

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 2월 7일 (07.02.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/019082 A2

- (51) 국제특허분류:
C01B 33/107 (2006.01) *B01J 8/18* (2006.01)
B01J 8/02 (2006.01) *B01J 15/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/006174
- (22) 국제출원일: 2012년 8월 2일 (02.08.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0077661 2011년 8월 4일 (04.08.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)** [KR/KR]; 137-855 서울시 서초구 서초동 1301-4, Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김지혜 (KIM, Ji Hye)** [KR/KR]; 446-912 경기도
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **강정훈 (KANG, Kyung Hoon)** [KR/KR]; 440-200 경기도 수원시 장안구 조원동 910 스위첸아파트 103-1201, Gyeonggi-do (KR). **조연석 (CHO, Yeon Seok)** [KR/KR]; 431-080 경기도 안양시 동안구 호계동 푸른마을 삼성아파트 104-108, Gyeonggi-do (KR). **임태욱 (LIM, Tae Wook)** [KR/KR]; 158-070 서울시 양천구 신정동 목동이스타빌 A 동 1804 호, Seoul (KR).

용인시 기흥구 마북동 75 번지 KCC 중앙연구소 기숙사 316 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **최규팔 (CHOI, Kyu Pal)**; 135-080 서울시 강남구 역삼동 824-11 한라클래식빌딩 4 층, Seoul (KR).

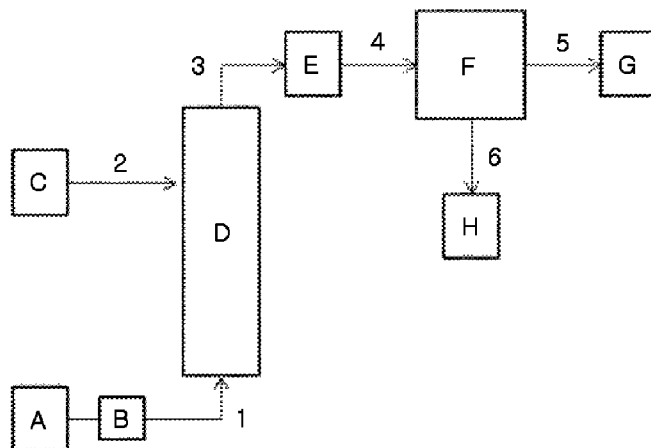
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CONTINUOUS PRODUCTION METHOD FOR SILICON TETRAFLUORIDE USING SILICA AND HYDROGEN FLUORIDE

(54) 발명의 명칭 : 실리카와 불화수소를 이용한 사불화규소의 연속제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a continuous production method for silicon tetrafluoride (SiF_4) using silica (SiO_2) and hydrogen fluoride (HF), and, more specifically, relates to a continuous production method for silicon tetrafluoride, wherein silica and hydrogen fluoride (HF) are reacted by filling a bed reactor with crystalline or amorphous silica in the solid state and blowing hydrogen fluoride gas directly therein, such that it is possible to continuously produce silicon tetrafluoride in a high yield, and it is possible to use diverse forms of silica as raw materials and hence it is possible to ensure relatively economic operation.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2013/019082 A2

