（此處由本局於收文時黏貼條碼）

753996

公告本

發明專利說明書

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

2006.01

※申請案號：93124681

※申請日期：93 年 08 月 17 日　　※IPC 分類：C07C17/383

一、發明名稱：

(中) 六氟化乙烷之製造方法及其用途

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：（中）昭和電工股份有限公司
（英）SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA
代表人：（中）1.大橋光夫
（英）
地　址：（中）日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
（英）
國籍：（中英）日本　　JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1.姓　名：（中）大野博基
（英）OHNO, HIROMOTO
國　籍：（中）日本
（英）JAPAN

2.姓　名：（中）新井龍晴
（英）ARAI, TATSUHARU
國　籍：（中）日本
（英）JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】
1.日本　；2003/08/21；2003-208236 ☑有主張優先權
2.日本　；2004/04/16；2004-121604 ☑有主張優先權

（此處由本局於收文時黏貼條碼）

753996

公告本

發明專利說明書

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

2006.01

※申請案號：93124681

※申請日期：93 年 08 月 17 日　　※IPC 分類：C07C17/383

一、發明名稱：

(中) 六氟化乙烷之製造方法及其用途

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：（中）昭和電工股份有限公司
（英）SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA
代表人：（中）1.大橋光夫
（英）
地　址：（中）日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
（英）
國籍：（中英）日本　　JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1.姓　名：（中）大野博基
（英）OHNO, HIROMOTO
國　籍：（中）日本
（英）JAPAN

2.姓　名：（中）新井龍晴
（英）ARAI, TATSUHARU
國　籍：（中）日本
（英）JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】
1.日本　；2003/08/21；2003-208236 ☑有主張優先權
2.日本　；2004/04/16；2004-121604 ☑有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所所屬之技術領域】

本發明係關於六氟化乙烷之製造方法及其用途。

【先前技術】

六氟化乙烷(CF_3CF_3)，被使用於例如半導體的淨化氣體及乾蝕刻氣體等，關於 CF_3CF_3的製造方法，自以往以來有各種習知的方法。可舉例如

(1) 二氯四氟化乙烷或氯五氟化乙烷等於氟化觸媒的存在下，利用氟化氫進行氟化的方法，

(2) 四氟化乙烷及/或五氟化乙烷使用氟素氣體直接進行氟化的方法等。

但是，例如使用前述之(1)的方法所生成之 CF_3CF_3中含有因爲來自最初原料之化合物及反應而新生成的化合物之雜質，此等雜質中較有問題的爲含有與 CF_3CF_3分離困難之含氯化合物。

又，例如使用前述之(2)的方法則會產生，所生成之CF_3CF_3中含有因爲來自最初原料之化合物及反應而新生成的化合物之雜質。

此等雜質中，與 CF_3CF_3分離困難之含氯化合物較有問題，因此，爲了與氟素氣體進行反應前減低最初原料中所含的含氯化合物，可進行精製，但是以往習知的精製方法於工業上實施有許多困難的情況。

使用如上述方法所製造的 CF_3CF_3中所含的含氯化合

(2)

物類，可舉例如氯二氟化甲烷、氯三氟化甲烷、二氯四氟化乙烷、氯五氟化乙烷、1-氯-2,2,2-三氟化乙烷、1,1-二氯-2,2,2-三氟化乙烷及1-氯-1,2,2,2-四氟化乙烷等化合物。

此等含氯化合物中，氯三氟化甲烷爲會與 CF_3CF_3 形成共沸混合物而分離困難之化合物，含此氯三氟化甲烷之 CF_3CF_3 的精製方法，例如美國專利第5523499號說明書所記載，使含有三氟化甲烷(CHF_3)及氯三氟化甲烷($CClF_3$)雜質之 CF_3CF_3，與活性碳及分子篩等吸附劑接觸，吸附雜質的去除方法。

使用如此的吸附劑之精製方法也因雜質的含有量而有所不同，但穩定運轉時，約每隔一段時間需再生吸附劑，因此需要設備，又，例如如果使用設置2座吸附塔，交替進行吸附雜質的步驟及再生吸附劑的步驟進行運轉的方法，即可能可以連續處理大量的氣體，但是吸附除去的氯三氟甲烷爲破壞臭氧層之特定鹵化碳(flon)其中一種，故不能直接釋放到大氣中，必須用某種方法處理才行。

又，例如用於製造 CF_3CF_3 之最初原料之一的氯五氟化乙烷(CF_3CClF_2)，雖然不會與 CF_3CF_3 形成共沸混合物，但是殘留於生成物中時爲分離困難的化合物，此氯五氟化乙烷精製方法，例如特表平9-508626號公報中所記載之使用添加萃取劑之萃取蒸餾方法，使用此萃取蒸餾的方法，有必要將添加萃取劑再使用蒸餾塔進行蒸餾並回收，有設備費及能源成本等問題，要完全除去氯五氟化乙烷雜質

