

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－ブテンがクロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムのうち少なくとも一種を金属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クロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムの濃度の和を1000質量ppb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-ブテンがクロム(Cr)、モリブデン(Mo)、鉄(Fe)、亜鉛(Zn)、及びアルミニウム(Al)のうち少なくとも一種を金属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クロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムの濃度の和を1000質量ppb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、クロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムのうち少なくとも一種を金属不純物として含有していると、金属不純物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、金属不純物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、金属不純物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金属不純物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金属不純物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、 $(Z) - CHF_2 - CF = CF - CF_3$ 、 $(E) - CHF_2 - CF = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CF_3 - CH = CF - CF_3$ 、 $(E) - CF_3 - CH = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CH_2F - CF = CF - CF_3$ 、 $(E) - CH_2F - CF = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CHF_2 - CH = CF$

-CF₃, (E) -CHF₂-CH=CF-CF₃, (Z) -CHF₂-CF=C
F-CHF₂, (E) -CHF₂-CF=CF-CHF₂, (Z) -CF₃-CH
=CH-CF₃, (E) -CF₃-CH=CH-CF₃, (Z) -CH₃-CF=
CF-CF₃, (E) -CH₃-CF=CF-CF₃, (Z) -CH₂F-CH=
CF-CF₃, (E) -CH₂F-CH=CF-CF₃, (Z) -CH₂F-CF
=CH-CF₃, (E) -CH₂F-CF=CH-CF₃, (Z) -CH₂F-C
F=CF-CHF₂, (E) -CH₂F-CF=CF-CHF₂, (Z) -CHF
₂-CH=CH-CF₃, (E) -CHF₂-CH=CH-CF₃, (Z) -CH
F₂-CF=CH-CHF₂, (E) -CHF₂-CF=CH-CHF₂, (Z)
-CH₃-CH=CF-CF₃, (E) -CH₃-CH=CF-CF₃, (Z) -
CH₃-CF=CH-CF₃, (E) -CH₃-CF=CH-CF₃, (Z) -C
H₃-CF=CF-CHF₂, (E) -CH₃-CF=CF-CHF₂, (Z) -
CH₂F-CH=CH-CF₃, (E) -CH₂F-CH=CH-CF₃, (Z)
-CH₂F-CH=CF-CHF₂, (E) -CH₂F-CH=CF-CHF₂,
(Z) -CH₂F-CF=CH-CHF₂, (E) -CH₂F-CF=CH-CH
F₂, (Z) -CH₂F-CF=CF-CH₂F, (E) -CH₂F-CF=CF
-CH₂F, (Z) -CHF₂-CH=CH-CHF₂, (E) -CHF₂-CH
=CH-CHF₂, (Z) -CH₃-CH=CH-CF₃, (E) -CH₃-CH
=CH-CF₃, (Z) -CH₃-CH=CF-CHF₂, (E) -CH₃-CH
=CF-CHF₂, (Z) -CH₃-CF=CH-CHF₂, (E) -CH₃-C
F=CH-CHF₂, (Z) -CH₃-CF=CF-CH₂F, (E) -CH₃-
CF=CF-CH₂F, (Z) -CH₂F-CF=CH-CH₂F, (E) -CH
₂F-CF=CH-CH₂F, (Z) -CH₂F-CH=CH-CHF₂, (E)
-CH₂F-CH=CH-CHF₂, (Z) -CH₃-CH=CH-CHF₂, (
E) -CH₃-CH=CH-CHF₂, (Z) -CH₃-CH=CF-CH₂F,
(E) -CH₃-CH=CF-CH₂F, (Z) -CH₃-CF=CH-CH₂F
, (E) -CH₃-CF=CH-CH₂F, (Z) -CH₃-CF=CF-CH₃
, (E) -CH₃-CF=CF-CH₃, (Z) -CH₂F-CH=CH-CH₂

