



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0090653
(43) 공개일자 2015년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/021 (2006.01) B01J 19/12 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0011550

(22) 출원일자 2014년01월29일

심사청구일자 2014년01월29일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박동화

서울 서초구 잠원로 88, 303동 204호 (잠원동, 신반포아파트)

이현준

인천 남동구 만수서로 55, 123동 703호 (만수동, 향촌휴먼시아1단지아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

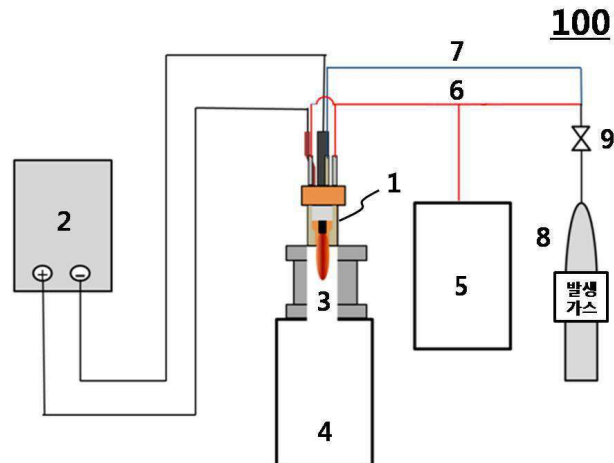
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 열플라즈마 제트를 이용한 실리콘 나노 입자의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 실리콘 나노 입자

(57) 요약

본 발명은 열플라즈마 제트 발생 가스를 공급하여 열플라즈마 제트를 발생시키는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 발생된 열플라즈마 제트에 실리콘 분말을 공급하여 용융 및 기화시키는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에서 용융 및 기화된 실리콘 분말을 냉각시키고 포집하는 단계(단계 3);를 포함하는 실리콘 나노 입자의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 실리콘 나노 입자의 제조방법은 열플라즈마 제트를 이용함으로써 짧은 시간 동안에 실리콘 분말에 열을 가하고 냉각시켜 나노 크기의 입자를 형성할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 제조방법은 에너지 효율이 높고, 공정 시간이 상대적으로 짧으며, 공정 조건의 제어가 쉽다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최수석

인천 남구 인하로 100, 게스트하우스 906호 (용현동, 인하대학교)

김태희

경기 부천시 소사구 경인로120번길 11, 101동 213호 (송내동, 청실아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 48807-2

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역혁신센터(RIC)

연구과제명 플라즈마를 이용한 질소계 악취오염물질 처리공정

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2013.03.01 ~ 2014.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

열플라즈마 제트 발생 가스를 공급하여 열플라즈마 제트를 발생시키는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 발생된 열플라즈마 제트에 실리콘 분말을 공급하여 용융 및 기화시키는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 용융 및 기화된 실리콘 분말을 냉각시키고 포집하는 단계(단계 3);를 포함하는 실리콘 나노 입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 열플라즈마 제트는 비이송식(Non-Transferred)인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 발생 가스는 아르곤, 질소 및 아르곤과 질소의 혼합가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 열플라즈마 제트의 발생은 직류 전원을 사용하고, 전류는 200 내지 750 A 및 전압은 10 내지 50 V인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 실리카 분말의 공급은 상기 단계 1에서 열플라즈마 제트 발생 방향으로 공급되는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 냉각은 이중관 급냉 시스템에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 입자의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 이중관 급냉 시스템에 공급되는 냉각수 온도는 10 내지 30 ℃인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 입자의 제조방법.

청구항 8

제1항의 제조방법으로 제조되는 실리콘 나노 입자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 실리콘 나노 입자의 크기는 1 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 입자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열플라즈마 제트를 이용한 실리콘 나노 입자의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 실리콘 나노 입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 산업의 급격한 성장과 태양 전지의 수요 증가로 인해 실리콘 웨이퍼 산업 또한 꾸준히 성장하고 있다. 이러한 웨이퍼를 만들기 위하여 실리콘 잉곳을 절단하고 연마하는 과정 중 상당 수의 실리콘이 슬러리의 형태로 손실 되게 된다. 이러한 문제로 인하여 손실된 실리콘을 다시 회수하고 이용하는 방법들이 꾸준히 연구되고 있다.

