



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202344677 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：112104703

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl. : C11D7/26 (2006.01)

C11D11/00 (2006.01)

H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/16 日本

2022-041318

(71)申請人：日商德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：保坂俊輔 HOSAKA, SHUNSUKE (JP)；德永貴史 TOKUNAGA, TAKASHI (JP)；

山下義晶 YAMASHITA, YOSHIAKI (JP)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：9 共 38 頁

(54)名稱

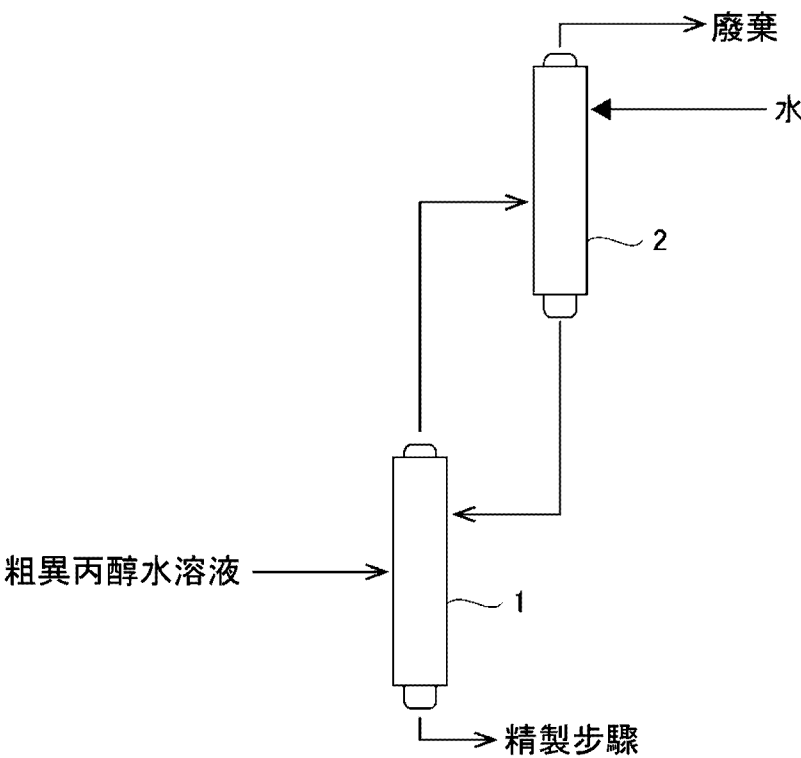
半導體清洗液及半導體清洗液的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種半導體清洗液，其包含異丙醇，其中，三級丁醇相對於異丙醇的質量比為 1ppm 以下。又，提供一種半導體清洗液的製造方法，其包含：第一蒸餾步驟，將包含作為雜質的三級丁醇之粗異丙醇水溶液供給至第一蒸餾塔的原料供給段，從前述第一蒸餾塔的塔頂抽出包含沸點比異丙醇更低低沸點雜質之第一蒸餾液，同時從前述第一蒸餾塔的塔底抽出第一塔底液；在前述第一蒸餾步驟中，以作為前述第一蒸餾塔的原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計為 3 段以上的段中的液相中的水的含率成為 15 質量%以上的方式，對於比前述第一蒸餾塔的原料供給段上方以理論段計為 2 段以上的規定的段，從前述第一蒸餾塔的外部供給含有水之流體。

指定代表圖：

圖8



符號簡單說明：

1:低沸蒸餾塔(第一蒸餾塔)

2:回收蒸餾塔(第二蒸餾塔)

【發明摘要】

【中文發明名稱】半導體清洗液及半導體清洗液的製造方法

【中文】

本發明提供一種半導體清洗液，其包含異丙醇，其中，三級丁醇相對於異丙醇的質量比為 1 p p m 以下。又，提供一種半導體清洗液的製造方法，其包含：第一蒸餾步驟，將包含作為雜質的三級丁醇之粗異丙醇水溶液供給至第一蒸餾塔的原料供給段，從前述第一蒸餾塔的塔頂抽出包含沸點比異丙醇更低的低沸點雜質之第一蒸餾液，同時從前述第一蒸餾塔的塔底抽出第一塔底液；在前述第一蒸餾步驟中，以作為前述第一蒸餾塔的原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計為 3 段以上的段中的液相中的水的含率成為 15 質量 % 以上的方式，對於比前述第一蒸餾塔的原料供給段上方以理論段計為 2 段以上的規定的段，從前述第一蒸餾塔的外部供給含有水之流體。

【指定代表圖】第 8 圖

【代表圖之符號簡單說明】

1：低沸蒸餾塔（第一蒸餾塔）

2：回收蒸餾塔（第二蒸餾塔）

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】半導體清洗液及半導體清洗液的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種半導體清洗液及半導體清洗液的製造方法。

【先前技術】

【0002】 以往在半導體製程中，是利用半導體清洗液清洗半導體基板、玻璃基板等基板後，加以乾燥。作為半導體清洗液，例如使用異丙醇。

【0003】 作為異丙醇的製造方法，例如已知丙烯的直接水合法（參照專利文獻1）。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0004】

專利文獻1：國際公開第2017/217279號

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0005】 然而，藉由丙烯的直接水合法所製造的異丙醇中包含作為雜質的三級丁醇，因此如果使用作為半導體清洗液，則擔心三級丁醇的殘渣會對半導體器件造成不良影響。因此，期望減少半導體清洗液中的三級丁醇的含率，

但是三級丁醇的沸點為 82 °C 而與異丙醇大致相同，因此難以分離三級丁醇。

【0006】 本發明的目的在於提供一種減少了三級丁醇的含率之半導體清洗液及能夠減少三級丁醇的含率之半導體清洗液的製造方法。

[解決問題的技術手段]

【0007】 本發明的一態樣是一種半導體清洗液，其包含異丙醇，其中，三級丁醇相對於異丙醇的質量比為 1 p p m 以下。

【0008】 上述半導體清洗液亦可以是：戊酮相對於異丙醇的質量比為 1 p p b 以上且 50 p p b 以下，巴豆醛相對於異丙醇的質量比為 0.5 p p b 以上且 10 p p b 以下。

