



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월21일
 (11) 등록번호 10-1708333
 (24) 등록일자 2017년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/021 (2006.01) *B01J 19/10* (2006.01)
B82B 3/00 (2017.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0170346
 (22) 출원일자 2014년12월02일
 심사청구일자 2014년12월02일
 (65) 공개번호 10-2016-0066599
 (43) 공개일자 2016년06월13일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090059749 A*
 JP2008508166 A*
 KR1020140017939 A
 KR1020140120691 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국에너지기술연구원
 대전광역시 유성구 가정로 152(장동)
 (72) 발명자
 장보윤
 대전광역시 유성구 은구비남로 55 707동 1603호
 (지족동, 열매마을7단지)
 김준수
 대전광역시 유성구 상대남로 26 903동 503호 (상대동, 트리폴시티아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 14 항

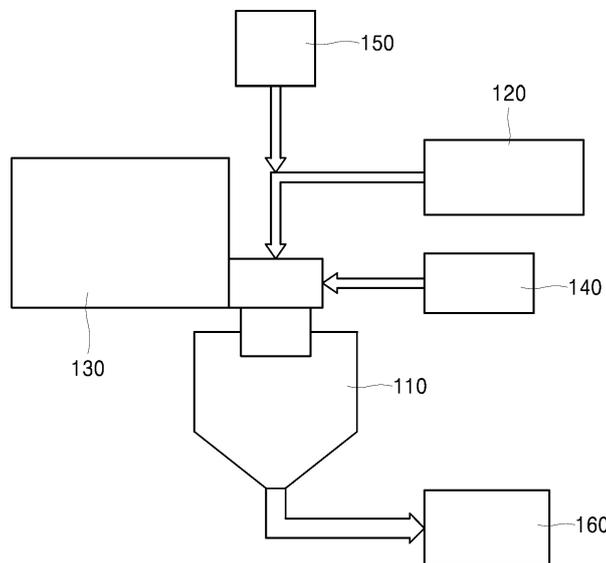
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 **마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치 및 이를 이용한 Si 나노입자의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치 및 이를 이용한 Si 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이진석

대전광역시 유성구 노은동로 111 열매마을 10단지

최선호

대전광역시 유성구 와룡로136번길 15 109동 301호
(봉산동, 하늘바람휴먼시아아파트)

구정분

대전광역시 유성구 와룡로136번길 75 207동 604호
(봉산동, 봉산휴먼시아2단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2013-0006-03

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 주요사업(구, 기본사업)

연구과제명 리튬이차전지용 나노 실리콘-탄소계 음극재 실용화 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

반응 공간을 제공하는 반응부(110);

상기 반응 공간의 상측에 구비되며, 실리콘 전구체 가스를 주입하는 전구체 가스 주입부(120);

상기 반응 공간에 제공되는 플라즈마 토치의 소스로서 마이크로파를 생성하는 출력 공급부(130);

상기 반응 공간에 플라즈마 가스 및 반응 가스를 스월 형태로 제공하는 스월가스 주입부(140);

상기 전구체 가스 주입부에서 상기 반응 공간으로 연결되는 유로 내 반응 가스를 선형 형태로 제공하는 반응가스 주입부(150);를 포함하고,

상기 반응 공간에 스월 형태로 제공되는 스월 가스 중 반응 가스인 수소의 주입량은 공급되는 실리콘 전구체의 양(ml)에 의존하며, 상기 전구체 가스 주입부에서 상기 반응 공간으로 연결되는 유로 내 선형 형태로 제공되는 반응가스인 수소의 주입량은 공급되는 실리콘 전구체의 양(ml)에 의존하되, 상기 반응 공간에 스월 형태로 제공되는 스월 가스 중 반응 가스인 수소의 주입량은 1 ~ 10 slpm/ml이고, 상기 전구체 가스 주입부에서 상기 반응 공간으로 연결되는 유로 내 선형 형태로 제공되는 반응가스인 수소의 주입량은 1 ~ 25 slpm/ml인 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 반응부의 후단에 구비되어 Si 나노입자를 포집하는 입자 포집부(160)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 반응 공간에 제공되는 플라즈마의 형성 가스는 N_2 이며, 출력에 의존하며, 유량은 5 ~ 15 slpm/kW인 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 실리콘 전구체 가스의 양은 인가된 출력에 의존하며, 25℃에서 0.1 ~ 10.0 ml/kW인 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 주입되는 실리콘 전구체는 기화시켜 주입하며, 이 때 기화된 전구체 가스의 온도는 100 ~ 350℃인 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 반응 공간 내 석영관이 구비되며, 플라즈마 형성이 시작되는 지점부터 석영관의 끝단까지의 길이는 출력에 의존하며, 1 ~ 10 cm/kW인 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 제조되는 Si 나노입자는 코어-셸 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 제조되는 Si 나노입자의 크기는 20~150 nm인 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치.

청구항 11

반응 공간을 제공하는 반응부(110)와 상기 반응 공간의 상측에 구비되며, 실리콘 전구체 가스를 주입하는 전구체 가스 주입부(120)와 상기 반응 공간에 제공되는 플라즈마 토치의 소스로서 마이크로파를 생성하는 출력 공급부(130)와 상기 반응 공간에 플라즈마 가스 및 반응가스를 스월 형태로 제공하는 스월가스 주입부(140)와 상기 전구체 가스 주입부에서 상기 반응 공간으로 연결되는 유로 내 반응가스를 선형 형태로 제공하는 반응가스 주입부(150)를 포함하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치에 의하는 Si 나노입자의 제조방법으로,

상기 공급된 전구체 가스, 플라즈마 가스, 반응가스가 상기 반응부에서 와류를 따라 반응하도록 하고,

상기 반응 공간에 스월 형태로 제공되는 스월 가스 중 반응 가스인 수소의 주입량은 공급되는 실리콘 전구체의 양(ml)에 의존하며, 상기 전구체 가스 주입부에서 상기 반응 공간으로 연결되는 유로 내 선형 형태로 제공되는 반응가스인 수소의 주입량은 공급되는 실리콘 전구체의 양(ml)에 의존하되, 상기 반응 공간에 스월 형태로 제공되는 스월 가스 중 반응 가스인 수소의 주입량은 1 ~ 10 slpm/ml이고, 상기 전구체 가스 주입부에서 상기 반응 공간으로 연결되는 유로 내 선형 형태로 제공되는 반응가스인 수소의 주입량은 1 ~ 25 slpm/ml인 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 실리콘 전구체 가스는 액상의 SiCl_4 를 가스화한 것임을 특징으로 하는 Si 나노입자의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제 11항에 있어서,

상기 반응 공간에 제공되는 플라즈마의 형성 가스는 N_2 이며, 유량은 출력 1kW 당 5 ~ 15 s1pm인 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자의 제조방법.

청구항 16

제 11항에 있어서,

상기 실리콘 전구체 가스의 양은 25℃에서 출력 1kW 당 0.1 ~ 10.0 ml 인 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자의 제조방법.

청구항 17

제 11항에 있어서,

상기 주입되는 실리콘 전구체는 기화시켜 주입하며, 이 때 기화된 전구체 가스의 온도는 100 ~ 350 ℃인 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조방법.

