(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0131263
(43) 공개일자 2022년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/58 (2006.01) *C07C 51/64* (2006.01)
C07C 53/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 51/58 (2013.01)
C07C 51/64 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7027572
(22) 출원일자(국제) 2021년01월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년08월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/002158
(87) 국제공개번호 WO 2021/149788
국제공개일자 2021년07월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-008314 2020년01월22일 일본(JP)

(71) 출원인
칸토 덴카 코교 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 3반 2고
(72) 발명자
기무라 료
일본국 군마켄 시부카와시 시부카와 1497반치 칸토 덴카 코교 가부시키가이샤 소고가이하츠센타 시부카와가이하츠시츠 나이
나카니시 아키코
일본국 도쿄토 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 3반 2고 칸토 덴카 코교 가부시키가이샤 나이
마에하라 쇼헤이
일본국 군마켄 시부카와시 시부카와 1497반치 칸토 덴카 코교 가부시키가이샤 소고가이하츠센타 시부카와가이하츠시츠 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **카르복실산 플루오라이드의 정제 방법**

(57) 요 약

불순물의 혼입에 의한 R-COF 의 수율의 저하를 막고, R-COF 의 고순도품을 안정적으로 제조하는 것.

본 발명에 의하면, 할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드를 금속 불화물과 접촉시켜 할로겐화 수소를 제거하는 공정을 포함하는 카르복실산 플루오라이드의 정제 방법, 할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드를 금속 불화물과 접촉시키는 공정을 포함하는 고순도 카르복실산 플루오라이드의 제조 방법 및 이 방법에 의해 얻어지는 고순도 카르복실산 플루오라이드, 및, 할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드로부터 할로겐화 수소를 제거하는 방법에 있어서의, 할로겐화 수소 흡착제로서 금속 불화물을 사용하는 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류
C07C 53/18 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드를 금속 불화물과 접촉시켜 할로겐화 수소를 제거하는 공정을 포함하는 카르복실산 플루오라이드의 정제 방법.

청구항 2

할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드를 금속 불화물과 접촉시키는 공정을 포함하는 고순도 카르복실산 플루오라이드의 제조 방법.

청구항 3

할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드로부터 할로겐화 수소를 제거하는 방법에 있어서의, 할로겐화 수소 흡착제로서 금속 불화물을 사용하는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드가, 하기 할로겐 교환 반응 :

$R\text{-}COX^{1} + HF \rightarrow R\text{-}COF + HX^{1}$

(식 중, R 은 1 가의 유기기, 수소 원자, 할로겐 원자이고, X^{1} 은 불소 이외의 할로겐 원자이다)

의 반응 생성물인, 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드가, 카르복실산 클로라이드와 금속 불화물의 반응에 있어서의 반응 생성물인, 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드가, 카르복실산 클로라이드와 불화크롬의 반응에 있어서의 반응 생성물인, 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

할로겐화 수소가 불화수소 및 염화수소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 할로겐화 수소를 제거하는 공정에 있어서의 금속 불화물이 불화나트륨인, 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

카르복실산 플루오라이드가 트리플루오로아세트산 플루오라이드인, 방법.

청구항 10

순도가 99.999 % 이상인 카르복실산 플루오라이드.

청구항 11

순도가 99.999 % 이상인 트리플루오로아세트산 플루오라이드.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 카르복실산 플루오라이드 (R-COF, 식 중 R 은 1 가의 유기기, 수소 원자, 할로겐 원자이다.) 의 정제 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 고순도의 R-COF 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] R-COF 화합물 (특히 COF_2) 은 할로겐화 수소 (특히 HF) 와 증류로 분리 곤란한 것이 알려져 있으며, 정제에 다대한 시간과 비용을 필요로 한다. 특허문헌 1 은, HF, HCl 및/또는 HBr 및 다른 성분을 포함하는 가스 혼합물, 특히 카르복실산 불화물, COF_2 또는 5불화인 및 HCl 및 경우에 따라 HF 를 포함하는 가스 혼합물이, 이온성 액체를 사용하여 분별할 수 있는 것을 개시하고 있다. 그러나, 특허문헌 1 의 정제 방법은, 고가의 이온성 액체가 필요하고, 이온성 액체를 통과시킨 경우에도 HCl 은 정제물 중에 퍼센트 오더로 잔류하고 있다는 문제가 있었다. 특허문헌 2 는, 유기산 플루오라이드와 산이 혼재하는 계로부터 산을 분리하는 방법에 있어서, 탈산제로서, 50 ℃ 이상의 비점을 갖고, 헤테로 원자로서 질소 원자를 갖는 방향족 복소 고리 화합물류를 사용하는 것을 특징으로 하는, 산의 분리 방법을 개시한다. 그러나, 이 방법은, 가스의 흐름에 동반하여, 방향족 복소 고리형 화합물이 혼입, 초고순도화의 방해가 된다는 문제가 있었다.

