

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4439177号
(P4439177)

(45) 発行日 平成22年3月24日 (2010. 3. 24)

(24) 登録日 平成22年1月15日 (2010.1.15)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1B 33/107	(2006.01)	CO1B 33/107	A
GO2B 6/00	(2006.01)	GO2B 6/00	391
HO1L 21/31	(2006.01)	HO1L 21/31	Z

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-358169 (P2002-358169)	(73) 特許権者	000002004
(22) 出願日	平成14年12月10日 (2002.12.10)		昭和電工株式会社
(65) 公開番号	特開2004-189525 (P2004-189525A)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(43) 公開日	平成16年7月8日 (2004.7.8)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成17年12月6日 (2005.12.6)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100086276
			弁理士 吉田 維夫
		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テトラフルオロシランの製造方法およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

含酸素珪素化合物を含むヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応によりテトラフルオロシランを製造する方法であって、該ヘキサフルオロ珪酸塩にフッ化水素および/またはフッ素を接触させる工程(1-1)を行った後、該ヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応によりテトラフルオロシランを発生させる工程(2)を行うことを含むテトラフルオロシランの製造方法。

【請求項2】

工程(1-1)に引き続いて、該ヘキサフルオロ珪酸塩をその熱分解が進行する温度より低い温度で加熱処理する工程(1-2)を行った後、該ヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応によりテトラフルオロシランを発生させる工程(2)を行う、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

工程(1-1)において、該ヘキサフルオロ珪酸塩にフッ化水素および/またはフッ素を接触させる温度が、該ヘキサフルオロ珪酸塩の熱分解が進行する温度より低い温度である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

工程(1-1)において、フッ化水素がガス状で該ヘキサフルオロ珪酸塩に接触される、請求項1~3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

工程(1-1)において、フッ化水素がフッ化水素水溶液として該ヘキサフルオロ珪酸塩に接触される、請求項1~3のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

工程(1-2)が大気圧以下の圧力下に行われる、請求項2に記載の方法。

【請求項7】

工程(1-2)が不活性ガスの流通下に行われる、請求項2に記載の方法。

【請求項8】

発生するテトラフルオロシランの圧力が32KPa以下となる温度で該ヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応が行われる、請求項1~7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

ヘキサフルオロ珪酸塩が、ヘキサフルオロ珪酸アルカリ金属塩およびヘキサフルオロ珪酸アルカリ土類金属塩からなる群から選ばれる、請求項1~8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】

ヘキサフルオロ珪酸塩が、ヘキサフルオロ珪酸ナトリウムである、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

全工程がC含有量が0.02%未満であるニッケルからなる反応容器中で行われる、請求項1~10のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、テトラフルオロシランの製造方法およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

テトラフルオロシラン(SiF_4)は、例えば、光ファイバー用原料、半導体用原料、太陽電池用原料として用いられ、かかる用途には高純度品が求められている。その製造方法としては、例えば、濃硫酸の存在下に SiO_2 とHFを反応させることによって SiF_4 を製造する方法が知られている(特開昭57-135711号公報)。

【0003】

しかし、この方法は、原料の SiO_2 とHFが反応して水が副生物として生成するという問題がある。生成する水は濃硫酸で脱水すればよいが、完全に脱水することは難しく、生成した SiF_4 中には水と SiF_4 とが反応して生成したヘキサフルオロジシロキサン($(\text{SiF}_3)_2\text{O}$)とHFが多量に含まれることとなる。

【0004】

また、ヘキサフルオロ珪酸塩を熱分解することにより SiF_4 を製造する方法も従来知られている。しかしながら、ヘキサフルオロ珪酸塩には H_2O や、微量ではあるが含酸素珪素化合物(例えば SiO_2)といった不純物が含まれており、十分な前処理を行わなければ、熱分解を行ったときに前記不純物である含酸素珪素化合物と SiF_4 とが反応してヘキサフルオロジシロキサンが生成する。

