

预氧化法制备均匀硅纳米线阵列

李燕秋^{1,2} 渠亚洲^{1,2} 程其进^{1,2}

(1. 厦门大学能源学院太阳能研究所, 厦门 361102; 2. 厦门大学深圳研究院, 深圳 518000)

摘要: 利用双氧水溶液对硅片表面进行预氧化处理,并用改良的 RCA 法清洗硅片,结合金属辅助化学刻蚀(MACE)制备硅纳米线阵列(SiNWs)。通过表征发现:预氧化清洗相较于传统 RCA 清洗,能够降低硅片表面微粗糙度,同时提高后续制备的硅纳米线阵列的均匀性。此外,在 300~800 nm 波段,当硅纳米线的长度相近时,经预氧化清洗制备的硅纳米线阵列反射率降低,当硅纳米线长度为 500 nm 左右时,反射率降低值大于 2.4%。最后分析了均匀硅纳米线阵列的形成机理。

关键词: 硅纳米线阵列; 预氧化清洗; 金属辅助化学刻蚀; 各向异性

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2018)10-2022-06

DOI:10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2018.10.005

Preparation of Uniform Silicon Nanowire Arrays by Pre-oxidation Method

LI Yan-qiu^{1,2}, QU Ya-zhou^{1,2}, CHENG Qi-jin^{1,2}

(1. Institute of Solar Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China;

2. Shenzhen Research Institute of Xiamen University, Shenzhen 518000, China)

Abstract: Silicon nanowire arrays (SiNWs) were prepared by pre-oxidation treatment of the silicon wafer surface using hydrogen peroxide aqueous solution, followed by modified RCA silicon wafer cleaning and then metal-assisted chemical etching (MACE) process. Through characterization, it is found that, in comparison with the conventional RCA cleaning, the pre-oxidation cleaning is able to decrease the micro-roughness of silicon surface and simultaneously improve the uniformity of the subsequently fabricated SiNWs. In addition, when the length of SiNWs is close, the SiNWs prepared by pre-oxidation cleaning, in comparison with the conventional RCA cleaning, have a lower reflectance over the spectral range of 300-800 nm. In particular, when the length of SiNWs is about 500 nm, the reflectance difference for the SiNWs prepared by pre-oxidation cleaning and conventional RCA cleaning is more than 2.4%. Finally, the mechanism for the formation of uniform SiNWs was analyzed.

Key words: silicon nanowire array; pre-oxidation cleaning; metal-assisted chemical etching; anisotropy

1 引言

一维硅纳米线是近来炙手可热的纳米光电材料之一。它特殊的光学、电学特性如陷光效应、量子限域效应及库伦阻塞效应等使其在光电子器件、纳米电子器件中具有巨大的应用价值^[1-3]。硅纳米线的制备技术在过去的十几年里取得了快速的发展。目前硅纳米线的制备方法主要分为两类:生长法与刻蚀法。两种方法各有千秋但也存在各自的不足。基于化学气相沉积的气-液-固生长法能够制备出密集、高长径比以及垂直取向的硅纳米线阵列,但至今仍面临着高真空等苛刻制备条件的挑战^[4]。在刻蚀法中,干法刻蚀是另一可

基金项目: 深圳市基础研究项目(JCYJ20170306141238532)

作者简介: 李燕秋(1995-),女,福建省人。

通讯作者: 程其进,副教授。

行的制备方法,但真空环境以及昂贵的价格阻碍了这一方法的广泛应用^[5]。湿法刻蚀中的金属辅助化学刻蚀法(MACE)由于操作简单、不需要高温高压设备,因此成为常温常压条件下制备硅纳米线阵列的常用方法^[6]。MACE法的不足之处在于制得的硅纳米线阵列在大面积上分布不均,而硅纳米线阵列的均匀性会影响反射谱而严重影响器件性能,为此,Sauer、彭奎庆、朱静等^[7-9]借助多孔氧化铝和聚苯乙烯球成功制备了均匀性很高的硅纳米线阵列,但也面临着成本高、操作繁琐的阻碍,因此无掩模版的MACE工艺制备均匀硅纳米线阵列仍然具有很大的研究价值。以往的研究重心主要放在MACE过程中的实验参数上,如HF、H₂O₂、AgNO₃浓度以及刻蚀时间和刻蚀温度等^[10]。经过参数改进后硅纳米线阵列的均匀性有一定的提高,但均匀性仍然较低。研究发现,硅片表面状态影响贵金属沉积后的表面形貌^[11],由于硅纳米线阵列均匀性很大程度上取决于沉积得到的银纳米颗粒的均匀性。因此在预处理过程中,为研究者所广泛采用的RCA标准清洗方法会增加硅片表面的粗糙度和缺陷浓度而降低硅纳米线阵列的均匀性。

