

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5945531号  
(P5945531)

(45) 発行日 平成28年7月5日(2016.7.5)

(24) 登録日 平成28年6月3日(2016.6.3)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C O 7 D 207/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 207/10	
<b>C O 7 D 241/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 241/04	C S P
<b>C O 7 D 211/38</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 211/38	
<b>C O 9 K 5/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 K 5/10	E

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2013-501346 (P2013-501346)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成23年3月21日 (2011. 3. 21)		スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(65) 公表番号	特表2013-523641 (P2013-523641A)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(43) 公表日	平成25年6月17日 (2013. 6. 17)	(74) 代理人	100088155
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/029132		弁理士 長谷川 芳樹
(87) 国際公開番号	W02011/119456	(74) 代理人	100128381
(87) 国際公開日	平成23年9月29日 (2011. 9. 29)		弁理士 清水 義憲
審査請求日	平成26年3月14日 (2014. 3. 14)	(74) 代理人	100162640
(31) 優先権主張番号	12/732, 608		弁理士 柳 康樹
(32) 優先日	平成22年3月26日 (2010. 3. 26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

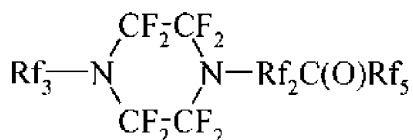
(54) 【発明の名称】 高温伝熱用窒素含有フルオロケトン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式で表される窒素含有フッ化ジケトン化合物。

【化 1】



( I I )

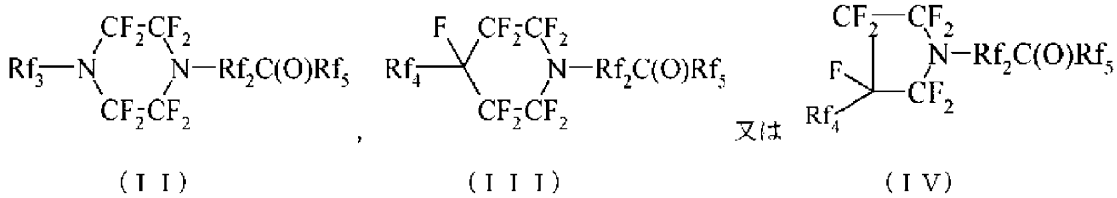
(式中、 $\text{Rf}_3$  は、 $-\text{Rf}_2\text{C}(\text{O})\text{Rf}_5$  であり、  
 $\text{Rf}_2$  は、独立に、炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖型又は分岐型ペルフルオロ化アルキレン基  
を表し、

$\text{Rf}_5$  は、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  である。)

【請求項 2】

以下の式で表される窒素含有フッ化モノケトン化合物。

## 【化2】



(式中、Rf<sub>2</sub>は、炭素原子数1～4の直鎖型又は分岐型ペルフルオロ化アルキレン基であり、

Rf<sub>3</sub>は、炭素原子数2～4の直鎖型又は分岐型のペルフルオロアルキル基であり、  
式(I I I)におけるRf<sub>4</sub>は、炭素原子数2～4の直鎖型又は分岐型のペルフルオロアルキル基であり、

式(I V)におけるRf<sub>4</sub>は、炭素原子数3又は4のペルフルオロアルキル基であり、  
Rf<sub>5</sub>は-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>である。)

## 【請求項3】

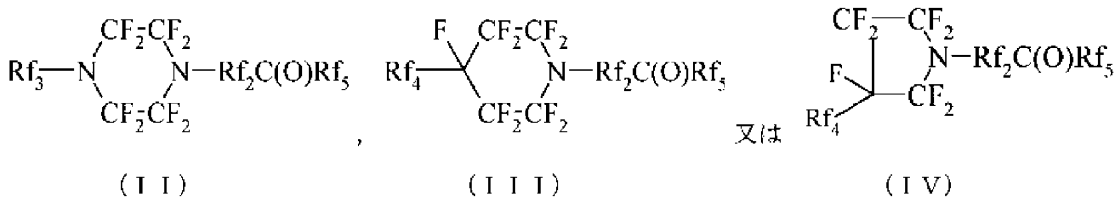
デバイスと、

デバイスに又はデバイスから熱を伝導するための機構を含む伝熱装置であって、

前記機構が、伝熱流体を含み、

前記伝熱流体が、以下の式で表される窒素含有フッ化ジケトン化合物又は窒素含有フッ化モノケトン化合物を含む、伝熱装置。

## 【化3】



(式中、Rf<sub>3</sub>は、-Rf<sub>2</sub>C(O)Rf<sub>5</sub>又は炭素原子数2～4の直鎖型又は分岐型のペルフルオロアルキル基であり、

Rf<sub>2</sub>は、炭素原子数1～4の直鎖型又は分岐型ペルフルオロ化アルキレン基であり、  
式(I I I)におけるRf<sub>4</sub>は、炭素原子数2～4の直鎖型又は分岐型のペルフルオロアルキル基であり、

式(I V)におけるRf<sub>4</sub>は、炭素原子数3又は4のペルフルオロアルキル基であり、  
Rf<sub>5</sub>は-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>である。)

## 【請求項4】

前記デバイスが、マイクロプロセッサ、半導体デバイスを製造するために使用される半導体ウエハ、電力制御半導体、電気化学電池(リチウムイオン電池を含む)、配電スイッチ装置、電力変圧器、回路基板、マルチチップモジュール、パッケージ化された又はパッケージ化されていない半導体デバイス、燃料電池、及びレーザーから選択される、請求項3に記載の装置。

## 【請求項5】

デバイスを準備することと、

機構を用いデバイスに又はデバイスから熱を伝導することを含む伝熱方法であって、

前記機構が、請求項1に記載の窒素含有フッ化ジケトン化合物を包含する伝熱流体を含む、方法。

## 【請求項6】

前記デバイスがはんだ付けされる電子的構成要素である、請求項5に記載の気相はんだ付け方法。

10

20

30

40

50

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本開示は、伝熱流体として窒素含有フルオロケトンを含む装置及び方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

現在、各種流体が伝熱のために使用されている。伝熱流体の適合性は、用途プロセスに左右される。例えば、いくつかの電氣的用途では、不活性であり、高い絶縁耐力を有し、低毒性を有し、良好な環境特性を有し、かつ幅広い温度範囲にわたって良好な伝熱特性を有する伝熱流体が必要とされる。他の用途では、精密な温度制御が必要とされ、したがって、伝熱流体はプロセス温度範囲全体にわたって単一相であることが必要とされ、かつ伝熱流体特性が予測可能であることが必要とされる。すなわち、組成物が比較的一定に維持されることから、粘度、沸点などが予測可能であり、精密な温度が維持され、かつ機器を適切に設計することができる。

