

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-3-5-11>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© Андрей Юрьевич Созин<sup>1,2\*</sup>, Ольга Юрьевна Чернова<sup>1</sup>,  
Татьяна Геннадьевна Сорочкина<sup>1</sup>, Олег Юрьевич Трошин<sup>1,2</sup>,  
Анатолий Павлович Котков<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук, Россия, 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49; \*e-mail: Sozin@ihps-nnov.ru

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Россия, 603022, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23.

<sup>3</sup> Акционерное общество Научно-производственное предприятие «Салют», Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Ларина, д. 7.

*Статья поступила 30 октября 2023 г. Поступила после доработки 15 декабря 2023 г.  
Принята к публикации 25 января 2024 г.*

В связи с высокими требованиями к чистоте тетрахлорида кремния, используемого в полупроводниковой и оптоэлектронной промышленности, необходима информация о присутствующих в нем примесях. Методом хромато-масс-спектрометрии исследовали примесный состав образцов тетрахлорида кремния, полученных по разным технологиям: хлорированием диатомита и древесного угля, диспропорционированием трихлорсилана и хлорированием изотопно-обогащенного кремния. Для разделения примесей изучена возможность применения капиллярной колонки DB-5MS 30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм с метилсилоксаном в качестве неподвижной жидкой фазы. Показано, что при ее использовании большинство установленных веществ элюируется в виде отдельных хроматографических пиков, что упрощает их определение. Исключением являются примеси N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, CHClF<sub>2</sub>, HCl и H<sub>2</sub>S, которые определяли по характеристическим пикам в масс-спектре. Для идентификации примесей экспериментальные масс-спектры сравнивали со спектрами библиотеки NIST и литературными данными. Расширены сведения о примесном составе SiCl<sub>4</sub>: всего идентифицировано 30 соединений — постоянные газы, алифатические и хлорсодержащие углеводороды, хлориды, серосодержащие вещества, кремнийорганические соединения, из них 19 обнаружено впервые. Получен и описан отсутствующий в литературных источниках масс-спектр C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>OSi<sub>2</sub>. Впервые получены данные о примесном составе изотопно-обогащенного тетрахлорида кремния. Проведено сравнение примесного состава исследованных образцов и определены характерные для каждого из них примеси. Полученные данные могут быть востребованы при разработке технологии глубокой очистки SiCl<sub>4</sub> и при его характеристике предприятиями-изготовителями.

**Ключевые слова:** тетрахлорид кремния; капиллярная колонка; хромато-масс-спектрометрия; масс-спектр; примеси, идентификация.

## STUDY OF THE IMPURITY COMPOSITION OF SILICON TETRACHLORIDE BY GAS CHROMATOGRAPHY-MASS-SPECTROMETRY

© Andrey Yu. Sozin,<sup>1,2\*</sup> Olga Yu. Chernova,<sup>1</sup> Tatiana G. Sorochkina,<sup>1</sup>  
Oleg Yu. Troshin,<sup>1,2</sup> Anatoly P. Kotkov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> G. G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences, 49, Tropinina ul., Nizhny Novgorod, 603137, Russia; \*e-mail: Sozin@ihps-nnov.ru

<sup>2</sup> N. I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 23, Gagarina prosp., Nizhny Novgorod, 603022, Russia.

<sup>3</sup> Joint-Stock Company Scientific and Production Enterprise “Salyut”, 7, Larina ul., Nizhny Novgorod, 603950, Russia

*Received October 30, 2023. Revised December 15, 2023. Accepted January 25, 2024.*

Silicon tetrachloride is a sought-after substance in the semiconductor and optoelectronics industries. High demands placed on its purity entail the need for detail information about the impurities present. The impurity composition of silicon tetrachloride obtained by different technologies (chlorination of diatomite

and charcoal, disproportionation of trichlorosilane and chlorination of isotopically enriched silicon) was studied using the method of chromatography-mass spectrometry. Study of the possibility of using a DB-5MS 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm capillary column with methylsiloxane as a stationary liquid phase to separate impurities revealed that most of the identified substances are eluted in the form of separate chromatographic peaks, which simplifies their determination. The exceptions are impurities N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, as well as CO<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, and CHClF<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S. They were registered using the characteristic peaks of the mass spectra. To identify impurities, experimental mass spectra were compared to data from the NIST library and those known from the literature. Information on the impurity composition of SiCl<sub>4</sub> has been expanded. It contains permanent gases, aliphatic and chlorine-containing hydrocarbons, chlorides of elements, sulfur-containing substances, and organosilicon compounds. A total of 30 compounds are identified, 19 being discovered for the first time. The mass spectrum of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>OSi<sub>2</sub>, which is absent in the literature, was obtained and described. For the first time, data on the impurity composition of isotopically enriched silicon tetrachloride have been obtained. A comparative analysis of the impurity composition of the samples under study was carried out and the impurities characteristic of each of them were determined. The data obtained in the study can be used in developing the technology for deep purification of silicon tetrachloride and in characterization of SiCl<sub>4</sub> by manufacturing enterprises.

