

四氟乙烯低聚体在半导体制程、储能中作为制冷剂的应用

技术领域

本发明具体涉及一种四氟乙烯低聚体在半导体制程、储能中作为制冷剂的应用。

背景技术

半导体制程是指将半导体材料加工成电子器件的过程，半导体材料是一种介于导体和绝缘体之间的材料，具有良好的电子传导性能和电子隔离性能。半导体制程是半导体工业的核心技术之一，其重要性不言而喻。

半导体制程，主要包括半导体晶圆刻蚀、半导体芯片加工和半导体元器件加工，在整个半导体制程中，制程的温度变化较大，尤其是对于半导体晶圆蚀刻阶段，蚀刻阶段的半导体晶圆温度较高，需要对其进行冷却，而不同的制程单元处理温度不同，制冷剂的沸点过高虽然能够提供足够的冷却效果，但是却造成对环境的破坏，制冷剂的沸点过低则无法提供足够的冷却效果。

CN113773176A 提出一种含氟化合物，含氟化合物一方面通过复配链长 12 的含氟氧杂烷烃(至少含一个氢原子的接枝有全氟取代烷烃基团的三氧杂十二烷烃)增加其沸程跨度，另一方面含氟化合物复配链长 10 的含氟烷烃(至少含一个氢原子的接枝有全氟取代烷烃基团的三氧杂十烷烃)降低其凝固点，使其作为制冷剂用于半导体制程，保证制冷剂在进行降温冷却时，保持良好的流动性，提高冷却剂的冷却效率，但其制备过程繁琐不易推广。

随着能源需求的增加和可再生能源的普及，储能行业处于全球碳中和背景下的爆发周期，储能热管理成为储能系统的核心。储能热管理的冷却方式主要有以下三大技术路线：风冷（空气冷却）、液冷和相变冷却。目前国内的储能系统热管理路线基本都采用强迫风冷的方式，国外已经有应用液冷散

热。风冷和液冷的核心区别是传热介质的不同，具体来看，液体介质的传热效率是最高的，能达到 0.5~10，空气介质的传热效率一般在零点几左右；从换热系数来说，空气介质较低（25~100），液体介质较高（1000~1.5 万）；风冷所涉及的冷却结构简单、便于安装、成本较低，但制冷效果低下、无法实现精准控温、需要大面积散热通道；液冷通过冷却液对流换热，散热更高效均匀，且可靠性更佳。未来随着新能源电站、离网储能等更大电池容量、更高系统功率密度的储能电站需求起步，储能系统能量密度与发热量更大，对安全性和寿命的要求更高，将推动行业更多转向采用液冷方案。

其中，浸没式液冷储能系统通过将储能系统浸没在特殊绝缘冷却液中来实现，由于发热储能元件与制冷剂直接接触，散热效率更高，噪音更低，是未来能源储备领域的重要技术之一，其应用前景非常广阔。但目前浸没式液冷技术中的制冷剂虽然具有良好的冷却降温效果，但材料兼容性和相容性较差，在长时间的使用过程中，储能系统中的橡胶等材料会产生溶胀的现象，甚至可能会损害材料。

因此，本领域急需开发一种沸点、流动性能够适用于半导体制程、储能中的制冷剂，并使其在应用过程中安全耐用，控温稳定，材料兼容性和相容性高。

发明内容

本发明针对现有技术的不足，提供一种四氟乙烯低聚体在半导体制程、储能中作为制冷剂的应用，该四氟乙烯低聚体制冷剂具有合适的沸点和流动性，安全耐用、控温稳定、材料兼容性和相容性高，特别适合于在半导体制程、储能中作为制冷剂应用。

为了实现上述目的，本发明提供一种四氟乙烯低聚体在半导体制程、储能中作为制冷剂的应用，该四氟乙烯低聚体包括四氟乙烯五聚体，四氟

乙烯四聚体和四氟乙烯六聚体；以 100 重量份四氟乙烯低聚体计，四氟乙烯五聚体的重量份高于 85，四氟乙烯四聚体与四氟乙烯六聚体的重量比低于 1。

本发明的四氟乙烯低聚体制冷剂具有合适的沸点和流动性，安全耐用、控温稳定、材料兼容性和相容性高，特别适合于在半导体制程、储能中作为制冷剂应用。

附图说明

图 1 为实施例 3 和对比例 1~4 在 40°C 下温度稳定性的对比图。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