10

**【0003】**

ペルフルオロカーボン、ペルフルオロポリエーテル（PFPE）及びいくつかのハイドロフルオロエーテルが伝熱に使用されてきた。ペルフルオロカーボン（PFC）は、高い絶縁耐力及び高い固有抵抗を有し得る。PFCは、不燃性であり、一般に構造体の材料に機械的に適合し、限られた溶解作用を呈することができる。加えて、PFCは、一般に、毒性が低く、操作者にとって扱い易い。PFCは、分子量分布の狭い製品を生成するような方法で製造することができる。しかしながら、PFC及びPFPEは、地球温暖化係数を上昇させ得るほど長期環境持続性であるという1点の重大な不都合を示す恐れがある。電子部品又は電気機器の冷却に伝熱流体として現在使用されている材料としては、PFC、PFPE、シリコンオイル及び炭化水素油が挙げられる。これらの伝熱流体はそれぞれ何らかの欠点を有する。PFC及びPFPEは、環境残留性であり得る。シリコンオイル及び炭化水素油は、典型的に引火性である。

20

**【0004】**

ペルフルオロケトン化合物には、幅広い特性を示す、市販の有益な化学化合物の部類が含まれる。この化合物は中性の部類に入り、場合によっては、驚くほど不活性であり、熱安定性であり、及び加水分解に対し安定性である。このような特性は、ペルフルオロケトン化合物を伝熱剤として、潤滑剤として、更には消火剤として有用なものにする。

30

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

例えば、気相はんだ付けで使用されるような、市場に必要とされる高温に対し好適である伝熱流体が引き続き必要とされている。使用温度にて熱安定性であり、かつ地球温暖化係数を低下させる程度に大気寿命の短い伝熱流体も引き続き必要とされている。提供されるフッ化ケトンは、製造しやすく、高温下で伝熱流体として良好に機能し、及び持続的に製造することができる産物を生成する。加えて、このようなフッ化ケトンは使用温度下、典型的には170以上で熱に対し安定であり、従来物質と比較して大気寿命がより短い。これらのフッ化ケトンを含む高温伝熱用の、装置及びプロセスも必要とされている。

40

**【課題を解決するための手段】****【0006】**

本開示では、

「鎖内ヘテロ原子」とは、炭素 - ヘテロ原子 - 炭素鎖を形成するように、炭素鎖内で炭素原子に結合している炭素以外の原子（例えば、酸素及び窒素）を意味する。

「デバイス」とは、加熱される、冷却される、又は所定の温度に維持される物体又は装置を意味する。

「不活性」とは、通常の使用状況下では一般に化学的に反応しない化学的組成物を意味する。

50

「機構」とは、一部のシステム又は機械設備を意味する。

「ペルフルオロ - 」(例えば、「ペルフルオロアルキレン」又は「ペルフルオロアルキルカルボニル」又は「ペルフルオロ化」の場合のような、基又は部分に関して)とは、特記しない限り、炭素に結合している、フッ素で置換可能な水素原子が存在しないように、完全にフッ素化されていることを意味する。

「第三級窒素」は、水素以外に置換基を3つ有する窒素原子を意味する；及び

「末端」とは、分子の末端部分であるか、又は自身に結合した基を1つだけ有する部分又は化学基を意味する。

【0007】

一態様では、窒素含有フッ化ジケトン化合物であって、3～10個の鎖内炭素原子を有し、場合により鎖内酸素原子を1つ以上含み得る、第一末端の分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基；第一末端の分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基に結合している鎖内炭素原子又は窒素原子を4個以上有する、直鎖型、分岐型、又は環状ペルフルオロアルキレンセグメントであって、鎖内第三級窒素原子を1つ以上含有する、ペルフルオロアルキレンセグメントを少なくとも1つ；及び鎖内炭素原子を3～10個有し、場合により鎖内酸素原子を1つ以上含み得る、第二末端の分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基を含み、第二のペルフルオロアルキルカルボニル基が、ペルフルオロアルキレンセグメントに結合している、窒素含有フッ化ジケトン化合物が提供される。典型的には、提供されるフッ化ジケトンは、周囲気圧下で170 以上の沸点を有する。

10

【0008】

別の態様では、窒素含有フッ化モノケトン化合物であって、第一末端の、置換された又は未置換の環状ペルフルオロアルキル基であって、場合により炭素原子数1～4のペルフルオロアルキル基により置換されてよく又は未置換であり得る、ペルフルオロピペラジニル、ペルフルオロピペリジニル、又はペルフルオロピロリジニル基を含有し、環状ペルフルオロアルキル基；第一末端の環状ペルフルオロアルキル基と結合しており、炭素原子を1～4個有する、直鎖型又は分岐型ペルフルオロアルキレンセグメント、並びに第二末端の分岐型ヘプタフルオロイソプロピルカルボニル基、を含む、窒素含有フッ化モノケトン化合物が提供される。

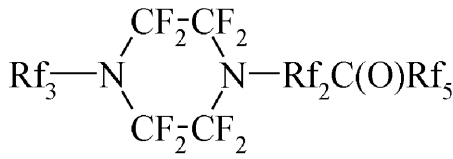
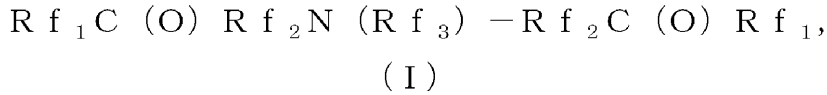
20

【0009】

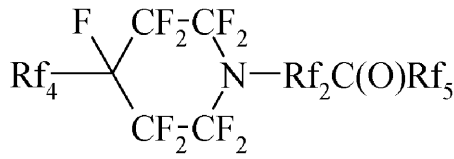
別の態様では、提供される化合物は、式

30

## 【化 1】



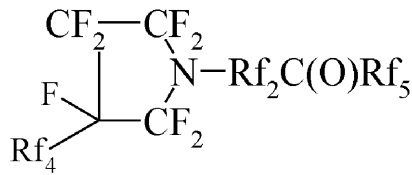
(I I)



(I I I)

又は

10



(I V)

