

电化学刻蚀多孔硅阵列的形貌研究

陈婷婷¹, 顾 牡¹, 于怀娜², 刘小林¹, 黄世明¹

(1. 同济大学 物理科学与工程学院 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092; 2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 200092)

摘要: 采用电化学刻蚀法在 P 型硅中制备多孔阵列结构。通过实验研究和理论分析, 分别讨论硅片电阻率、电流密度、电解液组分对多孔硅形貌的影响。结果表明, 在 P 型硅中电阻率决定了孔洞能否形成; 改变电流密度, 可以有效调控孔径大小; 在电阻率 30~50 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、电流密度 $20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 的条件下, 可以得到最优化的多孔硅结构。通过模板引导法制备了高度有序的多孔硅阵列, 孔径 2.5 μm , 周期 4 μm 。在电解液中添加十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC), 反应生成的气泡更容易逸出, 有利于改善多孔硅阵列形貌。研究成果为基于硅孔洞填充的像素化 X 射线闪烁转换屏的研制提供了必要的基础。

关键词: 电化学刻蚀; 多孔硅阵列; 形貌; 孔径调控; 模板引导; X 射线转换屏

doi: 10.14106/j.cnki.1001-2028.2015.11.012

中图分类号: TQ035; TL816⁺.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-2028 (2015) 11-0048-05

Morphology study of electrochemically etched silicon pore array

CHEN Tingting¹, GU Mu¹, YU Huaina², LIU Xiaolin¹, HUANG Shiming¹

(1. Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials & Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200092, China)

Abstract: Pore array was fabricated in P-type silicon wafers by electrochemical etching. By experimental research and theoretical analysis, influences of silicon resistivity, current density and electrolyte addition on pore formation were discussed. Results show that resistivity of P-type silicon is decisive in pore formation and pore diameter can be modulated by varied current density; silicon wafers with a resistivity of 30–50 $\Omega \cdot \text{cm}$ are optimal for pore formation with the current density being at $20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. With assistance of pattern guiding, ordered silicon pore arrays with uniform size are obtained. The pore diameter is 2.5 μm and the periodic pitch is 4 μm . Addition of Cetyltrimethylammonium Chloride (CTAC) into the electrolyte facilitates bubbles escaping and improves porous silicon morphologies. This research provides a valuable support for developing pixellated X-ray scintillation screen with high resolution.

Key words: electrochemical etching; porous silicon array; morphologies; pores diameter modulation; pattern guiding; X-ray converting screen

X 射线闪烁转换屏是数字 X 射线成像探测系统的核心部件之一, 决定着系统的成像质量和灵敏度。传统 X 射线闪烁转换屏 (图 1 (a)) 在 X 射线激励下将会产生各个方向的可见光辐射, 由于存在碰撞和散射, 最终被光电器件 (如 CCD) 接收到的可见

光子仅占很少一部分, 因而导致成像系统探测效率低、空间分辨率差。新型人工像素化闪烁转换屏 (图 1 (b)) 在很大程度上解决了这一问题, 这种具有导波结构的闪烁屏能够限制次级光子的传播方向, 在提高空间分辨率和探测效率方面具有重要意义^[1-2]。

收稿日期: 2015-08-11 通讯作者: 顾牡

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 11475128, No. 11375129, No. 11475127); 科学技术部国家重大科学仪器设备开发专项项目 (No. 2011YQ3001902)、上海航天科技创新基金 (No. SAST201445); 中科院大科学装置开放研究项目“自组装技术与超高密度纳米阵列研究”资助

作者简介: 顾牡 (1961 -), 男, 上海人, 教授, 博士, 主要研究新型闪烁材料及器件, E-mail: mug@tongji.edu.cn;

陈婷婷 (1988 -), 女, 江苏徐州人, 研究生, 研究方向为硅刻蚀及像素化闪烁转换器件, E-mail: kelaiditing123@163.com。

网络出版时间: 2015-10-29 14:50:33

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/51.1241.TN.20151029.1450.006.html>

