

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3672492号

(P3672492)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C O 1 G 23/02

C O 1 G 23/02

E

B O 1 D 3/00

B O 1 D 3/00

A

// C 2 2 B 34/12

C 2 2 B 34/12

1 0 3

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-386519 (P2000-386519)  
 (22) 出願日 平成12年12月20日(2000.12.20)  
 (65) 公開番号 特開2002-187718 (P2002-187718A)  
 (43) 公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)  
 審査請求日 平成14年1月18日(2002.1.18)

(73) 特許権者 397064944  
 住友チタニウム株式会社  
 兵庫県尼崎市東浜町1番地  
 (74) 代理人 100123467  
 弁理士 柳 龍彦  
 (74) 代理人 100088498  
 弁理士 吉田 正二  
 (72) 発明者 岡村 治幸  
 兵庫県尼崎市東浜町1番地 株式会社住友  
 シチックス尼崎内

審査官 廣野 知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 T i C l<sub>4</sub> の精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粗 T i C l<sub>4</sub> を第1の蒸留塔に供給し、サイドカット又は塔頂抜き取りにより第1の蒸留塔から精製 T i C l<sub>4</sub> を取り出すと共に、第1の蒸留塔から取り出された精製 T i C l<sub>4</sub> を第2の蒸留塔に供給し、第1の蒸留塔からの取り出し形態がサイドカットの場合は塔頂抜き取りにより、また第1の蒸留塔からの取り出し形態が塔頂抜き取りの場合はサイドカットにより、第2の蒸留塔から精製 T i C l<sub>4</sub> を取り出すことを特徴とする T i C l<sub>4</sub> の精製方法。

【請求項2】

前記第1の蒸留塔及び第2の蒸留塔は、前記第2の蒸留塔から取り出される前記精製 T i C l<sub>4</sub> より低濃度の精製 T i C l<sub>4</sub> の製造に使用される蒸留塔であり、その低濃度の精製 T i C l<sub>4</sub> の製造では、粗 T i C l<sub>4</sub> を前記第1の蒸留塔及び第2の蒸留塔に並列的に供給してサイドカット又は塔頂抜き取りにより各蒸留塔から精製 T i C l<sub>4</sub> を取り出す請求項1に記載の T i C l<sub>4</sub> の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属 T i の製造に使用される T i C l<sub>4</sub> の精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

10

20

金属Tiは通常、塩化法による粗TiCl<sub>4</sub>の製造、粗TiCl<sub>4</sub>の精製、精製TiCl<sub>4</sub>を使用したスポンジチタンの製造等の各工程を経て製造される。粗TiCl<sub>4</sub>の精製工程では、図4に示すように、蒸留塔10に供給したTiCl<sub>4</sub>を塔底部で再沸器11により蒸発させ、塔頂部から抜き出した蒸気を凝縮器12により液体に戻して塔頂部に循環させる。蒸留塔10からの製品取り出し方法としては、塔底部の再沸器11から液体の状態では抜き取る缶出抜き取りと、塔頂部から還流液の一部を抜き取る塔頂抜き取りとが一般的であるが、TiCl<sub>4</sub>の精製では塔頂抜き取りが用いられている。

#### 【0003】

TiCl<sub>4</sub>の精製で塔頂抜き取りが用いられる理由は次のとおりである。蒸留前の粗TiCl<sub>4</sub>に含まれる不純物としては、TiCl<sub>4</sub>に溶解している不純物(AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、NbCl<sub>5</sub>など)と、TiCl<sub>4</sub>に溶解せずに懸濁している不純物(TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、VOCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、ZrCl<sub>4</sub>、FeCl<sub>2</sub>、Cなど)があり、前者はTiCl<sub>4</sub>の沸点(136)より高い高沸点物であるため缶出液に濃縮され、後者も固形物として缶出液に濃縮される。このため、製品を塔頂から抜き取ることにより、これらの不純物が排除された精製TiCl<sub>4</sub>が得られる。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、近年、金属Tiの用途として半導体配線材料が注目されている。半導体配線用Tiには通常Tiより格段に高い純度が要求される。このような高純度Tiは、特開平9-104931号公報に記載されているように、クラッド製の還元反応容器で製造されたスポンジチタンの中心部から製品を採取することにより得られる。しかし、最近の急速な高集積化や配線の微細化に伴い、これまでは問題にならなかったAs、Sbなどの微量不純物についても、極低濃度に抑えた超高純度Tiが必要になってきた。

