

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ТРИХЛОРСИЛАНА И ЧЕТЫРЁХХЛОРИСТОГО КРЕМНИЯ К АТОМНО-ЭМИССИОННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПРИМЕСЕЙ

**С.К. Струневич<sup>1</sup>, И.Е. Васильева<sup>2</sup>, О.А. Пройдакова<sup>2</sup>,  
Е.В. Шабанова<sup>2</sup>, А.А. Джугашвили<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ООО «Усолье-Сибирский Силикон»  
г. Усолье-Сибирское, Иркутская обл., п/о 8, а/я 100  
[nio@silicon.nitol.ru](mailto:nio@silicon.nitol.ru)

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИГХ СО РАН)  
г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А  
[vasira@igc.irk.ru](mailto:vasira@igc.irk.ru)

Поступила в редакцию 26 января 2012

В статье рассмотрены некоторые особенности пробоподготовки трихлорсилана и тетрахлорида кремния при определении примесей на уровне содержаний  $10^{-8}$ - $10^{-5}$  мас. % методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом. Изучены условия отгонки основы для получения концентратов элементов-примесей на графитовом порошке. Даны рекомендации по выполнению аналитических процедур в зависимости от величины аналитической навески, условий и скорости отгонки основы в присутствии раствора маннита, чистоты реактивов и способов подготовки химической посуды. Использование единой процедуры пробоподготовки для последующего одновременного определения 22 элементов, включая бор и фосфор, обеспечило повышение производительности работ. Результаты исследований включены в аттестованную методику количественного химического анализа трихлорсилана и кремния четыреххлористого.

**Ключевые слова:** трихлорсилан, четырёххлористый кремний, концентрирование примесей отгонкой основы

**Струневич Софья Константиновна** – ведущий инженер ООО «Усолье-Сибирский Силикон».

**Область научных интересов:** аналитическая химия высокочистых веществ, спектральные методы анализа.

Автор четырёх печатных работ.

**Васильева Ирина Евгеньевна** – доктор технических наук, заведующая лабораторией оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН.

**Область научных интересов:** аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор более 150 печатных работ.

**Пройдакова Ольга Анатольевна** – старший научный сотрудник ИГХ СО РАН, кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор более 75 печатных работ.

**Шабанова Елена Владимировна** – старший научный сотрудник ИГХ СО РАН, кандидат технических наук.

**Область научных интересов:** многоэлементные спектральные методы анализа, хемометрика.

Автор более 100 печатных работ.

**Джугашвили Александр Александрович** – инженер химик I категории ООО «Усолье-Сибирский Силикон».

**Область научных интересов:** аналитическая химия высокочистых веществ, дуговой атомно-эмиссионный анализ.

Автор трёх печатных работ.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время доминирующей технологией получения поликристаллического кремния (ПКК) является процесс водородного восстановления трихлорсилана – Сименс-процесс [1-3]. Качество ПКК в наибольшей степени зависит от содержания элементов-примесей в исходном сырье – трихлорсилане (ТХС) или четырёххлористом кремнии (ЧХК). ТХС получают в ходе химической реакции металлургического кремния с хлористым водородом или методом низкотемпературного каталитического гидрирования ЧХК. Высокие содержания микропримесей в ТХС и ЧХК приводят к ухудшению качества ПКК, что значительно осложняет его дальнейшую переработку и ограничивает сферы применения. В ходе технологического процесса получения исходного сырья необходим постоянный контроль содержания элементов-примесей на уровне  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  мас. % [4-6], поэтому к аналитической процедуре, используемой посуде и химическим реактивам предъявляются требования, обеспечивающие снижение вероятности внесения загрязнения на стадии подготовки пробы.

Существует ряд нормативных документов [4, 7-9] и исследований [10-18], рекомендующих выполнение процедуры определения примесей в ТХС и ЧХК. Обычно методики основаны на предварительном концентрировании примесей путем удаления отгонкой основного элемента (кремния) в виде тетрагидрида-тетрафторида, получении концентрата и его анализе методами атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной, рентгенофлуоресцентной, масс-спектрометрии и т.д. При оценке применимости методических приёмов, рекомендуемых в нормативной документации, в производственной лаборатории можно отметить ряд ограничений. По методике [7] из концентратов на графитовом порошке с добавкой хлористого натрия выполняется атомно-эмиссионное определение 17 элементов (Al, Bi, Fe, Au, Cd, Ca, Co, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Ag, Sb, Ti, Cr и Zn) в интервалах  $1 \cdot 10^{-9}$ - $4 \cdot 10^{-7}$  –  $1 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-6}$  мас. %. Для определения бора и фосфора, содержание которых в ТХС и ЧХК жёстко регламентируется, разработаны отдельные методики анализа [4, 8, 9]. По методике [8] определение бора тоже выполняется методом атомно-эмиссионной спектрографии, однако концентрат на графитовом порошке готовится индивидуально в присутствии маннита, который образует с бором труднотлетучее комплексное соединение [10], что позволяет избежать потерь бора при отгонке основы. Для определения фосфора рекомендовано экстракционно-колориметрическое определение по интенсивности окраски восстановленной молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты в экстракте метилизобутилкетона

с бутилацетатом [4, 9]. Выполнение анализа каждой пробы с использованием трех методик существенно снижает производительность, что нежелательно в производственных условиях. При появлении в ИГХ СО РАН спектрального оборудования с фотоэлектрической регистрацией и компьютерной обработкой спектра [18] стало возможным за счёт применения специальных методических приёмов одновременное определение Al, V, Fe, Ca, Mg, Mn, Cu, Ni, Cr, Co, Sn, Pb, Sb, Ti и Zn, включая бор, фосфор и натрий. Таким образом, для разработки методики одновременного определения нормируемых микропримесей в ТХС [19] потребовалась модификация процедуры пробоподготовки.