**공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 실리카(silica, SiO_2)와 불화수소(Hydrogen fluoride, HF)를 이용한 사불화규소(SiF_4)의 연속 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 고체상의 결정질 또는 비정질 실리카(crystalline or amorphous silica)를 베드 반응기(bed reactor) 내에 채우고 여기에 불화수소(HF) 가스를 직접 불어넣어 실리카와 불화수소를 반응시킴으로써, 사불화규소를 높은 수율로 연속 제조할 수 있고, 다양한 실리카 원료를 사용할 수 있어 보다 경제적으로 운전할 수 있는 사불화규소의 연속 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 실리카와 불화수소를 이용한 사불화규소의 연속제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 실리카(silica, SiO_2)와 불화수소(Hydrogen fluoride, HF)를 이용한 사불화규소(SiF_4)의 연속 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 고체상의 결정질 또는 비정질 실리카(crystalline or amorphous silica)를 베드 반응기(bed reactor) 내에 채우고 여기에 불화수소(HF) 가스를 직접 불어넣어 실리카와 불화수소를 반응시킴으로써, 사불화규소를 높은 수율로 연속 제조할 수 있고, 다양한 실리카 원료를 사용할 수 있어 보다 경제적으로 운전할 수 있으며, 불화수소(HF) 가스를 출발반응물질로서 직접 사용하기 때문에 불화수소 공급원으로부터 불화수소가스를 발생시킨 후 이를 다음 공정에 활용하는 공정에 비하여 공정 컨트롤이 용이하고 공정을 간소화할 수 있어, 상업적 대량생산에 적합한 사불화규소의 연속 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 사불화규소(SiF_4)는 석영(quartz)을 기반으로 한 광섬유의 불소 도핑 시약, 반도체 리소그래피를 위한 포토마스크(photomask) 원료, 반도체 제조를 위한 박막 증착(CVD, chemical vapor deposition) 등으로 반도체 제조산업에 사용되고 있으며, 전자부품의 고집적, 고성능화로 인하여 그 순도가 중요시되고 있다. 근래에 들어서는 태양전지용 폴리실리콘 제조를 위한 기초원료인 모노실란(SiH_4 , Monosilane)의 전구체 등으로 그 수요가 증대되고 있는 중요한 기초원료이다.
- [3] 사불화규소를 제조하는 방법에는, 통상적으로 인산 제조시 부산물로 발생하는 규불화수소산(H_2SiF_6 , Hexafluorosilicic acid) 농축액을 황산과의 탈수열분해 반응으로 제조하거나 (국제특허공개공보 WO 2005/030642호), 규불화수소산으로부터 제조한 규불화수소산염, M_2SiF_6 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) 고체를 열분해 반응하여 제조하는 방법(미국특허 2,615,872호) 등 규불화수소산을 출발물질로 사용하는 방법들이 알려져 있다. 그러나 이러한 종래의 방법들은 인산 제조시 부산물로 발생하는 규불화수소산 등을 열분해 하는바, 사불화규소 제조의 증량(scale-up)을 위해서는 인산 제조공정을 변경하거나 증량시켜야 하는 제약이 있다.
- [4] 미국특허 6,770,253호에서는 원소 규소(Metallurgical Silicon, Si)와 불화수소(HF)를 반응시켜 불화규소를 제조하는 방법을 제안하고 있으나, 고가인 원소 규소(Metallurgical Silicon, Si)를 사용하므로 제조원가가 높다는 단점이 있고, 불화규소 제조시 반응 부산물로 생성되는 SiHF_3 를 제거하기 위해 반응생성물 내 HF 농도를 조절하거나 고온에서 메탈과 반응시키는 별도의 설비가 필요하다. 또한 반응물로 생성된 수소를 사불화규소와 분리하기

위해서는 제조 후 증류타워를 거쳐야 하므로 공정이 복잡하다.

- [5] 미국특허 4,382,071호에서는 황산 하에서 결정질 또는 비정질 규사와 불화수소를 반응시켜 사불화규소를 제조하는 방법을 제안하고 있으나, 황산 하에서 반응이 진행되므로 공정이 매우 복잡하며, 특히 결정질 규사의 경우 황산 하에서 불화수소 가스와의 반응성이 떨어지게 되어 규사 사용에 제한이 있는 단점이 있다.
- [6] [선행기술문헌]
- [7] <특허문헌>
- [8] (특허문헌 1) 국제특허공개공보 WO 2005/030642호
- [9] (특허문헌 2) 미국특허 2,615,872호
- [10] (특허문헌 3) 미국특허 6,770,253호
- [11] (특허문헌 4) 미국특허 4,382,071호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점들을 해결하고자 한 것으로서, 사불화규소를 높은 수율로 연속 제조할 수 있고, 다양한 실리카 원료를 사용할 수 있어 보다 경제적으로 운전할 수 있으며, 불화수소(HF) 가스를 출발반응물질로서 직접 사용하기 때문에 불화수소 공급원으로부터 불화수소가스를 발생시킨 후 이를 다음 공정에 활용하는 공정에 비하여 공정 컨트롤이 용이하고 공정을 간소화할 수 있고, 인산 제조공정과 무관하게 사불화규소 제조의 증량이 가능하여 상업적 대량생산에 적합한 사불화규소의 연속 제조방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 기술적 과제를 달성하고자 본 발명은, 고체 상태의 실리카(silica, SiO_2) 공급원 물질이 담겨진 고온의 베드 반응기에 가스 상태의 불화수소(HF)를 불어넣어 실리카와 불화수소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 사불화규소의 연속 제조방법을 제공한다.
- [14] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 상기 실리카와 불화수소의 반응에 의해 생성된, 사불화규소와 물을 함유하는 가스상 혼합물을 황산 스크리버(H_2SO_4 scrubber)에 통과시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 사불화규소의 연속 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따라 베드 반응기를 이용하여 사불화규소를 연속식으로 제조하면, 불화수소와 실리카를 효율적으로 반응시켜 사불화규소로 전환되는 양을 최대화할 수 있고, 우수한 반응효율로 인해 미반응 불산의 양을 최소화하며, 황산 스크리버를 통해 반응 생성물로부터 사불화규소를 제외한 물과 미반응 불화수소(HF)가 효율적으로 제거되기 때문에 별도의 증류설비를 필요로 하지