#### 【0005】

しかしながら、このような半導体配線用の超高純度Tiは、上述した中心採りによっても得ることが困難である。そこで、本発明者らはAs、Sbなどの微量不純物の混入経路について詳細に検討した。その結果、金属Tiの製造原料である精製TiCl<sub>4</sub>に含まれる微量不純物が製品の汚染源であることが判明し、その精製TiCl<sub>4</sub>の製造工程である精製工程での蒸留能力を高めることを企画した。しかし、半導体配線用の超高純度Tiの原料に要求されるスペックの高純度TiCl<sub>4</sub>を製造するためには、高性能な蒸留塔の新設が必要となり、莫大な経費のかかることが判明した。その理由は以下のとおりである。

#### 【0006】

精製TiCl<sub>4</sub>の製造には、これまで、実段数が30段程度の蒸留塔が使用されている。この2倍以上の段数があれば、半導体配線用の超高純度Tiの原料に要求されるスペックの高純度TiCl<sub>4</sub>の製造が可能となるが、新規に蒸留塔を設置しなければならず、莫大なコストが必要になる。また、高純度TiCl<sub>4</sub>を製造する一方で、通常純度のTiCl<sub>4</sub>も今までどおり製造する必要があるが、高性能な蒸留塔を新設した場合、高純度TiCl<sub>4</sub>専用の設備となり、通常純度のTiCl<sub>4</sub>の製造に転用することができない。このため、生産計画に合わせた柔軟な運用が不可能となり、稼働率が上がらない結果となる。

#### 【0007】

従来の設備を使用して高純度のTiCl<sub>4</sub>を製造する方法として、サイドカットによる製品の抜き取りが考えられる。サイドカットとは、塔頂と塔底の間から製品を気体で抜き取る方法である。この方法によれば、理論的には段数を増加せずとも、As、Sbなどの微量不純物の分離除去が可能となる。

#### 【0008】

例えば、AsはAsCl<sub>3</sub>として粗TiCl<sub>4</sub>中に微量に存在し、その沸点はTiCl<sub>4</sub>の沸点(136)より低い約130である。これは塔頂部の還流液中に濃縮する。一方、SbはSbCl<sub>5</sub>の形で存在し、その沸点は約170である。これは他の不純物に比べれば低沸点であるが、TiCl<sub>4</sub>より高沸点であるので、塔底部の缶出液中に濃縮する。サイドカットを採用すれば、還流液の一部及び缶出液の両方が排出され、精製TiC

10

20

30

40

50

1<sub>4</sub> 中の A s 濃度及び S b 濃度を下げることが可能になる。

【0009】

しかしながら、実際の操業では、A s 及び S b を共に要求レベルまで除去することはできなかった。ちなみに、これらの要求レベルは、A s 0.125 ppm、S b 0.125 ppm である。

【0010】

本発明の目的は、既存の設備を使用して、A s 及び S b を共に要求レベルまで分離除去することができる T i C l<sub>4</sub> の精製方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者らは既存の蒸留塔を2段に直列接続して使用することを企画し、検討した。既存の蒸留塔を2段に直列接続して、高純度の T i C l<sub>4</sub> を製造することができれば、その2つの蒸留塔を並列的に使用することにより、通常純度の T i C l<sub>4</sub> の製造が可能になる。そして、2塔を直列に接続する場合の形態について検討した結果、2つの蒸留塔での T i C l<sub>4</sub> の取り出し形態が製品中の A s 濃度及び S b 濃度に大きく影響すること、両濃度を目標レベルまで低下させるには、1段目の蒸留塔からの取り出しをサイドカット又は塔頂抜き取りで行い、サイドカットで行った場合は、2段目の蒸留塔からの取り出しを塔頂抜き取りにより行い、1段目の蒸留塔からの取り出しを塔頂抜き取りで行った場合は、2段目の蒸留塔からの取り出しをサイドカットにより行う必要があることが判明した。