Статья демонстрирует возможность дальнейшего расширения списка одновременно определяемых микропримесей, которые при отгонке основы совместно сорбируются на графитовом коллекторе. В ходе унификации процедуры пробоподготовки проведена оценка влияния скорости отгонки основы в присутствии маннита на сорбцию других элементов и, в итоге, на погрешность результатов анализа. Кроме этого, рассмотрено влияние факторов и приёмов, обеспечивающих снижение величины контрольного опыта и нижней границы определения содержания примесных элементов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах были использованы кислоты высокой степени чистоты: азотная ос.ч. 27-4 (Реахим, Москва) и фтористоводородная ос.ч. 27-5 (СигмаТек, Химки); деионизованная вода (удельное сопротивление не менее  $18.2 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ ); графитовый порошок ОСЧ-8-4 (ЗАО «Карботек», Москва), стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей СОГ-24 (ГСО № 7751-2000, УПИ-УГТУ, Екатеринбург), D(-)-маннит (MERCK, Германия). Очистку воды проводили с использованием деионизатора марки Direct-Q3UV производства Millipore, Франция; перегонку фтористоводородной кислоты – в аппарате DST-1000 (Saville, США). Для очистки посуды использовали ультразвуковую мойку Elmasonic S30 (Elma, Германия).

Определение содержаний микропримесей выполняли на многоканальном атомно-эмиссионном спектрометре “Гранд”, снабженном электродуговым генератором “Шаровая молния” и штативом “Глобула” (ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, Новосибирск) [20]. Для проведения пробоподготовки использовали бокс из оргстекла, электропечь с тефлоновым покрытием и регулятором температуры (CB300 Stuart Scientific, Великобритания), полипропиленовую посуду (Sarstedt, Германия), чашки стеклоуглеродные марки СУ-2000 объемом  $50 \text{ см}^3$  (диаметр 60 мм, глубина 20 мм), одноканаль-

ные пипетки переменного объема «Колор» (ЗАО «Термо Фишер Сайентифик», Санкт-Петербург), контейнеры и подставки из органического стекла для подготовки графитовых электродов и проб к атомно-эмиссионному анализу.

Концентрирование примесей в ТХС и ЧХК по [21] заключалось в следующем: в стеклоуглеродные чашки емкостью 50 см<sup>3</sup> помещали 20 мг графитового порошка, 0.20 см<sup>3</sup> 1 %-го раствора маннита, 10-20 г (7.5-15 см<sup>3</sup>) трихлорсилана или 10-20 г (6.5-13 см<sup>3</sup>) тетраглорида кремния и оставляли на воздухе в чистом, хорошо вентилируемом вытяжном шкафу до полного удаления паров соединения; затем приливали 5-7 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты и выпаривали досуха на фторопластовой нагревательной платформе при температуре не более 75 °С (температурный режим подбирали так, чтобы выпаривание длилось не менее 2.5 часов). После выпаривания концентрат примесей на графитовом порошке переносили в графитовый электрод, уплотняя вещество в канале электрода кварцевой палочкой. Для получения достоверного результата проводили параллельно анализ трёх навесок каждой пробы ТХС или ЧХК, а также три контрольных опыта (ко) для оценки вклада содержаний примесей, вносимых реактивами (фтористоводородная кислота, раствор маннита, графитовый порошок), посудой и воздухом рабочей зоны. Коэффициент концентрирования примесей был равен 500-1000.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Влияние присутствия маннита на потери определяемых элементов.** С целью

унификации процедуры пробоподготовки для одновременного определения широкого круга элементов оценили влияние присутствия маннита на сорбцию других элементов при получении концентрата с добавкой и без добавки маннита для контрольного опыта и образца СОГ 24-3 без добавления пробы (табл. 1). Добавка маннита не привела к существенному изменению величины контрольного опыта, а для результатов определения примесей в СОГ-24-3 систематически значимые расхождения не установлены в сравнении с аттестованными значениями и между собой. При определении бора присутствие маннита снижает потери примерно на 40 %. Таким образом, добавление 0.20 см<sup>3</sup> 1 %-ного раствора маннита на стадии пробоподготовки не оказывает существенного влияния на результаты определения широкого спектра микропримесей, включая фосфор, но позволяет одновременно оценивать содержание бора с минимальными потерями. При этом погрешность результатов не превышает нормативных значений, приведённых в [7-9].

**Влияние скорости выпаривания на погрешность результата.** Известно, что важным фактором при отгонке основы является скорость выпаривания, которая не должна превышать 1.5 мл/час [10, 12] или 0.2 мл/ч·см<sup>2</sup> [13]. При выпаривании с большей скоростью легколетучие фториды элементов могут перейти в газовую фазу до деструкции и не сконцентрироваться на графитовом порошке, что в конечном итоге приведет к занижению результатов анализа. С другой стороны, чрезмерно продолжительная отгонка основы также будет отрицательно влиять на результаты анализа вследствие воз-

Таблица 1

Результаты определения некоторых примесных элементов в контрольном опыте и образце СОГ-24-3 ( $n = 5$ )

