(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4484572号
(P4484572)

(45)発行日　平成22年6月16日(2010.6.16)　(24)登録日　平成22年4月2日(2010.4.2)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 17/383	(2006.01)	C07C	17/383	
C07C 17/20	(2006.01)	C07C	17/20	
C07C 19/08	(2006.01)	C07C	19/08	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 17　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2004-121604 (P2004-121604)
(22)出願日　平成16年4月16日 (2004.4.16)
(65)公開番号　特開2005-97245 (P2005-97245A)
(43)公開日　平成17年4月14日 (2005.4.14)
審査請求日　平成19年1月26日 (2007.1.26)
(31)優先権主張番号　特願2003-208236 (P2003-208236)
(32)優先日　平成15年8月21日 (2003.8.21)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門１丁目１３番９号
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100086276
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ヘキサフルオロエタ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】

２個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で３００～５００℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項２】

２個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを製造する工程（Ｉ）、該粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程（ＩＩ）、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で３００～５００℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程（ＩＩＩ）を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項３】

前記粗ヘキサフルオロエタン中に含まれる前記塩素化合物類が、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、１－クロロ－２，２，２－トリフルオロエタン、１，１－ジクロロ－２，２，２－トリフルオロエタンおよび１－クロロ－１，２，２，２－テトラフルオロエタンからなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物である請求項

１または２に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項４】
前記塔頂部流は、蒸留塔に導入されるヘキサフルオロエタンの少なくとも８０ｖｏｌ％を含む請求項１～３のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項５】
前記フッ素化触媒が、３価の酸化クロムを主成分とする担持型触媒または塊状型触媒である請求項１～４のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項６】
フッ化水素と前記塔底部流中に含まれるヘキサフルオロエタン混合物とのモル比（フッ化水素／ヘキサフルオロエタン混合物）が０．０５～１０の範囲である請求項１～５のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項７】
前記ヘキサフルオロエタン混合物中に含まれる、前記塩素化合物類の濃度が１ｖｏｌ％以下である請求項１～６のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項８】
前記粗ヘキサフルオロエタンが、ジクロロテトラフルオロエタンおよび／またはクロロペンタフルオロエタンをフッ素化触媒の存在下にフッ化水素と気相で反応させて得られるガスである請求項１～７のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項９】
前記粗ヘキサフルオロエタンが、前記塩素化合物類を不純物として含む１，１，１，２－テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンとフッ素ガスとを反応させて得られるガスである請求項１～７のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項１０】
前記フッ素ガスとの反応が、希釈ガスの存在下に気相で行われる請求項９に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項１１】
前記希釈ガスが、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパンおよびフッ化水素のうちの少なくとも１種を含有するガスである請求項１０に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項１２】
前記希釈ガスが、フッ化水素に富むガスである請求項１０または１１に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項１３】
前記フッ素ガスとの反応が２５０～５００℃の温度で行われる請求項９～１２のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項１４】
前記フッ素ガスとの反応において、１，１，１，２－テトラフルオロエタンの反応器入口濃度が４モルパーセント以下である請求項９～１３のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項１５】
前記フッ素ガスとの反応において、ペンタフルオロエタンの反応器入口濃度が６モルパーセント以下である請求項９～１３のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項１６】
前記フッ素ガスとの反応において、反応圧力を０～３ＭＰａで反応を行う請求項９～１５のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【請求項１７】
前記工程（ＩＩＩ）を経て得られるガスから酸性成分を除去した後、該ガスの少なくとも一部を工程（Ｉ）および／または工程（ＩＩ）に再循環する請求項２～１６のいずれか

