

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> (11) 공개번호 10-2005-0114686  
C01B 21/083 (43) 공개일자 2005년12월06일

(21) 출원번호 10-2005-7017857  
(22) 출원일자 2005년09월23일  
    번역문 제출일자 2005년09월23일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/009183 (87) 국제공개번호 WO 2004/087569  
    국제출원일자 2004년03월25일                      국제공개일자 2004년10월14일

(30) 우선권주장 10/396,926                      2003년03월25일                      미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마마켓트 스트리트 1007

(72) 발명자 말러, 배리, 아셀  
미국 19342 펜실베니아주 글렌 밀스 카터 웨이 104  
나파, 마리오, 제이.  
미국 19711 델라웨어주 뉴월크 오크릿지 코트 3

(74) 대리인 장수길  
김영

심사청구 : 없음

(54) 삼플루오르화질소 내 이플루오르화이질소 및사플루오르화이질소의 농도를 감소시키는 열적 방법

요약

삼플루오르화질소 혼합물 내 바람직하지 않은 불순물인 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소의 농도는, 전해연마된 금속, 세라믹 알루미늄이나 또는 사파이어중에서 선택되는 내벽을 갖는 용기내 기상에서 상기 혼합물을 가열하고, 상기 불순물의 농도가 감소된 삼플루오르화질소 생성물을 회수함으로써 감소된다. 본 방법은 약 150℃ 내지 약 300℃에서 수행되고, 용기는 바람직하게는 충전되어 있지 않고, 가열 단계가 수행되는 용기의 영역에서 용기 내부 표면적 대 용기 체적의 비가 최소화된다. 본 방법은 임의로는 용기의 내벽을 플루오르 가스를 포함하는 부동태화 조성물과 접촉시키는 단계를 더 포함한다.

색인어

삼플루오르화질소, 이플루오르화이질소, 사플루오르화이질소, 전해연마된 금속, 세라믹 알루미늄, 사파이어

명세서

기술분야

본 발명은 삼플루오르화질소와 불순물인 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소와의 혼합물에서 이들 불순물의 농도를 감소시키기 위한 열적 기상 방법에 관한 것이다.

## 배경기술

규소형 물질을 플라즈마-에칭(plasma-etching)하여 반도체 장치를 제작하는 제조 공정에 다양한 플루오르-함유 화합물이 사용된다. 삼플루오르화질소의 주된 용도는 반도체 장치 제조시 "화학증착(CVD)" 챔버 세정 가스로서이다. CVD 챔버 세정 가스는 반도체 제작 설비의 내부 표면과 상호작용하는 플라즈마를 형성하여 시간에 따라 축적되는 다양한 침착물을 제거하는데 사용된다.

세정 가스로서 반도체 제조 용도에 사용되는 삼플루오르화질소와 같은 플루오르화 화합물을 더 일반적으로는 "전자 가스"라고 부른다. 고순도의 전자 가스는 이러한 반도체 장치 제조 용도에 있어서 중요하다. 반도체 장치 제조 도구에 들어가는 이들 가스내의 불순물은 미량이라도 넓은 선폴을 가져오므로 장치당 정보가 적게 될 수 있는 것으로 알려져 있다. 게다가, 이들 불순물(비제한적인 예로서, 미립자, 금속, 수분 및 전자 가스내 기타 할로겐화 탄소)의 존재는, 백만분의 일 수준으로 존재하여도, 이들 고밀도 집적회로의 생산에서 결함률을 증가시킨다. 그 결과, 보다 고순도의 전자 가스에 대한 요구가 증가되어 왔고, 요구되는 순도를 갖는 물질의 시장 가격이 증가하고 있다. 따라서, 불리한 성분의 확인 및 그의 제거 방법은 이러한 용도에 맞는 플루오르화 화합물을 제조하는 중요한 양상을 나타낸다.

삼플루오르화질소는 미국 특허 제3,235,474호에 개시된 것과 같은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 그러나, 대부분의 방법에서 얻어진 삼플루오르화질소는 비교적 고농도의 바람직하지 않은 불순물, 예를 들어 산화 질소, 이산화 질소, 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소를 함유한다. 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소는 삼플루오르화질소 전자 가스 생성물내의 특히 바람직하지 않은 불순물이다. 임의의 조건하 및 비교적 저농도에서, 이들 화합물은 불안정하고 심지어 폭발성인 조성을 형성할 수 있다. 따라서, 전자 가스로서 사용하기 위한, 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소가 없는 고순도의 삼플루오르화질소를 얻기 위하여, 이들 불순물을 제거하는 방법이 필요하다.

삼플루오르화질소 생성물내 이플루오르화이질소 및 기타 불순물을 감소시키는 것으로 공지된 다양한 방법이 있는데, 화학적 및 열적 처리에서부터 제올라이트, 실리카겔 및 활성화 알루미늄에서의 흡착에 이르기까지 다양하다. 실리카겔 및 활성화 알루미늄은 저온에서의 흡착제 및 승온에서의 시약으로서 개시되어 있다.

미국 특허 제5,183,647호에는 내벽이 플루오르화 니켈의 막으로 코팅된 용기내에서 삼플루오르화질소를 승온에서 가열함으로써 이플루오르화이질소를 함유하는 삼플루오르화질소를 정제함이 개시되어 있다. 충전 상을 형성하기 위하여 플루오르화물 고체로 충전된 용기가 빈 용기를 사용하는 것보다 바람직하다. 이 참조문헌에는, 용기의 내벽이 니켈이 아닌 금속으로 이루어진 경우, 코팅막이 약하고 금속 벽에 대한 접촉 강도가 낮기 때문에 플루오르화 금속 막은 종종 가열에 의해 쉽게 벗겨지고, 이로 인해 금속 표면이 노출된다고 개시되어 있다.