基于此,本文提出利用预氧化清洗结合MACE制备均匀硅纳米线阵列的方法。首先利用H₂O₂水溶液在硅片表面形成一层SiO₂保护层,再用稀释的SC-1(V(NH₃·H₂O):V(H₂O₂):V(H₂O)=1:5:25)洗液和标准的SC-2(V(HCl):V(H₂O₂):V(H₂O)=1:1:5)洗液清洗硅片,通过前期处理得到表面微粗糙度低、电荷分布较为均匀的硅片表面,然后按MACE流程制备硅纳米线阵列。通过AFM原子力显微镜、SEM扫描电子显微镜、UV2600紫外-可见分光光度计的表征结果分析均匀硅纳米线阵列的特点及形成机理。所得到的研究结果有助于提高硅纳米线太阳能电池以及硅纳米线传感器等纳米电子器件的性能。

2 实 验

实验所用硅片为n-Si(100)单晶硅片,实验前先将硅片经过丙酮和乙醇各超声清洗20 min。预氧化法制备均匀的硅纳米线阵列的步骤如图1所示,每个步骤进行前均需要用去离子水清洗干净。

完成图1步骤后,取出样品,用大量去离子水清洗后放入浓硝酸中室温下浸泡60 min去除残余的银纳米颗粒,再次用去离子水冲洗干净后放入60℃烘箱中烘干获得具有均匀硅纳米线阵列的样品,经由此流程各阶段制备的样品属于预氧化组。

为了对比证明预氧化法结合MACE制备均匀硅纳米线阵列的有效性,也采用标准的RCA清洗步骤制备参比样品:将经过丙酮和乙醇清洗过的同种单晶硅片放入标准的SC-1洗液(V(NH₃·H₂O):V(H₂O₂):V(H₂O)=1:1:5)75℃下清洗15 min,其后的流程与图1第三步开始后的步骤相同,经由此流程各阶段制备的样品属于RCA组。

利用原子力显微镜(SPA400)对硅片表面进行形貌表征和粗糙度分析;利用扫描电子显微镜(SUPRA 55)对硅纳米线阵列进行形貌表征;利用紫外可见分光光度计(UV2600)测试硅纳米线阵列的反射率。

