

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 4월 10일 (10.04.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/054889 A1

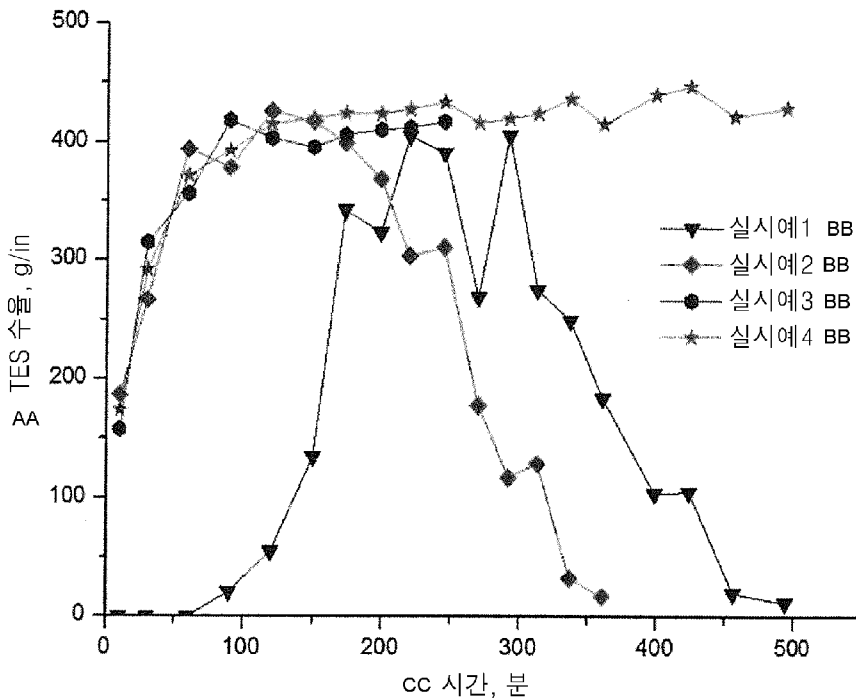
- (51) 국제특허분류: C01B 33/04 (2006.01) B01J 19/24 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/008840
- (22) 국제출원일: 2013년 10월 2일 (02.10.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: IPA20120401 2012년 10월 2일 (02.10.2012) UZ
10-2012-0150993 2012년 12월 21일 (21.12.2012) KR
PCT/KR2013/003743 2013년 4월 30일 (30.04.2013) KR
- (71) 출원인: 오씨아이 주식회사 (OCI COMPANY LTD.) [KR/KR]; 100-718 서울시 중구 소공동 50, Seoul (KR).
인스티튜트 오브 아이온-플라즈마앤드 레이저 테크놀러지스 (INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES) [UZ/UZ]; 100125 타슈켄트 도르몽 요리, 33, Tashkent (UZ).

- (72) 발명자: 김택중 (KIM, Taek Joong); 134-790 서울시 강동구 동남로 71길 41, 15동 1403호, Seoul (KR). 김용일 (KIM, Yong Il); 406-737 인천시 연수구 해돋이로 84번길 30, 103동 1403호, Incheon (KR). 김경열 (KIM, Kyung Yeol); 140-727 서울시 용산구 이촌로 81길 14, 106동 902호, Seoul (KR). 김덕윤 (KIM, Deok Yun); 463-410 경기도 성남시 분당구 운중로 225번길 48-9, 201호, Gyeonggi-do (KR). 카탐아슈로브 (KHATAM, Ashurov); 100085 타슈켄트 설게리 7, 하우스 6, 에이피피티 63, Tashkent (UZ). 샤파트사리코브 (SHAVKAT, Sallikhov); 100125 타슈켄트 세이폴인 에스티알., 하우스 26, Tashkent (UZ). 브라디미르로스히틴 (VLADIMIR, Rotshteyn); 10007 타슈켄트 마쎌브 팔켄츠카야, 하우스 7, 에이피피티 3, Tashkent (UZ). 키카얏아수라바 (KHEKAYAT, Ashurova); 100085 Tashkent 설게리 7, 하우스 6, 에이피피티 63, Tashkent (UZ). 아지즈쿠바노프 (AZIZ, Kurbanov); 100125 타슈켄트 도르몽 요리 에스티알., 하우스 51, Tashkent (UZ). 일리어스압디사이도프 (ILYOS, Abdisaidov); 100125 타슈켄트 도르몽 요리 에스티알., 하우스 51, Tashkent (UZ). 술탄아지조브 (SULTAN, Azizov); 100124 타슈켄트 카디로브 에

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING MONOSILANE USING TRIALKOXYSILANE

(54) 발명의 명칭 : 트리알콕시실란을 이용한 모노실란의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a monosilane, and more specifically, to a method for economically preparing a monosilane, which is useful for a composition of a thin semiconductor structure and a multipurpose high-purity polycrystalline silicon, by preparing a monosilane in high purity and yield using a trialkoxysilane.

(57) 요약서: 본 발명은 모노실란의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 트리알콕시실란을 이용하여 고순도와 고수율로 모노실란을 제조함으로써, 얇은 반도체 구조의 조성 및 다목적의 고순도 다결정 실리콘에 유용한 모노실란을 경제적으로 제조방법에 관한 것이다.

AA ... TES yield, g/in
BB ... Example
CC ... Time, minute



스티알., 하우스 10, 에이피피티 45, Tashkent (UZ). 러
스탐아슈로브 (RUSTAM, Ashurov); 100085 타슈켄트
설계리 7, 하우스 6, 에이피피티 63, Tashkent (UZ).

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.

(74) **대리인: 특허법인 대아 (DAE-A INTELLECTUAL
PROPERTY CONSULTING);** 135-936 서울시 강남구
역삼로 123 한양빌딩 3층, Seoul (KR).

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

(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, KN, KP, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 트리알콕시실란을 이용한 모노실란의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 모노실란의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 트리알콕시실란을 이용하여 고순도와 고수율로 모노실란을 제조함으로써, 반도체의 박막 형성 및 다목적의 고순도 다결정 실리콘에 유용한 모노실란을 경제적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 모노실란은 일반 조건 하에서는 끓는 점 112°C의 기체 상태로 존재한다. 700°C나 그 이상의 온도에서 모노실란은 고순도 실리콘 획득의 기초가 되는 실리콘과 수소로 활발하게 분해된다.
- [4] 모노실란을 합성하는 일련의 방법들이 널리 알려져 있다. 예를 들면, 트리클로로실란의 촉매형 불균화 방법은 2단계로 구성되는 기술이 알려져 있다(독일특허등록 제 3311650호(1983. 10. 13.)). 이 기술에서 1단계에서는 금속실리콘에 대한 촉매적 수소첨가(hydrogenation)하는 것이 이에 해당하며, 이때 수소첨가는 온도 400-600°C, 압력 0.7-41.4 bar에서 트리클로로실란의 생성과 함께 이루어진다. 2단계에서는 트리클로로실란의 촉매적 불균화반응을 시행한다. 이때 음이온교환수지가 3차 아민과 함께 촉매로 이용되며, 불균화는 최대 150°C의 온도에서 이루어진다. 이후 모노실란의 불순물을 제거한다. 그러나, 이러한 발명은 부식성 염소화합물이 존재하는 경우 장비 벽에서 모노실란 쪽으로 불순물을 이동시키고, 고순도의 모노실란으로 정제하는데 어려움을 주며, 최종산물의 가격을 높이게 되므로, 모노실란의 제조방법의 하나로서 이 방법을 광범위하게 사용하는데 어려움이 있다.
- [5] 또한, 사염화규소와 리튬 수소화물의 반응을 이용한 실란의 제조방법으로 러시아특허등록 제 2173297호(2001)에 따른 방법도 널리 알려져 있다. 이 발명에서는 사전에 리튬 수소화물을 분쇄한 후 300°C 온도에서 공정이 진행된다. 반응과정에서 생성되는 염화리튬은 LiH 재생에 이용된다. 이때, 염화수소가 생성된다. 이 방법의 주요 단점은 실란으로부터 처음 시약, 특히 염화수소 잔류물을 제거해야 할 필요성이 있다는 점이다. 이와 관련하여 최종 생성물로부터 HCl를 제거해야 하는 어려운 공정을 추가적으로 시행해야 하는 문제가 있다.
- [6] 실란의 또 다른 제조방법으로는, 러시아특허등록 제 2194009호(2002)에 따라 염산, 초산이나 황산 희석 용액으로 리튬 규화물을 처리함으로써 실란을 제조하는 방법이 있다. 이 방법의 주요 단점 또한 실란으로부터 처음 시약, 곧 염화수소나 해당하는 초산이나 황산 잔류물을 제거해야 하는 어려운 공정을 추가적으로

시행해야 하는 문제가 있다. 그 외에 제한사항으로 높은 발열성을 들 수 있는데, 이는 반응기 내 처음 시약의 보충모드에 위반사항이 발생할 경우 폭발할 가능성이 있다.

- [7] 알콕시실란의 촉매적 불균화를 이용한 모노실란의 제조방법은 전망이 있는 방법 중 하나이다. 이 방법은 1947년 미국특허등록 제 2530367호에서 제안되었으며, 이 발명에서의 불균화는 아래의 반응식 A에 의해 이루어진다.
- [8] [반응식 A]
- [9] $4\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 \rightarrow \text{SiH}_4 + 3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$
- [10] 알콕시실란의 촉매적 불균화의 기반은 1957-1959년에 구소련에서 이루어졌는데, 당시 트리에톡시실란이 주로 발달하였기 때문인 것으로 보인다[Soviet Journal of Technical Physics, 1957, v. 27, No. 8, pp. 1645-1648 및 Soviet Journal of Solid State Physics, 1959, v. 1, pp. 999-1001].
- [11] 미국특허등록 제 3829555호(1974. 8. 13.)에서는 연속적인 모노실란 합성공정에 대해 제안하였다. 이 발명에서는 트리에톡시실란의 불균화 반응에서 테트라에톡시실란 내 나트륨에톡시드가 촉매로 작용하며, 액상 상태에서 반응을 진행하였고, 트리에톡시실란의 전환율은 70 ~ 90%에 달했다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 알콕시실란의 제조시 반응 초기 유도기간의 문제, 최종산물의 선택성 및 전환율 저하, 연속 반응의 문제, 생산성 저하 등을 해결하기 위해, 본 발명은 연속성, 운영성, 생산성 및 안정성을 보장하면서도 제조공정을 단순화시키고 개선시킨 새로운 모노실란의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.
- [14] 또한, 본 발명은 알콕시실란 합성 반응의 초기 유도기간에 대한 급격한 단축이나 제거, 기술의 단순화, 반응 선택성 개선, 연속공정(지속모드)에서 모노실란의 합성공정의 진행 가능성을 보장하는 모노실란의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

[15]

과제 해결 수단

- [16] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위해,
- [17] (a) 액상 용제 환경 내에서 실리콘 입자 크기가 30 ~ 100 μm 가 되기까지 습식 분쇄 공정을 수행하는 단계;
- [18] (b) 상기 (a) 단계로부터 얻은 분쇄된 실리콘과 용제를 포함하는 현탁액을 연속적으로 반응기에 넣고, 구리 기반의 촉매를 사용하여 상기 분쇄된 실리콘과 무수 에틸알코올을 반응시켜 트리에톡시실란과 테트라에톡시실란의 알콕시실란을 합성하는 단계; 및
- [19] (c) 수득된 트리에톡시실란에 대하여, 나트륨에톡시드(sodium ethoxide)를

촉매로 사용하여 트리에톡시실란의 촉매적 불균화 공정을 수행하여 모노실란 가스를 합성하는 단계;를 포함하는 모노실란의 제조방법을 제공한다.

