续功能分子表面修饰和生物传感等应用,本文研究了金属辅助法腐蚀液体系各组分(HF、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、乙醇)对多孔硅表面的 SiH<sub>x</sub> 成分和多孔层结构的影响,选择合适的腐蚀液和腐蚀时间在多孔硅表面得到大量高反应活性的 SiH<sub>x</sub> 成分和均匀的形貌结构。为方便多孔硅的形貌以及光致发光(以下简称为 PL)性质的检测,本文选用光刻技术在硅片表面形成所需的图案<sup>[28]</sup>。利用傅立叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜和荧光扫描仪分别检测表面的 SiH<sub>x</sub> 成分强度、多孔层结构和 PL 性质,实验结果显示:HF 的浓度决定了腐蚀反应的程度,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度决定氧化 Pt 的速率进而影响腐蚀速度,乙醇可比喻为润滑剂使得各成分充分参与腐蚀反应。最后,在优化后的条件(V<sub>40%HF</sub>:V<sub>30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>:V<sub>乙醇</sub>=2:2:1,腐蚀时间 4 min)下制备了多孔硅,并对金属辅助法与阳极蚀刻法制得的两种多孔硅进行了比较,结果显示金属辅助法制备的多孔硅的化学活性和稳定性在后续的生物技术应用中具有明显的优越性。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

单晶硅片(<100>, p 型,电阻率 5~10 Ω·cm,合肥科晶材料技术有限公司),40%HF(分析纯,南京化学试剂有限公司),30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(分析纯,南京化学试剂有限公司)。

Bruker V80 傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR),室温条件,每个谱图扫描 32 次,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,样品

直接粘附于样品架,参比谱图是未经腐蚀的单晶硅。用 Hitachi S-4800(Japan)扫描电子显微镜(SEM)对多孔硅表面形貌成像,加速电压 15.0 kV,点对点分辨率为 2 nm,高分辨扫描采用 Schottky 场发射源、电磁遮蔽孔和磁场透镜。Tecan LS300 Scanner 荧光扫描仪对多孔硅点阵进行成像,光电倍增管的增益值为 175,氩离子激光器激发波长 488 nm,滤光器波长 635 nm。

### 1.2 金属腐蚀法制备图案化多孔硅

在制备多孔硅之前,采用光刻技术在单晶硅表面形成微阵列,整个过程在超净室完成<sup>[9]</sup>。为保证数据的准确性和可比性,将包含完整点阵图案的硅片裁切至相同尺寸后,置于镀膜仪(SCD 500)中,在氩气环境下抽真空,15 mA 电流下使用 Pt 靶溅射 200 s,使样品表面沉积厚度约为 12.8 nm 的 Pt 膜<sup>[7]</sup>。将 Pt 图案化的单晶硅芯片浸入 4 mL 不同体积比的 40%HF/30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/无水乙醇腐蚀溶液中,腐蚀 4 min 后,取出样品,用大量乙醇冲洗,残留的光刻胶用丙酮冲洗,氮气吹干。

### 1.3 阳极蚀刻法制备多孔硅

将单晶硅片置于聚四氟乙烯腐蚀槽中,以铝片为硅片阳极的引出线,铂电极为阴极,40%HF/乙醇(3:1, V/V)或 40%HF/30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/无水乙醇(2:2:1, V/V/V)溶液为电解液,在电流为 60 mA 的条件下腐蚀 4 min 后用乙醇冲洗,氮气吹干。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 测试数据

在金属辅助法制备多孔硅的过程中,HF 和氧化剂的浓度共同影响着整个体系的实际电势,所以多孔硅的多孔率决定于 HF 和氧化剂的浓度。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能够氧化金属,生成的金属离子与溶液中的 F<sup>-</sup> 共同作用,使得单晶硅部分溶解生成多孔结构。因此,金属辅助法制备多孔结构的过程就是一个自发氧化还原的过程。为了研究腐蚀液各组分含量对多孔硅结构形成过程的影响,我们将表面镀 Pt 的硅片在不同浓度的 HF、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、乙醇的腐蚀液中腐蚀相同的时间。虽然多孔硅的 SiH<sub>x</sub> 成分会随着腐蚀时间延长而增加,但是光刻胶抗腐蚀能力较弱,当腐蚀反应进行至 4 min 时光刻胶未遭到破坏且此时 Pt 已经基本完全脱落,反应得到的 SiH<sub>x</sub> 成分能够满足后续的表面化学反应和表面修饰,所以 4 min 是一个较合适的腐蚀时间。我们用 SEM 观察了腐蚀液 3 个极