に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ヘキサフルオロエタンの製造方法およびその用途に関する。
【背景技術】
【０００２】
ヘキサフルオロエタン（CF_3 CF_3）は、例えば、半導体のクリーニングガスやエッチングガスなどに使用される。CF_3 CF_3 の製造方法に関しては、従来から様々な方法が知られている。例えば、
（１）ジクロロテトラフルオロエタンあるいはクロロペンタフルオロエタン等を、フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素を用いてフッ素化する方法、
（２）テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンをフッ素ガスを用いて直接フッ素化する方法
等が挙げられる。
【０００３】
しかしながら、例えば、前記（１）の方法を用いると、生成したCF_3 CF_3 中には出発原料に由来する化合物や反応によって新たに生成する化合物が不純物として含まれる。これらの不純物のうちで特に問題となるのは、CF_3 CF_3 との分離が困難な含塩素化合物である。
【０００４】
また、例えば、前記の（２）の方法を用いると、生成したCF_3 CF_3 中には出発原料に由来する化合物や反応によって新たに生成する化合物が不純物として含まれることとなる。
【０００５】
これらの不純物においても、CF_3 CF_3 との分離が困難な含塩素化合物が問題となる。そのため、フッ素ガスとの反応を行なう前に出発原料に含まれる含塩素化合物を低減するための精製を行なってもよいが、従来から知られている精製方法は工業的に実施するには困難な場合が多い。
【０００６】
上記のような方法を用いて製造されたCF_3 CF_3 に含まれる含塩素化合物類としては、例えば、クロロジフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、１－クロロ－２，２，２－トリフルオロエタン、１，１－ジクロロ－２，２，２－トリフルオロエタンおよび１－クロロ－１，２，２，２－テトラフルオロエタン等の化合物が挙げられる。
【０００７】
これらの含塩素化合物のうち、クロロトリフルオロメタンはCF_3 CF_3 と共沸混合物を形成するために分離が困難な化合物である。このクロロトリフルオロメタンを含むCF_3 CF_3 を精製する方法として、例えば、米国特許第５５２３４９９号明細書には、不純物としてトリフルオロメタン（CHF_3）やクロロトリフルオロメタン（$CClF_3$）を含むCF_3 CF_3 を、活性炭やモレキュラーシーブス等の吸着剤と接触させて、不純物を吸着除去する方法が記載されている。
【０００８】
このような吸着剤を用いる精製方法は、不純物の含有量にもよるが、定常運転の場合、ほぼ一定期間ごとに吸着剤を再生しなければならず、そのための設備が必要となる。また、例えば、吸着塔を２基設置し、不純物を吸着する工程と吸着剤を再生処理する工程を交互に切り替えて運転する方法を用いれば、大量のガスを連続的に処理することが可能となるが、吸着除去したクロロトリフルオロメタンはオゾン層を破壊すると言われる特定フロンの１種であり、そのまま大気に放出することはできないので何らかの方法を用いて処理しなければならない。

【０００９】
また、例えば、CF_3CF_3を製造するための出発原料の１つであるクロロペンタフルオロエタン（CF_3CClF_2）は、CF_3CF_3と共沸混合物を形成しないが、生成物中に残存した場合には分離が困難な化合物である。このクロロペンタフルオロエタンを精製する方法として、例えば、特表平９－５０８６２６号公報には抽出剤を添加する抽出蒸留を用いる方法が記載されている。この抽出蒸留を用いる精製方法は、添加する抽出剤を更に蒸留塔を用いて蒸留して回収する必要があり、設備費やエネルギーコストがかかる等の問題があり、不純物であるクロロペンタフルオロエタンを完全に除去することは困難である。

【００１０】
従って、CF_3CF_3を製造する工程、および生成したガス中には含塩素化合物が不純物として含まれている。目的物であるCF_3CF_3は、通常は蒸留塔の塔頂から低沸成分として回収され、さらに精製工程を経て高純度のCF_3CF_3として製品とすることができる。一方、不純物として含まれる含塩素化合物は、高沸成分として蒸留塔の塔底成分として分離されるが、この塔底成分にはCF_3CF_3が濃度として約９０～９７モル％程度含まれることがあった。例えば、ペンタフルオロエタンとフッ素ガスとの反応によってCF_3CF_3を製造する方法では、原料中に含まれる塩素化合物はフッ素ガスと置換反応をしないため、蒸留塔の塔底に徐々に濃縮されることになる。従って、含塩素化合物の濃縮の度合いにより、例えば、燃焼等の処理を行って廃棄する工程が必要となるが、ここには前述のように高濃度のCF_3CF_3が含まれるため、精製操作によってCF_3CF_3を回収することが課題となっていた。

【特許文献１】米国特許第５５２３４９９号明細書
【特許文献２】特表平９－５０８６２６号公報

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
本発明は、このような背景の下になされたものであって、半導体デバイスの製造工程で主としてクリーニングガスとして使用することができるヘキサフルオロエタンを工業的に有利に製造する方法およびその用途を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明者等は、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、２個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で３００～５００℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法を用いれば、ヘキサフルオロエタンを収率よく製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１３】
したがって、本発明は、例えば、以下の［１］～［１９］に関する。

【００１４】
〔１〕２個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で３００～５００℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００１５】
〔２〕２個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを製造する工程（Ｉ）、該粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタ

ンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程（ＩＩ）、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で３００～５００℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程（ＩＩＩ）を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００１６】

〔３〕前記粗ヘキサフルオロエタン中に含まれる前記塩素化合物類が、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、１－クロロ－２，２，２－トリフルオロエタン、１，１－ジクロロ－２，２，２－トリフルオロエタンおよび１－クロロ－１，２，２，２－テトラフルオロエタンからなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物である上記〔１〕または〔２〕に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００１７】

