

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 4 월 21 일 (21.04.2022) WIPO | PCT



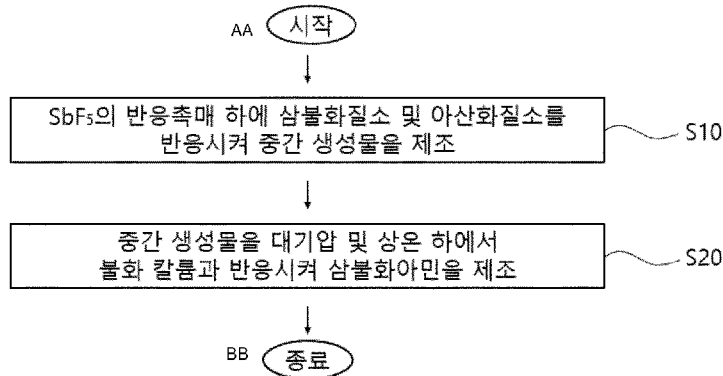
(10) 국제공개번호
WO 2022/080693 A1

- (51) 국제특허분류: C01B 21/084 (2006.01) C01G 30/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/012937
- (22) 국제출원일: 2021 년 9 월 23 일 (23.09.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2020-0132911 2020 년 10 월 14 일 (14.10.2020) KR
- (71) 출원인: 에스케이머티리얼즈 주식회사 (SK-MATERIALS CO., LTD.) [KR/KR]; 36059 경상북도 영주시 가흥공단로 59-33, Gyeongsangbuk-do (KR). 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 광정훈 (KWAK, Junghun); 36059 경상북도 영주시 가흥공단로 59-33 SK 머티리얼즈, Gyeongsangbuk-do (KR). 권병향 (KWON, Byunghyang); 36059 경상북도 영주시 가흥공단로 59-33 SK 머티리얼즈, Gyeongsangbuk-do (KR). 조용준 (CHO, Yongjun); 36059 경상북도 영주시 가흥공단로 59-33 SK 머티리얼즈, Gyeongsangbuk-do (KR). 박인준 (PARK, Injoon); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 육신홍 (YUK, Shinhong); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 장봉준 (CHANG, Bongjun); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 강홍석 (KANG, Hongseok); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 손은호 (SOHN, Eunho); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 이상구 (LEE, Sanggook); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 백지훈 (BAIK, Jihoon); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김주현 (KIM, Juhyeon); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 이명숙 (LEE, Myoungsook); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TRIFLUOROAMINE OXIDE

(54) 발명의 명칭: 산화 삼불화아민의 제조방법

[도1]



S10 ... Prepare intermediate product by reacting nitrogen trifluoride and nitrous oxide in the presence of SbF₅ reaction catalyst

S20 ... Produce trifluoroamine oxide by reacting intermediate product with potassium fluoride under atmospheric pressure and room temperature

AA ... Start

BB ... End

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing trifluoroamine oxide. The method for producing trifluoroamine oxide, according to an embodiment, comprises: a step of preparing an intermediate product by simultaneously adding and reacting nitrogen trifluoride and nitrous oxide in the presence of a SbF₅ reaction catalyst; and a step of producing trifluoroamine oxide by reacting the intermediate product with potassium fluoride. The step of reacting the intermediate product with potassium fluoride is performed under atmospheric pressure and room temperature.

(57) 요약서: 산화 삼불화아민의 제조방법이 개시된다. 일 실시예에 따른 산화 삼불화아민의 제조방법은, SbF₅ 반응촉매 하에 삼불화질소 및 아산화질소를 동시에 투입하여 반응시켜 중간 생성물을 제조하는 단계와, 상기 중간 생성물을 불화 칼륨과 반응시켜 산화 삼불화아민을 제조하는 단계를 포함한다. 중간 생성물을 불화 칼륨과 반응시키는 단계는 대기압 및 상온 하에서 수행된다.

[다음 쪽 계속]



WO 2022/080693 A1

34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 소원욱
(SO, Wonwook); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Dae-
jeon (KR).