청구항 18

제 11항에 있어서,

상기 제조되는 Si 나노입자는 코어-셸 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자의 제조방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치 및 이를 이용한 Si 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근, 나노 기술에 대한 관심이 높아지면서 나노입자에 대한 수요가 전 산업 분야에 걸쳐서 증가하고 있다.
- [0003] 나노입자는 입자 크기가 미세화됨에 따라서 일반 입자에서 발견되지 않았던 물성이 나타나게 되어 전기전자 분야, 정밀 기계 부품, 촉매, 의약 및 생명 공학 등에 응용할 수 있는 가능성이 있다.
- [0004] 종래의 나노입자를 제조할 수 있는 방법으로는 습식법, 기계적 분쇄법 등이 있다.
- [0005] 그러나, 습식법은 공정이 복잡하여 생산성이 낮고, 환경에 유해한 물질이 배출되어 상용화하는데 제약이 많은 문제점이 있었다.
- [0006] 또한, 기계적 분쇄법은 수백nm 이하의 크기를 가지는 입자를 제조하는데 어려움이 있고, 공정 중에 불순물이 개입될 여지가 많아 고품질의 나노 분말을 제조하기에 적합하지 않은 문제점이 있었다. 따라서 상기의 방법 외에 플라즈마를 이용하여 나노입자를 제조하는 방법이 선호되고 있다.
- [0007] 고주파 열 플라즈마를 사용하는 나노입자 제조법은 10,000℃ 이상의 열원을 갖는 초고온의 열 플라즈마를 이용한 것으로, 나노미터 스케일의 분말을 제조할 수 있으며, 출발물질로써 고상, 액상, 기상 등, 상과 관계 없이 나노입자로 만들 수 있는 장점이 있다.
- [0008] 고주파 열 플라즈마를 사용하는 나노입자의 제조공정은, 일반적으로 초고온의 열 플라즈마의 내부에 마이크로미터 스케일의 원료 물질이 통과되고, 이러한 과정에서 원료 물질의 증발 및 기화가 일어나며, 기화된 입자들이 충돌에 의해 나노미터 스케일로 성장이 유도된 후에, 냉각 가스에 의한 급속 냉각 과정을 통해 나노입자가 이루어지는 과정을 포함한다.
- [0009] 관련 선행기술로는 대한민국 공개특허 10-2012-0130039호(공개일: 2012.11.28) '플라즈마 나노 분말 합성 및 코팅장치와 그 방법'이 있다.
- [0010] 그러나 상기한 고주파 열 플라즈마는 고가의 진공부를 필요로 하기 때문에 비용부담의 문제가 있고, 대량생산에 불리하다는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 기존의 문제점을 해결한, 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치 및 이를 이용한 Si 나노입자의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 실시예는 구체적으로 반응 공간을 제공하는 반응부(110); 상기 반응 공간의 상측에 구비되며, 실리콘 전구체 가스를 주입하는 전구체 가스 주입부(120); 상기 반응 공간에 제공되는 플라즈마 토치의 소스로서 마이크로파를 생성하는 출력 공급부(130); 상기 반응 공간에 플라즈마 형성 가스 및 반응 가스를 스월 형태로 제공하는 스월 가스 주입부(140); 상기 전구체 가스 주입부에서 상기 반응 공간으로 연결되는 유로 내 반응 가스를 선형 형태로 제공하는 반응 가스 주입부(150)를 포함하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치 및 이를 이용한 Si 나노입자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명의 제조장치 및 방법에 의하면, 반응 가스가 스월 형태로 주입되면서, 반응 가스가 플라즈마 내 머무는 체류시간이 증가되면서 나노입자의 대량 생산이 유리해지는 효과가 있다.
- [0014] 또한, 반응 가스를 스월 형태 및 선형 형태로 동시에 제공하면서, 각 형태에 따른 반응 가스의 유량을 조절하면 형태와 크기가 다양한 나노입자를 제조할 수 있는바, 각 사용 용도에 맞는 나노입자의 개발이 가능하다는 효과

가 있다.

[0015] 또한, 마이크로파를 생성하는 출력 공급량, 플라즈마를 형성하는 가스의 유량, 전구체 가스의 유량, 석영관 길이 등의 변수를 제어하여 미세구조 및 전기화학적 특성이 다양한 Si 나노입자를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 제조장치 및 방법에 의해 제조된 Si 나노입자를 리튬이차전지의 음극활물질로 사용할 경우, 해당 전지가 우수한 용량 유지율을 확보할 수 있는 효과도 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치의 개념도이다.

도 2a는 스웰 N₂ 플라즈마, 도 2b는 N₂+H₂ 플라즈마, 도 2c는 N₂+H₂+SiCl₄ 플라즈마의 사진이다.

도 3 a 내지 c는 반응기 내 부착되어 합성된 입자의 사진이다.

도 4 a 내지 c는 스웰 가스 노즐로 주입되는 수소의 유량에 따른 Si 나노입자의 SEM 이미지들이다.

도 5는 다른 모든 조건이 동일할 때 다양한 스웰가스 노즐로 주입되는 수소 유량에 따른 Si 나노입자의 XRD 패턴이다.

도 6은 반응가스 노즐로 주입한 수소 양에 따른 Si 나노입자의 XRD 패턴이다.

도 7 a 내지 b는 스웰가스 노즐과 반응가스 노즐로 수소를 주입했을 때, 특히 실시예 1의 나노입자의 TEM 이미지들이다.

도 8은 수소 유량에 따라 제조된 Si 나노입자의 화학결합 상태를 보여주는 스펙트라 결과이다.

도 9는 수소 유량 변화에 따라 제조된 Si 나노입자를 리튬 이차전지의 음극소재로 적용하여 수명특성을 확인한 결과이다.

도 10은 플라즈마 형성점부터 석영관 끝단의 길이에 따른 나노입자의 XRD 패턴이다.

도 11은 마이크로파 출력의 변화에 따른 나노 입자의 XRD 패턴이다.

도 12 a 내지 c는 마이크로파 출력의 변화에 따른 나노 입자의 SEM 이미지이다.

도 13은 플라즈마 가스의 주입량에 따른 나노 입자의 XRD 패턴이다.

도 14는 a 내지 c는 플라즈마 가스의 주입량에 따른 나노 입자의 SEM 이미지이다.

도 15는 실리콘 전구체 가스의 주입량에 따른 나노 입자의 XRD 패턴이다.

도 16은 a 내지 c는 실리콘 전구체 가스의 주입량에 따른 나노 입자의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 이점 및 특징, 및 이를 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 도면 및 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 도면 및 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0019] 이하 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치 및 이를 이용한 Si나노입자의 제조방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0020] 먼저 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치에 대하여 설명한다.

[0021] 도 1은 본 발명의 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치의 개념도이다.

