

Oznaczanie trójchlorosilanu w czterochlorku krzemu metodami ebulliometryczną i densymetryczną

1. WSTĘP

Czterochlorek krzemu jest produktem ubocznym w procesie otrzymywania trójchlorosilanu, stąd jego głównym zanieczyszczeniem makroskopowym jest trójchlorosilan SiHCl_3 .

Przy oczyszczaniu czterochlorku krzemu dla celów epitaksji zawartość trójchlorosilanu w surowym materiale ma podstawowe znaczenie dla wyznaczenia parametrów destylacji. Metoda chemiczna oznaczania zawartości czterochlorku krzemu, zalecana przez ZN-65/MPCh/ZPA-261, jest zbyt mało dokładna dla potrzeb kontroli procesu produkcji. Dokładnymi metodami mogą być: chromatografia gazowa i NMR [1], obie wymagają jednak kosztownej aparatury. W tabeli 1 przedstawiono porównanie własności trójchlorosilanu i czterochlorku krzemu, z którego wynika, że różnice temperatur wrzenia i różnice gęstości obu tych substancji są no tyle duże, że będzie możliwe oznaczanie trójchlorosilanu w czterochlorku krzemu prostymi i niekosztownymi metodami: ebulliometryczną i densymetryczną.

Tabela 1

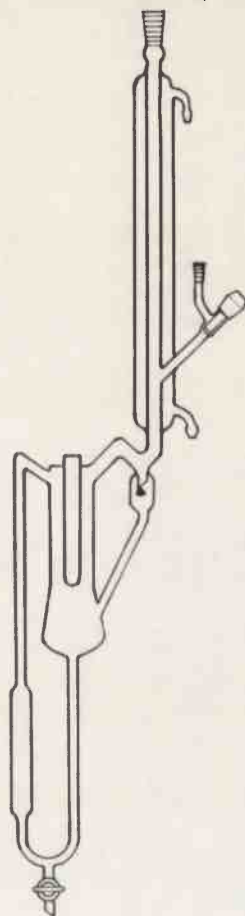
Własności czterochlorku krzemu i trójchlorosilanu

| Własność | Czterochlorek krzemu SiCl_4 | Trójchlorosilan SiHCl_3 | |
|-----------------------|---|-------------------------------------|----------|
| Masa cząsteczkowa | 169,898 | 135,453 | |
| Temperatura topnienia | -70,4°C | -126,5°C | |
| Temperatura wrzenia | 57,0°C | 31,7°C | |
| Prężność par | $\log p = -\frac{A}{T} + B \log T - CT + D$ [mm Hg] | | |
| | A | 1572 | 1666,95 |
| | B | 0 | 1,75 |
| | C | 0 | 0,005585 |
| | D | 7,6416 | 5,70249 |

2. METODA EBULIOMETRYCZNA

Öznaczenie składu mieszaniny ciekłej metodą ebulliometryczną polega na pomiarze temperatury wrzenia mieszaniny, a następnie na znalezieniu składu odpowiadającego tej temperaturze wrzenia.

Do pomiarów temperatury wrzenia autorzy zastosowali klasyczny ebuliometr Świętosławskiego /rys. 1/. Jak wykazały liczne publikacje, jest on jednym z najlepszych przyrządów do oznaczania temperatur wrzenia cieczy wrzących w granicach 35-130°C, a dla cieczy wrzących w granicach 50-100°C metodyka pracy jest szczególnie prosta.



Rys. 1. Klasyczny ebuliometr Świętosławskiego do pomiaru temperatur wrzenia

Metodyka pracy na ebuliometrze przedstawiona jest w pracy Malanowskiego [2]. Temperatury wrzenia mierzono pod ciśnieniem atmosferycznym i sprowadzono do ciśnienia 760 mm Hg, stosując jako punkt odniesienia temperaturę wrzenia wody w ebuliometrze porównawczym.

Przeliczenie określa poniższa zależność:

$$t_w = t_w^m + \left(\frac{dP}{dT} \right)_{H_2O} \left(\frac{dT}{dP} \right)_{SiCl_4} (100 - t_{H_2O})$$

gdzie:

t_w - temperatura wrzenia SiCl_4 pod ciśnieniem 760 mm Hg

t_w^m - mierzona temperatura wrzenia SiCl_4 pod ciśnieniem atmosferycznym

$t_{\text{H}_2\text{O}}$ - mierzona temperatura wrzenia wody pod ciśnieniem atmosferycznym

$\left(\frac{d p}{d T}\right)_{\text{H}_2\text{O}}$ - współczynnik zmiany prężności pary wody z temperaturą równy 27,14 mm Hg/K [3]

$\left(\frac{d T}{d P}\right)_{\text{Cl}_4}$ - współczynnik zmiany temperatury wrzenia SiCl_4 z ciśnieniem, równy 0,0396 K/mm Hg [4]

Temperaturę mierzono termometrami typu Anschütz i Roberteau, uwzględniając poprawki no wystający słupek rtęci.