[0003] 한편, R-COF 와 할로겐화 수소의 착물은, 그러한 착물의 존재가 발견되어 있는 특정한 사례에 대해서는 보고 예가 있다. 비특허문헌 1 에는 CH_3COF 와 HI 의 착물이 개시되어 있다. 그러나, 그러한 착물에 대해서는 지금까지 보고 예가 별로 없어, 충분한 지견이 있다고는 말할 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 5473222호 (일본 특허출원 2007-538309호)

(특허문헌 0002) 일본 특허공보 4264689호 (일본 특허출원 2001-396680호)

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) J. Phys. Chem. A, Vol. 101, No.49, 1997, p. 9260-9271

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들의 예의 검토에 의해, R-COF 와 할로겐화 수소 (HX) 는 착물을 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 그러한 착물은, 예를 들어, 식 : R-COF-HX (X = F, Cl, Br, I) 로 나타내어진다. R-COF 와 이 착물이 분리 곤란하기 때문에, 예를 들어, 하기 할로겐 교환 반응 :

[0007] $R\text{-}COX^1 + HF \rightarrow R\text{-}COF + HX^1$

[0008] (식 중, R 은 1 가의 유기기, 수소 원자, 할로겐 원자이고, X^1 은 불소 이외의 할로겐 원자이다)

[0009] 의 반응 생성물 중에 R-COF-HX 착물이 포함됨으로써, 정제 전의 합성 수율 (미정제 수율) 이 높은 경우에도, 불순물을 제거하기 위해서 초류 컷 등을 실시하기 위해서 증류에 의한 R-COF 의 수율 (증류 수율) 의 저하로 이어진다 (증류 수율의 저하). 또한 순도 5 N (99.999 % 이상 99.9999 % 미만) 이상에 이르는 초고순도의 R-COF 의 제조를 목적으로 하는 경우에는, 종래의 정제 방법에서는 그러한 초고순도품을 제조할 수 없었다 (초고순도화의 방해). 그래서 본 발명의 목적은, 불순물의 혼입에 의한 R-COF 의 수율의 저하를 막고, R-COF 의 고순도품을 안정적으로 제조하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 할로겐화 수소 흡착제로서 금속 불화물을 사용함으로써 효율적으로 R-COF-HX 착물을 분해할 수 있고, 이에 따라, R-COF 화합물의 수율의 향상과 초고순도화를 도모할 수 있는 것을 알아내었다. 즉, 본 발명은 이하의 것을 제공한다.

[0011] [1]

[0012] 할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드를 금속 불화물과 접촉시켜 할로겐화 수소를 제거하는 공정을 포함하는 카르복실산 플루오라이드의 정제 방법.

[0013] [2]

[0014] 할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드를 금속 불화물과 접촉시키는 공정을 포함하는 고순도 카르복실산 플루오라이드의 제조 방법.

[0015] [3]

[0016] 할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드로부터 할로겐화 수소를 제거하는 방법에 있어서의, 할로겐화 수소 흡착제로서 금속 불화물을 사용하는 방법.

[0017] [4]

[0018] 할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드가, 하기 할로겐 교환 반응 :

[0019] $R\text{-}COX^{1} + HF \rightarrow R\text{-}COF + HX^{1}$

[0020] (식 중, R 은 1 가의 유기기, 수소 원자, 할로겐 원자이고, X^{1} 은 불소 이외의 할로겐 원자이다)

[0021] 의 반응 생성물인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0022] [5]

[0023] 할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드가, 카르복실산 클로라이드와 금속 불화물의 반응에 있어서의 반응 생성물인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0024] [6]

[0025] 할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드가, 카르복실산 클로라이드와 불화크롬의 반응에 있어서의 반응 생성물인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0026] [7]

[0027] 할로겐화 수소가 불화수소 및 염화수소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0028] [8]

[0029] 상기 할로겐화 수소를 제거하는 공정에 있어서의 금속 불화물이 불화나트륨인, [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0030] [9]

[0031] 카르복실산 플루오라이드가 트리플루오로아세트산 플루오라이드인, [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0032] [10]

[0033] 순도가 99.999 % 이상인 카르복실산 플루오라이드.

[0034] [11]

[0035] 순도가 99.999 % 이상인 트리플루오로아세트산 플루오라이드.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 의하면, 불순물의 혼입에 의한 R-COF 의 수율의 저하를 막고, R-COF 의 고순도품을 안정적으로 제조할 수 있다. 특히 본 발명에 의하면, 종래의 정제법으로는 얻어지지 않았던 순도 5 N (99.999 % 이상 99.9999 % 미만) 이상에 이르는 초고순도 R-COF 의 제조가 가능해졌다. 본 발명에 의해 얻어지는 초고순도 R-COF 를 반도체 제조 프로세스에 사용함으로써 에칭을 지금까지 이상으로 정밀하게 실시할 수 있으므로, 프로세스의 에칭 성능이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1 은, CF_3COF 와 HCl 의 혼합물의 GC-TCD 차트이다.

