

明 細 書

発明の名称：

熱伝達流体用組成物、熱伝達流体、熱伝達用装置、及び熱伝達方法

技術分野

[0001] 本開示は、熱伝達流体用組成物、熱伝達流体、熱伝達用装置、及び熱伝達方法に関する。

背景技術

[0002] 熱伝達流体として、ヘキサフルオロプロペン（HFP）の三量体用いることが知られている（特許文献1）。

[0003] HFPの三量体は地球温暖化係数（GWP：Global Warming Potential）が小さく、毒性が低いことから、クロロフルオロカーボン（CFC）及びハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）の代替品として注目されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2020-514420号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ヘキサフルオロプロペン三量体は、低GWPであるが、沸点が低く、高温での使用が困難である。

[0006] 本発明の目的は、比較的高温での使用にも適した熱伝達流体を提供することである。

課題を解決するための手段

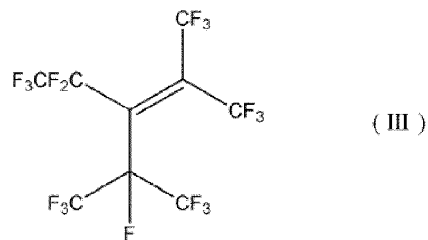
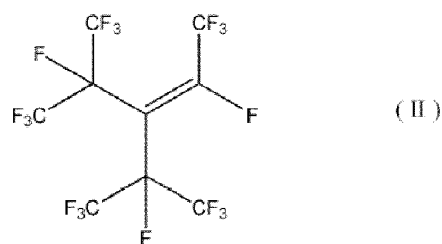
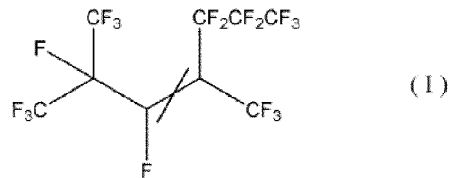
[0007] 本開示は、下記の態様を含む。

[1] C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体及びパーフルオロトリプロピルアミンを含む熱伝達流体用組成物。

[2] 前記ヘキサフルオロプロペン三量体は、下記式 (I) ~ (III)

:

[化1]



で表されるヘキサフルオロプロペン三量体の少なくとも1種を含む、上記 [1] に記載の熱伝達流体用組成物。

[3] C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体と、パーフルオロトリプロピルアミンとの質量比は、0.1 : 99.9 ~ 99.9 : 0.1 である、上記 [1] 又は [2] に記載の熱伝達流体用組成物。

[4] 前記式 (I) で表される化合物は、前記式 (I) ~ (III) で表される化合物の合計量に対して、85質量%未満含まれる、上記 [2] 又は [3] に記載の熱伝達流体用組成物。

[5] 前記式 (I) で表される化合物は、前記式 (I) ~ (III) で表される化合物の合計量に対して、50質量%以上85質量%未満含まれる、上記 [2] 又は [3] に記載の熱伝達流体用組成物。

〔6〕 式（１）で表される化合物は、ヘキサフルオロプロペン三量体全量に対して、８５質量％以上である、上記〔２〕又は〔３〕に記載の熱伝達流体用組成物。

〔７〕 前記 C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体とパーフルオロトリプロピルアミンとの合計量は、熱伝達流体用組成物中、８０質量％以上である、上記〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の熱伝達流体用組成物。

〔８〕 擬共沸液体である、上記〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の熱伝達流体用組成物。

〔９〕 半導体製造工程において使用される、上記〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載の熱伝達流体用組成物。

〔１０〕 上記〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載の熱伝達流体用組成物を含む、熱伝達流体。

〔１１〕 さらに安定剤を含む、上記〔１０〕に記載の熱伝達流体。

〔１２〕 半導体製造工程において使用される、上記〔１０〕又は〔１１〕に記載の熱伝達流体。

〔１３〕 上記〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載の熱伝達流体用組成物、又は上記〔１０〕～〔１２〕のいずれか１項に記載の熱伝達流体の熱伝達のための使用。

〔１４〕 デバイスと、

上記〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載の熱伝達流体用組成物、又は上記〔１０〕～〔１２〕のいずれか１項に記載の熱伝達流体を含み、前記デバイスへ又は前記デバイスから熱を伝達するための機構とを備える、熱伝達用装置。

〔１５〕 前記デバイスが、半導体を製造するために使用されるウエハである、上記〔１４〕に記載の熱伝達用装置。

〔１６〕 上記〔１４〕又は〔１５〕に記載の熱伝達用装置を備える、半導体製造装置。

[17] デバイスを準備する工程と、

上記[1]～[9]のいずれか1項に記載の熱伝達流体用組成物、又は上記[10]～[12]のいずれか1項に記載の熱伝達流体を用いて、前記デバイスへ又は前記デバイスから熱を伝達する工程とを含む、熱伝達方法。

[18] 前記デバイスが、半導体を製造するために使用されるウエハである、上記[17]に記載の熱伝達方法。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、比較的高温での使用にも適した熱伝達流体が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、式(1)で表される化合物とパーフルオロトリプロピルアミンとの混合物の気液平衡のシミュレーション結果を示す。

[図2]図2は、式(11)で表される化合物とパーフルオロトリプロピルアミンとの混合物の気液平衡のシミュレーション結果を示す。

[図3]図3は、式(111)で表される化合物とパーフルオロトリプロピルアミンとの混合物の気液平衡のシミュレーション結果を示す。

発明を実施するための形態

[0010] 本明細書で言及する場合、数値範囲「A～B」は、下限および上限の数値そのものも含むことを意図している。即ち、数値範囲「A～B」は、A以上B以下を意味する。

[0011] 以下、本開示の熱伝達流体用組成物について説明する。

[0012] (熱伝達流体用組成物)

本開示の熱伝達流体用組成物は、 C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体及びパーフルオロトリプロピルアミンを含む。