很困難。

所以 CF_3CF_3的製造步驟及生成的氣體中所含有的含氯化合物雜質，其中目的物之 CF_3CF_3一般爲自蒸餾塔的塔頂做爲低沸點成份被回收，且經過精製步驟可製得高純度的 CF_3CF_3製品。另一方面，所含有的含氯化合物雜質，做爲蒸餾塔的塔底成份的高沸點成份被分離出來，此塔底成份中含有約90~97莫耳%濃度之 CF_3CF_3。例如五氟化乙烷與氟素氣體的反應而製造的 CF_3CF_3方法，因爲原料中所含有的氯化合物不與氟素氣體進行交換反應，因此在蒸餾塔的塔底慢慢的被濃縮，所以視含氯化物的濃縮程度，例如有必要進行燃燒等處理且廢棄的步驟，但此處含有如同前述之高濃度的 CF_3CF_3，故經精製操作以回收 CF_3CF_3成爲課題。

[專利文獻1]美國專利第5523499號說明書

[專利文獻2]特表平9-508626號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明爲在此背景下所產生的技術，其課題爲提供半導體裝置的製造過程中主要做爲淨化氣體使用之適合工業的六氟化乙烷製造方法及其用途。

[用以解決課題之手段]

本發明者等，爲了解決前述課題經過精心檢討的結果

[發明之效果]

依照本發明，可提供於半導體裝置的製造過程中主要做爲淨化氣體使用之適合工業的六氟化乙烷製造方法及其用途。

[實施本發明的最佳形態]

關於本發明之六氟化乙烷的製造方法及其用途之最佳形態詳細說明如下述。

六氟化乙烷的製造方法如同前述，自以往以來有各種習知的方法，此等中於工業上爲安全且經濟的方法，可列舉如

(1) 二氯四氟化乙烷或氯五氟化乙烷等於氟化觸媒的存在下，利用氟化氫進行氟化的方法，

(2) 四氟化乙烷及/或五氟化乙烷使用氟素氣直接進行氟化的方法等。

前述的(1)或(2)的方法中，做爲最初原料使用之二氯四氟化乙烷、氯五氟化乙烷、五氟化乙烷等化合物，可使用四氯乙烯($CCl_2=CCl_2$)做爲最初原料來製造，又1,1,1,2-四氟化乙烷等化合物可使用三氯化乙烯($CHCl=CCl_2$)爲最初原料來製造，所以不管使用那一種方法的情況，所生成之六氟化乙烷中含有來自原料的含有含氯化合物之雜質，雜質的含有量隨著溫度愈高而有增加的傾向。

例如市售之做爲冷媒的五氟化乙烷(CF_3CHF_2)中，含有氯化甲烷、氯二氟化甲烷、氯五氟化乙烷、二氯四氟化

乙烷、氯四氟化乙烷、氯三氟化乙烷等含氯化合物之雜質，含有此等之含氯化合物之五氟化乙烷，與氟素氣體直接進行氟化反應以製造 CF_3CF_3時，經由五氟化乙烷中所含有的含氯化合物與氟素氣體反應，生成例如氯、氯化氫、氟化氯、或異種的氯氟化碳類，例如氯五氟化乙烷幾乎不與氟素氣體反應，例如氯四氟化乙烷(CF_3CHClF)及氯三氟化乙烷(CF_3CH_2Cl)等經由與氟素氣體反應而生成氯五氟化乙烷，此氯五氟化乙烷不會與 CF_3CF_3形成共沸化合物，但是做爲蒸餾系之高沸點成份而自蒸餾塔的塔底被濃縮(回收)，此塔底濃縮物中之主要成份爲 CF_3CF_3，其濃度一般約爲90~97莫耳%，但是視前述之含氯化合物等雜質的濃度程度，例如會藉由燃燒等方法進行廢棄處理，然而此與 CF_3CF_3的耗損有關，有必要經由精製等回收及高純度化。

本發明之六氟化乙烷的製造方法，其特徵爲包括，蒸餾含具有2個碳原子的氯化合物類之粗六氟化乙烷，從蒸餾塔的塔頂將做爲塔頂部產物流之六氟化乙烷蒸餾出來，從塔底將做爲塔底部產物流之含該氯化合物類之六氟化乙烷混合物分離出來之步驟，以及使該塔底部產物流與氟化氫在氟化觸媒存在下且於300~500℃的溫度下接觸，使該氯化合物類氟化之步驟。

塔頂部產物流爲含有至少80vol%導入蒸餾塔內之六氟化乙烷爲佳，若由塔頂蒸餾出來之六氟化乙烷少於80vol%，則塔底部產物流中所含有之六氟化乙烷會變多，而使再

循環的量變多，不佳。

六氟化乙烷混合物如同前述，含有90%以上的CF_3CF_3，做爲含有2個碳原子之氯化合物類爲至少含有一種選自二氯四氟化乙烷、氯五氟化乙烷、1-氯-2,2,2-三氟化乙烷、1,1-二氯-2,2,2-三氟化乙烷及1-氯-1,2,2,2-四氟化乙烷之化合物。

本發明之六氟化乙烷的製造方法所使用之氟化觸媒，較佳者爲以3價的氧化鉻爲主成份之載體型觸媒及塊狀型觸媒，又，使用含有相對於鉻的原子比爲0.01~0.6的比例之鎳、鋅、銦及/或鉀的觸媒爲佳，觸媒爲載體型的觸媒時，以活性碳、氧化鋁、部分氟化之氧化鋁等做爲載體爲佳，前記成份做爲載體的比率爲以30質量%以下爲佳，此等之氟化觸媒使用於反應前，藉由氟化氫等進行氟化爲佳。

