DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-20-26

УДК (UDC) 547.245.04:543.544(043)

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТОГО МОНОСИЛАНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СИЛИЦИДА МАГНИЯ*

© Андрей Юрьевич Созин¹, Анатолий Павлович Котков²,
Наталья Дмитриевна Гришнова², Олег Сергеевич Аношин²,
Алексей Игоревич Скосырев², Дмитрий Федорович Архипцев²,
Ольга Юрьевна Чернова¹, Татьяна Геннадьевна Сорочкина¹

¹ Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: sozin@ihps.nnov.ru

² АО НПП Салют, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: saluthps@mail.ru

Статья поступила 24 ноября 2017 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован примесный состав моносилана, полученного по реакции взаимодействия силицида магния с хлоридом аммония в среде жидкого аммиака. Для повышения надежности идентификации примесей наряду с чистыми образцами моносилана анализировали также его фракции, выделенные в процессе очистки методом низкотемпературной ректификации. Для разделения примесей постоянных газов, углеводородов $C_1 - C_3$, летучих неорганических гидридов, дисилана, алкилсиланов использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с модифицированным силикагелем, а для разделения примесей гомологов моносилана, силоксанов, алкилсиланов — колонку 25 м × 0,26 мм, $d_f = 0,25$ мкм с сорбентом поли-триметилсилилпропином (ПТМСП). Примеси идентифицировали путем сравнения их экспериментальных масс-спектров с данными базы NIST. В случае отсутствия масс-спектров определяемых веществ в базе данных или низкого совпадения их с библиотечными идентификацию проводили с использованием масс-спектров и времен удерживания, опубликованных в литературе. В моносилане идентифицированы примеси постоянных газов, диоксида углерода, углеводородов $C_1 - C_3$, летучих неорганических гидридов, гомологов моносилана, силоксанов, алкилсиланов. Примеси определяли в режиме мониторинга выделенных ионов по массовым числам, для которых соотношение сигнал/шум максимально. Концентрации примесей рассчитывали методом абсолютной градуировки по площадям пиков, а в случае отсутствия образцов сравнения определяли с использованием зависимости коэффициентов чувствительности детектирования этих примесей от полного сечения ионизации. Пределы обнаружения примесей составили $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7} \%$ мол. Правильность анализа подтверждали методом варьирования величины пробы. Приведены результаты определения примесей в моносилане после синтеза, в очищенном методом низкотемпературной ректификации и в выделенных фракциях со сконцентрированными выше- и нижекипящими примесями.

Ключевые слова: высокочистый моносилан; примеси; идентификация; хромато-масс-спектрометрия; капиллярная колонка.

CHROMATO-MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF THE IMPURITY COMPOSITION OF HIGH-PURITY MONOSILANE OBTAINED FROM MAGNESIUM SILICIDE

© Andrey Yu. Sozin¹, Anatoly P. Kotkov², Natalia D. Grishnova²,
Oleg S. Anoshin², Aleksey I. Skosyrev², Dmitry F. Arhiptsev²,
Olga Yu. Chernova¹, Tatyana G. Sorochkina¹

¹ G. G. Devyatikh institute of Chemistry of High-Purity Substances of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: Sozin@ihps.nnov.ru

² Joint-Stock company "Scientific production enterprise "Salut", Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: saluthps@mail.ru

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИХВВ РАН (тема плана научно-исследовательской работы № 0095-2016-0004).

Submitted November 24, 2017.

