



(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 202500541 A

(43) 公開日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：113117119

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 09 日

(51) Int. Cl. : C07C29/04 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C31/10 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

F26B5/04 (2006.01)

(30) 優先權：2023/06/13 日本

2023-096884

(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：6 項 圖式數：1 共 30 頁

(54) 名稱

半導體液體藥劑及半導體液體藥劑的製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種半導體液體藥劑，其實質上由異丙醇構成，該半導體液體藥劑中，三級丁醇的含有率為 1000 質量 ppb 以下且乙醇的含有率為 1000 質量 ppb 以下。

無

指定代表圖：

第1圖

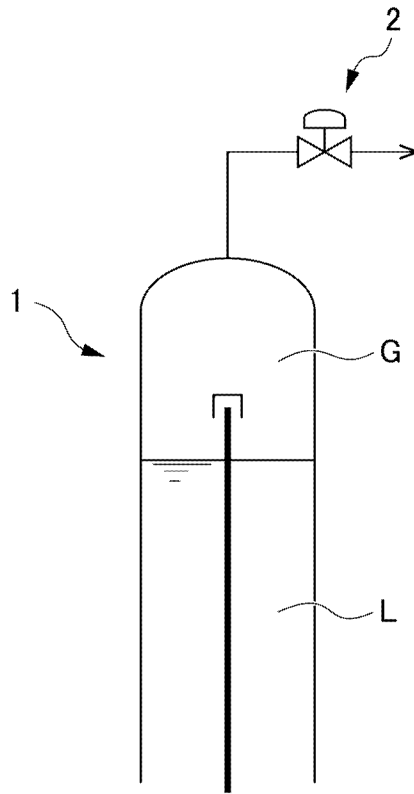
符號簡單說明：

1:連續反應器

2:控制閥

G:氣相部

L:液相部



【發明摘要】

【中文發明名稱】半導體液體藥劑及半導體液體藥劑的製造方法

【英文發明名稱】無

【中文】本發明提供一種半導體液體藥劑，其實質上由異丙醇構成，該半導體液體藥劑中，三級丁醇的含有率為 1000 質量 ppb 以下且乙醇的含有率為 1000 質量 ppb 以下。

【英文】無

【指定代表圖】第 1 圖

【代表圖之符號簡單說明】

1：連續反應器

2：控制閥

G：氣相部

L：液相部

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】半導體液體藥劑及半導體液體藥劑的製造方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種半導體液體藥劑及半導體液體藥劑的製造方法。

【先前技術】

【0002】 以往，在半導體製造製程中，會利用半導體液體藥劑將半導體基板、玻璃基板等的基板洗淨後使其乾燥。作為半導體液體藥劑，例如已使用有異丙醇。

【0003】 專利文獻1記載一種藉由丙烯的直接水合法來製造異丙醇的方法。此時，在反應器內使丙烯與水進行反應，但是反應器內的丙烯及水的比例，水相對於丙烯100質量份為1300~2100質量份，並且反應器內的水的滯留時間超過20分鐘且為50分鐘以下。

[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】**【0005】** [發明所欲解決的問題]

然而，專利文獻1所述之異丙醇的製造方法中，若使用丙烯的純度高的原料氣體，會產生作為副產物的三級丁醇(2-甲基-2-丙醇)及乙醇。因此，期望能降低半導體液體藥劑中的三級丁醇及乙醇的含有率。

【0006】 然而，三級丁醇及乙醇不僅與異丙醇的沸點的差異小，還會與異丙醇進行共沸，所以要藉由蒸餾來降低半導體液體藥劑中的三級丁醇及乙醇的含有率是非常困難的。

【0007】 再者，就雜質而言，若使用包含有三級丁醇之半導體液體藥劑，三級丁醇的殘渣可能會對半導體裝置帶來不良影響。三級丁醇的熔點為 26°C 而在常溫中呈固態，因此推測會容易成為殘渣。

【0008】 本發明的目的在於提供一種降低了三級丁醇及乙醇的含有率之半導體液體藥劑、以及能夠使三級丁醇及乙醇的含有率減少的半導體液體藥劑的製造方法。

[解決問題的技術手段]

【0009】 (1) 一種半導體液體藥劑，其實質上由異丙醇構成，該半導體液體藥劑中，三級丁醇的含有率為1000質量ppb以下且乙醇的含有率為1000質量ppb以下。

【0010】 (2) 一種半導體液體藥劑，其中，進一步碳數為6的醇的含有率為1質量ppb以下。

【0011】 (3) 一種半導體液體藥劑的製造方法，其製造實質上由異丙醇構成之半導體液體藥劑，該製造方法包含對連續反應器供給原料氣體及原料水來使其進行反應的步驟，該原料氣體包含丙烯，其異丁烯的含有率為1體積ppm以下且乙烯的含有率為1體積ppm以下，

進行前述反應時，前述連續反應器存在氣相部及液相部，氣體成分自前述氣相部排出，供給至前述連續反應器的原料氣體相對於原料水之質量比為0.01以上且0.20以下，前述液相部的容積[L]相對於供給至前述連續反應器的原料水的供給速度[L/分鐘]之比、即前述連續反應器內的前述原料水的滯留時間為10分鐘以上且25分鐘以下，前述氣相部的容積[L]相對於自前述連續反應器排出的氣體成分的排出速度[L/分鐘]之比、即前述連續反應器內的前述氣體成分的滯留時間為10分鐘以上且150分鐘以下，自前述連續反應器所排出的氣體成分的排出量相對於供給至前述連續反應器內的原料氣體的供給量之體積比為0.03以上且0.30以下。