Krzywą wrzenia obliczono z prężności par czystych składników zakładając, że współczynniki aktywności w fazie ciekłej i współczynniki lotności w fazie gazowej są równe jedności. Przy tych założeniach izobarę układu SiCl_4 (1) - SiHCl_3 (2) wyznaczają wzory:

$$x_2 = \frac{p - p_1}{p_2 - p_1}$$

$$\alpha = \frac{p_2}{p_1}$$

$$y_2 = \frac{\alpha x_2}{1 + (\alpha - 1) x_2}$$

gdzie:

p - ciśnienie atmosferyczne

p_1, p_2 - prężność par odpowiednio SiCl_4 i SiHCl_3

α - lotność względna

x_2 - ułamek molowy SiHCl_3 w fazie ciekłej

y_2 - ułamek molowy SiHCl_3 w fazie gazowej

Prężność par czystych składników obliczono z zależności podanych w tabeli 1, a w tabeli 3 przedstawiono obliczone temperatury wrzenia układu SiCl_4 - SiHCl_3 .

Analiza błędów wykazuje, że no sumaryczną niepewność oznaczenia składają się błędy pochodzące z trzech źródeł:

- błędy doświadczalne i metodyczne pomiarów ebulliometrycznych. Największym z nich jest błąd pomiaru temperatury wrzenia badanej substancji i substancji odniesienia /wody/. Bez względu na oznaczenie temperatury wrzenia jest możliwe z precyzją 0,05 K, co odpowiada niepewności oznaczenia SiHCl_3 w SiCl_4 równej ok. 0,08% dla stężeń mniejszych niż 5%, a dla składów bliskich 50% niepewność wynosi ok. 0,2%;

Temperatura wrzenia czterochlorku krzemu według różnych autorów w °C

| P mm Hg | $t = \frac{1572}{7,6416 - \lg p} - 273,16$ [4] | $t = \frac{1212,89}{7,02404 - \lg p} - 235,91$ [7] | $t = \frac{1605,44}{7,7463 - \lg p} - 273,16$ [8] |
|------------|--|--|---|
| 600 | 50,07 | 49,76 | 49,99 |
| 700 | 54,58 | 54,33 | 54,40 |
| 760 | 57,04 | 56,83 | 56,80 |

Krzywa wrzenia układu $\text{SiCl}_4 - \text{SiHCl}_3$

| Pełny zakres stężeń | | Roztwór rozcieńczony | |
|---------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| temp. wrzenia °C | zawartość SiHCl_3 % wag. | temp. wrzenia °C | zawartość SiHCl_3 % wag. |
| 57,04 | 0,0 | 57,04 | 0,00 |
| 56,0 | 2,4 | 57,00 | 0,08 |
| 54,0 | 7,2 | 56,95 | 0,20 |
| 52,0 | 12,3 | 56,90 | 0,31 |
| 50,0 | 17,9 | 56,80 | 0,54 |
| 48,0 | 23,8 | 56,70 | 0,77 |
| 46,0 | 30,3 | 56,60 | 0,99 |
| 44,0 | 37,4 | 56,50 | 1,22 |
| 42,0 | 45,1 | 56,40 | 1,45 |
| 40,0 | 53,2 | 56,30 | 1,69 |
| 38,0 | 63,0 | 56,20 | 1,91 |
| 36,0 | 73,5 | 56,10 | 2,15 |
| 34,0 | 85,3 | 56,00 | 2,38 |
| 31,8 | 100,0 | 55,90 | 2,61 |
| - | - | 55,70 | 3,08 |
| - | - | 55,50 | 3,55 |

- błędy wynikłe z niezgodności danych literaturowych temperatury wrzenia. Jak podaje tabela 2, skrajne wyniki różnią się o 0,24 K, co odpowiada niepewności 0,4% SiHCl_3 dla niskich stężeń i 0,8% wag. SiHCl_3 dla stężeń średnich.
- błędy wynikłe z założenia idealności roztworu. Oszacowanie tego błędu może dać analiza układu homomorficznego z układem badanym, a mianowicie układu $\text{CCl}_4 - \text{CHCl}_3$, dla którego istnieją pełne dane doświadczalne [5].