【0009】 異丙醇可藉由丙烯的直接水合法來製造。

【0010】 本發明的另一態樣是一種半導體清洗液的製造方法，其包含：第一蒸餾步驟，將包含作為雜質的三級丁醇之粗異丙醇水溶液供給至第一蒸餾塔的原料供給段，從前述第一蒸餾塔的塔頂抽出包含沸點比異丙醇更低的低沸點雜質之第一蒸餾液，同時從前述第一蒸餾塔的塔底抽出第一塔底液；在前述第一蒸餾步驟中，以作為前述第一蒸餾塔的原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計為 3 段以上的段中的液相中的水的含率成為 15 質量% 以上的方式，對於比前述第一蒸餾塔的原料供給段上方以理論段計為 2 段以上的規定的段，從前述第一蒸餾塔的外部供給含有水之流體。

【0011】 上述半導體清洗液的製造方法可進一步包含：第二蒸餾步驟，將前述第一餾出液供給至第二蒸餾塔的原料供給段，從前述第二蒸餾塔的塔頂抽出包含前述低沸點雜質之第二餾出液，同時從前述第二蒸餾塔的塔底抽出第二塔底液；在第二蒸餾步驟中，對於前述第二蒸餾塔的規定的段，從前述第二蒸餾塔的外部供給水；在第一蒸餾步驟中，供給前述第二塔底液作為前述含有水之液體。

【0012】 前述第二蒸餾塔的規定的段可以是前述第二蒸餾塔的原料供給段與塔頂之間的段。

【0013】 上述半導體清洗液的製造方法可進一步包含：反應步驟，藉由丙烯的直接水合法來獲得前述粗異丙醇水溶液。

[發明的功效]

【0014】 根據本發明，能夠提供一種減少了三級丁醇的含率之半導體清洗液及能夠減少三級丁醇的含率之半導體清洗液的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0015】 圖1是水的含率為0質量%時的三級丁醇/異丙醇的x-y線圖。

圖2是水的含率為18質量%時的三級丁醇/異丙醇的x-y線圖。

圖3是水的含率為36質量%時的三級丁醇/異丙醇的x-y線圖。

圖 4 是水的含率為 54 質量 % 時的三級丁醇 / 異丙醇的 x - y 線圖。

圖 5 是水的含率為 72 質量 % 時的三級丁醇 / 異丙醇的 x - y 線圖。

圖 6 是水的含率為 90 質量 % 時的三級丁醇 / 異丙醇的 x - y 線圖。

圖 7 是水 / 異丙醇的 x - y 線圖。

圖 8 是示出本實施形態的半導體清洗液的製造方法中的低沸蒸餾步驟的一例之圖。

圖 9 是示出本實施形態的半導體清洗液的製造方法中的低沸蒸餾步驟的另一例之圖。

【實施方式】

【0016】 以下，一邊參照圖式一邊說明本發明的實施形態。

【0017】 < 半導體清洗液 >

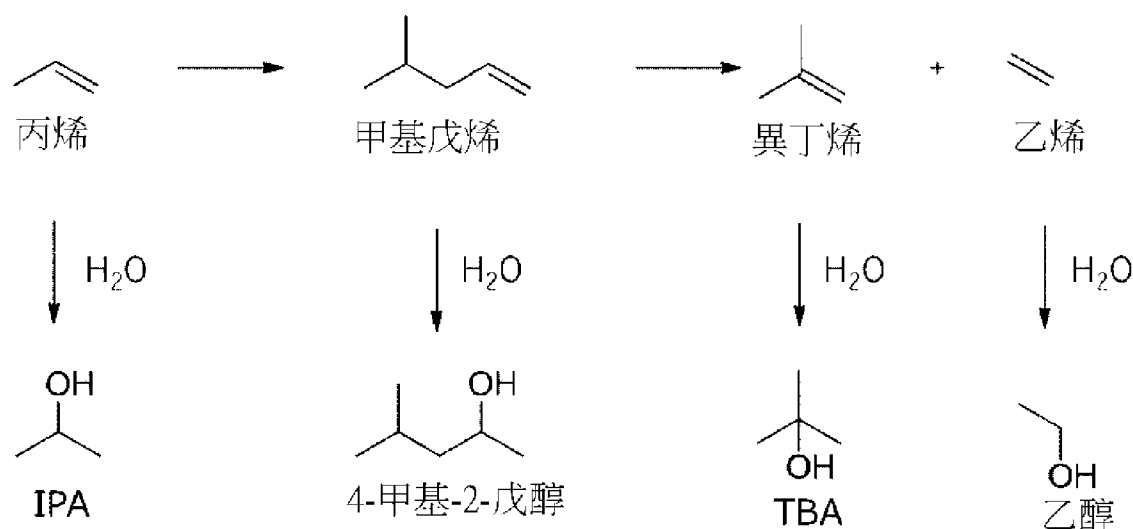
本實施形態的半導體清洗液包含異丙醇，三級丁醇相對於異丙醇的質量比為 1 ppm 以下，更佳是 0.5 ppm 以下，進一步更佳是 0.3 ppm 以下。因此，即便使用本實施形態的半導體清洗液來清洗基板，三級丁醇的殘渣仍不會對半導體器件造成不良影響。三級丁醇相對於異丙醇的質量比並無特別限制，如果過低，則成本增大，因此較佳是 0.01 ppm 以上，更佳是 0.1 ppm 以上。再者，三級丁醇相對於異丙醇的質量比是藉由氣相層析質譜法 (GC - MS 法) 來進行測

定。當半導體清洗液的水分濃度低於1%時，該測定只要是將半導體清洗液直接導入裝置的注射來進行分析即可，當半導體清洗液的水分濃度為1%以上時，較佳是藉由頂空GC-MS法來進行分析。

【0018】 例如能夠藉由丙烯的直接水合法來製造異丙醇。

【0019】 此時，即使原料的丙烯未包含異丁烯作為雜質，仍會生成三級丁醇作為副產物，因此推測異丙醇的製造時因丙烯的歧化反應而生成異丁烯(參照下述反應機制)。

【0020】



【0021】 又，藉由丙烯的直接水合法所製造的異丙醇雜質不可避免地混入有2-戊酮、巴豆醛等。本實施形態的半導體清洗液中的2-戊酮相對於異丙醇的質量比並無特別限定，例如是1ppb以上且50ppb以下，較佳是2ppb以上且30ppb以下。又，本實施形態的半導體清洗液中的巴豆醛相對於異丙醇的質量比並無特別限定，例如是0.5ppb以上且20ppb以下，較佳是2ppb以上且10ppb以下。

