



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0155536  
(43) 공개일자 2024년10월29일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C30B 33/02</i> (2006.01) <i>C30B 29/06</i> (2006.01)<br/> <i>C30B 29/60</i> (2006.01) <i>C30B 33/00</i> (2006.01)<br/> <i>C30B 33/08</i> (2006.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)<br/> <i>H01M 4/02</i> (2006.01) <i>H01M 4/38</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>C30B 33/02</i> (2013.01)<br/> <i>C30B 29/06</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0051962<br/>                 (22) 출원일자 2023년04월20일<br/>                 심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인<br/>                 한국과학기술원<br/>                 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)</p> <p>(72) 발명자<br/>                 이정철<br/>                 대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)<br/>                 김태영<br/>                 대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)</p> <p>(74) 대리인<br/>                 특허법인 플러스</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **하향식 단결정 실리콘 나노입자 제조방법**

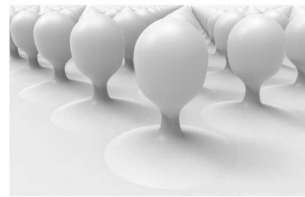
**(57) 요약**

본 발명은 하나 이상의 기둥 구조를 포함하는 실리콘 기판을 어닐링하는 단계; 상기 어닐링한 실리콘 기판을 산화하여 표면에 산화막을 가지는 실리콘 나노입자를 형성하는 단계; 및 상기 실리콘 나노입자 표면의 산화막을 제거하는 단계;를 포함하는 실리콘 나노입자 제조방법에 관한 것으로, 고순도 및 고품질의 실리콘 나노입자를 간단하고 경제적인 방법으로 제조할 수 있다.

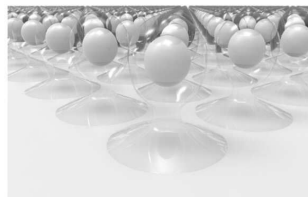
**대표도** - 도1



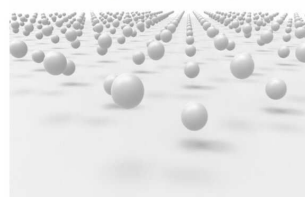
1. Fabrication of microscale silicon pillar array



2. Shape evolution of pillar by high temperature annealing



3. Oxidation of annealed pillar for particle formation



4. Harvesting of silicon nanoparticle by oxide etching

(52) CPC특허분류

- C30B 29/60 (2013.01)
- C30B 33/005 (2013.01)
- C30B 33/08 (2013.01)
- H01M 10/052 (2013.01)
- H01M 4/386 (2013.01)
- H01M 2004/027 (2013.01)
- Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711185933
과제번호	2020R1A2C300488514
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	(N01220339)(통합EZ)레이저 가열 어닐링 기반 순물질 및 화합물 반도체 국소 공동
자가 조립 기술 개발 및 응용(2022년도)	
기여율	1/1
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하나 이상의 기둥 구조를 포함하는 실리콘 기관을 어닐링하는 단계;  
상기 어닐링한 실리콘 기관을 산화하여 표면에 산화막을 가지는 실리콘 나노입자를 형성하는 단계; 및  
상기 실리콘 나노입자 표면의 산화막을 제거하는 단계;  
를 포함하는, 실리콘 나노입자 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 기둥 구조의 종횡비는 2 내지 5인 실리콘 나노입자 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 실리콘 나노입자는 단분산성 입경 분포를 가지는, 실리콘 나노입자 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 실리콘 나노입자의 평균 입경(D50)은 1 내지 200 nm인 실리콘 나노입자 제조방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,  
상기 실리콘 나노입자의 입도분포폭((D90-D10)/D50)이 1.0 이하인 실리콘 나노입자 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  
상기 산화막의 두께는 1 내지 1000 nm인 실리콘 나노입자 제조방법.

#### 청구항 7

제4항에 있어서,  
상기 실리콘 나노입자의 평균 입경은 상기 어닐링한 실리콘 기관의 산화 시간에 따라 조절되는 것인, 실리콘 나노입자 제조방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,  
상기 어닐링한 실리콘 기관의 산화 시간은 10 내지 120분인 실리콘 나노입자 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,  
상기 어닐링 온도는 500 내지 1400℃인 실리콘 나노입자 제조방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 산화막의 제거단계는 표면에 산화막을 가지는 실리콘 나노입자를 식각 용액에 침지하여 제거하는 것인, 실리콘 나노입자 제조방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 실리콘 나노입자의 구형도(Circularity)는 0.9 이상인, 실리콘 나노입자 제조방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 실리콘 나노입자는 나노로드 형상을 가지는, 실리콘 나노입자 제조방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

상기 실리콘 나노입자는 단결정성을 가지는, 실리콘 나노입자 제조방법.

**청구항 14**

제1항 내지 13항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 실리콘 나노입자.

**청구항 15**

구형도(Circularity)가 0.9 이상이며, 입도분포폭이 0.3 이하인 단분산성 단결정성 실리콘 나노입자 분말.

**청구항 16**

제15항에 있어서,

입도분포폭이 0.3 이하이며, 나노로드 형상을 가지는 단분산성 단결정성 실리콘 나노입자 분말.