않을 뿐만 아니라 SiF_4 와 물의 부반응물인 H_2SiF_6 및 실리카겔의 생성이 방지되어 공정상 배관 막힘의 문제 및 SiF_4 의 수율 저하가 발생하지 않고 장치 부식으로부터 안전하게 운전할 수 있다. 또한, 실리카 흙, 파유리, 규조토, 고령토, 흙드실리카, 플라이 애쉬, 슬래그, 활성토, 실리카 겔, 석영, 규사 등과 같은 다양한 실리카 원료를 사용할 수 있어 보다 경제적으로 운전할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 본 발명에 따른 연속식 사불화규소 제조방법을 연속식으로 수행하기 위한 반응 설비 구성의 일 구체예에 대한 개략도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [17] 이하에서, 본 발명에 대해 더욱 상세히 설명한다.
- [18] 본 발명의 사불화규소 제조방법에서는 하기 식1)의 불화수소와 규사의 반응을 통해 사불화규소를 연속적으로 제조한다.
- [19] 식1) $\text{SiO}_2 + 4\text{HF}(\text{g}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- [20] 본 발명에서는 실리카 공급원 물질로서 결정질 및 비정질 형태가 모두 사용 가능하다. 실리카 공급원 물질로는 규석 광산에서 채취한 규사(Silica sand), 석영(quartz), 규소철과 실리콘메탈의 생산과정에서 생성되는 가스를 수집 여과하여 포집되는 마이크로실리카 입자인 실리카 흙(Silica Fume), 유리제조 공정에서 발생 또는 통상적으로 깨지거나 폐기되는 파유리(Cullet), 규조의 유해(遺骸)로 만들어진 연질의 암석과 토양인 규조토(Diatomaceous earth), 고령석(Kaolinite)과 할로이사이트(Halloysite)가 주성분으로 장식류가 탄산, 물에 의한 화학적 풍화작용을 거쳐 생성된 고령토(Kaolin), 사염화규소(Silicon Tetrachloride)의 열분해(pyrolysis) 시 발생하는 흙드실리카(Fumed silica), 미분탄을 연소하는 보일러의 연도 가스로부터 집진기로 채취한 석탄재인 플라이 애쉬(Fly ash), 광석으로부터 금속을 빼내고 남은 찌꺼기인 슬래그(Slag), 다공성 물질로 흡착제로도 사용하는 활성토(Activated clay), 실리카 겔(Silica gel) 등을 들 수 있다.
- [21] 본 발명의 사불화규소 제조방법에 있어서 실리카 공급원 물질의 입도는 구체적인 물질에 따라 달라질 수 있으며, 통상 $10 \sim 5,000 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $100 \sim 1,000 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $100 \sim 600 \mu\text{m}$, 보다 더 바람직하게는 $100 \sim 450 \mu\text{m}$, 더욱 더 바람직하게는 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 인 것을 사용할 수 있다. 실리카 공급원 물질의 입도가 상기 범위보다 지나치게 작으면 불화수소(HF) 가스투입 시 반응기내 규사의 상당량이 비말동반하여 효율적인 운전이 어려울 뿐만 아니라 배관 막힘 등 공정문제를 일으킬 우려가 있고, 반대로 지나치게 크면 단위부피당 규사 반응면적인 작아져 STF 전환율 및 생산성이 저하되는 문제점이 있어 바람직하지 않다.
- [22] 본 발명의 사불화규소 제조방법은 실리카 공급원 물질이 채워진 베드 반응기(bed reactor)에 불화수소 가스를 투입하여 연속적으로 이루어진다. 이때