限比值( $V_{40\%HF}:V_{30\%H_2O_2}:V_{乙醇}$  分别是 5:1:1(图 1-1)、1:5:1(图 1-2)、1:1:5(图 1-3))时的多孔硅的纳米结构。图 1-1 所示孔径大小约为 31 nm,样品表面有大量 Pt 残留;图 1-2 所示孔径大小约为 8.0 nm,样品表面几乎无任何 Pt 残留;图 1-3 所示孔径大小约为 14 nm,样品表面有少量 Pt 残留;同时,3 个 SEM 图中图 1-3 条件下的多孔硅表面均匀性较好。由上述结果可知:(1)多孔硅的孔径尺寸与 HF 和  $H_2O_2$  的比值成正比;(2)均匀性在 HF 和  $H_2O_2$  体积比为 1:1 的条件下较好;(3)溶液中的  $H_2O_2$  氧化金属 Pt,浓度高的  $H_2O_2$  可以最大程度地氧化金属 Pt 并使其脱离

硅表面。当  $V_{40\%HF}:V_{30\%H_2O_2}:V_{乙醇}$  为 5:1:1 和 1:1:5 时,溶液中  $H_2O_2$  的浓度是相同的,但是多孔硅表面残留 Pt 的百分含量不同,这是由于溶液中乙醇的浓度差异导致的,乙醇在腐蚀体系中是极性相对较弱的化合物,可以减弱 HF 分子、 $H_2O$  分子和  $H_2O_2$  分子之间的范德华力和氢键作用力,因此增强这些分子与硅表面的相互作用,使得 HF 和  $H_2O_2$  能够充分地参与到金属辅助腐蚀的过程中,所以在  $H_2O_2$  体积相同的 2 个腐蚀液中,乙醇含量较多的腐蚀液制备的多孔硅表面 Pt 薄膜的残留量较小。

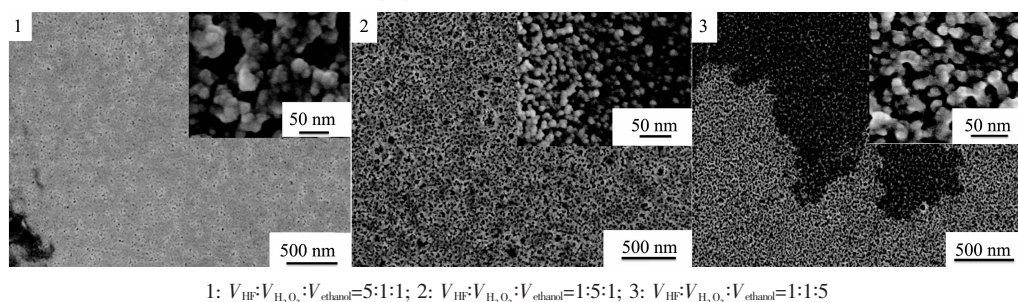


图 1 在不同体积比的 40%HF/30% $H_2O_2$ /乙醇溶液中采用金属辅助法腐蚀 4 min 制备的多孔硅的形貌图

Fig.1 SEM images of freshly etched porous silicon with metal-assisted etching for 4 min in the 40%HF/30% $H_2O_2$ /ethanol solution

## 2.2 腐蚀液各组分作用的研究

为了在多孔硅表面得到大量高反应活性的  $SiH_x$  成分,我们利用 FTIR 对不同配比的 HF、 $H_2O_2$ 、乙醇的腐蚀液制备的多孔硅的  $SiH_x$  成分进行了研究,深入了解各组分对多孔硅表面  $SiH_x$  成分的作用及影响,从而优化腐蚀液成分配比。多孔硅的氧化是不可避免的,在优化腐蚀液成分时应尽可能地降低多孔硅的氧化程度。

### 2.2.1 乙醇作用的研究

首先我们研究了乙醇对多孔硅  $SiH_x$  成分的影响,在  $V_{HF}:V_{H_2O_2}=1:1$  的情况下,将乙醇的体积比从 0 到 5 中取 9 个点,9 个腐蚀液产生的多孔硅的红外光谱收集于图 2a,将各个 Si-H 和 Si-O 吸收峰的面积对乙醇含量作图,拟合曲线得到图 2b。多孔硅表面的 Si-H 和 Si-O 的吸收峰的强度随着乙醇含量的增加先增大后减小。乙醇在腐蚀体系中极性相对较弱,所以在乙醇含量较低情况下,增加乙醇含量可以加速腐蚀反应。而在乙醇含量较高的情况下, HF、 $H_2O_2$  浓度大大降低,减缓了腐蚀速率。根据比尔定律,基团的浓度与其吸收峰的面积成正比,从图 2b 可知当乙醇的体积分数在 15%~40%时,多孔硅表面的 Si-H 峰吸收强度较强;Si-O 吸收峰强度