- [0022] 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치는 반응 공간을 제공하는 반응부(110); 상기 반응 공간의 상측에 구비되며, 실리콘 전구체 가스를 주입하는 전구체 가스 주입부(120); 상기 반응 공간에 제공되는 플라즈마 토치의 소스로서 마이크로파를 생성하는 출력 공급부(130); 상기 반응 공간에 플라즈마 가스 및 반응 가스를 스월 형태로 제공하는 스월 가스 주입부(140); 및 상기 전구체 가스 주입부에서 상기 반응 공간으로 연결되는 유로 내 반응 가스를 선형 형태로 제공하는 반응 가스 주입부(150)를 포함한다.
- [0023]
- [0024] 본 발명의 마이크로 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치는 상기 반응부의 후단에 구비되어 Si 나노입자를 포집하는 입자 포집부(160)를 더 포함할 수 있다.
- [0025]
- [0026] 반응부(110)는 플라즈마에 의하여 나노입자가 제조되는 공간이다. 출력 공급부(130)의 마그네트론에서 생성된 마이크로파에 의하여, 반응부(110)의 반응 공간에 플라즈마가 제공되며, 상기 플라즈마에 의하여 실리콘 전구체 가스와 스월 형태 및 선형 형태로 제공되는 반응 가스가 반응하면서, 반응부(110)의 반응 공간에서 나노입자가 제조된다.
- [0027]
- [0028] 전구체 가스 주입부(120)는 반응 공간의 상측에 구비되며, 실리콘 전구체 가스를 주입하는 역할을 한다. 실리콘 전구체 가스는 실리콘의 전구체 물질인 액상의 SiCl_4 를 가스화한 것이다. 즉, SiCl_4 는 운반가스인 아르곤 가스와 버블링하여 액체상태로 만들어진 것을 예열기를 통과하며 가스화되어 반응부(110) 내로 주입된다.
- [0029]
- [0030] 나노입자가 제조되기 위해서는 전구체 가스와 함께 반응 가스인 수소가 반응부(110) 내로 주입되어야 한다.
- [0031] 본 발명에서 수소는 스월 가스 주입부(140) 및 반응 가스 주입부(150)의 두가지 경로에 의하여 제공된다.
- [0032] 반응 공간에 반응 가스(수소) 및 플라즈마 가스를 스월 형태로 제공하는 스월 가스 주입부(140)를 통해 수소를 주입하게 되면, 플라즈마 가스가 와류를 형성하면서 플라즈마 내 체류시간이 보다 길어진다.
- [0033] 또한 이와 동시에, 상기 전구체 가스 주입부에서 상기 반응 공간으로 연결되는 유로 내 반응 가스를 선형 형태로 제공하는 반응 가스 주입부(150)를 통해 수소를 함께 주입하면서 반응 가스인 수소의 유량을 조절하면 다양한 입자 특성을 갖는 입자를 제조할 수 있고, 많은 입자 생산량을 확보할 수 있게 된다.
- [0034] 제조가 완료된 나노입자는 반응기 안쪽 벽 내지 입자 포집부(160)에 부착되어 수거되며, 발생한 산가스 및 배기 가스는 후처리 장치를 거쳐 배기된다.
- [0035]
- [0036] 상술한 바와 같이, 본 발명의 제조장치에 의하면 반응 가스인 수소의 유량을 조절하면 다양한 입자 특성을 갖는 입자를 제조할 수 있고, 많은 입자 생산량을 확보할 수 있게 되는데, 본 발명에서 상기 반응 공간에 스월 형태로 제공되는 스월 가스 중 반응 가스의 주입량은 공급되는 실리콘 전구체의 양(ml)에 의존하며, 1 ~ 10 slpm/ml인 것이 바람직하다. 스월 형태로 제공되는 반응 가스의 주입량이 1 slpm/ml 보다 적을 때는 Si 입자 형성이 되지 않거나 포집하기 어려울 정도로 소량의 입자가 형성되며, 10 slpm/ml 보다 많을 때는 플라즈마가 불안정해지면서 꺼진다.
- [0037] 한편, 상기 전구체 가스 주입부에서 상기 반응 공간으로 연결되는 유로 내 선형 형태로 제공되는 반응 가스의 주입량은 공급되는 실리콘 전구체의 양(ml)에 의존하며, 1 ~ 25 slpm/ml인 것이 바람직하다. 선형 형태로 제공되는 반응 가스의 주입량이 1 slpm/ml 보다 적을 때는 전구체 가스 주입대비 입자형성 효율이 10 % 이하로 떨어지게 되며, 25 slpm/ml 보다 많을 때는 플라즈마가 불안정해지면서 꺼진다.

- [0038] 한편, 상기 반응 공간에 제공되는 플라즈마의 형성 가스는 N₂이며, 출력에 의존하며, 5 ~ 15 slpm/kW인 것이 바람직하다. 플라즈마 형성 가스의 유량이 5 slpm/kW 보다 적으면 플라즈마 형성 가이드인 석영관이 과열되어 녹으며, 가스의 유량이 15 slpm/kW 보다 크면 플라즈마 밀도는 올라가지만 유속이 빨라져서 상대적으로 반응물의 체류시간이 감소되어 반응이 완결되지 못한다.
- [0039]
- [0040] 본 발명에 있어서, 상기 주입되는 실리콘 전구체의 양은 인가된 출력에 의존하며, 25℃에서 0.1 ~ 10.0 ml/kW 인 것이 적합하다. 실리콘 전구체량이 상기 범위 내인 경우 결정성 제어가 가능한 Si 나노입자를 얻을 수 있다. 주입되는 실리콘 전구체의 양이 0.1 ml/kW 미만인 경우, 제조된 Si 입자의 양이 미미하며, 너무 높은 출력으로 인해 입자의 조대화가 발생하며, Si₃N₄와 같은 질화물이 형성된다. 또한, 10.0 ml/kW 초과하여 전구체가 주입될 경우, 출력이 부족하여 Si 합성이 완료되지 않아, 미반응된 부산물이 제조될 수 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 상기 주입되는 실리콘 전구체는 기화시켜 주입하여 플라즈마 내부에서의 균일한 반응을 발생 시키고 반응성을 극대화할 수 있으며, 이 때 기화된 전구체 가스의 온도는 100 ~ 350℃가 바람직하다. 전구체 가스의 온도가 100℃ 미만일 경우, 반응기 내에서 쉽게 응축되어 미반응물로 잔존할 수 있으며, 350℃ 초과한 경우 기화되면서 부피팽창이 커서 반응기 내에 고압으로 주입되어 플라즈마가 불안하게 된다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 상기 반응 공간 내에는 스파크 점화를 통해 플라즈마 영역이 형성되는 석영관이 구비될 수 있다. 이 때, 플라즈마 형성이 시작되는 지점부터 석영관의 끝단까지의 길이는 플라즈마의 길이를 결정하는 중요한 요인으로 출력(kW)에 의존하며, 1 ~ 10 cm/kW 인 것이 바람직하다. 플라즈마 시작점부터 석영관의 끝단까지의 길이가 1 cm/kW 미만일 경우 스웰링 구조가 깨지면서 플라즈마가 퍼질 수 있으며, 10 cm/kW 초과한 경우 많은 입자가 석영관에 부착될 수 있으며 제조된 Si 입자의 조대화가 일어난다.
- [0043] 본 발명의 제조장치에 의하여 제조되는 Si 나노입자는 다양한 형태로 제조될 수 있는바, 특히 코어-셸 구조의 나노입자도 포함될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 제조장치에 의하여 제조되는 Si 나노입자의 크기는 20~150nm일 수 있으며, Si 코어- SiO_x 셸 구조에서 SiO_x의 x는 0≤x<2 일 수 있다.
- [0045]
- [0046] 한편, 본 발명에 의한 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자의 제조방법은, 반응 공간을 제공하는 반응부(110)와 상기 반응 공간의 상측에 구비되며, 실리콘 전구체 가스를 주입하는 전구체 가스 주입부(120)와 상기 반응 공간에 제공되는 플라즈마 토치의 소스로서 마이크로파를 생성하는 출력 공급부(130)와 상기 반응 공간에 플라즈마 가스 및 반응 가스를 스웰 형태로 제공하는 스웰 가스 주입부(140)와 상기 전구체 가스 주입부에서 상기 반응 공간으로 연결되는 유로 내 반응 가스를 선형 형태로 제공하는 반응 가스 주입부(150)를 포함하는 마이크로파 플라즈마를 이용한 Si 나노입자 제조장치에 의하는 것으로서, 상기 공급된 전구체 가스, 플라즈마 가스, 반응 가스가 상기 반응부에서 와류를 따라 반응하도록 하는 것을 특징으로 한다.
- [0047]
- [0048] 본 발명의 제조방법을 구현하기 위하여 상기 제조장치를 운전하는 구체적인 공정 조건과 관련해서는 상술한 바와 같은바, 여기에서는 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0049] 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 Si 나노입자를 리튬이차전지의 음극소재로 적용할 수 있는바, 이 경우, 상기 리튬이차전지는 우수한 용량 유지율을 확보할 수 있다.
- [0050] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예 및 이에 대비되는 비교예를 통해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0051]

[0052] 실시예

[0053] 1. 수소 가스의 유량 및 주입방식에 따른 실리콘 나노입자의 제조 및 평가

[0054] (1) 나노입자의 제조

[0055] 반응 가스인 수소가스의 유량 및 주입방식(스월 형태, 선형 형태)에 따른 실리콘 나노입자의 특성을 확인하기 위하여, 다른 공정 조건을 동일하게 유지하고 각 주입부에 따른 수소의 유량만 변수로 두어 나노입자를 제조하였다.