【0012】 (4) 如(3)所述之半導體液體藥劑的製造方法，其中，進一步包含：將粗異丙醇水溶液自前述液相部回收的步驟；利用高沸點蒸餾塔將前述粗異丙醇水溶進行蒸餾的步驟。

【0013】 (5) 如(3)或(4)所述之半導體液體藥劑的製造方法，其中，前述原料氣體中，丙烯含有率為99體積%以上。

【0014】 (6) 如(3)~(5)中任一項所述之半導體液體藥劑的製造方法，其中，前述連續反應器內的溫度為 200°C 以上且 300°C 以下，前述連續反應器內的壓力為 150 atm 以上且 280 atm 以下。

[發明的效果]

【0015】 根據本發明，能夠提供一種降低了三級丁醇及乙醇的含有率之半導體液體藥劑、以及能夠使三級丁醇及乙醇的含有率減少的半導體液體藥劑的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0016】 第1圖是說明本實施形態的半導體液體藥劑的製造方法中的反應步驟的一例的圖。

【實施方式】

【0017】 以下，參照圖式來說明本發明的實施形態。

【0018】 [半導體液體藥劑的製造方法]

本實施形態的半導體液體藥劑的製造方法，是製造實質上由異丙醇構成之半導體液體藥劑的方法，並包含對連續反應器供給原料氣體及原料水來使其進行反應的步驟(以下，稱為反應步驟)。本實施形態的半導體液體藥劑的製造方法，可進一步包含回收步驟、純化步驟等的步驟。

【0019】 (原料氣體)

原料氣體包含丙烯，該原料氣體中，較佳是丙烯的含有率為 $99\text{ 體積}\%$ 以上，更佳是 $99.9\text{ 體積}\%$ 以上。

【0020】 如同後述，異丁烯及乙烯若是水合，分別會產生三級丁醇及乙醇，所以原料氣體中的異丁烯及乙烯的含量越少越佳。原料氣體中的異丁烯的含有率為1體積ppm以下，較佳是0.5體積ppm以下，更佳是0.1體積ppm以下。此外，原料氣體中的乙烯的含有率為1體積ppm以下，較佳是0.5體積ppm以下，更佳是0.1體積ppm以下。再者，原料氣體可依據需要包含氮氣等的惰性氣體。

【0021】 如同後述，碳數為6的烯烴若是歧化，可能會產生異丁烯及乙烯，因此原料氣體中的碳數為6的烯烴的含量越少越佳。原料氣體中的碳數為6的烯烴的含有率，較佳是1體積ppm以下，更佳是0.5體積ppm以下，進一步較佳是0.1體積ppm以下。

【0022】 (原料水)

原料水包含水，較佳是進一步包含酸觸媒。作為酸觸媒，可列舉例如磷鎢酸、矽鎢酸、矽鉬酸，也可以併用兩種以上。當原料水包含酸觸媒時，原料水在25℃中的pH，較佳是2.5以上且4.5以下。若原料水在25℃中的pH為2.5以上且4.5以下，丙烯的轉化率及異丙醇的選擇率會提升。

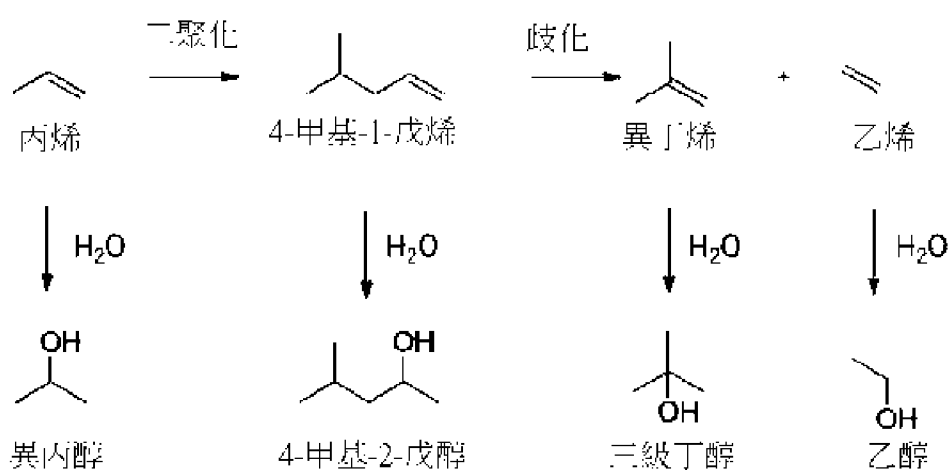
【0023】 (反應步驟)

使用第1圖來說明反應步驟的一例。若對連續反應器1供給原料氣體及原料水，於連續反應器1的上部存在有含原料氣體之氣相部G，於連續反應器1的下部存在有含原料水之液相部L。在此處，在反應步驟中產生的異丙醇包

含於液相部 L。此外，在對連續反應器 1 供給原料氣體及原料水時，藉由重複開關控制閥 2，自氣相部 G 排出氣體成分。因此，即便使用丙烯的純度高的原料氣體，仍會使原料氣體於氣相部 G 滯留的時間變短，因此可抑制丙烯的二聚化，其結果，半導體液體藥劑中的三級丁醇、乙醇及碳數為 6 的醇的含有率降低。