〔４〕前記塔頂部流は、蒸留塔に導入されるヘキサフルオロエタンの少なくとも８０ｖｏｌ％を含む上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００１８】

〔５〕前記フッ素化触媒が、３価の酸化クロムを主成分とする担持型触媒または塊状型触媒である上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００１９】

〔６〕フッ化水素と前記塔底部流中に含まれるヘキサフルオロエタン混合物とのモル比（フッ化水素／ヘキサフルオロエタン混合物）が０．０５～１０の範囲である上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００２０】

〔７〕前記ヘキサフルオロエタン混合物中に含まれる、前記塩素化合物類の濃度が１ｖｏｌ％以下である上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００２１】

〔８〕前記粗ヘキサフルオロエタンが、ジクロロテトラフルオロエタンおよび／またはクロロペンタフルオロエタンをフッ素化触媒の存在下にフッ化水素と気相で反応させて得られるガスである上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００２２】

〔９〕前記粗ヘキサフルオロエタンが、前記塩素化合物類を不純物として含む１，１，１，２－テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンとフッ素ガスとを反応させて得られるガスである上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００２３】

〔１０〕前記フッ素ガスとの反応が、希釈ガスの存在下に気相で行われる上記〔９〕に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００２４】

〔１１〕前記希釈ガスが、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパンおよびフッ化水素のうちの少なくとも１種を含有するガスである上記〔１０〕に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００２５】

〔１２〕前記希釈ガスが、フッ化水素に富むガスである上記〔１０〕または〔１１〕に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００２６】

〔１３〕前記フッ素ガスとの反応が２５０～５００℃の温度で行われる上記〔９〕～〔１２〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【００２７】

〔１４〕前記フッ素ガスとの反応において、１，１，１，２－テトラフルオロエタンの反応器入口濃度が４モルパーセント以下である上記〔９〕～〔１３〕のいずれかに記載の

ヘキサフルオロエタンの製造方法。
【００２８】
〔１５〕前記フッ素ガスとの反応において、ペンタフルオロエタンの反応器入口濃度が６モルパーセント以下である上記〔９〕～〔１３〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【００２９】
〔１６〕前記フッ素ガスとの反応において、反応圧力を０～３ＭＰａで反応を行う上記〔９〕～〔１５〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【００３０】
〔１７〕前記工程（ＩＩＩ）を経て得られるガスから酸性成分を除去した後、該ガスの少なくとも一部を工程（Ｉ）および／または工程（ＩＩ）に再循環する上記〔２〕～〔１６〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。
【００３１】
〔１８〕上記〔１〕～〔１７〕のいずれかに記載の製造方法によって得られる、２個の炭素原子を有する塩素化合物類の含有量が１ｖｏｌｐｐｍ以下であるヘキサフルオロエタンを含むことを特徴とするヘキサフルオロエタン製品。
【００３２】
〔１９〕上記〔１８〕に記載のヘキサフルオロエタン製品を含むことを特徴とするクリーニングガス。
【発明の効果】
【００３３】
本発明によれば、半導体デバイスの製造工程で主としてクリーニングガスとして使用することができるヘキサフルオロエタンを工業的に有利に製造する方法およびその用途を提供することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００３４】
以下に、本発明のヘキサフルオロエタンの製造方法およびその用途の好ましい態様について詳しく説明する。
【００３５】
ヘキサフルオロエタンの製造方法としては、前述したように、従来より様々な方法が知られている。これらのうち、工業的に安全で経済的な方法としては、
（１）ジクロロテトラフルオロエタンあるいはクロロペンタフルオロエタン等を、フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素を用いてフッ素化する方法、
（２）テトラフルオロエタンあるいはペンタフルオロエタンをフッ素ガスを用いてフッ素化する方法、
が挙げられる。
【００３６】
前記の（１）または（２）の方法において、出発原料として用いられるジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、ペンタフルオロエタン等の化合物は、例えば、テトラクロロエチレン（$CCl_2=CCl_2$）を出発原料として製造することができ、また１，１，１，２－テトラフルオロエタン等の化合物はトリクロロエチレン（$CHCl=CCl_2$）を出発原料として製造することができる。したがって、どちらの方法を用いた場合も、生成したヘキサフルオロエタン中には原料由来の含塩素化合物が不純物として含まれ、不純物の含有量は反応温度が高くなるに従って増加する傾向が見られる。
【００３７】
例えば、冷媒として市販されているペンタフルオロエタン（CF_3 CHF_2）中には、クロロメタン、クロロジフルオロメタン、クロロペンタフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロテトラフルオロエタン、クロロトリフルオロエタン等の含塩素化合物が不純物として含まれる。これらの含塩素化合物を含むペンタフルオロエタンとフッ素ガスとを直接フッ素化反応させてCF_3 CF_3を製造する場合、ペンタフルオロエタン

