

(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  
2023年9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号  
**WO 2023/176434 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C07C 17/38 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/007363
- (22) 国際出願日: 2023年2月28日(28.02.2023)
- (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 2022-041526 2022年3月16日(16.03.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社 レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大月 一 晃 (OHTSUKI Kazuaki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田中 秀 ▲ てつ ▼, 外 (TANAKA Hidetetsu et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 弁理士法人日栄国際特許事務所 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, 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 STORING FLUOROALKENE

(54) 発明の名称: フルオロアルケンの保管方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for storing a fluoroalkene, wherein a reaction of the fluoroalkene is not likely to occur during the storage and the fluoroalkene is not susceptible to decrease in the purity even if a stabilizer that suppresses a reaction of the fluoroalkene is not added. According to the present invention, a fluoroalkene that contains a bromine atom or an iodine atom in each molecule is at least one of a fluoroethylene represented by first general formula  $C_2H_pF_qX_r$  and a fluoropropene represented by second general formula  $C_3H_sF_tX_u$  (in the formulae, X represents a bromine atom or an iodine atom); and at least one or none of manganese, cobalt, nickel and silicon is contained therein as a metal impurity. This fluoroalkene is stored in a container, and the sum of the concentrations of manganese, cobalt, nickel and silicon, if these elements are contained therein, is set to be 1,000 ppb by mass or less.

(57) 要約: フルオロアルケンの反応を抑制する安定化剤を添加しなくても、保管中にフルオロアルケンの反応が生じにくく、純度が低下しにくいフルオロアルケンの保管方法を提供する。臭素原子又はヨウ素原子を分子内に有するフルオロアルケンは、第1の一般式  $C_2H_pF_qX_r$  で表されるフルオロエチレン、及び、第2の一般式  $C_3H_sF_tX_u$  で表されるフルオロプロピレンの少なくとも一種であり (Xは臭素原子又はヨウ素原子を示す)、マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素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。このフルオロアルケンを、前記含有する場合はマンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度の和を1000質量ppb以下として、容器内に保管する。

WO 2023/176434 A1

## 明 細 書

発明の名称：フルオロアルケンの保管方法

### 技術分野

[0001] 本発明はフルオロアルケンの保管方法に関する。

### 背景技術

[0002] 臭素原子又はヨウ素原子を分子内に有するフルオロアルケン（例えば2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン）は、消化剤や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（例えば特許文献1、2を参照）。なお、本明細書において単に「フルオロアルケン」と記してある場合は、「臭素原子又はヨウ素原子を分子内に有するフルオロアルケン」を意味する。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公表公報 2014年第534840号  
特許文献2：日本国特許公開公報 2017年第190311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、フルオロアルケンは、安定性が不十分な化合物であるため、分解反応や、臭素原子やヨウ素原子の脱離反応が進行して、フルオロアルケンの純度が低下するおそれがあった。抗酸化剤、水等の安定化剤をフルオロアルケンに添加して、フルオロアルケンの反応を抑制することもできるが、安定化剤の添加によってフルオロアルケンの純度が低下するという問題があった。

本発明は、フルオロアルケンの反応を抑制する安定化剤を添加しなくても、保管中にフルオロアルケンの反応が生じにくく、純度が低下しにくいフルオロアルケ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] ~ [5] の通りである。

[1] 臭素原子又はヨウ素原子を分子内に有するフルオロアルケンの保管方法であって、

前記フルオロアルケンは、第1の一般式  $C_2H_pF_qX_r$  で表され且つ前記第1の一般式中の  $X$  は臭素原子又はヨウ素原子を示し、 $p$  は0以上2以下の整数、 $q$  は1以上3以下の整数、 $r$  は1以上3以下の整数、 $p + q + r$  は4であるフルオロエチレン、及び、第2の一般式  $C_3H_sF_tX_u$  で表され且つ前記第2の一般式中の  $X$  は臭素原子又はヨウ素原子を示し、 $s$  は0以上4以下の整数、 $t$  は1以上5以下の整数、 $u$  は1以上5以下の整数、 $s + t + u$  は6であるフルオロプロペンの少なくとも一種であり、

前記フルオロアルケンがマンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素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マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度の和を1000質量ppb以下として前記フルオロアルケンを容器内に保管するフルオロアルケンの保管方法。

