



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0043853
(43) 공개일자 2014년04월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/306 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0108012

(22) 출원일자 2012년09월27일

심사청구일자 2012년09월27일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

조남희

경기 부천시 원미구 조마루로 134, 1113동 301호 (중동, 보람마을아주아파트)

김효한

인천 동구 새천년로38번길 10-1, (송림동)

손중익

대전 중구 유등천동로 428, 302동 2301호 (태평동, 파라곤아파트)

(74) 대리인

이원희

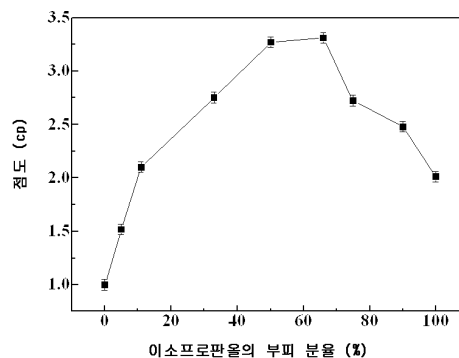
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법

(57) 요약

본 발명은 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명은 산, 증류수 및 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액에 있어서, 이소프로판올의 함량을 특정 범위 분율로 한정함으로써, 에칭 용액의 점도를 최대화시킨 경우 실리콘 웨이퍼에 균질하게 전기화학 에칭을 수행할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012003684

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기본연구지원사업

연구과제명 집속전자빔을 이용한 광소자용 Si nanorods 성장기구

기 여 율 1/1

주관기관 한국연구재단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

산, 증류수 및 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

단계 1의 상기 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학 에칭을 수행하는 단계(단계 2)를 포함하되,

단계 1의 상기 에칭 용액에 대한 이소프로판올의 부피 분율이 40 - 72%인 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

단계 1의 상기 에칭 용액에 대한 이소프로판올의 부피 분율이 50 - 70%인 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

단계 1의 상기 에칭 용액에 대한 이소프로판올의 부피 분율이 64 - 68%인 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

단계 1의 상기 산은 불산(HF) 및 불화암모늄(NH₄F)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 불소계 산인 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

단계 2의 상기 전기화학 에칭은 20 - 90 mA 범위의 전류밀도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

단계 2의 상기 전기화학 에칭은 10 - 45 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

단계 2의 상기 에칭 용액의 온도는 35 - 75 °C인 것 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법에 관한 것으로, 구체적으로 에칭 용액 내 계면활성화제인 이소프로판올의 함량을 조절하여 에칭 용액의 점도를 최대화함으로써, 실리콘 웨이퍼 표면에 균질하게 전기화학 에칭을 수행할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 실리콘 기반의 전자 산업이 발달하면서 실리콘을 발광 소자로 이용하려는 연구가 활발히 진행 중이다. 잘 알려진 바와 같이, 일반적인 실리콘은 간접천이형 물질로 상온에서 매우 낮은 양자효율($10^{-2} - 10^{-3} \%$)을 가지고 있으므로 광학 소자로 적용하기에는 적합하지 않은 물질로 여겨졌다.

[0003] 그러나 전기화학 에칭을 수행하여 제조된 기공성 실리콘의 표면에 5 nm 이하의 실리콘 나노 결정을 생성시킨 경우, 양자제한 효과로 인한 발광현상이 발견된 이후에, 기공성 실리콘은 광학-전자소자 산업에 유용하게 이용될 수 있는 물질로 관심이 증가하고 있다. [A.G.Cullis, and L.T.Canham, Nature. 353, 335 (1991) 및 A.G. Cullis, L.T.Canham, and P.D.J.Calcott, J.Apple.Phys. 82(3), 900 (1997)]. 특히 기공성 실리콘은 벌크 실리콘에 비해 비표면적이 월등히 넓은 장점도 있다.

[0004] 기공성 실리콘을 만들기 위한 방법 중에서 전기화학 에칭기법은 제조방법이 쉽고 경제적이라는 이점이 있어 이에 대한 많은 연구가 진행되었다. 불산 용액 내에서 실리콘 웨이퍼에 전기화학 에칭을 수행할 경우, 불산 용액과 실리콘 계면에서 전기화학적 반응은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다. 실리콘 웨이퍼에 전기화학 에칭을 수행하면, 에칭 용액에 접한 실리콘 표면에서 공간전하 영역이 발생하며, 에칭 용액의 점도, 실리콘 웨이퍼의 전기전도도에 따라 이 영역의 특성을 변화시킬 수 있다. 상기 변화시킨 공간전하 영역의 특성에 따라 다양한 에칭 형상 및 구조적 특성의 변화가 유도될 수 있다.

[0005] [반응식 1]

[0006]
$$\text{Si} + 2\text{F}^- + 4\text{HF} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2$$

[0007] 한편, 에칭 과정에서 에칭 용액은 중요한 변수이며, 에칭 용액의 점도 및 조성에 따라 실리콘 웨이퍼의 구조적인 변화가 일어난다는 연구가 발표된바 있으며[O. Bisi, Stefano. Ossicini, and L. Pavesi, Surf. Sci. Rep. 38, 1 (2000) 및 D.J. Blackwood, and Y. Zhang, Electrochim Acta. 48, 625 (2003)], 에칭된 실리콘 웨이퍼의 구조적인 차이는 기공성 실리콘의 광학적, 나노 구조적 변화를 야기할 수 있다.

[0008] 일반적으로 에칭 용액은 증류수, 불산 및 알코올로 구성된다. 알코올이 에칭 용액에 계면활성화제로 사용될 경우, 실리콘 웨이퍼 표면과 전해질 용액 사이의 젖음성이 증가한다. 즉, 알코올은 에칭 표면의 균질성에 기여한다고 알려져 있다[O. Bisi, Stefano. Ossicini, and L. Pavesi, Surf. Sci. Rep. 38, 1 (2000) 및 D.J. Blackwood, and Y. Zhang, Electrochim Acta. 48, 625 (2003)].

[0009] 알코올이 에칭 용액에서 계면활성화제로 사용되기 위해서는, 에칭 용액에 잘 혼합되어야 하며, 주로 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등이 사용된다. 그 중 이소프로판올은 상온에서 점도(2.4 cp)가 가장 높으며, 표면장력(20.8 dynes/cm)이 가장 낮을 뿐만 아니라, 높은 끓는점(82.3 °C) 때문에 계면활성화제로서 안정적으로 사용될 수 있다. 그에 반해 메탄올은 끓는점(64.7 °C)이 상대적으로 낮고, 독성 성분이 있을 뿐만 아니라, 상온에서 점도(0.59 cp)도 이소프로판올보다 낮으므로 에칭 용액 내 계면활성화제로 사용되기에는 부적합하다.

[0010] 비특허문헌 1에는 에칭 용액의 점도를 높이기 위해서 계면활성화제로서 에탄올 대신에 글리세롤을 사용하거나, 에칭 용액의 온도를 낮추는 방법을 사용하고 있으며, 에칭 용액의 점도가 높을수록 전기화학 에칭 수행시 실리콘의 다공도가 증가하고 기공성 실리콘과 실리콘 기판 계면의 거칠기가 감소하는 효과가 있음을 개시하고 있다.

[0011] 비특허문헌 2에는 에칭 용액의 계면활성화제로 에탄올을 사용하며, 실리콘 웨이퍼의 전기화학 에칭 수행시 양극 산화 전류 밀도가 높을수록 실리콘층의 다공도가 증가하는 효과가 있음을 개시하고 있다.

[0012] 그러나, 살펴본 바와 같이 에칭 용액 내 이소프로판올의 함량을 특정하여 에칭 용액의 점도를 최대화함으로써, 실리콘 웨이퍼에 균질한 전기화학 에칭을 수행하는 방법에 대해서는 개시하고 있지 않다.

