(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0024279
(43) 공개일자 2020년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01C 1/02 (2006.01) *B01J 27/24* (2006.01)
C01B 21/06 (2006.01) *C01C 1/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01C 1/026 (2013.01)
B01J 27/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7002944
(22) 출원일자(국제) 2018년07월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년01월30일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2018/054910
(87) 국제공개번호 WO 2019/008504
국제공개일자 2019년01월10일
(30) 우선권주장
17179326.8 2017년07월03일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
빅토리아 링크 엘티디
뉴질랜드, 6012, 웰링톤, 캘번, 켈번 퍼레이드, 랭킨 브라운 빌딩, 알비905
(72) 발명자
나탈리, 프랑크
뉴질랜드, 포리루아 0522, 타히티 베이, 질레 스트리트 23
트로달, 헤리 조셉
뉴질랜드, 웰링턴 6012, 칼로리 로드 107
럭, 벤자민 존
뉴질랜드, 로어허트 0510, 와이훼투, 와이티 크레센트
(74) 대리인
황이남

전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 **암모니아 제조 방법 및 암모니아 제조용 장치**

(57) 요 약

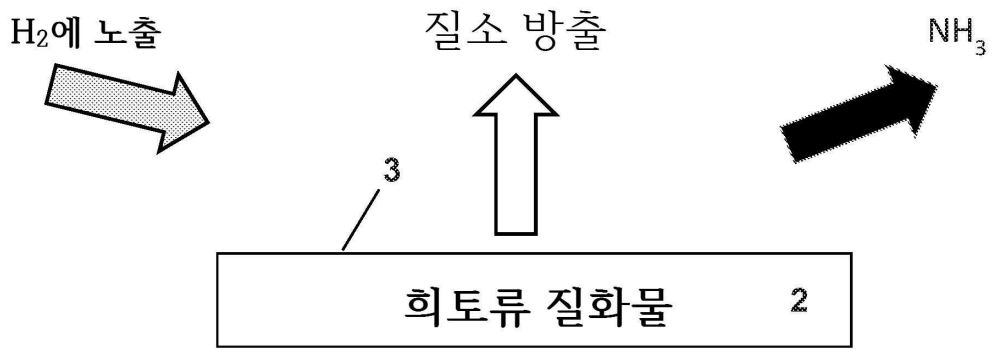
본 발명은 암모니아 제조 방법에 관한 것으로, 이 방법은:

- 챔버 내에 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층을 제공하는 단계;

- 챔버 내에 진공 또는 불활성 분위기를 생성하는 단계; 및

- 수소(H_2)를 제공하여 이를 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층의 외부면에서 방출된 질소(N)과 반응시킴으로써 암모니아를 제조하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1c



(52) CPC특허분류
C01B 21/0627 (2013.01)
C01C 1/0411 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

암모니아(NH_3)의 제조 방법으로서,

-챔버(4) 내에 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 제공하는 단계;

- 챔버(4) 내에 진공을 생성하거나, 챔버(4) 내에 불활성 분위기를 생성하는 단계; 및

- 수소(H_2)를 제공하여 이를 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)의 외부면(3)에서 방출된 질소(N)와 반응시킴으로써 암모니아(NH_3)를 제조하는 단계를 포함하는 암모니아 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 희토류 질화물 원자 단독으로 이루어진 외부면(3); 또는 희토류 질화물 원자 단독으로 이루어진 하나 이상의 영역, 또는 희토류 질화물 원자 단독으로 이루어진 복수의 영역을 포함하는 외부면(3)을 포함하고, 상기 하나 이상의 영역 또는 상기 복수의 영역은 각각 외부면(3)에 의해 규정된 표면의 하위 영역(sub-area)인 암모니아 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 외부면(3)은 원자적으로 깨끗한(atomically clean) 희토류 질화물 외부면(3)인 암모니아 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

- 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)에 에너지를 인가하여 질소(N)를 방출시키는 단계를 더 포함하는 암모니아 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 희토류 질화물 재료(2)는 분쇄 또는 파쇄된 형태나, 분말로서 제공되는 암모니아 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

- 외부면(7)을 포함하는 하나 이상의 희토류 재료 또는 층(6), 또는 원자적으로 깨끗한 희토류 외부면(7)을 포함하는 하나 이상의 희토류 재료 또는 층(6), 또는 희토류 원자 단독으로 이루어진 하나 이상의 영역, 또는 희토류 원자 단독으로 이루어진 복수의 영역을 포함하는 외부면(7)을 포함하는 하나 이상의 희토류 재료 또는 층(6)을 제공하는 단계로, 상기 하나 이상의 영역 또는 상기 복수의 영역은 각각 외부면(7)에 의해 규정된 표면의 하위 영역인, 단계; 및

- 외부면(7) 또는 원자적으로 깨끗한 희토류 외부면(7)을 질소 분자(N_2)에 노출시켜 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 생성하는 단계를 더 포함하는 암모니아 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 희토류 재료(6)는 분쇄 또는 파쇄된 형태나, 분말로서 제공되는 암모니아 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

- 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)의 생성 후 질소 분자(N_2)에 대한 노출을 제거하거나 감소시키는 단계를 더 포함하는 암모니아 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 질소 분자(N_2)에 대한 노출을 제거 또는 감소시킨 후, 수소(H_2)가 제공되고 이것이 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)의 외부면(3)에서 방출된 질소(N)와 반응함으로써 암모니아(NH_3)를 제조하는 암모니아 제조 방법.

청구항 10

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 외부면(3)은 질소 분자(N_2) 및 수소(H_2) 가스의 혼합물에 동시에 노출되는 암모니아 제조 방법.

청구항 11

제 5 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

- 기판(10)을 제공하는 단계; 및

- 기판(10) 상에 하나 이상의 희토류 원소를 증착하여 하나 이상의 희토류 재료 또는 층(6)을 생성하는 단계를 더 포함하는 암모니아 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

- 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)으로부터 캡핑 재료 또는 층(14)을 제거하여 희토류 질화물 외부면(3) 또는 원자적으로 깨끗한 희토류 질화물 외부면(3)을 노출시키는 단계를 더 포함하는 암모니아 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 질소 분자에 대한 노출을 수행하여 암모니아 제조 후 감소된 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 보충하는 단계를 더 포함하는 암모니아 제조 방법.

청구항 14

제 2 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 희토류 재료 또는 층(6)을 제공하는 단계 및 하나 이상의 희토류 재료 또는 층(6)을 질소 분자(N_2)에 노출시키는 단계는 챔버(4) 또는 제 2 챔버에서, 또는 챔버(4)에 연결된 제 2 챔버에서 수행하는 암모니아 제조 방법.

청구항 15

제 2 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 희토류 재료 또는 층(6)은 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 또는 루테튬(Lu)을 포함하는 암모니아 제조 방법.

청구항 16

제 2 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 희토류 재료 또는 층(6)은 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 또는 루테튬(Lu) 단독으로 이루어지는 암모니아 제조 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 질화 란타늄(LaN), 질화 세륨(CeN), 질화 프라세오디뮴(PrN), 질화 네오디뮴(NdN), 질화 사마륨(SmN), 질화 유로퓸(EuN), 질화 가돌리늄

(GdN), 질화 테르븀(TbN), 질화 디스프로슘(DyN), 질화 홀뮴(HoN), 질화 에르븀(ErN), 질화 툴륨(TmN), 질화 이테르븀(YbN), 또는 질화 루테튬(LuN)을 포함하는 암모니아 제조 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 질화 란타늄(LaN), 질화 세륨(CeN), 질화 프라세오디뮴(PrN), 질화 네오디뮴(NdN), 질화 사마륨(SmN), 질화 유로퓸(EuN), 질화 가돌리늄(GdN), 질화 테르븀(TbN), 질화 디스프로슘(DyN), 질화 홀뮴(HoN), 질화 에르븀(ErN), 질화 툴륨(TmN), 질화 이테르븀(YbN), 또는 질화 루테튬(LuN) 단독으로 이루어지는 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 질화 란타늄(LaN), 질화 세륨(CeN), 질화 프라세오디뮴(PrN), 질화 네오디뮴(NdN), 질화 사마륨(SmN), 질화 유로퓸(EuN), 질화 가돌리늄(GdN), 질화 테르븀(TbN), 질화 디스프로슘(DyN), 질화 홀뮴(HoN), 질화 에르븀(ErN), 질화 툴륨(TmN), 질화 이테르븀(YbN), 및 질화 루테튬(LuN)의 군에서 선택된 임의의 2종 이상의 희토류 질화물의 하나 이상의 희토류 질화물 합금을 포함하는 암모니아 제조 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 질화 란타늄(LaN), 질화 세륨(CeN), 질화 프라세오디뮴(PrN), 질화 네오디뮴(NdN), 질화 사마륨(SmN), 질화 유로퓸(EuN), 질화 가돌리늄(GdN), 질화 테르븀(TbN), 질화 디스프로슘(DyN), 질화 홀뮴(HoN), 질화 에르븀(ErN), 질화 툴륨(TmN), 질화 이테르븀(YbN), 및 질화 루테튬(LuN)의 군에서 선택된 임의의 2종 이상의 희토류 질화물의 하나 이상의 희토류 질화물 합금 단독으로 이루어지는 암모니아 제조 방법.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 1 내지 2000nm의 두께를 갖는 암모니아 제조 방법.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 에피택셜(epitaxial), 다결정질 또는 비정질이고; 및/또는 하나 이상의 희토류 재료 또는 층(6)은 에피택셜, 다결정질 또는 비정질인 암모니아 제조 방법.

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 산화되지 않고(non-oxidised), 및/또는 하나 이상의 희토류 재료 또는 층(6)은 산화되지 않는 암모니아 제조 방법.

청구항 24

제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서, 챔버(4) 내에 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 제공하는 단계는, 하나 이상의 희토류 질화물 단독으로 이루어지거나, 하나 이상의 희토류 질화물 합금 단독으로 이루어지는 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 제공하는 단계를 포함하는 암모니아 제조 방법.

청구항 25

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서, 수소(H_2)를 제공하여 이를 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)의 외부면(3)에서 방출된 질소(N)와 반응시킴으로써 암모니아(NH_3)를 제조하는 단계는 실온에서 수행되는 암모니아 제조 방법.

청구항 26

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 챔버(4)는 무산소(oxygen-free) 챔버 및/또는 무수(water-free) 또는 무수증기(water vapor-free) 챔버인 암모니아 제조 방법.

청구항 27

제 1 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서, 수소(H_2)는 분자 수소(H_2) 가스 스트림으로서 제공되고, 이것이 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층(2)의 외부면(3)에서 방출된 질소(N)와 반응하는 암모니아 제조 방법.

청구항 28

제 1 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서, 불활성 분위기는 아르곤 및/또는 헬륨 분위기를 포함하는 암모니아 제조 방법.

청구항 29

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 따른 방법을 수행하도록 된 암모니아 제조장치.

청구항 30

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 따른 방법을 이용하여 제조된 암모니아.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2017년 7월 3일에 출원한 EP 특허 출원 EP17179326.8의 우선권을 주장하며, 그 내용 전체를 참조로서 본원에 수록한다.