下面对本发明的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。

本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下，以本说明书的定义为准。

当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”或其类似用语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时，该词头导出的对象涵盖本发明提出时本领域常规使用的那些，但也包括目前还不常用，却将变成本领

域公认为适用于类似目的的那些。

需要特别说明的是，在本说明书的上下文中公开的两个或多个方面(或实施方式)可以彼此任意组合，由此而形成的技术方案(比如方法或系统)属于本说明书原始公开内容的一部分，同时也落入本发明的保护范围之内。

在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是重量为基准的，除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

本发明提供一种四氟乙烯低聚体在半导体制程、储能中作为制冷剂的应用，该四氟乙烯低聚体包括四氟乙烯五聚体，四氟乙烯四聚体和四氟乙烯六聚体；以 100 重量份四氟乙烯低聚体计，四氟乙烯五聚体的重量份高于 85，四氟乙烯四聚体与四氟乙烯六聚体的重量比低于 1。

基于半导体制程和储能中对制冷剂的特定要求，本发明中以四氟乙烯五聚体为主要成分，较高的流动性会保证在应用过程中流动性更符合半导体的制备工艺；而为了提高制冷剂的适用温度范围，附以四氟乙烯四聚体和四氟乙烯六聚体，通过控制四氟乙烯四聚体与四氟乙烯六聚体的重量比实现制冷剂在-20℃至 80℃适用温度范围内，沸点、黏度和流动性都适宜，特别适合在半导体制程、储能中作为制冷剂应用。

在一些实施方式中，所述四氟乙烯低聚体中四氟乙烯四聚体中重量份在 0.5 以上。优选地，在一些实施方式中，所述四氟乙烯低聚体中四氟乙烯四聚体中重量份在 0.75 以上。进一步地，在一些实施方式中，所述四氟乙烯低聚体中四氟乙烯四聚体中重量份在 1~6。所述四氟乙烯四聚体的黏度较低，当保证其含量后，整个低聚体在较低温度下使用时黏度和流动性更适宜。

在一些实施方式中，所述四氟乙烯低聚体中四氟乙烯六聚体中重量份在 2 以上。优选地，在一些实施方式中，所述四氟乙烯低聚体中四氟乙烯六聚体中重量份在 3 以上。

本发明中，满足前述要求的四氟乙烯低聚体均可实现本发明的目的，根据本发明的一种优选的实施方式，所述四氟乙烯五聚体的重量份为 90~97，更优选为 95~97。

在一些实施方式中，以 100 重量份四氟乙烯低聚体计，所述四氟乙烯低聚体包括 87~97 份四氟乙烯五聚体、0.5~7.5 份四氟乙烯四聚体、2~14.5 份四氟乙烯六聚体。

在一些实施方式中，以 100 重量份四氟乙烯低聚体计，所述四氟乙烯低聚体包括 87~97 份四氟乙烯五聚体、0.5~6 份四氟乙烯四聚体、2.5~14 份四氟乙烯六聚体。

在一些实施方式中，以 100 重量份四氟乙烯低聚体计，所述四氟乙烯低聚体包括 87~97 份四氟乙烯五聚体、1~6 份四氟乙烯四聚体、4~9 份四氟乙烯六聚体。

根据本发明的一种优选的实施方式，四氟乙烯四聚体与四氟乙烯六聚体的重量比为 0.05~0.9，进一步优选四氟乙烯四聚体与四氟乙烯六聚体的重量比为 0.05~0.65；根据本发明的一种优选的实施方式，四氟乙烯四聚体与四氟乙烯六聚体的重量比为 0.1~1/3。

根据本发明的一种优选的实施方式，所述四氟乙烯四聚体与四氟乙烯六聚体的重量比为 0.1~0.3。四氟乙烯四聚体与四氟乙烯六聚体的重量比较低，使得低聚体在低温工况下（如-20℃）也能很好的发挥作用。

本发明中，所述四氟乙烯低聚体的沸点可选范围较宽，以下示范性说明，但不因此限制本发明的范围，根据本发明的一种优选的实施方式，四氟乙烯低聚体的沸点为 100~200℃，优选为 125~145℃。本发明中的沸点是指化合物 5%初馏时的温度。

本发明中，所述运动粘度是指用于散热设备的制冷剂在不同温度下的流动性能，其参数影响着散热效果和设备的工作温度，对于设备散热和温度控

制具有重要的意义。所述四氟乙烯低聚体在 25°C 时的运动粘度可选范围较宽，以下示范性说明，但不因此限制本发明的范围，根据本发明的一种优选的实施方式，所述四氟乙烯低聚体在 25°C 时的运动粘度小于 2 mm²/s，更优选地，所述四氟乙烯低聚体在 25°C 时的运动粘度小于 1.5 mm²/s。