中に含まれる含塩素化合物とフッ素ガスとの反応によって、例えば、塩素、塩化水素、フッ化塩素、あるいは異種のクロロフルオロカーボン類が生成する。例えば、クロロペンタフルオロエタンはフッ素ガスとはほとんど反応しないが、例えば、クロロテトラフルオロエタン（CF_3 $CHClF$）やクロロトリフルオロエタン（CF_3 CH_2 Cl）等はフッ素ガスとの反応によってクロロペンタフルオロエタンを生成する。このクロロペンタフルオロエタンとCF_3 CF_3 とは共沸混合物を形成しないが、蒸留系で高沸成分として蒸留塔の塔底に濃縮（回収）される。この塔底濃縮物中の主成分はCF_3 CF_3 であり、その濃度は、通常、約９０～９７モル％であるが、前記の含塩素化合物等の不純物の濃縮度合いにより、例えば、燃焼等の方法によって廃棄処理される。しかるに、これはCF_3 CF_3 の損失に繋がるため、精製等による回収や高純度化が必要であった。

【００３８】

本発明のヘキサフルオロエタンの製造方法は、２個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で３００～５００℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程を含むことを特徴とする。

【００３９】

塔頂部流は、蒸留塔に導入されるヘキサフルオロエタンの少なくとも８０ｖｏｌ％を含むことが好ましい。塔頂から留出するヘキサフルオロエタンが８０ｖｏｌ％より少ないと、塔底部流に含まれるヘキサフルオロエタンが多くなり、再循環する量が多くなることがあるので好ましくない。

【００４０】

ヘキサフルオロエタン混合物は、前述のように、９０％以上のCF_3 CF_3 を含み、２個の炭素原子を有する塩素化合物類として、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、１－クロロ－２，２，２－トリフルオロエタン、１，１－ジクロロ－２，２，２－トリフルオロエタンおよび１－クロロ－１，２，２，２－テトラフルオロエタンから選ばれる少なくとも１種の化合物を含んでいる。

【００４１】

本発明のヘキサフルオロエタンの製造方法に用いられるフッ素化触媒としては、３価の酸化クロムを主成分とする担持型触媒または塊状型触媒であることが好ましい。また、ニッケル、亜鉛、インジウムおよび／またはガリウムが、クロムに対して原子比で０．０１～０．６の割合で含まれる触媒を用いることが好ましい。触媒が担持型触媒の場合は、担体として、活性炭、アルミナ、部分フッ素化されたアルミナ等が好ましく、前記成分の担持率としては３０質量％以下が好ましい。これらのフッ素化触媒は反応に使用する前に、フッ化水素等によりフッ素化することが好ましい。

【００４２】

前記のフッ素化触媒の存在下に、２個の炭素原子を有する含塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物とフッ化水素とを接触させる温度は３００～５００℃の範囲であることがよく、好ましくは３５０～４５０℃の範囲がよい。接触温度が３００℃より低いと前記の含塩素化合物がフッ素化されにくくなり、温度が５００℃より高いと触媒寿命が短くなり、不純物が増加する傾向が見られるので好ましくない。

【００４３】

ヘキサフルオロエタン混合ガス中に含まれる含塩素化合物類をフッ素化する反応において、フッ化水素と前記ヘキサフルオロエタン混合ガスとのモル比（フッ化水素／ヘキサフルオロエタン混合ガス）は、０．０５～１０の範囲であることが好ましく、０．１～５の範囲であることがさらに好ましい。フッ化水素とヘキサフルオロエタン混合ガスとのモル比が０．０５より小さいと、副反応等による異種のクロロフルオロカーボンの生成やコーキング等によって触媒が劣化する傾向がみられ、１０より大きいと反応器を大きくしなければならず、また未反応フッ化水素を回収する等の問題が生じ、経済的でなくなることが

ある。

【００４４】

前記ヘキサフルオロエタン混合ガスに含まれる塩素化合物類の濃度は１ｖｏｌ％以下であることが好ましく、塩素化合物類の濃度が１ｖｏｌ％より大きい場合には、反応温度をさらに上げたり、反応器を大きくしたりする等の必要があり、経済的ではなくなることがある。

【００４５】

粗ヘキサフルオロエタンは、ジクロロテトラフルオロエタンおよび／またはクロロペンタフルオロエタンを、フッ素化触媒の存在下にフッ化水素と気相で反応させて得られるガスであることが好ましい。また、粗ヘキサフルオロエタンは、１，１，１，２－テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンとフッ素ガスとを反応させて得られるガスであることがより好ましい。１，１，１，２－テトラフルオロエタンおよびペンタフルオロエタンは、通常、塩素化合物類を不純物として含んでいる。