[0003] 본 발명의 분야는 암모니아(NH_3) 제조에 관한 것으로, 특히 희토류 및 희토류 질화물 재료 및 구조를 이용한 암모니아(NH_3) 제조에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 암모니아(NH_3) 제조 방법을 수행하도록 된 장치에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 암모니아(NH_3) 제조 방법을 이용하여 제조된 암모니아에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 질소 분자(N_2)의 해리는 암모니아(NH_3) 제조용 하버-보쉬(Haber-Bosch) 공정에서, 상업적인 발전을 위해 속도를 제한하는 공정 중 하나이다. 종종 20세기의 가장 중요한 발명이라고 부르는 이러한 산업 공정은 농작물 경작용의 비료를 제조하는데 있어서 필수적인 전구체로 사용하는 NH_3의 상업적인 제조의 중심에 있으며, 따라서 전세계 인구의 생계를 지원하기 위해 필수적이다. 향후 십년 동안 비료의 사용이 증가할 것으로 예상된다.

[0005] NH_3 합성의 주요 도전 과제는 질소 분자(N_2)의 삼중 결합을 분리시키는데 있다. 산업적으로, N_2 결합의 분열은 고체 촉매를 필요로 하며, 가장 잘 공지된 촉매 (철 또는 루테늄계 금속)에 의한 경우라도, 극한의 고온 (400 내지 600℃) 및 압력(20 내지 40㎫)의 조건하에서만 실현 가능하여, 상당한 탄소 발자국(carbon footprint:이산화탄소 배출량)을 초래한다. 그러므로, 보다 온화한 조건에서 기능할 수 있는 보다 환경 친화적이고 유순한 제조 공정이 매우 유리하다.

[0006] 전형적으로 효소 및 유기금속 접근법과 전기 및 광촉매 재료를 비롯해, N_2의 용이한 파단 및 잠재적으로 에너지 효율적인 NH_3의 합성을 가능케 하는 촉매는 여전히 개발 초기단계에 있다.

[0007] 고무적인 진척이 이루어진 반면, 이는 복잡하고 큰 원자 클러스터 기반 촉매의 필요성, 이론적으로 처리해야 할 본질적인 어려움, 및 표면에서 촉매의 반응을 관찰하고 설명하기 위한 적절한 인-시츄 특성화(in-situ characterisation)의 부족 같은 여러 단점을 지니고, 상대적으로 복잡한 접근법에 집중해 왔다.

[0008] JP2011246311에는 암모니아(NH_3)를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법은 암모니아(NH_3)의 제조를 위해 고온(400 내지 600℃) 및 고압(0.1㎫ 내지 2㎫)의 극한 조건을 필요로 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명의 일 측면은 전술한 불편한 점들을 극복하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 암모니아 제조 방법은, 바람직하게는:

[0011] - 챔버 내에 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층을 제공하는 단계;

[0012] - 챔버 내에 진공을 생성하거나, 대안적으로 챔버 내에 불활성 분위기를 생성하는 단계; 및

[0013] - 수소(H_2)를 제공하여 이를 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층의 외부면에서 방출된 질소(N) 또는 단원자(monatomic) 질소 원자(N)와 반응시킴으로써 암모니아를 제조하는 단계를 포함한다.

[0014] 앞서 설명한 암모니아 제조 방법과는 대조적으로, 본 발명의 근본적으로 다른 접근법은 희토류 재료의 원자적으로 깨끗한(atomically clean) 표면을 이용하여 극도로 온화한 조건 하에서 질소 분자 N_2의 매우 효율적인 파단을 생성하는 것에 기반하고 있다. 본 발명자들은 희토류 원자가 실온 및 1 기압보다 훨씬 낮은 압력, 전형적으로 7 내지 8배 더 작은 압력 하에서 N_2 분자를 파단 및 해리시키는 것을 발견하였다. 형성된 희토류 질화물은 질소를 저장하고 질소를 방출함으로써, H_2가 제공되는 경우 암모니아가 생성되도록 할 수 있다.

[0015] 진공 환경 또는 불활성 분위기는 효율적이고 최적화된 N_2 차단뿐만 아니라, 효율적인 질소 방출을 비롯해, 효율적이고 최적화된 NH_3의 반응 및 제조를 보장한다.

[0016] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층은 희토류 질화물 원자 단독으로 이루어진 외부면; 또는 희토류 질화물 원자 단독으로 이루어진 하나 이상의 영역, 또는 희토류 질화물 원자 단독으로 이루어진 복수의 영역을 포함하는 외부면을 포함하고, 상기 하나 이상의 영역 또는 상기 복수의 영역은 각각 외부면에 의해 규정된 표면의 하위 영역(sub-area)이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 외부면은 원자적으로 깨끗한(atomically clean) 희토류 질화물 외부면이다.

[0018] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 방법은 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층에 에너지를 인가하여 질소(N) 또는 일원자가(단원자) 질소 원자(N)를 방출시키는 단계를 더 포함한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 방법은:

[0020] - 외부면을 포함하는 하나 이상의 희토류 재료 또는 층, 또는 원자적으로 깨끗한 희토류 외부면을 포함하는 하나 이상의 희토류 재료 또는 층, 또는 희토류 원자 단독으로 이루어진 하나 이상의 영역, 또는 희토류 원자 단독으로 이루어진 복수의 영역을 포함하는 외부면을 포함하는 하나 이상의 희토류 재료 또는 층을 제공하는 단계로, 상기 하나 이상의 영역 또는 상기 복수의 영역은 각각 외부면에 의해 규정된 표면의 하위 영역인, 단계; 및

[0021] - 외부면 또는 원자적으로 깨끗한 희토류 외부면을 질소 분자(N_2)에 노출시켜 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층을 생성하는 단계를 더 포함한다.

[0022] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 방법은:

[0023] - 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층의 생성 후 질소 분자(N_2)에 대한 노출을 제거하거나 감소시키는 단계를 더 포함한다.

[0024] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 질소 분자(N_2)에 대한 노출을 제거 또는 감소시킨 후, 수소(H_2)가 제공되고 이것이 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층의 외부면에서 방출된 질소(N) 또는 일원자가 질소 원자(N)와 반응함으로써 암모니아(NH_3)를 제조한다.

[0025] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 외부면은 질소 분자(N_2) 및 수소(H_2) 가스의 혼합물에 동시에 노출된다.

[0026] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 방법은:

[0027] - 기판을 제공하는 단계; 및

[0028] - 기판 상에 하나 이상의 희토류 원소를 증착하여 하나 이상의 희토류 재료 또는 층을 생성하는 단계를 더 포함한다.

[0029] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 제공 및 노출 단계는 동시에 수행된다.

[0030] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 방법은:

[0031] - 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층으로부터 캡핑 재료 또는 층을 제거하여 희토류 질화물 외부면 또는 원자적으로 깨끗한 희토류 질화물 외부면을 노출시키는 단계를 더 포함한다.

[0032] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 방법은 질소 분자 에 대한 노출을 수행하여 암모니아 제조 후 감소된 희토류 질화물 재료 또는 층을 보충하는 단계를 더 포함한다.

[0033] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 하나 이상의 희토류 재료 또는 층을 제공하는 단계 및 하나 이상의 희토류 재료 또는 층을 질소 분자(N_2)에 노출시키는 단계는 챔버 또는 제 2 챔버에서, 또는 챔버에 연결된 제 2 챔버에서 수행한다.

[0034] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 희토류 재료 또는 층은 란타늄(La), 또는 세륨(Ce), 또는 프라세오디뮴(Pr), 또는 네오디뮴(Nd), 또는 사마륨(Sm), 또는 유로퓸(Eu), 또는 가돌리늄(Gd), 또는 테르븀(Tb), 또는 디스프로슘(Dy), 또는 홀뮴(Ho), 또는 에르븀(Er), 또는 툴륨(Tm), 또는 이테르븀(Yb), 또는 루테튬(Lu)을 포함하거나 그것으로 이루어진다.

[0035] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 희토류 질화물 재료 또는 층은 질화 란타늄(LaN), 또는 질화 세륨(CeN), 또는 질화 프라세오디뮴(PrN), 또는 질화 네오디뮴(NdN), 또는 질화 사마륨(SmN), 또는 질화 유로퓸(EuN), 또는 질화 가돌리늄(GdN), 또는 질화 테르븀(TbN), 또는 질화 디스프로슘(DyN), 또는 질화 홀뮴(HoN), 또는 질화 에르븀(ErN), 또는 질화 툴륨(TmN), 또는 질화 이테르븀(YbN), 또는 질화 루테튬(LuN)을 포함하거나 그것으로 이루어진다.

[0036] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 희토류 질화물 재료 또는 층은: 질화 란타늄(LaN), 질화 세륨(CeN), 질화 프라세오디뮴(PrN), 질화 네오디뮴(NdN), 질화 사마륨(SmN), 질화 유로퓸(EuN), 질화 가돌리늄(GdN), 질화 테르븀(TbN), 질화 디스프로슘(DyN), 질화 홀뮴(HoN), 질화 에르븀(ErN), 질화 툴륨(TmN), 질화 이테르븀(YbN), 및 질화 루테튬(LuN)의 군에서 선택된 임의의 2종 이상의 희토류 질화물의 하나 이상의 희토류 질화물 합금을 포함하거나 그것으로 이루어진다.

[0037] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층은 하나 또는 다수의 희토류 질화물 재료 또는 층, 또는 다수의 상이한 희토류 질화물 재료 또는 층을 포함하는 구조에 포함된다.

[0038] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 구조는 기판 또는 템플릿을 포함하고, 희토류 질화물 재료 또는 층은 기판 또는 템플릿 상에 위치되거나, 또는 기판 또는 템플릿과 직접 접촉한다.

[0039] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층은 1 내지 2000㎚의 두께를 갖는다.

[0040] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층은 에피택셜, 다결정질 또는 비정질이고; 및/또는 하나 이상의 희토류 재료 또는 층은 에피택셜, 다결정질 또는 비정질이다.

[0041] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 하나 이상의 희토류 질화물 재료 또는 층은 산화되지 않고(non-oxidised), 및/또는 하나 이상의 희토류 재료 또는 층은 산화되지 않는다.

[0042] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 전술한 방법을 수행하도록 된 장치를 제공한다. 또한, 본 발명은 전술한 방법을 이용하여 제조된 암모니아에 관한 것이다.

[0043] 희토류(rare earth, RE) 원소는 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb) 및 루테튬(Lu)으로 이루어지는 주기율표 내의 15가지 화학 원소 세트이다. 희토류라고 불리지만, 실제로 이들은 거의 드물지는 않으며, 안정된 핵 동위원소가 없는 프로메튬을 제외하고는 지각(Earth's crust)에 비교적 풍부하게 있다.

[0044] 본 발명의 하나의 주요 측면 및 장점은 본질적으로 가장 강한 결합 중에서 N_2 분자를 용이하게 해리시키는 능력에 있다.

[0045] 본 발명은 현재의 산업적인 방법과 비교하여 극도로 온화한 조건(실온 및 저압) 하에서 암모니아(NH_3)의 제조를 위한 빌딩 블록으로서, 예를 들어 금속 박막 증착 또는 희토류(RE) 재료 층을 사용한다. RE 표면은 희토류 질화물을 형성하는 질소 분자(N_2)의 매우 강한 삼중 결합의 파단을 촉진하여 질소를 제공하고, 이후 수소와 재결합하여 암모니아를 제조할 수 있게 한다.

