



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0087848
(43) 공개일자 2020년07월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 41/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 41/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7017741
(22) 출원일자(국제) 2018년10월04일
심사청구일자 2020년06월19일
- (85) 번역문제출일자 2020년06월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/037134
(87) 국제공개번호 WO 2019/123771
국제공개일자 2019년06월27일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-242821 2017년12월19일 일본(JP)
- (71) 출원인
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
- (72) 발명자
나가토모 마사키요
일본국 야마구치 우베시 오아자 오키우베 5253번
치 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠켄큐쇼
내
야오 아키후미
일본국 야마구치 우베시 오아자 오키우베 5253번
치 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠켄큐쇼
내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인(유)화우

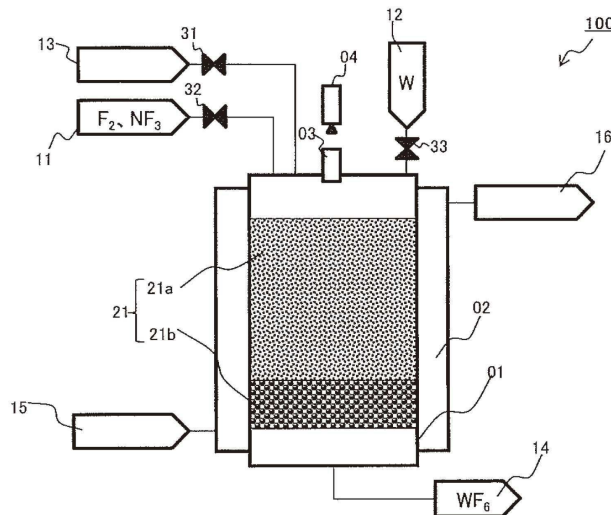
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 6불화텅스텐의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 텅스텐과, 불소 함유 가스를, 800℃ 이상으로 반응시켜서 6불화텅스텐을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 방법에서는, 반응 온도를 400℃ 이하로 제어하면서 불소 함유 가스와 금속 텅스텐으로부터 6불화텅스텐을 얻는 종래 기술에 비하여, 반응 용기당의 제조량을 증가시킬 수 있다. 반응 용기에는, 반응 용기의 내벽면 온도를 400℃ 이하로 보지하기 위한 냉매 재킷을 장비하는 것이 바람직하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

우에시마 슈헤이

일본국 야마구치 우베시 오아자 오키우베 5253반치
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠켄큐쇼 내

기쿠치 아키오

일본국 야마구치 우베시 오아자 오키우베 5253반치
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠켄큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

텅스텐과, 불소 함유 가스를 반응시켜서 6불화텅스텐을 제조하는 방법에 있어서, 반응 온도가 800℃ 이상인 것을 특징으로 하는 6불화텅스텐의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 불소 함유 가스가, 불소 가스 및 3불화질소 가스 중 어느 것 또는 양방인 것을 특징으로 하는 6불화텅스텐의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 불소 함유 가스가, 미회석의 불소 가스인 것을 특징으로 하는 6불화텅스텐의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응을 행하는 반응 용기에 있어서, 상기 텅스텐은 고정층의 형태로 충전되어 있는 것을 특징으로 하는 6불화텅스텐의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응 온도가 1200℃ 이상 2000℃ 이하인 것을 특징으로 하는 6불화텅스텐의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응 용기가, 냉매 재킷을 장비한 반응 용기이며,

상기 반응 용기의 내벽면 온도를 400℃ 이하로 유지하면서, 6불화텅스텐을 제조하는 것을 특징으로 하는 6불화텅스텐의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 냉매 재킷을 유통하는 냉매가 물이며, 냉매와 상기 반응 용기의 경막전열계수가 500W/m²/K 이상인 것을 특징으로 하는 6불화텅스텐의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 불소 함유 가스가, 불소 가스이며,

상기 반응을 행하는 반응 용기에 있어서, 상기 텅스텐은 고정층의 형태로 충전되어 있으며,

상기 반응 용기가, 냉매 재킷을 장비한 반응 용기이며,

상기 반응 용기의 내벽면 온도를 400℃ 이하로 유지하면서, 6불화텅스텐을 제조하는 것을 특징으로 하는 6불화

텅스텐의 제조 방법.

청구항 9

내부에 텅스텐 충전층을 가지는 반응 용기와,

상기 반응 용기에 불소 함유 가스를 공급하는 불소 함유 가스 공급부와,

상기 반응 용기의 내벽면 온도가 400℃ 이하가 되도록 상기 반응 용기를 냉각하는 냉매 재킷을 구비하고,

상기 텅스텐 충전층의 일부에, 800℃ 이상으로 텅스텐과 불소 함유 가스가 접촉하여 6불화텅스텐이 생성하는 반응부가 존재하는 것을 특징으로 하는 6불화텅스텐의 제조 장치.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

추가로, 상기 텅스텐 충전층의 일부에, 미반응의 텅스텐이, 상기 반응부에서 생성한 6불화텅스텐을 5℃ 이상 400℃ 이하로 냉각하는 미반응부가 존재하는 것을 특징으로 하는 6불화텅스텐의 제조 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 불소 함유 가스와 텅스텐을 반응시켜서 6불화텅스텐을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 6불화텅스텐은, 텅스텐 및 텅스텐 화합물을 화학 기상 증착할 때의 전구체로서 유용하다. 6불화텅스텐을 제조하는 방법으로서, 불소와 텅스텐, 또는 3불화질소와 텅스텐을 반응시키는 방법이 널리 이용되고 있다. 반응식 (1)의 표준 생성열 $\Delta H_{298K, 1atm}$ 은 $-1722kJ/WF_6mol$, 반응식 (2)의 표준 생성열 $\Delta H_{298K, 1atm}$ 은 $-1458kJ/WF_6mol$ 이다.

