

明 細 書

発明の名称：半導体処理液及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高純度イソプロピルアルコールからなる半導体処理液及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] イソプロピルアルコール（２－プロパノールとも称される）は、様々な用途で使用される有機溶媒であり、プロピレンを水和反応させて製造する水和法等により製造されている。

[0003] 通常、イソプロピルアルコールは、原料となるプロピレンを供給可能な石油化学コンビナートで製造されており、製造後には需要地まで輸送され、貯蔵タンクで保存される。このように、イソプロピルアルコールは、製造されてから使用されるまでに長期間に亘って保存されることが多い。このため、長期保存時におけるイソプロピルアルコール中の不純物の増加は深刻な問題となる。

[0004] 特に、長期保存によって不純物が増加したイソプロピルアルコールを半導体デバイス等の電子デバイスの洗浄用途に使用すると、洗浄及び乾燥後にイソプロピルアルコール中の不純物に由来する残渣が電子デバイスの表面に残ることがあった。

[0005] 例えば、特許文献１には、イソプロピルアルコール中に溶解している有機不純物がイソプロピルアルコールの蒸発とともに凝集して比較的大きなパーティクルとなり、それが被処理体に残存して粒子状汚染（粒子状欠陥）を生成することが記載されている。

[0006] このように、洗浄及び乾燥後の残渣は電子デバイスの欠陥発生の要因になるため、洗浄液として使用されるイソプロピルアルコール中の有機不純物の濃度、特に処理後の残渣となるイソプロピルアルコールよりも沸点が高い高沸不純物の濃度は、できる限り低減することが所望されている。また、イソ

プロピルアルコールよりも沸点が低い低沸不純物が存在する場合にも、長期保存時に容器内で種々の反応が進むことによって高沸不純物が生成する可能性があるため、イソプロピルアルコールを長期保存したとしても、洗浄及び乾燥後の残渣の原因となる有機不純物が増加しないイソプロピルアルコールが所望されている。

[0007] イソプロピルアルコールの保存中の不純物増加に関して、例えば、特許文献2には、イソプロピルアルコールの酸化反応によって生じるペルオキシラジカルに対する電子供与体をイソプロピルアルコール中に存在させることにより、酸化劣化の進行を高度に抑制でき、イソプロピルアルコールの保存中に生成するケトンを著しく低減できることが記載されている。

[0008] また、特許文献3には、イソプロピルアルコールを蒸留することにより、イソプロピルアルコールよりも沸点の高い高沸不純物を除去することが記載されている。また、特許文献3には、高沸不純物の除去に組み合わせて、イソプロピルアルコールよりも沸点の低い低沸不純物を蒸留により除去することが記載されている。また、特許文献3では、これらイソプロピルアルコール中の有機不純物が、半導体製造作業においてウェハーに残留して欠陥の原因になることが示唆されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2016-004902号公報

特許文献2：特開2016-179956号公報

特許文献3：特表2003-535836号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

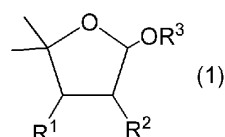
[0010] しかし、特許文献3では、高沸不純物及び低沸不純物の具体種は何ら明らかにされておらず、これら不純物の如何なるものがどのように作用し合って上記半導体用途での不具合を引き起こすのかは何も示されていない。このた

め、有機不純物の除去は通常の蒸留手法で実施されており、イソプロピルアルコールとして一般的な品質を得るレベルに留まっている。その結果、有機不純物の総量は、200～500 ppmという多さになっている（段落[0018]を参照）。

[0011] 本発明者らが検討したところ、ペルオキシラジカルに対する電子供与体をイソプロピルアルコール中に存在させるだけでは、濃度の上昇を抑制することができない不純物があることが分かった。特に、電子工業用のイソプロピルアルコールに要求される沸点120℃以上の不純物濃度50 ppb（質量基準）以下という管理値を満足するよう製造及び出荷時の品質管理を行ったとしても、輸送及び保存中に、有機不純物の濃度が上昇する場合があることが分かった。

[0012] さらに、本発明者らが検討したところ、上述した有機不純物には、 α 、 β -不飽和アルデヒド化合物とアルコールとの縮合によって生成される下記式（1）で表されるオキサラン化合物が存在し、このオキサラン化合物が保存中に経時的に増加することが分かった。

[0013] [化1]



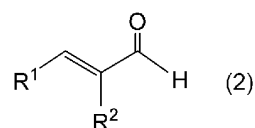
[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。但し、 R^1 及び R^2 の炭素数の合計は3以下である。 R^3 は、水素原子又はイソプロピル基を示す。]

[0014] 本発明は、高純度イソプロピルアルコールからなる半導体処理液であって、不純物であるオキサラン化合物の濃度が低く、且つ、このオキサラン化合物の濃度の経時的な増加が抑制された、長期保存安定性に優れた半導体処理、及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、イソプロピルアルコール（組成物）に不純物として含まれるオキシラン化合物を直接低減するだけでなく、下記式（2）で表される α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の濃度も特定量以下に制御することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。下記式（2）で示される α 、 β -不飽和アルデヒド化合物は、何らかの影響により、保存中にオキシラン化合物に変化するものと考えられる。これら不純物を共に低減することにより、オキシラン化合物の経時的な増加を抑制することが可能となり、オキシラン化合物の濃度が低濃度に維持されたイソプロピルアルコールが得られる。

[0016] [化2]



[式中、 R^1 及び R^2 は、上記式（1）と同義である。]

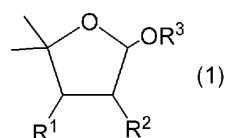
[0017] 従来、イソプロピルアルコールよりも沸点が高い有機不純物は、高沸不純物を除去する蒸留工程で除去されるものと考えられており、通常の工業的プロセスにおいて分離されない高沸不純物は、イソプロピルアルコールとの親和性が高いため分離が難しいとされてきた。このため、電子デバイスの洗浄用途に使用した場合に、被処理体に不可避量の有機不純物が残存するものと考えられている。しかも、イソプロピルアルコールをキャニスター缶や移送用のコンテナタンク等の密閉容器に収容し、長期保管した際には、こうした有機不純物の残渣が増加することも見出された。この現象は、上記密閉容器が、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂等の樹脂製やガラス製である場合にも有意に生じるが、ステンレス鋼、ハステロイ、インコネル、モネル等の金属製である場合に激しく、特に、ステンレス鋼、その中でもSUS304であったときに格別に顕著であった。

[0018] このような状況下において、本発明者らは、高沸不純物を高度に除去することにより、オキソラン化合物の濃度を高度に低減するとともに、該イソプロピルアルコールの保存中にオキソラン化合物を生成させる原因物質をも高度に低減することに成功した。その結果、長期保存を想定した加速試験を経ても、該オキソラン化合物の濃度を質量基準で25ppb以下に低く維持できるイソプロピルアルコールを初めて見出した。

[0019] 上記課題を解決するための具体的な手段には、以下の実施態様が含まれる。

<1> 高純度イソプロピルアルコールからなる半導体処理液であって、
SUS304製容器内で50℃、窒素雰囲気下、60日間保管したときの下記式(1)：

[化3]



[式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。但し、R¹及びR²の炭素数の合計は3以下である。R³は、水素原子又はイソプロピル基を示す。]

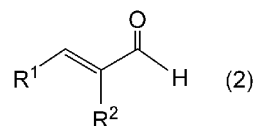
で表されるオキソラン化合物の濃度が、イソプロピルアルコールに対する質量基準で25ppb以下である、半導体処理液。

[0020] <2> 前記式(1)中のR¹及びR²の炭素数の合計が1～3である、<1>に記載の半導体処理液。

[0021] <3> 前記式(1)で表されるオキソラン化合物が、4,5,5-トリメチルテトラヒドロフラン-2-オール又は2-イソプロポキシ-4,5,5-トリメチルテトラヒドロフランである、<1>に記載の半導体処理液。