**Keywords:** silicon tetrachloride; capillary column; gas chromatography-mass spectrometry; mass spectrum; impurities; identification.

## Введение

Тетрахлорид кремния находит широкое применение для получения поликристаллического кремния, эпитаксиальных структур, диоксида кремния, кремнийорганических соединений в полупроводниковой промышленности и для получения волоконных световодов и оптических материалов на основе кварцевого стекла — в оптоэлектронике [1 – 5]. Перспективным является применение изотопно-обогащенного тетрахлорида кремния для получения стеклообразного диоксида кремния, обогащенного изотопами <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si или <sup>30</sup>Si, который может быть использован для получения оптических материалов, волоконных световодов и пленок, обладающих низкими оптическими потерями и более широким окном прозрачности по сравнению с их аналогами естественного изотопного состава [6, 7].

Существенное влияние на функциональные свойства материалов, получаемых из тетрахлорида кремния, оказывают присутствующие в нем примеси, поэтому контроль примесного состава SiCl<sub>4</sub> является актуальной задачей. Информация о нем также необходима для разработки и совершенствования методов глубокой очистки SiCl<sub>4</sub>. В настоящее время в тетрахлориде кремния согласно ТУ 2152-420-05763441-2003 и характеристикам ряда производителей [8 – 10] нормируется содержание примесей следующих летучих соединений: SiH<sub>4-n</sub>Cl<sub>n</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. В SiCl<sub>4</sub>, представленном на Выставке-коллекции высокочистых веществ, установлено наличие примесей O<sub>2</sub>, Ar, SiFCl<sub>3</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub> и CCl<sub>4</sub> [11, 12].

Для изучения примесного состава SiCl<sub>4</sub> применяют методы газовой хроматографии, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Например, в работе [13]

представлены методики прямого газохроматографического анализа SiCl<sub>4</sub> с отделением основы путем гидролитического разложения пробы и дальнейшим определением экстрагированных примесей. Для их разделения использовали колонку 5 м × 3 мм, заполненную хроматоном N-AW-HMDS с 15 % силиконового эластомера E-301, и детекторы постоянной скорости рекомбинации и пламенно-ионизационный (ПИД). Идентифицированы примеси CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, 1,1,1-CH<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>H.

В работе [14] определяли примеси HCl, COCl<sub>2</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>3</sub>. Для их разделения использовали колонки длиной 4 м, заполненные хроматоном N-AW-HMDS с 16 % силосанового эластомера E-301, пики регистрировали термоионным детектором поверхностной ионизации и ПИД. В работах [15, 16] предложен хроматографический метод определения общего водорода и углерода, основанный на образовании воды и диоксида углерода при взаимодействии примесей органических веществ с твердофазным окислителем. Разделение продуктов реакции проводили с использованием колонок длиной 3 м с сорбентом полихром-1 с 8 % полиметилсилоксана и сорбентом полисорб-1 высокочастотного эмиссионного детектора. В работе [17] разработана методика хромато-атомно-абсорбционного определения примесей SiHCl<sub>3</sub> и (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl. Для анализа использовали установку, состоящую из газового хроматографа и атомно-абсорбционного спектрофотометра, данные соединения разделяли на колонке 5 м × 4 мм с сорбентом хроматоном N с 15 % сквалана.

В работах [18, 19] приведены методики масс-спектрометрического определения в SiCl<sub>4</sub> хлоридов ряда элементов — В, Al, Ga, P, As, Sb, C, Ge и Sb. В работах [20, 21] для анализа SiCl<sub>4</sub> методом ИК-спектроскопии использовали специально

сконструированные кюветы с длиной оптического пути до 10 см. Были идентифицированы примеси  $\text{HCl}$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiOHCl}_3$ .