20

を有する：

(式中、 $\text{Rf}_1$  は、炭素原子数 3 ~ 10 個であり、分岐型又は環状又はこれらの組み合わせであるペルフルオロアルキル基を表し、 $\text{Rf}_2$  は、炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖型又は分岐型ペルフルオロ化アルキレン基を表し、 $\text{Rf}_3$  は炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖型又は分岐型ペルフルオロアルキル基又は  $-\text{Rf}_2\text{C}(\text{O})\text{Rf}_5$  であり、 $\text{Rf}_4$  は、F - 又は炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖型又は分岐型ペルフルオロアルキル基であり、かつ  $\text{Rf}_5$  は  $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  ) である。一部の実施形態では、 $\text{Rf}_1$  は鎖内酸素原子を少なくとも 1 つ含有し得る。

## 【0010】

別の態様では、デバイスと、デバイスに又はデバイスから熱を伝導するための機構を含む伝熱装置であって、この機構は、伝熱流体を含み、この伝熱流体は、窒素含有フッ化ジケトン化合物であって、3 ~ 10 個の鎖内炭素原子を有する、第一末端の分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基、第一末端の分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基に結合している鎖内炭素原子又は窒素原子を 4 個以上有する、少なくとも 1 つの直鎖型、分岐型、又は環状ペルフルオロアルキレンセグメントであって、鎖内第三級窒素原子を 1 つ以上含有する、ペルフルオロアルキレンセグメント、及び鎖内炭素原子を 3 ~ 10 個有する第二末端の分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基であって、第二のペルフルオロアルキルカルボニル基がペルフルオロアルキレンセグメントに結合している、分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基、を含む、窒素含有フッ化ジケトン化合物、あるいは、場合により、窒素含有フッ化モノケトン化合物であって、第一末端の、置換された又は未置換の環状ペルフルオロアルキル基であって、場合により炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基で置換されてもよい又は未置換であり得る、ペルフルオロピペラジニル、ペルフルオロピペリジニル、又はペルフルオロピロリジニル基を含む、環状ペルフルオロアルキル基、第一末端の環状ペルフルオロアルキル基に結合している直鎖型又は分岐型ペルフルオロアルキレンセグメントであって、炭素原子を 1 ~ 4 個有する、ペルフルオロアルキレンセグメント、及び第二末端の分岐型ヘプタフルオロイソプロピルカルボニル基、を含む窒素含有フッ化モノケトン化合物、を含む、伝熱装置が提供される。デバイスは電子的構成要素であってよい。機構は熱をデバイスに又はデバイスから伝導し、及びフッ化ケトンを含有する。装置は、例えば、電子部品の気相はんだ付けに使用することができる。

30

40

50

## 【0011】

最後に、別の態様では、デバイスを準備することと、機構を用いデバイスに又はデバイスから熱を伝導することを含む伝熱方法が提供され、この機構は伝熱流体を含む。ここで、伝熱流体は、フッ化ケトン化合物であって、3～10個の鎖内炭素原子を有し、場合により鎖内酸素原子を1つ以上含み得る、第一末端の分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基；第一末端の分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基に結合している鎖内炭素原子又は窒素原子を4個以上有する、直鎖型、分岐型、又は環状ペルフルオロアルキレンセグメントであって、鎖内第三級窒素原子を1つ以上含有する、ペルフルオロアルキレンセグメント；及び鎖内炭素原子を3～10個有し、場合により鎖内酸素原子を1つ以上含み得る、第二末端の分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基を含み、上記第二のペルフルオロアルキルカルボニル基が、ペルフルオロアルキレンセグメントに結合している、フッ化ケトン化合物、あるいは場合によりフッ化窒素含有モノケトン化合物であって、第一末端の、置換された又は未置換の環状ペルフルオロアルキル基であって、上記ペルフルオロアルキル基が、場合により炭素数1～4のペルフルオロアルキル基で置換されてもよい又は未置換であり得るペルフルオロピペラジニル、ペルフルオロピペリジニル、又はペルフルオロピロリジニル基を有する、環状ペルフルオロアルキル基、上記第一末端の環状ペルフルオロアルキル基に結合している炭素原子を1～4個有するペルフルオロアルキレンセグメントで置換されてもよい、ペルフルオロアルキル基、及び第2の末端分岐ヘプタフルオロイソプロピルカルボニル基を含む、フッ化窒素含有モノケトン化合物を含む。

10

## 【0012】

提供される窒素含有フッ化モノ及びジケトンは、伝熱流体に有用であり得る化合物を提供する。提供されるフッ化ケトンは熱に対する安定性が驚くほど良好である。また、これらのフッ化ケトンは、高絶縁耐力、低電気伝導率、化学的不活性さ、及び良好な環境特性をも有する。提供されるフッ化ケトンは、気相はんだ付けにも有用であり得る。

20

## 【0013】

上記の概要は、本発明のすべての実施の開示された各実施形態を記述することを意図したのではない。以下の詳細な説明により、例示的な実施形態をより具体的に示す。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0014】

以下の説明において、本発明の範囲又は趣旨から逸脱することなく、その他の実施形態を想到し実施し得ることが、理解されるべきである。したがって、以下の詳細な説明は、限定的な意味で解釈されるべきではない。

30

## 【0015】

他に指示がない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される特徴の大きさ、量、物理特性を表わす数字はすべて、どの場合においても用語「約」によって修飾されるものとして理解されるべきである。それゆえに、そうでないことが示されない限り、前述の明細書及び添付の特許請求の範囲で示される数値パラメータは、当業者が本明細書で開示される教示内容を用いて、目標対象とする所望の特性に応じて、変化し得る近似値である。終点による数の範囲の使用は、その範囲内（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む）のすべての数及びその範囲内の任意の範囲を含む。

40

## 【0016】

例えば、気相はんだ付けなどで、市場に必要とされる高温に対し特に好適である伝熱流体が引き続き必要とされている。気相はんだ付けなどの用途では、170～250の温度が典型的に使用され、鉛系のはんだを用いるはんだ付け用途では200が特に有用であり、無鉛はんだをより高温で溶解させる際には230が有用である。この用途で使用される本発明の物質は、ペルフルオロポリエーテルの部類である。過去には、この気相はんだ付けの領域では特定のペルフルオロ化アミンが市販されてきた。ペルフルオロポリエーテルは、使用時温度下で必要とされる熱安定性を有するものの、大気寿命が非常に長く、環境中に非常に持続的に存在するという欠点を有すると同時に、フッ素含量が高いことから地球温暖化係数が高いという欠点も有する。そのため、大気寿命が非常に短いだけ