【0022】 當以將水除外後的含率表示時，本實施形態的半導體清洗液中的異丙醇的含率較佳是99.99質量%以上，進一步更佳是99.999質量%以上。

【0023】 本實施形態的半導體清洗液中的水的含率並無特別限定，例如是0.1質量ppm以上且100質量ppm以下，較佳是1ppm以上且20ppm以下。

【0024】 再者，能夠藉由下述的本實施形態的半導體清洗液的製造方法來製造本實施形態的半導體清洗液。

【0025】 < 半導體清洗液的製造方法 >

本實施形態的半導體清洗液的製造方法包含：第一蒸餾步驟，將包含作為雜質的三級丁醇之粗異丙醇水溶液供給至第一蒸餾塔的原料供給段，從第一蒸餾塔的塔頂抽出包含沸點比異丙醇更低的低沸點雜質之第一蒸餾液，同時從第一蒸餾塔的塔底抽出第一塔底液。此時，在第一蒸餾步驟中，以第一蒸餾塔的原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計為3段以上的段中的液相中的水的含率成為15質量%以上的方式，對於比第一蒸餾塔的原料供給段上方以理論段計為2段以上的規定的段、更佳是比第一蒸餾塔的原料供給段上方以理論段計為3段以上的規定的段、進一步更佳是比第一蒸餾塔的原料供給段上方以理論段計為5段以上的規定的段，從第一蒸餾塔的外部供給含有水之流體。藉此，半導體清洗液中的三級丁醇的含率減少。此時，較佳是第一蒸餾塔的原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計為3段以上的段中的液相中的水的含率成為15

質量%以上，更佳是4段以上的段中的液相中的水的含率成為15質量%以上。

【0026】 圖1～6中示出水的含率為0～90質量%時的三級丁醇/異丙醇的x-y線圖。

【0027】 由圖1～6可知，與水的含率為0質量%時相比，當水的含率為18～90質量%時，促進了異丙醇與三級丁醇的分離。因此，藉由第一蒸餾塔的原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計為3段以上的段中的液相中的水的含率成為15質量%以上，從而半導體清洗液中的三級丁醇的含率減少。

【0028】 圖7中示出水/異丙醇的x-y線圖。

【0029】 由圖7可知，例如水的含率為95質量%的水/異丙醇混合液在以理論段計為2段處，水的含率成為20質量%，在以理論段計為4段處，水的含率成為15質量%，在以理論段計為6段處，水的含率成為13質量%(共沸組成中的水的含率為12.5質量%)。因此，能夠以第一蒸餾塔的原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計為3段以上的段中的液相中的水的含率成為15質量%以上的方式，對於比前述第一蒸餾塔的原料供給段上方以理論段計為2段以上的規定的段，從第一蒸餾塔的外部供給含有水之流體。

【0030】 再者，含有水之流體可以是氣體，亦可以是液體。含有水之流體中的水的含率和水的供給量只要適宜加以調整即可。含有水之流體中的水的含率較佳是50質量%以上，進一步更佳是80質量%以上。水的供給量相對於原料

(包含作為雜質的三級丁醇之粗異丙醇水溶液)的供給量的質量比較佳是 $1/10 \sim 1/1000$ ，進一步更佳是 $1/50 \sim 1/200$ 。如果水的供給量過多，則系統內的水量變多，因此需要增大蒸餾塔的塔徑，需要從整個步驟的系統將多餘的水取出。如果水的供給量過少，則三級丁醇的分離變得不充分。

【0031】 作為較佳形態，能夠將下述共沸蒸餾步驟和脫水步驟中去除的水使用於下述反應步驟，能夠使用被供給於第一蒸餾塔的水來作為被用於反應步驟的水、運轉上些微損失的水的追加部分。

【0032】 [反應步驟]

本實施形態的半導體清洗液的製造方法可進一步包含：反應步驟，藉由丙烯的直接水合法來獲得粗異丙醇水溶液。反應步驟中的丙烯的反應是以反應式表示：



。藉由在反應塔實施這樣的反應，能夠獲得包含異丙醇之反應產物。

【0033】 在反應步驟中，較佳是將反應塔內的溫度及壓力分別設為 200°C 以上且 300°C 以下及 150 atm 以上且 250 atm 以下。又，在反應步驟中，例如能夠使用：鉬系、鎢系無機離子交換體等各種多價陰離子的酸觸媒。從反應活性的觀點來看，作為酸觸媒，較佳是磷鎢酸、矽鎢酸及矽鉬酸。

【0034】 將溶於水中的狀態的反應產物從反應塔中抽出。然後，藉由將反應產物冷卻，同時加以減壓，從而將溶於水中的未反應的丙烯作為氣體加以回收，而獲得粗異丙醇水溶液。所回收的丙烯作為原料重新使用。粗異丙醇水溶液中的水的含率較佳是80質量%以上，更佳是90質量%以上。

【0035】 (低沸蒸餾步驟)

本實施形態的半導體清洗液的製造方法包含第一蒸餾步驟，來作為將反應步驟中獲得的粗異丙醇水溶液加以蒸餾之低沸蒸餾步驟。

【0036】 圖8中示出低沸蒸餾步驟的一例。

【0037】 粗異丙醇水溶液藉由導管供給至低沸蒸餾塔(第一蒸餾塔)1的原料供給段，並加以蒸餾。此時，第一蒸餾塔1的塔頂設有冷凝器，將由冷凝器所冷凝而得的液體的一部分加以回流，將剩餘部分抽出作為第一餾出液。又，從第一蒸餾塔1的塔底抽出第一塔底液，並加以精製。

【0038】 此處，第一蒸餾塔1的回流比並無特別限定，例如是10以上且100以下，較佳是50以上且80以下。

【0039】 又，從第一蒸餾塔1的塔頂抽出的第一餾出液供給至回收蒸餾塔(第二蒸餾塔)2的原料供給段，並加以蒸餾。此時，第二蒸餾塔2的塔頂設有冷凝器，將由冷凝器所冷凝而得的液體的一部分加以回流，將剩餘部分抽出作為第二餾出液，並予以廢棄。又，對第二蒸餾塔2的規定的段供給水，較佳是對第二蒸餾塔2的原料供給段與塔頂之間的段供

