

## The influence of etching parameters on the morphology and mechanism of the metal-assisted chemical etching of gallium arsenide

*Pin-Yang Chen, Kun-Dar Li\**

*Department of Materials Science, National University of Tainan, Tainan, Taiwan*

*\*Email: kundar@mail.nutn.edu.tw*

### Abstract

In response to the high demand for the market applications, the development of etching technology has become more diverse. In recent years, various new etching techniques for the anisotropic etching had been developed, such as the metal-assisted chemical etching. In this study, the reaction mechanism of metal-assisted chemical etching is investigated by altering the etching conditions, such as the temperature and the concentrations of potassium permanganate and sulfuric acid. From the experimental results, it shows that the gallium arsenide without gold-coated would be ionized by the potassium permanganate. Under an annealing temperature of 400°C with gold-coated, the reactions of the metal-assisted chemical etching emerge in the gallium arsenide substrate. However, at a low temperature condition the deposited gold might play a role of a resist-mask. Without a thermal annealing treatment, it is found that the reaction of metal-assisted chemical etching occurs only at the interface between the semiconductor substrate and the metal particle. Based on these experiment observations under different etching conditions, the etching mechanisms of the metal-assisted chemical etching are revealed to help in understanding and controlling this technology.

**Keyword:** surface morphology, metal-assisted chemical etching, gallium arsenide, gold nanoparticles

---

\* Corresponding author:kundar@mail.nutn.edu.tw  
DOI : 10.3966/222344892021041101003

## 蝕刻參數對砷化鎵之金屬輔助化學蝕刻形貌與機制的影響研究

陳品仰 李昆達\*

國立臺南大學 材料科學系

### 摘要

為因應市場需求，蝕刻技術的發展越來越多元。近幾年來有學者發展出各式不同的新型異向性蝕刻技術，如金屬輔助化學蝕刻（Metal-assisted chemical etching）等。為能了解相關原理、技術，有效發揮金屬輔助化學蝕刻製程特性與其優點最佳化，本研究改變蝕刻製程條件，如過錳酸鉀和硫酸濃度與溫度，探討金屬輔助化學蝕刻的反應機制，並觀察基材受到化學蝕刻作用所形成的表面形貌。實驗結果顯示無鍍金之砷化鎵基板被過錳酸鉀分子氧化變成離子的狀態。在鍍金之砷化鎵基板上，經高溫熱處理後會產生金屬輔助化學蝕刻作用。而經低溫處理金顆粒，則扮演遮罩的角色。在未經熱處理的砷化鎵基板，發現金屬輔助化學蝕刻的反應，只會發生在半導體與金屬的界面上。透過改變製程參數的實驗可獲得各種表面形貌，加以整理分析後能更清楚掌握砷化鎵之金屬輔助化學蝕刻的反應機制。

關鍵字：表面形貌、金屬輔助化學蝕刻、砷化鎵、金顆粒

## 1. 前言

自古以來，蝕刻一直是項重要的工藝技術，且深深影響著科技發展。從非金屬到金屬的蝕刻，都有其專門的領域及應用。在進入半導體時代後，為了迎合市場需求，元件尺寸縮小到奈米等級，使得在元件上進行表面微機械加工(Surface micromachining)的能力變得相當重要[1]。濕式化學蝕刻是藉由使用具腐蝕性的化學液體，與基板進行化學反應以去除基板表面原子。依特性可分成等向性與非等向性蝕刻，兩者的差異在於各個方向的蝕刻速率。等向性蝕刻指的是基板表面的原子在相同的速率下被移除；非等向性蝕刻指的是在各個方向的原子會有不同的蝕刻速率[2]。當基材表面受到化學蝕刻作用，並且以快速、均勻的方式反應時，反應物與生成物的擴散行為會控制蝕刻速率。這種受擴散行為控制的化學蝕刻屬於等向性蝕刻。基板表面上的原子以一致的蝕刻速率移除，又因原子表面擴散的因素，蝕刻後具有圓滑的表面形貌。另一方面，當基材表面不同位置之原子有很大的移除速率差異時，會造成各個晶面的蝕刻速率不同，一般歸類此蝕刻類型為反應動力學所控制的非等向性蝕刻，此時蝕刻表面較易獲得粗糙度較大的基材表面形貌。