**청구항 17**

제15항 또는 제16항에 따른 단분산성 단결정성 실리콘 나노입자 분말을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극재.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 하향식 단결정 실리콘 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 입자의 크기 조절이 용이하여 균일한 입경 분포를 갖는 실리콘 나노입자를 대량생산할 수 있는 실리콘 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 환경 오염 및 화석연료의 고갈로 인해 대체에너지의 수요가 증가함에 따라, 이차 전지의 성능 향상 또한 요구되고 있다. 구체적으로, 고성능 전자장치의 구동 및 전기 자동차의 주행거리를 향상시키기 위해 고에너지밀도의 리튬 이온 전지의 필요성이 증가하고 있다. 이에 에너지 용량이 약 372mAh/g인 흑연보다 용량이 약 4200 mAh/g로 약 10배 이상 큰 용량의 실리콘이 리튬 이온 전지의 차세대 음극재로 주목받고 있다. 그러나, 실리콘을 음극재로 사용하는 리튬이온 전지는 충전 및 방전에 의해 실리콘의 부피가 약 300% 이상 팽창하여 표면 및 내부에 균열이 발생하는 문제가 있다. 따라서 충전 및 방전에 의한 부피변화가 작은 실리콘 나노입자가 음극재 소재로 제시되었다.

[0003] 종래 실리콘 나노입자를 제조하는 방법에는 트리실란(trisilane)을 열분해하는 방법 또는 다이실란(disilane)을

전구체로 화학적 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)과 같은 상향식(bottom-up) 제조방법이 있다. 상향식(bottom-up) 제조방법은 나노부터 마이크로미터까지 다양한 크기의 실리콘 입자를 제조할 수 있으나, 순도가 낮고, 입자 내부에 결함이 존재하며, 제조된 입자 크기의 편차가 큰 단점이 있다. 또는, 실리콘 기판에 레이저를 조사하거나, 실리콘 덩어리를 그래인더로 잘게 쪼개는 방법 등 큰 입자를 작은 입자로 쪼개는 하향식(top-down) 제조방법으로도 실리콘 나노입자를 제조할 수 있다. 상기 방법으로 제조된 실리콘 나노입자 크기의 표준편차는 상향식(bottom-up)보다 작지만, 제조된 나노입자가 완전한 구형이 아니며, 제조할 수 있는 입자의 크기가 제한적이다.

[0004] 따라서, 균일한 입자 크기 분포를 가지며, 대량생산이 가능한 높은 구형도의 실리콘 나노입자를 제조하는 방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 상기 종래 기술의 문제를 해결하기 위한 것으로서, 입자의 크기를 용이하게 조절할 수 있고, 대량생산이 가능한 단결정 실리콘 나노입자의 제조방법을 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법은 하나 이상의 기둥 구조를 포함하는 실리콘 기판을 어닐링하는 단계; 상기 어닐링한 실리콘 기판을 산화하여 표면에 산화막을 가지는 실리콘 나노입자를 형성하는 단계; 및 상기 실리콘 나노입자 표면의 산화막을 제거하는 단계;를 포함한다.

[0007] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 기둥 구조의 종횡비는 2 내지 5일 수 있다.

[0008] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 실리콘 나노입자는 단분산성의 입경 분포를 가질 수 있다.

[0009] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 실리콘 나노입자의 평균 입경(D50)은 1 내지 200nm 일 수 있다.

[0010] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 실리콘 나노입자의 입도분포폭((D90-D10)/D50)이 1.0 이하일 수 있다.

[0011] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 산화막의 두께는 1 내지 1000 nm일 수 있다.

[0012] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 실리콘 나노입자의 평균 입경은 상기 어닐링한 실리콘 기판의 산화 시간에 따라 조절될 수 있다.

[0013] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 어닐링한 실리콘 기판의 산화 시간은 10 내지 120 분일 수 있다.

[0014] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 어닐링 온도는 500 내지 1400 °C일 수 있다.

[0015] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 산화막의 제거단계는 표면에 산화막을 가지는 실리콘 나노입자를 식각 용액에 침지하여 제거할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 실리콘 나노입자의 구형도(Circularity)는 0.9 이상일 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 실리콘 나노입자는 나노로드 형상을 가질 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 실리콘 나노입자는 단결정성을 가질 수 있다.

[0019] 본 발명은 상술한 실리콘 나노입자의 제조방법으로 제조된 실리콘 나노입자를 포함한다.

[0020] 본 발명에 따른 단분산성 단결정성 실리콘 나노입자 분말은 구형도(Circularity)가 0.9 이상이며, 입도분포폭이 0.3 이하이다.

[0021] 본 발명에 따른 단분산성 단결정성 실리콘 나노입자 분말은 입도분포폭이 0.3 이하이며, 나노로드 형상을 가진다.

[0022] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극재는 상술한 단분산성 단결정성 실리콘 나노입자 분말을 포함한다.

**발명의 효과**

[0023] 본 발명에 따른 하향식 단결정 실리콘 나노입자의 제조방법은 실리콘 나노입자의 크기를 용이하게 조절할 수 있다.

[0024] 또한, 균일한 입자 크기 분포를 가진 단결정 실리콘 나노입자의 제조방법에 대해 제공하는 것이다.

[0025] 나아가, 높은 구형도를 갖는 실리콘 나노입자를 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0026] 도 1은 일 실시예에 따른 실리콘 나노입자의 제조 방법에 대해 도시한 도면이다.

도 2는 일 실시예에 따른 방법으로 어닐링한 실리콘 기관을 도시한 도면이다.

도 3은 일 실시예에 따른 방법으로 제조된 표면 산화막을 갖는 실리콘 나노입자를 도시한 도면이다.

도 4는 일 실시예에 따른 실리콘 기관을 어닐링하기 전후의 실리콘 기관을 주사전자현미경(SEM)으로 관측한 사진이다.

도 5는 일 실시예에 따른 표면 산화막을 갖는 실리콘 나노입자의 단면을 관측한 SEM 이미지 및 실리콘 나노입자의 산화 시간에 따른 산화막의 두께를 측정한 그래프이다.

도 6은 일 실시예에 따른 실리콘 기관의 산화시간에 따른 실리콘 나노입자의 단축 길이를 측정한 그래프이다.

