



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116368111 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 30

(21) 申请号 202180069513.6

(22) 申请日 2021.10.08

(30) 优先权数据

2020-173922 2020.10.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/037429 2021.10.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/080275 JA 2022.04.21

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京都

(72) 发明人 铃木淳

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 王潇悦 段承恩

(51) Int.Cl.

C07C 21/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

氟-2-丁烯的保存方法

(57) 摘要

提供一种在保存中不易进行异构化反应的氟-2-丁烯的保存方法。由通式 $C_4H_xF_y$ 表示,并且通式中的x为0以上7以下,y为1以上8以下,x+y为8的氟-2-丁烯,含有或者不含有氟化氢作为杂质。将所述含有时的气相部的氟化氢浓度设为100体积ppm以下而将该氟-2-丁烯保存在容器内。

1. 一种氟-2-丁烯的保存方法,所述氟-2-丁烯由通式 $C_4H_xF_y$ 表示,所述通式中的x为0以上且7以下,y为1以上且8以下,并且x+y为8,

使所述氟-2-丁烯不含有氟化氢作为杂质而将所述氟-2-丁烯保存在容器内,

或者在所述氟-2-丁烯含有所述氟化氢时,将气相部的氟化氢的浓度设为100体积ppm以下,而将所述氟-2-丁烯保存在容器内。

2. 根据权利要求1所述的氟-2-丁烯的保存方法,所述氟-2-丁烯是选自Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、Z-1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯、E-1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯、Z-1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯和E-1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的氟-2-丁烯的保存方法,在-20℃以上且50℃以下的温度下保存。

氟-2-丁烯的保存方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氟-2-丁烯的保存方法。

背景技术

[0002] 专利文献1、2等公开的不饱和氟碳化合物被用作干蚀刻的蚀刻气体。在不饱和氟碳化合物之中,氟-2-丁烯作为可在最尖端的干蚀刻工艺中使用的蚀刻气体受到关注。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本专利公报第6451810号

[0006] 专利文献2:日本专利公开公报2019年第034972号

发明内容

[0007] 但是,氟-2-丁烯存在Z型、E型的几何异构体,在长期保存中可能会进行异构化反应。

[0008] 本发明的课题是提供一种在保存中不易进行异构化反应的氟-2-丁烯的保存方法。

[0009] 为了解决上述课题,本发明的一方案如以下的[1]~[3]所述。

[0010] [1]一种氟-2-丁烯的保存方法,所述氟-2-丁烯由通式 $C_4H_xF_y$ 表示,所述通式中的x为0以上且7以下,y为1以上且8以下,并且x+y为8,

[0011] 使所述氟-2-丁烯不含有氟化氢作为杂质而将所述氟-2-丁烯保存在容器内,

[0012] 或者在所述氟-2-丁烯含有所述氟化氢时,将气相部的氟化氢的浓度设为100体积ppm以下,而将所述氟-2-丁烯保存在容器内。

[0013] [2]根据[1]所述的氟-2-丁烯的保存方法,所述氟-2-丁烯是选自Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、Z-1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯、E-1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯、Z-1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯和E-1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯中的至少一种。

[0014] [3]根据[1]或[2]所述的氟-2-丁烯的保存方法,在-20℃以上且50℃以下的温度下保存。

[0015] 根据本发明,在保存中不易进行氟-2-丁烯的异构化反应。

具体实施方式

[0016] 以下,对本发明一实施方式进行说明。再者,本实施方式表示本发明的一例,本发明并不限于本实施方式。另外,可以对本实施方式施加各种变更或改良,施加了这样的变更或改良后的方式也包含在本发明中。

[0017] 本实施方式的氟-2-丁烯的保存方法,是由通式 $C_4H_xF_y$ 表示,通式中的x为0以上且7以下,y为1以上且8以下并且x+y为8的氟-2-丁烯的保存方法,使氟-2-丁烯含有或不含有氟

化氢(HF)作为杂质,在含有所述氟化氢时,将气相部的氟化氢浓度设为100体积ppm以下而将氟-2-丁烯保存在容器内。

[0018] 如果氟-2-丁烯含有氟化氢作为杂质,则因氟化氢的催化作用而促进氟-2-丁烯的异构化反应。因此,含有氟化氢的氟-2-丁烯恐怕会在保存中进行异构化反应,使纯度降低。

[0019] 通过本实施方式的氟-2-丁烯的保存方法保存的氟-2-丁烯,不含有氟化氢,或者即使含有氟化氢其含量也少,因此即使长期保存也不易进行异构化反应,不易引起纯度降低。因此,能够长期稳定地保存氟-2-丁烯。

[0020] 在专利文献1、2公开的技术中,并未考虑不饱和氟碳化合物中的氟化氢浓度。因此,根据专利文献1、2公开的技术保存氟-2-丁烯的情况下,氟-2-丁烯的异构化反应被氟化氢促进。结果,氟-2-丁烯在保存中进行异构化反应,使纯度降低。

