

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-347112

(P2004-347112A)

(43) 公開日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int.Cl.⁷F 1 7 C 11/00
// C O 1 B 25/06

F I

F 1 7 C 11/00
C O 1 B 25/06

テーマコード (参考)

3 E O 7 2

審査請求 有 請求項の数 21 O L 外国語出願 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2004-120549 (P2004-120549)
 (22) 出願日 平成16年4月15日 (2004. 4. 15)
 (31) 優先権主張番号 10/413787
 (32) 優先日 平成15年4月15日 (2003. 4. 15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591035368
 エア プロダクツ アンド ケミカルズ
 インコーポレイテッド
 AIR PRODUCTS AND CH
 EMICALS INCORPORATE
 D
 アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
 ンタウン ハミルトン ブールヴァード
 7201

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性の液を基にしたガス貯蔵及び送給装置

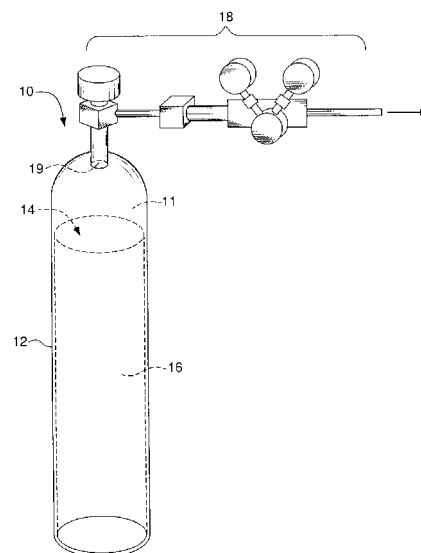
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 金属ボンベ内に比較的低压でルイス性塩基ガスを安全に貯蔵、移送および送給する方法及び装置をする。

【解決手段】 一般に、ルイス酸性度又は塩基性度を有するガスを選択的に貯蔵し、その後当該ガスを適度の加熱、減圧又は両方により、例えば一般には5 p s i gより低く、典型的には大気圧より低い圧力で、送給するための低压貯蔵及び送給装置における改良に関する。改良点は、ガスを反対のルイス塩基性度又は酸性度を有する反応性液中に可逆的に反応した状態で貯蔵することにある。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガスを貯蔵及び送給するための装置であり、i) ガスを貯蔵することができる媒体を収容する容器、及び i i) 当該容器から当該媒体に貯蔵された当該ガスを送給するためのレギュレータ手段、から構成される貯蔵及び送給装置であって、

ルイス酸性度を有する反応性液から構成される媒体中にルイス塩基性を有するガスを可逆的に反応した状態で貯蔵すること、あるいは、

ルイス塩基性を有する反応性液から構成される媒体中にルイス酸性度を有するガスを可逆的に反応した状態で貯蔵すること、

を特徴とするガス貯蔵及び送給装置。

10

【請求項 2】

前記ガスとの結合のための、ルイス塩基性度又はルイス酸性度を有する前記反応性液が、20～760 Torr の圧力範囲内で 1 リットルの液当たり少なくとも 0.5 モルのガスという作業容量を提供し且つ 0～150℃ の範囲の運転温度で当該反応性液から錯化したガスのうちの少なくとも 15% を放出させるのに十分である、請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】

貯蔵されたガスのうちの少なくとも 50% を 20～50℃ の温度において 20～760 Torr の作業圧力範囲内で取り出すことができる、請求項 2 記載の装置。

【請求項 4】

前記ガスがルイス塩基であり、前記反応性液がルイス酸性度を有するイオン性の液である、請求項 3 記載の装置。

20

【請求項 5】

前記ルイス塩基性のガスを、ホスフィン、アルシン、スチベン、アンモニア、硫化水素、セレン化水素、テルル化水素、及び同位類縁物質からなる群より選ぶ、請求項 4 記載の装置。

【請求項 6】

前記ルイス酸性度を有するイオン性の液が、アルキルホスホニウム、アルキルアンモニウム、N-アルキルピリジニウム又は N, N'-ジアルキルイミダゾリウムカチオンの塩から構成される、請求項 5 記載の装置。

【請求項 7】

ルイス酸性度を有するそのようなイオン性の液のアニオン成分が、銅、アルミニウム、鉄、亜鉛、スズ、アンチモン、チタン、ニオブ、タンタル、ガリウム、及びインジウムハロゲン化物からなる群より選ばれる金属ハロゲン化物から得られる、請求項 6 記載の装置。

30

【請求項 8】

前記アニオン成分が金属塩化物塩であり、当該アニオン成分を供給するための金属が、 CuCl_2^- 、 Cu_2Cl_3^- 、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 、 ZnCl_3^- 、 ZnCl_4^{2-} 、 Zn_2Cl_5^- 、 FeCl_3^- 、 FeCl_4^- 、 Fe_2Cl_7^- 、 TiCl_5^- 、 TiCl_6^{2-} 、 SnCl_5^- 、及び SnCl_6^{2-} からなる群より選ばれる、請求項 7 記載の装置。

【請求項 9】

ルイス酸性度を有する前記反応性液の蒸気圧が 25℃ において 10^{-4} Torr 未満である、請求項 8 記載の装置。

40

【請求項 10】

ルイス塩基性度を有する前記ガスをホスフィン及びアルシンからなる群より選ぶ、請求項 9 記載の装置。

【請求項 11】

前記イオン性の液が、アルキルホスホニウム、アルキルアンモニウム、N-アルキルピリジニウム及び N, N'-ジアルキルイミダゾリウムカチオンの銅酸又はアルミン酸塩である、請求項 5 記載の装置。

【請求項 12】

50

ガスを貯蔵及び送給するための装置であり、i) ガスを貯蔵することができる媒体を収容する容器、及びii) 当該容器から当該媒体に貯蔵された当該ガスを送給するためのレギュレータ手段、から構成される貯蔵及び送給装置であって、

当該ガスがルイス塩基性を有し且つ、ルイス酸性度を有する反応性液から構成される媒体中で可逆的に反応した状態にあって、当該ガスがアルシン及びホスフィンからなる群より選ばれ、且つ当該液がジアルキルイミダゾリウムカチオンとクロロ銅酸塩又はクロロアルミン酸塩アニオンとを有するイオン性の液であることを特徴とするガス貯蔵及び送給装置。

【請求項13】

前記ジアルキルイミダゾリウムカチオンが1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムであり、前記アニオンが Al_2Cl_7^- 、 CuCl_2^- 及び Cu_2Cl_3^- からなる群より選ばれる、請求項12記載の装置。 10

【請求項14】

ガスを貯蔵及び送給するための装置であり、i) ガスを貯蔵することができる媒体を収容する容器、及びii) 当該容器から当該媒体に貯蔵された当該ガスを送給するための手段、から構成される貯蔵及び送給装置であって、

当該ガスがルイス酸性であり、且つ、ジボラン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、 SiF_4 、ゲルマン、シアン化水素、 HF 、 HCl 、 HI 、 HBr 、 GeF_4 、同位類縁物質、酸性有機、有機金属化合物及びそれらの混合物からなる群より選ばれ、そして BF_4^- 、 $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{NC})_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 CH_3COO^- 及び CF_3COO^- からなる群より選ばれるアニオンと、アルキルホスホニウム、アルキルアンモニウム、N-アルキルピリジニウム又はN、N'-ジアルキルイミダゾリウムからなる群より選ばれるカチオンとを使用するルイス塩基性の反応性のイオン性液から構成される媒体中に可逆的に反応した状態で貯蔵されることを特徴とするガス貯蔵及び送給装置。 20