本发明中，对所述半导体制程的范围无特殊要求，以下示范性说明，但不因此限制本发明的范围，根据本发明的一种优选的实施方式，所述半导体制程包括半导体晶圆刻蚀、半导体芯片加工、半导体元器件加工。

本发明中，所述半导体制程的条件可选范围较宽，以下示范性说明，但不因此限制本发明的范围，根据本发明的一种优选的实施方式，所述半导体制程的条件包括：温度为-20°C~80°C。

本发明中，所述四氟乙烯低聚体作为制冷剂在半导体制程中的具体应用方式无特殊要求，例如本发明应用例 1 中，采用双通道 MPX-45FG 模拟测试设备模拟半导体制程，将四氟乙烯低聚体制冷剂装入 MPX-45FG 模拟测试设备的冷却器（Chiller）中，采用双环 PID 控制算法技术测试四氟乙烯低聚体制冷剂在模拟半导体生产过程中的控温效果，以上示范性说明，但不因此限制本发明的范围。

本发明中，所述四氟乙烯低聚体在储能中作为制冷剂的应用可选范围较宽，所有发热储能元件均可与制冷剂直接接触散热，例如充电器、电解电容器、电感器、储能电池和储能箱等，本发明应用例 2 中在储能中作为制冷剂的应用以储能电池和储能箱作为示例性说明本发明的优势，但不因此限制本发明的范围。

本发明的四氟乙烯低聚体制冷剂具有合适的沸点和流动性，安全耐用、控温稳定、材料兼容性和相容性高，特别适合于在半导体制程、储能中作为制冷剂应用。

以下将通过实施例、测试例和应用例对本发明进行详细描述，制冷剂的

制备过程是将对应原料混合得到。

实施例 1

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：90wt%；

四氟乙烯四聚体：1wt%；

四氟乙烯六聚体：9wt%。

实施例 2

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：92wt%；

四氟乙烯四聚体：2wt%；

四氟乙烯六聚体：6wt%。

实施例 3

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：95wt%；

四氟乙烯四聚体：1wt%；

四氟乙烯六聚体：4wt%。

实施例 4

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：87wt%；

四氟乙烯四聚体：6wt%；

四氟乙烯六聚体：7wt%。

实施例 5

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：90wt%；

四氟乙烯四聚体：2wt%；

四氟乙烯六聚体：8wt%。

实施例 6

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：93wt%；

四氟乙烯四聚体：1.4wt%；

四氟乙烯六聚体：5.6wt%。

实施例 7

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：97wt%；

四氟乙烯四聚体：0.5wt%；

四氟乙烯六聚体：2.5wt%。

实施例 8

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：87wt%；

四氟乙烯四聚体：0.85wt%；

四氟乙烯六聚体：12.15wt%。

实施例 9

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：87wt%；

四氟乙烯四聚体：3wt%；

四氟乙烯六聚体：10wt%。

实施例 10

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：87wt%；

四氟乙烯四聚体：5wt%；

四氟乙烯六聚体：8wt%。

对比例 1

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：60wt%；

四氟乙烯四聚体：15wt%；

四氟乙烯六聚体：13wt%；

四氟乙烯七聚体：12wt%。

对比例 2

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：70wt%；

四氟乙烯四聚体：10wt%；

四氟乙烯六聚体：10wt%；

四氟乙烯七聚体：10wt%。

对比例 3

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：87wt%；

四氟乙烯四聚体：0wt%；

四氟乙烯六聚体：13wt%。

对比例 4

一种制冷剂，按重量百分比包括如下组分：

四氟乙烯五聚体：87wt%；

四氟乙烯四聚体：7wt%；

四氟乙烯六聚体：6wt%。

实施例和对比例制冷剂的原料组分配方汇总于表 1，制得不同制冷剂。

表 1 不同四氟乙烯四聚体和四氟乙烯六聚体重量比的制冷剂配方

质量百分比 wt% 实施例编号	五聚体	四聚体	六聚体	七聚体
实施例 1	90	1	9	0
实施例 2	92	2	6	0
实施例 3	95	1	4	0
实施例 4	87	6	7	0
实施例 5	90	2	8	0
实施例 6	93	1.4	5.6	0
实施例 7	97	0.5	2.5	0
实施例 8	87	0.85	12.15	0
实施例 9	87	3	10	0
实施例 10	87	5	8	0
对比例 1	60	15	13	12
对比例 2	70	10	10	10
对比例 3	87	0	13	0
对比例 4	87	7	6	0