미국 특허 제4,948,571호에는 내벽이 플루오르화물 고체로 라이닝된 금속성 용기내에서 이플루오르화이질소 불순물을 함유하는 삼플루오르화질소 가스를 150 내지 600°C에서 가열함으로써 삼플루오르화질소 가스내에 존재하는 이플루오르화이질소를 분해하는 방법이 개시되어 있다.

미국 특허 제4,193,976호 및 제4,156,598호에는 삼플루오르화질소로부터 이플루오르화이질소를 제거하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 이플루오르화이질소를 탈플루오르화할 수 있지만 삼플루오르화질소에 대해서는 불활성인 미립자 금속의 존재하에 삼플루오르화질소를 이플루오르화이질소의 탈플루오르화를 일으키기에 충분한 시간동안 약 149 내지 538°C로 가열함을 포함한다. 금속은 이플루오르화이질소의 분해를 일으키기 위해 약간의 시간이 지난 후 재생되어야 한다.

공지의 문헌에서, 삼플루오르화질소로부터 이플루오르화이질소를 제거하기에 바람직한 방법은 이플루오르화이질소의 선택적인 제거에 효과적이라고 생각되는 물질로 충전된 반응기를 통해 삼플루오르화질소를 통과시키는 것이다. 이 충전 물질은 사용시 열화 또는 소비되기 때문에 주기적으로 바꿔 주어야 한다. 문헌에는 삼플루오르화질소 생성물로부터의 사플루오르화이질소의 제거, 및 정제되는 그 삼플루오르화질소로부터 사플루오르화이질소를 제거하기 위한 삼플루오르화질소 정제 공정 자체의 가능성에 대하여는 기술되어 있지 않다.

## 발명의 요약

본 발명은 전해연마된 금속, 세라믹 알루미늄 및 사파이어로 이루어진 균에서 선택되는 내벽을 갖는 용기내 기상에서 삼플루오르화질소와 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소중에서 선택되는 1종 이상의 불순물과의 혼합물을 약 150℃ 이상에서 가열하고, 1종 이상의 불순물의 농도가 감소된 삼플루오르화질소 생성물을 회수함을 포함하는, 삼플루오르화질소와 상기 1종 이상의 불순물과의 혼합물에서 상기 1종 이상의 불순물의 농도를 감소시키는 방법이다.

본 발명자들은 삼플루오르화질소 가스에 함유된 불순물인 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소가 효율적으로 분해되어, 가스를 승온에서 유지시킴으로써 이들 불순물이 가스로부터 제거되는 방법을 발견하였다. 놀랍게도, 이들 불순물의 제거는 표면과의 가스 접촉이 최소화될 때, 예를 들어 용기 또는 컨테이너가 비어 있고 임의 유형의 충전 물질을 함유하고 있지 않을 때, 가장 효율적임이 발견되었다. 또한, 본 발명자들은 이러한 승온 처리중에 삼플루오르화질소 조성물이 접촉하게 되는 표면이 전해연마된 금속, 세라믹 알루미늄 및 사파이어중에서 선택될 때, 삼플루오르화질소 생성물의 바람직하지 않은 분해 및 추가의 불순물의 생성이 감소됨을 발견하였다.

본 발명은 이플루오르화이질소를 제거하기 위하여 첨가되거나 대체되는 시약 또는 보충 충전 물질을 필요로 하지 않음으로써 이전 방법에 비하여 더 개선된 방법을 제공한다. 본 발명자들은 놀랍게도 승온에서 삼플루오르화질소를 포함하는 가스 생성물을 내부 표면이 사파이어, 세라믹 알루미늄, 또는 전해연마된 금속(예: 스테인레스강 또는 니켈)으로 이루어진 관형 반응기로 통과시킴으로써 바람직하지 않은 불순물인 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소를 검출불가능한 수준(예컨대, 약 0.1ppm-물 미만의 수준)으로 감소시키면서 삼플루오르화질소 분해 및 바람직하지 않은 사플루오르화이질소의 수율 손실을 최소화할 수 있음을 발견하였다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명은 삼플루오르화질소( $\text{NF}_3$ )와 이플루오르화이질소( $\text{FN}=\text{NF}$ , 시스 및 트랜스 이성질체) 및 사플루오르화이질소( $\text{F}_2\text{N}-\text{NF}_2$ )로 이루어진 균에서 선택되는 1종 이상의 불순물과의 혼합물 내 이들 1종 이상의 불순물의 농도를 감소시키는 방법이다. 본 발명의 방법은 임의의 양의 상기 1종 이상의 불순물을 함유하는 삼플루오르화질소, 예를 들어 약 2몰%의 상기 1종 이상의 불순물을 함유하는 삼플루오르화질소 혼합물을 처리하는데 사용할 수 있다. 본 발명의 방법은 삼플루오르화질소내에 존재할 수 있는 다른 불순물, 예를 들어 산화질소, 이산화질소, 육플루오르화황, 헥사플루오로에탄 및 테트라플루오로메탄의 존재하에, 그러나 이들에 의해 불리하지는 않게, 수행될 수 있다.

본 발명의 방법은 삼플루오르화질소 혼합물을 기상으로 가열하는 가열 단계를 포함한다. 삼플루오르화질소 혼합물의 가열은 약 150℃ 내지 약 300℃, 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 250℃, 가장 바람직하게는 약 235℃에서 수행된다. 본 발명자들은 이러한 온도에서 삼플루오르화질소와 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소 불순물과의 혼합물 내의 이들 불순물의 농도가 본 발명의 방법에 의해 삼플루오르화질소의 부산물(예: 사플루오르화이질소)로의 분해 및 수율 손실없이 감소됨을 발견하였다. 본 발명의 가열 단계는 정적 삼플루오르화질소 혼합물을 용기내에서, 더 바람직하게는 삼플루오르화질소 혼합물을 그 용기를 통해 유동할 때 가열함으로써 연속 공정으로 가열함으로써 수행될 수 있다.