[0003] $W(s)+F_2(g) \rightarrow WF_6(g) \cdots$ 반응식 (1)

[0004] $W(s)+2NF_3(g) \rightarrow WF_6(g)+N_2(g) \cdots$ 반응식 (2)

[0005] 반응식 (1) 및 (2)의 반응 속도는 지극히 빠르고, 생성 열량도 크기 때문에, 온도는 급격하게 증가한다. 반응 용기가 고온의 불소 함유 가스에 침식되는 것을 막기 위해서, 반응 용기 내의 반응 온도를 400℃ 이하로 제어하기 위하여, 다양한 검토가 이루어져 왔다.

[0006] 텅스텐이 고정층으로서 충전되어 있는 반응 용기를 이용한, 6불화텅스텐의 제조 방법이 있다. 고체층형(型) 반응 용기를 이용한 제법으로서, 특허문헌 1, 2에서는, 원료의 금속 미분말이 혼입하는 것을 방지하기 위하여, 불화나트륨을 성형조제로서 성형한 텅스텐을 반응 온도 380~400℃에서 불소 함유 가스와 반응시키는, 6불화텅스텐의 제조 방법이 개시되어 있다. 또한, 불소 함유 가스와 텅스텐을 직접 반응시키는 방법으로는, 특허문헌 3에서는 반응 온도 200~400℃이며, 특허문헌 4에서는 반응 용기 내의 온도 20~400℃, 특허문헌 5에서는 반응 용기 온도 250~400℃인 것이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 6에서는, 금속 텅스텐과 불소 가스를 750℃의 온도 및 1.5atm의 압력으로 반응시켜서 6불화텅스텐을 얻고 있다.

[0007] 또한, 고체층형 반응 용기에 비하여, 불소 함유 가스와 텅스텐의 접촉 면적을 늘리기 위해서, 유동층형 반응 용기나 이동층형 반응 용기가 이용되는 경우도 있다.

[0008] 유동층형 반응 용기를 이용한 제법으로서, 특허문헌 7 및 8에서는, 질소 가스로 텅스텐 분체(粉體)를 유동시키는 유동층을 형성시켜, 그 층에 불소 함유 가스를 공급하고, 유동층의 온도 200~400℃에서 반응시키는, 6불화텅스텐의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0009] 이동층형 반응 용기를 이용한 제법으로서, 특허문헌 9에서는, 텅스텐 분체를 상방으로부터, 불소 함유 가스를 하방으로부터 공급하고, 외부 온도를 40~80℃로 유지(保持)하면서 반응시키는, 6불화텅스텐의 제조 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허 특개평1-234301호 공보
 (특허문헌 0002) 일본국 공개특허 특개평1-234303호 공보
 (특허문헌 0003) 일본국 공개특허 특개2000-119024호 공보
 (특허문헌 0004) 중국 공개특허 특개 제101070189호 명세서
 (특허문헌 0005) 중국 공개특허 특개 제102951684호 명세서
 (특허문헌 0006) 한국 공개특허 특개 제10-2007-0051400호 명세서
 (특허문헌 0007) 중국 공개특허 특개 제101428858호 명세서
 (특허문헌 0008) 중국 공개특허 특개 제101723465호 명세서
 (특허문헌 0009) 중국 공개특허 특개 제102786092호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 그러나, 고정층 반응 용기에서는 불활성 고체나 불활성 가스로 원료를 희석하였다고 하여도, 국소적으로 반응하기 때문에 반응 온도 400℃ 이하로 제어하는 경우, 원료의 불소 함유 가스의 유량에 제한이 있다. 유동층, 이동층 등의 텅스텐을 물리적으로 움직이면서 반응시키는 반응 형태에 있어서도, 반응 온도 400℃ 이하로 제어하는 경우, 원료의 불소 함유 가스의 유량에 제한이 있다. 즉, 400℃를 넘는 반응 온도에서의 제조가 어렵기 때문에, 반응 용기당의 6불화텅스텐의 제조량이 작다고 하는 문제점이 있었다.
- [0012] 본 발명은, 반응 온도를 400℃ 이하로 제어하면서 불소 함유 가스와 금속 텅스텐으로부터 6불화텅스텐을 얻는 종래 기술에 비하여, 반응 용기당의 제조량을 증가시킬 수 있는 6불화텅스텐의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 텅스텐과 불소 함유 가스를 반응 온도 800℃ 이상으로 반응시킴으로써, 반응 용기당의 6불화텅스텐의 제조량을 증가시키는 것을 발견하여, 본 발명에 이르렀다.
- [0014] 즉, 본 발명은, 금속 텅스텐을, 불소 함유 가스를 반응 온도 800℃ 이상으로 접촉시킴으로써 6불화텅스텐을 제조하는 것을 특징으로 하는 6불화텅스텐의 제조 방법이다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 6불화텅스텐의 제조 방법에 의하면, 반응 용기 내의 금속 텅스텐과 불소 함유 가스를 효율적으로 반응시키는 것이 가능하게 되어, 반응 용기당의 제조량을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 실시형태와 관련되는 반응 장치를 나타낸 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명의 금속 텅스텐과 불소 함유 가스의 고기(固氣) 반응에 의한 6불화텅스텐의 제조 방법의 실시형태를, 도 1을 이용하여 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은, 이하에 나타내는 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0018] [반응 형식]
- [0019] 본 발명을 실시하기 위한 고기 반응의 형식으로서, 고정층, 이동층, 유동층, 기류층, 전동(轉動)층 등을 취할 수 있다. 그러나, 텅스텐이 움직이는 반응 형식인 이동층, 유동층, 기류층, 전동층은, 텅스텐의 경도(硬度)가 높기 때문에, 반응 장치의 마모나 손상의 원인이 될 수 있기 때문에, 텅스텐이 움직이지 않는 반응 형식인 고정