Перспективным методом исследования  $\text{SiCl}_4$  является хромато-масс-спектрометрия, характеризующаяся высокой чувствительностью определения примесей, их быстрой и надежной идентификацией, а также возможностью одновременного определения низких содержаний соединений различных классов. В работе [22] с применением хроматографической колонки 4 м × 2 мм с неподвижной фазой E-30 в  $\text{SiCl}_4$  идентифицированы следующие примеси:  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{H}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_4\text{H}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_5\text{H}$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_6\text{H}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_7\text{H}$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ . Дальнейшее расширение возможностей метода связано с использованием для разделения примесей капиллярных колонок, обладающих большей эффективностью по сравнению с описанными в литературе насадочными. Применение капиллярных колонок позволит расширить информацию о составе примесей в  $\text{SiCl}_4$ . Актуальной задачей является также сравнение примесного состава образцов тетрахлорида кремния, полученных различными методами.

Цель работы — исследование методом хромато-масс-спектрометрии примесного состава тетрахлорида кремния, полученного разными способами.

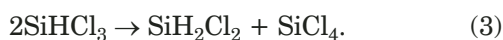
### Экспериментальная часть

Исследовали примесный состав тетрахлорида кремния после синтеза и фракции, выделенные в процессе его очистки и содержащие сконцентрированные примеси. Образцы  $\text{SiCl}_4$  были получены следующими методами.

1. Хлорирование диатомита и древесного угля [23] по реакциям:



2. Диспропорционирование трихлорсилана [24, 25]:



3. Взаимодействия изотопно-обогащенного кремния и хлора:



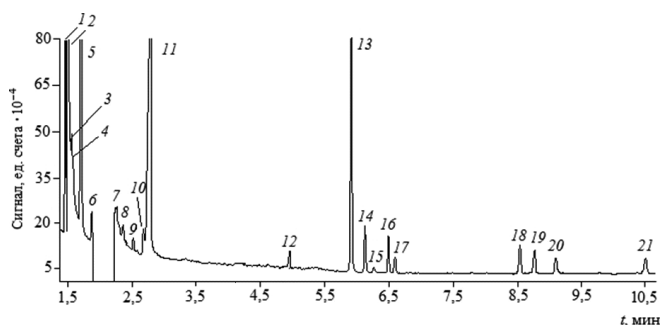
Содержание изотопов  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  в составе кремния в  $\text{SiCl}_4$  составляет  $99,99757 \pm 0,00060 \%$ ,  $0,00223 \pm 0,00055 \%$  и  $0,00020 \pm 0,00006 \%$  соответственно. Изотопный анализ выполнен в ИХВВ РАН.

Анализ образцов проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N. Масс-спектры регистрировали в режиме электронной ионизации. Энергия электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов — 150 °С, температура квадрупольного фильтра масс — 106 °С, температура интерфейса — 200 °С.

Тетрахлорид кремния и ряд примесей в нем обладают высокой реакционной способностью по отношению к воде и кислороду [2], поэтому для дозирования проб использовали замкнутую вакуумируемую систему пробоотбора, газовые тракты и вентили которой выполнены из нержавеющей стали марки 12X18H10T. Ввод проб  $\text{SiCl}_4$  в хроматографическую колонку осуществляли автоматическим двухпозиционным краном-дозатором Valco Instruments Co. Inc. EH2C6WEZPH-CER5, функционирующим в защитной атмосфере гелия марки Б (ТУ 20.11.11-005-45905715–2017). Объем напускаемой в колонку пробы составлял 50 мкл при давлении, не превышающем 0,2 атм. Данная система напуска подробно описана в работе [26]. В качестве газ-носителя применяли гелий марки 7.0 (ТУ 0271-001-45905715-02) с содержанием примесей кислорода и воды менее  $1 \cdot 10^{-6}$  и  $2 \cdot 10^{-4} \%$  соответственно. Чтобы сохранить чистоту гелия по пути в хромато-масс-спектрометр, на баллоне с ним использовали редуктор Restek (каталожный номер фирмы 21667), не содержащий полимерных материалов, которые являются проницаемыми для поступления примесей из окружающей атмосферы. Дозирование проб осуществляли из стеклянных ампул. Для получения воспроизводимых результатов перед началом работы проводили кондиционирование газовых линий и разделительной колонки путем введения 5–6 проб  $\text{SiCl}_4$  в целях подавления реакционно-активных центров, которые могут влиять на правильность анализа.

Для разделения примесей исследовали возможность применения капиллярной колонки DB-5MS 30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм с метилсилоксаном, содержащим 5 % фенильных групп, в качестве неподвижной фазы. Начальная температура колонки составляла 30 °С (3 мин), затем ее повышали со скоростью 10 °С/мин до 130 °С и выдерживали до окончания анализа. Линейная скорость газа-носителя составляла 42 см/с. Во время выхода из колонки основного компонента с максимальной концентрацией выключали напряжение на катоде в ионном источнике для предотвращения его перегорания. Время отключения составило 1,9 мин после ввода пробы, включения — 2,2 мин.

