

明 細 書

発明の名称：フルオロ－２－ブテンの保管方法

技術分野

[0001] 本発明はフルオロ－２－ブテンの保管方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献１、２等の開示の不飽和フルオロカーボン、ドライエッチングのエッチングガスとして使用される場合がある。不飽和フルオロカーボンの中でもフルオロ－２－ブテンは、最先端のドライエッチングプロセスで使用可能なエッチングガスとして注目されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：日本国特許公報 第６４５１８１０号

特許文献２：日本国特許公開公報 ２０１９年第０３４９７２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、フルオロ－２－ブテンにはＺ体、Ｅ体の幾何異性体が存在し、長期間にわたる保管中に異性化反応が進行するおそれがあった。

本発明は、保管中に異性化反応が進行しにくいフルオロ－２－ブテンの保管方法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

[0005] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の〔１〕～〔３〕の通りである。

〔１〕 一般式 $C_4H_xF_y$ で表され且つ前記一般式中の x が０以上７以下、 y が１以上８以下、 $x+y$ が８であるフルオロ－２－ブテンの保管方法であって、

前記フルオロ－２－ブテンがフッ化水素を不純物として含有するか又は含有せず、前記含有する場合の気相部のフッ化水素の濃度を１００体積ppm

以下として前記フルオロ－２－ブテンを容器内に保管するフルオロ－２－ブテンの保管方法。

[0006] [2] 前記フルオロ－２－ブテンが(Z)－１, １, １, ４, ４, ４－ヘキサフルオロ－２－ブテン、(E)－１, １, １, ４, ４, ４－ヘキサフルオロ－２－ブテン、(Z)－１, １, １, ２, ４, ４, ４－ヘプタフルオロ－２－ブテン、(E)－１, １, １, ２, ４, ４, ４－ヘプタフルオロ－２－ブテン、(Z)－１, １, １, ２, ３, ４, ４, ４－オクタフルオロ－２－ブテン、及び(E)－１, １, １, ２, ３, ４, ４, ４－オクタフルオロ－２－ブテンから選ばれる少なくとも１つである[1]に記載のフルオロ－２－ブテンの保管方法。

[3] －２０℃以上５０℃以下の温度で保管する[1]又は[2]に記載のフルオロ－２－ブテンの保管方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、保管中にフルオロ－２－ブテンの異性化反応が進行しにくい。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0009] 本実施形態に係るフルオロ－２－ブテンの保管方法は、一般式 $C_4H_xF_y$ で表され且つ一般式中の x が０以上７以下、 y が１以上８以下、 $x + y$ が８であるフルオロ－２－ブテンの保管方法であって、フルオロ－２－ブテンがフッ化水素(HF)を不純物として含有するか又は含有せず、前記含有する場合の気相部のフッ化水素の濃度を１００体積ppm以下としてフルオロ－２－ブテンを容器内に保管する方法である。

[0010] フルオロ－２－ブテンがフッ化水素を不純物として含有していると、フッ化水素の触媒作用によってフルオロ－２－ブテンの異性化反応が促進される

。そのため、フッ化水素を含有するフルオロ－２－ブテンは、保管中に異性化反応が進行し、純度が低下するおそれがある。

[0011] 本実施形態に係るフルオロ－２－ブテンの保管方法によって保管されたフルオロ－２－ブテンは、フッ化水素を含有していないか又は含有していてもその含有量が少ないため、長期間にわたる保管においても異性化反応が進行しにくく、純度の低下が起こりにくい。よって、フルオロ－２－ブテンを長期間にわたって安定して保管することができる。

[0012] 特許文献１、２に開示の技術においては、不飽和フルオロカーボン中のフッ化水素の濃度が考慮されていない。そのため、特許文献１、２に開示の技術によりフルオロ－２－ブテンを保管した場合には、フルオロ－２－ブテンの異性化反応がフッ化水素によって促進される場合があった。その結果、保管中にフルオロ－２－ブテンの異性化反応が進行し、純度が低下する場合があった。

[0013] 以下、本実施形態に係るフルオロ－２－ブテンの保管方法について、さらに詳細に説明する。

〔フルオロ－２－ブテン〕

本実施形態に係るフルオロ－２－ブテンは、一般式 $C_4H_xF_y$ で表されるものであり、且つ、一般式中の x が０以上７以下、 y が１以上８以下、 $x + y$ が８との３つの条件を満たすものである。フルオロ－２－ブテンの種類は、上記要件を満たしていれば特に限定されるものではない。