가열 단계중에 다양한 가열 방법을 사용하여 삼플루오르화질소 혼합물을 가열할 수 있고, 가열 방법은 특별히 제한되지 않는다. 삼플루오르화질소 혼합물은 용기를 전기 가열기 또는 버너로 외부에서 가열하거나, 또는 가열 매체가 순환될 수 있는 용기 내외의 자켓을 제공함으로써 가열될 수 있다. 또 다르게는, 삼플루오르화질소 혼합물을 먼저 바람직한 온도로 가열한 다음, 불순물의 분해를 일으키는 시간동안 절연된 용기를 통과시키거나 그 안에 유지시킴으로써 불순물의 농도를 바람직하게 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 삼플루오르화질소 혼합물을 원통다관식 교환기에서 가열한 다음, 삼플루오르화질소 혼합물이 불순물의 농도를 감소시키는데 필요한 시간동안 승온에서 머무르게 되는 절연 파이프와 같은 용기내로 공급할 수 있다. 추가의 또 다른 형태에서, 삼플루오르화질소 혼합물은 삼플루오르화질소 혼합물을 가열된 운반 가스와 혼합함으로써 가열 단계동안 바람직한 온도로 만들 수 있다. 예를 들어, 삼플루오르화질소 혼합물을 가열된 질소 기류와 혼합하여, 혼합 가스 조성물을 바람직한 가열 단계 온도 이하로 만들 수 있다.

임의로 사용될 수 있는 임의의 가스 분배기, 및 임의로 사용될 수 있는 임의의 예비가열기의 두 용기의 경우에서, 가열 단계중에 삼플루오르화질소 혼합물과 접촉하는 용기의 모든 부품의 내부 표면이 전해연마된 금속, 세라믹 알루미늄 및 사파이어로 이루어진 균에서 선택되는 물질로부터 구성될 때 삼플루오르화질소의 바람직하지 않은 분해가 감소된다.

삼플루오르화질소 혼합물의 온도를 증가시킬 때, 용기 및 공정 기류의 온도는 삼플루오르화질소의 바람직하지 않은 분해를 촉진하지 않도록 제한되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 전기 가열기가 사용되는 경우, 매우 높은 표면 온도를 피하기

위하여, 즉 약 300°C보다 높은 온도를 피하기 위하여, 낮은 열유속의 전기 가열기가 바람직하다. 삼플루오르화질소 혼합물을 가열하기 위하여 다른 공정 유체 또는 운반 가스가 사용되는 경우, 이 공정 유체 및 운반 가스의 온도는 또한 바람직하게는 약 300°C 이하의 온도로 된다.

접촉 시간은 삼플루오르화질소 혼합물이 가열 단계에 적용되는 동안의 시간이다. 접촉 시간은 바람직하게는 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소 불순물 모두가 거의 없으면서 삼플루오르화질소의 수율 손실은 없는 삼플루오르화질소 생성물이 얻어지도록 선택된다. 삼플루오르화질소 혼합물 내 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소 불순물의 농도를 감소시키는데 필요한, 주어진 가열 단계 온도에서의 접촉 시간은, 삼플루오르화질소 혼합물 내 불순물의 초기 농도 및 삼플루오르화질소 생성물 내 불순물의 바람직한 최종 농도에 따라 좌우된다. 삼플루오르화질소 혼합물 내 삼플루오르화질소의 분해없이 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소 불순물의 농도를 감소시키는데 필요한, 주어진 가열 단계 온도에서의 접촉 시간은, 과도한 실험없이도 본 발명이 속하는 분야의 숙련자에 의해 결정될 수 있다. 일반적으로, 불순물의 초기 농도가 높을수록, 가열 단계동안 승온에서 유지되어야 하는 삼플루오르화질소 혼합물의 접촉 시간은 더 길고(길거나), 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소 불순물중 1종 이상의 농도를 감소시키는데 필요한 가열 단계 온도는 더 높다. 또 다르게는, 임의의 주어진 초기 농도로부터 바람직한 불순물의 최종 농도가 낮을수록, 가열 단계동안 승온에서 유지되어야 하는 삼플루오르화질소 혼합물의 접촉 시간은 더 길고(길거나), 필요한 가열 단계 온도는 더 높다.

예를 들어, 다양한 양의 이플루오르화이질소를 함유하는 삼플루오르화질소 조성물을 시간당 0.45kg(1 lb)의 속도로 101kPa(1기압)의 압력에서 용기에 공급하는데, 이때 조성물은 용기를 통과하는 동안 200°C 또는 230°C에서 유지된다. 하기 표 1은 삼플루오르화질소 생성물내 이플루오르화이질소를 5ppm-몰 미만으로 감소시키는데 필요한 용기 체적 및 접촉 시간을 나타낸다.

