

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 1 B	6/00 (2006.01)	C 0 1 B	6/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁)

(21)出願番号 特願2009-254833(P2009-254833)
 (22)出願日 平成21年11月6日(2009.11.6)

(71)出願人 000195661
 住友精化株式会社
 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1
 (74)代理人 100095429
 弁理士 根本 進
 (72)発明者 畑 啓之
 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1住
 友精化株式会社内
 (72)発明者 坂本 純一
 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1住
 友精化株式会社内
 (72)発明者 田井 慎一
 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1住
 友精化株式会社内

(54)【発明の名称】ジボランの製造方法

(57)【要約】

【課題】不純物である塩化メチルおよびメタンを発生することなく純度の高いジボランを収率良く得ることができ、リサイクル可能な溶媒の歩留りを向上できるジボランの製造方法を提供する。

【解決手段】ソジウムボロハイドライドとジボランを反応させることで反応中間体である NaB_2H_7 を生成する。その反応中間体と酸を反応させることで、前記ソジウムボロハイドライドと反応するジボランの量を超える量のジボランを生成する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ソジウムボロハイドライドとジボランを反応させることで反応中間体を生成し、前記反応中間体と酸を反応させることで、前記ソジウムボロハイドライドと反応するジボランの量を超える量のジボランを生成するジボランの製造方法。

【請求項 2】

前記反応中間体の生成に供するソジウムボロハイドライドの量に対するジボランの量をモル比で 0.5 以上とする請求項 1 に記載のジボランの製造方法。

【請求項 3】

前記酸として無機酸を用いる請求項 1 または 2 に記載のジボランの製造方法。

10

【請求項 4】

前記ソジウムボロハイドライドをポリエーテル系溶媒に溶解させる請求項 1 ~ 3 の中の何れか 1 項に記載のジボランの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はジボラン (B_2H_6) の製造方法に関する。ジボランは、沸点 - 92.5 で常温では気体であり、引火性、毒性が強く、そのまま燃料、ロケット推進薬等として利用され、また、窒素 (N_2)、アルゴン (Ar)、ヘリウム (He)、水素 (H_2) 等のガスで希釈された混合ガスとして、半導体、太陽電池等の製造用ドーパントや BPSG 絶縁膜材料として利用される。さらにジボランは、種々のアミン付加体や高次ボランのような、より安定した取扱い容易な物質に変えられ、例えば、めっき工業分野における還元剤や、有機成分分野における生理活性物質等として幅広く利用される。

20

【背景技術】

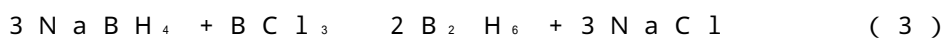
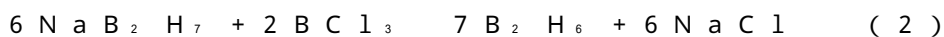
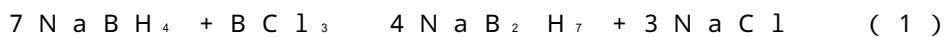
【0002】

ジボランの製造方法として、エチレングリコールジメチルエーテル類等の溶媒中で、ソジウムボロハイドライド ($NaBH_4$) と三塩化ホウ素 (BCl_3) とを反応させることで生成する方法が知られている (特許文献 1 参照)。

【0003】

上記従来のジボランの製造方法における反応は、以下の反応式 (1) で示される反応と、反応式 (2) で示される反応の 2 段階で進み、両反応式を足し合わせた反応式 (3) により全体の反応が表される。

30



【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 3 - 93603 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

例えば半導体の製造に用いられるジボランは高品質のものが要求される。しかし、上記従来の方法で得られるジボランは不純物として塩化メチル (CH_3Cl) およびメタン (CH_4) を含むため、純度、収率を十分に向上することができない。上記特許文献においては、得られるジボランの純度はコールドトラップにより半精製した状態で 97.8 ~ 99.6%、収率は 85.1 ~ 89.0% であり、不純物として塩化メチルおよびメタンを含む。そのような塩化メチルやメタンを除去するための精製工程は製造コストを増大させる。

