



- (51) 국제특허분류: *C01B 33/033* (2006.01) *C01B 33/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/006928
- (22) 국제출원일: 2009년 11월 24일 (24.11.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 2009117349 2009년 5월 7일 (07.05.2009) RU  
10-2009-0098481 2009년 10월 15일 (15.10.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION) [KR/KR]; 서울특별시 서초구 서초동 1301-4, 137-070 Seoul (KR). 에프에스유이 그니테오스 (FSUE GNIICH-TEOS) [RU/RU]; 러시아 연방 모스크바시 쇼세 엔투지아스토프 38, 111123 Moscow (RU).

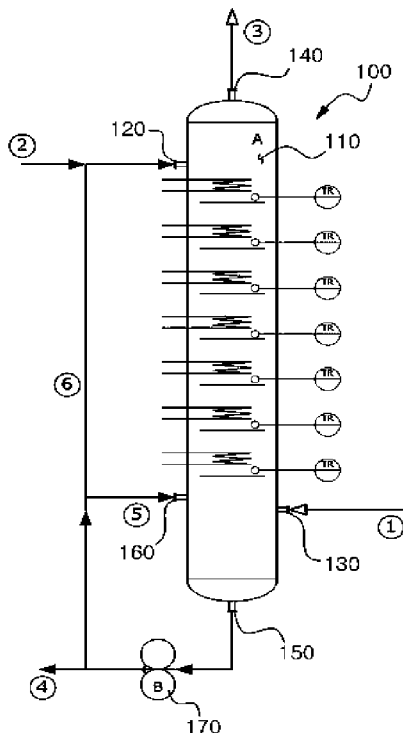
- (72) **발명자; 겸**  
(75) **발명자/출원인** (US 에 한하여): **엔도빈유리 페트로비치 (ENDOVIN, Yuri Petrovich)** [RU/RU]; 러시아 연방 모스크바시 렌스카야 거리 14 번 33 호, 129327 Moscow (RU). **페레르바올렉 발렌티노비치 (PERER-VA, Oleg Valentinovich)** [RU/RU]; 러시아 연방 모스크바시 카시르스꼬에 쇼세 94 번 3 블럭 254 호, 115551 Moscow (RU). **체크리엘레나 니콜라예브나 (CHEKRIY, Elena Nikolaevna)** [RU/RU]; 러시아 연방 모스크바시 수리코바거리 23-a 번 2 호, 125080 Moscow (RU). **스토로젠코파벨 아르카디예비치 (STOROZHENKO, Pavel Arkadyevich)** [RU/RU]; 러시아 연방 모스크바시 폴리냐 오시뽀죤 거리 16 번 77 호, 125212 Moscow (RU). **폴리나노프알렉산드르 니콜라예비치 (POLIVANOV, Aleksandr Nikolaevich)** [RU/RU]; 러시아 연방 모스크바시 3 블라디미르스카야 거리 3 번 1 블럭 2 호, 111123 Moscow (RU). **강경훈 (KANG, Kyung Hoon)** [KR/KR]; 경기도 수원시 영통구 영통동 쌍용아파트 249 동 1602 호, 443-470 Gyeonggi-do (KR).

[다음 쪽 계속]

- (54) Title:** VERTICAL REACTOR FOR PRODUCING SILANE AND METHOD FOR CONTINUOUSLY RECOVERING SILANE USING SAME

- (54) 발명의 명칭 : 실란 제조용 수직형 반응기 및 이를 이용한 실란의 연속적 회수방법

[Fig. 1]



- (57) Abstract:** The present invention relates to a vertical reactor for producing silane and to a method for continuously recovering silane using same, which can isolate and recover silane and high purity metal halides sequentially produced by reacting a liquid metal hydride such as sodium aluminum hydride ( $\text{NaAlH}_4$ ) with a gaseous silicon halide such as silicon tetrafluoride ( $\text{SiF}_4$ ) in a single reactor. The present invention automatically adjusts the stoichiometric ratio of the reacted components, isolates and discharges an initial compound which did not participate in the reaction to prevent the initial compound from being introduced into a reaction product, and further continuously adjusts the internal temperature of a reaction unit to enable processes to be performed in a stoichiometric manner.

- (57) **요약서:** 본 발명은 하나의 반응기 내에서 나트륨 알루미늄 수소화물( $\text{NaAlH}_4$ )과 같은 액상의 금속 수소화물 및 테트라플루오르화 규소( $\text{SiF}_4$ )와 같은 기상의 할로젠화 규소를 반응시켜 연속적으로 생성된 실란 및 고순도의 금속 할로겐화물을 분리 회수할 수 있는 실란 제조용 수직형 반응기 및 이를 이용한 실란의 연속적 회수방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 반응 성분들의 화학량론적 비를 자동으로 조절하고, 반응에 참여하지 못한 최초 화합물이 반응 생성물에 유입되지 않도록 분리 배출할 수 있으며, 나아가 공정이 화학량론적으로 수행될 수 있도록 지속적으로 반응부 내부의 온도를 조절할 수 있다.



(74) **대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM);** 서울특별시 강남구 역삼동 648-1 BYC 빌딩 501 호, 135-080 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, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 실란 제조용 수직형 반응기 및 이를 이용한 실란의 연속적 회수방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 실란 제조용 수직형 반응기 및 이를 이용한 실란의 연속적 회수방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 최근에 모노실란(monosilane)의 생산은 반도체 실리콘, 박막 실리콘 층, 광전자 장치 생산을 위한 "태양전지용(solar grade)" 실리콘의 생산에 매우 중요한 의미를 가지고 있다.
- [3] 일반적으로 반도체 실리콘 생산에서 최초 원료물질로 사용되는 것은 금속 실리콘(MGS, metallurgical silicon)이다. 금속 실리콘에서 반도체 실리콘을 회수하기 위해서는 여러 단계를 수행하여야 하므로 에너지 손실이 크다.
- [4] 구체적으로 살펴 보면, 먼저 금속 실리콘을 휘발성 실리콘화합물(volatile silicon compounds)로 전환시키고, 휘발성 실리콘화합물을 여러 단계의 정제작업을 수행한 후, 정제된 휘발성 실리콘화합물을 반도체 실리콘으로 복구시킨다.
- [5] 한편, 일부 산업에서는 티타늄, 마그네슘 및 트리클로로실란(trichlorosilane) 등의 생산 시에 부산물로서 테트라할로젠화 규소와 같은 할로젠화 규소 화합물(halide compound of silicon)이 대량으로 생산되고 있다. 또한, 비료 생산 시에도 많은 양의 테트라플루오르화 규소(silicon tetrafluoride)가 생성되는데, 이와 같은 테트라플루오르화 규소는 그대로 폐기될 경우, 큰 환경문제를 야기할 수 있지만, 규소의 회수 공정에 이용할 경우, 값싼 원료로 유용하게 사용될 수도 있다.
- [6] 따라서, 상기 테트라플루오르화 규소(silicon tetrafluoride)와 같은 할로젠화 규소 화합물을 모노실란 및 알칼리 금속 알루미늄 플루오라이드(alkali metal aluminium fluoride)와 같은 가치 있는 생성물로 전환시키는 공정이 주목을 받고 있다.
- [7] 할로젠화 규소를 이용하여 모노실란을 회수하는 공정은 예를 들면, 다음과 같은 반응식 1에 의해 수행될 수 있다.
- [8] [반응식 1]
- [9] 
$$\text{NaAlH}_4 + \text{SiF}_4 \rightarrow \text{NaAlF}_4 + \text{SiH}_4$$
- [10] 여기서, 상기  $\text{NaAlF}_4$  화합물은 일반적으로 반응 생성물 내에서 단일의 화학양론적 화합물(stoichiometric compound)로서 나타나지 않고,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} \cdot \text{AlF}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaF}$  및 그 밖의 다른 화합물들과 함께 생성된다.
- [11] 최초 원료물질은 일반적으로 할로젠화 규소 화합물 내의 불순물들(ex. 염화물(chloride), 불화물(fluoride)과 같은 다양한 할로젠화물들의 혼합물,

할로젠화 수소(free hydrogen halide), 원소(element) 불순물, 수분 또는 산소 함유 화합물 등) 및 금속 수소화물 내의 불순물들(예를 들면,  $\text{NaAlH}_2\text{Et}_2$ )에 의해 오염되어 있다. 이에 따라 반응 생성물 중에는 탄화수소, 수소 및 알루미늄 금속과 같은 부산물이 포함될 수 있다.

