



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106715485 B

(45)授权公告日 2019.11.12

(21)申请号 201580048694.9

(22)申请日 2015.09.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106715485 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(30)优先权数据
62/048,836 2014.09.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.03.10

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/049300 2015.09.10

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/040551 EN 2016.03.17

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 W·M·拉曼纳 P·M·萨伍
J·M·科伦 L·C·恩格
池之谷菜海子

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 牛海军

(51)Int.Cl.
C08F 114/18(2006.01)
G03F 7/40(2006.01)

(56)对比文件
WO 2014120405 A1,2014.08.07,
CN 101779275 A,2010.07.14,
CN 1182445 A,1998.05.20,
审查员 陈建超

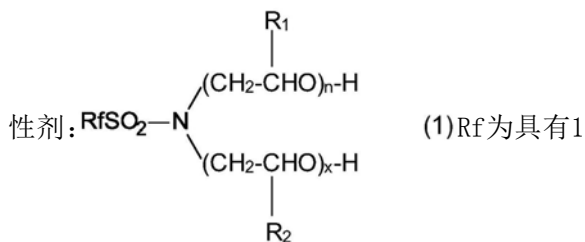
权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

包含氟化表面活性剂的组合物

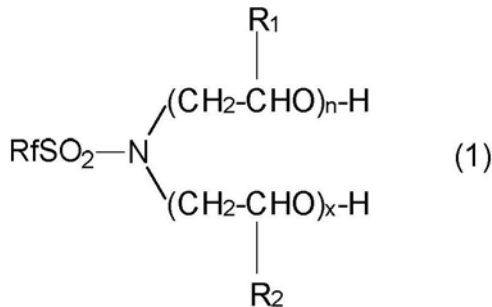
(57)摘要

本发明提供了一种组合物,所述组合物包含氟化或全氟化有机溶剂和通式(1)的氟化表面活



至6个碳原子的全氟烷基基团。R₁和R₂每次出现时独立地为H或CH₃,n为1-3,并且x为1-3。

1. 一种组合物,所述组合物包含:
 氟化或全氟化有机溶剂;和
 通式(1)的氟化表面活性剂:



其中,Rf为具有1-6个碳原子的全氟烷基基团;R₁和R₂每次出现时为H;n为1-2;并且x为1-2。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述氟化表面活性剂以基于所述组合物的总重量计介于0.01重量%和1重量%之间的量存在于所述组合物中。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述有机溶剂包括非易燃性氟化或全氟化有机溶剂。

4. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述氟化或全氟化有机溶剂包含主要有机溶剂,所述主要有机溶剂以基于所述组合物的总重量计大于50重量%存在于所述组合物中,并且其中所述主要有机溶剂包括氢氟醚、氢氟烃、氢氟烯烃、氢氯氟烯烃、含氟酮、全氟酮或它们的组合。

5. 根据权利要求4所述的组合物,其中所述主要有机溶剂包括氢氟醚。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述主要有机溶剂包括分离的氢氟醚。

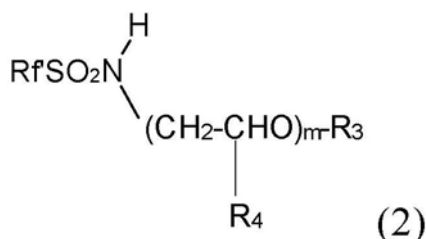
7. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述氟化或全氟化有机溶剂以基于所述组合物的总重量计至少95重量%的量存在于所述组合物中。

8. 根据权利要求1或2所述的组合物,所述组合物还包含共溶剂。

9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述共溶剂包括醇。

10. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述共溶剂以基于所述组合物的总重量计介于1重量%和10重量%之间的量存在于所述组合物中。

11. 根据权利要求1或2所述的组合物,所述组合物还包含根据通式(2)的第二氟化表面活性剂:



其中,m为1-3,R₄每次出现时为H或CH₃,R₃为H或烷基基团,并且Rf'为具有1-6个碳原子的全氟烷基基团。

12. 根据权利要求11所述的组合物,其中所述第二表面活性剂以基于所述组合物的总

重量计介于0.01重量%和1重量%之间的量存在于所述组合物中。

13. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,通式(1)中的R_f为具有4个碳原子的全氟烷基基团,并且R₁和R₂中的至少一者为H。

14. 一种用于从基底中去除污染物的方法,所述方法包括使所述基底与根据前述权利要求中任一项所述的组合物接触。

包含氟化表面活性剂的组合物

技术领域

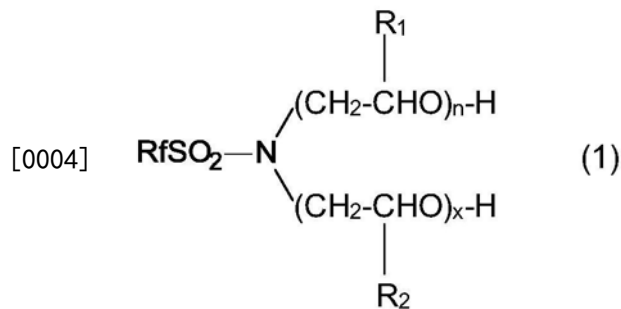
[0001] 本公开涉及可用于清洁或去除污染物的工作流体，特别是包含含氟表面活性剂和有机溶剂的组合物。

背景技术

[0002] 在清洁组合物中使用的各种含氟化合物表面活性剂在例如美国专利6,376,452、日本公开2005223184、美国专利6,297,308和PCT公开WO 2014/120405中有所描述。

发明内容

[0003] 在一些实施方案中，提供了组合物。该组合物包含氟化或全氟化有机溶剂和通式(1)的氟化表面活性剂：



[0005] Rf为具有1至6个碳原子的全氟烷基基团。R₁和R₂每次出现时独立地为H或CH₃；n为1-3，并且x为1-3。

[0006] 在一些实施方案中，提供了用于从基底中去除污染物的工艺。该工艺包括使基底与上述组合物接触。

[0007] 本公开的以上发明内容不旨在描述本公开的每个实施方案。本公开的一个或多个实施方案的细节也阐述于以下说明中。依据所述说明和权利要求书，本公开的其它特征结构、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

[0008] 氢氟醚流体广泛用于溶剂精密清洁应用中，至少部分是由于其良好的清洁性能、零臭氧消耗潜能值、低全球变暖潜能值和低毒性。另外，因为氢氟醚流体通常是不可燃的，因此它们可以安全地用在各种各样的应用中。

[0009] 一些氢氟醚可以“纯物质”（不具有助溶剂或表面活性剂添加剂）使用，以去除轻微的污染，诸如粒子、烃和硅油。这些纯溶剂在从部件和最终组件中去除弱结合的颗粒和高度可溶性污染物时有效地发挥作用。氢氟醚与少量醇共溶剂的混合物通常提供增强的溶解性和改善的清洁性能（用于除去油和油脂）以及粒子去除/再附着效率，同时仍然保持与典型的电子和光学部件基底的充分的材料相容性。然而，即使是这些更高性能的清洁流体也可能不足以清洁紧密结合的粒子和来自污染最严重的部件的较低可溶性残余。例如，对于具

有相对较高像素密度的互补金属氧化物半导体 (CMOS) 部件, 清洁和污染物去除可能特别具有挑战性。对于此类部件, 从晶片切割、管芯附和和组装工艺产生的任何粒子、有机残余或水渍可能对输出图像的质量产生显著的不利影响。因此, 能够为污染最严重和最具挑战性的部件提供更好的清洁性能和具有改善的粒子去除和/或粒子再附着效率的经改善的清洁流体制剂可能是期望的。

[0010] 已经讨论了作为用于基于氢氟醚的清洁组合物的可用添加剂的多种表面活性剂。然而, 已经发现此类表面活性剂由于其毒性、生物累积性趋势、较差的溶解度、高成本和/或不充分的清洁性能, 在很大程度上是不期望的。

