

Über die Abtrennung von Bor(III)chlorid- Spuren aus Silizium(IV)chlorid durch Oberflächenreaktion

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG DER
WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Sergio Lanini

dipl. Ing.-Chem. ETH

von Frasco (TI)

Referent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach

Korreferent: Herr Prof. Dr. W. Epprecht

Zürich 1961

Dissertationsdruckerei Leemann AG

die Lösung nach Zugabe von Barytwasser mit HCl angesäuert wurde (bis pH = 3–4) mit dem Zweck, das Gleichgewicht Bicarbonat/Kohlensäure zugunsten dieser letzteren zu verschieben — und damit das CO₂ durch N₂ zu ersetzen — waren erfolgreich.

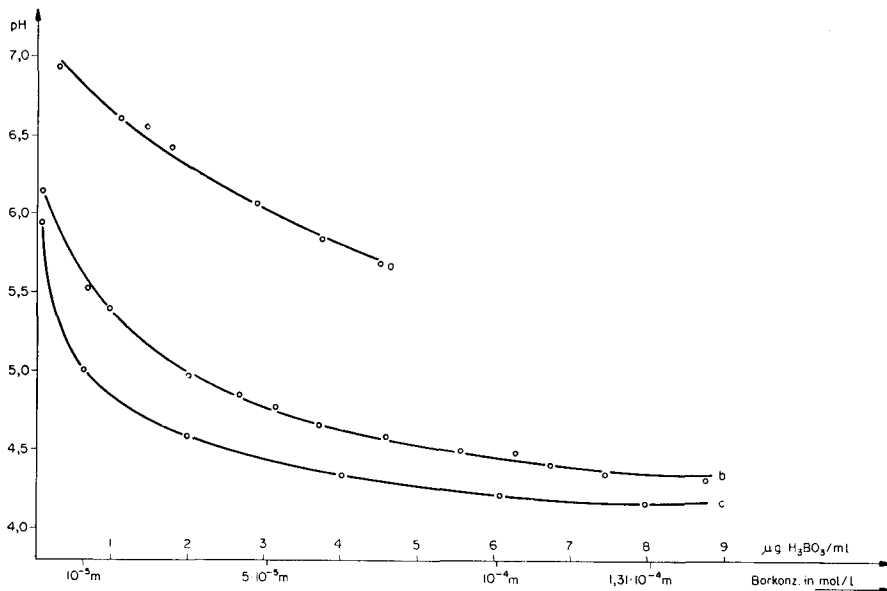


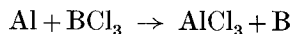
Fig. 13. pH der Mannitborsäure in Funktion der Borkonzentration.
a = Werte nach Literatur [36], b = eigene Meßwerte, c = theoretische Werte.

d) Zusammenfassung

1. Im Rahmen der acidimetrischen Bestimmung des Bors mit Hilfe des Mannitkomplexes wird eine Methode angegeben, welche bis 0,05 μg Borsäure/ml (= 0,008 μg Bor/ml) quantitativ zu bestimmen gestattet. Darauf basierend wird eine Eichkurve für 0–10 μg Borsäure/ml aufgestellt.
2. Der Einfluß des Methylalkohols wird untersucht. Dabei zeigt es sich, daß für die geschilderte Methode eine Alkoholkonzentration > 20% (Vol.) nicht mehr zulässig ist.
3. Die Pufferwirkung des störenden Systems Kohlensäure/Bicarbonat wird im Vergleich mit der theoretischen Erwartung diskutiert und daraus Vorschläge zu ihrer Beseitigung im Experiment angegeben.

Kapitel 4. Zusammenfassung

1. Es wurde an Hand von Literaturangaben und durch eigene Messungen gezeigt, daß die thermische Zersetzung einer geeigneten Verbindung ein ausgezeichnetes Reduktionsverfahren zur Herstellung reiner Metalle darstellt. Die zur Zersetzung gelangende Verbindung muß jedoch vorher möglichst weitgehend gereinigt werden, insbesondere müssen Fremdstoffe, die sich durch eine letzte physikalische Behandlung wie z. B. die Zonenreinigung kaum entfernen lassen, schon abgetrennt sein.
2. Leicht flüchtige Verbindungen, wie sie im Prozeß nach *van Arkel* vorwiegend verwendet werden, lassen sich gemäß Serienuntersuchungen gut und wirtschaftlich durch ihr spezifisches Reaktionsvermögen an festen metallischen Oberflächen trennen. Solche Reaktionen eignen sich nicht nur zur Trennung flüchtiger Verbindungen, sondern sind eine ausgezeichnete Anreicherungsverfahren für spurenhafte Begleiter.
3. Eine generelle thermodynamische Abschätzung solcher Oberflächenumsetzungen an Hand der postulierten und durch quantitative Bestimmungen erhärteten Endgleichgewichte scheint nicht möglich, was eine allgemeine Voraussage über günstige Trennsysteme verhindert.
4. Für die Trennung verschiedener, mehrkomponentiger Systeme werden wirksame Metalle angegeben und das technisch interessante System $\text{SiCl}_4/\text{BCl}_3$ wird näher untersucht. Aluminium reagiert in diesem sehr spezifisch, d. h. es setzt sich bei 330°C mit Borchlorid gemäß

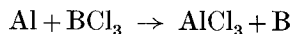


um, verhält sich jedoch gegen Siliziumtetrachlorid inert.

