

明 細 書

発明の名称： 精製イソプロピルアルコールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、不純物としてギ酸ブチルを含む粗イソプロピルアルコールから精製イソプロピルアルコールを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] イソプロピルアルコール（以下、「IPA」とも略する）は、水と有機溶媒との両方を溶解する性質を有しており、塗料用の溶剤、インキ用の溶剤、各種合成原料として、広く普及している。さらに、高純度IPAは、半導体製造装置における半導体基板のリンス部でも多量に使用されており、今後も使用量の増加が見込まれている。高純度IPAを製造するための粗IPAの精製方法としては、蒸留精製が知られている。（非特許文献1 参照）

[0003] 高純度IPAは、製造原価が高いため、高純度IPAが多量に使用される半導体基板のリンス部は、半導体の製造コストが上昇する一因となる場合があった。また、半導体基板のリンス部で使用した後に回収されるIPA廃液は、通常、燃焼処理されるが、この際に地球温暖化の原因とされる二酸化炭素を放出するため、環境保全の観点からも、IPA廃液の廃棄量を低減させることが望まれていた。このため、IPA廃液を精製し、再使用することへの要求が高まっている（例えば、特許文献1 参照）。

[0004] ところで、半導体基板のリンス部は、半導体基板の洗浄部の後段に隣接して設けられることが一般的である。半導体基板の洗浄部に使用される洗浄液は、通常、超純水や高含水液が用いられるため、半導体基板のリンス部では、半導体基板の洗浄部で半導体基板の表面に付着した水分を取り除く操作が実施される。従って、半導体基板のリンス部から回収されるIPA廃液は、低含水液になる。また、IPAは、半導体製造装置における現像部、プリウエット部でも多量に使用されており、さらに、半導体製造装置において、種々の目的で水も使用されることが多い。従って、半導体基板のリンス部を備

える半導体製造装置からは、IPA含水廃液が排出される。例えば、特許文献2では、IPA含水廃液の水含有量として5質量%程度が想定されている。このようなIPA含水廃液からIPAを回収する方法として、例えば、特許文献3では、含水量が5～15%であるIPA含水廃液を蒸留精製することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-144410号公報

特許文献2：特開2014-55120号公報

特許文献3：中国特許公開第112999679号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：有機合成化学，第35巻第9号，1977年，762-766頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 他方で、半導体製造装置では、洗浄部やリンス部において、IPA以外の種々の化合物が使用されている。IPA以外の種々の化合物としては、例えば、現像部で使用するフォトリソ材料の溶媒成分、各種目的で使用される接着剤の溶剤成分が挙げられる。従って、洗浄部やリンス部を経て、半導体製造装置から排出されるIPA廃液は、水の他に、これらの溶剤成分が含まれている。

[0008] 本発明者が、IPA廃液を精製し、半導体製造装置に供することが可能な高純度IPAの製造を検討した結果、IPA廃液から除去することが困難な溶剤成分として、ギ酸ブチルが存在することが判明した。従って、本発明の目的は、不純物として、ギ酸ブチルを含む粗IPAから純度が高い精製IPAを製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の課題に鑑み、粗IPAの蒸留精製によるギ酸ブチルの分離除去を検討した結果、精製IPAの製造が困難であることが判明した。具体的には、粗IPA中に水が含まれず、ギ酸ブチルが含まれる場合、ギ酸ブチルとIPAとの共沸混合物が得られるため、非加圧条件下で蒸留しても、ギ酸ブチルを分離除去することが困難である。一方、粗IPA中に水、及びギ酸ブチルが含まれる場合、非加圧条件下で蒸留すると、ギ酸ブチルを低沸不純物として、分離除去することが可能である。しかしながら、IPAと水との共沸混合物が得られるため、共沸蒸留する必要があり、精製IPAの製造が煩雑となる。さらに、粗IPA中にギ酸や1-ブタノールがさらに含まれる場合、粗IPAを脱水することによって、ギ酸ブチルが再び生成してしまうことも判明した。

[0010] 上記知見を基に、粗IPA中に水が含まれず、ギ酸ブチルが含有される場合における精製IPAの製造方法を検討した結果、粗IPAを加圧蒸留することにより、蒸留塔の塔頂からの留出液として、ギ酸ブチルが高度に除去された精製IPAが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明の一態様は、不純物としてギ酸ブチルを含む粗イソプロピルアルコールから精製イソプロピルアルコールを製造する方法であって、粗イソプロピルアルコールを加圧蒸留する加圧蒸留工程を含む、精製イソプロピルアルコールの製造方法である。上記本発明の一態様においては、以下の態様をとることが好ましい。