【0024】 其理由仍不清楚，但是推測如以下的理由。當使用丙烯的純度高的原料氣體時，若不自連續反應器 1 的上部排出氣體成分，丙烯會進行二聚化，而變得容易產生 4-甲基-1-戊烯等的碳數為 6 的烯烴。其結果，碳數為 6 的烯烴歧化而產生異丁烯及乙烯後，異丁烯及乙烯會水合，而產生三級丁醇及乙醇(參照下述反應機制)。再者，若未歧化的碳數為 6 的烯烴進行水合，會產生 4-甲基-2-戊醇等碳數為 6 的醇。

【0025】



【0026】 供給至連續反應器 1 的原料氣體相對於原料水之質量比為 0.01 以上且 0.20 以下，較佳是 0.02 以上且

0.07 以下，更佳是 0.03 以上且 0.05 以下。若供給至連續反應器 1 的原料氣體相對於原料水之質量比小於 0.01，半導體液體藥劑的生產性會降低，若超過 0.20，半導體液體藥劑中的三級丁醇、乙醇及碳數為 6 的醇的含有率會增加。

【0027】 自連續反應器 1 所排出的氣體成分的排出量相對於供給至連續反應器 1 的原料氣體的供給量之體積比為 0.03 以上且 0.30 以下，較佳是 0.11 以上且 0.16 以下。若自連續反應器 1 所排出的氣體成分的排出量相對於供給至連續反應器 1 的原料氣體的供給量之體積比小於 0.03，半導體液體藥劑中的三級丁醇、乙醇及碳數為 6 的醇的含有率會增加，若超過 0.30，丙烯的轉化率會降低。

【0028】 在此處，自連續反應器 1 所排出的氣體成分中包含有：包含於原料水中的水、包含於原料氣體中的丙烯、包含於原料氣體中的雜質（例如，丙烷）、主產物（異丙醇）、副產物（例如：己烯、異丁烯、乙烯）等。己烯中包含有可能會歧化而產生異丁烯、乙烯的 4-甲基-1-戊烯等。若自連續反應器 1 所排出的氣體成分中的異丁烯及乙烯的含有率增加，半導體液體藥劑中的三級丁醇及乙醇的含有率會增加。因此，自連續反應器 1 所排出的氣體成分中的異丁烯的含有率，較佳是 0.1 體積 ppm 以上且 20 體積 ppm 以下，更佳是 1 體積 ppm 以上且 8 體積 ppm 以下。此外，自連續反應器 1 所排出的氣體成分中的乙烯的含有

率，較佳是 0.1 體積 ppm 以上且 20 體積 ppm 以下，更佳是 1 體積 ppm 以上且 5 體積 ppm 以下。

【0029】 連續反應器 1 內的原料水的滯留時間為 10 分鐘以上且 25 分鐘以下，較佳是 12 分鐘以上且 18 分鐘以下。若連續反應器 1 內的原料水的滯留時間小於 10 分鐘，丙烯的轉化率會降低，若超過 25 分鐘，半導體液體藥劑中的三級丁醇、乙醇及碳數為 6 的醇的含有率會增加。

【0030】 再者，連續反應器 1 內的原料水的滯留時間可藉由如下的公式求出： $(\text{連續反應器 1 的液相部 L 的容積 [L]}) / (\text{原料水的供給速度 [L/分鐘]})$ 。

【0031】 連續反應器 1 內的氣體成分的滯留時間為 10 分鐘以上且 150 分鐘以下，較佳是 30 分鐘以上且 100 分鐘以下。若連續反應器 1 內的氣體成分的滯留時間小於 10 分鐘，丙烯的轉化率會降低，若超過 150 分鐘，半導體液體藥劑中的三級丁醇、乙醇及碳數為 6 的醇的含有率會增加。

【0032】 再者，連續反應器 1 內的氣體成分的滯留時間可藉由如下的公式求出： $(\text{連續反應器 1 的氣相部 G 的容積 [L]}) / (\text{氣體成分的排出速度 [L/分鐘]})$ 。連續反應器 1 內為高溫高壓，但是將自連續反應器 1 內所排出的氣體成分的溫度、壓力分別設為 25℃、101 kPa (絕對壓力) 後，分析液相、氣相，即能夠藉此求出連續反應器 1 的溫度及壓力狀態下的氣體成分的排出速度。

【0033】 連續反應器 1 內的溫度較佳是 200℃ 以上且 300℃ 以下，更佳是 250℃ 以上且 280℃ 以下。若連續反應器

1 內的溫度為 200 °C 以上，丙烯的轉化率會提升，若為 300 °C 以下，半導體液體藥劑中的三級丁醇、乙醇及碳數為 6 的醇的含有率會降低。

【0034】 連續反應器 1 內的壓力，較佳是 150 atm 以上且 280 atm 以下，更佳是 200 atm 以上且 255 atm 以下。若連續反應器 1 內的壓力為 150 atm 以上，丙烯的轉化率會提升，若為 280 atm 以下，半導體液體藥劑中的三級丁醇、乙醇及碳數為 6 的醇的含有率會降低。

