

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-201666

(P2012-201666A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012. 10. 22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 1/32 (2006.01)	C O 7 C 1/32	4 H O O 6
C O 7 C 19/08 (2006.01)	C O 7 C 19/08	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2011-70386 (P2011-70386)	(71) 出願人	000002200
(22) 出願日	平成23年3月28日 (2011. 3. 28)		セントラル硝子株式会社
			山口県宇部市大字沖宇部5253番地
		(74) 代理人	100145632
			弁理士 小出 誠
		(72) 発明者	高田 直門
			埼玉県川越市今福中台2805番地 セン
			トラル硝子株式会社化学研究所内
		(72) 発明者	岡本 正宗
			埼玉県川越市今福中台2805番地 セン
			トラル硝子株式会社化学研究所内
		(72) 発明者	井村 英明
			埼玉県川越市今福中台2805番地 セン
			トラル硝子株式会社化学研究所内
		Fターム(参考)	4H006 AA02 AC22 AD10 AD16 BB15
			BB22 BB43 BC13 BE61

(54) 【発明の名称】モノフルオロメタンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】

モノフルオロメタン収率が高く、半導体工業の薄膜プロセスでのエッチング剤、クリーニング剤等として使用できる高純度のモノフルオロメタンの製造に適し、かつ簡易な装置と容易な操作で行える簡便なモノフルオロメタンの製造方法を提供する。

【解決手段】

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工程を含む高純度のモノフルオロメタンの製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ジメチル硫酸とアルカリ金属フッ化物を溶媒の存在下に反応させる工程を含むモノフルオロメタンの製造方法。

【請求項 2】

アルカリ金属フッ化物がフッ化カリウムである請求項 1 に記載のモノフルオロメタンの製造方法。

【請求項 3】

溶媒が非極性有機溶媒である請求項 1 または 2 に記載のモノフルオロメタンの製造方法。

【請求項 4】

反応により生成したモノフルオロメタンを気相で留出させることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のモノフルオロメタンの製造方法。

【請求項 5】

反応により生成したモノフルオロメタンを含むモノフルオロメタン組成物を水と接触させる工程を含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のモノフルオロメタンの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、モノフルオロメタン (CH_3F) の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

モノフルオロメタンの製造方法としては、塩化メチルを触媒上においてフッ化水素でフッ素化（塩素 - フッ素交換）する方法が知られている（特許文献 1）。この方法は、高選択率であるが、転化率が低く効率的な生産方法とは言い難い。また、目的生成物であるモノフルオロメタン（沸点： -78°C ）と副生物である塩化水素（沸点： -85°C ）は、沸点が近接しているだけでなく、共沸現象を示すので、蒸留分離が容易ではなく、複雑な精製プロセスが使用される（特許文献 2）。さらに、ヨウ化メチルをテトラ - n - ブチルアンモニウム塩でフッ素化する方法が知られているが（非特許文献 1）、特許文献 1 の方法と比較して出発原料が入手困難である。また、これらの方法の出発原料は毒性が高いだけでなく、オゾン層破壊物質であるので、取り扱いに注意を要する。また、特許文献 2 に記載されているように、ラジカルとの反応性の高い塩素、臭素、ヨウ素等が製品に混入すると、エッチング速度等に影響するので、原料にこれらの含ハロゲン物質を用いることは望ましくない。

【0003】

特許文献 3 には、金属酸化物触媒に 1 - アルコキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンを接触させることによるジフルオロ酢酸フルオリドまたはジフルオロ酢酸エステルの合成時に、副生物としてフッ化アルキルおよびそのフッ化アルキルの分解物であるオレフィンやフッ化水素が生成することが記載されている。

【0004】

また、ジメチル硫酸とフッ化カリウムを混合して加熱するとモノフルオロメタンが生成することが報告されており（非特許文献 2）、メチル硫酸カリウムをフッ化カリウムでフッ素化する方法、ベンゼンスルホン酸フルオリドの存在下メタノールをフッ化カリウムでフッ素化する方法、または、4 - トルエンスルホン酸メチルエステルとフッ化カリウムを反応させる方法でそれぞれモノフルオロメタンが生成すること（非特許文献 3）が知られている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】国際公開第 2005 / 026090 号パンフレット

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2006-111611号公報

【特許文献3】特開平8-92162号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 127, 2050 (2005)

