

(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2007-99599

(P2007-99599A)

(43) 公開日 平成19年4月19日(2007.4.19)

(51) Int.C1.

CO 1 B 21/083 (2006.01)
BO 1 J 19/00 (2006.01)

F 1

CO 1 B 21/083
BO 1 J 19/00

テーマコード(参考)

4 G 0 7 5

H

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2005-295497 (P2005-295497)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成17年10月7日 (2005.10.7)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎
		(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043 弁理士 高畠 ちより
		(74) 代理人	100110917 弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	大野 博基 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社内
			F ターム(参考) 4G075 AA03 AA52 AA53 BA10 BB05 CA03 EB21 EC30

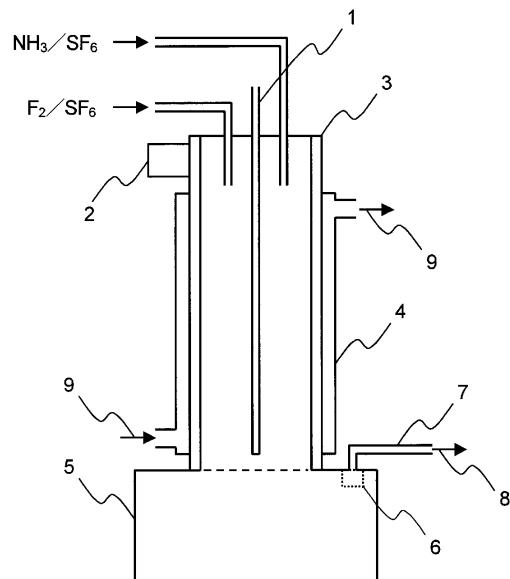
(54) 【発明の名称】三フッ化窒素の製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【課題】 F_2 ガスと NH_3 ガスとを反応させて、 NF_3 を直接フッ素化法により、工業的に安全かつ収率よく連続的に製造することができる方法を提供すること。

【解決手段】本発明に係る三フッ化窒素の製造方法は、フッ素ガスとアンモニアガスとを管状反応器に供給して、希釈ガスの存在下、気相中、無触媒条件で反応させて、主として三フッ化窒素からなるガス生成物と主としてフッ化アンモニウムおよび/または酸性フッ化アンモニウムからなる固体生成物とを生成させ、前記管状反応器内部に装着されたハンマリング装置により前記管状反応器の内壁に付着した前記固体生成物を除去することを特徴とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

フッ素ガスとアンモニアガスとを管状反応器に供給して、希釈ガスの存在下、無触媒条件で反応させて、主として三フッ化窒素からなるガス生成物と主としてフッ化アンモニウムおよび／または酸性フッ化アンモニウムからなる固体生成物とを生成させ、前記管状反応器に装着されたハンマリング装置により前記管状反応器の内壁に付着した前記固体生成物を除去することを特徴とする三フッ化窒素の製造方法。

【請求項 2】

前記ハンマリング装置がエアーノッカーであることを特徴とする請求項 1 に記載の三フッ化窒素の製造方法。 10

【請求項 3】

前記管状反応器が冷却構造を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項 4】

フッ素ガスとアンモニアガスとを 60 以下の温度で反応させることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項 5】

フッ素ガスとアンモニアガスとを、モル比（フッ素ガス：アンモニアガス）が 1 : 1 ~ 1 : 2 の範囲で供給することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。 20

【請求項 6】

前記希釈ガスが、窒素、ヘリウム、アルゴン、六弗化硫黄、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパンおよび三フッ化窒素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のガスであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項 7】

希釈ガスを循環使用することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項 8】

前記反応後、未反応のフッ素ガスをアルカリ水溶液および／またはアルミナで処理することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。 30

【請求項 9】

長さ方向が鉛直方向となるように設置された管状反応器の上部からフッ素ガスとアンモニアガスとを供給して、希釈ガスの存在下、気相中、無触媒条件で反応させて、主として三フッ化窒素からなるガス生成物と主としてフッ化アンモニウムおよび／または酸性フッ化アンモニウムからなる固体生成物とを生成させ、前記管状反応器に装着されたハンマリング装置により前記管状反応器の内壁に付着した前記固体生成物を払い落とし、該固体生成物を反応器下部に設けられた固体分を分離、排出する装置およびフィルターにより前記ガス生成物から除去することを特徴とする三フッ化窒素の製造方法。