[0012] (1) 前記粗イソプロピルアルコール中のイソプロピルアルコールに対するギ酸ブチルの比率が10質量ppb以上100000質量ppb以下であること。

(2) 絶対圧が120kPa以上1000kPa以下である条件下で、前記粗イソプロピルアルコールを加圧蒸留すること。

(3) ギ酸イオン、1-ブタノール、及び水を含む粗イソプロピルアルコールの原液を脱水して前記粗イソプロピルアルコールを得る脱水工程をさらに含むこと。

(4) 前記粗イソプロピルアルコールの原液中のイソプロピルアルコールに対するギ酸イオンの比率が10質量ppb以上100000質量ppb以下であること。

(5) 前記粗イソプロピルアルコールの原液中のイソプロピルアルコールに対する1-ブタノールの比率が10質量ppb以上100000質量ppb以下であること。

(6) 前記粗イソプロピルアルコールの原液が、半導体製造装置から回収された廃液であること。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、不純物としてギ酸ブチルを含む粗IPAから純度が高い精製IPAを製造することができる。従って、半導体基板のリンス部を備える半導体製造装置等から回収されたIPA廃液を、高純度IPAに簡便に再生することができ、高純度IPAは、半導体薬液、特に、半導体基板のリンス液として使用でき、産業上の価値は極めて大きい。

図面の簡単な説明

[0014] [図1A]圧力毎の液相IPAと気相IPAのモル分率を示すグラフの全体図である。

[図1B]圧力毎の液相IPAと気相IPAのモル分率を示すグラフのモル分率が高い範囲の拡大図である。

[図2]実施例6で使用した低沸蒸留塔を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本実施形態の精製IPAの製造方法は、不純物としてギ酸ブチルを含む粗IPAから精製IPAを製造する方法であって、粗IPAを加圧蒸留する加圧蒸留工程を含む。本実施形態の精製IPAの製造方法により、不純物としてギ酸ブチルを含む粗IPA中のギ酸ブチルを高度に除去することができる理由の詳細は不明であるが、本発明者らは、以下の通り推測している。上述のとおり、半導体製造装置から排出されるIPA廃液中には、水、及びギ酸ブチルが含まれることがある。この場合、非加圧条件下で蒸留すると、ギ酸

ブチルを分離除去することが可能である。一方、IPA廃液中に水が含まれない場合、非加圧条件下で蒸留しても、ギ酸ブチルとIPAとの共沸混合物になるため、ギ酸ブチルを分離除去することは不可能である。一方、IPAの沸点以上、特に、100℃以上であると、IPAとギ酸ブチルの飽和蒸気圧差が大きくなり、ギ酸ブチルとIPAとの共沸混合物になりにくい状態となる。このため、加圧条件下で蒸留すると、ギ酸ブチルとIPAとの共沸混合物にならず、ギ酸ブチルを分離除去することが可能であると推測される。

[0016] 本明細書においては、特に断らない限り、数値A及びBについて、「A～B」という表記は、「A以上B以下」を意味するものとする。また、このような表記において、数値Bのみに単位を付した場合には、当該単位が数値Aにも適用されるものとする。以下の説明において、特に断らない限り、濃度を表す「ppm」、「ppb」、及び「ppt」は、実施例も含めていずれも質量基準である。以下、本実施形態の精製IPAの製造方法について詳述する。

[0017] <粗IPA>

本実施形態の精製IPAの製造方法において、不純物としてギ酸ブチルを含む粗IPAを加圧蒸留する。ギ酸ブチルは、常圧における沸点が約106℃である。粗IPAは、特に制限はなく、プロピレン法により、プロピレンと水とを反応させて得た反応生成物や、アセトン還元反応させて得た反応生成物であってもよいし、IPA廃液であってもよい。

[0018] 粗IPA中のイソプロピルアルコールに対するギ酸ブチルの比率は、特に制限されないが、10～100000ppbであることが好ましく、100～10000ppbであることがより好ましい。粗IPA中のイソプロピルアルコールに対するギ酸ブチルの比率が上記範囲内にある場合に、本実施形態におけるギ酸ブチルの分離除去効果が顕著に発揮される。他方で、粗IPA中のイソプロピルアルコールに対するギ酸ブチルの比率が100000ppbを超える場合であっても、後述する加圧蒸留条件を調整することでギ酸ブチルを除去することが可能である。

