



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102762525 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201180009940. 1

C07C 53/48(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 02. 09

C09K 13/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

C11D 7/30(2006. 01)

2010-032525 2010. 02. 17 JP

H01L 21/3065(2006. 01)

2010-143716 2010. 06. 24 JP

C07B 61/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2012. 08. 17

CN 1701056 A, 2005. 11. 23,

US 5710317 A, 1998. 01. 20,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/052702 2011. 02. 09

审查员 陈蔚

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/102268 JA 2011. 08. 25

(73) 专利权人 中央硝子株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 高田直门 井村英明 冈本正宗

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C07C 17/361(2006. 01)

C07C 19/08(2006. 01)

C07C 51/58(2006. 01)

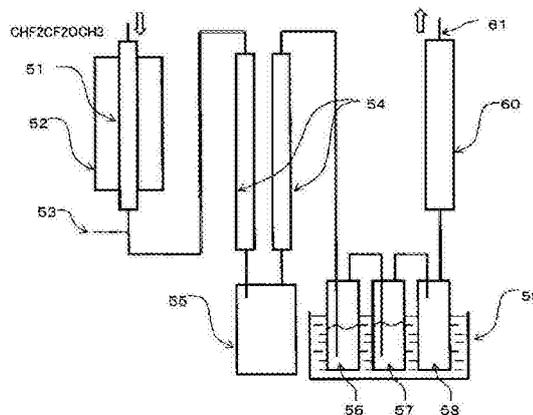
权利要求书1页 说明书23页 附图3页

(54) 发明名称

半导体气体的制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种单氟甲烷的制造方法,该方法至少具有:使1-甲氧基-1,1,2,2-四氟乙烷与催化剂接触进行热分解的热分解工序、以及从热分解产物中回收单氟甲烷的工序。通过该方法,可以实用且高效地制造基本上不含氟之外的卤素的单氟甲烷。



1. 一种单氟甲烷的制造方法,其至少具有:使 1-甲氧基-1,1,2,2-四氟乙烷与用氟化氢将氧化铝的氧原子的一部分置换为氟原子而制成的部分氟化氧化铝接触、在 140℃~200℃的热分解温度下进行热分解的热分解工序、以及从热分解产物中回收单氟甲烷的工序,

回收单氟甲烷的工序是包含任一如下工序的工序,所述工序为:通过冷却将部分热分解产物液化而分离单氟甲烷的工序 A;使相对于二氟乙酰氟为非活性的溶剂吸收二氟乙酰氟的工序 B;与相对于二氟乙酰氟为活性的化合物接触的工序 C。

2. 根据权利要求 1 所述的单氟甲烷的制造方法,其中,工序 A 的冷却温度为 -80 ~ -5℃。

3. 根据权利要求 1 所述的单氟甲烷的制造方法,其中,在工序 B 中,相对于二氟乙酰氟为非活性的溶剂是烃化合物。

4. 根据权利要求 1 所述的单氟甲烷的制造方法,其中,在工序 C 中,相对于二氟乙酰氟为活性的化合物是水、醇类、伯胺、仲胺或者 α β 不饱和羧酸酯。

5. 根据权利要求 1 或 4 所述的单氟甲烷的制造方法,其中,在工序 C 中,存在溶剂。

6. 根据权利要求 1 或 4 所述的单氟甲烷的制造方法,其中,在工序 C 中,存在碱性物质。

7. 根据权利要求 5 所述的单氟甲烷的制造方法,其中,在工序 C 中,存在碱性物质。

8. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的单氟甲烷的制造方法,其具有获得单氟甲烷并且分离获得二氟乙酰氟的工序。

半导体气体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及单氟甲烷(CH_3F)的制造方法,更详细而言,涉及制造用作蚀刻剂、清洗剂等半导体气体的单氟甲烷且同时制造用作药品、农药中间体的二氟乙酰氟或其衍生物的方法。

背景技术

[0002] 作为单氟甲烷的制造方法,已知有在催化下用氟化氢将氯甲烷氟化(氯-氟交换)的方法(专利文献1)。该方法的选择率高,但转化率低,很难称之为高效的生产方法。另外,作为目标产物的单氟甲烷(沸点: -78°C)与作为副产物的氯化氢(沸点: -85°C)不仅沸点接近,且显示共沸现象,因此不易蒸馏分离,使用复杂的提纯工艺(专利文献2)。进而,已知有使用四正丁基铵盐将碘甲烷氟化的方法(非专利文献1),但与专利文献1的方法相比,起始原料难以获取。另外,这些方法的起始原料不仅毒性高,且为破坏臭氧层的物质,需要在处理时加倍小心。另外,如专利文献2中记载的那样,当与自由基的反应性高的氯、溴、碘等混入制品时,会影响蚀刻速度等,因此不希望在原料中使用这些含卤素物质。

[0003] 专利文献3中记载了:通过使1-烷氧基-1,1,2,2-四氟乙烷接触金属氧化物催化剂来合成二氟乙酰氟或者二氟乙酸酯时,生成作为副产物的氟烷烃及作为该氟烷烃的分解物的烯烃、氟化氢,但未见关于单氟甲烷的收率、纯度、分离提纯法、活用方法等的记载。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2005/026090号小册子

[0007] 专利文献2:日本特开2006-111611号公报

[0008] 专利文献3:日本特开平8-92162号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:J. Am. Chem. Soc., 127 (7), 2050-2051 (2005)

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 已知在通过卤素-氟交换反应制造的含氟半导体用气体中,大多以杂质的形式包含起因于原料的、在半导体装置制造工序中规避的氯、溴、碘等氟之外的卤素,在各向异性蚀刻等精密的蚀刻中会产生各种问题。因此,本发明提供一种实用且高效地制造基本上不含氟之外的卤素的单氟甲烷的方法。

[0013] 本发明人等针对单氟甲烷的制造方法进行了研究,结果发现,通过使1-甲氧基-1,1,2,2-四氟乙烷与催化剂接触进行热分解,可以以高收率从所生成的热分解产物中简便地分离高纯度的单氟甲烷。

[0014] 即,本发明如下所示。

[0015] [发明1]

[0016] 一种单氟甲烷的制造方法,其至少具有:使 1-甲氧基-1,1,2,2-四氟乙烷与催化剂接触进行热分解的热分解工序、以及从热分解产物中回收单氟甲烷的工序。

[0017] [发明 2]

[0018] 根据发明 1,其中,回收单氟甲烷的工序是包含将部分热分解产物液化而分离单氟甲烷的工序的工序。

[0019] [发明 3]

[0020] 根据发明 2,其中,部分热分解产物的液化通过冷却而进行。

[0021] [发明 4]

[0022] 根据发明 3,其中,冷却温度为 $-80\sim-5^{\circ}\text{C}$ 。

[0023] [发明 5]

[0024] 根据发明 1,其中,回收单氟甲烷的工序是包含使相对于二氟乙酰氟为非活性的溶剂吸收二氟乙酰氟的工序的工序。

[0025] [发明 6]

[0026] 根据发明 5,其中,相对于二氟乙酰氟为非活性的溶剂是烃化合物。

[0027] [发明 7]

[0028] 根据发明 1,其中,回收单氟甲烷的工序是包含与相对于二氟乙酰氟为活性的化合物接触的工序的工序。

[0029] [发明 8]

[0030] 根据发明 7,其中,相对于二氟乙酰氟为活性的化合物是水、醇类、伯胺、仲胺或者 $\alpha\beta$ 不饱和羧酸酯。

[0031] [发明 9]

[0032] 根据发明 7 或 8,其中,在与相对于二氟乙酰氟为活性的化合物接触的工序中,存在溶剂。

[0033] [发明 10]

[0034] 根据发明 7~9,其中,在与相对于二氟乙酰氟为活性的化合物接触的工序中,存在碱性物质。

[0035] [发明 11]

[0036] 根据发明 1~10,其中,热分解工序以金属氧化物、部分氟化金属氧化物、金属氟化物、未处理或经氟化处理的磷酸或者未处理或经氟化处理的磷酸盐为催化剂,热分解温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。

[0037] [发明 12]

[0038] 根据发明 1~10,其中,热分解工序以氧化铝、部分氟化氧化铝或者氟化铝为催化剂,热分解温度为 $130^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ 。

[0039] [发明 13]

[0040] 一种半导体装置制造工序中的蚀刻剂或者清洗气体,其特征在于,其包含用权利要求 1~12 中任一项所述的方法制造的单氟甲烷。

[0041] [发明 14]

[0042] 一种半导体装置制造工序中的蚀刻方法或者清洗方法,其特征在于,其使用权利要求 1~12 中任一项所述的方法制造的单氟甲烷

[0043] [发明 15]

[0044] 根据发明 1~6, 其具有获得单氟甲烷且分离获得二氟乙酰氟的工序。

附图说明

[0045] 图 1A 为单氟甲烷的使用例 1、2 中使用的蚀刻用试样的剖面模式图。

[0046] 图 1B 为单氟甲烷的使用例 1、2 中使用的蚀刻用试样的蚀刻后的剖面模式图。

[0047] 图 2 为单氟甲烷的使用例 1、2 中使用的远程等离子体装置的概略剖面图。

[0048] 图 3 为实施例 1~21 中使用的装置的概略图。

[0049] 图 4 为实施例 22~24、参考例 5、6 中使用的装置的概略图。

[0050] 图 5 为实施例 26 中使用的装置的概略图。

[0051] 图 6 为实施例 27、28 中使用的装置的概略图。

具体实施方式

[0052] 本发明的制造方法由于原料中不含氯等, 因此可以制造不含作为杂质的、氟之外的卤素的高纯度单氟甲烷。本发明的方法可以制造能够作为半导体工业的蚀刻剂或清洗剂使用的高纯度单氟甲烷而无需通过复杂的手段进行提纯操作。本发明的制造方法由于在原料中使用对破坏臭氧层等地球环境的负担小、毒性低的 1-甲氧基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷, 因此是实用性高的制造方法。进而, 作为副产物而得到的二氟乙酰氟等具有作为药品、农药中间体的用途, 因此可以有效利用原料。

[0053] 本发明的制造方法是如下方法: 将 1-甲氧基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷在催化剂存在下进行热分解, 得到包含单氟甲烷的热分解产物, 并从该热分解产物中分离制造单氟甲烷的方法。与该方法相关的反应用下式表示。

[0054] $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{CHF}_2\text{COF}$

[0055] 作为本发明的原料的 1-甲氧基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷可以用公知的制造方法获得。例如, 可以通过使甲醇与四氟乙烯在氢氧化钾的存在下反应的方法来合成 1-甲氧基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷(J. Am. Chem. Soc., 73, 1329 (1951))。

[0056] 本发明所述的热分解的催化剂为金属氧化物、部分氟化金属氧化物、金属氟化物、磷酸或者磷酸盐, 以固体催化剂的形式使用。

[0057] 作为金属氧化物, 可例示出氧化铝、二氧化钛、氧化锆等, 特别优选容易获取的氧化铝。关于氧化铝, 可以向硫酸铝、硝酸铝等铝盐的水溶液中添加氨, 使氢氧化铝沉淀、成型、干燥并制成任意尺寸、形状的成型物。作为晶形, 优选比表面积大的 γ -氧化铝。可以使用作为干燥剂、吸附剂、催化剂载体等而市售的 α -氧化铝、 γ -氧化铝。关于金属氧化物, 优选的是, 在使用之前, 进行用氟化氢、有机氟化合物气体等将部分氧原子置换为氟原子而制成部分氟化金属氧化物的氟化处理, 从而防止反应中催化剂被氟化而导致活性降低。在不进行该氟化处理的情况下, 热分解而生成的单氟甲烷、原料在反应温度下与金属氧化物接触时, 催化剂会被氟化而导致催化剂活性变得不稳定, 另一方面, 单氟甲烷、二氟乙酰氟会被分解, 甲烷等烃类副产物会增加。由于氟化氢作为氟化剂较廉价且不会因处理而引起碳的析出, 因而优选用于氟化处理。

