

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ТРИЭТОКСИСИЛАНА И ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МОНОСИЛАНА

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

УДК 535.375.5;543.42.062

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2021-88-6-962-966>

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

(Поступила 30 августа 2021)

Описана методика экспресс-анализа продуктов технологических процессов, разработанная с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света. Анализ спектров комбинационного рассеяния включает в себя расшифровку спектральных полос с учетом характеристических частот колебательных спектров органических соединений, а также определение интегральных интенсивностей в соответствующих спектральных диапазонах. На примере процедуры контроля в реальном времени за протеканием технологического процесса синтеза моносилана осуществлен экспресс-анализ тетраэтоксисилана — побочного продукта данного технологического процесса. Продемонстрированы существенные преимущества экспресс-анализа, обеспечивающие контроль за штатным ходом технологического процесса и получение результатов, позволяющих вносить корректировки в технологическую схему процесса с целью его оптимизации.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрия, комбинационное рассеяние света, триэтокси-силан, тетраэтокси-силан, количественный и качественный экспресс-анализ, градуировочный график, оптимизация технологического процесса.

A technique for the express analysis of the products of technological processes is described, which was developed using the Raman spectroscopy method. The analysis of the Raman spectra includes the interpretation of the spectral bands, taking into account the values of the characteristic frequencies of the vibrational spectra of organic compounds, as well as the determination of the integral intensities of the corresponding spectral ranges. By example of the real time control procedure for the technological process of monosilane synthesis, the express analysis of tetraethoxysilane, which is a by-product of this technological process, is carried out. Significant advantages of using the express analysis method are demonstrated, which provide control over the normal course of the technological process and obtaining results that allow making adjustments to the process flow diagram in order to optimize it.

Keywords: chromatography-mass spectrometry, Raman scattering, triethoxysilane, tetraethoxysilane, quantitative and qualitative express analysis, calibration graph, process optimization.

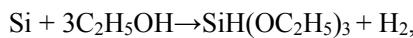
Введение. Практически любая производственная деятельность связана с использованием технологических процессов. Технологические процессы, как правило, сопровождаются химическими реакциями, в результате которых образуются соответствующие продукты. В ходе реализации технологических процессов возникает необходимость решения задач, во-первых, контроля за протеканием химических реакций в соответствии с установленными регламентом нормами, что является одним из основных условий получения качественного конечного продукта, во-вторых, поиска путей оптимизации технологического процесса с целью повышения его эффективности и рентабельности.

EXPRESS ANALYSIS OF TRIETHOXYSILANE AND TETRAETHOXYSILANE USING THE RAMAN SPECTROSCOPY METHOD FOR OPTIMIZATION OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF MONOSILANE SYNTHESIS

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)

В настоящей работе задача контроля за процессом протекания химических реакций решается с помощью разработанной методики реализации режима экспресс-анализа качественных и количественных характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов технологического процесса в отсутствие стандартов с использованием результатов комплексных аналитических исследований, проводимых с помощью хромато-масс-спектрометра Agilent Technologies MSD 5975C-GC 7890A (MSD-GC) и КР-спектрометра InViaRaman (Renishaw, Великобритания) [1, 2]. Решение второй, не менее важной задачи по оптимизации технологического процесса осуществляется на основе анализа результатов аналитических исследований, полученных при решении первой задачи. Цель работы — решение указанных задач на примере силановой технологии получения поликристаллического кремния.

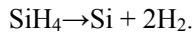
Характерными особенностями разработанной и реализованной в ИИПиЛТ АН РУз силановой технологии получения поликристаллического кремния [3—5] являются непрерывный режим технологического процесса синтеза алкосиланов, непрерывная активация реакционной среды при синтезе алкосиланов, а также исключение накопления вредных примесей, которые могут выступать катализаторами побочных реакций [1, 2]. Процесс синтеза моносилана в рамках силановой технологии получения поликристаллического кремния представляет собой ряд химических реакций [3—5]: получение триэтоксисилана (TES) $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$



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



Получение нанокристаллического кремния реализуется в результате реакции



Основными промежуточными продуктами химических реакций в данном технологическом процессе являются TES и TEOS. Очевидно, что от степени чистоты этих продуктов зависит возможность получения чистого конечного продукта — моносилана. Последующая очистка до химически чистого состояния TES и TEOS, образующихся в результате указанных химических реакций, представляет собой энергоемкий и длительный процесс, поэтому определение оптимальных параметров технологического процесса, позволяющих получить наилучшие показатели количества и качества синтезируемых TES и TEOS, имеет большое значение.