[표 1]

유입 N <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 농도 (ppm-몰)	용기체적@200°C (m <sup>3</sup> × 10 <sup>-3</sup> )	접촉시간@200°C (초)	용기체적@230°C (m <sup>3</sup> × 10 <sup>-3</sup> )	접촉시간@230°C (초)
10,000	9.97	235	0.991	23
1,000	7.99	189	0.793	19
100	3.99	94	0.396	9

가열 단계동안 용기내의 전체 압력은 중요하지 않다. 상업적으로 유용한 공정 생산성을 달성하고, 가열 단계동안 용기를 통해 삼플루오르화질소 혼합물을 연속 공정으로 이동시키기 위하여, 가열 단계동안 용기내의 전체 압력은 바람직하게는 약 101.3kPa(1기압) 내지 약 1,520kPa(15기압)이다. 용기내의 전체 압력은 전적으로 삼플루오르화질소 혼합물로만 이루어질 수 있거나, 또는 삼플루오르화질소 혼합물의 성분과 비반응성이고 삼플루오르화질소 생성물로부터 쉽게 분리될 수 있는 불활성 운반 가스를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 불활성 운반 가스의 예로는 질소, 헬륨, 이산화 탄소 및 헥사플루오로에탄이 있다.

가열 단계가 수행되는 용기의 모양은 중요하지 않다. 상자, 원통 등의 임의의 유형의 용기가 사용될 수 있다. 본 발명의 방법이 연속적으로 수행되는 경우, 원통형(예컨대, 관형 또는 파이프형) 용기가 바람직하다. 용기 모양이 중요하지 않지만, 용기 내부의 표면적 대 용기 체적의 비는 가열 단계가 수행되는 용기의 영역내에서 최소화되는 것이 바람직하다. 바람직한 용기 형태는 원통형 용기이고, 이러한 용기의 내부 표면적 대 체적 비를 최소화하기 위하여, 용기 직경은 바람직하게는 용기를 가로질러 적절한 열 전달을 고려하는 가능한 최대의 직경, 즉 용기에 인접한 삼플루오르화질소 혼합물로부터 용기 가운데의 삼플루오르화질소 혼합물로의 적절한 열전달을 고려하는 가능한 최대의 직경이다. 삼플루오르화질소 혼합물을 주어진 체적의 원통을 통해 통과시키고 이 혼합물을 승온에서 유지시키는 경우, 원통은 혼합물이 접촉하게 되는 원통 내부 표면적을 최소화하는 직경 미 길이인 것이 바람직하다. 예를 들어, 삼플루오르화질소 및 불순물인 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소를 포함하는 삼플루오르화질소 혼합물을 처리하는데 0.5m<sup>3</sup>의 유동관통 반응기 체적이 필요하다면, 5.7m<sup>2</sup>의 내부 표면적을 제공할 직경 0.35m의 반응기가, 8.0m<sup>2</sup>의 내부 표면적을 제공할 직경 0.25m의 반응기에 비하여 바람직할 것이다.

가열 단계중에 삼플루오르화질소 혼합물이 접촉하게 되는 용기의 표면적을 최소화하기 위하여, 용기는 충전물이 없는 것이 바람직하다. 즉, 가열 단계가 수행되는 용기의 영역에서 용기에 충전 물질로서 첨가되는 물질이 없다. 임의의 이러한 충

전 물질이 임의로 첨가되면, 바람직하게는 그의 표면적이 최소화되는 형태의 것이다. 본 발명의 용기에 가스 재분배기가 사용되면, 이는 바람직하게는 그의 표면적을 최소화하는 형태의 것이다. 최소 표면적의 가스 재분배기의 예는 케닉스(Kenics, 등록상표) 정지형 교반기이다. 또한, 이러한 가스 재분배기는 바람직하게는 전해연마된 금속, 세라믹 알루미늄나 및 사파이어로 이루어진 군에서 선택되는 표면을 갖는다. 임의로는, 이러한 가스 재분배기의 표면은 플루오르 가스를 포함하는 부동태화 조성물로 부동태화될 수 있다.

산업 용도를 위한 금속 표면의 기계적 제조 및 평활화는 다음 두 단계로 나뉘어질 수 있다: (i) 분쇄 및 연마 기법을 사용하여 적당히 매끄럽고 거시적으로 평탄한 표면을 생성하는 "거친 압연(roughing down)" 및 (ii) 연마 패드에 미세 연마제를 사용하여 미시적으로 매끄럽고 밝은 표면을 제공하는 "연마". 이러한 기계적 제조에 의해 금속 표면에 심하게 변형된 극소 대역이 생긴다는 것은 잘 알려져 있다. 이러한 변형 대역은 벌크 금속과는 상이한 특성을 가지므로, 기계적으로 연마된 표면위에서 또는 그의 존재하에 수행되는 공정으로부터 얻어진 결과는 벌크 금속의 특징이 아니다. 기계적으로 연마된 표면의 실험 결과, 외부 표면층은 강하게 변형된 대역이고, 최종의 매끄러운, 기계적으로 제조된 표면은 유동 공정에 의해 생성되었다. 즉, 미세한 수준에서, 금속의 피크는 금속내 중곡으로 강제된다. 따라서, 기계적으로 연마된 금속 표면은 바람직하지 않은 미세 균열, 변형, 접합, 금속 파편 및 매립된 연마제를 포함하는 변형 대역을 갖는 표면이다.

본원에 사용된 바와 같은 전해연마된 금속이란 용어는 전해 전지의 양극을 만드는 금속을 가리키며, 전해는 임의의 초기 기계적 제조 및 연마에 의해 생성된 금속 표면에서 변형된 대역을 제거하기에 충분한 시간동안 계속된다. 최상의 전해연마 결과를 얻기 위하여, 금속은 균질하고 표면 결함이 없어야 한다는 것은 널리 공지되어 있다. 기계적 연마에 의해 정상적으로 숨겨지는 결함이 전해연마에 의해 나타날 수도 있고, 심지어 과장될 수도 있다. 봉입, 울퉁불퉁한 구조, 시임(seam) 등은 이들이 금속 표면 가까이에 있다면 제거될 것이지만, 이들이 표면으로부터 임계의 위치에 있다면 과장된다. 이러한 임계 거리는 전해연마에 의해 제거되는 금속의 평균 깊이이다. 이론에 결부시키려는 것이 아니라, 금속 표면의 전해연마에 의해 얻어진 표면 청소 및 평활화는 전해연마동안 금속 표면상의 미세한 고저에 걸쳐 형성된, 금속-함유 화합물이 풍부한 층의 농도 구배 차이에 의해 질적으로 설명될 수 있다. 고금속 부분에서 이 층은 얇고 농도 구배는 더 높은 반면에, 저금속 부분에서 이 층은 더 두껍고, 농도 구배는 더 낮다. 전해연마하는 동안, 고금속 부분의 선호 용액이 존재하고, 따라서 표면이 청소되고 평활화된다.