【0012】

本発明の T i C l<sub>4</sub> の精製方法は、かかる知見に基づきなされたものであり、粗 T i C l<sub>4</sub> を第1の蒸留塔に供給し、サイドカット又は塔頂抜き取りにより第1の蒸留塔から精製 T i C l<sub>4</sub> を取り出すと共に、第1の蒸留塔から取り出された精製 T i C l<sub>4</sub> を第2の蒸留塔に供給し、第1の蒸留塔からの取り出し形態がサイドカットの場合は塔頂抜き取りにより、また第1の蒸留塔からの取り出し形態が塔頂抜き取りの場合はサイドカットにより、第2の蒸留塔から精製 T i C l<sub>4</sub> を取り出すことを特徴とする。

【0013】

本発明の T i C l<sub>4</sub> の精製方法では、2つの蒸留塔を直列的に使用し、各塔からの T i C l<sub>4</sub> の取り出し形態を工夫することにより、高純度の精製 T i C l<sub>4</sub> を製造できる。また、2つの蒸留塔を直列的に使用するので、それらの蒸留塔を並列的に使用すれば、前記高純度の精製 T i C l<sub>4</sub> より低純度である通常純度の精製 T i C l<sub>4</sub> の製造が可能になる。後者における製品取り出し形態は、サイドカット又は塔頂抜き取りのいずれでもよいが、サイドカットのほうが A s 濃度及び S b 濃度をより低減できる利点がある。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の一実施形態を示す設備構成図であり、(a)は高純度の精製 T i C l<sub>4</sub> を製造する場合、(b)は通常純度の精製 T i C l<sub>4</sub> を製造する場合を示している。

【0015】

本実施形態では、2つの蒸留塔10A、10Bを使用する。蒸留塔10A、10Bは、いずれも通常純度の T i C l<sub>4</sub> の製造に使用される30段程度の既設塔であり、各蒸留塔に供給された T i C l<sub>4</sub> を塔底部で再沸器11により蒸発させ、塔頂部から抜き出した蒸気を凝縮器12により液体に戻して塔頂部に循環させる構成になっている。

【0016】

高純度の精製 T i C l<sub>4</sub> を製造する場合は、図1(a)に示すように、第1の蒸留塔10Aに粗 T i C l<sub>4</sub> を供給し、その蒸留塔10Aからサイドカットにより通常純度の精製 T i C l<sub>4</sub> をガス状態で取り出す。また、蒸留塔10Aからガス状態で取り出した A s 濃度が低い精製 T i C l<sub>4</sub> を凝縮器12で液化して、第2の蒸留塔10Bに供給し、その蒸留塔10Bから塔頂抜き出しにより、製品である高純度の精製 T i C l<sub>4</sub> を取り出す。

10

20

30

40

50

## 【0017】

第1の蒸留塔10Aでは、サイドカットによる取り出しを行うことにより、 $TiCl_4$ 中のAsは効率的に除去されるが、Sbは残留する。これに対し、第2の蒸留塔10Bでは、塔頂抜き出しにより、 $TiCl_4$ 中のSbは効率的に除去されるが、Asの除去効率は低い。しかし、Asは第1の蒸留塔10Aで既に除去されている。従って、第2の蒸留塔10Bから取り出される製品は、As及びSbが共に低濃度に抑制されたものになる。サイドカットがAsの除去に有効で、塔頂抜き出しがSbの除去に有効な理由は以下のとおりである。

## 【0018】

$TiCl_4$ に対し、As塩化物( $AsCl_3$ )は低沸点物であるため塔頂に濃縮され、塔頂以下の棚段で製品の抜き取り(サイドカット)を行えば、塔頂より $AsCl_3$ が低い $TiCl_4$ が得られる。また、Sb塩化物( $SbCl_5$ )は高沸点物であるため塔底に濃縮され、塔底以上の棚段で製品の抜き取り(サイドカット)を行えば、塔底より $SbCl_5$ が低い $TiCl_4$ が得られる。

10

## 【0019】

通常純度の精製 $TiCl_4$ を製造する場合は、図1(b)に示すように、第1の蒸留塔10A及び第2の蒸留塔10Bに粗 $TiCl_4$ を並列的に供給し、各蒸留塔からサイドカットにより精製 $TiCl_4$ を取り出す。塔頂抜き出しでもよいが、サイドカットのほうがAs及びSbの除去に有効である。その理由は以下のとおりである。