給水。進一步，較佳是：從第二蒸餾塔2的塔底抽出第二塔底液，供給至比第一蒸餾塔1的原料供給段上方以理論段計為2段以上的規定的段；進一步更佳是供給至比第一蒸餾塔1的原料供給段上方以理論段計為5段以上的規定的段。

【0040】 此處，第二蒸餾塔2的回流比並無特別限定，例如是5以上且50以下，較佳是10以上且30以下。

【0041】 作為第一餾出液和第二餾出液中包含的低沸點雜質，可列舉例如：乙烯、丙烯、丁烯類、戊烯類、己烯類等烯烴類；甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷等烷類；乙醛、丁烯醛等醛類；丙酮、丁酮等酮類等。

【0042】 圖9中示出低沸蒸餾步驟的另一例。圖9除了省略第二蒸餾塔2，對於比第一蒸餾塔1的原料供給段上方以理論段計為2段以上的規定的段供給水來取代第二塔底液以外，其餘是與圖8相同的構成。

【0043】 粗異丙醇水溶液藉由導管供給至低沸蒸餾塔(第一蒸餾塔)1的原料供給段，並加以蒸餾。此時，第一蒸餾塔1的塔頂設有冷凝器，將由冷凝器所冷凝而得的液體的一部分加以回流，將剩餘部分抽出作為第一餾出液，並予以廢棄。又，對於比第一蒸餾塔1的原料供給段上方以理論段計為2段以上的規定的段供給水。進一步，從第一蒸餾塔1的塔底抽出第一塔底液，並加以精製。

【0044】 此處，第一蒸餾塔1的回流比並無特別限定，例如是10以上且100以下，較佳是50以上且80以下。

【0045】 再者，第一蒸餾塔1和第二蒸餾塔2各自可以是板式塔和填充塔中的任一種，較佳是板式塔。各蒸餾塔的理論段數並無特別限定，第一蒸餾塔1的理論段數較佳是5～80段，更佳是10～50段。第二蒸餾塔2的理論段數較佳是3～20段，更佳是5～15段。第一蒸餾塔1是板式塔時的實際段數只要適當調節成上述理論段數即可，例如是10段以上且100段以下，較佳是20段以上且70段以下。第二蒸餾塔2是板式塔時的實際段數例如是5段以上且30段以下，較佳是10段以上且25段以下。作為板式塔中的塔板，可列舉例如：錯流式塔板(cross-flow tray)、噴淋式塔板(shower tray)等。作為填充塔中的填充物，可列舉例如：拉西環(Raschig ring)、勒辛環(Lessing ring)等。作為塔和填充物的材質，可列舉例如：鐵、不銹鋼、赫史特合金(Hastelloy)、硼矽酸玻璃、石英玻璃、氟樹脂(例如聚四氟乙烯)等。

【0046】 又，設置第一蒸餾塔1和第二蒸餾塔2中的原料供給段的位置並無特別限定，較佳是比塔頂下方以理論段計為3段以上。

【0047】 進一步，第一蒸餾塔1和第二蒸餾塔2的壓力並無特別限定，例如是0.0～0.2 MPa。此時，第一蒸餾塔1和第二蒸餾塔2的塔頂和塔底的溫度只要根據壓力來適當設定即可。

【0048】 [精製步驟]

本實施形態的半導體清洗液的製造方法可進一步包含：精製步驟，將第一塔底液加以精製，而獲得本實施形態的半導體清洗液。

【0049】 精製步驟較佳是包含以下步驟：共沸蒸餾步驟，將第一塔底液供給至共沸蒸餾塔的原料供給段，並加以蒸餾，而獲得異丙醇與水之共沸混合物；脫水步驟，將異丙醇與水之共沸混合物加以脫水；高沸蒸餾步驟，將脫水後的共沸混合物供給至高沸蒸餾塔的原料供給段，並加以蒸餾，而獲得半導體清洗液。

【0050】 （共沸蒸餾步驟）

在共沸蒸餾步驟中，將第一塔底液加以蒸餾，來從共沸蒸餾塔的塔頂抽出異丙醇與水之共沸混合物作為餾出液，同時從共沸蒸餾塔的塔底抽出包含沸點比異丙醇更高的高沸點雜質之塔底液。

【0051】 具體而言，異丙醇與水的共沸溫度為 80.1°C ，因此藉由以 80.1°C 蒸餾第一塔底液，來從塔頂抽出異丙醇與水之共沸混合物。另一方面，在塔底抽出水以及高沸點雜質。

【0052】 此外，共沸蒸餾步驟只要依據低沸蒸餾步驟中說明的各條件來實施即可。

【0053】 （脫水步驟）

在脫水步驟中，將共沸蒸餾步驟中獲得的異丙醇與水之共沸混合物加以脫水。

【0054】 作為脫水方法，並無特別限定，可列舉：蒸餾、吸附、膜滲透等。再者，當將異丙醇與水之共沸混合物加以蒸餾時，能夠藉由加入二乙醚、苯、甲苯、三氯乙烯、二氯甲烷、己烯類等來製成三元共沸組成，從而去除水。

【0055】 （高沸蒸餾步驟）

在高沸蒸餾步驟中，將脫水步驟中脫水後的共沸混合物加以蒸餾，來從高沸蒸餾塔的塔頂抽出半導體清洗液作為餾出液，同時從高沸蒸餾塔的塔底抽出包含沸點比異丙醇更高的高沸點雜質之塔底液。

【0056】 （其他步驟）

高沸蒸餾步驟中獲得的半導體清洗液可根據需要而藉由吸附等方法來進一步加以精製，亦可藉由過濾器過濾來去除金屬粒子、無機粒子、有機粒子等，亦可藉由離子交換樹脂塔來去除金屬離子等。

【0057】 以上，說明了本發明的實施形態，但是本發明不限定於上述實施形態，在本發明的主旨的範圍內，可適當變更上述實施形態。

[實施例]

【0058】 以下，說明本發明的實施例，但是本發明不限定於實施例。再者，在未特別記載的情況下，本實施例中的%和ppm是以質量為基準。

【0059】 < 分析例 1 >

（含有高濃度水分之樣品中的水分濃度測定）

機器：Karl-Fischer水分計CA-200(商品名，三菱化學分析科技公司製造)