A method of chromato-mass spectrometry is used to study the impurity composition of monosilane obtained in the reaction of magnesium silicide with ammonium chloride in liquid ammonia. To improve the reliability of the impurity identification along with the study of pure monosilane samples we analyzed monosilane fractions isolated upon purification by low temperature rectification. To separate the impurities of permanent gases, hydrocarbons $C_1 - C_3$, volatile inorganic hydrides, disilane, and alkylsilanes we used an adsorption capillary column GS-GasPro 60 m $\times$ 0.32 mm with a modified silica gel. To separate the homologues of monosilane, siloxanes, and alkylsilanes we used a column 25 m $\times$ 0.26 mm, $d_f = 0.25 \mu\text{m}$ with a polytrimethylsilylpropyne (PTMSP) sorbent. Identification of the impurities was performed by comparison of their experimental mass spectra with the NIST database. In the absence of the mass spectra of analytes in the NIST electronic database or a low coincidence of the spectra identification was performed using data of mass spectra and retention time published in the literature. The impurities of permanent gases, carbon dioxide, hydrocarbons $C_1 - C_3$, volatile inorganic hydrides, monosilane homologues, siloxanes, and alkylsilanes were identified in monosilane. Quantitative determination of the impurities was carried out in the mode of selective ion detection by the mass numbers having the maximum signal/noise ratio. Calculation of their concentrations was performed using a method of absolute calibration by the peak areas. The concentrations of the impurities in the lack of reference samples were determined using the dependence of the sensitivity coefficients of their detection on the magnitude of the total ionization cross sections. The detection limits of the impurities range within $1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-7} \%$ mol. The accuracy of the analysis was confirmed by the method of sample size variation. The results of determination of the impurities in monosilane after synthesis, in that purified by low temperature rectification, and in the isolated fractions with concentrated higher- and lower-boiling impurities.

Keywords: high purity monosilane; impurities; identification; chromato-mass spectrometry; capillary column.

Моносилан (SiH_4) высокой чистоты (6N – 6N5) является исходным материалом для получения наиболее чистого кремния, который используют при изготовлении высокотехнологичных приборов: элементов силовой электроники, солнечных элементов с высоким КПД, детекторов ядерного, инфракрасного излучения и др. [1 – 3].

Высокоочищенный кремний получают термическим разложением моносилана [1, 4]. Наиболее вероятен переход примесей в кремний из исходного моносилана.

Для определения примесей в моносилане в литературе описано применение методов масс-спектрометрии, газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и ИК-Фурье спектроскопии [5 – 8]. Наиболее перспективным из них, позволяющим определять широкий класс примесей на низком уровне концентраций, является хромато-масс-спектрометрия. К важнейшим достоинствам метода относятся возможность быстрой и надежной идентификации примесей по масс-спектрам и параметрам удерживания, а также высокая чувствительность их регистрации.

Проведенные ранее исследования [8, 9] показали, что состав примесей в моносилане зависит от способа его синтеза. Так, моносилан, полученный по реакции диспропорционирования триэтоксисилана [8], загрязнен в основном органическими соединениями (углеводородами $C_1 - C_4$, эфирами, спиртами, бензолом, хлорсодержащими углеводородами, ацетоном, ацетальдегидом), триэтокси- и тетраэтоксисиланом и в меньшей степени — неорганическими соединениями (ди-

силаном, гидридами элементов 3 – 6 групп, хлорсиланами) [10, 11].

В работах [5, 12 – 16] приведен примесный состав образцов моносилана, полученных по реакции тетрафторида кремния с гидридом кальция [17, 18] и обогащенных изотопами кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si : определены примеси постоянных газов, предельных, непредельных, ароматических и галогенсодержащих углеводородов, алкилсиланов, гомологов силана, силоксанов и их фторпроизводных, фторсиланов.

В моносилане, полученном диспропорционированием трихлорсилана [4, 19], идентифицированы примеси постоянных газов, углеводородов, летучих неорганических гидридов, дисилоксана, хлорсиланов [5, 20].

В моносилане, полученном по реакции разложения силицида магния хлоридом аммония в среде жидкого аммиака [8, 9], установлено присутствие примесей постоянных газов, углеводородов $C_2 - C_3$, аммиака, дисилана, дисилоксана [8, 20]. В настоящее время доля моносилана, получаемого таким методом, неуклонно возрастает, в связи с чем необходима более подробная информация о его примесном составе. Поэтому детальное изучение примесного состава такого моносилана является актуальной задачей.

