

I299036

申請日期	91 年 1 月 14 日
案 號	91100393
類 別	CO7C 17/395, H01L 21/3065

91100393

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	八氟化丙烷之精製方法及其製造方法，以及其用途
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 堀場美奈子 (2) 鈴木泰宏
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本
	住、居所	(1) 日本國神奈川縣川崎市川崎區扇町五一一 昭和電工株式會社內 (2) 日本國神奈川縣川崎市川崎區扇町五一一 昭和電工株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 昭和電工股份有限公司 昭和電工株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
	代 表 人 姓 名	(1) 大橋光夫

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

003443

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權

日本 2001 年 1 月 15 日 2001-006458 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明技術領域

本發明係有關八氟化丙烷之精製方法、高純度八氟化丙烷之製造方法、高純度八氟化丙烷及其用途。

發明技術背景

目前半導體裝置製造過程中，爲了構成半導體回路而於各種薄膜材料上形成回路圖型的方法之一爲，利用氣體蝕刻薄膜材料以去除部分材料，又，爲了去除薄膜形成過程中附著於反應容器內等之薄膜原料，而利用清潔氣體等去除附著物。該半導體裝置製造過程中適用的蝕刻氣體或清潔氣體之一爲，目前之八氟化丙烷（以下稱爲「FC-218」）。

另外，近年來隨著電器、電子機器的高性能化、小型化、高密度配線化等，回路基板有電極微細化之傾向，又，爲了使蝕刻等方法進行更高精準度之回路圖型成形，而需求能極力排除不純物之高純度蝕刻氣體。即使蝕刻氣體僅含微量不純物，仍會成爲微細圖型形成時產生較寬幅線，或增加具有高密度集成回路之製品缺陷的要因。

又，利用清潔氣體去除附著物之過程中，爲了提供高純度、品質之裝置，需儘可能減少清潔後半導體裝置製造過程中殘留不純物，因此需求實質不含不純物之高純度清潔氣體。

目前已知之製造FC-218的方法如，將1-氟化丙烷電解氟化之方法（美國專利第3709800號公報

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(2)

)、三氟五氯化丙烷與三氟化錳反應(美國專利第2578721號公報)、丙烷或丙烯等與氟化氫及氯反應之方法(美國專利第520083號公報)等。但,前述方法均使用含氯化化合物原料等,因此會生成含氯化化合物之副產物,而混入FC-218中成為不純物。

又,使用不含氯之原料製造FC-218的方法如,將丙烷電解氟化之方法(美國專利第38400445號公報)等,但裝置極複雜且收穫率低,故不利於工業生產。

已知之將六氟丙烷(以下稱為「FC-1216」)氟化以製造FC-218之方法如,利用不活性氣體及反應生成氣體稀釋下,使FC-1216與氟氣反應之方法(特公昭62-61682號公報)、於氟化氫中將FC-1216電解氟化之方法(特公昭62-61115號公報)、使含三氟化鈷、三氟化錳及二氟化銀中所選出至少一種之高級次金屬氟化物反應的方法(特公昭62-54777號公報)等。

已知之製造FC-1216的方法如,利用氯二氟化甲烷(以下稱為「HCF₂Cl」)熱分解之製造方法,或將碳數3之過鹵化氯氟化碳氟化後進行脫鹵化,而製造FC-1216之方法(美國專利第5057634號公報)等。

但,上述FC-1216之製造方法一般使用含氯化化合物之原料,因此所得FC-1216中一般含有含氯化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

五、發明說明(3)

合物之不純物，結果以 F C - 1 2 1 6 為原料製得之 F C - 2 1 8 中含有未反應 F C - 1 2 1 6 及含氯化合物。

因此需由 F C - 2 1 8 去除含氯化合物或未反應 F C - 1 2 1 6 等氟化碳不純物。

其例如，由 F C - 2 1 8 蒸餾去除等。即，基於 F C - 2 1 8 所含不純物之沸點不同於 F C - 2 1 8 理論，而能進行蒸餾分離。但，如表 1 所示般，不純物混入量多，且其中氯五氟化乙烷（以下稱為「C F C - 1 1 5」、F C - 1 2 1 6、二氯二氟化甲烷（以下稱為「C F C - 1 2」）及 H C F C - 2 2 之沸點近似 F C - 2 1 8，故利用蒸餾分離不純物時，非常難得到高純度 F C - 2 1 8。

表 1

化合物名	構造式	沸點(°C)
八氟化丙烷(FC-218)	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$	-36.7
氯五氟化乙烷(CFC-115)	CClF_2CF_3	-38.7
六氟化丙烯(FC-1216)	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	-31
二氯二氟化甲烷(CFC-12)	CCl_2F_2	-29.8
氯二氟化甲烷(HCFC-22)	CHClF_2	-41

因此有萃取蒸餾法、膜分離法、吸附分離法等蒸餾分離以外之精製方法。

但，萃取蒸餾法會有設備成本高、過程複雜等問題，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

又，目前並無具備 F C - 2 1 8 與不純物分離時所需特性之適當且實用的膜，故膜分離法很難將 F C - 2 1 8 中不純物含量高純度精製為 1 質量 p p m 以下。

