

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4847342号
(P4847342)

(45) 発行日 平成23年12月28日(2011.12.28)

(24) 登録日 平成23年10月21日(2011.10.21)

(51) Int.Cl.	F I		
C09K 5/08 (2006.01)	C09K 5/00	E	
H01M 8/04 (2006.01)	H01M 8/04	T	
H01L 23/473 (2006.01)	H01L 23/46	Z	
H05K 7/20 (2006.01)	H05K 7/20	L	
C07C 43/12 (2006.01)	C07C 43/12		

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-545339 (P2006-545339)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成16年10月28日(2004.10.28)		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2007-524737 (P2007-524737A)		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19年8月30日(2007.8.30)	(74) 代理人	100099759
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/035721		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開番号	W02005/060434	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開日	平成17年7月7日(2005.7.7)		弁理士 石田 敬
審査請求日	平成19年10月10日(2007.10.10)	(74) 代理人	100087413
(31) 優先権主張番号	10/738, 887		弁理士 古賀 哲次
(32) 優先日	平成15年12月16日(2003.12.16)	(74) 代理人	100111903
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝達を必要とする装置及び熱伝達方法

(57) 【特許請求の範囲】

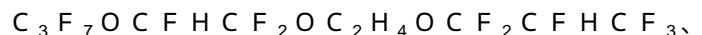
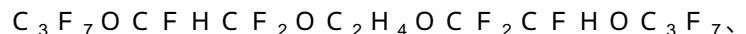
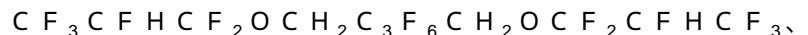
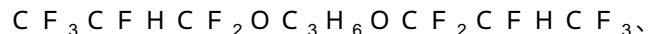
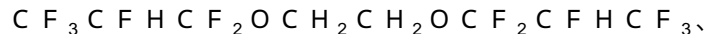
【請求項1】

(a) デバイスと、

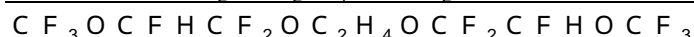
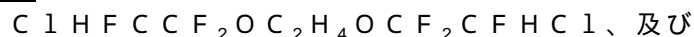
(b) 熱伝達流体を使用することを含み、前記デバイスに、または前記デバイスから、熱を伝達するための機構と、を含み、

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用いられるウエハ、電力制御半導体、電気分岐開閉器、電源トランス、回路基板、マルチチップモジュール、実装および非実装半導体デバイス、化学反応器、原子炉反応器、燃料電池、レーザー、およびミサイル部品からなる群から選択され、また、

前記熱伝達流体が、



(C₂F₅) (CF₃CFH) CFOC₂H₄OCF (CFHCF₃) (C₂F₅) の混合異性体。



からなる群から選ばれたヒドロフルオロエーテル化合物からなる

ことを特徴とする熱伝達を必要とする装置。

【請求項 2】

前記熱伝達流体が、 -50 において 100 センチストークス ($100 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$) 未満の粘度を有する、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 3】

前記熱伝達流体の粘度が、 -50 において 50 センチストークス ($50 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$) 未満である、請求項 2 に記載の装置。

【請求項 4】

前記デバイスが加熱され、冷却され、又は、選択された温度に維持される、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 5】

熱を伝達するための前記機構が、PECVD ツール内の温度制御されたウエハチャック、ダイ性能試験のための温度制御された試験ヘッド、半導体プロセス機器内の温度制御された作業領域、熱衝撃試験浴液リザーバ、および恒温槽からなる群から選択される、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 6】

熱伝達するための方法であって、

(a) デバイスを提供する工程と、

(b) 熱伝達流体を用いて、前記デバイスに、または前記デバイスから、熱を伝達する工程とを含み、

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用いられるウエハ、電力制御半導体、電気分岐開閉器、電源トランス、回路基板、マルチチップモジュール、実装および非実装半導体デバイス、化学反応器、原子炉反応器、燃料電池、レーザー、およびミサイル部品からなる群から選択され、また、

前記熱伝達流体が、

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_6\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、

$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 、

$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、

$(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{CF}_3\text{CFH})\text{CFOC}_2\text{H}_4\text{OCF}(\text{CFHCF}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)$ の混合異性体。

$\text{ClHFC}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHCl}$ 、及び

$\text{CF}_3\text{OCFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$

からなる群から選ばれたヒドロフルオロエーテル化合物からなることを特徴とする熱伝達方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝達流体としてヒドロフルオロエーテル流体を用いる熱伝達装置及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、様々な流体が熱伝達のために使用されている。熱伝達流体の適性は、適用方法に依存する。例えば、いくつかの電子用途は、不活性であり高い耐電圧を有し、低い毒性、良好な環境特性、および広い温度範囲にわたっての良好な熱伝達性質を有する熱伝達流体を必要とする。他の適用は、正確な温度制御を必要とし、従って熱伝達流体は、全プロセス温度範囲にわたって単一相であることが必要とされ、熱伝達流体の性質は、予測可能であることが必要とされ、すなわち、正確な温度を維持するためにおよび機器を適切に設計するために組成物は粘度、沸点等が予測できるように比較的一定の状態である。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