【0035】 丙烯的轉化率較佳是 85 % 以上且 97 % 以下，更佳是 92 % 以上且 95 % 以下。此外，異丙醇的選擇率較佳是 99 % 以上且 99.9 % 以下，更佳是 99.5 % 以上且 99.8 % 以下。

【0036】 再者，丙烯的轉化率，可基於供給至連續反應器 1 的丙烯的供給量與排出至系統外的丙烯的排出量來求出。作為排出至系統外的丙烯，可列舉例如：經由控制閥 2 (參照第 1 圖) 自連續反應器 1 的氣相部 G 排出的丙烯；無法經由後述的回收步驟、純化步驟回到反應步驟而被排放至系統外的丙烯。

【0037】 (回收步驟)

在反應步驟中產生的包含異丙醇及原料水之液體成分自連續反應器 1 的液相部 L 被排出而輸送至回收塔。此時，回收塔內的溫度及壓力，分別設在特定範圍，藉此，溶解於包含於液體成分中的水的丙烯會被分離出來，而可回收粗異丙醇水溶液。在此處，回收塔的溫度較佳是 80

°C 以上且 200 °C 以下，更佳是 100 °C 以上且 150 °C 以下。此外，回收塔的壓力較佳是 100 kPa 以上且 5000 kPa 以下(絕對壓力)，更佳是 500 kPa 以上且 2000 kPa (絕對壓力) 以下。

【0038】 經分離的丙烯會被回收至塔(drum)而作為原料氣體來再利用。粗異丙醇水溶液中的異丙醇的含有率，較佳是 1 質量% 以上且 20 質量% 以下，更佳是 3 質量% 以上且 8 質量% 以下。

【0039】 如同前述，在以往的異丙醇的製造方法中，若使用丙烯的純度高的原料氣體，會產生作為副產物的三級丁醇及乙醇。三級丁醇及乙醇不僅與異丙醇的沸點的差異小，還會與異丙醇進行共沸，所以在後述的純化步驟中要藉由蒸餾來進行分離是非常困難的。然而，根據本實施形態，藉由控制連續反應器 1 內的原料水的滯留時間及連續反應器 1 內的氣體成分的滯留時間，能夠使作為副產物產生的三級丁醇及乙醇的量減少。因此，粗異丙醇水溶液中的三級丁醇及乙醇相對於異丙醇之質量比，能夠分別為 1000 ppb 以下，也能夠為 500 ppb 以下。此外，若考慮反應步驟及純化步驟中的費用及產率，粗異丙醇水溶液中的三級丁醇及乙醇相對於異丙醇之質量比，較佳是分別為 10 ppb 以上，更佳是分別為 100 ppb 以上，進一步較佳是分別為 200 ppb 以上。

【0040】 此外，根據本實施形態，也能夠使作為副產物產生的碳數為 6 的醇的量減少。因此，粗異丙醇水溶液中的

碳數為6的醇相對於異丙醇之質量比能夠設為200 ppb以上且10000 ppb以下，也能夠設為2000 ppb以上且5000 ppb以下。尤其是，若由4-甲基-1-戊烯的水合產生的作為副產物產生4-甲基-2-戊醇的量減少，也有助於使作為副產物產生的三級丁醇及乙醇的量減少。因此，粗異丙醇水溶液中的4-甲基-2-戊醇相對於異丙醇之質量比，較佳是1000 ppb以上且5000 ppb以下，更佳是1000 ppb以上且3000 ppb以下。本實施形態的半導體液體藥劑中的碳數為6的醇的含量，能夠藉由在後述的純化步驟中利用高沸點蒸餾塔將粗異丙醇水溶液進行蒸餾，來進一步降低。

【0041】 (純化步驟)

利用回收塔所回收到的粗異丙醇水溶液被排出並進行純化。例如，藉由低沸點蒸餾塔中的蒸餾步驟、共沸蒸餾塔中的蒸餾步驟、脫水步驟及高沸點蒸餾塔中的蒸餾步驟，可純化粗異丙醇水溶液。

【0042】 低沸點蒸餾塔可去除沸點低於異丙醇的化合物。作為沸點低於異丙醇的化合物，可列舉例如：乙烯、丙烯、丙酮、二異丙醚、乙醛、丙醛等。共沸蒸餾塔可去除水與沸點高於水的化合物，而可形成異丙醇與水之共沸混合物。當脫水步驟在脫水蒸餾塔內實施時，對脫水蒸餾塔內添加能形成與水之共沸混合物的第三成分，藉由形成水與第三成分之共沸混合物，可去除水。分離出的水被回收至槽(tank)內，而作為原料水進行再利用。高沸點蒸

餾塔可去除沸點高於異丙醇的化合物。藉此，能夠使本實施形態的半導體液體藥劑中的碳數為6的醇的含有率減少至1質量ppb以下，也能夠減少至0.1質量ppb以下。能夠藉由使自高沸點蒸餾塔所取出的底液通過過濾器來去除粒子。

【0043】 各蒸餾塔中的塔板數及換算為塔板的蒸餾塔的相當塔板數，並無特別限制，較佳是5以上且320以下，更佳是10以上且300以下。尤其是，高沸點蒸餾塔中的塔板數及換算為塔板的蒸餾塔的相當塔板數，較佳是5以上且20以下。藉此，能夠使本實施形態的半導體液體藥劑中的碳數為6的醇的含有率減少。此外，常壓蒸餾中的回流比並無特別限制，較佳是0.5以上且50以下，更佳是1以上且10以下。在此處，所謂常壓為90 kPa以上且120 kPa以下(絕對壓力)的範圍。