如表 2 所示般，F C - 2 1 8 與 F C - 1 1 5、F C - 1 2 1 6 之分子徑(安定型構造時之計算值)幾乎無差別，且 F C - 2 1 8 與不純物無沸點差，又，F C - 2 1 8 與不純物之構造及物性相似，因此使用已知之吸附劑，例如活性碳、矽膠、沸石(分子篩)、分子篩分離碳(以下稱為「M S C」)等吸附劑之吸附分離法，很難將不純物高純度精製。

表 2

化合物名	分子徑(計算值)
八氟化丙烷(FC-218)	4.9 ~ 6.1 Å
氯五氟化乙烷(CFC-115)	4.3 ~ 5.6 Å
六氟化丙烷(FC-1216)	4.9 ~ 5.9 Å

其中雖可利用活性碳及 M S C 等吸附去除不純物之一的 F C - 1 2 1 6，但很難分離 F C - 1 1 5 等含氯化合物。

故以目前精製方法很難得到 F C - 1 1 5 等氯化合物等之氟化碳不純物含量低於 1 質量 p p m 的高純度 F C - 2 1 8。

為了解決上述問題，經本發明者們專心研究後發現，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

將含有氯化物等不純物之粗八氟化丙烷接觸含有氧化鐵及鹼土類金屬化合物之不純物分解劑後，再接觸吸附劑時，易實質去除不純物。

具體而言即，將含有 C F C - 1 1 5 、 F C - 1 2 1 6 、 C F C - 1 2 、 C F C - 1 3 (氯三氟化甲烷) 、 H C F C - 2 2 等氟化碳不純物例如 1 0 至 1 0 , 0 0 0 質量 p p m 的 F C - 2 1 8 接觸不純物分解劑後，再接觸吸附劑時，可將不純物減至低於 1 質量 p p m 之 F C - 2 1 8 精製方法，而完成本發明。

發明目的

為了解決目前技術所產生之問題，本發明之目的為，提供一種能實質由含不純物之粗八氟化丙烷去除不純物的八氟化丙烷精製方法。

又，本發明之目的為，含上述精製步驟之八氟化丙烷製造方法、高純度八氟化丙烷及其用途。

發明概要

本發明之八氟化丙烷精製方法的特徵為，加熱下將含不純物之粗八氟化丙烷接觸不純物分解劑後，再接觸吸附著，而由粗八氟化丙烷實質去除不純物。

該不純物分解劑較佳為，由氧化鐵及鹼土類金屬化合物所形成。

該氧化鐵又以三氧化二鐵為佳，又，該三氧化二鐵較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

佳為 γ -氫氧化氧化鐵及/或 γ -三氧化二鐵。

鹼土類金屬化合物較佳為，鎂、鈣、鋇及鋇中任何一種鹼土類金屬之氧化物、氫氧化物及碳酸鹽中所選出至少一種。

該不純物分解劑中，對不純物分解劑之氧化鐵含量較佳為5至40質量%，鹼土類金屬化合物含量較佳為60至95質量%。

不純物分解劑又以平均粒徑 $100\mu\text{m}$ 以下之氧化鐵粉末及，平均粒徑 $100\mu\text{m}$ 以下之鹼土類金屬化合物粉末所形成的粒劑為佳。

該不純物分解劑之粒劑較佳為，平均粒徑0.5至 10mm 。

又，粗八氟化丙烷接觸不純物分解劑之溫度較佳為 250°C 至 380°C 。

吸附劑較佳為，活性碳、分子篩及分子篩分離碳中所選出至少1種。

粗八氟化丙烷之不純物含量可為10至10,000質量ppm。

不純物較佳為，氯五氟化乙烷、六氟化丙烯、氯三氟化甲烷、二氯二氟化甲烷及氯二氟化甲烷中所選出至少一種之化合物。

實質去除不純物之八氟化丙烷中殘留的不純物濃度可低於1質量ppm。

本發明之八氟化丙烷製造方法的特徵為，製造含不純

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

物之粗八氟化丙烷後，加熱下將粗八氟化丙烷接觸不純物分解劑，再接觸吸附劑，而得實質去除不純物之八氟化丙烷。

該含不純物之粗八氟化丙烷的製造步驟可為，將六氟化丙烯氟化。又，不純物可為氯五氟化乙烷、六氟化丙烯、氯三氟化甲烷、二氯二氟化甲烷及二氟化甲烷中所選出至少一種之化合物。

本發明之八氟化丙烷的特徵為，氯化合物含量低於 0 . 0 0 0 1 質量%，且純度為 9 9 . 9 9 9 9 質量%以上。

本發明之氣體的特徵為，含有上述八氟化丙烷。

本發明之蝕刻氣體的特徵為，由上述氣體所形成。

本發明之清潔氣體的特徵為，由上述氣體所形成。

發明之具體說明

[精製方法]

本發明之八氟化丙烷精製方法為，加熱下將含不純物之粗八氟化丙烷接觸不純物分解劑後，再接觸吸附劑，而由粗八氟化丙烷實質去除不純物之方法。下面將先詳細說明該精製方法。又，本說明書中，粗八氟化丙烷係指，未經本發明之精製步驟的含不純物之八氟化丙烷。該實質去除係指，全部不含或幾乎未含不純物。