隨著科技的發展，為了因應不同的製程需求，以溼式化學蝕刻製備奈米結構也越來越多元化。近年來，有學者[3-11]發展出不同於以往的非等向性化學蝕刻技術，稱為金屬輔助化學蝕刻(Metal-Assisted Chemical Etching, MACE)。金屬輔助化學蝕刻是指在蝕刻前先沉積貴金屬在基板上，有金屬沉積的位置會因為電洞的作用，而有較快的蝕刻速率。電洞與蝕刻反應的關係可能有五個步驟：(1)由於金屬對氧化劑的還原具有催化活性，因此優先在金屬表面還原氧化劑。(2)由於氧化劑的還原而產生的電洞，通過金屬擴散並注入與金屬接觸的材料中。(3)通過注入的電洞將基板原子氧化，並通過蝕刻劑將其溶解在材料/金屬界面處。反應物(蝕刻劑)和副產物沿著材料和貴金屬之間的界面擴散。(4)電洞濃度在材料/金屬界面處達到最大值。因此，與金屬接觸的材料比沒有金屬覆蓋的裸露材料表面被蝕刻劑腐蝕的更快。(5)如果材料/金屬界面處的電洞消耗速率小於電洞注入速率，則電洞會從金屬下方的材料擴散到非金屬區域或孔壁。因此，類似於電化學蝕刻的情況，非金屬區域或者側壁可能會被蝕刻並形成微孔結構。通常使用的貴金屬包含銀(Ag)、金(Au)、銅(Cu)、鉑(Pt)等等。此製程最大的特色是在室溫下就可以進行，且無須通電就可以大面積製造，更不需要貴重的儀器設備。製程只需將基板浸泡於蝕刻溶液中，就可以得到奈米線(Nanowires)、凹坑(hole)等微結構，是一種成本低且容易控制基板表面形貌的製備方法。金屬輔助化學蝕刻可被應用在半導體工業、太陽能產業，以及生醫方面的藥物載體等等。

在相關文獻中，金屬輔助化學蝕刻的材料大多是以矽為主，很少有針對III-V族半導體進行金屬輔助化學蝕刻之研究。本研究使用較簡便的濺鍍方法，在砷化鎵(GaAs)基板上鍍金(Au)，並搭配硫酸與過錳酸鉀的蝕刻液，探討在不同的蝕刻液濃度和溫度下，在砷化鎵基板生成的表面形貌。透過相關實驗結果的整理分

析推測砷化鎵金屬輔助化學蝕刻的反應機制，從而能達到精確控制蝕刻表面形貌的目的。藉由系統性的蝕刻反應機制研究，可以有助於提升金屬輔助化學蝕刻技術，進而促進金屬輔助化學蝕刻技術的應用。

## 2. 研究方法

### 2.1 金屬輔助化學蝕刻實驗架構

本研究的實驗架構如圖 1 所示，首先選擇砷化鎵作為基材，其晶體方向為(100)。將(100)砷化鎵晶圓切成  $1 \times 1 \text{cm}^2$  大小後，置於超音波清洗機中，依序以丙酮、酒精和去離子水清洗 10 分鐘。接著，將清洗後的砷化鎵基板置於濺鍍機中，濺鍍沉積金(Au)薄膜 60 秒。隨後將鍍上金薄膜之砷化鎵基板移至高溫爐進行退火熱處理，高溫爐溫度為  $100^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ ，高溫爐的持溫時間為 1 小時。之後，將熱處理後的砷化鎵基板以能量色散 X-射線光譜(EDS) [12]分析基板上的成分。在本研究中取未經熱處理和經  $400^\circ\text{C}$  熱處理之砷化鎵基板進行後續金屬輔助化學蝕刻實驗。將砷化鎵基板置於配置好的金屬輔助化學蝕刻液中( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ )進行蝕刻反應，反應時間設定為 10 分鐘。在蝕刻的過程中，改變過錳酸鉀和硫酸的濃度(0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%)與蝕刻溫度( $30^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ )。蝕刻後的基板再放置於濃硫酸和去離子水中，以去除表面殘留的蝕刻液。最後利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察蝕刻後表面形貌發生的變化，並分析金屬輔助蝕刻之反應機制。