도 7은 일 실시예에 따른 실리콘 기관의 중형비에 따른 실리콘 나노입자의 장축 대비 단축 비율을 측정한 그래프이다.

도 8은 일 실시예에 따른 실리콘 나노입자의 SEM 이미지(a) 및 AFM 이미지(b)이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0027] 본 발명의 실리콘 나노입자의 제조방법을 상세히 설명한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 관련 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가질 수 있다.

[0028] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0029] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[0030] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용하는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수인 것으로 특정하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 복수의 표현은 문맥상 명백하게 복수인 것으로 특정하지 않는 한, 단수의 표현을 포함한다.

[0031] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0032] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 정도의 용어 “약” 등은 허용오차가 존재할 때 허용오차를 포괄하는 의미로 사용된 것이다.

[0033] 본 발명에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법은 하나 이상의 기둥 구조를 포함하는 실리콘 기관을 어닐링하는 단계; 상기 어닐링한 실리콘 기관을 산화하여 표면에 산화막을 가지는 실리콘 나노입자를 형성하는 단계; 및 상기

실리콘 나노입자 표면의 산화막을 제거하는 단계;를 포함한다.

- [0034] 하나 이상의 기둥 구조를 포함하는 실리콘 기판은 평판형 실리콘 기판 상에 실리콘 기둥 구조가 하나 이상, 바람직하게 2개 이상 복수개의 실리콘 기둥이 실리콘 평판 상에 형성된 것일 수 있다.
- [0035] 기둥 구조를 포함하는 실리콘 기판을 고온에서 어닐링하는 경우, 실리콘 기판의 표면에서 확산이 발생함에 따라, 레일리-플라토 불안정성(Rayleigh-Plateau instability)에 의해 실리콘 기판의 구조가 변할 수 있다.
- [0036] 레일리-플라토 불안정성이란, 하강하는 유체 흐름이 표면 에너지를 최소화하기 위해 부피는 같지만 표면적이 작은 형상으로 분리되는 현상을 일컫는다. 기둥 구조를 포함하는 실리콘 기판을 고온에서 어닐링 시, 고체 실리콘 기판이 유체와 유사하게 거동하며 레일리-플라토 불안정성 현상이 발생할 수 있다. 이로 인해 고온 어닐링 시 실리콘 기판의 기둥 구조가 표면 에너지를 최소화하는 방향으로 확산되며 형상이 변할 수 있다. 이에 따라 기판의 면 방향으로 더 큰 직경을 갖는 부분과 더 작은 직경을 갖는 부분이 생성되며, 레일리-플라토 불안정성에 의해 작은 직경을 갖는 부분은 보다 더 작아지게 되어 최종적으로 기둥 구조가 기판으로부터 용이하게 분리되어 실리콘 나노입자를 수득할 수 있다. 상술한 바와 같은 실리콘 기둥 구조의 레일리-플라토 불안정성은 기둥 구조의 중횡비(기둥의 길이/기둥의 직경)에 크게 영향을 받으며, 중횡비의 값에 따라 다양한 형상의 실리콘 나노입자가 제조될 수 있다.
- [0037] 일 실시예에 있어, 기둥 구조는 어닐링에 의해 상단부의 직경이 하단부의 직경보다 더 큰 직경을 갖게 되어 풍선 구조로 변할 수 있다.
- [0038] 어닐링한 실리콘 기판의 구조는 어닐링하기 전, 기둥 구조의 중횡비에 따라 변화할 수 있다. 구체적으로, 기둥 구조의 중횡비는 1 내지 9 또는 2 내지 7일 수 있으며, 바람직하게는 2 내지 5일 수 있다. 일 실시예에 있어, 기둥 구조의 중횡비가 3 이하인 경우, 구형의 풍선구조를 가질 수 있으며, 기둥 구조의 중횡비가 4 내지 5인 경우, 실리콘 기판을 어닐링하면 기둥 구조의 상단부의 길이가 증가하여, 타원형의 풍선 구조를 나타낼 수 있다. 기둥 구조의 직경은 0.5 내지 2.0  $\mu\text{m}$ , 0.6 내지 1.9  $\mu\text{m}$  또는 0.7 내지 1.8  $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 바람직하게는 0.8 내지 1.6  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 또는, 0.5  $\mu\text{m}$  이상, 0.6  $\mu\text{m}$  이상, 0.7  $\mu\text{m}$  이상, 0.8  $\mu\text{m}$  이상 또는 0.9  $\mu\text{m}$  이상일 수 있으며, 상한으로는 2.0  $\mu\text{m}$  이상, 1.9  $\mu\text{m}$  이상, 1.8  $\mu\text{m}$  이상, 1.7  $\mu\text{m}$  이상 또는 1.6  $\mu\text{m}$  이상일 수 있다.
- [0039] 기둥 구조가 상술한 범위의 직경을 가짐으로써, 기둥 구조를 포함하는 실리콘 기판이 어닐링에 의해 하단부의 직경이 감소할 때, 기둥 구조의 하단부가 기판으로부터 분리되지 않을 수 있다.
- [0040] 어닐링 온도는 500 내지 1400  $^{\circ}\text{C}$  또는 700 내지 1200  $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있으며, 바람직하게는 900 내지 1180  $^{\circ}\text{C}$  일 수 있다. 또는 500  $^{\circ}\text{C}$  이상, 700  $^{\circ}\text{C}$  이상, 900  $^{\circ}\text{C}$  이상 또는 1100  $^{\circ}\text{C}$  이상일 수 있으며, 상한으로는 1400  $^{\circ}\text{C}$  이하, 1300  $^{\circ}\text{C}$  이하, 1200  $^{\circ}\text{C}$  이하 또는 1150  $^{\circ}\text{C}$  이하일 수 있다. 상술한 온도범위에서 어닐링할 때, 고체 실리콘 기판이 유체와 같은 거동을 나타내며 레일리-플라토 불안정성에 의해 기둥 구조에서 풍선 구조로 실리콘 기판의 구조가 용이하게 변화할 수 있다.
- [0041] 일 실시예에 있어, 어닐링한 실리콘 기판을 산화하여 실리콘 기판의 표면에 산화막을 갖는 실리콘 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0042] 어닐링한 실리콘 기판의 산화 시간을 제어하여 제조되는 실리콘 나노입자의 평균 입경을 조절할 수 있다. 어닐링한 실리콘 기판을 산화하면 기판의 실리콘이 소모되면서 실리콘 기판의 표면을 균일한 속도로 산화시켜, 표면 산화막을 형성할 수 있다. 따라서, 산화 시간이 증가할수록 기판 상에 위치한 풍선 구조의 실리콘이 소모되는 양이 증가하여 제조되는 실리콘 나노입자의 입경은 감소할 수 있다. 구체적으로, 산화 시간은 10 내지 120분, 15 내지 100분, 20 내지 90분 또는 25 내지 80분일 수 있으며, 또는 10분 이상, 20분 이상, 25분 이상 또는 30분 이상일 수 있으며, 상한으로는 120분 이하, 100분 이하, 또는 80분 이하일 수 있다.
- [0043] 일 실시예에 있어, 산화 시간을 조절하여 산화막의 두께를 제어할 수 있다. 산화 시간이 증가하여 산화막으로 둘러싸인 풍선구조의 실리콘이 산화되어 소모되고, 산화막의 두께가 증가함에 따라 실리콘 나노입자의 입경은 감소할 수 있다.
- [0044] 산화막은 실리콘 기판 상에 균일한 두께로 형성될 수 있으며, 산화막의 두께는 1 내지 1000 nm, 20 내지 800 nm 또는 40 내지 600 nm일 수 있으며, 바람직하게는 100 내지 500 nm일 수 있다. 또는, 1 nm 이상, 5 nm 이상, 10 nm 이상, 30 nm 이상, 50 nm 이상 또는 100 nm 이상일 수 있으며, 상한으로는 1000 nm 이하, 800 nm 이하, 600 nm 이하, 400 nm 이하 또는 200 nm 이하일 수 있다.
- [0045] 산화 시간을 조절함으로써, 실리콘 나노입자의 입경을 정밀하게 제어하여 목적하는 입경의 실리콘 나노입자를