(74) 대리인: 이광직 등 (LEE, Kwang-Jik et al.); 06802 서울
시 서초구 청계산로 189 5층 507호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 산화 삼불화아민의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 산화 삼불화아민(F_3NO)의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 소자 제조를 위한 박막 제조공정으로 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 공정기술이 널리 알려져 있다. CVD 챔버 내에서 반도체 소자의 박막을 형성하는 경우 박막이 CVD 챔버 내의 목표물에만 형성되는 것이 바람직하나, 박막 형성 물질이 불필요하게도 CVD 챔버 내의 다른 노출된 표면에도 퇴적되게 된다. 예로, 챔버 내 벽면, 생성물 고정 지그, 파이프 등에도 박막 형성 물질이 퇴적될 수 있다. 또한, CVD공정 도중에 목표물 이외에 퇴적된 물질들이 떨어져 목표물상에 증착된 박막의 표면 또는 박막이 형성될 목표물의 표면을 오염시킬 수 있다. 이러한 오염은 반도체 소자의 불량을 야기하여, 수율을 하락시키는 요인이 된다. 따라서 적당한 주기를 가지고 챔버 내에 퇴적된 불필요한 퇴적물을 제거하는 세정(cleaning)공정을 행하게 된다. 이러한 CVD 챔버 내 세정과정은 수작업으로 진행하거나, 크리닝 가스를 이용해 진행한다.
- [3] CVD 챔버 세정 가스에는 몇 가지 기본적인 물성이 요구된다. 우선, 세정 가스는 빠른 시간내에 CVD 챔버 내를 세정할 수 있어야 하며, 유해물질을 생성해서는 안된다. 그리고 친환경적인 가스이어야 한다. 종래 CF_4 , C_2F_6 , SF_6 , NF_3 와 같은 과불화물이 반도체 혹은 전자소자 제조 공정에 챔버 세정 가스 혹은 증착된 박막의 에칭가스로서 사용되어 왔다. 특히 삼불화질소(NF_3) 가스의 경우 전 세계적으로 세정 가스로서 널리 사용되고 있다.
- [4] 그러나, 이러한 과불화 물질들은 안정한 물질로써 대기중에 매우 장기간 존재한다. 또한, 사용후의 폐가스가 분해되지 않은 과불화 물질들을 매우 높은 조성으로 포함하고 있기 때문에 이러한 폐가스를 허용기준치 이하로 처리하여 대기중으로 방출하는데 많은 비용이 필요하였다. 더구나, 이러한 통상적인 과불화 물질은 매우 높은 지구 온난화 지수(Global Warming Potential, GWP) 값을 갖는 것으로 알려져 있다(ITH 100년, CO_2 기준 CF_4 9,200, SF_6 23,900, NF_3 17,200). 따라서 이러한 가스들은 환경에 상당한 부하를 준다. 따라서 에칭 혹은 세정 공정에 사용될 수 있고, GWP 값이 낮은 대체가스에 대한 필요성이 매우 높다. 또한, 세정 혹은 에칭 가스 자체가 친환경적이라 하더라도 세정 혹은 에칭과정에서 분해가 일어나 유해한 가스인 CF_4 , NF_3 등으로 되어 배출시 대기중에 오래 잔존할 수도 있다.
- [5] 특히, 삼불화질소(NF_3) 가스는 전세계적으로 사용량이 많을 뿐만 아니라, 지구 온난화 지수도 매우 높다. 따라서, 환경에의 부하를 줄이고, 반도체 산업의 지속적 유지, 발전 측면에서 NF_3 가스 사용량의 축소 및 대체할 수 있는 물질

개발이 요구된다.