Цель работы — хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава высокочистого моносилана, полученного из силицида магния.

В работе исследовали примесный состав моносилана, полученного по реакции взаимодей-

Рис. 1. Хроматограмма моносила, полученная с использованием колонки GS-GasPro: 1 — N_2 , Ar; 2 — C_2H_6 ; 3 — GeH_4 ; 4 — CO_2 ; 5 — C_2H_4 , PH_3 ; 6 — AsH_3 ; 7 — CH_3SiH_3 ; 8 — C_3H_8 ; 9 — Si_2H_6 ; 10 — $C_2H_5SiH_3$

ствия силицида магния с хлоридом аммония в среде жидкого аммиака [9]. Для анализа использовали моносилан после синтеза (исходный), очищенный методом низкотемпературной ректификации и фракции, представляющие собой концентраты выше- и нижекипящих относительно моносила примесей. Пробы отбирали из специально предназначенных для хранения моносила на баллонов.

Анализ моносила проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором. Ионизацию примесей осуществляли электронным ударом (энергия электронов — 70 эВ). Температура источника ионов составляла 150 °C, температура квадрупольного фильтра масс — 106 °C, температура интерфейса — 200 °C.

Для хроматографического разделения примесей с невысокими относительно моносила температурами кипения и молекулярными массами использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с модифицированным силикагелем (Agilent Technologies, Inc.), а для определения примесей с более высокими температурами кипения и молекулярными массами — капиллярную адсорбционную колонку с ПТМСП 25 м × 0,26 мм, $d_f = 0,25$ мкм [21]. Разделение примесей проводили при следующих условиях: при использовании колонки GS-GasPro температуру программировали от 30 °C (8 мин) до 100 °C со скоростью 10 °C/мин, а для колонки с ПТМСП начальная температура анализа составляла 30 °C (8 мин), затем ее повышали со скоростью 10 °C/мин до 130 °C и выдерживали до окончания анализа. В качестве газа-носителя применяли гелий марки 7.0 (ТУ 0271-001-45905715-02). Его линейная скорость в колонках составляла 30 см/с. Во время выхода

из колонки максимальной концентрации основного компонента (моносила) отключали напряжение на ионном источнике для исключения перегорания катода. При использовании колонки GS-GasPro время отключения составляло 4,2 – 5,3 мин, а для колонки с ПТМСП напряжение включали через 1,90 мин после начала анализа.

Система пробоотбора, выполненная из трубок из нержавеющей стали (марки 12X18H10T) с внутренним диаметром 4 мм, включала мембранные краны (ТУ 14-ЗР-09-94). Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли с помощью автоматического крана-дозатора Valco EH2C6WEZPH-CER5, функционировавшего в защитной атмосфере гелия марки Б (ТУ 51-940-80). Объем пробы составлял 50 мкл при давлении 0,1 – 1,0 атм. Подробное описание применяемой системы пробоотбора приведено в работе [6].

Примеси идентифицировали сравнением их экспериментальных масс-спектров с масс-спектрами веществ библиотеки NIST (National Institute of Standards and Technology) и опубликованными в работах [13 – 16], а также по указанным в них временам удерживания.

Примеси определяли методом абсолютной градуировки по площадям хроматографических пиков, зарегистрированных в режиме мониторинга выделенных ионов (SIM). Для каждой примеси выбирали ионы со значениями m/z , для которых соотношение сигнал/шум было максимальным. Постоянные газы, диоксид углерода, углеводороды C_1 – C_3 , летучие гидриды определяли с использованием аттестованных поверочных газовых смесей или приготовленных нами на основе высокочистого гелия [22].

Примеси гомологов моносила, силоксанов, алкилсиланов, для которых отсутствовали образцы сравнения, определяли с использованием зависимости чувствительности детектирования от полного сечения ионизации [22, 23]. Пределы обнаружения примесей рассчитывали по утроенному стандартному отклонению сигнала контрольного опыта для режима SIM [24].