50

でなく、更には気相はんだ付けに、並びにその他の高熱伝導用途に有用である十分な安定性も保有している新しい物質が必要とされている。

【0017】

一部のハイドロフルオロエーテルは、伝熱流体として開示されている。例示的なハイドロフルオロエーテルは、米国特許出願番号第12/263,661号、表題「Methods of Making Fluorinated Ethers, Fluorinated Ethers and Uses Thereof」(2008年11月3日出願)、及び米国特許公報第2007/0267464号(Vitcak et al.)及び同第2008/0139683号(Flynn et al.)、及び米国特許番号第7,128,133号及び同第7,390,427号(Costello et al.)に見出すことができる。しかしながら、不活性で、高い絶縁耐力、低い電気伝導率、化学的不活性、熱安定性、及び効果的熱伝導を有し、幅広い温度範囲にわたって液体であり、広い範囲の温度で良好な熱伝達特性を有し、更には地球温暖化係数が比較的低下するように大気中での寿命が適度に短い伝熱流体が必要とされている。

10

【0018】

少なくとも170の沸点を有する、好適な構造のペルフルオロ化ケトン、必要とされる安定性、並びに必要とされる短い大気寿命を保有しているものと考えられ、ひいては高温伝熱用途で使用可能な候補になる程地球温暖化係数が低い。例えば、低分子量ケトン、 $C_2F_5COCF(CF_3)_2$ は、3M Company (St. Paul, MN)からNOVEC 649として入手可能であり、より低い周囲大気圧下でも光化学的に活性であり、大気寿命は約5日程度である。分子量がより大きいペルフルオロ化窒素含有モノ又はジケトンは、UVスペクトルにおいて、それらの構造によりほんの僅かに異なることが予想されるものの、同様の光化学的な寿命をもたらす同様の吸収帯を有するものと見込まれる。3~10個の鎖内炭素原子を有し、場合により鎖内酸素原子を1つ以上含み得る、第一末端の分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基；第一末端の分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基に結合している鎖内炭素原子又は窒素原子を4個以上有する直鎖型、分岐型、又は環状ペルフルオロアルキレンセグメントであって、鎖内第三級窒素原子を1つ以上含有する、ペルフルオロアルキレンセグメントを少なくとも1つ；及び鎖内炭素原子を3~10個有し、場合により少ない酸素原子を1つ以上含み得る第二末端の分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基を含み、第二のペルフルオロアルキルカルボニル基はペルフルオロアルキレンセグメントに結合している、窒素含有フッ化ケトン、あるいは、場合により第一末端の、置換された又は未置換の環状ペルフルオロアルキル基であって、場合により炭素数1~4のペルフルオロアルキル基で置換されてもよい又は未置換であり得る、ペルフルオロピペラジニル、ペルフルオロピペリジニル又はペルフルオロピロリジニル基を含有している、環状ペルフルオロアルキル基；第一末端の環状ペルフルオロアルキル基に結合した直鎖型又は分岐型ペルフルオロアルキレンセグメントであって、炭素原子を1~4個有する、ペルフルオロアルキレンセグメント、並びに第二末端の分岐ヘプタフルオロイソプロピルカルボニル基を含む、窒素含有フッ化モノケトン化合物が提供される。

20

30

【0019】

分岐型ペルフルオロアルキルカルボニル基は、鎖内炭素原子を3~10個含むペルフルオロアルキル基を有する。加えて、ペルフルオロアルキルカルボニル基のアルキル部分は、炭素原子を1~4個有する分岐型ペルフルオロアルキル基を有することができ、かつ鎖内に酸素基を1つ以上含有することもできる。

40

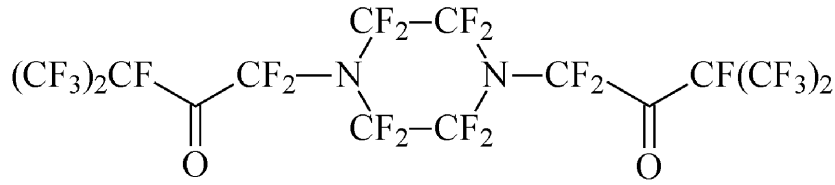
【0020】

提供される窒素含有フッ化ケトンは、カルボニル基を1つ又は2つ含有する。提供される窒素含有フッ化ジケトンは、典型的には、直鎖型、分岐型又は環状ペルフルオロアルキレンセグメントの各末端に末端ペルフルオロアルキルカルボニル基を有するものであり、このセグメントは、2つの末端ペルフルオロアルキルカルボニル基間に実質的に結合している鎖内炭素原子又は窒素原子を4個以上有し、上記ペルフルオロアルキレンセグメント

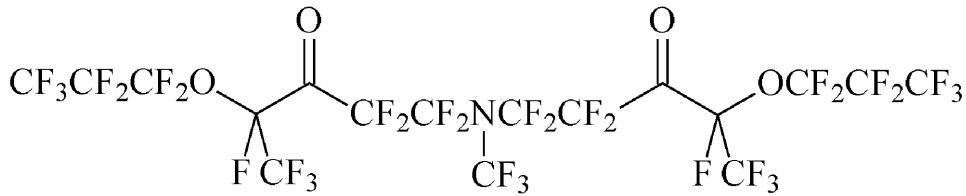
50



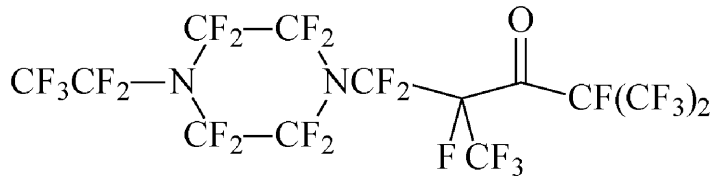
【化 3】



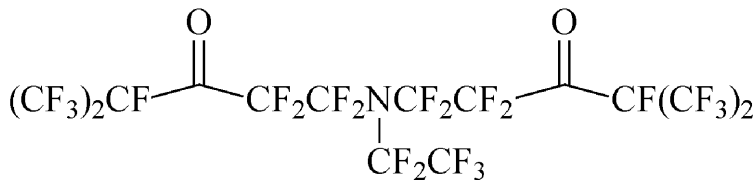
(V)



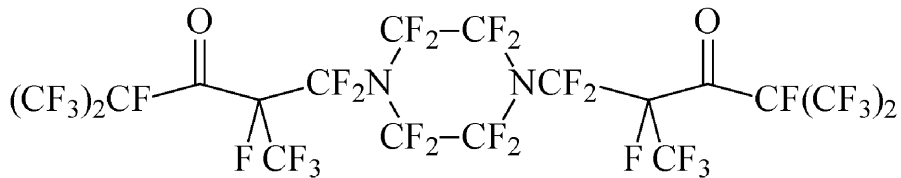
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

