(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2017-190284
(P2017-190284A)
(43)公開日　平成29年10月19日(2017.10.19)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
C01B 7/24 (2006.01)	C01B 7/24	

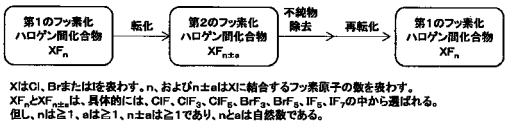
審査請求 未請求　請求項の数 13　ＯＬ　（全 30 頁）

(21)出願番号　特願2017-60361(P2017-60361)
(22)出願日　平成29年3月27日(2017.3.27)
(31)優先権主張番号　特願2016-78601(P2016-78601)
(32)優先日　平成28年4月11日(2016.4.11)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地
(74)代理人　100108671
弁理士　西　義之
(72)発明者　長友　真聖
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地　セントラル硝子株式会社化学研究所内
(72)発明者　池田　晋也
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地　セントラル硝子株式会社化学研究所内
(72)発明者　柴山　茂朗
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地　セントラル硝子株式会社化学研究所内

(54)【発明の名称】フッ素化ハロゲン間化合物の精製方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】フッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去し、フッ素化ハロゲン間化合物を精製する方法およびそれを用いたフッ素化ハロゲン間化合物の製造方法の提供。
【解決手段】式（１）で表される第１のフッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を変化させ、式（２）で表される第２のフッ素化ハロゲン間化合物を生成する転化工程と、第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程と、第２のフッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を変化させ、式（１）で表される第１のフッ素化ハロゲン間化合物を生成する再転化工程と、を有する、フッ素化ハロゲン間化合物を製造方法。ＸＦn（１）ＸＦ$_{n\pm a}$（２）（ＸはＣｌ、Ｂｒ又はＩ；ｎ及びｎ±ａはｎ≧１、ａ≧１及び、７≧ｎ±ａ≧１の整数）
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（１）で表される第１のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法であって、
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を変化させ、式（２）で示される第２のフッ素化ハロゲン間化合物を生成する転化工程と、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程と、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を変化させ、式（１）で表される第１のフッ素化ハロゲン間化合物を生成する再転化工程を有する、
フッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
XF_n （１）
$XF_{n\pm a}$ （２）
（式中、Ｘは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、Ｆはフッ素原子であり、ｎ、ｎ±ａは、ｎ≧１、ａ≧１、７≧ｎ±ａ≧１の自然数である。）
【請求項２】
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程を、前記転化工程の前にさらに含む、請求項１に記載のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
【請求項３】
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物が、ＣｌＦ、ClF_3、ClF_5、BrF_3、BrF_5、IF_5、IF_7からなる群から選ばれる少なくとも一つのフッ素化ハロゲン間化合物である、請求項１または請求項２に記載のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
【請求項４】
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物または前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を変化させる方法として、
フッ素化ハロゲン間化合物と、F_2、Cl_2、Br_2、I_2、ＣｌＦ、ClF_3、ClF_5、BrF_3、BrF_5、IF_5およびIF_7とからなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物とを反応させる方法（但し、同じ化合物同士の組み合わせを除く）、
またはフッ素化ハロゲン間化合物を分解させる方法のいずれかを用いる、
請求項１乃至請求項３のいずれか１項に記載のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
【請求項５】
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する方法として、相変化、蒸留、収着、膜分離、抽出、および晶析からなる群から選ばれる少なくとも一つの方法を用いる、
請求項１乃至請求項４のいずれか１項に記載のハロゲン間化合物の精製方法。
【請求項６】
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する方法として、相変化、蒸留、収着、膜分離、抽出、および晶析からなる群から選ばれる少なくとも一つの方法を用いる、
請求項２に記載のハロゲン間化合物の精製方法。
【請求項７】
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_7であり、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_5であり、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程が、一部のIF_5を蒸発させることで、IF_5よりも低沸点の不純物を主に除去する工程である、
請求項１に記載のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
【請求項８】
前記転化工程の前に、前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程を、さらに含み、
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程が、IF_7を蒸発させて凝縮することで、IF_7よりも高沸点の不純物を主に除去する工程である、
請求項７に記載のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。

【請求項９】
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_5であり、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_7であり、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程が、IF_7を蒸発させて凝縮することで、IF_7よりも高沸点の不純物を主に除去する工程である、
請求項１に記載のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
【請求項１０】
前記転化工程の前に、前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程を、さらに含み、
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程が、一部のIF_5を蒸発させることで、IF_5よりも低沸点の不純物を主に除去する工程である、
請求項９に記載のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
【請求項１１】
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物がClF_3であり、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物がＣｌＦであり、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程が、ＣｌＦを蒸発させて凝固することで、ＣｌＦよりも高沸点の不純物を主に除去することを特徴とする請求項１に記載のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
【請求項１２】
前記転化工程の前に、前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程を、さらに含み、
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程が、一部のClF_3を蒸発させすることで、ClF_3よりも低沸点の不純物を主に除去する工程である、請求項１１に記載のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
【請求項１３】
式（１）で表される第１のフッ素化ハロゲン間化合物の製造方法であって、
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を変化させ、式（２）で示される第２のフッ素化ハロゲン間化合物を生成する転化工程と、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程と、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を変化させ、式（１）で表される第１のフッ素化ハロゲン間化合物を生成する再転化工程とを有する、
フッ素化ハロゲン間化合物の精製工程を含む、フッ素化ハロゲン間化合物の製造方法。
XF_n　　（１）
$XF_{n\pm a}$　　（２）
（式中、Ｘは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、Ｆはフッ素原子であり、ｎ、ｎ±ａは、ｎ≧１、ａ≧１、７≧ｎ±ａ≧１の自然数である）
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、複数の異なるハロゲン元素が結合した化合物であるハロゲン間化合物の精製方法に関し、フッ素原子とフッ素原子以外のハロゲン元素である塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が結合した化合物であるフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
フッ素化ハロゲン間化合物は、有機合成分野、無機合成分野、原子力分野または半導体分野などでクリーニングガスあるいはフッ素化剤として用いられている。例えば、クリーニングガスとして化学蒸着（ＣＶＤ　chemical vapor deposition）などの半導体製造装置の内部洗浄などに使用される。フッ素化ハロゲン間化合物は、XF_n（Ｘはフッ素以外のハロゲン原子（Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）、ｎはハロゲン原子１個と結合するフッ素原子の個数である）で表され、安定な化合物として、ＣｌＦ、ClF_3、ClF_5、BrF_3、BrF_5

、IF_5およびIF_7が知られている。

【０００３】

フッ素化ハロゲン間化合物は、フッ素原子を含まないハロゲン分子またはハロゲン間化合物とフッ素分子が反応することによって製造される（非特許文献１）。

【０００４】

例えば、以下に示す反応でフッ素化ハロゲン間化合物を製造することが特許文献１に記載されている。

【０００５】

【化１】

$$Cl_2 + 3F_2 \rightarrow 2ClF_3$$

$$Br_2 + 3F_2 \rightarrow 2BrF_3$$

【０００６】

また、特許文献１には、以下の平衡反応が記載されている。

【０００７】

【化２】

$$ClF + F_2 \Leftrightarrow ClF_3$$

$$BrF + F_2 \Leftrightarrow BrF_3$$

【０００８】

特許文献２には、フッ素化ハロゲン間化合物を分解させてフッ素分子を分離することでフッ素原子の個数が減少したフッ素化ハロゲン間化合物が生成することが、以下の一般式で示される。

【０００９】

【化３】

$$XF_n \Leftrightarrow F_2 + XF_{n-2}$$

【００１０】

（Ｘは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、ｎは３～７の整数である。）

また、特許文献２には、上記反応の具体例として以下の分解反応が記載されている。

【００１１】

【化４】

$$IF_7 \rightarrow F_2 + IF_5$$

$$BrF_5 \rightarrow F_2 + BrF_3$$

【００１２】

フッ素化ハロゲン間化合物およびハロゲン分子は、酸化性および腐食性が高い。そこで、ハロゲン分子およびフッ素化ハロゲン間化合物の反応工程、精製工程、貯蔵または輸送においては、酸化および腐食に耐える耐食性金属製またはセラミックス製の容器あるいは導管などの器具類が用いられる。使用される耐食性金属またはセラミックスには、ニッケル、商品名モネル、インコネルおよびハステロイに代表されるニッケル基合金、ステンレス鋼、マンガン鋼、アルミニウム、アルミニウム基合金、チタン、チタン基合金、白金、またはアルミナ、ジルコニアを挙げることができる。

【００１３】
しかしながら、ハロゲン分子およびフッ素化ハロゲン間化合物の強い酸化性および腐食性のために、耐食性金属またはセラミックスを用いたとしても、耐食性金属またはセラミックスから、不純物としてＡｌ、Ａｓ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎｉ、Ｐｂ、Ｚｎ、またはＺｒの酸化物、ハロゲン化物または酸ハロゲン化物などの金属化合物がフッ素化ハロゲン間化合物に混入し、フッ素化ハロゲン間化合物が汚染されることがある。
【００１４】
例えば、ステンレス鋼の容器とフッ素化ハロゲン間化合物が接触した場合に、フッ素化ハロゲン間化合物に混入する不純物として、Ａｌ酸化物、Ａｌハロゲン化物、Ａｌ酸ハロゲン化物、Ｃｏ酸化物、Ｃｏハロゲン化物、Ｃｏ酸ハロゲン化物、Ｃｒ酸化物、Ｃｒハロゲン化物、Ｃｒ酸ハロゲン化物、Ｃｕ酸化物、Ｃｕハロゲン化物、Ｃｕ酸ハロゲン化物、Ｆｅ酸化物、Ｆｅハロゲン化物、Ｆｅ酸ハロゲン化物、Ｍｏ酸化物、Ｍｏハロゲン化物、Ｍｏ酸ハロゲン化物、Ｎｉ酸化物、Ｎｉハロゲン化物、Ｎｉ酸ハロゲン化物、Ｍｎ酸化物、Ｍｎハロゲン化物、Ｍｎ酸ハロゲン化物、Ｔｉ酸化物、Ｔｉハロゲン化物、Ｔｉ酸ハロゲン化物、Ｚｎ酸化物、Ｚｎハロゲン化物、Ｚｎ酸ハロゲン化物、を例示することができる。
【００１５】
また、フッ素化ハロゲン間化合物の製造で用いるフッ素ガスは蛍石（CaF_2）を原料として、塩素は天日塩または岩塩を原料として、臭素とヨウ素は、海水または水溶性天然ガス鉱床などの地下水層から得られる鹹水を原料として工業的に生産される。これらの原料から、不純物としてＣａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｎａ、ＰまたはＳｅの酸化物、ハロゲン化物、酸ハロゲン化物などの金属化合物がフッ素化ハロゲン間化合物に混入し、フッ素化ハロゲン間化合物が汚染されることがある。
【００１６】
例えば、鹹水を原料として生産されたヨウ素を使用してIF_5またはIF_7を合成した場合、IF_5またはIF_7に混入する不純物として、Ｎａ酸化物、Ｎａハロゲン化物、Ｎａ酸ハロゲン化物、Ｃａ酸化物、Ｃａハロゲン化物またはＣａ酸ハロゲン化物を例示することができる。
【００１７】
さらに、フッ素化ハロゲン間化合物の製造時にN_2、Ａｒ、Ｈｅ、CO_2、O_2、CF_4、フルオロカーボン、OF_2、SiF_4またはＨＦなどが、製造時の環境に由来する不純物として混入し、フッ素化ハロゲン間化合物が汚染されることがある。CF_4、OF_2、SiF_4、SF_6またはＨＦなどのフッ素原子を含む化合物は、水分、炭化水素化合物、石綿、潤滑剤またはシール材などがハロゲン間化合物、およびF_2ガスと反応することによって生成する。
【００１８】
フッ素化ハロゲン間化合物は、純度が要求される有機合成分野、無機合成分野、原子力分野または半導体分野などで用いられるので、フッ素化ハロゲン間化合物に不純物が含まれ汚染されている場合、かかる製品の性能を低下させるなどの悪影響が懸念され、より高純度であることが要求される。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１９】
【特許文献１】国際公開第２０１０／０５５７６９号
【特許文献２】国際公開第２０１３／１４５９５５号
【非特許文献】
【００２０】
【非特許文献１】Ｊ．Ｈ．Ｓｉｍｏｎｓ（編集）、「Ｆｌｕｏｒｉｎｅ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ｖｏｌｕｍｅ　１」、１９５０、ｐｐ.１９１

