



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0104136
(43) 공개일자 2016년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 15/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01G 15/00 (2013.01)

C01P 2004/51 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0026360

(22) 출원일자 2015년02월25일

심사청구일자 2015년02월25일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박동화

서울특별시 서초구 잠원로 88 (잠원동, 신반포한신아파트) 303동 204호

김태희

경기도 부천시 소사구 중동로 64 109동 301호 (송내동, 중동역푸르지오아파트)

(74) 대리인

이원희

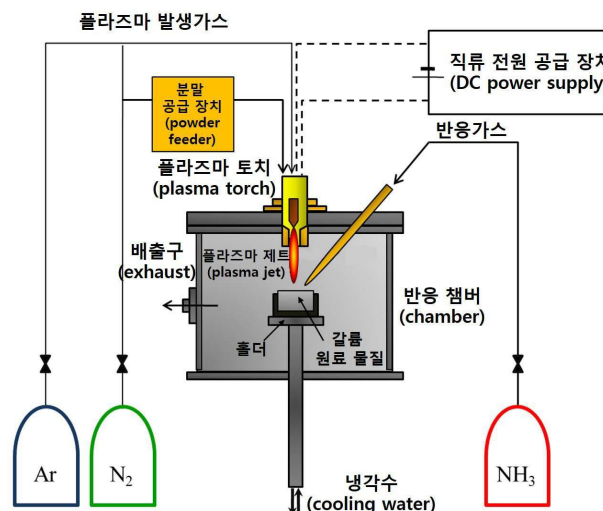
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 열플라즈마 제트를 이용한 질화갈륨 나노분말의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 질화갈륨 나노분말

(57) 요약

본 발명은 열플라즈마 제트 발생가스를 공급하여 열플라즈마 제트를 발생시키는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 발생된 열플라즈마 제트를 이용하여 갈륨 원료 분말을 용융 및 기화시키는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 기화된 갈륨 원료 분말에 반응 가스를 주입하는 단계(단계 3); 및 상기 기화된 분말을 냉각시키는 단계(단계 4);를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 질화갈륨 나노분말의 제조방법은 열플라즈마 제트를 이용하여 질화갈륨 나노분말을 제조하는 것으로써, 고순도, 고결정성의 질화갈륨 나노분말을 빠른 시간 내에 대량으로 생산해낼 수 있는 효과가 있다. 또한, 질화갈륨 나노분말을 제조하기 위한 갈륨 원료 분말로서 갈륨 분말 뿐만 아니라, 갈륨 화합물 분말, 특히 경제적인 원료물질인 갈륨 나이트라이드 수화물을 이용하여 질화갈륨을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/64 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 50113-1

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역혁신센터(RIC)

연구과제명 질소산화물과 황산화물 동시제거를 위한 플라즈마 공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 준정부기관

연구기간 2014.03.01 ~ 2015.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

열플라즈마 제트 발생가스를 공급하여 열플라즈마 제트를 발생시키는 단계(단계 1);
상기 단계 1에서 발생된 열플라즈마 제트를 이용하여 갈륨 원료 분말을 용융 및 기화시키는 단계(단계 2);
상기 단계 2에서 기화된 갈륨 원료 분말에 반응 가스를 주입하는 단계(단계 3); 및
상기 기화된 분말을 냉각시키는 단계(단계 4);를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 단계 2의 갈륨 원료 분말은 갈륨 분말 또는 갈륨 화합물 분말인 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 단계 2의 갈륨 원료 분말이 갈륨 나이트라이드 수화물 분말인 경우, 열플라즈마 제트에 멜라민(melamine), 시안아마이드(cyanamide), 2-시아노구아니딘(2-cyanoguanidine) 및 구아니딘(guanidine)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물이 더 공급되는 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 화합물은 상기 단계 1의 열플라즈마 제트 발생 방향으로 공급되는 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 단계 1의 발생 가스는 아르곤, 질소 및 아르곤과 질소의 혼합가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 단계 1에서 발생되는 열플라즈마 제트의 출력은 7 kW 내지 15 kW인 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 반응 가스는 암모니아 가스인 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 4를 수행하고 난 후, 제조된 질화갈륨 나노분말을 열처리하는 단계(단계 5);를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 단계 5의 열처리는 600 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말의 제조방법.

청구항 10

제1항의 제조방법으로 제조되는 질화갈륨 나노분말.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 질화갈륨 나노분말의 입자 크기는 1 nm 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열플라즈마 제트를 이용한 질화갈륨 나노분말의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 질화갈륨 나노분말에 관한 것으로서, 상세하게는 갈륨 원료 분말로부터 열플라즈마 제트를 통해 질화갈륨 나노분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광 다이오드(LED, Light-emitting diodes)는 저에너지 조명 기구로서 널리 사용되고 있다. 발광 다이오드는 반도체의 빠른 처리속도와 낮은 전력소모 등의 장점을 가지고 있어 환경친화적이면서 에너지 절약효과가 높다. 따라서 LED는 휴대용 기기, LCD 디스플레이, 자동차 응용, 교통 신호, 신호 및 일반 조명등에 널리 사용될 수 있다. 조명 장치는 빛의 삼원색인 적색(R), 녹색(G), 청색(B)을 내는 LED들을 조합하여 색을 구현해 낸다. 이 세 가지의 색을 조합하기 위해서는 각각의 LED를 제어해야 한다. 조명 장치의 질적 향상을 위해서는 고출력이 필요한데, 이러한 고출력 발광소자를 얻기 위해서는 발광효율을 높이고 소자 크기를 증대시키며 열저항을 낮게 하여야 한다. 고출력 LED의 경우 주입전류가 커질 때 많은 열이 발생하므로 이를 효율적으로 방열시켜야 한다.

[0003] 조명 기구에 사용되는 기본 재료 중에서 질화갈륨(또는 갈륨 질화물, GaN)은 청색 형광물질이다. 질화갈륨은 3.4 eV의 넓은 밴드갭(band-gap) 에너지를 갖는다. 또한, 230 W/m.K의 높은 열전도도를 갖는다. 이러한 질화갈

름은 탄화실리콘(SiC) 혹은 사파이어(Al_2O_3) 기판에 증착하여 사용되는데, 이 때 격자가 미스매치 되어 성장할 수 있다.

[0004] 또한, 질화갈륨은 실리콘이나 산소와 함께 n-type, p-type 물질에 도핑될 수 있다. 이 경우, 이들은 질화갈륨의 결정 성장을 방해하고, 인장응력이 작용하여, 질화갈륨의 결함을 유발하게 되며, 이 때문에, 질화갈륨의 균일한 결정성장은 매우 중요한 요소이다. 이러한 균일한 결정성장을 위한 방법은, 기존의 CVD(Chemical vapor deposition) 법으로는 어려우며, 나노입자의 프린팅 기법을 이용하여 구현할 수 있다.

