

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 2월 2일 (02.02.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/018771 A1

- (51) 국제특허분류:
C01B 33/04 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
C07F 7/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/008140
- (22) 국제출원일: 2016년 7월 26일 (26.07.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0106035 2015년 7월 27일 (27.07.2015) KR
- (71) 출원인: 에스케이머티리얼즈 주식회사 (SK-MATERIALS CO., LTD) [KR/KR]; 36059 경상북도 영주시 가흥공단로 59-33, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 송영하 (SONG, Young Ha); 31117 충청남도 천안시 동남구 중앙로 265-36, 106-1505, Chungcheongnam-do (KR). 권삼봉 (KWON, Sam Bong); 36057 경상북도 영주시 가흥로 343, 304-1103, Gyeongsangbuk-do (KR). 김성수 (KIM, Sung Soo); 06505 서울시 서초구 신반포로 19길 10, 38-706, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 공간 (GHONG-GAN INTERNATIONAL PATENT LAW FIRM); 06224 서울시 강남구 논현로 412(역삼동, 평화빌딩) 402호, Seoul (KR).

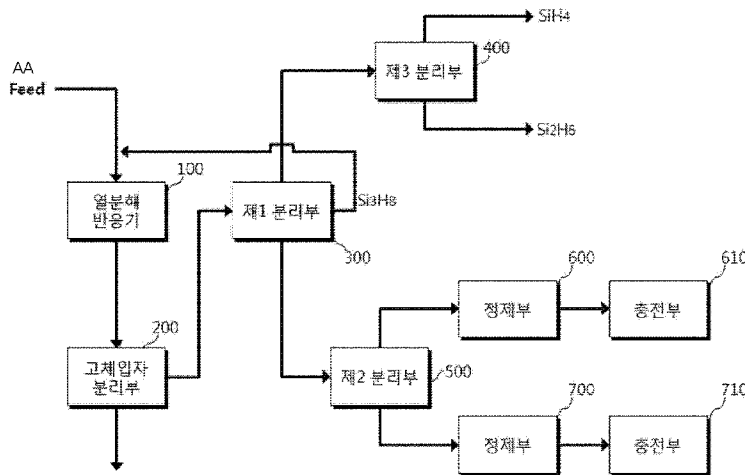
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING TETRASILANE AND PENTASILANE

(54) 발명의 명칭 : 테트라실란 및 펜타실란의 제조방법



100 ... Thermal decomposition reactor
200 ... Solid particle separation unit
300 ... First separation unit
400 ... Third separation unit
500 ... Second separation unit
600 ... Purification unit
610 ... Charging portion
700 ... Purification unit
710 ... Charging portion
AA ... Feed

(57) Abstract: The present invention relates to a method, for preparing high order silane, which enables economical and efficient preparation of high value-added, high order silane, particularly tetrasilane or pentasilane, in a high yield compared to an existing process. More specifically, the present invention relates to a method for preparing high order silane by using trisilane as the material for silane for thermal decomposition.

(57) 요약서: 본 발명은 고차 실란의 제조 방법에 관한 것으로, 기존 공정에 비하여 더 높은 수율로 고부가가치 고차 실란, 특히 테트라실란 또는 펜타실란을 경제적이면서 효율적으로 제조할 수 있는 공정에 대한 것으로, 보다 상세하게는 트리실란을 열분해용 실란의 원료로 사용하여 고차실란을 생성하는 제조방법에 관한 것이다.



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 테트라실란 및 펜타실란의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 반도체용 실리콘으로서 고부가가치를 가지는 테트라실란 및 펜타실란을 고수율로 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 실리콘을 기반으로 하는 반도체 소자 구조의 전기적 성능 요구사항이 날로 높아짐에 따라 반도체 선폭의 미세화 및 고집적화를 위한 실리콘 성막공정은 점점 더 복잡해지고 있고 난이도 또한 증가하고 있다. 현재 반도체 공정의 다결정 실리콘 성막소재 및 실리콘 박막증착소재로는 모노실란 또는 디실란이 사용되고 있다.
- [3] 향후 로직반도체 및 메모리반도체의 선폭이 수 나노미터대로 미세화 되어질 것으로 예상됨에 따라 기존의 성막소재인 모노실란 또는 디실란과 같은 저차 실란으로는 수 나노미터대 선폭의 성막 성능과 우수한 막질을 구현하기 어려울 수 있기 때문에 우수한 성막소재인 고차 실란으로의 소재전환이 예상되며, 이에 따라 고차 실란의 수요가 증가할 것으로 예상된다.
- [4] 고차 실란은 저차 실란에 비해 분해온도가 낮아 박막필름을 형성하는 공정의 온도를 낮출 수 있고, 저차 실란을 이용하는 온도와 동일한 온도로 박막필름을 형성하는 경우에는 저차 실란에 비해 실리콘 박막 성장속도가 빠르며, 균질한 막질증착이 가능하다. 또한 고차 실란을 이용하여 성장된 실리콘 박막필름의 저항도도 저차 실란을 이용한 것보다 우수하기 때문에 향후 고차실란은 반도체 분야에 넓게 이용될 수 있을 것으로 기대되고 있다.
- [5] 고차 실란을 제조하는 방법으로는 여러 가지 기술이 존재하고 있다. 마그네슘 실리사이드를 염산과 반응시키는 가수분해법은 고차 실란이 제조되기는 하나, 주생성물이 모노실란이고, 고차실란은 일부 부산물로서 생성된다. 따라서 고차실란을 대량 생산하는 제조 공법으로 상기 방법은 적절하지 않다.
- [6] 한편, 헥사클로로 디실란 또는 헥사에톡시디실란 용매상에서 리튬알루미늄하이드라이드(LiAlH_4)와 같은 환원제를 사용하여 고차실란을 제조하기도 한다. 그러나 이 방법은 원료물질인 헥사디클로디실란과 환원제의 가격이 고가이며, 또한 부산물로 생성되는 유기규소 화합물을 분리하는 데 어려움이 있다.
- [7] 다른 방법으로는, 전기방전법(electric discharge method)을 이용하여 모노실란으로부터 디실란 및 트리실란과 같은 저차 실란뿐만 아니라, 테트라실란과 같은 고차 실란을 제조하는 방법이 있다. 상기 방법은 테트라실란과 같은 고차 실란을 높은 수율로 얻어진다고 보고가 있으나, 상업생산을 위한 장치 개발의 어려움이 있어 아직까지는 실 제조공정에

사용하기는 어려운 실정이다.