【0005】

SiF_4 中に $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ 、 CO_2 、 O_2 等の不純物ガスが含まれている場合、例えば、 SiF_4 をシリコン薄膜の原料として用いると、酸素混入の原因となるため、半導体やファイバー特性に悪影響を及ぼすといわれている。

【0006】

上記の如き不純物を除去する方法として、例えば、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を含む SiF_4 から $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を吸着剤によって除去して SiF_4 を精製する方法が知られている(特開昭62-143812号公報)。しかしながら、使用後の吸着剤を熱再生して使用すると、初期の吸着能が得られないことがある。これは、確認されたわけではないが、吸着したヘキサフルオロジシロキサンが吸着剤細孔内で分解するためであると思われる。そのため、分解により生成した SiO_2 が吸着部位に付着することによって吸着剤の再生使用が

10

20

30

40

50

困難になるため、吸着剤を廃棄物として処理しなければならないという問題がある。さらに、ガス流通前の吸着剤の焼成が十分でない、かえって、水分との副反応によってヘキサフルオロジシロキサンを生成させることとなる可能性がある。

【0007】

また、特開昭63-74910号公報には、ヘキサフルオロ珪酸塩を予め熱分解開始温度以上の温度で加熱処理し、生成する SiF_4 中の $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ 、 CO_2 、 O_2 等の不純物ガスを無くする方法が開示されているが、このような方法では、ヘキサフルオロ珪酸塩の一部が熱分解してテトラフルオロシランを発生させることになるため、テトラフルオロシランの収率が低下し、生産性が悪化するという問題があった。

【0008】

10

【特許文献1】

特開昭57-135711号公報

【特許文献2】

特開昭62-143812号公報

【特許文献3】

特開昭63-74910号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような背景の下になされたものであって、高純度のテトラフルオロシランを効率よく製造することのできる方法を提供することを課題とする。

20

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ヘキサフルオロ珪酸塩にフッ化水素および/またはフッ素を接触させる工程(1-1)、または、好ましくは、ヘキサフルオロ珪酸塩にフッ化水素および/またはフッ素を接触させる工程(1-1)とそれに引き続いてヘキサフルオロ珪酸塩をその熱分解が進行する温度より低い温度で加熱処理する工程(1-2)を行い、続いてヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応によりテトラフルオロシランを発生させる工程(2)を行うことにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

30

よって、本発明は、以下の〔1〕～〔14〕に示されるテトラフルオロシランの製造方法およびこの方法によって得られるテトラフルオロシランの用途に関する。

【0012】

〔1〕ヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応によりテトラフルオロシランを製造する方法であって、ヘキサフルオロ珪酸塩にフッ化水素および/またはフッ素を接触させる工程(1-1)を行った後、ヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応によりテトラフルオロシランを発生させる工程(2)を行うことを含むテトラフルオロシランの製造方法。

【0013】

〔2〕工程(1-1)に引き続いて、ヘキサフルオロ珪酸塩をその熱分解が進行する温度より低い温度で加熱処理する工程(1-2)を行った後、ヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応によりテトラフルオロシランを発生させる工程(2)を行う、上記〔1〕に記載の方法。

40

【0014】

〔3〕工程(1-1)において、ヘキサフルオロ珪酸塩にフッ化水素および/またはフッ素を接触させる温度が、ヘキサフルオロ珪酸塩の熱分解が進行する温度より低い温度である、上記〔1〕または〔2〕に記載の方法。

【0015】

〔4〕工程(1-1)において、フッ化水素がガス状でヘキサフルオロ珪酸塩に接触される、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の方法。

【0016】

50

〔 5 〕 工程（ 1 - 1 ）において、フッ化水素がフッ化水素水溶液としてヘキサフルオロ珪酸塩に接触される、上記〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の方法。

【 0 0 1 7 】

〔 6 〕 工程（ 1 - 2 ）が大気圧以下の圧力下に行われる、上記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の方法。

【 0 0 1 8 】

〔 7 〕 工程（ 1 - 2 ）が不活性ガスの流通下に行われる、上記〔 1 〕～〔 6 〕のいずれかに記載の方法。

【 0 0 1 9 】

〔 8 〕 発生するテトラフルオロシランの圧力が 3 2 K P a 以下となる温度でヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応が行われる、上記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の方法。 10