본 발명은 가열 단계가 전해연마된 금속 내벽을 갖는 용기내 기상에서 수행되는 실시양태를 포함한다. 본 발명의 금속은 (i) 전해연마될 수 있고, (ii) 휘발성 금속 플루오르화물을 형성하지 않고, (iii) 삼플루오르화질소의 열 분해를 촉진하지 않는 금속 플루오르화물을 형성하는 금속을 포함한다. 본 발명의 금속은 알루미늄, 크롬, 코발트, 구리, 금, 철, 니켈, 은, 주석, 티탄 및 아연을 포함한다. 본 발명의 금속은 황동(주로 구리 및 아연을 포함함), 니켈 은, 모넬(Monel, 등록상표)(주로 니켈 및 구리를 포함함), 하스텔로이(Hastelloy, 등록상표)(주로 니켈, 몰리브덴 및 철을 포함함), 인코넬(Inconel, 등록상표)(주로 니켈, 크롬 및 철을 포함함), 코바(Kovar, 등록상표)(주로 니켈, 철 및 코발트를 포함함), 저탄소강 및 고탄소강, 스테인레스강(주로 철, 크롬 및 니켈을 포함함)을 포함함, 전술된 금속(임의로는 몰리브덴 금속을 추가로 포함함)을 추가로 포함한다. 바람직한 금속으로는 니켈 및 니켈을 포함하는 금속 합금, 예를 들어 316 스테인레스강, 인코넬, 하스텔로이 및 모넬이 있다.

전해연마된 금속의 표면 거칠기 정도는 마이크로인치(또는  $\mu\text{m}$ )로 표현되는 산술 평균 거칠기(Ra)에 의해 기술될 수 있다. 이는 전해연마된 금속 평균 표면 프로파일에 대한 모든 프로파일 편차(금속 최저점 깊이 및 최고점 높이)의 산술 평균이다. 전해연마된 금속 내벽을 갖는 용기내에서 가열 단계를 수행하는 본 발명의 실시양태에 있어서, 내벽은 Ra 값이 약 70마이크로인치( $1.75\mu\text{m}$ ) 이하, 바람직하게는 약 20마이크로인치( $0.5\mu\text{m}$ ) 이하, 가장 바람직하게는 약 10마이크로인치( $0.25\mu\text{m}$ ) 이하이다.

본 발명의 방법은 세라믹 알루미늄나로 만들어진 내벽을 갖는 용기내 기상에서 가열 단계를 수행하는 실시양태를 포함한다. 세라믹 알루미늄나란, 임의로 약간의 결합제 물질(예컨대, 점토)을 포함하는 단단히 충전된 분말 형태의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 가열함으로써 형성된 내화성 물질을 뜻한다. 이러한 세라믹 알루미늄나는 알루미늄나 분말을 가압하여 바람직한 모양인 채로 그의 용점 바로 아래까지 가열함으로써 형성될 수 있다(이 공정을 소결이라고 함). 소결에 의해 세라믹 알루미늄나를 형성함에 있어서, 열 및 압력의 영향하에, 인접한 입자들로부터의 물질은 입자들간에 성장하고 최종적으로는 입자들을 서로 결합시키는 "경부(neck)" 영역으로 확산된다. 입자들 사이의 경계가 성장함에 따라, 공극율은 최종 단계에서 기공이 폐색되어 더 이상 연통되지 않을 때까지 점차 감소한다. 또 다르게는, 이러한 세라믹 알루미늄나는 알루미늄나 분말을 그의 용점 이상으로 가열하고 바람직한 모양으로 구조함으로써 형성될 수 있다. 어느 경우에서나, 형성된 세라믹 알루미늄나는 매우 치밀한, 고상의 비공질 알루미늄나 표면을 포함한다. 본 발명의 용기에 적합한 세라믹 알루미늄나는 밀도가 3.4 내지 4.0g/cc이다(예: 본원에 참조로 인용된 ASTM 방법 C20에 의해 결정됨).

본 발명의 방법은 사파이어로 만들어진 내벽을 갖는 용기내 기상에서 가열 단계를 수행하는 실시양태를 포함한다. 사파이어란, 단결정 알루미늄 옥사이드( $Al_2O_3$ )를 포함하는 물질을 뜻한다. 사파이어는 단결정이기 때문에, 성형되거나, 연신되거나 또는 주조될 수 없다. 선택된 성장 공정에 의해 지시되는 특정 모양으로 "성장"될 것이다. 합성 또는 인조 사파이어는 천연 보석과 동일한 단결정 능면체 구조를 갖지만, 이는 더 고순도이며 무색 투명하다. 일부 결정 성장 공정은 망상에 가까운 모양을 생성하지만, 거의 모든 사파이어 성분은 다양한 절단, 분쇄 및 연마 공정에 의해 이들 모양으로부터 가공되어야 한다. 사파이어는 비공질이며 수분을 흡수하지 않는다.

