



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월16일
 (11) 등록번호 10-1696946
 (24) 등록일자 2017년01월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C23C 16/44 (2006.01) C23C 16/448 (2006.01)
 C23C 16/455 (2006.01) C23C 16/50 (2006.01)
 C23C 16/511 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7022758
 (22) 출원일자(국제) 2010년03월04일
 심사청구일자 2015년01월28일

(85) 번역문제출일자 2011년09월28일
 (65) 공개번호 10-2011-0139241
 (43) 공개일자 2011년12월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/052769
 (87) 국제공개번호 WO 2010/100235
 국제공개일자 2010년09월10일

(30) 우선권주장
 2002590 2009년03월04일 네덜란드(NL)

(56) 선행기술조사문헌
 US06713177 B2*
 US20080166884 A1*
 KR1020060132009 A
 KR1020040046175 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 테크니쉐 유니버시테이트 델프트
 네덜란드, 엔엘-2628 시엔 델프트, 스테빈weg 1

(72) 발명자
 반 오멘 잔 루돌프
 네덜란드 델프트 줄리아나라안 136

(74) 대리인
 이동기, 박지하, 박장규, 김명신

전체 청구항 수 : 총 34 항

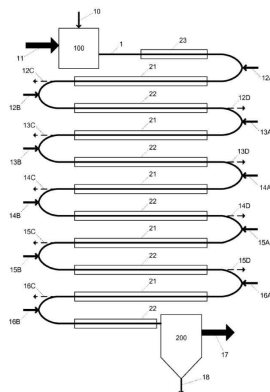
심사관 : 최중운

(54) 발명의 명칭 공기압 운반 동안 입자로의 원자층 또는 분자층 피착을 위한 장치 및 공정

(57) 요약

본 발명은 튜브내 공기압으로 운반되는 입자의 코팅 피착 공정을 제공한다. 상기 공정은 유입구 및 방출구를 갖는 튜브를 제공하는 단계; 튜브를 통해 입자가 흐르도록 하기 위해서 상기 튜브의 유입구에서 또는 상기 유입구 근처에서 튜브 내로 입자들을 수반하는 반송 가스를 공급하는 단계; 및 입자 흐름 내의 입자와 반응하기 위해 상기 튜브의 유입구로부터 하류에서 하나 이상의 주입 지점을 경유하여 상기 튜브 내로 제1 자체-종결 반응물을 주입하는 단계를 포함한다. 상기 공정은 원자층 피착 및 분자층 피착에 적합하다. 상기 공정을 실행하기 위한 장치 또한 개시된다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

튜브 내에서 공기압으로 운반되는 입자에 코팅을 피착시키는 연속 공정으로서, 상기 연속 공정은 원자층 피착 공정 또는 분자층 피착 공정을 포함하고, 상기 연속 공정은:

- (i) 유입구 및 방출구를 갖는 튜브를 제공하는 단계;
- (ii) 상기 튜브를 통한 입자 흐름을 생성하기 위해 상기 튜브의 유입구에서 또는 상기 튜브의 유입구 근처에서 입자들을 수반하는 반응 가스를 상기 튜브 내로 공급하는 단계;
- (iii) 상기 입자 흐름 중의 입자 표면에 자체-종결 반응으로 피착하기 위해 상기 튜브의 유입구의 하류에서 하나의 주입 지점을 경유하여 상기 튜브 내로 제1 반응물을 주입하는 단계; 및
- (iv) 상기 입자 흐름 중의 입자 표면에 자체-종결 반응으로 피착하기 위해 상기 제1 반응물의 주입 지점의 하류에서 추가의 주입 지점을 경유하여 상기 튜브 내로 제2 반응물을 주입하는 단계;를 포함하는, 연속 공정.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 입자들은 더 작은 입자들의 응집체들을 포함하는, 연속 공정.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 제1 반응물은 상기 튜브의 유입구의 하류에서 복수의 주입 지점들을 경유하여 상기 튜브 내로 주입되며, 주입 지점의 하류의 다른 주입 지점은 상기 반응 가스의 속도를 증가시키도록 배치되는, 연속 공정.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 주입 지점들은 상기 튜브 길이의 적어도 일부를 따라서 이격되어 있는, 연속 공정.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 주입 지점들은 실질적으로 상기 튜브의 길이를 따라서 이격되어 있는, 연속 공정.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
주입 지점의 상류에서 상기 튜브 내의 입자들을 전-처리하는 단계를 추가로 포함하는, 연속 공정.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 제1 반응물은 제2 반응물을 위한 전구물질인, 연속 공정.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 추가의 주입 지점은 상기 반응 가스의 속도를 증가시키도록 배치되는, 연속 공정.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 반응 가스의 속도가 상기 입자 흐름 내의 입자 속도보다 더 크게 되도록 상기 반응 가스가 공급되는, 연속 공정.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 입자 흐름은 플러그 흐름의 형태를 취하는, 연속 공정.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