[0014] フルオロ－２－ブテンの具体例としては、 $(Z) - CHF_2 - CF = CF - CF_3$ 、 $(E) - CHF_2 - CF = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CF_3 - CH = CF - CF_3$ 、 $(E) - CF_3 - CH = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CH_2F - CF = CF - CF_3$ 、 $(E) - CH_2F - CF = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CHF_2 - CH = CF - CF_3$ 、 $(E) - CHF_2 - CH = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CHF_2 - CF = CF - CHF_2$ 、 $(E) - CHF_2 - CF = CF - CHF_2$ 、 $(Z) - CF_3 - CH = CH - CF_3$ 、 $(E) - CF_3 - CH = CH - CF_3$ 、 $(Z) - CH_3 - CF = CF - CF_3$ 、 $(E) - CH_3 - CF = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CH_2F - CH =$

$\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{Z})-\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{E})-\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{Z})-\text{CHF}_2-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{E})-\text{CHF}_2-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{Z})-\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{E})-\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_3$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_3$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{Z})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_3$ 、 $(\text{E})-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_3$ が挙げられる。

[0015] これらのフルオロ-2-ブテンは1種類を単独で用いてもよいし、2種類

以上を併用してもよい。また、上記のフルオロ－２－ブテンには、上記のようにE／Z幾何異性体が存在するが、前記幾何異性体のいずれのフルオロ－２－ブテンも、本実施形態に係るフルオロ－２－ブテンの保管方法に使用することができる。

[0016] フルオロ－２－ブテンを容器に保管する際には、フルオロ－２－ブテンのみからなるガスを容器に保管してもよいし、フルオロ－２－ブテンと希釈ガスを含有する混合ガスを容器に保管してもよい。希釈ガスとしては、窒素ガス(N₂)、ヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、及びキセノン(Xe)から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。希釈ガスの含有量は、容器に保管するガスの総量に対して90体積%以下であることが好ましく、50体積%以下であることがより好ましい。

[0017] [容器]

フルオロ－２－ブテンを保管する容器については、フルオロ－２－ブテンを収容し密封することができるならば、形状、大きさ、材質等は特に限定されるものではない。容器の材質には、金属、セラミック、樹脂等を採用することができる。金属の例としては、マンガン鋼、クロムモリブデン鋼、ステンレス鋼、ハステロイ(登録商標)、インコネル(登録商標)等が挙げられる。

[0018] [不純物]

本実施形態に係るフルオロ－２－ブテンは、フッ化水素を不純物として含有するか又は含有しないが、前記含有する場合の気相部のフッ化水素の濃度を100体積ppm以下として容器内に保管されるため、前述したようにフルオロ－２－ブテンの異性化反応が促進されにくく、その結果、保管中にフルオロ－２－ブテンの異性化反応が進行しにくい。なお、気相部のフッ化水素の濃度が前記濃度以下であれば、液相部のフッ化水素の濃度も十分に低くなる。

[0019] なお、フッ化水素は、フルオロ－２－ブテンの製造工程において生成する

可能性がある。また、フルオロ－２－ブテン中のフッ化水素の濃度は、赤外分光光度計で定量することができるが、前記含有しないとは、赤外分光光度計で定量することができない場合を意味する。

[0020] 保管中にフルオロ－２－ブテンの異性化反応を進行しにくくするためには、気相部のフッ化水素の濃度は、１００体積ｐｐｍ以下である必要があるが、５０体積ｐｐｍ以下であることが好ましく、１０体積ｐｐｍ以下であることがより好ましい。

なお、気相部のフッ化水素の濃度は、１体積ｐｐｍ以上であってもよい。

[0021] 〔フッ化水素の濃度が低いフルオロ－２－ブテンの製造方法〕

フッ化水素の濃度が低いフルオロ－２－ブテンを製造する方法は特に限定されるものではないが、例えば、フッ化水素の濃度が高いフルオロ－２－ブテンからフッ化水素を除去する方法が挙げられる。フルオロ－２－ブテンからフッ化水素を除去する方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を採用することができる。例えば、吸着剤に接触させてフッ化水素を吸着剤に吸着させる方法、反応剤に接触させてフッ化水素と反応剤を反応させる方法、蒸留で分離する方法が挙げられる。吸着剤の具体例としては、モレキュラーシーブや、フッ化ナトリウム等の金属フッ化物が挙げられる。

