



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월23일

(11) 등록번호 10-1494937

(24) 등록일자 2015년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 5/10 (2006.01) *H01L 23/36* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7017871
 (22) 출원일자(국제) 2009년01월15일
 심사청구일자 2013년12월11일
 (85) 번역문제출일자 2010년08월12일
 (65) 공개번호 10-2010-0112622
 (43) 공개일자 2010년10월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/031030
 (87) 국제공개번호 WO 2009/094278
 국제공개일자 2009년07월30일
 (30) 우선권주장
 12/018,285 2008년01월23일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US6176094 B1
 WO2006081282 A1
 전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
블린스키 마이클 제이
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
코스텔로 마이클 지
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
양영준, 김영

심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **하이드로플루오로카르보네이트를 포함하는 열전달 장치 및 방법**

(57) 요약

열전달 장치가 제공되는데, 이 장치는 소자와, 소자로 또는 소자로부터 열을 전달하기 위한 기구(mechanism) - 여기서, 상기 기구는 열전달 유체를 사용하는 것을 포함함 - 를 포함하며, 열전달 유체는 하이드로플루오로카르보네이트를 포함한다. 또한, 열전달 방법이 제공되는데, 이 방법은 소자를 제공하는 단계와, 하이드로플루오로카르보네이트를 포함하는 열전달 유체를 사용하여 소자로 또는 소자로부터 열을 전달하는 단계를 포함한다.

(72) 발명자

플린 리차드 엠

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

라만나 윌리엄 엠

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

소자와,

소자로 또는 소자로부터 열을 전달하기 위한 기구(mechanism) - 여기서, 상기 기구는 열전달 유체를 포함함 - 를 포함하며;

열전달 유체는 부분 플루오르화 카르보네이트를 포함하고,

상기 부분 플루오르화 카르보네이트의 수소 원자의 개수의 35% 내지 95%가 불소 원자로 치환되고,

상기 부분 플루오르화 카르보네이트는 화학식, $R_nOC(O)OR'_n$ [여기서, R_n 및 R'_n 는 독립적으로 총 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함하고, 선형, 분지형 또는 환형이며, 선택적으로 하나 이상의 카테나형(catenated) 헤테로원자를 포함할 수 있음]을 가진 다이알킬 카르보네이트를 포함하는, 열전달 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 소자는 마이크로프로세서, 반도체 소자를 제조하는 데 사용되는 반도체 웨이퍼, 전력 제어 반도체, 전기화학 전지 (리튬-이온 전지를 포함함), 배전 스위치 기어, 전력 변압기, 회로 기관, 멀티-칩 모듈, 패키징되거나 또는 패키징되지 않은 반도체 소자, 연료 전지 및 레이저로부터 선택되는 장치.

청구항 3

소자를 제공하는 단계, 및

소자로 또는 소자로부터 열을 전달하기 위한 기구 - 여기서, 상기 기구는 열전달 유체를 포함함 - 를 제공하는 단계를 포함하며;

열전달 유체는 부분 플루오르화 카르보네이트를 포함하고,

상기 부분 플루오르화 카르보네이트의 수소 원자의 개수의 35% 내지 95%가 불소 원자로 치환되고,

상기 부분 플루오르화 카르보네이트는 화학식, $R_nOC(O)OR'_n$ [여기서, R_n 및 R'_n 는 독립적으로 총 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함하고, 선형, 분지형 또는 환형이며, 선택적으로 하나 이상의 카테나형(catenated) 헤테로원자를 포함할 수 있음]을 가진 다이알킬 카르보네이트를 포함하는, 열전달 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

명세서

기술분야

[0001] 제공된 장치 및 방법은 하이드로플루오로카르보네이트 유체 및 열전달 유체로서의 그 사용에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원

[0003] 본 출원은 2008년 1월 23일자로 출원된 미국 특허 출원 제12/018,285호에 대한 우선권을 주장한다.

배경 기술

[0004] 현재 다양한 유체가 열전달용으로 사용되고 있다. 열전달 유체의 적합성은 응용 공정에 좌우된다. 예를 들어, 몇몇 전자적 응용은 불활성이고, 높은 절연 내력을 가지고, 낮은 독성을 가지고, 양호한 환경적 특성을 가지고, 넓은 온도 범위에 걸쳐 양호한 열전달 특성을 가지는 열전달 유체를 필요로 한다. 다른 응용은 정확한 온도 조절을 필요로 하고, 그래서 열전달 유체는 전체 공정 온도 범위에 걸쳐 단일상일 것이 요구되고 열전달 유체의 특성은 예측가능할 것이 요구되는데, 즉 점도, 비등점 등이 예측될 수 있어서 정확한 온도가 유지될 수 있고, 장비가 적절하게 디자인될 수 있도록 조성이 상대적으로 일정하게 유지될 것이 요구된다.

[0005] 반도체 산업에서는, 선택된 특성을 가지는 열전달 유체를 필요로 하는 다양한 소자 또는 공정이 있다. 이들은 반도체 웨이퍼 칩의 성능 시험, 반응성 플라즈마 에칭 중의 온도 조절, 스텝퍼(stepper) 생성, 에셔(asher) 작동, 플라즈마 화학 증착(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 챔버의 작동, 열충격 시험의 실시, 및 정온조(bath)를 위한 것을 포함한다. 열전달 유체는 열의 제거, 열의 추가 또는 온도의 유지를 위해 사용될 수 있다.