[0046] 예를 들어, REN 기판을 사용하는 NH_3의 제조는 다음과 같이 수행할 수 있다:

[0047] - 예를 들어, 희토류 재료 또는 층을 기판에 증착,

[0048] - 희토류 재료 또는 층을 질소 분자(N_2)에 노출 (가령, 저압 및 실온에서): 순수한 RE + N_2 → 재료 또는 층

[0049] - 성장 챔버에서 N_2를 중지하여, 바람직하게는 진공 또는 불활성 분위기 하에서 REN 재료 또는 층이 질소(N)를 방출하여 H_2와 반응함으로써 NH_3를 제조한다. 선택적으로, REN 재료 또는 층은 H_2의 존재 하에 가열될 수 있다.

[0050] 본 발명의 상기 및 그 밖의 목적, 특징 및 장점과 이들을 실현하는 방법은, 본 발명의 바람직한 실시예를 나타내는 첨부 도면을 참조하여 다음 설명의 연구로부터 더욱 명백해질 것이며, 본 발명 자체를 가장 잘 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 일 측면에 따른 암모니아 제조 방법의 상이한 예시적인 단계를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 2a는 본 발명의 일 측면에 따른 암모니아 제조 방법의 또 다른 예시적인 단계를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 2b는 본 발명의 일 측면에 따른 암모니아 제조 방법의 또 다른 예시적인 단계를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 3은 25㎚ 두께의 희토류 층이 N_2에 노출되는 동안 시간의 함수로서 정규화한 전기 저항의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 4는 N_2 노출 전 (하부 곡선) 및 노출 후 (상부 곡선)에 25㎚ 두께의 희토류 층에 대한 X-선 회절 오메가-2세타 스캔을 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 측면에 따른 암모니아 제조를 수행하기 위한 예시적인 장치를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 6a는 본 발명에 따른 암모니아 제조 방법에 사용할 수 있는 예시적인 구조를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 6b는 본 발명에 따른 암모니아 제조 방법에 사용할 수 있는 또 다른 예시적인 구조를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 6c는 본 발명에 따른 암모니아 제조 방법에 사용할 수 있는 또 다른 예시적인 구조를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 7은 희토류 질화물이 얼마나 충분히 질화되었는지에 따라 희토류 질화물의 측정된 전기 전도율(σ)이 달라지는 것을 나타내는 그래프이다.

도 8은 N_2가 희토류 질화물을 포함하는 진공 챔버에 도입 및 그로부터 제거되는 동안 측정 시간에 따라 희토류 질화물의 전기 전도도가 어떻게 변하는지를 나타내는 그래프이다.

도 9는 질소 분자(N_2)에 노출되는 동안 Gd, Sm 및 Dy 층의 전기 전도도의 상대적 변화($\Delta C = C_0 - C$)를 나타내는 그래프이며, 여기서 C는 측정된 전도도이고, C_0는 C_0 = 1 지멘스(Siemens, S) 등의 측정된 Gd, Sm 및 Dy 층의 초기 전도도이다. N_2 노출은 각각 GdN, SmN 및 DyN으로의 Gd, Sm 및 Dy 층의 질화에 대응하여 전기 전도도의 감소를 가져온다.

여기에서, 가능한 경우, 도면에서 공통인 동일한 요소에 대해서는 동일한 참조 번호를 사용하여 표시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 일 측면에 따른 암모니아 제조 방법의 상이한 예시적인 단계를 개략적으로 나타내는 도면이다.

[0053] 암모니아(NH_3) 제조 방법에서, 예를 들어, 도 1a에 도시한 바와 같이, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이 제공된다. 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은, 바람직하게는 밀폐된 챔버(4) 내부에 위치된다.

[0054] 챔버(4)는 예를 들어, 진공 챔버일 수 있다. 시스템으로부터의 벌크 가스가 제거되는 유형(regime)인 진공은 예를 들어, 챔버(4)로부터 가스 또는 물질을 펌핑하여 챔버(4) 내부에서 생성되거나 존재한다.

[0055] 원자 질소 또는 질소는, 진공 챔버 (또는 희토류 질화물 재료 또는 층(2)의 표면)의 압력 값에서 희토류 질화물 재료 또는 층(2)으로부터 방출되어, 원자 질소 또는 질소(N)가 희토류 질화물 재료 또는 층(2), 특히 외부면(3)으로부터 방출될 수 있게 하는 수준까지 챔버 내의 원소 또는 오염물의 제거를 보장한다.

[0056] 진공 챔버 (또는 희토류 질화물 재료 또는 층(2)의 표면)의 압력 값은 예를 들어, (i) $1x10^{-3}$ Torr ($1.333x10^{-1}$ Pa) 내지 (ii) $1x10^{-9}$ Torr ($1.333x10^{-7}$ Pa) 이하이다.

[0057] 원자 질소 또는 질소는 진공 챔버 (또는 희토류 질화물 재료 또는 층(2)의 표면) 내의 $1x10^{-4}$ Torr ($1.333x10^{-2}$ Pa) 내지 (ii) $1x10^{-9}$ Torr ($1.333x10^{-7}$ Pa) 이하; 또는 $1x10^{-5}$ Torr ($1.333x10^{-3}$ Pa) 내지 (ii) $1x10^{-9}$ Torr ($1.333x10^{-7}$ Pa) 이하, 또는 $1x10^{-6}$ Torr ($1.333x10^{-4}$ Pa) 내지 (ii) $1x10^{-9}$ Torr ($1.333x10^{-7}$ Pa) 이하; 또는 (i) $1x10^{-7}$ Torr ($1.333x10^{-5}$ Pa) 내지 (ii) $1x10^{-9}$ Torr ($1.333x10^{-7}$ Pa) 이하; 또는 (i) $1x10^{-8}$ Torr ($1.333x10^{-6}$ Pa) 내지 (ii) $1x10^{-9}$ Torr ($1.333x10^{-7}$ Pa) 이하의 압력 값으로 희토류 질화물 재료 또는 층(2)으로부터 방출된다. 이 압력은 NH_3를 제조하기 위해 제공되는 수소(H_2)의 부재 하에서 챔버 내의 압력 값이다. 챔버 내의 압력은 예를 들어, 베이어드-알퍼트(Bayard-Alpert) 원리에 기반한 파이퍼 게이지(Pfeiffer gauge)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0058] 사용되는 정확한 압력 값은 희토류 질화물 재료 또는 층(2)의 오염을 피하거나 최소화하기 위해, 챔버로부터 제거될 챔버(4) 내부의 환경 및 원소에 따라 달라진다.

[0059] (진공) 챔버 (또는 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이나 외부면(3))의 온도가 실온 (가령, 20 내지 35℃) (포함된 범위의 극단 값), 또는 그 보다 높은 온도에 있는 경우, 원자 질소 또는 질소가 방출된다. 온도는 예를 들어, 500℃, 1000℃, 1500℃ 이상으로 증가될 수 있다. 따라서 원자 질소가 방출되는 온도 범위는 예를 들어, (i) 실온 내지 (ii) 300℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃, 1000℃, 1500℃, 또는 2000℃일 수 있다. 또한, 방출은 ≥650℃, ≥700℃ 및 ≤1000℃, ≤1500℃, 또는 ≤2000℃에서 일어난다.

[0060] 챔버(4) 내의 수소-산소 혼합물의 비점화(non-ignition)를 보장하기 위해, 산소는 챔버(4)로부터 완전히 제거되거나(무산소), 또는 적어도 예를 들어, 종래의 질량 분석계의 감도 한계 내에서 챔버(4)의 잔류 분위기에서 검출될 수 없는 수준 또는 양으로 제거되는 것이 바람직하다. 또한, 챔버(4)는 무수(water-free) 또는 무수증기(water vapor-free) 챔버이거나, 적어도 예를 들어, 종래의 질량 분석계의 감도 한계 내에서 챔버(4)의 잔류 분위기에서 검출될 수 없는 수준 또는 양으로 제거되는 것이 바람직하다.

[0061] O_2 및 수증기는 제한되지 않으나, 예를 들어, 진공 시스템의 베이킹 (150 내지 450℃), 및/또는 터보나 극저온 펌프 같은 전용 펌핑 시스템을 사용하는 등의 초고진공 기술에서 사용하는 종래의 기술 또는 방법에 의해 제거될 수 있다. 진공 시스템의 모든 부분의 온도를 낮추면 O_2, 수증기 및 기타 오염물의 가스 방출을 포집하거나 감소시킨다.

[0062] 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 원자적으로 깨끗한 외부면(3)을 포함할 수 있다.

[0063] 본원에서 사용한 "원자적으로 깨끗한"이란 용어는 오염물 또는 불순물, 예를 들어 산소가 단층의 10% 미만, 5%, 2%, 1% 또는 0.5% 미만, 바람직하게는 단층의 0.1% 미만, 또는 보다 바람직하게는 단층의 0.01% 미만의 양으로 존재하는 표면을 말한다. 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 예를 들어, 산화되지 않은 희토류 질화물 재료 또는 층, 및/또는 철-무함유(iron-free) 희토류 질화물 재료 또는 층, 및/또는 루테늄-무함유 희토류 질화물 재료 또는 층이다. 외부면(3)은 예를 들어, 완전히 희토류 질화물 원자 표면일 수 있다. 즉, 외부면(3)은 실질적으로

희토류 질화물을 포함하거나 단독으로 희토류 질화물로 구성된다.

[0064] 외부면(3)은 예를 들어, (실질적으로) 화학량론적 표면(stoichiometric surface)일 수 있다. 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 예를 들어, (실질적으로) 화학량론적 층일 수 있다.

[0065] 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 예를 들어, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)에서 총 원자(원자/㎤) 농도의 10% 이하, 바람직하기는 5% 이하, 더 바람직하기는 2% 이하, 또는 더더욱 바람직하기는 1% 이하인 불순물 농도 (또는 불순물 수준)를 갖는다.

[0066] 희토류 질화물 재료(2)는 예를 들어, 분쇄 또는 파쇄된 형태나, 분말로서 제공될 수 있다. 대안적으로, 분말 형태는 예를 들어, 희토류 질화물 재료를 분쇄함으로써, 또는 대안적으로 희토류 분말을 질소 분자 에 노출시킴으로써 챔버 내부에서 제조할 수 있다.

[0067] 수소(H_2)는 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이 챔버(4) 내에서 진공 하에 있는 동안 제공되어, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)의 외부면(3)에서 방출된 질소(N) 또는 일원자가 질소 원자(N)와 반응함으로써, 예를 들어 도 1c에 도시한 바와 같이, 암모니아(NH_3)를 제조한다.

[0068] 수소는, 수소 또는 분자 수소(H_2)로서, 예를 들어, 가스 스트림으로서 제공된다.

[0069] 제공된 H_2 가스는 무산소 및/또는 무수(water-free)일 수 있다.

[0070] 수소는 대안적으로 또는 추가로 다른 형태, 예를 들어, 물(H_2O)로 제공될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 분자 수소(H_2) 가스가 바람직하다.