测试例：

将制备的制冷剂进行如下性能测试，测试结果见表 2，沸点测试：参照 GB/T 6536-2010 检测。

运动粘度：参照国标测试 25℃下的运动粘度，用粘度计测试 25℃下的运动粘度。

饱和蒸汽压测试方法：NB/SH/T 0769-2019。

表 2 实施例和对比例制备的制冷剂性能数据

实施例编号	沸点℃	25℃的运动粘度 mm²/s	-20℃的运动粘度 mm²/s	饱和蒸气压 (80℃, KPa)
实施例 1	135	1.26	5.6	17.2
实施例 2	128	1.23	5.1	17.8
实施例 3	125	1.15	5	18
实施例 4	145	1.37	5.6	18.4
实施例 5	128.2	1.25	5.5	17.5

实施例 6	125.8	1.23	5.3	17.3
实施例 7	126	1.08	4.8	18.2
实施例 8	158	1.98	6	16.7
实施例 9	153	1.78	5.9	16.9
实施例 10	151	1.39	5.7	17.4
对比例 1	173	2.9	6.8	19.8
对比例 2	165	2.8	6.5	19.3
对比例 3	159	2.11	6.3	16.3
对比例 4	143	1.37	5.5	18.8

在表 2 中沸点是指 5%初馏时的温度，可以看出，本发明四氟乙烯低聚体制冷剂的粘度较对比例的粘度低，特别是低温下的黏度更低，具有合适的沸点和流动性，更适合于在半导体制程、储能中应用。随着当四聚体比例高时，沸点变低，高温使用时，工作蒸气压高，容易造成气蚀；当六聚体比例高时，粘度变大，低温使用时阻力大，造成泵运行功率变高，应用效果也会有所下降。

应用例 1

采用双通道 MPX-45FG 模拟测试设备模拟半导体制程，将上述实施例不同制冷剂分别装入 MPX-45FG 模拟测试设备的冷却器（Chiller）中，采用双环 PID 控制算法技术测试不同实施例制冷剂在模拟半导体生产过程中的控温效果（设置工作温度为 40℃，开始运行，设备稳定运行 30min 后，分别记录不同实施例制冷剂在 4000s 内温度的变化），测试结果见表 3，其中，实施例 3 和对比例 1~4 在 40℃下温度稳定性的对比如图 1 所示。

表 3 实施例和对比例制备的制冷剂在模拟半导体制程中应用时控温情况

实施例编号	温度波动频数	温度波动误差
	（次）（4000s 内）	（℃）

实施例 1	2	-0.1~0.1
实施例 2	1	0.1
实施例 3	0	0
实施例 4	3	-0.1
实施例 5	1	-0.1
实施例 6	0	0
实施例 7	0	0
实施例 8	2	-0.2~0
实施例 9	1	0.1
实施例 10	3	-0.2~0.1
对比例 1	7	-0.3~0.1
对比例 2	6	-0.3~0.2
对比例 3	2	-0.1~0.1
对比例 4	7	-0.2~0.3

通过表 3 和图 1 可以看出，采用本发明提出的四氟乙烯低聚体作为制冷剂在模拟半导体制程中应用时，温度波动频数较少，温度波动误差较小，控温效果更佳。

应用例 2

储能箱和储能电池本身材料兼容性测试：采用加速老化试验方法，将储能箱和储能电池主要涉及的材料分别浸泡在装有上述实施例的制冷剂的容器中，再将上述容器置于 80℃的温箱中，恒温 1000 小时，每 200h 进行一次取样，测试取样材料的质量变化率，质量变化率=增加或减少的质量/原质量*100%，按照表 4 评定标准进行评价，评价结果见表 5。

表 4 兼容性测试标准

评价结果	质量变化率
A+类（优+）	$X \leq 0.3\%$
A 类（优）	$0.3\% < X \leq 0.7\%$
A-类（优-）	$0.7\% < X \leq 1\%$
B 类（良好）	$1\% < X \leq 3\%$