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００２１】
本発明は、フッ素化ハロゲン間化合物に含まれる不純物としての、前記の不純物を除去し、高純度のフッ素化ハロゲン間化合物を得るためのフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００２２】
本発明者らは、フッ素化ハロゲン間化合物が含むフッ素原子の個数の違いにより、フッ素化ハロゲン間化合物の融点、沸点および蒸気圧が異なることに注目し、フッ素化ハロゲン間化合物が含むフッ素原子の個数を変えることで、不純物を含むフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する操作を容易にし、高純度のフッ素化ハロゲン間化合物を簡便に得る精製方法を見出した。
【００２３】
本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法は、フッ素化ハロゲン間化合物が含むフッ素原子の個数を変化させる転化工程と、転化したフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を分離除去する不純物除去工程と、再度、フッ素化ハロゲン間化合物が含むフッ素原子の個数を変化させ、元のフッ素化ハロゲン間化合物を高純度で得る再転化工程を含む。本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法は、フッ素化ハロゲン間化合物の精製工程として、前記従来のフッ素化ハロゲン間化合物の製造方法において、フッ素化ハロゲン間化合物を得た後の後段に、精製工程として加えることができる。
【００２４】
本発明は、発明１～１３よりなる。
［発明１］
式（１）で表される第１のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法であって、
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物が含むフッ素原子の個数を変化させ、式（２）で示される第２のフッ素化ハロゲン間化合物を生成する転化工程と、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程と、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物が含むフッ素原子の個数を変化させ前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物を生成する再転化工程を有する、
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
【００２５】
XF_n　　（１）
$XF_{n\pm a}$　　（２）
（式中、Ｘは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、Ｆはフッ素原子であり、ｎ、ａ、ｎ±ａは、ｎ≧１、ａ≧１、７≧ｎ±ａ≧１である自然数である）
［発明２］
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程を、前記転化工程の前にさらに含む、発明１のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
［発明３］
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物が、ＣｌＦ、ClF_3、ClF_5、BrF_3、BrF_5、IF_5、IF_7からなる群から選ばれる少なくとも一つのフッ素化ハロゲン間化合物である、発明１または発明２のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
［発明４］
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物または前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物が含むフッ素原子の個数を変化させる方法として、
フッ素化ハロゲン間化合物と、F_2、Cl_2、Br_2、I_2、ＣｌＦ、ClF_3、ClF_5、BrF_3、BrF_5、IF_5およびIF_7とからなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物とを反応させる方法（但し、同じ化合物同士の組み合わせを除く）、
またはフッ素化ハロゲン間化合物を分解させる方法、

のいずれかを用いる、
発明１～３のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
［発明５］
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する方法として、相変化、蒸留、収着、膜分離、抽出、および晶析からなる群から選ばれる少なくとも一つの方法を用いる、
発明１～４のハロゲン間化合物の精製方法。
［発明６］
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する方法として、相変化、蒸留、収着、膜分離、抽出、および晶析からなる群から選ばれる少なくとも一つの方法を用いる、
発明２のハロゲン間化合物の精製方法。
［発明７］
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_7であり、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_5であり、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程が、一部のIF_5を蒸発させることで、IF_5よりも低沸点の不純物を主に除去する工程である、
発明１のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
［発明８］
前記転化工程の前に、前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程を、さらに含み、
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程が、IF_7を蒸発させて凝縮することで、IF_7よりも高沸点の不純物を主に除去する工程である、
発明７のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
［発明９］
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_5であり、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_7であり、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程が、IF_7を蒸発させて凝縮することで、IF_7よりも高沸点の不純物を主に除去する工程である、
発明１のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
［発明１０］
前記転化工程の前に、前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程を、さらに含み、
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程が、一部のIF_5を蒸発させることで、IF_5よりも低沸点の不純物を主に除去する工程である、
発明９のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
［発明１１］
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物がClF_3であり、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物がＣｌＦであり、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程が、ＣｌＦを蒸発させて凝固することで、ＣｌＦよりも高沸点の不純物を主に除去する工程である、
発明１のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
［発明１２］
前記転化工程の前に、前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程を、さらに含み、
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程が、一部のClF_3を蒸発させることで、ClF_3よりも低沸点の不純物を主に除去する工程である、発明１１のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法。
［発明１３］
式（１）で表される第１のフッ素化ハロゲン間化合物の製造方法であって、

前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物が含むフッ素原子の個数を変化させ、式（２）で示される第２のフッ素化ハロゲン間化合物を生成する転化工程と、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程と、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物が含むフッ素原子の個数を変化させ、式（１）で表される第１のフッ素化ハロゲン間化合物を生成する再転化工程とを有する、
フッ素化ハロゲン間化合物の精製工程を含む、フッ素化ハロゲン間化合物の製造方法。
【００２６】
XF_n　　（１）
$XF_{n\pm a}$　　（２）
（式中、Ｘは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、Ｆはフッ素原子であり、ｎ、ａ、ｎ±ａは、ｎ≧１、ａ≧１、７≧ｎ±ａ≧１の自然数である）
【発明の効果】
【００２７】
本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法により、不純物を含むフッ素化ハロゲン間化合物より不純物を除去し、フッ素化ハロゲン間化合物を高純度で得ることができる。
【図面の簡単な説明】
【００２８】
【図１】実施形態に係るフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法を示した図である。
【図２】実施形態に係るフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法を示した図である。
【図３】実施例での精製方法に用いた設備構成を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００２９】
本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法の実施形態を、図１を用いて詳細に説明する。しかしながら、本発明は、以下に示す実施の形態に限定されるものではない。
【００３０】
１．フッ素化ハロゲン間化合物の精製方法
本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法は、
式（１）で表される第１のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法であって、
前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物が含むフッ素原子の個数を変化させ、式（２）で示される第２のフッ素化ハロゲン間化合物を生成する転化工程と、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程と、
前記第２のフッ素化ハロゲン間化合物が含むフッ素原子の個数を変化させ、式（１）で表される第１のフッ素化ハロゲン間化合物を生成する再転化工程を有する、
フッ素化ハロゲン間化合物の精製方法である。
【００３１】
XF_n　　（１）
$XF_{n\pm a}$　　（２）
（式中、Ｘは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、Ｆはフッ素原子であり、ｎ、ａ、ｎ±ａは、ｎ≧１、ａ≧１、７≧ｎ±ａ≧１の自然数である。）
【００３２】
本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法により、フッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を変え転化させ、不純物を除去しやすい沸点のフッ素化ハロゲン間化合物としてから、相変化（蒸発、昇華、凝縮もしくは凝固）、蒸留または収着で不純物を容易に除去できる。
【００３３】
図１に示すように、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法において、
先ず、第１のフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）に含まれるフッ素原子の個数を増加または減少させる転化を行い、第２のフッ素化ハロゲン間化合物（$XF_{n\pm a}$）を得る。
【００３４】
次いで、第２のフッ素化ハロゲン間化合物（$XF_{n\pm a}$）に対し不純物を除去後、第２の

フッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を元に戻す再転化を行い、再度、第１のフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）を得る。

【００３５】

本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法において、始めのフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）と再転化したフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）は化合物としては同じものである。しかしながら、始めのフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）よりも、再転化したフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）は、不純物の含有量が低減され、高純度のフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）が得られる。

【００３６】

始めのフッ素化ハロゲン間化合物および再転化したフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）、転化したフッ素化ハロゲン間化合物（$XF_{n\pm a}$）としては、Ｘが塩素原子（Ｃｌ）の場合はＣｌＦ、ClF_3、ClF_5の組合せ、Ｘが臭素原子（Ｂｒ）の場合はBrF_3、BrF_5の組合せ、Ｘがヨウ素原子（Ｉ）の場合はIF_5、IF_7の組み合わせから選択することができる。

【００３７】

図２に示すように、先ず、第１のフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）の不純物の除去を行った後に、第１のフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）に含まれるフッ素原子の個数を増加または減少させる転化を行い、第２のフッ素化ハロゲン間化合物（$XF_{n\pm a}$）を得、次いで、第２フッ素化ハロゲン間化合物（$XF_{n\pm a}$）に対し不純物を除去後、フッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を元に戻す再転化を行い、再度、第１のフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）を得てもよい。

【００３８】

添加工程の前に、第１のフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）の不純物を除去する不純物除去工程を設けることで、さらに高純度の第１のフッ素化ハロゲン間化合物（XF_n）を得ることができる。

【００３９】

[転化および再転化工程]

第１のフッ素化ハロゲン間化合物を転化し第２のフッ素化ハロゲン間化合物を得る転化工程、第２のフッ素化ハロゲン間化合物を再転化し第１のフッ素化ハロゲン間化合物を得る再転化工程について説明する。

【００４０】

転化工程および再転化工程においては、以下のいずれかの可逆反応式に従い、フッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を変化させることができる。

【００４１】

【化５】

$$(n-a)XF_n + X_a \Leftrightarrow nXF_{n-a}$$

【００４２】

（Ｘは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、ｎとａは自然数であり、ｎ≧１、ａ≧１、７≧ｎ±ａ≧１である自然数である。好ましくは、ｎは１～７の整数であり、ａは２である。）