[0056] 플라즈마 가스 N₂를 스월 형태로 주입하며 1/4λ의 마이크로파를 인가할 때, 스파크 점화를 일으키면 반응부의 석영관 내부에 플라즈마가 형성된다. 이 때, 반응물인 수소를 스월가스 주입부와 반응가스 주입부를 통해 주입하며, 실리콘 전구체 가스를 함께 주입함으로써 나노입자를 제조하였다. 구체적인 공정 조건은 하기 표 1과 같다.

표 1

[0057]	출력 (kW)	스월 가스 주입부를 통해 주입되는 가스 주입량(slpm)		반응 가스 주입부를 통해 주입되는 가스 주입량(slpm)	실리콘 전구체 가스 (ml) @25℃	운반기체 Ar (sccm)
		N ₂	H ₂			
비교예1	2.5	25	0	10	1	50
실시예1	2.5	25	3	10	1	50
실시예2	2.5	25	8	10	1	50
비교예2	2.5	25	3	0	1	50
실시예3	2.5	25	3	5	1	50
실시예4	2.5	25	3	15	1	50

[0058] (2) 평가

[0059] 1) 플라즈마의 특성

[0060] 플라즈마의 형상과 색은 주입되는 가스의 종류 및 유량에 따라 달라지는 결과를 나타냈다. 도 2a는 스월 N₂ 플라즈마, 도 2b는 N₂+H₂ 플라즈마, 도 2c는 N₂+H₂+SiCl₄ 플라즈마의 사진을 나타내었다. 스월 N₂의 플라즈마는 사진과 같이 핑크색을 나타내며, 여기에 H₂가 주입되면 붉은 빛으로 변하면서 플라즈마 부피가 대폭 축소된다. SiCl₄ 주입시, 수소유량이 적을 때는 흰색에 가까운 플라즈마 색을 띠다가 수소유량이 많아질수록 오렌지색에 가까워진다. 또한 SiCl₄가 공급됨과 동시에 플라즈마의 길이가 매우 길어지며, 화염도 눈에 띄게 커진다. SiCl₄와 H₂가 함께 공급될 때 Si 나노입자가 생성되기 시작하며, 도 2c와 같이 석영관에는 스월 형태로 증착되는 것이 보인다.

[0061] 2) 나노입자의 입자색 특성

[0062] 합성된 입자는 반응기 내에 부착되어 도 3과 같은 입자색을 나타낸다. 원래 열역학적으로 반응에 소모되는 수소의 양은 SiCl₄의 2배이지만, 실제 전구체 물질 SiCl₄가 Si 나노입자로 전환되기 위해서는 더 많은 양의 수소가 필요하다. 특히, 스월가스 노즐로 주입되는 수소가 반응가스 노즐로 주입되는 수소에 비해 Si 나노입자 특성에 더 큰 영향을 미친다. 스월가스 노즐로 수소를 주입하지 않을 때는 반응가스 노즐로 수소를 일정 양 주입해도

나노입자(비교예 1)는 도 3a와 같이 흰색 입자와 밝은 노란색 입자가 불균일 하게 섞인 SiO₂를 포함한 입자가 형성된다. 스윌가스 노즐로 주입되는 수소가 증가할 때, 즉 실시예 1, 2에 의해 제조되는 나노 입자의 색은 각각 도 3(b), (c)와 같이 진한 황토색을 나타내며, 균일한 입자 색이 형성된다. 스윌노즐로 주입되는 수소가 일정하고 반응가스 노즐로 주입하는 수소량이 증가할 때도 색상은 조금씩 진해지지만, 특정 유량 이상이 되면 색상의 변화는 육안으로 거의 확인이 어렵다.

[0063] 3) 나노입자의 SEM 분석

[0064] 도 4는 다양한 스윌 가스 노즐로 주입되는 수소의 유량에 따른 Si 나노입자의 SEM 이미지들이다. 스윌 가스 노즐로 수소를 주입하지 않을 때는 반응 가스 노즐로 수소를 일정 양 주입해도 도 4a와 같이 나노 입자가 불규칙적인 모양이며 입자 크기는 15 ~ 50 nm 이내이다. 스윌 가스 노즐로 수소 주입량이 증가할 수록 도 4b(실시예 1), 4c(실시예 2)와 같이 30~70 nm 크기를 갖는 구형의 나노 입자들이 서로 둘러 붙거나 조대화 현상이 나타난다. 스윌가스 노즐로 수소를 주입하지 않을 때는 반응가스 노즐로 수소를 일정 양 주입해도 나노입자 EDX 상에서 미반응물에 의해 C1 원소가 검출된다.

[0065] 4) 나노입자의 XRD 패턴 분석

[0066] 도 5는 다른 모든 조건이 동일할 때 다양한 스윌가스 노즐로 주입되는 수소 유량에 따른 Si 나노입자의 XRD 패턴이다.

[0067] 도 5의 (a)와 같이 스윌가스 노즐로 수소를 주입하지 않으면(비교예 1), 반응 가스 노즐로 수소를 일정 양 주입해도 결정질 상은 관찰할 수 없다.

[0068] 도 5의 (b)(실시예 1), (c)(실시예 2)와 같이 스윌가스 노즐로 수소를 주입할 때 비로소 Si의 (111), (220), (311), (400), (332) 결정면에 해당하는 피크가 나타난다.

[0069] 한편 도 6은 반응가스 노즐로 주입한 수소 양에 따른 Si 나노입자의 XRD 패턴이다. 이때, 다른 모든 조건이 동일하며 일정양의 스윌수소도 주입되었을 경우이다. 즉, 비교예 2의 경우는 도 6의 (a)와 같이, 반응가스 노즐로 수소를 주입하지 않아도 스윌 수소에 의해 일부 결정질의 Si 입자가 생성되었다. 실시예 3, 4의 경우, 각각 도 6의 (b), (c)와 같이 반응 가스 노즐로 주입한 수소 양이 증가할 수록 결정질 Si 피크의 세기가 증가한다. 하지만 일정량 이상이 되면 플라즈마 상태가 불안정해지면서 꺼지게 된다.

[0070] 5) 코어-셸 구조의 나노입자 확인

[0071] 도 7은 상기 공정 중, 스윌가스 노즐과 반응가스 노즐로 수소를 주입했을 때, 특히 실시예 1의 나노입자의 TEM 이미지들이다. 저배율의 TEM 분석 결과(도 7(a))에서, 결정질의 구형의 입자들이 비정질 상을 매개로 서로 연결되어 있는 듯한 넥킹 현상이 보이며, 고배율 TEM 분석 결과(도 7(b))에서도, 내부의 결정질 Si 상이 외부의 비정질 상으로 둘러 싸여 있다. 이는 소위 코어-셸 구조의 나노입자이며, 비정질부분은 2~3 nm 두께의 자연 산화막과는 다르게 10 nm 이상으로 매우 두꺼우며 이는 합성 동안 형성된 것이다. EDS상에서 산소 원소량이 많이 보이는 것으로 보아 표면의 비정질 부분은 Si보다는 SiO_x로 볼 수 있다.

[0072] 6) 제조된 나노입자의 화학결합 상태 확인

[0073] 도 8은 수소 유량에 따라 제조된 Si 나노입자의 화학결합 상태를 보여주는 스펙트라 결과이다. 상기 공정 중, 반응 가스 노즐로 수소를 주입하지 않았을 때의 비교예 2의 시료는 도 8의 (a)와 같이, 101.5~106 eV에서 Si-O 밴드가 나타났다. 이 시료는 SiO_x (1 ≤ x ≤ 2) 단상으로 구성되어 있다. 반면, 반응 가스 노즐로 수소를 주입한 실시예 1의 시료의 스펙트럼에서는 Si-O 밴드(101.5~106 eV)와 함께 99.3 eV에서 Si-Si 밴드가 검출된다. 이것은 TEM의 결과와 같이 Si 상과 SiO_x 상이 입자 내에 따로 분리되어 존재함을 나타낸다. 이와 같이, 수소의 양이 적을 때는 Si 상보다 SiO_x 상으로 존재하고, 일정 양 이상의 수소가 주입되면 Si와 SiO_x 두 상으로 구성된

입자가 생성된다는 사실을 확인할 수 있다.