【請求項 10】

前記ハンマリング装置がエアーノッカーであることを特徴とする請求項 9 に記載の三フッ化窒素の製造方法。 40

【請求項 11】

前記フッ素ガスが、酸素および酸素含有化合物の合計含有量が 0.1 v o l % 以下ならびにテトラフルオロメタンの含有量が 50 v o l p p m 以下の高純度フッ素ガスであることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項 12】

前記アンモニアガスが、酸素および酸素含有化合物の合計含有量が 10 v o l p p m 以下ならびに油分の含有量が 2 質量 p p m 以下の高純度アンモニアガスであることを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記高純度フッ素ガス中に含まれる酸素含有化合物が、NO、NO₂、N₂O、CO、CO₂、H₂O、OF₂およびO₂F₂からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項11に記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項14】

前記高純度アンモニアガス中に含まれる酸素含有化合物が、NO、NO₂、N₂O、CO、CO₂およびH₂Oからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項12に記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項15】

前記管状反応器が冷却構造を有することを特徴とする請求項9～14のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

10

【請求項16】

フッ素ガスとアンモニアガスとを60以下の温度で反応させることを特徴とする請求項9～15のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項17】

フッ素ガスとアンモニアガスとを、モル比(フッ素ガス:アンモニアガス)が1:1～1:2の範囲で供給することを特徴とする請求項9～16のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項18】

前記フッ素ガスの供給濃度が3モル%以下であることを特徴とする請求項9～17のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

20

【請求項19】

前記アンモニアガスの供給濃度が6モル%以下であることを特徴とする請求項9～18のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項20】

フッ素ガスとアンモニアガスとを0.05～1.0MPaの圧力で反応させることを特徴とする請求項9～19のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項21】

反応器下部に設けられた固形分を分離、排出する前記装置が、交換可能な固体貯溜槽であることを特徴とする請求項9～20のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

30

【請求項22】

反応器下部に設けられた固形分を分離、排出する前記装置が、ロータリーバルブを備えた装置であることを特徴とする請求項9～21のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【請求項23】

フッ素ガス供給手段、アンモニアガス供給手段、ハンマリング装置と反応温度制御手段とを具備した管状反応器、該反応器から除去された固形生成物を貯留する手段、および固形生成物とガス成分とを分離する手段を含むことを特徴とする三フッ化窒素の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、フッ素ガス(F₂ガス)とアンモニアガス(NH₃ガス)とを、希釈ガスの存在下、無触媒条件で反応させて三フッ化窒素(NF₃)を効率的に製造する方法およびこれに用いる装置に関する。

【背景技術】

【0002】

NF₃は、例えば半導体デバイス製造プロセスにおけるドライエッチング用ガスやクリーニングガス等に使用される。その製造方法としては、一般に化学法と電解法とに大別される。化学法としては、例えば、(1)溶融酸性フッ化アンモニウム中にF₂ガスとNH₃ガスとを吹き込む方法(特公昭55-8926号公報(特許文献1)参照)、(2)F₂

50

ガスとNH₃ガスとを直接反応させる方法（特開平2-255513号公報（特許文献2）、特開平5-105411号公報（特許文献3）参照）、等が知られている。

【0003】

一方、電解法としては、例えば、溶融酸性フッ化アンモニウムを電解液として、(3)黒鉛（グラファイト）を陽極として電解する方法、(4)ニッケルを陽極として電解する方法、等が知られている。また、Ruffらは、F₂とNH₃を気相中で反応させ、6%以下の収率ではあるが化学法によりNF₃を合成し(Z.anorg. allg. chem. 197, 395 (1931) (非特許文献1)参照)、Morrowらも同様に気相でNF₃を収率24.3%で合成したことを報告している(J. Amer. Chem. Soc. 82. 5301 (1960) (非特許文献2)参照)。

10

【0004】

従来のF₂ガスとNH₃を反応させてNF₃を合成する直接フッ素化反応は、極めて反応性に富むF₂ガスを用いるため、爆発や腐食の危険があり、またこれらの反応は反応熱が大きく、反応器内の温度が上昇し副反応や生成したNF₃の分解や副反応によりN₂、HF、N₂F₂、N₂O、NH₄F（フッ化アンモニウム）やNH₄HF₂（酸性フッ化アンモニウム）等が生成して収率が低下したり、NH₄FやNH₄HF₂の固体分により反応器や配管が閉塞するという問題点があった。