Элемент	Содержание				
	Контрольный опыт, 10 <sup>-7</sup> мас. %		Образец СОГ-24-3, 10 <sup>-4</sup> мас. %		
	Без маннита	С маннитом	Аттестованное	Без маннита	С маннитом
Al	0.7 ± 0.1	0.9 ± 0.2	10.3 ± 0.5	9.1 ± 3.5	9.7 ± 2.8
B	0.10 ± 0.07	0.10 ± 0.06	10.0 ± 0.4	5.9 ± 0.7	9.2 ± 2.3
Co	2.7 ± 0.5	2.7 ± 0.6	10.0 ± 0.4	8.2 ± 2.6	9.6 ± 2.0
Cr	0.20 ± 0.09	0.4 ± 0.2	10.0 ± 0.4	10.6 ± 3.4	10.1 ± 3.5
Cu	0.10 ± 0.02	0.10 ± 0.02	10.0 ± 0.4	8.2 ± 3.0	8.2 ± 2.5
Fe	2.8 ± 0.8	2.6 ± 0.4	10.2 ± 0.5	13.3 ± 5.3	11.5 ± 5.4
Mg	0.8 ± 0.3	1.0 ± 0.3	10.3 ± 0.5	11.0 ± 2.7	10.5 ± 2.6
Mn	0.10 ± 0.06	0.10 ± 0.05	10.0 ± 0.4	11.1 ± 1.2	10.7 ± 1.1
Ni	0.20 ± 0.04	0.30 ± 0.09	10.1 ± 0.4	8.7 ± 1.8	8.9 ± 1.4
P	1.0 ± 0.3	1.0 ± 0.3	10.3 ± 0.5	9.1 ± 2.3	9.3 ± 2.3
Pb	4.0 ± 1.3	5.0 ± 1.8	10.0 ± 0.4	8.9 ± 1.1	9.0 ± 0.9
Sb	0.10 ± 0.03	0.10 ± 0.03	10.0 ± 0.4	7.9 ± 0.6	8.8 ± 0.6
Ca	2.4 ± 0.7	4.0 ± 0.8	не аттестовано	39 ± 15	43 ± 12
Ti	0.10 ± 0.02	0.10 ± 0.02		3.3 ± 0.4	3.2 ± 0.3

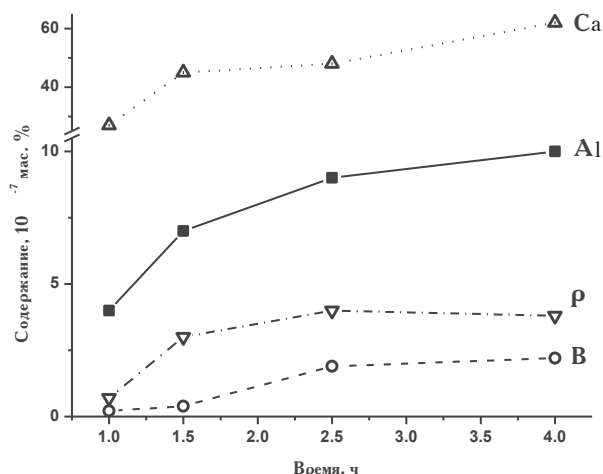


Рис. 1. Результаты определения примесей (10<sup>-7</sup> мас. %) в ТХС при различной скорости отгонки основы ( $n = 3$ ;  $s_r \leq 0.4$ )

можной сорбции поллютантов из воздуха рабочей зоны [22]. Для установления оптимального времени отгонки основы был поставлен ряд опытов. Концентрирование примесей из трихлорсилана осуществляли при различной температуре, что изменяло длительность операции выпаривания. Результаты определения некоторых элементов показаны на рис. 1. Исходя из полученных данных, сделан вывод о том, что при увеличении температуры выпаривания наблюдается занижение результатов анализа, что, вероятно, связано с потерями легколетучих фторидов. Время отгонки основы (кремния)

установлено не менее 2.5 час при температуре не выше 75 °С для навески 20 г ТХС или ЧХК. Скорость выпаривания составила менее 0.1 мл/ч·см<sup>2</sup>. Полнота отгонки основы в выбранных условиях оценивалась при одновременном определении в концентратах примесных элементов и кремния. Вариации содержания кремния в концентратах составили (2-7)×10<sup>-2</sup> мас. %, что не оказывает влияния на параметры плазмы дугового разряда и правильность результатов анализа [11].

При концентрировании микроэлементов возможно загрязнение пробы из внешних источников [4, 7-9, 22 и др.]. К наиболее существенным факторам, влияющим на величину контрольного опыта, относятся реактивы, посуда и воздух рабочей зоны в лаборатории.

**Загрязнения, вносимые с реактивами.**

Присутствующие в реактивах примеси представляют собой один из основных источников загрязнений, определяющих величину контрольного опыта. Поэтому желательно использовать минимальное количество реагентов с наиболее низким уровнем примесей. Были оценены содержания определяемых элементов во всех реактивах, используемых как при проведении пробоподготовки, так и при подготовке посуды к выполнению анализа (табл. 2). Из данных следует, что при определении примесей в ТХС и ЧХК необходимо на всех стадиях анализа использовать после перегонки фтористоводород-

Таблица 2

Содержание примесей (10<sup>-7</sup> мас. %) в реактивах ( $n = 5$ ;  $s_r \leq 0.35$ )

Элемент	Реактив (марка)								
	Графитовый порошок	HF		H <sub>2</sub> O		Маннит	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		HNO <sub>3</sub>
	ос.ч	ос.ч	Перегнанная	Дистиллированная	Деионизированная	Водный раствор	Ректификат	Перегнанный	ос.ч
Al	0.5	3.0	2.5	6	1.0	3.1	100	4.0	5.0
B	1.5	2.0	0.7	12	1.0	1.2	0.8	0.7	< 0.1
Ca	8.0	40	25	50	15	16	70	7.0	50
Co	0.5	0.3	0.3	< 0.002	< 0.002	0.5	< 0.1	< 0.1	1.0
Cr	0.8	< 0.1	< 0.1	0.8	0.05	1.8	1.0	< 0.1	2.0
Cu	0.05	0.5	0.3	0.8	< 0.01	1.6	0.1	< 0.1	1.0
Fe	7.0	8.0	< 0.2	32	6	30	30	4.0	20
Mg	0.5	2.0	2.0	10	5.0	1.9	500	20	10
Mn	0.3	1.5	0.5	0.4	< 0.1	1.2	25	< 0.1	1.0
Na	10	15	8.0	40	3.0	10	150	100	10
Ni	0.4	2.5	< 0.2	0.2	0.2	1.6	< 0.2	< 0.2	5.0
P	< 0.5	7.0	7.0	12	5.0	6.8	< 0.5	< 0.5	5.0
Pb	0.2	0.07	0.07	0.01	0.007	0.19	< 0.1	< 0.1	0.1
Sb	1.0	< 0.05	< 0.05	< 0.01	< 0.01	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.01
Ti	35	15	< 0.2	1.2	0.1	1	50	30	< 0.2