を含む。

【0021】

一部の実施形態では、伝熱を必要とする装置が提供される。この装置は、デバイスと、伝熱流体を用いてデバイスへ、又はデバイスから熱を伝導する機構と、を含む。代表的な装置として、冷房システム、冷却システム、試験装置、及び機械加工装置が挙げられる。その他の例として、半導体ダイスの性能検査用自動試験装置に用いられるテストヘッド、アッシャー、ステッパー、エッチャー、PECVD装置内のシリコンウエファアの保持に使用されるウエファーチャック、恒温槽、及び熱衝撃試験用槽が挙げられる。更に他の実施形態では、提供される装置として、冷凍輸送車両、ヒートポンプ、スーパーマーケットの食料用冷却器、業務用陳列ケース、保管倉庫用冷房システム、地熱暖房システム、太陽

10

20

30

40

50



)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>-、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OOCF(CF<sub>3</sub>)-、CF<sub>3</sub>OOC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>OOCF(CF<sub>3</sub>)-、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OOCF(CF<sub>3</sub>)-及びCF<sub>3</sub>OOCF(CF<sub>3</sub>)-が挙げられる。

【0026】

提供される装置及び伝熱流体は、高温伝熱流体に対する市場の必要を満たす。提供される窒素含有フッ化ケトンは、安定な高温伝熱流体を提供する。一部の実施形態では、提供される窒素含有フッ化ケトンは、少なくとも7日間231の温度に加熱され、維持された場合にも、ガスクロマトグラフィ/質量分析(CG/MS)で測定される純度が実質的に変化しない安定な高温伝熱流体を提供する。

【0027】

一実施形態では、デバイスは、半導体ダイスの性能を試験するために使用される機器を備えることができる。ダイスは、半導体基材のウエファーから切り出される個々の「チップ」である。ダイスは、半導体製造工場から入手され、必要とされる機能及びプロセス速度を満たすものであるか確認するために検査しなければならない。試験は、「良品保証済みダイス」(KGD)と、性能要件を満たさないダイスとを選別するために使用される。この試験は、通常、約-80～約100の範囲の温度にて行われる。

【0028】

一部のケースでは、ダイスは一つずつ試験され、個々のダイスは、チャックに把持される。このチャックは、そのデザインの一部として、ダイスの冷却の供給をもたらす。他の場合は、複数のダイスがチャックに把持され、連続して又は並行して試験される。この状況で、チャックは、試験手順中に複数のダイスに冷却を提供する。高温条件下でダイスの性能の特徴を判定するために高温でダイスを試験することが有利であり得る。この場合、室温を優に上回る良好な冷却性能を有する伝熱流体が有利である。一部のケースでは、ダイスは、非常に低温にて試験される。例えば、相補的な金属酸化物半導体(「CMOS」)デバイスは、特に低温であるほど迅速に機能する。自動化試験機器(ATE)が恒久論理ハードウェアの部品として「基板上」にCMOSデバイスを採用する場合、論理ハードウェアを低温にて維持することは有利であり得る。

【0029】

それゆえに、ATEに最大の汎用性をもたらすために、伝熱流体は、典型的には、低温及び高温の両方にて良好に機能し(すなわち、典型的には広い温度範囲にわたって良好な伝熱特性を有し)、不活性であり(すなわち、不燃性、低毒性、非化学反応性であり)、高い絶縁耐力を有し、環境影響が低く、操作温度範囲全体にわたって予測可能な伝熱特性を有する。

【0030】

別の実施形態では、デバイスは、エッチャーを備えることができる。エッチャーは、約70～約150の温度範囲にわたって稼働させることができる。典型的には、エッチング中、反応性プラズマを使用して、構造体に非等方散乱的にエッチングして半導体にする。半導体には、シリコンウエファーを含ませることができ、あるいは、II-VI又はIII-V半導体を含ませることができる。一部の実施形態では、半導体材料としては、例えば、GaAs、InP、AlGaAs、GaInAsP又はGaInNAsといった、例えば、III-V半導体材料を挙げることができる。他の実施形態では、提供されるプロセスは、II-VI半導体材料(例えば、カドミウム、マグネシウム、亜鉛、セレン、テルル、及びこれらの組み合わせを含むことができる材料など)をエッチングするのに有用であり得る。代表的なII-VI半導体材料としては、CdMgZnSe合金を挙げることができる。CdZnSe、ZnSSe、ZnMgSSe、ZnSe、ZnTe、ZnSeTe、HgCdSe、及びHgCdTeなどの他のII-VI半導体材料もまた、提供されるプロセスを用いてエッチングされることができる。処理されることになる半導体は、典型的には、一定温度で保持される。したがって、温度範囲全体にわたって单相を有することができる伝熱流体が、典型的には使用される。加えて、伝熱流体は、典型的には、範囲全体にわたって予測可能な性能を有し、その結果、温度を正確に維持することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 1 】

他の実施形態では、デバイスには、約 40 ~ 約 150 の範囲の温度で稼働するアッシャーを備えることができる。アッシャーは、ポジ型又はネガ型フォトリソグラフィから作られる光電性有機マスクを除去できるデバイスである。これらのマスクは、エッチング中に使用されて、エッチングされる半導体上にパターンを提供する。

## 【 0 0 3 2 】

一部の実施形態では、デバイスには、約 40 ~ 約 80 の範囲の温度で稼働させることができるステッパーを備えることができる。ステッパーは、半導体製造で使用されるフォトリソグラフィの本質的な部分であり、ここで、製造に必要とされるレチクルが製造される。レチクルは、ウエファー又はマスク全体を露光するためにステッパーを用いてステッピングし、繰り返す必要があるパターン像を含有するツールである。レチクルを使用して、光電性マスクを露光するのに必要とされる光と影のパターンを作り出す。ステッパーに使用されるフィルムは、典型的には、仕上がりレチクルの良好な性能を維持するために  $\pm 0.2$  の温度帯内に維持される。

10

## 【 0 0 3 3 】

更に他の実施形態では、デバイスには、約 50 ~ 約 150 の範囲の温度で稼働させることができるプラズマ強化化学蒸着 (PECVD) チャンバーを備えることができる。PECVDのプロセスでは、ケイ素と、酸素、窒素又は炭素のうち少なくとも1つとを含有する試薬気体混合物中で開始する化学反応により、酸化ケイ素、窒化ケイ素及び炭化ケイ素のフィルムをウエファー上で成長させることができる。ウエファーが置かれるチャックは、それぞれ選択された温度にて均一で一定の温度に保持される。