【0044】 [半導體液體藥劑]

本實施形態的半導體液體藥劑，實質上由異丙醇構成。本實施形態的半導體液體藥劑中的異丙醇的含有率，較佳是99.99質量%以上，進一步較佳是99.999質量%以上。

【0045】 本實施形態的半導體液體藥劑中的三級丁醇的含有率為1000質量ppb以下，更佳為500質量ppb以下。本實施形態的半導體液體藥劑中的三級丁醇的含有率為1000質量ppb以下，因此，即便使用本實施形態的半導體液體藥劑來洗淨基板，仍可降低三級丁醇的殘渣對半導

體裝置所造成的影響。本實施形態的半導體液體藥劑中的三級丁醇的含有率，若考慮反應步驟及純化步驟的費用及產率，較佳是10質量ppb以上，更佳是100質量ppb以上，進一步較佳是200質量ppb以上。

【0046】 本實施形態的半導體液體藥劑中的乙醇的含有率為1000質量ppb以下，更佳為500質量ppb以下。本實施形態的半導體液體藥劑中的乙醇的含有率，若考慮反應步驟及純化步驟的費用及產率，較佳是10質量ppb以上，更佳是100質量ppb以上，進一步較佳是200質量ppb以上。

【0047】 本實施形態的半導體液體藥劑所包含的異丙醇，能夠藉由本實施形態的半導體液體藥劑的製造方法來製造。

【0048】 本實施形態的半導體液體藥劑中的碳數為6的醇的含有率，較佳是1質量ppb以下，更佳是0.1質量ppb以下。

【0049】 作為碳數為6的醇，可列舉例如：1-己醇、2-己醇、3-己醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-3-戊醇、2,3-二甲基-1-丁醇、2-乙基-1-丁醇等的飽和脂肪酸醇。

【0050】 在以往的異丙醇的製造方法中，若使用丙烯的純度高的原料氣體，為了要將碳數為6的醇與異丙醇進行分離，在將異丙醇脫水至例如水的含有率為100質量ppm以

下為止後，必須使用高塔板數的蒸餾塔並高回流比進行蒸餾。另一方面，本實施形態的半導體液體藥劑的製造方法能夠使作為副產物產生的碳數為6的醇的量減少，因此能夠以低成本的方式使本實施形態的半導體液體藥劑中的碳數為6的醇的含有率減少。

【0051】 本實施形態的半導體液體藥劑中的水的含有率，較佳是0.1質量ppm以上且100質量ppm以下，更佳是1質量ppm以上且20質量ppm以下。

【0052】 以上，說明了本發明的實施形態，但是本發明不限於上述實施形態，在本發明的主旨的範圍內可將上述實施形態進行適當的變化。

[實施例]

【0053】 以下，說明本發明的實施例，但是本發明不受限於實施例。

【0054】 [測定方法]

(水的含有率)

使用微量水分測定裝置CA-200(三菱化學分析股份有限公司製造)，測定試料中的水的含有率。此時，可依據需要，在以異丙醇稀釋後，測定試料中的水的含有率。再者，進行稀釋的異丙醇的水的含有率為100質量ppm以下。此外，當試料中的水的含有率為100質量ppm以下時，在露點為-60℃以下的手套箱中，利用泰爾茂針筒(Terumo syringe)採取5g以上的試料，測定試料中的

水的含有率。再者，試料中的水的含有率的定量下限為1質量ppm。

【0055】（當試料中的水的含有率為10質量%以上時的醇的含有率）

使用GC-MS，藉由頂空進樣法對試料進行採樣，並利用以下所示的測定條件，測定試料中的醇的含有率。再者，由水（95質量%）及異丙醇（5質量%）構成之標準試料中的三級丁醇及乙醇的含有率的定量下限，分別為5質量ppb。此外，標準試料中的碳數為6的醇的含有率的定量下限為100質量ppb。

【0056】 -粗異丙醇水溶液的測定條件-

裝置：7890A/5975C（安捷倫科技股份有限公司製造）

分析管柱：J&W DB-1（60m×0.32mm，5μm）

管柱溫度：35℃（保持2分鐘）→以10℃/分鐘的條件升溫→250℃（保持6分鐘）

載體氣體：氮氣

注入時壓力：20psi

線速度：31cm/秒

注入口溫度：200℃

試料注入法：分流模式

分流比：1比5

注入量：1ml

頂空加熱溫度：60℃

頂空加熱時間：20分鐘

轉移管溫度：240 °C

離子源、四極子的溫度：230 °C、150 °C

掃描離子： $m/z = 25 \sim 250$

SIM 監測離子：31、59

【0057】（當試料中的水的含有率為10質量%以下時的醇的含有率）

使用GC-MS，並利用以下所示的測定條件，測定試料中的醇的含有率。再者，由異丙醇構成之標準試料中的三級丁醇及乙醇的含有率的定量下限，分別為10質量ppb。此外，標準試料中的碳數為6的醇的含有率的定量下限為10質量ppb。

