

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 31/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480036110.8

[43] 公开日 2007年1月3日

[11] 公开号 CN 1890174A

[22] 申请日 2004.12.10

[21] 申请号 200480036110.8

[30] 优先权

[32] 2003.12.11 [33] JP [31] 413238/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/018504 2004.12.10

[87] 国际公布 WO2005/056472 日 2005.6.23

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.5

[71] 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 三井有规

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生

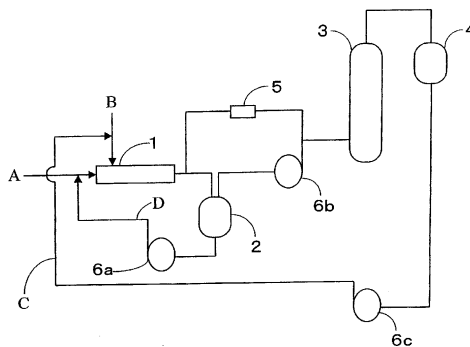
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

碳酰氟的制造方法及制造装置

[57] 摘要

本发明提供了收率良好地可工业制造 COF_2 的方法。本发明是碳酰氟的制造方法，该方法是向反应容器 1 内伴随稀释气体连续地供给一氧化碳 A 和氟 B，使之反应制造碳酰氟的方法，其特征在于，作为稀释气体使用氟化氢或碳酰氟。本发明还是碳酰氟的制造装置，该装置是使一氧化碳 A 与氟 B 反应生成碳酰氟的碳酰氟制造装置，其特征在于，设置有一氧化碳 A 的供给单元、氟 B 的供给单元、由氟化氢或碳酰氟形成的稀释气体的供给单元以及反应容器。



1. 碳酰氟的制造方法，该方法是向反应容器内伴随稀释气体连续地供给一氧化碳和氟，使之反应来制造碳酰氟的方法，其特征在于，作为稀释气体使用氟化氢或者碳酰氟。

2. 如权利要求1所述的碳酰氟的制造方法，其特征还在于，相对于一氧化碳的供给流量与氟的供给流量中较小的一个供给流量，上述稀释气体的供给流量的比率用体积比表示在1~100的范围内。

3. 如权利要求1或2所述的碳酰氟的制造方法，其特征还在于，供给氟化氢作为稀释气体进行上述反应之后，从所得的反应生成物中回收氟化氢，将回收的氟化氢作为上述反应的稀释气体循环使用。

4. 如权利要求1或2所述的碳酰氟的制造方法，其特征还在于，精制所得的反应生成物得到碳酰氟，将一部分所得的碳酰氟作为上述反应的稀释气体使用。

5. 碳酰氟的制造装置，该装置是使一氧化碳与氟反应生成碳酰氟的碳酰氟制造装置，其特征在于，设置有一氧化碳的供给单元、氟的供给单元、由氟化氢或碳酰氟形成的稀释气体的供给单元以及反应容器。

6. 如权利要求5所述的碳酰氟的制造装置，其特征还在于，具有将氟化氢从自反应容器取出的反应生成物中回收的单元以及将回收的氟化氢返送至反应容器的单元。

7. 如权利要求5所述的碳酰氟的制造装置，其特征还在于，具有将从反应容器取出的反应生成物精制而得到碳酰氟的单元以及将一部分回收的碳酰氟返送至反应容器的单元。

碳酰氟的制造方法及制造装置

技术领域

本发明涉及作为半导体制造装置等中的清洗气、蚀刻气、有机化合物的氟化剂而有用的碳酰氟（ COF_2 ）的有利于工业生成的制造方法。

背景技术

作为碳酰氟的合成法，已知有通过流通法将一氧化碳由氟直接氟化的方法（参考非专利文献 1）。但是在进行该反应时，为了避免爆炸的危险性、副反应引起的碳酰氟的反应收率低以及剧烈放热，需要在反应系中添加 N_2 、He、Ne、Ar 等惰性气体（参考专利文献 1）。

这样，在使用惰性气体稀释作为原料气体的一氧化碳和氟的方法中，较好为稀释至在反应器的出口处的 COF_2 的浓度小于等于 50 体积%。经该方法反应后，需要精制所得的 COF_2 ，作为该精制方法，可考虑使用蒸馏精制或者将 COF_2 在小于等于熔点（ -111°C ）的条件下冷却，使之凝固再收集精制的方法。