前述的氟化觸媒的存在下，使含具有2個碳原子的含氯化合物類之六氟化乙烷混合物與氟化氫接觸的溫度於300~500℃的範圍內爲佳，較佳爲350~450℃的範圍，接觸溫度低於300℃時，前述之含氯化合物不易氟化，溫度高於500℃則觸媒壽命會變短，而雜質有增加的傾向，故不佳。

六氟化乙烷的混合氣體中所含有的含氯化合物類進行氟化反應中，氟化氫與該六氟化乙烷混合氣體的莫耳比((氟化氫/六氟化乙烷混合氣體)爲0.05~10的範圍內爲佳，較佳爲0.1~5的範圍內，氟化氫與該六氟化乙烷混合氣體的

例如下述式(1)~(3)所示，具有2個碳原子之含氯化合物，於氟化觸媒的存在下，與氟化氫反應後生成六氟化乙烷及氫氟化碳。

$$CCl_2FCF_3 + 2HF \rightarrow CF_3CF_3 + 2HCl \quad (1)$$

$$CClF_2CF_3 + HF \rightarrow CF_3CF_3 + HCl \quad (2)$$

$$CHClFCF_3 + HF \rightarrow CHF_2CF_3 + HCl \quad (3)$$

如同上述之含氯化合物雜質與氟化氫反應，生成CF_3CF_3及氫氟化碳，生成物以CF_3CF_3，氫氟化碳、氯化氫及氟化氫的混合氣體爲主，除去氯化氫及氟化氫等酸含量爲佳，酸含量的除去方法，可使用例如與精製劑接觸的方法、與水及鹼水溶液等接觸的方法等，又，關於除去酸含量的含CF_3CF_3及氫氟化碳的氣體，例如使用沸石等脫水劑進行脫水爲佳，除去酸含量後的氣體，至少其中一部分再循環於粗六氟化乙烷的製造步驟及/或蒸餾後精製的步驟爲佳。

使用本發明製造方法，可得到純度99.9997vol%的六氟化乙烷，此情況下，所含有之具有2個碳原子之氯化合物類雜質的含有量爲1volppm以下，六氟化乙烷的純度及雜質的含有量可使用例如氣相色譜儀(GC)或氣相色譜儀質量分析計(GC-MS)等儀器進行分析。

接著，說明關於使用本發明之製造方法所得到之高純度的六氟化乙烷的用途。

高純度的六氟化乙烷，或此與 He、Ar、N_2等隋性氣體、O_2、NF_3等氣體的混合氣體(可謂爲本發明中之組合的「六氟化乙烷製品」)，可做爲半導體裝置的製造過程中之乾蝕刻步驟中之蝕刻氣體使用，LSI 及 TFT 等的半導體裝置的製造步驟中，使用 CVD 法、濺鍍法或蒸鍍法等形成薄膜及厚膜，爲了形成電路圖型而進行蝕刻，又，形成薄膜及厚膜的裝置中，爲了除去裝置內壁、工具等中堆積之無用的堆積物而進行清除，不必要的堆積物的生成會成爲微粒發生的原因，爲了製造優質的膜有必要隨時進行除去。

使用六氟化乙烷的蝕刻方法，爲以電漿蝕刻、微波蝕刻等各種乾蝕刻條件下進行，六氟化乙烷可與 He、N_2、Ar 等隋性氣體、或 HCl、O_2、H2、NF_3等氣體適當的比例混合使用。

【實施方式】

[實施例]

藉由下述之實施例更詳細說明本發明，但本發明不受限於此等的實施例。

五氟化乙烷的製造(原料的製造例)

四氯乙烯($CCl_2=CCl_2$)於鉻系氟化觸媒的存在下，與氟化氫(HF)反應後(第1應)(反應壓力0.4MPa、反應溫度320℃、HF/四氯化乙烯=8(莫耳比))，接著使第1反應所得

到二氯三氟化乙烷(CF_3CHCl_2)及氯四氟化乙烷(CF_3CHClF)與氟化氫反應(第2反應)((反應壓力0.45MPa、反應溫度330℃、HF/(CF_3CHCl_2+ CF_3CHClF)=6(莫耳比))，第2反應結束後，使用習知的方法除去酸分量，進行蒸餾操作、精製操作，得到以含有五氟化乙烷爲主要成份之餾出物，此餾出物使用氣相色譜儀進行分析的結果，爲具有下述表1所示組成之五氟化乙烷。

表1

化合物名	濃度(vol%)
CF_3CHF_2	99.9508
CHF_3	0.0006
CH_2F_2	0.0024
CF_3CHCl_2	0.0009
CF_3CHClF	0.0006
CF_3CClF_2	0.0246
CF_3CH_3	0.0194
其它	0.0007

實施例1　粗六氟化乙烷的製造

內徑20.6mm、長500mm之鎳鉻鐵耐熱合金600型反應器(電氣加熱器之加熱方式、藉由氟素氣體於溫度500℃下完成實施鈍態處理)中，從2個氣體導入口以合計30NL/h的流速流入氮氣，反應器內的溫度保持在380℃。接著從前述的2個氣體導入口以合計50NL/h的流速流入氟化氫，從一方的氣體導入口以3.6NL/h的流速流入原料製造例所製得之五氟化乙烷，又，另一方的氣體導入口以3.9NL/h的流速導入氟素氣體直接進行氟化反應，使從反應器所餾