【００４３】

【化６】

$$XF_n \Leftrightarrow XF_{n-a} + F_a$$

【００４４】

（Ｘは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、ｎとａは自然数であり、ｎ≧１、ａ

≧１、７≧ｎ±ａ≧１である自然数である。好ましくは、ｎは１～７の整数であり、ａは２である。）

【００４５】

上記反応式に示すように、フッ素化ハロゲン間化合物をフッ素分子と反応させる、フッ素化ハロゲン間化合物をハロゲン分子と反応させることで、フッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を変化させることができる。同じ化合物の組み合わせを除く、異なるハロゲン間化合物同士を反応させてもよい。

【００４６】

また、フッ素化ハロゲン間化合物を分解しフッ素分子を分離する反応を行うことで、フッ素化ハロゲン間化合物に含まれるフッ素原子の個数を変化させることができる。この反応は、公知の技術を用いることができる（例えば、特許文献１、特許文献２および非特許文献１）。具体的には、フッ素化ハロゲン間化合物を加熱し、熱分解する方法を例示することができる。

【００４７】

本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法は、例えば、以下の反応（３）～（４）または反応（５）～（７）に従い進行する。

【００４８】

【化７】

$$\text{転化}\quad (n-a)XF_n + X_a \rightarrow nXF_{n-a} \qquad (3)$$

↓ XF_{n-a}より不純物を除去

$$\text{再転化}\quad XF_{n-a} + F_a \rightarrow XF_n \qquad (4)$$

【００４９】

【化８】

$$\text{転化}\quad XF_{n-a} + F_a \rightarrow XF_n \qquad (5)$$

↓ XF_nより不純物を除去

$$\text{再転化}\quad (n-a)XF_n + X_a \rightarrow nXF_{n-a} \qquad (6)$$

$$〃\quad XF_n \rightarrow XF_{n-a} + F_a \qquad (7)$$

【００５０】

［IF_5、IF_7の転化および再転化工程］

具体的な例として、前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_7、第２のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_5である場合、前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_5、第２のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_7である場合に分けて説明する。

【００５１】

＜第１のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_7、第２のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_5である場合＞

先ず、式（３Ａ）に示すように、第１のフッ素化ハロゲン間化合物であるIF_7をI_2と反応させて転化し、第２のフッ素化ハロゲン間化合物であるIF_5を得る。

【００５２】

次いで、蒸留などの操作によりIF_5から、IF_5より低沸点の不純物を分離した後、

式（４Ａ）に示すように、IF_5とF_2を反応させて再転化し第１のフッ素化ハロゲン間化合物であるIF_7を、高純度で得ることができる。

【００５３】

最終的に、さらに高純度のIF_7を得たい場合、式（３Ａ）で用いる、最初のIF_7は蒸留などの操作により予め高沸点成分を除去したIF_7であることが好ましい。

【００５４】
【化９】

$$\text{転化}\quad 5IF_7 + I_2 \rightarrow 7IF_5 \qquad (3A)$$
$$\downarrow\quad IF_5\text{より低沸点の不純物を除去}$$
$$\text{再転化}\quad IF_5 + F_2 \rightarrow IF_7 \qquad (4A)$$

【００５５】
また、式（８）に示すように、式（４Ａ）の反応で得られたIF_7を分解して、高純度のIF_5を得ることができる。IF_7を分解する方法としては、公知の方法を用いることができる。具体的には、IF_7を内温２５０℃以上、４００℃以下のＮｉ製の反応器内に流通し、加熱することで、IF_7をIF_5とF_2に熱分解する方法を例示することができる。
【００５６】
【化１０】

$$IF_7 \rightarrow F_2 + IF_5 \qquad (8)$$

【００５７】
＜第１のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_5、第２のフッ素化ハロゲン間化合物がIF_7である場合＞
先ず、式（５Ａ）に示すように、第１のフッ素化ハロゲン間化合物であるIF_5をF_2と反応させて転化し、第２のフッ素化ハロゲン間化合物であるIF_7を得る。
【００５８】
次いで、蒸留などの操作によりIF_7からIF_7より高沸点の不純物を分離した後、
式（６Ａ）に示すように、IF_7とI_2を反応させて再転化し第１のフッ素化ハロゲン間化合物であるIF_5を得る、または式（７Ａ）に示すようにIF_7を熱分解して再転化し、第１のフッ素化ハロゲン間化合物であるIF_5を高純度で得ることができる。IF_7を、IF_5とF_2に熱分解する方法は、前述の通りである。最終的に、さらに高純度のIF_5を得たい場合、式（５Ａ）で用いる、初めのIF_5は、蒸留などの操作により、予め低沸点成分を除去したIF_5であることが好ましい。
【００５９】
【化１１】

$$\text{転化}\quad IF_5 + F_2 \rightarrow IF_7 \qquad (5A)$$
$$\downarrow\quad IF_7\text{より高沸点の不純物を除去}$$
$$\text{再転化}\quad 5IF_7 + I_2 \rightarrow 7IF_5 \qquad (6A)$$
$$〃\quad IF_7 \rightarrow F_2 + IF_5 \qquad (7A)$$

【００６０】
［転化、再転化の収率］
上記、IF_5またはIF_7に係る、反応式（３Ａ）および（５Ａ）に示す転化反応、および（４Ａ）、（６Ａ）、（７Ａ）に示す再転化反応の原料化合物に対する目的化合物の収率は８０％以上、９９．９％未満が好ましい。収率が８０％未満の場合、不純物を分離する際の収率が低下する虞がある。収率が９９．９％以上の場合、収率を達成するための装置が大規模となり、製造コストが増加する虞がある。
【００６１】
［ClF、ClF_3の転化および再転化工程］
具体的な例として、前記第１のフッ素化ハロゲン間化合物がClF_3、第２のフッ素化

ハロゲン間化合物がＣｌＦである場合を説明する。
【００６２】
＜第１のフッ素化ハロゲン間化合物がClF_3、第２のフッ素化ハロゲン間化合物がＣｌＦである場合＞
先ず、式（３Ｂ）に示すように、第１のフッ素化ハロゲン間化合物であるClF_3をCl_2と反応させて転化し、第２のフッ素化ハロゲン間化合物であるＣｌＦを得る。
【００６３】
次いで、蒸留などの操作によりＣｌＦから、ＣｌＦより高沸点の不純物を分離した後、
式（４Ｂ）に示すように、ＣｌＦとF_2を反応させて再転化し第１のフッ素化ハロゲン間化合物であるClF_3を、高純度で得ることができる。
【００６４】
最終的に、さらに高純度のClF_3を得たい場合、式（３Ｂ）で用いる、最初のClF_3は蒸留などの操作により予め低沸点成分を除去したClF_3であることが好ましい。
【００６５】
【化１２】

$$\text{転化}\quad ClF_3 + Cl_2 \rightarrow 3ClF \qquad (3B)$$

↓ ＣｌＦより高沸点の不純物を除去

$$\text{再転化}\quad ClF + F_2 \rightarrow ClF_3 \qquad (4B)$$

【００６６】
［転化、再転化の収率］
上記、ＣｌＦまたはClF_3に係る、反応式（３Ｂ）に示す転化反応、および（４Ｂ）、に示す再転化反応の原料化合物に対する目的化合物の収率は８０％以上、９９．９％未満が好ましい。収率が８０％未満の場合、不純物を分離する際の収率が低下する虞がある。収率が９９．９％以上の場合、収率を達成するための装置が大規模となり、製造コストが増加する虞がある。
【００６７】
［装置の材質］
本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法に用いる装置の材質としては、フッ素化ハロゲン間化合物、F_2、Cl_2、Br_2およびI_2に対して耐食性があり侵されることなく、フッ素化ハロゲン間化合物中に不純物として混入しない材質であることが好ましい。
【００６８】
具体的には、第１のフッ素化ハロゲン間化合物を転化し第２のフッ素化ハロゲン間化合物を得る転化工程、第２のフッ素化ハロゲン間化合物を再転化し第１のフッ素化ハロゲン間化合物を得る再転化工程、第１または第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去する不純物除去工程において、侵されることのない材質であることが好ましい。このような材質として、好ましくはステンレス鋼、ニッケル、ニッケル基合金、アルミナが挙げられる。ニッケルおよびステンレス鋼製の装置が安価、且つ取扱いが容易であり、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法において、ニッケルおよびステンレス鋼製装置を用いることが好ましい。
【００６９】
［温度と圧力の条件］
フッ素化ハロゲン間化合物を精製する際に、装置より不純物が混入しない温度の条件としては、装置の材質がニッケルの場合は－２００℃以上、４００℃以下が好ましく、装置の材質がステンレス鋼の場合は－２００℃以上、２００℃以下が好ましい。－２００℃未満でフッ素化ハロゲン間化合物を精製する場合、不純物とフッ素化ハロゲン間化合物が凝固して、分離が難しくなる虞がある。装置の材質がニッケルの場合は４００℃を超える温度で、装置の材質がステンレス鋼の場合は２００℃を超える温度でフッ素化ハロゲン間化

合物を精製する場合、装置材質に由来する不純物が増加する虞がある。

【００７０】

フッ素化ハロゲン間化合物を精製する際の、装置内の圧力としては、絶対圧で表わして０．００１ＭＰａ以上、１ＭＰａ以下が好ましい。０．００１ＭＰａ未満で精製する場合、フッ素化ハロゲン間化合物の精製量が少ないため効率が低く、減圧するための装置が必要になるため経済性に劣る。１ＭＰａを超えて精製する場合、装置の接続箇所、例えば、ガスケットからフッ素化ハロゲン間化合物が漏洩する虞が生じる。

［本発明で精製するフッ素化ハロゲン間化合物の物性］

表１は、フッ素化ハロゲン間化合物の物性を示した表である。

【００７１】

【表１】

フッ素化ハロゲン間化合物の物性

フッ素化ハロゲン間化合物	CAS No.	分子量 (g/mol)	融点 (℃)	沸点 (℃)
ClF	7790-89-8	54.45	-100.1	-155.6
ClF_3	7790-91-2	92.45	11.75	-76.3
ClF_5	13637-63-3	130.45	-13.1	-103
BrF_3	7787-71-5	136.9	8.8	125.7
BrF_5	7789-30-2	174.9	-60.6	40.9
IF_5	7783-66-6	221.9	8.5	102
IF_7	16921-96-3	259.9	4.5	5.5

【００７２】

表１に示すように、フッ素化ハロゲン間化合物は、フッ素化ハロゲン間化合物中のフッ素原子の個数により、融点と沸点が大きく異なる。

【００７３】

本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法において、中でも第１のフッ素化ハロゲン間化合物と第２のフッ素化ハロゲン間化合物の組み合わせとして、ＣｌＦ（沸点－１５５．６℃）とＣｌＦ$_3$（沸点－７６．３℃）、ＢｒＦ$_3$（沸点１２５．７℃）とＢｒＦ$_5$（沸点４０．９℃）の組み合わせ、またはＩＦ$_5$（沸点１０２℃）とＩＦ$_7$（沸点５．５℃）の組み合わせが好ましく、特にＩＦ$_5$とＩＦ$_7$の組み合わせが好ましい。