[0005] 한편, 나노입자의 프린팅 기법을 구현하기 위해 나노입자를 제조하는 구체적인 일례로써, 대한민국 공개특허 제 10-2002-0007040호에서는 나노미터 크기의 질화갈륨 분말과 질화갈륨-산화갈륨혼합체 분말의 제조 방법과 이를 이용한 전기발광소자가 개시된 바 있으며, 상세하게는 질화갈륨을 수 μm ~ 수십 μm 크기로 분쇄하여 미세화한 후 암모니아수용액 또는 질산용액을 이용하여 수산화갈륨을 형성하고, 이를 암모니아 가스분위기에서 600 $^{\circ}C$ ~ 1100 $^{\circ}C$ 의 온도범위에서 열처리하여 입자의 크기가 나노미터인 질화갈륨(GaN)분말을 만드는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 방법은 질화갈륨 분말을 제조한 후, 나노 크기로 제조하는 방법으로 질화갈륨의 결함이 생길 수 있으며, 균일한 크기를 형성하기 어려운 문제가 있다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 질화갈륨 나노분말을 제조하는 방법에 대하여 연구하던 중, 갈륨 원료 분말로, 갈륨 분말 뿐만 아니라, 경제적인 원료물질인 갈륨 나이트라이드 수화물 등을 사용하여 열플라즈마를 통해 기화시킨 후, 이를 냉각시켜 포집함으로써 높은 결정성을 가진 질화갈륨 나노분말을 제조할 수 있는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 열플라즈마 제트를 이용한 질화갈륨 나노분말의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 질화갈륨 나노분말을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0009] 열플라즈마 제트 발생가스를 공급하여 열플라즈마 제트를 발생시키는 단계(단계 1);

[0010] 상기 단계 1에서 발생된 열플라즈마 제트를 이용하여 갈륨 원료 분말을 용융 및 기화시키는 단계(단계 2);

[0011] 상기 단계 2에서 기화된 갈륨 원료 분말에 반응 가스를 주입하는 단계(단계 3); 및

[0012] 상기 기화된 분말을 냉각시키는 단계(단계 4);를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은

[0014] 상기의 제조방법으로 제조되는 질화갈륨 나노분말을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 질화갈륨 나노분말의 제조방법은 열플라즈마 제트를 이용하여 질화갈륨 나노분말을 제조하는 것으로써, 고순도, 고결정성의 질화갈륨 나노분말을 빠른 시간 내에 대량으로 생산해낼 수 있는 효과가 있다. 또한, 질화갈륨 나노분말을 제조하기 위한 갈륨 원료 분말로서 갈륨 분말 뿐만 아니라, 갈륨 화합물 분말, 특히

경제적인 원료물질인 갈륨 나이트라이드 수화물을 이용하여 질화갈륨을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명에 따른 질화갈륨 나노분말의 제조방법에서 사용되는 열플라즈마 제트 발생장치의 일례를 개략적으로 나타낸 모식도이고;
- 도 2 내지 5는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 질화갈륨 분말을 X-선 회절 분석법으로 분석한 그래프이고;
- 도 6 및 도 7은 본 발명에 따른 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 질화갈륨 나노분말을 투과전자 현미경(TEM) 및 에너지 분산 X-선 분광법(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)으로 분석한 그래프 및 표이고;
- 도 8 내지 10은 본 발명에 따른 실시예 3 및 비교예 3에서 제조된 질화갈륨 분말을 X-선 광전자 분광법(XPS)으로 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은
- [0018] 열플라즈마 제트 발생가스를 공급하여 열플라즈마 제트를 발생시키는 단계(단계 1);
- [0019] 상기 단계 1에서 발생된 열플라즈마 제트를 이용하여 갈륨 원료 분말을 용융 및 기화시키는 단계(단계 2);
- [0020] 상기 단계 2에서 기화된 갈륨 원료 분말에 반응 가스를 주입하는 단계(단계 3); 및
- [0021] 상기 기화된 분말을 냉각시키는 단계(단계 4);를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화갈륨 나노분말의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 이하, 본 발명에 따른 질화갈륨 나노분말의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0023] 먼저, 본 발명에 따른 질화갈륨 나노분말의 제조방법에 있어서, 단계 1은 열플라즈마 제트 발생가스를 공급하여 열플라즈마 제트를 발생시키는 단계이다.
- [0024] 본 발명의 제조방법은 열플라즈마 제트를 이용하여 원료분말을 기화시킨 후, 이를 냉각함으로써 질화갈륨 나노분말을 제조하는 방법으로써, 상기 단계 1에서는 질화갈륨 나노분말을 제조하기 위한 원료분말을 기화시킬 수 있도록 열플라즈마 제트를 발생시킨다.
- [0025] 이때, 상기 단계 1의 열플라즈마 제트는 도 1에 도시한 바와 같은 비이송식(Non-Transferred) 열플라즈마 장치를 통해 발생될 수 있다. 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 질화갈륨 나노분말을 제조할 수 있다.
- [0026] 도 1에 나타난 바와 같이, 비이송식 열플라즈마 장치는 원료분말을 기화시키기 위한 열원을 공급하는 플라즈마 토치(Plasma torch); 상기 플라즈마 토치의 일측으로 구비되어 장치로 전원을 공급하는 직류 전원 공급 장치(DC Power supply); 상기 플라즈마 토치 하부에 구비되고 열플라즈마 제트 발생 공간을 제공하면서, 질화갈륨 나노분말을 포집하는 반응 챔버(Chamber); 상기 플라즈마 토치 일측에 구비되어 열플라즈마 제트를 발생시키기 위한 플라즈마 발생가스를 플라즈마 토치로 공급하는 플라즈마 가스 공급장치; 상기 플라즈마 토치 일측에 구비되어 상기 반응 챔버 내로 반응가스를 공급하기 위한 반응가스 공급 장치; 및 상기 반응 챔버 일측에 구비되어 열플라즈마 제트 발생가스를 외부로 배출하는 가스 배출구;를 포함하여 구성될 수 있다.