出的氣體與氫氧化鈉水溶液及碘化鉀水溶液接觸，以除去由反應器餾出的氣體中所含有的氟化氫及未反應的氟素氣體等酸含量，接著與脫水劑接觸進行乾燥，乾燥後的氣體進行冷卻吸收，所吸收的氣體導入蒸餾塔內由塔頂蒸餾出低沸點成份，由塔底得到做爲如圖1所示之第一蒸餾塔塔底餾出物之粗六氟化乙烷，其組成如表2所示。

表2

化合物名	濃度(vol%)
CF_3CF_3	99.8326
CF_3CH_2F	0.0007
CF_3CHF_2	0.1225
CF_3CCl_2F	0.0009
CF_3CClF_2	0.0258
C_4F_{10}	0.0162
其它	0.0013

實施例2　粗六氟化乙烷的蒸餾

圖1中，將相當於第一蒸餾塔塔底餾出物之粗六氟化乙烷導入第二蒸餾塔2中連續蒸餾，回收主要爲六氟化乙烷之塔頂餾出物3，經由吸附精製裝置4得到高純度的六氟化乙烷5，其組成如表3所示，又，得到第二蒸餾塔的塔底餾出物6之六氟化乙烷混合物，其組成如表4所示。

表3

化合物名	濃度(vol%)
CF_3CF_3	99.9998
CF_3CHF_2	<0.0001
CF_3CClF_2	<0.0001

表4

化合物名	濃度(vol%)
CF_3CF_3	95.2236
CF_3CH_2F	0.0193
CF_3CHF_2	3.3726
CF_3CCl_2F	0.0248
CF_3CClF_2	0.7104
C_4F_{10}	0.4461
其它	0.0358

實施例3　觸媒的調製例

10L的容器中加入0.6L純水後攪拌，於其中滴定加入1.2L純水中溶入452g的$Cr(NO_3)3 \cdot 9H_2$與42g的$In(NO_3)_3 \cdot nH_2O$(n約5)、及0.31L的28%的氨水，控制這兩種水溶液的流量進行約1小時的滴定，使反應液的pH位於7.5~8.5的範圍內，過濾區分所得到的淤漿，過濾出的固形物用純水充分洗淨後，於120℃下乾燥12小時，將乾燥後的固形物粉碎，與石墨混合，藉由打錠成型器製作成顆粒，將此顆粒於氮氣的氣流下、400℃下進行4小時燒成做成觸媒前驅物，接著將此觸媒前驅物填充於鎳鉻鐵耐熱合金製反應器內，首先於常壓下用350℃於被氮氣稀釋後的氟化氫氣流下進行氟化處理(觸媒的活性化)，接著於100%氟化氫氣流下，再次於被氮氣稀釋後的氟化氫氣流下用450℃進行氟化處理(觸媒的活性化)，調製觸媒。

實施例4　六氟化乙烷的混合物6的氟化反應

內徑1英寸、長1m的鎳鉻鐵耐熱合金600型反應器內

，填充入實施例3所得到之觸媒120ml，流通氮氣的同時將溫度保持於450℃，接著，以2.8NL/h 的速度供給氟化氫，以2.8NL/h 速度供給實施例2所得到的六氟化乙烷混合物所成之第二蒸餾塔塔底餾出物6，之後停止供給氮氣後開始反應，約4小時後自反應器出口出來的氣體通過酸分去除裝置8後之精製氣體9，使用氣相色譜分析儀分析結果，得到具有如表5所示的組成。

表5

化合物名	濃度(vol%)
CF_3CF_3	96.0876
CF_3CH_2F	0.0189
CF_3CHF_2	3.3688
CF_3CCl_2F	0.0002
CF_3CClF_2	0.0365
C_4F_{10}	0.4482
其它	0.0398

由以上的結果可以很清楚，粗六氟化乙烷中所含有之具有2個碳原子之氯化合物類，藉由進行氟化反應約95%轉化爲六氟化乙烷，可做到防止含氯化合物的濃縮，提升原單位。

又，精製後的氣於蒸餾系中再循環後的高純度之六氟化乙烷5的組成與實施例2所顯示的組成並沒有不同，具有2個碳原子之氯化合物的濃度爲1volppm 以下，而且精製氣體再循環於反應步驟(藉由氟素氣體直接氟化的步驟)的結果，精製氣體中所含之五氟化乙烷藉由與氟素氣體反應

，約99%轉化爲六氟化乙烷。

[產業上的可利用性]

