

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 2 月 12 日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/020155 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 17/093 (2006.01) C07C 19/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070906
- (22) 国際出願日: 2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-166919 2013 年 8 月 9 日(09.08.2013) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中村 新吾(NAKAMURA, Shingo). 福本可奈子(FUKUMOTO, Kanako). 江藤 友亮(ETO, Yuusuke). 大塚 達也(OHTSUKA, Tatsuya). 東 昌弘(HIGASHI, Masahiro).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING METHYL FLUORIDE

(54) 発明の名称: フッ化メタンの製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for manufacturing methyl fluoride useful as a dry etching gas or the like, as a method more suitable for commercial production. As a solution thereof, provided is a method for manufacturing methyl fluoride (CH_3F) by reacting in a liquid phase (A) dimethyl sulfuric acid, and (B) at least one type selected from the group consisting of hydrogen fluoride and hydrofluoric acid salt, or a fluoride metal salt as a fluoride compound, the method being characterized in that the reaction is carried out without a solvent or using a polar solvent as the solvent when the fluoride compound (B) contains hydrogen fluoride or hydrofluoric acid salt, and the reaction is carried out using water as the solvent when the fluoride compound (B) is a fluoride metal salt.

(57) 要約: 本発明は、ドライエッチングガス等として有用なフッ化メタンの製造方法として、工業的生産により適した方法を提供することを課題とする。その解決手段として (A) ジメチル硫酸と (B) フッ素化合物として、フッ化水素及びフッ酸塩からなる群より選択される少なくとも一種、又はフッ化物金属塩を液相で反応させることによりフッ化メタン(CH_3F)を製造する方法であって: 前記フッ素化合物 (B) がフッ化水素又はフッ酸塩を含む場合に無溶媒で、又は溶媒として極性溶媒を用い、かつ 前記フッ素化合物 (B) がフッ化物金属塩である場合に溶媒として水を用いて反応させることを特徴とする方法を提供する。



WO 2015/020155 A1

明 細 書

発明の名称：フッ化メタンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ドライエッチングガス等として有用なフッ化メタンを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ハイドロフルオロカーボン、半導体、液晶などの微細加工用のエッチングガスとして有用であり、特にフッ化メタン(CH_3F)は、最先端の微細構造を形成するためのエッチングガスとして注目されている。

[0003] フッ化メタンの製造方法としては、例えば、以下の方法が知られている。

(1) メチルアルコールとフッ化水素とを触媒を用いて反応させる方法(特許文献1)。

(2) 塩化メチルとフッ化水素とを触媒を用いて反応させる方法(特許文献2)。

(3) 1-メトキシー1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンを熱分解させる方法(特許文献3)。

(4) ジメチル硫酸とフッ化カリウムなどのアルカリ金属フッ化物をジグライムやスルホランなどの極性を有する溶媒の存在下に反応させることによりモノフルオロメタンを製造する方法(特許文献4)。

[0004] これらの方法のうち、(1)の方法は、多量の水が発生するため、触媒が劣化しやすく、また、発生した水に未反応のフッ化水素が溶解してフッ酸が生成するため製造設備の腐食が起こりやすいという欠点がある。

[0005] また、(2)の方法は、フッ素化の反応性を向上させるため、過剰のフッ化水素を加える必要があり、それをリサイクルして再利用すると設備が巨大になり、製造設備のコストが過大になる。さらに水分の混入などによる反応性の低下や製造設備の腐食の問題もある。

[0006] さらに、(3)の方法は、フッ化メタンと同時に生じるジフルオロ酢酸フ

ルオライドの沸点が0℃と低く、フッ化メタン(沸点-79℃)と分離するためには冷却のエネルギーが必要となる。また、低沸点の不純物が多く得られ、精留してもフッ化メタンとの分離が困難である。特に、不純物の中でも、トリフルオロメタン(CHF₃)は、沸点が-84℃であり、フッ化メタンと沸点が近く分離し難いうえ、原料転化率がトリフルオロメタンの生成量に関連するため、トリフルオロメタンを減らすためには反応の転化率を下げなければならない場合があり、結果的にフッ化メタンの生成効率が低下するという問題もある。さらに、原料となる1-メトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンは、テトラフルオロエチレンとメタノールを反応させて合成するため、テトラフルオロエチレンの取り扱いの危険性を伴い、また原料の価格や設備価格が高価になるという問題がある。