층의 반응 형식이 바람직하다.

[0020] [반응 장치]

[0021] 반응 장치(100)는, 고정층형 반응 용기의 일레이며, 반응열을 열교환하기 위한 냉매가 유통하는 냉매 재킷(02)을 구비한 반응 용기(01)로부터 이루어진다. 반응 용기(01)는, 광학창(03)을 개재하여 텅스텐 충전층인 반응부(21a)의 온도를 측정하기 위한 비접촉식 온도계(04), 불소 함유 가스 공급기(11), 텅스텐 공급기(12), 희석 가스 공급기(13), 출구 가스 배출구(14)를 구비하고 있으며, 냉매 재킷(02)은 냉매 입구(15) 및 냉매 출구(16)가 구비되어 있다. 또한, 냉매 재킷(02)은 냉매의 불균일한 흐름을 막기 위해서 재킷의 내부에 방해판을 설치하여도 된다. 반응 용기(01)에는, 텅스텐 공급기(12)로부터 공급된 텅스텐이 충전되는 층(21)이 존재한다. 텅스텐 충전층(21)이 접촉하는 반응 용기(01)의 외면은 냉매 재킷(02)으로 덮여 있다. 반응 용기(01)에 있어서, 고체의 텅스텐은 고정층의 형태로 충전되어 있다.

[0022] 텅스텐 충전층(21) 중, 불소 함유 가스가 공급되어, 텅스텐과 불소 함유 가스가 반응하고 있는 영역이 반응부(21a)이며, 불소 함유 가스가 다 소비되어, 특히 텅스텐과 불소 함유 가스가 반응하고 있지 않는 영역이 미반응부(21b)이다. 도 1에서는 미반응부(21b)는, 반응부(21a)의 하부에 있으며, 가스의 흐름의 하류측에 있기 때문에, 반응부(21a)에서 생성한 6불화텅스텐을 냉각할 수 있다. 본 발명에서는, 반응부(21a) 중 적어도 일부는 800℃ 이상이다.

[0023] 반응 용기(01)에 사용하는 재료로서, 특별하게 한정되지 않지만, 경험하는 온도와 접촉하는 가스에 의해, 적절히 선택하면 된다. 접촉 가스가 불소 함유 가스 및 6불화텅스텐인 경우, 경험하는 온도가 200℃ 이상이 될 경우, 내식성의 높은 니켈, 니켈기 합금(모넬, 하스텔로이, 인코넬)이 바람직하고, 200℃ 미만인 경우, 오스테나이트계 스테인리스강, 알루미늄기 합금을 사용할 수 있다. 그러나, 6불화텅스텐에의 재료에 유래하는 불순물의 혼입, 내식성, 강도, 경제성의 관점에서, 니켈 혹은 오스테나이트계 스테인리스강이 바람직하다.

[0024] 본 발명을 실시함에 있어서, 광학창(03), 비접촉식 온도계(04)는 반드시 구비할 필요는 없지만, 반응 용기의 내부 온도를 측정하기 위해서 구비하는 것이 바람직하다. 광학창(03)의 창재 재료로서는 특별하게 한정되지 않으며, 불화칼슘, 불화바륨, 석영 등이 바람직하지만, 불화칼슘이 특히 바람직하다. 비접촉식 온도계(04)로서는 방사(放射) 온도계, 광 고온계가 바람직하다. 방사 온도계를 이용할 경우, 단색계에서는 방사율, 2색계에서는 방사율비를 진(眞)온도로 교정한 것을 이용하면 된다. 또한, 광학창과 비접촉식 온도계 이외의 온도 측정 수단을 이용하여도 된다. 도 1에서는, 광학창(03)과 비접촉식 온도계(04)는, 반응 용기(01)의 상부에 마련되기 때문에, 불소 함유 가스가 공급되는 층으로부터 텅스텐 충전층(21)의 반응부(21a)의 온도를 측정할 수 있다.