[0071] 대안적으로, 챔버(4) 내에 불활성 분위기가 생성될 수 있다. 예를 들어, 챔버(4) 내에 희가스 분위기, 가령 제어된 아르곤 가스 또는 제어된 헬륨 분위기가 생성될 수 있다. 암모니아(NH_3)는 챔버(4)가 진공 하에 있는 경우, 상술한 방식으로 제조된다. 전술한 바와 같이, 챔버(4)는 무산소 챔버 및/또는 무수 또는 무수증기 챔버일 수 있다.

[0072] 희토류 질화물 재료 또는 층(2)의 외부면(3)은 희토류 질화물 원자 단독으로 이루어질 수 있다. 외부면(3)은 희토류 질화물 원자 (희토류 및/또는 질소 원자) 단독으로 이루어진 하나 이상의 영역을 포함할 수 있으며, 이 영역은 외부면(3)에 의해 규정된 영역의 하위 영역이다. 또한, 외부면(3)은 희토류 질화물 원자 단독으로 이루어진 복수의 영역을 포함할 수도 있다. 질소(N) 또는 일원자가 질소 원자(N)는 외부면(3)의 이들 영역에서 방출되어 NH_3가 제조될 수 있게 한다.

[0073] 외부면(3)은 예를 들어, 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상 또는 95% 이상의 희토류 또는 질소 원자를 포함한다.

[0074] 표면 오염의 정량적 원소 조성을 결정하는 방법은, 예를 들어 표면 및 박막 분석: Henning Bubert, Holger Jenett, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2011)에 의해 편집된 원리, 기기 및 응용의 개요에서 찾아 볼 수 있다.

[0075] 희토류 질화물 원자 단독의 영역은, 예를 들어 적어도 몇 개의 격자 상수의 거리, 예를 들어 2 내지 5 (포함된 이 범위의 극단 값)에 걸쳐 연장된다.

[0076] 희토류 재료 또는 층(6)은 대안적으로 분자 H_2 대신, 물 또는 수증기와 반응하여 NH_3를 제조할 수 있다.

[0077] 예를 들어 도 1b에 도시한 바와 같이, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)에 에너지를 인가하여 질소(N) 또는 일원자가 질소 원자(N)의 방출을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 전자기 방사선의 흡수를 통해 가열되어 질소(N) 또는 일원자가 질소 원자(N)를 방출한다. 챔버(4)는 예를 들어, 전자기 방사선 공급원(S)에 의해 방출된 전자기 방사선이 챔버(4)로 들어가는 윈도우(W) (가령, 도 5 참조)를 포함할 수 있다. 전자기 방사선은 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 가열하도록 희토류 질화물 재료와 열 접촉하는 희토류 질화물 재료 또는 층(2) 또는 구조, 재료 또는 층에 의해 흡수되는 파장 또는 파장 범위를 갖는다. 대안적으로, 가열은 층 또는 구조를 통해 흐르는 직류 등의 기술을 이용하거나 고온의 플레이트를 통한 열 전도를 통해 수행될 수 있다. 희토류 질화물 재료 또는 층(2)의 외부면(3)에서 질소(N) 또는 일원자가 질소 원자(N)가 방출되도록 열을 가할 필요는 없으며, 이는 소정 압력의 진공 챔버(4)에서 일어날 수 있다. 열 에너지를 가하면, 일원자가

질소의 방출이 향상될 수 있게 한다.

[0078] 수소(H_2)는 챔버(4) 내에 도입되고, 예를 들어 도 1c에 도시한 바와 같이, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)에 의해 방출된 질소(N) 또는 일원자가 질소(N)와 반응함으로써, 암모니아(NH_3)를 제조한다.

[0079] 수소는 예를 들어, 도 5에 도시한 바와 같이, 유입구 또는 가스 인젝터(5)를 통해 챔버(4) 내에 도입될 수 있다. 대안적으로, 챔버 내로 H_2를 주입하는 가열된 인젝터를 사용하여 가열된 H_2가 방출된 질소와 반응하도록 할 수 있다. 챔버(4)는 예를 들어, 불활성 분위기를 생성할 수 있는 가스 유입구 및 유출구를 포함할 수 있다. 가스 유입구 및 유출구는 가스를 주입 및 제거하여, 예를 들어 챔버(4) 내에 희가스 분위기, 또는 예를 들어, 챔버(4) 내에 제어된 아르곤 또는 헬륨 분위기를 생성 및 제어하게 된다.

[0080] 희가스는, 예를 들어 진공 챔버 내로 가스의 유동을 허용하거나 허용하지 않는 질량 유동 제어 시스템을 통해 제공할 수 있다. 또한, 질량 유동 제어 시스템은 챔버 내로 유입되는 희가스의 압력을 정밀하게 제어한다.

[0081] 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이 수소에 노출되는 동안 희토류 질화물 재료 또는 층(2)에 동시에 에너지가 인가될 수 있다. 이것은 대안적으로 순차 수행할 수 있다.

[0082] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 (가령, 원자적으로 깨끗한 외부면(7)을 갖는) 희토류 재료 또는 층(6)을 제공하고, 희토류의 외부면(7) 또는 층(6)을 예를 들어, 도 2a에 도시한 바와 같이, 질소 분자(N_2)에 노출시킴으로써 얻을 수 있다. 희토류 재료 또는 층(6)에 의해 질소 분자(N_2)가 해리되어, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이 형성된다.

[0083] 희토류 재료(6)는 분쇄 또는 파쇄된 형태나, 분말로서 제공할 수 있다. 대안적으로, 분말 형태는 예를 들어, 희토류 재료를 분쇄함으로써 챔버 내부에서 만들어질 수 있다.

[0084] 제공된 질소 분자(N_2)는 예를 들어, 무산소 및/또는 무수일 수 있다.

[0085] 희토류 재료 또는 층(6)의 외부면(7)은 희토류 원자 단독으로 이루어질 수 있다. 외부면(7)은 희토류 원자 단독으로 이루어진 하나 이상의 영역을 포함할 수 있으며, 이 영역은 외부면(7)에 의해 규정된 영역의 하위 영역이다. 또한, 외부면(7)은 희토류 원자 단독으로 이루어진 복수의 영역을 포함할 수 있다. 이들 영역에서 질소 분자 가 해리되어 희토류 질화물을 형성한다.

[0086] 희토류 원자 단독의 영역은, 예를 들어 적어도 몇 개의 격자 상수의 거리, 예를 들어 2 내지 5 (포함된 이 범위의 극단 값)에 걸쳐 연장된다.

[0087] 외부면(7)은 예를 들어, 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 90%, 이상 또는 95% 이상의 희토류 원자를 포함한다.

[0088] 희토류 재료 또는 층(6)은, 예를 들어, 희토류 질화물 재료 또는 층(6)에서 총 원자(원자/㎤) 농도의 10% 이하, 5% 이하, 2% 이하, 또는 1% 이하인 불순물 농도 (또는 불순물 수준)를 갖는다.

[0089] 외부면(7) 상의 희토류 원자는 실온 (가령, 20 내지 35℃)에서 및 1 기압 또는 760 Torr보다 훨씬 낮은 압력 하에서, 예를 들어, (전형적으로) 10^{-6} 기압 (또는 $7.6x10^{-4}$ Torr 또는 0.101325 Pa) 이하; 예를 들어, 10^{-6} 기압 (또는 $7.6x10^{-4}$ Torr 또는 0.101325 Pa) 내지 10^{-9} 기압 (또는 $7.6x10^{-7}$ Torr 또는 0.000101325 Pa)의 압력 하에서, N_2 분자를 파단 또는 해리시킨다. 압력 값은, 예를 들어 베이어드-알퍼트 원리에 기반한 파이퍼 게이지를 사용하여 측정된 바와 같이, N_2 노출 동안 진공 챔버 (또는 희토류 재료 또는 층(6)의 표면)의 압력 값에 해당한다. 진공 챔버 또는 희토류 재료 또는 층(6) (또는 외부면(7))의 온도는 실온 또는 실온보다 높은 온도일 수 있다.

[0090] 희토류 재료 또는 층(6)은 예를 들어, 챔버(4)에 제공할 수 있다. 질소 분자(N_2)는 예를 들어, 도 5에 도시한 바와 같이, 유입구 또는 가스 인젝터(8)를 통해 챔버(4) 내에 도입될 수 있다. 희토류 재료 또는 층(6), 특히 희토류 재료 또는 층(6)의 외부면(7)과의 접촉은 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 형성하는 질소 분자(N_2)의 매우 강한 삼중 결합의 파단을 초래한다.

[0091] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 희토류 재료 또는 층(6)은 예를 들어 도 2b 및 도 5에 도시한 바와 같이, 희토류 원소를 기판(10) 상에 증착함으로써 제조될 수 있다. 증발 셀(12)은 희토류 원소를 증발시키고, 희토류 원

자가 기판(10)과 접촉하여 기판(10) 상에 원자적으로 깨끗한 외부면(7)을 갖는 희토류 재료 또는 층(6)을 형성한다. 도 5는 증발 셀(12)에 의한 기판(10)쪽으로의 희토류 원소의 증발을 개략적으로 나타내는 도면이다.

[0092] 희토류 원소를 기판(10) 상에 증착하고 희토류 재료 또는 층(6)을 질소 분자(N_2)에 노출시킴으로써 희토류 재료 또는 층(6)을 형성하는 단계는 동시에 수행하거나 대안적으로 순차 수행할 수 있다.

[0093] 희토류 질화물 재료 또는 층의 생성 후에, 질소 분자(N_2)에 대한 노출을 제거하거나 감소시킬 수 있다.

[0094] 질소 분자(N_2)에 대한 노출을 제거하거나 감소시킨 후, 수소(H_2)가 제공되어 희토류 질화물 재료 또는 층의 외부면(3)에서 방출된 질소(N) 또는 일원자가 질소 원자(N)와 반응하여 암모니아(NH_3)를 제조할 수 있다.

[0095] 외부면(3)은 예를 들어, 질소 분자(N_2) 및 수소(H_2) 가스의 혼합물에 동시에 노출될 수 있다. 질소 분자(N_2) 및 수소(H_2) 가스의 혼합물은 예를 들어, 무산소(oxygen-free) 또는 O_2-프리(O_2-free)일 수 있다.

[0096] 도면에 도시한 기판(10)은 기판의 개략적이고 예시적인 표현이다. 그러나, 기판은 예를 들어, 희토류 재료 또는 층(6)이 (직접적으로 또는 간접적으로) 위치되거나 증착되는, 또는 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이 (직접적으로 또는 간접적으로) 위치되거나 증착되는 (임의 형상의) 어떤 하부면, 물질 또는 재료일 수 있다.

[0097] 희토류 재료 또는 층(6)은 예를 들어, 산화되지 않은 희토류 재료 또는 층 및/또는 철-무함유 희토류 재료 또는 층이다. 외부면(7)은 예를 들어, 완전히 희토류 원자 표면일 수 있다. 즉, 외부면(7)은 실질적으로 희토류 원자 또는 원소를 포함하거나, 희토류 원자 또는 원소 단독으로 이루어진다.

[0098] 외부면(7)은 예를 들어, (실질적으로) 화학량론적 표면일 수 있다. 희토류 재료 또는 층(6)은 예를 들어, (실질적으로) 화학량론적 층일 수 있다.