- [12] 이와 같은 모든 부수적인 공정들은 화학량론적 반응을 확보하기 위한 반응 흐름의 선택 및 조절을 어렵게 할 우려가 있다.
- [13] 따라서, 프로세스를 적절하게 조절하지 못하는 경우, 많은 양의 미 반응 할로젠화 규소로 인하여 모노실란의 회수가 제한되거나 모노실란이 오염되고, 이에 따라 혼합물의 정제 및 분리공정이 더 어려워지며, 수소를 함유하는 금속 할로젠화물이 생성됨으로써 처리의 위험성이 현저하게 증가할 뿐 아니라, 이의 복원 및 이용이 어려워질 우려가 있었다.
- [14] 따라서, 이러한 기술적 문제를 해결하기 위한 다양한 방법들이 개발되고 있다.
- [15] 미국등록특허 제4,632,816호는 하나의 반응기 내에 포함된 과량의 금속 수소화물에서 모노실란을 회수하는 방법을 개시하고 있다.
- [16] 그러나 상기 방법에 의하면, 수소를 함유하는 금속 할로젠화물 및 이의 부산물로서 생성되는 알루미늄 금속에 의한 오염으로 인하여 반응장치가 급속하게 오염될 수 있고, 이에 따라 모노실란의 생성 및 회수 기능이 저하된다는 문제점이 있다.
- [17] 또한, 미국등록특허 제4,847,061호는 수소를 함유하는 금속 할로젠화물로 인한 오염을 감소시키기 위하여 반응 흐름의 움직임과 반대 방향으로 형성된 두 개의 반응기에서 모노실란을 회수하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 이런 형태의 해결방안 또한 수소를 함유하는 금속 할로젠화물로 인한 오염문제를 완전히 해결하지 못한다는 문제점이 있다.
- [18] 한편, 미국등록특허 제5,075,092호는 세 개의 장치로 구성되어 있는 견본(prototype)을 통한 모노실란의 연속적 회수방법을 개시하고 있다. 두 개의 반응기는 이상적인 혼합을 위하여 반응 흐름과 반대 방향으로 흐르고, 제3반응기는 가스 상의 여러 화학반응 프로세스가 접촉하여 반응하도록 설계되어 있다. 이에 의하면, 제3반응기는 이상적으로 두 프로세스를 혼합하고, 가스상 및 액상을 분리하는 기능을 할 수 있다.
- [19] 보다 구체적으로, 상기 종래 문헌에 따른 모노실란의 연속적 회수방법을 설명하면, 우선, 할로젠화 규소를 제1반응기에 공급하고, 금속 수소화물의 잔여분과 반응시켜 상기 할로젠화 규소의 거의 전부를 모노실란으로 전환시킨 후, 미 반응된 할로젠화 규소 및 모노실란을 포함하는 혼합물을 제2반응기로 공급한다. 제2반응기로 금속 수소화물을 공급하여, 제1반응기에서 공급된 모노실란과 반응시키고, 다시 제1반응기로 이동시켜 최종적으로 방출시킨다. 또한, 공급량의 화학량론적 비는 제2반응기 내부에서의 열 방출을 최소화시킴으로써 조절한다.
- [20] 이러한 방법에 의하면, 반응물의 화학양론적 비가 근사치에 접근하며, 특히

금속 수소화물과 반응하지 않은 금속 할로젠화물이 오염된 상태로 유출되는 것을 방지할 수 있다.

[21] 그러나, 상기 방법에 의하면, 두 개의 반응기 사용으로 인해 금속 수소화물을 함유하는 슬러지를 펌프로 이동시켜야 하므로 장치 표면에서 알루미늄의 분할에 따라 수소화물이 파괴될 우려가 있고, 이로 인하여 금속 알루미늄 수소화물의 소모량을 증가시켜 장치의 수명을 단축시키고 작동을 어렵게 할 수 있다는 문제점이 있다.

[22] 나아가, 할로젠화 규소와 금속 수소화물의 과대한 반응(양쪽의 물질이 거의 100% 결합에 사용되어 잉여가 없는 반응)이 일어나는 제2반응기는 혼합 반응기 및 원료 반응물의 공급량을 화학량론적으로 조절하는 조절 반응기로서 사용되는데, 혼합 반응기 안에서의 반응 특성에 따라, 반응 생성물에는 상대적으로 소량이기는 하지만, 항상 반응하지 못하고 남아있는 원료성분들이 존재할 수 있는데, 이에 따라 기계적인 혼합장치를 설비한 이상적인 혼합 반응기를 주요 장치로 사용하여야 한다는 점에서 문제가 있다.

[23] 즉, 이와 같은 혼합 반응기를 주요 장치를 이용할 경우, 모노실란의 생산 전력을 증가시키기 위하여 반응기를 확장시키기가 어려울 수 있어, 대량으로 모노실란을 회수하기 어렵다는 문제점이 있었다.

[24]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[25] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 창출된 것으로서, 본 발명의 목적은 하나의 반응기만으로도 할로젠화 규소를 이용하여 실란을 생성하기 위한 화학량론적 반응을 수행하는 것으로서, 복수의 반응구역을 포함하는 반응부의 중단부에서 하부에서 유입되는 할로젠화 규소를 상부에서 유입되는 금속 수소화물과 반응시켜 모노실란 및 금속 할로젠화물을 생성하며, 생성된 모노실란 및 금속 할로젠화물을 각각 상부 배출구 및 하부 배출구로 연속적으로 분리 회수할 수 있는 실란 제조용 수직형 반응기 및 이를 이용한 실란의 연속적 회수방법을 제공하는 것이다.

[26]

### 과제 해결 수단

[27] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 금속 수소화물을 포함하는 액상의 제1원료 및 할로젠화 규소를 포함하는 기상의 제2원료가 반응하는 복수의 반응구역을 포함하는 반응부; 상기 반응부의 상부 일측에 형성되어, 제1원료를 반응부로 유입하는 제1유입구; 상기 반응부의 하부 일측에 형성되어, 제2원료를 반응부로 유입하는 제2유입구; 상기 반응부의 상단에 형성되어, 상기 반응부에서 생성된 실란 가스를 배출하는 제1배출구; 및 상기 반응부의 하단에 형성되어, 상기 반응부에서 생성된 액상의 금속할로젠화물을 배출하는

제2배출구를 포함하는 실란 제조용 수직형 반응기를 제공한다.

[28]

[29] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기를 이용하여 실란을 회수하는 실란의 연속적 회수방법을 제공한다.

[30]

### 발명의 효과

[31] 본 발명에 의하면, 할로젠화 규소의 수소화 반응을 원활하게 하여 연속적으로 실란을 제조할 수 있는 실란 제조용 수직형 반응기 및 이를 이용한 실란의 연속적 회수방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 하나의 반응기 내에서, 화학량론적인 흐름이 보장되도록 하여, 할로젠화 규소를 모두 반응시킴으로써 모노실란 가스로 전환시킬 수 있고, 이에 따라 생성된 모노실란 가스를 용이하게 분리 회수할 수 있으며, 나아가, 반응하지 않고 남아있는 금속 수소화물도 재유입을 통하여 할로젠화 실란과의 반응에 재사용할 수 있어, 원료의 낭비를 줄일 수 있다.

[32] 또한, 하나의 반응기만으로 공정을 수행하므로, 공정을 단순화시킬 수 있고, 연결부위를 단축할 수 있으며, 최초 반응 생성물의 이동에 따른 손실을 감소시킬 수 있고, 파생된 반응 생성물도 효율적으로 이용할 수 있어, 생산 비용을 크게 절감시킬 수 있다.

[33]

### 도면의 간단한 설명

[34] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 실란 제조용 수직형 반응기 및 이를 이용하여 금속 수소화물을 이용하여 할로젠화 규소로부터 모노실란을 회수하는 방법을 개략적으로 도시한 것이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[35] 본 발명은 금속 수소화물을 포함하는 액상의 제1원료 및 할로젠화 규소를 포함하는 기상의 제2원료가 반응하는 복수의 반응구역을 포함하는 반응부; 상기 반응부의 상부 일측에 형성되어, 제1원료를 반응부로 유입하는 제1유입구; 상기 반응부의 하부 일측에 형성되어, 제2원료를 반응부로 유입하는 제2유입구; 상기 반응부의 상단에 형성되어, 상기 반응부에서 생성된 실란 가스를 배출하는 제1배출구; 및 상기 반응부의 하단에 형성되어, 상기 반응부에서 생성된 액상의 금속할로젠화물을 배출하는 제2배출구를 포함하는 실란 제조용 수직형 반응기에 관한 것이다.

[36]

[37] 이하, 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기를 보다 구체적으로 설명한다.

[38] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 예에 따른 실란 제조용 수직형 반응기(100)는 전술한 바와 같이, 액상의 금속 수소화물 및 기상의 할로젠화 규소가 반응하는

복수의 반응구역을 포함하는 반응부(110); 상기 반응부(110)의 상부 일측에 형성되어, 금속 수소화물을 반응부(110)로 유입하는 제1유입구(120); 상기 반응부(110)의 하부 일측에 형성되어, 할로젠화 규소를 반응부(110)로 유입하는 제2유입구(130); 상기 반응부(110)의 상단에 형성되어, 상기 반응을 통하여 생성된 실란 가스를 배출하는 제1배출구(140); 및 상기 반응부(110)의 하단에 형성되어, 상기 반응을 통하여 생성된 액상의 금속할로젠화물을 배출하는 제2배출구(150)를 포함할 수 있다.

[39] 즉, 본 발명의 일 예에 따른 실란 제조용 수직형 반응기(100)는 상기 제1유입구(120)를 통하여 액상의 금속 수소화물을 반응부(110)의 상부로 유입하고, 상기 제2유입구(130)를 통하여 기상의 할로젠화 규소를 반응부(110)의 하부로 유입한다.

[40] 즉, 각각 상부 및 하부로 유입된 액상의 금속 수소화물과 기상의 할로젠화 규소가 접촉함에 따라 반응부(110)에 구비된 복수의 반응구역에서 반응을 일으키며, 이때, 모든 반응은 상기 반응부(110)의 중단부에서 모두 수행되므로 이에 따라 생성된 실란 가스 및 액상의 금속 할로젠화물은 각각 반응부(110)의 상단에 형성된 제1배출구(140) 및 반응부(110)의 하단에 형성된 제2배출구(150)를 통하여 배출한다.

[41] 본 발명에서 사용되는 『수직형 반응기』란, 수직 방향을 따라 반응부가 형성되어 있는 반응기를 의미하는 것으로서, 그 형태 및 모양이 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 직경에 비하여 상대적으로 긴 높이를 가지는 원통형상의 반응기(column-type reactor)일 수 있다.

[42] 즉, 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기는 하나의 반응기 내에 액상의 금속 수소화물(metal hydride) 및 기상의 할로젠화 규소(silicon halide)를 각각 상부 일측 및 하부 일측에 형성된 제1유입구 및 제2유입구로 유입하여 복수의 반응구역 중 반응부의 중단부에 형성된 반응구역에서 모든 반응이 수행되므로, 반응부의 중단 및 하단에 이를 통하여 얻어진 실란 가스 및 액상의 금속할로젠화물을 분리하여 각각 상부 및 하부의 제1배출구 및 제2배출구를 통하여 배출할 수 있다.

