



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103415652 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201180069174. 8

(22) 申请日 2011. 07. 29

(30) 优先权数据

61/451164 2011. 03. 10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/045827 2011. 07. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/121749 EN 2012. 09. 13

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 J. E. 巴特特 J. P. 克纳普

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

C23G 5/032(2006. 01)

C11D 7/50(2006. 01)

C11D 11/00(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2010094019 A2, 2010. 08. 19, 权利要求
1-6, 8-9, 14-28, 说明书第 3 页第 3 行-第 4 页第
3 行;第 4 页第 19 行-第 5 页第 7 行, 第 9 页第 18

行-第 10 页第 21 行, 第 14 页第 13-33 行, 第 15
页第 23 行-第 17 页第 2 行, 第 17 页第 26 行-第
18 页第 31 行, 第 19 页第 5-9 行, 实施例 1-5, 13,
16.

US 2006266975 A1, 2006. 11. 30, 权利要求
28-31, 说明书第 10, 29, 46, 49, 50, 213-217 段, 表
1、6、8, 实施例 1、3.

W0 2009025647 A1, 2009. 02. 26, 权利要求
1-10, 说明书第 6-10, 35-43, 45, 47-51, 59-64,
68-69 段, 表 1-3, 5, 表 7-10, 表 13-14, 实施例 1,
3-5, 8-9.

W0 2007100885 A2, 2007. 09. 07, 权利要求
1-11, 说明书第 7-10, 28-37, 39, 41-45, 48-49,
54, 64-67 段, 表 1-3, 5, 12-14, 实施例 1, 4, 10-12.

W0 0017301 A1, 2000. 03. 30, 全文.

审查员 彭春玉

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

甲基全氟庚烯醚和反式-1,2-二氯乙烯的共
沸和类共沸组合物及其用途

(57) 摘要

本公开提供了由甲基全氟庚烯醚和反式-1,
2-二氯乙烯组成的共沸和类共沸组合物。本公开
还提供了共沸和类共沸组合物的使用方法。

1. 共沸或类共沸组合物, 包含 0.1 摩尔 % 至 9.7 摩尔 % 的甲基全氟庚烯醚和有效量的反式 -1, 2- 二氯乙烯。

2. 根据权利要求 1 所述的类共沸组合物, 所述组合物包含反式 -1, 2- 二氯乙烯和 0.1 摩尔 % 至 9.7 摩尔 % 的甲基全氟庚烯醚, 在 0°C 至 160°C 的温度下具有 2.11psia 至 207.8psia 的蒸气压。

3. 根据权利要求 1 所述的类共沸组合物, 其中所述组合物由反式 -1, 2- 二氯乙烯和 0.1 摩尔 % 至 9.7 摩尔 % 的甲基全氟庚烯醚组成, 在 0°C 至 160°C 的温度下具有 2.11psia 至 207.8psia 的蒸气压。

4. 根据权利要求 1 所述的类共沸组合物, 所述组合物包含反式 -1, 2- 二氯乙烯和 0.1 摩尔 % 至 4.7 摩尔 % 的甲基全氟庚烯醚, 在 47.6°C 至 47.9°C 的温度下具有 1atm 的蒸气压。

5. 根据权利要求 1 所述的共沸组合物, 所述组合物包含反式 -1, 2- 二氯乙烯和 1.0 摩尔 % 的甲基全氟庚烯醚, 在 46°C 的温度下具有 1atm 的蒸气压。

6. 根据权利要求 1 所述的共沸组合物, 所述组合物由反式 -1, 2- 二氯乙烯和 1.0 摩尔 % 的甲基全氟庚烯醚组成, 在 46°C 的温度下具有 1atm 的蒸气压。

7. 根据权利要求 1 所述的类共沸组合物, 所述组合物包含反式 -1, 2- 二氯乙烯和 0.6 摩尔 % 至 8.7 摩尔 % 的甲基全氟庚烯醚, 在 48.3°C 至 48.5°C 的温度下具有 1atm 的蒸气压。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物, 所述组合物由反式 -1, 2- 二氯乙烯和 0.6 摩尔 % 至 8.7 摩尔 % 甲基全氟庚烯醚组成, 在 48.3°C 至 48.5°C 的温度下具有 1atm 的蒸气压。

9. 根据权利要求 1 所述的组合物, 基于泡点压力, 所述组合物具有小于或等于 3% 的露点压力和泡点压力之差。

10. 从制品的表面去除残余物的方法, 包括:

a. 使所述表面与包含 0.1 摩尔 % 至 9.7 摩尔 % 的甲基全氟庚烯醚和有效量的反式 -1, 2- 二氯乙烯的共沸或类共沸组合物的组合物接触; 并且

b. 从所述组合物中取出所述表面。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述组合物还包含推进剂。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中所述推进剂包含空气、氮气、二氧化碳、2, 3, 3, 3- 四氟丙烯、反式 -1, 3, 3, 3- 四氟丙烯、1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯、二氟甲烷、三氟甲烷、二氟乙烷、三氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷、烃类、或二甲醚, 或它们的组合。

13. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述组合物还包含至少一种表面活性剂。

14. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述接触通过蒸气脱脂实现。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述蒸气脱脂如下进行:

a. 使所述组合物沸腾; 并且

b. 使所述制品暴露于所述组合物的蒸气。

16. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述接触通过将所述制品浸没于所述组合物中的第一步骤来实现, 其中所述组合物处于大于环境温度或室温的温度下。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中所述组合物处于为所述组合物的沸点的温度下。

