

## 전자 등급 2-프로판논의 정제에 관한 연구

†이상원\* · 김성일\*\* · 박소진\*

충남대학교 공과대학 화학공학과  
삼진순약공업 중앙연구소  
(2008년 9월 4일 접수 ; 2008년 12월 9일 채택)

### A Study on the Refinement of the Electronic Grade 2-Propanone

† Sang-Won Lee\* · Sung-Il Kim\*\* · So-Jin Park\*

<sup>†\*</sup>Department of Chemical Engineering, Chung Nam National University,  
Daejeon-Metropolitan-City, Korea

<sup>\*\*</sup>R&D center, Samchun Pure Chemical Ind. Co., LTD, Pyongtack-City, Kyungki-Do, Korea  
(Received September 4, 2008 ; Accepted December 9, 2008)

**Abstract** : This research is related to the process of refining the raw material, industrial 2-propanone to the 2-propanone of the electronic grade. With this view, the high purity of 2-propanone was obtained through the complex preprocessing(physical adsorption method), distillation process and membrane-filtration of distillate. Impurities were identified by GC and UV, and then we assayed the water content in 2-propanone passing adsorption step made of activated carbon and Zeolite 4A. Furthermore, the distillation was performed with the packed column distillation apparatus to eliminate impurities such as acetaldehyde. Particulates were removed by reduced-pressure filtration through 0.5 $\mu$ m membrane filter and the number of the particulates was measured by particulate counter to confirm the removal of impure particles.

**Keyword** : 2-propanone, distillation, electronic grade, Karl-fisher titration, number of particles

### 1. 서론

현재 반도체 소자 제조공정은 약 400 단계의 제조공정을 가지고 있으며 이들 중 적어도 20% 이상의 공정이 웨이퍼의 오염을 막기 위한 세정공정과 표면처리공정으로 이루어져 있다. 반도체소자 제조공정 중 발생하는 오염물은 소자의 구조적 형상의 왜곡과 전기적 특성

(electrical characteristics)을 저하시킴으로써 그 소자의 성능, 신뢰성 및 수율 등에 특히 큰 영향을 미치기 때문에 반드시 제거되어야 한다.

특히, ULSI(Ultra Large Scale Integration) 제조기술의 집적도 향상은 현재 40 나노급 영역에 도달하였다. 이와 같은 반도체의 고집적화는 선폭 감소에 따른 이차원적 감소뿐만 아니라, 게이트 절연막이나 다층절연막과 구리를 포함한 배선재료 등으로 대표되는 소자를 구성하는 여러 박막의 새로운 재료개발과 극미세 박막의 구현으로 발전되어 왔다. 반도체 집적화

† 주저자 (e-mail : leesangwon@kipo.go.kr)

의 대표적인 예라 할 수 있는 게이트 절연막의 경우는 수 Å의 박막 두께에 이르렀고, 이에 따른 터널링 전류의 증가로 인해 새로운 고유전체 박막으로의 전환이 시도되고 있다. 이렇게 반도체 소자가 초고집적화 되면서 제조공정 수는 증가되며, 각 공정 후에는 많은 잔류물 또는 오염물이 표면에 남게 되어 이것들을 제거하는 세정공정의 중요성은 더욱 부각되고 있는 추세이다[1-2]. 전자 등급의 세정제를 제조하기 위하여 분별증류[3-4], 필터 및 이온교환수지 등의 정제 기술은 선진국에서 1960년대 초부터 개발하여 기술력이 축적되어 있는 상태이지만, 국내에서는 일부 기업만이 초보단계의 기술을 개발하고 있는 실정이다.

전자 등급의 세정제는 구성성분에 따라 수계, 준수계, 알코올계, 탄화수소계, 할로젠계 등이 있으며, 이들은 각기 세정성, 안정성, 친환경성, 공정 효율성 등에 따라 각각의 고유의 공정에 적용 되어진다. 특히, 전자 등급 유기용매(알코올계 및 탄화수소계) 세정제의 용도는 웨이퍼 또는 칩을 수용액으로 세정한 후, 건조시키는 단계에서 그 표면의 청결함을 유지하는 것이 어렵게 되고, 건조과정 중 종종 스팟의 형성을 초래하여 표면 위에 원하지 않는 잔류물을 남기는데, 이러한 잔류물의 문제가 없는 세정제로서 사용되고 있다.

