



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월15일
(11) 등록번호 10-2000371
(24) 등록일자 2019년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/361 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01) C07C 19/08 (2006.01)
C07C 51/58 (2006.01) C07C 51/64 (2006.01)
C07C 53/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07C 17/361 (2013.01)
C07B 61/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7001484(분할)

(22) 출원일자(국제) 2013년11월12일
심사청구일자 2018년11월12일

(85) 번역문제출일자 2017년01월17일

(65) 공개번호 10-2017-0010104

(43) 공개일자 2017년01월25일

(62) 원출원 특허 10-2015-7014192
원출원일자(국제) 2013년11월12일
심사청구일자 2015년05월28일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/080563

(87) 국제공개번호 WO 2014/077246
국제공개일자 2014년05월22일

(30) 우선권주장
JP-P-2012-250311 2012년11월14일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2012180285 A*
US04357282 A*
KR1020000021093 A
KR1020040002946 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이킨 고교 가부시킴가이사
일본국 오사카시 기타구 나카자끼니시 2초메 4반
12고우메다센터빌딩

(72) 발명자
나카무라 신고
일본국 오사카후 셋츠시 니시히토츠야 1-1 다이킨
고교 가부시킴가이사 요도가와 세이사큐쇼 내

에토 유우스케
일본국 오사카후 셋츠시 니시히토츠야 1-1 다이킨
고교 가부시킴가이사 요도가와 세이사큐쇼 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 **드라이 에칭 가스의 제조 방법**

(57) 요약

드라이 에칭 가스 등으로 유용한 불화메탄과 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드 ((CF₃)₂CHCOF)를, 고순도로, 안전하며 또한 염가로 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

촉매의 존재 하에서, 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 기체상 상태에서 열분해시키는 방법에 의하면, 염가의 원료를 이용하여 기체상에서의 열분해 반응과 같은 간단한 방법에 의해, 높은 원료 전환율로, 선택성 좋게, 목적으로 하는 불화메탄과 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 얻을 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07C 17/383 (2013.01)

C07C 19/08 (2013.01)

C07C 51/58 (2013.01)

C07C 51/64 (2013.01)

C07C 53/50 (2013.01)

(72) 발명자

오즈카 다츠야

일본국 오사카후 셋츠시 니시히토즈야 1-1 다이킨
고교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내

후쿠모토 가나코

일본국 오사카후 셋츠시 니시히토즈야 1-1 다이킨
고교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내

나이토 마사토

일본국 오사카후 셋츠시 니시히토즈야 1-1 다이킨
고교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

촉매로서, 세공 용적이 0.5ml/g 이상인, γ -알루미나 및 실리카 알루미나 중 하나 이상의 존재 하에서, 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 기체상 상태로 열분해시키는 것을 특징으로 하는, 불화 메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

원료로 하는 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르가, 퍼플루오로이소부틸렌과 메탄올을 반응시켜 얻어지는 것인, 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

(1) 퍼플루오로이소부틸렌과 메탄올을 반응시켜 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 얻는 공정; 및

(2) 촉매의 존재 하에서, 상기 공정 (1)에서 얻어진 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 기체상 상태로 열분해시켜 불화 메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 얻는 공정을 포함하는, 방법.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

열분해 반응의 반응 온도가 100~400℃인, 방법.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

열분해 반응 시의 압력이 0.05~1MPa인, 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 불화 메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 포함하는 열분해 생성물을 얻은 후, 그 생성물을 냉각하여, 불화 메탄을 포함하는 저비점 성분과, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 포함하는 고비점 성분으로 분리하는 공정을 포함하는, 방법.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 불화 메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 포함하는 열분해 생성물을 얻은 후, 그 생성물을 물 또는 알칼리 수용액에 접촉시켜, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 제거하는 공정을 포함하는, 방법.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 불화 메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 포함하는 열분해 생성물을 얻은 후, 그 생성물을 증류 조작에 제공하여, 탑저 성분으로서 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 얻는 공정을 포함하는, 방법.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 불화 메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 포함하는 열분해 생성물을 얻은 후, 그 생성물을 알코올에 접촉시켜, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 제거하는 공정을 포함하는, 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

알코올이, 메탄올, 에탄올 및 프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종의 알코올인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 드라이 에칭 가스로서 유용한 불화메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 동시에 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 하이드로플루오로카본은, 반도체, 액정 등의 미세 가공용의 에칭 가스로서 유용하며, 특히 불화메탄(CH₃F)은, 최첨단의 미세 구조를 형성하기 위한 에칭 가스로서 주목받고 있다.

[0003] 불화메탄의 제조 방법으로서, 예를 들면, 이하의 방법이 알려져 있다.

[0004] (1) 메틸알코올과 불화수소를 촉매를 이용하여 반응시키는 방법(특허 문헌 1).

[0005] (2) 염화메틸과 불화수소를 촉매를 이용하여 반응시키는 방법(특허 문헌 2).

[0006] (3) 1-메톡시-1,1,2,2-테트라플루오로에탄을 열분해시키는 방법(특허 문헌 3).

