

УДК 547.1'134 : 66.048

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

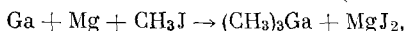
Б. Г. ГРИБОВ, Б. И. КОЗЫРКИН, В. А. ФЕДОРОВ,
В. А. НИКОЛЬСКИЙ, В. С. СОЛОМАТИН

О ПОВЕДЕНИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ ПРИ СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

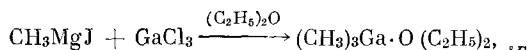
(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 13 VII 1972)

Металлоорганические соединения (МОС) открывают широкие возможности для получения высокочистых металлов и их соединений. Применение МОС для получения пленок металлов и окислов (¹⁻³), используемых в электронной технике, и в особенности для получения полупроводниковых материалов, таких как эпитаксиальные структуры арсенида галлия (⁴), вызывает необходимость получения высокочистых металлоорганических соединений. Для выбора эффективного способа очистки МОС необходимо знание химических форм примесей, находящихся в основном веществе, и их концентраций. Установление формы микропримесей, а также закономерностей их перехода в процессе получения МОС позволяет выбрать наиболее целесообразный метод синтеза с точки зрения получения чистых веществ. В литературе имеется несколько работ, в которых металлоорганические соединения подвергались тщательной очистке с контролем за содержанием микропримесей (⁵⁻⁷).

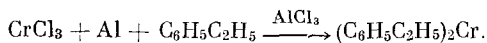
В настоящей работе исследовано поведение микроэлементов в процессе синтеза МОС непереходных металлов на примере триметилгаллия, получаемого при взаимодействии иодистого метила со сплавом галлий — магний:



и эфира триметилгаллия, получаемого по реакции Гриньяра (⁸)



а также переходных металлов на примере бис-этилбензолхрома, синтезируемого по методу Фишера (⁹):



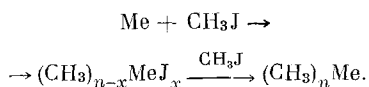
Аналитический контроль осуществляли следующими методами: кремний в триметилгаллии и его эфире определяли спектрофотометрически в виде кремниймолибденовой гетерополикислоты после переведения пробы МОС галлия в хлорид галлия, остальные микропримеси — химико-спектральным методом с предварительным переводом гидролизованной пробы в окись галлия или после удаления галлия экстракцией кислотосодержащими органическими растворителями из солянокислого раствора. Бис-этилбензолхром, алюминий, хлорид алюминия и магний переводили в соответствующие окислы и затем анализировали спектрально. Концентрацию примесей в иодистом метиле, этиловом эфире и хлориде хрома контролировали спектральным методом.

Основными источниками микропримесей в изученных МОС являются исходные вещества: металлический магний и галлий, хлористый галлий, хлорный хром, хлористый алюминий, металлический алюминий и в мень-

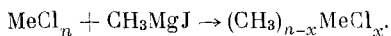
шей степени иодистый метил, этиловый эфир и бензол (суммарное содержание микроэлементов в них не превышало $1 \cdot 10^{-5}$ вес. %).

Можно предположить, что микропримеси в используемых хлоридах галлия, хрома и алюминия находятся в основном в виде различных хлоридов и оксихлоридов, а в металлическом магнии, галлии и алюминии — в виде элементов. Исходя из условий синтеза рассматриваемых соединений микропримеси из исходных реагентов, по-видимому, могут перейти в триметилгаллий и его эфират в виде метильных, метилгалоидных и оксигалоидных соединений, а в бисэтилбензолхром — в виде ареновых соединений.

Действительно, при взаимодействии иодистого метила с металлическим галлием и магнием ряд элементов (например, цинк, алюминий, олово) могут образовывать алкильные и алкилгалоидные производные по схеме



При взаимодействии реактива Гриньяра с хлоридами элементов также могут образовываться соответствующие производные по схеме



По-видимому, триметилгаллий также может вступать в реакции обмена с хлоридами ряда элементов и, кроме того, образовывать координационные комплексы с производными элементов V и VI групп периодической системы. При наличии в реакционной системе следов влаги ряд соединений может давать оксипроизводные. Таким образом, в конечных продуктах, выделяемых перегонкой, могут присутствовать примеси элементов, образующих в условиях реакции летучие производные. В связи с тем, что для переходных металлов не характерны алкильные соединения, а непереходные не образуют ареновых производных, можно было ожидать, что при синтезе триме-

Таблица 1

Содержание микропримесей в эфире триметилгаллия, триметилгаллии и в исходных реагентах * (вес. %)

Вещество	Cu	Mg	Zn	Al	Ti	Si	Sn	Pb	Cr	Mn	Fe	Ni	Ag
Mg технич.	$>5 \cdot 10^{-3}$	—	$>4 \cdot 10^{-2}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$>5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$
GaCl ₃ технич.	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$>1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
(CH ₃) ₃ Ga · O(C ₂ H ₅) ₂	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Mg о.ч.	$3 \cdot 10^{-5}$	—	$<2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
GaCl ₃ о.ч.	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$
(CH ₃) ₃ Ga · O(C ₂ H ₅) ₂	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Ga технич.	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
(CH ₃) ₃ Ga **	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$

* Приведены средние значения концентраций для 3–5 опытов.

** Для синтеза использовали технический Mg.

тилгаллия и его эфирата будет происходить наиболее эффективная очистка от микропримесей переходных металлов, а в случае бис-этилбензолхрома — от непереходных.

