



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I619691 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：103144225

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 18 日

(51) Int. Cl. : C07C17/389 (2006.01)

C07C19/08 (2006.01)

(30) 優先權：2013/12/20 日本

2013-263228

(71) 申請人：日本瑞翁股份有限公司 (日本) ZEON CORPORATION (JP)
日本

(72) 發明人：小日向悠子 KOHINATA, YUKO (JP)

(74) 代理人：丁國隆；黃政誠

(56) 參考文獻：

CN 1111669A

JP 2002-119849A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 15 頁

(54) 名稱

氟化烴化合物之純化方法

(57) 摘要

本發明為一種鏈狀飽和氟化烴化合物之純化方法，其特徵為藉由使碳數 4 或 5 的鏈狀飽和氟化烴化合物之粗製物與二氧化碳吸附量為 50 μ mol/g 以下且平均細孔徑為 3Å 的合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽接觸，除去該粗製物所含的水分。根據本發明，可抑制因鏈狀飽和氟化烴化合物之分解反應而引起的脫 HF 化合物之生成，且有效率地除去水分。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

氟化烴化合物之純化方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種氟化烴化合物之純化方法。更詳細而言，係關於一種將氟化烴化合物純化之方法，其係即使以簡易的設備使氟化烴化合物之粗製物與作為合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽的一種之特定的分子篩(以下有時稱為「MS」)接觸，也可抑制因分解反應而引起的脫HF化合物之生成，且有效率地除去水分。

【先前技術】

【0002】近年來，氟化烴化合物係因為相對於被蝕刻氣體材料之蝕刻選擇性佳，而被利用來作為半導體製造用乾式蝕刻氣體。

半導體製造分野等所使用的氟化碳化合物，為了實現高蝕刻選擇性，需要純化為有機成分純度99.90%以上，且水分濃度50ppm以下之高純度。作為如前述的氟化烴化合物之脫水方法，已知有使用作為一般的脫水劑之MS的方法。

但是，氟化烴化合物與MS接觸的話，會有容易引起異性化或分解反應，而該化合物之純度下降的問題。

【0003】例如，專利文獻1中提出使用平均細孔徑5Å的MS，將六氟-1,3-丁二烯(式； C_4F_6)純化的方法。根據該方法，將該化合物以流通式與MS接觸，可得到至少

99.9%且水分含量100ppm以下的六氟-1,3-丁二烯。

但是，該文獻中，僅記載使用碳數4的不飽和氟化碳化合物之情況。

【0004】專利文獻2中提出特徵為藉由使碳數4~8的氟化烴化合物與MS或氧化鋁接觸，減低氟化氫的氟化烴之純化方法。實施例中有記載在利用MS之處理前後，沒有看到該化合物之純度變化，且也沒有確認到新的分解生成物。又，該文獻中，作為前述氟化烴化合物之具體例，有記載1,1,1,2,4,4,4-七氟正丁烷、1,1,1,2,2,3,5,5,5-九氟正戊烷。但是，實施例中，僅記載使用不是鏈狀化合物而是環狀化合物之八氟環戊烯及1,1,2,2,3,3,4-七氟環戊烷的情況。又，段落(0023)中，關於MS，係記載「最佳者為4A與5A」，且在實施例也使用4A或5A。

【0005】專利文獻3中提出使用以預處理將酸點的量減少至既定量以下之MS3A，抑制有機液之分解反應，將該化合物脫水的方法。但是，實施例中，僅記載使用醇化合物的情況。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開2003-261480號公報(US6,554,319 B1)

[專利文獻2]日本特開2002-47218號公報

[專利文獻3]日本特表2002-531538號公報(WO00/34217號小冊)

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】如前述，作為氟化烴化合物之脫水方法，至今為止也提出種種使用MS，在利用吸附劑的處理前後無純度變化，而將該化合物純化的方法。然而，本案發明人根據專利文獻1之記載，確認到使式： C_4H_9F 所示的鏈狀飽和氟化烴化合物之粗製物與MS5A接觸時，脫HF化合物會增加。