발명의 내용

- [0006] 불활성이며, 높은 절연 내력, 낮은 전기 전도도, 화학적 불활성, 열적 안정성, 효과적인 열전달을 가지며, 넓은 온도 범위에 걸쳐 액체이며, 넓은 온도 범위에 걸쳐 우수한 열전달 특성을 가지며, 또한 보다 짧은 대기중 수명(atmospheric lifetime)을 가지며, 따라서 기존의 열전달 유체보다 낮은 지구 온난화 지수(global warming potential)를 갖는 열전달 유체에 대한 지속적인 필요성이 존재하고 있다.
- [0007] 일 태양에서, 열전달을 위한 장치가 제공되며, 이 장치는 소자와, 이 소자로 또는 이 소자로부터 열을 전달하기 위한 기구 - 여기서, 상기 기구는 열전달 유체를 포함함 - 를 포함하며, 열전달 유체는 부분 플루오르화 카르보네이트를 포함한다.
- [0008] 다른 태양에서, 열을 전달하기 위한 방법이 제공되며, 이 방법은 소자를 제공하는 단계와, 이 소자로 또는 이 소자로부터 열을 전달하기 위한 기구 - 여기서, 상기 기구는 열전달 유체를 포함함 - 를 제공하는 단계를 포함하며, 열전달 유체는 부분 플루오르화 카르보네이트를 포함한다.
- [0009] 본 명세서 전체에 걸쳐 사용되는 바와 같이:
- [0010] 단수형("a", "an", 및 "the")은 "적어도 하나"와 상호 교환적으로 사용되어 기재된 요소들 중 하나 이상을 의미하며;
- [0011] "카테나형 헤테로원자"는 탄소 사슬 내의 탄소 원자에 결합되어 탄소-헤테로원자-탄소 사슬을 형성하는 탄소 이외의 원자 (예를 들면, 산소, 질소 또는 황)를 말하며;
- [0012] "발화점"(flash point)은 이보다 높은 온도에서 화학종이 자발적으로 점화되는 온도를 말하고, 본 명세서에서는 ASTM D-3278-96 e-1 "소규모 밀폐-컵 장치에 의한 액체의 발화점"(Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus)에 의해 정의되며;
- [0013] "불활성"(inert)은 일반적으로 정상 사용 조건 하에서 화학적으로 반응하지 않는 화학 조성물을 말하며;
- [0014] "부분 플루오르화"(partially fluorinated)는 적어도 하나의 탄소 결합된 수소 원자를 갖는 플루오로알킬, 플루오로알킬렌, 또는 플루오로카본 기를 말하며;
- [0015] "퍼플루오로-" (예를 들어, "퍼플루오로알킬렌" 또는 "퍼플루오로알킬" 또는 "퍼플루오로카본"의 경우에서와 같은 기 또는 부분에 관하여) 또는 "퍼플루오르화"는 완전히 플루오르화되어, 달리 지시될 수도 있는 경우를 제외하고는, 불소로 대체가능한 탄소 결합된 수소 원자가 전혀 존재하지 않음을 의미한다.
- [0016] 제공된 장치 및 방법은 열전달 유체로서 사용될 수 있는 부분 플루오르화 카르보네이트를 포함한다. 부분 플루오르화 카르보네이트는 우수한 환경 특성과 함께 넓은 온도 범위에 걸친 높은 비열용량, 높은 절연 내력, 낮은 전기 전도도, 화학적 불활성 및 열적 안정성 중 하나 이상의 이점을 갖는다.
- [0017] 상기 개요는 본 발명의 모든 구현예의 각각의 개시된 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 이하의 상세한 설명 및 실시예는 예시적인 실시 형태를 보다 상세히 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함한다). 본 명세서에서 모든 수는 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 간주된다.
- [0019] 반도체 공정에는 소자 또는 공작물(workpiece) - 이것으로부터 열이 제거되거나 또는 이것에 열이 추가됨 - 이 포함될 수 있다. 열의 제거 또는 추가 중 어느 하나와 관련된 열전달은 넓은 온도 범위에 걸쳐 발생할 수 있다. 각각의 경우에, 낮은 독성 및 낮은 가연성과 같은 속성을 갖는 열전달 유체가 바람직하게 사용된다.
- [0020] 반도체 응용에 현재 사용되는 열전달 유체는 퍼플루오로카본(PFC), 퍼플루오로폴리에테르(PFPE), 퍼플루오로아민(PFA), 퍼플루오로에테르(PFE), 물/글리콜 혼합물, 탈이온수, 실리콘유 및 탄화수소유를 포함한다. PFC, PFPE, PFA 및 PFE는 500년 초과 및 최대 5,000년까지의 대기중 수명 값을 나타낼 수 있다. 추가적으로, 이들 재료는 높은 지구 온난화 지수("GWP")를 나타낼 수 있다. GWP는 명시된 누적 시간 범위(integration time horizon)에 걸쳐 1 kg의 CO2로 인한 온난화에 대한 1 kg의 샘플 화합물의 방출로 인한 잠재적인 누적 온난화이다. 물/글리콜 혼합물은 온도 제한적이며, 즉 그러한 혼합물의 전형적인 저온 한계는 -40°C이다. 저온에서 물/글리콜 혼합물은 또한 상대적으로 높은 점도를 보인다. 저온에서의 높은 점도는 높은 펌핑 파워(pumping

power)를 야기한다. 탈이온수는 저온 한계가 0℃이다. 실리콘유 및 탄화수소유는 전형적으로 가연성이다.

[0021] 열전달 유체로서 부분 플루오르화 카르보네이트를 사용하는 열전달 장치 및 방법이 제공된다. 제공된 장치는 소자와, 이 소자로 또는 이 소자로부터 열을 전달하기 위한 기구 - 여기서, 상기 기구는 열전달 유체를 포함함 - 를 포함한다.

