



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0116020
(43) 공개일자 2010년10월29일

(51) Int. Cl.

C30B 15/20 (2006.01) C30B 35/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0034729

(22) 출원일자 2009년04월21일

심사청구일자 2009년04월21일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

양대륙

서울 성북구 길음1동 삼성래미안아파트 111동 1903호

김도연

서울특별시 성북구 안암동5가 102-91 206호

(74) 대리인

특허법인충현

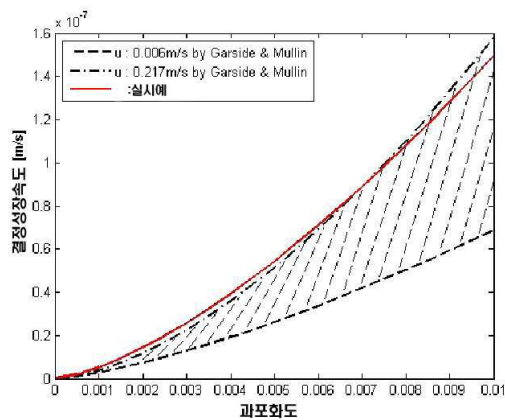
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 결정성장속도 측정방법 및 이를 위한 결정성장속도 측정장치

(57) 요약

본 발명은 결정성장속도 측정방법에 관한 것으로서, 미리 결정된 온도의 포화용액을 준비하는 제1단계; 상기 포화용액에 미리 결정된 질량의 시드(seed)를 투입한 후, 상기 포화용액을 과포화시키면서 핵이 생성되는 핵생성 포인트를 측정하는 제2단계; 및 상기 제2단계에서 구한 시드의 질량별 핵생성 포인트에서의 과포화도와 준안정한 계선 간의 오차가 일정값 이하가 되도록 상기 준안정한계선을 결정하여 동적성장 파라미터 K_g 와 동적성장 지수 g 를 결정하는 제3단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 결정의 모양에 관계없이 간단하면서도 적은 실험 데이터를 이용하여 결정의 성장속도를 계산할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도8



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2006EID11P3200002008 / R01-2006-000-11377-0

부처명 에너지관리공단 / 과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 에너지자원기술개발사업 / 특정기초연구

연구과제명 (세부주관)초고순도 전자소재용 저에너지 냉각결정화 분리공정 기술개발 / 비평형 준안
정영역의 동적거동 해석과 냉각 결정공정의 설계 및 제어

기여율

주관기관 고려대학교 / 고려대학교

연구기간 2008년 08월 01일 ~ 2009년 07월 31일 / 2006년 03월 01일 ~ 2009년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

과포화 용액으로부터 결정 성장되는 결정의 성장속도를 측정하는 결정성장속도 측정방법에 있어서,

미리 결정된 온도의 포화용액을 준비하는 제1단계;

상기 포화용액에 미리 결정된 질량의 시드(seed)를 투입한 후, 상기 포화용액을 과포화시키면서 핵이 생성되는 핵생성 포인트를 측정하는 제2단계; 및

상기 제2단계에서 구한 시드의 질량별 핵생성 포인트에서의 과포화도와 준안정한계선 간의 오차가 일정값 이하가 되도록 상기 준안정한계선을 결정하여 수학식

$$G = \frac{dL}{dt} = k_g(T) \cdot \Delta C^g$$

으로 정의되는 동적성장 파라미터 K_g 와 동적성장 지수 g 를 결정하는 제3단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 결정성장속도 측정방법.

(상기 식 중 G 는 결정성장속도이고, T 는 온도, k_g 는 동적성장 파라미터, g 는 동적성장 지수, ΔC 는 과포화도임)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 결정은 칼륨명반(potash alum)인 것을 특징으로 하는 결정성장속도 측정방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2단계에서 상기 포화용액을 과포화시키는 방법은,

상기 포화용액에 역용매(anti-solvent)를 주입하는 방법, 상기 포화용액의 용매를 제거하는 방법, 상기 포화용액에 염을 투입하는 방법, 및 이들을 조합하여 포화용액을 과포화시키는 방법 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 결정성장속도 측정방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2단계에서 상기 포화용액을 일정한 속도로 냉각시켜 상기 포화용액을 과포화시키는 것을 특징으로 하는 결정성장속도 측정방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 핵생성 포인트는 핵생성 시간 또는 핵생성 온도인 것을 특징으로 하는 결정성장속도 측정방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

제2단계에서, 상기 핵생성 포인트는 상기 포화용액의 온도 및 상기 시드의 질량을 변화시켜 가면서 측정되는 것을 특징으로 하는 결정성장속도 측정방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 동적성장 파라미터 k_g 및 상기 동적활동 지수 g 를 결정하는 단계는,

동적성장 파라미터 k_g 를 나타내는 수학적식

$$k_g(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E_g}{RT}\right)$$

을 이용하여 목적함수를 나타내는 수학적식

$$J = \min_{k_0, g, E_g, \Delta C_{MSL}} \sum_{i=1}^n (\Delta C_{MSL} - \Delta C_{n,i})^2$$

의 오차가 일정값 이하가 되도록 k_0 , g , E_g , ΔC_{MSL} 에 임의의 초기값을 입력하고 반복계산함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 결정성장속도 측정방법.