용이하게 제조할 수 있으며, 균일한 입경 분포를 갖는 실리콘 나노입자를 제조할 수 있다.

- [0046] 풍선 구조의 실리콘 기판을 산화하는 동안, 실리콘 기판의 표면이 모두 산화막으로 둘러싸이게 되고, 폭이 좁은 풍선 구조의 하단부가 실리콘 기판과 분리되어, 표면 산화막을 갖는 실리콘 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0047] 산화의 방법은 제한이 없으며, 공지되어 있는 어떠한 방법을 사용하여도 무방하다. 예를 들면, 산화제가 물을 포함하는 습식 산화법으로 제조할 수도 있으며, 산소 기체를 산화제로 사용하는 건식 산화법으로 제조할 수도 있으나, 풍선구조를 포함하는 실리콘 기판 표면에 균일한 두께의 산화막을 형성하기 위해 건식 산화법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 표면산화막을 갖는 실리콘 나노입자를 형성하는 단계 이후, 실리콘 나노입자 표면의 산화막을 제거하여, 실리콘 나노입자를 제조할 수 있다. 실리콘 나노입자는 실리콘 기판에 포함된 기둥구조의 종횡비에 따라 구형 또는 나노로드 형상으로 제조될 수 있으며, 어닐링한 실리콘 기판의 산화 시간에 따라 실리콘 나노입자의 입경을 제어함으로써, 목적하는 형상 및 크기의 실리콘 나노입자를 간단하게 제조할 수 있어 유리하다.
- [0049] 일 실시예에 있어, 실리콘 나노입자의 표면산화막은 식각 용액에 침지하여 제거할 수 있다. 구체적으로, 식각 용액은 불산(HF)과 탈이온수(deionized water)를 1 : 1 내지 100, 1 : 5 내지 50 또는 1 : 8 내지 30의 질량비로 혼합한 희석 불산 용액(DHF)을 사용할 수 있다. 또는, 불산(HF)과 플루오린화 암모늄(NH<sub>4</sub>F)를 1 : 3 내지 50, 1 : 5 내지 30 또는 1 : 6 내지 10의 질량비로 혼합한 완충 식각 용액(Buffered Oxide Etchant; BOE)을 사용하여 산화막을 식각할 수 있으나, 본 발명이 식각 용액의 구체 물질 및 산화막의 제거 방법에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 본 발명은 상술한 방법으로 제조된 실리콘 나노입자를 포함한다.
- [0051] 종래 실리콘 입자의 경우, 전지의 충전 및 방전 사이클에서, 원자 하나당 최대 4개 이상의 리튬과 반응하고, 이 과정에서 약 400%의 급격한 부피팽창이 발생할 수 있다. 부피팽창으로 인해 전극에 균열이 생성되어 파괴되고, 활물질과 집전체가 분리될 수 있다. 또한, 균열이 발생한 곳에서 전해액 첨가제와 리튬이온의 반응으로 SEI층(Solid Electrolyte Interphase)과 같은 고체막이 형성되어 내부 저항이 증가하고, 용량 손실이 발생하는 등 전지의 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 실리콘 입자의 직경을 나노미터 단위로 감소시켜 충방전에 의한 부피 팽창을 현저하게 감소시킬 수 있다.
- [0052] 일 실시예에 있어, 실리콘 나노입자의 평균 입경(D50)은 1 내지 200 nm 또는 50 내지 160 nm 일 수 있으며, 유리하게는 100 내지 130nm일 수 있다. 또는, 1nm 이상, 10nm 이상, 30nm 이상, 50nm 이상, 100nm 이상일 수 있으며, 상한으로는 200nm 이하, 170nm 이하, 130nm 이하일 수 있다. 상술한 범위의 입경을 갖는 실리콘 나노입자는 입자의 크기가 작아 부피 팽창으로 인한 균열의 발생을 현저하게 감소시킬 수 있어 유리하다.
- [0053] 일 실시예에 있어, 실리콘 나노입자의 입도분포폭은 1.0 이하, 0.7 이하, 0.5 이하, 0.3 이하 또는 0.1 이하일 수 있으며, 유리하게는 입자의 크기가 균일한 단분산성을 가질 수 있다.
- [0054] 입도분포폭은 하기의 식 1으로 나타낼 수 있다.
- [0055] [식 1]
- [0056] 입도분포폭 = (D90-D10)/D50
- [0057] D90, D50 및 D10은 전체 실리콘 나노입자의 입경 분포에서, 누적 백분율이 각각 90%, 50%, 10%에 도달하였을 때의 입자의 크기를 의미한다. 입도분포폭이 좁을수록 실리콘 나노입자의 입경의 크기 편차가 작은 단분산성의 입경 분포를 가질 수 있음을 의미한다. 상술한 범위의 평균 입경을 갖는 실리콘 나노입자가 단분산성을 가짐으로써, 실리콘 나노입자를 리튬 이차 전지의 음극재로 사용하는 경우, 충전 및 방전 사이클에도 부피 변화가 작고, 높은 용량을 유지할 수 있다. 뿐만 아니라, 제조된 실리콘 나노입자가 단결정성을 가짐으로써, 이차전지의 전기 화학적 성능을 향상시킬 수 있어 유리하다.
- [0058] 일 실시예에 있어, 실리콘 나노입자의 형상은 구형 또는 나노로드 형상일 수 있다. 상술한 바와 같이, 실리콘 나노입자 제조 시, 기판의 기둥 구조의 종횡비를 변화시킴으로써, 제조되는 실리콘 나노입자의 형상을 제어할 수 있다.
- [0059] 일 양태에 있어서, 실리콘 나노입자가 구형을 갖는 경우, 실리콘 나노입자의 구형도(Circularity)는 0.9 이상, 0.93 이상, 0.96 이상 또는 0.99 이상일 수 있으며, 유리하게는 구형도가 1.0일 수 있다. 구형도(Circularit