[0022] 제공된 장치의 예에는 반도체 다이스의 성능을 시험하기 위한 자동화 시험 설비에 사용되는 시험 헤드; 애서, 스텝퍼, 에처, PECVD 툴(tool) 내에 규소 웨이퍼를 유지하는 데 사용되는 웨이퍼 척(chuck); 정온 조; 및 열충격 시험 조가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0023] 제공된 장치는 소자를 포함한다. 이 소자는 냉각되거나 가열되거나 선택된 온도로 유지되는 구성요소, 공작물, 조립체 등이다. 그러한 소자는 전기적 구성요소, 기계적 구성요소 및 광학적 구성요소를 포함한다. 제공된 장치의 적합한 소자의 예에는 마이크로프로세서, 반도체 소자를 제조하는 데 사용되는 웨이퍼, 전력 제어 반도체, 전기화학 전지 (리튬-이온 전지를 포함함), 배전 스위치 기어, 전력 변압기, 회로 기관, 멀티-칩 모듈, 패키징되거나 패키징되지 않은 반도체 소자, 연료 전지, 및 레이저가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0024] 소정 실시 형태에서, 장치는 열전달 기구를 포함한다. 열전달 기구는 소자와 열 접촉 상태에 놓여질 때 소자로부터 열을 제거하거나 소자로 열을 제공할 수 있거나, 또는 필요에 따라 열을 제거하거나 제공함으로써 선택된 온도로 소자를 유지할 수 있다. 열 접촉은 소자와 열전달 유체가 그들 사이에 열이 흐르게 할 수 있을 정도로 충분히 근접해 있다는 것을 의미한다. (소자로부터 또는 소자로의) 열 흐름의 방향은 소자와 열전달 기구 사이의 상대 온도차에 의해 결정된다. 열전달 기구는 소자를 제외한 열전달에 관련되는 전체 시스템을 포함할 수 있다. 이 시스템은 열전달 유체를 관리하는 설비를 포함할 수 있다. 이들 설비는 용기, 펌프, 도관, 서모스탯, 교반기, 가열 수단, 냉각 수단, 및 소자의 온도를 제어하는 데 사용될 수 있는 기타 모든 주변 소자 (열전달 유체를 제외)를 포함할 수 있다. 가열 수단 및/또는 냉각 수단은 당업자에게 잘 알려져 있으며, 예컨대 가열 코일 또는 와이어 또는 냉각 코일을 포함한다. 열전달 기구는 제공된 장치의 열전달 유체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 열전달 기구는 소자의 온도를 유지하기 위해서 필요에 따라 소자로 또는 소자로부터 열을 전달함으로써 선택된 온도로 소자를 유지할 수 있다.

[0025] 일부 실시 형태에서, 열전달 기구는 열전달 유체를 관리하기 위한 설비를 포함할 수 있는데, 이는 예컨대 펌프, 밸브, 유체 보관 시스템, 압력 조절 시스템, 응축기, 열 교환기, 열원, 히트 싱크(heat sink), 냉동 시스템, 냉동 온도 조절 시스템, 및 수동 온도 조절 시스템을 포함한다. 적합한 열전달 기구의 예에는 플라즈마 화학 증착(PECVD) 툴 내의 웨이퍼 척을 냉각시키기 위한 시스템, 다이 성능 시험을 위한 시험 헤드 내의 온도를 조절하기 위한 시스템, 반도체 공정 설비 내의 온도를 조절하기 위한 시스템, 리튬 이온 전지와 같은 전기화학 전지용 열 관리 시스템, 전자 소자의 열충격 시험을 위한 시스템, 및 전자 소자를 일정 온도로 유지하기 위한 시스템이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 현재 알려져 있거나 이후 발견되는 다른 기구가 언급된 기구 대신에 또는 이에 추가하여 사용될 수 있다.

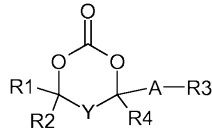
[0026] 일 태양에서, 장치는 열전달을 필요로 하는 소자 - 이는 전자 소자일 수 있음 - 와, 이 소자로 또는 이 소자로부터 열을 전달하기 위한 기구 - 여기서, 상기 기구는 열전달 유체를 포함함 - 를 포함하며, 여기서 열전달 유체는 화학식 $R_hOC(O)OR'_h$ 를 갖는 부분 플루오르화 다이알킬 카르보네이트를 포함한다. 소정 실시 형태에서, 알킬 기 R_h 및 R'_h 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 독립적으로 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 추가적으로, R_h 및 R'_h 는 선형, 분지형 또는 환형일 수 있으며, 선택적으로 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함할 수 있다. R_h 또는 R'_h 중 적어도 하나에서, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된다. 일부 실시 형태에서, 다이알킬 카르보네이트의 수소 원자의 약 35% 내지 약 95%가 불소 원자로 치환될 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 다이알킬 카르보네이트의 수소 원자의 약 50% 내지 약 95%가 불소 원자로 치환될 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 다이알킬 카르보네이트의 수소 원자의 약 60% 내지 약 95%가 불소 원자로 치환될 수 있다. 일반적으로, 불소 원자에 의한 수소의 치환 정도가 높을수록, 재료가 덜 가연성 있게 되고, 이는 안전 측면의 이점일 수 있다. 일부 실시 형태에서, R_h 또는 R'_h 중 하나는 탄화수소 알킬 기를 포함할 수 있다.