На рис. 1 и 2 приведены полученные с использованием двух различных колонок хроматограммы фракций моносила, выделенных при его ректификации и содержащих сконцентрированные примеси.

Из полученных хроматограмм и данных по временам удерживания, приведенных в табл. 1, видно, что хроматографическое разделение пиков достаточно для индивидуального определения большинства примесей. Исключением являются пики примесей атмосферных газов, этана и германа, этилена и фосфина (колонка GS-GasPro), пропана и аммиака, дисилана и ди-

силоксана (колонка с ПТМСП). Несмотря на близость времен удерживания, индивидуальное определение этих веществ не вызывало осложнений из-за существенного различия положения наиболее интенсивных пиков в масс-спектре.

В масс-спектрах N_2O и CO_2 основными являются пики ионов с m/z 44, а времена удерживания этих веществ в колонке GS-GasPro близки: $t_r(N_2O) = 5,77$ мин, $t_r(CO_2) = 5,87$ мин. Для индивидуального определения этих примесей при совместном присутствии уменьшали величину пробы. Как видно из рис. 3, понижение давления напуска пробы в 4 раза с 1,0 до 0,25 атм при концентрации N_2O $(3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ и CO_2 $(5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ % об. обеспечивало полное разделение пиков этих веществ. Определение N_2O также можно проводить по пику иона с m/z 30, отсутствующему в масс-спектре CO_2 , интенсивность которого составляет около 31 % от интенсивности пика иона с m/z 44.

При использовании колонки с ПТМСП отмечено, что хроматографический пик 2, соответствующий примеси аммиака, асимметричен, име-

Рис. 2. Хроматограмма моносила, полученная с использованием колонки с ПТМСП: 1 — CH_3SiH_3 ; 2 — NH_3 ; 3 — Si_2H_6 , Si_2H_6O ; 4 — $C_2H_5SiH_3$; 5 — Si_3H_8

ет отвесный фронт и размытый тыл. Описание такого влияния сорбента ПТМСП на элюирование аммиака в литературе не найдено. Подобный вид хроматографического пика характерен для газoadсорбционной хроматографии при разделе-

Таблица 1. Результаты определения примесей в моносилане

Примесь	Времена удерживания t_{r1} (GS-Gaspro), t_{r2} (ПТМСП), мин	m/z	Концентрация, % мол.				
			«Исходный» моносилан	«Легкая» фракция	«Тяжелая» фракция	Ректификат	C_{min}
N_2	3,81, —	28	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Ar	3,81, —	40	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(8,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$
CH_4	3,94, —	15	$(5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(3,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
C_2H_6	5,54, —	27	$(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
GeH_4	5,64, —	76	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$<9 \cdot 10^{-7}$	$(6,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$<9 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$
N_2O	5,77, —	44, 30	$(1,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
CO_2	5,87, —	44	$(6,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
C_2H_4	6,92, —	27	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
PH_3	6,99, —	34	$(5,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
AsH_3	7,53, —	76	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$(5,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
C_2H_2	10,72, —	26	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
CH_3SiH_3	10,93, 2,15	45	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
C_3H_8	11,77, 2,54	29	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Si_2H_6	15,21, 4,04	60	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
C_3H_6	15,56, 2,29	41	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$C_2H_5SiH_3$	16,87, 4,98	58	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
$(SiH_3)_2CH_2$	22,27, 10,90	75	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
NH_3	—, 2,50	17	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Si_2H_6O	—, 4,09	77	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(2,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$Si_3H_8O_2$	—, 14,27	123	$<2 \cdot 10^{-7}$	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Si_3H_8	—, 14,89	60	$(1,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(8 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
$n-Si_4H_{10}$	—, 20,13	90	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Примечание. При использовании колонки GS-Gaspro «—» — примесь не определяли. При использовании колонки с ПТМСП «—» — примесь невозможно разделить с моносиланом.

