

УДК 660.67:546.19

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. М. КУЗЬМИН, В. А. ФЕДОРОВ, Э. П. ФИЛИПОВ

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ХЛОРИДА МЫШЬЯКА (III)

(Представлено академиком И. П. Алимариным 11 III 1971)

Хлорид мышьяка (III) находит широкое применение в микроэлектронике, в частности, как исходный материал для получения эпитаксиальных структур арсенида галлия. Известны различные способы очистки хлорида мышьяка (III) — дистилляционные, ректификационные и экстракционные (¹⁻⁵). Однако достигнутый уровень очистки трудно оценить и сопоставить из-за отсутствия высокочувствительных методов аналитического контроля. Кроме того, предложенные методы не всегда обеспечивают требования микроэлектроники к качеству получаемого материала.

В настоящей работе для очистки хлорида мышьяка (III) предложено применять сочетание экстракции и ректификации. В качестве исходного материала, подлежащего очистке, использовали технический хлорид мышьяка (III), полученный хлорированием металлического мышьяка и растворением трехоксида мышьяка в соляной кислоте. Можно было предположить, что микроэлементы находятся в исходном сырье в основном в виде соответствующих хлоридов. Аналитический контроль осуществляли следующими методами: серу определяли спектрофотометрически по поглощению сульфида свинца, кремний — спектрофотометрически в виде кремнево-молбденовой гетерополиокислоты, селен — люминесцентным методом по реакции с 2,2'-диаминобензидином, остальные микроэлементы в хлориде мышьяка определяли по методикам (^{6, 7}). Соляную кислоту анализировали по методике (⁸). В очищенном хлориде мышьяка концентрацию бензола контролировали хроматографически. Концентрацию мышьяка в равновесных фазах при экстракции определяли йодометрически (⁹).

При разработке схемы глубокой очистки хлорида мышьяка исходили из следующих предпосылок. В соляной кислоте растворимость хлорида мышьяка невелика, в то время как с неполярными органическими растворителями (бензолом, ксилолом и др.) он смешивается во всех отношениях. Если к раствору хлорида мышьяка в органическом растворителе добавить конц. HCl и провести перемешивание, то микроэлементы (кроме элементов, образующих молекулы с ярко выраженной ковалентной связью SiCl₄, TiCl₄) рекстрагируются практически полностью в соляную кислоту, при этом макроэлемент рекстрагируется лишь частично. Так, при соотношении исходных объемов $v_{AsCl_3} : v_{C_6H_6} : v_{HCl} = 1 : 1 : 0,5$ коэффициент распределения хлорида мышьяка равен 11,1. Кроме того, экстракция обеспечивала

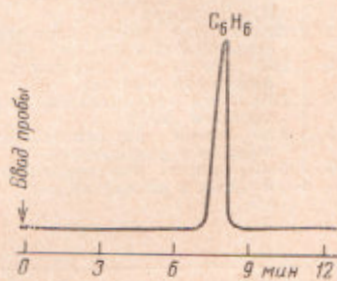


Рис. 1. Хроматографическое определение бензола в хлориде мышьяка (III): размер колонки 2,7 м × 4 мм; неподвижная жидкая фаза — полиэтиленгликоль с мол. вес. 400 + трикрезилфосфат; φ колонки 80°, скорость гелия — 40 мл/мин; детектор пламенно-ионизационный, чувствительность по бензолу $1 \cdot 10^{-3}\%$; AsCl₃ поглощается трикрезилфосфатом

Таблица 1

Характеристика качества исходных материалов и хлорида мышьяка после очистки (содержание примесей, вес. %)

№№ п.п.	Образец	Ag·10 ³	Al·10 ⁴	Ba·10 ⁷	Bi·10 ⁷	Co·10 ⁷	Cr	Cu
1	AsCl ₃ исходный	4	4	2	4	2	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴
2	Бензол о. ч. после дополнительной очистки	<0,5	0,005	<1	—	<0,5	<8·10 ⁻⁹	1·10 ⁻⁷
3	HCl исходная (после дополнительной очистки)	<0,5	0,003	<1	<1	<0,5	<8·10 ⁻⁹	5·10 ⁻⁸
4	HCl после рекстракции примесей из AsCl ₃	0,8	3	1,5	3	1,5	1,5·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁸
5	AsCl ₃ после экстракционной очистки и ректификации	<0,5	<0,005	<1	<1	<0,5	<8·10 ⁻⁹	<5·10 ⁻⁸
6	AsCl ₃ после экстракционной очистки и ректификации *	<0,5	0,005	<1	<1	<0,5	<8·10 ⁻⁹	<5·10 ⁻⁸

* Применяли бензол и соляную кислоту без дополнительной очистки.