【請求項15】

ルイス酸性度を有する前記反応性液の蒸気圧が25℃において 10^{-4}Torr 未満である、請求項14記載の装置。

【請求項16】

ルイス酸性の前記ガスとの結合のための前記反応性液が、20～760Torrの圧力範囲内で1リットルの液当たり少なくとも0.5モルのガスという作業容量を提供し且つ0～150℃の範囲の運転温度で当該反応性液から少なくとも50%を放出させるのに十分である、請求項14記載の装置。 30

【請求項17】

前記ルイス塩基性ガスが三フッ化ホウ素である、請求項16記載の装置。

【請求項18】

前記イオン性の液がジアルキルイミダゾリウムであるカチオン成分を有し、且つ前記アニオン成分が BF_4^- である、請求項17記載の装置。

【請求項19】

ガスを貯蔵及び送給するための装置であり、i) ガスを貯蔵することができる媒体を収容する容器、及びii) 当該容器から当該媒体に貯蔵された当該ガスを送給するための手段、から構成される貯蔵及び送給装置であって、 40

ルイス塩基性を有するガスをルイス酸性度を有する反応性液中に可逆的に反応した状態で貯蔵し、当該ルイス塩基性を有するガスとルイス酸性度を有する反応性液との反応のギブスの自由エネルギーが0～150℃の温度範囲にわたり反応性基1モル当たり約-1～-6kcal/モルであること、あるいは

ルイス酸性度を有するガスをルイス塩基性を有する反応性液中に可逆的に反応した状態で貯蔵し、ルイス酸性度を有するガスとルイス塩基性を有する反応性液との反応のギブスの自由エネルギーが0～150℃の温度範囲にわたり反応性基1モル当たり約-1～-6kcal/モルであること、

を特徴とするガス貯蔵及び送給装置。

【請求項 20】

前記ガスと前記反応性液との 25℃での前記反応のギブスの自由エネルギーが $-2.5 \sim -3.5 \text{ kcal/mol}$ である、請求項 19 記載の装置。

【請求項 21】

前記反応性液がイオン性の液であり、当該反応性液のアニオン成分が銅酸塩、アルミン酸塩又はホウ酸塩であり、カチオン成分がジアルキルイミダゾリウム塩から得られる、請求項 20 記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

10

【0001】

半導体産業における多くのプロセスは、幅広い様々な用途向けプロセスガスの信頼できる供給源を必要としている。これらのガスはボンベ又は容器に貯蔵されて、その後ボンベから管理された条件下でプロセスへ送給されることが多い。例えば、半導体製造産業では、ドーピング、エッチング及び薄膜の被着のために多数の危険な特殊ガス、例えばホスフィン (PH_3)、アルシン (AsH_3) 及び三フッ化ホウ素 (BF_3) 等、が使用される。これらのガスは、毒性が高く自然発火性（空気中で自然に起きる着火性）であるため、安全上及び環境上の深刻な課題を提起する。毒性の要素に加えて、これらのガスの多くは高圧下で貯蔵するために圧縮され液化される。金属ボンベ内に高圧下の毒性ガスを貯蔵するのは、ボンベの漏れあるいは破滅的破裂を生じさせる可能性のために、受け入れられないことが多い。

20

【0002】

高圧ボンベにつきまとうこれらの安全上の問題の一部を軽減するために、そのようなガスを現場で電気化学的に発生させることが利用されている。ガス類の現場での合成は難しいため、低圧の貯蔵及び送給装置のより最近の技術はこれらのガスを固体の担体へ吸着するものであった。これらの貯蔵送給装置にはそれらの問題がないわけではない。それらは、容量が不十分で送給に制約があり、熱伝導率が悪い、等に悩まされている。

【0003】

次に示す特許文献と論文は、低圧、低流量のガス貯蔵送給装置を例示するものである。

【0004】

30

米国特許第 4744221 号明細書には、 AsH_3 をゼオライトに吸着することが開示されている。所望されるときに、ゼオライトを約 175℃以下の温度に加熱して送給装置から AsH_3 の少なくとも一部分を放出する。容器内のかなりの量の AsH_3 はゼオライトに固定されているので、昇圧した容器に比べ破裂あるいは故障のために意図せず放出されることの影響は最小限にされる。

【0005】

米国特許第 5518528 号明細書には、水素化物、ハロゲン化物、及び有機 V 属金属の気体化合物を大気圧未満の圧力で貯蔵及び送給するための物理的な収着剤を基にした送給装置が開示されている。ガスは、より低い圧力で運転するプロセス又は装置へそれを分配することにより脱着される。

40

【0006】

米国特許第 5704965 号明細書には、流体の吸着又は脱着を促進し又は高めるために化学的成分で処理し、機能化し、あるいはそれと反応させることができる、貯蔵装置において使用するための収着剤が開示されている。事例には、炭素収着剤により例えばアルシンのような水素化物のガスを貯蔵することが含まれる。

【0007】

米国特許第 5993766 号明細書には、流体を大気圧より低い圧力で貯蔵及び供給するための物理的収着剤が開示されていて、ここでは収着剤を化学的に変性して、選ばれた流体との相互作用に効果を上げるようにすることができる。例えば、収着剤物質をルイス塩基のアミン基で機能化させて、 B_2H_6 (BH_3 として収着される) に対する収着の親和

50

性を高めることができる。

【0008】

米国特許第6277342号明細書には、酸基を有する少なくとも1つのポリマー担体を使ってガスを可逆的にプロトン化してブレンステッド塩基のガスを送給する方法が開示されている。その結果得られる酸／塩基反応から生成された塩は、ポリマー担体に収着されるようになる。

【0009】

【特許文献1】米国特許第4744221号明細書

【特許文献2】米国特許第5518528号明細書

【特許文献3】米国特許第5704965号明細書

10

【特許文献4】米国特許第5993766号明細書

【特許文献5】米国特許第6277342号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、一般的に言えば、ルイス塩基性度又は酸性度を有するガスを選択的に収着し、そしてその後、一般には5 p s i g 以下、典型的には大気圧未満の圧力、一般に760 T o r r 未満の圧力で、圧力差、加熱、又は両者の組み合わせにより、これらのガスを供給するための低圧貯蔵供給装置の改良に関する。改良点は、ガスを可逆的に反応する状態でもってルイス酸性度又は塩基性度を有する反応性の液とともに貯蔵することにある。

20

【0011】

ルイス塩基性度又は酸性度を有するガスを安全に貯蔵、移送、及び送給するためのいくつかの利点が見られる。これらには、

出荷及び貯蔵する間これらのガスを大気圧の近く又はそれより低い圧力に保持する、信頼できるガス源を維持できること、

ガスを本質的に純粋な形で貯蔵及び送給できること、

ガスの充填及び送給中の熱移動に関連する問題を処理できること、

機械的な攪拌とポンプ移送を可能にして、それにより化合物の移送などのような作業をより効率的にできること、

反応性化合物の選定を通じて所定のガスに対する固定の親和性を最適化できること、そして、

30

固体吸着剤に関連する表面吸着及び化学収着のアプローチと比べて高いガス（又は作業）容量を得ることができること、が含まれる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、ルイス塩基性度又は酸性度を有するガス類、特に危険な特殊ガス類、例えば電子産業において利用される、ホスフィン、アルシン及び三フッ化ホウ素等のガス類のための、低圧の貯蔵及び送給装置における改良である。改良点は、ルイス塩基性度を有するガスとルイス酸性度を持つ反応性の液との、あるいはまた、ルイス酸性度を有するガスとルイス塩基性度を持つ反応性の液との、可逆的反応を行うことにより、ガスを連続の液体媒体中に貯蔵するところにある。