随乙醇改变的变化程度很小,所以在乙醇体积分数为 15%~40%时可以制备 Si-H 吸收峰强度较强、Si-O 吸收峰强度较弱的多孔硅。

### 2.2.2 HF 作用的研究

以同样的方式研究 HF 的作用,其红外光谱收集于图 3a,将各个 Si-H 和 Si-O 吸收峰的面积对 HF 含量作图,拟合曲线得到图 3b。多孔硅表面的 Si-H 和 Si-O 的吸收峰的强度随着 HF 含量的增加先增大后减小。因为 HF 的浓度是腐蚀速率的决定因素,当 HF 含量较低时,金属辅助腐蚀硅片的速率非常缓慢甚至无法进行。当 HF 含量较高时,低浓度的  $H_2O_2$  只能将少量的 Pt 氧化至  $Pt^{2+}$ ,同时溶液中高浓度的 F<sup>-</sup>会与  $Pt^{2+}$ 进行配位,导致溶液中活性  $Pt^{2+}$ 浓度降低,氧化溶解单晶硅的速率缓慢(Si 到  $SiF_6^{2-}$ )。根据比尔定律,可知当 HF 的体积分数为 25%~65%时,多孔硅表面的 Si-H 峰吸收强度较强;当 HF 的体积分数大于 30%时 Si-O 峰吸收强度较弱,所以当 HF 的体积分数为 30%~65%时,可以制备 Si-H 吸收峰强度较强、Si-O 吸收峰强度较弱的多孔硅。

### 2.2.3 $H_2O_2$ 作用的研究

采用相同的方法来研究  $H_2O_2$  的作用,其红外

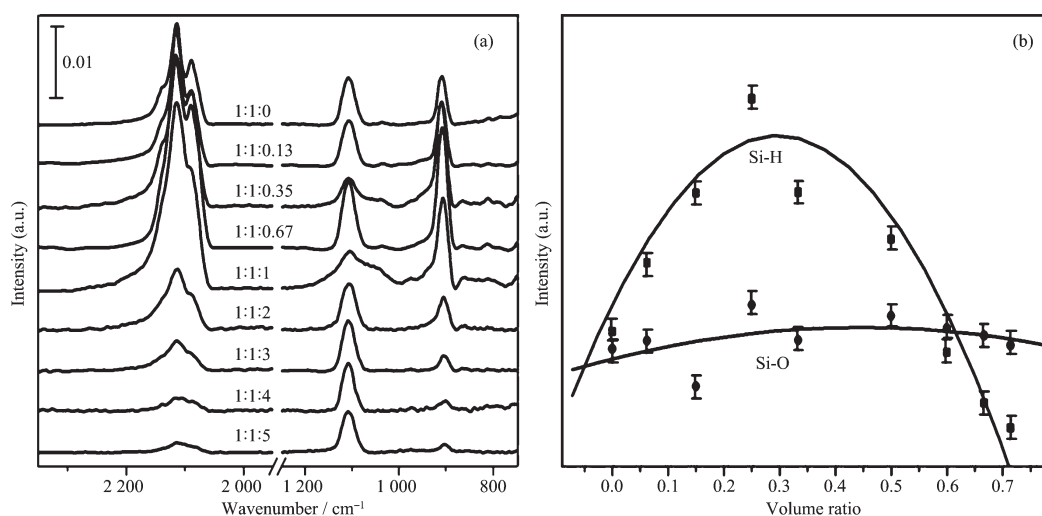


图 2 在不同体积比的 40%HF/30% $H_2O_2$ /乙醇溶液中采用金属辅助法腐蚀 4 min 制备的多孔硅的红外光谱  
 Fig.2 Transmission FTIR of freshly etched porous silicon with metal-assisted chemical etching for 4 min in 40%HF/30% $H_2O_2$ /ethano

图 2 在不同体积比的 40%HF/30% $H_2O_2$ /乙醇溶液中采用金属辅助法腐蚀 4 min 制备的多孔硅的红外光谱  
 Fig.2 Transmission FTIR of freshly etched porous silicon with metal-assisted chemical etching for 4 min in 40%HF/30% $H_2O_2$ /ethano