不純物分解劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

本發明又以使用氧化鐵及鹼土類金屬化合物所形成之不純物分解劑為佳。

該氧化鐵如，氧化亞鐵、三氧化二鐵等，其中又以三氧化二鐵為佳。三氧化二鐵中又以 $\gamma - \text{FeOOH}$ (γ - 氫氧化氧化鐵)、 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (γ - 氧化鐵) 為佳，更佳為 $\gamma - \text{FeOOH}$ 。

又，該氧化鐵可單獨使用或複數併用。

推測 $\gamma - \text{FeOOH}$ 或 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 比 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 更適用之原因係與氧化鐵活性有關。即， $\gamma - \text{FeOOH}$ 或 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 具有較高反應性，且對氯化化合物之活性依序為， $\gamma - \text{FeOOH} > \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3 > \alpha - \text{FeOOH} > \text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。又，推測對氯化化合物之活性差異係因， $\gamma - \text{FeOOH}$ 或 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中鐵原子與氧原子之鍵結能比 $\gamma - \text{FeOOH}$ 等小。

本發明所使用之鹼土類金屬化合物較佳為，鹼土類金屬之氫氧化物、氧化物或碳酸鹽。該鹼土類金屬如，鎂、鈣、鋇或鋇。

該鹼土類金屬化合物又以鈣之氫氧化物或氧化物為佳，更佳為氫氧化鈣。又，可單獨使用或複數併用。

本發明所使用之不純物分解劑中，對不純物分解劑全質量之上述氧化鐵含量為 5 至 40 質量%，鹼土類金屬化合物含量為 60 至 95 質量%，又以氧化鐵 20 至 30 質量%、鹼土類金屬化合物 70 至 80 質量% 為佳。

當不純物分解劑中，氧化鐵及鹼土類金屬化合物之含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

量為上述範圍時，如後述般可有效進行不純物分解及去除不純物分解所產生之分解生成物，又，能極限活用氧化鐵及鹼土類金屬化合物特性，而進行有效率精製。

構成不純物分解劑之氧化鐵及鹼土類金屬化合物形狀並無特別限制，但各自較佳為粒子狀。氧化鐵及鹼土類金屬之形狀為粒子狀時，添加前，即未形成不純物分解劑之前，其平均粒子徑又以各自 $100\mu\text{m}$ 以下為佳，更佳為 $10\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $1\mu\text{m}$ 以下，又，其下限值較佳為 0.01 至 $100\mu\text{m}$ ，更佳為 0.01 至 $10\mu\text{m}$ ，特佳為 0.01 至 $1\mu\text{m}$ 。

氧化鐵及鹼土類金屬化合物之粒子平均粒徑為 $100\mu\text{m}$ 以下時，可得更高純度之八氟化丙烷及有效率進行精製。其因推測為，當不純物分解劑接觸不純物時，會因氧化鐵及鹼土類金屬化合物為微粉狀，而能增加比表面積且氧化鐵及鹼土類金屬化合物相互間易分散，故可增加含不純物之粗八氟化丙烷與氧化鐵及鹼土類金屬的接觸面積及機會。

於不影響粗八氟化丙烷中不純物之分解能力下，氧化鐵及鹼土類金屬化合物中不純物濃度及不純物種類並無特別限制。

又，不純物分解劑之形狀並無限定，可為任何能有效進行精製之形狀，但以粒子形狀之不純物分解劑粒劑為佳。該粒劑之具體形狀如，顆粒狀、球狀等。粒劑之平均粒徑較佳為 0.5 至 10mm ，更佳為 1 至 5mm 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

粒劑之平均粒徑為上述範圍時，可增加粗八氟化丙烷所含氟化碳等不純物與不純物分解劑之接觸機會，且有效率進行不純物分解及去除。不純物分解劑之平均粒徑大於10 mm時，相對地會減少有關氣體吸附擴散之表面積，而減緩擴散速度，又，小於0.5 mm時，相對地會增加有關吸附擴散之表面積，而加速擴散速度，但會增加處理用氣體量及差壓。

由氧化鐵及鹼土類金屬化合物形成不純物分解劑之製法可為，添加氧化鐵及鹼土類金屬化合物粉末後混合，並無限定。製造粒劑（造粒）時，只需依上述添加比率加水即可充分造粒。又，氧化鐵或鹼金屬化合物之粒徑較粗時，可添加水及粘合劑進行造粒。不影響所得不純物分解劑之性能下，所使用之粘合劑的種類及量並無限定，可為無機系粘合劑，例如粘土、石膏等，或有機系粘合劑，例如甲基纖維素、聚乙烯醇、澱粉等已知之物。

該粒狀不純物分解劑之製法如，混合氧化鐵及鹼土類金屬化合物後，加入適量的水混煉，再將混煉物造粒，而得粒狀粒劑。

調製粒劑所需之混煉機可同時進行混合及造粒，或分開進行混合及造粒。該混煉機如，同時進行混合及造粒用之漢氏混合機、縱型混合機等，或利用漢氏混合機、V型混合機等混合後，再利用皿型造粒機、鼓式造粒機等造粒。

為了提高所得粒劑之硬度較佳為，於空氣或氮氣等不

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

活性氣體氣流中，以 100 至 150 °C 乾燥 3 至 5 小時，以使水分蒸發。又，乾燥後不純物分解劑所含水分量可利用風環乾燥機，以 110 °C 乾燥 2 至 3 小時，而減量為 1 質量 % 以下。