[0025] 불소 함유 가스 공급기(11), 및 희석 가스 공급기(13)로서는, 연속적으로 가스를 공급할 수 있는 공급기, 예를 들면, 매스플로우 컨트롤러를 구비한 공급장치가 바람직하다. 텅스텐 공급기(12)로서는, 연속적 및 간헐적, 어느 공급 방식이어도 되지만, 불소 함유 가스는 반응성이 높기 때문에, 텅스텐 공급기(12) 내의 텅스텐과 반응할 가능성이 있는 것으로부터, 간헐적인 공급 방식이 바람직하다. 공급 방식으로서, 예를 들면, 호퍼를 구비한 로터리 밸브, 스크루 피더, 테이블 피더를 이용할 수 있다. 또한, 공급기를 개재하지 않고 호퍼로부터 반응 용기(01)에 직접 텅스텐을 투입하여도 된다.

[0026] 본 발명에 있어서, 반응 온도는 800℃ 이상이며, 반응부(텅스텐)로부터의 복사열의 영향이 크다. 그 때문에, 반응 용기의 내면이 과도하게 고온이 되지 않도록, 반응 용기 내부의 방사율이 가능한 한 작은 것, 즉 반사율이 가능한 한 높은 것이 바람직하고, 예를 들면, 방사율 0.5 이하가 바람직하다. 방사율을 내리기 위해서, 반응 용기의 내면의 벽면 및 천정판의 표면 거칠기는 가능한 한 낮추고, 이물의 부착이 없는 것이 바람직하다.

[0027] [원료]

[0028] 불소 함유 가스로서, 불소 가스, 3불화질소 가스가 바람직하다. 3불화질소 가스를 이용하였을 경우, 생성물로서 질소 가스도 생성하고, 6불화텅스텐의 분압을 내리기 위해서, 6불화텅스텐을 회수하기 위한 포집기의 냉각 온도를 낮게 할 필요가 있기 때문에, 불소 가스를 희석하지 않고 이용하는 것이 특히 바람직하다. 할로젠간 화합물, 예를 들면, 3불화염소, 7불화요오드를 이용하여도 6불화텅스텐을 제조할 수는 있지만, 불소 이외의 할로젠이 불순물로서 혼입되기 때문에 바람직하지 못하다. 불소 함유 가스의 순도는, 본 발명을 실시함에 있어서 특별하게 한정되지 않지만, 생성한 6불화텅스텐의 회수 및 정제할 때의 부하를 저감시키기 위해서, 예를 들면 95체적% 이상이 바람직하고, 99체적% 이상이 보다 바람직하다.

[0029] 생성한 6불화텅스텐의 회수 및 정제할 때의 부하를 저감시킬 수 있기 때문에, 본 발명을 실시함에 있어서 희석 가스를 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 종래에는 반응 온도가 과도하게 높아지지 않도록, 희석 가스를 사용

필요가 있었지만, 본 발명에서는, 반응 온도를 고온까지 상승하여도 되기 때문에, 미회석의 불소 함유 가스를 사용할 수 있다. 한편, 반응 용기의 상방으로 복수 설치되어 있는 도관(導管) 및 계기(計器)를, 대류전열 및 복사에 의한 열로부터 막기 위해서, 반응 장치(100)를 가스 치환하기 위해서, 또는 6불화텅스텐의 분압을 내리기 위함 등에 회석 가스를 적절히 이용하여도 된다. 회석 가스로서, 불소 함유 가스, 6불화텅스텐 및 반응 용기와 반응하지 않는 가스가 바람직하고, 예를 들면, 6불화텅스텐, 질소 가스, 헬륨 가스, 아르곤 가스를 이용하여도 된다.

[0030] 텅스텐의 순도로서, 본 발명을 실시함에 있어서 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면, 순도 99.999체적% 이상의 6불화텅스텐을 얻기 위해서는, 텅스텐의 순도가 99질량% 이상인 것이 바람직하다. 텅스텐의 형상으로서, 본 발명을 실시함에 있어서 특별하게 한정되지 않으며, 예를 들면, 분체, 분체의 성형체, 괴(塊), 입(粒), 봉(棒), 판 등을, 단체(單體) 혹은 조합하여 이용할 수 있다.

[0031] [냉매와 그 유량]

[0032] 본 실시형태에서는, 냉매에 의해 반응 용기(01)를 냉각하기 때문에, 반응부(21a)의 반응 온도가 800℃ 이상이어도 반응 용기의 내벽면의 온도는 400℃ 이하의 저온으로 되고, 불소 함유 가스 및 6불화텅스텐 가스에 의한 손상을 막을 수 있다. 냉매 재킷(02)을 이용하지 않고, 단지 대기 중에 반응 용기를 두고, 공랭으로 하였을 경우, 반응 용기(01)의 내벽면의 온도는 400℃를 초과해버려, 손상이 발생한다. 또한, 반응 용기의 내벽면의 온도는, 냉매의 온도에 의존하지만 냉매로서 물을 이용할 경우, 통상은 5℃ 이상이다.