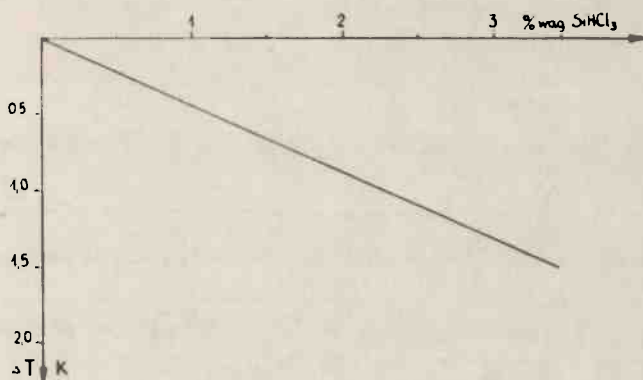
Różnice temperatur pomiędzy izobara wrzenia rzeczywistą a obliczoną z założeń o idealności /tych samych, które były podstawą obliczeń izobary wrzenia układu $\text{SiCl}_4 - \text{SiHCl}_3$ / w układzie $\text{CCl}_4 - \text{CHCl}_3$, są dla roztworów rozcieńczonych niewielkie i nie przekraczają 0,01 K, a dla stężeń średnich są znacznie większe i wynoszą ok. 0,4 K.

Można przypuszczać, że różnice izobar wrzenia obliczonej i rzeczywistej w układzie $\text{SiCl}_4 - \text{SiHCl}_3$ będą bardzo podobne i stąd oszacowane niepewności oznaczenia SiHCl_3 wynoszą: 0,02% wag. dla roztworów rozcieńczonych i 1% wag. dla stężeń średnich.

Oszacowana sumaryczna niepewność wyniku wynosi dla najbardziej niesprzyjających warunków dla niskich stężeń 0,5% wag. SiHCl_3 , a dla stężeń średnich nie przekracza 2% wag. SiHCl_3 . Z powyższej analizy wynika, że bezwzględna metoda ebuliometryczna może służyć tylko do określania parametrów procesu destylacyjnego, a zwłaszcza jest przydatna do określenia ilości przedgonu na pierwszej kolumnie destylacyjnej. Metoda ta nie może być stosowana jako metoda kontroli jakości gotowego SiCl_4 do celów epitaksji, ponieważ zawartość SiHCl_3 normowana jest na poziomie 0,5% wag.

Możliwość użycia metody ebulliometrycznej do kontroli SiCl_4 do celów epitaksji daje metoda porównawcza, eliminująca największy błąd spowodowany niepewnością oznaczenia temperatury wrzenia czystego SiCl_4 . Metoda ta polega na oznaczeniu temperatury wrzenia w danym ebuliometrze, danym termometrem różnicowym, specjalnie przygotowanej, bardzo czystej próbki SiCl_4 . Tę temperaturę przyjmuje się jako zerową i oznaczając potem zawartość SiHCl_3 w SiCl_4 w tym samym ebuliometrze i tym samym termometrem mierzymy tylko obniżenie temperatury wrzenia wywołane obecnością SiHCl_3 . Taka metodyka pomiarowa pozwala uniknąć również niektórych błędów metodycznych związanych z termometrem i ebuliometrem. Konieczne jest bardzo staranne stosowanie poprawek barometrycznych i termometrycznych.

Stosowane przez autorów termometry różnicowe typu Roberteau pozwalały mierzyć obniżenie temperatury z precyzją 0,005 K, co odpowiada niepewności składu ok. 0,008% wag. SiHCl_3 .



Rys. 2. Zależność obniżenia temperatury wrzenia od zawartości SiHCl_3 w SiCl_4

Na rys. 2 przedstawiono zależność obniżenia temperatury wrzenia od zawartości SiHCl_3 .

W tabeli 4 podano przykłady oznaczeń SiHCl_3 w SiCl_4 metodą ebulliometryczną i innymi metodami.

3. METODA DENSOMETRYCZNA

Metoda ta polega na pomiarze gęstości mieszaniny i wyznaczeniu zawartości SiHCl_3 z zależności między składem a gęstością. Pomiaru gęstości dokonywano według PN-66 C-04004 areometrem o dokładności wskazań 0,002 g/cm³, a temperaturę próbki mierzono z dokładnością 0,1 K. Daje to niepewność oznaczenia SiHCl_3 odpowiednio 1,4% wag. i 0,3% wag. Biorąc jeszcze pod uwagę to, że istnieją różnice w danych dotyczących gęstości podawanych przez różnych autorów, które wpływają na niepewność oznaczenia oraz to, że przy pomiarze gęstości popełnia się zawsze pewne błędy metodyczne, możemy określić sumaryczną niepewność oznaczenia na nieco niższą niż 2% wag. dla całego zakresu stężeń.