[0006] [2] 前記フルオロアルケンがナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムのうち少なくとも一種を前記金属不純物としてさらに含有するか又は含有せず、前記含有する場合のマンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素、並びに、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度の総和を2000質量ppb以下として前記フルオロアルケンを容器内に保管する [1] に記載のフルオロアルケンの保管方法。

[0007] [3] 前記フルオロアルケンが1-ブromo-1, 2, 2-トリフルオロエチレン、1-ブromo-1-フルオロエチレン、1-ヨード-1, 2, 2-トリフルオロエチレン、1-ヨード-1-フルオロエチレン、2-ブromo-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、及び2-ヨード-3, 3, 3-トリフルオロプロペンから選ばれる少なくとも1つである [1] 又は [2] に記載のフルオロアルケンの保管方法。

[4]  $-20^{\circ}\text{C}$ 以上 $50^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で保管する[1]～[3]のいずれか一項に記載のフルオロアルケンの保管方法。

[5] 前記容器の材質がマンガン鋼である[1]～[4]のいずれか一項に記載のフルオロアルケンの保管方法。

### 発明の効果

[0008] 本発明によれば、フルオロアルケンの反応を抑制する安定化剤を添加しなくても、保管中にフルオロアルケンの反応が生じにくく、フルオロアルケンの純度が低下しにくい。

### 発明を実施するための形態

[0009] 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。

[0010] 本実施形態に係るフルオロアルケンの保管方法は、臭素原子又はヨウ素原子を分子内に有するフルオロアルケンの保管方法であって、フルオロアルケンがマンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、及びケイ素(Si)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マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度の和を1000質量ppb以下としてフルオロアルケンを容器内に保管する方法である。

[0011] このフルオロアルケンは、フルオロエチレン及びフルオロプロペンの少なくとも一種である。フルオロエチレンは、第1の一般式 $\text{C}_2\text{H}_p\text{F}_q\text{X}_r$ で表される化合物であり、第1の一般式中のXは臭素原子又はヨウ素原子を示し、pは0以上2以下の整数、qは1以上3以下の整数、rは1以上3以下の整数、 $p+q+r$ は4である。フルオロプロペンは、第2の一般式 $\text{C}_3\text{H}_s\text{F}_t\text{X}_u$ で表される化合物であり、第2の一般式中のXは臭素原子又はヨウ素原子を示し、sは0以上4以下の整数、tは1以上5以下の整数、uは1以上5以下の整数、 $s+t+u$ は6である。

[0012] フルオロアルケンが、マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素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、例えば、フルオロアルケンの分解反応や、フルオロアルケンからの臭素原子やヨウ素原子の脱離反応が促進される。そのため、金属不純物を含有するフルオロアルケンは、例えば長期間にわたる保管中に、フルオロアルケンの分解生成物や臭素分子、ヨウ素分子が生成し、純度の低下が生じやすい。

[0013] 本実施形態に係るフルオロアルケンの保管方法によって保管されたフルオロアルケンは、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、例えば長期間にわたる保管においても、フルオロアルケンの分解反応や、フルオロアルケンからの臭素原子やヨウ素原子の脱離反応が進行しにくく、フルオロアルケンの分解生成物や臭素分子、ヨウ素分子が生成しにくい。そのため、フルオロアルケンの純度の低下が起こりにくく、長期間にわたって高純度を維持することができる。

[0014] よって、抗酸化剤、水等の安定化剤をフルオロアルケンに添加しなくても、フルオロアルケンを長期間にわたって安定して保管することができる。また、安定化剤の添加によるフルオロアルケンの純度の低下も生じないし、安定化剤の添加によるフルオロアルケンの品質（例えば、消化剤やエッチングガスとしての品質）の低下も生じない。なお、本実施形態に係るフルオロアルケンの保管方法においては、フルオロアルケンに安定化剤を添加してもよいが、本実施形態に係るフルオロアルケンの保管方法の好ましい態様は、安定化剤をフルオロアルケンに添加しない態様である。

[0015] 以下、本実施形態に係るフルオロアルケンの保管方法について、さらに詳細に説明する。

〔臭素原子又はヨウ素原子を分子内に有するフルオロアルケン〕

本実施形態に係るフルオロアルケンの保管方法におけるフルオロアルケンは、上記第1の一般式 $C_2H_pF_qX_r$ で表されるフルオロエチレン及び上記第2の一般式 $C_3H_sF_tX_u$ で表されフルオロプロペンの少なくとも一種である。フ