[0019] 粗IPA中には、他の成分（例えば、水、アセトン、1-プロパノール）が含まれていても良い。このとき、粗IPA中のIPAの含有量が少ないと、精製IPAの製造に多数の工程を必要とするため、効率的ではなく、また、ギ酸ブチルの分離除去効率が低下する傾向にある。従って、粗IPA中のIPAの含有量は95%以上であることが好ましく、99%以上であることがより好ましい。粗IPA中のIPAの含有量が低い場合、公知の方法で不純物を除去した後に、本実施形態の精製IPAの製造方法に供することが好ましい。粗IPA中のIPAの含有量は、ガスクロマトグラフィーにより測定することができる。

[0020] また、粗IPA中に水が含まれていても良い。しかしながら、粗IPA中に多量に水が含まれている場合には、ギ酸ブチルの分離除去効率が低下する傾向にある。このため、本実施形態の精製IPAの製造方法は、水を含む粗IPAの原液を脱水して粗IPAを得る脱水工程をさらに含んでもよい。従って、粗IPA中の水の含有量は、1000ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましく、1～50ppmであることがさらに好ましい。水を含む粗IPAの原液を脱水する方法としては、蒸留、吸着、膜透過等が挙げられる。粗IPA中の水の含有量は、カールフィッシャー法により測定することができる。

[0021] <粗IPAの調製方法>

粗IPAの原液は、特に限定されない。以下、粗IPAの原液としてIPA廃液を用いる場合における粗IPAの調製方法について詳述する。なお、粗IPAの原液として、IPA廃液を水で希釈した液を用いてもよい。

[0022] <IPA廃液>

IPA廃液は、塗料、インキの製造や使用などの各種工業設備から排出されることが多々あり、これらの回収液も制限なく適用できるが、最も適するのは、半導体基板のリンス部を備える半導体製造装置から回収された廃液になる。特に、半導体基板のリンス部から回収された廃液は、精製IPAの製造に適した組成になり易く、好適に適用される。この他、半導体製造装置か

ら排出される、現像液、プリウェット液、エッチング液、洗浄液、剥離液、乾燥液等がIPA廃液に含まれていても良い。

[0023] IPA廃液中のIPAの含有量は、好ましくは5質量%以上95質量%以下、より好ましくは10～80質量%、特に好ましくは15～30質量%である。他方で、IPA廃液中の水の含有量は、好ましくは95質量%未満、より好ましくは20～90質量%、特に好ましくは70～85質量%である。IPA廃液中の水の含有量が多い場合、設備が巨大となり、輸送の費用が増大する傾向にある。

[0024] IPA廃液は、ギ酸イオン、ギ酸ブチル、及び1-ブタノールを含むことがある。IPA廃液中のIPAに対するギ酸イオン、ギ酸ブチル、及び1-ブタノールの合計量の比率は、好ましくは100～1000000ppb、より好ましくは1000～100000ppmである。IPA廃液中のIPAに対するギ酸イオン、ギ酸ブチル、及び1-ブタノールの合計量の比率が上記範囲内にある場合に、ギ酸ブチルの分離除去効果が顕著に発揮される。ギ酸ブチル、及び1-ブタノールが混入する原因としては、例えば、半導体洗浄工程の前工程で用いられることや、酢酸ブチルなどの不純物として混入することが考えられる。また、ギ酸イオンが混入する原因としては、例えば、半導体洗浄工程の前工程で用いられることや、酢酸やメタノールの不純物として混入することが考えられる。また、IPA廃液は、通常、空気の混入が管理されておらず、空気中の酸素が原因でギ酸が生成することがある。IPAが空気に触れるとギ酸が生成することが知られており、特に、水の存在下であると、ギ酸が生成しやすい。

[0025] IPA廃液は、ブテン、ペンテン、ヘキセン等のオレフィン類、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどのアルカン類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピレンアルデヒド等のアルデヒド類、アセトン、ブタノン等のケトン類、メタノール、エタノール、2-メチル-2-プロパノール等のアルコール類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化ビニル等のクロロアルカン類、トリメチルシリル化IPA、トリメチルシリル化エタノール

などのシリル化アルコール類等のIPAよりも低沸点の低沸不純物をさらに含んでいても良い。IPA廃液中のIPAに対する低沸不純物の合計量の比率は、好ましくは0.1～10000ppm、より好ましくは1～100ppmである。