(상기 식 중 k_0 는 동적성장 파라미터, E_g 는 활성화 에너지, R 는 기체상수, T 는 온도, ΔC_{MSL} 은 준안정한계선, $\Delta C_{n,i}$ 는 i 번째 핵생성 포인트에서의 과포화도임)

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 ΔC_{MSL} 의 초기값은,

상기 포화용액 온도에서의 포화 농도와 상기 핵생성 포인트에서의 포화 농도간의 차이값을 투입되는 시드의 질량에 따라 측정한 후, 선형회귀분석을 통해 투입되는 시드의 질량이 영(0)인 경우의 상기 차이값을 이용하는 것을 특징으로 하는 결정성장속도 측정방법.

청구항 9

용액을 일정한 속도로 냉각하여 결정을 성장시키면서 상기 결정의 성장속도를 측정하는 결정성장속도 측정장치에 있어서,

상기 용액이 담겨있는 플라스크;

상기 플라스크를 수용하는 반응기;

상기 반응기의 외부에 설치되어 상기 플라스크 내부의 용액을 교반하는 교반기;

상기 플라스크 내부에 설치되어 상기 용액의 온도를 측정하는 제1 열전쌍; 및

상기 반응기 내부로 냉각수를 공급하여 상기 플라스크 내부의 용액을 냉각시키는 냉각수 순환장치;를 포함하는 결정성장속도 측정장치.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 반응기에 설치되어 광량의 감소를 통해 상기 플라스크 내부의 용액에서의 핵생성 시간을 측정하는 광센서를 더 포함하는 결정성장속도 측정장치.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 반응기의 일측에는 상기 반응기의 온도를 측정하기 위한 제2 열전쌍이 더 구비되고,

상기 냉각수 순환장치에 연결되되, 상기 제1 열전쌍과 상기 제2 열전쌍의 온도를 이용하여 상기 용액의 온도를

제어하는 제어기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 결정성장속도 측정장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 결정의 성장 속도를 측정하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 결정의 모양에 관계없이 간단하고 적은 실험 데이터로도 측정이 가능한 결정성장속도 측정방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 결정성장속도(crystal growth rate)는 산업용 결정화기(crystallizer)의 설계 및 운전에 있어서 매우 중요하다. 결정 동역학은 결정화 프로세스에 중요한 결정 크기 분포 및 결정 평균 크기를 결정한다. 따라서, 많은 연구자들은 여러 가지 방법으로 결정성장속도를 측정하는 방법을 연구하여 왔다. 예를 들면, Mullin과 Garside는 와이어에 단결정을 매달아 성장셀(growth cell)에 집어 넣고 여기에 과포화 용액을 흘려 현미경을 통해 결정의 성장속도를 관찰함으로써 결정성장속도를 측정하였다. 이러한 방법은 결정의 성장면 각각에 대해 결정성장속도를 측정할 수 있고 제어 가능한 조건에서 실험이 이루어질 수 있다는 점에서 바람직하지만, 특별히 설계된 장치가 필요하며 결정성장속도를 측정하는 데에 많은 시간이 소비된다는 단점이 있다.

[0003] Gutwald와 Mersmann은 연속적으로 작동되는 MSMR 결정화기에서 결정성장속도와 핵생성 속도에 관한 실험을 하였다. Hu 등은 최종 CSD의 평가를 통해 배치 결정화기에서 결정성장과 핵생성의 동적 파라미터를 계산하였다. 이와 같은 간접적인 방법들은 동적 파라미터를 산정하는데 통상적으로 사용되는 방법들이다. 하지만, 이러한 간접적인 방법들은 시간이 많이 소요되고 특별한 장치를 필요로 하거나, 핵생성과 결정성장이 동시에 측정되기 때문에 파라미터의 정확한 계산이 어렵다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자 하는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 첫번째 과제는 결정의 모양에 관계없이 간단하면서도 적은 실험 데이터를 이용하여 결정의 성장속도를 측정할 수 있는 결정성장속도 측정방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 두번째 과제는 상술한 결정성장속도 측정을 효율적으로 행하기 위한 결정성장속도 측정장치를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0006] 본 발명은 상기 첫번째 과제를 달성하기 위하여,

[0007] 과포화 용액으로부터 결정 성장되는 결정의 성장속도를 측정하는 결정성장속도 측정방법에 있어서,

[0008] 미리 결정된 온도의 포화용액을 준비하는 제1단계;

[0009] 상기 포화용액에 미리 결정된 질량의 시드(seed)를 투입한 후, 상기 포화용액을 과포화시키면서 핵이 생성되는 핵생성 포인트를 측정하는 제2단계; 및

[0010] 상기 제2단계에서 구한 시드의 질량별 핵생성 포인트에서의 과포화도와 준안정한계선 간의 오차가 일정값 이하가 되도록 상기 준안정한계선을 결정하여 수학적

$$G = \frac{dL}{dt} = k_g(T) \cdot \Delta C^g$$

[0011]

[0012] 으로 정의되는 동적성장 파라미터 k_g 와 동적성장 지수 g 를 결정하는 제3단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 결정성장속도 측정방법(상기 식 중 G 는 결정성장속도이고, T 는 온도, k_g 는 동적성장 파라미터, g 는 동적성장 지수, ΔC 는 과포화도임)을 제공한다.