ルオロアルケンの種類は、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が、上記第1の一般式においてrが1であるフルオロアルケンと、上記第2の一般式においてuが1であるフルオロアルケンが好ましい。

[0016] 臭素原子を分子内に有するフルオロアルケンの具体例としては、 $\text{CFBr}=\text{CH}_2$  (1-ブromo-1-フルオロエチレン)、 $\text{CFBr}=\text{CHF}$ 、 $\text{CFBr}=\text{CF}_2$  (1-ブromo-1, 2, 2-トリフルオロエチレン)、 $\text{CFBr}=\text{CFBr}$ 、 $\text{CFBr}=\text{CHBr}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHBr}$ 、 $\text{CHF}=\text{CHBr}$ 、 $\text{CFBr}=\text{CB r}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CB r}_2$ 、 $\text{CHF}=\text{CB r}_2$ 、 $\text{CHBr}=\text{CB r}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CB rCF}_3$  (2-ブromo-3, 3, 3-トリフルオロプロペン)、 $\text{CHF}=\text{CB rCF}_3$ 、 $\text{CHBr}=\text{CB rCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CB rCF}_3$ 、 $\text{CB r}_2=\text{CB rCF}_3$ 、 $\text{CFBr}=\text{CB rCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CB rCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CHF}=\text{CB rCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CHBr}=\text{CB rCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CB rCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CB r}_2=\text{CB rCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CFBr}=\text{CB rCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CB rCFBr}_2$ 、 $\text{CHF}=\text{CB rCFBr}_2$ 、 $\text{CHBr}=\text{CB rCFBr}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CB rCFBr}_2$ が挙げられる。

[0017] ヨウ素原子を分子内に有するフルオロアルケンの具体例としては、 $\text{CFI}=\text{CH}_2$  (1-ヨード-1-フルオロエチレン)、 $\text{CFI}=\text{CHF}$ 、 $\text{CFI}=\text{CF}_2$  (1-ヨード-1, 2, 2-トリフルオロエチレン)、 $\text{CFI}=\text{CFI}$ 、 $\text{CFI}=\text{CHI}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHI}$ 、 $\text{CHF}=\text{CHI}$ 、 $\text{CFI}=\text{CI}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CI}_2$ 、 $\text{CHF}=\text{CI}_2$ 、 $\text{CHI}=\text{CI}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CI CF}_3$  (2-ヨード-3, 3, 3-トリフルオロプロペン)、 $\text{CHF}=\text{CI CF}_3$ 、 $\text{CHI}=\text{CI CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CI CF}_3$ 、 $\text{CI}_2=\text{CI CF}_3$ 、 $\text{CFI}=\text{CI CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CI CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CHF}=\text{CI CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CHI}=\text{CI CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CI CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CI}_2=\text{CI CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CFI}=\text{CI CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CI CF I}_2$ 、 $\text{CHF}=\text{CI CF I}_2$ 、 $\text{CHI}=\text{CI CF I}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CI CF I}_2$ が挙げられる。

[0018] これらのフルオロアルケンは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、上記のフルオロアルケンの一部には、シス-トランス異性体が存在するものがあるが、シス型、トランス型のいずれのフルオ

ロアルケンも、本実施形態に係るフルオロアルケンの保管方法に使用することができる。

[0019] フルオロアルケンを容器に保管する際には、フルオロアルケンのみからなるガスを容器に保管してもよいし、フルオロアルケンと不活性な希釈ガスを含有する混合ガスを容器に保管してもよい。また、フルオロアルケンの一部又は全部を液化させて容器に保管してもよい。希釈ガスとしては、窒素ガス ( $N_2$ )、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。

[0020] [容器]

フルオロアルケンを保管する容器については、フルオロアルケ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。

[0021] [金属不純物]

本実施形態に係るフルオロアルケンの保管方法におけるフルオロアルケンは、マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素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マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度の和を1000質量ppb以下として容器内に保管されるため、前述した作用効果が奏される。すなわち、フルオロアルケンの分解反応や、フルオロアルケンからの臭素原子やヨウ素原子の脱離反応が進行しにくく、フルオロアルケンの分解生成物や臭素分子、ヨウ素分子が生成しにくい。