【非特許文献2】Annalen der Pharmacie 15, 59

【非特許文献3】J. Am. Chem. Soc., 77, 4899 (1955)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

モノフルオロメタン収率が高く、高純度のモノフルオロメタンの製造に適し、かつ簡便なモノフルオロメタンの製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、原料化合物のジメチル硫酸、メチル硫酸カリウムまたはp-トルエンスルホン酸メチルエステルのメチル基を分子から分離すると同時に生成したメチル基をフッ化カリウムでフッ素化してモノフルオロメタンを製造する方法を検討したところ、ジメチル硫酸をフッ化カリウムと反応させる際に溶媒を使用すると、反応が比較的低温で進行し、しかも、p-トルエンスルホン酸メチルとフッ化カリウムとの反応とは異なり、ジメチル硫酸はその反応条件において溶媒と反応することなく、モノフルオロメタンの収率が高いことを見出し、本発明に至った。

20

【0009】

すなわち、本発明は、次の通りである。

【0010】

[発明1]

ジメチル硫酸とアルカリ金属フッ化物を溶媒の存在下に反応させる工程を含むモノフルオロメタンの製造方法。

【0011】

[発明2]

アルカリ金属フッ化物がフッ化カリウムである発明1の製造方法。

30

【0012】

[発明3]

溶媒が非極性有機溶媒である発明1または2の製造方法。

【0013】

[発明4]

反応により生成したモノフルオロメタンを気相で留出させることを特徴とする発明1～3の何れかの製造方法。

【0014】

[発明5]

反応により生成したモノフルオロメタンを含むモノフルオロメタン組成物を水と接触させる工程を含む発明1～4の何れかの製造方法。

40

【発明の効果】

【0015】

本発明の製造方法は、モノフルオロメタンの収率が高く、したがって、反応生成物に含まれる不純物量が少なく、しかも、不純物はモノフルオロメタンと沸点差が大きく分離しやすい物質や精製の容易な物質であるので高純度のモノフルオロメタンの製造方法として簡便で有利な方法である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の製造方法は、ジメチル硫酸とアルカリ金属フッ化物を溶媒の存在下に反応させ

50

る工程を含むモノフルオロメタンの製造方法である。この方法が関与する反応は、以下の式で表わされる。

【0017】



式中、Mはアルカリ金属を表す。

【0018】

本発明の原料であるジメチル硫酸 $((CH_3)_2SO_4)$ は、公知の製造方法で得られる。例えば、(1)メタノールと硫酸の反応、(2)硫酸水素メチルの不均化、(3)亜硝酸メチルとクロロスルホン酸メチルの反応など、また、工業的には(4)ジメチルエーテルと三酸化硫黄の連続的反応による方法が挙げられる。

10

【0019】

アルカリ金属フッ化物(MF)は、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウムが好ましく、特にフッ化カリウムまたはフッ化ナトリウムが好ましい。アルカリ金属フッ化物は、スプレイドライまたは蒸発乾固して得られたものでもよい。アルカリ金属フッ化物は無水塩であるかまたは水分含有量の少ないものが好ましく、何れも使用前に乾燥させたり、反応系中で脱水蒸留をして水分を除いておくのが好ましい。形状は問わないが、塊状または粉状が好ましい。一般に工業的に使用されている市販品を用いることができるが、アルカリ金属塩化物、アルカリ金属ヨウ化物、アルカリ金属臭化物等の不純物の少ないものが好ましい。

20

【0020】

アルカリ金属フッ化物は、ジメチル硫酸1モルに対して2モルが当量である。通常、ジメチル硫酸1モルに対しアルカリ金属フッ化物は2~20モルを用い、3~10モルが好ましい。2モル未満では反応が完結せず、ジメチル硫酸は完全に消費されないで、メチル硫酸カリウムが生成するので、モノフルオロメタンの収率が低下して好ましくない。20モルを超える量の使用は反応の点では問題はないが、アルカリ金属フッ化物が無駄になり、また、反応廃棄物が増大するので好ましくない。