[0022] 〔保管時の圧力条件〕

本実施形態に係るフルオロ－２－ブテンの保管方法における保管時の圧力条件は、容器内にフルオロ－２－ブテンを密閉して保管できるならば特に限定されるものではないが、０．０５ＭＰａ以上５ＭＰａ以下とすることが好ましく、０．１ＭＰａ以上３ＭＰａ以下とすることがより好ましい。圧力条件が上記の範囲内であれば、容器をドライエッチング装置に接続したときに、加温せずにフルオロ－２－ブテンを流通させることができる。

[0023] 〔保管時の温度条件〕

本実施形態に係るフルオロ－２－ブテンの保管方法における保管時の温度条件は特に限定されるものではないが、－２０℃以上５０℃以下とすることが好ましく、０℃以上４０℃以下とすることがより好ましい。保管時の温度

が -20°C 以上であれば、容器の変形が生じにくいので、容器の気密性が失われて酸素、水等が容器内に混入する可能性が低い。酸素、水等が混入すると、フルオロ -2 -ブテンの重合反応、分解反応が促進されるおそれがある。一方、保管時の温度が 50°C 以下であれば、フルオロ -2 -ブテンの重合反応、分解反応が抑制される。

[0024] [エッチング]

本実施形態に係るフルオロ -2 -ブテンは、エッチングガスとして用いることが可能である。シリコン (Si) を含有する膜を備える半導体を製造する際のエッチングプロセスに、本実施形態に係るフルオロ -2 -ブテンを含有するエッチングガスを用いた場合は、マスクや側壁に保護膜が形成されるため、エッチングの選択性が向上する。

また、本実施形態に係るフルオロ -2 -ブテンを含有するエッチングガスは、プラズマを用いるプラズマエッチング、プラズマを用いないプラズマレスエッチングのいずれにも使用することができる。

[0025] プラズマエッチングとしては、例えば、反応性イオンエッチング (RIE: Reactive Ion Etching)、誘導結合型プラズマ (ICP: Inductively Coupled Plasma) エッチング、容量結合型プラズマ (CCP: Capacitively Coupled Plasma) エッチング、電子サイクロトロン共鳴 (ECR: Electron Cyclotron Resonance) プラズマエッチング、マイクロ波プラズマエッチングが挙げられる。

また、プラズマエッチングにおいては、プラズマは被エッチング部材が設置されたチャンバー内で発生させてもよいし、プラズマ発生室と被エッチング部材を設置するチャンバーとを分けてもよい (すなわち、遠隔プラズマを用いてもよい)。

実施例

[0026] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。フッ化水素を種々の濃度で含有するフルオロ -2 -ブテンを調製した。フルオ

ロー２－ブテンの調製例を以下に説明する。

(調製例１)

マンガン鋼製の容量１０Ｌのボンベ１個と、マンガン鋼製の容量１Ｌのシリンダー４個を用意した。それらシリンダーを順に、シリンダーＡ、シリンダーＢ、シリンダーＣ、シリンダーＤと呼ぶ。ボンベには（Ｚ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテン（沸点：３３℃）５０００ｇを充填し、０℃に冷却することにより液化させ、ほぼ１００ｋＰａの状態で液相部と気相部とを形成させた。シリンダーＡ、Ｂ、Ｃ、Ｄは、真空ポンプで内部を１ｋＰａ以下に減圧した後に－７８℃に冷却した。

[0027] 直径１インチ、長さ３０ｃｍのＳＵＳ製チューブに、ユニオン昭和株式会社製のモレキュラーシーブ５Ａを１００ｍＬ充填した。そして、このＳＵＳ製チューブをボンベに接続した。

ボンベの気相部が存在している上側出口から（Ｚ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテンのガス５００ｇを抜き出し、ＳＵＳ製チューブに供給した。そして、ＳＵＳ製チューブを通過した（Ｚ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテンのガスを、減圧状態のシリンダーＡに捕集した。

[0028] ＳＵＳ製チューブを通過させる際のガスの流量は、マスフローコントローラーにより５００ｍＬ／ｍｉｎに制御した。シリンダーＡに捕集された（Ｚ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテンのガスの量は４９１ｇであった。