被認為樣品中的水分濃度超過數%之樣品以異丙醇(IPA)加以稀釋後，進行測定。用於稀釋的IPA中的水分濃度已事先測定並確認為100ppm以下。被認為水分濃度為數%以下之樣品是以不進行稀釋的方式進行分析。當水分比所設想更多時，只是測定需耗費時間，不會影響測定值。當測定100ppm以下的水分時，較佳是：在露點為-60℃以下的手套箱中以泰爾茂(TERUMO)注射器採取5g以上的測定樣品，利用Karl-Fischer水分計加以測定；本分析法只要存在1ppm以上的水分，就能夠進行定量。

【0060】 <分析例2>

(醛/酮濃度測定)

尤其是含有水之異丙醇中的醛/酮化合物是藉由本方法進行分析。再者，即使在不含有水的情況下，亦能夠藉由本方法同樣地進行分析。實行醛/酮化合物的2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生物化，繼而實行濃縮後，實行醛/酮化合物的定量。

【0061】 混合100mg DNPH和100ml的2mol/L的鹽酸，而製備DNPH鹽酸溶液。混合50ml異丙醇和1ml的DNPH鹽酸溶液，靜置1小時，然後實行50倍濃縮，而製成1ml。對於所獲得的濃縮樣品，在以下條件下實行高效液相層析(HPLC)分析。使用標準物質，計算定量下限，結果乙醛、丙醛、巴豆醛、2-戊酮的定量下限為0.1ppb。

【0062】 — 測定條件 —

裝置：Ultimate 3000 (商品名，賽默飛世爾科技公司製造)

管柱：Inertsil ODS-2 (商品名，GL Sciences 公司製造)

管柱填充物的粒徑：5 μ m

管柱徑：2.1 mm

管柱長度：250 mm

流量：0.2 ml/min

管柱溫度：40 °C

偵測器：UV (360 nm)

樣品注入量：10 μ l

移動相比：0 → 14 分鐘：乙腈 / 1 mM 乙酸 + 2 mM 乙酸銨：48 / 52 (固定)；14 分鐘 → 25 分鐘：乙腈 / 1 mM 乙酸 + 2 mM 乙酸銨：48 / 52 → 100 / 0 (梯度)；25 分鐘 → 45 分鐘：乙腈 / 1 mM 乙酸 + 2 mM 乙酸銨：100 / 0 (固定)

【0063】 < 分析例 3 - 1 >

(三級丁醇濃度測定)

含有水之異丙醇中包含的三級丁醇是利用頂空法，使用 GC-MS，在以下所示的測定條件下進行測定。使用標準物質，計算定量下限，結果水分濃度為 95 % 且異丙醇濃度 5 % 中的三級丁醇的定量下限為 5 ppb。

【0064】 — 測定條件 —

裝置：7890A / 5975C (商品名，安捷倫科技公司製造)

分析管柱：J & W DB - 1 (6 0 m × 0 . 3 2 m m , 5 μ m)

管柱溫度：3 5 °C (保持 2 分鐘) → 以 1 0 °C / 分鐘 進行升溫
→ 2 5 0 °C (保持 6 分鐘)

載體氣體：氮

注入時壓力：2 0 p s i

線速度：3 1 c m / 秒

注入口溫度：2 0 0 °C

試料注入法：分流法

分流比：1 比 5

注入量：1 m l

頂空加熱溫度：6 0 °C

頂空加熱時間：2 0 分鐘

傳輸線溫度：2 4 0 °C

離子源、四極的溫度：2 3 0 °C 、 1 5 0 °C

掃描離子： $m/z = 25 \sim 250$

S I M 監測離子：3 1 、 5 9

【0065】 < 分析例 3 - 2 >

(三級丁醇濃度測定)

異丙醇中包含的三級丁醇是使用 G C - M S ，在以下所示的測定條件下進行測定。使用標準物質，計算定量下限，結果三級丁醇的定量下限為 1 0 p p b 。

【0066】 — 測定條件 —

裝置：7 8 9 0 A / 5 9 7 5 C (商品名，安捷倫科技公司製造)

分析管柱：J & W DB - 1 (6 0 m × 0 . 3 2 m m , 5 μ m)

管柱溫度：35℃（保持2分鐘）→以10℃/分鐘進行升溫→
250℃（保持6分鐘）

載體氣體：氮

注入時壓力：20psi

線速度：31cm/秒

注入口溫度：200℃

試料注入法：不分流法

注入量：2μl

頂空加熱溫度：60℃

頂空加熱時間：20分

傳輸線溫度：240℃

離子源、四極的溫度：230℃、150℃

掃描離子： $m/z = 25 \sim 250$

SIM監測離子：31、59

< 實施例1 >

（反應步驟）

作為原料的丙烯，是準備包含作為雜質的丙烷（40000ppm）、乙烷（20ppm）、2-丁烯（5ppm）、異丁烯（0.1ppm以下）、戊烯（0.1ppm以下）、己烯（0.1ppm以下）之丙烯。又，作為原料的水，是準備添加有作為酸觸媒的磷鎢酸來將pH值調整成3.0後的水。

【0067】 在內容積為10L的反應塔中以18.4kg/h（20L/h）的供給量投入已加溫至110℃的水（密度0.92kg/L），同時以1.2kg/h的供給量投入丙烯。此

時，將反應塔內的溫度和壓力分別設為 280°C 和 250 atm ，來使丙烯與水進行反應，而獲得包含異丙醇之反應產物。繼而，藉由將丙烯回收塔內的溫度和壓力分別設為 140°C 和 18 atm ，來將反應產物中的溶於水的丙烯作為氣體加以回收，而獲得粗異丙醇水溶液。所回收的丙烯是投入丙烯的回收桶，以作為原料重新使用。此時，丙烯的轉化率為 84.0% ，丙烯轉化成異丙醇的選擇率為 99.2% 。又，粗異丙醇水溶液中的水的含率為 95% 質量 %。