【0006】

50

さらに従来の製造方法においては、反応に用いられる溶媒が分解され、溶媒に不純物が蓄積されて溶媒の歩留まりが悪化し、溶媒を再利用するためには再生処理のための新たな精製工程が必要になり、製造コストが増大する。

【 0 0 0 7 】

そのため、ジボランの生成反応直後における純度と収率を向上させ、精製工程における負荷の低減を図り、効率的な生産を行うことが求められている。本発明は、このような課題を解決できるジボランの製造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 】

【 0 0 0 8 】

本件発明者らは、ジボランの生成反応直後における純度と収率を向上させるための技術の開発に先立ち、従来技術における不純物の発生メカニズムについて検討した。その結果、次のような不純物の発生メカニズムが判明した。すなわち、反応式(1)で表される反応に際して、三塩化ホウ素と反応した溶媒の末端のエーテル結合が開裂し、塩化メチルを生じる。その塩化メチルが、ソジウムボロハイドライドにより還元されることでメタンとなる。ソジウムボロハイドライドが反応系内にある間は、発生した塩化メチルは比較的速やかにメタンにまで還元される。反応式(2)で表される反応に際しては、反応系内のソジウムボロハイドライドは消費され尽くされているので、塩化メチルがメタンに還元されることはないが、反応が進むに従い反応中間体である NaB_2H_7 の量が減少するので、三塩化ホウ素が溶媒の分解に大きく寄与するようになり、より多くの塩化メチルが発生するようになる。

【 0 0 0 9 】

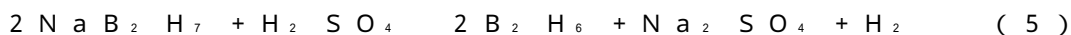
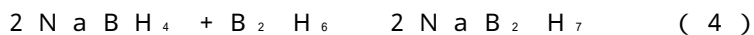
上記のような従来技術における不純物の発生メカニズムから、三塩化ホウ素を用いることなく、反応中間体である NaB_2H_7 を生成し、その反応中間体からジボランを生成すれば、不純物である塩化メチルとメタンの発生がないことが究明された。本件発明者らは、かかる不純物の発生メカニズムの究明に基づき三塩化ホウ素を用いることのないジボランの製造方法につき鋭意検討を行い、ソジウムボロハイドライドとジボランの反応により生成される反応中間体である NaB_2H_7 に酸を作用させることで、そのソジウムボロハイドライドと反応するジボランの量を越える量のジボランを生成できることを新たに見出し、本発明をなすに至った。

【 0 0 1 0 】

本発明によるジボランの製造方法は、ソジウムボロハイドライドとジボランを反応させることで反応中間体を生成し、前記反応中間体と酸を反応させることで、前記ソジウムボロハイドライドと反応するジボランの量を越える量のジボランを生成することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

本発明において、ソジウムボロハイドライドとジボランを反応させることで反応中間体である NaB_2H_7 を生成する第1段階の反応は以下の反応式(4)で示され、その反応中間体と酸を反応させることでジボランを生成する第2段階の反応は、酸として硫酸を用いる場合は以下の反応式(5)で示される。



なお、その第2段階の反応は、 NaB_2H_7 を $\text{NaH} + \text{B}_2\text{H}_6$ と書き記すことができることから、 NaH を酸で中和することにより B_2H_6 を得る反応であると考えられることができる。

本発明においては三塩化ホウ素を使用することなくジボランを得ることができる。よって、ジボランに不純物である塩化メチルおよびメタンが含まれることはなく、また、その不純物の溶媒への蓄積をなくしてリサイクル可能な溶媒の歩留りを向上できる。

本発明においては、前記ソジウムボロハイドライドをポリエーテル系溶媒に溶解させるのが好ましい。三塩化ホウ素を用いない本発明の方法により、ポリエーテル系溶媒を分解することなく反応を進めてジボランを得ることができる。

【 0 0 1 2 】

本発明においては、前記反応中間体の生成に供するソジウムボロハイドライドの量に対するジボランの量をモル比で 0.5 以上とするのが好ましい。これにより、ジボランの最終収率の低下を防止できる。

