

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7632086号
(P7632086)

(45)発行日 令和7年2月19日(2025.2.19)

(24)登録日 令和7年2月10日(2025.2.10)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 17/10 (2006.01)

C 0 7 C 17/10

C 0 7 C 19/08 (2006.01)

C 0 7 C 19/08

C 0 7 C 17/16 (2006.01)

C 0 7 C 17/16

請求項の数 9 (全13頁)

(21)出願番号	特願2021-91666(P2021-91666)	(73)特許権者	000229117
(22)出願日	令和3年5月31日(2021.5.31)		日本ゼオン株式会社
(65)公開番号	特開2022-184047(P2022-184047		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
	A)	(74)代理人	100147485
(43)公開日	令和4年12月13日(2022.12.13)		弁理士 杉村 憲司
審査請求日	令和6年4月5日(2024.4.5)	(74)代理人	230118913
			弁護士 杉村 光嗣
		(74)代理人	100150360
			弁理士 寺嶋 勇太
		(74)代理人	100119079
			弁理士 伊藤 佐保子
		(72)発明者	福田 啓太
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
			日本ゼオン株式会社内
		審査官	安孫子 由美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ化炭化水素の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体のフッ素含有無機化合物由来の活性種を含むプラズマ装置の熱的非平衡領域に、式1： CH_3-R 〔ここで、Rは、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又は有機基（ただし、炭化水素基を除く。）である。〕で表される化合物及び不活性ガスを含む原料ガスを連続的に供給し、

次いで、前記熱的非平衡領域内のガスを前記プラズマ装置外に連続的に放出することを含む、

フッ化炭化水素の製造方法。

【請求項2】

前記プラズマ装置が大気圧低温プラズマ又は真空プラズマを形成する装置であり、前記熱的非平衡領域が前記大気圧低温プラズマ又は真空プラズマを形成する装置内の放電領域である、請求項1記載のフッ化炭化水素の製造方法。

【請求項3】

前記大気圧低温プラズマ又は真空プラズマを形成する装置内に前記固体のフッ素含有無機化合物を配置し、次いで酸素含有化合物を導入して、前記固体のフッ素含有無機化合物由来の活性種を発生させる、請求項2記載のフッ化炭化水素の製造方法。

【請求項4】

前記プラズマ装置が大気圧熱プラズマを形成する装置であり、前記熱的非平衡領域が前記大気圧熱プラズマを形成する装置内の放電領域周辺の1000～3000Kの温度領域

である、請求項 1 記載のフッ化炭化水素の製造方法。

【請求項 5】

前記大気圧熱プラズマを形成する装置内の放電領域で、前記固体のフッ素含有無機化合物由来の活性種を発生させる、請求項 4 記載のフッ化炭化水素の製造方法。

【請求項 6】

前記固体のフッ素含有無機化合物が、式 $2 : M - F_x$ (ここで、M は、Li、Na、Mg、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Al、B、Cs、Ba、Pb 又は Sn であり、x は M の価数である。) で表される化合物の少なくとも一種である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載フッ化炭化水素の製造方法。

【請求項 7】

前記不活性ガスが、 N_2 、Ar 及び He からなる群より選択される少なくとも一種である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載のフッ化炭化水素の製造方法。

【請求項 8】

前記原料ガスに占める前記式 1 で表される化合物の含有割合が、1 体積% 以上 85 体積% 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のフッ化炭化水素の製造方法。

【請求項 9】

前記フッ化炭化水素がモノフルオロメタンである、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のフッ化炭化水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ化炭化水素の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

モノフルオロメタンをはじめとするフッ化炭化水素は、半導体の微細加工用のエッチングガス等の用途に広く用いられている。

【0003】

そして、モノフルオロメタンの製造方法としては、フッ素化触媒の存在下、塩化メチル (CH_3Cl) とフッ化水素とを気相で反応させてモノフルオロメタンを含む混合ガスを得た後、混合ガスからモノフルオロメタンを分離精製する方法が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2006 - 111611 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記のモノフルオロメタンの製造方法は、フッ素化触媒の調製の負担が大きいことに加え、触媒の活性低下に伴い収率が低下するなど、連続的な製造が困難であった。