본 발명의 방법은 가열 단계가 수행되는 영역에서 용기의 내벽을 플루오르 가스를 포함하는 부동태화 조성물과 접촉시켜 부동태화 용기를 생성하는 단계를 추가로 포함한다. 용기 부동태화가 수행되는 경우, 이는 바람직하게는 본 발명의 방법의 가열 단계 이전에 완료된다. 용기 부동태화는 가열 단계가 수행되는 영역에서 용기의 내벽을 불활성 운반 가스내의 묽은 플루오르 가스(예를 들어, 헬륨 또는 질소내 5체적%의 플루오르)와 접촉시킴으로써 수행된다. 대략 주위 온도(예컨대, 약 25°C), 대략 대기압 내지 약간 승압(예컨대, 55kPa(8psi))에서 약 30분의 시간동안 묽은 플루오르를 용기의 내벽과 접촉시킨다. 그 다음, 용기를 임의로 약간 승온(예컨대, 50°C)이 되게 되고, 용기의 내벽을 약 12시간의 시간동안 묽은 플루오르와 접촉시킨다. 그 다음, 용기를 본 발명의 방법의 가열 단계를 시작하기 전에 순수한 불활성 운반 가스로 퍼징(purging)한다.

본 발명의 방법은 삼플루오르화질소와 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 불순물과의 혼합물에서 1종 이상의 불순물의 농도를 감소시킨다. 본원에 정의된 가열 단계 온도 및 충분한 접촉 시간을 사용하여, 본 발명의 방법은 상기 1종 이상의 불순물이 거의 없는 삼플루오르화질소 생성물을 생성할 수 있다. 1종 이상의 불순물이 거의 없는 삼플루오르화질소 혼합물이란, 삼플루오르화질소 생성물이 1종 이상의 불순물을 약 10ppm-몰 이하, 바람직하게는 약 1ppm-몰 이하, 더 바람직하게는 약 0.1ppm-몰 이하로 함유함을 뜻한다. 또한, 본 발명의 방법은  $NF_3$ 의 수율 손실이 2% 미만, 가장 종종 1% 미만, 가장 종종 0.5% 미만인 삼플루오르화질소 생성물을 생성한다.

본 발명의 방법에 의해 생성된 삼플루오르화질소 생성물은 임의로는 불순물인 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소의 분해 생성물을 제거하도록 추가 처리된다. 예를 들어, 본 발명의 방법의 가열 단계는 불순물인 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소를 질소 및 플루오르로 분해할 수 있다. 이렇게 생성된 플루오르는 공지의 방법에 의해, 예컨대 생성물을 수산화칼륨 세정 수용액으로 통과시키거나, 또는 알루미나 펠렛, 제올라이트계 분자체 또는 실리카겔로 충전된 상을 통과시킴으로써 삼플루오르화질소로부터 제거할 수 있다. 이렇게 생성된 질소는 공지의 방법에 의해, 예컨대 삼플루오르화질소 생성물을 증류시킴으로써 제거될 수 있고, 이때 질소는 증류의 상부 생성물로서 제거되고 삼플루오르화질소는 저부 생성물로서 회수된다.

## 실시예

### 실시예 1

탄소강, 비전해연마된 316 스테인레스강, Ra(표면 거칠기)가 15마이크로인치인 전해연마된 316 스테인레스강, Ra가 15마이크로인치인 전해연마된 니켈, 세라믹 알루미나, 및 사파이어로 이루어진, 내경이 0.491cm이고 길이 33cm의 외부 가열 대역(가열된 관 체적 9.61cm<sup>3</sup>)을 갖는 용기(관)를 하기 과정에 의해 부동태화하였다. 헬륨내 5체적%의 플루오르의 가스 혼합물을 주위 온도, 8 내지 10psi의 압력에서 주어진 관에 첨가하였다. 이 가스 혼합물을 즉시 배기시키고, 관을 신선한 기상 플루오르 혼합물로 재가압하고, 주위 온도 및 8 내지 10psi에서 30분동안 유지시켰다. 이 시간이 지난 후, 관을 배기시키고, 기상 플루오르 혼합물을 8 내지 10psi로 재가압하고, 관 온도를 50°C에서 18시간동안 유지시켰다. 그 다음, 관을 실온으로 냉각시키고 질소로 퍼징하였다.

이플루오르화이질소( $N_2F_2$ ) 448ppm-몰 및 사플루오르화이질소( $N_2F_4$ ) 356ppm-몰을 함유하는 삼플루오르화질소( $NF_3$ )의 가스 기류를 달리 빈 관에 공급하였다. 삼플루오르화질소를 대기압(101.3kPa, 14.7psia)에서 주어진 관 가열 대역내에서의 접촉 시간이 14 내지 41초이도록 하는 속도로 주어진 관을 통해 공급하였다. 생성물 가스 조성물은 기체-크로마토그래프-질량-분광계에 의해 모니터링하고, 그 결과를 하기 표 2 내지 표 7에 나타내었다.