2001 年, Kleimann 等^[3]率先通过填充硅孔洞阵列制备 CsI(Tl)像素化闪烁转换屏, 测试证明这一特殊结构可以有效提高系统空间分辨率和探测效率。而后关于这一方面的研究开始受到关注^[4-6]。然而, 这些研究中闪烁转换屏像素尺寸一般在 20~50 μm 范围内, 而可以与闪烁屏进行耦合的 CCD 像素尺寸要小得多 (可以达到 6 μm), 这表明可以通过进一步减小人工像素尺寸来提高系统成像性能。另有研究人员在阳极氧化铝 (Anodic-Aluminum-Oxide, AAO) 模板中通过液压法获得了直径 20~500 nm 的 CsI (Na) 以及 CsI 纳米线^[7-8], 事实上, 在像素尺寸小于传导波长或与传导波长相当的情况下 (CsI 发射峰值约在 315 nm), 相邻波导间会存在较强的消逝场而造成能量损失, 且只有在某些特定角度上的导波模式才会出射, 这大大限制了光输出量^[9]。

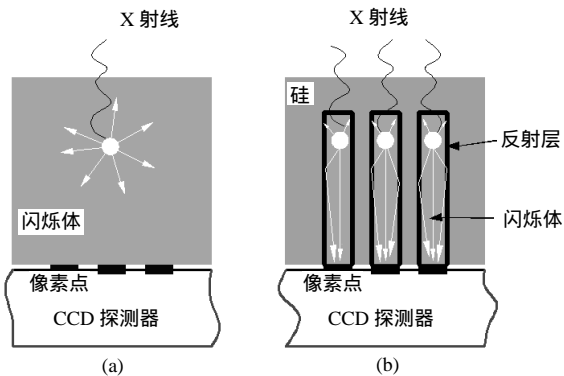


图 1 (a) 传统闪烁转换屏与 CCD 耦合 (b) 像素化闪烁转换屏与 CCD 耦合

Fig.1 (a) Conventional scintillating screen coupled with CCD (b) pixelated scintillation screen coupled with CCD

如何兼顾空间分辨率和探测效率, 是进一步提高探测系统性能的关键。制备与 CCD 像素尺寸 (数微米) 匹配的像素化闪烁转换屏有望在进一步提高空间分辨率的同时保证可见光的多模输出。因而制备微米孔径的多孔硅模板具有重要意义。

在 HF 溶液中阳极氧化硅片会形成多孔结构, 这一现象最早由美国贝尔实验室科学家 Uhler^[10]发现。1990 年, Canha^[11]发现多孔硅具有光学活性, 从而引起研究人员对多孔硅的大量关注。多孔硅因其特殊的几何结构和不同于硅块体的物化性质而被广泛应用于太阳能电池、光子晶体和生物医药等领域^[12-14]。近年来, 国内的研究组也对多孔硅的制备做了多方面研究^[15-16]。

本文利用电化学刻蚀法制备了满足像素化 X 射线闪烁转换屏需求的微米级硅孔洞阵列。通过研究硅片电阻率、电流密度以及电解液组分对多孔硅形貌的影响, 确定了制备工艺的优化条件。采用模板引导法刻蚀, 最终获得了具有周期性结构的硅孔洞阵列。

1 实验方法

电化学刻蚀在自制单腔泰弗龙腐蚀槽中进行, 槽体尺寸为 50 mm×40 mm×40 mm, 实验装置如图 2 所示。其中阴极材料为矩形 Pt 网, 固定位置距阳极硅 15 mm。电解液配置为 HF (质量分数 47%)、异丙醇和去离子水混合液, 体积比为 1:8:1。外加电源为国产 GPD3303 数字控制直流源。实验使用 P 型 <100>单晶硅, 厚度 (400±15) μm , 电阻率 ρ 范围分别为 $\rho < 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho = 4.6 \sim 5.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $\rho = 30 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ 。为获得良好的欧姆接触和刻蚀均匀性, 硅片背面均镀有 1 μm 厚的铝膜^[17]。

多孔硅的形貌观察采用荷兰 Philips XL30 FEG 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)。为了获得 SEM 图片中的孔径分布信息, 使用 Matlab 中的 imfindcircles 函数进行图像处理, 通过圆形 Hough 变换在图形中检出圆并给出圆的直径及坐标信息^[18]。

