



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월07일
 (11) 등록번호 10-1458878
 (24) 등록일자 2014년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01B 21/06 (2006.01) C30B 11/10 (2006.01)
 B01J 19/24 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0020560
 (22) 출원일자 2013년02월26일
 심사청구일자 2013년02월26일
 (65) 공개번호 10-2014-0106248
 (43) 공개일자 2014년09월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110112289 A*
 KR1020090029697 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 이영국
 대전광역시 유성구 어은로 57, 110-206 (어은동, 한빛아파트)
 심장보
 서울특별시 관악구 남현1길 9, 502호 (남현동, 현대 이즈빌)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 7 항

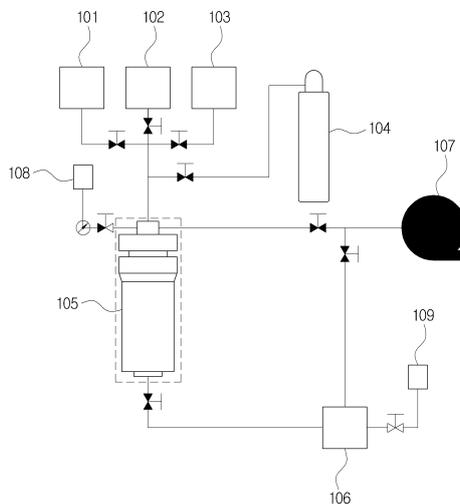
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 **연속식 암모노써멀 합성 반응기를 이용한 초임계 암모니아 내에서의 Ⅲ족 질화물 분말의 제조**

(57) 요약

본 발명은 고순도의 Ⅲ족 질화물 결정체 분말을 연속으로 제조하는 방법에 있어서, 기존의 암모노써멀 합성 대비 반응 용기의 체결 및 이송 공정을 줄이고 반응 용기를 외부 대기와 단절시켜 산소와 수분에 의한 오염을 최소화시킬 수 있으며, 온도를 일정하게 유지한 상태로 원료를 연속적으로 장입하고, 반응이 종료된 분말을 지속적으로 수집할 수 있어 공정 시간을 획기적으로 단축하면서 생산성이 우수한 암모노써멀 합성 반응 장치를 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정석중

대전광역시 유성구 어은로 57, 127-1407 (어은동, 한빛아파트)

정택모

대전광역시 유성구 배울2로 78, 610동 2101호 (관평동, 운암네오미아)

김창균

대전광역시 유성구 가정로 43, 109-1603 (신성동, 삼성한울아파트)

정윤장

서울특별시 강남구 압구정로 201, 74동 606호 (압구정동, 구현대아파트)

김창해

대전광역시 유성구 어은로 57, 138-1402 (어은동, 한빛아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KI002130201204100100011645KI002130201204

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 지식경제기술혁신사업

연구과제명 조면기기 LED용 GaN 단결정 기관 기술

기여율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.03.01 ~ 2013.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1302-F0