因此，本發明的目的在於提供一種氟化烴化合物之純化方法，其係即使以簡易的設備使氟化烴化合物之粗製物與MS接觸，也可抑制因分解反應而引起的脫HF化合物之生成，且有效率地除去水分。

【0008】本案發明人為了解決前述課題而重複仔細研究的結果發現：使用二氧化碳吸附量為既定量以下，且平均細孔徑為既定徑之MS的話，可抑制氟化烴化合物之因分解反應而引起的脫HF化合物之生成，且有效率地除去水分，進而完成本發明。

[解決課題之手段]

【0009】因此根據本發明，可提供一種鏈狀飽和氟化烴化合物之純化方法，其係藉由使式： C_4H_9F 或 $C_5H_{11}F$ 所示的鏈狀飽和氟化烴化合物之粗製物與二氧化碳吸附量為 $50\mu\text{mol/g}$ 以下且平均細孔徑為 3\AA 的合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽接觸，除去該粗製物所含的水分。

在本發明之純化方法中，該鏈狀飽和氟化烴化合物較佳為並沒有在末端之碳原子鍵結氟原子的鏈狀飽和氟

化烴化合物，更佳為選自於由2-氟丁烷、2-甲基-2-氟丙烷、及2-氟戊烷組成的群組之化合物，特佳為2-氟丁烷。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0010】本發明之純化方法，其特徵為藉由使式： C_4H_9F 或 $C_5H_{11}F$ 所示的鏈狀飽和氟化烴化合物之粗製物與二氧化碳吸附量為 $50\mu\text{mol/g}$ 以下且平均細孔徑為 3\AA 的合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽接觸，除去該粗製物所含的水分。

根據本發明的純化方法，可抑制因分解反應而引起的脫HF化合物之生成，且有效率地除去水分。

【0011】在本發明中，成為純化對象的氟化烴化合物之純度、及脫HF化合物之含量，係為將火焰離子化偵測器(FID)作為檢測器之利用氣相層析而由波峰面積算出的數值。又，該氟化烴化合物中之水分量為使用FT-IR測定的數值。

【0012】在本發明中，成為純化對象的氟化烴化合物為式： C_4H_9F 或 $C_5H_{11}F$ 所示的鏈狀飽和氟化烴化合物。

作為 C_4H_9F 或 $C_5H_{11}F$ 之例，可舉出1-氟丁烷、2-氟丁烷、1-氟-2-甲基丙烷、2-氟-2-甲基丙烷、1-氟戊烷、2-氟戊烷、3-氟戊烷、1-氟-2-甲基丁烷、1-氟-3-甲基丁烷、2-氟-2-甲基丁烷、2-氟-3-甲基丁烷、1-氟-2,2-二甲基

丙烷。該等之中，從得到較本發明更為顯著的效果之觀點來說，選自於由2-氟丁烷、2-甲基-2-氟丙烷、及2-氟戊烷組成的群組之鏈狀飽和氟化烴化合物更佳，2-氟丁烷特佳。

【0013】該等氟化烴化合物為周知化合物。本案說明書中「氟化烴化合物之粗製物」係指利用與合成結晶鋁矽酸鹽的含水金屬鹽之接觸的純化處理之對象物。作為氟化烴化合物之粗製物，通常使用如以下記載的粗製物，但亦可為在利用與合成結晶鋁矽酸鹽的含水金屬鹽之接觸的純化處理前依據另外的純化方法進行純化者。又，本發明的純化方法，亦可重複實施。

【0014】在本發明使用的氟化烴化合物之粗製物，除了式： C_4H_9F 或 $C_5H_{11}F$ 所示的鏈狀飽和氟化烴化合物以外，係包含微量的脫HF化合物或水分等。前述粗製物所含的脫HF化合物之含量，通常為0.01%~0.1%，較佳為0.02%~0.05%。

又，前述粗製物所含的水分量(亦即，與合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽接觸前的氟化烴化合物之粗製物中所含的水分含量)，採用體積基準通常為100ppm~5000ppm，較佳為100ppm~3000ppm。