[43] 또한, 상기 각 반응구역은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 유입된 액상의 제1원료가 일정 시간 머물러 반응한 후, 넘쳐 흐를 수 있도록 형성된 반응 선반을 포함할 수 있다.

[44] 여기서, 상기 반응 선반은 접촉형 장치로서 고체 누적을 방지하며, 액상 화합물(ex.  $\text{NaAlH}_4$  용액) 및 기상 화합물(ex.  $\text{SiF}_4$ )이 접촉하여 반응할 수 있도록 형성된 일종의 접시 또는 선반 형태로 이루어질 수 있다.

[45] 보다 구체적인 예를 들면, 액상의 금속 수소화물(ex.  $\text{NaAlH}_4$ )과 반응을 통하여 생성된 금속 할로젠화물(ex.  $\text{NaAlF}_4$ )은 슬러리 형태를 나타낼 수 있는데, 상기 슬러리 형태의 금속 할로젠화물이 누적되지 않도록 반응 선반의 외부로 넘쳐 흐를 수 있도록 구성될 수 있다.

- [46] 아울러, 상기 반응부는 액체운송 장치를 추가로 포함할 수 있으며, 이에 따라 흐름을 보다 원활하게 할 수 있다.
- [47]
- [48] 한편, 상기 반응부는 전술한 바와 같이, 제1원료 및 제2원료를 반응시키는 복수의 반응구역을 포함하여 반응부의 중단부에서 모든 반응이 수행됨에 따라 생성된 고부가가치의 모노실란 및 금속 할로겐화물을 분리 회수할 수 있으면 족하고, 그 단수가 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 상기 반응구역은 상부로부터 하부까지 수직 방향을 따라 3단 내지 30단으로 형성될 수 있다.
- [49] 즉, 반응부는 전술한 바와 같이, 복수의 반응구역을 포함함으로써 반응부의 상부 및 하부로 각각 유입된 액상의 제1원료 및 기상의 제2원료가 수직방향을 따라 다양한 높이에서 반응을 수행할 수 있도록 조절할 수 있다.
- [50] 여기서, 상기 반응구역이 3단 미만으로 형성된 경우, 반응부의 중단부에서 주로 반응이 일어나도록 반응을 조절하기가 어려워질 수 있으며 30단을 초과하는 경우, 과잉 설비로 인하여 효율성이 저하될 우려가 있다.
- [51] 또한, 반응부는 유입된 제1원료 및 제2원료를 혼합하는 교반장치를 추가로 포함할 수 있다.
- [52] 상기 교반장치는 반응하는 원료 간에 충분한 접촉이 이루어질 수 있도록 제1원료 및 제2원료를 균일하게 혼합하는 역할을 수행하며, 그 개수가 특별히 제한되는 것은 아니고, 유입된 원료가 각 반응구역 내에서 보다 잘 혼합될 수 있도록 반응구역마다 개별적으로 설치될 수 있고, 하나의 교반장치가 각 반응구역마다 블레이드를 구비하여, 동시에 작동할 수 있도록 설치될 수도 있다.
- [53] 또한, 상기 교반장치의 형태가 특별히 제한되는 것은 아니지만, 구체적인 예를 들면, 반응부의 상부로부터 하부까지 수직방향을 따라 형성된 교반 축 및 상기 교반 축에 부착되어, 반응부 내부의 제1원료 및 제2원료를 혼합하는 적어도 하나 이상의 블레이드를 포함하는 것일 수 있다. 즉, 상기한 바와 같은 교반장치는 교반 축이 회전함에 따라 교반 축에 부착된 블레이드가 교반 축을 따라 회전하면서 반응부 내부의 원료들을 균일하게 혼합할 수 있으며, 상기 블레이드는 각 반응구역마다 구비될 수 있다.
- [54]
- [55] 한편, 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기는 반응부 내부의 온도를 측정하는 열 감지부를 추가로 포함할 수 있다.
- [56] 상기 열 감지부는 반응부 내부의 온도를 감지하여 반응부의 어느 지점에서 주 반응이 일어나는지를 예측할 수 있도록 온도를 측정하는 역할을 하며, 이에 따라 반응부가 적어도 2 이상의 반응구역을 포함하는 경우, 각 반응구역 내의 반응열을 측정하여 반응부의 상부 및 하부에 형성된 반응구역에서 주 반응이 일어날 경우, 반응부의 중단부에서 주 반응이 일어나도록 유도할 수 있다.
- [57] 즉, 상기 열 감지부를 통하여 측정한 반응열에 따라 나타나는 주 반응 지역(반응열이 가장 높은 반응구역)이 반응부의 상부 또는 하부에 형성되는

경우, 반응이 정상적으로 조절되지 않는 것이므로, 이 경우에는 유입된 제1원료 및 제2원료에 함유된 반응물 간의 화학량론적 비(stoichiometric relationship)를 조절함으로써, 반응부의 중단부에서 반응열이 높게 나타나도록 조절할 수 있다.

- [58] 예를 들면, 상기 열 감지부에 의하여 반응부 내부의 온도를 측정한 결과, 반응부의 상부 또는 하부에 형성된 반응구역에서의 반응열이 높게 나타나는 경우, 이를 조절하기 위하여 제1유입구 또는 제2유입구로 유입하는 제1원료 및/또는 제2원료의 유입량을 제어할 수 있다.
- [59] 즉, 주 반응이 반응부의 하부에 형성된 반응구역에서 나타나는 경우, 금속 수소화물이 과잉 공급되어 하부 측의 반응구역에서 주 반응이 일어난다는 것을 의미하므로 금속 수소화물의 유입량을 줄이거나 할로젠화 규소의 유입량을 늘리고, 주 반응이 반응부의 상부에 형성된 반응구역에서 나타나는 경우에는 할로젠화 규소가 과잉 공급된 상태를 의미하므로 할로젠화 규소의 유입을 줄이거나 금속 수소화물의 유입량을 증가시킬 수 있다.
- [60] 한편, 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기는 열 감지부에서 측정한 반응구역의 온도에 따라 반응구역 내의 열을 흡수하거나 반응구역 내로 열을 공급하는 열 교환기를 추가로 포함할 수 있다.
- [61] 열 교환기는 상기 열 감지부로부터 측정된 온도에 따라 각 반응구역 내의 온도를 조절하는 역할을 하는 것으로서, 전술한 바와 같이, 측정된 반응열에 따라 유입하는 원료의 양을 조절하여 열 교환기의 기능을 수행할 수도 있지만, 상기 열 교환기를 추가로 포함하는 경우, 별도의 가열 수단 및 냉각 수단을 이용하여 반응구역의 온도를 조절할 수 있다.
- [62] 상기 열 교환기로는 이 분야에서 통상적으로 사용될 수 있는 열 교환기를 모두 포함할 수 있으며, 예를 들면, 반응부에 열을 공급하는 가열장치 및 반응부의 열을 흡수하는 냉각장치를 포함할 수 있다.
- [63]
- [64] 한편, 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기는 반응부의 하부 일측에 형성되어, 제2배출구를 통하여 배출된 액상의 금속 할로젠화물을 반응부로 재유입하는 제3유입구를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기가 상기 제3유입구를 포함하는 경우, 상기 제3유입구를 통하여 액상의 잔여물을 재유입할 수 있으므로 반응부의 하부에 남아있는 슬러리가 정체되어 침전 현상이 일어나는 것을 방지할 수 있도록 흐름을 원활하게 해줄 수 있다.
- [65] 나아가, 제2배출구를 통하여 배출된 액상의 금속 할로젠화물을 반응부로 재유입할 수 있도록 상기 잔여물을 제1유입구 또는 제3유입구로 이송하는 펌프부를 추가로 포함할 수 있다.
- [66] 즉, 제2배출구로 배출된 액상의 금속 할로젠화물이 고순도로 분리된 경우, 그대로 배출하여 별도로 이용할 수도 있고, 미 반응한 금속 수소화물이 존재하는 경우, 공정상의 필요에 따라 제1유입구로 이송하여 재유입할 수도 있으며,

제3유입구를 통하여 재유입함으로써 반응부의 하부에서 미 반응한 금속 수소화물이 침전되지 않고 반응에 참여할 수 있도록 흐름성을 해춤으로써 원료의 손실을 줄일 수 있다.

[67]

[68] 한편 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기의 재질도 특별히 제한되는 것은 아니고, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 재질로 이루어질 수 있지만, 예를 들면, 카본스틸 등과 같은 재질로 이루어질 수 있다.

[69]

또한, 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기는, 한 장치 내에서 반응을 수행하므로 다른 장치로 가스 및 액체를 이동시킬 필요성이 없어, 압축기(compressor) 또는 펌프를 사용하지 않을 수 있다.

[70]

[71] 뿐만 아니라, 본 발명은 전술한 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기를 이용하여 얻어진 실란 가스를 회수하는 실란의 연속적 회수방법에 관한 것으로서, 구체적으로는, 알칼리 금속 수소화물 및/또는 알루미늄 수소화물 등과 같은 금속 수소화물;과 테트라플루오르화 규소(silicon tetrafluoride), 트리클로로실란(trichlorosilane) 및 디클로로실란(dichlorosilane) 등과 같은 할로젠화 규소(silicon halide)로부터 고순도의 할로젠화 생성물 및 모노실란을 분리 회수하는 실란의 연속적 회수방법에 관한 것이다.

[72]

[73] 본 발명에 따른 실란의 연속적 회수방법에 의하면, 전술한 바와 같은 실란 제조용 수직형 반응기를 이용하여 연속적으로 실란 및 금속 할로젠화물을 생성하여 분리 회수할 수 있으므로 대량생산에 적합하며, 실란 및 금속 할로젠화물이 혼합되지 않고, 각각 반응부의 상단 및 하단으로 분리 배출되므로 순도가 높은 모노실란 및 금속 할로젠화물을 회수할 수 있다.