도 2 는, 별도 입수한 CF_3COF 단독의 GC-MS 차트 (상) 및 도 1 의 HCl 피크에 인접하는 피크의 GC-MS 차트 (하)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] [작용]

[0039] 본 발명자들은, 후술하는 바와 같이, R-COF 의 초고순도품을 얻는 데 있어서, R-COF 가 할로겐화 수소와 착물을 형성하고, 이 착물이 할로겐화 수소의 제거를 곤란하게 하고 있는 것을 알아내었다. 후술하는 실시예의 난에 있어서 증류만을 실시한 예에서는, CF_3COF-HCl 착물로부터 가역적으로 방출되는 것으로 생각되는 HCl 에 의해 초류 컷이 많아져, 증류 수율이 저하되었다. 또, 증류 정제 후에 있어서도 CF_3COF-HCl 착물을 제거할 수 없어 초고순도화를 할 수 없었다. 또, 순도를 가능한 한 올리기 위해서, 저비 (低沸) 컷, 초류 시간이 길어져, 생산성이 저하되었다. 본 발명자들은, 이 착물의 형성은, 금속 불화물을 사용하여 방지할 수 있는 것을 알아내었다. 본 발명에 의해, 종래 제안되어 있던, R-COF 화합물로부터의 산분 (酸分) 제거를 위해서, 이온성 액체 또는 방향족 복소 고리형 화합물을 사용하는 방법을 회피할 수 있다. 또, 본 발명에 의해, 증류로 R-COF 로부터 분리가 곤란한 할로겐화 수소 (특히, HCl, HF) 를 할로겐화 수소 흡착제로서의 금속 불화물로의 통기라고 하는 비교적 간편한 조작에 의해 제거할 수 있다. 게다가, 상기 착물의 존재를 알아내어, 이 착물의 제거에 성공했으므로, 순도 5 N 이상에 이르는 초고순도 R-COF 의 제조가 처음으로 가능해졌다.

[0040] [카르복실산 플루오라이드 (R-COF)]

[0041] 본 발명의 정제 방법에 있어서의 대상물인 카르복실산 플루오라이드는, 식 : R-COF (식 중 R 은 1 가의 유기기, 수소 원자, 할로겐 원자이다.) 로 나타내어진다. R 에 있어서의 할로겐 원자로는, 불소 (F), 염소 (Cl), 브롬 (Br) 및 요오드 (I) 가 예시되고, 1 가의 유기기로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 특히 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 특히, 메틸기, 에틸기, 프로필기 (특히, n-프로필기, 이소프로필기), 부틸기 (특히, n-부틸기, 이소부틸기, 터셔리부틸기) 등의 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 ; 아릴기 (특히, 페닐기, 톨릴기), 아릴알킬기 (특히, 벤질기, 페네틸기) ; 등을 들 수 있다. 1 가의 유기기는, 할로겐 원자, 알콕시기 등으로 치환되어 있어도 되고, 치환된 유기기로는, 예를 들어, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기 등의 퍼플루오로알킬기, 메톡시메틸기 등의 알콕시알킬기, 메톡시페닐기 등의 알콕시아릴기, 등을 들 수 있다.

[0042] 보다 구체적으로는, 카르복실산 플루오라이드로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 7 의 카르복실산의 플루오라이드, 바람직하게는 탄소수 2 ~ 7 의 카르복실산의 플루오라이드를 들 수 있다. 탄소수 1 ~ 7 의 카르복실산으로는, 예를 들어, 포름산, 아세트산, 프로판산, n-부탄산, 이소부탄산, n-펜탄산, 이소펜탄산, 네오펜탄산, n-헥산산, 이소헥산산, 네오헥산산, n-헵탄산, 이소헵탄산, 네오헵탄산, 이들 카르복실산의 조합, 등을 들 수 있다. 이 카르복실산 상의 수소 원자는 불소 치환되어 있어도 되고, 바람직하게는 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 퍼플루오로카르복실산 플루오라이드이다. 카르복실산 플루오라이드의 구체예로는, 디플루오로아세트산 플루오라이드 (CHF_2COF), 트리플루오로아세트산 플루오라이드, 퍼플루오로n-부탄산 플루오라이드, 퍼플

루오로n-헵탄산 플루오라이드 등을 들 수 있다.

[0043] [금속 불화물]

[0044] 할로겐화 수소 흡착제로서의 금속 불화물은, 식 : MF_n (식 중, M 은 금속 원자이고, n 은 금속의 원자가이다.)으로 나타내어진다. 금속 불화물로는, 예를 들어, 알칼리 금속 불화물, 알칼리 토금속 불화물, 천이 금속 불화물 등을 들 수 있으며, 이들은 2 종 이상의 조합이어도 된다. 알칼리 금속 불화물로는, 예를 들어, 불화리튬, 불화나트륨, 불화칼륨 등을 들 수 있다. 알칼리 토금속 불화물로는, 예를 들어, 불화마그네슘, 불화칼슘, 불화바륨 등을 들 수 있다. 천이 금속 불화물로는, 예를 들어, 불화크롬, 불화몰리브덴, 불화망간, 불화철, 불화코발트, 불화구리, 불화니켈, 불화아연, 불화은 등을 들 수 있다. 불화크롬으로는, 불화크롬 (III), 불화크롬 (VI) 및 이들의 혼합물 모두 사용할 수 있다. 불화몰리브덴으로는, 불화몰리브덴 (IV), 불화몰리브덴 (V), 불화몰리브덴 (VI) 및 이들의 혼합물 모두 사용할 수 있다. 불화망간으로는, 불화망간 (II), 불화망간 (III), 불화망간 (IV) 및 이들의 혼합물 모두 사용할 수 있다. 불화철로는, 불화철 (II), 불화철 (III) 및 이들의 혼합물 모두 사용할 수 있다. 불화코발트로는, 불화코발트 (II), 불화코발트 (III) 및 이들의 혼합물 모두 사용할 수 있다. 불화구리로는, 불화구리 (I), 불화구리 (II) 및 이들의 혼합물 모두 사용할 수 있다. 불화니켈 및 불화아연에 대해서는, 2 가의 금속 불화물이 안정적으로 존재한다. 불화은으로는, 불화은 (I), 불화은 (II), 불화은 (III) 및 이들의 혼합물 모두 사용할 수 있다. 비용이나 편리성을 고려하면, 불화나트륨, 불화칼륨 등의 알칼리 금속 불화물이 특히 바람직하다.