【0005】

これらの問題点のうち、反応器や配管の閉塞等については、特開平2-255511号公報（特許文献4）および特開平2-255512号公報（特許文献5）に、薄い直方体様の反応器で、その上方にアンモニアガス吹き込み管を、側面にフッ素ガス吹き込み管を持つ反応器を用いること、また反応器を80~250に保たれた熱媒槽内に設置することで改善されることが示されている。しかし、収率はどちらの方法によっても17%（NH₃基準）程度と低い。また、特開平2-255513号公報（特許文献2）では、NH₃ガスに対して3~20倍のF₂ガスを用いることにより収率59.5%（NH₃基準）まで向上することを示しているが、F₂基準での収率が悪く経済的ではない。

20

【0006】

特開平5-105411号公報（特許文献3）には、反応器内部において原料ガスを反応器内壁に沿って螺旋状に流して原料ガスを混合、反応させることにより、反応器および配管の閉塞がなく、収率63%（NH₃基準）まで向上することを示している。しかしながら、高価なF₂ガスを原料として用いるため、収率のさらなる向上が課題である。

30

【0007】

特開2001-322806号公報（特許文献6）は、希釈ガスの存在下、80以下で反応を行なうことにより収率約76%（F₂基準）まで向上することを示しているが、反応器の閉塞や収率向上に対する課題がある。

40

【特許文献1】特公昭55-8926号公報

【特許文献2】特開平2-255513号公報

【特許文献3】特開平5-105411号公報

【特許文献4】特開平2-255511号公報

【特許文献5】特開平2-255512号公報

【特許文献6】特開2001-322806号公報

【非特許文献1】Z.anorg.allg.chem. 197, 395 (1931)

【非特許文献2】J.Amer.Chem.Soc. 82. 5301 (1960)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、F₂ガスとNH₃ガスとを反応させて、NF₃を直接フッ素化法により、工業的に安全かつ収率よく連続的に製造することができる方法を提供することを解決課題とする。

【課題を解決するための手段】

50

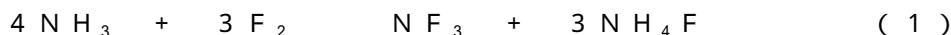
【0009】

本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、 F_2 ガスと NH_3 ガスとを、希釈ガスの存在下、気相中、無触媒条件で反応させて NF_3 を製造する方法において、原料ガスを管状反応器に供給して反応させ、主として NF_3 からなるガス生成物と主としてフッ化アンモニウムおよび/または酸性フッ化アンモニウムからなる固体生成物（固体生成物）を生成させ、前記管状反応器に装着されたハンマリング装置により前記管状反応器の内壁に付着した前記固体生成物を除去することにより、収率よく連続的に NF_3 を製造することができることを見出した。

【0010】

また、 F_2 と NH_3 との反応において NH_3 中の水素原子1個をフッ素原子1個に置換する場合、約-110Kcal/molの大きな反応熱が発生する。したがって、 F_2 ガスと NH_3 ガスとを反応させる直接フッ素化反応により NF_3 を製造する場合、約-330Kcal/molの大きな反応熱が発生し、局部的に温度が高くなる。反応器内の温度が高くなると目的の NF_3 生成反応〔下記式(1)〕以外に副反応〔下記式(2)〕が支配的に起こる。

【0011】



本発明者らは、選択的に上記式(1)の反応を進行させるため鋭意検討を重ねた結果、固体生成物の付着による線速度の上昇、ガスの乱流、冷却効率の低下等による収率の低下も反応温度と密接に関連していることを見出した。

【0012】

その結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の[1]～[22]に示される NF_3 の製造方法である。

[1] フッ素ガスとアンモニアガスとを管状反応器に供給して、希釈ガスの存在下、無触媒条件で反応させて、主として三フッ化窒素からなるガス生成物と主としてフッ化アンモニウムおよび/または酸性フッ化アンモニウムからなる固体生成物とを生成させ、前記管状反応器に装着されたハンマリング装置により前記管状反応器の内壁に付着した前記固体生成物を除去することを特徴とする三フッ化窒素の製造方法。

【0013】

[2] 前記ハンマリング装置がエアーノッカーであることを特徴とする上記[1]に記載の三フッ化窒素の製造方法。

[3] 前記管状反応器が冷却構造を有することを特徴とする上記[1]または[2]に記載の三フッ化窒素の製造方法。

【0014】

[4] フッ素ガスとアンモニアガスとを60以下の温度で反応させることを特徴とする上記[1]～[3]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

[5] フッ素ガスとアンモニアガスとを、モル比(フッ素ガス:アンモニアガス)が1:1～1:2の範囲で供給することを特徴とする上記[1]～[4]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【0015】

[6] 前記希釈ガスが、窒素、ヘリウム、アルゴン、六弗化硫黄、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパンおよび三フッ化窒素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスであることを特徴とする上記[1]～[5]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【0016】