Рис. 3. Зависимость разрешения пиков N_2O и CO_2 от давления пробы моносилана ($C(N_2O) = (3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ % мол., $C(CO_2) = (5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ % мол.)

нии полярных соединений и связан с размыванием его хроматографической зоны, описываемым выпуклой изотермой распределения [25]. При использовании колонки GS-GasPro примеси аммиака, силоксанов и гомологов моносилана определить не удалось. Вероятными причинами этого являются длительное время удерживания этих веществ в колонке и возможность их специфичного необратимого взаимодействия с сорбентом.

При идентификации ряда примесей сравнением экспериментальных масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST их совпадение составляло 0,87 – 0,98 (это примеси предельных, непредельных углеводородов $C_1 - C_3$, летучих неорганических гидридов, трисилана, алкилсилана). Примеси азота, аргона, закиси азота и диоксида углерода идентифицировали по их характеристическим ионам и временам удерживания. Для остальных веществ совпадение экспериментальных масс-спектров с библиотечными не превышало 0,41, что недостаточно для их надежной идентификации. Причиной низких коэффициентов подобия может быть отсутствие масс-спектров этих веществ в базе NIST. Для их идентификации использовали масс-спектры и параметры удерживания примесей, ранее идентифицированных в моносилане [13 – 16]. Сопоставление с данными этих работ позволило установить в исследуемых образцах наличие примесей дисилана, тетрасилана, дисилоксана и трисилоксана.

В табл. 1 приведены идентифицированные в исследуемом моносилане примеси, времена удерживания этих веществ в применяемых колонках и массовые числа при их определении в режиме SIM. Из таблицы видно, что в моносилане идентифицированы примеси постоянных газов, диоксида углерода, углеводородов $C_1 - C_3$, летучих неорганических гидридов, гомологов моносилана,

силоксанов, алкилсиланов. Таким образом, в моносилане, полученном силицидным методом, определен более широкий круг примесей, чем описано в литературе [8, 20]. Так, впервые идентифицированы примеси закиси азота, моногермана, арсина, фосфина, алкилсиланов, трисилоксана, трисилана, тетрасилана. Для исследованного моносилана характерно существенно меньшее число примесей [6 – 9] по сравнению с образцами, полученными другими методами (например, из тетрафторида кремния).

В табл. 1 для ряда образцов приведены типичные концентрации примесей в моносилане после синтеза (исходный), в очищенном (ректификат) и его фракциях. Из полученных данных следует, что во всех образцах на уровне концентраций $10^{-3} - 10^{-6}$ % мол. присутствуют примеси атмосферных газов. Концентрации углеводородов $C_1 - C_3$ в различных фракциях достигают $10^{-3} - 10^{-6}$ % мол. Примеси летучих неорганических гидридов идентифицированы только в исходном моносилане и во фракции, обогащенной вышекипящими примесями («тяжелой»). Их концентрации достигают 10^{-2} % мол. В «тяжелой» фракции концентрации силоксанов, гомологов моносилана и алкилсиланов достигают $10^{-1} - 10^{-7}$ % мол. В очищенном моносилане определены только примеси атмосферных газов, дисилана и дисилоксана, их концентрации не превышают $10^{-5} - 10^{-6}$ % мол.

Пределы обнаружения примесей составили $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7}$ % мол. и находятся на уровне лучших известных из литературы [6, 7, 26 – 28]. Их значения приведены в табл. 1.

Правильность полученных результатов подтверждали методом варьирования величины пробы [24]. Для этого сравнивали модуль разности средних значений результатов $|\bar{C}_1 - \bar{C}_2|$ с максимальной погрешностью этой разности ε , которую рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = t_{p,f} S_{\text{взв}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}},$$

где $t_{p,f}$ — коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0,95$ и числа степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$.