【0006】

本発明は、モノフルオロメタンをはじめとするフッ化炭化水素を、気相流通方式で、触媒を使用せずに、簡便に、かつ安価に製造することが可能な製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

本発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、固体のフッ素含有無機化合物由来の活性種を含むプラズマ装置の熱的非平衡領域に、式 $1 : CH_3 - R$ (ここで、R は、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又は有機基 (ただし、炭化水素基を除く。) である。) で表される化合物及び不活性ガスを含む原料ガスを連続的に供給し、

10

20

30

40

50

次いで、前記熱的非平衡領域内のガスを前記プラズマ装置外に連続的に放出することを
含む、フッ化炭化水素の製造方法に関する。

【 0 0 0 8 】

ここで、熱的非平衡とは、イオン、分子の温度が、電子の温度に対し異なる状態をいい、
プラズマ装置内の熱的非平衡領域では、電子の温度は、イオン、分子の温度よりも高い。

プラズマ装置内の放電領域とは、電極を用いてプラズマを発生させるプラズマ装置にお
いては対向する電極間の空間であるが、プラズマジェットのように電極間外に火炎を取り
出す方式では、その火炎帯が相当し、電極以外によってプラズマを発生させるプラズマ装
置においてはそれに対応する空間である。

固体のフッ素含有無機化合物は、標準状態（ 2 9 8 K、大気圧）で固体であるフッ素含
有無機化合物をいう。無機化合物は、炭素原子を含有しない化合物及び炭素原子を 1 個含
有し、かつ水素原子を含有しない化合物をいう。

10

フッ化炭化水素とは、炭化水素化合物の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換
されている化合物をいい、炭化水素化合物の水素原子の全てがフッ素原子で置換されてい
る化合物を包含する。

【 0 0 0 9 】

本発明のフッ化炭化水素の製造方法によれば、フッ化炭化水素が以下のようにして生成
するものと推測される。

プラズマ装置の熱的非平衡領域に、式 1 : $\text{C H}_3 - \text{R}$ [ここで、R は、水素原子、塩素
原子、臭素原子、ヨウ素原子又は有機基（ただし、炭化水素基を除く。）である。] で表
される化合物を供給すると、この領域内で式 1 の化合物から、種々の活性種が生成する。
プラズマ装置の熱的非平衡領域では、式 1 の化合物の分解が適度に抑制され、生成した活
性種は、十分な量の C H_3 ラジカルや C H_3 イオンといった式 1 の化合物の部分構造を含む
ラジカルやイオン（以下、「 C H_3 ラジカル等」ともいう。）を含む。その際に、固体のフ
ッ素含有無機化合物由来の活性種をプラズマ装置の熱的非平衡領域に存在させておく。固
体のフッ素含有無機化合物由来の活性種は、フッ素イオン及びフッ素ラジカルの少なくと
も一種（以下、「フッ素源」ともいう。）を含む。

20

そして、式 1 の化合物より生成した活性種（ C H_3 ラジカル等を含む）と、上記固体のフ
ッ素含有無機化合物由来の活性種（フッ素源を含む）とを含む、プラズマ装置の熱的非平
衡領域内のガスをプラズマ装置外に連続的に放出することで、これらの活性種が結合し、
フッ化炭化水素が生成する。このように、プラズマを利用することにより、気相で、触媒
を使用せずに、簡便にフッ化炭化水素を製造することができる。その際に、フッ素源の生
成に、固体のフッ素含有無機化合物を使用することで、フッ化炭化水素の製造を安価に行
うことができる。

30

【 0 0 1 0 】

本発明のフッ化炭化水素の製造方法では、プラズマ装置として、大気圧低温プラズマ又
は真空プラズマを形成する装置を利用することができる。このようなプラズマ装置内の放
電領域は、熱的非平衡プラズマ領域に相当する。

【 0 0 1 1 】

具体的には、大気圧低温プラズマ又は真空プラズマを形成する装置内に、固体のフッ素
含有無機化合物を配置し、次いで酸素含有化合物を導入して、固体のフッ素含有無機化合
物由来の活性種を発生させ、この装置に、式 1 の化合物及び不活性ガスを含む原料ガスを
連続的に供給することができる。これにより、式 1 の化合物を供給する装置内で、固体の
フッ素含有無機化合物を活性化することができ、有利である。