[0011] 如本文所用, “链中杂原子” 意指除了碳之外的原子 (例如, 氧、氮或硫), 该原子键合至碳链 (直链或支链或在环内) 中的至少两个碳原子以便形成碳-杂原子-碳链。

[0012] 如本文所用, “氟-” (例如, 涉及基团或部分, 诸如“氟代亚烷基”或“氟代烷基”或“氟烃”) 或“氟化的”意指仅部分地氟化, 使得存在至少一个键合碳的氢原子。

[0013] 如本文所用, “全氟-” (例如, 涉及基团或部分, 诸如“全氟亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟烃”) 或“全氟化的”意指完全地氟化, 使得除非另外表明, 否则不存在可被氟替换的键合碳的氢原子。

[0014] 如本文所用, “氢氟醚”是指含有结合到碳的H原子和F原子的有机醚化合物。

[0015] 如本文所用, “分离的氢氟醚”是指具有通过醚氧连接到非氟化链段的全氟化链段 (诸如烷基或亚烷基链段) 的氢氟醚。

[0016] 如本文所用, “取代的” (涉及基团或部分) 意指至少一个键合碳的氢原子被卤素原子替换。卤素原子可包括F、Cl、Br和I。

[0017] 如本文所用, “氟化表面活性剂”是指具有至少一个亲脂性基团或部分和至少一个亲水性基团或部分的含氟化合物。

[0018] 如本文所用, “氟化离子表面活性剂”是指能够在溶液中电离的氟化表面活性剂, 包括含有酸性N-H基团的质子表面活性剂。

[0019] 如本文所用, “氟化有机溶剂”如有机氟化学领域中公认的那样使用, 并且包括但不限于氟化有机化合物, 该氟化有机化合物通常采用被氟原子取代并且任选地被氢和/或氯或其它卤素原子取代的碳主链的形式; 碳主链可被杂原子诸如二价氧、三价氮、硫等中断。氟化溶剂的示例包括单独或作为混合物的氢氟烃 (HFC)、全氟化碳 (PFC)、氢氟醚 (HFE)、氢卤氟醚 (HEFE) 诸如氢氯氟醚 (HCFE)、氢氟烯烃 (HFO)、氢氯氟烯烃 (HCFO)、氯氟烃 (CFC) 和氢氯氟烃 (HCFC)。

[0020] 如本文所用, 当其与有机溶剂和有机溶剂混合物 (具有助溶剂) 相关时, “不可燃的”是指根据ASTM D-3278-96e-1, 溶剂具有高于100华氏度的闭杯闪点。作为一般规则, 对于仅含有氟、氢和碳原子 (例如, HFC) 和任选的二价氧原子 (例如, HFE) 的氟化有机溶剂是不易燃的, 氟原子、氢原子和碳原子的数量之间的关系为使得根据以下公式, 氟原子的数量除以组合的氢原子和碳-碳键的数量大于或等于约0.8:

[0021]
$$\text{F原子的数量} / (\text{H原子的数量} + \text{C-C键的数量}) \geq 0.8。$$

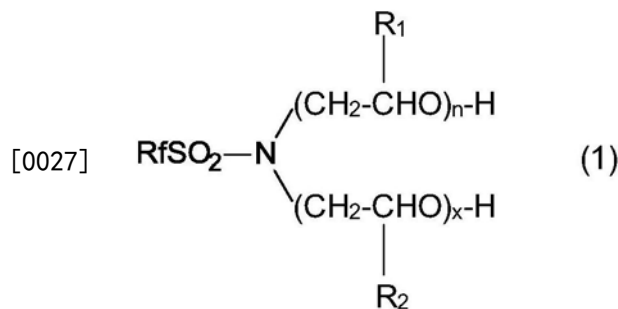
[0022] 如本文所用, 单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数指代, 除非所述内容清楚地表示其它含义。在本说明书和所附实施方案中所用的术语“或”通常以其包括“和/或”的含义使用, 除非所述内容清楚地表示其它含义。

[0023] 如本文所用,通过端点表述的数值范围包括此范围内所含的所有数值(例如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.8、4和5)。

[0024] 除非另外指明,否则说明书和实施方案中所用的表达数量或成分、性质量度等的所有数值在所有情况下均应理解成被术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则前述说明书和所附实施方案列表中阐述的数值参数可根据本领域技术人员使用本公开的教导内容寻求获得的所需性质而变化。在最低程度上,并且不试图限制等同原则在受权利要求书保护的实施方案的范围内应用,至少应根据所记录数值的有效数位和通过惯常的四舍五入法来解释每一个数值参数。

[0025] 在一些实施方案中,本公开涉及用于从基底中去除(或清洁)污染物的组合物。一般来讲,组合物可包含氟化表面活性剂和有机溶剂。

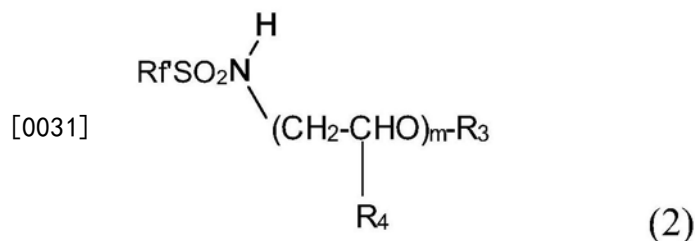
[0026] 在各种实施方案中,氟化表面活性剂可包含一个或多个 $C_nF_{2n+1}SO_2N$ -基氟化表面活性剂。例如,氟化表面活性剂可包括一种或多种由通式(1)表示的非离子表面活性剂:



[0028] 其中,Rf为具有1-6、2-4或4个碳原子的全氟烷基基团; R_1 和 R_2 每次出现时独立地为H或 CH_3 ;n为1-3;x为1-3。在一些实施方案中,氟化表面活性剂的分子量可以小于450或小于500原子质量单位。

[0029] 在一些实施方案中,表面活性剂可以足以促进污渍、粒子或污染物去除的量存在于组合物中。表面活性剂可以基于组合物的总重量计,不超过5重量%、不超过1重量%、不超过0.5重量%、不超过0.1重量%、不超过0.05重量%、不超过0.01重量%、介于0.01重量%和1重量%之间、介于0.03重量%和0.5重量%之间、或介于0.05重量%和0.3重量%之间的量存在于组合物中。

[0030] 在一些实施方案中,除了上述氟化表面活性剂之外,本公开的组合物可包括第二表面活性剂(或增效剂)。第二表面活性剂也可以是氟化表面活性剂。在一些实施方案中,第二表面活性剂可包括氟化离子表面活性剂。氟化离子表面活性剂可由通式(2)表示:



[0032] 其中,m为1-3, R_4 每次出现时独立地为H或 CH_3 , R_3 为H或烷基基团,并且Rf'为具有1-6个、2-4个或4个碳原子的全氟烷基基团。在一些实施方案中, R_3 为H。第二表面活性剂可以基于组合物的总重量计,不超过5重量%、不超过1重量%、不超过0.5重量%、不超过0.1重量%、不超过0.05重量%、不超过0.01重量%、介于0.01重量%和1.0重量%之间、介于0.03

重量%和0.5重量%之间、或介于0.05重量%和0.3重量%之间的量存在于组合物中。

[0033] 在一些实施方案中,有机溶剂可包括主要有有机溶剂(即,基于组合物的总重量计,以大于50重量%的量存在的溶剂或溶剂的组合)和任选的一种或多种共溶剂。在一些实施方案中,主要有有机溶剂可包括氟化或全氟化有机溶剂。在一些实施方案中,氟化或全氟化主要有有机溶剂可包括非易燃性氟化或全氟化有机溶剂。在一些实施方案中,非易燃性氟化或全氟化主要有有机溶剂可包括氢氟醚(HFE)、氢氟烃(HFC)、氢氟烯烃(HFO)、氢氯氟烯烃(HCFO)、氟酮、全氟酮或它们的组合。在一些实施方案中,非易燃性氟化或全氟化主要有有机溶剂可包括氢氟醚(或基本上由氢氟醚组成)。在一些实施方案中,氢氟醚可包括分离的氢氟醚(或基本上由分离的氢氟醚组成)。其它合适的氢氟醚溶剂可包括在美国专利6,376,452和6,297,308中描述的那些,这些专利的全文以引用方式并入本文。