(продолжение)

№№ п.п.	Образец	Fe·10 ⁴	Ga·10 ⁷	In·10 ⁸	Mg·10 ⁴	Mn	Ni
1	AsCl ₃ исходный	4	4	5	5	5·10 ⁻⁸	4·10 ⁻⁴
2	Бензол о. ч. после дополнительной очистки	0,005	<0,06	—	0,01	<8·10 ⁻¹⁰	<5·10 ⁻⁸
3	HCl исходная (после дополнительной очистки)	0,003	—	—	0,004	1·10 ⁻⁹	5·10 ⁻⁸
4	HCl после рекстракции примесей из AsCl ₃	3	—	—	4	3,5·10 ⁻⁸	3·10 ⁻⁴
5	AsCl ₃ после экстракционной очистки и ректификации	<0,005	<0,06	<3	<0,005	<8·10 ⁻¹⁰	<5·10 ⁻⁸
6	AsCl ₃ после экстракционной очистки и ректификации *	0,005	<0,06	<3	<0,005	1·10 ⁻⁹	<5·10 ⁻⁸

(продолжение)

№№ п.п.	Образец	Sb·10 ⁶	Te·10 ⁶	Zn	S·10 ⁶	Se·10 ⁴	Si·10 ⁴	C ₂ H ₆
1	AsCl ₃ исходный	7	6	4·10 ⁻⁸	7	4	2	—
2	Бензол о. ч. после дополнительной очистки	—	—	<5·10 ⁻⁸	—	—	—	100
3	HCl исходная (после дополнительной очистки)	—	—	<5·10 ⁻⁸	—	—	0,05	—
4	HCl после рекстракции примесей из AsCl ₃	—	—	3·10 ⁻⁴	—	—	2	~4
5	AsCl ₃ после экстракционной очистки и ректификации	<0,1	<0,01	<5·10 ⁻⁸	<1	<0,02	0,1	<1,0·10 ⁻⁸
6	AsCl ₃ после экстракционной очистки и ректификации *	<0,1	<0,01	<5·10 ⁻⁸	<1	<0,02	0,1	<1,0·10 ⁻⁸

эффективную очистку хлорида мышьяка не только от микроэлементов, но также от окси- и гидроксоформ макроэлемента, мышьяковых и мышьяковистых кислот, т. е. соединений, не экстрагируемых неполярными растворителями. В качестве органического растворителя на стадии рекстракционной очистки применялся бензол, который затем легко отделялся от хлорида мышьяка ректификацией.

При соотношении $v_{\text{AsCl}_3} : v_{\text{C}_6\text{H}_6} : v_{\text{HCl}} = 1 : 1 : 0,5$ была проведена трехкратная экстракционная очистка хлорида мышьяка. Каждый раз приливалась новая порция конц. HCl. Время встряхивания 5 мин. Для оценки глубины очистки бензол и соляную кислоту квалификации о. ч. предварительно переочищали. Ректификацию бензольного раствора хлорида мышьяка проводили на целлюлозной колонне насадочного типа, изготовленной из синтетического кварца, эффективностью 15 теоретических ступеней разделения.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1. На рис. 1 приведена типичная хроматограмма определения бензола в хлориде мышьяка.

Из приведенных данных видно, что предложенный метод обеспечивает эффективную очистку хлорида мышьяка от микропримесей.

Использование бензола и соляной кислоты квалификации о.ч. с суммарным содержанием примесей $\leq 1 \cdot 10^{-5}\%$ без дополнительной очистки практически не влияет на степень чистоты получаемого хлорида мышьяка.

Выражаем искреннюю благодарность чл.-корр. АН СССР Ю. А. Золотову за внимание к работе и полезные советы.

Поступило
25 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Muller, G. Naat, Freiburger Forshung., 83, 5 (1963). ² Л. А. Нисельсон, В. В. Могучева, ЖНХ, 11, № 1, 144 (1966). ³ В. В. Могучева, Автореф. кандидатской диссертации. Физико-химические вопросы ректификационной очистки трихлоридов сурьмы, мышьяка и фосфора, М., 1966. ⁴ Л. А. Нисельсон, В. В. Могучева и др., В сборн. Получение и анализ веществ особой чистоты, «Наука», 1966, стр. 38. ⁵ F. Deul, V. Gaislova, Chem. Listy, 54, 846 (1960). ⁶ Н. М. Кузьмин, Г. Д. Попова и др., ЖАХ, 24, № 6, 899 (1969). ⁷ Н. М. Кузьмин, И. А. Кузовлев, Тез. докл. Всесоюзн. совещ. по аналитич. контролю производства в промышленности химич. реактивов и особо чистых веществ, Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, М., 1—3 декабря, 1970, стр. 61. ⁸ Г. А. Певцов, Р. Г. Снятковская, Т. Г. Манова, В сборн. Методы анализа химических реактивов и препаратов, М., в. 8, 1964, стр. 18. ⁹ В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель и др., В кн. Практическое руководство по неорганическому анализу, М., 1960, стр. 283.