y)는 물체의 형태가 구형과 가까운 정도를 나타내는 수치로, 하기의 식 2로 나타낼 수 있다.

[0060]

[식 2]

[0061]

구형도 =  $A_s/A_p$

[0062]

$A_p$ 는 실리콘 나노입자의 겉넓이를 의미하며,  $A_s$ 는 상기 실리콘 나노입자와 동일한 부피를 가진 구의 겉넓이를 의미한다. 즉, 구형도가 1에 가까울수록 입자가 구형에 유사함을 의미한다. 구형도가 높은 실리콘 나노입자를 복수개 포함하는 실리콘 나노입자 분말을 리튬이온 전지의 음극재로 사용하는 경우, 전극 밀도는 높이고, 부피 팽창률은 감소시킬 수 있다. 전극의 밀도를 향상시켜 용량이 향상될 뿐만 아니라, 전극의 부피 팽창률이 감소하여 균열의 발생을 현저하게 감소시킨 리튬 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0063]

본 발명의 다른 양태에 있어서, 실리콘 나노입자가 나노로드 형상을 가질 수 있다. 반드시 이러한 해석에 한정되는 것은 아니나, 나노로드 형상의 단분산성 단결정성 실리콘 나노입자를 복수개 포함하는 실리콘 나노입자 분말을 리튬 이온 전지의 음극재로 사용하는 경우, 높은 비표면적을 가질 수 있으며, 리튬이온의 확산 거리가 짧아져 빠른 고상확산(Solid-state diffusion)이 일어나고, 충전 및 방전 시 부피변화에 의한 입자의 내부 응력이 감소하여 전지의 용량이 증가하는 효과를 제공할 수 있어 유리하다.

[0064]

이하, 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다.

[0065]

(실시예 1)

[0066]

중형비가 3이고, 입경이 1.6 $\mu$ m인 기둥 구조를 포함하는 실리콘 기판을 1150 $^{\circ}$ C에서 60분간 어닐링하였다. 어닐링한 실리콘 기판을 반응 챔버에서 산소 기체와 약 25분간 반응시켜 실리콘 기판 표면에 산화막을 갖는 실리콘 나노입자를 형성하였다. 이후, 산화막을 포함하는 실리콘 나노입자를 불산(HF)과 탈이온수(deionized water)를 1 : 10의 비율로 혼합한 희석 불산 용액(DHF)에 침지하여 표면의 산화막을 제거한 실리콘 나노입자를 제조하였다.

[0067]

(실시예 2)

[0068]

기둥 구조의 중형비가 5인 실리콘 기판을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 나노입자를 제조하였다.

[0069]

(실시예 3)

[0070]

어닐링한 실리콘 기판의 산화를 약 70분간 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 나노입자를 제조하였다.

[0071]

(실시예 4)

[0072]

어닐링한 실리콘 기판의 산화를 약 120분간 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 나노입자를 제조하였다.