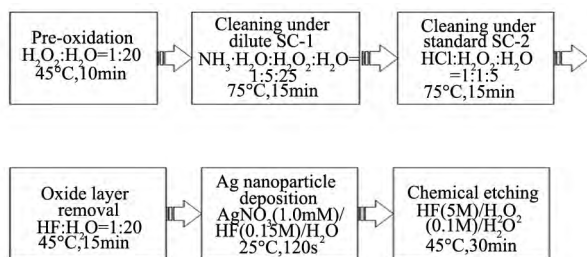


图 1 实验流程图

Fig. 1 Schematic of experimental procedures

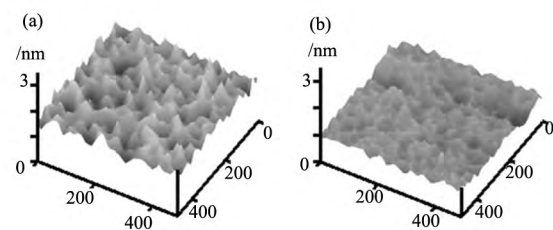


图 2 清洗后的硅片表面的 AFM 照片

(a) RCA 清洗; (b) 预氧化清洗

Fig. 2 AFM images of silicon wafers after cleaning

3 结果与讨论

3.1 硅片清洗后表面形貌分析

图2(a)、(b)分别为经过RCA清洗和预氧化清洗后的硅片表面的原子力显微镜照片。图2(a)中,经过标准RCA的SC-1洗液清洗后的硅片表面有很多的尖状凸起和凹坑,表面呈现微粗糙,其peak-valley值为0.69 nm,RMS值为0.19 nm。当硅片表面的微粗糙度较大时,硅片表面缺陷浓度高,且存在大量的悬挂键,尖状凸起的地方易积聚大量电荷^[12]。因银的成核行为受硅片表面缺陷的影响很大,因此这种微粗糙结构并不适用于MACE的银纳米颗粒沉积。图2(b)中,经过预氧化清洗后,硅片表面无大量的尖状凸起和凹坑,表面轮廓曲线趋于平缓,不同区域的表面形貌趋于一致,其硅片表面的峰谷差为0.32 nm,表面的粗糙度RMS变成0.1 nm,表面微粗糙度明显降低。

3.2 MACE 表面均匀性分析

将经过RCA清洗和预氧化清洗的硅片在1.0 mmol/L AgNO₃、0.15 mol/L HF溶液中于45℃下沉积120 s得到的扫描电镜照片如图3a、b所示。在图3a中,经过RCA清洗沉积得到的粒径较小的银纳米颗粒为球形,而较大的银颗粒没有规则形状且相互粘连在一起,硅片表面颗粒的粒径分布不均匀且表面几乎均为相互粘连的银颗粒所覆盖。图3b中的颗粒大部分为球形,球形度较好,各颗粒相互独立分布,纳米颗粒间隙大,颗粒粒径分布较为均匀。MACE制备硅纳米

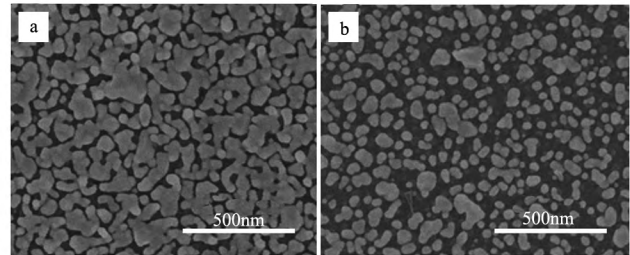


图3 沉积得到的银纳米颗粒SEM照片

(a) RCA组; (b) 预氧化组

Fig. 3 SEM images of the Ag nanoparticles deposition

线阵列的机理为:在硅片上沉积一层贵金属纳米颗粒,金属纳米颗粒覆盖的硅片表面在含有氧化剂的HF溶液中催化氧化还原反应,覆盖区域优先被溶解,未覆盖区域被残留,从而选择性地刻蚀硅片表面形成硅纳米线阵列^[13-14]。因此有银纳米颗粒沉积到的地方会在后续的刻蚀中形成凹坑,没有银纳米颗粒覆盖的区域被残留而形成硅纳米线,所以银纳米颗粒分布的均匀性影响后续刻蚀出的硅纳米线阵列的均匀性。

3.3 硅纳米线阵列均匀性分析

图4a、b分别是RCA组和预氧化组的硅纳米线阵列的扫描电镜俯视图。图4a中,硅纳米线阵列表面有很多微米量级的间隙,同时硅纳米线阵列的分布不均匀;在图4b中,硅纳米线的填充率高,阵列分布均匀。图4c、d分别是图4a、b对应的硅纳米线阵列的扫描电镜截面图。图4c中,RCA组的硅纳米线较为细碎,这与覆盖的银纳米颗粒填充率大、颗粒间隙小有关。同时,纳米线排列较为稀疏,线间空隙较大。此外,由于长径比偏大,硅纳米线因支撑力不足而倾斜,一部分纳米线集聚成束状,这加剧了硅纳米线表面的阵列缺失现象。图4d中硅纳米线较粗且排列紧密,线间空隙较小。同时,由于长径比较小,支撑力足够,因此硅纳米线垂直于硅衬底,表现出良好的阵列垂直取向。