[20]

발명의 효과

[21] 상기와 같은 본 발명에 따른 과제의 해결수단으로 모노실란을 제조하는 경우, 작업 성능이 뛰어나며, 실험실 조건에서는 물론 산업적인 적용에 있어서도 실현 가능성이 충분하다. 또한 제조공정의 연속성, 운영성, 생산성 및 안정성을 보장하면서도 제조공정을 단순화시키고 개선할 수 있는 효과가 있다.

[22] 또한 구체적인 효과로서, 다음과 같은 개선된 효과가 있다.

[23] - 알콕시실란 합성 초기 반응 유도기간을 15배 정도 감소시킬 수 있다.

[24] - 주산물인 트리에톡시실란의 공정 선택성을 96% 수준으로 보장한다.

[25] - 높고 안정적인 합성속도를 유지하는 연속공정으로 트리에톡시실란 및 모노실란 합성반응이 이루어질 수 있다.

[26] - 시약의 접촉 시간을 5배 이상 감소시킴으로 제조공정의 생산성이 증가한다.

[27] - 트리에톡시실란의 모노실란으로의 전환율이 우수하다.

[28]

도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 각 트리에톡시실란의 합성 공정 시간에 따른 단위시간당 트리에톡시실란의 수득률(Yield) 변화 및 초기반응 유도기간을 비교 도시한 그래프이다.

[30]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[32]

[33] 이하, 본 발명을 하나의 구현 예로서 상세히 설명한다.

[34] 본 발명은 (a) 액상 용제 환경 내에서 실리콘 입자 크기가 30 ~ 100 μm 가 되기까지 습식 분쇄 공정을 수행하는 단계;

[35] (b) 상기 (a) 단계로부터 얻은 분쇄된 실리콘과 용제를 포함하는 현탁액을 연속적으로 반응기에 넣고, 구리 기반의 촉매를 사용하여 상기 분쇄된 실리콘과 무수 에틸알코올을 반응시켜 트리에톡시실란과 테트라에톡시실란의 알콕시실란을 합성하는 단계; 및

[36] (c) 수득된 트리에톡시실란에 대하여, 나트륨에톡시드(sodium ethoxide)를 촉매로 사용하여 트리에톡시실란의 촉매적 불균화 공정을 수행하여 모노실란 가스를 합성하는 단계;를 포함하는 모노실란의 제조방법을 제공한다.

[37]

[38] 알콕시실란의 합성에 용제를 이용하면, 반응 혼합물 내 온도 영역이 균일해지고 과열이 현저히 감소하며 부반응 (side reaction)을 억제하여, 결국 선택성을 개선하고 실리콘 전환율도 개선한다.

[39] 알콕시실란의 합성시 상대적으로 300 °C까지 높은 온도가 유지되기 때문에, 사용되는 용제는 이와 같은 온도의 반응 영역에서 분해되지 않는 것으로 선택해야 한다. 용제는 또한 반응시스템 내에서 균일한 온도 및 실리콘 가루의 분산성을 보장해 줄 수 있는 효과적인 것으로 하되, 100-300°C의 반응 온도에서 산화되지 않아야 한다. 일련의 발명에서는 용제로 알킬화 벤젠 및 알킬화된 나프탈렌 - "THERMINOL" 오일을 사용할 수 있다. 이러한 고온에 적합한 용제의 예에는 THERMINOL® 59, THERMINOL® 60, THERMINOL® 66, DOWTHERM® HT, MARLOTHERM® S, MARLOTHERM® 와 같은 것들이 있다.

[40] 알코올과 실리콘의 반응에 유도기간이 있고, 유도기간은 1 ~ 12 시간 정도일 수 있다. 유도기간이 나타나는 주요 원인으로 산화막이 실리콘 표면에 영향을 미치기 때문이다. 유도기간의 감소를 위해 알콕시실란의 합성 공정에 추가적인 활성화 단계를 수행할 수 있다.

[41] 활성화 공정에 관하여는, 반응이 일어나고 있는 바로 그 반응기 내에서나 다른 개별 장치에서 활성화를 유도할 수 있으며, 개별 장치 사용의 경우에는 활성화된 실리콘을 건조하고 중성적 환경에 있는 반응기로 이동시킬 수 있다. 20 ~ 400°C 온도 하에서 (추천 온도 150 ~ 300°C) 활성화를 실현하고, 활성제로는 수소와 질소를 같이 사용할 수 있다. 예를 들어, 1kg의 실리콘, 14.1g의 수산화구리, 2.1kg의 용제 MARLOTHERM® S를 함유하고 있는 반응 현탁액을 150-250°C 온도 하에서 65 분간 수소와 질소로 활성화시킬 수 있다. 구체적으로, 250°C에서 메틸알코올을 4.3g/min 속도로 5시간 동안 투입하고, 이후, 230 °C까지 온도를 낮추고, 메틸알코올 공급을 중단한 뒤, 같은 속도로 에틸알코올을 공급하기 시작한다. 이때 수소의 공급도 중단하나 질소의 공급은 유지한다. 활성제의 총량은 화학량론적으로 계산하되, 구리 촉매를 2가나 1가의 상태에서 유리 구리로 만들기엔 충분한 양이어야 한다.

[42] 질소, 아르곤 등의 불활성의 환경에서 높은 온도를 유지함으로써 반응물질을 활성화시킬 수 있고, 불활성 환경에서 8시간에 걸쳐 사전에 실리콘을 촉매와 섞도록 할 수 있다.

[43] 실리콘의 활성화를 위해 합성 전 염화알킬, 염화수소, 염화암모늄, NH_4HF_2 와 같은 할로젠화물을 투입할 수 있다. 실리콘과 에틸알코올 반응에 의거한 알콕시실란 제조공정 진행시 메틸알코올로 실리콘의 활성화를 진행할 수 있다. 이는 메틸알코올이 에틸알코올이나 그 이상의 고도 알코올에 비해 실리콘에 대한 반응활성이 더 뛰어나기 때문이다. 예를 들면, 에틸알코올에 5%의 메틸알코올을 첨가하였을 때 반응속도는 현저히 증가한다. 할로젠화물, 할로젠화알킬, 메탄올과 같은 물질을 합성 전 반응기에 투입시 제조된

목적산물로부터 증류와 같이 불순물을 제거하는 작업을 추가적으로 반드시 실행해야 한다는 사실에 주목할 필요가 있다. 이는 불순물이 생산성을 떨어뜨리고 알콕시실란의 제조 공정을 복잡하게 하기 때문이다.

- [44] 현재 널리 알려진 해결안들은 상기와 같이 알콕시실란의 직접 합성공정에서 유도기간이 발생하는 원인 및 특성에 대해 통일된 설명을 주지 못할뿐더러, 이와 같은 문제들을 효과적으로 처리할 수 있는 기술적 해결안은 더더욱 존재하지 않는다. 합성공정에서 추가적으로 시약을 투입하는 것을 기본 개념으로 하고 있는 해결안은 최종산물에서 잔류물을 제거해야 할 필요성을 만들고, 이로써 추가 작업이 개입되고, 알콕시실란의 제조공정을 복잡하게 만들며 결과적으로 최종산물의 가격을 고가로 만든다.
- [45] 또 하나의 문제로, 반응기 내에서 알콕시실란의 합성반응 시 부반응이 발생하여 올리고 알콕시실록산, 물 및 기타 2차 부산물을 생성한다는 사실 또한 널리 알려져 있으며, 이러한 부산물은 반응환경에 축적되어 공정속도를 감소시킨다. 이와 같은 반응의 대부분은 금속을 촉매로 사용하며, 주로 처음 이용되었던 실리콘에 불순물의 형태로 존재한다. 금속구리는 대개 주 합성반응에 촉매로 사용되었던 구리 함유 물질의 분해 결과 용제의 성분 내에서 생성된다.
- [46] 가공된 실리콘 물질에 함유되어 있던 잔류 실리콘과 불순물, 알콕시실록산이 축적되면, 이 또한 반응속도를 떨어뜨린다. 이후에도 알콕시실란의 합성에 사용하려면 이러한 공정은 용제를 반드시 재생하여야 한다.
- [47] 실리콘과 알코올의 직접 합성 반응은 규칙모드와 지속모드 모두에서 진행이 가능하다. 규칙적인 모드에서는 공정의 처음에 실리콘 전량을 반응기에 투입하고, 실리콘이 모두 반응할 때까지 알코올을 지속적으로 공급한다. 실리콘을 정해진 양으로 1회분씩 공급하고 알코올을 지속적으로 공급하는 방법 또한 허용된다.
- [48] 지속모드(연속공정)에서는 작동 후에는 실리콘이나 촉매 함유 실리콘만을 추가한다. 게다가, 촉매 함유량은 최소한으로 하고, 알코올을 분해하는 부반응이 발생하는 것을 방지하기 위해 조절이 필요하다.
- [49] 150°C 이상의 온도에서 반응을 진행하도록 한다. 더 낮은 온도에서는 알코올이나 용제의 분해가 일어난다. 바람직하게는 200 - 260°C의 온도 하에서 공정을 진행할 수 있다. 메틸알코올과의 반응은 되도록 220 - 250°C의 온도를 유지하고, 에틸알코올의 경우 온도는 200 - 240°C로 할 수 있다.
- [50] 알콕시실란의 직접 합성 반응은 압력을 높게 하거나 낮게 하는 두가지 경우 모두에 대해 가능하나, 바람직하게는 대기압 하에서 공정을 진행한다.
- [51] 본 발명의 모노실란의 제조방법에 있어서, 500 μ m 입자크기까지의 실리콘의 분쇄 공정을 대기 중에서 실시할 수 있다. 알코올 시약으로 에탄올이나 메탄올이 사용되며, 최종산물로 각각 트리에톡시실란이나 트리메톡시실란이 제조된다. 촉매로는 보통 구리를 함유한 화합물을 사용하며 그 중에서도 제 1

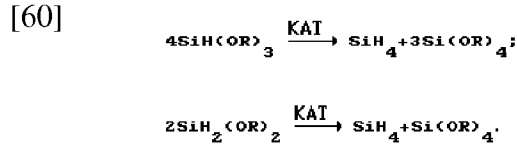
염화구리(CuCl)를 많이 사용하고, 용제로는 앞에서 말한 다방향족 오일 및 기타 오일을 $\sim 200^\circ\text{C}$ 까지 가열한 환경에서 분쇄 실리콘과 알코올을 반응시키는 주요 기술 공정을 진행한다.

