



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I816959 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：108147752

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl. : C07C17/389 (2006.01)

C07C21/20 (2006.01)

(30)優先權：2018/12/28 日本

2018-247366

(71)申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：西海雅巳 NISHIUMI, MASAMI (JP)；中井勝也 NAKAI, KATSUYA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200800847A

CN 108623432A

審查人員：張子威

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 18 頁

(54)名稱

六氟丁二烯之純化方法

(57)摘要

本揭示之目的在於抑制六氟丁二烯之異構化，高純度地純化六氟丁二烯。
一種純化方法，其係六氟丁二烯之純化方法，其包含使含六氟丁二烯之組成物接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為 4.0~8.0 之沸石的步驟。



I816959

【發明摘要】

【中文發明名稱】

六氟丁二烯之純化方法

【中文】

本揭示之目的在於抑制六氟丁二烯之異構化，高純度地純化六氟丁二烯。

一種純化方法，其係六氟丁二烯之純化方法，其包含使含六氟丁二烯之組成物接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為 4.0~8.0 之沸石的步驟。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

六氟丁二烯之純化方法

【技術領域】

【0001】本揭示係關於六氟丁二烯之純化方法。

【先前技術】

【0002】六氟丁二烯被廣泛用作為半導體製造流程中之蝕刻氣體。

【0003】以往，六氟丁二烯係使用沸石等之固體吸附劑，去除雜質，進行純化(例如，專利文獻1及2)。然而，以往技術中，六氟丁二烯與沸石進行反應，有發生六氟丁二烯之異構化，六氟丁二烯的純度降低的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本專利第3866663號

[專利文獻2]日本專利第5607354號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】本揭示之目的在於抑制六氟丁二烯之異構化，高純度地純化六氟丁二烯。

[解決課題之手段]

【0006】本揭示包含以下之構成。

【0007】項1.

一種純化方法，其係六氟丁二烯之純化方法，

其包含使含六氟丁二烯之組成物接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為4.0~8.0之沸石的步驟。

【0008】項2.

如前述項1中記載之純化方法，其中前述步驟係使六氟丁二烯以外之雜質吸附於前述沸石，而自前述組成物中去除前述雜質。

【0009】項3.

如前述項1或2中記載之純化方法，其中前述步驟在純化後之組成物中，六氟丁二烯的純度成為99.99體積%以上。

【0010】項4.

如前述項1~3中任一項中記載之純化方法，其中前述沸石係具有 $5\text{\AA}\sim 9\text{\AA}$ 之平均細孔徑的沸石。

【0011】項5.

一種製造方法，其係含六氟丁二烯之組成物的製造方法，

其包含使含六氟丁二烯之組成物接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為4.0~8.0之沸石的步驟，

接觸前述沸石後的組成物中，六氟丁二烯的純度為

99.99體積%以上。

【0012】項6.

如前述項5中記載之製造方法，其中前述步驟係使六氟丁二烯以外之雜質吸附於前述沸石，而自接觸前述沸石前的組成物中去除前述雜質。

【0013】項7.

如前述項5或6中記載之製造方法，其中前述沸石係具有5Å~9Å之平均細孔徑的沸石。

【0014】項8.

一種以純度99.99體積%以上含有六氟丁二烯的組成物。

【0015】項9.

如前述項8中記載之組成物，其係被使用作為蝕刻氣體或有機合成用建構組元(building block)。

[發明效果]

【0016】依據本揭示，可抑制六氟丁二烯之異構化，高純度地純化六氟丁二烯。

【實施方式】

【0017】本發明者們進行詳細研究的結果，發現藉由使含六氟丁二烯之組成物接觸SiO₂/Al₂O₃比為4.0~8.0之沸石，而抑制六氟丁二烯之異構化，高純度地純化六氟丁二烯。

【0018】本揭示係基於該見解，進一步反覆研究後所完成者。

【0019】本揭示包含以下之實施形態。

【0020】本揭示中，六氟丁二烯係指六氟-1,3-丁二烯。

【0021】

(1)六氟丁二烯之純化方法

本揭示之六氟丁二烯之純化方法，

包含使含六氟丁二烯之組成物接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為4.0~8.0之沸石的步驟。