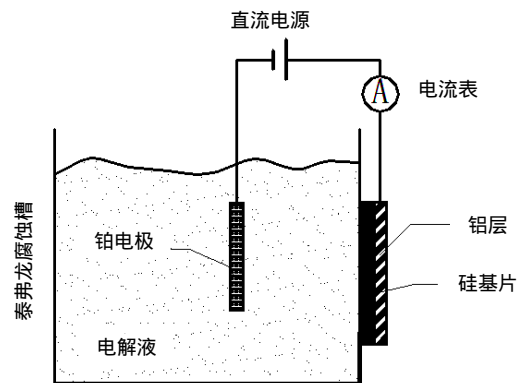


图 2 电化学刻蚀装置
Fig.2 Setup for electrochemical etching

2 结果和讨论

2.1 电阻率和电流密度对大孔硅形貌的影响

首先对不同电阻率的抛光硅片进行刻蚀, 工作电流密度为 $10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, 经阳极氧化 2 h 后样品的 SEM 照片如图 3 所示。图 3 (a) ~ (c) 所用硅片电阻率范围分别为 $\rho < 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho = 4.6 \sim 5.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $\rho = 30 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ 。电阻率 $\rho < 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$ 时只得到粗糙表面, 未见孔洞形成; 电阻率 $\rho = 4.6 \sim 5.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 的样品则只出现初孔, 孔壁十分脆弱, 未能继续生长成为孔洞; 而在电阻率 $\rho = 30 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ 的样品中, 孔洞得以定向、持续生长, 深度约为 100 μm , 如图 3(c)~(d)所示。由于是对硅抛光面进行刻蚀, 孔洞呈不规则排列。

而后使用不同的电流密度对 $\rho = 30 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ 的硅片进行刻蚀研究。当电流密度由 $10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 增至 $20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 时, 开孔率随之增加, 一些原来没

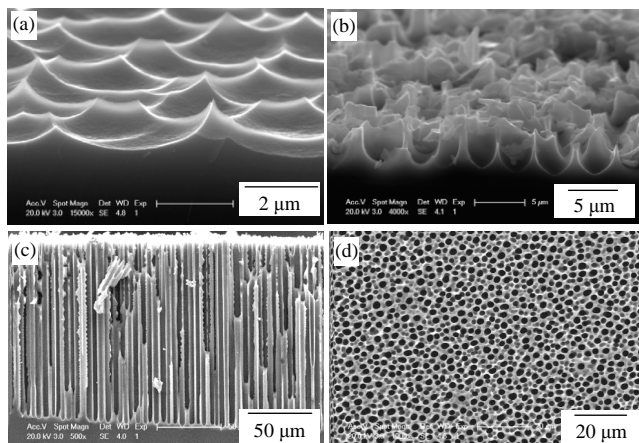


图3 电流密度 $10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 时不同电阻率样品的刻蚀结果 (a) $\rho < 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$, (b) $\rho = 4.6 \sim 5.2 \Omega \cdot \text{cm}$, (c) $\rho = 30 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ 剖面形貌, (d) $\rho = 30 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ 表面形貌

Fig.3 Etched morphologies of samples with different resistivity at $10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ (a) $\rho < 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$, (b) $\rho = 4.6 \sim 5.2 \Omega \cdot \text{cm}$, (c) $\rho = 30 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ cross sectional morphology, (d) $\rho = 30 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ surface morphology

能生长的初孔得到了有效生长 (图 4(a)和(b)); 电流密度进一步增至 $35 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, 侧壁刻蚀加剧, 出现了初孔合并和过度刻蚀的现象 (图 4(c))。为了更直观地了解工作电流密度对孔径大小的影响, 利用 Matlab 中的 `imfindcircles` 函数对多孔硅表面的 SEM 图像进行圆检出模拟。图 5 给出图像处理前后对比图, 可以发现程序可以对样本进行准确的圆检出处理。对多孔硅样品的 SEM 照片的处理结果如图 6 所示, 电流密度 10×10^{-3} , 20×10^{-3} 和 $35 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 对应的平均孔径分别为 2.1, 2.4 和 2.9 μm 。

