



(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 I843866 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：109121538

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl. : C01B32/77 (2017.01)

(30)優先權：2019/06/27 日本

2019-119959

(71)申請人：日商日本瑞翁股份有限公司 (日本) ZEON CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：松浦豪 MATSUURA, GO (JP)

(74)代理人：許世正

(56)參考文獻：

CN 103328379A

CN 108786665A

期刊 Dmitrii L. Kuznetsov et al., "Conversion of Carbon Disulfide in Pulsed Corona Discharge Plasma", IEEE Transactions on Plasma Science, Volume 47, Issue 3, 1 March 2019, Pages 1572-1582

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

硫化羰的製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供能夠在不使用觸媒下以氣相流通方式製造硫化羰的製造方法。本發明係一種硫化羰的製造方法，其包含使包含由 CS_2 與選自由 CO_2 、 CO 、 O_2 及 O_3 而成之群組之至少 1 種而成之起始物的原料氣體，在連續流通之狀態下放電，隨後釋出至放電區域外。



I843866

【發明摘要】

【中文發明名稱】 硫化羰的製造方法

【中文】

本發明之目的在於提供能夠在不使用觸媒下以氣相流通方式製造硫化羰的製造方法。本發明係一種硫化羰的製造方法，其包含使包含由 CS_2 與選自由 CO_2 、 CO 、 O_2 及 O_3 而成之群組之至少 1 種而成之起始物的原料氣體，在連續流通之狀態下放電，隨後釋出至放電區域外。

【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】 硫化羰的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於硫化羰的製造方法者。

【先前技術】

【0002】 硫化羰（COS）作為對半導體製造工序中之碳硬質光罩等之蝕刻有用的氣體而著稱。

【0003】 而且，作為以氣相來製造硫化羰的方法，已知有使碳酸氣與二硫化碳在觸媒之存在下反應的方法（專利文獻 1 及 2）、使硫與一氧化碳在觸媒之存在下反應的方法（專利文獻 3）。

【0004】 『專利文獻』

《專利文獻 1》：日本專利公告第 S47-40632 號公報

《專利文獻 2》：美國專利第 3409399 號說明書

《專利文獻 3》：日本專利公開第 S52-131993 號公報

【發明內容】

【0005】 然而，上述硫化羰的製造方法皆為使用觸媒者，產率會隨著觸媒的活性降低而降低等，難以連續製造。

【0006】 於是，本發明之目的在於提供能夠在不使用觸媒下以氣相流通方式製造硫化羰的製造方法。

【0007】 本發明人為了達成上述目的而潛心進行研究，發現藉由使指定原料氣體在連續流通之狀態下放電，隨後連續釋出至放電區域外，可獲得硫化羰，進而完成本發明。

【0008】 本發明係以順利解決上述問題為目的者，其係關於一種硫化羰的製造方法，其包含：使包含由 CS_2 與選自由 CO_2 、 CO 、 O_2 及 O_3 而成之群組之至少 1 種而成之起始物的原料氣體在連續流通之狀態下放電，隨後連續釋出至放電區域外。

【0009】 在本發明之硫化羰的製造方法中，透過使原料氣體在連續流通之狀態下放電，將原料氣體所包含之由 CS_2 與選自由 CO_2 、 CO 、 O_2 及 O_3 而成之群組之至少 1 種而成之起始物，轉變為得成為 COS 之前驅物的活性物種，隨後連續釋出至放電區域外，藉此，上述活性物種會再結合而生成硫化羰。如此，根據本發明，可在不使用觸媒下以氣相流通方式製造硫化羰（ COS ）。

【0010】 起始物係由 CS_2 與選自由 CO_2 、 CO 、 O_2 及 O_3 而成之群組之至少 1 種而成。藉由使用此等之組合，可合適生成得成為 COS 之前驅物之由 CS 活性物種、 CO 活性物種、氧單體而成的活性物種。

【0011】 在本發明中，由於可在不使用觸媒下製造 COS ，故有利。

【0012】 在本發明中，可供應 0.3 kW 以上之電力來使原料氣體放電，並且，可使原料氣體在具有 1 cm 以上之電極間距離的電極間放電。此等在可穩定轉換得成為 COS 之前驅物的活性物種這點上有利。

【0013】 在本發明中， CS_2 之體積相對於選自由 CO_2 、 CO 、 O_2 及 O_3 而成之群組之至少 1 種之體積之總和的比，以 0.02 以上為