Таблица 3

Содержание примесей ( $10^{-7}$  мас. %) при проведении химической подготовки пробы ТХС в различной посуде ( $n = 5$ ;  $s_r \leq 0.4$ )

Материал	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Ti
Фторопласт	<0.2	0.5	<0.02	0.02	0.3	0.3	0.01	<0.05	<0.04	<0.02
Платина	0.2	1.0	<0.02	0.1	0.2	0.6	0.02	0.06	<0.04	0.04
Кварц	1.0	6.0	0.06	0.1	1.0	1.0	0.04	0.2	0.05	0.2
Стеклоуглерод	0.09	0.4	0.04	<0.02	0.25	0.1	<0.02	0.03	0.04	<0.02

Таблица 4

Вклад примесей ( $10^{-7}$  мас. %) в результат анализа ТХС высокой чистоты при подготовке посуды из стеклоуглерода различными способами ( $n = 5$ ;  $s_r \leq 0.4$ )

Способ мытья посуды	Al	B	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Ti	
HNO <sub>3</sub>	I	0.4	5.0	3.0	0.9	0.7	7.0	12	0.2	0.8	2.0	0.8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	II	0.7	41	3.0	5.0	0.7	32	29	0.3	8.0	4.0	12
УЗ	III	0.7	28	3.0	1.0	0.7	43	35	0.7	2.0	5.0	23
HNO <sub>3</sub> + УЗ	IV	<0.1	2.7	2.7	<1	0.1	2.7	18	<0.1	<0.2	2.4	<0.5

Примечание: УЗ – ультразвук.

ную кислоту квалификации ос.ч., спирт ректификат и деионизированную воду.

**Загрязнения, вносимые химической посудой.** Взаимодействие пробы с поверхностью химической посуды может приводить к загрязнению, поэтому в анализе используется посуда из наиболее химически устойчивых материалов. Проверку уровня загрязнений, поступающих из посуды, оценивали путем проведения химической подготовки проб в различной посуде (табл. 3). Результаты эксперимента показывают, что наиболее целесообразно использовать посуду из стеклоуглерода и фторопласта, которые не смачиваются водой и неорганическими кислотами, что уменьшает количество вносимых загрязнений и адсорбцию на поверхности примесей из анализируемой пробы [13]. Тем не менее, предпочтение отдается именно посуде из стеклоуглерода, так как, во-первых, теплопроводность стеклоуглерода выше, чем теплопроводность фторопласта (8 Вт/м·°С и 0.252 Вт/м·°С соответственно) и на нагревание стеклоуглеродной чашки уходит значительно меньше времени, во-вторых, частицы концентрата меньше электризуются при переносе в канал графитового электрода, по сравнению с фторопластовой посудой. Кроме того, изделия из фторопласта обладают более выраженным адсорбционным свойством, что способствует постепенному накоплению загрязнений на стенках посуды [15, 16]. Платиновая посуда обладает такими свойствами, как устойчивость к агрессивным средам и термоударам, но использование ее в лаборатории сопряжено с рядом трудностей экономического характера. Посуда из кварца наименее пригодна для проведения пробоподготовки, поскольку уровень вносимых загрязнений доста-

точно высок. Кроме этого, были оценены способы подготовки посуды к анализу: I – кипячение с разбавленной 5 %-ной азотной кислотой; II – очистка ректифицированным спиртом; III – мытьё в ультразвуковой ванне с деионизированной водой; IV – сочетание способов I и III – очистка с одновременным использованием разбавленной 5 %-ной азотной кислоты и ультразвука. Установлено (табл. 4), что при первом способе очистки посуды получены самые низкие величины контрольного опыта и минимальные расхождения между параллельными измерениями, результаты для второго и третьего вариантов незначительно хуже по сравнению с первым способом, однако третий способ более экспрессен. Лучшие результаты достигнуты при использовании комбинации первого и третьего способов очистки, но при этом время, затрачиваемое на подготовку посуды, увеличивается.

**Загрязнения, вносимые из воздуха рабочей зоны.** При анализе веществ высокой чистоты повышенное внимание уделяется чистоте воздуха рабочей зоны, в котором постоянно присутствуют различные виды твердых и жидких частиц как природного (пыль, морская соль, пыльца растений и др.), так и искусственного (копоть, дым и др.) происхождения. Источниками загрязнений воздуха рабочей зоны могут быть коммуникации, мебель, приборы, реагенты и т.д. Воздух лаборатории содержит почти все элементы, что является причиной загрязнения проб. Поэтому при анализе высокочистых веществ применяют перчаточные боксы или аналогичные им устройства [4, 7-9, 12, 22], что позволяет обеспечить в вытяжных шкафах чистоту по классу 100 [23], и снизить степень загрязнения проб из воздуха в 10 и более раз.

Таблица 5

Величина контрольного опыта ( $10^{-7}$  мас. %) и относительное среднеквадратичное отклонение (оско, %) при проведении пробоподготовки ТХС в различных условиях ( $n = 5$ )

Условия пробоподготовки	Величина контрольного опыта (оско)				
	Fe	Al	Ca	Mg	Zn
Пробоподготовка в рабочем пространстве вытяжного шкафа	38 (58)	13 (39)	33 (52)	5.0 (36)	7.0 (66)
Пробоподготовка с использованием бокса	6.0 (27)	4.0 (34)	14 (41)	2.0 (36)	4.0 (28)

В лаборатории ООО «Усолье-Сибирский Силикон» для снижения уровня загрязнений, поступающих из воздуха, был изготовлен бокс из органического стекла размером 40×40×55 см, стенки которого скреплены между собой клеем. Бокс размещён в вытяжном шкафу с кислотоустойчивым покрытием Durcon. Перед проведением пробоподготовки стенки бокса протирали кусочком бязи, смоченной спиртом. Величина контрольного опыта при проведении пробоподготовки ТХС в боксе снизилась для наиболее распространённых в пыли воздуха элементов (табл. 5).