【0058】 - 半導體液體藥劑的測定條件 -

裝置：7890A/5975C（安捷倫科技股份有限公司製造）

分析管柱：J&W DB-1（60m×0.32mm，5 μm）

管柱溫度：35 °C（保持2分鐘）→以10 °C/分鐘的條件升溫→250 °C（保持6分鐘）

載體氣體：氮氣

注入時壓力：20 psi

線速度：31 cm/秒

注入口溫度：200 °C

試料注入法：不分流模式

注入量：2 μl

頂空加熱溫度：60 °C

頂空加熱時間：20分鐘

轉移管溫度：240℃

離子源、四極子的溫度：230℃、150℃

掃描離子： $m/z = 25 \sim 250$

SIM 監測離子：31、59

【0059】 - 原料氣體及氣體成分的測定條件 -

裝置：7890A/5975C (安捷倫科技股份有限公司製造)

分析管柱：TC-BOND 氧化鋁/ Na_2SO_4 (30 m × 0.25 mm、4 μm)

管柱溫度：35℃ (保持2分鐘) → 以10℃/分鐘的條件升溫 → 200℃ (保持6分鐘)

載體氣體：氮氣

注入時壓力：18 psi

線速度：52 cm/秒

注入口溫度：150℃

試料注入法：分流模式

分流比：1比5

注入量：1 ml

頂空加熱溫度：60℃

頂空加熱時間：20分鐘

轉移管溫度：240℃

離子源、四極子的溫度：230℃、150℃

掃描離子： $m/z = 25 \sim 150$

【0060】 (濃縮方法)

本實施例的試料已降低雜質的含有率，因此依據需要，可濃縮設為測定對象的試料，來使沸點高於異丙醇的化合物的分析精度提升。以下，顯示濃縮方法，並可依據需要重複下述操作來改變濃縮的倍率。在精餾裝置中，將蒸餾塔的塔頂溫度設為約 82℃ 進行蒸餾 10 小時。精餾裝置的理論塔板數為 3 ~ 30 段，只要在該範圍，即能夠濃縮試料。此外，為了防止試料的氧化，預先使氮氣流通於精餾裝置，來設為惰性氣體氣氛。進一步，在蒸餾過程中，也使氮氣流通於儲存餾出液的液體累積部，在惰性氣體氣氛下進行蒸餾。針對本實施例，將由異丙醇構成之標準試料濃縮 1000 倍的結果，標準試料中的碳數為 6 的醇的含有率的定量下限為 0.01 質量 ppb。

【0061】 [實施例 1]

(原料氣體)

分析原料氣體的組成。此時，製作已知濃度的標準氣體來進行定量。

丙烯的含有率：99 體積 % 以上

丙烷的含有率：1000 體積 ppm

甲烷的含有率：小於 0.1 體積 ppm

乙烷的含有率：小於 0.1 體積 ppm

乙烯的含有率：小於 0.1 體積 ppm

環丙烷的含有率：1 體積 ppm

1-丁烯的含有率：小於 0.1 體積 ppm

異丁烯的含有率：小於 0.1 體積 ppm

碳數為5的烯烴(戊烯)的含有率：小於0.1體積ppm

碳數為6的烯烴(己烯)的含有率：小於0.1體積ppm

原料氣體在標準狀態(101.3 kPa、0℃)下的密度為 $1.87 \times 10^{-3} \text{ kg/L}$ 。

【0062】 (原料水)

以在25℃中的pH成為3.0的方式對水添加磷鎢酸而獲得原料水。

【0063】 (反應步驟)

以存在於連續反應器的下部的液相部的容積成為20.0 L且存在於連續反應器的上部的氣相部的容積成為2.0 L的方式，調節內容積22.0 L的連續反應器。此外，以45 kg/小時的供給速度對連續反應器供給已加熱為110℃的原料水，並且以3 kg/小時即 $1.87 \times 10^3 \text{ L/小時}$ (標準狀態換算)的供給速度對連續反應器供給原料氣體，另一方面以200 L/小時(標準狀態換算)的排出速度自連續反應器的氣相部排出氣體成分。此時，將連續反應器內的溫度及壓力分別設為280℃及250 atm，使丙烯與水反應，來使異丙醇產生。在此處，在280℃、250 atm下的原料水的密度為0.75 kg/L，所以連續反應器內的原料水的滯留時間為20分鐘。此外，在280℃、250 atm下的氣體成分的排出速度為1.6 L/小時，所以連續反應器內的氣體成分的滯留時間為74分鐘。

【0064】 表 1 顯示了反應步驟中的反應條件。此外，表 2 顯示了氣體成分的組成(體積基準)。在此處，己烯類意指 4-甲基-1-戊烯以外的己烯。

【0065】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
原料水的供給 速度 A(kg/小時)	45	60	45	75	75	80	30	45	30
原料氣體的供給 速度 B(kg/小時)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
B/A(-)	0.067	0.050	0.067	0.040	0.040	0.038	0.10	0.067	0.100
原料氣體的供給 速度 B(L/小時)	1.87× 10 ³	1.87× 10 ³	1.87× 10 ³	1.87× 10 ³	1.87× 10 ³	1.87× 10 ³	1.87× 10 ³	1.87× 10 ³	1.87× 10 ³
氣體成分的排 出速度 C(L/小時)	200	200	250	120	250	500	80	30	200
C/B(-)	0.11	0.11	0.13	0.06	0.13	0.27	0.04	0.02	0.11
原料水的滯留 時間(分鐘)	20	15	20	12	12	11	30	20	30
氣體成分的滯 留時間(分鐘)	74	74	59	123	59	30	185	494	74