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 정보전자 산업용 전구체 개발

기여율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

Ⅲ족 원소 화합물 및 광화제를 공급할 수 있는 제1공급부,

질소 화합물을 공급할 수 있는 제2공급부,

상기 제1공급부 및 제2공급부에서 공급되는 원료로부터 질화물 결정을 성장시키는 반응 용기,

상기 반응 용기에서 생성된 질화물 결정체 분말을 수집하는 분말 수집 용기 및

상기 제1공급부, 제2공급부, 반응 용기 및 분말 수집 용기는 진공 펌프를 이용한 펌핑 장치를 구비한 이동 라인에 의해 연결되어 원료 공급, 결정 성장 반응 및 생성 분말 수집을 연속적으로 실시할 수 있는 연속식 암모노써멀 합성 반응기.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 반응 용기는 진공 상태에서 암모니아가 공급되는 것을 포함하는 연속식 암모노써멀 합성 반응기.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 제1공급부는 글로브 박스 내에서 Ⅲ족 원소 화합물 및 광화제를 공급하는 것을 포함하는 연속식 암모노써멀 합성 반응기.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제1공급부, 반응 용기 및 분말 수집 용기는 일정한 온도를 유지시켜주는 가열 장치를 포함하는 연속식 암모노써멀 합성 반응기.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 반응 용기는 용기 내 합성된 분말이 0 내지 400 °C에서 암모니아를 배출하면서 분말 수집 용기로 이동하는 것을 포함하는 연속식 암모노써멀 합성 반응기.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 반응 용기는 내열 합금으로 제조되는 본체 및 내식성을 가지는 소재로 제작되어 상기 본체 내부에 삽입되는 라이너를 포함하는 연속식 암모노써멀 합성 반응기.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 반응 용기는 본체 및 라이너가 0 내지 650℃의 온도 범위에서 선풍창계수의 차이가 4.0×10^{-6} 이하의 재질로 이루어지는 것을 포함하는 연속식 암모노써멀 합성 반응기.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 연속식 암모노써멀(ammonothermal) 합성 반응기를 이용하여 초임계 암모니아 내에서 III족 질화물 결정체 분말을 연속으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] III족 질화물들, 예를 들어, GaN의 암모노써멀 성장은 III족 함유 원료 물질들, III족 질화물 씨드 결정들 및 암모니아와 같은 질소 함유 용매를 반응 용기 내에 충전하는 단계, 상기 반응용기를 밀폐하는 단계, 및 상기 반응용기를 1 bar에서 5,000 bar 사이의 압력 및 상온에서 1,000 °C 사이의 온도의 고압 고온 조건으로 가열하는 단계를 포함한다. 이러한 온도 및 압력 하에서, 상기 질소 함유 용매는 초임계 유체가 될 수 있다.

[0003] 이때, 상기 암모니아와 같은 질소 함유 용매의 충전 과정 중에 압력 용기 내로 도입되는 공기에 의한 오염을 막고 약 5,000 bar의 압력을 견디는 압력용기를 밀폐하는 단계는 복잡한 체결 과정 및 정확성이 요구되기 때문에 장시간이 소요된다.

[0004] 암모노써멀법 합성은 초임계 상태의 암모니아 용매를 이용하여 원재료의 용해, 재결정 반응을 이용하여 원하는 재료를 제조하는 것으로서, 단결정 성장에 적용 시 과포화 상태의 결정 성장용 원료가 충분히 용매에 용해시키기 위하여 고압 고온 조건 하에서 반응이 진행되고, 이러한 반응은 반응완료까지 일정시간이 소요되므로 지금까지는 주로 배치(batch) 형태의 합성이 주로 이루어져 왔다.

[0005] 미국등록특허 6,398,867호(특허문헌 1)에는 고압고온하에 압력 셀을 포함하여 질화갈륨 공급원이 용해되면서 질화갈륨 결정을 제공하는 것이 개시되어 있으나, 배치 형태의 합성 반응 공정으로 생산 공정 시간이 길어져 생산 효율이 떨어지는 문제점이 있다.

