

МЕТОД ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА ТРИЭТОКСИСИЛАНА

В. М. Ротштейн*, Х. Б. Ашууров, Р. Х. Ашууров

УДК 535.375.5;543.42.062

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз,
Ташкент, Узбекистан; e-mail: vladimir.rotshteyn@gmail.com

(Поступила 21 апреля 2021)

Описана методика проведения экспресс-анализа триэтоксисилана (TES) — основного промежуточного продукта химических реакций, протекающих в рамках силановой технологии синтеза поликристаллического кремния. Методика разработана на основе данных, полученных в результате комплексных аналитических исследований TES, с использованием хромато-масс-спектрометра MSD 5975C-GC 7890A и спектрометра InViaRaman, обеспечивающих построение градуировочного графика и проведение количественного экспресс-анализа TES с помощью InViaRaman без наличия стандартов.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрия, комбинационное рассеяние, триэтоксисилан, количественный и качественный экспресс-анализ, градуировочный график.

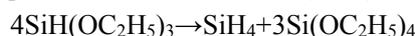
The technique of express-analysis of triethoxysilane (TES), which is the main intermediate product of chemical reactions occurring in the processes of silane synthesis, is described. The presented technique was developed on the basis of data obtained as a result of analytical studies of TES, using a MSD 5975C-GC 7890A chromato-mass spectrometer and an InViaRaman Spectrometer, which provide the construction of a calibration graph and a quantitative express-analysis TES using InVia Raman without standards.

Keywords: chromato-mass spectrometry, Raman scattering, triethoxysilane, quantitative and qualitative express analysis, calibration graph.

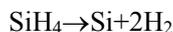
Введение. Процессы, протекающие в рамках силановой технологии получения поликристаллического кремния, представляют собой ряд химических реакций, описанных в [1—6]:
получение триэтоксисилана $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (TES):



диспропорционирование TES с образованием моносилана (SiH_4) и тетраэтоксисилана ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$):



Получение нанокристаллического кремния реализуется в результате реакции



Одним из основных промежуточных продуктов химических реакций в технологическом процессе является кремнийорганическое соединение TES, относящееся к силиловым эфирам, с формулой $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, молярной массой 164.28 г/моль и температурой кипения 134—135 °С [7]. Очевидно, что от степени чистоты TES зависит возможность получения качественного конечного продукта. Последующая очистка TES, образующегося в результате указанных выше химических реакций, представляет собой энергоемкий и длительный процесс. Поэтому определение оптимальных параметров технологического процесса, позволяющих получить наилучшие показатели количества и качества синтезируемого TES, имеет большое значение. При этом выбор оптимальных параметров технологического процесса невозможен без проведения в реальном времени экспресс-анализа количественного содержания и качества синтезируемого TES.

TRIETOXYSILANE EXPRESS ANALYSIS METHOD

V. M. Rotshteyn*, Kh. B. Ashurov, R. Kh. Ashurov (Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of the Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, Uzbekistan; e-mail: vladimir.rotshteyn@gmail.com)

Наиболее распространенный метод контроля за продуктами различных технологических процессов — хромато-масс-спектрометрия, обеспечивающая надежную идентификацию веществ по масс-спектрам и параметрам удерживания, а также высокую чувствительность их регистрации [8—10]. Данный метод представляет собой сложный с точки зрения разработки соответствующих методик измерений, а также дорогостоящий и время-затратный процесс, что не дает возможности использовать его в качестве экспресс-анализа. В связи с этим для разработки алгоритма экспресс-анализа продуктов технологических процессов в приложении к решению поставленной задачи использованы результаты комплексных исследований количественного содержания и качества TES, полученные с помощью хромато-масс-спектрометра MSD 5975C-GC 7890A фирмы Agilent Technologies и спектрометра InViaRaman Spectrometer производства компании Renishaw (Великобритания). Сопоставление результатов анализа TES, полученных с использованием указанных приборов, обеспечивает построение градуировочного графика, позволяющего проводить количественный экспресс-анализ TES без наличия стандартов.