シリンダーＡに捕集した（Ｚ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテンを、サンプル１－１とする。シリンダーＡに捕集した（Ｚ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテンのガスを上側出口から抜き出し、赤外分光光度計でフッ化水素の濃度を測定した。結果を表１に示す。なお、赤外分光光度計での測定条件は、以下のとおりである。

赤外分光光度計 : サーマフィッシャーサイエンティフィック株式会社製の N i c o l e t i S 1 0 F T - I R 分光装置

積算回数 : 128回
 ミラー速度 : 0.6329
 光路長 : 3 m
 ガスセル材質 : SUS316
 ガスセル温度 : 100℃
 測定波長範囲 : 800～5000 cm⁻¹
 フッ化水素の測定波長 : 4038 cm⁻¹

[0029] [表1]

	フッ化水素の濃度(体積ppm)
サンプル1-1	10以下
サンプル1-2	34
サンプル1-3	89
サンプル1-4	155

[0030] 次に、シリンダーAを約0℃に昇温して液相部と気相部とを形成させ、シリンダーAの気相部が存在している上側出口から(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス100gを抜き出し、減圧状態のシリンダーBへ移送した。さらに、ボンベから(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス10gを抜き出し、減圧状態のシリンダーBへ移送した。そして、シリンダーBを室温まで昇温して24時間静置した。静置後の(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを、サンプル1-2とする。静置後のシリンダーBの気相部が存在している上側出口から(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを抜き出し、赤外分光光度計でフッ化水素の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0031] 同様に、シリンダーAの気相部が存在している上側出口から(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス100gを抜き出し、減圧状態のシリンダーCへ移送した。さらに、ボンベから(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス100gを抜き出し、減圧状態のシリンダーCへ移送した。そして、シリンダーCを室温まで

昇温して24時間静置した。静置後の(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを、サンプル1-3とする。静置後のシリンダーCの気相部が存在している上側出口から(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを抜き出し、赤外分光光度計でフッ化水素の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0032] 同様に、シリンダーAの気相部が存在している上側出口から(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス100gを抜き出し、減圧状態のシリンダーDへ移送した。さらに、ボンベから(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス200gを抜き出し、減圧状態のシリンダーDへ移送した。そして、シリンダーDを室温まで昇温して24時間静置した。静置後の(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを、サンプル1-4とする。静置後のシリンダーDの気相部が存在している上側出口から(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを抜き出し、赤外分光光度計でフッ化水素の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0033] (調製例2)

フルオロ-2-ブテンとして(E)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン(沸点9℃)を使用した点以外は、調製例1と同様の操作を行って、サンプル2-1~2-4を調製した。そして、それぞれのサンプルのフッ化水素の濃度を赤外分光光度計で測定した。結果を表2に示す。

[0034] [表2]

	フッ化水素の濃度(体積ppm)
サンプル2-1	10以下
サンプル2-2	21
サンプル2-3	76
サンプル2-4	123

[0035] (調製例3)

フルオロ-2-ブテンとして(Z)-1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン(沸点10℃)を使用した点以外は、調製例1と同

様の操作を行って、サンプル 3-1 ～ 3-4 を調製した。そして、それぞれのサンプルのフッ化水素の濃度を赤外分光光度計で測定した。結果を表 3 に示す。

[0036] [表3]

	フッ化水素の濃度(体積ppm)
サンプル3-1	10以下
サンプル3-2	33
サンプル3-3	86
サンプル3-4	141

[0037] (調製例 4)

フルオロ-2-ブテンとして (E)-1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン (沸点 10℃) を使用した点以外は、調製例 1 と同様の操作を行って、サンプル 4-1 ～ 4-4 を調製した。そして、それぞれのサンプルのフッ化水素の濃度を赤外分光光度計で測定した。結果を表 4 に示す。

[0038] [表4]

	フッ化水素の濃度(体積ppm)
サンプル4-1	10以下
サンプル4-2	38
サンプル4-3	95
サンプル4-4	173

[0039] (調製例 5)

フルオロ-2-ブテンとして (Z)-1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロ-2-ブテン (沸点 1℃) を使用した点以外は、調製例 1 と同様の操作を行って、サンプル 5-1 ～ 5-4 を調製した。そして、それぞれのサンプルのフッ化水素の濃度を赤外分光光度計で測定した。結果を表 5 に示す。