- [8] 미국등록특허공보 제6027705호에서는 트리실란 혹은 고차실란을 제조하기 위한 것으로, 열분해 반응기 두개를 연속으로 연결하여 모노실란을 열분해하는 방법을 제안하고 있다. 그러 이 방법은 장치의 운전이 복잡하고 수율이 낮으며, 실제 공정에 적용하기 곤란하였다.
- [9] 미국등록특허공보 제7906094호에서는 디실란을 열분해하여 트리실란을 제조하는 방법을 기재하고 있으나, 상기 반응의 메커니즘상 가역반응으로 인하여 고차 실란의 수율이 낮고, 모노실란과 디실란이 과도한 분해반응을 일으켜 고차 실란으로 전환되는 양보다 고체 실리콘파우더와 같은 부산물이 많이 발생하여 생산경제성이 낮으며, 고체상의 생성물이 다량 반응기 내부에 침적되거나 공정라인에 쌓임으로 인해 라인이 막혀 연속공정이 불가능 하다.
- [10] 따라서 고차 실란을 제조하는 공정의 경제성을 위해서는 고차 실란의 제조과정에서 부산물의 발생을 최소화하고, 고차실란으로의 선택성을 높여 고차 실란의 생산비용을 낮추고, 공정의 용이성이 확보되도록 할 필요성이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명의 주된 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 트리실란을 열분해시킴으로써, 반도체용 실리콘 전구체용으로 유용한 고차 실란, 특히 테트라실란 또는 펜타실란을 경제적이면서 효율적으로 제조할 수 있는 고차 실란의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [12] 본 발명의 일 실시예에 따른 테트라실란 또는 펜타실란의 제조방법은, (a) 순수한 트리실란을 열분해 반응기에서 열분해하는 열분해단계; (b) 상기 열분해 생성물에서 생성된 고체입자를 제거하는 고체입자 제거 단계; (c) 상기 고체입자가 제거된 열분해 생성물에서 수소를 제외한 실란류를 액화하여 포집하는 응축단계; (d) 상기 액화된 실란류에서 실리콘수 3개 이하의 저차실란을 분리하는 제1분리단계; (e) 상기 저차실란이 제거된 혼합물에서 테트라실란 및 펜타실란을 각각 분리하는 제2분리단계; 를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [13] 또한 일 실시예로서, 상기 (d) 단계에서 분리된 저차실란 중 트리실란만을 분리하여 다시 (a) 단계로 재순환시키는 (f) 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [14] 또한 일 실시예로서, 상기 (a) 단계에서의 트리실란은 희석가스와 혼합되어 열분해반응기로 도입되며, 상기 희석가스로는 헬륨, 질소, 아르곤, 수소 또는 이들의 혼합가스이고, 원료실란가스 및 희석가스의 혼합비는 50 : 50 ~ 1 : 99 부피%의 비율로 조절되어지는 것을 특징으로 한다.
- [15] 또한 일 실시예로서, 트리실란은 300°C 이하의 온도 바람직하게는 280~300°C로

예열된 상태로 반응기로 도입됨을 특징으로 한다.

[16] 또한 일 실시예로서, 상기 반응온도는 300 °C 내지 400 °C으로 하며, 보다 바람직하게는 325 °C 내지 375 °C인 것을 특징으로 한다.

[17] 또한 일 실시예로서, 열분해반응기의 압력은 1 bar 내지 3 bar 이고, 트리실란의 공간속도가 50 내지 500 hr⁻¹ 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[18] 본 발명에 따른 테트라실란 및 펜타실란의 제조방법에 의하면 낮은 온도에서도 테트라실란 및 펜타실란의 수율을 기존 방법 대비 수배에서 수십배 향상시킬 수 있어, 경제성 높은 고부가가치의 고차실란을 대량으로 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[19] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고차실란 제조공정 개략도이다.

[20] 도 2는 모노실란 열분해 시 열분해 반응온도에 따른 모노실란의 전화율을 나타내는 그래프이다.

[21] 도 3은 모노실란 열분해 시 열분해 반응온도에 따른 생성물의 수율을 나타내는 그래프이다.

[22] 도 4는 디실란 열분해 시 열분해 반응온도에 따른 디실란의 전화율을 나타내는 그래프이다.

[23] 도 5는 디실란 열분해 시 열분해 반응온도에 따른 생성물의 수율을 나타내는 그래프이다.

[24] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 열분해 반응온도에 따른 트리실란의 전화율을 나타내는 그래프이다.

[25] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 트리실란 열분해 시 열분해 반응온도에 따른 생성물의 수율을 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[26] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 상세히 설명하기로 한다. 본원 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 '포함' 또는 '함유'한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[27] 본원 명세서 전체에서 “고차 실란”은 실리콘 수가 4 이상인 실란을 의미하고, “저차 실란”은 실리콘 수가 4 미만인 실란을 의미한다.

[28] 또한 본원 명세서 전체에서 “원료실란”이란 고차실란을 생성하기 위하여 열분해반응기로 도입되어 열분해되는 실란화합물을 말한다. 예로서, 모노실란, 디실란, 트리실란 등이다.

[29] “원료실란가스”는 원료실란이 가스형태로 유지되고 있음을 나타내기

위함이다.

- [30] 본 발명은 테트라실란 및/또는 펜타실란 등의 고차실란을 제조하기 위하여 열분해반응의 원료로서 모노실란이나 디실란이 아닌 트리실란을 원료로 사용하여 열분해하는 것을 특징으로 한다.
- [31] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 테트라실란 및 펜타실란의 제조공정 개략도이다.
- [32] 도 1에 도시된 공정도를 참고하여 보면, 먼저 트리실란을 열분해 반응기(100)에 공급하여 열분해를 수행한 뒤, 생성된 열분해 생성물을 고체입자 분리부(200)로 이송하여 고체입자를 제거하고, 수소를 제외한 실란류(생성된 저차실란, 미반응물 및 고차 실란)를 제 1 분리부(300)로 응축 회수한 다음, 고차 실란을 분리하여 제2 분리부(500)로 이송하는 과정을 거친다.
- [33] 고차 실란이 회수된 미반응물(발생한 저차 실란 포함)은 분리하여 트리실란은 다시 열분해 반응기(100)로 이송시키고, 나머지 저차 실란은 제3 분리부(400)에서 분리 회수한 다음, 다른 용도를 위하여 포집하여 저장한다.
- [34] 또한, 제2 분리부(500)에 분리 회수된 고차 실란은 정제부(600, 700)에서 테트라실란 및 펜타실란으로 각각 정제시켜 충전부(610, 710)에 각각 충전한다.
- [35]
- [36] 상기 제조공정을 구체적으로 보면 다음과 같다.
- [37] 원료실란을 열분해 반응기에 도입하여, 상기 원료실란의 열분해를 수행한다. 원료실란은 가스형태로 도입되며 희석가스 없이 열분해될 수도 있으나, 일반적으로는 희석가스와 같이 반응기로 도입된다.
- [38] 상기 희석가스로는 헬륨(He), 질소(N₂), 아르곤(Ar) 가스 혹은 상기 불활성 가스 중에 수소(H₂)가 혼합되어 있는 혼합가스이며, 원료실란가스 및 희석가스는 50 : 50 ~ 1 : 99 부피%의 비율로 조절되어 사용되어 진다.
- [39] 상기 열분해 반응온도는 300 °C 내지 375 °C로 수행할 수 있으며, 바람직하게는 325 °C 내지 375 °C일 수 있다. 더욱 바람직하게는 350 °C 내지 375 °C 온도일 수 있다.
- [40] 상기 열분해 반응기는 한 개 이상의 관으로 구성된 관형반응기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [41] 만일 열분해 온도가 300 °C 미만인 경우에는 목적하는 고차실란의 수율이 매우 낮게 나타나며, 열분해 온도가 400 °C를 초과하는 경우에는 고체입자의 생성이 지나치게 높아지며, 400 °C를 초과하는 경우에는 테트라실란 및 펜타실란의 수율이 감소하게 된다.
- [42] 또한 상기 열분해 반응기로 트리실란가스가 도입될 때에 미리 300°C 이하의 온도로, 바람직하게는 280°C 내지는 300°C로 예열된 상태로 도입될 수 있다. 상기 예열온도가 300°C를 초과하게 되면 열분해 반응이 미리 일어나게 되어 적절하지 못하다.
- [43] 열분해 반응 시 반응기내의 압력은 상압, 가압, 감압 중 어느 것에서도

가능하지만, 가압 상태로 반응을 수행하는 것은, 분리 효율, 냉각 비용, 장치 사이즈에서 볼 때 경제적으로 유리하다. 반응압력의 범위는 1 또는 3 bar 로 반응을 수행하며, 바람직하게는 1 ~ 1.5 bar 이다. 반응압력이 증가하게 되면 전환율과 수율은 증가하지만, 증기압이 낮은 트리실란의 경우 공급장치를 위한 장치투자비가 증가하는 단점이 있다.