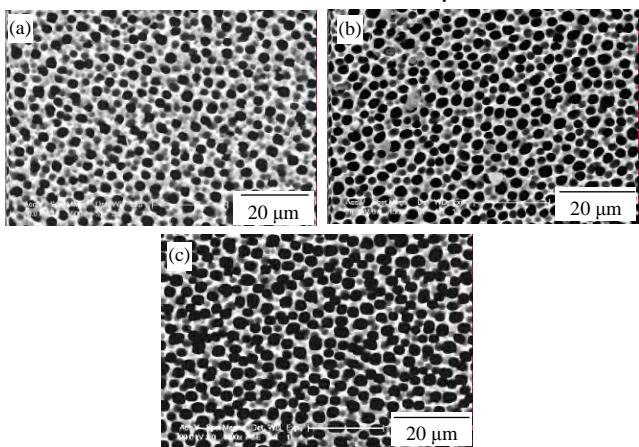


图4 刻蚀样品表面 SEM 图像, 电流密度分别为 (a) $10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; (b) $20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; (c) $35 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

Fig.4 Etched morphologies of samples at different current densities (a) $10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, (b) $20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ and (c) $35 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

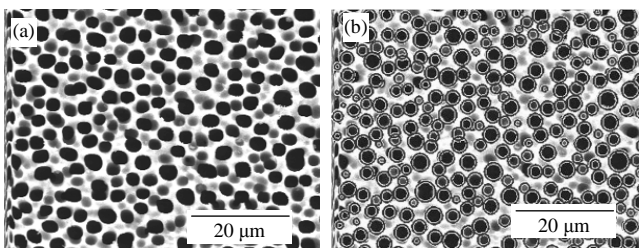
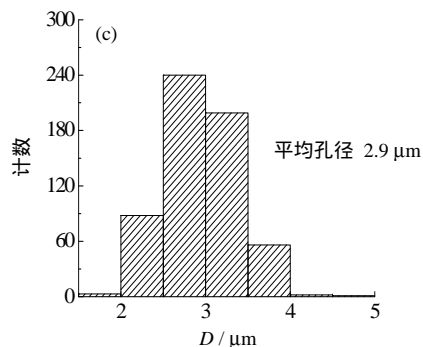
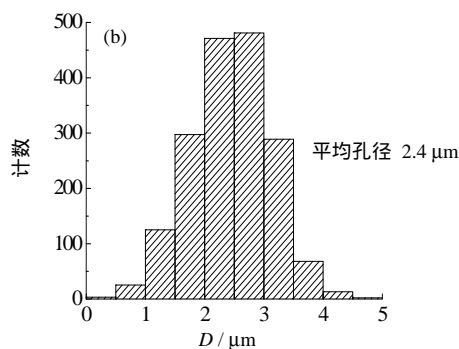
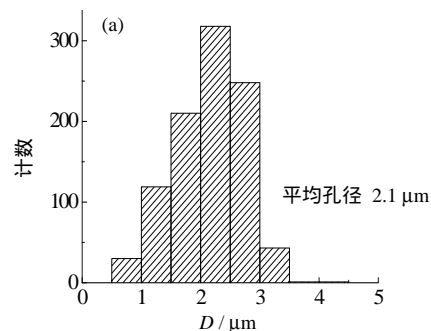


图5 Matlab 圆检出图像处理 (a) 原始的 SEM 照片 (b) 圆检出后照片
Fig.5 Detection of circles using Matlab (a) original SEM image, (b) circular analog image

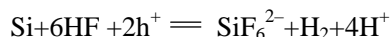


(a) $10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; (b) $20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; (c) $35 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

图6 不同电流密度下多孔硅孔径分布

Fig.6 Pore diameter distributions of samples prepared at current densities of (a) $10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, (b) $20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ and (c) $35 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