[0013] 여기서, 상기 결정은 칼륨명반(potash alum)인 것이 바람직하다.

[0014] 또한, 상기 제2단계에서 상기 제2단계에서 상기 포화용액을 과포화시키는 방법은, 상기 포화용액에 역용매(anti-solvent)를 주입하는 방법, 상기 포화용액의 용매를 제거하는 방법, 상기 포화용액에 염을 투입하는 방법, 및 이들을 조합하여 포화용액을 과포화시키는 방법 중 어느 하나가 될 수 있다.

[0015] 또한, 상기 핵생성 포인트는 핵생성 시간 또는 핵생성 온도인 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 제2단계에서, 상기 핵생성 포인트는 상기 포화용액의 온도 및 상기 시드의 질량을 변화시켜 가면서 측정되는 것이 바람직하다.

[0017] 또한, 상기 동적성장 파라미터 k_g 및 상기 동적활동 지수 g 를 결정하는 단계는,

[0018] 동적성장 파라미터 k_g 를 나타내는 수학적식

$$k_g(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E_g}{RT}\right)$$

[0019]

[0020] 을 이용하여 목적함수를 나타내는 수학적식

$$J = \min_{k_0, g, E_g, \Delta C_{MSL}} \sum_{i=1}^n (\Delta C_{MSL} - \Delta C_{n,i})^2$$

[0021]

[0022] 의 오차가 일정값 이하가 되도록 k_0 , g , E_g , ΔC_{MSL} 에 임의의 초기값을 입력하고 반복계산함으로써 이루어지는 것이 바람직하다(상기 식 중 k_0 는 동적성장 파라미터, E_g 는 활성화 에너지, R 는 기체상수, T 는 온도, ΔC_{MSL} 은 준안정한계선, $\Delta C_{n,i}$ 는 i 번째 핵생성 포인트에서의 과포화도임).

[0023] 또한, 상기 ΔC_{MSL} 의 초기값은,

[0024] 상기 포화용액 온도에서의 포화 농도와 상기 핵생성 포인트에서의 포화 농도간의 차이값을 투입되는 시드의 질량에 따라 측정한 후, 선형회귀분석을 통해 투입되는 시드의 질량이 영(0)인 경우의 상기 차이값을 이용하는 것이 바람직하다.

[0025] 본 발명은 상기 두번째 과제를 달성하기 위하여,

[0026] 용액을 일정한 속도로 냉각하여 결정을 성장시키면서 상기 결정의 성장속도를 측정하는 결정성장속도 측정장치에 있어서,

[0027] 상기 용액이 담겨있는 플라스크;

[0028] 상기 플라스크를 수용하는 반응기;

[0029] 상기 반응기의 외부에 설치되어 상기 플라스크 내부의 용액을 교반하는 교반기;

[0030] 상기 플라스크 내부에 설치되어 상기 용액의 온도를 측정하는 제1 열전쌍; 및

[0031] 상기 반응기 내부로 냉각수를 공급하여 상기 플라스크 내부의 용액을 냉각시키는 냉각수 순환장치;를 포함하는 결정성장속도 측정장치를 제공한다.

[0032] 여기서, 상기 반응기에 설치되어 광량의 감소를 통해 상기 플라스크 내부의 용액에서의 핵생성 시간을 측정하는 광센서를 더 포함할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 반응기의 일측에는 상기 반응기의 온도를 측정하기 위한 제2 열전쌍이 더 구비되고, 상기 냉각수 순환장치에 연결되되, 상기 제1 열전쌍과 상기 제2 열전쌍의 온도를 이용하여 상기 용액의 온도를 제어하는 제어기를 더 포함할 수 있다.

효 과

[0034] 본 발명에 따르면 간단하면서도 적은 실험 데이터를 측정함으로써 결정의 성장속도를 나타내는 결정성장속도 파라미터를 계산할 수 있다. 따라서, 실제 결정화기에 적용하는 것이 매우 용이할 뿐 아니라, 결정의 모양에 상관없이 결정성장속도 측정방법을 제공할 수 있다. 나아가, 본 발명에 따른 결정성장속도 측정장치를 통해 상술한 결정성장속도의 측정이 더욱 손쉽고 효율적으로 이루어질 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명자들은 결정의 모양에 관계 없이 간단하면서도 용이하게 결정성장속도를 측정할 수 있는 결정성장속도 측정방법을 개발하였다. 본 방법에서는 일정한 냉각 속도 하에서 핵생성 포인트(시간 또는 온도)를 시드(seed)의 양(질량 또는 크기)을 변화시켜 가면서 측정하였다. 그 후, 결정성장 동적 파라미터를 실험 데이터를 이용하여 계산하였다. 본 방법은, 같은 냉각 속도일 때 핵생성은 동일한 과포화도에서 생긴다는 가정을 기초로 한 것이다.