- [44] 반응기에서 원료실란가스의 공간속도는 50 내지 500hr⁻¹의 범위에서 수행하며, 바람직하게는 100 내지 150hr⁻¹의 범위이다. 가스공간속도(SV)란 반응기 입구에서 측정된 열분해 반응기로 유입되는 시간당 원료가스의 부피를 통과하는 반응기 부피로 나눈 값을 말한다. 공간속도라고도 한다. 가스공간속도를 늘이면 고체입자의 발생량이 적어지는 장점이 있지만 재순환되는 미반응 원료실란가스의 양이 매우 늘어나게 되어 반응기의 부피가 커지며, 운전코스트가 증가하는 단점이 있다.
- [45] 이와 같은 열분해는 해당 기술 분야에서 사용되는 통상의 방법으로 수행될 수 있으며, 전기적 방식 혹은 기타 공지된 방식을 사용하여 반응기 내부 온도를 승온시키거나 유지할 수 있다.
- [46] 상기 원료실란은 고차실란을 목적으로 할 경우, 모노실란이나 디실란보다 트리실란인 것이 바람직하다.
- [47] 트리실란을 원료로 하여 열분해를 실시할 경우에는 종래의 모노실란이나 디실란을 원료로 하는 경우에 비하여 반응온도를 더욱 낮출 수 있다는 장점이 있으며 모노실란이나 디실란에 비하여 고차실란의 수율이 수배에서 수십배로 증가할 수 있다.
- [48] 상기와 같이 반응기 내에서 원료실란가스의 열분해를 수행하여 그 결과물로서 생성되는 열분해 가스는 미반응물, 저차 실란, 고차 실란, 수소(끓는점 253 °C) 및 서브 마이크론에서 수백 마이크론 크기의 고체입자들을 포함한다.
- [49] 상기 미반응물은 트리실란(끓는점 53 °C), 모노실란(끓는점 -112 °C) 또는 디실란(끓는점 14 °C)일 수 있으며, 상기 고차 실란은 테트라실란, 펜타실란을 포함하는 실리콘 수가 4 이상인 실란이다. 또한 원료실란이 분해되어 원료실란보다 더 낮은 저차 실란이 생성될 수 있다.
- [50] 상기와 같이 반응기 내에서 트리실란의 열분해를 수행한 후, 그 결과물로서 생성된 열분해 생성물을 수득하여, 열분해 생성물 내에 포함되어 있는 고체 입자를 제거한다.
- [51] 열분해 생성물 내 고체입자를 제거함으로써, 이후 공정 단계에서의 고체 입자에 의한 공정 트러블을 없앨 뿐만 아니라, 최종 제품에 서브 마이크론의 입자들이 포함됨으로 인해 고차 실란 가스가 사용되는 반도체 공정에 문제가 발생하는 것을 방지할 수 있다.
- [52] 상기 고체입자의 제거는 당업계에서 가스 흐름상에서 고체입자들을 제거하는 공지방법이면 제한 없이 사용가능하다. 일례로 사이클론을 이용하거나, 금속필터 등을 사용하여 고체입자들을 포획 제거할 수 있고, 특히 0.1 마이크론

이하의 입자는 금속필터로 제거하기 어려우므로, 금속필터 후단에 기공크기가 조절된 세라믹 지지체로 구성된 트랩을 추가로 설치하여 고체입자를 제거할 수 있다. 이때 필터는 주기적으로 재생하여 재사용할 수 있다. 또한 다른 예로는 고체입자를 포함한 가스를 물 또는 고체입자를 용해시키는 수용액을 분사하는 세척탑을 통과하게 하여 고체입자를 제거할 수도 있다. 이 경우 세척탑에서 발생하는 수분 및 고체입자를 용해시키는 수용액의 제거를 위한 별도의 흡착탑이 설치될 수 있다.

- [53] 상기와 같이 열분해 생성물 중에서 고체입자가 제거되면, 상기 고체 입자가 제거된 열분해 생성물에서 고차 실란과 미반응 원료실란 및 저차실란을 분리하여 고차 실란을 회수한다. 이와 같이 열분해 생성물에서 고차 실란과 미반응 원료실란을 분리할 때, 열분해 과정에서 생성된 저차 실란도 미반응물과 함께 분리한다.
- [54] 이때 고차 실란과 미반응 원료의 분리방법은 이들의 물리적 특성을 이용하여 분리할 수 있으며, 바람직하게는 이들 화합물의 비점 차이를 이용하여 분리할 수 있으나, 이에 국한되지는 않는다.
- [55] 상기와 같이 열분해 결과물로부터 고차 실란을 회수한 후 상기 회수한 고차 실란에서 테트라실란 또는 펜타실란을 분리하여 회수한다. 고차 실란 중에서 테트라실란 또는 펜타실란을 분리하는 방법은 상기 고차 실란에서 미반응물을 분리하는 방법과 마찬가지로 이들의 물리적 특성을 이용하여 분리할 수 있으며, 바람직하게는 이들 화합물의 비점 차이를 이용하여 분리할 수 있으나, 이에 국한되지는 않는다.
- [56] 이와 같이 분리된 테트라실란 또는 펜타실란은 액화시켜 포집하고, 최종목적 생성물을 수득하기 위해 정제단계 및 포집단계를 추가로 포함할 수 있으며, 고차 실란에서 분리된 미반응 원료는 회수하여 전술된 열분해반응기로 재순환시킴으로써, 원료실란의 손실을 최소화할 수 있다.
- [57] 상기 미반응 원료실란을 재순환할 때에는 열분해 반응기로 직접 재순환시킬 수도 있으며, 각 미반응 원료탱크로 재순환 할 수도 있다.

[58]

- [59] 이하의 실시예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[60]

[61] <실시예 1>

- [62] 고차실란 제조 실험은 외경 1/2인치, 내경 1.1cm, 길이 50cm인 스테인레스강(SUS 316L) 관을 열분해 반응기로 사용하였다.

- [63] 반응온도는 300 ~ 450°C관형반응기로 구성된 반응장치를 이용하여 실험을 하였다. 이 때, 압력은 1bar(절대압), 공간속도는 희석가스를 포함한 총 가스유량을 기준으로 하여 120 h⁻¹로 하였다.

