

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 10 월 9 일 (09.10.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/163414 A1

- (51) 국제특허분류:
C01B 33/04 (2006.01) B01J 23/06 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01) B01J 19/24 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002890
- (22) 국제출원일: 2014 년 4 월 3 일 (03.04.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0036343 2013 년 4 월 3 일 (03.04.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)
[KR/KR]; 137-703 서울시 서초구 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 서진석 (SEO, Jin Seok); 443-737 경기도 수원시 영통구 영통로 460 청명마을 삼익아파트 325-1602 호, Gyeonggi-do (KR). 강경훈 (KANG, Kyoung Hoon); 440-200 경기도 수원시 장안구 송원로 131-28 스위첸아파트 103 동 1201 호, Gyeonggi-do (KR). 고태호 (KO, Tae Ho); 356-772 충청남도 서산시 지곡면 충의로 762-78 늘푸른오스카빌아파트 116 동 804 호, Chungcheongnam-do (KR). 노영수 (NOH, Young Soo); 406-801 인천시 연수구 먼우금로 149 풍림 3 차아파트 103-404, Incheon (KR). 전문규 (JEON, Moon Kyu); 448-160 경기도 용인시 수지구 용구대로 2801 번길 10-11 솔레뉴타운 4-301, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인다울 (DAWOOL PATENT AND LAW FIRM); 135-913 서울시 강남구 봉은사로 224 혜전빌딩 5 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

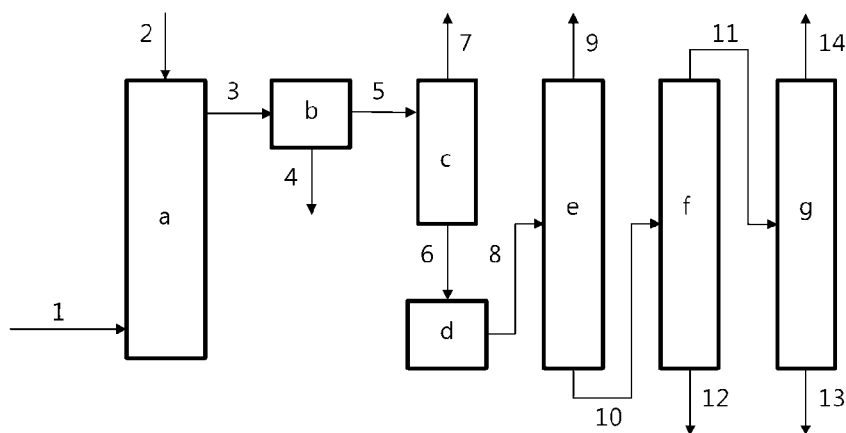
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR POLYSILANE

(54) 발명의 명칭 : 폴리실란 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a preparation method for polysilane and, more specifically, to a method for preparing polysilane comprising hexachlorodisilane by reacting silicon powder with chlorine-containing gas in the presence of a catalyst. According to one embodiment of the present invention, a yield rate of polysilane, particularly hexachlorodisilane, which is useful as a raw material for an amorphous polycrystalline silicon thin film, a glass substrate for an optical fiber, etc., can be increased. Also, by applying a fluidized-bed reactor, reaction heat generated when synthesizing polysilane, such as hexachlorodisilane, can be effectively removed and thus a uniform reaction temperature can be maintained, and the blending of a reactant can be enhanced and thus the preparation efficiency of polysilane can be improved. Furthermore, high-purity polysilane can be prepared by applying a technique of successively separating and purifying a polysilane mixture.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리실란 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 촉매 존재 하에 실리콘 분말을 염소화합가스와 반응시켜 육염화디실란을

[다음 쪽 계속]