18. 根据权利要求 16 所述的方法, 还包括将所述制品浸没于所述组合物中的第二步骤, 其中所述组合物处于低于所述第一步骤的温度的温度下。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述第二步骤中的所述组合物处于环境温度或室温下。

20. 根据权利要求 18 所述的方法,还包括使所述组合物沸腾并且使所述制品暴露于所述沸腾组合物的蒸气中的步骤。

21. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述组合物处于环境温度或室温下。

22. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述接触通过用被所述组合物饱和的物体擦拭所述表面来实现。

甲基全氟庚烯醚和反式-1,2-二氯乙烯的共沸和类共沸组合物及其用途

背景技术

发明领域

[0001] 本发明为甲基全氟庚烯醚组合物的领域。这些组合物是共沸或类共沸的,并且可作为去焊剂用于清洁应用中,并且可用于从表面上去除油或残留物。

[0002] 相关领域说明

[0003] 焊剂残渣总是存在于使用松香焊剂装配的微电子组件上。由于现代电子电路板逐步向增加电路和组件密度的方向发展,因此焊接后整个板的清洁成为关键性的工序。焊接后,通常用有机溶去除焊剂残渣。去焊溶剂应是不易燃的,具有低毒性并且具有高溶解能力,以便在不损坏所清洁基板的情况下,将焊剂和焊剂残渣去除。为使用时功能正常,必须清除微电子组件上的焊剂残留物、油和油脂、以及制造完成后可能污染表面的颗粒。

[0004] 在包括蒸气脱脂和蒸气去焊设备在内的清洁设备中,组合物在操作期间可能通过轴密封件、软管连接处、焊接接头和断裂管线中的裂漏而逸出。此外,所述工作组合物可在设备维护过程期间被释放到大气中。如果所述组合物不是纯组分,当从设备裂漏或排放到大气中时,所述组合物可能变化,这可能导致保留于设备中的组合物表现出不可接受的性能。因此,希望使用包含单一不饱和氟化醚的组合物作为清洁组合物。

[0005] 自从几乎所有以前的氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC)被淘汰后(蒙特利尔议定书的结果),已可获得替代的、非臭氧损耗型溶剂。虽然通过配制溶剂混合物通常可调节沸点、易燃性和溶解能力特性,但是这些混合物通常是令人不满意的,因为它们在使用期间发生不可取程度的分馏。此类溶剂混合物还在溶剂蒸馏期间分馏,这使得几乎不可能回收具有原有组成的溶剂混合物。

[0006] 许多产业使用含水组合物以进行金属、陶瓷、玻璃、和塑料的表面处理。通常在含水介质中进行清洁、电镀和涂层沉积,并且通常随后是去除残余水的步骤。热空气干燥、离心干燥和基于溶剂的水置换是用于去除此类残余水的方法。

[0007] 虽然已经提出氢氟烃(HFC)作为先前用于干燥或脱水应用中的CFC溶剂的替代物,但是许多HFC对水的溶解力有限。因此,在许多干燥或脱水方法中需要使用有助于从基板上去除水的表面活性剂。已经将疏水性表面活性剂加入到脱水或干燥溶剂中来从基板上置换水。

[0008] 脱水或干燥溶剂(不饱和氟化醚溶剂)在脱水或干燥组合物中的主要作用是减少所干燥基板表面上的水量。表面活性剂的主要作用是从基板表面上置换任何残余的水。当将不饱和氟化醚溶剂和表面活性剂组合时,获得高度有效的置换性干燥组合物。

[0009] 共沸溶剂混合物可具有去焊、脱脂应用以及其它清洁剂需求所需的特性。共沸混合物表现出最高或最低的沸点,并且不会在沸腾时分馏。沸腾条件下组成的固有恒定性确保在使用期间所述混合物的单独组分比率不会发生变化,并且溶解性能也将保持不变。

[0010] 本公开提供了可用于半导体芯片和电路板清洁、去焊和脱脂工艺中的共沸和类共

沸组合物。本发明的组合物是不易燃的,并且由于它们不分馏,因此不会在使用期间产生易燃的组合物。此外,所用的共沸溶剂混合物可重新蒸馏和再次使用,而组成不发生变化。

发明内容

[0011] 本发明提供了包含甲基全氟庚烯醚(“MPHE”)和反式-1,2-二氯乙烯的类共沸组合物。本公开还提供了用于从制品表面去除残余物的方法,所述方法包括:(a)使所述制品接触包含MPHE和反式-1,2-二氯乙烯的类共沸组合物的组合物;以及(b)从所述组合物中取出(recover)所述表面。

具体实施方式

[0012] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其他变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其它要素。此外,除非有相反的明确说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下任何一个均表示满足条件A或B:A是真的(或存在的)且B是假的(或不存在的)、A是假的(或不存在的)且B是真的(或存在的)、以及A和B都是真的(或存在的)。

[0013] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅是为了方便并且对本发明的范围提供一般性的意义。该描述应理解为包括一个或至少一个,并且除非明显地另有所指,单数也包括复数。