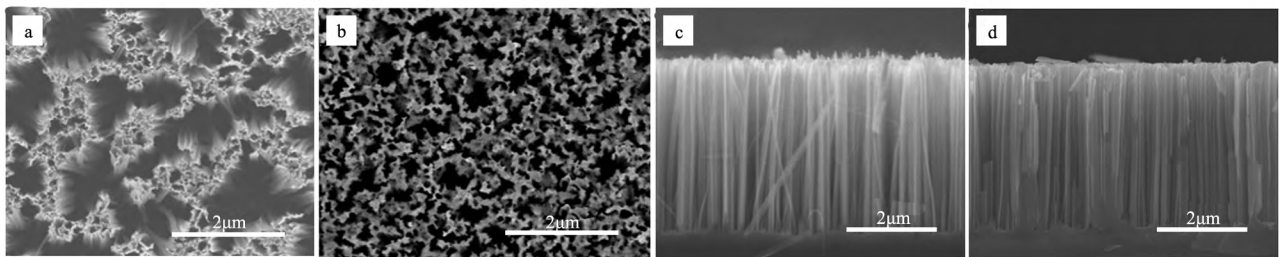


图4 硅纳米线的俯视图和截面图(a、c) RCA组; (b、d) 预氧化组

Fig. 4 Top view and cross section SEM images of SiNWs (a、c) RCA; (b、d) pre-oxidation

图5(a)、(b)分别是RCA组(长度分别为0.600 μm、0.754 μm、1.371 μm、4.689 μm、7.882 μm)和预氧化组(长度分别为0.508 μm、0.640 μm、1.176 μm、3.430 μm、7.280 μm)的硅纳米线阵列在300~800 nm波段的反射光谱图。在图5(a)中,长度为0.600 μm、0.754 μm的硅纳米线阵列随着光波波长的减小,反射率

有一个先上升后下降的趋势,而随着硅纳米线长度的继续增加,硅纳米线阵列的反射率变化的总体趋势是随着光波波长的减小而降低,并且硅纳米线阵列的长度越长反射率越低。在图 5 (b) 中,硅纳米线阵列的反射率变化的总体趋势是随着光波波长的减小而降低,不同长度的硅纳米线阵列的反射率随着硅纳米线长度的增加而减小。图 6 是在 300 ~ 800 nm 光波段,不同长度的硅纳米线阵列对应的平均反射率,可由公式(1)得到。

$$R = \frac{\int_{300}^{800} R(\lambda) \lambda d\lambda}{\int_{300}^{800} \lambda d\lambda} \tag{1}$$

式中: λ 为光波波长, $R(\lambda)$ 为对应波长 λ 的反射率。由图 6 可知,当硅纳米线的长度相近时,预氧化组的硅纳米线阵列的反射率更低。当硅纳米线的长度在 500 nm 左右时,两者的反射率差值为 2.4% 左右;随着硅纳米线长度的增加,总体而言,两者的差距逐渐变小,当硅纳米线的长度在 8 μm 左右时可以看到两者的反射率几乎是相同的。

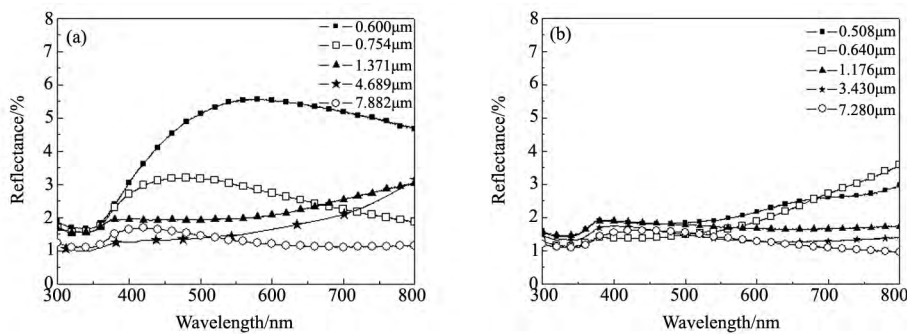


图 5 硅纳米线阵列的反射光谱图 (a) RCA 组; (b) 预氧化组
Fig. 5 Reflectance spectra of SiNWs (a) RCA; (b) pre-oxidation