반응 형태는 고정층 베드 반응(fixed bed reaction), 유동층 베드 반응(fluidized bed reaction) 또는 양자의 혼합 형태 모두 가능하지만 사불화규소 생성반응이 발열반응이므로 고정층 보다는 효율적인 열 교환이 가능한 유동층 반응의 형태가 되도록 운전하는 것이 바람직하다. 또한 투입하는 불화수소 가스의 유속 등 공정조건을 조절함으로써 반응을 제어할 수 있다. 미국특허 3,273,963의 경우 규사와 불화수소의 반응열을 조절하기 위해 반응기 내부로 물 또는 규불화수소산 수용액을 분무시켜 반응열을 흡수하는 방법을 제안하고 있으나 실제 반응기 내부로 용액을 분무 시 완전히 기화되지 못한 수분이 사불화규소와 반응하여 (하기 식 3) 실리카겔을 형성할 우려가 있다. 불화수소의 끓는점(boiling point)은 20°C 이기 때문에 반응기로 연결되는 불화수소 투입라인(line) 및 유닛(unit) 은 20°C 이상에서 운전한다.

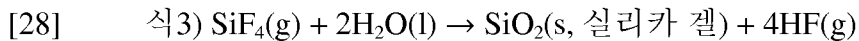
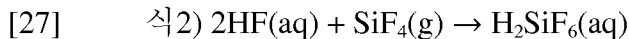
[23] 반응기 내부의 반응 온도는 바람직하게는 100~1,000°C, 보다 더 바람직하게는 300~700°C, 더욱 더 바람직하게는 400~600°C이다. 반응 온도가 100°C 미만이면 반응생성물인 물과 사불화규소의 반응으로 실록산(siloxane) 생성 등 문제점이 발생할 우려가 있고, 반응 온도가 지나치게 높으면 목적하는 반응이 아닌 그 역반응이 활발해져 생성된 사불화규소가 수증기와 다시 반응해 규사와 불화수소로 되돌아옴으로써 반응 전환율이 낮아지는 문제점이 있어 바람직하지 않다. 미국특허 3,273,963에서는 베드 반응기 내 불화수소와 규사의 바람직한 반응온도를 450°F(232°C)로 제한하고 있다. 이는 규불화수소산을 열분해하여 얻어진 반응 생성물 내 불화수소를 사불화규소로 전환하기 위한 목적에는 적합할 수 있으나 불화수소만을 직접 규사와 반응시켜 사불화규소를 연속적으로 대량생산할 경우에는 바람직하지 않다.

[24] 반응압력에는 특별한 제한이 없으며 상압 또는 그 이상, 그리고 음압 조건에서도 반응이 수행될 수 있다. 일 구체예에 따르면, 반응기 내부의 반응 압력은 바람직하게는 상압(0 barG) 내지 30 barG, 보다 더 바람직하게는 상압 내지 10 barG, 더욱 더 바람직하게는 상압 내지 5 barG이다. 다른 구체예에 따르면, 반응기 내부의 반응 압력은 바람직하게는 -3,000 mmH₂Og 내지 상압까지의 음압 조건일 수 있다.

[25] 불화수소가스의 유속에는 특별히 제한은 없으나 반응기 사이즈에 맞게 최대한 반응 수율을 높이면서 제조하고자 하는 사불화규소의 생산량을 충족시킬 수 있어야 한다. 불화수소 가스의 투입유속은 선속도로 바람직하게는 0.5 내지 40 cm/s, 보다 더 바람직하게는 1.0 내지 30 cm/s, 더욱 더 바람직하게는 1.0 내지 20 cm/s이다. 불화수소 가스의 투입유속이 상기 범위보다 지나치게 낮으면 고정층 반응으로 생성되는 반응열로 인해 국부적인 열점(hot spot)이 생성되어 장시간 운전을 어렵게 할 뿐만 아니라 적은 투입량으로 사불화규소 생산성을 저하시킨다. 반대로 지나치게 높으면 미반응 불화수소의 양이 많아지고 규사의 비말동반 현상이 심화되어 효율적인 운전이 어려워지므로 바람직하지 않다.