[0007] さいごに、(4)の方法では、充分な量の生成物を得るためには高温(150℃程度)で反応させる必要があった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特公平4-7330号公報
特許文献2：特開2006-111611号公報
特許文献3：国際公開第2011/102268号
特許文献4：特開2012-201666号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、フッ化メタンの製造方法として、工業的生産により適した方法を提供することである。具体的には、本発明の主な目的は、触媒を用いることなく、かつ低温反応により、高純度かつ高収率で、さらに安全かつ安価にフッ化メタンを製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記した目的を達成すべく、鋭意研究を重ねてきた。その結果、ジメチル硫酸と特定のフッ素化合物、すなわちフッ化水素、フッ化物金属塩及び／又はフッ酸塩、を原料として用い、フッ素化合物の種類に応じて溶媒の有無及び種類を設定すれば、触媒を用いず液相状態で反応させるという簡単な方法によって、分離操作が煩雑な副生成物をほとんど生じることなく、フッ化メタンを高収率で得ることができることを見出した。しかも、この方法によれば、原料として用いるジメチル硫酸及び上記フッ素化合物は従来から広く行われているメチル化反応、フッ素化反応及びフッ素化触媒等に利用されるものであるため容易にかつ安価に入手でき、このため安価でかつ効率良く、フッ化メタンを製造できるという利点も有する。本発明は、これらの知見に基づいてさらに研究を重ねた結果、完成されたものである。

[0011] すなわち、本発明は、下記の実施態様を含む。

項 1.

(A) ジメチル硫酸と

(B) フッ素化合物として、フッ化水素及びフッ酸塩からなる群より選択される少なくとも一種、又はフッ化物金属塩

を液相で反応させることによりフッ化メタン(CH_3F)を製造する方法であって：

前記フッ素化合物 (B) がフッ化水素又はフッ酸塩を含む場合に無溶媒で、又は溶媒として極性溶媒を用い、かつ

前記フッ素化合物 (B) がフッ化物金属塩である場合に溶媒として水を用いて反応させることを特徴とする方法。

項 2.

フッ化物金属塩が、下記一般式 (1) で表される少なくとも一種のフッ化物金属塩である、項 1 に記載の方法。

[0012] [化1]

MF

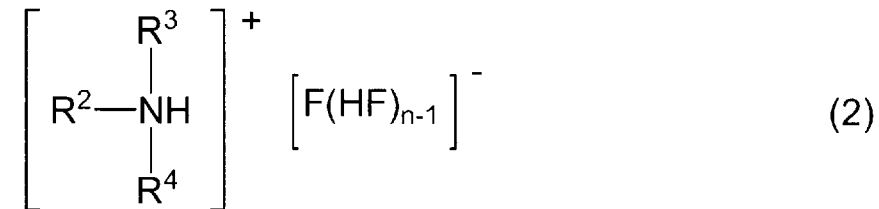
(1)

[0013] [式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表す。]

項 3.

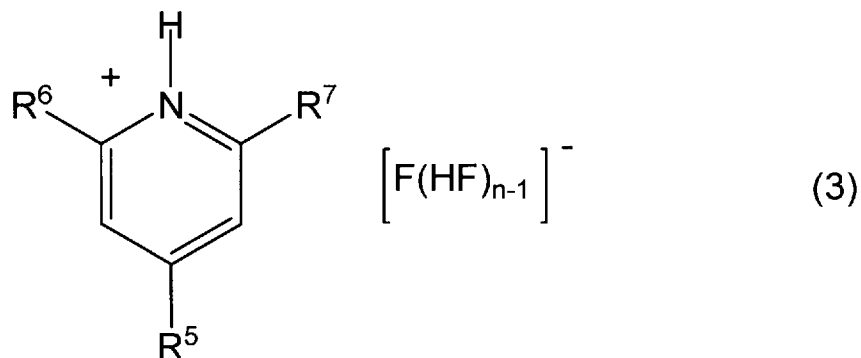
フッ酸塩が、下記一般式（２）又は（３）で表される少なくとも一種のフッ酸塩である、項１又は２に記載の方法。

[0014] [化2]



[0015] [式中、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、
水素原子；又は
一個以上のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基若しくはシクロアルキル基を表し、
nは１～５の整数である。]

[0016] [化3]



[0017] [式中、R⁵、R⁶及びR⁷は、同一又は異なって、
水素原子；又は
一個以上のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基若しくはシクロアルキル基を表し、
nは１～５の整数である。]
項４．

前記一般式（２）で表されるフッ酸塩が、フッ化アンモニウム（NH₄F）、一水素二フッ化アンモニウム（NH₄FHF）、フッ化メチルアミン（CH₃NH₃F）、フッ化

エチルアミン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$)、フッ化ブチルアミン ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$)、フッ化ジメチルアミン ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$)、フッ化ジエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$)、フッ化トリエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_2$) 及びトリエチルアミン三フッ化水素酸塩 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$) からなる群より選択される少なくとも一種のフッ酸塩であり、及び／又は

前記一般式 (3) で表されるフッ酸塩が、ピリジンフッ酸塩である、
項 3 に記載の方法。

項 5.