[0022] 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。また、本発明におけるマン

ガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素等の金属には、金属原子と金属イオンが包含される。

フルオロアルケンの分解反応や、フルオロアルケンからの臭素原子やヨウ素原子の脱離反応が保管中に進行することを抑制するためには、フルオロアルケンが含有するマンガンを、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度の和は、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。

[0023] 保管中の上記分解反応や上記脱離反応をより抑制するためには、フルオロアルケンが含有するマンガンを、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度は、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。

なお、マンガンを、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度の和は、1質量ppb以上であってもよい。

[0024] フルオロアルケン中のマンガンを、コバルト、ニッケル、及びケイ素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。

保管中の上記分解反応や上記脱離反応をより抑制するためには、フルオロアルケン中のマンガンを、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度とともに、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、マグネシウム（Mg）、及びカルシウム（Ca）の濃度も低濃度とすることが好ましい。

[0025] すなわち、フルオロアルケンが、マンガンを、コバルト、ニッケル、及びケイ素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マンガンを、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度の和を1000質量ppb以下とすることに加えて、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムのうち少なくとも一種を前記金属不純物としてさらに含有するか又は含有せず、前記含有する場合のマンガンを、コバルト、ニッケル、及びケイ素、並びに、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度の総和を2000質量ppb以下としてフルオロアルケン

を保管することが好ましい。

[0026] 前記含有する場合のマンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素、並びに、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度の総和は、1000質量ppb以下とすることがより好ましく、500質量ppb以下とすることがさらに好ましい。

なお、マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素、並びに、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度の総和は、2質量ppb以上であってもよい。

[0027] さらに、保管中の上記脱離反応をより抑制するためには、フルオロアルケン中のマンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度並びにナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度とともに、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、及びアルミニウム（Al）の濃度も低濃度とすることが好ましい。

[0028] すなわち、フルオロアルケンが、マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素のうち少なくとも一種と、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムのうち少なくとも一種とを金属不純物として含有するとともに、銅、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さらに含有する場合には、含有するこれら全ての金属不純物の濃度の和を3000質量ppb以下としてフルオロアルケンを保管することが好ましい。含有するこれら全ての金属不純物の濃度の和は、1500質量ppb以下とすることがより好ましく、1000質量ppb以下とすることがさらに好ましい。

[0029] 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アルケン中に含有されている場合がある。フルオロアルケ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、マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素は、フルオロアルケ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アルケンに混入すると考えられる。

[0030] [金属不純物の濃度が低いフルオロアルケンの製造方法]

金属不純物の濃度が低いフルオロアルケ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アルケンから金属不純物を除去する方法が挙げられる。フルオロアルケ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。

[0031] フルオロアルケンガスを選択的に通過させるフィルターの材質は、フルオロアルケ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 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 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、フルオロアルケ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。

[0032] フィルターを通過させるフルオロアルケンガスの流量は、フィルター面積 $1\text{cm}^2$ 当たり $3\text{mL}/\text{min}$ 以上 $300\text{mL}/\text{min}$ 以下とすることが好ましく、 $10\text{mL}/\text{min}$ 以上 $50\text{mL}/\text{min}$ 以下とすることがより好ましい。フルオロアルケンガスの流量が上記範囲内であれば、フルオロアルケンガスが高圧となることが抑制されて、フルオロアルケ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。

[0033] [保管時の圧力条件]

本実施形態に係るフルオロアルケンの保管方法における保管時の圧力条件は、容器内にフルオロアルケ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、 $0.01\text{MPa}$ 以上 $5\text{MPa}$ 以下とすることが好ましく、 $0.05\text{MPa}$ 以上 $3\text{MPa}$ 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、加湿せずにフルオロアルケンを流通させることができる。

[0034] [保管時の温度条件]

本実施形態に係るフルオロアルケ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、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以上 $50^{\circ}\text{C}$ 以下とすることが好ましく、 $0^{\circ}\text{C}$ 以上 $40^{\circ}\text{C}$ 以下とすることがより好ましい。保管時の温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 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、フルオロアルケンの重合反応、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 $50^{\circ}\text{C}$ 以下であれば、フルオロアルケンの重合反応、分解反応が抑制される。

[0035] [エッチング]

本実施形態に係るフルオロアルケンの保管方法で保管されるフルオロアルケンは、エッチングガスとして用いることが可能である。そして、本実施形態に係るフルオロアルケンの保管方法で保管されるフルオロアルケ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。