[0026] さらに、IPA廃液は、IPAよりも高沸点の高沸不純物をさらに含んでいても良い。具体的には、半導体薬液の廃液、特に、洗浄液の廃液や乾燥液の廃液である場合に、IPA廃液は、鉄、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの金属類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオン、フッ化物イオンなどをアニオンとする塩類、クロトンアルデヒド、2-ペンタノンなどのアルデヒド・ケトン類、1-プロパノール、2-ブタノール、1-ブタノールなどのアルコール類、1-メトキシ-2-プロパノール、1-(2-メトキシプロポキシ)プロパン-2-オール、1-(2-メトキシ-2-メチルエトキシ)-2-プロパノールなどのエーテル類、トルエン、キシレン（オルト、メタ、パラ）などの芳香族類、オクタン、デカン、ヘキサデカンなどのアルカン類、酢酸イソプロピル、プロピオン酸イソプロピルなどのカルボン酸エステル類、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルなどのフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチルなどのアジピン酸エステル類等の高沸不純物をさらに含むことが多い。

[0027] <IPA廃液の脱水方法>

IPA廃液中に水が多量に含まれている場合には、IPA廃液を脱水することが好ましい。具体的には、IPA廃液を蒸留し、高沸蒸留塔の塔頂から、IPAと水との共沸混合物を含む留出液を抜き出した後、留出液を共沸蒸留し、IPAを含む缶出液を抜き出し、粗IPAを得る。この時、低沸不純物、及び高沸不純物の一部も分離除去することができる。

[0028] <IPA廃液中の低沸不純物、及び高沸不純物の除去方法>

IPA廃液中に低沸不純物、及び高沸不純物が含有する場合には、IPA廃液を蒸留して、IPA、及び水を含む第1缶出液を抜き出した後に、上記

のように第1缶出液中の水を除去して抜き出されたIPAを含む第2缶出液を蒸留して、缶出液として、粗IPAを得ることが好ましい。粗IPAを加圧蒸留することで、不純物を高度に除去することが可能である。

[0029] このとき、第2缶出液中のIPAに対するギ酸ブチルの比率が第1缶出液中のIPAに対するギ酸ブチルの比率よりも大きくなることもある。これは、第1缶出液中の水を除去している間にギ酸ブチルが生成しているためであると推測される。すなわち、IPA廃液中にギ酸イオン、及び1-ブタノールが含まれている場合、ギ酸イオン、及び1-ブタノールが脱水縮合してギ酸ブチルが生成していると推測される。精製IPA中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を可能な限り低減させる観点から、IPA廃液中のIPAに対するギ酸イオンの比率が10～100000ppbであることが好ましく、100～10000ppbであることがより好ましい。また、IPA廃液中のIPAに対する1-ブタノールの比率が10～100000ppbであることが好ましく、100～10000ppbであることがより好ましい。

[0030] IPA廃液中のIPAに対するギ酸イオンの比率は、イオンクロマトグラフで測定することができる。IPA廃液中のIPAに対するギ酸ブチル、及び1-ブタノールの比率は、GC/MSで測定することができる。

[0031] 上記方法によって粗IPAを調製することができる。

[0032] <粗IPAの加圧蒸留>

本実施形態の精製IPAの製造方法においては、粗IPAを加圧蒸留する。具体的には、絶対圧が大気圧以上である加圧条件下で粗IPAを蒸留する。ギ酸ブチルは、IPAよりも高沸点であるため、蒸留時に、共沸しなければ、缶出液として、抜き出すことができる。図1A、及び図1Bは、圧力毎の液相IPA(X軸)と気相IPA(Y軸)のモル分率を示すグラフである。ここで、IPAとギ酸ブチルの混合液を蒸留する際には、2成分系の気液平衡となるためにモル分率の合計値は1になる。圧力(絶対圧)が101kPaである場合、IPAのモル分率が0.96以上となると、対角線(液相と気相のIPAのモル分率が同一の線)と重なっている(図1B参照)。す

なわち、液相と気相のIPA、及びギ酸ブチルの濃度が同一であることを示す。このように、圧力（絶対圧）が101kPaであると、ギ酸ブチルとIPAは共沸し、粗IPAからギ酸ブチルを分離除去することが困難である。