Средневзвешенное стандартных отклонений $S_{\text{взв}}$ рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{взв}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}.$$

Результаты проверки правильности анализа ряда образцов на примере примесей соединений различных классов (N_2 , C_2H_4 , AsH_3 , Si_2H_6O , Si_2H_6

Таблица 2. Результаты оценки правильности анализа SiH₄ методом варьирования величины пробы ($n_1 = n_2 = 5$; $P = 0,95$)

Примесь	$P = 1,0$ атм		$P = 0,5$ атм		$S_{\text{взв}}, \% \text{ мол.}$	$ \bar{C}_1 - \bar{C}_2 , \% \text{ мол.}$	$\varepsilon, \% \text{ мол.}$
	$\bar{C}_1, \% \text{ мол.}$	$S_1, \% \text{ мол.}$	$\bar{C}_2, \% \text{ мол.}$	$S_2, \% \text{ мол.}$			
N ₂	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$
C ₂ H ₄	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$
AsH ₃	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$
Si ₂ H ₆ O	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$
Si ₂ H ₆	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$
CH ₃ SiH ₃	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$

и CH₃SiH₃) приведены в табл. 2. Видно, что изменение давления напуска пробы моносилана в два раза не приводит к статистически значимой разнице в результатах определения.

Таким образом, с использованием метода хромато-масс-спектрометрии и капиллярных адсорбционных хроматографических колонок GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с модифицированным силикагелем и 25 м × 0,26 мм, $d_f = 0,25$ мкм с ПТМСП расширена информация о примесном составе высокочистого моносилана, полученного по реакции силицида магния с хлористым аммонием. В моносилане идентифицированы примеси постоянных газов, углеводородов C₁ – C₃, летучих неорганических гидридов, силоксанов, гомологов моносилана, алкилсиланов. Из них впервые в данном моносилане установлены закись азота, моногерман, арсин, фосфин, алкилсиланы, трисилоксан, трисилан, тетрасилан. Исследованы состав и типичные концентрации примесей в моносилане после синтеза, в очищенном и фракциях, выделенных при его очистке. В очищенном ректификацией моносилане установлено присутствие примесей атмосферных газов, дисилана и дисилоксана с концентрациями 10^{-5} – 10^{-6} % мол. Концентрации остальных находятся на уровне ниже пределов их обнаружения.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Е. П., Лебедев Е. Н., Григораш Ю. П. и др. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов. — М.: НИИТЭХИМ, 1989. — 66 с.
- Некрасов А. В. Производство фотоэлектрических преобразователей и рынок кремниевого сырья 2006 – 2010 гг. / Технологии и конструирование электронной аппаратуры. 2006. № 4. С. 3 – 8.
- Яркин В. Н., Кисарин О. А., Реков Ю. В. и др. Кремний для солнечной энергетики: конкуренция технологий, влияние рынка, проблемы развития / Теория и практика металлургии. 2010. № 1 – 2. С. 114 – 126.
- Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червонный И. Ф. и др. Технология полупроводникового кремния. — М.: Металлургия, 1992. — 408 с.