- [6] 이러한 대체가스 후보군 중에서 수용액내에서 손쉽게 분해되어 예상 GWP가 극히 낮으며, 성능면에서 현재 크리닝 가스로 사용되고 있는 NF_3 를 대체가능한 물질로서 산화 삼불화아민(F_3NO)을 들 수 있다. F_3NO 는 에칭 및 세정 성능을 좌우하는 'F' 함량이 매우 높으며, 난분해성인 PFC, HFC, NF_3 , SF_6 와 다르게 산, 알칼리 수용액에서 쉽게 분해되어 예상 지구 온난화 지수가 0에 가깝게 추정되고, 미반응 잔존 F_3NO 분해처리시 소요되는 에너지 및 환경 부하가 적을 것으로 예상되며, 누출시 비 자극성이고, 상온에서 NF_3 와 유사한 물성을 나타내는 등 일차적인 고려사항에서는 대체가스로서 그 가능성이 매우 높다.
- [7] 대체가스 후보 물질인 산화 삼불화아민(F_3NO)을 제조하는 방법은 극히 제한적으로 알려져 있다.
- [8] 특허문헌 1(미국공개특허 2003/0143846 A1)은 반응기의 내부 세정 및 규소 함유 화합물의 막을 에칭하기 위한 가스 조성물에 관한 기술로 F_3NO 를 포함하는 가스 조성물이 개시되어 있으며, F_3NO 를 합성하는 방법으로 SbF_5 촉매 하에서 150°C 의 온도에서 NF_3 및 N_2O 를 반응시켜 $\text{NF}_2\text{OSb}_2\text{F}_{11}$ 염을 합성한 후에 고온($>200^\circ\text{C}$)에서 열분해하여 F_3NO 를 합성하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 원료인 NF_3 및 N_2O 대비 수율이 20% 정도로 극히 낮으며 순도는 언급조차 되어 있지 않다. 또한, 투입된 또 다른 원료인 SbF_5 를 기준으로 생각해 보면 수율이 약 33%로 역시 매우 낮다. $\text{SbF}_5/\text{NF}_3/\text{N}_2\text{O}$ 반응 시스템을 이용해 F_3NO 를 합성하는 경우 상기와 같이 합성방법 및 위험성, 수율, 가스의 순도 등이 충분히 규명되어 있지 않아 상업적으로 활용가능한 방법인지 여부가 분명치 않다.
- [9] 본 출원의 출원인은 특허문헌 2(한국등록특허 10-2010460 B1)와 특허문헌 3(한국등록특허 10-2010466 B1)에서 각각, 위 특허문헌 1과 같은 $\text{SbF}_5/\text{NF}_3/\text{N}_2\text{O}$ 반응 시스템을 이용하면서도 높은 수율 및 순도로 산화 삼불화아민을 제조할 수 있는 새로운 방법을 제시한 바 있다. 예컨대, 특허문헌 2에 개시된 방법에 의하면, NF_3 와 N_2O 를 SbF_5 하에 반응시켜 중간생성물인 NF_2OSbF_6 를 얻고, 이 중간 생성물을 NaF 에 접촉시켜 진공 분위기에서 열분해 반응시키는 2단계 반응을 통해 산화 삼불화아민(F_3NO)을 합성한다. 그리고 특허문헌 3에 개시된 방법에 의하면, NF_3 와 N_2O 를 SbF_5 하에 반응시켜 중간생성물인 NF_2OSbF_6 를 얻되, 이 반응으로 생성되는 질소(N_2)를 포함하는 반응가스를 제거하고 삼불화질소 및 아산화질소를 추가적으로 주입하여 상기 중간생성물을 제조하고, 이 중간 생성물을 NaF 에 반응시키는 2단계 반응을 통해 산화 삼불화아민(F_3NO)을 합성한다.
- [10] [선행기술문헌]
- [11] [특허문헌]
- [12] (특허문헌 1) 미국공개특허 2003/0143846 A1
- [13] (특허문헌 2) 한국등록특허 10-2010460 B1
- [14] (특허문헌 3) 한국등록특허 10-2010466 B1

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 그런데, 전술한 특허문헌 2와 특허문헌 3에 개시된 산화 삼불화아민의 합성방법에 의하면, 중간생성물을 NaF 와 반응시키는 두 번째 단계의 반응을 위해서는, 진공 분위기 하에서 약 150°C 내지 200°C 의 온도로 가열을 해야 한다. 그 결과, 진공 공정이 가능한 고가의 반응기를 사용해야 할 뿐만 아니라 열분해를 위하여 가열 공정이 필수적으로 요구되기 때문에, 산화 삼불화아민의 제조 비용을 상승시키는 요인이 된다. 또한, 열분해 반응의 진행 속도가 느려서 열분해 반응에 상당한 시간이 걸리므로 생산성이 높지 못하다.
- [16] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 하나의 과제는, $\text{SbF}_5/\text{NF}_3/\text{N}_2\text{O}$ 반응 시스템을 이용한 산화 삼불화아민의 제조 과정에 있어서, 제조 비용을 낮추고 또한 생산성이 높은 산화 삼불화아민의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [17] 상기한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 산화 삼불화아민의 제조방법은, SbF_5 의 반응축매 하에 삼불화질소(nitrogen trifluoride) 및 아산화질소(nitrous oxide)를 동시에 투입하여 반응시켜 중간 생성물을 제조하는 단계, 및 상기 중간 생성물을 불화 칼륨(potassium fluoride)과 반응시켜 산화 삼불화아민(trifluoroamine oxide)을 제조하는 단계를 포함한다.
- [18] 상기 실시예의 일 측면에 의하면, 상기 중간 생성물을 불화 칼륨과 반응시키는 단계는 대기압 및 상온 조건 하에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [19] 본 발명의 실시예에 의하면, $\text{SbF}_5/\text{NF}_3/\text{N}_2\text{O}$ 반응 시스템을 이용한 산화 삼불화아민의 제조 공정에서, 중간 생성물인 NF_2OSbF_6 을 분해하여 산화 삼불화아민을 합성함에 있어서, 기존의 불화 나트륨 대신에 불화 칼륨을 NF_2OSbF_6 와 반응시키기 때문에, 진공 장치나 추가적인 가열 공정이 필요 없이, 대기압 및 상온 하에서의 자발적인 반응을 이용하므로, 제조 비용을 낮출 수 있을 뿐만 아니라 생산성도 향상시킬 수가 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화 삼불화아민의 제조방법을 보여주는 흐름도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [21] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태 및 실시예를 설명한다. 다만, 이하의 실시형태 및 실시예는 본 발명의 바람직한 구성을 예시적으로 나타내는 것일 뿐이며, 본 발명의 범위는 이들 구성에 한정되지 않는다. 그리고 이하의 설명에 있어서, 장치의 하드웨어 구성 및 소프트웨어 구성, 처리 흐름, 제조조건, 크기, 재질, 형상 등은, 특히 특정적인 기재가 없는 한, 본 발명의 범위를 이것으로 한정하려는 취지인 것은 아니다.