하나 이상의 플러시 지점에서 상기 튜브로부터 반응 부산물을 제거하는 단계를 추가로 포함하는, 연속 공정.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 반응 부산물은 상기 튜브의 길이를 따라 이격되어 있는 복수의 플러시 지점에서 상기 튜브로부터 제거되는, 연속 공정.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 튜브의 상이한 부분들을 서로 상이한 온도로 유지하는 단계를 추가로 포함하는, 연속 공정.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 튜브에는 상기 튜브의 유입구로부터 순차적으로 번호를 붙인 복수의 주입 지점들이 제공되고; 상기 제1 반응물은 홀수의 주입 지점들 내로 주입되며; 그리고 상기 제2 반응물은 짝수의 주입 지점들 내로 주입되는, 연속 공정.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

자체-중결 반응이 주입 지점들 사이에서 실질적으로 자체-중결되도록 상기 주입 지점들이 이격되어 있는, 연속 공정.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

- 홀수의 주입 지점들로부터 하류 및 짝수의 주입 지점들의 상류에 있는 튜브 부분들을 제1 온도로 유지하는 단계; 및
- 짝수의 주입 지점들로부터의 하류 및 홀수의 주입 지점들의 상류에 있는 튜브 부분들을 제2 온도로 유지하는 단계;를 추가로 포함하는, 연속 공정.

청구항 17

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 반응 가스는 비활성 가스인, 연속 공정.

청구항 18

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 반응 가스는 0.02 m/s 내지 30 m/s의 선속도로 튜브를 통과하는, 연속 공정.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 반응 가스는 0.1 m/s 내지 10 m/s의 선속도로 튜브를 통과하는, 연속 공정.

청구항 20

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

코팅되는 상기 입자들의 입자 크기는 2 nm 내지 1 mm 범위 내에 있는, 연속 공정.

청구항 21

장치에 있어서,

(i) 유입구 및 방출구를 갖는 튜브;

(ii) 입자들을 수반하는 반응 가스를 상기 튜브 내로 공급하는 공급 장치;

(iii) 상기 튜브 내로 제1 반응물을 도입시키기 위해 상기 유입구로부터 하류에 있는 하나의 주입 지점; 및

(iv) 상기 튜브 내로 제2 반응물을 도입시키기 위해 상기 주입 지점으로부터 하류에 있는 추가의 주입 지점;을 포함하고,

상기 장치는 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 연속 공정을 실시하도록 구성되는, 장치.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 장치는 상기 튜브의 길이의 적어도 일부를 따라서 이격되어 있는 복수의 주입 지점들을 포함하는, 장치.

청구항 23

제 21 항에 있어서,

상기 튜브에는 상기 튜브의 유입구로부터 순차적으로 번호를 붙인 복수의 주입 지점들이 제공되고; 홀수의 주입 지점들은 제1 반응물의 주입을 위해 배치되며; 그리고 짝수의 주입 지점들은 제2 반응물의 주입을 위해 배치되는, 장치.

청구항 24

제 21 항에 있어서,

반응 부산물을 상기 튜브로부터 제거하기 위한 하나 이상의 플러시 지점을 추가로 포함하는, 장치.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 튜브의 길이의 적어도 일부를 따라서 복수의 플러시 지점을 포함하는, 장치.

청구항 26

제 21 항에 있어서,

상기 튜브는 0.02 mm 내지 300 mm 범위의 내부 직경을 갖는, 장치.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

상기 튜브는 1 mm 내지 20 mm 범위의 내부 직경을 갖는, 장치.

청구항 28

제 21 항에 있어서,

상기 튜브는 0.1 m 내지 500 m 길이를 갖는, 장치.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 튜브는 5 m 내지 50 m 길이를 갖는, 장치.

청구항 30

제 21 항에 있어서,

상기 튜브는 접히거나 또는 코일링되는, 장치.

청구항 31

제 21 항에 있어서,

상기 튜브는 가열을 위한 수단 및 냉각을 위한 수단 중 적어도 어느 하나를 구비하는 챔버에 수용되어 있는, 장치.

청구항 32

제 31 항에 있어서,

상기 챔버가 0℃ 내지 1000℃ 범위의 온도에서 유지될 수 있는, 장치.

청구항 33

제 31 항에 있어서,

상기 튜브의 상이한 부분들은 서로 상이한 온도에서 유지될 수 있는, 장치.