[0073]

(실시예 5)

[0074]

어닐링한 실리콘 기판의 산화를 약 170분간 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 나노입자를 제조하였다.

[0075]

(실시예 6)

[0076]

기둥구조의 중형비가 4.5인 실리콘 기판을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 나노입자를 제조하였다.

[0077]

(실시예 7)

[0078]

기둥구조의 중형비가 2인 실리콘 기판을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 나노입자를 제조하였다.

[0079]

도 1은 실시예 1에 따른 실리콘 나노입자의 제조방법에 대해 도시한 도면이다. 기둥 구조를 포함하는 실리콘 기판을 어닐링하면, 기둥구조가 풍선구조로 변하고, 어닐링한 실리콘 기판을 산화하면 풍선구조의 표면에 균일한 두께의 산화막이 형성되었다. 산화 시간이 증가함에 따라, 직경이 작은 하단부가 기판으로부터 분리되어 표면산화막을 갖는 실리콘 나노입자를 제조하였다. 이후, 실리콘 나노입자를 식각하여 실리콘 나노 입자 표면의 산화막을 제거하여 실리콘 나노 입자를 수득하였다.

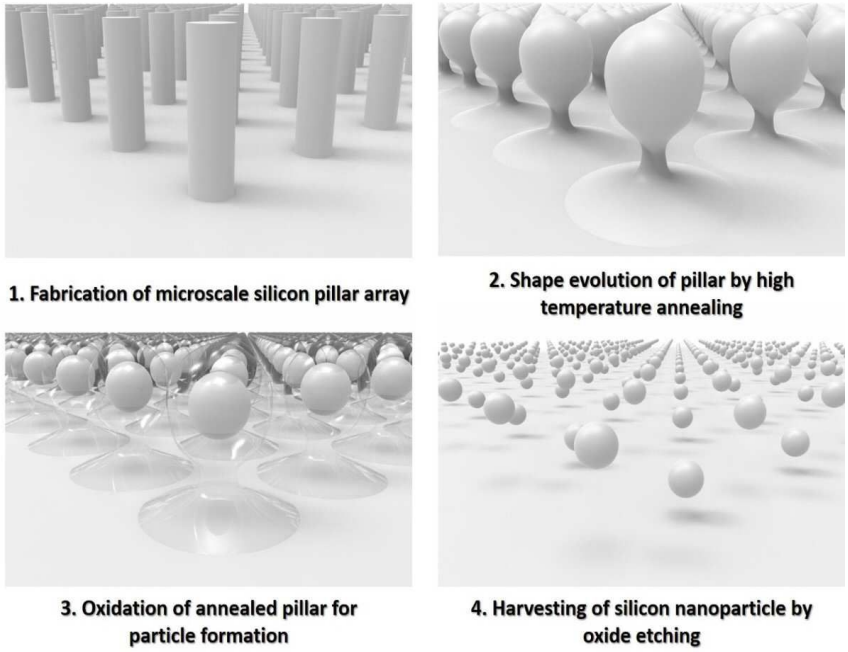
- [0080] 도 2는 실시예 1 및 실시예 2의 방법으로 실리콘 나노입자를 제조할 때, 어닐링한 실리콘 기판의 형상을 도시한 도면이다. 종횡비가 3인 기둥구조를 포함하는 실리콘 기판을 어닐링하는 실시예 1의 경우, 구형의 풍선 구조가 형성되었으며, 실시예 2와 같이 종횡비가 5인 기둥구조의 실리콘 기판을 어닐링하는 경우, 타원형의 풍선구조가 형성되었다. 종횡비를 조절하여 제조되는 실리콘 나노입자의 형상을 변화시킬 수 있다.
- [0081] 도 3은 실시예 1의 방법으로 실리콘 나노입자를 제조할 때, 산화시간에 따른 실리콘 나노입자의 입경 변화를 도시한 도면이다. 산화 시간이 짧은 경우, 기판의 실리콘 소모량이 적어 제조되는 실리콘 나노입자의 입경이 크지만, 산화 시간이 증가할수록 실리콘 나노입자의 소모량 또한 증가하여 산화막의 두께가 두꺼워지고, 제조되는 실리콘 나노입자의 입경이 감소하였다.
- [0082] 도 4는 실시예 1의 방법으로 실리콘 나노입자 제조 시, 기둥구조를 포함하는 실리콘 기판을 어닐링하기 전후의 실리콘 기판을 주사전자현미경(SEM)으로 관측한 이미지이다. 실시예 1의 기둥 구조를 포함하는 실리콘 기판이 어닐링에 의해 기둥 구조에서 풍선 구조로 변하였다. 기둥구조의 실리콘을 고온에서 열처리하면, 고체 상태의 실리콘이 유체와 유사한 거동을 나타냄에 따라, 레일리-플라토 불안정성에 의해 기둥구조의 실리콘 입자가 표면적을 줄이기 위해 풍선구조를 형성하였다. 기둥구조의 실리콘 기판이 상단부와 하단부의 폭이 상이한 풍선구조를 형성함에 따라, 실리콘 기판을 산화함으로써, 폭이 좁은 영역이 산화에 의해 개별 실리콘 나노입자로 분리되면서 용이하게 실리콘 나노입자를 대량 생산할 수 있다.
- [0083] 도 5는 실시예 1의 방법으로 제조된 표면산화막을 갖는 실리콘 나노입자의 단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관측한 이미지(a) 및 산화시간에 따른 표면 산화막의 두께를 측정한 그래프(b)이다. 도 5(a)는 FIB밀링(Focused Ion Beam Milling)을 통해 표면산화막을 갖는 실리콘 나노입자의 단면을 제조하여 주사전자현미경으로 관측하였다. 풍선구조의 실리콘 기판이 소모되며 풍선 구조의 실리콘 표면에 산화막을 형성할 수 있으며, 폭이 좁은 하단부가 산화에 의해 소모되어 실리콘 나노입자가 기판으로부터 분리된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 5(b)에 도시된 바와 같이, 산화시간이 25분인 실시예 1의 산화막 두께는 0.5  $\mu\text{m}$  이하인 반면, 산화시간이 120분으로 증가한 실시예 4의 경우, 산화막의 두께가 약 0.9  $\mu\text{m}$ 로 현저하게 증가하는 양상을 보였다.
- [0084] 보다 구체적으로, 도 6은 실시예 1, 3 및 4에 따른 방법으로 제조되는 복수개의 실리콘 나노입자의 단축 길이를 측정한 그래프이다. 실시예 1의 방법으로 제조된 실리콘 나노입자들의 단축길이의 평균은 약 460 nm이고, 실시예 3의 방법으로 제조된 실리콘 나노입자들의 단축길이의 평균은 약 215 nm이며, 실시예 4의 방법으로 제조된 실리콘 나노입자들의 단축길이의 평균은 약 69 nm로 측정되었다. 동일한 종횡비를 갖는 기둥구조의 실리콘 기판으로 실리콘 나노입자를 제조할 때, 산화시간이 증가할수록 단축 길이가 감소하였다. 실리콘 나노입자 제조 시, 풍선 구조의 실리콘을 소모하면서 표면에 산화막을 형성함에 따라 산화 시간이 길어질수록 산화막 내부에 위치한 실리콘 나노입자의 소모량이 증가하였다. 따라서, 산화시간이 긴 실시예 4의 실리콘 나노입자의 입경이 가장 작게 측정되었다. 따라서, 산화 공정 시간을 제어하여 제조되는 실리콘 나노입자의 입경을 용이하게 조절할 수 있다.
- [0085] 도 7은 실시예 1 및 실시예 6의 방법으로 제조된 실리콘 나노입자의 장축과 단축의 비를 측정한 그래프이다. 장축과 단축의 길이비는  $D_T/D_L$ 로 표시하였으며,  $D_T$ 는 실리콘 나노입자의 장축 길이를 의미하고,  $D_L$ 은 실리콘 나노입자의 단축 길이를 의미한다. 복수의 기둥구조를 포함하는 실리콘 기판으로부터 제조된 복수의 실리콘 나노입자에서, 각각의 실리콘 나노입자의 장축과 단축의 길이비를 측정하고, 상기 길이비를 갖는 실리콘 나노입자의 개수를 측정하여 그래프로 나타내었다. 도 7에 도시된 바와 같이, 실시예 1 및 6의 방법으로 제조된 실리콘 나노입자는 입도분포폭이 좁아 비교적 균일한 크기를 갖는 나노입자가 제조되었음을 확인할 수 있다. 구체적으로, 종횡비가 3인 기둥구조를 포함하는 실리콘 기판으로부터 제조된 실시예 1의 실리콘 나노입자는  $D_T/D_L$ 의 평균이 약 2.25인 반면, 종횡비가 4.5인 기둥구조를 포함하는 실리콘 기판을 사용한 실시예 6의 경우, 실리콘 나노입자의  $D_T/D_L$  평균은 약 3.58로 실시예 1 대비 장축의 길이가 증가하였다. 초기 실리콘 기판에 포함된 기둥구조의 종횡비를 제어함으로써, 제조되는 실리콘 나노입자의 형상을 제어할 수 있을 뿐 아니라 입도분포가 균일한 실리콘 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0086] 도 8은 실시예 1에 따른 방법으로 제조된 실리콘 나노입자의 SEM 이미지(a) 및 AFM 이미지(b)이다. 표면산화막을 포함하는 실리콘 나노입자를 식각액에 침지하면 표면산화막이 제거되어 실리콘 나노입자를 수득할 수 있다. 도 8에 도시된 바와 같이, 나노로드(rod) 형상의 실리콘 나노입자가 제조되었으며, 실리콘 나노입자의 균열 등의 결함이 없는 고품질의 실리콘 나노입자가 제조될 뿐 아니라 크기가 균일한 단분산성의 실리콘 나노입자가 제조된 것을 확인할 수 있다.