[0007] 이러한 방법 중에서, (1)의 방법은, 다량의 물이 발생하기 때문에, 촉매가 열화되기 쉽고, 또, 미반응의 불화수소와 발생한 물로부터 불산이 생성되기 때문에 부식이 일어나기 쉽다는 결점이 있다. (2)의 방법은, 불소화의 반응성을 향상시키기 위해, 과잉한 불화수소를 더할 필요가 있어, 그것을 리사이클하여 재이용하면 설비가 거대해지고, 제조 설비의 비용이 과대해진다. 또한 수분의 혼입 등에 의한 반응성의 저하나 부식의 문제도 있다.

[0008] (3)의 방법은, 불화메탄과 동시에 발생하는 디플루오로아세트산 플루오라이드의 비점이 0℃로 낮아, 불화메탄(비점 -79℃)과 분리하기 위해, 냉각 에너지가 필요해진다. 또, 저비점의 불순물이 많아, 정류해도 불화메탄과의 분리가 곤란하다. 특히, 불순물 중에서도, 트리플루오로메탄(CHF₃)은, 비점이 -84℃이며, 불화메탄과 비점이 가깝기 때문에 분리하기 어려운 데다가, 원료 전하율이 트리플루오로메탄의 생성량에 관련되기 때문에, 트리플루오로메탄을 줄이기 위해, 반응의 전하율을 낮추지 않으면 안 되는 경우가 있어, 불화메탄의 생성 효율이 저하된다는 문제점도 있다. 또한, 원료가 되는 1-메톡시-1,1,2,2-테트라플루오로에탄은, 테트라플루오로에틸렌과 메탄올을 반응시켜 합성하기 때문에, 테트라플루오로에틸렌의 취급의 위험성을 수반하며, 또 원료의 가격이나 설비 가격이 고가가 된다는 문제가 있다.

[0009] 한편, C₂F₆, NF₃ 등의 클리닝 가스나 SF₆ 등의 에칭 가스는, 반도체 및 액정의 제조 프로세스에 있어서 대량으로 사용되고 있는 드라이 프로세스 가스이지만, 지구 온난화 작용이 크기 때문에, 대체 가스가 요구되고 있다. 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드는, 이러한 가스의 대체 가스로서 기대되고 있다.

[0010] 하기 특허 문헌 4에는, 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 -40℃로 냉각하여 액화시킨 후, SbF₅를 더하고, 실온 이하로 반응시킴으로써, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 수율 85%로 얻었던 것이 기재되어 있다. 그러나, 이 방법은 SbF₅를 이용하는 액상 반응이며, SbF₅가 고가이고, 금속제의 반응솥을 부식시킨다는 문제점이 있다. 게다가 배치 반응이기 때문에, 기체상의 연속 반응과 비교하면 생산 효율이 떨어져, 공업적으로 대량생산을 행하기에는 적합하지 않은 방법이다. 또, 특허 문헌 4에는, 이 방법에 의해 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드와 동시에 불화메탄이 발생하는 것이 기재되어 있지만, 구체적인 생성량이 기재되어 있지 않고, 이론상의 불화메탄의 수율은, 최

대여도 85%에 지나지 않는다. 이 때문에, 상기에 기재한 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드의 수율이 85%인 것을 함께 생각하면, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드와 불화메탄의 수율이 모두 낮고, 한층 수율의 향상이 요망된다.

[0011] 하기 비특허 문헌 1에는, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드의 제조 방법으로서, 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 트리메틸아민과 반응시킨 후, 염화수소와 반응시키는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 이 방법에서는, 수율이 46%에 지나지 않고, 게다가 반응에 알칼리와 산양쪽을 사용하기 때문에, 반응이 복잡하고 설비도 방식성이 필요해져, 공업적인 제조 방법으로서 부적절하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 평4-7330호 공보
 (특허문헌 0002) 일본국 특허공개 2006-111611호 공보
 (특허문헌 0003) W02011/102268A1
 (특허문헌 0004) 일본국 특허공고 소61-45972호 공보

비특허문헌

[0013] (비특허문헌 0001) J.Florine. Chemistry, 1985, 27(4), pp379-384

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은, 상기한 종래 기술의 현재 상황을 감안하여 이루어진 것이며, 그 주된 목적은 드라이 에칭 가스 등으로서 유용한 불화메탄과 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드((CF₃)₂CHCOF)를, 고수도로, 안전하며 또한 염가로 제조할 수 있는, 공업적 생산에 적합한 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자는, 상기한 목적을 달성하기 위해, 예의 연구를 거듭해 왔다. 그 결과, 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 원료로서 이용하여, 이것을 촉매의 존재 하에서 기체상 상태에서 열분해시킨다는 간단한 방법에 의해, 분리 조작이 번잡한 부생성물을 거의 발생시키지 않고, 불화메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 고수율로 얻을 수 있는 것을 발견했다. 게다가, 원료로서 이용하는 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르는, 불소 수지의 제조 공정에서 발생하는 폐기물인 퍼플루오로이소부틸렌을 메탄올과 반응시킴으로써 얻는 것이 가능하며, 염가의 원료를 이용하여, 효율적으로, 불화메탄과 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 제조하는 것이 가능해지는 것을 발견했다. 본 발명은, 이러한 지견에 의거하여 연구를 더 거듭한 결과, 완성된 것이다.

