(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3634890号
(P3634890)
(45)発行日　平成17年3月30日(2005.3.30)　(24)登録日　平成17年1月7日(2005.1.7)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C07C 241/02	C07C 241/02	
B01D 53/02	B01D 53/02	Z
C07C 243/14	C07C 243/14	

請求項の数 4　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平7-77146
(22)出願日　平成7年3月9日(1995.3.9)
(65)公開番号　特開平8-245207
(43)公開日　平成8年9月24日(1996.9.24)
審査請求日　平成14年1月8日(2002.1.8)

(73)特許権者　000229601
日本パイオニクス株式会社
東京都港区西新橋１丁目１番３号
(72)発明者　島田　孝
神奈川県平塚市田村５１８１番地　日本パイオニクス株式会社　平塚研究所内
(72)発明者　笠谷　尚史
神奈川県平塚市田村５１８１番地　日本パイオニクス株式会社　平塚研究所内
(72)発明者　村永　直樹
神奈川県平塚市田村５１８１番地　日本パイオニクス株式会社　平塚研究所内

審査官　大工原　大二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】置換ヒドラジンガスの精製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
置換ヒドラジンガスを細孔径が３Å相当の合成ゼオライト系の吸着剤と接触させて、該置換ヒドラジンガス中に含有される水分を除去することを特徴とする置換ヒドラジンガスの精製方法。
【請求項２】
置換ヒドラジンが、一般化学式ＲＮ$_2$　Ｈ$_3$　で示される一置換ヒドラジンおよび一般化学式Ｒ$_2$　Ｎ$_2$　Ｈ$_2$　で示される二置換ヒドラジン〔各式中Ｒはアルキル基またはアリール基を示す〕から選ばれる一種または二種以上である請求項１に記載の精製方法。
【請求項３】
置換ヒドラジンがメチルヒドラジン、エチルヒドラジン、フェニルヒドラジン、１，２ジメチルヒドラジン、１，１ジメチルヒドラジン、１，２ジエチルヒドラジンまたは１，１ジエチルヒドラジンである請求項２に記載の精製方法。
【請求項４】
置換ヒドラジンガスが置換ヒドラジンを窒素、アルゴン、ヘリウムまたは水素で希釈したガスである請求項１に記載の精製方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業状の利用分野】
本発明は置換ヒドラジンガスの精製方法に関し、さらに詳細にはメチルヒドラジン、エチ

ルヒドラジンなどの置換ヒドラジンガス中に不純物として含有される水分を極低濃度まで除去しうる置換ヒドラジンガスの精製方法に関する。

【０００２】

ヒドラジンおよびその誘導体はロケットの燃料などとして古くから知られているが、最近に至りメチルヒドラジン、エチルヒドラジン、ジメチルヒドラジンなどヒドラジンの水素がアルキル基、アリール基などで置き換えられたいわゆる置換ヒドラジンが、ガリウム－窒素（ＧａＮ）のような光半導体素子、窒化チタン（ＴｉＮ）のような絶縁膜などの原料として使用され始め、その量が年々増加すると同時に不純物の含有量の極めて低いものが要求されている。

【０００３】

これらの置換ヒドラジンは一般的には常温で液体であり、ステンレス製ドラムなどの容器に充填されて市販されているが、上記のような目的で半導体や絶縁膜のなどの製造プロセスに供給する場合には、これら液体の置換ヒドラジンを適当な温度に加温しながら水素、窒素などの希釈ガスでバブリングすることによって気化させ、置換ヒドラジンガスとして流量を制御しながら装置に供給する方法などが採られてる。

しかしながら、一般的に市販されている置換ヒドラジン中には水分、酸素などが不純物として含有されているため、使用に際してはこれらを確実に除去する必要がある。

【０００４】

【従来の技術】

従来、ガス中に含まれる水分を除去する方法としては、ガスを活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライトおよび塩化カルシウムなどの脱湿剤と接触させる方法が知られているが、取扱いおよび再生が容易なことなどから合成ゼオライトが多く用いられている。中でも吸着力の強さから、特にモレキュラーシーブ４Ａ、５Ａ（米、ユニオンカーバイド社）、あるいはハイシリカゼオライトＴＳＺ－６００ＨＯＥ（東ソー（株））など細孔径の大きめのものが主流であり、これらの吸着剤によって一般的なガスについては露点が－８０℃、さらにはそれ以下のような低い値になるまで水分を除去することが可能である。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの吸着剤は水分を効率よく除去しうる反面、精製の対象となる置換ヒドラジンガスをも同時に相当量吸着するため、精製の開始時には精製筒出口ガス中の置換ヒドラジン濃度が一時的に低下し、本来の濃度（精製筒入口と同じ濃度）に回復するまでにかなりの時間を要するという問題点がある。

