

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/017387 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 41/42 (2006.01) *C07C 43/13* (2006.01)
B01D 3/00 (2006.01) *G03F 7/42* (2006.01)
C07C 41/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069667
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 8 日(08.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-155104 2014 年 7 月 30 日(30.07.2014) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三河 泰広(MIKAWA, Yasuhiro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 緒方 不二麿(OGATA, Fujimaro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎
- ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING AND RECOVERING ALKYLENE GLYCOL MONOALKYL ETHER, METHOD FOR RECYCLING LIQUID WASTE FROM PROCESSING OF RESIST COMPOSITION, AND METHOD FOR RECYCLING RESIST COMPOSITION PROCESSING LIQUID

(54) 発明の名称: アルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法、レジスト組成物処理廃液の再利用方法及びレジスト組成物処理液のリサイクル方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for separating and recovering, with a high purity and at a high recovery rate, alkylene glycol monoalkyl ether from a solvent mixture containing: alkylene glycol monoalkyl ether; carboxylic acid ester corresponding thereto; and other solvents. By adding an alkali compound to a solvent mixture that contains: alkylene glycol monoalkyl ether (first solvent); alkylene glycol monoalkyl ether carboxylic acid ester (second solvent) corresponding to the alkylene glycol monoalkyl ether (first solvent); and a solvent (third solvent) other than the alkylene glycol monoalkyl ether (first solvent) and the alkylene glycol monoalkyl ether carboxylic acid ester (second solvent), the alkylene glycol monoalkyl ether carboxylic acid ester (second solvent) is saponified and converted into alkylene glycol monoalkyl ether (first solvent). Thereafter, the alkylene glycol monoalkyl ether (first solvent) is recovered by distillation.

(57) 要約: アルキレングリコールモノアルキルエーテルとその対応するカルボン酸エステルを含有し、かつその他の溶剤を含む溶剤混合物から、アルキレングリコールモノアルキルエーテルを高純度かつ高収率で分離回収する方法を提供する。アルキレングリコールモノアルキルエーテル（第一の溶剤）と、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（第一の溶剤）に対応するアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボン酸エステル（第二の溶剤）と、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（第一の溶剤）及びアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボン酸エステル（第二の溶剤）とは異なる溶剤（第三の溶剤）とを含む溶剤混合物にアルカリ化合物を添加することによりアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボン酸エステル（第二の溶剤）をケン化してアルキレングリコールモノアルキルエーテル（第一の溶剤）に変換した後、蒸留によりアルキレングリコールモノアルキルエーテル（第一の溶剤）を回収する。

WO 2016/017387 A1

明 細 書

発明の名称：

アルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法、レジスト組成物処理廃液の再利用方法及びレジスト組成物処理液のリサイクル方法

技術分野

[0001] 本発明はアルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法、レジスト組成物処理廃液の再利用方法及びレジスト組成物処理液のリサイクル方法に関する。さらに詳しくは、アルキレングリコールモノアルキルエーテルとその対応するカルボン酸エステルを含有する溶剤混合物、例えばレジスト組成物の処理廃液から、アルキレングリコールモノアルキルエーテルを分離回収する方法、レジスト組成物処理廃液の再利用方法及びレジスト組成物処理液のリサイクル方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子、液晶表示素子、カラーフィルター等の製造工程において、従来液状感光性組成物（本明細書において以下「レジスト」ともいう。）を用いるリソグラフィー技術が用いられている。この液状感光性組成物を半導体（シリコン基板等）、ガラス、樹脂（ポリイミド、ポリエステル等）等の基板上に塗布してパターン形成する際に基板の端部又は裏面に付着した液状感光性組成物、あるいは液状感光性組成物を塗布するための装置又は部材表面に付着した液状感光性組成物を除去するための洗浄が必要となる。

[0003] 上記液状感光性組成物の構成成分である未硬化樹脂を溶解する等の目的でアルキレングリコールモノアルキルエーテルとその対応するカルボン酸エステルとを主成分とする各種の溶剤混合物が広く使用されている（特許文献1及び2参照）。それらは、繰り返し使用により徐々に洗浄能が低下し、その性能劣化があるレベルに達すると廃溶剤として排出される。

[0004] 上記溶剤混合物を用いた液状感光性組成物の洗浄により生成する廃溶剤には、もともと溶剤混合物に含まれる溶剤以外に液状感光性組成物の構成成分

である樹脂、溶剤、その他添加剤が混入することになる。しかしながら、近年注目されている環境問題対策、製造コストの低減等の観点から廃溶剤の再利用、すなわち、廃溶剤から有効成分を分離回収し再利用することが強く望まれている。

[0005] 複数の成分を含む溶剤混合物から溶剤成分を分離回収する最も代表的な方法として蒸留が用いられているが、ことに多成分を含む場合に廃溶剤中の各成分を蒸留操作で分離及び精製することは、工程が煩雑になるのみならず経済的にも困難である。例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルとアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノカルボン酸エステルとは比較的沸点が近接しているため、各々を高純度かつ高回収率で分離回収することは難しい。また、3種類以上の溶剤混合物から特定の2成分（例えば、対応するアルキレングリコールモノアルキルエーテルとアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノカルボン酸エステル）を回収する場合、沸点が相対的に低い方の成分（アルキレングリコールモノアルキルエーテル）よりさらに低い成分（低沸留分）及び沸点が相対的に高い方の成分（アルキレングリコールモノアルキルエーテルモノカルボン酸エステル）よりさらに高い成分（高沸留分）を分離することはできるが、2成分の間の沸点を有する第3成分が混在する場合第3成分のみを分離することは難しい。

[0006] 特許文献1には、レジスト樹脂用アルコール／エステル系溶剤の溶剤再利用方法として、アルコールとそれに対応するエステルからなるレジスト用溶剤に水を添加してエステルの加水分解反応を行い、アルコールの量を加水分解前よりも増加させ、次いで得られた反応マスを蒸留精製することが開示されている。

[0007] 特許文献2には、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（A成分）とA成分の酢酸エステル（B成分）とを含有する溶剤混合物中のB成分をエステル交換反応によりA成分に変換し、溶剤混合物を蒸留してA成分を分離回収することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2001-335535号公報

特許文献2：特開2005-247816号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1には、カルボン酸添加によるアルコールのエステル化反応又はエステルの加水分解により、溶剤混合物中のエステル／アルコールの比率を任意に調整できることは開示されているが、実施例ではカルボン酸添加によるエステル化反応前又は加水分解前の廃液中に含有する、目的とするエステル及びアルコール以外の成分は0.3%と極めて微量であり、その他の成分の共存については殆ど考慮不要の条件で実施されている。すなわち、特許文献1には実質的にエステル／アルコールの2成分を含む混合液中の両者の混合比を制御することのみが開示されている。特許文献2では、エステル交換反応を利用しているが、エステル交換反応は平衡反応であるためB成分をA成分へ100%転化することは難しく、そのため高収率で得ることに難がある。

[0010] 本発明は、上記事情に鑑み、アルキレングリコールモノアルキルエーテルとその対応するカルボン酸エステルを含有し、かつその他の溶剤を含む溶剤混合物から、アルキレングリコールモノアルキルエーテルを高純度かつ高収率で分離回収する方法を提供することを目的の一つとする。また、アルキレングリコールモノアルキルエーテルとその対応するカルボン酸エステルを含有するレジスト組成物の処理廃液の再利用方法及びレジスト組成物処理液のリサイクル方法を提供することを目的の一つとする。