40

【 0 0 1 2 】

固体のフッ素含有無機化合物からのフッ素源の発生は、プラズマ装置内の放電領域に酸
素含有化合物を導入することにより、酸素を含有する活性種（例えば、各種イオン（酸素
イオン、炭酸イオン等）、各種ラジカル（一酸化炭素ラジカル、二酸化炭素ラジカル）等
）を発生させ、固体のフッ素含有無機化合物に衝突させてフッ素源を叩き出すことによる
ことができる。例えば、出発物質が C a F_2 等の場合、酸素を含有する活性種（例えば、

50

各種イオン（酸素イオン、炭酸イオン等）、各種ラジカル（一酸化炭素ラジカル、二酸化炭素ラジカル）等）の衝突により、領域内で、その標準生成エネルギーに近い安定した化合物（例えば、炭酸塩（ CaCO_3 等）の生成が期待でき、ギブスの自由エネルギーの観点からフッ素源の発生に有利である。

【0013】

また、本発明のフッ化炭化水素の製造方法では、プラズマ装置として、大気圧熱プラズマを形成する装置を利用することができる。このようなプラズマ装置内の放電領域周辺は、プラズマの輻射により高い温度（およそ $1000 \sim 3000 \text{ K}$ ）に達しており、この温度領域は熱的非平衡領域に相当し、化学種は励起や解離反応を起こし得る。

【0014】

大気圧熱プラズマを形成する装置を利用する場合、プラズマ装置内の放電領域において、固体のフッ素含有無機化合物を活性化させ、フッ素源を発生させることができる。固体のフッ素含有無機化合物由来の活性種は、同じプラズマ装置内の放電領域周辺の $1000 \sim 3000 \text{ K}$ の温度領域に供給することができ、簡便かつ効率的なフッ化炭化水素の製造が期待でき、有利である。

【0015】

本発明のフッ化炭化水素の製造方法は、固体のフッ素含有無機化合物は、式2： $\text{M}-\text{F}_x$ （ここで、Mは、Li、Na、Mg、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Al、B、Cs、Ba、Pb又はSnであり、xはMの価数である。）で示される化合物の少なくとも一種であることが好ましい。これらの化合物は、フッ素源を容易に生成させることができる。また、これらの化合物を用いることにより、従来のフッ化炭化水素の製造方法よりも容易にコストを抑えることができる。

【0016】

本発明のフッ化炭化水素の製造方法では、不活性ガスは、 N_2 、Ar及びHeからなる群より選択される少なくとも一種であることができる。

【0017】

さらに、本発明のフッ化炭化水素の製造方法において、原料ガスに占める式1で表される化合物の含有割合が、1体積%以上85体積%以下であることが好ましい。含有割合が上記範囲内であれば、目的物であるフッ化炭化水素を効率的に製造することができる。

【0018】

本発明のフッ化炭化水素の製造方法は、モノフルオロメタンを目的物質とすることができる。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、モノフルオロメタンをはじめとするフッ化炭化水素を、気相流通方式で、触媒を使用せずに、簡便に、かつ安価に製造することが可能な製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施例で使用したプラズマ装置の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下に、本発明の実施形態について詳しく説明する。

【0022】

[固体のフッ素含有無機化合物]

固体のフッ素含有無機化合物は、フッ素原子を1個以上含有する、固体の無機化合物であればよい。通常、フッ素原子は6個以下である。

【0023】

固体のフッ素含有無機化合物としては、式2： $\text{M}-\text{F}_x$ （ここで、Mは、Li、Na、Mg、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Al、B、Cs、Ba、Pb又

10

20

30

40

50

は S_n であり、 x は M の価数である。) で示される化合物が挙げられ、例えば、 NaF 、 KF 、 Ca_2F 等であり、経済性及び安全性の点から Ca_2F が好ましい。これらは 1 種のみでも、2 種以上の任意の組み合わせであってもよい。