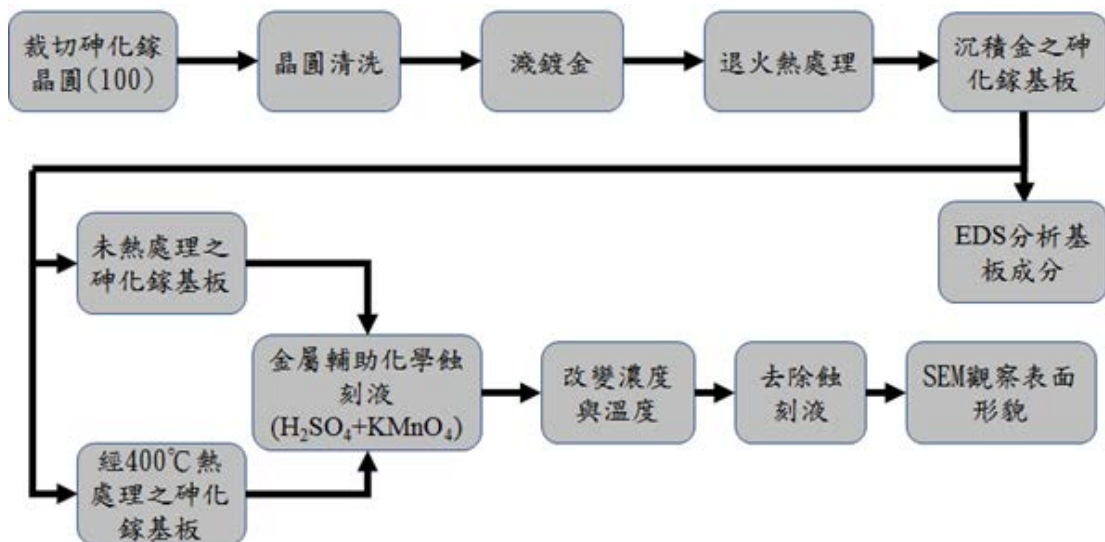


圖 1 砷化鎵之金屬輔助化學蝕刻實驗架構圖

## 3. 結果與討論

### 3.1 無鍍金之砷化鎵基板在過錳酸鉀與硫酸混合水溶液蝕刻

砷化鎵(100)基板在 30°C 硫酸與過錳酸鉀水溶液中蝕刻 10 分鐘的表面形貌如圖 2 所示。由圖 2(a)中可以看到砷化鎵的蝕刻表面是光滑的，可能是在 0.01wt% 的過錳酸鉀濃度下，砷化鎵與蝕刻液反應較緩慢，並在基板表面生成顆粒狀的氧化物，但因 0.01wt% 的過錳酸鉀解離量較少，蝕刻劑很快被消耗掉，使得局部蝕刻反應中止。從圖 2(b)中可以看到，當過錳酸鉀濃度提升至 0.05wt%，此時過錳酸鉀的解離量比 0.01wt% 多，蝕刻速率變快一些，在基板表面上的顆粒變少且有一些淺型的凹坑出現。在圖 2(c)中顯示當過錳酸鉀的濃度提升到 0.1wt% 時，基板表面上的凹坑變多，也比較深。綜合實驗結果得知當提升過錳酸鉀的濃度，使反應系統的蝕刻速率變快。

圖 3(a)~(c)所示為砷化鎵(100)基板在 40°C 之硫酸與過錳酸鉀水溶液中蝕刻 10 分鐘的表面形貌。由圖 3(a)中可看到在 0.01wt% 過錳酸鉀濃度下，砷化鎵的蝕刻表面形貌與 30°C 結果相比差異不大。基板表面仍然存在一些顆粒且是光滑的平面，推測是因過錳酸鉀的解離量比較少，蝕刻劑很快會被消耗掉，停止局部蝕刻反應，此時蝕刻速率是比較緩慢的。在圖 3(b)中可以看到，當過錳酸鉀提升到 0.05wt% 時，所得到的蝕刻表面形貌與 30°C 的結果相比差異很大。基板表面上出現很多連續性的大小凹坑，凹坑的尺寸最大約為 800nm。推測當溫度提升時，此蝕刻系統可獲得較多能量，以克服蝕刻反應所需的活化能，使得蝕刻速率變快。圖 3(c)中可以看到當過錳酸鉀提升到 0.1wt% 時，此蝕刻表面形貌與 30°C 的結果差異也很大，有更多的小型凹坑分散在表面上，有些凹坑呈現長條狀，原因是此時的蝕刻速率變得更快，而長條狀的蝕坑亦可能跟過錳酸鉀的濃度有關。由上述實驗結果與相關文獻分析未鍍金之砷化鎵基板蝕刻的機制[13]，可能在混合蝕刻溶液中  $\text{KMnO}_4$  分子可以直接與裸露的砷化鎵發生反應而產生電子，然後將砷化鎵轉變為離子狀態，例如  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{As}^{3+}$  或  $\text{As}^{5+}$ 。隨後，氧化的砷化鎵以離子態或副產物的形式溶解在硫酸溶液中，完成砷化鎵基板的蝕刻過程。

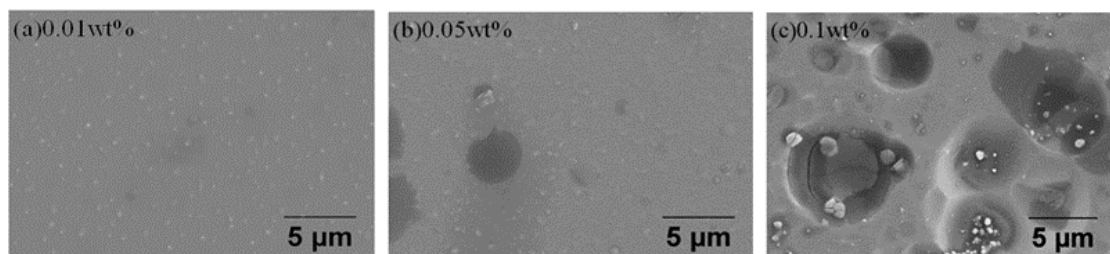


圖 2 砷化鎵基板在不同濃度的過錳酸鉀與 0.1wt% 硫酸中，以 30°C 蝕刻 10 分鐘之表面形貌，(a) 0.01wt%，(b) 0.05wt%，(c) 0.1wt%。

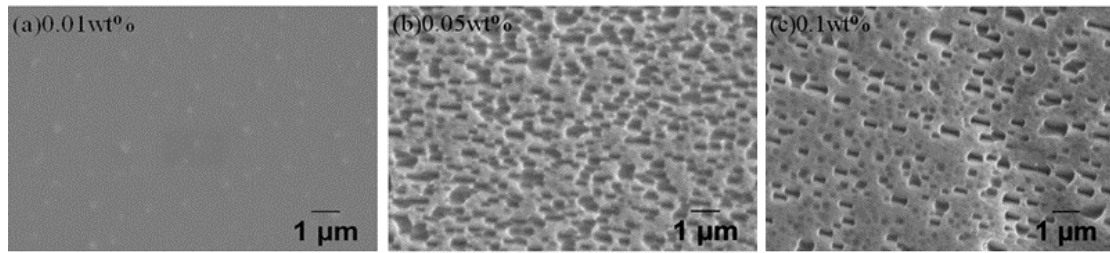


圖 3 砷化鎵基板在不同濃度的過錳酸鉀與 0.1wt% 硫酸中，以 40°C 蝕刻 10 分鐘之表面形貌，(a) 0.01wt%，(b) 0.05wt%，(c) 0.1wt%。