【００４６】

粗ヘキサフルオロエタンを製造する反応は、１，１，１，２－テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンとフッ素ガスとの反応が希釈ガスの存在下に気相で行われることが好ましい。

【００４７】

フッ素ガスを使用する直接フッ素化法は、極めて反応性に富むフッ素ガスを用いるため、基質である有機化合物とフッ素ガスとの爆発や腐食等の危険があり、さらには発熱によるＣ－Ｃ結合の切断や重合、また炭素の生成、堆積等による急激な反応や爆発等の副反応が生じる危険もある。

【００４８】

反応熱はフッ素のモル数に比例し、フッ素量が多い程反応熱が大きくなる。このため発熱によるＣ－Ｃ結合の切断や爆発等が起こりやすく、さらには収率の低下をもたらし、工業的製造、操業上の問題となる。このため、直接フッ素化法における反応熱の急激な発生を抑える方法として、フッ素を他の不活性ガス（窒素やヘリウム等）で希釈することが好ましい。

【００４９】

かかる希釈ガスとしては、一般には、窒素、ヘリウムやアルゴン等の不活性ガスが使用されるが、ヘキサフルオロエタンとこれらの不活性ガスの分離、精製を考慮すると、これらの使用はコスト面から有利な方法とはいえない。従って、希釈ガスとしてテトラフルオロメタン（沸点：－１２７．９℃）、ヘキサフルオロエタン（沸点：－７８．５℃）、オクタフルオロプロパン（沸点：－３７．７℃）およびフッ化水素（沸点：２０℃）の少なくとも１種を含有する成分を希釈ガスとして使用すれば、燃焼や爆発を抑える効果が得られるとともに、ヘリウム（沸点：－２６８．９℃）等と比較してこれらは高沸点であるから、分離、精製のエネルギーコストの面で有利となる。ヘキサフルオロエタンは反応生成物でもあるのでそのまま精製工程を行うことができる。また、より好ましくはフッ化水素に富む成分を希釈ガスとして使用する方法がある。

【００５０】

例えば、１，１，１，２－テトラフルオロエタン１モルとフッ素２モルとの反応からヘキサフルオロエタン１モルとフッ化水素２モルが生成する。目的物のヘキサフルオロエタンと副生フッ化水素は沸点差が約１００℃あり、分縮等の簡便な方法でフッ化水素に富む成分を得ることができ、これを希釈ガスとして使用すると経済的である。また、フッ化水素を新たに希釈ガスとして添加してもよい。さらに、フッ素ガスを用いる直接フッ素化法では長期間の反応で前述したようにＣ－Ｃ結合の切断等により炭素の生成、堆積等が起こる。この炭素の生成、堆積等はフッ素ガスとの急激な反応や爆発の危険性を生じるが、フッ化水素を希釈ガスとして使用することで、炭素の生成、堆積を抑えることができる。ここで、フッ化水素に富む成分とはフッ化水素を主成分とするという意味である。

【００５１】

反応の基質、フッ素ガスおよび希釈ガスの存在下で反応を行うが、反応器に導入する前に、反応の基質、フッ素ガスのいずれかまたは両方を希釈ガスで希釈した後、反応器へ導入することが一般的である。安全性を考慮すれば、反応の基質もフッ素ガスも共にできるだけ希釈ガスで低濃度とすることが好ましい。

【００５２】

フッ素ガスとの反応を実施するに際しては、１，１，１，２－テトラフルオロエタンでは反応器入口濃度を４モルパーセント以下の範囲とすることが好ましく、ペンタフルオロエタンでは反応器入口濃度を６モルパーセント以下の範囲とすることが好ましい。これらの原料はそれぞれ単独でも、あるいは混合物としてでも使用することができる。前述したように有機化合物とフッ素ガスとの反応は、非常に大きな反応熱を伴い、反応熱はフッ素のモル数に比例し、フッ素量が多い程反応熱が大きくなることを考慮すれば、ＨとＦの置換が少ないほど問題となる反応熱の制御が容易となり、また高価なフッ素の使用量を少なくすることができる。

【００５３】

また、反応温度は２５０～５００℃の範囲内とすることが望ましい。反応圧力は０～３ＭＰａの範囲内で実施することが望ましい。圧力はゲージ圧を意味する。

【００５４】

原料としてハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとを用い、前記のような希釈ガスの存在下に反応を行うが、反応温度もフッ素化反応を効率よく進行させるに際し重要な条件の１つであり、反応温度は接触時間や出発原料としてのハイドロフルオロカーボンの種類によって最適範囲が変化する。例えば、１，１，１，２－テトラフルオロエタンとフッ素の反応の場合、接触時間が大きい（接触時間１５秒）時は反応温度約５０℃から反応が起こり、約２５０℃で転化率は約１００％となる。反応温度は高められた温度範囲で、好ましくは２５０～５００℃の範囲内である。