[0033] 一方、圧力（絶対圧）が200kPa、及び300kPaである場合（図1B参照）、ギ酸ブチルとIPAは共沸せず、加圧蒸留時には、缶出液として、ギ酸ブチルを抜き出すことができる。加圧蒸留時の絶対圧は、120～1000kPaが好ましく、150～800kPaがより好ましく、200～500kPaがさらに好ましい。加圧蒸留時の絶対圧が120kPa未満であると、ギ酸ブチルを十分に分離除去できず、1000kPaを超えると、設備が高額になる。加圧蒸留時の温度は、所望の絶対圧におけるIPAの沸点で適宜設定すればよい。例えば、絶対圧が200kPaである場合のIPAの沸点は約100℃である。

[0034] 加圧蒸留塔は、棚段塔および充填塔のいずれであってもよいが、棚段塔であることが好ましい。加圧蒸留塔の理論段数は、好ましくは10～200段であり、より好ましくは20～100段である。棚段塔における棚段としては、例えば、十字流トレイ、シャワートレイ等が挙げられる。充填塔における充填物としては、例えば、ラシヒリング、レッシングリング等が挙げられる。塔および充填物の材質としては、例えば、鉄、ステンレス鋼、ハステロイ、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス、フッ素樹脂（例えば、ポリテトラフルオロエチレン）等が挙げられる。

[0035] 加圧蒸留塔において、原料供給段は、塔底までの段数が理論段数として5段以上であることが好ましく、塔頂までの段数が理論段数として5段以上であることが好ましい。なお、原料供給段の算定において、塔底、及び塔頂は理論段に含めない。加圧蒸留塔の全体の理論段は実際に運転を行って、組成分析することで確認することが好ましい。

[0036] 加圧蒸留塔の塔頂から留去された精製IPAの一部を還流させ、留出液として、精製IPAの残部を抜き出すことが好ましい。即ち、還流比（還流量／留出量）は、好ましくは1.1以上100以下、より好ましくは1.2以

上10以下、さらに好ましくは1.5以上5以下である。還流比、理論段数、及び絶対圧を調整し、塔底から抜き出されるIPA量をできるだけ減らしつつ、ギ酸ブチルを分離除去することが可能となり、高沸不純物としての、ギ酸ブチルが低減された精製IPAを得ることが可能となる。精製IPA中のIPAに対するギ酸ブチルの比率は、100ppb以下が好ましく、10ppb以下がより好ましく、0.1ppb以下がさらに好ましい。

[0037] 本実施形態の精製IPAの製造方法における加圧蒸留工程は、他に蒸留工程がある場合、最後の蒸留工程として、行うことが好ましい。

[0038] 本実施形態の精製IPAの製造方法における加圧蒸留工程では、ギ酸ブチルを除去するとともに粗IPAに含まれる、IPAよりも高沸点の高沸不純物を除去することが可能である。高沸不純物としては、IPAよりも高沸点であれば、特に限定されないが、鉄、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの金属類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオン、フッ化物イオンなどをアニオンとする塩類、2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、ブタナール、3-メチルブタナール、3-メチルペンタナールなどの炭素数4～8のアルデヒド・ケトン類、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、1-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-メチルヘキサノール、1-オクタノール、2-メチルヘプタノールなどの炭素数3～8のアルコール類、1-メトキシ-2-プロパノール、1-(2-メトキシプロポキシ)プロパン-2-オール、1-(2-メトキシ-2-メチルエトキシ)-2-プロパノールなどのエーテル類、オクタン、デカン、ヘキサデカンなどの炭素数8～20のアルカン類、酢酸イソプロピル、プロピオン酸イソプロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチルなどのカルボン酸エステル類、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルなどのフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチルなどのアジピン酸エステル類等が

挙げられる。本実施形態の精製IPAの製造方法によれば、高沸不純物も高度に除去することが可能である。

[0039] このように塔底から抜き出された高沸不純物は、系外に排出し、高濃度の不純物を分離して、他の用途で利用してもよいし、燃料等として再利用してもよい。

[0040] <その他の工程>

精製IPAは、必要に応じて、吸着等により、さらに精製されていてもよい。例えば、精製IPAは、フィルター濾過により、金属粒子、無機粒子、有機粒子等が除去されていてもよいし、イオン交換樹脂等により、金属イオン等が除去されていてもよい。

実施例

[0041] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。なお、本実施例中、%およびppmは、特に記載が無い場合、質量基準である。また、サンプル中の不純物の含有量は、以下の方法により分析した。

[0042] (サンプル中の水の含有量の測定方法)

機器：カールフィッシャー水分計 CA-200 (三菱ケミカルアナリティック製)