[0003] 실리콘 나노 입자를 만드는 방법으로는 CVD(Chemical vapor deposition), 습식법, 열분해 등을 이용하는 방법이 있다. 원료로는 주로 기상인 사염화실란(SiH_4)과 액상인 삼염화실란(SiHCl_3)등이 사용 되고 있다. 이들은 고체 실리콘 원료에 비해 비교적 작은 에너지로도 쉽게 반응하여 분해가 가능한 장점을 갖고 있으나, 공기와의 접촉에 의해 쉽게 발화되므로 안전 대책에 의한 시설비 증가와 염산과 같은 부산물을 처리해야 하며 생산량이 제한적인 단점이 있다.

[0004] 반면, 고체 실리콘을 원료로 사용하는 경우 이러한 단점을 효과적으로 극복할 수 있으나, 고체 실리콘 원료의 높은 기화점, 기화열 및 낮은 열전도도 특징으로 인해, 고체 실리콘을 효과적으로 증기화 시키기 위한 방법을 개발하는 것이 중요하다.

[0005] 한편, 열플라즈마는 전자, 양성자, 중성자 등의 활성종으로 이루어진 수천 K~수만 K의 플라즈마로서 원료 물질을 기화, 반응 시킨 후 급냉을 통해 미립자를 얻는 공정으로서 분위기의 조성을 통해 반응의 방향을 결정한다. 또한, 플라즈마의 발생 가스, 반응 가스 및 퍼지 가스의 주입을 통해 산화, 환원, 질화 분위기 등 다양한 반응 조건을 형성할 수 있는 장점이 있다.

[0006] 이러한 열플라즈마는 발생과 유지 방식에 따라 크게 RF(Radio frequency), 이송식(Transferred), 비이송식(Non-Transferred)으로 나눌 수 있다. 재료 합성에 있어서 RF방식의 열플라즈마는 일반적으로 고순도의 물질을 합성할 수 있지만, 에너지적인 측면에서 효율이 좋지 않고, 주입시키는 방전가스 등의 양이 많이 필요하기 때문에 경제적인 측면에서 불리하다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 열플라즈마를 이용하여 실리콘 나노 입자를 제조하는 방법을 연구하던 중, 비이송식 열플라즈마를 이용하여 실리콘 나노 입자를 제조하는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 열플라즈마 제트를 이용한 실리콘 나노 입자의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 실리콘 나노 입자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0010] 열플라즈마 제트 발생 가스를 공급하여 열플라즈마 제트를 발생시키는 단계(단계 1);

[0011] 상기 단계 1에서 발생된 열플라즈마 제트에 실리콘 분말을 공급하여 용융 및 기화시키는 단계(단계 2); 및

[0012] 상기 단계 2에서 용융 및 기화된 실리콘 분말을 냉각시키고 포집하는 단계(단계 3);를 포함하는 실리콘 나노 입자의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은

[0014] 상기의 제조방법으로 제조되는 실리콘 나노 입자를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 실리콘 나노 입자의 제조방법은 열플라즈마 제트를 이용함으로써 짧은 시간 동안에 실리콘 분말에 열을 가하고 냉각시켜 나노 크기의 입자를 형성할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 제조방법은 에너지 효율이 높고, 공정 시간이 상대적으로 짧으며, 공정 조건의 제어가 쉽다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 열플라즈마 제트 발생장치의 모식도이고;

도 2는 원료 물질로 사용된 실리콘 분말의 X선 회절 분석(XRD) 결과이고;

도 3 및 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 실리콘 나노 입자의 X선 회절 분석(XRD) 결과이고;

도 5는 원료 물질로 사용된 실리콘 분말을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 사진이고;

도 6 내지 9은 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 실리콘 나노 입자 및 실리콘 나노 와이어를 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은

[0018] 열플라즈마 제트 발생 가스를 공급하여 열플라즈마 제트를 발생시키는 단계(단계 1);