20

## 【 0 0 3 4 】

更に他の実施形態では、デバイスは、マイクロプロセッサなどのプロセッサのような電子デバイスを備えることができる。これらの電子デバイスが強力になるにつれて、単位時間当たり生成する熱量も増加する。したがって、伝熱の機構は、プロセッサ性能において重要な役割を果たす。伝熱流体は、典型的には、良好な伝熱性能、良好な電気適合性 (冷却板を採用するもののような「間接接触」用途で使用される場合でも)、並びに低毒性、低 (又は不) 燃性及び低環境影響性を有する。電気適合性が良好であるには、伝熱流体候補は、高絶縁耐力、高体積固有抵抗、及び極性物質に対する乏しい溶解性を呈することが必要とされる。加えて、伝熱流体は、良好な機械適合性を呈さなければならず、すなわち、伝熱流体は、構造体の典型的材料に悪影響を与えてはならない。

30

## 【 0 0 3 5 】

提供されるデバイスは、本明細書では、選択された温度にて冷却、加熱又は維持される、構成要素、部品組立体などとして定義される。このようなデバイスとしては、電気部品、機械部品及び光学部品が挙げられる。本発明のデバイスの例としては、限定するものではないが、マイクロプロセッサ、半導体デバイス製造に使用されるウエファー、電力制御半導体、配電用スイッチギヤ、電力変圧器、回路板、マルチチップモジュール、パッケージ化された及びパッケージされていない半導体デバイス、化学反応素子、燃料電池及びレーザーが挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

提供される装置は、伝熱機構を備える。デバイスと熱接触している伝熱機構を配置することにより、熱は伝達される。伝熱機構は、デバイスと熱接触して配置されると、デバイスから熱を除去し、又はデバイスに熱を提供し、又はデバイスを選択された温度に維持する。熱の流れの方向 (デバイスから又はデバイスへ) は、デバイスと伝熱機構との間の相対的溫度差によって決定される。提供される装置はまた、冷凍システム、冷却システム、試験機器及び加工機器を備えることもできる。一部の実施形態では、提供される装置は、恒温槽又は熱衝撃試験槽であることができる。

40

## 【 0 0 3 7 】

伝熱機構は、提供される伝熱流体を含む。加えて、伝熱機構としては、例えば、限定するものではないが、ポンプ、バルブ、流体収納システム、圧力制御システム、コンデンサ

50

一、熱交換器、熱源、ヒートシンク、冷凍システム、アクティブ温度制御システム、及びパッシブ温度制御システムが挙げられる、伝熱流体を管理するための設備を備えてもよい。好適な伝熱機構の例としては、限定するものではないが、PECVDツールにおける温度制御ウエファータック、ダイ性能試験のための温度制御試験ヘッド、半導体加工機器内の温度制御作業領域、熱衝撃試験槽液体貯蔵室、及び恒温槽が挙げられる。恒温槽は、典型的には、広い温度範囲にわたって操作される。したがって、望ましい伝熱流体は、好ましくは、広い液体範囲及び良好な低温伝熱特性を有する。このような特性を有する伝熱流体は、恒温槽に対して非常に広い稼動範囲を可能にする。典型的には、ほとんどの試験流体は、広い温度限界に対して流体の交換を必要とする。また、良好な温度制御は、伝熱流体の物理特性を正確に予測するにあたり必須のものである。

10

## 【0038】

他の態様では、デバイスを提供することと、機構を用いデバイスに又はデバイスから熱を伝導することを含む、伝熱方法が提供される。この機構は、本明細書で開示される窒素含有フッ化ケトンなどの伝熱流体を含む。提供される方法には、気相はんだ付けを包含し得る。その場合のデバイスは、はんだ付けされる電子的構成要素である。

## 【0039】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。

## 【実施例】

20

## 【0040】

別途記載のない限り、すべての溶媒及び試薬はAldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) から入手することができる。本明細書で使用するとき、「NOVEC-7200」は、3M Company (St. Paul, MN) から入手することのできるエチルペフルオロブチルエーテルを意味する。同様に、本明細書で使用するとき、「HFPO」はヘキサフルオロプロペンオキシドを意味し、及び「HFP」はヘキサフルオロプロペンを意味する。「ジグリム」は、ジエチレングリコールジメチルエーテルを意味する。

## 【0041】

実施例1: 1, 1'- (ペフルオロピペラジン-1, 4-ジイル)ビス(1, 1, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-3-(トリフルオロメチル)ブタン-2-オン)の調製(V)

30

中間体: (4-エトキシカルボニルメチル-ピペラジン-1-イル)酢酸エチルエステルの調製

5 Lの三口丸底フラスコにオーバーヘッドスターラー、水凝縮器、温度計及び滴加漏斗を取り付け、凝縮器の頂部にガラス製のT字管を用い、装置を窒素雰囲気下に置いた。フラスコに、ピペラジン(230.9 g, 2.68 mol (Aldrich))、メチルト-ブチルエーテル(2.0 L)及びイソプロパノール(280 g)を加えた。混合物を50 に加熱し、クロロ酢酸エチル( $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ , 658 g, 5.37 mol (Aldrich))を迅速に滴加した。イソプロパノールを更に150 mL加え、この滴下中、混合流体を維持した。反応物中でHClを生成させて使用するために、クロロ酢酸エチルの添加終了間際にトリエチルアミン(542 g, 5.37 mol (Aldrich))を迅速に滴加し、反応混合物を16時間55 に加熱した。反応混合物を冷却し、ろ過したトリエチルアミン塩酸塩(固体)及びろ過ケーキをメチルト-ブチルエーテルで1回洗浄した。回転蒸発によりエーテルを除去し、残留物を140~150 / 2 mm Hgの真空下で蒸留することで、純度97%の生成物を得た。この生成物を、本質的に米国特許第2, 713, 593号(Brice et al.)及びR. E. Banks, Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds, pages 19~43, Halsted Press, New York (1982)に記

40

50

載されるように2つの他の調製物と組み合わせ、Simons ECFセルで電気化学的にフッ素化し、蒸留することで2, 2' - (ペルフルオロピペラジン - 1, 4 - ジイル)ビス(2, 2 - ジフルオロ酢酸フルオリド)を得た。