[0036] 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

[0037] 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アルケンを調製した。フルオロア

ルケ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、マンガン鋼製の密閉可能な容量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1-ブロモ-1, 2, 2-トリフルオロエチレン5000gを充填し、0℃に冷却することにより液化させ、ほぼ100kPaの状態を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。

[0038] ボンベの気相部が存在している上側出口から1-ブロモ-1, 2, 2-トリフルオロエチレンのガス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-78℃で液化させて捕集した。前記フィルターは、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1-ブロモ-1, 2, 2-トリフルオロエチレンの量は492gであった。

[0039] シリンダーAに捕集した1-ブロモ-1, 2, 2-トリフルオロエチレンを、サンプル1-1とする。シリンダーAに捕集された1-ブロモ-1, 2, 2-トリフルオロエチレンは気相と液相とからなる。その気相部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。

[0040] なお、誘導結合プラズマ質量分析計を用いた各種金属不純物の濃度の測定方法の詳細は、以下のとおりである。

シリンダーAの液相の1-ブロモ-1, 2, 2-トリフルオロエチレンを20℃で気化させながら、その気相部から1-ブロモ-1, 2, 2-トリフルオロエチレンのガスを抜き出し、濃度1mol/Lの硝酸水溶液100gに100mL/minの流量で流通させ、バブリングさせた。このバブリン

グにより、1-ブロモ-1, 2, 2-トリフルオロエチレンと硝酸水溶液を接触させて、硝酸水溶液に金属不純物を吸収させた。バブリング後の硝酸水溶液の質量は80 g (M1)であった。また、バブリング前後のシリンダーAの質量差は50 g (M2)であった。

[0041] バブリング後の硝酸水溶液10 g (M3)を採取し、メスフラスコを用いて超純水で100 mL (V)に希釈した。希釈した硝酸水溶液中の各種金属原子の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計で測定し、その測定値(c1、単位：g/mL)と下記式によって1-ブロモ-1, 2, 2-トリフルオロエチレン中の各種金属原子の濃度(C、単位：g/g)を算出した。

$$C = \{ (c1 \times V) \times (M1 / M3) \} / M2$$

[0042]

[表1]

	Mn	Co	Ni	Si	合計	Na	K	Mg	Ca	合計	全金属不純物の合計
サンプル1-1	5	2	1	3	11	—	—	—	—	—	11
サンプル1-2	23	20	16	19	78	—	—	—	—	—	78
サンプル1-3	222	256	165	156	799	214	208	171	178	771	1570
サンプル1-4	442	429	359	389	1619	—	—	—	—	—	1619

\*)数値の単位は質量ppbである。また、「—」は、測定していないことを表す。

[0043] 次に、シリンダーAを約0℃に冷却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1-ブロモ-1, 2, 2-

トリフルオロエチレンのガス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1-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエチレンのガス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1-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエチレンを、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1-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエチレンのガスを抜き出し、誘導結合プラズマ質量分析計を用いて、上記と同様にして各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0044] 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1-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエチレンのガス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1-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエチレンのガス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1-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエチレンを、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1-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエチレンのガスを抜き出し、誘導結合プラズマ質量分析計を用いて、上記と同様にして各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0045] 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1-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエチレンのガス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1-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエチレンのガス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1-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエチレンを、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1-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエチレンのガスを抜き出し、誘導結合プラズマ質量分析計を用いて、上記と同様にして各種金属不純物の濃度を測定し

た。結果を表 1 に示す。

[0046] (調製例 2)

フルオロアルケンとして 1-ブロモ-1-フルオロエチレンを使用した点とシリンダー A のガスをシリンダー B へ移送する際のシリンダー A の温度を 10℃とした点以外は、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、調製例 1 と同様の方法で、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。

[0047]

[表2]

	Mn	Co	Ni	Si	合計	Na	K	Mg	Ca	合計	全金属不純物の合計
サンプル2-1	6	3	2	3	14	—	—	—	—	—	14
サンプル2-2	25	21	17	17	80	—	—	—	—	—	80
サンプル2-3	219	209	170	172	770	191	167	189	222	769	1539
サンプル2-4	420	417	330	369	1536	—	—	—	—	—	1536

\*) 数値の単位は質量ppbである。また、「—」は、測定していないことを表す。

[0048] (調製例3)