[0016] 즉, 본 발명은, 하기의 불화메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0017] 항 1. 촉매의 존재 하에 있어서, 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 기체상 상태에서 열분해시키는 것을 특징으로 하는, 불화메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드의 제조 방법.

[0018] 항 2. 원료로 하는 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르가, 퍼플루오로이소부틸렌과 메탄올을 반응시켜 얻어지는 것인, 상기 항 1에 기재된 방법.

[0019] 항 3. (1) 퍼플루오로이소부틸렌과 메탄올을 반응시켜 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 얻는 공정; 및

- [0020] (2) 촉매의 존재 하에서, 상기 공정 (1)에서 얻어진 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 기체상 상태에서 열분해시켜 불화메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 얻는 공정을 포함하는, 항 1에 기재된 방법.
- [0021] 항 4. 촉매가, 금속 산화물, 불소화된 금속 산화물, 및 금속 불화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인, 상기 항 1 내지 항 3 중 어느 한 항에 기재된 방법.
- [0022] 항 5. 촉매가, 알루미늄, 산화크롬, 산화티탄, 산화아연, 불소화된 알루미늄, 불소화된 산화크롬, 불소화된 산화티탄, 불소화된 산화아연, AlF_3 , TiF_4 , CrF_3 및 ZnF_2 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인, 상기 항 4에 기재된 방법.
- [0023] 항 6. 촉매가 알루미늄인, 상기 항 4에 기재된 방법.
- [0024] 항 7. 알루미늄이 γ -알루미늄인, 상기 항 5 또는 항 6에 기재된 방법.
- [0025] 항 8. 촉매의 세공 용적이 0.5ml/g 이상인, 상기 항 4 내지 항 7 중 어느 한 항에 기재된 방법.
- [0026] 항 9. 열분해 반응의 반응 온도가 100~400℃인, 상기 항 1 내지 항 8 중 어느 한 항에 기재된 방법.
- [0027] 항 10. 열분해 반응 시의 압력이 0.05~1MPa인, 상기 항 1 내지 항 9 중 어느 한 항에 기재된 방법.
- [0028] 항 11. 상기 항 1 내지 항 10 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 불화메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 포함하는 열분해 생성물을 얻은 후, 그 생성물을 냉각하여, 불화메탄을 포함하는 저비점 성분과, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 포함하는 고비점 성분으로 분리하는 공정을 포함하는 방법.
- [0029] 항 12. 상기 항 1 내지 항 10 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 불화메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 포함하는 열분해 생성물을 얻은 후, 그 생성물을 물 또는 알칼리 수용액에 접촉시켜, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 제거하는 공정을 포함하는 방법.
- [0030] 항 13. 상기 항 1 내지 항 10 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 불화메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 포함하는 열분해 생성물을 얻은 후, 그 생성물을 증류 조작에 제공하여, 탑저 성분으로서 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 얻는 공정을 포함하는 방법.
- [0031] 항 14. 상기 항 1 내지 항 10 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 불화메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 포함하는 열분해 생성물을 얻은 후, 그 생성물을 알코올에 접촉시켜, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 제거하는 공정을 포함하는 방법.
- [0032] 항 15. 알코올이, 메탄올, 에탄올 및 프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종의 알코올인, 상기 항 14에 기재된 방법.
- [0033] 본 발명의 제조 방법은, 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 원료로 하여, 촉매의 존재 하에, 기체상 상태에서 열분해 반응을 행하는 방법이다. 이하, 본 발명의 제조 방법에 대해서 구체적으로 설명한다.
- [0034] 원료 화합물
- [0035] 본 발명에서는, 원료로서는, 화학식: $(CF_3)_2CHCF_2OCH_3$ 로 표시되는 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 이용한다. 원료로서 이용하는 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르의 제조 방법에 대해서는 특별히 한정은 없으며, 임의의 방법으로 얻어진 화합물을 이용할 수 있다.
- [0036] 특히, 불소 수지의 원료로서 사용하는 옥타플루오로시클로부탄을 제조할 때에 부생하는 퍼플루오로이소부틸렌($(CF_3)_2C=CF_2$)은, 종래 불필요한 물질로서 폐기되고 있었지만, 이것을 메탄올과 반응시킴으로써 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 얻을 수 있으며, 이것을 본 발명 방법의 원료로서 이용함으로써, 폐기물의 유효 이용을 도모할 수 있어, 저비용의 원료를 이용하여, 염가로 목적물을 얻는 것이 가능해진다. 또한, 본 발명에 있어서, 원료로 하는 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르가, 「퍼플루오로이소부틸렌과 메탄올을 반응시켜 얻어지는 것이다」라고 할 때에는, 그 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플

루오로메틸프로필메틸에테르가, 이와 같은 반응에 의해 얻어진 것에 한정되며, 다른 반응에 의해 얻어진 것은 아닌 것을 의미한다. 퍼플루오로이소부틸렌과 메탄올을 반응시켜 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 얻는 방법은, 공지인 방법이며, 공지의 반응 조건에 따르면 된다. 예를 들면, 일본국 특허 공표 2001-506261에 기재된 방법에 의해 반응을 행하면 된다.