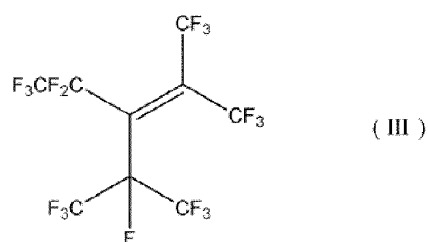
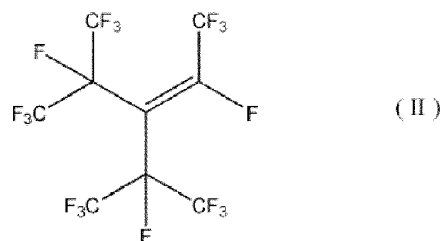
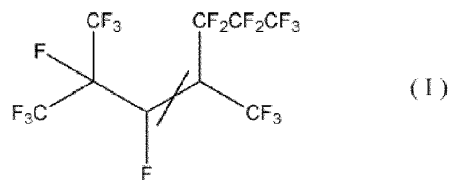
[0013] C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体は、流動点が低く、低温での動粘度も低いことから低温での使用に適しているが、沸点が低いことから高温での使用は難しい。一方、パーフルオロトリプロピルアミンは、沸点

が高く高温での使用に適しているが、流動点が高く、低温での動粘度が高いことから低温での使用が難しい。本開示の熱伝達流体用組成物は、GWPが低く、沸点と動粘度のバランスに優れる。また、本開示の熱伝達流体用組成物は、安定性に優れ得る。さらに、本開示の熱伝達流体用組成物は、擬共沸性を示すことから、取り扱い、メンテナンス性に優れる。

[0014] C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体としては、特に限定されず、 C_9F_{18} で表されるいかなる構造を有する化合物であってもよい。

[0015] 好ましい態様において、上記ヘキサフルオロプロペン三量体は、下記式 (I) ~ (III) :

[化2]



で表されるヘキサフルオロプロペン三量体の少なくとも1種を含む。

[0016] 本明細書において、上記式 (I) で表される化合物は、特記しない限り、ジアステレオマーのE体及びZ体の双方を含む。

[0017] 本開示の熱伝達流体用組成物に含まれるヘキサフルオロプロペン三量体と

しては、式（１）～（１１１）で表される化合物のうち一種のみが含まれていてもよいし、これらの二種又は三種を含む混合物であってもよい。

[0018] 本開示の熱伝達流体用組成物中、式（１）で表される化合物は、上記式（１）～（１１１）で表される化合物の合計量に対して、９９質量％以下、好ましくは９０質量％以下、より好ましくは８５質量％以下、さらに好ましくは８５質量％未満、さらにより好ましくは８０質量％以下、例えば７５質量％以下、７０質量％以下、６５質量％以下、又は６０質量％以下含まれ得る。式（１）で表される化合物の含有量を少なくすることにより、熱伝達流体用組成物の沸点が上昇する。換言すれば、熱伝達流体用組成物の蒸気圧が低くなる。熱伝達流体用組成物の蒸気圧が高くなると、気化しやすくなり、例えば、半導体製造装置において用いた場合、装置からの漏れが大きくなり得る。本開示の熱伝達流体用組成物は、蒸気圧が低いことから、装置からの漏れが抑制され、環境的にも経済的にも有利となる。

[0019] 本開示の熱伝達流体用組成物中、式（１）で表される化合物は、上記式（１）～（１１１）で表される化合物の合計量に対して、好ましくは１質量％以上、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上、さらにより好ましくは４５質量％以上、特に好ましくは５０質量％以上、例えば６０質量％以上、６５質量％以上、７５質量％以上、又は８５質量％以上含まれ得る。式（１）で表される化合物の含有量を多くすることにより、動粘度が低下し、例えば、半導体製造装置において用いた場合、熱伝達流体用組成物を循環させるための圧力を小さくすることができる。熱伝達流体用組成物を循環させるための圧力を小さくすることにより、圧力損失を低減することができる。また、装置からの漏れも小さくすることができ、運用コストを低くすることができる。

[0020] 本開示の熱伝達流体用組成物中、式（１）で表される化合物は、上記式（１）～（１１１）で表される化合物の合計量に対して、例えば１質量％以上９９質量％以下、１０質量％以上９０質量％以下、３０質量％以上９０質量％以下、１０質量％以上８５質量％以下、３５質量％以上８５質量％以下、

10質量%以上85質量%未満、20質量%以上85質量%未満、30質量%以上85質量%未満、40質量%以上85質量%未満、50質量%以上85質量%未満、40質量%以上80質量%以下、55質量%以上80質量%以下、60質量%以上75質量%以下、65質量%以上70質量%以下、35質量%以上60質量%以下、又は50質量%以上60質量%以下であり得、好ましくは30質量%以上90質量%以下、好ましくは40質量%以上85質量%未満、より好ましくは40質量%以上80質量%以下、さらに好ましくは45質量%以上70質量%以下、さらにより好ましくは50質量%以上60質量%以下であり得る。

[0021] 本開示の熱伝達流体用組成物中、式(11)で表される化合物及び式(111)で表される化合物の質量比は、特に限定されないが、例えば、1:9~9:1、2:8~8:2、3:7~7:3、4:6~6:4、又は4.5:5.5~5.5:4.5であり得る。

[0022] 式(1)~(111)で表される化合物は、常法により製造することができ、例えば、限定するものではないが、国際公開第2018/172919号明細書に記載された方法により得ることができる。また、ヘキサフルオロプロペンを原料として、常法により三量化して得ることもできる。

[0023] 本開示の熱伝達流体用組成物中、 C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体と、パーフルオロトリプロピルアミンとの質量比は、好ましくは0.1:99.9~99.9:0.1、より好ましくは1:99~99:1、さらに好ましくは5:95~95:5、例えば10:90~90:10、20:80~80:20、30:70~70:30、40:60~60:40、又は45:55~55:45であり得る。