### 3.2 在砷化鎵基板上沉積金奈米顆粒

參考 Song 等人[9]沉積金屬顆粒的製備方法，本研究使用濺鍍機在砷化鎵基板上沉積金(Au)薄膜，濺鍍金薄膜的時間為 60 秒。金薄膜經沉積製程後的表面形貌如圖 4(a)所示，圖中可看到此時的金薄膜表面形貌是一趨近平坦的表面，砷化鎵基板表面被金完整的覆蓋。鍍金的砷化鎵基板在經過 100°C 熱處理後，其表面形貌如圖 4(b)所示，可以看到圖中砷化鎵基板表面出現大型的金島層結構。而當熱處理溫度提高至 200°C，其表面形貌如圖 4(c)所示，圖中顯示此時基板表面上一部分金島有往外面分散的趨勢，但大部分的區域還是存在部份連續的小型金島層。再提高熱處理溫度至 300°C 後，砷化鎵基板表面可以看到有一部分的金島層被破壞，並在被破壞的位置上生成金顆粒，大部分的地方則是明顯高低起伏的金薄膜。當熱處理溫度提高至 400°C 後，可觀察到此時基板表面上出現均勻分布的大小顆粒，同時金島層消失。由熱處理實驗結果歸納得知當溫度提升時，基板表面上的金薄膜為了降低表面自由能，金顆粒會往同一個位置團聚在一起，如圖 4(b)和(c)。當溫度提升到 300°C 時，金薄膜受溫度影響使得連續結構被破壞，如圖 4(d)。而當溫度提升到 400°C 時，形成的小金顆粒，部分會再合併(coalescence)析出成大顆粒如圖 4(e)。

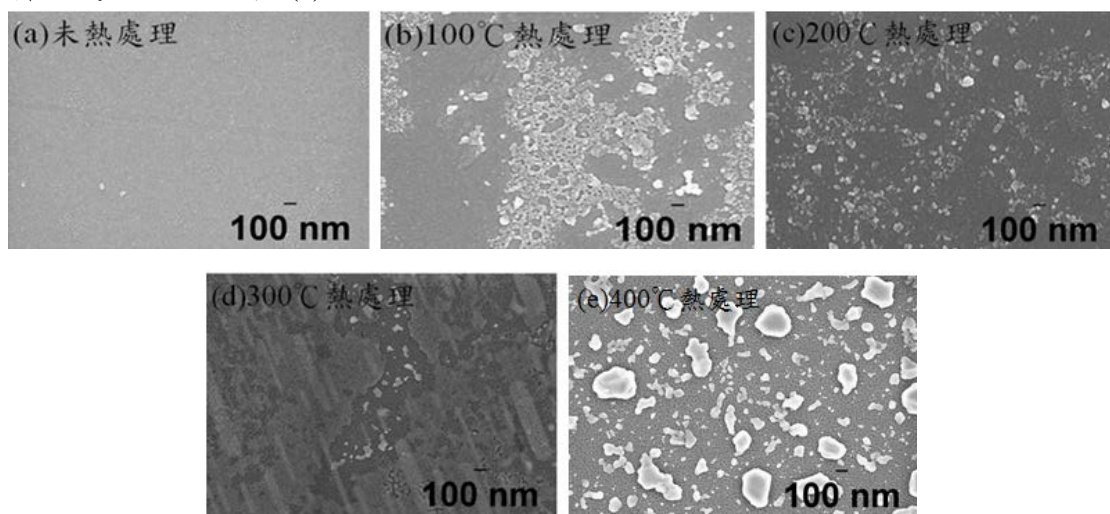


圖 4 砷化鎵基板在濺鍍機中鍍金 60 秒後，經不同熱處理溫度後的表面形貌，(a) 未熱處理、(b) 100°C、(c) 200°C、(d) 300°C、(e) 400°C

由圖 4 所示的金顆粒分布狀況，本研究進一步選擇了薄膜(未熱處理)和分布均勻(經 400°C 熱處理)的兩種不同金顆粒進行金屬輔助化學蝕刻實驗，以觀察不同的金顆粒分布對金屬輔助化學蝕刻所形成之蝕刻表面形貌的影響。首先針對圖 4 中鍍金砷化鎵基板進行 EDS 成分分析，其結果分別如圖 5 和圖 6 所示。從圖 5 中得到未經熱處理的基板，與經過 400°C 熱處理後的砷化鎵基板表面(如圖 6)，其元素成分均只有鎵(Ga)、砷(As)和金(Au)。由 EDS 成分分析結果確認金顆粒成功沉積在砷化鎵基板上。