Способ определения количественного содержания компонентов в смеси на основе интенсивности полос спектров комбинационного рассеяния (КР) исследуемых компонентов без необходимости использования стандартных растворов предложен в [11]. Отношение концентрации искомого компонента C_n к концентрации базового i -го компонента смеси C_i :

$$\frac{C_n}{C_i} = \frac{I_n \sigma_n \mu_n}{I_i \sigma_i \mu_i},$$

где $n = 1, \dots, N$, $i = 1, \dots, N$ (N соответствует общему числу компонентов смеси при $n \neq i$); I_n и I_i — интенсивности полос КР n -го и i -го компонентов смеси (как правило, доминирующего компонента); σ_n и σ_i — сечения полос КР n -го и i -го компонентов; μ_n и μ_i — молекулярные массы n -го и i -го компонентов.

В результате анализа данного способа определения количественного содержания компонентов в смеси можно сделать вывод о его успешном использовании для простых смесей, состоящих из двух компонентов. Для многокомпонентных смесей корректный количественный анализ, безусловно, необходимо проводить с учетом в расчетах не только интенсивности полос КР базового доминирующего компонента, но и вклада в формирование спектра КР всех остальных компонентов смеси с соответствующими сечениями полос КР и молекулярными массами, что затруднительно. Предлагаемый нами способ построения градуировочного графика на основе результатов предварительных исследований TES с помощью хромато-масс-спектрометра обеспечивает проведение экспресс-анализа TES с помощью спектрометра InViaRaman для любых сложных смесей.

Результаты и их обсуждение. Хромато-масс-спектрометрический метод контроля количественного содержания и качества TES осуществлен с использованием хромато-масс-спектрометра MSD 5975C-GC 7890A (MSD-GC), предназначенного для анализа смесей главным образом органических веществ и определения следовых количеств веществ в объеме жидкости. Для измерения хромато-масс-спектров образцов, содержащих TES, разработан метод, учитывающий индивидуальные характеристики исследуемого продукта. В измерениях использована функция Extracted Ion Chromatograms (хроматограммы извлеченных ионов) программного обеспечения MSD-GC, позволяющая получить хроматограмму ионов, соответствующих $164m/z$, и масс-спектр TES. При этом указанная масса преобразуется в диапазон $(-0.3 \div +0.7)m/z$, благодаря чему автоматически компенсируется дефицит массы, а хроматограмма может быть проинтегрирована тем же способом, что и зарегистрированная по полному ионному току. Данные количественного анализа и библиотечного поиска образца, содержащего TES, представлены в табл. 1.

В результате качественных и количественных исследований определено содержание 31.7 % TES в образце, что указывает на нерентабельность его использования для дальнейшей переработки с целью получения чистого моносилана. Аналогичные исследования количественного содержания и качества TES в подобном образце, полученном в технологическом процессе, проведены после корректировки ряда технических параметров технологического процесса. Данные количественного анализа и библиотечного поиска образца представлены в табл. 2.

Результаты качественного и количественного исследования образца, полученного в технологическом процессе синтеза моносилана, после корректировки ряда технических параметров процесса показывают содержание 54.9 % TES в образце, что указывает на возможность его использования для дальнейшей переработки с целью получения качественного конечного продукта. По описанной выше

Т а б л и ц а 1. Результаты количественного анализа и библиотечного поиска образца, содержащего TES

Пик	Время удерживания, мин	Библиотека/Наименование вещества	Регистрационный номер CAS/Качество соответствия	Высота пика	Скорректированная площадь	% от общей площади
3	3.830	C:\Database\W9N11.L Silane, triethoxyethyl \$a 15 (Silane)	000078-07-9 83	43190657	798066276	9.355
4	3.885	C:\Database\W9N11.L Silane, triethoxyethyl \$a 15 (Silane)	000078-07-9 95	44610614	1911214962	22.404

Т а б л и ц а 2. Результаты количественного анализа и библиотечного поиска образца, содержащего TES, полученного в технологическом процессе, после корректировки технических параметров процесса

Пик	Время удерживания, мин	Библиотека/Наименование вещества	Регистрационный номер CAS/Качество соответствия	Высота пика	Скорректированная площадь	% от общей площади
3	2.679	C:\Database\W9N11.L Silane, triethoxyethyl \$a 15 (Silane)\$ Triethoxysilfne	000998-30-1 97	55199813	3893429891	54.874

методике с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent MSD 5975C-GC 7890A исследованы 10 образцов с различным содержанием TES. Получены следующие результаты (% содержания продукта в образце): 31.7, 35.2, 37.5, 39.3, 43.2, 44.8, 48.4, 51.2, 51.8, 54.9.