半導体産業において、選択された性質を有する熱伝達流体を必要とする多数のデバイスまたは方法がある。熱伝達流体を用いて熱を除去し、熱を加え、または温度を維持することができる。

【 0 0 0 4 】

以下に記載された半導体プロセスの各々が、熱が除去されるかまたは熱が加えられるデバイスまたは加工物を導入する。熱の除去または付加のどちらかに対応する熱伝達が広い温度範囲にわたって行なわれてもよい。従って、各場合において、それを「操作性が良い」ものにする他の特質を有する熱伝達流体が使用されるのが好ましい。熱伝達流体が「操作性が良い」と考えられるために、熱伝達流体は好ましくは、低い毒性および低い引火性を示す。

10

【 0 0 0 5 】

自動試験機器 (A T E) のために、機器を用いて半導体ダイの性能を試験する。ダイは、半導体基板のウエハから切り分けられる個々の「チップ」である。ダイは半導体工場から得られ、それらが機能性の要件およびプロセッサ速度の要件を満たすことを確実にするために検査されなければならない。試験を用いて性能要件を満たさないダイから「ノウン・グッド・ダイ」 (K G D) を分類する。この試験は概して、約 - 8 0 ~ 約 1 0 0 の範囲の温度において行なわれる。

【 0 0 0 6 】

いくつかの場合、ダイは1つずつ試験され、個々のダイはチャックに保持される。このチャックは、その設計の一部として、ダイを冷却するために設けられる。他の場合、いくつかのダイがチャックに保持され、連続的にまたは並行して試験される。このときに、チャックは試験手順の間、いくつかのダイのための冷却を提供する。

20

【 0 0 0 7 】

また、高温においてダイを試験して高温条件下でそれらの性能特性を測定することが有利である場合がある。この場合、室温をかなり上回る良好な熱伝達性質を有する冷却剤が有利である。

【 0 0 0 8 】

いくつかの場合、ダイは、非常に低温において試験される。例えば、相補型金属酸化物半導体 (「 C M O S 」) デバイスは特に、より低温においてより急速に作動する。

30

【 0 0 0 9 】

A T E 機器が「搭載」 C M O S デバイスをその永久論理ハードウェアの一部として使用する場合、論理ハードウェアを低温に維持することが有利であることがある。

【 0 0 1 0 】

従って、A T E に最大汎用性を提供するために、熱伝達流体は好ましくは、低温および高温の両方において十分に機能し (すなわち、好ましくは広い温度範囲にわたって良好な熱伝達性質を有する) 、不活性であり (すなわち、非引火性、低い毒性、非化学反応性) 、高い耐電圧を有し、低い環境影響を有し、作業温度範囲の全体にわたって予測可能な熱伝達性質を有する。

【 0 0 1 1 】

エッチャは、約 7 0 ~ 約 1 5 0 の範囲の温度にわたって作動する。このプロセスにおいて、反応性プラズマを用いてウエハに特徴を異方エッチする。加工されるウエハは、各選択温度において恒温に維持される。このため、熱伝達流体は好ましくは、全温度範囲にわたって単一相である。さらに、熱伝達流体は好ましくは、温度を正確に維持するために全範囲にわたって予測可能な性能を有する。

40

【 0 0 1 2 】

アッシュャは、約 4 0 ~ 約 1 5 0 の範囲の温度にわたって作動する。これは、感光性有機「マスク」を除去するプロセスである。

【 0 0 1 3 】

ステッパーは、約 4 0 ~ 約 8 0 の範囲の温度にわたって作動する。これは、製造の

50

ために必要とされるレチクルが作製される半導体製造のプロセス工程である。レチクルを用いて感光性マスクを露光するために必要とされる光および影のパターンを生じさせる。ステッパーに用いられるフィルムは典型的に、 ± 0.2 の温度範囲内に維持され、完成レチクルの良好な性能を維持する。

【 0 0 1 4 】

P E C V D (プラズマ強化化学蒸着) チャンバは、約 5 0 ~ 約 1 5 0 の範囲の温度にわたって作動する。このプロセスにおいて、酸化シリコン、窒化シリコン、および炭化シリコンのフィルムは、シリコンと 1) 酸素、 2) 窒素、または 3) 炭素のいずれかとを含有する試薬気体混合物中で開始される化学反応によってウエハ上に形成される。ウエハが載るチャックは、各選択温度において均一な恒温に保たれる。