[0037] 열분해 반응 방법

[0038] 본 발명의 방법은, 상기한 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 원료로 하여, 촉매의 존재 하, 기체상에서 열분해 반응을 행하는 방법이다.

[0039] (1) 촉매

[0040] 촉매로서는, 기체상에서의 열분해 반응에 대해 활성을 가지는 촉매이면 특별히 한정없이 이용할 수 있다. 이와 같은 촉매로서는, 금속 산화물, 불소화된 금속 산화물, 금속 불화물 등을 들 수 있으며, 이들을 일종 단독 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다.

[0041] 이들 중에서, 금속 산화물로서는, 알루미늄, 산화크롬, 산화티탄, 산화아연, 등이 바람직하다. 또, 이들 금속 산화물의 일부를 불소화한 불소화 금속 산화물을 이용할 수도 있다. 상기 불소화 금속 산화물 촉매는, 미리 금속 산화물 촉매를 불화수소 등을 이용하여 불소화한 것이어도 되고, 본 발명의 제조 방법의 반응 과정에 있어서, 그 일부가 불소화된 금속 산화물 촉매를 사용해도 된다. 금속 불화물로서는, AlF_3 , TiF_4 , CrF_3 , ZnF_2 등이 바람직하다.

[0042] 금속 산화물 중에서도, 알루미늄이 바람직하고, α -알루미늄 및 활성 알루미늄 등을 사용할 수 있다. 활성 알루미늄으로서, ρ -알루미늄, χ -알루미늄, κ -알루미늄, η -알루미늄, 유사 γ -알루미늄, γ -알루미늄, δ -알루미늄 및 θ -알루미늄 등이 사용된다. 이들 중에서도 γ -알루미늄 및 η -알루미늄이 바람직하고, γ -알루미늄이 특히 바람직하다. 또, 복합 산화물로서 실리카 알루미늄(SiO_2/Al_2O_3)도 촉매로서 이용할 수 있다. 실리카 알루미늄의 실리카 SiO_2 의 조성은, 20중량%-90중량%가 바람직하고, 50중량%-80중량%가 보다 바람직하다.

[0043] 촉매의 세공 용적은 클수록 활성이 높고, 0.4ml/g 이상인 것이 바람직하고, 0.5ml/g 이상인 것이 특히 바람직하다. 촉매의 세공 용적의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상, 5ml/g 이하이며, 반응 속도 및 촉매 강도의 관점에서, 바람직하게는 2ml/g 이하이다. 세공 용적은, 가스 흡착법, 수은 압입법 등으로 측정할 수 있다.

[0044] 또, 촉매에 KF, NaF 및 MgF_2 등의 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속의 불화물을 담지해도 된다.

[0045] 상기한 불소화된 금속 산화물을 얻는 방법에 대해서는 특별히 한정은 없지만, 예를 들면, 가열 하에서, 상기한 금속 산화물을 무수 불화수소 또는 프레온과 접촉시킴으로써, 불소화 반응이 진행되어 불소화된 금속 산화물을 얻을 수 있다. 금속 산화물과 불화수소를 접촉시키는 방법에 대해서는 특별히 한정적이지 아니며, 촉매를 충전한 반응관 중에 불화수소를 유통시키는 연속법이어도 되고, 촉매를 수용한 용기에 불화수소 또는 프레온을 봉입하는 배치식이어도 된다. 특히, 유통 방식은, 처리 시간이 짧은 점에서 바람직하다.

[0046] 프레온은, 불소 원자의 수가 많고, 탄소 원자의 수가 적은 것이 바람직하다. 예를 들면, 트리플루오로메탄, 디플루오로클로로메탄, 옥타플루오로에탄 등을 들 수 있다.

[0047] 금속 산화물의 불소화의 정도에 대해서는, 특별히 한정적은 아니지만, 불소화된 금속 산화물 전체의 중량을 기준으로 하여, 불소 함유율이 5~50중량% 정도인 것이 바람직하다.

[0048] 금속 산화물의 불소화 처리의 온도는, 후술하는 열분해 반응보다 고온인 것이 바람직하고, 예를 들면, 150~500℃ 정도가 바람직하고, 200℃~400℃ 정도가 보다 바람직하며, 250℃~350℃ 정도가 더 바람직하다. 불소화 처리의 온도가 너무 낮으면 불소화가 불충분하기 때문에 촉매의 효과가 작고, 처리 온도가 너무 높으면 내열 재료가 특별히 필요해지기 때문에 실용적이지 않다.