[0045] 금속 불화물은, 분말로서 사용하는 것 외에, 펠릿상 (원기둥 형상) (예를 들어, 입경 0.5 ~ 30 ㎜), 허니컴상, 입상 (粒狀) (방추상 (紡錘狀)) (예를 들어, 입경 0.5 ~ 30 ㎜), 구상 (球狀) (예를 들어, 입경 0.5 ~ 30 ㎜), 그 밖에 분체를 제외한 괴상 (塊狀) 등의 형태로 사용할 수 있다. 분말 이외의 형태로 사용하는 이점으로는, 예를 들어, 금속 불화물끼리의 고화에 의해 원료 가스의 유로가 형성되어 버려 효율이 저하된다는 문제가 잘 일어나지 않는, 등의 이점이 얻어진다. 반응기에 있어서의 금속 불화물의 충전율은, 바람직하게는 30 체적% 이상, 보다 바람직하게는 33 체적% 이상, 가장 바람직하게는 60 체적% 이상이다. 금속 불화물의 성형품 (예를 들어, 펠릿) 에는, 통상적으로, 세공 (細孔) 이나 공극이 있으므로, 충전율은, 100 체적% 이더라도 가스의 통기가 가능하다.

[0046] [정제 방법]

[0047] 본 발명의 정제 방법은, 할로겐화 수소를 함유하는 카르복실산 플루오라이드를 금속 불화물과 접촉시켜 할로겐화 수소를 제거하는 공정을 포함한다. 구체적으로는, 예를 들어, 할로겐화 수소 (HX) 를 함유하는 카르복실산 플루오라이드 (R-COF) 를 금속 불화물 충전탑을 통과시킴으로써 카르복실산 플루오라이드 중의 R-COF 와 HX 의 착물이 분해되고, HX 로부터 분리된 R-COF 가스를, 추가로 증류 정제함으로써, 고순도품을 얻을 수 있다. 정제 시의 충전탑의 온도는, 바람직하게는 15 ~ 35 ℃ 이며, 실온 (특히, 10 ~ 30 ℃) 에서 실시하는 것이 가장 바람직하다. 금속 불화물에 부착된 할로겐화 수소는, 고온에서 질소 분위기하 건조시킴으로써 제거할 수 있기 때문에, 이 조작을 실시함으로써, 금속 불화물은 반복 재생하여 사용할 수 있다.

[0048] 금속 불화물 충전탑으로는, 예를 들어, 정제 온도를 조절하기 위한 온도 조절기 (건조 작업 시나 금속 불화물의 재생 시에는 히터로서 사용) 를 구비한 원통 관에 여러 가지 형상의 금속 불화물을 충전하고, 관의 일단으로부터 타단을 향해서 원료 가스를 흘려보낼 수 있도록 구성한 것을 들 수 있다. 원료 가스를 흘려보내는 방향은, 금속 불화물을 장전한 원통 관을 수직 방향으로 연장시켰을 경우, 위에서 아래를 향해서 조금씩 균일하게 흘리도록 하는 것이 중력을 이용하여 조금씩 원료 가스를 흘려보낼 수 있으므로, 바람직하다. 원통 관을 수직 방향으로 연장시켜, 원료 가스를 아래에서 위로 흘리는 경우, 원통 관의 하부에 입경이 큰 펠릿상의 금속 불화물을 배치하고, 원통 관의 상부에 입경이 작은 분말상의 금속 불화물을 배치하는 것이, 흡착 효율의 점에서 바람직하다. 반응 장치의 재질로는, 예를 들어, 스테인리스강, 인코넬, 모넬, 하스텔로이, 니켈 등의 내부식성 금속 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 스테인리스강, 니켈이 내부식성의 관점에서 바람직하다.

[0049] 정제 대상물로서 특히 바람직한 것으로서, 이하의 것이 예시된다.

[0050] (1) 하기 식의 할로겐 교환 반응 :

[0051] $R\text{-}COX^1 + HF \rightarrow R\text{-}COF + HX^1$

[0052] (식 중, R 은 1 가의 유기기, 수소 원자, 할로겐 원자이고, X 은 불소 이외의 할로겐 원자이다)

[0053] 의 반응 생성물인 R-COF 와 HX^1 의 혼합물을 들 수 있다. 여기서, 반응 생성물에는 미반응의 HF 도 포함되어 있으므로, 정제의 대상물은, 실제로는, R-COF 와 HX 이다.