【００５５】

反応温度が２５０℃未満では、ハイドロフルオロカーボンの転化率が低下し、５００℃を超えると、Ｃ－Ｃ結合の切断や重合等が生じ収率が低下し、また反応器等の腐食やエネルギーコストが嵩む等の問題があり、好ましくない。

【００５６】

接触時間は特に限定されないが、例えば、０．１～１２０秒の範囲で接触時間を大きくすると反応器が大きくなり、経済的ではないので、一般には、１～３０秒、より好ましくは３～３０秒の範囲が望ましく、また反応基質とフッ素ガスとの混合をよくすることも重要である。前記のようにフッ素ガスを使用する直接フッ素化法は、極めて反応性に富むフッ素ガスを用いるため、基質である有機化合物（特に水素を含有する化合物）は、フッ素にさらされると燃焼あるいは爆発する危険がある。

【００５７】

直接フッ素化反応では、基質である有機化合物として水素を含有するハイドロフルオロカーボンを用いるため、ハイドロフルオロカーボン類とフッ素の爆発防止が重要なポイントとなる。爆発を防ぐためには混合ガスの組成が爆発範囲の中に入らないようにする必要がある。本発明者等はハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとの爆発範囲を測定したところ、ペンタフルオロエタンは濃度が約６％、１，１，１，２－テトラフルオロエタンは濃度が約４％に下限値があることが判明したので、これに基づき反応の有機化合物入口濃度の安全範囲を規定している。

【００５８】

また、反応系に供給するハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとのモル比は０．５～５．０の範囲内とすることが好ましく、さらに好ましくは１．０～３．０の範囲内である。フッ素ガスの供給モル比が０．５未満では反応が進行せず効率が悪くなることがあり、５．０を超えるとフッ素ガスが過剰となり、その回収のための設備等が必要で経済的でなくなることがある。フッ素との反応を行うに当たっては反応圧力も爆発等の危険防止の上で重要である。圧力が高くなればなるほど爆発範囲は一般に広くなるため、反応はより

低圧で行うことが望ましく、反応圧力としては０～３ＭＰａの範囲内が好ましい。また、反応器の材質としては腐食性ガスに耐性を有するものが好ましく、その例としてはニッケル、インコネル、ハステロイ等を挙げることができる。

【００５９】

例えば、下記式（１）～（３）に示したように、２個の炭素原子を有する含塩素化合物は、フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素と反応してヘキサフルオロエタンやハイドロフルオロカーボンを生成する。

【００６０】

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

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

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

【００６１】

上記のように不純物である含塩素化合物がフッ化水素と反応し、CF_3CF_3やハイドロフルオロカーボンを生成する。生成物は主としてCF_3CF_3、ハイドロフルオロカーボン、塩化水素およびフッ化水素の混合ガスであり、塩化水素やフッ化水素等の酸分は除去されることが好ましい。酸分を除去する方法としては、例えば、精製剤と接触させる方法、水やアルカリ水溶液等と接触させる方法等を用いることができる。また、酸分を除去した後のCF_3CF_3やハイドロフルオロカーボンを含むガスについては、例えば、ゼオライト等の脱水剤を用いて脱水を行うことが好ましい。酸分を除去した後のガスは、少なくともその一部を粗ヘキサフルオロエタンを製造する工程および／または蒸留して精製する工程に再循環することが好ましい。

【００６２】

本発明の製造方法を用いて、純度が９９．９９９７ｖｏｌ％以上のヘキサフルオロエタンを得ることができる。その場合、不純物として含まれる２個の炭素原子を有する塩素化合物類の含有量は、１ｖｏｌｐｐｍ以下である。ヘキサフルオロエタンの純度および不純物の含有量は、例えばガスクロマトグラフ（ＧＣ）あるいはガスクロマトグラフ質量分析計（ＧＣ－ＭＳ）等の機器を用いて分析することができる。