40

【0013】

ガスの貯蔵及び送給のためのこの装置は、貯蔵しようとするガスについて反応親和力を有する液相媒体を保持するよう製作し準備された、そのようなガスを選択的に流入及び流出させるための貯蔵供給容器を含む。ガスに対する反応親和力を有する液相媒体を、貯蔵供給容器内に入れる。供給用のアセンブリ（組立体）を貯蔵供給容器とガスの流動でもって連通するよう連結し、そしてこの供給用アセンブリは、反応性液相媒体からの熱及び／又は圧力差に媒介される放出により、ルイス酸性度又はルイス塩基性度を持つガスを要求に応じ選択的に供給するために製作し準備される。この供給用アセンブリは、

50

(i) 上記貯蔵供給容器の外部を内部圧力より低い圧力にして、反応性液相媒体からガスを放出し、そして容器から供給用アセンブリを通してガスを流動させるよう、及び／又は、

(ii) ガスと反応性液との反応熱を除去し、そして反応性液を加熱して、ガスが容器から供給用アセンブリへと流れるようにそこからガスを放出させるための手段を提供するよう、
製作し準備することができる。

【0014】

従って、一つの側面において、本発明は、ルイス塩基性度を有するガスを貯蔵及び送給するための装置であって、ルイス酸性度を有し、且つルイス塩基性度を持つガスに対する反応親和力を有する反応性液の入る、貯蔵及び送給容器を含む装置に関する。もう一つの側面において、本発明は、ルイス酸性度を有するガスを貯蔵及び送給するための装置であって、ルイス塩基性度を有し、且つルイス酸性度を持つガスに対する反応親和力を有する反応性液の入る、貯蔵及び送給容器を含む装置に関する。

【0015】

本発明の更なる特徴は、反応性液中に反応して貯蔵されるガスが、圧力に媒介される及び／又は熱に媒介される方法によって反応性液から容易に取り出し可能なことである。圧力に媒介される放出というのは、反応性液からガスを放出させるため、圧力条件、一般には 25°C で $10^{-1} \sim 10^{-7} \text{ Torr}$ の範囲の圧力条件を確立することを意味する。例えば、そのような圧力条件は、容器から外部環境へ流体を流動させる（例えば、マニホールド、配管、管路、又はその他の流動領域あるいは通路を通して）、容器内の反応性液と容器の外部環境との圧力差を確立することを意味することができる。ガスの放出をもたらす圧力条件は、反応性液を容器からガスを抜き出す減圧又は吸引条件にさらすことができる。

【0016】

熱に媒介される放出というのは、容器からガスを抜き出し又は排出することができるように反応性液からガスを放出させるため、反応性液を加熱することを意味する。一般には、熱に媒介される放出のための温度は $30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲である。従来技術の方法で使用されるような多孔質の固体媒体と対照的に、錯化する媒体は連続の液であるから、熱移動が促進される。

【0017】

上述の一般的説明に関して貯蔵及び送給装置の理解を容易にするために、図1を参照することにする。貯蔵供給装置10は、通常の細長のガスボンベ容器等の、貯蔵供給容器12を含む。このような容器の内部容積14に、収着しようとするガスとの適当な反応性の液16が入れられる。容器12は、その上端部に、弁類、レギュレータ等を含み、ボンベ12の本体に口19のところで連結される、通常のボンベヘッドガス供給アセンブリ18を備える。口19は、ボンベ内に保持されている反応性液からガスが供給アセンブリ18へと流れるのを可能にする。随意に、この容器は開閉弁を備えることができ、レギュレータを送給現場に設けることができる。

【0018】

貯蔵及び送給容器12は、反応性液に結合したガスを解放するように平衡をずらすのを熱的に支援する働きをする内部加熱手段（図示せず）を備えてもよい。多くの場合、反応性液中に貯蔵されたガスは、ガスを含んだ貯蔵供給容器から圧力に媒介される放出により少なくとも一部が、最も好ましくは全部が、供給される。そのような圧力差は、一方では貯蔵供給容器と、そして他方では減圧又は低圧のイオン注入室との流体による連通により確立することができる。貯蔵及び送給容器12は、反応性液からのガスの拡散速度を上げるのに役立つ攪拌の手段（図示せず）を備えることもできる。

【0019】

貯蔵及び送給容器12は、反応性液をこの容器へ移送することができそしてその後ガスを容器内のその場で反応錯体を形成するための条件下で加えることができる点で、反応器自体として使用してもよい。反応性液とガスから構成される反応錯体は、貯蔵及び送給装

置の外部で作り貯蔵容器 1 2 へ移送することもできる。

【0020】

ここで説明する方法にとって重要なことは、ガスのものと反対のルイス酸性度又はルイス塩基性度を持つ、ガスの貯蔵及び送給のための反応性の不揮発性液を使用することである。ルイス塩基性であるか又はルイス酸性である、ガスと結びつくための反応性液の選択は、20～760 Torr の圧力範囲内で 1 リットルの液当たり少なくとも 0.5 モルのガス、好ましくは 1 リットルの液当たり 1 モルより多量のガス（例えば、1 リットルの液当たり 34 g の PH_3 、78 g の AsH_3 、28 g の B_2H_6 、又は 68 g の BF_3 ）の作業容量を提供することであり、周囲温度以下の温度、例えば 0℃ から、150℃ までの温度範囲にわたり、20～760 Torr の作業圧力範囲内で反応性液から少なくとも 15%、好ましくは少なくとも 50%、最も好ましくは少なくとも 65% の反応したガスを取り出すのを可能にすることである。

10

【0021】

好適な反応性液は低揮発性であり、好ましくは、25℃ で約 10^{-2} Torr 未満、より好ましくは 25℃ で 10^{-4} Torr 未満の蒸気圧を有する。このようにして、反応性液から放出させようとするガスは実質的に純粋な形で、且つ反応性液キャリアーからの実質的な汚染なしに、送給することができる。汚染が許容される場合には、 10^{-2} Torr より高い蒸気圧の液を使用してもよい。そうでなければ、液体収着剤とプロセス設備との間にスクラビング（洗浄）装置を設置することが必要であろう。このようにして、反応性液を除去してそれが送給ガスを汚染するのを防止することができる。イオン性の液は融点が低く（すなわち一般に室温より低く）、そして気化する前に、通常は 200℃ より高い温度で、一般に分解し、これがそれらをこの用途によく適したものにします。