フッ素化合物 (B) としてフッ化水素を用い、無溶媒で前記の反応を行う、
項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

項 6.

加圧することによりフッ化水素を液化させた状態で前記の反応を行う、項 5
に記載の方法。

項 7.

フッ素化合物 (B) としてフッ化物金属塩及び／又はフッ酸塩を用い、水を
溶媒として用いて前記の反応を行う、項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

項 8.

フッ素化合物 (B) を水に溶解させた水溶液中に、ジメチル硫酸 (A) を滴
下することにより前記の反応を行う、項 7 に記載の方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、安価かつ容易に入手できる原料を用いて、取り扱いの難しい触媒を用いることなく、低温かつ液相での反応という簡単な方法によって、高い原料転化率で、かつ選択性よく、フッ化メタンを得ることができる。

[0019] なお、本発明によって得られるフッ化メタンは、半導体製造プロセスにおいて微細構造を形成するためのドライエッチングガス等として有用である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の製造方法は、

(A) ジメチル硫酸と

(B) フッ素化合物として、フッ化水素及びフッ酸塩からなる群より選択される少なくとも一種、又はフッ化物金属塩

を液相で反応させることによりフッ化メタン(CH_3F)を製造する方法であって：前記フッ素化合物 (B) がフッ化水素又はフッ酸塩を含む場合に無溶媒で、又は溶媒として極性溶媒を用い、かつ

前記フッ素化合物 (B) がフッ化物金属塩である場合に溶媒として水を用いて反応させることを特徴とする方法である。以下、本発明の製造方法について具体的に説明する。

[0021] 1. フッ素化合物 (B)

フッ素化合物 (B) としては、一種を単独で、又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

1. 1 フッ化物金属塩

フッ化物金属塩としては、特に限定されないが、下記式 (1) で表されるフッ化物金属塩が好ましい。

[0022] [化4]



[0023] [式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表す。]

上記式 (1) で表されるフッ化物アルカリ金属塩の中でも、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム及びフッ化セシウムが好ましい。

[0024] 上記式 (1) で表されるフッ化物アルカリ土類金属塩の中でも、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム及びフッ化ラジウムが好ましい。

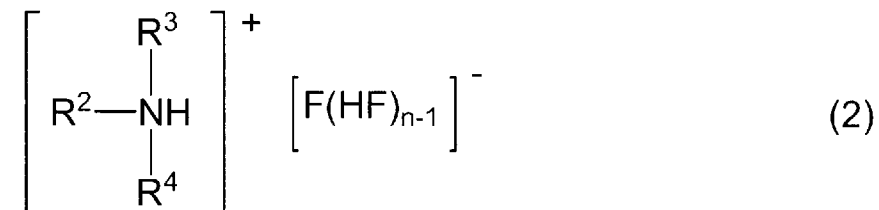
[0025] 上記式 (1) で表されるフッ化物金属塩の中でも、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム及びフッ化セシウムが好ましく、フッ化カリウムがより好ましい。

[0026] 1. 2 フッ酸塩

フッ酸塩としては、特に限定されないが、反応率の点で、下記 (i) ~ (ii) のフッ酸塩が好ましい。

(i) 下記式 (2) で表されるフッ酸塩：

[0027] [化5]



[0028] [式中、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、

水素原子；又は

一個以上のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基若しくはシクロアルキル基を表し、

nは1～5の整数である。]

上記フッ酸塩のうち、式中のR²、R³及びR⁴のいずれかが、1個以上のハロゲン原子で置換されているアルキル基若しくはシクロアルキル基であるフッ酸塩の中では、ハロゲン原子としてフッ素原子で置換されているものが好ましい。

[0029] フッ酸塩 (i) としては、上記式 (2) 中、R²、R³及びR⁴が、同一又は異なって、

水素原子；又は

一個以上のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基若しくは炭素数3～6のシクロアルキル基

を表すものであるフッ酸塩が好ましい。左記フッ酸塩のうち、式中のR²、R³及びR⁴のいずれかが、1個以上のハロゲン原子で置換されているアルキル基若しくはシクロアルキル基であるフッ酸塩の中では、ハロゲン原子としてフッ素原子で置換されているものが好ましい。