[0024] C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体とパーフルオロトリプロピルアミンとの合計量は、熱伝達流体用組成物中、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、例えば95質量%以上、98質量%以上、99質量%以上、又は99.9質量%以上であり得る。 C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体とパー

フルオロトリプロピルアミンとの合計量は、熱伝達流体用組成物中、実質的に100質量%であってもよい。換言すれば、本開示の熱伝達流体は、 C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体とパーフルオロトリプロピルアミンとの混合物であり得る。

[0025] 本開示の熱伝達流体用組成物は、擬共沸液体であり得る。熱伝達流体用組成物が擬共沸液体であることにより、熱伝達流体用組成物が気化した場合であっても組成の変化が小さく、取り扱いが容易になる。

[0026] ここに、擬共沸液体とは、擬共沸液体に含まれる各成分の気相と液相におけるモル分率の差が10%以内である液体を意味する。

[0027] 本開示の熱伝達流体用組成物は、ヘキサフルオロプロペン三量体とパーフルオロトリプロピルアミンとを、所定の割合で混合することにより得ることができる。本開示の熱伝達流体用組成物は、予めヘキサフルオロプロペン三量体で表される化合物とパーフルオロトリプロピルアミンとが混合された形態であってもよく、使用直前に両者を混合する形態であってもよい。

[0028] 本開示の熱伝達流体用組成物は、式(1)～(111)で表される化合物以外の、 C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体を含んでいてもよい。

[0029] 本開示の熱伝達流体用組成物は、ヘキサフルオロプロペン二量体を含んでいてもよい。

[0030] ヘキサフルオロプロペン二量体は、(E)-1, 1, 1, 2, 3, 4, 5, 5-ノナフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-2-ペンテン、(Z)-1, 1, 1, 2, 3, 4, 5, 5-ノナフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-2-ペンテン、又は1, 1, 3, 4, 4, 5, 5-ノナフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-ペンテンを含み得る。

[0031] 本開示の熱伝達流体用組成物は、ヘキサフルオロプロペン四量体を含んでいてもよい。

[0032] ヘキサフルオロプロペン四量体は、1, 1, 1, 2, 5, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 3, 5-トリス(トリフルオロメチル)-4-(ペルフ

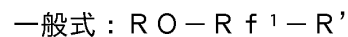
ルオロプロピル-2-イル)-3-ヘキセンを含み得る。

- [0033] 本開示の熱伝達流体用組成物は、ヘキサフルオロプロペン三量体に加え、 $C_m F_{2m}$ 及び／又は $C_n F_{(2n-2)}$ 〔式中、 m は、4以上12以下で9以外の整数であり、 n は、4以上12以下の整数である。〕を含む。
- [0034] m は、4以上の整数であり、好ましくは5以上の整数、より好ましくは6以上の整数である。また、 n は、12以下の整数であり、好ましくは11以下の整数であり、より好ましくは10以下の整数である。但し、 m は9を含まない。
- [0035] n は、4以上の整数であり、好ましくは5以上の整数であり、より好ましくは6以上の整数である。また、 n は、12以下の整数であり、好ましくは11以下の整数であり、より好ましくは10以下の整数である。さらに、 n は、特に好ましくは9である。
- [0036] $C_m F_{2m}$ は、鎖状化合物であっても、置換構造を有していてもよい環状化合物であってもよい。鎖状化合物は、いわゆるアルケンであってよく、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。
- [0037] $C_n F_{(2n-2)}$ は、鎖状化合物であっても、置換構造を有していてもよい環状化合物であってもよい。鎖状化合物は、いわゆるジエンであっても、アルキンであってもよく、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。
- [0038] 本開示の熱伝達流体用組成物において、 $C_m F_{2m}$ 及び／又は $C_n F_{(2n-2)}$ を、ヘキサフルオロプロペン三量体と共存させることにより、熱伝達流体用組成物としての機能が向上する。また、本開示の熱伝達流体用組成物は、 $C_m F_{2m}$ 及び／又は $C_n F_{(2n-2)}$ を含むことにより、ヘキサフルオロプロペン三量体の安定性が向上する。
- [0039] $C_m F_{2m}$ 及び／又は $C_n F_{(2n-2)}$ の含有量は、本開示の熱伝達流体用組成物中、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下であり得る。また、 $C_m F_{2m}$ 及び／又は $C_n F_{(2n-2)}$ の含有量は、本開示の熱伝達流体用組成物中、好ましくは0.0001質量%以上、より好ましくは0.001質量%以上であり得る。なお、 $C_m F_{2m}$ 及び／

又は $C_n F_{(2n-2)}$ は、本開示の熱伝達流体用組成物において必須の成分ではなく、含まれていなくてもよい。

[0040] 本開示の熱伝達流体用組成物は、さらに、パーフルオロポリエーテル、及びメトキシトリデカフルオロヘプテン異性体混合物、パーフルオロトリブチルアミン等を含んでもよい。

[0041] パーフルオロポリエーテルは、好ましくは、



で表され、

式中、

R 及び R' は、同一又は異なって、 $-C_m F_{2m+1}$ で表される一価の基であり、ここで m は 1～8 の整数であり、かつ

$R f^1$ は、2～20個の反復単位を含む二価のフルオロポリオキシアルキレン基であり、前記反復単位は：

(i) $-C F X O-$ 、(式中、 X は、 F 又は $C F_3$ である)；

(ii) $-C F_2 C F X O-$ (式中、 X は、 F 又は $C F_3$ である)；

(iii) $-C F X C F_2 O-$ (式中、 X は、 F 又は $C F_3$ である)；

(iv) $-C F_2 C F_2 C F_2 O-$ ；若しくは

(v) $-C F_2 C F_2 C F_2 C F_2 O-$

で表され、又は

$R f^1$ は、

(vi) $-(C F_2)_n - C F Y - O-$ (式中、 n は、0～3の整数であり

、 Y は、一般式 $-O R f^2 Z$ で表される一価の基であり、ここで、 $R f^2$ は、 $-C F X O-$ 、 $-C F_2 C F X O-$ 、 $-C F_2 C F_2 C F_2 O-$ 、又は $-C F_2 C F_2 C F_2 C F_2 O-$ で表される、2～20個の反復単位を含む二価のフルオロポリオキシアルキレン基であり、ここで、各 X は、同一又は異なって、 F または $C F_3$ であり、 Z は、一価の C_{1-5} ペルフルオロアルキル基である) で表される二価の基である。