WO 2014/163414 A1

포함하는 폴리실란을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면 비정질의 규소 박막, 광섬유용 유리 기재 등의 원료로 유용한 폴리실란 특히, 옥염화이실란의 수율을 향상시킬 수 있다. 또한 유동층 반응기를 적용함으로써 옥염화이실란 등 폴리실란 합성시 발생하는 반응열을 효과적으로 제거하여 균일한 반응온도를 유지하고 반응물의 혼합을 증진하여 폴리실란의 제조 효율을 향상시킬 수 있다. 아울러 폴리실란 혼합물을 연속적으로 분리 및 정제하는 기술을 적용함으로써 고순도의 폴리실란을 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 폴리실란 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리실란 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 촉매 존재 하에 실리콘 분말을 염소함유가스와 반응시켜 육염화이실란을 포함하는 폴리실란을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 염화실란 및 메틸염화실란은 실리콘 화학제품을 제조하기 위한 기초적인 원료이다. 반도체 제조용 가스 또는 솔라셀의 원료가 되는 폴리실리콘 제조에 사용되고 실리콘 카바이드 단결정 또는 박막을 제조하기 위한 전구체로 사용되며 기타 다양한 화학 제품의 원료로서 사용되는 가치가 높은 화학물질들이다. 특히 염화실란 및 염화메틸실란 중 실리콘 간의 결합 수가 다수인 폴리염화실란, 폴리염화메틸실란과 같은 폴리실란은 화학적으로 단분자 실란에 비하여 불안정하여 제조 방법이 어렵고 고순도화하기 어려워 비교적 제조비용이 비싸다는 단점이 있지만 실리콘으로의 환원 온도가 낮아 반도체, 폴리실리콘 및 실리콘 카바이드 등의 제조에 있어서 큰 장점을 가지는 물질이다.
- [4] 폴리실란 종류 중 폴리염화실란의 상업적인 제조 방법은 일반적으로 철(Fe) 성분이 높은 페로실리콘을 주원료로 하여 이를 염소(Cl_2)와 반응시켜 폴리염화실란을 제조하는 것이다. 하지만 이 방법에는 다량의 염화철 성분이 부산물로 발생하며 타 금속 불순물이 많아 금속 염화물에 의한 오염 및 이를 제거하기 위한 어려움이 있어 공정비용이 높은 단점이 있다. 따라서 폴리염화실란의 제조 비용 및 활용도를 높이기 위하여 고효율의 반응 설비 및 반응 조성물의 개발이 요구되고 있다.
- [5] 대안공법으로 미국특허 US 4861574에서는 금속 실리콘 분말과 구리계 촉매를 사용하여 부산물인 금속 염화물 생성량이 적은 폴리염화실란의 제조를 위한 반응 조성물을 제시하였으나, 육염화이실란의 선택성이 낮으며 (60% 이하) 반응 원료가스인 염소를 하향식으로 투입하는 고정층 반응기를 사용하여 반응기 운영 및 반응 효율에 있어서 상업화하기에는 부적합하다.
- [6] 또한 미국특허 US 6846473 B2에서는 삼염화실란을 이용한 폴리실리콘 제조용 지멘스 반응기로부터 유출되는 폐가스로부터 부산물인 폴리염화실란을 회수하기 위한 공법을 제시하였으나 실제 폐가스에 포함되는 폴리염화실란의 양이 적고 추가적으로 염소를 투입하여 다단계의 증류 설비를 거치는 등 폴리염화실란의 회수에 있어서 매우 비효율적이다. 이와 유사하게 유럽특허 EP 2415712 A1에서는 폴리실리콘 제조 공정 중 삼염화실란을 삼염화실란으로 변환하기 위한 설비의 부산물로 발생하는 고비물 중 폴리염화실란을 회수하기

위한 공정을 제시하였으나 마찬가지로 고비물 중 폴리염화실란을 회수하기 위한 설비 운영에 많은 비용이 예상된다.

- [7] 이와 같이 폴리염화실란 등 폴리실란류의 이용가치는 증가하고 있지만 이를 제조하는 공정에 문제점이 많고 아직까지 합성을 통하여 상업적으로 대량 생산하기 위한 기술이 개발되지 않고 있다.

- [8] [선행기술문헌] 미국특허 제 4,861,574 호, 미국특허 제 6,846,473 호, 유럽특허 제 EP 2 415 712 호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 고순도의 육염화이실란을 포함하는 폴리실란을 상업적으로 대량 생산할 수 있는 제조 방법을 제공한다.

[10]

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 실시형태에 따른 폴리실란 제조방법은, 반응기에 실리콘 분말, 촉매, 및 염소함유가스 투입하고 반응을 진행시켜 반응생성물을 제조하는 단계; 제조된 반응생성물을 액화시키는 단계; 액화된 반응생성물 중 최종생성물보다 낮은 비점의 불순물을 제거하기는 위하여 제1 증류하는 단계; 제 1 증류된 반응생성물 중 최종생성물보다 높은 비점의 불순물을 제거하기는 위하여 제 2 증류하는 단계; 및 흡착 컬럼을 이용하여 상기 제 2 증류된 반응생성물에서 금속 불순물을 제거하는 단계를 포함한다.

- [12] 상기 반응생성물의 제조 단계는, 반응기에 실리콘 분말, 촉매, 염소함유가스 및 불활성 가스를 투입하여 이루어질 수도 있다. 상기 반응기 내부 및 외부에 냉각 장치가 있어 불활성기체의 냉각 효과 보다 뛰어날 경우는 불활성 기체를 포함하지 않을 수 있으며, 그렇지 않은 경우에는 불활성 가스를 동시에 투입하여 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 반응기 내부 냉각 장치는 반응기 내부로는 냉각 코일로 냉매는 오일 및 물 또는 불활성기체를 포함한다. 반응기 외부 냉각 장치는 냉각 자켓으로 냉매는 오일 및 물 또는 불활성 기체를 포함하고, 외부에 냉각 표면적을 넓게 여러 개의 링을 장착하여 자연냉각 할 수도 있다.

- [13] 상기 불활성 가스는 질소, 아르곤, 헬륨 및 수소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 불활성 가스는 유동화를 보조할 수 있을 뿐만 아니라 반응온도 및 반응성 조절에 있어서 매우 중요하므로 그 사용량의 조절이 중요하다. 상기 불활성 가스 사용량은 상기 염소함유가스와 불활성 가스의 총 부피기준으로 1 ~ 90%일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1 ~ 70% 일 수 있다. 사용량이 1% 미만이면 반응온도를 상승시켜 선택성이 감소될 우려가 있으며, 90% 를 초과하면 반응기 생산성과 선택성이 급속도로 저하될 수 있다.