Влияние рассмотренных факторов на величину контрольного опыта не является постоянным, даже в одной и той же лаборатории качественный и количественный характер загрязнений может меняться во времени. Наиболее ярко это наблюдается для элементов, содержащихся в частицах воздуха и воде (Al, Fe, Ca, Na, Mg, Zn) [22].

**Увеличение массы аналитической навески для снижения нижней границы определяемых содержаний.** Исследование вклада факторов, влияющих на величину контрольного опыта, позволило снизить нижнюю границу определяемых содержаний большинства элементов, однако не обеспечило надежного определения примесей в трихлорсилане марки Б,

содержание которых находится на уровне  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  мас. % [4-6].

С целью снижения нижней границы определяемых содержаний было изучено влияние величины навески при увеличении аналитических сигналов и коэффициента концентрирования от 500 до 2500. Были взяты навески ТХС и ЧХК массой 10, 20, 30, 40 и 50 г. Для каждой навески анализ (пробы и ко) проводился по 10-20 раз, при этом масса графитового коллектора оставалась постоянной (20 мг). Для каждого варианта навески рассчитывались:  $C$  – среднее содержание в контрольном опыте и пробе; расчётное отношение наибольшего результата к наименьшему ( $C_{max}/C_{min}$ ) внутри выборки для каждого варианта навески, которое сравнивалось с табличным значением отношения допускаемых расхождений  $C_{max}/C_{min}^*$  из [7 (табл. 4) и 8 (табл. 2)]. При сравнении расчётного отношения наибольшего результата к наименьшему для контрольных опытов и проб выполнение условия  $C_{max}/C_{min}$  (расчёт)  $\leq C_{max}/C_{min}^*$  (допуск) свидетельствовало об удовлетворительной повторяемости результатов при анализе проб различной массы. Экспериментально полученные средние значения массовой доли Fe и В в пробах ТХС уменьшались с увеличением навески (рис. 2). Чтобы оценить, какие результаты, полученные при использовании различных масс пробы, не

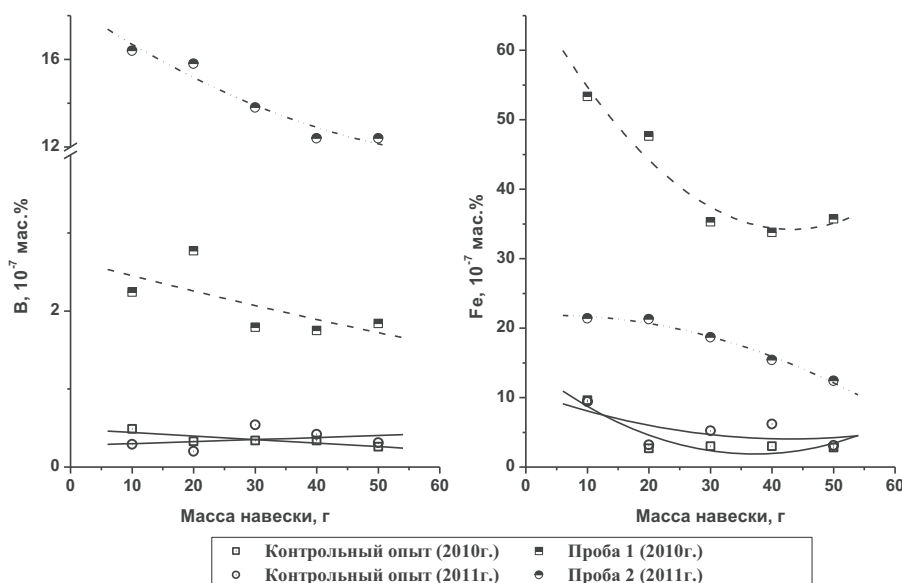


Рис. 2. Результаты определения В и Fe в пробах ТХС в зависимости от величины навески

Таблица 6

Результаты и погрешности определения элементов в ТХС при использовании различных навесок