[0058] 金属氟化物之中, 特别优选氟化铝(AlF_3)或氟化钙(CaF_2)。这些氟化物优选为无

水物。在由含水物进行制备的情况下,优选通过加热进行脱水处理。在这些催化剂中,由于金属完全被氟化,因此不会出现诸如催化剂从原料或产物中牵引出氟等在金属氧化物的情况下发生的现象,但就金属氟化物而言,利用氟化氢等的氟化处理会将催化剂表面活化,因而优选。

[0059] 作为热分解的催化剂,也优选磷酸或磷酸盐(本说明书中,有时将磷酸和磷酸盐合并称为“磷酸盐”)。磷酸盐也可以是担载于载体的。作为磷酸,可以是正磷酸、多磷酸、偏磷酸中的任一种。作为多磷酸,可列举出焦磷酸等。磷酸盐是这些磷酸的金属盐。由于容易处理,因此优选为正磷酸。

[0060] 对磷酸盐没有特别限定,可列举出选自自由氢、铝、硼、碱土金属、钛、锆、镧、铈、钇、稀土类金属、钒、铌、铬、锰、铁、钴、镍组成的组中的至少 1 种金属的磷酸盐。作为主要成分的磷酸盐优选为磷酸铝、磷酸铈、磷酸硼、磷酸钛、磷酸锆、磷酸铬等。也优选它们包含其它金属。具体而言,优选为铈、镧、钇、铬、铁、钴、镍等,更优选为铈、铁、钇。这些之中,进一步优选为磷酸铝、磷酸铈以及由它们两种形成的磷酸盐。

[0061] 对磷酸盐催化剂的制备方法没有特别限定,可以直接使用市售的磷酸盐,也可以用通常的沉淀方法进行制备。作为沉淀方法的具体制备方法,例如,向金属的硝酸盐(为多种金属时制备各自的盐溶液。)与磷酸的混合水溶液中滴加稀释氨水,调节 pH,沉淀,根据需要进行熟化放置。其后,进行水洗,用洗涤水的电导率等来确认水洗是否充分。根据情况,取出部分浆料测定所含有的阳离子来进行确认。接着,过滤并干燥。对干燥的温度没有特别限定。优选为 80℃~150℃。进一步优选为 100℃~130℃。将所得干燥体粉碎来统一粒度,或进一步粉碎而成型为颗粒、球状。其后,在 200℃~1500℃的条件下在空气、氮气气氛中进行煅烧。优选在 400~1300℃下、进一步优选在 500℃~900℃下进行煅烧。

[0062] 煅烧时间随温度而异,为 1 小时~50 小时左右,优选为 2 小时~24 小时左右。煅烧处理是磷酸盐的稳定化所必需的处理,因此在比热分解反应的温度低的温度下处理时、处理时间短时,有时在反应初期不会充分地显示催化剂活性。另外,在上述的温度范围以上或进行长时间煅烧处理时,不仅需要过量的加热能量,有时还会引起催化剂的结晶化、有损催化剂活性,因而不优选。

[0063] 除主要成分之外的金属成分的添加的操作优选使用金属盐进行,以前述金属的硝酸盐、氯化物、氧化物、磷酸盐等的形式使用。其中,硝酸盐的水溶性大,因而优选。对添加量没有特别限定,通常相对于 1 克原子磷为 1 克原子以下,优选为 0.5 克原子以下。更优选为 0.3 克原子以下。这些金属成分可以向制备催化剂时的沉淀前的金属盐溶液中添加,另外,也可以在将煅烧催化剂后的磷酸盐催化剂浸渍在金属盐溶液等中后添加。

[0064] 金属氧化物、部分氟化金属氧化物、金属氟化物、磷酸或者磷酸盐催化剂也可以直接以粉末的形式作为流化床用催化剂使用,还可以压片成型为颗粒状后作为固定床用催化剂使用。在对粉体进行压片时,还可以添加粘结剂。粘结剂可以使用以往通常使用的糖类、高分子化合物、金属氧化物等,而在少量添加正磷酸、多磷酸、偏磷酸等磷酸时,可高效地压片成型而不会有损催化剂活性。

[0065] 作为催化剂,可以如前述那样直接使用活性成分,优选以担载于载体的状态使用。作为载体,可列举出氧化铝、二氧化钛、氧化锆、硫酸氧化锆($ZrO(SO_4)$)等金属氧化物,碳化硅,氮化硅,活性炭等,但特别优选活性炭。

[0066] 担载了磷酸的催化剂可以如下制备：将载体浸渍在磷酸溶液中而使其含浸，或者将通过喷雾而使其覆盖或吸附的催化剂干燥，从而制备。使其担载磷酸盐时，可使其含浸要担载的一种以上的化合物的单一溶液，或者通过喷雾使其覆盖或吸附后，再使其干燥，从而制备。另外，还可以在使其含浸第一化合物的溶液等并干燥后，进而使其含浸不同的化合物的溶液等。另外，通过在活性炭等载体的存在下，进行如上所述的基于磷酸盐的沉淀法的制备方法，也可以制备担载磷酸盐的催化剂。

[0067] 活性炭可以是以木材、木炭、椰子壳炭、棕榈核炭、素灰等为原素的植物系；以泥炭、褐炭、褐煤、烟煤、无烟煤等为原素的石炭系；以石油残渣、碳油等为原素的石油系或炭化聚偏二氯乙烯等合成树脂系等的任一种。可以从这些市售的活性炭中选择并使用，例如可列举出由烟煤制造的活性炭(Toyo Calgon Co., Ltd. 制造的 BPL 粒状活性炭)、椰子壳炭(Japan EnviroChemicals. ltd 制造的 Granular Shirasagi GX、SX、CX、XRC, Toyo Calgon Co., Ltd. 制造的 PCB)等，但不仅限于这些。形状、尺寸方面，通常使用粒状的形状、尺寸，球状、纤维状、粉体状、蜂窝状等只要适合于反应器则可在通常的知识范围内进行使用。

[0068] 本发明中使用的活性炭优选为比表面积大的活性炭。活性炭的比表面积在市售品的规格范围内即是充分的，分别为 $400\text{m}^2/\text{g}$ ~ $3000\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为 $800\text{m}^2/\text{g}$ ~ $2000\text{m}^2/\text{g}$ 。进而将活性炭用作载体时，将其在氢氧化氨、氢氧化钠、氢氧化钾等碱性水溶液中在常温附近浸渍 10 小时左右或 10 小时以上的时间，或者实施将活性炭用作催化剂载体时通常进行的利用硝酸、盐酸、氟氢酸等酸的前处理，预先进行载体表面的活化和灰分的去除。

[0069] 使本发明的磷酸盐催化剂或者担载了磷酸盐的催化剂也在使用前预先与氟化氢、氟化烃或者氟化氯化烃等含氟化合物接触来进行氟化处理，这会防止反应中的催化剂的组成变化，因此具有催化剂的长寿命化、防止异常反应的效果。

[0070] 作为本发明的金属氧化物等的载体，还可以包含除金属成分和氧之外的其它原子，优选选自由氧化铝(Al_2O_3)、氧化锆(ZrO_2)、二氧化钛(TiO_2)及硫酸氧化锆以及它们的部分氟化氧化物组成的组中的至少 1 种金属氧化物，从催化剂活性和催化剂寿命的方面出发，特别优选氧化铝和部分氟化的氧化铝。对催化剂中的氧原子和氟原子的比例没有特别限定。

[0071] 在本说明书和权利要求书中，在没有特别限定的情况下，如前述那样被部分氟化、氯化等的氧化铝、氧化锆等氧化物有时也用“氧化铝”、“氧化锆”等氧化物名称来表示。

[0072] 利用氟化氢的氟化处理可以显著提高反应的活性。优选的是，在至少高于热分解温度的温度下与氟化氢接触而进行。具体而言，在氧化铝等金属氧化物或氟化铝等金属氟化物的情况下，为 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 左右，优选为 $250\sim 500^\circ\text{C}$ 左右，更优选为 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 。在仅磷酸盐的情况下，为 $200\sim 700^\circ\text{C}$ 左右，优选为 $250\sim 600^\circ\text{C}$ 左右，更优选为 $300\sim 550^\circ\text{C}$ 。另一方面，在担载磷酸盐的催化剂的情况下，为 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 左右，优选为 $250\sim 500^\circ\text{C}$ 左右，更优选为 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 。任一情况下，当低于 200°C 时，处理需要时间，而超过最高温度范围进行处理则需要过量的加热能量，因而不优选。另外，处理时间与处理量、处理温度也相关，无法进行限定，为 1 小时~10 天左右，优选为 3 小时~7 天左右。

[0073] 对于热分解而言，在以上说明的催化剂之中，特别优选氟化铝、氟化钙、将氧化铝或者磷酸铝用氟化氢处理过的催化剂。

[0074] 关于热分解，可以列举气相流通连续方式作为最优选的形式，但并非仅限于此。反

应器的尺寸 / 形状可根据反应物的量等进行适当变更。

[0075] 对于热分解而言,可在反应条件下存在非活性的气体,但单氟甲烷和非活性气体的分离操作会变得繁杂。

[0076] 热分解温度取决于催化剂的种类或接触时间,通常为 100~400℃,优选为 110~350℃,更优选为 130~320℃,进一步优选为 130~260℃,特别优选为 140~200℃。反应温度低于 100℃时,单氟甲烷的选择率高而转化率低,因此生产率低,不优选。而反应温度超过 400℃时,转化率几乎为 100%,但对反应装置要求过于严苛的耐热性,需要过量的加热能量,因此是不经济的,不优选,而且有时还会发生副反应。例如,如后述的参考例 5 所示那样,所生成的二氟乙酰氟在高温下与催化剂接触时,有时会分解为三氟甲烷(CHF_3)。该 CHF_3 (沸点 = -82℃)与作为目标化合物的单氟甲烷(沸点: -78℃)的沸点接近,增加蒸馏分离的负担,因此理想的是尽量抑制其生成。

[0077] 反应时间(接触时间)取决于反应温度,通常为 0.1~1000 秒,优选为 1~500 秒,更优选为 10~300 秒。反应时间短于 0.1 秒时,存在转化率变低的风险,另一方面,长于 1000 秒时,生产率会降低,因此分别不优选。相反地,在反应温度低于 100℃的、反应极其缓慢的区域中,也可延长接触时间来提高转化率。

[0078] 对反应压力没有特别限定,可以为常压、减压或者加压的任一种。优选为 0.05~0.5MPa (0.5~5 个大气压)左右,通常优选为容易作业的大气压附近的压力。

[0079] 热分解反应可以使 1-甲氧基-1,1,2,2-四氟乙烷的转化率基本上为 100%。转化率与三氟甲烷的副产率相关,在期待减少三氟甲烷的生成而使提纯工序简略化的情况下,优选设为 30~95%,更优选为 50~90%。转化率低于 30%时,单氟甲烷的生产率低,而超过 95%时,有时会增加三氟甲烷的副产。

[0080] 热分解反应的催化剂有时会发生经时性的焦化,催化剂的活性有时会降低。活性已经降低的催化剂可以通过在 200℃~1200℃下、优选在 400℃~800℃下与氧气接触(氧处理)来容易地使活性再生。关于氧处理,简便的是,将催化剂直接填充于反应管或填充在外部的装置中并使氧流通。氧的流通可以与其它气体共存,可以使用氧气、空气、用氮气稀释的氧气等,用氮气稀释的空气或者空气从经济上来说是优选的。另外,还可使用氯、氟等具有氧化能力的气体。另外,在进行这些处理后与氟化氢接触时,催化剂表面会被进一步活化,因而优选。

[0081] 通过热分解而产生的热分解产物的主要成分为单氟甲烷和二氟乙酰氟,有时还包含未反应的 1-甲氧基-1,1,2,2-四氟乙烷(HFE-254pc),以及微量的甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、三氟甲烷(CHF_3)、丙烯(C_3H_6)、二氟乙酸甲酯($\text{CHF}_2\text{COOCH}_3$)、二氟乙酸(CHF_2COOH)等。对从热分解产物中分离并取得单氟甲烷的方法没有限定。具体而言,有以下方法:利用单氟甲烷与除此之外的成分的沸点差的蒸馏分离法;利用相对于溶剂的溶解度差异的吸收分离法;或者使其与相对于二氟乙酰氟为活性的具有氢原子的化合物反应而分离的反应分离法等。