[0042] パーフルオロポリエーテルは、具体的には、製品名 GALDEN (登録商

標)「HT135」、GALDEN(登録商標)「HT110」(いずれもソルベイ社製)等が挙げられる。

[0043] メトキシトリデカフルオロヘプテン異性体混合物は、具体的には、メチルパーフルオロヘプテンエーテル(MPHE)($C_7F_{13}OCH_3$)を含む。具体的には、製品名「Opteon SF10」(ケマーズ社製)等が挙げられる。

[0044] 本開示の熱伝達流体用組成物が、パーフルオロポリエーテル、及びメトキシトリデカフルオロヘプテン異性体混合物を含む場合は、これらと C_9F_{18} で表される化合物とは熱伝達流体としての特性が似通っていることから、これらの含有割合にかかわらず、熱伝達流体用組成物全体の熱伝達流体としての特性は基本的には不変である。よって、この場合は、本開示の熱伝達流体用組成物は、熱伝達流体用組成物全体に対して、 C_9F_{18} で表される化合物を、40質量%~99.9質量%含むことが好ましく、60質量%~99.9質量%含むことがより好ましく、80質量%~99.9質量%含むことがさらに好ましい。

[0045] 本開示の熱伝達流体用組成物は、さらに水を含んでいてもよい。水の含有量は、熱伝達流体用組成物中に1質量ppm以上であり、5質量ppm以上であることが好ましい。水の含有量を一定以上、例えば1質量ppm以上とすることにより、熱伝達流体用組成物の安定性が低下による組成物の帯電を抑制することができる。また、水の含有量は、熱伝達流体用組成物中に1000質量ppm以下であり、500質量ppm以下であることが好ましく、100質量ppm以下であることがより好ましく、20質量ppm以下であることがよりさらに好ましい。水の含有量を一定以下、例えば1000質量ppm以下とすることにより、加熱時の C_9F_{18} で表されるHFP三量体の分解を抑制することができ、ひいてはフッ化物イオンの増加及び酸性度の上昇を抑制することができる。

[0046] 一の態様において、水の含有量は、 C_9F_{18} で表される化合物の合計100質量部に対して、0.0001質量部以上であることが好ましく、0.00

0.5質量部以上であることがより好ましく、0.001質量部以上であることがさらに好ましい。

[0047] 一方、水の含有量は、水の含有量は、 C_9F_{18} で表される化合物の合計100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、1質量部以下であることがさらに好ましい。

[0048] 本開示の熱伝達流体用組成物は、さらにフッ化物イオンを含んでもよい。熱伝達流体用組成物中のフッ化物イオン量は、当該熱伝達流体用組成物全体に対して、0.000001質量%以上であることが好ましく、0.000001質量%以上であることがより好ましい。

[0049] また、本開示の熱伝達流体用組成物に含まれるフッ化物イオン量は、当該熱伝達流体用組成物全体に対して、5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましく、0.01質量%以下であることが特に好ましく、0.001%以下であることが特にさらに好ましい。

[0050] フッ化物イオンとしては、公知のフッ化物イオンを広く使用することができ、特に限定はない。具体的には、フッ化水素、フッ化ナトリウム、フッ化水素ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化水素カリウム、フッ化リチウム、フッ化セシウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウム、フッ化亜鉛、フッ化銀、及びフッ化鉄を例示することができる。これらは一種のみが含まれていてもよいし、複数種が含まれていてもよい。

[0051] 本開示の熱伝達流体用組成物の -50°C における動粘度は、好ましくは20.0 cSt以下、より好ましくは16.0 cSt以下、さらに好ましくは12.0 cSt以下、さらにより好ましくは11.0 cSt以下、特に好ましくは10.0 cStであり得る。また、本開示の熱伝達流体用組成物の -50°C における動粘度は、1.0 cSt以上であり得、例えば5.0 cSt以上、又は8.0 cSt以上であり得る。

[0052] 本開示の熱伝達流体用組成物の -50°C における動粘度は、動粘度はJISK 2283に基づきウベローデ粘度計を用いて測定することができる。

。

[0053] 本開示の熱伝達流体用組成物の沸点は、好ましくは110℃超、より好ましくは112℃以上、さらに好ましくは113℃以上、さらにより好ましくは115℃以上、特に好ましくは118℃以上、特により好ましくは120℃以上であり得る。また、本開示の熱伝達流体用組成物の沸点は、例えば、125℃以下であり得る。

[0054] (熱伝達流体)

本開示の熱伝達流体は、本開示の熱伝達流体用組成物に加え、他の成分を含み得る。一の態様において、熱伝達流体用組成物それ自体が、熱伝達流体であってもよい。別の態様において、熱伝達流体用組成物は、他の成分を含む。

[0055] 本開示の熱伝達流体に含まれる熱伝達流体用組成物以外の他の成分は、本開示の効果及び目的を阻害しないいずれの成分であってもよい。かかる他の成分としては、水、安定剤等を例示できる。

[0056] 安定剤は、安定化効果を発揮することにより、いわゆる受酸剤又は酸化防止剤としての機能を発揮するものである。安定化効果としては、系内に発生するラジカルを補足することでヘキサフルオロプロペン三量体の分解を防止する効果、系内に発生した酸を捕捉することで、酸によるさらなるヘキサフルオロプロペン三量体の分解等を防止する受酸効果などが主要なものとして挙げられる。