【0015】在本發明使用的氟化烴化合物之粗製物，可利用周知的製造方法製造，並取得。例如，2-氟丁烷之粗製物，可利用J.Org.Chem,44(22),3872(1987)記載之方法製造，並取得。又，在本發明中，作為氟化烴化合物之粗製物，也可使用市售者。

【0016】在本發明使用的合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽(MS)係為平均細孔徑為 3\AA 之分子篩(MS3A)。一般而言，MS係作為固體酸廣為所知。在如前述的MS中，根據即使使氟化烴化合物接觸，也可抑制因分解反應而引起的脫HF化合物之生成，且有效率地除去水分，係使用二氧化碳吸附量為 $50\mu\text{mol/g}$ 以下者，較佳為二氧化碳吸附量為 $40\mu\text{mol/g}$ 以下，更佳為 $30\mu\text{mol/g}$ 以下者。再者，二氧化碳吸附量之測定方法，係為後述之實施例記載的方法。

【0017】二氧化碳吸附量為 $50\mu\text{mol/g}$ 以下，且平均細孔徑為 3\AA 的合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽為周知物質，可利用周知的方法製造並取得。又，亦可直接使用市售之二氧化碳吸附量為 $50\mu\text{mol/g}$ 以下且平均細孔徑為 3\AA 的合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽。

【0018】合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽，係以丸粒狀、Trisiv狀、珠粒狀、粉末狀等種種的形狀在市面上販售。其中，從脫水效果佳或處理性之觀點，丸粒狀者較佳，直徑 $1\sim 4\text{mm}$ 之丸粒狀更佳，直徑 $1.5\sim 3.5\text{mm}$ 之丸粒狀者特佳。

【0019】合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽，在使用前亦可視需要進行活性化處理。

【0020】合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽的使用量，相對於氟化烴化合物100重量份較佳為 $5\sim 80$ 重量份，更佳為 $10\sim 50$ 重量份。合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽的使用量過少時，有脫水能力下降的傾向，相反地即使使

合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽使用量過多，效果也不會特別上升，且生產性會下降。

【0021】作為使氟化烴化合物之粗製物與合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽接觸的方法，例如，可舉出：(1)在已加入有合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽的容器中，投入純化的氟化烴化合物之粗製物並予以放置的浸漬法；(2)在填充有合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽的管中，流通氟化烴化合物之粗製物，使兩者接觸的流通法等。可為浸漬法、流通法中之任一方法，且可適當選擇。

【0022】使氟化烴化合物之粗製物與合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽接觸的溫度，依使用的氟化烴化合物之沸點而異，但溫度較沸點更高時，有導致產率下降的可能，因此在較沸點低的溫度下接觸較為理想。從生產性之觀點，接觸溫度為0～50℃的範圍較佳，更佳為0～30℃的範圍。

【0023】使氟化烴化合物之粗製物與合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽接觸的時間，通常為1小時～72小時。

【0024】作為利用藉由使氟化烴化合物之粗製物與合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽接觸而引起的分解反應之產生的脫HF化合物，例如，作為2-氟丁烷之脫HF化合物，可舉出(E)-2-丁烯、(Z)-2-丁烯、1-丁烯。

【0025】根據本發明之純化方法，可抑制因分解反應而引起的脫HF化合物之生成，且有效率地除去水分。

氟化烴化合物之粗製物與合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽的接觸處理後之氟化烴化合物的純化物中之脫

HF化合物的含量，較佳為0.1%以下，更佳為0.05%以下。

【0026】又，前述氟化烴化合物的純化物之純度，採用體積基準，通常為99.90%以上，較佳為99.95%以上。

又，前述純化物所含的水分量(亦即，與合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽接觸後的氟化烴化合物之純化物中所含的水分含量)，採用體積基準，通常為50ppm以下，較佳為30ppm，更佳為20ppm以下。

[實施例]

【0027】以下，舉出實施例進一步具體地說明本發明，但本發明並沒有限定於該等之實施例。

【0028】在以下採用之分析方法係如下述。

(1)合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽的二氧化碳吸附量之測定

合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽的二氧化碳吸附量(固體表面之鹼點的量)係利用升溫脫離測定法(TPD法)求得。