20

【0022】

イオン性の液は、収着しようとするガスと可逆反応を行うための反応性液として、すなわちルイス酸あるいはルイス塩基として、働くことができる。これらのイオン性の反応性液はカチオン成分とアニオン成分を有する。この場合、イオン性の反応性液の酸性度又は塩基性度は、カチオン、アニオンの強さに、あるいはカチオンとアニオンとの組み合わせに左右される。最も普通のイオン性液は、アルキルホスホニウム、アルキルアンモニウム、N-アルキルピリジニウム又は N, N'-ジアルキルイミダゾリウムカチオンの塩を含む。普通のカチオンは、 C_{1-18} アルキル基を含有し、そしてこれには N-アルキル-N'-メチルイミダゾリウム及び N-アルキルピリジニウムのエチル、ブチル及びヘキシル誘導体が含まれる。このほかのカチオンには、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、ピラゾリウム、トリアゾリウム、チアゾリウム、及びオキサゾリウムが含まれる。

30

【0023】

同様に知られているのが、カチオンに結合した反応性官能基を持つ「特定役務向け」のイオン性液である。このようなイオン性液は、ルイス塩基又はルイス酸官能基を含む官能化したカチオンを使って調製することができ、これらのイオン性液をここで使用することができる。特定役務向けのイオン性液は、多くの場合、上記カチオンの、アミノプロピル等のアミノアルキル、ウレイドプロピル、そしてチオウレイド誘導体である。官能化したカチオンを含有する特定役務向けのイオン性液の具体例には、1-アルキル-3-(3-アミノプロピル)イミダゾリウム、1-アルキル-3-(3-ウレイドプロピル)イミダゾリウム、1-アルキル-3-(3-チオウレイドプロピル)イミダゾリウム、1-アルキル-4-(2-ジフェニルホスファニルエチル)ピリジニウム、1-アルキル-3-(3-スルホプロピル)イミダゾリウム、及びトリアルキル-(3-スルホプロピル)ホスホニウムの塩類が含まれる。

40

【0024】

幅広い様々のアニオンを、ルイス酸性度を得るために、このようなイオン性液のカチオン成分と組み合わせることができる。一つのタイプのアニオンは、金属ハロゲン化物から得られる。最もよく使用されるハロゲン化物は塩化物であるが、ほかのハロゲン化物も使用することができる。アニオン成分、例えば金属ハロゲン化物、を供給するための好まし

50

い金属には、銅、アルミニウム、鉄、亜鉛、スズ、アンチモン、チタン、ニオブ、タンタル、ガリウム、及びインジウムが含まれる。金属塩化物アニオンの例は、 CuCl_2^- 、 Cu_2Cl_3^- 、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 、 ZnCl_3^- 、 ZnCl_4^{2-} 、 Zn_2Cl_5^- 、 FeCl_3^- 、 FeCl_4^- 、 Fe_2Cl_7^- 、 TiCl_5^- 、 TiCl_6^{2-} 、 SnCl_5^- 、 SnCl_6^{2-} 、等である。

【0025】

イオン性の液の合成においては知られているように、金属ハロゲン化物の種類と金属ハロゲン化物の使用量はイオン性液の酸性度に影響を及ぼす。例えば、三塩化アルミニウムを塩化物前駆物質に加えると、得られるアニオンは AlCl_4^- 又は Al_2Cl_7^- の形になることができる。三塩化アルミニウムから得られるこれら2つのアニオンは酸性度の特性が異なり、そしてこれらの異なる酸性度特性は反応により収着することができるガスの種類に影響を与える。

10

【0026】

室温のイオン性液は、カチオンのハロゲン化化合物をアニオン供給反応物と反応させることで作ることができる。

【0027】

ルイス酸又はルイス塩基のイオン性液を調製することができるハロゲン化化合物の例には、

- 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、
- 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、
- 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、
- 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、
- 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、
- 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、
- 1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムブロミド、
- 1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムクロリド、
- 塩酸モノメチルアミン、
- 塩酸トリメチルアミン、
- テトラエチルアンモニウムクロリド、
- 塩酸テトラメチルグアニジン、
- N-メチルピリジニウムクロリド、
- N-ブチル-4-メチルピリジニウムブロミド、
- N-ブチル-4-メチルピリジニウムクロリド、
- テトラブチルホスホニウムクロリド、及び
- テトラブチルホスホニウムブロミド、

20

が含まれる。

30

【0028】

装置をホスフィン又はアルシンを貯蔵するために使用する場合、好ましい反応性液はイオン性の液であり、そして反応性液のアニオン成分は銅酸塩又はアルミン酸塩であり、カチオン成分はジアルキルイミダゾリウム塩から得られる。

40

【0029】

収着し、そしてルイス酸の反応性液、例えばイオン性液から送給しようとするルイス塩基性を持つガスは、ホスフィン、アルシン、スチベン、アンモニア、硫化水素、セレン化水素、テルル化水素、同位類縁物質、塩基性有機又は有機金属化合物、等のうちの1種以上を含むことができる。

【0030】

化学的に錯化するルイス酸性のガスに対して有効なルイス塩基性のイオン性液に関しては、そのようなイオン性液のアニオン又はカチオン成分あるいは両者がルイス塩基性であることができる。場合によっては、アニオンとカチオンの両方がルイス塩基性である。ルイス塩基性アニオンの例には、カルボン酸塩、フッ素化カルボン酸塩、スルホン酸塩、フ

50

ッ素化スルホン酸塩、イミド類、ホウ酸塩、塩化物等が含まれる。普通のアニオン形態には、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{NC})_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、塩化物、及び $\text{F}(\text{HF})_n^-$ が含まれる。このほかのアニオンには、アルキルアルミネート、アルキル又はアリールボレートなどのような有機金属化合物も、そしてまた遷移金属種も含まれる。好ましいアニオンには、 BF_4^- 、 $\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{NC})_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 CH_3COO^- 、そして CF_3COO^- が含まれる。

【0031】

ルイス塩基性基を含有するカチオンを含むイオン性液を、ルイス酸性度を持つガスを貯蔵するのに関連して使用することもできる。ルイス塩基性カチオンの例には、 N 、 N' -ジアルキルイミダゾリウム及びそのほかの複数のヘテロ原子を持つ環式構造物が含まれる。ルイス塩基性基は、アニオンあるいはカチオンの置換基の一部であることもできる。可能性として有効なルイス塩基性置換基には、アミン、ホスフィン、エーテル、カルボニル、ニトリル、チオエーテル、アルコール、チオール等が含まれる。

10

【0032】

ルイス塩基性の反応性液、例えばイオン性の液に収着してそれから送給しようとする、ルイス酸性度を持つガスは、ジボラン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、 SiF_4 、ゲルマン、シアン化水素、 HF 、 HCl 、 HI 、 HBr 、 GeF_4 、同位類縁物質、酸性有機又は有機金属化合物、等のうちの1種以上を含むことができる。

20

【0033】

ルイス酸性又はルイス塩基性官能基を含有する不揮発性の共有結合型の液も、ガスを化学的に錯化するための反応性液として有効である。そのような液は、別個の有機又は有機金属化合物、オリゴマー、低分子量ポリマー、枝分かれたアモルファスポリマー、天然又は合成油、等でよい。

【0034】

ルイス酸官能基を持つ液の例には、置換したボラン類、ホウ酸塩類、アルミニウム類、あるいはアルモキサン類や、カルボン酸及びスルホン酸等のプロトン酸類や、チタン、ニッケル、銅などの金属の錯体等が含まれる。