[0054] (2) 카르복실산 클로라이드와 금속 불화물의 반응에 있어서의 반응 생성물을 들 수 있다. 카르복실산 클로라이드로는 상기 서술한 카르복실산 플루오라이드 (R-COF) 의 -COF 부분이 -COCl 로 되어 있는 화합물 (R-COCl) 을 들 수 있고, 금속 불화물로는 상기 서술한 화합물을 들 수 있다. 구체예를 들면, 하기 식 :

[0055] $3\ R\text{-}COCl\ +\ CrF_3 \rightarrow 3\ R\text{-}COF\ +\ CrCl_3$

[0056] 으로 나타내어지는 카르복실산 클로라이드와 불화크롬의 반응 생성물을 들 수 있다. 이 반응에 있어서, 이론적으로는 반응에 관여한 Cl 은 $CrCl_3$ 으로서 제거되므로 반응계에 HCl 은 존재하지 않고, 상기 착물은 형성되지 않을 것이지만, 실제로는 소량의 HF 및 HCl 이 존재한다. 그 이유는, 반응에 의해 생긴 $CrCl_3$ 으로부터 CrF_3 을 하기 식 :

[0057] $CrCl_3\ +\ HF \rightarrow CrF_3\ +\ HCl$

[0058] 에 의해 재생할 때에 HF 를 사용하고, HCl 이 부생하기 때문이다. 이 재생한 CrF_3 은 R-COF 합성의 반응제로서 재차 사용한다. Cr 은 활성탄에 담지시켜 사용할 수 있으며, 이와 같이 담지 촉매로서 사용하는 경우에는 또한, 재생 반응에 사용하는 불소화제 (HF), 부생하는 HCl 등이 활성탄 중에 흡착하여 잔류하기 쉬워지는 것으로 생각된다.

[0059] (3) CF_3CHClF 의 광 산화에 의해 CF_3COF 를 제조하는 방법에 있어서의 반응 생성물을 들 수 있다. 예를 들어, CF_3CHClF 에 UV 램프로 자외선을 조사하고, 산화하여 합성한다. 이 때, 반응제로서 산소, 라디칼 개시제로서 Cl_2 (촉매량) 를 첨가한다. 반응식은 이하와 같음.

[0060] $2CF_3CHClF\ +\ O_2 \rightarrow 2CF_3COF\ +\ 2HCl$

[0061] 따라서, 반응 후의 미정제 생성물 중에는 HCl 이 존재한다.

[0062] (4) $CF_3CF{=}CF_2$ 를 산화, 열 분해함으로써 CF_3COF 를 제조하는 방법에 있어서의 반응 생성물을 들 수 있다. 예를 들어, 반응제로서 O_2, 촉매로서 $AgNO_3$, Ag_2O 를 사용한다. 열 분해 온도는 250 ℃ 정도이다. 반응식은 이하와 같음.

[0063] $CF_3CF{=}CF_2\ +\ O_2 \rightarrow CF_3COF\ +\ COF_2$

[0064] 이 방법은 열 분해에 의한 것이므로 반응계에 혼입된 수분에 의해 할로겐화 수소 등의 불순물을 미정제 생성물 중에 생성하기 쉽다.

[0065] (5) R-COF 의 합성법에 관계없이, R-COF 는 본래 매우 가수 분해하기 쉽기 때문에 시간 경과적 변화에 의해 HF (할로겐화 수소) 를 포함하기 쉽다. 이와 같은 시간 경과적 변화에 의해 생긴 할로겐화 수소와 R-COF 가 착형성되어 있으면, 종래의 방법에서는 R-COF 를 초고순도화 할 수 없다.

[0066] 본 명세서에서는 특히 분리 곤란한 대상물로서, CF_3COF 와 HCl 및/또는 HF 의 혼합물을 예시하고 있다.

[0067] [초고순도 R-COF 와 그 제조 방법]

[0068] 본 발명의 정제 방법을 이용하면, 순도가 99.999 % 이상인 초고순도 카르복실산 플루오라이드를 제조할 수 있다. 종래, 이와 같은 초고순도 카르복실산 플루오라이드는, 카르복실산 플루오라이드와 할로겐화 수소의 착물을 분리할 수 없기 때문에, 증류를 정밀하게 실시해도 얻을 수 없었다. 본 발명에서는, 이와 같은 착물을 함유하는 카르복실산 플루오라이드를 금속 불화물과 접촉시키는 공정 (예를 들어, 금속 불화물 충전탑을 통과시키는 공정) 을 먼저 실시하고, 분리 곤란하였던 착물을 제거한 카르복실산 플루오라이드 정제물을 증류하여 그 밖의 불순물을 제거함으로써, 순도가 99.999 % 이상인 초고순도 카르복실산 플루오라이드를 실현하였다. 금속 불화물 충전탑과 증류탑의 통과 순서는 특별히 한정되지 않으며, 먼저 증류탑을 통과시키고, 그 후, 금속 불화물 충전탑을 통과시킬 수도 있다.