[0019] 상기 단계 1에서 발생된 열플라즈마 제트에 실리콘 분말을 공급하여 용융 및 기화시키는 단계(단계 2); 및

- [0020] 상기 단계 2에서 용융 및 기화된 실리콘 분말을 냉각시키고 포집하는 단계(단계 3);를 포함하는 실리콘 나노 입자의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 이하, 본 발명에 따른 실리콘 나노 입자의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0022] 먼저, 본 발명에 따른 실리콘 나노 입자의 제조방법에 있어서, 단계 1은 열플라즈마 제트 발생 가스를 공급하여 열플라즈마 제트를 발생시키는 단계이다.
- [0023] 상기 단계 1의 열플라즈마 제트의 발생은 비이송식(Non-Transferred)인 것이 바람직하다. 본 발명에서는 먼저 텅스텐 봉으로 된 음극과 동으로 된 노즐 내면의 양극 사이에 직류 아크 방전을 생성시키고, 후방으로부터 작동가스를 선회류로서 흘려보내어 열플라즈마 제트 발생가스가 아크에 의해 가열되어 고온으로 되며, 양극 노즐에서 격렬한 열플라즈마 제트류가 분출되는 비이송식 열플라즈마 제트 발생으로 실리콘 나노 입자를 제조할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 실리콘 나노 입자의 제조방법에 사용되는 열플라즈마 제트 발생 장치(100)는 공급되는 실리콘 분말에 열원을 공급하는 토치부(1); 상기 토치부(1) 일측에 전원을 공급하는 전원 공급 장치(2); 상기 토치부(1) 하부에 구비되고 열플라즈마 제트 발생 공간을 제공하며 원료 물질들이 반응하는 공간인 반응관(3); 상기 반응관(3) 하부에 구비되고 열플라즈마 제트 발생에 의해 형성되는 물질들이 축적되는 공간으로써, 일측에 이종관 급냉 시스템이 구비되어 있는 반응기(4); 일측에 구비되어 분말 공급 라인(6)을 통해 원료 물질인 실리콘 분말을 상기 토치부(1)에 공급하는 분말 공급 장치(Power feeder, 5); 상기 토치부(1) 일측에 구비되어 열플라즈마 제트 발생 가스 공급 라인(7)을 통해 토치부(1)로 열플라즈마 가스를 공급하는 발생 가스 공급 장치(8); 및 상기 열플라즈마 제트 발생 가스 공급 라인(7)에 구비되어 열플라즈마 제트 발생 가스의 유량을 조절하는 발생 가스 유량조절기(9);를 포함하여 구성된다(도 1 참조).
- [0025] 이때, 본 발명에 따른 열플라즈마 제트 발생장치에서 열플라즈마 제트를 발생시키기 위해 직류 전원이 사용되며, 전류는 200 내지 750 A, 전압은 10 내지 50 V로 공급될 수 있다. 상기 토치부(1)는 텅스텐 음극봉과 양극 노즐을 사용하며, 상기 양극 노즐과 음극봉 사이에 아르곤과, 질소 또는 아르곤과 질소의 혼합가스를 공급하여 열플라즈마 제트를 발생시킬 수 있다. 또한, 상기 토치부(1)를 열로부터 보호하기 위해 양쪽의 전극은 수냉시킬 수 있고, 상기 반응기(4)는 창이 부착된 스테인리스 이종관을 사용할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따른 열플라즈마(Thermal plasma) 제트는 직류 아크나 고주파 유도결합 방전을 이용하여 토치부에서 발생하는 전자, 이온, 원자와 분자로 구성된 이온화 기체로, 수천에서 수만 K에 이르는 초고온과 높은 활성을 가진 고속 제트이다. 열플라즈마 제트에 의하여 발생된 온도는 열처리 방식이나 연소 방식에 의해 발생되는 온도보다 훨씬 높은 장점이 있다.
- [0027] 나아가, 본 발명에 따른 열플라즈마 제트를 이용한 실리콘 나노 입자의 제조방법에서, 상기 단계 1의 열플라즈마 제트를 발생시키는 발생 가스의 일례로, 아르곤은 8 족 원소이기 때문에 비교적 적은 에너지에 의해서도 전자의 방출이 용이하며, 다른 가스와 반응하지 않아 부산물을 생성시키지 않는다. 그리고, 질소와 같은 이원자 분자는 해리, 재결합, 탈리의 과정에 의해 재결합 과정에서 실리콘 분말의 형태 변화에 필요한 열을 발생시킨다. 이때, 아르곤만 사용하여 플라즈마를 발생시킬 수 있으며, 아르곤에 이원자 가스(질소)를 첨가해 플라즈마를 발생시킬 수 있다. 이때, 상기 발생 가스의 유량 및 질소의 첨가량 등을 조절하여 형성되는 실리콘 나노 입자의 입자 크기를 조절할 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 반응관 내부에 삽입된 토치부의 높이는 13 cm 이상인 것이 바람직하다. 상기 토치부의 높이가 13 cm 미만일 경우에는 실리콘 분말이 나노 입자 형태가 아닌, 와이어 형태로 제조될 수 있다.