但是，作为使 COF_2 凝固再收集的方法，从液氮等极低温冷却介质的成本、凝固收集装置中伴随进行 COF_2 的凝固收集而产生的与冷却面的总导热系数下降的方面考虑，是不适于工业制造的工艺方法。另一方面，通过蒸馏精制的方法中，使 COF_2 （大气压下沸点为 -85°C ）凝缩液化，将 COF_2 与沸点低于其的上述惰性气体分离，此时，凝缩温度（例如从 -70°C 到 20°C ）下蒸气分压的 COF_2 会伴随上述惰性气体损失，存在 COF_2 收率低下的问题。

【专利文献 1】日本专利特开 2003-267712 号公报

【非专利文献 1】Handbook of preparative inorganic chemistry I, 206 页 2nd ed., Georg Brauer, ed., Academic Press, New York, 1965

发明的揭示

发明要解决的课题

本发明的目的是提供没有上述问题、COF₂收率良好、可用于工业制造的方法。

解决课题的方法

本发明提供了碳酰氟的制造方法，该方法是向反应容器内伴随稀释气体连续地供给一氧化碳和氟，使之反应制造碳酰氟的方法，其特征在于，作为稀释气体使用氟化氢或者碳酰氟。

另外，本发明提供了碳酰氟的制造装置，该装置是使一氧化碳与氟反应生成碳酰氟的碳酰氟制造装置，其特征在于，设置有一氧化碳的供给单元、氟的供给单元、由氟化氢或碳酰氟形成的稀释气体的供给单元以及反应容器。

发明效果

本发明中，当使用氟化氢作为稀释气体时，由于氟化氢的沸点（大气压下为19.5℃）较COF₂的沸点（大气压下为-85℃）高，因此通过冷却所得的反应生成物，可容易地通过气液分离将氟化氢和COF₂分离。

另外，本发明中，如使用主要含有COF₂的稀释气体，则在蒸馏精制时不会发生蒸气分压的COF₂的损失。

即，通过本发明可以从反应结束后的反应生成物中容易地回收COF₂，可以以工业规模高收率地制造高纯度的COF₂。

附图的简单说明

【图1】显示本发明的制造方法的一例的流程图。

【图2】本发明的制造装置的简图。

【符号说明】

- 1: 反应容器
- 2: 冷阱
- 3: COF₂精制装置
- 4: COF₂储槽
- 5: 压力调整阀
- 6a、6b、6c: 泵
- 7: 反应装置
- 8: 冷却夹套
- A: 第1原料气体

- B: 第 2 原料气体
- C: 稀释气体
- D: COF_2
- E: 反应生成物
- F: 冷却介质

实施发明的最佳方式

本发明中，使用氟化氢或者碳酰氟作为稀释气体。氟化氢是不会被反应性高的氟所氟化的物质，沸点接近常温，由于与 COF_2 的沸点差别大因此易分离，价格便宜且容易得到，因此较为适宜。另外， COF_2 与使用低沸点的 N_2 、 He 、 Ne 、 Ar 等惰性气体作为稀释气体的情况相比，在蒸馏精制时没有蒸气分压的 COF_2 的损失方面较好。

相对于一氧化碳的供给流量与氟的供给流量中较小的一个供给流量，上述稀释气体的供给流量的比率用体积比表示，较好为 1~100，特好为在 1~40 的范围。上述比率在该范围时，可以避免由副反应引起的碳酰氟的反应收率低、放热高。

稀释气体较好为只由氟化氢、 COF_2 或者它们的混合物形成，但是在不妨碍本发明效果的范围内也可以含有其他的惰性气体。

另外，本发明中，使用含有氟化氢的稀释气体时，较好为从所得的反应生成物中分离、回收氟化氢，再作为稀释气体供给至反应容器使用。

另一方面，本发明中，使用含有 COF_2 的稀释气体时，较好为精制所得的反应生成物得到 COF_2 ，将一部分所得的 COF_2 再次作为稀释气体供给至反应容器使用。

另外，作为含有 COF_2 的稀释气体，也可直接使用所得的反应生成物。只是这种情况时，由于反应生成物中可能存在未反应的氟，因此较好为将要循环的反应生成物返送至氟的供给通路。