[0034] 在各种实施方案中,主要有有机溶剂可以基于组合物的总重量计至少50重量%、至少75重量%、至少95重量%、至少99重量%、至少99.5重量%、至少99.9重量%、介于75重量%和99重量%之间、介于95重量%和99重量%之间、介于99重量%和99.5重量%之间、或介于99.5重量%和99.9重量%之间的量存在于组合物中。

[0035] 在示例性实施方案中,本公开的组合物可附加包括一种或多种氟化、全氟化或非氟化共溶剂(即,以基于组合物的总重量计小于50重量%、小于20重量%、小于5重量%或小于1重量%的量存在的溶剂组合物)。合适的共溶剂可包括醇类、醚类、烷烃、烯烃、卤代烯烃、全氟化碳(PFC)、全氟烯烃、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯类、酮类、芳族化合物、卤代芳族化合物、硅氧烷、硅酮、氢氯烃、氢氯氟烃或它们的组合。可以选择此类共溶剂以改变或增强用于特定用途的清洁组合物的特性(例如,溶解性、易燃性、沸点、粒子去除和粒子再附着效率)。

[0036] 在一些实施方案中,有机溶剂/共溶剂混合物可以是共沸混合物,其中总溶剂组成不随蒸发而发生显著变化。

[0037] 在一些实施方案中,合适的醇共溶剂可包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇、异丁醇、正丁醇、仲丁醇、四氢糠醇、乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇、环戊醇、甘油、三氟乙醇、四氟丙醇、六氟丁醇和六氟异丙醇。

[0038] 在各种实施方案中,醇共溶剂可以基于组合物的总重量计小于50重量%、小于30重量%、小于10重量%、小于5重量%、小于3重量%、介于1重量%和50重量%之间、介于1重量%和30重量%之间、介于1重量%和10重量%之间、介于1重量%和5重量%之间、或介于1重量%和3重量%之间的量存在于组合物中。

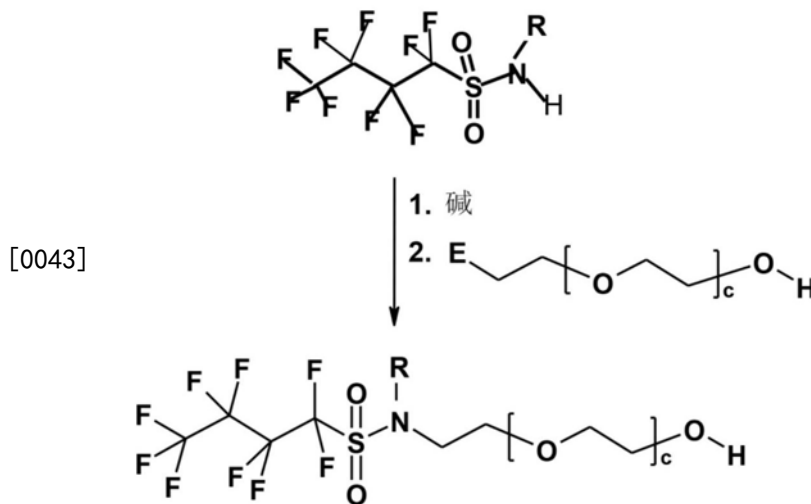
[0039] 在各种实施方案中,有机溶剂包括任选的共溶剂,其可以基于组合物的总重量计至少95重量%、至少99重量%、至少99.5重量%、至少99.9重量%、介于95重量%和99重量%之间、介于99重量%和99.5重量%之间、或介于99.5重量%和99.9重量%之间的量存在于组合物中。

[0040] 在一些实施方案中,各种添加剂可包括在本公开的组合物中(例如,为了改善清洁性能)。合适的添加剂可包括例如络合剂、水、臭氧或过氧化氢。添加剂可以基于组合物的总重量计小于5重量%的量存在。

[0041] 在一些实施方案中,本公开的 $C_nF_{2n+1}SO_2N$ -基含氟表面活性剂可通过使含有至少一个具有碱基的酸性N-H基团的含氟化合物磺酰胺去质子化以形成含氟化合物磺酰胺阴离子

进行制备,该含氟化合物磺酰胺阴离子然后可亲核地攻击亲电子试剂,如下述方案I所示。因为含氟化合物磺酰胺的质子由于氟烷基磺酰基的吸电子效应而呈酸性,因此可使用各种不同的碱基以促进去质子化,诸如碱金属碳酸盐、有机胺或碱金属醇盐。亲电子试剂可以是例如聚氧烷基卤化物(其中卤化物是氯化物或溴化物或碘化物),或环状环氧化物(如环氧乙烷或环氧丙烷),或环打开的、具有或不具有低聚的环状有机碳酸酯试剂(如碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯)。就环状有机碳酸酯试剂而言,CO₂副产物可在开环反应过程中释放。以下方案I示出了可用于将聚环氧乙烷链附加到氟化磺酰胺N原子上的方法的非限制性示例。当R为H时,可以重复方案1的方法,以将两个聚环氧乙烷链附加到磺酰胺N原子上。然而,应当理解,可以采用其它途径,包括本公开的实施例部分中描述的那些。

[0042] 方案1



[0044] 本公开还涉及使用上述组合物从基底中去除(或清洁)污染物的方法。方法可包括使受污染的基底与上述组合物接触。组合物可以气态或液态(或二者)的形式使用,以及可使用任何已知的“接触”基底的技术。例如,可将液态的清洁组合物喷洒或刷涂到基底上,可将气态的清洁组合物吹过基底,或可将基底浸在气态或液态的组合物中。高温、超声能量和/或搅拌可有利于清洁。各种溶剂清洁技术在Barbara和Edward Kanenburg的Handbook of Critical Cleaning:Cleaning Agents and Systems,edited by CRC Press,pages 123-127and 363-372 (2011) (关键清洁手册:清洁试剂与系统,CRC出版社出版,第123-127和363-372页,2011年);以及B.N.Ellis的Cleaning and Contamination of Electronics Components and Assemblies,Electrochemical Publications Limited,Ayr,Scotland,pages 182-94 (1986) (电子部件和组件的清洁与污染,苏格兰艾尔的电化学出版有限公司,第182-94页,1986年)中有所描述,二者均以其全文引用的方式并入本文。

[0045] 有机基底和无机基底二者均可通过本公开的清洁方法进行清洁。基底的代表性示例包括金属,陶瓷,玻璃,半导体,聚碳酸酯,聚苯乙烯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,合成非织造材料,天然纤维(以及由此衍生的织物)如棉、丝、毛皮、山羊皮、皮革、亚麻和羊毛,合成纤维(和织物)如涤纶、人造丝、丙烯酸树脂、尼龙和其共混物,包括天然纤维和合成纤维的共混物的织物,以及上述材料的复合材料。该工艺可用于光学和电子部件、子组件或装置诸如电路板、晶片和集成电路芯片(包括基于Si、Ge和Si/Ge半导体的那些)、CMOS部件、显示器部件、光学或磁性介质、UV或EUV光掩模(诸如在半导体光刻中使用的那些)以及各种医疗

装置的精密清洁。

[0046] 在一些实施方案中,本公开的清洁工艺可用于溶解或去除基底表面的大部分污染物。例如,可去除材料诸如轻质烃类污染物;高分子量烃类污染物例如矿物油和油脂;氟烃类污染物诸如全氟聚醚、溴三氟乙烯低聚体(回转流体)和三氟氯乙烯低聚体(液压流体、润滑剂);硅油和硅脂;焊剂;颗粒;以及在精密设备、电子器件、金属设备和医疗设备清洁过程中遇到的其它污染物。在一些实施方案中,该工艺可用于去除烃类污染物(特别是轻质烃油)、碳氟化合物污染物,以及有机和无机颗粒。