[0021] 以下,对本实施方式的氟-2-丁烯的保存方法更详细地说明。

[0022] [氟-2-丁烯]

[0023] 本实施方式的氟-2-丁烯由通式 $C_4H_xF_y$ 表示,并且满足通式中的x为0以上且7以下,y为1以上且8以下和x+y为8这3个条件。氟-2-丁烯的种类只要满足上述条件就没有特别限定。

[0024] 作为氟-2-丁烯的具体例,可举出(Z)-CHF₂-CF=CF-CF₃、(E)-CHF₂-CF=CF-CF₃、(Z)-CF₃-CH=CF-CF₃、(E)-CF₃-CH=CF-CF₃、(Z)-CH₂F-CF=CF-CF₃、(E)-CH₂F-CF=CF-CF₃、(Z)-CHF₂-CH=CF-CF₃、(E)-CHF₂-CH=CF-CF₃、(Z)-CHF₂-CF=CF-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-CF=CF-CHF₂、(E)-CH₂F-CF=CF-CHF₂、(Z)-CHF₂-CH=CH-CF₃、(E)-CHF₂-CH=CH-CF₃、(Z)-CHF₂-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)-CH₃-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-CH=CH-CHF₂、(E)-CH₂F-CH=CH-CHF₂、(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-CF=CH-CHF₂、(Z)-CH₃-CF=CF-CH₂F、(E)-CH₃-CF=CF-CH₂F、(Z)-CH₂F-CF=CH-CH₂F、(E)-CH₂F-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-CH₂F、(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。

[0025] 这些氟-2-丁烯可以单独使用1种,也可以并用2种以上。另外,在上述氟-2-丁烯中,如上所述存在E/Z几何异构体,但上述几何异构体中的任一种氟-2-丁烯都可以用于本实施方式的氟-2-丁烯的保存方法。

[0026] 在容器中保存氟-2-丁烯时,可以将仅由氟-2-丁烯构成的气体保存在容器中,也可以将含有氟-2-丁烯和稀释气体的混合气体保存在容器中。作为稀释气体,可以使用选自氮气(N₂)、氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)和氙(Xe)中的至少一种。相对于容器中保存的气

体的总量,稀释气体的含量优选为90体积%以下,更优选为50体积%以下。

[0027] [容器]

[0028] 关于保存氟-2-丁烯的容器,只要能够收纳并密封氟-2-丁烯,其形状、大小、材质等就没有特别限定。容器的材质可以采用金属、陶瓷、树脂等。作为金属的例子,可举出锰钢、铬钼钢、不锈钢、HASTELLO Y(注册商标)、INCONEL(注册商标)等。

[0029] [杂质]

[0030] 本实施方式的氟-2-丁烯,含有或不含有氟化氢作为杂质,在含有上述杂质时,将气相部的氟化氢浓度设为100体积ppm以下而将其保存在容器内,因此,如上所述,不易促进氟-2-丁烯的异构化反应,其结果,在保存中氟-2-丁烯的异构化反应不易进行。再者,气相部的氟化氢浓度若为所述浓度以下,则液相部的氟化氢浓度也充分降低。

[0031] 再者,氟化氢可能在氟-2-丁烯的制造工序中生成。另外,氟-2-丁烯中的氟化氢浓度可以用红外分光光度计进行定量,不含有上述杂质是指无法用红外分光光度计计量的情况。

[0032] 为了在保存中使氟-2-丁烯的异构化反应不易进行,气相部的氟化氢浓度需要为100体积ppm以下,优选为50体积ppm以下,更优选为10体积ppm以下。

[0033] 再者,气相部的氟化氢的浓度也可以为1体积ppm以上。

[0034] [氟化氢的浓度低的氟-2-丁烯的制造方法]

[0035] 制造氟化氢的浓度低的氟-2-丁烯的方法没有特别限定,例如可举出从氟化氢的浓度高的氟-2-丁烯中除去氟化氢的方法。从氟-2-丁烯中除去氟化氢的方法没有特别限定,可以采用公知方法。例如,可举出接触吸附剂而将氟化氢吸附于吸附剂的方法、接触反应剂而使氟化氢与反应剂反应的方法、利用蒸馏进行分离的方法。作为吸附剂的具体例,可举出分子筛、氟化钠等金属氟化物。

[0036] [保存时的压力条件]

[0037] 本实施方式的氟-2-丁烯的保存方法中的保存时的压力条件只要能够将氟-2-丁烯密闭保存在容器内就没有特别限定,优选为0.05MPa以上且5MPa以下,更优选为0.1MPa以上且3MPa以下。压力条件若在上述范围内,则在将容器与干蚀刻装置连接时能够不加热地使氟-2-丁烯流通。