佳。藉由定為此範圍，可充分獲得 COS。

【0014】 在本發明中，CS₂之體積相對於原料氣體之體積的比，以 0.02 以上且 0.3 以下為佳。藉由定為此範圍，可充分獲得 COS。

【0015】 根據本發明，可在不使用觸媒下以氣相流通方式製造硫化羰。本發明之製造方法可避免因觸媒之活性降低所致之產率之降低這樣的事態，還可連續製造硫化羰。

【圖式簡單說明】

【0016】 無。

【實施方式】

【0017】 以下詳細說明本發明之實施型態。

【0018】 [原料氣體]

【0019】 原料氣體包含由 CS₂與選自由 CO₂、CO、O₂及 O₃而成之群組之至少 1 種而成之起始物。就有效率獲得 COS 這點而言，以 CS₂與 CO₂之組合為較佳，CS₂與 O₂之組合就原料轉化率及選擇率之平衡這點而言為較佳。

【0020】 就硫化羰之選擇率這點而言，CS₂之體積相對於選自由 CO₂、CO、O₂及 O₃而成之群組之至少 1 種之體積之總和的比，以 0.02 以上為佳。就 COS 之選擇率這點而言，以 0.3 以上為較佳。並且，體積之比以 35 以下為佳。若為此範圍，可維持原料轉化率，同時獲得良好的選擇率。

【0021】 原料氣體亦可包含惰性氣體 (inert gas)。藉由包含惰性氣體，可輕易獲得穩定的放電。作為惰性氣體，可列舉：N₂、

He、Ne、Ar、Xe、Kr 等，以 N₂、Ar、He 為佳，以 N₂、Ar 為較佳。在使用惰性氣體的情況下，惰性氣體可僅使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0022】 在使用惰性氣體的情況下，原料氣體中之惰性氣體的含有比例可為 99.9 體積%以下，以 99 體積%以下為佳。惰性氣體的含有比例亦可為 0 體積%。

【0023】 原料氣體除了起始物及任意惰性氣體以外，還得包含不可避免自周圍環境混入的雜質。作為雜質，可舉出水分。原料氣體可為由起始物及不可避免之雜質而成者。

【0024】 CS₂ 之體積相對於原料氣體的比，以 0.02 以上為佳。並且，體積比以 0.3 以下為佳。若為此範圍，可充分獲得 COS。

【0025】 原料氣體只要在使之放電時包含起始物及任意惰性氣體即可。舉例而言，為了放電，可將起始物及任意惰性氣體分別以氣體的形式，個別供應至具有放電機構的氣相流通反應器(以下亦簡稱為「氣相流通反應器」。)來做成原料氣體，亦可以預先混合全部之氣體的形式供應至氣相流通反應器來做成原料氣體，或者還可以預先混合一部分之氣體的形式，與殘餘部分之氣體個別供應至氣相流通反應器來做成原料氣體。

【0026】 起始物在標準狀態下分別為氣體或液體。起始物雖可以氣體的形式供應至氣相流通反應器而無須另外設置氣化室等，但對於液體則是以在另外設置之氣化室使之氣化後再供應至氣相流通反應器為佳。供應可連續進行。供應流量的控制可使用質流

控制器等來進行。

【0027】 舉例而言，可藉由將起始物以液體之狀態導入至保持在起始物會充分氣化之溫度及壓力的氣化室來使之氣化。氣化室的溫度及壓力，以保持在起始物能夠瞬間氣化的溫度及壓力為佳。藉由利用如此之氣化室，可將起始物以液體的形式連續導入至氣化室，使之在氣化室瞬間氣化，而以氣體的形式連續供應至氣相流通反應器。在起始物為固體之狀態的情況下，可將之加熱做成液體後導入至氣化室，亦可直接使之在氣化室昇華，而以氣體的形式連續供應至氣相流通反應器。

【0028】 供應流量的控制，可藉由以質流控制器等控制已在氣化室氣化之氣體來進行，或者藉由在將起始物以液體之狀態連續導入至氣化室時，以液體質流控制器控制來進行。亦可在將經氣化之起始物導入至氣相流通反應器時，以惰性氣體等稀釋。