[0047] 出人意料的是,据发现,本公开的氟化表面活性剂在氢氟醚基溶剂中提供可接受的溶解度和极佳的清洁性能,尽管它们的含氟化合物尾部相对较短。此外,本公开的氟化表面活性剂预期是无毒的,并且对生物浓缩物具有忽略不计的潜能。因此,这些表面活性剂为用于氢氟醚基的清洁组合中的已知含氟化合物表面活性剂提供了可持续替代方案。本公开的经改善的氢氟醚基清洁组合可有利于重度污染的敏感电子部件和光学部件(例如,更高像素密度CMOS装置)的经改善的清洁。

[0048] 本公开的操作将参照以下详述的实施例进一步描述。提供这些实施例以进一步说明多种实施方案和技术。然而,应当理解,可在不脱离本公开范围的前提下进行多种变型和修改。

[0049] 实施例

[0050] 表面活性剂的合成:

[0051] 合成1: $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH(CH_3)OH$ (I, H-FBSP) 和 $C_4F_9SO_2N[CH_2CH(CH_3)OH]_2$ (II, FBSPP)

[0052] 将 $C_4F_9SO_2NH_2$ (100.00g, 0.3343mol) (如US 7,169,323中所述进行制备)、 K_2CO_3 粉末(5.54克, 0.0401摩尔)和无水丙二醇碳酸酯(68.26克, 0.6687摩尔)分批加入到200mL圆底烧瓶中,该圆底烧瓶配备有克莱森(Claisen)适配器、具有氮气入口管线的水冷凝器、浸入式热电偶探针、磁力搅拌器和加热套。在搅拌下将反应混合物在氮气下逐渐加热至 $160^\circ C$,然后在 $160^\circ C$ 下保持约15小时。冷却至室温后,取出反应混合物的等分试样并使用丙酮在GC中进行分析。GC-FID分析显示出存在约38%的 $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH(CH_3)OH$ 和24%的 $C_4F_9SO_2N[CH_2CH(CH_3)OH]_2$ (两种非对映异构体的混合物)。通过GC-MS确认峰归属。向反应混合物中加入69.4g去离子水和19.4g 20重量%的 H_2SO_4 (水溶液)。加热至 $60^\circ C$ 以降低粘度之后,剧烈搅拌反应混合物,从而中和所有残余碱,然后将其转移至分液漏斗,并使其实现相分离。分离下层产物相,用约60mL额外的热水洗涤,然后再次进行相分离。下层产物相被分离,然后将其溶解在240g MTBE(甲基叔丁基醚,购自美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, St. Louis, MO))中,以降低粘度并有助于另外的提取。通过重力经过槽式滤纸过滤后,将MTBE中的产物溶液转移至1.0L分液漏斗中,并使用三份300mL的去离子(DI)水进行提取。分离上层MTBE/产物相,然后在20托, $20-50^\circ C$ 下,在旋转蒸发仪上进行浓缩,去除大量的MTBE溶剂,以便分离粗产物。

[0053] 然后将粗产物在真空(3托)下通过短型Vigreux柱分馏,以隔开和分离两种所需的产物馏分。在 $128-133^\circ C$ 的蒸馏头温度下收集包含36.4g 92.1%纯度的 $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH(CH_3)OH$ 的馏分#2。在 $148.0-148.5^\circ C$ 的蒸馏头温度下收集包含12.49g 91.7%纯度的 $C_4F_9SO_2N[CH_2CH(CH_3)OH]_2$ (两种非对映异构体的混合物)的馏分#5。将两种已分离的产物馏

分(#2和#5)分别溶于热甲苯中至20%固体,热过滤以除去不溶物,然后使其冷却至室温并重结晶。一旦重结晶完成后,通过真空过滤分离形成的白色结晶固体,在室温(RT)下用甲苯洗涤,然后使用类似方法从热甲苯中以约30%的固体进行第二次重结晶。将已分离的结晶固体在约80毫托下在真空炉中于60-65°C下真空干燥约3小时,以去除残留的甲苯和其它挥发性物质。从馏分#2中得到的 $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH(CH_3)OH$ 的最终分离收率为27.082g,其中GC-FID纯度为98.54%。 $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH(CH_3)OH$ 为固体,其熔点为80.33°C,如DSC所测定。

[0054] 从馏分#5中得到的 $C_4F_9SO_2N[CH_2CH(CH_3)OH]_2$ 的最终分离收率为8.537g,其中GC-FID纯度为99.77%(大约50:50的两种可能的非对映异构体混合物)。在这两种情况下,唯一可观察到的杂质是残留的甲苯溶剂。通过 1H 、 ^{19}F 和 ^{13}C NMR光谱法分析两种经纯化的产物样品,以确定主要异构体组分的种类和相对量。据发现,从馏分#2中分离的产物包含98.3%的 $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH(CH_3)OH$ (主要异构体)和1.7%的 $C_4F_9SO_2N(H)CH(CH_3)CH_2OH$ (次要异构体)。据发现,馏分#5包含99.2%的 $C_4F_9SO_2N[CH_2CH(CH_3)OH]_2$ (主要异构体)和0.8%的 $C_4F_9SO_2N[CH_2CH(CH_3)OH][CH(CH_3)CH_2OH]$ (次要异构体)。NMR结果证实,碳酸丙烯酯优选地在未取代的仲- CH_2 -碳上被亲核磺酰胺氮攻击,以形成主要的单醇和二醇产物异构体。

[0055] 与不含表面活性剂的有机溶剂相比,当化合物II(FBSPP)以有效浓度溶解在有机溶剂中时,预期将提供改善的粒子清洁性能。与不含表面活性剂或含有一种或多种本发明的表面活性剂但不含增效剂的有机溶剂相比,化合物I(H-FBSP)预期是可用的增效剂,当其与化合物II或本发明的一种或多种其它表面活性剂组合并以有效浓度溶解在有机溶剂中时,将提供经改善的粒子清洁性能。

[0056] 合成2: $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (III,H-FBS(EE))

[0057] 将 $C_4F_9SO_2NH_2$ (100.00g,0.3343mol)和三乙胺(101.48g,1.0029mol)分批加入到500mL三颈圆底烧瓶中,该三颈圆底烧瓶配备有克莱森适配器、加料漏斗、具有氮气入口管线的水冷凝器、浸入式热电偶探针、机械搅拌器和加热套。在将混合物加热至60°C的设定值后,在搅拌下从加料漏斗中逐渐加入 $C_1CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (53.726g,0.4313mol;购自马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司(Alfa Aesar,Ward Hill,MA)),持续40分钟,未出现显著的放热或沉淀。将反应温度升高至95°C并保持17小时,导致形成显著白色沉淀($Et_3NH^+Cl^-$)。反应混合物的等分试样的GC分析表明,反应进行到仅36.5%的转化率,因此通过注射器将另外的10.00g $C_1CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ 加入到反应混合物中,并且搅拌使混合物在95°C下额外反应66小时。冷却至室温后,取出反应混合物的等分试样用于GC-FID分析,GC-FID分析显示出23.1%的未反应 $C_4F_9SO_2NH_2$ 、52.2%的 $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (期望的产物)和24.8%的对应二醇、 $C_4F_9SO_2N[CH_2CH_2OCH_2CH_2OH]_2$ 。在搅拌下向冷却的反应混合物中加入69g去离子水和99.4g 20%的 H_2SO_4 (水溶液)。将所得混合物转移至1.0L分液漏斗中并且使用239g MTBE进行提取。分离下层水相并排空,剩余的MTBE/产物相用300mL去离子水洗涤。形成了稳定的乳液,其通过加入少量浓缩的NaCl水溶液和150mL 42.5%磷酸而被破坏。在第一次洗涤后,排空下层水相,并将剩余的MTBE相用300mL水和150mL 42.5%磷酸的混合物洗涤两次以上。在第三次洗涤期间再次形成稳定的乳液,因此将分液漏斗的全部内容物排入烧杯中,并使MTBE蒸发。这导致产物(下层相)与酸性水溶液(上层相)的清洁相分离。使用分液漏斗分离下层产物相,然后在2.0托下通过真空分馏经过短型Vigeraux柱进行纯化。在136.5-143.5°C的蒸馏头温度下,在馏分#3中总共收集了33.9g的期望产物 $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ 。