[0057] かかる安定剤としては、公知の安定剤を広く採用することが可能である。中でも、組成物による金属の腐食発生を効果的に抑制できることから、不飽和アルコール系安定剤、ニトロ系安定剤、アミン系安定剤、フェノール系安定剤及びエポキシ系安定剤からなる群より選ばれる1種以上の安定剤を使用することが好ましい。

[0058] 不飽和アルコール系安定剤としては、公知のものを広く採用することが可能である。例えば、3-ブテン-2-オール、2-ブテン-1-オール、4-プロペン-1-オール、1-プロペン-3-オール、2-メチル-3-ブ

テン-2-オール、3-メチル-3-ブテン-2-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-ヘキセン-1-オール、2,4-ヘキサジエン-1-オール及びオレイルアルコールからなる群より選択される1種以上を使用することができる。

[0059] ニトロ系安定剤としては、公知のものを広く採用することが可能である。脂肪族ニトロ化合物として、例えば、ニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン等が挙げられる。芳香族ニトロ化合物として、例えば、ニトロベンゼン、*o*-、*m*-又は*p*-ジニトロベンゼン、*o*-、*m*-又は*p*-ニトロトルエン、ジメチルニトロベンゼン、*m*-ニトロアセトフェノン、*o*-、*m*-又は*p*-ニトロフェノール、*o*-ニトロアニソール、*m*-ニトロアニソール及び*p*-ニトロアニソールからなる群より選択される1種以上を使用することができる。

[0060] アミン系安定剤としては、公知のものを広く採用することが可能である。例えば、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジアリルアミン、トリエチルアミン、*N*-メチルアニリン、ピリジン、モルホリン、*N*-メチルモルホリン、トリアリルアミン、アリルアミン、 α -メチルベンジルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジベンチルアミン、トリベンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、*N*, *N*-ジエチルアニリン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン及びジエチルヒドロキシルアミンからなる群より選択される1種以上を使用することができる。

[0061] フェノール系安定剤としては、公知のものを広く採用することが可能である。例えば、2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール、3-

クレゾール、フェノール、1, 2-ベンゼンジオール、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、及び2-メトキシフェノールからなる群より選択される1種以上を使用することができる。

[0062] エポキシ系安定剤としては、公知のものを広く採用することが可能である。例えば、ブチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、ブチルグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、及び1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパンからなる群より選択される1種以上を使用することができる。

[0063] 異なる安定化効果を有する安定剤を組み合わせることで、様々な原因で起こりうるヘキサフルオロプロペン三量体の分解をより効果的に防止するという理由から、上記したエポキシ系安定剤、並びに、不飽和アルコール系安定剤、ニトロ系安定剤、及びフェノール系安定剤からなる群より選択される1種以上からなることが好ましい。

[0064] ヘキサフルオロプロペン三量体からの酸遊離を効果的に抑制し、液状組成物による金属の腐食を抑制するという観点から、熱伝達流体全体における安定剤の含有量は、0.0001質量%以上であることが好ましく、0.01質量%以上であることがより好ましい。一方、安定剤の過剰な添加による熱伝達流体の好ましくない物性変化を避けるという点を考慮すれば、熱伝達流体全体における安定剤の含有量は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0065] (熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の使用)

本開示の熱伝達流体用組成物及び熱伝達流体は、種々の被熱伝達対象物から熱を奪う、又は被熱伝達対象物に熱を供給するために用いられる。本開示における被熱伝達対象物としては、制御すべき温度において冷却、加熱または温度維持される物品、装置、雰囲気である。このような被熱伝達対象物としては、電気部品、機械部品および光学部品、並びにこれらの加工物、組立品などが挙げられる。本開示における被熱伝達対象物の具体例としては、特に限定されないが、半導体デバイスを製造するために用いられるウエハ、マ

マイクロプロセッサ、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、燃料電池、レーザー、ミサイル部品などが挙げられる。

[0066] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体は、使用時の循環における圧力損失が小さいことから、熱伝達量が大きな用途に好適に用いられる。好ましい態様において、本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体は、半導体製造工程において使用される。半導体製造工程における被熱伝達対象物は、半導体デバイスを製造するために用いられるウエハである。

[0067] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体は、二相液浸冷却、チラー流体、ランキンサイクル作動流体としても利用できる。

[0068] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体は、これらを用いて熱を伝達するよう設計されている機器において、本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体を、上記機器において使用中の熱伝達流体に代替して用いることができる。

[0069] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体は、使用中の熱伝達流体へのドロップイン代替、ニアリードロップイン代替、又はレトロフィット代替が可能である。なお、「ドロップイン代替」とは、機器側における変更を伴わずに代替できることを意味する。「ニアリードロップイン代替」とは、機器側における変更をほとんど伴わずに代替できることを意味する。「レトロフィット代替」とは、機器側における最小限の変更を伴って（大幅な変更を伴わずに）代替できることを意味する。本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体は、好ましくは、上記の熱伝達流体へのドロップイン代替又はニアリードロップイン代替が可能である。

[0070] ドロップイン代替、ニアリードロップイン代替、又はレトロフィット代替が可能であるか否かは、下記の条件をすべて満たすか否かで判断できる。

(i) 熱伝達流体の沸点が、交換以前の熱伝達流体の沸点の少なくとも約80%以上、好ましくは少なくとも約85%以上である。

(ii) 熱伝達流体の流動点が、交換以前の熱伝達流体の流動点同等以下で

ある。

(i i i) 熱伝達流体の動粘度が、交換以前の熱伝達流体の動粘度の少なくとも約 200% 以下、好ましくは少なくとも約 150% 以下である。

(i v) 熱伝達流体が、交換以前の熱伝達流体と任意の割合で相溶する。

[0071] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の沸点を、交換以前の熱伝達流体の沸点の少なくとも約 80% 以上、好ましくは少なくとも約 85% 以上とすることにより、キャビテーションの発生、装置からの漏れを抑制することができる。熱伝達流体の沸点の上限は特に限定されないが、例えば、交換以前の熱伝達流体の沸点の少なくとも約 130% 以下であってもよい。