[0027] 일부 다른 실시 형태에서, 부분 플루오르화 다이알킬 카르보네이트는 화학식 $(R_f)R_gOC(O)OR'_g(R'_f)_n$ 을 가질 수 있다. 이들 실시 형태에서, n이 0 또는 1일 때 R_f 및 R'_f 는 독립적으로 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오르화 또는 부분 플루오르화 선형, 분지형 또는 지환족 기이다. n이 1일 때, R_g 및 R'_g 는 독립적으로 1 내지 6개

의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 알킬렌 부분일 수 있다. R_g 및 R_g' 는 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함할 수 있다. n 이 0일 때, R_g' 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형, 또는 환형 알킬기일 수 있고, 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함할 수 있다.

[0028] 다른 실시 형태에서, 제공된 장치는 하기 화학식 I로 나타내어지는 열전달 유체를 포함한다.

[0029] [화학식 I]



[0030]

[0031] 화학식 I에서, 기 R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소이거나 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 알킬기일 수 있다. R_1 및 R_4 는 선택적으로 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함할 수 있다. "A"는 단일 공유 결합 또는 $-CH_2O-$ 일 수 있다. R_3 은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오르화 또는 부분 플루오르화 선형 또는 분지형 지방족 기일 있고, 선택적으로 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함할 수 있다. R_3 에서, 수소 원자의 적어도 70%는 불소 원자로 치환될 수 있다. R_2 는 R_1 또는 R_3 으로 정의될 수 있다. Y는 단일 공유 결합 또는 기 C(R_5)(R_6) (여기서, R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로 수소이거나 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기일 수 있음)일 수 있다.

[0032] 유용할 수 있는 하이드로플루오로카르보네이트는 2006년 12월 20일자로 출원된 미국 특허 출원 제60/871,076호를 우선권 주장하는 2007년 12월 12일자로 출원된 PCT 출원 PCT/US2007/087114호에 개시된 것들을 포함한다. 유용할 수 있는 추가의 하이드로플루오로카르보네이트가, 예를 들어 문헌[M. C. Smart et al., *Journal of Power Sources*, 119-121, (2003) p. 359-367], 미국 특허 제3,359,296호 (뉴얼리스(Newallis) 등), 및 유럽 특허 제599,534호(요코야마(Yokoyama) 등)에 개시되어 있다.

[0033] 부분 플루오르화 카르보네이트는 단독으로 사용되거나 또는 서로 혼합되거나 또는 일반적으로 사용되는 용매 (예를 들어, 알코올, 에테르, 알칸, 알켄, 퍼플루오로카본, 퍼플루오르화 3차 아민, 퍼플루오로에테르, 사이클로알칸, 에스테르, 케톤, 방향족 물질, 실록산, 염소화 알칸, 염소화 알켄, 카르보네이트, 플루오르화 케톤, 플루오르화 알켄, 하이드로클로로카본, 하이드로클로로플루오로카본, 하이드로플루오로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로폴리에테르, 이온성 액체 등, 및 그 혼합물)와 혼합되어 사용될 수 있다. 그러한 공용매를 선택하여 특정 용도용 조성물의 특성을 변경시키거나 향상시킬 수 있고 (공용매(들) 대 하이드로플루오로카르보네이트(들)의) 비를 이용하여 생성 조성물이 바람직하게는 발화점을 갖지 않도록 할 수 있다. 원한다면, 하이드로플루오로카르보네이트는 특정 용도에 대하여 특성이 매우 유사한 다른 화합물 (예를 들어, 다른 하이드로플루오로카르보네이트)과 조합하여 사용되어 제공된 하이드로플루오로카르보네이트를 포함하는 조성물을 형성할 수 있다.

[0034] 소량의 선택 성분을 화합물에 첨가하여 특정 용도용으로 특성의 원하는 특성을 부여할 수 있다. 유용한 조성물은, 예를 들어 계면활성제, 착색제, 윤활제, 안정제, 산화방지제, 난연제 등, 및 그 혼합물과 같은 통상적인 첨가제를 포함할 수 있다.

[0035] 제공된 장치 및 방법은 유기 카르보네이트를 합성하는 데 사용되는 다수의 잘 알려진 방법에 의해 상응하는 하이드로플루오로알코올로부터 합성될 수 있는 하이드로플루오로카르보네이트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 대칭 유기 카르보네이트는 유기 알코올을 포스젠 (또는, 취급 용이성을 위해서는 트라이포스젠)과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 비대칭 유기 카르보네이트는 알킬 클로로포르메이트로부터 합성될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 방법은, 예를 들어 문헌[Veldurthy et al., *Chemical Communications*, 734 (2004)]에 기재된 재사용가능한 MgLa 혼합 산화물에 의해 촉매된 알코올과 다이에틸카르보네이트의 직접 축합 또는 문헌[Aresta et al., *J. Org. Chem.*, 70, 6177 (2005)]에 개시된 알코올과 이산화탄소의 반응을 포함할 수 있다.

[0036] 일부 하이드로플루오로알코올은 구매가능하다. 다른 것들은, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2007/0051916호 (플린(Flynn) 등)에 기재된 퍼플루오로올레핀 또는 퍼플루오로비닐 에테르 및 적어도 하나의 탄화수소 또는 부가-가능한 플루오로카본 알코올의 자유 라디칼 부가에 의해 제조될 수 있다. 다른 하이드로플루오로알코올은 환원제, 예를 들어 $NaBH_4$ 를 사용하여 상응하는 산 또는 에스테르를 환원시킴으로써 획득될 수 있다.