청구항 34

제 23 항에 있어서,

홀수의 주입 지점들로부터 하류 및 짝수의 주입 지점들의 상류에 있는 튜브 부분들은 제1 온도로 유지되며, 짝수의 주입 지점들로부터 하류 및 홀수의 주입 지점들의 상류에 있는 튜브 부분들은 제2 온도로 유지되는, 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 작은 입자로의 층 피착을 위한 연속 공정에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 작은 입자, 특히 나노 입자로의 원자층 또는 분자층 피착을 위한 연속 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 기재상에 물질 층을 피착하는 몇 가지 기술들이 공지되어 있다. 예로는 전기도금법; 무전해 도금법; 화학 기상증착법; 및 원자층 또는 분자층 피착법을 포함한다. 다양한 기술들이 기본적으로는 배치 모드로 실행되며, 이러한 피착 공정은 특유의 목적하는 두께의 코팅을 수득하기 위해서 수회 반복해야 할 수도 있다. 그 결과로서, 종래의 공정들은 번거로우며 고가인 경향이 있다.

[0003] GB 2 214 195 A는, 입자의 가열된 표면상에서 금속의 가스성 카르보닐 (gaseous carbonyl of the metal)을 열적으로 분해함으로써, 입자를 금속, 예를 들면 Ni, Fe 또는 Co로 코팅하기 위한 공기압 운반 반응기(pneumatic transport reactor)를 개시하고 있다. 상기 장치는 하향 확장 부분과 상향 확장 부분을 포함하는 루프 형태로

구성된다. 상기 입자들은 하향 부분에서 금속의 카르보닐을 포함하는 반응 gas와 혼합된다. 상기 카르보닐은 상향 부분에서 분해되어 입자상에 금속을 피착시킨다. 상기 장치는 상기 반응 gas로부터 입자를 분리하기 위한 분리기, 예컨대 사이클론을 포함한다.

- [0004] 상기 장치는 대략 4 μ m의 작은 미크론 범위의 입자 크기를 갖는 입자에 적합하다. 상기 입자들은 기본적으로 배치식 동작(batch-wise operation)에서 목적하는 코팅 두께가 획득될 때까지 폐 루프(closed loop)를 통해 순환될 수 있다.
- [0005] Puurunen의 Journal of Applied Physics **97**, 121301 (2005)에서의 "*Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process*"는 일반적으로 원자층 피착 기술, 및 특히 알루미늄의 원자 층 피착 기술의 개요를 제공한다. 본질적으로, 원자층 피착(atomic layer deposition, ALD)은 자체-종결 가스-고체 반응(self-terminating gas-solid reactions)을 기본으로 하는 화학기상증착의 특이적인 형태이다.
- [0006] ALD에 의한 층의 성장은 하기 4 단계로 구성되는 반응 사이클의 반복으로 이루어진다:
- [0007] (1) 고체 기체의 표면과 제1 반응물(반응물 A)과의 자체-종결 반응 단계;
- [0008] (2) 비-반응성 반응물 A 및 임의의 가스성 반응 부산물을 제거하기 위한 세정 또는 배출 단계;
- [0009] (3) 제2 반응물(반응물 A)의 자체-종결 반응, 또는 반응물 A와의 반응을 위해 다시 기체 표면을 활성화시키기 위한 또 다른 처리 단계;
- [0010] (4) 단계 (3)에서 생성되는 가스성 반응 생성물 및 초과량의 반응물 B의 세정 또는 배출 단계.
- [0011] 단계 (1)은 단일층이 형성되면 정지하는 점에서 자체-종결 단계이다. 단일층은 ALD의 맥락에서 기체의 표면에서 반응물 A를 위해 이용가능한 모든 화학 흡착 부위가 채워지는 경우에 형성된다. ALD의 중요한 이점은, 층들이 에피택시하게 피착되면, 원자 규모에 이르기까지 잘 정의된 코팅이 수득된다는 것이다. 그러나 의미상 ALD로는 단지 하나의 원자층이 각 반응 사이클로 피착된다. 따라서 비교적 두꺼운 코팅 형성에 있어서, ALD는 이러한 코팅의 피착이 심화, 때때로 수 백회 또는 수 천회의 반응 사이클을 요구할 수 있으므로 덜 바람직할 수 있다.
- [0012] US 공개 특허 공보 2006/0062902 A1은, 태양광 패널에 사용하기 위한 CIGS 입자 제조에서의 ALD의 사용을 개시하고 있다. 상기 입자들은 코팅 중 유동층을 형성하기 위해 교반되어, 현탁된 입자들의 모든 표면적이 표면 반응에 접근가능하다.
- [0013] Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 11, pp 3039-3044 (1996)에서의 Helmsing 등의 "*Short Contact Time Experiments in a Novel Benchscale FCC Riser Reactor*"는, 길고 가는 튜브를 본질적으로 포함하는 수반형 유동 반응기(entrained flow reactor)를 개시하고 있다. 상기 튜브는 관리할 수 있을 만한 크기의 가열 챔버에 적합하도록 루프형이다. 상기 반응기는 플러그 흐름 조건하에서 작동될 수 있어, 원유 분획의 유체 접촉 분해(flow catalytic cracking, FCC)에 사용되는 촉매를 시험하기에 적합하게 된다. 상기 반응기는 반응물에 있어서 단일의 주입 지점(injection point)을 갖는다.
- [0014] 따라서 작은 입자상에서 원자층 또는 분자층의 피착을 위한 연속 공정, 및 상기 연속 공정을 실행하기 위한 장치가 특히 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 튜브 내에서 공기압으로 운반되는 입자에 순차적인 층들을 피착시키기 위한 공정을 제공함으로써 상기 문제점들을 해결하며, 상기 공정은 (1) 유입구(outlet opening) 및 방출구(outlet opening)를 갖는 튜브를 제공하는 단계; (2) 튜브를 통해 입자 흐름이 발생하도록 하기 위해서, 상기 튜브의 유입구에서 또는 상기 튜브의 유입구 근처에서 튜브에 입자들을 수반하는(entraining) 반응 gas를 공급하는 단계; (3) 입자 흐름 중의 입자와 반응하기 위해 튜브의 유입구로부터 하류에서 하나 이상의 주입 지점을 경유하여 튜브에 제1 자체-종결 반응물을 주입하는 단계를 포함한다. 이러한 입자들과의 반응에 있어서, 튜브의 입자 흐름 중의 반응물을 주입하면, 입자상으로의 층 피착의 연속 공정이 가능해진다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 측면은 입자들이 공기압 운반되는 동안에 입자상에 순차적인 층들을 피착하기 위한 장치를 포함하며, 상기 장치는 (1) 유입구 및 방출구를 갖는 튜브; (2) 상기 튜브로 입자들을 수반하는 반응 gas