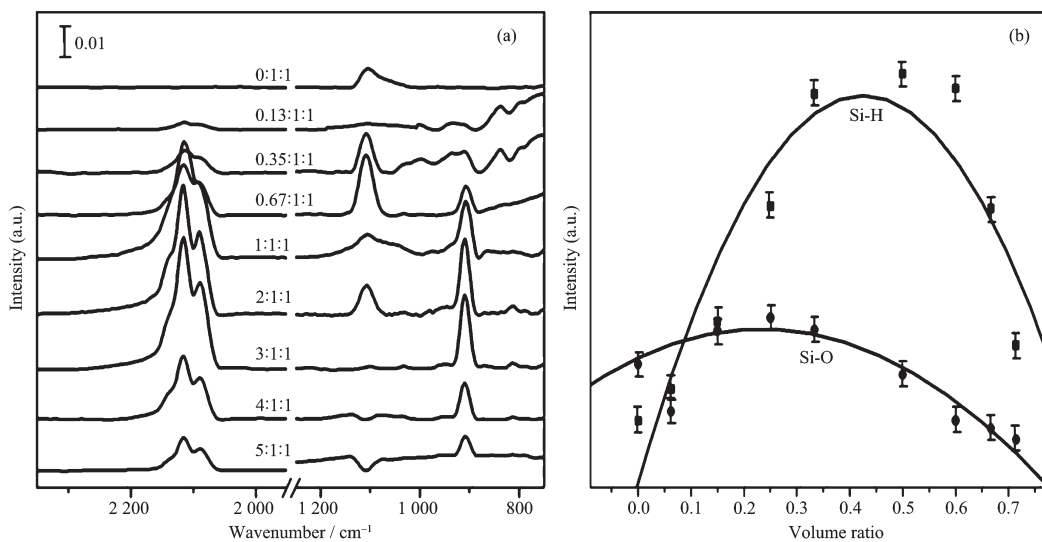


图 3 在不同体积比的 40%HF/30% $H_2O_2$ /乙醇溶液中采用金属辅助法腐蚀 4 min 制备的多孔硅的红外光谱  
 Fig.3 Transmission FTIR of freshly etched porous silicon with metal-assisted chemical etching for 4 min in 40%HF/30% $H_2O_2$ /ethanol

图 3 在不同体积比的 40%HF/30% $H_2O_2$ /乙醇溶液中采用金属辅助法腐蚀 4 min 制备的多孔硅的红外光谱  
 Fig.3 Transmission FTIR of freshly etched porous silicon with metal-assisted chemical etching for 4 min in 40%HF/30% $H_2O_2$ /ethanol

光谱收集于图 4a, 将各个 Si-H 和 Si-O 吸收峰的积分面积对  $H_2O_2$  的含量作图, 拟合曲线得到图 4b, 当  $H_2O_2$  的体积分数为 0 时, 硅片表面几乎没有  $SiH_x$  成分; 当体积分数在 0~33% 之间时, 多孔硅表面 Si-H 的吸收峰强度随  $H_2O_2$  体积分数的增加而增加; 当体积分数大于 50% 时, 多孔硅表面的 Si-H 和 Si-O 吸收峰强度随着体积分数的增加而减弱。当  $H_2O_2$  的体积分数为 15%~55% 时, Si-H 吸收峰强度较强,

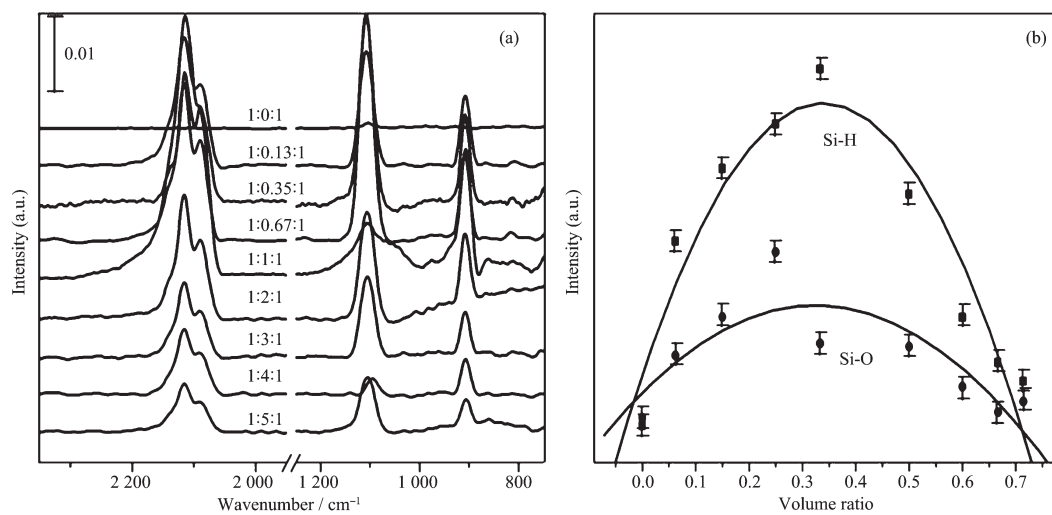
当  $H_2O_2$  的体积分数大于 40% 或小于 20% 时 Si-O 吸收峰强度较弱。