【0022】本揭示中，前述步驟係使六氟丁二烯以外之雜質吸附於前述沸石，自接觸前述沸石前的組成物中去除前述雜質。

【0023】本揭示中，前述步驟係在接觸前述沸石後的組成物中，六氟丁二烯的純度成為99.99體積%以上。

【0024】本揭示之環丁烯之純化方法，藉由使含六氟丁二烯之組成物接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為4.0~8.0之沸石，而有抑制六氟丁二烯之異構化，高純度地純化六氟丁二烯之優點。

【0025】

(1-1)含六氟丁二烯之組成物

六氟丁二烯在半導體之製造中係使用作為用於氧化矽及關連材料之蝕刻氣體等。半導體產業中使用之六氟丁二烯，被要求為極高純度。

【0026】含六氟丁二烯之組成物中，包含六氟丁二烯製造時混入的雜質。作為該雜質，有中間體、異構物、副產物(例如，氟化氫、氫氟碳化物類、氫氟氯碳化物類、氯氟碳化物類、氟烯烴類等)等。

【0027】含六氟丁二烯之組成物中，包含六氟丁二烯使用時混入之雜質。在被使用作為半導體製造用蝕刻氣體時，作為該雜質有HF、SiF₄、O₂等。在被使用作為冷凍機冷媒用時，作為該雜質有水分。

【0028】作為雜質，若存在水、氟化氫等，特別是含氟化合物具有雙鍵等之反應性部位等之理由下而化學性不穩定之情形中，有引起含氟化合物之變質(分解或聚合、異構化等)，陷入招致純度更加降低的惡性循環之虞。

【0029】商業性可取得之六氟丁二烯，純度通常為99.0體積%~99.9體積%，含有丁二烯之部分經氟化及經氯化的異構物、丁二烯二聚物類、起始物質及溶劑之混合物。

【0030】半導體產業中，需要純度更高的六氟丁二烯。

【0031】

(1-2)SiO₂/Al₂O₃比為4.0~8.0之沸石

沸石(Zeolite)為黏土礦物的一種，係包含含有具有規則的通道(管狀細孔)與空腔(空洞)之剛直的陰離子性骨架之鹼或鹼土類金屬的含水鋁矽酸鹽。

【0032】沸石一般而言，

以 $(M^I, M^{II}_{1/2})_m(Al_mSi_nO_{2(m+n)}) \cdot xH_2O$, ($n \geq m$)
 $(M^I: Li^+, Na^+, K^+$ 等、 $M^{II}: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}$ 等)
 之組成表示，陽離子補償鋁矽酸鹽之骨架的負電荷。

【0033】又，沸石中之陽離子的種類無特別限制，通常使用 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 等。

【0034】結構之基本單位，為 SiO_4 或 AlO_4 之四面體結構(合稱為 TO_4 四面體)，此等於3維方向無限地連接，形成結晶。沸石中，其結晶為多孔質，細孔之直徑通常為 $0.2 \sim 1.0nm$ 左右。沸石具有較沸石之細孔徑大的分子無法進入之分子篩作用(molecular sieve)。沸石，在源自其骨架結構之細孔所致之分子篩效果之外，具有固體酸性、離子交換能力、觸媒能力、吸附能力等之特性。

【0035】本揭示中，由可抑制六氟丁二烯之異構化，高純度地純化六氟丁二烯之點來看，使用 SiO_2/Al_2O_3 比(莫耳比)為 $4.0 \sim 8.0$ 之沸石。本揭示中，使用 SiO_2/Al_2O_3 比(莫耳比)為 $5.0 \sim 7.0$ 之沸石較佳。

【0036】 SiO_2/Al_2O_3 比(莫耳比)若小於 4.0 ，則沸石之極性變高，與含六氟丁二烯之組成物中之氟化氫反應，沸石本身變得容易劣化。 SiO_2/Al_2O_3 比(莫耳比)若大於 8.0 ，則沸石之極性變低，含六氟丁二烯之組成物中之水分的吸附量降低。