- [52] 기술적 활성화 방법으로 시약을 사용할 수 있다. 시약은 다음과 같은 조건에서 사용되는데, 기술된 도식에 따라 반응물질 내에서 트리알콕시실란의 제조 시 처음 시약에 존재하던 불순물이 축적 되는데, 우선 구리가 최종산물에 존재하면 반도체급 실리콘의 품질, 즉 주로 태양광적 요소의 효율이 저하된다. 반응물질이 불균일하게 소모되고, 용제의 일부분은 처음 시약으로부터 불순물을 만들어 내는 부반응에 소모되기도 한다, 따라서 반응물질 속에는 미반응한 실리콘이 존재하게 된다.
- [53] 이런 이유로 시약의 활성화를 진행하는데, 이는 미반응한 실리콘을 함유하고 있는 현탁액을 반응혼합물에서 배출시키고, 용제와 촉매를 필요한 만큼 보충하고, 성분이 보충된 시약을 기술공정으로 다시 순환시키는 것으로 요약된다. 이러한 공정이 진행되는 동안 미반응한 실리콘이 반응기 내에서 침전물을 형성하기까지 복잡한 일련의 블리딩(bleeding) 작업을 규칙적으로 몇 차례 진행한다.
- [54] 본 발명의 모노실란의 제조방법은, 고순도의 모노실란의 제조를 위해, 먼저는 금속실리콘과 유기알코올, 바람직하기로는 에틸알코올을 높은 온도에서 촉매를 이용하여 반응하도록 한다. 높은 온도에서는 목적 생성물이 트리알콕시실란이 되는 알콕시실란의 생성이 가능하다.
- [55] 끓는 점이 높은 용제 환경에서 금속실리콘과 유기알코올을 반응시키는 경우, 끓는 점이 높은 용제 환경(아세테이트, 옥살레이트(oxalate) 또는 염화물)에서 구리화합물을 촉매로 하여 진행하며, 알루미늄이나 Al-Si 합금을 첨가한다. 이 경우, 금속실리콘의 전환율이 높아(최대 99.8%), 금속침전물로부터 끓는 점이 높은 용제의 분리가 쉽고, 분리된 용제는 다시 공정에 사용하는 것이 가능하다.
- [56] 금속실리콘과 유기알코올을 반응시켜 나온 반응물을 응축시키면 그 안에는 트리알콕시실란(약 50중량%), 테트라알콕시실란(약 10중량%), 미반응 알코올(약 25중량%), 디에톡시실란 불순물(최대 약 3중량%), 염소화합물(최대 약 1중량%) 등이 포함되어 있다. 반응생성물 내의 트리에톡시실란 함량을 감소시키는 결과를 초래하는 에톡시 그룹의 수소 치환 가능성을 줄이기 위해 응축물의 첫단계 정제에서 먼저 유기알코올을 분리한다. 이 공정에서 낮은 압력 하에서(약 100mmHg) 정류하면, 실온에 가까운 온도에서 유기알코올이 분리되고, 규소와 수소의 결합을 거의 완벽히 깨뜨릴 수 있다. 분리된 유기알코올에는 수분이 함유되어 있지 않고 알콕시실란과 휘발성 염소화합물이 약간 포함되어 있으나 알콕시실란 제조를 위해 실리콘과 반응하는데 있어 별다른 문제는 없다. 알콕시실란의 이후 정제는 공지의 기술에 따라 진행한다.
- [57] 본 발명의 모노실란의 제조방법은 다음과 같은 장점이 있다. 응축물에서 휘발성 성분, 즉 유기알코올의 분리가 잘 이루어지며, 이러한 공정은 전력소모가

가장 적은 상태에서 이루어지고 온도를 감소시키며, 디-, 트리- 알콕시실란의 결합을 거의 깨지 않아 불균일화 하에서 모노실란의 수득율이 증가된다.

[58] 디-, 트리-, 테트라- 알콕시실란으로 구성된 정제된 알콕시실란 혼합물은 촉매적 불균화로 보내진다. 이때, 반응식은 다음 반응식 B와 같다.

[59] [반응식 B]



[61] 테트라알콕시실란 내 알콕사이드(alkoxide), 알칼리 토금속, 알루미늄 용액을 촉매로 이용한다. 알콕시실란과 촉매를 비율 20:1 내지 10:1로 하여 규칙적으로 또는 연속적으로, 바람직하게는 연속적으로 불균화 반응기에 공급한다.

[62] 생성되는 모노실란은 알콕시실란 증기로 포화되고, 불균화 반응 온도가 증가하면 모노실란 내 알콕시실란의 증기 농도 또한 증가한다. 따라서 불균화는 될 수 있으면 낮은 온도로, 바람직하게는 $-20^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ 범위 내에서 수행하도록 한다. 불균화 공정의 가장 중요한 특징은 규소와 수소 결합이 함유된 알콕시실란의 모노실란으로의 전환율이다. 최대 전환율에 도달하기 위해서는 다른 조건 외에도 반응 진행시간이 매우 중요한 역할을 한다. 연속공정(지속모드)으로 불균화 공정을 진행 할 경우 접촉시간은 1 - 50시간이 필수적이나, 10-25시간이 바람직하다. 모노실란의 화재 및 폭발성과, 불순물로 인한 주위 환경오염을 고려하여 불균화는 밀폐된 장비에서 실시하되, 이 장비는 교반장치를 필요로 하지 않으며 반응기 외부에 위치한 엔진에 의해 교반장치의 교반이 이루어지도록 한다. 제안된 불균화 모드를 준수하는 경우 알콕시실란의 전환율은 98%에 도달할 수 있다.

[63]

[64] 이하, 본 발명의 모노실란 제조방법에 대하여 보다 상세히 설명한다.

[65] 상기 (a) 단계에서, 상기 액상 용매는 상기 (a) 단계 이후 수행되는 상기 (b) 단계에서의 알콕시실란의 합성 공정에서 용제로 직접 사용될 수 있다.

[66] 상기 (a) 단계에서, 트리에톡시실란과 테트라에톡시실란의 알콕시실란의 합성이 $160 - 300^{\circ}\text{C}$ 까지 가열된 용제 환경에서 수행될 수 있다.

[67] 상기 (b) 단계에서, 상기 알콕시실란의 합성 공정이 진행되고 있는 동안 상기 (a) 단계로부터 얻은 분쇄된 실리콘과 용제를 포함하는 현탁액을 연속적으로 상기 반응기에 공급하여 상기 알콕시실란의 합성 공정의 합성 반응에 소모된 실리콘을 보충하되, 연속적이고 안정적으로 상기 합성 반응을 진행하기 위해 상기 반응기에 공급되는 상기 현탁액의 양은 상기 현탁액에 의해 공급되는 실리콘의 양이 반응된 실리콘과 동량으로 되도록 결정된다. 이때, 상기 합성 반응에 소모된 실리콘의 양은 합성된 알콕시실란의 양으로부터 하기 수학적 1에 따라 계산될 수 있다.

- [68] [수학식 1]
- [69] $mSi = k1 \cdot mTES + k2 \cdot mTEOS$
- [70] 상기 식에서, mSi 는 단위시간 동안 직접 반응시킨 결과로 소비된 실리콘의 질량이고, $mTES$ 는 단위시간 동안 직접 반응시킨 결과로 제조된 트리에톡시실란의 질량이고, $mTEOS$ 는 단위시간 동안 직접 반응시킨 결과로 제조된 테트라에톡시실란의 질량이며, 계수 $k1$ 은 트리에톡시실란에 대한 실리콘의 분자량의 비 [실리콘 분자량/트리에톡시실란 분자량]이고, $k2$ 는 테트라에톡시실란에 대한 실리콘의 분자량의 비 [실리콘 분자량/테트라에톡시실란 분자량]이다.
- [71] 알콕시실란 합성시 일정 수율에 도달하기까지의 초기 유도기간이 어느 정도 존재한다. 상기 모노실란의 제조방법은 상기 (a) 단계에 의해 액상 용제 환경 내에서 실리콘 입자를 습식 분쇄하고, 습식 분쇄된 실리콘 입자를 용제와 함께 그대로 상기 (b) 단계의 알콕시실란 합성을 위한 반응기로 연속공정에 의해 투입함으로써, 알콕시실란 합성시 일정 수율에 도달하기까지의 초기 유도기간을 최소화 내지 감소시킬 수 있다.
- [72]
- [73] 각 단계를 보다 구체적으로 설명하면, 우선 30 ~ 100 μ m 입자크기까지 실리콘 입자를 분쇄하는 공정을 액상 용제 환경 내에서 수행함으로써, 실리콘 표면이 공기와 접촉되지 않으면서 습식으로 실리콘의 분쇄 공정을 진행할 수 있고, 이후에 이러한 분쇄된 실리콘과 용제를 포함하는 현탁액을 그대로 알콕시실란의 합성 공정에 투입하여, 상기 현탁액의 용제가 그대로 알콕시실란 합성 공정에서의 용제로 직접 이용된다. 상기 제조된 현탁액은 알콕시실란의 합성공정이 진행되는 동안 연속적으로 반응기에 공급된다.
- [74] 구체적으로, 98-99% 순도의 금속 실리콘과 같은 초기 실리콘은 해머 파쇄기를 이용하여 분쇄한다(입자크기는 최대 1mm). 이어서 공지된 방법에 따라 일반적인 유성 밀(planetary mill)을 이용하여 입자크기 30-100 μ m까지 분쇄한다. 사전에 파쇄기의 작동 용량에 예를 들면 THERMINOL® 66 이나 기타 다른 다방향축 오일과 같은 용제를 추가한 후 상기한 바와 같이 용제 환경에서 실리콘을 분쇄한다.
- [75]
- [76] 상기 분쇄된 실리콘을 포함하는 현탁액은 계량 펌프를 이용하여 지속적으로 반응기에 공급할 수 있다. 이때 현탁액에서 실리콘과 용제를 분리하지 않는다.
- [77]
- [78] 반응기에서는 무수 에틸알코올과 실리콘이 반응하여 알콕시실란이 합성된다. 상기 무수 에틸알코올 이외에 메틸알코올과 같은 공지된 알코올을 사용할 수 있다. 상기 알콕시실란 합성 반응에서는, 예를 들면 제1염화구리와 같은 공지된 구리 기반의 촉매가 또한 사용될 수 있고, 끓는점이 높은 용제 환경에서 실시되며, 이때 사용되는 용제로는 THERMINOL® 59, THERMINOL® 60,

THERMINOL® 66, DOWTHERM® HT, MARLOTHERM® S, MARLOTHERM® 및 기타 다방향족 오일등이 사용될 수 있다.