【００７４】

［不純物］

本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法を用い、フッ素化ハロゲン間化合物から除去する対象となる不純物には、Ａｌ、Ａｓ、Ｃａ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｋ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎａ、Ｎｉ、Ｐ、Ｐｂ、Ｓｅ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｎ、またはＺｒのフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸フッ化物、酸塩化物、酸臭化物、または酸ヨウ化物、さらにN_2、Ａｒ、Ｈｅ、CO_2、O_2、CF_4、OF_2、ＨＦまたはフルオロカーボンを挙げることができる。

【００７５】

上記金属成分は、フッ素化ハロゲン間化合物が封入されたボンベ、製造工程における反応器または配管などに使用される金属または部材、あるいはこれらがフッ素化ハロゲン間化合物と反応するなどして、フッ素化ハロゲン間化合物に混入すると推測される。

【００７６】

[不純物を分離する方法]

転化後のフッ素化ハロゲン間化合物に含まれる不純物をフッ素化ハロゲン間化合物から

分離する方法としては、特に限定されないが、フッ素化ハロゲン間化合物の相変化に伴う蒸発昇華、または凝縮凝固の際に分離する方法（以下、相変化法と呼ぶことがある）、蒸留、収着、吸収、膜による分離、抽出または晶析による方法を挙げることができる。これらの方法の中で、より好ましくは相変化法または蒸留である。不純物を収着、膜分離または抽出によって分離する際は、通常、収着剤、膜分離剤または抽出剤を使用する必要がある。しかしながら、これらを用いるとフッ素化ハロゲン間化合物の不純物が増加する虞がある。晶析によって分離する場合は、フッ素化ハロゲン間化合物に複数の不純物が含まれていると、これらを除去する晶析操作が困難となる。

【００７７】

＜相変化法＞

相変化法とは、フッ素化ハロゲン間化合物の温度を変えることで、フッ素化ハロゲン間化合物を相変化させて、不純物を除く方法である。

【００７８】

具体的には、液相から気相へ相変化させ蒸発させる際、気相から液相へ相変化させ凝縮させる際、気相から固相へ相変化させ凝固させる際、液相から固相へ相変化させ凝固させる際、または固相から気相へ相変化させ昇華させる際に不純物を除く方法である。

【００７９】

フッ素化ハロゲン間化合物に低沸点の不純物を含む場合は、高沸点となる個数のフッ素原子を含むフッ素化ハロゲン間化合物に転化した後に凝縮または凝固させて、低沸点の不純物を除去することが好ましい。一方、フッ素化ハロゲン間化合物に高沸点の不純物を含む場合は、低沸点となるフッ素原子数のフッ素化ハロゲン間化合物に転化させた後に凝縮または凝固させて、高沸点の不純物を除去することが好ましい。転化後の第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を除去した後、フッ素分子と反応させる、または熱分解させることによって再転化し、最初の個数のフッ素原子を含むフッ素化ハロゲン間化合物に戻すことで、最初の個数のフッ素原子を含むフッ素化ハロゲン間化合物を高純度で得ることができる。

【００８０】

例えば、本明細書の実施例においては、図３に示す構成の精製装置を用い、IF_5、IF_7、ClF_3またはClFの入ったニッケル製容器１１、１２内において、これらのフッ素化ハロゲン間化合物の転化および相変化を行った。これらのフッ素化ハロゲン間化合物を温度調整により、液相から気相（蒸発）、気相から液相（凝縮）、気相から固相（凝固）、液相から固相（凝固）、及び固相から気相（昇華）に相変化させ、仕切り弁１３を開閉し気相状態で容器１１、１２間を行き来させつつ、転化（$IF_5 \Leftrightarrow IF_7$ または $ClF \Leftrightarrow ClF_3$）した後に凝縮または凝固させた際に、不純物を除去し、IF_5、IF_7、ClF_3の精製を行った。

【００８１】

＜蒸留＞

蒸留は一般的な方法によって行うことができる。すなわち、不純物を含むフッ素化ハロゲン間化合物から、フッ素化ハロゲン間化合物より高沸点の不純物を除去する場合は、高沸点の不純物を缶出液に濃縮し除去すればよい。不純物を含むフッ素化ハロゲン間化合物から、フッ素化ハロゲン間化合物より低沸点の不純物を除去する場合は、低沸点の不純物を留出液に濃縮し除去すればよい。

【００８２】

蒸留の種類としては、回分蒸留、連続蒸留、単蒸留、フラッシュ蒸留などがあるが、特に限定されることなく、目的物であるフッ素化ハロゲン間化合物に所望の純度を得るための種々の蒸留を選択することができる。

【００８３】

フッ素化ハロゲン間化合物に低沸点の不純物を含む場合は、高沸点となる個数のフッ素原子を含むフッ素化ハロゲン間化合物に転化して、低沸点の不純物を除去することが好ましい。一方、フッ素化ハロゲン間化合物に高沸点の不純物を含む場合は、低沸点となるフ

ッ素原子数のフッ素化ハロゲン間化合物に転化させて高沸点の不純物を除去することが好ましい。転化後の第２のフッ素化ハロゲン間化合物から不純物を蒸留で除去した後、フッ素分子と反応させる、または熱分解させることによって再転化し、最初の個数のフッ素原子を含むフッ素化ハロゲン間化合物に戻し、最初の個数のフッ素原子を含むフッ素化ハロゲン間化合物を高純度で得ることができる。

【００８４】

＜収着＞

収着とは、不純物を含む気体または液体状態の対象から、不純物を固体収着剤に物理的または化学的に吸着する方法である。不純物を収着により除去する場合は、不純物を含む気体状態のフッ素化ハロゲン間化合物より、不純物を除去することが好ましい。フッ素化ハロゲン間化合物を低沸点のフッ素化ハロゲン間化合物に転化することで、不純物を含む気体状のフッ素化ハロゲン間化合物より、収着による不純物の除去を容易に行うことができる。

【００８５】

＜膜分離・晶析＞

不純物を膜分離により除去する場合は、液体で分離膜を透過させることが好ましい。即ち、沸点の高いフッ素化ハロゲン間化合物に転化して液状のフッ素化ハロゲン間化合物に添加した後、膜分離を行うことが好ましい。不純物を抽出または晶析する場合は、除去する不純物の溶解度などから、より分離しやすいフッ素化ハロゲン間化合物に転化した後に抽出または晶析することが好ましい。

【実施例】

【００８６】

具体的な実施例により、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法を示す。しかしながら、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法は、以下の実施例により限定されるものではない。

【００８７】

図３に示す構成の精製装置を用い、別途合成したIF_5、IF_7、ClF_3を精製した。IF_5、IF_7、ClF_3またはClFの入ったニッケル製容器１１、１２内において、これらのフッ素化ハロゲン間化合物の転化反応および相変化を行った。具体的には、これらのフッ素化ハロゲン間化合物を、液相から気相（蒸発）、気相から液相（凝縮）および気相から固相（凝固）に相変化させ、仕切り弁１３を開閉し気相状態で容器１１、１２間を行き来させつつ、転化（IF_5 ⇔ IF_7 または ClF ⇔ ClF_3）することで精製を行った。精製前および精製後のIF_5、IF_7、ClF_3に含まれる不純物の量を、誘導結合プラズマ質量分析計を用い測定した。誘導結合プラズマ質量分析計にアジレント・テクノロジー株式会社製、Ａｇｉｌｅｎｔ７０００シリーズ、トリプル四重極ＧＣ／Ｍ システムを用い、気相と液相のIF_5、IF_7、ClF_3および不純物を超純水に吸収させた水溶液を分析しその含有率を、Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａに換算し測定した。

【００８８】

前記IF_5、IF_7またはClF_3を分析したところ、製造時に混入したと思われる不純物SiF_4、MoF_6、ＮａＦが含まれていた。IF_5、IF_7またはClF_3の不純物である、SiF_4は製造設備の保温材として使われる石英綿が製造設備の組み立て中に混入し、F_2、IF_5、IF_7またはClF_3と反応して生成し混入したもの、MoF_6は容器材質に含まれるＭｏが混入したもの、ＮａＦは原料として用いたヨウ素から混入したものと推測された。

【００８９】

１．IF_7またはIF_5の精製

１－１．実施例１～４

実施例１～４において、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法によりIF_7またはIF_5の精製を行った。

【００９０】

図３に示すように、精製装置は容積１Ｌのニッケル製の容器１１、１２、仕切り弁１３、I_2ガス供給器１４、F_2ガス供給器１５、真空脱気装置１６よりなり、各々がステンレス製のパイプで連結されている。容器１１、１２は、図示しない温度計、圧力計および温調装置を備え、気相を分析するための抜出口１７、液相を分析するための抜出口１８が隣接されている。

【００９１】

実施例１

本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法により、IF_5の精製を行った。具体的には、IF_7からIF_5へ転化する前に、IF_7を蒸発させた後に凝縮し、IF_7よりも高沸点の不純物を主に除去した後、IF_7を転化しIF_5とし、一部のIF_5を蒸発させることで、IF_5よりも低沸点の不純物を主に除去し、IF_5からIF_7へ再転化することで、IF_7を精製した（発明８に対応）。

【００９２】

［１］不純物除去工程（１回目）

先ず、真空脱気装置１６を稼動させ容器１１、１２内を脱気した。脱気後の容器１１内に精製物質としての液状のIF_7、２５９．９ｇ（１．００ｍｏｌ）を充填し、容器１１の内温を温調装置にて、３０℃（蒸発温度）に保持した。その際、容器１１の内圧は絶対圧で２３３ｋＰａであった。

【００９３】

精製前の液相（液状）のIF_7の不純物を測定したところ、換算値でＳｉが１００ｗｔ．ｐｐｂ、Ｍｏが７５０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａが１０００ｗｔ．ｐｐｂ以上だった。精製前の気相（気体）のIF_7の不純物を測定したところ、換算値でＳｉが２００ｗｔ．ｐｐｂ、Ｍｏが４００ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａが１０ｗｔ．ｐｐｂ未満だった。

【００９４】

本容器１１と、温調装置で内温１０℃（捕集温度）に保持した容器１２の間に設けた仕切弁１３を開き、容器１１内で蒸発し気化したIF_7の蒸気を容器１１から容器１２に移動させ凝縮して捕集し回収した（容器１２における回収量０．９８モル、収率９８％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１１を脱気することで、容器１１内の不純物（主に、IF_7より高沸点の不純物）を含む残渣を除去した。