依據本發明可製造適合工業的六氟化乙烷，所得到的六氟化乙烷於半導體裝置的製造過程中主要適合做爲淨化氣體使用，故本發明於產業上爲有用者。

【圖式簡單說明】

圖1可用於本發明之方法的裝置概略圖。

【主要元件符號說明】

1…第一蒸餾塔塔底餾出物

2…第二蒸餾塔

3…第二蒸餾塔塔頂餾出物

4…吸附精製裝置

5…高純度之 CF_3CF_3

6…第二蒸餾塔塔底餾出物

7…反應器

8…酸分去除裝置

9…精製氣體

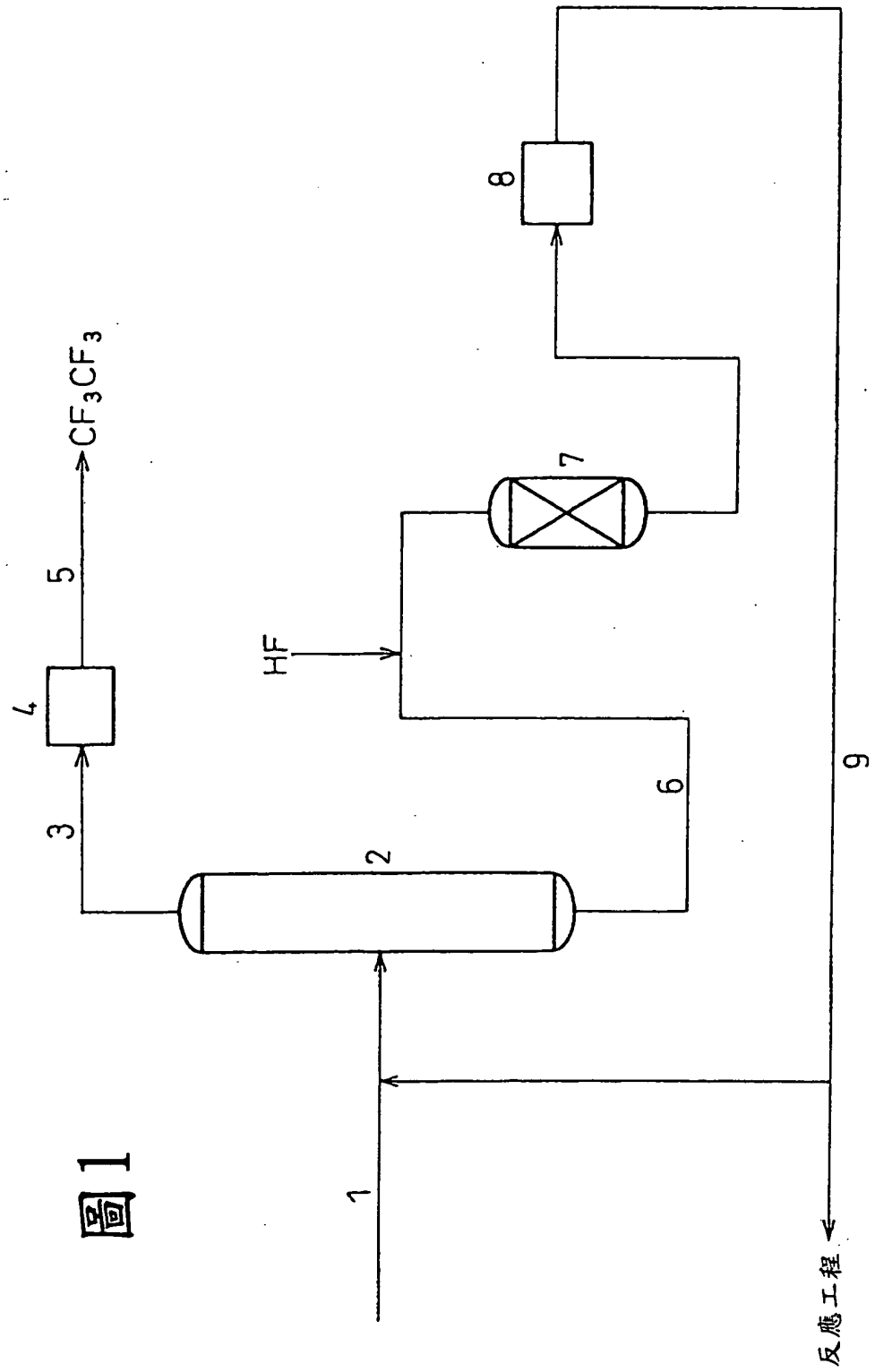

圖1

七、（一）、本案指定代表圖為：第(1)圖

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1:第一蒸餾塔塔底餾出物
2:第二蒸餾塔
3:第二蒸餾塔塔頂餾出物
4:吸附精製裝置
5:高純度之 CF_3CF_3
6:第二蒸餾塔塔底餾出物
7:反應器
8:酸分去除裝置
9:精製氣體

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

(4)

[illegible]

，發現使用包括蒸餾含具有2個碳原子的氯化合物類之粗六氟化乙烷，從蒸餾塔的塔頂將做爲塔頂部產物流之六氟化乙烷蒸餾出來，從塔底將做爲塔底部產物流之含該氯化合物類之六氟化乙烷混合物分離出來之步驟，以及使該塔底部產物流與氟化氫在氟化觸媒存在下且於300~500℃的溫度下接觸，使該氯化合物類氟化之步驟爲特徵之六氟化乙烷的製造方法，可以有效率的製造六氟化乙烷，而達成本發明。

所以本發明係關於例如下述[1]~[19]。

[1]一種六氟化乙烷之製造方法，其特徵爲包括，蒸餾含具有2個碳原子的氯化合物類之粗六氟化乙烷，從蒸餾塔的塔頂將做爲塔頂部產物流之六氟化乙烷蒸餾出來，從塔底將做爲塔底部產物流之含該氯化合物類之六氟化乙烷混合物分離出來之步驟，以及使該塔底部產物流與氟化氫在氟化觸媒存在下以氣相於300~500℃的溫度下接觸，使該氯化合物類氟化之步驟。

[2]一種六氟化乙烷之製造方法，其特徵爲包括，製造含具有2個碳原子的氯化合物類之粗六氟化乙烷的步驟(I)，蒸餾該粗六氟化乙烷，從蒸餾塔的塔頂將做爲塔頂部產物流之六氟化乙烷蒸餾出來，從塔底將做爲塔底部產物流之含該氯化合物類之六氟化乙烷混合物分離出來之步驟(II)，以及使該塔底部產物流與氟化氫在氟化觸媒存在下以氣相於300~500℃的溫度下接觸，使該氯化合物類氟化之步驟(III)。