サンプル中の水含有量が1%を超えると想定される場合は、サンプルをIPAで希釈した後、希釈したサンプル中の水の含有量を測定した。希釈に用いるIPA中の水の含有量は、事前に測定し、100ppm以下であることを確認した。サンプル中の水の含有量が1%以下であると想定される場合は、希釈せずにサンプル中の水の含有量を測定した。なお、想定したよりもサンプル中の水の含有量が多い場合、測定に時間がかかるだけで測定値には影響しない。また、サンプル中の水の含有量が100ppm以下である場合、露点-60℃以下のグローボックス中でサンプル5g以上をテルモシリンジで採取し、サンプル中の水の含有量を測定することが好ましく、本分析法は、サンプル中の水の含有量が1ppm以上であれば、定量可能である。

[0043] (サンプル中のIPAに対するギ酸ブチルの比率の測定方法)

＜A：サンプル中の水の含有量が1質量%以上である場合＞

サンプル中の水の含有量を95質量%とした後、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー質量分析法(HS/GC/MS)により、サンプル中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を分析した。なお、本分析法は、他に1-ブタノール、トリメチルシリル化IPAなどを高感度で分析可能である。また、本分析法の検出下限は、ギ酸ブチル1ppb、1-ブタノール1ppb、トリメチルシリルIPA1ppbであった。なお、SIMの数値は、定量したい化合物毎に任意に設定することが可能である。

[0044] ー測定条件ー

装置：ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)8890、5977B(アジレントテクノロジー製)、ヘッドスペースサンプラー8697(アジレントテクノロジー製)

注入モード：スプリットレス

キャリア：ヘリウム

カラム：DB-1(長さ60m、内径0.32mm、厚み5μm)(J&W Scientific製)

カラム温度：30℃で15分維持した後、20℃/分で250℃まで昇温し、さらに250℃で10分維持する。

カラム流量：1.4ml/分

注入口圧力：8.4psi

注入口温度：200℃

注入量：1mL(ヘッドスペース法におけるバイアル気相部)

イオン源温度：230℃

四重極温度：150℃

SIM(選択イオン検出)：56(ギ酸ブチル、1-ブタノール)、117(トリメチルシリル化IPA)

溶媒加熱温度(ヘッドスペース)：60℃

溶媒加熱時間(ヘッドスペース)：15分

＜B：サンプル中の水の含有量が1質量%未満である場合＞

ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC/MS)にて、サンプル中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を測定した。なお、本分析法は、他に1-ブタノール、トリメチルシリル化IPAなどを高感度で分析可能である。また、本分析法の検出下限は、ギ酸ブチル0.1ppb、1-ブタノール0.1ppb、トリメチルシリル化IPA0.1ppbであった。

[0045] なお、SIMの数値は定量したい化合物毎に任意に設定することが可能である。ギ酸ブチルは、IPAと共沸するため、常圧の濃縮法によって検出下限をさらに低くすることが難しい。本実施形態の精製IPAの製造方法のように、加圧条件下で濃縮したり、活性炭などの極性が低い物質を吸着しやすい吸着剤を用いたりすることで、検出下限をさらに低くすることができ、1ppt以下にすることも可能である。

[0046] ー測定条件ー

装置：ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)8890、5977B(アジレントテクノロジー製)

注入モード：スプリットレス

キャリア：ヘリウム

カラム：DB-1(長さ60m、内径0.32mm、厚み5μm)(J&W Scientific製)

カラム温度：30℃で15分維持した後、20℃/分で250℃まで昇温し、さらに250℃で10分維持する。

カラム流量：1.4ml/分

注入口圧力：8.4psi

注入口温度：200℃

注入量：5μL

イオン源温度：230℃

四重極温度：150℃

S I M（選択イオン検出）：5 6（ギ酸ブチル、1－ブタノール）、1 1
7（トリメチルシリル化 I P A）

[0047] （サンプル中の I P A に対するギ酸イオンの比率の測定方法）

サンプル中に含まれる有機酸イオンと各種アニオンは、濃縮イオンクロマトグラフィー法により、以下に示した測定装置、及び測定条件に従って、有機酸の同定、及び I P A に対する比率を評価した。

[0048] 装置名：I C S 2 1 0 0（T h e r m o F i s h e r S c i e n t i f i c 製）アニオン分析

検出器：電気伝導度検出器

カラム：I o n P a c A S 1 8

流量：1 m l / m i n

温度条件：3 0 ℃

勾配条件：2 m M、K O H → 1 5 分、5 m M、K O H → 2 5 分、4 0 m M、K O H → 4 0 分、4 0 m M、K O H

濃縮カラム：U T A C - L P 2

注入量：2 0 m l

検出下限：1 0 p p t（ギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、イソ酪酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン）