[7] 希釈ガスを循環使用することを特徴とする上記[1]～[6]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

[8] 前記反応後、未反応のフッ素ガスをアルカリ水溶液および/またはアルミナで処理することを特徴とする上記[1]～[7]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法

10

20

30

40

50

。

【0017】

[9] 長さ方向が鉛直方向となるように設置された管状反応器の上部からフッ素ガスとアンモニアガスとを供給して、希釈ガスの存在下、気相中、無触媒条件で反応させて、主として三フッ化窒素からなるガス生成物と主としてフッ化アンモニウムおよび/または酸性フッ化アンモニウムからなる固体生成物とを生成させ、前記管状反応器に装着されたハンマリング装置により前記管状反応器の内壁に付着した前記固体生成物を払い落とし、該固体生成物を反応器下部に設けられた固体分を分離、排出する装置およびフィルターにより前記ガス生成物から除去することを特徴とする三フッ化窒素の製造方法。

【0018】

[10] 前記ハンマリング装置がエアーノッカーであることを特徴とする上記[9]に記載の三フッ化窒素の製造方法。

[11] 前記フッ素ガスが、酸素および酸素含有化合物の合計含有量が0.1v01%以下ならびにテトラフルオロメタンの含有量が50v01ppm以下の高純度フッ素ガスであることを特徴とする上記[9]または[10]に記載の三フッ化窒素の製造方法。

【0019】

[12] 前記アンモニアガスが、酸素および酸素含有化合物の合計含有量が10v01ppm以下ならびに油分の含有量が2質量ppm以下の高純度アンモニアガスであることを特徴とする上記[9]～[11]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【0020】

[13] 前記高純度フッ素ガス中に含まれる酸素含有化合物が、NO、NO₂、N₂O、CO、CO₂、H₂O、OF₂およびO₂F₂からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする上記[11]に記載の三フッ化窒素の製造方法。

【0021】

[14] 前記高純度アンモニアガス中に含まれる酸素含有化合物が、NO、NO₂、N₂O、CO、CO₂およびH₂Oからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする上記[12]に記載の三フッ化窒素の製造方法。

【0022】

[15] 前記管状反応器が冷却構造を有することを特徴とする上記[9]～[14]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

[16] フッ素ガスとアンモニアガスとを60以下の温度で反応させることを特徴とする上記[9]～[15]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【0023】

[17] フッ素ガスとアンモニアガスとを、モル比(フッ素ガス:アンモニアガス)が1:1～1:2の範囲で供給することを特徴とする上記[9]～[16]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【0024】

[18] 前記フッ素ガスの供給濃度が3モル%以下であることを特徴とする上記[9]～[17]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

[19] 前記アンモニアガスの供給濃度が6モル%以下であることを特徴とする上記[9]～[18]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【0025】

[20] フッ素ガスとアンモニアガスとを0.05～1.0MPaの圧力で反応させることを特徴とする上記[9]～[19]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

[21] 反応器下部に設けられた固体分を分離、排出する前記装置が、交換可能な固体貯溜槽であることを特徴とする上記[9]～[20]のいずれかに記載の三フッ化窒素の製造方法。

【0026】

[22] 反応器下部に設けられた固体分を分離、排出する前記装置が、ロータリーバルブを備えた装置であることを特徴とする上記[9]～[21]のいずれかに記載の三フッ

10

20

30

40

50

化窒素の製造方法。

【0027】

[23] フッ素ガス供給手段、アンモニアガス供給手段、ハンマリング装置と反応温度制御手段とを具備した管状反応器、該反応器から除去された固体生成物を貯留する手段、および固体生成物とガス成分とを分離する手段を含むことを特徴とする三フッ化窒素の製造装置。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、 F_2 ガスと NH_3 ガスとを反応させる NF_3 製造方法において反応器や配管の閉塞等による収率の低下等の課題、問題に対して、原料ガスを管状反応器に供給して反応させ、管状反応器内壁に付着した、主としてフッ化アンモニウムおよび/または酸性フッ化アンモニウムからなる固体生成物を除去するためのハンマリング装置を具備した反応器を用いることにより、連続的かつ収率よく経済的に NF_3 を製造できる方法を提供できる。

【0029】

また、 NF_3 中に含まれる CF_4 等の難分離物や微量不純物等の含有量を抑制するために高純度 F_2 ガスと高純度 NH_3 ガスを反応させることにより連続的かつ収率よく経済的に NF_3 を製造できる方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明の好ましい態様について詳しく説明する。