依据 SEM 图(图 1)知道, 体积分数较高的  $H_2O_2$  可以最大程度地氧化金属 Pt 并使其脱离硅表面。为深入了解 Pt 脱离硅表面的程度和  $H_2O_2$  的关系, 将上述  $H_2O_2$  含量变化得到的样品进行 SEM/EDS 检测, 结果如图 5, 我们可以清晰地观察到图中有很强的 SiK 峰, 说明主要成分是 Si, 而 PtM 峰的强度随

着  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量的增加呈指数降低, 说明样品表面 Pt 的残留量随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量的增大而减少, 这一结果与 SEM(图 1)表征结果是一致的, 证实  $\text{H}_2\text{O}_2$  的主要作用是氧化表面的金属 Pt, 加快 Pt 的腐蚀和脱落。结合 SEM 图谱(图 1)、透射 FTIR 光谱(图 4)、SEM/EDS 能谱(图 5), 可知调节  $\text{H}_2\text{O}_2$  的体积分数能控制 Pt 的氧化速度(或释放  $\text{Pt}^{2+}$  的速度)及多孔硅表面 Pt 的残留量, 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的体积分数大于 40% 时多孔硅

表面 Pt 残留量较少。所以当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的体积分数为 40%~55% 时可以制备 Si-H 吸收峰强度较强、Si-O 吸收峰强度较弱且 Pt 残留较少的多孔硅。

综合以上数据当 HF 的体积分数为 30%~65%、 $\text{H}_2\text{O}_2$  的体积分数为 40%~55%、乙醇体积分数为 15%~40% 时可以制备 Si-H 吸收峰强度较强、Si-O 吸收峰强度较弱且 Pt 残留较少的多孔硅; HF 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的比值为 1:1 时可以制备表面形貌均匀的多



$V_{40\%HF}:V_{30\%H_2O_2}:V_{ethanol}=1:0:1, 1:0.13:1, 1:0.35:1, 1:0.67:1, 1:1:1, 1:2:1, 1:3:1, 1:4:1$  and  $1:5:1$  (Wavenumber range is plotted from 2350 to  $750\text{ cm}^{-1}$  with a break from  $1950$  to  $1250\text{ cm}^{-1}$ )

图 4 在不同体积比的 40%HF/30% $\text{H}_2\text{O}_2$ /乙醇溶液中采用金属辅助法腐蚀 4 min 制备的多孔硅的红外光谱

Fig.4 Transmission FTIR of freshly etched porous silicon with metal-assisted chemical etching for 4 min in 40%HF/30% $\text{H}_2\text{O}_2$ /ethanol