[0049] (2) 열분해 반응 조건

[0050] 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르의 열분해 반응은, 상기한 촉매의 존재 하에서, 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 기체상 상태에서 촉매에 접촉시킴으로써 진행시킬 수 있는 구체적 방법인 방법에 대해서는 특별히 한정적은 아니지만, 예를 들면, 관형의 유통형 반응기를 이용하여, 그 반응기에 상기한 촉매를 충전하고, 원료로서 이용하는 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 그 반응기에 도입하여, 기체상 상태에서 촉매에 접촉시키는 방법을 들 수 있다.

- [0051] 열분해 반응의 온도에 대해서는, 너무 낮으면 원료의 전화율이 저하되고, 너무 높으면 불순물이 많아지는 경향이 있다. 이 때문에, 100℃~400℃ 정도로 하는 것이 바람직하고, 100℃~300℃ 정도로 하는 것이 더 바람직하며, 100℃~250℃ 정도로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0052] 열분해 반응 시의 반응관 내의 압력은, 너무 낮으면 공기의 혼입의 가능성 등이 있으므로 조작상 번잡해지고, 너무 높으면 기기의 내압을 고려할 필요가 있어, 누설의 가능성도 높아진다. 이러한 점에서, 0.05~1MPa 정도로 하는 것이 바람직하고, 0.1~0.5MPa 정도로 하는 것이 바람직하며, 특히, 반응 조작상, 대기압(약 0.1MPa) 정도의 압력이 바람직하다.
- [0053] 반응시키기 위한 접촉 시간에 대해서는 특별히 한정적인 것은 아니지만, 반응관에 공급하는 원료 가스인 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르의 유량 F(ℓ/min, 일기압(약 0.1MPa)에서의 유량 : cc/sec)에 대한 촉매의 충전량 W(g)의 비율 : W/F(g·sec/cc)로 표시되는 접촉 시간을, 1~100g·sec/cc 정도로 하는 것이 바람직하고, 1~50g·sec/cc 정도로 하는 것이 보다 바람직하며, 5~30g·sec/cc 정도로 하는 것이 더 바람직하다. 접촉 시간이 너무 길면, 생성물을 얻는데 장시간을 필요로 하므로, 생산량을 올리기 위해서는 접촉 시간을 짧게 하는 것이 바람직하지만, 접촉 시간이 너무 짧으면, 전화율이 내려가는 경향이 있다. 이 때문에, 사용하는 촉매의 종류, 촉매량, 반응 조건 등에 따라, 원료의 전화율과 목적물의 선택률의 관점에서 가장 생산성이 높아지는 접촉 시간을 선택하면 된다. 통상적으로는, 사용하는 촉매의 종류, 촉매량, 반응 조건 등에 따라, 전화율이 100%가 되는 접촉 시간을 선택하고 반응을 행하는 것이 바람직하다.
- [0054] (3) 촉매 재생 처리
- [0055] 본 발명의 방법에서는, 반응 시간이 경과하면, 촉매 활성이 저하되는 경우가 있다. 이 경우에는, 원료의 유가물이 촉매 표면에서 탄소화하고 있을 가능성이 있다. 촉매 활성이 저하된 경우에는, 촉매를 가열한 상태로 반응관에 산소를 포함하는 기체를 유통시켜, 촉매 표면에 부착한 탄소와 산소를 반응시키고, 이산화탄소나 일산화탄소 등의 가스상으로 하여 제거함으로써 촉매를 재생할 수 있다. 촉매 재생 시의 반응관 내의 온도는, 200℃~500℃ 정도로 하는 것이 바람직하고, 300℃~400℃ 정도로 하는 것이 보다 바람직하다. 산소를 포함하는 기체로서는, 순도가 높은 기체를 이용하는 것이 효율적이지만, 산소를 포함하고 있으면 동일한 효과를 얻을 수 있으므로, 경제적으로는 공기를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0056] 촉매 재생의 시간에 대해서는, 촉매의 종류나 사용 시간에 따라 상이하며, 충분한 촉매 활성을 재현할 수 있는 시간으로 하면 되지만, 통상은, 1시간~12시간 정도로 하면 된다.
- [0057] 생성물
- [0058] 상기한 방법에 의해, 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르의 열분해 반응이 발생하여, 높은 원료 전화율로, 목적으로 하는 불화메탄 및 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 선택성 좋게 얻을 수 있다.
- [0059] 얻어진 생성물에 포함되는 불화메탄과 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 분리하는 방법에 대해서는 특별히 한정적인 것은 아니지만, 예를 들면, 열분해 반응 후의 생성 가스를 냉각함으로써, 불화메탄(비점 -79℃)을 주성분으로 하는 저비점 성분으로 이루어지는 가스 성분과, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드(비점 32℃)를 주성분으로 하고, 더 미반응 원료인, 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르(비점 68.5℃)를 포함할 수 있는 고비점 성분으로 이루어지는 액체 성분으로 분리할 수 있다. 이 경우, 냉각 온도에 대해서는 특별히 한정적인 것은 아니지만, 예를 들면, -4~30℃ 정도의 온도로 냉각하면 된다.
- [0060] 이것에 의해, 불화메탄을 포함하는 성분을 가스 성분으로서 분리할 수 있다. 가스 성분에는, 불순물로서, 프로펜(비점 -47.7℃), 5불화프로펜(비점 -21.1℃), 프로판(비점 -1.4℃) 등이 포함되는 경우가 있지만, 불화메탄과는 비점차가 크기 때문에, 증류에 의해 이들 불순물을 용이하게 분리할 수 있다.
- [0061] 또, 액체 성분으로서 얻어지는 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드(비점 32℃)를 주성분으로 하는 고비점 성분에 미반응 원료 등이 포함되는 경우에도, 증류 조작에 의해, 미반응 원료 등을 용이하게 분리할 수 있다.
- [0062] 또, 불화메탄을 선택적으로 얻는 방법으로서, 열분해 반응 후의 생성물을 물 또는 알칼리 수용액 등과 접촉시켜 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 수상 중에 용해시켜 제거해도 된다. 이것에 의해, 불화메탄을 선택적으로 얻을 수 있다.