- [22] 후술하는 본 발명의 실시예에 따른 산화 삼불화아민을 제조하는 방법에 의하면, 전술한 특허문헌 2나 특허문헌 3에 개시된 $\text{SbF}_5/\text{NF}_3/\text{N}_2\text{O}$ 반응 시스템을 이용한 산화 삼불화아민의 합성 과정에서, 중간 생성물인 NF_2OSbF_6 을 분해하여 산화 삼불화아민을 합성함에 있어서, NF_2OSbF_6 과 반응시키는 반응물로서, 진공 하에서 약 150°C 내지 200°C 의 가열이 필요한 불화나트륨(NaF)이 아닌, 대기압 및 상온 하에서도 자발적으로 반응을 일으키는 불화칼륨(KF)을 사용한다. 이에 의하면, 반응기로서 진공 설비가 필요 없고 또한 반응을 위해 추가 가열이 필요없기 때문에 제조 비용을 낮출 수 있다. 또한, 반응 속도가 빨라서 생산성도 향상시키는 것이 가능하다.
- [23] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화 삼불화아민의 제조방법을 보여주는 흐름도이다.
- [24] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 의한 산화 삼불화아민의 제조방법은, SbF_5 의 반응촉매 하에 삼불화질소 및 아산화질소를 동시에 투입하여 반응시켜 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)와, 상기 중간 생성물을 불화 칼륨과 반응시켜 산화 삼불화아민을 제조하는 단계(S20)를 포함한다. 이 때, 중간 생성물을 불화 칼륨과 반응시키는 단계는 대기압 및 상온 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [25] 이하, 본 실시예에 따른 산화 삼불화아민의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [26] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 산화 삼불화아민의 합성방법은 반응촉매 하에 삼불화질소(nitrogen trifluoride) 및 아산화질소(nitrous oxide)를 반응시켜 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)를 포함한다.
- [27] 상기 중간 생성물을 제조하는 단계에서는 하기 반응식 1 또는 반응식 2의 반응이 수행되거나 또는 반응식 1 및 2의 반응이 동시에 수행된다. 상기 반응식 1 및 2에서 반응촉매는 SbF_5 이다. 상기 반응촉매를 사용한 반응식의 일례를 하기 반응식 1, 2에 나타내었다.
- [28] <반응식 1>
- [29]
$$\text{NF}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{SbF}_5 \rightarrow \text{NF}_2\text{OSbF}_6 + \text{N}_2$$
- [30] <반응식 2>
- [31]
$$\text{NF}_3 + \text{N}_2\text{O} + 2\text{SbF}_5 \rightarrow \text{NF}_2\text{OSb}_2\text{F}_{11} + \text{N}_2$$
- [32] 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)에서는, 생성된 질소(N_2)와 이와 혼합된 반응가스를 제거하고 순수한 삼불화질소 및 아산화질소를 추가적으로 주입함으로써, 반응 시간을 저감할 수 있다.
- [33] 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)에서는 반응식 1 및 반응식 2의 반응이 진행될수록 반응 속도가 느려져 결국 반응 시간이 80시간 이상으로 매우 길어지게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해, 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)의 반응 도중에 질소(N_2) 및 이와 혼합된 반응가스를 제거하고 순수한 삼불화질소 및 아산화질소를 추가적으로 주입함으로써 반응시간을 종래 기술에

비해 80% 이상, 바람직하게는 85% 이상 줄여 8시간 내지 10시간으로 줄일 수 있다.