[0099] 전술한 방법은 챔버(4) 내로 수소(H_2)를 도입함으로써 암모니아를 제조하는 것이다. 그러나, 다른 질소 함유 생성물/화합물을 대안적으로 제조할 수 있다. 따라서, 본 방법은 반응 물질 또는 가스가 챔버(4) 내에 도입되어 희토류 질화물 재료 또는 층(2)에 의해 방출된 질소(N) 또는 일원자가 질소 원자(N)와 반응하여 질소 함유 생성물 또는 화합물, 또는 중간 생성물 또는 화합물을 제조하는 질소 함유 생성물 또는 화합물의 제조 방법일 수 있다.

[0100] 반응 물질 또는 가스는 예를 들어, 도 5에 도시한 바와 같이, 유입구 또는 가스 인젝터(5)를 통해 챔버(4) 내에 도입될 수 있다.

[0101] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 예를 들어 도 1a에 도시한 바와 같이, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이 제공되는 경우, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 캡핑 재료 또는 예를 들어, 도 6b에 도시한 바와 같은 층(14)과 (직접적으로 또는 간접적으로) 접촉할 수 있다. 캡핑 재료 또는 층(14)은 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 보호하여 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 분해하거나 산화시킬 수 있는 대기와의 반응을 피한다. 캡핑 재료 또는 층(14)은 챔버(4) 내의 희토류 질화물 재료 또는 층으로부터 제거되어, 원자적으로 깨끗한 외부면(3)을 노출시킴으로써, 예를 들어 에너지를 인가하여 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이 질소(N) 또는 일원자가 질소 원자를 방출시킬 수 있게 한다.

[0102] 캡핑 층(14)은 예를 들어, 희토류 질화물을 산화로부터 보호하기 위해 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 부동태화하기 위한 것이다. 캡핑 층(14)은 제거 가능한 캡핑, 예를 들어 초고진공을 포함하는 진공 하에서 증발 또는 승화에 의해 제거될 수 있다. 제거 가능한 패시베이션 캡핑 층(14)은 예를 들어, 사마륨, 유로퓸, 툴륨, 마그네슘, 인듐, 안티몬, 비스무트, 아연, 비소, 은, 스트론튬, 카드뮴, 칼슘, 납, 나트륨 또는 텔루륨을 포함하거나 이들로만 구성될 수 있다.

[0103] 캡핑 층(14)은 도핑되거나 도핑되지 않은 희토류 질화물 재료로 에피택셜일 수 있다. 캡핑 층(14)은 도핑되거나 도핑되지 않은 희토류 질화물 재료로 다결정질이거나 비정질일 수 있다. 캡핑 또는 캡핑 층의 두께는, 바람직하게는 약 1 내지 200㎚, 예를 들어 120 내지 150㎚ 또는 약 40 내지 50㎚이다. 가능한 한 얇은 것이 바람직하지만, 200㎚보다 큰 두께도 기술적으로 작동하게 된다.

[0104] 캡핑 층(14)은 고온에서 제거된다. 온도는 고려한 재료의 증발/승화 온도, 또는 더 높은 온도에 해당한다. 선택한 증발/승화 온도 값은 챔버 내의 압력의 함수라는 점을 주목해야 한다. 캡핑층은 진공 또는 초고진공 시스템에서 일어나는 증발 또는 승화에 의해 제거된다. 진공 시스템의 압력은 전형적으로 약 10^{-3} Torr 이하이다. 가열

은 예를 들어, 종래의 초고진공 기술의 히터, 예를 들어 1500℃의 온도까지 가열하기 위한 복사 저항성 히터일 수 있는 전자기 방사선 공급원(S)을 사용하여 수행할 수 있다. 캡핑 재료 또는 층(14)의 제거로, 예를 들어, 원자적으로 깨끗한 외부면(3)이 노출되어, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 질소(N) 또는 일원자가 질소 원자를 방출할 수 있게 된다.

[0105] 희토류 재료 또는 층(6)의 제공, 또는 기판(10) 상에 그의 증착 및 질소 분자 에 대한 노출로 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 생성하는 단계는, (가령, 도 5에 개략적으로 도시한 챔버와 같이) 암모니아를 생성하기 위해 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이 사용되는 챔버(4)에서 수행할 수 있거나, 대안적으로 제 2 진공 챔버(도시생략)에서 수행할 수 있다. 제 2 진공 챔버는 독립적인 챔버일 수 있고, 이러한 경우에 암모니아 제조를 수행할 진공 챔버로의 이송 동안 보호를 위해 희토류 질화물 재료 또는 층(2) 상에는 캡핑 재료 또는 층(14)이 제공된다.

[0106] 대안적으로, 제 2 진공 챔버는 진공 하에서 진공 챔버(4)에 폐쇄 방식으로 상호 연결되어 암모니아 제조를 위해 생성된 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 진공 챔버(4)로 이송할 수 있다. 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 주위 대기에 노출되지 않고 챔버와 희토류 질화물 재료 또는 층(2) 상의 캡핑 재료 또는 층(14) 사이에서 이송될 수 있다. 제 2 진공 챔버는 도 5에 개략적으로 도시한 챔버(4)와 유사할 수 있지만, 수소 주입구는 필요치 않다.

[0107] 희토류 재료 또는 층(6)은 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 및 루테튬(Lu)의 군에서 선택된 희토류를 포함하거나 그것으로 이루어진다.

[0108] 다시 말해서, 희토류 재료 또는 층(6)은 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 질화 사마륨(SmN), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 또는 루테튬(Lu)을 포함하거나 그 단독으로 이루어진다.

[0109] 희토류 재료 또는 층(6)은 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 및 루테튬(Lu)의 군에서 선택된 임의의 2 종 이상의 희토류의 희토류 합금을 포함하거나 그 단독으로 이루어질 수 있다.

[0110] 다시 말해, 희토류 재료 또는 층(6)은 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 또는 루테튬(Lu) 중 임의의 2 종 이상의 희토류 합금을 포함하거나 그 단독으로 이루어질 수 있다.

[0111] 희토류 재료 또는 층(6)은 에피택셜, 다결정질 또는 비정질 재료 또는 층이다. 희토류 재료 또는 층(6)은, 바람직하게는 약 1 내지 2000㎚의 두께이다.

[0112] 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 질화 란타늄(LaN), 질화 세륨(CeN), 질화 프라세오디뮴(PrN), 질화 네오디뮴(NdN), 질화 사마륨(SmN), 질화 유로퓸(EuN), 질화 가돌리늄(GdN), 질화 테르븀(TbN), 질화 디스프로슘(DyN), 질화 홀뮴(HoN), 질화 에르븀(ErN), 질화 툴륨(TmN), 질화 이테르븀(YbN), 또는 질화 루테튬(LuN)의 군에서 선택된 희토류 질화물을 포함하거나 그 단독으로 이루어질 수 있다.

[0113] 다시 말해서, REN 재료 또는 층(2)은 질화 란타늄(LaN), 질화 세륨(CeN), 질화 프라세오디뮴(PrN), 질화 네오디뮴(NdN), 질화 사마륨(SmN), 질화 유로퓸(EuN), 질화 가돌리늄(GdN), 질화 테르븀(TbN), 질화 디스프로슘(DyN), 질화 홀뮴(HoN), 질화 에르븀(ErN), 질화 툴륨(TmN), 질화 이테르븀(YbN), 또는 질화 루테튬(LuN), 또는 전술한 희토류 질화물의 임의의 조합을 포함하거나 그 단독으로 이루어질 수 있다.

[0114] 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 질화 란타늄(LaN), 질화 세륨(CeN), 질화 프라세오디뮴(PrN), 질화 네오디뮴(NdN), 질화 사마륨(SmN), 질화 유로퓸(EuN), 질화 가돌리늄(GdN), 질화 테르븀(TbN), 질화 디스프로슘(DyN), 질화 홀뮴(HoN), 질화 에르븀(ErN), 질화 툴륨(TmN), 질화 이테르븀(YbN), 또는 질화 루테튬(LuN)의 군에서 선택된 임의의 2 종 이상의 희토류 질화물의 희토류 질화물 합금을 포함하거나 그 단독으로 이루어질 수 있다.

[0115] 다시 말해서, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 질화 란타늄(LaN), 질화 세륨(CeN), 질화 프라세오디뮴(PrN), 질화 네오디뮴(NdN), 질화 사마륨(SmN), 질화 유로퓸(EuN), 질화 가돌리늄(GdN), 질화 테르븀(TbN), 질화 디스프로슘(DyN), 질화 홀뮴(HoN), 질화 에르븀(ErN), 질화 툴륨(TmN), 질화 이테르븀(YbN), 또는 질화 루테튬(LuN) 중 임의의 2 종 이상의 희토류 질화물 합금을 포함하거나 그 단독으로 이루어질 수 있다.

[0116] 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 에피택셜, 다결정질 또는 비정질 재료 또는 층이다. 희토류 질화물 재료 또는

층(2)은 두께가 약 1nm 내지 2000nm인 것이 바람직하다.

[0117] 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 구조물(16)의 일부이거나 그에 포함될 수 있다. 구조물(16)은 예를 들어 도 6A에 도시한 바와 같이, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이 직접 또는 간접적으로 접촉하는 기판(10)으로 이루어지거나 이를 포함할 수 있다. 구조물(16)은 하나의 희토류 질화물 재료 또는 층(2), 또는 다수의 연속적인 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 포함할 수 있다. 구조물(16)은 연속적인 재료 또는 층이 상이한 희토류 질화물인 다중 연속 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 포함할 수 있다.

[0118] 이 구조물은 예를 들어, 도 6b에 도시한 바와 같이, 기판(18) 및 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이 직접 또는 간접적으로 접촉하는 증착 층을 포함하는 템플릿(T)을 포함할 수 있다. 캡핑 층(14)은 선택적이다. 예를 들어, 기판(18)은 (111) 실리콘 기판일 수 있고 증착 층(20)은 실리콘 기판 상의 육각형(0001)-배향 AlN 증착 층이다. SmN 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 예를 들어, 템플릿(T)의 증착 층(20) 상에 위치되어, 템플릿(T)의 증착 층(20)과 직접 접촉할 수 있다. 추가 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이 포함될 수 있다.

[0119] 또한, 구조물(16)은 예를 들어 도 6c에 도시한 바와 같이, 희토류 질화물 재료 또는 층(2) 이외에, 하나 또는 복수의 희토류 질화물 재료 또는 층(22)을 포함할 수도 있다.

[0120] 기판(10) 또는 템플릿(T)은 단결정, 에피택셜, 다결정 또는 비정질일 수 있다.

[0121] 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 생성하기 위해, 희토류 재료 또는 층(6)은 기판(10) 또는 템플릿(T) 상에 증착될 수 있다.

[0122] 전술한 희토류 원소는 진공 또는 초고진공 기술을 사용하여 증착될 수 있다. 적합한 기술은 제한되지 않으나, 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition, PLD) 및 DC/RF 마그네트론 스퍼터링, 열 증발 및 분자 빔 에피택시(molecular beam epitaxy, MBE)를 포함하는 물리 기상 증착(physical vapour deposition, PVD)을 포함한다. 제한되지 않으나, 유기금속 화학 기상 증착(metalorganic chemical vapour deposition, MOCVD)을 포함하는 그 밖의 기술도 사용할 수 있다.

