

クーン精溜法による四塩化珪素の精製

金子秀夫* 森 潤** 本田栄吉**

Silicon Tetrachloride Purification by Kuhn's Distillation Method. By Hideo KANEKO, Jun MORI and Eikiti HONDA

Kuhn's method was found to be the most effective of the distilling process, but there are few experimental results published on the Kuhn's distillation processing of silicon tetrachloride as a raw material for semiconductor grade silicon. The present authors designed and built an experimental Kuhn's distilling equipment and determined its operating conditions. Spectroscopic analysis of silicon tetrachloride purified by this process was carried out, and as a result it was found that the kuhn's process can be applied effectively to the purification of silicon tetrachloride. These results are given in four figures and three tables in the following paper.

(Received April 25, 1960)

1. 緒 言

SiCl_4 を原料として高純度シリコンを製造する場合、製品シリコンの純度を左右する大きな因子の一つは原料 SiCl_4 の純度である。このための精製方式としてクーン精溜法が簡単にしてかつ効果が大であると期待されている。然しこの方式を SiCl_4 に適用した実験報文はない。よって SiCl_4 の精製に適応したクーン精溜塔を設計し、その操作条件を検討し、高純度 SiCl_4 製造の基礎資料を得る目的を以て本研究を実施した。

2. 精密器設計の基礎

クーン精溜方式¹⁾の原理は第1図に示すごとくである。すなわちaは蒸溜罐でbなる熱源により蒸発した蒸気は半径r長さLなる細管c中を上昇し、冷却器dで蒸気は液化してcの管壁を伝わって落下する。細管cの先端部は毛細管eによって絞られている。この方式に依れば次のとおり精溜効果が考えられる。

- (a) この精溜塔の段数は c 管の長さ (L) と直径 (d) の比で定まると考えられる。依つて c 管の直径を小にすれば高さを大にすることなくして極めて大なる精溜段数を得ることができる。

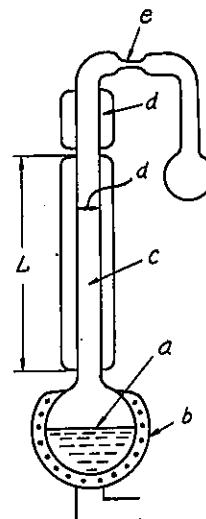
(b) 冷却器で凝縮した液体は c 管の壁を円滑に流下して層流となり、気体液体の拡散による分子交換は有効に行われて精溜効果が上る。

(c) e 部で管径が絞つてあるため還流液の量の調整がし易く、また外気が入り難く内部が常に蒸気で飽和されており圧力損失が少く、乱流が起り難く、気体液体間の拡散が円滑に行われる。

(d) 従来の精溜塔に比し蒸気速度が遅く、レーノルズ数 (R_e) 1,000 以下の層流で精溜効果を上げる。さらに後述するごとく R_e は塔径に無関係で蒸気速度の函数となり、これを自由に制御することができる。

(e) 精溜所要段数 n_w は次の式で表わされる。

但し C : 分離係数 ($\sim 10.74T/T_p$)



第1図 クーン精溜の原理

* 東北大学金属工学科

** 日本インターナショナル株式会社

¹⁾ Kuhn, W.: Helvetica Chimica Acta, 35(1952), 1684; 37(1954), 1408; 1586.

$4T$ ：沸点差

T_n : 蒸溜溫度 (°K)