현재 전자 등급의 유기 용매 세정제 종류로는 이소프로필알코올, 메탄올, 에탄올[5], 2-프로판올, 크실렌, 벤젠 등이 있으며, 일반적으로 유기 용매를 정제 할 때는 흡착법, 이온교환법 및 여과 등의 전처리 공정을 거친 후 증류법으로 정제하는 방법[6-17]을 가장 많이 이용한다.

본 연구에서는 반도체 제조공정에서 세정액으로 사용되는 2-프로판올의 정제를 시도하였다. 정제효율 및 부가가치를 높이기 위하여 원료 물질은 품질이 낮은 공업용 2-프로판올을 사용하였으며 복합 전처리 과정을 거쳐 정제하였고 증류 과정을 통하여 정제된 용매는 관동화학 주식회사의 제품 카탈로그에 기재되어 있는 EL의 전자 등급 사양과 비교하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 원료 및 기기분석

본 연구에 사용된 원료는 삼전순약공업의 공업용 2-프로판올을 사용하였다. 본 연구에 사용된 분석기기로는 2-프로판올의 순도 분석을 위하여 도남(주)사의 HP-1(Asilent사 30×0.32×0.25) 칼럼과 FID detector가 장착된 DS 6200 Gas chromatograph(GC)를 사용하였고, 불순물 분석을 위하여 Mecasvs 사의 UV-VIS Spectrophotometer Qvis 4000의 분광광도계(UV)를 사용하였다. Fig. 1에 나타난 것과 같이 수분 분석[18]을 위해 Karl-Fisher titration 장치를 사용하였으며, 용매 내 미립자 수 분석을 위하여 RION 사의 KZ-30W2(sampler)와 KE-40(controller)이 장착된 Particulate counter를 사용하였다.

### 2.2. 복합 전처리 및 증류장치

공업용 2-프로판올을 활성탄 및 Zeolite 4A에 의한 흡착 공정으로 불순물과 수분을 1차 제거한 후에 이온교환수지에 의한 column 흡착방법



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Karl-Fisher titration apparatus, (b) Particulate counter.

을 적용하여 불순물을 다시 제거한 복합 전처리 2-프로판논을 제조하였다. 실험 방법으로 교반기를 포함한 용기에 공업용 2-프로판논 50그램(수분 0.57% 포함)과 활성탄소와 Zeolite 4A를 공업용 2-프로판논의 무게를 기준으로 각 2그램을 주입하여 1시간 동안 교반하여 여과한 후 Karl-fisher 적정에 의한 수분 측정하는 방법을 사용하였으며 또한, UV 분석에 의한 불순물 제거 정도를 살펴보았다.

이온교환수지는 스틸렌-디비닐벤젠 공중합체를 지지체로 황산기가 교환된 상태이며, 평균 입경은 0.4mm(입도분포 0.3-1.2mm)인 Trilite SCR-B (이온텍사 제품)를 사용하였는데, 실험 방법은 50그램의 이온교환수지를 칼럼에 주입하여 칼럼상부로 불순물과 수분이 1차 제거된 2-프로판논을 연속적으로 주입하여 복합 전처리 2-프로판논으로 정제하는 방법을 사용하였다.

또한, 증류장치는 Fig. 2에 나타난 것과 같이 pilot 규모의 단수는 20단이며 10L vessel 용량의 packed tower type 증류장치를 사용하였다. 복합 전처리 2-프로판논을 원료로 증류장치에 공급하여 수득한 증류액으로 GC와 UV를 사용하여 분석하였고 또한, 0.45 $\mu$ m Watman filter를 사용하여 증류액의 미립자를 여과하여 복합 전처리된 2-프로판논과 여과 처리된 2-프로판논 내의 particle 개수를 측정하여 비교하였다.



Fig. 2. Packed column distillation apparatus.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 복합 전처리 공정 및 결과

2-프로판논과 같은 유기 용매의 정제에서는 물리·화학적인 방법으로 전처리를 하여 증류법으로 정제하는 것이 일반적이다. 하지만 본 연구에서와 같이 고품위의 사양이 요구되는 전자 등급의 경우에는 한계가 있다. 따라서 활성탄, Zeolite 4A 및 이온교환수지를 사용한 복합 전처리 과정을 거친 후 증류법으로 정제하여 전자 등급의 2-프로판논의 정제를 수행하였다.