【 0 0 1 3 】

本発明において、反応中間体と反応させる酸の種類は、 NaB_2H_7 を中和してジボランを遊離させることができれば特に限定されず、例えばフッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、硫酸、リン酸などの無機の強酸、ホウ酸、二酸化炭酸、炭酸水素ナトリウムなどの無機の弱酸、蟻酸、酢酸、フェノールなどの有機酸を用いることができ、溶媒のリサイクル等を考慮すると無機酸を使用するのが好ましい。

10

【 0 0 1 4 】

本発明においては、溶媒にソジウムボロハイドライドが完全に溶解する前に、そのソジウムボロハイドライドの溶液中にジボランを供給して第 1 段階の反応を開始してもよい。これは、本発明においては溶媒の副反応が起こらず、溶媒への NaB_2H_7 の溶解度が NaBH_4 の溶解度よりも大きいことから、溶媒量は NaB_2H_7 を完全に溶解できる量であれば足りることによる。よって、溶媒にソジウムボロハイドライドが完全に溶解する前に第 1 段階の反応を開始することで、反応の容積効率を向上させ、ひいてはジボランの生産性を向上させることが可能になる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、不純物である塩化メチルおよびメタンを発生することなく純度の高いジボランを収率良く得ることができ、さらにリサイクル可能な溶媒の歩留りを向上することができる工業的に有利なジボランの製造方法を提供できる。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

本発明方法は、ガス吹込み管、攪拌器、還流冷却器、ヒーター等を備えたガラス製または金属製の反応容器や反応釜といった公知の反応器を用いて行うことができる。まず、反応器に所定量の溶媒とソジウムボロハイドライドを仕込み、攪拌することで溶媒にソジウムボロハイドライドを溶解させる。溶媒としてはポリエーテル系のものが好ましく、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、ジグリム、トリグリム、テトラグリムなどが好適であり、また、エーテルの末端がエチル基、プロピル基、ブチル基などのものも利用可能である。溶媒の量は溶媒種と反応を行なう温度により異なるが、例えばジグリムを用いる場合はソジウムボロハイドライド 1 g あたり 5 ml 以上あればよく、また、ソジウムボロハイドライドを反応前に完全溶解させる量である必要はなく、ソジウムボロハイドライドとジボランとの反応により反応中間体である NaB_2H_7 を生成でき、その生成された NaB_2H_7 を溶解させることができる量であればよい。

30

【 0 0 1 7 】

その反応器内のソジウムボロハイドライドの溶液に浸したガス吹き込み管により、窒素、アルゴン、ヘリウム等のイナートガスを冷却下に吹き込み、イナートガスで系内の気相領域の雰囲気十分に置換する。これは、系内に水分、アルコール分などがあると、生成されたジボランがそれらと反応してホウ酸およびホウ酸エステルに容易に変化して収率が低下し、また、反応器材料として一般に用いられるステンレススチールが水分に含まれる無機の強酸や有機酸により腐食されるため、それらを防止するためであり、さらに、生成されたジボランが重合して高次ボランが生成されるのを抑制するためである。

40

【 0 0 1 8 】

イナートガスで系内の気相領域の雰囲気十分に置換した後、ソジウムボロハイドライドの溶液中にガス吹き込み管を用いてジボランを吹き込む。これにより、溶媒中でソジウムボロハイドライドとジボランが反応することで反応中間体である NaB_2H_7 を生成する第 1 段階の反応が開始する。この第 1 段階の反応における反応温度は、好ましくは -10 ~ 35、より好ましくは 0 ~ 25 に保って行なう。-10 よりも低くなると反

50

応は進行するが冷却に多くのエネルギーを要し、35 を超えると反応速度は増加するが反応溶液中に吹き込まれたジボランの一部が未反応のまま気相領域に抜けるためである。そのガス吹き込み管から、ジボランと同時にイナートガスを吹き込むことで、反応溶液の逆流防止、吹き込み管の閉塞防止、反応器外からの空気の侵入防止等を図ってもよい。