[26] 상기 사불화규소 제조방법에서 반응 생성물은 사불화규소 및 물이며, 그 외에

미반응 불화수소가 반응 결과 생성된 가스 내에 존재한다. 이 생성된 가스는 사이클론(cyclone)을 거친 후 황산 스크러버를 거쳐 저장 탱크로 이송된다. 스크러버의 역할은 사이클론으로 미처 제거되지 않은 분진(dust)을 제거하면서 반응 생성물 가스 내에 포함된 물과 미반응 불화수소를 제거하여 사불화규소만을 선택적으로 저장탱크로 이동, 저장하게 하는 것이다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 황산 스크러버의 운전 온도는 바람직하게는 10°C 내지 250°C 사이, 보다 바람직하게는 10°C 내지 100°C 사이, 보다 더 바람직하게는 10°C 내지 60°C 사이의 온도조건으로 운전된다. 또한 황산의 농도는 60% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상의 농도 조건으로 운전된다. 황산 스크러버의 운전 온도가 너무 높을 경우 불화수소 및 물 제거 효율이 낮아지고 너무 낮을 경우 황산이 액체가 아닌 고체로 얼게 되어 운전이 불가능해진다. 황산의 농도는 가능한 높게 유지되어야 하며 너무 낮을 경우 사불화규소 일부가 황산 내 물과 반응하여 황산 스크러버 통과 시 생산된 사불화규소의 회수율을 떨어뜨리게 된다. 반응기에서 나온 고온의 SiF_4 , 수증기(H_2O) 그리고 소량의 HF 혼합가스는 반응기에서 황산 스크러버까지 이슬점(Dew Point) 이상의 온도(바람직하게는 100°C 이상, 예컨대 100°C~200°C)를 유지한 채 이송되는 것이 바람직한데, 이는 이송 시 온도가 이슬점 이하로 될 경우, 수증기의 응결로 수분이 발생할 수 있고, 이 수분이 SiF_4 와 반응하여 H_2SiF_6 이나 실리카겔(Silica Gel)을 발생시켜 배관 막힘의 원인 및 사불화규소의 손실에 의한 수율 저하를 초래할 수 있기 때문이다 (각각 하기 식 2 및 3).



[29] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 연속적으로 사불화규소 가스를 제조하기 위한 반응 설비로 도 1에 개략적으로 나타낸 바와 같은 구성을 갖는 베드 반응기(Bed Reactor)(D) 타입 반응 설비를 사용한다. 도 1을 참고하면, 주 원료인 불화수소(HF)는 저장탱크(A)에서 기화기를 통과하여 기화된 후 메스 플로우 컨트롤러(MFC, mass flow controller)(B)를 이용하여 반응기에 투입되고(1), 실리카 공급원 물질은 원료투입장치(C)에서 초기에 일정량을 투입한 후 반응이 진행되면서 손실되는 양만큼을 별도의 장치를 이용하여 반응기에 투입한다(2). 반응기에 초기에 투입되는 실리카 공급원 물질의 양은 정해진 바는 없으나 반응효율을 고려하여 투입되는 불화수소 대비 과량이 바람직하다. 또한 반응기 하단의 불화수소 가스 투입구에는 분산판(distributor)을 두어 반응기 내 기체와 고체를 균일, 원활하게 반응하여 반응 효율을 증가시킬 수 있다. 반응시 발생할 수 있는 분진(dust)은 도 1에 나타낸 바와 같이 사이클론(Cyclone)(E)을 거치며 제거하고, 반응 생성물 내 물과 미반응 불화수소는 황산 스크러버(F)를 거치면서 완전히 제거되고, 사불화규소만 선택적으로 저장 탱크(G)로 이송된다. 물과 불화수소가 황산 스크러버를 통과하며 제거됨으로써 사불화규소가 규불화수소 및 실리카겔 등으로 변화하는 것이 방지되기 때문에 사불화규소의 손실을

없애주는 장점이 있다. 이는 황산의 농도와 밀접한 관련이 있으므로 황산 농축 유닛(H)을 두어 운전 중 황산 스크러버(F) 내 황산의 농도를 일정 수준 이상으로 유지시키면서 재사용할 수 있다.