そして、原料ガス中の置換ヒドラジンの濃度が低いほど回復には長時間を要し、また、吸着剤の交換操作時などには多量に吸着された置換ヒドラジンが脱着する虞れがあるため、これらの取扱に対する安全上の問題点もあった。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、置換ヒドラジンガス中に含有される水分を極低濃度まで効率よく除去するとともに精製を始めてから短時間で出口ガス中の置換ヒドラジンを本来の濃度に回復させるべく鋭意研究を重ねた結果、特定の細孔径の合成ゼオライトを用いることにより、水分は吸着するが置換ヒドラジンガスを吸着し難いことを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は、置換ヒドラジンガスを細孔径が３Å相当の合成ゼオライト系の吸着剤と接触させて、該置換ヒドラジンガス中に含有される水分を除去することを特徴とする置換ヒドラジンガスの精製方法である。

【０００７】

本発明は置換ヒドラジン単独、あるいは、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオンのような不活性ガスおよび水素などで希釈された置換ヒドラジン（以下総称して置換ヒドラジンガスと記す）中に含有される水分の除去に適用される。

【０００８】

本発明において、精製の対象となる置換ヒドラジンとしてはヒドラジン〔N_2H_4〕

の水素がアルキル基またはアリール基で置換された一般化学式〔$R_n N_2 H_{4-n}$；式中「R」はアルキル基またはアリール基、「$_n$」は１～４の正の整数〕で示されるものあるが、主に一置換ヒドラジン（$RN_2 H_3$）および二置換ヒドラジン（$R_2 N_2 H_2$）である。

【０００９】

一置換ヒドラジンとしては、例えばメチルヒドラジン〔$CH_3 N_2 H_3$〕、エチルヒドラジン〔$C_2 H_5 N_2 H_3$〕、フェニルヒドラジン〔$C_6 H_5 N_2 H_3$〕など、また、二置換ヒドラジンとしては、例えば、１，２ジメチルヒドラジン〔$CH_3 N_2 H_2 CH_3$〕、１，１ジメチルヒドラジン〔$(CH_3)_2 N_2 H_2$〕、１，２ジエチルヒドラジン〔$C_2 H_5 N_2 H_2 C_2 H_5$〕、１，１ジエチルヒドラジン〔$(C_2 H_5)_2 N_2 H_2$〕などがある。これらのうちでも比較的沸点が低く気化しやすく、また、入手も容易なことなどから前記のような用途に対しては、メチルヒドラジン、エチルヒドラジン、１，２ジメチルヒドラジンおよび１，１ジメチルヒドラジンなどが一般的に多く用いられる。

【００１０】

本発明に使用される吸着剤は化学的には合成結晶アルミノ・シリケート含水ナトリウム塩のナトリウムの一部をカリウムで置換した合成ゼイライト（通称、モレキュラーシーブ）であり、その細孔径が３Å（オングストローム）にほぼ揃っていることが特徴である。このため、ヒドラジンガスをほとんど吸着することなく水分のみを選択的に、かつ、低濃度まで吸着除去することができる。

この条件に適合する市販の合成ゼオライトとしては、モレキュラーシーブ３Ａ（米、ユニオンカーバイド社またはユニオン昭和（株））、ゼオラム３Ａ（東ソー（株））などが挙げられる。

【００１１】

置換ヒドラジンガスの発生およびユースポイントへの供給方法としては、例えば、▲１▼液体の置換ヒドラジンをボトルなどの容器に入れ、恒温槽に浸して適当な温度に加温し、気化させたガスをそのまま、または、気化ガスを水素、窒素などで希釈し、マスフローコントローラーなどで流量を制御しながら供給する方法、あるいは、▲２▼置換ヒドラジンをバブラーに入れ、所定の温度に保ちながら水素、窒素、アルゴンなどによりバブリングしながら気化させ、置換ヒドラジンガスとして流量を制御しながら供給する方法などがある。

置換ヒドラジンを半導体製造工程などに供給する場合には▲２▼のバブリングにより不活性ガスや水素などで希釈する方法が一般的に用いられる。

【００１２】

置換ヒドラジンガスの精製は、通常は、吸着剤が充填された精製筒に置換ヒドラジンガスを流すことによっておこなわれ、ガス中に不純物として含有される水分が合成ゼオライト系の吸着剤によって除去される。

精製筒に充填される吸着剤の充填長は、実用上通常は５０～１５００ｍｍである。充填長が５０ｍｍよりも短くなると水分除去率が低下する虞れがあり、一方１５００ｍｍよりも長くなると圧力損失が大きくなる虞れがある。

【００１３】

精製時の置換ヒドラジンガスの空筒線速度は（ＬＶ）供給される置換ヒドラジンガス中に含まれる水分の濃度および操作条件などによって異なり一概に特定はできないが、通常は１０ｃｍ／ｓｅｃ以下、好ましくは３ｃｍ／ｓｅｃ以下とされる。

置換ヒドラジンガスと吸着剤の接触温度は通常は常温でよく、特に加熱や冷却は必要としない。

また、精製時の圧力は２０Ｋｇ／ｃｍ^2　ａｂｓ以下、好ましくは０．１～１０Ｋｇ／ｃｍ^2　ａｂｓ程度で操作される。

【００１４】

本発明において、合成ゼオライトによる水分除去工程に、必要に応じてニッケル、銅など

金属系の脱酸素触媒を用いた酸素除去工程を適宜組み合わせることも可能であり、これによって水分と同時に酸素も完全に除去され、極めて高純度の精製置換ヒドラジンガスを得ることができる。