[0014] 除非另外定义,本文所用的所有技术和科学术语具有的意义与本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的一样。尽管与本文所述的那些方法和材料的类似者或等同者均可用于本公开实施例的实践或检验,但下文所述为合适的方法和材料。除非引用具体段落,本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其它参考文献全文均以引用方式并入本文。如发生矛盾,则以本说明书所包括的定义为准。此外,材料、方法和例子仅是例证性的,并且不旨在进行限制。

[0015] 上文已描述了许多方面和实施例,并仅为示例性的而非限制性的。在阅读完本说明书后,技术人员应认识到,在不脱离本发明范围的情况下,其他方面和实施例也是可能的。

[0016] 本文所述为MPHE和反式-1,2-二氯乙烯的共沸和类共沸组合物。MPHE在未决的美国专利申请12/701,802中有所描述,其公开内容以引用方式并入本文。本文还描述了使用包含MPHE和反式-1,2-二氯乙烯的共沸或类共沸组合物的新型方法。

[0017] 如本文所用,共沸组合物是两种或更多种物质的恒沸液体混合物,其中混合物蒸馏时没有显著的组成变化并且表现为恒沸组合物。以共沸作为特征的恒沸组合物,与相同物质的非共沸混合物相比,其显示具有最高或最低的沸点。共沸组合物包括均相共沸物,均相共沸物是表现为单一物质的两种或更多种物质的液体混合物,即由液体的部分蒸发或蒸馏而产生的蒸气具有与所述液体相同的组成。如本文所用,共沸组合物也包括非均相共沸物,其中所述液相分流成两种或更多种液相。在这些实施例中,在共沸点时蒸气相与两种液相是平衡的,而且所有三相具有不同的组成。如果将非均相共沸物的两种平衡液相合并在一起,然后计算总液相的组成,那么其组成与蒸气相的组成是完全相同的。

[0018] 如本文所用,术语“类共沸组合物”有时也被称为“近共沸组合物”,是指行为如同单一物质的两种或更多种物质的恒沸或基本上恒沸的液体混合物。表征类共沸组合物的一种方法是,由液体部分地蒸发或蒸馏产生的蒸气与由其蒸发或蒸馏产生蒸气的液体具有基本上相同的组成。即所述混合物蒸馏或回流,而基本组成不变。作为另外一种选择,类共沸组合物可表征为沸点温度小于每种纯组分沸点的组合物。

[0019] 此外,表征类共沸组合物的另一种方法是,在特定温度下所述组合物的泡点压力和所述组合物的露点蒸气压基本上相同。近共沸组合物表现出几乎无压差的露点压力和泡点压力。因此,在给定温度下,露点压力和泡点压力之差是很小的值。可以指定,露点压力和泡点压力的差值小于或等于 3% (基于泡点压力) 的组合物被认为是近共沸的。

[0020] 本发明一个实施例中的组合物包含 MPHE 和有效量的反式 -1,2- 二氯乙烯,以形成共沸组合物。“有效量”定义为当与 MPHE 组合时致使形成共沸或近共沸混合物的量。MPHE 包括不饱和氟醚的异构混合物,其为全氟庚烯如全氟 -3- 庚烯在强碱存在下与甲醇反应的产物。在一个实施例中,所述混合物包括一种或多种下列化合物的混合物: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{OR})=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{C}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$; 其中 $\text{R}=\text{CH}_3$ 。

[0021] 可形成包括类共沸组合物的组合物,所述类共沸组合物包含约 0.1 摩尔%至约 9.7 摩尔%的 MPHE 和反式 -1,2- 二氯乙烯。在本发明的另一个实施例中,所述类共沸组合物包含约 0.1 摩尔%至约 9.7 摩尔%的 MPHE 以及反式 -1,2- 二氯乙烯,具有约 2.11psia 至约 207.8psia 范围内的蒸气压和约 0°C 至约 160°C 范围的温度。在本发明的另一个实施例中,类共沸组合物包含约 0.1 摩尔%至约 9.7 摩尔%的 MPHE 以及反式 -1,2- 二氯乙烯。所述反式 -1,2- 二氯乙烯可占约 90.3 摩尔%至约 99.9 摩尔%。蒸气压在约 2.11psia 至约 207.8psia 范围内。温度在约 0°C 至约 160°C 范围内。

[0022] 在本发明的一个实施例中,所述类共沸组合物基本上由约 0.1 摩尔%至约 9.7 摩尔%的 MPHE 和反式 -1,2- 二氯乙烯组成。在本发明的另一个实施例中,所述类共沸组合物基本上由约 0.1 摩尔%至约 9.7 摩尔%的 MPHE 和反式 -1,2- 二氯乙烯组成,具有约 2.11psia 至约 207.8psia 范围内的蒸气压和约 0°C 至约 160°C 范围内的温度。在本发明的另一个实施例中,所述类共沸组合物包含约 0.1 摩尔%至约 4.7 摩尔%的 MPHE 和反式 -1,2- 二氯乙烯,具有 1atm 的蒸气压和 47.6 至 47.9°C 的温度。

[0023] 在另一个实施例中,所述共沸组合物包含约 1.0 摩尔%的甲基全氟庚烯醚和反式 -1,2- 二氯乙烯,在约 46°C 的温度下具有约 1atm 的蒸气压。在另一个实施例中,所述共沸组合物基本上由约 1.0 摩尔%的甲基全氟庚烯醚和反式 -1,2- 二氯乙烯组成,在约 46°C 的温度下具有约 1atm 的蒸气压。