[0036] 핵생성 포인트는 시드의 양이 다르다면 시드가 커짐에 따라 용질이 결정화되어 과포화도가 변하기 때문에 심지어 일정한 냉각 속도와 할지라도 서로 상이한 값을 가질 것이다. 핵생성 포인트에 이르기까지, 시드는 핵생성 없이 성장할 것이며 성장한 시드의 양은 결정의 총 성장량을 의미하는 것이다.

[0037] 아주 정확한 핵생성 포인트의 측정이 실질적으로 불가능하기 때문에 본 발명은 매우 정확한 결정성장속도 파라미터를 계산할 수 없지만, 결정의 모양과 상관없이 단지 몇개의 실험 데이터만으로도 결정성장속도 파라미터를 상당한 정확도로 계산할 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 결정성장속도 측정방법을 검증하기 위해, 다양한 초기 포화온도 하에서 칼륨망반에 대해 핵생성 포인트를 측정하는 실험을 수행하고, 결정성장속도 파라미터를 구하였다. Mullin과 Garside의 결과와 비교해 볼 때, 결정성장 동적 파라미터가 상당히 유사한 값을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 결정성장속도 측정방법이 결정성장속도를 측정하는데 상당히 효율적인 대안이 될 수 있음을 나타낸다.

[0039] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0040] 결정성장속도 측정장치

[0041] 먼저, 본 발명에 따른 결정성장속도 측정방법을 위한 측정장치를 설명하기로 한다. 도 1은 본 발명에 따른 결정성장속도 측정장치의 개략도이다.

[0042] 결정성장속도 측정장치(1)는, 용액(s)이 담겨있는 플라스크(2), 플라스크를 수용하는 반응기(3), 반응기의 외부에 설치되어 플라스크 내부의 용액을 교반하는 교반기(4), 플라스크 내부에 설치되어 용액의 온도를 측정하는 제1 열전쌍(5), 반응기 내부로 냉각수(w)를 공급하여 플라스크 내부의 용액을 냉각시키는 냉각수 순환장치(6)를 포함하여 이루어진다.

[0043] 더블 자켓 형태의 반응기(3)에는 100ml의 용량을 가진 유리로된 원추형의 플라스크(2)가 설치되어 있다. 이 플라스크(2)는 그 상부에 테플론 재질의 스크류 커버(c)를 구비하고 있고, 이 커버를 관통해 제1 열전쌍(5)이 용액 내부에 설치되어 있다. 냉각수(w)는 냉각수 순환장치(6)에 의해 반응기(3)의 자켓 내부로 유입 및 유출되어 순환한다. 반응기(3)의 일측에는 제2 열전쌍(8)이 설치되어 있다. 상술한 제1 열전쌍(5) 및 제2 열전쌍(8)은 각각 용액 및 반응기 재킷의 온도를 측정하기 위해 설치된 것이다. 냉각수 순환장치에는 제어기(9)가 연결되어 있으며, 제어기(9)는 제1 열전쌍과 제2 열전쌍의 온도를 이용하여 용액의 온도를 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 까지 조절할 수 있다. 플라스크(2) 내부의 용액(s)은 교반기(4)에 의해 교반되며, 이 교반기는 자기 교반기(magnetic stirrer)일 수 있다. 핵생성 포인트(시간)는 육안으로도 관찰될 수 있으며, 보다 정확한 측정을 위해서 광센서(7)가 이용될 수 있다. 즉, 용액에 광을 조사하여 조사된 광량의 변화를 측정함으로써 핵생성 포인트를 계측할 수 있다. 이와 같은 광센서(7)를 구비한 반응기를 이용하여 본 발명에 필요한 실험 데이터인 핵생성 포인트(시간)를 보다 간단하고 정확하게 계측할 수 있다.

[0044] 핵생성 포인트 측정과정

[0045] 용액의 핵생성 포인트를 측정하는 절차는 다음과 같다.

[0046] 먼저, 미리 결정된 포화농도를 가진 용액을 GR-grade 칼륨명반(potash alum)과 탈이온수(deionized water)를 이용하여 준비한다. 이 용액을 플라스크에 담고, 미리 결정된 포화온도로부터 약 10℃ 정도 높은 온도까지 가열시킨다. 본 실험에서는 3가지의 다른 포화온도 즉, 30℃, 40℃, 50℃에 대해 핵생성 포인트의 측정이 이루어졌다. 용액의 열적 효과를 제거하기 위해 용액의 온도를 약 3시간 동안 유지시켰다. 그 후, 용액은 일정한 냉각 속도, 즉 10℃/hr의 냉각 속도로 냉각되었다. 용액의 온도가 원하는 포화온도에 도달했을 때, 미리 준비된 시드를 플라스크 내부로 삽입하였다. 포화 용액을 10℃/hr의 냉각 속도로 계속 냉각시켜 과포화시키면서 핵이 생성되기 시작하는 핵생성 포인트를 측정하였다. 본 실험은 용액의 온도를 낮추어 과포화도를 생성하는 냉각 결정화 방법을 이용하였지만, 이 외에도 포화용액에 역용매(anti-solvent)를 주입하는 방법, 포화용액의 용매를 제거하는 방법, 포화용액에 염을 투입하는 방법, 및 이들을 조합하여 포화용액을 과포화시키는 방법 등이 이용될 수 있다.