フルオロアルケンとして2-ブromo-3, 3, 3-トリフルオロプロペン

を使用した点とシリンダーAのガスをシリンダーBへ移送する際のシリンダーAの温度を30℃とした点以外は、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、調製例1と同様の方法で、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。

[0049]

[表3]

	Mn	Co	Ni	Si	合計	Na	K	Mg	Ca	合計	全金属不純物の合計
サンプル3-1	2	3	3	4	12	—	—	—	—	—	12
サンプル3-2	25	21	18	16	80	—	—	—	—	—	80
サンプル3-3	217	188	212	251	868	212	210	176	188	786	1654
サンプル3-4	417	428	350	347	1542	—	—	—	—	—	1542

\* )数値の単位は質量ppbである。また、「—」は、測定していないことを表す。

[0050] (調製例4)

フルオロアルケンとして1-ヨード-1, 2, 2-トリフルオロエチレン

を使用した点とシリンダーAのガスをシリンダーBへ移送する際のシリンダーAの温度を30℃とした点以外は、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、調製例1と同様の方法で、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。

[0051]

[表4]

	Mn	Co	Ni	Si	合計	Na	K	Mg	Ca	合計	全金属不純物の合計
サンプル4-1	5	3	1	5	14	—	—	—	—	—	14
サンプル4-2	30	22	18	20	90	—	—	—	—	—	90
サンプル4-3	230	218	193	202	843	255	220	193	205	873	1716
サンプル4-4	453	441	354	412	1660	—	—	—	—	—	1660

\* )数値の単位は質量ppbである。また、「—」は、測定していないことを表す。

## [0052] (実施例1)

密閉したシリンダー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1-ブromo-1, 2, 2-トリフルオロエチレンのガスを抜き出し、ガスクロマトグラフィーとラマン分光法により分析して、サンプル1-1中に存在する1-ブromo-1, 2, 2-トリフルオロエチレンの分解生成物、臭素分子、ヨウ素分子の濃度を定量した。その結果、分解生成物、臭素分子、ヨウ素分子はいずれも検出されなかった。

[0053] 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：carbo pack B\_1% sp-1000

インジェクションの温度：200℃

カラムの温度：100℃

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

[0054] (実施例2～12及び比較例1～4)

実施例2～12及び比較例1～4における分析対象と分析結果を、実施例1との対比で、表5に示す。すなわち、表5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。なお、ガスクロマトグラフィーにおいて、元のフルオロアルケン（例えば実施例1では1-ブromo-1, 2, 2-トリフルオロエチレン）のピークの面積に対する元のフルオロアルケンよりも低分子量側にある全てのピークの合計面積の比（%）を表5に示す。

[0055]

[表5]

	サンプル/ シリンダー	フルオロアルケン	分解生成物の濃度 (ピーク面積の比<%>)	結果
実施例1	1-1/A	1-フロモ-1,2-トリフルオロエチレン	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	98	(+)
実施例4	2-1/A	1-フロモ-1-フルオロエチレン	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	26	(+)
実施例7	3-1/A	2-フロモ-3,3-トリフルオロプロペン	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	45	(+)
実施例10	4-1/A	1-エド-1,2,2-トリフルオロエチレン	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	210	(+)

(-) : 分解生成物が検出されなかった。

(+) : 分解生成物が検出された。

## 請求の範囲

[請求項1] 臭素原子又はヨウ素原子を分子内に有するフルオロアルケンの保管方法であって、

前記フルオロアルケンは、第1の一般式 $C_2H_pF_qX_r$ で表され且つ前記第1の一般式中のXは臭素原子又はヨウ素原子を示し、pは0以上2以下の整数、qは1以上3以下の整数、rは1以上3以下の整数、 $p+q+r$ は4であるフルオロエチレン、及び、第2の一般式 $C_3H_sF_tX_u$ で表され且つ前記第2の一般式中のXは臭素原子又はヨウ素原子を示し、sは0以上4以下の整数、tは1以上5以下の整数、uは1以上5以下の整数、 $s+t+u$ は6であるフルオロプロペンの少なくとも一種であり、

前記フルオロアルケンがマンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素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マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度の和を1000質量ppb以下として前記フルオロアルケンを容器内に保管するフルオロアルケンの保管方法。