Данные по определению микропримесей в исходных реактивах и конечных продуктах для триметилгаллия и эфирата триметилгаллия приведены в табл. 1, для бис-этилбензолхрома — в табл. 2.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что содержание микропримесей в получаемых МОС значительно ниже, чем в исходных веществах. Так, содержание в бис-этилбензолхроме металлов алюминия, магния, кремния, которые не образуют соответствующих бис-ареновых производных, на 1–2 порядка меньше, чем в исходных веществах. Количество Cu, Ti, Zn, Fe, Ni, Al, Mn, Ag, Si в алкильных соединениях галлия в 10–100 и более раз меньше по сравнению с их содержанием в магнии, галлии и хлориде галлия.

Т а б л и ц а 2

Содержание микропримесей в бис-этилбензолхроме и в исходных реагентах *
(вес. %)

Вещество	Al	Mg	Mn	Si	Ni	Fe	Ti
CrCl_3	$>1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
AlCl_3	—	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	$4 \cdot 10^{-5}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Al	—	$>1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	—	$5 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cr}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$

* Приведены средние значения концентраций для 3–5 опытов.

Как и следовало ожидать, использование магния и треххлористого галлия особой чистоты для синтеза эфирата триметилгаллия заметно снижает концентрацию микроэлементов в конечном продукте (см. табл. 1). Наиболее эффективно очистка триметилгаллия и его эфирата происходит от микроэлементов, которые не образуют алкильных производных, а их хлориды значительно отличаются по летучести от МОС галлия. Следует отметить, что в тех случаях, когда элементы, являющиеся микропримесями в исходных веществах, могут образовывать соответствующие металлоорганические соединения, например Zn, Al, Sn, Si, также наблюдается заметное понижение их концентрации в конечных галлийорганических соединениях.

Аналогичные закономерности наблюдались и при синтезе алкоксипроизводных алюминия, ниобия и тантала.

Так, изопропилат алюминия, полученный при взаимодействии алюминия и изопропилового спирта, и этилаты ниобия и тантала, синтезированные из соответствующих хлоридов и этилового спирта, содержали микропримеси таких элементов, как Cu, Fe, Mg, Ti, Pb, Mn в количестве $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-5}\%$, что на один-два порядка меньше по сравнению с их содержанием в исходных реагентах.

Поведение микропримесей элементов, образующих алкильные производные в условиях синтеза МОС галлия, было изучено на примере цинка методом радиоактивных индикаторов. Изотоп Zn^{65} в виде хлорида цинка вводился в треххлористый галлий при синтезе эфирата триметилгаллия по реакции Гриньяра и в виде элементарного цинка при синтезе триметилгаллия через сплав галлий — магний. Активность цинка контролировалась на стандартной радиометрической аппаратуре. Детектором служил сцинтилляционный кристалл NaJ(Tl) ; чувствительность анализа $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ г.

Определение содержания Zn^{65} в МОС галлия свидетельствует о том, что лишь часть цинка, находящегося в исходном хлориде галлия или в металлическом галлии или магнии, переходит в конечный продукт. Так, при содержании изотопа цинка в треххлористом галлии в виде ZnCl_2 в количест-

ве $1-5 \cdot 10^{-3}$ г в эфирате триметилгаллия найдено $1,5-8 \cdot 10^{-7}$ г Zn^{65} , а при содержании $4,5-9 \cdot 10^{-2}$ г элементарного Zn^{65} в сплаве галлий — магний в триметилгаллии найдено $6,4 \cdot 10^{-3}-1,2 \cdot 10^{-2}$ г Zn^{65} . Основное количество цинка находится в кубовом остатке после перегонки продукта. Такое распределение примеси цинка свидетельствует о том, что в условиях синтеза галлийорганических соединений большая часть цинка как в виде хлорида, так и в виде элементарного цинка не дает летучих производных.

Из полученных данных по поведению микропримесей при синтезе алкильных соединений галлия, бис-этилбензолхрома и алкоксипроизводных тантала, ниобия и алюминия следует, что происходит не только очистка МОС переходных металлов от непереходных и непереходных от переходных, но и имеет место существенное уменьшение в конечных продуктах микропримесей всех элементов по сравнению с исходными реагентами, что объясняется селективным характером процессов получения металлоорганических соединений.

Поступило
6 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. E. Knap, B. Pesetsky, F. Hill, *Plating*, **53**, № 6, 772 (1966). ² Б. Г. Грибов, В. П. Румянцева и др., *ДАН*, **194**, № 3, 580 (1970). ³ C. C. Wang, K. H. Zaininger, M. T. Dubby, *RCA Rev.*, 1970, December, p. 728. ⁴ Н. Н. Манасевит, W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, № 12, 1725 (1969). ⁵ B. D. Nash, T. T. Campbell, F. E. Block, *Rep. Invest., U. S., Bur. Mines*, RI 7112, 1 (1968). ⁶ Р. П. Ластовский, Б. Д. Степин и др. *Хим. пром.*, № 6, 447 (1969). ⁷ В. А. Федоров, В. А. Крутиков и др., *Электронная техника, сер. Материалы*, № 1, 87 (1972). ⁸ C. A. Kraus, F. E. Toander, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **19**, 292 (1933). ⁹ E. O. Fischer, W. Hafner, *Zs. Naturforsch.*, **10b**, 655 (1955).