[0033] 냉매 입구(15)로부터 유입하여, 냉매 재킷(02)을 개재하여 냉매 출구(16)로부터 유출하는 냉매와 그 유량으로서, 특별하게 한정되지 않으며, 냉매와 반응 용기의 경막전열계수가 500W/m²/K 이상 5000W/m²/K 이하가 되면 된다. 경막전열계수가 500W/m²/K 미만일 경우, 냉각 속도가 낮아, 반응 용기의 내벽면의 온도가 400℃ 이상이 될 우려가 있다. 냉매의 선정, 그 유량을 결정하기 위한 경막전열계수를 추산하는 방법으로서, 많은 방법이 제안되고 있지만, 예를 들면, 평판인 경우, 이하의 식이 있다.

[0034]
$$Nu=0.664Re^{1/2}Pr^{1/3}\cdots(\text{식 } 3)$$

[0035]
$$Nu=0.037Re^{4/5}Pr^{1/3}\cdots(\text{식 } 4)$$

[0036] 여기에서, Nu : 누셀트 수, Re : 레이놀즈 수, Pr : 프란틀 수의 정의는 이하와 같다.

[0037]
$$Nu=hL/\lambda \cdots(\text{식 } 5)$$

[0038]
$$Re=Du\rho/\mu \cdots(\text{식 } 6)$$

[0039]
$$Pr=Cp\mu/\lambda \cdots(\text{식 } 7)$$

[0040] 여기에서, λ : 유체의 열전도율, h : 경막전열계수, L : 대표 길이, D : 냉매가 흐르는 대표 관경(管徑), u : 냉매의 유속, μ : 냉매의 점도, Cp : 냉매의 열용량.

[0041] 구체적으로는, 물, 브라인, 실리콘유, 증기, 공기 등의 냉매를 선택하면 되지만, 가격 및 물성의 관점에서, 물이 바람직하다. 물을 냉매로서 이용할 경우, 온도는 5℃ 이상 95℃ 이하가 바람직하고, 특히 10℃ 이상 80℃ 이하가 바람직하다. 이것은, 5℃ 미만에서는 응고, 95℃를 넘는 경우에는 증발할 우려가 있어, 냉매로서 기능하지 않게 되기 때문이다.

[0042] 냉매로서 물을 이용할 경우, 냉매 재킷(02) 내의 흐름의 상태는, 레이놀즈수(Re)가 500 이상 50000 이하의 상태가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2000 이상 20000 이하가 바람직하다. 레이놀즈수 500 미만인 경우, 금속벽과 물의 경막전열계수가 충분하게 높지 않아, 반응열을 제열하지 못해 반응 용기를 손상시킬 가능성이 있기 때문에 바람직하지 못하다. 레이놀즈수 50000을 넘을 경우, 임의의 대표 관경에 대하여, 유량을 크게 할 필요가 있기 때문에, 펌프나 그 부대 설비가 고가가 되기 때문에 바람직하지 못하다.

[0043]
$$Re=De\times u\times\rho/\mu \cdots(\text{식 } 8)$$

[0044] De : 재킷의 대표 관경(m), u : 유속(m/s), ρ : 냉매 밀도(kg/m³), μ : 점도(Pa·s).

[0045] [반응 용기의 압력, 온도]

[0046] 반응 중에 있어서의 반응 용기(01), 도관, 및 계장(計裝)에 걸리는 압력은, 바람직하게는 절대압으로 10kPa 이상, 300kPa 이하이며, 보다 바람직하게는 30kPa 이상, 200kPa 이하이다. 압력이 10kPa 미만이면, 압력을 유지하

기 위한 부대 설비, 예를 들면, 감압 펌프의 부하가 커진다. 압력이 300kPa를 넘을 경우, 반응 장치를 압력 및 부식에 견디는 구조로 할 필요가 있다.

[0047] [반응 온도]

[0048] 본 발명에서는, 텅스텐과 불소 함유 가스의 반응 온도가 800℃ 이상이다. 텅스텐에 불소 함유 가스가 접촉함으로써 발열 반응이 진행되므로, 본 발명에서의 반응 온도는, 텅스텐과 불소 함유 가스가 접촉하여 반응하고 있는 영역을, 불소 함유 가스가 공급되는 측으로부터 측정한 온도라고 정의할 수 있다. 또한, 본 발명에서의 반응 온도란, 마이크로미터 사이즈의 국소적인 반응 온도가 아닌, 적어도 직경 1mm 이상의 대략 원형의 범위에서의 반응 온도를 가리키고 있으며, 바람직하게는 직경 10mm 이상의 대략 원형의 범위에서의 반응 온도를 가리키고 있다.

[0049] 반응 용기(01) 내에 고체의 텅스텐을 충전한 텅스텐 충전층(21)을 이용하는 경우에는, 텅스텐 충전층(21)의 반응부(21a)는 반응열로 가열되어, 반응부(21a) 중 적어도 일부는 800℃ 이상에 도달한다. 도 1에서는, 불소 함유 가스가 상부로부터 공급되기 때문에, 도 1의 반응 장치(100)에서의 반응 온도란, 불소 함유 가스와 반응 중의 반응부(21a)의 최상부 또는 최표층을 불소 함유 가스가 공급되는 측으로부터 측정한 온도이다.

[0050] 단, 텅스텐 충전층(21)의 반응부(21a)의 전체가 800℃ 이상일 필요는 없다. 예를 들면, 도 1에서는, 반응부(21a)의 최상부는 800℃ 이상에 도달하지만, 반응부(21a)의 미반응부(21b)에 가까운 영역은 800℃ 이하여도 된다.