[請求項2] 前記フルオロアルケンがナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムのうち少なくとも一種を前記金属不純物としてさらに含有するか又は含有せず、前記含有する場合のマンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素、並びに、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度の総和を2000質量ppb以下として前記フルオロアルケンを容器内に保管する請求項1に記載のフルオロアルケンの保管方法。

[請求項3] 前記フルオロアルケンが1-ブロモ-1, 2, 2-トリフルオロエチレン、1-ブロモ-1-フルオロエチレン、1-ヨード-1, 2, 2-トリフルオロエチレン、1-ヨード-1-フルオロエチレン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、及び2-ヨード-3, 3, 3-トリフルオロプロペンから選ばれる少なくとも1つである

請求項 1 又は請求項 2 に記載のフルオロアルケンの保管方法。

[請求項4]            − 2 0℃以上 5 0℃以下の温度で保管する請求項 1 又は請求項 2 に記載のフルオロアルケンの保管方法。

[請求項5]            前記容器の材質がマンガン鋼である請求項 1 又は請求項 2 に記載のフルオロアルケンの保管方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/007363

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C07C 17/38(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i FI: C07C17/38; C07C21/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C17/38; C07C21/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-534840 A (AMERICAN PACIFIC CORPORATION) 25 December 2014 (2014-12-25) claims, examples	1-5
X	JP 2017-190311 A (TOSOH F-TECH INC) 19 October 2017 (2017-10-19) claims, examples	1-5
X	US 2787646 A (ROBERT NEVILLE HASZELDINE) 02 April 1957 (1957-04-02) claims, example 4	1-5
X	JP 2001-322955 A (KANTO DENKA KOGYO CO LTD) 20 November 2001 (2001-11-20) claims, examples	1-5
X	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. 1956, 78, 59-62 Experimental	1-5
X	JP 5-331083 A (DAIKIN IND LTD) 14 December 1993 (1993-12-14) claims, examples	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>11 April 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 April 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/007363**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/008695 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 22 January 2015 (2015-01-22) paragraph [0019]	5
.....		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/007363**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-534840	A	25 December 2014	US 2013/0146316 A1 claims, examples WO 2013/052850 A1 EP 2763756 A1 CA 2851255 A1	
JP	2017-190311	A	19 October 2017	(Family: none)	
US	2787646	A	02 April 1957	(Family: none)	
JP	2001-322955	A	20 November 2001	(Family: none)	
JP	5-331083	A	14 December 1993	(Family: none)	
WO	2015/008695	A1	22 January 2015	US 2016/0123534 A1 paragraph [0023] EP 3023404 A1 CN 105358511 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 17/38(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i FI: C07C17/38; C07C21/18		
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（IPC）） C07C17/38; C07C21/18 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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 (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	JP 2014-534840 A (アメリカン パシフィック コーポレーション) 25.12.2014 (2014 - 12 - 25) 特許請求の範囲、実施例	1-5
X	JP 2017-190311 A (東ソー・エフテック株式会社) 19.10.2017 (2017 - 10 - 19) 特許請求の範囲、実施例	1-5
X	US 2787646 A (ROBERT NEVILLE HASZELDINE) 02.04.1957 (1957 - 04 - 02) クレーム、実施例 4	1-5
X	JP 2001-322955 A (関東電化工業株式会社) 20.11.2001 (2001 - 11 - 20) 特許請求の範囲、実施例	1-5
X	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1956, 78, 59-62 Experimental	1-5
X	JP 5-331083 A (ダイキン工業株式会社) 14.12.1993 (1993 - 12 - 14) 特許請求の範囲、実施例	1-5
A	WO 2015/008695 A1 (旭硝子株式会社) 22.01.2015 (2015 - 01 - 22) [0019]	5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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の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抵触するものではなく、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	11.04.2023	国際調査報告の発送日 25.04.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  水島 英一郎 4H 3968  電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2023/007363

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2014-534840	A	25.12.2014	US	2013/0146316	A1	
					Claims, Examples		
				WO	2013/052850	A1	
				EP	2763756	A1	
				CA	2851255	A1	
JP	2017-190311	A	19.10.2017	(ファミリーなし)			
US	2787646	A	02.04.1957	(ファミリーなし)			
JP	2001-322955	A	20.11.2001	(ファミリーなし)			
JP	5-331083	A	14.12.1993	(ファミリーなし)			
WO	2015/008695	A1	22.01.2015	US	2016/0123534	A1	
					[0023]		
				EP	3023404	A1	
				CN	105358511	A	