[0047] 시드는 천연 칼륨명반의 재결정화로부터 여과되어 준비되었다. 시드의 크기 분포는 300μm 내지 355μm 사이의 값을 가지며, 평균 크기는 327.5μm이다. 시드의 질량은 특히 준안정영역(meta-stable zone)의 폭이 좁은 경우에 매우 중요한 요소이므로, 주의깊게 결정되어야 한다. 만약, 예를 들어 준안정영역의 폭이 좁다면, 핵생성 포인트에 이르는 시간 간격 역시 짧게 되는 것이다. 따라서, 서로 상이한 초기 조건에 대한 실험들 간의 핵생성 시간의 차이가 결정성장 동적 파라미터를 결정하는데 충분하지 않을 수도 있다. 시드의 질량은 전자 저울을 이용하여 0.0001g의 정확도로 측정되었다. 각 실험은 수회 반복되었으며, 실험 결과값은 반복된 실험의 평균값을 이용하여 산출되었다.

[0048] 칼륨명반의 용해도

[0049] 칼륨명반의 용해도를 측정하기 위한 실험이 수행되었다. 용해도는 10℃ 내지 50℃ 사이에서 측정되었으며, 그 결과값이 표 1에 도시되어 있다.

[0050] 용해도 측정과정은 다음과 같다.

[0051] 100ml의 탈이온수에 용해도를 초과하는 칼륨명반을 용기에 투입하여 교반시키고 미리 결정된 온도로 6시간 이상 유지시킨다. 여기서, 용액의 온도는 제어기를 이용하여 ±0.05℃ 까지 조절될 수 있다. 그 후, 용기로부터 약 10ml의 용액을 주사기로 뽑아낸다. 용액의 질량을 측정하고, 탈이온수를 모두 증발시킨 후 남아있는 칼륨명반의 질량을 측정하였다. 수학적 1과 같은 지수함수 형태로 커브피팅(curve fitting)을 통해 용해도 곡선을 계산하였다.

수학적 1

$$C^* = \alpha \exp(\beta T)$$

[0052]

[0053] 여기서, C^* 는 칼륨명반의 포화농도(단위: 용질 kg/ 용액 kg), T는 온도(단위: kelvin)을 나타낸다. 계산된 용해도 파라미터 α , β 는 각각 1.2780E-5 및 3.07324E-2 이다. 따라서, 상기 수학적 1을 이용하여 임의의 온도에서의 칼륨명반의 포화 농도를 계산할 수 있다.

표 1

Temperature	Concentration
	solute kg/ solution kg
10	0.074074
20	0.105546
30	0.143718
40	0.193187
50	0.262280

[0054]

[0055] 핵생성 포인트(시간)의 측정

[0056] 3가지의 포화온도에 대한 실험 데이터를 표 2에 나타내었다. 본 실험에서 냉각속도는 일정(10℃/h)하므로, 핵생성 시간은 핵생성 온도로 변환될 수 있다. 표 2를 통해 알 수 있듯이, 시드의 질량이 증가할수록 핵생성 시간이 길어짐을 알 수 있다. 결정이 많을수록 더 많은 용질이 결정화될 것이므로, 일정한 냉각 속도 하에서 핵생성이 동일한 과포화도에서 일어난다는 가정이 성립될 수 있다. 다음으로, 포화온도가 상승할수록 핵생성 시간은 감소된다는 점이다. 도 3에서 y축은 결정성장을 고려하지 않은 채, 초기 시간과 핵생성 시간에서의 포화농도의 차이를 나타낸다. 도 3의 각 포화 온도별 3가지 실험 데이터에서 y축값과 x축값(시드의 질량)은 서로 선형의 관계가 있음을 알 수 있다.

표 2

Saturation temperature [℃]	Seed mass [g]	Cooling rate [℃/hr]	Nucleation time [sec]
30	0.1	10	633
	0.3	10	684
	0.5	10	749
	0.7	10	778
	1.0	10	828
40	0.1	10	532
	0.3	10	572
	0.5	10	620
	0.7	10	667
	1.0	10	716
50	0.1	10	475
	0.3	10	504
	0.5	10	540
	0.7	10	588
	1.0	10	648

[0057]

[0058] 결정성장속도 파라미터의 결정

[0059] 결정성장속도는 용액의 과포화도, 용액의 온도, 용액의 속도, 및 결정의 크기에 따라 좌우된다. 여기서는 용액의 과포화도와 용액의 온도만을 고려하였다. 따라서, 결정성장속도(G)는 다음과 같은 식에 의해 정의될 수 있다.

수학식 2

$$G = \frac{dL}{dt} = k_g(T) \cdot \Delta C^g$$

[0060]

[0061] 여기서, ΔC 는 과포화도로서 용액의 농도(C)와 포화 농도(C^*)의 차이값으로 정의된다.

[0062] 결정성장 동적 파라미터 $k_g(T)$ 는 다음과 같은 식에 의해 정의될 수 있다.

수학식 3

$$k_g(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E_g}{RT}\right)$$

[0063]

[0064] 결정성장 동적 파라미터 k_0 , 결정성장 동적지수 g , 활성화 에너지 E_g 는 최소자승법에 의해 오차를 최소화함으로써 결정될 수 있다. 여기서 오차는 핵생성 포인트에서의 과포화도와 준안정한계선 간의 차이로 정의된다. 오차를 최소화하기 위한 목적함수는 다음과 같다.