Примеси идентифицировали путем компьютерного сравнения их масс-спектров с библио-



**Рис. 1.** Хромотограмма  $\text{SiCl}_4$ : 1 —  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ ; 2 —  $\text{HCl}$ ; 3 —  $\text{POCl}_3$ ; 4 —  $\text{CCl}_2\text{O}$  (фосген); 5 —  $\text{SiHCl}_3$ ,  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ ; 6 —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  (2-хлор-2-метилпропан); 7 —  $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ ; 8 —  $\text{CHCl}_3$ ; 9 —  $1,1,1\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ; 10 —  $\text{GeCl}_4$ ; 11 —  $\text{CCl}_4$ ; 12 —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$  (1,2,2-трихлорпропан); 13 —  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  (гексахлордисилоксан); 14 —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{OSi}_2$  (1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан); 15 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; 16 —  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_4\text{OSi}_2$ ; 17 —  $\text{AsCl}_3$ ; 18 —  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  (4-метилнонан); 19 —  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  (3-метилнонан); 20 —  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  (*трет*-бутилбензол); 21 —  $\text{C}_2\text{Cl}_6$

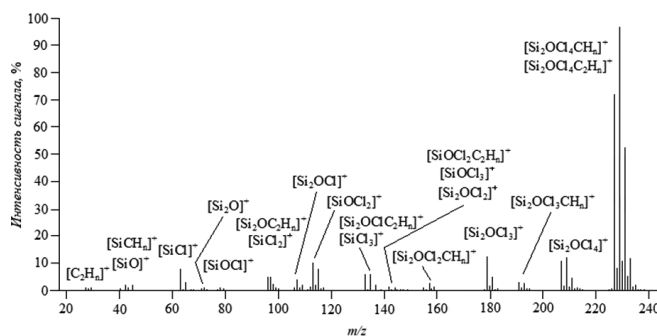
**Fig. 1.** Chromatogram of  $\text{SiCl}_4$ : 1 —  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ ; 2 —  $\text{HCl}$ ; 3 —  $\text{POCl}_3$ ; 4 —  $\text{CCl}_2\text{O}$  (phosgene); 5 —  $\text{SiHCl}_3$ ,  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ ; 6 —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  (2-chloro-2-methylpropane); 7 —  $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ ; 8 —  $\text{CHCl}_3$ ; 9 —  $1,1,1\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ; 10 —  $\text{GeCl}_4$ ; 11 —  $\text{CCl}_4$ ; 12 —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$  (1,2,2-trichloropropane); 13 —  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  (hexachlorodisiloxane); 14 —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{OSi}_2$  (1,3-dichloro-1,1,3,3-tetramethyl disiloxane); 15 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; 16 —  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_4\text{OSi}_2$ ; 17 —  $\text{AsCl}_3$ ; 18 —  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  (4-methylnonane); 19 —  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  (3-methylnonane); 20 —  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  (*tert*-butylbenzene); 21 —  $\text{C}_2\text{Cl}_6$

течными из базы NIST, входящей в состав программного обеспечения хромото-масс-спектрометра, и с опубликованными в работе [22]. Для исключения появления ложных примесей перед анализом  $\text{SiCl}_4$  выполняли холостые опыты. Для этого напускали в систему дозирования высокочистый гелий, используемый для ее промывки, и далее проводили его анализ.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 приведен пример хромотограммы образца  $\text{SiCl}_4$  со сконцентрированными примесями. Из нее видно, что большинству элюирующихся соединений соответствуют отдельные хромотографические пики, что упрощает определение примесей. Исключением являются примеси  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar, а также  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , которые имеют близкие времена удерживания. Их индивидуальное определение не вызывало трудностей — регистрацию проводили по различающимся характеристическим пикам масс-спектров.