10

【 0 0 1 5 】

これらの半導体の適用において現在用いられている熱伝達流体には、ペルフルオロカーボン (P F C)、ペルフルオロポリエーテル (P F P E)、ペルフルオロアミン (P F A)、ペルフルオロエーテル (P F E)、水 / グリコール混合物、脱イオン水、シリコン油および炭化水素油などがある。しかしながら、これらの熱伝達流体の各々に、特定の不便な点がある。P F C、P F P E、P F A および P F E は、5 0 0 年を超えて 5 , 0 0 0 年までの大気寿命値を示すことがある。さらに、これらの材料は、高い地球温暖化係数 (「 G W P 」) を示すことがある。G W P は、特定の積算期間で、1 キログラムの C O ₂ による温暖化に対する 1 キログラムの試料化合物の放出による温暖化係数の積算値である。水 / グリコール混合物は温度限界があり、すなわち、このような混合物の代表的な低い温度限界は - 4 0 である。低温において水 / グリコール混合物はまた、比較的高い粘度を示す。低温においての高い粘度は、高いポンプ動力を生じる。脱イオン水は、0 の低い温度限界を有する。シリコン油および炭化水素油は典型的に引火性である。

20

【 0 0 1 6 】

電子デバイスからの熱の除去は、プロセッサ性能をさらに改良するための最も大きな障害の 1 つになっている。これらのデバイスがより強力になるとき、単位時間当たり発生された熱量が増加する。このため、熱伝達の機構は、プロセッサ性能に重要な役割を果たす。熱伝達流体は好ましくは、良好な熱伝達性能、良好な電気的互換性 (コールドプレートを使用する適用などの「間接的接触」適用において用いられる場合も)、ならびに低い毒性、低い (または非) 引火性および低い環境影響を有する。良好な電気的互換性は、高い耐電圧、高い体積抵抗率、および極性材料に対する不十分な溶解力を示す熱伝達流体候補を必要とする。さらに、熱伝達流体候補は良好な機械的親和性を示さなければならず、すなわち、それは、代表的な建設材料に悪影響を与えてはならない。この適用において、熱伝達流体候補は、それらの物理的性質が長時間にわたって安定していない場合、不合格とされる。

30

【 0 0 1 7 】

電子装置または電気機器を冷却するための熱伝達流体として現在用いられる材料には、P F C、P F P E、シリコン油、および炭化水素油などがある。これらの熱伝達流体の各々に特定の不便な点がある。P F C および P F P E は環境持続性である場合がある。シリコン油および炭化水素油は典型的に引火性である。

40

【 0 0 1 8 】

熱衝撃試験は概して、約 - 6 5 ~ 約 1 5 0 の範囲の温度において行なわれる。部品またはデバイスの温度の急速な循環が、例えば、ミサイルを発射することによってもたらされる熱変化をシミュレートするために必要とされることがある。熱衝撃試験は、とりわけ、軍事ミサイルに用いられる電子装置のために必要とされる。多くの電子部品および組立品の熱衝撃試験に関連したいくつかの軍用規格がある。この試験は、部品または電子デバイス内の急速に変化する温度を与える様々な手段を使用する。このようなデバイスの 1 つは、試験部品に熱衝撃を起こすために部品が交互に浸漬される温度限界に維持された別個のリザーバ内に保持される液体熱伝達流体である。典型的に、操作者は、部品または組立品を熱衝撃機器に装填およびそれから取出す。このため、このような適用において用い

50

られる熱伝達流体は低い毒性、低い引火性、および低い環境影響を示すことが重要である。低い毒性、低い引火性、および低い環境影響と組み合わせられた広い温度範囲にわたって液体である熱伝達流体は、熱衝撃試験のために理想的である。

【0019】

液体/液体熱衝撃試験槽のために熱伝達流体として現在用いられている材料には、液体窒素、PFC、およびPFPEなどがある。これらの熱伝達流体の各々に特定の不便な点がある。液体窒素系は、低温端において限られた温度選択性を提供する。PFCおよびPFPEは環境持続性である場合がある。

【0020】

恒温槽は典型的に、広い温度範囲にわたって作動される。このため、望ましい熱伝達流体は好ましくは、広い液体範囲および良好な低温熱伝達特性を有する。このような性質を有する熱伝達流体は、恒温槽の非常に広い作動範囲を可能にする。典型的に、大抵の試験流体は、広い温度限界のために流体の交換除去を必要とする。また、良好な温度制御は、熱伝達流体の物理的性質を正確に予測するために必須である。

【0021】

この適用において現在用いられる熱伝達流体には、ペルフルオロカーボン(PFC)、ペルフルオロポリエーテル(PFPE)、水/グリコール混合物、脱イオン水、シリコン油、炭化水素油、および炭化水素アルコールなどがある。これらの熱伝達流体の各々に、特定の不便な点がある。PFCおよびPFPEは、環境持続性である場合がある。水/グリコール混合物は温度限界があり、すなわち、このような混合物の代表的な低い温度限界は-40である。低温において水/グリコール混合物はまた、比較的高い粘度を示す。脱イオン水は、0の低い温度限界を有する。シリコン油、炭化水素油および炭化水素アルコールは典型的に引火性である。

【0022】

不活性流体を必要とする熱伝達加工については、フッ素化材料がしばしば使用される。フッ素化材料は典型的に低い毒性を有し、皮膚に本質的に炎症を起こさず、非化学反応性であり、非引火性であり、高い耐電圧を有する。ペルフルオロカーボン、ペルフルオロポリエーテル、およびヒドロフルオロエーテルなどのフッ素化材料は、成層圏のオゾン層を破壊しないというさらに別の利点を提供する。