[0072] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の流動点を、交換以前の熱伝達流体の流動点同等以下とすることにより、従来の使用温度以下でも使用することが可能になり、使用温度領域を大きくすることができる。熱伝達流体の流動点の上限は特に限定されないが、例えば、交換以前の熱伝達流体の流動点よりも 30℃ 高い温度以下であってもよい。

[0073] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の動粘度を、交換以前の熱伝達流体の動粘度の少なくとも約 200% 以下、好ましくは少なくとも約 150% 以下とすることにより、消費電力の増加を抑制する、あるいは消費電力を小さくすることができる。動粘度は、使用温度における動粘度で比較することが好ましいがこれに限定されず、例えば -20℃ ~ -40℃ のいずれかの温度、具体的には -20℃ での動粘度で比較することができる。

[0074] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体が、交換以前の熱伝達流体と任意の割合で相溶することにより、代替作業が容易になる。

[0075] さらに、本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体が下記の条件を満たすことにより、ドロップイン代替、ニアリードロップイン代替、又はレトロフィット代替により適する。

(v) 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体が、交換以前の熱伝達流体の誘電率の 120% 以下である。

(v i) 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体が、交換以前の熱伝達

流体の絶縁耐力の90%以上である。

(v i i) 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体が、交換以前の熱伝達流体の比熱の90%以上である。

(v i i i) 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体が、交換以前の熱伝達流体の熱伝導率の90%以上である。

[0076] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の誘電率を、交換以前の熱伝達流体の誘電率の120%以下とすることにより、代替組成物として好適に使用することができる。熱伝達流体の誘電率の下限は特に限定されないが、例えば、交換以前の熱伝達流体の誘電率の80%以上であってもよい。

[0077] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の絶縁耐力を、交換以前の熱伝達流体の絶縁耐力の90%以上とすることにより、代替組成物として好適に使用することができる。熱伝達流体の絶縁耐力の上限は特に限定されないが、例えば、交換以前の熱伝達流体の絶縁耐力の120%以下であってもよい。

[0078] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の比熱を、交換以前の熱伝達流体の比熱の90%以上とすることにより、代替組成物として好適に使用することができる。熱伝達流体の比熱の上限は特に限定されないが、例えば、交換以前の熱伝達流体の比熱の120%以下であってもよい。

[0079] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の熱伝導率を、交換以前の熱伝達流体の熱伝導率の90%以上とすることにより、代替組成物として好適に使用することができる。熱伝達流体の熱伝導率の上限は特に限定されないが、例えば、交換以前の熱伝達流体の熱伝導率の120%以下であってもよい。

[0080] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の沸点は、DSC（示唆操作熱量測定）を用いて、25℃から5℃/分で昇温した際の吸熱に由来するピークが観測された温度である。

[0081] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の流動点は、DSCを用いて、液体窒素で凝固点以下まで冷却したのち、5℃/分で昇温した際に吸熱に

由来するピークが観測された温度である。

[0082] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の誘電率は、静電容量法を用いて、温度25℃湿度60%の環境下、周波数1kHzで観察される値である。

[0083] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の動粘度及び密度は、Anton Paar社製動粘度計SVM3001を用いて測定できる。

[0084] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の絶縁耐力は、所定の間隔に調整した球状電極間に液体試料を浸漬させ、一定速度で電圧を上昇させた際の絶縁破壊電圧である。測定条件は、以下の通りである。

電極形状：球状（φ12.5mm）

電極間隔：2.5mm

昇圧速度：2kV/秒

測定雰囲気：空気中（22℃、57%RH）

[0085] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の比熱は、DSCを用いて、下記の条件下で得られる値である。

測定装置：Perkin-Elmer社製示差走査熱量計DSC8500

昇温速度：10℃/分

標準試料：サファイア（-Al₂O₃）

雰囲気：乾燥窒素気流中

試料容器：アルミニウム密閉容器

[0086] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の熱伝導率は、非定常細線法によりえら得る値である。

[0087] 本開示の熱伝達流体用組成物又は熱伝達流体の相溶性は、対象となる溶媒と混合させて相溶したか否かで判断される。ここに、相溶とは、両者を混合した際に均一な状態になること、即ち相が分離しないことをいう。

[0088] （熱伝達用装置）

本開示は、さらに、デバイスと、上記した熱伝達流体用組成物又は熱伝達

流体を含み、上記デバイスへ又は上記デバイスから熱を伝達するための機構と、を備える熱伝達用装置を提供する。

[0089] デバイスは、冷却される、加熱される又は所定の温度若しくは温度範囲に維持される、コンポーネント、加工対象物、アセンブリなどであってもよい。デバイスとしては、電気コンポーネント、機械コンポーネント及び光学コンポーネントが挙げられ、例えば、半導体を製造するために使用されるウェハ、半導体素子、コンピュータ、サーバーコンピュータ、ブレードサーバーを含むサーバー；ディスクアレイ／ストレージシステム；ストレージエリアネットワーク；ネットワークに接続されたストレージ；ストレージ通信システム；ワークステーション；ルーター；電気通信インフラ／スイッチ；有線、光学及び無線通信装置；セル処理装置；プリンタ；電源装置；ディスプレイ；光学装置；手持ち式のシステムを含む計測システム；軍事用電子機器；化学反応器；燃料電池；熱交換器；電気化学セル；マイクロプロセッサ；電力制御半導体；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；パッケージされた又はパッケージされていない半導体デバイス；レーザー等が挙げられ、好ましくは半導体を製造するために使用されるウェハである。

[0090] 半導体素子は、デバイスに搭載される発熱性素子であり、例えば、CPU、GPU、SSD等が挙げられ、該半導体素子は、例えば、単元素のシリコン、ゲルマニウム、化合物半導体のヒ化ガリウム（GaAs）、リン化ガリウム（GaP）、リン化インジウム（InP）、窒化ガリウム（GaN）、炭化珪素（SiC）等で構成される。

