



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **248 249 A3**

4(51) C 01 G 28/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 01 G / 242 468 4

(22) 12.08.82

(45) 05.08.87

(71) Humboldt-Universität zu Berlin, Direktorat für Forschung, 1086 Berlin, Unter den Linden 6, Postfach 1297, DD

(72) Wolter, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schönherr, Martin, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Hass, Dieter, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Reinigung von Arsen(III)-fluorid

(57) Die Reinigung des Arsen(III)-fluorids wird erfindungsgemäß mit seiner Darstellung gekoppelt, so daß für die Reinigung kein gesonderter andersartiger Verfahrensschritt erforderlich ist und das Arsen(III)-fluorid nicht zusätzlich verunreinigt werden kann. Dazu wird das aus Arsen(III)-oxid, Calciumfluorid und konzentrierter Schwefelsäure hergestellte und mit Fluorwasserstoff verunreinigte Arsen(III)-fluorid erneut mit Arsen(III)-oxid und konzentrierter Schwefelsäure in Kontakt gebracht. Der Fluorwasserstoff wird dabei nahezu vollständig umgesetzt. Die Realisierung dieses Verfahrens ist nach verschiedenen Varianten möglich. Das Verfahren ist in all jenen Fällen anwendbar, wo Arsen(III)-fluorid in hoher Reinheit hergestellt werden muß.

Erfindungsanspruch:

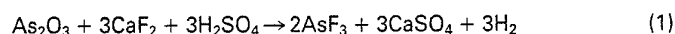
Verfahren zur Reinigung von Arsen(III)-fluorid, das aus Arsen(III)-oxid, Calciumfluorid und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt wird und mit Fluorwasserstoff verunreinigt ist, **gekennzeichnet dadurch**, daß das mit Fluorwasserstoff verunreinigte Arsen(III)-fluorid unmittelbar aus dem heißen Reaktionsgemisch abdestilliert und auf ein Gemisch von Arsen(III)-oxid und konzentrierter Schwefelsäure aufkondensiert, anschließend bis zur vollständigen Umsetzung des Fluorwasserstoffs unter Rückfluß gekocht und nachfolgend abdestilliert oder das gasförmige Arsen(III)-fluorid und Fluorwasserstoff enthaltende Destillat durch ein heißes Gemisch von Arsen(III)-oxid und konzentrierter Schwefelsäure geleitet und danach kondensiert wird und unumgesetzte Reinigungsagenzien wieder dem Herstellungsprozeß zugeführt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Arsen(III)-fluorid. Das erfindungsgemäße Verfahren ist in all jenen Fällen anwendbar, in denen Arsen(III)-fluorid in hoher Reinheit hergestellt werden muß, z. B. als Implantationsgas in der Mikroelektronikindustrie.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Darstellung von Arsen(III)-fluorid erfolgt am einfachsten nach der schon seit langem bekannten Methode durch Umsetzung von Arsen(III)-oxid mit Calciumfluorid und konzentrierter Schwefelsäure gemäß:



(siehe z. B. O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Berlin 1920, S. 20).

Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird dabei durch überschüssige konzentrierte Schwefelsäure gebunden.

Unabhängig von der Darstellungsmethode enthält das Arsen(III)-fluorid durch die leicht mögliche Hydrolyse gemäß:



neben anderen, aus den Ausgangssubstanzen stammenden Verunreinigungen nahezu immer Fluorwasserstoff. Es muß, um in der erforderlichen Reinheit für den entsprechenden Zweck eingesetzt werden zu können, gereinigt werden.

Zur Entfernung von Fluorwasserstoff aus leicht flüchtigen Gemischen mit anderen Stoffen sind mehrere Möglichkeiten bekannt:

1. Absorption von Fluorwasserstoff aus dem Gemisch an Natriumfluorid:
H. Russel, R. E. Rundle, D. M. Yost,
J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 2825.
2. Absorption von Fluorwasserstoff aus dem entsprechenden Stoffgemisch an Aktivkohle:
J. Massonne, Kali-Chemie
DE-AS 1 667 582 vom 9. 3. 68.
3. Abtrennung von Fluorwasserstoff aus dem entsprechenden Stoffgemisch durch fraktionierte Kondensation bzw. Destillation:
R. A. Wiesboeck, US 3 635 673 vom 31. 7. 70.
A. W. Jacke, S. Kongpricha,
US 3 387 935 vom 3. 2. 66.

In allen drei Fällen ergeben sich jedoch bei der Anwendung auf das System Arsen(III)-fluorid/Fluorwasserstoff entscheidende Probleme. Alle genannten technischen Lösungen erfordern zusätzliche Aufwendungen hinsichtlich der dafür notwendigen Apparaturen und Chemikalien. Mit Hilfe der Varianten 1 und 2 kann nur ein Arsen(III)-fluorid mit einem bestimmten, nach relativ hohem Restgehalt an Fluorwasserstoff hergestellt werden, da sich vor allem abhängig von der Temperatur immer ein bestimmter Partialdruck des Fluorwasserstoffs über Natriumfluorid bzw. Aktivkohle einstellt. Bei Anwendung dieser Varianten besteht darüber hinaus die Gefahr der zusätzlichen Verunreinigung des Arsen(III)-fluorids durch den Kontakt mit Natriumfluorid bzw. Aktivkohle.