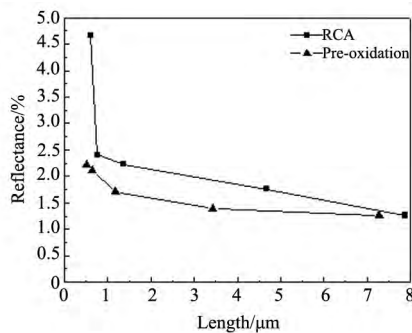


图 6 不同长度的硅纳米线对应的平均反射率
Fig. 6 Average reflectance versus length of SiNWs

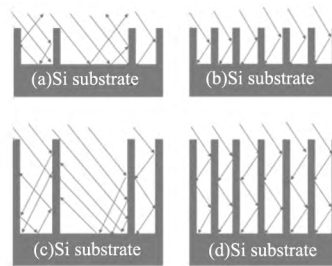


图 7 硅纳米线的反射机理图
Fig. 7 Reflection mechanism of SiNWs

之所以出现上述现象,是因为硅纳米线阵列可以增长光路,产生陷光效应,从而达到减反射的目的^[15]。当硅纳米线的长度较短时,如图 7 (a) (b) 所示,光路长短在很大程度上取决于硅纳米线阵列的表面形貌。RCA 组的 SiNWs 表面有较大面积的阵列缺失,因此有一部分光入射到硅片底部之后直接反射出去,没有再经过二次反射,因而光路较短,光的反射率较高;预氧化组的阵列紧密,光在其中进行多次的反射,从而光路较长,反射率较低。此外,由于 RCA 组的硅纳米线较为细碎,因此当光波波长较长时,硅纳米线的直径远小于光波波长,从而在硅纳米线的顶部发生了瑞利散射使得在此波段反射率较高^[16]。当硅纳米线的长度较长时,如图 7 (c) (d) 所示,硅纳米线的长度是光路长短的主导因素。在图 7 (c) 中,虽然 RCA 组的 SiNWs 表面仍然存在着较大面积的阵列缺失,但是由于长度足够,入射光可以在硅纳米线间隙中进行多次的反射而被吸

收从而达到良好的陷光效应;图 7(d) 虽然预氧化组 SiNWs 光路更长,但由于光在阵列中经过几次的反射后大部分都被吸收,因此随着纳米线长度的增加,反射率的差距逐渐缩小以至于几乎没有差别。

从图 6 还可以看出在硅纳米线的长度较低时,预氧化组长度为 $0.508\ \mu\text{m}$ 、 $0.640\ \mu\text{m}$ 的硅纳米线阵列的平均反射率分别为: 2.22% 、 2.12% , 低于 RCA 组中长度为 $0.600\ \mu\text{m}$ 、 $0.754\ \mu\text{m}$, 反射率分别为 4.67% 、 2.41% 的硅纳米线阵列。可以看到预氧化组的硅纳米线阵列以更短的长度获得了更低的反射率,两组的反射率差在硅纳米线长度较短时尤为明显。换言之,要达到相同的反射率,预氧化组的硅纳米线所需要的长度较短,这在提高硅纳米线阵列的性能中尤为重要。这是因为随着硅纳米线阵列长度的增加,少数载流子寿命减少的速率很快。例如,根据 Shiu 等^[17] 的报道,当硅纳米线的长度为 $0.87\ \mu\text{m}$ 时,少子寿命为 $78\ \mu\text{s}$,但是当硅纳米线的长度增加到 $7.2\ \mu\text{m}$ 时,少子寿命降低到 $33\ \mu\text{s}$,载流子的复合率大大提高。因此需要在保证较低反射率水平的情况下尽量缩短硅纳米线的长度,预氧化组的硅纳米线阵列能同时满足反射率更低、少数载流子寿命更长的要求。