- [0027] 구체적으로, 상기 플라즈마 토치는 음극봉과 양극 노즐을 포함할 수 있으며, 상기 양극 노즐과 음극봉 사이에 플라즈마 발생가스가 공급되어 열플라즈마 제트가 발생될 수 있다. 즉, 상기 열플라즈마의 발생은 음극과 양극 노즐 사이에 직류 아크방전을 생성시키고, 후방으로부터 플라즈마 발생가스를 선회류로서 흘러보내어 열플라즈마 제트 발생가스가 아크에 의해 가열되어 고온으로 승온되며, 이에 따라 양극 노즐에서는 격렬한 열플라즈마 제트류가 분출된다.
- [0028] 본 발명의 제조방법에서 사용하는 열플라즈마(thermal plasma) 제트는 직류 아크나 고주파 유도결합 방전을 이용하여 토치부에서 발생하는 전자, 이온, 원자와 분자로 구성된 이온화 기체를 의미하는 것으로서, 수천에서 수만 K에 이르는 초고온과 높은 활성을 가진 고속제트이다. 따라서, 상기 열플라즈마 제트에 의하여 발생된 온도는 기존의 열처리 방식이나 연소 방식에 의해 발생하는 온도보다 훨씬 높은 장점이 있는바, 이러한 고온의 열원을 이용하여 질화갈륨 나노분말을 제조하기 위한 원료분말을 순간적으로 기화시킬 수 있다.
- [0029] 한편, 상기 단계 1에서 열플라즈마를 발생시킴에 있어서, 플라즈마 발생가스로는 질소가스, 아르곤 가스 또는 아르곤(Ar)과 질소(N₂)의 혼합가스가 사용될 수 있다. 플라즈마 발생가스로서 사용될 수 있는 상기 아르곤은 8족 원소이기 때문에 비교적 적은 에너지에 의해서도 전자의 방출이 용이하며, 다른 가스와 반응하지 않아 부산물을 생성시키지 않는 장점이 있다.
- [0030] 또한, 질소(N₂)와 같은 이원자 분자는 해리, 재결합, 탈리의 과정에 의해 재결합 과정에서 원료분말의 기화를 위한 열을 발생시킬 수 있으며, 고온에서 열전달이 좋기 때문에 원료분말의 기화를 더욱 원활하게 수행할 수 있다.
- [0031] 이때, 상기 단계 1에서 열플라즈마를 발생시킴에 있어서, 플라즈마 발생가스로는 아르곤(Ar)과 질소(N₂)의 혼합가스가 사용하는 것이 바람직하며, 상기 혼합가스는 2 ~ 14 : 1(Ar : N₂)의 부피비율로 공급될 수 있고, 더욱 바람직하게는 2 ~ 4 : 1(Ar : N₂)의 부피비율로 상기 혼합가스가 공급될 수 있다. 이와 같이, 플라즈마 발생을 위한 가스로 통상적으로 사용되는 아르곤과 질소를 혼합하여 공급함으로써 더욱 고출력의 열플라즈마를 생성시킬 수 있다.
- [0032] 이때, 14 : 1(Ar : N₂)의 부피비율을 만족하지 못하고, 더욱 과량의 아르곤이 혼합되는 경우에는 질소의 비율이 상대적으로 매우 낮음에 따라, 질소의 추가에 따른 고출력 열플라즈마를 생성효과가 나타나지 않으며, 2 : 1(Ar : N₂)의 부피비율을 만족하지 못하고 더욱 과량의 질소가 혼합되는 경우에는 질소의 비율이 과도하게 높아짐에 따라 역시 고출력의 열플라즈마를 생성시킬 수 없는 문제가 있다.
- [0033] 또한, 상기 단계 1에서 발생하는 열플라즈마 제트의 출력은 7 kW 내지 15 kW일 수 있으며, 상기 단계 1에서 발생하는 고출력의 열플라즈마 제트를 통해 원료분말의 기화를 원활하게 수행할 수 있다.
- [0034] 다음으로, 본 발명에 따른 질화갈륨 나노분말의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 발생한 열플라즈마 제트를 이용하여 갈륨 원료 분말을 용융 및 기화시키는 단계이다.
- [0035] 구체적으로, 상기 단계 2의 갈륨 원료 분말은 갈륨 분말 또는 갈륨 화합물 분말일 수 있으며, 바람직하게는 갈륨 수화물 등의 갈륨 화합물일 수 있고, 비교적 경제적인 원료물질인 갈륨 나이트라이드 수화물 분말일 수 있다.
- [0036] 특히, 상기 단계 2의 갈륨 원료 분말이 갈륨 나이트라이드 수화물 분말인 경우, 열플라즈마 제트에 멜라민(melamine), 시안아마이드(cyanamide), 2-시아노구아니딘(2-cyanoguanidine) 및 구아니딘(guanidine) 등의 화

합물이 더 공급되는 것이 바람직하다. 상기 단계 2에서 갈륨 원료 분말로 갈륨 나이트레이트 수화물 분말을 사용하는 경우에는 용점이 낮은 갈륨 나이트레이트 수화물 분말이 고온의 열플라즈마 제트에 의해 급격하게 기화하는데, 이와 같은 급격히 증가한 기화량을 반응가스만으로 질화시키기에 질소 성분이 부족하여 산화갈륨이 형성되는 문제가 있다. 이에 따라, 멜라민 등의 질소 원소를 포함하는 탄화수소를 공급하여 산소를 캡처함으로써 결정성이 우수한 질화갈륨을 제조할 수 있다.

[0037] 또한, 상기 단계 2의 갈륨 원료 분말이 갈륨 나이트레이트 수화물 분말인 경우, 열플라즈마 제트에 멜라민(melamine), 시안아마이드(cyanamide), 2-시아노구아니딘(2-cyanoguanidine) 및 구아니딘(guanidine) 등의 화합물이 더 공급되고, 상기 공급되는 갈륨 나이트레이트 수화물 분말 및 화합물의 몰비는 1 : 4 이상인 것이 바람직하고, 1 : 5 내지 10인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 공급되는 갈륨 나이트레이트 수화물 분말 및 화합물의 몰비가 1 : 4 미만일 경우에는 화합물의 양이 부족하여 산화갈륨이 형성되는 문제가 있다.

[0038] 나아가, 상기 화합물은 상기 단계 1의 열플라즈마 제트 발생 방향으로 공급되는 것이 바람직하다. 이를 위해, 도 1에 나타난 바와 같이, 비이송식 열플라즈마 장치는 상기 플라즈마 토치의 일측에 구비되어 멜라민, 시안아마이드, 2-시아노구아니딘 및 구아니딘 등의 화합물 분말을 상기 반응 챔버에 공급하는 분말 공급장치(powder feeder);를 더 포함할 수 있다. 멜라민 등의 화합물은 반응 챔버 내에서 갈륨 원료 분말과 함께 반응시킬 경우, 분해가 효과적으로 이루어지지 않기 때문에 더욱 고온부인 플라즈마 토치 내부로 주입하는 것이 바람직하다.

[0039] 이와 같이, 본 발명에 따른 질화갈륨 나노분말의 제조방법은 비교적 경제적인 원료물질인 갈륨 나이트레이트 수화물 분말을 사용하여 질화갈륨 나노분말을 제조할 수 있다.

[0040] 다음으로, 본 발명에 따른 질화갈륨 나노분말의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 기화된 갈륨 원료 분말에 반응 가스를 주입하는 단계이다.

[0041] 상기 단계 3은 기화된 갈륨 원료 분말에 질화 반응을 수행하기 위한 반응 가스를 주입하는 단계이다.

[0042] 구체적으로, 상기 단계 3의 반응 가스는 암모니아 가스일 수 있으며, 갈륨 원료 분말과의 반응을 원활하게 수행하기 위하여 반응 챔버 내에 갈륨 원료 분말 방향으로 주입할 수 있다. 이때, 상기 반응 가스의 유량은 1 L/min 내지 10 L/min일 수 있다.

[0043] 다음으로, 본 발명에 따른 질화갈륨 나노분말의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 기화된 분말을 냉각시키는 단계이다.

[0044] 전술한 바와 같이, 상기 단계 3까지 수행되어 기화된 상태로 존재하는 분말을 냉각시켜 반응 챔버 내부에서 포집하여 질화갈륨 나노분말을 얻을 수 있다.

[0045] 플라즈마 제트는 급격한 온도 구배를 가지므로 빠르게 급랭되어 미세한 나노분말을 합성할 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명에 따른 질화갈륨 나노분말의 제조방법은 상기 단계 4를 수행하고 난 후, 제조된 질화갈륨 나노분말을 열처리하는 단계(단계 5);를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0047] 상기 단계 4를 수행하여 제조된 질화갈륨 나노분말의 결정성을 더욱 향상시키기 위해 추가적으로 열처리를 수행할 수 있다.

[0048] 또한, 상기 단계 2에서 갈륨 원료 분말로 갈륨 나이트레이트 수화물 분말을 사용하고, 열플라즈마 제트에 멜라민 등의 화합물을 더 공급하는 경우, 멜라민 등의 화합물 또는 이의 부산물이 형성되어 있을 수 있으므로, 이를 제거하기 위하여 추가적으로 열처리를 수행할 수 있다.