F、(E)-CH₂F-CH=CH-CH₂F、(Z)-CH₃-CH=CH-CH₂F、(E)-CH₃-CH=CH-CH₂F、(Z)-CH₃-CH=CF-CH₃、(E)-CH₃-CH=CF-CH₃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、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] [金属不純物]

本実施形態に係るフルオロ-2-ブテンは、クロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムのうち少なくとも一種を金属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クロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムの濃度の和を1000質量ppb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。ここで、前記含有しないとは、誘導結合プラズマ質量分析計（ＩＣＰ－ＭＳ）で定量することができない場合を意味する。

[0019] 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、フルオロ－２－ブテンが含有するクロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムの濃度の和は、１０００質量ｐｐｂ以下である必要があるが、５００質量ｐｐｂ以下であることが好ましく、１００質量ｐｐｂ以下であることがより好ましい。

[0020] 保管中のフルオロ－２－ブテンの異性化反応の進行をより抑制するためには、フルオロ－２－ブテンが含有するクロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムの濃度は、それぞれ、３００質量ｐｐｂ以下であることが好ましく、１００質量ｐｐｂ以下であることがより好ましい。ただし、フルオロ－２－ブテンが含有するクロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムの濃度の和は、前記の通りである。

[0021] なお、フルオロ－２－ブテンが含有するクロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムの濃度の和は、１質量ｐｐｂ以上であってもよい。

フルオロ－２－ブテン中のクロム、モリブデン、鉄、亜鉛、アルミニウム等の金属不純物の濃度は、誘導結合プラズマ質量分析計（ＩＣＰ－ＭＳ）で定量することができる。

[0022] 上記した金属不純物は、金属単体、金属化合物、金属ハロゲン化物、金属錯体としてフルオロ－２－ブテン中に含有されている場合がある。このうち金属ハロゲン化物は、異性化反応をより促進することが知られている。フルオロ－２－ブテン中に含まれる微量のハロゲン化水素と金属が、フルオロ－２－ブテンを保管する容器内で反応して、金属ハロゲン化物が生成するおそれがある。

[0023] フルオロ－２－ブテン中における金属不純物の形態としては、微粒子、液滴、気体等が挙げられる。なお、クロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムは、フルオロ－２－ブテンを合成する際に使用する原料、反応器、

精製装置等に由来してフルオロ－２－ブテンに混入すると考えられる。

[0024] 〔金属不純物の濃度が低いフルオロ－２－ブテンの製造方法〕

金属不純物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、金属不純物の濃度が高いフルオロ－２－ブテンから金属不純物を除去する方法が挙げられる。フルオロ－２－ブテンから金属不純物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、フィルターを用いる方法、吸着剤を用いる方法、蒸留が挙げられる。

[0025] フルオロ－２－ブテンガスを選択的に通過させるフィルターの材質は、フルオロ－２－ブテンへの金属成分の混入を避けるためには、樹脂が好ましく、ポリテトラフルオロエチレンが特に好ましい。フィルターの平均孔径は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。平均孔径が上記範囲内であれば、金属不純物を十分に除去すること可能であるとともに、フルオロ－２－ブテンガスの十分な流量を確保して高い生産性を実現できる。

[0026] フィルターを通過させるフルオロ－２－ブテンガスの流量は、 $100\text{ mL}/\text{min}$ 以上 $5000\text{ mL}/\text{min}$ 以下とすることが好ましく、 $300\text{ mL}/\text{min}$ 以上 $1000\text{ mL}/\text{min}$ 以下とすることがより好ましい。または、フィルターを通過させるフルオロ－２－ブテンガスの線速度は、 $3\text{ m}/\text{hr}$ 以上 $150\text{ m}/\text{hr}$ 以下とすることが好ましく、 $9\text{ m}/\text{hr}$ 以上 $30\text{ m}/\text{hr}$ 以下とすることがより好ましい。フルオロ－２－ブテンガスの流量又は線速度が上記範囲内であれば、フルオロ－２－ブテンガスが高圧となることが抑制されて、フルオロ－２－ブテンガスの漏洩リスクが低くなるとともに、高い生産性を実現できる。