【 0 0 1 9 】

反応溶液中に供給したジボランの量が、反応器に仕込んだソジウムボロハイドライドに対してモル比で0.4 ~ 0.6 に達した時点で、そのジボランの供給を停止する。これは、そのモル比が0.4 未満では最終収率が低下し、0.6 を超えても効果に変化はないことに拠る。第1段階の反応において反応中間体の生成に供するソジウムボロハイドライドの量に対するジボランの量は、ジボランの最終収率の低下を防止する上ではモル比で0.5 以上とするのが好ましい。第1段階の反応は反応速度が速く、生成物である反応中間体の NaB_2H_7 が安定した化合物として存在するので、反応に要する時間は反応溶液中へのジボランの吹き込み速度で決定されることになる。

10

【 0 0 2 0 】

次に、反応器に酸を供給し、反応中間体の NaB_2H_7 と酸を反応させることで、第1段階の反応でソジウムボロハイドライドと反応するジボランの量を超える量のジボランを生成する第2段階の反応を開始する。この第2段階の反応においては、第1段階の反応におけるよりも反応温度を上昇させる。第2段階の反応において用いる酸は、溶媒のリサイクル等を考慮して無機酸を使用するのが好ましい。第2段階の反応に際しても、ガス吹き込み管から反応溶液中にイナートガスを吹き込むのが好ましい。

20

【 0 0 2 1 】

第2段階の反応における酸の供給は、反応中間体が溶解した反応溶液中への気相での吹き込み、あるいは液相での滴下により行うことができる。その供給する酸の量は、反応器に仕込んだソジウムボロハイドライドの量に対し、モル当量で70% ~ 100% の範囲にすればよい。例えば、酸として気体の塩化水素を用いる場合は、ソジウムボロハイドライドの量に対する塩化水素ガスの量をモル比で0.70 ~ 1.00 として反応溶液中へ吹き込み、酸として液相の硫酸を用いる場合は、ソジウムボロハイドライドの量に対する硫酸の量をモル比で0.35 ~ 0.50 として反応溶液中へ滴下する。ソジウムボロハイドライドの量に対する酸の量は、当量の70% 未満では生産性が低下するので好ましくなく、また、当量より過剰になると溶媒が酸性となるためリサイクル前にpH調整が必要となるので好ましくない。なお、ソジウムボロハイドライドの量に対する酸の量が当量より少ない場合、反応溶液中に反応中間体の NaB_2H_7 が残存することになるが、その反応溶液から反応副生成物（酸として例えば硫酸を用いる時は Na_2SO_4 、塩化水素を用いる時は NaCl ）を除去したものを溶媒としてリサイクルすれば、残存した NaB_2H_7 がジボランの生成に寄与するので、収率の低下にはつながらない。 NaB_2H_7 は反応溶液中で安定して存在するので、反応時間が特に収率に影響することはないが、実際の生産性を考慮すると酸の添加時間は1 ~ 6時間程度が適当である。第2段階の反応における反応温度は好ましくは20 ~ 100、より好ましくは25 ~ 80 である。その反応温度が20 未満になると発生するジボランの反応溶液への溶解度が高くなる結果、ジボランの気化が不十分となり、100 を超えると温度を高くしてもエネルギー的に不利になるだけである。

30

40

【 0 0 2 2 】

第2段階の反応によって反応溶液中に生成したジボランは吸熱してガスとなり、反応器の気相領域のイナートガスと共に反応器から粗ジボランとして流出される。反応器からイナートガスと共に流出する粗ジボランを、還流冷却器、-78 に冷却した第1コールドトラップを経由して、液体窒素により約-196 に冷却された第2コールドトラップに導き、ジボランのみを凝縮、固化させることでイナートガスと分離し、しかる後に、第2コールドトラップの気相領域を真空排気した後、常温まで加熱し、気化させ、別途準備した圧力容器内に導き捕集する。これにより、半精製された状態のジボランを得る。

【 0 0 2 3 】

50

上記実施形態によれば、三塩化ホウ素を使用しないので、ポリエーテル系溶媒を分解することなく反応を進めてジボランを得ることができる。よって、不純物である塩化メチルおよびメタンが発生することはなく、純度の高いジボランを得ることができる。また、ジグライム等の溶媒の反応による不純物の発生はなく、溶媒には塩以外のなんらの不純物が蓄積することはないので、リサイクル可能な溶媒の歩留りを向上でき、リサイクル時に過ロス分として追加する溶媒量を低減できる。