[0123] 희토류 질화물 층은 예를 들어, 스퍼터링에 의해 성장될 수 있다. 예를 들어, GdN 층은 약 $6x10^{-6}$ 파스칼(Pa)의 기본 압력을 갖는 초고진공 챔버 내에서 반응성 무선 주파수(reactive radiofrequency, RF) 마그네트론 스퍼터링에 의해 500℃에서 AlN 기판 또는 층 상에 성장될 수 있다. 성장 챔버는 Gd (99.9% 순수) 고체 표적을 구비한다. 반응성 성장을 위해 아르곤과 질소의 초순수(99.9999%) 가스 혼합물이 사용되며, 분압 비는 전형적으로 Ar:N_2 비 = 9:6 sccm이다. 총 스퍼터링 압력은 약 5 Pa이다. 입력 RF 전력은 약 250 W이다. 결과적인 GdN 성장 속도는 약 2.0nm/s이다.

[0124] 희토류 질화물 층은 예를 들어, 펄스 레이저 증착에 의해 성장될 수도 있다. 예를 들어, 아래의 성장 조건은 YSZ 기판 상에서 에피택셜(GdN)을 성장시킬 수 있게 한다.

[0125] GdN 박막은 양면 연마(100)-배향 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ) 기판에서 성장되었으며, 이들 기판은 성장 챔버로 이동하기 전에 각각의 트리클로로에틸렌, 아세톤 및 메탄올에 5 분간 침지하여 탈지했다 (기본 압력 10^{-9} Torr). 기판을 800℃에서 최소 1 시간 동안 탈기시켰다. 248nm의 파장 및 25 ns의 펄스 길이를 갖는 Lambda Physik COmpex 205 KrF 엑시머 레이저가, 2 내지 8 J cm^{-2} 범위의 표적에서 에너지 밀도로 10 Hz의 반복 속도로 작동되었다. GdN 성장을 위해서 99.9% 순수 원소 Gd 스퍼터링 표적을 채용했고, 필름 캡핑용 표적으로서 YSZ 기판을 사용했다. Aeronex 필터를 통해서, 120 내지 400W 범위의 전력 및 $2.5x10^{-5}$ 내지 $1.2x10^{-4}$ Torr의 압력에서 작동하는 Oxford Applied Research HD25 rf 플라즈마 소스로 99.999%의 순수 질소 가스를 전달했다. 표적과 기판간 거리는 6.0cm로 고정되었다.

[0126] 또한 희토류 질화물은 예를 들어, CVD에 의해 성장된 AlN 층 상에서 화학 기상 증착에 의해 성장될 수 있다.

[0127] 예를 들어, GdN 및 AlN의 증착에 채용된 유기금속 전구체인 트리스(N, N'-디이소프로필-아세트아미디나토)가돌리늄(III) [Gd(DPAMD)3] 및 헥사키스(디메틸아미도)디알루미늄(III) [$Al_2(NMe_2)_6$]]은 각각, 문헌에서 이전에 보고된 다음의 방법에 따라 합성했다. 예를 들어, T.B. Thiede, M. Krasnopolski, A.P. Milanov, T. de los Arcos, A. Ney, H.-W. Becker, D. Rogalla, J. Winter, A. Devi, R.A. Fischer, Chem.Mater. **23**, 1430-1440 (2011); or K.M. Waggoner, M.M. Olmstead, P.P. Power, Polyhedron **9**, 257-263 (1990); or P. Drose, S. Blaurock, C.G. Hrib, F.T. Edelmann, Z.Anorg.Allg.Chem. **637**, 186-189 (2010)를 참조한다. CVD를 통한 막

증착은 주문 제작한 수평 냉벽 반응기에서 수행했다. 증착 전에, 2-프로판올 및 물에서 일련의 초음파 처리를 사용해 1㎠ Si(100) 기판을 세정하여 표면의 오염물을 제거햇다. Gd 및 Al 공급원에 대한 기화기의 온도는 각각, 120 및 80℃로 설정했다. 운반 기체로서 질소(5.0)를 사용했고, 모든 증착은 건조 암모니아의 존재 하에 수행했다. GdN 층은 두가지 가스 모두에 대해 50 sccm의 유속으로 800℃에서 성장한 반면, AlN 막의 증착 온도는 25 sccm의 유속으로 400℃ (캡핑 층) 및 500℃ (버퍼 층)로 설정했다. 친수성 층과 대기와의 상호 작용을 피하기 위해 모든 다층 구조물은 연속 CVD 공정으로 제조했다.

[0128] 희토류 재료 또는 층(6)은, 바람직하게는 고진공, 약 10^{-3} Torr (0.1333 Pa) 내지 10^{-9} Torr (1.333×10^{-7} Pa) 범위의 압력, 또는 약 10^{-9} Torr (1.333×10^{-7} Pa)보다 낮은 초고진공 압력 하에서 성장 또는 증착되어, 원자적으로 깨끗한 표면(7)을 갖는 희토류 금속을 생성한다.

[0129] 희토류 재료 또는 층(6)은 예를 들어, 분자 빔 에피택시(molecular beam epitaxy, MBE) 기술을 사용하여, 실온(가령, 20 내지 35℃) 또는 실온보다 높은 고온에서, 바람직하게는 고려한 희토류 원소의 증발/승화보다 낮은 온도에서 증착될 수 있다. 증착은 고진공 또는 초고진공 환경에서 이루어진다.

[0130] 결과적인 구조물은 하나 이상의 희토류 재료 또는 층(6) 및 기판(10)이나 템플릿(T), 또는 다수의 연속적인 희토류 재료 또는 층(6) 및 기판(10)이나 템플릿(T)을 포함하거나 그것으로 이루어질 수 있다.

[0131] 희토류 재료 또는 층(6)은 기판(10) 또는 템플릿(T) 상에 위치되어, 기판(10) 또는 템플릿(T)과 직접 접촉하거나 간접적으로 접촉한다. 기판(10) 또는 템플릿(T)은 단결정, 다결정 또는 비정질일 수 있다.

[0132] 금속 희토류 재료 또는 층(6)의 성장 속도는 전형적으로 수㎚/h 내지 수 ㎛/h이다.

[0133] 일단 희토류 재료 또는 층(6)이 증착되면, 재료 또는 층은, 바람직하게는 진공 또는 초고진공(ultra-high vacuum, UHV)하에 유지된다.

[0134] 희토류 재료 또는 층(6)은 순수한 질소 분자(N_2)에 노출되어 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 얻는다. 이 노출은 동일한 진공 챔버에서, 또는 다른 챔버에서 수행될 수 있으며, 구조 층(2)은 UHV 하에 연결된 이 다른 챔버로 이송된다.

[0135] 전술한 바와 같이, N_2에 대한 노출은 실온 (가령, 20 내지 35℃)에서 또는 대안적으로, 실온보다 높은 고온에서 희토류 재료 또는 층(6)으로 수행될 수 있다. N_2의 노출 동안 챔버 내의 압력은 10^{-6} 기압 (또는 7.6×10^{-4} Torr 또는 0.101325 Pa) 이하일 수 있고; 예를 들어, 10^{-6} 기압 (또는 7.6×10^{-4} Torr 또는 0.101325 Pa) 내지 10^{-9} 기압일 수 있다.

[0136] 노출 동안 희토류 재료 또는 층(6)은 희토류 질화물 재료 또는 층(2)으로 변환된다.

[0137] 금속 희토류 재료 또는 층(6)이 순수한 질소 분자 에 노출됨으로써, 희토류 재료 또는 층(6)은 원자적으로 깨끗한 외부면(3)을 갖는 희토류 질화물 재료 또는 층(2)으로 완전히 또는 부분적으로 변환된다.

[0138] 질소 분자 노출의 정확한 지속시간 및 노출이 수행되는 챔버 내의 정확한 압력은 REN 재료 또는 층(2)으로 전환될 희토류 재료 또는 층(6)의 두께에 따라 달라진다. N_2 및 챔버 압력은 예를 들어, 1 기압보다 낮은, 예를 들어 5×10^{-4} mbar 내지 10^{-6} mbar의 범위 내이다. 예를 들어, 25㎚의 희토류 Gd 층(6)은 N_2 노출 하에 10 분의 지속시간 동안 챔버 압력이 2×10^{-4} mbar인 N_2 노출을 사용하여 GdN 재료 또는 층(2)으로 완전히 변환된다. 챔버 내의 압력은 예를 들어, 베이어드-알퍼트 원리에 기반한 파이퍼 게이지를 사용하여 측정할 수 있다.

[0139] 금속 희토류 재료 또는 층(6)을 REN 재료 또는 층(2)으로 변환하는 질화 공정은 실온이나 그보다 높은 온도에서 수행할 수 있지만, 바람직하게는 고려한 희토류 원소 승화/증발 온도보다 낮은 온도에서 수행할 수 있다.

[0140] 희토류 질화물 재료 또는 층(2)이 형성되면, N_2에 대한 노출을 중지하거나 감소시킬 수 있다. 이러한 N_2의 압력 감소는 이미 REN 재료 또는 층(2)의 외부면(3)으로부터 질소(N)의 방출을 초래한다. 또한, REN 재료 또는 층(2)은 순수한 질소 분자 의 분압의 존재 하에 희토류 원소를 동시에 증발시킴으로써 생성될 수 있다.

[0141] 예시적인 실시예에서, 10^{-9} Torr의 초고진공에서 전자총을 사용하여 Gd 금속을 증발시킴으로써, 분자 빔 에피택

시 시스템에서 25㎚ 두께의 다결정 가돌리늄 막을 성장시켰다. 가해진 Gd 고체 전하의 순도는 3N이었다. 실온, 전형적으로 약 30℃의 온도 및 약 150㎚/h의 증착 속도로, 25㎚ 두께의 Gd 희토류 재료 또는 층(6)을 실리콘 기판 상에 성장한 상업적으로 구입가능한 SiO_2 층 상에 증착시켰다.

[0142] 다음에, Gd 희토류 층을 동일한 분자 빔 에피택시 챔버 또는 시스템 내에서 N_2에 노출시켰다. 노출은 실온(약 30℃)에서 10 분 동안, 예를 들어 $2x10^{-4}$ Torr의 질소 분압 하에서 수행했다. Gd 재료 또는 층(6)의 전기 저항은 2점 전압-전류 측정을 사용하여 N_2에 노출되기 전과 N_2에 노출되는 동안 인-시츄 측정했다.

[0143] 도 3은 25㎚ 두께의 Gd 희토류 재료 또는 층(6)의 N_2에 노출되는 동안 시간의 함수로서 정규화한 전기 저항의 변화를 나타내는 그래프이다. 도 3은 정규화한 전기 저항 변화($\Delta R = R-R_0$)를 나타내며, 여기서 R은 측정된 저항이고 R_0은 R_0 = 0 ohm 등의 측정된 Gd 층의 초기 저항이다. N_2 노출은 GdN으로의 Gd 층의 질화에 대응하는 전기 저항의 증가를 가져온다.