#### 【0042】

2, 2' - (ペルフルオロピペラジン - 1, 4 - ジイル)ビス(2, 2 - ジフルオロ酢酸フルオリド) (純度70%, 140g, 0.33mol)、フッ化カリウム(9.57g, 0.16mol)、及びジグリム(270g)を600mLのParrrリアクタ内で組み合わせた。リアクタを密閉し、混合物を75 に加熱した。ヘキサフルオロプロペン(100g, 0.66mol, MDA)を気体として混合物に加えた。次に、反応混合物を18時間攪拌して、二酸フルオリドをヘキサフルオロプロペンと最高速度で反応させた。18時間後、反応混合物を室温に冷却し、及び真空ろ過により塩を除去した。次に液体を分液漏斗に移し、低フッ化物相をジグリム相から分離させた。同心円のチューブカラムを用い、粗生成物を分別蒸留により精製した。GC - FIDによると、最終的な試料純度は91.4%であった。生成物の質量をGC / MSで確認した。760mmHg下での生成物の沸点を測定したところ、209 であった。

10

#### 【0043】

実施例2: 5, 5' - ((トリフルオロメチル)アザンジイル)ビス(1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 2 - ペルフルオロプロポキシ)ペンタン - 3 - オン)の調製(VI)

中間体:  $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$

20

の調製ウォーターバスで冷却し、オーバーヘッドスターラー、温度計、ガス取り込み管、及び固形二酸化炭素 / アセトンを充填した凝縮器、を取り付けた、窒素雰囲気下の3Lの丸底フラスコに、4 - メトキシフェノール(Aldrich, 3.5g)及びメチル酢酸(Aldrich, 907g, 10.5mol)を加えた。温度を約30 未満に維持しつつ、メチルアミン(Aldrich, 163g, 5.25mol)をガス取り込み管から2時間かけてゆっくりと加えた。添加終了後、反応混合物を室温で16時間攪拌した。次に、3mm Hgの真空下で、過剰量の酢酸メチル及び十分量の1:1の付加生成物を反応混合物から希釈し、純度96.6%の、所望の最終生成物 $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ を得た。

#### 【0044】

30

$\text{CF}_3\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF})_2$ の調製

米国特許第2, 713, 593号(Brice et al.)及びR. E. Banks, Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds, pages 19~43, Halsted Press, New York (1982)に記載されるようなタイプのSimons ECFセルで $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ を電気化学的にフッ素化することで化合物を調製した。分留により精製することで、純度94.7%(GC - FID及びGC / MS分析により測定)で化合物を得た。

#### 【0045】

40

$\text{CF}_3\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF})_2$  (240g, 0.636mol)、フッ化セシウム(Aldrich, 77g, 0.51mol)、ペルフルオロプロピルビニルエーテル(Dyneon, 618g, 2.32mol)及びジグリム溶媒(400mL)を、2LのParrr圧力反応器内で組み合わせた。リアクタを密閉し、65 で72時間加熱した。72時間後、混合物を冷却し、試料をGC - FIDにより分析した。GC - FIDによると変換率は87%であった。生成物の混合物をフッ化セシウム塩からろ別し、1Lの分液漏斗に移した。下側のフルオロケトン生成物相をジグリム溶媒から取り出した。このフルオロケトン相をシリカゲルカラムに通過させ、ジグリム残渣を除去した。次に20トレイのOldershawカラムにより分留しケトンを精製した。生成物の質量をGC / MSにより確認し、構成及び純度を $^1\text{H}$ 及び $^{19}\text{F}$  NMRにより確認した。この試料の純度

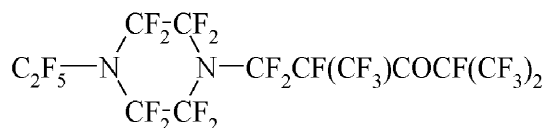
50

は 98.9% であった。760 mmHg 下での沸点は 231 であると測定された。

【0046】

実施例 3 :

【化 5】

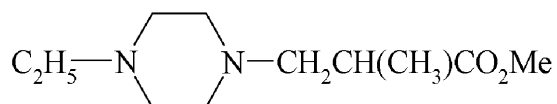


(X)

10

中間体 :

【化 6】



(XI)

の調製

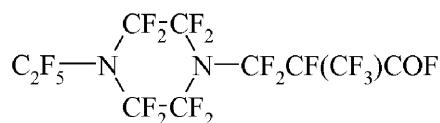
55 にて、メチルメタクリレート (500 g, 5.0 mol, Aldrich) / メタノール (375 mL) 溶液に 1-エチルピペラジン (570 g, 5.0 mol, Aldrich) を迅速に滴加した。添加終了後、反応混合物を 55 で 16 時間保持した。

20

【0047】

50 g のメチルメタクリレート を更に加え、反応混合物を 65 で 16 時間保持した。メタノール及びほとんどの過剰量のメチルメタクリレート を回転蒸発により除去し、残留物を真空下 (105 ~ 110 / 4 mmHg) で蒸留することで、純度 99% 超のエステル (XI) を 1051 g 得、次にこのエステルを本質的に実施例 1 に記載されるように ECF することで、ペルフルオロ化アシルフッ化物生成物 (XII) を得た (この生成物は、蒸留により更に精製した) (沸点 = 158, 純度 90%)。

【化 7】



(XII)

30

【0048】

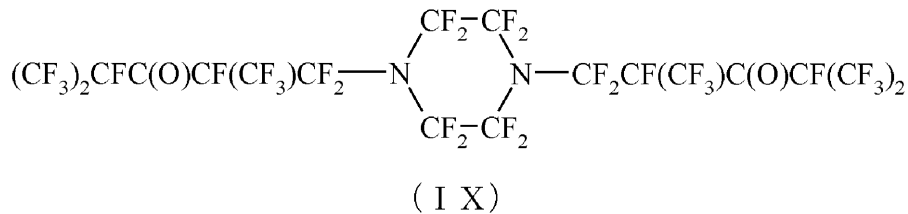
蒸留した酸フッ化物 (75 g, 純度 90%, 0.124 mol)、フッ化セシウム (6.21 g, 0.041 mol, Aldrich)、及び無水ジグリム (28 g, Aldrich) を 600 mL の Parr リアクタに加え、リアクタを密閉し、窒素下で脱ガスし、40 に加熱した。ヘキサフルオロプロピレン (66.4 g, 0.44 mol, 3M, St. Paul, MN) を何回かに分けて 2 時間かけて加え、次に更に 40 で 88 時間保持した。次に反応物を冷却し、任意の過剰量のヘキサフルオロプロピレンをベントし、下側のフッ化物相をジエチレングリコールジメチルエーテル溶媒から分離し、蒸留することで純度 95% でケトン生成物を生成した (沸点 = 200)。生成物の質量を GC/MS で確認した。ケトンの IR は  $1770 \text{ cm}^{-1}$  にてカルボニルの吸収を示した。

40

【0049】

実施例 4 :