- [0029] 다음으로, 본 발명에 따른 실리콘 나노 입자의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 발생된 열플라즈마 제트에 실리콘 분말을 공급하여 용융 및 기화시키는 단계이다.
- [0030] 상기 단계 2에서는 상기 단계 1에서 발생된 열플라즈마 제트를 이용하여 실리콘 분말을 실리콘 나노 입자를 형성할 수 있도록 용융 및 기화시킨다.
- [0031] 구체적으로, 상기 단계 2의 실리콘 분말 공급은 상기 단계 1에서 열플라즈마 제트 발생 방향으로 공급되는 것이 바람직하며, 이때 상기 실리콘 분말을 공급하기 위해 아르곤 가스가 분말 운반 가스로 사용될 수 있다.
- [0032] 다음으로, 본 발명에 따른 실리콘 나노 입자의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 용융 및 기화된 실리콘 분말을 냉각시키고 포집하는 단계이다.
- [0033] 구체적으로, 상기 단계 3의 냉각은 상기 열플라즈마 제트 발생장치의 반응기 일측에 구비되는 이중관 급냉 시스템에 의해 수행될 수 있으며, 고형의 실리콘 분말이 열플라즈마 제트에 의해 용융 및 기화된 후 냉각에 의해 나노 입자의 형태로 변형될 수 있다.
- [0034] 이때, 상기 이중관 급냉 시스템에 공급되는 냉각수의 온도는 10 내지 30 °C를 유지하여 반응기의 내부 온도를 유지시킬 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명은
- [0036] 상기의 제조방법으로 제조되는 실리콘 나노 입자를 제공한다.
- [0037] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조되는 실리콘 나노 입자는 열플라즈마 제트를 이용함으로써 짧은 시간 동안에 실리콘 분말에 열을 가하고 냉각시켜 나노 크기의 입자를 형성할 수 있기 때문에 에너지 효율이 높고, 공정 시간이 상대적으로 짧으며, 공정 조건의 제어가 쉽다는 장점이 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 실리콘 나노 입자에 있어서, 상기 실리콘 나노 입자의 크기는 1 내지 500 nm일 수 있다. 상기 실리콘 나노 입자의 크기는 열플라즈마 제트 발생 가스의 종류 또는 유량, 열플라즈마 제트에 의해 용융 및 기화된 실리콘 분말의 냉각 속도, 열플라즈마의 전압 또는 전류의 세기 등으로 조절할 수 있다.
- [0039] 이하, 본 발명을 하기의 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세하게 설명한다.
- [0040] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0041] <실시예 1> 실리콘 나노 입자의 제조 1
- [0042] 단계 1: 열플라즈마 제트를 발생시키는 단계
- [0043] 도 1에 나타난 열플라즈마 제트 장치의 토치부에 열플라즈마 제트 발생가스로 아르곤을 공급하였으며, 하기 표 1의 운전조건으로 열플라즈마 제트를 발생시켰다.

[0044]

단계 2: 실리콘 분말 공급 및 기화 단계

[0045]

상기 단계 1의 열플라즈마 제트 장치의 토치부 일측에 구비된 파우더 피더를 통해 실리콘 분말을 공급하여 알루미늄 분말을 기화시켰다.

[0046]

단계 3: 실리콘 나노 입자 냉각 및 포집 단계

[0047]

상기 단계 2에서 기화된 실리콘 분말은 이중관 급냉 시스템에 의해 냉각되고 낙하하면서 고형화된 실리콘 나노 입자를 반응기에서 포집하였다. 이때, 상기 이중관 급냉 시스템에 공급되는 냉각수의 온도는 15 내지 25 °C였다.