使用不純物分解劑係因，粗八氟化丙烷中氟化碳等不純物會與不純物分解劑中鹼土類金屬化合物反應而分解。即， $\text{CFC}-115$ 之不純物會與不純物分解劑中鹼土類金屬之氫氧化物、氧化物或碳酸鹽反應，而生成鹼土類金屬之氟化物及氯化物，且生成一氧化碳及水等。其後所生成之一氧化碳及水會與觸媒用之鐵反應，而生成氫或甲烷。因此，連續反應下， $\text{CFC}-115$ 中氯會受所生成之水取代，而得五氟化乙烷（以下稱為「 $\text{HFC}-125$ 」）。又，同樣反應機構下，可由 $\text{CFC}-115$ 生成 $\text{FC}-1114$ 。即，例如由 $\text{CFC}-115$ 生成 $\text{HFC}-125$ 後，可將 HF 脫離 $\text{HFC}-125$ ，而得 $\text{FC}-1114$ 。所生成之氧化碳的分子徑小於 $\text{CFC}-115$ （分子徑 4.3 至 5.6 Å），例如 $\text{HFC}-125$ 之分子徑為 3.4 至 4.9 Å、 $\text{FC}-1114$ 之分子徑為 3.5 至 4.9 Å 時，因與八氟化丙烷之分子徑（4.9 至 6.1 Å）的分子徑差比 $\text{CFC}-115$ 與八氟化丙烷之分子徑差更明顯，故接觸不純物分解劑後接觸吸附劑時易去除。又，八氟化丙烷為較安定之化合物，因此，例如加熱至 250 °C 至 380 °C 下接觸不純物分解劑，亦不會分解。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (12)

吸 附 劑

本發明之精製方法為，加熱下將粗八氟化丙烷接觸不純物分解劑後，再接觸吸附劑。

所使用之吸附劑可為已知之吸附劑，較佳如活性碳、沸石（分子篩）或分子篩分離碳等。又，所使用之活性碳、分子篩分離碳等可經酸處理、熱處理、水蒸氣處理等前處理。

又以具有 4 Å 至 7 Å 之細孔徑的分子篩、分子篩分離碳為佳，更佳為分子篩分離碳 5 Å。

該吸附劑可為市售之物，又，可單獨使用或複數併用。

粗八氟化丙烷之精製方法

本發明之八氟化丙烷精製方法係由，加熱下將含不純物之粗八氟化丙烷接觸不純物分解劑之步驟（精製步驟 1）及，接觸吸附劑之步驟（精製步驟 2）所構成。適用本發明精製方法之粗八氟化丙烷可為，已知方法製得之物或市售物。

（精製步驟 1）

利用不純物分解劑之粗八氟化丙烷中氟化碳等不純物的分解反應操作例如，將不純物分解劑填入分解反應器中，再將粗八氟化丙烷供給分解反應器，而使粗八氟化丙烷

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

接觸不純物分解劑，又，接觸方法並無特別限制，較佳如，利用固定床之流通法進行連續操作等。

反應壓力可於加壓或不加壓下利用一般易處理之壓力處理，但以表壓 0 至 2 M P a 為佳，更佳為 0 至 1 M P a。

分解反應器之大小（容積）及空間速度，於粗八氟化丙烷與不純物分解劑之間具有某程度接觸時間下，並無特別限制，但分解反應器中粗八氟化丙烷之滯留時間較佳設定為 1 至 3 0 s e c，更佳為 4 至 3 0 s e c。

分解反應器中分解反應溫度較佳為 2 5 0 °C 至 3 8 0 °C，更佳為 2 8 0 °C 至 3 6 0 °C。分解反應溫度為該範圍時，不會產生不純物分解劑分解，而可維持其活性。當分解反應溫度低於 2 5 0 °C 時，因無法提高不純物分解劑之活性而難進行分解，又，分解反應溫度超過 3 8 0 °C 時，熱會造成不純物分解劑本身分解，而無法進行粗八氟化丙烷中不純物分解。

（精製步驟 2）

將精製步驟 1 所生成或殘留之氟化碳等不純物再接觸吸附劑以實質去除後，可得高純度之八氟化丙烷。

吸附操作方式例如將吸附劑填入吸附塔中，再供給分解反應後之粗八氟化丙烷。此時所使用之吸附操作方法並無限定，可使用已知之方法，較佳如，利用固定床之流通法進行連續操作。

五、發明說明 (14)

將精製步驟 1 所得之粗八氟化丙烷接觸吸附劑時，可為氣相或液相。但，氣相接觸法之線速度較佳為 1 至 10 m / m i n，更佳為 1 至 5 m / m i n，液相接觸法之線速度較佳為 0.2 至 5 m / H r，更佳為 0.5 至 2 m / H r。