[30] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[31] [실시예 1~2]

[32] 도 1에 나타낸 바와 같은 반응공정을 통해 사불화규소를 연속 제조하였다. 베드 반응기(D)는 저항가열방식을 사용하여 온도를 승온하였으며, 고체상 실리카 공급원 물질은 반응기 상단으로 투입하였다. 초기에 일정량의 실리카 공급원 물질을 먼저 투입한 후, 반응이 진행하면서 소비되는 양만큼을 보충하였다. 불화수소는 반응기 하단으로 투입되는데 불화수소의 끓는점(boiling point)는 20°C이기 때문에 불화수소 공급라인 및 메스플로우콘트롤러(Mass Flow Controller, MFC)는 불화수소의 끓는점 이상의 온도를 유지하며 운전하였다.

[33] 실시예 1에서는 반응 전 규사(silica sand)를 반응기 내부에 약 40 cm 높이로 채운 후 반응기 내부 온도를 400°C로 승온하였다. 불화수소가스는 반응기를 기준으로 약 3.5 cm/s 유속(선속도)으로 배관(1)과 분산관을 거쳐 투입되었다. 불화수소의 투입 즉시 사불화규소 가스가 발생하기 시작하였으며, 배관(3)을 통해 배출되는 가스는 황산 스크러버를 통과시킨 후 포집하였다. 황산 스크러버를 통과한 반응 가스는 GC-MS, FT-IR 분석을 통해 사불화규소를 포함하고 있음을 확인하였고, SiF₄ 반응수율은, 생성된 사불화규소를 트랩핑 시약(trapping agent)과 반응시킨 후 적정을 통해 정량 분석하여, 불화수소 투입량 대비 사불화규소 생성량으로 계산되었다.

[34] 실시예 2에서는 하기 표 1에 나타낸 대로 반응 온도조건을 변경하였다. 반응온도를 제외한 나머지 조건은 실시예 1과 동일한 장치와 동일 방식으로 실험을 진행하였다. 발생한 가스는 실시예 1과 동일한 방법으로 확인하였다.

[35] 400°C 이상의 온도에서 높은 수율로 사불화규소를 제조할 수 있음이 확인되었다.

[36] 표 1

[Table 1]

구분	반응온도 (°C)	SiF ₄ 수율 (%)
실시예1	400	93
실시예2	500	97

[37] [실시예 3~9]

[38] 실시예 1, 2의 규사 대신에 실리카 흙(Silica Fume), 규조토(Diatomaceous earth), 고령토(Kaolin), 흠드 실리카(Fumed silica), 플라이 애쉬(Fly ash), 실리카 겔(Silica

gel) 그리고 석영(Quartz)을 적용하였다. 원료 외에 반응온도는 400°C로 진행하였고 기타 조건은 실시예 1 과 동일하게 진행하였다. 발생한 가스는 실시예 1과 동일하게 12시간 반응 후 동일한 방법으로 확인하였다. 그 결과, 본 발명의 조건에서 불화수소와 다양한 종류의 실리카 공급원 물질이 원활하게 반응함을 확인할 수 있었다.

[39] 표 2

[Table 2]

구분	반응온도 (°C)	실리카 종류	SiF ₄ 수율 (%)
실시예3	400	실리카 흙	92
실시예4	400	규조토	93
실시예5	400	고령토	92
실시예6	400	흙드 실리카	93
실시예7	400	플라이 애쉬	86
실시예8	400	실리카 겔	91
실시예9	400	석영	93

[40] [실시예 10]

[41] 실시예 10에서는 실시예 1과 동일한 조건에서 반응기에 채워진 규사 높이를 20cm 로 변경하고 불화수소가스는 반응기 기준으로 10.3cm/s 유속으로 배관 (1)과 분산판을 거쳐 투입되었다. 불화수소가스의 투입유속을 증가함으로써 규사 입자의 유동화가 더 원활해져 반응기 내 온도가 보다 안정적으로 유지되었다.