上述反应生成物的精制较好为通过蒸馏来进行，例如，在 0.2~5MPa（绝对压，以下相同）的压力、温度 -20~130℃ 的条件进行蒸馏，可以得到纯度高的 COF_2 。

这样，将回收、再利用稀释气体时的制造流程的概念图示于图 1。在图 1 中，第 1 原料气体 A 以及第 2 原料气体 B 可任意是氟或一氧化碳。另外，图 1

中，在第1原料气体A的供给通路中设置有含有氟化氢的稀释气体的供给口，在第2原料气体B的供给通路中设置有含有 COF_2 的稀释气体的供给口，但是这些稀释气体的供给口的位置不限于上述，例如也可直接设置在反应容器1中。

从使氟的反应性得到抑制的观点来看，较好为在供给氟的供给通路设置稀释气体的供给口。

本发明中，混合一氧化碳和氟气体，使之反应的反应域温度通常较好为 $20\sim 500^\circ\text{C}$ 。另外，该反应域的温度较好为小于等于构成反应容器的部件的耐热温度，例如部件由SUS304形成的情况时，较好为小于等于 500°C 。

另一方面，反应容器的外壁，从抑制由副反应副生的杂质以及对热保护反应容器的观点来考虑，较好为至大于等于 20°C 、小于等于 100°C ，特好为冷却至大于等于 20°C 、小于等于 60°C 。

另外，本发明中反应的压力可以是减压或加压，通常较好为大于等于 0.01MPa 、小于等于 0.15MPa 的大气压附近，更好为大于等于 0.02MPa 、小于等于 0.13MPa 。

一氧化碳的供给流量与氟的供给流量的比率，以摩尔比表示，较好为一氧化碳的供给流量/氟的供给流量 $=1\sim 4$ ，特好为 $1\sim 1.1$ 。上述比率如超过上述范围，即过剩添加一氧化碳时，需要在之后的反应生成物的精制工序中分离过剩的一氧化碳，这成为 COF_2 收率低下的主要原因。

本发明中，作为稀释气体使用含有氟化氢的稀释气体时，较好为：通过用冷阱等将从反应容器取出的反应生成物冷却至低于氟化氢的沸点的温度，使氟化氢液化来将氟化氢与 COF_2 进行气液分离。在此，气液分离时的冷却温度较好为 $-70\sim 10^\circ\text{C}$ 。

本发明的碳酰氟的制造方法可使用具有一氧化碳的供给单元、氟的供给单元、由氟化氢或碳酰氟形成的稀释气体的供给单元以及反应容器的碳酰氟的制造装置进行实施。

使用氟化氢作为稀释气体的情况时，当从所得的反应生成物中分离、回收氟化氢，再次作为稀释气体供给至反应容器使用时，较好为使用具有将氟化氢从自反应容器取出的反应生成物中回收的单元以及将回收的氟化氢返送至反应容器的单元的上述制造装置。

另外，使用 COF_2 作为稀释气体的情况时，当精制所得的反应生成物得到 COF_2 ，将一部分所得的 COF_2 再次作为稀释气体供给至反应容器使用时，较好为

使用具有精制从反应容器取出的反应生成物得到碳酰氟的单元以及将一部分回收的碳酰氟返送至反应容器的单元的上述制造装置。

作为本发明的碳酰氟的制造装置的一例，例如可使用图 2 所示的装置。该反应装置是双重管结构，使冷却介质 F 在作为反应容器的内筒 1 与外筒之间流通。在进行反应的内塔中，供给作为第 1 原料气体 A 的一氧化碳以及作为第 2 原料气体 B 的氟。在图 2 所示的装置中，显示了将稀释气体 C 分别从一氧化碳的供给通路和氟的供给通路供给的示例。一边将一氧化碳和氟化氢在内筒 1 中流通一边将其混合，反应生成碳酰氟。

实施例

以下，通过实施例更详细地说明本发明。例 1 为比较例，例 2 为实施例。

[例 1]

准备图 2 所示的反应装置。内筒为 SUS304 制，其直径为 25mm。另外，作为第 1 原料气体的供给通路以及第 2 原料气体的供给通路，使用内径为 12.5mm 的配管。通过第 1 原料气体的供给通路，以 $1000\text{cm}^3/\text{分}$ （标准状态）的供给速度向内筒内供给氟，通过第 2 原料气体的供给通路，向内筒 1 内供给氮 $4000\text{cm}^3/\text{分}$ （标准状态）与一氧化碳 $1000\text{cm}^3/\text{分}$ （标准状态）的混合气体。这时，内筒内的反应压力为 0.12MPa，反应温度小于等于 500°C 。在 0.2~5MPa 的压力下蒸馏从反应气体出口回收的反应生成物 E，分离出 COF_2 。所得的 COF_2 的收率为 80% 左右。