5. Durch eine besondere Versuchsführung kann der Stofftransport mittels eines Temperaturgefälles zur Trennung der Reaktionsprodukte ausgenutzt werden, was die genaue, quantitative Erfassung des Totalumsatzes gestattet. Borchlorid reagiert mit Aluminium oberflächlich, und die Reaktion kommt bald zum Stillstand, ohne daß die überschüssige Komponente völlig verbraucht wird.
6. Vergleichende Versuche mit Gallium an Stelle von Aluminium führen dagegen zum restlosen Umsatz der überschüssigen Komponente. Das nicht flüchtige Reaktionsprodukt ist identisch mit demjenigen auf Aluminium.
7. Die quantitative Analyse aller Reaktionsprodukte stimmt mit dem röntgenographischen Befund überein. Als nicht flüchtiges Reaktionsprodukt entsteht sowohl bei Gallium wie auch bei Aluminium elementares amorphes Bor. Bor-Metallverbindungen konnten nicht festgestellt werden. Die flüchtigen Produkte enthalten alles umgesetzte Chlorid und sind bei

Kapitel 4. Zusammenfassung

1. Es wurde an Hand von Literaturangaben und durch eigene Messungen gezeigt, daß die thermische Zersetzung einer geeigneten Verbindung ein ausgezeichnetes Reduktionsverfahren zur Herstellung reiner Metalle darstellt. Die zur Zersetzung gelangende Verbindung muß jedoch vorher möglichst weitgehend gereinigt werden, insbesondere müssen Fremdstoffe, die sich durch eine letzte physikalische Behandlung wie z. B. die Zonenreinigung kaum entfernen lassen, schon abgetrennt sein.
2. Leicht flüchtige Verbindungen, wie sie im Prozeß nach *van Arkel* vorwiegend verwendet werden, lassen sich gemäß Serienuntersuchungen gut und wirtschaftlich durch ihr spezifisches Reaktionsvermögen an festen metallischen Oberflächen trennen. Solche Reaktionen eignen sich nicht nur zur Trennung flüchtiger Verbindungen, sondern sind eine ausgezeichnete Anreicherungsverfahren für spurenhafte Begleiter.
3. Eine generelle thermodynamische Abschätzung solcher Oberflächenumsetzungen an Hand der postulierten und durch quantitative Bestimmungen erhärteten Endgleichgewichte scheint nicht möglich, was eine allgemeine Voraussage über günstige Trennsysteme verhindert.
4. Für die Trennung verschiedener, mehrkomponentiger Systeme werden wirksame Metalle angegeben und das technisch interessante System $\text{SiCl}_4/\text{BCl}_3$ wird näher untersucht. Aluminium reagiert in diesem sehr spezifisch, d. h. es setzt sich bei 330°C mit Borchlorid gemäß



um, verhält sich jedoch gegen Siliziumtetrachlorid inert.

5. Durch eine besondere Versuchsführung kann der Stofftransport mittels eines Temperaturgefälles zur Trennung der Reaktionsprodukte ausgenutzt werden, was die genaue, quantitative Erfassung des Totalumsatzes gestattet. Borchlorid reagiert mit Aluminium oberflächlich, und die Reaktion kommt bald zum Stillstand, ohne daß die überschüssige Komponente völlig verbraucht wird.
6. Vergleichende Versuche mit Gallium an Stelle von Aluminium führen dagegen zum restlosen Umsatz der überschüssigen Komponente. Das nicht flüchtige Reaktionsprodukt ist identisch mit demjenigen auf Aluminium.
7. Die quantitative Analyse aller Reaktionsprodukte stimmt mit dem röntgenographischen Befund überein. Als nicht flüchtiges Reaktionsprodukt entsteht sowohl bei Gallium wie auch bei Aluminium elementares amorphes Bor. Bor-Metallverbindungen konnten nicht festgestellt werden. Die flüchtigen Produkte enthalten alles umgesetzte Chlorid und sind bei

Gallium (formell) Galliumdichlorid, bei Aluminium Aluminiumtrichlorid, was mit deren thermischen Existenzgebieten in Übereinstimmung steht.

8. Zur möglichst genauen analytischen Kontrolle dieser Umsetzungen werden zwei Nachweismethoden für Bor besonders studiert. Die Erfassungsgrenze sowohl der kolorimetrischen Bestimmung mit Chinalizarin ($0,16 \mu\text{g Bor/ml}$) wie auch der acidimetrischen Mannitmethode ($0,008 \mu\text{g Bor/ml}$) genügt zur Reinheitskontrolle für Halbleiteranwendungen nicht. Die Wirksamkeit unserer heterogenen Umsetzung konnte daher nicht direkt festgestellt werden.
9. Durch Anwendung eines graphischen Verfahrens wurde der Borsäure-Chinalizarinkomplex näher charakterisiert. Die Angaben von *Feigl* wurden bestätigt und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zu $\sim 10^{10}$ berechnet.
10. Die Mannitmethode wurde besonders im Hinblick auf Störeinflüsse untersucht (Kohlensäure, Alkohol) und diese Resultate mit der theoretischen Erwartung verglichen.

* * *

An dieser Stelle sei der Aluminium-Industrie AG, Neuhausen, für die Überlassung von Raffinalproben und von Reinstgallium bestens gedankt.

Die analytischen Arbeiten wurden durch das vom Aluminium-Fond angeschaffte Spektralphotometer wesentlich erleichtert. Die vorliegende Arbeit konnte teilweise zu Lasten eines Sonderkredites der Arbeitsbeschaffung des Bundes zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung durchgeführt werden.