- [14] 상기 폴리실란 제조방법에 사용되는 반응기는 유동층 반응기일 수 있다. 폴리실란 제조 시에는 불안정한 실리콘 결합을 고려하여 비교적 낮은 온도에서

반응을 진행시키는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면 유동층 반응기를 사용함으로써 폴리실란 합성 반응시 발생하는 반응열을 효과적으로 제거하여 균일한 반응온도를 유지할 수 있고 반응물을 혼합을 증진할 수 있어 제조 효율을 향상시킬 수 있다.

- [15] 상기 유동층 반응기를 사용하는 경우에 있어서, 상기 염소함유가스 및 불활성 가스의 유속(U)과 실리콘 분말의 최소 유동화속도(Umf)의 비율은, 실리콘 분말의 최소 유동화속도 기준으로 $0.5 \sim 20(U/Umf)$ 일 수 있다. 상기 범위일 때 반응성 및 선택성의 측면에서 최적화가 이루어질 수 있다.
- [16] 본 발명에서는 초기 반응물로서 실리콘 합금의 사용을 배제하고 저가로 사용 가능한 실리콘 분말을 이용하였다. 상기 실리콘 분말의 순도는 $10 \sim 99.999999999 \text{ wt\%}$ 인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 $90 \sim 99.99 \text{ wt \%}$ 일 수 있다. 일반적으로 실리콘 분말에는 Fe, Ca, Al, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, Zn 등의 금속이 불순물로 포함되어 있다. 이러한 금속들은 반응가스에 포함된 염소와 반응하여 금속 염소 화합물을 형성할 수 있다. 이러한 금속 염소 화합물에는 폴리염화실란, 특히 육염화이실란의 비점과 유사한 물질이 포함되어 있어 폴리실란 제조과정에서 분리 및 정제가 어려울 수 있다. 따라서 원료인 실리콘 분말 내에 존재하는 금속 불순물의 함량이 낮은 것이 바람직할 수 있다. 특히 티타늄 염소 화합물 및 알루미늄 염소 화합물은 육염화이실란의 비점과 유사하므로 상기 실리콘 분말에 포함된 티타늄 및 알루미늄의 농도는 $5,000 \text{ ppm}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1,000 \text{ ppm}$ 이하인 것이 좋다.
- [17] 상기 실리콘 분말은 그 입경 $1 \sim 2,000 \mu\text{m}$ 일 수 있고 더욱 바람직하게는 $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 의 입도 분포를 가지며 평균 입경이 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 인 분말일 수 있다. 입경의 크기가 상기 범위일 때 유동층 반응기에 사용하기에 적합하다. 즉 입경이 $1 \mu\text{m}$ 미만이면 반응기 내의 유동화로 인해 실리콘 분말이 반응에 참여하지 않은 상태로 반응기 밖으로 이탈되기 쉽고 $2,000 \mu\text{m}$ 초과이면 효과적인 유동화가 이루어지지 않기 때문에 염소함유가스 투입에 의해 생성되는 반응열을 효과적으로 분산시키기 어려울 수 있다.
- [18]
- [19] 상기 촉매로는 주석(Sn), 구리(Cu), 아연(Zn) 등이 사용가능 하지만 구리가 주성분인 촉매 보다는 아연(Zn), 아연 염화물(zinc chloride), 아연 산화물(zinc oxide) 또는 아연합금(zinc alloy)로 이루어진 촉매와 주석(Sn), 주석 염화물(tin chloride), 주석 산화물 (tin oxide) 또는 주석합금(tin alloy)으로 이루어진 촉매가 바람직할 수 있다. 더욱 바람직하게는 주석합금 또는 주석 산화물을 사용할 수 있다. 주석합금으로는 주석-구리(SnCu), 주석-납(SnPb), 주석-비스무트(SnBi) 등의 여러 합금이 있으나 이들 중 폴리실란 제조에 있어서는 활성이 높은 주석-구리 합금을 사용하는 것이 좋다. 상기 주석-구리 합금은 주석 $0.10 \sim 50 \text{ 중량\%}$ 와 구리 $50 \sim 99.9 \text{ 중량\%}$ 로 이루어질 수 있다.

[20]