[0022] <4> 高純度イソプロピルアルコールからなる半導体処理液であって、
下記式(2)：

[化4]

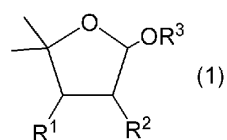


[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。但し、 R^1 及び R^2 の炭素数の合計は3以下である。]

で表される α 、 β -不飽和アルデヒド化合物を含有し、

前記式(2)で表される α 、 β -不飽和アルデヒド化合物と、下記式(1)：

[化5]



[式中、 R^1 及び R^2 は、前記式(2)と同義である。 R^3 は、水素原子又はイソプロピル基を示す。]

で表されるオキシラン化合物との合計の濃度が、前記式(2)で表される α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の濃度を該 α 、 β -不飽和アルデヒド化合物から誘導される前記式(1)中の R^3 がイソプロピル基であるオキシラン化合物の濃度に換算したときに、イソプロピルアルコールに対する質量基準で25ppb以下である、半導体処理液。

[0023] <5> 前記式(2)で表される α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の炭素数が4～6である、<4>に記載の半導体処理液。

[0024] <6> 前記式(2)で表される α 、 β -不飽和アルデヒド化合物がクロトンアルデヒドである、<4>に記載の半導体処理液。

[0025] <7> 水分量が、質量基準で0.1～100ppmである、<1>～<6>のいずれか1項に記載の半導体処理液。

[0026] <8> イソプロピルアルコールが、プロピレンの直接水和法により得られ

たものである、＜１＞～＜７＞のいずれか１項に記載の半導体処理液。

[0027] ＜９＞ ＜１＞～＜７＞のいずれか１項に記載の半導体処理液の製造方法であって、

含水量が８０質量％以上の粗イソプロピルアルコール水溶液を低沸蒸留塔で蒸留し、イソプロピルアルコールよりも沸点が低い低沸不純物を前記低沸蒸留塔の塔頂より留去させるとともに、低沸不純物が除去されたイソプロピルアルコール水溶液を前記低沸蒸留塔の塔底より得る低沸蒸留工程と、

前記イソプロピルアルコール水溶液を共沸蒸留塔で蒸留し、イソプロピルアルコールと水との共沸混合物を前記共沸蒸留塔の塔頂より留去させるとともに、イソプロピルアルコールよりも沸点が高い高沸不純物を前記共沸蒸留塔の塔底より排出する共沸蒸留工程と、

前記共沸混合物を脱水して高純度イソプロピルアルコールを得る脱水工程とを含み、

前記低沸蒸留工程では、前記低沸蒸留塔の塔内を流下する液を、該低沸蒸留塔に供給する前記粗イソプロピルアルコール水溶液に対して０．１体積％以上の割合で、該低沸蒸留塔の中間から側方流として抜き出し、該側方流の実質全量を系外に排出する、半導体処理液の製造方法。

[0028] ＜１０＞ 前記低沸蒸留工程における前記側方流の抜き出し位置が、前記低沸蒸留塔の上段より１０～５０％の位置である、＜９＞に記載の半導体処理液の製造方法。

[0029] ＜１１＞ 前記粗イソプロピルアルコール水溶液が、プロピレンの直接水合法により得られたものである、＜９＞又は＜１０＞に記載の半導体処理液の製造方法。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、高純度イソプロピルアルコールからなる半導体処理液であって、不純物であるオキソラン化合物の濃度が低く、且つ、このオキソラン化合物の濃度の経時的な増加が抑制された、長期保存安定性に優れた半導体処理、及びその製造方法を提供することができる。

[0031] オキソラン化合物はイソプロピルアルコールよりも沸点が高いため、オキソラン化合物を含むイソプロピルアルコールを電子デバイスの洗浄液として使用すると、洗浄及び乾燥後に残渣の原因となる可能性がある。この点、本発明の半導体処理液は、オキソラン化合物の濃度が極めて低く、しかもこの濃度が低く維持されるため、半導体製造工程の洗浄液として好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]半導体処理液を製造するための、高純度イソプロピルアルコールの代表的製造方法を示す工程図である。

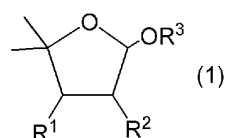
発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。以下の説明において、濃度を表す「%」、「ppm」、及び「ppb」は、実施例を含めていずれも質量基準である。

[0034] <半導体処理液>

本実施形態に係る半導体処理液は、高純度イソプロピルアルコールからなる半導体処理液であって、SUS304製容器内で50℃、窒素雰囲気下、60日間保管したときの下記式(1)で表されるオキソラン化合物の濃度が、イソプロピルアルコールに対する質量基準で25ppb以下に低く維持されるものである。

[0035] [化6]



[式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。但し、R¹及びR²の炭素数の合計は3以下である。R³は、水素原子又はイソプロピル基を示す。]

[0036] ここで、上記式(1)で表されるオキソラン化合物の濃度、及び後述する

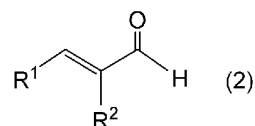
α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の濃度は、高純度イソプロピルアルコール中のイソプロピルアルコールの濃度を基準とした場合の濃度である。また、後述する水分量は、高純度イソプロピルアルコールの全体を基準とした場合の量である。これらの濃度又は量は、後述する測定方法によって測定される。

[0037] なお、本実施形態における高純度イソプロピルアルコールは、ガスクロマトグラフィーを用いた質量分析（GC/MS）により、水を除いた濃度で示した場合に、イソプロピルアルコールの濃度が99.99%以上、好ましくは99.999%以上であるものを意味する。

[0038] （不純物；オキシラン化合物）

本実施形態におけるオキシラン化合物は、上記式（1）で表される化合物であり、その多くは、下記式（2）で表される α 、 β -不飽和アルデヒド化合物が触媒下でアルコールと縮合して生成される。例えば、炭素数7のオキシラン化合物は、クロトンアルデヒドとイソプロピルアルコールとから生成される。

[0039] [化7]



[式中、 R^1 及び R^2 は、上記式（1）と同義である。]

[0040] ここで、上記式（2）で表される α 、 β -不飽和アルデヒド化合物のうち炭素数が4以上の化合物は、その沸点がイソプロピルアルコールの沸点よりも高く、通常の蒸留による精製で除去するのが困難である。他方で、炭素数が7以上になると、その沸点がイソプロピルアルコールの沸点よりも大幅に高くなり、通常の蒸留による精製である程度には除去できるようになる。このため、炭素数4～6の α 、 β -不飽和アルデヒド化合物を除去することで、本発明の効果がより顕著に発揮される。これら観点と、イソプロピルアル

コール中における含有量の多さから、 α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の中でもクロトンアルデヒドが最も代表的である。

[0041] 上記式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。また、 R^3 は、水素原子又はイソプロピル基を示す。炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。但し、 R^1 及び R^2 の炭素数の合計は3以下である。また、上記の理由から、 R^1 及び R^2 の炭素数の合計は1以上であることが好ましい。

[0042] 上記式(1)で表されるオキソラン化合物の一例を下記表1に示す。

[0043] [表1]