[0030] フッ酸塩 (i) としては、上記式 (2) 中、R²、R³及びR⁴が、同一又は異なって、

水素原子；又は

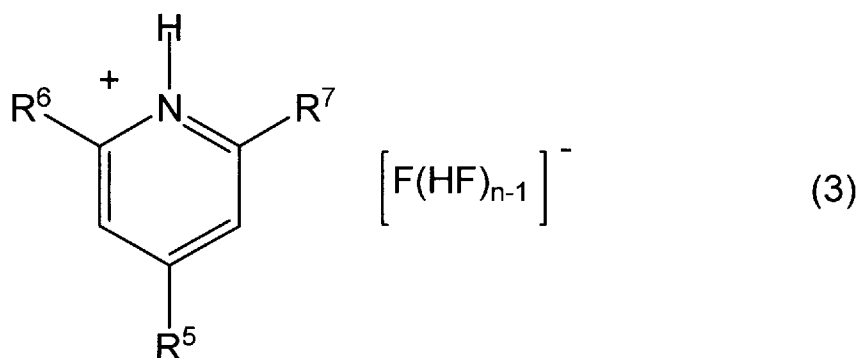
一個以上のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数が1若しくは2のアルキル基若しくは炭素数が3若しくは4のシクロアルキル基を表すものであるフッ酸塩がより好ましい。左記フッ酸塩のうち、式中の R^2 、 R^3 及び R^4 のいずれかが、1個以上のハロゲン原子で置換されているアルキル基若しくはシクロアルキル基であるフッ酸塩の中では、ハロゲン原子としてフッ素原子で置換されているものが好ましい。

[0031] フッ酸塩 (i) としては、上記式 (2) 中、 n が1～5であるものが好ましい。

[0032] フッ酸塩 (i) の好ましい具体例として、フッ化アンモニウム (NH_4F)、一水素二フッ化アンモニウム (NH_4FHF)、フッ化メチルアミン ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{F}$)、フッ化エチルアミン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{F}$)、フッ化ブチルアミン ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{F}$)、フッ化ジメチルアミン ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{F}$)、フッ化ジエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{F}$)、フッ化トリエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\text{F}$) 及びトリエチルアミン三フッ化水素酸塩 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$) 等が挙げられる。これらの中で、フッ化アンモニウム (NH_4F)、フッ化メチルアミン ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{F}$)、フッ化エチルアミン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{F}$) 及びトリエチルアミン三フッ化水素酸塩 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$) がより好ましい。

(i i) 下記式 (3) で表されるフッ酸塩：

[0033] [化6]



[0034] [式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、

水素原子；又は

一個以上のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基若しくはシクロ

アルキル基を表し、

n は 1 ～ 5 の整数である。]

上記フッ酸塩のうち、式中のR⁵、R⁶及びR⁷のいずれかが、1個以上のハロゲン原子で置換されているアルキル基若しくはシクロアルキル基であるフッ酸塩の中では、ハロゲン原子としてフッ素原子で置換されているものが好ましい。

[0035] フッ酸塩 (i i) としては、上記式 (3) 中、n が 1 ～ 5 であるものが好ましい。

[0036] フッ酸塩 (i i) としては、上記式 (3) 中、R⁵、R⁶及びR⁷が、同一又は異なって、

水素原子；又は

一個以上のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 4 のアルキル基若しくは炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基

を表すものであるフッ酸塩が好ましい。左記フッ酸塩のうち、式中のR⁵、R⁶及びR⁷のいずれかが、1個以上のハロゲン原子で置換されているアルキル基若しくはシクロアルキル基であるフッ酸塩の中では、ハロゲン原子としてフッ素原子で置換されているものが好ましい。

[0037] フッ酸塩 (i i) としては、上記式 (3) 中、R⁵、R⁶及びR⁷が、同一又は異なって、

水素原子；又は

一個以上のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数が 1 若しくは 2 のアルキル基若しくは炭素数が 3 若しくは 4 のシクロアルキル基

を表すものであるフッ酸塩がより好ましい。左記フッ酸塩のうち、式中のR⁵、R⁶及びR⁷のいずれかが、1個以上のハロゲン原子で置換されているアルキル基若しくはシクロアルキル基であるフッ酸塩の中では、ハロゲン原子としてフッ素原子で置換されているものが好ましい。

[0038] フッ酸塩 (i i) の好ましい具体例として、ピリジンフッ酸塩等が挙げられる。

[0039] フッ素化合物（B）は、固体の場合はできるだけ微細粒子であることが好ましい。粒子を細かくすることにより表面積を増やすことができ、ジメチル硫酸（A）と接触させると反応が進行しやすいためである。例えば、フッ化カリウムを用いる場合、平均粒子径は好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは1次粒子の粒子径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。特に、その比表面積が少なくとも $1 \text{ m}^2/\text{g}$ （BET法）以上、好ましくは $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粒子状のものが好ましい。このようなフッ化カリウムは、特に限定されないが、例えば、スプレードライ法により、フッ化カリウムの沈澱を含む溶液をスプレードライすることによって得ることができる。