- [64] 반응 원료실란가스로는 트리실란을 사용하였으며, 희석가스로는 고순도 질소를 사용하였고, 유량은 희석가스를 포함하여 총 유량 95 ml/min 으로 공급하였다. 희석비는 질소:트리실란 부피비를 7:3으로 조절하였다.
- [65] 반응 조건에 따른 생성물의 분포를 분석하기 위하여 반응장치에 on-line으로 연결된 기체크로마토그래피(Varian, CP3800)에 충전 컬럼(Porapak Q, 100~120mesh, 6'X 1/8"x 2.0mm, CP914534, Varian)을 장착하였으며, 생성물의 분석은 열전도도검출기(Thermal Conductivity Detector, TCD)로 분석하였다.
- [66] 각 반응물의 전환율 및 수율은 중량을 기준으로 계산되었다. 예를 들어, 생성물의 전환율은 (반응한 원료실란가스의 중량)/(공급된 원료실란가스의 중량)을 백분율로 나타내었으며, 선택도는 (생성된 각 성분의 중량)/(반응한 원료실란가스의 중량)을 백분율로 나타내었다. 수율은 전환율 x 선택도로 계산하였다.
- [67]
- [68] <비교예 1>
- [69] 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되, 원료실란가스로 모노실란을 사용하여 열분해 반응을 수행하였다.
- [70]
- [71] <비교예 2>
- [72] 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되, 원료실란가스로 디실란을 사용하여 열분해반응을 수행하였다.
- [73]
- [74] 도 2 내지 7에 상기 실시예와 비교예 1 및 2에서의 원료실란의 전환율 및 각 생성물의 수율을 나타내었다.
- [75] 도 2 및 도 3에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 경우에는 열분해 온도가 400 °C 이후에서 반응이 진행되어 모노실란의 전환율이 증가하는 것으로 나타났고, 430 °C에서부터는 온도가 증가함에 따라 모노실란의 전환율은 직선적으로 증가하였다.
- [76] 고차실란의 생성물로는 테트라실란만이 일부 생성됨을 볼 수 있었으며, 펜타실란 이상은 반응생성물에서 검출되지 않았다. 테트라실란의 생성량은 430°C 정도에서 유의미한 정도가 생성되기 시작하지만 450 °C에서도 테트라실란이 1 wt% 이하로 생성량은 크지 않으며, 대부분의 열분해 생성물은 디실란인 것으로 나타났다.
- [77] 열분해 온도가 증가함에 따라 모노실란의 전환율은 직선적으로 비례하여 증가하는데 비하여 디실란, 트리실란, 테트라실란의 수율은 거의 증가하지 않았으며, 상기 모노실란의 전환율의 증가는 주로 고체입자(powder)로 전환되는 비율의 증가에 기인하였다.
- [78] 도 4에 나타난 바와 같이, 디실란을 원료실란가스로 사용한 비교예 2의 경우에는 열분해 온도가 300 °C 이후에 반응이 진행되어 디실란의 전환율이

온도의 증가와 더불어 천천히 증가하다가, 350°C를 기점으로 온도의 증가에 따라 디실란 전환율이 급격히 증가하는 양상을 보인다.

[79] 도 5에는 디실란의 열분해 온도별 열분해 생성물의 수율을 나타내었다.

[80] 디실란의 열분해에서도 고차실란으로서 테트라실란만이 생성되었을 뿐, 펜타실란 이상은 실험온도 전범위에서 TCD에 의해 검출될 정도의 양으로 생성되지 않았다.

[81] 열분해생성물로서는 모노실란만이 385 °C를 정점으로 하여 그 수율이 줄어드는 경향을 보였으며, 고차실란의 수율은 열분해 온도를 높일수록 그 생성량은 증가되어, 400 °C에서 테트라실란의 수율이 6 wt% 정도로 생성되었다.

[82] 그러나 385°C에서 원료실란이 고체입자로의 전환되는 비율은 약 8 wt% 인데 비하여 400 °C에서는 원료실란 중 고체입자(Power)로 전환되는 비율이 22 wt%로 급격히 늘어나므로 400 °C의 열분해 반응은 원료실란의 소모가 많아 공정 경제성에서 문제가 있다.

[83] 반면에 트리실란을 원료실란가스로 사용한 실시예 1의 경우에는 모노실란이나 디실란을 원료실란가스로 사용한 비교예1, 2에 비하여 펜타실란이 생성될 뿐만 아니라 오히려 테트라실란보다 그 수율이 높게 나타난다. 뿐만 아니라, 테트라실란과 펜타실란 등의 고차실란의 수율이 비교예1, 2에 비하여 수배 내지 수십배이다.

[84] 또한, 트리실란을 원료실란가스로 사용한 경우, 모노실란이나 디실란의 경우와는 달리 고차실란의 생성량이 온도의 증가에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보인다.

[85] 상기 도 7을 참조하면 테트라실란과 펜타실란 공히 375°C를 정점으로 하여 열분해 온도의 증가에 따라 그 수율이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이는 도 3, 도 5에서의 테트라실란 생성량이 각각 450°C, 400°C 까지 온도의 상승에 따라 점차 상승하는 경향을 보이는 것과는 다르며, 트리실란을 원료로 하여 열분해반응을 실시할 경우, 고차실란은 온도에 따른 수율 그래프는 약 375°C에서 최대값을 가진다.

[86] 반면에 고체입자로의 전환율은 350°C 근처에서 고체입자가 생성되기 시작하면서, 온도에 따라 증가하다가 375°C 이후에서는 매우 빠른 속도로 늘어난다.

[87] 따라서, 트리실란을 열분해할 경우에는 고체입자의 생성이 급격히 증가하는 초기에 테트라실란 및 펜타실란의 수율이 최대가 되어, 고체입자의 생성량이 공정 운영에 영향을 줄 정도로 높지 않은 상태에서 테트라실란 및 펜타실란의 수율이 최대가 되므로 공정면에서도 재순환되는 원료실란의 양을 작게 하면서 고차실란의 수율을 높일 수 있어 효율적이다.

[88] 본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

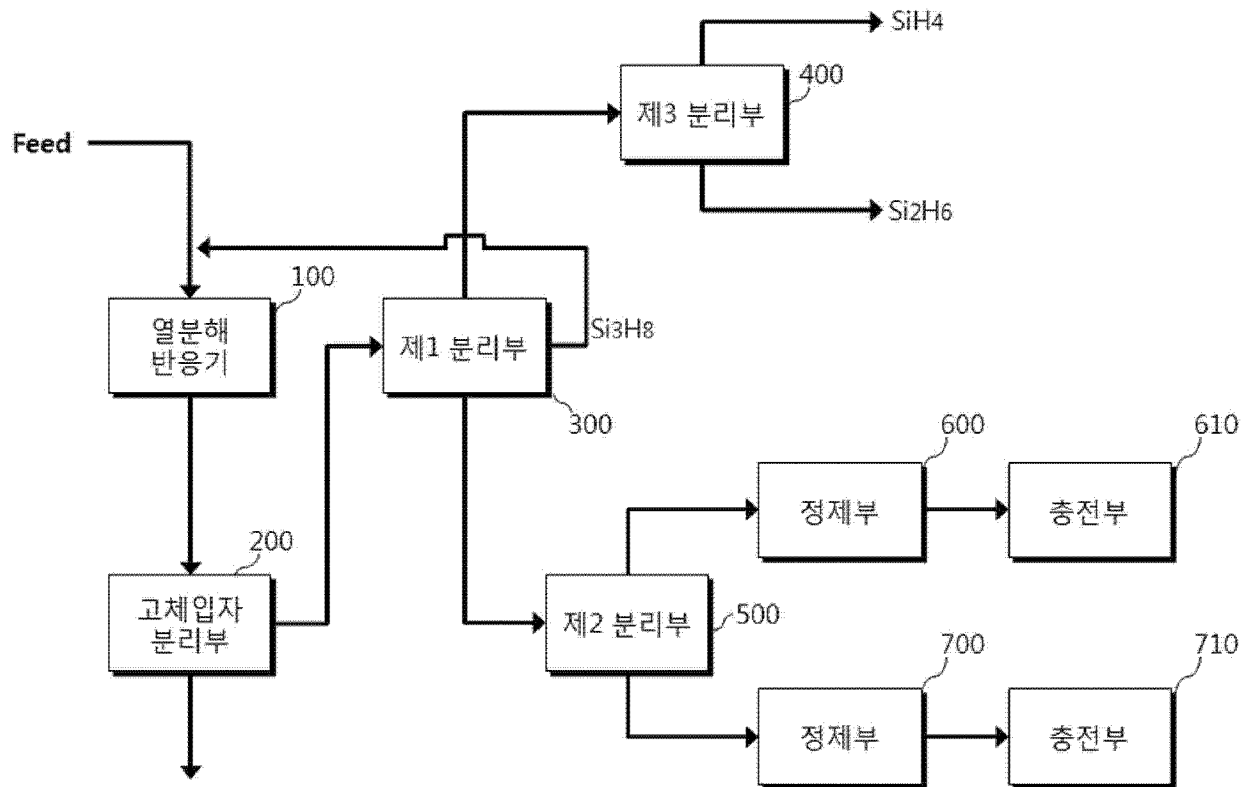
산업상 이용가능성

- [89] 본 발명은 기존 공정에 비하여 더 높은 수율로 고부가가치 고차 실란, 특히 테트라실란 또는 펜타실란을 경제적이면서 효율적으로 제조할 수 있도록 함으로써, 상기 고차실란은 반도체 성막소재로서 반도체 산업 분야에 있어서 넓게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