(5)

[3]如[1]或[2]之六氟化乙烷之製造方法，其中該粗六氟化乙烷中所含有之該氯化合物類，係爲至少一種選自二氯四氟化乙烷、氯五氟化乙烷、1-氯-2,2,2-三氟化乙烷、1,1-二氯-2,2,2-三氟化乙烷及1-氯-1,2,2,2-四氟化乙烷所成群之化合物者。

[4]如[1]或[2]之六氟化乙烷之製造方法，其中該塔頂部產物流爲至少含有80vol%之被導入蒸餾塔的六氟化乙烷。

[5]如[1]或[2]之六氟化乙烷之製造方法，其中該氟化觸媒係以3價之氧化鉻爲主成份之載體型觸媒或塊狀型觸媒。

[6]如[1]或[2]之六氟化乙烷之製造方法，其中氟化氫與該塔底部產物流中所含之六氟化乙烷混合物的莫耳比(氟化氫/六氟化乙烷混合物)爲0.05~10的範圍內。

[7]如[1]或[2]之六氟化乙烷之製造方法，其中該六氟化乙烷的混合物中所含有之該氯化合物類的濃度爲1vol%以下者。

[8]如[1]或[2]之六氟化乙烷之製造方法，其中該粗六氟化乙烷，爲二氯四氟化乙烷及/或氯五氟化乙烷於氟化觸媒存在下，與氟化氫以氣相進行反應所製得之氣體。

[9]如[1]或[2]之六氟化乙烷之製造方法，其中該粗六氟化乙烷，爲含該氯化合物類雜質之1,1,1,2-四氟化乙烷及/或五氟化乙烷與氟素氣體反應所得到之氣體。

[10]如[9]之六氟化乙烷之製造方法，其中與該氟素氣

99年2月23日

體的反應爲於稀釋氣體存在下以氣相進行者。

[11]如[10]之六氟化乙烷之製造方法，其中該稀釋氣體爲至少含有四氟化甲烷、六氟化乙烷、八氟化丙烷及氟化氫其中一種之氣體。

[12]如[10]或[11]之六氟化乙烷之製造方法，其中該稀釋氣體爲富含氟化氫之氣體。

[13]如[9]或[10]之六氟化乙烷之製造方法，其中與該氟素氣體的反應，爲於250~500℃的溫度下反應者。

[14]如[9]或[10]之六氟化乙烷之製造方法，其中與該氟素氣體的反應中，1,1,1,2-四氟化乙烷的反應器入口濃度爲4莫耳%以下。

[15]如[9]或[10]之六氟化乙烷之製造方法，其中與該氟素氣體的反應中，五氟化乙烷的反應器入口濃度爲6莫耳%以下。

[16]如[9]或[10]之六氟化乙烷之製造方法，其中與該氟素氣體的反應，爲於反應壓力0~3Mpa下進行反應。

[17]如[2]之六氟化乙烷之製造方法，其中從該步驟(III)所製得之氣體中除去酸性成份後，該氣體至少一部分再循環於步驟(I)及/或步驟(II)中。

[18]一種六氟化乙烷的製品，其特徵爲由申請專利範圍第1項或第2項之製造方法所製得之具有2個碳原子的氯化合物類的含有量爲1volppm以下之六氟化乙烷。

[19]一種淨化氣體，其特徵爲含有申請專利範圍第18項之六氟化乙烷製品者。

97年12月23日修(更)正替換頁

莫耳比小於0.05，則會因爲副反應等而生成異種的氯氟化碳及焦化等而使觸媒劣化的傾向，大於10則反應器必須要大，又產生回收未反應氟化氫等問題，並不經濟。

該六氟化乙烷的混合物中所含有之該氯化合物類的濃度爲1vol%以下爲佳，氯化合物類的濃度大於1vol%時，使反應溫度會更昇高及大的反應器等爲必要的，並不經濟。

該粗六氟化乙烷，以二氯四氟化乙烷及/或氯五氟化乙烷於氟化觸媒存在下，與氟化氫以氣相進行反應所製得之氣體爲佳，又，粗六氟化乙烷爲以1,1,1,2-四氟化乙烷及/或五氟化乙烷與氟素氣體反應所製得之氣體較佳，1,1,1,2-四氟化乙烷及/或五氟化乙烷一般含有氯化合物類之雜質。

製造該粗六氟化乙烷的反應，爲1,1,1,2-四氟化乙烷及/或五氟化乙烷與氟素氣體反應，爲於稀釋氣體存在下以氣相進行爲佳。

使用氟素氣體之直接氟化法，因爲使用極富反應性之氟素氣體，故有基質之有機化合物與氟素氣體產生爆炸及腐蝕的危險，更因爲產熱而使 C-C 鍵結切斷及聚合，又因爲碳素的生成、堆積而產生急速的反應及爆炸等副反應的危險。