オキソラン 化合物の 炭素数	R^1	R^2	R^3	化合物名
6	水素原子	水素原子	水素原子	5,5-ジメチルテトラヒドロフラン-2-オール
7	メチル基	水素原子	水素原子	4,5,5-トリメチルテトラヒドロフラン-2-オール
	水素原子	メチル基	水素原子	3,5,5-トリメチルテトラヒドロフラン-2-オール
8	メチル基	メチル基	水素原子	3,4,5,5-テトラメチルテトラヒドロフラン-2-オール
	エチル基	水素原子	水素原子	4-エチル-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン-2-オール
	水素原子	エチル基	水素原子	3-エチル-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン-2-オール
9	水素原子	水素原子	イソプロピル基	2-イソプロポキシ-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン
	エチル基	メチル基	水素原子	4-エチル-3,5,5-トリメチルテトラヒドロフラン-2-オール
	メチル基	エチル基	水素原子	3-エチル-4,5,5-トリメチルテトラヒドロフラン-2-オール
	ノルマルプロピル基	水素原子	水素原子	4-プロピル-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン-2-オール
	水素原子	ノルマルプロピル基	水素原子	3-プロピル-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン-2-オール
	イソプロピル基	水素原子	水素原子	4-イソプロピル-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン-2-オール
	水素原子	イソプロピル基	水素原子	3-イソプロピル-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン-2-オール
10	メチル基	水素原子	イソプロピル基	2-イソプロポキシ-4,5,5-トリメチルテトラヒドロフラン
	水素原子	メチル基	イソプロピル基	2-イソプロポキシ-3,5,5-トリメチルテトラヒドロフラン
11	エチル基	水素原子	イソプロピル基	2-イソプロポキシ-4-エチル-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン
	水素原子	エチル基	イソプロピル基	2-イソプロポキシ-3-エチル-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン
	メチル基	メチル基	イソプロピル基	2-イソプロポキシ-3,4,5,5-テトラメチルテトラヒドロフラン
12	エチル基	メチル基	イソプロピル基	2-イソプロポキシ-4-エチル-3,5,5-トリメチルテトラヒドロフラン
	メチル基	エチル基	イソプロピル基	2-イソプロポキシ-3-エチル-4,5,5-トリメチルテトラヒドロフラン
	ノルマルプロピル基	水素原子	イソプロピル基	2-イソプロポキシ-4-プロピル-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン
	水素原子	ノルマルプロピル基	イソプロピル基	2-イソプロポキシ-3-プロピル-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン
	イソプロピル基	水素原子	イソプロピル基	2-イソプロポキシ-4-イソプロピル-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン
	水素原子	イソプロピル基	イソプロピル基	2-イソプロポキシ-3-イソプロピル-5,5-ジメチルテトラヒドロフラン

[0044] 上記式(1)で表されるオキソラン化合物の中でも、クロトンアルデヒド

に由来する R^1 がメチル基で、 R^2 が水素原子で、 R^3 が水素原子又はイソプロピル基である化合物、すなわち、4, 5, 5-トリメチルテトラヒドロフラン-2-オール及び2-イソプロポキシ-4, 5, 5-トリメチルテトラヒドロフランの濃度を低減するのが好ましい。

[0045] 本実施形態における高純度イソプロピルアルコールは半導体処理液として使用されるため、使用時に、上記式(1)で表されるオキシラン化合物の濃度が25 ppb以下であることが求められる。使用時における上記式(1)で表されるオキシラン化合物の濃度は、好ましくは10 ppb以下であり、より好ましくは2 ppb以下である。本実施形態における高純度イソプロピルアルコールを半導体製造工程における洗浄液として使用する場合には、洗浄及び乾燥後の被処理体上に残渣を残らないようにする点から、イソプロピルアルコールよりも沸点が高いオキシラン化合物が少なければ少ないほど(すなわち、0 ppbに近いほど)好ましい。但し、イソプロピルアルコールの工業的な製造、保存、及び輸送を考慮すると、オキシラン化合物の濃度の下限値は、0.1 ppb以上であることが好ましく、0.3 ppb以上であることがより好ましい。

[0046] 本実施形態における高純度イソプロピルアルコールは、上記式(1)で表されるオキシラン化合物の濃度が高度に低減できており、通常、製造直後のものであれば、該オキシラン化合物の濃度は5 ppb以下に低減できており、良好なものでは1 ppb以下に低減できている。それだけでなく、その保存中に該オキシラン化合物を生成させる原因物質をも高度に低減できており、高純度イソプロピルアルコールをSUS304容器内で50℃、窒素雰囲気下、60日間保管した場合(以下、この加速試験を単に「保管試験」とも称する)においても、上記オキシラン化合物の濃度を所望される低い値、すなわち25 ppb以下、好ましくは10 ppb以下、より好ましくは2 ppb以下の低い値に維持することができる。このような保管試験後でもオキシラン化合物の増加が抑制される性状により、半導体デバイス等の電子デバイスの洗浄用途に使用した際の残渣による不具合を大きく改善することができ

る。

[0047] 保管試験及びオキソラン化合物の濃度測定は、具体的には以下の方法で実施する。すなわち、SUS304製の内容積20Lの容器に、高純度イソプロピルアルコールを3L入れ、液中に窒素を2L/分で30分間供給し、脱酸素を行う。脱酸素後、酸素が入らないように密閉し、50℃の恒温槽で容器を60日間保管する。保管試験終了後、容器内のイソプロピルアルコールについて、オキソラン化合物の濃度をガスクロマトグラフィー質量分析法（GC-MS法）により測定する。なお、SUS304は、キャニスター缶や輸送用のコンテナタンク等の、高純度イソプロピルアルコールからなる半導体処理液の容器の材質として代表的なものであり、上述したように、保管中のオキソラン化合物の増加現象が特に顕著な材質である。

[0048] このような長期且つ高温の保管試験によってもイソプロピルアルコール中にオキソラン化合物を増加させない性状は、上記式（2）で表される α 、 β －不飽和アルデヒド化合物の濃度が高度に低減されていることに起因する。すなわち、こうした α 、 β －不飽和アルデヒド化合物は、イソプロピルアルコールの製造時に不可避免的に含まれるものであり、該化合物が含まれていることにより、オキソラン化合物は、イソプロピルアルコールの製造後から経時的に増加するものと考えられる。したがって、これら特定の不純物を高度に低減させることにより、上記保管試験での性状は満足される。

[0049] （不純物； α 、 β －不飽和アルデヒド化合物）

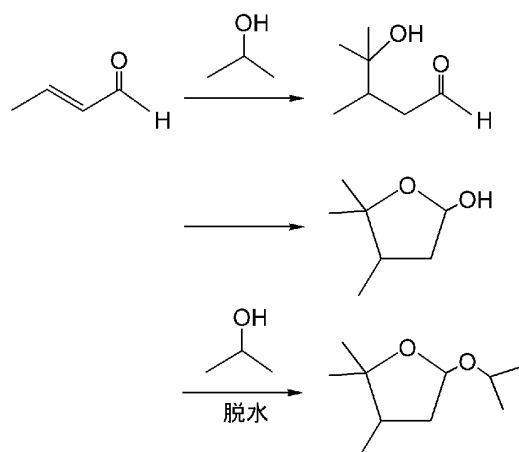
本実施形態において、高純度イソプロピルアルコールに含まれる上記式（2）で表される α 、 β －不飽和アルデヒド化合物を具体的に示すと、クロトナルデヒド、メタクロレイン、2－ペンテナール、エタクロレイン、2－メチル－2－ブテナール、2－エチル－2－ブテナール、2－メチル－2－ペンテナール、2－ヘキセナール、2－メチレンペンタナール、4－メチル－2－ペンテナール、2－イソプロピルアクロレイン等が挙げられる。 α 、 β －不飽和アルデヒド化合物の中でシーストランス異性体があるものは、シス体及びトランス体をそれぞれ含む。

[0050] 上記式（２）で表される α 、 β －不飽和アルデヒド化合物がイソプロピルアルコール中に含まれる要因として、「イソプロピルアルコールの原料であるプロピレン／アセトンに含まれている不純物」、「イソプロピルアルコールの合成反応の副生物」、「製造後のイソプロピルアルコールに含まれているアルコール化合物」等を挙げることができる。これらの要因により、通常、工業的に製造されたイソプロピルアルコールには、上記式（２）で表される α 、 β －不飽和アルデヒド化合物が不可避免的に混入している。

[0051] このように、上記式（２）で表される α 、 β －不飽和アルデヒド化合物は、反応の副生物として、また、反応工程、精製工程、保存中の酸化反応等によって生成する不純物であり、イソプロピルアルコール中に多く含まれているため、これまで厳密に濃度範囲を管理されていなかった。