(carrier gas)를 공급하기 위한 공급 장치; 및 (3) 상기 튜브로 반응물을 도입시키기 위해 유입구로부터 하류에서 하나 이상의 주입 지점을 포함하고, 상기 장치는 이전에 기술된 공정을 실시하도록 구성된다.

도면의 간단한 설명

[0017] 본 발명의 특성 및 이점들은 하기 도면을 참조하여 설명될 것이다.

도 1은 본 발명의 장치의 하나의 실시양태의 도식이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 튜브에서 공기압에 의해 운반되는 입자상에 순차적인 층들을 피착하기 위한 연속 공정 또는 방법에 관한 것이며, 상기 공정은 (1) 유입구 및 방출구를 갖는 튜브를 제공하는 단계; (2) 상기 튜브의 유입구에 또는 이에 근접하여 튜브로 입자를 수반한 반응 가스를 공급하는 단계; (3) 상기 튜브의 유입구로부터 하류에서 하나 이상의 주입 지점을 경유하여 상기 튜브로 반응물을 주입하는 단계를 포함한다.

[0019] 상기 공정은 원자층 피착 공정 및/또는 분자층 피착 공정에 의해 층들을 피착시키는데 적합하다. 상기 입자들은 더 작은 입자들에 의해서 형성되는 응집체들을 포함할 수 있다. 상기 응집체들은 이러한 매우 작은 입자들의 표면이 계속 반응물과의 반응이 가능한 상태에서도, 매우 작은 입자의 공기압 운반을 허용한다. 상세한 설명 전반에서, "입자(particles)"라는 용어는 입자들 및 이러한 입자들에 의해 형성되는 응집체들 둘 다를 나타낼 수 있다.

[0020] 본 공정의 바람직한 실시양태에서, 입자들은 주로 플러그 흐름으로 튜브를 통과한다. "플러그 흐름(plug flow)"이라는 용어는 입자들이 반응 가스와 동일한 선속도(linear velocity)로 통과하는 것을 암시할 수도 있지만, 더 큰 입자의 경우에는 아니다. 수 마이크로미터보다 더 큰 입자에서는, 반응 가스가 입자보다 더 큰 속도로 이동하도록 반응 가스와 수반된 입자 사이에 특정량의 슬리피지(slippage)가 존재한다. 이러한 환경하에서, 상기 슬리피지 때문에 반응기(reactor)는 기본적으로 자체-세정(self-purging)하며; 입자를 추월 및 통과하는 반응 가스에 의해서 비반응 반응물 및 반응 생성물이 입자로부터 제거된다.

[0021] 본 발명의 공정의 이러한 자체-세정 측면은 연속 모드로 작동되도록 하기 위한 이 공정의 능력에 기여하며, 이로 인하여 이 공정이 원자층 또는 분자층 피착 반응 사이클을 실행하기 위해 적합하게 된다. 일반적으로 입자상에 하나 이상의 층이 피착되는 것이 바람직하며, 공정의 바람직한 실시양태는 튜브의 유입구의 하류에 있는 복수의 주입 지점을 사용한다.

[0022] 이러한 자체-세정 효과는, 입자 크기가 임의의 현저한 슬리피지가 발생하기에 너무 작은 경우에는 일어나지 않는다. 본 발명의 공정은 심지어 소수의 층들을 피착하기 위한 이러한 환경하에서도 사용할 수 있다. 예를 들면, 촉매 입자를 제조하는 경우에는 흔히 단지 하나의 층만 피착하는 것으로도 충분하다.