### [표 2]

비전해연마된 탄소강 관, 배출 가스내 ppm-몰 농도

T(°C)	14초		28초		41초	
	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
200	246	436	154	377	74	398
213	28	0	2	0	0	0
228	0	0	0	0	0	0
243	0	284	0	278	0	324

**[표 3]**

비전해연마된 스테인레스강 관, 배출 가스내 ppm-물 농도

T(°C)	14초		28초		41초	
	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
200	226	124	116	7	18	0
213	13	0	1	0	0	0
228	0	0	0	0	0	0
243	0	1	0	5	0	35

**[표 4]**

전해연마된 스테인레스강 관, 배출 가스내 ppm-물 농도

T(°C)	14초		28초		41초	
	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
200	267	166	162	67	96	7
213	70	0	5	0	0	0
228	1	0	0	0	0	0
243	0	0	0	0	0	0

**[표 5]**

세라믹 알루미늄관, 배출 가스내 ppm-물 농도

T(°C)	14초		28초		41초	
	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
200	260	89	120	0	12	0
213	26	0	3	0	1	0
228	1	0	0	0	0	0
243	0	0	0	0	0	0

**[표 6]**

사파이어 관, 배출 가스내 ppm-물 농도

T(°C)	14초		28초		41초	
	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
200	270	141	145	0	15	0
213	85	0	4	0	1	0
228	2	0	0	0	0	0
243	0	0	0	0	0	0

**[표 7]**  
전해연마된 니켈 관, 배출 가스내 ppm-물 농도

T(°C)	14초		28초		41초	
	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
200	252	118	163	21	91	7
213	101	0	20	0	4	0
228	6	0	0	0	0	0
243	0	0	0	0	0	0

표 2 내지 표 7의 데이터로부터 알 수 있듯이, 가열 단계 온도를 증가시키면 삼플루오르화질소 가스내에 남아 있는 이플루오르화이질소의 양이 감소되었다. 다양한 온도에서 본 발명의 몇몇 관 재료의 효능에 약간의 차이가 있지만, 전체적으로 이들은 이플루오르화이질소를 제거하는 능력은 매우 유사하다. 데이터를 비교하면 알 수 있듯이, 접촉 시간이 길수록 삼플루오르화질소 가스로부터의 이플루오르화이질소의 제거가 더 효과적이다.

표 2 내지 표 7의 데이터는, 더 낮은 시험 온도에서 각각의 몇몇 관 재료내 삼플루오르화질소 가스 기류를 가열하는 것은 또한 삼플루오르화질소 가스로부터 사플루오르화이질소를 제거할 때 효과적이었음을 나타낸다. 그러나, 접촉 시간이 길고 온도가 높을수록, 탄소강 및 비전해연마된 스테인레스강은 사플루오르화이질소 농도의 증가를 나타내기 시작한다. 본 발명의 용기 재료(즉, 전해연마된 스테인레스강, 전해연마된 니켈, 세라믹 알루미늄 및 사파이어)는 삼플루오르화질소가 추가의 바람직하지 않은 사플루오르화이질소 불순물로 분해되고 수율 손실이 없이 더 높은 온도에서 작동될 수 있었다.

삼플루오르화질소는 승온에서 임의의 금속과 반응하여 사플루오르화이질소를 형성하는 것으로 알려져 있다. 콜번(Colburn) 등의 문헌[J. Am. Chem. Soc., Vol. 80, p.5004(1958)]에는 삼플루오르화질소가 승온에서 구리, 스테인레스강, 및 다른 금속과 반응하여 사플루오르화이질소를 71% 이하의 수율로 제공함이 개시되어 있다. 본 발명자들은 기체-크로마토그래프-질량-분광계에 의해 열분해된 삼플루오르화질소 기류내 사플루오르화이질소를 정확하게 측정하고, 전해연마된 금속, 세라믹 알루미늄 및 사파이어로 이루어진 균에서 선택되는 내벽을 갖는 관에서 열분해된 삼플루오르화질소 기류내 사플루오르화이질소의 부재는 이러한 내벽 표면의 존재하에 삼플루오르화질소 분해에 의해 삼플루오르화질소의 수율 손실이 없음을 나타냄을 결정하였다. 본 발명자들은 적외선 분광분석에 의해 본 발명의 방법에서 분해에 의한 삼플루오르화질소 수율 손실이 없음을 확실하게 할 수 있었다. 예를 들어, 순수한 삼플루오르화질소를 243°C에서 14초의 접촉 시간동안 세라믹 알루미늄을 통해 통과시키고, 적외선 분광분석을 사용하여 삼플루오르화질소의 분해에 의한 삼플루오르화질소 수율 손실의 상한 수준이 0.5%임이 결정되었다.

**실시예 2**

이플루오르화이질소(N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) 448ppm-물 및 사플루오르화이질소(N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) 356ppm-물을 함유하는 삼플루오르화질소(NF<sub>3</sub>)의 가스 기류를, 달리 내경 0.491cm 및 길이 33cm의 외부 가열 대역의 빈 관에 공급할 수도 있다. 생성된 가열 관 체적은 9.61cm<sup>3</sup>일 것이다. 관은 비전해연마된 316 스테인레스강 및 Ra(표면 거칠기)가 15마이크로인치인 전해연마된 316 스테인레스강으로 이루어질 수 있다. 이들 관은 삼플루오르화질소 혼합물의 처리 이전에 플루오르 가스를 포함하는 부동태화 조성물로 부동태화시키지 않을 것이다. 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소를 함유하는 삼플루오르화질소의 전술된

가스 기류를 대기압(101.3kPa, 14.7psia)에서 관 가열 대역내에서의 접촉 시간이 14 내지 41초이도록 하는 속도로 관으로 공급할 것이다. 생성물 가스 조성을 기체-크로마토그래프-질량-분광계에 의해 모니터링할 것이고, 예상되는 결과를 하기 표 8 및 표 9에 보고한다.