[0074] 7) 이차전지의 음극소재 적용시 수명특성 확인

[0075] 도 9는 수소 유량 변화에 따라 제조된 Si 나노입자를 리튬 이차전지의 음극소재로 적용하여 수명특성을 확인한 결과이다. 충방전 결과, 비교예 1의 시료의 초기 가역용량은 450 mAh/g 이하였다. 반면, 실시예 1의 시료의 초기 가역용량은 1200 mAh/g 이상이었으며, 50 사이클에서의 용량 유지율은 80% 이상이다. 실시예 2의 시료의 초기 가역용량은 1700 mAh/g 이상이었으며, 50 사이클에서의 용량 유지율은 75% 이상이다. 이와 같이 스웰가스 주입부에 의한 수소의 주입량이 증가할 때 Si 상의 영향으로 시료의 초기 가역용량은 증가한다. 또한 코어-셸 구조의 셀의 비정질 SiO_x의 버퍼 역할로 용량 유지율 또한 기존의 Si 나노입자 대비 크게 향상된다.

[0076] 2. 석영관 길이 및 마이크로파 출력의 변화에 따른 실리콘 나노입자의 제조 및 평가

[0077] (1) 나노입자의 제조

[0078] 석영관 길이 및 마이크로파 출력의 변화에 따른 실리콘 나노입자의 특성을 확인하기 위하여, 하기 표 2의 공정 조건으로 본 발명의 제조장치를 가동하였다.

표 2

[0079]

	출력 (kW)	스웰 가스 주입부를 통해 주입되는 가스 주입량 (slpm)		반응 가스 주입부를 통해 주입되는 가스 주입량 (slpm)	실리콘 전구체 가스 (ml) @25℃	운반기체 Ar (sccm)	플라즈마 형성점부터 석영관 끝단의 길이 (cm)
		N2	H2				
실시예5	2.5	25	3	10	1	50	10
실시예6	2.5	25	3	10	1	50	15
실시예7	1.5	25	3	10	1	50	15
실시예8	2.0	25	3	10	1	50	15
실시예9	3.0	25	3	10	1	50	15
실시예10	3.5	25	3	10	1	50	15

[0080]

[0081] (2) 평가

[0082] 1) 석영관 길이에 따른 나노입자의 XRD 패턴 분석

[0083] 도 10은 플라즈마 형성점부터 석영관 끝단의 길이에 따른 나노입자의 XRD 패턴이다. 실시예 5와 6을 대비한 것으로, 플라즈마 형성 시작점부터 석영관 끝단의 길이 즉, 플라즈마 가이드로 작용하는 석영관이 길어질 때, 결정질 Si 피크의 세기가 증가한다. 이는 플라즈마 가이드로 작용하는 석영관이 길어질 때 스웰 형태의 플라즈마 및 화염이 길게 유지될 수 있으므로 반응물의 체류시간이 길어지기 때문에 나노입자를 형성하는 시간도 길어지는 것이다.

[0084] 2) 마이크로파 출력의 변화에 따른 나노입자의 XRD 패턴 및 SEM 분석

[0085] 도 11은 마이크로파 출력의 변화에 따른 나노 입자의 XRD 패턴이다. 실시예 6, 7, 8, 9, 10을 대비한 것으로, 마이크로파 출력이 높아질 수록 결정질 Si 피크의 세기는 증가하다가 다시 감소한다. 이것은 일정 출력까지는 출력이 증가함에 따라 결정성이 향상되지만, 일정 출력 이상이 되면 상대적인 스웰 N₂가 증가되어야 한다. 스웰 N₂가 증가하지 않은 상태에서 출력이 일정 이상 증가하면 플라즈마가 불안해 지고, 이에 따라 결정성은 상대적으로

로 감소하게 되는 것이다.

[0086] 도 12는 마이크로파 출력의 변화에 따른 나노 입자의 SEM 이미지이다. 마이크로파 출력이 높아질수록 입자의 크기는 증가하며, 크기 분포도도 넓어진다. 또한 입자간의 넥킹(necking) 현상도 더욱 증가하여 2차 입자를 형성한다. 이것은 나노입자 형성을 위한 출력 이상의 출력이 공급될 경우, 추가적인 에너지공급에 의해 제조된 나노 입자들 사이에 신터링(sintering) 효과가 발생하여 넥킹 현상이 발생하며, 이 넥킹 현상이 지속되면 2차입자를 형성하게 되는 것이다.

[0087] 3. 플라즈마 가스의 유량 및 실리콘 전구체 가스의 주입 유량의 변화에 따른 실리콘 나노 입자의 제조 및 평가

[0088] (1) 나노 입자의 제조

[0089] 플라즈마 가스의 유량 및 실리콘 전구체 가스의 주입 유량의 변화에 따른 실리콘 나노 입자의 특성을 확인하기 위하여, 하기 표 3의 공정 조건으로 본 발명의 제조장치를 가동하였다.

[0090]

표 3

	출력 (kW)	스웰 가스 주입부를 통해 주입되는 가스 주입량 (slpm)		반응 가스 주입부를 통해 주입되는 가스 주입량 (slpm)	실리콘 전구체 가스 (ml) @25°C	운반기체 Ar (sccm)	플라즈마 형성점부터 석영관 끝단의 길이 (cm)
		N ₂	H ₂				
실시예11	3.5	25	3	10	1	50	15
실시예12	3.5	30	3	10	1	50	15
실시예13	3.5	35	3	10	1	50	15
실시예14	2.5	25	3	10	1	50	15
실시예15	2.5	25	3	10	1.8	90	15
실시예16	2.5	25	3	10	2.4	120	15

[0092]

[0093] (2) 평가

[0094] 1) 플라즈마 가스의 주입량에 따른 나노 입자의 XRD 패턴

[0095] 도 13은 플라즈마 가스의 주입량에 따른 나노 입자의 XRD 패턴이다. 실시예 11, 12, 13을 대비한 것으로, 플라즈마 형성 가스인 스웰 N₂의 주입량이 증가할 수록 결정질 Si 피크의 세기는 증가한다. 이것은 분자량이 높은 N₂의 주입량이 증가할수록 고밀도의 플라즈마를 형성하기 때문에 반응물의 해리 및 결합 에너지를 높여주기 때문이다.

[0096] 2) 플라즈마 가스의 주입량에 따른 나노 입자의 SEM 이미지

[0097] 도 14는 플라즈마 가스의 주입량에 다른 나노 입자의 SEM 이미지이다. 플라즈마 형성 가스인 스웰 N₂의 주입량이 증가할 수록 균일한 크기의 입자를 제조할 수 있다. 이것은 스웰 N₂의 주입량이 증가할수록 안정적인 플라즈마가 형성되며, 이에 따라 균일한 크기를 갖는 나노입자가 제조되는 것이다. 하지만, 스웰 N₂의 주입량이 일정 이상 증가하면, 너무 강한 스웰에 의해 플라즈마의 길이가 다시 짧아지며, 결정성이 감소하고 입자의 크기가 불균일해 진다.

[0098] 3) 실리콘 전구체 가스의 주입량에 따른 나노 입자의 XRD 패턴
 [0099] 도 15는 실리콘 전구체 가스의 주입량에 따른 나노 입자의 XRD 패턴이다.

[0100] 실시예 14, 15, 16을 대비한 것으로, 실리콘 전구체 (SiCl₄)의 주입량이 증가할 수록 결정질 Si 피크의 세기는 감소한다. 실리콘 전구체의 주입량이 증가한다는 것은 상대적으로 수소의 양이 적어지는 것으로 수소의 양이 Si 형성에 중요한 역할을 하기 때문이다. 다만, 실리콘 전구체 가스는 주입되는 다른 가스에 비하여 분자량이 상대적으로 높기 때문에, 소량 주입시에도 플라즈마 길이가 급증하여 반응물의 반응시간을 더 오래 유지할 수 있기 때문에, 결정질 Si 피크의 세기 변화는 다른 변수에 비하여 덜 민감하다.