- [34] 또한, 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)에서는, 질소와 반응가스의 혼합물로부터 삼불화질소 및 아산화질소를 분리하여 재사용할 수도 있다. 예컨대, 제거된 질소와 반응가스의 혼합물로부터 증류공정을 통해 질소를 제거하고 삼불화질소 및 아산화질소를 분리하여 재순환시켜 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)의 반응에 재사용할 수 있다. 재순환 주기는 초기 및 잔존 SbF_5 기준 전환율 40% 내지 95%가 적합하며, 바람직하게는 50% 내지 90%일 수 있고, 더욱 바람직하게는 60% 내지 85%일 수 있다. 상기 반응에서 상기 전환율까지 도달하는 시간은 2시간 내지 3시간에 불과하여 전체 전환율 100% 이상을 달성하는 반응 시간을 10시간 이내로 줄일 수 있다.
- [35] 이와 같이, 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)의 반응 중에, 질소 및 반응가스를 제거하고, 순수한 삼불화질소 및 아산화질소 또는 질소 및 반응가스의 혼합물로부터 회수한 삼불화질소 및 아산화질소를 추가적으로 투입함으로써 반응 시간을 획기적으로 줄일 수 있다. 또한, 동일량의 산화 삼불화아민을 제조하기 위해 반응기 크기를 약 1/8 내지 1/20까지 줄일 수 있어 생산성에서 우수한 효과가 있다.
- [36] 이때, 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)에서 반응축매, 삼불화질소 및 아산화질소의 반응비는 2 : 1-10 : 1-10의 몰비인 것이 바람직하고, 2 : 1-5 : 1-5의 몰비인 것이 더욱 바람직하고, 2 : 2-5 : 2-5의 몰비인 것이 바람직하고, 2 : 3-5 : 3-5의 몰비인 것이 가장 바람직하다. 반응축매, 삼불화질소 및 아산화질소의 반응비는 몰수로 2 : 1 : 1을 기본으로, 삼불화질소 및 아산화질소의 비는 각각 1 몰비 내지 10 몰비일 수 있다. 만약, 반응축매, 삼불화질소 및 아산화질소의 반응비가 2 : 1 : 1의 몰비 미만인 경우(삼불화질소 및 아산화질소의 비가 각각 1 몰비 미만인 경우)에는 수분 흡습성이 강하고 발연성이 있는 미반응 SbF_5 등의 반응축매가 잔존하여 이후 산화 삼불화아민 제조반응에 있어서 불순물로 작용하며, 동시에 분쇄 공정시 발열 및 연기(fume) 발생으로 작업이 매우 난해한 문제가 있으며, 2 : 10 : 10을 초과하는 경우(삼불화질소 및 아산화질소의 비가 각각 10 몰비 초과인 경우)에는 반응의 압력이 지나치게 높아 반응기 제작비용이 상승하며, 반응중 폭발 위험성이 상승한다. 몰비에 있어서 바람직하기로는 2 : 2 : 2(반응축매 : 삼불화질소 : 아산화질소)가 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 2 : 1.2 : 2일 수 있다. 그 이유로는 중간 생성물인 NF_2O -염 제조시에 먼저 반응축매와 삼불화질소(NF_3)가 염화반응에 의해 1차 염을 형성하고 이후 아산화질소(N_2O)가 반응하기 때문이다. 따라서 상대적으로 반응성이 떨어지는 아산화질소(N_2O)를 약간 과량으로 투입하는 것이 바람직하다.
- [37] 또한, 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)의 반응은 110°C 내지 150°C의 온도 범위에서 수행되는 것이 바람직하고, 120°C 내지 150°C의 온도 범위에서 수행되는 것이 더욱 바람직하며, 130°C 내지 150°C의 온도 범위에서 수행되는

것이 가장 바람직하다. 만약, 반응 온도가 110°C 미만인 경우에는 형성된 중간 생성물인 NF_2O -염의 용해점과 유사하여 고상의 NF_2O -염이 석출됨으로써 교반이 어렵고 가스상인 NF_3 및 N_2O 의 흡수가 느려져 반응이 원활히 진행되지 못하는 문제가 있으며, 반응 온도가 150°C를 초과하는 경우에는 부분적으로 분해반응이 시작되어 원료인 NF_3 및 N_2O 가 재생성되든지 혹은 부생성물 들인 NO , NO_2 등이 발생될 수 있어 수율 하락의 원인이 되는 문제가 있다. 또, 반응 온도가 높은 경우 반응기에 고압이 걸리게 되고, 원료인 NF_3 및 N_2O 의 증기압도 증가하며 액상으로 존재하는 반응축매에 대한 흡수도도 떨어져 반응기 제작비용 증가 및 반응 속도 저하 등이 발생하게 된다.