【実施例】**【 0 0 2 4 】**

反応器の内容積が 1 0 L で、反応器出口に - 5 0 に冷却した還流冷却器を備え、その還流冷却器に約 - 7 8 に冷却した第 1 コールドトラップおよび約 - 1 9 6 に冷却した第 2 コールドトラップを接続したステンレス (S U S 3 0 4) 製電磁攪拌式反応器を用い、本発明方法を以下の条件下で実施した。

反応器にジグライム 6 . 0 0 L を仕込み、そこに粉末状のソジウムボロハイドライド 5 0 0 g (1 3 . 2 モル) を加えて攪拌して得た溶液に、ヘリウムガスを 1 0 L / 分で吹き込みつつ、その溶液を 2 5 にした。そのソジウムボロハイドライドの溶液中にジボラン 1 8 2 . 8 g (6 . 6 0 モル、仕込みソジウムボロハイドライドに対するモル比 0 . 5 0) を、流量計を通して 1 時間で吹き込み、第 1 段階の反応を行なった。この第 1 段階の反応は発熱反応であった。

次に、反応溶液を昇温して 4 0 とし、その反応溶液に 9 8 % 硫酸 6 6 0 g (6 . 6 0 モル、仕込みソジウムボロハイドライドに対するモル比 0 . 5 0) を 9 0 分かけて滴下し第 2 段階の反応を行なった。この硫酸滴下中にヘリウムガスを 2 0 0 m L / 分で反応溶液中に吹き込み続け、硫酸滴下後もヘリウムガスの吹き込みを 3 時間継続し、ジボランの発生を完結させた。

還流冷却器、第 1 コールドトラップを経由して第 2 コールドトラップに捕集された半精製品ジボランの収率を求め、また、品質として純度、メタン含有率、および塩化メチル含有率を求めた。さらに、反応後の溶媒をろ過し、副生した塩化ナトリウム (N a C l) を除去し、溶媒の回収量を求め、その回収した溶媒 1 0 0 g と蒸留水 1 0 0 g との混合液の p H を求めた。以下の表 1 に求めた各値を示す。

【比較例】**【 0 0 2 5 】**

比較例においては、仕込みソジウムボロハイドライドに対して当量の三塩化ホウ素をガス状にして吹き込む準備をした後に、ソジウムボロハイドライドの溶液中に、三塩化ホウ素 2 2 1 . 0 g (1 . 8 9 モル、仕込みソジウムボロハイドライドに対するモル比 0 . 1 4) を流量計を通して 1 時間で吹き込み、第 1 段階の反応を行なった。第 1 段階の反応終了後、ヘリウムガスで系内の気相領域の雰囲気置換した後に反応溶液を昇温して 4 0 とし、残りの三塩化ホウ素 2 9 4 . 6 g (2 . 5 1 モル、仕込みソジウムボロハイドライドに対するモル比 0 . 1 9) を 9 0 分で吹き込み、第 2 段階の反応を行なった。他は実施例と同じ操作を行った。

【 0 0 2 6 】

10

20

30

【表 1】

		実施例	比較例
半精製品ジボラン	収率 (%)	94.5	86.9
	純度 (%)	99.9	98.1
	CH ₄ 含有率 (%)	非検出	0.41
	CH ₃ Cl 含有率 (%)	非検出	1.37
溶媒	回収量 (L)	5.43	5.12
	pH	7.2	6.5

【 0 0 2 7 】

上記表 1 から、実施例により得られたジボランの収率および品質は比較例と比べて大幅に改善されていることを確認できる。また、回収された溶媒量は実施例では比較例よりも多く、さらに実施例では比較例よりも回収された溶媒は中性寄りであってリサイクル可能なものであることが確認された。

【 0 0 2 8 】

なお、本発明は上記実施形態や実施例に限定されず、例えばソジウムボロハイドライドの溶媒としてポリエーテル系以外のものを用いてもよく、また、具体的な実施条件は本発明の範囲内で種々変更できる。