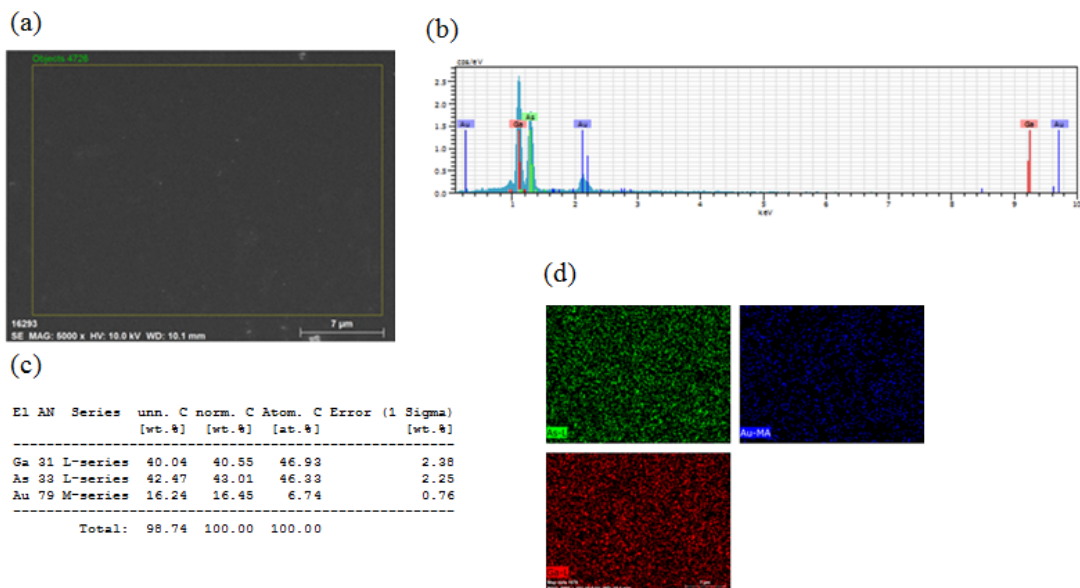


圖 5 未經熱處理的鍍金砷化鎵基板之 EDS 分析，(a) SEM、(b)能譜、(c)各成分比例分析、(d)元素 mapping 分析

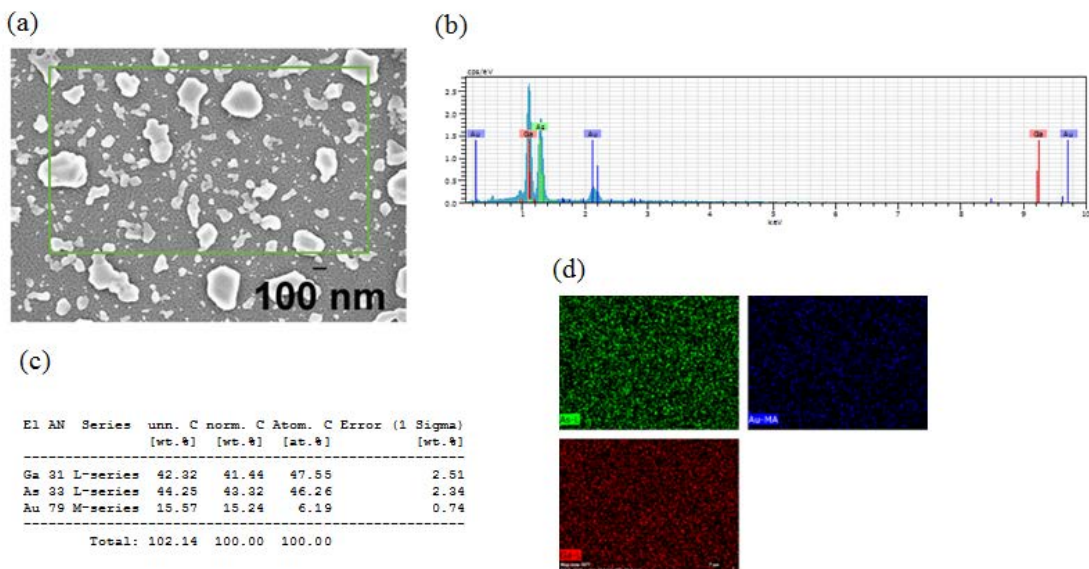


圖 6 經 400°C 熱處理的鍍金砷化鎵基板之 EDS 成分分析，(a) SEM、(b)能譜、(c)各成分比例分析、(d)元素 mapping 分析

### 3.3 經 400°C 熱處理之砷化鎵基板在過錳酸鉀與硫酸混合溶液蝕刻

鍍金砷化鎵基板在硫酸濃度 0.1wt% 與不同過錳酸鉀濃度下，如 0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%，並固定溫度 30°C 蝕刻 10 分鐘的表面形貌如圖 7 所示。由圖 7(a)中可以看到砷化鎵蝕刻表面形貌為小型的凹坑，推測是由於過錳酸鉀的解離量較少，且在較低的溫度下使得蝕刻速率降低。此時在裸露的砷化鎵位置會累積過量的電洞，從而導致表面生成凹坑結構。而當錳酸鉀濃度提高時，如圖 7(b)所示，可觀察到砷化鎵的表面上有很多橫向的凹坑。由實驗結果可知提高過錳酸鉀濃度會影響側向蝕刻速率。主要原因是由於累積過多的電洞沒有被消耗掉，當蝕刻速率變快時，電洞可藉由擴散方式流散到沒有金顆粒覆蓋的位置，因而引起側向蝕刻的現象，這情況會對於金屬輔助化學蝕刻製程造成不利的影響。從圖 7(c)中可得知高濃度過錳酸鉀形成的凹坑側向蝕刻非常大，顯示蝕刻速率變得更快，有更多的電洞擴散到非金屬的接觸面上，因而獲得較大的蝕刻凹坑。