- [21] 상기 촉매의 함량은 전체 고형 반응물 기준으로 0.1 ~ 20 중량%일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1 ~ 10 중량%일 수 있다. 촉매 함량이 상기 범위 미만인 경우 촉매 역할이 감소하여 반응성 및 선택성이 지속되지 어려우며, 20%를 초과할 경우에는 촉매가 반응기에 축적되어 반응기 내에 Si 함량이 감소되어 반응성이 감소하게 될 우려가 있어, 상기 범위를 크게 벗어나는 것은 바람직하지 않다.
- [22] 상기 염소함유가스는 염소, 염화수소 및 염화메틸로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 제조되는 폴리실란이 수분과 쉽게 반응할 수 있다는 것을 감안하면 반응가스 내 수분의 함량을 최소화한 무수염소, 무수염산, 무수 메틸클로라이드 가스를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [23] 상기 반응생성물을 제조하는 단계는 120 ~ 350°C에서 수행될 수 있고 더욱 바람직하게는 150 ~ 300°C에서 수행될 수 있다. 반응 온도가 120°C 미만이면 반응이 원활하게 진행되지 않으며, 350°C를 초과하면 선택성이 급격히 감소될 우려가 있다.
- [24] 또한 반응이 진행되면서 반응 원료의 양이 감소하므로 일정한 반응 원료의 양을 유지하기 위하여 반응 원료는 주기적으로 추가 투입될 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조되는 폴리실란은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [26] [화학식 1]
- [27] $H_xSi_nCl_y(CH_3)_z$
- [28] 상기 화학식 1에서,
- [29] $n = 2 \sim 5$ 의 정수이고, $x + y + z = 3n$ 이며, y 는 1 이상의 정수이다.
- [30]
- [31] 상기 폴리실란에는 육염화이실란이 다량 포함될 수 있다.
- [32] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 일 실시형태에 따른 폴리실란 제조공정을 구체적으로 설명한다.
- [33] 장치 a는 고체 반응물을 충전하고 반응 가스를 투입하여 폴리실란을 제조하는 유동층 반응기이고 장치 b는 유동층 반응기(a)로부터 유출되는 가스(반응생성물) 중에 불순물로 포함되는 고형의 폐 촉매, 폐 실리콘 및 금속 염화물을 제거하기 위한 필터이다.
- [34] 장치 c는 불순물이 제거된 유출 가스(반응생성물)를 응축시키기 위한 냉각 장치, 장치 d는 응축된 반응생성물(폴리실란 혼합물)을 저장하기 위한 저장조, 장치 e는 저비점(최종 생성물 보다 비점이 낮은)의 불순물을 제거하기 위한 증류 컬럼, 장치 f는 컬럼(e)로부터 분리 정제된 고비점(최종 생성물보다 비점이 높은)의 불순물을 분리하기 위한 정제 컬럼, 장치 g는 금속 불순물들을 제거하기 위한 흡착 컬럼이다.
- [35]
- [36] 유동층 반응기(a)에 충전되는 실리콘 분말, 촉매 등의 고체 반응물은 반응 가스와의 접촉 시간 및 적정 유동화를 위하여 반응기 직경의 0.5 ~ 8 배의 높이로

충진될 수 있고, 바람직하게는 직경의 0.5 ~ 6배의 높이로 충진될 수 있다.

- [37] 유동화를 위한 비활성 gas와 염소 함유 gas(1)는 유동층 반응기(a) 하부로 투입하며, 반응물을 지지하고 상기 gas를 고르게 투입하기 위하여 분산판을 통과하여 반응기로 투입될 수 있다. 반응기 내 충진된 반응물은 120 ~ 350°C, 더욱 바람직하게는 150 ~ 300°C의 범위에서 반응이 진행되도록 할 수 있다. 반응이 진행되면서 반응물의 양이 감소하므로 일정한 반응물의 양을 유지하기 위하여 실리콘 분말과 촉매의 혼합물인 반응물(2)은 주기적으로 추가 투입될 수 있다. 유동층 반응기(a)에서 유출되는 gas(반응 생성물, 3)에는 불활성 gas, 미 반응된 염소 함유 gas, 합성된 폴리실란들, 폐촉매, 폐실리콘 분말, 및 금속 염화물들이 동반될 수 있다. 이들 중 고상의 불순물들을 제거하기 위하여 필터(b)를 통과시킬 수 있다. 필터(b)는 고상의 불순물들을 제거하는 기능의 장치로서 사이클론과 같은 미분여과 장치와 병행하여 사용될 수 있으며, 또한 일부 금속 염화물들을 제거하기 위한 흡착반응 장치들을 포함할 수 있다.
- [38] 필터(b)로부터 제거된 불순물들(4)은 부식성 및 반응성이 있으므로 중화하여 안전하게 폐기될 수 있도록 한다. 불순물이 제거된 유출 gas(반응 생성물)는 응축기(c)를 거치면서 액화될 수 있다.
- [39] 액화물(6)은 저장조(d)로 이송될 수 있다. 응축기에서 액화되지 않는 불활성 gas 및 미반응 염소 함유 gas(7)은 회수되어 재사용 되거나 스크러버로 이송되어 안전하게 중화처리 후 배출될 수 있다.
- [40] 액화물(6)은 사염화실란, 육염화이실란의 함유량이 전체 중량기준으로 95중량% 이상인 혼합물일 수 있고, 이 중 육염화이실란이 적게는 20 % 이상, 많게는 80 % 이상 함유된 혼합물일 수 있다.
- [41] 액화물(6)은 육염화이실란보다 비점이 낮은(저비점) 불순물을 분리해 내기 위하여 증류컬럼(e)로 이송될 수 있다. 증류 컬럼(e)의 상부로 유출되는 불순물에는 대부분 사염화실란과 같은 단실리콘 원자로 구성된 염화실란을 포함할 수 있고, 미량의 실록산 및 미반응 염소 함유 gas, 일부 저비점의 금속염화물 등을 포함할 수 있다. 저비점의 금속 염화물에는 티탄염화물 및 주석염화물이 포함될 수 있다.
- [42]
- [43] 증류 컬럼(e)의 하부로 유출되는 증류물(10)은 대부분 육염화이실란, 그 이상의 폴리실란류 및 고비점의 금속염화물들을 포함할 수 있다. 고비점의 금속염화물에는 알루미늄염화물, 철염화물, 구리염화물 등이 포함될 수 있고, 일부 염화물은 용액 상에 고체로 분산된 상태로 존재할 수 있다. 이러한 고비점 금속염화물들을 제거하기 위하여 증류물(10)은 증류 컬럼(f)로 이송될 수 있다.
- [44]
- [45] 컬럼(f)의 상부 증류물(11)에는 고순도의 육염화이실란을 포함한 폴리실란이, 하부 증류물(12)에는 육염화이실란보다 비점이 높은 폴리실란과 고비점 금속염화물이 제거되어 배출될 수 있다.