[42] 표 3

[Table 3]

구분	반응온도 (°C)	규사베드 상하 온도 편차 (°C)
실시예1	400	40
실시예10	400	10

[43] [실시예 11]

[44] 실시예 11은 실시예 1과 동일한 조건에서 반응기 내부압력을 0 barG 에서 2

barG 로 증가시켜 수행되었다. 그 결과, 수율을 적정 수준으로 유지하면서, 압력 증가 효과로 인한 실제 불화수소투입량 증가로 생산성이 향상되었다.

[45] 표 4

[Table 4]

구분	반응온도 (°C)	반응압력 (barG)	SiF ₄ 수율 (%)	SiF ₄ 생산속도 (g/hr)
실시에1	400	0	93	156
실시에11	400	2	91	458

[46] [실시예 12~13]

[47] 실시예 12,13은 실시예 1과 동일한 조건에서 규사의 크기를 변화하여 실험한 결과로, 규사의 크기가 작아짐에 따라 불화수소와의 접촉시간이 증가하고 이에 수율이 증가함을 확인하였다.

[48] 표 5

[Table 5]

구분	반응온도 (°C)	규사크기 (μm)	SiF ₄ 수율 (%)
실시에12	400	450 이하	89
실시에13	400	300 이하	93

[49] [부호의 설명]

[50] A: 불화수소 저장탱크

[51] B: 불화수소 투입 조절장치 (MFC)

[52] C: 고체상 실리카 공급원 물질 투입장치

[53] D: 베드 반응기

[54] E: 사이클론

[55] F: 황산 스크러버

[56] G: 사불화규소 저장탱크

[57] H: 황산 농축 유닛

[58] 1: 불화수소 투입 배관

[59] 2: 실리카 투입 배관

[60] 3: 사불화규소, 물 및 불화수소 혼합가스 배출 배관

[61] 4: 분진이 제거된 사불화규소, 물 및 불화수소 혼합가스 배출 배관

[62] 5: 사불화규소 배출 배관

[63] 6: 불화수소 및 물을 포함한 희황산 배출 배관

청구범위

- [청구항 1] 고체 상태의 실리카(silica, SiO_2) 공급원 물질이 담겨진 고온의 베드 반응기에 가스 상태의 불화수소(HF)를 불어넣어 실리카와 불화수소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 사불화규소의 연속 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 실리카와 불화수소의 반응에 의해 생성된, 불화규소와 물을 함유하는 가스상 혼합물을 황산 스크러머(H_2SO_4 scrubber)에 통과시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 사불화규소의 연속 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 실리카와 불화수소의 반응 형태는 고정층 반응(fixed bed reaction), 유동층 반응(fluidized bed reaction) 또는 양자의 혼합 형태인 것을 특징으로 하는 사불화규소의 연속 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 실리카 공급원 물질은 규사(silica sand), 실리카 흙(Silica Fume), 파유리(Cullet), 규조토(Diatomaceous earth), 고령토(Kaolin), 흡드실리카(Fumed silica), 플라이 애쉬(Fly ash), 슬래그(Slag), 활성토(Activated clay), 실리카 겔(Silica gel), 석영(Quartz) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 사불화규소의 연속 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 실리카와 불화수소의 반응 온도는 $100\sim 1,000^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 사불화규소의 연속 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 실리카와 불화수소의 반응 압력은 상압 ~ 30 barG 인 것을 특징으로 하는 사불화규소의 연속 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 실리카와 불화수소의 반응 압력은 $-3,000$ mmH₂Og 부터 상압까지의 음압인 것을 특징으로 하는 사불화규소의 연속 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 고체 상태 실리카 공급원 물질의 입자크기는 $10\sim 5,000\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 사불화규소의 연속 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 불화수소 가스의 반응기내 투입유속은 선속도로 0.5 내지 30 cm/s인 것을 특징으로 하는 사불화규소의 연속 제조방법.
- [청구항 10] 제2항에 있어서, 상기 황산 스크러머의 운전온도는 $10\sim 250^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 사불화규소의 제조 방법.
- [청구항 11] 제2항에 있어서, 상기 불화규소와 물을 함유하는 가스상 혼합물이 반응기에서 황산 스크러머까지 이슬점 이상의 온도를 유지한 채 이송되는 것을 특징으로 하는 사불화규소의 연속 제조방법.

[Fig. 1]