【００６３】

次に、本発明の製造方法を用いて得られる高純度のヘキサフルオロエタンの用途について説明する。

【００６４】

高純度のヘキサフルオロエタン、あるいはこれとＨｅ、Ａｒ、N_2等の不活性ガス、O_2、NF_3等のガスとの混合ガス（本発明においては、あわせて「ヘキサフルオロエタン製品」という）は、半導体デバイス製造工程の中のエッチング工程におけるエッチングガスとして用いることができる。また、半導体デバイス製造工程の中のクリーニング工程におけるクリーニングガスとして用いることができる。ＬＳＩやＴＦＴ等の半導体デバイスの製造工程では、ＣＶＤ法、スパッタリング法あるいは蒸着法などを用いて薄膜や厚膜を形成し、回路パターンを形成するためにエッチングを行う。また、薄膜や厚膜を形成する装置においては、装置内壁、冶具等に堆積した不用な堆積物を除去するためのクリーニングが行われる。これは不要な堆積物が生成するとパーティクル発生の原因となるためであり、良質な膜を製造するためには随時その除去を行う必要がある。

【００６５】

ヘキサフルオロエタンを用いるエッチング方法は、プラズマエッチング、マイクロ波エッチング等の各種ドライエッチング条件で行うことができ、ヘキサフルオロエタンとＨｅ、N_2、Ａｒ等の不活性ガス、あるいはＨＣｌ、O_2、H_2、F_2、NF_3等のガスとを適切な割合で混合して使用してもよい。

【実施例】

【００６６】

以下に、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものでない。

【００６７】

ペンタフルオロエタンの製造（原料製造例）

テトラクロロエチレン（$CCl_2=CCl_2$）を、クロム系フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素（ＨＦ）と反応させた（第１反応）（反応圧力０．４ＭＰａ、反応温度３２０℃、ＨＦ／テトラクロロエチレン＝８（モル比））。次いで、第１反応で得られた、主としてジクロロトリフルオロエタン（CF_3CHCl_2）とクロロテトラフルオロエタン（CF_3CHClF）をフッ化水素と反応させた（第２反応）（反応圧力０．４５ＭＰａ、反応温度３３０℃、ＨＦ／（$CF_3CHCl_2+CF_3CHClF$）＝６（モル比））。第２反応終了後、公知の方法を用いて酸分除去、蒸留操作、精製操作を行ない、ペンタフルオロエタンを主成分として含む留出物を得た。この留出物をガスクロマトグラフを用いて分析したところ、下記の表１に示す組成を有するペンタフルオロエタンであった。

【００６８】

【表１】

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
その他	０．０００７

【００６９】

実施例１　粗ヘキサフルオロエタンの製造

内径２０．６ｍｍ、長さ５００ｍｍのインコネル６００型反応器（電気ヒーター加熱方式、フッ素ガスにより温度５００℃で不動態化処理を実施済）に、２つのガス導入口から合計３０ＮＬ／ｈの流速で窒素ガスを流し、反応器内の温度を３８０℃に保持した。次に、前記の２つのガス導入口から合計５０ＮＬ／ｈの流速でフッ化水素を流し、一方のガス導入口から原料製造例で得られたペンタフルオロエタンを３．６ＮＬ／ｈの流速で導入した。また、他方のガス導入口から３．９ＮＬ／ｈの流速でフッ素ガスを導入して直接フッ素化反応を行った。反応器からの留出ガスを水酸化カリウム水溶液およびヨウ化カリウム水溶液と接触させ、留出ガス中に含まれるフッ化水素および未反応フッ素ガス等の酸分を除去し、次いで脱水剤と接触させて乾燥し、乾燥後のガスを冷却捕集し、捕集したガスを蒸留塔に導入して塔頂から低沸分を留出させ、塔底から図１に示した第一蒸留塔塔底留出物として粗ヘキサフルオロエタンを得た。表２にその組成を示す。

【００７０】

【表２】

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
その他	０．００１３

【００７１】

実施例２　粗ヘキサフルオロエタンの蒸留

図１中、第一蒸留塔塔底留出物１に相当する粗ヘキサフルオロエタンを第二蒸留塔２に導入後に連続蒸留し、主としてヘキサフルオロエタンを塔頂留出物３として回収し、吸着精製装置４を経て高純度なヘキサフルオロエタン５を得た。表３にその組成を示す。また、第二蒸留塔の塔底留出物６としてヘキサフルオロエタン混合物を得た。表４にその組成を示す。