【００１５】

【実施例】

実施例１～４

吸着剤として市販のモレキュラーシーブ３Ａ〔ユニオン昭和（株）製、（１／１６ｉｎ．φ）ペレット品、細孔径約３Å〕を使用した。

この吸着剤４２．２ｍｌを内径１６．４ｍｍ、長さ４００ｍｍのＳＵＳ３１６製の吸着筒に２００ｍｍ（充填密度０．７０ｇ／ｍｌ）充填し、これに、乾燥窒素ガスを温度２５０℃、流量６３３ｍｌ／ｍｉｎ（ＬＶ＝５ｃｍ／ｓｅｃ）で3時間流して活性化処理をおこない、吸着されている水分を除去した後、常温に冷却した.

【００１６】

この精製筒に不純物として水分を含有する種々の置換ヒドラジンガスを室温下（２０～２５℃）　に窒素でバブリングし、２．０ｖｏｌ％になるように希釈しながら、全流量６３３ｍｌ／ｍｉｎ（ＬＶ＝５．０ｃｍ／ｓｅｃ）で流して出口ガス中の置換ヒドラジンガスの濃度を測定したところ、いずれも２０分以内で本来の濃度（入口と同じ２．０ｖｏｌ％）に達した。

同時に出口精製ガスの露点を静電容量式露点計で測定したところ、露点はいずれも－８５℃以下であり、この状態で３０分間精製を続けたが露点は変化しなかった。それぞれの結果を表１に示す。

【００１７】

【表１】

表　1

実施例番号	ガスの種類	露点（℃） 入口	出口	所定濃度到達時間（min）
1	$CH_3N_2H_3$	－２８	－８６	＜１８
2	$C_2H_5N_2H_3$	－２８	－８６	＜１８
3	$CH_3N_2H_2CH_3$	－２７	－８５	＜２０
4	$(CH_3)_2N_2H_2$	－２６	－８５	＜２０

【００１８】

比較例１～４

モレキュラーシーブ５Ａ〔ユニオン昭和（株）製、（１／１６ｉｎ．φ）ペレット品、細孔径約５Å〕４２．２ｍｌを実施例におけると同じ精製筒に２００ｍｍ充填（充填密度０．７０ｇ／ｍｌ）し、乾燥窒素ガスを３５０℃で3時間流して活性化処理をおこなった後、常温に冷却した。

この精製筒に実施例１で用いたと同じ窒素ベースの種々の置換ヒドラジンガス（２ｖｏｌ％）を６３３ｍｌ／ｍｉｎ（ＬＶ＝５．０ｃｍ／ｓｅｃ）で流して出口ガス中の置換ヒドラジンが本来の濃度（２ｖｏｌ％）に達するまでの時間を測定したところ１～３時間を要した。結果を第２表に示す。

【００１９】

比較例５～８

ハイシリカゼオライト〔東ソー（株）製、ＴＳＺ－６００ＨＯＥ（１．８ｍｍφ）ペレット品〕４２．２ｍｌを実施例と同様の精製筒に２００ｍｍ充填（充填密度０．７３ｇ／ｍｌ、細孔径５Å）し、乾燥窒素ガスを３５０℃で3時間流して活性化させた後室温に冷却した。

この精製筒に不純物として水分を含有する２ｖｏｌ％の種々の置換ヒドラジンガス（窒素ベース）６３３ｍｌ／ｍｉｎ（ＬＶ＝５．０ｃｍ／ｓｅｃ）流して出口精製ガス中の置換ヒドラジンが本来の濃度に達するまでの時間と露点を測定した。　結果を表２に示す。

【００２０】

【表２】

表　２

比較例番号	ガスの種類	露　点（℃） 入　口	出　口	所定濃度到達時間（ｍｉｎ）
1	$CH_3N_2H_3$	－２８	－８６	＞１８０
2	$C_2H_5N_2H_3$	－２８	－８６	＞１８０
3	$CH_3N_2H_2CH_3$	－２７	－８５	１００
4	$(CH_3)_2N_2H_2$	－２６	－８５	１２０
5	$CH_3N_2H_3$	－２８	－８６	８０
6	$C_2H_5N_2H_3$	－２８	－８６	６０
7	$(CH_3)_2N_2H_2$	－２６	－８５	５０

【００２１】

【発明の効果】

本発明は、吸着剤に細孔径が３Å相当の合成ゼオライトを使用するものであり、置換ヒドラジンガスはほとんど吸着されることがなく、精製筒出口の精製置換ヒドラジンは短時間で所定の濃度に達し、しかも、水分を効率よく除去することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６０－２３７０５９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２３７０５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C07C241/02
B01D 53/02
C01B 21/16
C07C243/14