【００９５】

［２］　転化工程：（５／７）IF_7＋（１／７）I_2→IF_5

次いで、IF_7の入った容器１２の内温を温調装置で１０℃（反応温度）に保持した。その際、容器１２の内圧は絶対圧で１１９ｋＰａであった。容器１２内にI_2ガス供給器１４よりI_2ガスを穏やかに供給し、以下の式（３Ａ）に示す反応により、IF_7をIF_5に転化した（回収量１．３７モル、収率９９．５％）。

【００９６】

【化１３】

$$5IF_7 + I_2 \rightarrow 7IF_5 \qquad (3A)$$

【００９７】

［３］不純物除去工程（２回目）

液状のIF_5の入った容器１２の内温を、５０℃（蒸発温度）に温調装置にて保持した。容器１２の内圧は、絶対圧で１３ｋＰａであった。容器１２と、温調装置で内温２５℃（捕集温度）に保持した容器１１間の仕切弁１３を開き、IF_5の蒸気の一部を容器１２から容器１１に移動させ凝縮して捕集し回収した（容器１２における回収量１．３４モル、収率９８．０％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６で容器１１を脱気することで、容器１１内の不純物（主に、IF_5より低沸点の不純物）を含む残渣を除去した。

【００９８】

［４］再転化工程（$IF_5 + F_2 \rightarrow IF_7$）
IF_5の入った容器１２の内温を温調装置にて６０℃（反応温度）に保持した。その際、容器１１の内圧は絶対圧で２０ｋＰａであった。容器１１内にF_2ガスを穏やかに供給し、以下の式（４Ａ）に示す反応により、IF_5をIF_7に再転化した（回収量１．３３モル、収率９９．５％）。
【００９９】
【化１４】

$$IF_5 + F_2 \rightarrow IF_7 \qquad (4A)$$

【０１００】
［１］～［４］の一連の工程における、ヨウ素基準のIF_7の総収率は、９５．６％だった。容器１２内の気体のIF_7を「気相を分析するための抜出口１７」、液体のIF_7を「液相を分析するための抜出口１８」から、各々抜出して、超純水に吸収させた後、前述の誘導結合プラズマ質量分析計で不純物のSiF_4、MoF_6、ＮａＦの含有率を、各々Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ換算して測定した。液相の測定結果は、Ｓｉ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満、Ｍｏ　５０ｗｔ.ｐｐｂ、Ｎａ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満であった。気相の測定結果は、Ｓｉ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満、Ｍｏ　２０ｗｔ.ｐｐｂ、Ｎａ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満だった。
【０１０１】
実施例２
本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法により、IF_5の精製を行った。具体的には、IF_5からIF_7へ転化する前に、一部のIF_5を蒸発させることで、IF_5よりも低沸点の不純物を主に除去した後、IF_5を転化しIF_7とし、IF_7を蒸発させた後に凝縮し、IF_7よりも高沸点の不純物を主に除去し、IF_7からIF_5へ再転化することで、IF_5を精製した（発明１０に対応）。精製装置には、実施例１と同じ装置を用いた。
【０１０２】
［１］不純物除去工程（１回目）
先ず、真空脱気装置１６を稼動させ容器１１、１２内を脱気した。
【０１０３】
脱気後の容器１１内に精製物質としての液状のIF_5、２２１．９ｇ（１ｍｏｌ）を充填し、容器１１の内温を温調装置にて５０℃（蒸発温度）に保持した。その際、容器１１の内圧は絶対圧で１３ｋＰａであった。
【０１０４】
精製前の液相のIF_5の不純物を測定したところ、換算値でＳｉが２０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｍｏが６０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａが１０００ｗｔ．ｐｐｂ以上だった。精製前の気相（気体）のIF_5の不純物を測定したところ、換算値でＳｉが５０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｍｏが１５０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａが１０ｗｔ．ｐｐｂ未満だった。
【０１０５】
本容器１１と、温調装置で内温２５℃（捕集温度）に保持した容器１２の間に設けた仕切弁１３を開き、IF_5の蒸気の一部を容器１１から容器１２に移動させ凝縮して捕集し回収した（容器１１での回収量０．９８モル、収率９８％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１２を脱気することで、容器１２内の不純物（主に、IF_5より低沸点の不純物）を含む残渣を除去した。
【０１０６】
［２］転化工程（$IF_5 + F_2 \rightarrow IF_7$）
次いで、IF_5の入った容器１１の内温を温調装置にて６０℃（反応温度）に保持した。その際、容器１１の内圧は絶対圧で２０ｋＰａであった。容器１１内にF_2ガス供給器１５よりF_2ガスを穏やかに供給し、以下の式（５Ａ）に示す反応により、IF_5をIF_7

に転化した（回収量０．９８モル、収率９９．５％）。
【０１０７】
【化１５】

$$IF_5 + F_2 \rightarrow IF_7 \qquad (5A)$$

【０１０８】
［３］不純物除去工程（２回目）
液状のIF_7の入った容器１１の内温を温調装置にて３０℃（蒸発温度）に保持した。容器１１の内圧は、絶対圧で２３３ｋＰａであった。容器１１と、温調装置で内温１０℃（捕集温度）に保持した容器１２間の仕切弁１３を開き、IF_7の蒸気を容器１１から容器１２に移動させ凝縮して捕集し回収した（容器１２での回収量０．９６モル、収率９８．０％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１１を脱気することで、容器１１内の不純物（主に、IF_7より高沸点の不純物）を含む残渣を除去した。
【０１０９】
［４］再転化工程（５／７IF_7＋１／７I_2→IF_5）
IF_7の入った容器１２の内温を温調装置にて１０℃（反応温度）に保持した。その際、容器１２の内圧は絶対圧で１１９ｋＰａであった。容器１２にI_2ガス１４を穏やかに供給し、以下の式（６Ａ）に示す反応により、IF_7をIF_5に再転化した（回収量０．９８モル、収率９９．５％）。
【０１１０】
【化１６】

$$5IF_7 + I_2 \rightarrow 7IF_5 \qquad (6A)$$

【０１１１】
［１］～［４］の一連の工程における、ヨウ素基準のIF_5の総収率は、９６．３％だった。容器１１内の気体のIF_5を「気相を分析するための抜出口１７」から、液体のIF_5を「液相を分析するための抜出口１８」から、各々抜出して、超純水に吸収させた後、前述の誘導結合プラズマ質量分析計で不純物としてのSiF_4、MoF_6、ＮａＦの含有率を、各々Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ換算して測定した。液相、気相、何れにおいても測定結果は、Ｓｉ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満、Ｍｏ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満、Ｎａ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満だった。
【０１１２】
実施例３
本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法により、IF_7の精製を行った。具体的には、IF_7を転化しIF_5とし、一部のIF_5を蒸発させることで、IF_5よりも低沸点の不純物を主に除去し、IF_5からIF_7へ再転化することで、IF_7を精製した（発明７に対応）。精製装置は、実施例１と同じ装置を用い、IF_7は、実施例１で用いたのと同じIF_7を用いた。
【０１１３】
［１］　転化工程（５／７IF_7＋１／７I_2→IF_5）
先ず、真空脱気装置１６を稼動させ容器１１、１２内を脱気した。
【０１１４】
脱気後の容器１１内に液状のIF_7、２５９．９ｇ（１.００ｍｏｌ）を充填し、容器１２の内温を温調装置で１０℃（反応温度）に保持した。その際、容器１２の内圧は絶対圧で１１９ｋＰａであった。容器１２内にI_2ガス供給器１４よりI_2ガスを穏やかに供給し、以下の式（３Ａ）に示す反応により、IF_7をIF_5に転化した（回収量１．３９モル、収率９９．５％）。
【０１１５】

【化１７】

$$5IF_7 + I_2 \rightarrow 7IF_5 \qquad (3A)$$

【０１１６】

［２］不純物除去工程

液状のＩＦ$_5$の入った容器１１の内温を５０℃（蒸発温度）に温調装置にて保持した。容器１１の内圧は、絶対圧で１３ｋＰａであった。容器１１と、温調装置で内温２５℃（捕集温度）に保持した容器１２間の仕切弁１３を開き、ＩＦ$_5$の蒸気の一部を容器１１から容器１２に移動させ凝縮して捕集し回収した（容器１１における回収量１．３７モル、収率９８．０％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６で容器１２を脱気することで、容器１２内の不純物（主に、ＩＦ$_5$より低沸点の不純物）を含む残渣を除去した。

【０１１７】

［３］再転化工程（ＩＦ$_5$＋Ｆ$_2$→ＩＦ$_7$）

ＩＦ$_5$の入った容器１１の内温を温調装置にて６０℃（反応温度）に保持した。その際、容器１１の内圧は絶対圧で２０ｋＰａであった。容器１１内にＦ$_2$ガスを穏やかに供給し、以下の式（３Ａ）に示す反応により、ＩＦ$_5$をＩＦ$_7$に再転化した。（回収量１．３６モル、収率９９．５％）。

【０１１８】

【化１８】

$$5IF_7 + I_2 \rightarrow 7IF_5 \qquad (3A)$$

【０１１９】

［１］～［３］の一連の工程における、ヨウ素基準のＩＦ$_7$の総収率は、９７．０％だった。容器１２内の気体のＩＦ$_7$を「気相を分析するための抜出口１７」、液体のＩＦ$_7$を「液相を分析するための抜出口１８」から、各々抜出して、超純水に吸収させた後、前述の誘導結合プラズマ質量分析計で不純物のＳｉＦ$_4$、ＭｏＦ$_6$、ＮａＦの含有率を、各々Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ換算して測定した。液相の測定結果は、Ｓｉ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満、Ｍｏ　２００ｗｔ.ｐｐｂ、Ｎａ　１０００ｗｔ.ｐｐｂ以上であった。気相の測定結果は、Ｓｉ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満、Ｍｏ　１００ｗｔ.ｐｐｂ、Ｎａ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満だった。

【０１２０】

実施例４

本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法により、ＩＦ$_5$の精製を行った。具体的には、ＩＦ$_5$を転化しＩＦ$_7$とし、ＩＦ$_7$を蒸発させた後に凝縮しＩＦ$_7$よりも高沸点の不純物を主に除去し、ＩＦ$_7$からＩＦ$_5$へ再転化することで、ＩＦ$_5$を精製した（発明９に対応）。精製装置には、実施例１と同じ装置を用い、ＩＦ$_5$は、実施例２で用いたのと同じＩＦ$_5$を用いた。

【０１２１】

［１］転化工程（ＩＦ$_5$＋Ｆ$_2$→ＩＦ$_7$）

先ず、真空脱気装置１６を稼動させ容器１１、１２内を脱気した。

脱気後の容器１１内に精製物質としての液状のＩＦ$_5$、２２１．９ｇ（１.００ｍｏｌ）を充填し、容器１１の内温を温調装置にて６０℃（反応温度）に保持した。その際、容器１１の内圧は絶対圧で２０ｋＰａであった。容器１１内にＦ$_2$ガス供給器１５よりＦ$_2$ガスを穏やかに供給し、以下の式（５Ａ）に示す反応により、ＩＦ$_5$をＩＦ$_7$に転化した（回収量０．９８モル、収率９９．５％）。