鍍金砷化鎵基板在提高溫度為 40°C 下，並於硫酸濃度 0.1wt% 與不同過錳酸鉀濃度，如 0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%，蝕刻 10 分鐘的表面形貌如圖 8 所示。在此蝕刻溫度(40°C)下，氧化劑產生的電洞會擴散到金、砷化鎵與溶液的邊界，使得砷化鎵基板被去除。從圖 8(a)可以看到由金屬輔助蝕刻造成的形貌，由於砷化鎵被去除，造成金顆粒逐漸往下移動，形成高深寬比的表面結構。由圖 8(b)中可觀察到表面的黑洞，亦是因金屬輔助化學蝕刻所造成的結果。而比較大的凹坑則可能是由於氧化劑的增加，導致生成的電洞沒有被金屬消耗掉，擴散到沒有金屬的位置所形成。圖 8(c)中可以得知當氧化劑的濃度提升至 0.1wt%，此時的表面形貌出現巨大的凹坑，推測原因是生成的電洞太多，在蝕刻過程中金消耗電洞的速率低於產生電洞的速率，使得電洞往旁邊擴散形成巨大凹坑。

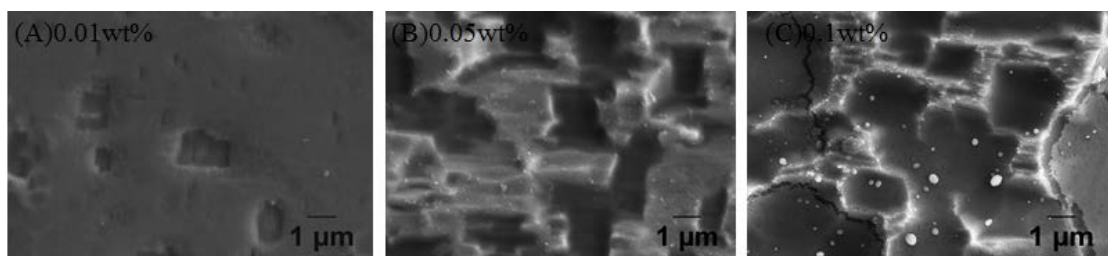


圖 7 鍍金後經 400°C 熱處理之砷化鎵基板，在硫酸與不同過錳酸鉀濃度下以 30°C 蝕刻 10 分鐘的表面形貌，(a) 0.01wt%，(b) 0.05wt%，(c) 0.1wt%

從上述實驗結果可綜合歸納含金奈米顆粒之砷化鎵基板，置於硫酸與過錳酸鉀蝕刻液的金屬輔助化學蝕刻機制[14]，可能有以下幾個步驟：(1)砷化鎵表面的金奈米顆粒( $\text{Au}^0$ )在酸性環境中被過錳酸鉀氧化，形成金離子( $\text{Au}^{3+}$ )。(2)生成的  $\text{Au}^{3+}$  離子沿表面擴散，直到遇見活性砷位點，並有選擇地將其氧化產生  $\text{Au}^0$ ，以及亞砷酸( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ )和砷酸( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ )。(3)新產生的金奈米顆粒( $\text{Au}^0$ )可用於其他原

子配位點的氧化，而未反應的鎵離子( $\text{Ga}^{3+}$ )會受到電洞的影響而與硫酸根離子( $\text{SO}_4^{2-}$ )發生錯合作用(coordination)。錯合指的是以一個金屬原子或陽離子為中心，利用其空價軌域與具有未共用電子對(lone pair)之陰離子或極性分子相結合成複雜的帶電荷或中性原子團稱為錯合物。錯合物的生成會使金屬顆粒擴散到內部表面中發生蝕刻反應，並形成孔洞狀的表面形貌。

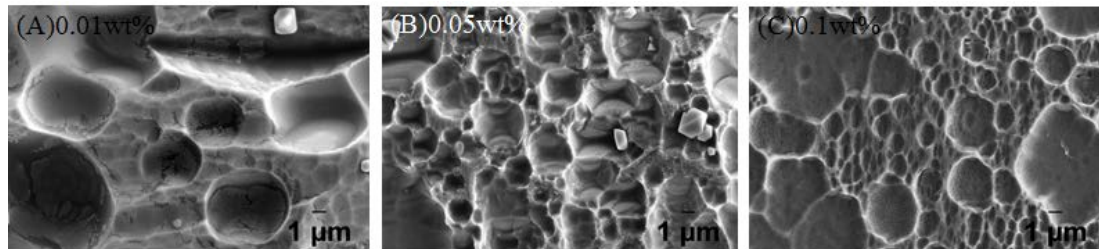


圖 8 鍍金後經 400°C 熱處理之砷化鎵基板，在硫酸與不同過錳酸鉀濃度下以 40°C 蝕刻 10 分鐘的表面形貌，(a) 0.01wt%，(b) 0.05wt%，(c) 0.1wt%