【0037】本揭示中，由可抑制六氟丁二烯之異構化，高純度地純化六氟丁二烯之點來看，使用具有 $5\text{\AA} \sim 9\text{\AA}$ 之平均細孔徑的沸石較佳。如此之沸石，較佳為多孔質。如此

之沸石，為商業上可取得。

【0038】本揭示中，作為藉由沸石被吸附去除的雜質，特別是有含水者，或有含氟化氫者、含烴者、含鹵化碳化合物者、含鹵化烴化合物者、接觸該沸石之含氟化合物的異構物，例如含碳-碳雙鍵之位置異構物、環狀異構物等者。作為前述雜質，具體而言，可舉例七氟丁烯、氯七氟丁烯、碘甲烷、三氟氯乙烯等。

【0039】

(1-3)使含六氟丁二烯之組成物接觸沸石的步驟

本揭示中，具有使含六氟丁二烯之組成物接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為4.0~8.0之沸石的步驟。本揭示中，使前述組成物接觸前述沸石，係指使前述組成物，通過填充有前述沸石之管柱等，或，將前述組成物，填充至填充有前述沸石之容器的意思。

【0040】本揭示中，藉由使用沸石作為雜質吸附去除材，使含六氟丁二烯之組成物接觸(通過)其，去除包含於此組成物之雜質。

【0041】本揭示中，對於有效地吸附去除雜質，將含六氟丁二烯之組成物與沸石，以質量比計為100：1~1：10左右之比例接觸較佳，以50：1~1：5左右之比例接觸更佳，以10：1~1：3左右之比例接觸進而佳更。本揭示中，沸石之使用量，例如，對於沸石之10g填充物(不鏽鋼製缸筒等)，可定為含六氟丁二烯之組成物10g~100g左右之範圍。

【0042】本揭示中，亦可將沸石於使用前進行活性化處理。作為活性化處理之條件，可舉例例如在真空中(10^{-1} mmHg~ 10^{-3} mmHg)、 300°C ~ 350°C 之範圍內的溫度下加熱一晚等之乾燥處理。本揭示中，亦可適合使用未施以前述活性化處理地沸石。

【0043】本揭示中，使用之沸石的使用形態並無特別限制。可使含六氟丁二烯之組成物流過填充有沸石之裝置，又，亦可將前述組成物填充至填充有沸石之容器中，經過指定時間後將前述組成物取出。

【0044】本揭示中，含六氟丁二烯之組成物與沸石接觸的溫度並無特別限制。考慮含六氟丁二烯之組成物中所含之六氟丁二烯的沸點等來決定即可。一般而言，以低溫接觸，由抑制接觸時之異構化等之副反應的點來看較佳。較佳為 -50°C ~ 100°C 左右的範圍。

【0045】本揭示中，含六氟丁二烯之組成物與沸石接觸的時間並無特別限制。

【0046】本揭示中，使用之沸石，以粉末狀、顆粒狀或小粒(pellet)狀使用亦可，作為成形體使用亦可。使用之沸石，工業上作為成形體使用較佳。成形體之形狀雖無特別限制，但使用例如直徑 0.5mm ~ 5mm 左右、長度 1mm ~ 15mm 左右之圓柱狀，或直徑 0.5mm ~ 10mm 左右之球狀者較佳。

【0047】本揭示中，沸石之成形體之製造方法並無特別限制，可採用例如使用高嶺土系黏土作為黏結劑之以往

公眾所知的方法。

【0048】依據本揭示之六氟丁二烯之純化方法，藉由使含六氟丁二烯之組成物接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為4.0~8.0之沸石，使六氟丁二烯以外之雜質吸附於前述沸石，而可自前述組成物中去除前述雜質。

【0049】依據本揭示之六氟丁二烯之純化方法，純化後之組成物中，亦即接觸沸石後之組成物中，能夠將六氟丁二烯的純度調製成99.99體積%以上。依據本揭示之六氟丁二烯之純化方法，純化後，特別能夠將六氟丁二烯的純度調製成99.995體積%以上。