將合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽0.1g加入至全自動升溫脫離光譜裝置(BEL Japan公司製、型號名；TPD-1-ATw)的測定用盒，將包含0.5體積%之二氧化碳氣體的氮氣，在氣流下以100ml/分鐘而於100℃下保持30分鐘後變更爲氮氣，並以50ml/分鐘之速度流動30分鐘。接著，以10℃/分鐘升溫直到800℃，將此時脫離的二氧化碳量之合計作爲合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽的二氧化碳吸附量($\mu\text{mol/g}$)。

【0029】(2)脫 HF 化合物量之測定

氟化烴化合物之粗製物的浸漬處理前後之脫 HF 化合物量係利用氣相層析由波峰面積算出。

• 氣相層析分析(GC分析)之條件係如下述。

裝置：Agilent(註冊商標)7890A(安捷倫公司製)

管柱：GL Sciences公司製、製品名「Inert Cap(註冊商標)1」、長度60m、內徑0.25mm、膜厚1.5 μ m

管柱溫度：在40 $^{\circ}$ C保持20分鐘

注入溫度：80 $^{\circ}$ C

載體氣體：氮

分離比：40/1

檢測器：FID

(3)水分含量之測定

氟化烴化合物之粗製物的浸漬處理前後之水分含量(vppm：Volumetric Parts per Million)係利用測定FT-IR而求得。

測定裝置：FT-IR測定裝置(大塚電子公司製、製品名：IG-1000))

盒長：10m

【0030】(實施例1)

將平均細孔徑為3 \AA 之分子篩MS3A(A)(TOSOH公司製、製品名：zeorum(註冊商標)A3)5g與2-氟丁烷20g加入玻璃安瓿瓶，在23 $^{\circ}$ C浸漬72小時。測定浸漬前後之2-氟丁烷中的脫HF化合物量及水分量。又，測定浸漬前之MS3A(A)的二氧化碳吸附量。

【0031】(實施例2)

使用平均細孔徑 3\AA 之MS3A(B)(UNION SHOWA公司製、商品名：分子篩3A丸粒1.6)代替MS3A(A)，除此以外係與實施例1同樣地進行，測定脫HF化合物量、水分量及、浸漬前之MS3A(B)的二氧化碳吸附量。

【0032】(比較例1)

使用平均細孔徑 3\AA 之MS3A(C)(和光純藥公司製)代替MS3A(A)，除此以外係與實施例1同樣地進行，測定脫HF化合物量、水分量、及浸漬前之MS3A(C)的二氧化碳吸附量。

【0033】(比較例2)

使用平均細孔徑 3\AA 之MS3A(D)(水澤化學公司製、製品名：MIZUKASIEVES(註冊商標)3A)代替MS3A(A)，除此以外係與實施例1同樣地進行，測定脫HF化合物量、水分量、及浸漬前之MS3A(D)的二氧化碳吸附量。

【0034】(比較例3)

使用平均細孔徑為 4\AA 之分子篩MS4A(UNION SHOWA公司製、商品名：分子篩4A丸粒1.6)代替MS3A(A)，除此以外係與實施例1同樣地進行，測定脫HF化合物量、水分量、及浸漬前之MS4A的二氧化碳吸附量。

【0035】(比較例4)

使用平均細孔徑為 5\AA 之分子篩MS5A(UNION SHOWA公司製、商品名：分子篩5A丸粒1.6)代替MS3A(A)，除此以外係與實施例1同樣地進行，測定脫HF化合物量、水分量、及浸漬前之MS5A的二氧化碳吸附量。

【0036】(實施例3)

使用2-甲基-2-氟丙烷代替2-氟丁烷，除此以外係與實施例1同樣地進行，測定脫HF化合物量、水分量、二氧化碳吸附量。

【0037】(比較例5)

使用MS3A(C)代替MS3A(A)，除此以外係與實施例3同樣地進行，測定脫HF化合物量、水分量、及浸漬前之MS3A(C)的二氧化碳吸附量。

【0038】(實施例4)