При идентификации примесей сравнением их масс-спектров с данными базы NIST практически все коэффициенты подобия составили 0,88 – 0,99, что обеспечило высокую надежность определения примесного состава  $\text{SiCl}_4$ . Идентифицированными соединениями являются постоянные газы, алифатические и хлорсодержащие



**Рис. 2.** Масс-спектр  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_4\text{OSi}_2$

**Fig. 2.** Mass spectrum of  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_4\text{OSi}_2$

углеводороды, хлориды элементов, серосодержащие вещества, кремнийорганические соединения. Коэффициенты подобия масс-спектров примесей со временами удерживания 5,91 и 6,48 мин были довольно низки (0,28 и 0,49), что указывало на отсутствие соответствующих спектров в библиотеке NIST. Для идентификации этих соединений использовали масс-спектры, приведенные в работе [22]. Это позволило установить, что вещество со временем удерживания 5,91 мин — это гексахлордисилоксан ( $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ). Масс-спектр соединения со временем удерживания 6,48 мин в литературе не найден (рис. 2).

При идентификации данного вещества учитывали сходство его масс-спектра и масс-спектров идентифицированных нами примесей  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  и  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{OSi}_2$  (1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан). Это позволило предположить, что в состав этого соединения входят атомы кремния, кислорода, хлора, углерода и водорода, и оно также является производным дисилоксана. Из масс-спектра видно, что соотношение интенсивностей пиков ионов в области  $m/z = 226 - 235$  отвечает присутствию в идентифицируемом веществе четырех атомов хлора [27]. Интерпретация ионов (см рис. 2) и соответствующих им пиков позволила установить, что данным соединением является тетрачлорэтилдисилоксан —  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_4\text{OSi}_2$ . Масс-спектр данного вещества в литературных источниках не обнаружен и получен нами впервые.

Идентифицированные в  $\text{SiCl}_4$  примеси и их времена удерживания приведены в таблице.

Использование метода хромото-масс-спектрометрии с применением капиллярной колонки DB-5MS  $30\text{ м} \times 0,32\text{ мм} \times 0,25\text{ мкм}$  позволило идентифицировать в образцах большой набор примесей и расширить информацию о их составе, известном из литературы. Установлено присутствие постоянных газов, тетрафторида кремния, хлороводорода, соединений серы, оксихлорида фосфора, фосгена, хлоридов кремния, германия, мышьяка, хлорсодержащих углеводо-

Примеси, идентифицированные в образцах  $\text{SiCl}_4$ , полученных различными способами: 1 — по реакциям (1) и (2), 2 — по реакции (3), 3 — по реакции (4)

Impurities identified in  $\text{SiCl}_4$  samples: 1 — obtained by reactions (1) and (2), 2 — by reaction (3), 3 — by reaction (4)

Примесь	Время удерживания, мин	Метод получения		
		1	2	3
$\text{N}_2^*$	1,44	+	+	+
$\text{O}_2$	1,44	+	+	+
Ar	1,44	+	+	+
$\text{CO}_2$	1,45	+	+	+
$\text{SiF}_4^*$	1,45	+	–	+
$\text{CHClF}_2^*$	1,47	–	–	+
HCl	1,47	+	+	+
$\text{H}_2\text{S}^*$	1,47	+	–	–
$\text{SO}_2^*$	1,49	+	–	–
$\text{POCl}_3^*$	1,55	+	+	+
$\text{CCl}_2\text{O}$ (фосген)	1,58	+	+	+
$\text{SiHCl}_3$	1,68	+	+	+
2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}^*$	1,71	+	+	–
$\text{CS}_2^*$	1,83	–	–	+
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (2-хлор-2-метилпропан)*	1,85	–	+	–
2,2- $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^*$	2,27	+	+	–
$\text{CHCl}_3$	2,35	+	+	+
1,1,1- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3^*$	2,54	+	+	–
$\text{GeCl}_4$	2,67	+	+	+
$\text{CCl}_4$	2,70	+	+	+
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ (1,2,2-трихлорпропан)*	4,93	+	+	–
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	5,91	+	+	+
$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{OSi}_2$ (1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)*	6,11	–	+	–
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^*$	6,27	–	+	–
$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_4\text{OSi}_2^*$	6,48	–	+	–
$\text{AsCl}_3$	6,61	–	+	–
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 4-метилнонан*	8,54	–	+	–
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 3-метилнонан*	8,72	–	+	–
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ <i>трет</i> -бутилбензол*	9,09	–	+	–
$\text{C}_2\text{Cl}_6^*$	10,51	–	+	–

Примечание. \* — примесь идентифицирована впервые; «+» — примесь идентифицирована; «–» — примесь не идентифицирована.

родов  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ , алкилхлордисилоксанов, углеводородов  $\text{C}_{10}$ . Идентифицировано 30 соединений, 19 из них ранее не определяли. Информация о примесном составе изотопно-обогащенного тетрахло-рида кремния получена впервые.