【0021】

本発明の方法で使用する溶媒は、極性溶媒である。具体的には、一般に芳香族化合物の核に結合した塩素をフッ化カリウムでフッ素に変換するハレックス反応で使用するのに適する溶媒が好ましく使用でき、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等のポリグライム系溶媒、スルホラン、ジメチルスルホキシド等の硫化物系溶媒、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)等のアミド系溶媒、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類が例示できる。沸点の高い溶媒は目的生成物との分離が容易であるので好ましい。極性溶媒は、攪拌を容易にするだけでなく、アルカリ金属フッ化物の活性化に寄与する。反応系には相間移動触媒を添加してもよい。クラウンエーテルまたは第四級アミン塩を用いることができる。半導体プロセス用のモノフルオロメタンの製造の場合は、四級アミンプロマイド塩等の臭素原子や塩素原子を含むものは、製品中に不純物としてこれらのハロゲン化物が含まれる原因となる虞があるので使用を避けるのが望ましい。

30

【0022】

溶媒の使用量は任意であるが、アルカリ金属フッ化物1質量部に対し、0.1~50質量部であり、1~10質量部が好ましい。0.1質量部未満では、反応の活性化に十分な効果がなく、50質量部を超えるとスループットが低下するので好ましくない。

40

【0023】

反応温度は、50~180℃であり、100~170℃が好ましい。180℃を超えると反応は速くなるが、ジメチル硫酸の分解が起こるので好ましくなく、50℃未満では反応が遅く好ましくない。反応圧力は任意であり、0.1~100MPaで行うことができる。密閉容器で反応する場合はモノフルオロメタンの発生に伴い加圧系となる。流通系で反応する場合は圧力を任意に設定することができ、大気圧より低くない圧力とし、0.1~3MPaが好ましく、0.1~1MPaがより好ましく、0.1~0.2MPaがさら

50

に好ましい。0.1 MPa未満では反応系内への外気、水分の漏れこみの虞があり、3 MPaを超えるのは、モノフルオロメタンが液化する虞があり好ましくない。

【0024】

反応形式は任意であり、バッチ式、半バッチ式、連続式のいずれでもよい。これらの区分にかかわらず次の様な手順で反応を行うことができる。ジメチル硫酸、アルカリ金属フッ化物、溶媒からなるすべての反応試剤を反応器に予め仕込んでおき、その後加熱することで生成したモノフルオロメタンを反応器の圧力を一定に保ちながら反応系外に排出することができ、または密閉系の反応器では反応完了後、反応器内の自圧で排出することができる。また、アルカリ金属フッ化物と溶媒を反応器に仕込み、反応可能な温度まで加熱した後、ジメチル硫酸を滴下等の方法で徐々に添加し、生成したモノフルオロメタンを反応器の圧力を一定に保ちながら反応系外に排出することができ、または密閉系の反応器では反応完了後、反応器内の自圧で排出することができる。反応の促進のために攪拌をすることは好ましい。

10

【0025】

本発明の方法における主な反応生成物は、モノフルオロメタンである。その他に、ジメチルエーテル($(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、沸点 - 25)、プロピレン(C_3H_6 、沸点: - 47)、エチレン(C_2H_4 、沸点: - 104)、メタン(CH_4 、沸点: - 162)が生成することがある。モノフルオロメタンと沸点が近接するトリフルオロメタン(CHF_3 、沸点: - 82)およびジフルオロメタン(CH_2F_2 、- 51.6)、モノフルオロメタンと共沸する塩化水素(HCl)等の蒸留分離が困難な物質は生成しない。

20

【0026】

反応器からの反応生成物の留出に際しては、反応器出口に蒸留塔または凝縮器を設けてモノフルオロメタンを主成分とするように低沸点留分を留出させ、原料、溶媒等の比較的高沸点成分は反応器に留める。その際、ジメチルエーテルやプロピレンなどのモノフルオロエメタンよりも高沸点の成分が留出しないようにして、この操作のみで高純度のモノフルオロメタンを得ることができる。また、比較的生産量の多い副生物のジメチルエーテルを敢えて留出させ、二次反応に基づく不純物の生成を抑制することができるので、ジメチルエーテル濃度の比較的高い低沸点留分を取得してもよく、この留分を後述する方法で容易に減少させることもできる。

【0027】

30

凝縮器としては、一般的な多重管構造を有する凝縮器、蒸留塔としては、外部を冷媒等で冷却した空塔または蒸留用の充填材を内部に有する充填塔へガスを流通させる方法などが挙げられる。さらに、単純な冷却液化に替えて精留塔を用いてもよい。精留塔としては、充填塔、泡鐘塔などが挙げられる。これらの蒸留装置および蒸留方法については、公知の装置、方法に従えばよい。