[0144] GdN으로의 Gd의 질화를 확인하기 위해, 분자 빔 에피택시 시스템으로부터 구조물을 제거한 후, X-선 회절 오메가-2 세타를 엑스-시츄(ex-situ) 수행했다. 공기 중에서의 변형을 방지하기 위해, 모든 구조물은 분자 빔 에피택시 시스템으로부터 제거하기 전에 100㎚ 내지 150㎚ 두께의 GaN 층으로 캡핑했다. 도 4는 N_2 노출 후 25㎚ 두께의 Gd 희토류 층에 대한 X-선 회절 오메가-2 세타 스캔(상부곡선)을 나타내는 그래프이다. 25㎚ 두께의 Gd 희토류 층은 10 분 동안 $2x10^{-4}$ mbar의 N_2 압력에 노출된다. XRD 스캔은 GdN(111)과 관련된 피크만 보여준다. 순수한 Gd의 트레이스(trace)는 검출되지 않는다. 비교를 위해, 순수한 Gd 희토류 층의 XRD 스캔이 도시되어 있다(하부 곡선). 따라서 GdN으로의 Gd 재료의 질화가 확인된다.

[0145] GdN 재료 또는 층(6)은 MBE 챔버 또는 시스템에서 가열되어 질소(N)를 방출한다. 가열은 예를 들어, 복사 저항성 히터, 1500℃의 온도까지 가열할 수 있는 초고진공 기술의 히터를 사용하여 수행한다. 질소(N)의 방출이 시작되는 온도는 시스템의 잔류 압력에 따라 달라지지만, SmN의 경우 약 600℃이고, 잔류 압력은 $5x10^{-8}$ Torr 이하이다. 그러나, 챔버(4) 내의 주어진 압력에서 가열 없이 원자(N)의 방출이 시작될 수 있다. 그러나, 가열은 원자 질소가 REN 재료 또는 층(2) 내부의 더 깊은 곳으로부터 방출될 수 있게 한다.

[0146] 도 7 및 8은 희토류 질화물 재료 또는 층(2)으로부터 질소(N)의 방출을 보여주는 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[0147] 도 7은 희토류 질화물 층이 얼마나 충분히 질화되었는지에 따라 희토류 질화물 층 또는 층(2)의 측정된 전기 전도율(σ)이 달라지는 것을 나타내는 그래프이다. 도 7은 N_2 압력 강하에 따라 희토류 질화물 층(2)이 더욱 전도성으로 되고, 층(2)에 질소 공공(nitrogen vacancies)이 도핑되어 있음을 명확하게 보여주며, 이 층에서 N의 농도에 대한 프록시(proxy)로서, 층(2)의 측정된 전기 전도율(σ)을 사용할 수 있는 것을 명확하게 보여준다.

[0148] 도 8은 N_2가 챔버에 도입 및 그로부터 제거되는 동안 측정 시간에 따라 전기 전도도가 어떻게 변하는지를 나타내는 그래프이다. 도 8에서 측정된 층(2)의 전기 전도도는 질소(N)가 챔버에서 10^{-4} mbar의 N_2 압력에서 희토류 질화물 재료 또는 층(2)으로 들어가고 챔버 밖으로 질소가 펌핑될 때 10^{-8} mbar의 압력에서 다시 나오는 것을 분명히 보여준다.

[0149] 도 9는 측정된 전기 전도도의 상대적 변화($\Delta C = C_0-C$)를 나타내는 그래프이며, 여기서 C는 측정된 전도도이고, C_0는 C_0 = 1 지멘스(Siemens, S) 등의 측정된 Gd, Sm 및 Dy 층의 초기 전도도이다. 도 9는 각각, GdN, SmN 및 DyN으로의 N_2 노출이 Gd, Sm 및 Dy 층의 질화에 대응하는 전기 전도도의 감소를 초래하는 것을 보여준다. 실온에서, 전형적으로 약 30℃의 온도 및 약 0.5Å/s의 증착 속도로, 표준 전자빔 증발을 이용하여 금 콘택이 증착된 상업적으로 구입가능한 사파이어 기판 상에 15 내지 20㎚ 두께의 Gd, Sm 및 Dy 희토류 재료를 증착함으로써, 인-시츄 전기 측정을 가능케 한다. 희토류 재료의 증착은, 전형적으로 10^{-8} Torr 이하의 기본 압력을 갖는 분자 빔 에피택시 시스템 같은 초고진공 증착 시스템에서 수행했다. 가해진 Gd, Dy 및 Sm 고체 전하의 순도는 3N이었다. 다음에, 희토류 층을 동일한 분자 빔 에피택시 챔버 또는 시스템 내에서 N_2에 노출시켰다. 노출은 실온 (약 30℃)에서 몇 분 동안, 전형적으로 10, 20, 40 또는 60 분 동안, $2x10^{-4}$ Torr의 질소 분압 하에서 수행했다.

Gd, Sm 및 Dy 재료의 전기 전도도는 사전 증착된 금 콘택 상에서 2 점 전압-전류 측정을 사용하여 N_2에 노출되기 전과 N_2에 노출되는 동안 인-시츄 측정했다. 전술한 바와 같이, 도 9는 전기 전도도의 상대적 변화($\Delta C = C_0 - C$)를 나타내며, N_2 노출이 GdN, SmN, 및 DyN으로의 Gd, Sm 및 Dy 층의 질화에 해당하는 전기 전도도의 감소를 가져오는 것을 보여준다.

[0150] 따라서, 희토류 질화물 재료 또는 층(2)은 진공 또는 초고진공 하에서 예를 들어, 500℃, 1000℃, 1500℃ 또는 2000℃까지의 온도로 가열된다. REN 재료 또는 층(2)의 외부면(3)은 진공 하에서 질소(N)를 방출한다. 수소가 챔버에 도입되고 질소와 재결합하여 암모니아를 형성한다.

[0151] 암모니아의 형성 후에, 전술한 방식으로 질소 분자 에 대한 추가 노출을 수행하여 감소된 희토류 질화물 재료 또는 층(2)을 보충할 수 있다.

[0152] 이어서, 생성된 암모니아를 수집한다.

[0153] 예를 들어, NH_3 및 그 밖의 가스가 챔버로부터 추출될 수 있다. 이 퍼지 공정은 챔버의 유출구를 통해 펌프 다운(pump down)을 수행함으로써 챔버를 배기시키는 단계를 포함한다. 기계식 건식 펌프 및/또는 터보 분자 펌프 같은 진공 펌프는 공정 가스를 배출시켜 반응기 내부를 적절하게 낮은 압력으로 유지한다. 대안적으로 또는 추가로, 퍼지/추출은 반응 챔버를 비-반응성 가스, 예를 들어 아르곤(Ar)으로 스위핑하는 단계를 포함할 수 있다. 비-반응성 가스는 버스트 푸시(burst push)로 전달될 수 있다. 최적의 퍼지 조건은 반응 챔버의 구조 및 부피 또는 원하는 반응 특성에 따라 달라진다. 퍼지 또는 스윕은 부분적이거나 완전하거나, 또는 실질적으로 완전할 수 있다. 경우에 따라서, 퍼지/스윕이 발생하지 않을 수 있다.

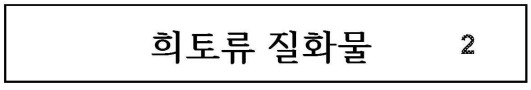
[0154] 챔버 외부로 이송된 NH_3 및 그 밖의 반응물, 예를 들어 N 및 H_2는 예를 들어, 필터, 압축 및 액화 공정을 사용하여, 추가로 사용할 준비가 되기 전에 처리 및 정제할 수 있다.

[0155] 본 발명의 근본적으로 다른 접근법은 희토류 재료(6)의 외부면(7)을 이용하여 극도로 온화한 조건 하에서 분자 N_2의 매우 효율적인 파단을 생성하는 것에 기반하고 있다. 본 발명자들은 희토류 원자가 실온(20 내지 35℃) 및 1 기압보다 훨씬 낮은 압력, 전형적으로 7 내지 8배 더 작은 압력(1 기압 내지 10^{-7} 또는 10^{-8} 기압) 하에서 N_2 분자를 파단 및 해리시키는 것을 발견하였다. 형성된 희토류 질화물(2)은 질소를 저장하고 외부면(3)으로부터의 원자 질소의 방출을 촉발시켜 H_2가 외부면(3)에 제공되는 경우 암모니아가 생성되도록 할 수 있다. 본 발명은 현재의 산업적인 방법과 비교하여 극도로 온화한 조건(실온 및 저압) 하에서 암모니아(NH_3)의 제조를 위한 빌딩 블록으로서, 예를 들어 금속 박막 증착 또는 희토류(RE) 재료 층을 사용한다. RE 표면은 희토류 질화물을 형성하는 질소 분자(N_2)의 매우 강한 삼중 결합의 파단을 촉진하여 질소를 제공하고, 이후 수소와 재결합하여 암모니아를 제조할 수 있게 한다.

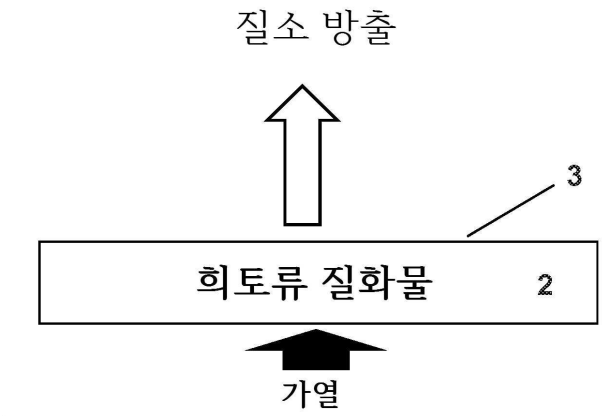
[0156] 본 발명을 특정의 바람직한 실시예를 참조하여 개시하였지만, 설명한 실시예에 대한 다수의 수정, 변경 및 변형 및 균등물이 본 발명의 범위 및 범주를 벗어나지 않고 가능하다. 설명한 실시예들 중 어느 하나의 특징은 설명한 실시예들 중 임의의 다른 것에 포함될 수 있다. 방법 단계들은 제시한 정확한 순서로 수행할 필요는 없으며 다른 순서로 수행할 수 있다. 따라서, 본 발명은 설명한 실시예들로 제한되지 않으며, 첨부된 청구 범위의 언어에 따라 가장 넓고 합리적인 해석이 제공되도록 하였다.