Из приведенных данных видно, что для всех образцов характерно присутствие примесей атмосферных газов, HCl,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{CCl}_2\text{O}$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ . Характерной особенностью образца, полученного хлорированием диатомита и древесного угля, является присутствие в нем примесей  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . В  $\text{SiCl}_4$ , полученном диспропорционированием трихлорсила-

на, содержатся примеси  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{OSi}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_4\text{OSi}_2$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  и углеводороды  $\text{C}_{10}$ , отсутствующие в других образцах. В образце, полученном взаимодействием изотопно-обогащенного кремния и хлора, характерными примесями являются  $\text{CHClF}_2$  и  $\text{CS}_2$ . Установленные различия могут быть связаны с особенностями примесного состава исходных веществ, участвующих в синтезе тетрахло-рида кремния.

## Заключение

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован примесный состав тетрахло-рида кремния,

полученных хлорированием диатомита и древесного угля, диспропорционированием трихлорсилана, а также  $^{28}\text{SiCl}_4$ , полученного из изотопно-обогащенного кремния-28 и хлора. Для разделения примесей впервые исследована возможность применения колонки DB-5MS  $30\text{ м} \times 0,32\text{ мм} \times 0,25\text{ мкм}$  с неподвижной жидкой фазой (метилсилоксаном). Показано, что ее использование позволяет определять широкий круг примесей.

В изученных образцах  $\text{SiCl}_4$  идентифицированы примеси постоянных газов, тетрафторида кремния, хлороводорода, соединений серы, оксихлорида фосфора, фосгена, хлоридов кремния, германия, мышьяка, хлорсодержащих углеводородов  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ , алкилхлордисилоксанов, углеводородов  $\text{C}_{10}$ . Многие из них идентифицированы впервые. Получен и описан отсутствующий в литературных источниках масс-спектр  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_4\text{OSi}_2$ .

### Финансирование

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2022 – 2024 годы, темы № FFSR-2022-0003, FFSR-2022-0006.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Таиров Ю. М., Цветков В. Ф.** Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. — СПб.: Лань, 2002. — 424 с.
2. **Фурман А. А.** Неорганические хлориды. — М.: Химия, 1980. — 416 с.
3. **Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червонный И. Ф.** Технология полупроводникового кремния. — М.: Металлургия, 1992. — 408 с.
4. Патент РФ № 2488462. Власов О. А. Способ получения нанопорошка аморфного диоксида кремния. Оpubл. 2013.
5. **Прохоров А. М., Дианов Е. М.** Лазеры и волоконная оптика / Фотон-экспресс. 2016. Т. 219. № 1. С. 8 – 17.
6. Патент РФ № 2692310. Чурбанов М. Ф., Буланов А. Д., Трошин О. Ю. и др. Способ получения изотопно-обогащенных диоксидов кремния. Оpubл. 2019.
7. **Трошин О. Ю., Буланов А. Д., Салганский М. Ю. и др.** Кварцевый световод на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  / Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 6. С. 618 – 623. DOI: 10.31857/S0002337X23060143
8. Silicon Tetrachloride Semiconductor. Matheson. 2023. <https://www.mathesongas.com/pdfs/puregas/silicon-tetrachloride.pdf> (дата обращения 20.10.2023).
9. Тетрахлорид кремния. HORSTechnologies, 2023. <https://horst.ru/products/29-sicl4> (дата обращения 20.10.2023).
10. Тетрахлорид кремния высокой чистоты ( $\text{SiCl}_4$ ). АО НПФ «Салют», 2023. <https://nppsalyut.ru/product-category/vysokochistye-veshchestva> (дата обращения 20.10.2023).
11. **Девярых Г. Г., Карпов Ю. А., Осипова Л. И.** Выставка-коллекция веществ особой чистоты. — М.: Наука, 2003. — 236 с.