- [0049] 이때, 상기 단계 5의 열처리는 620 °C 내지 1,000 °C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 700 °C 내지 850 °C의 온도에서 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 단계 5의 열처리가 620 °C 미만의 온도에서 수행되는 경우에는 추가적인 결정성 향상이 이루어지지 않거나, 화합물 또는 부산물을 제거하기 어려운 문제가 있다. 또한, 질화갈륨 나노분말의 결정성 향상 및 화합물 또는 부산물의 제거는 1,000 °C 이하의 온도에서 충분히 수행될 수 있기 때문에 에너지 소모를 방지하기 위해 1,000 °C의 온도를 초과할 필요는 없다.
- [0050] 또한, 상기 단계 5의 열처리를 수행하는 시간은 1 시간 내지 10 시간일 수 있으며, 2 시간 내지 5 시간일 수 있다.
- [0051] 이와 같이, 본 발명에 따른 열플라즈마 제트를 이용하여 질화갈륨 나노분말을 제조하는 방법은 고순도, 고결정성의 질화갈륨 나노분말을 빠른 시간 내에 대량으로 생산해낼 수 있다. 또한, 질화갈륨 나노분말을 제조하기 위한 갈륨 원료 분말로서 갈륨 분말 뿐만 아니라, 갈륨 화합물 분말, 특히 경제적인 원료물질인 갈륨 나이트레이트 수화물을 이용하여 질화갈륨을 제조할 수 있다.
- [0052] 나아가, 본 발명은
- [0053] 상기의 제조방법으로 제조되는 질화갈륨 나노분말을 제공한다.
- [0054] 본 발명에 따른 질화갈륨 나노분말은 열플라즈마 제트를 통해 갈륨 원료 분말로부터 나노사이즈의 질화갈륨이 제조된 것으로써, 이를 이용하여 프린팅 기법을 구현하는 경우 질화갈륨의 미스매치 결함 및 불균일 성장의 문제를 해결할 수 있다. 또한, 갈륨 원료 분말로서 값비싼 갈륨 분말 뿐만 아니라, 비교적 경제적인 원료물질인 갈륨 나이트레이트 수화물로부터 제조될 수 있어 경제적이다.
- [0055] 이때, 상기 질화갈륨 나노분말의 입자 크기는 1 nm 내지 50 nm인 것이 바람직하며, 10 nm 내지 40 nm인 것이 더욱 바람직하다.
- [0056] 이하, 본 발명을 하기의 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세하게 설명한다.
- [0057] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0058] <실시예 1> 질화갈륨 나노분말의 제조 1
- [0059] 단계 1: 도 1에 나타난 비이송식 열플라즈마 제트 장치에 플라즈마 발생가스로 아르곤 및 질소의 혼합가스를 공급하여 열플라즈마 제트를 발생시켰다.
- [0060] 이때, 상기 아르곤은 13 L/min, 질소는 2 L/min의 유량으로 공급되었으며, 발생된 열플라즈마 제트의 출력은 12 kW(전압 : 42.0 V, 전류 : 300 A)를 나타내었다.
- [0061] 단계 2: 갈륨 원료 분말로서 마이크로 크기의 갈륨 나이트레이트 수화물(99.9 % purity, Alfa Aesar Inc.) 분말을 펠렛으로 제조하여 사용하였으며, 이를 비이송식 열플라즈마 제트 장치의 반응 챔버 내에 플라즈마 토치 하부에 두어 상기 단계 1에서 발생된 열플라즈마 제트에 의해 용융 및 기화시켰다.
- [0062] 동시에, 열플라즈마 제트 장치의 토치부 일측에 구비된 분말 공급장치를 통해 멜라민 분말을 공급하여 멜라민 분말을 기화시켰다.

- [0063] 이때, 상기에서 공급된 갈륨 나이트레이트 수화물 분말 및 멜라민 분말의 몰비는 1 : 6이다.
- [0064] 단계 3: 상기 단계 2에서 기화된 갈륨 원료 분말에 반응 가스로서 암모니아 가스를 공급하였다. 이때, 공급되는 암모니아 가스는 반응 챔버 상측면에 비스듬한 방향으로 형성되어 있는 관을 이용하여 갈륨 원료 분말인 갈륨 나이트레이트 수화물 분말을 향해 주입하였다.
- [0065] 단계 4: 상기에서 기화된 분말을 급냉시켜 질화갈륨 나노분말을 포집하였다.
- [0066] 이후, 제조된 질화갈륨 나노분말을 전기로(SH-TMFGF-50, SAMHEUNG Inc., Korea)에 넣은 후, 약 1,325 Pa의 저진공 상태(rough vacuum)에서 600 °C의 온도로 3 시간 동안 열처리하여 질화갈륨 나노분말을 제조하였다.
- [0067] 이때, 상기 실시예 1에서 제조된 질화갈륨 나노분말의 평균 입자 크기는 10 nm를 나타내었다.
- [0068] <실시예 2> 질화갈륨 나노분말의 제조 2
- [0069] 상기 실시예 1의 단계 2에서 공급된 갈륨 나이트레이트 수화물 분말 및 멜라민 분말의 몰비가 1 : 3인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 질화갈륨 나노분말을 제조하였다.
- [0070] <실시예 3> 질화갈륨 나노분말의 제조 3
- [0071] 상기 실시예 1의 단계 4에서 질화갈륨 나노분말을 850 °C의 온도에서 3 시간 동안 열처리한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 질화갈륨 나노분말을 제조하였다.
- [0072] <실시예 4> 질화갈륨 나노분말의 제조 4
- [0073] 상기 실시예 3의 단계 2에서 공급된 갈륨 나이트레이트 수화물 분말 및 멜라민 분말의 몰비가 1 : 3인 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 질화갈륨 나노분말을 제조하였다.
- [0074] <비교예 1>
- [0075] 갈륨 원료 분말로서 마이크로 크기의 갈륨 나이트레이트 수화물(99.9 % purity, Alfa Aesar Inc.) 분말과 멜라민 분말을 1 : 3의 몰비로 전기로(SH-TMFGF-50, SAMHEUNG Inc., Korea)에 넣은 후, 약 1,325 Pa의 저진공 상태(rough vacuum)에서 850 °C의 온도로 3 시간 동안 열처리하여 질화갈륨 분말을 제조하였다.
- [0076] <비교예 2>
- [0077] 상기 비교예 1에서 갈륨 나이트레이트 수화물 분말 및 멜라민 분말의 몰비가 1 : 4.5인 것을 제외하고 상기 비교예 1과 동일하게 수행하여 질화갈륨 분말을 제조하였다.
- [0078] <비교예 3>
- [0079] 상기 비교예 1에서 갈륨 나이트레이트 수화물 분말 및 멜라민 분말의 몰비가 1 : 6인 것을 제외하고 상기 비교예 1과 동일하게 수행하여 질화갈륨 분말을 제조하였다.
- [0080] <비교예 4>
- [0081] 상기 실시예 1의 단계 2에서 멜라민 분말을 공급하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여

질화갈륨 나노분말을 제조하였다.

[0082] <비교예 5>

[0083] 상기 실시예 1의 단계 2에서 갈륨 나이트레이트 수화물 분말과 멜라민 분말이 혼합된 펠렛을 제조하여 사용하고, 멜라민 분말을 따로 공급하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 질화갈륨 나노분말을 제조하였다.