最初在馏分#3中收集的分离产物是透明无色的粘滞液体,通过GC-FID测定的纯度为99.25%。通过GC-MS确认GC峰归属。该物质最终结晶成熔点(mp)为35.7°C的低熔点固体。

[0058] 测试已显示,与不含表面活性剂或含有一种或多种本发明的表面活性剂但不含增效剂的有机溶剂相比,化合物III (H-FBS (EE)) 是可用的增效剂,当其与本发明的一种或多种表面活性剂组合并以有效浓度溶解在有机溶剂中时,将提供改善的粒子清洁性能。

[0059] 合成3: C₄F₉SO₂N (CH₂CH₂OCH₂CH₂OH)₂ (IV, FBS (EE) 2)

[0060] 将C₄F₉SO₂NH₂ (295g, 0.9867mol) 和C₁CH₂CH₂OCH₂CH₂OH (491g, 3.94mol) 分批加入到1000mL三颈圆底烧瓶中,该三颈圆底烧瓶配备有克莱森适配器、水冷凝器、浸入式热电偶探针、机械搅拌器和加热套。将混合物加热至90°C的设定值后,在搅拌下逐渐加入碳酸钾(300g, 2.17mol),持续15分钟,未出现显著的放热或沉淀。将反应温度升高到120°C,并保持17个小时。将批料温度降低至90°C,并加入1000g热水。将内容物在分液漏斗中分离,以得到622g含氟化合物下相。将下层相返回到烧瓶中,并加入300mL水、107g 86%磷酸和53g氯化钠,并与批料一起搅拌,然后倾注到分液漏斗中。然后将底层分离,得到669g下层相。在大气压下反萃取下层相,直到罐温达到150°C。然后将批料冷却至90°C,在良好的搅拌下,继续在真空下反萃取直到去除未反应的C₁CH₂CH₂OCH₂CH₂OH和C₄F₉SO₂NH₂。在90°C和103mm Hg下开始反萃取至在干冰/丙酮中冷却的接收器,并继续直到真空为0.4mm Hg并且批料达到100°C。冷却批料、打破真空并倒空接收器。然后在0.4mm Hg下继续蒸馏。馏分1在173-181°C的蒸馏头温度和189-200°C的罐温下馏出,并且重量为34g。馏分2在0.2mm Hg下于181-182°C的蒸馏头温度和200-203°C的罐温下馏出,并且重量为118g。馏分3在0.2mm Hg下于181-210°C的蒸馏头温度和207-215°C的罐温下馏出,并且重量为47g。

[0061] NMR和GC/MS显示,馏分2为89.5%的期望的C₄F₉SO₂N (CH₂CH₂OCH₂CH₂OH)₂ (包含次级支链FC异构体)、9.8% C₄F₉SO₂NHCH₂CH₂OCH₂CH₂OH、0.6% C₄F₉SO₂NH₂。GC/MS显示,馏分3为83.1%的期望的C₄F₉SO₂N (CH₂CH₂OCH₂CH₂OH)₂ (包含次级支链FC异构体)。

[0062] 已证明与不含表面活性剂的有机溶剂相比,当化合物IV (FBS (EE) 2) 以有效浓度溶解在有机溶剂中时,提供改善的粒子清洁性能。

[0063] 合成4: C₄F₉SO₂N (CH₂CH₂OCH₂CH₂OH) (CH₂CH₂OH) (V, FBSE (EE))

[0064] 将C₄F₉SO₂NHCH₂CH₂OH (249g, 0.725mol; 根据US 7,169,323进行制备) 和C₁CH₂CH₂OCH₂CH₂OH (211g, 1.70mol) 分批加入到1000mL三颈圆底烧瓶中,该三颈圆底烧瓶配备有克莱森适配器、水冷凝器、浸入式热电偶探针、机械搅拌器和加热套。将混合物加热至90°C的设定值后,在搅拌下在15分钟内逐渐加入碳酸钾(120g, 0.86mol),未出现显著的放热或沉淀。将反应温度升高到120°C,并保持17个小时。GC-FID分析(在丙酮中)显示出存在约37%未反应的C₁CH₂CH₂OCH₂CH₂OH,未检测到的C₄F₉SO₂NHCH₂CH₂OH以及58.3%的C₄F₉SO₂N (CH₂CH₂OCH₂CH₂OH) (CH₂CH₂OH)。将批料温度降低至90°C,并加入230g热水。加入水后,向批料中添加18g 85%的磷酸。将内容物在分液漏斗中进行相分离,得到385g含氟化合物下相。将下层相返回到烧瓶中,并加入100mL水、40g 86%的磷酸,并与批料一起搅拌。放置一小时后,没有看到相分离。将377g甲基叔丁基醚添加到批料中,将其搅拌15min。相分离后,从166g下层水相中分离759g甲基叔丁基醚产物溶液。在大气压下反萃取醚溶液,直到批料温度达到77°C。在8.6mm Hg下进一步反萃取批料,直到罐温达到132°C,然后倒空接收器。然后继续反萃取,直到压力在171°C的蒸馏头温度下达到2.2mm Hg。然后倒空接收器,在0.2mm

Hg真空和172℃的蒸馏头温度以及184℃的罐温下开始收集产物馏分。继续蒸馏,直到罐温达到195℃,得到183g馏出物。馏出物的GC-FID分析显示该物质为95.4%的期望产物(V)。在室温下,该物质结晶为具有45.1℃的熔点的低熔点固体,如通过DSC所测定。

[0065] 已证明与不含表面活性剂的有机溶剂相比,当化合物V(FBSE(EE))以有效浓度溶解在有机溶剂中时,可提供改善的粒子清洁性能。

[0066] 合成5: C₄F₉SO₂NH(CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH)(VI, H-FBS(EEE))和C₄F₉SO₂N(CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH)₂(VII, FBS(EEE) 2)

[0067] 将C₄F₉SO₂NH₂(640g, 2.14mol)和ClCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH(288g, 1.71mol, 购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO))分批加入到2000mL三颈圆底烧瓶中,该三颈圆底烧瓶配备有克莱森适配器、水冷凝器、浸入式热电偶探针、机械搅拌器和加热套。将混合物加热至90℃的设定值后,在搅拌下逐渐加入碳酸钠(189g, 1.81mol),持续15分钟,未出现显著的放热或沉淀。将反应温度升高到120℃,并保持17个小时。将批料温度降低至90℃,并加入750g热水,然后加入103g 85%的磷酸。将内容物在分液漏斗中进行相分离。将含氟化合物下相返回到烧瓶中,并加入508mL水、53g 86%的磷酸和53g氯化钠,并与批料一起搅拌,然后倾注回分液漏斗中。然后将底层进行相分离,得到888g粗产物。去除经洗涤的粗产物的等分试样并通过GC-FID在丙酮中进行分析,显示出存在约22%未反应的C₄F₉SO₂NH₂、60% C₄F₉SO₂NH(CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH)和21% C₄F₉SO₂N(CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH)₂。在大气压下反萃取粗产物混合物,直到罐温达到150℃。然后将批料冷却至90℃,在良好的搅拌下,继续在真空下反萃取直到去除未反应的ClCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH和C₄F₉SO₂NH₂。在90℃和103mm Hg下开始反萃取至在干冰/丙酮中冷却的接收器,并继续直到压力降至0.4mm Hg并且批料达到100℃。冷却批料、打破真空并倒空接收器。然后在0.4mm Hg压力下继续蒸馏。馏分1在136-158℃的蒸馏头温度和163-174℃的罐温下馏出。馏分2在0.2mm Hg下于140-180℃的蒸馏头温度和174-195℃的罐温下馏出,并且重量为282g。馏分3在0.2mm Hg下于181-193℃的蒸馏头温度和193-215℃的罐温下馏出,并且重量为69g。馏分2的GC-FID分析显示出存在97.2% C₄F₉SO₂NH(CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH)(VI)和2.8% C₄F₉SO₂N(CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH)₂(VII),并且在室温下为白色固体,具有58.5℃的熔点。馏分3的GC-FID分析显示出存在66% C₄F₉SO₂NH(CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH)(VI)和33.3% C₄F₉SO₂N(CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH)₂(VII)。馏分3在室温下为浓黄色液体。在馏分2中收集的主产物的化学结构通过¹H和¹⁹F NMR分析被确认为(VI)。