从本质上说, 硅的电化学刻蚀是硅在含 HF 溶液中阳极溶解形成多孔硅的过程。在 HF—Si 界面, 表面 Si 原子会被溶液中的 H^+ 钝化, 形成大量的 Si—H 键。当有空穴 h^+ 到达硅表面, 溶液中的 F 会被吸引过来, 共同对 Si—H 键进行攻击, 形成更稳定的 Si—F 键 (如图 7 所示)。在空穴 h^+ 的辅助下, 表面 Si 原子最终形成 SiF_4 分子游离出去, 新的界面向硅片内部扩展, 实现刻蚀。 SiF_4 溶于 HF 溶液, 形成 H_2SiF_6 。总化学反应式为^[19]:



其中空穴 h^+ 是实现硅刻蚀的关键, 在 P 型硅中空穴 h^+ 是多数载流子, 为了保证刻蚀具有方向性, 空穴运输至固液界面的过程也必须具有方向性。Lehmanna 等^[20]通过空间电荷区模型 (Space-Charge Region, SCR) 解释了 P 型硅中空穴的运输过程。SCR 存在于固液界面, 内部处于空穴耗尽状态, 在外加电压 $V=0 \text{ V}$ 时, 并不存在载流子运输, 或者说载流

子运输处于动态平衡。当施加正向偏压时 ($V > 0\text{ V}$)，尖端 SCR 变窄并引起浓度梯度增加，于是出现了一个方向指向尖端的扩散电流 I_{diff} ，这就是空穴输运至固液界面的过程。

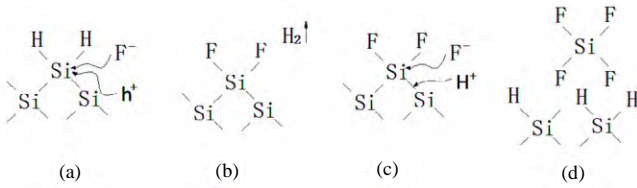


图 7 硅刻蚀过程示意图
Fig.7 Schematic of silicon remove process

在 P 型多孔硅刻蚀中，孔壁的厚度不仅与外加电压相关，还与硅片掺杂浓度有关。根据 SCR 模型，孔壁厚度 d 应满足钝化条件 $d \geq 2W$ 才能保证孔洞生长，其中 W 为 SCR 宽度，它满足^[21]：

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_r\epsilon_0(V_{bi}-V)}{eN_A}} \quad (1)$$

$$V_{bi} = \frac{E_g}{2e} + \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right) \quad (2)$$

式中： V 为外加电压； N_A 为 P 型硅的受主浓度； ϵ_r 和 ϵ_0 分别为硅的相对介电常数 ($\epsilon_r = 11.8$) 和真空中的介电常数； e 为电子电荷量； V_{bi} 为内建电场； E_g 为硅的禁带宽度 ($E_g = 1.12\text{ eV}$)； k 为玻尔兹曼常数； T 为绝对温度； n_i 为硅的本征载流子浓度 ($t = 25$ 时， $n_i = 8.60 \times 10^9\text{ cm}^{-3}$)。

对 $\rho < 0.005\ \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $\rho = 4.6 \sim 5.2\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的样品，由于载流子浓度处于较高水平 (N_A 较大)，根据方程 (1)，此时的 SCR 非常窄，所以极容易发生电场击穿，无法形成孔洞或生成的孔壁十分脆弱。对于 $\rho = 30 \sim 50\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的样品，平衡状态下 ($V = 0\text{ V}$, $t = 25$)， W 在微米量级。当外加电压 V ($V > 0\text{ V}$) 增大时， W 将会减小，由此 d 也会相应变小以满足 $d \geq 2W$ 的耗尽条件，这就是多孔硅形貌和孔径受到电阻率及电流密度调制的原因。

在相同实验条件下，硅片电阻率直接影响多孔硅的形貌： $\rho = 30 \sim 50\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的硅片更有利于 P 型硅孔洞的形成和生长；电流密度对多孔硅形貌和尺寸的调控效果明显， $20 \times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ 条件下可以防止过度刻蚀或刻蚀不充分。

2.2 模板引导法制备孔洞阵列

为了获得周期性有序多孔硅结构，本实验采用模板引导法进行刻蚀。模板制备流程如图 8 所示。首先是光刻过程，将 RZJ-304 型正性光刻胶均匀旋涂于硅片，100℃ 下热烘 90 s，通过紫外曝光和显影获得预期尺寸的光刻胶掩膜。实验采用国产