壓力可為，以一般易處理之壓力處理，無需特別加壓，較佳為表壓 0 至 2 M P a。

吸附操作溫度可為一般室溫程度，無需加溫或冷卻。

當吸附劑具有飽和吸附能時，可再生使用。此時所使用之吸附劑再生法可為，將高溫之氮氣等不活性氣體通過吸附劑，而使吸附劑所吸附之氟化碳等不純物及八氟化丙烷脫離。

吸附劑再生用之不活性氣體溫度中，使用沸石鹼吸附劑時較佳為 20 至 600℃，使用活性碳及分子篩分離碳吸附劑時較佳為 100 至 400℃。

〔八氟化丙烷之製造方法〕

本發明適用之製造方法可為，製造粗八氟化丙烷後，組合使用上述精製方法。具體而言即，製造粗八氟化丙烷後，組合使用精製步驟 1 及精製步驟 2。

該粗八氟化丙烷之合成方法並無限定，可採用已知之方法。例如利用上述將 1-氯丙烷電解氟化之方法（美國專利第 3709800 號公報）、使三氟五氯化丙烷與三氟化錳反應（美國專利第 2578721 號公報）、使

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (15)

丙烷或丙烯等與氟化氫及氯反應之方法 (美國專利第 5 2 0 0 8 3 號公報) 等已知方法，製造粗八氟化丙烷。

又，含不純物之粗八氟化丙烷的製造步驟可採用，將六氟化丙烯氟化而製造粗八氟化丙烷之方法。例如，可利用不活性氣體及反應生成氣體稀釋下，使 F C - 1 2 1 6 與氟氣反應之方法 (特公昭 6 2 - 6 1 6 8 2 號公報)、於氟化氫中將 F C - 1 2 1 6 電解氟化之方法 (特公昭 6 2 - 6 1 1 1 5 號)、使含有三氟化鈷、三氟化錳及二氟化銀中所選出至少一種之高次金屬氟化物反應之方法 (特公昭 6 2 - 5 4 7 7 7 號公報) 等已知方法，製造粗八氟化丙烷。

其後針所得粗八氟化丙烷進行上述精製步驟 1 及精製步驟 2，可得實質去除不純物之八氟化丙烷。

〔高純度八氟化丙烷〕

利用本發明之精製方法，可有效去除粗八氟化丙烷中氟化碳等不純物，特別是氯五氟化乙烷 (C F C - 1 1 5)、六氟化丙烯 (F C - 1 2 1 6)、二氯二氟化甲烷 (C F C - 1 2)、氯三氟化甲烷 (C F C - 1 3)、氯二氟化甲烷 (H C F C - 2 2) 等，又，特別是能實質去除目前精製方法難去除之 C F C - 1 1 5、C F C - 1 2、C F C - 1 3、H C F C - 2 2 等氯化合物不純物，因此可得高純度八氟化丙烷。

粗八氟化丙烷所含之不純物含量一般為 1 0 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

1 0 , 0 0 0 質量 p p m , 但 , 利用本發明之精製方法可將八氟化丙烷中所含之不純物去除至低於 1 質量 p p m (0 . 0 0 0 1 質量 %) , 而使精製後所得八氟化丙烷之純度為 9 9 . 9 9 9 9 質量 % 以上。

該八氟化丙烷純度之定義為, 由 1 0 0 質量 % 減去八氟化丙烷以外之氟化碳成分的差值。又, 可利用 (1) 氣相色譜 (G C) 之 T C D 法、F I D 法 (均含有預切法) 、E C D 法或 (2) 氣相色譜質量分析計 (G C □ M S) 等分析機器進行純度 9 9 . 9 9 9 9 質量 % 以上八氟化丙烷製品分析。

〔用途〕

因本發明之精製方法或製造方法所得的八氟化丙烷可實質去除不純物, 故適用為半導體裝置製造步驟中, 蝕刻步驟之蝕刻氣體。

具體而言即, 適用為 L S I 或 T F T 等半導體之製造過程中, 利用濺射法或鍍著法等形成薄膜或厚膜後, 形成回路圖型用蝕刻氣體。

又, 適用為半導體裝置製造步驟中, 清潔步驟之清潔氣體。

具體而言即, 去除薄膜或厚膜形成用裝置中, 裝置內壁、夾具等堆積不要的堆積物用之清潔步驟。該不要之堆積物係產生微片之原因, 因此製造良質膜時需隨時去除, 又以本發明之八氟化丙烷作為清潔氣體為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (17)

本發明之氣體為，含有高純度八氟化丙烷之氣體。該氣體可單獨含有八氟化丙烷，或另含有適當的其他氣體。該其他氣體如，H e、N e、A r、O₂等，又，其添加量並無特別限定，例如以本發明之高純度八氟化丙烷作為蝕刻氣體或清潔氣體時，會因蝕刻對象之化合物種類、厚度等而異，且可因應清潔對象之附著量、厚度等作決定。

發明效果

利用本發明之八氟化丙烷精製方法或製造方法，可實質去除目前難去除之氟化合物等不純物，而易得高純度八氟化丙烷。又，本發明精製方法所製得之八氟化丙烷實質不含不純物，故適用為半導體裝置製造流程等之蝕刻氣體或清潔氣體。

實施例

下面將以實施例說明本發明，但非限於此例。

實施例 1 至 3

[調製粗八氟化丙烷]

利用 F C - 1 2 1 6 與高級次金屬氟化物反應之方法，調製八氟化丙烷。

將氟化鈷成形為錠劑狀 (5 m m ϕ $\times$ 5 m m) 後，依序利用 H F、F₂ 氣體使其氟化，得 C o F₃。將所得 C o F₃ 4 8 0 g 填入鍍製反應器 (1 0 0 m m ϕ $\times$