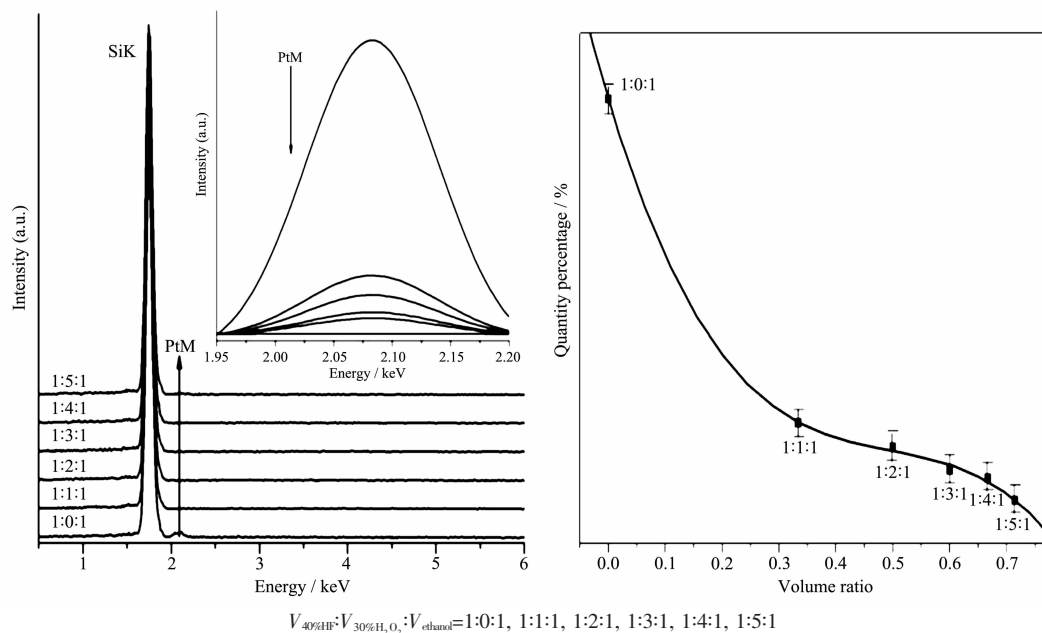


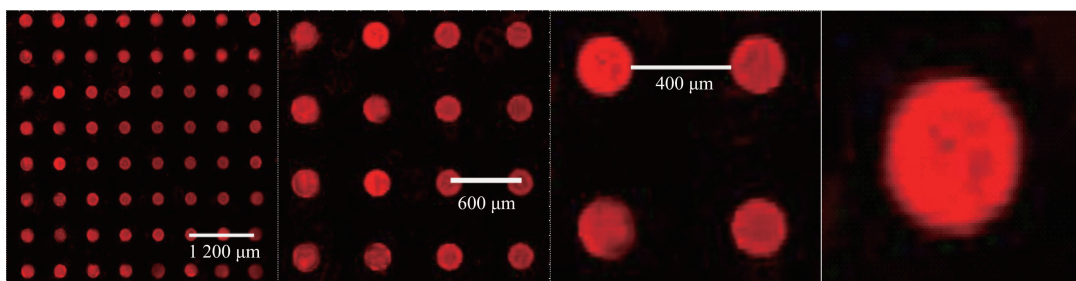
图 5 在不同体积比的 40%HF/30% $\text{H}_2\text{O}_2$ /乙醇溶液中采用金属辅助法腐蚀 4 min 制备的多孔硅的 SEM/EDS 图谱

Fig.5 SEM/EDS of freshly etched porous silicon with metal-assisted chemical etching for 4 min in 40%HF/30% $\text{H}_2\text{O}_2$ /ethanol

孔硅。本文最终选择腐蚀液中 40%HF、30% $\text{H}_2\text{O}_2$ 、乙醇的体积分数分别为 40%、40%、20% (即  $V_{40\%HF}:V_{30\%H_2O_2}:V_{乙醇}=2:2:1$ )。

### 2.3 多孔硅的荧光图案

电化学腐蚀得到的多孔硅在 630 nm 波长处有一个很宽的荧光发射带,利用荧光扫描仪我们能观察到金属辅助腐蚀的多孔硅微阵列,按照我们前面的工作流程和技术使硅片表面图案化,并在  $V_{40\%HF}:V_{30\%H_2O_2}:V_{乙醇}=2:2:1$  的溶液中腐蚀 4 min,我们得到了



gain=175; Radius of patches is 100  $\mu\text{m}$  and the patch-patch distance is 600  $\mu\text{m}$ ; Excitation laser is at 488 nm and the fluorescent emission signal was obtained using a 635 nm wavelength filter

图 6 在 40%HF/30% $\text{H}_2\text{O}_2$ /乙醇溶液(2:2:1, V/V/V)中在无光照条件下腐蚀 4 min 的荧光图案

Fig.6 Fluorescence image of porous silicon microarray etched in 40%HF/30% $\text{H}_2\text{O}_2$ /ethanol solution at 2:2:1(V/V/V) for 4 min in dark

### 2.4 不同方法制备的多孔硅的 FTIR 光谱

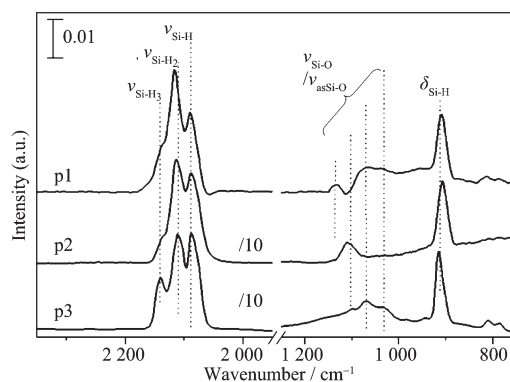
为了证明金属辅助法制备的多孔硅的优越性,比较阳极蚀刻法和在最优条件下利用金属辅助法制备多孔硅的 FTIR。如图 7,谱线 p1 是在  $V_{40\%HF}:V_{30\%H_2O_2}:V_{乙醇}=2:2:1$  溶液中用金属辅助法腐蚀 4 min 制备的多孔硅红外光谱,谱线 p2 是在电流恒定 60 mA 条件下在  $V_{40\%HF}:V_{30\%H_2O_2}:V_{乙醇}=2:2:1$  溶液中采用阳极蚀刻法腐蚀 4 min 制备的多孔硅的红外光谱,谱线 p3 是在电流恒定为 60 mA 的条件下在 40% HF/乙醇溶液(3:1, V/V)中用阳极蚀刻法腐蚀 4 min 制备的多孔硅红外光谱。对比各谱线,可知金属辅助法和阳极蚀刻法制备的多孔硅的有 3 处区别:Si-H 键的种类;Si-H 吸收峰的强度;Si-O 吸收峰(包括其位置和强度)。