[0048]

이때, 상기 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노 입자의 평균 입자 크기는 22 nm를 나타내었다.

표 1

[0049]

구분	운전조건
플라즈마 전력	390 A, 26 V(10.0 kW)
플라즈마 가스	아르곤: 15 L/min
실리콘 분말 공급량	0.1 g/min
토치 높이	13 cm

[0050]

<실시예 2> 실리콘 나노 입자의 제조 2

[0051]

상기 실시예 1의 단계 1에서 하기 표 2와 같은 운전조건으로 열플라즈마 제트를 발생시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 실리콘 나노 입자를 제조하였다.

[0052]

이때, 상기 실시예 2에서 제조된 실리콘 나노 입자의 평균 입자 크기는 48 nm를 나타내었다.

표 2

[0053]

구분	운전조건
플라즈마 전력	290 A, 34.8 V(10.0 kW)
플라즈마 가스	아르곤: 14 L/min 질소: 1 L/min
실리콘 분말 공급량	0.1 g/min
토치 높이	13 cm

[0054]

<비교예 1>

[0055]

상기 실시예 1의 단계 1에서 하기 표 3과 같은 운전조건으로 열플라즈마 제트를 발생시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 실리콘 나노 와이어를 제조하였다.

표 3

[0056]

구분	운전조건
플라즈마 전력	390 A, 26 V(10.0 kW)
플라즈마 가스	아르곤: 15 L/min
실리콘 분말 공급량	0.1 g/min
토치 높이	9 cm

[0057] <비교예 2>

[0058] 상기 실시예 1의 단계 1에서 하기 표 4와 같은 운전조건으로 열플라즈마 제트를 발생시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 실리콘 나노 와이어를 제조하였다.

표 4

[0059]

구분	운전조건
플라즈마 전력	290 A, 34.8 V(10.0 kW)
플라즈마 가스	아르곤: 14 L/min 질소: 1 L/min
실리콘 분말 공급량	0.1 g/min
토치 높이	11 cm

[0060] <실험예 1> X선 회절 분석

[0061] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실리콘 나노 입자의 상을 분석하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 2에서 제조된 실리콘 나노 입자와 원료 물질인 실리콘 분말을 X선 회절 분석(X-ray diffractometer)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 2 내지 4에 나타내었다.

[0062] 도 2에 나타낸 바와 같이, 원료 물질인 실리콘 분말을 나타내는 피크(Peak)를 확인할 수 있다.

[0063] 또한, 도 3 및 도 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실리콘 나노 입자인 실시예 1 및 실시예 2의 경우에도 실리콘의 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0064] <실험예 2> 주사 전자 현미경 관찰

[0065] 본 발명에 따른 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실리콘 나노 입자의 모폴로지를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 실리콘 나노 입자와 원료 물질인 실리콘 분말을 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 5 내지 9에 나타내었다.

[0066] 도 5에 나타낸 바와 같이, 원료 물질인 실리콘 분말은 마이크로 크기를 가지는 것을 확인할 수 있으며,

[0067] 도 6 및 도 7에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 실리콘 나노 입자는 나노 크기를 가지는 입자들이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0068] 반면, 도 8 및 도 9에 나타낸 바와 같이, 토치부를 조절하여 제조된 비교예 1 및 비교예 2의 실리콘 나노 와이어의 경우에는 입자 형태를 이루지 못하고 와이어 형태인 것을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