【0023】

上に記載したように、ペルフルオロカーボン、ペルフルオロポリエーテル、およびいくつかのヒドロフルオロエーテルは、熱伝達のために使用されている。

【0024】

ペルフルオロカーボン(PFC)は、上に記載された適用に有利ないくつかの特色を示す。PFCは、高い耐電圧および高い体積抵抗率を有する。PFCは非引火性であり、建設材料と概して機械的親和性であり、限られた溶解力を示す。さらに、PFCは概して低い毒性、および十分な操作性の良さを示す。PFCは、狭い分子量分布を有する生成物を生じるように製造される。しかしながら、それらは、1つの重大な不便な点、すなわち、長い環境持続性を示す。

【0025】

ペルフルオロポリエーテル(PFPE)は、PFCについて記載された同じ有利な特質の多くを示す。それらはまた、同じ主な不便な点、すなわち、長い環境持続性を示す。さらに、これらの材料を製造するために開発された方法は、一定した分子量でなく、従って性能のばらつきを伴いやすい生成物を生じる。

【0026】

ヒドロフルオロポリエーテル(HFPE)、ヒドロフルオロエーテル(HFE)のクラスは、PFCの同じ有利な特質の一部を示すが、2つの領域において大幅に異なる。すばらしいことに、それらは著しく低い環境持続性を示し、数千年単位ではなく数十年単位の大気寿命をもたらす。しかしながら、熱伝達流体として教示されるHFPEのいくつかは、広範囲に異なった分子量の成分の混合物である。従って、それらの物理的性質は長い間

10

20

30

40

50

に変化する場合があります、性能を予想するのが困難にする。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0027】

いくつかのヒドロフルオロエーテルが熱伝達流体として開示されている。しかしながら、不活性であり、高い耐電圧、低い電気導電率、化学不活性、熱安定性および有効熱伝達を有し、広い温度範囲にわたって液体であり、広い温度範囲にわたって良好な熱伝達性質を有すると共により短い大気寿命を有し、従って既存の熱伝達流体よりも低い地球温暖化係数を有する熱伝達流体が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0028】

1つの態様において、本発明は、不活性であり高い耐電圧を有し、低い電気導電率、化学不活性、熱安定性および有効な熱伝達を有するヒドロフルオロエーテル熱伝達流体を含む。さらに、本発明は、広い温度範囲にわたって液体であり、かつ広い温度範囲にわたって良好な熱伝達性質を有する熱伝達流体を含む。

【0029】

本発明の熱伝達を必要とする装置は、

(a) デバイスと、

(b) 熱伝達流体を使用することを含み、前記デバイスに、または前記デバイスから、熱を伝達するための機構と、を含み、

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用いられるウエハ、電力制御半導体、電気分岐開閉器、電源トランス、回路基板、マルチチップモジュール、実装および非実装半導体デバイス、化学反応器、原子炉反応器、燃料電池、レーザー、およびミサイル部品からなる群から選択され、また、

前記熱伝達流体が、

$CF_3CFHCF_2OCH_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、

$CF_3CFHCF_2OC_3H_6OCF_2CFHCF_3$ 、

$CF_3CFHCF_2OCH_2C_3F_6CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、

$C_3F_7OCFHCF_2OC_2H_4OCF_2CFHOC_3F_7$ 、

$C_3F_7OCFHCF_2OC_2H_4OCF_2CFHCF_3$ 、

$(C_2F_5)(CF_3CFH)CFOC_2H_4OCF(CFHCF_3)(C_2F_5)$ の混合異性体。

$ClHfCCF_2OC_2H_4OCF_2CFHCl$ 、及び

$CF_3OCFHCF_2OC_2H_4OCF_2CFHOCF_3$

からなる群から選ばれたヒドロフルオロエーテル化合物からなる
ことを特徴とするものである。

【0030】

本発明の熱伝達するための方法は、

(a) デバイスを提供する工程と、

(b) 熱伝達流体を用いて、前記デバイスに、または前記デバイスから、熱を伝達する工程とを含み、

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用いられるウエハ、電力制御半導体、電気分岐開閉器、電源トランス、回路基板、マルチチップモジュール、実装および非実装半導体デバイス、化学反応器、原子炉反応器、燃料電池、レーザー、およびミサイル部品からなる群から選択され、また、

前記熱伝達流体が、

$CF_3CFHCF_2OCH_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、

$CF_3CFHCF_2OC_3H_6OCF_2CFHCF_3$ 、

$CF_3CFHCF_2OCH_2C_3F_6CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、

$C_3F_7OCFHCF_2OC_2H_4OCF_2CFHOC_3F_7$ 、

10

20

30

40

50

$C_3F_7OCFHCFC_2OC_2H_4OCF_2CFHCFC_3$ 、
(C_2F_5)(CF_3CFH) $CFOC_2H_4OCF(CFHCFC_3)$ (C_2F_5)の混合異性
体。

$C_1HFCCF_2OC_2H_4OCF_2CFHCl$ 、及び
 $CF_3OCFHCFC_2OC_2H_4OCF_2CFHOFCF_3$
からなる群から選ばれたヒドロフルオロエーテル化合物からなる
ことを特徴とする物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