【０１２２】

【化１９】

$$IF_5 + F_2 \rightarrow IF_7 \qquad (5A)$$

【０１２３】

［２］不純物除去工程

液状のＩＦ$_7$の入った容器１１の内温を温調装置にて３０℃（捕集温度）に保持した。容器１１の内圧は、絶対圧で２３３ｋＰａであった。容器１１と、温調装置で内温１０℃に保持した容器１２間の仕切弁１３を開き、ＩＦ$_7$の蒸気を容器１１から容器１２に移動させ凝縮して捕集し回収した（容器１２での回収量０．９６モル、収率９８．０％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１１を脱気することで、容器１１内の不純物（主に、ＩＦ$_7$より高沸点の不純物）を含む残渣を除去した。

【０１２４】

［３］再転化工程（５／７ＩＦ$_7$＋１／７Ｉ$_2$→ＩＦ$_5$）

ＩＦ$_7$の入った容器１２の内温を温調装置にて１０℃（反応温度）に保持した。その際、容器１２の内圧は絶対圧で１１９ｋＰａであった。容器１２にＩ$_2$ガス１４を穏やかに供給し、以下の式（６Ａ）に示す反応により、ＩＦ$_7$をＩＦ$_5$に再転化した（回収量１．３６モル、収率９９．５％）。

【０１２５】

【化２０】

$$5IF_7 + I_2 \rightarrow 7IF_5 \qquad (6A)$$

【０１２６】

［１］～［３］の一連の工程における、ヨウ素基準のＩＦ$_5$の総収率は、９７．７％だった。容器１１内の気体のＩＦ$_5$を「気相を分析するための抜出口１７」から、液体のＩＦ$_5$を「液相を分析するための抜出口１８」から、各々抜出して、超純水に吸収させた後、前述の誘導結合プラズマ質量分析計で不純物としてのＳｉＦ$_4$、ＭｏＦ$_6$、ＮａＦの含有率を、各々Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ換算して測定した。液相の測定結果は、Ｓｉ　３０ｗｔ.ｐｐｂ、Ｍｏ　４０ｗｔ.ｐｐｂ、Ｎａ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満であった。気相の測定結果は、Ｓｉ　６０ｗｔ.ｐｐｂ、Ｍｏ　１００ｗｔ.ｐｐｂ、Ｎａ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満だった。

【０１２７】

表２に実施例１～４の精製条件および収率について示す。

【０１２８】

【表２】

	精製物質	開始量(mol)	[1]不純物除去工程(1回目) 蒸発温度(℃)	捕集温度(℃)	回収成分	収率(%)	回収量(mol)	[2]転化工程 反応式	反応温度(℃)	収率(%)	回収量(mol)
実施例1	IF_7	1	30	10	留出	98.0	0.98	$(5/7)IF_7 + (1/7)I_2 \rightarrow IF_5$	10	99.5	1.37
実施例2	IF_5	1	50	25	缶出	98.0	0.98	$IF_5 + F_2 \rightarrow IF_7$	60	99.5	0.98

			[1]転化工程			
実施例3	IF_7	1	$(5/7)IF_7 + (1/7)I_2 \rightarrow IF_5$	10	99.5	1.39
実施例4	IF_5	1	$IF_5 + F_2 \rightarrow IF_7$	60	99.5	0.98

[3]不純物除去工程(2回目) 蒸発温度(℃)	捕集温度(℃)	回収成分	収率(%)	回収量(mol)	[4]再転化工程 反応式	反応温度(℃)	収率(%)	回収量(mol)	総収率(%)
50	25	缶出	98.0	1.34	$IF_5 + F_2 \rightarrow IF_7$	60	99.5	1.33	95.6
30	10	留出	98.0	0.96	$(5/7)IF_7 + (1/7)I_2 \rightarrow IF_5$	10	99.5	0.98	96.3
[2]不純物除去(1回目)					[3]再転化工程				
50	25	缶出	98.0	1.37	$IF_5 + F_2 \rightarrow IF_7$	60	99.5	1.36	97.0
30	10	留出	98.0	0.96	$(5/7)IF_7 + (1/7)I_2 \rightarrow IF_5$	10	99.5	1.36	97.7

【０１２９】

１－２．比較例１～４

次いで、比較例１～４において、本発明の範疇にない精製方法によりIF_7またはIF_5の精製を行った。

【０１３０】

比較例１

実施例１で用いたのと同じIF_7を、実施例１と同じ装置を用い、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法における［転化工程］［再転化工程］を行わず、従来のフッ素化ハロゲン間化合物の精製で用いる［不純物除去工程］のみによる精製を行った。

【０１３１】

［１］不純物除去工程（１回目）

先ず、真空脱気装置１６を稼動させ容器１１、１２内を脱気した。

【０１３２】

脱気後の容器１１内に精製物質としての液体のIF_7、３５８．６ｇ（１．３９ｍｏｌ）を充填し、容器１１の内温を温調装置で３０℃（蒸発温度）に保持した。本容器１１と、温調装置で内温１０℃（捕集温度）に保持した容器１２の間に設けた仕切弁１３を開き、IF_7の蒸気を容器１１から容器１２に移動させ凝縮して捕集し回収した（容器１２における回収量１．３６モル、収率９７．８％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１１を脱気することで、容器１１内の不純物を含む残渣を除去した。

【０１３３】

［２］不純物除去工程（２回目）
　IF_7の入った容器１２の内温を温調装置にて３０℃（蒸発温度）に保持した。本容器１２と、温調装置で内温１０℃（捕集温度）に保持した容器１１の間に設けた仕切弁１３を開き、IF_7の蒸気の一部を容器１２から容器１１に移動させ凝縮して捕集し回収した（容器１２での回収量１．３３モル、収率９７．８％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１１を脱気することで、容器１１内の不純物を含む残渣を除去した。
【０１３４】
　［１］～［２］の一連の工程における、ヨウ素基準のIF_7の総収率は、９５．６％だった。実施例２と同様の方法で、容器１１内の気体のIF_7を「気相を分析するための抜出口１７」、液体のIF_7を「液相を分析するための抜出口１８」から、各々抜出して、超純水に吸収させた後、前述の誘導結合プラズマ質量分析計で不純物のSiF_4、MoF_6、ＮａＦの含有率を、各々Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ換算して測定した。容器１２のIF_7の不純物を分析した。液相の測定結果は、Ｓｉ、１０ｗｔ．ｐｐｂ未満、Ｍｏ、２５０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａ、１０ｗｔ．ｐｐｂ未満であった。気相の測定結果は、Ｓｉ、１０ｗｔ．ｐｐｂ未満、Ｍｏ　１００ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａ　１０ｗｔ．ｐｐｂ未満だった。
【０１３５】
比較例２
　実施例２で用いたのと同じIF_5を、実施例１と同じ装置を用い、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法における［転化工程］［再転化工程］を行わず、従来のフッ素化ハロゲン間化合物の精製で用いる［不純物除去工程］のみによる精製を行った。
【０１３６】
［１］不純物除去工程（１回目）
　先ず、真空脱気装置１６を稼動させ容器１１、１２内を脱気した。
　脱気後の容器１１内に精製物質としての液体のIF_5、３０６．２ｇ（１．３８ｍｏｌ）を充填し、容器１１の内温を温調装置にて５０℃（蒸発温度）に保持した。本容器１１と、温調装置で内温２５℃（捕集温度）に保持した容器１２の間に設けた仕切弁１３を開き、IF_5の蒸気の一部を容器１１から容器１２に移動させ凝縮し捕集して回収した（容器１１での回収量１．３６モル、収率９８．１％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１２を脱気することで、容器１２内の不純物を含む残渣を除去した。
【０１３７】
［２］不純物除去工程（２回目）
　IF_5の入った容器１１の内温を温調装置にて５０℃（蒸発温度）に保持した。本容器１１と、温調装置で内温２５℃（捕集温度）に保持した容器１２の間に設けた仕切弁１３を開き、IF_5の蒸気を容器１１から容器１２に移動させ凝縮し捕集して回収した（容器１２での回収量１．３３モル、収率９８．１％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１１を脱気することで、容器１１内の不純物を含む残渣を除去した。
【０１３８】
　［１］～［２］の一連の工程における、ヨウ素基準のIF_5の総収率は、９６．３％だった。容器１１内の気体のIF_5を「気相を分析するための抜出口１７」、液体のIF_5を「液相を分析するための抜出口１８」から、各々抜出して、超純水に吸収させた後、前述の誘導結合プラズマ質量分析計で不純物のSiF_4、MoF_6、ＮａＦの含有率を、各々Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ換算して測定した。液相の測定結果は、Ｓｉ　１０ｗｔ．ｐｐｂ未満、Ｍｏ　１０ｗｔ．ｐｐｂ未満、Ｎａ　２０ｗｔ．ｐｐｂであった。気相の測定結果は、Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ　のいずれも１０ｗｔ．ｐｐｂ未満だった。
【０１３９】
比較例３
　実施例１で用いたのと同じIF_7を、実施例１と同じ装置を用い、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法における［転化工程］［再転化工程］を行わず、従来のフッ素化ハロゲン間化合物の精製で用いる［不純物除去工程］のみによる精製を行った。
【０１４０】

［１］不純物除去工程
先ず、真空脱気装置１６を稼動させ容器１１、１２内を脱気した。
脱気後の容器１１内に精製物質としての液体のIF_7、３６３．９ｇ（１．４０ｍｏｌ）を充填し、容器１１の内温を温調装置で３０℃（蒸発温度）に保持した。本容器１１と、温調装置で内温１０℃（捕集温度）に保持した容器１２の間に設けた仕切弁１３を開き、IF_7の蒸気の一部を容器１１から容器１２に移動させ凝縮し捕集して回収した（容器１１における回収量１．３６モル、収率９７．０％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１２を脱気することで、容器１２内の不純物を含む残渣を除去した。
【０１４１】
ヨウ素基準のIF_7の総収率は、９７．０％だった。実施例２と同様の方法で、容器１１内の気体のIF_7を「気相を分析するための抜出口１７」、液体のIF_7を「液相を分析するための抜出口１８」から、各々抜出して、超純水に吸収させた後、前述の誘導結合プラズマ質量分析計で不純物のSiF_4、MoF_6、ＮａＦの含有率を、各々Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ換算して測定した。容器１１のIF_7の不純物を分析した。液相の測定結果は、Ｓｉ、３０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｍｏ、７６０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａ、１０００ｗｔ．ｐｐｂ以上であった。気相の測定結果は、Ｓｉ、７０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｍｏ　４２０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａ　４０ｗｔ．ｐｐｂだった。
【０１４２】
比較例４
実施例２で用いたのと同じIF_5を、実施例１と同じ装置を用い、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法における［転化工程］［再転化工程］を行わず、従来のフッ素化ハロゲン間化合物の精製で用いる［不純物除去工程］のみによる精製を行った。
【０１４３】
［１］不純物除去工程
先ず、真空脱気装置１６を稼動させ容器１１、１２内を脱気した。
脱気後の容器１１内に精製物質としての液体のIF_5、３０８．４ｇ（１．３９ｍｏｌ）を充填し、容器１１の内温を温調装置にて５０℃（蒸発温度）に保持した。本容器１１と、温調装置で内温２５℃（捕集温度）に保持した容器１２の間に設けた仕切弁１３を開き、IF_5の蒸気を容器１１から容器１２に移動させ凝縮し捕集した（容器１２での回収量１．３６モル、収率９７．７％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１１を脱気することで、容器１１内の不純物を含む残渣を除去した。
【０１４４】
ヨウ素基準のIF_5の総収率は、９７．０％だった。容器１２内の気体のIF_5を「気相を分析するための抜出口１７」、液体のIF_5を「液相を分析するための抜出口１８」から、各々抜出して、超純水に吸収させた後、前述の誘導結合プラズマ質量分析計で不純物のSiF_4、MoF_6、ＮａＦの含有率を、各々Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ換算して測定した。液相の測定結果は、Ｓｉ　４０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｍｏ　７０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａ　２０ｗｔ．ｐｐｂであった。気相の測定結果は、Ｓｉ　７０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｍｏ　１７０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａ　１０ｗｔ．ｐｐｂ未満であった。
【０１４５】
表３に比較例１～４の精製条件および収率について示す。
【０１４６】