【0066】 [表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
己烯類(%)	2	2	1	3	1	0.3	5	12	2
4-甲基-1-戊烯 (%)	0.4	0.4	0.3	0.7	0.3	0.1	1	2	0.4
異丁烯(ppm)	10	10	7	13	7	3	30	50	10
乙烯(ppm)	5	5	3	7	3	1	10	30	5

【0067】 (回收步驟)

液體成分自連續反應器的液相部排出，並輸送至回收塔。此時，回收塔內的溫度及壓力分別設為 140℃ 及 18 atm，藉此將溶解於包含於液體成分中的水的丙烯分離，獲得粗異丙醇水溶液。此時，丙烯的轉化率為 95%，異丙

醇的選擇率為99.5%。另一方面，分離出的丙烯會作為原料氣體進行再利用，因此回收於塔內。

【0068】 表3顯示粗異丙醇水溶液的組成(質量基準)。在此處，己醇類意指：4-甲基-2-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2,3-二甲基-2-丁醇、4-甲基-1-戊醇以外的己醇。

【0069】 [表3]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
水(%)	95	95	95	95	95	95	95	95	95
異丙醇(%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
三級丁醇 (ppb)	50	30	40	40	20	10	200	400	100
乙醇(ppb)	50	30	40	40	20	10	200	500	100
4-甲基-2-戊 醇(ppb)	4000	2000	3000	4000	2000	1000	23000	50000	10000
2-甲基-2-戊 醇(ppb)	2000	1000	1000	1000	1000	500	7800	15000	3000
2-甲基-3-戊 醇(ppb)	1000	600	800	500	500	200	4000	7000	2000
3-甲基-3-戊 醇(ppb)	300	300	300	300	200	<100	2000	3000	700
3-甲基-1-戊 醇(ppb)	200	<100	100	100	<100	<100	1000	2000	300
2,3-二甲基 -2-丁醇(ppb)	200	100	100	100	<100	<100	1000	2000	300
4-甲基-1-戊 醇(ppb)	<100	<100	<100	<100	<100	<100	500	1000	200
己醇類(ppb)	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100

【0070】 (純化步驟)

將粗異丙醇水溶液供給至低沸點蒸餾塔，去除低沸點雜質，自塔底獲得底液。繼而，將底液供給至共沸蒸餾塔，去除高沸點雜質，自塔頂獲得異丙醇與水之共沸混合物(質量比87.5:12.5)。繼而，將共沸混合物供給至脫水蒸餾塔進行脫水，自塔底獲得底液。繼而，將底液供給至

高沸點蒸餾塔，去除高沸點雜質，獲得來自塔頂的餾出液。在此處，高沸點蒸餾塔的塔板數為15段。繼而，使餾出液通過孔徑10 nm的氟樹脂製的過濾器，獲得半導體液體藥劑。

【0071】 表4表示半導體液體藥劑的組成(質量基準)。在此處，己醇意指碳數為6的醇。

【0072】 [表4]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
異丙醇 (%)	>99.9 9	>99.9 9	>99.9 9	>99.9 9	>99.9 9	>99.9 9	>99.9 9	>99.9 9	>99.9 9
水(ppm)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
三級丁 醇(ppb)	900	500	600	800	300	100	4100	8100	1900
乙 醇 (ppb)	1000	500	700	800	300	100	4100	9500	2000
己 醇 (ppb)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.05	0.01

【0073】 [實施例2]

將反應步驟中的原料水的供給速度變更為60 kg/小時，並將連續反應器內的原料水的滯留時間變更為15分鐘，除此之外，與實施例1同樣地操作，獲得半導體液體藥劑(參照表1)。此時，丙烯的轉化率為95%，異丙醇的選擇率為99.5%。氣體成分、粗異丙醇水溶液及半導體液體藥劑的組成顯示於表2~4。

【0074】 [實施例3]

將反應步驟中的氣體成分的排出速度變更為250 L/小時(標準狀態換算)，並將連續反應器內的氣體成分的滯留時間變更為59分鐘，除此之外，與實施例1同樣地操作，獲得半導體液體藥劑(參照表1)。此時，丙烯的轉化

率為94%，異丙醇的選擇率為99.5%。氣體成分、粗異丙醇水溶液及半導體液體藥劑的組成顯示於表2~4。

【0075】 [實施例4]

將反應步驟中的原料水的供給速度變更為75 kg/小時，將連續反應器內的原料水的滯留時間變更為12分鐘，將反應步驟中的氣體成分的排出速度變更為120 L/小時(標準狀態換算)，並將連續反應器內的氣體成分的滯留時間變更為123分鐘，除此之外，與實施例1同樣地操作，獲得半導體液體藥劑(參照表1)。此時，丙烯的轉化率為97%，異丙醇的選擇率為99.5%。氣體成分、粗異丙醇水溶液及半導體液體藥劑的組成顯示於表2~4。

【0076】 [實施例5]

將反應步驟中的原料水的供給速度變更為75 kg/小時，將連續反應器內的原料水的滯留時間變更為12分鐘，將反應步驟中的氣體成分的排出速度變更為250 L/小時(標準狀態換算)，並將連續反應器內的氣體成分的滯留時間變更為59分鐘，除此之外，與實施例1同樣地操作，獲得半導體液體藥劑(參照表1)。此時，丙烯的轉化率為94%，異丙醇的選擇率為99.5%。氣體成分、粗異丙醇水溶液及半導體液體藥劑的組成顯示於表2~4。