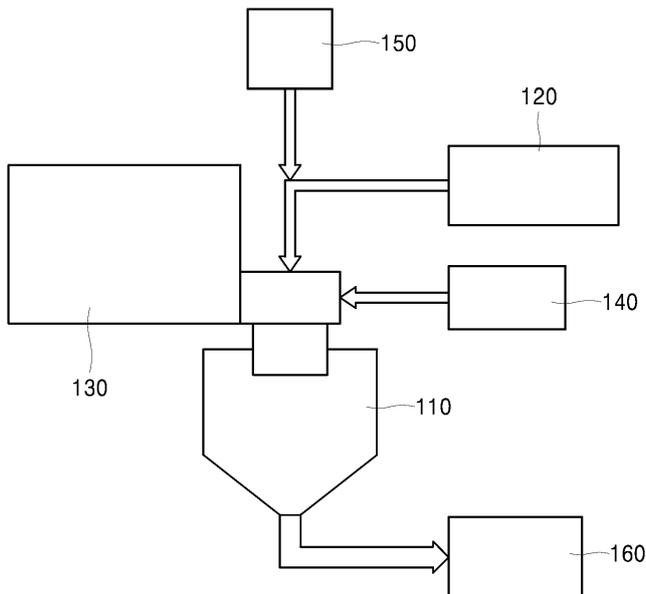
[0101] 4) 실리콘 전구체 가스의 주입량에 따른 나노 입자의 SEM 이미지
 [0102] 도 16은 실리콘 전구체 가스의 주입량에 따른 나노 입자의 SEM 이미지이다.

[0103] 실리콘 전구체(SiCl₄)의 주입량이 증가할수록 입자들간의 넥킹 현상이 심화된다. 이것은 전구체의 주입량이 증가함에 따라 플라즈마 내의 입자농도가 증가하게 되고, 입자간의 거리가 상대적으로 가까워짐에 따라 입자 사이의 넥킹 현상이 일어날 확률이 높아지게 된다.

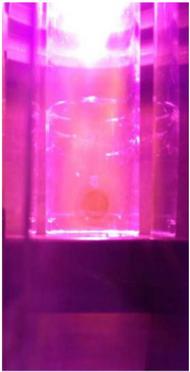
[0104] 이상에서는 본 발명의 실시예를 중심으로 설명하였지만, 당업자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형이 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