공업용 2-프로판논을 전자 등급으로 정제하기 위하여 우선, 전자 등급 사양을 기준으로 GC를 사용하여 순도를 분석하였으며, 결과는 전자 등급의 사양과 함께 Table 1에 나타내었고 GC의 작동조건은 Table 2와 같다.

Table 1. GC analytical results for industrial 2-propanone

Assay (by GC)	Industrial 2-propanone	Electronic grade Spec.
Purity(%)	99.34	Min. 99.70
Water content(%)	0.57	Max. 0.30

Table 2. The conditions of GC operation

Column	30m * 0.32mm * 1.0 $\mu$ m [SGE // BP1]
Carrier gas	30cc-He/min
Injector temp.	200 $^{\circ}$ C
Detector temp.	250 $^{\circ}$ C
Column temp.	80 $^{\circ}$ C (isothermal//3min)

또한 순도는 GC 분석뿐만 아니라 반도체 제조공정에 적용 시 문제가 되는 불순물의 정도를 확인하기 위하여 UV에 의한 분석으로 범위가 330 - 400nm 파장에서 측정하여 330nm에서는 Max. 1.0, 340nm에서 Max. 0.06, 350nm 및 400nm에서 Max. 0.01의 값을 만족해야 한다. 공업용 2-프로판논의 UV 분석 결과는 Table 3에 나타난 바와 같이 모든 범위에서 전자 등급의 사양을 만족하지 못함을 알 수 있었다.

Table 3. UV analytical results for industrial 2-propanone and the Specification of Electronic grade 2-propanone

Samples	UV (nm)						
	330	335	340	350	360	370	400
Industrial 2-propanone	2.4982	2.0400	1.8342	1.6642	1.4808	1.1842	0.5958
Electronic grade 2-propanone Spec.	Max. 1.00	-	Max. 0.06	Max. 0.01	-	-	Max. 0.01

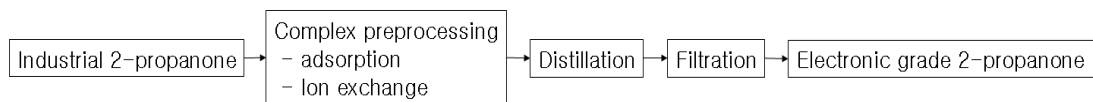


Fig. 3. The outline of refining industrial 2-propanone to electronic grade.

전자 등급의 사양을 만족하는 2-프로판올을 제조하기 위하여 Fig. 3에 나타난 것처럼 공업용 2-프로판올로 흡착과 이온교환 과정을 거친 전처리 2-프로판올을 제조하여 전처리 2-프로판올로 나누어 증류 실험을 수행하였다.

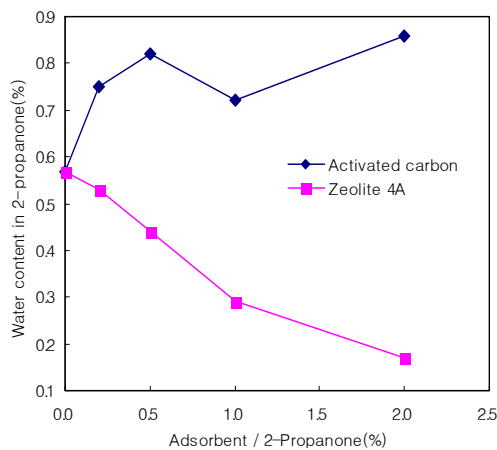


Fig. 4. the water content in 2-propanone depending on adsorbent/2-propanone ratio. (adsorbent: active carbon, Zeolite 4A).

활성탄과 Zeolite 4A를 각각 사용하여 흡착과정을 거친 2-프로판올을 Karl-fisher 적정법에

의한 함수량을 측정을 하는 방법을 사용하였으며, 흡착제 종류에 따른 수분제거 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 활성탄은 수분제거 능력이 거의 없었으며, Zeolite 4A를 흡착제로 사용한 경우 1.0 (흡착제/2-프로판올 무게%) 에서 0.29%의 수분함량을 보였고, 2.0 (흡착제/2-프로판올 무게%) 에서 0.17%의 수분함량을 나타내어 전자 등급의 수분함량인 0.3%이하의 값을 만족하였다.