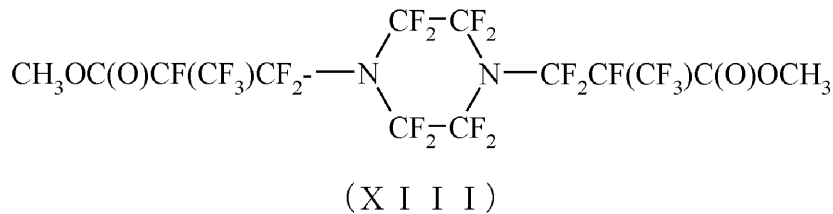
## 【化8】



の調製

中間体：

## 【化9】



の調製

約60にて、メチルメタクリレート(1284g, 12.84mol, Aldrich) / メタノール(432g) 溶液にピペラジン(502g, 5.84mol, Aldrich) を迅速に滴加した。添加終了後、温度を70に上昇させ、反応混合物を70にて18時間保持した。メタノール及びほとんどの過剰量のメチルメタクリレートを回転蒸発により除去し、残留物を真空下(沸点155 / 0.1mmHg未満の物質はすべて廃棄)で蒸留することで、純度95%のエステルを得、次にこのエステルを本質的に実施例1に記載されるようにECFすることで、ペルフルオロ化アシルフッ化物生成物を得た(この生成物は、蒸留により低沸点の不純物から更に精製した)。酸フッ化物生成物は固体であった。

## 【0050】

酸フッ化物(126.5g, 純度約90%)、フッ化セシウム(18.2g, 0.12mol)及びジグリム(50g)を600mLのParrリアクタ内で組み合わせ、リアクタを密閉し、窒素下で脱ガスし、次に40に加熱した。ヘキサフルオロプロピレン(90g, 0.6mol, 3M)を何回かに分けて5時間かけて加え、次に更に40で68時間保持した。次にリアクタを冷却し、過剰量のヘキサフルオロプロピレンをベントし、固形のフッ化セシウムを濾去した。溶媒から下側のフッ化物相を分離し、この物質(132g)をフッ化セシウム(10g)及びジグリム(27g)と共に600mLのParr反応槽に移し、記載のように大過剰量のHFP(210g)を添加することで反応を繰り返した。ワークアップ後に、記載のように下側フッ化物相を分析したところ、所望のケトンが約6.3%含有されていることがGC/MSにより見出された。ケトンを純度83%に蒸留した(沸点>218)。

## 【0051】

実施例5:  $\text{C}_2\text{F}_5\text{N}[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)CF(CF}_3\text{)}]_2$  の調製

中間体:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  の調製

2モルのメチルメタクリレートのメチルアミンへの添加に関し本質的に実施例2に記載されるように、2モルの酢酸メチルをエチルアミンに添加することでジメチルエステルを調製した。

## 【0052】

$\text{C}_2\text{F}_5\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF})_2$  の調製

この化合物は、米国特許第2,713,593号(Brice et al.)及びR. E. Banks, Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds, pages 19~43, Halsted Press, New Yo

10

20

30

40

50

rk (1982)に記載されるようなタイプのSimons ECFセルで、 $C_2H_5N(C_2H_2CO_2CH_3)_2$ を電気化学的にフッ素化することで調製した。分留により精製することで、純度76% (GC-FID及びGC/MS分析により測定)で表題化合物を得た。

【0053】

清潔な、乾燥している600mLのステンレス鋼製Parr圧力容器に、噴霧乾燥させたフッ化カリウム(3.4g)、無水ジグリム(180g)、NOVEC-7200(124g)及び $C_2F_5N(CF_2CF_2COF)_2$ (165g)を充填した。容器を密閉し、76 に加熱した。7時間かけてHFP(112.5g)を添加し、反応物を更に16時間攪拌した。次に7時間かけてHFP(58.5g)の2度目の充填を行い、反応物を76 に16時間保持した。混合物を室温に冷却し、40mmHgの真空ワンプレート蒸留を行なうために配置した1Lの丸底フラスコに移し、混合物を75 に加熱してNOVEC-7200を除去した。フラスコを使用時温度に冷却し、500mLの分液漏斗に移した。約1時間後に下側のフッ化物相を分離し、およそ等量の水で2回洗浄することで、下層の生成物相(216g)を純度82.8%で得た。大気圧下での分留により、GC-FID、GC/MS、 $^1H$ -NMR及び $^{19}F$ -NMR分析により測定されるものとして純度97.1%の物質 $C_2F_5N[CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2]_2$ を得た。

10

【0054】

$C_3F_7OCF(CF_3)C(O)CF_2CF_2N(CF_3)CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)OC_3F_7$ の安定性試験

20

0.73gのAMTECH NC559ASはんだを流動させながら存在させ、50mLの $C_3F_7OCF(CF_3)C(O)CF_2CF_2N(CF_3)CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)OC_3F_7$ 試料を大気圧下沸点の231 にて7日間還流させた。はんだを含有しない同一の試料も7日間還流させた。これらの液体を純度に関しGC-FIDにより相対面積百分率法で分析した。

【0055】

【表1】

表1

試料ID	GCFID相対面積純度
1. 実施例2(+はんだ)VPS試験	98.6984
2. 実施例2(-はんだ)VPS試験	98.5048
3. 実施例2対照試料(+はんだ)	98.5873
4. 実施例2対照試料(-はんだ)	98.5058

30

【0056】

フッ化物の分析結果を下表2に要約する。

【0057】

【表2】

表2

試料ID	フッ化物ppm(w/v)
1. 実施例2(+はんだ)VPS試験	2.3±0.01
2. 実施例2(-はんだ)VPS試験	13.8±0.6
3. 実施例2対照試料(-はんだ)	2.68*

40

\* 2つ組み分析するための試料が不足。

【0058】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない本発明の様々な変更や改変は、当業者には明らか

50

となるであろう。本発明は、本明細書で述べる例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されるものではないこと、また、こうした実施例及び実施形態は、本明細書において以下に記述する特許請求の範囲によってのみ限定されると意図する本発明の範囲に関する例示のためにのみ提示されることを理解すべきである。本開示に引用されたすべての参照文献は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

## フロントページの続き

- (72)発明者 フリン, リチャード エム.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター
- (72)発明者 コステッロ, マイケル ジー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター
- (72)発明者 プリンスキー, マイケル ジェイ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター
- (72)発明者 ヴィットカク, ダニエル アール.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター
- (72)発明者 トゥマ, フィリップ イー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター

審査官 黒川 美陶

- (56)参考文献 特表2009-537634(JP,A)  
特表2009-521457(JP,A)  
特表2000-502409(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

CAplus/REGISTRY(STN)