## 【0020】

$TiCl_4$ に対し、As塩化物( $AsCl_3$ )は低沸点物であるため塔頂に、また、Sb塩化物( $SbCl_5$ )は高沸点物であるため塔底にそれぞれ濃縮される。このため、塔頂以下、塔底以上の棚段で製品の抜き取り、即ちサイドカットを行えば、塔頂より $AsCl_3$ が低く、塔底より $SbCl_5$ が低い $TiCl_4$ が得られる。

20

## 【0021】

図2は本発明の他の実施形態を示す設備構成図であり、(a)は高純度の精製 $TiCl_4$ を製造する場合は、(b)は通常純度の精製 $TiCl_4$ を製造する場合は示している。

## 【0022】

高純度の精製 $TiCl_4$ を製造する場合は、図2(a)に示すように、第1の蒸留塔10Aに粗 $TiCl_4$ を供給し、その蒸留塔10Aから塔頂抜き出しによりSb濃度が低い精製 $TiCl_4$ を取り出す。また、蒸留塔10Aから取り出したSb濃度が低い精製 $TiCl_4$ を第2の蒸留塔10Bに供給し、その蒸留塔10Bからサイドカットにより高純度の精製 $TiCl_4$ をガス状態で取り出す。取り出した高純度の精製 $TiCl_4$ は、図示されない凝縮器により液化される。

30

## 【0023】

第1の蒸留塔10Aでは、塔頂抜き出しにより、 $TiCl_4$ 中のAsが効率的に除去される。第2の蒸留塔10Bでは、サイドカットにより、 $TiCl_4$ 中のSbが効率的に除去される。これらの組み合わせにより、As及びSbが共に低濃度に抑制された高純度の精製 $TiCl_4$ が製造される。サイドカットがAsの除去に有効で、塔頂抜き出しがSbの除去に有効な理由は上述したとおりである。

40

## 【0024】

通常純度の精製 $TiCl_4$ を製造する場合は、図2(b)に示すように、第1の蒸留塔10A及び第2の蒸留塔10Bに粗 $TiCl_4$ を並列的に供給し、各蒸留塔からサイドカットにより精製 $TiCl_4$ を取り出す。塔頂抜き出しでもよいが、サイドカットのほうがAs及びSbの除去に有効である。

## 【0025】

蒸留塔10A, 10Bへの粗 $TiCl_4$ 供給位置は、蒸留塔の全段数を1とすると、下から0.7~0.9段程度の位置が好ましい。

## 【0026】

また、蒸留塔10A, 10Bからのサイドカットによる精製 $TiCl_4$ の取り出し位置に

50

については、蒸留塔の全段数を1とすると、下から0.1~0.3段程度の位置が好ましい。

【0027】

図3(a)(b)は比較例を示す設備構成図であり、いずれも高純度の精製TiCl<sub>4</sub>を製造する場合を示している。

【0028】

図3(a)では、第1の蒸留塔10Aに粗TiCl<sub>4</sub>を供給し、その蒸留塔10AからサイドカットによりAs濃度が低い精製TiCl<sub>4</sub>を取り出す。また、蒸留塔10Aから取り出したAs濃度が低い精製TiCl<sub>4</sub>を第2の蒸留塔10Bに供給し、その蒸留塔10Bからサイドカットにより高純度の精製TiCl<sub>4</sub>を取り出す。サイドカットを組み合わせることにより、Asは除去されるが、Sbは十分に除去されない。

10

【0029】

図3(b)では、第1の蒸留塔10Aに粗TiCl<sub>4</sub>を供給し、その蒸留塔10Aから塔頂抜き出しによりSb濃度が低い精製TiCl<sub>4</sub>を取り出す。また、蒸留塔10Aから取り出したSb濃度が低い精製TiCl<sub>4</sub>を第2の蒸留塔10Bに供給し、その蒸留塔10Bから塔頂抜き出しにより高純度の精製TiCl<sub>4</sub>を取り出す。塔頂抜き出しを組み合わせることにより、Sbは除去されるが、Asは十分に除去されない。