x_1 : 離液濃度

x_n : 溶分濃度

(f) 気液両相間拡散係数 D は次の式で表わされる。

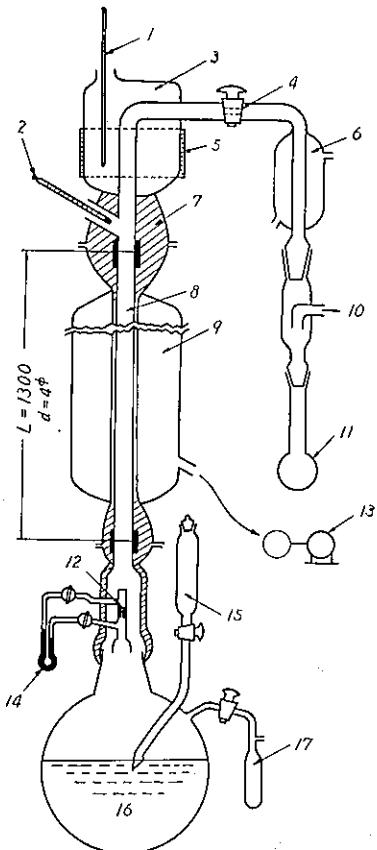
但し

$$D_0 \doteq 34.5 / \sqrt{M_A \cdot M_B} (M_A + M_B)$$

M_A, M_B : A, B 両相の分子量

P : 蒸溜時の圧力

(g) 蒸溜蒸気の流速 u は最大流速 u_m と最小流速 u_o の間に選定する。 u_o, u_m は次の式で表わされる。



第2図 実験用クーン精溜器

- | | | | | |
|-----|----------|-------|-----------|-------------------|
| 1 | 2 | 温 度 計 | 9 | 真 空 ジャケッ |
| 3 | 遷 流 コンデン | | ト | (10^{-6} mmHg) |
| サ サ | | | | |
| 4 | 毛 細 管 | 10 | 大 受 | 氣 離 |
| | (1~4mmφ) | 11 | リ フ | ス 系 |
| 5 | 加 热 コイ ル | 12 | イ ブ | 一 器 潤 器 |
| 6 | コンデンサー | 13 | タ 整 | |
| 7 | 保 温 剂 管 | 14 | メ ナ | |
| 8 | 蒸 潤 | 15 | 調 潤 | |
| | | 16 | 面 | |
| | | 17 | 蒸 氣 試 料 受 | |

$$u_o = 4D/d \quad (\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}) \dots \dots \dots (3)$$

$$u_m = 4DL/n_{iv} \cdot d^2 \quad (\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}) \dots (4)$$

但し d : 管の直径 (cm)

L: 同上長さ (cm)

(h) 還流比 H は次の式で表わされる。

$$H = 1/C \cdot (x_n - x_1)/x_1(1-x_n) \dots \dots (5)$$

(i) 加熱蒸發精

加熱蒸発量は直ちに蒸気速度に關係する故厳密に調整を要する。この方式のレーノルズ数 R_e は次の式で示される。

但し γ: 粘度

ρ : 溶分の密度

すなわち R_e を 1000 以下の状態にして速度のおそい層流とし液相と気相が平衡を保ちつつ拡散精溜を行わせる点に特長をもたせる。

以上の基礎より筆者等の設計した精溜器の概要を第2図に示す。特に注意した点は次のとくである。(a) 流量計にて蒸気流量を監視し得るようにした。(b) 細管の保温は真空断熱方式を採用し、内部を観察し得るようにした。(c) SiCl_4 の場合は管壁に $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などが附着し乱流を起し易いので、内壁を交換可能とした。(d) 毛細部は各種寸法の毛細管を交換し得るようにした。すなわち $L = 1300 \text{ mm}$, $d = 4 \text{ mm}$ 理論段数 $L/d = 325$ 段で、毛細管は 1, 2, 3 及び 4 mm のものを用いた。

3. 実験方法

(a) 横沸点物の除去

クーン精溜の対象となる原料 SiCl_4 の純度は 4-nines 程度のものである、軽沸点物をこれより除去する場合、

蒸溜温度を沸点附近に選定すると、液圧により容易に蒸発せず分離が困難になる。本研究の如く軽重両沸点物を同じ精溜器を用いて連続的に除去するために、次の如き条件を採用した。(イ)全還流の状態 ($H=\infty$) (ロ) 全還流の状態にして缶底よりアルゴンを吹入れて液の攪拌を行つた。(ハ) 全還流の状態にして塔頂に水流ポンプを連結し減圧した。

実験としては $TiCl_4-SiCl_4$ 二元系について実施した。

(b) 重沸点物の除去

前述の算式により 1 例として $SiCl_4-PCl_3$ 二元素について諸元を計算した結果は次の如くである。

$\Delta T=19$ $T_p=334^{\circ}K$ で分離係数 $C=0.609$, x_1 を 0.99 とし所望精製を 9-nines とすれば、必要段数 n_w は (1) 式より $n_w=27$ となる。

また $M_{SiCl_4}=189.94$, $M_{PCl_3}=137.38$ $P=1$ 気圧とすれば, $0^{\circ}C, 1$ 気圧の拡散係数 $D_0=0.0129$, 従つて蒸溜温度 $334^{\circ}K$ における拡散係数は (2) 式より $D=0.0173 \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$ となる。

次に流出速度としては u_o と u_m の間にとらねばならぬ。

$L=1300 \text{ mm}$ $d=4 \text{ mm}$ $n_w=27$ であるから (3), (4) 式より $u_o=0.173$, $u_m=2.08 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。すなわち $0.173 \sim 2.08 \text{ cm sec}^{-1}$ の間の蒸気速度を採用する。