[0087] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

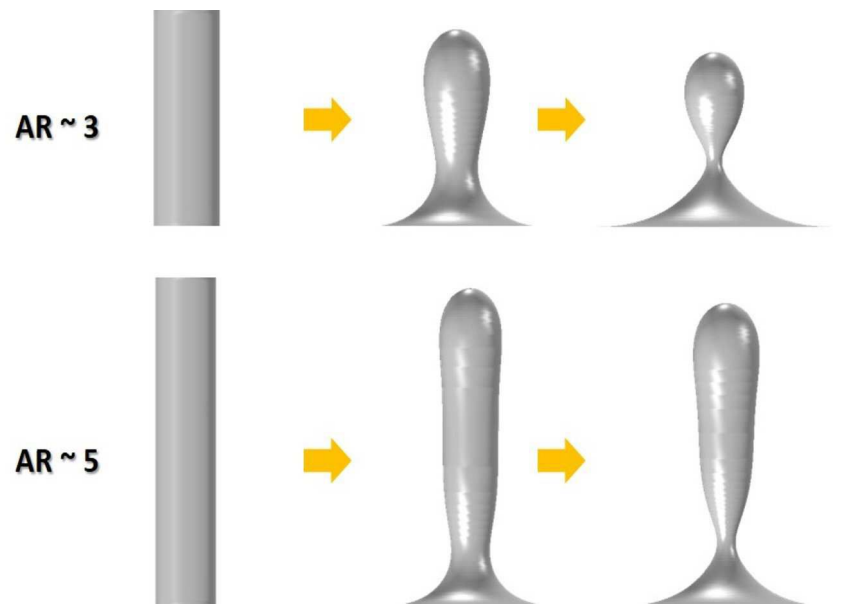
[0088] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