[74]

본 발명에 따른 실란의 연속적 회수방법은 전술한 바와 같이 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기를 이용하여 실란을 연속적으로 제조할 수 있다면, 그 구체적인 종류가 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 반응부의 상부 일측에 형성된 제1유입구를 통하여 금속 수소화물을 포함하는 액상의 제1원료를 반응부의 상부로 유입하는 제 1 단계; 반응부의 하부 일측에 형성된 제2유입구를 통하여 할로젠화 규소를 포함하는 기상의 제2원료를 반응부의 하부로 유입하는 제 2 단계; 상기 제 1 단계 및 제 2 단계에서 반응부로 유입된 제1원료 및 제2원료를 반응시키는 제 3 단계; 및 상기 제 3 단계에서 생성된 실란 가스 및 액상의 금속할로젠화물을 분리 배출하는 제 4 단계를 포함할 수 있다.

[75]

다만, 상기 제 1 단계 및 제 2 단계가 시계열적인 순서에 따라 특정된 것은 아니고, 각각 동시에 수행될 수도 있으며, 시계열적인 선후 관계는 크게 제한되지 않는다.

[76]

[77] 이하, 상기 각 단계를 보다 구체적으로 설명하면, 상기 제 1 단계는 제1유입구를

통하여 금속 수소화물을 포함하는 액상의 제1원료를 반응부의 상부로 유입하는 단계이다. 즉, 반응부의 상부에 형성된 제1유입구를 통하여 액상의 금속 수소화물을 반응부로 유입함으로써 후술할 제 2 단계에서 유입하는 기상의 할로젠화 규소와 반응할 수 있도록 한다.

[78] 상기 제 1 단계에서 사용되는 금속 수소화물의 종류가 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[79] [화학식 1]

[80]  $AH_4$

[81] 상기 화학식 1에서, A는 리튬, 나트륨 또는 칼륨이고,

[82] [화학식 2]

[83]  $AAIH_4$

[84] 상기 화학식 2에서, A는 리튬, 나트륨 또는 칼륨이다.

[85] 보다 구체적인 예를 들면, 상기 액상의 금속 수소화물은 알칼리 금속 수소화물 (ex. NaH 또는 LiH), 또는 알루미늄 수소화물 ( $LiAlH_4$ ,  $NaAlH_4$  또는  $KAlH_4$ ) 등을 포함할 수 있다.

[86] 한편, 제 1 단계에서, 액상의 제1원료는 에테르 또는 환상 에테르 중에서 선택된 하나 이상의 용제를 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 용제는 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 1,4-다이옥산, 부틸 에테르 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[87] 아울러, 용제는 탄화수소를 추가로 포함할 수 있다. 상기 탄화수소의 종류도 특별히 제한되는 것은 아니고, 에테르 또는 환상 에테르와 혼합되어 사용될 수 있는 다양한 형태의 탄화수소를 모두 포함할 수 있지만, 예를 들면, 톨루엔, 톨루엔 유도체 및 기타 탄화수소 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로는 톨루엔, 자이렌, 헥산 및 헵탄 등이 사용될 수 있다.

[88] 이와 같이, 상기 금속 수소화물을 전술한 용제에 용해시킴으로써 반응기에 고상의 금속 할로젠화물이 달라붙는(clogging) 현상을 방지할 수 있으며, 상기 용제에는 고상의 금속 할로젠화물이 용해되지 않으므로 이를 이용하여 용이하게 분리 배출할 수 있다. 또한, 톨루엔이나 그 밖의 탄화수소 용제는 나트륨 알루미늄 수소화물의 합성으로 인한 반응혼합물의 일부가 되며, 이를 반드시 분리할 필요는 없고, 그 농도는 나트륨 알루미늄 수소화물의 합성 조건에 의하여 결정되며, 본 발명에서 기술된 모노실란의 회수공정에는 영향을 미치지 않는다.

[89] 또한, 모노실란으로부터 증발하는 용제를 회수하기 위해서 공지된 방법들은 어떠한 것도 사용할 수 있는데, 예를 들면, 용제가 가스형태의 반응 생성물로 손실되는 것을 감소시키기 위해서 분축기(dephlegmator)를 사용하거나, 차갑게 냉각시킨 나트륨 알루미늄 수소화물 용액을 장치 상부에 공급할 수 있다.

[90]

- [91] 한편, 상기 제 2 단계는 반응부의 하부 일측에 구비된 제2유입구를 통하여 할로젠화 규소를 포함하는 기상의 제2원료를 반응부로 유입하는 단계이다.
- [92] 상기 제 2 단계에서, 할로젠화 규소도 그 종류가 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [93] [화학식 3]
- [94]  $\text{SiX}_n\text{Y}_{4-n}$
- [95] 상기 화학식 3에서, X 및 Y는 각각 독립적으로 불소, 염소 또는 브롬이고, n은 1 내지 4의 정수이며,
- [96] [화학식 4]
- [97]  $\text{H}_n\text{SiX}_{4-n}$
- [98] 상기 화학식 4에서, X는 불소, 염소 또는 브롬이고, n은 1 내지 3의 정수이다.
- [99] 보다 구체적인 예를 들면, 할로젠화 규소는  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$  및  $\text{SiI}_4$  등을 사용할 수 있고, 다양한 할로젠이나  $\text{SiBr}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiFCl}_3$ ,  $\text{EtSiF}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{SiF}_2$  등과 같은 유기할로젠화 규소가 혼합된 할로젠화 규소를 사용할 수도 있다.
- [100] 또한, 본 발명에서 제 3 단계는, 제 1 단계 및 제 2 단계에서 반응부로 유입된 제1원료 및 제2원료를 반응시키는 단계이다. 전술한 바와 같이, 상기 제 3 단계에서, 반응은 주로 반응부의 중단부에서 일어나며, 이에 따라 생성된 모노실란 및 금속 할로젠화물은 각각 상단 및 하단으로 분리 배출될 수 있다.
- [101] 각 반응구역에서 기상의 할로젠화 규소 및 액상의 금속 수소화물 간 반응접촉시간은 하나의 반응기 내에서 열 방출의 증가를 방지하고, 본 발명의 목적에 따라 반응부의 중단부에서 주 반응이 수행되어 고순도의 모노실란 및 금속 할로젠화물을 분리 배출할 수 있도록 적절한 시간 범위 내에서 조절할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [102] 한편, 상기 제 3 단계에서 반응부의 압력도 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 상압(대기압) 조건 이상에서 수행할 수 있고, 예를 들면, 1 atm(absolute) 내지 10 atm(absolute)의 압력 조건에서 수행할 수 있으며, 구체적으로는 1.2 atm(absolute) 내지 1.4 atm(absolute)의 압력 조건에서 수행할 수 있다.
- [103] 또한, 제 3 단계에서, 반응은 예를 들면, 10°C 내지 110°C의 온도 하에서 수행할 수 있으며, 구체적으로 제 1 단계의 액상의 금속 수소화물이 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르를 포함하는 경우에는, 30°C 내지 70°C의 온도에서 수행할 수도 있고, 보다 구체적으로는, 반응부의 압력이 1.2 atm(absolute) 이고, 온도가 80°C 내지 110°C인 조건에서 수행할 수 있다.
- [104] 여기서, 상기 반응온도가 10°C 미만일 경우 용매의 점도가 증가하므로 교반장치를 통하여 원료를 혼합하는 경우, 교반장치에 부하가 걸릴 수 있고, 반응온도가 110°C를 초과할 경우에는 할로젠화 규소가 용매에 녹아 반응하지 않고 그대로 기화할 우려가 있다.
- [105] 한편, 본 발명에 따른 실란의 연속적 회수방법에서, 제 3 단계는, 반응부의

온도를 측정하는 단계 (1); 및 상기 단계 (1)에서 측정된 온도에 따라 상기 반응부로 유입하는 금속 수소화물 및 할로젠화 규소의 유입량을 제어하는 단계 (2)를 추가로 포함할 수 있다.

[106] 또한, 제 3 단계는, 반응부의 온도를 측정하는 단계 (A); 및 상기 측정된 온도에 따라 상기 반응부에 열을 공급하거나 회수하는 단계 (B)를 추가로 포함할 수 있다.

[107] 즉, 반응부 내부의 온도를 측정함에 따라 반응부로 유입하는 금속 수소화물 및 할로젠화 규소의 유입량을 제어하거나 반응부에 공급하는 열을 공급 또는 회수함에 따라 얻어질 수 있는 효과는 전술한 바와 같다.

[108] 여기서, 상기 반응부로부터 열을 회수하는 냉각수단의 일 예를 들면, 외부 냉각 흐름(ex. 회전하는 물의 형태)을 이용하여 반응부를 냉각시킬 수 있으며, 보다 구체적으로, 각 반응구역마다 상기 냉각수단을 이용하여 반응열이 반응부의 상부 또는 하부에서 높게 나타나지 않도록 반응구역 내의 온도를 조절할 수 있다.

[109]

[110] 아울러, 본 발명에서 제 4 단계는, 상기 제 3 단계에서 생성된 실란 가스 및 액상의 금속 할로젠화물을 분리 배출하는 단계이다.

[111] 즉, 전술한 바와 같이, 제 3 단계를 통하여 실란 가스 및 액상의 금속 할로젠화물이 생성되면, 가스 형태의 실란은 반응부의 상단을 통하여 배출하고, 반응부의 하단으로 흘러 내려온 액상의 금속 할로젠화물은 반응부의 하단을 통하여 배출할 수 있다.