[0052] しかし、本発明者らの検討によれば、例えば、イソプロピルアルコール中に α 、 β －不飽和アルデヒド化合物が含まれていると、イソプロピルアルコールと α 、 β －不飽和アルデヒド化合物とが下記反応式のように反応し、オキソラン化合物が誘導されて経時的に増加するものと考えられる。なお、下記反応式は、上記式（１）で表されるオキソラン化合物において、 R^1 がメチル基、 R^2 が水素原子、 R^3 がイソプロピル基となる場合の例示である。

[0053] [化8]

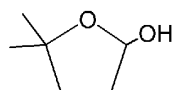


[0054] 上記反応式によれば、イソプロピルアルコール中に含まれるクロトンアル

デヒドの濃度を管理することで、クロトンアルデヒドに由来するオキシラン化合物の増加を抑制することができる。

[0055] イソプロピルアルコール中には、クロトンアルデヒド以外にも炭素数が異なる α , β -不飽和アルデヒド化合物が含まれており、クロトンアルデヒド以外の α , β -不飽和アルデヒド化合物によってもオキシラン化合物が誘導される。例えば、炭素数3のアクロレインとイソプロピルアルコールとの反応では、下記式で示されるオキシラン化合物が経時的に増加することになる。

[0056] [化9]



[0057] したがって、イソプロピルアルコール中に含まれる α , β -不飽和アルデヒド化合物の濃度を特定の範囲に管理することにより、オキシラン化合物の経時的な増加を抑制することができるようにすると推定される。

[0058] 高純度イソプロピルアルコールに含まれる上記式(2)で表される α , β -不飽和アルデヒド化合物の濃度は、半導体処理液としての使用時におけるオキシラン化合物の濃度の低さと、保管中における該オキシラン化合物の増加抑制とを考慮すれば、以下の要件を満足するように制御することが好ましい。すなわち、上記式(2)で表される α , β -不飽和アルデヒド化合物と、上記式(1)で表されるオキシラン化合物との合計の濃度が、上記式(2)で表される α , β -不飽和アルデヒド化合物の濃度を該 α , β -不飽和アルデヒド化合物から誘導される上記式(1)中の R^3 がイソプロピル基であるオキシラン化合物の濃度に換算したときに、イソプロピルアルコールに対する質量基準で25ppb以下(より好ましくは10ppb以下、さらに好ましくは2ppb以下)となるように制御することが好ましい。

[0059] 上記式(2)で表される α , β -不飽和アルデヒド化合物が上記式(1)で表されるオキシラン化合物に変化すると、その分子量は増加するが、その

程度は、上記式（１）の R^3 にイソプロピル基が導入された化合物であっても概ね２～２．５倍程度ある。また、上記式（２）で表される α 、 β －不飽和アルデヒド化合物の全てが上記式（１）で表されるオキシラン化合物に変化する訳ではない。例えば、上記保管試験での反応率は、通常は７割以下、多くの場合は５割以下である。このため、上述したように、高純度イソプロピルアルコールの製造直後において、オキシラン化合物の濃度を極微量に低減させて得ることも可能である。 α 、 β －不飽和アルデヒド化合物とオキシラン化合物との合計濃度のほぼ全てを α 、 β －不飽和アルデヒド化合物が占めている系を勘案したとしても、 α 、 β －不飽和アルデヒド化合物の濃度が１０ppb以下、好ましくは５ppb以下、より好ましくは１ppb以下であれば、合計濃度で規定する上記範囲を満足するものになる。

[0060] α 、 β －不飽和アルデヒド化合物の濃度の下限値は、より少なければオキシラン化合物の生成を抑制できると考えられるため、０ppbであることが好ましい。但し、イソプロピルアルコールの工業的生産を考慮すると、下限値は０．０１ppbであることが好ましく、より好ましくは０．１ppbであり、さらに好ましくは０．５ppbである。

[0061] なお、不純物として含まれている α 、 β －不飽和アルデヒド化合物同士が縮合し、高沸点の有機物が保存中に生成される場合があり、これらの縮合物も洗浄及び乾燥後の残渣となる可能性がある。したがって、 α 、 β －不飽和アルデヒド化合物の濃度を特定の範囲に管理することにより、 α 、 β －不飽和アルデヒド化合物同士の縮合を防ぐこともできる。

[0062] （その他の不純物）

本実施形態における高純度イソプロピルアルコールは、製造上、不可避免的に混入する、その他の不純物を含んでもよい。不可避免的に混入する不純物としては、水、遊離酸、有機不純物、無機不純物等が挙げられる。そのうち有機不純物は、イソプロピルアルコールを蒸留する工程で分離されず、混入する有機不純物である。

[0063] （水）

本実施形態における高純度イソプロピルアルコールは、水分量が0.1～100ppmであることが好ましい。イソプロピルアルコール中の水分は、洗浄及び乾燥後の残渣やウォーターマークの原因となると考えられ、また、触媒として作用する虞もある。そのため、水分量は100ppm以下であることが好ましい。一方、オキソラン化合物が生成する反応は脱水反応のため、化学平衡を考慮すると、イソプロピルアルコール中に水分が存在している方が、オキソラン化合物の生成を抑制できるものと考えられる。そのため、水分量は0.1ppm以上であることが好ましい。高純度イソプロピルアルコールの半導体処理液としての使用、及びオキソラン化合物の生成抑制という点から、水分量は、1～50ppmであることがより好ましく、3～25ppmであることがさらに好ましい。

[0064] さらに、本実施形態における高純度イソプロピルアルコール中に含まれる上記式(2)で表される α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の質量と水分量とは、以下の関係を満足することが好ましい。具体的には、下記式(1)で表される比率 p が0.00002～0.01であることが好ましく、0.0001～0.001であることがより好ましい。

$$p = (\alpha, \beta\text{-不飽和アルデヒド化合物の質量}) / (\text{水分量}) \cdots (1)$$

[0065] 上述したとおり、オキソラン化合物が生成する反応は脱水反応であり、化学平衡を考慮すると、イソプロピルアルコール中に存在する水分により、オキソラン化合物の生成を抑制できると考えられる。そのため、上記比率 p が0.01を超えると、水が少なくなり、オキソラン化合物の生成が増加する傾向にあるものと考えられる。一方、上記比率 p が0.00002未満の場合には、 α 、 β -不飽和アルデヒド化合物が増加する傾向にあり、最終的にオキソラン化合物が増加する虞がある。

[0066] 以上の理由により、本実施形態における高純度イソプロピルアルコールにおいて、上記比率 p を0.00002～0.01の範囲に管理することにより、オキソラン化合物の生成をさらに抑制できるものと考えられる。

[0067] 本実施形態における高純度イソプロピルアルコールは、水分量をも管理することにより、より一層保存安定性に優れるものとなり、長期間の輸送や保管を行うことが可能となる。そして、例えば、半導体製造工程における洗浄液として好適に使用することができる。

[0068] (その他の不純物：遊離酸)

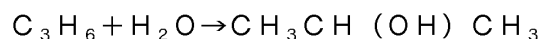
遊離酸は、高純度イソプロピルアルコールの製造上、不可避免的に混入し、オキシラン化合物の生成に触媒として作用すると推定される。このため、本実施形態における高純度イソプロピルアルコール中の遊離酸の濃度は、10 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは100 ppb以下であり、さらに好ましくは10 ppb以下である。下限値は低ければ低いほど好ましいが、工業的な製造、保存、及び輸送を考慮すると、通常は0.1 ppb以上である。

[0069] <高純度イソプロピルアルコールの製造方法>

本実施形態における高純度イソプロピルアルコールは、上述した性状が満足されるものが得られる限り、如何なる方法で製造されたものであってもよい。例えば、高純度イソプロピルアルコールは、プロピレンの直接水和反応により粗イソプロピルアルコール水溶液を得る反応工程と、粗イソプロピルアルコール水溶液を精製して高純度イソプロピルアルコールを得る精製工程とを経て製造される。