C 类（及格）	$3\% < X \leq 5\%$
D 类（不合格）	$X > 5\%$

表 5 制冷剂与储能箱和储能电池的兼容性测试结果

测试材料	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2
EPDM 三元乙丙橡胶	C	C	C	C	D	D
SIR 硅橡胶	C	C	C	C	D	D
PE 聚乙烯	A-	A-	A-	A-	D	D
PC 聚碳酸酯	A-	A-	A-	A-	B	C
PET 聚对苯二甲酸乙二醇酯	A-	A-	A-	A-	A-	B
PA 尼龙	B	B	B	B	B	B-
POM 聚甲醛脂	A+	A+	A+	A	A	A-
硅胶	C	C	C	C	D	D
PI 聚酰亚胺	A-	A-	A	A-	B	B
PMMA 亚克力	C	C	C	C	D	D
TPV 热塑性硫化橡胶	B	B	A-	B	C	C
LCP 工业化液晶聚合物	A+	A+	A+	A	B	C
光纤&涂覆层	A-	A-	A-	A-	B	B-
铜	A+	A+	A+	A+	A	A-
铝	A+	A+	A+	A+	A	A-
锌合金	A-	A-	A-	A-	A-	B

通过表 5 可以看出，本发明作为制冷剂的四氟乙烯低聚体与储能箱和储能电池主要涉及的材料具有更好的材料兼容性和相容性，化学稳定性高，长时间浸没冷却接触不会对设备材料造成溶胀腐蚀。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种四氟乙烯低聚体在半导体制程、储能中作为制冷剂的应用，其特征在于，该四氟乙烯低聚体包括四氟乙烯五聚体，四氟乙烯四聚体和四氟乙烯六聚体；

以 100 重量份四氟乙烯低聚体计，四氟乙烯五聚体的重量份高于 85，四氟乙烯四聚体与四氟乙烯六聚体的重量比低于 1。

2、根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，所述四氟乙烯低聚体中四氟乙烯四聚体中重量份在 0.5 以上。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的应用，其特征在于，所述四氟乙烯低聚体中四氟乙烯四聚体中重量份在 0.75 以上。

4、根据权利要求 1~3 任一项所述的应用，其特征在于，所述四氟乙烯低聚体中四氟乙烯四聚体中重量份在 1~6。

5、根据权利要求 1~4 任一项所述的应用，其特征在于，所述四氟乙烯低聚体中四氟乙烯六聚体中重量份在 2 以上。

6、根据权利要求 1~5 任一项所述的应用，其特征在于，所述四氟乙烯低聚体中四氟乙烯六聚体中重量份在 3 以上。

7、根据权利要求 1~6 任一项所述的应用，其特征在于，其中，四氟乙烯五聚体的重量份为 90~97。

8、根据权利要求 1~7 任一项所述的应用，其中，四氟乙烯五聚体的重量份为 95~97。

9、根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，以 100 重量份四氟乙烯低聚体计，所述四氟乙烯低聚体包括 87~97 份四氟乙烯五聚体、0.5~7.5 份四氟乙烯四聚体、2~14.5 份四氟乙烯六聚体。

10、根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，以 100 重量份四氟乙烯低聚体计，所述四氟乙烯低聚体包括 87~97 份四氟乙烯五聚体、0.5~6 份四氟乙烯四聚体、2.5~14 份四氟乙烯六聚体。

11、根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，以 100 重量份四氟乙烯低聚体计，所述四氟乙烯低聚体包括 87~97 份四氟乙烯五聚体、1~6 份四氟乙烯四聚体、4~9 份四氟乙烯六聚体。

12、根据权利要求 1~11 任一项所述的应用，其中，四氟乙烯四聚体与四氟乙烯六聚体的重量比为 0.1~1/3。

13、根据权利要求 1~12 任一项所述的应用，其中，四氟乙烯四聚体与四氟乙烯六聚体的重量比为 0.1~0.3。

14、根据权利要求 1~13 中任一项所述的应用，其中，所述四氟乙烯低聚体的沸点为 100~200°C。

15、根据权利要求 1~14 中任一项所述的应用，其中，所述四氟乙烯低聚体的沸点为 125~145°C。

16、根据权利要求 1~15 中任一项所述的应用，其中，所述四氟乙烯低聚体在 25°C 时的运动粘度小于 2 mm²/s。

17、根据权利要求 1~16 中任一项所述的应用，其中，所述四氟乙烯低聚体在 25°C 时的运动粘度小于 1.5 mm²/s。

18、根据权利要求 1~17 中任一项所述的应用，其中，所述半导体制程包括半导体晶圆刻蚀、半导体芯片加工、半导体元器件加工。

19、根据权利要求 1~18 中任一项所述的应用，其中，所述半导体制程的条件包括：温度为-20°C~80°C。