도면

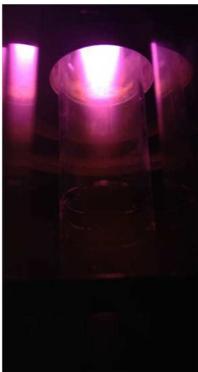
도면1



도면2a



도면2b



도면2c



도면3a



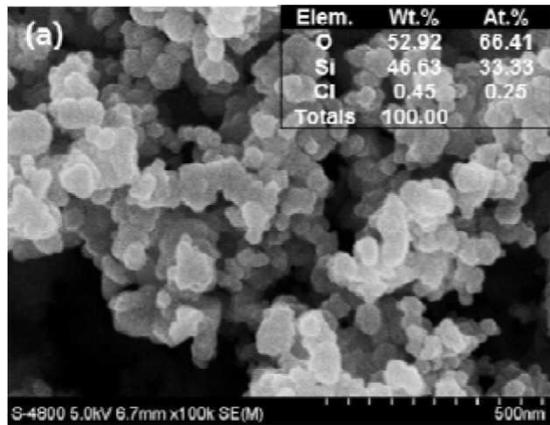
도면3b



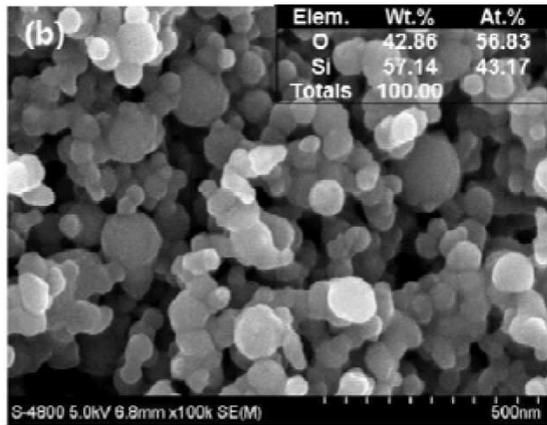
도면3c



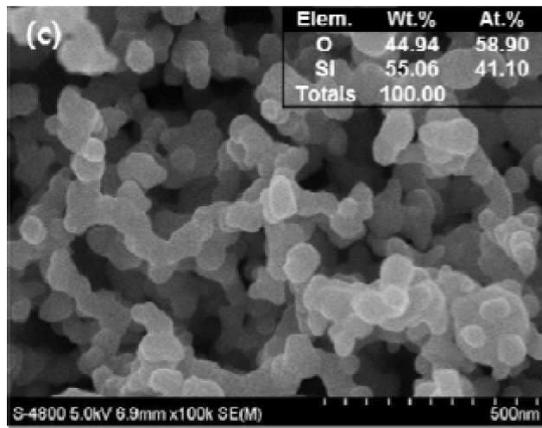
도면4a



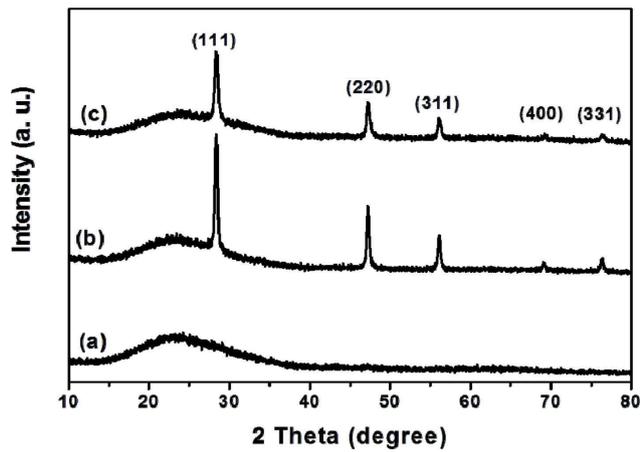
도면4b



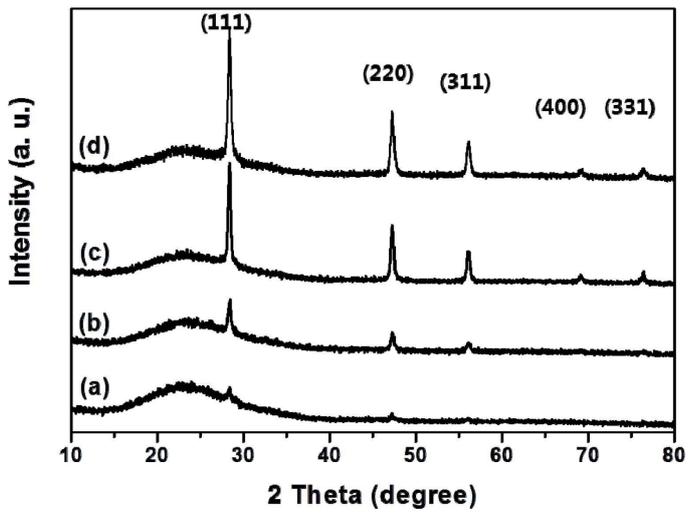
도면4c



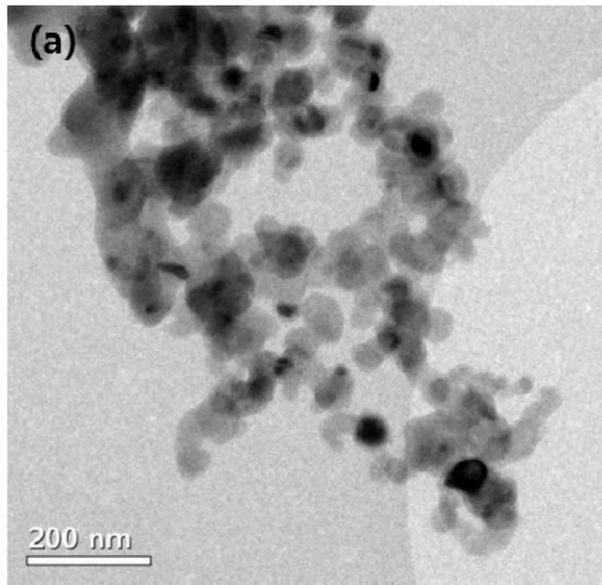
도면5



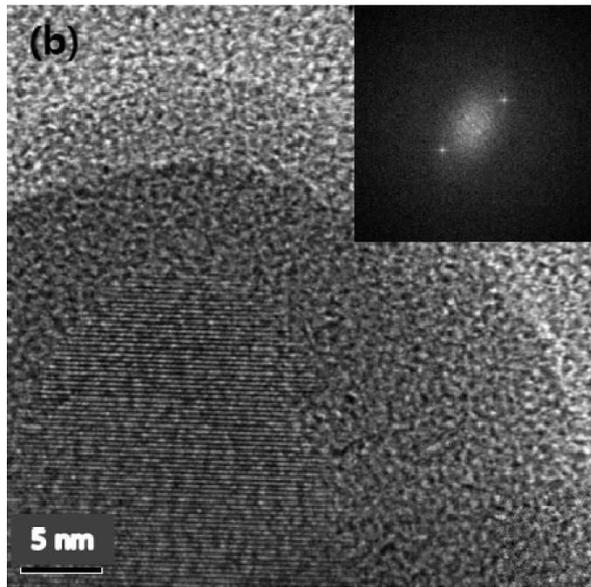
도면6



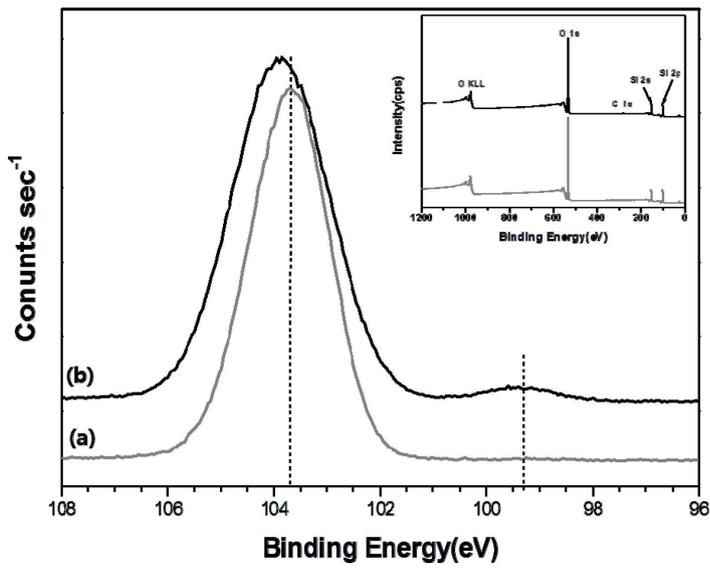
도면7a



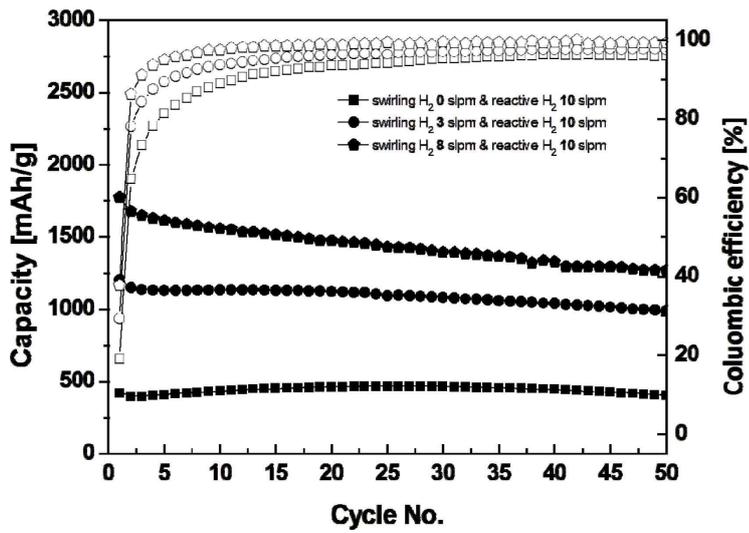
도면7b



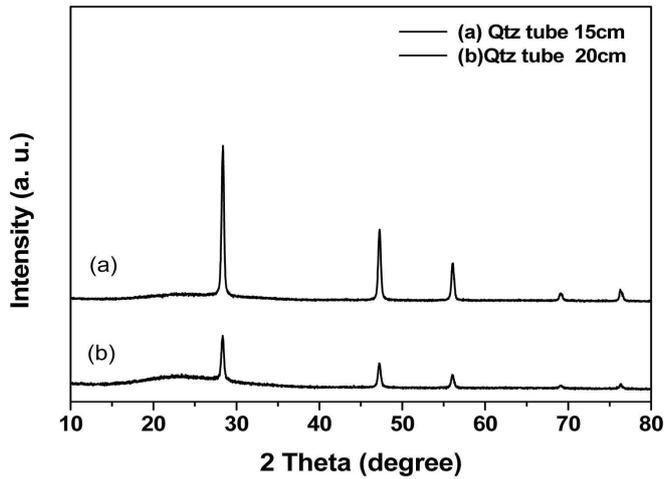
도면8