- [0037] 다른 태양에서, 열을 전달하기 위한 방법이 제공되며, 이 방법은 소자를 제공하는 단계와, 이 소자로 또는 이 소자로부터 열을 전달하기 위한 기구 - 여기서, 상기 기구는 열전달 유체를 포함함 - 를 제공하는 단계를 포함하며, 열전달 유체는 부분 플루오르화 카르보네이트를 포함한다.
- [0038] 소정 실시 형태에서, 예를 들어 미국 재발행 특허 제37,119 E호 (셔우드(Sherwood)) 및 미국 특허 제 6,374,907호 (토우시그넌트(Tousignant) 등)에 기재된 방법이 열전달에 사용될 수 있다. 이들 방법을 수행하는 데 있어서, 열은 본 발명의 하나 이상의 하이드로플루오로에테르 화합물을 포함하는 열전달제를 사용함으로써 열원 (예를 들면, 평면 패널 디스플레이의 구성요소 또는 규소 웨이퍼)과 히트 싱크 사이에서 전달될 수 있다. 소자는 열 유동의 방향 (예를 들어, 소자를 향해 또는 소자로부터)에 따라 열원 또는 히트 싱크일 수 있다. 열전달제로서 사용되는 일부 하이드로플루오로카본 유도체와는 달리, 제공된 방법의 하이드로플루오로카르보네이트는 매우 이질적인 분자량을 가진 성분들의 혼합물이 아니다. 오히려, 하이드로플루오로카르보네이트는 일반적으로 단분산성(즉, 좁은 분자량 범위의 것)이다. 이는 이들의 물리적 특성이 시간이 지남에 따라 상대적으로 여전히 일정함을 의미하고, 이로써 상당한 열전달 성능 열화(deterioration)를 피하게 된다. 추가적으로, 본 발명의 하이드로플루오로카르보네이트는 일반적으로 넓은 액체 범위, 그 범위에 걸친 유용한 점도, 및 최종 사용 온도에서 상대적으로 높은 열 안정성을 나타내어 그들을 열전달 유체로서의 용도에 매우 적합하게 한다.
- [0039] 하이드로플루오로카르보네이트는 높은 열용량을 가질 수 있다. 추가적으로, 하이드로플루오로카르보네이트로 제조된 열전달 유체는 또한 높은 열용량을 가질 수 있다. 제공된 열전달 유체의 (20°C에서 측정된) 비열용량은 1.200 J/gK 초과, 1.225 J/gK 초과, 1.250 J/gK 초과 또는 심지어 1.260 J/gK 초과일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0041] [실시예]
- [0042] 재료
- [0043] 3,3,4,5,5,5-헥사플루오로펜탄-2-올은 미국 특허 출원 공개 제2007/0051916호 (플린 등)의 실시예 3에 기재된 절차에 따라 제조하였다.
- [0044] 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부탄-1-올은 플린 등의 실시예 2에 기재된 절차에 따라 제조하였다.
- [0045] 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄-1-올은 헵타플루오로부티르산의 메틸 에스테르 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 아에사르(Alfa Aesar)로부터 입수가능함)로부터 붕수소화나트륨 환원에 의해 제조하였다.
- [0046] 2,2,3,3-테트라플루오로프로판-1-올은 중국 베이징 소재의 시노켄, 리미티드(Sinochem, LTD.)로부터 입수가능하다.
- [0047] 2,2,2-트라이플루오로에탄올은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼스(Aldrich Chemicals)로부터 입수가능하다.
- [0048] 실시예 1 - 비스(3,3,4,5,5,5-헥사플루오로펜탄-2-일) 카르보네이트의 제조
- [0049] 3,3,4,5,5,5-헥사플루오로펜탄-2-올 (150 g, 0.76 몰), 피리딘 (120 g, 1.5 몰) 및 메틸렌 클로라이드 (200 ml)를 1 L의 3구 둥근바닥 플라스크 내에서 조합하였다. 이 플라스크는 오버헤드 교반 기구, 열전쌍 (thermocouple), 첨가 깔때기, 수냉식 응축기, CO₂/에틸렌 글리콜 조 및 질소 공급 장치(nitrogen supply)를 구비하였다. 트라이포스젠 (40 g, 0.13 몰)을 200 ml의 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 첨가 깔때기를 통해 온도가 0°C를 초과하지 않게 하는 속도로 첨가하였다. 일단 첨가가 완료되면, 혼합물을 자연히 실온으로 가온되게 하였다. 이어서, 반응 혼합물을 250 ml의 포화 수성 염화암모늄으로 급냉시켰다. 이어서, 메틸렌 클로라이드 생성물 상을 수성 상으로부터 분리하였다. 하나의 200 ml 분액의 메틸렌 클로라이드를 사용하여 수성 상으로부터 생성물을 추출하였다. 합한 유기 추출물을 1 x 100 ml의 1N HCl, 1 x 100 ml의 포화 수성 중탄산나트륨, 1 x 100 ml의 탈이온수로 세척하고, 이어서 무수 황산마그네슘에서 건조시켰다. 이어서, 플루오로카르보네이트 생성물을 증류에 의해 정제하였는데, 이 카르보네이트는 혼합물 내의 최고 비점 성분이었다 (b.p. = 201°C, 25°C에서의 밀도 = 1.555 g/ml, 순도 = 99.7%, 회수 수율 = 87.3%). 그 구조는 GC/MS 및 NMR에 의해 확인하였다.
- [0050] 실시예 1에서 제조된 카르보네이트를 강산에 대한 그의 안정성에 대하여 평가하였다. 정제된 카르보네이트의 2개의 5 g 샘플에 10 g의 98% 황산을 첨가하였다. 30분 동안 각각, 하나의 샘플은 실온에서 교반하였고 다른 하

나의 샘플은 가열 환류시켰다. 30분의 마지막에, 샘플을 산으로부터 상 분리(phase split)하고, 물로 세척하고, GC-FID에 의해 플루오로카르보네이트 상을 평가하였다. 어느 샘플에서도 알코올 농도의 증가가 관측되지 않았다. 이어서, 98% 황산과 함께 환류시킨 샘플을, 수성 산 상(aqueous acid phase)이 제조되도록 추가의 물을 첨가한 후 총 24시간 동안 환류에서 유지하였다. 이 시간의 마지막에, 플루오로카르보네이트 상을 알코올로의 분해에 대하여 GC-FID 및 GC/MS에 의해 다시 분석하였다. 이 분석은 알코올 농도의 증가 또는 플루오로카르보네이트의 전체 순도의 감소를 보여주지 않았다.