Постановка задачи. Для успешного решения задачи по оптимизации технологического процесса синтеза моносилана особое внимание должно быть уделено получению максимально возможного количества TES, непосредственно участвующего в синтезе моносилана, при этом TEOS в рассматриваемом процессе является лишь побочным продуктом. Процесс использования кремния в технологическом процессе синтеза моносилана может быть описан следующим уравнением:

$$m_{\text{Si}} = k_1 m_{\text{TES}} + k_2 m_{\text{TEOS}},$$

где m_{TES} и m_{TEOS} — массы TES и TEOS, полученных в единицу времени в результате прямой реакции; коэффициенты k_1 и k_2 учитывают расход кремния при синтезе TES и TEOS.

Таким образом, для получения максимально возможного выхода TES необходимо использовать набор параметров технологического процесса, который соответствует минимальному выходу TEOS. Для определения такого набора параметров необходимо проведение аналитических исследований продуктов технологических процессов в режиме экспресс-анализа, обеспечивающего получение качественных и количественных характеристик исследуемых продуктов в реальном времени непосредственно в ходе технологического процесса.

Результаты и их обсуждение. Для решения поставленной задачи использована методика экспресс-анализа качественных и количественных характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов технологического процесса в отсутствие стандартов на основе анализа результатов комплексных аналитических исследований, проводимых с помощью хромато-масс-спектрометра MSD-GC и КР-спектрометра [1, 2]. Методом хромато-масс-спектрометрии с помощью хромато-масс-спектрометра MSD-GC предварительно исследованы две партии по 10 образцов реакционной массы каждая, содержащих TES и TEOS. Результаты представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Результаты (%) количественного анализа образцов, содержащих TES и TEOS, полученные с использованием спектрометра MSD-GC

Продукт	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TES	31.7	35.2	37.5	39.3	43.2	44.8	48.4	51.2	51.8	54.9
TEOS	8.5	9.6	10.1	11.2	12.4	18.4	22.8	28.6	30.5	31.6

Реализация режима экспресс-анализа, подробно описанного в [1, 2], представляется последовательностью действий.

1. Анализ партии образцов с помощью MSD-GC, дающий количественные данные по определяемому веществу.

2. Анализ образцов с помощью КР-спектрометра. Определяются интегральные интенсивности полос спектров комбинационного рассеяния (КР), отвечающих за присутствие исследуемого вещества в образце.

На рис. 1 представлены спектры КР образцов, показавших в процессе хромато-масс-спектрального анализа на MSD-GC содержание TEOS 8.5 и 31.6 %. С учетом результатов экспериментальных работ по определению характеристических полос органических соединений (см., например, [6—14]) проведена расшифровка основных полос колебательных спектров. Полосы с максимумами 485 и 486 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям Si-OH-групп, 965 и 971 cm^{-1} — комбинации деформационных колебаний Si-H-групп и валентных колебаний Si-OH-групп, полосы с максимумами 2718, 2868, 2927, 2928, 2974 и 2975 cm^{-1} — валентным колебаниям C-H-групп. На основе идентификации спектров КР, проведенной с учетом [6—14], можно предположить, что за присутствие TEOS в образце ответственны полосы в диапазоне 350—1100 cm^{-1} , а именно полосы с максимумами 485, 486, 965 и 971 cm^{-1} .

На рис. 2 представлены спектры КР образцов, содержащих по данным хромато-масс-спектрального анализа 8.5 и 31.6 % TEOS, и результаты интегрирования спектра в диапазоне 350—1100 cm^{-1} . Видно существенное изменение интегральной интенсивности полос в указанном диапазоне от образца с содержанием TES 8.5 % к содержащему 31.6 %.