[112] 본 발명에 따른 실란의 연속적 회수방법은, 반응부의 하단으로 배출된 액상의 금속 할로젠화물을 반응부의 상부 또는 하부로 재유입시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[113] 즉, 공정상 필요에 따라 미 반응한 금속 수소화물이 남아있는 액상의 금속 할로젠화물을 반응부의 상부로 재유입시켜 반응을 수행할 수도 있고, 반응부의 하부로 유입시켜 반응부 하부 흐름을 원활하게 하도록 흐름성을 제공할 수도 있다.

[114]

[115] 이하, 도 1을 참고하여 본 발명의 일 예에 따른 실란 제조용 수직형 반응기(100)를 이용한 실란의 연속적 회수방법을 보다 구체적으로 설명하면, 우선, 제2유입구를 통하여 기상의 할로젠화 규소를 반응부(110)의 하부 일측으로 유입하고(①), 제1유입구(120)를 통하여 액상의 금속 수소화물을 반응부(110)의 상부 일측으로 유입할 수 있다(②).

[116] 이어서, 상기 기상의 할로젠화 규소 및 액상의 금속 수소화물이 반응부(110) 내에서 반응하여 모노실란 가스 및 액상의 금속할로젠화물이 생성되면, 상기 모노실란 가스를 반응부(110)의 상단에 형성된 제1배출구(140)를 통하여 배출시킬 수 있다(③).

- [117] 아울러, 펌프부(170)를 이용하여 상기 액상의 금속할로젠화물을 반응부(110)의 하단에 형성된 제2배출구(150)로 배출한 후, 회수하거나 이후의 새로운 공정 준비를 위하여 반응기의 외부로 유출할 수 있다(④). 또한, 반응부의 하부에 흐름이 원활해지도록 액상의 잔여물을 제3유입구(160)을 통하여 재유입할 수도 있고(⑤), 공정상의 필요에 따라 상기 잔여물 내에 반응하지 않은 금속 수소화물을 이용하여 다시 반응을 수행할 수 있도록 금속 수소화물을 반응부(110)의 상부로 이송시켜 재유입할 수도 있다(⑥).
- [118] 이에 의하면, 반응부(110)의 하부에는 금속 수소화물이나 모노실란과 같은 불순물이 없이 금속 할로젠화물만이 충전될 수 있다.
- [119] 또한, 테트라플루오로 실란과 같은 할로젠화 규소가 반응부의 하부로부터 상부에 이르기까지 모든 반응구역을 균일하게 통과하면서 액상의 금속 수소화물과 반응할 수 있고, 이를 통하여 주로 반응부의 중단부에서 생성된 고순도의 모노실란 가스는 반응부의 상단에 형성된 제1배출구를 통해 배출될 수 있다.
- [120] 즉, 이에 따라 배출된 모노실란은 불순물이 거의 함유되지 않은 고순도의 모노실란로서, 유용하게 사용할 수 있으며, 상기 모노실란 가스에 함유되어 있는 극미량의 불순물은 필요에 따라 추가 정제공정을 통하여 정제시킬 수 있다.
- [121] 또한, 탄화수소나 에테르 용제 내에 용해된 금속 수소화물(ex.  $\text{NaAlH}_4$ )용액은 반응부의 상부 일측에 형성된 제1유입구를 통하여 균일하게 모든 반응구역을 통과한 후, 거의 전부가 금속 할로젠화물로 전환되며, 일부 미량의 금속 수소화물이 반응부의 하부에 수집될 수 있다.
- [122] 이 경우, 용제로 반응부를 순환시키면서 금속 수소화물과 금속 유기수소화물의 소모적인 반응을 일으킬 수도 있다.
- [123] 반응부의 하부에서는 가스 상태의 반응 생성물이 분리되며, 액체 부분은 이후의 공정 또는 회수를 위하여 펌프부를 통하여 반응부의 하단에 형성된 제2배출구를 통하여 외부로 배출될 수 있다. 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기로부터 배출되는 액상의 잔여물은 장치 하부에 일정한 양의 액체가 유지될 수 있는 범위 내에서 적절한 속도로 배출될 수 있다.
- [124] 한편, 반응기의 작동방식에 따라 액체의 유출속도가 너무 느려 고체 상이 침전될 수도 있는데, 이와 같은 고체 상의 침전을 방지하기 위하여 반응기의 하단에도 별도의 교반장치를 추가로 구비할 수 있다.
- [125] 상기한 바와 같은 교반장치를 구비함에 따라 반응부의 하부로 재유입되는 액체를 빠른 속도로 배출할 수 있으며, 고체 상이 침전되지 않고 혼합된 상태로 배출될 수 있다.
- [126]
- [127] 한편, 상기 반응은 우선, 유입된 할로젠화 규소가 금속 수소화물의 용매 속에 녹아 들어간 후, 금속 수소화물과 반응함으로써 시작하게 되는데, 반응기의 정식 작동체계가 설립되지 않은 경우, 즉, 초기 반응 시동 시에 할로젠화 규소와 금속

수소화물이 완전히 반응을 완료하지 못할 우려가 있다.

- [128] 따라서, 이 경우에는 반응부의 하부 일측에 형성된 제2유입구로부터 유입되는 할로젠화 규소를 펌프부를 이용하여 반응부의 상부 일측에 형성된 제1유입구로 투입시켜 초기반응조건 미비에 의한 반응물의 손실을 줄일 수 있다. 본 발명에 따른 실란의 연속적 회수방법에 의하면, 이와 같은 공정을 반응기가 정상 가동되기 전까지 수행할 수 있다.
- [129] 또한, 본 발명에 따른 실란의 연속적 회수방법에 의하면, 반응부의 상부 및 하부에 형성된 반응구역에서는, 금속 수소화물과 할로젠화 규소 사이에 반응이 이루어지지 않는데, 그 이유는 반응부의 상부 일측으로 유입된 금속 수소화물 및 반응부의 하부 일측으로 유입된 할로젠화 규소가 반응부의 중단부에서 모두 반응함으로써 각각 모노실란 및 금속 할로젠화물로 변환되기 때문이다.
- [130] 이와 같이, 본 발명에 따른 실란의 연속적 회수방법에서는, 모든 반응이 하나 이상의 반응구역을 포함하는 반응부의 중심 지역에 집중되어 있으며, 상기 주 반응이 반응부의 중단부에서 일어날 수 있도록 지속적으로 반응부의 상부 및 하부로 원료의 유입량 또는 반응구역의 온도를 변화시키면서 조절할 수 있다.
- [131] 즉, 시료의 화학량론적 비(stoichiometric relationship)가 파괴된다면 반응부에 유입되는 원료흐름의 양에 변화를 주어 조절하거나 열 교환기 등을 이용한 반응열의 조절을 통하여 반응부의 중단부에서 반응이 수행되도록 조절할 수 있다.
- [132] 반응부에서는 할로젠화 규소의 수소화 발열반응이 진행되고, 많은 양의 열이 방출되는데, 그 중에서도 특히, 각 반응부의 반응열을 제거하기 위해서 이 분야에서 공지된 다양한 냉각 수단을 적용할 수 있다.
- [133] 본 발명에 따른 실란 제조용 수직형 반응기가 저전력에서 구동되도록 고안된 것이라면, 냉각 수단은 반응부의 일측에 배치되어, 각 반응구역의 온도를 조절하는 동시에 냉각 수단으로 유입되는 냉각 흐름도 조절할 수 있다.
- [134] 반응열의 배출을 조절하고 주 반응 지역이 반응부의 중단부에서 일어날 수 있도록 조절하는 방법은 다양할 수 있으나, 예를 들면, 하기 2 가지 방법을 이용하여 화학량론적 반응을 확보할 수 있다.
- [135] 첫 번째 방법은, 기 설정된 온도가 정확하게 유지되도록 반응부에 냉각액체를 적정량 공급할 수 있다. 이와 같은 냉각액체는 주어진 장치가 최고 열점 온도를 초과하지 않을 수 있도록 충분히 공급하며, 이를 통하여 얻어지는 온도변화 그래프는 반응부의 높이에 따라 반응부의 내부에서 반응이 어떤 식으로 흘러가고 있는 지와, 현재 장치의 어떤 부분에 반응이 집중되어 있는지를 보여줄 수 있다.
- [136] 두 번째 방법에 의하면, 반응기의 각 반응구역에서, 반응부의 온도는 반응부의 여분 용량에 관계없이 냉각액체 소모량의 변화를 통하여 조절할 수 있다. 기술적 방법이나 종류와는 관계없이 반응기의 출구와 입구에서 냉각액체의 엔탈피는 각각의 반응구역에서 조절된다. 반응부의 높이에 따라 위치한 각 반응구역에

있는 열 배출량 변화 그래프를 통하여 반응이 어떤 식으로 흘러가고 있으며, 현재 반응부의 어떤 부분에 반응이 집중되어 있는지 측정할 수 있다.

[137] 여기서, 상기 냉각액체로는 모든 종류의 열 운반체가 사용될 수 있으나; 바람직하게는 물을 이용할 수 있다.

[138] 구체적으로, 반응압력 1 atm(absolute)부터 1.2 atm(absolute) 하에서 반응온도는 대략 10°C 내지 80°C의 범위 내에서 유지하며, 모노실란이나 끓는점이 모노실란과 유사한 화합물을 용제로 사용 시, 20°C 내지 50°C의 범위 내에서 유지할 수 있다.

[139] 한편, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르(diethylene glycol dimethyl ether)와 같은 화합물을 용제로 이용하는 경우, 반응온도는 30°C와 70°C 사이를 유지할 수 있다. 이때, 압력을 10 atm(absolute)까지 높이는 경우, 반응열은 용제의 증기압도 압력과 비례하여 상승하되 110°C를 초과할 수 없다.