本発明は、熱伝達流体として前記ヒドロフルオロエーテル化合物を用いて熱伝達するための装置および方法を提供する。本発明の装置は、デバイスと、熱伝達流体を含む熱伝達するための機構とを含む。

10

【0032】

不活性とは、本出願の目的のために、通常の使用条件下で概して化学的反応性でないことを意味する。

【0033】

本発明に用いられるヒドロフルオロエーテル化合物は後記の化合物であって、熱伝達流体として加熱、冷却、および/または選択温度にデバイスの温度を維持するために用いられる。ヒドロフルオロエーテル化合物は不活性、非引火性、および環境的に許容されるものである。さらに、本発明用ヒドロフルオロエーテル化合物は、液体範囲の全体にわたって低い粘度を示し、広い温度範囲にわたって良好な熱伝達性質を有する。

20

【0034】

本発明に用いられるヒドロフルオロエーテル化合物は、下記化合物から選ばれる。

1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 3 - [2 - (1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - プロポキシ) - エトキシ] - プロパン ($CF_3CFHCFC_2OCH_2CH_2OCF_2CFHCFC_3$)

1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 3 - [3 - (1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - プロポキシ) - プロポキシ] - プロパン ($CF_3CFHCFC_2OC_3H_6OCF_2CFHCFC_3$)

2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 1, 5 - ビス (1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - プロポキシ) ペンタン ($CF_3CFHCFC_2OCH_2C_3F_6CH_2OCF_2CFHCFC_3$)

30

1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 3 - { 1, 2, 2 - トリフルオロ - 2 - [2 - (1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - ヘプタフルオロプロピルオキシ - エトキシ) - エトキシ] - エトキシ } - プロパン ($C_3F_7OCFHCFC_2OC_2H_4OCF_2CFHOCC_3F_7$)

1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 3 - { 1, 2, 2 - トリフルオロ - 2 - [2 - (1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - プロポキシ) - エトキシ] - エトキシ } プロパン ($C_3F_7OCFHCFC_2OC_2H_4OCF_2CFHCFC_3$)

(C_2F_5)(CF_3CFH) $CFOC_2H_4OCF(CFHCFC_3)$ (C_2F_5)の混合異性
体。

40

2 - クロロ - 1 - [2 - (2 - クロロ - 1, 1, 2 - トリフルオロ - エトキシ) - エトキシ] - 1, 1, 2 - トリフルオロ - エタン ($C_1HFCCF_2OC_2H_4OCF_2FHC_1$)

1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメトキシ - 1 - [2 - (1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメトキシ - エトキシ) - エトキシ] - エタン ($CF_3OCFHCFC_2OC_2H_4OCF_2CFHOFCF_3$)

上記ヒドロフルオロエーテル化合物はいずれも - O - CH₂ - O - を含有していない。

【0035】

本発明のヒドロフルオロエーテル化合物は概して不活性である。さらに、本発明の化合

50

物は、高い耐電圧および低い電気導電率を有する。前記化合物はさらに、熱安定性である。

【0036】

本発明のヒドロフルオロエーテル化合物は、熱伝達液体として有用である。前記化合物は概して、広い温度範囲にわたって液相を示す。例えば、前記化合物は一般に、少なくとも約 - 50 まで液体である。一般に、液相の化合物の粘度は - 50 において 100 センチストークス ($100 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$) 未満であり、好ましくは 50 センチストークス ($100 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$) 未満である。

【0037】

本発明のヒドロフルオロエーテル化合物はさらに、低い地球温暖化係数値 (GWP) を有し、いくつかの実施態様において 500 を下回る。GWP は、大気寿命の計算値および実験的に測定された赤外線吸光度データを目的のスペクトル領域、典型的に $500 \sim 2500 \text{cm}^{-1}$ で積分した値を用いて測定された。GWP の詳細な説明を例えば米国特許第 5,925,611 号明細書に見出すことができる。

【0038】

本発明のヒドロフルオロエーテル化合物は概して、触媒として炭酸カリウムを用いて、フッ素含有オレフィンと二官能性アルコールと反応させることによって調製される。

【0039】

装置

特定の実施態様において、本発明は、熱伝達を必要とする装置を含める。前記装置は、デバイスと、熱伝達流体を用いて前記デバイスにまたは前記デバイスから熱を伝達するための機構とを含む。このような装置には、冷蔵システム、冷却システム、試験機器、および機械加工機器がある。

【0040】

本発明の装置の例には、半導体ダイの性能を試験するための自動試験機器に用いられる試験ヘッド、アッシャ、ステッパー、エッチャ、PECVD ツール内にシリコンウエハを保持するために用いられるウエハチャック、恒温槽、および熱衝撃試験槽などがあるがそれらに限定されない。