[0038] [保存时的温度条件]

[0039] 本实施方式的氟-2-丁烯的保存方法中的保存时的温度条件没有特别限定,优选为-20℃以上且50℃以下,更优选为0℃以上且40℃以下。保存时的温度若为-20℃以上,则容器不易产生变形,因此容器失去气密性从而氧气、水等混入容器内的可能性低。如果混入氧气、水等,则可能促进氟-2-丁烯的聚合反应、分解反应。另一方面,保存时的温度若为50℃以下,则可抑制氟-2-丁烯的聚合反应、分解反应。

[0040] [蚀刻]

[0041] 本实施方式的氟-2-丁烯可以用作蚀刻气体。在制造具备含有硅(Si)的膜的半导体时的蚀刻工艺中,使用含有本实施方式的氟-2-丁烯的蚀刻气体的情况下,由于在掩模和侧壁上形成保护膜,因此蚀刻的选择性提高。

[0042] 另外,含有本实施方式的氟-2-丁烯的蚀刻气体可以用于使用等离子体的等离子体蚀刻、不使用等离子体的无等离子体蚀刻中的任一种。

[0043] 作为等离子体蚀刻,例如可举出反应性离子蚀刻(RIE:Reactive Ion Etching)、电感耦合型等离子体(ICP:Inductively Coupled Plasma)蚀刻、电容耦合型等离子体(CCP:Capacitively Coupled Plasma)蚀刻、电子回旋共振(ECR:Electron Cyclotron Resonance)等离子体蚀刻、微波等离子体蚀刻。

[0044] 另外,在等离子体蚀刻中,等离子体可以在设置有被蚀刻构件的腔室内产生,也可以将等离子体产生室和设置被蚀刻构件的腔室分开(即也可以使用远程等离子体)。

[0045] 实施例

[0046] 以下示出实施例和比较例,更具体地说明本发明。制备以各种浓度含有氟化氢的氟-2-丁烯。以下说明氟-2-丁烯的制备例。

[0047] (制备例1)

[0048] 准备1个锰钢制的容量10L的气瓶和4个锰钢制的容量1L的气缸(cylinder)。将这些气缸依次称为气缸A、气缸B、气缸C、气缸D。在气瓶中填充5000g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(沸点:33℃),通过冷却到0℃使其液化,在大致100kPa的状态下形成液相部和气相部。气缸A、B、C、D在用真空泵将内部减压到1kPa以下后冷却到-78℃。

[0049] 在直径1英寸、且长度30cm的SUS制管中,填充100mL的联盟昭和(ユニオン昭和)株式会社制的5A分子筛。然后,将该SUS制管与气瓶连接。

[0050] 从气瓶的气相部存在的上侧出口抽出500g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,供给到SUS制管中。然后,将通过了SUS制管的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体收集到减压状态的气缸A中。

[0051] 通过质量流量控制器将通过SUS制管时的气体流量控制在500mL/分钟。收集到气缸A中的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体量为491g。

[0052] 将收集到气缸A中的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为样品1-1。将收集到气缸A中的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体从上侧出口抽出,用红外分光光度计测定氟化氢的浓度。结果如表1所示。再者,红外分光光度计的测定条件如下所述。

[0053] 红外分光光度计:Thermo Fisher Scientific株式会社制的Nicolet iS10FT-IR分光装置

[0054] 累计次数:128次

[0055] 动镜速度:0.6329

[0056] 光路长:3m

[0057] 气室材质:SUS316

[0058] 气室温度:100℃

[0059] 测定波长范围:800~5000cm⁻¹

[0060] 氟化氢的测定波长:4038cm⁻¹

[0061] 表1

[0062]

	氟化氢的浓度(体积ppm)
样品1-1	10以下
样品1-2	34
样品1-3	89
样品1-4	155

[0063] 接着,将气缸A升温到约0℃,形成液相部和气相部,从气缸A的气相部存在的上侧出口抽出100g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,向减压状态的气缸B移送。进而,从气瓶抽出10g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,向减压状态的气缸B移送。然后,将气缸B升温至室温,静置24小时。将静置后的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为样品1-2。从静置后的气缸B的气相部存在的上侧出口抽出Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,用红外分光光度计测定氟化氢的浓度。结果如表1所示。

[0064] 同样地,从气缸A的气相部存在的上侧出口抽出100g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,向减压状态的气缸C移送。进而,从气瓶抽出100g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,向减压状态的气缸C移送。然后,将气缸C升温至室温,静置24小时。将静置后的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为样品1-3。从静置后的气缸C的气相部存在的上侧出口抽出Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,用红外分光光度计测定氟化氢的浓度。结果如表1所示。