[0063] 상기에 있어서, 물 및 알칼리 수용액 대신에, 알코올을 이용해도 된다. 알코올은 염가의 것이면 비용면에서 바람직하고, 예를 들면, 메탄올, 에탄올 및 프로판올 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 특히 메탄올이 바람직하다. 알코올을 접촉시켜 에스테르를 생성시킴으로써, 연소 처리하기 쉬워진다.

[0064] 또, 열분해 생성물로부터 선택적으로 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 얻는 방법으로서, 열분해에 의한 생성물을 직접 증류 조작에 제공하여, 탑정(塔頂) 성분으로서 불화메탄을 제거하면 된다. 이것에 의해, 탑저 성분으로서, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 얻을 수 있다.

발명의 효과

[0065] 본 발명 방법에 의하면, 염가의 재료인 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 원료로 하여, 취급이 어려운 촉매를 이용하지 않고, 기체상에서의 열분해 반응과 같은 간단한 방법에 의해, 높은 원료 전환율로, 선택성 좋게, 목적으로 하는 불화메탄과 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 얻을 수 있다.

[0066] 본 발명의 방법에 의해 얻어지는 불화메탄(CH₃F)은, 반도체 프로세스에 있어서 최첨단의 미세 구조를 형성하기 위한 에칭 가스로서 유용하고, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드는, 반도체 및 액정의 제조 프로세스에 있어서 대량으로 사용되고 있는 지구 온난화 작용이 큰 NF₃, SF₆, C₂F₆ 등의 에칭 가스나 클리닝 가스의 대체 가스로서 유용하다.

[0067] 따라서, 본 발명 방법은, 이들 화합물을, 효율적으로 염가이며 또한 안전하게 제조할 수 있는 방법으로서, 공업적으로 유용성이 높은 방법이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더 상세하게 설명한다.

[0069] 실시예 1~5

[0070] 촉매로서, 불소화 처리를 행하지 않은 γ-알루미나(Al₂O₃) A(세공 용적 0.45ml/g)(평균 입경 3mm)를 이용하여, 이것을 내경 15mm, 길이 650mm의 하스테로이 제 관형상 반응기에 충전했다. 이 반응관을 200℃로 가열하고, 원료인 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 반응관에 공급했다. 표 1에, 원료의 공급 속도 F(cc/sec)에 대한 촉매량 W(g)의 비율인 접촉 시간 : W/F(g·sec/cc)를 나타낸다.

[0071] 반응관으로부터의 유출 가스를 가스 크로마토그래피로 분석한 결과를 표 1에 나타낸다. 표 1에 기재된 수치는, 가스 크로마토그래피로 얻어진 각 피크의 면적비율로, 각각의 가스의 감도를 보정하는 계수를 곱하여 얻어진 성분 비율(mol%)이다.

[0072] 또한, 표 1에 기재한 각 기호는 다음의 화합물을 나타낸다.

[0073] CH₃F : 불화메탄 :

[0074] C₃H₆ : 프로펜

[0075] HFC-1225zc : CF₂=CHCF₃

[0076] HFC-236fa : CF₃CH₂CF₃

[0077] OIME : 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르

[0078] Fluoride : 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드

표 1

실시예	접촉 시간 W/F	전환율 (%)	분석 결과 (%)							CH ₃ F 수율 (%)	Fluoride 수율 (%)
			CH ₃ F	C ₃ H ₆	HFC- 1225zc	HFC- 236fa	OIME	Fluoride	기타		
1	1	95.2	50.0	0.03	0	0.05	2.4	45.7	1.8	99	91
2	3	99.6	48.8	0	0.7	0.03	0.2	49.9	0.4	98	99
3	5	100	47.9	0.05	0.4	0.08	0	51.3	1.6	97	99
4	10	100	49.7	0.03	0.6	0.05	0	49.5	0.1	99	99
5	15	96.6	48.7	0	1.1	0.15	1.7	48.4	0	97	97

[0079]

[0080] 표 1에 있어서 분석 결과는, CH₃F를 포함하는 저비점 성분과 Fluoride를 포함하는 고비점 성분을 따로 따로 분석하여, 이들의 전성분에 대한 비율을 백분율로 나타낸 것이다.