[0024] 在另一个实施例中,所述类共沸组合物包含约 0.6 摩尔%至约 8.7 摩尔%甲基全氟庚烯醚和反式 -1,2- 二氯乙烯,在约 48.3°C 至 48.5°C 的温度下具有约 1atm 的蒸气压。在另一个实施例中,所述类共沸组合物基本上由约 0.6 摩尔%至约 8.7 摩尔%的甲基全氟庚烯醚和反式 -1,2- 二氯乙烯组成,在约 48.3°C 至约 48.5°C 的温度下具有约 1atm 的蒸气压。

[0025] 在一个实施例中,本发明的组合物可进一步包含推进剂。气溶胶推进剂可有助于将本发明的组合物以气溶胶形式从存储容器递送到表面上。气溶胶推进剂任选包含于本发明组合物中,其量占所述总组合物的至多约 25 重量%。代表性的气溶胶推进剂

包括空气、氮气、二氧化碳、2,3,3,3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf)、反式 -1,3,3,3- 四氟丙烯 (HF0-1234ze)、1,2,3,3,3- 五氟丙烯 (HF0-1225ye)、二氟甲烷 (CF_2H_2 , HFC-32)、三氟甲烷 (CF_3H , HFC-23)、二氟乙烷 (CHF_2CH_3 , HFC-152a)、三氟乙烷 (CH_3CF_3 , HFC-143a ;或 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-143)、四 氟 乙 烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a ; 或 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{H}$, HFC-134)、五 氟 乙 烷 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$, HFC-125) 以及烃类如丙烷、丁烷或戊烷、二甲醚、或它们的组合。

[0026] 在另一个实施例中,本发明的组合物可进一步包含至少一种表面活性剂。本公开的表面活性剂包括本领域已知的用于使基板脱水或干燥的所有表面活性剂。代表性的表面活性剂包括磷酸烷基酯胺盐 (如 2- 乙基己胺和磷酸异辛酯的 1 : 1 盐);乙氧基化醇、硫醇或烷基酚;磷酸烷基酯的季铵盐 (铵或磷酸酯基团上具有氟代烷基);和氟化胺的磷酸一烷基酯或二烷基酯。其它氟化表面活性剂化合物描述于美国专利 5,908,822 中,所述文献以引用方式并入本文。

[0027] 包含于本发明脱水组合物中的表面活性剂量可根据其中将使用所述组合物的具体干燥应用而广泛变化,但这对于本领域的技术人员而言是显而易见的。在一个实施例中,溶解于不饱和氟化醚溶剂中的表面活性剂量按所述表面活性剂 / 溶剂组合物的总重量计不大于约 1 重量%。在另一个实施例中,如果用所述组合物处理后可使用更大量的表面活性剂,则随后用不包含或包含极少表面活性剂的溶剂处理所干燥的基板。在一个实施例中,表面活性剂的量为至少约每一百万份 50 份 (ppm,按重量计)。在另一个实施例中,表面活性剂的量为约 100ppm 至约 5000ppm。在另一个实施例中,表面活性剂的用量按所述脱水组合物的总重量计为约 200ppm 至约 2000ppm。

[0028] 可任选将其它添加剂包含于本发明组合物中,所述组合物包含用于脱水的溶剂和表面活性剂。此类添加剂包括具有抗静电特性的化合物;所述抗静电特性为使静电从非导电基板如玻璃和二氧化硅上消散的能力。在本发明的脱水组合物中需要使用抗静电添加剂,以防止将水或含水溶液从非导电性部件如玻璃镜头和镜片上干燥除去时产生斑点和污痕。本发明的大多数不饱和氟代醚溶剂还具有作为介电流体的用途,即它们是电流的不良导体,并且不易消散静电荷。

[0029] 使脱水组合物在常规干燥和清洁设备中沸腾和常规循环可产生静电荷,尤其是在其中大部分水已从基板上去除的干燥过程后期阶段。此类静电荷汇集在所述基板的非导电表面上,并且防止水从所述表面上逸出。残余的水在特定位置上干燥,造成基板上不期望的斑点和污痕。残留在基板上的静电荷可将来自清洁过程的杂质带出,或能够吸引杂质如空气中的棉绒,这造成不可接受的清洁性能。

[0030] 在一个实施例中,所期望的抗静电添加剂是极性化合物,其可溶于本发明的不饱和氟化醚溶剂中,并且致使不饱和氟化醚溶剂电导率提高,使得静电荷从基板上消散。在另一个实施例中,抗静电添加剂具有接近不饱和氟化醚溶剂沸点的正常沸点,并且具有极小的水中溶解度,甚至无水中溶解度。在另一个实施例中,抗静电添加剂具有小于约 0.5 重量%的水中溶解度。在一个实施例中,抗静电剂在不饱和氟化醚溶剂中的溶解度为至少 0.5 重量%。在一个实施例中,抗静电添加剂为硝基甲烷 (CH_3NO_2)。

[0031] 在一个实施例中,包含抗静电添加剂的脱水组合物在脱水和干燥方法的漂洗步骤中有效地使基板脱水或干燥,如下所述。

[0032] 另一个实施例涉及使基板脱水或干燥的方法,所述方法包括:

[0033] a) 使所述基板接触包含溶剂的组合物, 其中所述溶剂包含含有表面活性剂的 MPHE 和反式 -1, 2- 二氯乙烯的共沸或类共沸组合物, 从而使所述基板脱水; 并且