[例 2]

使用与例 1 相同的反应装置，除了代替氮供给 COF_2 $4000\text{cm}^3/\text{分}$ （标准状态）作为稀释气体 C 之外，进行与例 1 相同的反应。使用气相色谱法分析从反应气体出口回收的反应生成物 E 的纯度，结果 COF_2 的纯度为 99%，收率为 90%。

产业上利用的可能性

本发明的制造方法可适用于作为半导体制造装置等中的清洗气、蚀刻气体、有机化合物的氟化剂而有用的碳酰氟（ COF_2 ）的工业制造方法。

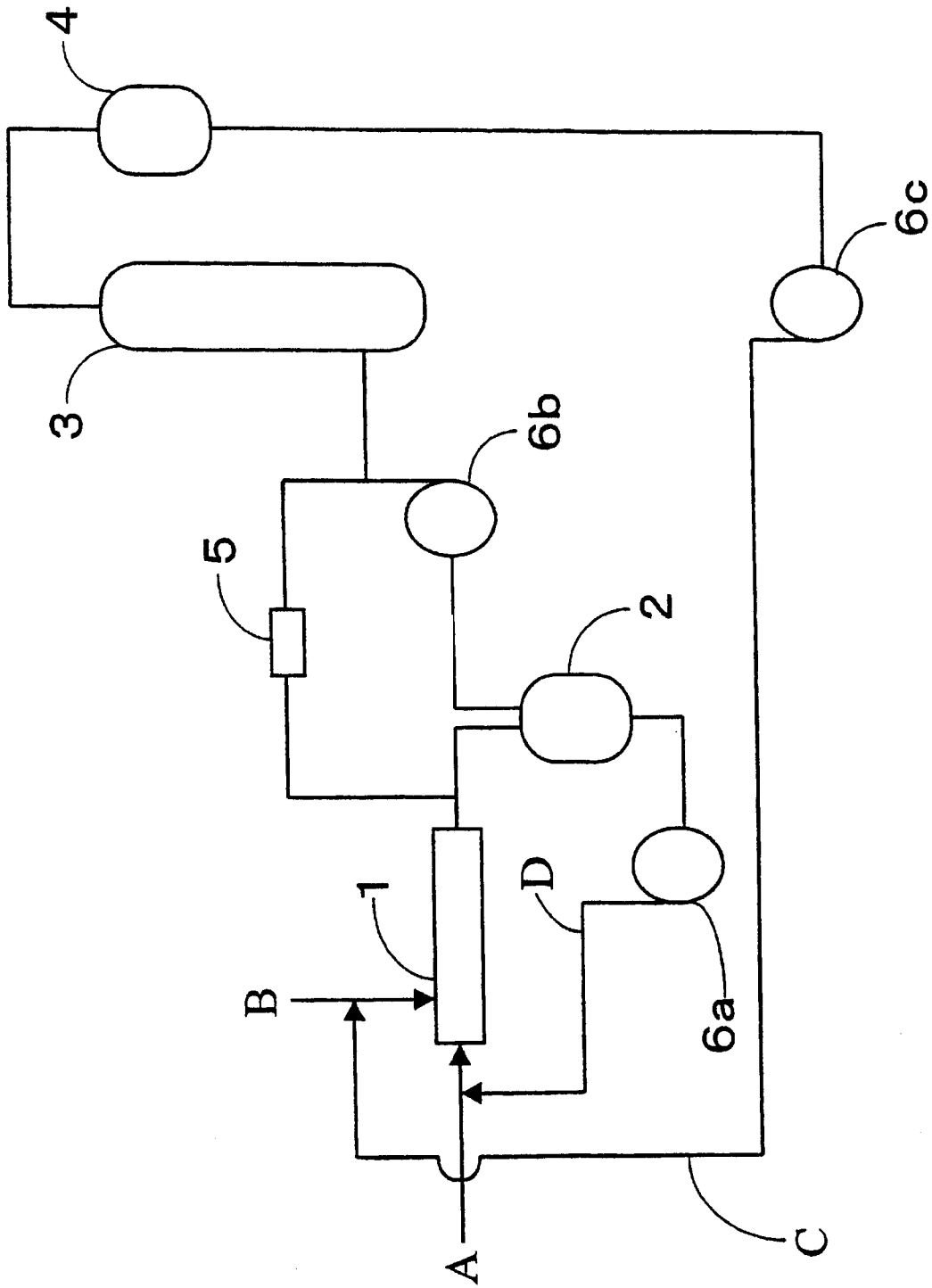


图 1

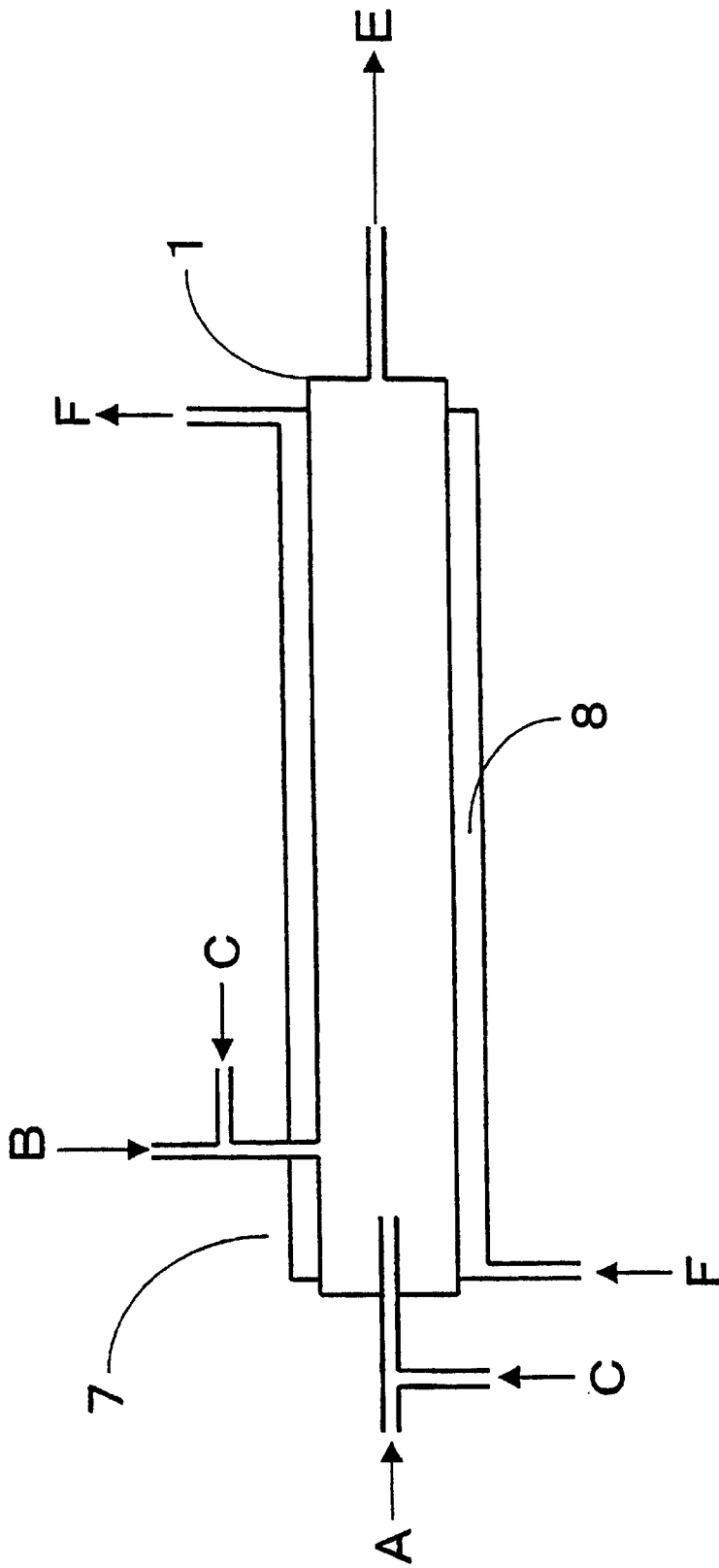


图 2