[0013]

[0014] 이에, 본 발명자들은 계면활성화제로 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액으로 P-타입 실리콘 웨이퍼에 전기화학 에칭을 수행하여 기공성 실리콘을 제조하는데 있어서, 이소프로판올이 특정 범위의 부피 분율로 포함시켜, 에칭 용액의 점도를 최대화시킬 경우 실리콘 웨이퍼 표면에 균질한 전기화학 에칭이 가능함을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Solide State Commun. 118, 85 (2001)

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Journal of the Microelectronics & Packaging Society, vol.18, No.1, p.23-27 (2001)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0018] 본 발명은 산, 증류수 및 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0019] 단계 1의 상기 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학 에칭을 수행하는 단계(단계 2)를 포함하되,

[0020] 단계 1의 상기 에칭 용액에 대한 이소프로판올의 부피 분율이 40 - 75%인 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 산, 증류수 및 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액에 있어서, 이소프로판올의 함량을 특정 부피 분율로 특정함으로써, 에칭 용액의 점도를 최대화 시킨 경우 실리콘 웨이퍼 표면에 균질하게 전기화학 에칭을 수행할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022]

도 1은 본 발명에 따른 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액에 있어서, 이소프로판올의 부피 분율에 따른 에칭 용액의 점도를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 2 및 비교예 1 - 4, 6의 기공성 실리콘을 제조할 때 사용된 에칭 용액의 실리콘 웨이퍼 표면에서의 젖음성을 확인하기 위하여 접촉각을 나타낸 그래프이다: (a)비교예 1(IPA 0%), (b)비교예 2(IPA 5%), (c)비교예 3(IPA 33%), (d)실시예 2(IPA 66%), (e)비교예 4(IPA 75%), (f)비교예 6(IPA 100%)

도 3은 본 발명에 따른 실시예 2 및 비교예 1, 3, 4, 6의 기공성 실리콘의 에칭 형상을 확인하기 위하여, 광학 현미경으로 그 표면을 관찰한 사진이다: (a)비교예 1(IPA 0%), (b)비교예 3(IPA 33%), (c)실시예 2(IPA 66%), (d)비교예 4(IPA 75%), (e)비교예 6(IPA 100%)

도 4는 비교예 2(IPA 5%)의 기공성 실리콘의 에칭 형상을 확인하기 위하여, 전계 방사 주사 현미경으로 그 표면 및 단면을 관찰한 사진이다.

도 5는 비교예 3(IPA 33%)의 기공성 실리콘의 에칭 형상을 확인하기 위하여, 전계 방사 주사 현미경으로 그 표면 및 단면을 관찰한 사진이다.

도 6은 실시예 2(IPA 66%)의 기공성 실리콘의 에칭 형상을 확인하기 위하여, 전계 방사 주사 현미경으로 그 표면 및 단면을 관찰한 사진이다.

도 7은 비교예 4(IPA 75%)의 기공성 실리콘의 에칭 형상을 확인하기 위하여, 전계 방사 주사 현미경으로 그 표면 및 단면을 관찰한 사진이다.

도 8은 비교예 6(IPA 100%)의 기공성 실리콘의 에칭 형상을 확인하기 위하여, 전계 방사 주사 현미경으로 그 표면 및 단면을 관찰한 사진이다.

도 9는 본 발명에 따른 특정 부피 분율(50%)의 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학 에칭을 수행함에 있어서, 전류밀도가 에칭 표면 형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 전류밀도를 달리하여 에칭을 수행한 기공성 실리콘의 표면을 관찰한 사진이다: (a)비교예 7(10 mA), (b)실시예 3(30 mA), (c)실시예 4(50 mA), (d)비교예 8(100 mA).

도 10은 본 발명에 따른 특정 부피 분율(50%)의 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학 에칭을 수행함에 있어서, 전류밀도가 에칭 표면 형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 전류밀도를 달리하여 에칭을 수행한 기공성 실리콘의 단면을 관찰한 사진이다: (a)비교예 7(10 mA), (b)실시예 3(30 mA), (c)실시예 4(50 mA), (d)비교예 8(100 mA).

도 11은 본 발명에 따른 특정 부피 분율(50%)의 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학 에칭을 수행함에 있어서, 에칭 시간이 에칭 표면 형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 에칭 시간을 달리하여 에칭을 수행한 기공성 실리콘의 표면을 관찰한 사진이다: (a)비교예 11(5 분), (b)실시예 5(10 분), (c)실시예 1(30 분), (d)비교예 12(50 분).

도 12는 발명에 따른 특정 부피 분율(50%)의 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학 에칭을 수행함에 있어서, 에칭 시간이 에칭 표면 형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 에칭 시간을 달리하여 에칭을 수행한 기공성 실리콘의 단면을 관찰한 사진이다: (a)비교예 11(5 분), (b)실시예 5(10 분), (c)실시예 1(30 분), (d)비교예 12(50 분).

도 13은 발명에 따른 특정 부피 분율(50%)의 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학 에칭을 수행함에 있어서, 에칭 시간이 나노 결정에 기인한 발광 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 에칭시간을 달리하여 에칭을 수행한 기공성 실리콘의 PL 스펙트럼을 측정한 그래프이다.

도 14는 발명에 따른 특정 부피 분율(50%)의 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학 에칭을 수행함에 있어서, 에칭 용액의 온도가 에칭 표면 형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 에칭 용액의 온도를 달리하여 에칭을 수행한 기공성 실리콘의 표면을 관찰한 사진이다: (a)비교예 13(10 ℃), (b)비교예 14(30 ℃), (c)실시예 6(60 ℃).

도 15는 발명에 따른 특정 부피 분율(50%)의 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전

기화학 에칭을 수행함에 있어서, 에칭 용액의 온도가 에칭 표면 형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 에칭 용액의 온도를 달리하여 에칭을 수행한 기공성 실리콘의 단면을 관찰한 사진이다: (a)비교예 13(10 °C), (b)비교예 14(30 °C), (c)실시예 6:(60 °C).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0024] 본 발명은 산, 증류수 및 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0025] 단계 1의 상기 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학 에칭을 수행하는 단계(단계 2)를 포함하되,
- [0026] 단계 1의 상기 에칭 용액에 대한 이소프로판올의 부피 분율이 40 - 72%인 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법을 제공한다.
- [0027] 이하, 본 발명의 상기 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법을 각 단계별로 더욱 상세히 설명한다.
- [0028] 먼저, 본 발명의 상기 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법에 있어서, 단계 1은 산, 증류수 및 이소프로판올을 포함하는 에칭 용액을 제조하는 단계이다.
- [0029] 구체적으로, 본 발명의 에칭 용액은 산, 증류수 및 이소프로판올을 포함한다. 상기 에칭 용액에 있어서, 이소프로판올은 계면활성화제 역할을 하며, 에칭 표면의 균질성에 기여한다. 이소프로판올은 에칭 용액의 계면활성화제로 일반적으로 쓰이는 메탄올 및 에탄올보다 점도가 높고, 끓는점이 높아 에칭 용액의 계면활성화제로 적합하다.
- [0030] 본 발명의 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법에 있어서, 이소프로판올의 함량은 40 - 72%의 부피 분율인 것이 바람직하다. 상기 에칭 용액 내 이소프로판올의 함량을 조절함으로써 에칭 용액의 점도를 조절할 수 있다. 상기 부피 분율의 범위를 벗어나는 경우에는 실리콘 표면의 균질한 전기화학 에칭을 수행함에 있어서 충분한 에칭 용액의 점도를 얻을 수 없다는 문제점이 있다. 상기 이소프로판올의 부피 분율은 50 - 70 %인 것이 더욱 바람직하며, 가장 바람직한 부피 분율은 64 - 68 %이다.
- [0031] 한편, 본 발명의 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법에 있어서, 에칭 용액 내 산은 실리콘 표면과 전기화학 반응을 일으키는 역할을 한다. 상기 산은 불화수소(불산, HF) 또는 불화암모늄(NH₄F)을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, 강산인 불화수소산(HF)을 사용하는 것이 에칭에 있어서 바람직하다.
- [0032] 다음으로, 본 발명의 상기 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법에 있어서, 단계 2는 단계 1의 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학 에칭을 수행하는 단계이다.
- [0033] 구체적으로, 본 발명의 실리콘 웨이퍼의 균질한 전기화학 에칭방법에 있어서, 실리콘 웨이퍼는 4 Ω · cm인 p-타입 실리콘 웨이퍼를 사용한다. 실리콘의 비저항이 낮을수록 식각률이 높고, p형 실리콘에 형성된 기공성 실리콘의 기공 크기는 더 작게 나타난다(The optical society of korea summer meeting, 2006). 에칭 이전에는 황산 또는 불산 수용액을 사용하여, 실리콘 웨이퍼 표면의 유기물질 및 자연 산화막을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0034] 또한, 본 발명에 따른 실리콘 웨이퍼의 전기화학 에칭은 20 - 90 mA 범위의 전류 밀도에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 전류 밀도가 20 mA 미만인 경우, 임계전류밀도에 미치지 못하여, 에칭이 활성화되지 않아 에칭효

율이 낮다는 문제점이 있는 반면 상기 전류 밀도가 90 mA 초과인 경우, 현재 적용하고 있는 에칭 용액의 점도 값에서 허용할 수 있는 이론상의 임계전류밀도 값을 크게 초과하게 되어 기공이 조대해지거나 구조가 무너지는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.

[0035] 나아가, 본 발명에 따른 실리콘 웨이퍼의 전기화학 에칭은 10 - 45 분 범위의 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 에칭 시간이 10 분 미만인 경우, 나노결정이 생성되는 양이 매우 적으며, 발광특성이 아주 약하다는 문제점이 있는 반면, 상기 에칭 시간이 45 분 초과인 경우, 에칭된 구조가 무너져 모든 영역이 비정질화 되며, 나노결정에 기인한 다양한 특성이 사라진다는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.