課題を解決するための手段

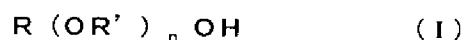
[0011] 本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（第一の溶剤）と、対応カルボン酸エステルであるアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボン酸エステル（第二

の溶剤)と、その他の溶剤(第三の溶剤)とを含有する溶剤混合物中の第二の溶剤を、ケン化反応によりアルキレングリコールモノアルキルエーテル(第一の溶剤)に変換した後蒸留することにより、アルキレングリコールモノアルキルエーテル(第一の溶剤)を効率良く分離回収し得ることを見出した。

[0012] すなわち、本発明は以下の[1]～[15]の実施態様を含む。

[1] 下記一般式(Ⅰ)で表される第一の溶剤と、下記一般式(ⅠⅠ)で表される第二の溶剤と、前記第一の溶剤及び第二の溶剤とは異なる第三の溶剤とを含む第一の溶剤混合物から、第一の溶剤を分離回収する方法であって、前記第一の溶剤混合物にアルカリ化合物を添加することにより前記第二の溶剤をケン化して第一の溶剤に変換した第二の溶剤混合物を得る第一の工程と、
前記第二の溶剤混合物を蒸留して第一の溶剤を回収する第二の工程と、
を含むことを特徴とするアルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法。

[化1]



[化2]



[一般式(Ⅰ)及び一般式(ⅠⅠ)中、Rは炭素数1～4のアルキル基、R'は炭素数2～4のアルキレン基、R''は炭素数1～2のアルキル基を示し、一般式(Ⅰ)及び一般式(ⅠⅠ)におけるR及びR'は、それぞれ同一であり、nは、1又は2である。]

[2] 前記アルカリ化合物が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム及び水酸化アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一

種の水酸化アルカリ化合物である〔１〕に記載のアルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法。

〔３〕前記アルカリ化合物が、水酸化ナトリウムである〔２〕に記載のアルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法。

〔４〕前記第一の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルであり、前記第二の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、前記第三の溶剤がシクロペンタノン、シクロヘキサノン及びメチルー３－メトキシプロピオネートからなる群から選択される少なくとも一種である〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のアルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法。

〔５〕前記第一の溶剤混合物が、レジスト組成物を前記第一の溶剤及び第二の溶剤を含む混合溶剤で処理して得られた処理廃液である〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のアルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法。

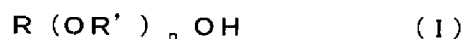
〔６〕下記一般式（１）で表される第一の溶剤及び下記一般式（１１）で表される第二の溶剤を含む混合溶剤を用いてレジスト組成物を処理する第一の工程と、

第一の工程により生成した処理廃液を回収する第二の工程と、

前記処理廃液にアルカリ化合物を添加することにより前記処理廃液中の第二の溶剤をケン化して第一の溶剤に変換する第三の工程と、

前記第三の工程で得られた溶剤混合物を蒸留して第一の溶剤を回収する第四の工程と、前記第四の工程で回収された第一の溶剤に新たな第二の溶剤を添加して所定の配合比を有する混合溶剤を再調製する第五の工程と、を有することを特徴とするレジスト組成物処理廃液の再利用方法。

〔化３〕



[化4]



[一般式(Ⅰ)及び一般式(ⅠⅠ)中、Rは炭素数1～4のアルキル基、R'は炭素数2～4のアルキレン基、R''は炭素数1～2のアルキル基を示し、一般式(Ⅰ)及び一般式(ⅠⅠ)におけるR及びR'は、それぞれ同一であり、nは、1又は2である。]

[7] 前記アルカリ化合物が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム及び水酸化アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一種の水酸化アルカリ化合物である[6]に記載のレジスト組成物処理廃液の再利用方法。

[8] 前記アルカリ化合物が、水酸化ナトリウムである[7]に記載のレジスト組成物処理廃液の再利用方法。

[9] 前記第一の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルであり、前記第二の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである[6]～[8]のいずれかに記載のレジスト組成物処理廃液の再利用方法。

[10] 前記第三の工程後第四の工程前に、前記処理廃液に含まれるケン化反応により生成した固形成分を分離する工程を有する[6]～[9]のいずれかに記載のレジスト組成物処理廃液の再利用方法。

[11] 下記一般式(Ⅰ)で表される第一の溶剤及び下記一般式(ⅠⅠ)で表される第二の溶剤を所定の配合比で含む混合溶剤をユーザーが製造業者から購入する第一の工程と、前記混合溶剤を用いてユーザーがレジスト組成物を処理する第二の工程と、

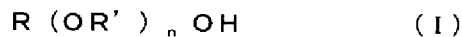
第二の工程により生成した処理廃液を製造業者又は回収業者が回収する第三の工程と、製造業者又は回収業者が前記処理廃液にアルカリ化合物を添加することにより前記処理廃液中の第二の溶剤をケン化して第一の溶剤に変換する第四の工程と、

製造業者又は回収業者が前記第四の工程で得られた溶剤混合物を蒸留して第一の溶剤を回収する第五の工程と、

製造業者又は回収業者が前記第五の工程で回収された第一の溶剤に新たな第二の溶剤を添加して前記所定の配合比を有する混合溶剤を再調製する第六の工程と、

再調製された混合溶剤をユーザーが製造業者又は回収業者から購入する第七の工程と、を有し、前記第二の工程から第七の工程を繰り返し実施することを特徴とするレジスト組成物処理液のリサイクル方法。

[化5]



[化6]



[一般式 (I) 及び一般式 (II) 中、Rは炭素数1～4のアルキル基、R'は炭素数2～4のアルキレン基、R''は炭素数1～2のアルキル基を示し、一般式 (I) 及び一般式 (II) におけるR及びR'は、それぞれ同一であり、nは、1又は2である。]

[12] 前記アルカリ化合物が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム及び水酸化アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一種の水酸化アルカリ化合物である [11] に記載のレジスト組成物処理液のリサイクル方法。

[13] 前記アルカリ化合物が、水酸化ナトリウムである [12] に記載のレジスト組成物処理液のリサイクル方法。

[14] 前記第一の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルであり、前記第二の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである [11] ～ [13] のいずれかに記載のレジスト組成物処理液のリサイ

クル方法。

[1 5] 前記第四の工程後第五の工程前にケン化反応により生成し前記処理廃液に含まれる固形成分を分離する工程を有する [1 1] ~ [1 4] のいずれかに記載のレジスト組成物処理液のリサイクル方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、アルキレングリコールモノアルキルエーテル及びその対応するカルボン酸エステル並びにその他の溶剤を含有する溶剤混合物から、アルキレングリコールモノアルキルエーテルを高純度かつ高収率で分離回収することができる。また、アルキレングリコールモノアルキルエーテル及びその対応するカルボン酸エステル並びにその他の溶剤を含有するレジスト組成物の処理廃液からアルキレングリコールモノアルキルエーテルを高純度かつ高収率で分離回収することができる。したがって、本発明によればレジスト組成物の処理廃液の再利用による、半導体素子、液晶表示素子、カラーフィルター等の低コストでの製造が可能となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例で用いた蒸留装置の概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明のアルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法、レジスト組成物処理廃液の再利用方法及びレジスト組成物処理液のリサイクル方法について詳細に説明するが、本発明はこれらの説明に用いられた実施態様に限定されない。