五、發明說明 (18)

1 0 0 0 m m) 中，於反應溫度 2 7 0 °C。常壓下，以流通法將 F C - 1 2 1 6 導入反應器。收集反應生成物之粗八氟化丙烷後，以氣相色譜進行不純物定量。又，氣相色譜分析之分析條件如下所示。

機器本體 G C - 1 4 B ((股) 島津製作所製)

載氣 H e

檢驗器 氫焰離子化檢驗器 (F I D)

試料量 0 . 2 m l

定量方法 絕對檢量線法

結果所得粗八氟化丙烷之不純物組成中

C F C - 1 1 5 爲 7 7 0 質量 p p m、F C - 1 2 1 6 爲 2 0 0 質量 p p m、C F C - 1 3 爲 2 0 質量 p p m、C F C - 1 2 及 H C F C - 2 2 各爲 1 0 質量 p p m。

[調製不純物分解管]

所使用之氧化鐵及鹼土類金屬化合物所形成的不純物分解劑爲，依 $\gamma - \text{Fe}(\text{OH})_3$ (石原產業 (股) 製) / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (吉澤石灰工業 (股) 製) = 3 0 / 7 0 質量 % (實施例 1)、 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (戶田工業 (股) 製) / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = 2 0 / 8 0 質量 % (實施例 2)、 $\gamma - \text{Fe}(\text{OH})_3$ / CaCO_3 (奧多摩工業 (股) 製) = 2 0 / 8 0 質量 % (實施例 3) 比率添加後加水造粒，再以 1 0 5 °C 乾燥處理 2 小時，篩選後得粒徑 0 . 8 5 至 2 . 8 m m 之粒劑。將所得不純物分解劑 1 . 9 g 以層高

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

8 c m (容積 1 5 m l) 方式填入內徑 1 6 m m 之不銹鋼管 (反應管) 後， 3 0 0 ° C 下於氮氣流中處理 3 小時以上，得具有不純物分解劑之不純物分解管。

〔調製吸附塔〕

所使用之吸附劑為 M S C - 5 A (商品名，味之素 (股) 製) 。將吸附劑 M S C - 5 A 7 1 g 填入外徑 1 / 2 英寸之不銹鋼管 (吸附塔，內徑 1 1 m m × 塔高 1 5 0 c m ，容積 1 3 0 m l) 後，依序進行 6 0 ° C 下 1 小時、 1 6 0 ° C 下 7 小時合計 8 小時之氮氣流處理，再將具有吸附劑之吸附塔接連於填充不純物分解劑之不純物分解管後方。

〔精製粗八氟化丙烷〕

將所得粗八氟化丙烷以壓力 0 . 7 M P a 、不純物分解管中空間速度 6 5 0 H r ⁻¹、吸附塔中線速度 1 m / m i n 方式，以氣相流通。又，不純物分解管中分解反應溫度為 3 5 0 ° C 。收集通過不純物分解管及吸附塔之八氟化丙烷，再以上述條件進行氣相色譜定量。

實施例 1 中，八氟化丙烷開始流通起 2 小時、5 小時、1 0 小時後，不純物分解管出口及吸附塔出口所得八氟化丙烷中，所含氟化碳等不純物類之含量如表 3 所示。

因不純物分解管出口處幾乎未驗出入口氣體所含之氟化碳等不純物之 C F C - 1 1 5 、 F C - 1 2 1 6 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (20)

C F C - 1 2 、 C F C - 1 3 及 H C F C - 2 2 , 但驗出 H F C - 1 2 5 、 F C - 1 1 1 4 等。故能吸附去除不純物分解管出口處之氟化碳等不純物 (分解生成物) , 因此能去除八氟化丙烷中 C F C - 1 1 5 、 F C - 1 2 1 6 、 C F C - 1 2 、 C F C - 1 3 及 H C F C - 2 2 。

八氟化丙烷開始流通起 2 小時、 5 小時後吸附塔出口之八氟化丙烷中 C F C - 1 1 5 的濃度變化及吸附轉效為止之 C F C - 1 1 5 去除量如表 6 所示, 又, 以吸附塔出口驗出 1 質量 p p m 之氟化碳等不純物的時間作為吸附轉效時間, 再以此時為止之 C F C - 1 1 5 流通量作為 C F C - 1 1 5 去除量。

氧化鐵為 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 時 (實施例 2) 及鹼土類金屬化合物為 CaCO_3 時 (實施例 3) 亦能發揮優良之 C F C - 1 1 5 去除效果, 可精製得到高純度八氟化丙烷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (21)

表 3

不純物分解管出口及吸附塔出口之

經時間的各不純物濃度變化 (實施例 1)

	時間 (Hr)	各不純物濃度變化(質量 ppm)						
		CFC-115	FC-1216	CFC-12	CFC-13	HCFC-22	HFC-125	FC-1114
供給 試料		770	200	10	20	10	0	0
不 純 物 出 口 分 解 管	2	0	0	0	0	0	3	0
	5	0	0	0	0	0	108	0
	10	0	0	0	0	0	13	16
吸 附 塔 出 口	2	0	0	0	0	0	0	0
	5	0	0	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0	0	0