[0036] 또한, 본 발명에 따른 실리콘 웨이퍼의 전기화학 에칭은 에칭 용액의 온도가 35 - 75 °C인 에칭 용액으로 수행되는 것이 바람직하다. 상기 온도가 35 °C 미만인 경우, 에칭이 활발히 일어나지 않으며, 계면활성화제와 에칭 용액이 잘 섞이지 않는다는 문제점이 있는 반면, 상기 온도가 75 °C 초과인 경우, 계면활성화제의 증발에 따른 정량유지의 어려움이 발생하여 에칭의 균질성 확보에 어려움이 있다는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.

[0037] 본 발명에 따른 실험예 1을 참조하면, 에칭 용액의 점도는 에칭 용액 내 이소프로판올의 부피 분율에 의존하며, 이소프로판올의 부피 분율이 약 66%일 때 점도 값은 약 3.3 cp로, 이소프로판올과 증류수를 섞었을 때 나타나는 점도 중 가장 높은 값을 알 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명에 따른 실험예 2를 참조하면, 실리콘 웨이퍼 표면에서 에칭 용액의 접촉각은 에칭 용액의 점도에 의존하며, 이소프로판올의 부피 분율이 66%인 최대 점도를 나타내는 에칭 용액을 사용할 경우, 실리콘 웨이퍼 표면에서 에칭 용액의 접촉각은 약 5° 로 가장 낮아, 실리콘 웨이퍼 표면에 에칭 용액이 접촉이 잘 됨을 알 수 있다.

[0039] 나아가, 본 발명에 따른 실험예 3 및 4를 참조하면 이소프로판올을 포함하지 않는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼의 표면에 전기화학 에칭을 수행할 경우, 에칭 용액이 제대로 접촉되지 않아 에칭이 제대로 일어나지 않은 영역이 존재하는 반면, 이소프로판올의 부피 분율이 66%인 최대 점도를 갖는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼의 표면에 전기화학 에칭을 수행할 경우, 모든 영역에서 동일한 에칭 형상을 나타내며, 연속적인 마이크로미터 급의 구멍들이 균일하게 존재하며, 에칭된 영역은 기둥과 같은 형상을 보이는 것을 알 수 있으며, 이는 실리콘 웨이퍼 표면에 대한 에칭 용액의 젖음성이 높기 때문인 것으로 판단된다.

[0040] 또한, 본 발명에 따른 실험예 5 - 7을 참조하면, 본 발명에 따른 이소프로판올의 부피 분율(50%)을 갖는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학 에칭을 수행함에 있어서, 상술한 전류밀도, 에칭 시간, 에칭 용액의 온도 범위 내에서, 전기화학 에칭을 수행하는 경우 실리콘 웨이퍼 표면 에칭의 균질성이 더욱 향상됨을 알 수 있다.

[0041] 한편, 본 발명의 전기화학 에칭방법 의해 제조된 기공성 실리콘은 표면에 균일한 기공을 형성시킬 수 있을 뿐만 아니라, 기공성 실리콘은 발광현상을 나타내는 나노결정이 생성되므로(실험예 6, 도 13 참조), 실리콘을 이용한 발광 소자, 특히 센서, 발광 다이오드, 리튬이차전지의 양극재 또는 광도파로에 유용하게 사용될 수 있다

[0042] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위가 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 에칭 용액 내 이소프로판올의 부피 분율이 에칭 용액의 점도(실험예 1), 실리콘 웨이퍼와의 젖음성(실험예 2),

실리콘 웨이퍼 에칭 표면의 균질성(실험예 3) 및 에칭 표면의 형상(실험예 4)에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 에칭 용액 내 이소프로판올의 부피 분율을 달리한 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면을 에칭하여 하기 실시예 1 내지 2, 비교예 1 내지 6의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0044] <실시예 1> 기공성 실리콘의 제조 - 1

[0045] 기공성 실리콘은 비저항이 $4 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 p-타입 실리콘 웨이퍼를 전기화학 에칭기법으로 제조하였으며, 미세전류 공급은 전류원(current source)을 이용하여 일정하게 공급하였다. 에칭 이전에 황산과 불산 수용액을 이용하여, 실리콘 웨이퍼 표면의 유기물질 그리고 자연 산화막을 제거하였다. 에칭 용액은 불산, 이소프로판올 및 증류수를 혼합하여 제조하였다. 이소프로판올의 분율은 50%로 조절하였고, 전기화학에칭은 50mA의 전류밀도에서 30분 동안 진행되었다. 테프론 비커 내의 에칭 용액은 핫플레이트 위에서 온도조절을 하여 온도는 40°C 로 고정하였다. 실리콘 웨이퍼에 인가되는 전류의 균일성을 위하여, 후면에 백금 코팅을 하였으며, 에칭과정 동안 에칭되는 표면에 균일성을 얻고자 에칭 용액을 교반하였다. 에칭 공정 이후 각각의 샘플은 99.999% 순도의 질소 가스를 불어주어 건조하여, 실시예 1의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0046] <실시예 2> 기공성 실리콘의 제조 - 2

[0047] 실시예 1에 있어서, 상기 이소프로판올의 분율을 50% 대신에 66%로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 실시예 2의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0048] <비교예 1> 기공성 실리콘의 제조 - 1

[0049] 실시예 1에 있어서, 상기 이소프로판올의 분율을 50% 대신에 0%로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 1의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0050] <비교예 2> 기공성 실리콘의 제조 - 2

[0051] 실시예 1에 있어서, 상기 이소프로판올의 분율을 50% 대신에 5%로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 2의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0052] <비교예 3> 기공성 실리콘의 제조 - 3

[0053] 실시예 1에 있어서, 상기 이소프로판올의 분율을 50% 대신에 33%로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 3의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0054] <비교예 4> 기공성 실리콘의 제조 - 4

[0055] 실시예 1에 있어서, 상기 이소프로판올의 분율을 50% 대신에 75%로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 4의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0056] <비교예 5> 기공성 실리콘의 제조 - 5

[0057] 실시예 1에 있어서, 상기 이소프로판올의 분율을 50% 대신에 90%로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 5의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0058] <비교예 6> 기공성 실리콘의 제조 - 6

[0059] 실시예 1에 있어서, 상기 이소프로판올의 분율을 50% 대신에 100%로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일

한 방법을 수행하여 비교예 3의 기공성 실리콘을 제조하였다.

- [0060] 또한, 본 발명에 따른 이소프로판올의 부피 분율을 갖는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면을 에칭을 수행함에 있어서, 전류밀도가 에칭 표면 형상에 미치는 영향(실험예 5)을 알아보기 위하여, 전류 밀도를 달리하여 에칭을 수행하여 하기 실시예 3 내지 4 및 비교예 7 내지 8의 기공성 실리콘을 더 제조하였다.
- [0061] <실시예 3> 기공성 실리콘의 제조 - 3
- [0062] 실시예 1에 있어서, 상기 전류밀도를 50 mA 대신에 30 mA로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 실시예 3의 기공성 실리콘을 제조하였다.
- [0063] <실시예 4> 기공성 실리콘의 제조 - 4
- [0064] 실시예 1에 있어서, 상기 전류밀도를 50 mA 대신에 70 mA로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 실시예 4의 기공성 실리콘을 제조하였다.
- [0065] <비교예 7> 기공성 실리콘의 제조 - 7
- [0066] 실시예 1에 있어서, 상기 전류밀도를 50 mA 대신에 10 mA로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 7의 기공성 실리콘을 제조하였다.
- [0067] <비교예 8> 기공성 실리콘의 제조 - 8
- [0068] 실시예 1에 있어서, 상기 전류밀도를 50 mA 대신에 100 mA로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 8의 기공성 실리콘을 제조하였다.
- [0069] 나아가, 본 발명에 따른 이소프로판올의 부피 분율을 갖는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면을 에칭을 수행함에 있어서, 에칭 시간이 에칭 표면 형상에 미치는 영향(실험예 6)을 알아보기 위하여, 에칭 시간을 달리하여 에칭을 수행하여 하기 실시예 5 및 비교예 9 내지 12의 기공성 실리콘을 더 제조하였다.
- [0070] <실시예 5> 기공성 실리콘의 제조 - 5
- [0071] 실시예 1에 있어서, 상기 에칭 시간을 30 분 대신에 10 분으로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 실시예 5의 기공성 실리콘을 제조하였다.
- [0072] <비교예 9> 기공성 실리콘의 제조 - 9
- [0073] 실시예 1에 있어서, 상기 전류밀도를 30 분 대신에 1 분으로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 9의 기공성 실리콘을 제조하였다.
- [0074] <비교예 10> 기공성 실리콘의 제조 - 10
- [0075] 실시예 1에 있어서, 상기 전류밀도를 30 분 대신에 3 분으로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 10의 기공성 실리콘을 제조하였다.
- [0076] <비교예 11> 기공성 실리콘의 제조 - 11

[0077] 실시예 1에 있어서, 상기 전류밀도를 30 분 대신에 5 분으로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 11의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0078] <비교예 12> 기공성 실리콘의 제조 - 12

[0079] 실시예 1에 있어서, 상기 전류밀도를 30 분 대신에 50 분으로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 12의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0080] 또한, 본 발명에 따른 이소프로판올의 부피 분율을 갖는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면을 에칭을 수행함에 있어서, 에칭 용액의 온도가 에칭 표면 형상에 미치는 영향(실험예 7)을 알아보기 위하여, 에칭온도를 달리하여 에칭을 수행하여 하기 실시예 6 및 비교예 13 내지 14의 기공성 실리콘을 더 제조하였다.