[140] 온도가 상승되면 반응 프로세스의 속도가 가속되나, 용제의 증기압이 부분적으로 상승된다면 모노실란 흐름과 함께 용제의 손실이 증가할 수 있다. 반응부의 상부에서 용제 손실을 감소시키기 위해서는, 프로세스의 최저 허용 온도(10°C 이하는 불가) 보다 높은 온도에서, 증기화된 용제를 응축하여 회수할 수 있는 열 교환기(condenser)를 설치할 수 있다.

[141] 반응부에 유입되는 제1원료의 흐름에서 용제의 손실을 줄이기 위해서는 반응부의 온도를 가급적 낮게, 그러나 반응 프로세스에 적절한 최저 허용 온도 보다는 높게 (10°C 이하는 불가) 반응기로 공급되는  $\text{NaAlH}_4$  용액의 온도를 조절할 수 있다. 보다 구체적으로는 장치 상부에 설치된 열 교환기(condenser) 대신에 반응이 일어나는 반응부가 교반에 의한 반응물의 혼합 및 반응물의 온도를 조절할 수 있는 열 교환기의 기능을 같이 겸하게 할 수 있다.

[142] 이와 같은 열 교환기는 반응기 내의 주요 반응 지역에서 공간적인 배치를 관리하기 위해서 고려될 수 있으며, 열 교환기의 설치에 반응의 속도를 조절할 수 있다. 예를 들어 반응이 느릴 경우(반응온도가 낮을 경우) 히터를 가열하여 반응속도를 높이거나 또는 냉각시켜 반응속도를 줄일 수 있다.

[143] 반응기의 반응부는 가스와 액체가 효과적으로 접촉하도록 보장해 주며, 동시에 반응부 내에 액체를 필요한 양만큼 수용할 수 있는 것이라면 공지된 어떠한 형태도 가능하다.

[144]

[145] \*다양한 형태로 존재하는 반응물을 혼합하는 경우, 가스흐름 에너지의 손실이 발생할 수 있다. 즉, 예를 들면, 저전력 장치에서 적은 양의 반응물을 반응시키기 위하여 반응기를 사용할 경우, 가스흐름 에너지는 장치 크기를 유지하기에 충분하지 못하다.

[146] 반응부의 하부에는 미량의 금속 수소화물이 함유되고, 이와 동시에 할로젠화 규소는 충분히 많은 양이 함유된다. 이에 따라,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 과 같은 형태의 금속 할로젠화물을 생성하고, 폐기물의 생성과 함께 원료물질의 손실을 야기하는

부가 반응을 감소시키기 위해서 할로젠화 규소가 반응부 내로 유입될 수 있는데, 이 경우 상기 할로젠화 규소 전부가 장치의 하부를 통하여 유입되는 것은 아니고, 높이에 따라 몇 부분으로 분리된 유입구들을 통하여 유입될 수 있다.

[147] 반응부 내로 유입되는 할로젠화 규소의 부가적인 유입구의 개수는 2 내지 5일 수 있고, 구체적으로는 1 또는 2의 유입구가 추가로 형성될 수 있다.

[148] 반응부의 하부로 유입되는 할로젠화 규소의 유입량은 반응부로 유입되는 전체 할로젠화 규소 100 중량부에 대하여 25 중량부 내지 40 중량부일 수 있고, 여분은 반응부에 일측에 형성된 다른 유입구를 통하여 추가적으로 유입될 수 있다.

또한, 하부를 통하여 유입되지 않고, 개별적으로 장치(A) 내에 유입되는 할로젠화 규소의 양(여분의 할로젠화 규소의 양)은 전술한 바와 같이, 전체 할로젠화 규소 100 중량부에 대하여 10% 내지 80%일 수 있다.

[149] 본 발명에 의하면, 초기 시료 흐름이 정제된 금속 수소화물 및 할로젠화 규소일 필요가 없으므로, 다양한 성분으로 구성된 다양한 혼합물을 이용하여 모노실란 및 금속 할로젠화물을 회수할 수 있다.

[150]

[151] 실시예

[152] 이하 본 발명에 따르는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[153]

[154] 실시예 1

[155] 전체 높이가 2000 mm이고, 직경이 250 mm이며, 반응구역을 5개 포함하는 실란 제조용 수직형 반응기를 이용하여 실란을 회수하였다.

[156] 톨루엔 용매 하에서 알루미늄과 나트륨 그리고 수소의 반응을 통해 생성된 산업용 나트륨 알루미늄 수소화물은 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르(diethylene glycol dimethyl ether) 용매와 혼합하여 금속 수소화물을 함유하는 제1원료로 사용하였다.

[157] 또한, 부가 화합물을 혼합하지 않고, 화학적 정제를 이용하여 얻어진 테트라플루오로 실란을 할로젠화 규소로 사용하였다.

[158] 반응기는 전술한 바에 따라 설치되었고, 하기 표 1과 같은 구성비로 나트륨 알루미늄 수소화물 용액을 공급하였다.

[159]

[160] 표 1

| 성분                                 | 합량          |
|------------------------------------|-------------|
| NaAlH <sub>4</sub>                 | 1.46 kg/hr  |
| NaAlH <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> | 0.07 kg/hr  |
| 톨루엔                                | 2.72 kg/hr  |
| 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르                   | 12.75 kg/hr |

[161]

[162] 아울러, 이와 함께 반응부의 하부 일측을 통하여 테트라플루오로 실란 가스를 2.88 kg/hr의 양으로 공급하였다. 상기 프로세스는 연속방식으로 20°C의 온도 및 1.1 atm(absolute)의 압력 하에서 수행하였고, 이와 동시에, 가스 생성물로서 하기 표 2의 반응 혼합물을 반응부의 상단을 통하여 회수하였다.

[163]

[164] 표 2

| 성분                 | 합량         |
|--------------------|------------|
| SiH <sub>4</sub>   | 0.85 kg/hr |
| EtSiH <sub>3</sub> | 0.07 kg/hr |

[165]

[166] 아울러, 미 반응한 테트라플루오로 실란이 분석 치 산정용 양보다 적은 미량으로 혼합물 내에 존재하였고, 가스형태의 반응 생성물과 함께 용제의 손실은 실질적으로 없었다.

[167] 금속 불화물을 함유한 슬러리가 장치의 하부를 통하여 하기 표 3과 같은 성분 및 합량으로 지속적으로 배출되었다.

[168]

[169] 표 3

| 성분                 | 합량          |
|--------------------|-------------|
| NaAlF <sub>4</sub> | 3.49 kg/hr  |
| 톨루엔                | 2.72 kg/hr  |
| 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르    | 12.75 kg/hr |

[170]

[171] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 슬러리에는 어떠한 수소 함유 규소 화합물이나 금속도 존재하지 않았다.

[172] 여기서, 상기 나트륨 알루미늄 수소화물의 초기 농도를 8.6 중량%로 조절하였다.

[173]

## [174] 실시예 2

[175] 실시예 1과 동일한 산업용 나트륨 알루미늄 수소화물을 포함한 톨루엔 용액은 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(monoglyme/dimethoxyethane) 용매와 혼합하여 금속 수소화물을 함유하는 제1원료로 사용하였다.

[176] 실시예 1에서는 정제된 테트라플루오로 규소(silicon tetrafluoride)가 사용된 반면 실시예 2에서는 오염되어 있는 통상적인 산업용 불순물로서, 염소 수소화물(chlorine hydride), 불소 수소화물(fluorine hydride), 헥사플루오로 디실록산(hexafluorodisiloxane) 및 소량의 물을 포함하는 테트라플루오로 규소를 사용하였다.

[177] 반응기는 상기 실시예 1과 동일한 것을 사용하였으며, 하기 표 4와 같은 구성비로 나트륨 알루미늄 수소화물 용액을 공급하였다.

[178]

## [179] 표 4

| 성분                          | 합량           |
|-----------------------------|--------------|
| $\text{Et}_2\text{SiH}_2$   | 0.03 kg/hr   |
| 에틸렌 글리콜 디메틸에테르              | 11,310 kg/hr |
| 톨루엔                         | 2.38 kg/hr   |
| $\text{NaAlH}_4$            | 1.19 kg/hr   |
| $\text{Na}_3\text{AlH}_6$   | 0.01 kg/hr   |
| $\text{NaAlH}_2\text{Et}_2$ | 0.03 kg/hr   |

[180]

[181] 아울러, 장치의 하부로 유입되는 가스 형태의 테트라플루오로 실란(사플루오르화규소/silicon tetrafluoride)의 구성비는 하기 표 5와 같다.

[182]

## [183] 표 5

| 성분                         | 합량         |
|----------------------------|------------|
| HCl                        | 0.03 kg/hr |
| $\text{SiF}_4$             | 2.19 kg/hr |
| $\text{H}_2\text{O}$       | 1 g/hr     |
| $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ | 0.07 kg/hr |

[184]

[185] 60°C의 온도 및 1.2 atm(absolute)의 압력 하에서 본 프로세스를 수행하였고, 이를 통하여 가스 형태의 반응 생성물이 하기 표 6과 같은 성분 및 합량을 가지고 생성되었다.

[186]

[187] 표 6

| 성분                            | 함량       |
|-------------------------------|----------|
| H <sub>2</sub>                | 2 g/hr   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 20 g/hr  |
| SiH <sub>4</sub>              | 690 g/h  |
| EtSiH <sub>3</sub>            | 30 g/hr  |
| 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르               | 920 g/hr |
| 톨루엔                           | 80 g/hr  |

[188]

[189] 상기 표 6에 나타난 바와 같이, 미 반응한 테트라플루오로 실란이 분석 치 산정용 양보다 적은 미량으로 혼합물 내에 존재하였다.

[190] 또한, 실시예 1에서 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르(diethylene glycol dimethyl ether)를 사용한 경우와 비교하여 포화된 증기 모노실란의 높은 압력 및 높은 온도의 프로세스로 인하여 상기 기술된 조건 하에서는 가스 형태의 반응생성물과 함께 용제의 손실이 컸다.