比較例 1

除了未進行氟化碳等不純物之分解步驟以外，其他同實施例 1 進行八氟化丙烷中氟化碳等不純物之吸附去除試驗。其後同實施例 1 利用氣相色譜，使通過 M S C - 5 A 吸附劑前後之不純物濃度定量。

八氟化丙烷開始流通起 1 小時、5 小時及 10 小時後吸附塔出口之八氟化丙烷中氟化碳等不純物的濃度變化如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

表 4 所示。結果 C F C - 1 1 5 幾乎與八氟化丙烷開始流通的同時吸附轉效，而僅吸附劑未吸附去除 C F C - 1 1 5。又，C F C - 1 2、C F C - 1 3 及 H C F C - 2 2 均於 5 至 1 0 小時後吸附轉效，故吸附去除能力較低。

利用本發明精製方法（實施例 1）之 F C - 1 2 1 6 去除量及，僅利用吸附精製（比較例 1）之 F C - 1 2 1 6 去除量如表 5 所示。又，以吸附塔出口驗出八氟化丙烷中 F C - 1 2 1 6 濃度為 1 質量 p p m 之時間為吸附轉效點，再以此時為止之 F C - 1 2 1 6 流通量作為去除量。由實施例 1 及比較例 1 之結果得知，F C - 1 2 1 6 可利用吸附法去除，但因實施例 1 般吸附步驟前進行分解步驟，故雖不清楚 F C - 1 2 1 6 本身是否分解，卻能完全去除，因此能有效提升目前吸附精製法之 F C - 1 2 1 6 去除量。

表 4

吸附塔出口的各不純物之濃度變化（比較例 1）

經時間 (Hr)	各不純物濃度變化(質量 ppm)				
	CFC-115	FC-1216	CFC-12	CFC-13	HCFC-22
供給試料	700	200	10	20	10
1	39	0	0	0	0
5	487	0	5	4	0
10	700	0	10	15	5

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

結

五、發明說明 (23)

表 5

FC-1216 之除去量

	FC-1216 除去量 (mg)
實施例 1	400
比較例 1	210

比較例 2 至 4

除了使用添加不同之氧化鐵及鹼土類金屬化合物作為不純物分解劑外，其他同實施例 1 至 3 之條件進行試驗。

所使用之不純物分解劑為， $\gamma - \text{Fe}(\text{OH})_3 = 100$ 質量% (比較例 2)、 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3 = 100$ 質量% (比較例 3)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 100$ 質量% (比較例 4)，其後同實施例 1 至 3 使八氟化丙烷通過。又，以吸附塔出口驗出之八氟化丙烷中氟化碳不純物濃度為 1 質量 ppm 的時間為吸附轉效點。

結果，八氟化丙烷開始流通起 2 小時、5 小時後吸附塔出口之八氟化丙烷中 $\text{CFC}-115$ 的濃度變化及吸附轉效為止之 $\text{CFC}-115$ 去除量如表 6 所示。

僅使用氧化鐵 (比較例 2、3) 時，將無法保持而破壞不純物分解劑之形狀，故吸附塔出口之 $\text{CFC}-115$ 會太早吸附轉效，又，僅使用鹼土類金屬化合物 (比較例 4) 時，幾乎無法進行 $\text{CFC}-115$ 分解反應，故 $\text{CFC}-115$ 去除量極少。因此得知，不使用以適當比率混合氧化鐵及鹼土類金屬化合物而得之不純物分解劑時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

，幾乎無法分解 C F C - 1 1 5 ，而無法有效去除 C F C - 1 1 5 。

表 6

各試驗之吸附塔出口的 C F C - 1 1 5 濃度變化及去除量

	不純物分解劑組成 (質量%)		經過時間 (時間)	FC-115 濃度變化 (質量 ppm)	FC-115 去除量 (mg)
	供給試料			770	
實施例 1	$\gamma - \text{FeOOH}$	30	2	0	705
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	70	5	0	
實施例 2	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	20	2	0	600
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	80	5	0	
實施例 3	$\gamma - \text{FeOOH}$	20	2	0	585
	CaCO_3	80	5	0	
比較例 1	僅吸著劑 (MSC-5A)		2	130	10
			5	355	
比較例 2	$\gamma - \text{FeOOH}$	100	2	60	85
			5	235	
比較例 3	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	100	2	100	40
			5	295	
比較例 4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	100	2	110	15
			5	350	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

參考例 1 至 2

除了分解溫度外，其他同實施例 1 之條件進行試驗。分解溫度分別為，240℃（參考例 1）、400℃（參考例 2）。

結果八氟化丙烷開始流通起 2 小時、5 小時及 10 小時後吸附塔出口之 C F C - 1 1 5 濃度變化如表 7 所示。由此得知，240℃之過低溫度下無法提升不純物分解劑之活性，而無法使 C F C - 1 1 5 分解，又，400℃之過高溫度下會因熱而使不純物分解劑本身分解，故使吸附塔出口之 C F C - 1 1 5 會太早吸附轉效。參考例 1、參考例 2 之 C F C - 1 1 5 去除量均約為 10 m g，故去除量少。