まず、本発明の三フッ化窒素の製造装置について説明する。本発明の製造装置は、フッ素ガス供給手段、アンモニアガス供給手段、ハンマリング装置を具備した反応器を有する。

【0031】

反応器は、反応温度制御手段（たとえば冷却構造）を有することが好ましく、たとえば、ジャケット型管状反応器が挙げられる。また、反応器には、反応器内壁に付着した固体生成物を除去する（払い落とす）ためのハンマリング装置が装着されている。ハンマリング装置としては、エアーノック式とジェットブロスター式が挙げられる。エアーノック式は、反応器外部に1個以上具備され、反応器内壁に付着した固体生成物に衝撃を与えて固体生成物を払い落し、反応器の閉塞を防止する装置である。ジェットブロスターは、反応器内壁に付着した固体生成物に直接強力なガスを吹き付けることにより、固体生成物を払い落とし、反応器の閉塞を防止する装置である。これらのハンマリング装置のうち、エアーノック式が好ましい。

【0032】

また、本発明の製造装置は、上記反応管から除去された固体生成物を貯留する手段および固体生成物をガス成分とを分離する手段を有することが好ましい。具体的には、上記反応器の下部に、固体分を分離、排出する装置（以下、「固体分離排出装置」という）が設置されていることが好ましい。前記固体分離排出装置は、その断面が反応器の断面より大きいことが好ましい。より具体的には、定期的に交換可能な固体貯溜槽が好ましく、槽を直列に2つを設けてローラーバルブで2槽間を切り離すことができる構造や槽を2基設けて切り替えることができる構造を有することが好ましい。また、前記固体分離排出装置は、上部に目的物の NF_3 および希釈ガスを次工程へと導くガス排出ラインがフィルターを介して具備されていることが好ましい。このフィルターによりガスと共に同伴される微量の固体分を除去することができる。さらに、ガス排出ラインを例えば2ライン設けて、ガス流れを定期的に切れ替え、連続的に稼働させることができる。

【0033】

フッ素ガス供給手段およびアンモニアガス供給手段は従来公知のものを使用することができる。

上記構成装置および部品のうち、フィルター以外の装置および部品の材質はSUS31

10

20

30

40

50

6が好ましい。

【0034】

次に、本発明の三フッ化窒素の製造方法について説明する。原料であるF₂ガスとNH₃ガスとは、それぞれ異なる配管で反応器内に供給し、反応器内で初めて接触、混合する必要がある。F₂ガスとNH₃ガスとを反応器入口で混合して反応器に供給すると混合部で反応が進行し、固体分が生成して配管が閉塞するため好ましくない。

【0035】

F₂ガスを用いる直接フッ素化反応では極めて反応性に富むF₂ガスを用いるため、水素を含有するNH₃をF₂と高濃度で反応させることは、燃焼や爆発の危険が生じ、さらに大きな反応熱により温度が上昇して目的物であるNF₃の収率が低下するなどのため、好ましくない。このため、F₂ガスおよびNH₃ガスは希釈して低濃度領域で反応させる必要がある。F₂ガスは希釈ガスで希釈して供給ガス全量の3モル%以下で供給することが好ましく、NH₃ガスは希釈ガスで希釈して供給ガス全量の6モル%以下で供給することが好ましい。つまり、原料ガス(NH₃ガスおよびF₂ガス)が合計9モル%以下で希釈ガスが91モル%以上であることが好ましい。NH₃ガス濃度が6モル%を超え、フッ素ガスが3モル%を超えると、反応熱が大きくなるなど温度の急激な上昇、燃焼や爆発等の危険が生じるため好ましくない。前記希釈ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン、六弗化イオウ、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパンおよび三フッ化窒素などの不活性ガスが挙げられる。これらの希釈ガスは単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、これらの希釈ガスのうち、希釈ガスの比熱、蒸留工程での分離・精製等を考慮すると、六弗化硫黄、ヘキサフルオロエタンおよびオクタフルオロプロパンが好ましい。

【0036】

また、F₂ガスとNH₃ガスは、モル比(F₂ガス:NH₃ガス)が1:1~1:2の範囲で反応器に供給されることが好ましい。F₂ガスを過剰に供給すると反応熱が大きくなるなど温度の急激な上昇、燃焼や爆発等の危険が生じるため好ましくない。また、F₂ガスに対してNH₃ガスを2倍モルを超えて供給するとNH₃に対するNF₃の収率が低下するため好ましくない。