도면

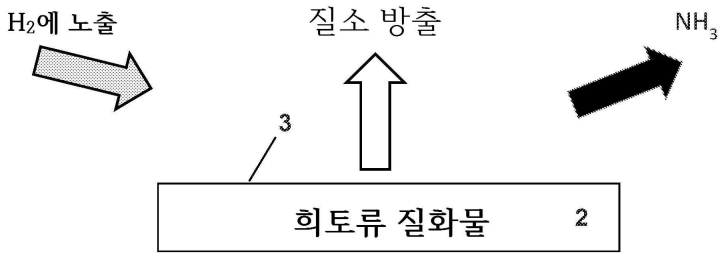
도면1a



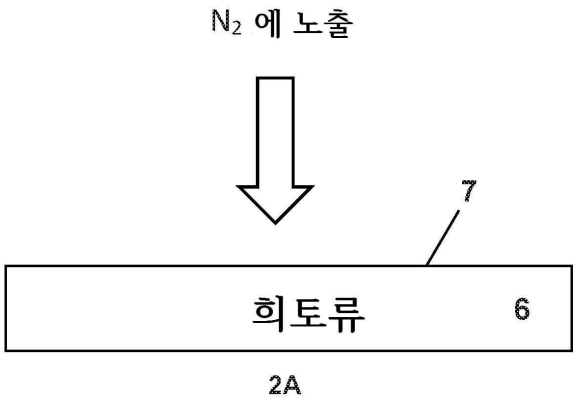
도면1b

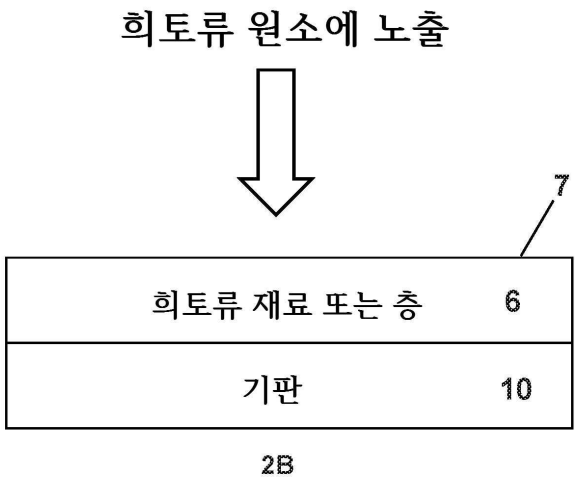


도면1c

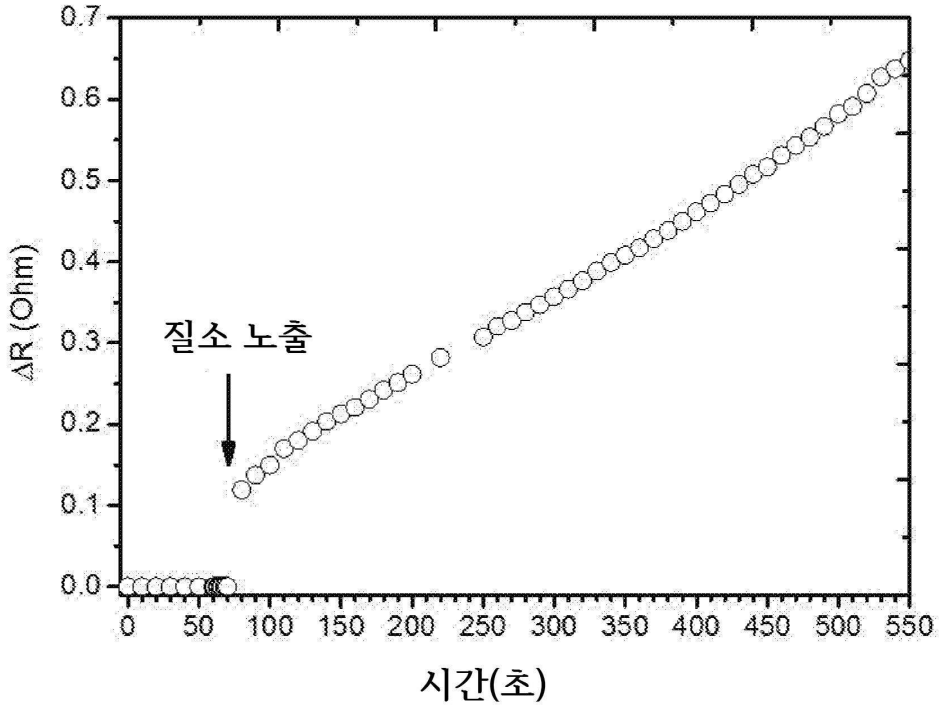


도면2

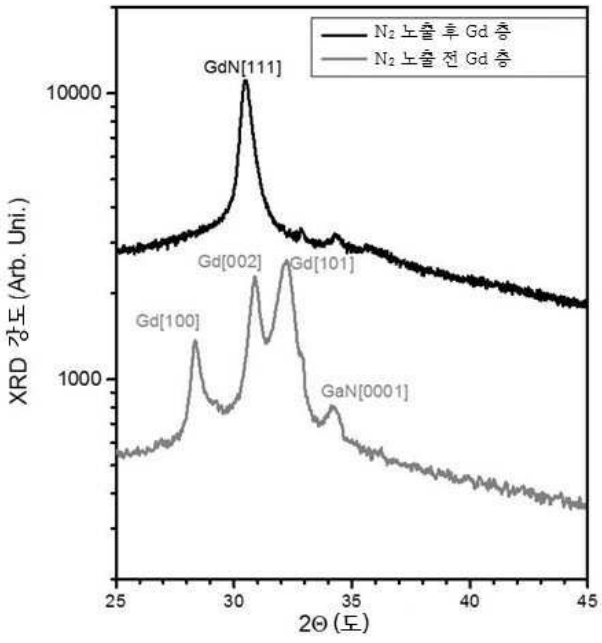




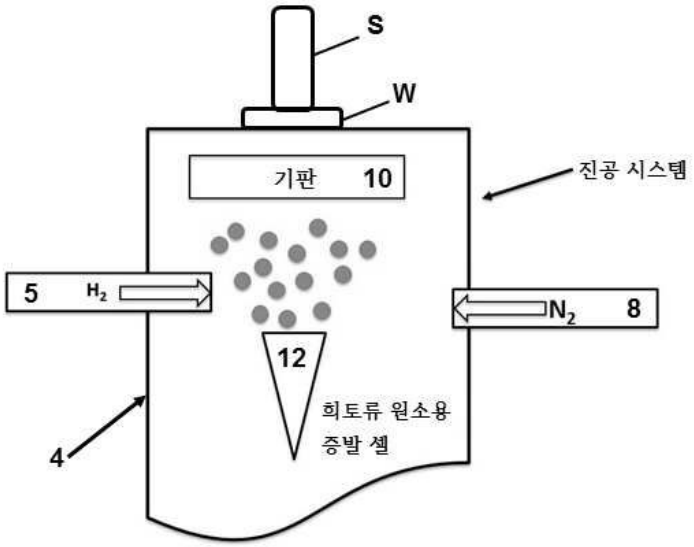
도면3


0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
ΔR (Ohm)
질소 노출
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
시간(초)

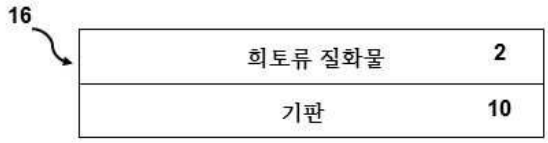
도면4


N₂ 노출 후 Gd 층
N₂ 노출 전 Gd 층
GdN[111]
Gd[002]
Gd[101]
Gd[100]
GaN[0001]
10000
1000
XRD 강도 (Arb. Uni.)
25
30
35
40
45
2Θ (도)

도면5



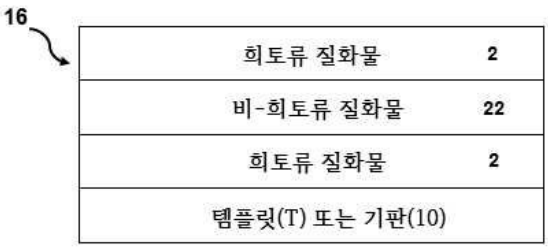
도면6



6A

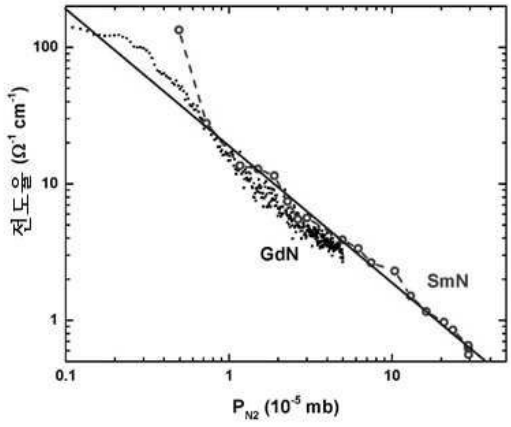


6B

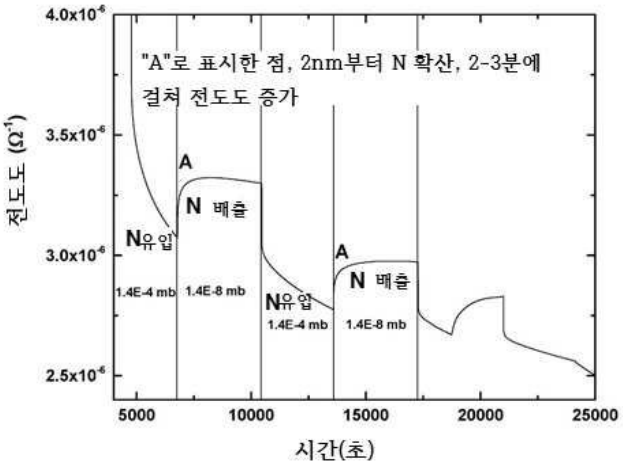


6C

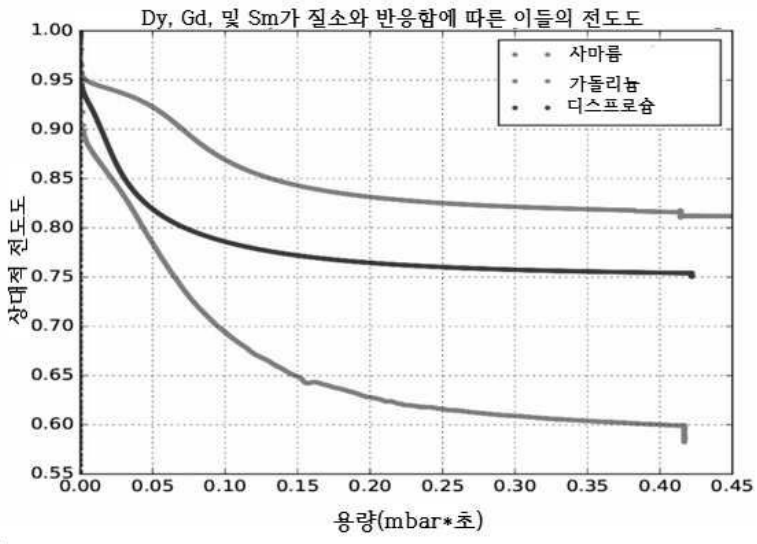
도면7


전도율 (Ω^{-1} cm^{-1})
100
10
1
0.1
1
10
GdN
SmN
P_{N2} (10^{-5} mb)

도면8


"A"로 표시한 점, 2nm부터 N 확산, 2-3분에
걸쳐 전도도 증가
전도도 (Ω^{-1})
4.0x10^{-6}
3.5x10^{-6}
3.0x10^{-6}
2.5x10^{-6}
A
N 배출
N유입
1.4E-4 mb
1.4E-8 mb
N유입
1.4E-4 mb
A
N 배출
1.4E-8 mb
5000
10000
15000
20000
25000
시간(초)

도면9


Dy, Gd, 및 Sm가 질소와 반응함에 따른 이들의 전도도
사마륨
가돌리늄
디스프로슘
상대적 전도도
1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
0.60
0.55
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
0.35
0.40
0.45
용량(mbar*초)