[0051] 실시예 2 - 비스(2,2,3,3-테트라플루오로프로필) 카르보네이트의 제조

[0052] 2,2,3,3-테트라플루오로프로판-1-올 (100 g, 0.76 몰), 피리딘 (120 g, 1.5 몰) 및 메틸렌 클로라이드 (150 ml)를 1 L의 3구 둥근바닥 플라스크 내에서 조합하였다. 이 플라스크는 오버헤드 교반 기구, 열전쌍, 첨가 깔때기, 수냉식 응축기, CO₂/에틸렌 글리콜 조 및 질소 라인(nitrogen line)을 구비하였다. 트라이포스겐 (40 g, 0.13 몰)을 150 ml의 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 첨가 깔때기를 통해 온도가 0℃를 초과하지 않게 하는 속도로 첨가하였다. 일단 첨가가 완료되면, 혼합물을 자연히 실온으로 가온되게 하였다. 이어서, 반응 혼합물을 200 ml의 포화 수성 염화암모늄으로 급냉시켰다. 이어서, 메틸렌 클로라이드 생성물 상을 수성 상으로부터 분리하였다. 하나의 200 ml 분액의 메틸렌 클로라이드를 사용하여 수성 상으로부터 생성물을 추출하였다. 합한 유기 추출물을 5 x 100 ml의 1N HCl, 1 x 100 ml의 포화 수성 중탄산나트륨, 1 x 100 ml의 탈이온수로 세척하고, 이어서 무수 황산마그네슘에서 건조시켰다. 이어서, 플루오로카르보네이트 생성물을 증류에 의해 정제하였는데, 이 카르보네이트는 혼합물 내의 최고 비점 성분이었다 (b.p. = 184℃, 25℃에서의 밀도 = 1.5706 g/ml, 순도 = 99.5%). 생성물의 구조는 GC/MS 및 NMR에 의해 확인하였다.

[0053] 실시예 3 - 비스(2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸) 카르보네이트의 제조

[0054] 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부탄-1-올 (140 g, 0.76 몰), 피리딘 (120 g, 1.5 몰) 및 메틸렌 클로라이드 (150 ml)를 1 L의 3구 둥근바닥 플라스크 내에서 조합하였다. 이 플라스크는 오버헤드 교반 기구, 열전쌍, 첨가 깔때기, 수냉식 응축기, CO₂/에틸렌 글리콜 조 및 질소 라인을 구비하였다. 트라이포스겐 (40 g, 0.13 몰)을 150 ml의 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 첨가 깔때기를 통해 온도가 0℃를 초과하지 않게 하는 속도로 첨가하였다. 일단 첨가가 완료되면, 혼합물을 자연히 실온으로 가온되게 하였다. 이어서, 반응 혼합물을 250 ml의 포화 수성 염화암모늄으로 급냉시켰다. 이어서, 메틸렌 클로라이드 생성물 상을 수성 상으로부터 분리하였다. 하나의 200 ml 분액의 메틸렌 클로라이드를 사용하여 수성 상으로부터 생성물을 추출하였다. 합한 유기 추출물을 1 x 100 ml의 1N HCl, 1 x 100 ml의 포화 수성 중탄산나트륨, 1 x 100 ml의 탈이온수로 세척하고, 이어서 무수 황산마그네슘에서 건조시켰다. 이어서, 플루오로카르보네이트 생성물을 증류에 의해 정제하였는데, 이 카르보네이트는 혼합물 내의 최고 비점 성분이었다 (b.p. = 197℃, 25℃에서의 밀도 = 1.6302 g/ml, 순도 = 99.7%). 그 구조는 GC/MS 및 NMR에 의해 확인하였다.

[0055] 하기의 6개의 재료 (실시예 4 내지 실시예 9)는 높은 비열용량을 갖는 것으로 여겨지며, 제공된 장치에 유용할 것이다.

[0056] 실시예 4 - 비스(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸) 카르보네이트의 제조

[0057] 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄-1-올 (152 g, 0.76 몰), 피리딘 (120 g, 1.5 몰) 및 메틸렌 클로라이드 (150 ml)를 1 L의 3구 둥근바닥 플라스크 내에서 조합하였다. 이 플라스크는 오버헤드 교반 기구, 열전쌍, 첨가 깔때기, 수냉식 응축기, CO₂/에틸렌 글리콜 조 및 질소 라인을 구비하였다. 트라이포스겐 (40 g, 0.13 몰)을 150 ml의 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 첨가 깔때기를 통해 온도가 0℃를 초과하지 않게 하는 속도로 첨가하였다. 일단 첨가가 완료되면, 혼합물을 자연히 실온으로 가온되게 하였다. 이어서, 반응 혼합물을 200 ml의 포화 수성 염화암모늄으로 급냉시켰다. 이어서, 메틸렌 클로라이드 생성물 상을 수성 상으로부터 분리하였다. 하나의 200 ml 분액의 메틸렌 클로라이드를 사용하여 수성 상으로부터 생성물을 추출하였다. 합한 유기 추출물을 5 x 100 ml의 1N HCl, 1 x 100 ml의 포화 수성 중탄산나트륨, 1 x 100 ml의 탈이온수로 세척하고, 이어서 무수 황산마그네슘에서 건조시켰다. 이어서, 플루오로카르보네이트 생성물을 증류에 의해 정제하였는데, 이 카르보네이트는 혼합물 내의 최고 비점 성분이었다 (b.p. = 167.3℃, 2℃에서의 밀도 = 1.6444 g/ml, 순도 = 98.8%). 그 구조는 GC/MS 및 NMR에 의해 확인하였다.