[0034] b) 从所述组合物中取出脱水的基板。

[0035] 在一个实施例中, 用于脱水和干燥的表面活性剂按溶剂 / 表面活性剂组合物的总重量计可溶解至少 1 重量%。在另一个实施例中, 本公开的脱水或干燥方法非常有效地从广泛范围内的基板上置换水, 所述基板包括金属如钨、铜、金、钼、不锈钢、铝合金、黄铜等; 玻璃和陶瓷表面, 如玻璃、蓝宝石、硼硅酸盐玻璃、氧化铝如用于电子电路的硅片、焙烧氧化铝等; 和塑料, 如聚烯烃 (“Alathon”, Rynite[®], “Tenite”), 聚氯乙烯、聚苯乙烯 (Styron)、聚四氟乙烯 (Teflon[®])、四氟乙烯 - 乙烯共聚物 (Tefzel[®])、聚偏二氟乙烯 (“Kynar”)、离聚物 (Surlin[®])、丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯聚合物 (Kralac[®])、苯酚 - 甲醛共聚物、纤维素 (“Ethocel”)、环氧树脂、聚缩醛 (Delrin[®])、聚 (对苯氧化物) (Noryl[®])、聚醚酮 (“Ultrapek”)、聚醚醚酮 (“Viktrex”)、聚 (对苯二甲酸丁二醇酯) (“Valox”)、聚芳酯 (Arylon[®])、液晶聚合物、聚酰亚胺 (Vespel[®])、聚醚酰亚胺 (“Ultem”)、聚酰胺酰亚胺 (“Torlon”)、聚 (对苯硫化物) (“Ryton”)、聚砜 (“Udel”)、和聚芳基砜 (“Rydel”)。在另一个实施例中, 用于本发明脱水或干燥方法中的组合物与弹性体相容。

[0036] 在一个实施例中, 本公开涉及从润湿基板表面上去除至少一部分水 (脱水) 的方法, 所述方法包括使所述基板接触上述脱水组合物, 然后从与所述脱水组合物接触中去除所述基板。在另一个实施例中, 原本附着于基板表面上的水被溶剂和 / 或表面活性剂置换, 并且随着所述脱水组合物而离开。如本文所用, 术语“至少一部分水”是指每个浸没循环去除基板表面上至少约 75 重量% 的水。如本文所用, 术语“浸泡循环”是指涉及至少一个步骤的一个循环, 其中将基板浸泡在本发明的脱水组合物中。

[0037] 任选通过使所述基板接触不含表面活性剂的卤烃溶剂, 可进一步去除仍附着在基板上的极少量表面活性剂。将制品保持于溶剂蒸气或回流溶剂中, 将进一步减少残留在基板上的表面活性剂存留。通过蒸发, 去除附着在基板表面上的溶剂。可采用大气压或负压下蒸发溶剂, 并且可采用高于和低于卤烃溶剂沸点的温度。

[0038] 使基板接触脱水组合物方法不是关键性的, 并且可广泛变化。例如, 可将基板浸没在组合物中, 或可采用常规设备, 用所述组合物喷涂所述基板。优选完全浸没所述基板, 因为这一般确保所述组合物与基板所有暴露表面之间的接触。然而, 可使用易于提供此类完全接触的任何其它方法。

[0039] 基板与脱水组合物的接触时间可广泛变化。通常, 接触时间至多为约 5 分钟, 然而如果需要, 可采用更长的时间。在脱水方法的一个实施例中, 接触时间为约 1 秒至约 5 分钟。在另一个实施例中, 脱水方法的接触时间为约 15 秒至约 4 分钟。

[0040] 接触温度也可根据所述组合物的沸点广泛变化。一般来讲, 接触温度等于或小于所述组合物的正常沸点。

[0041] 在一个实施例中, 本公开的组合物可进一步包含共溶剂。使用本发明的组合物从基板上清洁常规方法的残余物时, 此类共溶剂是所期望的, 例如去除焊接用焊剂并且将包含本发明基板的机械组件脱脂。此类共溶剂包括醇 (如甲醇、乙醇、异丙醇)、醚 (如乙醚、甲基叔丁基醚)、酮 (如丙酮)、酯 (如乙酸乙酯、十二酸甲酯、肉豆蔻酸异丙酯、以及琥珀

酸、戊二酸或己二酸的二甲基酯或二异丁基酯、或它们的混合物)、醚醇(如丙二醇一丙基醚、双丙二醇一丁基醚、和三丙二醇一甲基醚)、和烃(如戊烷、环戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷)、和氯烃(如反式-1,2-二氯乙烯)。当此类共溶剂用于本发明组合中以将基板脱水或清洁时,其含量按所述总组合重量计为约1重量%至约50重量%。

[0042] 本公开的另一个实施例涉及清洁表面的方法,所述方法包括:

[0043] a. 使所述表面接触包含溶剂的组合物,其中所述溶剂包含MPHE和反式-1,2-二氯乙烯的共沸或类共沸组合物,并且

[0044] b. 从所述组合物中取出所述表面。

[0045] 在一个实施例中,本发明的组合物可用作清洁组合物、清洁剂、沉积溶剂以及脱水或干燥溶剂。在另一个实施例中,本发明涉及从表面或基板上去除残留物的方法,所述方法包括使所述表面或基板接触本公开的清洁组合物或清洁剂,并且任选从所述清洁组合物或清洁剂中取出基本上不含残留物的表面或基板。