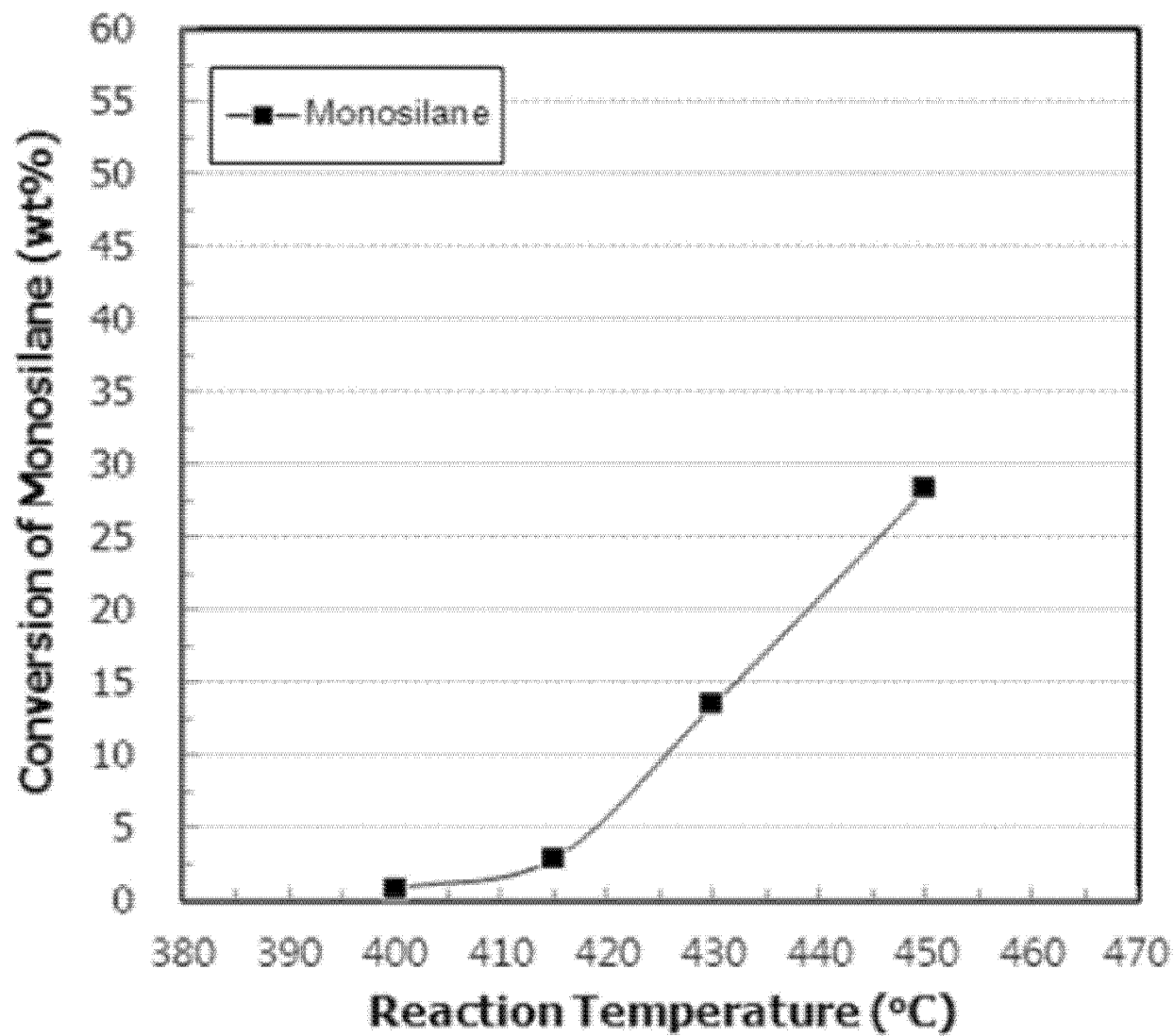
청구범위

- [청구항 1] 테트라실란 및 펜타실란을 제조하는 방법에 있어서,
 (a) 순수한 트리실란을 열분해 반응기에서 열분해하는 열분해단계;
 (b) 상기 열분해 생성물에서 생성된 고체입자를 제거하는 고체입자 제거 단계;
 (c) 상기 고체입자가 제거된 열분해 생성물에서 수소를 제외한 실란류를 액화하여 포집하는 응축단계;
 (d) 상기 액화된 실란류에서 실리콘수 3개 이하의 저차실란을 분리하는 제1분리단계;
 (e) 상기 저차실란이 제거된 혼합물에서 테트라실란 및 펜타실란을 각각 분리하는 제2분리단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 테트라실란 및 펜타실란의 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 (d) 단계에서 분리된 저차실란 중 트리실란만을 분리하여 다시 (a) 단계로 재순환시키는 (f) 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 테트라실란 및 펜타실란의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 (a) 단계에서의 트리실란은 회석가스와 혼합되어 열분해반응기로 도입되는 것을 특징으로 하는 테트라실란 및 펜타실란의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서, 상기 회석가스로는 헬륨, 질소, 알곤, 수소 또는 이들의 혼합가스이며, 원료실란가스 및 회석가스의 혼합비는 50 : 50 ~ 1 : 99 부피%의 비율로 조절되어지는 것을 특징으로 하는 테트라실란 및 펜타실란의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 상기 트리실란은 300°C 이하의 온도로 예열된 상태로 열분해 반응기로 도입되는 것을 특징으로 하는 테트라실란 및 펜타실란의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
 상기 (a) 단계에서 열분해온도는 300 °C 내지 400 °C인 것을 특징으로 하는 테트라실란 및 펜타실란의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
 열분해반응기의 압력은 1 bar 내지 3 bar 이고, 트리실란의 공간속도는 50 내지 500 hr⁻¹ 인 테트라실란 및 펜타실란의 제조방법.