[0049] <実施例 1>

オートクレーブ（日本耐圧硝子製）に 1 インチの S U S 管を取り付けて、S U S 管に S U S 製のヘリパック（トウトクエンジ製）を 5 0 c m の高さまで入れ、塔頂を水道水で冷却し、還流されるようにし、還流された液を抜き出せるような構造の加圧蒸留塔を設置した。I P A に対するギ酸ブチル（富士フィルム和光純薬製）の比率が 1 0 0 0 0 p p b になるように調整した粗 I P A 1 0 0 0 g をオートクレーブに入れた後、常圧で 3 0 分間還流し、系内のガスを抜き出した。次に、オートクレーブを密閉し、塔底の温度 1 1 0 ℃に設定し、粗 I P A を加圧蒸留した。このとき、塔底の温度が 1 1 0 ℃に

なったときの絶対圧は、約280kPaであった。また、30分おきに塔頂より、留出液として、精製IPAを約10g抜き出し、合計100g抜き出し、精製IPA中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を分析した結果、90ppbであった。加圧蒸留塔の理論段数は12段と推定された。

[0050] <比較例1>

オートクレーブを密閉せず、塔底の温度を83℃に設定した以外は、実施例1と同様に、粗IPAを加圧蒸留し、精製IPAを得た。精製IPA中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を分析した結果、10000ppbであった。

[0051] <実施例2>

プロセスシミュレーションソフトウェアAspenPlus（アスペンテクノロジー製）を用いて、加圧蒸留のシミュレーションを行った。

[0052] 具体的には、段数が80の棚段の加圧蒸留塔の塔底（2Lの容器）から缶出液を抜き出した。加圧蒸留塔は、塔頂（塔の最上段）にコンデンサーが設けられており、コンデンサーで凝縮した精製IPAの一部を塔頂に還流し、留出液として、精製IPAの残部を抜き出した。

[0053] 加圧蒸留塔の塔頂よりも30段下の原料供給段に、不純物としてギ酸ブチルを10000ppb含む粗IPAを10L/hで供給して、粗IPAを加圧蒸留した。このとき、塔頂の温度を93℃とし、塔頂の絶対圧を155kPaとした。また、還流量を2.5L/hとし、還流比を約1.5とし、コンデンサーから留出液を40ml/hで抜き出した。さらに、塔底3の液量が約1.5Lを維持するように、塔底から缶出液を約10mL/hで抜き出した。精製IPA中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を分析した結果、10ppbであった。

[0054] <実施例3>

塔頂の温度を101℃とし、塔頂の絶対圧を200kPaとした以外は、実施例2と同様に、加圧蒸留のシミュレーションを行った。精製IPA中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を分析した結果、0.1ppb以下であった。

た。

[0055] <実施例4>

塔頂の温度を110℃とし、塔頂の絶対圧を275kPaとした以外は、実施例2と同様に、加圧蒸留のシミュレーションを行った。精製IPA中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を分析した結果、0.1ppb以下であった。

[0056] <実施例5>

塔頂の温度を85℃とし、塔頂の絶対圧を110kPaとした以外は、実施例2と同様に、加圧蒸留のシミュレーションを行った。精製IPA中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を分析した結果、1000ppbであった。

[0057] <実施例6>

半導体基板のリンス部を備える半導体製造装置からIPA含水廃液を回収し、その3日分を廃液受入タンクに蓄積した。IPA含水廃液は、水の含有量が80%、IPAの含有量が20%であり、IPAに対する不純物の比率は、それぞれギ酸ブチル100ppb、ギ酸イオン21,000ppb、1-ブタノール5000ppb、トリメチルシリル化IPA5000ppbであった。IPA含水廃液に対して、水の含有量が90%、IPAの含有量が10%になるように、廃液受入タンクに水を供給し、粗イソプロピルアルコールの原液として、水含有量調整液を得た。

[0058] 低沸蒸留塔として、理論段数が20段であり、塔底3が2Lの容器であり、塔頂にコンデンサー2を設けた図2に示す低沸蒸留塔1を用いて、水含有量調整液4を蒸留した。低沸蒸留塔1の塔頂に、水含有量調整液4を10L/hで供給して蒸留した。このとき、塔頂の温度を75～85℃とし、塔頂の絶対圧を101kPaとした。また、還流量を10L/hとし、還流比を約1000とし、コンデンサー2から留出液5を10ml/hで排出し、焼却した。さらに、塔底3の液量が約1.5Lを維持するように、缶出液6として、IPA、及び水を含む第1缶出液を約10L/hで抜き出した。