[0069] 100: 열플라즈마 제트 발생 장치

1: 토치부

2: 전원 공급 장치

3: 반응관

4: 반응기

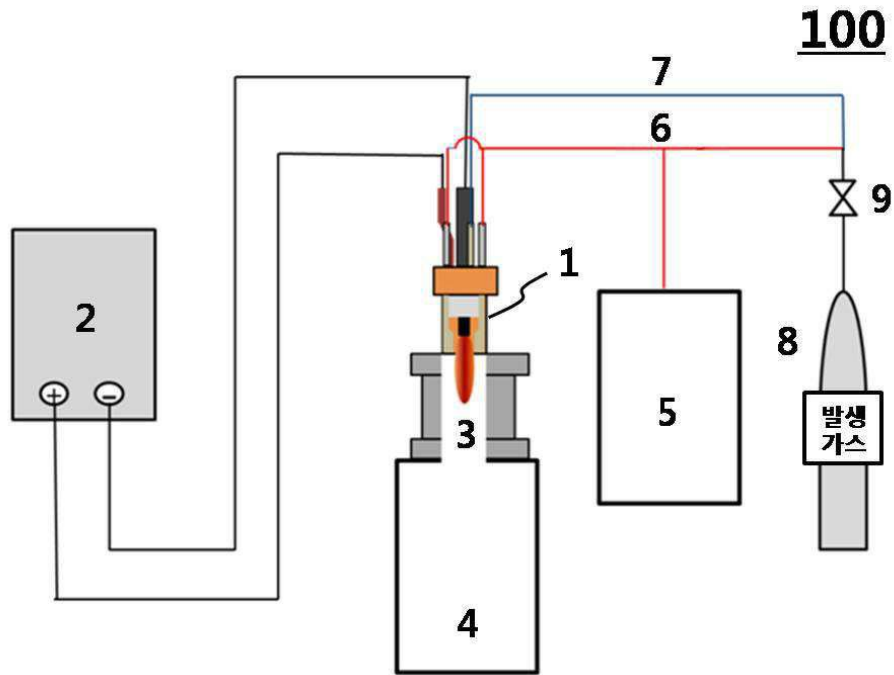
5: 분말 공급 장치

6: 분말 공급 라인

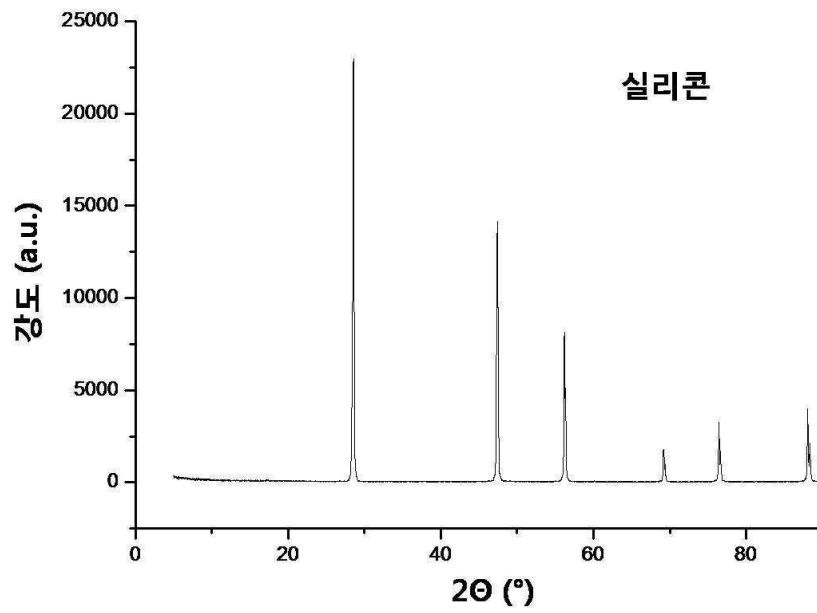
- 7: 발생 가스 공급 라인
- 8: 발생 가스 공급 장치
- 9: 발생 가스 유량 조절기