URE-2000S 型紫外双面光刻机，曝光和显影时间分别为 10 s 和 30 s。随后对样品进行反应离子刻蚀 (Reactive Ion Etching, RIE)。刻蚀机型号为 PlasmaLab 100 ICP180，使用 SF_6 和 CHF_3 作为刻蚀气体，流量分别为 15 和 50 mL/min，刻蚀时间 10 min。RIE 结束后，将样品置于丙酮和乙醇 (体积比 1:1) 混合液中超声清洗，去除光刻胶掩膜，得到结构化硬模板。制备的硬模板 SEM 图像如图 9 所示，硅片表面形成周期性排列的引导坑结构，引导坑直径 2.5 μm ，周期 4 μm 。

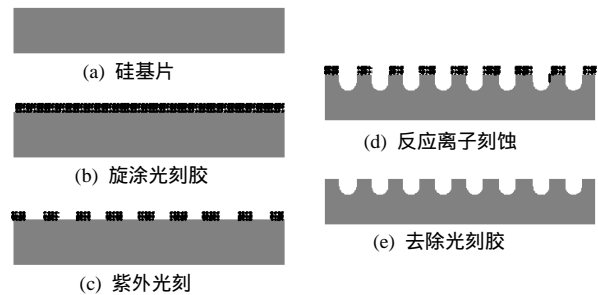


图 8 硅模板制备流程图
Fig.8 Preparation process of a pattern on silicon wafer

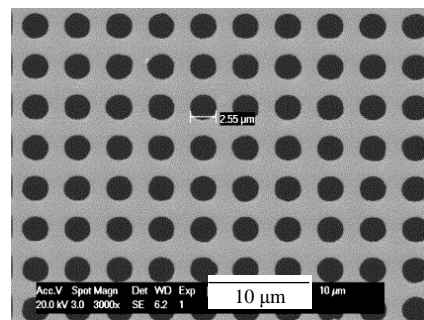
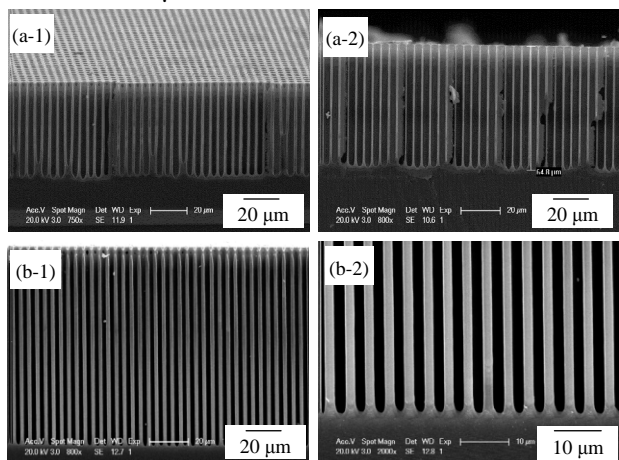


图 9 硅模板的表面形貌
Fig.9 Surface morphology of the prepared pattern on silicon wafer

引导坑底部弯曲部分可以改变电场分布，使得 SCR 宽度变窄，有利于空穴输运至界面，引导坑底部将率先发生刻蚀，从而起到引导孔洞生长的作用^[20]。在刻蚀时间 2 h、电流密度 $20 \times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ 的条件下对 $\rho = 30 \sim 50\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的硅片模板进行刻蚀，样品 SEM 图像如图 10 (a-1)(a-2) 所示，可见孔洞排列规则，孔径上下均匀且呈圆形柱状，基本复制了模板结构；但是孔洞深度存在差异，说明刻蚀均匀性较差。通过与模板对比可以发现，这一实验条件下获得的多孔硅孔壁厚度比引导坑间距小得多 ($< 1.5\ \mu\text{m}$)，说明存在横向过度刻蚀的现象。在实验过程中由于会产生氢气，腐蚀槽中有大量气泡附着于侧壁，阳极硅表面也有气泡附着。考虑到气泡对电解液流通性和刻蚀均匀性的影响，在电解液中添加了质量浓度为 0.016 g/L 的 CTAC (十六烷基三甲基氯化铵)，发现刻蚀过程中气泡附着明显减少，肉眼可以观察到溶液中有气泡上浮，说明 CTAC 起到了加速气泡逸出的作