- [38] 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)인 상기 반응식 1 및 반응식 2의 반응은 기상-액상 반응이다. 즉, 기상-기상 반응이 아닌, 액상인 중간축매인 SbF_5 에 기상원료인 NF_3 및 N_2O 가 흡수 중화반응이 일어난다. 따라서, 반응온도는 SbF_5 의 비점인 149.5°C보다 낮은 온도를 유지하는 것이 바람직하며 원활한 교반이 가능한 최소한의 온도를 유지하는 것이 중요하다.
- [39] 나아가, 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)의 반응은 적절한 고압 반응기에서 진행될 수 있으며, 바람직하게는 반응기 내경의 1/2 크기의 앵커 형태(anchor type) 교반 수단을 포함하는 반응기를 사용할 수 있고, 상기 반응기를 통해 NF_3 및 N_2O 의 흡수를 증진시켜 원활한 반응의 진행을 위하여 50 rpm 내지 800 rpm의 회전 속도로 교반을 유지하는 것이 바람직하고, 100 rpm 내지 500 rpm의 회전 속도인 것이 더욱 바람직하고, 200 rpm 내지 400 rpm의 회전 속도인 것이 가장 바람직하다. 교반 속도가 50 rpm 미만인 경우에는 기상-액상 반응에서 기체원료인 NF_3 및 N_2O 의 흡수속도가 느려 반응 진행이 느리고, 그에 따라 반응기 크기 상승 및 생산성 저하가 발생하는 문제가 있으며, 교반 속도가 800 rpm을 초과하는 경우에는 고속 교반에 따른 기계적 마모 문제 등이 발생하여 유지 보수 비용이 증가하는 문제가 있다.
- [40] 교반기의 형태는 grand seal, mechanical seal, magnetic drive 등을 공히 사용할 수 있지만, 고온, 고압 반응임을 감안할 때, magnetic drive를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 반응에 사용되는 반응기의 재질은 스테인레스제, Hastelloy 및 합금 등을 사용할 수 있다. 스테인레스제 등을 사용할 경우 사용전에 불소(F_2) 가스를 이용하여 패시베이션(passivation)하는 것이 바람직하다.
- [41] 또한, 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)는 반응축매 하에 삼불화질소 및 아산화질소를 동시에 투입하여 반응시키거나, 또는 삼불화질소를 먼저 투입하여 반응시키고, 이후 순차적으로 아산화질소를 투입하여 반응시키는 것이 바람직하다. 반면에, 반응축매 하에서 아산화질소를 먼저 투입하여 반응시키고, 이후 순차적으로 삼불화질소를 투입하여 반응시키는 경우 반응 속도가 극히 낮아 장기간 반응이 필요하며 그 수율도 매우 낮은 문제가 있다.
- [42] 나아가, 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)에서 반응이 진행되는 정도는 소모되는 원료 가스인 삼불화질소(NF_3) 및 아산화질소(N_2O), 그리고 생성되는

가스인 질소(N₂)를 가스크로마토그래피로 추적하여 계산할 수 있다. 통상적으로 표준가스로 교정(calibration)한 후 사용한다.

[43] 구체적으로, 중간 생성물을 제조하는 단계에서 반응 중에 가스크로마토그래피 TCD, 5% fluorocol/carbopack B 컬럼 및 molecularsieve capillary 컬럼 중 1종 이상을 이용하여 소모되는 삼불화질소 및 아산화질소의 비율과 생성되는 질소의 비율을 추적분석하는 공정을 더 포함할 수 있다.

[44] 다음으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 산화 삼불화아민의 합성방법은 상기 중간 생성물을 불화 칼륨(potassium fluoride)과 반응시켜 산화 삼불화아민(trifluoroamine oxide)을 제조하는 단계(S20)를 포함한다. 이러한 중간 생성물과 불화 칼륨과의 반응은 대기압 및 상온 조건 하에서도 자발적으로 진행될 수 있다.

[45] 상기 산화 삼불화아민(F₃NO)을 제조하는 단계(S20)는 하기 반응식 3 또는 반응식 4의 반응이 수행되거나 또는 반응식 3 및 4의 반응이 함께 수행되어도 된다.

[46] <반응식 3>



[48] <반응식 4>



[50] 이때, 상기 산화 삼불화아민을 제조하는 단계(S20)에서 상기 중간 생성물 및 불화 칼륨의 반응비는 1 : 1-4의 몰비인 것이 바람직하다. 산화 삼불화아민을 제조하는 단계의 반응은 고체-고체 반응이다. 따라서, 고체-고체 표면 접촉이 매우 중요하다. 따라서, 고체-고체 표면 접촉이 매우 중요하다. 본 발명에서 제시하는 반응에서 반응 생성물인 NF₂O-염과 불화칼륨(KF)의 반응 몰비는 불화칼륨 기준 1.0 내지 4.0 몰비인 것이 바람직하다. 불화칼륨의 투입량이 1.0 몰보다 작은 경우 반응 완결이 어렵고, 4.0 몰을 초과하는 경우 투입된 고체량이 증가하여 교반에 문제가 생길 수 있다. 고체-고체 반응에서 반응을 활성화하기 위해서 형성된 NF₂O-염과 KF의 균일한 혼합이 중요하다. 교반 등의 문제로 충분한 접촉이 이루어지지 않는 경우 극히 낮은 수율의 산화 삼불화아민(F₃NO)을 얻을 수 있다. 반응물 간의 접촉을 활성화하기 위해 NF₂O-염과 KF를 충분히 분쇄, 혼합하여 반응을 개시하면 수율 상승을 기대할 수 있으며, 더욱 바람직하기로는 원료의 혼합 후 펠렛(pellet) 성형하는 것도 원활한 반응을 기대할 수 있다.