12. **Девярых Г. Г., Крылов В. А., Ковалев И. Д. и др.** Примесный состав образцов выставки-коллекции веществ особой чистоты / Высококачественные вещества. 1990. № 4. С. 7 – 17.
13. **Крылов В. А., Салганский Ю. М., Чернова О. Ю.** Высококчувствительное газохроматографическое определение примесей углерод- и водородсодержащих веществ в тетрахлориде кремния / Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 9. С. 956 – 961.
14. **Крылов В. А., Краснова С. Г., Салганский Ю. М.** Газохроматографический метод определения примесей в четыреххлористом кремнии и треххлористом фосфоре. Получение и анализ веществ особой чистоты. — М.: Наука, 1978. С. 190 – 195.
15. **Сапрыкин Ю. А., Головкин Б. М., Паздерский Ю. А. и др.** Хроматографическое определение водорода в хлоридах кремния при помощи высокочастотного эмиссионного детектора / Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 11. С. 2017 – 2021.
16. **Сапрыкин Ю. А., Головкин Б. М., Паздерский Ю. А. и др.** Хроматографическое определение углерода в хлоридах кремния с использованием высокочастотного эмиссионного детектора / Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 12. С. 2210 – 2214.
17. **Девярых Г. Г., Рудневский Н. К., Демарин В. Т. и др.** Хромато-атомно-абсорбционное определение примесей трихлорсилана и триметилхлорсилана в тетрахлориде кремния / Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 12. С. 2335 – 2338.
18. **Девярых Г. Г., Рачков В. Г., Агафонов И. Л.** Количественный масс-спектрометрический анализ тетрахлоридов германия и кремния на содержание микропримесей хлоридов некоторых элементов III – V групп / Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. № 3. С. 439 – 442.
19. **Агафонов И. Л., Девярых Г. Г.** Масс-спектрометрический анализ газов и паров особой чистоты. — М.: Наука, 1980. — 336 с.
20. **Kometani T. Y., Wood D. L., Luongo J. P.** Infrared spectrophotometric determination of hydrogen-containing impurities in silicon tetrachloride / Anal. Chem. 1987. Vol. 59. N 8. P 1089 – 1093. DOI: 10.1021/ac00135a005
21. **Rand M. J.** Purity examination of silicon and germanium halides by long-path infrared spectrophotometry / Anal. Chem. 1963. Vol. 35. N 13. P. 2126 – 2131. DOI: 10.1021/ac6020a043
22. **Главин Г. Г., Степанов А. И., Квин В. Е.** Хромато-масс-спектрометрическая идентификация высококипящих примесей в тетрахлориде кремния / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1981. Т. 47. № 5. С. 12 – 16.
23. А. с. № 211524. Способ непрерывного получения четыреххлористого кремния / Фурман А. А., Мичкова З. И. Оpubл. 1968.
24. **Гришнова Н. Д., Мочалов Г. М., Гусев А. В. и др.** Аналитическая активность анионообменных смол в реакции диспропорционирования трихлорсилана / Журн. прикладной химии. 1999. Т. 72. Вып. 10. С. 1667 – 1672.
25. **Воротынцев В. М., Перевощиков В. А., Скупов В. Д.** Базовые процессы микро- и наноэлектроники. — Н. Новгород: НГТУ, 2006. — 358 с.
26. **Созин А. Ю., Крылов В. А., Чернова О. Ю. и др.** Хромато-масс-спектрометрический анализ высококачественных летучих неорганических гидридов / Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 5. С. 387 – 398. DOI: 10.31857/S0044450221030129
27. **Лебедев А. Т.** Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. — 493 с.

### REFERENCES

1. **Tairov Yu. M., Tsvetkov V. F.** Semiconductor and dielectric materials technology. — St. Petersburg: Lan', 2002. — 424 p. [in Russian].
2. **Furman A. A.** Inorganic chlorides. — Moscow: Khimiya, 1980. — 416 p. [in Russian].
3. **Fal'kevich E. S., Pul'ner E. O., Chervonnyi I. F.** Semiconductor silicon technology. — Moscow: Metallurgiya, 1992. — 408 p. [in Russian].
4. RF Pat. No. 2488462. Vlasov O. A. Method for producing amorphous silicon dioxide nanopowder. Publ. 2013 [in Russian].