[0069] [초고순도 R-COF 의 용도]

[0070] 본 발명에 의해 제조되는 초고순도 R-COF 는, 불순물이 실질적으로 포함되지 않기 때문에, 반도체의 제조 프로세스에 있어서 정밀한 화학 반응, 예를 들어, 원자층 레벨의 에칭이나 디포지션을 가능하게 한다.

[0071] 실시예

[0072] [CF_3COF-HCl 착물의 확인]

[0073] 본 발명자들은, CF_3COF 와 HCl 을 접촉시키면 CF_3COF-HCl 착물이 형성되는 것을 알아내었다. 도 1 에 CF_3COF 와 HCl 의 혼합물의 GC-TCD 차트를 나타낸다. 또, 도 2 에 별도 입수한 CF_3COF 단독의 GC-MS 차트 (상) 및 도 1 의 HCl 피크에 인접하는 피크의 GC-MS 차트 (하) 를 나타낸다. 도 2 로부터 알 수 있는 바와 같이, 도 1 의 HCl 피크에 인접하는 피크는, 별도 입수한 CF_3COF 의 GC-MS 차트 (상) 에 HCl 에 상당하는 분자량 36 의 피크를 더한 스펙트럼을 제시하고 있기 때문에, 도 1 의 HCl 피크에 인접하는 피크는 CF_3COF 와 HCl 의 회합체 (착물) 인 것을 확인할 수 있었다.

[0074] [실시예 1]

[0075] 하부에 NaF 펠릿 낙하 방지용의 펀칭 메탈을 설치한 스테인리스강제 반응관에 NaF 펠릿 (치수 (3 ㎜Φ × 3 ㎜ 원통형), 부피 밀도 1.55 g/㎤) 을 충전한 흡착제 충전탑 (이하 「NaF 탑」 이라고 한다) 을 준비한다. NaF 탑의 사양을 표 1 에, NaF 탑의 HF, HCl 제거 성능을 표 2 에 나타낸다.

표 1

[0076]

투입 가스 (정제 대상물)		고정상 반응기 미정제 가스
투입량		4,661 kg/hr
체류 시간 T1=V/F		0.02 min
충전제	NaF 펠릿 중량	1,500 G
	건조 방법	300℃、5 L/minN_2

[0077] 상기 표 1 에 있어서, 체류 시간 T1 은, V/F (탑을 통과한 가스의 합계 체적 (L)/유속 (L/min) 이다.

표 2

[0078]

HCl、HF NaF 탑 제거 결과 (단위 ppm)

	고정상 반응기 미정제 가스 시료 1		고정상 반응기 미정제 가스 시료 2	
	HF	HCl	HF	HCl
NaF 미통과 시	607	70	891	132
도입 유량 50 L/min	17	<2	31	<2

[0079] 표 1 및 표 2 로부터, NaF 펠릿이 HF 및 HCl 을 흡착할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0080] 투입 가스 (정제 대상물) 는 이하의 방법에 의해 조제한 반응 생성물 (고정 상 반응기 미정제 가스) 이다.

[0081] CrF_3/C 를 사용한 트리플루오로아세트산 플루오라이드 (CF_3COF) 의 제조법 :

[0082] 2B 종형 (縦型) SUS 반응기의 하부에 SUS 철망을 배치하고 SUS 철망 위에 17 ~ 33 질량% 담지의 CrF_3/C 를 충전하였다. 반응기를 200 ~ 350 ℃ 로 가열하였다. 트리플루오로아세트산 클로라이드 (CF_3COCl(TFAC)) 를 유통시키고, 출구 가스의 GC 분석에 의해 CF_3COF 의 생성을 확인하였다. 500 mL 실린더를 액체 질소로 냉각시키고, 생성된 CF_3COF 를 포집하였다. 반응 생성물인 CF_3COF 가스 중에는 HCl 및 HF 가 존재하고 있었다.

[0083] 상기 CF_3COF 가스를 사용하여 조제한 하기 3 종류의 R-COF-HX 착물 함유 가스 :

[0084] (1) CF_3COF 와 HCl 의 혼합품 (몰비 1 : 1) 의 증류물 (증류 전의 NaF 탑 통기를 실시하지 않는 경우)

[0085] (2) CF_3COF 와 HCl (1000 ppm 정도) 의 혼합품의 증류물 (증류 전의 NaF 탑 통기를 실시하지 않는 경우)

[0086] (3) CF_3COF 와 HCl (1000 ppm 정도) 의 혼합품의 증류물 (증류 전에 상기 NaF 탑 통기를 실시한 경우)

[0087] 를 GC, FT-IR 로 분석하였다. 가스를 통과시킬 때, 매스 플로 컨트롤러 (MFC) 로 가스 유량을 컨트롤 하고, 시험을 실시하였다.