[0082] [蒸馏分离法]

[0083] 作为目标化合物的单氟甲烷(沸点: -78℃)与作为另一主要成分的二氟乙酰氟(沸点: 0℃)和未反应的 HFE-254pc (沸点: 40℃)的沸点差大,若对从热分解装置中流出的热分解产物(气体)进行冷却,则可通过单纯的冷却液化而容易地分离并回收以单氟甲烷为主

的成分。当然,也可以对热分解产物进行加压并液化,该情况下也优选进行冷却。此时,部分成分液化,可以容易地分离作为低沸点成分的以单氟甲烷为主的组合物、作为高沸点成分的二氟乙酰氟或者二氟乙酰氟与 HFE-254pc 的混合物。可利用冷却温度而使组成任意地变动,通常,低沸点成分有时会以杂质的形式包含 CH_4 、 C_2H_4 、 CHF_3 、 C_3H_6 等,高沸点成分有时会同样地包含 $\text{CHF}_2\text{COOCH}_3$ 、 CHF_2COOH 等。

[0084] 冷却温度取决于操作压力、气体的流通量、冷却能力等。加压条件下的冷却温度可以通过以下的说明和蒸气压的数据而容易地类推。在大气压下,可设为 $-80\sim-5^\circ\text{C}$,优选为 $-78\sim-20^\circ\text{C}$ 。单氟甲烷在 -78°C 基本上不会凝结(液化),也可以使用用二氧化碳气体、固体碳酸(干冰)冷却过的冷却介质。对冷却方法没有特别限定,可适用公知的手段。例如,可列举出利用通常的具有多重管结构的凝结器的方法;向外部用冷却介质等冷却过的空塔或者内部具有蒸馏用的填充材料的填充塔中流通气体的方法等。

[0085] 也可以使用精馏塔来蒸馏分离热分解产物,以代替单纯的冷却液化。作为精馏塔,可列举出填充塔、泡罩塔等。蒸馏装置、蒸馏方法按照公知的装置、方法即可。蒸馏的条件可根据作为目标的低沸点成分或者高沸点成分的组成来设定。为了增加作为低沸点成分的单氟甲烷的组成,优选的是,将塔顶设为 -78°C 附近,将塔底设为 $0\sim50^\circ\text{C}$ 左右并进行蒸馏。在该情况下,低沸点成分有时会包含微量的 CH_4 、 C_2H_4 、 CHF_3 、 C_3H_6 等。在使用精馏塔的情况下,所馏出的基本上仅由单氟甲烷构成的低沸点成分的纯度非常高,可制成半导体气体制品。从塔底取出的高沸点成分包含作为主要成分的二氟乙酰氟以及未反应的 HFE-254pc。高沸点成分可以进一步通过蒸馏来分离二氟乙酰氟和 HFE-254pc,二氟乙酰氟可作为各种反应的合成用原料,另外, HFE-254pc 可在热分解工序中作为再循环原料使用。

[0086] [吸收分离法]

[0087] 使通过热分解而生成的热分解产物与不和二氟乙酰氟反应的非活性的溶剂(以后,称为“非活性溶剂”)接触,从而可以使热分解产物中包含的二氟乙酰氟被溶剂吸收,取出不溶解的单氟甲烷。

[0088] 此处,非活性溶剂在用于吸收的接触时为液体状态,是不具有活性氢原子的溶剂。另外,优选为不具有氯等除氟之外的卤素原子的溶剂。作为这样的溶剂,具体而言,可列举出脂肪族或者芳香族的烃化合物、酮类、醚类、酯类等。作为脂肪族烃化合物,优选为碳原子数 $5\sim 20$ 的烃化合物,可列举出戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、甲基环己烷等,作为芳香族烃化合物,优选为碳原子数 $6\sim 20$ 的芳香族化合物,可列举出苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、三甲苯、乙基苯、氟化苯、邻三氟甲基苯、间三氟甲基苯、对三氟甲基苯、双三氟甲基苯等。作为酮,可列举出丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基异丁基酮等,作为醚,可列举出二甲醚、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇二甲醚等,作为酯,可列举出甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯等。这些化合物中包含的烷基为异构体时也可同样地使用。

[0089] 热分解产物与非活性溶剂的接触在 $-70\sim+20^\circ\text{C}$ 下进行,优选为 $-30\sim 0^\circ\text{C}$ 。超过 $+20^\circ\text{C}$ 时,二氟乙酰氟在非活性溶剂中的溶解度降低,吸收效率降低,因而不优选。另外,低于 -70°C 的温度时,非活性溶剂的粘度变高或者有时会发生凝固,进而有时也会吸收单氟甲烷导致收率降低,因而不优选。该接触也可在加压下进行,在该情况下,前述接触温度也会

不同,通常,从装置和操作的方面出发,优选在大气压附近的压力下进行。

[0090] 对热分解产物和非活性溶剂的接触方法没有限定,可采用公知的气体-液接触法。例如,可列举出使用填充塔、板式塔、喷雾塔、洗气器、湿壁塔、鼓泡塔、三相流化床、鼓泡搅拌槽等的方法。这些之中,优选为填充塔、喷雾塔、鼓泡塔、鼓泡搅拌槽等。

[0091] 关于填充塔,从下方供给热分解产物并介由上部的液分散板循环供给非活性溶剂。热分解产物在填充材料表面被非活性溶剂吸收,并以已吸收的溶剂的形式保持在填充塔下部或者外部设置的贮槽中。未被吸收的单氟甲烷从填充塔上部排出。

[0092] 关于喷雾塔,非活性溶剂以多个微细的液滴的形式由喷雾喷嘴从中空的塔的塔顶向塔内分散,使从塔底供给的热分解产物上升,使二氟乙酰氟在塔内被非活性溶剂吸收,未被吸收的单氟甲烷从填充塔上部排出。

[0093] 关于鼓泡塔或者鼓泡搅拌槽,向投入了非活性溶剂的容器中从液底部吹入热分解产物,使热分解产物中包含的二氟乙酰氟随着气泡的上升而被非活性溶剂吸收,未被吸收的单氟甲烷从填充塔上部排出。鼓泡塔中,使用喷雾器向塔内吹入热分解产物,或者还可适用于争取热分解产物在塔内以泡的形式滞留时间的公知的方法。关于鼓泡搅拌槽,可用搅拌槽内的挡板和搅拌叶片将向槽内吹入的热分解产物的气泡微细化,从而提高接触效率。

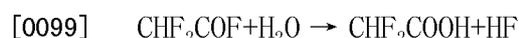
[0094] 这些接触方法还可以将同种装置或者不同种装置串联组合使用。在使用鼓泡塔或鼓泡搅拌槽(有时合并简称为“槽”)的鼓泡法的情况下,优选为将多个槽串联连接的多槽形式。以由3槽形成的吸收槽群的情况为例进行说明。最初,以将热分解产物导入第一槽并经由第二槽来回收以单氟甲烷为主的成分的方式设置配管。当第一槽的非活性溶剂被二氟乙酰氟饱和时,以将热分解产物的导入场所切换为第二槽并经由第三槽来回收以单氟甲烷为主的成分的方式变更配管。当第二槽的非活性溶剂被二氟乙酰氟饱和时,以第三槽作为热分解产物的导入场所并将第一槽作为以单氟甲烷为主的成分的出口的方式变更配管,其中,第一槽是通过取出完成吸收的溶剂并装入新制备的非活性溶剂而准备的。以下可同样进行。

[0095] 用吸收分离法得到的低沸点成分中通常包含作为吸收液使用的溶剂,因此理想的是通过蒸馏将溶剂去除,可用简单蒸馏或后述的精密蒸馏而容易地去除。

[0096] 吸收分离法所使用的吸收液(完成吸收的溶剂)中除了作为主要成分的二氟乙酰氟和未反应的HFE-254pc之外,还包含非活性溶剂。完成吸收的溶剂,可以进一步通过蒸馏来分离二氟乙酰氟和HFE-254pc,二氟乙酰氟可用作各种反应的合成用原料,另外,HFE-254pc可在热分解工序中作为再循环原料使用。

[0097] [反应分离法]

[0098] 在反应分离法中,通过热分解而产生的反应产物中包含的二氟乙酰氟通过反应而转化为高沸点且稳定的化合物后,从单氟甲烷中分离。转化和分离可在同一容器中同时进行,也可在不同容器中进行。作为反应对象(反应试剂)的活性化合物,可列举出水、醇类或者伯胺或仲胺、 α β 不饱和羧酸酯等具有活性氢原子的化合物,但并非仅限于此。这些之中,优选为水或者醇类。这些化合物的反应可用以下式子进行例示。



[0101] $\text{CHF}_2\text{COF} + \text{RNH}_2 \rightarrow \text{CHF}_2\text{CONRH} + \text{HF}$

[0102] $\text{CHF}_2\text{COF} + \text{R}_2\text{NH} \rightarrow \text{CHF}_2\text{CONR}_2 + \text{HF}$

[0103] 在反应式中,R表示有机基团。这些反应中,优选的是,存在碱性物质来作为催化剂或者作为用于稳定所生成的氟化氢(HF)的酸性接受体。作为碱性物质,优选为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾等碱金属氢氧化物或者碳酸盐,叔胺。以水为反应试剂时,作为碱金属,特别优选为钾。存在碱性物质时,二氟乙酸会转化为二氟乙酸盐。

[0104] 对醇类(ROH)没有特别限定,R可列举出任选具有分支的碳原子数1~8的烷基或含氟烷基、任选具有烷基作为取代基的环烷基、芳基、芳烷基,这些之中优选为碳原子数1~8的烷基或者碳原子数2~8的含氟烷基。进而,更优选为碳原子数1~4的烷基或者碳原子数2~4的氟化烷基。醇类也可作为多元醇。作为碳原子数1~8的烷基,可以以甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基为例进行列举。作为碳原子数2~8的含氟烷基,可以以2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、正六氟丙基、六氟异丙基等为例进行列举。作为多元醇,优选为元数2~5且碳原子数1~8的多元醇,更优选为碳原子数1~4的多元醇。具体而言,可列举出二醇类、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、季戊四醇等。

[0105] 醇类也可以以前述醇类的金属醇盐的形式使用。作为金属,可列举出钠、钾、锂等。优选为碳原子数1~4的醇的钠或者钾的醇盐。具体而言,可列举出甲醇钠、乙醇钠、丙醇钠、丁醇钾、甲醇钾、乙醇钾、丙醇钾、丁醇钾以及这些烷基为异构体的物质。

[0106] 作为伯胺、仲胺,优选由通式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}$ (R^1 、 R^2 为氢或者直链状、分支状或环状的烷基,总碳原子数为3~15。)表示的胺。总碳原子数低于3时,沸点低、必须在低温下进行接触,存在向低沸点成分中混入风险,因而不优选。

[0107] 作为由前述通式表示的总碳原子数为3~15的胺,可列举出二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二戊胺、丙胺、异丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷胺、十二烷胺、十三烷胺、十四烷胺、十五烷胺等。这些之中,更优选容易获取的二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺等,特别优选二乙胺。这些胺也可以以混合物的形式使用。

[0108] 作为 $\alpha\beta$ 不饱和羧酸酯,优选为丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯,可例示出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯等。

[0109] 水、醇、伯胺、仲胺等具有活性氢原子的化合物也可相互混合后使用,以相对二氟乙酰氟为过量的使用量进行使用。另外,这些试剂还可以与非活性的溶剂共同使用。试剂优选在确保固体或熔点低的化合物的流动性的情况下使用。对溶剂的使用量没有限定,相对于100质量份试剂,为30~10000质量份,优选为100~1000质量份。作为非活性的溶剂,可列举出“吸收分离法”中说明过的非活性溶剂。

[0110] 对用于接触的温度没有特别限定,为不进行另外的加热/冷却的状态即可,通常可以为0~50℃左右。由于压力不对反应造成特别的影响,因此可以在加压下或者减压下进行,特别是可在不进行加压/减压的大气压附近进行。