[0081] <실시예 6> 기공성 실리콘의 제조 - 6

[0082] 실시예 1에 있어서, 상기 전류밀도를 40 ℃ 대신에 60 ℃로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 실시예 6의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0083] <비교예 13> 기공성 실리콘의 제조 - 13

[0084] 실시예 1에 있어서, 상기 전류밀도를 40 ℃ 대신에 10 ℃로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 13의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0085] <비교예 14> 기공성 실리콘의 제조 - 14

[0086] 실시예 1에 있어서, 상기 전류밀도를 40 ℃ 대신에 30 ℃로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 14의 기공성 실리콘을 제조하였다.

[0087] <실험예 1> 에칭 용액의 점도 측정

[0088] 본 발명에 있어서, 에칭 용액 내 이소프로판올의 부피 분율이 에칭 용액의 점도에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 실시예 1,2 및 비교예 1 - 6에서 사용된 에칭 용액에 대하여 점도측정계(Brookfield LV DV-III VCP)를 이용하여 점도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1 및 도 1에 나타내었다. 점도를 측정하는 원리는 일정한 Torque하에서 유기용매 내에서 회전하는 Spindle이 받게 되는 저항의 정도에 따라 점도를 계산하는 방식이다

표 1

	이소프로판올 부피분율 (%)	점도 (cp)
실시예 1	50	3.27
실시예 2	66	3.31
비교예 1	0	1.00
비교예 2	5	1.52
비교예 3	33	2.75
비교예 4	75	2.72
비교예 5	90	2.48
비교예 6	100	2.01

[0090] 그 결과 상기 표 1 및 도 1에 나타난 바와 같이, 이소프로판올의 부피 분율이 약 50%인 경우 점도가 3.2cp 이상이고, 이소프로판올의 부피 분율이 66%인 경우 점도는 약 3.3로 이소프로판올과 증류수를 섞었을 때 나타나는 점도 중 가장 높았다. 반면에, 이소프로판올의 부피 분율이 0, 5, 33, 75, 90, 100 %인 비교예 1 - 6의 에칭 용

액의 경우 점도가 3.00 cp를 넘지 못해, 실시예에 비해 현저히 낮았다.

[0091] 상기 결과로부터, 이소프로판올을 계면활성화제로 사용하는 에칭 용액의 경우, 점도는 이소프로판올의 부피 분율에 의존하며, 최대 점도를 나타내는 이소프로판올의 부피 분율이 66%라는 것을 알 수 있다.

[0092] <실험예 2> 실리콘 웨이퍼 표면에 에칭 용액의 접촉각 측정

[0093] 본 발명에 있어서, 에칭 용액 내 이소프로판올의 부피 분율을 조절하여 에칭 용액의 점도를 조절하는 것이, 실리콘 웨이퍼와의 젖음성에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 실시예 2 및 비교예 1 - 4, 6에서 사용된 에칭 용액에 대하여 접촉각측정기(PHX-300 SEO UT USA)를 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면에서 접촉각을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2 및 도 2에 나타내었다.

표 2

	이소프로판올 부피분율 (%)	점도 (cp)	접촉각 (°)
실시예 2	66	3.31	5
비교예 1	0	1.00	57
비교예 2	5	1.52	41
비교예 3	33	2.75	14
비교예 4	75	2.72	7
비교예 6	100	2.01	7

[0095] 그 결과 상기 표 2 및 도 2에 나타난 바와 같이, 에칭 용액의 점도가 상대적으로 낮은 비교예 1 - 4, 6의 에칭 용액의 경우 접촉각이 7 ° 이상인 반면, 이소프로판올의 부피 분율이 66%인 실시예 2의 에칭 용액의 경우, 접촉각이 5 ° 로 비교예들에 비해 현저히 낮았다.

[0096] 상기 결과로부터, 이소프로판올을 계면활성화제로 사용하는 에칭 용액에 이소프로판올의 함량을 조절하여 점도를 높일수록 실리콘 웨이퍼 표면에서 에칭 용액의 접촉성이 향상되기 때문에, 접착이 잘되는 것을 알 수 있다.

[0097] <실험예 3> 기공성 실리콘의 에칭 표면 형상 특성 - 1

[0098] 본 발명에 있어서, 에칭 용액 내 이소프로판올의 부피 분율을 조절하여 에칭 용액의 점도를 조절하는 것이, 실리콘 웨이퍼를 에칭함에 있어서, 에칭 표면의 균질성에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 실시예 2 및 비교예 1, 3, 4, 6의 기공성 실리콘의 표면을 광학현미경으로 관찰하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0099] 도 3의 (a)는 이소프로판올이 포함되지 않은 비교예 1의 에칭 용액에서 에칭을 수행한 기공성 실리콘의 저배율 사진이다. 이 사진에서는 N, E 두 개의 영역을 도시하였다. N 영역은 에칭이 제대로 일어나지 않았으며, 이는 에칭 용액이 실리콘 웨이퍼 표면에 제대로 접촉되지 않았기 때문으로 여겨진다. 반면에 E 영역에서는 에칭 용액과 실리콘 웨이퍼가 접촉하여, 에칭된 영역이 나타났다. 비교예 1의 경우 에칭된 영역은 '스펀지'와 같은 형상을 보였다.

[0100] 도 3의 (c)는 에칭 용액의 점도를 가장 높일 수 있는 이소프로판올이 66% 포함된 실시예 2의 에칭 용액에서 제조한 기공성 실리콘의 표면 저배율 사진이며, 모든 영역에서 동일한 에칭 형상을 나타낸 것을 확인할 수 있다. 이 샘플의 표면에서 연속적인 마이크로미터 급의 구멍들이 균일하게 존재하는 형상을 보였다. 실시예 2의 경우 에칭된 영역은 '기둥'과 같은 형상을 보였다.

[0101] 상기 결과로부터, 본 발명의 이소프로판올의 함량을 조절하여 에칭 용액의 점도를 최대화한 경우 균질한 에칭이 가능하며, 이는 실리콘 웨이퍼 표면에 대한 에칭 용액의 젖음성이 높기 때문인 것으로 판단된다.

[0102] <실험예 4> 기공성 실리콘의 에칭 표면 형상 특성 - 2

[0103] 본 발명에 있어서, 에칭 용액 내 이소프로판올의 부피 분율을 조절하여 에칭 용액의 점도를 조절하는 것이, 실리콘 웨이퍼를 에칭함에 있어서, 에칭 표면의 형상에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 실시예 2 및 비교예 2 - 4, 6의 기공성 실리콘의 표면과 단면을 전계 방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 관찰하고, 그 결과를 도 4 - 8에 나타내었다.

[0104] 그 결과 도 4 - 8에 나타난 바와 같이, 에칭 용액 내 이소프로판올의 함량이 증가할수록 에칭 표면 형상은 스펀지 상태에서 기둥과 같은 형태로 변화하였다. 전기화학 에칭 공정에서 실리콘 웨이퍼에 전류밀도를 인가하면 정공들은 실리콘 웨이퍼 내부의 결함 주위에 집중되어 이 영역에서 에칭이 시작된다. 일정한 깊이만큼 에칭이 진행된 이후, 특정한 영역에서 대부분의 결함들은 에칭되는 면의 가장 낮은 영역 근처에 존재한다. 결과적으로 수평적인 에칭이 저해되는 반면 수직적인 에칭만 진행된다. 따라서, 실시예 2의 기공성 실리콘의 단면을 나타낸 도6의 (b)와 같이 기둥형상만 남게 된다.

[0105] 반면, 이소프로판올의 부피 분율이 0%인 비교예 1 및 이소프로판올의 부피 분율이 5%인 비교예 2의 경우 에칭 용액의 점도가 낮다. D. R. Turner 등에 따르면 전해질 용액의 점도 값이 1 cp 이하일 때, 임계전류밀도가 50 mA 이상의 값을 갖는다고 보고된 바 있다. 이 때문에 점도가 낮은 에칭 용액에서는 실리콘의 분해반응이 활발하게 일어나지 않으며, 낮은 젖음성으로 인해, 일부 부분에서 박리된 불균질한 에칭표면 형상을 보인다.