Podstawowe dane dotyczące gęstości w układzie $\text{SiCl}_4(1) - \text{SiHCl}_3(2)$ pochodzą z pracy [6]. Wynika z nich, że w granicach $\pm 0,04 \text{ cm}^3/\text{mol}$ objętość molowa mieszaniny jest addytywna względem ułamka molowego. Odchylenia od addytywności mają charakter błędu pomiaru, którego wielkość jest mniejsza od błędów wynikających z czułości areometru.

Zmianę gęstości z temperaturą dla $\text{SiCl}_4(1)$ i $\text{SiHCl}_3(2)$ dla $16^\circ\text{C} \leq t \leq 27^\circ\text{C}$ przedstawiają wyrażenia:

$$d_1 = 1,4807 - 0,002 (t - 20) \text{ g/cm}^3$$

$$d_2 = 1,3415 - 0,002 (t - 20) \text{ g/cm}^3$$

gdzie t - temperatura w $^\circ\text{C}$.

Wobec addytywności objętości molowej względem ułamka molowego otrzymujemy następującą zależność analityczną między składem a gęstością:

$$\% \text{ wag. SiHCl}_3 = \frac{d_2 (d_1 - d_m)}{d_1 (d_1 - d_2)} 100$$

gdzie d_m - gęstość mieszaniny.

W tabeli 4 podano porównanie oznaczeń SiHCl_3 w SiCl_4 metodą densymetryczną z oznaczeniami według innych metod.

Tabela 4

Porównanie oznaczeń zawartości SiHCl_3 w SiCl_4 różnymi metodami

| Lp. | Zawartość SiHCl_3 w % wag. i metoda oznaczenia | | | | |
|-----|---|-------|-----------------|-------------|---------------------|
| | wg normy ZN-65/MPCh/ /ZPA-261 | NMR | ebuliometryczna | | densymetrycz- na |
| | | | bezwzględna | porównawcza | |
| 1 | 21,9 ^x | 13,76 | 15,9 | - | 14,5 |
| 2 | - | - | 2,0 | 1,6 | 2,24 |
| 3 | - | - | 1,4 | 0,8 | 1,8 |
| 4 | - | - | 1,5 | 0,7 | 2,0 |

^{x/} oznaczenie chloru zgodnie z normą wykazuje jego 1,3% niedomiar względem ilości stechiometrycznej dla SiCl_4 , co po przeliczeniu /przy założeniu, że materiał jest mieszaniną SiCl_4 i SiHCl_3 / daje 21,9% SiHCl_3 .

4. WNIOSKI

Jak wynika z tabeli 4, uzyskane rezultaty oznaczeń SiHCl_3 różnymi metodami w różnych próbkach są zawarte w granicach oszacowanych niepewności. Bez względu na metodę ebulliometryczną jest to samo precyzyjna jak metoda densymetryczna. Ze względu na prostotę, autorzy dla stężeń większych niż 3% wag. SiHCl_3 zalecają metodę densymetryczną i znalazła ona zastosowanie jako metoda kontroli surowca do destylacji. Ebulliometryczna metoda porównawcza może służyć do oznaczania niskich stężeń SiHCl_3 i być stosowana do kontroli gotowego produktu na zawartość trójchlorosilanu.

Literatura

1. Drożdż E., Bukowski J., Vieth W.: *Materiały Elektroniczne* /w druku/
2. Malanowski S.: *Równowaga ciecz-pora*. PWN Warszawa 1974
3. *Paradnik fizykochemiczny*. WNT Warszawa 1974
4. Rochow E.G.: *The Chemistry of Silicon Pergamon Texts in Inorganic Chemistry Vol. 9* 1973. London
5. Rowlinson J.: *Liquids and liquid mixtures*. Butterworths 1969. London
6. Grady R.J., Chittum J.W., Lyon C.K.: *Anal. Chem.* **23**, 805, 1951
7. Wichterle I., Linek J.: *Antoine Vapor Pressure Constants of Pure Compounds*. Academia Praha 1971
8. Popow V.V.: *Plasticheskie Massy* No 8, 26, 1960