- Сенников П. Г., Котков А. П., Адамчик С. А. и др. Примеси в моносилане, синтезированном различными методами / Неорг. материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 415 – 420.
- Крылов В. А. Анализ высокочистых летучих веществ / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 790 – 802.
- Крылов В. А. Проблемы анализа высокочистых летучих агрессивных веществ / Росс. хим. журн. 2002. Т. 44. № 4. С. 71 – 75.
- Девятых Г. Г., Зорин А. Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. — М.: Наука, 1974. — 206 с.
- Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. — Л.: Химия, 1969. — 676 с.
- Зорин А. Д., Агафонов И. Л., Ларин Н. В. и др. Анализ летучих неорганических гидридов на содержание микропримесей газо-хроматографическим и масс-спектрометрическими методами / Методы получения и анализа веществ особой чистоты. — М.: Наука, 1970. С. 146 – 152.
- Девятых Г. Г., Зорин А. Д., Фролов И. А. и др. Глубокая очистка летучих неорганических гидридов методом ректификации / Методы получения и анализа веществ особой чистоты. — М.: Наука, 1970. С. 42 – 50.
- Созин А. Ю., Буланов А. Д., Чурбанов М. Ф. и др. Примесный состав высокочистых изотопно-обогащенных моносилана и моногермана / Неорг. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 3 – 10.
- Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в изотопно-обогащенном силане / Масс-спектрометрия. 2007. № 4. С. 125 – 130.
- Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в силане природного изотопного состава и обогащенном ²⁸Si / Аналитика и контроль. 2011. Т. 5. № 4. С. 421 – 428.
- Созин А. Ю., Чернова О. Ю., Буланов А. Д. Исследование примесного состава силана, обогащенного изотопом ²⁹Si, методом хромато-масс-спектрометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 9. С. 16 – 21.
- Созин А. Ю., Чернова О. Ю., Сорочкина Т. Г. и др. Хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава силана, обогащенного изотопом ³⁰Si / Перспективные материалы. 2016. № 12. С. 72 – 78.
- Девятых Г. Г., Дианов Е. М., Буланов А. Д. и др. Получение высокочистого моноизотопного силана: ²⁸SiH₄, ²⁹SiH₄, ³⁰SiH₄ / Доклады АН. 2003. Т. 391. № 5. С. 638 – 639.
- Буланов А. Д., Трошин О. Ю., Котков А. П. и др. Получение высокочистых моноизотопных силанов ²⁹SiH₄ и ³⁰SiH₄ / Перспективные материалы. 2010. Вып. 8. С. 341 – 344.
- Воротынцев В. М., Мочалов Г. М., Нипрук О. В. Синтез моносилана методом каталитического диспропорционирования трихлорсилана в реакционно-ректификационном аппарате с рециклом / Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. Вып. 4. С. 603 – 607.
- Taylor P. A. Purification techniques and analytical methods for gaseous and metallic impurities in high-purity silane / J. Crystal Growth. 1988. Vol. 89. P. 28 – 38.
- Берёзкин В. Г., Королёв А. А., Хотимский В. С. Поли-триметилсилилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии / Доклады АН. 2000. Т. 370. С. 200 – 204.
- Крылов В. А., Созин А. Ю., Зорин В. А. и др. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты / Масс-спектрометрия. 2008. Т. 6. № 4. С. 225 – 233.