反應熱與氟素的莫耳數成比例，氟素的量愈多反應熱愈大，因爲此產熱易引起 C-C 鍵結切斷及爆炸等，更帶來產率的降低，而造成工業上製造、操作上的問題，因此直

99年7月3日修(更)正替換頁

接氟化法中使用其它隋性氣體(氮及氦等)稀釋氟素做爲抑制反應熱急速發生的方法爲佳。

上述所使用之稀釋氣體，一般爲使用氮、氦及氬隋性氣體，但考慮到六氟化乙烷與此等隋性氣體的分離、精製，使用此等從成本面來看並非適合的方法。所以，使用至少含有1種稀釋氣體之四氟化甲烷(沸點：-127.9℃)、六氟化乙烷(沸點：-78.5℃)、八氟化丙烷(沸點：-37.7℃)及氟化氫(沸點：20℃)的成份做爲稀釋氣體，可得到抑制燃燒及爆炸的效果，同時與氦(沸點：-268.9℃)等比較下，此等爲高沸點者，有利於分離、精製之能源成本面，六氟化乙烷也是反應生成物，故可以直接進行精製步驟，又，較佳爲以富含氟化氫成份做爲稀釋氣體使用的方法。

例如由1莫耳之1,1,1,2-四氟化乙烷與2莫耳之氟素反應，生成1莫耳六氟化乙烷與2莫耳的氟化氫，目的物之六氟化乙烷與副產物之氟化氫的沸點差約爲100℃，可用部分冷凝等簡便方法得到富含氟化氫的成份，將此做爲稀釋氣體使用則相當經濟，又，將此氟化氫當做新的稀釋氣體添加亦可，而且使用氟素氣體之直接氟化法因爲長期間的反應，使前述之C-C鍵結的切斷而等引起碳素的生成、堆積等，此碳素的生成、堆積等會產生與氟素氣體急速反應及爆炸的危險，但因爲使用氟化氫做爲稀釋氣體，可抑制碳素的生成、堆積，在此富含氟化氫的成份意思爲以氟化氫爲主成份。

反應基質、氟素氣體稀釋氣體的存在下進行反應，但

導入反應器前，反應基質、氟素氣體之任一或兩者用稀釋氣體稀釋後導入反應器，爲一般的做法，但若考慮安全性，反應基質與氟素氣體皆儘可能使用稀釋氣體降至低濃度爲佳。

實施與氟素氣體的反應時，1,1,1,2-四氟化乙烷的反應器入口濃度以4莫耳%以下爲佳，五氟化乙烷的反應器入口濃度以6莫耳%以下爲佳，此等原料可各自單獨或以混合物使用。如同前述之有機化合物與氟素氣體的反應，伴隨著非常大的反應熱，反應熱與氟素的莫耳數成比例，若考慮到氟素量愈多反應熱會愈大，H及F的取代愈少則;愈容易控制成爲問題的反應熱，又可減少高價的氟素使用量。

又，反應溫度以250~500℃的範圍內爲佳，反應壓力以0~3Mpa的範圍內爲佳，壓力爲表壓的意思。

使用氫氟化碳(hydrofluorocarbon)類及氟素氣體做爲原料，於如同前述稀釋氣體的存在下進行反應，反應溫度也爲使氟化反應更有效率進行時的重要條件之一，反應溫度會因爲接觸時間及做爲最初原料之氫氟化碳的種類而改變最適合的範圍，例如1,1,1,2-四氟化乙烷及氟反應時，接觸時間(接觸時間15秒)長時約從反應溫度約50℃引起反應，約於250℃的轉化率約100%，反應溫度爲高的溫度範圍，以250~500℃的範圍內爲佳。

反應溫度爲未達250℃時，氫氟化碳的轉化率會降低，超過500℃時會產生 C-C 鍵結的切斷及聚合而使產率降

低，又有反應器等的腐蝕及能源成本高等問題，故不佳。

雖然接觸時間沒有特別的限定，但例如0.1~120秒的範圍內接觸時間愈大則需要愈大的反應器，並不經濟，所以一般爲1~30秒，更佳爲3~30秒的範圍內，又反應基質與氟素氣體的充份混合也很重要，如同前述之使用氟素氣體直接氟化法，因爲使用極富反應性之氟素氣體，基質之有機化合物(特別是含氫之化合物)暴露於氟素則有燃燒爆炸的危險。

直接氟化反應因爲使用含氫之氫氟化碳做爲基質之有機化合物，故防止氫氟化碳類與氟素產生爆炸重點，爲了防止爆炸，有必要使混合氣體的組成不進入到爆炸範圍內，本發明者等測定氫氟化碳類與氟素氣體的爆炸範圍，結果判明五氟化乙烷的濃度約6%，1,1,1,2-四氟化乙烷的濃度約4%之下限值，以此爲基準規定有機化合物的入口濃度的安全範圍。

又，供給反應系之氫氟化碳類與氟素氣體的莫耳比爲0.5~5.0的範圍內爲佳，較佳爲1.0~3.0的範圍內，氟素氣體的供給莫耳比不足0.5，則反應不能進行而效率變差，超過5.0則氟素氣體過剩，而爲了回收必須有設備，並不經濟。每當與氟素進行反應時，反應壓力也是防止爆炸等危險的要點，壓力愈高則爆炸範圍一般來講會更擴大，故希望反應於儘可能低的壓力下進行，反應壓力以0~3MPa的範圍內爲佳，又反應器的材質以具有耐腐蝕性氣體爲佳，可舉例如鎳、鎳鉻鐵耐熱合金、耐熱耐蝕鎳基合金等。