- [46] 하부 증류물(12)에 포함된 고비점의 폴리실란들은 추가적인 증류공정에 의하여 고비점 금속염화물들과 분리될 수 있다. 따라서 컬럼(f)는 증류하고자 하는 폴리실란의 종류에 따라서 1개 이상의 증류 컬럼으로 구성될 수 있다.
- [47] 고순도의 육염화이실란을 포함한 폴리실란(11)에는 여전히 분리되지 않은 저비점의 금속염화물들과 일부 화합물 형태의 금속 불순물들이 존재할 수 있다. 이러한 금속 불순물들은 육염화이실란을 포함한 폴리실란의 품질에 큰 영향을 주므로 이를 제거하기 위하여 흡착 컬럼(g)으로 육염화이실란을 포함한 폴리실란(11)을 투입할 수 있다. 육염화이실란 등의 폴리실란에 포함된 금속 불순물들을 제거하기 위해서는 적절한 흡착제의 선정이 중요하며, 이에 해당하는 흡착제의 종류에는 활성탄, 제올라이트, 실리카, 알루미늄나 등의 분자체 구조를 가진 재료들, 고분자로 이루어진 흡착 수지, 레진 등이 있다. 흡착 컬럼을 통해 고순도화된 육염화이실란을 포함한 폴리실란(13)은 해당 저장조로 이송되며, 흡착 컬럼에서 제거된 불순물을 포함한 폴리실란(14)은 중화되어 폐기될 수 있다. 흡착 컬럼(g)은 재사용을 위하여 재생과정을 거치게 될 수 있다.

[48]

발명의 효과

- [49] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 비정질의 규소 박막, 광섬유용 유리 기재 등의 원료로 유용한 폴리실란 특히 육염화이실란의 수율을 향상시킬 수 있다.
- [50] 또한 유동층 반응기를 적용함으로써 육염화이실란 등 폴리실란 합성시 발생하는 반응열을 효과적으로 제거하여 균일한 반응온도를 유지하고 반응물의 혼합을 증진하여 폴리실란의 제조 효율을 향상시킬 수 있다.
- [51] 아울러 폴리실란 혼합물을 연속적으로 분리 및 정제하는 기술을 적용함으로써 고순도의 폴리실란을 제조할 수 있다.
- [52] 또한 효율적으로 유동층 반응기 및 정제 시스템을 운영함으로써 제조 비용을 크게 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [53] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 폴리실란 제조공정을 나타낸 것이다.
- [54] [부호의 설명]
- [55] a: 유동층 반응기
- [56] b: 필터
- [57] c: 냉각장치
- [58] d: 저장조
- [59] e, f: 증류컬럼
- [60] g: 흡착컬럼
- [61] 1: 불활성 가스 및 염소함유 가스
- [62] 2: 추가 투입되는 고체 반응물
- [63] 3: 반응생성물

- [64] 4, 9, 12, 14: 불순물
- [65] 5: 불순물이 제거된 반응생성물
- [66] 6, 8: 액화물
- [67] 7: 액화되지 않은 불활성 가스 및 미반응 염소함유가스
- [68] 10, 11: 증류물
- [69] 13: 최종생성물

발명의 실시를 위한 형태

- [70] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예로 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있다. 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[71]

- [72] 실시예 1 ~ 5

- [73] 폴리실란 중 육염화이실란의 전환율에 대한 각 촉매의 영향을 알아보기 위하여 다음 표 1 과 같은 조성으로 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 촉매는 염화구리, 구리, 주석, 구리-주석합금이며 실험을 위하여 전체 고형 반응물 기준 5중량%을 유동층 반응기에 일정하게 투입하였다. 74 g 의 실리콘 (순도 99 %) 분말(평균입경 200 um)을 1인치 유동층 반응기에 충전 하였고 유동을 위하여 반응기에 질소를 실리콘의 최소 유동화 속도의 1.2 배로 투입하였다. 반응온도는 외부 저항가열을 통하여 내부 유동층 반응기의 온도가 260°C로 유지되도록 하였다. 염소(Cl_2)가스를 서서히 증가시켜 유속비 (U/Umf)의 2가 되도록 조절하였다. 제조된 반응생성물을 필터링하여 고상의 불순물을 제거하고 냉각기에서 25°C에서 8시간 응축하여 액화물(폴리실란 혼합물)을 제조하였다. 그 다음 액화되지 않은 질소 및 미반응 염소가스를 제거하여 저장조에 받아둔 후 이를 샘플로 취하여 가스크로마토그램으로 각 성분별 조성을 분석하였다.