[0059] 第1缶出液中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を測定したところ、1p

p b以下と検出下限以下であり、低沸蒸留塔により、ギ酸ブチルが除去されたことがわかる。

[0060] 高沸蒸留塔として、低沸蒸留塔1と同じ蒸留塔を用いて、第1缶出液を蒸留した。具体的には、第1缶出液を高沸蒸留塔の原料供給段に供給して蒸留し、塔頂より、IPAと水との共沸混合物（質量比87.5：12.5）を含む第1留出液を抜き出した。

[0061] 第1留出液を共沸蒸留塔の原料供給段に供給し、共沸蒸留した。このとき、エントレーナーとしてベンゼンを用い、塔頂から留出したベンゼンと水を分液して、水を排出し、ベンゼンを共沸蒸留塔に戻した。塔底より、水の含有量が100ppm以下であり、IPAを含む第2缶出液を抜き出した。

[0062] 第2缶出液中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を測定したところ、1000ppbであった。これは、第1缶出液中の水を除去している間にギ酸ブチルが生成したためであると推測される。また、第2缶出液中のIPAに対するトリメチルシリル化IPAの比率を測定したところ、2500ppbであった。

[0063] 低沸蒸留塔として、低沸蒸留塔1と同じ蒸留塔を用いて、第2缶出液を蒸留し、低沸不純物を塔頂より抜き出し、塔底より、缶出液として、低沸不純物が除去された粗IPAを得た。粗IPA中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を測定したところ、1000ppbであった。粗IPA中のIPAに対するトリメチルシリルIPAの比率を測定したところ、1ppb未満と検出下限以下だった。

[0064] 得られた粗IPAを使用した以外は、実施例1と同様に、粗IPAを加圧蒸留し、第2留出液を抜き出した。第2留出液中のIPAに対するギ酸ブチルの比率を分析した結果、8ppbであった。

[0065] 孔径100nmのフィルター、孔径10nmのフィルター、陽イオン交換フィルター、孔径2nmのフィルター（インテグリス製）の4種のフィルターで、第2留出液をろ過し、精製IPAを得た。精製IPA中のIPAに対する不純物の比率は、それぞれギ酸ブチル8ppb、ギ酸イオン0.5pp

b、1-ブタノール 2 p p b、トリメチルシリル I P A O. 1 p p b 未満であった。

符号の説明

- [0066] 1 : 低沸蒸留塔
 2 : コンデンサー
 3 : 塔底
 4 : 水含有量調整液
 5 : 留出液
 6 : 缶出液

請求の範囲

- [請求項1] 不純物としてギ酸ブチルを含む粗イソプロピルアルコールから精製イソプロピルアルコールを製造する方法であって、
前記粗イソプロピルアルコールを加圧蒸留する加圧蒸留工程を含む、精製イソプロピルアルコールの製造方法。
- [請求項2] 前記粗イソプロピルアルコール中のイソプロピルアルコールに対するギ酸ブチルの比率が10質量ppb以上100000質量ppb以下である、請求項1記載の精製イソプロピルアルコールの製造方法。
- [請求項3] 絶対圧が120kPa以上1000kPa以下である条件下で、前記粗イソプロピルアルコールを加圧蒸留する、請求項1又は2記載の精製イソプロピルアルコールの製造方法。
- [請求項4] ギ酸イオン、1-ブタノール、及び水を含む粗イソプロピルアルコールの原液を脱水して前記粗イソプロピルアルコールを得る脱水工程をさらに含む、請求項1記載の精製イソプロピルアルコールの製造方法。
- [請求項5] 前記粗イソプロピルアルコールの原液中のイソプロピルアルコールに対するギ酸イオンの比率が10質量ppb以上100000質量ppb以下である、請求項4記載の精製イソプロピルアルコールの製造方法。
- [請求項6] 前記粗イソプロピルアルコールの原液中のイソプロピルアルコールに対する1-ブタノールの比率が10質量ppb以上100000質量ppb以下である、請求項4又は5記載の精製イソプロピルアルコールの製造方法。
- [請求項7] 前記粗イソプロピルアルコールの原液が、半導体製造装置から回収された廃液である、請求項4記載の精製イソプロピルアルコールの製造方法。