[0106] 비교예 2의 기공성 실리콘의 단면을 나타낸 도 4의 (b)에서는 이소프로판올의 부피 분율이 5%인 에칭 용액 내에서 에칭한 샘플의 검은 원으로 표시된 영역의 고배율 사진이 첨부되어있다. 다수의 수십 나노미터 크기 기공들이 박리 되지 않은 에칭 영역에 배열되어 있으며, 박리된 영역은 Si 웨이퍼 표면과 에칭 용액이 잘 접촉되지 않았기 때문으로 여겨진다.

[0107] 나아가, 비교예 4의 이소프로판올의 부피 분율이 75%인 경우(도 7) 및 비교예 6의 이소프로판올의 부피 분율이 100%인 경우(도 8)는 실시예 2(도 6)에 비하여 점도가 점차 감소하면서 표면 박리 현상이 더욱 많이 나타났으며, 에칭형상의 불균질함이 더욱 증가하는 것을 확인할 수 있다. 상기 불균질함은 실리콘 웨이퍼 표면에서 에칭 용액의 젖음성이 낮고, 실리콘 웨이퍼 표면의 각 부분마다 젖음성이 달라서 유발되는 것으로 사료된다.

[0108] 상기 결과로부터, 본 발명의 이소프로판올의 함량을 조절하여 에칭 용액의 점도를 최대화하여, 실리콘 표면에서 전기화학 에칭을 수행할 경우 임계전류밀도가 낮아지므로, 식각률이 향상되어 기둥 형태의 에칭 표면 형상을 갖는 균질한 기공성 실리콘을 제조할 수 있음 확인할 수 있다.

[0109] <실험예 5> 기공성 실리콘의 에칭 표면 형상 특성- 3

[0110] 본 발명에 따른 이소프로판올의 부피 분율(50%)을 갖는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학에칭을 수행함에 있어서, 전류밀도가 에칭 표면 형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 3 내지 4 및 비교예 7 내지 8의 기공성 실리콘의 표면과 단면을 전계 방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 관찰하고, 그 결과를 도 9 - 10에 나타내었다.

[0111] 그 결과, 도 9 - 10에 나타난 바와 같이, 전류밀도가 10 mA인 비교예 7의 기공성 실리콘의 경우, 에칭이 거의 진행되지 않았음을 확인할 수 있는데, 이는 10 mA 가 전기화학 에칭을 수행함에 있어 임계전류밀도에 미치지 못해 에칭이 활성화되지 않아 에칭 효율이 낮기 때문인 것으로 판단된다. 또한 전류밀도가 100 mA인 비교예 8의 기공성 실리콘의 경우, 에칭이 지나치게 진행되어 기공이 조대해지고 구조가 무너지는 현상을 확인할 수 있는데, 이는 사용한 에칭 용액의 점도 값에서 허용할 수 있는 임계전류밀도 값을 크게 초과하였기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 전류밀도가 30 mA인 실시예 3 및 50 mA인 실시예 4의 기공성 실리콘의 경우 에칭된 표면 형상의 차이는 있으나, 구조가 무너지지 않을 정도로 적절한 크기의 기공이 균일하게 형성되어 실리콘 웨이퍼의 표면이 균질하게 에칭되었음을 확인할 수 있다.

[0112] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 이소프로판올의 부피 분율(50%)을 갖는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학에칭을 수행함에 있어서, 전류밀도는 20 - 90 mA 이 바람직함을 알 수 있다.

[0113] <실험예 6> 기공성 실리콘의 에칭 표면 형상 및 광학적 특성 - 4

[0114] 본 발명에 따른 이소프로판올의 부피 분율(50%)을 갖는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학에칭을 수행함에 있어서, 에칭 시간이 에칭 표면 형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 1, 5 및 비교예 11, 12의 기공성 실리콘의 표면과 단면을 전계 방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 관찰하고, 그 결과를 도 11 - 12에 나타내었다.

[0115] 또한, 본 발명에 따른 이소프로판올의 부피 분율(을 갖는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면을 에칭을 수행함에 있어서, 에칭 시간이 기공성 실리콘의 광학적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 5 및 비교예 9 - 12의 기공성 실리콘에 대하여 PL(Photo Luminescence) 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[0116] 그 결과, 도 11 - 12에 나타난 바와 같이, 에칭 시간이 5 분인 비교예 11의 기공성 실리콘의 경우, 에칭이 수행되기에 충분한 시간이 주어지지 않아, 에칭효율이 낮음을 확인할 수 있다. 또한, 에칭 시간이 50 분인 비교예 12의 기공성 실리콘의 경우, 지나치게 오랜 시간 동안 에칭이 진행되어 에칭된 구조가 무너지는 현상을 확인할 수 있다. 한편, 에칭 시간이 10 분인 실시예 5의 기공성 실리콘의 경우 표면을 관찰하였을 때 원형의 기공은 아니지만, 비교예들에 비해 상대적으로 균질하게 에칭되었으며, 에칭 시간이 30 분인 실시예 1의 기공성 실리콘의 경우, 구조가 무너지지 않을 정도로 적절한 크기의 기공이 균일하게 형성되어 실리콘 웨이퍼의 표면이 균질하게 에칭되었음을 확인할 수 있다.

[0117] 또한, PL 스펙트럼을 측정한 결과 도 13에 나타난 바와 같이, 비교예 및 실시예의 기공성 실리콘의 발광 피크가 500 - 600 nm에서 나타나는 것은 동일하나, 에칭 시간이 1, 3, 5, 50 분인 비교예 9 내지 12의 기공성 실리콘의 경우 발광 세기가 아주 미미함을 확인할 수 있다. 이는 1, 3, 5 분 동안 에칭이 수행된 경우에는 에칭으로 인한 나노결정이 생성되는 양이 매우 적어 나노결정에 기인한 발광특성이 약하고, 50 분 동안 에칭이 수행된 경우에는 에칭이 지나치게 오랜 시간 동안 수행되어 에칭된 구조가 무너져 모든 영역이 비정질화 되었기 때문으로 판단된다. 한편, 30 분 동안 에칭이 수행된 실시예 5의 기공성 실리콘의 경우, 비교예에 비해 현저히 높은 발광 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있는데, 이는 실리콘 웨이퍼 표면에 에칭이 균질하게 수행되어, 발광에 기여하는 나노 결정의 양이 비교예에 비해 현저히 많이 존재함을 의미한다.

[0118] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 이소프로판올의 부피 분율(50%)을 갖는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학에칭을 수행함에 있어서, 에칭 시간은 10 - 45 분인 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0119] <실험예 7> 기공성 실리콘의 에칭 표면 형상 특성 - 5

[0120] 본 발명에 따른 이소프로판올의 부피 분율(50%)을 갖는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학에칭을 수

행함에 있어서, 에칭 용액의 온도가 에칭 표면 향상에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 6 및 비교예 11, 12의 기공성 실리콘의 표면과 단면을 전계 방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 관찰하고, 그 결과를 도 14 - 15에 나타내었다.

[0121]

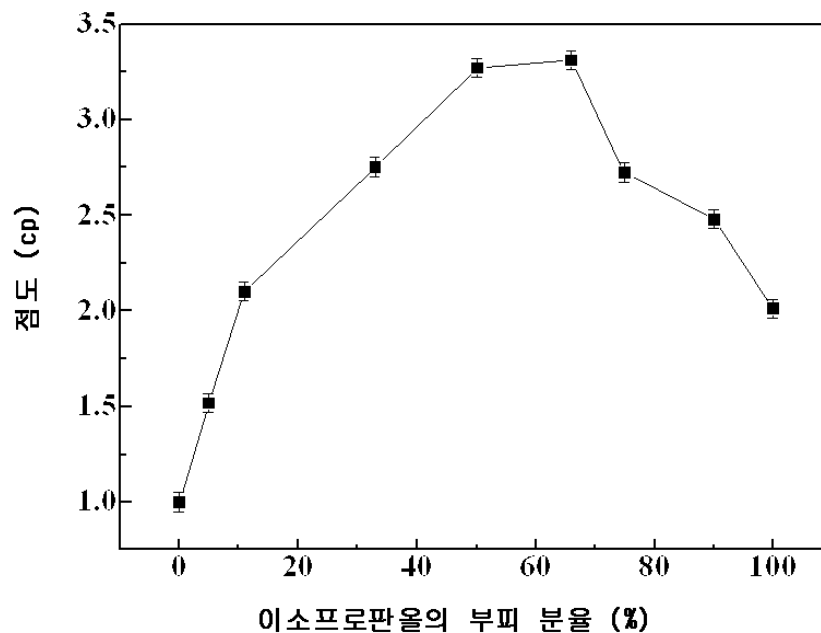
그 결과, 도 14 - 15에 나타난 바와 같이 에칭 용액의 온도가 10 ℃인 비교예 13의 기공성 실리콘의 경우, 에칭이 활발하게 일어나지 않아, 에칭된 부분이 표면에 균질하게 존재하지 않음을 확인할 수 있고, 에칭 용액의 온도가 30 ℃인 비교예 14의 기공성 실리콘의 경우에도 비교예 13보다는 에칭 효율이 높으나, 표면이 갈라진 형태이며 균질하게 에칭되지는 않았음을 확인할 수 있는데, 이는 에칭 용액의 온도가 지나치게 낮을 경우 계면활성제와 에칭 용액이 잘 섞이지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 에칭 용액의 온도가 60 ℃인 실시예 6의 기공성 실리콘의 경우, 기둥형태의 균질한 에칭 형상을 보이므로 실리콘 웨이퍼의 표면이 균질하게 에칭되었음을 확인할 수 있다.