【 0 0 2 0 】

〔 9 〕 ヘキサフルオロ珪酸塩が、ヘキサフルオロ珪酸アルカリ金属塩およびヘキサフルオロ珪酸アルカリ土類金属塩からなる群から選ばれる、上記〔 1 〕～〔 8 〕のいずれかに記載の方法。

【 0 0 2 1 】

〔 1 0 〕 ヘキサフルオロ珪酸塩が、ヘキサフルオロ珪酸ナトリウムである、上記〔 9 〕に記載の方法。

【 0 0 2 2 】

〔 1 1 〕 反応容器の材質が C 含有量 0 . 0 2 % 未満のニッケルである、上記〔 1 〕～〔 1 0 〕のいずれかに記載の方法。 20

【 0 0 2 3 】

〔 1 2 〕 上記〔 1 〕～〔 1 1 〕のいずれかに記載した方法により得られるテトラフルオロシランガスを含む光ファイバー製造用ガス。

【 0 0 2 4 】

〔 1 3 〕 上記〔 1 〕～〔 1 1 〕のいずれかに記載した方法により得られるテトラフルオロシランガスを含む半導体製造用ガス。

【 0 0 2 5 】

〔 1 4 〕 上記〔 1 〕～〔 1 1 〕のいずれかに記載した方法により得られるテトラフルオロシランガスを含む太陽電池製造用ガス。 30

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の態様について詳しく説明する。

【 0 0 2 7 】

本発明のテトラフルオロシランの製造方法は、ヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応によりテトラフルオロシランを製造するに際して、ヘキサフルオロ珪酸塩にフッ化水素および/またはフッ素を接触させる工程（ 1 - 1 ）を行った後、ヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応によりテトラフルオロシランを発生させる工程（ 2 ）を行うことを含む。

【 0 0 2 8 】

本発明の方法においては、好ましくは、ヘキサフルオロ珪酸塩にフッ化水素および/またはフッ素を接触させる工程（ 1 - 1 ）に引き続いて、ヘキサフルオロ珪酸塩をその熱分解が進行する温度より低い温度で加熱処理する工程（ 1 - 2 ）を行った後、ヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応によりテトラフルオロシランを発生させる工程（ 2 ）を行う。 40

【 0 0 2 9 】

ヘキサフルオロ珪酸塩は、ヘキサフルオロ珪酸アルカリ金属塩およびヘキサフルオロ珪酸アルカリ土類金属塩からなる群から選ばれるのが好ましく、それらの化合物の例としては $L i_2 S i F_6$ 、 $N a_2 S i F_6$ 、 $K_2 S i F_6$ 、 $C s_2 S i F_6$ 、 $M g S i F_6$ 、 $C a S i F_6$ 、 $S r S i F_6$ および $B a S i F_6$ が挙げられる。これらの化合物はいずれも安価な工業製品として入手することができるものであり、本発明においてはこれらの化合物をそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。これらの化合物の 50

うち、燐酸製造プロセスから副生物として得られる Na_2SiF_6 (ヘキサフルオロ珪酸ナトリウム) は大量生産されるものであるため、コスト的にも好ましい。

【0030】

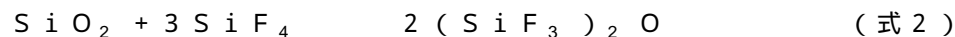
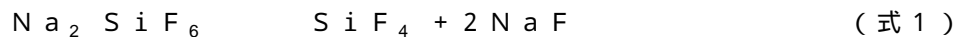
例えば、燐酸製造プロセスから得られる Na_2SiF_6 は、数十～数百 μm の粒径を有する結晶性粉末であり、水分を10質量%程度含み、さらに結晶内に包含された含酸素珪素化合物(例えば SiO_2) や、 H_2O 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 HF などの不純物を含む。