【0024】

[式 1 の化合物]

式 1 の化合物は、式 1 : $CH_3 - R$ [ここで、 R は、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又は有機基 (ただし、炭化水素基を除く。) で表される化合物である。式 1 の化合物は、1 種のみでも、2 種以上を併用してもよい。

【0025】

ここで、有機基 (ただし、炭化水素基を除く。) は、炭素原子を少なくとも 1 個含む官能基 (ただし、炭素原子及び水素原子のみからなるものを除く。)、ならびに酸素、窒素及び硫黄から選択される少なくとも 1 個を含み、かつ炭素原子を含まない官能基をいい、含酸素有機基、含窒素有機基、含硫黄有機基が挙げられる。

10

【0026】

含酸素有機基としては、ヒドロキシ ($-OH$)、カルボキシ ($-COOH$)、ホルミル ($-CHO$)、ホルミルオキシ ($-O-CH(=O)$)、アシル ($-CR^1(=O)$)、アシルオキシ ($-O-CR^1(=O)$)、アルコキシ ($-OR^1$)、アルコキシカルボニル ($-C(=O)-OR^1$) 等が挙げられる。ここで、 R^1 は、アルキルであり、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、より好ましくはメチル又はエチルである。

【0027】

含窒素有機基としては、非置換アミノ ($-NH_2$)、置換アミノ ($-NR^2R^3$)、ニトロ ($-NO_2$)、シアノ ($-CN$) 等が挙げられる。ここで、 R^2 及び R^3 は、独立して、水素又はアルキルであるが、少なくとも一方はアルキルであり、アルキルは、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、より好ましくはメチル又はエチルである。

20

【0028】

含硫黄有機基としては、メルカプト ($-SH$)、スルホ ($-SO_3H$)、アルキルチオ ($-SR^4$) 等が挙げられる。ここで、 R^4 は、アルキルであり、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、より好ましくはメチルである。

【0029】

R としては、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ ($-OH$)、アルコキシ ($-OR^1$)、アシル ($-CR^1(=O)$)、置換アミノ ($-NR^2R^3$) (ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 は上記のとおりである。) が好ましく、水素原子、塩素原子、ヒドロキシ、メトキシ、アセチル、ジメチルアミノがより好ましい。

30

【0030】

式 1 の化合物としては、 CH_4 、 CH_3OH 、 CH_3Cl 、 CH_3Br 、 CH_3I 、 CH_3CHO 、 $HCOOCH_3$ 、 CH_3COOCH_3 、 $CH_3COOC_2H_5$ 、 CH_3NH_2 、 $(CH_3)_2NH$ 、 $(CH_3)_3N$ 、 CH_3CN 、 CH_3NO_2 、 CH_3SH 、 CH_3SCH_3 、 CH_3OCH_3 、 $CH_3OC_2H_5$ 、 CH_3COCH_3 、 $CH_3COC_2H_5$ 等が挙げられ、取扱いの容易さの点から CH_4 、 CH_3OH 、 CH_3Cl 、 CH_3COCH_3 、 CH_3OCH_3 、 $(CH_3)_3N$ が好ましく、 CH_3OH がより好ましい。

40

【0031】

[不活性ガス]

不活性ガスとしては、 N_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Xe 、 Kr 、 CO_2 等が挙げられ、 N_2 、 Ar 、 He 、 CO_2 が好ましく、 N_2 、 Ar がより好ましい。不活性ガスは、1 種のみでも、2 種以上の併用でもよい。

【0032】

[原料ガス]

原料ガスは、式 1 の化合物及び不活性ガスを含む。式 1 の化合物は、標準状態 (大気圧、298 K) において、気体、液体、固体のいずれであってもよいが、原料ガスを熱的非平衡領域に導入する際には気体である。

50

【 0 0 3 3 】

原料ガス中の式 1 の化合物及び不活性ガスの含有割合は、特に限定されず、任意の割合で調整できる。原料ガスに占める式 1 の化合物の含有割合は、1 体積 % 以上が好ましく、5 体積 % 以上がより好ましく、また、8 5 体積 % 以下が好ましく、8 0 体積 % 以下がより好ましい。式 1 の化合物及び不活性ガス以外の原料ガスの残部は、周囲環境から不可避免的に混入する不純物であることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