[0023] 작은 입자상에 다수의 층들을 피착하는 경우에도, 본 발명의 공정이 유용하다. 공정의 이러한 실시양태에 있어서, 반응 부산물 및 비반응 반응물을 제거하기 위한 세정 포트(purge ports)를 튜브에 제공하는 것이 바람직할 수도 있다.

[0024] 전통적인 화학기상증착에 있어서, 각 반응물 주입 지점은 입자 상의 층의 피착과 일치한다. 이러한 층은 단일층일 필요는 없다. 예를 들면, 상기 공정은 금속, 예컨대 Ni, Fe 또는 Co를 피착하기 위해 사용할 수 있으며, 이로 인해서 상응하는 유기금속성 화합물이 제1 반응물 주입 지점으로 주입된다. 상기 튜브는 상기 유기금속성 화합물의 분해를 야기하기에 충분하게 높은 온도로 유지될 수 있다. 일반적으로 100°C 내지 320°C 범위의 온도가 적당하며, 하한값은 유기금속성 화합물의 분해 온도에 영향을 받는다. 대안적으로, 플라즈마를 사용하여 반응을 활성화시킬 수 있다.

[0025] 상기 튜브에 들어갈 때, 상기 유기금속성 화합물이 분해하여, 반응 가스에 의해 수반된 입자상에 금속이 피착된다. 유기금속성 화합물의 분해 반응으로 생성되는 유기 화합물은, 반응 가스에 의해 입자로부터 제거된다. 상기 피착 사이클은 제2 주입 지점에서 유기금속성 화합물이 주입될 때 반복되어, 금속의 제2 층이 입자상에 피착된다. 일반적으로, 이 공정이 전통적인 화학기상증착에 사용되는 경우, 입자상에 피착되는 층의 수는 유기금속성 화합물을 수용하는 주입 지점의 수와 동일하다.

[0026] 여기서 사용하는 "전통적인 화학기상증착"이라는 용어는, 일반적으로 동시에 첨가되는 복수의 반응물 또는 단일-반응물의 화학기상증착을 나타내며, 상기 반응은 자체-종결 반응이 아니다. 원자층 피착(ALD)은 화학기상증착의 특이적 실시양태라고 생각할 수 있다. ALD에 있어서, 단지 하나의 원자층이 각 반응 사이클에서 피착된다.

특히, 여기서 사용하는 "원자층 피착" 또는 "ALD"라는 용어는 화학기상증착법을 나타내며, 반응물은 자체-종결 반응으로 입자 표면에 피착된다. 여러 경우에서 공정 사이클은 제2 반응 단계를 포함하며, 이때 제2 반응물이 입자 표면과 접촉한다. 그러나 여기서 사용하는 ALD라는 용어는, 다른 수단들이 제1 반응물과의 후속 반응을 위한 입자 표면의 활성화에 사용될 수도 있으므로, 상기 이중 반응물의 공정(dual reactant process)에 한정되지 않는다.