還流比 H は (5) 式より $H=1.66$ となる。

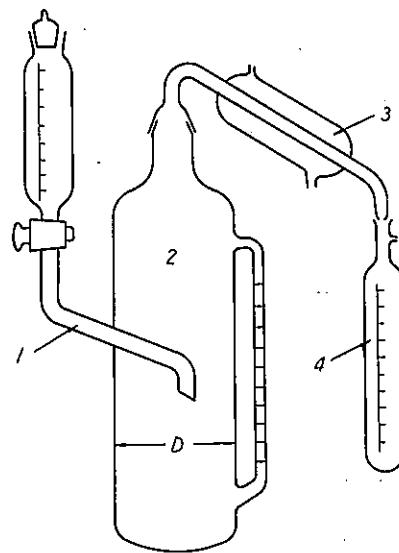
(c) 加熱蒸発量の制御について

蒸溜が進行するに伴い、罐液濃度が変化するから、還流比、管内圧力などの調整が必要となるが、このためには第 3 図に示す如き装置を用い、液面をたえず一定に保つて加熱温度により調整する方法を採用した。

4. 実験結果

(a) 軽沸点物除去

$TiCl_4-SiCl_4$ 系について実験を行い、この場合は $SiCl_4$ が除去される状況を分光分析により定性的に検査した。その結果を第 1 表に示す。この結果より判断すれば $H=\infty$ すなわち全還流にして罐底よりアルゴ



第 3 図 液面一定装置

- 1 給液管
- 2 蒸溜罐($D: 2, 4, 6 \text{ cm}^{\phi}$)
- 3 コンデンサー
- 4 受器(300cc)

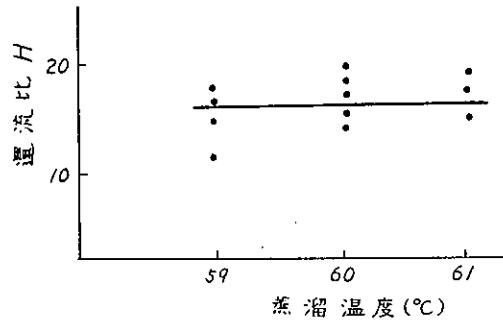
第 1 表 $TiCl_4-SiCl_4$ 系蒸溜結果

試 料	条 件	Si の 分 析 線 (Å)					
		2508.6	2514.3	2516.1	2532.3	2813.6	2887.6
KDL-02R ₁ -02R ₂	蒸溜温度 (t_d) 原料 冷却温度 (t_c) $150^{\circ}C$ $80^{\circ}C$	卅	卅	卅	卅	+	卅
KDL-0R ₁ -0R ₂ -0R ₃	原 料 $t_d 155^{\circ}C$, $t_c 80^{\circ}C$, アルゴン攪拌 還流比 $H=\infty$ $t_d 155^{\circ}C$, $t_c 80^{\circ}C$, $H=\infty$ 水流ポンプ減圧	卅	卅	卅	卅	-	卅
KDL-02 _a -02 _b	原 料 $t_d 155^{\circ}C$, $t_c 80^{\circ}C$ 還流比 $H=\infty$	卅	卅	卅	卅	-	卅

ンガスなどを吹き込んで攪拌する方法が最も効果的であろう。所で軽沸点物除去後続いて重沸点物除去に移る操作をする場合には、その切換え時期の判定が重要である。普通は塔頂蒸気温度の測定によるが、本研究の場合は実際問題として不可能である。従つて蒸溜時間と軽沸点物除去率の時間的関係を予め実験的に定めておいて切換えねばならぬ。また連続給液の場合は先に軽沸点物除去することは都合悪く、この場合は精溜塔を2つとし、第1塔で重沸点物除去し溜分を第2塔に送つて軽沸点物除去を行う。

(b) 毛細管

第4図に毛細管の径を1mmと一定にして、蒸溜速度を変えた場合の還流比の変化を測定した結果を示す。これによれば、毛細管の径が一定ならば、蒸溜速度を小範囲に変化させても還流比は変化しない。すなわち一定の還流比をもつて $u_0 < u < u_m$ なる任意の蒸気速度 u を定めることができる。また毛細管の径を変えることにより還流比を変えることができる。また毛細管径と蒸溜速度の関係は第5図に示す結果が得られた。



第4図 毛細管径一定の場合の蒸溜温度と還流比(毛細管 1mmφ)