[0040] また、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化アンモニウム及びフッ化アミン等のフッ化物は、フッ化水素を使う工程やフッ化水素を発生する工程において、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水及びアミン等による中和処理の際に発生したフッ化物の廃棄溶液から再生して使用することができる。これらの廃棄溶液を、加熱することなどにより水分を蒸発させ濃度調整したのちに本発明の製造方法の原料として利用することができる。

[0041] 2. 反応条件

ジメチル硫酸（A）とフッ素化合物（B）の反応は、触媒を用いなくても、ジメチル硫酸（A）を直接あるいは溶媒を用いてフッ素化合物（B）と液相状態で接触させることによって進行させることができる。

[0042] 特に限定されないが、ジメチル硫酸（A）にフッ素化合物（B）を添加することによって反応させることができる。この場合、特に限定されないが、例えば、ジメチル硫酸（A）を液状で貯めておいた容器にフッ素化合物（B）を混合させたのちに、攪拌しながら昇温させて反応させることができる。

[0043] また、特に限定されないが、フッ素化合物（B）にジメチル硫酸（A）を添加することによって反応させることもできる。

[0044] フッ素化合物（B）がフッ化水素又はフッ酸塩を含む場合に無溶媒で、又は溶媒として極性溶媒を用いて反応を行う。また、フッ素化合物（B）がフ

ッ化合物金属塩である場合には溶媒として水を用いて反応を行う。

[0045] 極性溶媒としては、非プロトン性溶媒を用いることができる。非プロトン性溶媒としては、特に限定されないが、DMF、アセトニトリル及び等を使用できる。

[0046] 有機溶媒を用いる場合は、使用する前にモレキュラーシーブなどを用いて脱水しておくことが望ましい。

[0047] 溶媒として水を用いる場合は、中性付近で反応させるとジメチル硫酸の加水分解を抑制できるため好ましい。

[0048] 溶媒として水を用いる場合は、フッ素化合物（B）をあらかじめ水と混合した状態で、そこにジメチル硫酸を徐々に添加することが好ましい。ジメチル硫酸（A）は水溶液中では加水分解してしまうが、このような方法とすることにより、ジメチル硫酸（A）の加水分解を最低限に抑えつつ目的の反応を進行させることができる。徐々に添加する方法としては、フッ素化合物（B）と水の混合物を必要に応じて攪拌しながら、液体のジメチル硫酸を滴下する方法等が挙げられる。滴下速度は特に限定されず、通常行われる範囲から幅広く選択できる。例えば0.5～50 ml/hとすることができる。この場合、攪拌は、特に限定されないが、マグネチックスターラー等を用いて行うことができる。

[0049] フッ素化合物（B）としてフッ化水素を用いて無溶媒で反応を行うことにより、目的生成物であるフッ化メタンの収率が特に向上する。特に限定されないが、通常、フッ化水素を無溶媒でジメチル硫酸（A）と反応させるためには、加圧することによりフッ化水素を液化させた状態で反応させる。加圧の条件としては、フッ化水素を液化させることができればよく、特に限定されないが、例えば圧力0.1～1 MPaとすることもできる。この場合、反応は通常、耐圧容器を使用して行う。

[0050] フッ素化合物（B）としてフッ化金属塩及び／又はフッ酸塩を用いる場合は、水を溶媒として用いて反応を行うことが好ましい。この場合、目的生成物であるフッ化メタンの収率が向上する。この場合、前記の通り、フッ素化

合物（B）をあらかじめ水と混合した状態で、そこにジメチル硫酸を徐々に添加することが好ましい。

[0051] 反応温度については、低すぎると原料の転化率が低下し、高すぎると不純物が多くなる傾向がある。溶媒の有無、用いる溶媒の種類にもよるが、溶媒として水を用いる場合、反応温度は、これらの点で、50～150℃が好ましく、80℃～120℃がより好ましく、90℃～110℃がさらに好ましい。また、溶媒として極性溶媒を用いる場合、同様に、70℃～300℃が好ましく、80℃～200℃がより好ましく、100℃～120℃がさらに好ましい。無溶媒の場合、同様に、80～200℃が好ましく、100℃～180℃がより好ましく、100℃～150℃がさらに好ましい。

[0052] 本発明の方法は、従来の方法にくらべてより低温で、例えば具体的には150℃未満、120℃以下、あるいは100℃以下等で反応を進行させることができるという点で有利である。従来の方法では十分な生成物を得ることが難しかった温度条件であっても、本発明によれば、十分な生成物を得ることができる。