- [0027] 특이적 반응물에 따라, 피착되는 "원자층"(atomic layer)은 실제로는 분자층일 수도 있다는 점이 중요하다. 여기서 사용하는 ALD라는 용어는 또한 분자층 피착을 포함한다.
- [0028] ALD 공정은 이중 반응물 ALD 반응 사이클에 대하여 설명될 것이다. 제1 반응물은 제1 주입 지점으로 주입된다. 이러한 제1 반응물은 입자 표면에 피착될 원자 또는 분자의 전구물질이다. 상기 제1 반응물은 입자와 상호작용하여, 입자의 표면에 화학 흡착 단일층을 형성한다. 가스/입자 슬리피지가 발생하는 경우, 비반응 제1 반응물 및 반응 부산물은 상기에서 기재한 자체-세정 기작에 의해 입자로부터 제거된다.
- [0029] 상기 제2 반응물은 제2 주입 지점으로 주입된다. 튜브로 유입될 때, 상기 제2 반응물은 제1 반응물(의 반응 생성물)의 단일층으로 덮힌 입자와 접촉한다. 상기 제2 반응물은 화학 흡착형 제1 반응물(제1 반응물의 화학 흡착형 반응 생성물)과 반응하여 목적하는 코팅 물질의 원자층 또는 분자층을 형성한다. 가스/입자 슬리피지가 발생하는 경우, 비반응형 제2 반응물 및 반응 부산물은 자체-세정 기작에 의해 입자로부터 제거된다.
- [0030] 제2 ALD 층은 제1 반응물을 제3 주입 지점에, 제2 반응물은 제4 주입 지점에, 등으로 주입하여 피착시킬 수 있다. 일반적으로, 다수의 층들은 튜브를 따라 다수의 주입 지점을 제공함으로써 피착될 수 있다. 제1 반응물은 (유입구로부터 하류로 카운팅하여) 주입 지점 1, 3, 5 등에 주입되며; 제2 반응물은 주입 지점 2, 4, 6 등에 주입된다. 일반적으로, 제1 반응물은 홀수 주입 지점에 주입되며, 제2 반응물은 짝수 주입 지점에 주입된다.
- [0031] 상기에서 기재한 자체-세정 기작은 일반적으로 단일의 주입 지점이 있는 튜브에서만 볼 수 있는 이상적인 모델이다. 제2 주입 지점에 위치하는 입자들은 소량의 비반응 반응물 및/또는 반응 부산물을 포함하는 반송 가스에 의해 제1 반응 지점으로부터 세정된다. 일반적으로 이러한 오염물질은 문제를 야기하지 않도록 충분히 희석된다. 특히 튜브가 다수의 주입 지점을 갖는 경우, 반응 생성물 및/또는 비반응 반응물을 제거하기 위한 하나 이상의 플러시 지점(flush point)을 제공하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0032] 바람직하게, 상기 반송 가스는 비활성 가스, 예를 들면 질소 또는 불활성 가스, 특히 헬륨이다.
- [0033] 상기 반송 가스의 선속도(linear velocity)는 입자를 수반하기에 충분할 정도로 높게 선택된다. 따라서 이러한 선속도의 하한값은 평균 입자 크기, 입자 밀도 및 입자의 형상비(aspect ratio)와 같은 인자에 의해서 주로 결정된다. 코팅층이 입자상에 피착되는 결과로서, 입자가 튜브를 통과함에 따라 입자 크기가 증가하는 것으로 이해될 것이다. 반송 가스의 선속도는 목적하는 수의 코팅층을 피착한 이후의 입자의 수반에 충분해야 한다. 이러한 목적을 위해서, 선속도는 튜브를 따라 증가될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 이러한 속도 증가는 계속되는 반응 주입에 의해 적어도 부분적으로 수득된다.
- [0034] 본 공정의 대안적인 실시양태에서, 상기 튜브에는 반송 가스를 플러싱하는 것 뿐만 아니라 또한 플러싱 아웃(flush out)되는 것보다 더 많은 반송 가스를 도입시킴으로써 반송 가스 흐름 속도를 증가시키기 위해 사용되는, 하나 이상의 플러시 지점이 제공된다. 결과로서, 반송 가스의 선속도는 플러시 지점으로부터 하류에서 증가되어 입자 중량 및 크기의 증가를 보상한다.
- [0035] 반송 가스의 선속도의 상한값은 주로 플러그 흐름 조건하에서 튜브를 작동시키기 위한 목적으로 결정된다. 플러그 흐름의 원리는 당업에 통상의 지식을 가진 사람들에게 잘 알려져 있다. 본 발명의 공정에 사용되는 것과 유사한 튜브에 있어서의 플러그 흐름의 조건은, 이의 상세한 설명이 참고문헌으로서 여기에 포함되어 있는 Helmsing 등의 "Short Contact Time Experiments in a Novel Benchscale FCC Riser Reactor", Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 11, pp 3039-3044 (1996)에 기재되어 있다.
- [0036] 선속도는 다음의 주입 지점과 만나기 이전에 자체-종결 반응을 완료하도록 선택되는 것이 바람직하다. 일반적으로, 반송 가스의 선속도는 0.02 내지 30 m/s의 범위, 바람직하게는 0.1 내지 10 m/s의 범위이다.
- [0037] 튜브는 튜브 내에서 실행되는 반응 사이클에 적당한 온도로 유지된다. 일반적으로, 상기 온도는 0°C 내지 1000°C의 범위이다. ALD에서, 반응 사이클의 제1 및 제2 반응은 상이한 반응 온도가 요구될 수도 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 튜브의 상이한 부분들은 상이한 온도로 유지될 수도 있다. 구체적으로, 홀수 주입 지점으로부터 하류 및 짝수의 주입 지점의 상류에 있는 튜브 부분들(tube segments)은, ALD 반응 사이클의 제1 반응

의 반응 온도에 상응하는 제1 온도로 유지된다. 마찬가지로, 짝수 주입 지점으로부터 홀수 주입 지점까지의 튜브 부분들은, ALD 반응 사이클의 제2 반응의 반응 온도에 상응하는 제2 온도로 유지된다.