- [74] 표 1

[Table 1]

촉매 종류에 따른 실시예

실시예	사용촉매	육염화이실란 (중량%)	사염화실란 (중량%)
1	구리	7	92
2	염화구리	15	83
3	주석	11	89
4	주석-구리 합금(주석: 구리=20:80wt)%	64	35
5	아연-구리 합금(구리: 아연=60:40wt)%	42	47

[75] 상기 표 1에서 나타내듯이, 주석-구리합금을 촉매로 사용한 실시예 4에서 육염화이실란의 수율이 가장 높게 나타났다.

[76] 실시예 6 ~ 9

[77] 주석-구리 합금 촉매의 반응물 내 함유량에 따른 영향을 조사하기 위하여 표 2와 같이 촉매의 무게 비율을 1 중량%, 3 중량%, 10 중량%, 15 중량 % 로 하고 다른 조건은 실시예 4와 동일하게 하여 샘플을 제조하고 그 조성을 가스크로마토그램으로 확인하였다.

[78] 표 2

[Table 2]

촉매 함유량에 따른 실시예

실시예	주석-구리 촉매함유량(중량%)	육염화이실란 (중량%)	사염화실란 (중량%)
6	1	12	86
7	3	47	52
8	10	57	42
9	15	51	47

[79] 상기 표 2에서 나타내듯이, 촉매 함유량 10중량%을 사용한 실시예 8에서 육염화이실란의 수율이 가장 높게 나타났다.

[80] 실시예 10 ~ 12

[81] 반응온도의 영향을 알아보기 위하여, 유동층 반응기 내의 온도를 각각 240°C, 280°C, 300°C 로 하고 다른 조건은 실시예 4와 동일하게 하여 샘플을 제조하고 그 조성을 가스크로마토그램으로 확인하였고, 생성량의 비율을 실시예 4

(육염화이실란 수율 64 중량%)를 기준으로 그 비율을 비교하였다.

[82] 표 3

[Table 3]

반응 온도별 실시예

실시예	반응온도 (°C)	육염화이실란 (중량%)	생성량 비
10	240	71	2.4
11	280	42	0.7
12	300	30	0.4

[83] 상기 표 3에서 나타내듯이, 반응 온도를 240°C로 유지한 실시예 10에서 육염화이실란의 수율이 가장 높게 나타났다.

[84] 실시예 13 ~ 15

[85] 실리콘의 종류에 따른 영향을 알아보기 위하여, 각각 페로실리콘 (실리콘 25%), 페로실리콘 (실리콘 75%), 실리콘 분말 (실리콘 97%)로 반응 물만을 변화시키고 다른 조건은 실시예 4와 동일하게 하여 샘플을 제조하고 그 조성을 가스크로마토그램으로 분석하였다.

[86] 표 4

[Table 4]

실리콘 종류에 따른 실시예

실시예	실리콘종류	육염화이실란 (중량%)	사염화실란 (중량%)
13	페로실리콘 (25%)	26	72
14	페로실리콘 (75%)	38	61
15	실리콘 (97%)	55	43

[87] 상기 표 4에서 나타내듯이, 반응 온도를 실리콘 (97%)를 사용한 실시예 15에서 육염화이실란의 수율이 가장 높게 나타났다.

[88] 실시예 16

[89] 염소함유 가스의 영향을 알아보기 위하여, 반응가스만 변형(염소가스 대신 염화수소(HCl) 사용)하고 다른 조건은 실시예 4와 동일하게 하여 샘플을 제조하고 그 조성을 가스크로마토그램으로 분석하였다.

[90] 표 5

[Table 5]

염화수소를 사용한 실시예

실시예	반응가스	육염화이실란 (중량%)	사염화실란 (중량%)
16	HCl	43	66

[91] 상기 표 1 및 표 5에서 나타내듯이, 반응가스를 염소로 사용한 경우와 염화수소를 사용한 경우의 육염화이실란의 수율은 각각 64중량%와 43중량%로 나타났다.

[92] 실시예 17

[93] 염소함유 가스의 영향을 알아보기 위하여, 반응가스의 조성만 변형(염소와 염화메탄이 혼합된 가스 사용)하고 다른 조건은 실시예 4와 동일하게 하여 샘플을 제조하고 그 조성을 가스크로마토그램으로 확인하였다.

[94] 표 6

[Table 6]

실시예	반응가스 조성	사염화이메틸이실란(중량%)	육염화이실란 (중량%)	사염화실란 (중량%)
17	CH ₃ Cl 20 mol %	16	37	35

[95] 상기 표 1 및 표 6에서 나타내듯이, 반응가스를 염소로 사용한 경우와 염소/염화메탄의 혼합가스를 사용한 경우의 폴리실란의 수율은 각각 64중량%와 53중량%로 나타났다.