[0051] 본 발명에서는, 텅스텐과 불소 함유 가스의 반응 온도가 800℃ 이상 3400℃ 이하인 것이 바람직하다. 반응 온도를 800℃ 미만으로 제어하는 경우, 종래 기술과 마찬가지로 그 온도를 보지하기 위한 열교환기 또는 반응 용기 사이즈가 커질 가능성이 있어, 반응 용기당의 6불화텅스텐의 생산량이 작아질 가능성이 있기 때문에 바람직하지 못하다. 특히, 6불화텅스텐의 생산량을 크게 하기 위해서는, 반응 온도는 900℃ 이상이 바람직하고, 1000℃ 이상이 보다 바람직하고, 1200℃ 이상이 더 바람직하고, 1400℃ 이상이 보다 더 바람직하다. 한편, 반응 온도가 3400℃를 넘을 경우, 텅스텐이 용융할 우려가 있어, 정상인 고기 반응을 실시할 수 없게 될 가능성이 있기 때문에 바람직하지 못하다. 또한, 6불화텅스텐은 1200℃~2500℃ 정도에서 열분해되기 때문에, 반응 온도는 2500℃ 이하가 바람직하고, 2000℃ 이하가 보다 바람직하고, 1800℃ 이하가 특히 바람직하다.

[0052] 반응에 의해 생성한 6불화텅스텐이 유통하는, 텅스텐 충전층(21)의 미반응부(21b)의, 가스의 흐름의 출구측의 최표층(도 1에서는 미반응부(21b)의 최하부에 해당한다)의 온도는 5℃ 이상 400℃ 이하가 바람직하다. 미반응부(21b)에 의해, 반응부(21a)에서 생성한 6불화텅스텐이 냉각되기 때문에, 출구 가스의 온도는, 미반응부(21b)의 최하부의 온도와 마찬가지로 5℃ 이상 400℃ 이하가 된다. 출구 가스(14)의 온도가 5℃ 미만인 경우, 생성한 6불화텅스텐이 응축 및 고화(固化)할 우려가 있다. 출구 가스의 온도가 400℃를 넘을 경우, 냉매가 유통하고 있지 않은 도관이나 계장을 손상시킬 우려가 있다. 특히, 6불화텅스텐의 제조가 진행되어, 충전된 텅스텐의 양이 적어져, 출구 가스의 온도가 400℃를 넘게 되었을 경우, 6불화텅스텐의 제조를 중지하는 것이 바람직하다.

[0053] 텅스텐 충전층(21)과 접촉하는 반응 용기(01)의 내벽 온도는, 냉매 및 유통 상태에 따라서 좌우되지만, 400℃ 이하인 것이 바람직하다. 냉매가 물인 경우, 냉매 온도 10℃ 이상 80℃ 이하, 재킷 내의 레이놀즈수 2000 이상이면, 반응 용기의 손상에 이르는 온도에 도달할 일은 없고, 예를 들면 반응 용기의 내벽 온도를 150℃ 이하로 보지할 수 있다.

[0054] 본 발명의 6불화텅스텐의 제조 방법은, 반응 용기당의 생산량을 증가시킬 수 있다. 즉, 본 발명의 6불화텅스텐의 제조 방법은, 반응 온도를 800℃ 이상으로 함으로써, 반응 온도 400℃ 이하로 제어하는 제조 방법과 비교하여, 반응 용기에 충전된 텅스텐을 불소 함유 가스와 효율적으로 접촉시켜, 원료로서 유효 이용함으로써 반응 용기당의 제조량을 증가시킬 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명의 6불화텅스텐의 제조 방법에서는, 불소 함유 가스의 공급량의 제어가 용이하다는 특징도 가진다. 이하, 구체적으로 설명한다. 텅스텐과 불소 함유 가스의 반응은, 반응열이 대단히 크기 때문에, 불소 함유 가스의 공급량이 많으면, 간단하게 반응 온도가 400℃를 초과해버린다. 따라서, 반응 온도를 400℃ 이하로 제어하기 위해서는, 불소 함유 가스의 양을 엄밀하게 제어하거나, 희석 가스로 냉각할 필요가 있다. 본 발명에서는, 텅스텐과 불소 함유 가스의 반응 온도에는, 텅스텐과 불소 함유 가스의 반응열에 의한 가열에 의해 도달한다. 불소 함유 가스의 공급량이 증가하면, 텅스텐과의 반응열도 증가하여, 반응 온도가 상승해 간다. 한편, 6불화텅스텐의 열분해 온도는 텅스텐의 융점 이하이며, 텅스텐과 불소 함유 가스의 반응 온도는, 6불화텅스텐의 열분해 온도 이상으로는 용이하게는 상승하지 않는 것을 알았다. 즉, 본 발명의 6불화텅스텐의 제조 방