使用2-氟戊烷代替2-氟丁烷，除此以外係與實施例1同樣地進行，測定脫HF化合物量、水分量、及浸漬前之MS3A(A)的二氧化碳吸附量。

【0039】(比較例6)

使用MS3A(C)代替MS3A(A)，除此以外係與實施例4同樣地進行，測定脫HF化合物量、水分量、及浸漬前之MS3A(C)的二氧化碳吸附量。

表1表示實施例1~4、比較例1~6之結果。

【0040】[表1]

	純化處理對象化合物	吸附劑	二氧化碳吸附量 ($\mu\text{mol/g}$)	脫HF化合物量(%)		水分量(vppm)	
				浸漬前	浸漬後	浸漬前	浸漬後
實施例1	2-氟丁烷	MS3A(A)	25	0.04	0.04	2457	10
實施例2		MS3A(B)	18	0.02	0.02	2930	8
比較例1		MS3A(C)	314	0.02	1.37	2930	12
比較例2		MS3A(D)	151	0.04	0.42	2457	9
比較例3		MS4A	32	0.02	4.10	2930	8
比較例4		MS5A	128	0.02	20.19	2930	9
實施例3		2-甲基-2-氟丙烷	MS3A(A)	25	0.07	0.08	2120
比較例5	MS3A(C)		314	0.08	2.23	2120	25
實施例4	2-氟戊烷	MS3A(A)	25	0.06	0.06	2014	21
比較例6		MS3A(C)	314	0.07	2.15	2014	27

【0041】如表 1 所示，使式： C_4H_9F 或 $C_5H_{11}F$ 所示的鏈狀飽和氟化烴化合物與二氧化碳吸附量 $50\mu\text{mol/g}$ 以下之MS3A(平均細孔徑為 3\AA 之MS)接觸時，可抑制因分解反應等而引起的脫HF化合物之生成量，且有效率地除去水分(實施例 1~4)。

另一方面，可知前述鏈狀氟化烴化合物與 $50\mu\text{mol/g}$ 以上之MS3A接觸時，在浸漬處理後，脫HF化合物量會增加(比較例 1、2、5、6)。又，可知與前述鏈狀氟化烴化合物接觸之MS為MS4A(平均細孔徑為 4\AA 之MS)或MS5A(平均細孔徑為 5\AA 之MS)時，不論其二氧化碳吸附量，在浸漬處理後，脫HF化合物量均會增加(比較例 3、4)。

【符號說明】

無。

發明摘要

※ 申請案號：103144225

※ 申請日：103/12/18

※IPC 分類：C07C 17/389 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

氟化烴化合物之純化方法

【中文】

本發明為一種鏈狀飽和氟化烴化合物之純化方法，其特徵為藉由使碳數4或5的鏈狀飽和氟化烴化合物之粗製物與二氧化碳吸附量為 $50\mu\text{mol/g}$ 以下且平均細孔徑為 3\AA 的合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽接觸，除去該粗製物所含的水分。根據本發明，可抑制因鏈狀飽和氟化烴化合物之分解反應而引起的脫HF化合物之生成，且有效率地除去水分。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種鏈狀飽和氟化烴化合物之純化方法，其特徵為藉由使式： C_4H_9F 或 $C_5H_{11}F$ 所示的鏈狀飽和氟化烴化合物之粗製物與二氧化碳吸附量為 $50\mu\text{mol/g}$ 以下且平均細孔徑為 3\AA 的合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽接觸，除去該粗製物所含的水分，

其中，該合成結晶鋁矽酸鹽之含水金屬鹽的使用量，相對於該氟化烴化合物100重量份，為5~80重量份。

2. 如請求項1之純化方法，其中該鏈狀飽和氟化烴化合物並沒有在末端之碳原子鍵結氟原子。
3. 如請求項1或2之純化方法，其中該鏈狀飽和氟化烴化合物係為選自於由2-氟丁烷、2-甲基-2-氟丙烷、及2-氟戊烷組成的群組之化合物。
4. 如請求項1或2之純化方法，其中該鏈狀飽和氟化烴化合物為2-氟丁烷。