### 3.4 未經熱處理之鍍金砷化鎵基板在硫酸與過錳酸鉀混合溶液蝕刻

未經熱處理之鍍金砷化鎵基板在溫度 30°C 下，置於硫酸與不同濃度過錳酸鉀混合溶液中蝕刻 10 分鐘的表面形貌如圖 9 所示。由圖 9(a)可以看到當過錳酸鉀濃度為 0.01wt% 時，此時砷化鎵基板蝕刻表面為長條形狀的結構，推測原因是金屬薄膜覆蓋整個砷化鎵的表面，蝕刻液無法直接接觸基板表面只能從基板邊緣處進入，使得蝕刻反應只會發生在金屬與砷化鎵界面之邊緣處，同時在 30°C 下其蝕刻速率比較慢。圖 9(b)可以發現當過錳酸鉀濃度提升到 0.05wt% 時，砷化鎵基板之蝕刻表面在長條型結構旁的平坦表面變成凹槽形貌，推測原因是當氧化劑的濃度提高，溶液中的電洞變多，沒有被消耗掉的電洞會擴散到周圍，於是產生凹槽結構。在圖 9(c)中可觀察到當氧化劑的濃度提升到 0.1wt% 時，此時砷化鎵基板表面形貌變成為許多凹坑，分析凹坑的大小約落在 800nm~4μm 左右。其原因可能是由於電洞生成數量太多，並累積在同一個位置上或者以擴散的方式，於同樣的位置和周圍形成凹坑，使得長條形的結構消失。

未經熱處理之鍍金砷化鎵基板在提高溫度至 40°C 下，置於硫酸與不同濃度過錳酸鉀混合溶液中蝕刻 10 分鐘的表面形貌如圖 10 所示。由圖 10(a)來看，在過錳酸鉀濃度為 0.01wt% 條件下，此時砷化鎵基板表面之長條形結構出現凹坑。推測可能原因是當溫度提升時，蝕刻速率變快，電洞擴散到金、砷化鎵與溶液的邊界，此時砷化鎵發生反應而被移除，但由於表面被金薄膜覆蓋，因此凹坑的形成是因金屬與砷化鎵界面邊緣處發生蝕刻作用[15]。從圖 10(b)得知，當過錳酸鉀濃度為 0.05wt% 時，此時砷化鎵的蝕刻表面形貌會呈現有層次的結構。可能原因是此時的蝕刻速率很快，電洞擴散的範圍變大，使得有越來越多砷化鎵被去除。在圖 10(c)中，當過錳酸鉀濃度為 0.1wt% 時，砷化鎵表面在部分位置上會出現比較大的凹坑，而凹坑的位置大約是在金屬與砷化鎵界面的邊緣處，蝕刻速率比其

他的位置更快。

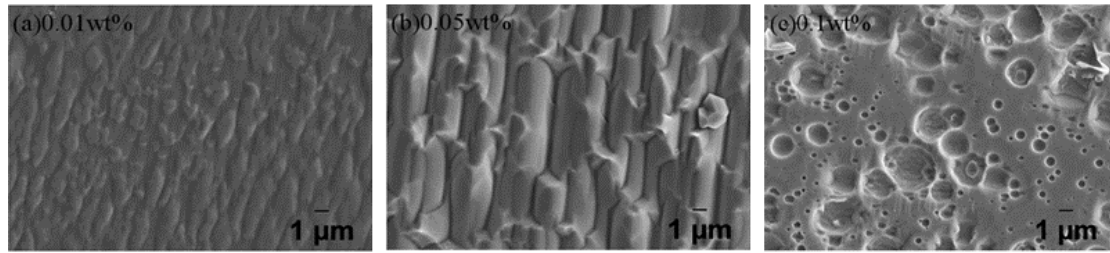


圖 9 鍍金未熱處理之砷化鎵基板，在硫酸濃度與不同濃度過錳酸鉀混合溶液中，以 30°C 蝕刻 10 分鐘的表面形貌，(a) 0.01wt%，(b) 0.05wt%，(c) 0.1wt%

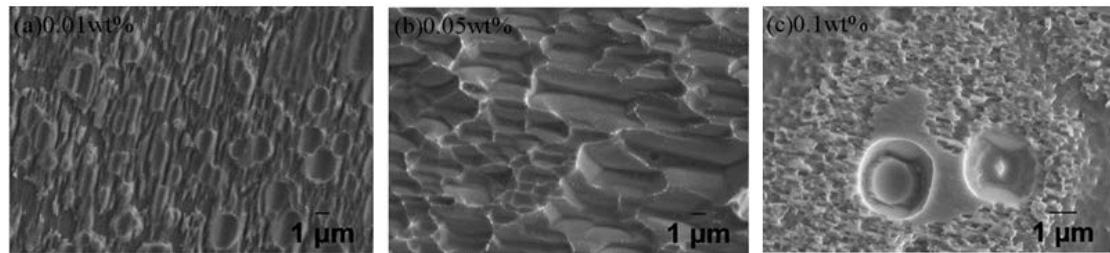


圖 10 鍍金未熱處理之砷化鎵基板，在硫酸濃度與不同濃度過錳酸鉀混合溶液中，以 40°C 蝕刻 10 分鐘的表面形貌，(a) 0.01wt%，(b) 0.05wt%，(c) 0.1wt%