【0030】

なお、TiCl<sub>4</sub>の精製では、塔底部からの缶出抜き出しは不適である。即ち、缶出抜き出しは、低沸点化合物の形で存在するAsの除去にはサイドカットよりむしろ有効と言えるが、比較的高沸点の化合物の形で存在するSbの除去には殆ど無力である。加えて、缶出液には、TiCl<sub>4</sub>に溶解している他の高沸点化合物(AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、NbCl<sub>5</sub>など)や、TiCl<sub>4</sub>に溶解せずに懸濁している不純物(TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、VOCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、ZrCl<sub>4</sub>、FeCl<sub>2</sub>、Cなど)も濃縮している。従って、塔底部からの缶出抜き出しは、TiCl<sub>4</sub>の精製では不適である。

20

【0031】

2つの蒸留塔が高純度TiCl<sub>4</sub>専用の場合、1塔目は塔頂抜き取り、2塔目は缶出抜き取りとすれば、2塔目の缶出液中に前記の懸濁している不純物は濃縮しないため、特に問題にならない。しかし、2塔の蒸留塔を用いて通常純度の精製TiCl<sub>4</sub>と高純度の精製TiCl<sub>4</sub>とを選択的に製造する場合には問題になる。高純度の精製TiCl<sub>4</sub>を製造する場合には、2塔目として通常純度のTiCl<sub>4</sub>精製で使用した蒸留塔を転用するために、通常純度のTiCl<sub>4</sub>精製時に発生する懸濁不純物が缶出液中に残留するためである。

30

【0032】

図1(a)、図2(a)、図3(a)及び図3(b)にそれぞれ示す形態で実際に粗TiCl<sub>4</sub>から高純度の精製TiCl<sub>4</sub>を製造した。製造された高純度TiCl<sub>4</sub>中の不純物濃度を測定した結果を表1に示す。表1には、粗TiCl<sub>4</sub>中の不純物濃度、1つの蒸留塔を用いてサイドカット・塔頂抜き採りにより製造したTiCl<sub>4</sub>中の不純物濃度、半導体配線用の超高純度Tiに要求されるスペック、及びこの超高純度Tiの原料としての高純度精製TiCl<sub>4</sub>に要求されるスペックを合わせて示す。濃度測定にはICP-MSを使用した。

40

【0033】

【表1】

	不純物濃度 (ppm)					固形物	評価
	As	Sb	Si	Sn	V		
ケース1 (本発明)	0.09	<0.07	<0.2	<0.1	<0.1	なし	○
ケース2 (本発明)	0.10	<0.07	<0.2	<0.1	<0.1	なし	○
ケース3 (比較例)	0.10	0.17	<0.2	<0.1	<0.1	なし	×
ケース4 (比較例)	5.8	<0.07	8.8	7.8	3	なし	×
1塔サイドカット (比較例)	0.11	0.8	<0.2	<0.1	<0.1	なし	×
1塔塔頂 抜き取り (比較例)	3.0	<0.07	6.0	4.0	3	なし	×
粗 TiCl <sub>4</sub>	1.4	5	3.0	2.1	3	あり	—
超高純度Tiに 要求される スペック	0.5	0.5	1	0.5	0.5	—	—
超高純度Tiの 原料としての 高純度 TiCl <sub>4</sub> に要求される スペック	0.125	0.125	0.25	0.25	0.25	なし	—

10

20

30

## 【0034】

表1中のケース1は、図1(a)に示す形態の本発明例であり、第1塔でのサイドカットと第2塔での塔頂抜き取りとを組み合わせたものである。また、ケース2は、図2(a)に示す形態の本発明例であり、第1塔での塔頂抜き取りと第2塔でのサイドカットとを組み合わせたものである。いずれにおいても、Sb及びAsが共に効率的に除去され、他の微量不純物も効率的に除去されている。その結果、半導体配線用の超高純度Tiの原料に要求されるスペックの高純度精製TiCl<sub>4</sub>が製造された。

40

## 【0035】

ケース3は、図3(a)に示す形態の比較例であり、第1塔での取り出し及び第2塔での取り出しをいずれもサイドカットとしたものである。TiCl<sub>4</sub>に対して低沸点物であるAsについては除去されているが、高沸点物であるSbについては除去しきれていない。また、ケース4は、図3(b)に示す形態の比較例であり、第1塔での取り出し及び第2塔での取り出しをいずれも塔頂抜き取りとしたものである。TiCl<sub>4</sub>に対して高沸点物であるSbについては除去されているが、低沸点物であるAsについては、塔頂液を製品としているために濃縮されている。