Table 4에서는 활성탄과 Zeolite 4A로 흡착 처리한 2-프로판올의 UV 측정 결과를 나타내었다. 불순물 제거 결과를 살펴보면, 활성탄은 약간의 효과를 나타내었으나 전자 등급의 사양에는 미치지 못하였고, Zeolite 4A는 불순물 제거에 거의 기여하지 못하였다.

활성탄에 의한 흡착 공정과 이온교환수지에 의한 불순물을 제거한 복합 전처리 2-프로판올의 GC 분석 결과는 99.36%로써 전자 등급의 사양인 99.70%에 이르지 못하였다.

Table 5에서는 이온교환수지 처리 이후의 UV 분석 결과를 나타내었다. 실험 결과, 초기 30ml 칼럼으로부터 나오는 액은 붉은색을 나타내었으며, 오히려 공업용 2-프로판올에 비해 불순물을 오히려 더 많은 함유한 반면, 그 이후의 액은 340nm에서 90ml-output의 분석 결과가 0.3306임을 제외하고 모든 범위에서 전자 등급의 UV 분석치를 만족하였다.

Table 4. UV analytical results for 2-propanone depending on adsorbent/2-propanone ratio (adsorbent: active carbon, Zeolite 4A)

Samples	UV (nm)						
	330	335	340	350	360	370	400
Active carbon 1.0%	1.4937	1.0547	0.8817	0.7802	0.6951	0.5343	0.2551
Active carbon 2.0%	1.3939	0.9552	0.7858	0.6887	0.6138	0.4664	0.2225
Zeolite 4A 0.5%	2.4220	1.9553	1.7588	1.5889	1.4128	1.1287	0.5699
Zeolite 4A 1.0%	2.3341	1.8768	1.6794	1.5179	1.3470	1.0735	0.5424
Zeolite 4A 2.0%	2.1497	1.7037	1.5112	1.3572	1.2021	0.9493	0.4753
Electronic grade 2-propanone Spec.	Max. 1.0	-	Max. 0.06	Max. 0.01	-	-	Max. 0.01

Table 5. UV analytical results for 2-propanone following complex preprocessing

Samples	UV (nm)					
	330	340	350	360	370	400
initial 30ml-output	3.9133	3.9999	3.8060	3.9133	2.8167	2.0479
60ml-output	0.4382	0.0698	0.0383	0.0331	0.0	0.0
90ml-output	0.8384	0.3306	0.0394	0.0343	0.0	0.0
120ml-output	0.4823	0.0507	0.0151	0.0118	0.0	0.0
Electronic grade 2-propanone Spec.	Max. 1.0	Max. 0.06	Max. 0.01	-	-	Max. 0.01

### 3.2. 복합 전처리 2-프로판논의 증류 결과

복합 전처리 2-프로판논을 사용하여 Packed column에서 증류실험을 실시한 결과, Fig. 5와 같이 색상이 제거됨을 알 수 있었다. 노란색의 색상이 증류 후 무색으로 변화하였으며, 증류 후 bottom residue의 색상은 진한 붉은색으로 변화하였으며, 색상을 나타내는 물질이 고비점 성분으로 구성됨을 알 수 있었다.

또한, Packed column 증류 후 GC 분석을 실시한 결과는 Table 6에 나타내었다. 복합 전처리 2-프로판논의 순도는 99.36%를 나타내었는데, 증류 후에는 GC 분석 결과 전자 등급의 사양인 99.70% 이상의 순도인 99.97% 이상의 2-프로판논을 얻을 수 있었다.

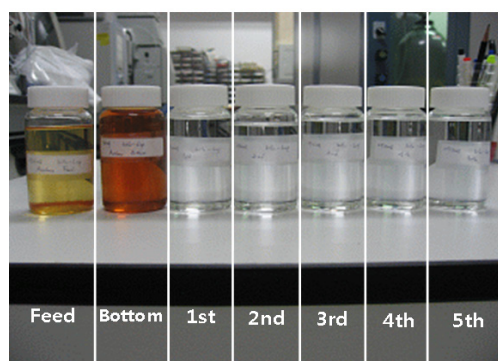


Fig. 5. The color variation depending on the distillation experiments in the packed column.