红外光谱 p3 显示出典型的三重 Si-H<sub>x</sub>(x=1,2,3) 伸缩振动吸收峰,其中 2087、2114、2138  $\text{cm}^{-1}$  分别对应于 SiH<sub>1</sub>、SiH<sub>2</sub>、SiH<sub>3</sub>, 经分峰后它们的面积百分比分别为 41%、45%,和 14% SiH<sub>3</sub>(SiH<sub>2</sub>>SiH<sub>1</sub>>SiH<sub>3</sub>); 光谱 p1 和 p2 显示的三重峰 SiH<sub>x</sub>(x=1,2,3)经分峰后它们的面积百分比分别为 35%、55%和 10% (SiH<sub>2</sub>>SiH<sub>1</sub>>SiH<sub>3</sub>)。SiH<sub>1</sub> 和 SiH<sub>3</sub> 的含量明显减小, SiH<sub>2</sub> 的含量增加。不同的 SiH<sub>1</sub>、SiH<sub>2</sub>、和 SiH<sub>3</sub> 的含量

如图 6 所示的多孔硅点阵,每个多孔硅的圆点都有红色荧光发射,与阳极蚀刻法有相同的光致发光波长,说明金属辅助法制备的多孔硅与电化学腐蚀制备的多孔硅有相似的纳米结构且结构均匀。分别将多孔硅的微阵列的点数 8×8、4×4、2×2 和 1×1 自左而右依次排放,可以更清晰显示多孔硅圆点发光的信息,四周的发光略强于中间的,说明圆点外围的多孔硅结构更丰富。

是导致硅氢化反应活性的决定因素。因为多孔硅表面 Si-H<sub>2</sub> 基团在自由基反应中是最活泼的,所以采用金属辅助法制备的多孔硅表面的 Si-H<sub>x</sub> 键能被更彻底的氢化硅烷化,有利于以多孔硅表面单分子膜和高分子刷为基础的生物芯片或光学器件的制备。

图 7 中,光谱 p1、p2、p3 的 Si-O 伸缩振动吸收



p1: with metal-assisted chemical etching for 4 min in a solution containing 40% HF/30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ /ethanol (2:2:1, V/V/V); p2: with electrochemical etching at 60  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  for 4 min in the same solution as p1; p3: with electrochemical etching in HF/ethanol (3:1, V/V) at 60  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  for 4 min; (Wavenumber range is plotted from 2350 to 750  $\text{cm}^{-1}$  with a break from 1950 to 1250  $\text{cm}^{-1}$ )

图 7 采用不同方法制备的多孔硅的红外光谱

Fig.7 Transmission FTIR of freshly etched porous silicon

峰的位置和强度各异。光谱 p1 和 p3 中, 1 030 和 1 069  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰都归属于 Si-O 的对称和不对称伸缩振动吸收峰, 光谱 p1 在 1 135  $\text{cm}^{-1}$  和光谱 p3 在 1 109  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于单晶硅内部 Si-O 的对称和不对称吸收峰。但是光谱 p2 中只在 1 112  $\text{cm}^{-1}$  处有 Si-O 吸收峰。p2 和 p3 的区别在于 p2 的电解液中含有氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 证明  $\text{H}_2\text{O}_2$  的作用不是将多孔硅表面的 Si-H 氧化成 O-Si-H、Si-O-H、Si-O 或其他形式。

在比较金属辅助和阳极蚀刻两种方法制备的多孔硅时, 发现阳极蚀刻法制备得到的多孔硅边缘脱落较为严重, 采用金属辅助法制备的多孔硅边缘没有脱落现象, 所以金属辅助法制备的多孔硅的结构更稳定、更又利于后续表面化学反应。