- [0038] 선택적으로, 튜브 내의 입자들은 주입 지점에 도달하기 이전에 전-처리(pre-conditioning)될 수 있다. 입자의 전-처리는 특히 입자가 제1 반응물과 접촉하기 이전, 즉 제1 주입 지점 상류에서 특히 유용할 수 있다. 전-처리는 목적하는 온도에서, 바람직하게는 주입 지점의 하류에서 계획된 반응의 반응 온도에 근접하거나 또는 이에 상응하는 온도로, 주입 지점의 상류의 입자를 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 주입 지점 상류 입자의 전-가열은, 주입 지점 하류 튜브에서의 온도 구배(gradient)의 발생에 제한을 줄 수 있다. 이러한 온도 구배의 존재는 튜브의 상이한 부분에서 상이한 반응 속도를 유도할 수 있으므로 바람직하지 않다. 튜브의 상이한 부분에서 실질적으로 일정한 온도를 유지하는 것은 반응 속도를 보다 일정하게 하며, 이는 반응 제어 및 장치 고안을 단순화시킨다.
- [0039] 추가적으로 또는 대안적으로, 튜브에 주입되는 반응물도 또한 입자의 전-가열에 대해서 상기에서 기재한 것과 유사한 이유로, 튜브로 주입되기 이전에 적당한 온도로 전-가열될 수 있다.
- [0040] 짝수 주입 지점으로부터 홀수 주입 지점까지의 튜브 부분들은, 상이한 온도에서의 반응을 수용하거나, 및/또는 상이한 반응물 및/또는 가스성 반응 생성물에 대처하기 위해, 홀수 주입 지점으로부터 짝수 주입 지점까지의 튜브 부분들과 상이한 재료로 제조될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 튜브 부분들은 테플론으로 제조될 수 있는 반면, 다른 부분들은 스테인레스 강으로 제조될 수 있다. 적당한 튜브 재료의 선택은 내화학적 및 열 전도 특성에서 최적값을 찾는 것을 기본으로 할 수 있다. 예를 들면 튜브의 전반에서 일정한 온도를 유지하는 것이 중요하다면, 상당히 높은 열 전도 계수를 갖는 튜브 재료가 바람직하다. 추가적으로, 입자와 주입된 반응물 사이의 반응은 튜브 벽의 결합기(binding groups)와의 화학적 반응에 의해 방해받지 않는 것이 바람직할 수 있다. 따라서 이러한 반응이 특이적 타입의 반응물의 사용으로 발생할 것 같은 경우, 이러한 화학적 반응에 대해 충분한 내성을 갖는 재료가 바람직하다.
- [0041] 상기 공정은 약 2 nm 내지 1 mm의 평균 입자 크기의 넓은 범위의 입자상에 코팅을 피착시키기에 적당하다. 본 발명의 공정의 중요한 이점은, 종래 문헌의 유동층 공정과 비교해서, 1 mm보다 훨씬 이하의 입자 크기를 갖는 입자를 코팅할 수 있는 이의 능력이다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 측면은 상기에서 기술한 공정을 실행하기 위한 장치이다. 광범위한 측면에서, 이러한 측면은 상기 입자가 공기압으로 운반되는 동안 입자상에 원자층 피착을 위한 연속 공정용 장치에 관한 것이며, 상기 장치는 (i) 유입구 및 방출구를 갖는 튜브; (ii) 튜브에 입자를 수반하는 반응 가스를 공급하기 위한 공급 장치; 및 (iii) 반응물을 튜브에 도입시키기 위해 유입구로부터 하류의 하나 이상의 주입 지점을 포함한다.
- [0043] 바람직한 실시양태에서, 상기 튜브는 유입구로부터 하류에서 복수의 주입 지점을 갖는다. 바람직하게 주입 지점들은 튜브 길이의 적어도 일부분을 따라 이격되어 있다. 바람직하게 주입 지점들은 실질적으로 튜브 길이를 따라 이격되어 있다.
- [0044] 장치의 바람직한 실시양태는 튜브로부터 반응 부산물을 제거하기 위한 하나 이상의 플러시 지점을 포함한다. 본 내용에서 "반응 부산물(reaction by-products)"라는 용어는 비반응 반응물을 포함한다.
- [0045] 튜브의 내부 직경은 0.02 mm 내지 300 mm 범위이다. 실제 직경은 장치 내 코팅되는 입자의 평균 직경, 반응 가스의 목적하는 선 속도 등과 같은 인자의 기능에 따라, 상기 범위 내에서 선택될 수 있다. 대부분의 경우에 적당한 튜브 내부 직경은 0.1 mm 내지 100 mm의 범위, 바람직하게는 1mm 내지 20mm의 범위 내에 있다.
- [0046] 하나 이상의 주입 지점들이 있다면, 인접한 주입 지점들 사이의 거리는 반응이 자체-종결되는데 요구되는 시간, 및 상기 시간 중에 반응 가스가 통과하는 거리에 의해 결정되는 것이 바람직하다. 관련된 반응은 일반적으로 다소 순간적이지만, 반응물이 주입 지점으로부터 입자로 이동하도록 하기 위해서는 약간의 시간이 필요하다. 일반적으로 이후의 주입 지점들은 10 mm 내지 5000 mm 떨어져 있으며, 바람직하게는 10 mm 내지 100 mm 떨어져 있다.
- [0047] 튜브의 길이는 요구되는 주입 지점의 수에 의해 우선 결정된다. 따라서 튜브의 길이는 0.1 m 내지 500 m 범위이다. 많은 경우에, 튜브의 길이는 5m 내지 50m 범위이다.
- [0048] 장치의 필요한 물리적 공간을 제한하기 위해, 튜브는 폴딩 또는 코일링될 수 있다. 튜브는 가열 및/또는 냉각 수단이 장착된 챔버 내에 수용되는 것이 적합하다. 챔버의 실제 디자인, 및 가열 및/또는 냉각 수단의 상세(specification)는 목적하는 작동 온도에 근간한다. 상기 작동 온도는 0°C 내지 1000°C 범위일 수 있다.