[0065] 同样地,从气缸A的气相部存在的上侧出口抽出100g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,向减压状态的气缸D移送。进而,从气瓶抽出200g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,向减压状态的气缸D移送。然后,将气缸D升温至室温,静置24小时。将静置后的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为样品1-4。从静置后的气缸D的气相部存在的上侧出口抽出Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,用红外分光光度计测定氟化氢浓度。结果如表1所示。

[0066] (制备例2)

[0067] 使用E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(沸点9℃)作为氟-2-丁烯,除此以外进行与制备例1同样的操作,制备样品2-1~2-4。然后,用红外分光光度计测定各个样品的氟化氢浓度。结果如表2所示。

[0068] 表2

[0069]	氟化氢的浓度(体积ppm)
样品2-1	10以下
样品2-2	21
样品2-3	76
样品2-4	123

[0070] (制备例3)

[0071] 使用Z-1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯(沸点10℃)作为氟-2-丁烯,除此以外进行与制备例1同样的操作,制备样品3-1~3-4。然后,用红外分光光度计测定各个样品的氟化氢浓度。结果如表3所示。

[0072] 表3

[0073]	氟化氢的浓度(体积ppm)
样品3-1	10以下
样品3-2	33
样品3-3	86
样品3-4	141

[0074] (制备例4)

[0075] 使用E-1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯(沸点10℃)作为氟-2-丁烯,除此以外进行与制备例1同样的操作,制备样品4-1~4-4。然后,用红外分光光度计测定各个样品的氟化氢

浓度。结果如表4所示。

[0076] 表4

[0077]		氟化氢的浓度(体积ppm)
	样品4-1	10以下
	样品4-2	38
	样品4-3	95
	样品4-4	173

[0078] (制备例5)

[0079] 使用Z-1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯(沸点1℃)作为氟-2-丁烯,除此以外进行与制备例1同样的操作,制备样品5-1~5-4。然后,用红外分光光度计测定各个样品的氟化氢浓度。结果如表5所示。

[0080] 表5

[0081]		氟化氢的浓度(体积ppm)
	样品5-1	10以下
	样品5-2	28
	样品5-3	71
	样品5-4	116

[0082] (制备例6)

[0083] 使用E-1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯(沸点8℃)作为氟-2-丁烯,除此以外进行与制备例1同样的操作,制备样品6-1~6-4。然后,用红外分光光度计测定各个样品的氟化氢浓度。结果如表6所示。

[0084] 表6

[0085]		氟化氢的浓度(体积ppm)
	样品6-1	10以下
	样品6-2	31
	样品6-3	82
	样品6-4	151

[0086] (实施例1)

[0087] 将气缸A在20℃静置30天后,从气缸A的气相部抽出Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,通过气相色谱分析,对样品1-1中的E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的浓度进行定量。结果,未检测到E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯,即未检测到Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的异构化反应的生成物。

[0088] 再者,气相色谱法的测定条件如下所述。

[0089] 气相色谱仪:株式会社岛津制作所制GC-2014

[0090] 管柱:CarbopackB phase1%sp-1000

[0091] 注入温度:200℃

[0092] 管柱温度:150℃

[0093] 检测器:FID

[0094] 检测器温度:200℃

[0095] 载气:氦

[0096] 检测极限:1质量ppm

[0097] (实施例2~18和比较例1~6)

[0098] 将实施例2~18和比较例1~6中的分析对象和分析结果,用与实施例1的对比来示于表7。即,除了表7所示的项目以外,用与实施例1同等的操作进行分析。

[0099] 表7

[0100]

	样品/ 气缸	氟-2-丁烯	几何异构体的浓度 (质量%)
实施例1	1-1/A	Z-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯	未检测到
实施例2	1-2/B	同上	未检测到
实施例3	1-3/C	同上	未检测到
比较例1	1-4/D	同上	3
实施例4	2-1/A	E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯	未检测到
实施例5	2-2/B	同上	未检测到
实施例6	2-3/C	同上	未检测到
比较例2	2-4/D	同上	2
实施例7	3-1/A	Z-1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-七氟-2-丁烯	未检测到
实施例8	3-2/B	同上	未检测到
实施例9	3-3/C	同上	未检测到
比较例3	3-4/D	同上	3
实施例10	4-1/A	E-1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-七氟-2-丁烯	未检测到
实施例11	4-2/B	同上	未检测到
实施例12	4-3/C	同上	未检测到
比较例4	4-4/D	同上	4
实施例13	5-1/A	Z-1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4-八氟-2-丁烯	未检测到
实施例14	5-2/B	同上	未检测到
实施例15	5-3/C	同上	未检测到
比较例5	5-4/D	同上	3
实施例16	6-1/A	E-1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4-八氟-2-丁烯	未检测到
实施例17	6-2/B	同上	未检测到
实施例18	6-3/C	同上	未检测到
比较例6	6-4/D	同上	3