**도면**

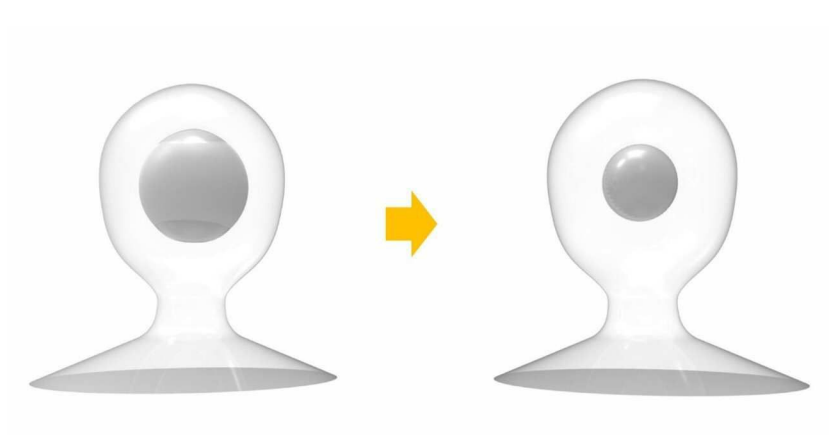
**도면1**



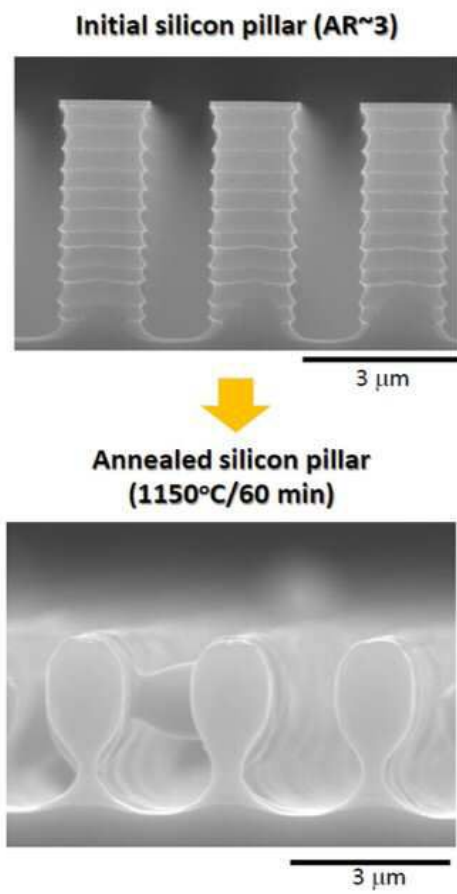
**도면2**



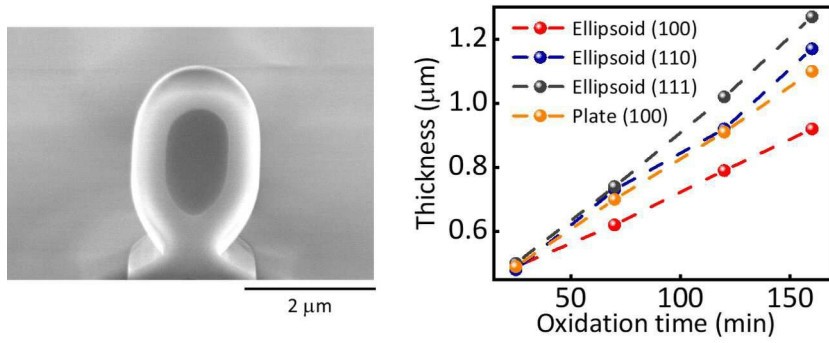
도면3



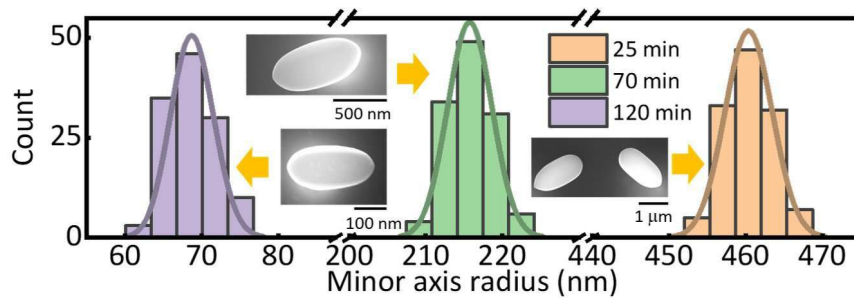
도면4



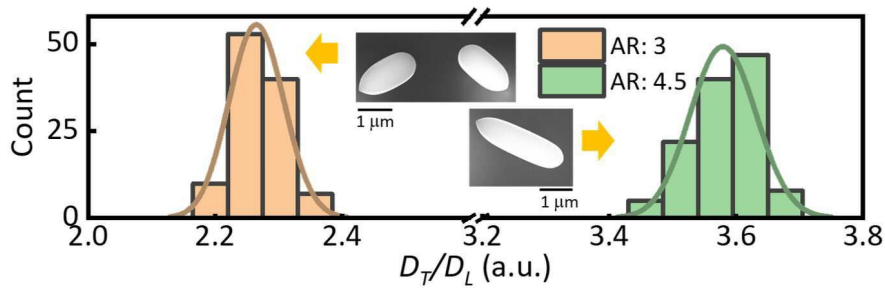
도면5



도면6



도면7



도면8