【0031】

例えば、ヘキサフルオロ珪酸塩としてナトリウム塩を用いて加熱分解反応を行った場合には、下記の(式1)に従ってテトラフルオロシランを生成するが、このとき含酸素珪素化合物(SiO_2 など)との(式2)に従う反応によって(SiF_3)₂Oが生成することを、本発明者らは見出した。

10

【0032】



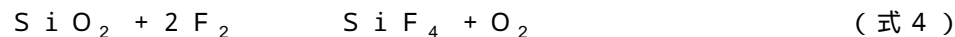
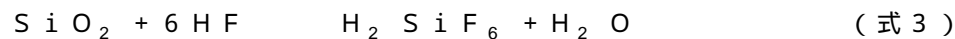
従って、本発明の方法における工程(1-1)は、ヘキサフルオロ珪酸塩に含まれる含酸素珪素化合物を除去するためのものである。

【0033】

工程(1-1)は、好ましくはヘキサフルオロ珪酸塩の熱分解が進行する温度より低い温度で、ヘキサフルオロ珪酸塩にフッ化水素および/またはフッ素を接触させる工程である。工程(1-1)の処理により、ヘキサフルオロ珪酸塩中の含酸素珪素化合物(SiO_2 など)を下記の(式3)または(式4)の反応に従って除去することができる。

20

【0034】



工程(1-1)は、大気圧下に行なってもよいが、(式3)または(式4)における反応効率を高めるためにも、1.0MPa-G程度の圧力下に行なうのが好ましく、接触時間は12時間以上であるのが好ましい。また、接触温度は、ヘキサフルオロ珪酸塩の種類によって好ましい温度範囲を選択することができるが、(式3)または(式4)における反応効率を高めるためにも、ヘキサフルオロ珪酸塩が熱分解する温度より低い温度範囲内において、高い温度である程好ましい。例えば、ナトリウム塩の場合は、加熱分解反応が開始する温度がおおよそ330であることから、290～320の温度が好ましい。また、フッ化水素としてはガスを用いてもよいし、水溶液を用いてもよく、それらの濃度は任意に選択することができるが、(式3)または(式4)における反応効率を高めるためにも、濃度が高い方が好ましく、100%のガスを用いるのがさらに好ましい。フッ素ガスを用いる場合も同様にして濃度を任意に選択することができる。

30

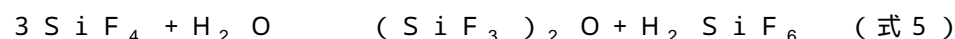
【0035】

一方、工程(1-1)により、ヘキサフルオロ珪酸塩中の含酸素珪素化合物は除去されるが、その間に H_2O または O_2 が副生する。さらに、前述したように、ヘキサフルオロ珪酸塩は結晶内に包含された HF 、 H_2O 、 O_2 、 CO_2 、 N_2 などの不純物を含んでいる。これらの不純物を含むヘキサフルオロ珪酸塩を加熱して、加熱分解反応によりテトラフル

40

フルオロシランを発生させようとする場合、テトラフルオロシランの発生に伴って HF 、 H_2O 、 O_2 、 CO_2 、 N_2 などのガスが発生して、テトラフルオロシラン中に不純物ガスとして混入する。さらに、 H_2O はテトラフルオロシランと反応して(式5)(SiF_3)₂Oを生成させ、これがテトラフルオロシラン中に不純物ガスとして混入する。

【0036】



そこで、本発明における工程(1-2)は、ヘキサフルオロ珪酸塩に含まれる不純物 HF 、 H_2O 、 O_2 、 CO_2 、 N_2 を加熱処理によって除去するためのものである。