原料ガスは、プラズマ装置の熱的非平衡領域で式 1 の化合物及び不活性ガスを含んでいればよい。プラズマ装置の熱的非平衡領域に、式 1 の化合物及び不活性ガスを、それぞれ気体として、別々に供給して、原料ガスとしてもよく、全部を予め混合した気体として供給して、原料ガスとしてもよく、あるいは一部を予め混合した気体として、残部の気体とは別々に供給して、原料ガスとしてもよい。

10

【 0 0 3 5 】

式 1 の化合物が標準状態で気体であるか、あるいは蒸気圧が十分高く加熱等により容易に気化する液体の場合、別途気化室等を設けることなく、式 1 の化合物を気体として、熱的非平衡領域に供給することができる。供給流量の制御は、マスフローコントローラー等を用いて行うことができる。

【 0 0 3 6 】

式 1 の化合物が、標準状態で蒸気圧が低い液体又は固体である場合、式 1 の化合物を、別途設けた気化室で気化させた後、気相流通反応器に供給することができる。固体の場合、加熱して液体とした後、気化室に導入することができる。

20

【 0 0 3 7 】

例えば、式 1 の化合物が十分気化する温度及び圧力に保持した気化室に、式 1 の化合物を液体の状態で導入することにより気化させることができる。気化室の温度及び圧力は、式 1 の化合物が、瞬時に気化可能な温度及び圧力に保持することが好ましい。このような気化室を利用することにより、式 1 の化合物を、液体として気化室に連続的に導入し、気化室で瞬時に気化させて、気体としてプラズマ装置の熱的非平衡領域に連続的に供給することができる。供給流量の制御は、気化室で気化したガスを、マスフローコントローラー等で制御することにより行うか、あるいは、式 1 の化合物を、液体の状態で気化室に連続的に導入する際に、液体マスフローコントローラー等で制御することにより行うことができる。気化させた式 1 の化合物をプラズマ装置の熱的非平衡領域に導入する際、不活性ガスで希釈してもよい。

30

【 0 0 3 8 】

[熱的非平衡領域]

本発明の製造方法では、原料ガスをプラズマ装置の熱的非平衡領域に導入する。プラズマ装置の熱的非平衡領域で、式 1 の化合物を熱的非平衡の状態とし、種々の活性種を生成させることができる。熱的非平衡の領域では、式 1 の化合物の分解が適度に抑制され、 C_3H_3 ラジカルを生成させる点で有利である。

【 0 0 3 9 】

プラズマ装置の熱的非平衡領域は、大気圧低温プラズマ又は真空プラズマによる放電領域であることができる。大気圧低温プラズマ又は真空プラズマの形成には、電気的な方法を利用することができる。

40

大気圧低温プラズマとしては、低温大気圧下で、誘電体バリア放電、グロー放電、パルス放電を行う方式が挙げられ、真空プラズマとしては、低温低圧下で、グロー放電、高周波放電を行う方式が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

プラズマ装置の熱的非平衡領域には、大気圧熱プラズマを作り出す反応場を利用することもでき、通常、大気圧熱プラズマを形成する装置の放電領域周辺の 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 K の温度領域は熱的非平衡領域に対応する。

【 0 0 4 1 】

50

本発明の製造方法では、原料ガスをプラズマ装置の熱的非平衡領域に連続的に流通させるが、その際の空間速度は、特に限定されず、 0.01 h^{-1} 以上が好ましく、 0.1 h^{-1} 以上がより好ましく、 0.3 h^{-1} 以上がさらに好ましく、また、 10000 h^{-1} 以下が好ましく、 5000 h^{-1} 以下がより好ましく、 1000 h^{-1} 以下がさらに好ましい。空間速度が上記範囲内であれば、放電が困難になることが避けられ、生産性を低下させずにフッ化炭化水素を効率的に製造することができる。

【0042】

[フッ素源]