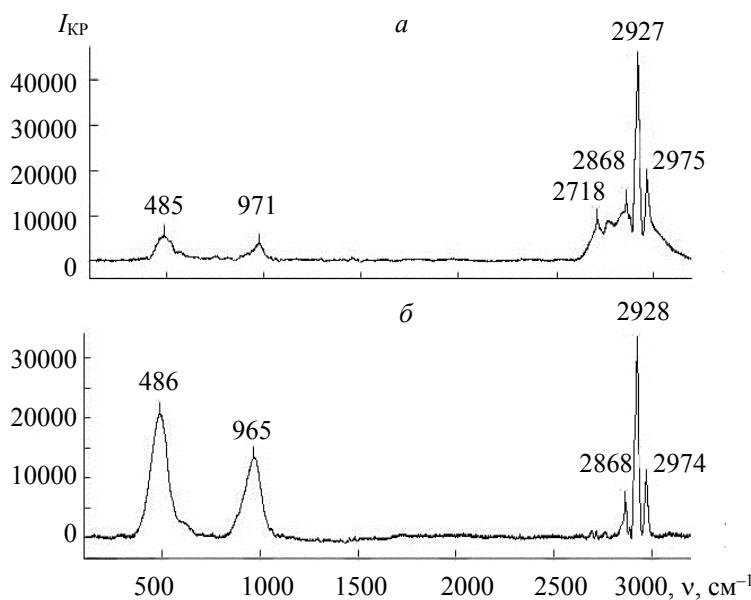


Рис. 1. Спектры КР образцов, содержащих, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 8.5 (a) и 31.6 % TEOS (b)

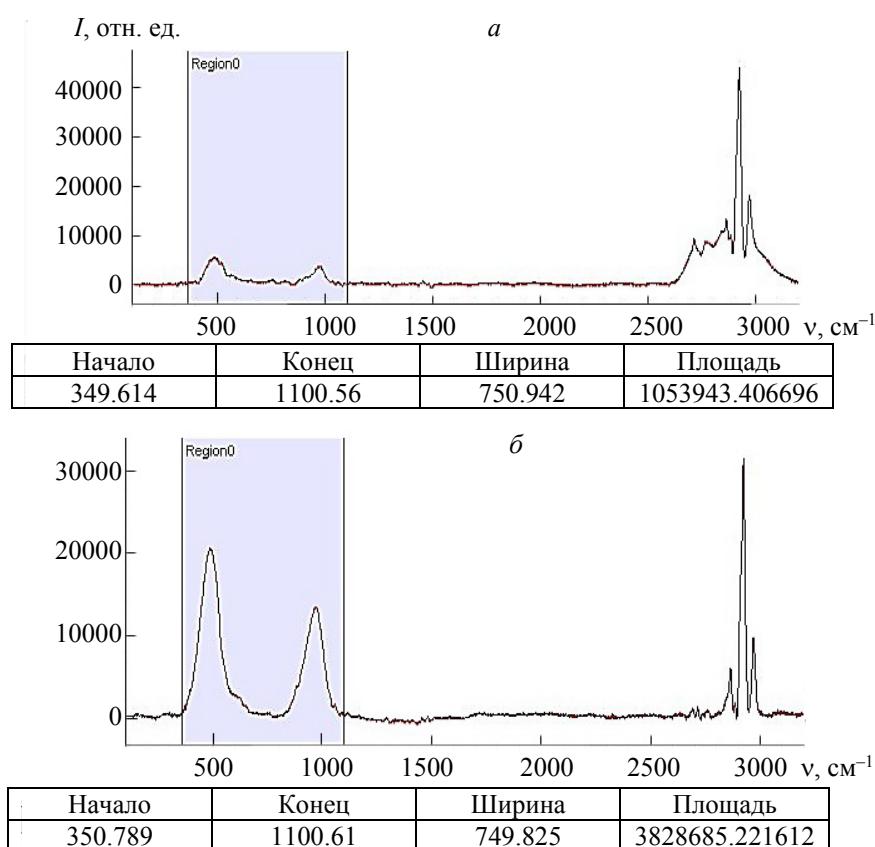


Рис. 2. Спектры КР образцов, содержащих, по данным хромато-масс-спектрального анализа, 8.5 (а) и 31.6 % TEOS (б), и результаты интегрирования спектра в диапазоне 350—1100 см⁻¹

3. Сопоставление данных, полученных из спектров КР исследуемых образцов, с полученными с помощью MSD-GC.

4. Построение на основании анализа экспериментальных данных градиуровочного графика, который позволяет осуществить экспресс-анализ образцов на количественное содержание исследуемого вещества методом КР с помощью спектрометра КР без использования сложного, дорогостоящего и время-затратного хромато-масс-спектрального метода с помощью MSD-GC.

На рис. 3 представлен градиуровочный график, обеспечивающий возможность количественного экспресс-анализа образцов на содержание TEOS с использованием спектрометра InViaRaman в отсутствие стандартов, при построении которого для исключения побочных факторов интегральные интенсивности полос Si-H (I_{SiH}) и Si-OH (I_{SiOH}) в диапазоне 350—1100 см⁻¹ нормировались на суммарную интенсивность полос ($I_{\text{SiH}} + I_{\text{SiOH}} + I_{\text{CH}}$) в диапазоне 350—3200 см⁻¹.