[79]

[80] 상기 반응기에 공급되는 현탁액과 동일한 양으로 상기 반응기로부터 다시 현탁액을 지속적으로 빼내어 줌으로써 상기 반응기 내에 축적된 불순물을 제거하여 상기 반응기 내의 합성 반응이 활성화되도록 할 수 있다.

[81] 연속적이며 안정적인 반응의 진행을 보장하기 위해 알콕시실란의 합성 공정이 진행되고 있는 동안 분쇄된 실리콘과 용제를 포함하는 현탁액을 연속적으로 상기 반응기에 공급하여 알콕시실란의 합성 반응에 소모된 실리콘과 동일한 양의 실리콘을 보충하고, 알콕시실란의 합성 반응에 소모된 실리콘의 양은 합성된 알콕시실란 양으로부터 계산하여 정하며, 그 계산을 위한 수식은 상기 수학적 식 1과 같다.

[82] 반응 환경 내에 불순물의 누적으로 인한 반응성 저하를 방지하기 위해, 반응기에서 현탁액을 지속적으로 빼내어 추가적인 블리딩(bleeding) 작업을 진행함으로써, 반응기로부터 축적된 불순물을 현탁액과 함께 제거될 수 있게 하고, 이때 배출된 현탁액의 양과 동일한 양이 다시 보충되도록 현탁액의 상태로서 용제를 반응기에 지속적으로 공급한다. 이렇게 하면 반응기에서 연속적으로 반응 산물이 생성된다.

[83] 분쇄 전 실리콘 입자는 입자의 크기가 20mm 이상 일 수 있다. 예를 들어, 분쇄 전 실리콘 입자의 크기는 20 mm 내지 50 cm일 수 있다. 이때, 분쇄 전 실리콘 입자에서 "크기"는, 1개의 입자에서 입자의 무게 중심을 지나는 직선이 입자 표면과 교차하는 2개의 지점 사이의 거리 중 최장 거리를 의미한다.

[84] 상기 반응기에 연속적으로 넣는 현탁액은 용제 대 실리콘의 질량비를 1:2 ~ 2:1일 수 있다.

[85]

[86] 용제 환경에서 실리콘을 분쇄하는 과정에서 상기 알콕시실란의 합성 반응시 사용되는 구리 기반의 촉매의 필요량을 미리 실리콘 입자와 함께 혼합하여 습식 분쇄 공정을 수행할 수 있다.

[87] 실리콘 원료에 알콕시실란의 합성 공정의 촉매를 추가하되 바로 분쇄 전에 추가한다면 다음과 같은 특징을 나타낸다: 첫째는, 이 두 물질들(실리콘과 촉매)을 동시에 동일한 크기로 분쇄할 수 있게 된다. 둘째는, 용제를 함유한 현탁액에서 골고루 섞이며 상기와 같은 환경에서 분쇄가 이루어진다.

[88] 또한 실리콘 입자는 분쇄 전 크기가 20mm 이상이 되는 입자를 선택한다면 표면에 산화물이 존재하는 실리콘 입자가 상당량으로 반응혼합물에 투입되는 것을 막을 수 있다.

[89]

[90] 반응기에서 알콕시실란 합성 반응 수행시 현탁액을 계량된 일정 양으로 반응기에 공급하기 전 실리콘과 용제 및 촉매의 비율을 안정적으로 유지하기

위해 지속적으로 교반할 수 있다.

[91]

[92] 상기 반응기 본체에 세라믹 멤브레인 막이 설치될 수 있고, 이러한 세라믹 멤브레인 막을 이용하여 상기 반응기로부터 현탁액을 지속적으로 빼내어 줌으로써 현탁액과 함께 불순물이 제거될 수 있다.

[93] 세라믹 막 내 공극의 크기를 1 ~ 10 μm 의 범주 내일 수 있다. 1 μm 미만의 공극은 필터링 공정을 어렵게 하고, 공극이 10 μm 보다 큰 경우에는 반응성을 갖는 실리콘 입자가 막을 통과하기 때문에 실리콘의 손실을 증가시킨다. 실리콘 입자의 크기가 30-100 μm 라고 가정한다면 세라믹 막의 바람직한 공극 크기는 5 μm 이며, 실리콘의 총 손실은 0.5% 이하가 된다.

[94] 상기 반응기 내의 실리콘 입자의 함량, 용제의 함량, 촉매의 함량이 알콕시실란 합성의 전 과정에서 일정하게 유지되도록 할 수 있다.

[95]

[96] 상기 모노실란의 제조방법은 (d) 상기 반응기로부터 합성된 트리에톡시실란을 반응 산물로서 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[97] 상기 모노실란의 제조방법은 (f) 상기 (d) 단계에 의해 분리된 트리에톡시실란을 정제하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[98]

[99] 알콕시실란 합성 반응으로부터 반응기에서 합성된 트리에톡시실란을 반응 산물로서 분리하기 위해 응축 공정을 수행할 수 있고, 이러한 응축 공정에서 반응 산물로부터 미반응 에틸알코올 및 트리에톡시실란과 에틸알코올의 공비혼합물을 대기압 하에서 지속적으로 제거해 줄 수 있다.

[100] 그에 따라, 상기 모노실란의 제조방법은 (e) 상기 (d) 단계의 트리에톡시실란을 분리하기 위해 수행되는 응축 과정에서 상기 반응기에서 미반응 무수 에틸알코올 및 무수 에틸알코올과 트리에톡시실란 공비혼합물을 대기압 하에서 지속적으로 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[101] 상기 제거된 미반응 무수 에틸알코올 및 무수 에틸알코올과 트리에톡시실란의 공비혼합물이 알콕시실란의 합성을 위해 지속적으로 상기 반응기로 재순환 공급될 수 있다.

[102] 상기 제거된 미반응 무수 및 무수 에틸알코올과 트리에톡시실란의 공비혼합물이 반응기 아래쪽에서 공급되도록 할 수 있다.

[103]

[104] 상기 알콕시실란 합성 반응의 반응 산물로부터 얻어진 트리에톡시실란은 기존에 잘 알려진 다단 증류와 같은 방법을 통해 정제한 후, 촉매적 불균화 반응을 통해 모노실란이 합성될 수 있다.

[105]

[106] 트리에톡시실란의 불균화 반응에서 트리에톡시실란의 불균화 반응의 공정 직전에 직접 제조한 나트륨에톡시드를 촉매로 사용하여 0°C ~ 50°C 온도 하에서

트리에톡시실란의 불균화 반응을 진행할 수 있다.

- [107] -140°C 이하의 온도에서 트리에톡시실란을 이용하여 모노실란 내의 불순물을 흡착하는 방법으로 모노실란을 정제하되, 이때, 모노실란을 액체 상태의 차가운 흡착제에 공급하고 정제공정은 직접 흐름 모드로 한다면 설정 과제를 달성할 수 있게 된다.
- [108] 그에 따라, 상기 모노실란의 제조방법은 (g) 트리에톡시실란을 이용하여 -140°C 이하의 온도에서 상기 모노실란 내의 불순물을 흡착하여 상기 모노실란을 정제하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 모노실란의 정제는 -140°C 내지 -150°C에서 수행될 수 있다.
- [109]
- [110] 모노실란을 합성하기 위한 트리에톡시실란의 촉매적 불균화 반응 바로 전에 불활성 기체의 환경에서 금속 나트륨(sodium metal)과 무수 에틸알코올의 반응을 통해 나트륨에톡시드를 직접 제조하여 트리에톡시실란의 촉매적 불균화 반응의 촉매로 사용할 수 있다. 불균화 반응에서 공정 직전에 불활성 기체 상태에서 직접 바로 제조한 촉매는 불균화 반응시 모노실란 합성 속도 및 선택성에 긍정적인 역할을 함은 물론 주위환경의 산소와 수분이 나트륨에톡시드 입자 표면에 미치는 영향을 최소화 한다.
- [111] 상기 나트륨에톡시드를 제조하는 반응은 다음 반응식 1과 같이 이루어진다.
- [112] [반응식 1]
- [113] $C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + 1/2H_2$
- [114] 상기 반응식 1에서 상기 무수 에틸알코올은 화학량론에 의거한 양보다 2 ~ 5배 과량으로 반응시키면 바람직하게 과제를 달성할 수 있다.
- [115] 상기 반응식 1에 의해 무수 에틸알코올 환경에서 생성된 나트륨에톡시드 용액에 테트라에톡시실란을 첨가할 수 있다. 촉매 용액에 테트라에톡시실란을 미리 추가하면 테트라에톡시실란의 소수성으로 인해 공기 내 수분의 영향을 차단할 수 있다.
- [116] 상기 생성된 나트륨에톡시드 용액으로부터 무수 에틸알코올을 증류할 수 있다. 나트륨에톡시드는 테트라에톡시실란에 용해될 수 있다. 테트라에톡시실란에 녹아있는 나트륨에톡시드 대 테트라에톡시실란의 질량비가 1:100 ~ 1:2인 되도록 하여, 상기 트리에톡시실란의 불균화 반응에 의해 모노실란이 합성되는 모노실란 합성 반응기에 나트륨에톡시드를 공급할 수 있다.
- [117] 예를 들어, 나트륨에톡시드 촉매를 제조하기 위해 99.9% 이상의 순도를 갖는 금속나트륨을 화학량론적인 양보다 2~5배 많이 양의 무수 에틸알코올 내에서 천천히 녹인다. 나트륨을 완전 용해 시킨 뒤 테트라에톡시실란을 용액에 첨가하되, 그 양은 테트라에톡시실란 내에서 용해시킨 나트륨에톡시드 대 테트라에톡시실란의 질량비가 1:100 ~ 1:2가 되도록 하고, 이후에는 용액으로부터 에틸알코올을 분리하고 모노실란의 합성을 위해 테트라에톡시실란 내 나트륨에톡시드 용액을 직접 불균화 반응기에 공급한다.