本発明の製造方法では、固体のフッ素含有無機化合物由来の活性種を熱的非平衡領域内に存在させる。固体のフッ素含有無機化合物由来の活性種はフッ素源を含む。

10

【0043】

固体のフッ素含有無機化合物をプラズマ装置の熱的非平衡領域において活性化し、活性種を熱的非平衡領域内に存在させることができる。例えば、プラズマ装置の熱的非平衡領域に固体のフッ素含有無機化合物を配置し、次いで酸素含有化合物を導入する方法が挙げられる。熱的非平衡領域に酸素含有化合物を導入することにより、領域内で酸素イオンや酸素ラジカルを発生させ、固体のフッ素含有無機化合物に衝突させることで、フッ素源を叩き出すことができる。

【0044】

例えば、固体のフッ素含有無機化合物はシリコンウエハ等に塗布して、プラズマ装置内に配置することができる。この場合、固体のフッ素含有無機化合物の量が 0.2 mg/cm^2 以上となるように塗布することができ、塗布厚みは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。フッ素源を発生されるために、熱的非平衡領域に供給される酸素含有化合物としては、 O_2 、 SO_2 等が挙げられる。酸素含有化合物は、原料ガスと一緒に、プラズマ装置の熱的非平衡領域に導入してもよい。

20

不活性ガス又は式1の化合物が酸素を含有する場合、これらは酸素含有化合物を兼ねることができる。例えば、不活性ガスとしては CO_2 、式1の化合物としては CH_3OH 、 CH_3CHO が挙げられる。

酸素含有化合物の量は、系内に供給される炭素原子数に対する酸素原子数の比（酸素原子数/炭素原子数）が0.5以上10以下になるようにすることが好ましい。

【0045】

30

上記のようにしてフッ素源を発生させたプラズマ装置内に、式1の化合物及び不活性ガスを含む原料ガスを連続的に供給することができる。

あるいは発生した活性種を、別の大気圧低温プラズマや真空プラズマ用のプラズマ装置に供給し、別のプラズマ装置内に、式1の化合物及び不活性ガスを含む原料ガスを連続的に供給してもよい。

【0046】

固体のフッ素含有無機化合物の活性化は、例えば、大気圧熱プラズマを形成する装置の場合、放電領域に、固体のフッ素含有無機化合物を導入して活性化させることができる。この場合、固体のフッ素含有無機化合物は連続的に供給することが好ましく、供給に際しては、定量フィーダー、ディスクフィーダー、マイクロンフィーダー、モノポンプ等を用いることができる。固体のフッ素含有無機化合物の量は、系内に供給される炭素原子数に対するフッ素原子数が0.25以上2.5以下であることが好ましい。

40

発生した活性種を、同じプラズマ装置内の放電領域周辺の $1000\sim3000\text{ K}$ の温度領域に供給することができる。具体的には、放電領域で発生した活性種を、放電領域周辺の $1000\sim3000\text{ K}$ の温度領域に移行させればよい。

あるいは発生した活性種を、大気圧低温プラズマや真空プラズマ用のプラズマ装置に供給し、大気圧低温プラズマや真空プラズマ用のプラズマ装置内に、式1の化合物及び不活性ガスを含む原料ガスを連続的に供給してもよい。

【0047】

[フッ化炭化水素]

50

プラズマ装置の熱的非平衡領域内のガスをプラズマ装置外に連続的に放出することでフッ化炭化水素を得ることができる。熱的非平衡領域内のガスは、フッ素源及び式1の化合物から生成した CH_3 ラジカルをはじめとする種々の活性種を含む。これらを連続的に領域外に放出することで、フッ素源と活性種が結合し、フッ化炭化水素が生成する。連続的な放出は、原料ガスの連続的な流通に対応する空間速度で行うことができる。

【0048】

ガスをプラズマ装置外に放出した後、さらに熱交換器に導入して冷却してもよい。熱交換器の方式は、特に限定されず、空冷、水冷式等が挙げられる。放出物には、目的物質であるフッ化炭化水素以外に、炭化水素等が含まれ得るので、分離精製工程に付してもよい。分離精製方法としては、蒸留、溶液等による吸収、膜分離等が挙げられる。