[0058] 실시예 5 - 비스(2,2,2-트라이플루오로에탄) 카르보네이트의 제조

[0059] 2,2,2-트라이플루오로에탄올 (76 g, 0.76 몰), 피리딘 (120 g, 1.5 몰) 및 메틸렌 클로라이드 (150 ml)를 1 L

의 3구 둥근바닥 플라스크 내에서 조합하였다. 이 플라스크는 오버헤드 교반 기구, 열전쌍, 첨가 깔때기, 수냉식 응축기, CO₂/에틸렌 글리콜 조 및 질소 라인을 구비하였다. 트라이포스겐 (40 g, 0.13 몰)을 150 ml의 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 첨가 깔때기를 통해 온도가 0℃를 초과하지 않게 하는 속도로 첨가하였다. 일단 첨가가 완료되면, 혼합물을 자연히 실온으로 가온되게 하였다. 이어서, 반응 혼합물을 200 ml의 포화 수성 염화암모늄으로 급냉시켰다. 이어서, 메틸렌 클로라이드 생성물 상을 수성 상으로부터 분리하였다. 하나의 200 ml 분액의 메틸렌 클로라이드를 사용하여 수성 상으로부터 생성물을 추출하였다. 합한 유기 추출물을 5 x 100 ml의 1N HCl, 1 x 100 ml의 포화 수성 중탄산나트륨, 1 x 100 ml의 탈이온수로 세척하고, 이어서 무수 황산 마그네슘에서 건조시켰다. 이어서, 플루오로카르보네이트 생성물을 증류에 의해 정제하였는데, 이 카르보네이트는 혼합물 내의 최고 비점 성분이었다 (b.p. = 118.5℃, 25℃에서의 밀도 = 1.5679 g/ml, 순도 = 99.5%). 그 구조는 GC/MS 및 NMR에 의해 확인하였다.

[0060] 실시예 6 - 에틸 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 카르보네이트의 제조

[0061] CO₂/물 조를 이용하여 5℃ 내지 15℃의 온도에서 유지된 1 L의 둥근바닥 플라스크 내에서 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부탄-1-올 (184 g, 1.012 몰, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 란캐스터 신세스 리미티드(Lancaster Synthesis Ltd.)로부터 입수가가능), 트라이에틸아민 (102 g, 1.008 몰) 및 메틸-t-부틸 에테르 (350 ml)를 조합함으로써 에틸 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 카르보네이트를 제조하였다. 에틸클로로포르메이트 (100 g, 0.92 몰)를 5℃ 내지 15℃에서 유지된 재킷형 첨가 깔때기로부터 교반된 혼합물에 첨가하였다. 에틸클로로포르메이트를 4시간에 걸쳐 첨가하였다. 일단 첨가가 완료되면, 반응 혼합물을 추가의 16시간 동안 교반하고 실온으로 가온하였다. 이어서 100 ml의 증류수를 반응 혼합물에 첨가하였다. 유기 상을 수집하였다. 수 상을 100 ml 분액의 메틸 t-부틸 에테르로 두 번 추출하고, 모든 유기 상을 합하였다. 유기 상을 100 ml 분액의 증류수 및 100 ml 분액의 1N HCl로 세척하였다. 에테르를 회전 증발에 의해 제거하였다. 나머지 샘플은 동심관 컬럼을 이용하여 분별 증류에 의해 정제하였다. 생성물을 GC/MS에 의해 분석하였다.

[0062] 실시예 7 - 메틸-2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 카르보네이트의 제조

[0063] 질소로 플러싱(flushing)되고, 열전쌍 프로브, 클라이젠(Claissen) 어댑터, 자기 교반 바아, 수냉식 응축기 및 첨가 깔때기를 구비한 사전 건조된 2구 500 ml 둥근바닥 플라스크 내에서, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부탄-1-올 (90.00 g, 0.4943 몰, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 란캐스터 신세스 리미티드로부터 입수가가능), 트라이에틸아민 (62.7 g, 0.6196 몰) 및 메틸-t-부틸 에테르 (200 ml)를 조합하였다. 22℃의 초기 온도에서, 1시간에 걸쳐, 첨가 깔때기로부터, 메틸클로로포르메이트 (64.12 g, 0.6678 몰)를 적가하였다. 첨가 동안, 온도는 60℃로 상승하였다. 반응 동안 백색 침전물이 형성되었다. 메틸클로로포르메이트의 첨가 완료 후, 반응 혼합물을 주위 온도에서 약 18시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 교반하면서, 200 ml의 1.023 N HCl 및 300 ml의 탈이온수의 사전 혼합 용액과 조합하였다. 생성된 혼합물은 두 상으로 분리되었다. 유기 상을 400 ml의 물, 400 ml의 5% Na₂CO₃, 및 2회의 400 ml 분액의 물로 순차적으로 세척하였다. 유기 상을 활성화 3A 분자체로 3일 동안 처리하였다. 대기압 및 151.2 내지 153.0℃의 헤드 온도에서, 질소 하에서, 분별 증류에 의해 생성물을 수집하였다. 생성물을 GC/MS에 의해 분석하였으며, 순도는 GC-FID에 의하면 98.9%로 측정되었다.