【0037】

このように希釈されたF₂ガスとNH₃ガスとを反応器の上部から供給し、反応器内で混合、接触させ、気相中、無触媒条件下で反応させる。前述したように、反応温度は上記式(1)の主反応および上記式(2)の副反応と密接に関連し、上記式(1)の主反応を選択的に進行させるには、反応温度を好ましくは60以下、より好ましくは-20~60

以下、さらに好ましくは-20~50の範囲の温度が望ましい。反応温度を制御する方法としては、例えば、ジャケット型反応器による熱媒循環外部冷却方式により反応器内の温度を制御する方法や、原料および/または希釈ガスを予め反応器に導入する前に冷却して供給する方法等が好ましい。また、反応圧力は0.05~1.0MPaの範囲が好ましい。1.0MPaを超えると装置の耐圧を高める必要があるなど経済的に好ましくない。

【0038】

上記F₂ガスおよびNH₃ガスには、酸素や酸素含有化合物が含まれていることがある。F₂ガスに含まれる酸素含有化合物としては、NO、NO₂、N₂O、CO、CO₂、H₂O、OF₂およびO₂F₂が挙げられ、これらは単独で、または2種以上が含まれている。NH₃ガスに含まれる酸素含有化合物としては、NO、NO₂、N₂O、CO、CO₂およびH₂Oが挙げられ、これらは単独で、または2種以上が含まれている。また、F₂ガスには、さらにテトラフルオロメタン(CF₄)が含まれていることがあり、NH₃ガスには、さらにメタン、水素、水素含有化合物や油分が含まれていることがある。上記酸素や酸素含有化合物はN₂OやN₂F₂等の不純物を副生したり、F₂ガスと反応してCF₄やCOF、COF₂、OF₂等を副生する。NH₃ガスに含まれるメタンはF₂ガスと反応してCF₄を副生する。この副生したCF₄やF₂ガスに含まれるCF₄は、その沸点が-128であり

10

20

30

30

40

50

、目的物である NF_3 の沸点に近く、分離が極めて困難である等の問題がある。また、 NH_3 ガスに含まれる水素や水素含有化合物は F_2 ガスと反応してフッ化水素 (HF) を生成し、これが NH_3 ガスと反応して NH_4F を形成するため好ましくない。 NH_3 ガスに含まれる油分は、 F_2 ガスと反応して CF_4 や COF 、 COF_2 、 OF_2 等を副生する。このように、原料ガスに含まれる微量不純物は、多くの不純物を副生するため、上記 F_2 ガスおよび NH_3 ガスは高純度ガスであることが好ましく、不純物を極力低減する必要がある。

【0039】

上記 F_2 ガスは、 F_2 ガス (沸点: -188) と CF_4 (沸点: -128) との沸点差を利用して、例えば、液体窒素等を用いて、 -150 ~ -160 の温度で低温蒸留して F_2 ガス中に含まれる CF_4 を除去することにより精製でき、同時に酸素および酸素含有化合物も除去される。精製後の F_2 ガス中の CF_4 の含有量は 50 vol ppm 以下が好ましく、酸素および酸素含有化合物の合計含有量は 0.1 vol % 以下が好ましい。

10

【0040】

一方、上記 NH_3 ガスは、液体アンモニアを熱交換器等により蒸発させ、冷却回収を繰り返して油分を除去したり、蒸留精製や吸着操作等を繰り返して水素や水素含有化合物、メタン、酸素、酸素含有化合物を除去することにより精製できる。精製後の NH_3 ガス中の油分の含有量は 2 質量 ppm 以下が好ましく、酸素および酸素含有化合物の合計含有量は 10 vol ppm 以下が好ましい。

20

【0041】

また、本発明では、反応後の不純物を低減する観点から、希釈ガスも極力不純物を含有しない高純度ガス、たとえば 99.999 % 以上の純度を有する六弗化イオウ等がより好ましく用いられる。

20

【0042】

上記反応により、主として三フッ化窒素からなるガス生成物が生成する。また、上記反応が進行するにつれて、主としてフッ化アンモニウムおよび / または酸性フッ化アンモニウムからなる固体生成物が生成し、これが反応器の内壁に付着する。付着した固体生成物は、例えば、冷却効率の低下による温度上昇やガス流の乱れ、線速度の上昇等により目的物である NF_3 の収率、選択率の低下を引き起こすため、定期的または連続的に除去する必要がある。このため、反応器に装着された上記ハンマリング装置を用いて固体生成物を反応器の内壁から払い落とす。

30

【0043】

払い落とされた固体生成物は、反応器下部に設置された前記固体分離排出装置に回収される。この回収を容易にするため、上述したように反応器はその長さ方向が鉛直方向になるように設置されていることが好ましい。