[51] 또한, 상기 산화 삼불화아민을 제조하는 단계(S20)에서 상기 반응은 대기압 및 상온에서도 자발적으로 수행된다. 따라서 상기 반응을 위하여 반응기를 진공이나 감압 조건으로 만들거나 또는 추가로 가열할 필요가 없다.

[52] 나아가, 산화 삼불화아민을 제조하는 단계(S20)에서 반응이 진행되는 정도는 소모되는 원료 가스인 가스크로마토그래피로 추적하여 계산할 수 있다.

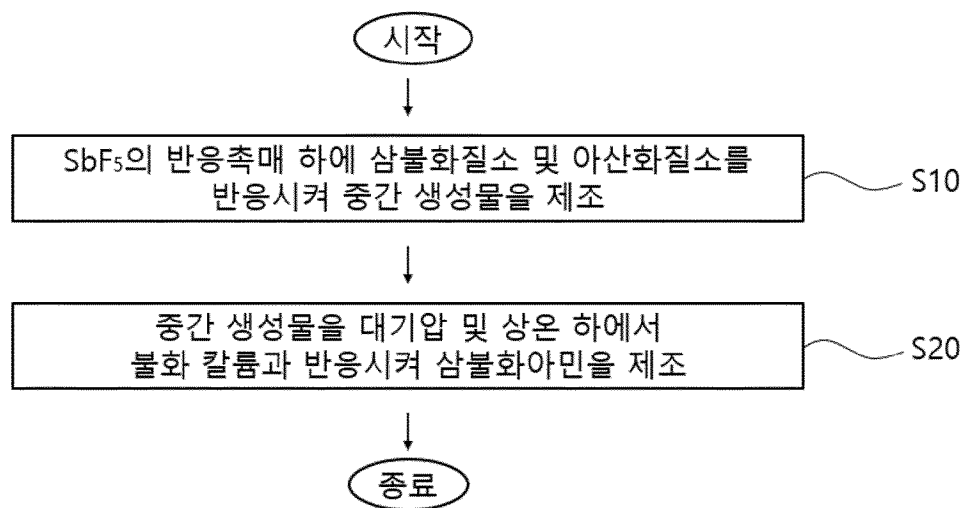
통상적으로 표준가스로 교정(calibration)한 후 사용한다.

- [53] 구체적으로, 산화 삼불화아민을 제조하는 단계(S20)에서 반응 중에 가스크로마토그래피 TCD, 5% fluorocol/carbopack B 컬럼 및 molecularsieve capillary 컬럼 중 1종 이상을 이용하여 생성되는 F_3NO 및 부생성물(NF_3 , N_2O 및 NO)의 비율을 추적분석하는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [54] 도 1에 도시하지 않았으나, 산화 삼불화아민을 제조하는 단계(S20)에서 부산물로서 얻어지는 $KSbF_6$ 를 가열분해하여, SbF_5 를 회수하고, 이를 중간 생성물을 제조하는 단계(S10)에서 반응촉매로서 사용할 수도 있다. 이에 의해, SbF_5 의 사용량을 줄임으로써, 제조비용을 더욱 낮출 수 있다.
- [55] 전술한 바와 같이, 이상의 설명은 실시예에 불과할 뿐이며 이에 의하여 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 기술 사상은 후술하는 특허청구범위에 기재된 발명에 의해서만 특정되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다. 따라서 전술한 실시예가 다양한 형태로 변형되어 구현될 수 있다는 것은 통상의 기술자에게 자명하다.