【0028】

例えば、蒸留塔の段数は、単蒸留から10段程度が好ましい。単蒸留(空塔)でも、条件を調節して99.9%以上の高純度モノフルオロメタンを得ることができることがある。圧力は、反応器の圧力と同じで行うのが簡便であるが、反応器と異なってもよい。通常は反応器と同じ圧力であり、またはそれより低い圧力とし、0.1~0.2 MPaが最も好ましい。凝縮器または塔頂の温度は、- 20 ~ - 78 が好ましい。

40

【0029】

反応器から流出した反応生成物は、フルオロメタンを主とする低沸点留分であり、凝縮器または蒸留塔を通過するかまたは通過しないで外部に留出する。この反応生成物は、少量のジメチルエーテルを含むことがある。ジメチルエーテルは水と接触させた後、乾燥処理することで取り除くことができる。水と接触させる工程(水洗)では、接触方法は、攪拌水中への吹き込み、スパージャーによる水中への吹き込み、気泡塔などを用いるバブリング方式、充填塔を用いるスクラバー方式など、各種の気-液接触方法を任意に適用できる。焼結金属またはガラスフィルターなどを備えたスパージャーは簡便かつ有効である。また、反応生成物は微量の酸性成分を含むことがある。その場合、水および/または塩基

50

性水溶液と接触させて洗浄する。その方法は、前述の気-液接触方法を採用すればよい。塩基性水溶液としては、 KOH 水溶液、 NaOH 水溶液、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液等が例示されるが、接触させた際に生成するフッ化物塩の飽和溶解度が高く、装置の閉塞等のトラブルを起し難い KOH 水溶液が好ましい。これらの洗浄を施した後は、ソーダライム、合成ゼオライト、シリカゲル等の脱水剤によって、水分を除去することが望ましい。また、ソーダライムや合成ゼオライト、シリカゲルは脱水だけでなく、副生成物を除去する効果を有することもある。合成ゼオライトとしては、3A型、4A型、5A型、10X型、13X型などが使用できる。このように、得られたモノフルオロメタンを洗浄および、ゼオライト、ソーダライム等で吸着、乾燥する工程のみで、精密蒸留による精製をしないで、純度を容易に99%以上とすることができ、最適条件で操作した場合、純度を99.9%以上とすることができ、これは、半導体工業におけるエッチングガスやクリーニングガスとして使用するのに十分な純度である。

10

【0030】

さらに、低沸点成分には、微量の CH_4 、 C_2H_4 、 C_3H_6 等が含まれることがあるが、精密蒸留によってさらに高純度化が可能である。精密蒸留は各種の充填材を充填した精留塔を用いて公知の方法で行うことができる。モノフルオロメタン（沸点：-78）を精密蒸留するのは大気圧でもよいが、低温蒸留となるので加圧蒸留が便利である。

【0031】

半導体製造工程用のエッチングガスまたはクリーニングガスの場合は、空気成分を除去するのが好ましい。一般的に実施されている、液体窒素等でモノフルオロメタンの融点以下に冷却・固化し、真空ポンプで空気成分の除去する方法が簡便である。

20

【0032】

モノフルオロメタンは、半導体工業を中心とした薄膜デバイス製造プロセス、光デバイス製造プロセス、超鋼材料製造プロセスなどにおいて、CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法などを用いて作成される薄膜、厚膜をエッチングする所謂エッチングガス（エッチング剤）として有用である。また、これらのプロセスにおいて薄膜等の作成時に装置、配管等へ堆積した薄膜や粉体を除去するための所謂クリーニングガスとしても有用である。

【実施例】

【0033】

以下に本発明について実施態様を挙げて具体的に説明するが、これらによって本発明は限定されない。別途記載のない限り、有機物の組成や純度は、FID検出器のガスクロマトグラフで分析した面積%を表す。また、別途記載のない限り、ケイ素系プロットカラムを用いて分析した。