[96]

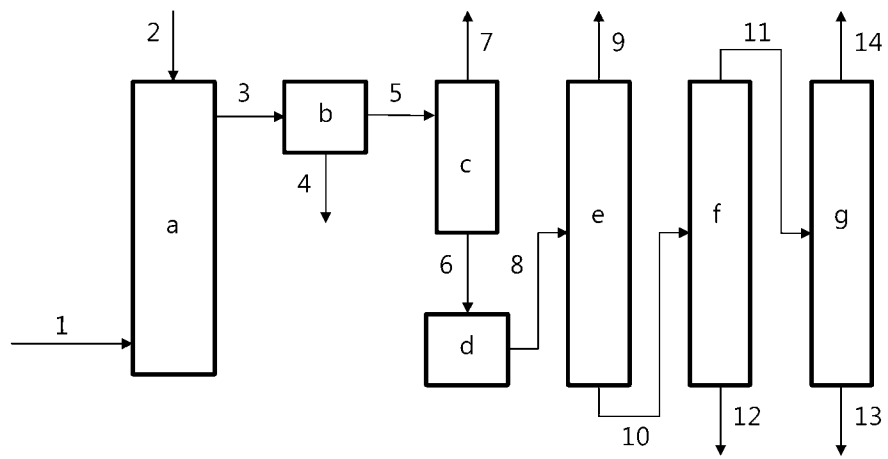
청구범위

- [청구항 1] 반응기에 실리콘 분말, 촉매 및 염소함유가스를 투입하고 반응을 진행시켜 반응생성물을 제조하는 단계;
제조된 반응생성물을 액화시키는 단계;
액화된 반응생성물 중 최종생성물보다 낮은 비점의 불순물을 제거하기는 위하여 제1 증류하는 단계;
증류된 반응생성물 중 최종생성물보다 높은 비점의 불순물을 제거하기는 위하여 제2 증류하는 단계; 및
흡착 컬럼을 이용하여 상기 제 2 증류된 반응생성물에서 금속 불순물을 제거하는 단계를 포함하는 폴리실란 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 반응생성물을 제조하는 단계에 불활성가스를 더 투입하는 것을 특징으로 하는 폴리실란의 제조방법
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 불활성 가스는 질소, 아르곤, 헬륨 및 수소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리실란 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 2에 있어서,
상기 불활성 가스 사용량은 상기 염소함유가스와 불활성 가스의 총 부피기준으로 1 ~ 90%인 것을 특징으로 하는 폴리실란 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 반응기는 유동층 반응기인 것을 특징으로 하는 폴리실란 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 실리콘 분말의 순도는 10 ~ 99.999999999 wt%인 것을 특징으로 하는 폴리실란 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 실리콘 분말의 입경은 1 ~ 2,000 μm 인 것을 특징으로 하는 폴리실란 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 촉매는 아연, 아연 염화물, 아연 산화물, 아연합금, 주석, 주석 염화물, 주석 산화물, 주석합금, 구리, 구리 염화물 및 구리 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리실란 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 주석합금은 주석 0.1 ~ 50 중량%와 구리 50 ~ 99.9 중량%로

- 이루어진 것을 특징으로 하는 폴리실란 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 촉매의 함량은 전체 고형 반응물 기준으로 0.1 ~ 20 중량%인 것을 특징으로 하는 폴리실란 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 염소함유가스는 염소, 염화수소 및 염화메틸로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리실란 제조방법.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 반응기는 유동층 반응기이고,
상기 염소함유가스 및 불활성 가스의 유속(U)과 실리콘 분말의 최소 유동화속도(Umf)의 비율은, 실리콘 분말의 최소 유동화 속도 기준으로 할 때 0.5 ~ 20으로 유지되는 것을 특징으로 하는 폴리실란 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 반응생성물을 제조하는 단계는 120 ~ 350°C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리실란 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 1에 있어서,
상기 폴리실란은 하기 화학식 1로 표기되는 것을 특징으로 하는 폴리실란 제조방법.
- [화학식 1]

$$\text{H}_x\text{Si}_n\text{Cl}_y(\text{CH}_3)_z$$
 상기 화학식 1에서,
 $n = 2 \sim 5$ 의 정수이고, $x + y + z = 3n$ 이며, y 는 1 이상의 정수이다.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002890**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 33/04(2006.01)i, B01D 53/04(2006.01)i, B01J 23/06(2006.01)i, B01J 19/24(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 33/04; C08G 77/60; B01J 19/14; C01B 33/107; B01D 53/04; C08J 5/22; B01J 23/06; B01J 19/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polysilane, chlorosilane, silicon, catalyst, chlorine, liquefaction, boiling point, boiling point, boiling point, distillation, absorption