[0027] 〔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、 0.05 MPa 以上 5 MPa 以下とすることが好

ましく、0.1 MPa以上3 MPa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。

[0028] 〔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℃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℃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。

[0029] 〔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。

[0030] 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

[0031] 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。金属不純物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－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℃）500gを充填し、10℃に冷却することにより液化させ、ほぼ100kPaの状態では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。

[0032] 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、フィルターを通過させた後に、減圧状態のシリンダーAに捕集した。このフィルターは、フロン工業株式会社製のPTFEフィルターであり、その外径は50mm、厚さは80μm、平均孔径は0.3μmである。フィルター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。

[0033] 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、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を測定

した。結果を表1に示す。なお、誘導結合プラズマ質量分析の条件は、以下の通りである。

誘導結合プラズマ質量分析計 : アジレント・テクノロジー株式会社製の Agilent 7900 ICP-MS

プラズマ誘導コイルの電力 : 1600W

サンプリング深さ : 8mm

キャリアガスの流量 : 0.7L/分

ファーストイオンレンズ印加電圧 : +5.5V

セカンドイオンレンズ印加電圧 : -100V

試料溶液 : 濃度20容量%の硝酸

[0034] [表1]

	Cr	Mo	Fe	Zn	Al	合計
サンプル1-1	3	2	6	6	5	22
サンプル1-2	21	19	24	25	22	111
サンプル1-3	165	161	188	187	174	875
サンプル1-4	311	307	322	324	321	1585

*)数値の単位は質量ppbである。

[0035] 次に、シリンダーAを約10℃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、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0036] 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、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0037] 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、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0038] (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各種金属不純物の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計で測定した。結果を表2に示す。

[0039]

[表2]

	Cr	Mo	Fe	Zn	Al	合計
サンプル2-1	2	4	7	6	7	26
サンプル2-2	17	21	28	24	29	119
サンプル2-3	132	157	191	186	192	858
サンプル2-4	289	307	337	326	335	1594

*)数値の単位は質量ppbである。

[0040] (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各種金属不純物の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計で測定した。結果を表3に示す。

[0041] [表3]

	Cr	Mo	Fe	Zn	Al	合計
サンプル3-1	3	3	6	7	8	27
サンプル3-2	12	14	25	29	31	111
サンプル3-3	128	131	188	193	200	840
サンプル3-4	280	289	311	331	347	1558

*)数値の単位は質量ppbである。

[0042] (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各種金属不純物の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計で測定した。結果を表4に示す。

[0043]

[表4]

	Cr	Mo	Fe	Zn	Al	合計
サンプル4-1	5	3	7	7	8	30
サンプル4-2	21	15	27	27	33	123
サンプル4-3	138	128	192	190	202	850
サンプル4-4	290	276	339	332	349	1586

*)数値の単位は質量ppbである。

[0044] (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各種金属不純物の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計で測定した。結果を表5に示す。

[0045] [表5]

	Cr	Mo	Fe	Zn	Al	合計
サンプル5-1	7	6	9	6	9	37
サンプル5-2	26	24	35	21	34	140
サンプル5-3	144	137	210	184	203	878
サンプル5-4	302	300	353	318	350	1623

*)数値の単位は質量ppbである。

[0046] (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各種金属不純物の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計で測定した。結果を表6に示す。

[0047] [表6]

	Cr	Mo	Fe	Zn	Al	合計
サンプル6-1	5	6	6	8	8	33
サンプル6-2	21	25	27	32	31	136
サンプル6-3	138	138	153	202	201	832
サンプル6-4	288	301	312	322	336	1559

*)数値の単位は質量ppbである。

[0048] (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。

[0049] 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

[0050] (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。

[0051]

[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	2
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	5
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	2
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	6
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	5

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－ブテンがクロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムのうち少なくとも一種を金属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クロム、モリブデン、鉄、亜鉛、及びアルミニウムの濃度の和を 1000 質量 p p b 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。