【0044】

固体分離排出装置に回収された固体生成物をさらに分離精製することにより、得られたフッ化アンモニウムおよび酸性フッ化アンモニウムは他の用途に使用することができる。

一方、ガス生成物は、目的物の NF_3 と希釈ガスの他に、微量の未反応の F_2 ガス等を含有する。このため、前記固体分離排出装置の上部に設けられたフィルタ - を通過したガス生成物から、未反応の F_2 ガスを除去することが好ましい。未反応の F_2 ガスを除去する方法としては、たとえば、アルミナ (酸化アルミニウム) を用いて反応させて除去する乾式除去方法、またはアルカリ水溶液と接触させて除去する湿式除去方法が好ましく適用され、場合によっては両方法を併用してもよい。アルカリ水溶液としては水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液が好ましい。

40

【0045】

未反応の F_2 ガスを除去した NF_3 と希釈ガスとの混合ガス中には水分が含まれるため、モレキュラーシーブ等を用いて脱水することが好ましい。モレキュラーシーブとしては 3 A、 4 A、 5 A が好ましい。これらのモレキュラーシーブは単独で用いても、 2 種以上を併用してもよい。

【0046】

50

脱水処理後のガスは蒸留・分離工程で NF_3 と希釈ガスとに分離され、 NF_3 は回収して製品となり、希釈ガスは原料や反応系の希釈ガスとして再利用することができる。

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。

【0047】

< F_2 ガスの調製 >

[調製例1]

$KF \cdot 1.8HF \sim KF \cdot 2.5HF$ の組成物を約 100 で溶融塩電解し、陽極に F_2 を発生させて捕集し、得られた粗 F_2 ガス中の HF を液体窒素を用いて分離・精製した後、 F_2 ガスを液体窒素を用いて低温蒸留し、高純度フッ素ガスを得た。この高純度フッ素ガス中に含まれる酸素および酸素含有化合物、テトラフルオロメタンを、ガスクロマトグラフィー (GC) の TCD 法および FID 法、ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) を用いて分析した結果を以下に示す。

10

【0048】

酸素および酸素含有化合物	0.0551 vol %
テトラフルオロメタン	0.0016 vol %

[調製例2]

$KF \cdot 1.8HF \sim KF \cdot 2.5HF$ の組成物を約 100 で溶融塩電解し、陽極に F_2 を発生させて捕集し、得られた粗 F_2 ガス中の HF を液体窒素を用いて分離・精製し、フッ素ガスを得た。このフッ素ガス中に含まれる酸素および酸素含有化合物、テトラフルオロメタンを、ガスクロマトグラフィー (GC) の TCD 法および FID 法、ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) を用いて分析した結果を以下に示す。

20

【0049】

酸素および酸素含有化合物	0.3820 vol %
テトラフルオロメタン	0.0138 vol %

< NH_3 ガスの調製 >

[調製例3]

工業的な製法である高圧触媒法で製造された液体アンモニアを熱交換器により蒸発させて冷却回収し、さらに蒸留精製を行なうことにより高純度アンモニアを得た。この高純度アンモニア中に含まれる酸素および酸素含有化合物、メタン、油分をガスクロマトグラフィー (GC) の TCD 法および FID 法、ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) を用いて分析した結果を以下に示す。

30

【0050】

酸素および酸素含有化合物	< 0.5 vol ppm
メタン	< 0.1 vol ppm
油分	< 0.1 質量 ppm

[調製例4]

工業的な製法である高圧触媒法で製造された液体アンモニア中に含まれる酸素および酸素含有化合物、メタン、油分をガスクロマトグラフィー (GC) の TCD 法および FID 法、ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) を用いて分析した結果を以下に示す。

40

【0051】

酸素および酸素含有化合物	0.0131 vol %
メタン	0.0007 vol %
油分	0.0007 質量 %

【実施例1】

【0052】

図 1 に示す装置を用いた。図 1 に示すように、2 本の原料ガス供給ラインを具備した、内径 54.9 mm、長さ 700 mm の SUS316 L 製管状反応器 3 (ジャケット 4 付き

50

、冷媒循環冷却式)は、その外部に、エアーノッカー2((株)セイシン企業製、エアーノッカーSK・30タイプ)を具備している。また、この管状反応器3の下部には、内径109.8mm、長さ350mmのSUS316L製固体貯溜槽5が装着され、この固体貯溜槽5の上部には、フィルター6を介してガス排出ライン7が接続されている。