[191] 금속 할로겐화물을 함유한 슬러리는 장치의 하부에서 연속적으로 배출되며, 그 양은 하기 표 7과 같이 나타났다.

[192]

[193] 표 7

| 성분                                                                | 함량          |
|-------------------------------------------------------------------|-------------|
| 에틸렌 글리콜 디메틸에테르                                                    | 10.39 kg/hr |
| 톨루엔                                                               | 2.30 kg/hr  |
| Al                                                                | 0.01 kg/hr  |
| NaAlF <sub>4</sub>                                                | 2.30 kg/hr  |
| NaAlCl <sub>4</sub>                                               | 0.04 kg/hr  |
| Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub> -AlF <sub>3</sub> | 0.43 kg/hr  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                    | 0.02 kg/hr  |

[194]

[195] 상기 표 7에 나타난 바와 같이, 슬러리에는 어떠한 수소함유 규소 화합물이나 금속이 존재하지 않았다.

## 청구범위

- [청구항 1] 금속 수소화물을 포함하는 액상의 제1원료 및 할로젠화 규소를 포함하는 기상의 제2원료가 반응하는 복수의 반응구역을 포함하는 반응부;  
상기 반응부의 상부 일측에 형성되어, 제1원료를 반응부로 유입하는 제1유입구;  
상기 반응부의 하부 일측에 형성되어, 제2원료를 반응부로 유입하는 제2유입구;  
상기 반응부의 상단에 형성되어, 상기 반응부에서 생성된 실란 가스를 배출하는 제1배출구; 및  
상기 반응부의 하단에 형성되어, 상기 반응부에서 생성된 액상의 금속할로젠화물을 배출하는 제2배출구를 포함하는 실란 제조용 수직형 반응기.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
반응구역은 유입된 액상의 제1원료가 일정 시간 정체하여 반응한 후, 넘쳐 흐를 수 있도록 형성된 반응 선반을 포함하는 실란 제조용 수직형 반응기.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,  
반응구역은 상부로부터 하부까지 수직 방향을 따라 3단 내지 30단으로 형성된 실란 제조용 수직형 반응기.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,  
반응부는 유입된 제1원료 및 제2원료를 혼합하는 교반장치를 추가로 포함하는 실란 제조용 수직형 반응기.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,  
교반장치는 반응부의 상부로부터 하부까지 수직방향을 따라 형성된 교반 축; 및 상기 교반 축에 부착되어, 반응부에 유입된 제1원료 및 제2원료를 혼합하는 적어도 하나 이상의 블레이드를 포함하는 실란 제조용 수직형 반응기.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,  
반응부의 온도를 측정하는 열 감지부를 추가로 포함하는 실란 제조용 수직형 반응기.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,  
반응부의 온도에 따라 열을 흡수하거나 열을 공급하는 열 교환기를 추가로 포함하는 실란 제조용 수직형 반응기.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,  
반응부의 하부 일측에 형성되어, 제2배출구를 통하여 배출된 액상의 금속할로젠화물을 반응부로 유입하는 제3유입구를 추가로

- 포함하는 실란 제조용 수직형 반응기.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,  
제2배출구를 통하여 배출된 액상의 금속 할로젠화물을 제1유입구 또는 제3유입구를 통하여 반응부로 유입시키는 펌프부를 추가로 포함하는 실란 제조용 수직형 반응기.
- [청구항 10] 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 실란 제조용 수직형 반응기를 이용하여 실란 가스를 회수하는 실란의 연속적 회수방법.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서,  
반응부의 상부 일측에 형성된 제1유입구를 통하여 금속 수소화물을 포함하는 액상의 제1원료를 반응부의 상부로 유입하는 제 1 단계;  
반응부의 하부 일측에 형성된 제2유입구를 통하여 할로젠화 규소를 포함하는 기상의 제2원료를 반응부의 하부로 유입하는 제 2 단계;  
상기 제 1 단계 및 제 2 단계에서 반응부로 유입된 제1원료 및 제2원료를 반응시키는 제 3 단계; 및  
상기 제 3 단계에서 생성된 실란 가스 및 액상의 금속할로젠화물을 분리 배출하는 제 4 단계를 포함하는 실란의 연속적 회수방법.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,  
제 1 단계에서, 금속 수소화물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 실란의 연속적 회수방법:  
[화학식 1]  
 $AH_4$   
상기 화학식 1에서, A는 리튬, 나트륨 또는 칼륨이고,  
[화학식 2]  
 $AAIH_4$   
상기 화학식 2에서, A는 리튬, 나트륨 또는 칼륨이다.
- [청구항 13] 제 11 항에 있어서,  
제 1 단계에서, 제1원료는 에테르 또는 환상 에테르 중에서 선택된 하나 이상의 용제를 포함하는 실란의 연속적 회수방법.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서,  
용제는 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 1,4-다이옥산, 부틸 에테르 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 실란의 연속적 회수방법.
- [청구항 15] 제 13 항에 있어서,  
용제는 톨루엔, 자이렌, 펜탄, 헥산 및 헵탄으로 이루어진

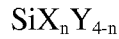
군으로부터 선택된 하나 이상을 추가로 포함하는 실란의 연속적 회수방법.

[청구항 16]

제 11 항에 있어서,

제 2 단계에서, 할로젠화 규소는 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물인 실란의 연속적 회수방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, X 및 Y는 각각 독립적으로 불소, 염소 또는 브롬이고, n은 1 내지 4의 정수이며,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, X는 불소, 염소 또는 브롬이고, n은 1 내지 3의 정수이다.

[청구항 17]

제 11 항에 있어서,

제 3 단계에서, 반응부는 압력이 1.2 atm(absolute) 내지 1.4 atm(absolute)인 실란의 연속적 회수방법.

[청구항 18]

제 11 항에 있어서,

제 3 단계에서, 반응은 10°C 내지 110°C의 온도에서 수행하는 실란의 연속적 회수방법.

[청구항 19]

제 11 항에 있어서,

제 3 단계에서, 반응은 30°C 내지 70°C의 온도에서 수행하는 실란의 연속적 회수방법.

[청구항 20]

제 11 항에 있어서,

제 3 단계에서, 반응은 반응부의 압력이 1.2 atm(absolute)이고, 온도가 80°C 내지 110°C인 조건에서 수행하는 실란의 연속적 회수방법.

[청구항 21]

제 11 항에 있어서,

제 3 단계는, 반응부의 온도를 측정하는 단계 (1); 및  
상기 단계 (1)에서 측정된 온도에 따라 상기 반응부로 유입하는 제1원료 및 제2원료의 유입량을 제어하는 단계 (2)를 추가로 포함하는 실란의 연속적 회수방법.

[청구항 22]

제 11 항에 있어서,

제 3 단계는, 반응부의 온도를 측정하는 단계 (A); 및  
상기 단계 (A)에서 측정된 온도에 따라 상기 반응부에 열을 공급하거나 회수하는 단계 (B)를 추가로 포함하는 실란의 연속적 회수방법.

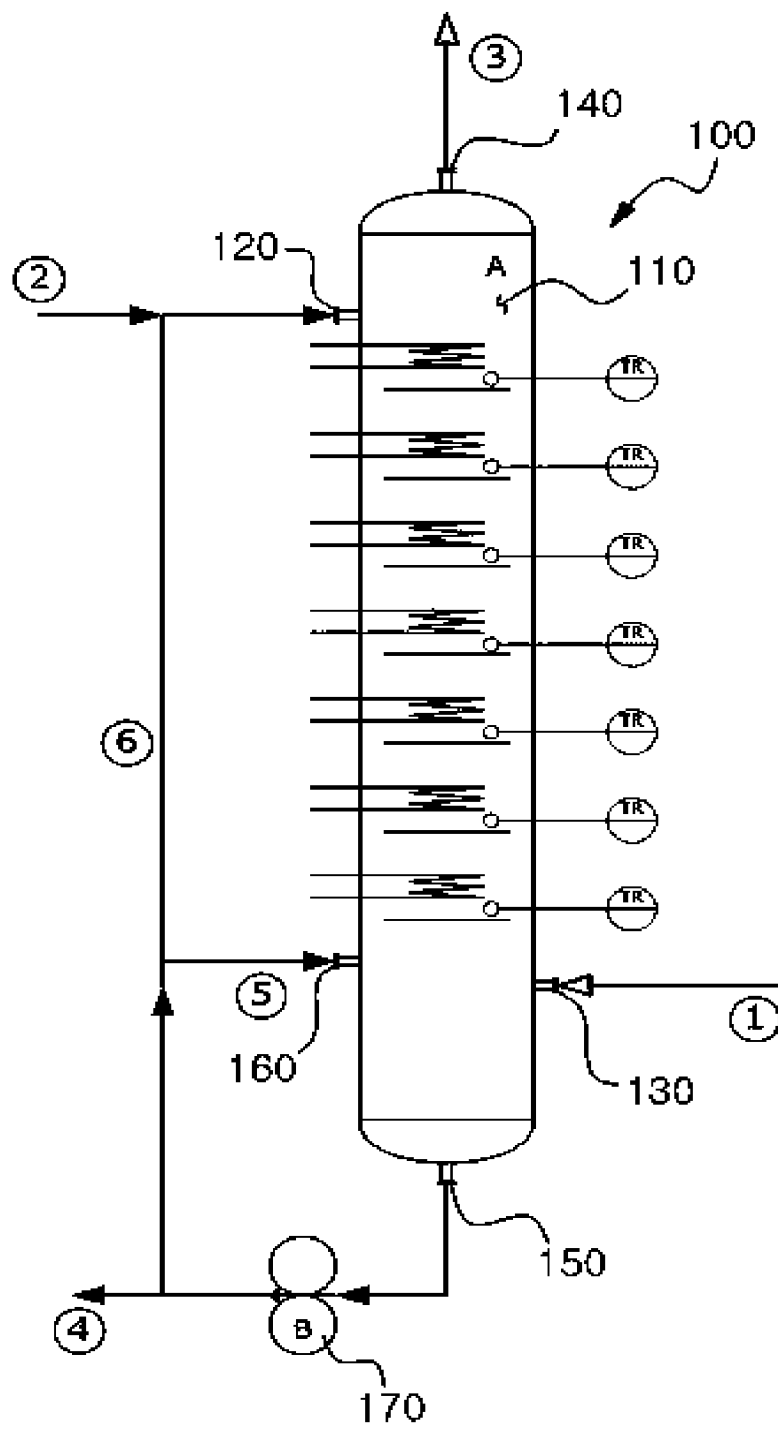
[청구항 23]

제 11 항에 있어서,

반응부의 하단으로 배출된 액상의 금속 할로젠화물을 반응부의

상부 또는 하부로 재유입시키는 단계를 추가로 포함하는 실란의 연속적 회수방법.