(c) 多種不純物を含有する SiCl_4 の蒸溜

第2表は 1mm の毛細管を用いて多種の不純物を含有する SiCl_4 を蒸溜した場合の溜分について、分光

第2表 多種不純物を含有する SiCl_4 蒸溜結果

試料	蒸溜温度 (°C)	蒸溜速度 (cc/min)	還流比	元素												
				Ti	Cu	Zn	Ag	Pb	Sn	Ca	Al	Ni	Mn	Mg	Fe	Cr
KD 10-R ₀	原	料	8.3	+	+	+	+	-	+	±	+	-	+	+	+	+
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	±	-	-	-
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	±	-	-	-
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ST 2-1	原	料	7.2	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	-
-2				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ST 1-1	原	料	8.3	+	+	-	-	-	±	-	-	-	-	-	+	-
-2				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CS 3-1	原	料	5.3	+	+	-	-	±	+	-	+	-	-	±	±	±
-2				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-3	蒸	氣	試	-	±	-	-	-	±	-	-	-	-	-	-	-
CS 5-1	原	料	5.3	+	+	-	-	+	+	-	+	-	+	+	+	+
-2				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-3	蒸	氣	試	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-

分析により定性的検査を行つた結果である。条件の決定に2元素の場合の算式によつたが、実際的には多元素に対しても適用されると考えられる。この結果から大部分の重沸点不純物は単蒸溜によつても除去される可能性のあることがわかる。

(d) 蒸溜塔設計上の要点

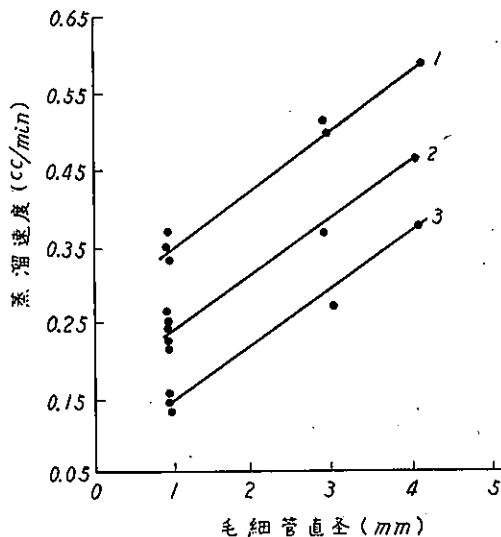
流量の測定は流量計によるのが確実であるが、 SiCl_4 の場合は流量計に $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が附着し易いため大部分の流量計が使用に適せず、従つて加熱温度で流量の制御を行うのがよい。第3図の装置による給液法では液面の高さの調整の精度が $\pm 1\text{ cm}$ であり、本実験の経験からは、これでは精度が足りない、 $\pm 0.5\text{ cm}$ 以内の精度で

液面調整できる装置を工夫する必要がある。

還流器の温度は帯状電熱線で調整したが、これでは精度が不充分である。アセトン（沸点 36.5°C ）の沸騰状態を利用して温度調整を行うのが良いと思われる。ジャケットの真空度は 10^{-5} mmHg 以上がよい。真空度が低下すると液気平衡状態が乱れて乱流を生じ精製効果が小となる。次に加熱蒸発量の制御は精製効果に大きな影響を及ぼす。そこで蒸溜罐の液面の高さの変化及び蒸溜温度の変化による蒸発量の変化を測定した。その結果を第3表に示す。これは蒸溜罐の直径により異なるもので、蒸溜罐直径 3 cm の場合、液面の 1 cm の変化は蒸溜温度 1°C の変化に相当する。缶の直径が大になると液面の変化の影響が大きくなる。

5. 結 言

クーン精溜方式は液体の精製法として有効なものと云われておるが、これを SiCl_4 に適用した例はない。よつて純珪素製造の原料として SiCl_4 をこの方式により精製することを試み、精溜塔の設計及びその操作に対する基礎資料を提起した。これにより工業的にこの方式が利用し得るものと判定することができた。



第5図 毛細管内径と蒸溜速度の関係

1: 61°C , 2: 60°C , 3: 59°C

第3表 蒸溜温度差 (ΔT)、液面の変化 (ΔH) 及び蒸発量の変化 (ΔV) の関係

蒸溜缶の直径 (cm)	$\Delta V/\Delta T$ (cc \cdot °C $^{-1}$)	$\Delta V/\Delta H$ (cc \cdot cm $^{-1}$)
2	0.037	0.025
4	0.063	0.075
6	0.087	0.125