**[표 8]**

부동태화되지 않은 스테인레스강 관, 배출 가스내 ppm-물 농도

T(°C)	14초		28초		41초	
	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
200	300	448	200	400	100	420
213	50	30	10	0	0	0
228	0	0	0	0	0	0
243	0	300	0	400	0	500

**[표 9]**

부동태화되지 않은 전해연마된 스테인레스강 관, 배출 가스내 ppm-물 농도

T(°C)	14초		28초		41초	
	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
200	230	150	150	20	30	5
213	20	0	3	0	0	0
228	0	0	0	0	0	0
243	0	0	0	0	0	0

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

전해연마된 금속, 세라믹 알루미나 및 사파이어로 이루어진 균에서 선택되는 내벽을 갖는 용기내 기상에서 삼플루오르화 질소와 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소로 이루어진 균에서 선택되는 1종 이상의 불순물과의 혼합물을 약 150°C 이상의 온도에서 가열하고,

상기 1종 이상의 불순물의 농도가 감소된 삼플루오르화질소 생성물을 회수하는 것을 포함하는, 삼플루오르화질소와 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소로 이루어진 균에서 선택되는 1종 이상의 불순물과의 혼합물에서 1종 이상의 불순물의 농도를 감소시키는 방법.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 약 150°C 내지 약 300°C의 온도에서 상기 가열을 수행하는 방법.

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 약 200°C 내지 약 250°C의 온도에서 상기 가열을 수행하는 방법.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 약 235℃에서 상기 가열을 수행하는 방법.

**청구항 5.**

제1항에 있어서, 상기 가열 동안 상기 혼합물에 불활성 운반 가스가 존재하는 방법.

**청구항 6.**

제1항에 있어서, 상기 용기가 원통형인 방법.

**청구항 7.**

제1항에 있어서, 상기 용기가 충전되어 있지 않은 것인 방법.

**청구항 8.**

제1항에 있어서, 상기 용기의 내벽이, 알루미늄, 크롬, 코발트, 구리, 금, 철, 니켈, 은, 주석, 티탄 및 아연으로 이루어진 군에서 선택되는 전해연마된 금속을 포함하는 것인 방법.

**청구항 9.**

제1항에 있어서, 상기 용기의 내벽이 니켈을 포함하는 전해연마된 금속인 방법.

**청구항 10.**

제9항에 있어서, 상기 금속이 인코넬(Inconel, 등록상표), 하스텔로이(Hastelloy, 등록상표) 또는 모넬(Monel, 등록상표)을 포함하는 것인 방법.

**청구항 11.**

제1항에 있어서, 상기 용기의 내벽의 Ra(표면 거칠기) 값은 약 70마이크로인치(1.75 $\mu$ m) 이하인 방법.

**청구항 12.**

제1항에 있어서, 상기 용기의 내벽의 Ra 값은 약 20마이크로인치(0.5 $\mu$ m) 이하인 방법.

**청구항 13.**

제1항에 있어서, 상기 용기의 내벽의 Ra 값은 약 10마이크로인치(0.25 $\mu$ m) 이하인 방법.

#### 청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 용기의 내벽을 플루오르 가스를 포함하는 부동태화 조성물과 접촉시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 접촉 단계를 약 25 $^{\circ}$ C의 온도 및 약 1기압의 압력에서 수행하고, 부동태화 조성물이 헬륨 중 5체 적%의 플루오르를 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 16.

제1항에 있어서, 상기 삼플루오르화질소 생성물이 1종 이상의 불순물을 약 10ppm-몰 이하로 함유하는 것인 방법.

#### 청구항 17.

전해연마된 금속, 세라믹 알루미늄 및 사파이어로 이루어진 군에서 선택되는 내벽을 갖는 용기를 제공하고,

상기 용기의 내벽을 플루오르 가스를 포함하는 부동태화 조성물과 접촉시켜 부동태화된 용기를 형성하고,

상기 부동태화된 용기내 기상에서 삼플루오르화질소와 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 불순물과의 혼합물을 약 150 $^{\circ}$ C 내지 약 300 $^{\circ}$ C의 온도에서 가열하고,

상기 1종 이상의 불순물의 농도가 감소된 삼플루오르화질소 생성물을 회수하는 것을 포함하는, 삼플루오르화질소와 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 불순물의 혼합물에서 1종 이상의 불순물의 농도를 감소시키는 방법.

#### 청구항 18.

니켈을 포함하는 전해연마된 금속의 내벽을 갖는 용기내 기상에서 삼플루오르화질소와 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 불순물을 함유하는 삼플루오르화질소 조성물을 약 150 $^{\circ}$ C 내지 약 300 $^{\circ}$ C의 온도에서 가열하고,

상기 1종 이상의 불순물을 약 10ppm-몰 이하로 함유하는 삼플루오르화질소 생성물을 회수하는 것을 포함하는, 삼플루오르화질소와 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 불순물을 함유하는 삼플루오르화질소 조성물을 정제하는 방법.

#### 청구항 19.

전해연마된 금속, 세라믹 알루미늄 및 사파이어로 이루어진 군에서 선택되는 내벽을 갖는 용기를 제공하고,

상기 용기의 내벽을 플루오르 가스를 포함하는 부동태화 조성물과 접촉시켜 부동태화된 용기를 형성하고,

상기 부동태화된 용기내 기상에서 삼플루오르화질소와 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 불순물을 함유하는 삼플루오르화질소 조성물을 약 150℃ 내지 약 300℃의 온도에서 가열하고,

상기 1종 이상의 불순물을 약 10ppm-물 이하로 함유하는 삼플루오르화질소 생성물을 회수하는 것을 포함하는, 삼플루오르화질소와 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 불순물을 포함하는 삼플루오르화질소 조성물을 정제하는 방법.

## 청구항 20.

제1 및 제2 개방 말단을 가지고, 전해연마된 금속, 세라믹 알루미나 및 사파이어로 이루어진 군에서 선택되는 내벽을 갖는 원통을 포함하고, 상기 내벽은 플루오르 가스를 포함하는 부동태화 조성물과 접촉되어 있는, 삼플루오르화질소로부터 불순물인 이플루오르화이질소 및 사플루오르화이질소를 선택적으로 제거하기 위한 용기.