【0050】依據本揭示，藉由有效地去除含六氟丁二烯之組成物中的各種雜質，可適合使用此雜質經去除之組成物作為半導體製造用的蝕刻氣體，能夠抑制裝置之腐蝕或早期劣化。

【0051】

(2)含六氟丁二烯之組成物的製造方法

本揭示之含六氟丁二烯之組成物的製造方法，

包含使含六氟丁二烯之組成物接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為4.0~8.0之沸石的步驟，

接觸前述沸石後的組成物中，六氟丁二烯的純度為99.99體積%以上。

【0052】本揭示中，前述步驟較佳為使六氟丁二烯以外之雜質吸附於前述沸石，自接觸前述沸石前的組成物中去除前述雜質。

【0053】本揭示中，接觸前述沸石後的組成物中，特別能夠使六氟丁二烯的純度成為99.995體積%以上。

【0054】本揭示之含六氟丁二烯之組成物的製造方法中，使用之沸石、接觸該沸石之含六氟丁二烯之組成物等，如前述本揭示之六氟丁二烯之純化方法中所說明。

【0055】

(3)含六氟丁二烯之組成物

本揭示之組成物，以純度99.99體積%以上包含六氟丁二烯。本揭示中，前述組成物中，特別是以純度99.995體積%以上包含六氟丁二烯較佳。

【0056】本揭示中，前述組成物係被使用作為蝕刻氣體或有機合成用建構組元。本揭示中，在用以形成半導體、液晶等之最尖端之細微結構的蝕刻氣體之外，亦可有效地利用於有機合成用建構組元等之各種用途中。

【0057】所謂前述有機合成用建構組元，係指可成為具有反應性高之骨架的化合物之前驅物的意思。例如，若使本揭示之含六氟丁二烯之組成物與 $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 之含氟有機矽化合物反應，則能夠導入 CF_3 基等之氟烷基而轉換成可成為洗淨劑或含氟醫藥中間體的物質。

【0058】以上，雖說明本揭示之實施形態，但在不脫離申請專利範圍之旨趣及範圍下，能有形態或細節之多樣的變更。

[實施例]

【0059】以下雖舉出實施例具體說明本揭示，但本揭示並不因此等實施例而有所限定。

【0060】

六氟丁二烯的純度及雜質濃度之測定

藉由下述測定裝置及測定條件測定純度。

【0061】測定裝置：氣體色層分析(使用FID檢測器)

測定條件：管柱/GS-GasPro、管柱溫度/40℃

純度之計算：藉由使用六氟丁二烯之標準氣體的校正曲線來定量。

【0062】

(1)實施例之六氟丁二烯之純化方法

使含六氟丁二烯(六氟-1,3-丁二烯)之組成物(六氟丁二烯的純度為99.875體積%)接觸SiO₂/Al₂O₃比為4.0~8.0之沸石。

【0063】

(實施例1)

於填充有SiO₂/Al₂O₃比為6.1，且平均細孔徑為5Å之沸石10g的容量100mL之不鏽鋼製缸筒中，填充含六氟丁二烯之組成物50g，於-18℃保持20小時。以氣體色層分析進行分析後，接觸沸石後之組成物中，六氟丁二烯的純度為99.997體積%。由於六氟丁二烯之異構物的濃度為檢測極限以下，故判斷為0體積%。

【0064】

(實施例2)

於填充有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為 5.5，且平均細孔徑為 $9\text{\AA}$ 之沸石 10g 的容量 100mL 之不鏽鋼製缸筒中，填充含六氟丁二烯之組成物 50g，於 -18°C 保持 20 小時。以氣體色層分析進行分析後，接觸沸石後之組成物中，六氟丁二烯的純度為 99.995 體積 %。由於六氟丁二烯之異構物的濃度為檢測極限以下，故判斷為 0 體積 %。

【 0065】

(2) 比較例之六氟丁二烯之純化方法

使含六氟丁二烯之組成物(六氟丁二烯的純度為 99.875 體積 %)接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比在 4.0~8.0 以外的沸石。

【 0066】

(比較例 1)