【0035】

ルイス塩基官能基を持つ液の例には、エーテル、アミン、ホスフィン、ケトン、アルデヒド、ニトリル、チオエーテル、アルコール、チオール、アミド、エステル、尿素類、カルバメート等が含まれる。反応性の共有結合型の液の具体的な例には、トリブチルボラン、トリブチルボレート、トリエチルアルミニウム、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、四塩化チタン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスフィンオキシド、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリ(オレフィン- α 1-酸化炭素)や、アクリレート、メタクリレート又はアクリロニトリルのオリゴマー、ポリマー又はコポリマー、等が含まれる。とは言え、多くの場合、これらの液は高温では過度に揮発性であり、熱に媒介される放出には適さない。しかし、それらは圧力に媒介される放出には適していよう。

30

40

【0036】

ここに開示される概念の理解のために、本発明の方法に関連した定義を以下に示す。

【0037】

全容量(又は容量)とは、所定の温度と圧力で1リットルの反応性液と反応するガスのモル数である。

【0038】

作業容量(C_w)とは、所定の温度及び圧力範囲について規定される、一般には20~760 Torrの圧力範囲にわたり20~50℃で規定される、最初に貯蔵されその後供給操作の際に液から取り出すことができるガスの反応性液1リットル当たりのモル数であり、

50

$C_w = (\text{反応したガスのモル数} - \text{送給後に残っているガスのモル数}) / (\text{反応性液のリットル数})$

である。

【0039】

可逆性率とは、所定の温度と圧力範囲について規定される、一般には 20～760 Torr の圧力範囲にわたり 20～50℃で規定される、最初に液と反応しその後圧力差により取り出すことができるガスの百分率であり、

可逆性率 (%) = $[(\text{反応したガスのモル数} - \text{送給後に残っているガスのモル数}) / (\text{最初に反応したガスのモル数})] \times 100$

である。

10

【0040】

良好なルイス酸／塩基及びルイス塩基／酸系は所定の系についての反応のギブスの自由エネルギー (ΔG_{rxn}) から規定することができる、ということが分かった。反応性液とルイス酸性度又は塩基性度を持つガスとを基にした貯蔵送給系においては、運転可能な温度及び圧力について ΔG_{rxn} 範囲が存在し、そしてそれは -1 kcal/mol から約 -6 kcal/mol までである。所定の温度及び圧力範囲について最適な ΔG_{rxn} 範囲も存在し、そしてそれは液についての最大の作業容量に対応する。PH₃ ガスに関しては、 ΔG_{rxn} (従って K_{aq}) が過度に小さい場合、反応性液の PH₃ についての容量は不十分となる。この不十分な容量は、全容量がもっと大きい (すなわち PH₃ 反応性基の濃度がもっと高い) 反応性液を選択することにより補償することができる。 ΔG_{rxn} (従って K_{eq}) が過度に大きい場合は、所望の送給温度において十分な量の PH₃ を取り出すことができない。25℃及び 20～760 Torr の圧力範囲での PH₃ とルイス酸 A との反応について言えば、 ΔG_{rxn} についての最適な値の範囲は $-2.5 \sim -3.5 \text{ kcal/mol}$ である。単一当量のガスと単一当量のルイス酸／塩基性基との反応に参与する溶液中の全ての系について、最適な ΔG_{rxn} は 25℃及び 20～760 Torr において約 -3 kcal/mol である。このほかの系については、例えばガスと液が反応して固体の錯体を生成する場合、あるいは 1 当量を超えるガスが単一当量のルイス酸／塩基性基と反応する場合は、状況はもっと複雑である。

20

【0041】

好適な貯蔵及び送給装置を開発する上での困難の一つは、好適な反応性液と好適なガスとを ΔG_{rxn} を予測してそろえることである。実験を最小限にしそして可能性のある系の実効性を見積もるために、量子力学的方法を利用して分子構造を解明することができる。密度関数理論 (DFT) が最初からよく知られている方法であり、それを使用して所定の反応についての電子エネルギーの変化についての理論値 ($\Delta E_{rxn} = E_{products}$ の合計 $- E_{reactants}$ の合計) を求めることができる。次に示すものは、これを求めることについての検討である。これらの計算にはおよそ $\pm 3 \text{ kcal/mol}$ の誤差があると仮定している。

30

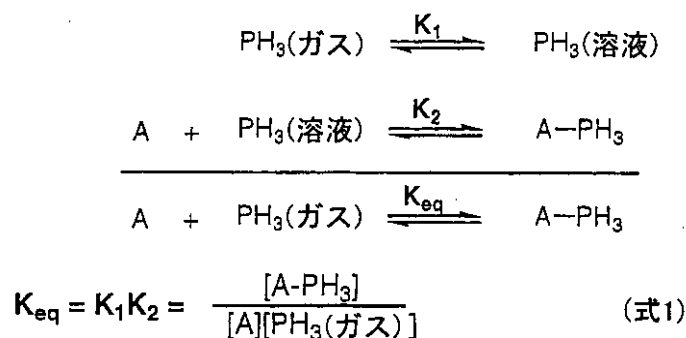
【0042】

液相中で反応生成物を与える液相中での 1 当量の PH₃ ガスと 1 当量のルイス酸受容体 (A) との反応は、下式で表される。

40

【0043】

【数 1】



10

【0044】

この反応についての平衡定数 K_{eq} は、式 1 で表される。 K_{eq} は反応についてのギブスの自由エネルギー ΔG_{rxn} の変化に依存し、そしてそれは PH_3 と A との結合親和力の尺度である。 ΔG 、 K 、及び温度（ケルビン単位）間の関係は式 2 及び式 3 で与えられる。

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{式 2})$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{式 3})$$

20

【0045】

ΔE_{rxn} の値を、エンタルピー変化（ ΔH 、式 2 参照）についてのおおよその値として使用することができる。また、反応のエントロピー（ ΔS ）が同様の反応、例えば同じ温度及び圧力条件下での可逆的反応、についてほぼ同じであると仮定すれば、 ΔE_{rxn} について計算された値を相対的にそれらの反応についての ΔG_{rxn} と比較するのに使用することができ、すなわち ΔG_{rxn} は ΔE_{rxn} におおよそ比例する。従って、 ΔE_{rxn} について計算された値を使って、所定のガスについて適切な反応性を有するイオンを含む液を含め、反応性液を予測するのに一役買うことができる。

【0046】

以下の例は、本発明の種々の態様を例示しようとするものであり、その範囲を限定しようとするものではない。 30

【実施例】

【0047】

まず、一般的な手順を説明する。

次に示すのが、これらの例においてガスを貯蔵及び送給するための反応性液の有効性を立証するための一般的手順である。化学的な錯化についての説明用のガスとして、 PH_3 と BF_3 を使用した。