[0088] (NaF 탑 통과 조건)

[0089] 원통형으로 하부에 NaF 펠릿 낙하 방지용의 펀칭 메탈을 설치한 스테인리스강제 반응기에 NaF 펠릿 (치수 (3 ㎜ Φ × 3 ㎜ 원통형), 부피 밀도 1.55 g/㎤) 을 충전율 66.5 체적% 로 채우고, 반응기를 수직으로 세워, 이하의 조건으로 반응기 위에서 아래로 가스를 통기시키고, 또한, 다음 공정의 증류탑에 투입하였다.

[0090] 온도 : 15 ~ 35 ℃

[0091] 압력 : 0 ~ 0.2 MPaG (게이지압)

[0092] 유량 : 2 ~ 4 kg/hr

[0093] (증류 조건)

[0094] 가마 · 탑정 (塔頂) 압력 : 0 ~ 0.2 MPaG (게이지압)

[0095] 가마 · 탑정 온도 : -40 ℃ ~ -100 ℃

[0096] 유분 (留分) 발출 유량 : 0.1 kg ~ 2 kg

[0097] 그 결과를 표 3 ~ 5 에 나타낸다.

표 3

① CF_3COF 와 HCl 의 혼합품 (몰비 1:1) 의 **증류 전의 NaF 탑 통기 없음의 예**

[0098]

유분	중량	GC 피크 면적 %			
	g	CF_3COF	HCl	CF_3COF-HCl 착물	HF
투입	577	42.5601	21.1113	20.1736	14.4977
초류	175	49.0506	47.2747	0.0000	1.5210
주류(1N)	42	97.7559	N.D.	0.3837	1.2027
후류①	71	58.6100	10.3859	15.8290	8.5914
후류②	195	36.8729	14.6002	22.2450	23.9771
가마 잔류물	48	21.0121	N.D.	29.1652	46.0518

[0099] 표 중에 나타낸 각 유분의 정의는 이하와 같음.

[0100] 초류 (初留) : 주류 전의 HCl 을 포함하는 유분 (저비점물이 많은 유분)

[0101] 주류 (主留) : 순도 90 % 이상 99 % 미만 (1 N) 의 유분

[0102] 후류 (後留) : 주류 후의 HCl 을 포함하는 유분 (고비점물이 많은 유분)

[0103] 가마 잔류물 : 통상 운전으로 후류 회수 불능이 되어, 탑을 가열 등 하여 취출하는 유분 (고비점물이 많은 유분)

[0104] 표 중, 「N.D.」 는 「미검출」 의 의미이다.

[0105] HCl 을 제거하기 위해서 초류를 175 g 이나 필요로 하였다. CF_3COF 와 CF_3COF-HCl 착물을 분리할 수 없어 주류에 CF_3COF-HCl 착물이 혼입되었다. 고순도화 할 수 없어 1 N (순도 90 % 이상 99 % 미만) 에 머물렀다.

투입 시에 HCl 의 농도가 높은 경우, 후류에도 HCl 이 혼입된다. 후류에 포함되는 HCl 은 착물로부터 방출된 것으로 생각된다.

표 4

② CF_3COF 와 HCl (1000 ppm 정도) 의 혼합품의 **증류 전의 NaF 탑 통기 없음의 예**

[0106]

유분	중량	GC 피크 면적		FT-IR	
	kg	%		ppm	
		CF_3COF		HF	HCl
투입	94.50	99.6321		130	1020
저비 컷	1.53	N.D.		130	7000
초류	29.90	99.9558		60	45
주류	33.42	99.9888		50	10
가마 잔류물	9.62	99.3751		31	57

[0107] 표 중에 나타낸 각 유분의 정의는 이하와 같음.

[0108] 초류 : 주류 전의 순도 99.9 % 이상 99.99 % 미만의 유분 (저비점물이 많은 유분)

[0109] 주류 : 순도 99.9 % 이상 99.99 % 미만의 유분

[0110] 후류 : 주류 후의 순도 99.9 % 미만의 유분 (고비점물이 많은 유분), 후류에 상당하는 유분은 얻어지지 않았다.

[0111] 가마 잔류물 : 통상 운전으로 후류 회수 불능이 되어, 탑을 가열 등 하여 취출하는 유분 (고비점물이 많은 유분)

[0112] 표 중, 「N.D.」 는 「미검출」 의 의미이다.

[0113] 주류는, 증류로 제거가 곤란하였던 가스 (N_2+CO) 를 고려한 실순도로 3 N (99.9888 %) 이 되고, 이것은 (N_2+CO) 빼고 환산하면 4 N (99.99 % 이상 99.999 % 미만) 으로 되었다. 그러나, 고순도품 (5 N (99.999 % 이상 99.9999 % 미만)) 은 얻어지지 않았다. 또, 초류 회수 시, CF_3COF-HCl 착물로부터 방출되는 것으로 생각되는 HCl 에 의해, 초류를 29.9 kg 이나 필요로 하였다. 증류에 의해 순도 5 N 이상은 달성할 수 없어, 저비 컷, 초류의 시간이 길어져, 생산성 (주류의 양) 이 저하되었다.