【0037】

工程(1-2)は、ヘキサフルオロ珪酸塩をその加熱分解が進行する温度より低い温度で

50

加熱処理する工程である。加熱温度は、ヘキサフルオロ珪酸塩の種類によって好ましい範囲を選択することができるが、不純物除去効率を上げるためにもヘキサフルオロ珪酸塩が加熱分解する温度より低い温度範囲内において、高い温度である程好ましい。例えば、ナトリウム塩の場合は、加熱分解反応が開始する温度がおよそ330 であることから、290 ~ 320 の温度が好ましい。工程(1-2)は、例えば、窒素ガス等のガス流通下で行ってもよいし、真空下で行ってもよい。工程(1-2)によって、先に述べたヘキサフルオロ珪酸塩中に含まれるHF、H₂O、O₂、CO₂、N₂などの不純物をほぼ完全に除去することができ、さらに(式5)の反応による(SiF₃)₂Oの発生を防ぐことができる。ただし、工程(1-2)のみではヘキサフルオロ珪酸塩中の含酸素珪素化合物を除去することはできず、加熱分解反応で発生するテトラフルオロシランと含酸素珪素化合物との反応(式2)により(SiF₃)₂Oが発生してしまうので、工程(1-1)を実施後に工程(1-2)を行うのが好ましい。

10

【0038】

また、ヘキサフルオロ珪酸塩を粉砕することによってヘキサフルオロ珪酸塩の結晶の表面積が大きくなり、工程(1-1)と工程(1-2)における不純物の除去が容易になる。ヘキサフルオロ珪酸塩の結晶粉砕には、ボールミル等の粉砕機を用いることができ、結晶の粒径を好ましくは100 μm以下、より好ましくは10 μm以下、さらに好ましくは1 μm以下まで粉砕するとよい。

【0039】

工程(2)は、ヘキサフルオロ珪酸塩を加熱分解し、テトラフルオロシランを生成させる工程である。テトラフルオロシラン中への不純物の混入を防ぐために、工程(1-1)および工程(1-2)の実施後に工程(2)を行うのが好ましい。

20

【0040】

加熱温度は、ヘキサフルオロ珪酸塩の種類によって好ましい範囲を選択することができ、例えば、バリウム塩の場合には400 ~ 700 の温度で加熱するのが好ましく、ナトリウム塩の場合には500 ~ 700 の温度で加熱するのが好ましい。さらに好ましくは、発生するテトラフルオロシランの圧力が32 kPa以下となる温度で、ヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解反応を行う。これは、ヘキサフルオロ珪酸塩に含酸素珪素化合物が残存している場合でも、分解温度が低い程テトラフルオロシランの発生圧力も低くなり、(式2)における反応温度も低くなるので、(式2)の反応速度を小さくでき、ヘキサフルオロジシロキサン

30

の生成を抑制することができるためである。

【0041】

このような熱分解温度を具体的に例示すると、ヘキサフルオロ珪酸ナトリウムの場合、テトラフルオロシランの発生圧力が32 kPa以下となる温度は500 ~ 650 である。

【0042】

また、いずれの工程においても反応容器の材質は、耐食性に優れたニッケルであるのが好ましく、C含有量が0.02%未満であるニッケルであるのがさらに好ましい。C含有量が多いニッケル製反応容器を使用した場合、大気との接触で反応容器が酸化され、ヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解のために反応容器を加熱する際に炭素酸化物がCO₂として発生し、テトラフルオロシラン中への不純物混入の原因となる。例えば、C含有量が0.15%のニッケルからなる反応容器を用いた場合、得られるテトラフルオロシラン中にCO₂が400 ppmの量で含まれることがある。一方、C含有量が0.02%未満のニッケル製反応器を用いた場合、テトラフルオロシラン中のCO₂濃度は0.1 ppm未満となる。

40

【0043】

次に、本発明の方法で得られる高純度のテトラフルオロシランの用途について説明する。

【0044】

半導体デバイスの微細化に伴って回路素子の集積度を上げると、回路の高密度化または個々の素子のスイッチング速度を高速化できるというメリットがある。しかし、配線による伝播遅延が素子の速度向上メリットを相殺してしまう。線幅0.25 μm以上の世代では