【0048】

グローブボックス内で、25 ml 又は 50 ml のステンレス鋼反応器に既知量の液を充填した。反応器に封をし、グローブボックスから取り出して、純粋 PH_3 又は BF_3 の昇圧ポンベ、ステンレス鋼のバラスト、及び PH_3 又は BF_3 除去用物質を入れた容器に排気する真空ポンプを含む装置に接続した。ガスレギュレータを閉じ、このレギュレータまでの実験装置を排気した。ヘリウム比重びん法を使って、後の計算のためにバラスト、配管及び反応器ヘッドスペースの容量を測定した。装置を再び排気し、閉鎖して真空にした。次の工程を使って PH_3 又は BF_3 を少しずつ反応器へ導入した。その工程というのは、1) バラストに通じる弁を閉じて反応器を隔離する、2) 質量流量制御器を通しバラストへ PH_3 又は BF_3 を加える（約 800 Torr）、3) 反応器の弁を解放して、反応器の内容物をかき混ぜながらガス圧力を平衡させる、というものであった。これらの工程を、所望の平衡蒸気圧が得られるまで繰り返した。各回に加える PH_3 又は BF_3 の量は、圧力及び容積の差により理想気体の法則に従って測定した。配管と反応器ヘッドスペースの容積を 40 50

差し引くことにより、反応した PH_3 又は BF_3 の量を求めた。

【0049】

(例1) $-\text{BMIM}^+\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ 、 PH_3 用のルイス酸性のイオン性液

分子モデリングを使用して、このルイス酸性のイオン性液と PH_3 についての結合エネルギー ΔE_{rxn} を計算した。このイオン性液を、カチオンとして1, 3-ジメチルイミダゾリウム、アニオンとして Al_2Cl_7^- を使用してイオン対としてモデル化し、そして Al_2Cl_7^- アニオン1当量 (Al_2Cl_7^- 濃度 = 3.2 モル/リットル) 当たり1当量の PH_3 が反応すると仮定した。構造は、ダブルニューメリカル (double numerical) (DN**) 塩基の組についてBレベルで密度関数理論 (DFT) を利用する最小エネルギー幾何構造最適化 (minimum energy geometry optimization) を基に決定した。このルイス酸性のイオン性液は、 ΔE_{rxn} が 0.71 kcal/モルと計算されたが、これは反応が、一般的な誤差の範囲内であるとは言え、わずかに不利であることを示唆している。モデル化の成果を明らかにするため、次の反応を行った。

【0050】

グローブボックス内で、9.07 g の AlCl_3 (2当量) を 5.94 g (1当量) の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (BMIM^+Cl^-) にゆっくりと加えた。(2当量の AlCl_3 対1当量の BMIM^+Cl^- の化学量論反応から Al_2Cl_7^- アニオンが生成すると仮定される。) 25 ml の反応器に 4.61 g の $\text{BMIM}^+\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ (密度 = 1.2 g/ml) を投入し、 PH_3 の反応を測定するための一般手順に従った。イオン性液は室温及び 776 Torr で 6.9 ミリモルの PH_3 と反応し、これはイオン性液 1 リットル当たり 1.8 モルの PH_3 に相当した。

【0051】

これらの結果は、可逆性率 = 89%、作業容量 = 1.6 モル/リットル (室温、20 ~ 760 Torr) であることを示している。実験から得た ΔG_{rxn} は 25 °C でおよそ -1.9 kcal/モルである。

【0052】

これらの結果は、イオン性液の $\text{BMIM}^+\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ が PH_3 のための反応性液として有効であること、及び図に示した貯蔵供給装置で使用するのに適していることを示しており、また ΔE_{rxn} が反応系を選ぶのに優れた手引きとなることを示している。

【0053】

生成された錯体の貯蔵及び供給装置への供給は、錯体を容器へポンプで送ることにより行うことができる。

【0054】

(例2) $-\text{BMIM}^+\text{CuCl}_2^-$ 、 PH_3 用のルイス酸性のイオン性液

グローブボックス内で、3.10 g の CuCl を 5.46 g の BMIM^+Cl^- を入れたフラスコにゆっくりと加えた (1:1 の化学量論比)。(1当量の CuCl 対1当量の BMIM^+Cl^- の化学量論反応から CuCl_2^- アニオンが生成すると仮定される。) この混合物を一晩かき混ぜて保管した。ガラスの挿入部材 (インサート) にイオン性液 (密度 = 1.4 g/ml) を 7.71 g 充填し、50 ml の反応器内に入れて、 PH_3 の反応を測定するための一般的手順に従った。室温及び 674 Torr でルイス酸性のイオン性液は 7.6 ミリモルの PH_3 と反応し、これはイオンを含む液 1 リットル当たり 1.4 モルの PH_3 に相当した。平衡データ点は得ず、可逆性率と作業容量は測定しなかった。しかし、この反応性液は、可逆性率が高いと予測され、従って貯蔵及び供給装置のための作業容量が十分なものと予測される。

【0055】

(例3) $-\text{BMIM}^+\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ 、 PH_3 用のルイス酸性のイオン性液

分子モデリングを使用して、 $\text{BMIM}^+\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ の反応性液としての有効性を見積もった。このイオン性液を、カチオンとしてジメチルイミダゾリウム、アニオンとして Cu_2Cl_3^- を使用してイオン対としてモデル化し、そして銅の1当量 (Cu 反応性基の濃度

= 9.7 モル／リットル) ごとに 1 当量の PH_3 が反応すると仮定した。構造は、ダブルニューメリカル (DN^{**}) 塩基の組について B P レベルで密度関数理論 (D F T) を利用する最小エネルギー幾何構造最適化を基に決定した。このルイス酸性のイオン性液は、 PH_3 との反応について平均の ΔE_{rxn} が -5.5 kcal/mol と計算された。これらの結果は、このイオンを含む液は例 1 の $\text{BMIM}^+ \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ よりも強く PH_3 を結合することを示している。 ΔG_{rxn} は ΔE_{rxn} よりも小さく、室温で $20 \sim 760 \text{ Torr}$ の圧力範囲についての最適な ΔG_{rxn} は約 -3 kcal/mol であるから、この結果は $\text{BMIM}^+ \text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ の結合特性が PH_3 と可逆的に反応するのに十分適しているであろうこと (すなわち、高い作業容量と高い可逆性率) を示唆している。

【0056】

10

グローブボックス内で、 11.6 g の CuCl を 10.2 g の $\text{BMIM}^+ \text{Cl}^-$ を入れた丸底フラスコにゆっくりと加えた (化学量論比 $2:1$)。 (2 当量の CuCl 対 1 当量の $\text{BMIM}^+ \text{Cl}^-$ の化学量論反応から Cu_2Cl_3^- アニオンが生成すると仮定される。) この混合物を一晩かき混ぜた。ガラスの挿入部材にイオン性液 (密度 = 1.8 g/ml) を 12.02 g 充填し、 50 ml の反応器内に入れて、 PH_3 の反応を測定するための一般的手順に従った。室温及び 736 Torr でイオン性液は 51 ミリモルの PH_3 と反応し、これはイオン性液 1 リットル当たり 7.6 モルの PH_3 に相当した。

【0057】

これらの結果は、可逆性率 = 84% 、作業容量 = 6.4 モル／リットル (室温、 $20 \sim 736 \text{ Torr}$) であることを示している。実験から得た ΔG_{rxn} は 22°C でおよそ -2.6 kcal/mol である。

20

【0058】

この反応性液は、 $\text{BMIM}^+ \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ と比べて反応性基の濃度が高く (理論容量が 3.2 モル／リットルに対し 9.7 モル／リットル)、 ΔE_{rxn} により計算し ΔG_{rxn} により測定される PH_3 についての結合親和力がより良好に合致するので、例 1 のアルミン酸塩を基にしたイオン性液より性能が優れていた。