10

【0049】

本発明の製造方法によれば、各種のフッ化炭化水素を製造することができ、なかでも、炭素原子数1のフッ化炭化水素を製造することができる。具体的には、 CH_3F 、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 CF_4 が挙げられる。モノフルオロメタン(CH_3F)の用途としてはエッチングガス、ジフルオロメタン(CH_2F_2)及びトリフルオロメタン(CHF_3)の用途としては、代替フロン材料やエッチングガスが挙げられる。本発明の製造方法は、モノフルオロメタンの製造に好適である。

【実施例】

【0050】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

20

【0051】

(実施例1)

図1に示す平行平板型高周波プラズマ装置1(上部電極11(60MHz)、下部電極13(2MHz)、容量35L)に、 CaF_2 を密度 0.32 mg/cm^2 、厚さ約 $1\text{ }\mu\text{m}$ でコーティングしたシリコンウエハ(4インチ)2を導入した。プラズマ装置1に、原料である CH_4 及び不活性ガスであるArを、 25 sccm 及び 270 sccm の流量で、フッ素源の生成のため、 O_2 を 5 sccm の流量で、混合ガスGとしてプラズマ装置に導入した。

【0052】

30

プラズマ装置1内で、混合ガスGを 10 Pa (絶対圧)に保った状態で、上部電極供給電力 1800 W でプラズマ励起を行い、下部電極供給電力 300 W にてシリコンウエハのエッチングも同時に行った。系外に出されるガスPの冷却は、室温(298 K)下で真空ポンプにより連続的に排気することのみで行い、ガスPはアルミニウムバッグで捕集した。

【0053】

捕集したガスPは、質量分析ガスクロマトグラフィー(GC-MS)(アジレント社製Agilent7890A)及び水素炎イオン化型ガスクロマトグラフィー(GC-FID)(アジレント社製Agilent6890N)により分析した。分析して得られたGC-MS及びGC-FIDの各成分の面積値から、フッ化炭化水素の収率を求めた。結果を表1に示す。

40

反応終了後、プラズマ装置1内から、シリコンウエハ2を取り出し、顕微赤外分光光度計(サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製フーリエ変換赤外分光装置Nicolet iS10)でプラズマ照射面を観察したところ、 CaCO_3 の CO_3^{2-} 由来のピークが 870 、 1450 cm^{-1} 付近に観測され、 CaF_2 に酸素含有の活性種が衝突し、フッ素源が叩き出されたことが確認された。

【0054】

(実施例2)

CH_4 、 O_2 、Arの流量をそれぞれ 20 sccm 、 10 sccm 、 270 sccm に変更したこと以外は、実施例1と同様である。結果を表1に示す。

50

【 0 0 5 5 】

(実施例 3)

CH_4 、 O_2 、 Ar の流量をそれぞれ15 sccm、15 sccm、270 sccmに変更したこと以外は、実施例1と同様である。結果を表1に示す。

【 0 0 5 6 】

(実施例 4)

CH_4 、 O_2 、 Ar の流量をそれぞれ10 sccm、20 sccm、270 sccmに変更したこと以外は、実施例1と同様である。結果を表1に示す。

【 0 0 5 7 】

(実施例 5)

CH_4 、 O_2 、 Ar の流量をそれぞれ15 sccm、15 sccm、270 sccmに変更し、上部電極500 Wに変更した以外は、実施例1と同様である。結果を表1に示す。

【 0 0 5 8 】

(実施例 6)

CH_4 、 O_2 、 Ar の流量をそれぞれ15 sccm、15 sccm、270 sccmに変更し、上部電極1150 Wに変更した以外は、実施例1と同様である。結果を表1に示す。

【 0 0 5 9 】

(実施例 7)

CH_3OH 、 Ar の流量をそれぞれ10 sccm、290 sccmに変更し、 O_2 を用いていないこと以外は、実施例1と同様である。結果を表1に示す。

【 0 0 6 0 】

(実施例 8)

CH_4 、 CO_2 、 Ar の流量をそれぞれ15 sccm、15 sccm、270 sccmに変更したこと以外は、実施例1と同様である。結果を表1に示す。

【 0 0 6 1 】

(実施例 9)