[0068] 与不含表面活性剂的有机溶剂相比,当化合物VII(FBS(EEE) 2)以有效浓度溶解在有机溶剂中时,预期将提供改善的粒子清洁性能。与不含表面活性剂或含有一种或多种本发明的表面活性剂但不含增效剂的有机溶剂相比,化合物VI(H-FBS(EEE))预期是可用的增效剂,当其于化合物VII或本发明的一种或多种其它表面活性剂组合并以有效浓度溶解在有机溶剂中时,将提供改善的粒子清洁性能。

[0069] 合成6: C₄F₉SO₂N(CH₂CH₂OH)CH₂CH(CH₃)OH(VIII, FBSEP)

[0070] 将C₄F₉SO₂NHCH₂CH₂OH(500.00g, 1.43mol, H-FBSE)、K₂CO₃粉末(53克, 0.39mol)和无水丙二醇碳酸酯(500克, 4.9mol)分批加入到1.0L三颈圆底烧瓶中,该三颈圆底烧瓶配备有克莱森适配器、具有氮气入口管线的水冷凝器、浸入式热电偶探针、悬臂搅拌器和加热套。

将反应混合物逐渐加热至130°C。将其加热并搅拌过夜。冷却至84°C后,取出反应混合物的等分试样并使用丙酮在GC中进行分析。GC-FID分析显示出存在约56面积%的未反应丙二醇碳酸酯、2.65% C₄F₉SO₂N (H) CH₂CH₂OH和32.6% C₄F₉SO₂NCH₂CH₂OH [CH₂CH (CH₃) OH]。在84°C下,向该批料中加入800mL水,然后缓慢加入100g 85%的磷酸。将批料在分液漏斗中进行相分离,得到884g含氟化合物粗产物下相。下层相使用具有10g NaCl溶于其中的500g水进行洗涤,得到773g含氟化合物下层。在大气压下反萃取含氟化合物相,直到罐温达到100°C,得到160g馏出物。当罐温度为35-143°C时,通过在真空下(57至2mm Hg)蒸馏来收集前馏分。在2至1.4mm Hg和143-183°C的罐温以及105-152°C的蒸馏头温度下蒸馏第二前馏分,结果收集到62g馏出物。通过GC-FID对该第二前馏分的GC分析显示,其为11.3面积%的H-FBSE和72%的期望产物(VIII)。在1.4至0.2mm Hg下于183-215°C的罐温以及150-160°C的蒸馏头温度下蒸馏主产物馏分,得到308g馏出物。GC分析显示,该物质为70.6%的期望产物(VIII)。从甲苯中重结晶经蒸馏的主馏分形成了一种物质,通过GC-FID分析该物质为98.4%的期望产物(VIII)。

[0071] 与不含表面活性剂的有机溶剂相比,当化合物VIII (FBSEP) 以有效浓度溶解在有机溶剂中时,预期将提供改善的粒子清洁性能。

[0072] 合成7: C₄F₉SO₂N (CH₂CH₂OH)₂ (IX, FBSEE)

[0073] 如美国专利申请US 2010/0160458, 第3页, [0058] 中所述制备C₄F₉SO₂N (CH₂CH₂OH)₂。

[0074] 已证明与不含表面活性剂的有机溶剂相比,当化合物IX (FBSEE) 以有效浓度溶解在有机溶剂中时,提供具有改善的粒子清洁性能。

[0075] 合成8: C₄F₉SO₂NH (CH₂CH₂OH) (X, H-FBSE)

[0076] 如美国专利US 6,890,452第9栏第50行到第10栏第17行中所述制备C₄F₉SO₂NH (CH₂CH₂OH)。

[0077] 测试已显示,与不含表面活性剂或含有一种或多种本发明的表面活性剂但不含增效剂的有机溶剂相比,化合物X (H-FBSE) 是可用的增效剂,当其与本发明的一种或多种表面活性剂组合并以有效浓度溶解在有机溶剂中时,将提供改善的粒子清洁性能。

[0078] 合成9: C₄F₉SO₂N (CH₃) (CH₂CH₂O)₇CH₃ (XI, FC-4171)

[0079] 如美国专利US 7,662,896第21栏第15-51行中所述制备C₄F₉SO₂N (CH₃) (CH₂CH₂O)₇CH₃。

[0080] 实施例 (EX) 1-21与比较例 (CE) 1-17: 表面活性剂溶解度

[0081] 检查一系列C₄F₉SO₂N-基含氟表面活性剂,以确定它们在各种氢氟醚 (HFE) 溶剂中的溶解度,包括四种分离的HFE (Novec 7100、7200、7300和7500,购自明尼苏达州圣保罗的3M公司 (3M Company, St Paul, MN))、一种非分离的HFE (PF-7600,可购自3M公司 (3M Company)) 和一种HFE醇共混物 (Novec 71IPA,可购自3M公司 (3M Company))。通过以下方法测定溶解度:在溶剂中以各种浓度制备每种表面活性剂的混合物,并通过在室温下充分混合后基于溶液的透明度进行目视检查来测定每种浓度下的溶解度。在给定浓度下不完全可溶的表面活性剂产生混浊的混合物,而在给定浓度下完全可溶的表面活性剂产生不具有混浊的澄清均匀溶液。将每种表面活性剂在每种HFE溶剂中得到的澄清均匀溶液 (以在HFE溶剂中溶解的表面活性剂的重量%表示) 的最高浓度作为最大溶解度。溶解度测定的结果汇

总于下表1中。

[0082] 表1: 室温 (23°C) 下表面活性剂溶解度

[0083]

实施例#/比较例#	表面活性剂	溶剂	最大溶解度 (重量%)
比较例 1	H-FBSE (X)	Novec 7100	0.21
比较例 2	H-FBSE (X)	Novec 7200	0.16

[0084]