50

配線遅延が大きな問題となってくる。これを解決するために、低抵抗の配線としてアルミに代わる銅配線の採用と配線間容量低減のため低誘電率層間絶縁膜の採用が図られている。線幅 $0.25 \sim 0.18 \mu\text{m}$ または $0.13 \mu\text{m}$ 世代で採用されている代表的な低誘電率材料として HD P (高密度) プラズマ CVD による SiOF (フッ素ドーパ酸化膜、 $= 3.5$ 前後) がある。近年では、SiOF を層間絶縁膜とし配線をアルミ合金とするプロセス採用が進んでおり、本発明の方法により得られる高純度 SiF_4 はこのような半導体製造のためのドーパ材料として使用することができる。

【0045】

また、光ファイバー用ガラスは、コア部とクラッド部からなる。コア部は中心部で光を電送しやすくするため、その周囲にあるクラッド部より屈折率を高くしている。屈折率を高くするためには、Ge、Al、Ti 等をドーパントとして添加するとよい。しかし、ドーパントにより光散乱が増加し、光伝送効率が落ちるという副作用がある。クラッド部にフッ素を添加すると屈折率を純石英より低くできるので、コア部に純石英またはドーパントを少なくした石英を使用することができ、光伝送効率をあげることが可能である。フッ素の添加はガラス微粒子体 (SiO_2) に He で希釈された SiF_4 雰囲気中で加熱処理することにより行われ、本発明の方法により得られる高純度 SiF_4 は光ファイバー用ガスとして使用することができる。

【0046】

また、太陽電池には、 SiH_4 と水素ガスを用いた CVD 法によって堆積させたシリコン薄膜が用いられる。通常、半導体デバイスの表面および各種薄膜との界面には不導態化するための保護膜を被覆する (パッシベーション) のが一般的である。またその方法は CVD 法によるシリコン窒化膜を形成するのが一般的であるが、 SiF_4 を用いてフッ化膜を形成する方法も提案されている。 SiF_4 によってフッ素原子を含有させると、パッシベーションが効率よく行なわれるようになり、電気陰性度の大きなフッ素原子により、シリコン原子のダングリングボンドが不活性化され、また光電変換効率も向上するため好ましい。本発明の方法により得られる高純度 SiF_4 は太陽電池製造用ガスとして使用することができる。

【0047】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0048】

実施例 1

燐酸製造プロセスから副産品として得られた、平均粒径約 $70 \mu\text{m}$ 、純度 89 質量%以上 (水分 10 質量%以下) のヘキサフルオロ珪酸ナトリウム (Na_2SiF_6) を図 1 に示す加熱分解装置 2 の反応管 3 (内径 50mm 、長さ 1010mm 、材質: ニッケル (C 含有率が 0.02% 未満)) の中央部に 50g 充填した。弁 5 を開、弁 4 を閉として反応管内を真空にした後、弁 5 を閉とし、100% のフッ化水素ガスを大気圧まで導入した。電気炉 6 (長さ: 630mm) を用いて反応管 3 の外壁温度を 320 にコントロールしながら、反応管内圧力を $1.0 \text{MPa} - \text{G}$ になるように弁 5 を微開閉して調整し、12 時間保持した。その後、弁 4、5 を開として、反応管 3 の外壁温度を 320 に保ちながら、12 時間 N_2 (露点 -70 以下) を流通させた。弁 4 を閉として、真空ポンプ 8 で反応管 3 内部を真空に排気して電気炉 6 で反応管 3 の外壁温度を 650 まで昇温し、 650 で保持した。発生した SiF_4 ガスをフーリエ変換式赤外分光光度計で分析し、不純物ガスの組成を分析した結果を表 1 に示した。その結果、得られた SiF_4 中のヘキサフルオロジシロキサン、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 H_2O 、 HF の不純物濃度は検出不能 (定量下限 0.1ppm) であった。