[0070] [反応工程]

反応工程におけるプロピレンの直接水和反応は、次式で表される。下記の反応を反応器内で行い、反応混合物を得る。



[0071] 反応工程では、反応圧力を150～250 atm、反応温度を200～300℃とすることが好ましい。また、反応工程では、モリブデン系、タングステン系無機イオン交換体等の各種のポリアニオンの酸触媒を使用することができる。酸触媒の中でも、反応活性の点から、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、及びケイモリブデン酸からなる群より選択される少なくとも

も1種が好ましい。このような反応条件を採用することによって、反応生成物であるイソプロピルアルコールの選択率をより高くすることが可能となり、不純物、特に、有機酸、炭素数4以上の高沸点化合物、上記式(2)で表される α 、 β -不飽和アルデヒド化合物、上記式(1)で表されるオキサラン化合物等が低減されたイソプロピルアルコールを得ることができる。

[0072] 上記の反応で生成したイソプロピルアルコールを含む反応混合物は、水相に溶けた状態で反応器から抜き出す。そして、圧力及び温度を下げて、水相に溶解している未反応のプロピレンを気体として分離し、反応生成物を回収する。分離したプロピレンは、原料として再び使用される。

[0073] [精製工程]

上記の反応工程により、通常、含水量が80%以上の粗イソプロピルアルコール水溶液が得られる。精製工程では、この粗イソプロピルアルコール水溶液を精製して高純度イソプロピルアルコールを得る。この精製工程は、含水量が80%以上の粗イソプロピルアルコール水溶液を低沸蒸留塔で蒸留し、イソプロピルアルコールよりも沸点が低い低沸不純物を低沸蒸留塔の塔頂より留去させるとともに、低沸不純物が除去されたイソプロピルアルコール水溶液を低沸蒸留塔の塔底より得る低沸蒸留工程と、イソプロピルアルコール水溶液を共沸蒸留塔で蒸留し、イソプロピルアルコールと水との共沸混合物を共沸蒸留塔の塔頂より留去させるとともに、イソプロピルアルコールよりも沸点が高い高沸不純物を共沸蒸留塔の塔底より排出する共沸蒸留工程と、共沸混合物を脱水して高純度イソプロピルアルコールを得る脱水工程とを含むことが好ましい。特に、低沸蒸留工程では、低沸蒸留塔の塔内を流下する液を、該低沸蒸留塔に供給する粗イソプロピルアルコール水溶液に対して0.1体積%以上の割合で、該低沸蒸留塔の中間から側方流として抜き出し、該側方流の実質全量を系外に排出することが好ましい。この精製工程の概略を図1の工程図に示す。

[0074] (低沸蒸留工程)

低沸蒸留工程では、イソプロピルアルコールよりも沸点が低い低沸不純物

を低沸蒸留塔の塔頂より留去させるとともに、低沸不純物が除去されたイソプロピルアルコール水溶液を低沸蒸留塔の塔底より得る。

[0075] 例えば、図1において、反応工程で得られた粗イソプロピルアルコール水溶液は、導管1を通して低沸蒸留塔2に供給され、蒸留される。これにより、塔頂では、イソプロピルアルコールよりも沸点が低い低沸不純物（エチレン、プロピレン等のオレフィン類；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；など）が導管3から留去される。他方で、塔底では、低沸不純物が除去されたイソプロピルアルコール水溶液が導管4より排出される。

[0076] なお、粗イソプロピルアルコール水溶液にはオキシラン化合物が一定量含有されているが、同化合物はイソプロピルアルコールよりも沸点が高い（例えば、4，5，5-トリメチルテトラヒドロフラン-2-オールであれば、沸点：184℃）ため、導管4を流れるイソプロピルアルコール水溶液に含有される。

[0077] 高純度イソプロピルアルコール中の α ， β -不飽和アルデヒド化合物の濃度を高度に低減するためには、低沸蒸留工程において、低沸蒸留塔の塔内を流下する液を、該低沸蒸留塔に供給する粗イソプロピルアルコール水溶液に対して0.1体積%以上の割合で、該低沸蒸留塔の中間から側方流として抜き出し、該側方流の実質全量を系外に排出することが重要である。具体的には、図1において、低沸蒸留塔2の中間から側方流が、上述した抜き出し量で導管5に抜き出され、その実質全量が系外へ廃棄される。

[0078] ここで、高純度イソプロピルアルコールを製造する際に、粗イソプロピルアルコール水溶液を低沸蒸留塔で蒸留し、低沸不純物を除去することは、例えば特許文献3等に記載されているとおり公知である。しかし、その際に、低沸蒸留塔の中間で側方流を抜き出すことは、イソプロピルアルコールの収量を落としてしまうことになるため、一般には行われていない。

[0079] こうした中、本発明者らは、高純度イソプロピルアルコールを半導体処理液に用いた際に電子デバイスの欠陥発生の要因になる原因物質として上記オ

キソラン化合物を初めて見出し、しかも、該オキシソラン化合物が、イソプロピルアルコールの製造工程だけでなく、その保管中にも、 α 、 β －不飽和アルデヒド化合物を前駆体として生成するという特異な現象を見出した。そして、該 α 、 β －不飽和アルデヒド化合物の挙動を種々検討した結果、低沸蒸留塔の中間で側方流を抜き出し、その実質全量を廃棄するという独自の方法に至ったものである。

[0080] α 、 β －不飽和アルデヒド化合物の沸点は、炭素数3のアクロレインでは53℃であり、イソプロピルアルコールの沸点である82.5℃よりも低いが、炭素数が4以上になると、例えばトランスクロトンアルデヒドでは104℃と高くなり、イソプロピルアルコールの沸点を超える。したがって、このような高沸点の α 、 β －不飽和アルデヒド化合物は、低沸蒸留においては、オキシソラン化合物と同様に、本来なら塔底から排出されるイソプロピルアルコール水溶液に含有されるはずである。

[0081] そうであれば、このような高沸不純物は、本来は後段の共沸蒸留工程で、塔底より排出させて除去するのが常法になる。ところが、該 α 、 β －不飽和アルデヒド化合物は、水と同様にイソプロピルアルコールと共沸するため、塔底からの排出では高度に除去することは困難である。また、脱水後にイソプロピルアルコールの蒸留を行ったとしても、該 α 、 β －不飽和アルデヒド化合物はイソプロピルアルコールと共沸するため、高沸不純物としても低沸不純物としても除去することはできず、該 α 、 β －不飽和アルデヒド化合物を高度に低減することとは困難である。このため、従来の製造方法では、該 α 、 β －不飽和アルデヒド化合物の濃度が本実施形態で規定する値を満足するまで低減された高純度イソプロピルアルコールが得られていないのである。

[0082] こうした状況にあって、本発明者らは、低沸蒸留塔の中間部から側方流を抜き出し廃棄することで、高沸点の α 、 β －不飽和アルデヒド化合物であっても高度に除去することができることを見出した、これは、高沸点の α 、 β －不飽和アルデヒド化合物が、他の低沸不純物との親和性（或いはイソプロ

ピルアルコール水溶液中での相溶性の悪さ) からか、これらに随伴して塔内を上昇し中間部で濃縮されることに起因すると推測され、これは当業者にとっても予想外の挙動である。

[0083] 低沸蒸留工程において、低沸蒸留塔の中間からの側方流の拔出量は、低沸蒸留塔に供給する粗イソプロピルアルコール水溶液に対して0.1体積%以上であり、好ましくは0.1～1.0体積%、より好ましくは0.15～0.30体積%の割合である。この拔出量が0.1体積%よりも小さい場合、 α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の除去効果が不十分になる傾向がある。また、拔出量が過度に多すぎると、イソプロピルアルコールのロスが多くなり、効率性が低下する。