В рамках решения задачи по разработке режима экспресс-анализа указанные образцы исследованы также с использованием спектрометра InViaRaman (Renishaw, Великобритания). Прибор обладает высокими техническими характеристиками: уникальным разрешением лучше, чем 0.5 см^{-1} , в видимом диапазоне, хорошим соотношением сигнал/шум, возможностью работы в акустической области спектра от 1 см^{-1} , воспроизводимостью лучше, чем 0.1 см^{-1} . Исследования с использованием спектрометра InViaRaman демонстрируют значительно меньшую энерго- и время-затратность по сравнению с хромато-масс-спектральным методом, что важно для исследований в режиме экспресс-анализа. На рис. 1 представлены спектры КР образцов, содержащих, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 31.7 и 54.9 % TES, полученные на спектрометре InViaRaman.

С использованием результатов экспериментальных работ, посвященных определению характеристических полос органических соединений (см., например, [12—21]), расшифровка основных характеристических полос колебательного спектра образца, содержащего, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 31.7 % TES, следующая: полоса с максимумом $\nu = 560 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям Si-H-групп; $\nu = 721 \text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям Si-O-Si-групп; $\nu = 910 \text{ см}^{-1}$ — валентным колебаниям Si-OH-групп; $\nu = 2248 \text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям Si-H-групп; с максимумами $\nu = 2720, 2810, 2929$ и 2960 см^{-1} — валентным колебаниям C-H-групп.

С учетом экспериментальных результатов [8—16] можно предположить, что за присутствие TES в исследуемом образце ответственны полосы в диапазонах $400\text{—}1000$ и $2100\text{—}2400 \text{ см}^{-1}$, а именно с максимумами $\nu = 560, 721, 910$ и 2248 см^{-1} . Расшифровка основных характеристических полос полученного спектра КР образца, содержащего 54.9 % TES, следующая: полоса с максимумом $\nu = 557 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям Si-H-групп; $\nu = 722 \text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям Si-O-Si-групп; $\nu = 911 \text{ см}^{-1}$ — валентным колебаниям Si-OH-групп; $\nu = 2250 \text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям Si-H-групп; $\nu = 2800, 2888, 2929$ и 2975 см^{-1} — валентным колебаниям C-H-групп.

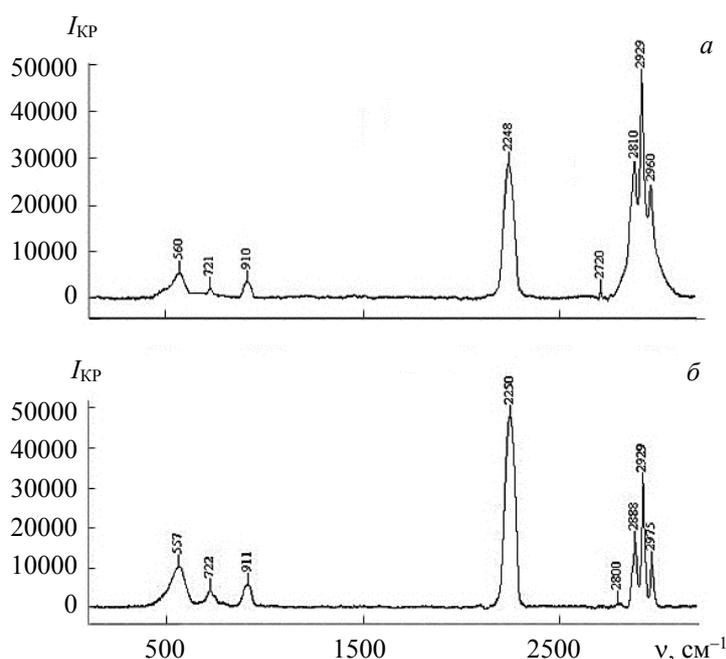


Рис. 1. Спектры КР образцов, содержащих, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 31.7 (а) и 54.9 % TES (б)