【0049】

実施例 2

燐酸製造プロセスから副産品として得られた、平均粒径約 $70 \mu\text{m}$ 、純度 89 質量%以上

10

20

30

40

50

(水分10質量%以下)のヘキサフルオロ珪酸ナトリウム(Na_2SiF_6)を図1に示す加熱分解装置2の反応管3(内径50mm、長さ1010mm、材質:ニッケル(C含有率が0.02%未満))の中央部に50g充填した。弁5を開、弁4を閉として真空ポンプ8で反応管内を真空にした後、弁5を閉とし、100%のフッ化水素ガスを大気圧まで導入した。電気炉6(長さ:630mm)を用いて反応管3の外壁温度を320にコントロールしながら、反応管内圧力を1.0MPa-Gになるように弁5を微開閉して調整し、12時間保持した。その後、弁5を開とし、真空ポンプ8で反応管3内部を真空に排気して、反応管3の外壁温度を320に保ちながら12時間保持した。その後、電気炉6で反応管3の外壁温度を650まで昇温し、650で保持した。発生した SiF_4 ガスをフーリエ変換式赤外分光光度計で分析し、不純物ガスの組成を分析した結果を表1に示した。その結果、得られた SiF_4 中のヘキサフルオロジシロキサン、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 H_2O 、HFの不純物濃度は検出不能(定量下限0.1ppm)であった。

10

【0050】

実施例3

燐酸製造プロセスから副産品として得られた、平均粒径約70 μm 、純度89質量%以上(水分10質量%以下)のヘキサフルオロ珪酸ナトリウム(Na_2SiF_6)を図1に示す加熱分解装置2の反応管3(内径50mm、長さ1010mm、材質:ニッケル(C含有率が0.02%未満))の中央部に50g充填した。弁5を開、弁4を閉として反応管内を真空にした後、弁5を閉とし、100%のフッ素ガスを大気圧まで導入した。電気炉6(長さ:630mm)を用いて反応管3の外壁温度を320にコントロールしながら反応管内圧力を1.0MPa-Gになるように弁5を微開閉して調整し、12時間保持した。その後、弁4、5を開とし、反応管3の外壁温度を320に保ちながら、12時間 N_2 (露点-70以下)を流通させた。弁4を閉とし、真空ポンプ8で反応管3内部を真空に排気して電気炉6で反応管3の外壁温度を650まで昇温し、650で保持した。発生した SiF_4 ガスをフーリエ変換式赤外分光光度計で分析し、不純物ガスの組成を分析した結果を表1に示した。その結果、得られた SiF_4 中のヘキサフルオロジシロキサン、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 H_2O 、HFの不純物濃度は検出不能(定量下限0.1ppm)であった。

20

【0051】

実施例4

燐酸製造プロセスから副産品として得られた、平均粒径約70 μm 、純度89質量%以上(水分10質量%以下)のヘキサフルオロ珪酸ナトリウム(Na_2SiF_6)を図1に示す加熱分解装置2の反応管3(内径50mm、長さ1010mm、材質:ニッケル(C含有率が0.01%未満))の中央部に50g充填した。弁5を開、弁4を閉として真空ポンプ8で反応管内を真空にした後、弁5を閉とし、100%のフッ素ガスを大気圧まで導入した。電気炉6(長さ:630mm)を用いて反応管3の外壁温度を320にコントロールしながら、反応管内圧力を1.0MPa-Gになるように弁5を微開閉して調整し、12時間保持した。その後、弁5を開として真空ポンプ8で反応管3内部を真空に排気して、反応管3の外壁温度を320に保ちながら12時間保持した。その後、電気炉6で反応管3の外壁温度を650まで昇温し、650で保持した。発生した SiF_4 ガスをフーリエ変換式赤外分光光度計で分析し、不純物ガスの組成を分析した結果を表1に示した。その結果、得られた SiF_4 中のヘキサフルオロジシロキサン、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 H_2O 、HFの不純物濃度は検出不能(定量下限0.1ppm)であった。

30

40

【0052】

実施例5

ヘキサフルオロ珪酸リチウム(Li_2SiF_6)(森田化学工業製 特級 純度98質量%以上)を図1に示す加熱分解装置2の反応管3(内径50mm、長さ1010mm、材質:ニッケル(C含有率が0.02%未満))の中央部に50g充填した。弁5を開、弁4を閉として反応管内を真空にした後弁5を閉とし、100%のフッ化水素ガスを大気圧まで導入した。電気炉6(長さ:630mm)を用いて反応管3の外壁温度を200に