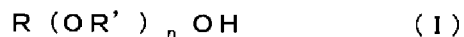
[0016] 第一の実施態様

本発明の第一の実施態様は、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（第一の溶剤）と、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボン酸エステル（第二の溶剤）と、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（第一の溶剤）及びアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボン酸エステル（第二の溶剤）とは異なる溶剤（第三の溶剤）とを含む溶剤混合物（第一の溶剤混合物）からのアルキレングリコールモノアルキルエーテル（第

一の溶剤)を分離回収する方法である。第一の溶剤混合物にアルカリ化合物を添加することにより第一の溶剤混合物中のアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボン酸エステルをケン化してアルキレングリコールモノアルキルエーテルに変換した第二の溶剤混合物を得る第一の工程と、第二の溶剤混合物を蒸留することによりアルキレングリコールモノアルキルエーテルを分離回収する第二の工程を有することを特徴とする。

[0017] 第一の実施態様において分離回収の処理対象とされる第一の溶剤混合物は、下記一般式(Ⅰ)で表されるアルキレングリコールモノアルキルエーテル(第一の溶剤)と、下記一般式(ⅠⅠ)で表される第一の溶剤の対応カルボン酸エステルであるアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボン酸エステル(第二の溶剤)とを含み、さらにこれらの2種の溶剤以外の少なくとも1種の溶剤(第三の溶剤)を含む。

[化7]



[化8]



[一般式(Ⅰ)及び一般式(ⅠⅠ)中、Rは炭素数1～4のアルキル基、R'は炭素数2～4のアルキレン基、R''は炭素数1～2のアルキル基を示し、一般式(Ⅰ)及び一般式(ⅠⅠ)におけるR及びR'は、それぞれ同一であり、nは、1又は2である。]

[0018] 第一の溶剤混合物は、上記のとおり一般式(Ⅰ)及び一般式(ⅠⅠ)でそれぞれ表される第一の溶剤及び第二の溶剤を必須成分として含み、これらの2種の溶剤以外の少なくとも1種の溶剤(第三の溶剤)を含むものであれば特に制限はないが、本発明は第三の溶剤の沸点が第一の溶剤の沸点と第二の

溶剤の沸点の間である場合に特に有効である。例えば、半導体素子、液晶表示素子、カラーフィルター等の製造工程において、レジスト組成物の剥離用溶剤、洗浄用溶剤等として使用される混合有機溶剤の廃溶剤が分離回収の対象となる。

[0019] 一般式 (I) 及び一般式 (II) において、R の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基等の炭素数が1～4のアルキル基が挙げられ、R' の具体例としては、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。一般式 (I) 及び一般式 (II) におけるR及びR' は、それぞれ同一である。一般式 (II) におけるR'' はメチル基又はエチル基である。n は、1又は2である。

[0020] 一般式 (I) にて示される第一の溶剤の具体例としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等を挙げることができる。一般式 (II) にて示される第二の溶剤としては、それらの酢酸エステル又はプロピオン酸エステルを挙げることができる。

[0021] 第一の溶剤混合物は、第一の溶剤と第二の溶剤を含む混合物であり、エチレングリコールモノメチルエーテルとエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む混合液、エチレングリコールモノエチルエーテルとエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを含む混合液、エチレングリコールモノプロピルエーテルとエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテートを含む混合液、エチレングリコールモノブチルエーテルとエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートを含む混合液、ジエチレングリコールモノエチルエーテルとジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを含む混合液、プロピレングリコールモノメチルエーテルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む混合液、ジプロピレングリ

コールモノメチルエーテルとジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む混合液等が挙げられる。これらの中でも、第一の溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルと、第二の溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとを含む溶剤混合物に対して、本発明の分離回収方法を好適に適用できる。

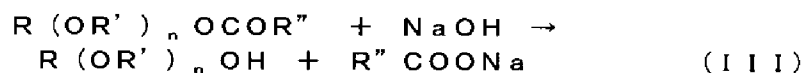
[0022] 第一の溶剤混合物における第一の溶剤と第二の溶剤の含有割合は、それら二成分が混合されていれば特に限定されるものではないが、好ましくは第一の溶剤と第二の溶剤の質量換算での混合比（第一の溶剤／第二の溶剤）が1以上、より好ましくは1.5以上、さらに好ましくは2以上である。第二の溶剤の含有割合が少ない方が後述する第二の溶剤のケン化反応に必要なアルカリ化合物（水酸化ナトリウム等）の量を少なくすることができ、アルカリ化合物を溶剤混合物中により均一に分散させることができる。好適な第一の溶剤混合物としてはプロピレングリコールモノメチルエーテル／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート＝6.8／3.2～7.2／2.8（質量比）、より好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテル／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート＝6.9／3.1～7.1／2.9（質量比）、最も好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテル／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート＝7／3（質量比）の混合溶剤を用いてレジストを処理したときに生成するレジスト処理廃液が挙げられる。

[0023] 第一の溶剤混合物は、第一の溶剤及び第二の溶剤以外の第三の溶剤を少なくとも1種含む。第一の溶剤混合物がレジスト組成物の剥離又は洗浄に使用された廃液である場合には、レジスト組成物中に配合されている溶剤が第三の溶剤となりうる。第三の溶剤として、具体的には、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、乳酸エチル、メチルー3-メトキシプロピオネート等のエステル類が例示される。第一の溶剤混合物は、溶剤以外の成分を含有してもよい。レジスト組成物の剥離又は洗浄に使用された廃液には、レジスト組成物に由来する樹脂、添加剤（硬化剤、顔料等）等が一般に含有

される。

[0024] 第一の溶剤混合物から、第一の溶剤であるアルキレングリコールモノアルキルエーテルを分離回収するため、本発明では第一の工程において第一の溶剤混合物中の第二の溶剤を第一の溶剤へ変換するためにケン化反応を適用する。ケン化反応は、アルカリ化合物、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム及び水酸化アンモニウムからなる群から選択されるいずれか一種の水酸化アルカリ化合物を添加することにより行うことができる。一例として、水酸化ナトリウムを使用する場合のケン化反応は下記反応式(111)で表される。

[化9]



反応式(111)中、Rは炭素数1～4のアルキル基、R'は炭素数2～4のアルキレン基、R''は炭素数1～2のアルキル基を示し、nは1又は2である。

[0025] ケン化反応において用いるアルカリ化合物の量は、第一の溶剤混合物中に含まれる第二の溶剤に対して0.8～1.2モル当量、好ましくは0.9～1.1モル当量、さらに好ましくは0.95～1.05モル当量である。アルカリ化合物の量が0.8モル当量より少ないと第一の溶剤に転換されない第二の溶剤の残留量が多くなり収率が低下する。アルカリ化合物の量が1.2モル当量より多いとケン化反応に寄与しない量が多くなるのみならず第一の溶剤混合物に均一に分散させる上でも不利である。アルカリ化合物として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は水酸化カルシウムを用いる場合、これらの水酸化アルカリ化合物は第一の溶剤混合物への溶解度が小さいため、均一に分散するように攪拌することが望ましい。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は水酸化カルシウムの沈降防止、及びケン化反応の円滑な進行には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は水酸化カルシウムとして小粒径