수학식 4

$$J = \min_{k_0, g, E_g, \Delta C_{MSL}} \sum_{i=1}^n (\Delta C_{MSL} - \Delta C_{n,i})^2$$

[0065]

[0066] 여기서, ΔC_{MSL} 은 준안정한계선을, $\Delta C_{n,i}$ 는 i 번째 핵생성 포인트(온도 또는 시간)에서의 과포화도를 나타낸다.

[0067] 결정성장속도를 측정하기 위해서 수학식 4로 정의되는 목적함수를 최소화하는 파라미터를 구해야 한다. 이를 위해 심플렉스 서치 방법(simplex search method)이 사용되었다. 목적함수를 계산하기 위해서는 ΔC_{MSL} 과 $\Delta C_{n,i}$ 를 구해야 하는데, 실험 데이터와 ΔC_{MSL} , k_g , E_g , g 을 임의의 값으로 가정하여 입력한 후 최적화 방법을 반복 수행하여 재산정하였다. 특히, 결정성장 파라미터의 결과값은 ΔC_{MSL} 에 민감하기 때문에 ΔC_{MSL} 의 초기값의 산정은 매우 중요하다. 도 3에 도시된 선형 식은 각 시드의 질량별 실험 데이터로부터 선형회귀분석을 통해 구해진 것인데, 이 중 투입된 시드 질량이 0인 경우의 y 값을 ΔC_{MSL} 의 초기값으로 이용하였다.

[0068] 파라미터 k_0 , E_g 의 계산은, 수학식 2에서 파라미터 k_g 를 각 포화 온도별 실험 데이터 값에 대해 상수로 가정하여 최적화 과정을 통해 결정한 후, 수학식 3을 이용하여 커브 피팅을 통해 구하였다.

[0069] 즉, 초기값 k_0 , g , E_g , ΔC_{MSL} 을 수학식 4로 정의되는 목적함수에 대입하여 그 오차가 일정값 이하(여기서는 3%)가 될때까지 반복계산하여 최종적으로 결정성장 파라미터 값을 결정하였다. 도 9에 결정성장속도 파라미터를 구하는 과정의 흐름도가 도시되어 있으며, 그 결과값을 표 3에 나타내었다.

표 3

k_0	E_g	g
3.5778E-01	20205.17	1.4591

[0070]

[0071] 도 4a, 5a, 6a는 시간에 대한 과포화도의 변화를 투입된 시드의 질량에 따라 도시한 그래프이다. 수평선은 준안정한계선(ΔC_{MSL})을 나타내며, 각각의 과포화 곡선의 끝부분은 준안정한계선과 일치해야 한다. 즉, 준안정한계선과 과포화도 곡선의 끝부분 간의 차이가 수학식 4로 정의된 목적함수의 오차를 나타낸다. 도 4b, 5b, 6b에 도시된 바와 같이, 오차가 3% 이내임을 알 수 있다.

[0072] 비교예와의 대비

[0073] 본 방법에 따라 구해진 결정성장속도 파라미터와 Garside 및 Mullin의 방법에 의해 계산된 파라미터 값을 비교해 보았다. Garside 및 Mullin는 32℃에서 다양한 속도를 가지는 용액을 흘려 (111) 면의 결정성장속도를 측정

하는 실험을 수행하였으며, 그 실험 결과값을 표 4에 나타내었다.

표 4

solution velocity [m/s]	growth rates of the (111) face [m/s]	
	k_g	g
0.006	2.93E-05	1.39±0.09
0.022	4.31E-05	1.41±0.12
0.064	1.44E-04	1.63±0.09
0.120	1.64E-04	1.62±0.02
0.214	1.94E-04	1.65±0.05

본 발명에서 결정길이 L은 도 7에 도시된 바와 같이 8면체 결정체(octahedron)의 일 모서리의 길이로 정의되므로, 본 실시예와 비교예와의 대비를 위해서는 수학적 식 5와 같은 보정계수가 필요하다.

수학적 식 5

$$G = \sqrt{2} \times v(111) = \sqrt{2} \times k_g \Delta C^g$$

도 8에서 실시예와 비교예의 결정성장속도 값을 비교하였다.

실제로 배치 반응기에서 용액과 결정간의 상대 속도를 측정하는 것이 어렵기 때문에 실시예와 비교예의 정확한 비교는 쉽지 않지만, 도 8에 도시된 바와 같이 실시예와 비교예의 결과가 상당히 유사함을 알 수 있다.

즉, 본 발명에 따른 결정성장속도 측정방법은 간단한 실험에 의한 데이터 만으로도 결정의 모양에 상관없이 비교적 정확한 결정성장속도 파라미터를 계산해 낼 수 있다. 본 발명에서는 다양한 시드의 질량에 따른 핵생성 포인트를 측정하고, 핵생성 포인트와 매치되도록 측정된 데이터를 이용하여 파라미터를 최적화 방법을 통해 계산하였다. 즉, 본 발명에 따르면, 결정을 필터링하거나 결정을 건조시키지 않을 뿐 아니라 특별한 장치가 구비되지 않아도 되며 적은 수의 실험 데이터 만으로도 결정성장속도 파라미터를 계산해 낼 수 있기 때문에 매우 경제적으로 결정성장속도가 측정될 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 결정성장속도 측정장치의 개략도이다.