【0029】 使原料氣體流通於氣相流通反應器時的空間速度，並不特別受限，以 0.01 h^{-1} 以上為佳，以 0.1 h^{-1} 以上為較佳，以 0.3 h^{-1} 以上為更佳，並且，以 100000 h^{-1} 以下為佳，以 50000 h^{-1} 以下為較佳，以 10000 h^{-1} 以下為更佳。若空間速度為上述範圍內，可避免放電變得困難，在不降低生產性下有效率製造目標物質。

【0030】 〔放電〕

【0031】 在氣相流通反應器中使原料氣體放電，使得成為COS之前驅物的活性物種自原料氣體生成。放電方面，可將電力

供應至氣相流通反應器之放電機構來使之發生，舉例而言，可藉由電力之供應，使放電在設置於氣相流通反應器內的電極間發生。

【0032】 在引發放電時的供應電力以 0.3 kW 以上為佳。若為此範圍，放電會穩定並可有效率製造目標物質。並且，供應電力以 100 kW 以下為佳。若為此範圍，可避免因原料氣體之積碳所致之反應管的篩孔堵塞等發生，穩定製造目標物質。供應電力以 0.5 kW 以上為較佳，並且以 60 kW 以下為較佳。

【0033】 放電可在電極間發生，在本發明中，電極間距離以 1 cm 以上為佳。並且，電極間距離以 100 cm 以下為佳。若為此範圍內，可進行穩定的放電。

【0034】 作為原料氣體之放電的方法，可使用具有施加了用以引發放電之電壓的電極之方式，舉例而言，可使用高頻放電、微波放電、介電質阻擋放電、輝光放電、電弧放電、電暈放電等方式。就放電之穩定性、氣體之處理量的點而言，以高頻放電、輝光放電、電弧放電為佳。

【0035】 放電時的壓力（絕對壓力），只要在所使用之放電的方法中為原料氣體得放電的壓力，即不特別受限，以 1 PaA 以上為佳，以 5 PaA 以上為較佳，並且，以 1 MPaA 以下為佳，以 0.5 MPaA 以下為較佳。若壓力（絕對壓力）為上述範圍內，可有效率製造目標物質。

【0036】 〔目標物質〕

【0037】 藉由將經放電之原料氣體自放電區域連續釋出，所

生成之活性物種會再結合，生成係為目標物質的硫化羰。連續之釋出，可藉由對應於原料氣體之連續之流通的空間速度來進行。

【0038】 於此，所謂放電區域，係謂使原料氣體之放電發生的空間。舉例而言，在具備平行平板型電極作為放電機構的氣相流通反應器的情況下，係電極間之放電會發生的空間。所謂釋出至放電區域外，係謂自上述空間之中出來到外面。

【0039】 在將經放電之氣體釋出至放電區域外並移出氣相流通反應器後，亦可進一步導入至熱交換器冷卻。熱交換器的方式並不特別受限，可列舉氣冷、水冷式等。由於冷卻後的生成物可能包含硫化羰以外的物質，故亦可藉由得任意實施之分離純化工序，將硫化羰分離純化。作為分離純化方法，可列舉蒸餾、由溶液等所致之吸收、膜分離等。

【0040】 『實施例』

【0041】 以下藉由實施例更詳細說明本發明，但本發明並非受限於此等實施例者。

【0042】 （實施例 1）

【0043】 使用 CS_2 、 CO_2 作為起始物，並使用 Ar 作為惰性氣體，分別以 70 sccm、2 sccm、228 sccm 之流量，導入至內部裝配有能夠高頻放電之平行平板型之金屬製的氣相流通反應管（頻率 60 MHz，容量 35 L，電極間距離 3.5 cm）。

【0044】 於反應管內，在保持於 10 PaA（絕對壓力）之狀態下，以供應電力 500 W 使混合氣體放電。自反應管連續釋出氣體，

並以鋁袋收集。

【0045】 藉由質量分析氣相層析儀（GC-MS）（Agilent 公司製 Agilent 7890A）分析所收集之氣體。自分析獲得之 GC-MS 之各成分的面積值求出 CO₂ 的莫耳轉化率作為原料轉化率。並且，自上述面積值求出生成物中之各成分的莫耳選擇率。結果揭示於表 1。

【0046】 （實施例 2）

【0047】 除了將 CS₂、CO₂、Ar 的流量分別變更為 50 sccm、10 sccm、240 sccm 以外，與實施例 1 相同。結果揭示於表 1。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CO₂ 之莫耳轉化率。