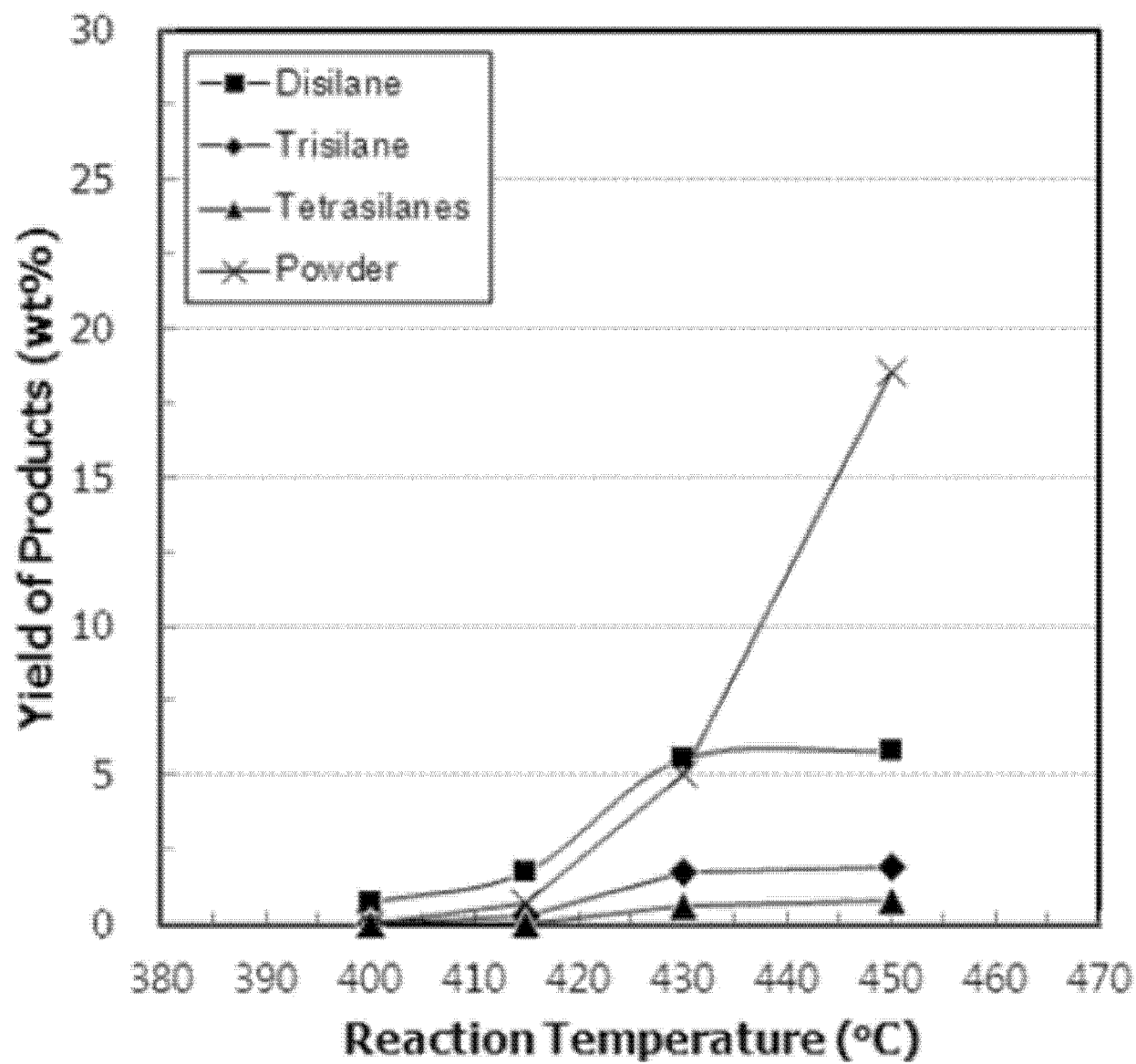
[도1]



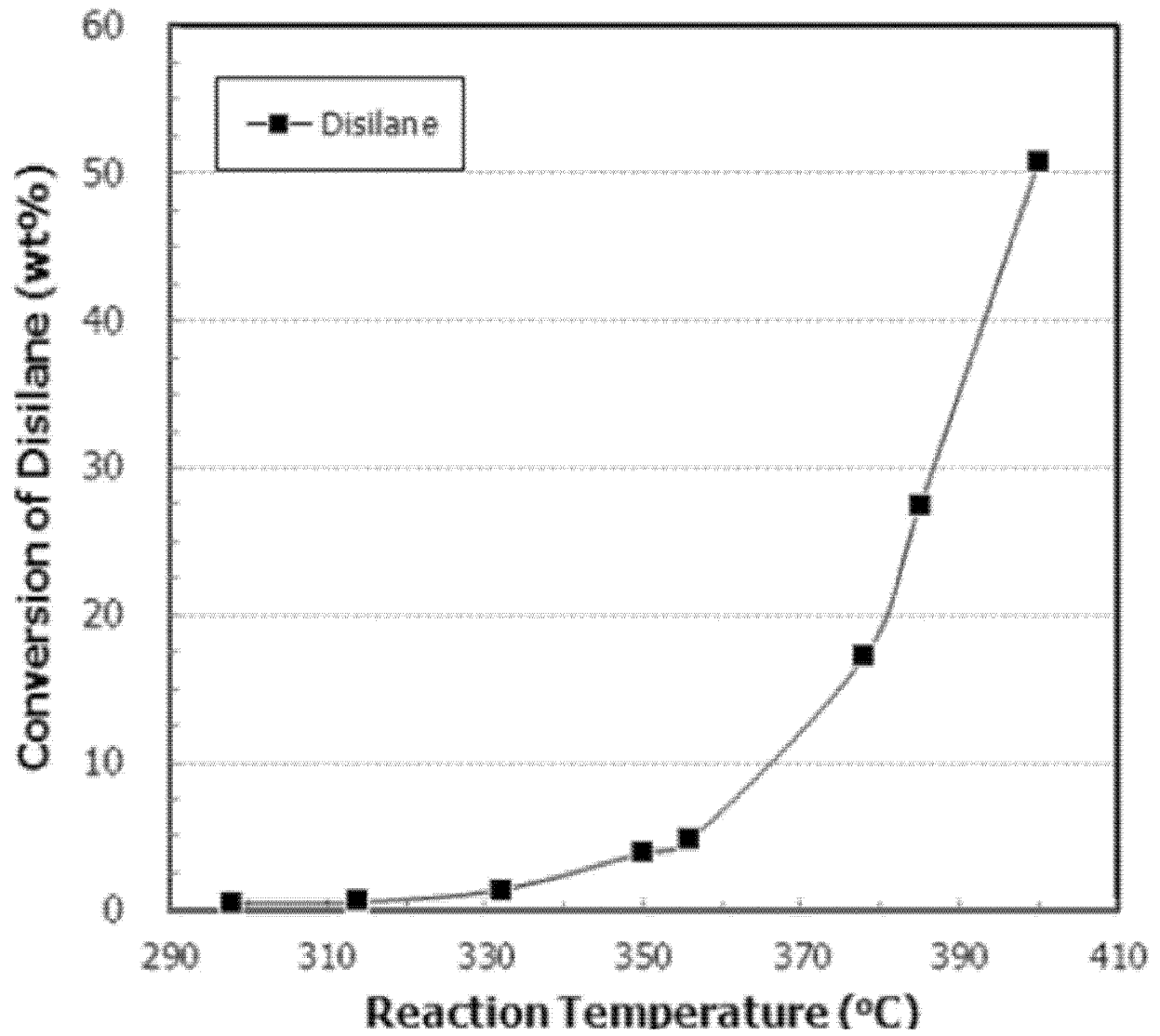
[도2]