30

【0034】

〔実施例1〕

圧力計と気相サンプリング口を備えた100ccのステンレス鋼製オートクレーブに、ジメチル硫酸（ $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ）6.3g（0.05mol）、フッ化カリウム（ KF ）5.8g（0.1mol）、ジグライム25g（0.28mol）を仕込み、室温（約25）のオイルバスに浸した。マグネティックスターラーで攪拌しながら、設定温度を150として加温した。約15分で室温から150に到達した後、1時間攪拌を継続したところ、圧力計は1.0MPaを示した。気相部のガスをサンプリングして、ガスクロマトグラフ（GC、FID検出器を使用。以下同じ。）で、分析した結果（面積%）を表に示した。

40

【0035】

【表 1】

実施例	生成物(面積%)					
	CH ₄	C ₂ H ₄	CH ₃ F	C ₃ H ₆	(CH ₃) ₂ O	その他
1	0.036	0.006	99.941	0.004	0.002	0.011
2	n.d.	n.d.	99.949	0.027	0.01	0.014

CH₄:メタン C₂H₄:エチレン CH₃F:モノフルオロメタンC₃H₆:プロピレン (CH₃)₂O:ジメチルエーテル

10

【0036】

[実施例2]

ジグライムの代わりにスルホラン 25 g (0.21 mol) を溶媒に用いた以外、実施例 1 と同じ実験を行った。その結果を表 1 に示した。

【0037】

[実施例3]

ドライアイスを充填したステンレス鋼製コールドフィンガー型凝縮器、圧力計、温度センサー、攪拌翼を備えた 1.5 L のステンレス鋼製オートクレーブにフッ化カリウム (K F) 93 g (1.6 mol)、スルホラン 390 g、ジメチル硫酸 94 g (0.75 mol) を仕込み、攪拌しながらオイルバスで加熱した。10 分後、内温が 100 となり、圧力計は 0.1 MPa G (ゲージ圧) を示し、主にジメチルエーテル ((CH₃)₂O) の還流が確認された時、凝縮器の出口バルブを開け、液体窒素で冷却されたステンレス鋼製シリンダーに生成ガスの捕集を開始した。ガス発生状況を見ながら、90 分間で 140 まで昇温し、90 分ホールドした。ステンレス鋼製シリンダーに捕集された 24.2 g の粗ガスをガスクロマトグラフ (GC) で分析した。その結果、CH₃F 96.700 面積%、C₃H₆ 0.017 面積%、(CH₃)₂O 3.273 面積%であった。副生成物としては、CH₃F よりも低沸点の成分および CH₃F と沸点が近接する成分は含まれなかった。収率は、92%であった。

20

30

【0038】

[実施例4]

実施例 3 と同様の方法を繰り返して、225 g の粗モノフルオロメタン (96.682 面積%、プロピレン 0.009 面積%、ジメチルエーテル 3.308 面積%) を得た。粗モノフルオロメタンを公称濾過精度 500 ナノメートルのステンレス鋼焼結金属フィルターを通して、水 1000 cc 中をバブリングさせて洗浄した。手順は、粗モノフルオロメタンを充填したステンレス鋼製のシリンダーに調圧弁を付けて 0.05 MPa G (ゲージ圧) に減圧し、次いでニードルバルブで 500 cc / 分に流量制御して、バブリングさせた。洗浄されたガスは、乾燥塔 (4 A 型合成ゼオライトを 300 cc 充填。) を通して乾燥し、液体窒素で冷却したステンレス鋼製のシリンダーで捕集した。200 g の粗モノフルオロメタンを処理した時点で、捕集を止めシリンダーを液体窒素の浴から空気中に取り出した。このシリンダー内容物を液体窒素で冷却して完全に凝固させた。シリンダーを液体窒素の浴から空気中に取り出して表面温度が -160 になるまで、真空ポンプ (アルバック機工 (株) GCD-201X (最高到達真空度: 6.7 × 10⁻¹ Pa)) で減圧した。表面温度が -160 に到達した時点で、真空ポンプとシリンダーの間に設けたバルブを閉めて減圧を中止し、室温に戻して完全に融解させた。この操作を 4 回繰り返してシリンダー内を脱気した。脱気処理後のガスをガスクロマトグラフで分析した結果、モノフルオロメタンの純度は 99.96 面積%であった。残余としてはプロピレン、ジメチルエーテルなどが検出された。

40

【産業上の利用可能性】

50

【 0 0 3 9 】

半導体工業の薄膜プロセスでのエッチング剤、クリーニング剤等の高純度モノフルオロメタンの製造方法として有用である。