【0048】 （實施例 3）

【0049】 除了將 CS₂、Ar 的流量分別變更為 30 sccm、260 sccm 以外，與實施例 2 相同。結果揭示於表 1。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CO₂ 之莫耳轉化率。

【0050】 （實施例 4）

【0051】 除了將 CS₂、Ar 的流量分別變更為 10 sccm、280 sccm 以外，與實施例 2 相同。結果揭示於表 1。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CS₂ 之莫耳轉化率。

【0052】 （實施例 5）

【0053】 除了將 CO₂、Ar 的流量分別變更為 30 sccm、260 sccm 以外，與實施例 4 相同。結果揭示於表 1。本實施例中之原料轉

化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CS₂ 之莫耳轉化率。

【0054】 （實施例 6）

【0055】 除了將 CO₂、Ar 的流量分別變更為 100 sccm、190 sccm 以外，與實施例 4 相同。結果揭示於表 1。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CS₂ 之莫耳轉化率。

【0056】 （實施例 7）

【0057】 除了將 Ar 變更為 N₂ 以外，與實施例 3 相同。結果揭示於表 1。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CO₂ 之莫耳轉化率。

【0058】 （實施例 8）

【0059】 除了將 Ar 變更為 N₂ 以外，與實施例 5 相同。結果揭示於表 1。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CS₂ 之莫耳轉化率。

【0060】 （實施例 9）

【0061】 除了將 CS₂、CO₂ 的流量分別調成 70 sccm、230 sccm，且不使用惰性氣體以外，與實施例 1 相同。結果揭示於表 1。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CS₂ 之莫耳轉化率。

【0062】 （實施例 10）

【0063】 除了將供應電力變更為 2000 W 以外，與實施例 9 相同。結果揭示於表 1。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之

各成分之面積值求得的 CS_2 之莫耳轉化率。

【0064】 （實施例 11）

【0065】 除了將 CS_2 、 CO_2 的流量分別變更為 5 sccm、295 sccm 以外，與實施例 9 相同。結果揭示於表 1。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CS_2 之莫耳轉化率。

【0066】 （實施例 12）

【0067】 除了將 CO_2 變更為 O_2 以外，與實施例 2 相同。結果揭示於表 2。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 O_2 之莫耳轉化率。

【0068】 （實施例 13）

【0069】 除了將 CO_2 變更為 O_2 以外，與實施例 3 相同。結果揭示於表 2。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 O_2 之莫耳轉化率。

【0070】 （實施例 14）

【0071】 除了將 CO_2 變更為 O_2 以外，與實施例 4 相同。結果揭示於表 2。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CS_2 之莫耳轉化率。

【0072】 （實施例 15）

【0073】 除了將 CO_2 變更為 CO 以外，與實施例 2 相同。結果揭示於表 3。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CO 之莫耳轉化率。

【0074】 （實施例 16）

【0075】 除了將 CO_2 變更為 CO 以外，與實施例 4 相同。結果揭示於表 3。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CS_2 之莫耳轉化率。

【0076】 （實施例 17）

【0077】 除了將 CO_2 變更為 CO 以外，與實施例 5 相同。結果揭示於表 3。本實施例中之原料轉化率，係自 GC-MS 之各成分之面積值求得的 CS_2 之莫耳轉化率。

【0078】『表 1』

實施例	起始物①	流量 [sccm]	起始物②	流量 [sccm]	惰性氣體	體積比 (起始物①/起始物②)	體積比 (起始物①/所有氣體)	電力 (kW)	空間速度 [h ⁻¹]	原料轉化率 [mol%]	生成物選擇率[mol%]			
											H ₂ S*	COS	SO ₂	其他
實施例 1	CS ₂	70	CO ₂	2	Ar	35.0	0.23	0.50	0.5	1.9%	0.0%	100.0%	0.0%	0.0%
實施例 2		50		10		5.00	0.17	0.50	0.5	1.9%	0.0%	100.0%	0.0%	0.0%
實施例 3		30		10		3.00	0.10	0.50	0.5	1.8%	0.0%	100.0%	0.0%	0.0%
實施例 4		10		10		1.00	0.03	0.50	0.5	5.3%	7.6%	29.5%	62.9%	0.0%
實施例 5		10		30		0.33	0.03	0.50	0.5	38.7%	3.5%	8.0%	88.6%	0.0%
實施例 6		10		100	N ₂	0.10	0.03	0.50	0.5	70.1%	0.4%	2.5%	97.1%	0.0%
實施例 7		30		10		3.00	0.10	0.50	0.5	3.2%	0.0%	22.8%	0.0%	77.2%
實施例 8		10		30		0.33	0.03	0.50	0.5	15.7%	1.4%	4.6%	93.3%	0.6%
實施例 9		70		230		0.30	0.23	0.50	0.5	8.9%	0.0%	49.4%	50.6%	0.0%
實施例 10		70		230		0.30	0.23	2.00	0.5	20.5%	0.0%	53.1%	46.9%	0.0%
實施例 11		5		295		0.02	0.02	0.50	0.5	11.6%	0.0%	22.2%	77.8%	0.0%