#### 4. 結論

本研究以砷化鎵在含有氧化劑的酸性水溶液中蝕刻的方式，探討在改變不同的條件下，控制基板生成之表面形貌，並從蝕刻表面形貌的實驗結果來分析其蝕刻反應機制。在無鍍金屬之砷化鎵基板，蝕刻液可以直接與砷化鎵發生反應，產生電子，將砷化鎵轉變為離子狀態。在砷化鎵基板上鍍金的實驗中，未熱處理之鍍金砷化鎵基板其表面形貌為平坦的金薄膜覆蓋。在 400°C 熱處理後之鍍金砷化鎵表面形貌出現均勻分布的大小顆粒。該條件之鍍金砷化鎵基板在硫酸與過錳酸鉀混合溶液中的蝕刻實驗，發現在高溫時產生金屬輔助化學蝕刻反應之高深寬比表面形貌特徵。而在低溫時，由於蝕刻速率變慢，電洞擴散引發側向蝕刻。提高硫酸濃度使得蝕刻表面更為粗糙。未經熱處理的鍍金砷化鎵基板在硫酸與過錳酸鉀混合溶液中蝕刻，由於表面被金薄膜所覆蓋，蝕刻反應僅於金屬和半導體界面邊緣，蝕刻速率明顯降低。本研究之實驗結果提供許多金屬輔助化學蝕刻參數，對蝕刻表面形貌的影響與蝕刻控制之理論機制，有助於提升金屬輔助化學蝕刻製程之技術，可運用於新製程之參數開發，以增進材料的功能性，並期望能發展出具有高應用價值之多樣性功能材料。

#### 5. 致謝

感謝科技部研究經費補助，計畫編號(MOST-106-2221-E-024-008-MY3)

## 6. 参考文献

- [1] S. Kal, S. Schmid and K. Sekar, "Manufacturing Engineering and Technology" *7th Edition*, Chapter 14, Pearson Education South Asia Pte Ltd., Singapore, 2014.
- [2] N. Maluf, G. Kovacs and K. Petersen, "Bulk Micromachining of Silicon" *Proceedings of The IEEE*, Vol. 86, pp.1536, 1998
- [3] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. Boor and U. Gosele, "Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review" *Advanced material*, Vol. 23, Issue 2, pp. 285-308, 2010.
- [4] D. Malinovska, M. Vassileva, N. Tzenov, "Preparation of thin porous silicon layers by stain etching" *Thin Solid Film*, Vol. 297, pp. 9-12, 1997.
- [5] X. Li and P. Bohn, "Metal-assisted chemical etching in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produces porous silicon" *Applied Physics Letters*, Vol. 77, Issue 16, pp. 25-72, 2000.
- [6] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. Lee and J. Zhu, "Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles" *Advanced functional materials*, Vol. 16, pp. 387-394, 2006.
- [7] C. Chen, C. Wu, C. Chou and T.-J. Yen, "Morphological Control of Single-Crystalline Silicon Nanowire Arrays near Room Temperature" *Advanced material*, Vol. 20, pp. 3811-3815, 2008.
- [8] Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono, "Morphological Control of Periodic GaAs Hole Arrays by Simple Au-Mediated Wet Etching" *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 159, Issue 5, pp. D328-D332, 2012.
- [9] Y. Song and J. Oh, "Fabrication of three-dimensional GaAs antireflective structures by metal-assisted chemical etching" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 144, pp. 159-164, 2016.
- [10] K. Sopian, H. Zaidi and M. Desa, "Optimization of silver-assisted nano-pillar etching process in silicon" *Applied Surface Science*, Vol. 357, pp. 1863-1877, 2015.
- [11] K. Peng, A. Lu, R. Zhang and S. Lee, "Motility of Metal Nanoparticles in Silicon and Induced Anisotropic Silicon Etching" *Advanced functional materials*, Vol. 18, Issue. 19, pp. 3026-3035, 2008.
- [12] J. Goldstein, "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis" Third Edition, 1981.
- [13] A. Lee, J. Kim, S. Choi and J. Shin, "Formation of three-dimensional GaAs microstructures by combination of wet and metal-assisted chemical etching" *rapid search letter*, Vol. 8, Issue 4, pp. 345-348, 2014.
- [14] P. Lova, V. Robbiano, F. Cacialli, D. Comoretto and C. Soci, "Black GaAs by Metal-Assisted Chemical Etching" *ACS Applied Material Interfaces*, Vol. 10, pp.

33434-33440, 2018.

- [15] Y. Song, B. Ki, K. Choi, W. Oh and J. Oh, “In-Plane and Out-of-Plane Mass Transport in Metal-Assisted Chemical Etching of GaAs” *Journal of Materials Chemistry A*, Issue 29, pp. 11017-11021, 2014.