[0084] 그러나, 상기 비교예 5는 CHO 결합의 물질 또는 암모늄 이온을 포함하고 있는 물질이 제조되는 문제가 있었다.

[0085] <실험예 1> X-선 회절 분석(XRD)

[0086] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 질화갈륨 나노분말의 결정 구조를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 질화갈륨 분말을 X-선 회절 분석법으로 분석하였으며, 그 결과를 도 2 내지 5에 나타내었다.

[0087] 도 2에 나타난 바와 같이, 갈륨 원료 분말로서 갈륨 나이트레이트 수화물 및 멜라민을 1 : 6의 몰비로 사용하여 제조된 질화갈륨 나노분말을 600 °C의 온도에서 열처리한 실시예 1의 경우에는 질화갈륨을 나타내는 피크가 명확하게 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0088] 다만, 질화갈륨 나노분말을 600 °C의 온도에서 열처리하기 전에는 멜라민을 나타내는 피크가 두드러졌으며, 부가적으로 CHN 결합의 부산물을 나타내는 피크가 나타났다.

[0089] 또한, 갈륨 원료 분말로서 갈륨 나이트레이트 수화물 및 멜라민을 1 : 6의 몰비로 사용하여 제조된 질화갈륨 나노분말을 850 °C의 온도에서 열처리한 실시예 3의 경우에는 질화갈륨을 나타내는 피크가 더욱 명확하게 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0090] 이와 같이, 열처리를 통해 질화갈륨의 결정성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[0091] 반면, 도 3에 나타난 바와 같이, 멜라민 분말 없이 갈륨 나이트레이트 수화물과 암모니아 반응 가스만을 사용하여 제조된 비교예 4의 경우에는 산화갈륨의 피크를 확인할 수 있었다. 이를 통해 갈륨 나이트레이트 수화물을 질화갈륨으로 제조하는 경우 멜라민 분말을 사용하지 않는 경우에는 질화갈륨이 형성되기 어렵다는 것을 확인할 수 있었다.

[0092] 이는 융점이 낮은 갈륨 나이트레이트 수화물이 고온의 플라즈마 제트에 의해 급격하게 기화하는데, 그 급격히 증가한 기화량을 반응 가스인 암모니아 가스만으로 질화시키기에 질소 소스가 부족한 것으로 보인다. 또한, 갈륨의 산화반응이 질화반응보다 우세하므로, 산소 소스를 다량 포함하고 있는 갈륨 나이트레이트 수화물에서 산소를 소모할 멜라민과 같은 성분이 없는 상태로는 질화가 어려운 것을 확인할 수 있었다.

[0093] 한편, 도 4에 나타난 바와 같이, 갈륨 원료 분말로서 갈륨 나이트레이트 수화물 및 멜라민을 1 : 3의 몰비로 사용하여 제조된 질화갈륨 나노분말을 600 °C의 온도에서 열처리한 실시예 2의 경우, 열처리 전에는 강도가 낮지만 질화갈륨 피크들이 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 결정성을 높이기 위해 열처리를 수행하고난 후에는 산화갈륨이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

[0094] 이를 통해, 경제적인 원료물질인 갈륨 나이트레이트 수화물 분말을 사용하여 질화갈륨 나노분말을 제조하는 경우 멜라민 분말을 사용하여야 하며, 열처리를 통해 질화갈륨의 결정성을 향상시키기 위해서는 갈륨 나이트레이트 수화물 분말과 멜라민 분말의 몰비가 1 : 3을 초과하여야 한다는 것을 확인할 수 있었다.

[0095] 한편, 본 발명의 제조방법인 열플라즈마를 사용하지 않고 열처리만을 수행하는 경우인 비교예 1 내지 3의 경우

에는 산화갈륨만 생성되거나, 다양한 불순물 피크가 존재하였으며, $C_xH_xN_x$ 등의 다양한 화합물도 관찰되었다. 또한, 다양한 결정 상의 탄소도 관찰되었다.

[0096] 이와 같이, 단순히 열처리만으로 질화갈륨을 제조할 수 없다는 것을 확인할 수 있었다.

[0097] <실험예 2> 투과 전자 현미경(TEM) 분석

[0098] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 질화갈륨 나노분말의 형상 및 성분을 확인하기 위하여, 상기 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 질화갈륨 나노분말을 투과 전자 현미경(TEM) 및 에너지 분산 X-선 분광법(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0099] 도 6 (a) 및 도 6 (d)에 나타난 바와 같이, 갈륨 원료 분말로서 갈륨 나이트레이트 수화물 및 멜라민을 1 : 6의 몰비로 사용하여 제조된 질화갈륨 나노분말을 열처리하지 않은 경우에는 큰 구형의 입자가 존재하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 멜라민 분말로서 도 6 (b) 및 도 6 (e)에 나타난 바와 같이 열처리까지 수행된 실시예 3의 질화갈륨 나노분말의 사진에서는 사라진 것을 확인할 수 있었다.

[0100] 한편, 도 6 (c) 및 도 6 (f)에 나타난 바와 같이, 공급되는 멜라민 분말의 양이 적은 경우인 실시예 2의 경우에는 나노 크기의 분말이 형성되었으나, 산소의 함량이 높은 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 멜라민 분말의 몰비가 줄어들수록 결정성 향상을 위한 열처리시 산화 정도가 상승함을 확인할 수 있었다.

[0101] 또한, 도 7에 나타난 바와 같이, 본 발명의 제조방법인 열플라즈마를 사용하지 않고 열처리만을 수행하는 경우인 비교예 1 내지 3의 경우에는 모두 특정 모양을 가지지 않은 수십 마이크로 크기를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0102] <실험예 3> X-선 광전자 분광법(XPS)

[0103] 본 발명에 따른 제조 질화갈륨 나노분말의 원소 분석을 위해, 상기 실시예 3 및 비교예 3에서 제조된 질화갈륨 분말을 X-선 광전자 분광법(XPS)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 8 내지 10에 나타내었다.