比较例 3	H-FBSE (X)	Novec 7300	0.06
比较例 4	H-FBSE (X)	PF-7600	1.5
比较例 5	H-FBSE (X)	Novec 71IPA	> 10
比较例 6	H-FBS(EE) (III)	Novec 7100	> 10
比较例 7	H-FBS(EE) (III)	Novec 7200	> 10
比较例 8	H-FBS(EE) (III)	Novec 7300	> 10
比较例 9	H-FBS(EE) (III)	Novec 7500	> 10
比较例 10	H-FBS(EE) (III)	PF-7600	> 10
比较例 11	H-FBS(EE) (III)	Novec 71IPA	> 10
比较例 12	FC-4171 (XI)	Novec 7100	> 10
比较例 13	FC-4171 (XI)	Novec 7200	> 10
比较例 14	FC-4171 (XI)	Novec 7300	0.5
比较例 15	FC-4171 (XI)	Novec 7500	0.1
比较例 16	FC-4171 (XI)	PF-7600	> 10
比较例 17	FC-4171 (XI)	Novec 71IPA	> 10
实施例 1	FBSEE (IX)	Novec 7100	0.06
实施例 2	FBSEE (IX)	Novec 7200	0.04
实施例 3	FBSEE (IX)	Novec 7300	0.03
实施例 4	FBSEE (IX)	PF-7600	0.6
实施例 5	FBSEE (IX)	Novec 71IPA	8.1
实施例 6	FBSE(EE) (V)	Novec 7100	1.5
实施例 7	FBSE(EE) (V)	Novec 7200	0.8
实施例 8	FBSE(EE) (V)	Novec 7300	0.9
实施例 9	FBSE(EE) (V)	Novec 7500	0.2
实施例 10	FBSE(EE) (V)	PF-7600	> 10
实施例 11	FBSE(EE) (V)	Novec 71IPA	> 10
实施例 12	FBS(EE)2 (IV)	Novec 7100	> 10
实施例 13	FBS(EE)2 (IV)	Novec 7200	0.2 – 0.5
实施例 14	FBS(EE)2 (IV)	Novec 7300	0.2 – 0.3

[0085]

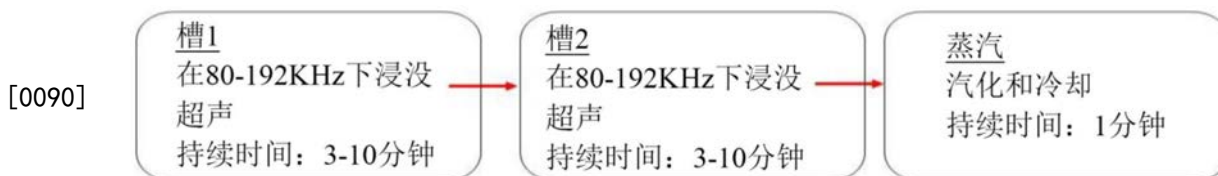
实施例 15	FBS(EE)2 (IV)	Novec 7500	0.2
实施例 16	FBS(EE)2 (IV)	PF-7600	8 - 9
实施例 17	FBS(EE)2 (IV)	Novec 71IPA	> 10
实施例 18	FBSEP (VIII)	Novec 7100	4.0
实施例 19	FBSEP (VIII)	Novec 7300	1.4
实施例 20	FBSEP (VIII)	PF-7600	> 10
实施例 21	FBSEP (VIII)	Novec 71IPA	> 10

[0086] 一般来讲,所有被测试的 $C_4F_9SO_2N$ -基含氟化合物表面活性剂在所有HFE溶剂中均显示出良好的溶解度(>0.025%或>250ppm)。包含结合到氮中心的至少一个低聚环氧乙烷单元的表面活性剂(例如结构1,其中n或x>1)通常显示在HFE溶剂中具有改善的溶解度。类似地,包含至少一个甲基支链环氧乙烷单元的表面活性剂(例如结构1,其中 R_1 或 R_2 为甲基基团,如在FBSEP (VIII)中一样)也显示出在HFE溶剂中具有改善的溶解度。一般来讲,表面活性剂在非分离的HFE、PF-7600和HFE-醇共混物Novec 71IPA中显示出最高的溶解度。在许多情况下, $C_4F_9SO_2N$ -基含氟化合物表面活性剂在HFE溶剂中的溶解度为出人意料的高(>0.10%或>1000ppm)。

[0087] 实施例22-30与比较例18-24:清洁性能

[0088] 使用具有和不具有上述鉴定的可溶性表面活性剂的Novec 7100和Novec 71IPA碱性溶剂进行研究,以确定所溶解的表面活性剂对液体的清洁性能的影响。在一些情况下,采用单一的表面活性剂。在其它情况下,采用两种表面活性剂的混合物。在所有情况下,在碱性流体中采用的含氟化合物表面活性剂的总浓度为0.20重量%(或2000ppm)。将清洁结果与不含表面活性剂的纯Novec流体对照物进行比较。在含有高像素密度的重度污染的CMOS传感器上进行清洁试验。已知这些传感器极难清洁成使得它们基本上不含粒子污染物。

[0089] 使用精密溶剂清洁系统(购自泰国YMPT (YMPT, Thailand) 的SK-04Y-6008定制清洁系统),使用下图1中列出的方法清洁CMOS传感器。



[0091] 图1:清洁过程概述

[0092] 基于在清洁处理完成之后由清洁流体去除的CMOS表面上初始存在的粒子的百分比,判断每种清洁流体组合物的清洁性能。通过在清洁之前和之后的CMOS传感器的光学显微镜检测来确定被去除的粒子的百分比。

[0093] 首先使用光学显微镜检测初始(重度污染的)CMOS传感器,并记录一系列清洁前图像。然后使用上述方法和前述(proscribed)的溶剂/表面活性剂组合,在精密清洁系统中清洁CMOS传感器。清洁后,通过光学显微镜再次检测CMOS传感器,并记录清洁后的图像,以确

定传感器上剩余的粒子数。通过这种方式,确定在清洁CMOS传感器之后的粒子去除%。

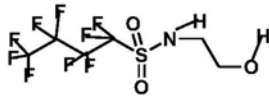
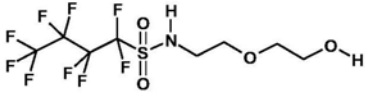
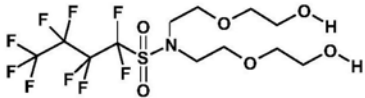
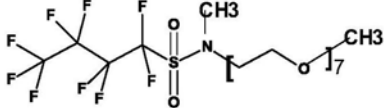
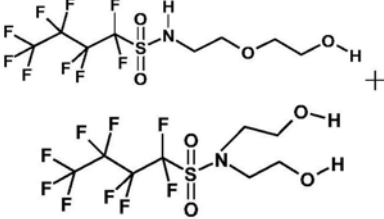
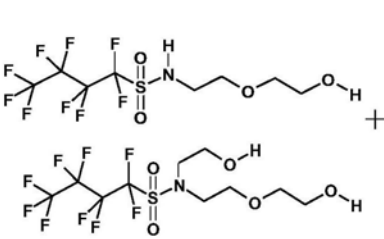
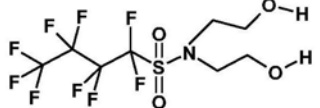
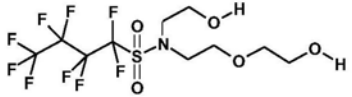
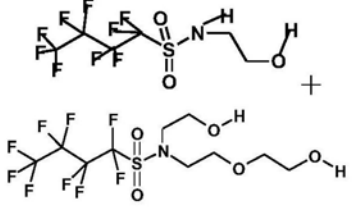
[0094] 所测试的Novec 71IPA和Novec 7100基清洁流体组合物(具有和不具有FC表面活性剂)和各自获得的清洁性能(或粒子除去%)结果分别汇总于表2和3中。最佳性能的清洁流体组合物能够去除初始存在于CMOS表面上的90%-100%的粒子,并且这些最佳性能的组合被分组在每个表格的底部。

[0095] 表2:Novec 71IPA中的粒子去除百分比

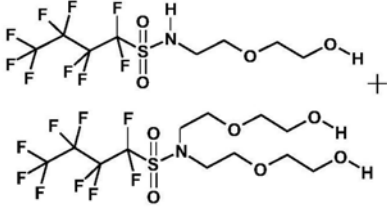
[0096]

实施例#/ 比较例#	表面活性剂结构	简称(化合 物#)	所添加的 表面活性 剂%	去除%
---------------	---------	--------------	--------------------	-----

[0097]