[0091] デバイスがサーバーコンピュータの場合、1つのロジックボード又は複数のロジックボードが内部空間内に配置されている。ロジックボードは、CPU、GPU等の少なくとも1つのプロセッサを含む多数の発熱電子部品を備える。それに加えて、例えば、チップセット；メモリ、グラフィックス・チップ、ネットワーク・チップ、RAM、電源装置、ドーターカード；固体ドライブ、機械式ハードディスク等の記憶ドライブ；といったコンピュータの

他の発熱部品を使用することもできる。

[0092] 熱伝達用装置は、上記熱伝達流体を使用して被熱伝達対象物との間で熱を移動させるための熱伝達用装置であり、被熱伝達対象物と熱接触することで熱の授受（伝達）が行われる。たとえば、被熱伝達対象物から熱を奪う場合は冷却であり、熱を供給する場合は加熱である。それぞれの場合に応じて異なる機構としてもよいが、1つの熱伝達用装置で冷却と加熱を行ってもよい。

[0093] 熱伝達用装置としては、特に限定はなく、たとえばポンプ、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、受動温度制御システムなどが例示される。

[0094] より具体的には、熱伝達用装置としては、プラズマ強化化学蒸着（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、熱衝撃試験浴液リザーバ、恒温槽などが挙げられ、好ましくは半導体プロセス機器内の温度制御された作業領域である。

[0095] 熱伝達用装置と熱的に接触させる被熱伝達対象物は、上記と同様である。

[0096] また、本開示は、本開示の熱伝達用装置を備える、半導体製造装置も提供する。

[0097] （熱伝達方法）

本開示は、デバイスを準備する工程と、上記した熱伝達流体用組成物、又は熱伝達流体を用いて、上記デバイスへ又は上記デバイスから熱を伝達する工程とを含む、熱伝達方法を開示する。ここでは、デバイスと熱接触するように熱伝達用装置を配置することによって、熱が伝達され得る。熱伝達用装置は、デバイスと熱接触するように配置されるとき、デバイスから熱を除去するか、若しくはデバイスに熱を供給するか、又は選択された温度若しくは温度範囲にデバイスを維持する。熱流の方向（デバイスから又はデバイスへ）は、デバイスと熱伝達用装置との間の相対的温度差によって決定される。

[0098] 以上、本発明について説明したが、本発明は上記に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の形態で実施し得る。

実施例

[0099] 以下、本開示について、実施例において説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0100] (ヘキサフルオロプロペン三量体の製造)

(製造例 1)

Chem Ber (1973), Vol. 106, pp2950-2959に記載された方法に基づき、ヘキサフルオロプロペン三量体を得た。得られた H F P 三量体を蒸留により精製して、ヘキサフルオロプロペンの二量体および四量体等の不純物を除去した。さらに、精製した H F P 三量体を蒸留により、式 (I)、(I I) 及び (I I I) で表される化合物に分離した。

[0101] 上記で得られた式 (I)、(I I) 及び (I I I) で表される化合物を、式 (I)、(I I) 及び (I I I) で表される化合物の割合が下記表に示す割合となるように混合して、三量体混合物 1 ～ 5 を得た。

[0102] [表1]

三量体混合物	式 (I)	式 (I I)	式 (I I I)
1	3 質量%	3 3 質量%	6 4 質量%
2	9 9 . 5 質量%	0 . 2 質量%	0 . 3 質量%
3	5 2 質量%	1 6 質量%	3 2 質量%
4	7 8 質量%	9 質量%	1 3 質量%
5	9 0 質量%	5 質量%	5 質量%

[0103] (パーフルオロトリプロピルアミン)

パーフロトリプロピルアミンとして、3 M 社製 F C - 3 2 8 3 を準備した。

[0104] (実施例 1)

三量体混合物 1 と、パーフロトリプロピルアミンとを、質量比 5 0 : 5 0 で混合することにより、実施例 1 の熱伝達流体用組成物を得た。

[0105] (実施例 2)

三量体混合物 2 と、パーフロトリプロピルアミンとを、質量比 5 0 : 5 0

で混合することにより、実施例 2 の熱伝達流体用組成物を得た。

[0106] (実施例 3)

三量体混合物 2 と、パーフロトリプロピルアミンとを、質量比 75 : 25 で混合することにより、実施例 3 の熱伝達流体用組成物を得た。

[0107] (実施例 4)

三量体混合物 3 と、パーフロトリプロピルアミンとを、質量比 50 : 50 で混合することにより、実施例 4 の熱伝達流体用組成物を得た。

[0108] (実施例 5)

三量体混合物 3 と、パーフロトリプロピルアミンとを、質量比 75 : 25 で混合することにより、実施例 5 の熱伝達流体用組成物を得た。

[0109] (実施例 6)

三量体混合物 4 と、パーフロトリプロピルアミンとを、質量比 50 : 50 で混合することにより、実施例 6 の熱伝達流体用組成物を得た。

[0110] (実施例 7)

三量体混合物 4 と、パーフロトリプロピルアミンとを、質量比 75 : 25 で混合することにより、実施例 7 の熱伝達流体用組成物を得た。

[0111] (実施例 8)

三量体混合物 5 と、パーフロトリプロピルアミンとを、質量比 50 : 50 で混合することにより、実施例 8 の熱伝達流体用組成物を得た。

[0112] (実施例 9)

三量体混合物 5 と、パーフロトリプロピルアミンとを、質量比 75 : 25 で混合することにより、実施例 9 の熱伝達流体用組成物を得た。

[0113] (気液平衡シミュレーション)

本開示の式 (1) ~ (111) で表される化合物のそれぞれと、パーフロトリプロピルアミンとの混合物について、COSMOthermを用いた大気圧下における気液平衡のシミュレーションを行った。結果を、式 (1) ~ (111) で表される化合物の液相モル分率および気相モル分率についてそれぞれ、図 1 ~ 3 に示す。結果から、各化合物は、パーフロトリプロピルア