【0077】 [實施例6]

將反應步驟中的原料水的供給速度變更為80 kg/小時，將連續反應器內的原料水的滯留時間變更為11分鐘，將反應步驟中的氣體成分的排出速度變更為500 L/

小時(標準狀態換算),並將連續反應器內的氣體成分的滯留時間變更為30分鐘,除此之外,與實施例1同樣地操作,獲得半導體液體藥劑(參照表1)。此時,丙烯的轉化率為88%,異丙醇的選擇率為99.5%。氣體成分、粗異丙醇水溶液及半導體液體藥劑的組成顯示於表2~4。

【0078】 [比較例1]

將反應步驟中的原料水的供給速度及氣體的排出速度分別變更為30 kg/小時及標準狀態換算80 L/小時(反應器內的體積0.65 L/小時),並將連續反應器內的原料水及氣體成分的滯留時間分別變更為30分鐘及185分鐘,除此之外,與實施例1同樣地操作,獲得半導體液體藥劑(參照表1)。此時,丙烯的轉化率為98%,異丙醇的選擇率為99.5%。氣體成分、粗異丙醇水溶液及半導體液體藥劑的組成顯示於表2~4。

【0079】 [比較例2]

將反應步驟中的氣體成分的排出速度變更為30 L/小時(標準狀態換算),並將連續反應器內的氣體成分的滯留時間變更為494分鐘,除此之外,與實施例1同樣地操作,獲得半導體液體藥劑(參照表1)。此時,丙烯的轉化率為99%,異丙醇的選擇率為99.5%。氣體成分、粗異丙醇水溶液及半導體液體藥劑的組成顯示於表2~4。

【0080】 [比較例3]

將反應步驟中的原料水的供給速度變更為30 kg/小時,並將連續反應器內的原料水的滯留時間變更為30分

鐘，除此之外，與實施例1同樣地操作，獲得半導體液體藥劑(參照表1)。此時，丙烯的轉化率為95%，異丙醇的選擇率為99.5%。氣體成分、粗異丙醇水溶液及半導體液體藥劑的組成顯示於表2~4。

【0081】 由表4可知，實施例1~6的半導體液體藥劑中，三級丁醇、乙醇及己醇的含有率低。相對於此，比較例1的半導體液體藥劑，連續反應器內的原料水及氣體成分的滯留時間分別為30分鐘及185分鐘，因此三級丁醇、乙醇及己醇的含有率高。比較例2的半導體液體藥劑，連續反應器內的氣體成分的滯留時間為494分鐘並且C/B為0.02，因此三級丁醇、乙醇及己醇的含有率高。比較例3的半導體液體藥劑，連續反應器內的原料水的滯留時間為30分鐘，因此三級丁醇、乙醇及己醇的含有率高。

【符號說明】

【0082】

1: 連續反應器

2: 控制閥

G: 氣相部

L: 液相部

【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】 一種半導體液體藥劑，其實質上由異丙醇構成，該半導體液體藥劑中，

三級丁醇的含有率為 1000 質量 ppb 以下，

乙醇的含有率為 1000 質量 ppb 以下。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之半導體液體藥劑，其中，進一步碳數為 6 的醇的含有率為 1 質量 ppb 以下。

【請求項 3】 一種半導體液體藥劑的製造方法，其製造實質上由異丙醇構成之半導體液體藥劑，該製造方法包含

對連續反應器供給原料氣體及原料水來使其進行反應的步驟，該原料氣體包含丙烯，其異丁烯的含有率為 1 體積 ppm 以下且乙烯的含有率為 1 體積 ppm 以下，

進行前述反應時，前述連續反應器存在氣相部及液相部，氣體成分自前述氣相部排出，

供給至前述連續反應器的原料氣體相對於原料水的質量比為 0.01 以上且 0.20 以下，

前述液相部的容積[L]相對於供給至前述連續反應器的原料水的供給速度[L/分鐘]之比、即前述連續反應器內的前述原料水的滯留時間為 10 分鐘以上且 25 分鐘以下，

前述氣相部的容積[L]相對於自前述連續反應器排出的氣體成分的排出速度[L/分鐘]之比、即前述連續反應器內的前述氣體成分的滯留時間為 10 分鐘以上且 150 分鐘以下，

自前述連續反應器所排出的氣體成分的排出量相對於

供給至前述連續反應器內的原料氣體的供給量的體積比為 0.03 以上且 0.30 以下。

【請求項 4】 如請求項 3 所述之半導體液體藥劑的製造方法，其中，進一步包含：

將粗異丙醇水溶液自前述液相部回收的步驟；

利用高沸點蒸餾塔將前述粗異丙醇水溶進行蒸餾的步驟。

【請求項 5】 如請求項 3 或 4 所述之半導體液體藥劑的製造方法，其中，前述原料氣體中，丙烯含有率為 99 體積% 以上。

【請求項 6】 如請求項 3 或 4 所述之半導體液體藥劑的製造方法，其中，

前述連續反應器內的溫度為 200℃ 以上且 300℃ 以下，

前述連續反應器內的壓力為 150 atm 以上且 280 atm 以下。