[0111] 对作为接触时存在的碱性物质的叔胺没有特别限定,优选为由通式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}$ (R^1 、 R^2 、 R^3 为直链状、分支状或环状的烷基,总碳原子数为6~15。)表示的叔胺。即使为总碳原子数5以下的叔胺,也可以以叔胺/氟化氢盐的形式捕捉氟化氢,但这样的叔胺水溶性大,因此

所生成的叔胺 / 氟化氢盐在水或者水溶液中分解, 在将叔胺与水层分离并回收时的回收率降低、废弃物量增加, 因而不优选。而总碳原子数为 16 以上的叔胺的水溶性小, 因此适合于在水中的分解 / 回收, 但单位重量的氟化氢捕捉量小, 在实用上不优选。

[0112] 作为由前述通式表示的总碳原子数为 6~15 的叔胺, 可列举出三正丙基胺、三异丙基胺、三正丁基胺、三异丁基胺、三仲丁基胺、三叔丁基胺、三正戊胺、三异戊胺、三仲戊胺、三叔戊胺、N-甲基二正丁基胺、N-甲基二异丁基胺、N-甲基二叔丁基胺、N,N-二异丙基丁基胺、N,N-二甲基正辛胺、N,N-二甲基壬胺、N,N-二甲基癸胺、N,N-二甲基十一烷胺、N,N-二甲基十二烷胺、N-甲基二己胺等。这些之中, 更优选为三正丙基胺、三异丙基胺、三正丁基胺、三异丁基胺、三正戊胺、三-异戊胺等, 特别优选为三正丁基胺。这些叔胺也可以以混合物的形式使用。

[0113] 相对于 1 摩尔二氟乙酰氟, 添加 0.5 摩尔以上的叔胺。使用过量的叔胺时, 例如, 通过酯化反应而生成的反应产物溶液中形成由二氟乙酸酯和叔胺 / 氟化氢盐形成的层以及由游离的叔胺形成的层, 这些层可以容易地分离, 从而回收叔胺。

[0114] 对热分解产物与反应试剂的接触方法没有限定, 可以采用与“吸收分离法”中说明的方法相同的公知的气体-液接触法。这些接触方法还可以将同种装置或者不同种装置串联组合使用。在使用鼓泡塔或鼓泡搅拌槽(有时合并简称为“槽”)的鼓泡法的情况下, 优选为将多个槽串联连接的多槽形式。作为例子, 可以使用一个槽也可以使用多个槽, 优选为将多个槽串联连接的多槽形式。以由 3 槽形成的吸收槽群的情况为例进行说明。最初, 以将热分解产物导入第一槽并经由第二槽来回收以单氟甲烷为主的成分的方式设置配管。当第一槽的反应吸收液的反应试剂或酸吸收剂被消耗时, 以将热分解产物的导入场所切换为第二槽并经由第三槽来回收以单氟甲烷为主的成分的方式变更配管。当第二槽的反应吸收液的反应试剂或酸吸收剂被消耗时, 以第三槽作为热分解产物的导入场所并将第一槽作为以单氟甲烷为主的成分的出口的方式变更配管, 其中, 第一槽是通过取出内容液并装入新制备的反应吸收液而准备的。以下可同样进行。

[0115] 与反应吸收液接触时单氟甲烷不会发生反应, 不会因反应而导致收量降低。用反应分离法处理而得到的以单氟甲烷为主的成分(低沸点成分)中通常包含 CH_4 、 C_2H_4 、 CHF_3 、 C_3H_6 等, 可通过精密蒸馏进行提纯。

[0116] 用反应分离法生成的二氟乙酸、二氟乙酸盐、二氟乙酸酯、二氟乙酰胺可分别使用公知的手段进行分离、提纯。例如, 用水和 / 或碱性水溶液洗涤酯化反应的反应吸收液并进行蒸馏时, 可回收二氟乙酸酯, 而使用叔胺作为碱性物质时, 通过直接蒸馏反应吸收液也可回收二氟乙酸酯。

[0117] [提纯法]

[0118] 用前述各种分离方法得到的低沸点成分中有时会包含微量的酸性成分。例如, 通过冷却液化而分离后的低沸点成分中有时会因飞沫的夹杂而混入二氟乙酰氟或氟化氢。关于低沸点成分中包含的酸性成分, 可通过与水 / 或碱性水溶液接触而进行洗涤后, 进行干燥处理来去除, 可以制成高纯度的单氟甲烷。洗涤方法可以任意地适用使用鼓泡塔等的鼓泡方式、使用填充塔的洗气器方式等在“吸收分离法”中所示的各种气-液接触方法。作为碱性水溶液, 可例示出 KOH 水溶液、 NaOH 水溶液、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液等, 优选的是, 接触时所生成的氟化物盐的饱和溶解度高、难以引起装置的闭塞等问题的 KOH 水溶液。理想的是, 在

洗涤后,通过碱石灰、合成沸石、硅胶等脱水剂来除去水分。另外,碱石灰、合成沸石、硅胶不仅具有脱水的效果,有时还具有去除不优选存在的副产物的效果。作为合成沸石,可以使用3A型、4A型、5A型、10X型、13X型等。仅通过将热分解而得到的单氟甲烷洗涤和用沸石、碱石灰等进行干燥的工序,而不进行精密蒸馏提纯,即可容易地使纯度达到99%以上,在用最优化条件进行热分解时,可以使纯度达到99.9%以上。该纯度对于用作半导体工业中的蚀刻气体、清洗气体来说,是充分的纯度。

[0119] 进而,低沸点成分中有时会包含微量的 CH_4 、 C_2H_4 、 CHF_3 、 C_3H_6 等,可通过精密蒸馏来进一步高纯化。精密蒸馏可以使用填充有各种填充材料的精馏塔通过公知的方法来进行。可以在大气压下对单氟甲烷(沸点: -78°C)进行精密蒸馏,但由于是低温蒸馏,因此加压蒸馏比较方便。

[0120] 通过蒸馏使杂质浓缩而得到的包含单氟甲烷的成分可通过在空气或者氧气中燃烧,从而进行无害化处理并废弃。或者,在本发明的方法的热分解中使用的催化剂、特别是以磷酸盐为活性成分的催化剂下于 500°C 左右时与氧气等接触而进行燃烧,并用碱性水溶液洗涤所生成的排气,从而进行无害化处理并废弃。

[0121] 作为制品的单氟甲烷可如下制备:用液态氮等将用本发明的方法制造的单氟甲烷冷却、凝固,将容器内用真空泵减压而去除空气成分后,恢复气体或液体状态,并将其转移至保存用的料筒中而制备。所得制品是有机物纯度、无机物纯度两者均优异且不含有空气等的单氟甲烷。

[0122] [用途]

[0123] 单氟甲烷在以半导体工业为中心的薄膜器件制造工艺、光器件制造工艺、超钢材料制造工艺等中,作为用于蚀刻使用CVD法、溅射法、溶胶凝胶法、蒸镀法等而制作的薄膜、厚膜的所谓蚀刻气体(蚀刻剂)是有用的。另外,在这些工艺中,作为用于去除制作薄膜等时向装置、配管等沉积的薄膜、粉体的所谓清洗气体也是有用的。

[0124] 本发明中得到的单氟甲烷基本上不含会形成半导体的深能级杂质的氯、溴等除氟之外的卤素,因此适合于半导体制造装置、半导体薄膜加工用途。这是因为,反应原料、辅助材料中不含氯、溴、碘,因此不可能混入这些除氟之外的卤素元素。从氯等卤素元素被指出在蚀刻中会对蚀刻速度、各向异性蚀刻造成影响的方面出发,也优选不含氯等卤素的基于本发明的方法的单氟甲烷。

[0125] 本发明的单氟甲烷或包含其的蚀刻气体可优选地适用于硅晶片、金属板、玻璃、单晶、多晶等基板上沉积的W、 WSi_x 、Ti、TiN、 Ta_2O_5 、Mo、Re、Ge、 Si_3N_4 、Si、 SiO_2 等。

[0126] 将单氟甲烷用作蚀刻气体时,优选采用利用了RIE(反应性离子蚀刻)、ECR(电子回旋共振)等离子体蚀刻、微波蚀刻、高频等离子体蚀刻等等离子体的蚀刻的方法。对处理条件没有特别限定,可根据对象膜的种类、物性、生产率、微细精度等添加各种添加剂。在 N_2 、He、Ar、Ne、Kr等非活性气体之中,特别是通过Ar与单氟甲烷的协同效果,可以得到更高的蚀刻速度。为了提高生产率而要提高蚀刻速度时,可以添加氧化性的气体。具体而言,可例示出 O_2 、 O_3 、 CO_2 、 F_2 、 NF_3 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 XF_n ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}, \text{Br}, 1 \leq n \leq 7$)。添加量取决于等离子体输出功率、装置的形状、性能、对象膜特性,通常优选为单氟甲烷的流量的10倍以下。添加超过该量时,有时会有损单氟甲烷的优异的各向异性蚀刻性能。

[0127] 另外,在希望降低用于促进各向同性地蚀刻的F自由基的量时,优选添加还原性

气体。作为还原性气体,可例示出 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 CO 、 NO 、 NH_3 、 H_2 。添加量优选为 10 倍量以下,添加超过该量时,发挥蚀刻作用的 F 自由基的量显著降低,蚀刻速度降低。进而, CH_4 、 CHF_3 、 CH_2F_2 之类的碳原子数为 1 的气体对蚀刻气体的氟/碳比的微调也是有效的。它们的添加量也优选为 10 倍以下。添加超过该量时,会有损单氟甲烷的优异蚀刻速度。此外,CO 以 HCOF 的形式捕获所副产的 HF,其自身也作为蚀刻剂而发挥作用,因此是有效的。优选的是,CO 的添加量为 $\text{CH}_3\text{F}:\text{CO}$ (摩尔比)=10:1~1:5,优选为 5:1~1:1。

[0128] 为了进行各向异性蚀刻,优选将气体压力设为 5Torr 以下,但为 0.001Torr 以下的压力时,蚀刻速度变慢,因而不优选。所使用的气体流量根据蚀刻装置的反应器容量、晶片尺寸而异,优选以 10SCCM~10000SCCM 之间的流量进行蚀刻。另外,进行蚀刻的温度优选为 400℃ 以下,为超过 400℃ 的高温时,存在各向同性地进行蚀刻的倾向,无法得到所需的加工精度,另外,抗蚀剂被显著地蚀刻,因而不优选。通过这样地与氢或含氢化合物气体混合而使用,在例如加工接触孔时,可提高硅和硅氧化膜的蚀刻速度的选择性。

[0129] 如果,聚合物蓄积的多时,可在蚀刻结束后使用 F_2 、 O_2 等氧化性气体进行灰化。

[0130] 在使用单氟甲烷作为清洗气体的情况下,作为可去除的沉积物,具体而言,可列举出 SiO_2 、 WSi_x 、 TiN 、 Ta_2O_5 、 Si_3N_4 、 SiB 等氧化物、氮化物、碳化物、硼化物以及他们的复合物。这些之中,特别是,优选至少将属于包含硅或其化合物的沉积物的含硅沉积物作为去除的对象物。

[0131] 另外,关于本发明的单氟甲烷或包含其的清洗气体,考虑要去除的沉积物的种类和厚度以及用于制造薄膜等的装置中使用的材料的种类,作为添加物,可以添加 O_2 、 O_3 、 CO_2 、 F_2 、 NF_3 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 XF_n (式中, X 表示 Cl、I 或者 Br, n 表示 $1 \leq n \leq 7$ 的整数。)、 CH_4 、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 N_2 、 He 、 Ar 、 Ne 、 Kr 中的任一种。添加氧气对提高清洗速度是有效果的。具体而言, $\text{CH}_3\text{F}:\text{O}_2$ (摩尔比) 优选为 10:1~1:5,进一步优选为 5:1~1:3。在 N_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe 等非活性气体之中,特别是通过 Ar 与单氟甲烷的协同效果来提高清洗速度。 F_2 、 NF_3 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 XF_n (X=Cl, I, Br, $1 \leq n \leq 7$)、 CH_4 、 CH_2F_2 、 CHF_3 的添加对于根据去除对象沉积物的种类来控制清洗速度是有效的。