При сравнительном анализе спектров КР, представленных на рис. 1, виден существенный рост интенсивностей полос в диапазонах 400—1000 и 2100—2400 см^{-1} спектра КР образца, содержащего 54.9 % TES. Это является дополнительным подтверждением того, что полосы в диапазонах 400—1000 и 2100—2400 см^{-1} ответственны за присутствие TES в образце. Также наблюдается практическое постоянство положения главных полос для каждого типа спектра, не зависящее от концентрации TES. Из этого можно предположить, что изменение концентрации TES в образцах не приводит к существенному изменению типов молекул, а влияет лишь на количественное распределение доли молекул, относящихся к той или иной группе. Для демонстрации существенного изменения интегральной интенсивности полос в диапазонах 400—1000 и 2100—2400 см^{-1} спектра КР от образца, содержащего 31.7 % TES, к образцу с 54.9 % TES на рис. 2 представлены спектры КР и результаты интегрирования спектров КР по данным диапазонам. Результаты интегрирования спектров КР показывают существенный рост (в 1.74 раза) интегральной интенсивности полос, ответственных за присутствие TES, для спектра КР образца с 54.9 % TES (рис. 2, б) относительно спектра КР образца с 31.7 % TES (рис. 2, а). С учетом того что результаты сравнительного анализа спектров КР 10 образцов полностью согласуются с результатами хромато-масс-спектрального анализа, можно сделать вывод, что качественный анализ образца может быть дополнен количественным анализом путем сопоставления интегральных интенсивностей полос, ответственных за присутствие TES.

Для реализации количественного анализа содержания TES в режиме экспресс-анализа с использованием спектрометра InViaRaman на основании экспериментальных данных исследований 10 образцов построен соответствующий градуировочный график. В процессе обработки экспериментальных результатов для исключения побочных факторов интегральные интенсивности полос Si-H (I_{SiH}), Si-O-Si (I_{SiOSi}) и Si-OH (I_{SiOH}) в диапазоне 400—1000 см^{-1} и Si-H (I_{SiH}) в диапазоне 2100—2400 см^{-1} нормировались на суммарную интенсивность полос ($I_{\text{SiH}} + I_{\text{SiOSi}} + I_{\text{SiOH}} + I_{\text{CH}}$) в диапазоне 400—3200 см^{-1} . Зависимость отношения интегральных интенсивностей $(I_{\text{SiH}} + I_{\text{SiOSi}} + I_{\text{SiOH}})/(I_{\text{SiH}} + I_{\text{SiOSi}} + I_{\text{SiOH}} + I_{\text{CH}})$ от концентрации TES в образцах (рис. 3) демонстрирует высокую точность аппроксимации линейными функциями. Точность определения концентрации TES с использованием данного метода по формуле $((M_{\text{теор}} - M_{\text{практ}})/M_{\text{теор}})100\%$ составляет 0.4—0.5 %.