[118]

[119] 모노실란 합성 반응기에 트리에톡시실란을 공급하되, 상기 모노실란 합성 반응기 내의 반응물 내에서 트리에톡시실란의 농도가 일정하게 유지될 수 있도록 보장해 주는 속도로 지속적으로 트리에톡시실란을 공급할 수 있다.

[120] 모노실란 가스를 상기 모노실란 합성 반응기 상부에서 지속적으로 배출시키어 수집통에 응축시킬 수 있다.

[121] 상기 모노실란 합성 반응기에서 합성된 모노실란 가스를 액체 상의 차가운 흡착제로 보낼 수 있다.

[122] 나트륨에톡시드 촉매가 녹아있는 테트라에톡시실란의 일부는 모노실란 합성 반응기의 아래 부분에서 배출해낼 수 있다. 즉, 트리에톡시실란 불균화 반응 결과 생성된 추가적인 테트라에톡시실란과 일부 나트륨에톡시드 촉매를 반응기의 아래 부위에서 연속적으로 분리하되, 용액에서부터 테트라에톡시실란을 증류해 내는 방법으로 분리한다. 테트라에톡시실란의 농도는 반응기로 반환하기 위해 설정된 값으로 증류를 통해 조절한다. 나트륨에톡시드 용액의 5 ~ 50%는 불균화 공정 직전에 직접 제조한 촉매 용액으로 교체한다.

[123] 상기 테트라에톡시실란에 나트륨에톡시드 촉매가 녹아있는 용액으로부터 테트라에톡시실란을 분리하되 상기 나트륨에톡시드가 모노실란 합성 반응기에 공급되는 용액의 농도에 도달하기까지 증류할 수 있다. 상기 나트륨에톡시드가 모노실란 합성 반응기에 공급되는 용액의 농도는 테트라에톡시실란에 녹아있는 나트륨에톡시드 대 테트라에톡시실란의 질량비가 1: 100 ~ 1:2일 수 있다.

[124] 상기 테트라에톡시실란 내 나트륨에톡시드 용액의 일부는 모노실란 합성 반응기로 재순환 공급되도록 할 수 있다.

[125] 모노실란 합성 반응기로부터 생성된 모노실란은 지속적으로 수집한 후 액체 환경 내에서 정제한다. 트리알콕시실란을 흡착제로 사용하는 경우, 보다 낮은 온도에서 모노실란을 정제하여, 불순물의 함량을 더욱 감소시킬 수 있어서, 흡착력이 증대된다.

[126] 본 발명의 각 공정에서 획득된 테트라에톡시실란을 수집하여 불순물을 제거한 후 에틸알코올의 건조에 먼저 이용하고, 이 후에는 고순도의 이산화규소(silica) 및 에틸알코올을 제조하기 위한 완전 가수분해에 이용하는 것도 본 발명의 바람직한 방법에 추가적으로 포함할 수 있다.

[127] 본 발명의 모노실란의 제조방법은 처음 실리콘의 분쇄를 공기 중이서가 아닌 용제 환경에서 수행하는 것이며, 이렇게 할 경우 실리콘 입자 분쇄 후 공기 내 산소와의 접촉 시 금속실리콘 표면에 산화층(SiO₂)이 자연스럽게 생성되는 것을 방지할 수 있다. 이런 산화반응은 실온을 포함하여 어떤 온도에서도 일어나며, 실리콘의 화학적 순도와 무관하다. 실리콘의 분쇄 작업을 공기 중에서 실시하거나, 다른 공정의 단계에서 일반적으로 분말화시킨 실리콘 원료가 공기 중에 접촉하면 이러한 산화 반응이 일어나게 되어, 트리에톡시실란 합성 반응시

반드시 초기 반응 유도시간을 갖게 되어 공정시간이 길어지고, 생산성이 낮아지게 된다. 그 외에도, 얇은 실리콘 입자는 수분흡착력이 강해 주위환경으로부터 수분을 흡착하는 경향이 있다. 반응 환경에 수분이 투입되면 부반응의 가능성이 급격히 증대되고 주반응이 억제된다.

- [128] 반면, 분쇄된 실리콘 입자 표면에 자연적 산화물과 수분이 존재한다면 실리콘과 알코올을 이용한 기술 공정을 진행함에 있어 많은 어려움이 발생하는데, 그 중 하나가 초기 일정 수율을 얻기까지 걸리는 시간을 의미하는 반응의 "유도기간" 이 존재한다는 점이다.
- [129] 본 발명에서 제안된 방법은 실리콘이 용제 환경에서 분쇄되도록 하기 때문에 그 결과로 제조되는 실리콘 입자는 공기와 접촉이 없고 산화물이 발생하지 않으며, 이후에는 자신의 용도에 맞는 주요 화학반응에 이용할 수 있는 활성 표면이 형성되게 되어 전술한 바와 같은 주요한 단점을 해결할 수 있다. 이와 같이 본 발명에서의 기술적 해결방법에 따르면, 산화물로 덮이지 않은 활성 표면을 갖게 되어 화학반응에 참여할 준비가 완료되며, 처음 실리콘 입자의 표면은 기술공정의 주요 시약을 통해 활성화된다.
- [130] 게다가, 본 발명에서 제안된 방법에 명시되어 있는 입자의 크기는 상대적으로 작아서 유도기간을 획기적으로 줄이는데 도움이 되고 주요 시약들 간 접촉 면적이 늘어나게 된다. 그러나 실리콘을 공기 중에서 분쇄한다면 반대로 유도기간이 증가하고 공지된 방법의 다른 부정적인 특징이 증대된다. 이와 같이 작게 분쇄된 실리콘은 표면에 자연 산화물을 생성시키고, 동일한 양의 실리콘이라도 입자크기가 감소하면 총 표면적이 급격히 증가한다.
- [131] 본 발명의 모노실란의 제조방법에서는 연속 공정으로 수행됨으로써 반응혼합물을 별도로 보충할 필요가 없어지고, 현탁액 내 성분을 침전물로 가라앉히기 위해 오랫동안 방치해 둘 필요성이 없어진다는 잇점이 있다.
- [132] 그 외에도, 본 발명에서 제안된 방법에서는 반응성의 실리콘 입자를 반응기에서 제거하지 않도록 하기 위해 침전물을 함유한 현탁액을 세라믹 멤브레인 필터를 이용하여 여과하는 것이 바람직하다.
- [133]
- [134] 이하, 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명한다.
- [135] 아래의 실시예들은 트리에톡시실란 제조를 위해 제안된 다양한 방법의 실시예(실시예 2 - 4) 및 실시예 1에 명시된 동일한 실험조건에 따라 실시된 공지된 유사방법과의 비교를 통해 해당 예의 장점을 입증해주는 내용으로 구성되어 있다.
- [136] 모든 실험은 알콕시실란의 합성을 위해 특별히 제작된 장비에서 진행하였다. 9L의 작동용량으로 반응 용량의 전기 가열이 가능하고, 300 - 1500 rpm 범위 내에서 교반속도 조절이 가능한 4중 블레이드 교반기가 장착된 반응기에서 트리에톡시실란의 합성을 진행하였다. 합성공정의 과정은 반응기에서 나오는 생산물에서 직접 샘플을 채취하고 가스크로마토그래프 Agilent® GC7890A를

사용하여 분석한 후 장치를 사용하여 조절하였다.

[137] 실시예 5 및 6은 트리에톡시실란 합성시 최적의 실리콘 입자크기 범위 선택에 대한 근거를 보여준다.

[138] 실시예 7-10은 모노실란 제조를 위한 최적의 조건 선택을 보여준다.

[139] 실시예 11에서는 모노실란의 합성시 연속적인 제조가 가능한 연속모드(지속모드)를 실현하였다.

[140]

[141] 실시예 1

[142] Planetary mill로 공기 중에서 입자크기 30-100 μ m까지 금속 실리콘을 분쇄하였다. 3.3kg의 분쇄된 실리콘과 THERMINOL® 66 상표의 용제 6.6kg, 촉매 CuCl 0.2kg을 반응기에 넣었다. 교반기가 850 rpm 속도로 지속적으로 작동하는 가운데 접촉 물질을 242 \pm 2°C까지 가열하였고, 계량 펌프 (Digital dosing pump) GRUNDFOS® DME 60-10 AR를 이용하여 건조 알코올 - 에탄올을 최대 600mL/h 속도로 반응기에 공급하기 시작했다. 반응기로부터 액체 산물이 생성되기 시작한 순간부터 이후 매 30분마다 샘플을 채취했다. 가스크로마토그래프 Agilent® GC7890A 를 이용한 샘플 분석에서 보면, 금속 실리콘과 에틸알코올의 반응 결과로 일어나는 트리에톡시실란 합성 반응은 알코올을 공급한 후 반응 초기 유도기간인 150분이 지나서야 합성 반응이 일어나기 시작했고 반응의 강도는 점차 증가했다(도 1에서 실시예 1의 곡선 참조), 이후 알코올 공급 500분이 지나면서 반응이 소멸했다. 500분 동안 1435g의 트리에톡시실란, 614g의 테트라에톡시실란을 얻었다. 트리에톡시실란의 선택성은 70%였다.

[143]

[144] 실시예 2

[145] 실시예 1의 조건과 동일하게 실험을 진행하였으나, 반응시약의 준비 환경을 완전히 달리 하였다. 제안된 방법에 따라 금속 실리콘은 6.6kg의 용제 THERMINOL® 66 환경에서 지속적으로 분쇄하였으며, 양은 3.3kg으로 하였다. 분쇄공정에서 현탁액에 0.2kg의 제1염화구리를 투입하였다. 반응기에 알코올을 공급한 후 초기 반응 유도기간 10분이 지나자 합성반응이 시작되었고, 반응속도는 처음 60분간 증가했다(도 1에서 실시예 2의 곡선 참조). 180분 후 트리에톡시실란의 합성반응 속도가 감소하기 시작하다가 알코올 공급 260 분 후 반응은 완전히 소멸하였다. 1635g의 트리에톡시실란, 105g의 테트라에톡시실란을 얻었다. 트리에톡시실란의 선택성은 94%에 달했다.