【0041】

デバイス

特定の実施態様において、本発明は、デバイスを含む。前記デバイスは、本明細書において、選択された温度において冷却、加熱または維持される部品、加工物、組立品等として定義される。このようなデバイスには、電気部品、機械部品および光学部品などがある。本発明のデバイスの例には、マイクロプロセッサ、半導体デバイスを製造するために用いられるウエハ、電力制御半導体、分岐開閉器、電源トランス、回路基板、マルチチップモジュール、実装および非実装半導体デバイス、化学反応器、原子炉、燃料電池、レーザー、およびミサイル部品などがあるがそれらに限定されない。

【0042】

熱伝達機構

特定の実施態様において、本発明は、熱伝達するための機構を含む。熱伝達機構をデバイスと熱接触して置くことによって熱が伝達される。熱伝達機構は、デバイスと熱接触して置かれるとき、デバイスから熱を除去するかまたはデバイスに熱を与え、あるいはデバイスを選択された温度に維持する。(デバイスからまたはデバイスへの) 熱流の方向は、デバイスと熱伝達機構との間の相対温度差によって決定される。

【0043】

熱伝達機構は、本発明の熱伝達流体を含む。

【0044】

さらに、熱伝達機構には、ポンプ、弁、流体閉じ込めシステム、圧力制御システム、冷却器、熱交換器、熱源、ヒートシンク、冷蔵システム、能動温度制御システム、および受動温度制御システムなどがあるがそれらに限定されない熱伝達流体を処理するための設備

10

20

30

40

50

が挙げられる。

【0045】

適した熱伝達機構の例には、PECVDツール内の温度制御されたウエハチャック、ダイ性能試験のための温度制御試験ヘッド、半導体プロセス機器内の温度制御された作業領域、熱衝撃試験浴リザーバ、および恒温槽などがあるがそれらに限定されない。

【0046】

エッチャ、アッシャ、PECVDチャンバ、熱衝撃機構などのいくつかのシステムにおいて、所望の上側の作業温度は、150 程度であってもよい。

【0047】

方法

本発明はさらに、デバイスを提供する工程と、熱伝達流体を含む熱伝達するための機構を提供する工程と、熱伝達流体を用いて前記デバイスにまたは前記デバイスから熱を伝達する工程とを含む熱伝達するための方法を包含し、熱伝達流体として、前記ヒドロフルオロエーテル化合物が用いられる。

【実施例】

【0048】

本発明はさらに、以下の非限定的な実施例および試験方法を参照して記載される。全ての部、パーセンテージ、および比は、特に記載しない限り重量に基づいている。

【0049】

実施例 1 1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 3 - [2 - (1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - プロポキシ) - エトキシ] - プロパン ($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$) の調製

攪拌機、加熱器および熱電対を備えた清浄な乾燥 600 mL パー (Parr) 反応器中に 16.8 g (0.12 モル) の炭酸カリウム、40.0 g (0.64 モル) のエチレングリコールおよび 200 mL の無水アセトニトリルを添加した。反応器を密閉し、30 に加熱した。4.25 時間にわたって、208 g のヘキサフルオロプロペン (アルドリッチ (Aldrich) から入手可能) を反応器に添加した。 C_3F_6 を添加する間、温度を 30 に維持し、圧力を 40 psig 未満に保った。添加の終了時に、反応器を 40 に加熱し、20 分間保持した。次いで、反応器の内容物を冷却させ、過剰な圧力を脱気した。反応器の内容物を 1 L の分液漏斗に添加し、3 回水洗した。下層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、同心円管精留機器 (エース・ガラス (Ace Glass) ・カタログナンバー 9331) 内で分留して 95 g の 95.3% 純度の $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ を得た。試料はまた、所望の化合物から HF を除去することによって形成されたオレフィン 3.6% を含有した。次いで試料を無水 HF と共に振り、分相させ、水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させて 99.5% 純度の 1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 3 - [2 - (1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - プロポキシ) - エトキシ] - プロパンを生じた。沸点は 164 であり、構造をガスクロマトグラフィー質量分析 (gc - ms) によって確認した。粘度は、キャノン・フェンスケ粘度計およびウェスキャン・モデル 221 粘度タイマーを用いて測定したとき、- 50 において 27 センチストークス ($27 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$) であった。

【0050】

実施例 2 1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 3 - [3 - (1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - プロポキシ) - プロポキシ] - プロパン ($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$) の調製

1, 3 - プロパンジオール (30 g、0.39 モル、アルドリッチ)、炭酸カリウム (10 g、0.073 モル) およびアセトニトリル (120 mL) を 600 mL のパー反応器内で配合した。反応器を密閉し、ヘキサフルオロプロペン (127 g、0.844 モル) を約 6 時間にわたって添加しながら約 32 に加熱した。反応器を冷却し、内容物を 1 L ビーカーに移し、水で洗浄した。下方のフルオロケミカル相を分離し、塩化ナトリウム水溶液の希釈溶液で洗浄した。次に、フルオロケミカル相を同心円管精留機器内で蒸留し