於填充有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為 9.2，且平均細孔徑為 $4\text{\AA}$ 之沸石 10g 的容量 100mL 之不鏽鋼製缸筒中，填充含六氟丁二烯之組成物 50g，於 -18°C 保持 20 小時。以氣體色層分析進行分析後，接觸沸石後之組成物中，六氟丁二烯的純度為 99.151 體積 %，六氟丁二烯之異構物被檢測出為濃度 0.724 體積 %。

【 0067】

(比較例 2)

於填充有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為 1.9，且平均細孔徑為 $3\text{\AA}$ 之沸石 10g 的容量 100mL 之不鏽鋼製缸筒中，填充含六氟丁二烯之組成物 50g，於 -18°C 保持 20 小時。以氣體色層分析進行分析後，接觸沸石後之組成物中，六氟丁二烯的純度為

99.864體積%，六氟丁二烯之異構物被檢測出為濃度0.011體積%。

【0068】

(比較例3)

於填充有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為2.6，且平均細孔徑為 $3\text{\AA}$ 之沸石10g的容量100mL之不鏽鋼製缸筒中，填充含六氟丁二烯之組成物50g，於 -18°C 保持20小時。以氣體色層分析進行分析後，接觸沸石後之組成物中，六氟丁二烯的純度為99.782體積%，六氟丁二烯之異構物被檢測出為濃度0.093體積%。

【0069】

(比較例4)

於填充有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為2.1，且平均細孔徑為 $5\text{\AA}$ 之沸石10g的容量100mL之不鏽鋼製缸筒中，填充含六氟丁二烯之組成物50g，於 -18°C 保持20小時。以氣體色層分析進行分析後，接觸沸石後之組成物中，六氟丁二烯的純度為99.868體積%，六氟丁二烯之異構物被檢測出為濃度0.007體積%。

【0070】

(3)六氟丁二烯之純化方法之總結

半導體積體電路裝置，伴隨其高速化、高積體化，正發展電路圖型之細微化。六氟丁二烯為蝕刻最細微之接觸孔所必須的氣體。

【0071】依據本揭示之環丁烯之純化方法，藉由使含

六氟丁二烯之組成物接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為 4.0~8.0 之沸石，使六氟丁二烯以外之雜質吸附於前述沸石，而可自接觸前述沸石前的組成物中去除前述雜質，接觸前述沸石後的組成物中，可將六氟丁二烯的純度調製成 99.99 體積 % 以上。

【0072】依據本揭示之環丁烯之純化方法，可抑制六氟丁二烯之異構化，高純度地純化六氟丁二烯。經高純度地純化之六氟丁二烯，於半導體積體電路裝置中，在蝕刻細微的接觸孔、形成細微的電路圖型時為有利。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種六氟丁二烯之純化方法，

其包含使含六氟丁二烯之組成物接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為 4.0~8.0，且具有 $5\text{\AA}\sim 9\text{\AA}$ 之平均細孔徑之沸石的步驟。

【請求項2】如請求項1之純化方法，其中前述步驟係使六氟丁二烯以外之雜質吸附於前述沸石，而自前述組成物中去除前述雜質。

【請求項3】如請求項1或2之純化方法，其中前述步驟在純化後之組成物中，六氟丁二烯的純度成為 99.99 體積%以上。

【請求項4】如請求項1或2之純化方法，其中前述步驟在純化後之組成物中，六氟丁二烯的純度成為 99.995 體積%以上。

【請求項5】一種含六氟丁二烯之組成物的製造方法，

其包含使含六氟丁二烯之組成物接觸 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為 4.0~8.0，且具有 $5\text{\AA}\sim 9\text{\AA}$ 之平均細孔徑之沸石的步驟，

接觸前述沸石後的組成物中，六氟丁二烯的純度為 99.99 體積%以上。

【請求項6】如請求項5之製造方法，其中前述步驟係使六氟丁二烯以外之雜質吸附於前述沸石，而自接觸前述沸石前的組成物中去除前述雜質。

【請求項7】如請求項5或6之製造方法，其中接觸前述沸石後的組成物中，六氟丁二烯的純度為 99.995 體積%

以上。