[0040]

[表5]

	フッ化水素の濃度(体積ppm)
サンプル5-1	10以下
サンプル5-2	28
サンプル5-3	71
サンプル5-4	116

[0041] (調製例6)

フルオロ-2-ブテンとして(E)-1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロ-2-ブテン(沸点8℃)を使用した点以外は、調製例1と同様の操作を行って、サンプル6-1～6-4を調製した。そして、それぞれのサンプルのフッ化水素の濃度を赤外分光光度計で測定した。結果を表6に示す。

[0042] [表6]

	フッ化水素の濃度(体積ppm)
サンプル6-1	10以下
サンプル6-2	31
サンプル6-3	82
サンプル6-4	151

[0043] (実施例1)

シリンダーAを20℃で30日間静置した後に、シリンダーAの気相部から(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを抜き出し、ガスクロマトグラフィーにより分析して、サンプル1-1中の(E)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの濃度を定量した。その結果、(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの異性化反応の生成物である(E)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンは検出されなかった。

[0044] なお、ガスクロマトグラフィーの測定条件は、以下のとおりである。

ガスクロマトグラフ：株式会社島津製作所製GC-2014

カラム：Carbopack B phase 1% sp-1000

インジェクションの温度：200℃

カラムの温度：150℃

検出器：FID

検出器の温度：200℃

キャリアーガス：ヘリウム

検出限界：1質量ppm

[0045]（実施例2～18及び比較例1～6）

実施例2～18及び比較例1～6における分析対象と分析結果を、実施例1との対比で、表7に示す。すなわち、表7に示した項目以外は、実施例1と同等の操作で分析を行った。

[0046] [表7]

	サンプル／ シリンダー	フルオロ-2-ブテン	幾何異性体の 濃度(質量%)
実施例1	1-1/A	(Z)-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン	検出されず
実施例2	1-2/B	同上	検出されず
実施例3	1-3/C	同上	検出されず
比較例1	1-4/D	同上	3
実施例4	2-1/A	(E)-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン	検出されず
実施例5	2-2/B	同上	検出されず
実施例6	2-3/C	同上	検出されず
比較例2	2-4/D	同上	2
実施例7	3-1/A	(Z)-1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン	検出されず
実施例8	3-2/B	同上	検出されず
実施例9	3-3/C	同上	検出されず
比較例3	3-4/D	同上	3
実施例10	4-1/A	(E)-1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン	検出されず
実施例11	4-2/B	同上	検出されず
実施例12	4-3/C	同上	検出されず
比較例4	4-4/D	同上	4
実施例13	5-1/A	(Z)-1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン	検出されず
実施例14	5-2/B	同上	検出されず
実施例15	5-3/C	同上	検出されず
比較例5	5-4/D	同上	3
実施例16	6-1/A	(E)-1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン	検出されず
実施例17	6-2/B	同上	検出されず
実施例18	6-3/C	同上	検出されず
比較例6	6-4/D	同上	3

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 $C_4H_xF_y$ で表され且つ前記一般式中の x が 0 以上 7 以下、 y が 1 以上 8 以下、 $x + y$ が 8 であるフルオロ－2－ブテンの保管方法であって、
- 前記フルオロ－2－ブテンがフッ化水素を不純物として含有するか又は含有せず、前記含有する場合の気相部のフッ化水素の濃度を 100 体積 ppm 以下として前記フルオロ－2－ブテンを容器内に保管するフルオロ－2－ブテンの保管方法。
- [請求項2] 前記フルオロ－2－ブテンが (Z)－1, 1, 1, 4, 4, 4－ヘキサフルオロ－2－ブテン、(E)－1, 1, 1, 4, 4, 4－ヘキサフルオロ－2－ブテン、(Z)－1, 1, 1, 2, 4, 4, 4－ヘプタフルオロ－2－ブテン、(E)－1, 1, 1, 2, 4, 4, 4－ヘプタフルオロ－2－ブテン、(Z)－1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4－オクタフルオロ－2－ブテン、及び (E)－1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4－オクタフルオロ－2－ブテンから選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 に記載のフルオロ－2－ブテンの保管方法。
- [請求項3] －20℃以上50℃以下の温度で保管する請求項 1 又は請求項 2 に記載のフルオロ－2－ブテンの保管方法。