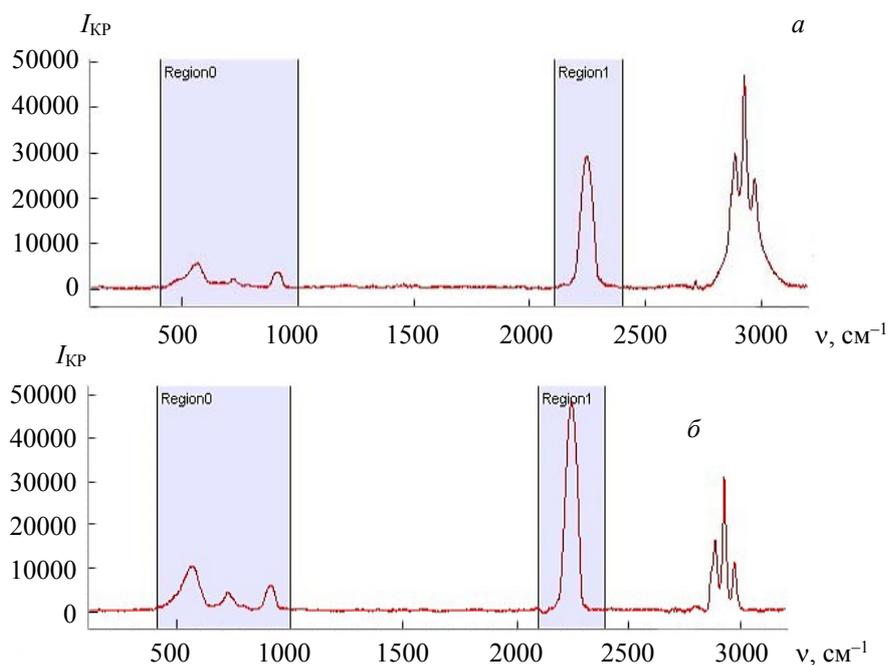


Рис. 2. Спектры КР образцов, содержащих, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 31.7 (а) и 54.9 % TES (б), с результатами интегрирования по диапазонам 400—1000 и 2100—2400 cm^{-1}

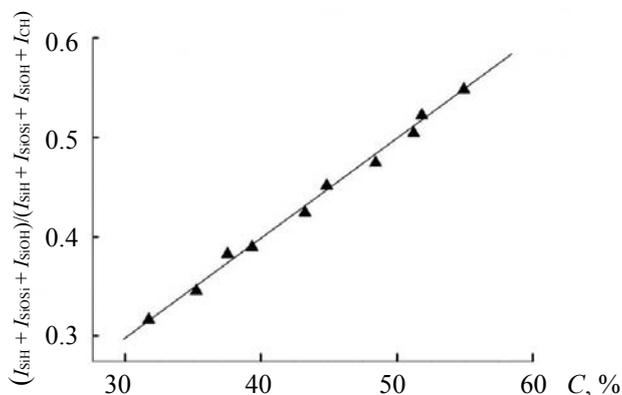


Рис. 3. Зависимость отношения интегральных интенсивностей $(I_{SiH} + I_{SiOSi} + I_{SiOH}) / (I_{SiH} + I_{SiOSi} + I_{SiOH} + I_{CH})$ от концентрации TES в образцах

Заключение. Максимумы компонент спектров КР исследуемых образцов с различным содержанием триэтоксисилана демонстрируют практически постоянное положение главных полос для каждого типа спектра, не изменяющееся при увеличении концентрации искомого вещества. Из этого можно предположить, что изменение концентрации вещества в образцах не приводит к существенному изменению типов молекул, а влияет лишь на количественное распределение доли молекул, относящихся к той или иной группе. В качестве базовых величин для построения градуировочных графиков, предназначенных для определения количественных характеристик исследуемого продукта, служат результаты количественного анализа, полученные хромато-масс-спектрометрическим методом. Непосредственно построение градуировочных графиков проводилось с использованием спектров КР на основе сопоставления результатов интегрирования площадей спектральных полос, отвечающих за присутствие данного продукта, и результатов количественного анализа, полученных на MSD-GC. Показана возможность проведения исследований триэтоксисилана с помощью спектро-

метра InViaRaman в экспрессном режиме с использованием методик, сформированных и оптимизированных с учетом аналитических возможностей прибора и характерных особенностей анализируемого вещества. Своевременно полученные результаты экспресс-анализа триэтоксисилана обеспечивают возможность внесения в реальном времени необходимых корректив в параметры, применяемые в технологическом процессе, с целью их оптимизации и получения качественного конечного продукта. Предлагаемая методика построения градуировочных графиков в сочетании с важными для реализации режима экспресс-анализа эксплуатационными характеристиками спектрометра InViaRaman, такими как малое время измерения и практически полное отсутствие требований к пробоподготовке, полностью обеспечивает проведение количественного экспресс-анализа триэтоксисилана без стандартных расстановок.

Оригинальная методика экспресс-анализа, достоверность использования которой основана на учете общеизвестных аналитических методов исследования, общепринятых научных подходов, выборе способов пробоподготовки и определении методов анализа результатов, может применяться как универсальная модель исследований такого рода не только в приложении к поставленной задаче, но и для решения широкого круга научных и прикладных задач.