のもの、例えば顆粒状のものをを用いることが好ましい。水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムは潮解性を有するので、水を添加しなくてもそれら自体に吸収された水分を微量含む。そのため、水を添加することなく固体のまま添加してもケン化反応は進行する。水酸化カルシウムは水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムよりも水に対する溶解度が小さく、その分反応速度が遅い。後述するが、第三の溶剤としてシクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒を含む場合、水酸化アルカリ化合物を使用するとこれらのケトン系溶媒の二量化（アルドール縮合）が起こり、より高沸点の二量化物が生成する。そのため、例えば回収したい成分がプロピレングリコールモノメチルエーテルであって、ケトン系溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルの沸点（120℃）と比較的近い沸点を有するシクロペンタノン（131℃）である場合、プロピレングリコールモノメチルエーテルとの沸点差がより大きいケトン系溶媒の二量化物（沸点>160℃）を生成させて、これをプロピレングリコールモノメチルエーテルから容易に分離することができる。水酸化カリウムは水酸化ナトリウムと反応性は同程度であるものの水酸化ナトリウムに比べると高価であり、水酸化カルシウムは低コストではあるが反応性に劣るので、水酸化ナトリウムを使用することが好ましい。

[0026] 水酸化アンモニウムを使用することもできるが、加熱をするとアンモニアとして揮散するため、反応が高温となるときに望ましくない場合がある。水酸化アルカリ化合物は水溶液として用いることもできる。水溶液として用いた方が溶剤混合物への均一混合という観点では有利であるが、後述の蒸留工程において分離回収する溶剤が水と共沸することになるため収率の面では不利になる。そのため、水の添加は必要最低限（例えば水酸化ナトリウムを水溶液として使用する場合には48質量%以上のものを使用）に抑えることが好ましい。

[0027] 第一の溶剤混合物がレジスト組成物の処理廃液である場合、レジスト組成物中に一般式（11）で表されるカルボン酸エステル以外のカルボン酸エステルが含まれることがあり、これらのカルボン酸エステルは一般式（11）

で表されるカルボン酸エステルと同様にケン化反応を受けてアルカリ化合物を消費することがある。そのため、第一の溶剤混合物中に一般式 (I) で表されるカルボン酸エステル以外のカルボン酸エステルが含まれる場合、第一の溶剤混合物中に含まれる全カルボン酸エステル量に対して上記規定の範囲のアルカリ化合物を用いることが好ましい。

[0028] ケン化反応条件（温度、時間、雰囲気等）に特に制限はないが、温度は室温から 100℃ の範囲、時間は 1 ～ 10 時間の範囲が好ましい。反応雰囲気も特に制限はなく、大気下、不活性雰囲気（窒素、アルゴン等）下のいずれで行うこともできるが、吸湿性の強い水酸化ナトリウムを使用する場合には湿度が低い雰囲気、例えば相対湿度が 50% 以下で行うことが好ましく、10 ～ 40% で行うことがより好ましい。

[0029] 第二の工程において、ケン化反応後に得られる溶剤混合物（第二の溶剤混合物）より第一の溶剤を分離回収するため第二の溶剤混合物を蒸留する。第二の溶剤混合物にはケン化反応で生成したカルボン酸塩が含まれる。カルボン酸塩は溶剤混合物（第二の溶剤混合物）に殆ど溶解しないため、カルボン酸塩が第二の溶剤混合物中に含まれた状態で蒸留するとカルボン酸塩が蒸留操作中に析出し蒸留設備を汚染することがある。そのため、蒸留前にカルボン酸塩を分離する工程を設けることが好ましい。カルボン酸塩を分離することができれば特に分離工程に制限はなく、蒸発分離、濾過分離、遠心分離等公知の方法を適用できるが、固形物（カルボン酸塩）に含まれる溶剤の比率を下げ、かつ安定的な排出を効率的に行うには薄膜蒸発器を使用することが望ましい。薄膜蒸留とは円筒の壁面に溶液の薄膜を形成することにより蒸発効率を高めた蒸発器であり、例えば株式会社神鋼環境ソリューションのエクセバ（登録商標）、株式会社木村化工機の強制払販式蒸発器、株式会社櫻製作所のハイエバオレーター（登録商標）等が挙げられる。薄膜蒸留は、常圧下で行うこともできるが、好ましくは 100 ～ 300 torr 程度の減圧下で行うことが供給熱源確保の観点等で有利である。

[0030] 第一の溶剤混合物がレジスト組成物の処理廃液である場合、分離工程にお

いて処理廃液中に含有される固形成分も同時に分離される。これらの固形成分の分離は第一の溶剤混合物のケン化反応前に実施することもできるが、ケン化反応後生成したカルボン酸塩の分離工程が再度必要となる場合があるため、ケン化反応後にカルボン酸塩とともに分離することが有利である。

[0031] 第二の溶剤混合物の蒸留手法及び蒸留装置は、特に制限されるものではなく、例えば、蒸留手法としては、常圧蒸留、減圧蒸留等、従来から公知の手法の何れも適用でき、蒸留装置も、連続式、回分式等、公知の各種の蒸留装置の何れも適用できる。

[0032] 蒸留操作により第一の溶剤よりも沸点の低い成分（低沸留分）を留去した後、第一の溶剤を回収する。第一の溶剤及び第二の溶剤を含む第一の溶剤混合物を蒸留する場合、第一の溶剤と第二の溶剤の中間の沸点を有する第三の溶剤を分離することは困難であるが、本発明ではケン化反応により第二の溶剤を第一の溶剤に転換して第三の溶剤から分離回収することができる。第一の溶剤を蒸留によって分離回収する際の条件は特に限定されるものでないが、第一の溶剤の沸点程度の温度で、10分～2時間程度還流した後、第一の溶剤を蒸留して単離することが好ましい。このような操作により純度の高い第一の溶剤を回収することが可能となる。前述したように第三の溶剤が第一の溶剤の沸点と近い沸点を有するケトン系溶媒である場合、第一の溶剤混合物のケン化反応時にケトン系溶媒がアルドール縮合により二量化し、第一の溶剤とは沸点の差がより大きな二量化物が生成するため、第一の溶剤を容易にかつ高純度で分離回収することができる。

[0033] 本発明の第一の実施態様によれば、アルキレングリコールモノアルキルエーテル及びその対応するカルボン酸エステル、並びにその他の溶剤を少なくとも一種含有する溶剤混合物から、純度の高いアルキレングリコールモノアルキルエーテルを効率的に分離回収することができる。

[0034] 第二の実施態様

本発明の第二の実施態様は、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（第一の溶剤）と第一の溶剤の対応カルボン酸エステルであるアルキレング

リコールモノアルキルエーテルカルボン酸エステル（第二の溶剤）とを含有する混合溶剤を用いてレジスト組成物を処理した廃液の再利用方法である。第二の実施態様で用いる廃液は、第一の実施態様において説明したレジスト組成物の処理廃液と同等である。したがって、第二の実施態様における第三の工程及び第四の工程は、各々第一の実施態様における第一の工程及び第二の工程に対応するため、説明は省略する。