- [0049] 도 1은 가스 흐름에 수반된 입자상에 다수의 층을 피착하기 위한 본 발명의 장치의 실시양태를 도식적으로 묘사한 것이다. 입자(10)는 비활성 가스(11), 예를 들면 질소에 의해 유동화되는 유동화기(fluidizer)(100)로 공급되어, 코일링 튜브(1)에 수반되며, 제1 주입 지점(12A)에서, 원자층 피착 사이클의 제1 반응물은 코일링 튜브로 도입된다. 제2 주입 지점(12B)에서, ALD 사이클의 제2 반응물은 코일링 튜브로 도입된다. 주입 지점(13A)에서, 제2 투여량(dose)의 제1 반응물이 도입되며, 주입 지점(13B)에서 코일링 튜브는 제2 투여량의 제2 반응물을 수용한다. 상기 사이클은 한 쌍의 주입 지점들(14A/14B; 15A/15B; 및 16A/16B)에서 반복된다. 분리 기구(200)는 비활성 가스 뿐만 아니라, 또한 가스성 반응 생성물 및 비반응 반응물도 현재 포함할 수 있는 가스 흐름(17)으로부터, 코팅된 입자(18)를 분리한다. 상기 분리 기구(200)는 예를 들면 사이클론 분리기와 같은 임의의 적당한 분리 기구일 수 있다.
- [0050] 선택적으로, 쇄선 화살표(dashed arrow)에 의해 나타낸 것과 같이, 하나 이상의 플러시 지점(12C-16C, 12D-16D)은 가스 흐름으로부터 가스성 반응 생성물을 제거하기 위해서 튜브를 따라 배열된다. 특히 플러시 지점(12C, 13C, 14C, 15C 및 16C)은 제1 반응물과 관련된 가스성 반응 생성물을 우세하게 제거할 수 있다. 유사하게, 플러시 지점(12D, 13D, 14D, 15D 및 16D)은 제2 반응물과 관련된 가스성 반응 생성물을 우세하게 제거할 수 있다. 상기 플러시 지점들은 적당한 필터를 포함하여 튜브(1)에 입자를 유지하면서 반응 생성물이 제거되도록 할 수 있다.
- [0051] 선택적으로, 상이한 반응 온도는 온도 제어 유닛(21, 22), 예를 들면 열 교환기, 또는 당업계에 통상의 지식을 가진 사람들에게 공지되어 있는 가열 및/또는 냉각을 위한 다른 형태의 기구에 의해 설정될 수 있다. 상기 온도 제어 유닛(21)은 제1 반응물과의 반응을 위해 보존된(reserved for) 튜브의 일부, 즉 제1 반응물의 하류 주입 지점 및 제2 반응물의 상류 주입 지점에 온도를 제어하기 위해 배열될 수 있다. 예를 들면, 상기 온도 제어 유닛(21)은 제1 온도로 이러한 튜브 일부의 온도를 유지하기 위해 배열될 수 있다. 유사하게, 상기 온도 제어 유닛(22)은 예를 들면 제2 온도로 하류 부분에 온도를 유지시킴으로써, 제2 반응물과 반응하기 위해 보존된 튜브 일부의 온도를 제어하기 위해 배열될 수 있다.
- [0052] 선택적으로, 전-처리 유닛(pre-conditioning unit)(23)은 입자 흐름에서 입자를 전-처리하기 위해 배열된다. 이러한 전-처리는 주입 지점(12A)를 경유하여 제공되는 제1 반응물과의 바람직한 반응 온도에 근접한 온도로 입자를 가열하는 것을 포함할 수 있다. 명쾌하게 나타내지는 않았지만, 더 많은 전-처리 유닛이 예를 들면 추가의 주입 지점들의 상류에서 입자를 전-가열하기 위해 장치에 사용될 수 있다.
- [0053] 상기 설명은 개략적인 것으로서 이해될 것이다. 나타낸 한 쌍의 주입 지점들의 번호(도 1에서 5개의 넘버링)는 실제로 단지 하나에서 수백개 또는 수천개로 다양할 수 있는 복수의 한 쌍의 주입 지점들을 나타낸다.

도면

도면1