3.4 预氧化法沉积均匀银纳米颗粒机理分析

如前文所述,硅纳米线阵列的均匀性取决于沉积得到的银纳米颗粒的均匀性,而银在硅片表面的成核位置与硅片表面的缺陷、掺杂浓度有关^[18-19]。在缺陷多的区域,硅片表面的悬挂键浓度高,根据反应的动力学可知:银倾向于在此处成核并且银核生长速率快。如前文所述,经 RCA 清洗后的硅片表面微粗糙度变大,因此将其微观表面简化成图 8 所示的模型,左侧部分微观形貌较陡,悬挂键浓度较高,右侧区域较为平缓,悬挂键浓度较低。由于反应速率与表面的悬挂键浓度相关,因此在相同的沉积时间过后,左侧的银纳米颗粒明显大于右侧,导致在后续的刻蚀中,银纳米颗粒产生了对应粒径、大小不同的腐蚀坑,在大面积范围内,情况更加复杂,因此经由 RCA 清洗制备的硅纳米线阵列不均匀。

预氧化组能够得到均匀的硅纳米线阵列,原因在于预氧化清洗能够获得粗糙度低、悬挂键分布均匀的硅片表面。根据 Yamamoto 等^[20] 建立的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 溶液表面腐蚀的动力学模型,可知 RCA 的 SC-1 洗液的清洗机理是通过 H_2O_2 氧化硅片形成 SiO_2 , 而 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解 SiO_2 起到剥离作用,两个反应交替进行而清除表面层。标准 SC-1 洗液配比为: $V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 5$, 碱液的浓度较大,因此剥离作用大于 H_2O_2 的氧化作用,致使 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 直接作用于裸露的硅片上。根据背键理论:(100) 面的原子只有两个键与基体晶格相连,而 (111) 面有三个,因此 (100) 面的 Si-Si 键更易断裂。

表面硅键在较强的碱性环境中强烈极化,降低了水分子对 Si-Si 键直接攻击所需要的势垒,导致了各向异性腐蚀^[21],从而提高了硅片表面的微粗糙度。因此,若预先在硅片表面氧化出一层 SiO_2 , 即可在硅片表面形成一层保护层防止加入的碱液直接与裸露的硅片接触,与此同时降低碱液的浓度,使得产生的总 SiO_2 层厚度一直大于被剥离的表面厚度。由于 SiO_2 是各向同性的,因此腐蚀后所得到的表面起伏较为平缓,缺陷浓度较低,电荷分布较为均匀。在此条件下,后续生成的银纳米颗粒粒径分布较为均一。因为银纳米颗粒粒径分布是均匀的,因此刻蚀得到的硅纳米线阵列也是均匀的。

4 结 论

改用预氧化清洗后,相比于标准 RCA 清洗,硅片的微观表面起伏平缓,peak-valley 值由 $0.69\ \text{nm}$ 下降至 $0.32\ \text{nm}$, RMS 值由 $0.19\ \text{nm}$ 下降至 $0.1\ \text{nm}$, 硅片表面微粗糙度降低;后续沉积得到的银纳米颗粒相互独立分布,球形度好、粒径分布均匀;由此制备得到的硅纳米线阵列对比 RCA 组的硅纳米线阵列密度更高,分布更均匀。在 $300 \sim 800\ \text{nm}$ 波段,预氧化法制备的硅纳米线阵列能以更短的长度获得同等的反射率,同时保持