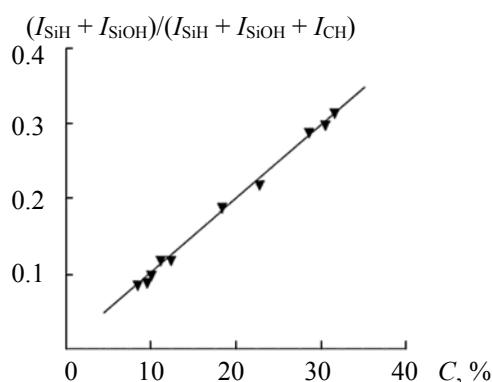


Рис. 3. Зависимость отношения интегральных интенсивностей $(I_{\text{SiH}} + I_{\text{SiOH}})/(I_{\text{SiH}} + I_{\text{SiOH}} + I_{\text{CH}})$ от концентрации TEOS в образцах

Прикладные возможности методики режима экспресс-анализа использованы для получения и анализа результатов исследования серии образцов реакционной массы, формируемой в технологическом процессе синтеза моносилана, на содержание TES и TEOS. Отбор образцов проводился при пошаговом изменении параметров технологического процесса, что позволило определить условия, обеспечивающие максимально возможный выход TES при минимальном выходе TEOS. Использование такого режима значительно упрощает схему технологического процесса. Оптимизация технологического процесса основана на исключении необходимости сепарации TEOS из реакционной массы, так как, согласно результатам экспресс-анализа, содержание TEOS в реакционной массе в рассматриваемых условиях не представляет практической ценности.

Заключение. В рамках использования методики экспресс-анализа на базе спектроскопии комбинированного рассеяния света исследованы образцы реакционной массы, формируемой в технологическом процессе синтеза моносилана, на содержание тетраэтоксисилана. Анализ полученных спектров осуществлен путем расшифровки полос с учетом характеристических частот колебательных спектров органических соединений, а также определения интегральных интенсивностей в соответствующих диапазонах. Разработанная методика, предусматривающая построение градуировочных графиков на основе данных предварительно проведенного хромато-масс-спектрального анализа, обеспечивает осуществление чувствительного, простого и достоверного количественного экспресс-анализа с помощью только КР-спектрометра, требующего значительно меньших энергетических и временных затрат по сравнению с MSD-GC, и без необходимости использования стандартных растворов. Продемонстрирована возможность проведения исследований в режиме экспресс-анализа для контроля в реальном времени за качественными и количественными характеристиками продуктов технологического процесса синтеза моносилана с целью как определения пакета технических параметров процесса, соответствующих оптимальному выходу анализируемого продукта, так и оптимизации схемы технологического процесса. На примере продуктов технологического процесса синтеза моносилана продемонстрирована возможность использования данной оригинальной методики проведения экспресс-анализа без наличия стандартов для решения широкого круга как научных, так и прикладных задач, в том числе оптимизации различных технологических процессов.

- [1] **В. М. Ротштейн, Х. Б. Ашурев, Р. Х. Ашурев.** Uzbek J. Phys., **22**, № 5 (2020) 314—324, <https://doi.org/10.52304/v22i5.197>
- [2] **В. М. Ротштейн, Х. Б. Ашурев, Р. Х. Ашурев.** Журн. прикл. спектр., **88**, № 4 (2021) 550—555, <https://doi.org/10.1007/s10812-021-01232-1>
- [3] **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)
- [4] **Kh. Ashurov, V. Rotshteyn, Se In Yang, Kyung Kim, Yong Kim.** A Method for Preparing Monosilane, Patent JP 6014771 (B2), Pub. Date: 25.10.2016 (2016)
- [5] **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)
- [6] **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. анализ. химии, **75**, № 11 (2020) 1040—1048
- [7] **В. Г. Бондалетов, А. А. Троян, Н. О. Кухленкова, Р. Я. Дебердеев.** Вестн. Казан. технол. ун-та, **17**, № 18 (2014) 21—24
- [8] **В. А. Крылов, О. Ю. Чернова, А. Ю. Созин.** Масс-спектрометрия, **4**, № 2 (2007) 125—130
- [9] **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)
- [10] **Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер.** Определение строения органических соединений, Москва, Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний (2006)
- [11] **Л. Беллами.** Инфракрасные спектры сложных молекул, Москва, Иностр. лит. (1963)
- [12] **Л. Беллами.** Новые данные по ИК спектрам сложных молекул, Москва, Мир (1971)
- [13] **К. Накамото.** ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, Москва, Мир (1991)
- [14] **Б. Н. Тарасевич.** ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы, Москва, МГУ (2012)