[0035] 第二の実施態様における第一の工程は、一般式（Ⅰ）及び一般式（ⅠⅠ）で表される溶剤を含む混合溶剤、例えばレジスト組成物の剥離用溶剤、洗浄用溶剤等でレジスト組成物を処理する、例えば洗浄又はリンスする工程である。より具体的には、半導体素子、液晶表示素子、カラーフィルター等の製造工程において、半導体基板若しくはガラス基板に付着した不要なレジスト組成物、又はレジスト組成物の前記基板への塗布装置のノズル、配管等に付着したレジスト組成物を除去する工程である。レジスト組成物の剥離用溶剤及び洗浄用溶剤は、通常一般式（Ⅰ）及び一般式（ⅠⅠ）で表される溶剤以外の第三の溶剤を実質的に含まない。ここで「実質的に含まない」とは、意図的に第三の溶剤が添加されていないことを意味し、レジスト組成物の剥離用溶剤及び洗浄用溶剤の製品規格を満たす範囲内で不純物を含む場合を除く。

[0036] 第二の実施態様における第二の工程は、第一の工程で生成したレジスト組成物を含む処理廃液を回収する工程である。回収された廃液中には一般式（Ⅰ）及び一般式（ⅠⅠ）で表される溶剤以外の成分、すなわち、レジスト組成物に含まれる溶剤、樹脂、顔料等の固形成分、その他の添加剤成分が含まれる。

[0037] 第二の実施態様における第五の工程は、第四の工程で分離回収された第一の溶剤に新たに第二の溶剤を添加することで、目的とする用途に望ましい所定の配合比を有する混合溶剤を再調製する工程である。一例としては、第一の工程に用いたレジスト組成物の剥離用溶剤又は洗浄用溶剤と同等の組成となるように第二の溶剤を所定量添加する工程が挙げられるが、他の用途で使

用される配合比の異なる組成に調整することもできる。

[0038] 本発明の第二の実施態様によれば、レジスト組成物を処理した廃液中から純度の高い第一の溶剤を効率的に回収し、新たに第二の溶剤を所定量添加することにより、レジスト組成物の剥離用溶剤、洗浄用溶剤等を再調製する、すなわち、処理廃液を有効に再利用することができる。この態様により、処理廃液（溶剤混合物）を直接蒸留することにより第一の溶剤より低沸点の留分及び第二の溶剤より高沸点の留分を分離除去する従来の方法よりも、高純度の混合溶剤を低コストで得ることができる。

[0039] 第三の実施態様

第三の実施態様は、レジスト組成物処理液のリサイクル方法である。レジスト組成物処理廃液からの第一の溶剤の回収及び新たに第二の溶剤を添加して所定の配合比を有する混合溶剤、例えばレジスト組成物の剥離用溶剤又は洗浄用溶剤の再調製に関しては第二の実施態様と同等であるため、重複する説明は省略する。

[0040] レジスト組成物処理廃液をレジスト組成物処理液として再利用するにあたり、上記のとおり処理廃液の回収処理（第三の工程）、反応処理（第四の工程）、蒸留処理（第五の工程）等は、ユーザーが行うこともできるが、溶剤の製造業者又は回収業者が複数のユーザーから回収して、纏めて処理を行うことが好ましい。特に、溶剤の製造業者が処理を行う場合には、廃液を処理し分離回収した第一の溶剤に新規に製造した第二の溶剤を配合して、レジスト組成物処理液の規格を満たすように混合溶液を再調製することができる。第三の実施態様では、レジスト組成物処理液をユーザーが製造業者より購入し（第一の工程）、ユーザーがレジスト組成物の処理（第二の工程）を行った後、製造業者又は回収業者が第三から第六の工程を実施し、再調製された混合溶剤をユーザーが製造業者又は回収業者より購入し（第七の工程）、以降第二から第七の工程を繰り返し実施する。

[0041] 本発明の第三の実施態様によれば、ユーザーにより使用されたレジスト組成物処理廃液を製造業者又は回収業者が回収及び再生処理し、再生されたレ

ジスト組成物処理液をユーザーが使用するサイクルを反復するので、環境的な負荷が小さく、効率的にレジスト組成物用処理液を低コストでリサイクルすることができる。

実施例

[0042] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、本発明は実施例の記載内容に限定されるものでない。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得る。

[0043] 実施例 1

アルキレングリコールモノアルキルエーテル（第一の溶剤）及びその対応カルボン酸エステル（第二の溶剤）並びにその他の溶剤（第三の溶剤）を含む溶剤混合物として、下記表 1 に示される組成の、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、及びその他の溶剤を含む溶剤混合物（第一の溶剤混合物）を準備した。

[0044]

[表1]

表 1

物質名	溶剤混合物	単蒸留回収液	蒸留回収液
MeOH (質量%)		0.9	
EtOH (質量%)		1.0	
PGME (質量%)	62.9	95.4	99.8
PGMEA (質量%)	27.1	≤0.1	≤0.1
MMP (質量%)	2.7	≤0.1	≤0.1
EL (質量%)	2.7	≤0.1	≤0.1
CYP (質量%)	4.5	0.2	0.2
水 (質量%)	0.2	2.0	0.1
その他 (質量%)		0.6	
蒸留での回収率 (%)		81	71
PGME回収率 (%)		86	79

MeOH: メタノール

EtOH: エタノール

PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

MMP: メチルー3-メトキシプロピオネート

EL: 乳酸エチル

CYP: シクロペンタノン

蒸留での回収率 (%) = (蒸留による回収液量) / (溶剤混合物の量) × 100

PGME回収率 (%) = (回収されたPGME量) / (溶剤混合物中のPGME量 + PGMEA量) × 100

[0045] 表1に記載の組成を有する溶剤混合物（第一の溶剤混合物）のケン化反応を実施した。具体的には還流冷却器及び攪拌装置を備えた容量1リットルの3ツ口フラスコに表1に記載の組成を有する溶剤混合物（第一の溶剤混合物）を793g、水酸化ナトリウム94gを仕込み、内部を窒素フローしながら常圧で80℃に加熱後3時間保持してケン化反応を行った。反応後の溶剤混合物（第二の溶剤混合物）を室温まで放冷後エバポレータにて固形分（酢酸ナトリウム）と分離するための単蒸留を行った後、目的物（PGME）を得るための蒸留を再度行った。

[0046] 蒸留装置としては図1に示されるオールダーショウ蒸留装置10を使用した。図1中、Aは温度計15を備えた1Lのフラスコで、Bは理論段数が20段の精留塔である。塔頂に昇った蒸気は還流ヘッド11内で凝縮され、電磁弁で操作される還流・留出切替濾斗12にて還流比を調整できる仕組みと

なっている。また留出側には留出コック 13 を配置し、その先に受器 14 を準備した。上記で得られた単蒸留回収液をフラスコ A に入れ、2 時間の加熱還流後、留出物を分取した。

[0047] 上記表 1 に記載の溶剤混合物、単蒸留回収液及び蒸留回収液をガスクロマトグラフィ（GC）により分析した結果を表 1 に示す。表 1 において、単蒸留回収液における蒸留での回収率とは、使用した元の溶剤混合物（第一の溶剤混合物）の質量に対する単蒸留回収液の質量の割合であり、単蒸留回収液における P G M E 回収率とは、使用した元の溶剤混合物（第一の溶剤混合物）中の P G M E 質量と P G M E A 質量の和に対する単蒸留回収液中の P G M E 質量の割合である。蒸留回収液における蒸留での回収率とは、使用した元の溶剤混合物（第一の溶剤混合物）の質量に対する最終的な蒸留回収液の質量の割合であり、蒸留回収液における P G M E 回収率とは、使用した元の溶剤混合物（第一の溶剤混合物）中の P G M E 質量と P G M E A 質量の和に対する最終蒸留回収液中の P G M E 質量の割合である。