[146]

[147] 실시예 3

[148] 실시예 2의 조건과 동일하게 실험을 진행하였으나, 상기 제안된 방법에 따라 용제가 섞인 현탁액 상태의 실리콘을 지속적으로 반응기에 공급하여 연속 공정을 수행하되, 에틸알코올과의 반응시 소모되는 질량비로 1:2 가 되도록 하였다는 점에서 현저한 차이가 있다. 즉, 알콕시실란의 합성공정시 현탁액

상태의 실리콘을 반응에 따른 실리콘 소모 속도에 맞게 공급하였다. 단위시간에 대한 실리콘 소모량은 아래에서와 같이 수학적 1의 반응의 질량균형 수식에 따라 계산되었다.

[149] [수학적 1]

[150] $m_{Si} = k_1 \cdot m_{TES} + k_2 \cdot m_{TEOS}$

[151] 상기 식에서, m_{Si} 는 단위시간 동안 직접 반응시킨 결과로 소비된 실리콘의 질량이고, m_{TES} 는 단위시간 동안 직접 반응시킨 결과로 제조된 트리에톡시실란의 질량이고, m_{TEOS} 는 단위시간 동안 직접 반응시킨 결과로 제조된 테트라에톡시실란의 질량이며, 계수 k_1 은 트리에톡시실란에 대한 실리콘의 분자량의 비 [실리콘 분자량/트리에톡시실란 분자량]이고, k_2 는 테트라에톡시실란에 대한 실리콘의 분자량의 비 [실리콘 분자량/테트라에톡시실란 분자량]이다. 여기서 $k_1 = 0.171$, $k_2 = 0.135$ 이었으며, 이는 실험으로 입증되었다.

[152] 알코올을 반응기에 공급한 후 초기 반응 유도기간 10분이 지나면서 합성반응이 시작되었고, 반응속도는 처음 90분 동안 증가하다가, 이후 트리에톡시실란 수준이 400 g/h에 이르렀을 때 안정화되었다(도 1에서 실시예 3의 곡선 참조). 알코올 공급 후 250분이 되었을 때 반응산물에 거품이 많이 발생하기 시작하였기 때문에 반응을 강제로 중단시켰다. 290g의 실리콘과 580g의 용제 THERMINOL® 66가 혼합된 현탁액의 상태로 반응기에 지속적으로 공급하였다. 용제를 추가적으로 공급하자 반응기 내 접촉 물질의 양이 증가하였고 거품이 발생하는 원인이 되었다. 250분간의 반응 공정 동안 1600g의 트리에톡시실란과 120g의 테트라에톡시실란을 얻었다. 트리에톡시실란의 선택성은 93%였다.

[153]

[154] 실시예 4

[155] 실시예 3의 조건과 동일하게 실험을 진행하였으나, 제안된 방법에 따라 반응기 본체에 설치된 세라믹 막을 통해 반응 용량에서 연속적으로 용제를 배출하여, 반응 환경 내에 축적된 불순물을 연속 정제해낸다는 점에서 근본적인 차이가 있다. 불순물이 녹아 있는 용제를 수집통으로 모아 재생을 거쳐 이후 사용한다. 막 뒤쪽에 10 mbar의 진공을 형성하여 세라믹 멤브레인 막을 통한 필터링을 진행한다. 반응기로부터 세라믹 막을 통해 지속적으로 용제를 빼내는데 그 양은 $2m_{Si}$, 으로 상기 수학적 1에 따라 규정되며, 현탁액의 상태로 반응기에 공급되는 용제의 양에 상응한다. 이로써 접촉물질의 성분 및 반응기 용량 내 접촉물질의 수준을 일정하게 유지할 수 있다. 접촉물질의 성분은 샘플 채취량으로 조절하였으며, 반응기 용량 내 접촉물질의 수준은 검사창을 통해 육안으로 조절한다. 반응기에 알코올을 공급하기 시작한 후 초기 반응 유도기간 10분이 지나자 합성반응이 시작되었고, 반응속도는 처음 60분간 급격하게 증가하다가, 120분까지는 느린 속도로 증가했으며, 이후 속도는 트리에톡시실란 420-450g/h 수준에서 안정화되었다(도 1에서 실시예 4의 곡선 참조). 600g의 실리콘과 1200g

의 용제 THERMINOL® 66로 구성된 현탁액을 500분동안 지속적으로 반응기에 공급하면서 3380g의 트리에톡시실란과 141g의 테트라에톡시실란을 얻었다. 트리에톡시실란 선택성은 96%에 달했다.

[156]

[157] 상기 실시예 1-4에 따른 결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[158] 표 1

[Table 1]

실시예	실리콘 분쇄방법	알코올 공급후 반응 시작 (유도기간), 분	작업			결과		
			공급		취득	트리에톡시실란 양, g	테트라에톡시실란 양, g	트리에톡시실란 선택성, %
			실리콘, g	용제, g	용제, g			
1	건식	150	-	-	-	1435	614	70
2	용제 환경 내에서 습식	10	-	-	-	1635	105	93
3	용제 환경 내에서 습식	9	290	580	-	1600	120	94
4	용제 환경 내에서 습식	10	600	1200	1200	3380	141	96

[159] 실시예 5

[160] 실시예 4의 조건과 동일하게 실험을 진행하였으나, 금속 실리콘의 입자크기가 100 μ m 이상이라는 점에서 근본적인 차이가 있다.

[161]

[162] 실시예 6

[163] 실시예 4의 조건과 동일하게 실험을 진행하였으나, 금속 실리콘의 입자크기가 30 μ m 이하라는 점에서 근본적인 차이가 있다.

[164]

[165] 상기 실시예 4에서 얻은 지표와 실시예 5-6을 비교하여 기술공정의 생산성과 선택성을 표시하여 다음 표 2에 나타내었다.

[166] 표 2

[Table 2]

	실시예 5	실시예 4	실시예 6
공정변수	100 μ m 이상의 입자 크기	30 ~ 100 μ m 입자 크기	30 μ m 이하의 입자 크기
공정 생산력	47%	100%	105%
트리에톡시실란 선택성	92%	97%	93%
필터링시 실리콘 손실	1% 이하	1% 이하	30% 이상

[167] 실시예 7

[168] 실시예 4에 따라 제조한 후 순도 99.999%까지 정제한 875g의 트리에톡시실란을 5L 용량의 반응기에 넣는다. 반응기에는 테트라에톡시실란

내 나트륨에톡시드 용액을 미리에 넣어 둔다. 촉매 용액은 sigma-aldrich의 상업용 나트륨에톡시드 68g과 테트라에톡시실란 680g을 함유하고 있다. 반응물질의 온도는 50°C였다. 트리에톡시실란의 촉매적 불균화의 결과 제조된 모노실란 가스를 반응기의 상부에서 배출해내고, 수집통에서 액체질소로 응축시켰다. 매 10분마다 반응기에서 샘플을 채집한 후 가스크로마토그래피를 실시하여 반응물질의 성분을 분석했다. 150분 후 트리에톡시실란의 모노실란으로의 전환율은 95%였다.

[169]

[170] 실시예 8

[171] 실시예 7의 조건과 동일하게 실험을 진행하였으나, 촉매로 합성공정 바로 전에 불활성 기체 환경내에서 직접 제조한 나트륨에톡시드를 사용한다는 점에서 근본적인 차이가 있다. 촉매 준비시 순도 99.9% 이하의 금속나트륨을 사용한다면 무수 에틸알코올 내에서 느리게 녹아, 화학량론적인 양의 5 배를 초과하는 양으로 수집된다. 나트륨이 용액에 완전히 녹은 후 680g의 테트라에톡시실란을 첨가하고, 이후 용액에서 에틸알코올을 분리하며, 직접 막 제조한 테트라에톡시실란 내 나트륨에톡시드 용액은 모노실란의 합성을 위해 반응기에 투입한다. 크로마토그래프 스펙트럼을 실시하고 30분이 지나면 트리에톡시실란의 피크가 사라졌으며, 이로써, 트리에톡시실란의 모노실란으로의 100%의 전환율이 입증되었다.

[172]

[173] 실시예 9

[174] 실시예 8의 조건과 동일하게 실험을 진행하였으나, 모노실란의 합성공정이 30°C의 온도 하에서 진행되었다는 점에서 근본적이 차이가 있다. 30분후 트리에톡시실란의 모노실란으로의 전환율은 99% 이상에 달했다.

[175]

[176] 실시예 10

[177] 실시예 8의 조건과 동일하게 실험을 진행하였으나, 반응기의 송풍벽에 질소액체 증기를 보장해주는 0°C의 온도 하에서 합성공정이 진행되었다는 점에서 근본적인 차이가 있다. 30분 후 트리에톡시실란의 모노실란으로의 전환율은 95% 이상에 달했다.

[178]

[179] 상기 실시예 7-10의 결과는 다음 표 3에 나타내었다.

[180] 표 3

[Table 3]

행 번호	축매	온도(°C)	반응 지속시간(분)	트리에톡시실란 전환율(%)
7	sigma-aldrich의 나트륨에톡시드	50	150	95%
8	막 제조한 나트륨에톡시드	50	30	100%
9	막 제조한 나트륨에톡시드	30	30	> 99%
10	막 제조한 나트륨에톡시드	0	90	> 95%

[181] 실시예 11계량 펌프(Digital dosing pump) GRUNDFOS® DME 60-10 AR를 사용하여 일정한 속도 2000mL/h 로 반응기에 트리에톡시실란을 공급하였다. 가스크로마토그래프를 이용하여 반응기 샘플을 검사한 결과 반응물질 내 트리에톡시실란의 함량은 $\pm 5\%$ 의 범주 내에서 일정하게 유지되었다. 모노실란 가스는 수집통에 지속적으로 모였으며, 액체질소로 냉각된 수집통의 벽에서는 모노실란 가스가 응축되었다. 반응기 출구에서는 모노실란 가스가 흡착 트랩을 통과하도록 되어 있어, 에톡시실란 증기가 분리된다. -140°C 이하로 냉각된 트리에톡시실란을 흡착제를 이용하여 수집통에 있던 액체 상태의 모노실란을 정제작업이 이루어지는 쪽으로 이동시킨다. 흡착제와의 접촉시간은 15분이었다. 이후 모노실란은 -80°C 온도에서 상분리를 (phase separation) 통해 트리에톡시실란과 분리되었다.

[182]

[183] 상기와 같은 실시예를 통한 실험결과, 도 1과 표 1-3으로부터 다음과 같은 결과를 확인하였다.