법에서는, 불소 함유 가스의 공급량이 일정 정도를 넘어, 반응 온도가 반응열에 의해 6불화텅스텐의 열분해 온도 부근에 도달하면, 하기 식에 나타내는 열분해 평형 반응이 생기고, 텅스텐과 불소 함유 가스의 반응열은, 6불화텅스텐의 열분해에 사용되기 때문에, 반응 온도의 상승을 억제할 수 있다. 그 때문에, 텅스텐과 불소 함유 가스의 반응 온도는, 6불화텅스텐의 열분해 온도 정도로 억제할 수 있기 때문에, 불소 함유 가스의 공급량이 일정 정도를 넘으면, 공급량을 엄밀하게 제어하지 않더라도, 반응 온도는 800℃ 이상 3400℃ 이하, 특히는 1200℃ 이상 2000℃ 이하가 된다. 또한, 열분해에 의해 발생한 불소 가스를, 텅스텐 충전층(21)의 최표층보다 아래의 층의 텅스텐과 반응시킬 수 있어, 반응 용기당의 6불화텅스텐의 제조량을 증가시킬 수 있다.

[0056] $WF_6 \rightleftharpoons W + 3F_2 \cdots$ (식 9)

[0057] [실시에]

[0058] 구체적인 실시예에 의해, 본 발명의 6불화텅스텐의 제조 방법을 설명한다. 그러나, 본 발명의 6불화텅스텐의 제조 방법은, 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0059] [실시에 1]

[0060] 도 1에 나타내는 바와 같이, Ni제의 반응 용기(01)로서 내경 28.4mm, 외경 34mm, 길이 1000mm, 스테인리스강제의 냉매 재킷(02)으로서 내경 54.9mm(대표 관경 20.9mm), 외경 60.5mm, 길이 800mm의 반응 장치를 준비하였다. 반응 용기의 상부에는, 광학창(03), 비접촉식 온도계(04)로서 2색계의 방사 온도계를 설치하였다. 반응 용기에 평균 입자경 10 μ m의 텅스텐 분말과 가로세로 약 20mm의 텅스텐 덩어리(塊)를 합계 1.4kg(충전 길이 400mm) 충전하였다. 비접촉식 온도계(04)는, 텅스텐 충전층(21)의 최상부의 중심부, 즉 반응부(21a)의 최상부의 중심부의 온도를 스폿 직경 10mm로 측정한다. 텅스텐 덩어리에는 반응의 흔적을 확인하기 위한 라벨이 새겨져 있다. 기상을 진공 탈기 및 질소 가스로 치환하였다. 냉매 재킷에 25℃의 물을 유량 2L/min(Re수 2020, 냉매와 반응 용기의 경막전열계수 1370W/m²/K)으로 유통시킨 상태에서, 불소 가스를 반응 용기의 상방으로부터 유량 5SLM(0℃, 1atm에 있어서의 체적 유량 L/min)으로 도입하였다. 반응 용기 후단 가스는 100kPa(절대압)로 압력 제어하였다. 광학창으로부터 반응열에 의한 발광이 인지되고, 방사 온도계의 온도는 1630℃를 지시하였다. 반응 용기 후단 가스의 일부를 배출(拔出)하고, 6불화텅스텐의 분압을 적외 분광 광도계로 측정하고, 불소 함유 가스의 전화율을 산출한 결과, 전화율 99% 이상이었다. 반응을 정지하고, 반응 용기를 질소 가스 및 진공 탈기로 가스 치환한 후, 충전한 텅스텐을 배출하여, 라벨한 텅스텐 덩어리의 중량 감소로부터 반응 깊이를 확인한 결과, 충전층 최상부로부터 160mm의 깊이까지 텅스텐이 소비되어 있었다.

[0061] [실시에 2]

[0062] 불소 가스의 유량을 3.5SLM으로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건으로 반응을 실시하였다. 광학창으로부터 반응열에 의한 발광이 인지되고, 방사 온도계는 1520℃를 지시하였다. 반응 용기 후단 가스의 적외 분광 광도계에 의한 분석의 결과, 불소 함유 가스의 전화율은 99% 이상이었다. 텅스텐 덩어리의 중량 감소로부터, 소비 깊이는 110mm였다.

[0063] [실시에 3]

[0064] 불소 가스의 유량을 0.5SLM으로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건으로 반응을 실시하였다. 광학창으로부터 반응열에 의한 발광이 인지되고, 방사 온도계는 950℃를 지시하였다. 반응 용기 후단 가스의 적외 분광 광도계에 의한 분석의 결과, 불소 함유 가스의 전화율은 99% 이상이었다. 텅스텐 덩어리의 중량 감소로부터, 소비 깊이는 10mm였다.

[0065] [실시에 4]

[0066] 불소 함유 가스로서 3불화질소를 이용하였다. 3불화질소 가스의 유량을 5SLM으로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건으로 반응을 실시하였다. 광학창으로부터 반응열에 의한 발광이 인지되고, 방사 온도계는 1580℃를 지시하였다. 반응 용기 후단 가스의 적외 분광 광도계에 의한 분석의 결과, 불소 함유 가스의 전화율은 99% 이상이었다. 텅스텐 덩어리의 중량 감소로부터, 소비 깊이는 140mm였다.