5. Prokhorov A. M., Dianov E. M. Lasers and fiber optics / Photon express. 2016. Vol. 217. N 1. P. 8 – 17 [in Russian].
6. RF Pat. No. 2692310. Churbanov M. F., Bulanov A. D., Troshin O. Yu., et al. Method for producing isotope-enriched silicon dioxides. Publ. 2019 [in Russian].
7. Troshin O. Yu., Bulanov A. D., Salganskii M. Yu., et al. <sup>28</sup>SiO<sub>2</sub>-Based Isotopically Enriched Silica Fiber / Inorg. Mater. 2023. Vol. 59. N. 6. P. 591 – 610. DOI: 10.1134/S0020168523060158
8. Silicon tetrachloride semiconductor. Matheson, 2023. <https://www.mathesongas.com/pdfs/puregas/silicon-tetrachloride.pdf> (accessed October 20, 2023).
9. Silicon tetrachloride, HORS Technologies: 2023 [in Russian]. <https://horst.ru/products/29-sicl4> (accessed October 20, 2023).
10. High purity silicon tetrachloride (SiCl<sub>4</sub>). JSC “Salut”, 2023 [in Russian]. <https://nppsalut.ru/product-category/vysokochistyyeveshchestva> (accessed October 20, 2023).
11. Devyatykh G. G., Karpov Yu. A., Osipova L. I. Exhibition-collection of substances of special purity. — Moscow: Nauka, 2003. — 236 p. [in Russian].
12. Devyatykh G. G., Krylov V. A., Kovalyov I. D., et al. Impurity composition of samples from the exhibition-collection of substances of special purity / Vysokochistyye Veshch. 1990. N 4. P. 7 – 17 [in Russian].
13. Krylov V. A., Salganskii Yu. M., Chernova O. Yu. Highly sensitive determination of impurities of carbon- and hydrogen-containing substances in silicon tetrachloride by gas chromatography / J. Anal. Chem. 2001. Vol. 56. N 9. P. 844 – 849. DOI: 10.1023/A:1016764514034
14. Krylov V. A., Krasnova S. G., Salganskii Yu. M. Gas chromatographic method for determining impurities in silicon tetrachloride and phosphorus trichloride. Preparation and analysis of high purity substances. — Moscow: Nauka, 1978. P. 190 – 195 [in Russian].
15. Saprykin Yu. A., Golovko B. M., Pazderskii Yu. A., et al. Chromatographic determination of hydrogen in silicon chlorides using a high-frequency emission detector / J. Anal. Chem. 1987. Vol. 42. N 11. P. 2017 – 2021 [in Russian].
16. Saprykin Yu. A., Golovko B. M., Pazderskii Yu. A., et al. Chromatographic determination of carbon in silicon chlorides using a high-frequency emission detector / J. Anal. Chem. 1986. Vol 41. N 12. P. 2210 – 2214 [in Russian].
17. Devyatykh G. G., Rudnevskii N. K., Demarin V. T., et al. Chromato-atomic absorption determination of trichlorosilane and trimethylchlorosilane impurities in silicon tetrachloride / J. Anal. Chem. 1981. Vol. 36. N 12. P. 2335 – 2338 [in Russian].
18. Devyatykh G. G., Rachkov V. G., Agafonov I. L. Quantitative mass spectrometric analysis of germanium and silicon tetrachlorides for the content of microimpurities of chlorides of some elements of groups III – V / J. Anal. Chem. 1969. Vol. 24. N 3. P. 439 – 442 [in Russian].
19. Agafonov I. L., Devyatykh G. G. Mass spectrometric analysis of gases and vapors of high purity. — Moscow: Nauka, 1980. — 336 p. [in Russian].
20. Kometani T. Y., Wood D. L., Luongo J. P. Infrared spectrophotometric determination of hydrogen-containing impurities in silicon tetrachloride / Anal. Chem. 1987. Vol. 59. N 8. P. 1089 – 1093. DOI: 10.1021/ac00135a005
21. Rand M. J. Purity examination of silicon and germanium halides by long-path infrared spectrophotometry / Anal. Chem. 1963. Vol. 35. N 13. P. 2126 – 2131. DOI: 10.1021/ac6020a043
22. Glavin G. G., Stepanov A. I., Kvin V. E. Chromato-mass spectrometric identification of high-boiling impurities in silicon tetrachloride / Industr. Lab. Mater. Diagn. 1981. Vol. 47. N 5. P. 12 – 16 [in Russian].
23. Certificate of authorship No. 211524. Method for continuous production of silicon tetrachloride / Furman A. A., Michkova Z. I. Publ. 1968 [in Russian].
24. Grishnova N. D., Mochalov G. M., Gusev A. V., et al. Analytical activity of ion exchange resins in the disproportionation reaction of trichlorosilane / Zh. Prikl. Khimii. 1999. Vol. 72. N 10. P. 1667 – 1672 [in Russian].
25. Vorotyntsev V. M., Perevoshchikov V. A., Skupov V. D. Basic processes of micro- and nanoelectronics. — Nizhnii Novgorod: NGTU, 2006. — 358 p. [in Russian].
26. Sozin A. Yu., Krylov V. A., Chernova O. Yu., et al. Chromatography-mass spectrometry analysis of high-purity volatile inorganic hydrides / J. Anal. Chem. 2021. Vol. 76. N 5. P. 535 – 5458. DOI: 10.1134/S1061934821030126
27. Lebedev A. T. Mass spectrometry in organic chemistry. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2003. — 493 p. [in Russian].