[0081] 이상의 결과로부터 분명한 바와 같이, 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르의 열분해 반응에 의해, 목적으로 하는 불화메탄(CH₃F)과 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드((CF₃)₂CHCOF)의 2종류의 화합물을 주성분으로서 얻을 수 있다. 이들 화합물의 수율은 모두 91% 이상이며, 불순물은 0.8%~2.1%로 억제할 수 있었다

[0082] 실시예 6

[0083] 실시예 4에서 얻어진 열분해 후의 가스를, 5중량% KOH 수용액 중을 통과시킴으로써, 가스 성분의 99.5%가 CH₃F가 되었다. 이 결과로부터, 열분해 후의 생성 가스를 알칼리 수용액에 접촉시킴으로써, 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로파노일플루오라이드를 분리 제거할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 분리 후의 가스를 냉각하여 회수하고, 정류함으로써, 순도 99.99%의 CH₃F를 얻을 수 있었다.

[0084] 실시예 7

[0085] 실시예 1~5와 동일한 조건으로, 이 반응관을 150℃로 가열하고, 원료인 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 반응관에 공급했다.

[0086] 실시예 8

[0087] 실시예 1~5와 동일한 조건으로, 이 반응관을 250℃로 가열하고, 원료인 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 반응관에 공급했다.

[0088] 하기 표 2에, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스 크로마토그래피로 분석한 결과를 나타낸다.

표 2

실시예	접촉 시간 W/F	전환율 (%)	분석 결과 (%)							CH ₃ F 수율 (%)	Fluoride 수율 (%)
			CH ₃ F	C ₃ H ₆	HFC- 1225zc	HFC- 236fa	OIME	Fluoride	기타		
7	10	99.8	46.5	0	1.32	0.05	0.1	50	2.0	93	100
8	10	96	48	0.4	0.8	0.3	1.9	45.1	3.5	92	87

[0089]

[0090] 이상의 결과로부터 분명한 바와 같이, 열분해 온도가 150℃인 경우(실시예 7)에는, 전화율은 100%에 가깝고, 생성물의 수율도 높은 값이었다. 또, 열분해 온도가 250℃인 경우(실시예 8)는, 전화율은 약간 저하되지만 CH₃F의 수율은 92%와 같은 높은 값을 유지했다.

[0091] 실시예 9~11

[0092] 촉매에 α-알루미나(실시예 9), TiO₂(실시예 10), CrO₂(실시예 11)를 이용하여, 실시예 1~5와 동일한 조건으로, 반응관을 150℃로 가열하고, 원료인 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 반응관에 공급했다.

표 3

실시예	접촉 시간 W/F	전화율 (%)	선택율 (%)						CH ₃ F 수율 (%)	Fluoride 수율 (%)
			CH ₃ F	C ₃ H ₈	HFC-1225zc	HFC-236fa	Fluoride	기타		
9	5	77	49.7	0	0.1	0	49.6	0.6	77	76
10	5	100	49.4	0	0	0	50	0.6	99	100
11	5	74	49.3	0	0.1	0	49.7	0.9	73	74

[0093]

[0094] 표 3에 있어서 선택율은, 미반응의 OIME를 제외한 반응 생성물의 비율을 백분율로 나타낸 것이다.

[0095] α-알루미나(실시예 9), CrO₂(실시예 11)에서는 전화율은 저하되지만, CH₃F와 Fluoride는 높은 선택율을 나타냈다. 선택율이 높기 때문에, 미반응의 원료를 재차, 반응관으로 되돌리면, 고수율로 CH₃F와 Fluoride를 얻을 수 있다.

[0096] 실시예 12~17

[0097] 실시예 1~5와 동일한 조건으로, 반응관을 200℃로 가열하고, 원료인 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르 15cc/min과 질소 15cc/min을 혼합하여 반응관에 공급했다.

[0098] 촉매로서는, 불소화 처리를 행하지 않은, 세공 용적이 상이한 γ-알루미나(Al₂O₃)인 B(세공 용적 0.38ml/g), C(세공 용적 0.43ml/g), D(세공 용적 0.64ml/g)를 이용했다. B, C 및 D는 모두 평균 입경 3mm였다.

[0099] 표 4의 실시예 12는 B, 실시예 13은 C, 실시예 14는 D를 이용하여 반응시킨 결과이다. 세공 용적이 큰 C와 D를 이용한 경우의 CH₃F와 Fluoride의 수율은 99%를 나타냈다.

[0100] 또한, 이러한 반응을 연속으로 100시간 계속했다. 실시예 15는 B, 실시예 16은 C, 실시예 17은 D를 이용하여 100시간 반응시킨 결과이다.

[0101] 실시예 15~17에 나타내는 바와 같이, 세공 용적이 클수록, CH₃F와 Fluoride의 전화율과 선택율의 저하는 작고, 촉매의 재생을 하지 않아도, 장시간에 걸쳐 사용할 수 있다.