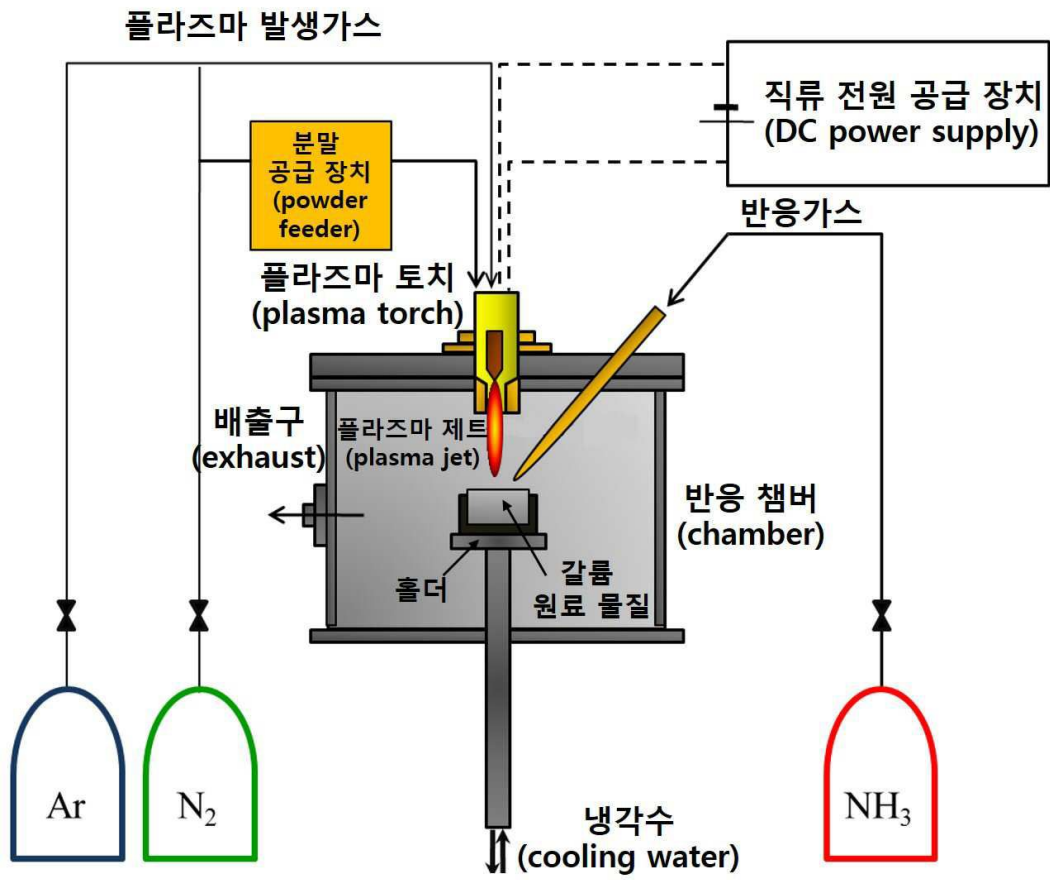
[0104] 도 8 내지 10에 나타난 바와 같이, Ga2p의 그래프에서는 실시예 3 및 비교예 3 모두 유사한 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 피크의 결합 에너지(binding energy)가 0.1 eV 정도로 아주 작은 차이가 나는 것으로 보아 모든 조건에서의 실험에서 모두 질화갈륨이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0105] 다만, 피크의 강도가 실시예 3에 비해 비교예 3 및 열처리 전 실시예 3 모두 훨씬 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 본 발명의 제조방법은 결정화도가 향상된 질화갈륨 나노분말을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

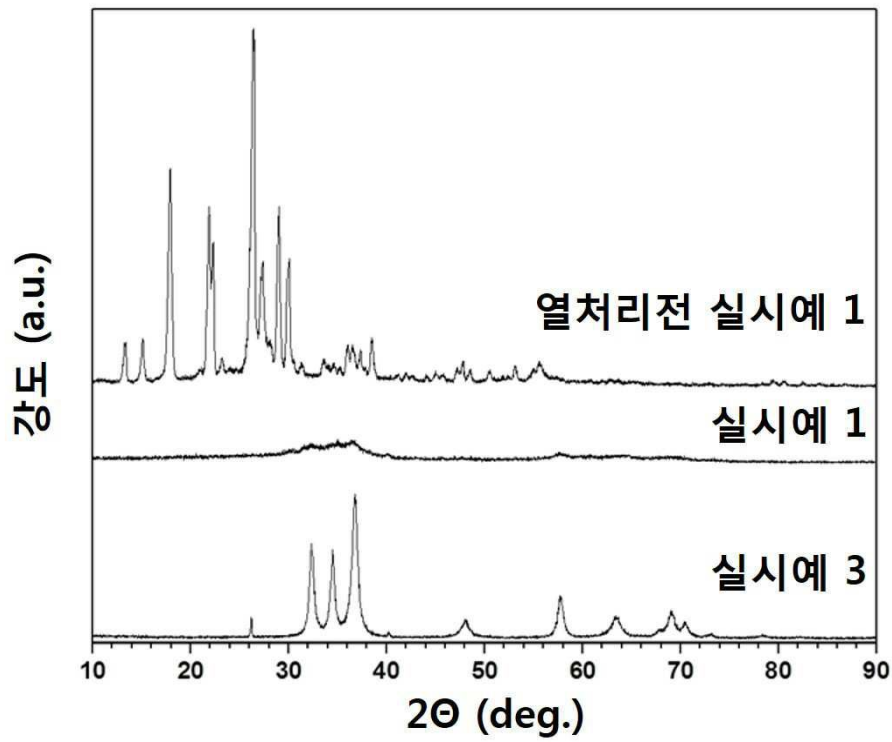
[0106] 한편, C1s의 그래프를 살펴보면 비교예 3 및 열처리 전 실시예 3의 경우 다양한 결합, 예를 들어 C=C 결합, C-C 결합 등(각각 289.68 eV, 284.78 eV)이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