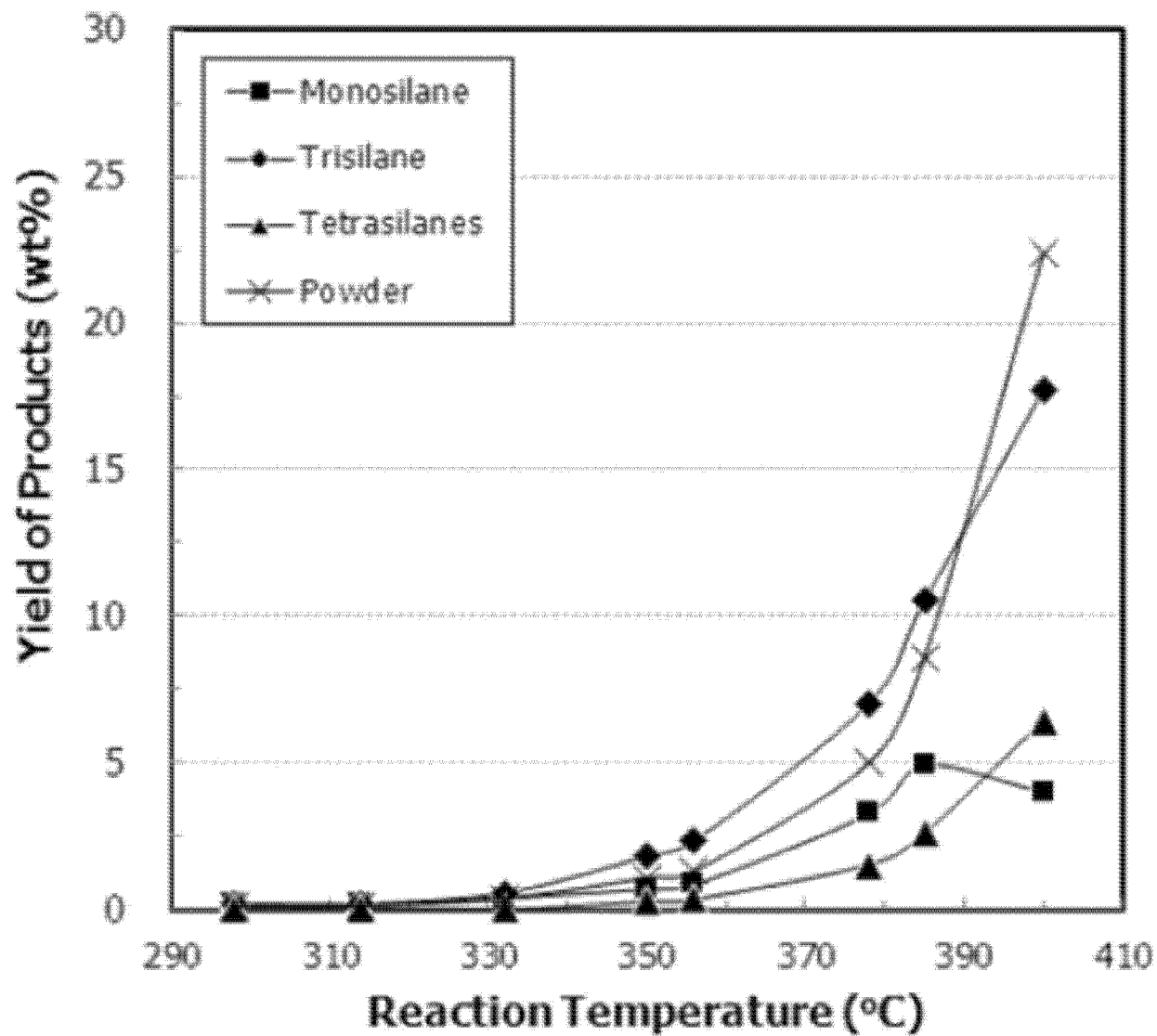
[도3]



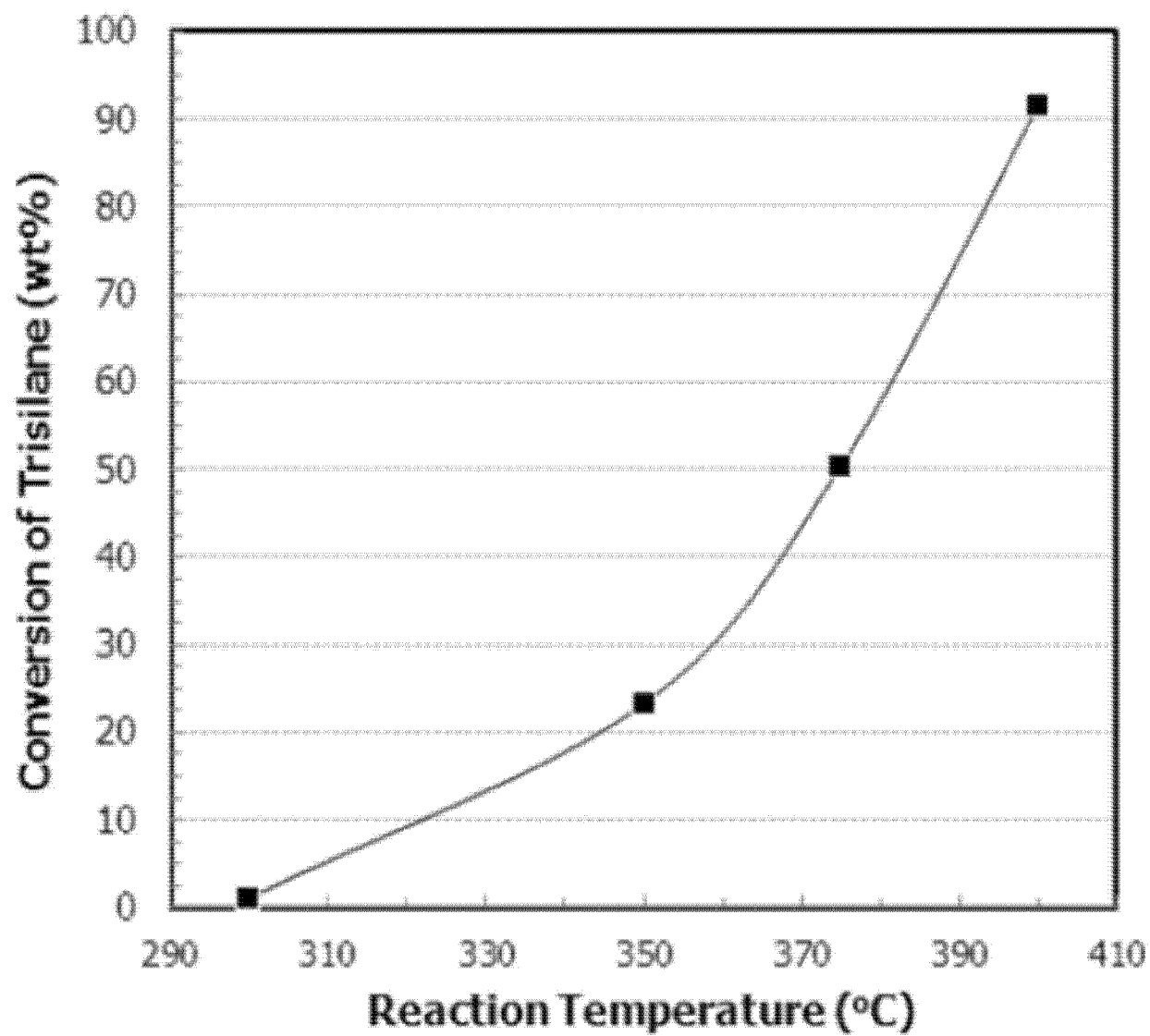
[도4]