[0006] 이와 같이, 질화물 결정을 위한 암모노써멀법 합성은 배치식으로 원료의 장입, 반응, 수득된 분말의 수집 등의 전반적인 공정이 복잡하며, 소요 시간이 길고, 특히 반응 용기의 체결 및 이송 시 많은 시간과 비용이 소모되며, 생산성이 낮은 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 미국등록특허 6,398,867호(2002.06.04)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 반응 용기의 체결 및 이송 공정을 제거할 수 있으며, 반응 용기를 매번 개폐하지 않기 때문에 산소와 수분에 의한 오염을 차단할 수 있는 연속식 암모노써멀 반응 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 합성된 III족 질화물 결정체 분말의 순도 및 품질을 향상시킬 수 있고, 온도를 일정하게 유지한 상태로 원료를 연속적으로 장입하고, 반응이 종료된 분말을 지속적으로 수집할 수 있어 총 공정 진행 시간을 단축함으로써 생산성을 극대화할 수 있는 연속식 암모노써멀 반응 장치를 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명에 따른 연속식 암모노써멀 반응 장치는,
- [0011] III족 원소 화합물 및 광화제를 공급할 수 있는 제1공급부,
- [0012] 질소 화합물을 공급할 수 있는 제2공급부,
- [0013] 상기 제1공급부 및 제2공급부에서 공급되는 원료로부터 질화물 결정체를 성장시키는 반응 용기, 및
- [0014] 상기 반응 용기에서 생성된 질화물 결정체 분말을 수집하는 분말 수집 용기를 포함한다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 연속식 암모노써멀 반응 장치에 있어서, 상기 상기 제1공급부, 제2공급부, 반응 용기 및 분말 수집 용기는 진공 펌프를 이용한 펌핑 장치를 구비한 이동 라인에 의해 연결된 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 연속식 암모노써멀 반응 장치에 있어서, 상기 반응 용기는 진공 상태에서 암모니아가 공급되는 것을 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 연속식 암모노써멀 반응 장치에 있어서, 상기 제1공급부는 글로브 박스 내에서 III족 원소 화합물 및 광화제를 공급하는 것을 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 연속식 암모노써멀 반응 장치에 있어서, 상기 제1공급부, 반응 용기 및 분말 수집 용기는 일정한 온도를 유지시켜주는 가열 장치를 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 연속식 암모노써멀 반응 장치에 있어서, 상기 반응 용기는 용기 내 합성된 분말이 0 내지 400 °C에서 암모니아를 배출하면서 분말 수집 용기로 이동하는 것을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 연속식 암모노써멀 반응 장치에 있어서, 상기 반응 용기는 내열 합금으로 제조되는 본체 및 내식성을 가지는 소재로 제작되어 상기 본체 내부에 삽입되는 라이너를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 연속식 암모노써멀 합성 반응기는 초임계 암모니아 내에서 III족 질화물 결정체 분말의 합성 시 온도를 일정하게 유지한 상태로 원료를 연속적으로 장입할 수 있으며, 반응이 종료된 결정체 분말을 지속적으로 수집할 수 있는 장점이 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 반응 용기의 체결 및 이송 공정을 제거함으로써 전체 공정 진행 시간을 획기적으로 단축할 수 있고, 합성 반응 후 반응 용기를 매번 개폐하지 않기 때문에 산소와 수분에 의한 오염을 차단함으로써 생성된 III족 질화물 결정체 분말의 순도 및 품질을 극대화시킬 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 연속식 암모노써멀 합성 반응장치의 개략도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 연속식 암모노써멀 합성 반응장치를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 연속식 암모노써멀 합성 반응기의 개략도를 나타낸 것이다. 상기 반응기는 III족 원소 화합물 및 광화제를 공급할 수 있는 제1공급부로 원료 공급부(101, 102, 103); 질소 화합물 또는 암모니아 함유 화합물을 공급할 수 있는 제2공급부로 질소 공급부(104); 상기 제1공급부(101, 102, 103) 및 제2공급부(104), 즉 원료 공급부 및 질소 공급부로부터 공급되는 질화물 결정체 원료로부터 질화물 결정체를 성장시키는 반응 용기(105); 및 상기 반응 용기에서 생성된 질화물 결정체 분말을 수집하는 분말 수집 용기(106);를 포

함한다.