[0048] ガスクロマトグラフィ（GC）の測定条件は以下のとおりである。

装置：GC－14B（島津製作所製）

カラム：キャピラリーカラム（CBP1－M50－025）

固定相液体：メチルシリコーン

固定相液体厚：0.25 μ m

カラム材質：超高純度シリカ

カラム内径：0.22 mm

カラム長：50 m

キャリアーガス：ヘリウム

流速：2 mL／分

圧力：150 kPa

検出器：水素炎イオン化検出器（FID）

水素圧：50 kPa

空気圧：50 kPa

カラム温度：50℃（1分間保持）→5℃／分昇温→145℃（5分間保持）

注入口温度：200℃

検出器温度：200℃

試料量：0.2 μL（スプリット比1／50）

指定感度：10⁻²

定量方法：補正面積百分率法

[0049] 比較例 1

実施例1の溶剤混合物714gに水を65g添加して得られた溶剤混合物を、実施例1と同様に蒸留装置を用い、21時間の加熱還流の後、留出物を分取し、その回収率を算出するとともに、留出物の純度をガスクロマトグラフィーで確認した。ガスクロマトグラフィーの測定条件は実施例1の場合と同一である。得られた回収率と純度を表2に示す。PGME回収率は以下の式により算出した。上記水の添加量65gは、溶剤混合物中の第三の成分（MMP及びCYP）を最低共沸混合物（共沸混合物の沸点、すなわち共沸温度が沸点曲線上で極小値を取る場合の混合物）として除去できること及びPGMEのロスを最小限に抑えることを勘案し決定した。本比較例では実施例1と異なり酢酸ナトリウムの副生はないので、実施例1における単蒸留に相当する工程はない。

$$\text{PGME回収率 (\%)} = (\text{回収されたPGME量}) / (\text{溶剤混合物中のPGME量} + \text{PGMEA量}) \times 100$$

[0050] 比較例 2

実施例1の溶剤混合物700gにメタノール138gを添加して得られた溶剤混合物に、ナトリウムメトキシドを触媒として約0.8g（溶剤混合物中のPGMEAの0.01倍モル）を添加し、平衡となるまで常圧、70℃で190分間加熱反応後、比較例1と同様に蒸留装置を用い、2時間の加熱還流の後、留出物を分取し、その回収率を算出するとともに、留出物の純度をガスクロマトグラフィーで確認した。得られた回収率と純度を表2に示す

。メタノールの添加量 138 g はエステル交換反応の転化率と、後の分離プロセスを踏まえたエネルギーコストを勘案して決定したものであり、溶剤混合物中の P G M E A の 3 倍モル量に相当する。上記条件で平衡となったことは経時的にサンプリングしてガスクロマトグラフィーにて組成が一定になったことで確認した。本比較例でも実施例 1 における単蒸留に相当する工程はない。

[0051] 比較例 3

実施例 1 の溶剤混合物を、ケン化反応を実施することなく蒸留装置を用い 2 時間の加熱還流の後、留出物を分取し、その回収率を算出するとともに、留出物の純度をガスクロマトグラフィーで確認した。得られた回収率と純度を表 2 に示す。本比較例でも実施例 1 における単蒸留に相当する工程はない。

[0052] 比較例 4

プロピレングリコールモノメチルエーテルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのみを含む 700 g を溶剤混合物とし、これに水酸化ナトリウム 33 g 及び水 14 g を添加して常圧で 120℃、4 時間加水分解反応を行い、その後、蒸留装置を用い、21 時間の加熱還流の後、留出物を分取し、その回収率を算出した。本比較例でも実施例 1 における単蒸留に相当する工程はない。

[0053] 以上の結果をまとめて表 2 に示す。表 2 の結果からも明らかなように、溶剤混合物に水を添加して蒸留した比較例 1 では、純度 99.5% 以上の高純度品としてのプロピレングリコールモノメチルエーテル（P G M E）の回収率が 58% であったのに対して、実施例 1 では、純度 99.5% 以上の高純度品としての P G M E の回収率が比較例 1 より高いことが分かる。

[0054] 溶剤混合物にメタノールを添加してエステル交換反応を行った比較例 2 では、純度 99.5% 以上の高純度品としてのプロピレングリコールモノメチルエーテル（P G M E）の回収率が、シクロペンタノン等の不純物が P G M E の沸点に近接しているため 73% であったのに対して、実施例 1 では、純

度 99.5% 以上の高純度品としての PGME の回収率が比較例 2 より高いことが分かる。

[0055] ケン化反応を行わず蒸留のみを行った比較例 3 では、純度 99.5% 以上の高純度品としてのプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) の回収率が 44% であり、実施例 1 に比べて著しく劣っていることが分かる。

[0056] 比較例 4 は、高純度品を高収率で得られることを示すが、溶剤混合物中にプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 以外の他の不純物が含まれない場合の結果であり、PGME を他の不純物からの PGME の分離容易性について何らの知見ももたらさない。

[0057] [表 2]

表 2

物質名	比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4	
	溶剤 ¹⁾ 混合物	蒸留 回収液	溶剤 ¹⁾ 混合物	蒸留 回収液	溶剤 混合物	蒸留 回収液	溶剤 混合物	蒸留 回収液
MeOH (質量%)			16.5	≤0.1				
EtOH (質量%)				≤0.1				
PGME (質量%)	57.9	99.8	52.5	99.5	62.9	99.8	84.4	99.8
PGMEA (質量%)	24.8	≤0.1	22.6	≤0.1	27.1	≤0.1	15.3	≤0.1
MMP (質量%)	2.5	≤0.1	2.3	0.2	2.7	≤0.1		
EL (質量%)	2.5	≤0.1	2.3	≤0.1	2.7	≤0.1		
CYP (質量%)	4.1	0.2	3.8	0.3	4.5	0.2		
水 (質量%)	8.3	≤0.1	0.1	≤0.1	0.2	≤0.1		≤0.1
ML (質量%)				≤0.1				
MA (質量%)				≤0.1				
蒸留回収率 (%)		48		55		40		80
PGME 回収率 (%)		58		73		44		83

MeOH: メタノール

EtOH: エタノール

PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

MMP: メチル-3-メトキシプロピオネート

EL: 乳酸エチル

CYP: シクロペンタノン

ML: 乳酸メチル

MA: 酢酸メチル

1) 溶剤混合物の組成は、「実施例 1: 表 1」で示したものにベースを合わせてある。その上で、比較例 1 においては水添加、比較例 2 においてはメタノール添加分を加味して計算している。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明によれば、アルキレングリコールモノアルキルエーテル及びその対応するカルボン酸エステル並びにその他の溶剤を含有する溶剤混合物から、アルキレングリコールモノアルキルエーテルを高純度かつ高収率で分離回収することができる。本発明は、レジスト組成物の処理廃液の再利用方法として有効であり、半導体素子、液晶表示素子、カラーフィルター等の低コストでの製造を可能にする。

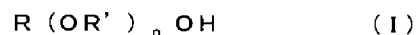
符号の説明

- [0059] 1 0 オールダーショウ蒸留装置
 1 1 還流ヘッド
 1 2 還流・留出切替濾斗
 1 3 留出コック
 1 4 受器
 1 5 温度計
 A 1 L フラスコ
 B 精留塔