CH_4 、 CO_2 、 Ar の流量をそれぞれ15 sccm、45 sccm、240 sccmに変更したこと以外は、実施例1と同様である。結果を表1に示す。

【 0 0 6 2 】

(実施例 10)

CH_4 、 O_2 、 N_2 の流量をそれぞれ15 sccm、15 sccm、270 sccmに変更し、上部電極500 Wに変更した以外は、実施例1と同様である。結果を表1に示す。

【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

50

【表 1】

実施例	固体のフッ素含有 無機化合物	式 1 の化合物		酸素含有化合物		不活性ガス		上部電極 (W)	CH ₃ F 収率	C ₂ F ₂ 収率
		種類	流量 [sccm]	種類	流量 [sccm]	種類	流量 [sccm]			
実施例 1	CaF ₂	CH ₄	25	O ₂	5	Ar	270	1800	0.03%	-
実施例 2	CaF ₂	CH ₄	20	O ₂	10	Ar	270	1800	0.08%	0.07%
実施例 3	CaF ₂	CH ₄	15	O ₂	15	Ar	270	1800	0.06%	0.30%
実施例 4	CaF ₂	CH ₄	10	O ₂	20	Ar	270	1800	-	0.13%
実施例 5	CaF ₂	CH ₄	15	O ₂	15	Ar	270	500	0.13%	0.25%
実施例 6	CaF ₂	CH ₄	15	O ₂	15	Ar	270	1150	0.08%	0.28%
実施例 7	CaF ₂	CH ₃ OH	10	-	-	Ar	290	1800	0.15%	0.20%
実施例 8	CaF ₂	CH ₄	15	CO ₂	15	Ar	270	1800	0.11%	0.12%
実施例 9	CaF ₂	CH ₄	15	CO ₂	45	Ar	240	1800	0.09%	0.45%
実施例 10	CaF ₂	CH ₄	15	O ₂	15	N ₂	270	500	0.04%	0.05%

* 収率における「-」は検出限界以下。

【 0 0 6 4 】

表 1 より、実施例では、触媒を使用せずに、フッ化炭化水素（モノフルオロメタン、ジフルオロメタン）を製造できることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 5 】

本発明によれば、フッ化炭化水素を、気相で、触媒を使用せずに製造することができる。本発明の製造方法は、触媒の活性低下による収率の低下といった事態を回避することができ、また、フッ化炭化水素を連続的に製造することができ、産業上の利用可能性が高い。

10

20

30

40

50

【符号の説明】

【 0 0 6 6 】

- 1 平行平板型高周波プラズマ装置
- 2 C a F₂をコーティングしたシリコンウエハ
- 1 1 上部電極
- 1 2 マッチングボックス
- 1 3 下部電極
- 1 4 マッチングボックス
- 2 0 冷却ガス導入口
- G 混合ガス
- P ガス

10

20

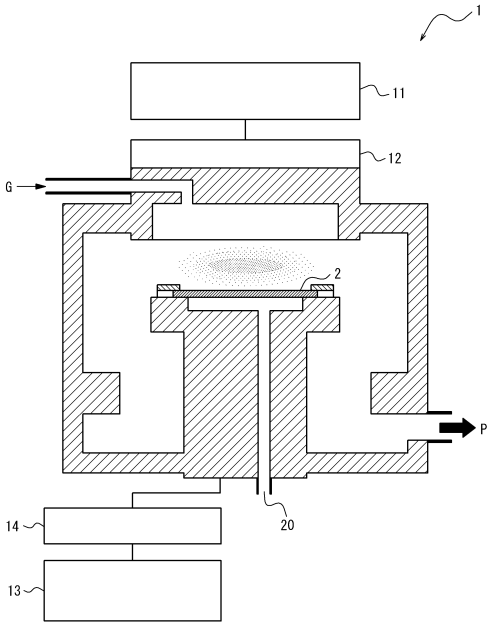
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表平 1 1 - 5 0 2 8 5 2 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 4 6 2 1 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 4 0 1 5 1 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 0 1 7 2 3 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 C 1 7 / 0 0 - 2 5 / 2 8
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)