* 推測為因原料氣體中不可避免包含之水分所致者。

【0079】『表 2』

實施例		起始物①	流量 [sccm]	起始物②	流量 [sccm]	惰性氣體	流量 [sccm]	體積比 (起始物①/起始物②)	體積比 (起始物①/所有氣體)	電力 (kW)	空間速度 [h ⁻¹]	原料轉化率 [mol%]	生成物選擇率[mol%]					
													CO ₂	H ₂ S*	COS	SO ₂	其他	
實施例 12	CS ₂	50		O ₂	10	Ar		240	5.00	0.20	0.50	0.5	5.7%	44.9%	0.0%	55.1%	0.0%	0.0%
實施例 13		30			10			260	3.00	0.13	0.50	0.5	9.2%	54.6%	0.0%	45.4%	0.0%	0.0%
實施例 14		10			10			280	1.00	0.07	0.50	0.5	43.9%	29.7%	1.9%	4.2%	64.2%	0.0%

*推測為因原料氣體中不可避免包含之水分所致者。

【0080】『表 3』

實施例		起始物①	流量 [sccm]	起始物②	流量 [sccm]	惰性氣體	流量 [sccm]	體積比 (起始物①/起始物②)	體積比 (起始物①/所有氣體)	電力 (kW)	空間速度 [h ⁻¹]	原料轉化率 [mol%]	生成物選擇率[mol%]				
實施例 15	實施例 16	CS ₂	50	CO	10	Ar	10	5.00	0.20	0.50	0.5	6.2%	CO ₂	H ₂ S*	COS	SO ₂	其他
			10		10		1.00	0.07	0.50	0.5	8.8%	81.0%	0.0%	19.0%	0.0%	0.0%	
			10		30		0.33	0.13	0.50	0.5	12.5%	88.8%	0.0%	11.2%	0.0%	0.0%	
實施例 17							260	0.13		0.50	0.5	12.5%	88.6%	0.0%	11.4%	0.0%	0.0%

*推測為因原料氣體中不可避免包含之水分所致者。

【0081】 由表 1～3 可知，在實施例中，可在不使用觸媒下製造硫化羰。並且，可知在起始物中 CS_2 所佔之體積比例較大者， COS 之選擇率會變高。如實施例 9～11 所示，可知即使不使用惰性氣體，亦可達成良好的硫化羰之選擇率。

【0082】 根據本發明，可在不使用觸媒下以氣相流通方式製造硫化羰。本發明之製造方法可避免因觸媒之活性降低所致之產率之降低這樣的事態，還可連續製造硫化羰，產業利用性高。

【符號說明】

【0083】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種硫化羰的製造方法，其包含：使包含由 CS_2 與選自由 CO_2 、 CO 、 O_2 及 O_3 而成之群組之至少 1 種而成之起始物的原料氣體，在連續流通之狀態下放電，隨後以對應於原料氣體之連續之流通的空間速度連續釋出至放電區域外。

【請求項2】 如請求項 1 所述之硫化羰的製造方法，其不使用觸媒。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之硫化羰的製造方法，其中在引發前述原料氣體之放電時，供應 0.3 kW 以上之電力。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述之硫化羰的製造方法，其中使前述原料氣體在具有 1 cm 以上之電極間距離的電極間放電。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述之硫化羰的製造方法，其中前述 CS_2 之體積相對於前述選自由 CO_2 、 CO 、 O_2 及 O_3 而成之群組之至少 1 種之體積之總和的比為 0.02 以上。

【請求項6】 如請求項 1 或 2 所述之硫化羰的製造方法，其中前述 CS_2 之體積相對於前述原料氣體之體積的比為 0.02 以上且 0.3 以下。