23. **Fitch W. L.** Calculation of relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules / *Anal. Chem.* 1983. Vol. 55. P. 832 – 835.
24. Основы аналитической химии. Изд. 2-е.: в 2 т. / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Высшая школа, 2000. — 351 с.
25. **Яшин Я. И., Яшин Е. Я., Яшин А. Я.** Газовая хроматография. — М.: ТрансЛит, 2009. — 528 с.
26. **de Saint Etienne C., Mettes J.** Gas phase impurities in silane determined by gas chromatography — mass spectrometry / *Analyst.* 1989. Vol. 114. P. 1649 – 1653.
27. **Воротынцев В. М., Мочалов Г. М., Матвеев А. К. и др.** Газохроматографическое определение микропримесей H_2 , O_2 , Ar , N_2 , CO , CO_2 и углеводородов в высокочистом моносилане / *Журн. аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 2. С. 178 – 181.
28. **Скосырев А. И., Пушкарев Г. В., Ермолаев С. В. и др.** Особенности газохроматографического анализа летучих гидридов квалфикации 6N4 с использованием гелиевого ионизационного детектора в режиме ионизационного усиления / *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 10. С. 910 – 916.
- lane and monogermane / *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53. N 1. P. 27 – 34.
13. **Krylov V. A., Chernova O. Yu., Sozin A. Yu.** Chromato-mass-spectrometric identification of impurities in isotopically enriched silane / *Mass-spektrometriya.* 2007. N 4. P. 125 – 130 [in Russian].
14. **Krylov V. A., Chernova O. Yu., Sozin A. Yu.** Chromatography-mass spectrometric identification of impurities in silane natural isotopic composition and enriched ^{28}Si / *Analit. Kontrol'.* 2011. Vol. 5. N 4. P. 421 – 428 [in Russian].
15. **Sozin A. Yu., Chernova O. Yu., Bulanov A. D.** Study of the impurity profile of silane enriched with isotope ^{29}Si , using gaschromatography-mass spectrometry / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 9. P. 16 – 21 [in Russian].
16. **Sozin A. Yu., Chernova O. Yu., Sorochkina T. G., et al.** Chromato-mass spectrometric study of the impurity composition of a silane, enriched with the isotope ^{30}Si / *Persp. Mater.* 2016. N 12. P. 72 – 78 [in Russian].
17. **Devyatykh G. G., Dianov E. M., Bulanov A. D., et al.** Production of high-purity monoisotopic silane: $^{28}SiH_4$, $^{29}SiH_4$, $^{30}SiH_4$ / *Dokl. Akad. Nauk.* 2003. Vol. 391. N 5. P. 638 – 639 [in Russian].
18. **Bulanov A. D., Troshin O. Yu., Kotkov A. P., et al.** Production of high-purity monoisotopic silanes $^{29}SiH_4$ and $^{30}SiH_4$ / *Persp. Mater.* 2010. Spec. Issue 8. P. 341 – 344 [in Russian].
19. **Vorotyntsev V. M., Mochalov G. M., Nipruk O. V.** Synthesis of monosilane by catalytic disproportionation of trichlorosilane in a reaction-distillation apparatus with recycle / *Zh. Prikl. Chim.* 2001. Vol. 74. Issue 4. P. 603 – 607 [in Russian].
20. **Taylor P. A.** Purification techniques and analytical methods for gaseous and metallic impurities in high-purity silane / *J. Crystal Growth.* 1988. Vol. 89. P. 28 – 38.
21. **Berezkin V. G., Korolev A. A., Khotimskii V. S.** Politrimetilsililpropin as adsorbent in capillary gas chromatography / *Dokl. Akad. Nauk.* 2000. Vol. 370. N 2. P. 200 – 204 [in Russian].
22. **Krylov V. A., Sozin A. Yu., Zorin V. A., et al.** Chromatography-mass spectrometric determination of impurities in isotopically enriched high-purity silane / *Mass-spektrometriya.* 2008. Vol. 6. N 4. P. 225 – 233 [in Russian].
23. **Fitch W. L.** Calculation of relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules / *Anal. Chem.* 1983. Vol. 55. P. 832 – 835.
24. **Zolotov Yu. A.** Fundamentals of analytical chemistry. — Moscow: Vysshaya shkola, 2000. — 351 p. [in Russian].
25. **Yashin Ya. I., Yashin E. Ya., Yashin A. Ya.** Gas chromatography. — Moscow: TransLit, 2009. — 528 p. [in Russian].
26. **de Saint Etienne C., Mettes J.** Gas phase impurities in silane determined by gas chromatography — mass spectrometry / *Analyst.* 1989. Vol. 114. P. 1649 – 1653.
27. **Vorotyntsev V. M., Mochalov G. M., Matveev A. K., et al.** Determination of trace impurities of H_2 , O_2 , Ar , N_2 , CO , CO_2 , and hydrocarbons in the high-purity monosilane by gas chromatography / *J. Anal. Chem.* 2003. Vol. 58. N 2. P. 156 – 159.
28. **Skosyrev A. I., Pushkarev G. V., Ermolaev S. V., et al.** Peculiarities of gas chromatographic analysis of 6N4 volatile hydrides using a helium ionization detector operated in the ionization amplification mode / *J. Anal. Chem.* 2017. Vol. 72. N 10. P. 1082 – 1088.

REFERENCES