ミンと擬共沸関係であることが確認された。

[0114] (沸点、動粘度及び誘電率測定)

沸点はDSCを用い、25℃から5℃／minで昇温した際の吸熱に由来するピークが観測された温度とした。動粘度はJIS K 2283に基づきウベローデ粘度計を用いて−50℃での値を測定した。誘電率は温度25℃、湿度60%の環境下で静電容量法により周波数1kHzの値を測定した。得られた測定値は、下記表1のとおりであった。

[0115] [表2]

		沸点 (℃)	動粘度 (cSt)	誘電率
実施例 1	三量体混合物1: ハーフフルオロトリプロピルアミン=50:50	124	16.0	2.0
実施例 2	三量体混合物2: ハーフフルオロトリプロピルアミン=50:50	118	11.0	2.0
実施例 3	三量体混合物2: ハーフフルオロトリプロピルアミン=75:25	112	9.0	2.0
実施例 4	三量体混合物3: ハーフフルオロトリプロピルアミン=50:50	123	13.7	2.0
実施例 5	三量体混合物3: ハーフフルオロトリプロピルアミン=75:25	118	12.0	2.0
実施例 6	三量体混合物4: ハーフフルオロトリプロピルアミン=50:50	119	12.6	2.0
実施例 7	三量体混合物4: ハーフフルオロトリプロピルアミン=75:25	113	10.7	2.0
実施例 8	三量体混合物5: ハーフフルオロトリプロピルアミン=50:50	118	11.8	2.0
実施例 9	三量体混合物5: ハーフフルオロトリプロピルアミン=75:25	112	9.8	2.0
参考例 1	三量体混合物1	112	14.0	2.0
参考例 2	三量体混合物2	105	6.7	2.0
参考例 3	三量体混合物3	110	10.0	2.0
参考例 4	三量体混合物4	105	8.5	2.0
参考例 5	三量体混合物5	105	7.5	2.0
参考例 6	ハーフフルオロトリプロピルアミン	128	22.0	1.9

[0116] 上記の結果から、実施例1～9は、混合比に応じた加重平均と比較して、沸点が高く、動粘度が低いことが確認された。

産業上の利用可能性

[0117] 本開示の熱伝達流体用組成物及び熱伝達流体は、熱伝達を必要とする種々

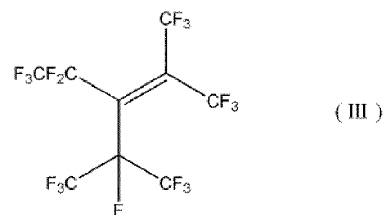
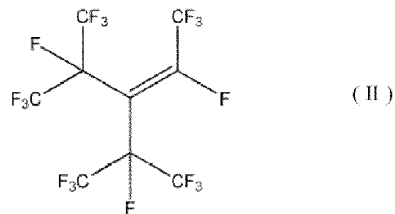
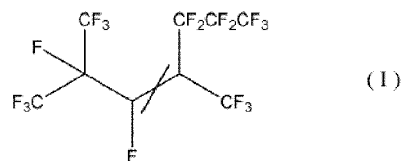
の用途、特に半導体製造プロセスにおいて好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体及びパーフルオロトリプロピルアミンを含む熱伝達流体用組成物。

[請求項2] 前記ヘキサフルオロプロペン三量体は、下記式 (I) ~ (III) :

[化1]



で表されるヘキサフルオロプロペン三量体の少なくとも1種を含む、請求項1に記載の熱伝達流体用組成物。

[請求項3] C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体と、パーフルオロトリプロピルアミンとの質量比は、0.1 : 99.9 ~ 99.9 ~ 0.1である、請求項1又は2に記載の熱伝達流体用組成物。

[請求項4] 前記式 (I) で表される化合物は、前記式 (I) ~ (III) で表される化合物の合計量に対して、85質量%未満含まれる、請求項2又は3に記載の熱伝達流体用組成物。

[請求項5] 前記式 (I) で表される化合物は、前記式 (I) ~ (III) で表される化合物の合計量に対して、50質量%以上85質量%未満含ま

れる、請求項 2～4 のいずれか 1 項に記載の熱伝達流体用組成物。

[請求項6] 式 (1) で表される化合物は、ヘキサフルオロプロペン三量体全量に対して、85質量%以上である、請求項 2～5 のいずれか 1 項に記載の熱伝達流体用組成物。

[請求項7] 前記 C_9F_{18} で表されるヘキサフルオロプロペン三量体とパーフルオロトリプロピルアミンとの合計量は、熱伝達流体用組成物中、80質量%以上である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の熱伝達流体用組成物。

[請求項8] 擬共沸液体である、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の熱伝達流体用組成物。

[請求項9] 半導体製造工程において使用される、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の熱伝達流体用組成物。

[請求項10] 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の熱伝達流体用組成物を含む、熱伝達流体。

[請求項11] さらに安定剤を含む、請求項 10 に記載の熱伝達流体。

[請求項12] 半導体製造工程において使用される、請求項 10 又は 11 に記載の熱伝達流体。

[請求項13] 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の熱伝達流体用組成物、又は請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載の熱伝達流体の熱伝達のための使用。

[請求項14] デバイスと、
請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の熱伝達流体用組成物、又は請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載の熱伝達流体を含み、前記デバイスへ又は前記デバイスから熱を伝達するための機構とを備える、熱伝達用装置。

[請求項15] 前記デバイスが、半導体を製造するために使用されるウエハである、請求項 14 に記載の熱伝達用装置。

[請求項16] 請求項 14 又は 15 に記載の熱伝達用装置を備える、半導体製造装

置。

- [請求項17] デバイスを準備する工程と、
請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の熱伝達流体用組成物、又は請求項 10 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の熱伝達流体を用いて、前記デバイスへ又は前記デバイスから熱を伝達する工程とを含む、熱伝達方法。
- [請求項18] 前記デバイスが、半導体を製造するために使用されるウエハである、請求項 17 に記載の熱伝達方法。