[0132] 关于清洗条件,可考虑被处理装置的材质来做适当选择,并没有特别限定,关于温度,在装置材质为石英时优选为 800℃ 以下,而在作为材质使用陶瓷、铝等金属时优选为 500℃ 以下。在这些温度以上时会引起腐蚀,因而不优选。接着,关于压力,超过 500℃ 时优选设为 100Torr 以下,而超过 100Torr 时,会对装置产生负荷(腐蚀等),因而不优选。

[0133] 利用本发明的清洗气体的清洗可以使用热分解法、光分解法、等离子体法中的任一种,优选为等离子体法。关于等离子体法,可以使用高频或者微波在腔室内产生等离子体,但优选地采用在腔室外产生等离子体并将其导入到腔室内的远程等离子体法。本发明的清洗方法可适用于在半导体器件、液晶器件等半导体装置、光器件、涂层工具等制造工艺中通过 CVD 法形成薄膜的制膜装置;制造晶须、粉末等的制造装置。这些之中,特别优选适用于制膜装置,进一步优选用于半导体器件、液晶器件等使用了硅化合物的半导体装置的制膜装置。

[0134] 实施例

[0135] 以下列举实施方式对本发明进行详细说明,但本发明不受这些实施方式的限定。

在无特别记载的情况下,有机物的组成、纯度中的百分率(%)表示用 FID 检测器的气相色谱仪进行分析而得到的面积%。另外,在无特别记载的情况下,包含高极性的二氟乙酰氟(CHF_2COF)等的组合物(在取样口 A 采集的组合物)的分析中使用“EPA METHOD 624”的对应色谱柱,而主要包含单氟甲烷(CH_3F)、三氟甲烷(CHF_3)等低沸点成分的组合物(在取样口 B 采集的组合物)使用硅系多孔层开管柱(porous layer open tubular column)进行分析。

[0136] [催化剂的制备例 1]

[0137] 向用 300cc 水稀释 30g 85%磷酸(H_3PO_4)而成的磷酸水溶液中浸渍 100g Japan EnviroChemicals, Ltd. 制造的粒状活性炭 G2X,充分搅拌后,静置 3 天。其后,用旋转蒸发器干燥,接着,用电炉在氮气气流中以 350℃煅烧 5 小时,从而制备了担载磷酸的活性炭催化剂。

[0138] [催化剂的制备例 2]

[0139] 将 1000g (2.666mol)硝酸铝九水合物($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)和 128.6g (0.296mol)硝酸铈六水合物($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)用 5300cc 的纯水溶解,进一步加入 306g (3.12mol)85%磷酸,进行搅拌。在该状态下,为透明的溶液。利用 1L 的大型滴液漏斗向其中花费约 10 小时来滴加 10%氨水(约 3000cc),使其呈碱性。由于固体成分浓度高、滴加过程中变得无法用搅拌机来搅拌,因此用不锈钢制的铲进行手动搅拌。将所生成的白色沉淀物静置一晚后,抽滤,进行了 5 次水洗。

[0140] 将该白色固体转移至不锈钢制衬垫中,在 180℃的干燥机中干燥一晚。用乳钵研碎,筛分,用压片器成型为 5mm ϕ ×5mmL 的颗粒,在氮气气流中以 700℃煅烧 5 小时,从而制备了磷酸铝 / 磷酸铈催化剂。

[0141] [催化剂的制备例 3]

[0142] 将 Sigma-Aldrich Corporation 制造的磷酸铝(Aluminum phosphate)压片成型为 5mm ϕ ×5mmL 的颗粒,在氮气气流中以 700℃煅烧 5 小时,从而制备了磷酸铝催化剂。

[0143] [催化剂的制备例 4]

[0144] 向具备覆套式电阻加热器的长 1.5m×内径 55mm 的不锈钢(SUS316)制反应管中填充 2kg γ -氧化铝珠粒(住友化学株式会社, KHS-46)。将覆套式电阻加热器的温度控制为 50℃,一边流通氮气(1000cc/分钟),一边以 4g/分钟流通用气化器气化的氟化氢(HF)。通过该流通,特别是在入口部观测放热(吸附热和反应热),该放热带缓慢地向出口方向移动。此时,当最高过热点的温度超过 300℃时,将 HF 供给速度降至 1g/分钟以下,抑制局所放热,在确认温度变为设定温度后,缓慢地将 HF 供给速度恢复至 4g/分钟。放热带到达出口附近后,将夹套设定温度每次提高 50℃至 250℃为止,反复进行前述的 γ -氧化铝的氟化。其后,将夹套设定温度设定为 300℃,将 HF 流量缓慢地提高至 20g/分钟。当此时的过热点的温度超过 350℃时,将 HF 流量降至 1g/分钟。从在夹套温度 300℃、HF 流量 20g/分钟条件下基本上观测不到过热点的时间点开始,进一步在相同条件下继续进行 24 小时氟化处理,其后,一边仅流通氮气,一边切断加热器的电源,进行冷却,从而得到经氟化处理的氧化铝催化剂。

[0145] [催化剂的制备例 5]

[0146] 将 Sigma-Aldrich Corporation 制造的无水氟化铝(AlF_3)压片成型为 5mm ϕ ×5mmL 的颗粒,在氮气气流中以 700℃煅烧 5 小时,从而制备了氟化铝催化剂。

[0147] [参考例 1FID 检测器的灵敏度测定]

[0148] 使用单氟甲烷和二氟乙酰氟的标准品,进行了 FID 检测器的灵敏度测定。向料筒(300cc)中采集单氟甲烷(40kPa、300torr)和二氟乙酰氟(40kPa、300torr)(摩尔比:1:1、总压:80kPa、600torr),将料筒加温至 25℃,从其中向气体注射器中采集 0.2cc 试样,使用“EPA METHOD 624”对应色谱柱,进行气相色谱分析,求出面积比。

[0149] CH_3F 的面积: CHF_2COF 的面积=2.41:1.00。

[0150] [实施例 1]

[0151] 实验中使用的装置如图 3 所示。使用出口侧具有取样口 A53 且外部具备电炉 52 的内径 37mm、长度 500mm 的不锈钢制反应管 51,将反应管 51 的出口与附带夹套的高沸点化合物捕集器 55(均流通 -50℃的冷却介质)连接,其中,所述附带夹套的高沸点化合物捕集器 55 具有两根填充有不锈钢制拉西环的不锈钢制李比希冷凝管 54(均流通 -50℃的冷却介质),进而,依次串联连接气体洗涤瓶 A56(内容物:水、冰冷 59)、气体洗涤瓶 B57(内容物:50% KOH 水溶液、冰冷 59)、气体洗涤瓶 C 58(空捕集器、冰冷 59)、以 1:1 填充有碱石灰和合成沸石 4A 的干燥管 60,在干燥管的出口设置取样口 B 61。

[0152] 将催化剂的制备例 1 中制备的催化剂(230cc)投入反应管 51 中,边以 15cc/分钟流通氮气边加热电炉 52。当催化剂的温度达到 50℃时,以 0.6g/分钟的速度通过汽化器导入氟化氢(HF)。在流通 HF 的条件下,缓慢升温至 210℃,保持 15 小时。停止 HF 的流通,将氮气流量增加至 200cc/分钟,保持 2 小时后,以 0.5g/分钟的速度通过汽化器导入 1-甲氧基-1,1,2,2-四氟乙烷(HFE-254pc)后,立即停止氮气的流通。当反应温度为 300℃并变成恒定状态时,用 FID 检测器的气相色谱仪(“EPAMETHOD 624”对应色谱柱)分析在反应管出口的取样口 A53 进行气体采集而得到的样品,将结果示于表 1 和表 2。以及,用 FID 检测器的气相色谱仪(硅系多孔层开管柱)分析在取样口 B61 进行气体采集的、经冷却洗涤干燥处理后的气体的样品,将结果示于表 1 和表 2。

[0153] [表 1]

[0154]

实施例	催化剂制备例	催化剂	254PC 供给速度 g/分钟	反应 温度 °C	浓度 v%	取样口 A 分析结果 (提纯前) GC 面积 %				
						CH3F	DFAF	254pc	DFAMe	其它
1	1	磷酸/C	0.50	300	96.0	66.040	27.644	4.001	1.235	1.080
2	2	磷酸(Al+Ce)	0.50	220	99.9	68.810	28.815	0.053	0.985	1.337
3	3	磷酸Al	0.50	220	98.5	69.380	28.957	1.465	0.015	0.183
4	4	氧化铝	0.57	315	100.0	25.472	10.311	<0.001	0.549	63.669
5	4	氧化铝	1.29	315	100.0	38.688	14.163	<0.001	0.721	46.428
6	4	氧化铝	0.61	280	100.0	52.615	24.135	<0.001	1.096	22.154
7	4	氧化铝	0.50	255	100.0	57.584	27.319	<0.001	0.879	14.219
8	4	氧化铝	1.10	255	100.0	63.905	27.641	<0.001	0.560	7.894
9	4	氧化铝	0.42	235	100.0	64.619	28.376	<0.001	0.470	6.535
10	4	氧化铝	0.44	180	99.4	69.956	28.652	0.610	0.335	0.447
11	4	氧化铝	1.50	200	99.8	67.453	28.963	0.158	0.770	2.657
12	4	氧化铝	0.32	180	99.4	69.602	28.947	0.612	0.349	0.480
13	4	氧化铝	0.20	180	99.9	69.223	29.223	0.137	0.303	1.114
14	4	氧化铝	0.52	180	99.3	69.896	28.567	0.736	0.265	0.536
15	4	氧化铝	0.26	170	99.6	71.067	23.791	0.393	0.324	4.425
16	4	氧化铝	0.71	150	67.4	47.517	19.642	32.627	0.172	0.043
17	4	氧化铝	1.59	180	95.5	67.167	27.973	4.488	0.187	0.165
18	4	氧化铝	0.20	135	64.0	45.616	18.124	35.996	0.167	0.097
19	4	氧化铝	0.61	135	32.3	23.671	8.541	67.692	0.057	0.038
20	4	氧化铝	0.21	150	76.8	54.336	22.239	23.202	0.191	0.042
21	5	AlF3	1.50	210	99.7	75.081	23.799	0.276	0.205	0.659
23	4	氧化铝	0.20	150	76.9	54.291	22.126	23.101		0.482*
24	4	氧化铝	0.20	175	98.6	69.544	28.240	1.351		0.685*
25		CaF2	0.20	330	92.3	68.486	20.460	7.656		3.398*
26	4	氧化铝	0.10	190	99.5	73.361	25.222	0.489		0.928*
27	4	氧化铝	0.10	190	99.4	72.620	26.020	0.590		0.770*
28	4	氧化铝	0.10	190	99.7	72.930	25.980	0.340		0.750*
参考例6	4	氧化铝	0.20	330	100.0	26.013	9.215	<0.001		64.772*

[0155] 取样口 A 的样品使用了“EPA METHOD 624”对应色谱柱。

[0156] 取样口 B 的样品使用了硅系多孔层开管柱。

[0157] *:包含 C2H4(乙烯)。

[0158] 磷酸/C:担载磷酸的活性炭催化剂磷酸(Al+Ce):磷酸铝+磷酸铈复合催化剂

[0159] 磷酸Al:磷酸铝催化剂 AlF3:氟化铝

[0160] CaF2 是用 254pc 将 CaCl2 氟化而得到的。

[0161] CH3F:单氟甲烷 DFAF:二氟乙酰氟 254pc:1-甲氧基-1,1,2,2-四氟乙烷:

[0162] DFAME :二氟乙酸甲酯 CH₄ :甲烷 C₂H₄ :乙烯 CHF₃ :三氟甲烷

[0163] [表 2]