【0053】

原料ガス供給ラインの一方から調製例1で得た高純度F₂ガス2.3NL/hrと六弗化イオウ(純度:>99.999%)59.64NL/hrとの混合ガスを、もう一方の原料ガス供給ラインから調製例3で得た高純度NH₃ガス3.06NL/hrと六弗化イオウ(純度:>99.999%)50NL/hrとの混合ガスを、管状反応器3内にそれぞれ供給し、反応器3内でF₂ガスとNH₃ガスとを混合して反応させた。反応中、エアーノッカー2をタイマーによりノッカー打撃間隔30分間で作動させた。また、反応器3を冷媒により冷却しながら反応を行なった。反応開始から4時間後、反応器3内のピーク温度は16.2であった。

【0054】

ガス排出ラインから回収したガスをヨウ化カリウム水溶液で処理することにより未反応フッ素ガスと生成フッ化水素とを除去した後、ガス成分をガスクロマトグラフィーで分析した。結果を以下に示す。

【0055】

NF₃収率: 97.8% (F₂基準)
 CF₄: 0.0016 vol %
 COF₂: 検出されず
 COF: 検出されず
 OF₂: 検出されず
 N₂O: 検出されず

10

20

この結果から明らかなように、高純度フッ素ガスと高純度アンモニアガスとを用いることにより、微量不純物、特にCF₄の副生を抑制でき、また、低濃度で原料ガスを供給し、反応器内の温度を制御し、さらに固体生成物を反応器内から除去することにより目的物であるNF₃を連続的に、高収率(97%以上)で得ることができた。

【0056】

さらに反応を継続したところ、反応開始から24時間後の反応器3内のピーク温度は16.1であった。ガス排出ラインから回収したガスを上記と同様にして分析した。結果を以下に示す。

【0057】

NF₃収率: 98.1% (F₂基準)

30

さらに反応を継続したところ、反応開始から48時間後の反応器3内のピーク温度は15.8であった。ガス排出ラインから回収したガスを上記と同様にして分析した。結果を以下に示す。

【0058】

NF₃収率: 97.7% (F₂基準)

40

その後、原料ガスおよび希釈ガスの供給を停止し、反応器内部および固体貯溜槽を目視により観察したところ、反応器内部には白色固体物の付着は認められず、固体貯溜槽に白色固体物(主として、フッ化アンモニウム)が堆積していた。

【0059】

これらの結果から明らかなように、低濃度で原料ガスを供給し、反応器内の温度を制御し、さらに固体生成物を反応器内から払い落として除去することにより目的物であるNF₃を連続的にかつ高収率で得ることができる。

【実施例2】

【0060】

高純度F₂ガスの代わりに調製例2で得たF₂ガスを用い、高純度NH₃ガスの代わりに調製例4で得たNH₃ガスを用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行なった。反応

50

開始から4時間後、反応器3内のピーク温度は16.3であった。

【0061】

ガス排出ラインから回収したガスをヨウ化カリウム水溶液で処理することにより未反応フッ素ガスと生成フッ化水素とを除去した後、ガス成分をガスクロマトグラフィーで分析した。結果を以下に示す。

【0062】

NF₃ 収率 : 97.2% (F₂ 基準)
 CF₄ : 0.0145 v o l %
 COF₂ : 0.0002 v o l %
 COF : 0.0001 v o l %
 OF₂ : 0.0001 v o l %
 N₂O : 0.0002 v o l %

10

実施例1および2を比較すると、高純度の原料ガスを使用することにより、微量不純物の副生を抑制できることがわかった。

【0063】

[参考例1]

実施例2で得た、未反応フッ素ガスと生成フッ化水素とを除去したガスを、冷却捕集し、公知の方法によりCF₄の蒸留分離を試みたが、NF₃中のCF₄量は低減できなかった。

20

【産業上の利用可能性】

【0064】

本発明の三フッ化窒素の製造方法は、F₂ガスとNH₃とを、希釈ガスの存在下、気相中、無触媒条件で反応させる直接フッ素化反応を利用したものであり、この方法を用いることにより、従来の課題や問題を克服し、工業的に安全、連続的かつ高収率で経済的にNF₃を製造することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】図1は、本発明の三フッ化窒素の製造方法に用いられる製造装置の一例を示す概略図である。

30

【符号の説明】

【0066】

- 1 熱電対挿入管
- 2 エアーノッカー
- 3 管状反応器
- 4 ジャケット(冷媒循環式)
- 5 固体貯溜槽
- 6 フィルター
- 7 ガス排出ライン
- 8 排出ガス(主として、NF₃および希釈ガス)
- 9 冷媒

40

【図1】