[0084] 側方流の抜き出しは、蒸留中に連続的に実施しても間欠的に実施してもよいが、連続的に実施することが好ましい。連続的に実施する場合、拔出量は、蒸留塔に供給される粗イソプロピルアルコールの毎分量に対して、蒸留中に抜き出される側方流の毎分量として求められる。

[0085] 低沸蒸留塔の中間から抜き出された側方流は、全量を廃棄するのが α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の除去性を高める観点から好ましいが、その除去効果が損なわれない少量であれば低沸蒸留塔に循環させても、実質全量を廃棄したものとして許容される。具体的には、低沸蒸留塔の中間から抜き出された拔出流に対して、その10質量%以下、より好ましくは1質量%以下を低沸蒸留塔に循環させても、本実施形態では許容される。

[0086] 低沸蒸留塔は、棚段式及び充填塔式のいずれであってもよいが、棚段式であるのが好ましい。棚段式における段数、又は段塔に換算した蒸留塔の相当段数に制限はないが、多すぎると蒸留設備の費用が嵩み、少なすぎると α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の低減が不十分となることから、10～100段であることが好ましく、15～80段であることがより好ましく、20～50段であることがさらに好ましい。棚段式における棚段としては、十字流トレイ、シャワートレイ等を用いることができる。充填塔式における充填物としては、ラシヒリング、レッシングリング等の公知の充填物が挙げられる。

。塔の材質、充填物の材質に制限はなく、鉄、SUS、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）等を用いることができる。

[0087] 低沸蒸留工程において、低沸蒸留塔における側方流の抜き出し箇所は、低沸蒸留塔の中間部であれば特に制限されるものではないが、 α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の除去性が高い点から、低沸蒸留塔の上段より10～50%の位置が好ましく、15～40%の位置がより好ましい。例えば、100段の蒸留塔では上から10～50段目の位置で抜き出すのが好ましい。抜き出す位置がこれ以外のところでは、 α 、 β -不飽和アルデヒドが十分に高濃度になっておらず、 α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の低減効果は小さい。また、側方流は、低沸蒸留塔の中間1か所から抜き出してもよいし、2か所以上から抜き出してもよい。2か所以上から抜き出す場合も、各抜き出し箇所は上記の範囲が好ましい。

[0088] 低沸蒸留塔への粗イソプロピルアルコール水溶液の供給箇所は、塔底から塔頂までのどの位置からでもよいが、中間部から供給するのが好ましい。より好ましくは、低沸蒸留塔の上段より10～50%の位置に供給する。

[0089] 低沸蒸留塔の塔頂からの留出物の還流比に制限はないが、多すぎると低沸蒸留塔が大きくなり設備の費用及び運転費用が嵩み、少なすぎるとイソプロピルアルコールの収率が減ることから、10～50000であることが好ましく、50～2000であることがより好ましく、100～1000であることがさらに好ましい。

[0090] 蒸留塔内の圧力には特に制限はないが、運転のし易さより、0.1～0.15 MPa（絶対圧）の常圧から微加圧で行うことが好ましい。塔頂及び塔底の温度については、上記圧力によって適宜設定すればよい。

[0091] （共沸蒸留工程）

共沸蒸留工程では、低沸蒸留工程で塔底から排出されたイソプロピルアルコール水溶液を共沸蒸留塔で蒸留し、イソプロピルアルコールと水との共沸混合物を共沸蒸留塔の塔頂より留去させるとともに、イソプロピルアルコー

ルよりも沸点が高い高沸不純物を共沸蒸留塔の塔底より排出する。

[0092] 例えば、図1において、低沸蒸留塔2の塔底から排出されたイソプロピルアルコール水溶液は、導管4を通して共沸蒸留塔6に供給され、蒸留される。イソプロピルアルコールと水との共沸温度は80.1℃であり、上記イソプロピルアルコール水溶液を同温度で蒸留することにより、塔頂では、イソプロピルアルコールと水との共沸混合物（水分量：約12%）が導管7から留去される。他方で、塔底では、水と共に高沸不純物が導管8から排出される。その際、イソプロピルアルコール水溶液に含有されていたオキソラン化合物も、該塔底から排出される高沸不純物の一種として高度に除去される。その結果、最終的に得られる高純度イソプロピルアルコールにおいて、該オキソラン化合物の含有量を上記所望する規程を満足させて低減させることが可能になる。

[0093] その他、共沸蒸留工程での蒸留は、低沸蒸留工程で説明した諸条件に準じて実施すればよい。

[0094] （脱水工程）

脱水工程では、共沸蒸留工程で得られた共沸混合物を脱水して高純度イソプロピルアルコールを得る。例えば、図1において、共沸蒸留工程で得られた共沸混合物は、導管7を通して脱水装置9に供給され、脱水される。そして、水が除去された高純度イソプロピルアルコール水溶液が導管10より排出される。

[0095] 脱水工程における脱水方法に特に制限はなく、蒸留、吸着、膜透過等が挙げられる。脱水蒸留を行う場合は、ジエチルエーテル、ベンゼン、トリクロロエチレン、ジクロロメタン等を加え、三成分共沸組成を作り、水を除去することができる。

[0096] 脱水して得られた高純度イソプロピルアルコールは、必要に応じて、さらに蒸留、吸着等の方法により精製してもよい。また、フィルター濾過により金属や無機粒子を除去してもよいし、イオン交換樹脂塔で金属イオンを除去してもよい。こうして有機化合物以外の不純物を除去することで、半導体処

理液としてより有利に使用できる。

[0097] 以上により得られた高純度イソプロピルアルコールは、キャニスター缶やコンテナタンク等の密閉容器に収容され、消費地まで移送される。特に、該密閉容器の材質が、ステンレス鋼、ハステロイ、インコネル、モネル等の金属製であった場合に、半導体処理液として、オキソラン化合物の含有量が少なく、欠陥の抑制効果に優れる効果が有意に発揮され、これは特に、ステンレス鋼、その中でもSUS304であったときにより顕著である。

[0098] 高純度イソプロピルアルコールを密閉容器に収容する際、容器内空隙に窒素ガス等の不活性ガスを充填することで、保存安定性をより高めることができる。また、移送後の密閉容器も窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスで封入することが好ましい。

[0099] 本実施形態における高純度イソプロピルアルコールは、電子デバイスの欠陥発生の要因になる原因物質が低減されていることから、半導体処理液として使用した場合に有用である。具体的には、電子デバイスの洗浄液、リンス液、水切り剤、現像液等として有用であり、特に洗浄液として有用である。

実施例

[0100] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0101] まず、不純物等の分析及び定量方法について説明する。

[0102] [オキソラン化合物の濃度の測定方法]

イソプロピルアルコール中に含まれる上記式(1)で表されるオキソラン化合物の濃度は、GC-MSを使用し、以下に示した測定条件で測定した。検出されたオキソラン化合物に対し、予め定量された標準物質のピーク面積と比較することで、検出されたオキソラン化合物の濃度を選択イオン検出法(SIM)により定量した。

[0103] ー測定条件ー

装置：7890B/5977B (アジレント・テクノロジー株式会社製)

分析カラム：CPWAX52CB (60m×0.5mm×0.50μm)

カラム温度：30℃（3分間保持）→5℃／分で昇温→100℃→10℃
／分で昇温→240℃（6分間保持）

キャリアガス：ヘリウム

キャリアガス流量：2 mL／分

注入口温度：240℃

試料注入法：パルスドスプリットレス法

注入時パルス圧：90 psi（2分）

スプリットベント流量：50 mL／分（2分）

ガスセーバー使用：20 mL／分（5分）

トランスファーライン温度：240℃

イオン源、四重極温度：230℃、150℃

－SIMモニターイオン－

m／Z：69、113、115

[0104] [α, β-不飽和アルデヒド化合物の濃度の測定方法1]