[0122]

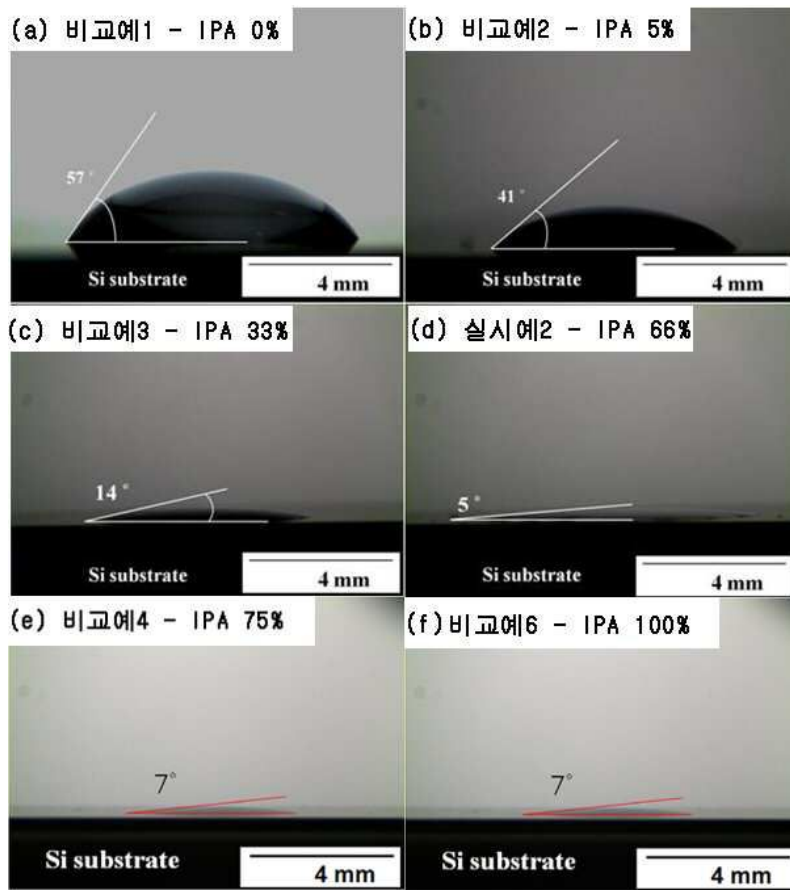
상기 결과로부터, 본 발명에 따른 이소프로판올의 부피 분율(50%)을 갖는 에칭 용액으로 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학 에칭을 수행함에 있어서, 에칭 용액의 온도는 35 - 75 ℃인 것이 바람직함을 알 수 있다.