## 【0036】

また、1塔処理の場合のサイドカットと塔頂抜き取りの比較では、高沸点物のSb、低沸

50

点物のAsがそれぞれ除去しきれない。

【0037】

【発明の効果】

以上に説明したとおり、本発明のTiCl<sub>4</sub>の精製方法は、2つの蒸留塔を直列的に使用し、各塔からのTiCl<sub>4</sub>の取り出し形態の組合せに工夫を講じることにより、既存設備を使用して、半導体配線用の超高純度Tiに対応できる高純度の精製TiCl<sub>4</sub>を製造できる。また、その既存設備で通常純度の精製TiCl<sub>4</sub>を製造でき、生産計画に合わせた柔軟な運用を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態を示す設備構成図であり、(a)は高純度の精製TiCl<sub>4</sub>を製造する場合を示し、(b)は通常純度の精製TiCl<sub>4</sub>を製造する場合を示す。

【図2】本発明の他の実施形態を示す設備構成図であり、(a)は高純度の精製TiCl<sub>4</sub>を製造する場合を示し、(b)は通常純度の精製TiCl<sub>4</sub>を製造する場合を示す。

【図3】(a)(b)は比較例を示す設備構成図であり、いずれも高純度の精製TiCl<sub>4</sub>を製造する場合を示す。

【図4】従来例を示す設備構成図である。

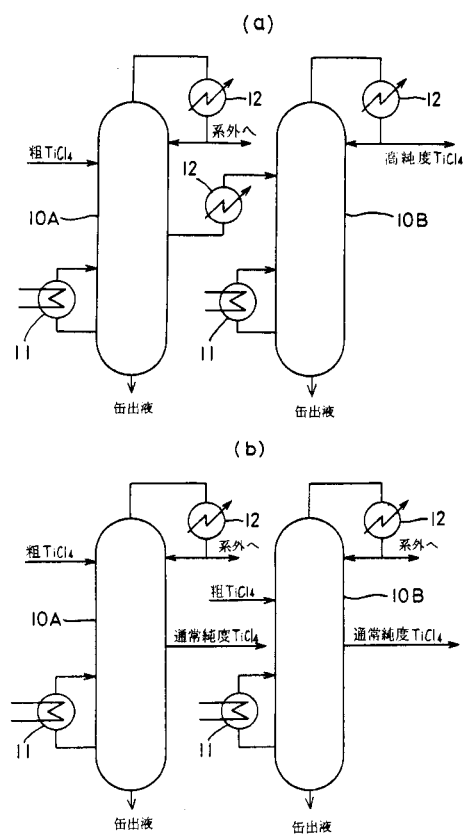
【符号の説明】

- 10 蒸留塔
- 11 再沸器
- 12 凝縮器

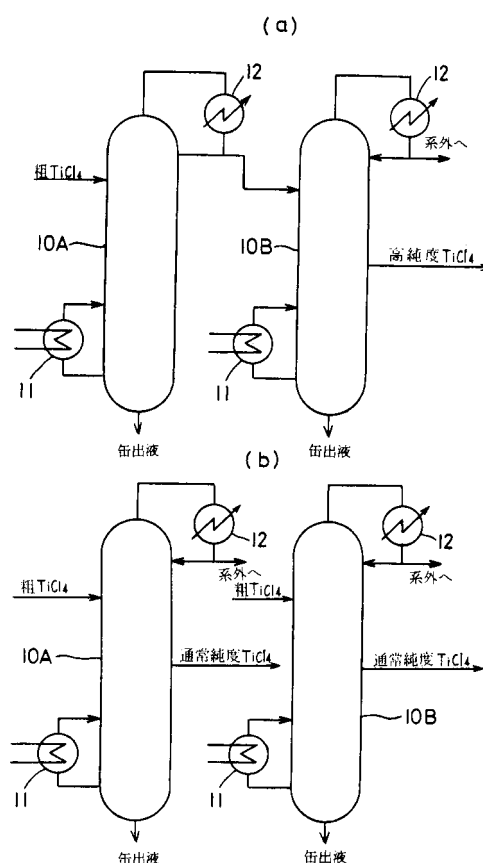
10

20

【図1】



【図2】





---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特公昭30-004876(JP, B1)  
特公昭41-020338(JP, B1)  
特開平04-063110(JP, A)  
特開平11-255694(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C01G 1/00-57/00

B01D 3/00

C22B 34/12 103