【表３】

	精製物質	開始量(mol)	[1]不純物除去工程(1回目) 蒸発温度(℃)	捕集温度(℃)	回収成分	収率(%)	回収量(mol)	[2]不純物除去工程(2回目) 蒸発温度(℃)	捕集温度(℃)	回収成分	収率(%)	回収量(mol)	総収率(%)
比較例1	IF_7	1.39	30	10	留出	97.8	1.36	30	10	缶出	97.8	1.33	95.6
比較例2	IF_5	1.38	50	25	缶出	98.1	1.36	50	25	留出	98.1	1.33	96.3
比較例3	IF_7	1.40	30	10	缶出	97.0	1.36						97.0
比較例4	IF_5	1.39	50	25	留出	97.7	1.36						97.0

【０１４７】

次いで、表４に、実施例１～４および比較例１～４における、IF_7およびIF_5の精製前後で測定した不純物量を示す。

【０１４８】

【表４】

実施例 比較例	精製物質	液相中の不純物濃度 SiF_4 wt.ppb (as Si)	MoF_6 wtppb (as Mo)	NaF wt.ppb (as Na)	気相中の不純物濃度 SiF_4 wt.ppb (as Si)	MoF_6 wt.ppb (as Mo)	NaF wt.ppb (as Na)
精製前	IF_7	100	750	≥1000	200	400	<10
	IF_5	20	60	≥1000	50	150	<10
実施例1	IF_7	<10	50	<10	<10	20	<10
比較例1		<10	250	<10	<10	100	<10
実施例2	IF_5	<10	<10	<10	<10	<10	<10
比較例2		<10	<10	20	<10	<10	<10
実施例3	IF_7	<10	200	≥1000	<10	100	<10
比較例3		30	760	≥1000	70	420	40
実施例4	IF_5	30	40	<10	60	100	<10
比較例4		40	70	20	70	170	<10

IF_5の沸点：98℃、IF_7の沸点：5℃、SiF_4の沸点：−95℃、MoF_6の沸点：34℃

NaF の沸点：1700℃

【０１４９】

精製物質をIF_7とする、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法による実施例１と３と、本発明の範疇にない従来のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法による比較例１と３を比べると、IF_7に対して高沸点の不純物であるMoF_6は、実施例１より比較例１、及び実施例３より比較例３の方が、液相、気相のいずれにおいても多い。

【０１５０】

また、精製物質をIF_5とする、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法による実施例２と４と、本発明の範疇にない従来のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法による比較例２、４を比べると、IF_5に対して高沸点の不純物であるＮａＦは、実施例２より

比較例２、及び実施例４より比較例４の方が、液相において多い。

【０１５１】

２．ＣｌＦ$_3$の精製

次いで、以下の実施例５～６において、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法により、ＣｌＦ$_3$の精製を行った。

２－１．実施例５～６

【０１５２】

実施例５

本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法により、ＣｌＦ$_3$の精製を行った。具体的には、ＣｌＦ$_3$からＣｌＦへ転化する前に、一部のＣｌＦ$_3$を蒸発させることで、ＣｌＦ$_3$よりも低沸点の不純物を主に除去した後、ＣｌＦ$_3$を転化しＣｌＦとし、ＣｌＦを輸送および凝固させることで、ＣｌＦよりも高沸点の不純物を主に除去し、ＣｌＦからＣｌＦ$_3$へ再転化することで、ＣｌＦ$_3$を精製した（発明１２に対応）。精製装置には、実施例１と同じ装置を用いた。

【０１５３】

［１］不純物除去工程（１回目）

先ず、真空脱気装置１６を稼動させ容器１１、１２内を脱気した。

脱気後の容器１１内に精製物質としての液体状のＣｌＦ$_3$、１８５．０ｇ（２ｍｏｌ）を充填し、容器１１の内温を温調装置にて２５℃（蒸発温度）に保持した。その際、容器１１の内圧は絶対圧で１７２ｋＰａであった。

【０１５４】

精製前の液相のＣｌＦ$_3$の不純物を測定したところ、換算値でＳｉが２０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｍｏが４００ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａが１０ｗｔ．ｐｐｂ未満だった。精製前の気相（気体）のＣｌＦ$_3$の不純物を測定したところ、換算値でＳｉが３００ｗｔ．ｐｐｂ、Ｍｏが３５０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａが１０ｗｔ．ｐｐｂ未満だった。

【０１５５】

本容器１１と、温調装置で内温０℃（捕集温度）に保持した容器１２の間に設けた仕切弁１３を開き、ＣｌＦ$_3$の蒸気の一部を容器１１から容器１２に移動させ凝縮し捕集して回収した（容器１１での回収量１．９６モル、収率９８％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１２を脱気することで、容器１２内の不純物（主に、ＣｌＦ$_3$より低沸点の不純物）を含む残渣を除去した。

【０１５６】

［２］転化工程（１／３ＣｌＦ$_3$＋１／３Ｃｌ$_2$→ＣｌＦ）

次いで、ＣｌＦ$_3$の入った容器１１の内温を温調装置にて１０℃（反応温度）に保持した。その際、容器１１の内圧は絶対圧で９４ｋＰａであった。容器１１内にＣｌ$_2$ガス供給器１４よりＣｌ$_2$ガスを穏やかに供給し、以下の式（３Ｂ）に示す反応により、ＣｌＦ$_3$をＣｌＦに転化した（回収量２．７３モル、収率９９．５％）。

【０１５７】

【化２１】

$$1/3ClF_3 + 1/3Cl_2 \rightarrow ClF \quad (3B)$$

【０１５８】

［３］不純物除去工程（２回目）

液体状のＣｌＦの入った容器１１の内温を温調装置にて１０℃（蒸発温度）に保持した。容器１１の内圧は、絶対圧で６７７ｋＰａであった。容器１１と、冷媒で内温－１８６℃（捕集温度）に保持した容器１２間の仕切弁１３を開き、ＣｌＦの蒸気を容器１１から容器１２に移動させ凝固して捕集し回収した（容器１２での回収量２．７３モル、収率９８．０％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１１を脱気することで、容器１１内の不純物（主に、ＣｌＦより高沸点の不純物）を含む残渣を除去した。

【０１５９】
［４］再転化工程（ＣｌＦ＋Ｆ$_2$→ＣｌＦ$_3$）
ＣｌＦの入った容器１２の内温を温調装置にて２５℃（反応温度）に保持した。その際、容器１２の内圧は絶対圧で６７６ｋＰａであった。容器１２にＦ$_2$ガス１５を穏やかに供給し、以下の式（４Ｂ）に示す反応により、ＣｌＦをＣｌＦ$_3$に再転化した（回収量２．６６モル、収率９９．５％）。
【０１６０】
【化２２】

$$ClF + F_2 \rightarrow ClF_3 \qquad (4B)$$

【０１６１】
［１］～［４］の一連の工程における、塩素基準のＣｌＦ$_3$の総収率は、９５．６％だった。容器１２内の気体のＣｌＦ$_3$を「気相を分析するための抜出口１７」から、液体のＣｌＦ$_3$を「液相を分析するための抜出口１８」から、各々抜出して、超純水に吸収させた後、前述の誘導結合プラズマ質量分析計で不純物としてのＳｉＦ$_4$、ＭｏＦ$_6$、ＮａＦの含有率を、各々Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ換算して測定した。液相の測定結果は、Ｓｉ、１０ｗｔ.ｐｐｂ未満、Ｍｏ、２０ｗｔ.ｐｐｂ、Ｎａ、１０ｗｔ.ｐｐｂ未満であった。気相の測定結果は、Ｓｉ、２０ｗｔ.ｐｐｂ、Ｍｏ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満、Ｎａ　１０ｗｔ.ｐｐｂ未満だった。
【０１６２】
実施例６
本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法により、ＣｌＦ$_3$の精製を行った。具体的には、ＣｌＦ$_3$を転化しＣｌＦとし、ＣｌＦを輸送および凝固させることで、ＣｌＦよりも高沸点の不純物を主に除去し、ＣｌＦからＣｌＦ$_3$へ再転化することで、ＣｌＦ$_3$を精製した（発明１１に対応）。精製装置には、実施例１と同じ装置を用い、ＣｌＦ$_3$は、実施例５で用いたのと同じＣｌＦ$_3$を用いた。
【０１６３】
［１］転化工程（１／３ＣｌＦ$_3$＋２／３Ｃｌ$_2$→ＣｌＦ）
先ず、真空脱気装置１６を稼動させ容器１１、１２内を脱気した。
脱気後の容器１１内に精製物質としての液状のＣｌＦ$_3$、１８５．０ｇ（２．００ｍｏｌ）を充填し、容器１１の内温を温調装置にて１０℃（反応温度）に保持した。その際、容器１１の内圧は絶対圧で９４ｋＰａであった。容器１１内にＣｌ$_2$ガス供給器１４よりＣｌ$_2$ガスを穏やかに供給し、以下の式（３Ｂ）に示す反応により、ＣｌＦ$_3$をＣｌＦに転化した（回収量２．７９モル、収率９９．５％）。
【０１６４】
【化２３】

$$1/3ClF_3 + 2/3Cl_2 \rightarrow ClF \qquad (3B)$$

【０１６５】
［２］不純物除去工程
液状のＣｌＦの入った容器１１の内温を温調装置にて１０℃（蒸発温度）に保持した。容器１１の内圧は、絶対圧で６９２ｋＰａであった。容器１１と、冷媒で内温－１８６℃（捕集温度）に保持した容器１２間の仕切弁１３を開き、ＣｌＦの蒸気を容器１１から容器１２に移動させ凝固して回収した（容器１２での回収量２．７３モル、収率９８．０％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１１を脱気することで、容器１１内の不純物（主に、ＣｌＦより高沸点の不純物）を含む残渣を除去した。
【０１６６】
［３］再転化工程（ＣｌＦ＋Ｆ$_2$→ＣｌＦ$_3$）