[184] a) 공기 중에서 실리콘의 분쇄작업을 진행하는 경우(건식, 실시예 1, 도 1의 실시예 1 곡선 참조), 실시예 1에서 최대 150 분 정도에 해당하는 유도기간이 발생하는 것을 피할 수 없으며, 게다가 트리에톡시실란 선택성은 74%를 넘지 못하고, 무수 에틸알코올을 반응기에 공급한 순간부터 260분에 걸쳐 완전히 소멸하기 때문에 반응의 지속시간에 제한을 받게된다.

[185] b) 실리콘을 습식으로 준비하는 작업이 포함된 제안방법(습식, 실시예 2, 도 1의 실시예 2 곡선 참조), 다시 말하면 실리콘의 분쇄가 대기와의 접촉없이 액체 환경에서 이루어지고, 알콕시실란의 합성 작업 이후에 곧바로 용제를 적용하는 경우, 최소 15배 유도기간을 감소시키고, 트리에톡시실란 선택성을 최대 93% 수준으로 보장해 준다.

[186] c) 원료를 습식으로 준비, 즉 실리콘을 용제 환경에서 분말로 분쇄하고, 수학적 1의 양에 따라 실리콘과 용제를 섞은 혼합물을 반응기에 지속적으로 공급함으로써 연속적인 공정의 활성화 보장이라는 두가지 특성을 제안한 방법(습식, 실시예 3, 도 1의 실시예 3 곡선 참조)에 따라 실시한다면 15배 이상 유도기간이 감소하고,

트리에톡시실란의 공정 선택성이 94%까지 증가한다. 실시예 3의 제조공정은 고의로 방치하였는 바(도 1의 실시예 3의 곡선 참조), 이는 반응이 소멸했기 때문이 아니라 고의로 방치한 순간의 속도가 최대 400g/h 수준까지 높았기 때문이다. 공정을 방치한 이유는 상기에서 설명하였으며, 실시예 4에서는 완전히 배제된다.

[187] d) 본 발명에 따라 제안된 제조방법의 과제 해결 수단(청구항 1)에 명시된 발명 특성 3가지를 동시에 적용하는 경우, 즉 액체 환경에서 실리콘 분쇄, 본 발명의 방법에서 명시하고 있는 일정량의 제조 현탁액을 지속적으로 반응기에 공급, 그리고 처음 현탁액의 성분으로 반응기에 추가적으로 공급되는 용제 양과 유사한 양을 유지하며 반응기에서 지속적으로 그 만큼의 용제를 배출하여 정제하여 반응기에서 축적 불순물을 제거하는 과정을 실현한다면, 실시예 4, 표 1, 도 1의 실시예 4의 곡선에서 보는 바와 같은 결과를 얻게 된다.

[188] 그 결과는 다음과 같이 요약된다.

[189] - 유도기간이 최소 15배 이상 감소한다.

[190] - 주 생성물인 트리에톡시실란의 공정 선택성을 96% 수준으로 보장한다.

[191] - 높고 안정적인 합성속도를 유지하는 연속공정(지속모드)으로 합성반응이 이루어질 수 있다.

[192] e) 상기 표 2에 명시된 결과에서 알 수 있듯이, 30 ~ 100 μm 의 입자크기가 본 발명의 방법에 따른 트리에톡시실란 합성공정에 최적이다.

[193] f) 바로 제조한 촉매와 실시예 4의 조건대로 실시한다면, 실시예 7- 10에서 보는 바와 같이 다음과 같은 효과가 보장된다.

[194] - 시약의 접촉 시간을 5배 이상 감소시킴으로 기술공정의 생산성이 증가한다.

[195] - 트리에톡시실란의 모노실란으로의 최대 전환율에 도달한다.

[196] g) 마지막으로, 실시예 11에서와 같이 본 발명에서 제안된 방법에 따른 발명의 모든 특성들을 동시에 실현한다면, 높고 안정적인 합성속도를 유지하는 연속공정의 모노실란의 합성반응이 진행된다.

[197]

[198] 상기한 바와 같이, 본 발명에서 제안한 과제 해결수단과 구현 예들은 발명의 주요 과제들을 해결함에 있어 필수적이며 충분한 조건들이다. 구현 예에서 바람직한 기술로 명시된 조건들은 제안된 방법에 따른 과제 해결을 좀 더 쉽고 바람직하게 실현하며, 수행 조건들을 최적화한다. 본 발명에 따라 제안된 제조방법은 작업 성능이 뛰어나며, 이는 그 실험을 통해 이미 입증되었고, 공지된 기술수단을 적절하게 이용한다면 실험실 조건에서는 물론 산업적인 적용에 있어서도 실현가능성이 충분하다.

[199] 또한, 지속성, 운영성, 생산성 및 안정성을 보장하는 가운데 모노실란의 제조공정을 단순화시키고 개선할 수 있는 효과가 있다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 액상 용제 환경 내에서 실리콘 입자 크기가 30 ~ 100 μm 가 되기까지 습식 분쇄 공정을 수행하는 단계;
 (b) 상기 (a) 단계로부터 얻은 분쇄된 실리콘과 용제를 포함하는 현탁액을 연속적으로 반응기에 넣고, 구리 기반의 촉매를 사용하여 상기 분쇄된 실리콘과 무수 에틸알코올을 반응시켜 트리에톡시실란과 테트라에톡시실란의 알콕시실란을 합성하는 단계; 및
 (c) 수득된 트리에톡시실란에 대하여, 나트륨에톡사이드(sodium ethoxide)를 촉매로 사용하여 모노실란 가스를 합성하는 단계;를 포함하는 모노실란의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 (a) 단계에서 사용되는 상기 액상 용제가 상기 (b) 단계에서의 알콕시실란의 합성 공정에서의 용제로서도 사용되는 모노실란의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 (a) 단계에서, 트리에톡시실란과 테트라에톡시실란의 알콕시실란의 합성이 160 - 300°C까지 가열된 용제 환경에서 수행되는 모노실란의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 (a) 단계에서, 액상 용제 환경에서의 분쇄 공정 수행시 구리 기반의 촉매를 실리콘 입자에 함께 혼합하여 습식 분쇄 공정을 수행하는 모노실란의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 (b) 단계에서, 알콕시실란의 합성 공정이 진행되고 있는 동안 상기 (a) 단계로부터 얻은 분쇄된 실리콘과 용제를 포함하는 현탁액을 연속적으로 상기 반응기에 공급하되 상기 알콕시실란의 합성 공정의 합성 반응에 소모된 실리콘의 양을 고려하여 보충하고 상기 합성 반응에 소모된 실리콘의 양은 하기 수학적 식 1에 따라 합성된 알콕시실란의 양으로부터 계산되는 모노실란의 제조 방법;
 [수학적 식 1]

$$m\text{Si} = k1 \cdot m\text{TES} + k2 \cdot m\text{TEOS}$$
 상기 식에서, $m\text{Si}$ 는 단위시간 동안 직접 반응시킨 결과로 소비된 실리콘의 질량이고, $m\text{TES}$ 는 단위시간 동안 직접 반응시킨 결과로

제조된 트리에톡시실란의 질량이고, mTEOS는 단위시간 동안 직접 반응시킨 결과로 제조된 테트라에톡시실란의 질량이며, 계수 k1은 트리에톡시실란에 대한 실리콘의 분자량의 비 [실리콘 분자량/트리에톡시실란 분자량]이고, k2는 테트라에톡시실란에 대한 실리콘의 분자량의 비 [실리콘 분자량/테트라에톡시실란 분자량]이다.

[청구항 6]

제1항에 있어서,
상기 (b) 단계에서, 상기 반응기에 연속적으로 넣는 현탁액은 용제 대 실리콘의 중량비가 1:2 ~ 2:1인
모노실란의 제조방법.

[청구항 7]

제1항에 있어서,
상기 반응기에 공급되는 현탁액과 동일한 양만큼 상기
반응기로부터 현탁액을 지속적으로 배출시키는
모노실란의 제조방법.

[청구항 8]

제7항에 있어서,
상기 반응기 본체에 설치된 세라믹 멤브레인 막을 이용하여 상기
반응기로부터 현탁액을 지속적으로 배출시킴으로써 불순물이
제거되는
모노실란의 제조방법.

[청구항 9]

제8항에 있어서,
상기 세라믹 멤브레인 막의 공극 크기가 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 내에서
선택되는
모노실란의 제조방법.

[청구항 10]

제1항에 있어서,
(d) 상기 반응기로부터 합성된 트리에톡시실란을 반응 산물로서
분리하는 단계;를 더 포함하는
모노실란의 제조방법.

[청구항 11]

제10항에 있어서,
(e) 상기 (d) 단계의 트리에톡시실란을 분리하기 위해 수행되는
응축 과정에서 상기 반응기에서 미반응 무수 에틸알코올 및 무수
에틸알코올과 트리에톡시실란 공비혼합물을 대기압 하에서
지속적으로 제거하는 단계;를 더 포함하는
모노실란의 제조방법.

[청구항 12]

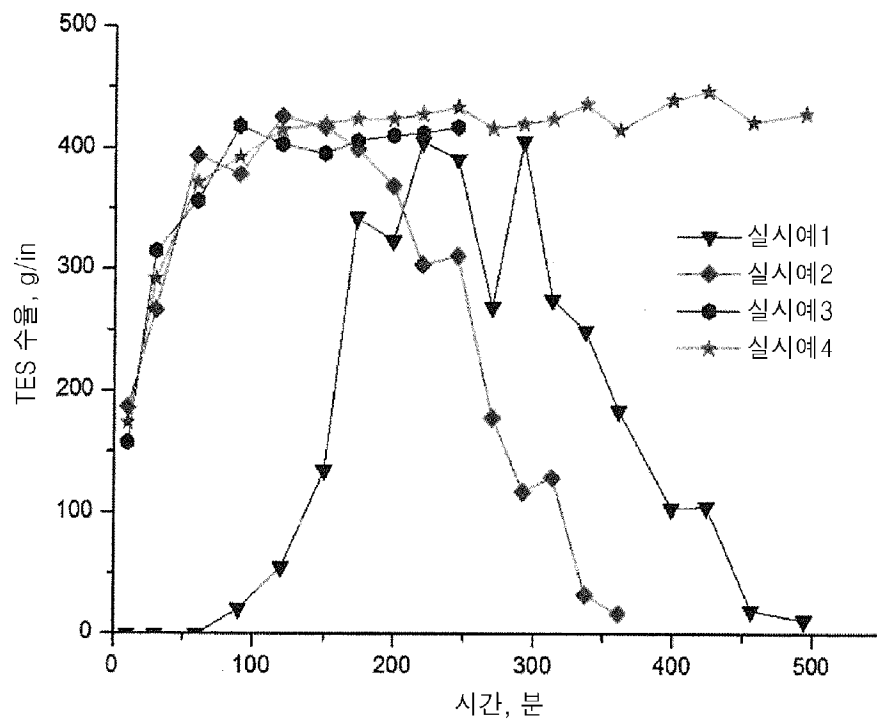
제11항에 있어서,
상기 (e) 단계에서, 상기 (d) 단계의 반응 산물로부터 제거된 미반응
무수 에틸알코올 및 무수 에틸알코올과 트리에톡시실란의
공비혼합물이 지속적으로 상기 반응기로 재순환 공급되는
모노실란의 제조방법.

- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 미반응 무수 에틸알코올 또는 무수 에틸알코올과
트리에톡시실란의 공비혼합물이 상기 반응기의 아래쪽에서
공급되는
모노실란의 제조방법.
- [청구항 14] 제10항에 있어서,
(f) 상기 (d) 단계에 의해 분리된 트리에톡시실란을 정제하는
단계;를 더 포함하는
모노실란의 제조방법.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
(g) 트리에톡시실란을 이용하여 -150°C 내지 -140°C의 온도에서
상기 모노실란 내의 불순물을 흡착하여 상기 모노실란을 정제하는
단계;를 더 포함하는
모노실란의 제조방법.
- [청구항 16] 제1항에 있어서,
상기 나트륨에톡시드는 0 ~ 50°C 온도 하에서 불균화 공정 단계
직전에 미리 합성하여 준비된 것을 사용하는
모노실란의 제조방법.
- [청구항 17] 제1항에 있어서,
상기 (c) 단계의 모노실란 가스를 합성하는 공정 바로 전에 불활성
기체의 환경에서 금속 나트륨(sodium metal)과 무수 에틸알코올의
반응을 통해 나트륨에톡시드를 직접 제조하여 상기 (c) 단계의
상기 촉매로 사용하는
모노실란의 제조방법.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 금속 나트륨(sodium metal)과 무수 에틸알코올의 반응에서,
무수 에틸알코올은 화학량론에 의거한 양보다 2 ~ 5배 과량으로
반응시키는
모노실란의 제조방법.
- [청구항 19] 제17항 또는 제18항에 있어서,
금속 나트륨(sodium metal)과 무수 에틸알코올의 반응을 통해
나트륨에톡시드를 직접 제조시, 무수 에틸알코올 환경에서 생성된
나트륨에톡시드 용액에 테트라에톡시실란을 첨가하는
모노실란의 제조방법.
- [청구항 20] 제19항에 있어서,
상기 생성된 나트륨에톡시드 용액으로부터 무수 에틸알코올을
증류하는
모노실란의 제조방법.

- [청구항 21] 제1항에 있어서,
 상기 (c) 단계에서, 나트륨에톡시드는 테트라에톡시실란에 용해되고, 테트라에톡시실란에 녹아있는 나트륨에톡시드 대 테트라에톡시실란의 질량비가 1: 100 ~ 1:2가 되도록 상기 모노실란을 합성하는 모노실란 합성 반응기에 나트륨에톡시드를 공급하는
 모노실란의 제조방법.
- [청구항 22] 제1항에 있어서,
 상기 (c) 단계에서, 상기 모노실란 가스를 합성하는 모노실란 합성 반응기에 트리에톡시실란을 공급하되, 상기 모노실란 합성 반응기 내의 반응물 내에서 상기 트리에톡시실란의 농도가 일정하게 유지될 수 있는 속도로 지속적으로 상기 트리에톡시실란을 공급하는
 모노실란의 제조방법.
- [청구항 23] 제1항에 있어서,
 상기 (c) 단계에서, 상기 모노실란 가스를 액체 상의 흡착제로 보내는
 모노실란의 제조방법.
- [청구항 24] 제1항에 있어서,
 상기 (c) 단계에서, 나트륨에톡시드의 촉매가 녹아있는 테트라에톡시실란의 일부는 상기 모노실란 합성 반응기의 아래 부분에서 배출시키는
 모노실란의 제조방법.
- [청구항 25] 제24항에 있어서,
 상기 테트라에톡시실란에 나트륨에톡시드의 촉매가 녹아있는 용액으로부터 테트라에톡시실란을 분리하되,
 테트라에톡시실란에 녹아있는 나트륨에톡시드 대 테트라에톡시실란의 질량비가 1: 100 ~ 1:2의 농도에 도달하기까지 증류하는
 모노실란의 제조방법.
- [청구항 26] 제24항에 있어서,
 테트라에톡시실란 내 나트륨에톡시드 용액의 일부는 상기 모노실란 합성 반응기로 재순환 공급되는
 모노실란의 제조방법.
- [청구항 27] 제1항에 있어서,
 각 단계에서 획득된 테트라에톡시실란을 수집하여 불순물을 제거한 후 에틸알코올의 건조에 먼저 이용하고, 이 후에는 고순도의 이산화규소(silica) 및 에틸알코올을 제조하기 위한 완전

가수분해에 이용하는
모노실란의 제조방법.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/008840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/04(2006.01)i, B01J 19/24(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 33/04; C07F 7/04; C07F 7/18; B01J 19/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: monosilane, triethoxy silane, silicon, solvent, wet grinding, suspension

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3829555 A (MURAOKA, H. et al.) 13 August 1974 See abstract; column 4, lines 40-68; claims 1-6.	1-27
A	US 6580000 B1 (ANDERSON, A. R. et al.) 17 June 2003 See abstract; column 3, lines 21-32, column 4, lines 46-49; claims 1-11; example 5.	1-27
A	US 3775457 A (MURAOKA, H. et al.) 27 November 1973 See abstract; column 4, lines 1-73; claims 1-4.	1-27
A	US 5084590 A (RITSCHER, J. S. et al.) 28 January 1992 See abstract; column 2, line 39-column 3, line 6; claims 1-12.	1-27
A	KR 10-2008-0044290 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 20 May 2008 See abstract; claims 1-23.	1-27
A	US 4904460 A (WADA, K. et al.) 27 February 1990 See abstract; claims 1-17.	1-27

 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

25 NOVEMBER 2013 (25.11.2013)

Date of mailing of the international search report

26 NOVEMBER 2013 (26.11.2013)

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/KR2013/008840

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 3829555 A	13/08/1974	NONE	
US 6580000 B1	17/06/2003	AU 2003-295317 A1 AU 2003-295317 A8 US 2003-0229241 A1 US 6680399 B2 WO 2004-031313 A2 WO 2004-031313 A3	23/04/2004 23/04/2004 11/12/2003 20/01/2004 15/04/2004 24/06/2004
US 3775457 A	27/11/1973	NONE	
US 5084590 A	28/01/1992	NONE	
KR 10-2008-0044290 A	20/05/2008	AU 2006-291360 A1 CN 101305014 A CN 101305014 B CN 101305014 C EP 1940854 A2 EP 1940854 B1 JP 05294861 B2 JP 2009-507841 A US 2007-0060764 A1 US 7652164 B2 WO 2007-032865 A2 WO 2007-032865 A3	22/03/2007 12/11/2008 04/07/2012 12/11/2008 09/07/2008 27/07/2011 18/09/2013 26/02/2009 15/03/2007 26/01/2010 22/03/2007 24/05/2007
US 4904460 A	27/02/1990	EP 0337322 A2 EP 0337322 A3 EP 0337322 B1 JP 01-264921 A JP 01-264922 A JP 02-169592 A JP 02615802 B2 JP 02615803 B2 JP 02646719 B2	18/10/1989 27/03/1991 21/07/1993 23/10/1989 23/10/1989 29/06/1990 04/06/1997 04/06/1997 27/08/1997

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 33/04(2006.01)i, B01J 19/24(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 33/04; C07F 7/04; C07F 7/18; B01J 19/24 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 모노실란, 트리에톡시실란, 실리콘, 용제, 습식 분쇄, 현탁액		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 3829555 A (MURAOKA, H. 외 3인) 1974. 08. 13 요약; 컬럼 4, 라인 40-68; 청구항 1-6 참조.	1-27
A	US 6580000 B1 (ANDERSON, A. R. 외 1인) 2003. 06. 17 요약; 컬럼 3, 라인 21-32, 컬럼 4, 라인 46-49; 청구항 1-11; 실시예 5 참조.	1-27
A	US 3775457 A (MURAOKA, H. 외 6인) 1973. 11. 27 요약; 컬럼 4, 라인 1-73; 청구항 1-4 참조.	1-27
A	US 5084590 A (RITSCHER, J. S. 외 1인) 1992. 01. 28 요약; 컬럼 2, 라인 39-컬럼 3, 라인 6; 청구항 1-12 참조.	1-27
A	KR 10-2008-0044290 A (모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인크.) 2008. 05. 20 요약; 청구항 1-23 참조.	1-27
A	US 4904460 A (WADA, K. 외 2인) 1990. 02. 27 요약; 청구항 1-17 참조.	1-27
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 11월 25일 (25.11.2013)	국제조사보고서 발송일 2013년 11월 26일 (26.11.2013)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-8647	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 3829555 A	1974/08/13	없음	
US 6580000 B1	2003/06/17	AU 2003-295317 A1 AU 2003-295317 A8 US 2003-0229241 A1 US 6680399 B2 WO 2004-031313 A2 WO 2004-031313 A3	2004/04/23 2004/04/23 2003/12/11 2004/01/20 2004/04/15 2004/06/24
US 3775457 A	1973/11/27	없음	
US 5084590 A	1992/01/28	없음	
KR 10-2008-0044290 A	2008/05/20	AU 2006-291360 A1 CN 101305014 A CN 101305014 B CN 101305014 C EP 1940854 A2 EP 1940854 B1 JP 05294861 B2 JP 2009-507841 A US 2007-0060764 A1 US 7652164 B2 WO 2007-032865 A2 WO 2007-032865 A3	2007/03/22 2008/11/12 2012/07/04 2008/11/12 2008/07/09 2011/07/27 2013/09/18 2009/02/26 2007/03/15 2010/01/26 2007/03/22 2007/05/24
US 4904460 A	1990/02/27	EP 0337322 A2 EP 0337322 A3 EP 0337322 B1 JP 01-264921 A JP 01-264922 A JP 02-169592 A JP 02615802 B2 JP 02615803 B2 JP 02646719 B2	1989/10/18 1991/03/27 1993/07/21 1989/10/23 1989/10/23 1990/06/29 1997/06/04 1997/06/04 1997/08/27