- [1] **Kh. Ashurov, V. Rotshteyn, Se In Yang, Yong Kim, B. Abdurakhmanov, A. Salimboev.** Method for Preparing Trialkoxysilane, Patent EP 2 754 664 (B1), Pub. Date: 28.12.2016, Bulletin 2016/52 (2016)
- [2] **Se In Yang, Kh. Ashurov, V. Rotshteyn, Yong Kim, Sh. Salikhov.** Method for Preparing Trialkoxysilane, Patent US9156861 B2, Pub. Date: October. 13, 2015 (2015)
- [3] **Kh. Ashurov, V. Rotshteyn, Se In Yang, Yong Kim, Kyung Kim.** A Method for Preparing Monosilane by Using Trialkoxysilane, Patent KR101532142 (B1), Pub. Date: June 26, 2015 (2015)
- [4] **Kh. Ashurov, V. Rotshteyn, Taek Kim, Yong Kim, Kyung Kim, Deok Kim, Sh. Salikhov, R. Ashurov.** A Method for Preparing Monosilane by Using Trialkoxysilane, Patent EP 2 905 258 (A1), Pub. Date: August 12, 2015 Bulletin 2015 (33) (2015)
- [5] **Kh. Ashurov, V. Rotshteyn, Se In Yang, Kyung Kim, Yong Kim.** A Method for Preparing Monosilane, Patent JP 6014771 (B2), Pub. Date: 2016.10.25 (2016)
- [6] **Kh. Ashurov, V. Rotshteyn, Taek Joong Kim, Yong Kim, Kyung Yeol Kim, Deok Yun Kim, Sh. Salikhov, R. Ashurov.** A Method for Preparing Monosilane by Using Trialkoxysilane, Patent US9278864 (B2), Pub. Date: March 8, 2016 (2016)
- [7] Химическая энциклопедия, под ред. Н. С. Зефирова, Москва (1995)
- [8] **А. Ю. Созин, В. А. Крылов, О. Ю. Чернова, Т. Г. Сорочкина, А. Д. Буланов, О. Ю. Трошин, А. П. Котков, Н. Д. Гришнова, А. И. Скосырев.** Журн. аналит. химии, **75**, № 11 (2020), 1040—1048
- [9] **В. Г. Бондалетов, А. А. Троян, Н. О. Кухленкова, Р. Я. Дебердеев.** Вестн. Казан. технол. ун-та, **17**, № 18 (2014) 21—24
- [10] **В. А. Крылов, О. Ю. Чернова, А. Ю. Созин.** Масс-спектрометрия, **4**, № 2 (2007) 125—130
- [11] **P. A. Volkov, V. V. Fadeev.** Method for Determination of Quantitative Content of Content of Components in Mixture, Patent RU 2352920, Pub. Date: 20.04.2009 (2009)
- [12] **Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер.** Определение строения органических соединений, Москва, Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний (2006)
- [13] **Л. Беллами.** Инфракрасные спектры сложных молекул, Москва, Иностран. лит. (1963)
- [14] **Л. Беллами.** Новые данные по ИК спектрам сложных молекул, Москва, Мир (1971)
- [15] **К. Накамото.** ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, Москва, Мир (1991)
- [16] **Б. Н. Тарасевич.** ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы, Москва, МГУ (2012)
- [17] **Дж. Бранд, Г. Эглинтон.** Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry, пер. с англ. М. Ю. Корнилова, В. А. Чуйгука, под ред. Ю. Н. Шейнкера, Москва, Мир (1967) 127—135
- [18] **C. A. M. Mulder, A. A. J. M. Damen.** J. Non-Cryst. Solids, **93** (1987) 387—394
- [19] **C. A. M. Mulder.** J. Non-Cryst. Solids, **95-96** (1987) 303—310
- [20] **C. L. Frye, W. T. Collins.** J. Am. Chem. Soc., **92** (1970) 5586—5588
- [21] **M. Pauthe, J. Phalippou, R. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux.** J. Non-Cryst. Sol., **113** (1989) 21—30