【0059】

(例 4) $-\text{BMIM}^+ \text{BF}_4^-$ 、 PH_3 用のルイス塩基性のイオン性液

50 ml の反応器に 3.99 g の $\text{BMIM}^+ \text{BF}_4^-$ を充填し、 PH_3 の反応を測定するための一般的手順に従った。このイオン性液はわずかにルイス塩基性であり、ルイス塩基の PH_3 とは反応せず、 PH_3 との反応のためには例 1～3 で説明したようなルイス酸性の種が必要とされることを実証する。 ΔG_{rxn} 反応は ≥ 0 である。

30

【0060】

(例 5) $-\text{BMIM}^+ \text{AlCl}_4^-$ 、 PH_3 用の酸／塩基中性イオン性液

50 ml の反応器に、 $\text{BMIM}^+ \text{Cl}^-$ に AlCl_3 を加えて ($1:1$ 化学量論比) 作った 9.81 g の $\text{BMIM}^+ \text{AlCl}_4^-$ を充填し、そして PH_3 の反応を測定するための一般的手順に従った。 (1 当量の AlCl_3 対 1 当量の $\text{BMIM}^+ \text{Cl}^-$ の化学量論反応から AlCl_4^- アニオンが生成すると仮定される。) このイオン性液は 0.44 ミリモルの PH_3 と反応し、これはイオン性液 1 リットル当たり約 0.06 モルの PH_3 に相当している。この AlCl_4^- アニオンはルイス酸性ではない。観測された少量の PH_3 の反応は恐らく低濃度のルイス酸性 Al_2Cl_7^- が存在するためであったと考えられる。この例は更に、 PH_3 との反応にはルイス酸性の種が必要とされることを実証する。 ΔG_{rxn} 反応は ≥ 0 である。

40

【0061】

(例 6) $-\text{メタンスルホン酸}$ 、 PH_3 用の液体ブレンステッド酸

50 ml の反応器に 8.81 g のメタンスルホン酸 (密度 = 1.35 g/l) を投入し、そして PH_3 の反応を測定するための一般的手順に従った。この酸は 5.6 ミリモルの PH_3 と反応したが、これは液 1 リットル当たり 0.86 モルの PH_3 に相当する。

【0062】

これらの結果は、可逆性率 = 75% 、作業容量 = 0.66 モル／リットル (室温、 20

50

～514 Torr)であることを示している。 PH_3 とメタンスルホン酸との結合親和力は弱く、そのため全容量と作業容量は例1～3の反応系と比べて控えめであり、可逆性率は高い。この系は貯蔵及び送給装置についての必要基準をなおも満たしている。送給されるガスは、メタンスルホン酸の蒸気圧(25℃でおよそ1 Torr)のためにこの酸で汚染されており、使用前の洗浄を必要としよう。

【0063】

(例7) トリフルオロメタンスルホン酸、 PH_3 用の液体ブレンステッド酸

50 mlの反応器に4.68 gのトリフルオロメタンスルホン酸(密度=1.70 g/l)を投入し、そして PH_3 の反応を測定するための一般的手順に従った。この酸は14.7 ミリモルの PH_3 と反応したが、これは液1リットル当たり5.3モルの PH_3 に相当する。 10

【0064】

これらの結果は、可逆性率=0%、作業容量=0モル/リットル(室温、20～721 Torr)であることを示している。 PH_3 とトリフルオロメタンスルホン酸との結合親和力はとても強く、そのため反応は、必要とされる圧力範囲内において室温では不可逆的である。この液は熱に媒介される放出のためには過度に揮発性である。それは反応性液に対する親和力がより少ないルイス塩基のガスに対して適していよう。送給されるガスは、トリフルオロメタンスルホン酸の高い蒸気圧(25℃で8 Torr (1.07 kPa))のためにこの酸で汚染されており、使用前の洗浄を必要としよう。

【0065】

(例8) TiCl_4 、 PH_3 用の揮発性液体反応性化合物

50 mlの反応器に12.56 gの TiCl_4 (液、密度=1.73 g/モル)を投入し、この反応器を氷浴で約7℃に冷却し、そして PH_3 の反応を測定するための一般的手順に従った。このイオンを含む液は100.3 ミリモルの PH_3 と反応したが、これは428 Torrの平衡蒸気圧と12℃の温度において TiCl_4 の1リットル当たり13.8モルの PH_3 に相当する。

【0066】

これらの結果は、可逆性率=41%、作業容量=5.6モル/リットル(12℃、44～428 Torr)であることを示している。送給されるガスは、 TiCl_4 の高い蒸気圧のために揮発性チタン錯体で汚染されており、使用前の洗浄を必要としよう。 30

【0067】

(比較例9) ゼオライト5 Åについての PH_3 等温線の比較及びルイス酸と PH_3 との反応

例1、3、6、7及び8についての一連の反応等温線を、ゼオライト5 Åへの PH_3 の吸着について報告された異性体との比較のために入手した。これらの等温線は図2に示されている。

【0068】

図2において、ゼオライト5 Åに吸着された全 PH_3 の有意の部分は、 PH_3 が非常に強く吸着されているため標準的な供給条件下では使用することができないことが認められる。ゼオライト5 Åについての吸着等温線は、20と710 Torrの間では66%の可逆性で1.9モル/リットルの作業容量を示している。全 PH_3 のうちのおよそ1/3が20 Torr (2.77 kPa)未満の圧力では吸着されたままになっている。 40

【0069】

$\text{BMIM}^+\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ に関しては、ゼオライト5 Åよりもその全容量と作業容量(20と760 Torrの間で1.6モル/リットル)が小さいが、 PH_3 のうちの89%が20 Torrに下がるまで可逆的に結合する。

【0070】

$\text{BMIM}^+\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ について得られた反応等温線は、このイオン性液の全容量も作業容量(20と736 Torrの間で6.4モル/リットル)もゼオライト5 Åよりかなり大きいことを示している。可逆的に結合する PH_3 の量もかなり多い(同じ圧力範囲にお 50

いてゼオライト 5 Å の場合 66 % であるのに対し $\text{BMIM}^+\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ の場合約 84 %)
。

【0071】

図 2 は、メタンスルホン酸は PH_3 とは強く反応しないので容量が小さい (515 Torr で 0.9 モル/リットル) が、 PH_3 のほとんど全てが可逆的に反応することを示している。

【0072】

トリフルオロメタンスルホン酸は容量が比較的大きい (721 Torr で 5.3 モル/リットル) が、反応 (結合親和力) が非常に強いため、反応した PH_3 の本質的にいずれも取り出すことができない。

10

【0073】

TiCl_4 は単一当量より多くの PH_3 と反応して、多段階の等温線を与える。 TiCl_4 は作業容量が大きい (44 と 428 Torr の間で 5 モル/リットルより大きい) と言え、チタン種の揮発性の結果として、ガスは不純物を含有する。

【0074】

(例 10) - $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 、 BF_3 用のルイス塩基性のイオン性液

分子モデリングを使用して、 BF_3 の化学的な錯化のための反応性液としての $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ の有効性を見積もった。このイオン性液を、カチオンとして 1, 3-ジメチルイミダゾリウムを使用するイオン対としてモデル化し、そして 1 当量の BF_3 が各当量の $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ からのアニオンと反応する (BF_4^- 反応性基の濃度 = 5.4 モル/リットル) と仮定した。構造は、ダブルニューメリカル (DN^{**}) 塩基の組について B P レベルで密度関数理論 (DFT) を利用する最小エネルギー幾何構造最適化を基に決定した。このルイス塩基性のイオン性液は、 BF_3 との反応について ΔE_{rxn} が -5.5 kcal/モルと計算された。