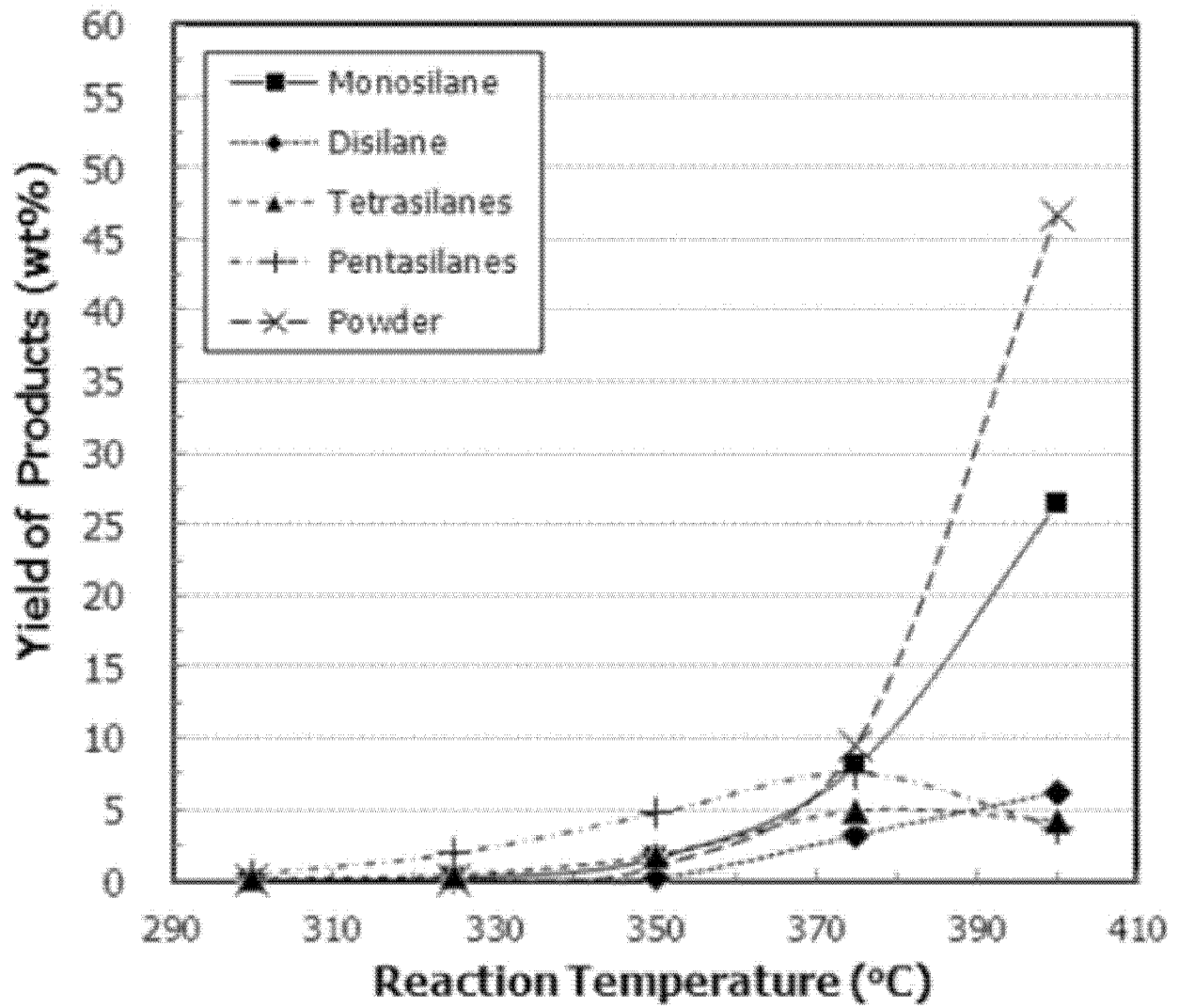
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/008140**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 33/04(2006.01)i, C07F 7/02(2006.01)i, C07F 7/08(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; C01B 33/029; H01L 21/205; B01J 19/24; C07F 7/02; C07F 7/08

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: tetrasilane, pentasilane, manufacturing method, trisilane, pyrolysis, solid particle, liquefaction, low rank silane, the number of silicon

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1231370 B1 (OCI MATERIALS CO., LTD.) 07 February 2013 See abstract; paragraphs [0007], [0030] and [0037]; claim 9; and figure 1.	1-7
Y	JP 2008-536784 A (VOLTAIX, INC.) 11 September 2008 See paragraphs [0006], [0013], [0014], [0027] and [0029].	1-7
A	JP 2719211 B2 (SHOWA DENKO KK.) 25 February 1998 See claim 1; and figure 1.	1-7
A	JP 11-260729 A (SHOWA DENKO KK.) 24 September 1999 See abstract; and claims 1-10.	1-7
A	SIMON, J. et al., "Thermal Dissociation of Disilane: Quadrupole Mass Spectrometry Investigation", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1992, vol. 24, no. 1, pages 51-59 See abstract; pages 51-54; and figure 1.	1-7



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

21 OCTOBER 2016 (21.10.2016)

Date of mailing of the international search report

21 OCTOBER 2016 (21.10.2016)

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/KR2016/008140

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1231370 B1	07/02/2013	CN 104395235 A	04/03/2015
		CN 104395235 B	03/02/2016
		JP 2015-523304 A	13/08/2015
		JP 5906358 B2	20/04/2016
		US 2015-0078980 A1	19/03/2015
		US 9034292 B2	19/05/2015
		WO 2013-187578 A1	19/12/2013
JP 2008-536784 A	11/09/2008	JP 4855462 B2	18/01/2012
		US 2006-0222583 A1	05/10/2006
		US 8163261 B2	24/04/2012
		WO 2006-107880 A2	12/10/2006
		WO 2006-107880 A3	21/12/2006
JP 2719211 B2	25/02/1998	JP 03-183614 A	09/08/1991
JP 11-260729 A	24/09/1999	US 6027705 A	22/02/2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 33/04(2006.01)i, C07F 7/02(2006.01)i, C07F 7/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 33/04; C01B 33/029; H01L 21/205; B01J 19/24; C07F 7/02; C07F 7/08

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: 테트라실란, 펜타실란, 제조방법, 트리실란, 열분해, 고체입자, 액화, 저차실란, 실리콘수

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1231370 B1 (오씨아이머티리얼즈 주식회사) 2013.02.07 요약 ; 단락 [0007], [0030] 및 [0037]; 청구항 9; 및 도면 1 참조.	1-7
Y	JP 2008-536784 A (VOLTAIX, INC.) 2008.09.11 단락 [0006], [0013], [0014], [0027] 및 [0029] 참조.	1-7
A	JP 2719211 B2 (SHOWA DENKO KK) 1998.02.25 청구항 1; 및 도면 1 참조.	1-7
A	JP 11-260729 A (SHOWA DENKO KK) 1999.09.24 요약; 및 청구항 1-10 참조.	1-7
A	SIMON, J. 등, "Thermal dissociation of disilane: quadrupole mass spectrometry investigation", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1992년, 24권, 1호, 페이지 51-59 요약; 페이지 51-54; 및 도면 1 참조.	1-7

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 10월 21일 (21.10.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 10월 21일 (21.10.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1231370 B1	2013/02/07	CN 104395235 A CN 104395235 B JP 2015-523304 A JP 5906358 B2 US 2015-0078980 A1 US 9034292 B2 WO 2013-187578 A1	2015/03/04 2016/02/03 2015/08/13 2016/04/20 2015/03/19 2015/05/19 2013/12/19
JP 2008-536784 A	2008/09/11	JP 4855462 B2 US 2006-0222583 A1 US 8163261 B2 WO 2006-107880 A2 WO 2006-107880 A3	2012/01/18 2006/10/05 2012/04/24 2006/10/12 2006/12/21
JP 2719211 B2	1998/02/25	JP 03-183614 A	1991/08/09
JP 11-260729 A	1999/09/24	US 6027705 A	2000/02/22