实施例	取样口 B 分析结果 (水洗、KOH 水洗、干燥处理后)						
	CH ₄	C ₂ H ₄	CHF ₃	CH ₃ F	C ₃ H ₆	254pc	其它
1	0.052	0.217	0.659	97.375	0.123	<0.001	1.374
2	0.041	0.152	0.617	99.002	0.058	<0.001	0.130
3	0.031	0.164	0.735	98.995	0.048	<0.001	0.027
4	10.157	19.264	27.799	29.196	5.057	<0.001	8.527
5	6.584	11.530	18.479	59.741	1.489	<0.001	2.177
6	4.307	9.943	14.611	66.119	2.031	<0.001	2.989
7	0.784	2.117	3.451	92.902	0.318	<0.001	0.428
8	0.367	0.986	2.124	95.664	0.622	<0.001	0.237
9	0.333	1.195	2.067	95.762	0.275	<0.001	0.368
10	0.178	0.252	0.198	98.697	0.167	0.473	0.213
11	<0.001	0.210	0.233	98.848	0.209	<0.001	0.500
12	0.024	0.123	0.197	99.285	0.004	<0.001	0.391
13	0.034	0.142	0.343	99.299	0.182	<0.001	0.034
14	0.013	0.069	0.101	99.600	0.084	<0.001	0.146
15	0.014	0.071	0.124	99.621	0.077	<0.001	0.107
16	0.003	0.027	0.009	99.662	0.010	0.278	0.011
17	0.005	0.032	0.044	99.705	0.023	0.191	<0.001
18	0.007	0.055	0.021	99.898	0.019	<0.001	0.007
19	0.004	0.046	0.012	99.914	0.014	0.010	<0.001
20	<0.001	0.037	0.014	99.936	0.013	<0.001	<0.001
21	<0.001	0.050	0.112	99.749	0.058	<0.001	0.031
23	<0.001	0.017	0.009	99.961	0.008	<0.001	0.004
24	0.024	0.121	0.126	99.455	0.003	<0.001	0.271
25							
26	0.018	0.153	0.112	99.664	0.048	<0.001	0.005
27	0.042	0.173	0.132	99.704	0.080	<0.001	0.001
28	0.038	0.180	0.143	99.710	0.070	<0.001	0.002
参考例 6	9.876	19.854	28.812	26.187	4.877	<0.001	10.397

[0164]

[0165] [实施例 2~21]

[0166] 使用催化剂的制备例 2~5 中制备的催化剂,用表 1 记载的条件与实施例 1 同样地进行实验。所得结果示于表 1 和表 2。

[0167] [实施例 22]

[0168] 实验中使用的装置如图 4 所示。热分解反应用与实施例 1 相同的条件进行, 将从反应管 71 中流出的热分解气体通入浸渍在保持于 -15°C 的乙醇浴中的蛇管 75 后, 在塔顶用分离塔 78 (-15°C) 进行冷却, 使高沸点成分凝结, 其中, 所述分离塔 78 具有利用干冰 - 丙酮浴保持于 -78°C 的回流冷却器 79, 用附带夹套的高沸点化合物捕集器 76 (-15°C) 进行捕集, 使不凝结的低沸点成分通过冰水捕集器 81、氢氧化钾水溶液捕集器 82、填充有合成沸石 4A 的干燥管 83。从如图 4 所示的取样口 A73、取样口 B84、取样口 C80、取样口 D77 对试样进行取样, 使用“EPAMETHOD 624”对应色谱柱, 进行气相色谱分析。关于取样口 B84、取样口 C80, 也用“硅系多孔层开管柱”进行分析, 确认到这些色谱柱之间的分析结果基本上一致。结果如表 3 所示。

[0169] [表 3]

[0170]

取样品	分析色谱柱		CH4	C2H4	CHF3	低沸UK1	CH3F	低沸UK2	C3H6	CHF2C OF	CHF2C F2OCH 3	CHF2C OOCH 3	CHF2C OOH	其它
	记号	说明												
A		EPA-624对应色谱柱	-	-	-	<0.001	69.367	0.115	-	29.777	0.197	<0.001	0.304	0.300
D		高沸点成分捕集器	-	-	-	<0.001	5.271	<0.001	-	93.293	0.702	0.056	0.245	0.433
C		EPA-624对应色谱柱	-	-	-	0.311	99.519	0.170	-	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.000
		硅系多孔层开管柱	0.035	0.141	0.324	-	99.345	-	0.155	-	-	-	-	0.102
B		EPA-624对应色谱柱	-	-	-	0.347	99.461	0.193	-	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.000
		硅系多孔层开管柱	0.034	0.141	0.341	-	99.306	-	0.179	-	-	-	-	0.130

“-”表示“未检出”。

CH3F: 单氟甲烷; 二氟乙酰氟

CHF2CF2OCH3: 1,1,2,2-四氟乙烷

CHF2COOCH3: 二氟乙酸甲酯; CH4: 甲烷

低沸UK1、低沸UK2: 未鉴定成分

C2H4: 乙烯; CHF3: 三氟甲烷; C3H6: 丙烯

[0171] [参考例 2]

[0172] 向外部具备电炉的内径 23mm、长度 500mm 的不锈钢制反应管中投入 Japan

EnviroChemicals, Ltd. 制造的粒状活性炭 G2X (50cc), 边以 15cc/ 分钟流通氮气, 边用电炉进行加热。当反应管内部的温度达到 200℃ 时, 以 0.4g/ 分钟的速度通过气化器来导入作为原料的 1- 甲氧基 -1, 1, 2, 2- 四氟乙烷 (HFE-254pc)。当反应管内部的温度达到 250℃ 的稳定状态时, 对生成气体进行分析, 其结果是, 转化率为 0.9%, 原料基本上被回收。

[0173] [参考例 3]

[0174] 除了将反应管内部的温度设为 300℃ 之外, 与参考例 2 同样地进行反应, 其结果是, 转化率为 2.6%。虽然温度上升至 300℃, 但也同样地进行了原料回收。

[0175] [参考例 4]

[0176] 向外部具备电炉的内径 23mm、长度 500mm 的不锈钢制反应管中投入 Japan EnviroChemicals, Ltd. 制造的粒状活性炭 G2X (50cc), 边以 15cc/ 分钟流通氮气, 边用电炉进行加热。当反应管内部的温度达到 50℃ 时, 通过气化器导入 HF (0.6g/ 分钟)。在使 HF 流通的条件下, 缓慢升温至 300℃, 保持了 5 小时。停止 HF 的流通, 将氮气流量增加至 200cc/ 分钟并保持 2 小时后, 将氮气流量变更至 15cc/ 分钟, 以 0.4g/ 分钟的速度通过气化器导入 1- 甲氧基 -1, 1, 2, 2- 四氟乙烷 (HFE-254pc)。当反应管内部的温度达到 300℃ 的稳定状态时候, 对生成气体进行分析, 其结果是, 转化率为 2.8%, 原料基本上被回收, 对未担载磷酸的活性炭进行 HF 处理, 也未发现效果。

[0177] [实施例 23]

[0178] 使用图 4 所示的装置。使用出口侧具有取样口 A73 且外部具备电炉 72 的内径 37mm、长度 500mm 的不锈钢制反应管 71, 在反应管 71 出口处, 分别用氟树脂或者聚乙烯制的配管连接聚乙烯制的空捕集器 74、保持于 -15℃ 的冷却介质浴中的蛇管 75、分离塔 78 (-15℃)、冰水捕集器 81、碱性水溶液捕集器 82 (50% KOH 水溶液、冰冷)、以 1:1 填充有合成沸石 4A 的干燥管 83, 干燥管 83 的出口向除害装置开放, 其中, 分离塔 78 在塔顶处具有利用干冰 - 丙酮浴保持于 -78℃ 的回流冷却器 79, 在塔底处具有附带夹套的高沸点化合物捕集器 76, 且在出口侧具有取样口 B 84。

[0179] 实验开始前, 在图 4 所示的装置中, 断开反应管 71 与空捕集器 74 的连接, 以反应管 71 的出口可直接向除害装置排气的方式重组配管。向反应管 71 中填充在催化剂的制备例 4 中得到的催化剂 230cc, 然后边以 15cc/ 分钟流通氮气, 边将电炉 72 升温, 当催化剂的温度达到 50℃ 时, 以 1.0g/ 分钟的速度通过气化器导入氟化氢 (HF)。在使 HF 流通的条件下, 缓慢升温至 350℃。予以说明, 当升温过程中发现局部放热时, 将供给速度降至 0.1g/ 分钟, 在确认局部放热收敛后, 缓慢地将 HF 供给速度提升至 1.0g/ 分钟。在达到 350℃ 的时间点, 保持 30 小时后, 停止 HF 的流通, 将氮气流量增加至 200cc/ 分钟, 保持 2 小时后, 将电炉温度降至 180℃, 以 0.2g/ 分钟的速度通过气化器导入 1- 甲氧基 -1, 1, 2, 2- 四氟乙烷 (HFE-254pc), 随即停止氮气的流通。以反应温度达到 150℃ 的方式变更电炉 72 的设定, 在达到稳定状态后, 连接反应管出口和空捕集器 74, 恢复至图 4 所示的装置构成。流出气体通过空捕集器 74、蛇管 75 后, 高沸点成分在分离塔 78 (-15℃) 中凝结而被附带夹套的高沸点化合物捕集器 76 (-15℃) 捕集, 使未凝结的低沸点成分通过冰水捕集器 81、氢氧化钾水溶液捕集器 82、干燥管 83。将在取样口 A73 采集的样品用 FID 检测器的气相色谱仪 (“EPA METHOD 624” 对应色谱柱) 进行分析, CH₃F : 54.291%、CHF₂COF : 22.126%、CHF₂CF₂OMe (“Me” 表示甲基。以下相同。) : 23.101%、其它 : 0.482%。另外, 将在取样口 B84 捕集的样品用

FID 检测器的气相色谱仪(硅系多孔层开管柱)进行分析,CH₄:低于 0.001%、C₂H₄:0.017%、CHF₃:0.009%、CH₃F :99.961%、C₃H₆:0.008%、其它 :0.004%。将结果示于表 1 和表 2。

[0180] [实施例 24]

[0181] 除了将反应温度设为 175℃ 之外,与实施例 23 同样地进行了实验。将在取样口 A73 采集的样品用 FID 检测器的气相色谱仪(“EPA METHOD 624”对应色谱柱)进行分析,CH₃F :69.544%、CHF₂COF :28.240%、CHF₂CF₂OMe :1.351%、其它 :0.685%。另外,将在取样口 B84 捕集的样品用 FID 检测器的气相色谱仪(硅系多孔层开管柱)进行分析,CH₄:0.024%、C₂H₄:0.121%、CHF₃:0.126%、CH₃F :99.455%、C₃H₆:0.003%、其它 :0.271%。将结果示于表 1 和表 2。

[0182] [实施例 25]

[0183] 向内径 23mm、长度 400mm 的不锈钢制反应管中填充粒状(粒径约为 2.5~3.5mm)的纯正化学株式会社制造的无水氯化钙(63g、堆积 :120cc),边以 50cc/分钟流通氮气边加热至 160℃。以 0.3g/分钟流通实施例 24 中回收至附带夹套的高沸点化合物捕集器 76 中的有机物(CHF₂COF :94.181%、CHF₂CF₂OMe :4.569%),同时停止氮气的供给。在入口附近发现 10℃~20℃ 的放热,该过热点经时性的向出口方向移动。供给 77.9g 有机物时,将出口气体用 FID 检测器的气相色谱仪(“EPA METHOD 624”对应色谱柱)进行分析,CHF₂COF :1.105%、CH₃Cl :4.708%、CHF₂CF₂OMe :0.001%、CHF₂COCl :93.769%、其它 :0.417%。

[0184] 在上述分析后,将原料变更为 CHF₂CF₂OMe (99.9%),并将反应温度变更为 330℃。将稳定状态(30 小时后)的出口气体用 FID 检测器的气相色谱仪(“EPA METHOD 624”对应色谱柱)进行分析,其结果是,组成为 :C₂H₄:2.406%、CH₃F :68.486%、CHF₂COF :20.460%、CHF₂CF₂OMe :7.656%、其它 :0.992%。结果示于表 1。

[0185] 其后,停止原料的供给,并且,边使氮气(100cc/分)流通,边停止电炉的加热而缓慢冷却至室温。发现反应管的内容物存在若干着色,但基本未见粉化、凝集,与反应前为相同的形状。将内容物用玛瑙乳钵研碎,并进行粉末 XRD 测定,其结果是,显示 CaF₂的衍射图案。

[0186] [参考例 5]