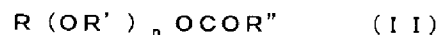
請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Ⅰ）で表される第一の溶剤と、下記一般式（ⅠⅠ）で表される第二の溶剤と、前記第一の溶剤及び第二の溶剤とは異なる第三の溶剤とを含む第一の溶剤混合物から、第一の溶剤を分離回収する方法であって、
 前記第一の溶剤混合物にアルカリ化合物を添加することにより前記第二の溶剤をケン化して第一の溶剤に変換した第二の溶剤混合物を得る第一の工程と、
 前記第二の溶剤混合物を蒸留して第一の溶剤を回収する第二の工程と、
 、
 を含むことを特徴とするアルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法。

[化1]



[化2]



[一般式（Ⅰ）及び一般式（ⅠⅠ）中、Rは炭素数1～4のアルキル基、R'は炭素数2～4のアルキレン基、R''は炭素数1～2のアルキル基を示し、一般式（Ⅰ）及び一般式（ⅠⅠ）におけるR及びR'は、それぞれ同一であり、nは、1又は2である。]

[請求項2] 前記アルカリ化合物が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム及び水酸化アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一種の水酸化アルカリ化合物である請求項1に記載のアルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法。

[請求項3] 前記アルカリ化合物が、水酸化ナトリウムである請求項2に記載の

アルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法。

[請求項4] 前記第一の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルであり、前記第二の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、前記第三の溶剤がシクロペンタノン、シクロヘキサノン及びメチル-3-メトキシプロピオネートからなる群から選択される少なくとも一種である請求項1～3のいずれか一項に記載のアルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法。

[請求項5] 前記第一の溶剤混合物が、レジスト組成物を前記第一の溶剤及び第二の溶剤を含む混合溶剤で処理して得られた処理廃液である請求項1～4のいずれか一項に記載のアルキレングリコールモノアルキルエーテルの分離回収方法。

[請求項6] 下記一般式（Ⅰ）で表される第一の溶剤及び下記一般式（ⅠⅠ）で表される第二の溶剤を含む混合溶剤を用いてレジスト組成物を処理する第一の工程と、

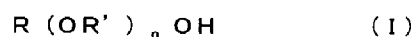
第一の工程により生成した処理廃液を回収する第二の工程と、

前記処理廃液にアルカリ化合物を添加することにより前記処理廃液中の第二の溶剤をケン化して第一の溶剤に変換する第三の工程と、

前記第三の工程で得られた溶剤混合物を蒸留して第一の溶剤を回収する第四の工程と、

前記第四の工程で回収された第一の溶剤に新たな第二の溶剤を添加して所定の配合比を有する混合溶剤を再調製する第五の工程と、を有することを特徴とするレジスト組成物処理廃液の再利用方法。

[化3]



[化4]



[一般式 (I) 及び一般式 (II) 中、R は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、R' は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基、R'' は炭素数 1 ～ 2 のアルキル基を示し、一般式 (I) 及び一般式 (II) における R 及び R' は、それぞれ同一であり、n は、1 又は 2 である。]

[請求項7] 前記アルカリ化合物が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム及び水酸化アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一種の水酸化アルカリ化合物である請求項 6 に記載のレジスト組成物処理廃液の再利用方法。

[請求項8] 前記アルカリ化合物が、水酸化ナトリウムである請求項 7 に記載のレジスト組成物処理廃液の再利用方法。

[請求項9] 前記第一の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルであり、前記第二の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載のレジスト組成物処理廃液の再利用方法。

[請求項10] 前記第三の工程後第四の工程前に、前記処理廃液に含まれるケン化反応により生成した固形成分を分離する工程を有する請求項 6 ～ 9 のいずれか一項に記載のレジスト組成物処理廃液の再利用方法。

[請求項11] 下記一般式 (I) で表される第一の溶剤及び下記一般式 (II) で表される第二の溶剤を所定の配合比で含む混合溶剤をユーザーが製造業者から購入する第一の工程と、

前記混合溶剤を用いてユーザーがレジスト組成物を処理する第二の工程と、

第二の工程により生成した処理廃液を製造業者又は回収業者が回収する第三の工程と、

製造業者又は回収業者が前記処理廃液にアルカリ化合物を添加することにより前記処理廃液中の第二の溶剤をケン化して第一の溶剤に変換する第四の工程と、

製造業者又は回収業者が前記第四の工程で得られた溶剤混合物を蒸

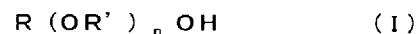
留して第一の溶剤を回収する第五の工程と、

製造業者又は回収業者が前記第五の工程で回収された第一の溶剤に新たな第二の溶剤を添加して前記所定の配合比を有する混合溶剤を再調製する第六の工程と、

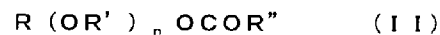
再調製された混合溶剤をユーザーが製造業者又は回収業者から購入する第七の工程と、

を有し、前記第二の工程から第七の工程を繰り返し実施することを特徴とするレジスト組成物処理液のリサイクル方法。

[化5]



[化6]



[一般式 (I) 及び一般式 (II) 中、Rは炭素数1～4のアルキル基、R'は炭素数2～4のアルキレン基、R''は炭素数1～2のアルキル基を示し、一般式 (I) 及び一般式 (II) におけるR及びR'は、それぞれ同一であり、nは、1又は2である。]

[請求項12] 前記アルカリ化合物が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム及び水酸化アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一種の水酸化アルカリ化合物である請求項11に記載のレジスト組成物処理液のリサイクル方法。

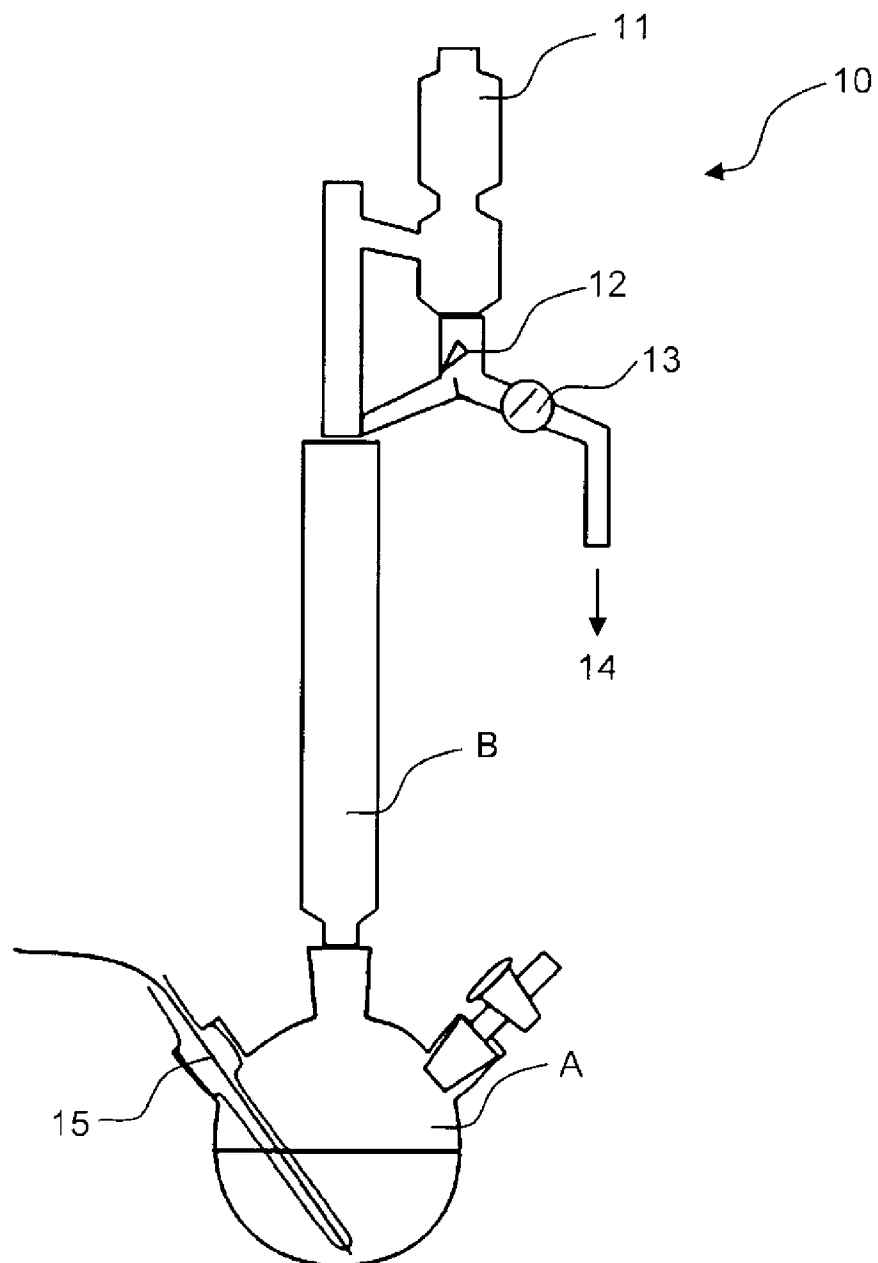
[請求項13] 前記アルカリ化合物が、水酸化ナトリウムである請求項12に記載のレジスト組成物処理液のリサイクル方法。