Элемент	Образец		Навеска, г					$C_{max}/C_{min}^{**}$		
			50	40	30	20	10	(10-50)	(10-30)	(10-20)
Ca	ко	$C, 10^{-7}$ мас. %	11	11	10	16	15			
		$C_{max}/C_{min}^*$	расчёт	3.1	3.7	2.5	3.7	2.9	1.4	1.5
	допуск		4.0					2.0		
	проба	$C, 10^{-7}$ мас. %	27	30	41	54	91			
$C_{max}/C_{min}^*$		расчёт	<b>3.9</b>	<b>3.9</b>	<b>3.9</b>	3.1	3.0	<b>3.4</b>	<b>2.2</b>	1.7
	допуск	3.8					1.9			
B	ко	$C, 10^{-7}$ мас. %	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3			
		$C_{max}/C_{min}^*$	расчёт	2.9	<b>3.8</b>	<b>3.7</b>	2.8	3.2	1.5	1.5
	допуск		3.6					1.8		
	проба	$C, 10^{-7}$ мас. %	12	15	14	15	16			
$C_{max}/C_{min}^*$		расчёт	2.4	2.8	2.9	1.6	1.7	1.3	1.1	1.0
	допуск	3.0					1.8			
Ti	ко	$C, 10^{-7}$ мас. %	0.2	0.2	0.2	0.3	1.0			
		$C_{max}/C_{min}^*$	расчёт	3.0	2.6	3.0	2.3	3.6	<b>5.7</b>	<b>4.4</b>
	допуск		3.6					1.8		
	проба	$C, 10^{-7}$ мас. %	3.6	3.8	1.9	2.5	2.8			
$C_{max}/C_{min}^*$		расчёт	1.9	2.9	2.9	2.7	2.7	<b>2.0</b>	1.5	1.1
	допуск	3.0					1.8			
Fe	ко	$C, 10^{-7}$ мас. %	2.8	3.0	3.0	2.7	9.6			
		$C_{max}/C_{min}^*$	расчёт	3.2	3.4	3.6	3.3	3.4	<b>3.6</b>	<b>3.6</b>
	допуск		3.8					1.9		
	проба	$C, 10^{-7}$ мас. %	36	34	35	48	53			
$C_{max}/C_{min}^*$		расчёт	2.1	3.6	2.5	2.7	3.0	1.6	1.5	1.1
	допуск	3.6					1.9			
Ni	ко	$C, 10^{-7}$ мас. %	0.4	0.4	1.0	1.6	2.7			
		$C_{max}/C_{min}^*$	расчёт	3.9	<b>6.7</b>	3.0	1.9	3.0	<b>6.8</b>	<b>2.7</b>
	допуск		3.8					1.9		
	проба	$C, 10^{-7}$ мас. %	0.7	1.0	1.7	2.0	3.6			
$C_{max}/C_{min}^*$		расчёт	3.6	2.5	3.3	3.3	2.5	<b>5.1</b>	<b>3.6</b>	1.8
	допуск	3.6					1.9			
Mg	ко	$C, 10^{-7}$ мас. %	3.7	3.3	4.5	8.1	13			
		$C_{max}/C_{min}^*$	расчёт	2.1	3.0	2.7	3.0	2.8	<b>3.5</b>	<b>2.9</b>
	допуск		3.3					1.7		
	проба	$C, 10^{-7}$ мас. %	4.9	5.9	8.7	13	25.8			
$C_{max}/C_{min}^*$		расчёт	2.2	2.2	2.1	2.2	2.2	<b>5.3</b>	<b>3.0</b>	<b>1.9</b>
	допуск	3.3					1.7			
Mn	ко	$C, 10^{-7}$ мас. %	0.1	0.1	0.18	0.2	0.34			
		$C_{max}/C_{min}^*$	расчёт	3.3	2.2	3.1	2.4	2.1	<b>3.4</b>	1.9
	допуск		3.6					1.9		
	проба	$C, 10^{-7}$ мас. %	2.4	2.4	1.7	2.0	2.4			
$C_{max}/C_{min}^*$		расчёт	3.2	3.0	2.7	3.3	2.9	1.4	1.4	1.2
	допуск	3.3					1.9			
Cu	ко	$C, 10^{-7}$ мас. %	0.2	0.3	0.4	0.6	1.1			
		$C_{max}/C_{min}^*$	расчёт	2.9	2.6	2.8	2.9	2.8	<b>4.5</b>	1.9
	допуск		3.4					1.9		
	проба	$C, 10^{-7}$ мас. %	1.6	1.6	1.8	1.9	3.3			
$C_{max}/C_{min}^*$		расчёт	2.8	3.1	2.7	2.2	3.2	<b>2.1</b>	1.9	1.8
	допуск	3.2					1.9			

Примечание: жирным шрифтом отмечены результаты анализа, для которых не выполняется условие  $C_{max}/C_{min}^* (\text{расчёт}) \leq C_{max}/C_{min}^* (\text{допуск})$ . Допустимые величины отношения  $C_{max}/C_{min}^*$  приведены для бора из [8], для остальных элементов – из [7].

Таблица 7

Результаты определения примесей с разными способами пробоподготовки ТХС

Определяемая примесь	Полный гидролиз (ИГХ СО РАН)	Частичный гидролиз (ОАО «ПХМЗ»)	Отношение наибольшего результата к наименьшему	
			Фактическое	Допустимое [7 (табл. 5) и 8 (табл. 3)]
Al	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	2.2	1.9
Fe	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	1.1	1.9
Ca	$9.3 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	1.9	1.9
B	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	1.2	1.8
Cr	$< 2 \cdot 10^{-8}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$		1.9
Mg	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$		2.0
Mn	$7.3 \cdot 10^{-8}$	$8.0 \cdot 10^{-8}$	1.1	1.9
Ni	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$		1.9
Pb	$4.0 \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$		1.9
Sb	$5.4 \cdot 10^{-8}$	$7.2 \cdot 10^{-8}$	1.3	1.7
Sn	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$		1.5

Таблица 8

Контроль правильности результатов определения примесей ( $10^{-6}$  мас. %) в пробах ТХС и ЧХК с использованием метода добавок

Ана-лит	ТХС						ЧХК					
	$C_{д}^в$	$C_{пр}$	$C_{д}^в + C_{пр}$	$C_{д}^н$	$K_{таб.}$	$K_{расч.}$	$C_{д}^в$	$C_{пр}$	$C_{д} + C_{пр}$	$C_{д}^н$	$K_{таб.}$	$K_{расч.}$
Al	6.0	2.6	5.9	3.3	1.8	1.8	4.0	1.5	6.1	4.6	1.8	1.2
B	0.30	0.17	0.46	0.29	1.8	1.0	10.0	1.4	8.1	6.7	1.8	1.5
Ca	6.0	3.1	10.8	7.7	2.0	1.3	10.0	13.1	26.5	13.4	2.0	1.3
Cd	6.0	1.9	7.0	5.1	1.5	1.2	10.0	2.4	14.2	11.8	1.5	1.2
Co	6.0	2.0	6.2	4.3	1.4	1.4	10.0	6.2	15.1	8.9	1.4	1.1
Cr	6.0	1.6	6.3	4.6	1.8	1.3	5.0	4.5	13.2	8.7	1.8	1.7
Cu	6.0	2.3	8.4	6.2	1.8	1.0	10.0	4.1	13.8	9.7	1.8	1.0
Fe	6.0	2.2	10.1	7.9	1.9	1.3	10.0	3.3	11.0	7.7	1.9	1.3
Mg	6.0	2.5	6.0	3.5	1.7	1.7	10.0	4.6	11.2	6.6	1.7	1.5
Mn	6.0	2.3	7.1	4.8	1.8	1.2	10.0	6.1	15.6	9.5	1.8	1.1
Na	10.0	8.7	21.3	12.6	2.0	1.3	10.0	7.6	20.0	12.4	2.0	1.2
Ni	6.0	2.0	7.8	5.8	1.9	1.0	10.0	4.7	14.4	9.7	1.9	1.0
P	4.0	2.0	4.4	2.4	1.9	1.6	2.0	1.4	3.3	1.9	1.9	1.1
Pb	6.0	2.3	9.9	7.6	1.8	1.3	5.0	3.5	7.5	4.0	1.8	1.3
Sb	6.0	1.7	7.1	5.4	1.5	1.1	5.0	2.7	8.1	5.4	1.5	1.1
Ti	6.0	2.0	9.5	7.4	1.7	1.2	10.0	3.1	12.3	9.2	1.7	1.1
V	6.0	0.8	8.4	7.6	1.6	1.3	10.0	3.7	10.1	6.4	1.6	1.6
Zn	6.0	2.6	12.9	10.3	1.7	1.7	5.0	3.6	10.1	6.5	1.7	1.3