도면

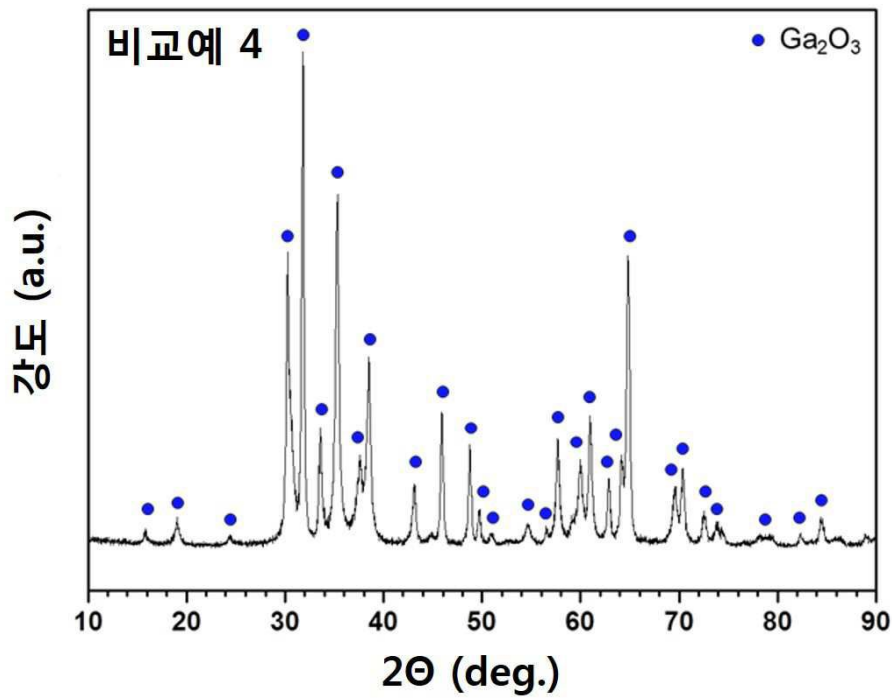
도면1



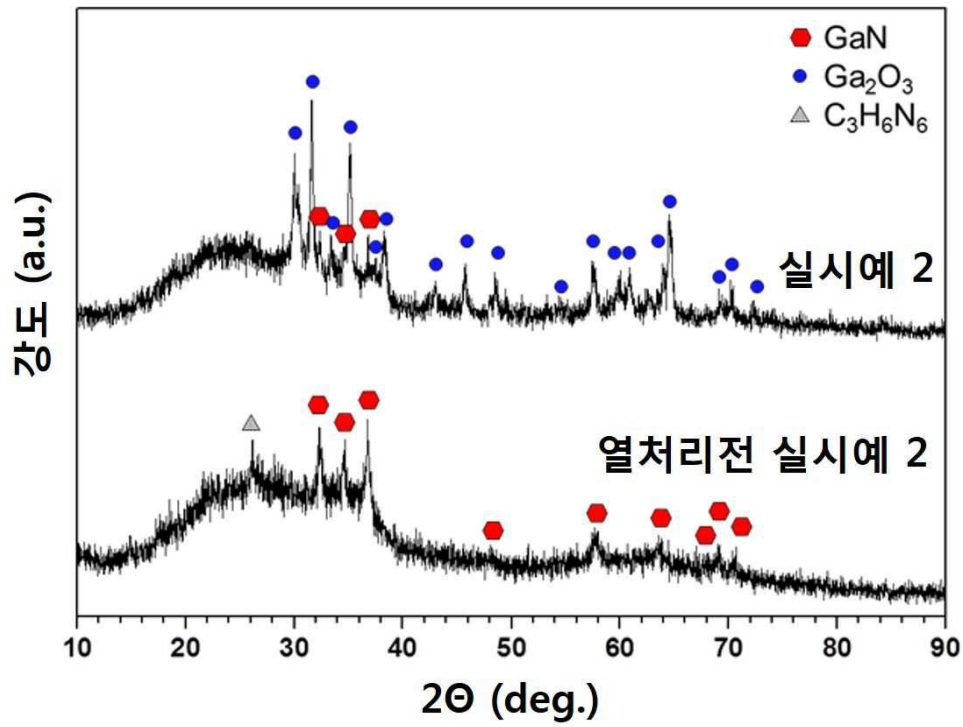
도면2



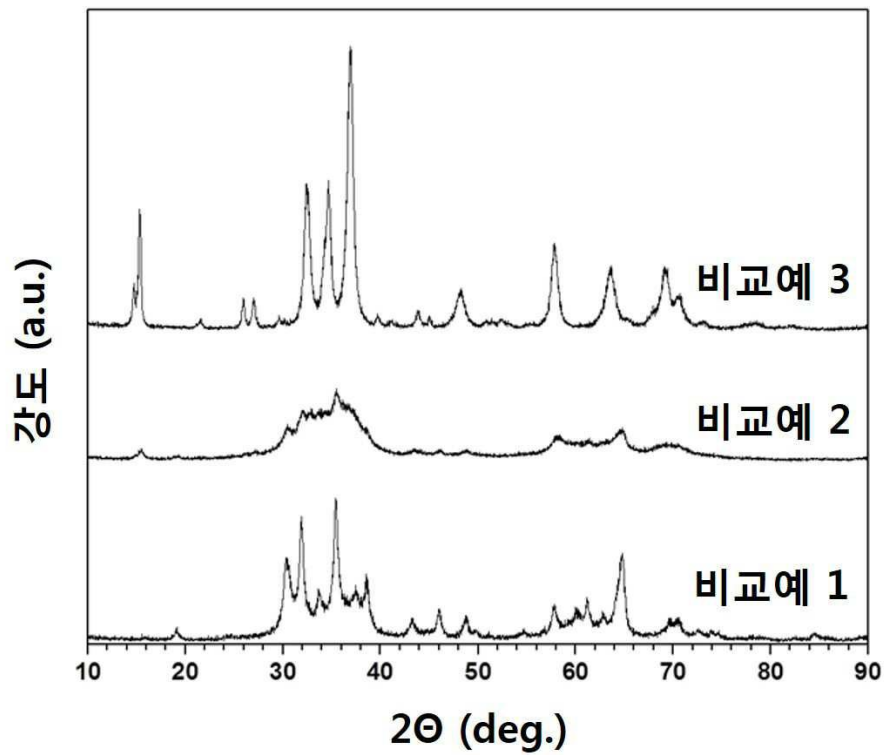
도면3



도면4

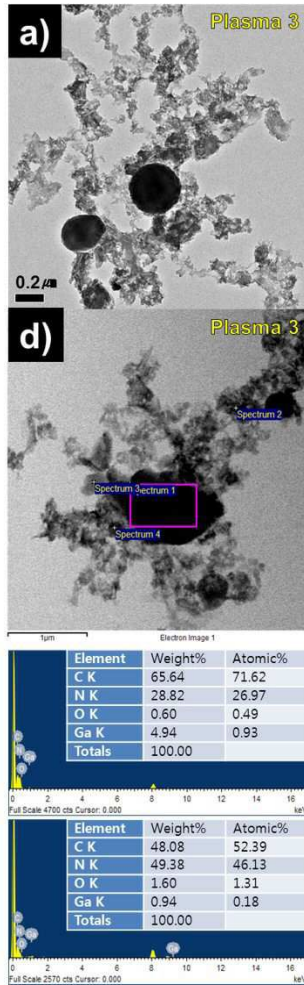


도면5

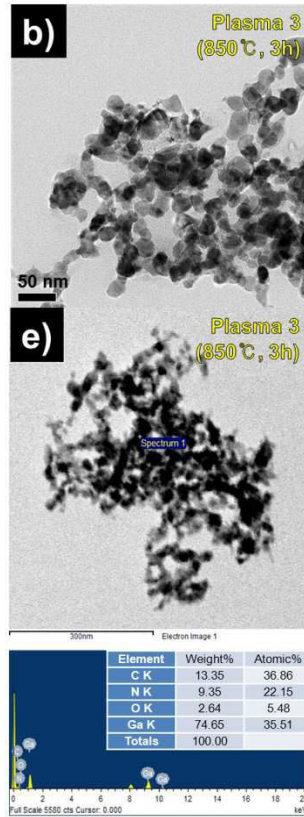