20

【0075】

このモデル化の結果は、このイオン性液の BF_3 に対する結合親和力が、 ΔE_{rxn} がやはり -5.5 kcal/モルと計算される例 3 の $\text{BMIM}^+\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ と PH_3 との結合親和力と同様であることを示している。ルイス酸の $\text{BMIM}^+\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ とルイス塩基の PH_3 との可逆反応はほとんど最適な作業容量をもたらすので、この結果はルイス塩基の $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ の結合特性はルイス酸の BF_3 との可逆的反応によく適しているであろうこと (すなわち作業容量が大きく且つ可逆性率が高いこと) を示唆する。

30

【0076】

グローブボックス内で、25 ml のステンレス鋼反応器に Fluka 社より購入した $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ (密度 = 1.2 g/ml) の 8.82 g を投入し、そして BF_3 の反応を測定するための一般手順に従った。室温及び 724 Torr でこのイオン性液は 38.4 ミリモルの BF_3 と反応し、これはイオン性液 1 リットル当たり 5.2 モルの BF_3 に相当した。

【0077】

これらの結果は、可逆性率 = 70 %、作業容量 = 3.6 モル/リットル (室温、20 ~ 724 Torr) であることを示している。実験から得た ΔG_{rxn} は 22 °C で -3.4 kcal/モルである。分子モデリングにより予測されたように、 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ と BF_3 との反応は $\text{BMIM}^+\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ と PH_3 との反応と同様の挙動を示した。

40

【0078】

(例 11) - テトラグリム、 BF_3 用のルイス塩基性液

分子モデリングを使用して、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (テトラグリム) の反応性液としての有効性を見積もった。この液をモデル化するのにジメチルエーテルとジエチルエーテルを使って計算を行い、そして両方の場合とも 1 当量の BF_3 がエーテル酸素と反応すると仮定した。構造は、ダブルニューメリカル (DN^{**}) 塩基の組について B P レベルで密度関数理論 (DFT) を利用する最小エネルギー幾何構造最適化を基に決定した。ジメチルエーテルは BF_3 との反応について ΔE_{rxn} が -9.1 kcal/モ

50

ルと計算され、ジエチルエーテルは BF_3 との反応について ΔE_{rxn} が -6.8 kcal/mol と計算された。

【0079】

このモデル化の結果は、テトラグリの BF_3 に対する結合親和力が周囲温度で有用であるのには強すぎるかもしれないことを示している。モデル化の結果を確認するため、次に示す反応を行った。

【0080】

グローブボックス内で、 25 ml のステンレス鋼反応器に *Acros* 社より購入したテトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグラム）（密度 $= 1.0 \text{ g/ml}$ ）の 8.42 g を投入し、そして BF_3 の反応を測定するための一般手順に従った。反応は非常に発熱性であり、且つ反応は急速であった。この液は室温及び 765 Torr で 103.4 ミリモルの BF_3 と反応し、これは液 1 リットル当たり 12.3 モルの BF_3 に相当した。

10

【0081】

分子モデリングにより予測されるように、テトラグりは室温で BF_3 と強く反応する。化学的に錯化した BF_3 の本質的にいずれも、室温では減圧下で取り出すことができない。高温は錯化した BF_3 を放出するのに有効であろうけれども、送給されるガスがテトラグりで汚染されている場合、ガスは洗浄を必要としよう。周囲温度を要求する用途の場合、この反応性液は BF_3 より弱いルイス酸に対してより好適であろう。

【0082】

20

手短に言えば、これらの結果は、ルイス酸性度又は塩基性度を持つ反応性液は、反対のルイス塩基性度又は酸性度を持つガスを貯蔵し、且つそのようなガスを $0 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲にわたり $20 \sim 760 \text{ Torr}$ の運転圧力で実質的に純粋な形で送給するのに使用できることを示している。

【0083】

いくつかの好ましい態様に関連して本発明を説明してきたが、本発明の完全な範囲は特許請求の範囲から確認されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】ホスフィン、アルシン、及び三フッ化ホウ素といったようなガスを貯蔵及び供給するための関連流動路を備えた貯蔵供給容器の模式斜視図である。

30

【図2】多数の反応性液に対するホスフィンの作業容量のグラフである。

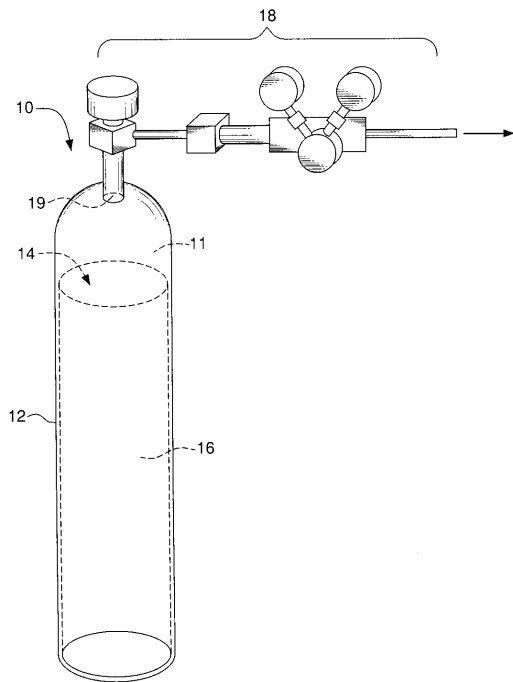
【符号の説明】

【0085】

- 10 貯蔵供給装置
- 12 貯蔵供給容器
- 16 反応性の液
- 18 ガス供給アセンブリ
- 19 容器の口

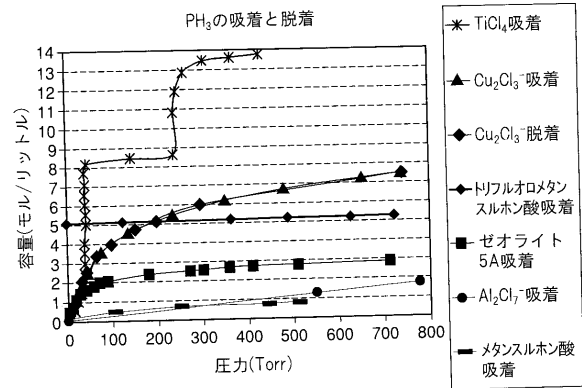
【図 1】

図1



【図 2】

図2



【手続補正書】

【提出日】平成16年10月15日(2004.10.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項15

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項15】

ルイス塩基性の前記反応性液の蒸気圧が25℃において 10^{-4} Torr未満である、請求項14記載の装置。

フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ダニエル ジョセフ テンペル

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18062, マクンギー, シャードネイ ドライブ 2241

(72)発明者 フィリップ ブルース ヘンダーソン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18106, アレンタウン, フェアウェイ レーン 6140

(72)発明者 ジェフリー リチャード プロゾゾースキ

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18058, クンクルタウン, ルーラル ロード1 ボックス
1764ビー

Fターム(参考) 3E072 EA07 EA10

【外国語明細書】
2004347112000001.pdf