도면

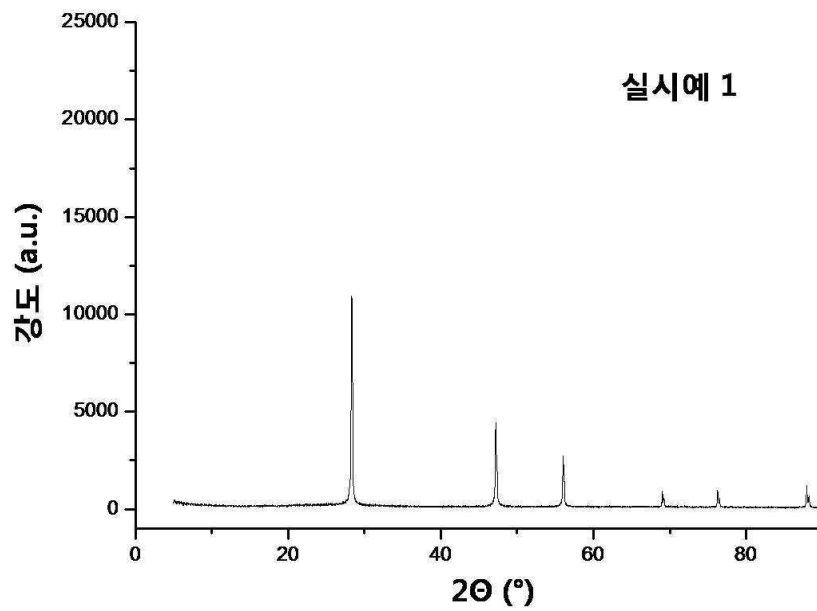
도면1



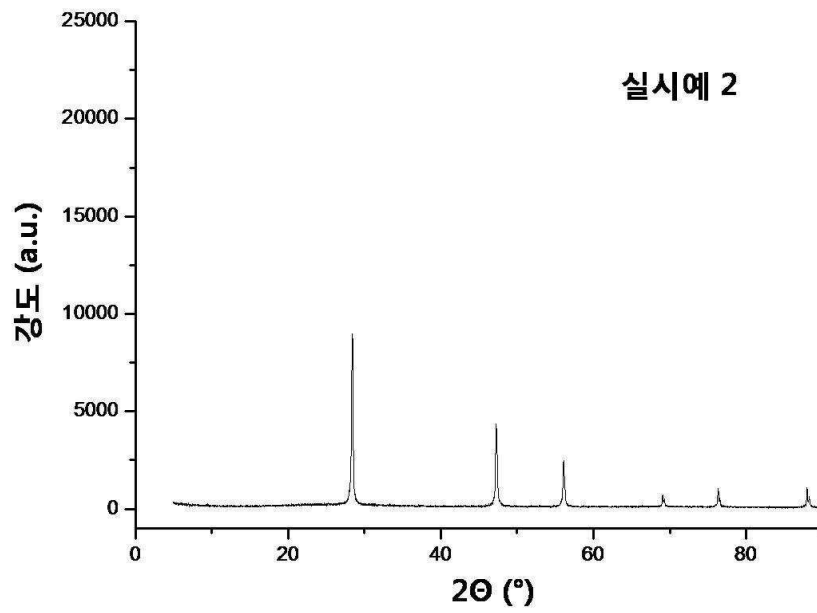
도면2



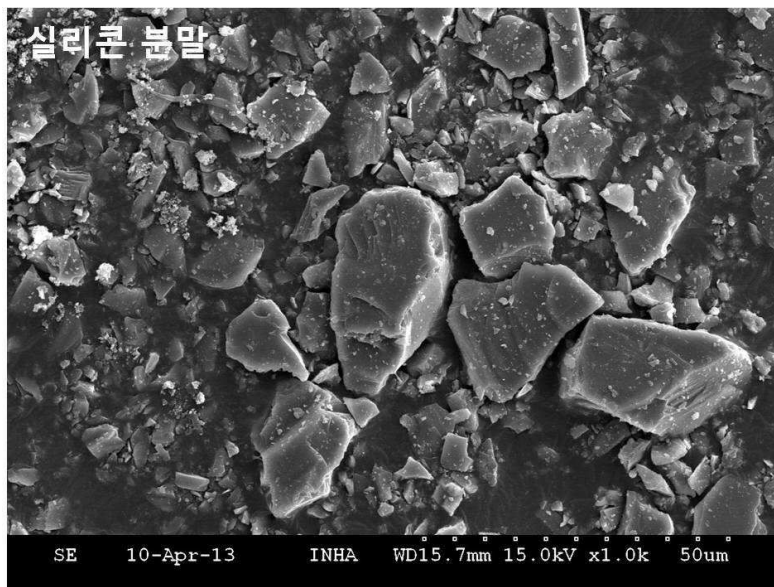
도면3