[請求項14] 前記第一の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルであり、前記第二の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである請求項11～13のいずれか一項に記載のレジスト組成物処理液のリサイクル方法。

[請求項15] 前記第四の工程後第五の工程前にケン化反応により生成し前記処理廃液に含まれる固形成分を分離する工程を有する請求項 11 ～ 14 のいずれか一項に記載のレジスト組成物処理液のリサイクル方法。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C41/42(2006.01)i, B01D3/00(2006.01)i, C07C41/44(2006.01)i, C07C43/13(2006.01)i, G03F7/42(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C41/42, B01D3/00, C07C41/44, C07C43/13, G03F7/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	JP 55-89236 A (Yokkaichi Chemical Co., Ltd.), 05 July 1980 (05.07.1980), examples; column 2, lines 7 to 14; column 4, lines 7 to 14; column 5, line 5; column 6, lines 10 to 11; column 7, lines 10 to 15 (Family: none)	1-3/1-15
Y	JP 2005-247816 A (Sanwayuka Industry Corp.), 15 September 2005 (15.09.2005), claims; examples; paragraphs [0002] to [0005], [0018] to [0020] (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 September 2015 (25.09.15)

Date of mailing of the international search report
13 October 2015 (13.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069667

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-180844 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 18 July 1989 (18.07.1989), claims; column 2, 4th line from the bottom; examples (Family: none)	1-15
Y	JP 51-095008 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 August 1976 (20.08.1976), claims; examples (Family: none)	1-15
Y/A	JP 2007-178589 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 July 2007 (12.07.2007), claims; examples; paragraphs [0028] to [0036] & WO 2007/074862 A1 & TW 00I338200 B	4/1-3,5-15
Y/A	JP 8-231991 A (Hitachi, Ltd.), 10 September 1996 (10.09.1996), paragraph [0057] (Family: none)	4/1-3,5-15
Y/A	JP 2013-540171 A (Eastman Chemical Co.), 31 October 2013 (31.10.2013), paragraph [0066] & US 2012/0077132 A1 & WO 2012/047449 A2 & EP 2622057 A2 & CN 103108945 A	4/1-3,5-15
A	JP 1-275544 A (Kyowa Yuka Co., Ltd.), 06 November 1989 (06.11.1989), claims; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2011-509998 A (Lyondell Chemical Technology, L.P.), 31 March 2011 (31.03.2011), claims; examples & US 2009/0187049 A1 & WO 2009/091379 A1 & EP 2231572 A1	1-15
A	JP 8-507764 A (Henkel KGaA), 20 August 1996 (20.08.1996), claims; examples; fig. 1 & US 5710350 A & WO 1994/021582 A1 & EP 693050 A1	1-15
A	JP 2002-045602 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 February 2002 (12.02.2002), claims; paragraph [0001] (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069667

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-064221 A (Lion Corp.), 13 March 2001 (13.03.2001), claims; paragraph [0001] (Family: none)	1-15
A	JP 2013-506658 A (Wischem Co., Ltd.), 28 February 2013 (28.02.2013), claims; examples & WO 2011/040766 A2 & KR 10-2011-0035705 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C41/42(2006.01)i, B01D3/00(2006.01)i, C07C41/44(2006.01)i, C07C43/13(2006.01)i, G03F7/42(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C41/42, B01D3/00, C07C41/44, C07C43/13, G03F7/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X/ Y	JP 55-89236 A（四日市合成株式会社）1980.07.05, 実施例、第2欄7-14行目、第4欄7-14行目、第5欄5行目、第6欄 10-11行目、第7欄10-15行目（ファミリーなし）	1-3/ 1-15
Y	JP 2005-247816 A（三和油化工業株式会社）2005.09.15, 特許請求の範囲、実施例、[0002] - [0005], [0018] - [0020] （ファミリーなし）	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

緒形 友美

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4 H

5 2 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 1-180844 A (ダイセル化学工業株式会社) 1989. 07. 18, 特許請求の範囲、第 2 欄下から 4 行目、実施例 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 51-095008 A (住友化学工業株式会社) 1976. 08. 20, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-15
Y/ A	JP 2007-178589 A (東京応化工業株式会社) 2007. 07. 12, 特許請求の範囲、実施例、[0028]-[0036] & WO 2007/074862 A1 & TW 00I338200 B	4/ 1-3, 5-15
Y/ A	JP 8-231991 A (株式会社日立製作所) 1996. 09. 10, [0057] (ファミリーなし)	4/ 1-3, 5-15
Y/ A	JP 2013-540171 A (イーストマン ケミカル カンパニー) 2013. 10. 31, [0066] & US 2012/0077132 A1 & WO 2012/047449 A2 & EP 2622057 A2 & CN 103108945 A	4/ 1-3, 5-15
A	JP 1-275544 A (協和油化株式会社) 1989. 11. 06, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2011-509998 A (ライオンデル ケミカル テクノロジー、 エル. ピー.) 2011. 03. 31, 特許請求の範囲、実施例 & US 2009/0187049 A1 & WO 2009/091379 A1 & EP 2231572 A1	1-15
A	JP 8-507764 A (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン) 1996. 08. 20, 特許請求の範囲、実施例、図 1 & US 5710350 A & WO 1994/021582 A1 & EP 693050 A1	1-15
A	JP 2002-045602 A (三菱化学株式会社) 2002. 02. 12, 特許請求の範囲、[0001] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2001-064221 A (ライオン株式会社) 2001. 03. 13, 特許請求の範囲、[0001] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-506658 A (ウィズケム カンパニー・リミテッド) 2013. 02. 28, 特許請求の範囲、実施例 & WO 2011/040766 A2 & KR 10-2011-0035705 A	1-15