도면

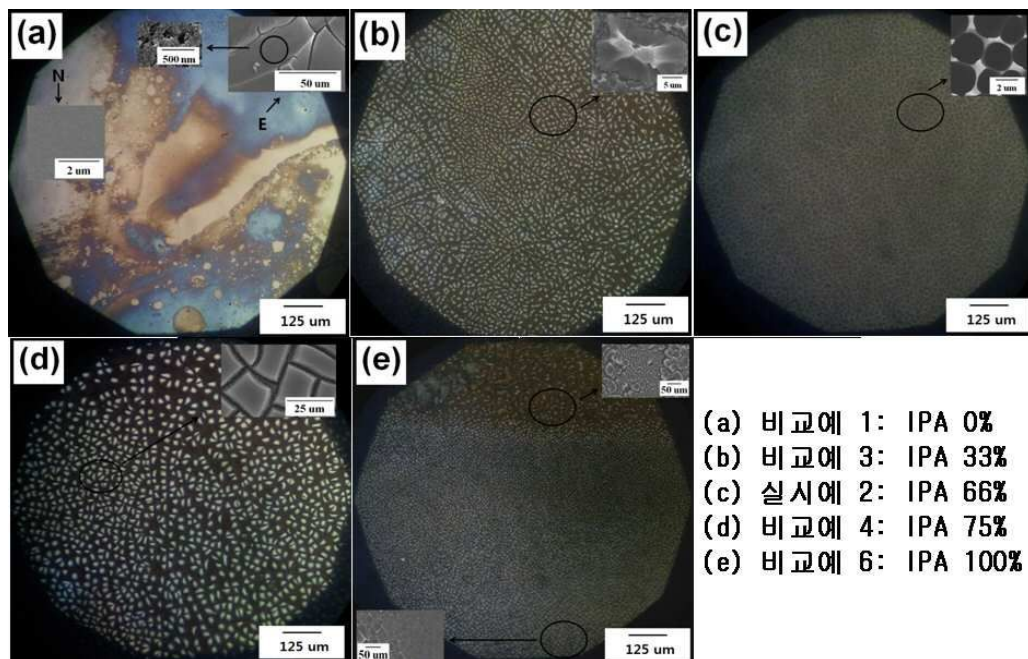
도면1



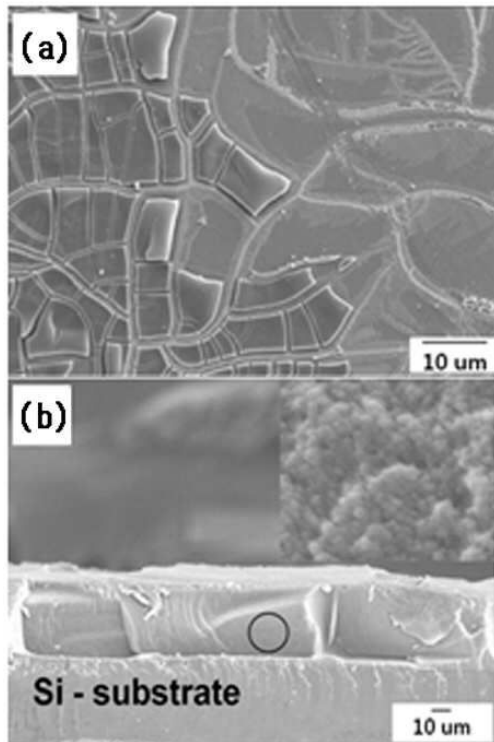
도면2



도면3

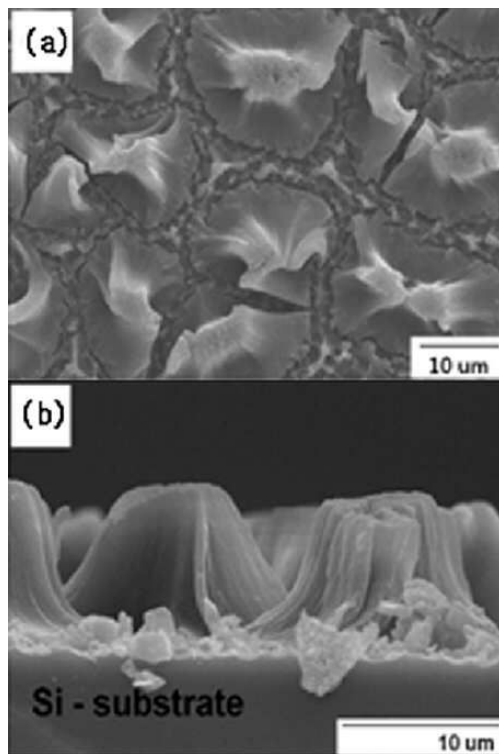


도면4



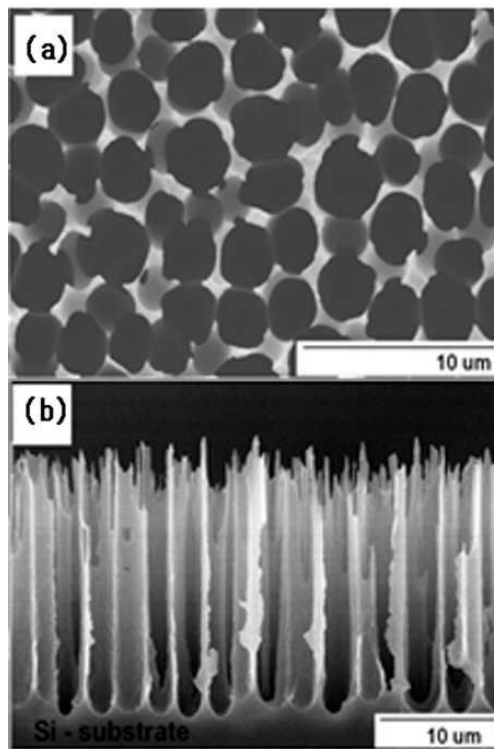
비교예 2: IPA 5%
(a) 표면, (b) 단면

도면5



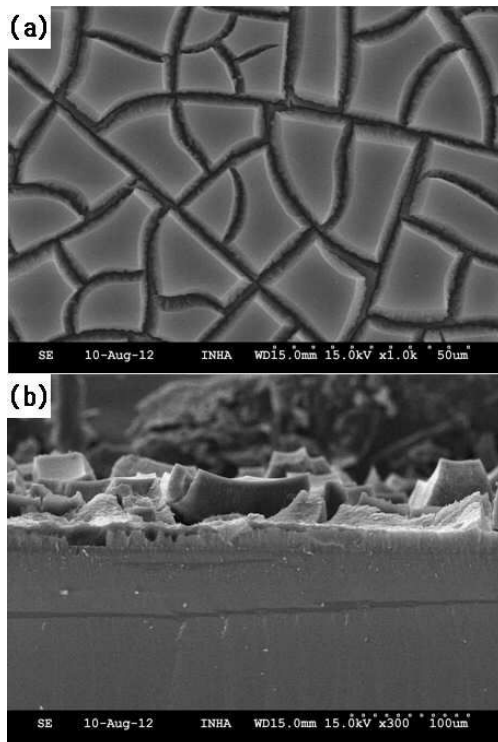
비교예 3: IPA 33%
(a) 표면. (b) 단면

도면6



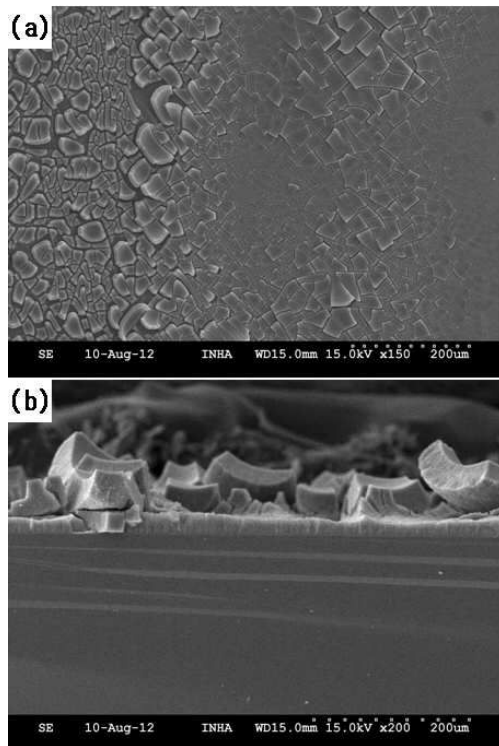
실시예 2: IPA 66%
(a) 표면, (b) 단면