【0068】 （低沸蒸餾步驟（第一蒸餾步驟和第二蒸餾步驟））

設置段數為 60 的奧德秀 (Oldershaw) 型低沸蒸餾塔 (第一蒸餾塔) 和段數為 20 的奧德秀型回收蒸餾塔 (第二蒸餾塔)。此處，第一蒸餾塔是塔底為 2 L 的容器，從塔底抽出第一塔底液。又，第一蒸餾塔在塔頂 (塔的最上段) 設有冷凝器，將由冷凝器所冷凝而得的液體的一部分回流至塔頂，抽出剩餘部分作為第一餾出液。另一方面，第二蒸餾塔是塔底為 500 mL 的容器，從塔底抽出第二塔底液。又，第二蒸餾塔在塔頂設有冷凝器，將由冷凝器所冷凝而得的液體的一部回流至塔頂，抽出剩餘部分作為第二餾出液。

【0069】 對於比第一蒸餾塔的塔頂 (1 段) 更下方 7 段的原料供給段 (8 段) 以 10 L/h 供給粗異丙醇水溶液，來將粗異丙醇水溶液加以蒸餾。此時，將塔頂的溫度設為 $75\sim 85^{\circ}\text{C}$ ，將塔壓 (表壓) 設為 $0\sim 10\text{ kPa}$ 。又，將回流量設為 2.5 L/h ，將回流比設為約 62.5，從冷凝器以 40 ml/h 抽出第一餾出

液。進一步，以第一蒸餾塔內的液量維持約1.5 L的方式從塔底以約10 L/h抽出第一塔底液。

【0070】 又，對於比第二蒸餾塔的塔頂更下方4段的原料供給段(5段)以40 ml/h供給第一餾出液，來將第一餾出液加以蒸餾。此時，將塔頂的溫度設為50～80℃，將塔壓(表壓)設為0～10 kPa。又，將回流量設為30 mL/h，將回流比設為約6，對第二蒸餾塔的塔頂以60 ml/h供給水。又，從第二蒸餾塔的塔底以95 ml/h抽出第二塔底液，並供給至第一蒸餾塔的塔頂。進一步，從第二蒸餾塔的冷凝器以5 ml/h抽出第二餾出液，並予以廢棄。

【0071】 (精製步驟)

對共沸蒸餾塔的原料供給段供給第一塔底液，來加以蒸餾，而獲得異丙醇與水之共沸混合物(質量比87.5：12.5)。繼而，將異丙醇與水之共沸混合物加以脫水後，使用高沸蒸餾塔來加以蒸餾，而獲得半導體清洗液。

【0072】 (第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬)

使用程序模擬軟體 Aspen Plus(艾斯本技術公司製造)來實施第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬。其結果，原料供給段(8段)至2段為止的液相中的水的含率維持在15質量%以上(參照表1)。此時，當將塔效率設為70%時液相中的水的含率維持在15質量%以上的是原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計的4.9段。再者，為了將原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數

計為3段以上的段中的液相中的水的含率設為15質量%以上，只比第一蒸餾塔的塔頂更下方3段的段(4段)、亦即比第一蒸餾塔的原料供給段(8段)更上方4段的段(4段)中的液相中的水的含率為15質量%以上即可。

【0073】 (第一蒸餾塔的4段中的液相中的水的含率的測定)

使用分析例1來分析從第一蒸餾塔的4段抽出的液相中的水的含率(參照表1)。

【0074】 (第一塔底液中的成分的含率的測定)

使用分析例2、4來分析第一塔底液中的成分(三級丁醇、水、2-戊酮、巴豆醛、乙醛、丙醛)的含率(參照表2)。

(半導體清洗液中的成分的含率的測定)

使用分析例2、4來分析半導體清洗液中的成分(三級丁醇、2-戊酮、巴豆醛、乙醛、丙醛)的含率。半導體清洗液的三級丁醇相對於異丙醇的質量比為0.6 ppm(參照表3)。又，半導體清洗液的2-戊酮相對於異丙醇的質量比為20 ppb，巴豆醛相對於異丙醇的質量比為10 ppb。

【0075】 <實施例2>

除了在(粗異丙醇水溶液的低沸蒸餾步驟)中對第二蒸餾塔的塔頂以120 ml/h供給水，從第二蒸餾塔的塔底以155 ml/h抽出第二塔底液並供給至第一蒸餾塔的塔頂以外，與實施例1同樣地進行，而獲得半導體清洗液。半導體清洗液的三級丁醇相對於異丙醇的質量比為0.3 ppm。又，

半導體清洗液的 2 - 戊酮相對於異丙醇的質量比為 20 p p b ，
巴豆醛相對於異丙醇的質量比為 8 p p b 。

【0076】（第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬）

使用程序模擬軟體 A s p e n P l u s (艾斯本技術公司製造) 來實施第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬。其結果，原料供給段 (8 段) 至 1 段為止的液相中的水的含率維持在 15 質量 % 以上。此時，當將塔效率設為 70 % 時液相中的水的含率維持在 15 質量 % 以上的是原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計的 5.6 段。

【0077】 < 實施例 3 >

除了在 (粗異丙醇水溶液的低沸蒸餾步驟) 中對第一蒸餾塔的原料供給段的上方 3 段從第二蒸餾塔的塔底供給第二塔底液以外，與實施例 2 同樣地進行，而獲得半導體清洗液。半導體清洗液的三級丁醇相對於異丙醇的質量比為 0.8 p p m 。又，半導體清洗液的 2 - 戊酮相對於異丙醇的質量比為 20 p p b ，巴豆醛相對於異丙醇的質量比為 10 p p b 。

【0078】（第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬）

使用程序模擬軟體 A s p e n P l u s (艾斯本技術公司製造) 來實施第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬。其結果，原料供給段 (8 段) 至 1 段為止的液相中的水的含率維持在 15 質量 % 以上。此時，當將塔效率設為 70 % 時

液相中的水的含率維持在15質量%以上的是原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計的5.6段。

【0079】 < 實施例4 >

除了在(粗異丙醇水溶液的低沸蒸餾步驟)中第二蒸餾塔的塔頂以360 ml/h供給水，從第二蒸餾塔的塔底以390 ml/h抽出第二塔底液並供給至第一蒸餾塔的塔頂以外，與實施例1同樣地進行，而獲得半導體清洗液。半導體清洗液的三級丁醇相對於異丙醇的質量比為0.15 ppm。又，半導體清洗液的2-戊酮相對於異丙醇的質量比為20 ppb，巴豆醛相對於異丙醇的質量比為7 ppb。

【0080】 (第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬)