[Fig. 1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2009/006928****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 33/033(2006.01)i, C01B 33/04(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 33/033; B01D 3/00; B01J 23/84; C01B 33/107; C07F 7/08; C07F 7/12; C07F 7/14

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) &amp; Keywords: silane, reactor, recovery

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | US 2008-0095691 A1 (SONNENSCHNEIDER RAYMUND et al.) 24 April 2008<br>See abstract; claims 1, 13; figure 1 | 1-23                  |
| A         | US 2008-0319214 A1 (GEISBERGER GILBERT et al.) 25 December 2008<br>See abstract; claim 1; figure 1        | 1-23                  |
| A         | JP 2003-012677 A (GENERAL ELECTRIC CO. <GE>) 15 January 2003<br>See abstract; claim 1; figure 1           | 1-23                  |
| A         | JP 09-194489 A (SHIN ETSU CHEM CO., LTD.) 29 July 1997<br>See abstract; claim 1; figure 1                 | 1-23                  |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 JULY 2010 (12.07.2010)

Date of mailing of the international search report

**13 JULY 2010 (13.07.2010)**

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

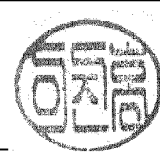
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2009/006928**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member                                                                                                    | Publication<br>date                                                                            |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US 2008-0095691 A1                        | 24.04.2008          | EP 1791613 A1<br>JP 2008-513325 A<br>KR 10-2007-0053269 A<br>WO 2006-029930 A1                                             | 06.06.2007<br>01.05.2008<br>23.05.2007<br>23.03.2006                                           |
| US 2008-0319214 A1                        | 25.12.2008          | CN 101337973 A<br>EP 2006250 A1<br>JP 2009-001572 A<br>KR 10-2008-0112138 A<br>US 7605283 B2                               | 07.01.2009<br>24.12.2008<br>08.01.2009<br>24.12.2008<br>20.10.2009                             |
| JP 2003-012677 A                          | 15.01.2003          | DE 60103122 D1<br>DE 60103122 T2<br>EP 1236731 A1<br>EP 1236731 B1<br>JP 4339538 B2<br>US 2002-0161254 A1<br>US 6489501 B2 | 09.06.2004<br>28.04.2005<br>04.09.2002<br>06.05.2004<br>07.10.2009<br>31.10.2002<br>03.12.2002 |
| JP 09-194489 A                            | 29.07.1997          | DE 69720301 D1<br>DE 69720301 T2<br>EP 0784056 A1<br>EP 0784056 B1<br>JP 3159029 B2<br>US 5783721 A1                       | 08.05.2003<br>12.02.2004<br>16.07.1997<br>02.04.2003<br>23.04.2001<br>21.07.1998               |

| <b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b><br><br><b>C01B 33/033(2006.01)i, C01B 33/04(2006.01)i</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                      |                                                                                                                            |       |                            |        |   |                                                                                      |      |   |                                                                               |      |   |                                                                               |      |   |                                                                            |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------|--------|---|--------------------------------------------------------------------------------------|------|---|-------------------------------------------------------------------------------|------|---|-------------------------------------------------------------------------------|------|---|----------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>B. 조사된 분야</b><br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>C01B 33/033; B01D 3/00; B01J 23/84; C01B 33/107; C07F 7/08; C07F 7/12; C07F 7/14<br><br>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br><br>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 실란, 반응기, 회수                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                      |                                                                                                                            |       |                            |        |   |                                                                                      |      |   |                                                                               |      |   |                                                                               |      |   |                                                                            |      |
| <b>C. 관련 문헌</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 2008-0095691 A1 (SONNENSCHNEIN RAYMUND 외 3명) 2008.04.24<br/>요약; 청구항 1, 13; 도면 1 참조</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2008-0319214 A1 (GEISBERGER GILBERT 외 1명) 2008.12.25<br/>요약; 청구항 1; 도면 1 참조</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-012677 A (GENERAL ELECTRIC CO. &lt;GE&gt;) 2003.01.15<br/>요약; 청구항 1; 도면 1 참조</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 09-194489 A (SHIN ETSU CHEM CO., LTD.) 1997.07.29<br/>요약; 청구항 1; 도면 1 참조</td> <td>1-23</td> </tr> </tbody> </table> |                                                                                      |                                                                                                                            | 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 | A | US 2008-0095691 A1 (SONNENSCHNEIN RAYMUND 외 3명) 2008.04.24<br>요약; 청구항 1, 13; 도면 1 참조 | 1-23 | A | US 2008-0319214 A1 (GEISBERGER GILBERT 외 1명) 2008.12.25<br>요약; 청구항 1; 도면 1 참조 | 1-23 | A | JP 2003-012677 A (GENERAL ELECTRIC CO. <GE>) 2003.01.15<br>요약; 청구항 1; 도면 1 참조 | 1-23 | A | JP 09-194489 A (SHIN ETSU CHEM CO., LTD.) 1997.07.29<br>요약; 청구항 1; 도면 1 참조 | 1-23 |
| 카테고리*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                           | 관련 청구항                                                                                                                     |       |                            |        |   |                                                                                      |      |   |                                                                               |      |   |                                                                               |      |   |                                                                            |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | US 2008-0095691 A1 (SONNENSCHNEIN RAYMUND 외 3명) 2008.04.24<br>요약; 청구항 1, 13; 도면 1 참조 | 1-23                                                                                                                       |       |                            |        |   |                                                                                      |      |   |                                                                               |      |   |                                                                               |      |   |                                                                            |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | US 2008-0319214 A1 (GEISBERGER GILBERT 외 1명) 2008.12.25<br>요약; 청구항 1; 도면 1 참조        | 1-23                                                                                                                       |       |                            |        |   |                                                                                      |      |   |                                                                               |      |   |                                                                               |      |   |                                                                            |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2003-012677 A (GENERAL ELECTRIC CO. <GE>) 2003.01.15<br>요약; 청구항 1; 도면 1 참조        | 1-23                                                                                                                       |       |                            |        |   |                                                                                      |      |   |                                                                               |      |   |                                                                               |      |   |                                                                            |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 09-194489 A (SHIN ETSU CHEM CO., LTD.) 1997.07.29<br>요약; 청구항 1; 도면 1 참조           | 1-23                                                                                                                       |       |                            |        |   |                                                                                      |      |   |                                                                               |      |   |                                                                               |      |   |                                                                            |      |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                      |                                                                                                                            |       |                            |        |   |                                                                                      |      |   |                                                                               |      |   |                                                                               |      |   |                                                                            |      |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리:<br>“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌<br>“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌<br>“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌<br>“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌<br>“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌<br>“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌<br>“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌                                                                                                                |                                                                                      |                                                                                                                            |       |                            |        |   |                                                                                      |      |   |                                                                               |      |   |                                                                               |      |   |                                                                            |      |
| 국제조사의 실제 완료일<br>2010년 07월 12일 (12.07.2010)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                      | 국제조사보고서 발송일<br><b>2010년 07월 13일 (13.07.2010)</b>                                                                           |       |                            |        |   |                                                                                      |      |   |                                                                               |      |   |                                                                               |      |   |                                                                            |      |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br> 대한민국 특허청<br>(302-701) 대전광역시 서구 선사로 139,<br>정부대전청사<br>팩스 번호 82-42-472-7140                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                      | 심사관<br>이진홍<br>전화번호 82-42-481-8649<br> |       |                            |        |   |                                                                                      |      |   |                                                                               |      |   |                                                                               |      |   |                                                                            |      |

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                     | 공개일                                                                                            |
|-----------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US 2008-0095691 A1    | 2008.04.24 | EP 1791613 A1<br>JP 2008-513325 A<br>KR 10-2007-0053269 A<br>WO 2006-029930 A1                                             | 2007.06.06<br>2008.05.01<br>2007.05.23<br>2006.03.23                                           |
| US 2008-0319214 A1    | 2008.12.25 | CN 101337973 A<br>EP 2006250 A1<br>JP 2009-001572 A<br>KR 10-2008-0112138 A<br>US 7605283 B2                               | 2009.01.07<br>2008.12.24<br>2009.01.08<br>2008.12.24<br>2009.10.20                             |
| JP 2003-012677 A      | 2003.01.15 | DE 60103122 D1<br>DE 60103122 T2<br>EP 1236731 A1<br>EP 1236731 B1<br>JP 4339538 B2<br>US 2002-0161254 A1<br>US 6489501 B2 | 2004.06.09<br>2005.04.28<br>2002.09.04<br>2004.05.06<br>2009.10.07<br>2002.10.31<br>2002.12.03 |
| JP 09-194489 A        | 1997.07.29 | DE 69720301 D1<br>DE 69720301 T2<br>EP 0784056 A1<br>EP 0784056 B1<br>JP 3159029 B2<br>US 5783721 A1                       | 2003.05.08<br>2004.02.12<br>1997.07.16<br>2003.04.02<br>2001.04.23<br>1998.07.21               |