Table 6. GC analytical results for industrial 2-propanone following packed column distillation

Conditions	GC area (%)		
	Acetaldehyde (RT=0.96)	2-propanone (RT=1.08)	etc.
Complex preprocessing 2-propanone	0.560	99.36	RT = 1.1 0.0007, RT = 2.448 0.041
Electronic grade 2-propanone Spec.	-	99.70	-
Distillate	0.027	99.973	RT = 1.155 0.00002
	0.026	99.974	RT = 1.163 0.00001

Table 7. The experimental conditions of packed column distillation

Distillation stage	Heating Mantle (°C)	Vessel (°C)	Top (°C)	Time (min)	Distillate (ml)
Distillate 1st	94~98	60~61	54~55	90	600
Distillate 2nd	94~95	60~61	55~56	50	600
Distillate 3rd	94~107	60~61	56	65	700
Distillate 4th	105	61~75	56	65	900
Distillate 5th	92~118	70~90	56	80	1300
Bottom(residue)	-	-	-	-	1000
Total amount (ml)	-	-	-	-	5100

Packed column 증류실험의 상세한 조건을 Table 7에 제시하였다.

또한, 위의 Packed 증류탑을 사용한 각 증류 단계에서 UV 분석의 결과는 Table 8에 제시하였다. 1차증류액은 아세트알데히드를 포함한 불순물에 기인하여 전자 등급의 사양을 만족하지 못하였으며, 잔분(bottom residue)은 불순물이 농축되어 UV 결과가 매우 나쁜 결과를 나타내었다. 그러나 2차 증류액은 전자 등급의 사양에 340nm에서 2차 증류액이 0.0620의 분석 결과를 제외하고 모든 범위에서 만족하였으며, 4차 증류액은 전자 등급의 사양을 모두 만족하였다. 이상의 결과로 보아 2-프로판논의 증류시에는 끓는점이 낮은 아세트알데히드를 제거한 이후에 증류를 하는 것이 수율을 높이는데 더욱 효

과적으로 판단된다.

### 3.3. 용매 내 미립자수 분석

불순물 미립자는 불량 요인이 되므로 전자 등급의 세정제에서의 미립자수는 품위를 결정하는 주요 항목 주의 하나이다. 따라서 본 실험에서는 불순물 미립자의 제거 정도를 확인하기 위하여 공업용 2-프로판논, 활성탄에 의한 흡착 이후의 2-프로판논, 복합 전처리 2-프로판논, 증류에서 얻은 2-프로판논에 포함된 불순물 미립자를 제거 하기위해 마지막으로 0.45 $\mu$ m Watman filter를 사용하여 여과한 최종 2-프로판논 용매 내의 미립자수를 측정된 결과를 Table 9에 나타내었다. 0.5 $\mu$ m 크기의 작은 미립자의 제거가 복합 전처리 2-프로판논의 1,256개

Table 8. UV analytical results for 2-propanone in the packed distillation column following each distillation step

Samples	UV (nm)						
	330	335	340	350	360	370	400
Complex preprocessing 2-propanone	1.6433	1.1311	0.9606	0.8876	0.8525	0.8044	0.6527
1'st distillate	0.9386	0.3356	0.0876	0.0088	0.0023	-	0.0
2nd distillate	0.7418	0.2502	0.0620	0.0028	0.0	-	0.0
4th distillate	0.6887	0.2253	0.0522	0.0	0.0	-	0.0
Bottom(residue)	3.9999	3.9999	3.9999	3.9999	3.9565	-	3.3113
electronic grade 2-propanone Spec.	Max. 1.0	-	Max. 0.06	Max. 0.01	-	-	Max. 0.01

Table 9. The number of particles in 2-propanone

Samples	Number of particles (at 0.5 $\mu\text{m}$ )
Industrial 2-propanone	over the hundred thousand
Activated carbon process	20,409
Complex preprocessing 2-propanone	1,256
증류 후 0.45 $\mu\text{m}$ Whatman 필터 통과	62
Electronic grade Spec.	100

에서 증류 후 filter 처리로 62개로 전자 등급 사양에 충분히 만족함을 보였다.