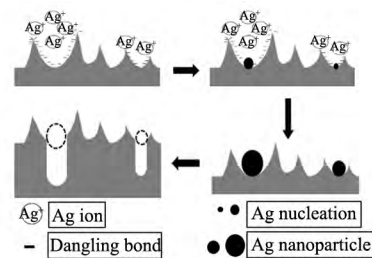


图 8 标准 RCA 清洗导致不均匀硅纳米线阵列机理图

Fig. 8 Mechanism of non-uniform SiNWs resulted from standard RCA cleaning

较高的载流子寿命。这在提升硅纳米线器件性能上尤为重要。

参 考 文 献

- [1] Hu L ,Chen G. Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications [J]. Nano Letters 2007 ,7(11) : 3249-3252.
- [2] Mu Z Q , Yu H C , Zhang M , et al. Multiband Hot Photoluminescence from Nanocavity-embedded Silicon Nanowire Arrays with Tunable Wavelength [J]. Nano Letters 2017 ,17(3) : 1552-1558.
- [3] Lu N , Gao A , Dai P , et al. Cmos-compatible Silicon Nanowire Field-effect Transistors for Ultrasensitive and Label-free Micromas Sensing [J]. Small 2014 ,10(10) : 2022-2028.
- [4] Westwater J , Gosain D P , Tomiya S , et al. Growth of Silicon Nanowires via Gold/Silane Vapor-liquid-solid Reaction [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B ,1997 ,15(3) : 554-557.
- [5] Morales A M , Lieber C M. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires [J]. Science ,1998 ,279(5348) : 208-211.
- [6] Peng K Q , Lu A J , Zhang R Q , et al. Motility of Metal Nanoparticles in Silicon and Induced Anisotropic Silicon Etching [J]. Advanced Functional Materials 2008 ,18(19) : 3026-3035.
- [7] Sauer G , Brehm G , Schneider S , et al. Highly Ordered Monocrystalline Silver Nanowire Arrays [J]. Journal of Applied Physics 2002 ,91(5) : 3243-3247.
- [8] Peng K Q , Zhang M L , Lu A J , et al. Ordered Silicon Nanowire Arrays via Nanosphere Lithography and Metal-induced Etching [J]. Applied Physics Letters 2007 ,90(16) : 163123.
- [9] Huang Z P , Fang H , Zhu J. Fabrication of Silicon Nanowire Arrays with Controlled Diameter , Length , and Density [J]. Advanced Materials , 2007 ,19(5) : 744-748.
- [10] 范东华 徐 帅 许满钦. 硅基径向纳米线阵列的制备及其机理研究 [J]. 材料导报 2015 ,29(24) : 45-48.
- [11] Yae S , Nasu N , Matsumoto K , et al. Nucleation Behavior in Electroless Displacement Deposition of Metals on Silicon from Hydrofluoric Acid Solutions [J]. Electrochimica Acta 2007 ,53(1) : 35-41.
- [12] Kimura K , Takahashi M , Kobayashi H. Metal Removal and Defect Passivation Performed on Si Wafers for Solar Cell Use by HCN Treatments [J]. Ecs Journal of Solid State Science and Technology 2014 ,3(2) : 11-15.
- [13] Peng K Q , Yan Y J , Gao S P , et al. Synthesis of Large-area Silicon Nanowire Arrays via Self-assembling Nanoelectrochemistry [J]. Advanced Materials 2002 ,14(16) : 1164-1167.
- [14] Huang Z P , Geyer N , Werner P , et al. Metal-assisted Chemical Etching of Silicon: A Review [J]. Advanced Materials 2011 ,23(2) : 285-308.
- [15] Garnett E , Yang P D. Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells [J]. Nano Letters 2010 ,10(3) : 1082-1087.
- [16] 周建伟 梁静秋 梁中翥 等. 硅纳米线阵列的光学特性 [J]. 发光学报 2010 ,31(6) : 894-898.
- [17] Shiu S C , Lin S B , Hung S C , et al. Influence of Pre-surface Treatment on the Morphology of Silicon Nanowires Fabricated by Metal-assisted Etching [J]. Applied Surface Science 2011 ,257(6) : 1829-1834.
- [18] Li M C , Li Y F , Liu W J , et al. Metal-assisted Chemical Etching for Designable Monocrystalline Silicon Nanostructure [J]. Materials Research Bulletin 2016 ,76: 436-449.
- [19] Cui Y , Lathon L J , Gudixsen M S , et al. Diameter-controlled Synthesis of Single-crystal Silicon Nanowires [J]. Applied Physics Letters 2001 ,78(15) : 2214-2216.
- [20] Yamamoto K , Nakamura A , Hase U. Control of Cleaning Performance of an Ammonia and Hydrogen Peroxide Mixture (Apm) on the Basis of a Kinetic Reaction Model [J]. Ieee Transactions on Semiconductor Manufacturing ,1999 ,12(3) : 288-294.
- [21] Jakob P , Chabal Y J. Chemical Etching of Vicinal Si(111) : Dependence of the Surface Structure and the Hydrogen Termination on the PH of the Etching Solutions [J]. Journal of Chemical Physics ,1991 ,28(95) : 2897-2909.