도면7



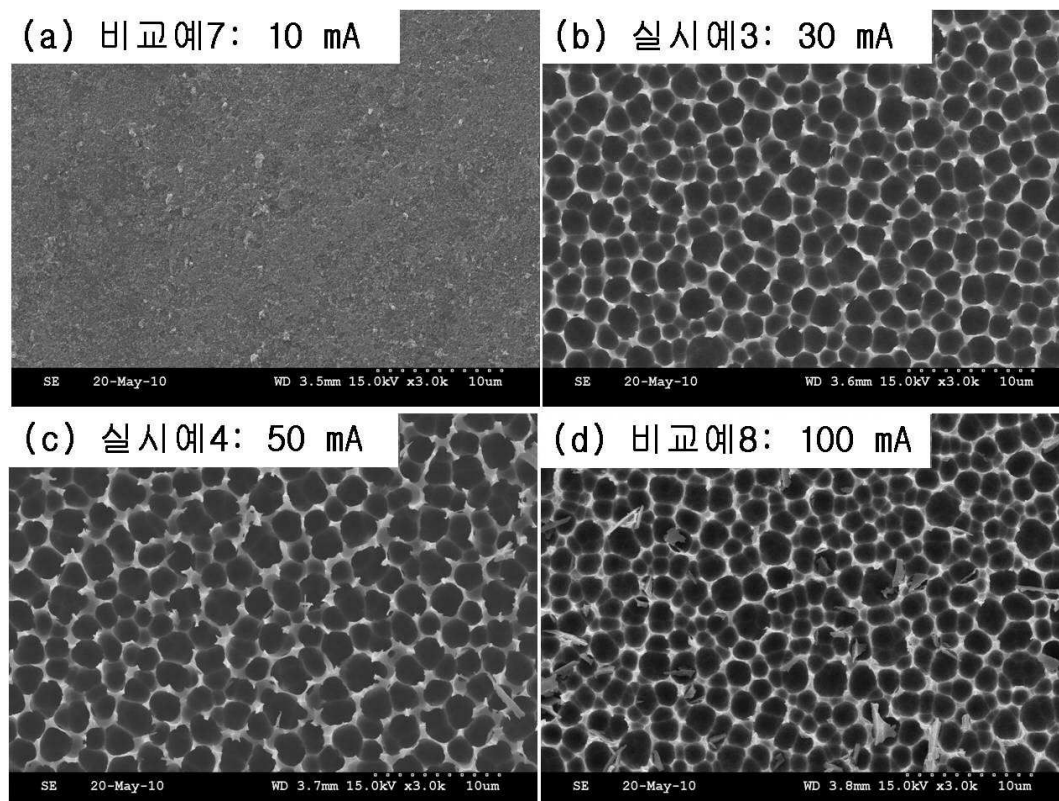
비교예 4: IPA 75%
(a) 표면, (b) 단면

도면8

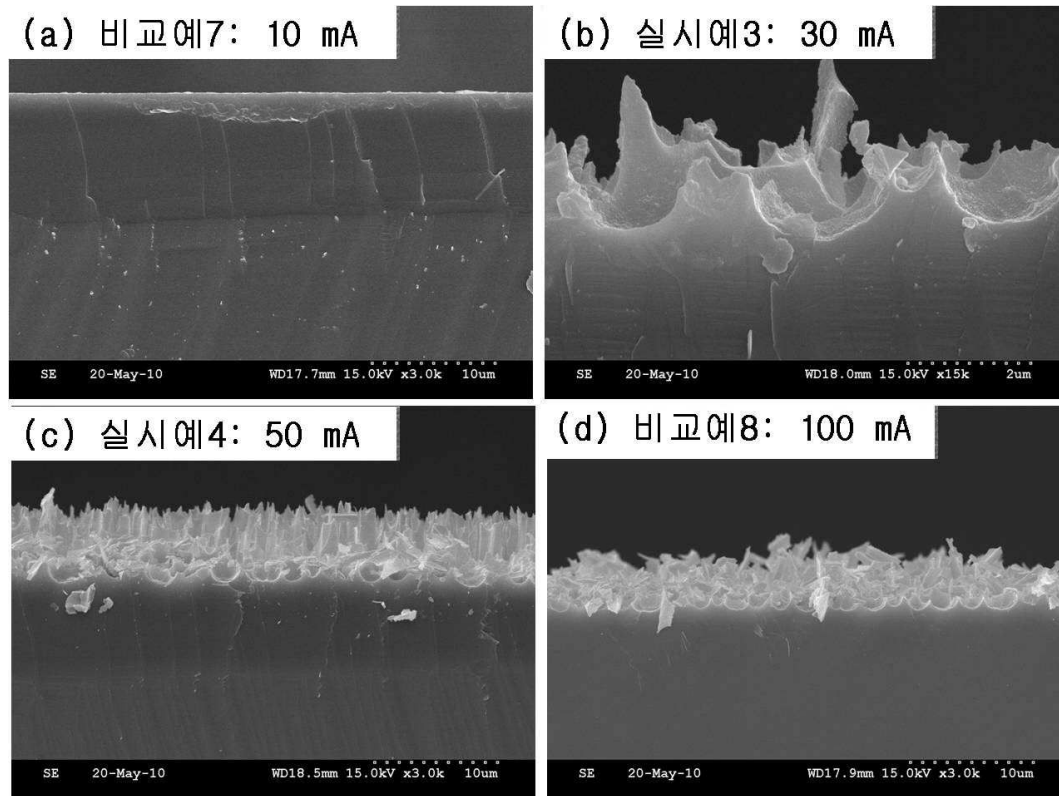


비교예 6: IPA 100%
(a) 표면, (b) 단면

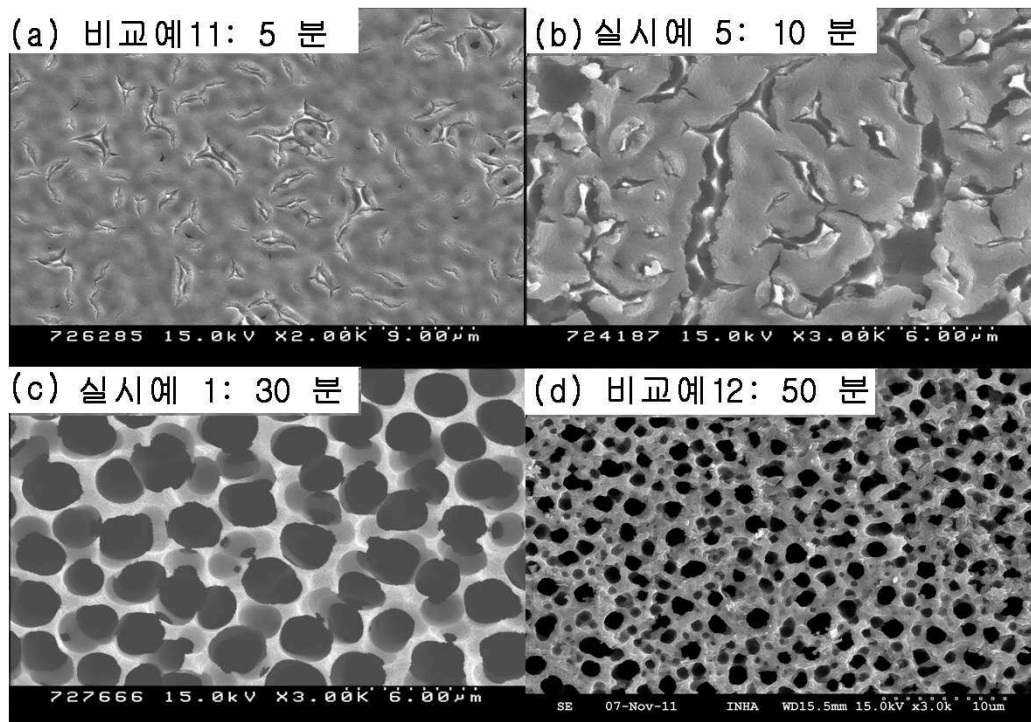
도면9



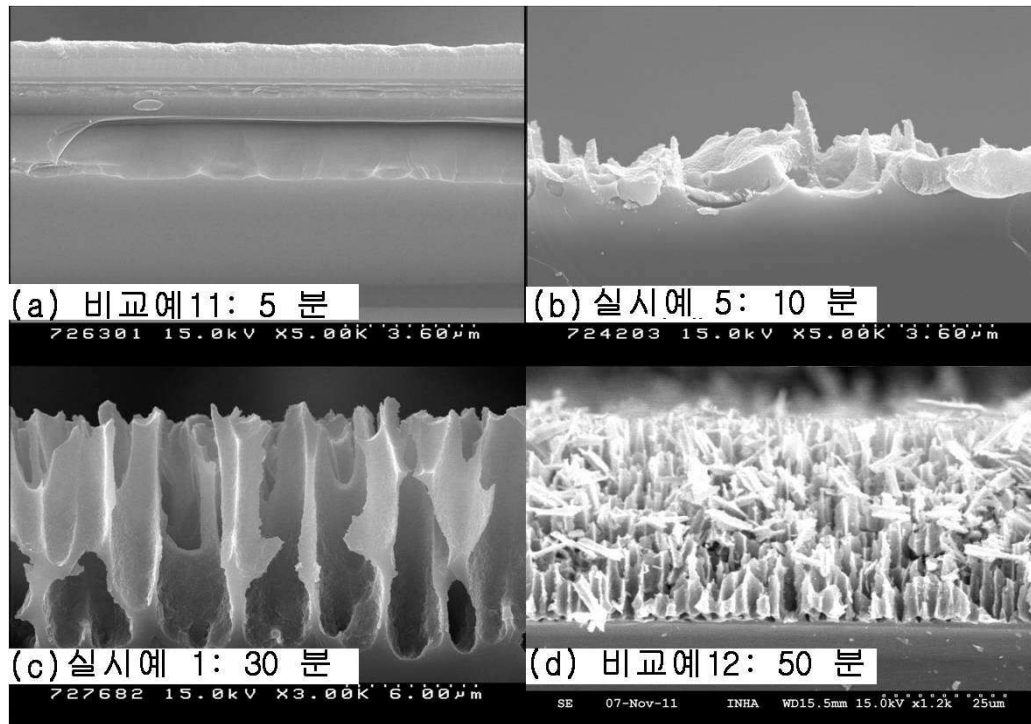
도면10



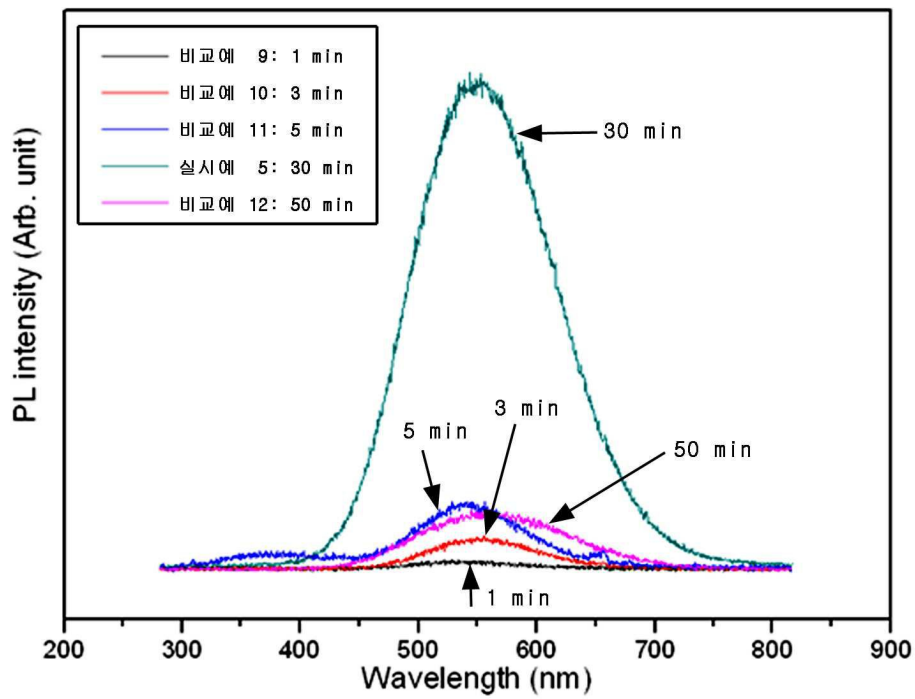
도면11



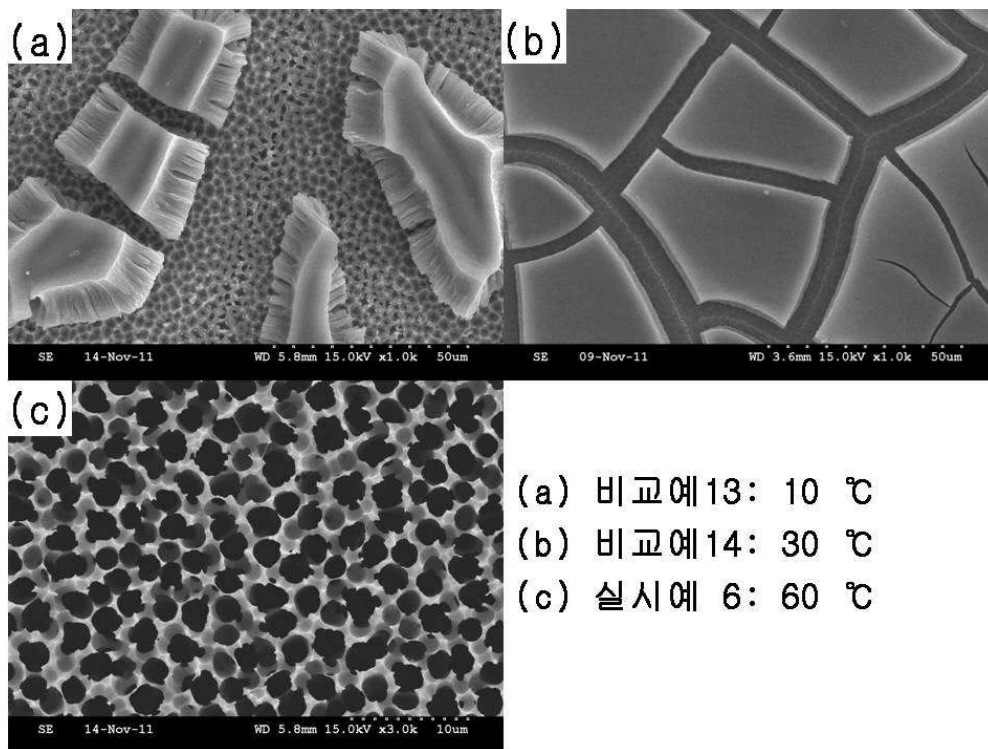
도면12



도면13



도면14



도면15