Примечание:  $C_{д}^в$  – концентрация вводимой добавки;  $C_{пр}$  – концентрация примеси в загрязнённой пробе;  $C_{д}^н$  – концентрация добавки, найденная в пробе ( $(C_{д}^в + C_{пр}) - C_{пр.}$ );  $K_{таб.}$  и  $K_{расч.}$  – допускаемое и рассчитанное расхождение результатов определения добавки [7-9].

отличаются между собой, были рассчитаны отношения  $C_{max}/C_{min}$  для средних результатов контрольных опытов и проб в выборках данных для навесок 10-50 г, 10-30 г и 10-20 г. Эти отношения сравнивались с допускаемыми расхождениями при контроле правильности двух результатов анализа [7 (табл. 5) и 8 (табл. 3)]. Выполнение условия  $C_{max}/C_{min} (расч) \leq C_{max}/C_{min}^{**}$  (допуск) свидетельствовало о том, что результаты, полу-

ченные при использовании различных навесок, статистически значимо не отличаются между собой. Эксперименты показали, что только для навесок 10 и 20 грамм результаты определения железа сопоставимы между собой. Подобный анализ результатов определения Ca, Mg, Ti, Ni, Cu и B представлен в табл. 6. Из выполненных экспериментов следует, что в выбранных условиях выполнения анализа использование



навесок более 20 г сопровождается потерями определяемых элементов. Отмечена следующая зависимость: при величине навески ТХС, равной 10 и 20 г, содержание определяемых элементов приблизительно одинаково в пределах погрешности измерения. Начиная с навески 30 г, происходит статистически значимое занижение результатов. Вероятно, это связано с тем, что при использовании навесок более 30 г сорбционная емкость графитового порошка в присутствии маннита и остаточных количеств кремния после отгонки основы оказывается недостаточной для концентрирования примесей. В работах [14-16] также отмечается, что увеличение аналитической навески не всегда приводит к снижению относительных пределов обнаружения. Немаловажным отрицательным фактором является увеличение времени на пробоподготовку при анализе больших навесок. Так, например, для навески 20 г временные затраты на выполнение процедуры концентрирования примесей составляют 3-4 часа, тогда как при использовании 50 г образца необходимо 7-8 часов.

**Сравнение результатов определения примесей после предварительного полного и частичного гидролиза ТХС.** В табл. 7 показаны результаты атомно-эмиссионного определения примесей в пробе ТХС, полученные двумя способами химической подготовки в соответствии с рекомендациями [4]. Анализ одной и той же пробы ТХС проведен по способу предварительного полного гидролиза [4, п. 3.4.3.1.1] в ИГХ СО РАН (г. Иркутск) и с использованием частичного гидролиза [4, п. 3.4.3.1.2] в ОАО «ПХМЗ» (г. Подольск). Практически для всех элементов получены сопоставимые результаты, что позволило отказаться от более длительной процедуры полного гидролиза и использовать меньшее количество высококачественных реагентов.

Рекомендованные условия пробоподготовки проверены при анализе реальных высококачественных проб ТХС и ЧХК с содержанием примесей на уровне контрольного опыта. Пробы искусственно загрязняли внесением добавок известных количеств многоэлементных стандартных растворов, содержащих  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  мас. % элементов. Определяемая добавка затем вводилась в загрязненную пробу (табл. 8). Правильность результатов определения примесей по методу добавок оценена сравнением полученных и табличных нормативов оперативного контроля точности [7-9]. Таким образом, предложенные процедуры получения концентратов примесей на графитовом порошке позволили расширить круг одновременно определяемых элементов.

## ВЫВОДЫ

В ходе проведенных опытов показано, что для повышения производительности при выполнении пробоподготовки трихлорсилана или тетрахлорида кремния к атомно-эмиссионному определению примесей, содержание которых находится на уровне  $10^{-8}$ - $10^{-5}$  мас. %, необходимо внесение некоторых уточнений в аналитические процедуры по сравнению с методиками, описанными в [4, 7, 8]. Особенности пробоподготовки заключаются в следующем:

- основная часть кремния анализируемых веществ удаляется в присутствии графитового порошка и раствора маннита;
- аналитическая навеска ТХС или ЧХК должна быть не более 20 г;
- отгонка тетрафторида кремния проводится в стеклоглеродных чашках при температуре не выше 75 °С со скоростью выпаривания не более 0.1 мл/ч·см<sup>2</sup>.