표 4

실시예	접촉 시간 W/F	전환율 (%)	선택율 (%)						CH ₃ F 수율 (%)	Fluoride 수율 (%)
			CH ₃ F	C ₃ H ₆	HFC-1225zc	HFC-236fa	Fluoride	기타		
12	5	96.0	49.8	0	0.2	0	49.6	0.4	96	95
13	5	99.8	49.9	0	0.1	0	49.9	0.1	99	99
14	5	99.9	49.8	0	0.1	0	49.9	0.1	99	99
15	5	54	48.1	0	0.5	0	47.7	3.7	52	52
16	5	73	49.9	0	0.1	0	49.9	0.1	73	73
17	5	90	49.7	0	0	0	49.7	0.6	89	89

[0102]

[0103] 실시예 18~20

[0104] 실시예 1~5와 동일한 조건으로, 반응관을 150℃로 가열하고, 원료인 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 반응관에 공급했다. 촉매는, 불소화 처리를 행하지 않은 γ-알루미나(Al₂O₃)(평균 입경 3mm)인 D(세공 용적 0.64ml/g)를 이용했다.

[0105] 실시예 18은 370시간 연속해서 반응시켰을 때의 결과이다. CH₃F와 Fluoride의 전환율은 저하되지만, 선택율은 높은 값을 유지하고 있다. 실시예 19는, 실시예 17의 상태로, W/F를 5(g·sec/cc)에서 10(g·sec/cc)으로 변화시킨 결과이다. W/F를 크게 함으로써, 전환율도 회복하여 98%를 나타냈다.

[0106] 이 때의 촉매를 골라내어, XPS(ESCA)로 표면의 조성 분석을 행한 결과, 최표면의 조성은, 불소 25중량%, 탄소 8중량%, 산소 26중량%, 알루미늄 41중량%를 나타냈다.

[0107] 실시예 20은, W/F=30(g·sec/cc)으로, 700시간 연속으로 반응했을 때의 결과이다. CH₃F와 Fluoride의 전환율과 선택율은 높은 값을 유지하고 있다. W/F를 크게 하고, 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 촉매와 충분히 접촉시키면, 장시간 반응시켜도 높은 전환율과 선택율을 나타낸다.

표 5

실시예	접촉 시간 W/F	전환율 (%)	선택율 (%)						CH ₃ F 수율 (%)	Fluoride 수율 (%)
			CH ₃ F	C ₃ H ₆	HFC-1225zc	HFC-236fa	Fluoride	기타		
18	5	59	49.8	0	0.1	0	49.3	0.8	59	58
19	10	98.0	48.8	0	1.1	0.1	49.9	0.1	96	98
20	30	96.7	49.8	0	0	0	49.9	0.3	96	97

[0108]

[0109] 실시예 21~22

[0110] 실시예 1~5와 동일한 조건으로, 이 반응관을 150℃로 가열하고, 원료인 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 반응관에 공급했다.

[0111] 촉매로서 실리카 알루미나 A(SiO₂/Al₂O₃=68중량%/26중량%), 실리카 알루미나 A(SiO₂/Al₂O₃=83중량%/13중량%)를 이용했다. CH₃F와 Fluoride의 전환율, 선택율은 높은 값을 나타냈다.

[0112] 실시예 23

[0113] 불소화 처리를 행하지 않은 γ-알루미나(Al₂O₃) D(세공 용적 0.64ml/g)(평균 입경 3mm) 3.6g을 내경 15mm, 길이 650mm의 하스테로이 제 관형상 반응기에 충전했다. 이 반응관에 질소를 50cc/min로 공급하면서 350℃로 가열한 후, 트리플루오로메탄을 50cc/min을 공급하고, 트리플루오로메탄의 농도를 50vol%로 하여 30분간, 질소와 트리

플루오로메탄의 혼합 가스를 흐르게 하여 γ -알루미나를 불소화했다. 이 촉매를, XPS(ESCA)로 표면의 조성 분석을 행한 결과, 최표면의 조성은, 불소 25중량%, 탄소 5중량%, 산소 29중량%, 알루미늄 41중량%를 나타냈다. 이 불소화한 γ -알루미나 촉매를 이용하여, 이 반응관을 150℃로 가열하고, 원료인 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르를 반응관에 공급했다.

[0114] 전화율은 100%로, CH₃F, Fluoride의 수율은 각각 96%, 100%를 나타냈다.

표 6

실시예	접촉 시간 W/F	전화율 (%)	선택율 (%)						CH ₃ F 수율 (%)	Fluoride 수율 (%)
			CH ₃ F	C ₃ H ₆	HFC-1225zc	HFC-236fa	Fluoride	기타		
21	5	100	49.3	0	0.6	0	49.9	0.1	98	99
22	5	97.1	49.8	0	0.2	0	47.3	0.1	99	94
23	2	100	48.1	0	1.4	0.1	50	0.4	96	100

[0115]