10

20

30

40

50

て残りのアセトニトリルの大部分を除去した。次に、残量を真空蒸留し、蒸留範囲 55 ~ 60 / 3 mmHg で留分を集めた。次に、この材料を同心円管機器内で再蒸留し、留分を 188 の沸点で集めた。この材料は、ガスクロマトグラフィーによって測定したとき、3つの生成物、所望のジエーテルと、所望の生成から HF を除去することにより得られた2つの生成物とから成った。これを周囲温度において無水 HF で処理し、および生成物を水で洗浄し、真空下で再蒸留して約 60 g の 99.7% 純度のジエーテル生成物を生じた。沸点は 188 であり、粘度は、キャノン・フェンスケ粘度計およびウエスキャン・モデル 221 粘度タイマーを用いて測定したとき、-50 において 35 センチストークス ($35 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$) であった。

【0051】

実施例 3 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 1, 5 - ビス (1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - プロポキシ) ペンタン ($\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_6\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$) の調製

1, 3 - ヘキサフルオロペンタンジオール (21.2 g, 0.1 モル、アルドリッチ)、炭酸カリウム (2.76 g, 0.02 モル) およびアセトニトリル (75 mL) を 600 mL のパー反応器内で配合した。反応器を密閉し、約 32 に加熱した。ヘキサフルオロプロペン (34.5 g, 0.23 モル) をこの温度において約 5 時間にわたってゆっくりと添加した。次に、反応混合物を周囲温度において 16 時間、撹拌した。反応器を開け、内容物を水中に流し込み、水溶液をジエチルエーテルで抽出し、得られたエーテル層を分離し、低濃度の塩化ナトリウム水溶液で 3 回洗浄した。エーテルを回転蒸発によって除去し、生成物をワンプレート蒸留した (65 ~ 70 / 3 mmHg)。生成物が所望のエーテルと同じ質量である 2つのオレフィンを含有し、1モルの HF の減損があったので、周囲温度において無水 HF を添加することによって材料を処理した。この場合、HF 処理によってオレフィン不純物を除去することはできなかった。次に、生成物を同心円管塔に通して蒸留した。沸点は 214 であり、86% の純度を有した。

【0052】

実施例 4 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 3 - { 1, 2, 2 - トリフルオロ - 2 - [2 - (1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - ヘプタフルオロプロピルオキシ - エトキシ) - エトキシ] - エトキシ } - プロパン ($\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$) の調製

ペルフルオロプロピルビニルエーテル (189.0 g, 0.71 モル、フロリダ州、アラチュラのシンクエスト (SynQuest, Alachua, FL) から入手可能)、炭酸カリウム (10 g, 0.073 モル)、エチレングリコール (20.8 g, 0.33 モル) およびアセトニトリル (200 mL) を 600 mL のパー反応器内で配合した。反応器を密閉し、19 時間 30 に加熱した。反応器を冷却し、内容物を 1 L 分液漏斗中に濾過し、4 回水洗した。フルオロケミカル相を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、同心円管機器内で分留して 210 において沸騰する留分および $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ の 99.2% 純度を生じた。構造を gc-ms によって確認した。粘度は、キャノン・フェンスケ粘度計およびウエスキャン・モデル 221 粘度タイマーを用いて測定したとき、-50 において 150 センチストークス ($150 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$) であった。

【0053】

実施例 5 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 3 - { 1, 2, 2 - トリフルオロ - 2 - [2 - (1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - プロポキシ) - エトキシ] - エトキシ } プロパン ($\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$) の調製

ペルフルオロプロピルビニルエーテル (139.0 g, 0.52 モル)、炭酸カリウム (19.3 g, 0.14 モル)、エチレングリコール (155.5 g, 2.5 モル) およびアセトニトリル (200 mL) を 600 mL のパー反応器内で配合した。反応器を密閉し、2.75 時間 30 に加熱した。反応混合物を濾過し、次いで 4 回水洗して 146.4 g の $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ (54.2%) および ($\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{O}$

10

20

30

40

50

$\text{CH}_2)_2$ (43.4%) を生じた。この材料に 21.6% の $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ および 76.1% の $(\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OCH}_2)_2$ からなる先行の生産からの 179 g を配合し、分別して $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ (80.8% 純度) の 167 ~ 173 で沸騰する 106.3 g の分別留分を生じた。炭酸カリウム (7.3 g、0.052 モル) およびアセトニトリル (200 mL) と共にこの材料を 600 mL パー反応器に添加した。反応器を密閉し、30 に加熱した。ヘキサフルオロプロペン (48.5 g、0.32 モル) を反応器に 30 分にわたって添加し、反応器の内容物をさらに 40 分、30 に保持した。反応器を冷却し、内容物を 1 L 分液漏斗中に濾過し、4 回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過した。材料を無水 HF と共に振り、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過して 125.6 g の $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (86.3% 純度) を生じた。材料を同心円管機器内で分留して、194 で沸騰する 72.3 g の $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (95.3% 純度) を生じた。構造を gc - ms によって確認した。粘度は、キャノン・フェンスケ粘度計およびウエスキャン・モデル 221 粘度タイマーを用いて測定したとき、-50 において 48 センチストークス ($48 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) であった。