청구범위

- [청구항 1] SbF_5 의 반응촉매 하에 삼불화질소(nitrogen trifluoride) 및 아산화질소(nitrous oxide)를 동시에 투입하여 반응시켜 중간 생성물을 제조하는 단계; 및
상기 중간 생성물을 불화 칼륨(potassium fluoride)과 반응시켜 산화 삼불화아민(trifluoroamine oxide)을 제조하는 단계를 포함하는 산화 삼불화아민의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 중간 생성물을 상기 불화 칼륨과 반응시키는 단계는 대기압 및 상온 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 산화 삼불화아민의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 산화 삼불화아민을 제조하는 단계에서 부산물로 얻어지는 KSbF_6 를 열분해하여 SbF_5 를 회수하는 단계를 더 포함하며,
회수된 SbF_5 를 이후의 상기 중간 생성물을 제조하는 단계에서 상기 반응촉매로 사용하는 산화 삼불화아민의 제조 방법.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/012937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B 21/084(2006.01)i; C01G 30/00(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 21/084(2006.01); C23C 16/44(2006.01); H01L 21/205(2006.01); H01L 21/31(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 산화삼불화아민(NF3O), 삼불화질소(NF3), 불화칼륨(KF), 회수(recovery), 열분해(thermal decomposition)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHRISTE, K. O. Oxidative chemical oxygenation of NF3 and novel synthesis of NF3O. Journal of the American Chemical Society. 1995, vol. 117, no. 22, pp. 6136-6137. See pages 6136-6137.	1-3
A	JP 2004-511088 A (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH et al.) 08 April 2004 (2004-04-08) See entire document.	1-3
A	JP 4320389 B2 (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH et al.) 26 August 2009 (2009-08-26) See entire document.	1-3
A	US 2005-0252451 A1 (BEPPU, T. et al.) 17 November 2005 (2005-11-17) See entire document.	1-3
A	US 2005-0155625 A1 (JANGJIAN, S.-K. et al.) 21 July 2005 (2005-07-21) See entire document.	1-3
☐ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 13 January 2022		Date of mailing of the international search report 13 January 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/012937

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2004-511088	A	08 April 2004	EP	1320875	A1	25 June 2003
				EP	1320875	B1	12 August 2015
				EP	2372753	A1	05 October 2011
				EP	2372753	B1	16 January 2013
				JP	3878972	B2	07 February 2007
				US	2003-0143846	A1	31 July 2003
				WO	02-25713	A1	28 March 2002
JP	4320389	B2	26 August 2009	JP	2004-266077	A	24 September 2004
US	2005-0252451	A1	17 November 2005	CN	1290157	C	13 December 2006
				CN	1565046	A	12 January 2005
				EP	1542264	A1	15 June 2005
				JP	2004-039740	A	05 February 2004
				JP	3855081	B2	06 December 2006
				KR	10-0573808	B1	26 April 2006
				KR	10-2004-0037162	A	04 May 2004
				TW	200401047	A	16 January 2004
				TW	583334	B	11 April 2004
				WO	2004-003983	A1	08 January 2004
US	2005-0155625	A1	21 July 2005	CN	1644251	A	27 July 2005
				TW	I254363	B	01 May 2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 21/084(2006.01)i; C01G 30/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 21/084(2006.01); C23C 16/44(2006.01); H01L 21/205(2006.01); H01L 21/31(2006.01) 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: 산화삼불화아민(NF3O), 삼불화질소(NF3), 불화칼륨(KF), 회수(recovery), 열분해(thermal decomposition)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	CHRISTE, K. O. "Oxidative chemical oxygenation of NF3 and novel synthesis of NF3O", Journal of the American Chemical Society, 1995, 제117권, 제22호, 페이지 6136-6137 페이지 6136-6137	1-3
A	JP 2004-511088 A (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH 등) 2004.04.08 전문	1-3
A	JP 4320389 B2 (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH 등) 2009.08.26 전문	1-3
A	US 2005-0252451 A1 (BEPPU, T. 등) 2005.11.17 전문	1-3
A	US 2005-0155625 A1 (JANGJIAN, S.-K. 등) 2005.07.21 전문	1-3
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "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 2022년01월13일(13.01.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년01월13일(13.01.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2004-511088 A	2004/04/08	EP 1320875 A1	2003/06/25
		EP 1320875 B1	2015/08/12
		EP 2372753 A1	2011/10/05
		EP 2372753 B1	2013/01/16
		JP 3878972 B2	2007/02/07
		US 2003-0143846 A1	2003/07/31
		WO 02-25713 A1	2002/03/28
JP 4320389 B2	2009/08/26	JP 2004-266077 A	2004/09/24
US 2005-0252451 A1	2005/11/17	CN 1290157 C	2006/12/13
		CN 1565046 A	2005/01/12
		EP 1542264 A1	2005/06/15
		JP 2004-039740 A	2004/02/05
		JP 3855081 B2	2006/12/06
		KR 10-0573808 B1	2006/04/26
		KR 10-2004-0037162 A	2004/05/04
		TW 200401047 A	2004/01/16
		TW 583334 B	2004/04/11
		WO 2004-003983 A1	2004/01/08
US 2005-0155625 A1	2005/07/21	CN 1644251 A	2005/07/27
		TW I254363 B	2006/05/01