[0046] 在另一个实施例中,本公开涉及通过从表面上去除污染物来清洁表面的方法。从表面上去除污染物的方法包括使具有污染物的表面接触本发明的清洁组合物以溶解污染物,并且任选从所述清洁组合物中取出所述表面。而后所述表面基本上不含污染物。如前所述,可由本发明方法去除的污染物或残留物包括但不限于油和油脂、焊剂残余物、和颗粒污染物。

[0047] 在本公开的一个实施例中,可通过喷雾、冲洗、用其内或其上含有清洁组合物的基板例如擦拭布或纸材擦拭,来实现接触方法。在本公开的另一个实施例中,可通过将制品浸渍或浸泡在清洁组合物浴中,来实现接触方法。

[0048] 在本公开的一个实施例中,通过从清洁组合物浴中移除已接触过的表面,来实现取出方法。在本发明的另一个实施例中,通过使已喷洒、冲洗或擦拭在盘碟上的清洁组合物排出,来实现取出方法。此外,可采用与沉积方法相类似的方式,蒸发先前步骤完成后可能留下的任何残留清洁组合物。

[0049] 清洁表面的方法可应用于与下述沉积方法相同类型的表面上。由二氧化硅、玻璃、金属或金属氧化物、或碳构成的半导体表面或磁碟介质可具有经由本发明方法去除的污染物。在上述方法中,可通过使磁碟接触所述清洁组合物,并且从所述清洁组合物中取出所述磁碟,从磁碟上去除污染物。

[0050] 在另一个实施例中,本发明方法还提供了通过使制品接触本公开的清洁组合物,从产品、部件、组件、基板、或任何其它制品或其一部分上去除污染物的方法。如本文所提及,术语“制品”是指所有此类产品、部件、组件、基板等,并且还旨在涉及它们的任何表面或部分。

[0051] 如本文所用,术语“污染物”旨在涉及存在于制品上的任何多余材料或物质,即使此类物质是有意置于所述制品上。例如,在半导体装置的制造中,通常将光致抗蚀剂材料沉积在基板上以形成用于蚀刻操作的掩模,并且随后从所述基板上去除所述光致抗蚀剂材料。如本文所用,术语“污染物”旨在包括和涵盖此类光阻材料。烃基油和油脂以及邻苯二甲酸二辛酯是可能存在于碳涂覆磁碟上的污染物例子。

[0052] 在一个实施例中,本发明的方法包括在蒸气脱脂和溶剂清洁方法中,使所述制品接触本发明的清洁组合物。在一个此类实施例中,蒸气脱脂和溶剂清洁方法包括优选在室

温下,使制品暴露于沸腾清洁组合物的蒸气下。蒸气冷凝在物件上,具有提供相对洁净的蒸馏过的清洁组合物以洗去油脂或其它污染的优点。因此,此类方法具有的额外优点在于,与将物件简单地在液体清洁组合物中洗涤的情形相比,从物件上最终蒸发本发明清洁组合物留有较少的残余物。

[0053] 在另一个实施例中,对于其中制品包含难以去除的污染物的应用,本发明的方法涉及将清洁组合物的温度提高至环境温度以上或提高至对此类应用有效的任何其它温度,以显著改善清洁组合物的清洁作用。在一个此类实施例中,此类方法一般还用于大体积组装生产线操作上,其中制品尤其是金属部件和组合件的清洁必须有效和快速地完成。

[0054] 在一个实施例中,本公开的清洁方法包括在高温下将待清洁制品浸没于液体清洁组合物中。在另一个实施例中,本公开的清洁方法包括在约清洁组合物的沸点的温度下,将待清洁制品浸没于液体清洁组合物中。在一个此类实施例中,该步骤从制品上去除显著量的目标污染物。在另一个实施例中,该步骤从制品上去除大部分目标污染物。在一个实施例中,在该步骤之后接着将所述制品浸没于刚蒸馏过的清洁组合物中,这在比先前浸没步骤中的液体清洁组合物温度低的温度下进行。在一个此类实施例中,刚蒸馏的清洁组合物处于约环境温度或室温下。在另一个实施例中,所述方法还包括随后使所述制品接触较热的清洁组合物蒸气的步骤,所述步骤通过使所述制品暴露于由最初提及的浸没步骤相关的热/沸腾清洁组合物产生的蒸气中进行。在一个此类实施例中,这致使清洁组合物蒸气在制品上冷凝。在某些优选的实施例中,在最终清洗之前可用蒸馏过的清洁组合物喷涂所述制品。

[0055] 预期有多种种类和类型的蒸气脱脂设备适于和本发明方法结合使用。此类设备及其操作的一个例子公开于美国专利 3,085,918 中,所述文献以引用方式并入本文。其中公开的设备包括包含清洁组合物的沸腾贮槽、包含蒸馏过的清洁组合物的清洁槽、水分离器、和其它辅助设备。

[0056] 本发明的清洁方法还包括冷清洁,其中在环境温度或室温条件下将被污染的制品浸没于本公开的流体清洁组合物中,或者在该条件下用浸润有所述清洁组合物的抹布或类似物件擦拭。