표 5

③ CF_3COF 와 HCl (1000 ppm 정도) 의 혼합품의 **증류 전의 NaF 탑 통기 있음**

유분	중량	GC 피크 면적 %		FT-IR ppm	
	kg	CF_3COF		HF	HCl
투입 1	125	98.0906		1.5	N.D.
투입 2	25	99.9888		0.5	N.D.
투입 3	18	99.9558		0.5	N.D.
저비 컷	1	80.5398		2	N.D.
초류	8	99.8924		7	N.D.
주류	107	99.9997		N.D.	N.D.
가마 잔류물	10	99.7648		190	N.D.

[0114]

[0115] 투입 가스는 증류 개시 전에 3 회로 나누어 증류탑에 도입하였다 (투입 1 ~ 3).

[0116] 표 중에 나타낸 각 유분의 정의는 이하와 같음.

[0117] 초류 : 주류 전의 순도 3 N (순도 99.9 % 이상 99.99 % 미만) 의 유분 (저비점물이 많은 유분)

[0118] 주류 : 순도 5 N (순도 99.999 % 이상 99.9999 % 미만) 의 유분

[0119] 후류 : 주류를 대량으로 회수할 수 있었으므로, 후류에 상당하는 유분은 얻어지지 않았다.

[0120] 가마 잔류물 : 통상 운전으로 후류 회수 불능이 되어, 탑을 가열 등 하여 취출하는 유분 (고비점물이 많은 유분)

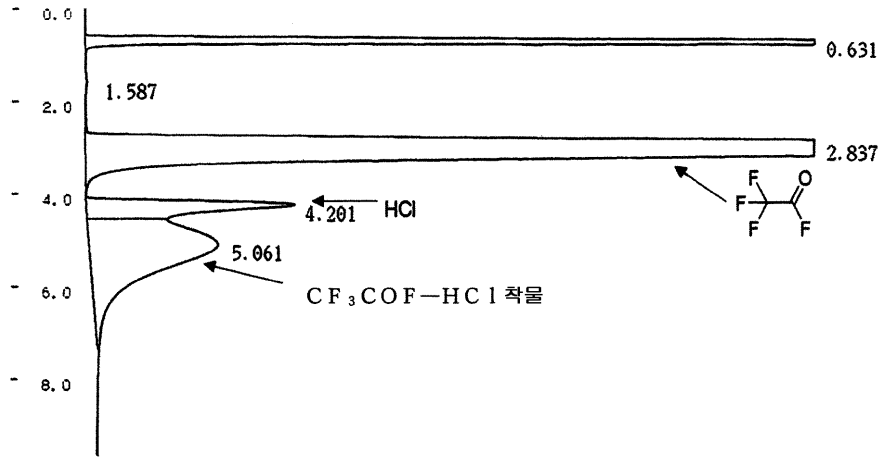
[0121] 표중, 「N.D.」 는 「미검출」 의 의미이다.

[0122] 증류 전의 NaF 탑 통기에 의해, CF_3COF-HCl 착물이 분해되고, HCl 이 검출되어 있지 않은 순도가 높은 CF_3COF 가 증류된 것에 의해, 증류로 초고순도화를 달성하였다.

[0123] 표 3 으로부터, CF_3COF-HCl 착물이 혼재하면, 초류 컷이 많아 생산성이 낮아질 뿐만 아니라, 증류에 의한 CF_3COF 의 고순도화가 곤란한 것이 판명되었다. 표 4 로부터, HCl 량이 미량이더도, CF_3COF-HCl 착물 형성, 방출되는 HCl 에 의해, 초류 컷은 상당한 양 필요하고, CF_3COF 의 초고순도화도 곤란한 것을 알 수 있었다. 표 5 로부터, CF_3COF-HCl 착물 혼재의 가스를 NaF 와 접촉시킴으로써, 증류로는 분리 곤란한 착물이 분해되어, 초류 컷이 적어 생산성이 높고, 또한 CF_3COF 의 초고순도화가 달성되었다. 본 발명의 예에 있어서의 주류에서는, 99.999 % 를 초과하는 CF_3COF 의 순도가 달성되어 있다.

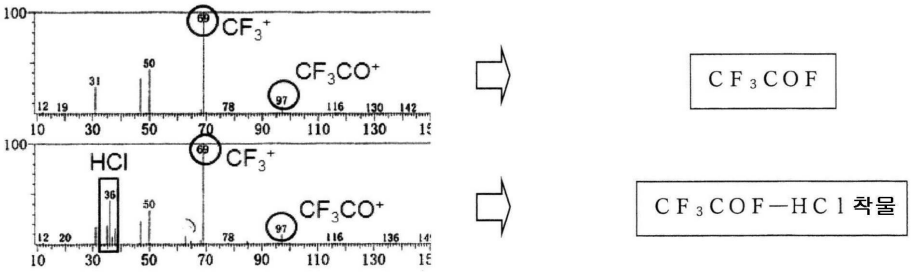
도면

도면1



※유지 시간(RT) = 0.631 은 N_2
GC:SHIMADZU GC-8A
검출기:TCD
칼럼:PPQ(3m)
온도 조건:50℃→200℃(5℃/min)

도면2



상 : CF_3COF 의 프래그먼트
하 : CF_3COF-HCl 착물의 프래그먼트