10

【0054】

実施例 6 $(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{CF}_3\text{CFH})\text{CFOC}_2\text{H}_4\text{OCF}(\text{CFHCF}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)$ の調製

ペルフルオロペンテン - 2 (69.9 g、0.28 モル)、炭酸カリウム (6.0 g、0.043 モル)、エチレングリコール (7.9 g、0.13 モル) およびアセトニトリル (200 mL) を 600 mL のパー反応器内で配合した。反応器を 50 に加熱し、16 時間保持し、次いで 70 に加熱し、1 時間保持した。反応器を冷却し、過剰な圧力を脱気した。反応器の内容物を 1 L 分液漏斗中に濾過し、3 回水洗して 34.6 g の下層を生じた。下層を大気圧において 50 のヘッド温度までワンプレート蒸留して低ボイラーを除去した。蒸留の残液 (19.6 g) を無水 HF と共に振り、2 回水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過して $(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{CF}_3\text{CFH})\text{CFOC}_2\text{H}_4\text{OCF}(\text{CFHCF}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)$ の混合異性体 6.0 g を生じた。構造を gc - ms によって確認した。

20

【0055】

実施例 7 2 - クロロ - 1 - [2 - (2 - クロロ - 1, 1, 2 - トリフルオロ - エトキシ) - エトキシ] - 1, 1, 2 - トリフルオロ - エタン ($\text{ClHFCCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{FHC1}$) の調製

30

エチレングリコール (20.8 g、0.33 モル、アルドリッチ)、炭酸カリウム (9.5 g、0.069 モル) およびアセトニトリル (200 mL) を 600 mL のパー反応器内で配合した。反応器を密閉し、クロロトリフルオロエチレン (81.0 g、0.69 モル、シンクエスト (SynQuest) から入手可能) を約 2 時間にわたって添加する間、約 30 に加熱した。次に、反応混合物を 30 においてさらに 16 時間、撹拌した。反応器の内容物を 1 L 分液漏斗中に濾過し、5 回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、および濾過した。同心円管塔を用いて分留した後、200 で沸騰する 31.2 g の留分が得られた。純度は、ガスクロマトグラフィーによって 99.9% であった。構造を gc - ms によって確認した。粘度は、キャノン・フェンスケ粘度計およびウエスキャン・モデル 221 粘度タイマーを用いて測定したとき、-50 において 132 センチストークス ($132 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) であった。

40

【0056】

実施例 8 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメトキシ - 1 - [2 - (1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメトキシ - エトキシ) - エトキシ] - エタン ($\text{CF}_3\text{OCFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$) の調製

エチレングリコール (15.7 g、0.253 モル)、炭酸カリウム (3.3 g、0.024 モル) およびアセトニトリル (100 g) を 600 mL のパー反応器内で配合した。反応器を密閉し、ペルフルオロメチルビニルエーテル ($\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、96.7 g、0.582 モル、シンクエストから入手可能) を約 4 時間にわたって添加する間、約

50

32 に加熱した。添加の終了時に反応器内の圧力は55 psigであった。反応を約64時間32 に保持し、その時、反応器の圧力は20 psigであった。過剰な圧力を開放し、反応混合物を水中に流し込んだ。下方のフルオロケミカル相を分離し、水で1回洗浄した。残りのアセトニトリルを同心円管塔を通して蒸留によって除去し、主生成物の留分を170～172 の蒸留範囲で集めた。この留分に以前の留分(158～170)を配合し、配合された材料を先行の実施例に記載されているように無水HFで処理し、得られた生成物を再蒸留して97%の純度で170 の沸点を有する最終生成物を生じた。粘度は、キャノン・フェンスケ粘度計およびウェスキャン・モデル221粘度タイマーを用いて測定したとき、-50 において30センチストークス($30 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$)であった。

10

【0057】

本発明の様々な修正および変更を、本発明の範囲および精神から逸脱することなく実施できることは、当業者には明白であろう。本発明は、本明細書に示された例示的な実施態様および実施例に不当に限定されるものではなく、このような実施例および実施態様は例として示されるにすぎず、本発明の範囲は冒頭に記載の特許請求の範囲によってのみ限定されるものとするを理解されたい。

フロントページの続き

- (72)発明者 コステロ, マイケル ジー .
アメリカ合衆国, ミネソタ 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
- (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 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
- (72)発明者 ベール, フレデリック イー .
アメリカ合衆国, ミネソタ 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

審査官 小石 真弓

- (56)参考文献 特表平10 - 500950 (JP, A)
特開2003 - 213251 (JP, A)
特開2000 - 063311 (JP, A)
特開2001 - 342458 (JP, A)
特開2000 - 204360 (JP, A)
国際公開第02 / 050005 (WO, A1)
特開2004 - 027178 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 5/00-5/20