[0057] 实例

[0058] 本文所描述的概念将在下列实例中进一步描述,所述实例不限制权利要求中描述的本发明的范围。应注意到的是,并不是所有的上文一般性描述或实例中所描述的行为都是必须的,一部分具体行为不是必需的,并且除了所描述的那些以外,还可实施一个或多个其他行为。此外,所列行为的顺序不必是它们实施的顺序。

[0059] 在上述说明书中,已参考具体的实施例描述了不同概念。然而,本领域的普通技术人员认识到在不脱离以下权利要求中所示出的本发明范围的情况下可作出多种修改和变型。因此,说明书被认为是例证性的而非限制性的,并且所有此类变型旨在包括于本发明的范围内。

[0060] 以上已针对具体的实施例描述了有益效果、其它优点及问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0061] 应当认识到,为清楚起见,本文不同实施例的上下文中所描述的某些特点也可在

单个实施例中以组合方式提供。反之,为简明起见,在单个实施例的上下文中所描述的多个特征也可分别提供,或以任何子组合的方式提供。此外,范围内提出的相关数值包括所述范围内的每个值。

[0062] 实例 1: MPHE 和 t-DCE 的混合物的露点压力和泡点压力

[0063] 由测定和计算出的热力学性质计算本文所公开组合物的露点压力和泡点压力。对于露点压力和泡点压力之差小于或等于 3% (基于泡点压力) 的,近共沸范围由 MPHE (摩尔百分比,摩尔%) 的最小和最大浓度表示。结果总结于表 1 中。

[0064] 表 1

[0065]

温度, ℃	近共沸物组合物, 摩尔% MPHE	
	最小	最大
0	0.1	2.3
20	0.1	3.2
47.6-47.9*	0.1	4.7
60	0.1	5.2
100	0.1	6.9
140	0.1	8.6
160	0.1	9.7

[0066] *-1atm 压力下。

[0067] 实例 2-MPHE 和反式 -1,2-二氯乙烯的类共沸混合物

[0068] 使用沸点测定仪测定 MPHE 和反式 -1,2- 二氯乙烯混合物的类共沸范围。所述设备由具有热电偶的烧瓶、加热罩及冷凝器组成。烧瓶上的侧颈配有橡皮隔片以使一种组分可加入到烧瓶中。最初所述烧瓶包含 100% 的反式 -1,2- 二氯乙烯,然后逐渐将该液体加热直至回流,并且记录沸腾温度,精确至 0.1℃。以约 1 重量%或 2 重量%的增量将额外的 MPHE 通过侧颈加入烧瓶中。在 MPHE 每次加入完成后,使烧瓶的沸腾温度稳定,然后记录。将 MPHE 加入到烧瓶内的反式 -1,2- 二氯乙烯混合物中,直至呈现约 50 重量% MPHE 和 50 重量%反式 -1,2- 二氯乙烯的组成。以烧瓶中含有 100% 的 MPHE 开始类似的实验,然后将反式 -1,2- 二氯乙烯逐渐加入烧瓶中,以再度获得 50% 的 MPHE 和 50% 的反式 -1,2- 二氯乙烯。以此方式,获得从 0 至 100% 的 MPHE 和反式 -1,2- 二氯乙烯的混合物的沸腾温度。结果在表 2 中示出。

[0069] 表 2

[0070]

<u>摩尔%反式-1,2-二 氯乙烯</u>	<u>摩尔% MPHE</u>	<u>温度 (℃)</u>
100	0	48.9
99.4	0.6	48.5
98.7	1.3	48.3
98.1	1.9	48.3
97.5	2.5	48.3

[0071]

<u>摩尔%反式-1,2-二 氯乙烯</u>	<u>摩尔% MPHE</u>	<u>温度 (°C)</u>
96.9	3.1	48.4
96.3	3.7	48.6
95.7	4.3	48.4
95.2	4.8	48.4
94.6	5.4	48.4
94.0	6.0	48.5
93.5	6.5	48.7
92.9	7.1	48.6
92.4	7.6	48.8
91.8	8.2	48.9
91.3	8.7	48.8
90.8	9.2	48.9
90.3	9.7	48.9
89.7	10.3	49.0
89.2	10.8	49.0
88.7	11.3	49.1
88.2	11.8	49.0
87.7	12.3	49.1
87.3	12.7	49.2
86.8	13.2	49.4
86.3	13.7	49.2
85.8	14.2	49.4
85.4	14.6	49.4
84.9	15.1	49.4
84.4	15.6	49.4
84.0	16.0	49.6
83.6	16.4	49.6
83.1	16.9	49.5
82.7	17.3	49.6
82.2	17.8	49.5
81.8	18.2	49.7
81.4	18.6	49.8
81.0	19.0	49.8
80.6	19.4	49.8
80.1	19.9	49.8
79.7	20.3	49.8
79.3	20.7	50.0
79.3	20.7	49.7
79.0	21.0	49.9
78.9	21.1	50.0
78.7	21.3	49.8
78.6	21.4	50.1
78.4	21.6	49.9
78.2	21.8	50.1

[0072]