用,刻蚀结果如图 10 (b-1)(b-2) 所示。比较而言,刻蚀时间相同的情况下(同为 2 h),加入 CTAC 后,孔洞深度均一旦比未加 CTAC 的刻蚀样品要更深,分别为 94 和 64 μm ;孔洞侧壁也未被过度刻蚀。



(a-1)、(a-2)未添加 CTAC ; (b-1)、(b-2)添加 CTAC

图 10 模板引导刻蚀的孔洞阵列,电流密度 $20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,刻蚀时间 2 h
Fig.10 SEM images of macropore arrays etched from pre-pattern under $20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ for 2 h (a) without CTAC addition (b) with CTAC addition

CTAC 是一种阳离子表面活性剂,在制备多孔硅时常被添加到电解液中以改善多孔形貌^[22-23]。在电化学实验过程中,随着孔尖端刻蚀反应的进行,尖端处刻蚀成分浓度开始下降,反应生成物增多,此时如果新鲜电解液不能流通至反应界面,尖端的刻蚀速度就会减缓。随着 CTAC 的添加,分子间的浸润性提高,液体与液体、液体与固体之间的表面张力下降^[23],溶液流通性相应提高,浓度差减小,因此刻蚀反应速率不会明显下降。较高的溶液流通性间接地促进了硅表面气泡的逸出,提高了刻蚀均匀性。另一方面,CTAC 的添加改变了固液界面的电荷分布状态,从而引起多孔硅形貌差异^[24]。本实验中添加 CTAC 抑制了横向刻蚀,推测是 SCR 宽度受界面电荷分布影响而发生展宽的结果。

3 结论

本文采用电化学刻蚀法在 P 型硅中制备多孔阵列,研究了硅片电阻率、电流密度和电解液组分对多孔硅形貌的影响。其结果可以归纳为以下几点:

(1) 对不同电阻率 ($\rho < 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho = 4.6 \sim 5.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $\rho = 30 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$) 的硅片进行刻蚀,发现具有较大电阻率的样品更有利于孔洞的形成,这主要是因为 P 型硅中孔洞壁厚受到 SCR 宽度的限制。P 型硅的电阻率决定着孔洞是否能够形成。

(2) 调节刻蚀电流密度 (10×10^{-3} , 20×10^{-3} 和 $35 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$),发现随着电流密度的增加,多孔硅的孔径也在增大。在 $20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 条件下可以避免过度刻蚀或刻蚀不充分,平均孔径为 $2.4 \mu\text{m}$ 。

(3) 通过模板引导刻蚀,在电阻率 $\rho = 30 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ 、电流密度 $20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 的条件下,获得了孔径 $2.5 \mu\text{m}$ 、周期 $4 \mu\text{m}$ 的有序多孔硅阵列。电解液中加入表面活性剂 CTAC 能够改善多孔硅阵列形貌、提高刻蚀速度。

本实验获得的具有微米尺寸的有序多孔硅阵列为可与 CCD 匹配的像素化 X 射线闪烁转换屏的制备奠定了基础。

参考文献:

- [1] NAGARKAR V V, GUPTA T K, MILLER S, et al. Structured CsI(Tl) scintillators for X-ray imaging applications [J]. IEEE Trans Nucl Sci, 1998, 45(2): 492-496.
- [2] KIMA B J, CHOA G, CHA B K, et al. An X-ray imaging detector based on pixel structured scintillator [J]. Radiat Meas, 2007, 42(8): 1415-1418.
- [3] KLEIMANN P, LINNROS J, PETERSSON S. Formation of wide and deep pores in silicon by electrochemical etching [J]. Mater Sci Eng B, 2000(69/70): 29-33.
- [4] BADEL X, GALECKAS A, LINNROS J, et al. Improvement of an X-ray imaging detector based on a scintillating guides screen [J]. Nucl Instrum Meth A, 2002, 487(1/2): 129-135.
- [5] BADEL X, LINNROS J, KLEIMANN P, et al. Metallized and oxidized silicon macropore arrays filled with a scintillator for CCD-based X-ray imaging detectors [J]. IEEE Trans Nucl Sci, 2004, 51(3): 1001-1005.
- [6] BADEL X, NORLIN B, KLEIMANN P, et al. Performance of scintillating waveguides for CCD-based X-ray detectors [J]. IEEE Trans Nucl Sci, 2006, 53(1): 3-8.
- [7] CHEN C C, CHANG S F, LUO Z P. Anodic-aluminum-oxide template assisted fabrication of cesium iodide (CsI) scintillator nanowires [J]. Mater Lett, 2013, 112: 190-193.
- [8] CHEN C Y, CHEN S H, CHEN C C, et al. Using positive pressure to produce a sub-micron single-crystal column of cesium iodide (CsI) for scintillator formation [J]. Mater Lett, 2015, 148: 138-141.
- [9] OHASHI Y, YASUI N, YOKOTA Y. Submicron-diameter phase-separated scintillator fibers for high-resolution X-ray imaging [J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(5): 051907-1-051907-4.
- [10] UHLLIR A JR. Electrolytic shaping of germanium and silicon [J]. Bell Tech, 1956, 35(2): 333-347.
- [11] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. App Phys Lett, 1990, 57(10): 1046-1048.
- [12] SEL J H, MARSTEIN E S, THØGERSEN A. Porous silicon multilayer antireflection coating for solar cells: process considerations [C]//7th International Conference on Porous Semiconductors-Science and Technology, Valencia, Spain. Hoboken: Wiley Online Library, 2011: 1860-1864.
- [13] SCHILLING J, WEHRSPHOHN R B, BIRNER A, et al. A model system for two dimensional and three-dimensional photonic crystals: macroporous silicon [J]. J Opt A: Pure Appl Opt, 2001, 3(6): 121-132.
- [14] ALHMOUD H, DELELAT B, ELNATHAN R, et al. Porous silicon nanodisks for targeted drug delivery [J]. Adv Funct Mater, 2015, 25(7): 1137-1145.
- [15] 赵秉勇, 闫康平. 多孔硅的形貌、制备和应用 [J]. 有机硅材料, 2013, 27(6): 462-466.
- [16] 蒋稳, 邹宇, 伍建春, 等. 腐蚀液配方对刻蚀高阻硅多孔阵列结构形貌影响的研究 [J]. 功能材料, 2013, 44(15): 2222-2226.
- [17] LI X, SEO H S, UM H D, et al. A periodic array of silicon pillars fabricated by photoelectrochemical etching [J]. Electrochim Acta, 2009, 54(27): 6978-6982.
- [18] PECKHAM J, ANDREWS G T. Effect of anodization current density on pore geometry in macroporous silicon [J]. Semicond Sci Technol, 2013, 28(10): 105027-105031.
- [19] LANG W, STEINER P, SANDMAIER H. Porous silicon: a novel material for microsystems [J]. Sens Actuat A, 1995, 51(1): 31-36.
- [20] LEHMANN V, RÖNNEBECK S. The physics of macropore formation in low-doped p-type silicon [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(8): 2968-2975.
- [21] SUEMASU T, ITOI K, YAMAMOTO S, et al. High aspect ratio through-hole interconnections in silicon substrates [J]. Fujikura Giho, 2002, 102: 53-57.
- [22] 范晓强, 蒋勇, 展长勇, 等. 多孔硅阵列结构的形貌研究 [J]. 强激光与电子束, 2013, 25(9): 2439-2442.
- [23] DEFFORGE T, DIATTA M, VALENTE D, et al. Role of electrolyte additives during electrochemical etching of macropore array in low-doped silicon [J]. J Electrochem Soc, 2013, 160(4): H247-H251.
- [24] CHAO K J, KAO S C, YANG C M, et al. Formation of high aspect ratio macropore array on p-type silicon [J]. Electrochem Solid State, 2000, 3(10): 489-492.

(编辑: 陈丰)