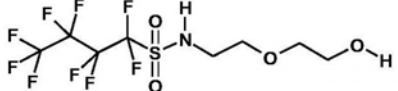
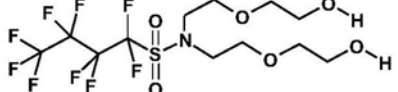
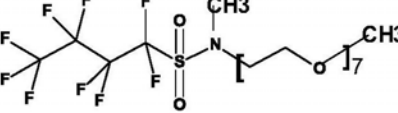
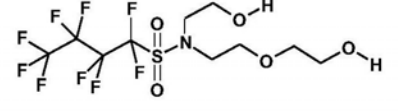
比较例 18	无	仅 Novec 71IPA (对 照)	0	50-80
比较例 19		H-FBSE (X)	0.2	50-80
比较例 20		H-FBS(EE) (III)	0.2	50-80
实施例 22		FBS(EE)2 (IV)	0.2	50-80
比较例 21		FC-4171 (XI)	0.2	50-80
实施例 23		H-FBS(EE) (III) + FBSEE (IX)	0.1333 0.0667	50-80
实施例 24		H-FBS(EE) (III) + FBSE(EE) (V)	0.1333 0.0667	50-80
实施例 25		FBSEE (IX)	0.2	90-100
实施例 26		FBSE(EE) (V)	0.2	90-100
实施例 27		H-FBSE (X) + FBSE(EE) (V)	0.1333 0.0667	90-100

[0098]

实施例 28		H-FBS(EE) (III) + FBS(EE)2 (IV)	0.1333 0.667	90-100
-----------	---	---	---------------------	--------

[0099] 表3:Novec 7100中的粒子去除百分比

[0100]

实施例 #/比较 例#	表面活性剂结构	简称(化合物 #)	所添加的 表面活性 剂%	去除 %
比较例 22	无	仅 Novec 7100 (对照)	0	50-80
比较例 23		H-FBS(EE) (III)	0.2	50-80
实施例 29		FBS(EE)2 (IV)	0.2	50-80
比较例 24		FC-4171 (XI)	0.2	50-80
实施例 30		FBSE(EE) (V)	0.2	90-10 0

[0101] 在与单独使用的Novec碱性流体(不具有表面活性剂的对照流体)进行比较时, Novec HFE碱性流体与某些 $C_4F_9SO_2N$ -基含氟化合物表面活性剂或表面活性剂混合物的组合提供了优异的粒子清洁性能。结果还表明,根据结构(1),包括FBSEE (IX)、FBSE (EE) (V) 和 FBS (EE) 2 (IV) 的非离子 $C_4F_9SO_2N$ -基含氟化合物表面活性剂在Novec流体中提供足够的溶解度和最佳的清洁性能。具有不同结构基序的其它非离子 $C_4F_9SO_2N$ -基含氟化合物表面活性剂如FC-4171 (XI) 和离子(或质子) $C_4F_9SO_2N$ -基含氟化合物表面活性剂如H-FBSE (X) 和H-FBS (EE) (III) 就粒子去除效率而言不太有效。出乎意料的是,在一些情况下,将非离子 $C_4F_9SO_2N$ -基含氟化合物表面活性剂如FBS (EE) 2 (IV) 与离子(或质子) $C_4F_9SO_2N$ -基含氟化合

物表面活性剂如H-FBS (EE) (III) 进行组合,如实施例28中一样,可以产生比单独的非离子表面活性剂或离子表面活性剂更好的清洁性能。

[0102] 已证实,本公开的非离子 $C_4F_9SO_2N$ -基含氟化合物表面活性剂在改善HFE基清洁流体诸如Novec 7100和Novec 71IPA的粒子清洁性能方面是高效的。此外,已证实,这些新的含有表面活性剂的清洁制剂可用于清洁严重污染的CMOS传感器。

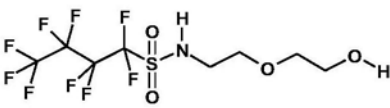
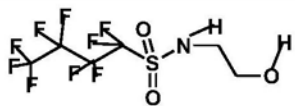
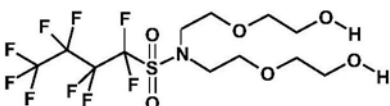
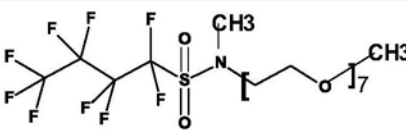
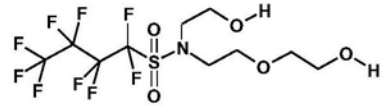
[0103] 实施例31-32与比较例25-29:粒子再附着性能

[0104] 根据理论,粒子清洁性能取决于两个过程:(1) 粒子去除,(2) 粒子再附着。据信,方法(2)对整体清洁性能是关键。因此,设计了以下实验来测量两种纯Novec流体(Novec 7100和Novec 71IPA)的粒子再附着性能:与具有添加的含氟化合物表面活性剂的Novec 7100的性能进行比较。在Novec 7100中以0.10% (1000ppm) 的浓度测试了总共五种表面活性剂(H-FBSE (X)、H-FBS (EE) (III)、FBSE (EE) (V)、FBS (EE) 2 (IV) 和FC-4171 (XI)),以确定表面活性剂的存在(或不存)以及表面活性剂结构如何影响粒子再附着性能。

[0105] 通过将每种表面活性剂以1000ppm的浓度混合到Novec 7100中,直到所有表面活性剂溶解,来制备Novec 7100中的表面活性剂溶液。然后,将PSL粒子(由茉莉特公司(Moritex)制造的聚苯乙烯胶乳测试粒子,DC-05,保证的平均粒径为 $5.0\mu m \pm 0.4\mu m$)混合(浓度:0.008g粒子/kg流体)到Novec 7100的每个样品中,以在流体中形成粒子分散体。在纯Novec 7100和Novec 71IPA(不具有表面活性剂)中制备类似粒子分散体作为对照。然后将预清洁的裸硅晶片(4英寸直径)浸入每种流体混合物(包含PSL粒子分散体)中,允许3秒以浸没每个晶片,随后在完全浸没条件下保持3秒,并用4秒去除每个晶片,同时在150-170rpm下搅拌每种分散体。接着,用碱性Novec流体蒸汽冲洗每个晶片(2min),并在环境条件下进行空气干燥(30秒)。最后,使用晶片表面分析仪(WM-7S,由拓普康(TOPCON)制造)测量总粒子数(每个晶片上附着的粒子的数量)。结果汇总于表4中。

[0106] 表4:在PSL分散体中浸没和蒸气冲洗后的总粒子数(粒子/晶片的数量)

[0107]

实施例 #/比较 例#	表面活性剂结构	简称(化合 物#)	HFE 溶剂	总粒 子数
比较例 25	无	无	仅 Novec 7100 (对 照)	1045
比较例 26	无	无	仅 Novec 71IPA (对 照)	519
比较例 27		H-FBS(EE) (III)	Novec 7100	795
比较例 28		H-FBSE (X)	Novec 7100	899
实施例 31		FBS(EE)2 (IV)	Novec 7100	364
比较例 29		FC-4171 (XI)	Novec 7100	553
实施例 32		FBSE(EE) (V)	Novec 7100	458

[0108] 这些结果清楚地表明,当以1000ppm的浓度使用时,所有被测试的表面活性剂均改善了Novec 7100的粒子再附着性能,如当存在表面活性剂时通过相对较低的最终粒子数所证实的那样。然而,只有少数表面活性剂提供优于目前工业基准Novec 71IPA的性能。这些表面活性剂包括两种非离子表面活性剂FBSE (EE) (V) 和FBS (EE) 2 (IV)。其它非离子表面活性剂FC-4171 (XI) 和两种离子(或质子)表面活性剂H-FBSE (X) 和H-FBS (EE) (III) 在这种粒子再附着测试中表现不佳。因此,该实验表明FBSE (EE) (V) 和FBS (EE) 2 (IV) 特别并且出人意料地有效抑制Novec清洁流体中的粒子再附着,从而改善了粒子清洁性能。

[0109] 本发明的其它实施方案属于所附权利要求书的范围内。