表 7

因分解溫度之吸附塔出口的 C F C - 1 1 5 濃度變化

經過時間 (時間)	C F C - 1 1 5 濃度變化 (質量 p p m)		
	實施例 1 (350℃)	參考例 1 (240℃)	參考例 2 (400℃)
供給試料	770	770	770
2	0	350	260
5	0	530	500
10	0	700	700

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

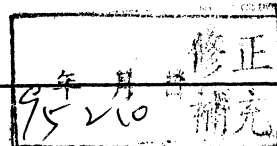
八氟化丙烷之精製方法及其製造方法，以及其用途

本發明係有關八氟化丙烷之精製方法，其特徵為，加熱下將含不純物之粗八氟化丙烷接觸不純物分解劑後，再接觸吸附劑，而由粗八氟化丙烷實質去除不純物。

利用本發明八氟化丙烷之精製方法或製造方法時，可實質去除氯化化合物等不純物，而易得高純度八氟化丙烷。又，本發明精製方法所製得之八氟化丙烷因實質不含不純物，故適用為半導體裝置製造過程等所使用之蝕刻氣體或清潔氣體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：)



六、申請專利範圍1

第 91100393 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 95 年 2 月 10 日修正

煩請委員注意：本案係修正本，其內容與原案不同，請注意。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

1 . 一種八氟化丙烷之精製方法，其特徵為，在 250℃至380℃範圍之溫度下將含不純物之粗八氟化丙烷接觸由氧化鐵及鹼土金屬化合物所成之不純物分解劑後，再接觸由活性碳、分子篩及分子篩分離碳中所選出至少1種吸附劑，而由粗八氟化丙烷中實質去除不純物。

2 . 如申請專利範圍第1項之八氟化丙烷之精製方法，其中，氧化鐵為三氧化二鐵。

3 . 如申請專利範圍第2項之八氟化丙烷之精製方法，其中，三氧化二鐵為 γ -氫氧化氧化鐵及/或 γ -三氧化二鐵。

4 . 如申請專利範圍第1項之八氟化丙烷之精製方法，其中，鹼土類金屬化合物為由鎂、鈣、鋇及鋇中任何一種鹼土金屬的氧化物、氫氧化物及碳酸鹽中所選出之至少一種。

5 . 如申請專利範圍第1項之八氟化丙烷之精製方法，其中，不純物分解劑中，相對於不純物分解劑，氧化鐵含量為5至40質量%，鹼土金屬化合物含量為60至95質量%。

6 . 如申請專利範圍第5項之八氟化丙烷之精製方法，其中，不純物分解劑係由平均粒徑100 μ m以下之氧

六、申請專利範圍2

化鐵粉末、及平均粒徑 $100\mu\text{m}$ 以下之鹼土金屬化合物粉末所成之粒劑。

7. 如申請專利範圍第1項之八氟化丙烷之精製方法，其中，不純物分解劑為平均粒徑 0.5 至 10mm 之粒劑。

8. 如申請專利範圍第1至7項中任何一項之八氟化丙烷之精製方法，其中，粗八氟化丙烷含有不純物 10 至 $10,000$ 質量 ppm 。

9. 如申請專利範圍第8項之八氟化丙烷之精製方法，其中，不純物為氯五氟化乙烷、六氟化丙烯、氯三氟化甲烷、二氯二氟化甲烷及氯二氟化甲烷中所選出至少一種之化合物。

10. 如申請專利範圍第9項之八氟化丙烷之精製方法，其中，實質去除不純物之八氟化丙烷中所殘留的不純物濃度係低於 1 質量 ppm 。

11. 一種八氟化丙烷之製造方法，其特徵為，製造含不純物之粗八氟化丙烷後，在 250°C 至 380°C 範圍之溫度下，將粗八氟化丙烷接觸含有氧化鐵及鹼土金屬化合物之不純物分解劑，再接觸由活性碳、分子篩及分子篩分離碳中所選出至少1種吸附劑，而得實質去除不純物之八氟化丙烷。

12. 如申請專利範圍第11項之八氟化丙烷之製造方法，其中，含不純物之粗八氟化丙烷的製造步驟為將六氟化丙烯氟化。

六、申請專利範圍 3

1 3 . 如申請專利範圍第 1 1 或 1 2 項之八氟化丙烷之製造方法，其中，不純物為氯五氟化乙烷、六氟化丙烯、氯三氟化甲烷、二氯二氟化甲烷及氯二氟化甲烷中所選出至少 1 種之化合物。

1 4 . 一種八氟化丙烷，其特徵為，在 2 5 0 °C 至 3 8 0 °C 範圍之溫度下將含不純物之粗八氟化丙烷接觸由氧化鐵及鹼土金屬化合物所成之不純物分解劑後，再接觸由活性碳、分子篩及分子篩分離碳中所選出至少 1 種吸附劑，而由粗八氟化丙烷中實質去除不純物之氯化化合物含量低於 0 . 0 0 0 1 質量%，且純度為 9 9 . 9 9 9 9 質量% 以上之八氟化丙烷。

1 5 . 一種氣體，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 4 項之八氟化丙烷。

1 6 . 一種蝕刻氣體，其特徵為由如申請專利範圍第 1 5 項之氣體所成者。

1 7 . 一種清潔氣體，其特徵為由如申請專利範圍第 1 5 項之氣體所成者。