[0187] 对实施例 23 中回收至附带夹套的高沸点化合物捕集器 76 中的有机物进行蒸馏,供给所得到的纯度 98.2% 的 CHF₂COF (主要杂质 CHF₂CF₂OMe :1.1%) 来代替 HFE-254pc,除此之外,与实施例 23 进行同样的实验。将在取样口 A73 采集的样品用 FID 检测器的气相色谱仪(“EPA METHOD 624”对应色谱柱)进行分析,CHF₃:83.988%、CH₃F :未检出、CHF₂COF :未检出、CHF₂CF₂OMe :未检出、其它 :16.012%。另外,将在取样口 B84 捕集的样品用 FID 检测器的气相色谱仪(硅系多孔层开管柱)进行分析,CH₄:0.368%、C₂H₄:0.238%、CHF₃:92.653%、CH₃F :0.569%、C₃H₆:0.176%、CHF₂CF₂OMe :未检出、其它 :5.996%。

[0188] [参考例 6]

[0189] 除了将反应温度设为 330℃ 之外,与实施例 23 进行同样的实验。将在取样口 A73 采集的样品用 FID 检测器的气相色谱仪(“EPA METHOD 624”对应色谱柱)进行分析,CH₃F :26.013%、CHF₂COF :9.215%、CHF₂CF₂OMe :未检出(低于检测限(0.001%))、其它 :64.772%。另外,将在取样口 B84 捕集的样品用 FID 检测器的气相色谱仪(硅系多孔层开管柱)进行分析,CH₄:9.876%、C₂H₄:19.854%、CHF₃:28.812%、CH₃F :26.187%、C₃H₆:4.877%、

CHF₂CF₂OMe :未检出、其它 :10.397%。将结果示于表 1 和表 2。

[0190] [实施例 26]

[0191] 实验中使用的装置如图 5 所示。使用出口侧具有取样口 A93 且外部具备电炉 92 的内径 37mm、长度 500mm 的不锈钢制反应管 91, 在反应管 91 出口处, 依次用氟树脂或者聚乙烯制的配管连接浸渍在保持于 -30℃ 的冷却介质浴 94 中的不锈钢制的吸收槽 A95、吸收槽 B 96、氟树脂制的 300cc 的空捕集器 97 以及填充有 300ccc 的碱石灰且出口侧具备取样口 B 99 的不锈钢制干燥管 98, 干燥管 98 的出口向除害装置开放。吸收槽 A95 和吸收槽 B96 中分别投入了 170g 甲苯。

[0192] 向反应管 91 中填充催化剂的制备例 4 中得到的催化剂 230cc, 边以 15cc/ 分钟流通氮气边将电炉 92 升温, 当催化剂的温度达到 50℃ 时, 以 1.0g/ 分钟的速度通过气化器导入氟化氢(HF)。在使 HF 流通的条件下, 缓慢升温至 350℃。予以说明, 当升温过程中发现局部放热时, 将供给速度降至 0.1g/ 分钟, 在确认局部放热结束后, 缓慢地将 HF 供给速度提升至 1.0g/ 分钟。在达到 350℃ 的时间点, 保持 20 小时后, 停止 HF 的流通, 将氮气流量增加至 200cc/ 分钟, 保持 2 小时后, 将电炉温度降至 190℃, 以 0.10g/ 分钟的速度通过气化器导入 1- 甲氧基 -1, 1, 2, 2- 四氟乙烷(HFE-254pc), 随即停止氮气的流通。

[0193] 继续进行反应, 当向反应管 91 中流通总计为 132g (1mol) 的 HFE-254pc 时, 将在取样口 A93 采集的气体用 FID 检测器的气相色谱仪(“EPA METHOD 624” 对应色谱柱) 进行分析, 将结果示于表 1。

[0194] 使干燥管出口气体通过用液氮冷却的不锈钢制料筒, 得到 29g 的捕集物。使捕集物气化而用硅系多孔层开管柱进行分析, 将结果示于表 2。进而, 将该气体用 FID 检测器的气相色谱仪(“EPA METHOD 624” 对应色谱柱) 进行分析, 单氟甲烷为 87.02 面积%、甲苯为 12.70 面积%、其它成分为 0.28 面积%。

[0195] 将吸收槽 A95 和吸收槽 B 96 的内容物合并后(424g, 内含甲苯 340g), 用填充有狄克松填料(dixon packing) 的理论塔板数 10 塔板的加压蒸馏塔进行蒸馏。其结果是, 得到了纯度 99.2% 的二氟乙酰氟(84g)。

[0196] [实施例 27]

[0197] 实验中使用的装置如图 6 所示。设置出口侧具有取样口 A103 且外部具备电炉 102 的内径 37mm、长度 500mm 的不锈钢制反应管 101, 在反应管 101 出口处依次用氟树脂或者聚乙烯制的配管连接浸渍在保持于 -30℃ 的冷却介质浴中的不锈钢制的吸收槽 A 105 和吸收槽 B 106、投入了 200cc 水的洗涤槽(水捕集器) 107 和填充有 300ccc 碱石灰且出口侧具备取样口 B109 的不锈钢制干燥管 108, 干燥管 108 的出口向除害装置开放。吸收槽 A105 和吸收槽 B106 分别投入了 200cc 乙醇。

[0198] 向反应管 101 中填充催化剂的制备例 4 中得到的催化剂 230cc, 边以 15cc/ 分钟流通氮气边将电炉 102 升温, 当催化剂的温度达到 50℃ 时, 以 1.0g/ 分钟的速度通过气化器导入氟化氢(HF)。在使 HF 流通的条件下, 缓慢升温至 350℃。予以说明, 当升温过程中发现局部放热时, 将供给速度降至 0.1g/ 分钟, 在确认局部放热结束后, 缓慢地将 HF 供给速度提升至 1.0g/ 分钟。在达到 350℃ 的时间点, 保持 20 小时后, 停止 HF 的流通, 将氮气流量增加至 200cc/ 分钟, 保持 2 小时后, 将电炉温度降至 190℃, 以 0.10g/ 分钟的速度通过气化器导入 1- 甲氧基 -1, 1, 2, 2- 四氟乙烷(HFE-254pc), 随即停止氮气的流通。

[0199] 继续进行反应,当向反应管 101 中流通总计为 132g (1mol)的 HFE-254pc 时,将在取样口 A 103 采集的气体用 FID 检测器的气相色谱仪(“EPA METHOD 624”对应色谱柱)进行分析,同时将在取样口 B109 采集的气体用 FID 检测器的气相色谱仪(硅系多孔层开管柱)进行分析,将结果示于表 1 和表 2。另外,将在取样口 B109 采集的气体用 FID 检测器的气相色谱仪(“EPAMETHOD 624”对应色谱柱)进行分析,单氟甲烷为 99.67 面积%、其它成分为 0.33 面积%。

[0200] [实施例 28]

[0201] 向吸收槽 A 105、吸收槽 B106 中投入 20% KOH 水溶液(各 200cc)来代替乙醇,将冷却温度设为 -2°C ,将洗涤槽 107 设为空捕集器,除此之外,与实施例 27 进行同样的实验。分析结果示于表 1 和表 2。进而,将在取样口 B 109 采集的气体用 FID 检测器的气相色谱仪(“EPA METHOD 624”对应色谱柱)进行分析,单氟甲烷为 99.84 面积%、其它成分为 0.16 面积%。

[0202] [单氟甲烷的使用例 1]

[0203] 将实施例 20 和实施例 23 中得到的提纯 / 干燥后的单氟甲烷用液氮冷却,并捕集至不锈钢制料筒。对捕集物重复 3 次由利用液氮的凝固、利用真空泵的减压、熔解(室温)构成的脱气操作,从而去除空气成分。示出将该气体用于接触孔加工、蚀刻层间绝缘膜(SiO_2)的例子。图 1A 示意性地示出蚀刻前的试样的剖面模式图,图 1B 示意性地示出蚀刻后的试样的剖面模式图。在单晶硅晶片 21 上形成 SiO_2 层间绝缘膜 22,在该 SiO_2 膜上形成作为蚀刻掩膜的设置开口部的抗蚀剂 / 掩膜 23。在图 1B 中,参照编号 24 表示肩部缺损。

[0204] 图 2 表示实验中使用的远程等离子体装置的概略剖面图。分别从第一气体导入口 4 导入前述气体(单氟甲烷):50SCCM,从第二气体导入口 5 导入 Ar :20SCCM,通过气流将在设置于反应腔室 1 的上部的蓝宝石管 7 内使用高频电源 3 (13.56MHz 、 50W)进行激发而生成的活性种供给至腔室内,从而对固定于试样架 11 的前述试样 12 进行蚀刻。蚀刻气体分别介由流量控制器(mass flow control)(未图示。)进行导入。基板(试样架 11)温度设定为 25°C 、压力设定为 2.67Pa (0.02torr)、RF 功率密度设定为 $2.2\text{W}/\text{cm}^2$ 。关于相对蚀刻速度,将反应腔室 1 的排气用质量分析器(MS)进行分析而得到的 SiF_3 (质量数 85)的面积以将使用市售品的单氟甲烷时(单氟甲烷的使用例 2)的 SiF_3 的面积记为 1.000 时的面积比计算时,实施例 20 和实施例 23 所制备的单氟甲烷的相对蚀刻速度分别为 1.002 和 1.001。结果如表 4 所示。

[0205] [表 4]

[0206]

蚀刻试验	单氟甲烷	CH ₃ F流量 (SCCM)	Ar流量 (SCCM)	相对蚀刻速度	抗蚀剂选择比	深宽比	加工形状
本发明的气体	实施例 20 中制备	50	20	1.002	7	6以上	无肩部缺损、侧壁良好
本发明的气体	实施例 23 中制备	50	20	1.001	7	6以上	无肩部缺损、侧壁良好
参考气体	市售品	50	20	1	7	6以上	无肩部缺损、侧壁良好

[0207] 相对蚀刻速度：将参考气体设为 1 时的相对速度

[0208] “侧壁良好”表示接触孔的侧壁没有凹陷等变形。

[0209] CH₃F：单氟甲烷 Ar：氩

[0210] 市售品：纯度 99.99%

[0211] [单氟甲烷的使用例 2]

[0212] 使用市售的半导体级别(制品的试验结果书上的纯度值：99.99%)的单氟甲烷，在与[单氟甲烷的使用例 1]相同的条件下进行了蚀刻试验。将其结果示于表 4。

[0213] 产业上的可利用性

[0214] 通过本发明的方法而得到的单氟甲烷作为半导体气体(干蚀刻剂、清洗剂)是有用的，所副产的二氟乙酰氟及其衍生物是用于各种反应的催化剂、药品、农药的中间体以及机性能性材料的中间体等的有用的化合物。

[0215] 附图标记说明

[0216] 1：腔室 2：接地 3：高频电源 4：第一气体导入口 5：第二气体导入口 6：第三气体导入口 7：蓝宝石管 8：感应线圈 9：电子式压力计 10 排气线 11：试样架 12：试样

[0217] 21：硅晶片 22：SiO₂层间绝缘膜 23：抗蚀剂/掩膜 24：肩部缺损部

[0218] 51：反应管 52：电炉 53：取样口 A 54：李比希冷凝管 55：附带夹套的高沸点化合物捕集器 56：水捕集器 57：碱性水溶液捕集器 58：空捕集器 59：冰浴 60：碱石灰管 61：取样口 B

[0219] 71：反应管 72：电炉 73：取样口 A 74：空捕集器 75：蛇管 76：附带夹套的高沸点化合物捕集器 77：取样口 D 78：分离塔 79：流冷却器 80：取样口 C 81：冰水捕集器 82：碱性水溶液捕集器 83：干燥管 84：取样口 B

[0220] 91：反应管 92：电炉 93：取样口 A 94：冷却介质浴 95：吸收槽 A 96：吸收槽 B 97：空捕集器 98：干燥管 99：取样口 B

[0221] 101：反应管 102：电炉 103：取样口 A 104：冷却介质浴 105：吸收槽 A 106：吸收槽 B 107：水捕集器 108：干燥管 109：取样口 B