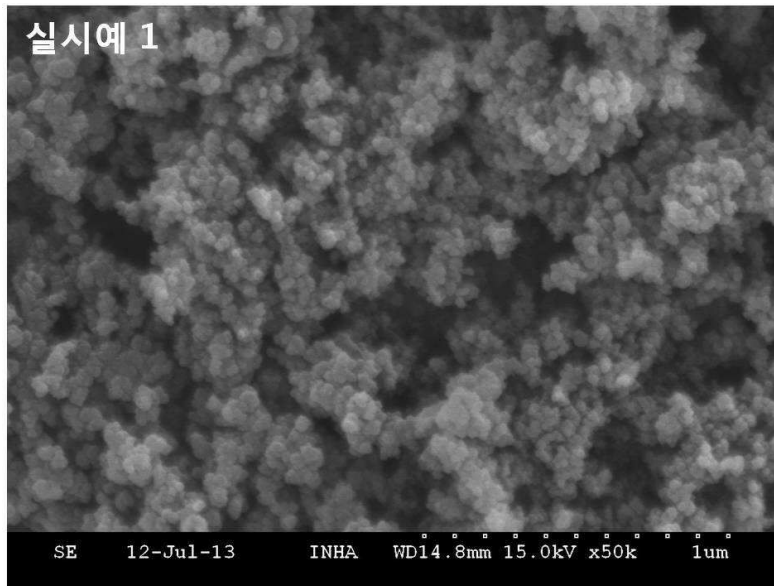
도면4



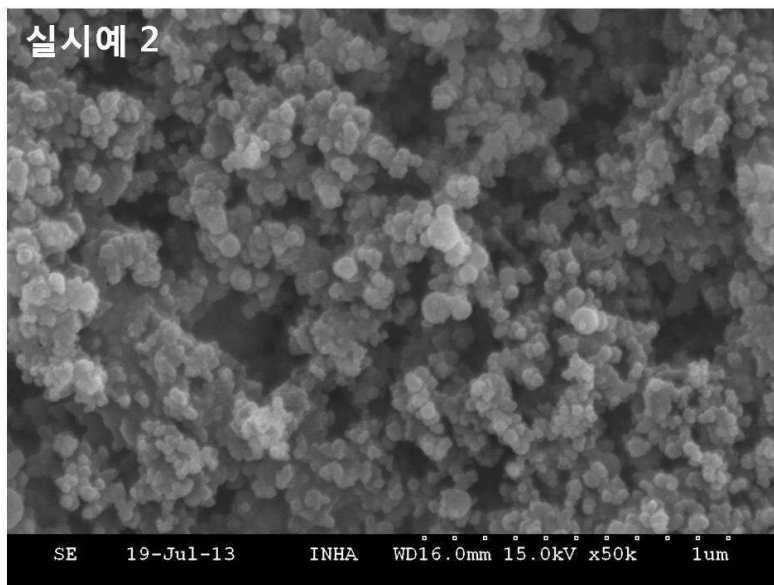
도면5



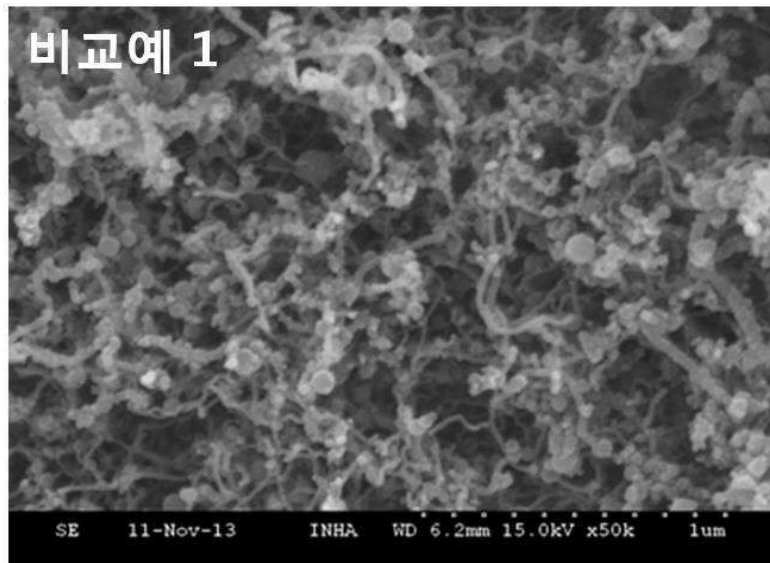
도면6



도면7



도면8



도면9