### 3 结 论

本文采用金属辅助法制备多孔硅, 为了在多孔硅表面得到大量高反应活性的  $\text{SiH}_x$  成分和均匀的形貌结构, 利用 FTIR、SEM、荧光扫描仪等仪器对多孔硅进行检测并深入研究了腐蚀时间及腐蚀液中 HF、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、乙醇含量对多孔硅形貌和活性的影响。根据实验结果可知, 当 HF 的体积分数为 30%~65%、 $\text{H}_2\text{O}_2$  的体积分数为 40%~55%、乙醇体积分数为 15%~40% 时可以制备 Si-H 吸收峰强度较强、Si-O 吸收峰强度较弱且 Pt 残留较少的多孔硅; HF 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的比值为 1:1 时可以制备表面形貌均匀的多孔硅。由于光刻胶抗腐蚀能力较弱, 腐蚀时间不宜过长。本文选择了制备多孔硅最佳条件中的一个: 即 40% HF/30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ /乙醇体积比为 2:2:1 的腐蚀液腐蚀 4 min, 得到了形貌均匀、 $\text{SiH}_x$  较多和化学活性较好、Pt 残留较少且清晰图案化的多孔硅, 并把在此条件下制备的多孔硅与阳极蚀刻法制备的多孔硅进行了比较, 根据结果可知, 金属辅助法制备的多孔硅活性更强、能更彻底的氢化硅烷化、稳定性更好, 更有利于后续反应的进行。

#### 参考文献:

- [1] Canham L T, Cullis A G, Pickering G, et al. *Nature*, **1994**, **368**(6467):133-135
- [2] Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, **57**(10):1046-1048
- [3] Lin V S Y, Motesharei K, Dancil K P S, et al. *Science*, **1997**, **278**(5339):840-843
- [4] Bisi O, Stefano O, Pavesi L, et al. *Surface Science Reports*, **2000**, **38**(1/2/3):1-126
- [5] Godefroy S, Hayne M, Jivanescu M, et al. *Nature Nanotechnology*, **2008**, **3**(3):174-178
- [6] Janshoff A, Dancil K P S, Steinem C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**(46):12108-12116
- [7] Boukherrou R b, Petit A, Loupy A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(48):13459-13462
- [8] Guo D J, Xiao S J, Xia B, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(43):20620-20628
- [9] Chen L, Chen C T, Wang J, et al. *Lab on a Chip*, **2009**, **9**(6):756-760
- [10] Chattopadhyay S, Bohn P W. *Anal. Chem.*, **2006**, **78**(17):6058-6064
- [11] Zhang X G, Collins S D, Smith R L. *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, **136**(5):1561-1565
- [12] Pickering C, Beale M I J, Robbins D J, et al. *J. Phys. C*, **1984**, **17**(35):6535-6552
- [13] Eddowes M J. *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, **280**(2):297-311
- [14] Lehmann V, Foll H. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**(2):653-659
- [15] Beale M I J, Benjamin J D, Chew N G, et al. *J. Crystal Growth*, **1985**, **73**(3):622-636
- [16] Smith R L, Collins S D. *J. Appl. Phys.*, **1992**, **71**(8):R1-R22
- [17] Pickering C, Beale M I J, Robbins D J, et al. *J. Phys. C*, **1984**, **17**:6535-6552
- [18] Betty C A, Lal R, Yakhmi J V, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, **2007**, **22**(6):1027-1033
- [19] Blackwood D J, Zhang Y. *Electrochimica Acta*, **2003**, **48**(6):623-630
- [20] Dian J, Macek A, Nižňanský D, et al. *Applied Surface Science*, **2004**, **238**(1/2/3/4):169-174
- [21] Asoh H, Arai F, Ono S. *Electrochemistry Communications*, **2007**, **9**:535-539
- [22] Chartier C, Bastide S, Lévy-Clément C. *Electrochimica Acta*, **2008**, **53**(17):5509-5516
- [23] Zhang M L, Peng K Q, Fan X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:4444-4450
- [24] Hildreth O J, Lin W, Wong C P. *ACS NANO*, **2009**, **3**(12):4033-4042
- [25] Hadjersi T, Gabouze N, Yamamoto N, et al. *Vacuum*, **2005**, **80**(4):366-370
- [26] Douani R, Si-Larbi K, Hadjersi T, et al. *Phys. Stat. Sol. A*, **2008**, **205**(2):225-230
- [27] Hadjersi T, Gabouze N, Kooij E S, et al. *Thin Solid Films*, **2004**, **459**(1/2):271-275
- [28] Harada Y, Li X L, Bohn P W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(36):8709-8717