<u>摩尔%反式-1,2-二 氯乙烯</u>	<u>摩尔% MPHE</u>	<u>温度 (°C)</u>
78.0	22.0	49.9
77.7	22.3	50.0
77.3	22.7	50.0
77.0	23.0	50.0
76.6	23.4	50.1
76.2	23.8	50.1
75.8	24.2	50.3
75.4	24.6	50.3
74.9	25.1	50.3
74.5	25.5	50.3
74.0	26.0	50.5
73.5	26.5	50.4
73.0	27.0	50.5
72.5	27.5	50.5
71.9	28.1	50.7
71.3	28.7	50.8
70.7	29.3	50.8
70.1	29.9	50.8
69.5	30.5	51.1
68.8	31.2	51.1
68.1	31.9	51.3
67.3	32.7	51.3
66.6	33.4	51.7
65.7	34.3	51.6
64.9	35.1	51.8
64.0	36.0	52.1
63.0	37.0	52.3
62.1	37.9	52.5
61.0	39.0	52.8
59.9	40.1	53.1
58.7	41.3	53.7
57.5	42.5	54.0
56.1	43.9	54.3
54.7	45.3	54.8
53.2	46.8	55.3
51.6	48.4	55.6
49.9	50.1	56.7
48.0	52.0	57.6
46.0	54.0	58.5
43.9	56.1	59.2
41.6	58.4	61.2
39.0	61.0	62.9
36.3	63.7	64.9
33.2	66.8	67.2

[0073]

<u>摩尔%反式-1,2-二 氯乙烯</u>	<u>摩尔% MPHE</u>	<u>温度 (°C)</u>
29.9	70.1	71.0
26.2	73.8	76.2
22.1	77.9	81.6
17.6	82.4	88.2
12.4	87.6	92.5
6.6	93.4	105.7
0.0	100	111.1

[0074] 沸腾温度小于每种纯组分沸点的组合物可视为是类共沸行为的证据。对于 MPHE 和反式 -1,2- 二氯乙烯混合物,发现该类共沸范围为约 0.6 摩尔% MPHE 至约 8.7 摩尔% MPHE。

[0075] 实例 3-MPHE 和 1,2-反式 -二氯乙烯共沸物

[0076] 制备包含 2.4 摩尔% MPHE 和 97.6 摩尔% 1,2- 反式 - 二氯乙烯 (t-DCE) 的混合物。使用 10 : 1 的回流 / 洗脱比,在 1 大气压力下,在 5 塔板 Oldershaw 蒸馏塔中蒸馏所述混合物。直接将蒸馏头与烧瓶的温度读至 1°C。在整个蒸馏过程中,以 30 分钟间隔采集蒸馏样本,通过气相色谱法确定组成。结果示于表 3 中。

[0077] 表 3

[0078]

蒸馏份 (体积%)	温度 (°C)		馏出液组成	
	蒸馏头	烧瓶	MPHE (摩尔%)	t-DCE (摩尔%)
0	46	47	2.4%	97.6%
10	46	47	1.0%	99.0%
[0079]				
20	46	47	0.8%	99.2%
30	46	47	0.9%	99.1%
40	46	47	1.0%	99.0%
50	46	47	1.0%	99.0%
60	46	48	1.1%	98.9%
80	46	48	1.7%	98.3%
底液			7.7%	92.3%

[0080] 在整个蒸馏过程中,尤其是在 10% 和 60% 的馏分之间,蒸馏温度与组成明显维持恒定,这代表共沸物的存在。平均而言,观察到 1.0 ± 0.1 摩尔% MPHE 和 99.0 ± 0.1 摩尔% 1,2- 反式 - 二氯乙烯的组成。

[0081] 实例 4-用作清洁剂

[0082] 氟化流体和氢氯烃如 1,2- 反式 - 二氯乙烯的共沸组合物常可用作清洁剂。氢氯烃具有溶解油的能量,但可能是易燃的,因此在某些情形中不适用。1,2- 反式 - 二氯乙烯是易燃的。氟化流体通常是不易燃的,但是不溶解烃油。如果所述两种的混合物确定是不易燃的,则它们是尤其有用的。

[0083] 制备约 96.5 重量% 1,2- 反式 - 二氯乙烯和 3.5% MPHE 的共沸组合物,并且进行闭杯闪点测试。发现所述混合物是不易燃的。

[0084] 如下文实例所述,使用共沸混合物去除部件上的油。在烧杯中将混合物加热至沸腾。用棉签将预称重的铝试块(尺寸为约 2" × 3")涂上矿物油。将试块再次称重,并且将其在沸腾的溶剂中浸没 5 分钟。将试块从溶剂中取出,使其在空气中干燥 1 分钟,并且最后一次称重。使用 Dow Corning200 有机硅液(10,000cSt)作为污垢重复实验。计算去除的污垢%,以展示清洁效果。表 4 示出实验的结果。

[0085] 表 4. 用 MPHE 和 t-DCE 共沸混合物去除的污垢%

[0086]

试块	干净的试块 重量 (g)	污染的试块 重量 (g)	清洁后的试块 重量 (g)	去除的污垢%
1-矿物油	29.7392	29.7695	29.7392	100
2-矿物油	30.9008	30.9408	30.9010	99.5
[0087]				
3-矿物油	33.3787	33.4021	33.3788	99.6
			平均值	99.7
1-有机硅液	33.3794	33.4960	33.3795	100
2-有机硅液	30.9052	31.0526	30.9045	100
3-有机硅液	29.7416	29.8525	29.7416	100
			平均值	100

[0088] 如上所示,所述共沸混合物对于去除矿物油和有机硅液非常有效。