50

コントロールしながら反応管内圧力を1.0 MPa - Gになるように弁5を微開閉して調整し、12時間保持した。その後、弁4, 5を開として反応管3の外壁温度を200 に保ちながら12時間N₂ (露点 - 70 以下)を流通した。弁4を閉として、真空ポンプ8で反応管3内部を真空に排気して電気炉6で反応管3の外壁温度を330 まで昇温し、330 で保持した。発生したSiF₄ ガスをフーリエ変換式赤外分光光度計で分析し、不純物ガスの組成を分析した結果を表1に示した。その結果、得られたSiF₄ 中のヘキサフルオロジシロキサン、CO₂、O₂、N₂、H₂O、HFの不純物濃度は検出不能(定量下限0.1 ppm)であった。

【0053】

比較例1

10
磷酸製造プロセスから副産品として得られた、平均粒径約70 μm、純度89質量%以上(水分10質量%以下)のヘキサフルオロ珪酸ナトリウム(Na₂SiF₆)を図1に示す加熱分解装置2の反応管3(C含有率が0.02%未満のニッケル)に50g充填し、弁4を閉、弁5を開とし、真空ポンプ8で反応管3内部を真空に排気した後、電気炉6を用いて反応管3の外壁温度を650 にして、加熱分解反応を行った。発生したテトラフルオロシランガスをフーリエ変換式赤外分光光度計で分析し、不純物ガスの組成を分析した結果を表1に示した。その結果、不純物のヘキサフルオロジシロキサン、CO₂、O₂、N₂、H₂O、HFがそれぞれ多量に発生した。

【0054】

【表1】

20

表 1

	各成分分析結果 (vol ppm)					
	(SiF ₃) ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O	HF
実施例 1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
実施例 2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
実施例 3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
実施例 4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
実施例 5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
比較例 1	17600	770	250	300	400	760

10

20

30

40

【 0 0 5 5 】

【 発 明 の 効 果 】

以上に説明したように、本発明によれば、ヘキサフルオロ珪酸塩の加熱分解に伴うヘキサフルオロジシロキサン発生濃度を 0 . 1 p p m未満あるいはそれより低く抑えることができる。従って、ヘキサフルオロジシロキサンの分離精製工程が容易になり、電子光学および電子材料の製造工程で要求される高純度テトラフルオロシランを提供することが可能になる。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 本発明のテトラフルオロシランの製造方法に用いることのできる装置の概略図で

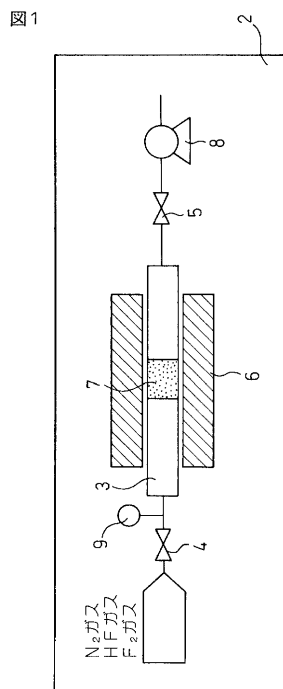
50

ある。

【符号の説明】

- 2 ... 熱分解反応装置
- 3 ... 反応管
- 4、5 ... 流量調整弁
- 6 ... 電気炉
- 7 ... ヘキサフルオロ珪酸塩
- 8 ... 真空ポンプ
- 9 ... 圧力計

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 栗原 秀行

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社 ガス・化成品事業部生産・技術統括部内

(72)発明者 跡辺 仁志

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社 ガス・化成品事業部生産・技術統括部内

(72)発明者 星野 恭之

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社 ガス・化成品事業部生産・技術統括部内

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開昭63-074910(JP,A)

特開平09-183608(JP,A)

特開平10-231114(JP,A)

特開昭58-156521(JP,A)

特開2003-095636(JP,A)

特開昭61-247625(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00 - 33/193

G02B 6/00

H01L 21/31