使用程序模擬軟體 Aspen Plus (艾斯本技術公司製造)來實施第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬。其結果，原料供給段(8段)至4段為止的液相中的水的含率維持在15質量%以上。此時，當將塔效率設為70%時液相中的水的含率維持在15質量%以上的是原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計的3.5段。

【0081】 < 比較例1 >

除了在(粗異丙醇水溶液的低沸蒸餾步驟)中於不對第二蒸餾塔的塔頂供給水的情形下，從第二蒸餾塔的塔底以35 ml/h抽出第二塔底液並供給至第一蒸餾塔的塔頂以外，與實施例1同樣地進行，而獲得半導體清洗液。半導體清的三級丁醇相對於異丙醇的質量比為2.2 ppm。又，半導

體清洗液的2-戊酮相對於異丙醇的質量比為20ppb，巴豆醛相對於異丙醇的質量比為10ppb。

【0082】 又，實施第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬，結果原料供給段(8段)至5段為止的液相中的水的含率維持在15質量%以上。此時，當將塔效率設為70%時液相中的水的含率維持在15質量%以上的是原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計的2.8段。

【0083】 <比較例2>

除了在(粗異丙醇水溶液的低沸蒸餾步驟)中對第一蒸餾塔的原料供給段的上方1段從第二蒸餾塔的塔底供給第二塔底液以外，與實施例2同樣地進行，而獲得半導體清洗液。半導體清洗液的三級丁醇相對於異丙醇的質量比為1.5ppm。又，半導體清洗液的2-戊酮相對於異丙醇的質量比為20ppb，巴豆醛相對於異丙醇的質量比為10ppb。

【0084】 (第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬)

使用程序模擬軟體AspenPlus(艾斯本技術公司製造)來實施第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬。其結果，原料供給段(8段)至5段為止的液相中的水的含率維持在15質量%以上。此時，當將塔效率設為70%時液相中的水的含率維持在15質量%以上的是原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計的2.8段。

【0085】 <比較例3>

除了在(粗異丙醇水溶液的低沸蒸餾步驟)中對第二蒸餾塔的塔頂以40 ml/h供水，從第二蒸餾塔的塔底以75 ml/h抽出第二塔底液並供給至第一蒸餾塔的塔頂以外，與實施例3同樣地進行，而獲得半導體清洗液。半導體清洗液的三級丁醇相對於異丙醇的質量比為2.0 ppm。又，半導體清洗液的2-戊酮相對於異丙醇的質量比為20 ppb，巴豆醛相對於異丙醇的質量比為10 ppb。

【0086】 (第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬)

使用程序模擬軟體 Aspen Plus (艾斯本技術公司製造)來實施第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬。其結果，原料供給段(8段)至5段為止的液相中的水的含率維持在15質量%以上。此時，當將塔效率設為70%時液相中的水的含率維持在15質量%以上的是原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計的2.8段。

【0087】 表1中示出第一蒸餾塔的各段中的液相中的水的含率的模擬結果、液相中的水的含率為15質量%以上的理論段數、4段中的液相中的水的含率的測定結果。

【0088】 [表1]

	各段中的液相中的水的含率(%) (模擬結果)										液相中的水的含率為 15%以上的 理論段數	4段的液相中的 水的含率(%) (測定結果)
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1		
實施例1	84.2	84.1	30.1	23.4	20.5	18.9	18.1	17.6	17.2	14.6	4.2	18.21
實施例2	84.0	84.0	32.3	25.5	22.8	21.4	20.7	20.3	20.1	15.7	4.9	20.06
實施例3	84.5	84.5	32.9	25.9	23.1	17.6	15.8	14.7	13.9	13.1	3.5	15.58
實施例4	83.8	83.8	38.6	32.5	30.3	29.4	29.1	28.8	28.7	17.9	4.9	29.45
比較例1	84.3	84.3	28.6	21.2	17.9	16.1	14.9	14.2	13.7	13.0	2.8	14.75
比較例2	84.4	84.4	33.0	21.8	18.1	16.1	14.9	14.1	13.5	12.9	2.8	14.66
比較例3	84.4	84.4	28.9	21.6	18.3	16.1	14.9	14.1	13.5	12.9	2.8	14.80

【0089】 表 2 中示出第一塔底液中的成分的含率。使用了分析例 1、2、3-1。

【0090】 [表 2]

	第一塔底液中的成分的含率 (ppm)					
	三級丁醇	水	2-戊酮	巴豆醛	乙醛	丙醛
實施例1	0.03	940000	0.001	0.0005	0.019	0.02
實施例2	0.015	940000	0.001	0.0004	0.07	0.02
實施例3	0.04	940000	0.001	0.0005	0.2	0.02
實施例4	0.007	940000	0.001	0.0004	0.05	0.01
比較例1	0.11	940000	0.001	0.0005	0.033	0.03
比較例2	0.064	940000	0.001	0.0005	0.025	0.03
比較例3	0.1	940000	0.001	0.0005	0.03	0.03

【0091】 表 3 中示出成分相對於異丙醇的質量比。使用了分析例 1、2、3-2。

【0092】 [表 3]

	成分相對於異丙醇的質量比 (ppm)					
	三級丁醇	水	2-戊酮	巴豆醛	乙醛	丙醛
實施例1	0.6	10	0.02	0.01	0.01	0.001
實施例2	0.3	10	0.02	0.008	0.007	0.001
實施例3	0.8	10	0.02	0.01	0.02	0.001
實施例4	0.15	10	0.02	0.007	0.005	0.001
比較例1	2.2	10	0.03	0.01	0.02	0.001
比較例2	1.3	10	0.02	0.01	0.02	0.001
比較例3	2	10	0.03	0.01	0.02	0.001

【0093】 由表 3 可知，實施例 1～4 的半導體清洗液的三級丁醇相對於異丙醇的質量比為 1 p p m 以下。相對於此，比較例 1～3 的半導體清洗液由於第一蒸餾塔的液相中的水的含率維持在 15 質量 % 以上的是原料供給段至塔頂為止的段之