ＣｌＦの入った容器１２の内温を温調装置にて１０℃（捕集温度）に保持した。その際、容器１２の内圧は絶対圧で６４０ｋＰａであった。容器１２にF_2ガス１５を穏やかに供給し、以下の式（４Ｂ）に示す反応により、ＣｌＦをClF_3に再転化した（回収量２．７２モル、収率９９．５％）。

【０１６７】

【化２４】

$$ClF + F_2 \rightarrow ClF_3 \qquad (4B)$$

【０１６８】

［１］～［３］の一連の工程における、塩素基準のClF_3の総収率は、９７．０％だった。容器１１内の気体のClF_3を「気相を分析するための抜出口１７」から、液体のClF_3を「液相を分析するための抜出口１８」から、各々抜出して、超純水に吸収させた後、前述の誘導結合プラズマ質量分析計で不純物としてのSiF_4、MoF_6、ＮａＦの含有率を、各々Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ換算して測定した。液相の測定結果は、Ｓｉ　１０ｗｔ．ｐｐｂ未満、Ｍｏ　３０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａ　１０ｗｔ．ｐｐｂ未満であった。気相の測定結果は、Ｓｉ　２０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｍｏ　２０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａ　１０ｗｔ．ｐｐｂ未満だった。

【０１６９】

表５に実施例５、６における精製の条件および収率について示す。

【０１７０】

【表５】

	精製物質	開始量(mol)	[1]不純物除去工程(1回目) 蒸発温度(℃)	捕集温度(℃)	回収成分	収率(%)	回収量(mol)	[2]転化工程 反応式	反応温度(℃)	収率(%)	回収量(mol)
実施例5	ClF_3	2	25	0	缶出	98.0	1.96	$(1/3)ClF_3 + (1/3)Cl_2 \rightarrow ClF$	10	99.5	2.73
								[1]転化工程			
実施例6	ClF_3	2						$(1/3)ClF_3 + (2/3)Cl_2 \rightarrow ClF$	10	99.5	2.79

[3]不純物除去工程(2回目) 蒸発温度(℃)	捕集温度(℃)	回収成分	収率(%)	回収量(mol)	[4]再転化工程 反応式	反応温度(℃)	収率(%)	回収量(mol)	総収率(%)
10	−186	留出	98.0	2.68	$ClF + F_2 \rightarrow ClF_3$	25	99.5	2.66	95.6
[2]不純物除去(1回目)					[3]再転化工程				
10	−186	缶出	98.0	2.73	$ClF + F_2 \rightarrow ClF_3$	10	99.5	2.72	97.0

【０１７１】

２－２．比較例５～６

次いで、比較例５～６において、本発明の範疇にない精製方法によりＣｌＦ$_3$の精製を行った。

【０１７２】

比較例５

実施例５で用いたのと同じClF_3を、実施例１と同じ装置を用い、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法における［転化工程］［再転化工程］を行わず、従来のフッ素化ハロゲン間化合物の精製で用いる［不純物除去工程］のみによる精製を行った。

【０１７３】

［１］不純物除去工程（１回目）

先ず、真空脱気装置１６を稼動させ容器１１、１２内を脱気した。

脱気後の容器１１内に精製物質としての液体状のClF_3、２５７．２ｇ（２．７８ｍｏｌ）を充填し、容器１１の内温を温調装置で２５℃（蒸発温度）に保持した。本容器１１と、温調装置で内温０℃（捕集温度）に保持した容器１２の間に設けた仕切弁１３を開き、ClF_3の蒸気を容器１１から容器１２に移動させ凝縮して捕集し回収した（容器１２における回収量２．７２モル、収率９７．８％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１１を脱気することで、容器１１内の不純物を含む残渣を除去した。

【０１７４】

［２］不純物除去工程（２回目）

ClF_3の入った容器１２の内温を温調装置にて２５℃（蒸発温度）に保持した。本容器１２と、温調装置で内温０℃（捕集温度）に保持した容器１１の間に設けた仕切弁１３を開き、ClF_3の蒸気の一部を容器１２から容器１１に移動させ凝縮して捕集し回収した（容器１２での回収量２．６６モル、収率９７．８％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１１を脱気することで、容器１１内の不純物を含む残渣を除去した。

【０１７５】

［１］～［２］の一連の工程における、塩素基準のClF_3の総収率は、９５．６％だった。実施例５と同様の方法で、容器１１内の気体のClF_3を「気相を分析するための抜出口１７」、液体のClF_3を「液相を分析するための抜出口１８」から、各々抜出して、超純水に吸収させた後、前述の誘導結合プラズマ質量分析計で不純物のSiF_4、MoF_6、ＮａＦの含有率を、各々Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ換算して測定した。容器１２のClF_3の不純物を分析した。液相の測定結果は、Ｓｉ、１０ｗｔ．ｐｐｂ未満、Ｍｏ、２３０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａ、１０ｗｔ．ｐｐｂ未満であった。気相の測定結果は、Ｓｉ、１０ｗｔ．ｐｐｂ未満、Ｍｏ　１００ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａ　１０ｗｔ．ｐｐｂ未満だった。

【０１７６】

比較例６

実施例５で用いたのと同じClF_3を、実施例１と同じ装置を用い、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法における［転化工程］［再転化工程］を行わず、従来のフッ素化ハロゲン間化合物の精製で用いる［不純物除去工程］のみによる精製を行った。

【０１７７】

［１］不純物除去工程

先ず、真空脱気装置１６を稼動させ容器１１、１２内を脱気した。

脱気後の容器１１内に液体のClF_3、２５９．０ｇ（２．８０ｍｏｌ）を充填し、容器１１の内温を温調装置で２５℃（蒸発温度）に保持した。本容器１１と、温調装置で内温０℃（捕集温度）に保持した容器１２の間に設けた仕切弁１３を開き、ClF_3の蒸気の一部を容器１１から容器１２に移動させ凝縮し捕集して回収した（容器１１における回収量２．７２モル、収率９７．０％）。仕切弁１３を閉め、真空脱気装置１６により容器１２を脱気することで、容器１２内の不純物を含む残渣を除去した。

【０１７８】

塩素基準のClF_3の総収率は、９７．０％だった。実施例２と同様の方法で、容器１１内の気体のClF_3を「気相を分析するための抜出口１７」、液体のClF_3を「液相を分析するための抜出口１８」から、各々抜出して、超純水に吸収させた後、前述の誘導結合プラズマ質量分析計で不純物のSiF_4、MoF_6、ＮａＦの含有率を、各々Ｓｉ、Ｍｏ、Ｎａ換算して測定した。容器１１のClF_3の不純物を分析した。液相の測定結果は、Ｓｉ、１０ｗｔ．ｐｐｂ以下、Ｍｏ、３００ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａ、１０ｗｔ．ｐｐｂ以下であった。気相の測定結果は、Ｓｉ、７０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｍｏ　４２０ｗｔ．ｐｐｂ、Ｎａ

１０ｗｔ．ｐｐｂ以下だった。

【０１７９】

表６に比較例５，６における精製の条件および収率について示す。

【０１８０】

【表６】

	精製物質	開始量(mol)	[1]不純物除去工程(1回目)					[2]不純物除去工程(2回目)					総収率(%)
			蒸発温度(℃)	捕集温度(℃)	回収成分	収率(%)	回収量(mol)	蒸発温度(℃)	捕集温度(℃)	回収成分	収率(%)	回収量(mol)	
比較例５	ClF_3	2.78	25	0	缶出	97.8	2.72	25	0	留出	97.8	2.66	95.6
比較例６	ClF_3	2.80	25	0	留出	97.0	2.72						97.0

【０１８１】

２－３．実施例５～６および比較例５～６における、ClF_3の精製前後で測定した不純物量

表７に、実施例５～６および比較例５～６における、ClF_3の精製前後で測定した不純物量を示す。

【０１８２】

【表７】

実施例 比較例	精製物質	液相中の不純物濃度			気相中の不純物濃度		
		SiF_4	MoF_6	NaF	SiF_4	MoF_6	NaF
		wt.ppb (as Si)	wt.ppb (as Mo)	wt.ppb (as Na)	wt.ppb (as Si)	wt.ppb (as Mo)	wt.ppb (as Na)
精製前	ClF_3	20	400	<10	300	350	<10
実施例５	ClF_3	<10	20	<10	<10	<10	<10
比較例５		<10	230	<10	<10	<10	<10
実施例６	ClF_3	<10	30	<10	<10	100	<10
比較例６		<10	300	<10	70	420	<10

ClF の沸点：-100℃、ClF_3の沸点：11℃、SiF4 の沸点：-95℃、MoF6 の沸点：34℃

NaF の沸点：1700℃

【０１８３】

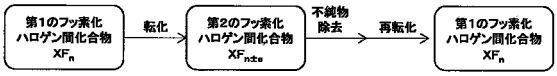
精製物質をClF_3とする、本発明のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法による実施例５と６と、本発明の範疇にない従来のフッ素化ハロゲン間化合物の精製方法による比較例５と６を比べると、ClF_3と沸点が近い不純物であるMoF_6は、実施例５より比較例６、及び実施例６より比較例６の方が、液相、気相のいずれにおいても多い。

【符号の説明】

【０１８４】

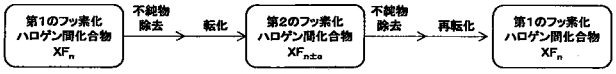
１１　ニッケル製容器
１２　ニッケル製容器
１３　仕切弁
１４　I_2ガス供給器、若しくはCl_2ガス供給器
１５　F_2ガス供給器
１６　真空脱気装置
１７　気相を分析するための抜出口
１８　液相を分析するための抜出口

【図１】



XはCl、Brまたは Iを表わす。n、および n±aはXに結合するフッ素原子の数を表わす。
XF_nと$XF_{n\pm a}$は、具体的には、ClF、ClF_3、ClF_5、BrF_3、BrF_5、IF_5、IF_7の中から選ばれる。
但し、nは≧1、aは≧1、n±aは≧1であり、nとaは自然数である。

【図２】



XはCl、Brまたは Iを表わす。nおよび n±aはXに結合するフッ素原子の数を表わす。
XF_nと$XF_{n\pm a}$は、具体的には、ClF、ClF_3、ClF_5、BrF_3、BrF_5、IF_5、IF_7の中から選ばれる。
但し、nは≧1、aは≧1、n±aは≧1であり、nとaは自然数である。

【図３】