Eine fraktionierte Destillation bzw. Kondensation gemäß Variante 3 erfordert speziell geeignete Apparaturen und liefert nur bei sehr sorgfältiger Feintrennung ein reines, fluorwasserstofffreies Arsen(III)-fluorid.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein sehr reines, insbesondere nahezu fluorwasserstofffreies Arsen(III)-fluorid bereitzustellen und dazu ein ökonomisch günstiges, einfach durchführbares Reinigungsverfahren anzugeben.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reinigung von Arsen(III)-fluorid zu entwickeln, das unmittelbar mit dem Herstellungsprozeß gekoppelt ist, keine zusätzlichen Agenzien für die Reinigung und keinen zusätzlichen apparativen Aufwand benötigt.

Erfindungsgemäß wird das nach dem klassischen Verfahren aus Arsen(III)-oxid, Calciumfluorid und konzentrierter Schwefelsäure hergestellte und noch mit Fluorwasserstoff verunreinigte Arsen(III)-fluorid erneut mit Arsen(III)-oxid und konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt. Dabei reagiert der noch enthaltene Fluorwasserstoff vollständig mit Arsen(III)-oxid zu Arsen(III)-fluorid, wobei das entstehende Wasser wiederum durch die konzentrierte Schwefelsäure gebunden wird.

Die Realisierung dieses Reinigungsverfahrens ist nach verschiedenen Varianten möglich. Einmal kann Arsen(III)-fluorid zunächst aus einem erhitzten Gemisch der Ausgangsstoffe abdestilliert und anschließend auf ein Gemisch von Arsen(III)-oxid und konzentrierter Schwefelsäure aufkondensiert werden. Dieses Gemisch wird dann einige Zeit unter Rückfluß gekocht, wobei die nahezu vollständige Umsetzung des noch enthaltenen Fluorwasserstoffs erfolgt. Anschließend kann reines Arsen(III)-fluorid abdestilliert werden. Durch die Destillation erfolgt ein zusätzlicher Reinigungseffekt von anderen Verunreinigungen.

Nach einer anderen Variante wird das mit Fluorwasserstoff verunreinigte aus dem Ausgangsgemisch abdestillierte Arsen(III)-fluorid direkt gasförmig durch ein erhitztes Gemisch von Arsen(III)-oxid und konzentrierter Schwefelsäure geleitet. Dabei wird ebenfalls der noch enthaltene Fluorwasserstoff nahezu vollständig umgesetzt. Das in beiden Fällen gewonnene Arsen(III)-fluorid enthält nur noch < 1 ppm Fluorwasserstoff. Das zurückbleibende Gemisch der Reinigung, bestehend aus Arsen(III)-oxid und Schwefelsäure, kann wiederum zur Darstellung des Arsen(III)-fluoridrohproduktes mit eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren benötigt keinen andersartigen Verfahrensschritt, keine zusätzlichen Agenzien sowie keine besonderen Apparaturen zur Reinigung. Eine zusätzliche Verunreinigung des Arsen(III)-fluorids durch andere Stoffe wird vermieden, und die Ausgangsstoffe werden nahezu vollständig ausgenutzt. Das erfindungsgemäß gewonnene Arsen(III)-fluorid ist hochrein und entspricht den Anforderungen der Mikroelektronikindustrie.

Das Verfahren wird in den Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

- a) Eine Mischung von Arsen(III)-oxid p. A., doppelt sublimiert, und Calciumfluorid p. A. im stöchiometrischen Verhältnis entsprechend Gl. 1 wird bei 150°C getrocknet. Sie wird im Destillationsgefäß mit einem Überschuß an konzentrierter Schwefelsäure p. A. versetzt. Nach guter Durchmischung wird erhitzt und Arsen(III)-fluorid in eine Vorlage destilliert, in der sich Arsen(III)-oxid und konzentrierte Schwefelsäure befinden. Nach Kochen dieser Mischung unter Rückfluß bis zur vollständigen Umsetzung des Fluorwasserstoffs erfolgt die Destillation des Arsen(III)-fluorids über eine kurze Fraktionierkolonne. Die Darstellung und Reinigung wird im sorgfältig getrockneten Inertgasstrom sowie in Gefäßen durchgeführt, deren Materialien gegenüber Fluorwasserstoff beständig sind. Das so gereinigte Arsen(III)-fluorid hat einen Fluorwasserstoffgehalt < 1 ppm.
- b) Eine Mischung von Arsen(III)-oxid p. A., doppelt sublimiert, und Calciumfluorid p. A. im stöchiometrischen Verhältnis entsprechend Gl. 1 wird bei 150°C getrocknet. Sie wird im Destillationsgefäß mit einem Überschuß an konzentrierter Schwefelsäure p. A. versetzt. Nach guter Durchmischung wird erhitzt, das gasförmige Arsen(III)-fluorid über eine kurze Fraktionierkolonne und anschließend zur Entfernung von Fluorwasserstoff durch eine Mischung von Arsen(III)-oxid und konzentrierter Schwefelsäure der o. g. Reinheit geleitet, die eine Temperatur oberhalb des Siedepunktes von Arsen(III)-fluorid hat. Arsen(III)-fluorid wird dann kondensiert. Die Darstellung und Reinigung wird im sorgfältig getrockneten Inertgasstrom sowie in Gefäßen durchgeführt, deren Materialien gegenüber Fluorwasserstoff beständig sind. Das so gereinigte Arsen(III)-fluorid hat einen Fluorwasserstoffgehalt von < 1 ppm. Die zur Reinigung eingesetzte Mischung von Arsen(III)-oxid und konzentrierter Schwefelsäure kann zur Herstellung von weiterem Arsen(III)-fluorid eingesetzt werden.