도 2는 칼륨명반의 용해도 곡선을 도시한 그래프이다.

도 3은 초기 시간과 핵생성 시간에서의 포화 농도의 차이를 시드별 질량에 따라 도시한 그래프이다.

도 4a는 포화온도가 30℃일 때 시간에 따른 과포화도의 변화를, 도 4b는 목적함수의 오차를 나타낸 도면이다.

도 5a는 포화온도가 40℃일 때 시간에 따른 과포화도의 변화를, 도 5b는 목적함수의 오차를 나타낸 도면이다.

도 6a는 포화온도가 50℃일 때 시간에 따른 과포화도의 변화를, 도 6b는 목적함수의 오차를 나타낸 도면이다.

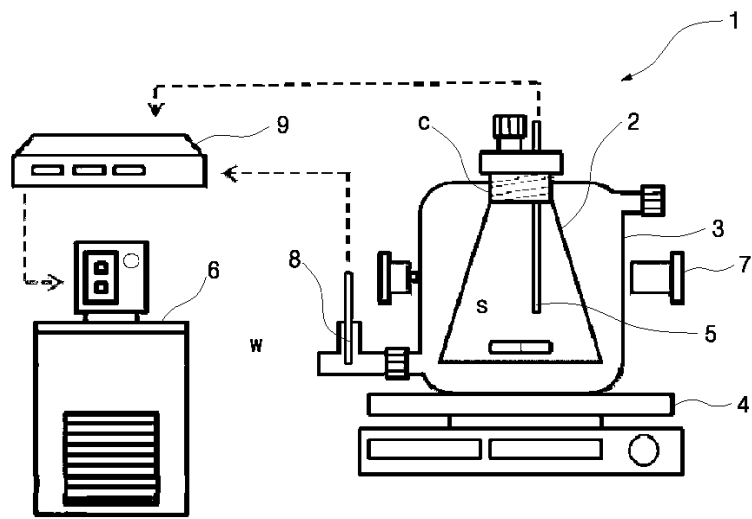
도 7은 칼륨명반의 결정 모양을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 8은 실시예와 비교예의 결정성장속도를 비교한 그래프이다.

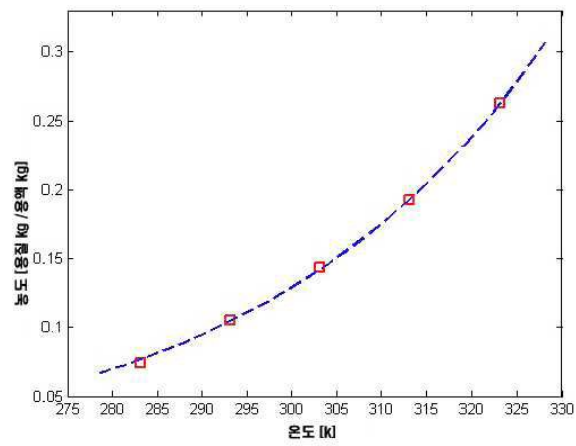
도 9는 결정성장 속도 파라미터를 계산하는 과정을 나타낸 흐름도이다.

도면

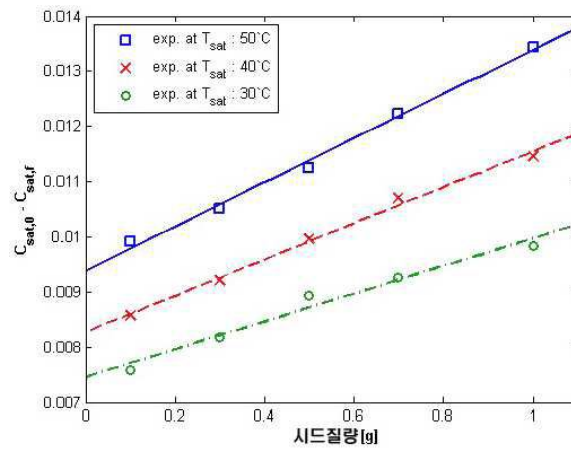
도면1



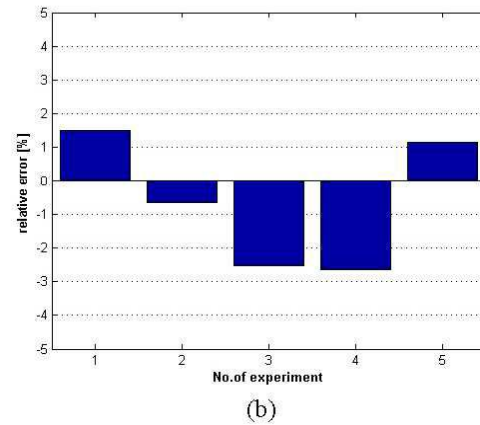
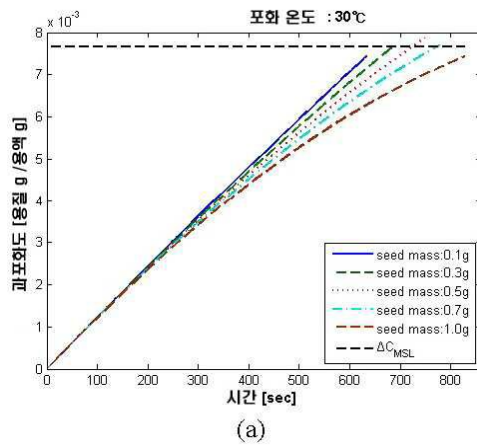
도면2