- [0026] 이때, 상기 제1공급부(101, 102, 103)는 적어도 어느 하나 이상의 III족 함유 원료들을 포함하고 있으며, 이들 원료는 III족 함유 화합물, III족 질화물 분말, 또는 다른 III족 함유 화합물을 포함할 수 있다.
- [0027] 또한, 상기 제1공급부(101, 102, 103)는 적어도 어느 하나 이상의 광화제를 포함하며, 상기 광화제는 초임계 질소 함유 용매 내의 원료 물질들의 용해도를 증가시키고 III족 질화물 결정들을 성장시킬 수 있도록 한다.
- [0028] 상기 제1공급부(101, 102, 103)는 글로브 박스내에서 III족 원소 화합물 및 광화제를 포함하는 각각의 반응용 원료 물질들을 장입하여 준비할 수 있도록 하는 것이 바람직하다.
- [0029] 특히, 본 발명에서 상기 제1공급부(101, 102, 103), 제2공급부(104), 반응 용기(105) 및 분말 수집 용기(106)는 진공 펌프(107)를 이용한 펌핑 장치를 구비한 이동 라인에 의해 연결됨으로써 일체의 외부 대기에 접촉을 금지하여 산소 및 수분에 의한 오염을 차단할 수 있어 생성된 질화물 결정체 분말의 순도 및 품질을 획기적으로 향상시킬 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 제1공급부(101, 102, 103)는 원료들의 투입 여부를 확인할 수 있도록 견시창을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 제2공급부(104)는 질소 화합물로 질소 함유 용매이며 초임계(supercritical) 암모니아 또는 그 이상의 유도체들을 포함한다. 상기 제2공급부는 일례로 암모니아 가스 봄베를 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0032] 상기 반응 용기(105)는 상기 제1공급부 및 제2공급부에 연계되어 질화물 결정 성장 원료들을 공급받아 질화물 결정을 성장시키는 반응을 실시한다.
- [0033] 상기 질화물 결정 성장용 원료로는 암모노써멀법에 의한 질화물 결정 성장에 통상 사용되는 원료를 적절하게 선택하여 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 질화 갈륨 결정을 성장시키는 경우, 갈륨원이 되는 원료로서 금속 갈륨, 질화 갈륨 또는 이들의 혼합물과 함께 광화제를 사용할 수 있다.
- [0034] 또한, 제2공급부(104)로부터 공급되는 암모니아를 반응 용기(105)에 투입시 반응 용기는 진공 상태인 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 반응 용기(105) 내에서의 반응 조건은 통상의 암모노써멀 방법에 따른 조건을 원료에 따라 조절할 수 있다.
- [0036] 상기 반응 용기(105)는 산 또는 알칼리에 의한 부식을 방지하고, 고온, 고압에서 견딜 수 있는 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 일 양태로, 상기 반응 용기(105)는 내열 합금으로 제조되는 본체 및 내식성을 가지는 소재로 제작되어 상기 본체 내부에 삽입되는 라이너를 포함한다.
- [0037] 또한, 상기 반응 용기(105)는 상기 본체 및 라이너가 0 내지 650℃의 온도 범위에서 선팅창계수의 차이가 4.0×10^{-6} 이하의 재질로 이루어지는 것을 포함한다.
- [0038] 본 발명에서 상기 반응 용기(105) 및 분말 수집 용기(106)은 안전 밸브(108,109)를 구비하여 예상 압력보다 고압의 압력이 발생할 때 자동으로 압력을 배출할 수 있도록 한다.
- [0039] 또한, 반응 용기(105)에서 생성된 분말은 0 ~ 400 °C에서 암모니아를 배출하면서 반응 용기(105)에서 분말 수집 용기(106)으로 이동한다.
- [0040] 이때, 상기 제1공급부(101, 102, 103)를 포함하여 반응 용기(105) 및 분말 수집 용기(106)은 일정한 온도를 유지시켜주는 가열 장치를 포함한다. 특히, 상기 반응 용기(105) 및 분말 수집 용기(106)는 상기 가열 장치에 의해 동일 온도로 가열되고, 일정 온도를 유지하면서 분말 수집이 완료되면 상온까지 서서히 냉각시킬 수 있도록 한다.
- [0041] 본 발명에 따른 연속식 암모노써멀 합성 반응기를 이용하여 질화물 결정 분말 합성은 일례로, 필요한 결정 분말 합성용 원료 및 암모니아를 각각 제1공급부 및 제2공급부에 충전되고, 반응용기는 질소 가스로 용기 내부를 치환 후 암모니아를 충전한다. 이때, 암모니아는 진공 상태에서 충전한다. 이어 광화제와 함께 반응성 가스 또는 결정 분말 합성용 원료를 진공 펌프에 의한 펌핑 장치에 의해 반응 용기에 공급하고, 승온시켜 결정 분말을 합성시킨다. 반응 용기에서 합성된 질화물 결정 분말은 진공 펌프에 의한 펌핑 장치에 의하여 연계된 라인을 따라 분말 수집 용기로 이동하게 된다. 이때, 상기 전 공정은 외부로부터 차단되어 오염의 염려가 없고 연속적으로

공정이 진행되어 시간을 단축할 수 있어 고품질 및 고수율의 생산성 극대화를 발현할 수 있다.

[0042] 상기에서 보이는 바와 같이, 본 발명의 연속식 암모노써멀 합성 반응기는 초임계 암모니아 내에서 III족 질화물 결정체 분말의 합성 시 온도를 일정하게 유지한 상태로 원료를 연속적으로 장입하고 반응이 종료된 분말을 지속적으로 수집할 수 있다.

[0043] 또한, 반응기 구성 요소들의 체결 및 이송 공정을 제거하여 전체 공정 진행 시간을 단축할 수 있고, 합성 후 반응 용기를 매번 개폐하지 않도록 하여 외부 대기, 즉, 산소와 수분에 의한 오염을 차단함으로써 합성된 III족 질화물 결정체 분말의 순도 및 품질을 획기적으로 향상시킬 수 있다.

[0044] 이상, 실 제조 예에 기반하여 본 발명을 상술하였으나, 본 발명의 사상은 설명된 제조 예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

[0045] 101, 102, 103 : 제1공급부(원료 공급부)

104 : 제2공급부(질소 화합물 공급부)

105 : 반응 용기

106 : 분말 수집 용기

107 : 진공 펌프

108, 109 : 안전 밸브

도면

도면1