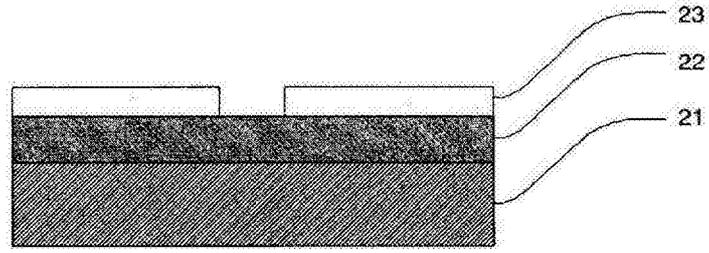


图 1A

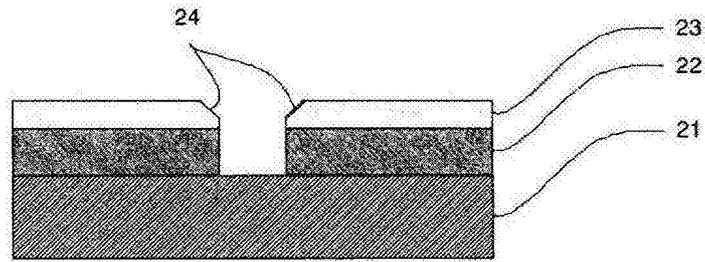


图 1B

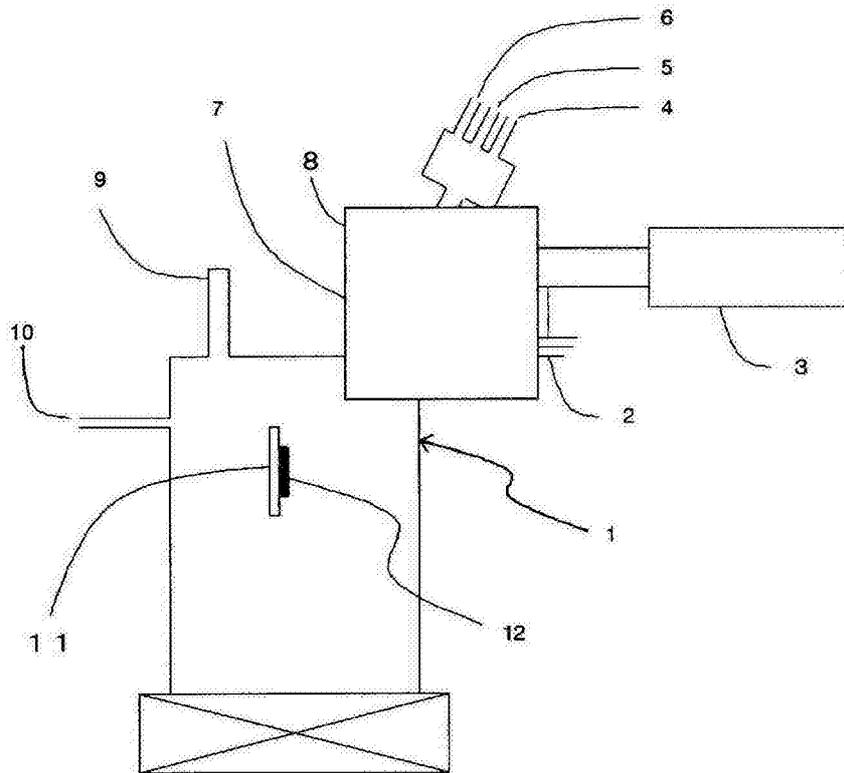


图 2

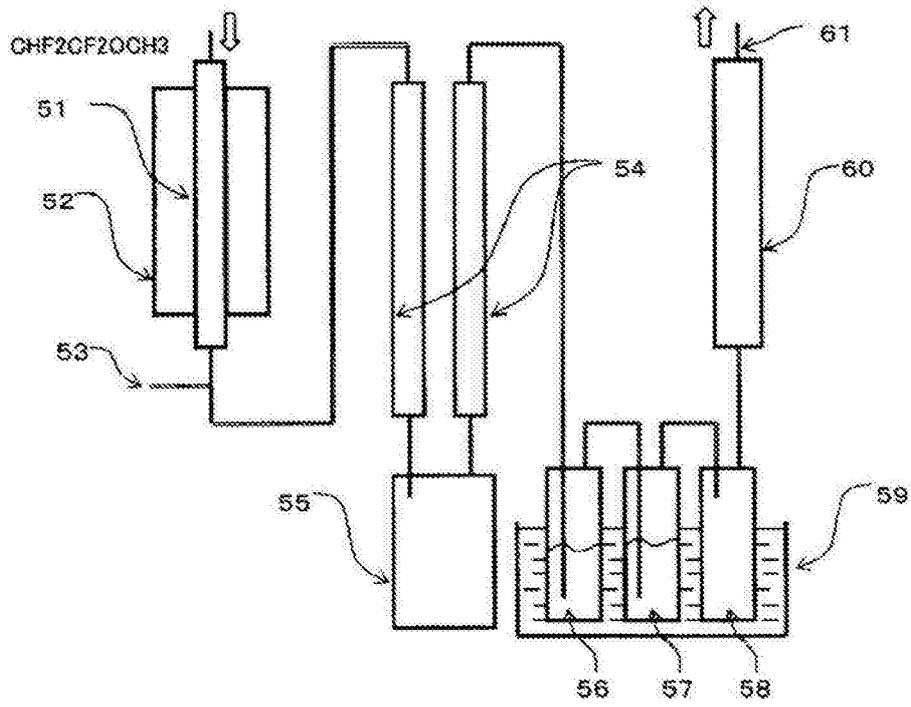


图 3

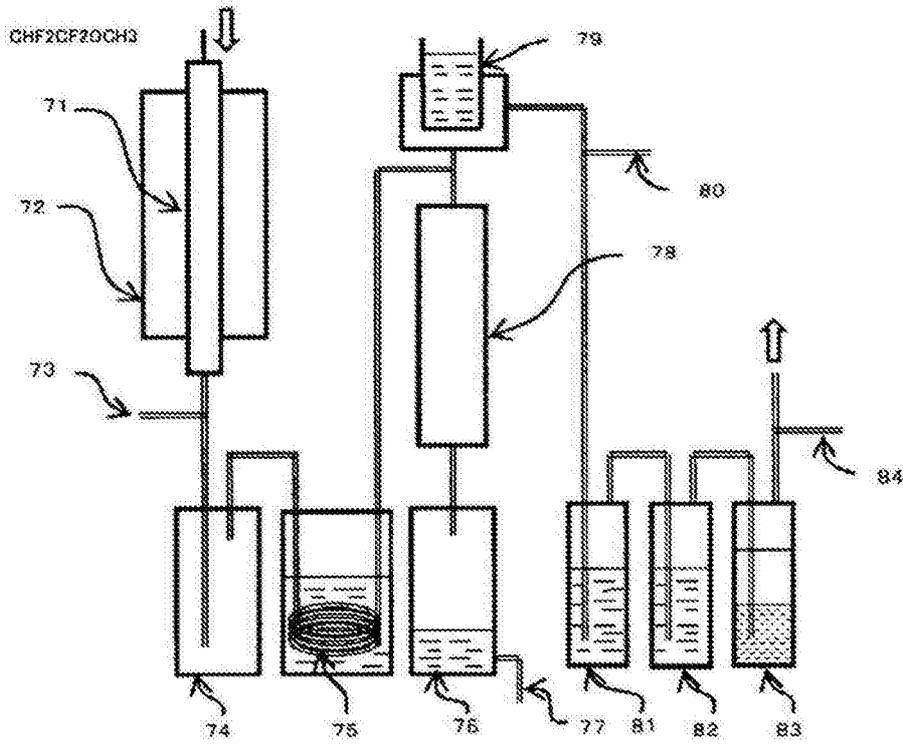


图 4

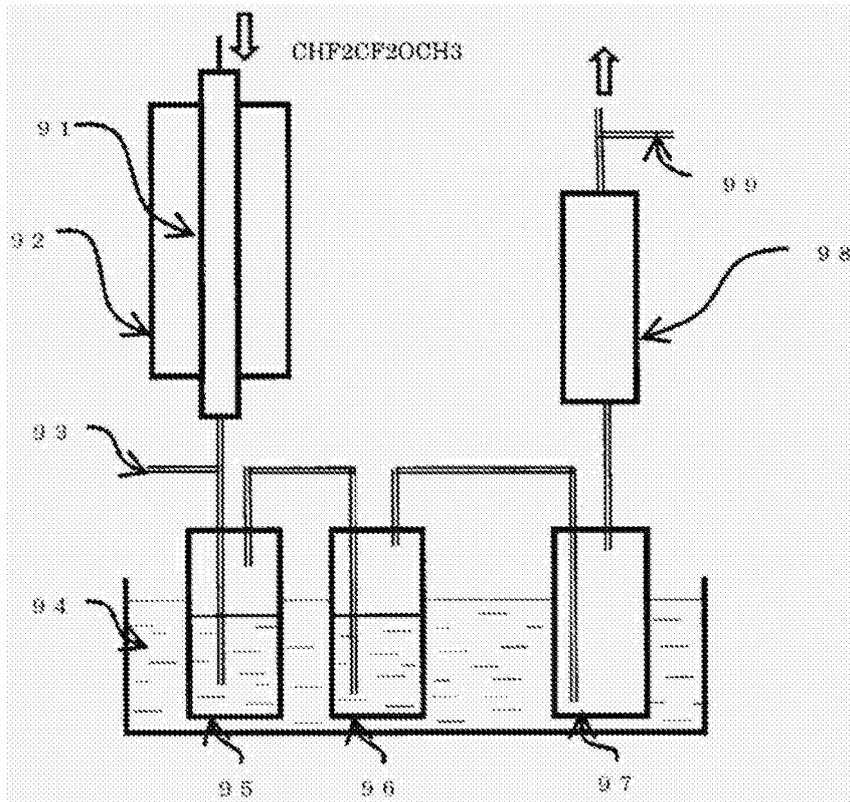


图 5

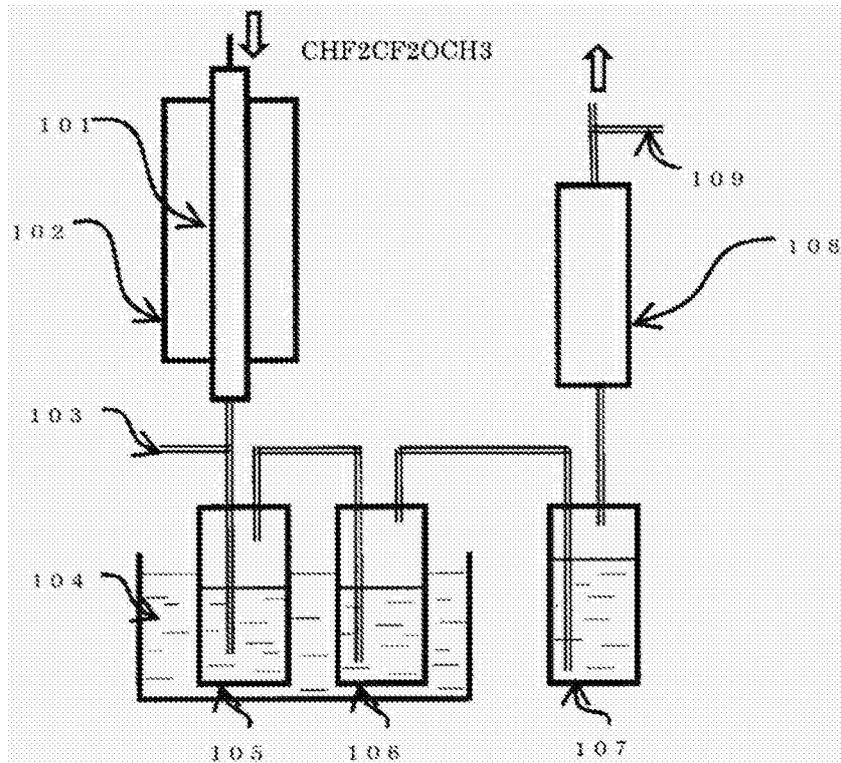


图 6