[0053] 反応時の圧力は、低すぎると空気の混入の可能性などがあり、この場合は操作が煩雑になる。これに対して、圧力が高すぎると機器の耐圧性を考慮する必要があり、漏えいの危険性も高くなる。これらの点から、特に加圧の必要がない場合の反応圧力は、0.05～1 MPaが好ましく、0.1～0.5 MPaがより好ましい。特に、反応操作の点では、大気圧（約0.1 MPa）程度の圧力が好ましい。

[0054] 反応時間については特に限定的ではない。原料同士の接触時間が長すぎると、生成物を得るのに長時間を要するので、生産量を上げるためには接触時間を短くすることが好ましいが、接触時間が短すぎると、転化率が下がる傾向がある。このため、反応条件に応じて、原料の転化率と目的物の選択率の点から最も生産性が高くなる接触時間を選べばよい。

[0055] 本発明の製造方法においては特に触媒を使用する必要はないが、必要に応じて触媒を使用してもよい。

[0056] ジメチル硫酸（A）に対するフッ素化合物（B）のモル比は、可能な限り大きいほうが好ましい。しかしながら、フッ素化合物（B）のモル比が大きいと製造原価が高くなるため、経済上問題にならない範囲内でフッ素化合物（B）を過剰にすることが好ましい。例えば、ジメチル硫酸（A）に対するフッ素化合物（B）のモル比は1～100が好ましく、5～50がより好ましく、20～50がさらに好ましい。

[0057] 本発明の方法により得られるフッ化メタンは、必要に応じて公知の方法で分離精製することができる。例えば、蒸留又は抽出等により精製することができる。

[0058] 本発明の方法により得られるフッ化メタンは、半導体製造プロセスにおいて微細構造を形成するためのドライエッチングガス等として有用である。

実施例

[0059] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

[0060] 1. 実施例1～5

1. 1 実施例1

100ccの耐圧容器にフッ化カリウム12g (0.21mol) と純水25gを入れた後、硫酸ジメチル10g (0.08mol) を加えて反応を開始した。100℃になってから、5時間反応させ、最終的な圧力は、0.15MPa/Gを示した。発生したガスを採集し、ガスクロマトグラフィーで分析した。この反応フッ化メタンの理論収量を0.08molとし、フッ化メタンの収量を計算すると0.08molであった。収率100%であった。

[0061] 1. 2 実施例2

100ccの耐圧容器にフッ化カリウム10g (0.17mol) とアセトニトリル20mlを入れた後、硫酸ジメチル10g (0.08mol) を加えて反応を開始した。100℃、4時間反応させて発生したガスを採集し、ガスクロマトグラフィーで分析した。この反応フッ化メタンの理論収量を0.08molとすると、フッ化メタンの収率は27%であり、発生したガスにおける選択率は71%であった。不純物としてジメチルエーテル21%、ギ酸メチル8%を検出した。

[0062] 1. 3 実施例 3

100ccの耐圧容器に硫酸ジメチル10g (0.08mol) を入れた後、フッ化水素10g (0.5mol) を加えて反応を開始した。温度50℃、圧力0.15MPa/Gで5時間反応させた。発生したガスを採集し、ガスクロマトグラフィーで分析した。この反応のフッ化メタンの理論収量を0.16molとしたときの収率は53%であり、選択率は53%であった。不純物としてメタン41%、エタン6%を検出した。

[0063] 2. 実施例 4 ~ 11

アリール冷却器と硫酸ジメチル (DMS) 注入装置を取り付けた 2 ロナスフラスコ (35ml) にフッ化カリウム (KF) と水およびマグネチックスターラーを入れた後に系を密閉した。アリール冷却器の先端には発生するガスを捕集するために、テドラーパックをあらかじめ取り付けて系内が大気圧以上にならないようにした。アリール冷却器に水を流して冷却した状態で、フッ化カリウム水溶液を攪拌しながら、オイルバスで 反応温度まで加熱した。反応温度に達すると、硫酸ジメチル (DMS) 注入装置を用いて硫酸ジメチルを滴下した。

[0064] テドラーパックで捕集したガスに内部標準としてHFC-32を加えた後、GS-GA SPR0カラムを取り付けたガスクロマトグラフィーでHFC-41の定量を行った。

また、フラスコ内の残液を水で希釈し、内部標準としてCH₃COONaを加え、¹H NMR (D₂O) を測定して硫酸ジメチルの転化率を算出した。

[0065] 実施例 4 ~ 11 の結果を表 1 に示す。

[0066]

[表1]