イソプロピルアルコール中に含まれる上記式（2）で表されるα, β-不飽和アルデヒド化合物の定量分析は、GC／MSを使用し、選択イオン検出法（SIM）で、以下に示す測定条件で測定した。α, β-不飽和アルデヒド化合物の標準物質を用い、定量下限を算出した結果、アクロレイン、トランスクロトンアルデヒド、トランス-2-ペンテナール、トランス-2-ヘキセナールの定量下限は5 ppbであった。

[0105] ー測定条件ー

装置：GC-2010 plus／QP2010 ultra（株式会社島津製作所製）

分析カラム：CPWAX52CB（60m×0.5mm×0.50μm）

カラム温度：75℃

キャリアガス：ヘリウム

キャリアガス流量：1 mL／分

注入口温度：150℃

試料注入法：スプリット法

スプリット比：1対5

トランスファーライン温度：230℃

イオン源、四重極温度：200℃

スキャンイオン： $m/Z = 30 \sim 300$

—SIMモニターイオン—

$m/Z : 56$ （アクロレイン分析）

$m/Z : 70$ （クロトンアルデヒド分析）

$m/Z : 84$ （2-ペンテナール分析）

$m/Z : 83$ （2-ヘキセナール分析）

[0106] $[\alpha, \beta]$ -不飽和アルデヒド化合物の濃度の測定方法2]

上述した α, β -不飽和アルデヒド化合物の濃度の測定方法の定量下限は5ppbであることから、イソプロピルアルコール中の α, β -不飽和アルデヒド化合物の濃度が5ppb以下であった場合には、以下の方法で、 α, β -不飽和アルデヒド化合物の2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）誘導体化処理を行い、続いて濃縮を行った後、 α, β -不飽和アルデヒド化合物の定量を行った。

[0107] すなわち、2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）100mgと2mol/Lの塩酸100mLとを混合し、DNPH塩酸溶液を調製した。イソプロピルアルコール50mLとDNPH塩酸溶液1mLとを混合し、窒素を1L/分でサンプルを約3時間風乾させることで、50倍濃縮を行い、1mLとした。得られた濃縮サンプルについて、以下の条件で高速液体クロマトグラフィー（HPLC）分析を行った。 α, β -不飽和アルデヒド化合物の標準物質を用い、定量下限を算出した結果、アクロレイン、トランス-クロトンアルデヒド、トランス-2-ペンテナール、トランス-2-ヘキセナールの定量下限は0.1ppbであった。

[0108] —測定条件—

装置：Ultimate 3000（サーモフィッシャーサイエンティフィ

ック社製)

カラム: Inertsil ODS-2 (ジールサイエンス株式会社製)

カラム充填物粒子径: $5\ \mu\text{m}$

カラム径: $2.1\ \text{mm}$

カラム長さ: $250\ \text{mm}$

流量: $0.2\ \text{mL}/\text{分}$

カラム温度: 40°C

検出器: UV ($360\ \text{nm}$)

サンプル注入量: $8\ \mu\text{L}$

移動相比: $0 \rightarrow 14\ \text{分}$: アセトニトリル/ $1\ \text{mM}$ 酢酸 + $2\ \text{mM}$ 酢酸アンモニウム = $48/52$ (一定)、 $14\ \text{分} \rightarrow 25\ \text{分}$: アセトニトリル/ $1\ \text{mM}$ 酢酸 + $2\ \text{mM}$ 酢酸アンモニウム = $48/52 \rightarrow 100/0$ (勾配)、 $25\ \text{分} \rightarrow 45\ \text{分}$: アセトニトリル/ $1\ \text{mM}$ 酢酸 + $2\ \text{mM}$ 酢酸アンモニウム = $100/0$ (一定)

[0109] [水分量の測定方法]

機器: カールフィッシャー水分計 AQ-7 (平沼産業株式会社製)

方法: 露点 -80°C 以下のグローボックス中で測定サンプル $0.8\ \text{g}$ をテラムシリンジで採取し、カールフィッシャー水分計にて測定した。

[0110] <実施例 1>

[粗イソプロピルアルコールの製造]

原料のプロピレンとしては、不純物として $40000\ \text{ppm}$ のプロパン、 $20\ \text{ppm}$ のエタン、 $8\ \text{ppm}$ のブテン、 $0.1\ \text{ppm}$ 以下のペンテン、 $0.1\ \text{ppm}$ 以下のヘキセンが含まれているものを準備した。また、原料の水としては、酸触媒であるリンタングステン酸を添加して pH を 3.0 に調整したものを準備した。 $10\ \text{L}$ の内容積を持つ反応器に、 110°C に加熱した水を $18.4\ \text{kg}/\text{h}$ (密度 $920\ \text{kg}/\text{m}^3$ であるから、 $20\ \text{L}/\text{h}$) の供給量で投入するとともに、プロピレンを $1.2\ \text{kg}/\text{h}$ の供給量で投入した

。

[0111] 反応器内での反応温度を280℃、反応圧力を250 atmとして、プロピレンと水とを反応させて粗イソプロピルアルコール水溶液を得た。生成したイソプロピルアルコールを含む反応生成物を140℃まで冷却し、圧力を18 atmへ減圧することにより、粗イソプロピルアルコール水溶液に含まれる水に溶解しているプロピレンを気体として回収した。回収したプロピレンは、原料として再利用するために、プロピレンの回収ドラムに投入した。このとき、供給したプロピレンの転化率は84.0%、プロピレンのイソプロピルアルコールへの選択率は99.2%であった。

[0112] [精製操作]

(低沸蒸留工程)

10 Lのフラスコをオイルバスに入れ、段数が20のオルダーショウ型蒸留塔を設置した。蒸留塔上段から2段目より10 L/hで粗イソプロピルアルコール水溶液を供給した。この粗イソプロピルアルコールの含水率は95%であった。オイルバス120℃、塔頂温度75～85℃、塔圧（ゲージ圧）0～10 kPaにて蒸留を行った。還流比を100、蒸留塔上段から3段目より17 mL/hで側方流を系外へ排出し（蒸留塔に供給する粗イソプロピルアルコール水溶液に対して0.17体積%）、10 Lフラスコ内の液量が約5 Lを維持するように約10 L/hで次工程へ送液した。

[0113] (共沸蒸留工程)

続いて、10 Lフラスコから排出されたイソプロピルアルコール水溶液10 Lを別の10 Lフラスコに入れ、オイルバス中に入れた。オイルバス温度120℃、フラスコ上部温度75～85℃にて加熱し、留去された蒸気を約25℃の水を通液させたリービッヒ冷却管で冷却して濃縮されたイソプロピルアルコール水溶液を得た。濃縮されたイソプロピルアルコールは、水との共沸組成となっており、含水率は12%であった。他方、10 Lフラスコの底部の釜残液は系外に排出させた。

[0114] (脱水工程)

共沸蒸留工程で得られた水との共沸組成であるイソプロピルアルコール 3 L と、ベンゼン 7 L とを 10 L フラスコに入れ、これをオイルバス中に入れた。オイルバス温度 90℃、フラスコ上部温度 65～75℃にて加熱した。発生した水及びベンゼンを含んだ蒸気は約 25℃の水を通液させたリービッヒ冷却管で冷却して水及びベンゼンを回収し、フラスコ内に脱水された高純度イソプロピルアルコールを得た。

[0115] 得られた高純度イソプロピルアルコールについて、 α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の濃度を測定したところ、アクロレイン、クロトンアルデヒド、2-ペンテナール、2-ヘキセナールがそれぞれ検出された。これら α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の合計濃度は約 1 ppb であった。また、オキシラン化合物の濃度は 0.1 ppb 以下であった。なお、得られた高純度イソプロピルアルコールは、水分量が 12 ppm であり、水を除いた濃度で示した場合に、イソプロピルアルコールの濃度が 99.999% 以上であった。

[0116] [保管試験]