[0064] 실시예 8 - 에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 카르보네이트의 제조

[0065] 2,2,3,3-테트라플루오로프로판-1-올 (121 g, 0.92 몰), 피리딘 (76 g, 0.96 몰) 및 350 ml의 메틸-t-부틸 에테르를 1 L의 3구 둥근바닥 플라스크 내에서 조합하였다. 이 플라스크는 오버헤드 교반 기구, 열전쌍, 첨가 깔때기, 수냉식 응축기, 및 건조 질소 버블러(bubbler)를 구비하였다. 수 조 내에서 고체 CO₂를 사용하여 반응 플라스크를 차갑게 유지하였다. 첨가 깔때기를 통해 반응 혼합물의 온도가 0℃를 초과하지 않게 하는 속도로 에틸클로로포르메이트 (100 g, 0.92 몰)를 적가하였다. 일단 첨가가 완료되면, 혼합물을 자연히 실온으로 가온되게 하였다. 이어서, 반응 혼합물을 100 ml의 물로 급냉시켰다. 물 부분을 2 x 100 ml 분액의 메틸 t-부틸 에테르로 추출하였다. 합한 유기 추출물을 100 ml의 1N HCl 및 100 ml의 물로 세척하였다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하고, 동심관 컬럼(concentric tube column)을 이용하여 분별 증류에 의해 카르보네이트를 정제하였다. 생성물의 구조는 GC/MS에 의해 확인하였으며, GC-FID에 의한 순도는 원하는 화합물의 99.05%였다.

[0066] 실시예 9 - 2,2,2-트라이플루오로에틸 메틸 카르보네이트의 제조

[0067] 2,2,2-트라이플루오로에탄올 (105 g, 1.05 몰), 피리딘 (87 g, 1.1 몰) 및 300 ml의 메틸렌 클로라이드를 1 L의 3구 둥근바닥 플라스크 내에서 조합하였다. 이 플라스크는 오버헤드 교반 기구, 열전쌍, 첨가 깔때기, 수냉

식 응축기, 및 건조 질소 버블러를 구비하였다. 건조 아이스/아세톤 조를 사용하여 반응 플라스크를 차갑게 유지하여 온도를 -20℃ 내지 -15℃의 범위로 유지하였다. 첨가 깔때기를 통해 온도가 -20℃ 내지 -15℃의 범위로 유지되게 하는 속도로 메틸클로로포르메이트 (100 g, 1.05 몰)를 첨가하였다. 일단 메틸클로로포르메이트의 첨가가 완료되면, 반응 혼합물을 실온으로 가온되게 하였다. 이어서, 반응 혼합물을 100 ml의 물로 급냉시켰다. 메틸렌 클로라이드 용액을 물로부터 분리하고, 2 x 100 ml의 1N HCl로 세척하였다. 메틸렌 클로라이드를 증류에 의해 제거하고, 동심관 컬럼 상에서 분별 증류를 이용하여 생성물을 정제하였다 (b.p. = 90.0℃, 순도 = 99.7%). 그 구조 질량은 GC/MS에 의해 확인하였다.

[0068] 비열용량의 측정

[0069] 퍼킨 엘머 파이리스(Perkin Elmer Pyris) 1 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 비열용량(Cp)을 측정하였다. 퍼킨 엘머 미량 천칭을 사용하여 샘플의 중량을 측정하였다. 빈 DSC 팬, 사파이어(Sapphire) 열용량 기준 디스크, 및 샘플 재료에 대하여 스캔을 획득하는 "3-곡선" 방법을 사용하였다. 퍼킨 엘머 열분석 소프트웨어를 사용하여 열용량을 계산하고, 사파이어 기준 물질의 알려진 열용량에 대하여 보정하였다.

[0070] -20℃에서 출발하여 20℃ 증분으로 열용량 데이터를 취하고, 각 20℃의 가열 범위의 시작과 끝에서의 과도 상태 데이터(transient data)를 피하기 위해서 각 가열 범위 중간의 하나의 열용량 값을 보고하였다 크립핑된(crimped) 알루미늄 DSC 팬 (휘발성 샘플 팬)으로부터의 너무 많은 압력 및 누설을 나타내는, 겉보기 열용량 데이터가 떨어지기 시작하는 온도에 이를 때까지 데이터를 보고하였다 (표 I 참조).

[0071] [표 I]

하이드로플루오로카본의 비열용량

온도 (°C)	비열용량 (J/g K)			
	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
-20	1.032	1.228	1.258	1.200
0	1.063	1.246	1.283	1.226
20	1.096	1.268	1.311	1.247
40	1.119	1.286	1.339	1.298

[0072] [0073] 표 I은 제공된 열전달 유체의 3개의 실시 형태 (실시예 1 내지 실시예 3) 및 하나의 비교예의 비열용량의 측정 데이터를 나타낸다. 비교예 1은 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 노벡(NOVEC) 7500 공업용 유체로 입수가 가능한 시판용 하이드로플루오로에테르 화합물인 $CF_3CF_2CF_2CF(OCH_2CH_3)CF(CF_3)_2$ 이다.

[0074] 본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명을 본 명세서에 설명된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하려는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 본 명세서에서 하기와 같이 설명된 특허청구범위에 의해서만 제한하려는 본 발명의 범위와 함께 단지 예로서 제시된다는 것을 이해하여야 한다.