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1134230 B1 (WOONGJIN POLYSILICON CO., LTD.) 09 April 2012 See abstract; paragraphs [0001]-[0003], [0011], [0027], [0032], [0033]; claims 1, 5, 8, 11.	1-14
Y	JP 2012-091960 A (SHINETSU CHEMICAL CO.) 17 May 2012 See abstract; paragraphs [0031], [0045], [0050], [0063], [0078]-[0080], [0085], [0090]; claim 1; figure 7.	1-14
A	KR 10-2010-0091573 A (CORE TECH CO., LTD.) 19 August 2010 See abstract; paragraphs [0001], [0008], [0014], [0017], [0019], [0036], [0038], [0041], [0043]; claim 10.	1-14
A	KR 10-2009-0057367 A (REV RENEWABLE ENERGY VENTURES AG) 05 June 2009 See abstract; paragraphs [24], [25]; claims 1, 13.	1-14
A	KR 10-2012-0089195 A (WACKER CHEMIE AG) 09 August 2012 See abstract; paragraphs [0007]-[0009], [0044]-[0057]; claims 1-3; figure 1.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 JULY 2014 (14.07.2014)

Date of mailing of the international search report

15 JULY 2014 (15.07.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/002890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1134230 B1	09/04/2012	NONE	
JP 2012-091960 A	17/05/2012	AU 2011-322027 A1 AU 2011-322027 B2 CN 103201218 A EP 2634142 A1 US 2013-0177492 A1 WO 2012-056621 A1	21/03/2013 05/12/2013 10/07/2013 04/09/2013 11/07/2013 03/05/2012
KR 10-2010-0091573 A	19/08/2010	KR 10-1055751 B1	11/08/2011
KR 10-2009-0057367 A	05/06/2009	AU 2008-276384 A1 CN 101522759 A CN 101522759 B DE 102006034061 A1 EP 2044143 A1 EP 2361943 A1 EP 2361944 A1 EP 2361945 A1 EP 2361946 A1 JP 2009-543828 A US 2009-0169457 A1 WO 2008-009473 A1	24/01/2008 02/09/2009 23/05/2012 24/01/2008 08/04/2009 31/08/2011 31/08/2011 31/08/2011 31/08/2011 10/12/2009 02/07/2009 24/01/2008
KR 10-2012-0089195 A	09/08/2012	CA 2764171 A1 CN 102627282 A EP 2481708 A1 EP 2481708 B1 JP 05442780 B2 JP 2012-158515 A US 2012-0193214 A1	01/08/2012 08/08/2012 01/08/2012 10/07/2013 12/03/2014 23/08/2012 02/08/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 33/04(2006.01)i, B01D 53/04(2006.01)i, B01J 23/06(2006.01)i, B01J 19/24(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 33/04; C08G 77/60; B01J 19/14; C01B 33/107; B01D 53/04; C08J 5/22; B01J 23/06; B01J 19/24 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리실란, 염화실란, 실리콘, 촉매, 염소, 액화, 비점, 비등점, 끓는점, 증류, 흡착		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1134230 B1 (웅진폴리실리콘 주식회사) 2012.04.09 요약; 문단 [0001]-[0003], [0011], [0027], [0032], [0033]; 청구항 1, 5, 8, 11.	1-14
Y	JP 2012-091960 A (SHINETSU CHEMICAL CO.) 2012.05.17 요약; 문단 [0031], [0045], [0050], [0063], [0078]-[0080], [0085], [0090]; 청구항 1; 도면 7.	1-14
A	KR 10-2010-0091573 A (코아텍 주식회사) 2010.08.19 요약; 문단 [0001], [0008], [0014], [0017], [0019], [0036], [0038], [0041], [0043]; 청구항 10.	1-14
A	KR 10-2009-0057367 A (레브 리뉴어블 에너지 벤처스 아게) 2009.06.05 요약; 문단 [24], [25]; 청구항 1, 13.	1-14
A	KR 10-2012-0089195 A (와커 헤미 아게) 2012.08.09 요약; 문단 [0007]-[0009], [0044]-[0057]; 청구항 1-3; 도면 1.	1-14
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 07월 14일 (14.07.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 07월 15일 (15.07.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이진홍 전화번호 +82-42-481-8649 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1134230 B1	2012/04/09	없음	
JP 2012-091960 A	2012/05/17	AU 2011-322027 A1 AU 2011-322027 B2 CN 103201218 A EP 2634142 A1 US 2013-0177492 A1 WO 2012-056621 A1	2013/03/21 2013/12/05 2013/07/10 2013/09/04 2013/07/11 2012/05/03
KR 10-2010-0091573 A	2010/08/19	KR 10-1055751 B1	2011/08/11
KR 10-2009-0057367 A	2009/06/05	AU 2008-276384 A1 CN 101522759 A CN 101522759 B DE 102006034061 A1 EP 2044143 A1 EP 2361943 A1 EP 2361944 A1 EP 2361945 A1 EP 2361946 A1 JP 2009-543828 A US 2009-0169457 A1 WO 2008-009473 A1	2008/01/24 2009/09/02 2012/05/23 2008/01/24 2009/04/08 2011/08/31 2011/08/31 2011/08/31 2011/08/31 2009/12/10 2009/07/02 2008/01/24
KR 10-2012-0089195 A	2012/08/09	CA 2764171 A1 CN 102627282 A EP 2481708 A1 EP 2481708 B1 JP 05442780 B2 JP 2012-158515 A US 2012-0193214 A1	2012/08/01 2012/08/08 2012/08/01 2013/07/10 2014/03/12 2012/08/23 2012/08/02