99年2月23日 修正替換頁

五、中文發明摘要

發明之名稱：六氟化乙烷之製造方法及其用途

本發明提供於半導體裝置的製造過程中主要做爲淨化氣體使用之適合工業的六氟化乙烷製造方法及其用途。

其解決方法係爲，包括蒸餾含具有2個碳原子的氯化合物類之粗六氟化乙烷，從蒸餾塔的塔頂將做爲塔頂部產物流之六氟化乙烷蒸餾出來，從塔底將做爲塔底部產物流之含該氯化合物類之六氟化乙烷混合物分離出來之步驟，以及使該塔底部產物流與氟化氫在氟化觸媒存在下以氣相於300~500℃的溫度下接觸，使該氯化合物類氟化之步驟爲特徵之六氟化乙烷的製造方法，由此法所得到六氟化乙烷的製品及含此六氟化乙烷製品之淨化氣體。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

公告本

99年2月23日修(更)正替換頁

(1)

十、申請專利範圍

第93124681號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國99年2月23日修正

1. 一種六氟化乙烷之製造方法，其特徵爲包括，蒸餾含具有2個碳原子的氯化合物類之粗六氟化乙烷，從蒸餾塔的塔頂將做爲塔頂部產物流之六氟化乙烷蒸餾出來，從塔底將做爲塔底部產物流之含該氯化合物類之六氟化乙烷混合物分離出來之步驟，以及使該塔底部產物流與氟化氫在氟化觸媒存在下以氣相於300~500℃的溫度下接觸，使該氯化合物類氟化之步驟。

2. 一種六氟化乙烷之製造方法，其特徵爲包括，製造含具有2個碳原子的氯化合物類之粗六氟化乙烷的步驟(I)，蒸餾該粗六氟化乙烷，從蒸餾塔的塔頂將做爲塔頂部產物流之六氟化乙烷蒸餾出來，從塔底將做爲塔底部產物流之含該氯化合物類之六氟化乙烷混合物分離出來之步驟(II)，以及使該塔底部產物流與氟化氫在氟化觸媒存在下以氣相於300~500℃的溫度下接觸，使該氯化合物類氟化之步驟(III)。

3. 如申請專利範圍第1項或第2項之六氟化乙烷之製造方法，其中該粗六氟化乙烷中所含有之該氯化合物類，係爲至少一種選自二氯四氟化乙烷、氯五氟化乙烷、1-氯-2,2,2-三氟化乙烷、1,1-二氯-2,2,2-三氟化乙烷及1-氯-1,2,2,2-四氟化乙烷所成群之化合物者。

(2)

4. 如申請專利範圍第1項或第2項之六氟化乙烷之製造方法，其中該塔頂部產物流爲至少含有80vol%之被導入蒸餾塔的六氟化乙烷。

5. 如申請專利範圍第1項或第2項之六氟化乙烷之製造方法，其中該氟化觸媒係以3價之氧化鉻爲主成份之載體型觸媒或塊狀型觸媒。

6. 如申請專利範圍第1項或第2項之六氟化乙烷之製造方法，其中氟化氫與該塔底部產物流中所含之六氟化乙烷混合物的莫耳比(氟化氫/六氟化乙烷混合物)爲0.05~10的範圍內。

7. 如申請專利範圍第1項或第2項之六氟化乙烷之製造方法，其中該六氟化乙烷混合物中所含有之該氯化合物類的濃度爲1vol%以下者。

8. 如申請專利範圍第1項或第2項之六氟化乙烷之製造方法，其中該粗六氟化乙烷，爲二氯四氟化乙烷及/或氯五氟化乙烷於氟化觸媒存在下，與氟化氫以氣相進行反應所製得之氣體。

9. 如申請專利範圍第1項或第2項之六氟化乙烷之製造方法，其中該粗六氟化乙烷，爲使將該氯化合物類作爲雜質而含有之1,1,1,2-四氟化乙烷及/或五氟化乙烷與氟氣體反應所得到之氣體。

10. 如申請專利範圍第9項之六氟化乙烷之製造方法，其中與該氟氣體的反應爲於稀釋氣體存在下以氣相進行者。

(3)

11. 如申請專利範圍第10項之六氟化乙烷之製造方法，其中該稀釋氣體爲至少含有四氟化甲烷、六氟化乙烷、八氟化丙烷及氟化氫其中一種之氣體。

12. 如申請專利範圍第11項之六氟化乙烷之製造方法，其中該稀釋氣體爲富含氟化氫之氣體。

13. 如申請專利範圍第9項之六氟化乙烷之製造方法，其中與該氟素氣體的反應，爲於250~500℃的溫度下反應者。

14. 如申請專利範圍第9項之六氟化乙烷之製造方法，其中與該氟素氣體的反應中，1,1,1,2-四氟化乙烷的反應器入口濃度爲4莫耳%以下。

15. 如申請專利範圍第9項之六氟化乙烷之製造方法，其中與該氟素氣體的反應中，五氟化乙烷的反應器的入口濃度爲6莫耳%以下。

16. 如申請專利範圍第9項之六氟化乙烷之製造方法，其中與該氟素氣體的反應中，爲於反應壓力0~3MPa下進行反應。

17. 如申請專利範圍第2項之六氟化乙烷之製造方法，其中由經該步驟(III)所製得之氣體中除去酸性成份後，該氣體至少一部分再循環於步驟(I)及/或步驟(II)中。