実施例	KF 水溶液			DMS		モル比 KF / DMS	反応		DMS	HFC-41
	KF	水	濃度	滴下量	滴下速度		温度	時間	転化率	収率
	(g)	(ml)	(%)	(g)	(mL/ h)		(℃)	(h)	(%)	(%)
4	5.8	9	64	13	20	1	100	3.5	100	27
5	25	25	100	10	7.5	5	100	3	100	24
6	25	25	100	2.5	4.0	22	100	2	100	66
7	21	21	100	2.0	1.0	22	60	4	100	57
8	21	21	100	2.0	1.0	22	115	2	100	69
9	4.6	10	46	2.0	4.0	5	100	1	100	32
10	21	21	100	2.0	1.0	22	100	2	100	68
11	40	20	200	1.9	1.0	46	100	2	100	80

[0067] 主な不純物はメタノールであり、12%以下のジメチルエーテルおよび0.1%以下のジメトキシメタンを検出した。

[0068] 滴下速度1～20ml/hの全範囲に渡って転化率は100%を示した（実施例4）。

[0069] また、温度が高いほど収率が高い傾向も見られた（実施例7、10及び8）。

[0070] さらに、モル比（KF / DMS）が大きいほど収率が高い傾向も見られ（実施例6及び9、実施例10及び11）、モル比（KF / DMS）46では、収率80%に達した。

[0071] 3. 比較例1

反応温度60℃とした他は実施例2と同じ条件で反応させた。フッ化メタンはほとんど得られなかった。

[0072] 4. 比較例2

水を溶媒として用いた実施例4～11と対比する目的で、ジグライム（Diglyme）を溶媒に用いて同様の反応を行った。反応条件は表2に示した通りとした。

[0073] 結果を表2に示す。収率は1.5%であった。KFの溶媒への溶解量がわずかであるため反応が進行しなかったと考えられる。

[0074] [表2]

比較例	KF 溶液			DMS		モル比 KF / DMS	反応		DMS	HFC-41
	KF	Diglyme	濃度	滴下量	滴下速度		温度	時間	転化率	収率
	(g)	(ml)	(%)	(g)	(mL/ h)		(℃)	(h)	(%)	(%)
2	20	20	飽和	2	1	15	100	6	7.9	1.5

[0075] 5. 実施例 1 2

アリール冷却器とテドラーパックを取り付けたガラス製の50mlナスフラスコに $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$ (2.02g, 12.5mmol)と Me_2SO_4 (1.58g, 12.5mmol)を入れ、140℃にて5時間反応させた。捕集されたテドラーパック内のガス量は0.33gであった。発生したガスの CH_3F の選択率は100%であった。当該反応のフッ化メタンの理論収量を12.5mmolとし、フッ化メタンの収量を計算すると、フッ化メタンの収率は77%であった。

[0076] 6. 実施例 1 3

アリール冷却器とテドラーパックを取り付けたガラス製の50mlナスフラスコに $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$ (4.03g, 25mmol)と Me_2SO_4 (3.15g, 25mmol)を入れ、100℃にて5時間反応させた。捕集されたテドラーパック内のガス量は0.55gであった。発生したガスの CH_3F の選択率は100%であった。フッ化メタンの理論収量を25mmolとし、フッ化メタンの収量を計算すると、フッ化メタンの収率は65%であった。

[0077] 以上の通り、実施例 1 2 および 1 3 では、140℃以下の低温において、大気圧中、ガラス製の容器でフッ化メタンを効率よく生成できた。

請求の範囲

[請求項1]

(A) ジメチル硫酸と

(B) フッ素化合物として、フッ化水素及びフッ酸塩からなる群より
選択される少なくとも一種、又はフッ化物金属塩

を液相で反応させることによりフッ化メタン(CH₃F)を製造する方法で
あって：

前記フッ素化合物 (B) がフッ化水素又はフッ酸塩を含む場合に無溶
媒で、又は溶媒として極性溶媒を用い、かつ

前記フッ素化合物 (B) がフッ化物金属塩である場合に溶媒として水
を用いて反応させることを特徴とする方法。

[請求項2]

フッ化物金属塩が、下記一般式 (1) で表される少なくとも一種のフ
ッ化物金属塩である、請求項 1 に記載の方法。

[化1]

MF

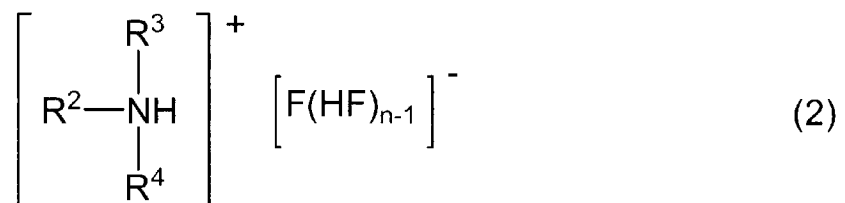
(1)

[式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表す。]

[請求項3]

フッ酸塩が、下記一般式 (2) 又は (3) で表される少なくとも一種
のフッ酸塩である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