中的以理論段數計的2.8段，因此三級丁醇相對於異丙醇的質量比超過1 p p m。

【符號說明】

【0094】

1：低沸蒸餾塔（第一蒸餾塔）

2：回收蒸餾塔（第二蒸餾塔）

【生物材料寄存】

國內寄存資訊（請依寄存機構、日期、號碼順序註記）

無

國外寄存資訊（請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記）

無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種半導體清洗液，其包含異丙醇，其中，三級丁醇相對於異丙醇的質量比為 1 p p m 以下。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之半導體清洗液，其中，2-戊酮相對於異丙醇的質量比為 1 p p b 以上且 50 p p b 以下，巴豆醛相對於異丙醇的質量比為 0.5 p p b 以上且 10 p p b 以下。

【請求項 3】 如請求項 1 或 2 所述之半導體清洗液，其中，異丙醇是藉由丙烯的直接水合法來製造。

【請求項 4】 一種半導體清洗液的製造方法，其包含：

第一蒸餾步驟，將包含作為雜質的三級丁醇之粗異丙醇水溶液供給至第一蒸餾塔的原料供給段，從前述第一蒸餾塔的塔頂抽出包含沸點比異丙醇更低的低沸點雜質之第一蒸餾液，同時從前述第一蒸餾塔的塔底抽出第一塔底液；

在前述第一蒸餾步驟中，以作為前述第一蒸餾塔的原料供給段至塔頂為止的段之中的以理論段數計為 3 段以上的段中的液相中的水的含率成為 15 質量%以上的方式，對於比前述第一蒸餾塔的原料供給段上方以理論段計為 2 段以上的規定的段，從前述第一蒸餾塔的外部供給含有水之流體。

【請求項 5】 如請求項 4 所述之半導體清洗液，其中，進一步包含：第二蒸餾步驟，將前述第一餾出液供給至第二蒸餾塔的原料供給段，從前述第二蒸餾塔的塔頂抽出

包含前述低沸點雜質之第二餾出液，同時從前述第二蒸餾塔的塔底抽出第二塔底液；在前述第二蒸餾步驟中，對於前述第二蒸餾塔的規定的段，從前述第二蒸餾塔的外部供給水；在前述第一蒸餾步驟中，供給前述第二塔底液作為前述含有水之液體。

【請求項6】 如請求項5所述之半導體清洗液，其中，前述第二蒸餾塔的規定的段是前述第二蒸餾塔的原料供給段與塔頂之間的段。

【請求項7】 如請求項4～6中任一項所述之半導體清洗液，其中，進一步包含：反應步驟，藉由丙烯的直接水合法來獲得前述粗異丙醇水溶液。

圖8

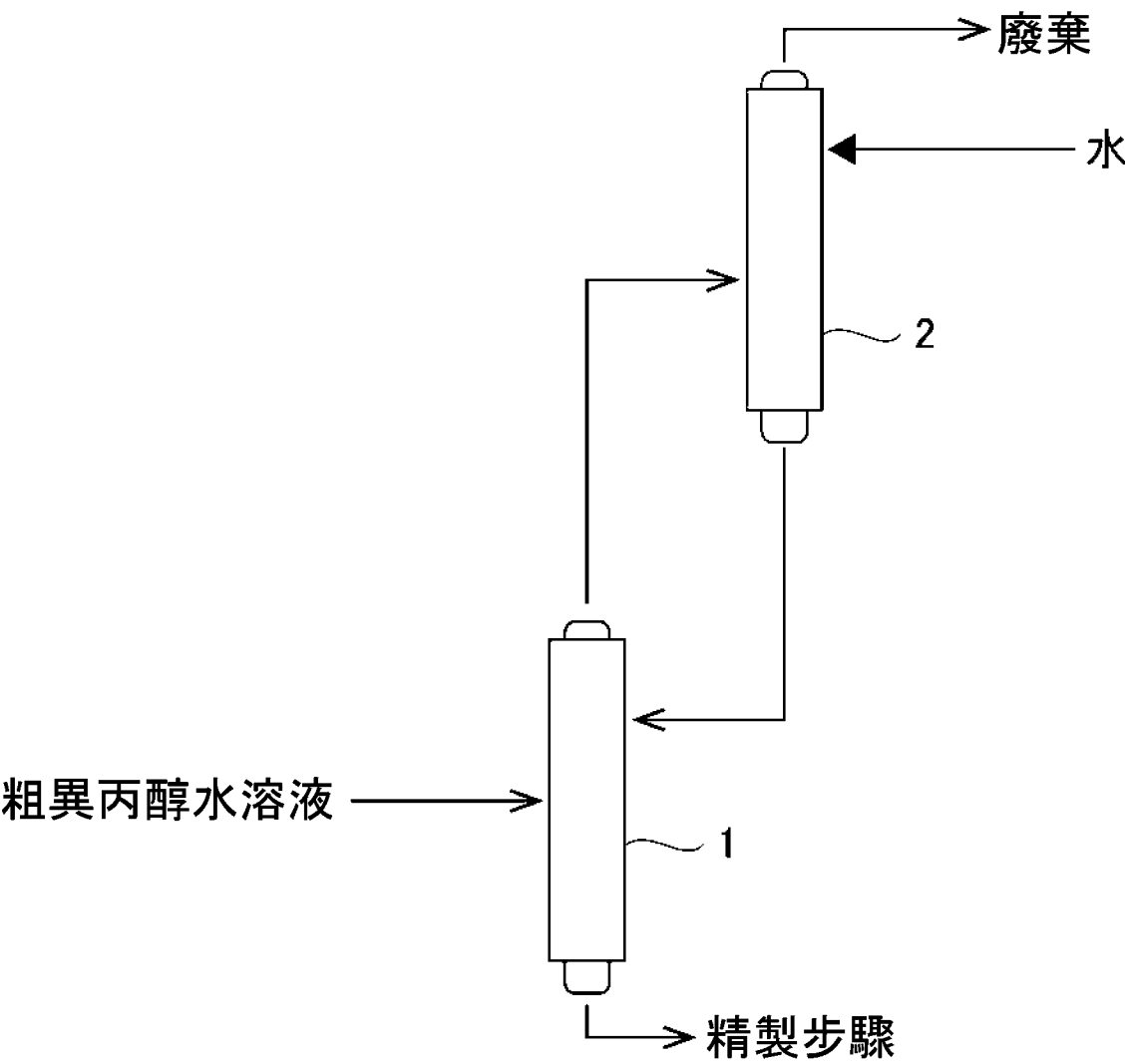


圖9