【００７２】

【表３】

表３

化合物名	濃度（ｖｏｌ％）
CF_3CF_3	９９．９９９８
CF_3CHF_2	＜０．０００１
CF_3CClF_2	＜０．０００１

【００７３】

【表４】

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
その他	０．０３５８

【００７４】

実施例３　触媒の調製例

１０Ｌの容器に純水０．６Ｌを入れて撹拌し、この中に純水１．２Ｌに４５２ｇのＣｒ（NO_3）$_3$・$9H_2O$と４２ｇのＩｎ（NO_3）$_3$・nH_2O（ｎは約５）を溶かした溶液と、０．３１Ｌの２８％アンモニア水とを、反応液のｐＨが７．５～８．５の範囲内になるように、２種の水溶液の流量をコントロールしながら約１時間かけて滴下した。得られたスラリーを濾別し、濾別した固形物を純水でよく洗浄した後、１２０℃で１２時間乾燥した。乾燥した固形物を粉砕後、黒鉛と混合し、打錠成型器によってペレットを作製した。このペレットを窒素気流下、４００℃で４時間焼成して触媒前駆体とした。次に、触媒前駆体をインコネル製反応器に充填し、先ず常圧下に３５０℃で窒素希釈したフッ化水素気流下でフッ素化処理（触媒の活性化）を行った。次いで、１００％フッ化水素気流下で、さらに窒素希釈したフッ化水素気流下で４５０℃でフッ素化処理（触媒の活性化）を行い、触媒を調製した。

【００７５】

実施例４　ヘキサフルオロエタン混合物６のフッ素化反応

内径１インチ、長さ１ｍのインコネル６００型反応器７に、実施例３で得られた触媒１２０ｍｌを充填し、窒素ガスを流しながら温度４５０℃に保持した。次に、フッ化水素を２．８ＮＬ／ｈで供給し、実施例２で得られたヘキサフルオロエタン混合物からなる第二蒸留塔塔底留出物６を２．８ＮＬ／ｈで供給した。その後、窒素ガスの供給を停止して反応を開始し、約４時間後に反応器からの出口ガスを酸分除去装置８を通過後の精製ガス９をガスクロマトグラフで分析したところ、表５に示す組成を有するガスを得た。

【００７６】

【表５】

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
その他	０．０３９８

【００７７】

以上の結果から明らかなように、粗ヘキサフルオロエタン中に含まれる２個の炭素原子を有する塩素化合物類は、フッ素化反応を行うことによって約９５％がヘキサフルオロエタンに転化され、含塩素化合物の濃縮を防ぐことができ、原単位向上が認められた。

【００７８】

また、精製後のガスを蒸留系に再循環したが高純度なヘキサフルオロエタン５の組成は実施例２で示した組成と変化がなく、２個の炭素原子を有する塩素化合物の濃度は１ｖｏｌｐｐｍ以下であった。さらに、精製ガスを反応工程（フッ素ガスによる直接フッ素化工程）に再循環したところ、精製ガス中に含まれるペンタフルオロエタンはフッ素ガスとの反応によって、約９９％がヘキサフルオロエタンに転化した。

【産業上の利用可能性】

【００７９】

本発明によればヘキサフルオロエタンを工業的に有利に製造することができ、得られるヘキサフルオロエタンは半導体デバイスの製造工程で主としてクリーニングガスとして有利に使用することができるので、本発明は産業上有用である。

【図面の簡単な説明】

【００８０】

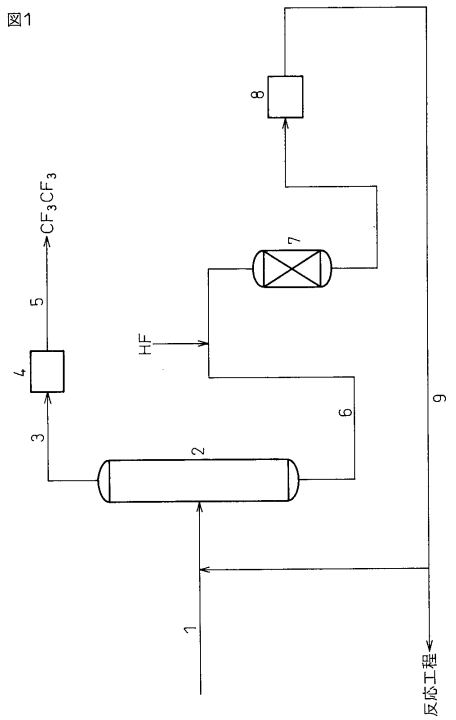
【図１】本発明の方法に用いることができる装置の概略図である。

【符号の説明】

【００８１】

１…第一蒸留塔塔底留出物
２…第二蒸留塔
３…第二蒸留塔塔頂留出物
４…吸着精製装置
５…高純度なCF_3 CF_3
６…第二蒸留塔塔底留出物
７…反応器
８…酸分除去装置
９…精製ガス

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　大野　博基
神奈川県川崎市川崎区扇町５－１　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　新井　龍晴
神奈川県川崎市川崎区扇町５－１　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　藤森　知郎

(56)参考文献　特開２００２－００３４１５（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０５５２７８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２５６２３４（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０６９０１４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　１７／３８３
Ｃ０７Ｃ　１７／２０
Ｃ０７Ｃ　１９／０８
Ｃ０７Ｂ　６１／００