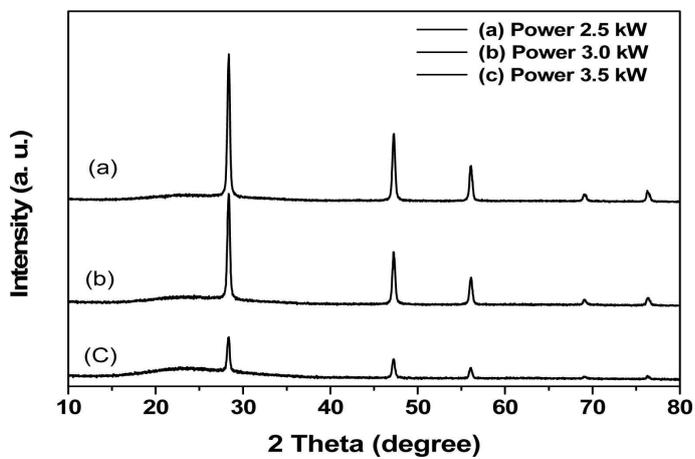
도면9



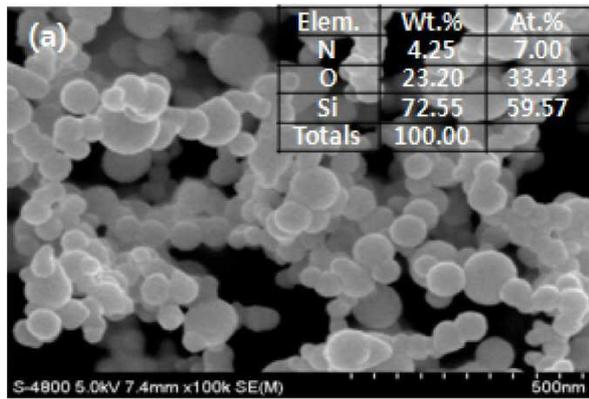
도면10



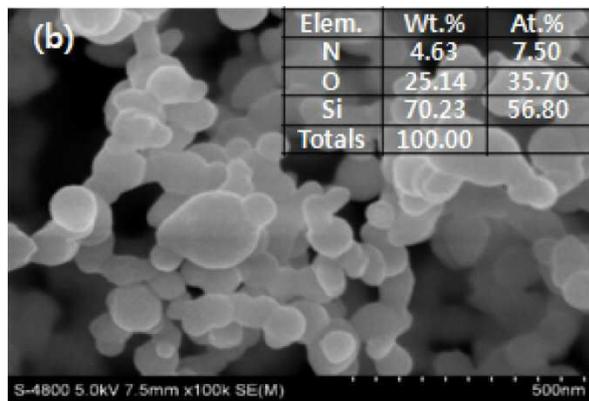
도면11



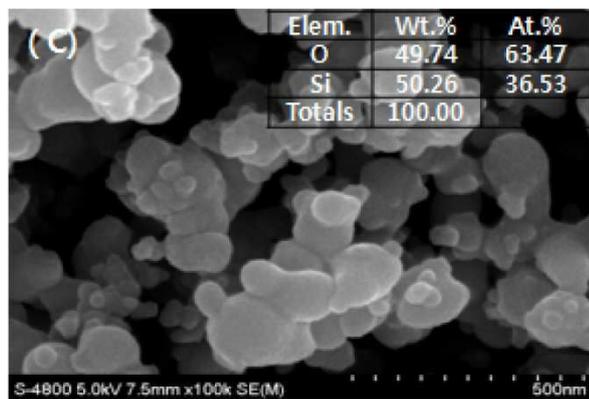
도면12a



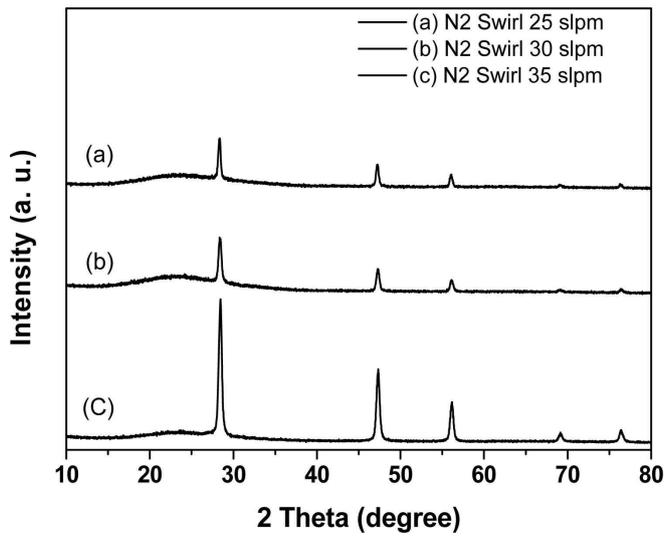
도면12b



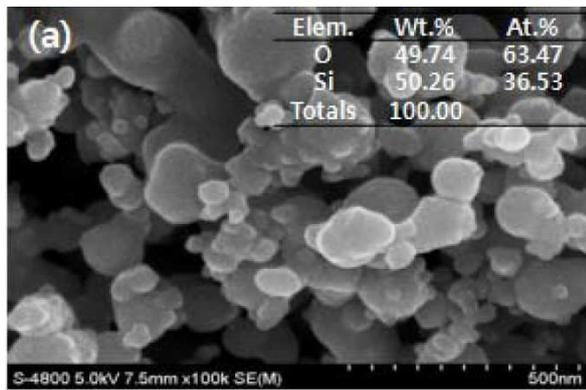
도면12c



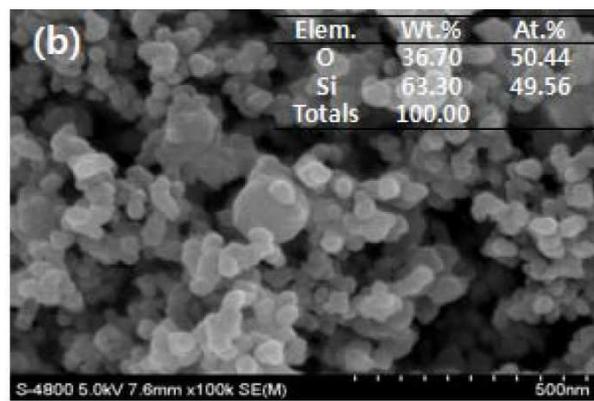
도면13



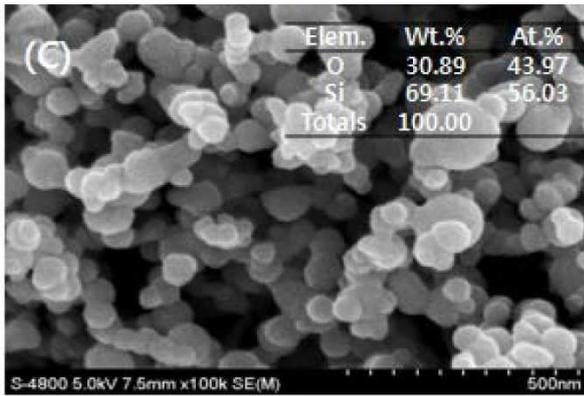
도면14a



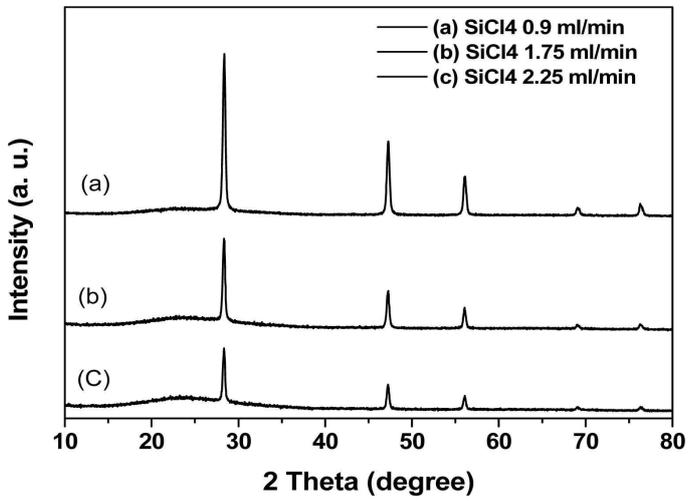
도면14b



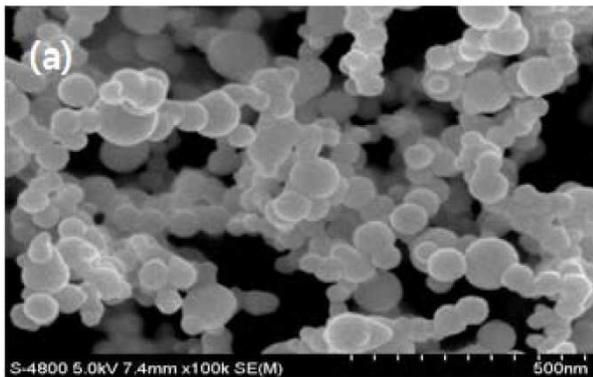
도면14c



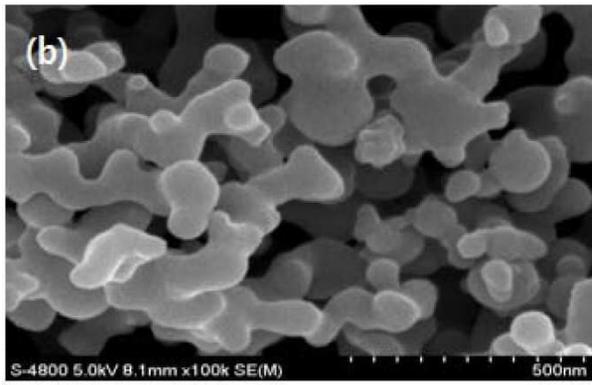
도면15



도면16a



도면16b



도면16c