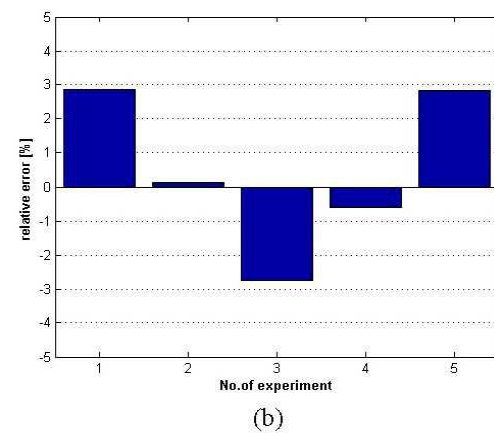
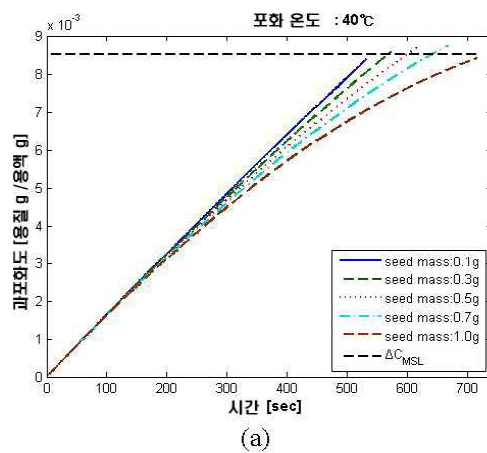
도면3



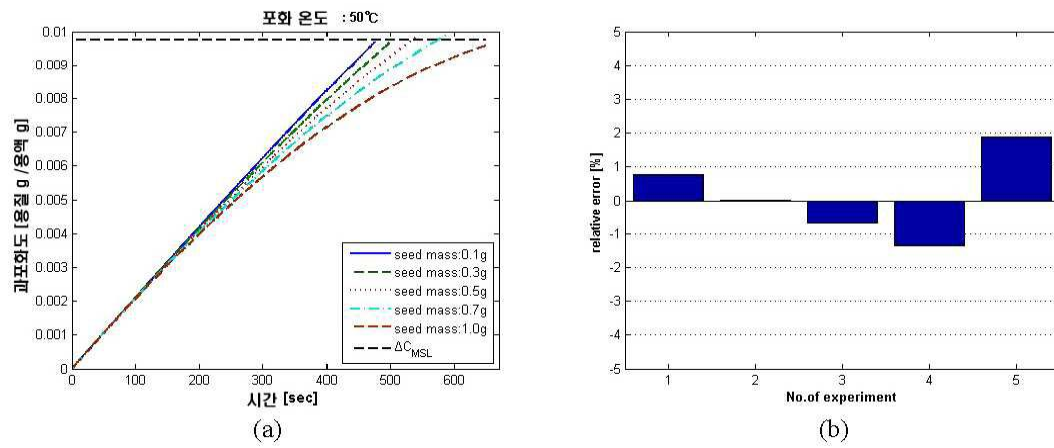
도면4



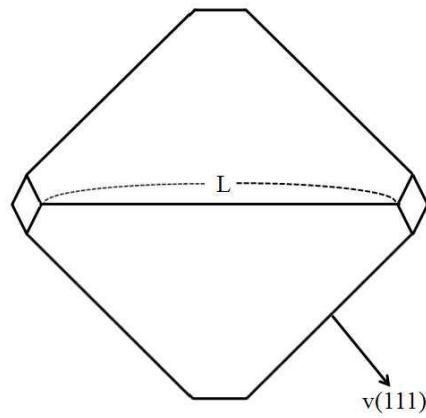
도면5



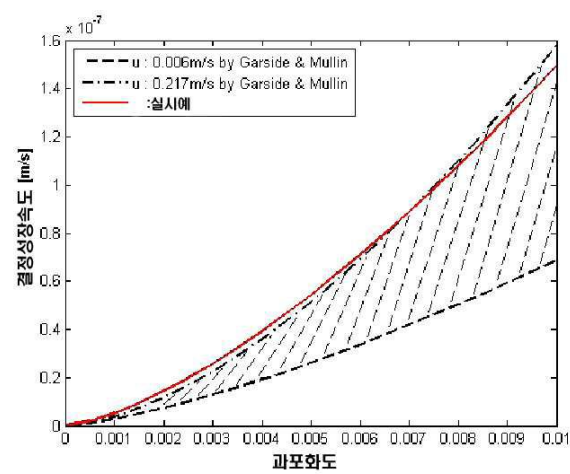
도면6



도면7



도면8



도면9