[0067] [실시에 5]

[0068] 냉각수의 유량을 10L/min(Re수 10100, 냉매와 반응 용기의 경막전열계수 3020W/m²/K)으로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건으로 반응을 실시하였다. 광학창으로부터 반응열에 의한 발광이 인지되고, 방사 온도계는 1620℃를 지시하였다. 반응 용기 후단 가스의 적외 분광 광도계에 의한 분석의 결과, 불소 함유 가스의 전

화율은 99% 이상이었다. 텅스텐 덩어리의 중량 감소로부터, 소비 깊이는 150mm였다.

[0069] [실시예 6]

[0070] 냉각수의 유량을 1L/min(Re수 1010, 냉매와 반응 용기의 경막전열계수 970W/m²/K)으로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건으로 반응을 실시하였다. 광학창으로부터 반응열에 의한 발광이 인지되고, 방사 온도계는 1640℃를 지시하였다. 반응 용기 후단 가스의 적외 분광 광도계에 의한 분석의 결과, 불소 함유 가스의 전화율은 99% 이상이었다. 텅스텐 덩어리의 중량 감소로부터, 소비 깊이는 170mm였다.

[0071] [비교예 1]

[0072] 불소 가스의 유량을 0.2SLM으로 하고, 희석 가스로서 질소 가스를 4.8SLM을 도입하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건으로 반응을 실시하였다. 광학창으로부터는 반응열에 의한 발광이 인지되지 않으며, 방사 온도계는 460℃를 지시하였다. 반응 용기 후단 가스의 적외 분광 광도계에 의한 분석의 결과, 불소 함유 가스의 전화율은 99% 이상이었다. 공급한 불소 함유 가스의 총량을 실시예 1과 같이 하였지만, 텅스텐 덩어리의 중량 감소로부터 소비 깊이는 10mm 미만이며, 텅스텐은 거의 소비되고 있지 않았다.

[0073] [비교예 2]

[0074] 3불화질소 가스의 유량을 0.2SLM, 희석 가스로서 질소 가스를 4.8SLM을 도입하는 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로의 조건으로 반응을 실시하였다. 광학창으로부터는 반응열에 의한 발광은 인지되지 않으며, 방사 온도계는 420℃를 지시하였다. 반응 용기 후단 가스의 적외 분광 광도계에 의한 분석의 결과, 불소 함유 가스의 전화율은 99% 이상이었다. 공급한 불소 함유 가스의 총량을 실시예 4와 같이 하였지만, 텅스텐 덩어리의 중량 감소로부터, 소비 깊이는 10mm 미만이며, 텅스텐은 거의 소비되고 있지 않았다.

[0075] 각 실시예의 제조 조건과 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

조건										결과	
실시에 · 비교에	불소 가스 함유	불소 함유 가스 유량	N ₂ 유량	냉각수량	레이저출 수	경막 전열계수	온도	불소 함유 가스 전환율	W 소비	깊이	
		SLM	SLM	L/min	—	W/m ² /K	°C	%	mm		
실시에 1	F ₂	5	0	2	2020	1370	1630	≥99	160		
실시에 2	F ₂	3.5	0	2	2020	1370	1520	≥99	110		
실시에 3	F ₂	0.5	0	2	2020	1370	950	≥99	10		
실시에 4	NF ₃	5	0	2	2020	1370	1580	≥99	140		
실시에 5	F ₂	5	0	10	10100	3020	1620	≥99	150		
실시에 6	F ₂	5	0	1	1010	970	1640	≥99	170		
비교에 1	F ₂	0.2	4.8	2	2020	1370	460	≥99	<10		
비교에 2	NF ₃	0.2	4.8	2	2020	1370	420	≥99	<10		

[0076]

[0077]

반응 온도가 800℃ 이상으로 실시하는 본 발명의 실시예 1~6에서는, 불소 함유 가스가 텅스텐 충전층의 내부의 텅스텐과도 반응할 수 있었던 것에 비하여, 반응 온도 400℃ 부근을 상한으로 마련하는 종래의 기술을 이용한 비교예 1,2에서는, 선속 및 공급량을 통일함에도 상관 없이, 실시예 1,4와 비교하여 불소 함유 가스의 유량에 제한이 있어, 텅스텐 소비 깊이가 작으며, WF₆의 생산량이 적었다.

[0078]

특히, 실시예 3과 실시예 2를 비교하면, 불소 함유 가스 유량이 증가함에 따라서, 반응 온도가 상승하고 있지만, 실시예 2와 실시예 1을 비교하면, 불소 함유 가스 유량이 증가해도, 반응 온도는 거의 상승하고 있지 않다. 즉, 실시예 1에서는, WF₆의 열분해 평형에 도달함으로써, 반응열의 상승이 억제되어 있다. 또한, 반응 온도가 950℃인 실시예 3과 비교하면, 반응 온도가 1500℃ 이상으로 고온인 실시예 1 및 2에서는, 텅스텐 소비 깊이가 크고, WF₆의 생산량이 많았다.

부호의 설명

[0079]

100 : 반응 장치

01 : 반응 용기

02 : 냉매 재킷

03 : 광학창

- 04 : 비접촉식 온도계
- 11 : 불소 함유 가스 공급기
- 12 : 텅스텐 공급기
- 13 : 희석 가스 공급기
- 14 : 출구 가스
- 15 : 냉매 입구
- 16 : 냉매 출구
- 21 : 텅스텐 충전층
- 31,32,33 : 밸브

도면

도면1