도면6

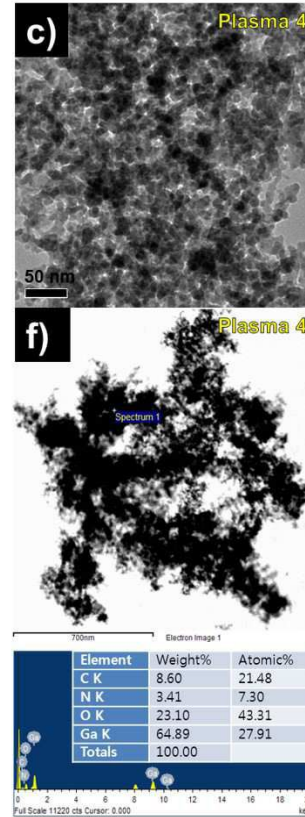
열처리전 실시예 3



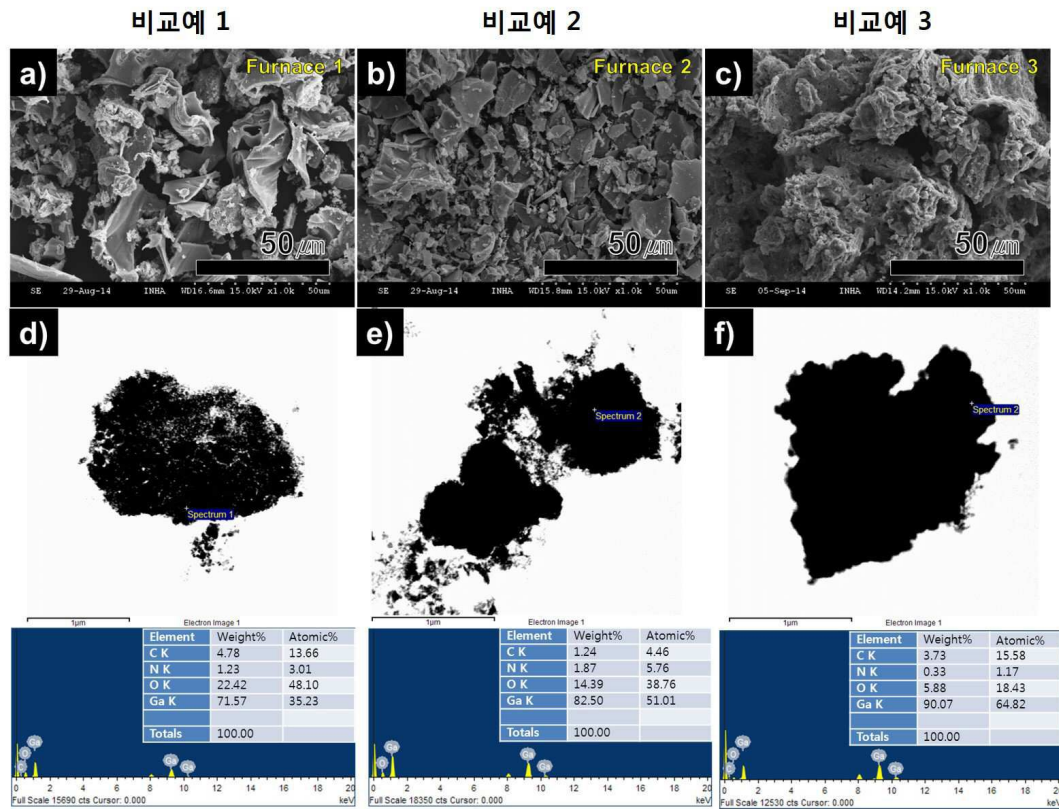
실시예 3



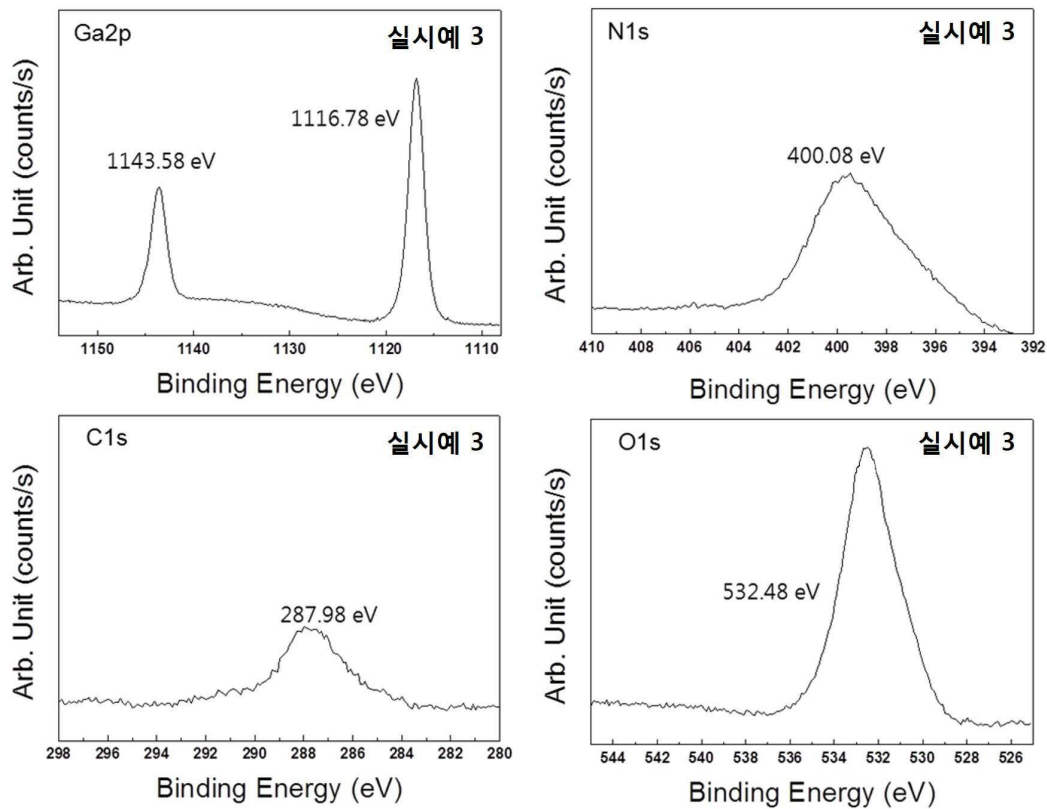
비교예 5



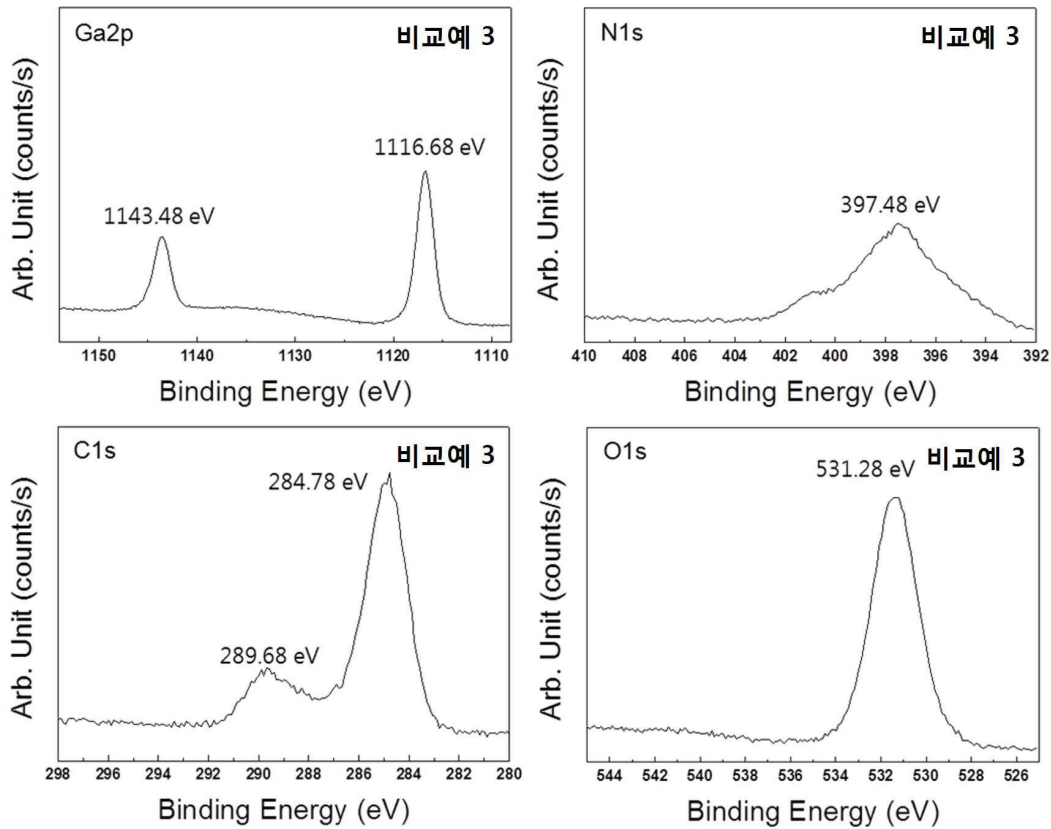
도면7



도면8



도면9



도면10