Выполнение этих условий обеспечило одновременное определение широкого круга элементов, включая бор на уровне ( $1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ ) мас. % и фосфор ( $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ ) мас. %. Результаты проведенных исследований включены в методику количественного химического анализа ТХС и ЧХК [21], аттестованную как стандарт организаций ИГХ СО РАН и ООО «Усолье-Сибирский Силикон» и зарегистрированную в Федеральном реестре методик измерения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Технология полупроводникового кремния / Э.С. Фалькевич и [др.]. М: Металлургия. 1992. 408 с.
2. [Электронный ресурс] <http://ru.wikipedia.org> (Дата обращения 12.12.2011 г.)
3. [Электронный ресурс] <http://www.nitolsolar.com> / Сайт группы НИТОЛ (Дата обращения 12.12.2011 г.)
4. ТУ 48-4-180-77. Трихлорсилан технический. Технические условия. 30 с.
5. СТО 77631047-001-2007. Трихлорсилан. Единые требования к показателям качества продукции. Стандарт организации ООО «Усолье-Сибирский Силикон». Усолье-Сибирское: 2007. 11 с.
6. СТО 77631047-002-2008. Кремний четыреххлористый (кремния тетрахлорид). Единые требования к показателям качества продукции. Стандарт организации ООО «Усолье-Сибирский Силикон». Усолье-Сибирское: 2008. 10 с.
7. ГОСТ 26239.1-84. Кремний полупроводниковый. Исходные продукты для его получения и кварц. Методы определения примесей. М.: 1984. С. 5-20.
8. ГОСТ 26239.2-84. Кремний полупроводниковый. Исходные продукты для его получения и кварц. Методы определения бора. М.: 1984. С. 21-32.

9. ГОСТ 26239.3-84. Кремний полупроводниковый. Исходные продукты для его получения и кварц. Методы определения фосфора. М.: 1984. С. 33-46.
10. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. М.: Наука. 1964. 285 с.
11. Ларин Н.В., Шишов В.Н., Крылов В.А., Мишина Е.И. Спектральное определение микропримесей в тетрахлориде кремния // Ж. аналит. химии. 1976. Т. 31, № 11. С. 2193-2197.
12. Юделевич И.Г., Буянова Л.М., Шелпакова И.Р. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. Новосибирск: Наука. 1980. 224 с.
13. Анализ кислот особой чистоты химико-спектральным и искровым масс-спектрометрическими методами с концентрированием примесей / Т.А. Чанышева и [др.] // Ж. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 6. С. 979-983.
14. Дряхлова И.А., Шишов В.Н. Исследование потерь примесей в процессе их дистилляционного концентрирования при химико-атомно-эмиссионном анализе высокочистых летучих хлоридов // Высокочистые вещества. 1987. № 5. С. 166-171.
15. Шишов В.Н., Дряхлова И.А., Воронкова Т.В., Логинов А.В. Исследование источников фоновых загрязнений в процессе химико-атомно-эмиссионного анализа высокочистых тетрахлоридов кремния и германия // Высокочистые вещества. 1988. № 5. С. 121-125.
16. Шишов В.Н. Химико-спектральный анализ высокочистых летучих неорганических гидридов, галидов и элементоорганических веществ // Высокочистые вещества. 1990. № 4. С. 33-47.
17. Столярова И.В., Орлова В.А. Пробоподготовка трихлорсилана и тетрахлорида кремния для определения микроэлементов бора, фосфора и мышьяка // Ж. аналит. химии. 1995. Т. 50, № 2. С. 142-146.
18. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства / И.Е. Васильева и [др.] // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 1. С. 24-34.
19. СТП ИГХ-015-01. Мультикремний, кремний кристаллический, диоксид кремния, кварц и трихлорсилан. Методика выполнения измерений массовых долей примесей методом атомно-эмиссионного анализа. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2001. 25 с.
20. [Электронный ресурс] <http://vmk.ru> / Сайт ООО "ВМК-Оптоэлектроника" (Дата обращения 12.12.2011 г.)
21. ФР.1.31.2010.07881. Трихлорсилан и кремний четыреххлористый. КХА. Определение примесей. Методика определения массовых долей примесей сорбционно-атомно-эмиссионным методом. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2010. 24 с.
22. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. Пер. с англ. М.: Химия. 1986. 152 с.
23. ГОСТ ИСО 14644-1-2002. Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Часть 1. Классификация чистоты воздуха. М.: Стандартинформ. 2006.

## SOME SPECIALTIES OF SAMPLE PREPARATION OF TRICHLOROSILANE AND SILICON TETRACHLORIDE FOR ATOMIC-EMISSION DETERMINATION OF IMPURITIES

*S.K. Strunevich<sup>1</sup>, I.E. Vasilyeva<sup>2</sup>, O.A. Proydakova<sup>2</sup>,  
E.V. Shabanova<sup>2</sup>, A.A. Dzhugashvili<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Usoliye-Sibirskiy Silicon Ltd.*

*Usolie-Sibirskoe, Irkutsk region, p/o 8, P.O. box 100*

*[nio@silicon.nitol.ru](mailto:nio@silicon.nitol.ru)*

<sup>2</sup> *Vinogradov Institute of Geochemistry,*

*Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS)*

*Irkutsk, Favorsky Str. 1A*

*[vasira@igc.irk.ru](mailto:vasira@igc.irk.ru)*

The article presents the investigations of conditions of getting concentrates of impurities on graphite powder for executing atomic-emission analysis with arc discharge. The contents of impurities in trichlorosilane and silicon tetrachloride amount to  $10^{-8}$  –  $10^{-5}$  %. Guidelines of carrying out analytical procedures depending on analytical mass, conditions and speed of matrix distillation in a mannitol solution, purity degree of reagents and preparation of chemical vessels were recommended. Application of unified sample preparation for next simultaneous determination up to 22 elements, inclusive of boron and phosphorus, provides productivity improvement labor. The results of investigations had been included in certified technique of quantitative chemical analysis of trichlorosilane and silicon tetrachloride.

**Key words:** trichlorosilane, silicon tetrachloride, concentration of impurities via matrix distillation.