#### 4. 결론

본 연구는 공업용 2-프로판논으로부터 물리적인 방법에 의한 정제를 실시하여 전자 등급 2-프로판논을 생산하기 위해 공업용 및 전자 등급 2-프로판논의 분석을 위한 GC 기기분석, UV 기기분석, Karl-Fisher 적정법에 의한 수분 분석, 흡착방법에 의한 미량 불순물의 분석방법 등을 검토하였다. 흡착방법 중 Zeolite 4A는 수분을 제거하는데 효과적이었으며, 활성탄소는 유기물 제거에 일부 효과가 있었다. 또한 이온교환수지는 불순물 제거에 효과적이었으며, 증

류 방법을 통하여 순도 99.97% 이상으로 정제가 가능하였다. 또한 용매 내에 미립자를 0.5 $\mu\text{m}$  이하의 크기에서 100개 이하로 낮추기 위해선 0.45 $\mu\text{m}$  whatman 여과 필터를 통해해야 함을 알 수 있었다. 연구 과정을 살펴보면 공업용 2-프로판논을 사용하여 전자 등급 2-프로판논으로 정제를 위해선 초기에 흡착법에 의한 전처리 조작에 의해 불순물을 1단계로 제거하고 2단계로 증류조작을 통해 아세트알데히드 등의 불순물을 제거한 후, 마지막 단계로 용매 내의 미립자를 제거하기 위한 여과조작이 필요함을 알 수 있었다. 또한 휘발성이 큰 아세트알데히드를 제거하면 UV 순도 또한 증가함을 알 수 있었다. 이와 같은 연구 결과로 보아 본 연구에서 정제 대상으로 한 2-프로판논은 증류의 조건을 조절하고 오염만 방지한다면 저사양의 공

업용 2-프로판논으로 고사양의 전자 등급 2-프로판논의 정제가 가능하다는 결론을 얻었다.

### 참고문헌

1. Wako Pure Chemical Industries LTD., Cleaning agent for substrate and cleaning method, U. S. Patent 0,235,061 A1 (2007).
2. Tokyo Ohika Kogyo Co. LTD., Cleanser, KR20060134820 (2006).
3. A. A. Maryott, Electric Polarization and Association in Solution. III. The Dipole Moments of Some Alcohols in Very Dilute Benzene Solutions, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3079 (1941).
4. C. P. Symth and W. N. Stoops, The Dielectric Polarization of Liquids. VI. Ethyl Iodide, Ethanol, Normal-Butanol and Normal-Octanol, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 3312 (1929).
5. Texas Instruments Inc., Cleaning agent for a semiconductor device and a method of manufacturing a semiconductor device, U. S. Patent 06,462,005 (2002).
6. K. W. Morcom and D. N. Travers, Heat of mixing of the system acetone + chloroform temperature dependence and deuterium isotope effect, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 230 (1965).
7. E. O. Forster, Electric Conductance in Liquid Hydrocarbons. II. Methyl-Substituted Benzenes, *J. Chem. Phys.*, **40**, 86 (1964).
8. E. O. Forster, Electric Conduction in Liquid Hydrocarbons. I. Benzene, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1021 (1962).
9. S. G. Smith, A. H. Fainberg and S. Winstein, Correlation of Solvolysis Rates. IX. p-Methoxyneophyl Toluenesulfonate in a Variety of Solvents. Ionizing Power of Hydroxylic and Non-hydroxylic Solvents, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 618 (1961).
10. L. J. Brady, Determination of Thiophene, Carbon Oxysulfide, and Carbon Disulfide in Producer Gas, *Anal. Chem.* **20**, 512 (1948).
11. A. I. Vogel, Physical properties and chemical constitution. Part XIII. Aliphatic carboxylic esters, *J. Chem. Soc.*, 624 (1948).
12. R. Livingstion, The Purification of Acetone by the Shipsey-Werner Method, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1220 (1947).
13. D. A. McCaulay, B. H. Shoemaker and A. P. Lien, Hydrogen Fluoride-Boron Trifluoride Extraction of Xylene Isomers, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2103 (1950).
14. H. J. McDonald, The Vapor Pressure and Heat of Vaporization of Trichloroethylene, *J. Chem. Phys.*, **48**, 47 (1944).
15. P. J. Carlisle and A. A. Levine, Stability of Chlorohydrocarbons, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 1164 (1932).
16. J. H. Mathews, The Accurate Measurement of Heats of Vaporization of Liquids, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 562 (1926).
17. S. W. Lee, S. I. Kim, S. K. Chun, D. G. Park, S. Lee, K. H. Park and S. J. Park, A Study on the Efficient Purification Process of Dimethyl carbonate, *Kor. Oil Chem. Soc.* **24(4)**, 383 (2007).
18. A. S. Meyer and C. W. Boyd, Determination of Water by Titration with Coulometrically Generated Karl Fischer Reagent, *Anal. Chem.*, **31(2)**, 215 (1959).