[化2]



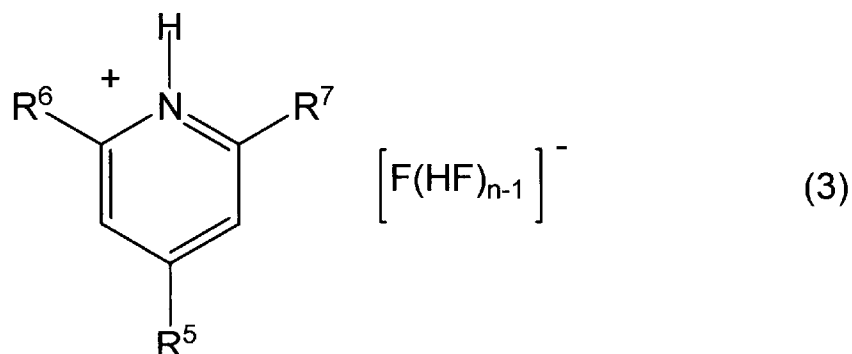
[式中、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、

水素原子；又は

一個以上のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基若しくは
シクロアルキル基を表し、

n は 1 ～ 5 の整数である。]

[化3]



[式中、R⁵、R⁶及びR⁷は、同一又は異なって、
水素原子；又は
一個以上のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基若しくは
シクロアルキル基を表し、
nは1～5の整数である。]

[請求項4] 前記一般式(2)で表されるフッ酸塩が、フッ化アンモニウム(NH₄F)、一水素二フッ化アンモニウム(NH₄FHF)、フッ化メチルアミン(CH₃NH₃F)、フッ化エチルアミン(C₂H₅NH₃F)、フッ化ブチルアミン(C₄H₉NH₃F)、フッ化ジメチルアミン((CH₃)₂NH₂F)、フッ化ジエチルアミン((C₂H₅)₂NH₂F)、フッ化トリエチルアミン((C₂H₅)₃NHF)及びトリエチルアミン三フッ化水素酸塩((C₂H₅)₃N・3HF)からなる群より選択される少なくとも一種のフッ酸塩であり、及び／又は
前記一般式(3)で表されるフッ酸塩が、ピリジンフッ酸塩である、
請求項3に記載の方法。

[請求項5] フッ素化合物(B)としてフッ化水素を用い、無溶媒で前記の反応を行う、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

[請求項6] 加圧することによりフッ化水素を液化させた状態で前記の反応を行う、請求項5に記載の方法。

[請求項7] フッ素化合物(B)としてフッ化物金属塩及び／又はフッ酸塩を用い、水を溶媒として用いて前記の反応を行う、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

[請求項8] フッ素化合物（B）を水に溶解させた水溶液中に、ジメチル硫酸（A）を滴下することにより前記の反応を行う、請求項7に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C17/093(2006.01)i, C07C19/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C17/093, C07C19/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY/CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-201666 A (Central Glass Co., Ltd.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; paragraphs [0021], [0023]; examples (Family: none)	1, 2, 7, 8 1-4, 7, 8 5, 6
Y A	Organic Syntheses, 1943, Coll. Vol. 2, p.399	1-4, 7, 8 5, 6
Y A	JP 62-501974 A (ZAMBON S.p.A.), 06 August 1987 (06.08.1987), claims; page 3, upper left column, lines 12 to 16 & US 4879068 A & WO 1986/004893 A1	1-4, 7, 8 5, 6
A	KENNETH P. YATES et al., The Infra-Red Spectrum of Methyl Fluoride, Phys. Rev., 1947, 71(6), pp. 349-360	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 September, 2014 (22.09.14)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2014 (07.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C17/093(2006.01)i, C07C19/08(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C17/093, C07C19/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY/CASREACT(STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2012-201666 A（セントラル硝子株式会社）2012.10.22, 特許請求の範囲、【0021】、【0023】、実施例（ファミリーなし）	1, 2, 7, 8 1-4, 7, 8 5, 6
Y A	Organic Syntheses, 1943, Coll. Vol. 2, p. 399	1-4, 7, 8 5, 6
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 2 2 . 0 9 . 2 0 1 4	国際調査報告の発送日 0 7 . 1 0 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 井上 千弥子 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3	4 H 9 3 5 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 62-501974 A (ツアンボン・エツセ・ピ・ア) 1987.08.06, 特許 請求の範囲、第3頁左上欄第12～16行 & US 4879068 A & WO 1986/004893 A1	1-4, 7, 8 5, 6
A	KENNETH P. YATES et al., The Infra-Red Spectrum of Methyl Fluoride, Phys. Rev., 1947, 71(6), pp. 349-360	1-8