次に、上記製造方法により得られた高純度イソプロピルアルコールの保存安定性を確認するため、下記に示す条件で保管試験を行った。

[0117] 高純度イソプロピルアルコール 3 L を、20 L の SUS304 容器に入れ、窒素を 1 L/分で 30 分間供給し、脱酸素を行った。脱酸素後、酸素が入らないように密閉した。50℃の乾燥機で密閉容器を 60 日間保存した。保管試験終了後、上述したオキシラン化合物の測定方法に従って測定したところ、オキシラン化合物の濃度は 1 ppb であった（表 2）。

[0118] このように、アクロレイン、クロトンアルデヒド、2-ペンテナール、2-ヘキセナールの合計濃度が約 1 ppb に低減された高純度イソプロピルアルコールは、保管試験後もオキシラン化合物の濃度が 1 ppb の低さであり、長期保存安定性に非常に優れていることが確認できた。

[0119] <実施例 2>

実施例 1 の高純度イソプロピルアルコールの製造方法において、低沸蒸留工程での蒸留塔からの側方流の抜き出し箇所を、蒸留塔上段から 7 段目に変

更する以外は、実施例 1 と同様にして、高純度イソプロピルアルコールを得た。得られた高純度イソプロピルアルコールは、水分量が 1 5 p p m であり、水を除いた濃度で示した場合に、イソプロピルアルコールの濃度が 9 9 . 9 9 9 % 以上であった。

[0120] 得られた高純度イソプロピルアルコールは、表 2 に示すとおり、 α , β - 不飽和アルデヒド化合物の合計濃度が約 1 p p b であった。また、オキシラン化合物の濃度は 0 . 1 p p b 以下であり、保管試験後も 1 p p b の低さであった。このことより、この高純度イソプロピルアルコールが、長期保存安定性に非常に優れていることが確認できた。

[0121] <実施例 3>

実施例 1 の高純度イソプロピルアルコールの製造方法において、低沸蒸留工程での蒸留塔からの側方流の抜き出し量を 1 2 m L / h に変更する以外は、実施例 1 と同様にして、高純度イソプロピルアルコールを得た。得られた高純度イソプロピルアルコールは、水分量が 1 3 p p m であり、水を除いた濃度で示した場合に、イソプロピルアルコールの濃度が 9 9 . 9 9 9 % 以上であった。

[0122] 得られた高純度イソプロピルアルコールは、表 2 に示すとおり、 α , β - 不飽和アルデヒド化合物の合計濃度が約 4 p p b であった。また、オキシラン化合物の濃度は 0 . 1 p p b 以下であり、保管試験後も 2 p p b の低さであった。このことより、この高純度イソプロピルアルコールが、長期保存安定性に優れていることが確認できた。

[0123] <実施例 4>

実施例 3 の高純度イソプロピルアルコールの製造方法において、低沸蒸留工程での蒸留塔からの側方流の抜き出し箇所を、蒸留塔上段から 7 段目に変更する以外は、実施例 3 と同様にして、高純度イソプロピルアルコールを得た。得られた高純度イソプロピルアルコールは、水分量が 1 4 p p m であり、水を除いた濃度で示した場合に、イソプロピルアルコールの濃度が 9 9 . 9 9 9 % 以上であった。

[0124] 得られた高純度イソプロピルアルコールは、表2に示すとおり、 α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の合計濃度が約5 ppbであった。また、オキソラン化合物の濃度は0.1 ppb以下であり、保管試験後も4 ppbの低さであった。このことより、この高純度イソプロピルアルコールが、長期保存安定性に優れていることが確認できた。

[0125] <実施例5>

実施例3の高純度イソプロピルアルコールの製造方法において、低沸蒸留工程での蒸留塔からの側方流の抜き出し箇所を、蒸留塔上段から11段目に変更する以外は、実施例3と同様に実施して、高純度イソプロピルアルコールを得た。得られた高純度イソプロピルアルコールは、水分量が15 ppmであり、水を除いた濃度で示した場合に、イソプロピルアルコールの濃度が99.999%以上であった。

[0126] 得られた高純度イソプロピルアルコールは、表2に示すとおり、 α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の合計濃度が約9 ppbであった。また、オキソラン化合物の濃度は0.1 ppb以下であり、保管試験後も8 ppbの低さであった。このことより、この高純度イソプロピルアルコールが、長期保存安定性に優れていることが確認できた。

[0127] <比較例1>

実施例1の高純度イソプロピルアルコールの製造方法において、低沸蒸留工程での還流比を全還流とし、蒸留塔から側方流を抜き出さない態様に変更する以外は、実施例1と同様にして、高純度イソプロピルアルコールを得た。得られた高純度イソプロピルアルコールは、水分量が12 ppmであり、水を除いた濃度で示した場合に、イソプロピルアルコールの濃度が99.99%以上であった。

[0128] 得られた高純度イソプロピルアルコールは、表2に示すとおり、 α 、 β -不飽和アルデヒド化合物の合計濃度が約38 ppbであった。また、オキソラン化合物の濃度は0.1 ppb以下であったが、保管試験後には35 ppbに大きく増加した。

[0129] <比較例 2>

実施例 1 の高純度イソプロピルアルコールの製造方法において、低沸蒸留工程での蒸留塔からの側方流の抜き出し量を 5 mL/h に変更する以外は、実施例 1 と同様にして、高純度イソプロピルアルコールを得た。得られた高純度イソプロピルアルコールは、水分量が 16 ppm であり、水を除いた濃度で示した場合に、イソプロピルアルコールの濃度が 99.999% 以上であった。

[0130] 得られた高純度イソプロピルアルコールは、表 2 に示すとおり、 α 、 β - 不飽和アルデヒド化合物の合計濃度が約 30 ppb であった。また、オキソラン化合物の濃度は 0.1 ppb 以下であったが、保管試験後には 28 ppb に大きく増加した。

[0131]

[表2]

	還流比	抜き出し 段数	側方流抜き出し (mL/h) (抜き出し割合*1)	水分量 (ppm)	α, β -不飽和アルデヒド化合物(ppb) (オキシラン化合物(R ³ :イソプロピル基)の換算濃度)				オキシラン 化合物 (ppb)	保管試験後の オキシラン 化合物 (ppb)
					アクリリン	クロトアルデヒド [*]	2-ヘキサナール	2-ヘキサナール		
実施例1	100	3	17 (0.17体積%)	12	0.1以下 (0.28以下)	1 (22)	0.1以下 (0.20以下)	0.1以下 (0.18以下)	0.1以下	1
実施例2	100	7	17 (0.17体積%)	15	0.1以下 (0.28以下)	1 (22)	0.1以下 (0.20以下)	0.1以下 (0.18以下)	0.1以下	1
実施例3	100	3	12 (0.12体積%)	13	0.1以下 (0.28以下)	4 (88)	0.1以下 (0.20以下)	0.1以下 (0.18以下)	0.1以下	2
実施例4	100	7	12 (0.12体積%)	14	0.1以下 (0.28以下)	5 (11)	0.1以下 (0.20以下)	0.1以下 (0.18以下)	0.1以下	4
実施例5	100	11	12 (0.12体積%)	14	0.1以下 (0.28以下)	9 (20)	0.1以下 (0.20以下)	0.1以下 (0.18以下)	0.1以下	8
比較例1	全還流	抜き出し無し		12	0.1以下 (0.28以下)	38 (84)	0.1以下 (0.20以下)	0.1以下 (0.18以下)	0.1以下	35
比較例2	100	3	5 (0.05体積%)	16	0.1以下 (0.28以下)	30 (66)	0.1以下 (0.20以下)	0.1以下 (0.18以下)	0.1以下	28

*1 蒸留塔に供給する粗イソプロピルアルコール水溶液に対する抜き出し割合

符号の説明

- [0132] 1, 3, 4, 5, 7, 8, 10 導管
- 2 低沸蒸留塔
- 6 共沸蒸留塔
- 9 脱水装置